

Manufacturing Technology of Duplex Stainless Steel Seamless Pipes and Its Characteristics



玉置 克臣
Katsuomi Tamaki
鉄鋼研究所 鋼材研究
部鋼管研究室 主任研
究員(課長)



山本 健一
Kenichi Yamamoto
鉄鋼研究所 鋼材研究
部鋼管研究室 主任研
究員(掛長)



高田 庸
Isao Takada
技術研究本部 研究企
画部(部長補)



片桐 忠夫
Tadao Katagiri
知多製造所 技術生産
管理部技術管理室 主
査(掛長)



岡 弘
Hiroshi Oka
知多製造所 製造部鋼
管技術室 主査(掛長)



唐鎌 勝則
Katsunori Karakama
知多製造所 製造部鋼
管技術室

要旨

Cl⁻-CO₂ 環境下のラインパイプ用鋼として注目されている 22% Cr 系二相ステンレス継目無鋼管について、材質面で低 S 化と Ca 添加による高温時の固溶 S 量の減少、圧延面で適正なパススケジュールの採用を行うことによりマンネスマン圧延方法による製造技術を確認した。適正 γ/α 比と高 Pitting index (例えば Cr+3Mo+16N $\geq$ 33.0) を両立させる化学組成および最適固溶化熱処理温度も検討した。

予備検討結果をもとに製造した継目無鋼管 (KLC-22CR) は Cl⁻-CO₂ 環境用ラインパイプとして十分な機械的性質および耐食性を備えていること、また円周溶接継手熱影響部についても母材と同等の耐食性を有していることを確認した。

Synopsis:

Duplex stainless steel has been attracting attention as pipelines for the natural gas which contains a large amount of CO₂. Kawasaki Steel has established a manufacturing technique of duplex seamless pipes (KLC-22CR) by the Mannesmann rolling process. The basic technique is the application of appropriate pass schedule and improvement in the hot workability which has been achieved by the reduction of S and the addition of Ca.

Optimum chemical composition and annealing temperature have been also studied for obtaining the suitable γ/α ratio and high pitting index (ex.: Cr+3Mo+16N $\geq$ 33.0).

KLC-22CR produced on the basis of pre-production studies showed superior mechanical and corrosion properties as the linepipe for CO₂ services. Furthermore, the girth weld HAZ in the as-welded condition had almost the same corrosion properties as the pipe body.

1 緒 言

腐食性の石油、ガス田の開発、および二次、三次回収方の適用などにより、関連設備に使用される材料には、厳しい腐食環境に耐えうる高耐食性、高強度などの優れた特性が要求されるようになった。とくに炭酸ガスを多量にふくむ天然ガスを未処理で輸送するパイプラインの場合、強度、耐食性および溶接性の観点から、二相ステンレス鋼が注目されつつある¹⁾。

二相ステンレス鋼は適正な比率のフェライト相 (α) とオーステナイト相 (γ) から成り、通常 40~60% の γ 率となっている。二相ステンレス鋼は、フェライト系ステンレス鋼の優れた耐塩化物応力腐食割れ性とオーステナイト系ステンレス鋼の良好な切欠靱性および一般耐食性をあわせ持っている。

ところで、継目無鋼管の製造方法には、大別してマンネスマン圧延方式と熱間押し出し方式があるが、当社ではマンネスマン圧延方式で二相ステンレス鋼管を製造している。

本報告では、二相ステンレス継目無鋼管の製造条件の予備検討結果および当プロセスで製造した鋼管の諸性能を中心に述べる。

2 高耐食二相ステンレス鋼管の成分系

当社の開発した二相ステンレス継目無鋼管 KLC-22CR の代表組成は、22%Cr-6%Ni-3%Mo-0.15%N でありその公称組成は Table 1 に示すように ASTM A790 (S31803)、DIN 1.4462 規格とほぼ合致している。

