③ 耐サワー・耐スウィートラインパイプ*

木 村 光 男**

Sour and Sweet Resistant Linepipe*

by Mitsuko Kimura**

キーワード：硫化水素，炭酸ガス，ラインパイプ，水素誘起われ，硫化物応力われ，腐食

1. は じ め に

油井，天然ガス井環境の腐食性は含まれるガス組成によって決定される。その環境は硫化水素が存在するサワー環境と，二酸化炭素のみが存在するスウィート環境の2種類に大別される。サワー環境で問題になるのは環境側から進入する水素に起因するわれであり，スウィート環境では主として腐食減肉である。これらの問題に対しては古くから研究が続けられており，その対策材も開発されてきている。

ここでは上記環境におけるラインパイプの腐食，腐食われ問題と，その対策材について述べる。

2. 耐サワーラインパイプ

2.1 サワー環境の腐食形態

硫化水素が存在するサワー環境において問題となるのは，腐食減肉ではなく水素起因のわれである。よってその感受性は，環境から侵入する水素量の影響を強く受ける。水素侵入に対して影響を与える環境因子としては，液中の成分，硫化水素分圧，炭酸ガス分圧，pH，温度等がある¹⁾。また，硫化水素は腐食反応に寄与するだけでなく，鋼中への水素侵入を促進する働きを持つ。

硫化水素環境におけるわれ形態を図1に示す。われは大きく分けると，水素誘起われ (Hydrogen Induced Cracking, HIC)，硫化物応力われ (Sulfide Stress Cracking, SSC) に大別される。HIC は応力に関係なく発生する板厚に対して平行なわれで，主としてラインパイプのような低強度鋼に発生する。HIC は板厚に平行に伝播する Straight cracking，および階段状に伝播する Stepwise cracking に大別される。一方，SSC は，応力に対して垂直方向に発生，伝播するわれで，油井管，あるいはラインパイプの円周溶接部などの高強度鋼 (部分) にみられる，鋼表面から発生するわれ，および主としてラインパ

イプ等の低強度鋼 (部分) にみられる，HIC が応力軸に対して垂直方向につながったタイプのわれ (Stress Oriented HIC, SOHIC) に分けられる。以下それぞれの特徴について述べる。

2.2 HIC

HIC は1940年代頃から報告されているが，大きな問題として取り上げられ出したのは1972年のペルシャ湾ガス島における，使用開始数週間で発生した海底パイプラインからの石油流出事故²⁾，およびサウジアラビアの陸上サワーガス輸送パイプラインで約10 kmにわたってわれが発生した事故³⁾以降である。それ以降，ラインパイプ，或いは石油精製装置用鋼材の HIC に関する研究が活発に行われてきた。

HIC 発生 の 模 式 図 を 図 2 に 示 す。鋼表面の腐食反応で発生した水素の大部分は水素ガスとなるが，一部の鋼表面で吸着している水素原子 (Had) が鋼中に侵入する。鋼中に侵入した水素 (Hab) は，転位や析出物などの格子欠陥に原子状水素として捕捉されるほかに，非金属介在物等の周りで分子状水素となってガス化する。特に MnS のような伸延した非金属介在物等の周りでガス化した場合，先端が鋭いことから塑性変形を生じやすく，

(a) Straight cracking

(b) Stepwise cracking

Hydrogen induced cracking

(c) SSC

(d) SOHIC

Sulfide stress cracking

図1 サワー環境におけるわれの形態

*原稿受付 平成8年11月31日

** 川崎製鉄 (株) Kawasaki Steel Corp.

図2 HIC 発生の模式図

われの発生につながる危険性は高い。発生したわれは C, Mn, P 等が偏析した硬度の高い低温変態組織を伝播して広がる。HIC は短期間で発生し、かつ大事故につながるため、その対策は重要である。

