

討26 二相ステンレス鋼のラインパイプ用鋼としての特徴と問題点

川崎製鉄㈱ 鉄鋼研究所 ○玉置克臣 安田功一 木村光男

1. 緒言

二相ステンレス鋼は、近年 Sweet あるいは Light Sour 環境への適用が注目されており、油井鋼管やラインパイプ用鋼として実績を増しつつある。本鋼は溶体化状態で組織を適正 γ 相/ α 相比率とすることにより、その優れた耐食性を確保しているが、熱加工や溶接などの熱履歴をうけると相バランスが崩れ耐食性の劣化が懸念される。ラインパイプにおいては造管時のシーム溶接や現地での円周溶接があり、とくに注意を要する。本報では 22Cr 系二相ステンレス鋼管をラインパイプに適用する際の問題点を整理し、その対策を述べた。

2. 供試材料および実験方法

22Cr-5.5Ni-3Mo-0.15N 系の DSAW-UOE 鋼管 ($\phi 508 \times 14.3 \text{ mm}^t$) および継目無鋼管 ($\phi 194 \times 20.1 \text{ mm}^t$) を用いた。円周溶接は被覆アーク溶接 (SMAW) およびティグ溶接 (GTAW) により行なった。熱影響部 (HAZ) における γ 比率、靱性、あるいは耐孔食性などの挙動は 0.13N 系材に再現熱サイクルを付与し検討した。また、研究室的に γ 相の形状を変えた鋼板を試作し、その影響も調べた。

3. 実験結果

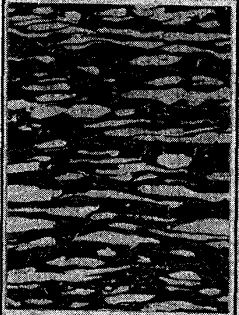
3-1 母材 溶体化状態での耐食性におよぼす γ 比率の影響については、孔食試験結果から最適値として 30~60% γ を得ており、これまでの多数の報告¹⁾と一致している。一方、 γ 相の形状について調べられた例が少ないため、通常のマッシュ γ あるいは針状 γ の組織を有する材料 2 種を試作し耐孔食性と低温靱性を比較した。結果は Table 1 に示すごとく両者には大差は見られず、これらの性能は γ 相の形状に影響されないことがわかる。

γ 比率の他に耐食性を支配する因子として重要な Pitting Index (例えば $\text{Cr}+3\text{Mo}+16\text{N}$) の影響を、30~50% γ の範囲で調べ、Table 2 の結果を得た。孔食電位および腐食速度とも差は少なく、Pitting Index についても試験した範囲内では耐孔食性に与える影響は少ないことがわかった。

以上から、Pitting Index が 33 以上の UOE 鋼管や継目無鋼管の母材については、溶体化された状態では耐食性や靱性は主に γ 比率に影響され、 γ 相の形状や pitting Index にはあまり依存しないといえる。

3-2 溶接継手 溶接鋼管のシーム溶接部は一般に溶接後溶体化される (パイプ溶体化) のに対し、現地で施工される円周溶接部は溶接のままで使用に供せられるため、溶接金属の成分設計は両者で若干異なる。しかしながら基本的には溶接材料の成分制御により母材と同様、容易に適正 γ 比率を得ることができる。Fig.1 に 1 例を示すごとく 0.13~0.14 N

Table 1 Influence of microstructures on pitting resistance and toughness

	Massive γ	Acicular γ
Microstructure 0.1 mm		
PI*	33.4	33.7
Corr.rate** (g/m ² /h)	0.000, 0.028	0.000, 0.020
Trs (°C)	-100	-100

*PI=Cr+3Mo+16N ** 30°C, 10% FeCl₃·6H₂O, 24h

Table 2 Influence of Pitting Index on the pitting resistance

PI	32.2	33.3	34.4
Pitting pot.* (V/SCE)	0.11	—	0.10
Corr.rate (g/m ² /h)	0.023	0.025	0.017

* 80°C, 5%NaCl, 0.1BarH₂S, pH=3.0

の場合、シーム溶接金属では 6.5 ~ 7.0 %Ni、円周溶接金属では 7.0~8.0%と母材より高Ni系にすれば良いことがわかる。

なお、靱性についてはパイプ溶体化あるいは円周溶接時の再熱効果により大幅に改善され、例えば -40℃ の吸収エネルギーはシーム溶接金属で 160 J、GTAW 円周溶接金属で 170 J と良好である。

