
圧力容器用鋼板における耐サワー性向上のための組織制御と適用鋼の特性

Microstructure Control for Improving Sour Resistance of Pressure Vessel Steel Plates and Their Performance

川端 文丸(Fumimaru Kawabata) 谷川 治(Osamu Tanigawa) 中川 一郎(Ichiro Nakagawa)

要旨：

圧力容器用鋼材の湿潤硫化水素環境下で発生する水素誘起割れ（HIC）と硫化物応力腐食割れ（SSC）に対する抵抗性向上技術を述べた。この技術により 127 mm 厚までの ASTM A516-70 級と 50.8 mm 厚までの A841 級の圧力容器用鋼板を製造し、優れた耐 HIC 性および耐 SSC 性を確認した。耐 HIC 性は S の極低化と Ca 添加による ACR 値適正化（1～3）で飛躍的に向上する。潜在起点モデルにより、SSC の一種で特徴的発生形態を示す SOHIC 機構が説明可能で、マトリックス降伏強さの上昇およびパーライトコロニーなどの潜在起点の微細化と相互間隔の拡大が耐 SOHIC 性を向上させる。この組織制御に TMCP は好適で、TMCP 製 A841 級圧力容器用鋼の組織は優れた耐 SOHIC 性を示した。

Synopsis：

The technologies discussed herein are to advance the resistance to hydrogen-induced cracking (HIC) and sulfide stress corrosion cracking (SSC) of pressure vessel steels and to make them applicable in wet H₂S environments. The heavy gauge plates of ASTM A516-70 grade up to 127 mm and the A841 cl.1 grade of 50.8 mm in thickness with high welding performance have been manufactured in accordance with those technologies. HIC-resistance is remarkably improved by reducing sulfur content and conducting clustering-free shape-control of MnS, the latter of which is carried out with appropriate ACR values (1 to 3) obtained by Ca addition. The unique behavior of the stress oriented (SO) HIC has become comprehensive with the concept of λ latent initiation site model τ . The model also indicated the efficiency of thermo-mechanical control process (TMCP) for preventing SOHIC and excellent SOHIC preventive properties have been proved in the developed A841 steel plate of the TMCP type.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

圧力容器用鋼板における 耐サワー性向上のための組織制御と適用鋼の特性*

川崎製鉄技報
30 (1998) 3, 154-161

Microstructure Control for Improving Sour Resistance of Pressure Vessel Steel Plates and Their Performance



川端 文丸
Fumimaru Kawabata
技術研究所 厚板・条
鋼研究部門 主任研究
員(課長)・工博



谷川 治
Osamu Tanigawa
水島製鉄所 管理部厚
板・鋳鋼管理室 主査
(部長補)



中川 一郎
Ichiro Nakagawa
水島製鉄所 管理部技
術サービス室 主査
(課長)

要旨

圧力容器用鋼材の湿潤硫化水素環境下で発生する水素誘起割れ (HIC) と硫化物応力腐食割れ (SSC) に対する抵抗性向上技術を述べた。この技術により 127 mm 厚までの ASTM A516-70 級と 50.8 mm 厚までの A841 級の圧力容器用鋼板を製造し、優れた耐 HIC 性および耐 SSC 性を確認した。耐 HIC 性は S の極低化と Ca 添加による ACR 値適正化 (1~3) で飛躍的に向上する。潜在起点モデルにより、SSC の一種で特徴的発生形態を示す SOHIC 機構が説明可能で、マトリックス降伏強さの上昇およびパーライトコロニーなどの潜在起点の微細化と相互間隔の拡大が耐 SOHIC 性を向上させる。この組織制御に TMCP は好適で、TMCP 製 A841 級圧力容器用鋼の組織は優れた耐 SOHIC 性を示した。

Synopsis:

The technologies discussed herein are to advance the resistance to hydrogen-induced cracking (HIC) and sulfide stress corrosion cracking (SSC) of pressure vessel steels and to make them applicable in wet H_2S environments. The heavy gauge plates of ASTM A516-70 grade up to 127 mm and the A841 cl.1 grade of 50.8 mm in thickness with high welding performance have been manufactured in accordance with those technologies. HIC-resistance is remarkably improved by reducing sulfur content and conducting clustering-free shape-control of MnS, the latter of which is carried out with appropriate ACR values (1 to 3) obtained by Ca addition. The unique behavior of the stress oriented (SO) HIC has become comprehensive with the concept of "latent initiation site model". The model also indicated the efficiency of thermo-mechanical control process (TMCP) for preventing SOHIC and excellent SOHIC preventive properties have been proved in the developed A841 steel plate of the TMCP type.

1 緒 言

現在使用されている多くの圧力容器の中には約 20 年前に建造されたものも多く、当時用いられた鋼材は必ずしも厳しい湿潤硫化水素環境に十分耐えるものではないため、水素誘起型のき裂発生により著しい損傷を受けている例が報告されている。こうした過去の圧力容器における問題に加えて、最近ではより高強度かつ厚肉化のニーズが高まっており、耐 HIC 性を備えた ASTM A516-70 あるいは A841 級の圧力容器用鋼材が強く求められている。

本報告では、耐サワー仕様ラインパイプ用鋼材分野で進めてきた HIC あるいは SOHIC の発生挙動に及ぼす鋼材マイクロ組織の影響解明研究の結果を示すとともに、それを基盤として最近の新しい圧力容器用鋼材への要求に応えるべく実機製造を行った最大厚 127 mm の ASTM A516-70 級鋼板ならびに 50.8 mm 厚の A841 級鋼板につい

