

# ラインパイプ用マルテンサイト系ステンレス継目無鋼管

## A Martensitic Stainless Steel Seamless Pipe for Linepipe

宮田由紀夫 MIYATA Yukio JFE スチール スチール研究所 鋼管・鋳物研究部 主任研究員(課長)  
木村 光男 KIMURA Mitsuo JFE スチール スチール研究所 鋼管・鋳物研究部 主任研究員(副部長)・工博  
小関 智也 KOSEKI Tomoya JFE スチール 知多製造所 商品技術部商品技術室 主任部員(副部長)

### 要旨

溶接施工性に優れ、かつ、耐食性、機械的性質に優れるラインパイプ用マルテンサイト系ステンレス継目無鋼管、KL-HP12CR の諸特性を紹介した。本鋼管は、C および N を低減することで溶接性を改善させている。C の低減は、同時に耐 CO<sub>2</sub> 腐食性を向上させており、160°C で分圧 2 MPa の CO<sub>2</sub> の環境下で腐食速度 0.127 mm/y 以下となる。また、Mo 添加により耐硫化物応力腐食割れ (SSC) に対する抵抗性を向上させており、pH4.0 で分圧 0.001 MPa の H<sub>2</sub>S の環境下で使用可能である。本鋼管は、X80 級の強度、および、ラインパイプ材料として実用上十分な低温靱性を有している。溶接熱影響部 (HAZ) の粒界応力腐食割れ (IGSCC) に対しては、数分の溶接後熱処理 (PWHT)、また、極低 C 化、Ti 添加が有効である。本鋼管は、ライフサイクルコストの低い経済的な材料として、今後、CO<sub>2</sub> などの腐食性ガスを含む生産流体を輸送するパイプラインへの適用拡大が期待できる。

### Abstract:

A martensitic stainless steel seamless pipe for linepipe application, KL-HP12CR, has been developed with good weldability, mechanical properties and corrosion resistance. Weldability is improved by the reduction of both C and N content. C reduction is also effective to the improvement of CO<sub>2</sub> corrosion resistance achieving the corrosion rate less than 0.127 mm/y under the CO<sub>2</sub> environment at 160°C and 2.0 MPa. It can be applied under the H<sub>2</sub>S environment at pH4.0 and 0.001 MPa, since the resistance to sulfide stress cracking (SSC) is improved by Mo addition. The pipe has X80-grade strength and sufficient low temperature toughness for the practical use as a linepipe. Post weld heat treatment (PWHT) in a few minutes, the reduction of C content and addition of Ti are effective to prevent intergranular stress corrosion cracking (IGSCC) at the heat affected zone. Further application of the pipe is expected for the transportation of product fluid with corrosive gas such as CO<sub>2</sub>, as an economical material with low-life-cycle cost.

## 1. 緒言

近年、石油資源の枯渇化にともない、新たに開発される油井・ガス井の環境は、高温、高圧で、また、生産流体に CO<sub>2</sub> を含有していることが一般的となっており、腐食性がますます厳しくなっている。そのため、腐食性成分や水分が除去される前の生産流体を輸送するフローラインやギャザリングラインと呼ばれるパイプラインでは、CO<sub>2</sub> 腐食を防止することが大きな課題となっている。さらに、生産流体に微量の H<sub>2</sub>S を含有していることも多く、その場合、硫化物応力割れ (sulfide stress cracking, SSC) を防止する必要がある。従来、このような腐食環境では、炭素鋼をラインパイプ材料として用い、腐食抑制剤を注入することで防食を行っていた<sup>1)</sup>。しかしながら、腐食抑制剤による防食は、特に海底パイプラインでは運用コストがかさむため、

ライフサイクルコストの考え方の浸透にともない、使用が控えられるようになってきた。また、漏洩による環境汚染の恐れのあることも使用が控えられる理由の一つである。そのため、腐食抑制剤の不要となる経済的なラインパイプ用材料が切望されるようになった。ラインパイプ用の耐食材料としてはこれまで二相ステンレス鋼などが用いられてきた<sup>2)</sup>。しかしながら、二相ステンレス鋼は、優れた耐食性を持つものの、材料コストが非常に高いこと、溶接入熱の管理が難しいこと、過防食となっている場合も多いことが指摘されてきた。

