

中心偏析に起因する水素誘起割れ発生挙動

村上 勝彦*・土田 裕*²・小林 泰男*³・中田 正之*・遠藤 茂*

Behavior of Hydrogen Induced Cracking Originated in Centerline Segregation

Katsuhiko MURAKAMI, Yutaka TSUCHIDA, Yasuo KOBAYASHI, Masayuki NAKADA and Shigeru ENDO

Synopsis : Influence of centerline segregations on hydrogen induced cracking for sour gas line pipe was investigated. As Crack Length Ratio (CLR) mainly depends on centerline segregation in the case of well-controlled clean steel, it may discuss CLR with centerline segregations. Distribution of centerline segregation grains and P, Mn segregation ratio are represented by the experimental formulae for each casting condition. As a result, effects of casting conditions, soaking conditions and pre-reduction conditions on CLR can be estimated qualitatively, using HIC sensitivity parameter with those formulae. Estimated CLR corresponds fairly well to measured CLR for several heats.

Key words : continuous casting; centerline segregation; hydrogen induced cracking.

1. 緒言

サワーガス用ラインパイプにおける水素誘起割れ (HIC) は、一旦発生すると、重大事故に繋がる可能性が大きいいため、その素材、及び最終製品に対する検査基準は極めて厳しく、その製造に関しては、材料設計から、溶製、圧延工程に至るまで、細心の注意がはらわれているのが現状である。

HICの発生要因は、材料設計に関係した加工、熱処理に関係するものと、水素の集積サイトとしての非金属介在物や、局所的な硬化組織を形成する中心偏析などの casting 技術に関係するものに大別されており、なかでも、後者の casting 技術は、HICの発生頻度を大きく左右するため、多くの研究開発がなされてきた¹⁻³⁾。特に、非金属介在物に関しては、溶製段階からの一貫した清浄性の確保と、Ca添加による硫化物の形態制御技術の確立等で、ほぼ実用上問題のないレベルまで製造技術は体系化されている。一方、中心偏析に関しては、小径ロール、狭ロールピッチの採用や、凝固完了点近傍への軽圧下技術の適用など、連铸機の設備対応による対策が進んでいる⁴⁾ものの、ユーザーニーズからの素材の高強度化に伴う合金元素の増大や、高生産性の要求による casting 速度の増大などにより、現時点でも大きな課題として残存している。

本研究では、中心偏析の発生状況、加熱炉における滞在時間とその温度、および、加熱炉装入前での軽分塊圧下比等の影響を定量的に評価して、HIC発生頻度を推定することにより、水素誘起割れの発生頻度に及ぼす中心偏析の影

響を定量化して耐水素誘起割れ鋼の製造技術の確立を目的とするものである。なお、近年では、American Petroleum Instituteのラインパイプ規格であるAPI-X60 (降伏強度60ksi) を越えるような高強度グレードのラインパイプ素材に対しては、後述する理由から、炭素濃度が0.05%程度の低炭素鋼を用いるのが一般的であるが、ここでは、HIC感受性の高い0.1%程度の炭素鋼に対して行った試験結果に関して紹介する。

2. 調査方法

2.1 中心偏析の定量化

2.1.1 中心偏析粒の発生頻度とその偏析比

既述のX60~65グレードのラインパイプ素材に対するas castスラブからの試料採取を行い、中心偏析粒の発生頻度と、それらの偏析程度を調査するため、スラブ厚み中心部近傍の試料に対して、マッピングアナライザーによる二次元分析と、その分析結果に対する画像解析による偏析粒の存在形態の定量的な解析を行った。Table 1にテストヒートに対する casting 条件と、HICテスト結果の一覧を示す。

中心偏析の二次元マッピング結果の一例をFig. 1に示す。Fig. 1から高温軽圧下 casting 材と電磁攪拌適用材を比較すると、偏析粒分布に大きな違いがあることが判る。すなわち電磁攪拌を適用した場合、小さな偏析粒から、大きな偏析粒まで、その数は全体的に増大する。そこで、代表的な casting 条件で整理してFig. 2に、ヒートA~Fにおけるスラブ単位幅当たりの偏析粒数 $N(D)$ (m^{-1})と偏析粒サイズの関