て、鋼材特性と耐 HIC および耐 SOHIC 特性を紹介する。

2 耐 HIC および耐 SOHIC 性の向上

2.1 湿潤硫化水素環境で発生する水素誘起割れ形態

湿潤硫化水素環境に鋼材が暴露された場合、腐食現象によって発生する水素の鋼中への侵入によって割れが発生する。これらの割れの形態は特徴的で、Fig. 1 に示すように無応力下で発生する水素誘起割れ (HIC: hydrogen-induced cracking) と呼ばれるものと応力作用下で発生する硫化物応力腐食割れ (SSC: sulfide stress corrosion cracking) の二種に大別される。前者は、鋼板表面近傍にプリスタとして発生する場合や独立してステップ状に進展する場合などがある。また、後者の割れは降伏強さが約 490 N/mm² (70 ksi) を超えない低合金高張力 (HSLA) 鋼あるいは硬さが Hv248 を超えないような場合には、図のように HIC 型の水素割れをともなって作用応力方向に直交して整列する SOHIC (stress oriented HIC) と呼ばれる発

* 平成10年6月29日原稿受付

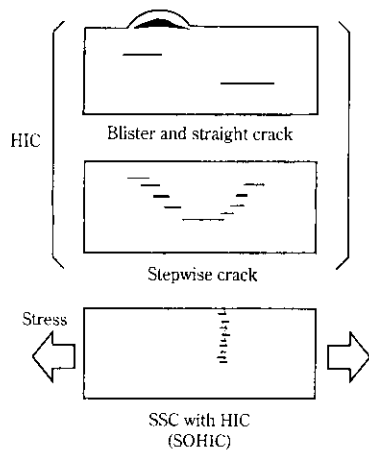


Fig. 1 Typical examples of hydrogen-induced cracking encountered for HSLA steels

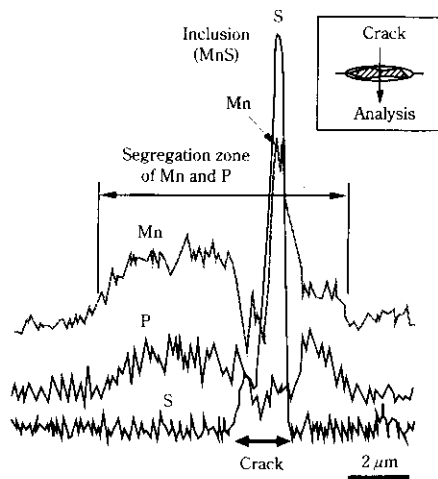


Fig. 2 Segregation of specific elements inside and in the vicinity of an HIC

生形態¹⁾を示す場合が多い。

3 耐 HIC 特性の向上手法

耐 HIC 特性の向上にはその原因の明確化が必要である。Fig. 2 は発生した HIC を横切るように元素濃度を分析した例である。割れの近傍には Mn と S の正偏析が観測され、かつ割れの内部には Mn と S の鋭いピークが存在することから、HIC は MnS 系の介在物を起点として発生することがわかる^{3,4)}。MnS は圧延温度域では延性をもつため圧延によって伸長化され切欠き効果をもたらす。S の低減により MnS の生成量を低減することは有効な耐 HIC 性向上手段の一つであるが、例として HIC 発生に及ぼす S の影響を Fig. 3 に示す。図は S を種々の水準に変化させた鋼材を試験液 B を用いた NACE TM0284-96 による方法で HIC 試験した後、Fig. 4 に示すように走査型超音波探傷 (C スキャン) により割れ投影面積比 (CAR: crack area ratio) を計測した結果を示すが、10 ppm 以下では飽和傾向にあるものの S の低減によって顕著に HIC 抵抗性が向上することがわかる。

もう一つの向上手段は、介在物の伸長化を防止するいわゆる形態制御である。形態制御は Ca を添加することで MnS を圧延温度で延性をもたない球体の CaS に置換する技術である。ただしこの場

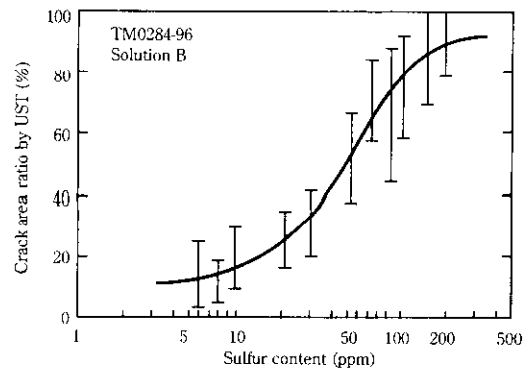


Fig. 3 Enhancement of HIC-resistance of steel by reducing sulfur content

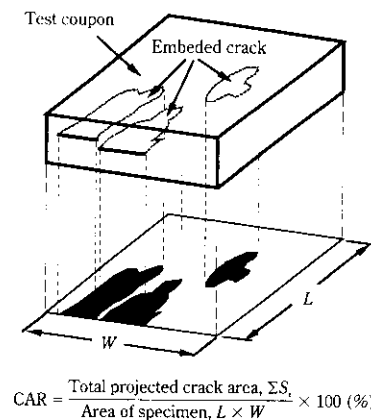


Fig. 4 Measurement of crack area ratio (CAR) of embedded HICs by scanning ultra-sonic test (UST)

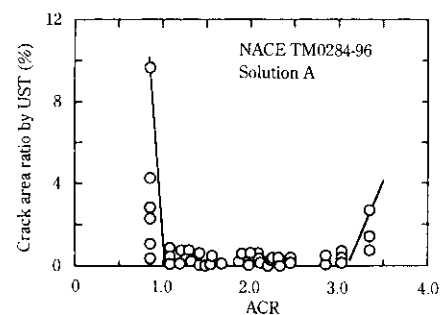


Fig. 5 Optimum range of ACR value for enhancement of HIC-resistance of steel of API5L-X46-60 grades

