

耐炭酸ガス腐食性に優れる 0.5% Cr 添加高強度 ラインパイプ用 UOE 鋼管の開発*

川崎製鉄技報
24 (1992) 4, 307-313

Development of High Strength UOE Pipe with Superior CO₂ Corrosion Resistance



村上 宗義

Muneyoshi Murakami
千葉製鉄所 管理部鋼
管管理室 主査(掛長)



谷川 治

Osamu Tanigawa
水島製鉄所 管理部厚
板鑄造管理室 主査(課
長)



木村 光男

Mitsuo Kimura
鉄鋼研究所 鋼材研究
部強度・接合研究室
主任研究員(掛長)



波戸村 太根生

Taneo Hatomura
鉄鋼研究所 鋼材研究
部強度・接合研究室
主任研究員(掛長)



山浦 晃央

Teruo Yamaura
鉄鋼研究所 鋼材研究
部強度・接合研究室
主任研究員(掛長)

1 緒 言

炭素鋼や低合金鋼は湿潤炭酸ガス環境で高い腐食速度を示すことが知られている¹⁻³⁾。選択腐食⁴⁾、ピitting⁵⁾あるいは全面腐食がラインパイプ使用環境で短期間に発生することがあり問題となっている。炭酸ガス腐食対策として従来採られてきた方法は、設計時に腐食代を大きく見積もることや、合金鋼を使用することであった。後者については OCTG の分野では、13Cr ステンレス鋼などの高 Cr 鋼を使用することで成果を挙げている⁶⁾。しかし、このような高 Cr 鋼はラインパイプ用鋼に要求される溶接性については十分とはいえない。それは溶接熱影響部の硬化性が高いためである。通常の低 C 鋼との価格差も長大なパイプライン計画にとっては大きな負担である。インヒビターの注入は腐食速度を低減するためのよく知られた方法であるが⁷⁻⁹⁾、信頼性の観点からいくつかの問題が報告されている¹⁰⁾。

要旨

炭素鋼の湿潤炭酸ガス環境下での耐食性を 1% 以下の少量の Cr 添加により改善を図り、この結果 0.5% Cr 添加 UOE 鋼管を開発した。Cr 添加鋼にはタイトで Cr リッチの腐食生成物が鋼表面に生成し、カソード反応を抑制するため、腐食速度を低減させることがわかった。Cr を 0.5% 添加した鋼管は一般の低炭素鋼に比べ腐食速度は約 1/2 以下となり、かつ TMCP 技術を活用することで高強度化が達成できた。またラインパイプ用鋼として要求される靱性あるいは溶接性などのすべての性能について満足のいくものであった。

Synopsis:

The high corrosion rate of plain carbon steels in wet carbon dioxide environment is a serious problem. The authors investigated the influence of relatively small (<1 wt%) Cr addition on the corrosion resistance of steel and discussed the development of 0.5% Cr UOE steel line pipe with superior CO₂ corrosion resistance, good toughness at low temperatures, and good field weldability. A Cr-rich film, which is tighter and thicker than that of plain carbon steel, is formed on the surface of the Cr steel. This Cr-rich film apparently slows down the cathodic reaction on the steel surface and thus protects the surface from CO₂ corrosion. The addition of 0.5% Cr to the steel is found to reduce the corrosion rate to less than half that of non-Cr-containing steels and to obtain high strength by means of the TMCP plate rolling technique. The addition of Cr of less than 1% is found to have no adverse effect on toughness or weldability. The UOE steel pipe produced with 0.5% Cr content has excellent properties as line pipe to be used in wet CO₂ environment.

著者らは、これらのラインパイプに生じる湿潤炭酸ガス腐食に対応するため、円周溶接性を損なわない範囲での耐食性の改善について研究を進めてきた。ここでは比較的 Cr 添加量の低い鋼の耐食性、機械的性能および溶接性に関する研究結果と Cr を 0.5% 添加した高強度 UOE 鋼管の開発について述べる。

2 炭酸ガス腐食抵抗に及ぼす Cr 添加効果

2.1 実験方法

Cr 添加量の異なる 4 種類の鋼を使用して、炭酸ガス腐食に及ぼす Cr の効果を調査した。供試鋼の主な化学組成を Table 1 に示

* 平成 4 年 8 月 19 日原稿受付

Table 1 Chemical composition of base metal used for corrosion and mechanical tests

Steel	(wt %)					
	C	Si	Mn	P	S	Cr
A	0.06	0.3	1.5	0.02	0.005	0.01
B	0.06	0.3	1.5	0.02	0.005	0.26
C	0.06	0.3	1.5	0.02	0.005	0.51
D	0.06	0.3	1.5	0.02	0.005	1.03

