

高級ラインパイプ研究会 HIC 分科会 活動報告

委員会報告

主査 飯野 牧 夫*・委員 藤野 逸*²

Report of Activity of Hydrogen Induced Cracking Subcommittee of High Strength Line Pipe Research Committee

Makio IINO and Itsu FUJINO

1. 背 景

近年、良質の石油資源の枯渇にともない、従来敬遠されていたサワーガス・油井の開発が積極的に進められている。1972年ベルシャ湾で発生した海底ギャザリングラインの原油漏えい事故以来、サワーガス輸送用ラインパイプの水素誘起割れ (Hydrogen Induced Cracking, HIC: 以下水素割れという。) が大きな問題となり、その原因、対策に関する研究が精力的に進められてきた。その結果、水素割れ促進試験法として、BP 試験 (H_2S 飽和人工海水中での浸漬試験, pH=5.2~5.4, 試験温度 $25\pm 3^\circ C$, 浸漬時間 96 h) が開発され、これを評価基準にして材料への対策が進められ、製鋼技術等の著しい進歩により、1980年頃には水素割れの発生しない鋼管の開発が可能になった。しかし、この頃より環境中に混入する CO_2 の存在による pH の低下が問題にされ、従来の BP 試験より厳しい試験環境である NACE TM-01-77 試験溶液 (5% NaCl 溶液, 0.5% CH_3COOH 添加, H_2S 飽和, pH=3.0~4.5) によるラインパイプ材の評価が需要家から要求されるようになってきた。

この NACE TM-01-77 試験溶液は油井管等の硫化物応力割れ (Sulfide Stress Cracking, SSC) 抵抗の評価のための試験溶液であり、少なくともラインパイプの水素割れ特性を評価する試験溶液としては苛酷すぎる条件であることが、オートクレーブを用いた実験室的研究の結果等から明らかになりつつある。しかし、鉄鋼メーカー各社とも、この NACE 試験溶液による材料の評価に矛盾を感じながらも、需要家の要求を甘受せざるを得ないのが現状である。このまま放置しておく、いずれ、NACE 試験溶液による材料評価がラインパイプ材の水素割れ特性の評価基準として定着することも考えられ

る。

そこで、世界へラインパイプを供給している我が国の鉄鋼メーカー 5 社が歩調を合わせ、需要家の要求に安易に従うのではなく、より実際のサワーガス環境に対応した新しい材料評価のための試験方法を共同で開発し、過剰品質の鋼管を需要家に供給することを避けようという提案がなされ、高級ラインパイプ研究委員会 (HLP 委員会) のなかに本 HIC 分科会が設置された。

2. 分科会の構成

本分科会は、昭和 57 年 3 月から昭和 63 年 12 月まで約 5 年 9 か月の間に 68 回の分科会活動と必要に応じて設置された三つのワーキンググループ (WG) の活動により、次に述べる活動を行ってきた。

HIC 分科会

- ├ 測定 WG
- ├ ラウンドロビントスト WG
- └ データ解析 WG

高級ラインパイプ研究会及び HIC 分科会の委員は表 1 及び表 2 に示すように、川崎製鉄、神戸製鋼、新日本製鉄、住友金属、NKK の 5 社で構成されている。

3. 活 動 状 況

HIC 分科会の活動目的は、次の 2 点に集約される。

表 1 高級ラインパイプ研究会 (HLP 研究会)

氏 名	所 属	
委員 長 員	岩本 栄一 伊藤 元清 藤野 逸	新日鉄 本社 NKK 本社 川 鉄 東京本社
委員 員	藤野 好啓 奈良 英樹 中野 英樹	住 金 東京本社 神 鋼 東京本社 新日鉄 本社
直屬幹事 事務局	平岡 士郎 長谷場純親	日本鉄鋼協会

1989年1月現在

平成元年 2 月 2 日受付 (Received Feb. 2, 1989)

* 本会高級ラインパイプ研究会 HIC 分科会主査 新日本製鉄(株)鋼管研究センター主任研究員 理博 (Pipe & Tube Research Lab., Nippon Steel Corp.)

*² 本会高級ラインパイプ研究会委員 川崎製鉄(株)鉄鋼技術本部主査 (Steel Technology Division, Kawasaki Steel Corp., 2-2-3 Uchisaiwai-cho Chiyoda-ku, Tokyo 100)

Key words : full scale simulation test ; HIC test ; NACE test solution ; BP test solution ; sour service line pipe ; hydrogen permeation measuring equipment ; flow characterization test.