平成10年9月9日受付 平成11年1月5日受理 (Received on Sep. 9, 1998; Accepted on Jan. 5, 1999)

* NKK 総合材料技術研究所 (Materials & Processing Research Center, NKK Corp., 1 Kokan-cho Fukuyama 721-8510)

* 2 NKK 総合材料技術研究所 (現:(財)航空機国際共同開発促進基金) (Materials & Processing Research Center, NKK Corp., now International Aircraft Development Fund)

* 3 NKK 福山製鉄所 (Fukuyama Works, NKK Corp.)

Table 1. Casting conditions of test heats.

Heat No.	Chemical Composition (wt %)							Casting Speed (m/min)	Soft Red. (mm/m)	EMS	ΔT in TD	CLR (%)	Remarks
	C	Si	Mn	P	S	Al	Others						
A	0.11	0.26	1.39	0.0016	0.001	0.028	Nb,V,Ca	1.2	0.7	with	45	38	
B	0.11	0.28	1.39	0.0016	0.001	0.028		0.8	0.8	without	45	0	1300°C × 24Hr
C	0.13	0.26	1.43	0.0110	0.001	0.035		1.2	0.7	with	35	88	
D	0.10	0.25	1.47	0.0060	0.002	0.022		1.2	0.8	with	45	20	1300°C × 24Hr
E	0.12	0.26	1.45	0.0070	0.001	0.028		1.1	0.8	without	26	60	
F	0.11	0.27	1.40	0.0080	0.001	0.021		1.1	0.8	without	30	43	
G	0.10	0.25	1.42	0.0090	0.001	0.019		0.8	0.8	without	26	20	
H	0.12	0.26	1.43	0.0100	0.002	0.025		0.8	0.8	without	26	26	
								0.8	0.8	without	35	28	