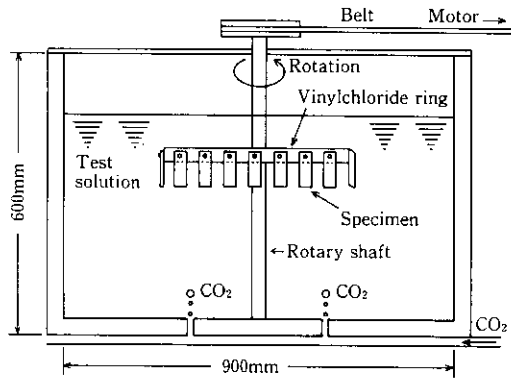


Fig. 1 Schematic illustration of rotary immersion tester

Table 2 Corrosion test conditions on four kinds of Cr bearing steels to examine corrosion rate

CO ₂ pressure	0.1 MPa
Temperature	50°C
Flow rate	1 m/s
NaCl concentration	0.0165%

す。これは研究設備で製造した鋼塊より 16 mm 厚に制御圧延された X65 級鋼である。母材試験片に加えて局部腐食調査用に溶接継手試験片も使用した。炭酸ガス腐食試験は Fig. 1 に示す回転式浸漬試験機を用いて行った。試験液および試験条件を Table 2 に示す。試験期間は 12 週間とした。試験液は窒素ガスバージにより脱気した後、所定の炭酸ガス濃度に管理し、また 2 週間ごとに取り替えた。腐食量の測定および解析は重量変化（重量減）測定および電気化学における自然電位測定により実施した。また EPMA により腐食生成物の分析を行った。

2.2 実験結果

2.2.1 母材の腐食

重量変化で見た腐食傾向を Fig. 2 に示す。Cr 添加量が多いほど腐食量が少なく耐食性が優れていることが分かる。この傾向は試験期間が長時間側で顕著である。ただし、0.5%Cr と 1.0%Cr の差は少ない。12 週間後では 0.5 および 1.0%Cr 添加鋼の腐食減量は Cr 無添加鋼の 1/2~1/3 程度となる。図より、8~12 週間において 0.5~1.0%Cr 添加鋼は腐食減量の経時変化（腐食速度）に飽和傾向が見られるが、Cr 無添加鋼は依然増加傾向にあり、さらに長時間側ではその差が拡大することが予想される。

Cr 無添加鋼と 0.5%Cr 添加鋼の腐食試験後のマクロ断面写真を Photo 1 に示す。腐食生成物を除去する前のものである。Cr 無添加鋼の腐食生成物は約 10 μm 程度しかなく、比較的簡単に除去されるが、0.5%Cr 添加鋼のそれは 200 μm 程度と厚く、またかなり

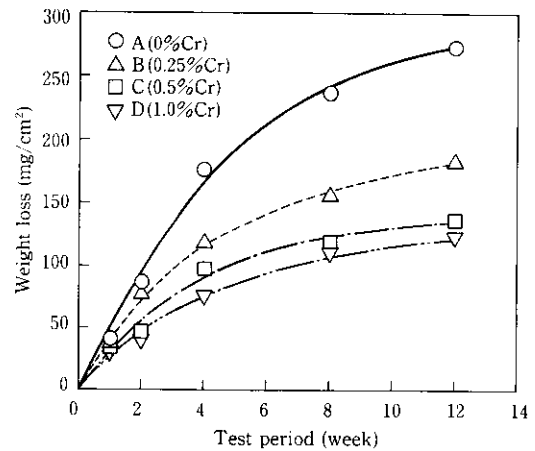
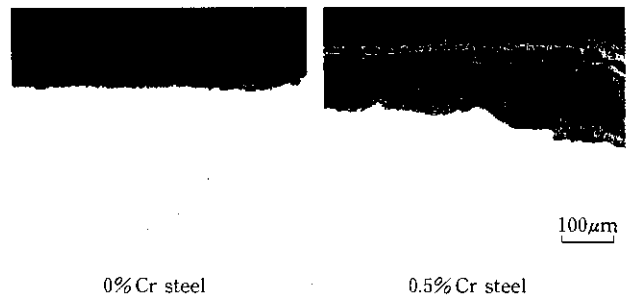
Fig. 2 Effect of Cr content on weight loss of steel by CO₂ corrosion

Photo 1 Cross sectional view of specimens with corrosion products

強固に鋼面に密着している。

2.2.2 溶接継手の腐食

母材と溶接金属の成分が異なる場合、ガルバニック分極により局部腐食が生じる場合があることが一般的に知られている⁴⁾。そこで Cr の添加量に差がある場合の腐食挙動を調査した。4 週間浸漬後の腐食生成物を除去したマクロ断面を Photo 2 に示す。溶接金属の Cr 含有量が母材のそれより 0.3% 多い A/A2 継手では熱影響部 (HAZ) および母材の腐食が顕著で局部腐食の様相を示している。一方、母材に 0.51%、溶接金属に 0.57% の Cr を含む C/C2 継手には局部腐食は認められない。