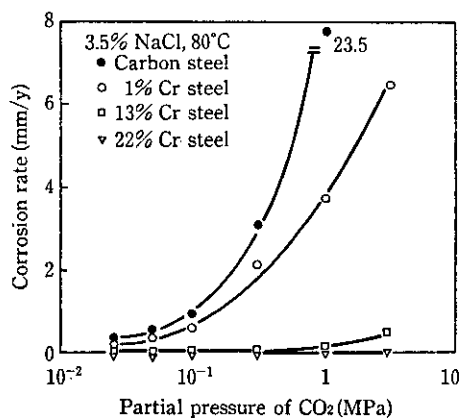
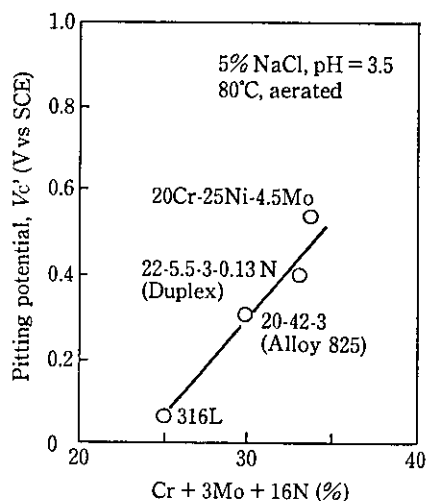
適正に製造された KLC-22CR は以下の特長を有している。

- (1) #300 シリーズのオーステナイト系ステンレス鋼よりも高強度
- (2) 高 Cr 含有による良好な耐 CO₂ 腐食性 (Fig. 1)²⁾
- (3) Cr, Mo, および N を多く含有することによる塩化物環境での良好な耐孔食性 (Fig. 2)

* 昭和62年9月11日原稿受付

Table 1 Nominal chemical composition of duplex stainless steel KLC-22CR

	(%)						
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N
ASTM A790 DIN 1.4462	≤0.03	≤1.0	≤2.0	4.5	21	2.5	0.08
				6.5	23	3.5	0.20
KLC-22CR (aiming)	≤0.03	≤1.0	≤2.0	5.5	22	2.8	0.10
				6.5	23	3.5	0.20

Fig. 1 Effect of CO_2 partial pressure and chromium content on the corrosion rate of steels in 3.5% NaCl solution at 80°CFig. 2 Pitting potentials of some corrosion resistant alloys as a function of pitting index ($\text{Cr}+3\text{Mo}+16\text{N}$)

(4) 二相組織による優れた耐粒界腐食性⁹⁾および耐応力腐食割れ性 (Fig. 3)

これらの特長を最大限に発揮するためには、Table 1の化学組成の範囲でさらに最適化を図る必要がある。耐孔食性には γ/α 比の他にCr, Mo, およびNが重要な役割を果たしており、材料の耐孔食性を評価するパラメータとしてPitting index (PI) が種々考え出されている。一例として $\text{PI}=\text{Cr}+3\text{Mo}+16\text{N}$ がありKLC-22CRのPIは33以上になるよう管理されている。

また γ 率については前述のように、耐塩化物応力腐食割れ性および低温靱性の面から40~60%が良いとされている。ここでCrとMoはフェライト生成元素であり、一方Nは強力なオーステナイト

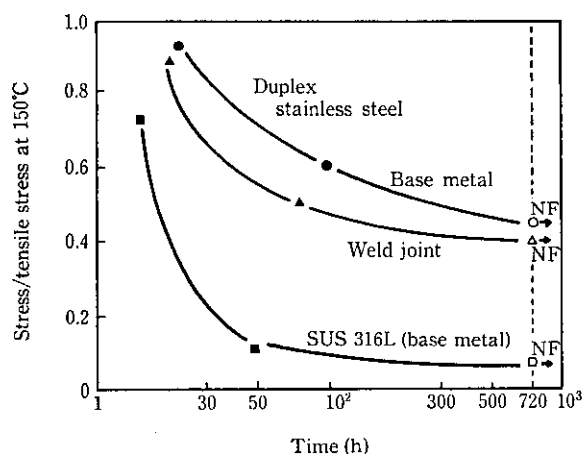
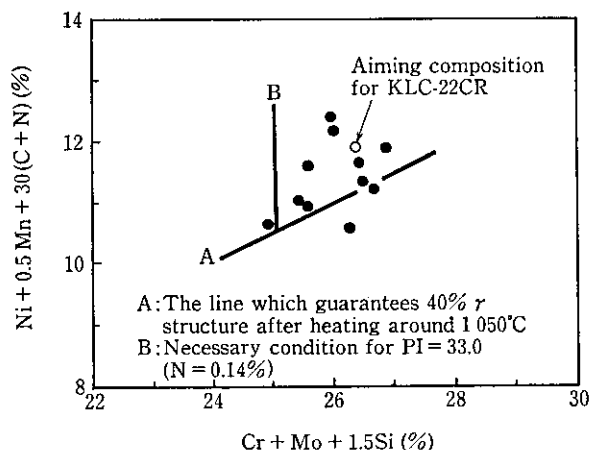
Fig. 3 Constant load SCC test results in 45% MgCl_2 solution at 150°C