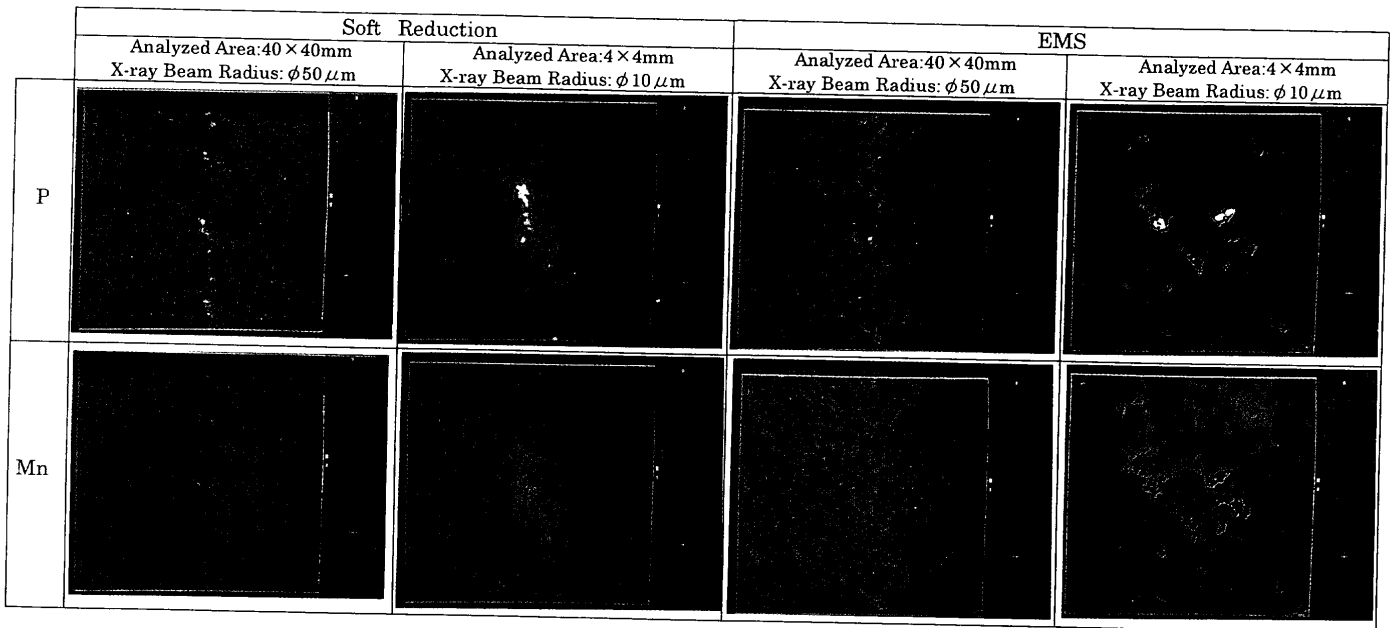


Fig. 1. EPMA mapping results of Mn or P distribution at near the centerline segregations.

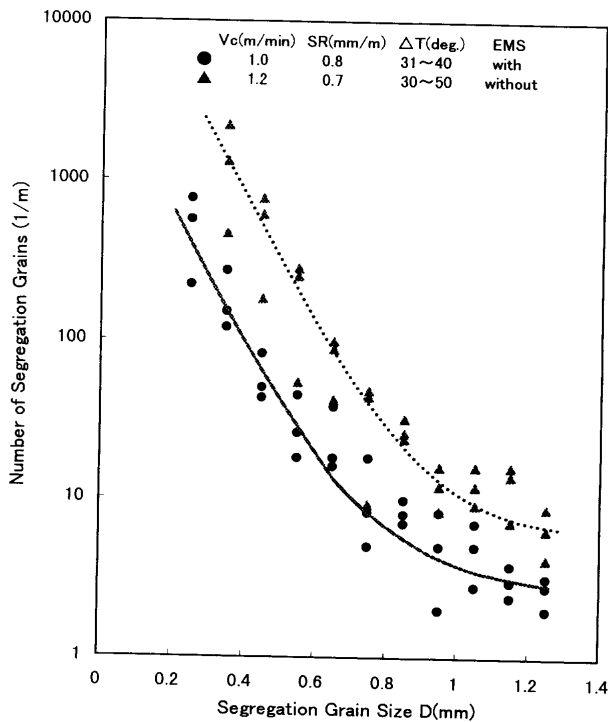


Fig. 2. Relationship of number and thickness of segregation grains.

係を示す。なお、Fig. 2において、SRは軽圧下率(mm/m)を現しており、これらは、実験式として、次のように整理可能である。

$$N(D) = N_0 \exp(-9.4D) + 2.50 \sqrt{N_0 / 4.3 \times 10^4} \exp(-1.2D) \dots (1)$$

$N_0 = 6.7 \times 10^3$ for 軽圧下鑄造材
 $N_0 = 4.3 \times 10^4$ for 電磁攪拌材

ここで、 D [mm]は偏析粒サイズである。

次に、これらの偏析粒に対するリンの最大偏析度と、偏析粒サイズ D [mm] (スラブ厚み方向での大きさ) との関係を図3に示す。Fig. 3に見られるように、最大偏析度は、鑄造方法によらず、ほぼ偏析粒サイズで整理することが可能であり、リンの最大偏析度 $s_p(D) = P_{MAX}/P_0$ は、実験式として(2)式で近似出来る。

$$s_p(D) = P_{MAX}/P_0 = 4.81 \times 10^{-5} D^2 + 19.4 \times 10^{-2} D + 1.0 \dots (2)$$

