



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	<a href="https://doi.org/10.18910/77490">https://doi.org/10.18910/77490</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

博士学位論文

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

小 林 憲 司

2020 年 6 月

大阪大学大学院工学研究科  
マテリアル生産科学専攻



## 目次

### 第 1 章 序論

1-1	緒言	1
1-2	従来の研究	6
1-2-1	サワー環境に対応した水素脆化評価法	6
1-2-2	サワー環境を模擬する試験環境	9
1-2-3	環境の過酷さと Fitness-for-purpose 試験	10
1-2-4	水素分析方法	12
1-3	本研究の目的	13
1-4	参考文献	14

### 第 2 章 低合金油井管の硫化物応力割れ (SSC) に及ぼす環境温度の影響

2-1	背景と目的	19
2-2	実験	20
2-2-1	供試鋼	20
2-2-2	試験溶液	20
2-2-3	SSC 試験	21
2-2-4	水素透過試験	22
2-2-5	吸蔵水素濃度測定	22
2-3	結果	22
2-3-1	水溶液中の $\text{H}_2\text{S}$ 濃度	22
2-3-2	SSC 感受性に及ぼす環境温度の影響	23
2-3-3	水素吸蔵に及ぼす試験温度と塑性変形の影響	26
2-4	考察	29
2-4-1	水素吸蔵に及ぼす試験温度の影響	29
2-4-2	水素集積に及ぼす塑性変形の影響	30
2-4-3	水素脆化試験における試験温度の影響	34
2-5	結言	35
2-6	参考文献	35

### 第3章 高温、高圧サワー環境中における低合金油井管の環境助長割れ（EC）

3-1	背景と目的	37
3-2	実験	38
3-2-1	供試鋼	38
3-2-2	4点曲げ試験	39
3-3	結果	42
3-3-1	環境助長割れ感受性	42
3-3-2	腐食速度と水素濃度	45
3-3-3	腐食生成物解析	47
3-4	考察	54
3-4-1	腐食生成物の形態	54
3-4-2	環境助長割れの発生機構	55
3-5	結言	57
3-6	参考文献	58

### 第4章 水素侵入ならびに SSC 感受性に及ぼす環境因子の影響の定量化

4-1	背景と目的	61
4-2	実験	62
4-2-1	供試鋼	62
4-2-2	DCB 試験	62
4-2-3	水素分析	64
4-3	結果	64
4-3-1	浸漬試験	64
4-3-2	SSC 感受性に及ぼす環境因子の影響	65
4-3-3	腐食速度と水素吸蔵に及ぼす環境因子の影響	67
4-4	考察	69
4-4-1	水素吸蔵	70
4-4-2	水素集積と $K_{\text{ISSC}}$	73
4-5	結言	78
4-6	参考文献	78

## 第5章 SSC 評価における緩衝系の影響

5-1	背景と目的	81
5-2	実験	82
5-2-1	供試鋼	82
5-2-2	試験溶液	83
5-2-3	DCB 試験	83
5-2-4	水素透過試験	85
5-3	結果	85
5-3-1	SSC 感受性に及ぼす NaAc+HAc 量の影響	86
5-3-2	SSC 感受性に及ぼす CO <sub>2</sub> 分圧の影響	88
5-3-3	腐食生成物分析	90
5-3-4	水素透過挙動	94
5-4	考察	95
5-4-1	K <sub>ISSC</sub> に及ぼす NaAc+HAc 量の影響	95
5-4-2	K <sub>ISSC</sub> に及ぼす pCO <sub>2</sub> /pH <sub>2</sub> S の影響	96
5-4-3	低合金鋼の SSC 評価における緩衝溶液の選択	100
5-5	結言	101
5-6	参考文献	102

## 第6章 サワー環境における腐食疲労挙動

6-1	背景と目的	105
6-2	実験	105
6-2-1	供試鋼	105
6-2-2	疲労き裂進展速度 (FCGR) 評価試験	106
6-3	結果	108
6-4	考察	111
6-4-1	FCGR に及ぼす環境因子の影響	111
6-4-2	FCGR に及ぼす試験温度の影響	112
6-4-3	FCGR に及ぼす応力比の影響	112
6-5	結言	113
6-6	参考文献	114

<b>第 7 章</b>	<b>Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking の発生機構と評価法</b>	
7-1	背景と目的	115
7-2	実験	118
7-2-1	供試鋼	118
7-2-2	ねじり曲げ試験	120
7-2-3	HIC 試験	122
7-2-4	小型 4 点曲げ試験	122
7-3	結果	123
7-3-1	ねじり曲げ試験結果	123
7-3-2	HIC 試験結果	126
7-3-3	小型 4 点曲げ試験結果	129
7-4	考察	130
7-4-1	低強度鋼の HIC	131
7-4-2	SOHIC の発生機構	132
7-5	結言	134
7-6	参考文献	134
<b>第 8 章</b>	<b>総括</b>	137
	本論文に関する発表論文	141
	謝辞	142

## 第1章 序論

### 1-1 緒言

石油や天然ガスに代表される化石燃料は、使用の際に二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) を排出し、地球温暖化などの環境問題を引き起こすことが懸念されているものの、未だに人類にとって重要なエネルギー源の一つである。これらの石油や天然ガスは厚い土砂の堆積層に埋没した動物の死骸や植物が高温、高圧下で変成したものであって、一般に地中深くに存在するため、地上あるいは海底から穴を掘って、鉄基あるいはNi基の金属管を通すことで井戸（油井、ガス井）を作り産生される。このように産生される石油や天然ガスを生産流体、用いられる金属管を油井管（Oil Country Tubular Goods, OCTG）と呼ぶ<sup>[1-2]</sup>。井戸の深さは数千 m にも及ぶため多数の油井管を連結していく必要があり、一般に 10 m 程度の長さの管をねじ継手で連結していく<sup>[3]</sup>。地上あるいは海底まで汲み上げられた生産流体は脱水や脱硫処理を行うための精製施設を経た後、最終消費地まで輸送されるが、その輸送においても金属管をつなげたパイプラインが用いられることが多く、これらに用いられる金属管は輸送管あるいはラインパイプ（Linepipe）と呼ばれ、こちらは一般的に溶接によって連結される。

油井管はその用途によってケーシング（Casing）とチュービング（Tubing）に大別される。ケーシングとは地層圧力による井戸の崩壊を防ぐために使用される鋼管である。井戸を掘る際には、先端にドリルビットを付けたドリリングパイプを高速回転させて掘削しつつ、地層圧力と同等の圧力となるマッド（いわゆる泥）を循環させることで、土砂を取り除くとともに井戸の崩壊を防ぐ。ただし掘り進めていくと地層の変化によって地層圧に変化が生じる。マッドの圧力によって変化前後の地層圧に対応できなくなった際には、一旦ケーシングを挿入してその内部を全てコンクリートで固め（セメンティング）、その後、新たな地層圧に対応したマッドを用いながら掘削を継続することとなる<sup>[3-4]</sup>。地層圧の変化が大きいところで新たなケーシングを挿入することとなるため、一般に井戸が深くなるほどケーシングの数は増加する。生産流体を含有する地層まで穴が掘られると、生産流体の汲み上げを行うためのチュービングを挿入し、生産流体が存在する深さに到達したチュービングやケーシングに貫通孔を開けることで生産流体を回収する。従って、生産井は複数の油井管による多層構造を形成することになるが、最も内側に位置するチュービングの径が最も小さく、直径 4 inch（100 mm）程度のサイズの金属管が使用され、ケーシングにはそれよりも径の大きな、かつ径の異なる複数の金属管が使用される。

一般的に生産流体が直接接触するチュービングには（Flow wetted）、優れた耐腐食性能が要求され、ステンレス鋼やNi基合金などの継目無鋼管が使用されるが、生産流体への接触を想定しなくてよいケーシングには（Dry section）、比較的安価な炭素鋼や低合金鋼製の溶接管や継目無鋼管が使用される<sup>[1-3, 5]</sup>。ただしチュービングのすぐ外側に位置するケーシングでは、チュービングからの生産流体の漏洩が生じた際に、生産流体との接触つまり腐食による問題が生じることが懸念されるため（Non flow wetted）、特にプロダクションケーシ



ング (Production Casing) と呼称し、低合金鋼の中でも耐腐食性能に優れる低合金鋼の継目無鋼管が用いられる。ここでいう溶接管とは薄鋼板あるいは厚鋼板を筒型に成形し、その継目（シーム）を溶接によって接合した鋼管を意味する。油井管の場合は、溶接管であっても継目無鋼管であっても、管同士を接続する際には、ねじ継手が用いられる<sup>[3,6]</sup>。

パイプラインには井戸から脱水、脱硫施設まで輸送するための比較的径の小さいギャザリングライン (gathering line) やフローライン (Flow line) と、その後消費地まで輸送するための大径のトランクライン (Trunk line) がある。ギャザリングラインやフローラインの場合は油井管と同様のガスや水分を含有する生産流体が流れることがあるために、油井管のチュービングやプロダクションケーシングと同様に耐食性に優れるステンレス鋼や低合金鋼の継目無鋼管が使われることが多いが、油井管とは異なり管同士の接続は溶接によって行われる<sup>[7-8]</sup>。近年では高価なステンレス鋼管に代わり、生産流体に触れる内層のみにステンレス鋼を用いるクラッド管やラインド管も使用される<sup>[9]</sup>。クラッドとは外層の炭素鋼と金属的に結合した材料であり、ラインドは機械的に接触しているだけで金属間の結合はない。トランクラインでは生産流体から腐食の問題を引き起こす水分やガスが除去されているため、安価な炭素鋼の溶接管が主に使用されるが、脱水、脱硫施設直後のラインでは施設の不具合が起こることを懸念して、炭素鋼の中でも耐食性に優れる鋼管が使用されることがある。

油井管、ラインパイプ材料における主要な腐食問題は、生産流体に含まれる  $\text{CO}_2$  ガスならびに硫化水素 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) ガス等の随伴ガスに起因する<sup>[1-2, 10]</sup>。井戸中に含まれる水分 (Formation water) ならびに高温水蒸気が冷却されて凝縮した水分 (Condensed water) にこれらのガスが溶解することで生成する酸性水溶液 (pH 3~6 程度) が、金属材料と接触することで生じる腐食現象、ならびに腐食反応に伴い発生した水素が鋼中に侵入し引き起こされる水素脆化 (Hydrogen Embrittlement) が大きな問題である。Fig. 1-1 に油井管材料における材料選定の一例を示す<sup>[11]</sup>。

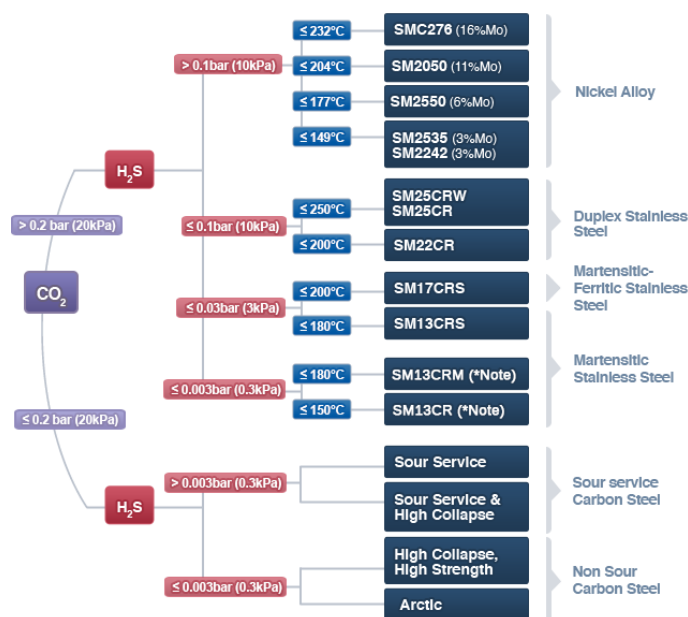


Fig. 1-1: OCTG material selection chart. <sup>[11]</sup>

CO<sub>2</sub> 分圧が高い井戸環境の場合は、井戸底における高温の酸性水溶液との接触に伴う腐食により、炭素鋼や低合金鋼では腐食速度が大きくなるため長期の使用に耐えられない。そこで井戸中の CO<sub>2</sub> 分圧が一定以上の場合には、井戸内の最高温度や H<sub>2</sub>S 分圧を評価したうえで、腐食速度や応力腐食割れ（Stress Corrosion Cracking, SCC）感受性、その他耐水素脆化性の観点から、ステンレス鋼や Ni 基合金等の材料が選定される<sup>[12-20]</sup>。CO<sub>2</sub> 分圧が低い井戸環境で、腐食速度がそれほど問題とならない場合には、炭素鋼や低合金鋼の使用が可能である<sup>[21]</sup>。

井戸中に H<sub>2</sub>S が含まれる環境は、上述の水素脆化が大きな問題となる環境であり、慣習的にサワー (sour) と呼ばれる。それに対し、H<sub>2</sub>S が含まれない井戸環境はスウィート (sweet) と呼ばれる。井戸の高温高压環境では酸素は鉱物に吸収されるため、一般に生産流体には溶存酸素が含まれない。従って、水に随伴ガスが溶解した環境では、その pH にかかわらず、腐食反応におけるカソード反応は水素発生反応が支配的である。さらに、H<sub>2</sub>S は強い水素侵入促進効果を持つため<sup>[22-24]</sup>、H<sub>2</sub>S 存在環境では発生した水素の多くが金属材料中に侵入し、水素脆化感受性を持つ低合金鋼やステンレス鋼の場合は、水素脆化割れによって生産流体の漏洩等の問題を引き起こす。オーステナイト系ステンレス鋼や Ni 基合金は、水素脆化感受性が極めて低いことが知られているが、これらの材料は極めて高価であり、油井やガス井の採算性を考慮すると比較的安価な炭素鋼や低合金鋼での対策が重要となる。どのような随伴ガスがどの程度含まれるかは井戸によってさまざまであるが、地域によって特徴がある。一般に中東やカスピ海沿岸地域では H<sub>2</sub>S ガスを多量に含むことが多く、メキシコ湾や北海油田では H<sub>2</sub>S ガスはほとんど含まれない。

サワー環境中で使用される炭素鋼や低合金鋼、ステンレス鋼の油井管、ラインパイプに

おける水素脆化現象については、様々な形態での割れが知られており、その発生状況や割れの形態に由来して名前が付けられている。代表的なものとして硫化物応力割れ (Sulfide Stress Cracking, SSC), 水素誘起割れ (Hydrogen Induced Cracking, HIC), SOHIC (Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking) 等がある<sup>[1-2, 25-28]</sup>。これらの様々な割れ形態の外観については、池田によってまとめられている (Fig. 1-2)<sup>[26]</sup>。SSC とはサワー環境にて多量の水素が材料中に侵入し、引張応力が付加された状態で応力に対して直行方向に割れる現象である。油井管の場合、適用時には鋼管長手方向と周方向の引張応力が付加されることから、き裂の発生と進展は鋼管貫通方向となり、割れが生じた際には生産流体の漏洩を引き起こす恐れがある。図中では SSCC との記載があるが、これは Sulfide Stress Corrosion Cracking と称されていた名残であり、現在は SSC という名称で統一されている。Fig. 1-2 では、i が SSC に相当し、c や d でも SSC の発生が見られる。HIC は引張応力が付加されていない状態であっても発生する材料内部の割れであり、その割れは材料中の介在物等を起点として、材料圧延方向に進展するのが一般的である。その割れの形態が、断面観察の結果、階段状に見える場合には階段状割れ (Stepwise Cracking) と呼ばれ、表層近傍での割れによって表面方向に膨れが生じている場合にはブリストア (Blister) と呼ばれるが、同じ機構によって発生した脆化現象であると考えられる。Fig. 1-3 では、f や g が一般的に HIC と呼称され、e が階段状割れ、a や b がブリストアである。SOHIC については比較的低強度材料でみられる割れ形態であり、外部応力を付加した際に応力に直行方向に割れが生じる点は SSC と同様であるが、その割れ形態は直線的ではなく微小な内部割れが連結した梯子状 (ladder-like) の割れを呈する点が特徴的である。割れの形態は h が該当する。

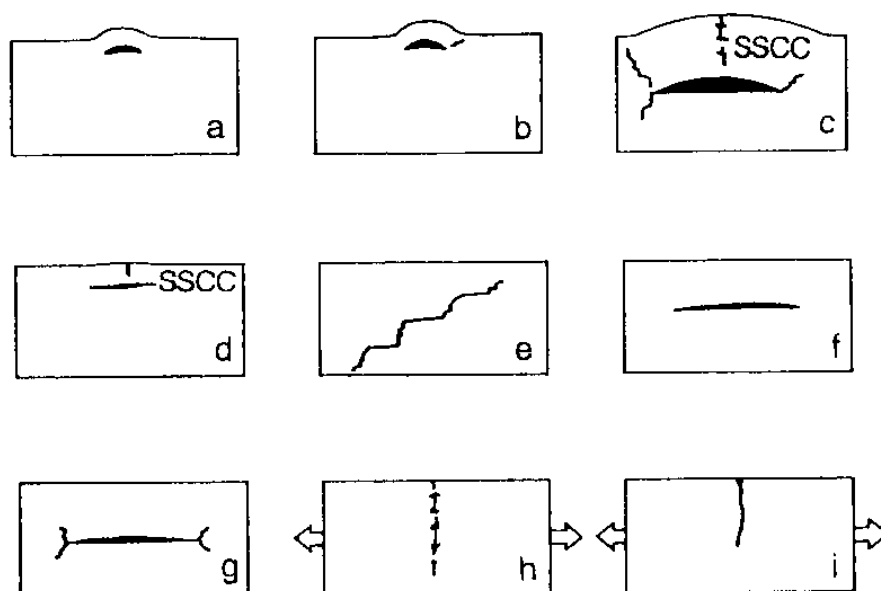


Fig. 1-2: Hydrogen embrittlement in sour environment. <sup>[3]</sup>

鉄鋼材料の水素脆化感受性は、Fig. 1-3 に示す通り<sup>[29]</sup>、一般に強度上昇によって高まることがよく知られており、油井やガス井の開発においても、適用材料の高強度化に伴い水素脆化の問題が顕在化し、その対策を検討してきた歴史がある。油井管においては、地下浅いところに貯留された化石燃料の枯渇に伴い、より深い地層に貯留された化石燃料の採掘を進めてきた結果、より深い地層圧に耐え、また地上から吊り下げられた油井管そのものの自重に耐える必要もあることから材料の高強度化が図られてきた。小若<sup>[30]</sup>によると、米国において原油や天然ガスの採掘がはじまったのは 1925 年頃で、当時の井戸深さは 3000 m 未満であり、使用材料は低強度鋼の H40 (YS 276 MPa 級) や J55 (YS 380 MPa 級) であったが、その後開発井の高深度化に伴い使用材料は高強度化し、1950 年頃には 9%Ni を含む N80 (YS 552 MPa 級) にて SSC が発生したという報告がある。そのため SSC 防止に向けた研究や材料開発が行われ、1963 年には米国石油協会 (API) において C75 (YS 517 MPa 級) が耐食性油井管として採用された。その後も耐水素脆化性能の改善に伴い、API 規格品としては T95 (YS 655 MPa 級)、C110 (YS 758 MPa 級) が採用され、個別の鉄鋼メーカーの製品としては 125 ksi グレード (YS 862 MPa 級) の低合金耐食性油井管までが製品化されている。さらなる深井戸開発を進めていくためにはより高強度の材料が求められているが、低合金鋼によるこれ以上の高強度化は極めて困難な状況であると言える。

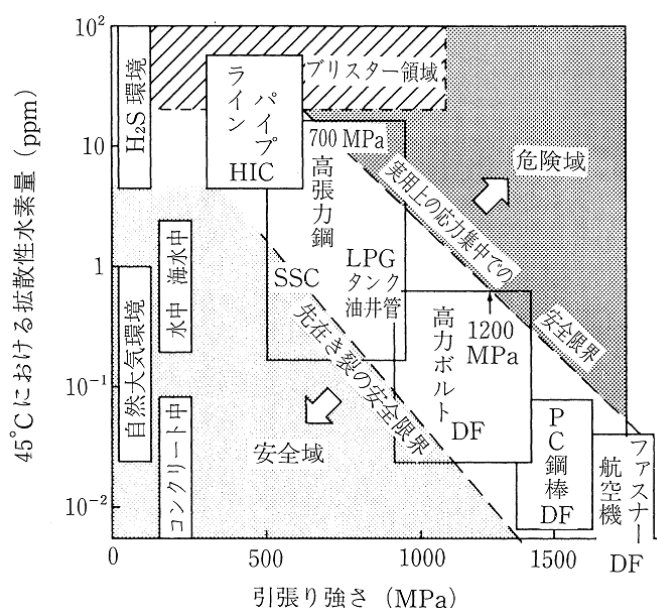


Fig. 1-3: Effect of material strength of steel on hydrogen embrittlement behavior. <sup>[29]</sup>

材料の高強度化が頭打ちになってきている状況から、近年では井戸環境に対しその材料が適用できるかどうかを判断するための評価技術が重要となってきた。また、海底油田開発の活発化、井戸開発に用いられる技術の多様化により、従来は想定されていなかった低温環境等での油井管の使用も考えられ、高強度油井管を水素脆化の問題を生じさせず

に、上手に使用するための技術確立が必須である。

ラインパイプにおいては、輸送効率の向上等の要請はあるものの、油井管ほどの高強度化に対する強いニーズはなく、無理な高強度化を図る必要はない。1972年にはX65 (YS 450 MPa 級)を用いたペルシャ湾の海底ラインパイプにおいて原油流出事故が、1974年にはX42 (YS 290 MPa 級)を用いたサウジアラビアの陸上パイプラインにて10 kmに渡る割れが発生する事故が生じ、主に問題となるHIC発生を抑制できる耐HIC鋼として、継目無鋼管や大径溶接管の開発が行われた<sup>[30-31]</sup>。X70やX80等の、より高強度鋼の開発も進められたが<sup>[32-34]</sup>、主に信頼性の観点から、現在でも使用される材料の大半はX65以下の強度である。極厚肉鋼管が必要とされる場合には、材料強度の確保のために炭素等の添加量を増加させて材料の焼入れ性を高めることになるが、溶接部の強度上昇が起こり、SSC感受性を持つ可能性が懸念される。一方でより廉価な材料を使用するために、近年ではその適用限界を把握する評価法の最適化が求められている。また特殊用途として海底までくみ上げられた生産流体を海上まで輸送するラインパイプにおいては、海流や潮流の影響を受けることから、海底における井戸との接続部分、海上における海洋構造物や船舶との結合部分において繰り返しの応力が負荷されるため、材料の腐食疲労が比較的新しい問題として注目されている。

## 1-2 従来の研究

### 1-2-1 サワー環境に対応した水素脆化評価法

油井管においてもラインパイプにおいても、実機適用時に水素脆化が原因となる事故が発生した後は、水素脆化感受性が低く、かつより高強度の材料を開発することが材料メーカーの主要な関心事項であった。水素脆化感受性は強度依存性が極めて高いことから、材料中の最高硬さを下げることが材料面での対策として特に重要であり、そのために、より均一な組織として最高硬さを抑制する手段が採られてきた。大径のラインパイプに使用されるUOE鋼管は、厚鋼板を筒型に成形し継目を溶接することで製造されるが、連続鑄造時に生じる中心偏析部が硬化組織を形成し、HICの発生個所となる問題があったため、偏析元素の低減や連続鑄造条件の最適化により、中心偏析部の硬さ上昇を抑え、HIC感受性の低減が図られた<sup>[2, 32-34]</sup>。主にプロダクションケーシングに使用される低合金の継目無鋼管においては、均一微細な焼戻しマルテンサイト組織の利用が進められ、特に水素をトラップして水素濃度が増加する転位密度を下げるために高温の焼戻しを適用することで、材料強度の上昇が図られてきた<sup>[35]</sup>。

耐サワー性能に優れる材料開発が進められる一方、材料を使用するユーザーを中心として、材料評価法やクライテリア、材料規格の整備が進められてきた。SSC評価法としてはNACE TM0177<sup>[36]</sup>が1977年に、HIC評価法としてはNACE TM0284<sup>[37]</sup>が1984年に規格化され、これらの評価法はその後定期的な見直しが進められている。これらの規格は評価法

を提示するだけであって、実際に材料が適用できるかの判断には、可否のクライテリアが示された ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-2<sup>[38]</sup>や European Federation of Corrosion (EFC) 16<sup>[39]</sup>等の材料選定規格が用いられる。

NACE TM0177<sup>[36]</sup>では材料の SSC 特性を評価する手法として4種類の試験が規定されている。Fig. 1-4 に示す Method A は平滑丸棒引張試験片を用いた引張試験である。引張応力を付加した状態でサワー環境を模擬した試験環境に最長 30 日間浸漬し、破断の有無ならびに破断までの時間によって材料の耐 SSC 性を評価する。応力を負荷する方法としては、錘によって荷重を負荷する方法と、Fig. 1-4 に示すようなリングをたわませ戻ろうとする力を用いて負荷する方法がある。これらは、腐食に伴う試験片の減肉と起点生成によって、局所応力が上昇し水素脆化を生じて割れに至る現象を評価する試験である。材料の認定試験や出荷試験によく用いられ、最も実績ある試験法であるといえる。30 日という試験期間は水素の拡散速度を考えると十分に長い期間であり、水素の飽和だけでなく腐食による起点生成も考慮した試験となっている。Fig. 1-5 に示す Method B は3点曲げ試験である。ただし試験片は平滑ではなく、長手方向中心部に2つの孔が開いており、曲げによって応力を負荷する際に応力水準を変えた試験片を準備し、サワー環境を模擬した環境に最長 30 日間浸漬して、破断が生じた限界応力から  $S_c$  値という値で耐 SSC 性能を評価する。現在ではほぼ用いられていない試験法である。Method C は C 曲げ試験である。鋼管形状を保持したまま C の形状の試験片を加工し、試験片をたわませることで表面に引張応力を負荷する。応力負荷した試験片を、サワー環境を模擬した環境に 30 日間浸漬した後、破断の有無を評価する。試験片サイズは元のパイプの径に依存するため、比較的径の大きなケーシングに適用される炭素鋼や低合金鋼では採用しにくく、主にチュービングに用いられるステンレス鋼の評価に使われることが多い。

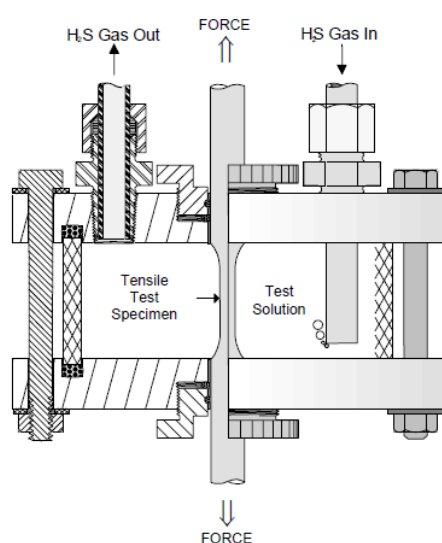


Fig. 1-4: NACE TM0177 method A (Tensile test).<sup>[8]</sup>

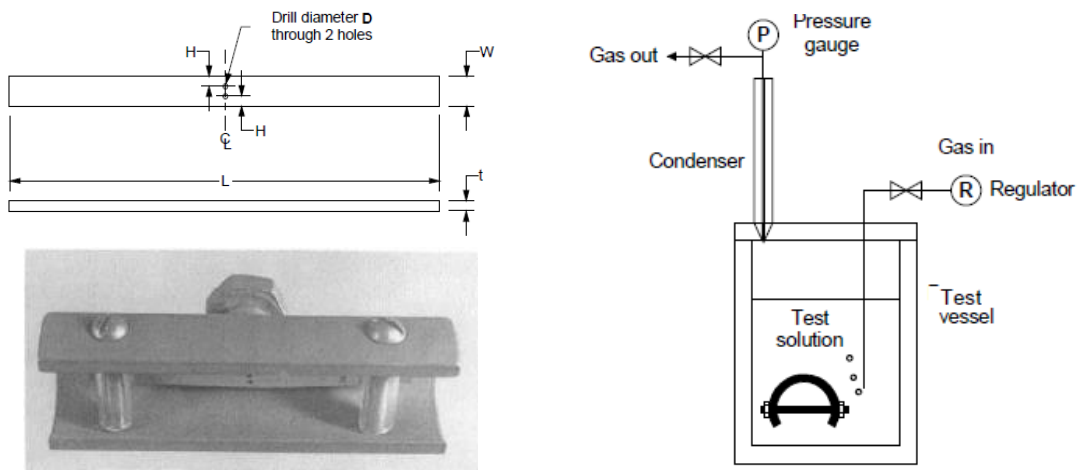


Fig. 1-5: NACE TM0177 method B (Bent-beam test) and method C (C-ring test). [8]

Fig. 1-6 に示す Method D は DCB (Double Cantilever Beam) 試験である。DCB 試験は破壊力学のき裂停止試験の一種であり、鋼材の SSC 感受性を応力拡大係数  $K_{ISSC}$  で評価する。二本の片持ち梁の間にくさびを挿入することで初期応力拡大係数  $K_I$  を負荷し、サワー環境を模擬した環境に浸漬し材料中に水素を導入することで、片持ち梁の根元からき裂を進展させる。低合金鋼の場合、腐食による起点生成を待つ必要がないためか、浸漬期間は 14 日間と規定されているが、緩い環境条件ではき裂先端への水素集積に時間がかかり、き裂進展が遅くなること、低温環境での試験や高強度鋼の試験では水素の拡散が遅くなることから、更なる長期試験が必要との議論も行われている。き裂進展に伴い、負荷される応力拡大係数は低下していくため、き裂の進展は材料の耐水素脆化特性に従いどこかで停止することになる。停止した際のき裂長さならびに楔による開口荷重を評価することで、き裂進展停止時の応力拡大係数が評価でき、これを  $K_{ISSC}$  と称する。 $K_{ISSC}$  はき裂進展抵抗を示す値であるため、高い  $K_{ISSC}$  を示す場合には SSC 感受性が低いことを意味し、逆に低い  $K_{ISSC}$  を示す場合には SSC 感受性が高いことを意味する。ただし  $K_{ISSC}$  としてどれだけ以上の値があれば、実機適用上問題がないか、という値のクライテリアは明確にされていない。この DCB 試験は近年特に注目されている試験である。実績の多い定荷重試験においては、材料評価の結果が、破断の有無でしか評価できないことから、どの程度の余裕があるのかが明確ではなかった。また、井戸設計を行う際に、破壊力学的な耐 SSC 性を示す指標を用いたい、という要望もあり、より正確な  $K_{ISSC}$  が評価できる評価条件の最適化検討が行われている。



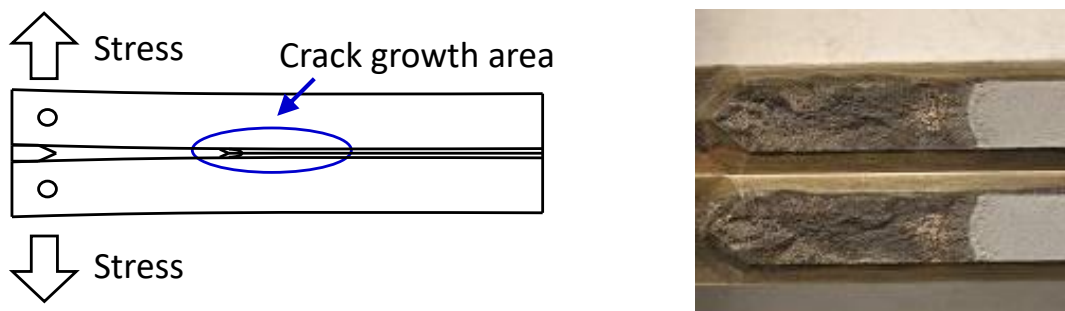


Fig. 1-6: NACE TM0177 method D (DCB test).<sup>[8]</sup>

以上の評価法に加え、よく用いられる耐 SSC 性試験として Fig. 1-7 に示す 4 点曲げ試験がある。上述の EFC16 には試験法として記載があり、サワー模擬環境への浸漬方法としては NACE TM0177 を、また応力負荷方法としては ASTM G39<sup>[40]</sup>が参考にされることが多い。試験期間に関しては、Method A と同様に 30 日間浸漬する試験が一般的であるが、試験の目的や環境、材料等によって、短期間あるいは長期間の試験も行われる。平板試験片に対し 4 点支持の曲げによって応力を負荷する方法で、内側の 2 か所の間の範囲ではほぼ同等の応力を負荷することができる点が特徴である。簡便な試験法であるためスクリーニング試験として採用されたり、あるいは材料表面や溶接ビードを残した試験を実施したい際に採用されたりする。同試験自体は古くから用いられてきたが、2016 年になって、NACE では TM0316<sup>[41]</sup>として 4 点曲げ試験が規格化された。

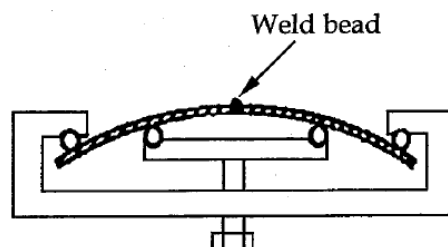


Fig. 1-7: 4 point bend beam test.<sup>[11]</sup>

### 1-2-2 サワー環境を模擬する試験環境

サワー環境における材料の耐 SSC 性を評価するためには、環境を何らかの方法で模擬する必要がある。代表的な試験溶液を Table 1-1 にまとめる。古くは人工海水に対し 0.1 MPa（大気圧）の  $H_2S$  をバブリングさせて平衡状態に保つことで、サワー環境の模擬が行われた。この溶液は NACE TM0284（HIC 試験法）の Solution B として残っている。この環境では、 $H_2S$  を飽和させた後の pH が 5.1 程度となり、実際の井戸環境に対してやや pH が高い環境となる。そのため、より pH を低下させる手段として、井戸中にわずかに含まれることがある有機酸の酢酸に着目し、酢酸を添加することで pH を低下させる溶液を用いることと



なった。井戸環境中には塩化物イオンもまた存在していることから、食塩によって塩化物イオンを供給する溶液が代表的となった。組成は5wt% NaCl+0.5wt% CH<sub>3</sub>COOH であって、NACE TM0177 の solution A, NACE TM0284 の solution A として定義されている。この溶液では、溶液調合時に pH は 2.7 となり、H<sub>2</sub>S の飽和によって pH は変動しない。しかし浸漬試験中には pH が上昇し、試験終了時には 3.5～3.7 程度となる。ただし比液量が極めて低い条件等で試験を実施した際には pH が 4.0 を超えることもあり、この場合、その試験は無効となる。この溶液は単純な組成であることから広く使用される一方で、試験中の pH 変動が評価結果に影響を及ぼすことが懸念されるため、その変動が小さい溶液として、酢酸緩衝溶液が採用された。溶液組成は 5wt% NaCl+0.41wt% CH<sub>3</sub>COONa+2.5wt% CH<sub>3</sub>COOH であり、溶液調合時の pH は 3.5, 試験終了時の pH も 3.5～3.7 程度とほぼ変動がない。この溶液は NACE TM0177 solution B として定義されている。以上の溶液は全て 0.1 MPa の H<sub>2</sub>S を飽和させた溶液となる。NACE TM0177 ではその他にも、酢酸濃度の低く塩化物イオン濃度が任意の solution C や、マイルドな環境を定義した solution D が存在するが、ここでは説明を割愛する。EFC16 では NACE TM0177 で規定された試験溶液の他に、pH や H<sub>2</sub>S 分圧を任意の条件に出来る試験溶液が規定されている。この溶液では HCl の添加量を変えることで任意の pH を選択し、試験が可能である。NACE TM0284 では 2016 年の改訂時に、EFC16 で規定されている溶液を Solution C として追加した。

Table 1-1: Typical test solution for SSC evaluation. [36-37, 39]

Test method	Solution	Composition	H <sub>2</sub> S p.p.
NACE TM0177	Solution A	5wt% NaCl+0.5wt% CH <sub>3</sub> COOH	0.1
	Solution B	5wt% NaCl +0.41wt% CH <sub>3</sub> COONa+2.5wt% CH <sub>3</sub> COOH	0.1
NACE TM0284	Solution A	5wt% NaCl+0.5wt% CH <sub>3</sub> COOH	0.1
	Solution B	Artificial seawater	0.1
	Solution C	5wt% NaCl+0.4wt% CH <sub>3</sub> COONa +HCl	Optional
EFC16	-	5wt% NaCl+0.4wt% CH <sub>3</sub> COONa +HCl	Optional

### 1-2-3 環境の過酷さと Fitness-for-purpose 試験

ある材料を、H<sub>2</sub>S を含む井戸に適用できるかどうかは、主にその材料の硬さで判定される。適用限界に関する先行研究<sup>[42]</sup>から、ISO15156-2 においては、pH と H<sub>2</sub>S 分圧で環境の過酷さを規定しており、その厳しさから Region 0～3 に区分され、各 Region に対して適用できる材料硬さが規定されている。最も厳しい環境である Region 3 の場合はビッカース硬さ Hv 250 あるいは HRC 22 が硬さ上限であり、その方さを下回る材料は基本的に適用可能である。ただし硬さが上限以上であっても、上述のサワー環境模擬条件（Fig. 1-8 中の 1 に該当する条件）で SSC が発生しないことが確認されれば、材料適用が可能となる。

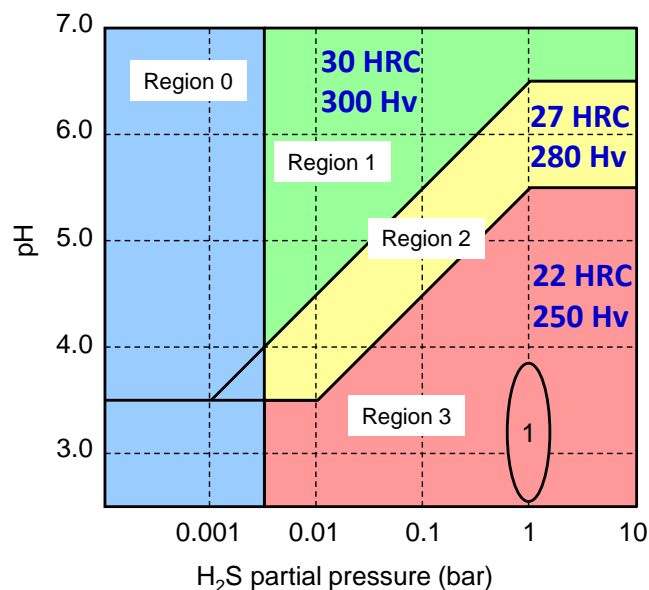


Fig. 1-8: SSC region of ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-2. <sup>[10]</sup>