合、大量の CaS 生成はクラスタを形成してやはり圧延によって伸長するため、形態制御効果を有効に利用するためにはクラスタ化防止のため介在物量を最少とする制御が必要であるが、これは (1) 式に示す原子量比率 (ACR) を制御することによって実現できる⁵⁻⁷⁾。

$$ACR = \frac{\%Ca - (0.18 + 130 \cdot \%Ca) \cdot \%O}{1.25 \cdot \%S} \dots\dots\dots (1)$$

Ca の添加は溶鋼中への Ca-Si 微粉の吹き込みによるが、この時 ACR 値に対して影響が大きい S 量を迅速分析し ACR 値を適正範囲内に的中させる Ca 添加量制御技術を実施している。この ACR 値の適正範囲について述べる。Fig. 5 は、API5L-X46-X60 のラインパイプ用鋼を前述の HIC 試験 (ただし、試験液 A を使用) に供し CAR 値を計測して HIC 抵抗性を評価した結果を示すが、ACR 値が

1~3 となる範囲で顕著に HIC 抵抗性が向上することがわかる。HIC 抵抗はこの範囲を下回る場合もまた上回る場合も劣化する。HIC 抵抗の劣化原因は、過小 ACR 値では形態制御が不足し、また過大 ACR 値では過剰 Ca により CaO 系の介在物クラスタが形成されるためである。

4 耐 SOHIC 特性の向上手法

4.1 SOHIC の発生挙動

NACE TM0177-96⁹⁾ Method A に準拠した定荷重型 SSC 試験などで典型的に観察される SOHIC の例（試験液 A を使用）を **Photo 1** に示すが、小さな HIC が作用応力と直角方向に間隔をおいて積層する特徴的な発生形態を示す。無応力下でこうした割れ形態が起こらないことは、無応力の場合に比べて応力作用下では HIC が誘起されやすいことを示唆している。これは応力により滑り面上の可動転位が水素移動を活性化し HIC 起点（介在物やパーライトコロニーなど）への集積を助長するためと説明されているが、応力に対する指向性のある割れ配置は、応力の作用により特定の HIC 起点が顕在化し選択されることを示唆している。

4.2 潜在起点モデルに基づく SOHIC 発生機構

応力作用下で一つの HIC の周りに形成される降伏領域を考えることにより上記の SOHIC 独特の割れ形態を理解することができる。潜在起点モデルと呼ぶこの考え方を **Fig. 6** に模式的に示す。今、Crack-1 のみが初期亀裂（単一 HIC）として発生した場合を考えると、Crack-1 の周りには、内部に発生した水素の分子化圧力 p と外部からの作用応力 σ によって灰色の線で示されるような最大広がり距離 λ_1 の降伏領域が形成される。Crack-1 の周辺には λ の距離にありまだ水素の集積が起こらず割れを発生していない起点（潜在起点）が存在する。Crack-1 から λ_1 ($< \lambda$) の距離、すなわち

Crack-1 が作る降伏領域の内部に存在する潜在起点 Site-1 を考える。降伏領域内では滑り面上を移動する可動転位の引力により水素原子が容易に移動し不連続界面を形成する Site-1 に流入集積する。分子化に十分な濃度に達した時点で Crack-1 と同様の HIC (Crack-2) が発生する。ところが、図中の Site-2 のように潜在起点が降伏領域の外にある場合 ($\lambda_2 < \lambda$) は水素集積は応力に影響を受けず新たな HIC を発生しない。起点として潜在するのみである。

しかし、Site-1 に発生した Crack-2 は Crack-1 と同じ機能により Site-2 から次の新たな HIC を発生するので、現象は降伏領域の拡張方向に連鎖することになり応力と直角方向に整列する一群の亀裂列いわゆる SOHIC が形成される。HIC の起点として機能するものは何でも潜在起点となり得る。母地と完全に非整合な介在物やパーライトコロニーなどの結晶学的あるいは強度的に不連続な組織などが挙げられる。

2.3.2 潜在起点モデルによる SOHIC の発生防止条件

平面応力状態を仮定すると、 xy 平面の原点に HIC 中心が位置する場合に、HIC の内部圧力 p と外部応力 σ によって発生する最大せん断応力 $\tau_{\max}$ は (2) 式で与えられる¹⁰⁾。

$$\tau_{\max} = \sqrt{\tau_{xy}^2 + \left(\frac{\sigma_y - \sigma_x}{2}\right)^2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、

$$\sigma_y - \sigma_x + 2i\tau_{xy} = -\sigma^* - 2iy \frac{dw(z)}{dz}, \quad i = \sqrt{-1} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$w(z) = p \left(\frac{z}{\sqrt{z^2 - c^2}} - 1 \right), \quad z = x + iy \quad \dots\dots\dots (4)$$

これらの式と降伏強さ σ_s が $2\tau_{\max}$ が上回るとき降伏するというトレスカの降伏条件から HIC 周辺に降伏領域を具体的に描くことができる。 σ_s を 490 MPa、 p を 980 MPa¹¹⁾ と仮定した例を **Fig. 7** に示す。距離は HIC の長さ $2c$ で基準化している。 σ^* が 0 である無応力下の場合と 245 MPa の応力作用化の場合を比較して示すが、応力作用下では y 軸方向（SSC 試験では板厚方向となる）に最も降伏領域が拡張することがわかる。Fig. 6 で示した降伏領域の y 軸方向の最大広がり距離 λ_1 は潜在起点を内包する条件の指標と考えることができ (5) 式で表すことができる。