Fig. 4 Design of the chemical composition with a modified Schaeffer diagram

生成元素である。したがって、 $\text{PI}=\text{Cr}+3\text{Mo}+16\text{N} \geq 33.0$ と γ 率=40~60%を両立させるには化学組成を注意深くコントロールする必要があり、当社ではA. L. Schaefferが溶接金属用に作成した線図⁹⁾を修正したFig. 4を活用している。すなわちFig. 4の直線Aは1050°Cでの固溶化熱処理において40%の γ 率を保証する直線であり、縦線Bは $\text{Si}=0.50\%$, $\text{Mn}=1.50\%$, $\text{N}=0.14\%$ として求めた $\text{PI}=33.0$ を示す直線である。KLC-22CRの組成は図中○印の値を目標にしており、適正 γ/α 比と $\text{PI}=\text{Cr}+3\text{Mo}+16\text{N} \geq 33.0$ は完全に達成されている。このためKLC-22CRは上記二相ステンレス鋼の優れた特性を十分に有している。

3 最適製造条件の検討

二相ステンレス継目無鋼管の製造に際し、とくに注意すべき項目として以下の二つがあげられる。

- (1) マンネスマン圧延方式で製造するために必要とされる熱間加工性の確保
- (2) 十分な機械的性質および耐食性を得るための最適固溶化熱処理条件の選定

3.1 熱間加工性の検討

鋼中のS量を低減することにより、高合金鋼の変形能が改善され

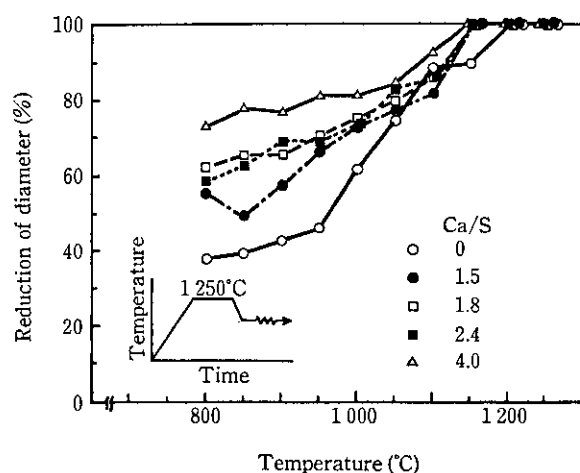


Fig. 5 Effect of Ca content on hot workability of 22%Cr stainless steels

ることはよく知られている⁶⁾。しかしながら、マンネスマン圧延方式にて二相ステンレス鋼管を製造する場合、低S化を図るだけではピアサー穿孔時の外面欠陥、マンドレルミルやプラグミルでの圧延時の凹みや穴あき欠陥、あるいは管先後端の割れなどの発生を完全に防止することは困難である。安定した操業のためには、変形能をさらに向上させる必要がある。

グリーン高温引張試験で得られた二相ステンレス鋼の破断までの直径減少率と添加Ca量の関係をFig. 5に示す²⁾。Caにより固溶Sを固定することで、変形能は著しく改善されることがわかる。その効果は、1050°Cより低温側で顕著となり、この温度域での加工時に発生しやすい外面や管先後端の欠陥防止に対して、とくに有効である。