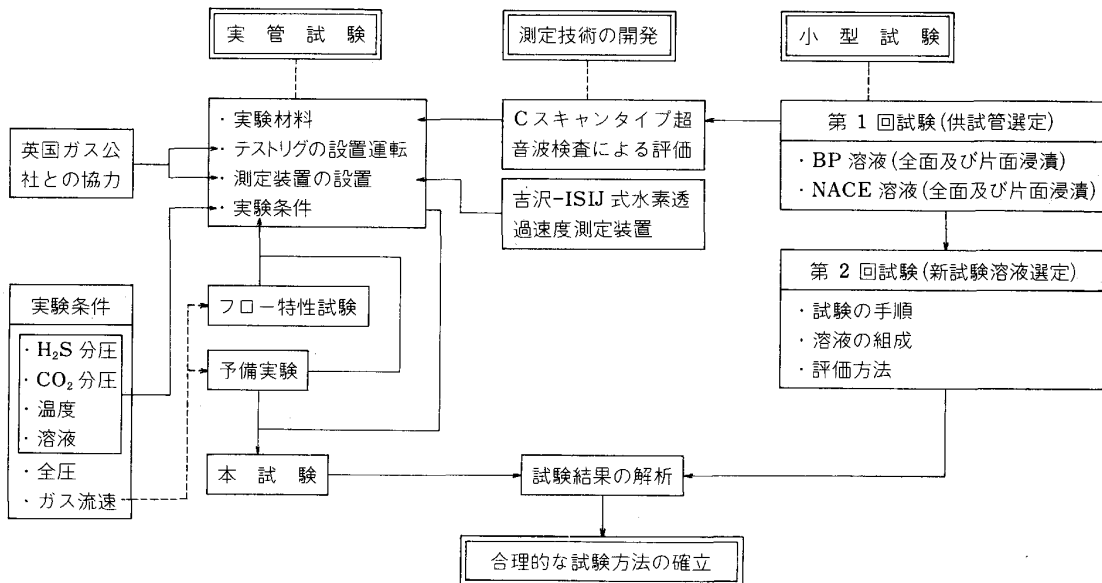


図 1 HIC 分科会の活動

表 2 高級ラインパイプ研究会 (HLP 研究会)
HIC 分科会

氏 名	所 属
主 査 飯野 牧 大	新 日 鉄 第 二 技 研
委 員 西岡 昭 夫	新 日 鉄 君 津 技 研
池田 亨	住 金 大 阪 本 社
岡沢 正 男	住 金 和 歌 山
西澤 泰 上	住 金 鹿 島
小林 光 男	NKK 福 山 研 究 所
木村 真 人	川 鉄 技 研
清水 眞 人	神 鋼 加 古 川
事務局 長 谷 純 親	日 本 鉄 鋼 協 会

1989年1月現在

(1) サワーガスパイプラインの事故を防ぐため、ラインパイプ材の水素割れに対する抵抗性を評価するための合理的な試験方法を確立すること。

(2) サワーガス環境の苛酷さを評価し、高い操業圧下での水素割れの発生、伝播挙動を究明すること。

これらの目的を達成するため、実施してきた活動内容は、図 1 に示すとおりである。大別すると、次の 2 点になる。

(1) 実管シミュレーション試験の実施

(2) 小型ラウンドロビンテストの実施

まず、供試材選定のためラウンドロビンテストを実施した。この段階で、日本鉄鋼協会非破壊検査部会超音波探傷小委員会の協力を得、走査型 (C スキャンタイプ) 超音波検査法による水素割れ抵抗評価法を確立した。実管シミュレーション試験の実施に関しては、目的、装置能力とその特性、計装類、装置運転者 (実験担当者) の知識と能力、実験条件の設定、得られる情報の波及効果の事前検討等が非常に重要である。実験室的な常圧、高圧 H_2S-CO_2 環境下における浸漬試験の集積、フィールド情報の蓄積、実験装置の概略仕様の決定、装置設計、製作、運転などを委託できる共同研究機関の選定および水素透過速度測定装置の開発を、1984 年春までに行っ