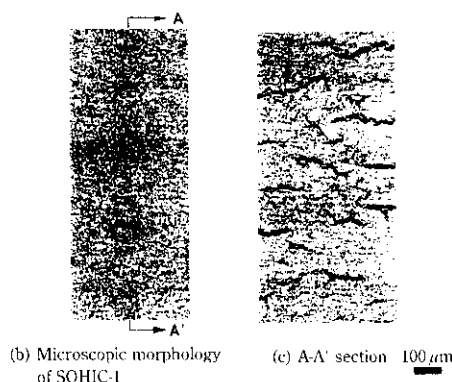
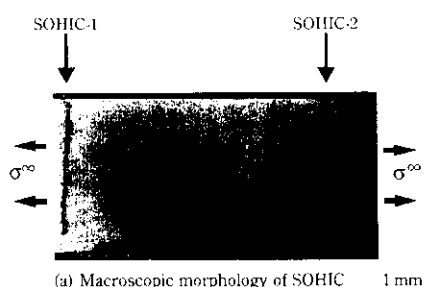


Photo 1 Typical SOHIC behavior observed for an API 5LX46 line pipe steel tested by TM0177-96 Method A with the solution A

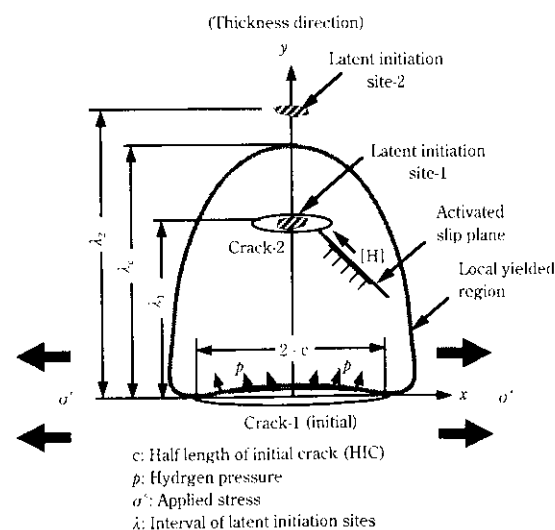


Fig. 6 Schematic explanation of the "latent initiation site model"

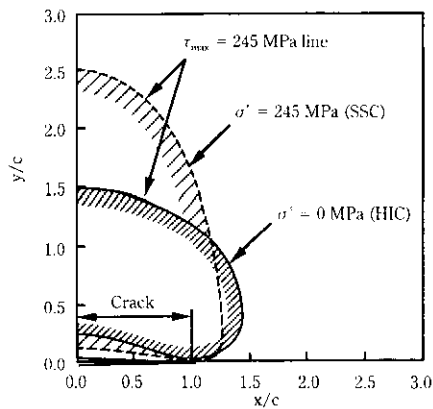


Fig. 7 Calculation example of yielded region profiles in cases of being in no stress ($\sigma' = 0$) and applied stress ($\sigma' = 245$ MPa)

$$\frac{\sigma_s}{2} = \frac{\rho \lambda_c^*}{(1 + \lambda_c^{*2})^2} + \frac{\sigma'}{2}, \quad \lambda_c^* \equiv \frac{\lambda_c}{c} \quad (5)$$

NACE TM0177-96 Method-A に準拠した定荷重型の引張 SSC 試験では、SOHIC による破断が起こらない下限応力 σ_f を求めることができるが、上述の SOHIC の連鎖発生挙動を考慮すると、SOHIC 発生条件は直ちに σ_f 条件となると厳しく考えることも可能である。この場合、下限応力比 $R_c (= \sigma_f/\sigma_s)$ は、 $\sigma' = \sigma_f$ として (5) 式から (6) 式で表すことができる。この式は、 σ_f の応力で鋼材の λ が λ_c に一致して SOHIC が発生し伝播し始める条件である。

$$R_c \equiv \frac{\sigma_f}{\sigma_s} = 1 - \frac{2\rho \lambda^*}{\sigma_s(1 + \lambda^{*2})^2}, \quad \lambda^* \equiv \frac{\lambda}{c} \quad (6)$$

水素圧力 p を一定とすると、下限応力比は潜在起点周囲の降伏強さ σ_s と初期き裂長さによる無次元化距離 $\lambda^* (= \lambda/c)$ によって決定される。初期き裂長さ c は連鎖を考えると潜在起点から発生するき裂長さであり潜在起点の応力方向の大きさに比例すると考えてよい。たとえば潜在起点をパーライトコロニーとするとその大きさは c に対応する。

したがって、パーライトコロニーを微細分散させるほど c は小さくなり同時に相互間隔も広がるため λ^* 値は大きくなる。逆に、パーライトコロニーが帯状につながった場合は c は著しく大きくなり相互間隔はマイクロ偏析によってほぼ決定されるので相対的に λ^* は小さくなる。

すなわち、Mn を低下させるあるいは拡散処理を施すなどのマイクロ偏析の軽減による帯状形成の防止、さらには TMCP によるパーライトコロニーあるいは疑似パーライトの微細分散が下限応力比を高める組織制御手段となる。また、組織を微細化して σ_s を高めることも同様に下限応力比を向上する。こうした点から、TMCP は潜在起点の形態制御とマトリックスの高強度化の両面で SOHIC 発生防止に有利な製造プロセスであると言える。

4.3 組織制御による耐 SOHIC 向上の例

Table 1 に示す 3 水準の異なる化学組成を有する ASTM A516-70 および A841cl.1 鋼を用いて HIC および SOHIC 挙動を調査した。鋼板 N1 と N2 はそれぞれ 0.15 および 0.17mass% の C を含有する A516-70 級の焼準タイプの成分設計であるが、鋼板 N2 は N1 に比べて Mn を減じた成分となっている。一方、鋼板 TM は C を 0.08mass% まで低減した TMCP による A841cl.1 級設計としている。すべての鋼は極低 S 化しかつ Ca 添加により適正な ACR 値に制御して、12.7 mm 厚の鋼板とした。