2.3 考察

湿潤炭酸ガス環境における鋼の腐食速度は水素発生型の大きな値を示す。同じ pH 値で求めた炭酸ガスバブリング環境と窒素ガスバブリング環境における炭素鋼の分極曲線を Fig. 3 に示す。アノード分極曲線は液中の炭酸ガスの有無に全く影響されない。しかし、炭酸ガス環境中のカソード反応は、窒素ガス環境中のものに比べ、大きくかい離しており 5~10 倍の電流密度を示している。同一 pH 値である以上、両者の間に水素イオン濃度の差がないことから、単なる通常の反応である $H^+ + e^- \rightarrow H(ad)$ のみの反応では説明できない。炭酸ガス環境で腐食速度が大きくなるのは炭酸ガスおよび炭酸の反応が水素イオンの還元反応に重なっているからである。カソード反応を律速する因子としては、溶接中还存在する CO_2 、 H_2CO_3 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 H^+ などがある。このなかで CO_2 、 H_2CO_3 、 H^+ が鋼表面に拡散しカソード反応に関与していると考えられる。鋼表面における腐食反応で水素イオンが消費されても、炭酸ガスあるいは炭酸によって以下の反応が起こり、水素イオンが供給される。

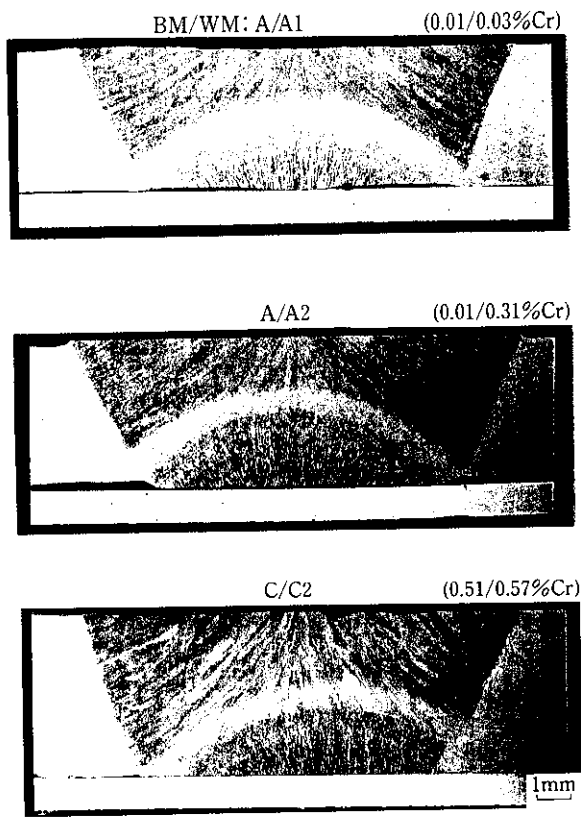


Photo 2 Cross sectional views of welded joint specimens

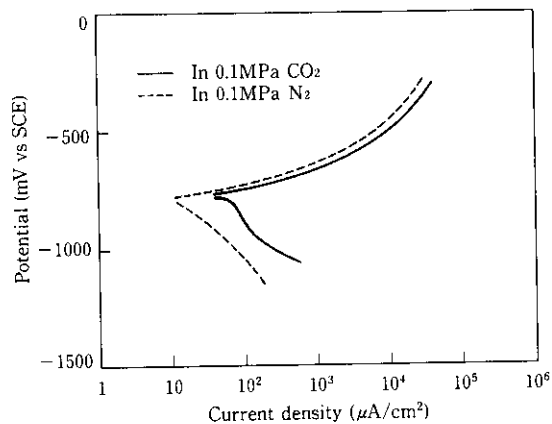
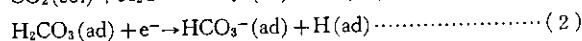
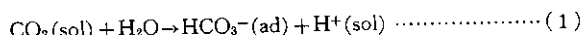


Fig. 3 Comparison of polarization curves of plain carbon steel in between CO₂ and N₂ gas bubbling conditions (3.5% NaCl solution, 25°C)



sol: solution

ad: adsorption

そのためにカソード反応が促進され、それに対応してアノード反応が促進され、腐食速度が大きくなる。Fig. 4 に攪拌の有無による分極曲線の違いを比較する。液を攪拌すると、攪拌なしに比べてカソード電流が増大する。これは、攪拌によって鋼表面への水素イオンあるいは炭酸ガスの補給が活発になり、反応速度が増大すること、すなわち濃度分極が減少することによると考えられる。このことから、炭酸ガス溶接中における腐食反応はソード律速であり、水素イ