2.3 SSC

SSC は油井管、あるいは石油精製プラント等で古くから問題となっている現象であり、強度の高い材料ほど感受性が高いことが知られている。NACE-MR 0175 では例えば低合金鋼では HRC 22 という値が SSC 発生限界硬さとされている⁴⁾。現在耐サワー用として使用されているラインパイプは、X 65 グレードまでであり、母材部、およびシーム溶接部の硬さはいずれも HRC 22 以下であることから、SSC の問題はない。一方、円周溶接部においては、低入熱のため HAZ が硬化し、最高硬さが HRC 22 を越える場合がある。特に UOE 鋼管のシーム溶接部と円周溶接部が交差した T-cross 部では、シーム溶接金属が円周溶接の熱影響を受けて硬化するため、SSC 発生の危険性がある。そのため、現在の耐サワー用ラインパイプでは、T-cross 部における SSC を防ぐために、低 C 当量化等の対策がとられている。

これに対してパイプ母材部、およびシーム溶接近傍の HAZ では、HIC が応力軸に対して垂直方向につながった SOHIC が見られる場合がある。SOHIC の発生メカニズムは以下のように考えられる。

(1) SOHIC の起点は HIC と同様、MnS 等の介在物であり、鋼中に侵入した水素がガス化して板厚に平行な初期き裂を発生する。

(2) き裂内部のガス圧と、引張応力が作用して、すべりが生じ、すべり線上を転位が移動する。転位は介在物あるいはパーライトバンド等の硬化組織とすべり線の交点に集積し、そこに鋼表面から侵入してきた水素がトラップされて、高水素濃度雰囲気をつくる。

(3) 水素が集積した部分に応力が作用し、マイクロわれを発生させる。パーライトバンド上のマイクロわれは、応力軸に対して垂直に発生する。

(4) これらのマイクロなわれが互いに繋がり、破断に至る。

図3 HIC のメカニズムと対策

図4 鋼中への水素侵入に及ぼす Cu の影響

る。

SOHIC は初期き裂内の水素圧力と、引張応力との相互作用により、無応力下ではわれのない微小な介在物もわれの起点となる危険性があり、通常の HIC 対策以上の介在物対策、組織改善が必要である。

2.4 ラインパイプにおける耐サワー対策

HIC は前にも述べたように、鋼中に侵入した水素が MnS のような長く伸びた介在物や介在物のクラスター等の周りでガス化し、板厚中心部に存在する Mn, P, C 等が偏析した異常組織を伝播することによって発生する。そのため、耐 HIC 性を向上させるには、鋼中へ侵入する水素量を減少させること、われの起点となる介在物を減らすこと、われの伝播組織となる中心偏析の改善が有効である。HIC のメカニズムとその対策を図 3 に示す。

高 pH 環境 (pH > 4.0) では鋼中への水素侵入量を減らすには、図 4 に示すように Cu の添加が有効である。しかし、4.0 以下の低 pH では Cu 添加は有効ではない。これは、高 pH では Cu 添加鋼の表面に CuS が生成し、保護皮膜として働くのに対して、低 pH では Cu が溶解して CuS が生成しないためである。

介在物対策としては、われの起点となる MnS をなくすることが最も重要である。そのために耐サワーラインパイプ用鋼は、極低 S 化と介在物形態制御がとられている。最近の製鋼技術の進歩により、極低 S 化に関しては、S を 10 ppm 以下にまで低減することが可能となっている。また、残存した S は MnS より高融点で安定な硫化物を形成する Ca 添加により、CaS として球状化する対策

表 1 耐サワーラインパイプ

Pipe	Grade API 5L	(mass%)								
		C	Si	Mn	P	S	Others	Ceq	Pcm	
A	X65	0.04	0.29	1.40	0.007	0.0008	Cu, Ni, Nb, V, Ca	0.32	0.14	
B	X65	0.04	0.25	1.25	≤0.010	≤0.001	Ni, Mo, Nb, Ca	0.31	0.13	
C	X65	0.05	0.19	1.30	0.005	0.001	Cu, Ni, Ti, Nb, Ca	0.32	0.15	
D	X65	0.04	0.24	1.55	0.007	0.001	Cu, Ni, Nb, V, Ti, Ca	0.33	0.14	