また、マンガンの偏析度は、リンと同様な調査に基づいてFig. 4の結果から、経験的に(3)式で表示可能である。

$$s_{Mn}(D) = Mn_{MAX}/Mn_0 = (P_{MAX}/P_0)^{0.25} \dots (3)$$

従って、中心偏析粒サイズが測定されれば、経験的に(2)、(3)式によってリンおよび、マンガン濃度の最大偏析度を

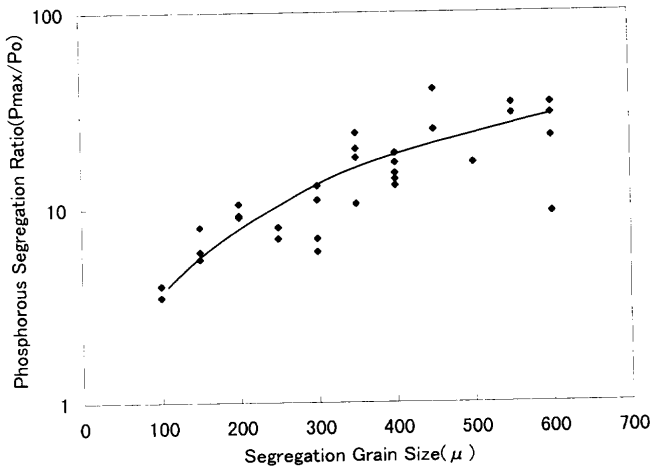


Fig. 3. Relationship of phosphorous segregation ratio and segregation grains thickness.

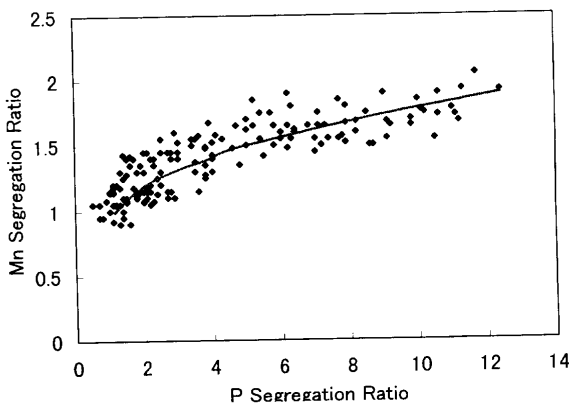


Fig. 4. Relationship of manganese segregation ratio and phosphorous segregation ratio.

推定することが可能である。

2.2 水素誘起割れ試験

中心偏析の発生形態の調査を行ったヒートA~Hに加え、7ヒートの最終製品に対して、NACE TM0284に準じたHIC試験を実施した。HIC試験結果の評価は、NACE標準⁵⁾に従って、割れ長さ率 (CLR/Crack Length Ratio)、および割れ面積率 (CSR/Crack Sensitivity Ratio)によって定量化したが、本報告では、CLRを主体に議論する。

3. 水素誘起割れ発生頻度の推定と考察

3.1 割れ感受性パラメーターの導入

水素誘起割れは、既述のように、偏析に伴って生じた局所的な硬化組織部に発生するため、すでに提案されている割れ感受性パラメーター⁶⁾ P_{HIC} を導入して整理する。 P_{HIC} は、よく知られている炭素当量⁷⁾ $[C]_{eq}$ に対して各成分の偏析を考量した(4)、(5)式で定義されている。

$$[C]_{eq}^* = s_C[C] + s_{Mn}[Mn]/6 + s_{Ni}[Ni]/15 + s_{Cu}[Cu]/15 + s_{Cr}[Cr]/5 + s_{Mo}[Mo]/5 + s_V[V]/5 \dots \dots \dots (4)$$

$$P_{HIC} = [C]_{eq}^* + 2[P]^* \dots \dots \dots (5)$$

ここで、 i 元素の初期濃度に対する偏析比を s_i として、 $[C]_{eq}^*$ 、 $[P]^*$ は、偏析部の各成分濃度から計算された炭素当量および、リン濃度である。すなわち本論文では、偏析に伴う組織の硬化程度を表す、ある限界のHIC感受性パラメータを越えた偏析域の全てが割れ発生に繋がるものと仮定して以下の解析を行った。