上述の通り，API 規格品としては 110 ksi グレード（YS 758 MPa 級）まで，個別の鉄鋼メーカーの製品としては 125 ksi グレード（YS 862 MPa 級）の低合金耐食性油井管が製品化されているが<sup>[35]</sup>，これらの材料は Fig. 1-9 の全ての環境に適用が可能な材料ではなく，少なくとも 125 ksi グレード以上の高強度鋼ではあらゆるサワー環境に適用可能な材料は見出されていない<sup>[43]</sup>。従って，環境を制御した条件で耐 SSC 性能を評価し，合格した材料のみがその評価条件よりも緩いと考えられる環境に適用できるに過ぎない。このような評価は一般に，適用したいと考える井戸環境に合わせて，やや厳しめな条件での評価を行うことから，Fitness-for-purpose test（FFP 試験）と称される。油井，ガス井については開発コストの高騰もまた問題である。従って適用環境で耐サワー性能を発揮できる，より安価な材料を明らかにし，そのような材料を用いて開発費用を圧縮したいという考え方もあり，適切な FFP 試験の重要性が増している。FFP 試験では既存の評価条件に対し，試験溶液や pH，H<sub>2</sub>S 分圧を変えた試験を実施することになるが，データの豊富な規格試験に対し，一部の試験条件のみを変更した際に妥当な試験になっているかという点については疑問が残る。また Fig. 1-8 の領域分けは常温環境において，定荷重試験等の評価によって得られた結果であり，環境温度が異なる場合や評価法が異なる場合にこの領域分けがそのまま使用できる保証もない。多種多様な井戸環境ごとに評価試験を行うことによる，評価の手間とコストの問題もある。従って，サワー環境中の水素脆化現象に対し，環境ならびに応力がどのような影響を与えるかを明らかにすることは，より信頼性のある FFP 水素脆化評価法を確立するうえで不可欠であり，その手法確立によって，試験数を減らすことが出来れば，評価の手間やコストを削減できる効果も考えられる。

#### 1-2-4 水素分析方法

材料の水素脆化感受性を決定する主要な因子は、材料強度（負荷応力）と吸蔵水素濃度である。そのため古くから材料中の水素濃度を評価する様々な手法が提案されている<sup>[44-45]</sup>。最も理解しやすい手法として、材料から水素を追い出し、出てきた水素を測定する全面抽出法がある。全面抽出法としては、材料を高温に保持して放出された全水素を測定する溶融法、室温よりやや高い温度に材料を保持し放出された水素をグリセリン等で置換した後、その水素ガスの体積を測定する置換法、室温または低温から高温まで温度を徐々に上昇させながら放出された水素を測定する昇温脱離法<sup>[46-55]</sup>がある。材料中に吸蔵された水素は、一般には室温拡散性水素と非拡散性水素に分類され、脆化に影響するのは比較的自由に動くことのできる拡散性水素だと考えられている。従って、拡散性水素と非拡散性水素の分離が出来ない溶融法や、簡便に拡散性水素を評価できるが精度の劣る置換法に対し、拡散性と非拡散性水素を精度よく分離して評価できる昇温脱離法が近年では一般的に用いられる。昇温脱離法の装置には大別して二種類あり、一つは真空槽内で試料を加熱し、脱離した水素を質量分析計で測定するタイプ（TDS, Thermal desorption spectroscopy）であり、もう一つは高純度のキャリアガス中で試料を加熱し、脱離した水素をキャリアガスと一緒にガスクロマトグラフで測定するタイプ（TDA, Thermal desorption analysis）である。水素の脱離環境や測定精度に差はあるものの、どちらも温度に対する放出水素のプロファイルを評価できる点は同じであり、このプロファイルを積分することで水素濃度への変換が可能であるが、どの温度範囲のプロファイルを積分するかによって、拡散性や非拡散性の水素濃度を評価できる。

その他の水素分析手法としては、水素侵入、透過速度の時間依存性が評価可能な水素透過法がよく用いられる。代表的な水素透過法は、水素侵入側と水素引抜側の 2 つのセルを有する、Devanathan-Stachurski ダブルセル法である<sup>[56]</sup>。その模式図を Fig. 1-9 に示す<sup>[57]</sup>。水素引抜側となるアノード側のセルに面する試験片表面には Pd めっき、あるいは Ni めっき<sup>[58]</sup>を施し、所定の電位に保持することで、試験片表面における水素のイオン化反応を促進する。アノード側のセルは NaOH 水溶液で満たし、表面に残留した Pd、または Ni の不動態化を行う。水素侵入側となるカソード側のセルは試験溶液で満たすことになる。このような条件では、水素侵入側で発生した水素が材料中に侵入し、材料中の水素濃度勾配に伴い拡散し、水素引抜側から放出される。従って、水素侵入速度を見積もることができる一方で、透過電流値の時間変化に対し、理論曲線をフィッティングすることで材料中の見かけの水素拡散係数を評価することも可能である。なお試験片の水素侵入側における表面水素濃度  $C$  は以下の式を用いて、水素透過電流  $J$  と水素拡散係数  $D$  から計算することができる<sup>[59]</sup>。

$$C = \frac{10^6 \times J L}{F D S d} \quad (1-1)$$

ここで  $F$  は Faraday 定数 ( $96500 \text{ C/mol}$ ) であり,  $S$  は水素透過面積,  $d$  は鉄の密度 ( $7.86 \text{ g/cm}^3$ ) である。

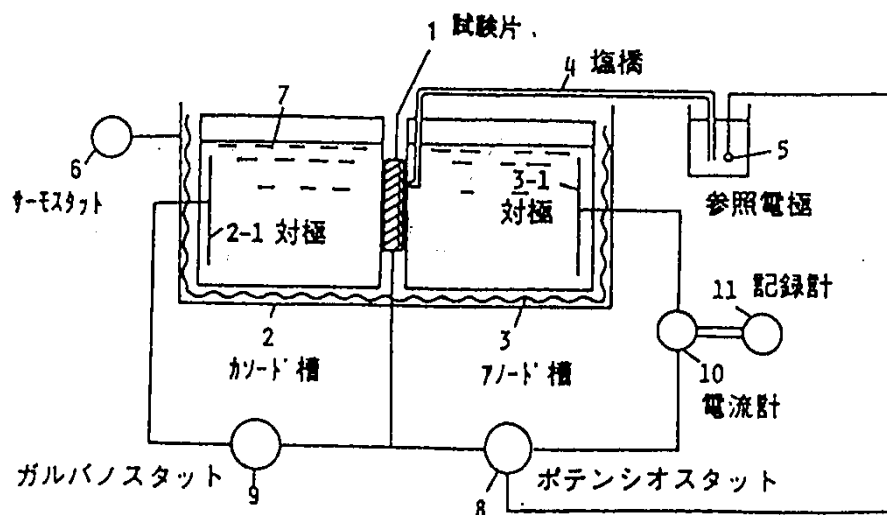


Fig. 1-9: Schematic illustration of double-cell type hydrogen permeation test. <sup>[57]</sup>

### 1-3 本研究の目的

本研究では、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を対象とし、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。

本論文の第2章では、SSC感受性に及ぼす試験温度の影響について、特に  $0^\circ\text{C}$  から室温の温度範囲に着目し、サワー環境中の DCB 試験と4点曲げ試験を用いて評価することで、応力集中係数の観点から検討を行い、SSC感受性に及ぼす試験温度の影響機構について、水素侵入、水素吸蔵、応力集中部への水素集積の観点から考察を行った。

第3章では、逆に高温、高  $\text{H}_2\text{S}$  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とし、 $\text{H}_2\text{S}$  分圧は  $10 \text{ MPa}$  まで、試験温度は  $150^\circ\text{C}$  までの条件で、サワー環境中の4点曲げ試験を実施した。その上で、割れ感受性に及ぼす  $\text{H}_2\text{S}$  分圧、試験温度、試験期間の影響について検討し、得られた結果について腐食反応、水素侵入、腐食生成物の保護性の観点から議論を行った。

第4章では、2章や3章で論じた環境因子の影響について、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  $\text{H}_2\text{S}$  分圧と温度の軸を用いて、環境の過酷さを定量的に表現することを試みた。

第5章では、pH、H<sub>2</sub>S分圧、温度などが定められた環境条件において、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、試験結果にどの程度の影響があるかを調査するため、異なる緩衝溶液系での評価を行い、その結果を基に、材料評価に適した溶液条件についての考察を行った。

第6章では、サワー環境中の水素脆化現象に対す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することを目的とし、CT試験片を用いた腐食疲労き裂進展試験を実施することで、き裂進展特性に影響が大きい環境因子、応力条件を明確化した。

第7章では、低強度鋼のSSCとも呼称されることがあるSOHICの発生機構について、種々の応力条件を与えた試験を行うことで明らかとし、さらに、SOHIC感受性を持つ材料ならびに適正評価法に関する提案を行った。

最後に第8章では、本研究で得られた結果の総括を行った。

#### 1-4 参考文献

1. 寺崎富久長, 池田昭夫, “石油エネルギーの生産及び輸送用鋼管”, 石油技術協会誌, 50 [2] 141 (1985).
2. 大村朋彦, 小林憲司, “油井管・ラインパイプの水素脆性”, 材料と環境, 60 (2011), 190.
3. 岩本理彦, “石油・天然ガス切削技術の多様化に対応する油井管の材料と継手について”, 石油技術協会誌, 78, 25 (2013), 376.
4. 高橋俊之, “油井セメント・地熱井セメント”, Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, 14 (2007), 464.
5. 高部秀樹, 永瀬豊, 乙メ陽平, 平瀬直也, 相良雅之, 下田一宗, 山根明仁, 照沼正明, “高合金油井管及び製造技術の開発”, 新日鐵住金技報, 397 (2013), 23.
6. 井瀬景太, 杉野正明, “油井管ねじ継手におけるシール技術およびその最新動向”, トライボロジスト, 62, 4 (2017), 285.
7. 濱田昌彦, “パイプライン「材料編」”, 溶接学会誌, 80, 2 (2011), 44.
8. 相良雅之, 元家大介, 山田健太, 高部秀樹, 谷山明, 天谷尚, 小川和博, 植田昌克, “ラインパイプ用ステンレス鋼の材料と適用技術の開発”, 新日鐵住金技報, 397 (2013), 58.
9. 長江守康, “クラッド材料のパイプラインへの適用とその溶接”, 圧力技術, 31, 3 (1993), 146.
10. 植田昌克, 炭酸ガス及び硫化水素を含む油井環境用の耐食材料開発”, 材料と環境, 56 (2007), 43.
11. 日本製鉄株式会社 HP, “<http://www.tubular.nipponsteel.com/>”
12. M. Ueda and Akio Ikeda, “Effect of Microstructure and Cr Content in Steel on CO<sub>2</sub>

- Corrosion”, Proceedings of Corrosion 96 (1996), Paper No. 13.
13. H. Takabe, M. Ueda, J. W. Martin, and P. I. Nice, “Application Limits For 110 ksi Strength Grade Super 13Cr Steel In CO<sub>2</sub> Environments Containing Small Amounts Of H<sub>2</sub>S”, Proceedings of Corrosion 2009 (2009), Paper No. 09083.
  14. M. Kimura, K. Sakata, and K. Shimamoto, “Corrosion resistance of martensitic stainless steel OCTG in severe corrosion environments”, Proceedings of Corrosion 2007 (2007), Paper No. 07087.
  15. T. Ohe, S. Nakatsuka, Y. Otome, D. Matsuo, H. Takabe, H. Amaya, M. Ueda, T. Omura, Y. Tomio, A. Nishimura, and K. Kondo, “Corrosion Resistance of Newly Developed Super 17Cr Stainless Steel for Extreme High Pressure High Temperature Wells”, Proceedings of EUROCORR 2012 (2012), Paper No. 1206.
  16. A. Ikeda, S. Mukai, and M. Ueda, “Corrosion Behavior of 9 to 25% Cr Steels in Wet CO<sub>2</sub> Environments”, Corrosion 41 (1985), 185.
  17. A. Ikeda, M. Miura, S. Mukai, M. Ueda, and K. Koso, “Corrosion Behaviors of Duplex Stainless Steel for Wet CO<sub>2</sub> Environment”, Proceedings of Corrosion 86 (1986), Paper No. 333.
  18. T. Kudo, H. Tsuge, and T. Moroishi, “SCC Resistance of 22% Cr Duplex Stainless Steel in Simulated Sour Environments”, Proceedings of Corrosion 88 (1988), Paper No. 62.
  19. M. Ueda, H. Okamoto, T. Kobayashi, K. Kondo, K. Ogawa, and T. Kudo, “Performance of High Corrosion Resistant Duplex Stainless Steel in Chloride and Sour Environments”, Proceedings of Corrosion 93 (1993), Paper No. 125.
  20. A. Ikeda, T. Kudo, Y. Okada, S. Mukai, and F. Terasaki, “Corrosion Behaviors of High Alloy Oil Country Tubular Goods for Deep Sour Gas Well”, Proceedings of Corrosion 84 (1984), Paper No. 206.
  21. 高部秀樹, 植田昌克, “炭素鋼と低 Cr 鋼の湿潤 CO<sub>2</sub> 環境中の耐食性に及ぼす金属組織と腐食生成物構造の関係”, 材料と環境, 56 (2007), 514.
  22. B. J. Berkowitz and F. H. Heubaum, “The Role of Hydrogen in Sulfide Stress Cracking of Low Alloy Steels”, Corrosion, 40 (1984), p. 240.
  23. A. Kawashima, K. Hashimoto, and S. Shimodaira, Corrosion, 32 (1976), 321.
  24. R. N. Iyer and H. W. Pickering, “Mechanism and Kinetics of Electrochemical Hydrogen Entry and Degradation of Metallic Systems”, Annual Review of Materials Science, 20 (1990), 299.
  25. 寺崎富久長, “湿潤硫化水素環境による低強度鋼の水素誘起われ”, 日本金属学会誌, 16, 11(1977), 789.
  26. 池田昭夫, “湿潤硫化水素環境における鋼材の水素誘起割れ”, 鉄と鋼, 70, 8(1984), 792
  27. R. D. Kane, R. J. Horvath, and M. S. Cayard (editors), “Wet H<sub>2</sub>S Cracking of Carbon Steels and Weldments”, NACE International, Houston, Texas (1996).

28. R. D. Kane, "Sulfide Stress Cracking, Chapter 24 in Oil and Gas Pipelines: Integrity and Safety Handbook", edited by R. W. Revie, Wiley, Hoboken, NJ (2015), pp. 343.
29. 松山晋作, "遅れ破壊" (1989) 日刊工業新聞社
30. 小若正倫, "金属の腐食損傷と防食技術", (1983), アグネ承風社
31. 池田昭夫, 寺崎富久長, "湿潤硫化水素環境下における低強度鋼の水素誘起割れ", 圧力技術, 16, 5 (1978), 240.
32. K. Kobayashi, T. Omura, N. Takahashi, I. Minato, and A. Yamamoto, "High Strength Sour Grade Line Pipe X70", Proceedings of Pipeline Technology 2009 (2009) Paper No. 022.
33. N. Ishikawa, T. Shinmiya, N. Shikanai, R. Muraoka, and S. Kakihara, "Recent Advance in High Strength Linepipes for Heavy Sour Service", Proceedings of Pipeline Technology 2009 (2009) Paper No. 059.
34. J. Konrad, D. Toma, V. Rohden, and G. Kubla, "Heavy Wall Seamless Line Pipe X70 - X80 for Sour Service Application", Proceedings of IPC 2010 (2010), Paper No. 31237.
35. M. Ueda, T. Omura, S. Nakamura, T. Abe, K. Nakamura, P. I. Nice, and J. W. Martin, "Development of 125 ksi Grade HSLA Steel OCTG for Mildly Sour Environments", Proceedings of Corrosion 2005 (2005), Paper No. 05089.
36. "Standard Test Method, Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H<sub>2</sub>S Environments", ANSI/NACE TM0177, (Houston, TX: NACE International, 1996, 2005, and 2016).
37. NACE Standard TM0284-2016, Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking (Houston, TX: NACE, 2016)
38. "Petroleum, petrochemical and natural gas industries - Materials for use in H<sub>2</sub>S-containing environments in oil and gas production - Part 2: Cracking-resistant carbon and low alloy steels, and the use of cast irons", ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-2:2015, (ANSI/NACE/ISO, 2015).
39. "Guidelines on Materials Requirements for Carbon and Low Alloy Steels for H<sub>2</sub>S-containing Environments in Oil and Gas Production", European Federation of Corrosion Publications, Number 16 Third Edition (2009).
40. ASTM G39 – Standard Practice for Preparation and Use of Bent-Beam Stress-Corrosion Test Specimens", (ASTM, 2016).
41. NACE Standard TM0316-2016, Four-Point Bend Testing of Materials for Oil and Gas (Houston, TX: NACE, 2016)
42. M. B. Kermani, D. Harrop, M. L. R. Truchon, and J. L. Crolet, "Experimental Limits of Sour Service for Tubular Steels", Proceedings of Corrosion/91 (Houston, TX: NACE, 1991), Paper no. 21.
43. A. Souma, T. Ohe, Y. Arai, T. Takayama, M. Numata, T. Omura, H. Amaya, and M. Ueda,

“Sulfide Stress Cracking Resistance of Newly Developed 125 ksi Frade High Strength Low Alloy Steel OCTG for Mildly Sour Environments”, Proceedings of EUROCORR 2013 (2013), Paper No. 1090.

44. 櫛田隆弘, “電気化学的水素透過帆を用いた水素脆化の研究について”, 材料と環境, 49(1998), 195.
45. 南雲道彦, “材料中水素の状態解析法”, 材料と環境, 55 (2006), 42.
46. 高井健一, “水素存在状態と水素脆性”, 材料と環境, 60 (2011), 230.
47. 秋山英二, “高強度鋼の水素脆化研究のための水素ガス放出測定”, J. Vac. Soc. Jpn, 57, 6 (2014), 207.
48. 鈴木信一, 石井伸幸, 宮川俊夫, 原田宏明, “鋼材の遅れ破壊特性評価試験法”, 鉄と鋼, 79 (1993) 227.
49. 鈴木信一, 石井伸幸, 土田豊, “高張力鋼の拡散性水素の挙動に及ぼす塑性歪の影響”, 鉄と鋼, 80 (1994) 855.
50. 鈴木信一, 石井伸幸, 宮川俊夫, “亜鉛メッキ高張力鋼の拡散性水素挙動と遅れ破壊”, 鉄と鋼, 82 (1996) 170.
51. 高井健一, 関純一, 本間芳和, “冷間伸線型および熱処理型 PC 鋼棒の遅れ破壊過程における水素吸蔵特性の比較”, 鉄と鋼, 81 (1995) 1025.
52. 高井健一, 本間芳和, 井筒香, 南雲道彦, “昇温脱離した高強度鋼中水素の二次イオン質量分析法によるトラップサイトの同定”, 日本金属学会誌, 60 (1996) 1155.
53. 高井健一, 山内五郎, 中村真理子, 南雲道彦, “冷間伸線加工した純鉄および共析鋼の昇温脱離法による水素吸蔵特性評価”, 日本金属学会誌, 62 (1998) 267.
54. 海老原健一, 鈴木知明, 蕪木英雄, 高井健一, 竹林重人, “純鉄及び共析鋼の昇温脱離分析による水素放出プロファイルのモデリング”, 鉄と鋼, 94 (2008), 522.
55. 海老原健一, “鉄鋼材料における水素昇温脱離解析のモデリングの現状と課題”, まてりあ, 57 (2018), 338.
56. M. A. V. Devanathan and Z. Stachurski, “The Adsorption and Diffusion of Electrolytic Hydrogen in Palladium”, Proc. R. Soc. A 270 (1962) 90.
57. 櫛田隆弘, 最新の水素の検出法と水素脆化防止法, 日本金属学会セミナー(1999), 9
58. K. Yamakawa and R. Nishimura, “Hydrogen Permeation of Carbon Steel in Weak Alkaline Solution Containing Hydrogen Sulfide and Cyanide Ion”, Corrosion, 55 (1999), p. 24.
59. J. McBreen, L. Nanis, and W. Beck, “A Method for Determination of the Permeation Rate of Hydrogen Through Metal Membranes”, J. Electrochem. Soc. 113 (1966) 1218.





## 第2章 低合金油井管の硫化物応力割れ（SSC）に及ぼす環境温度の影響

### 2-1 背景と目的

試験温度は、腐食反応や水素侵入、拡散等の様々な現象に対して影響する因子であり、材料の SSC 感受性を適切に評価するために最も重要な環境因子の一つである。しかしながら、SSC 評価法では試験温度が室温に固定されることが多く、正しい材料評価のためには温度の影響を見極める必要がある。

NACE や EFC において定められている SSC 評価試験法は複数存在するが、試験温度は全て室温近傍が指定されている。NACE TM0177<sup>[1]</sup>では 24 °C、EFC16<sup>[2]</sup>では 23 °C である。SSC 試験を室温近傍で実施する理由は、油井管適用環境の中で最も SSC 感受性の高い環境温度が室温近傍であると考えられているためである。Townsend<sup>[3]</sup>は丸棒の曲げ試験により、SSC 感受性に及ぼす温度の影響を、0 から 80 °C の範囲で、試験開始から試験片破断までの時間で評価し、25 °C において最も短時間で割れが発生するという知見を得た。常温よりも高温側では割れの発生に常温以上の時間を有するか、破断が生じないという結果であり、低温側では割れの発生に常温以上の時間を有する結果であった。しかしながら、最も重要なことは破断までの時間ではなく、その環境において SSC が発生するかどうかである。低温では一般に水素拡散係数が小さくなるため、温度が高い環境に比べ破断までの時間は長くなることがありうる。NACE TM0177 においても、24 °C よりも低い温度において SSC の過酷さは増大するとの記述もある。しかしながら、SSC 感受性に及ぼす試験温度の影響について、特に室温よりも低い温度においては詳細な検討は行われていない。

近年、油井管を室温よりも低い温度環境に適用する機会が増加している。陸上の油田やガス田の枯渇に伴い、海底油田の開発が進められているが、このような海底油田の開発においては、いくつかの適用部品、鋼管は海底での海水温度（2～4 °C 程度）という低温環境にさらされることがある<sup>[4]</sup>。従って海底油田開発に適用される鉄鋼材料では、低温環境での耐 SSC 性を明確化することが重要となってきた。

近年、特に注目されている NACE TM0177 method D（DCB 試験）を用いて、SSC 感受性に及ぼす試験温度の影響について様々な報告がされている<sup>[5-10]</sup>。Miglin ら<sup>[6]</sup>は DCB 試験結果に及ぼす試験温度の影響について、温度が 40～110 °F（4～43 °C）、H<sub>2</sub>S 分圧が 0.021 MPa の環境で評価し報告している。Sponseller ら<sup>[8]</sup>は、24 °C と 4 °C の環境に着目し、DCB 試験を用いて比較的マイルドなサワー環境中で系統的なデータ採取を行った。これらの報告は、温度の低下に伴い明確な SSC 感受性の増加を示すものであったが、従来は僅かな温度低下によってそれほど大きな耐 SSC 性の差を生じないと考えられていたため、従来知見とは異なる結果が得られた原因について解明する必要性が生じた。

本研究では、SSC 感受性に及ぼす試験温度の影響について、サワー環境中の DCB 試験と 4 点曲げ試験を用いて評価した。試験温度は室温近傍を対象とし 4～44 °C とした。4 点曲げ試験では、平滑試験片と切欠付き試験片を準備し、SSC 試験結果に及ぼす応力集中係数の

影響についても詳細に評価を行った。水素侵入ならびに吸蔵挙動については水素透過試験にて評価を行った。そのうえで、SSC 感受性に及ぼす試験温度の影響機構について、水素侵入、水素吸蔵、応力集中部への水素集積の観点から考察を行った。

## 2-2 実験

### 2-2-1 供試鋼

110 ksi (YS 758 MPa 級) グレードの低合金耐食性油井管を供試鋼として用いた。Table 2-1 に示す化学組成の材料に対し、焼き入れ、焼戻しの熱処理により焼戻しマルテンサイト組織とした。機械的特性は Table 2-2 に示した通りである。

Table 2-1: Chemical compositions of material/wt%.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
0.25	0.28	0.47	0.006	0.001	1.04	0.72

Table 2-2: Mechanical properties of material.

Yield strength	Tensile strength	HRC
805 MPa	876 MPa	27.2

### 2-2-2 試験溶液

Table 2-3 に示した 2 種類の試験溶液をサワー環境の腐食試験に用いた。表中の Sol. A は 5wt% NaCl と 0.5wt% CH<sub>3</sub>COOH を添加した水溶液に対し、0.1 MPa の H<sub>2</sub>S ガスを飽和させた溶液であり、これは NACE TM0177 で規定されている Solution A と同じである。表中の Sol. B' は 5wt% NaCl と 0.4wt% CH<sub>3</sub>COONa を添加した後、さらに CH<sub>3</sub>COOH を添加して pH を 3.5 に調整した水溶液であり、Sol. A と同様に 0.1 MPa の H<sub>2</sub>S ガスを飽和させた。ここで Sol. B' は NACE TM0177-2016 Solution B とほぼ同一である。Sol. A に対し Sol. B' は酢酸ならびに酢酸 Na の添加量が多いことから、緩衝能が高い溶液である。これらの試験溶液に対し H<sub>2</sub>S ガスを流して飽和させる前に、試験溶液と試験容器内部は N<sub>2</sub> にて脱気を行い、浸漬試験時の溶液の溶存酸素は十分に低い状態に保ちつつ試験を行った。その溶存酸素濃度は試験中に変動するが、おおむね 100 ppb 未満である。また浸漬試験の間、H<sub>2</sub>S ガスのバブリングを継続し、溶液中は H<sub>2</sub>S ガスの飽和状態が保たれていた。

Table 2-3: Test Solution.

	NaCl /wt%	NaAc /wt%	HAc /wt%	Initial pH	H <sub>2</sub> S /MPa
Sol. A	5.0	-	0.5	2.7	0.1
Sol. B'	5.0	0.4	(2.4)	3.5	0.1

### 2-2-3 SSC 試験

SSC 感受性 ( $K_{ISSC}$ ) に及ぼす環境温度の影響を評価するため, DCB 試験を NACE TM0177 method D に従い実施した。試験片は厚み 9.53 mm の通常サイズの試験片を用い, 初期の開口変位 (arm displacement) が 0.51 mm となるようくさび厚みを調整した。試験溶液は Table 2-3 に示す Sol. A ならびに Sol. B' を用い, それぞれの溶液に対して, 試験温度を 4, 14, 24, 34 °C の条件で試験を行った。試験期間は規格に則り 336 時間とした。浸漬試験を行ったのち, 腐食減量から腐食速度を評価した。

SSC 感受性に及ぼす環境温度と応力集中係数の影響を評価するため, EFC 16 と ASTM G39 に則り, Solution A の環境中で 4 点曲げ試験を実施した。試験片は  $2 \times 10 \times 75 \text{ mm}^3$  の平板試験片を用い, 平滑試験片と切欠き付き試験片を準備した。Fig. 2-1 に示した通り, 切欠き付き試験片では切欠き半径を変化させ様々な応力集中係数の試験片を準備した。応力集中係数の範囲は平滑試験片の 1.0 ならびに切欠き試験片の 1.5 から 3.0 である。試験片への負荷応力を変化させつつ, 破断の有無について評価を行い, SSC が発生した最も低い応力条件を SSC 発生限界応力とした。ノッチ底における実際の最大主応力は, 塑性拘束によっておおよそ降伏応力の 3 倍程度まで増加すると考えられる。試験温度は 4, 24, 44 °C の 3 条件とし, 試験期間は 336 時間とした。

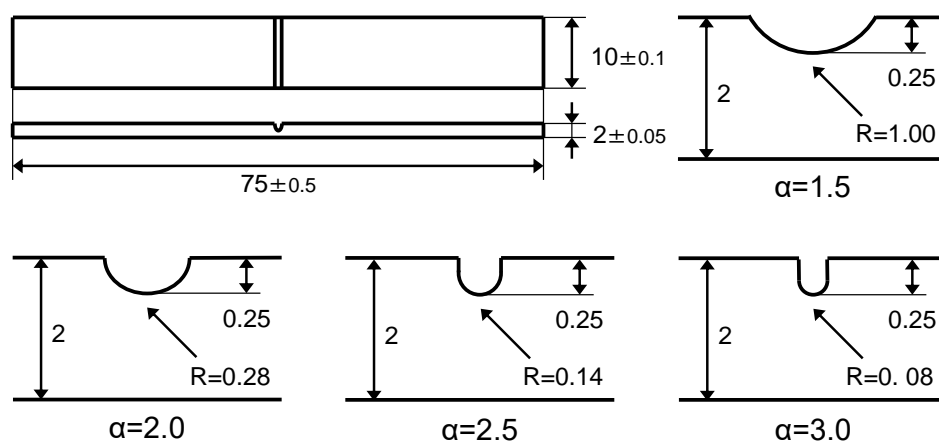


Fig. 2-1: Notched four-point bent beam specimen.

#### 2-2-4 水素透過試験

水素侵入挙動と水素拡散係数を評価するため、ダブルセルを用いた水素透過試験を実施した。水素透過試験片は 1.5 mm 厚みの円盤を用い、水素透過面積は  $19.6 \text{ mm}^2$  である。アノード側のセル（水素検出側）に面する試験片表面には Ni メッキを施した。アノード側のセルは 1 規定の NaOH 水溶液で満たし、0V vs. SCE の電位を印加した。カソード側のセルは試験溶液で満たした。

水素透過電流は長期間の水素透過試験により評価した。試験溶液は Sol. A ならび B' である。試験温度は 4, 14, 24, 34 °C の 4 条件とし、試験期間は 336 時間とした。一方で、水素拡散係数  $D$  の評価のために短時間の水素透過試験を実施した。焼戻し後の供試鋼ならびに冷間加工を付与し材料を用いて、水素拡散係数  $D$  に及ぼす環境温度と冷間加工の影響を評価し、塑性変形領域の水素濃度の見積もりに用いた。冷間加工には冷間圧延を用いて、板厚を 40% 減じる加工とした。試験溶液は Sol. A とし、試験温度は 4, 24, 44 °C の 3 条件とした。

#### 2-2-5 吸蔵水素濃度測定

吸蔵水素濃度に及ぼす環境温度と塑性変形の影響を調査するため、各種条件で水素を吸蔵させた試験片に対し TDS を用いて水素濃度の分析を行った。塑性変形は丸棒引張試験片に対して一軸引張によって負荷し、そのひずみ量は供試鋼の伸びは 20% 未満であるため 5, 10, 15% の 3 条件とした。塑性変形を付加した後、試験片は引張応力を付加せずに Sol. A 環境に浸漬した。環境温度は 4, 24 °C の 2 条件である。浸漬試験の後、TDS を用いて試験片を室温から 10 °C/min で 600 °C まで昇温し、放出された水素を四重極分極装置にて分析を行い、水素濃度を評価した。

### 2-3 結果

#### 2-3-1 水溶液中の $\text{H}_2\text{S}$ 濃度

0.1 MPa の  $\text{H}_2\text{S}$  ガスを飽和させた 5wt% NaCl + 0.5wt%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  水溶液 (Sol. A) 環境に溶存した  $\text{H}_2\text{S}$  濃度をヨウ素滴定法で評価した結果を Fig. 2-2 に示す。得られた  $\text{H}_2\text{S}$  濃度の環境温度依存性については、熱力学ソフトウェア Factsage を用いた計算結果と良い一致を示した<sup>[11-12]</sup>。同じ  $\text{H}_2\text{S}$  ガス分圧下では、温度の低下に伴い水溶液中の  $\text{H}_2\text{S}$  濃度は増加した。水溶液中の  $\text{H}_2\text{S}$  は鉄鋼材料中への水素侵入を促進する効果を有するため、SSC 感受性に及ぼす環境試験温度の影響を検討する際に  $\text{H}_2\text{S}$  濃度の温度依存性は重要な因子となると考えられる。

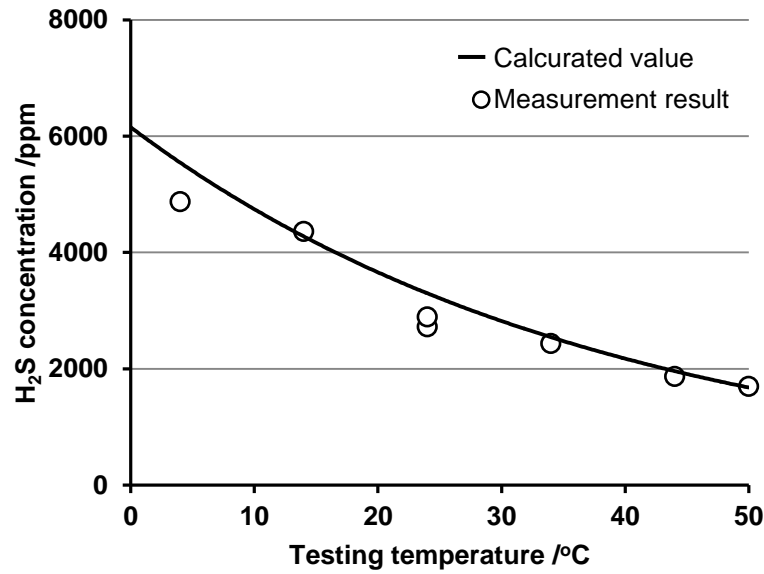


Fig. 2-2: Effect of temperature on H<sub>2</sub>S concentration in aqueous solution (0.1 MPa H<sub>2</sub>S).

### 2-3-2 SSC 感受性に及ぼす環境温度の影響

Sol. A ならびに B' 環境中の DCB 試験で得られた  $K_{ISSC}$  に及ぼす試験温度の影響について、Fig. 2-3 に示す。結果から明らかなように、試験温度の低下に伴い  $K_{ISSC}$  の明確な低下が確認された。その低下の大きさは、1 °C あたり約  $-0.5 \text{ MPa m}^{0.5}$  であった。Sol. A と Sol. B では溶液組成や初期 pH が異なるものの、 $K_{ISSC}$  はほぼ同等の結果であり、明確な差はみられなかった。従って、 $K_{ISSC}$  に及ぼすこれらの影響は比較的小さいと考えられる。

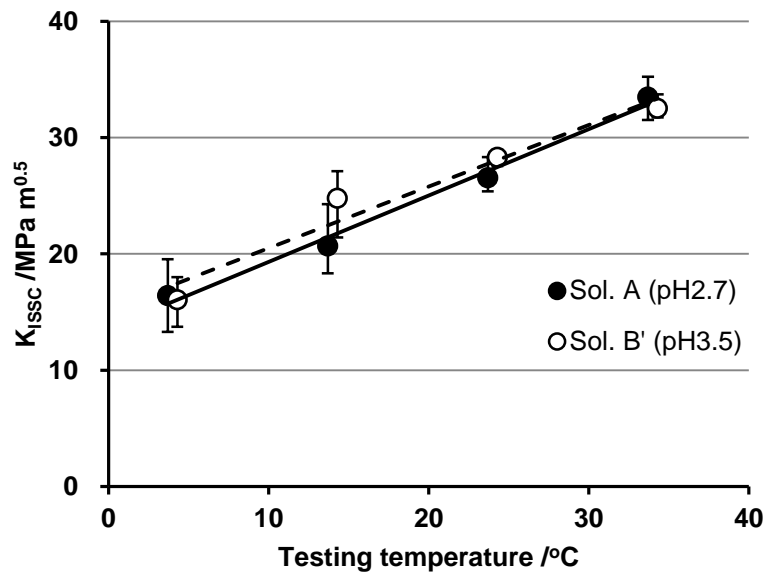


Fig. 2-3: Effect of testing temperature on  $K_{ISSC}$  value (DCB test, 0.1 MPa H<sub>2</sub>S).

DCB 試験片の腐食減量から求めた腐食速度に及ぼす試験温度の影響について、Fig. 2-4 に示す。腐食速度は試験温度に依存し、低温環境ほど腐食速度は低下した。Sol. A と Sol. B' では腐食速度に差が確認され、特に高温環境においては初期 pH の低い Sol. A よりも Sol. B' において高い腐食速度を示した。この結果は、水溶液中の酢酸と酢酸ナトリウムの増加によって引き起こされたと考えられる。Sol. A 中で生成された、試験片上の腐食生成物を SEM で撮影した結果を Fig. 2-5 に示す。左側の写真は 4 °C 環境での腐食生成物を示しており、薄く（約 15  $\mu\text{m}$ ）かつ疎な腐食生成物が確認された。右側の写真は 24 °C 環境での腐食生成物を示しており、厚く（約 60  $\mu\text{m}$ ）かつ密な腐食生成物が確認された。これらの腐食生成物の厚さは腐食速度の結果を反映したものとなっている。

Sol. A ならびに B' 環境中の 4 点曲げ試験で得られた SSC 発生限界応力に及ぼす試験温度の影響について、Fig. 2-6 に示す。縦軸に示す SSC 発生限界応力は負荷応力と応力集中係数の積によって計算しており、最大主応力に相当する。図中の上矢印は、試験を実施した最も高い応力条件でも SSC が発生せず、SSC 限界応力がプロットよりも高いことを意味する。44 °C 環境では今回試験を実施したいずれの応力水準であっても割れは発生せず、水素脆化感受性が低いことが分かった。24 °C 環境ではいくつかの高い応力条件において割れが発生した。これらの温度環境に比べ、4 °C 環境ではより低い応力条件で割れが発生し、高い水素脆化感受性を持つことがわかった。

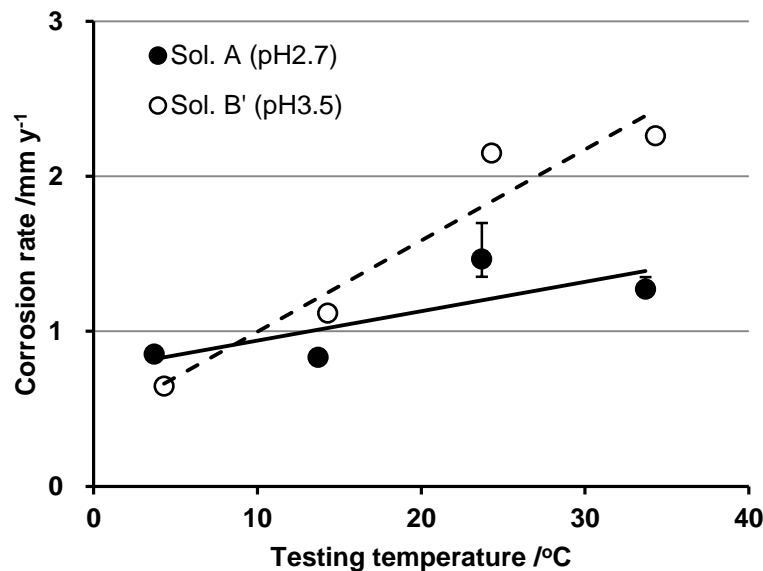


Fig. 2-4: Effect of testing temperature on corrosion rate (DCB test specimen, 0.1 MPa  $\text{H}_2\text{S}$ , 336 h, weight loss method).