一方、マルテンサイト系ステンレス鋼は、一般に溶接性が低く、予熱および長時間の溶接後熱処理 (PWHT) を必要としていた。したがって、敷設効率を重視するパイプラインの材料としてはほとんど使用されることはなかった。しかしながら、マルテンサイト系ステンレス鋼は、適度な耐 CO<sub>2</sub> 腐食性を示し、二相ステンレス鋼に比べコストの低

い材料である。

このような背景から、優れた製鋼技術によりCおよびNを低減することで溶接性を改善し、さらに、添加成分を調整することで、溶接性と耐食性に優れたラインパイプ用マルテンサイト系ステンレス継目無鋼管を開発した。本論文では、この鋼管の開発経緯と諸特性について紹介する。

## 2. 開発経緯

### 2.1 目標特性

開発目標特性を以下に挙げる。

- (1) 溶接性：予熱なしで溶接が可能
- (2) HAZ 最高硬さ：HV350 以下
- (3) 耐 CO<sub>2</sub> 腐食性：5 % NaCl, 分圧 3.0 MPa の CO<sub>2</sub>, 150°C の腐食環境下で使用可能
- (4) 耐 SSC 性：5 % NaCl, 分圧 0.001 MPa の H<sub>2</sub>S, pH4.0 の環境下で使用可能
- (5) 強度：X80 級（降伏応力 (YS) 550 MPa 以上）
- (6) 低温靱性：-40°C のシャルピー吸収エネルギーが 100 J 以上

### 2.2 成分設計思想

新鋼管の成分設計は、マルテンサイト系ステンレス鋼の溶接性、耐食性、熱間加工性などに及ぼす合金元素の影響を考慮して行った。基本的には、CO<sub>2</sub> 含有環境油井管用の KO-13Cr の成分系 (0.20C-13Cr-0.03N) をベースに、同等の母材耐食性を維持した上で、溶接性を改善することを試みた。その結果、以下の知見、ならびに、熱間加工性に及ぼす化学成分の影響なども考慮し、最終的に開発鋼の成分系を、C：0.015% 以下で 12Cr-5Ni-2Mo-0.01N とした。

#### 2.2.1 溶接性

マルテンサイト系ステンレス鋼の溶接では一般に溶接割れを生じやすいので、従来、予熱を実施することでこの割れを防止してきた。これは、溶接金属や溶接熱影響部 (HAZ) に溶解した水素、ならびに、HAZ のマルテンサイト変態ともなう硬化や残留応力の発生に起因するとされている<sup>3)</sup>。したがって、材料側からの溶接割れ防止手段と

して、C および N を低減してマルテンサイト変態ともなう硬化を抑制することが有効であると考えられる。低 C+N マルテンサイト系ステンレス鋼で Y 形溶接割れ試験を行った結果を **Table 1** に示す<sup>4)</sup>。C あるいは N が 0.03% とした鋼では溶接割れが発生したのに対し、C および N をともに 0.01% に低減した鋼では予熱温度 30°C でも溶接割れは発生しなかった。この結果から、C および N をそれぞれ 0.01% にまで低減すれば、予熱なしでの溶接が可能であると考えられた。JFE スチールは優れた製鋼技術によりこのレベルへの溶製を可能としている。

#### 2.2.2 耐 CO<sub>2</sub> 腐食性

C の減量は、溶接性の向上に加えて、耐 CO<sub>2</sub> 腐食性を向上させる効果もある。**Fig. 1** は、種々の化学組成のマルテンサイト系ステンレス鋼に対する CO<sub>2</sub> 腐食試験の結果を示したものである<sup>4)</sup>。腐食速度は、Cr-10C+2Ni で定義される CO<sub>2</sub> 腐食指数とよい相関を示している。これから、Cr あるいは Ni の増量とともに、C の減量が耐 CO<sub>2</sub> 腐食性を向上させることが分かる。これは、C 減量が Cr 炭化物量を減少させることにより、耐食性に有効な固溶 Cr 量を増加させるためと考えられる。