た。当初、国内での独自の設計と運転、米国バットル記念研究所、英国ガス公社 (BGC) または、デンマーク腐食研究センター (DCC) への委託の 4 案があったが、綿密な検討の結果、BGC へ委託し、研究を実施することにした。

実管シミュレーション試験の目的の第一は、高圧サワーガス還流下における、水溶液相中及び気相中から鋼中への水素侵入挙動並びに水素割れの発生、伝播の挙動を明らかにすることである。従って、腐食及び水素侵入速度のガス流速依存性を明らかにして、実験目的に合致した装置に改良したり、装置の特性を把握する必要がある。そのため、1984 年 8 月から 1985 年 3 月にかけて管内壁のぬれの状況、液面の状態の観察 (以下フロー特性試験という)、及びリグの長期間の試運転を行った。1985 年 3 月から 1986 年 2 月にかけて 3 回の実管シミュレーション試験を行った。並行して 8 種類の組成の試験溶液を用い、腐食、水素侵入及び割れに及ぼす溶液の組成の影響を検討する目的でラウンドロビンテストを行った。この結果を実管シミュレーション試験の結果と比較することにより、Cu の特異効果[†]を示さず、しかも最も苛酷なシミュレーション環境に最も近い試験溶液を開発した。この間、本分科会活動を世界のこの分野の関係者に対し発表を行っている。対外発表の経緯を表 3 に示す。

4. 研究の成果

実際のサワーガスパイプライン環境の苛酷さの的確な評価のために、鋼中への水素侵入に及ぼすサワーガスの

[†] Cu 含有鋼を BP 試験溶液に浸漬した際に、保護性の強い腐食被膜形成が促進され腐食及び水素侵入速度が減少することが実験的に確認されている。この保護性腐食被膜形成に起因する Cu の水素割れ抑制効果のこと。

流れの影響を見ること、また水素割れの進展を支配する水素の鋼中への侵入パターンを世界最初の試みとして観察することを目的として、3回にわたる実管試験を実施し、以下の結果を得た。実管試験の温度は水素侵入速度を最大にする $30 \pm 5^\circ\text{C}$ に設定した。試験時間は、試験1回当たり90日である。

(1) 高圧 $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2$ -brine 環境からの水素侵入は、気相中の場合早期より鋼表面直下水素濃度 C_b = 一定の条件の下に進行し、測定された水素透過電流 I_p の立上がりは鋼中水素拡散過程を表しているものと解釈できる。水溶液相(人工海水)中では、 I_p の立上がり過程の大部分において C_b は上昇途上にあり、 C_b = 一定になるのは I_p ピーク直前であって、この場合 I_p の立上がりは水溶液相中の H_2S の拡散過程に対応しているものと解釈される。

(2) 高圧 $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2$ -brine 環境から鋼中への水素透過電流 I_p 曲線の特徴は、いわゆる NACE 溶液浸漬環境からのそれに比較し、常に I_p の減衰¹² が速い点にある。

¹² 保護性腐食被膜の生成によりもたらされる水素透過電流の減衰のこと。

表 3 対外発表

年月	学会名	場所	文献
1984. 9	AGA*/HLP* ² Joint Technical Meeting	Columbus, Ohio	1)
1985.12	The 1st Sour Service in the Oil, Gas and Petrochemical Industries	London	2)
1986. 9	Hydrogen Sulfide Induced Environmental Sensitive Fracture of Steel	Amsterdam	3)
1986.10	AGA 7th Line Pipe Research Symposium	Houston	4)
1986.10	日本鉄鋼協会秋季講演大会	名古屋	5)
1986.12	日本鉄鋼協会鋼管部会	川崎	6)
1987. 3	Corrosion '87	San Francisco	7)
1987. 5	The 2nd Sour Service in the Oil, Gas and Petrochemical Industries	London	8)
1988. 3	Corrosion '88	St. Louis	9)
1989. 3	OMAE* ³	Hague	10)

* American Gas Association

*² 日本鉄鋼協会高級ラインパイプ研究会

*³ Offshore Mechanics and Arctic Engineering

また I_p の到達最大値 $I_{p\max}$ が NACE 溶液浸漬環境からのそれに比べ大きい場合もあるが、 $I_{p\max}$ が大きいほど減衰がより著しい。

(3) 環境中の H_2S 分圧が 2 atm から 15 atm に増えると、気相中においても液相中においても $I_{p\max}$ 到達後の減衰が速くなる。この特徴は実験室的(静的)オートクレーブテスト結果から予測できる。