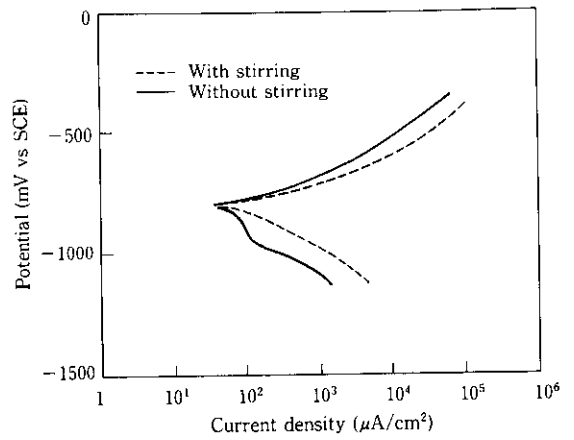


Fig. 4 Effect of stirring on polarization behavior of plain carbon steel (3.5% NaCl solution, 25°C, 0.1 MPa CO₂)

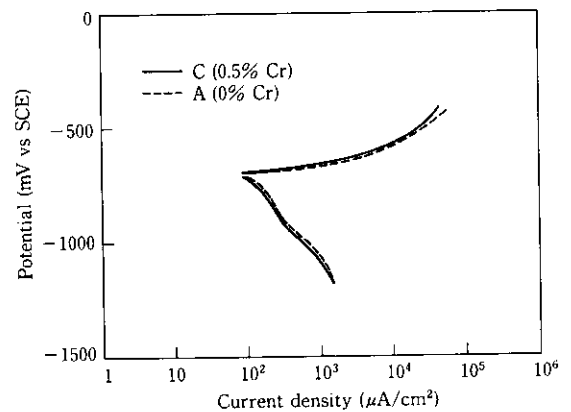


Fig. 5 Comparison of polarization curves between plain carbon steel and 0.5% Cr bearing steel (3.5% NaCl solution, 25°C, 0.1 MPa CO₂)

オンあるいは炭酸ガスの鋼表面への拡散を抑制することが、耐食性向上に効果的であることがわかる。

Fig. 5 に 0.5%Cr 添加鋼と Cr 無添加鋼の分極曲線を示す。0.5%Cr 添加鋼は Cr 無添加鋼に比べてアノード側、カソード側ともわずかに電流低下が見られるが、Cr の添加による著しい炭酸ガス腐食抑制効果を説明するには不十分である。

一方、前述のように、Cr の添加により鋼表面に強固な腐食皮膜が生成される。この皮膜生成による効果を見るため、皮膜の有無の分極曲線に及ぼす影響を調べた。その結果を Fig. 6 に示す。腐食生成物の皮膜が表面に生成することにより特にカソード反応が抑制される。これは、鋼表面に生成した皮膜が水素、CO₂ あるいは H₂CO₃ の拡散を抑制した結果であると考えられる。この皮膜は Fig. 7 に EPMA 結果を示すように Cr が濃縮しており、鋼中の Cr が鉄の溶解と共に皮膜中に濃縮し、鋼を保護したと考えられる。

溶接継手は、溶接金属、HAZ および母材という異なった化学組成と組織を持つ部分から構成されているため、通常は各部の自然電位に差が生じ、局部腐食が発生しやすい。Cr 添加鋼の SAW (サブマージドアーク溶接) 継手では、Photo 2 に示すように局部腐食の発生は見られなかった。Fig. 8 に示すように母材と溶接金属の自然電位は 100 h の浸漬後に -695 mV (vs SCE) となり、自然電位の差はほとんどない。また、Fig. 9 に示すように Cr の濃縮した皮膜が溶接金属、HAZ および母材をすべて覆うことにより、ガルバニ

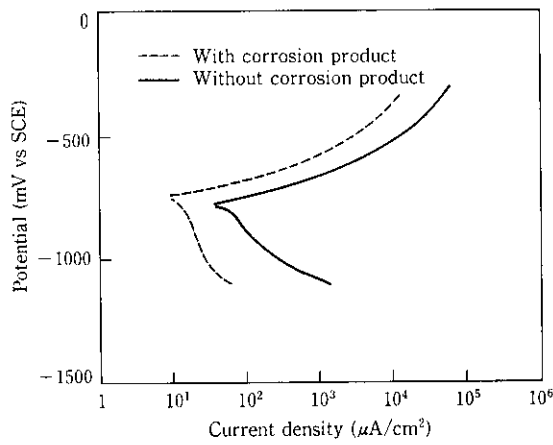


Fig. 6 Effect of film formed as corrosion products on polarization behavior of 0.5% Cr steel (3.5% NaCl solution, 25°C, 0.1 MPa CO₂)