#### 2.2.3 耐 SSC 性

マルテンサイト系ステンレス鋼の SSC は、孔食を起点と

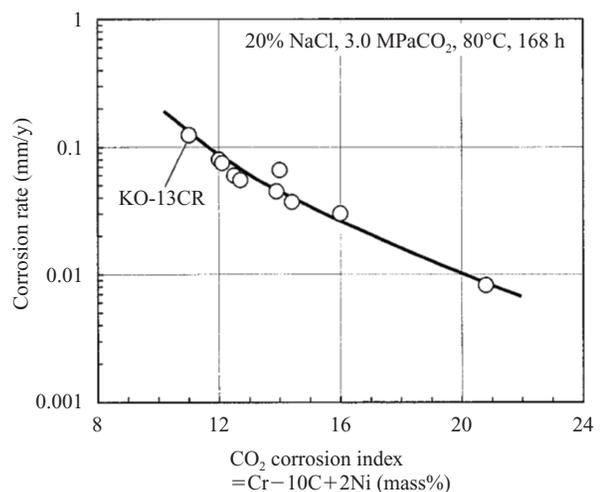


Fig. 1 Relationship between corrosion rate and CO<sub>2</sub> corrosion index

Table 1 Results of y-groove cracking tests for low C+N martensitic stainless steels

| Material    |                  | Preheating temperature |          |          |
|-------------|------------------|------------------------|----------|----------|
|             |                  | 30°C                   | 70°C     | 100°C    |
| 0.03C-0.01N | 11Cr-1.0Ni-0.5Cu | Crack                  | Crack    | Crack    |
| 0.01C-0.03N |                  | Crack                  | Crack    | Crack    |
| 0.01C-0.01N | 12Cr-1.0Ni-0.5Cu | No crack               | No crack | No crack |
|             | 12Cr-1.0Ni-1.0Cu | No crack               | No crack | No crack |
|             | 12Cr-2.0Ni-0.5Cu | No crack               | No crack | No crack |

Plate thickness: 15 mm

Welding material: Type 410H SMAW, 4φ (Diffusible hydrogen; 4.28 cm<sup>3</sup>/100 g)

Welding conditions: Current; 160 A, Voltage; 24–26 V, Speed; 150 mm/min

Test conditions: Room temperature; 30°C, Humidity; 60%RH

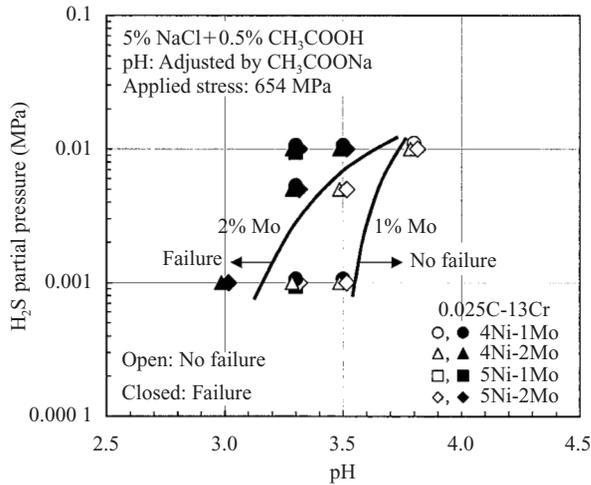


Fig. 2 Effects of Ni and Mo on SSC resistance of 0.025C-13Cr steels

して発生する。したがって、耐孔食性の向上が耐SSC性の向上につながる。耐孔食性向上に有効な合金元素として、Moがよく知られている<sup>5)</sup>。Fig. 2に耐SSC性に及ぼすNiおよびMoの影響を示す<sup>6)</sup>。4%から5%へのNi増量で試験結果に差がないのに対し、1%から2%へのMo増量によりSSC発生の限界線が低pH、高H<sub>2</sub>S分圧側、すなわち、より厳しい環境側に移動していることが分かる。このことは、開発目標である5% NaCl、分圧0.001 MPaのH<sub>2</sub>S、pH4.0の環境下の耐SSC性確保には1%のMo添加で十分であることを示している。しかし、HAZの耐孔食性は母材のそれより低くなる恐れがある<sup>7)</sup>ため、安定な耐孔食性を確保するために開発材には2%のMoを添加した。

### 3. 開発鋼管の特性

開発鋼の特性を、主に外径273 mm、板厚12.7 mmの継目無鋼管に対して実施した試験結果を中心にして述べる。化学組成をTable 2に示す鋼で継目無鋼管を製造し、焼入れ焼もどし処理をして、X80級の製品とした。この製品を

Table 2 Chemical compositions of base metal and welding wires for girth welding

| Material   | C      | Cr   | Ni  | Mo  | N    |
|------------|--------|------|-----|-----|------|
| Base metal | <0.015 | 12.0 | 5.1 | 2.0 | 0.01 |
| GTAW wire  | 0.01   | 25.3 | 9.5 | 4.0 | 0.27 |
| GMAW wire  | 0.02   | 25.1 | 9.6 | 4.0 | 0.27 |