一方、Fig. 6に示すようにマンドレルミルあるいはプラグミルでの圧延時に生じる凹みや穴あき欠陥は、穴型ロールフランジ部の被圧延材が引張変形を受けたときに生じるネッキングに起因するものであり、この種の欠陥発生は、破断時の直径減少率よりはむしろネッキングが生じるまでの伸び、すなわち一様伸びに依存する。Fig. 7にグリーン高温引張試験における最大荷重点までの伸び量を示す。二相ステンレス鋼は、高温域において完全なオーステナイト組織を示す13%Cr鋼やSUS 304に比べて局部変形しやすく、その傾向はCaの有無によらないことがわかる。これはフェライト

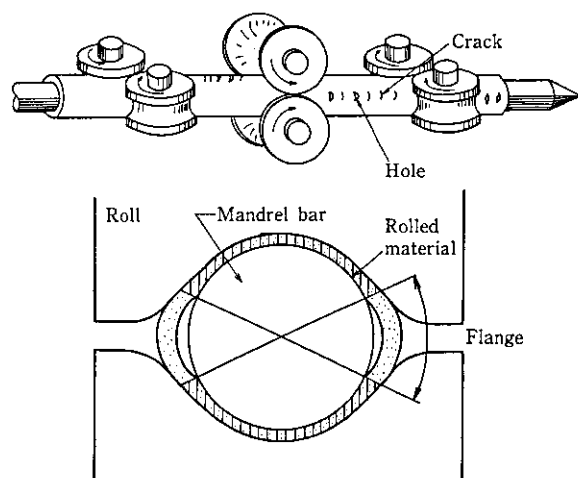


Fig. 6 Defects observed in Mandrel mill rolling

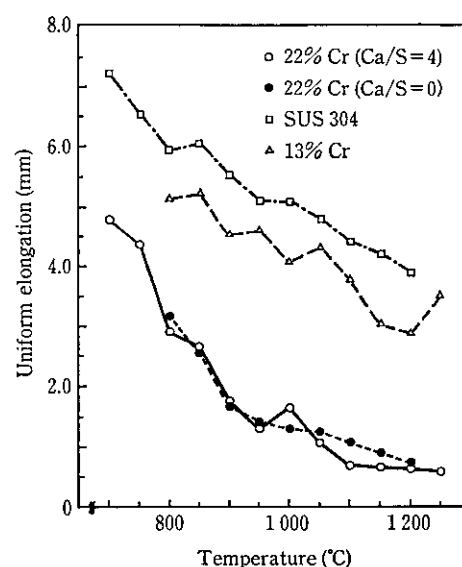


Fig. 7 Uniform elongation of stainless steels at elevated temperatures

相の加工硬化性がとくに高温でオーステナイト相のそれより小さいことに起因しており、二相ステンレス鋼を圧延加工する場合、オーステナイトの単相の材料に比べてより注意深く圧下スケジュールを選定する必要があることを示唆している。

当社においては、低S化およびCa添加を実施するとともに、熱間変形能を考慮した適正な圧延スケジュールを採用している。

3.2 固溶化熱処理条件の検討

二相ステンレス鋼の固溶化熱処理温度は、ASTM A790(S31803)では1020°C~1100°C、またDIN 1.4462では1040°C~1100°Cと

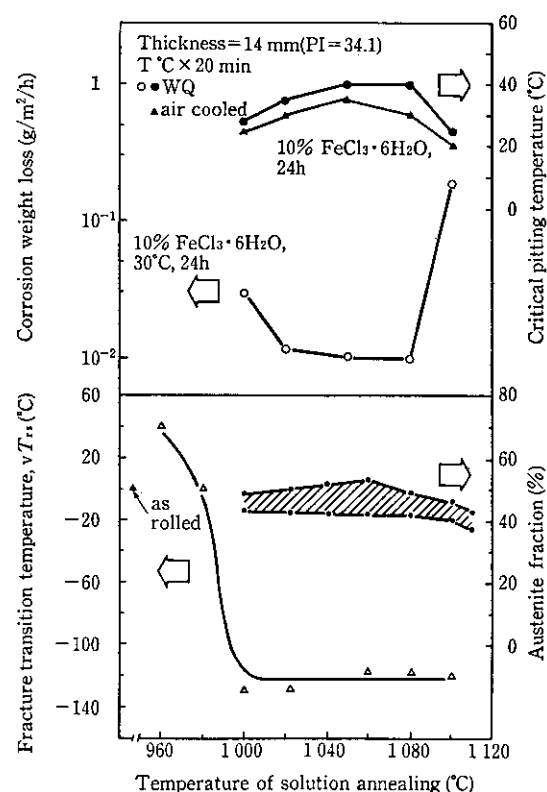


Fig. 8 Influence of solution annealing temperature on the mechanical and the pitting corrosion properties