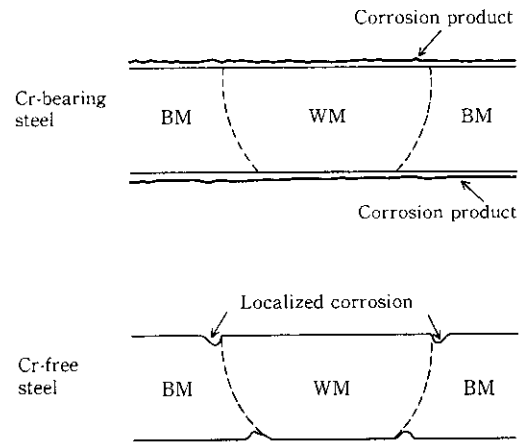


Fig. 9 Schematic illustration for the surface of welded joint

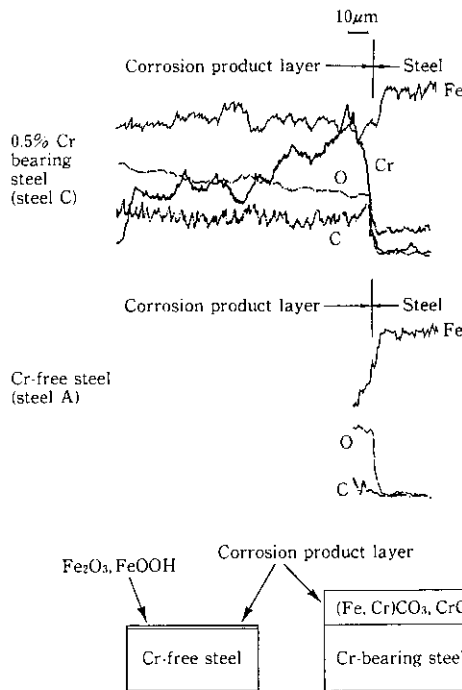


Fig. 7 Result of EPMA analysis

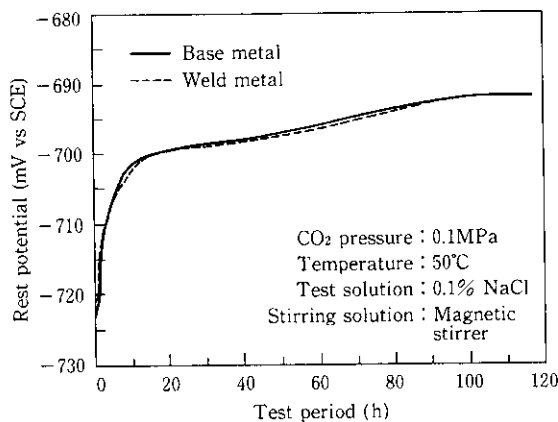


Fig. 8 Rest potential of base metal and weld metal

ック電流が流れるのを妨げることも局部腐食が発生しなかった原因と考えられる。

3 0.5%Cr 添加 UOE 鋼管の開発

3.1 開発目標

0.5%Cr 添加 UOE 鋼管の開発目標を Table 3 に示す。海底パイプラインへの適用して意図して、円周方向に加えて、長手方向の引張特性も考慮した。切欠き靱性は北海での代表的な要求値に合わせた。硬さはノンサワー環境での一般的な規定値であるビッカース硬さ 300 HV10 以下とした。

Table 3 Target properties of 0.5% Cr bearing UOE pipe

Size	
Outside diameter	30"
Wall thickness	1.0"
Tensile properties	
YS	482~632 MPa
TS	≥565 MPa
YR	≤0.90
Notch toughness	
Ave. absorbed energy (Charpy test, -30°C)	≥40J
SA ave. (DWT T, -10°C)	≥80%
Hardness	≤300 HV10
Chemical composition	
Cr	0.55±0.10%
P _{cm} *1	≤0.20%

*1 P_{cm} = C + Si/30 + (Mn + Cu + Cr)/20 + Mo/15 + Ni/60 + V/10 + 5B

3.2 Cr 添加量の検討

ラインパイプ用鋼の成分を決定する場合、耐食性だけでなく、機械的性質および現地溶接性をも考慮した検討が必要である。

3.2.1 溶接部靱性

鋼管長方向 SAW 継手のシャルピー 衝撃特性におよぼす Cr 添加量の影響を Fig. 10 に示す。Cr の添加量の増加と共にシャルピー 衝撃特性はわずかに低下傾向を示すが、Cr 添加量が 1.0~1.2% 程