Table 2 に ASTM A20 に準拠して求めたこれらの鋼板の機械的性質をまとめた。焼準プロセスで製造された A516-70 級鋼板 N2 は同製法による N1 に比べて高い降伏強さと引張強さを示した。降伏強さの対規格 YS 下限 (SMYS) 比では鋼板 N1 は 1.31 とやや N2 に比べて低い。A841cl.1 級の TMCP 製鋼板 TM も高い引張特性を示しているが、降伏強さを対 SMYS 比でみると約 1.46 で鋼板 N2 と同等である。各鋼板の代表的なマイクロ組織を Photo 2 に示す。鋼板 N1 は N2 に比べてパーライトの帯状化が見られる。鋼板 N2 もわずかに帯状化は観察されるが鋼板 N1 に比べると軽微でパーライトは分散していると言える。この差異は Mn のマイクロ偏析が低 Mn の鋼板 N2 で緩和されたことに起因していると考えられる。鋼板 TM は極めて微細で針状のアシキュラフェライト粒とフェライトとが形成され炭化物の層状が崩れた疑似パーライトと呼ばれる第 2 相が微細分散している。

HIC 試験は TM0284-96¹²⁾ (試験液 A を使用) に準拠し、また SSC 試験は TM0177-96⁹⁾ Method-A に準拠した定荷重引張試験で行った。Table 3 に HIC および SSC の試験結果とあわせて潜在起点パラメータ (σ_s , λ , c , λ^*) を示す。本来 σ_s はマトリックス降伏強さであるが便宜上鋼板の降伏強さとした。潜在起点間隔 λ は Fig. 8 に示すように線分法により間隔を計測した平均値である。 c はパーライトなど第 2 相の円相当径を便宜的に用いた。鋼板 N1 ではパーライトコロニーが不完全ながら帯状を呈しており c 値は最小値と見なすべきであり、 λ^* 値は 3.7 未満と見積もることができる。 λ^* 値は鋼板 TM で最も大きい、これは c が極めて小さいことによる。Fig. 9 は (6) 式から求めた推定 R_c の等高線 (R_c^*) と Table 3 の結果 (かつこ内に実 R_c 値 $= \sigma_f/\sigma_s$ を併記、未破断は不等号で表記) をプロットしたものである。 λ^* を確定できなかった鋼板 N1 と TM については、プロットがそれぞれ上下限であるため矢印を付記した。

Table 2 Mechanical properties of steels listed in Table 1

Steel	YS (N/mm ²)	TS (N/mm ²)	El. (%)	YR (%)	50%FATT* (°C)
N1	341	498	26	68	-70
N2	376	547	22	69	-65
TM	505	560	34	90	-79

YS: Yield strength, TS: Tensile strength, YR: Yield to tensile ratio
*By 2 mm-V notch Charpy

Table 1 Chemical compositions of steels tested on HIC- and SOHIC-resistance

Steel	Process	ASTM Grade	Chemical composition (mass%, *ppm)												Ceq (%)	ACR
			C	Si	Mn	P	S*	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Nb	Al		
N1	N	A516-70	0.15	0.26	1.15	0.005	7	0.20	0.19	0.01	tr.	0.002	0.018	0.035	0.37	2.45
N2	N	A516-70	0.17	0.25	1.08	0.009	7	0.24	0.24	0.09	0.12	0.029	0.020	0.030	0.43	1.85
TM	TMCP	A841	0.08	0.25	1.15	0.005	7	0.20	0.19	0.01	0.07	0.002	0.023	0.031	0.32	2.38

Notes: "Normalized" is abbreviated to for "N". All steels were Ca-treated.

Table 3 HIC- and SOHIC-resistance of steels listed in Table 1

Steel	HIC Test (CAR %)	Life span in SSC Test		σ_f (N/mm ²)	σ_s (N/mm ²)	Rc (σ_f/σ_s)	λ (μ m)	c (μ m)	λ^* (λ/c)
		0.7 SMYS	0.85 SMYS						
N1	0	+	45.2 h	182	341	0.53	22	> 6**	< 3.7
N2	0	+	+	> 221	376	> 0.58	24	6	4
TM	0	+	+	> 302	505	> 0.60	20	< 2	> 10

+: Survived for 720 h, σ_f : Yield strength, σ_s : Failure stress threshold

**Band-like structure

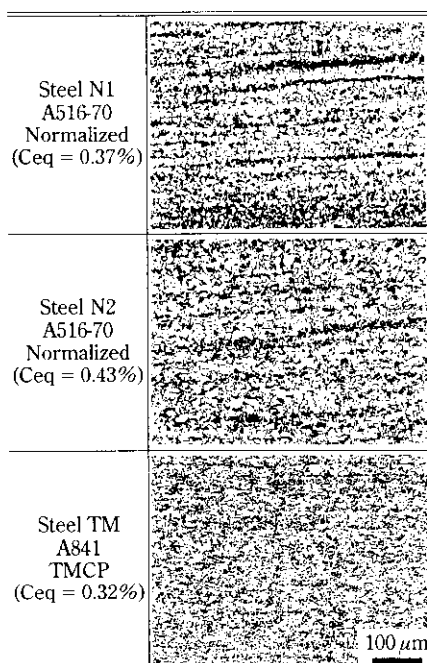
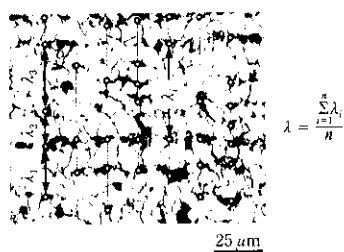