Ceq=C + Mn/6 + (Cr + Mo + V)/5 + (Ni + Cu)/15 (%)
Pcm = C + Si/30 + (Mn + Cu + Cr)/20 + Ni/60 + Mo/15 + V/10 + 5B

図 5 炭酸ガス腐食に及ぼす Cr 量の影響

がとられている。

中心偏析部は C, Mn, P 等が偏析していることにより、周囲の組織に比べて硬化している。そのため、水素脆化われ感受性が高く、中心偏析部分に MnS などのわれの起点が存在した場合、われは水素脆性によって大きく拡大する。そこで中心偏析対策として、まず不純物である P の低減化が図られている。最近の耐サワーラインパイプ用鋼では P が数十 ppm 程度まで低減されている。さらに、最近の制御圧延-制御冷却プロセス (Thermo Mechanical Control Process, TMCP) の適用により、強度を下げることなく低 C 化、低 Mn 化することが可能になった。さらに、加速冷却を施すことによって、C の偏析部への拡散を防止できることから、中心偏析は著しく軽減されている。これらの対策によって TMCP 材の中心偏析部の耐 HIC 伝播性は著しく改善されている。

上述した耐 HIC 対策、特に介在物対策は SOHIC に対しても同様に有効である。SOHIC の場合もわれの起点は介在物であり、耐 SOHIC 対策としても、耐 HIC 対策の場合と同様に、極低 S 化、Ca 添加がとられている。ただし、SOHIC の場合は応力が付加されているため、HIC の起点とならないような小さな介在物でもわれの起点になる場合もあり、酸化物系の介在物低減も含めた、より高度な介在物対策が必要である。また、TMCP による組織の均一化は、われの伝播に影響するパーライトバンドの生成を抑制できることから、SOHIC 対策に対して非常に有効である。最近の耐サワー用ラインパイプに用いられている低 C 系の TMCP 材は、板厚中心部も含めて

図 6 メサコロージョンに及ぼす Cr 量の影響

表 2 耐スウィート UOE ラインパイプの 1 例

	(mass%)				
	C	Si	Mn	Cr	Others
Base metal	0.05	0.3	1.5	0.55	Nb, V, Ti
Weld metal	0.05	0.2	1.4	0.60	Mo, Ti, B

均一な細粒組織となっており、高 C 系の制御圧延 (Controlled Rolling, CR) 材にみられたパーライトバンドが存在しない。そのため、TMCP 材にて製造されたラインパイプは、耐 SOHIC 性に関して非常に有利である。

表 1⁵⁻⁸⁾に最近の高強度耐サワーラインパイプの主な成分を示す。低 C 化に対応するため、Nb, V, Ti 等の強化元素が添加されている。また、HIC 対策として低 S 化、低 P 化、Ca 添加されており、円周溶接部の SSC 対策として低 Pcm 化されているのが特徴である。

3. 耐スウィートラインパイプ

3.1 スウィート環境における腐食形態

湿潤炭酸ガス腐食環境においては、鋼は年間数 mm の腐食速度を示すことから、従来より大きな問題として取り上げられている。パイプラインにおける CO₂の腐食の形態はフローパターンによって決定されるが、その腐食形態は、一部を除いて本質的には全面腐食である。しかしスウィート環境では温度が 60°C 以上の場合、炭酸鉄を主体とした保護皮膜が生成する場合がある。この保護皮膜は不安定で、パイプ内の流体の流れによって容易に剝離が起こり、皮膜が剝離した部分で深い腐食 (メサコロージョン) が発生する場合がある。このメサコロージョンの腐食速度は数十 mm/yr にも達するきわめて大きな値を示すことがある。メサコロージョンは短期間でパイプの穴あき事故につながる可能性もあり、大きな問題となっている。