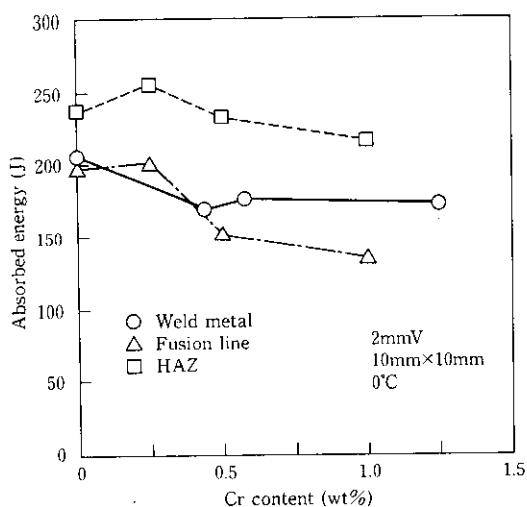


Fig. 10 Effect of Cr content on Charpy impact test of welded joint

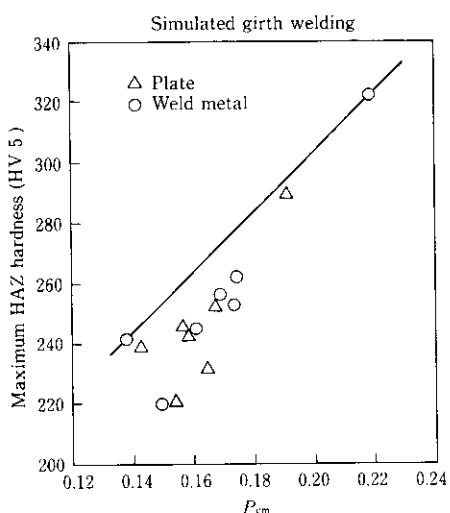


Fig. 11 Relation between P_{cm} and maximum HAZ hardness

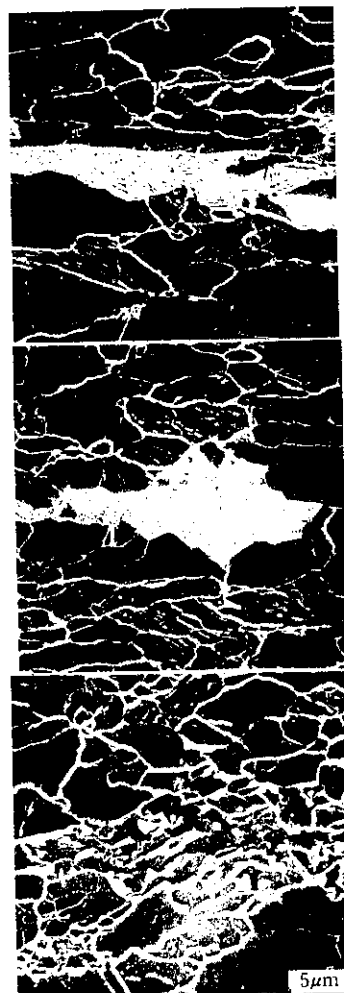
度まででは吸収エネルギーは高く、実用上問題のないと言える。

3.2.2 円周溶接継手硬さ

円周溶接は鋼管の長手溶接 (SAW) に比べて小入熱で行われるため冷却速度が大きく、その HAZ が最も硬い部分となる。特に海底パイプラインは敷設時間の短縮のために、高速度の自動溶接が行われる場合が多く、また予熱も最低限に抑えられるため、HAZ 硬化性の低減が強く要求される。母材および長手継手溶接金属の P_{cm} と模擬円周溶接 HAZ の最高硬さの関係を Fig. 11 に示す。溶接入熱はルートパスおよびホットパスが約 3.5 kJ/cm、フィラーパスおよびキャップパスが 9~11 kJ/cm である。母材、溶接金属を問わず最高硬さは P_{cm} で整理ができ、目標とした硬さ 300 HV10 以下を得るには P_{cm} を 0.20% 以下とすべきことが分かる。

3.3 厚板製造技術

Cr 添加によるマイクロ組織の変化および圧延-冷却プロセスの効果を Photo 3 に示す。制御圧延プロセスでは、0.5%Cr 添加によって著しい強度の上昇は認められない。制御圧延後加速冷却を行うこと



- (a) Cr free steel (controlled rolled)
YS=511MPa
TS=568 MPa
vE₋₂₀=292 J
CVN 50% FATT = -92°C
2nd phase = 10.7 vol %
- (b) 0.5% Cr steel (controlled rolled)
YS=477 MPa
TS=567 MPa
vE₋₂₀=284 J
CVN 50% FATT = -92°C
2nd phase = 10.9 vol %
- (c) 0.5% Cr steel (controlled rolled and accelerated cooled)
YS=502 MPa
TS=632 MPa
vE₋₂₀=255 J
CVN 50% FATT = -93°C
2nd phase = 25 vol %

Photo 3 Microstructure and properties of Cr free and 0.5% Cr bearing steels

により約 70 MPa の引張強さの向上が得られ、かつ靱性値の劣化がないことが分かった。これは、加速冷却によりフェライトおよびベイナイトの細粒化および第二相体積率の増加が生じたためと考えられる。第二相体積率と引張強さの関係として (3) 式が得られているが^(11,12)、Cr 添加鋼もほぼこの式に従い、設計が可能である。

$$\Delta TS(\text{MPa}) \propto 2.5 V_v^{\#}(\%) \dots\dots\dots (3)$$

$$\Delta TS = TS_{\text{ACC}} - TS_{\text{CR}}$$

TS_{ACC}: 制御圧延後加速冷却で製造した鋼の引張り強さ

TS_{CR}: 制御圧延で製造した鋼の引張り強さ

V_v[#]: ベイナイト体積率

3.4 溶接材料

SAW の溶接金属における Cr と Mo の添加効果を Photo 4 に示す。Cr 単独添加の場合、0.72% においても初析フェライトは残っており、またアソキュラーフェライト組織となっていない。Cr と Mo を複合添加した場合、Cr を 0.44%、Mo を 0.05% 添加することによりフェライトを抑制し、微小アソキュラーフェライトが生成している。したがって、Cr と少量の Mo の添加により溶接金属の組織を微細化することができ、靱性の向上が可能である。