定められているが、ここでは低温靱性、 γ/α 比、および耐食性の観点から、最適固溶化熱処理温度を検討した。

KLC-22CR の機械的性質および耐孔食性におよぼす固溶化熱処理温度の影響を Fig. 8 に示す。980°C 以下の固溶化熱処理の場合、処理中の σ 相析出により破面遷移温度 (vT_{rs}) は圧延ままのそれよりもむしろ高くなっているが、1000°C~1100°C の温度範囲では $vT_{rs} = -120^\circ\text{C}$ であり、良好な低温靱性を示している。しかしながら、固溶化熱処理温度が 1080°C より高くなると、 γ 率は減少する傾向を示し、1100°C の熱処理では γ 率が 40% を下回るおそれがある。

一方、10%FeCl₃・6H₂O 中で実施した孔食試験では 1020°C~1080°C の固溶化熱処理材が優れた耐孔食性を示した。すなわち、30°C での腐食減量あるいは孔食を生じない最高温度で表した臨界孔食温度 (Critical pitting temperature) の結果はいずれも 1020°C~1080°C の温度範囲で良好であり、この温度より高くても低くても耐孔食性の観点からは望ましくないことがわかった。

以上より、KLC-22CR の固溶化熱処理温度は 1020°C~1080°C の範囲に管理し、1050°C を目標温度とすることにした。

4 製造結果

以上の予備実験結果をもとに、当社の知多製造所にて製造した小径 (外径 168.3 mm) および中径 (外径 323.9 mm) の継目無鋼管の諸性質を述べる。Table 2 に供試鋼管の取鍋分析値を示す。いずれも Fig. 4 に示した目標成分どおりになっている。Table 3 に機械的性質を示す。強度は API 5LX70 を十分満たしており、低温靱性も良好で二相ステンレス鋼の特長が発揮されている。小径のパイプ A のミクロ組織を Photo 1 に示す。

5 KLC-22CR の耐食性

外径 219.1 mm、肉厚 12.70 mm の中径継目無鋼管を被覆アーク溶接法により円周溶接を行った継手部および Table 2 の Pipe A 母材について耐食性を調べた。腐食試験片は、母材については内表面 1 mm より、また円周溶接継手部についてはルートパス側内表面 1 mm より溶接のままの状態にて採取した。

Table 2 Chemical composition of pipes used

Pipe	Size	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N	PI*
A	$\phi 168.3 \times 12 \text{ mm } t$	0.021	0.50	1.51	6.0	22.53	3.18	0.16	34.6
B	$\phi 323.9 \times 25.4 \text{ mm } t$	0.020	0.51	1.43	6.1	22.41	3.17	0.16	34.5

* $PI = Cr + 3Mo + 16N$

Table 3 Mechanical properties of KLC-22CR pipes

Pipe	API tensile test (L direction)						Charpy impact test		Hardness		Austenite fraction	
	Yield stress (MPa)		Tensile stress (MPa)		Elongation (%)		$vE_{-30^{\circ}\text{C}}$ (N·m)		HRC		(%)	
	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ
A	542	19.2	763	8.0	45	1.8	330.3	309 (L direction)	21.4	0.9	49.4	2.34
B	540	11.3	744	7.8	62	1.5	342.2	11.0 (L direction)	20.1	0.7	50.7	2.38
							300.5	8.2 (T direction)				



Photo 1 A microstructure of the small diameter pipe (pipe A)