(4) 気相環境中でガス流速を 4 ft/s から 10 ft/s へ増加させた場合、 $I_{p\max}$ が増え I_p の減衰はより顕著になった。

(5) 高圧 $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2$ -brine 環境から鋼中への水素透過電流 I_p に及ぼす 0.2~0.4 wt% 程度の合金元素(Cu, Cr あるいは Ni) 添加の影響に関して言えることは、(a) I_p ピーク到達後の減衰に及ぼす Ni の効果が顕著であることである。また、(b) 鋼表面スケールの存在によって I_p ピークは低く減衰は遅くなる傾向が認められるが、スケールの効果はそれほど顕著でない。

(6) (2) に述べた高圧 $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2$ -brine 環境下における水素割れの進展挙動を簡単なモデルに沿って記述し、それに基づいて NACE 溶液浸漬試験における割れ率と高圧 $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2$ -brine 環境下で生ずる割れ率の関係を予測した。

(7) (6) の予想結果および実験室的浸漬試験における割れ面積率(CAR)と高圧 $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2$ -brine 環境下における割れ面積率(CAR*)の実測結果に基づけば下記の結論が得られる。

高圧サワーガス環境下の水素割れ抵抗は、いわゆる NACE 溶液浸漬試験によっては適切な評価がなされず、高圧サワーガス環境下で割れを生じない材料でも NACE 溶液浸漬試験では CAR=20% 程度の割れを生じうる。

(8) 実管シミュレーション試験と並行して8種類の試験溶液への浸漬による実験室的ラウンドロビンテストを実施し、下記の結論が得られた:

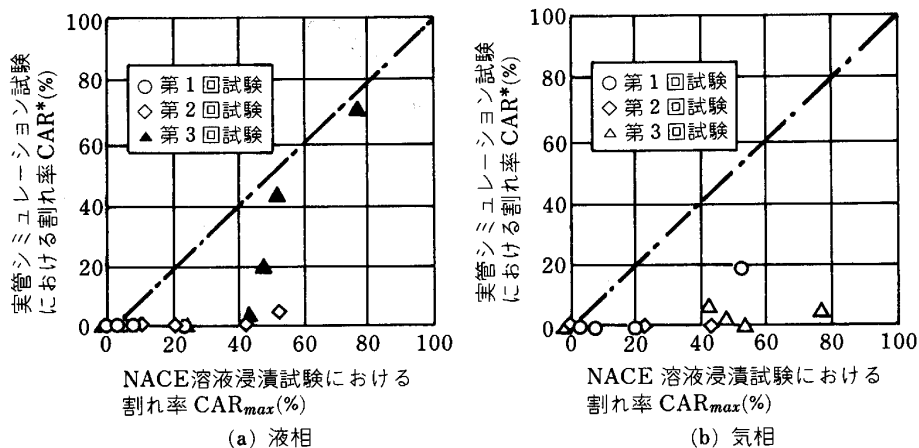


図 2 実管シミュレーション試験における割れ率 CAR* と NACE 溶液浸漬試験における割れ率 CAR_{\max} の比較

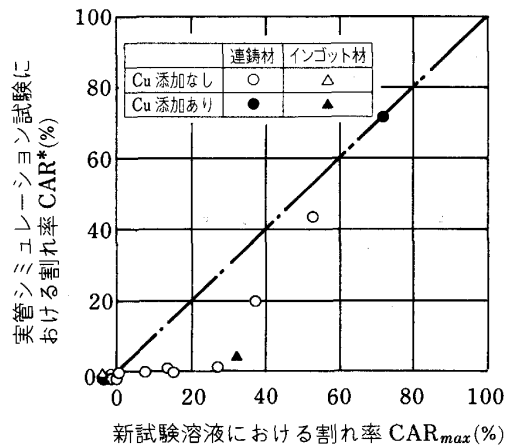


図 3 実管シミュレーション試験における割れ率 CAR^* と新試験溶液における割れ率 CAR_{max} の比較

(a) 苛酷さにおいて NACE 試験溶液から BP 試験溶液までの実験室的浸漬環境は最も苛酷な実管シミュレーション試験の環境より苛酷であり、特に良い材料 (CAR_{max} の低い材料) にその差が著しい。NACE 溶液浸漬試験で CAR_{max} が約 30% を超える材料で初めて実管シミュレーション試験時に割れが認められる。(図 2 に示す。)