Table 3 Girth welding conditions

| Pass | Welding method | Welding material | Welding position | Shielding gas | Interpass temperature (°C) | Current (A) | Voltage (V) | Speed (mm/min) | Heat input (kJ/mm) |
|------|----------------|------------------|------------------|---------------|----------------------------|-------------|-------------|----------------|--------------------|
| 1    | GTAW           | 2.0 mmφ          | 5G               | 100% Ar       | <25                        | 148         | 13.5        | 44             | 2.7                |
| 2    | GMAW           | 1.2 mmφ          | 5G               | 100% Ar       | 25                         | 145         | 15.0        | 75             | 1.7                |

5G: Horizontal fixed position

用いて、25Cr系二相ステンレス鋼を溶接材料とし、初層をGTAW、2層目をGMAWの円周溶接継手を作製した。溶接材料の化学組成をTable 2に、また、溶接条件をTable 3に示す。予熱ならびにPWHTは実施しなかった。

### 3.1 機械的性質

引張試験結果をTable 4に示す。X80級の強度が確保できており、また、溶接継手は母材破断しており、問題ない

Table 4 Result of tensile tests for the welded joint and base metal

| Material     | YS (MPa) | TS (MPa) | El (%) | Fracture position |
|--------------|----------|----------|--------|-------------------|
| Welded joint | —        | 856      | 30     | Base metal        |
| Base metal   | 634      | 827      | 34     | —                 |

YS: Yield strength, TS: Tensile strength, El: Elongation

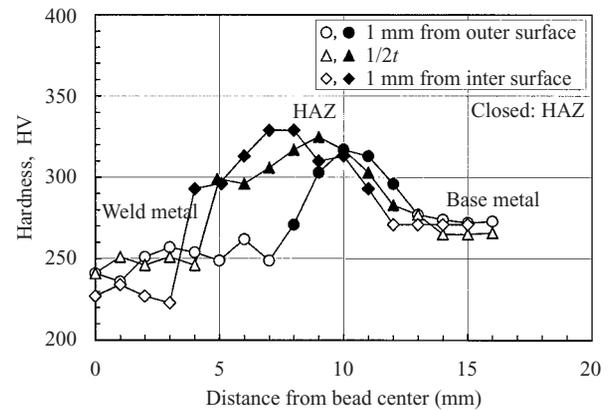


Fig. 3 Hardness distribution in the welded joint

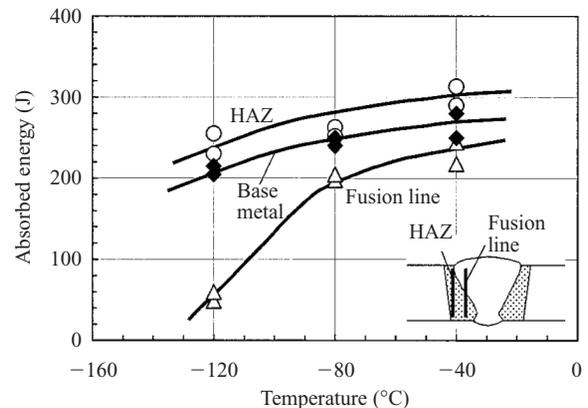


Fig. 4 Relationship between Charpy absorbed energy and temperature

特性が得られた。溶接継手断面の硬さ分布を Fig. 3 に示す。HAZ の最高硬さはおよそ HV330 であり、目標の HV350 以下を満足している。溶接継手のシャルピー試験結果を Fig. 4 に示す。-40°C ではもちろん、-80°C でも 200 J 程度の吸収エネルギーが得られており、優れた低温靱性を備えていることが確認された。

### 3.2 耐 CO<sub>2</sub> 腐食性

耐 CO<sub>2</sub> 腐食性は、高温、高 CO<sub>2</sub> 分圧環境下の浸漬試験における重量減少により評価した。試験結果を試験温度および CO<sub>2</sub> 分圧に対してプロットしたものを Fig. 5 に示す。プロットに添えた数値は、腐食速度である。使用可否判断の目安として一般的な値である腐食速度 0.127 mm/y (5 mpv) を基準とすると、本材料は、160°C、分圧 2.0 MPa の CO<sub>2</sub> の環境下で使用可能と判断できる。