3.2 加熱中の拡散および、軽分塊による偏析厚み低減による偏析低減効果の見積

3.2.1 加熱中の拡散による最大偏析度の低減効果の試算

(4)、(5)式で決定される偏析部の成分濃度は、その後の加熱によって拡散減少するため、その効果を見積もる必要がある。すでに、その技術に関しては紹介されているが⁸⁾、ここでは、その効果に関して定量的な見積もりを行った。そこで、拡散係数の大きいリン、マンガンに対して、スラブ加熱中の偏析低減効果を試算し、ニッケル、銅、バナジウムは、偏析程度が極めて小さかったり、拡散係数が小さかったりするため、偏析、拡散の影響は無視した。試算は、Fickの第II法則を用いて、スラブ厚み方向で見た偏析粒の大きさをステップ状の偏析厚と仮定した平板モデルにより、拡散の影響を見積もった。なお、 γ 鉄中の不純物拡散としての1100~1350°Cでの拡散係数は、 R をガス定数として、それぞれ

$$\begin{aligned} \text{リンに対して: } & 28.3 \exp(-69.8/RT) \text{ (cm}^2\text{/sec),} \\ \text{マンガンに対して: } & 0.16 \exp(-62.5/RT) \text{ (cm}^2\text{/sec)} \end{aligned}$$

とした⁹⁾。 i 元素の拡散効果を減衰率 d_i で表記すると偏析部の拡散後の成分濃度は(6)式で示される。なお、炭素の拡散係数はリンに比較して3桁程度大きいため、常に初期濃度に一致させた。

$$\begin{aligned} [C]^* &= [C]_0 \\ [P]^* &= [P]_0 \left\{ d_p \frac{P_{MAX}}{P_0} + (1-d_p) \right\} \dots \dots \dots (6) \\ [Mn]^* &= [Mn]_0 \left\{ d_{Mn} \frac{Mn_{MAX}}{Mn_0} + (1-d_{Mn}) \right\} \end{aligned}$$

ただし、 $0 \leq d_p, d_{Mn} \leq 1$

ここで、 $[C]_0$ 、 $[P]_0$ 、および $[Mn]_0$ は、それぞれ炭素、リンおよび、マンガンの拡散前の初期濃度であり、また d_p 、 d_{Mn} は、拡散後のリンおよびマンガン濃度の減衰率である。

3.2.2 軽分塊効果の試算

加熱炉装入前にスラブを予備圧延(軽分塊)することは、圧下比に対応して、偏析粒の厚みが低減されるため、その後の加熱時に成分拡散による最大偏析度の減少が期待される。そこで、圧下比 r に等しく偏析粒厚みが低下するものと仮定して、拡散効果を定量化した。具体的には、拡散の

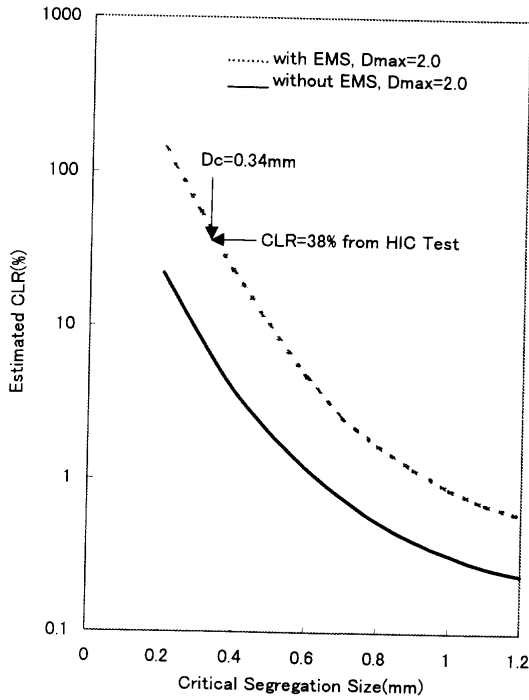


Fig. 5. Relationship of estimated CLR and critical segregation thickness.