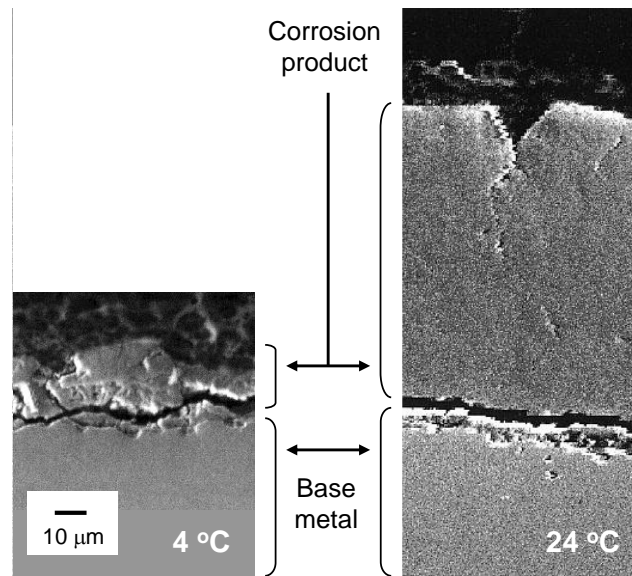


Fig. 2-5: Corrosion products on the DCB specimens produced at 4 °C (left) and 24 °C (right) environment (solution A, 0.1 MPa H<sub>2</sub>S, 336 h, SEM).

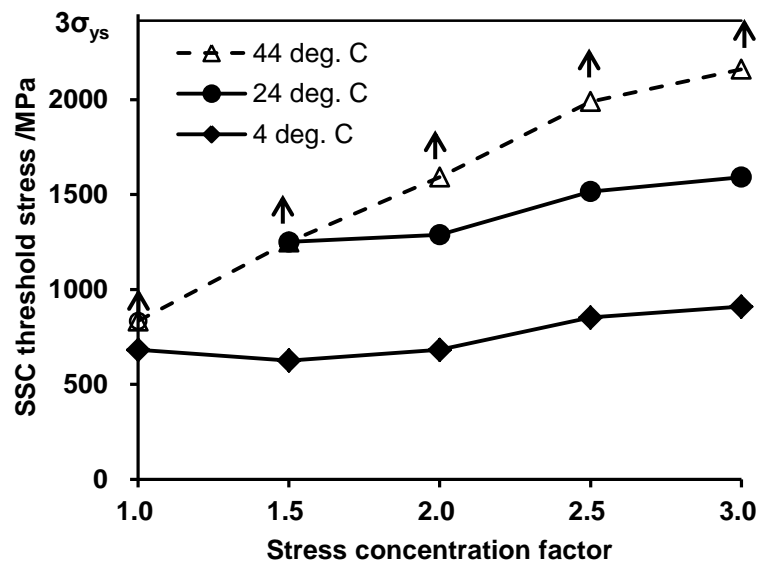


Fig. 2-6: Effect of testing temperature on SSC threshold stress (4PB test, solution A, 0.1 MPa H<sub>2</sub>S, 3σ<sub>YS</sub> is 2415 MPa).



### 2-3-3 水素吸蔵に及ぼす試験温度と塑性変形の影響

水素透過試験で得られた水素透過係数  $J$  に及ぼす試験温度の影響について、Fig. 2-7 ならびに 2-8 に示す。試験開始時つまり  $\text{H}_2\text{S}$  飽和直後の水素透過電流値は、全ての試験条件の中で、 $34^\circ\text{C}$  にて最大の値を示し、温度の低下に伴い水素透過電流値は低下した。また温度が高い側の条件では、水素透過電流値は時間の経過に伴い低下した。電流値低下の原因については、腐食生成物層の形成に伴うものと考えられる。水素透過電流値は両試験溶液において腐食速度の結果と対応している。水素拡散係数  $D$  に及ぼす冷間加工と試験温度の影響について Fig. 2-9 に示す。水素拡散係数は試験温度の低下に伴い減少する傾向を示し、また冷間加工の付与によって顕著に低下した。

水素透過試験結果より、材料の表面水素濃度  $C$  は式 2-1 により計算することが出来る。

$$C(\text{mass ppm}) = \frac{10^6 \times J_\infty l}{FDSd} \quad (2-1)$$

ここで、 $J_\infty$  は定常透過電流値、 $l$  は試験片厚み、 $F$  は Faraday 定数、 $S$  は透過面積、 $d$  は鉄の密度である。今回の試験においては、水素透過電流は時間とともに変動しており定常値とは言えないが、この値を用いて表面水素濃度を見積もることとした。また、水素透過電流値は冷間加工によって低下しないという仮定をおいた。水素吸収挙動自体は表面反応であり、冷間加工による材料内部の欠陥密度の変化は影響が小さいと判断したためである。このような仮定のもとで計算した表面水素濃度を Fig. 2-10 に示した。焼戻しマルテンサイトの場合は、表面水素濃度は試験温度に依存せずほぼ一定の値となった。その水素濃度は約 10 mass ppm と見積もられた。一方で、40%の冷間加工を加えた材料では、極めて高い水素濃度になると計算され、その水素濃度は変動する水素透過電流値のどの値を採用するかによるが、60～200 mass ppm と見積もることができ、その値は焼戻しまま材に比べ 6～20 倍とあった。その水素濃度の増分は強く試験温度に依存し、温度の低下に伴い水素濃度は高く見積もられた。

丸棒引張試験片を用いた、吸蔵水素濃度に及ぼす引張ひずみと試験温度の影響について Fig. 2-11 に示した。この図において吸蔵水素濃度は無ひずみ材で測定された水素濃度を基準とした相対値として示した。10%を超える塑性変形を付与することにより、吸蔵水素濃度は急激に増加し、その増加は低温環境で顕著であった。この塑性変形に伴う水素濃度の増加は、変形によって生成した格子欠陥の増加に起因すると考えられる。

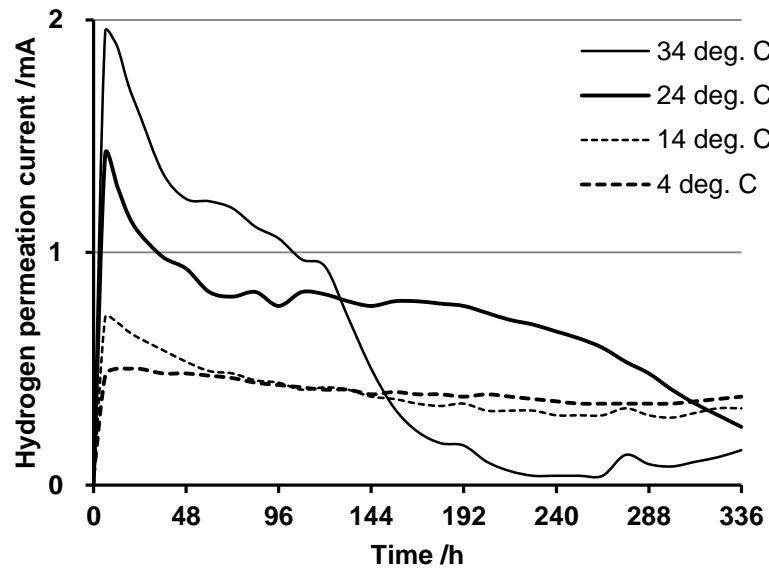


Fig. 2-7: Effect of testing temperature on hydrogen permeation current (solution A, 0.1 MPa  $H_2S$ ).

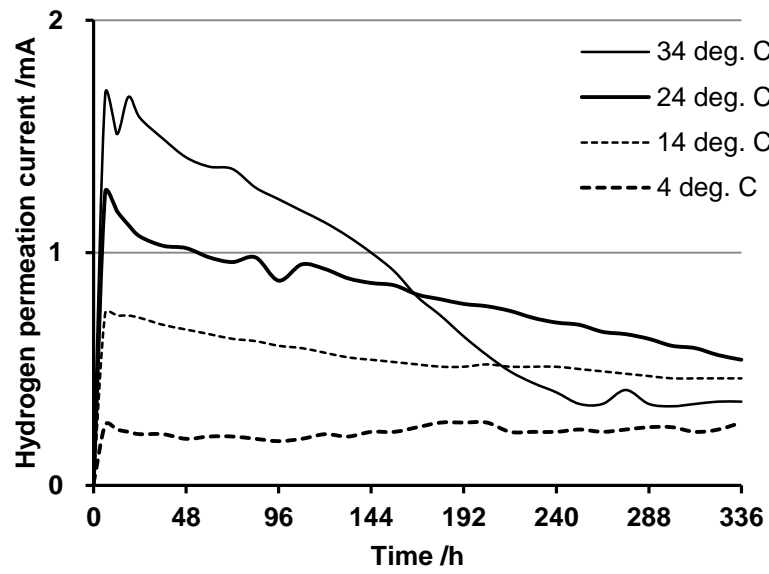


Fig. 2-8: Effect of testing temperature on hydrogen permeation current (solution B', 0.1 MPa  $H_2S$ ).

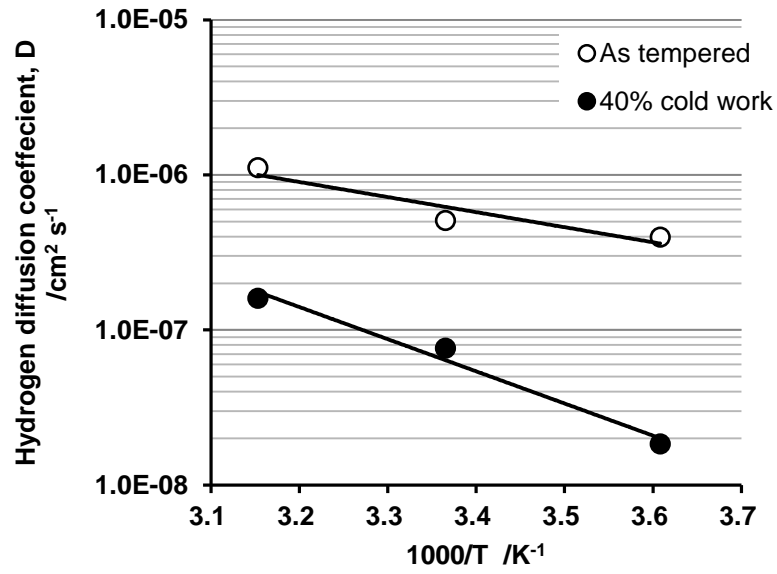


Fig. 2-9: Effects of cold working and testing temperature on hydrogen diffusion coefficient (hydrogen permeation test, solution A, 0.1 MPa H<sub>2</sub>S).

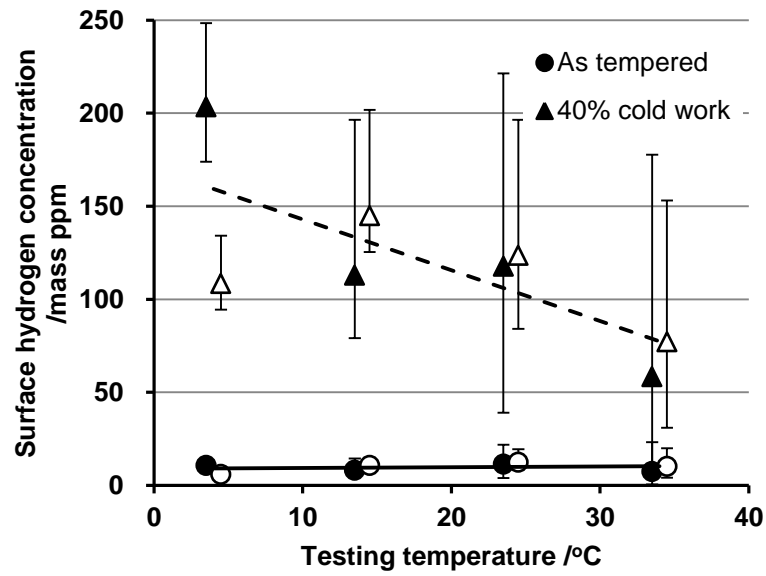


Fig. 2-10: Calculated surface hydrogen concentration using both the hydrogen permeation current and hydrogen diffusion coefficient (solid mark: solution A, open mark: solution B').

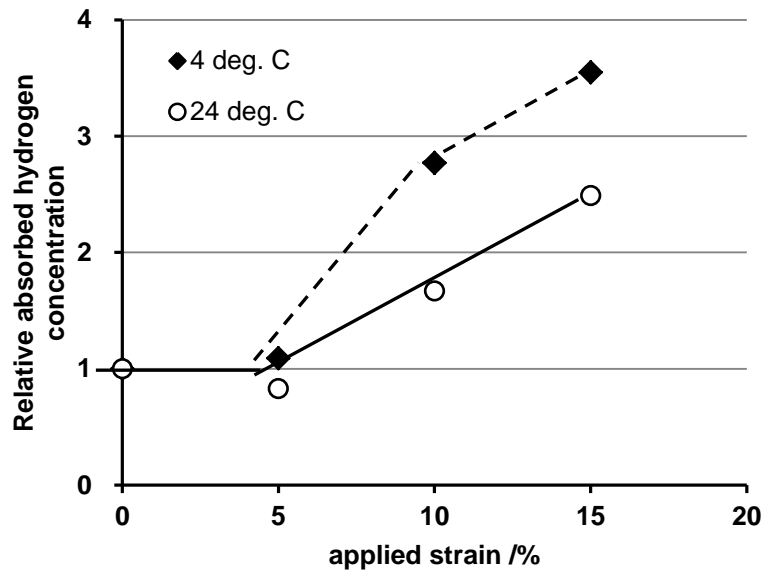


Fig. 2-11: Effects of tensile strain and testing temperature on the absorbed hydrogen concentration.

## 2-4 考察

DCB 試験ならびに 4 点曲げ試験の結果の結果、試験温度の低下にともなう SSC 発生限界応力の低下が確認された。このような温度低下に伴う SSC 感受性の増加について、水素侵入、吸蔵、さらにはき裂の発生、進展箇所における水素集積の観点から考察を行った。

### 2-4-1 水素吸蔵に及ぼす試験温度の影響

腐食反応、水素侵入ならびに水素拡散係数に及ぼす環境温度の影響を以下にまとめる。サワー環境における腐食速度は試験温度の低下に伴い減少した。水素透過電流もまた試験温度の低下に伴い減少した。水素拡散係数は試験温度の低下に伴い減少し、特にその低下は冷間加工された材料で顕著であった。以上の結果から、水素吸蔵に及ぼす温度の影響について議論する。

吸蔵水素濃度は鉄鋼材料の SSC 感受性を理解する上で最も重要な因子だといえる。一般的に、同じ材料での比較では、水素濃度の増加は SSC 感受性の増加を引き起こす。式 2-1 に示した通り、鋼中の水素濃度は水素透過試験結果から見積もることができるとされる。水素濃度は水素透過電流と比例の関係にあり、水素拡散係数に対しては反比例の関係にある。鋼中の水素拡散が速くなれば、鋼中に侵入した水素は速やかに拡散し外部に放出され则认为られる。一方で、水素の拡散が遅くなれば、鋼中に侵入した水素は長時間鋼中にとどまることになる。従って、材料の水素トラップ能は水素拡散係数  $D$  の逆数に比例する。試験温度の増加は腐食速度を増大させた。サワー環境は pH が低い酸性環境で、溶存酸素が含まれない環境であるため、腐食反応における主要なカソード反応は水素発生反応である。

従って、鋼の表面で生成した水素量は腐食速度に比例すると考えてよい。水素の一部は表面から水素ガスになって離脱していくものの、 $H_2S$  の持つ水素侵入促進効果により<sup>[13]</sup>、多くの水素は鋼中に吸蔵される。従って、水素透過電流の温度依存性は腐食速度で確認された温度依存性から理解できる。高温側の環境では時間経過に伴う水素透過電流の減衰が確認されたが、これに関しては鋼材表面の厚く、密な腐食生成物に起因する腐食速度の低下が原因であると考えられる。SSC 試験中においても水素透過試験と同様に時間経過にともない水素侵入量の変動していると考えられ、SSC 試験結果への影響が懸念されるものの、水素侵入速度とき裂進展に相関があるかは不明確である。低温環境においては、腐食速度や水素透過電流はより高温の環境に比べて小さい。しかしながら、0.1 MPa の  $H_2S$  を飽和させた Solution A ならびに B' の 4 °C 環境における水素透過電流値は、SSC を発生させるために十分な水素を供給していたと考えられる。低温環境においては、溶液中の  $H_2S$  濃度が高まることも水素侵入促進に寄与していると考えられる。

低温環境における焼戻しまま材料の水素拡散係数は、より高温環境での水素拡散係数よりも小さい。水素拡散係数に及ぼす試験温度の影響は、式 2-1 に示した通り、水素濃度の観点からは水素侵入への影響とは逆の挙動を示す。これらの影響の寄与から、見積もられた水素濃度は、本研究での試験温度範囲において、試験温度に関係なくほぼ一定であると考えられた。しかしながら、DCB 試験と 4 点曲げ試験の結果では、明確に SSC 感受性が温度に依存する傾向を示した。この傾向については材料中の平均水素濃度の観点からは説明ができない。

#### 2-4-2 水素集積に及ぼす塑性変形の影響

DCB 試験の場合、SSC 感受性に及ぼす温度の影響を説明するためには、き裂先端の応力集中領域における局所水素集積を議論する必要がある。なぜなら SSC 感受性は応力集中領域における局所の応力と局所の水素濃度に支配されられるためである。しかしながら、室温における鋼中の水素の拡散速度は極めて速く、試験片における局所水素濃度を既存の水素分析方法で定量評価することは不可能といつてよい。そこで、以下のように局所水素濃度に及ぼす温度の影響を見積もることとした。

水素濃度に及ぼす応力の影響については報告があり<sup>[14-16]</sup>、引張応力下における水素濃度  $C_s$  は以下の式 2-2 で示される。

$$C_s = C_0 \exp\left(\frac{\Delta\sigma \cdot V_H}{3RT}\right) \quad (2-2)$$

ここで  $C_0$  は材料中の平均水素濃度、 $\Delta\sigma$  は負荷応力、 $V_H$  は水素のモル体積 ( $2 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ )、 $R$  は気体定数 ( $=8.31 \text{ J/K mol}$ )、 $T$  は絶対温度である。この式 2-2 を用いて、引張応力下の水素濃度に及ぼす温度の影響を見積もった結果が Fig. 2-12 である。環境温度の低下に伴い、

相対的な水素濃度は増加する傾向を示すものの、その増加の度合いは小さい。また、低温ほど降伏応力の上昇が生じることから、き裂先端における最大応力についても若干の上昇があってもよい。しかしながら、局所水素濃度における試験温度の影響は SSC 感受性における温度の影響を説明するには不十分であると思われる。

塑性変形を伴う冷間加工は水素濃度を増加させる。その水素濃度の増加は極めて大きく、特に低温環境で顕著であった。丸棒引張試験片を用いて塑性変形を付与し水素濃度の増加を昇温脱離法で評価した場合でも同様に、低温環境で水素濃度が増加する傾向が確認された。これらの塑性変形に伴う水素濃度増加の傾向は材料中で水素トラップサイトとして働く、格子欠陥の増加が原因であると考えられる。

塑性変形に伴う吸蔵水素濃度の増加の温度依存性は、格子欠陥における水素トラップ挙動に及ぼす温度の影響から説明ができる。塑性変形により、格子欠陥である転位や空孔が生成された際に、これらの欠陥は水素トラップサイトとして振る舞う。水素拡散係数  $D$  は格子欠陥と水素の間の結合エネルギー  $H_B$  に依存し、Oriani の式 2-3 から求められる<sup>[17]</sup>。

$$D = \frac{D_0}{1 + \exp(H_B/RT)(N_x/N_L)} \quad (2-3)$$

ここで  $D_0$  は結晶格子における水素拡散係数 ( $4.2 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ ; BCC Fe-H),  $N_x$  は単位体積あたりのトラップサイトの数,  $N_L$  は単位体積あたりの格子の数であり,  $N_x/N_L$  は格子欠陥密度を意味する。格子欠陥密度が十分に高い場合, 式 2-3 は以下のように書きなおすことができる。

$$D \approx D_0 \exp\left(\frac{-H_B}{RT}\right) \left(\frac{N_L}{N_x}\right) \quad (2-4)$$

水素透過試験では水素濃度は水素拡散係数  $D$  の逆数に比例することから、水素トラップ能  $W$  は式 2-5 のように書くことができる。

$$W \propto \frac{1}{D} \quad (2-5)$$

式 2-4 と 2-5 より、水素トラップ能  $W$  における試験温度と格子欠陥の結合エネルギーの影響を計算し、Fig. 2-13 に示した。ここで、各格子欠陥における結合エネルギーは Table 2-4 に示す値を用いた。

Table 2-4: Binding energy,  $H_B$ .<sup>[17, 18]</sup>

Pure - $\alpha$ iron	3.8 kJ/mol
Dislocation	25 kJ/mol
Vacancy	46 kJ/mol

Fig. 2-13 では 4 °C あるいは 44 °C における水素トラップ能を, 24 °C におけるトラップ能で規格化して示した。その結果から, 高い格子欠陥密度となる局所領域においては, 水素トラップ能は温度の低下に伴い相対的に増加する傾向が確認された。サワー環境においては, 多量の水素吸収が連続的に生じることから, 塑性変形によって新たに生成された水素トラップサイトに対して十分に水素が供給されるとみなすことができる。従って, Fig. 2-13 に示したように水素は環境温度に従い集積すると考えられる。

DCB 試験片におけるき裂先端の応力集中領域では塑性変形が生じると考えられる。多量の格子欠陥が局所的に生成され, それらの格子欠陥が, Fig. 2-14 に示したように, 特に低温環境において多量の水素をトラップすると考えてよい。これが低温環境で  $K_{ISSC}$  が低下する理由であるといえる。この考え方については, Fig. 2-9 に示した水素拡散係数の温度依存性における冷間加工の影響でも支持する結果が得られている。水素拡散の活性化エネルギー  $E_q$  はアレニウス式を用いた傾きから見積もることができ, その活性化エネルギーは冷間加工後試験片で 41 kJ/mol であり, 未加工試験片の 22 kJ/mol に対し, 高い値となった。これらの活性化エネルギーの差は, 格子欠陥の増加に起因する低温環境の水素集積度の増加を示している。4 点曲げ試験の場合, 平滑試験片や応力集中係数の低い切欠試験片では, 十分な塑性変形は生じていないものと思われる。しかしながら, 局所的な腐食に伴い応力集中が生じた際には, 局所的な塑性変形が生じ, DCB 試験と同様に温度に伴う水素集積が生じ水素脆化破壊につながったものと予想される。

ここまでの議論では, 水素濃度分布に及ぼす鉄鋼組織の影響については触れておらず, 転位や空孔の存在箇所以外では水素濃度は均一である前提だが, 実際には粒界と粒内あるいは析出物や介在物の周囲などでは水素濃度は異なっていると考えられる。ただし, 既存の水素分析手法や水素可視化手法ではその濃度分布を特定できず, その影響は考慮できていない上, 転位や空孔の密度に対して水素濃度がどう変化するかも平均的な情報に頼らざるを得ない。

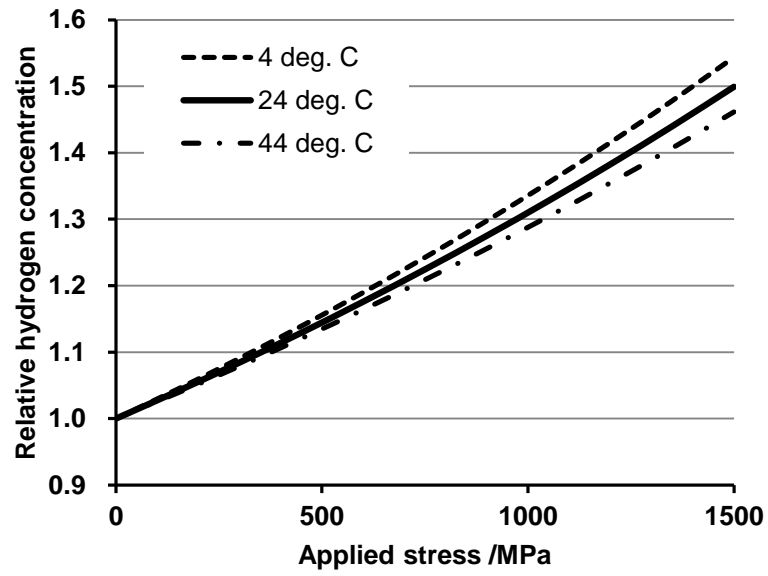


Fig. 2-12: Effect of tensile stress on the relative hydrogen concentration.

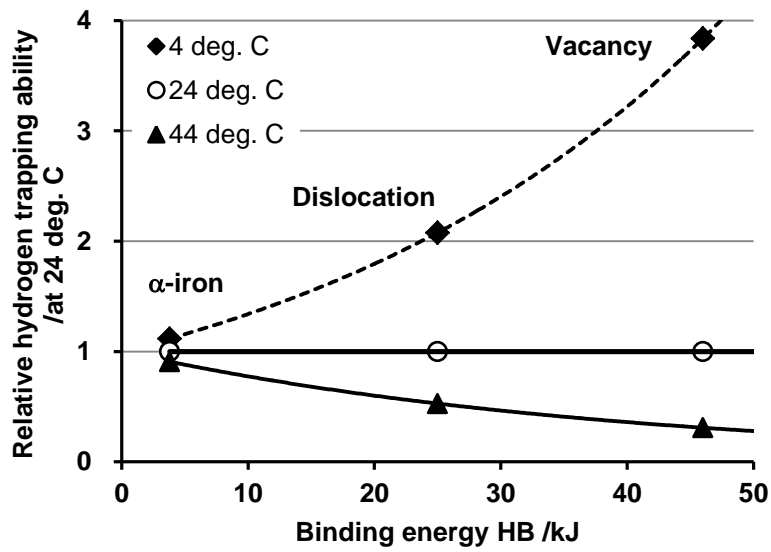


Fig. 2-13: Effect of lattice defect on local hydrogen trapping ability.



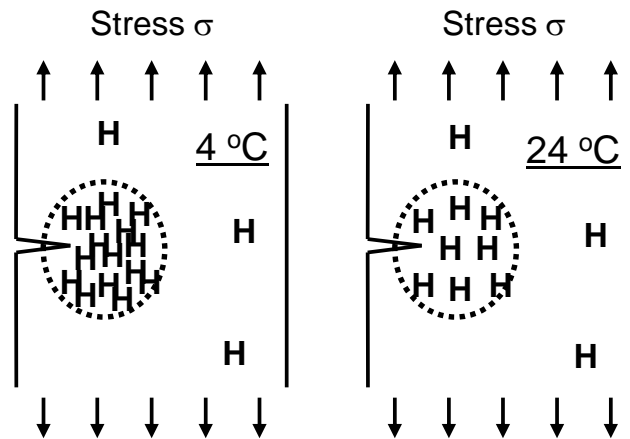


Fig. 2-14: Schematic of hydrogen accumulation at the crack tip area or high stress-concentration area.

### 2-4-3 水素脆化試験における試験温度の影響

高い応力集中を伴う評価法の場合には、塑性変形領域への水素集積から、低温環境にて SSC 感受性の増加が予想される。言い換えれば、低温環境における高い SSC 感受性の発現には、高応力の領域とともに、局所領域の水素濃度を増大させるだけの十分な水素の供給が必要である。

NACE TM0177 method D (DCB 試験) は既存の SSC 評価法の中で最も温度に敏感な試験であると考えられる。鉄鋼材料が DCB 試験のような応力状況で使用された場合には、低温環境で顕著な耐 SSC 性能の低下が引き起こされることが考えられる。従って、材料実機適用の事前材料評価では実際の応力と実際の適用温度での材料評価が必要である。そうでなければ、応力集中や塑性変形を伴う材料のサワー環境での使用、とりわけ低温環境での使用は避けるべきである。

SSC 感受性に及ぼす試験温度の影響の大きさは評価法に依存する。SSC 感受性に及ぼす温度の影響を評価する際には、SSC 試験の期間もまた重要である。水素拡散係数は強く温度依存性を示し、低温環境では水素拡散係数は小さい。従って、低温では局所的な塑性変形領域に水素が集積するまでにより長い時間を要する。試験期間を固定したままで得られた SSC 試験結果は間違った結論を与える可能性がある。本研究では DCB 試験と 4 点曲げ試験の両方に対し、試験片の大きさや水素拡散係数の観点から十分に長い時間を確保して SSC 評価を行った。本研究で議論した水素集積に及ぼす温度の影響については、材料や環境には依存しないと言える。ただし鋼中に十分な量の水素が侵入しない条件であった場合には、低温でも水素脆化感受性が低下する可能性がある。サワー環境においては、4 °C の環境であっても、腐食反応に伴い多量の水素が鋼中に吸蔵されるため、低温で SSC 感受性が増大した。一方で、水がない環境や水が凝固する低温環境では、腐食反応に伴う水素侵入は生じず、SSC は発生しない。さらに、大気腐食環境では、腐食反応によって鉄鋼材料中に侵

入する水素濃度は極めて小さく、このような場合には水素生成と侵入が水素脆化発生の支配因子となると考えられる。従って、十分な腐食反応と水素侵入が生じる温度領域において、最も低い温度が、水素脆化の観点で最も過酷な温度となるだろう。

## 2-5 結言

低合金鋼の SSC 感受性に及ぼす温度の影響について、DCB 試験と 4 点曲げ試験を用いて検討した。また温度の効果については、水素侵入、水素吸蔵、そしてき裂発生進展領域における水素集積の観点から議論した。結果については以下のとおりである。

- 1) DCB 試験で得られた  $K_{\text{ISSC}}$  は試験温度に依存し、試験温度の低下に伴い低下した。その低下の効果は  $-0.5 \text{ MPa m}^{0.5} / ^\circ\text{C}$  であった。
- 2) 試験温度の低下に伴い、4 点曲げ試験で得られた SSC 発生限界応力は低下した。
- 3) 塑性変形領域における水素濃度は温度低下に伴い急激に増加した。
- 4) SSC 感受性における試験温度依存性を説明するため、き裂発生進展領域に対応する塑性変形領域においては、温度の低下に伴い格子欠陥生成に起因した水素集積度が高まる、というメカニズムを提案した。
- 5) SSC 感受性における試験温度の影響の大きさは評価法に依存するため、実際に適用される応力と温度条件での材料評価が重要である。

## 2-6 参考文献

1. “Standard Test Method, Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in  $\text{H}_2\text{S}$  Environments”, ANSI/NACE TM0177, (Houston, TX: NACE International, 1996, 2005, and 2016).
2. “Guidelines on Materials Requirements for Carbon and Low Alloy Steels for  $\text{H}_2\text{S}$ -containing Environments in Oil and Gas Production”, European Federation of Corrosion Publications, Number 16 Third Edition (2009).
3. H. E. Townsend Jr., “Hydrogen Sulfide Stress Corrosion Cracking of High Strength Steel Wire”, Corrosion, 28 (1972), p. 39.
4. K. A. Kvenvolden, “Gas Hydrates – Geological Perspective and Global Change”, Reviews of Geophysics, 31 (1993), p. 173.
5. G. C. Guntz, C. P. Linne, and F. Puissochet, “DCB test - a Review of Critical Parameters”, Proceedings of Corrosion/99 (Houston, TX: NACE, 1999), Paper no. 606.
6. B. P. Miglin, L. A. Skogsberg, and W. D. Grimes, “Sulfide Stress Cracking of Low Alloy Steel - Uniaxial Tension and DCB Tests in Modified NACE Environment”, Proceedings of Corrosion/2005, (Houston, TX: NACE, 2005), Paper no. 05086.

7. K. Kobayashi, T. Omura, M. Ueda, and K Nakamura, "Effect of Testing Temperature on SSC Properties of Low Alloy Steel" Proceedings of Corrosion/2006 (Houston, TX: NACE, 2006), Paper no. 06127.
8. D. L. Sponseller, T. E. Sponseller, and B. E. Urband, "Sulfide Fracture Toughness of Low-alloy Steel OCTG in Mild Conditions at Room Temperature and 40 °F", Proceedings of Corrosion/2008 (Houston, TX: NACE, 2008), Paper no. 08107.
9. M. J. Cancio, T. E. Perez, and J. R. Collet-Lacoste, "A Mechanistic Approach to Sulfide Stress Cracking Resistance of High Strength OCTG Steels", Proceedings of Corrosion/2009 (Houston, TX: NACE, 2009), Paper no. 09098.
10. T. Omura, K. Kobayashi, and M. Ueda, "SSC Resistance of High Strength Low Alloy Steel OCTG in High Pressure H<sub>2</sub>S Environments", Proceedings of Corrosion/2009 (Houston, TX: NACE, 2009), Paper no. 09102.
11. C. W. Bale, P. Chartrand, S. A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. B. Mahfoud, J. Melancon, A. D. Pelton, and S. Peterson, "FactSage thermochemical software and databases", Calphad J., Vol. 26 (2002), pp. 189.
12. C. W. Bale, E. Belisle, P. Chartrand, S.A. Decterov, G. Eriksson, K. Hack, I. H. Jung, Y. B. Kang, J. Melancon, A. D. Pelton, C. Robelin, and S. Peterson, Calphad et al., "FactSage thermochemical software and databases - recent developments" Calphad J., Vol. 33 (2009), pp. 295.
13. B. J. Berkowitz and F. H. Heubaum, "The Role of Hydrogen in Sulfide Stress Cracking of Low Alloy Steels", Corrosion, 40 (1984), p. 240.
14. J. C. M. Li, R. A. Oriani, and L.S. Darken, "The Thermodynamics of Stressed Solids", Zeitschrift fur Physikalische Chemie Neue Folge, 49 (1966), 271.
15. H. A. Wriedt and R. A. Oriani, "Effect of Tensile and Compressive Elastic Stress on Equilibrium Hydrogen Solubility in a Solid", Acta Metallurgica, vol. 18 (1970), 753.
16. T. Doshida, H. Suzuki, K. Takai, N Oshima and T. Hirade, "Enhanced Lattice Defect Formation Associated with Hydrogen and Hydrogen Embrittlement under Elastic Stress of a Tempered Martensitic Steel", ISIJ International, vol. 52 (2012), 198.
17. R.A. Oriani, "The Diffusion and Trapping of Hydrogen in Steel", Acta Metallurgica, 18 (1970), 147.
18. S. M. Myers, S. T. Picraux, and R. E. Stoltz, "Defect Trapping of Ion-implanted Deuterium in Fe" J. Appl. Phys. 50 (1979), 5710.

## 第3章 高温、高圧サワー環境中における低合金油井管の環境助長割れ（EC）

### 3-1 背景と目的

油井，ガス井の高深度化が進むことで，油井管材料はより高温高圧の環境に晒される機会が増加している。 $\text{H}_2\text{S}$  ガスを随伴ガスとして含む井戸の場合，井戸が高深度化して井戸内の圧力が高まれば，随伴ガス中の  $\text{H}_2\text{S}$  の割合が同じであっても， $\text{H}_2\text{S}$  分圧は上昇することとなる。そのため，高温，高  $\text{H}_2\text{S}$  分圧の環境に対し，高強度の低合金油井管材料が適用される可能性が高まることとなり，同環境において，どのような腐食現象や，SSC を含む環境助長割れ（EC, Environmental cracking）現象が生じるかを理解しておくことが重要である。

一般的な SSC 評価条件である NACE TM0177 solution A<sup>[1]</sup>の環境は， $\text{H}_2\text{S}$  分圧が 0.1 MPa，温度が 24 °C の環境であるが，近年では適用環境に応じた評価である FFP (fitness-for-purpose) 試験を適用する機会が増えている。このような背景から SSC に影響する環境因子に関して多くの研究結果が報告されているが，SSC 評価法で適用される 0.1 MPa（大気圧）を超えた高  $\text{H}_2\text{S}$  分圧環境における SSC 感受性に関する報告例は極めて限られている。そこで，高  $\text{H}_2\text{S}$  分圧条件での SSC ならびに EC 感受性を明確化することで，既存の低合金油井管材料を高温高圧井へ適用することが可能かどうかを検証する必要がある。

高  $\text{H}_2\text{S}$  分圧となる井戸における腐食環境の多様性を理解するためには， $\text{H}_2\text{S}$  の存在状態を知っておく必要がある。そこで， $\text{H}_2\text{S}$ - $\text{H}_2\text{O}$  状態図を Fig. 3-1 に示す<sup>[2]</sup>。図中の曲線 ac は  $\text{H}_2\text{S}$  の液相と気相の境界線である。c の点は臨界点を意味し，これよりも高温かつ高圧の環境では液相と気相の区別がない超臨界環境となる。曲線 de は気相または液相の  $\text{H}_2\text{S}$  とハイドレートの境界線である。サワー環境として定義される環境は，水に  $\text{H}_2\text{S}$  ガスが溶け込んだ環境であるので， $\text{H}_2\text{S}$  が気相，または超臨界となる条件である。池田ら<sup>[3, 4]</sup>は高圧の  $\text{H}_2\text{S}$  ガスと  $\text{CO}_2$  ガスを含む環境にて，ラインパイプ用鋼の水素吸蔵挙動と HIC 感受性を評価した結果， $\text{H}_2\text{S}$  と  $\text{CO}_2$  の分圧の上昇に伴い吸蔵水素濃度と HIC 感受性が増大する傾向があると報告している。さらに，1 MPa  $\text{H}_2\text{S}$  と 1 MPa  $\text{CO}_2$  の混合条件は NACE TM0177 で規定される 0.1 MPa  $\text{H}_2\text{S}$  条件よりも過酷な条件であることを示している。木村ら<sup>[5]</sup>は 5wt% NaCl 水溶液を用いて，高  $\text{H}_2\text{S}$  分圧条件における，ラインパイプ用鋼の水素透過能と HIC 感受性について調査し，高  $\text{H}_2\text{S}$  分圧では材料中への水素侵入が加速される，との結論を得ている。しかしながら，その加速効果は 0.5 MPa  $\text{H}_2\text{S}$  条件で最大化し，それ以上の高  $\text{H}_2\text{S}$  分圧では逆に低下する傾向を示した。宮坂ら<sup>[6]</sup>は，低合金油井管材料を用いた 3 点曲げ試験により，高  $\text{H}_2\text{S}$  分圧条件と 0.1 MPa  $\text{H}_2\text{S}$  条件の間でサワー環境の過酷さを比較し，室温かつ 0.1 MPa  $\text{H}_2\text{S}$  の NACE 規格の条件は，高  $\text{H}_2\text{S}$  分圧環境をカバーできる，すなわち大きな差はないとの見解を示した。大村ら<sup>[7]</sup>は 110 ksi グレードの低合金油井管を用いて，DCB 試験で得られる  $K_{\text{ISSC}}$  に及ぼす  $\text{H}_2\text{S}$  分圧の影響を，0.1～1.5 MPa の範囲で調査し， $\text{H}_2\text{S}$  分圧の上昇に伴い  $K_{\text{ISSC}}$  が低下する傾向を確認した。また Thebault ら<sup>[8]</sup>も 95 ksi グレードの低合金油井管を用いて，同様の結果を報告している。ただし今日では，いくつかの高温高圧井において 1.5 MPa を超える高い

H<sub>2</sub>S 分圧となる環境も存在するが、そのような高温高 H<sub>2</sub>S 分圧における低合金油井管材料の腐食挙動や EC 感受性についての報告はない。

本研究では、高 H<sub>2</sub>S 分圧環境における低合金油井管材料の EC 感受性を調査することを目的とし、H<sub>2</sub>S 分圧は 10 MPa まで、試験温度は 150 °C までの条件で、4 点曲げ試験を実施した。また腐食減量、材料中の吸蔵水素濃度、材料表面に生成した腐食生成物の評価を行った。その上で、割れ感受性に及ぼす H<sub>2</sub>S 分圧、試験温度、試験期間の影響について検討し、得られた結果について腐食反応、水素侵入、腐食生成物の保護性の観点から議論を行った。

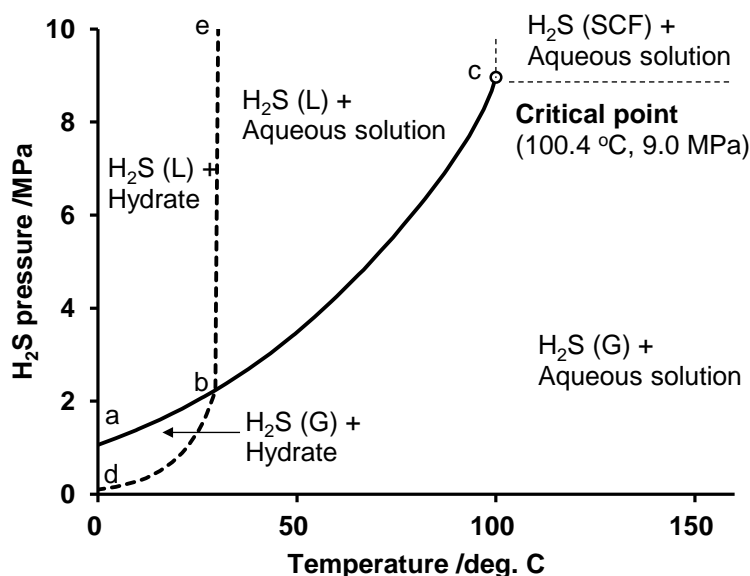


Fig. 3-1: Pressure–temperature phase diagram for the H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>O system.