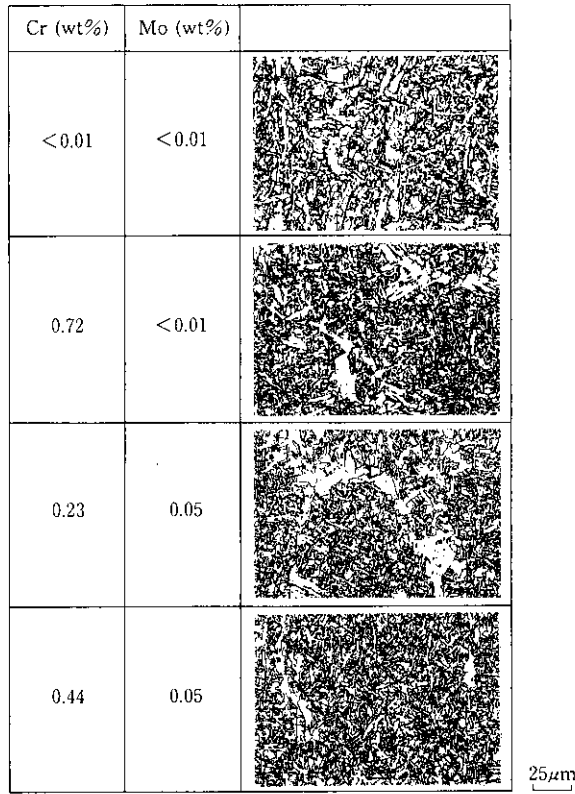


Photo 4 Effect of Cr addition in conjunction with Mo on the improvement of weld metal microstructure

3.5 0.5%Cr 添加 UOE 鋼管の性能

以上の知見をもとに、0.5%Cr 添加 UOE 鋼管を工場で製造し、各種性能の評価を行った。

3.5.1 化学組成

母材および溶接金属の主な化学組成を Table 4 に示す。溶接金属の Cr 添加量は局部腐食防止の観点から、さらに安全側となるように母材より若干高くしている。

Table 4 An example of chemical composition of developed 0.5% Cr bearing UOE pipe (wt %)

	C	Si	Mn	Cr	Others
Base metal	0.05	0.30	1.5	0.55	Nb, V, Ti
Weld metal	0.05	0.20	1.4	0.60	Mo, Ti, B

3.5.2 機械的性質

母材の引張試験成績を Table 5 に示す。円周方向および長手方向とも目標値を充分満足している。シャルピー衝撃試験、DWTT および硬さ試験成績は Fig. 12 に示すとおりいずれも目標値を満足している。なお、GMAW(gas metal arc welding) は、現在 CRC タイプとして一般的になっている条件、すなわち溶接入熱がルートおよびホットパスが約 3 kJ/cm、フィラーおよびキャップパスが 7~9 kJ/cm で行った。

Table 5 Tensile properties of base metal

Direction	YS (MPa)	TS (MPa)	E1 (%)	Yield ratio (%)
Transverse	510	613	39	83
	516	616	38	84
Longitudinal	529	595	43	89
	522	597	43	87
Aiming	482~632	≥565	≥22.5	≤90

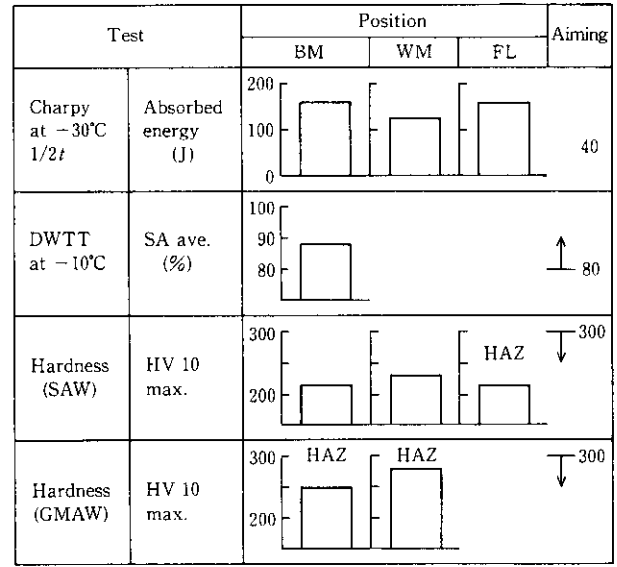


Fig. 12 Notch toughness and hardness properties

3.5.3 耐炭酸ガス腐食性

2.1 に示した回転式腐食試験機を用いて鋼管の耐炭酸ガス腐食特性を調査した。試験条件を Table 6 に示す。試験期間は 2 週間である。この期間では腐食速度が飽和しておらず過大な推定となるが、相対比較のための外挿による年間あたりの推定腐食量を計算し、Table 7 に示す。0.5%Cr 添加鋼管の腐食速度は Cr 無添加鋼の 1/2 以下であり、また母材、長手シーム溶接金属および GMAW 溶接金属の間に差がないことが分かる。Photo 5 に示すとおり、溶接部に局部腐食はまったく生じておらず、本鋼管の成分系の耐食性が確認された。