(b) Cu を含む鋼の評価の場合を除き、BP 試験環境 ($pH=5.2$) が最も苛酷な実管シミュレーション試験環境に最も近い。

(c) Cu の特異効果¹³ を示さず、しかも最も苛酷なサワーガス環境に最も近い試験溶液を求めため液組成をいろいろ変えることにより新試験溶液 ($CH_3COONa=0.6$ wt%, $CH_3COOH=0.2$ wt% を含む H_2S 飽和人工海水, $pH=4.8$, 試験温度 $25 \pm 3^\circ C$, 試験時間 H_2S 飽和後 96 h) を決定した。新試験溶液は実際の最も苛酷な環境をシミュレートした高压サワーガス環境に比較するとまだかなり苛酷であり、この新試験溶液による評価で CAR_{max} が 20% 程度割れる材料ではじめて最も苛酷な高压サワーガス環境下で水素割れの発生が認められるようになる。(図 3 に示す。)

5. 結 言

本分科会が行った実管シミュレーション試験は、世界で初めての試みであり、その研究成果についてはこの分野の関係者の注目を集めている。この実験は英国ガス公

社の協力を得て行った国際的な共同研究である。その後、EPRG (European Pipeline Research Group) が Danish Corrosion Center で実管シミュレーション試験を行っている。

今回の研究で得られた成果の一つとして、サワーガス用ラインパイプの HIC の新試験溶液を開発し、ISIJ 溶液として、NACE TIF-20 委員会へ提案している。当分科会の研究成果はサワーガス用ラインパイプの合理的な評価法の確立に役立つことが期待される。

文 献

- 1) HIC Subcommittee, HLP Committee, the Iron and Steel Institute of Japan: Presented at ISIJ-AGA NG18 Joint Meeting, Columbus, Ohio, U.S.A. (1984 年 9 日)
- 2) A. IKEDA, M. IINO, M. SHIMIZU, N. SEKI and A. EJIMA: Presented at The 1st International Conference on Sour Service in the Oil, Gas and Petrochemical Industries, sponsored by CAPSIS UMIST, London (1985 年 12 月)
- 3) T. HYODO, M. IINO, A. IKEDA, M. KIMURA and M. SHIMIZU: Presented at the Conference on 'Hydrogen Sulphide-Induced Environment Sensitive Fracture of Steels, September 1986, Amsterdam, the Corrosion Science, 27 (1987), 10/11, p. 1077
- 4) T. TANAKA, M. SHIMIZU, K. UME, M. IINO and A. IKEDA: Proceedings of AGA 7th Line Pipe Symposium (1986 年 10 月)
- 5) M. IINO, A. IKEDA, K. UME, Y. TORII and T. TANAKA: "Hydrogen Entry and Cracking of Line Pipes under Dynamic High Pressure Sour Gas Environments, Presented at the Biannual National Conference on Iron and Steel Research, sponsored by the Iron and Steel Institute of Japan (1986 年 10 月) University of Nagoya, Japan (in Japanese)
- 6) M. IINO, M. SHIMIZU, K. UME, Y. TORII and T. TANAKA: "Hydrogen Entry and Cracking of Line Pipes under Dynamic High Pressure Sour Gas Environments, Presented at the Steel Pipes and Tubes Committee, Iron and Steel Institute of Japan (1986 年 12 月)
- 7) M. SHIMIZU, M. IINO, M. KIMURA, H. NAKATE and K. UME: Presented at Corrosion '87 (1987 年 3 月) San Francisco, California, U.S.A., National Association of Corrosion Engineers, Paper Number 45
- 8) M. IINO, T. SAWAMURA, M. SHIMIZU, M. KIMURA and T. HYODO: Presented at the 2nd International Conference on Sour Service in the Oil, Gas and Petrochemical Industries, sponsored by CAPIS UMIST, London (1987 年 5 月)
- 9) M. IINO, T. SAWAMURA, M. SHIMIZU, M. KIMURA and T. HYODO: Presented at Corrosion '88, St. Louis, U.S.A. (1988 年 3 月)
- 10) M. IINO, A. IKEDA, K. UME, Y. TORII and T. TANAKA: Presented at the 8th International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering, Hague (1989 年 3 月)

¹³ 脚注参照