これに対し HAZ においては化学成分が母材により決定されていることから、溶接のままでは γ 比率の低下は避けられない。再現熱サイクルを用いてパイプ溶体化および多層盛による再熱の効果を調べた。その結果を Fig.2 に示す。シーム溶接の HAZ (B) では γ 率は著しく低下するものの、パイプ溶体化を施すことにより母材程度まで回復している (E)。パイプ溶体化を施した UOE 鋼管シーム溶接部の耐食性の 1 例を Table 3 に示す。継手部は溶接金属および HAZ とともに母材と同等のすぐれた耐食性を示している。

Table 3 Corrosion test results of a UOE pipe

Test	Solution	Condition	Result
Inter-granular corrosion	65% HNO ₃	Boiling 48hrs 5 times	BM 0.175 g/m ² /h WM 0.181 g/m ² /h
Chloride SCC	90g/l NaCl + 1 bar CO ₂	Boiling 500 hrs	BM No cracking WM No cracking
Pitting corrosion	6% FeCl ₃	30°C 24 hrs	BM 0.01 g/m ² /h WM 0.02 g/m ² /h

*Base Metal, ** Weld Metal

一方、円周溶接による HAZ (C、D) では再び γ 率は低下し、パイプ溶体化の効果が消失している。円周溶接においては多層盛となるため次パスによる再熱効果が期待できるものの (E)、環境に接する内表面のルートパスによる HAZ においては、常に次パスによる再熱効果が生じるとは必ずしも保証できない。したがって耐食性の観点からは円周溶接継手部の HAZ に最大の注意を払う必要がある。

3-3 円周溶接熱影響部の耐食性改善方法²⁾ 耐孔食性におよぼす溶接入熱、溶接方法、および Pitting Index の影響を調べた。Fig.3 は腐食減量と入熱の関係を示すものである。

孔食は全て Fusion Line に沿う HAZ に発生しており、Fig. 3 の減量は HAZ の腐食挙動としてとらえることができる。入熱および Pitting Index の増加により耐孔食性が向上し、この傾向は溶接方法によらないことがわかる。Pitting Index の影響は母材では Table 2 のごとく少ないが、溶接 HAZ では大きく表われるため注意を要する。Fig. 3 において入熱を変えてもミクロ組織には大きな

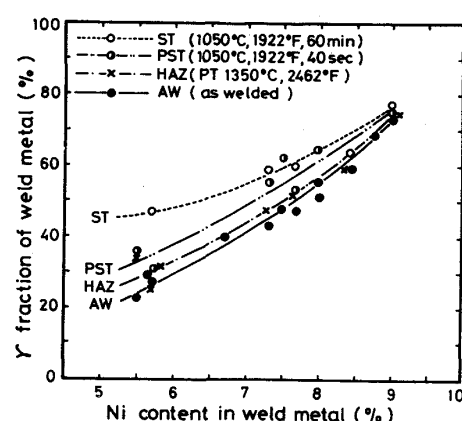


Fig.1 Relation between Ni content and changes in γ fraction of weld metals due to HAZ thermal cycle, short time solution treatment, and solution treatment.