Photo 2 Optical microstructures of steels tested on HIC- and SOHIC-resistance

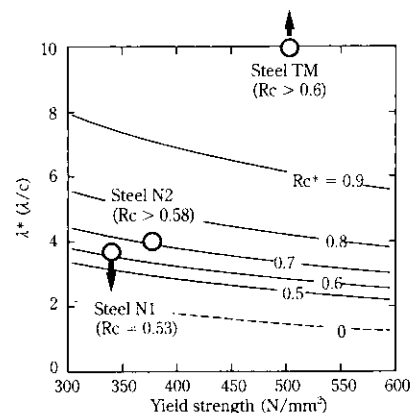
Fig. 8 Measurement of mean interval λ of latent initiation sites

現段階では、SOHIC 発生因子とする潜在起点パラメータ (σ_s , λ , c , λ^*) のみで Rc 値を厳密に推定することは困難であるが、各鋼板で得られた耐 SOHIC 性 (Rc 値) は、潜在起点モデルによる推定 (Rc^*) に定性的に一致している。

5 圧力容器用耐 HIC 極厚鋼板の特性

5.1 供試鋼板

前章で示したように、耐 SOHIC 性を高めるためには潜在起点間隔の拡大あるいは微細分散による λ^* の増大および鋼の降伏強さ σ_s を増大することが有効である。このためには、前述のように TMCP による組織制御が極めて効果的であるが、この組織制御は

Fig. 9 Effect of microstructure control on SOHIC-resistance of pressure vessel steels. The figures on contours indicate the estimated Rc values, Rc^* , by the introduced parameters based on the latent initiation site model.

厚肉化の進行にともなって難しくなる。そこで、(1) 127 mm 厚まで厚肉化を進めた場合の A516-70 級現有鋼のミクロ組織と耐 HIC あるいは耐 SOHIC 特性 (88.9 mm 厚まで)、(2) 耐 SOHIC 性向上の組織制御が見込める TMCP 型の 50.8 mm 厚 ASTM A841cl.1 級鋼の耐 HIC あるいは耐 SOHIC 特性の 2 点を確認した。

Table 4 および Fig. 10 に、供試鋼板の概要、化学成分およびその製造プロセスを示す。A 鋼および B 鋼はそれぞれ 88.9 mm および 127 mm 厚の A516-70 鋼であり、A 鋼は連続鋳造法にて、また B 鋼は造塊法にて製造をおこなった。一方、C 鋼は A841cl.1 鋼であり、厚板工場にて制御圧延ののち加速冷却を適用し TMCP で製造した。また、C 鋼は TMCP を適用するため低 C 化しており Pcm 値は 0.16% と低位で、耐 SOHIC 性の向上ばかりでなく、鋼の溶接性および低温靱性の大幅な向上が期待できる。いずれの鋼も、HIC の起点となる S 系介在物の低減のための極低 S 化と Ca による形態制御を実施するとともに、HIC の伝播経路となりやすい偏析部の異常組織の生成を抑制するため、0.01% 以下の低 P 鋼としている。

5.2 鋼板の基本特性

Table 5 に、鋼板の引張試験結果、V シャルビー衝撃試験結果および JIS Z 3158 による y 形溶接割れ試験結果を示す。なお、機械的試験に際しては、所定の PWHT 後の特性も合わせて調査した。鋼鋼板の強度に関しては、ASTM の当該規格を十分満足するとともに、その降伏強さも十分高く制御されている。また低温靱性も、A、B 鋼では -20°C で、C 鋼では -40°C においても十分な値を示している。一方、y 形溶接割れ試験においては予想された通り、C 鋼の割れ阻止温度は 25°C 以下であり、実溶接においては予熱が不要と考えられる。

例として、SOHIC 特性を調査した A 鋼と C 鋼のミクロ組織を Photo 3 に示すが、焼準プロセスによる A 鋼は粗大なフェライト

Table 4 Chemical compositions of steel plates

(mass%)

Steel	Plate thickness (mm)	Steel grade	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni
A	88.9	A516-70	0.15	0.30	1.14	0.006	0.001	0.19	0.33
B	127	A516-70	0.18	0.30	1.12	0.008	0.001	0.34	0.19
C	50.8	A841cl.1	0.08	0.25	1.15	0.005	0.001	0.20	0.19

Steel	Mo	V	Nb	Ti	Al	Ca	Ceq ^{*1}	Pcm ^{*2}	ACR ^{*3}
A	0.10	0.026	0.018	0.016	0.029	0.003 4	0.40	0.24	2.16
B	0.11	0.024	0.019	0.005	0.035	0.002 0	0.43	0.28	1.58
C	0.07	—	0.023	0.016	0.031	0.002 6	0.31	0.16	2.38

^{*1}Ceq = C + Mn/6 + (Cr + Mo + V)/5 + (Cu + Ni)/15^{*3}ACR = {Ca - (0.18 + 130Ca) · O}/1.25 · S^{*2}Pcm = C + Si/30 + (Mn + Cu + Cr) + Ni/60 + Mo/15 + V/10 + 5B

Table 5 Mechanical properties of steel plates

Steel	Plate thick. (mm)	PWHT condition	Location	Tensile test ^{*1}			V-Charpy impact test ^{*2}			Preheat temp. without cracking ^{*3} (°C)
				YS (N/mm ²)	TS (N/mm ²)	El. (%)	Absorbed energy (J)		50% FATT (°C)	
							-20°C	-40°C		
A	88.9	—	1/4 t	380	497	37	195	98	-30	100
			1/2 t	360	506	35	137	59	-16	
		620°C × 7 h	1/4 t	350	486	38	313	77	-29	—
			1/2 t	358	492	35	135	42	-18	
B	127	—	1/4 t	374	523	34	184	91	-32	125
			1/2 t	350	535	32	146	55	-28	
		625°C × 10 h	1/4 t	356	503	35	119	51	-22	—
			1/2 t	362	513	34	93	27	-17	
C	50.8	—	1/4 t	474	573	30	—	452	-75	< 25
			1/2 t	424	547	29	—	422	-60	
		580°C × 4 h	1/4 t	498	590	30	—	449	-67	—
			1/2 t	454	563	29	—	439	-48	