## 3-2 実験

### 3-2-1 供試鋼

95 ksi グレード (YS 655 MPa 級) ならびに 110 ksi グレード (YS 758 MPa 級) の低合金油井管を供試鋼として用いた。Table 3-1 に化学組成を示す。これらの材料を、焼き入れ、焼戻しの熱処理により焼戻しマルテンサイト組織とした。機械的特性を Table 3-2 に示す。ここで 95A ならびに 110A は耐食性油井管 (sour grade) に相当する材料であり、NACE TM0177 で規定される method A (定荷重試験) において H<sub>2</sub>S 分圧が 0.1 MPa、試験温度が 24 °C の条件で SSC が発生しない材料である。一方で 110B は非耐食性油井管 (non-sour grade) で、上記試験を実施すれば破断が生じる材料である。

Table 3-1: Chemical compositions of material/wt%.

Mark	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
95A	0.27	0.27	0.43	0.011	0.004	1.04	0.45
110A	0.27	0.29	0.42	0.009	0.001	1.05	0.70
110B	0.27	0.35	1.32	0.010	0.006	0.52	0.11

Table 3-2: Yield strength of materials.

Mark	YS /ksi	YS /MPa
95A	96.2	663
110A	113.5	783
110B	120.7	832

### 3-2-2 4点曲げ試験

高圧  $\text{H}_2\text{S}$  環境における環境助長割れ (EC) 感受性を評価するため、4 点曲げ試験を採用した。試験片は  $2 \times 10 \times 75 \text{ mm}^3$  の平板試験片を用い、試験片の長手方向が鋼管の長手方向となるように試験片加工を行った。試験片表面は腐食浸漬前に研磨と脱脂を行った。試験条件を Table 3-3, 3-4 に示す。これらの試験環境は  $\text{H}_2\text{S}$ - $\text{H}_2\text{O}$  状態図において、 $\text{H}_2\text{S}$  がガスであり、 $\text{H}_2\text{O}$  が液体 (水) である環境、ならびに超臨界環境を選定した。臨界点は  $\text{H}_2\text{S}$  分圧が  $9.0 \text{ MPa}$ 、温度が  $100.4^\circ\text{C}$  である。ただし、condition 7 のみは不安定領域であり、 $\text{H}_2\text{S}$  ハイドレートを生成するために、 $\text{H}_2\text{S}$  分圧と温度の維持は難しいと考えられる条件である。試験溶液には 5wt%  $\text{NaCl}$  水溶液を用いた。溶液の pH 調整はしておらず、 $\text{NaCl}$  以外に酸等は添加していない。また 4 点曲げ試験片の浸漬試験を行うにあたり、比液量は  $20 \text{ ml/cm}^2$  以上を確保した。

4 点曲げ試験は EFC16<sup>[9]</sup>に従い、各試験条件に対し、材料毎に 2 枚の試験片を用いて評価を行った。ASTM (America Society foe Testing and Materials) G39.10<sup>[10]</sup>に従い、試験片の表面に、室温にて実降伏応力 (AYS : actual yield strength) の 90%の応力を負荷した。試験時間は、Table 3-3 の試験条件に対しては 720 時間 (一か月)、Table 3-4 の試験条件に対しては 2160 時間 (三か月) とした。

Table 3-3: Test conditions (720 h).

Test Condition	Testing temp. /°C	H <sub>2</sub> S p.p. /MPa	Water vapor pressure /MPa	Total pressure /MPa
1	24	1.0	0.003	1.00
2	45	1.0	0.010	1.01
3	66	1.0	0.026	1.03
4	80	1.0	0.048	1.05
5	107	1.0	0.131	1.13
6	150	1.0	0.491	1.49
7	24	1.5	0.003	1.50
8	66	3.0	0.026	3.03
9	80	5.0	0.048	5.05
10	107	5.0	0.131	5.13
11	150	5.0	0.491	5.49
12	107	10.0	0.131	10.13

Table 3-4: Test conditions (2160 h).

Test Condition	Testing temp. /°C	H <sub>2</sub> S p.p. /MPa	Water vapor pressure /MPa	Total pressure /MPa
11'	150	5.0	0.491	5.49
13	150	10.0	0.491	10.49

本研究ではオートクレーブを用いて高压浸漬試験を行った。オートクレーブ内に応力を負荷した試験片を設置した後、オートクレーブ内を真空に引き、窒素ガスを充てんするサイクルを複数回行い、オートクレーブ内の酸素を除去した。その後、別容器にて窒素を流して溶存酸素を除去済みの試験溶液を、外気に触れないようにオートクレーブ内に移し、試験温度まで昇温を行った。試験の condition 1～6 については、昇温完了後に、H<sub>2</sub>S 分圧を 1.0 MPa まで昇圧した。オートクレーブ内の全圧は、試験温度に依存する水の蒸気圧と H<sub>2</sub>S 分圧の和となる。試験の condition 7～13 については H<sub>2</sub>S 分圧が 1.0 MPa を超える圧力であって、液体 H<sub>2</sub>S を含むガスボンベからの加圧は困難であるため、必要量の液体 H<sub>2</sub>S を計算してオートクレーブ加熱前に注入した。試験温度は 24～150 °C の範囲である。大村らや Thebault ら<sup>[7, 8]</sup>は、試験の間に、溶液に H<sub>2</sub>S が溶解することによる H<sub>2</sub>S 分圧の低下分を補填

するため、特に室温環境で高  $\text{H}_2\text{S}$  分圧での試験を行う際に、数日毎に  $\text{H}_2\text{S}$  ガスによる再加圧を行うか、あらかじめ過剰な  $\text{H}_2\text{S}$  分圧を加圧しておく方法を提案している。しかしながら、本研究では試験中のガスの全圧ならびに  $\text{H}_2\text{S}$  分圧は全ての試験条件で保持されていた。これは試験容器中の液量が少なかったことと、高温環境においては試験溶液中へのガスの溶解量が少なくなることが原因であると考えられる。浸漬試験の後、試験片は純水とエタノールを用いて洗浄し、錆の発生を防ぐために完全に乾燥させた。

高温環境では材料の機械特性が変化することにより、試験片の応力緩和が生じると考えられる。一般に、温度上昇によりヤング率と  $\text{YS}$  は減少する。本研究の試験条件では、3% までの応力緩和を予想していたが、高温においてヤング率よりも  $\text{YS}$  の低下が大きかったために、 $\text{YS}$  に対する負荷応力の割合は逆に上昇した。従って、 $150^\circ\text{C}$  の環境においては 87%  $\text{YS}$  となると想定していたが、実際は 95%  $\text{YS}$  の応力負荷状態であった。ただし、実際の負荷応力は高温環境では低下している。また、試験片と応力負荷治具は高温環境で膨張を生じる。しかしながら、線膨張係数が小さかったため、本研究では負荷応力への寄与は小さいとみなした。

二つの試験片のうち、一方については腐食減量を測定するとともに、割れの有無を評価した。ブラシを使って腐食生成物を除去した後、試験片の重量を測定した。重量測定の後、試験片の側面が観察面となるように樹脂に埋め、光学顕微鏡と透過電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察を行った。もう一方の試験片については吸蔵水素濃度測定、腐食生成物分析、微小割れの有無の確認に用いた。試験片は浸漬試験後直ちに液体窒素で冷却し、試験片からの水素逃散を防止した。吸蔵水素濃度測定のため、4 点曲げ試験片の端部から 10 mm 長さで切断を行い、腐食生成物を除去した。水素分析は TDA を用いて、試験片を室温から  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  で昇温し、放出された水素を四重極分極装置にて分析をすることで、温度に対して放出水素のプロファイルが得られる。このプロフィールを積分することで水素量を得、試験片質量で除することで水素濃度を得た。水素分析のため切断した残りの試験片から、さらに 5 mm 長さで切断を行い、樹脂埋め後に側面から腐食生成物層の元素分析を行った。分析には EPMA (Electron probe micro analysis) を用い、元素分布を決定した。さらに切断後の試験片に対して、腐食生成物をブラシで落とし、その腐食生成物に対して  $\text{CoK}\alpha$  線源を用いた XRD (X-ray diffraction) 分析により腐食生成物の結晶構造を決定した。



### 3-3 結果

#### 3-3-1 環境助長割れ感受性

本研究では試験溶液の pH 調整を行っていない。その上、高圧試験中の pH 測定は難しく、溶液を取り出して pH を直接測定した場合には、溶液中のガス濃度は試験中とは異なるので、pH 測定値の信頼性に問題がある。そこで溶液中の pH を、熱力学ソフトウェア FactSage を用いて計算した<sup>[11, 12]</sup>。H<sub>2</sub>S 分圧が 1.0 MPa で温度が 24～150 °C の条件について、計算で得られた pH は 3.4～3.5 であった。また H<sub>2</sub>S 分圧が 5.0 MPa で温度が 80～150 °C の条件については、計算で得られた pH は 3.0～3.1 であった。すべての試験条件における 4 点曲げ試験結果を Fig. 3-2, 3-3, 3-4 に示した。各条件、材料に対し 2 本の試験を実施したが、全ての条件で 2 本は同じ結果を示した。材料 95A ならびに 110A においては、すべての試験条件でマクロな割れは確認できなかった。しかし、高温、高 H<sub>2</sub>S 環境では微小な孔食 (pitting) あるいは微小割れが確認され、それらは試験片の引張応力が負荷された箇所だけにのみ発生していた。材料 110B は比較的低温の環境ならびに H<sub>2</sub>S 超臨界環境においてマクロな割れが確認された。66 °C 以下の条件で発生した割れについては水素脆化機構に基づく SSC だと思われるが、超臨界環境での割れについては SSC であるとは言い切れない。

超臨界環境での浸漬試験後試験片の断面観察結果を Fig. 3-5 ならびに 3-6 に示す。試験片上の腐食生成物はあらかじめ除去されている。材料 95A と 110A の場合は、いくつかの微小割れが確認されたが、その深さは 20 μm 以下であり、鉄鋼材料中の非金属介在物よりも小さい。従って、ここでは微小割れではなくひび割れ (fissure) と定義する。107 °C、720 時間浸漬で確認されたひび割れと 150 °C、2160 時間浸漬で確認されたひび割れとを比較すると、深さに試験温度や試験期間の影響は見られなかった。ひび割れは伸びるよりも幅が広がる傾向があり、ひび割れ底の形状に起因する応力集中度は低下するとみなすことが出来る。従って、材料をさらに長時間、同環境に浸漬したとしてもその孔食あるいはひび割れは進展しないと結論づけた。これは材料 95A と 110A においては、孔食やひび割れはマクロな割れに成長しないことを意味する。一方で、材料 110B では孔食やひび割れは確認されなかったが、マクロな割れが超臨界環境で確認された。さらに、150 °C、2160 時間浸漬の条件では、腐食生成物がき裂表面に確認された。

結論として、材料 95A と 110A は H<sub>2</sub>S 分圧が 10 MPa 以下、温度は 150 °C までの超臨界環境を含むすべてのサワー環境においてマクロな割れは発生せず、これらの材料は広い温度、H<sub>2</sub>S 分圧環境の井戸に対して適用が可能であるといえる。逆に材料 110B は、110A と同じ強度グレードではあるが、室温近傍の環境だけではなく、高温かつ高 H<sub>2</sub>S 分圧環境においてもマクロな割れが発生しており、割れ感受性を持たない特定の井戸環境にしか適用することは出来ないといえる。

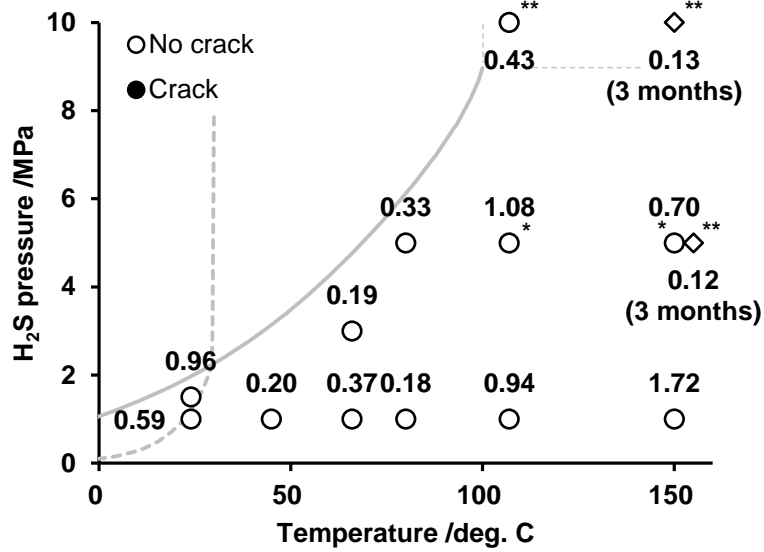


Fig. 3-2: EC susceptibility of 95A as a function of temperature and H<sub>2</sub>S partial pressure (circle: 720 h, diamond: 2160 h), \*: Pitting, \*\*: Fissure, number: corrosion rate (g/m<sup>2</sup>/h).

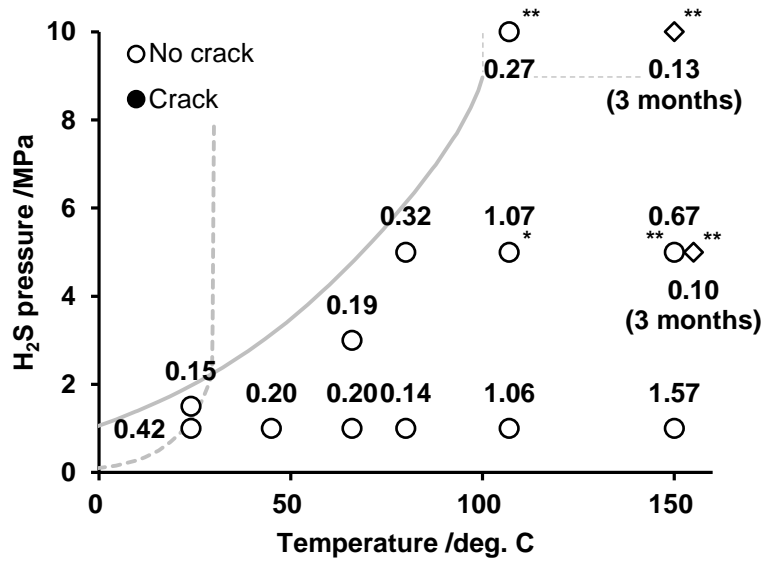


Fig. 3-3: EC susceptibility of 110A as a function of temperature and H<sub>2</sub>S partial pressure (circle: 720 h, diamond: 2160 h), \*: Pitting, \*\*: Fissure, number: corrosion rate (g/m<sup>2</sup>/h).

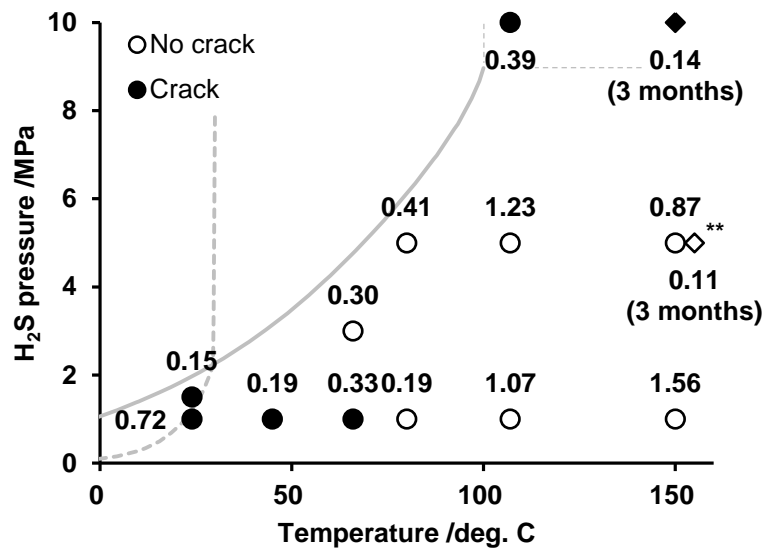


Fig. 3-4: EC susceptibility of 110B as a function of temperature and H<sub>2</sub>S partial pressure (circle: 720 h, diamond: 2160 h), \*: Pitting, \*\*: Fissure, number: corrosion rate (g/m<sup>2</sup>/h).

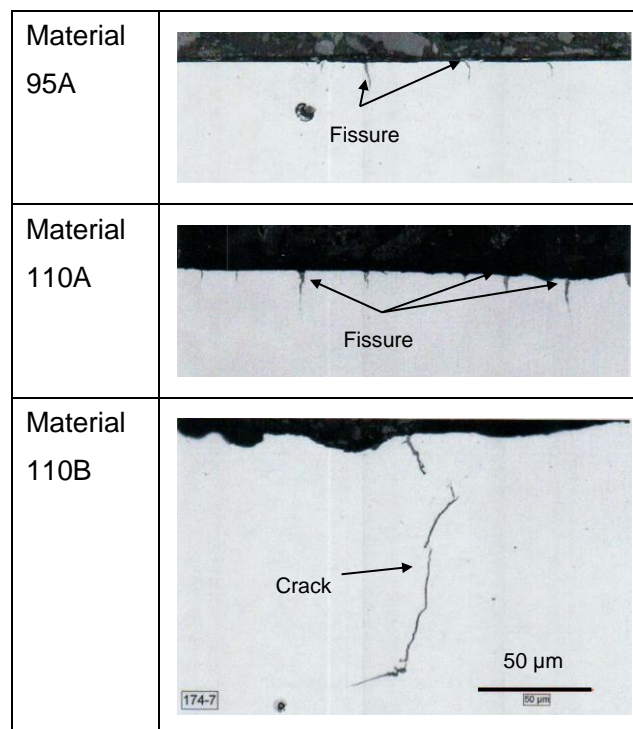


Fig. 3-5: Cross-sectional observations of 4PB test specimens tested in 10 MPa H<sub>2</sub>S at 107 °C for 720 h.

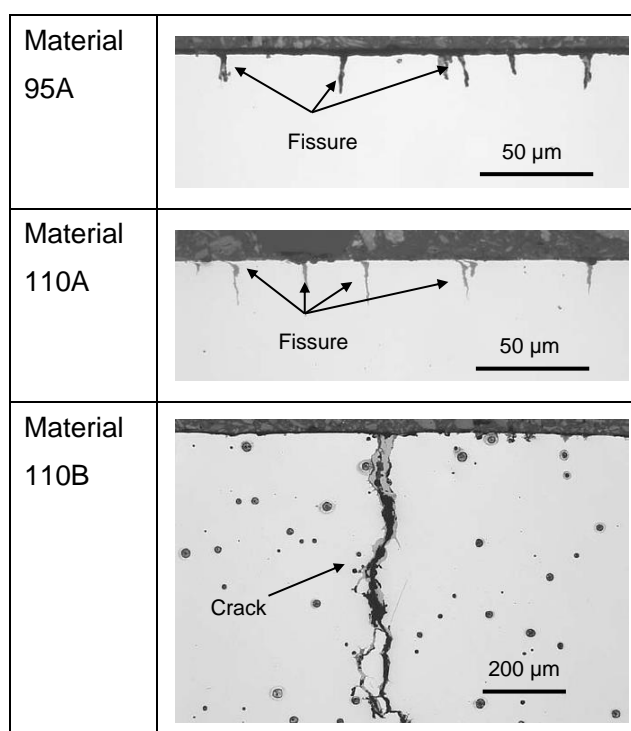


Fig. 3-6: Cross-sectional observations of 4PB test specimens tested in 10 MPa H<sub>2</sub>S at 150 °C for 2160 h.

### 3-3-2 腐食速度と水素濃度

Fig. 3-2, 3-3, 3-4 中の数字は、各環境に浸漬された試験片の腐食減量から計算した腐食速度を示している。腐食速度は試験環境に強く依存していた。典型的な例として、H<sub>2</sub>S 分圧が 1.0 MPa の環境において、腐食速度に及ぼす温度の影響を Fig. 3-7 に示す。腐食速度は、材料に依存せず、二つの異なる温度依存性を示した。試験温度が 80 °C 以下では試験温度の上昇に伴い腐食速度は減少し、逆に 80～150 °C の領域では、試験温度の上昇に伴い腐食速度は増加した。温度が 24 °C の環境の腐食速度については材料によってばらつきが大きい、その原因として、環境中に H<sub>2</sub>S ハイドレートを生成することにより、環境が不均一であった可能性が考えられる。もしハイドレートが試験片表面に生成した場合には、腐食速度は顕著に低下すると考えてよい。

TDA で測定された、材料 110A 中に含まれていた水素濃度の評価結果を Fig. 3-8 に示す。H<sub>2</sub>S 分圧が 1.0 MPa の環境において、試験温度の上昇に伴い水素濃度は低下した。この結果は、水素濃度の観点からは、試験温度の上昇に伴い SSC 発生リスクは低下していることを意味する。高 H<sub>2</sub>S 分圧環境における水素濃度は、H<sub>2</sub>S 分圧が 1.0 MPa の環境よりも高い。この結果は、H<sub>2</sub>S 分圧の上昇に伴い SSC 発生リスクは増加していることを意味する。

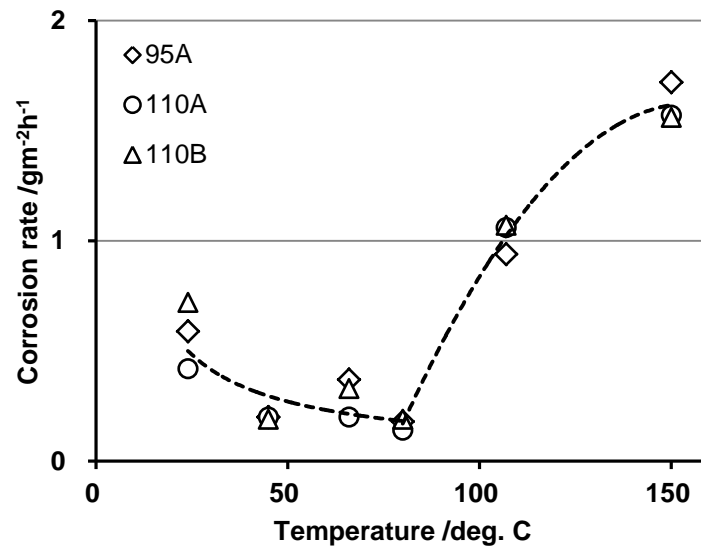


Fig. 3-7: Effect of testing temperature on corrosion rate at 1.0 MPa H<sub>2</sub>S partial pressure.

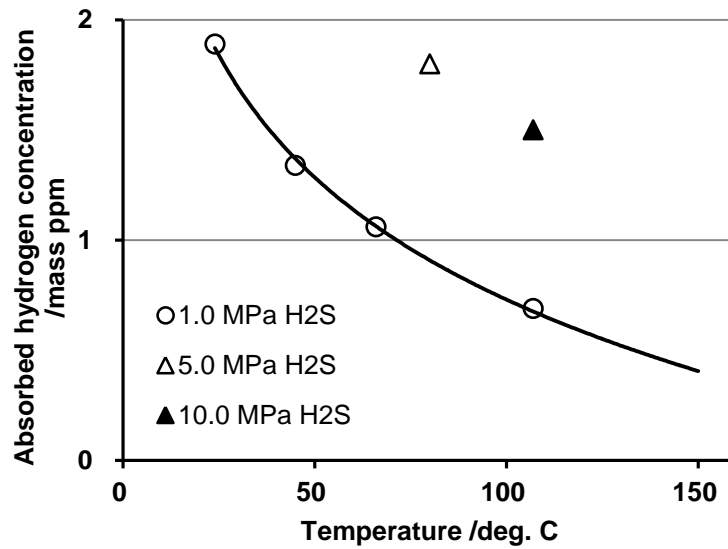
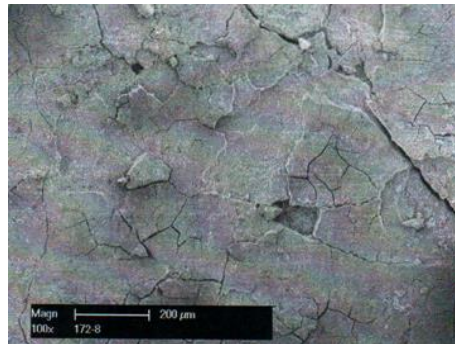


Fig. 3-8: Effect of testing temperature on absorbed hydrogen concentration of 110A.

### 3-3-3 腐食生成物解析

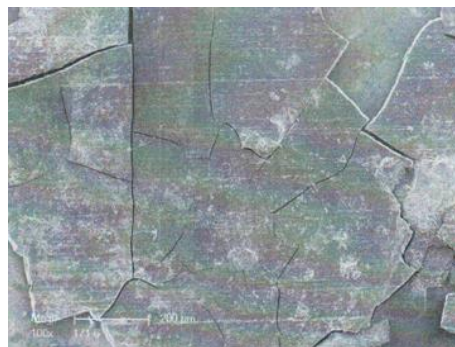
浸漬試験の後、供試鋼の表面は主に硫化鉄で構成された腐食生成物層で覆われていた。腐食生成物の外観を Fig. 3-9 に示す。H<sub>2</sub>S 分圧が 1.0 MPa、温度が 24 °C の環境で生成された腐食生成物は空隙を有した生成物が堆積した状況であった。H<sub>2</sub>S 分圧と温度の上昇により、より密な腐食生成物に変化した。腐食生成物の化学組成を評価するため断面に対して EPMA を実施した。様々な環境で生成された腐食生成物層中の Fe, S, O, Cr, Mo の分布を Fig. 3-10, 3-11, 3-12, 3-13 に示す。上述のとおり、腐食生成物は主に硫化鉄で構成されていたが、その形状や元素の分布に関しては環境毎に大きく異なっていた。H<sub>2</sub>S 分圧が 1.0 MPa の環境では、Fig. 3-10 に見られるように、腐食生成物は外層と内層の二層に分かれている。温度が 24 °C の環境では、外層は空隙を有する生成物が堆積した硫化鉄で構成され、内層は硫化鉄や Cr や Mo を含む酸化鉄で構成されていた。H<sub>2</sub>S 分圧が 1.0 MPa のまま、温度が 107 °C や 150 °C まで上昇すると、内層の酸化物層の厚みが増加する傾向がみられ、Cr や Mo が特に濃化した領域も確認された。一方、H<sub>2</sub>S 分圧が 1.0 MPa から 5.0 MPa あるいは 10 MPa に増加すると、Fig. 3-11 に示したように、二層の腐食生成物は見られなくなった。すなわち、大変薄い酸化物の内層と硫化鉄の中間層、そして Cr, Mo の酸硫化物で構成される外層が確認された。Fig. 3-12 では材料 110B の H<sub>2</sub>S 分圧が 10 MPa、温度が 107 °C の環境で生成された腐食生成物を示しているが、Cr や Mo をわずかに含む腐食生成物層が確認された。この腐食生成物は単層の硫化鉄層であって、同じ環境で材料 110A 表面に生成された腐食生成物とは大きく異なっていた。試験期間が 2160 時間に延長されると、Fig. 3-13 に示すように、特に H<sub>2</sub>S 分圧が 10 MPa の環境において、硫化物層の厚みは増加し、酸化物の内層の厚みは減少した。

腐食生成物の結晶構造と耐食性の関係を調査するため、材料 110A における腐食生成物の XRD 分析を行った。得られた回折パターンと結晶構造の同定結果を Fig. 3-14, 3-15, 3-16 に示す。試験環境によって様々な腐食生成物が確認された。Fig. 3-14 は H<sub>2</sub>S 分圧が 1.0 MPa の環境にて、720 時間浸漬後の腐食生成物に及ぼす試験温度の影響を示している。24 °C では mackinawite (tetragonal Fe<sub>9</sub>S<sub>8</sub>) と cubic FeS によって腐食生成物が構成されていたが、107 °C では mackinawite と pyrrhotite (Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>) で構成され、150 °C では pyrrhotite のみとなった。Fig. 3-15 は H<sub>2</sub>S 分圧が 5.0 MPa の環境における腐食生成物を示しているが、pyrrhotite のみが確認された。この腐食生成物は 2160 時間もの長期間浸漬により、S をより多く含む pyrite (FeS<sub>2</sub>) に変化した。H<sub>2</sub>S 分圧が 10 MPa の環境では、XRD パターンは 5.0 MPa の環境で確認されたのと同様であったが、わずかに greigite (Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>) と思われるピークが確認された。これらの XRD 分析の結果を Fig. 3-17 にまとめた。H<sub>2</sub>S 分圧と温度の上昇に伴い硫化鉄中の S 濃度が高まる傾向が確認された。なお材料 95A, 110B においても同様の傾向が確認されたが、結果の詳細は割愛する。



200 μm

1 MPa H<sub>2</sub>S, 24 °C



200 μm

5 MPa H<sub>2</sub>S, 80 °C



200 μm

10 MPa H<sub>2</sub>S, 107 °C

Fig. 3-9: Surface morphologies of corrosion products on material 95A after corrosion test for 720 h.

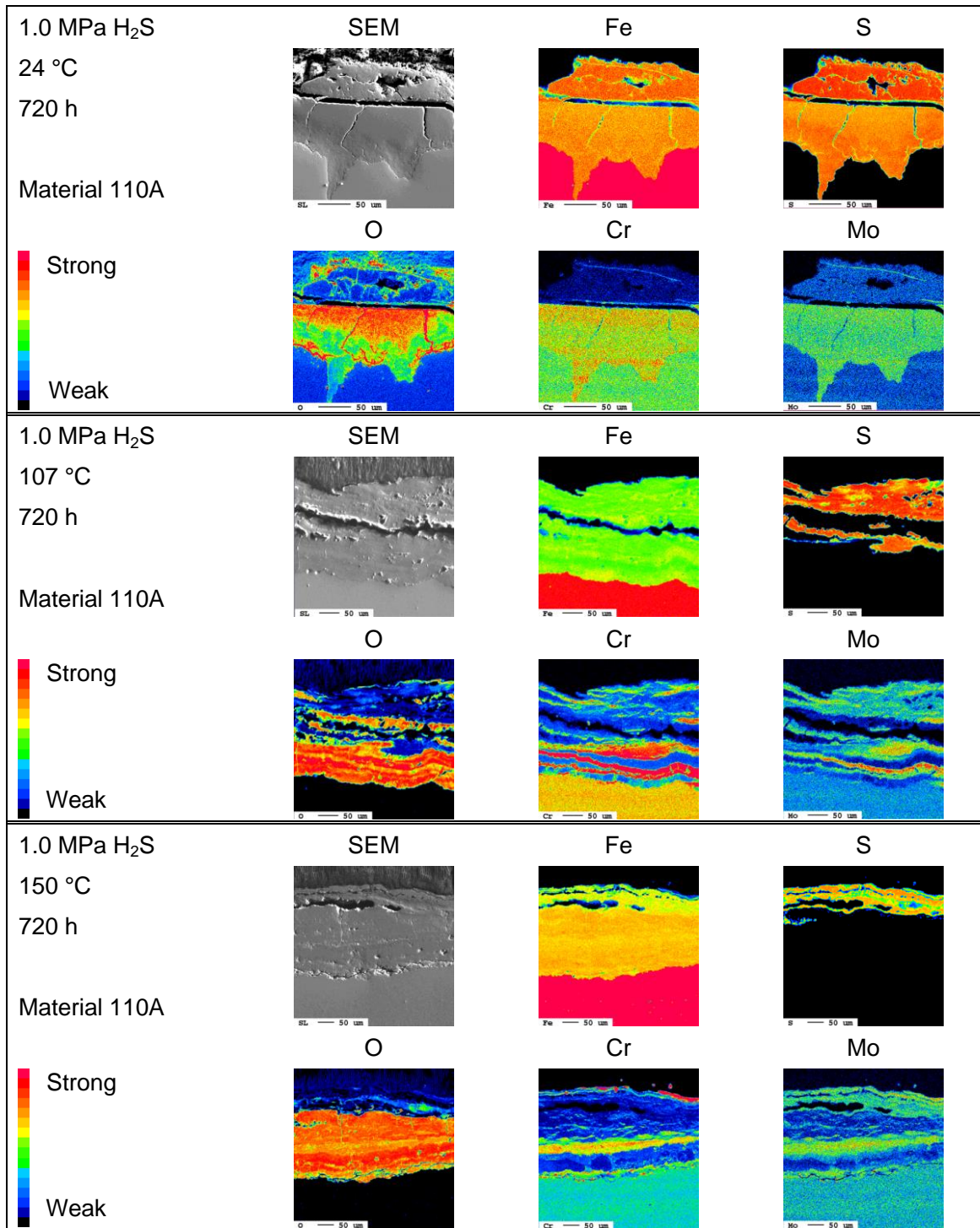


Fig. 3-10 Sectional SEM observations and alloying element distribution across the corrosion products on material 110A in 1.0 MPa H<sub>2</sub>S for 720 h.



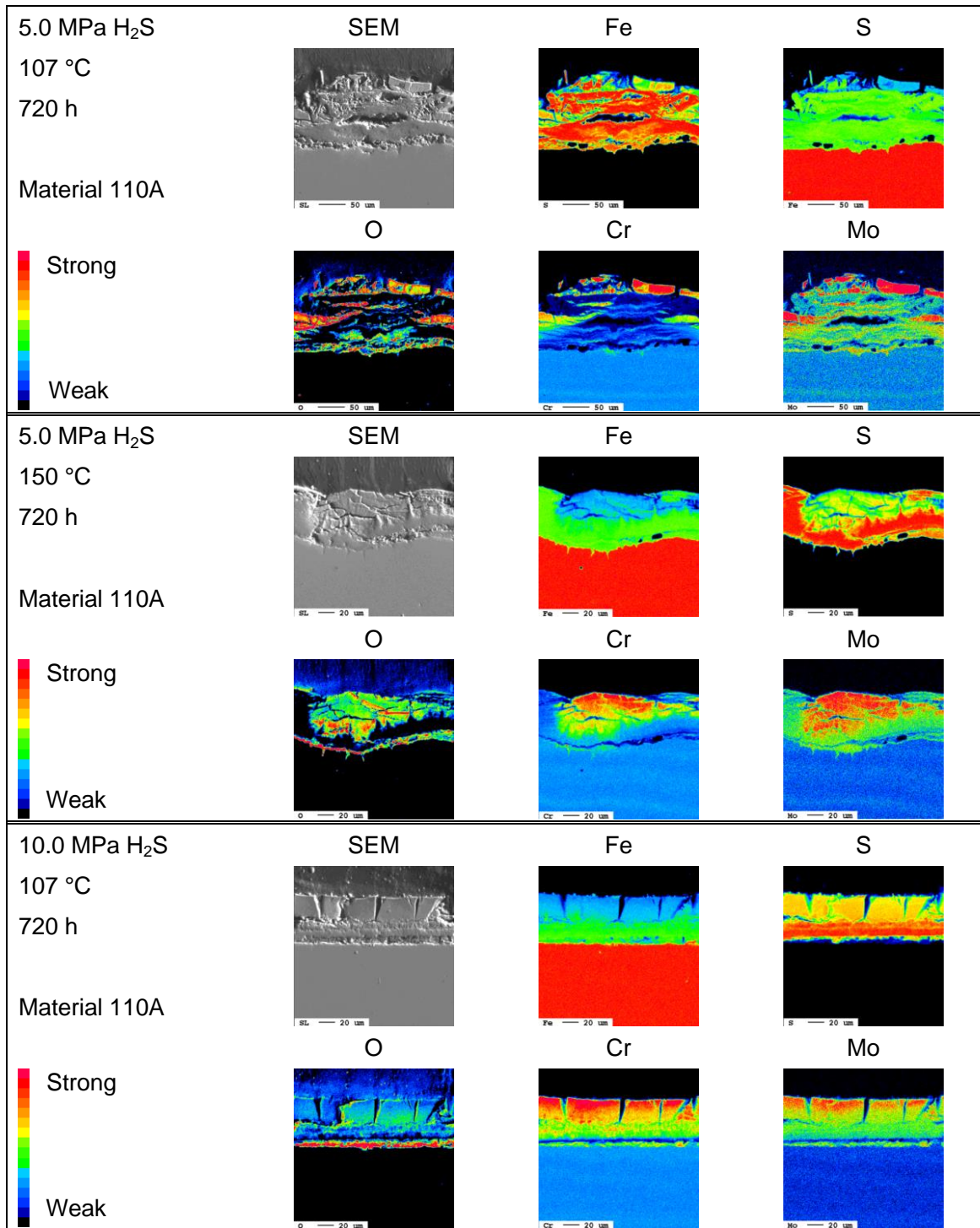


Fig. 3-11 Sectional SEM observations and alloying element distribution across the corrosion products on material 110A in 5.0 or 10.0 MPa H<sub>2</sub>S for 720 h.