効果を試算するとき、偏析厚を圧下比 r で補正することにより、軽分塊の効果を見積もった。すなわち(6)式の拡散による減衰係数 d_p , d_{Mn} は、共に、偏析粒サイズ D , 軽分塊圧下比 r , 加熱温度 T および、加熱時間 t の関数(7)式になる。

$$d_p = d_p(D, r, T, t) \dots \dots \dots (7)$$

$$d_{Mn} = d_{Mn}(D, r, T, t) \dots \dots \dots (7)$$

結局、 i 元素の最終的な濃度 $C_i(D, r, T, t)$ は、(6), (7)式から、次のような関数形になる。

$$C_i(D, r, T, t) = Co[\{s_i(D) - 1.0\}d_i(D, r, T, t) + 1.0] \dots \dots \dots (8)$$

従って、偏析粒サイズと、加熱、圧延条件が決定すれば、(8)式によって最終的な各成分の最大濃度が決定され、その結果、(5)式のHIC感受性パラメーター P_{HIC} が定まる。

3.3 標準HICテスト結果からの限界割れ感受性パラメーターの決定

中心偏析の発生形態は、今回の調査領域で、十分にそのヒートの代表性が確保されているものと仮定して、HICの発止頻度の推定を試みた。まず最初に、Fig. 3に示したように、偏析粒サイズが大形化するのに伴って最大偏析度が増大するため、所定サイズの偏析粒以下の偏析は、その最大偏析度が小さいことから、HICの発生要因にならないと仮定する。次に、ヒートAに対する標準HICテスト結果と、ヒートAの定常域での中心偏析粒の発生分布であるFig. 5を用いて、HIC発生の限界偏析粒サイズを決定する。すなわちFig. 5において当該ヒートのHICテスト結果である割

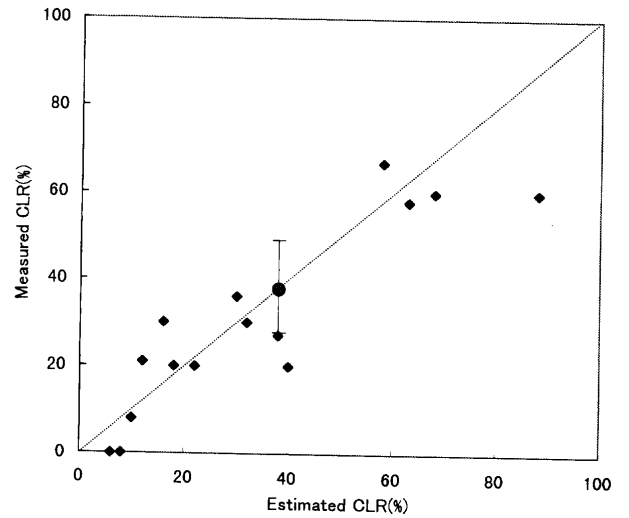


Fig. 6. Correspondence between measured CLR and estimated CLR.

れ長さ率CLRを38%に合わせると、そのときの限界偏析粒サイズは340 μ mとなる。なお、Fig. 5は、(9)式によって計算されるCLRと限界偏析粒サイズの相関図である。

$$CLR^* = k \int_{D_c}^{D_{MAX}} N(D) dD \times 100 (\%) \dots \dots \dots (9)$$

ここで、 k , D_{MAX} , D_c はそれぞれ、圧延時の幅出し比、計測された最大偏析粒サイズおよび、HIC発生限界偏析粒サイズである。すなわち(9)式は、as cast状態での偏析粒を球状とし、圧延幅出し比 k に対応して偏析幅を決定し、ある限界の偏析サイズ D_c 以上の偏析粒はすべて偏析幅に等しい長さのHIC割れを発生するものと仮定して偏析粒数をHIC頻度に置き換えたものである。すなわち一般的に、CLRは板の長さ方向に対して直角方向(板の幅方向断面)で評価されるため、as cast 鋳片の幅方向に対する圧延幅出し比 k で補正した。なお、Fig. 5における限界偏析粒サイズの決定に際しては、幅出し比 k の値は2.0とした。従って、加熱、圧延条件が決定すれば、スラブの代表サンプルによる偏析粒数分布の測定結果と合わせて、最終的なHIC発生頻度であるCLRを推定することが出来る。