Table 6 Corrosion test conditions on UOE pipe

CO ₂ pressure	0.1 MPa
Temperature	50°C
Flow rate	1 m/s
NaCl concentration	0.1% NaCl

Table 7 Corrosion test results of UOE pipe (mm/year)

	Base metal	Seam weld	GMAW
0.5% Cr pipe	2.37	2.30	2.37
0% Cr pipe	4.98	5.07	---

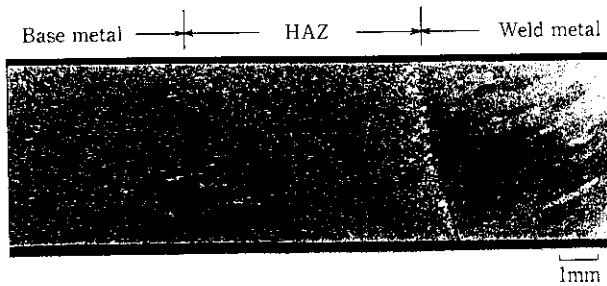


Photo 5 Cross section of descaled welded joint specimen after 2 week corrosion test

4 結 言

ラインパイプに生じる炭酸ガス腐食に対応するため、円周溶接性を損わない範囲の 1% 以下の Cr 添加の耐食性に及ぼす影響について調べ、これにもとずき、耐食性と溶接性に優れた UOE 鋼管の開発を行った。この結果は以下のとおりである。

- (1) Cr 添加鋼は湿潤炭酸ガス環境において、安全かつ優れた耐食性を有する Cr リッチの腐食生成物を生成する。これにより 0.5%Cr 添加鋼は 4~12 週間の炭酸ガス腐食試験において通常の低炭素鋼に比べて腐食速度が約 1/2 以下となる。
- (2) Cr リッチ皮膜による腐食抑制機構はカソード反応を律速する水素イオンや炭酸ガスの鋼表面への拡散の抑制にある。
- (3) 0.5%Cr の添加は、母材、鋼管長手サブマージドアーク溶接部および円周溶接継手 HAZ の靱性および硬さに悪影響は及ぼさない。
- (4) 制御圧延後加速冷却プロセスの適用により、0.5%Cr の添加で約 70 MPa の引張強さの増加が得られる。
- (5) Cr と少量の Mo 添加によりサブマージドアーク溶接金属の組織改善と靱性の向上が得られる。
- (6) 当社の生産設備で試作した外径 762 mm、板厚 25.4 mm の 0.5%Cr 添加 UOE 鋼管は API 5L X70 の規格値を満足し、海底パイプライン仕様にも適することおよび優れた耐炭酸ガス腐食性と局部腐食に対する安全性を有することを確認した。

参 考 文 献

- 1) API: "API Recommended Practices for Safe Drilling of Wells Containing Hydrogen Sulfide", API report 49, (1975)
- 2) H. J. EnDeam: "International Corrosion in Wet Gas System", (1981), [McGraw-Hill]
- 3) H.J. Choi, R.L. Cepulis, and J.B. Lee: NACE Corrosion/88, paper No. 209, (1988)
- 4) M. W. Joosten and G. Payne: NACE Corrosion/88, paper No. 211, (1988)
- 5) K. Viden and A. Dugstad: NACE Corrosion/88, paper No. 186, (1988)
- 6) K. Tamaki: NACE Corrosion/89, paper No. 469, (1989)
- 7) I. L. Rosenfield: "Corrosion Inhibitor", (1981), [McGraw-Hill]
- 8) A. Des Brasunas: "NACE Basic Corrosion Courses", (1970), 9-23
- 9) L. Van Borden, K. van Gelder, and J. A. M. Spaniinks: NACE Corrosion/88, paper No. 187, (1988)
- 10) B. D. Comeau and C. J. Marsden: "Unexpected field corrosion leads to new monitoring with revised predictive model", *Oil & Gas Journal*, June 1 (1987) 45-48
- 11) C. Shiga, K. Amano, T. Enami, M. Tanaka, R. Tarui, Y. Kusuha: Proceedings of Int. Conf. on Technology and Applications of High Strength Low Alloy (HSLA) Steels, AMS, Philadelphia (U.S.A.), (1983), 643-654
- 12) C. Shiga, K. Amano, Y. Hirai, and Y. Sannomiya: Proceedings of Int. Conf. on Offshore Mechanics and Arctic Engineering, Vol. III, ASME, (1984), 368-376