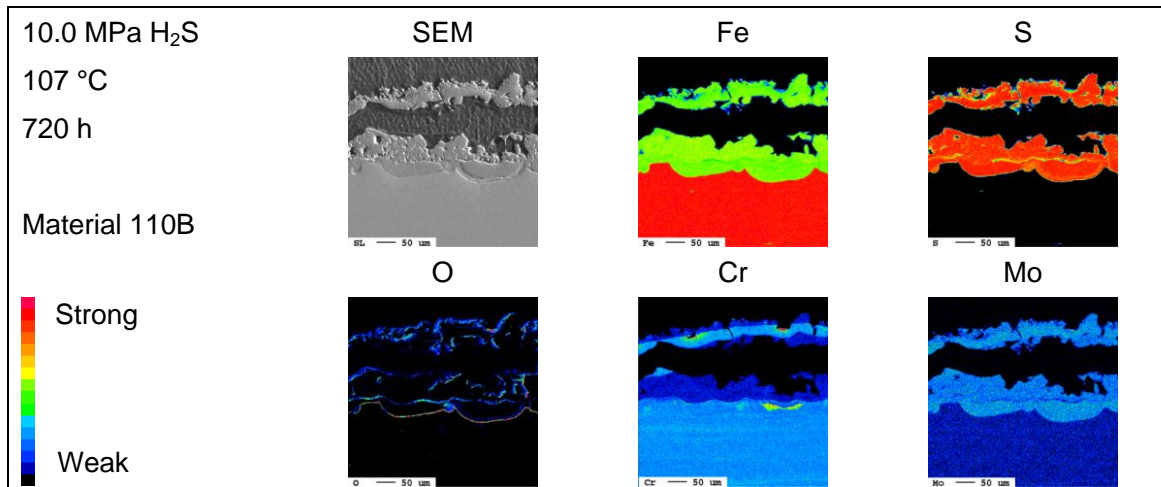


Fig. 3-12 Sectional SEM observations and alloying element distribution across the corrosion products on material 110B in 10.0 MPa H<sub>2</sub>S for 720 h.

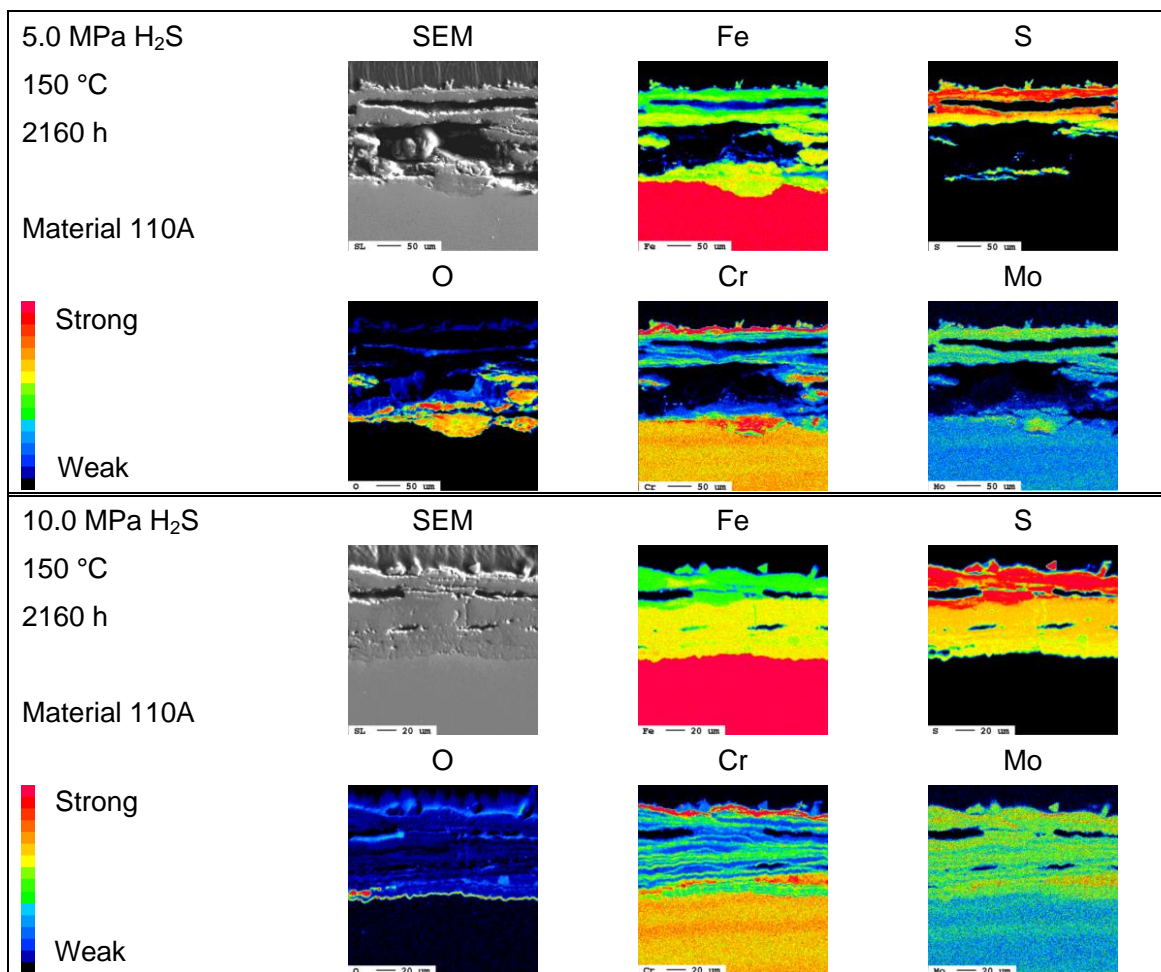


Fig. 3-13 Sectional SEM observations and alloying element distribution across the corrosion products in 5.0 or 10.0 MPa H<sub>2</sub>S for 2160 h.

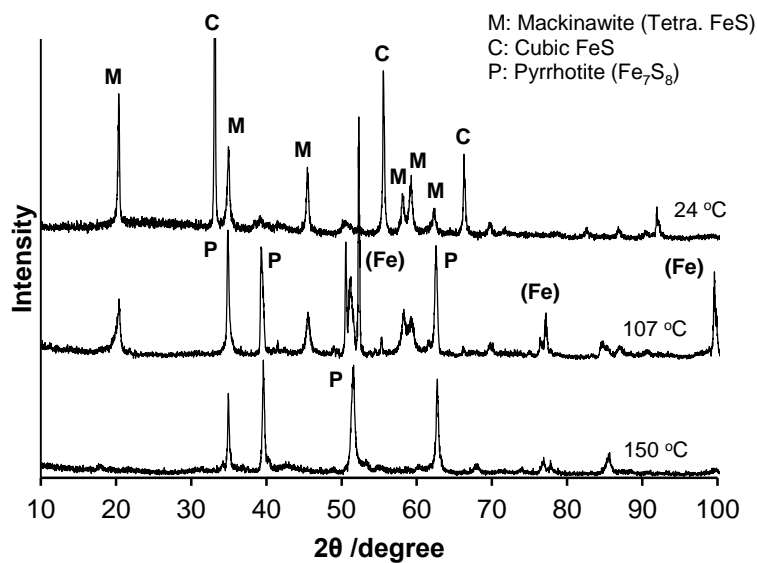


Fig. 3-14: XRD patterns of corrosion products on material 110A after corrosion test saturated with 1.0 MPa  $\text{H}_2\text{S}$  for 720 h.

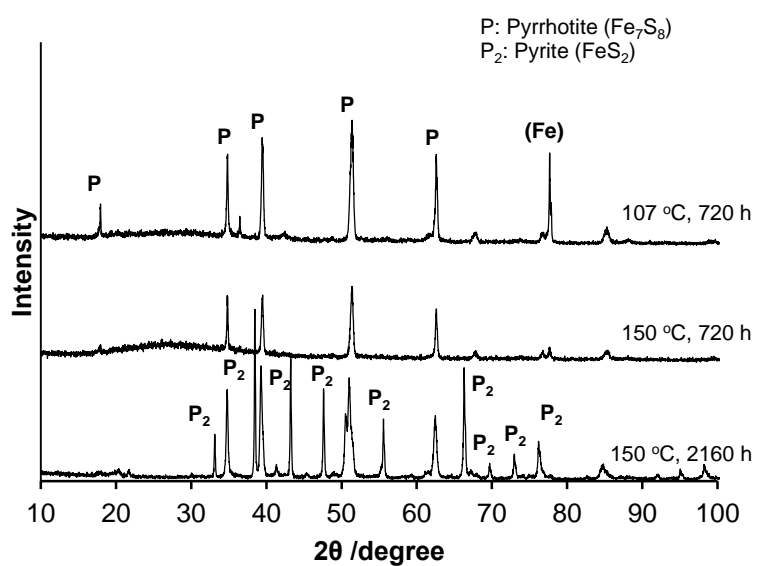


Fig. 3-15: XRD diffraction patterns of corrosion products on material 110A after corrosion test saturated with 5.0 MPa  $\text{H}_2\text{S}$ .

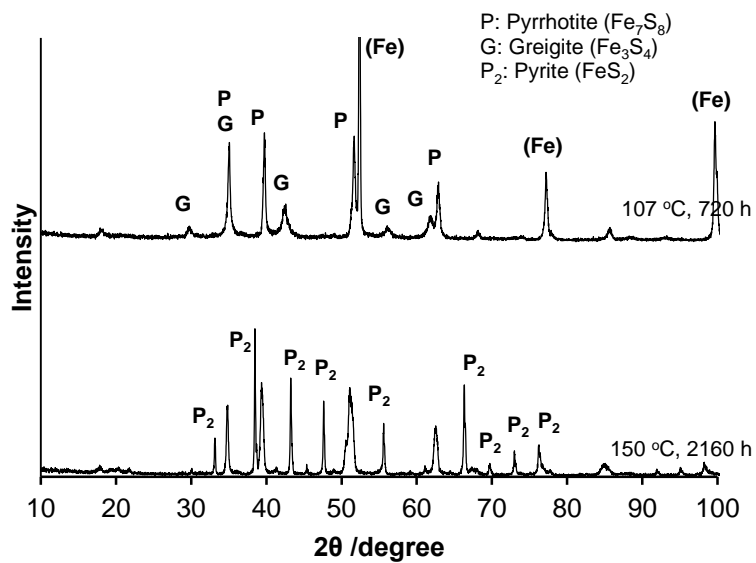


Fig. 3-16: XRD diffraction patterns of corrosion products on material 110A after corrosion test saturated with 10 MPa  $\text{H}_2\text{S}$ .

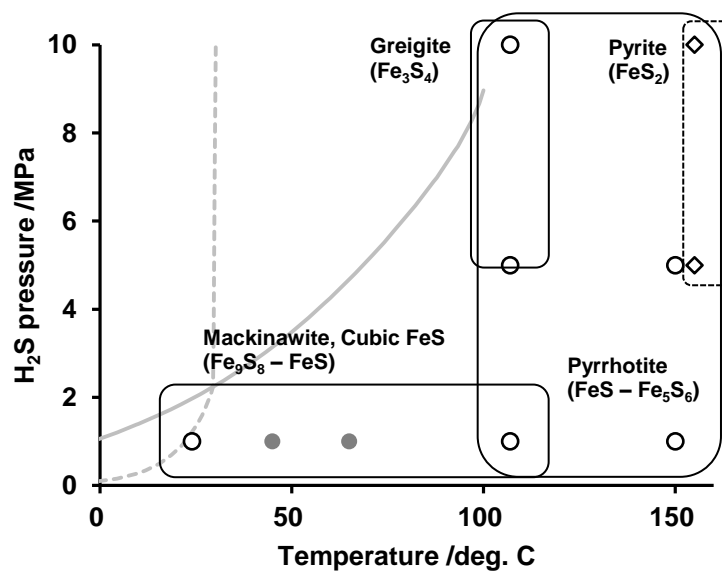


Fig. 3-17: XRD analyses of corrosion products on material 110A after the corrosion test (Those under conditions of 45 °C and 65 °C with 1.0 MPa  $\text{H}_2\text{S}$ , referred to a report by Omura et al.).

### 3-4 考察

油井管材料 95A と 110A は、 $\text{H}_2\text{S}$  分圧が 1.0 MPa で温度が 24 °C の環境から、 $\text{H}_2\text{S}$  分圧が 10 MPa で温度が 150 °C に渡る広い環境範囲において、マクロな割れを生じないことが確認された。しかしながら、微小な孔食やひび割れ (fissure) が高温高  $\text{H}_2\text{S}$  環境でのみ確認された。一方で、材料 110B は環境助長割れ (EC) 感受性を有し、比較的温度の低い環境や高温高  $\text{H}_2\text{S}$  環境ではマクロ割れが確認された。そのため、これらの EC の発生機構と材料における EC 感受性について、腐食反応、水素吸蔵、材料表面の腐食生成物形態の観点から議論することとする。

#### 3-4-1 腐食生成物の形態

$\text{H}_2\text{S}$  分圧が 1.0 MPa で温度が 24 °C の環境での腐食生成物は、硫化鉄の外層と Cr, Mo が濃化した酸化物の内層で形成されていた。このような二層の構造は Thebault らによっても同様の環境で観察されている<sup>[8]</sup>。内層に酸化物が存在することは、外層の硫化鉄層の保護性が不十分であるため、水が浸透していることを意味する。さらに、内層酸化物層は外層の硫化物層による硫黄の消費によって、外層直下では  $\text{H}_2\text{S}$  の活量が低下していることも意味する。高  $\text{H}_2\text{S}$  分圧のサワー環境に晒された Ni 基合金においても同様の二層の保護層の観察例があり、Cr が濃化した酸化物の内層と Ni 硫化物の外層から構成されている<sup>[13]</sup>。 $\text{H}_2\text{S}$  分圧が 1.0 MPa のまま温度が 80 °C 以上まで上昇すると、内層酸化物の厚みは増加した。この結果は、Fig. 3-7 に示した、80 °C 以上の温度で温度上昇に伴い腐食速度が増加した傾向と一致する。これらの結果から、 $\text{H}_2\text{S}$  分圧が 1.0 MPa の環境で形成された内層の酸化物層は腐食反応を抑制するには保護性が不十分であるといえる。

$\text{H}_2\text{S}$  分圧の増加は内層酸化物層の厚みを減少させ、より密な腐食生成物層に変化させる。従って、 $\text{H}_2\text{S}$  分圧の上昇は外層の硫化物層の保護性を強化し、内層側への水分の浸透を防止していると考えられる。この傾向は、Fig. 3-2~3-4 で確認された、 $\text{H}_2\text{S}$  分圧の上昇に伴う腐食速度の減少に対応する。2160 時間の浸漬の後では、Fig. 3-12 に示したように、内層酸化物層の厚みは極端に薄くなり、その腐食生成物は主に硫化物によって構成されていた。これは試験期間の長期化が、外層硫化物層の保護性を安定化するために有益な効果を与えていることを意味する。

腐食生成物の結晶構造もまた環境条件によって変化した。 $\text{H}_2\text{S}$  分圧が 1.0 MPa で温度が 24~107 °C の環境では mackinawite と cubic FeS が XRD 分析により検出された。Cansio ら<sup>[14]</sup>は、NACE TM0177 solution A ならびに solution B 環境への大気圧での浸漬によって二種類の腐食生成物を形成することを報告している。大村ら<sup>[7]</sup>は  $\text{H}_2\text{S}$  分圧が 1.0 MPa で温度が 65 °C 以下の環境においては、336 時間の浸漬では mackinawite のみ、720 時間の浸漬では mackinawite と cubic FeS の両方の生成を確認している。また試験温度の上昇にともない硫化物はより硫黄が濃化した構造 (pyrrhotite) に変化し、この構造変化は、腐食速度の温度依存性に対応していると思われる。すなわち、室温から 80 °C まで温度範囲では、腐食速度は温

度上昇に伴い低下した。これらの環境で生成された腐食生成物では、硫化鉄の主要な構造は mackinawite であると思われる。一方で、80 °C 以上の環境では温度上昇に伴い、pyrrhotite の生成とともに、腐食速度は顕著に増加したと考えられる。さらに、H<sub>2</sub>S 分圧の上昇や試験期間の長期化もまた硫黄が濃化した硫化鉄の構造に変化させた。

低合金鋼表面に生成する様々な硫化鉄ならびにそれらの安定度や溶解度に関するレビュー記事が Smith と Joosten によって報告されている<sup>[15]</sup>。mackinawite は一般的に、短時間で生成する初期の準安定相と認識されている<sup>[16-20]</sup>。mackinawite は保護性に乏しく、空孔性であるために、硫化物中の mackinawite の割合が高い場合には、腐食速度は大きくなることが報告されている。純水に H<sub>2</sub>S を飽和させた溶液においては、硫化鉄の連続的な変化として、mackinawite から cubic FeS、さらに pyrrhotite (Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>) を経由して、最終的に pyrite (FeS<sub>2</sub>) が生成されたが、5%食塩水に H<sub>2</sub>S を飽和させた溶液の場合には mackinawite のみが確認されたことから、塩化物イオンは、硫黄が濃化した保護的な硫化鉄の生成を抑制していると考えられている。また植田<sup>[21]</sup>は 5%食塩水に 0.1 MPa の H<sub>2</sub>S を飽和させた溶液にて、温度上昇にともなう、腐食速度の増加とともに mackinawite (tetragonal alpha Fe<sub>9</sub>S<sub>8</sub>) から troilite (hexagonal beta FeS) への変化が促進されると報告している。本研究では、H<sub>2</sub>S 分圧が 1.0 MPa で温度が 24 °C の環境にて、硫黄含有量の少ない硫化鉄 (mackinawite と cubic FeS) が主に観察され、この傾向は以前の研究結果ともよく一致する。しかしながら、H<sub>2</sub>S 分圧が 1.0 MPa を超える領域では、H<sub>2</sub>S 分圧の増加と温度の上昇、さらに試験期間の長期化が、硫黄が濃化した保護性を持つ硫化鉄層の形成を加速することを新たに見出した。硫黄が濃化した腐食生成物の保護性については、その高い吸着力、水溶液への非溶解性、ないしは溶解度に起因する熱力学安定性によって説明することが可能である。

環境因子が腐食生成物の形態に及ぼす影響については、以下のように整理できる。H<sub>2</sub>S 分圧の増加と試験期間の長期化は、硫化鉄をより安定な構造に変化することを加速し、その結果として腐食反応を抑制する有益な効果をもたらす。温度上昇は腐食の観点から、有害な効果と有益な効果の両方を有するということができる。すなわち、1.0 MPa 以下の比較的低い H<sub>2</sub>S 分圧環境においては、保護性に乏しい硫化鉄層の形成に起因して、温度上昇は腐食反応を促進する。一方で 1.0 MPa を超える高い H<sub>2</sub>S 分圧環境においては、硫黄濃度が高い保護性の腐食生成物形成によって、温度上昇は腐食反応を抑制する。

### 3-4-2 環境助長割れの発生機構

材料 110B において、24~66 °C という比較的低い温度で発生したマクロな割れは SSC であると考えてよい。環境温度の上昇に伴い、SSC 感受性が低下することはよく知られている。温度依存性を示す理由の一つは、高温における吸蔵水素濃度の低下である。また、水素集積挙動に及ぼす温度の影響は SSC 感受性そのものにも影響する。試験温度の低下に伴い応力集中領域における局所水素濃度は増加する。そのために、H<sub>2</sub>S 分圧が 5.0 MPa で温度が 80 °C の環境においては、平均水素濃度は十分高いにもかかわらず、SSC が発生していな

いといえる。ここで述べたような  $\text{H}_2\text{S}$  分圧や環境温度が SSC 感受性に及ぼす影響については、第 4 章で定量的な解析を試みる。 $\text{H}_2\text{S}$  分圧が 3.0 MPa で温度が 66 °C の環境で材料 110B が SSC を発生しなかった理由については、腐食挙動や腐食生成物が SSC 感受性に影響した可能性がある。SSC 感受性に及ぼす冶金的因子の影響に関しては多くの研究が存在し、SSC 感受性は材料強度、合金元素、不純物、焼戻し温度等によって左右されることが広く知られている。材料 110B のみが SSC 感受性を示すことは、このような様々な冶金的因子が影響していると考えられる。ただし本研究において、材料 110B は他の材料に比べて降伏応力が高く、またそのために高い応力が負荷されている。従って、その高い強度と負荷応力が SSC 感受性に特に影響しているとも考えられる。

$\text{H}_2\text{S}$  の超臨界環境における高温での割れ発生機構を明確にすることは難しい。SSC 感受性に関する温度の影響の議論に基づくと、高温で SSC が発生するとは考えにくい。可能性があるのは活性経路腐食（APC : active pass corrosion）型の環境助長割れである。孔食やひび割れが試験初期に生成し、その後、これらの孔食やひび割れが、引張応力を伴う局部腐食機構によって進展したと考えられる。このような発生機構を考えた場合、局部腐食が進行するためには、例えば保護性の腐食生成物層によって全面腐食が抑制されなければならない。 $\text{H}_2\text{S}$  分圧が 10 MPa で温度が 107 °C の環境では、低い  $\text{H}_2\text{S}$  分圧環境に比べて腐食速度は小さくなっており、この発生機構を支持する結果といえる。さらに、破面上に腐食生成物が観察されていることも、この発生機構を支持する。腐食生成物は高温環境において形成されたと考えられるためである。もう一つの可能性として、水素脆化型の破壊が冷却後、つまり試験終了後に発生した機構が考えられる。SSC 感受性と同様に、水素脆化感受性は高温では低い。しかしながら、高温環境であっても高  $\text{H}_2\text{S}$  分圧環境では、ある程度の量の水素が材料中に侵入する。その後、材料中の水素が放出される前に、試験温度が急激に低下した場合には、水素脆化割れが発生してもよい。なぜなら、高温からの温度低下の際には応力集中部への水素集積が生じるためである。Fig. 3-5 に見られる鋭い割れ形態は水素脆化のようである。しかしながら、割れの起点となる箇所は孔食、ひび割れ、あるいはこれらが起点となった微小割れであって、これらは APC 型の機構であるといえる。なお本研究では超臨界環境を含む高温高  $\text{H}_2\text{S}$  環境での評価を実施したが、臨界状態となることで腐食生成物や割れの発生挙動に大きな変化は認められなかった。反応の直接観察は出来ないものの、臨界状態になったとしても、腐食反応は環境の変化に対し連続的に変化していると考えられる。

高温高  $\text{H}_2\text{S}$  分圧環境で発生した割れの機構について、合金元素の影響も含め Fig. 3-18 に図示した。Cr と Mo を十分に含有する材料 95A と 110A の場合、孔食やひび割れ等の局部腐食は浸漬初期に発生するが、硫黄が濃化した硫化鉄の形成や十分な耐食性をもたらす合金元素の添加によって、腐食生成物層の耐食性が向上し、局部腐食は、割れとして進展しない。Cr や Mo の含有量の少ない材料 110B の場合、孔食やひび割れなどの局部腐食は 110A と同様に試験初期に発生するが、耐食性合金元素が不足するため、APC 機構によって、局

部腐食または環境助長割れが進展する。試験期間が十分に長い場合、マクロな割れを明確に確認することができるが、試験期間が短い場合には割れ長さもまた短く、孔食やひび割れとの区別は難しい。ただし、これら APC 型の割れは、試験終了後の冷却条件によっては、常温近傍にて水素脆化型の EC を引き起こす可能性がある。

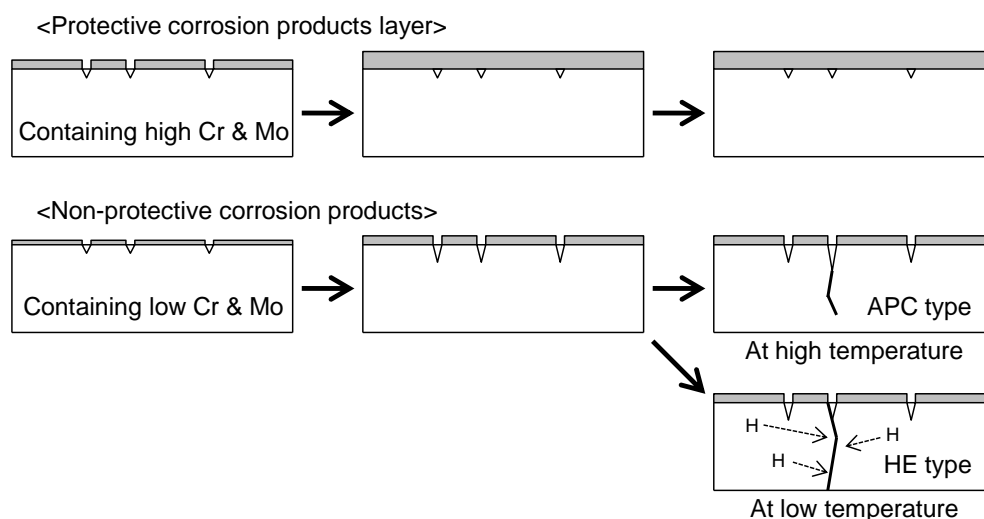


Fig. 3-18: Mechanisms of EC which occurred at elevated temperatures in material 110B containing low Cr and Mo.

### 3-5 結言

95 ksi グレード (YS 655 MPa 級) ならびに 110 ksi グレード (YS 758 MPa 級) の低合金鋼に対し、オートクレーブ中の高圧  $H_2S$  環境の 4 点曲げ試験にて、環境助長割れ (EC) 感受性を検討した。試験環境は、 $H_2S$  分圧は 1.0~10 MPa、温度は 24~150 °C の範囲で変化させた。EC 機構と材料間の EC 感受性の差について、腐食反応、水素吸蔵、鋼材表面に形成される腐食生成物の形態の観点で議論を行い、以下の結論を得た。

- 1) Cr や Mo を含む 95 ksi グレードならびに 110 ksi グレードの材料では、全ての試験環境でマクロな割れは生じなかった。高温かつ高  $H_2S$  分圧の一部環境において、孔食やひび割れなどの局部腐食は生じたが、3 か月の長期試験を行っても割れとしては進展しなかった。
- 2) Cr や Mo 添加量の少ない 110 ksi グレードの材料では、66 °C 以下の比較的低い温度で SSC が発生し、高温かつ高  $H_2S$  分圧環境 ( $H_2S$  分圧が 10 MPa で温度が 107~150 °C) では APC 型の EC が発生した。
- 3)  $H_2S$  分圧の上昇と試験期間の長期化により、腐食生成物の形態はより密になり、その結果として腐食を抑制した。



- 4)  $\text{H}_2\text{S}$  分圧が 1.0 MPa の環境のもとで試験温度が上昇すると、腐食速度は増加する。その原因として、硫化鉄の保護性が乏しいためと考えられる。
- 5) Cr や Mo 添加量の少ない 110 ksi グレードの材料で、高温かつ高  $\text{H}_2\text{S}$  分圧環境で発生した割れに対し、二つの機構を提案した。一方は高温で生じた APC 型の割れで、もう一方は高温で侵入した水素が材料冷却後に応力集中部に集積して生じる HE 型の割れである。

### 3-6 参考文献

1. “Standard Test Method, Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in  $\text{H}_2\text{S}$  Environments”, ANSI/NACE TM0177, (Houston, TX: NACE International, 1996, 2005, and 2016).
2. F. T. Selleck, L. T. Carmichael, and B. H. Sage, “Phase Behavior in the Hydrogen Sulfide-Water System”, Industrial and Engineering Chemistry, vol. 44 (1952), 2219.
3. A. Ikeda, F. Terasaki, M. Takeyama, I. Takeuchi, and Y. Nara, “Hydrogen Induced Cracking Susceptibility of Various Steel Line Pipe in the Wet  $\text{H}_2\text{S}$  Environment”, Proceedings of Corrosion/78 (Houston, TX: NACE, 1978), Paper No. 43.
4. A. Ikeda, T. Kaneko, and F. Terasaki, “Influence of Environmental Conditions and Metallurgical Factors on Hydrogen Induced Cracking of Line Pipe Steel”, Proceedings of Corrosion/80 (Houston, TX: NACE, 1980), Paper No. 8.
5. M. Kimura, N. Totsuka, T. Kurisu, T. Hane, and Y. Nakai, “Effect of Environmental Factors on Hydrogen Permeation in Linepipe Steel”, Proceedings of Corrosion 85 (Houston, TX: NACE, 1985), Paper No.237.
6. A. Miyasaka, K. Denpo, and H. Ogawa, “Corrosion and Cracking of Steel in Production of Gas with Liquid  $\text{H}_2\text{S}$  and Brine”, SPE Production Engineering (November 1988), 578-583.
7. T. Omura, K. Kobayashi, and M. Ueda, "SSC Resistance of High Strength Low Alloy Steel OCTG in High Pressure  $\text{H}_2\text{S}$  Environments", Proceedings of Corrosion/2009 (Houston, TX: NACE, 2009), Paper no. 09102.
8. F. Thebault, L. Delattre, M. Horstemeier, C. Bosch, J. Bernard, B. Orlans, and C. Linne, "Sulfide Stress Cracking Resistance of High Strength Low Alloy Steels for High  $\text{H}_2\text{S}$  Pressure Wells: Improvements of the  $\text{H}_2\text{S}$  Gas Loading Procedure of the Autoclave and Results for T95 and C110 Steel Grades", Proceedings of Corrosion/2012 (Houston, TX: NACE, 2012), Paper no. 0001726.
9. “Guidelines on Materials Requirements for Carbon and Low Alloy Steels for  $\text{H}_2\text{S}$ -containing Environments in Oil and Gas Production”, European Federation of Corrosion Publications, Number 16 Third Edition (2009).

10. "ASTM G39 – Standard Practice for Preparation and Use of Bent-Beam Stress-Corrosion Test Specimens", (ASTM, 2016).
11. C. W. Bale, P. Chartrand, S. A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. B. Mahfoud, J. Melancon, A. D. Pelton, and S. Peterson, "FactSage thermochemical software and databases", *Calphad J.*, Vol. 26 (2002), pp. 189.
12. C. W. Bale, E. Belisle, P. Chartrand, S.A. Decterov, G. Eriksson, K. Hack, I. H. Jung, Y. B. Kang, J. Melancon, A. D. Pelton, C. Robelin, and S. Peterson, *Calphad et al.*, "FactSage thermochemical software and databases - recent developments" *Calphad J.*, Vol. 33 (2009), pp. 295.
13. M. Ueda, "2006 F. N. Speller Award Lecture: Development of Corrosion –Resistance Alloys for the Oil and Gas Industry – Based on Spontaneous Passivity Mechanism", *Corrosion*, 62 (2006), 856.
14. M. J. Cansio, M. L. Latio, and T. E. Perez, "Corrosion and Hydrogen Insertion in UNS G41300 Steels in Brine Acid Solutions Saturated with Hydrogen Sulfide", *Proceedings of Corrosion/2012* (Houston, TX: NACE, 2012), Paper No.2012-0001426.
15. S. N. Smith and M. W. Joosten, "Corrosion of Carbon Steel by H<sub>2</sub>S in CO<sub>2</sub> Containing Oilfield Environments", *Proceedings of Corrosion/2006*, (Houston, TX: NACE, 2006), Paper No.06115.
16. F. H. Meyer, O. L. Riggs, R. L. McGlasson, and J. D. Sudbury, "Corrosion Products of Mild Steel in Hydrogen Sulfide Environments", *Corrosion*, 14 (2) (1958), 109t.
17. J. B. Sardisco, W. B. Wright, and E. C. Greco, "Corrosion of Iron in an H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S System: Corrosion Film Properties on Pure Iron", *Corrosion*, 19 (10) (1963), 354t.
18. J. B. Sardisco and R. E. Pitts, "Corrosion of Iron in an H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S System: Mechanism of Sulfide Film Formation and Kinetics of Corrosion Reaction", *Corrosion*, 21 (8) (1965), 245.
19. J. B. Sardisco and R. E. Pitts, "Corrosion of Iron in an H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O System: Composition and Protectiveness of the Sulfide Film as a Function of pH", *Corrosion*, 21 (11) (1965), 350.
20. D. W. Shoesmith, P. Taylor, M. G. Bailey, and D. G. Owen, "The Formation of Ferrous Monosulfide Polymorphs during the Corrosion of Iron by Aqueous Hydrogen Sulfide at 21 °C", *J. Electrochemical Society*, 127 (5) (1980), 1007.
21. M. Ueda, "Potential-pH Diagram at Elevated Temperature for Metal-CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S-Water Systems and the Application for the Corrosion of Pure Iron", *Corrosion Engineering* 44 (1995), 142.
22. K. Kobayashi, T. Omura, and M. Ueda, "Effect of Testing Temperature on Sulfide Stress Cracking of Low Alloy Steel", *Corrosion*, 74 (2018), p. 603.



## 第4章 水素侵入ならびに SSC 感受性に及ぼす環境因子の影響の定量化

### 4-1 背景と目的

サワー環境での水素脆化現象を対象に、本論文の第2章では、低合金油井管の SSC 感受性に及ぼす試験温度の影響を室温近傍で評価し、試験温度が低下するほど水素脆化感受性が増大することを明らかにした。また水素脆化感受性が増大する機構として、破壊起点となる応力集中部への水素集積が顕著になるためと考えた。第3章では、高温、高  $\text{H}_2\text{S}$  分圧環境における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とし、 $\text{H}_2\text{S}$  分圧は 10 MPa まで、試験温度は 150 °C までの条件で評価を行った。これらの結果から、環境の  $\text{H}_2\text{S}$  分圧の上昇、ならびに環境温度の低下に伴い鉄鋼材料の水素脆化感受性は増大することが分かったが、その定量評価には至らなかった。また環境温度の低下に伴い、 $\text{H}_2\text{S}$  が気体として存在できる上限圧力は低下するため、高  $\text{H}_2\text{S}$  分圧と低温環境は両立せず、どのような環境が最も厳しいかは明らかではない。

サワー環境での水素透過や SSC 挙動に及ぼす環境因子の影響は、これまでに様々な検討がされている<sup>[1-4]</sup>。Asahi らは水素透過係数と SSC 感受性は、試験溶液中の水素イオン濃度  $[\text{H}^+]$  と  $\text{H}_2\text{S}$  濃度  $[\text{H}_2\text{S}]$  の積に依存すると報告した<sup>[2-3]</sup>。低合金油井管材料のサワー適合性を評価するための規格である、ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-2 では、サワー環境の過酷さは  $\text{H}_2\text{S}$  分圧と pH によって評価されている<sup>[5]</sup>。試験温度の影響については第2章で説明したとおりであるが、過去の検討も含め、 $\text{H}_2\text{S}$ -水系での評価が中心であり、低温かつ高  $\text{H}_2\text{S}$  環境下で生成する  $\text{H}_2\text{S}$  ハイドレート<sup>[6-7]</sup>の影響については明らかになっていない。そのため、SSC に及ぼす環境の影響について明確化するためには、ハイドレート生成条件も含めた低温環境での追加検討が必要である。NACE TM0177<sup>[8]</sup>に規定される DCB 試験を用いた近年の研究では<sup>[9-12]</sup>、試験温度の低下、 $\text{H}_2\text{S}$  分圧の上昇、pH の低下に伴い SSC 感受性が増大すると報告されているが、上述のとおり、その影響は完全に解明されたとはいえず、また影響を定量化できていない。

そこで本章では、高強度低合金油井管材料の SSC 感受性に及ぼす pH、 $\text{H}_2\text{S}$  分圧、環境温度の影響について、水素吸蔵と水素集積の観点から定量的な整理を試みた。そこで、これまでの検討に加え、 $\text{H}_2\text{S}$  分圧は 0.001~0.3 MPa、試験温度は 4~24 °C の範囲で環境条件を変えた試験を追加実施した。この範囲には  $\text{H}_2\text{S}$  のハイドレートが生成すると考えられる環境を含む。腐食速度、拡散性吸蔵水素濃度、SSC 感受性を各環境で評価し、それらの結果をもとに DCB 試験片のき裂先端領域における水素集積度つまり局所水素濃度を見積もった。さらにその局所水素濃度を用いて、様々なサワー環境の SSC 感受性に及ぼす環境因子の影響を半定量的に明らかとした。

## 4-2 実験

### 4-2-1 供試鋼

110 ksi (YS 758 MPa 級) グレードの低合金油井管を供試鋼とした。化学組成を Table 4-1 に示す。材料 A, B に、焼き入れ、焼戻しの熱処理を行い、焼戻しマルテンサイト組織とした。機械的特性を Table 4-2 に示す。材料 B については、2 条件の異なる温度で焼戻しを実施し、異なる機械的特性を示す。

Table 4-1: Chemical compositions of material/wt%.

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
A	0.26	0.3	0.4	0.007	0.001	1.0	0.7
B	0.27	0.3	0.5	0.006	0.001	1.1	0.7

Table 4-2: Mechanical properties of material.

Material	Yield strength	Tensile strength
A	796 MPa	866 MPa
B1	805 MPa	873 MPa
B2	761 MPa	843 MPa

### 4-2-2 DCB 試験

SSC 感受性 ( $K_{ISSC}$ ) に及ぼす環境因子の影響を評価するため、DCB 試験を NACE TM0177 method D<sup>[8]</sup>に従い、Fig. 4-1 の丸印で示す条件で実施した。Fig. 4-1 は H<sub>2</sub>S-水系の相図となっている。試験溶液は Table 4-3 に示す、酢酸緩衝溶液ならびに 5%食塩水を用いた。表中の NaAc は酢酸ナトリウム (CH<sub>3</sub>COONa), HAc は酢酸 (CH<sub>3</sub>COOH) を意味する。

Table 4-3: DCB test conditions.