Table 4 Corrosion properties of a KLC-22CR pipe and a girth weld joint

	No.	Test condition	Results	
			Base metal	Girth weld joint
Intergranular corrosion test	A-1	ASTM A262 prac. E, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4\text{-Cu}$, boiling $\times 24\text{h}$	no crack	no crack
	A-2	ASTM A262 prac. C, 65% HNO_3 , boiling 48h $\times 5$ times	no intergranular corrosion	no intergranular corrosion
Pitting corrosion test	B-1	ASTM G48, 10% $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 30°C $\times 24\text{h}$	no pitting	no pitting
	B-2	15% $\text{NaCl} + 0.1\text{MPa CO}_2$, 80°C $\times 28$ day	no pitting	no pitting
Stress corrosion cracking test	C-1	9% $\text{NaCl} + 0.1\text{MPa CO}_2$, U-bend, boiling $\times 28$ day	no crack	no crack
	C-2	40% CaCl_2 (pH=6.5), U-bend, 100°C $\times 500\text{h}$	no crack	no crack

5.1 大気圧下の各種腐食試験結果

Table 4 に粒界腐食, 孔食, および応力腐食割れ試験の結果を示す。

本試験材はいずれの試験においても良好な耐食性および耐割れ性を示している。とくに, 実際の Cl^- - CO_2 環境を模擬した B-2, C-2 の試験で良好な結果を示したことから, KLC-22CR は炭酸ガス含有の天然ガスパイプラインに十分適用しうる耐食性を有していることがわかった。

なお, 円周溶接継手熱影響部 (HAZ) のフェュージョンライン近傍は, フェライト単相域まで加熱され次いで急冷されることにより, フェライトの多い組織になるため耐食性の劣化が懸念されている⁷⁾。著者らは先に, 環境にさらされるルートパス HAZ の耐食性向上に関し以下の点を提案した⁹⁾。

- (1) 継手部の耐食性におよぼす冷却速度の影響についての検討結果から, HAZ における耐食性の劣化は冷却中に生じる Cr 窒化物周囲の Cr 欠乏域の存在に起因している。
- (2) ルートパス HAZ の耐食性を向上させるには Cr 欠乏域に Cr が拡散し得るような冷却速度の遅い溶接方法が望ましい。

Table 4 は溶接後の冷却速度が遅くなるような開先形状, および溶接条件を採用した結果である。母材と同等の耐食性を示しており, 溶接のままで問題なく使用できることがわかる。

5.2 微量 H_2S の影響

上述のごとく二相ステンレス鋼は Cl^- - CO_2 環境で優れた耐食性を示すが, H_2S が存在すると耐応力腐食割れ性が著しく劣化するとされている⁹⁾。Fig. 9 は応力腐食割れ性感受性におよぼす H_2S 分圧 (室温での値) および温度の影響をみたものである。溶接継手部と母材は同傾向を示し, 両者の割れ感受性は 100°C 付近で最大になっている。割れは Photo 2 に示すようにフェライト相に生じたピットから発生しており, オーステナイト相は割れの伝播を阻止する効果を有している。溶接継手部では, 割れは HAZ に集中しており溶接金属自身には発生していない。

塩化物濃度が 5% の場合, H_2S 分圧が 10^{-2}MPa 以下の環境では二相ステンレス鋼は応力腐食割れ性を持たないことがわかる。

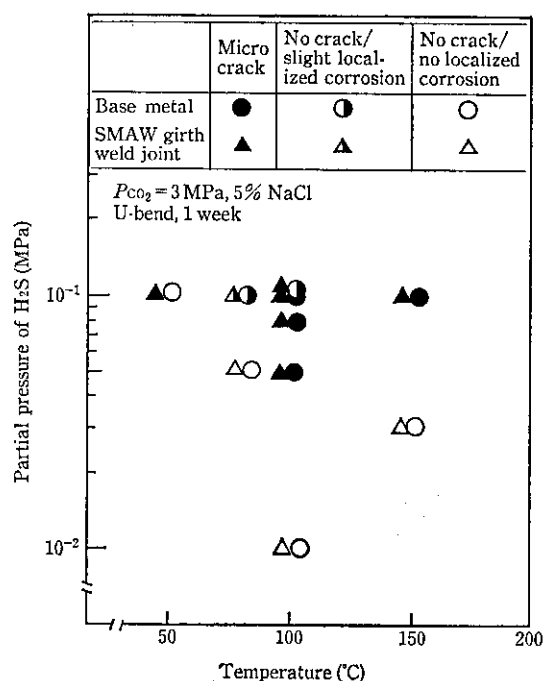


Fig. 9 Influence of partial pressure of H_2S on stress corrosion cracking susceptibility