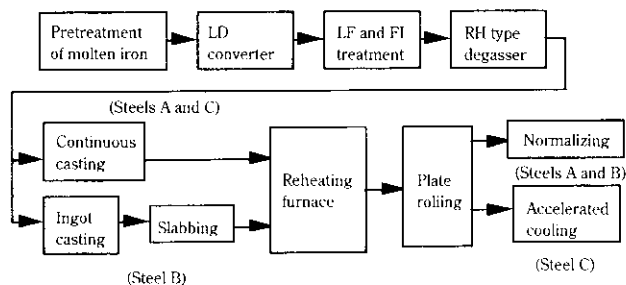
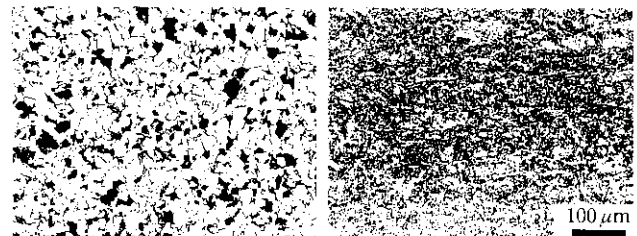
^{*1}; T-direction, ^{*2}; L-direction, ^{*3}; Test procedure; JIS Z 3158

Fig. 10 Manufacturing process of steel plates



(a) Steel A (A516-70, 88.9 mm) (b) Steel C (A841cl.1, 50.8 mm)

Photo 3 Optical microstructures of the developed pressure vessel steels

相とパーライト相の混合組織であるのに対して、TMCPによるC鋼はパーライトあるいは疑似パーライトがほとんど認められない微細なベイナイト主体組織を示した。

5.3 溶接継手の基本性能

3種の鋼板を用い、Table 6に示す要領で溶接継手を製作した。溶接は、サブマージドアーク溶接法を用い、当社製のHT490鋼用溶接材料(AWS A5.17 F7A6-EH14相当)により、溶接入熱27~38 kJ/cmで実施した。

製作した溶接継手の、PWHT後の基本性能をTable 7に示す。溶接継手の引張強さは母材とほぼ同等であり、ASTMの規格を十分満足した。また、継手部の靱性は、WM、FLおよびHAZいずれの位置においても、A、B鋼では-20°Cで、C鋼では-40°Cで十分

な値を示した。継手部の断面硬さも、表面下2 mmで230 Hv以下とSSCを抑止できる248 Hv以下を十分満足している。

5.4 母材および溶接継手部の耐HICおよび耐SCC特性

3種の鋼板およびその溶接継手を用い、試験液Aを用いたNACETM0284-96¹³⁾の方法でHIC試験を実施した。その結果を、Table 8に示す。各鋼板および溶接継手のいずれの位置においても、良好な結果を示し、最大で0.3%のCLRに相当する微小欠陥が存在するのみであった。

また、A鋼およびC鋼の鋼板および溶接継手を用い、NACETM0177-96に基づき試験液Aを用いたMethod A(引張型)にてSSC試験を実施した。その結果を、Table 9に示す。粗大な

Table 6 Submerged arc welding conditions

Steel	Plate thickness (mm)	Groove shape (mm)	Number of passes	Current (A) Voltage (V) Velocity (cm/min)	Heat input (kJ/mm)	Preheat and inter-pass temp. (°C)
A	88.9	Doubel V (14°)	BP; 24 FP; 11	480~550 29~34 32~39	31	78~183
B	127	Doubel V (30°)	BP; 50 FP; 14	450~600 29~34 60~62*	38	102~148
C	50.8	X (60°)	BP; 15 EP; 8	480~500 29~31 31~38	27	24~128

Wire × Flux; KW 36 × KB 110 (Corresponding to AWS A5.17 F7A6-EH14), *Tandem electrodes

Table 7 Mechanical properties of SAW joints subjected to PWHT*

Steel	Plate thickness (mm)	Heat input (kJ/mm)	Tensile test	V-Charpy impact test at 1/4 t			Maximum hardness value**	
			TS (N/mm²)	Test temp. (°C)	Absorbed energy (J)			
					WM	FL	HAZ	
A	88.9	31	538	−20	340	344	301	230
B	127	38	542***	−20	212	304	333	222
C	50.8	27	560	−40	150	402	447	216

*PWHT condition; 620°C × 7 h (Steel A), 625°C × 10 h (Steel B), 580°C × 4 h (Steel C)

**2 mm below the surface

***Average of results of two test specimens taken from the top and the bottom portions

Table 8 HIC test results of steel plates and welded joints

Steel	Plate thickness (mm)	PWHT condition	Thickness-wise position	Cracking ratios (%)					
				Base plate			Welded joint		
				CLR	CTR	CSR	CLR	CTR	CSR
A	88.9	—	Surface	0	0	0	0	0	0
			1/2 t	0	0	0	0	0	0
		620°C × 7 h	Surface	0	0	0	0	0	0
			1/2 t	0	0	0	0.2	0	0
B	127	—	Surface	0	0	0	0	0	0
			1/2 t	0.3	0	0	0.2	0	0
		625°C × 10 h	Surface	0	0	0	0	0	0
			1/2 t	0.1	0	0	0.2	0	0
C	50.8	—	Surface	0	0	0	0	0	0
			1/2 t	0	0	0	0.2	0	0
		580°C × 4 h	Surface	0	0	0	0.1	0	0
			1/2 t	0	0	0	0	0	0