Sol.	NaCl /wt%	NaAc /wt%	HAc /wt%	H <sub>2</sub> S /MPa	Temp. /deg. C
B	5.0	0.41	2.50	0.1	4, 12, 18, 24
NaCl	5.0	-	-	0.3	10, 12
pH 3	5.0	0.14	2.70	0.001, 0.1	4, 24
pH 5	5.0	3.03	0.58	0.001, 0.1	4, 24

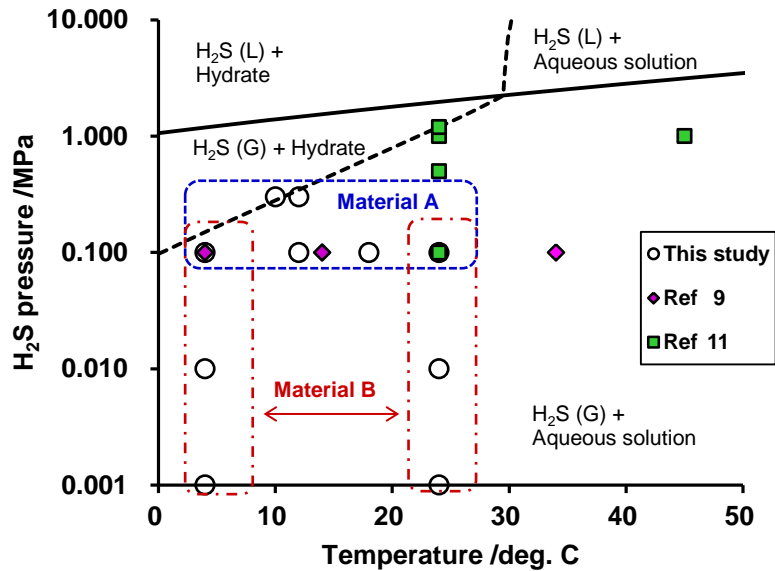


Fig. 4-1: Pressure–temperature phase diagram for the H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>O system and DCB test conditions.

材料 A から採取した DCB 試験片は、厚みが 9.53 mm であり、初期の開口変位 (arm displacement) が 0.49 mm となるよう、くさび厚みを調整した。この試験片を溶液 B ならびに 5% 食塩水に H<sub>2</sub>S ガスをバブリングさせた環境に浸漬し、 $K_{ISSC}$  に及ぼす試験温度の影響を評価した。溶液 B は 5% 食塩に 0.41% の酢酸ナトリウムと 2.5% の酢酸を添加した溶液に対し、0.1 MPa の H<sub>2</sub>S ガスを飽和させた環境となっており、NACE TM0177 で規定される solution B に相当する。試験期間は 336 時間、試験片の単位表面積当たりの試験溶液量 (比液量) は 20 mL/cm<sup>2</sup> とした。試験中の溶液の攪拌は実施していない。DCB 浸漬試験の後、試験容器中の H<sub>2</sub>S ガスは N<sub>2</sub> ガスによって置換し、その後に試験片を取り出して洗浄し、ブラシ掛けによって腐食生成物を除去した。

材料 B1 と B2 から採取した試験片は、A と同様に厚みが 9.53 mm の試験片だが、初期の開口変位は 0.91 mm となるよう、くさび厚みを調整した。これらの試験片を pH 3 ならびに pH 5 の溶液に、4 °C と 24 °C の条件で浸漬し、 $K_{ISSC}$ 、腐食速度、拡散性水素濃度に及ぼす H<sub>2</sub>S 分圧と pH の影響を評価した。試験に用いた試験溶液は酢酸緩衝溶液で、5% の食塩とともに酢酸、酢酸ナトリウムが添加され、試験初期の pH を 3 と 5 に調整している。pH は、酢酸と酢酸ナトリウムの添加量の和が 0.466 mol/L の条件を維持したままで、酢酸と酢酸ナトリウムの添加比率を変えることで調整した。この添加量の合計量は NACE TM0177 solution B つまり溶液 B と同じである。H<sub>2</sub>S 分圧は 0.001~0.1 MPa の範囲で変化させた。大気圧に満たない H<sub>2</sub>S 分圧条件の試験では、N<sub>2</sub> ガスと混合して全圧を 0.1 MPa とした。H<sub>2</sub>S ガスまたは混合ガスは試験中も流し続け、溶液中にガスが飽和した状態を維持した。試験期間は 336 時間、比液量は 20 mL/cm<sup>2</sup> とした。試験中の溶液の攪拌は実施していない。試験片の腐食速度は腐食減量から求めた。

0.3 MPa の高圧環境試験では、オートクレーブを用いた。試験環境は 5% 食塩水である。酸などの添加による試験溶液の pH 調整は行っておらず、溶液中の  $\text{H}_2\text{S}$  濃度によって pH は決定される。その pH 決定機構は実環境における pH 決定機構と同様である。 $\text{H}_2\text{S}$  ガス飽和後の pH は熱力学ソフトウェア Factsage とデータベース<sup>[13-14]</sup>を用いた計算から、3.7 と求められた。この計算では腐食生成物の寄与は考慮していない。

高圧環境試験では、まずオートクレーブ内に応力を負荷した試験片を設置した後、オートクレーブ内を真空に引き、窒素ガスを充てんするサイクルを複数回行い、オートクレーブ内の酸素を除去した。その後、別容器にて窒素を流して溶存酸素を除去済みの試験溶液を、外気に触れないようにオートクレーブ内に移し、試験温度まで昇温を行い、所定の圧力まで  $\text{H}_2\text{S}$  ガスで加圧した。加圧してから数日間は、溶液中への  $\text{H}_2\text{S}$  ガスの溶け込みが進行することにより、容器内の  $\text{H}_2\text{S}$  ガス圧力は徐々に低下した。特に、10 °C でのガス圧力の低下が顕著であったが、これはハイドレート生成により  $\text{H}_2\text{S}$  が消費されたためと考えられる。この圧力損失を補填するため、1 日に一度の頻度で再加圧を実施した。試験期間は 336 時間、試験片面積に対する比液量は 20 mL/cm<sup>2</sup> とした。 $\text{H}_2\text{S}$  ガスの溶液中への溶解を促進するため、試験中の溶液攪拌を実施した。

#### 4-2-3 水素分析

大気圧下での浸漬を実施した DCB 試験片に対して、グリセリン捕集法を用いて吸蔵された拡散性水素濃度を測定した。グリセリン捕集法では、試験片を 45 °C のグリセリン中に 72 時間浸漬し、その間に試験片から放出された水素ガスを捕集する手法である。 $\text{H}_2\text{S}$  ガスの置換や試験片取り出し、腐食生成物の除去等を行うため、浸漬終了から水素濃度測定開始までに最大で 1 時間程度かかっており、この間に試験片中の水素の 10% 程度は外部に放出されたと考えられる。ただし、捕集前の放出水素量を厳密に評価することは困難であるため、後の評価や計算においての補正は行っていない。

### 4-3 結果

#### 4-3-1 浸漬試験

試験溶液の pH 変動を Table 4-4 にまとめる。溶液 B と溶液 pH 5 では、試験前後の pH 変化はそれぞれ  $\pm 0.1$  または  $\pm 0.2$  の範囲に収まっている。一方で、溶液 pH 3 では 3.7 まで上昇することがあり、酢酸溶液の緩衝能が pH を維持するには不十分と言える。なお 5% 食塩水の pH は、溶け込んだ  $\text{H}_2\text{S}$  の濃度が測定時には低下し、正しい pH が評価できないため、測定していない。

Table 4-4: Initial and final solution pH of DCB test solutions (for NaCl sol., the pH was estimated from thermodynamic calculation).

Sol.	Initial pH	Final pH
B	3.5	3.5 - 3.6
NaCl	(3.7)	(3.7)
pH 3	2.8 - 3.0	3.1 - 3.7
pH 5	4.9 - 5.0	5.0 - 5.2

#### 4-3-2 SSC 感受性に及ぼす環境因子の影響

H<sub>2</sub>S 分圧が 0.1 または 0.3 MPa の条件で、様々な試験温度にて実施した DCB 試験結果を Table 4-5 と Fig. 4-2 に示す。0.1 MPa の H<sub>2</sub>S 分圧条件では、試験温度の低下に伴い  $K_{ISSC}$  は低下し、これは過去の報告<sup>[9]</sup>で得られた傾向とも一致する。しかしながら、0.3 MPa の H<sub>2</sub>S 分圧条件では、10 °C で大変高い  $K_{ISSC}$  が得られた。後に説明するが、この試験環境で H<sub>2</sub>S ハイドレートが生成された影響だと考えられる。

Table 4-5:  $K_{ISSC}$  values obtained in aqueous solutions saturated with 0.1 and 0.3 MPa H<sub>2</sub>S at several temperatures using material A.

Temp. /°C	Initial pH	H <sub>2</sub> S /MPa	$K_{ISSC}$ /MPa m <sup>0.5</sup>		
4	3.5	0.1	15.5	16.1	Invalid
12	3.5	0.1	18.2	19.9	17.0
18	3.5	0.1	24.8	24.8	28.0
24	3.5	0.1	31.8	31.5	31.0
10	3.7	0.3	36.2	40.0	Invalid
12	3.7	0.3	17.7	17.6	19.8



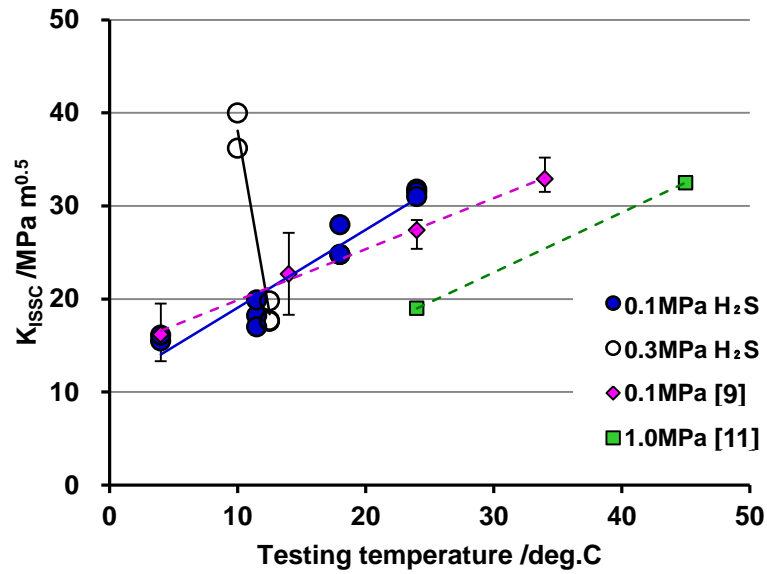


Fig. 4-2: Effects of testing temperature on  $K_{ISSC}$  derived by DCB test of material A.

様々な pH, H<sub>2</sub>S 分圧環境で実施した DCB 試験結果を Table 4-6 に示す。表中の「High」または「Low」は数値評価には不適切な結果 (Invalid) であったことを示す。例えば、ノッチ部からのき裂の進展が 2.5 mm 未満の場合には、材料の耐 SSC 性が高すぎて数値評価に適さないとみなし「High」の記載を、逆にき裂が長く進展しすぎた場合には材料の耐 SSC 性が低すぎて数値評価に適さないとみなし「Low」の記載としている。試験結果全体の傾向として、 $K_{ISSC}$  は H<sub>2</sub>S 分圧の上昇に伴い低下し、材料強度の上昇によって低下した。注目すべきは、 $K_{ISSC}$  に対して pH がほとんど影響していない点である。

Table 4-6:  $K_{ISSC}$  values obtained in several sour conditions using material B1 and B2 /MPa·m<sup>0.5</sup>.

Material	Temp. /°C	Initial pH	H <sub>2</sub> S p.p. /MPa		
			0.001	0.01	0.1
B1	24	3	57.3	34.6	28.8
			56.4	35.1	32.2
		5	55.4	-	29.4
			57.0		34.1
	4	3	51.9	21.8	Low
			High	Low	Low
B2	24	3	54.7	37.8	37.2
					38.7
		5	54.8	-	35.1
	4	3	42.2	34.4	28.9
					31.8
		5	High	-	29.7

#### 4-3-3 腐食速度と水素吸蔵に及ぼす環境因子の影響

Fig. 4-3 に 0.1 MPa の H<sub>2</sub>S 分圧にて様々な温度で浸漬した DCB 試験片中の拡散性水素濃度を示す。水素濃度は試験温度の上昇に伴い、わずかに低下している。

DCB 試験片の腐食減量から求めた腐食速度に及ぼす pH と H<sub>2</sub>S 分圧の影響について、4 °C と 24 °C での結果を Fig. 4-4 に示す。pH の低下、H<sub>2</sub>S 分圧の上昇に伴い腐食速度は増加した。また全ての環境で、4 °C に比べ 24 °C での腐食速度は大きくなった。

DCB 試験片の拡散性水素濃度に及ぼす pH と H<sub>2</sub>S 分圧の影響を Fig. 4-5 に示す。H<sub>2</sub>S 分圧の上昇にともない水素濃度は増加するものの、pH の影響はあまり見られなかった。4 °C における水素濃度は、24 °C に比べほぼ同じか若干多いように見える。また材料の影響に着目すると、B1 に吸蔵された水素濃度の方が、B2 に吸蔵された水素濃度よりも高かった。これは強度の高い B1 の方が、炭化物や格子欠陥などの水素トラップサイトが多いためと考えられる。

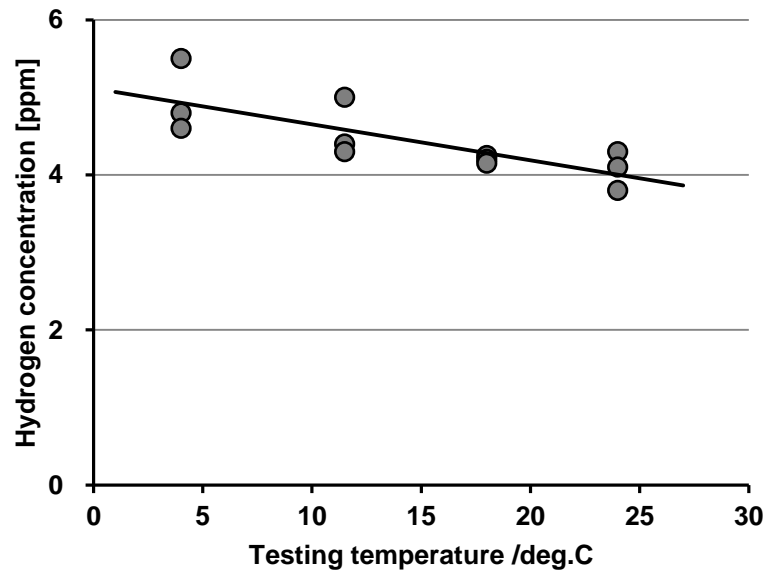


Fig. 4-3: Effects of testing temperature on diffusible hydrogen concentration derived by glycerol method using DCB specimens of material A (0.1 MPa H<sub>2</sub>S condition).

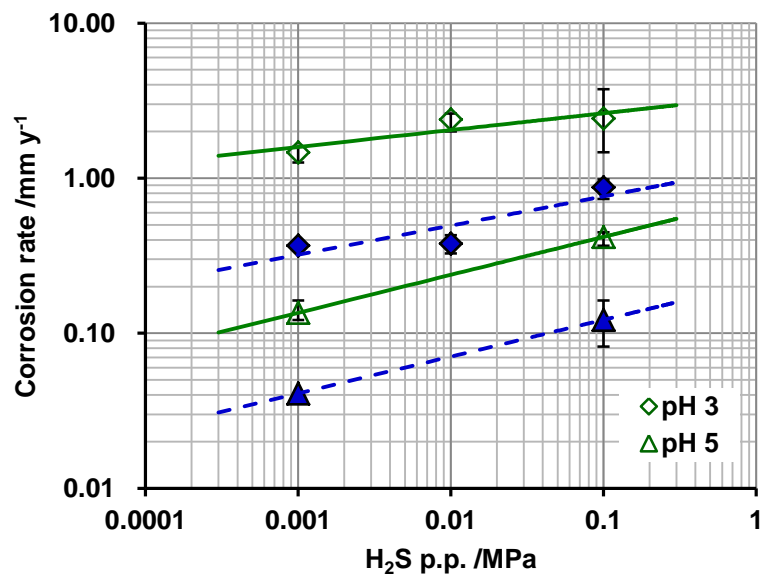


Fig. 4-4: Effects of pH and H<sub>2</sub>S partial pressure on corrosion rate of both material B1 and B2 (open mark and solid line: 24 °C, solid mark and broken line: 4 °C).

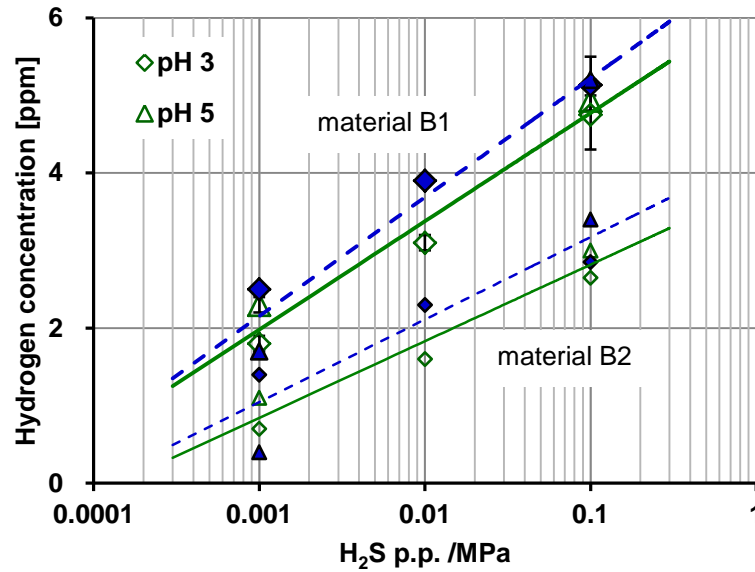


Fig. 4-5: Effects of pH and  $H_2S$  partial pressure on diffusible hydrogen concentration of both material B1 and B2 (open mark and solid line: 24 °C, solid mark and broken line: 4 °C).

#### 4-4 考察

Fig. 4-2 や Table 4-5, Table 4-6 で示したように,  $K_{ISSC}$  は  $H_2S$  分圧と試験温度に強く依存した。一方で, Fig. 4-4 に示すように, pH が腐食速度に及ぼす影響が確認されるが,  $K_{ISSC}$  に及ぼす影響は小さかった。そこで, SSC の素過程それぞれに及ぼす環境因子 (pH,  $H_2S$  分圧, 試験温度) の寄与を明らかにすることを試みる。まず, SSC 試験中の DCB 試験片表面または内部における水素の挙動について Fig. 4-6 に模式的に示す。この図から, 水素の挙動は大きく水素吸蔵と水素集積に分けることができ, 水素集積の結果として SSC が発生すると理解できる。

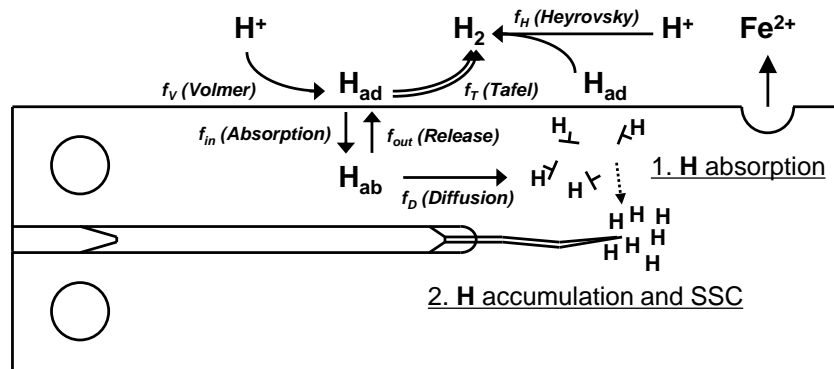


Fig. 4-6: Schematic illustration of the hydrogen behavior on and in DCB specimens during SSC testing.

#### 4-4-1 水素吸蔵

Fig. 4-4 に示したように、pH の低下、H<sub>2</sub>S 分圧の上昇、試験温度の上昇に伴い腐食速度は増加した。過去の研究において、pH の低下と H<sub>2</sub>S 分圧の上昇に伴う水素透過係数の増加が確認されており<sup>[2-3]</sup>、これは腐食速度に及ぼす環境因子の影響傾向と合致する。しかしながら、本研究で、グリセリン捕集法を用いて測定した DCB 試験片中の拡散性水素濃度は、Fig. 4-4 や 4-5 で示すように、腐食速度には依存せず、H<sub>2</sub>S 分圧に強く依存する傾向を示した。その原因を探るために、材料表面で水素が関係する各種反応の速度について整理して考察する。

サワー環境は脱気環境なので、カソード反応の主体は水素発生反応であり、以下の三つの過程で表現される。



式 4-1 は Volmer 機構、式 4-2 は Tafel 機構、式 4-3 は Heyrovsky (Horiuchi) 機構であり、H<sub>ad</sub> は材料表面の吸着水素を意味する。この水素発生反応の際に、Volmer 機構で生成した H<sub>ad</sub> の一部は材料中に侵入し、吸蔵水素 H<sub>ab</sub> となる。Yamakawa ら<sup>[15]</sup>は材料表面における各反応速度  $f_V$ ,  $f_T$ ,  $f_H$  と材料中への水素侵入速度  $f_{\text{in}}$  について、H<sub>ad</sub> の表面被覆率  $\theta$  と、それぞれの反応速度定数  $k_V$ ,  $k_T$ ,  $k_H$ ,  $k_{\text{in}}$  を用いて式 4-4～4-7 のように示した。

$$f_V = k_V(1 - \theta) \quad (4-4)$$

$$f_T = k_T\theta^2 \quad (4-5)$$

$$f_H = k_H\theta \quad (4-6)$$

$$f_{\text{in}} = k_{\text{in}}\theta \quad (4-7)$$

これらの反応速度を用いると、材料表面における H<sub>ad</sub> の生成と消費の関係は式 4-8 のように示すことができる。

$$f_V = f_T + f_H + (f_{\text{in}} - f_{\text{out}}) = f_T + f_H + f'_{\text{in}} \quad (4-8)$$

ここで、 $f_{out}$  は材料中からの水素放出速度であり、 $f_{in}'$  は侵入速度から放出速度を差し引いた速度であり、見かけの水素侵入速度となる。

背景でも触れたが、 $H_2S$  分圧の上昇と pH の低下に伴い SSC 感受性は増大すると一般的には考えられている。その理由の一つとして、電気化学的水素透過法で評価された水素透過係数の環境依存性によって SSC 感受性が議論されていることがあげられる。水素透過試験は薄型試験片を用いて、一方から水素を導入し、他方から抜けてきた水素量の時間変化を測定する方法である。水素透過試験を開始すると、まず水素導入側表面における水素 ( $H_{ad}$ ) の表面被覆率  $\theta$  は、Volmer 機構によって時間とともに上昇する。次に  $H_{ad}$  は再結合反応 (Tafel 機構) によって水素ガス化するか、材料中に吸蔵されることで消費されるが、これらの反応速度は  $\theta$  の上昇に伴い増加する。吸蔵された材料中の水素は、水素濃度勾配に伴い試験片のもう一方の表面に向けて移動 (拡散) する。材料中の水素濃度は時間とともに増加し、濃度勾配は小さくなるので、水素の移動速度は低下する。材料中に吸蔵された水素の拡散が遅くなれば、表面水素濃度  $C_s$  は増加していく。最終的には、式 4-1~4-8 で記載した表面反応の平衡状態における見かけの水素侵入速度  $f_{in}' = f_{in} - f_{out}$  は、無視できるほど小さくなるはずである。水素透過試験はこのような状況を前提とした試験であるが、その状況を担保するためには平衡状態における水素拡散速度が十分に小さくなくてはならず、サワー環境から侵入する多量の水素に対し、侵入側から放出側への濃度勾配を小さくするため、十分な厚みを持った試験片を用いる必要がある<sup>[16]</sup>。しかしながら、過去に実施された多くの水素透過試験では十分な厚みが確保されていない恐れがあり、その場合には表面反応が平衡状態にならないことから、水素透過係数より計算される表面水素濃度は試験片厚みに依存し、また水素透過係数は表面における水素侵入速度に依存する。水素侵入速度は  $H_{ad}$  の生成速度に依存するので、pH 低下による腐食速度の増加の影響を強く受けてよい。

一方で、多くの SSC 試験法では試験片を腐食環境に浸漬する方法が採られており、全面から水素が侵入するので、水素透過でいう平衡状態に早期に達することが可能で、試験片中の水素濃度勾配がなくなれば見かけの水素侵入速度は 0 となる。この状態が水素の飽和であって、試験片全体の水素濃度は表面水素濃度と等しい。 $H_{ad}$  が主に再結合反応によって消費される場合は、材料中への見かけの水素侵入速度が多少変化しても、 $\theta$  にはそれほど影響しない。しかしサワー環境では  $H_2S$  の水素侵入促進効果があり、その機構については明確ではないものの、水素侵入の速度定数  $k_{in}$  が大きい、または再結合反応が阻害されていると考えられている。これらの結果として、水素侵入反応が  $H_{ad}$  を消費する主な反応となっていてよい。この場合は、水素侵入速度の低下は  $\theta$  の増加をもたらす。つまり時間経過に伴い表面水素濃度は上昇する。 $H_{ad}$  の供給速度が速く、水素侵入速度が大きい場合は平衡状態に達するまでの時間が短くなるが、平衡状態における表面水素濃度には、水素侵入速度による直接の影響はないと言える。従って、pH は表面反応の速度定数に影響せず、 $H_{ad}$  の供給速度にのみ影響するならば、厚みが不十分な試験片を用いた水素透過試験でのみ影響を示し、

吸蔵水素濃度には影響を示さない結果であってもよい。一方で、Fig. 4-5 から読み取れるように、平衡状態の水素濃度は  $\text{H}_2\text{S}$  分圧、あるいは  $\text{H}_2\text{S}$  濃度 $[\text{H}_2\text{S}]$ に依存すると考えられる。

$\text{H}_2\text{S}$  濃度 $[\text{H}_2\text{S}]$ は熱力学ソフトウェア Factsage とデータベース<sup>[13-14]</sup>を用いて計算することができ、その濃度は  $\text{H}_2\text{S}$  分圧と温度に依存する。厳密には水溶液中のイオン種の影響もありえるが、ここでは考慮していない。計算結果と、NACE TM0177 solution A に対し 0.1 MPa  $\text{H}_2\text{S}$  を飽和させた条件での実験結果を Fig. 4-7 に示す。実験値はヨウ素滴定法によって測定した。実験結果は計算値と良い一致を示しており、計算の妥当性が示された。また  $\text{H}_2\text{S}$  濃度は試験温度の上昇に伴い低下し、 $\text{H}_2\text{S}$  分圧に比例する (Henry の法則)。この計算結果の回帰式として、式 4-9 を導出した。この式により、 $\text{H}_2\text{S}$  分圧と試験温度が決まれば、 $\text{H}_2\text{S}$  濃度が簡単に計算できる。

$$[\text{H}_2\text{S}] = 7.47 \times 10^7 \times P_{\text{H}_2\text{S}} \times e^{-0.026 \times T} \quad (4-9)$$

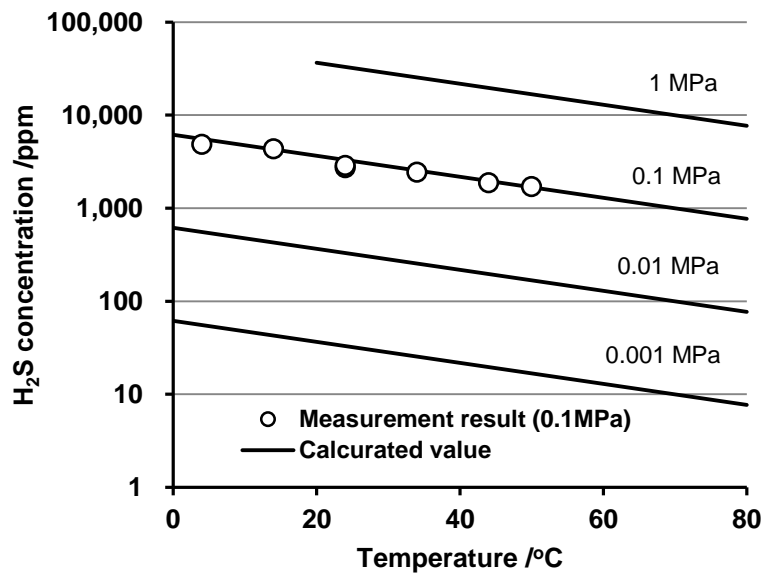


Fig. 4-7: Effects of environmental temperature and  $\text{H}_2\text{S}$  partial pressure on  $[\text{H}_2\text{S}]$  in aqueous solution.

実験的に得られた DCB 試験片中に吸蔵された拡散性水素濃度  $C_H$  を、 $[\text{H}_2\text{S}]$  で整理した結果を Fig. 4-8 に示す。図中の回帰曲線は式 4-10 に示す関係を反映しており、温度に関係なく、 $[\text{H}_2\text{S}]$  と材料定数  $M$  によって水素濃度を決定できる。

$$C_H = M \times [\text{H}_2\text{S}]^{0.2} \quad (4-10)$$

$C_H$ は浸漬後の試験片で測定した水素濃度であり、環境に対して飽和状態にあると考えられるため、表面水素濃度  $C_s$  とは等しいとみなすことができる。

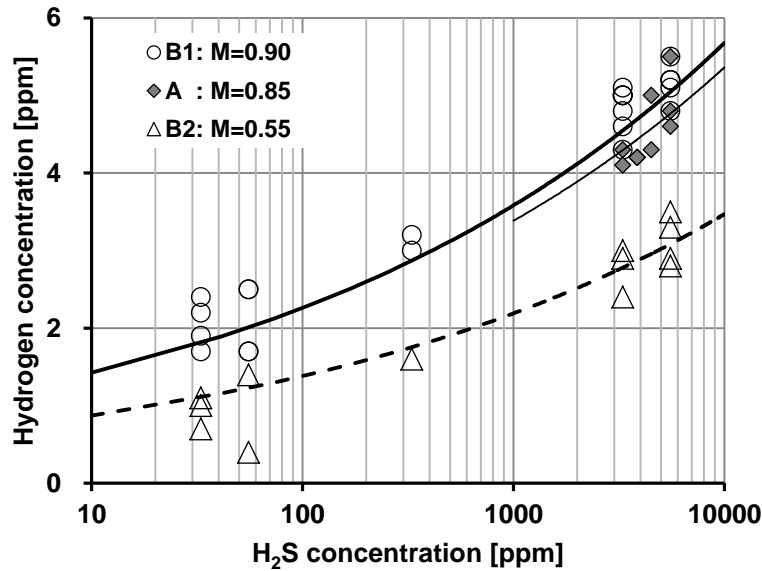


Fig. 4-8: Estimation of hydrogen concentration by Equation 4-10 using a constant of trapping ability,  $M$ , for each material

#### 4-4-2 水素集積と $K_{ISSC}$

材料中に吸蔵された非拡散性水素も含む全水素濃度  $C$  は、トラップとは無関係の表面水素濃度と水素トラップ能  $B$  で決定されると考えられる。すなわち、式 4-10 で示した  $M$  は  $B$  の関数である。従って、 $C$  は格子間水素と様々なトラップサイトに捕捉された水素の総和なので、式 4-11 のように記載することができる。

$$C = \left( 1 - \sum_{k=m}^n d_k \right) C_s + d_m \frac{B_m}{B_\alpha} C_s + d_{m+1} \frac{B_{m+1}}{B_\alpha} C_s + \dots \quad (4-11)$$

ここで  $B_m$  はと  $d_m$  はそれぞれ、各トラップサイトのトラップ能とトラップ密度を示し、 $B_\alpha$  は BCC 鉄の格子間元素におけるトラップ能を意味する。水素トラップ能は pH や  $H_2S$  分圧等の環境因子には依存しないが、温度には依存する。

DCB 試験片におけるき裂先端では、高応力とともに塑性変形が生じる領域が存在する。第 2 章では、塑性変形領域における水素濃度は低温ほど顕著に増加する傾向があることを示した。この結果より、SSC 感受性を示す指標である  $K_{ISSC}$  は、き裂先端の水素濃度に強く



依存すると考えれば、 $K_{\text{ISSC}}$ に及ぼす環境因子の影響は、き裂先端の局所水素  $C_{\text{local}}$  に及ぼす環境因子の影響に置き換えて理解が出来る。

き裂先端局所では塑性変形にともなう転位の寄与が顕著だと考えられるが、転位の水素トラップ能は式 4-11 を用いて、以下のように評価することができる。単純化するため、格子拡散と転位の寄与の二つの項からなる式 4-12 を考える。

$$C_{\text{local}} = (1 - d_d)C_s + d_d \frac{B_d}{B_\alpha} C_s \quad (4-12)$$

ここで  $d_d$  は転位密度、 $B_\alpha$  と  $B_d$  はそれぞれ格子間水素と転位のトラップ能を示す。トラップ能  $B$  は水素拡散係数  $D$  と独立の定数  $K$  を用いて、 $B = K/D$  と書くことが出来るので、式 4-12 は式 4-13 のように書き換えることができる。

$$C_{\text{local}} = \left(1 + d_d \frac{D_\alpha}{D_d}\right) C_s \quad (4-13)$$

ここで  $D_\alpha$  と  $D_d$  はそれぞれ格子間水素と転位の局所的な水素拡散係数を示す。次に、水素拡散係数  $D$  は水素との結合エネルギー  $H_B$  と格子拡散係数  $D_0$  を用いて、式 4-14 のようにあらわされるので、 $C_{\text{local}}$  は式 4-15 によって与えられる。

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-H_B}{RT}\right) \quad (4-14)$$

$$C_{\text{local}} = \left\{1 + d_d \exp\left(\frac{(-E_a) - (-H_B)}{RT}\right)\right\} C_s \quad (4-15)$$

式 4-15 を用いて、格子欠陥の結合エネルギーと試験温度が  $C_{\text{local}}$  に及ぼす影響を、以下の数値と水素濃度の仮定を用いて計算した<sup>[17-18]</sup>。その結果を Fig. 4-9 と 4-10 に示す。一般に転位密度は単位面積当たりの量で表されるが、水素トラップに及ぼす寄与と一般的な転位密度が対応するかどうかは明確ではない。そのためここでは転位の寄与度として無次元の数字を用いた。どのような転位密度の数字を用いるべきかは今後の課題である。

$E_\alpha$ : Pure- $\alpha$  iron = 3.8 kJ/mol

$H_B$ : dislocation = 25 kJ/mol

$C_s$  = 1 mass ppm

転位密度  $d_d$  の寄与が著しく小さい場合は、局所水素濃度に及ぼす転位の影響は無視できるが、 $d_d$  が 0.0001 を超えると、水素濃度は著しく増加する。さらに、水素濃度の増加に対しては、Fig. 4-10 に示すように温度の影響が大きく、一般的な SSC 試験条件である 24 °C 環境に対し、4 °C 環境では約 2 倍の水素濃度となる。

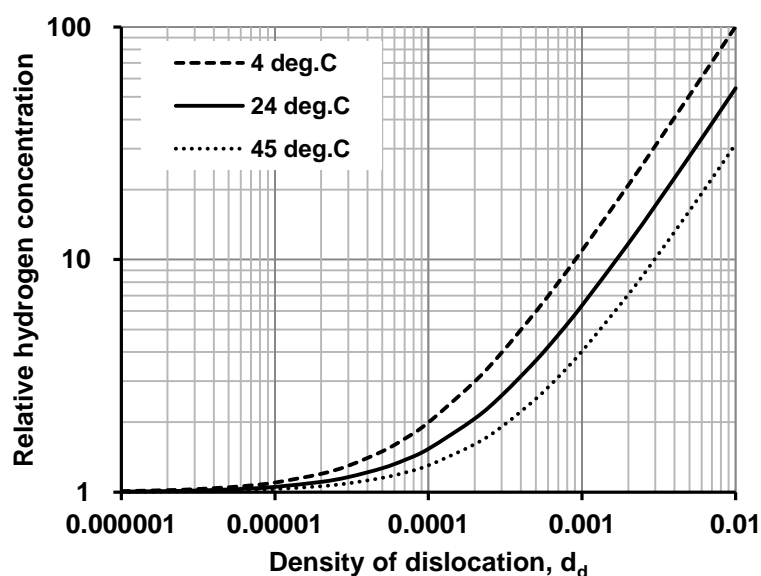


Fig. 4-9: Effect of dislocation density on local hydrogen accumulation.

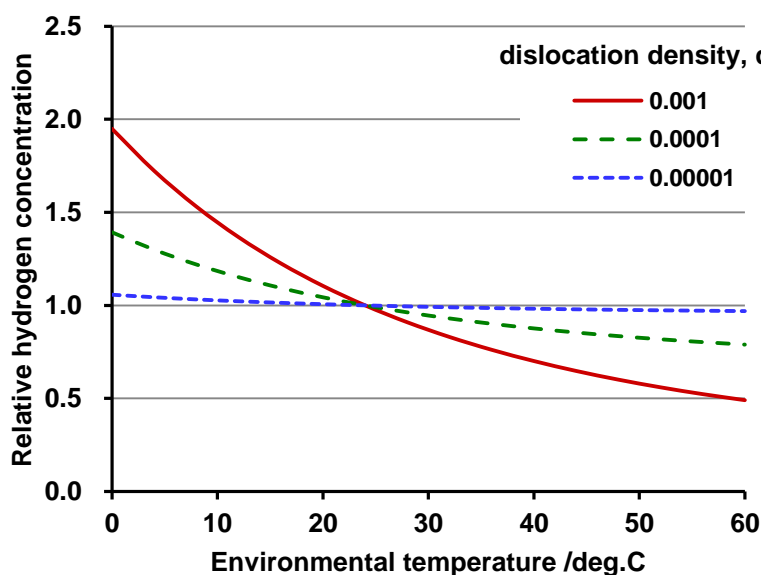


Fig. 4-10: Effect of environmental temperature on an increment of hydrogen concentration caused by an increase in dislocation density.