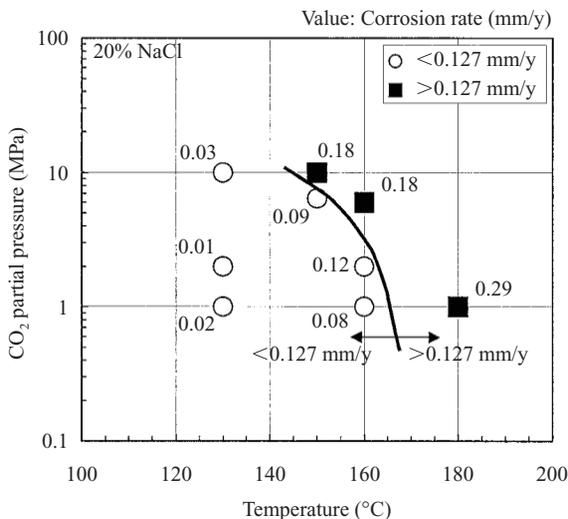


Fig. 5 CO<sub>2</sub> corrosion test results of the base metal

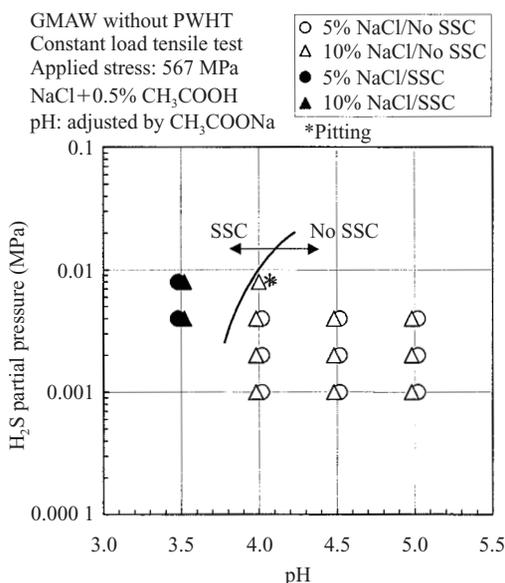


Fig. 6 SSC test results of the welded joint

### 3.3 耐 SSC 性

溶接継手の耐 SSC 性を、定荷重引張 SSC 試験法を用いて評価した。溶液は、5%あるいは10% NaCl と 0.5% CH<sub>3</sub>COOH の混合水溶液をベースに CH<sub>3</sub>COONa で pH を 3.5 から 5.0 に調整したものとした。試験ガスは、分圧 0.001 から 0.007 MPa の H<sub>2</sub>S、残りを CO<sub>2</sub> で全圧 0.1 MPa とした混合ガスとした。負荷応力は母材の YS の 90% に相当する 567 MPa とした。試験結果を pH および H<sub>2</sub>S 分圧に対してプロットしたものを Fig. 6 に示す。pH3.5 では HAZ で SSC を生じたが、目標とする pH4.0、H<sub>2</sub>S 分圧 0.001 MPa の環境下では SSC は発生しなかった。

### 4. 溶接部の粒界応力腐食割れ

最近になって、同系材料の円周溶接部が高温、CO<sub>2</sub> 環境下で粒界応力腐食割れ (IGSCC, intergranular stress corrosion cracking) を起こすことが実験室的研究結果として報告された<sup>8)</sup>。また、Mo 無添加の同系材料を用いた実パイプラインで、IGSCC に起因するガスリークが発生したことも報告された<sup>9)</sup>。

そこで、本現象の発生機構および防止策について調査した結果<sup>10)</sup>の一部を紹介する。

#### 4.1 IGSCC の発生機構

鋭敏化挙動に及ぼす溶接条件の影響を調べるため、2パスの溶接再現実熱サイクルを付与したサンプルで SCC 試験を行った。より厳しい条件の試験とするために、pH2.0 の腐食環境とし、試験法はより大きな歪みを負荷できる U ベンド法を選択した。Fig. 7 は、SCC 試験結果を 2パス目の条件に対してプロットしたものである。2パスの熱サイクル材の一部で割れが発生していることが分かる。なお、1パスのみ付与したサンプルでは割れは生じなかった。

これらの結果から、IGSCC は、高温熱サイクルを受け固溶した炭素が後続の熱サイクルで旧オーステナイト粒界に炭化物として析出する際、粒界上の炭化物近傍で Cr 欠乏層が形成し鋭敏化することに起因すると推定できる。