3.2 ラインパイプにおけるスウィート腐食対策

スウィート環境における鋼管の腐食防止対策としては、図5に示すように鋼にCrを含有させることが有効であり⁹⁾、油井管では最近、13Cr鋼管の使用が増大している。しかしラインパイプでは溶接性が重視されているため、13Cr系鋼管の使用はきわめてわずかであり、2相ステンレス鋼が一部で使用されている以外、ほとんど炭素鋼鋼管を使用し、インヒビターにて防食しているのが現状である。しかし、インヒビターの使用は、操業、管理コストが高くつくこと、高温、高流速では十分に機能しない場合がある等の問題点も存在する。また、最近では環境問題からもインヒビターの使用を控える動きもあり、耐スウィート腐食性に優れた鋼材の要求も強い。

鋼材面からのラインパイプの炭酸ガス腐食対策としては、前にも述べたように、2相ステンレス鋼が使用される場合があるが、コストの面からその使用は一部に限られている。また、APIには12Crラインパイプが規定されているが、予熱、後熱が必要など、溶接性が劣ることからほとんど使用されていない。それらの問題に対し、最近0.5~1.0%の少量のCr添加を行ったラインパイプ、およびAPI 12Cr鋼管の溶接性を改良したラインパイプが開発された。前者の特徴は溶接性は通常の低合金鋼並で、耐炭酸ガス腐食性が優れることにある。特に図6⁹⁾に示すように0.25%以上のCrを含有することにより、耐メサコロージョン性向上に効果がある。これはCrを含む保護皮膜が腐食を抑制すると同時に、剝離した場合の皮膜再生にも効果を及ぼすことにある。0.5%Cr含有ラインパイプは、最近北海等の一部のパイプラインで使用され始めている。ただしこのような低Cr鋼が使用されている場合でも、通常はインヒビターが併用されるのが一般的である。一方、後者はAPI 12CrラインパイプのC量を下げることにより、溶接性を改良した鋼管で、2相

ステンレス鋼の代替としてインヒビターを使用しないラインでの使用を目的としている。

表2に低Cr耐スウィート UOE 鋼管の成分の一例¹⁰⁾を示す。ラインパイプでは溶接金属部においてガルバニック腐食が発生する危険性もあり、溶接金属中のCr量を母材に比べて高めに設計する対策がとられている。

4. おわりに

サワー、およびスウィート環境における、ラインパイプで生じる腐食、腐食われの問題について、そのメカニズムと主に材料面における対策を中心に述べた。ラインパイプの腐食問題を解決するには、使用環境条件の把握と、それに応じた適切な材料選択が有効である。

参考文献

- 1) M. Kimura, N. Totsuka, T. Kurisu, T. Hane, Y. Nakai, Corrosion 44 (1988) p 738
- 2) R. R. Irving, Iron Age, 24 (1974) June p 8
- 3) E. M. Moore, J. J. Warge, Materials Performance, 15 (1976) p 17
- 4) NACE Standard Material Requirements 01-75
- 5) T. Kawauchi, F. Kawabata and T. Obinata, Proc. of Pipeline Technology Conference (1990) p 7. 37
- 6) H. Chino, M. Abe, K. Katayama, H. Tamehiro and H. Akasaki, Proc. of Pipeline Technology Conference (1990) p 4. 1
- 7) T. Kushida, T. Kudo, Y. Komizo, T. Hashimoto and Y. Nakatsuka, The Sumitomo Serach No. 37 (1988) p 83
- 8) K. Matsumoto, K. Akao, T. Taira, K. Arikata and Y. Naganawa, Nippon Kokan Technical Report Overseas No. 46 (1986) p 35
- 9) M. Kimura, Y. Saito and Y. Nakano, CORROSION/94 Paper No. 18
- 10) M. Murakami, S. Deshimaru, M. Kimura, T. Hatomura and T. Yamaura, Proc. Intern. Conference. on Offshore Mechanics and arctic Engineering (1991) p 605

[在庫案内]

第3回接着シンポジウム

接着剤性能を活かすための基礎と実際

(社)溶接学会 軽構造接合加工研究員委員会編

価 格：¥3,000

申込先：社団法人 溶接学会 事務局 松尾

〒101 東京都千代田区神田佐久間町1-11

TEL/03-3253-0488

FAX/03-3253-3059