そこで、今回の調査対象以外のいくつかのヒートを含めてHIC発生頻度に対する標準HICテスト結果と上記手法によって推定したHIC割れ長さ率CLRの相関性をFig. 6に示す。両者は、比較的良い相関を示し、CLRの発生状況をスラブの中心偏析粒分布から推定することが可能であることが判る。なお、介在物起因で発生したHICと、偏析起因で発生したHICの区別をつけることは不可能であるため、Fig. 6の推定値に対する外乱要因としては、中心偏析粒分布の代表性の問題以外に、いくつかの介在物性起因の割れ発生が考えられる。

次に、Fig. 7には、鋳片における炭素濃度と、マンガン濃度、および加熱温度を固定した場合の、リン濃度および、

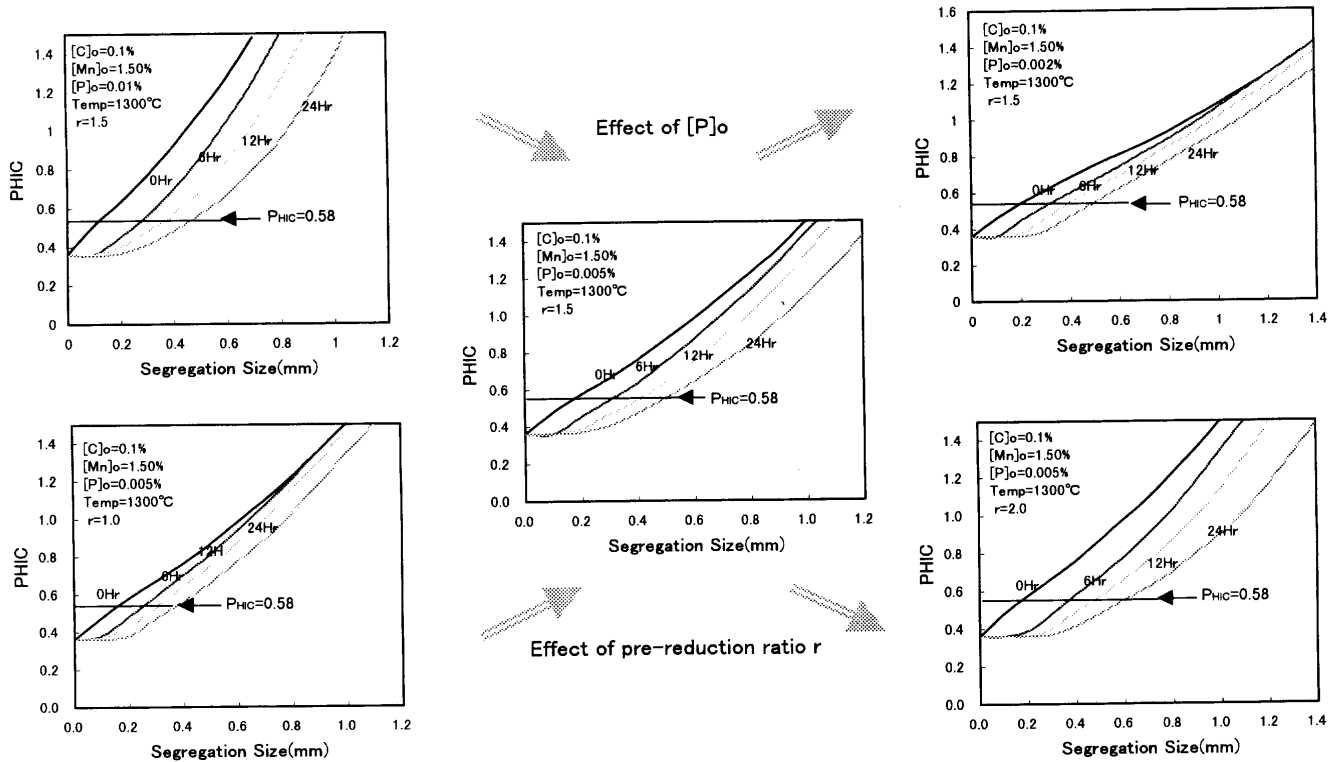


Fig. 7. Effects of soaking time, $[P]_0$ and pre-reduction ratio on parameter for HIC sensitivity P_{HIC} .