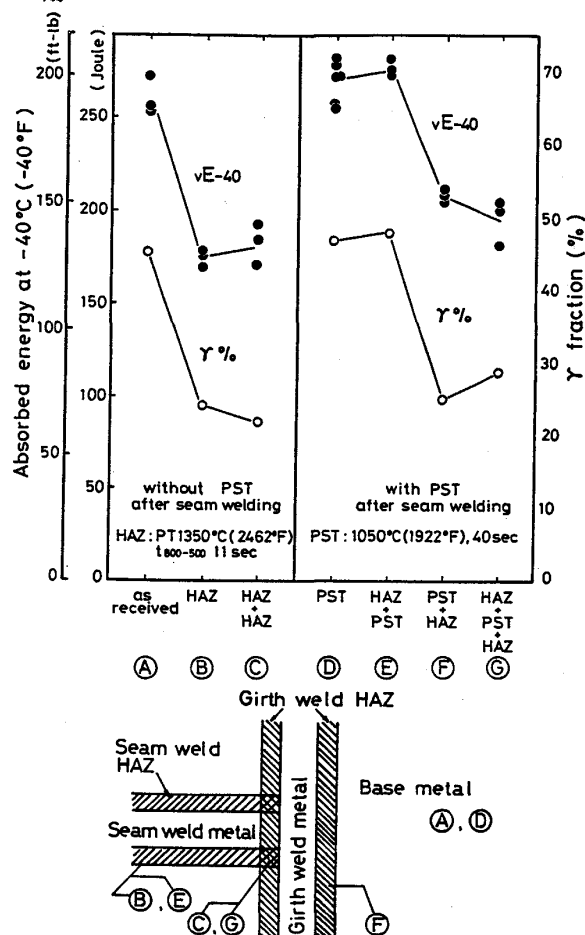


Fig.2 Changes in absorbed energy and γ fraction due to the heat cycles.

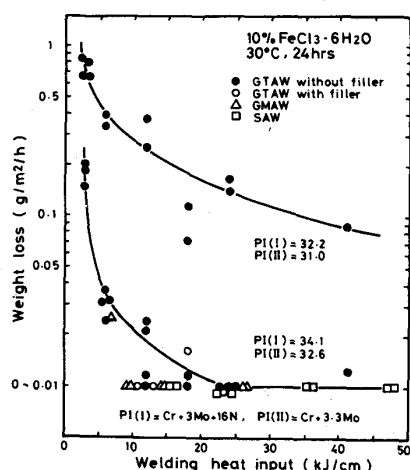


Fig. 3 Pitting corrosion of the weld as a function of heat input.



Fig. 6 A SEM image after oxalic acid etching of a water cooled specimen. PT=1350°C

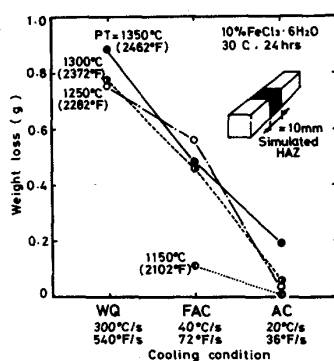


Fig. 4 Influence of cooling on the pitting corrosion in simulated HAZ (PI=32.2).

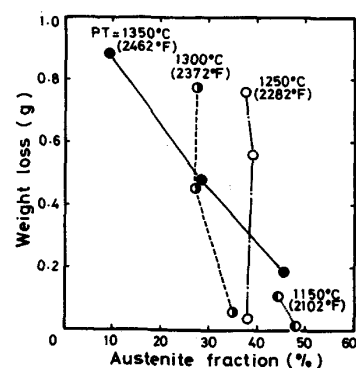


Fig. 5 Pitting corrosion rate as a function of γ fraction (PI=32.2).

Table 4 Results of corrosion tests of a girth joint

Test	Result	Specimen
(IGC) Boiling 65% HNO_3	0.182 (g/m ² /h)	
(Cl ⁻ SCC) Boiling 90g/l NaCl + 1bar CO_2	No cracking	
(Pitting) 30°C, 6% FeCl_3 24hrs	0.067 (g/m ² /h)	

差はなかった。そこで入熱、即ち冷却速度と耐食性の関係を明確にするため再現熱サイクル試片を用いて、水冷(WQ)、強制空冷(FAC)、および空冷(AC)の3種類の冷却速度を与え孔食試験に供した。結果をFig 4に示す。冷却速度の低下に伴い

減量は低下し、Fig 3の結果を裏付けた。冷却速度が γ 比率を介して影響しているか否かを調べるためFig 4を γ 比率で整理し直したのがFig 5である。加熱時に α 単相となる1350°C加熱の例を除けば、同じ γ 比率であっても必ずしも同程度の減量を示すとは限らず、HAZの耐食性には冷却速度そのものが大きく影響することがわかる。急冷材では α 相粒内および α/α 粒界の優先溶解が著しく生じており、Fig 3の入熱の影響は α 相の耐食性に関係していると考えられる。

WQ材とAC材の10%しゅう酸エッチ組織を比較すると、WQ材では α 相内および α/α 粒界の溶解が著しく、鋭敏化の生じていることがわかった。一方、冷却速度によらず α 相内および α/α 粒界にはCr窒化物が存在していた。従って、溶接中に γ 率の低下に伴って α 相中の窒素は増加し、温度の低下により水冷程度の冷却速度でもCr窒化物として析出するものの、入熱の大きい場合はCrの拡散がより生じやすく回復の程度が大きいと考えられる。さらにFig 6に示すごとく、WQ材でも γ 相近傍は鋭敏化していないことから、入熱の大きい場合はより多くの窒素が γ 相に拡散し、Cr窒化物そのものの数が少ないことも考えられる。

