The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	湿潤硫化水素環境における水素脆化の支配因子に関する研究
Author(s)	小林, 憲司
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/77490
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　小　林　憲　司　）	
論文題名	湿潤硫化水素環境における水素脆化の支配因子に関する研究

論文内容の要旨

石油や天然ガスといった生産流体を産出する油井やガス井において、生産流体の随伴ガスとして硫化水素（H_2S）を含む環境は湿潤硫化水素（サワー）環境と呼ばれ，同環境に適用される鉄鋼材料では腐食に伴う多量の水素侵入に起因する水素脆化破壊が問題となる。サワー環境に使用する鉄鋼材料の適切な材料評価手法確立の一助とすべく，サワー環境での腐食挙動ならびに水素吸蔵に及ぼす環境因子の影響，ならびに水素脆化挙動に及ぼす応力因子の影響を調査するとともに，その影響機構について考察を行うこととした。

2章では，サワー環境で発生する硫化物応力割れ（SSC）感受性に及ぼす試験温度の影響について，特に水の凝固点から室温の温度範囲に着目し，応力集中の観点から検討した。その結果，試験温度の低下によりSSC感受性が顕著に増大することを明らかにし，またその増大機構として破壊起点となる応力集中部への水素集積が，低温でより顕著になるためと説明した。従って，SSC試験での試験温度の影響の大きさは評価法に依存し，応力集中が顕著な試験条件で試験温度の影響は顕著に表れるため，実際に適用される応力条件での材料評価が重要であると結論付けた。

3章では，高温，高H_2S分圧環境における低合金油井管材料の水素脆化を含む環境助長割れ（EC）感受性を調査することを目的に，H_2S分圧が1.0～10 MPa，温度が24～150 ℃の範囲で，サワー環境中での4点曲げ試験を実施した。その結果，室温に近い環境ではSSCが，高温かつ高H_2S分圧環境ではAPC型のECが起こる可能性があると分かった。高温環境のEC感受性は，サワー環境で材料表面に生成する硫化物の耐食性に起因し，CrやMoの添加によって腐食が抑制されることで，EC感受性を下げる効果があると考察した。

4章では，2章と3章で論じた環境因子の影響を，DCB試験片のき裂先端領域における局所水素濃度の観点で論じ，特にSSCに対して影響の大きい環境因子であるH_2S分圧と温度に注目して，環境の過酷さを定量的に表現することを試みた。その結果，DCB試験で得られるK_{ISSC}を用いて，半定量的ではあるが環境の過酷さを明らかにできた。環境因子では，温度がSSC感受性に及ぼす影響が最も大きく，水が凝固したりハイドレートを形成しない低温かつ高H_2S分圧環境が，最も過酷な環境であった。pHは腐食速度と水素発生反応に与える影響は大きいが，SSCに与える影響は小さかった。

5章では，pH，H_2S分圧，温度などが定められた環境条件で材料のSSC感受性を評価する際に，その環境を再現する方法によって，試験結果に影響があるかを調査するため，緩衝溶液とバランスガス条件を変えた試験を実施した。その結果，酢酸緩衝溶液と重炭酸塩緩衝溶液では，pH，H_2S分圧，温度が同じであっても，得られるSSC試験結果に差が生じることが明らかとなり，その差は腐食生成物の保護性の違いによるものと考えた。実環境を模擬する試験としては，実環境の状況により近い重炭酸塩緩衝溶液が望ましいが，安全側の評価を行う目的では，試験が簡便な酢酸緩衝溶液を活用できると考察した。

6章では，サワー環境中の水素脆化現象における変動応力の影響に着目し，一般に静荷重下で評価されるSSCとの対比として，変動応力を負荷した際の腐食疲労特性を評価した。その結果，サワー環境でき裂が進展する応力拡大係数Kの下限界は，静荷重下に比べて繰返し応力下で顕著に低下し，繰返し応力負荷に伴うき裂先端の塑性変形の蓄積が，水素脆化感受性を高めると考察した。

7章では，過去に低強度鋼のSSCとも呼称されたSOHICの発生機構について，材料や応力条件を変えた試験を行うことで検討し，水素によって材料内部で発生した微小割れの内部で水素がガス化し，その水素ガス圧力と外部からの引っ張り応力の重畳が，梯子状割れとも呼ばれる特殊な割れを形成すると結論付けた。さらに，SOHIC感受性を持つ材料やSOHIC評価法についても考察を行った。