#### 4.2 IGSCC の防止方法

IGSCC の発生が粒界での Cr 欠乏層に起因することが推定されることから、IGSCC の防止方法として、Cr を拡散させ Cr 欠乏を回復させるための PWHT の実施、ならびに、Cr 炭化物析出を抑制するための極低 C 化および Ti 添加が考えられる。

PWHT の効果を確認するため、C 量 100 ppm の材料を 2パスの熱サイクルで鋭敏化させた後、種々の条件で 3パス目の熱サイクルを付与したサンプルで同様の U ベンド SCC 試験を実施した。結果を Fig. 8 に示す。550°C から 700°C

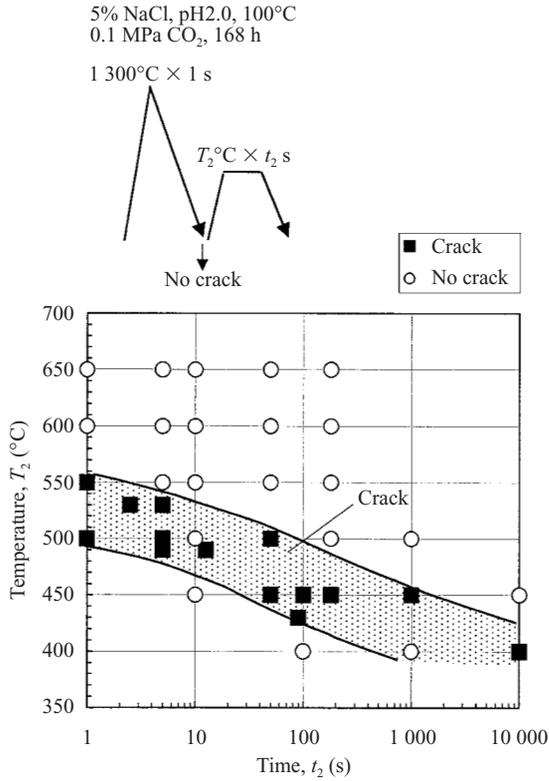


Fig. 7 Results of U-bend SCC tests for simulated HAZ

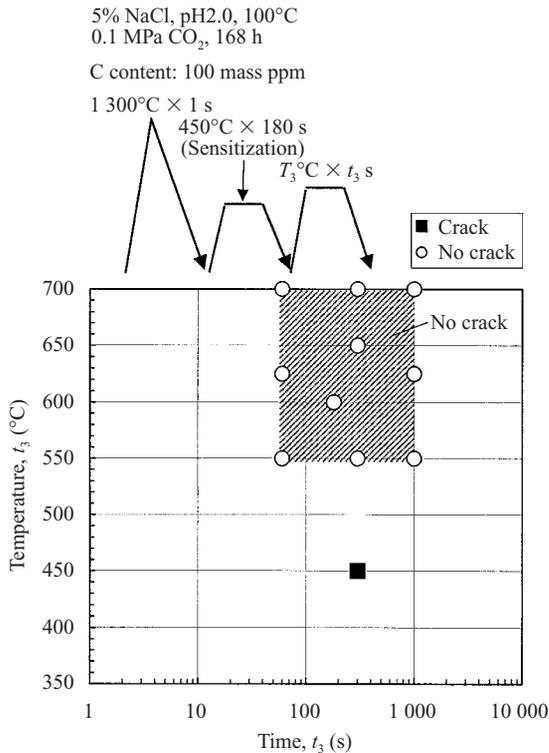


Fig. 8 Effects of thermal cycle conditions after sensitization on SCC behavior

で数分加熱することで鋭敏化サンプルは割れが生じなくなった。これは、この熱処理がCr欠乏層を回復させるのに十分なCrの拡散をもたらしたためと考えられる。したがって、実用的には、敷設効率が大きく阻害されない範囲