転位密度  $d_d = 0.001$  として見積もられた局所水素濃度  $C_{\text{local}}$  と、様々なサワー環境で得られた  $K_{\text{ISSC}}$  との関係を図 4-11 に示す。このような高い転位密度を用いたのは、DCB 試験片のき裂先端領域では塑性変形により高い転位密度となると考えられるためである。同様の材料を用いて、過去に報告された  $K_{\text{ISSC}}$  についても、材料の水素トラップ能  $M$  をその強度見合いで 0.90 (YS 805 MPa) または 1.00 (YS 841 MPa) として局所水素濃度を求め、図 4-11 に合わせて示す。この結果より、 $K_{\text{ISSC}}$  は主に  $\text{H}_2\text{S}$  分圧と試験温度から導出される局所水素濃度に依存することがわかる。この結果より、SSC に対する環境の過酷さは、図 4-11 に示した関係をもとに、粗くではあるが見積もることが出来るだろう。

第 2 章でも述べたが、局所水素濃度の議論では、水素濃度分布に及ぼす鉄鋼組織の影響については触れておらず、転位や空孔の存在箇所以外では水素濃度は均一である前提である。鉄鋼材料組織の不均一さにともない、水素濃度についても不均一であることは間違いないが、図 4-9 で示したように転位密度の高い領域での顕著な水素濃度の増加傾向から考えると、高転位密度領域の水素濃度はほぼ転位密度、表面水素、温度に支配されると考えてよい。従って、き裂先端という本研究の検討の範囲では、妥当な局所水素濃度を導出できていると考えている。

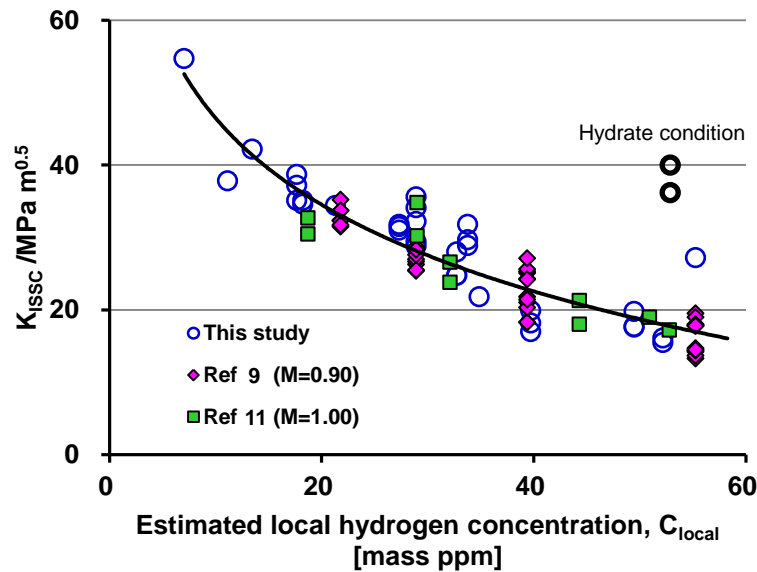


Fig. 4-11: Rearrangement of the  $K_{\text{ISSC}}$  obtained in various sour conditions by estimated local hydrogen concentration.

$M = 0.90$  となる材料を例に、サワー環境中の  $\text{H}_2\text{S}$  分圧と温度を軸にとり、各環境において推定される  $K_{\text{ISSC}}$  を図 4-12 に示す。この図は、環境条件から見積もられた局所水素濃度と、図 4-11 で示した回帰曲線から描かれている。この図からわかることは、 $\text{H}_2\text{S}$  分圧と温度との環境条件が、 $K_{\text{ISSC}}$  に非常に強く影響を与える一方で、pH の影響は無視できることで

ある。また Fig. 4-12 に示すように、 $\text{H}_2\text{S}$  分圧が 0.3 MPa、試験温度が 10 °C の条件は、破線で示したハイドレート生成限界線に対し、高圧 - 低温側に位置している。Fig. 4-11 で示したように、この環境条件においては、 $K_{\text{ISSC}}$  の実験値は、本研究の手法を用いて見積もられた値よりもはるかに高い値を示した。これは腐食反応あるいは水素侵入反応が試験片表面に生成した  $\text{H}_2\text{S}$  ハイドレート層によって抑制された結果であると考えられる。従って、ハイドレート生成環境においては、今回用いた手法で、SSC 感受性を評価できなかったが、材料の SSC 感受性評価の観点からは、極めて緩い環境なので無視してかまわない。

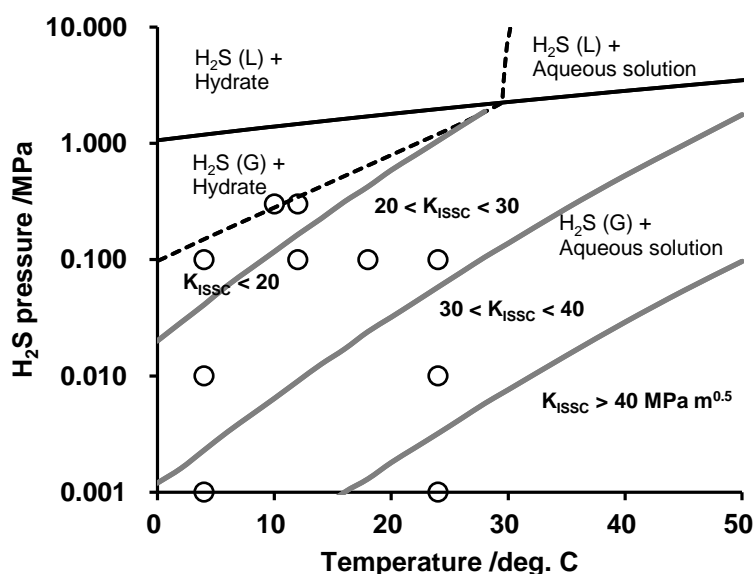


Fig. 4-12: Environmental harshness mapping for DCB evaluation in sour conditions (The  $K_{\text{ISSC}}$  is estimated using material A with  $M=0.9$ ).

水素吸蔵と SSC 感受性に及ぼす pH,  $\text{H}_2\text{S}$  分圧, 試験温度の影響については、これまでに様々な検討が行われ、定性的な理解が進められてきたが、十分に理解されたとは言えない状況にあった。本研究では、SSC 発生の素過程に対して、各環境因子の働きを考察し、影響の解明を試みた。得られた結果を以下にまとめる。溶液の pH は鋼材表面における腐食速度と水素発生反応に与える影響は大きい、吸蔵水素濃度に与える影響は小さい。溶液中の  $\text{H}_2\text{S}$  濃度は表面水素濃度を決定する。試験温度もまた pH と同様に、腐食速度と水素発生反応に影響するが、その中でも塑性変形領域における水素集積への影響が著しい。結論として、ソー環境においては、 $\text{H}_2\text{S}$  分圧と試験温度が  $K_{\text{ISSC}}$  を決定する支配因子であるといえる。これらの環境因子の影響に基づき、材料選定を実施する際には、より適切な試験環境を選択することが可能になると考える。また本研究で提案した環境の過酷さを評価する方法は、実際の材料評価の予備調査として活用が可能であろう。

## 4-5 結言

高強度低合金油井管材料の SSC 感受性に及ぼす環境因子 (pH, H<sub>2</sub>S 分圧, 温度) の影響について, DCB 試験を用いて評価を行った。さらに, これらの環境因子の働きを理解するため, 水素吸蔵と水素集積に対する環境因子の影響について検討を行い, 以下の結論を得た。

- 1) pH の低下, H<sub>2</sub>S 分圧の上昇, 試験温度の上昇に伴い腐食速度は増加した。
- 2) H<sub>2</sub>S 分圧の上昇, 試験温度の低下に伴い, 材料に吸蔵された拡散性水素濃度は増加し, SSC 感受性も増大した。
- 3) 様々なサワー環境で測定された  $K_{ISSC}$  は, 環境の H<sub>2</sub>S 分圧と試験温度から導出した, DCB 試験片のき裂先端領域における局所水素濃度によって整理が可能であった。

## 4-6 参考文献

1. M. B. Kermani, D. Harrop, M. L. R. Truchon, and J. L. Crolet, "Experimental Limits of Sour Service for Tubular Steels", Proceedings of Corrosion/91 (Houston, TX: NACE, 1991), Paper no. 21.
2. H. Asahi, M. Ueno, and T. Yonezawa, "Prediction of Sulfide Stress Cracking in High-Strength Tubulars", Corrosion, 50 (1994), p. 537.
3. H. Asahi and K. Nose, "Effects of environmental conditions on SSC resistance of C125 OCTG", Proceedings of Corrosion/99 (Houston, TX: NACE, 1999), Paper no. 601.
4. J. Leyer, P. Sutter, H. Marchebois, C. Bosch, A. Kulgemeyer, and B. J. Orleans-Joilet, "SSC resistance of a 125 ksi steel grade in slightly sour environments", Proceedings of Corrosion/2005 (Houston, TX: NACE, 2005), Paper no. 05088.
5. "Petroleum, petrochemical and natural gas industries - Materials for use in H<sub>2</sub>S-containing environments in oil and gas production - Part 2: Cracking-resistant carbon and low alloy steels, and the use of cast irons", ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-2:2015, (ANSI/NACE/ISO, 2015).
6. K. A. Kvenvolden, "Gas Hydrates – Geological Perspective and Global Change", Reviews of Geophysics, 31 (1993), p. 173.
7. F. T. Selleck, L. T. Carmichael, and B. H. Sage, "Phase Behavior in the Hydrogen Sulfide-Water System", Industrial and Engineering Chemistry, vol. 44 (1952), 2219.
8. "Standard Test Method, Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H<sub>2</sub>S Environments", ANSI/NACE TM0177, (Houston, TX: NACE International, 1996, 2005, and 2016).
9. K. Kobayashi, T. Omura, and M. Ueda, "Effect of Testing Temperature on Sulfide Stress Cracking of Low Alloy Steel", Corrosion, 74 (2018), p. 603.

- 10 D. L. Sponseller, T. E. Sponseller, and B. E. Urband, "Sulfide Fracture Toughness of Low-alloy Steel OCTG in Mild Conditions at Room Temperature and 40 °F", Proceedings of Corrosion/2008 (Houston, TX: NACE, 2008), Paper no. 08107.
- 11 T. Omura, K. Kobayashi, and M. Ueda, "SSC Resistance of High Strength Low Alloy Steel OCTG in High Pressure H<sub>2</sub>S Environments", Proceedings of Corrosion/2009 (Houston, TX: NACE, 2009), Paper no. 09102.
- 12 F. Thebault, L. Delattre, M. Horstemeier, C. Bosch, J. Bernard, B. Orlans, and C. Linne, "Sulfide Stress Cracking Resistance of High Strength Low Alloy Steels for High H<sub>2</sub>S Pressure Wells: Improvements of the H<sub>2</sub>S Gas Loading Procedure of the Autoclave and Results for T95 and C110 Steel Grades", Proceedings of Corrosion/2012 (Houston, TX: NACE, 2012), Paper no. 0001726.
- 13 C. W. Bale, P. Chartrand, S. A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. B. Mahfoud, J. Melancon, A. D. Pelton, and S. Peterson, "FactSage thermochemical software and databases", Calphad J., Vol. 26 (2002), pp. 189-228.
- 14 C. W. Bale, E. Belisle, P. Chartrand, S.A. Decterov, G. Eriksson, K. Hack, I. H. Jung, Y. B. Kang, J. Melancon, A. D. Pelton, C. Robelin, and S. Peterson, Calphad et al., "FactSage thermochemical software and databases - recent developments" Calphad J., Vol. 33 (2009), pp. 295.
- 15 K. Yamakawa, Y. Watanabe, and S. Yoshizawa, "Hydrogen Absorption Phenomenon of Low Alloy Steel in Sulfide Solution", Journal of the Society of Materials Science, Japan, 30 (1980), p. 836-841.
- 16 J. Kittel, F. Ropital, and J. Pellier, "Effect of Membrane Thickness on Hydrogen Permeation in Steels During Wet Hydrogen Sulfide Exposure", Corrosion, 64 (2008), p.788.
- 17 R.A. Oriani, "The Diffusion and Trapping of Hydrogen in Steel", Acta Metallurgica, 18 (1970), 147.
- 18 S. M. Myers, S. T. Picraux, and R. E. Stoltz, "Defect Trapping of Ion-implanted Deuterium in Fe" J. Appl. Phys. 50 (1979), 5710.



## 第5章 SSC 評価における緩衝系の影響

### 5-1 背景と目的

サワー環境に適用される低合金油井管材料において、腐食の観点からは SSC が最も大きな問題である。SSC 感受性は材料強度の上昇に伴い顕著に増大するため、ある一定以上の高強度材料は適用できる環境に限界が生じ、SSC が発生しないことが確認できている環境にのみ適用することができる。SSC 感受性に及ぼす環境因子の影響については多くの報告があり<sup>[1-7]</sup>、それらは以下のように理解されている。溶液 pH の低下ならびに H<sub>2</sub>S 分圧の上昇に伴い、腐食速度ならびに水素侵入速度が増加するために SSC 感受性は増大する。ただし、SSC 感受性への環境因子の影響は試験方法により異なった評価となる。

SSC 感受性を評価する手法として、NACE や EFC から発行されたいくつかの試験規格<sup>[8-10]</sup>が存在するが、試験溶液として 0.1 MPa の H<sub>2</sub>S ガスを飽和させた酢酸水溶液が広く用いられている。この試験溶液は比較的簡便に準備出来るので、製品の性能を確認するための出荷試験として有用である。一方で、高強度材料の適用可否を見極めるためには、より実環境に近い環境での耐 SSC 性評価が必要であり、このような試験は fitness-for-purpose (FFP) 試験と呼ばれる。FFP 試験を実施する場合、想定する井戸環境に対し、最悪のシナリオに基づいて評価環境を選定する必要がある。環境の選定において、pH や H<sub>2</sub>S のような随伴ガスの分圧が特に注目される。環境を再現するために、実験時に酢酸と酢酸ナトリウムを含む酢酸緩衝溶液が主に用いられる。EFC16<sup>[8]</sup>では低合金鋼の評価に用いる FFP 試験溶液として、50 g/L 食塩 (NaCl) と 4 g/L 酢酸ナトリウム (CH<sub>3</sub>COONa, NaAc) を含有し、塩酸 (HCl) または水酸化ナトリウム (NaOH) の添加によって pH を調整する水溶液が規定されている。試験溶液の緩衝能は pH を固定した条件で材料評価を行う上で重要であるが、上述の EFC 溶液は酢酸ナトリウムの添加量が少なく、十分な緩衝能を持つとは言えない。一般に試験中の pH を一定に保つためには、安定化させたい pH の条件に依存するが、多量の酢酸や酢酸ナトリウムの添加が必要となるが、その場合は腐食反応に及ぼす酢酸イオンの影響が懸念される<sup>[11]</sup>。炭酸水素ナトリウム (NaHCO<sub>3</sub>) と CO<sub>2</sub> ガスを用いた重炭酸塩緩衝溶液も、低合金材料の SSC 感受性を評価するのに適した溶液である。しかしながら、このような酢酸緩衝溶液と重炭酸塩緩衝溶液という緩衝溶液系の違いが、低合金鋼の SSC 感受性にどのような影響を与えるかについて検討された例はほとんどない。

本研究の目的は、pH と H<sub>2</sub>S 分圧が同じ条件下において、SSC 感受性に及ぼす緩衝溶液系の影響を検討することである。Fig. 5-1 に示す通り、pH は 4.0、H<sub>2</sub>S 分圧は 0.03 MPa の条件を共通条件として選定した<sup>[12]</sup>。また SSC 感受性を定量的に評価するため、DCB 試験を採用した。腐食速度と吸蔵水素濃度についても DCB 試験片を用いて評価した。酢酸緩衝溶液については、SSC 感受性に及ぼす溶質濃度とさらに CO<sub>2</sub> 分圧の影響を調査し、重炭酸塩緩衝溶液については、CO<sub>2</sub> 分圧の影響を調査した。さらに、酢酸緩衝溶液と重炭酸塩緩衝溶液の SSC 挙動を比較した。一方、鋼材への水素侵入挙動の経時変化を調査するため、いくつか



の環境での水素透過試験を実施した。以上の結果に基づき，腐食生成物の保護性の観点から，SSC 感受性に及ぼす緩衝溶液系と CO<sub>2</sub> 分圧の影響を議論し，さらに低合金鋼の SSC 感受性評価に適した緩衝溶液系について検討した。

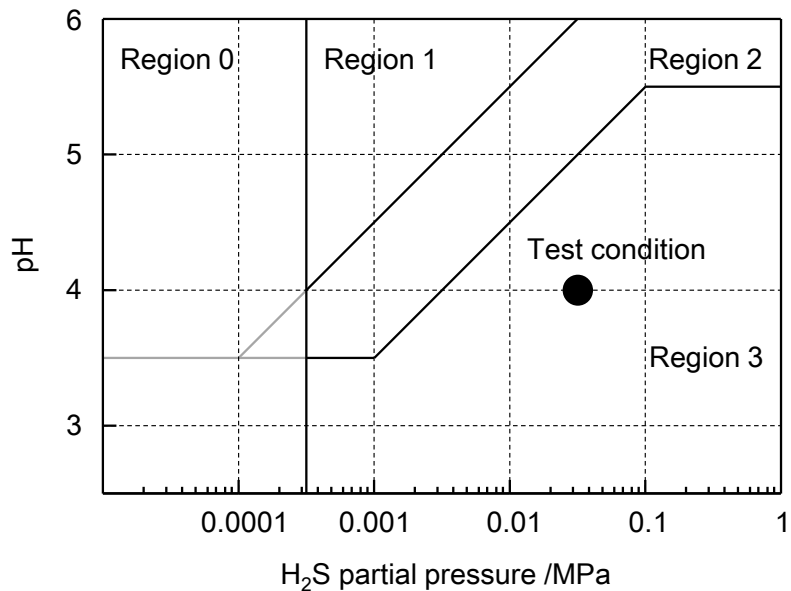


Fig. 5-1: Regions of environmental severity with respect to the SSC of carbon and low-alloy steels in ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-2 and DCB test conditions in this study. <sup>[12]</sup>

## 5-2 実験

### 5-2-1 供試鋼

110 ksi グレード (YS 758 MPa 級) の低合金耐食性油井管を供試鋼として用いた。Table 5-1 に示す化学組成の材料を，焼き入れ，焼戻しの熱処理により焼戻しマルテンサイト組織とした。得られた機械的特性を Table 5-2 に示す。

Table 5-1: Chemical compositions of material/wt%.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
0.27	0.30	0.42	0.007	0.001	1.03	0.66

Table 5-2: Mechanical properties of material.

Yield strength	Tensile strength	HRC
787 MPa	878 MPa	27.1

### 5-2-2 試験溶液

本研究では試験溶液として酢酸緩衝溶液と重炭酸塩緩衝溶液を用いた。両溶液を用いた SSC 試験結果の比較を同じ pH で行うために、試験溶液の pH は 4.0 とした。大気圧下での試験では、重炭酸塩緩衝溶液の pH は 4.0 より下げられないためである。酢酸緩衝溶液は 5wt% NaCl 水溶液に酢酸ナトリウム ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ , NaAc) と酢酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , HAc) を添加した溶液であり、溶液の pH は NaAc と HAc の比率を変えることで、ある程度調整できる。本研究では、用いる酢酸緩衝溶液の組成を、Table 5-3 の A-1~3 に示すように、pH を 4.0 に固定したままで、NaAc と HAc の総量 (mol/L) を変化させ、これらの濃度の影響を調査することとした。重炭酸塩緩衝溶液は、Table 5-3 の B に示した通り、5wt% NaCl とともに微量の炭酸水素ナトリウム ( $\text{NaHCO}_3$ ) を含有した水溶液である。pH は溶液中に溶解した  $\text{CO}_2$  濃度と  $\text{H}_2\text{S}$  濃度、ならびに  $\text{NaHCO}_3$  の添加量に依存する。ガス濃度に依存するという事は溶液と平衡状態にあるガス分圧に依存するということである。溶液 pH を 4.0 に調整するための  $\text{NaHCO}_3$  の添加量を決定するため、熱力学ソフト FactSage ならびにそのデータベースを用いて、計算を行った<sup>[13-14]</sup>。

Table 5-3: Compositions of test solutions.

	NaCl /wt%	NaAc /wt%	HAc /wt%	$\text{NaHCO}_3$ /wt%	Total acetate /mol L <sup>-1</sup>
A-1	5.0	0.41	0 (+HCl)	-	0.05
A-2	5.0	0.41	0.79	-	0.18
A-3	5.0	1.05	2.03	-	0.47
B	5.0	-	-	0.001-0.02	-

### 5-2-3 DCB 試験

SSC 感受性 ( $K_{\text{ISSC}}$ ) に及ぼす緩衝溶液系の影響を調査するため、DCB 試験を NACE TM0177 method D<sup>[9]</sup> に従い実施した。9.53mm 厚みの通常サイズの試験片を用い、初期の開口変位 (arm displacement) が 0.71mm となるようくさび厚みを調整した。試験溶液の比液量は 20 mL/cm<sup>2</sup> とした。試験中の  $\text{H}_2\text{S}$  分圧は 0.03 MPa、試験温度を 24 °C とした。試験期間は規格に従い 336 時間とした。試験片数は各環境につき 3 個とした。

大気圧下の試験では、試験溶液にはあらかじめ  $\text{CO}_2$  ガスと  $\text{H}_2\text{S}$  ガスを混合したガスを連続的に流した。試験中、試験溶液の攪拌は行っていない。大気圧を超える高圧環境の試験ではオートクレーブを使用した。オートクレーブ内に試験片を設置した後、オートクレーブを真空に引き、窒素ガスを流すサイクルを複数回行い、酸素を除去した。その後、別容器で作成後に窒素を流して溶存酸素を除去した溶液を、外気に触れないようにオートクレーブに移した。次に、混合済みのガスを、所定の圧力を付加した状態で封入した。試験開

始後は溶液中へのガスの溶解に伴いガス圧が低下するため、ガス圧が所定の圧力で安定するまで一日一回の再加圧を実施した。試験溶液は  $\text{H}_2\text{S}$  の溶解を促進するため、攪拌を継続しつつ試験を行った。

浸漬試験後、DCB 試験片中に吸蔵された拡散性水素濃度をグリセリン捕集法により評価した。この水素分析法はかつて JIS 化されていた方法であり、JIS Z 3118-1986 に記載がある。しかしながら本手法は微量の水素濃度分析には不適であることから、2007 年の改定時に規格から除かれている。本研究では、サワー環境への浸漬により、材料中に多量の水素が吸蔵されることから、DCB 試験片のままで分析が可能で、かつ簡便な本手法を採用した。評価手法は以下のとおりである。水素が吸蔵された試験片を  $45^\circ\text{C}$  に加熱したグリセリン内に 72 時間保持する。その際に試験片から放出された水素を、目盛のついたガラスのコンテナで捕集（グリセリンと置換）する、きわめて単純な方法である。この手法では試験片は  $45^\circ\text{C}$  で保持されるため、室温拡散性水素のみが評価されている。腐食速度は DCB 浸漬試験後の腐食減量により評価した。腐食速度を計算する際の試験片の面積には、計算を単純化するために DCB 試験片のき裂進展領域（破面）は含んでいない。

DCB 試験条件を Table 5-4 に示す。condition 1～5 は酢酸緩衝溶液を用いて、SSC 感受性に及ぼす溶質濃度（NaAc と HAc の総量）と  $\text{CO}_2$  分圧の影響を評価することが目的である。一方、condition 6～9 では重炭酸塩緩衝溶液を用いて、SSC 感受性に及ぼす  $\text{CO}_2$  分圧の影響を調査することを目的とした。溶液中の  $\text{H}_2\text{S}$  濃度は試験後にヨウ素滴定法により評価した。さらに、各 DCB 試験条件にて、腐食生成物の分析のため、同じ材料で加工した平板試験片を合わせて浸漬し、SEM 観察、EPMA（electron probe micro analysis）、X 線回折（XRD）を実施した。

Table 5-4: DCB test conditions

Condition	Solution	$\text{pH}_2\text{S}$ /MPa	$\text{pCO}_2$ /MPa	Total pressure /MPa
1	A-1	0.03	0.07	0.1
2	A-2	0.03	0.07	0.1
3	A-3	0.03	0.07	0.1
4	A-2	0.03	0 ( $\text{N}_2$ bal.)	0.1
5	A-2	0.03	0.97	1.0
6	B	0.03	0.07	0.1
7	B	0.03	0.27	0.3
8	B	0.03	0.47	0.5
9	B	0.03	0.97	1.0

#### 5-2-4 水素透過試験

材料への水素侵入挙動に及ぼす緩衝溶液系の影響を評価するために、水素透過試験を実施した。水素透過電流測定のため、水素吸蔵側と水素検出側の 2 つのセルを有する、ダブルセル法を用いた<sup>[15-16]</sup>。水素透過試験片に 1.5 mm 厚みの円盤を用い、水素透過面積を 19.6 mm<sup>2</sup>とした。アノード側のセル（水素検出側）に面する試験片表面には Ni メッキを施した。アノード側のセルを 1 規定の NaOH 水溶液で満たし、0 V v.s. SCE の電位を印加した。カソード側のセルは腐食試験溶液で満たした。水素透過試験の結果から、水素透過電流  $J$  を得ることができる。水素透過試験条件を Table 5-5 に示した。condition 3, 4, 6 は DCB 試験と同じ環境条件であり、試験期間も DCB 試験と同様に 336 時間とした。condition 10 については、試験の前半は 0.003 MPa の H<sub>2</sub>S 分圧条件であり、168 時間経過後に 0.03 MPa の H<sub>2</sub>S 分圧に切り替え、さらに 168 時間試験を行った。従って、合計で 336 時間の試験である。

Table 5-5: Hydrogen permeation test conditions.

Condition	Solution	pH <sub>2</sub> S /MPa	pCO <sub>2</sub> /MPa	Total pressure /MPa
3	A-3	0.03	0.07	0.1
4	A-2	0.03	0 (N <sub>2</sub> bal.)	0.1
6	B	0.03	0.07	0.1
10	B	0.003	0.097	0.1
		0.03	0.07	0.1

#### 5-3 結果

H<sub>2</sub>S 注入前の初期 pH, および試験終了時の pH と溶液中 H<sub>2</sub>S 濃度を Table 5-6 にまとめた。酢酸緩衝溶液の場合、強い緩衝能のため pH は試験中安定していた。水溶液中 H<sub>2</sub>S 濃度も概ね同等といえる。重炭酸塩緩衝溶液の場合、高圧環境での pH 測定は出来なかったため、初期 pH については 0.1 MPa CO<sub>2</sub> 飽和条件で測定し、終了時 pH と H<sub>2</sub>S 濃度については大気圧下で測定した。従って、重炭酸塩緩衝溶液中の pH と H<sub>2</sub>S 濃度は試験条件によって値が異なっている。ただし pH は試験前後を比較すると若干上昇したと思われる。また全ての環境における DCB 試験結果を Table 5-7 にまとめた。詳細は以降で説明する。

Table 5-6: pH and H<sub>2</sub>S concentration in test solutions.

Condition	Solution	Initial pH	Final pH	H <sub>2</sub> S conc. /ppm
1	A-1	4.0	4.1	867
2	A-2	3.9	4.0	782
3	A-3	4.0	4.0	816
4	A-2	3.9	4.0	782
5	A-2	4.0	4.1	71
6	B	4.1	4.5	765
7	B	4.5	4.9	194
8	B	4.7	5.0	133
9	B	5.0	5.3	71

Table 5-7: DCB test results.

Condition	$K_{\text{ISSC}}$ value /MPa·m <sup>0.5</sup>			
	-1	-2	-3	Average
1	41.2	38.5	39.3	39.7
2	37.7	38.4	34.8	37.0
3	37.8	32.2	35.8	35.2
4	39.9	36.9	36.5	37.7
5	42.4	44.4	42.9	43.2
6	32.6	35.0	Invalid	33.8
7	45.2	48.7	48.2	47.4
8	50.7	48.6	49.5	49.6
9	55.2	54.5	57.4	55.7

### 5-3-1 SSC 感受性に及ぼす NaAc+HAc 量の影響

酢酸緩衝溶液中で得られた  $K_{\text{ISSC}}$  に及ぼす NaAc+HAc の濃度の影響を Fig. 5-2 に示す。NaAc+HAc の濃度が増加するに従い、 $K_{\text{ISSC}}$  はわずかに低下した。さらに、腐食減量から得られた腐食速度ならびにグリセリン捕集法で得られた DCB 試験片に吸蔵された拡散性水素濃度に及ぼす NaAc+HAc の濃度の影響についても、それぞれ Fig. 5-3, 5-4 に示す。腐食速度と水素濃度の両方とも、 $K_{\text{ISSC}}$  に比べ測定分散は小さかった。NaAc+HAc の濃度の増加に伴い、腐食速度は増加した。一方、拡散性水素濃度には、NaAc+HAc の濃度の影響は見られなかった。測定された水素濃度は約 4 mass ppm であったが、これは試験終了時に測定された水素濃度であるため、試験の途中で測定した場合には、試験条件によって水素濃度に差が生じていた可能性がある。

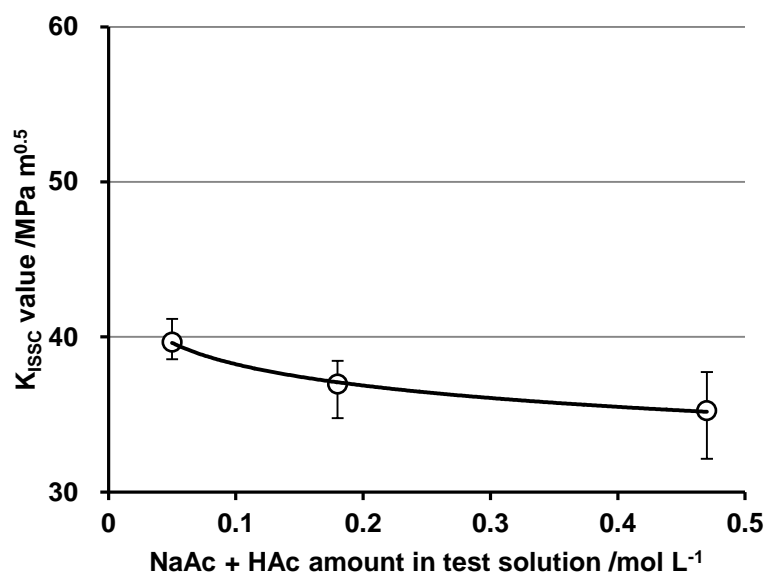


Fig. 5-2: Effect of NaAc and HAc amount on  $K_{ISSC}$  value in acetate buffered solutions saturated with 0.03 MPa  $H_2S$ .

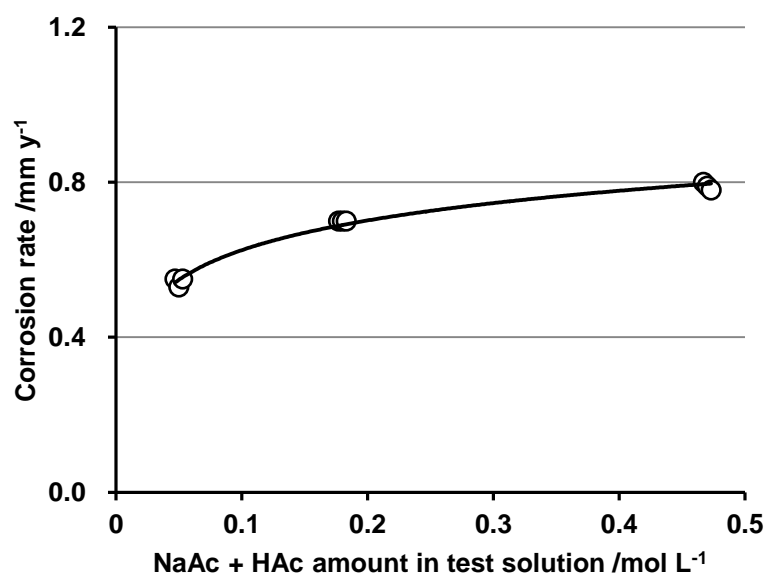


Fig. 5-3: Effect of NaAc and HAc amount on corrosion rates in acetate buffered solutions saturated with 0.03 MPa  $H_2S$ .

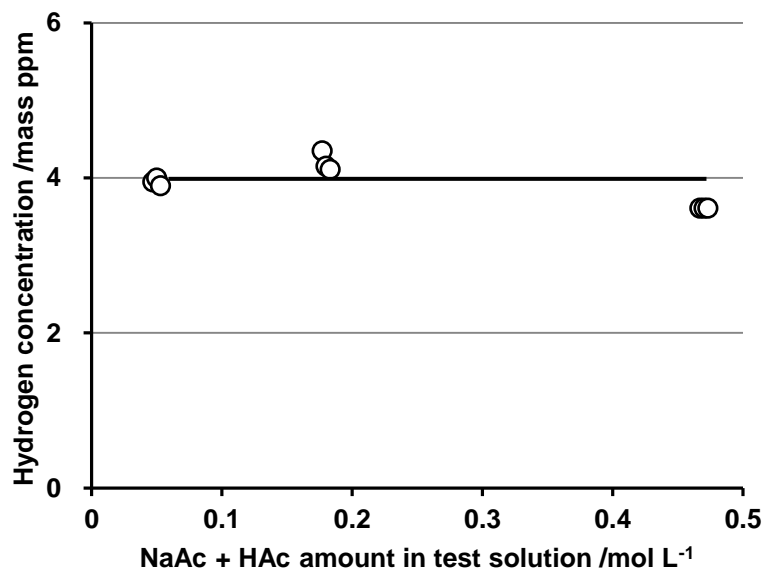


Fig. 5-4: Effect of NaAc and HAc amount on absorbed hydrogen concentrations in acetate buffered solutions saturated with 0.03 MPa H<sub>2</sub>S.

### 5-3-2 SSC 感受性に及ぼす CO<sub>2</sub> 分圧の影響

重炭酸塩緩衝溶液中、ならびに NaAc+HAc を 0.18 mol/L 含む酢酸緩衝溶液中で得られた  $K_{ISSC}$  に及ぼす CO<sub>2</sub> 分圧の影響を Fig. 5-5 に示す。大気圧下の低 CO<sub>2</sub> 分圧では、重炭酸塩緩衝溶液中で得られた  $K_{ISSC}$  は酢酸緩衝溶液中と比べて、同等かわずかに低い値であった。また、いずれの緩衝溶液においても、CO<sub>2</sub> 分圧の増加に伴い  $K_{ISSC}$  は上昇した。しかしながら、 $K_{ISSC}$  の上昇の程度は二つの緩衝溶液で大きく異なっており、重炭酸塩緩衝溶液において上昇が顕著であった。腐食速度ならびに吸蔵された拡散性水素濃度に及ぼす CO<sub>2</sub> 分圧の影響を、それぞれ Fig. 5-6, 5-7 に示す。同じ CO<sub>2</sub> 分圧環境で比較すると、重炭酸塩緩衝溶液中の腐食速度は酢酸緩衝溶液中の腐食速度よりも低い値を示した。また、両方の緩衝溶液において、CO<sub>2</sub> 分圧の増加に伴い腐食速度は増加した。一方、吸蔵水素濃度は、同等の CO<sub>2</sub> 分圧環境で比較すると、緩衝溶液の影響はなく、ほぼ同等の値を示した。しかしながら、オートクレーブを用いた高圧環境試験で得られた水素濃度は大気圧環境試験で得られた水素濃度に比べ、低い値であった。

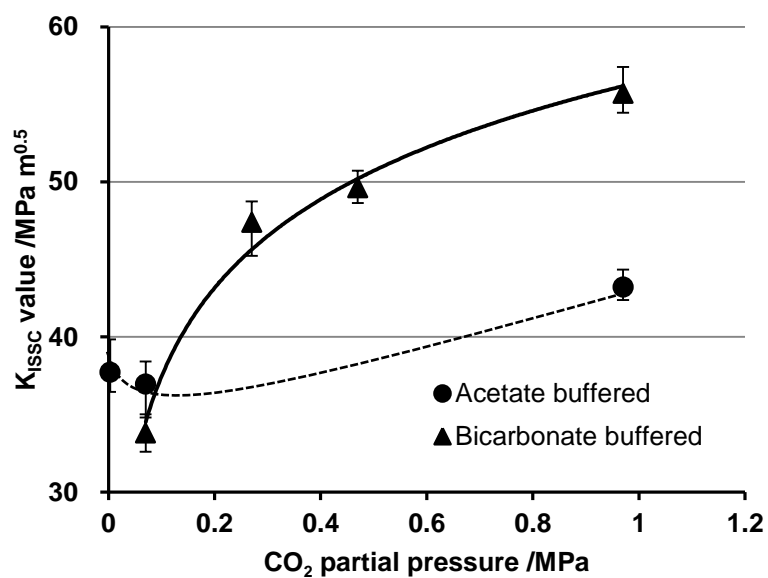


Fig. 5-5: Effect of CO<sub>2</sub> partial pressure on  $K_{ISSC}$  values in 0.18 mol/L acetate buffered solutions and bicarbonate buffered solutions saturated with 0.03 MPa H<sub>2</sub>S.

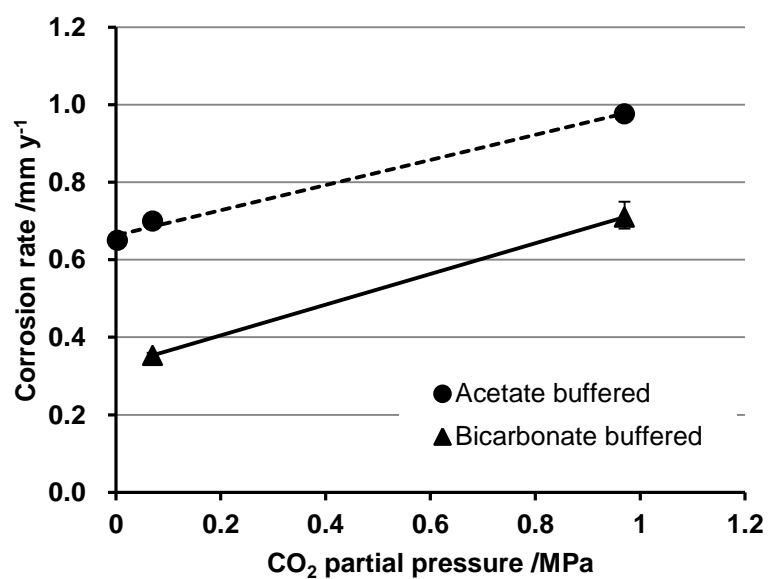


Fig. 5-6: Effect of CO<sub>2</sub> partial pressure on corrosion rates in 0.18 mol/L acetate buffered solutions and bicarbonate buffered solutions saturated with 0.03 MPa H<sub>2</sub>S.



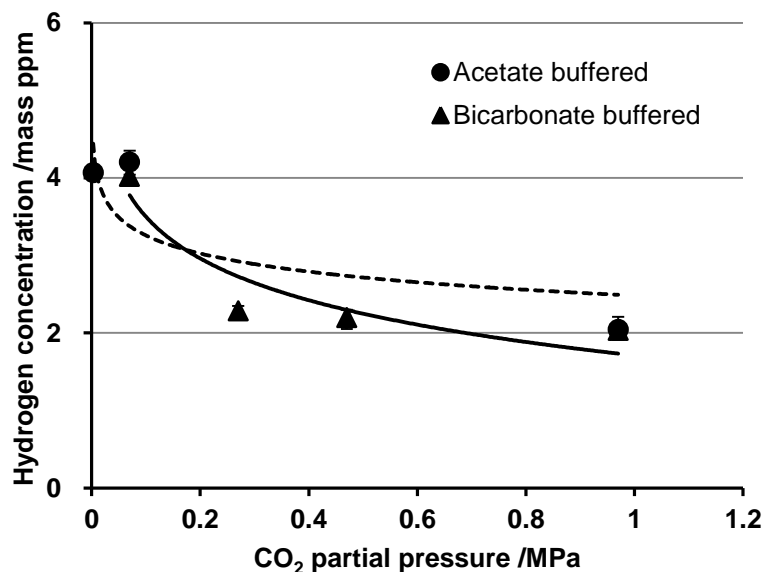


Fig. 5-7: Effect of CO<sub>2</sub> partial pressure on absorbed hydrogen concentrations in 0.18 mol/L acetate buffered solutions and bicarbonate buffered solutions saturated with 0.03 MPa H<sub>2</sub>S.