以上から、HAZの耐食性の観点からは円周溶接のルートパスには入熱の大きな溶接条件が望ましいと結論できる。

UOE鋼管(PI=34.3)のSMAW円周溶接継手部の腐食試験結果の例をTable 4に示す。実施工で

は左右のシーム溶接金属をずらす、本試験ではあえて1つの試片内に交差部が2箇所あるようにした。Fig.3の結果から円周溶接のルートパスは10 KJ/cm以上の入熱で行なった。溶接のままの円周溶接継手でも高Pitting Index材を大きな入熱で溶接すれば、良好な耐食性を有することが確認できた。

3-4 耐SCC性におよぼすH₂S分圧の影響 二相ステンレス鋼はCO₂-Cl⁻環境では良好な耐SCC性を示すが、微量のH₂Sの存在によりSCC感受性は著しく増大する。ここではX75クラスの継目無鋼管の母材およびSMAW円周溶接継手部（溶接まま）を用いて、許容H₂S分圧を調べた。応力負荷はUベンドとし、継手試片は鋼管内表面側が引張となるようにした。結果はFig.7に示すごとく、100℃付近でSCC感受性が最大になる³⁾ことを考慮すると、許容H₂S分圧は母材、円周溶接継手とも5% NaClの場合およそ0.1 kg/cm²程度と見積れる。溶接継手試片では割れはHAZに多く発生しており、孔食試験の結果と一致している。P_{H₂S} = 0.8 kg/cm²でHAZに発生した微少ワレの1例をFig.8に示す。この環境では割れはピット底から発生しており、α相粒内およびα/γ粒界を進展している。

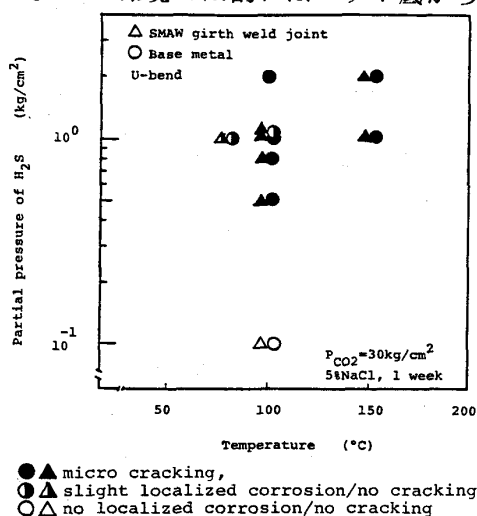


Fig.7 Influence of P_{H₂S} on SCC susceptibility.



Fig.8 A microstructure of a cracked specimen of the girth weld joint. (100°C, P_{H₂S}=0.8kg/cm², 5%NaCl)

4. まとめ

- (1)母材については溶接鋼管、継目無鋼管ともにPitting Indexが33以上で、適正に溶体化されてあればγ形状に依存せず二相ステンレス鋼本来の性能を発揮することができる。
- (2)円周溶接金属および溶接鋼管のシーム溶接金属は、溶接材料の成分制御により適正γ比率としうる。
- (3)熱影響部のγ比率は溶接により著しく低下するものの、シーム溶接熱影響部は溶接後の容体化により回復し、耐食性および靱性とも良好となる。一方、円周溶接熱影響部は溶接のままで使用され、かつ環境に接する管内表面においては次パスによる再熱効果が必ずしも保証できないため、γ比率の低くなる場合が想定される。したがって、実使用において最も問題となるのは、円周溶接熱影響部の耐食性である。なお、この場合でも靱性は十分な値を示す。
- (4)溶接のままの円周溶接熱影響部の耐食性を改善するにはPitting Indexの高い母材を用い、入熱の大きい溶接条件を採用することが望ましい。
- (5)二相ステンレス鋼管は5% NaClの場合、およそ0.1 kg/cm²のH₂S分圧まで適用できると考えられる。

参考文献

- 1)例えば小若正倫：日本金属学会会報、17(1978)8、0657
- 2)玉置克臣ら：第33回腐食防食討論会予稿集、A-307
- 3)例えば、工藤赳夫ら：第31回腐食防食討論会予稿集、B-211