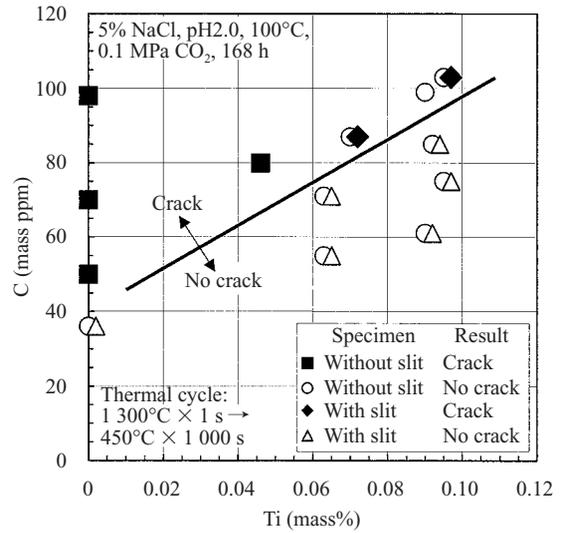


Fig. 9 Effects of C and Ti on SCC test results

である、数分の短時間PWHTを実施することでIGSCCを防止することができると考えられる。

極低C化およびTi添加の効果を確認するため、CおよびTi量を変化させた材料を評価した。鋭敏化を生じやすい条件である450°Cで1000s保持する熱サイクルを付加した試験片を用い、同様のUバンドSCC試験を実施した。より厳しい試験条件として、Uバンド部に応力集中係数4のスリットを付加した試験片でも試験した。Fig. 9は、SCC試験結果をCおよびTi量で整理したものである。極低C化およびTi添加により割れが抑制されていることが分かる。これは、溶接時の固溶C量の抑制、および、Ti炭化物への置換により、Cr欠乏の原因となるCr炭化物析出が抑制されているためと考えられる。したがって、極低C化やTi添加が材料としての耐IGSCC性を向上させる有効な手段となる。

## 5. おわりに

溶接性を改善したラインパイプ用マルテンサイト系ステンレス継目無鋼管の開発経緯と諸特性を述べた。本鋼管は、CおよびNの低減により溶接性が改善され、また他の添加成分の適正化により、優れた機械的性質、耐食性をも兼ね備えている。主な特性を以下にまとめる。

- (1) 予熱なしでも溶接割れの発生しない優れた溶接性を有する。
- (2) X80級の強度、および、 $-40^{\circ}\text{C}$ のシャルピー吸収エネルギーが200J以上の低温靱性を有する。
- (3) 優れた耐CO<sub>2</sub>腐食性を有しており、160°C、分圧2.0MPaのCO<sub>2</sub>環境下で腐食速度0.127mm/y以下となる。
- (4) pH4.0、H<sub>2</sub>S分圧0.001MPaの環境下で使用可能な、優れた耐SSC性を有する。

(5) 溶接部の粒界応力腐食割れは、数分の短時間 PWHT により防止できる。また、極低 C 化や Ti 添加が材料としての耐 IGSCC 性の向上に有効である。

以上から、本材料は、溶接施工性に優れ、かつ、機械的性質、耐食性にも優れることから、ライフサイクルコストの低い経済的な材料として、今後、CO<sub>2</sub> などの腐食性ガスを含む生産流体を輸送するパイプラインへの適用拡大が期待できる。

#### 参考文献

- 1) van Bodegom, L.; van Gelder, K.; Spaninckes, J. A. M. Corrosion/88. paper no. 187, 1988.
- 2) 小川忠雄, 小関敏彦. 溶接学会誌. vol. 57, no. 2, 1988, p. 92-99.
- 3) 渡辺正紀, 向井喜彦. ステンレス鋼の溶接. 東京, 日刊工業新聞社, 1971, p. 61-64.
- 4) 宮田由紀夫, 木村光男, 村瀬文夫. 川崎製鉄技報. vol. 29, no. 2, 1997, p. 90-96.
- 5) Horvath, J.; Uhlig, H. H. J. Electrochem. Soc. vol. 115, 1968, p. 791.
- 6) 木村光男, 宮田由紀夫, 北幅由一. 川崎製鉄技報. vol. 29, no. 2, 1997, p. 84-89.

- 7) Miyata, Y.; Kimura, M.; Toyooka, T.; Nakano, Y.; Murase, F. Eurocorr/98. 1998.
- 8) Rogne, T.; Lange, H. I.; Svenning, M.; Aldstedt, S.; Solberg, J. K.; Ladanova, E.; Olsen, S.; Howard, R.; Leturno, R. Corrosion/2002. Paper no. 02048, 2002.
- 9) van Gestel, W. Corrosion/2004. paper no. 04141, 2004.
- 10) Miyata, Y.; Kimura, M.; Nakamichi, H.; Sato, K.; Itakura, N.; Masamura, K. Corrosion/2005. paper no. 05095, 2005.



宮田由紀夫



木村 光男



小関 智也