以上の研究により，湿潤硫化水素（サワー）環境に適用される油井管ならびにラインパイプ用低合金鋼の，水素と外部応力に起因する水素脆化破壊について，環境因子の影響を明らかにするとともに，応力因子の影響に関する重要な知見を与えることができた。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（ 小林　憲司 ）			
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主 査	教 授	藤本　愼司
	副 査	教 授	宇都宮　裕
	副 査	教 授	安田　弘行

論文審査の結果の要旨

石油や天然ガスを産出する油井やガス井で硫化水素(H_2S)を含む環境は湿潤硫化水素(サワー)環境と呼ばれ，同環境で使用される鉄鋼材料では腐食に伴う水素侵入に起因する水素脆化が問題となる．本論文は鉄鋼材料のサワー環境における環境強度評価法確立を目的とし，サワー環境での腐食挙動、水素吸蔵に及ぼす環境因子の影響，さらに水素脆化挙動に及ぼす応力因子の影響を調査するとともに，それらの機構を考察しており，８章から構成される．

１章の序論に続き，２章ではサワー環境における硫化物応力割れ(SSC)感受性に及ぼす試験温度の影響を，水の凝固点から室温までの温度範囲について検討している．温度低下とともにSSC感受性が顕著に増大することを明らかにし，その機構は破壊起点となる応力集中部への水素集積が低温でより顕著になるためと説明している．従って，応力集中が顕著な試験条件では実環境を模擬した条件にて材料評価を実施することが重要であるとの結論を得ている．

３章では，高温，高 H_2S 分圧環境における低合金鋼油井管材料の水素脆化等の環境助長割れ(EC)感受性評価を目的として，H_2S 分圧が1.0～10 MPa，温度が24～150 ℃のサワー環境にて4点曲げ試験を実施し，室温に近い環境ではSSCが，高温かつ高H_2S分圧環境では活性経路腐食(APC)型のECが起こる可能性を明らかにしている．さらに，CrやMoの添加によって腐食を抑制すると高温環境でのEC感受性は低下すると考察している．

４章では，環境因子の影響をダブルカンチレバー(DCB)試験片のき裂先端領域での局所水素濃度に注目して検討している．環境の過酷さを H_2S 分圧と温度の関数として定量的に整理し，その成果をもとにDCB試験で得られるき裂進展下限界応力拡大係数 K_{ISSC} を用いて環境の過酷さを半定量的に表現している。SSC感受性に及ぼす環境因子のうち温度の影響が最も大きく，水が凝固したりハイドレートを形成しない低温かつ高 H_2S 分圧環境が最も過酷なことを明らかにしている．一方，pHが腐食速度と水素発生反応に与える影響は大きいが，SSCに与える影響は小さいことも明らかにしている．

５章では，pH，H_2S分圧，温度などが定められた環境における材料のSSC感受性を評価する際に，環境を模擬する方法が試験結果に及ぼす影響を検討している．酢酸緩衝溶液と重炭酸塩緩衝溶液では，pH，H_2S分圧，温度が同じであってもSSC試験結果は異なり，その差異は腐食生成物の保護性の違いに起因すると考察している．実環境を模擬する試験溶液としては重炭酸塩緩衝溶液が望ましいが，安全側評価には取扱容易な酢酸緩衝溶液の使用を推奨している．

６章では，サワー環境での水素脆化に及ぼす変動応力の影響に着目し，静荷重下でのSSCとの比較として変動応力が負荷される腐食疲労特性を検討している．サワー環境でのき裂進展下限界応力拡大係数 K は，静荷重下と比べて繰返し応力下では顕著に低下し，繰返し応力下のき裂先端での塑性変形の蓄積が水素脆化感受性を高めると考察している．

７章では，低強度鋼に生じる Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking (SOHIC) の機構について検討している．鋼中に侵入した水素がガス化し，ガス圧力と外部からの引張応力の重畳が梯子状割れと呼ばれる特殊な形態の割れを発生すると結論づけている．さらに，SOHIC 感受性を持つ材料や SOHIC 評価法について考察している．

８章では本研究を総括し，本研究の成果が遅れ破壊などの水素脆化現象全般への展開が可能と述べている．

以上のように，本研究は湿潤硫化水素(サワー)環境にて水素と外部応力に起因して低合金鋼に発生する水素脆化について，環境因子の影響を明らかにするとともに，応力因子の影響についても重要な知見を与えており，材料学の発展に大きく寄与する成果である．よって，本論文は博士論文として価値あるものと認める．