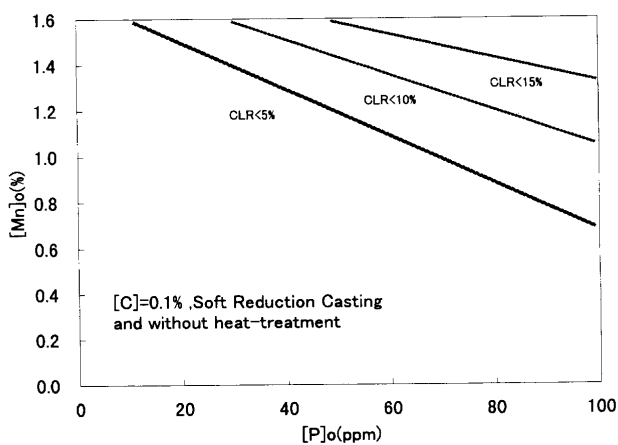


Fig. 8. Influence of $[Mn]_0$ and $[P]_0$ on estimated CLR.

軽分塊圧下比、加熱時間の影響を表示したものである。素鋼リン濃度の低減と軽分塊処理、および加熱時間の増大で、HIC発生限界偏析粒が大型サイズまで大きく緩和されることが判る。

また、Fig. 8には、通常の制御圧延条件下での所定のCLRを確保するための、マンガン、リン濃度の限界を鋼組成の観点から推定した結果を示す。これらの結果は、すでに報告されているように²⁾、耐水素誘起割れ鋼の製造における素材強度確保のためには、炭素および、マンガンを低減し、偏析傾向の小さい他の元素で置き換え、さらに加工熱処理技術を駆使することがHIC低減策として重要であることを、中心偏析の観点から裏づけるものである。

4. 結言

中心偏析粒サイズとその偏析粒内における最大偏析度の関係は、比較的良い相関性があり、また、類似した铸造条件で铸造された铸片における中心偏析粒のサイズ分布も、その条件に対して経験式として表示可能であるため、よく制御された高纯净度鋼における類似した铸造、圧延条件下においては、加熱、圧延条件を含めて、その最終製品に対するHIC発生頻度は、粗鋼成分と、スラブ段階で観察される中心偏析粒の発生分布によって、比較的良い精度で推定することが可能であることが判明した。

これは、最近の連続铸造機の信頼性の向上に伴い、ロールギャップ管理、二次冷却制御性の向上などにより、铸造条件を固定した場合の、中心偏析発生に対する再現性が保持されるためと考えられる。

これらの結果から、今後、HIC発生頻度を低減するためには、合金設計技術および、加工熱処理技術に合わせて、より一層の鋼の清浄化と共に、中心偏析粒サイズの低減技術の確立が必要となる。

本成果が、精錬、铸造技術並びに、加工熱処理技術の改善のみならず、高強度ラインパイプ素材の材料設計指針への一助となることを期待したい。

文 献

- 1) K.Murakami, M.Tate, T.Tamaki and H.Kajitani: *Steelmaking Proc.*, 66 (1983), 173.

- 2) H.Tamehiro, T.Takeda, S.Matsuda, K.Yamamoto and N.Okumura: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **25** (1985), 982.
- 3) K.Matsumoto, Y.Kobayashi, K.Ume, K.Murakami, T.Taira and K.Arikata: *Corrosion*, **42** (1986), 337.
- 4) Y.Tsuchida, M.Nakada, Y.Sugawara and K.Murakami: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **24** (1984), 899.
- 5) NACE Standard Test Method: 0284-96, (1996).
- 6) K.Ume and K.Arikata: *Nippon Kokan Tech. Rep.*, **110** (1985), 101.
- 7) 鉄鋼便覧VI (第3版), 日本鉄鋼協会編, 丸善, 東京, (1982), 719.
- 8) 萩林成章: 第126・127回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会, 東京, (1988), 222.
- 9) 鉄鋼便覧I (第3版), 日本鉄鋼協会編, 丸善, 東京, (1981), 351.
- 10) 小川洋之: 第159・160回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会, 東京, (1996), 46.