*Test procedure; NACE TM0284-96, Test solution; A, Test specimen; 30 mm thick

Table 9 SSC test* results of steel plates and welded joints

Steel	Plate thickness (mm)	PWHT condition	Thickness-wise position	Life span for load ratios to SMYS (h)					
				Base plate			Welded joint		
				0.6	0.7	0.9	0.6	0.7	0.9
A	88.9	—	1/4 t	+	115	—	+	+	40
			1/2 t	+	+	—	+	+	+
		620°C × 7 h	1/4 t	+	294	—	+	34	52
			1/2 t	+	252	—	+	64	23
C	50.8	—	1/4 t	—	+	+	—	+	+
			1/2 t	—	+	+	—	+	+
		580°C × 4 h	1/4 t	—	+	+	—	+	+
			1/2 t	—	+	+	—	+	+

*Test procedure; NACE TM0177-96, Method A, Test solution; A, Test period; 720 h

**SMYS; 260 N/mm² for steels A and B, 345 N/mm² for steel C

+: Survived for 720 h

-: No test

フェライト相とパーライト相の混合組織である A 鋼で得られた下
限界応力は、A516-70 の規格 YS 下限の 60% (0.6 SMYS) であり、4
章で述べた鋼板 N1 よりもやや低い特性を示した。これは組織の粗
大化による λ^* の減少によると考えられる。PWHT 条件下ではさら
に劣化傾向を示したが、この条件で組織がほとんど変化しないこと
を考えると降伏強さの低下に起因していると考えられる。これに対
して、TMCP の適用によってパーライトや疑似パーライトなどの
第 2 相をほとんど含まないベイナイト主体組織とした C 鋼は、
PWHT の有無に関わらず A841cl.1 の規格 YS 下限の 90% (0.9
SMYS) を超える下限界応力が示唆され、極めて良好な耐 SOHIC 性
を示した。

6 結 言

耐 HIC 性および耐 SOHIC 性を向上する因子を解析し、それに基づいて耐 HIC 性と耐 SSC 性に優れる ASTM A516-70 級および A841cl.1 級の極厚圧力容器用鋼を製造した。以下に主要結論をまとめる。

- (1) 耐 HIC 性を向上するために HIC の発生起点を減じるには、S の低減とともにクラスタ化を防止しつつ MnS を形態制御する

必要がある。これは Ca 添加により ACR 値を 1~3 の範囲に
適正化することで実現される。

- (2) 外部応力と水素圧力の相互作用による降伏領域内での HIC 起点形成が助長されるとする潜在起点モデルにより特徴的な SOHIC 発生形態とその機構は説明可能である。
- (3) 潜在起点モデルから、マトリックス降伏強さの上昇およびパーライトコロニーなどの潜在起点の微細化と相互間隔の拡大が耐 SOHIC 性向上のための組織制御指針として示された。この点で組織制御上 TMCP は最適であると考えられる。
- (4) TMCP を用いた ASTM A841cl.1 級圧力容器用鋼の組織は、微細化と同時に第 2 相も微細分散し、優れた耐 SOHIC 性を示した。
- (5) 上記の基礎的知見に基づいて 88.9 mm 厚および 127 mm 厚の ASTM A516-70 級圧力容器用鋼板と 50.8 mm 厚の A841cl.1 級鋼板を製造した。TMCP による組織制御を活かした A841cl.1 鋼では特に優れた耐 HIC 性および耐 SSC 性を確認した。
- (6) 製造した ASTM A516-70 級および A841cl.1 級の圧力容器用鋼板は、いずれも優れたサブマージアーク溶接継手性能を示すと同時に、表面近傍での最高硬さも 230 Hv 以下となる良好な耐硬化性を示した。

参 考 文 献

- 1) Y. Kobayashi, K. Ume, T. Hyodo, and T. Taira: *Corrosion Science*, **27**(1987)10, 1117-1135
- 2) C. Fowler and F. Golightly: Pipeline Tech. Conf. Proc. Part B, (1990), 18.33-18.46
- 3) T. Kaneko, M. Takeyama, M. Nakanishi, Y. Sumitomo, and A. Ikeda: Proc. of Middle East NACE Corrosion Conf., Bahrain, (1979)
- 4) H. Takehiro, T. Yoshino, N. Yurioka, and M. Abe: Proc. of the 8th Int. Conf. on Offshore Mechanics and Arctic Engineering, Hague, Part V, (1989), 339-346
- 5) 拝田 治, 江見俊彦, 三本木貞治, 白石利明, 藤原昭敏: 「溶鋼の Ca, RE 処理による大型鋼塊内の硫化物形態制御の最適化」, 鉄と鋼, **64**(1978)10, 1538
- 6) 拝田 治, 江見俊彦, 川西悟郎, 内藤雅夫, 森脇三郎: 「Ca, RE, Ca + RE 処理による連続鑄造鋼片内の硫化物形態制御機構」, 鉄と鋼, **66**(1980), 354
- 7) M. Kimura, N. Totsuka, T. Kurisu, K. Amano, J. Matsuyama, and Y. Nakai: Corrosion 1986, Houston (Texas), paper 160
- 8) NACE Standard TM0177-96; "Standard Test Method Laboratory Testing of Metals for Resistance to Specific Forms of Environmental Cracking in H₂S Environments"
- 9) K. Amano, F. Kawabata, J. Kudo, T. Hatomura, and Y. Kawauchi: "High Strength Steel Line Pipe with Improved Resistance to Sulfide Stress Corrosion Cracking for Offshore Use", Proc. of the 9th Int. Conf. on Offshore Mechanics and Arctic Engineering, Part V, (1990), 21-26
- 10) 飯野牧夫: 鉄と鋼, **64**(1978)10, 1578
- 11) F. de Kazinczy: *Acta Met.*, **7**(1959), 525
- 12) NACE Standard TM0284-96; "Standard Test Method Evaluation of Pipeline Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-induced Cracking"