6 まとめ

Cl^- - CO_2 環境下で使用される高耐食性ラインパイプとして注目されている 22%Cr 系二相ステンレス鋼管について, マンネスマン圧延方式による継目無鋼管の製造方法の検討結果および当プロセスで製造された鋼管の諸性能を述べた。以下に要約する。

- (1) 二相ステンレス継目無鋼管をマンネスマン圧延方式で欠陥なく製造するためには, 高温における固溶 S の低減, すなわち低 S 化と Ca 添加による CaS の生成, および熱間変形能を考慮した適正な圧延スケジュールの採用が必要である。
- (2) 耐食性, γ/α 比, および靱性から判断した固溶化熱処理の最適温度範囲は, 1020°C~1080°C である。
- (3) KLC-22CR は 22%Cr-6%Ni-3%Mo-0.15%N を主成分とし, 適正 γ/α 比と高 Pitting index (例えば, $\text{Cr}+3\text{Mo}+16\text{N} \geq 33.0$) を有している。

- (a) Base metal
5% NaCl, 100°C
3MPa CO₂-0.082 MPa H₂S



- (b) Girth weld joint HAZ
5% NaCl, 150°C
3MPa CO₂-0.1 MPa H₂S

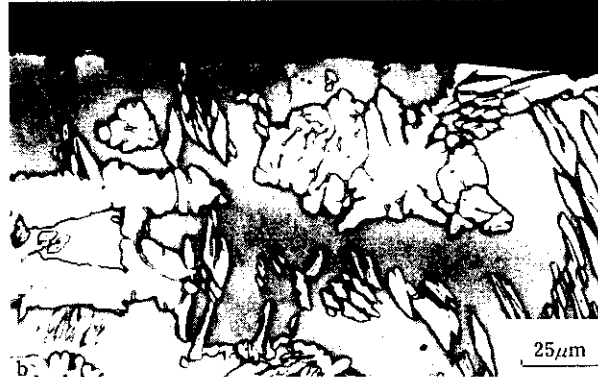


Photo 2 Microcracks observed in U-bend specimens of the base metal and the weld joint

- (4) 予備検討結果をもとにして製造した KLC-22CR は、Cl⁻-CO₂ 環境用ラインパイプとして十分な機械的性質および耐食性を備えている。
- (5) 円周溶接継手部についても、溶接後の冷却速度が遅くなるような溶接方法の採用により、母材と同等の耐食性を得ることができる。

参 考 文 献

- 1) A. C. Madsen, F. O. Mueller, R. Geisert, J. B. Lee, and H. J. Choi: *Material Performance*, 26 (1987) 2, 49-55
- 2) T. Masuda, T. Terada, T. Kawade, F. Togashi and T. Kurisu: *Iron Steelmaker*, 12 (1985) 4, 33-41
- 3) 玉置克臣, 安田功一, 木村光男: 日本鉄鋼協会第 113 回講演大会討論会講演概要, A99
- 4) 小若正倫: 日本金属学会報, 17 (1978) 8, 680
- 5) A. L. Schaeffler: *Metal Progress*, 56 (1949), 680
- 6) 須藤 一: 「鋼の熱間加工の金属学」日本鉄鋼協会鉄鋼基礎共同研究会高温変形部会, (1982), 357
- 7) 三浦 実, 幸 英昭, 諸石大司: 日本溶接学会全国大会講演概要第 27 集, (1980), 336
- 8) K. Yasuda, K. Tamaki, S. Nakano, K. Kobayashi, and N. Nishiyama: "Metallurgical Characteristics of Weld Metals and Corrosion Performance of Girth Weld Joints of Duplex Stainless Steel Pipes", Preprint of Duplex Stainless Steel '86, Hague (The Netherlands), October (1986)
- 9) M. Tynell: *J. Materials for Energy System*, 5 (1983) 2, 84-87