### 5-3-3 腐食生成物分析

試験片の断面から評価した、腐食生成物の SEM 観察, EPMA 結果を Fig. 5-8, 5-9 に示す。腐食生成物はほぼ鉄と硫黄によって構成されていたため、EPMA 結果では鉄と硫黄のみを示した。腐食生成物の形態と厚さは試験環境によって大きく変化した。Fig. 5-8 では酢酸緩衝溶液中で生成した腐食生成物に及ぼす、NaAc+HAc の濃度の影響を示している。最も濃度の低い condition 1 では薄い腐食生成物層のみが確認されるが、NaAc+HAc 濃度の増加により、結晶化した腐食生成物が薄い腐食生成物層の上に堆積した (condition 2)。しかしながら、最も酢酸濃度の高い condition 3 では、結晶化した腐食生成物は確認されず、厚めの腐食生成物層のみが形成されていた。Fig. 5-9 は腐食生成物に及ぼす CO<sub>2</sub> 分圧の影響を示している。NaAc+HAc が 0.18 mol/L 含まれる酢酸緩衝溶液においては、CO<sub>2</sub> 分圧の上昇に伴い、Fig. 5-6 で示したように腐食速度は増加していたが、材料上の腐食生成物量は逆に減少しているように見えた (condition 4, 2, 5 の比較から)。また CO<sub>2</sub> を含まない環境、また CO<sub>2</sub> 分圧の低い環境においては腐食生成物が明確に観察された。一方で、高い CO<sub>2</sub> 分圧となる condition 5 では、結晶化した腐食生成物は確認されず、場所によって厚みや組成の異なる不均一な腐食生成物層のみが確認された。重炭酸塩緩衝溶液中の場合、CO<sub>2</sub> 分圧が低い条件では極めて薄い腐食生成物層が確認されたが、CO<sub>2</sub> 分圧が高い条件では腐食生成物層は厚く、ただし多孔質な形態となった。

腐食生成物の XRD 分析結果を Fig. 5-10 と 5-11 に示す。図中の番号は Table 5-4 に示した試験条件と対応している。酢酸緩衝溶液においては、腐食生成物は NaAc+HAc の濃度の影響を受け、濃度上昇に伴い cubic FeS, mackinawite (Fe<sub>9</sub>S<sub>8</sub>), troilite (FeS) に起因する XRD

強度の増加が確認された。次に、 $\text{CO}_2$  分圧の影響について、Fig. 5-11 をもとに説明する。酢酸緩衝溶液において、低  $\text{CO}_2$  分圧条件では腐食生成物は主に cubic  $\text{FeS}$  で構成されていたが、高  $\text{CO}_2$  分圧条件になると鉄以外の XRD ピークは確認されなかった。鉄のピークは腐食生成物起因ではなく、母材起因と思われる。重炭酸塩緩衝溶液においては、低  $\text{CO}_2$  分圧条件では  $\text{Fe}_9\text{S}_8$  起因の XRD ピークが確認されたが、高  $\text{CO}_2$  分圧条件では、酢酸緩衝溶液中と同様に XRD ピークは確認されなかった。これらの結果から、 $\text{CO}_2$  の増加により硫化鉄の構造が非晶質化したと思われる。高  $\text{CO}_2$  分圧条件では他の腐食生成物を形成している可能性も考えられるが、量が少ないために XRD での検出は出来なかった。

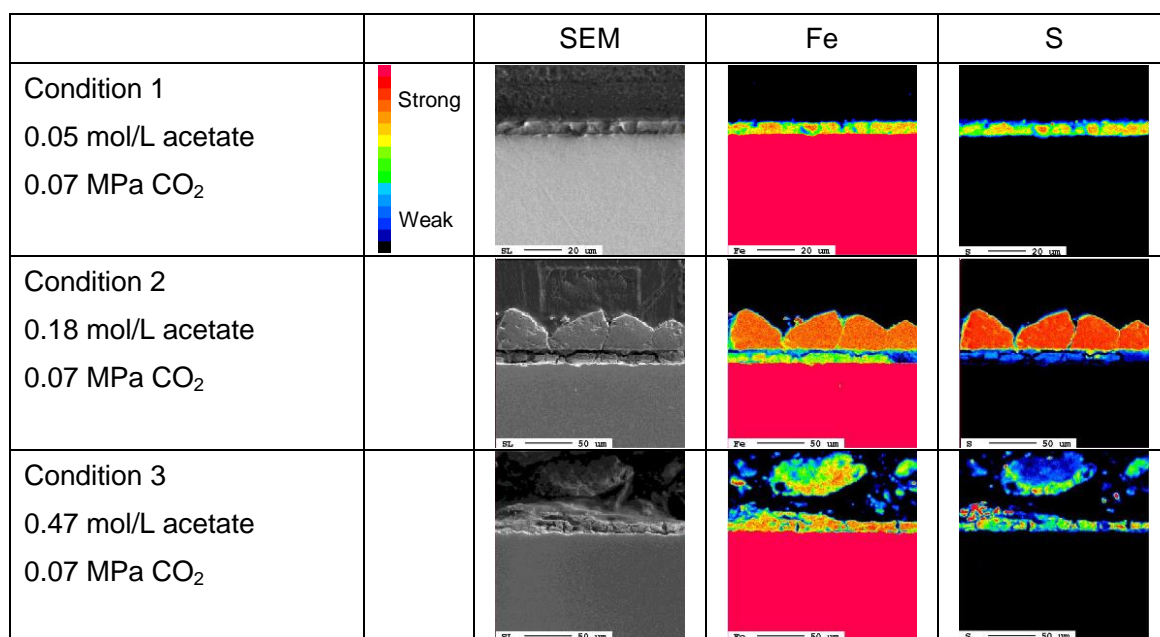


Fig. 5-8: Effect of NaAc and HAc amount on corrosion product's thickness and morphology in acetate buffered solutions saturated with 0.03 MPa  $\text{H}_2\text{S}$  evaluated by sectional SEM observation and EPMA.


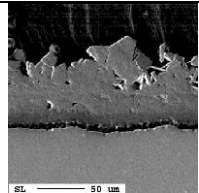
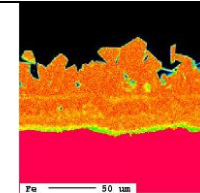
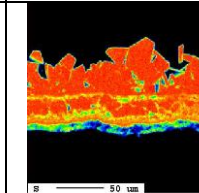
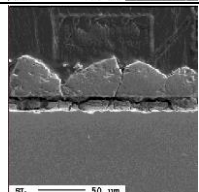
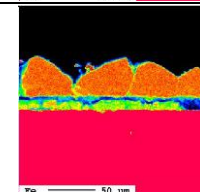
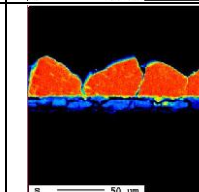
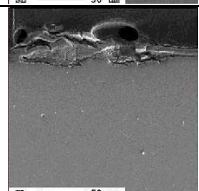
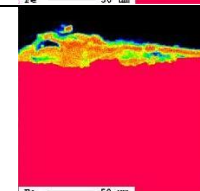
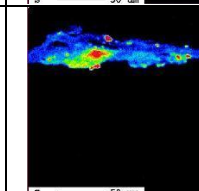
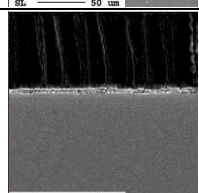
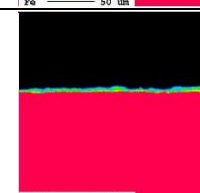
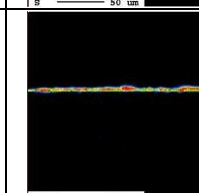
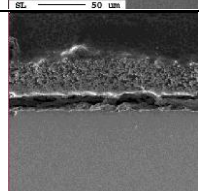
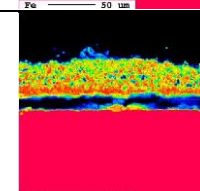
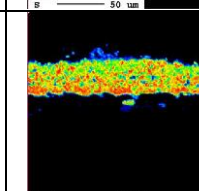
		SEM	Fe	S
Condition 4 0.18 mol/L acetate without CO <sub>2</sub>				
Condition 2 0.18 mol/L acetate 0.07 MPa CO <sub>2</sub>				
Condition 5 0.18 mol/L acetate 0.97 MPa CO <sub>2</sub>				
Condition 6 bicarbonate 0.07 MPa CO <sub>2</sub>				
Condition 9 bicarbonate 0.97 MPa CO <sub>2</sub>				

Fig. 5-9: Effect of CO<sub>2</sub> partial pressure on corrosion product's thickness and morphology in 0.18 mol/L acetate buffered solutions and bicarbonate buffered solutions saturated with 0.03 MPa H<sub>2</sub>S evaluated by sectional SEM observation and EPMA.

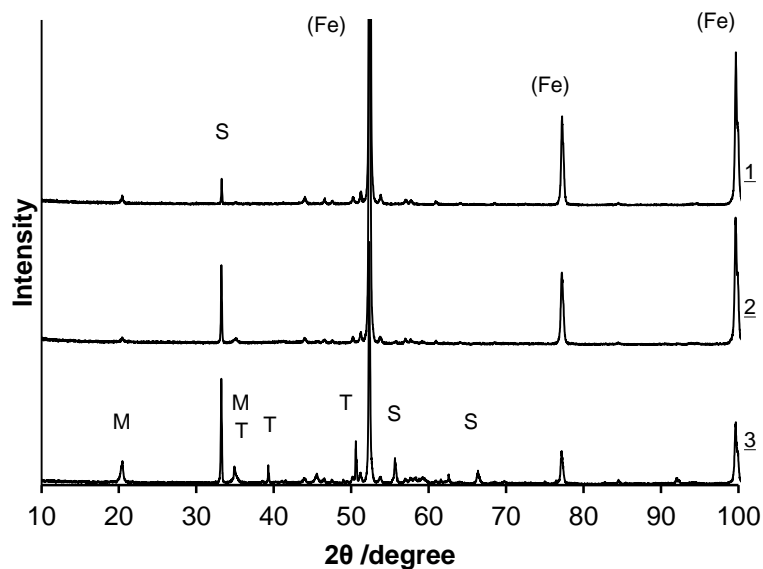


Fig. 5-10: Effect of NaAc and HAc amount on the XRD patterns of corrosion product in acetate buffered solutions (S: Cubic FeS, M: Mackinawite ( $\text{Fe}_9\text{S}_8$ ), and T: Troilite ( $\text{FeS}$ )).

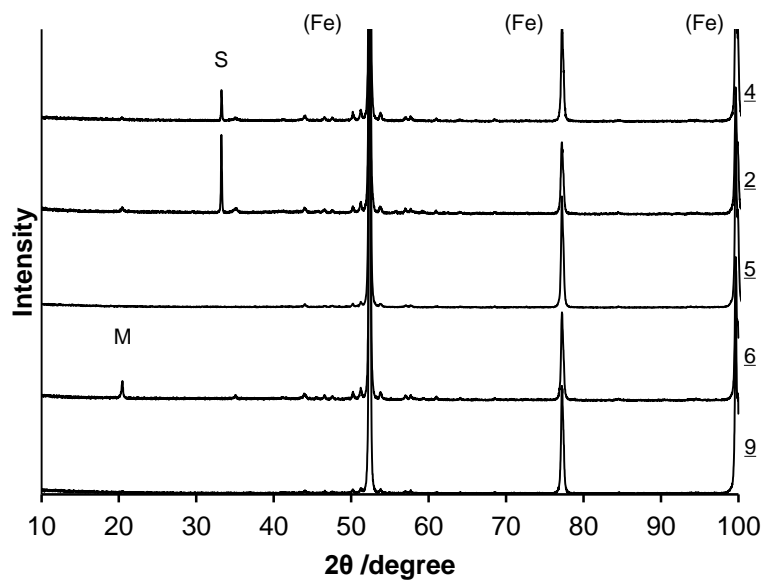


Fig. 5-11: Effect of  $\text{CO}_2$  partial pressure on the XRD patterns of corrosion product in 0.18 mol/L acetate buffered solutions (conditions 4, 2, and 5) and bicarbonate buffered solutions (conditions 6 and 9), (S: Cubic FeS and M: Mackinawite ( $\text{Fe}_9\text{S}_8$ )).

#### 5-3-4 水素透過挙動

水素透過係数  $JL/S$  の経時変化に及ぼす緩衝溶液系の影響を, Fig. 5-12 に示す。 $J$  は水素透過電流,  $L$  は水素透過試験片の厚み,  $S$  は試験片の透過面積である。 $\text{CO}_2$  ガスを含む酢酸緩衝溶液環境では, 水素透過係数は試験開始直後に最大値をとり, その後時間経過に伴い減衰する傾向が確認された。 $\text{CO}_2$  ガスを含まない ( $\text{N}_2$  ガスバランスの) 酢酸緩衝溶液環境では,  $\text{CO}_2$  ガスを含む環境と比べて水素透過係数は低い値を示した。一方, 酢酸緩衝溶液に比べ,  $\text{CO}_2$  分圧が 0.07 MPa となる重炭酸塩緩衝溶液では, 最も高くかつ安定した水素透過係数を示した。

Fig. 5-13 では重炭酸塩緩衝溶液環境の水素透過係数に対し,  $\text{H}_2\text{S}$  分圧を変化させた影響を示す。この試験の目的は, 腐食生成物層の保護性に及ぼす  $\text{CO}_2$  分圧と  $\text{H}_2\text{S}$  分圧の比率 ( $\text{pCO}_2/\text{pH}_2\text{S}$ ) の影響を調査することである。図中の太線は  $\text{H}_2\text{S}$  分圧が 0.003 MPa ( $\text{pCO}_2/\text{pH}_2\text{S} = 32$ ) の条件で一週間保持した後,  $\text{H}_2\text{S}$  分圧を 0.03 MPa ( $\text{pCO}_2/\text{pH}_2\text{S} = 2$ ) に変化させた結果である。試験初期では  $\text{H}_2\text{S}$  分圧が低いことにより水素透過係数は低くなったが,  $\text{H}_2\text{S}$  分圧を 0.03 MPa に変化させた後も, 試験初期から 0.03 MPa の  $\text{H}_2\text{S}$  分圧であった condition 6 の水素透過係数よりも低い値を示した。

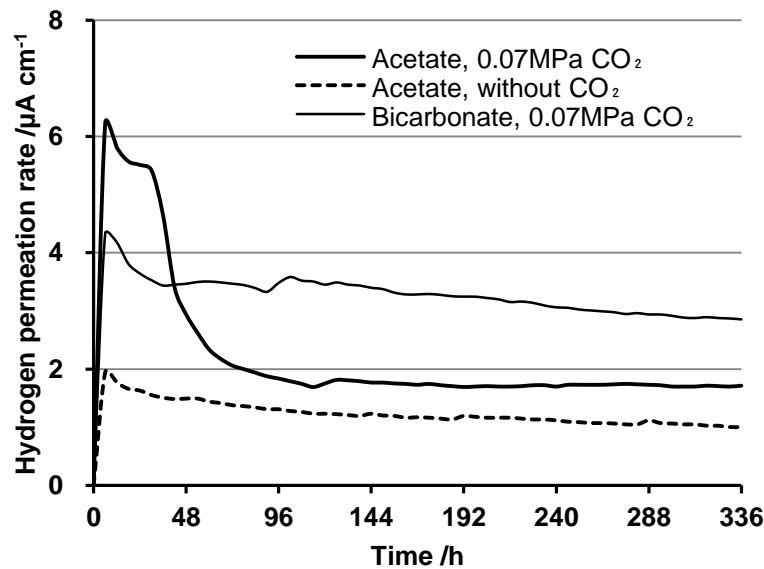


Fig. 5-12: Effect of buffer systems on the time dependence of hydrogen entry behavior into steel under pH 4.0 at 0.03 MPa  $\text{H}_2\text{S}$  partial pressure.

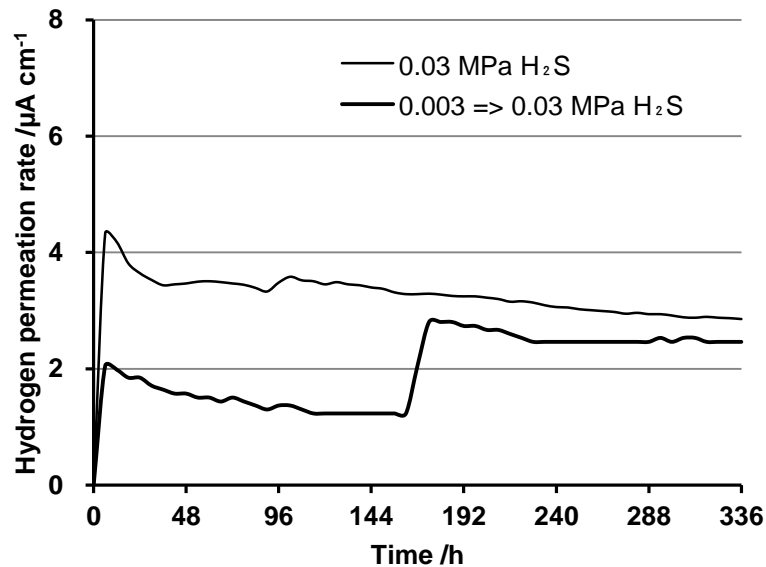


Fig. 5-13: Influence of the change of  $\text{H}_2\text{S}$  partial pressure on hydrogen permeation rate in the bicarbonate buffered solution.

## 5-4 考察

### 5-4-1 $K_{\text{ISSC}}$ に及ぼす $\text{NaAc}+\text{HAc}$ 量の影響

低合金鋼において、SSC 感受性の観点でのサワー環境の過酷さは、試験温度が室温で固定されていれば、Fig. 5-1 に示されたように、pH と  $\text{H}_2\text{S}$  分圧によって決定されと考えられている。しかしながら、Fig. 5-2 に示したように、pH と  $\text{H}_2\text{S}$  分圧が同じであったとしても、酢酸緩衝溶液中で得られた  $K_{\text{ISSC}}$  は、溶液中の  $\text{NaAc}+\text{HAc}$  濃度の増加に伴わずかに低下した。一方で、Fig. 5-4 に示したように、吸蔵された拡散性水素濃度は溶液中の  $\text{NaAc}+\text{HAc}$  濃度に関係なくほぼ一定であった。従って、 $K_{\text{ISSC}}$  に及ぼす  $\text{NaAc}+\text{HAc}$  濃度の影響は、水素吸蔵挙動の時間依存性にあると考えざるを得ない。

$\text{CO}_2$  ガスを含む酢酸緩衝溶液中の水素吸蔵挙動の一例を、水素透過係数の時間変化として Fig. 5-12 に示しており、その結果は、試験初期に最大値をとった後に減衰した。Table 5-6 に示した通り、試験中の溶液 pH は安定していたため、水素透過係数の減衰は溶液の変化ではなく、保護性の腐食生成物層を形成したためであると考えられる。

水素透過係数の経時変化を踏まえると、DCB 試験片におけるき裂進展は主に試験初期に生じ、時間が経過して水素透過係数が減衰した後は、そのき裂進展は抑制されと考えられる。しかしながら、初期の水素透過係数の高い期間は短く、き裂が十分に進展できる時間はないように思われる。従って、水素透過係数が減衰した後の水素侵入速度が最終的な  $K_{\text{ISSC}}$  を決定すると考えられる。Fig. 5-3 に示したように、 $\text{NaAc}+\text{HAc}$  濃度の増加に伴い腐食速度は増大し、その増大は酢酸イオンの増加に起因すると考えている。一方で、鋼材

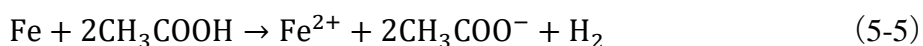
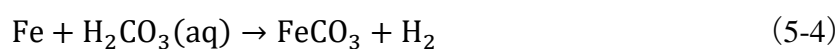
表面で発生する水素の絶対量は腐食速度に依存するため、水素侵入速度についても腐食速度に依存すると考えられる。また水素侵入速度は腐食生成物層の保護性の影響を受けてよい。Fig. 5-8 や 5-9 に示したように、最終的な腐食生成物の厚さや形態は試験環境毎に異なるものの、NaAc+HAc 量に関わらず、試験初期には硫化鉄層の成長がまず生じると考えられる。従って、最終的な腐食生成物の違いは、試験初期の水素侵入挙動には影響しないと仮定すると、NaAc+HAc 量の増加に伴い試験初期の水素侵入速度は増加することになる。従って、その試験初期の影響が強ければ、NaAc+HAc 量の増加に伴い  $K_{ISSC}$  は低下する傾向を示す。

#### 5-4-2 $K_{ISSC}$ に及ぼす $pCO_2/pH_2S$ の影響

$K_{ISSC}$  に及ぼす  $CO_2$  分圧の影響は、Fig. 5-5 に示したように極めて顕著であった。本研究では、pH,  $H_2S$  分圧, NaCl 濃度, そして試験温度が同じ条件において、2 種類の緩衝溶液系で、 $CO_2$  分圧を変えながら DCB 試験を実施した。その結果から、 $K_{ISSC}$  は  $33.8 \sim 55.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$  という幅広い値が得られた。Fig. 5-7 に示したように、材料中に吸蔵された拡散性水素濃度には、緩衝溶液系の影響は確認されなかった。従って、水素吸蔵挙動の経時変化が重要であろうと考えられた。Fig. 5-6 に示した通り、 $CO_2$  分圧の上昇に伴い腐食速度は増加したが、SSC 感受性は腐食速度の増加に伴い減少した。 $K_{ISSC}$  と腐食速度の関係を Fig. 5-14 にまとめる。NaAc+HAc 濃度の増加に伴い腐食速度が増大する場合は、 $K_{ISSC}$  の低下が確認されたが、 $CO_2$  分圧の上昇によって腐食速度が増大する場合には、逆に  $K_{ISSC}$  が上昇する傾向が確認された。 $K_{ISSC}$  が緩衝溶液系や  $CO_2$  分圧によって大きく変動する原因を理解するため、腐食生成物の生成挙動について、水素侵入に対する保護性の観点から以降で論じる。

Fig. 5-12 に示した水素透過係数の結果は、水素侵入挙動の経時変化について重要な情報を含んでいる。 $CO_2$  ガスを含まない ( $N_2$  ガスバランスの) 酢酸緩衝溶液環境では、水素透過係数はピークを持たずに安定した値を示し、その値は  $0.07 \text{ MPa}$  の  $CO_2$  ガスを含む同じ溶液環境に比べて低い値であった。しかし Fig. 5-6 に示した通り、これらの試験条件では、 $CO_2$  ガスの有無にかかわらず、同等の腐食速度を示した。これらの結果は、 $CO_2$  ガスを含まない酢酸緩衝溶液中では、試験の初期から水素侵入を抑制するような腐食生成物が生成されていることを意味する。 $0.07 \text{ MPa}$  の  $CO_2$  ガスを含む酢酸緩衝溶液環境では、試験の初期で水素透過係数のピークがみられたことから、保護性の腐食生成物を形成するまでに幾分かの時間を要すると言える。本研究で実施した全ての水素透過試験条件の中で、重炭酸塩緩衝溶液環境では最も腐食速度が小さかったにもかかわらず、水素透過係数は最大の値を示した。この結果から、 $0.07 \text{ MPa}$  の  $CO_2$  ガスを含む重炭酸塩緩衝溶液では、水素侵入に対して保護性の腐食生成物を生成しないと考えられる。Table 5-7 に示した通り、重炭酸塩緩衝溶液環境 (condition 6) で得られた  $K_{ISSC}$  は、 $CO_2$  ガスを含まない酢酸緩衝溶液環境 (condition 4) で得られた  $K_{ISSC}$  に比べて低かったことから、 $K_{ISSC}$  は水素侵入挙動の影響を強く受けられると思われる。

腐食生成物に及ぼす緩衝溶液系と  $\text{CO}_2$  分圧の影響について以下で考察する。Crolet ら<sup>[17-18]</sup>は  $\text{CO}_2$  腐食環境において、酢酸は腐食生成物層の保護性には影響を与えるものの、プロトンのカソード反応と鉄のアノード溶解に対して、酢酸は影響しないと報告している。彼らはまた、遊離酢酸の存在下では、金属表面に生成する腐食生成物の主体は炭酸鉄ではなく、高い溶解度を示す酢酸鉄であると報告している。しかしながら、おそらくはその高い溶解度のために、本研究では酢酸鉄は観察できていない。この報告は、酢酸存在下では腐食反応や腐食生成物が変化することを意味している。さらに、一旦溶解した酢酸鉄中の鉄イオンは、Fig. 5-8 に示したように結晶上の硫化鉄となって材料表面に堆積するものと考えられる。池田ら<sup>[19]</sup>は室温に近い  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  における極低  $\text{H}_2\text{S}$  分圧環境の腐食試験の結果、炭酸鉄を観察している。この報告は、試験温度が室温近傍の比較的低い温度であっても、炭酸鉄が生成できる可能性を示している。Pots ら<sup>[20]</sup>は  $\text{CO}_2$  分圧と  $\text{H}_2\text{S}$  分圧の比 ( $\text{pCO}_2/\text{pH}_2\text{S}$ ) によって、Table 5-8 に示す腐食の領域分けを行っている。 $\text{pCO}_2/\text{pH}_2\text{S}$  の上昇に伴い、腐食反応における  $\text{CO}_2$  の寄与は増大する。これらの結果をもとに、酢酸と  $\text{pCO}_2/\text{pH}_2\text{S}$  を考慮して、腐食の影響因子と腐食生成物の主体について Table 5-9 に整理した。ここで、サワー環境における腐食反応は主に  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CO}_2$ 、そして酢酸による影響を受けるため、腐食に関連する反応を以下に列記する。Fig. 5-6 に示した通り、腐食因子とも言える各環境因子の寄与の増加に伴い、腐食速度が増加する傾向が観察されたが、各因子の影響の大きさについては、さらなる検討が必要である。



$\text{CO}_2$  ガスを含まない、あるいは  $\text{CO}_2$  分圧が低い酢酸緩衝溶液の場合、Table 5-9 に示した通り、硫化鉄が主要な腐食生成物となると予想される。 $\text{CO}_2$  を含まない場合には、均一な硫化鉄層が腐食試験の初期から鋼材表面に生成し、水素還元反応が硫化物上で生じるために、その水素侵入は抑制される。しかしながら、少量の  $\text{CO}_2$  ガスが含まれることで、硫化鉄層中の不純物として炭酸鉄の生成が生じる。その炭酸鉄が硫化鉄層の均一性を低下させるこ



とにより、水素侵入速度は増加すると考えられる。Fig. 5-12 に示すように、 $\text{CO}_2$  を含まない環境に比べ、水素侵入の抑制効果の発現は遅れており、また発現後もその効果は不十分である。一方、高  $\text{CO}_2$  分圧 ( $\text{pCO}_2/\text{pH}_2\text{S}$ ) の場合には、炭酸鉄が主要な腐食生成物になると考えられる。しかしながら、Fig. 5-11 に示した通り、炭酸鉄の存在を示す XRD ピークは観察することができなかった。Fig. 5-6 に示す通り、高い  $\text{CO}_2$  分圧環境では腐食速度は増加するものの、おそらくはアモルファス状の炭酸鉄を含む腐食生成物層の寄与により水素侵入が抑制されることが考えられる。

重炭酸塩緩衝溶液の場合には、硫化鉄と炭酸鉄が主要な腐食生成物であると予想される。低い  $\text{CO}_2$  分圧 ( $\text{pCO}_2/\text{pH}_2\text{S}$ ) 条件で生成された、保護性が不十分な硫化鉄と炭酸鉄では水素侵入を抑制することはできない。しかし  $\text{CO}_2$  分圧 ( $\text{pCO}_2/\text{pH}_2\text{S}$ ) の増加に伴い、腐食生成物層中の炭酸鉄の緻密さは改善すると思われる。その結果、厚いアモルファス状の炭酸鉄を含む腐食生成物層が鋼材中への水素侵入を抑制することができると考えられる。すなわち、酢酸緩衝溶液中で生成する炭酸鉄に比べ、重炭酸塩緩衝溶液中では腐食反応における酢酸鉄の寄与がないために、高い安定性と強い保護効果をもつ炭酸鉄の生成が予想される。Fig. 5-13 に示した水素透過試験の結果は、高 ( $\text{pCO}_2/\text{pH}_2\text{S}$ ) 環境において水素侵入を抑制する保護的な腐食生成物を形成することを意味している。Fig. 5-15 に、様々な  $\text{CO}_2$  分圧における重炭酸塩緩衝溶液中で得られた  $K_{\text{ISSC}}$  を腐食領域図としてプロットした。 $\text{pCO}_2/\text{pH}_2\text{S}$  の増加に伴い、 $K_{\text{ISSC}}$  は上昇することから、高  $\text{pCO}_2/\text{pH}_2\text{S}$  環境で形成される高い保護性を持つ腐食生成物の存在が  $K_{\text{ISSC}}$  に影響を及ぼすと思われる。著者らは、過去の報告で、 $K_{\text{ISSC}}$  は吸蔵水素濃度に強く依存し、その濃度は  $\text{H}_2\text{S}$  分圧で決定されると結論付けた<sup>[7]</sup>。一方で、本研究で得られた  $K_{\text{ISSC}}$  は水素侵入挙動に依存して大きく変動した。その理由として、鋼材への水素侵入の顕著な低下に起因するき裂進展の遅延という機構が考えられる。Fig. 5-7 に示したように、異なる緩衝溶液条件での浸漬試験後の水素濃度は同等であったとしても、保護性の腐食生成物層に起因する試験中の試験片に吸蔵された水素濃度は大きな差が生じていた可能性がある。

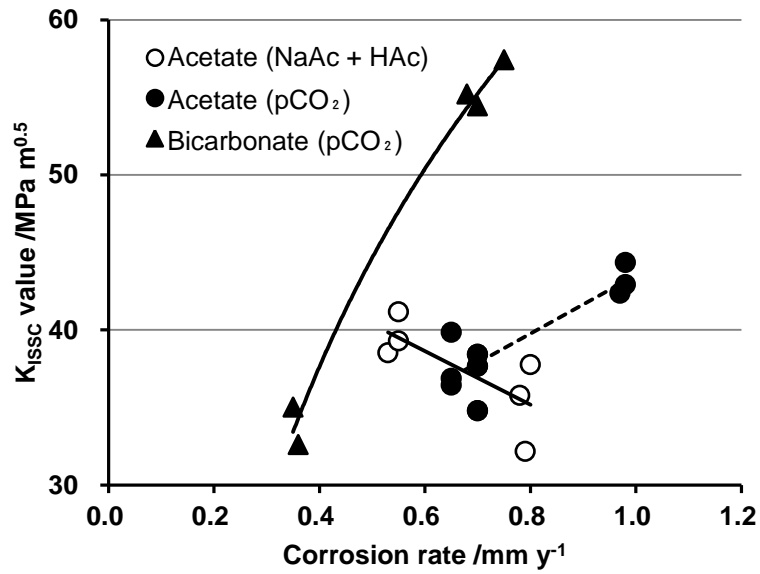


Fig. 5-14: Correlations of  $K_{ISSC}$  values and corrosion rates in buffered solutions saturated with 0.03 MPa  $H_2S$ .

Table 5-8: Corrosion regimes in  $H_2S + CO_2$  gas condition.

	Corrosion regime
$pCO_2/pH_2S < 20$	Sour ( $H_2S$ regime)
$20 < pCO_2/pH_2S < 500$	Mixed ( $H_2S + CO_2$ regime)
$500 < pCO_2/pH_2S$	Sweet ( $CO_2$ regime)

Table 5-9: Effect of environmental factors on corrosion products.

Buffer System	$pCO_2/pH_2S$ ratio	Corrosion factor	Expected corrosion product
Acetate	Low	$H_2S$ Ac	Iron sulfide
	High	$H_2S$ $CO_2$ Ac	Iron sulfide Iron carbonate
Bicarbonate	Low	$H_2S$	Iron sulfide
	High	$H_2S$ $CO_2$	Iron sulfide Iron carbonate

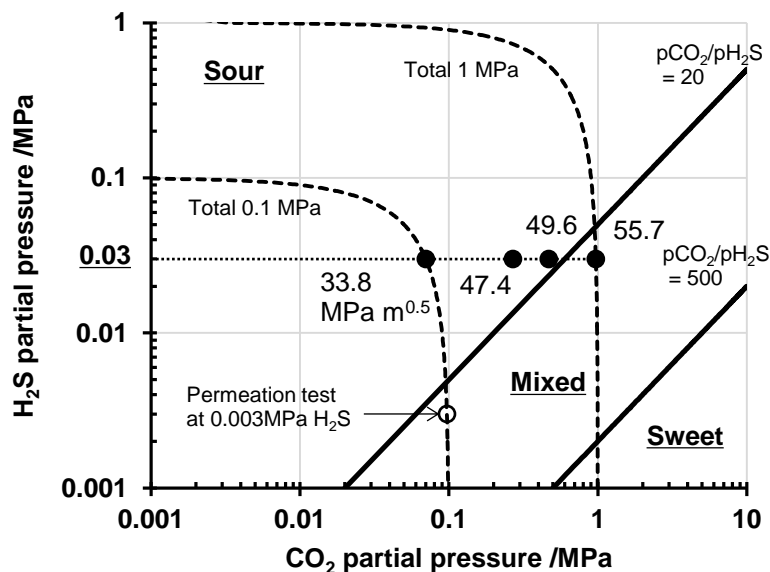


Fig. 5-15 Corrosion regimes in bicarbonate buffered solutions with H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub>.

#### 5-4-3 低合金鋼の SSC 評価における緩衝溶液の選択

近年では、油井やガス井に適用する材料の SSC 感受性を適正に評価する目的から、実井戸環境における H<sub>2</sub>S ガスのフガシティーへの興味が増大してきている<sup>[21-23]</sup>。実井戸環境においては、高い全圧に起因する非理想気体的な振る舞いが、水中に溶解した H<sub>2</sub>S の挙動に大きな影響を与える。本研究の試験条件では、最大となる全圧は 1.0 MPa であったため、予想される H<sub>2</sub>S のフガシティーの低下は数パーセント程度にとどまる。従って、高压環境における K<sub>ISSC</sub> の低下は、フガシティーの低下では説明することができない。

オートクレーブを用いて、高压ガス環境を再現する試験方法は、実環境を模擬して材料評価を行う FFP 試験法としては最も信頼できる手法である。フガシティーの観点からも、高压試験そのものの実施は理想的といえる。しかしながら、本研究の結果からは、高压ガスを伴う最も過酷な環境を適切に選択することは極めて難しいことがわかった。例えば、H<sub>2</sub>S ガス分圧の増加は材料中への吸蔵水素濃度を増加させ DCB 試験に対し厳しい環境となるが、CO<sub>2</sub> 分圧の上昇や他のガスも含めた全圧の上昇は、H<sub>2</sub>S フガシティーの低下によって、逆に環境の厳しさを緩和する。また、極めて高压の試験は実施自体が困難である。一方で、緩衝溶液を用いた大気圧での試験は、材料の性能を大まかに評価することを目的とした簡便試験として有用である。サワー環境の腐食挙動に及ぼす CO<sub>2</sub> ガスの影響は、溶液 pH を低下させる効果として置き換えることができる。さらに、本研究の結果から、CO<sub>2</sub> 分圧の上昇は、保護性の腐食生成物を生成することで材料中への水素侵入速度を低減することが確認できた。その結果は、従来から実施されてきた酢酸緩衝溶液を用いた試験が、実環境よりも厳しい試験となっていた可能性を示すものである。一般的な DCB 試験は、酢酸や酢酸ナトリウムを含む水溶液環境である NACE TM0177 の solution A や B、あるいは D の環境で実

施される。実環境においては、試験環境に比べ、酢酸や酢酸ナトリウムの含有量は極めて少なく、また  $\text{CO}_2$  分圧ははるかに高い。そのため、腐食反応に及ぼす高い  $\text{CO}_2$  分圧の寄与を考えると、実環境における材料表面には保護性の腐食生成物層が生成されると思われる。しかしながら、その腐食生成物層が環境中で、摩耗等によって除去されてしまう可能性も考慮しておくべきである。その場合には、保護性は十分に機能しない。従って、従来から実施されてきた、NACE TM0177 の solution A や B、あるいは D の環境での DCB 試験は実環境に対して、安全側かあるいは妥当な評価となっていたとみなすことが出来る。

EFC16 に規定されている、少量の酢酸ナトリウムを含有する酢酸緩衝溶液は、大気圧下での簡便な FFP 試験に広く用いられている。本研究で議論したように、その試験結果は多くの場合において、実環境よりも厳しい試験結果を示したと考えられる。しかしながら、溶液 pH が試験中に変動（上昇）した場合には、実環境に対し緩い環境での試験となった可能性もある。そのような試験条件の場合には、多量の酢酸ナトリウムと酢酸を含有する溶液を用いることで、pH 安定性を改善することが出来る。 $\text{H}_2\text{S}$  に対するバランスガスについては、 $\text{CO}_2$  ガスと  $\text{N}_2$  ガスの両方が、腐食速度や水素侵入挙動に及ぼす影響は限定的であったため、酢酸緩衝溶液を用いる際のバランスガスとして使用できる。重炭酸塩緩衝溶液は pH が安定となる環境であれば、評価に適用することが出来る。しかしながら、高い  $\text{pCO}_2/\text{pH}_2\text{S}$  条件の場合には、緩い環境での試験となる恐れがあり、高  $\text{pCO}_2/\text{pH}_2\text{S}$  条件に起因する保護性の腐食生成物の形成に関しては、注意が必要である。

## 5-5 結言

低合金鋼の SSC 感受性に及ぼす試験溶液の緩衝溶液系と  $\text{CO}_2$  分圧の影響について、pH が 4.0、 $\text{H}_2\text{S}$  分圧が 0.03 MPa の条件で、DCB 試験、腐食減量測定、水素分析を用いて検討した。その影響について、水素侵入に対する腐食生成物の保護性の観点から議論した。その結果を以下に記載する。

- 1) 酢酸緩衝溶液において、バランスガスとして  $\text{CO}_2$  を用いた大気圧試験の場合には、酢酸ナトリウムと酢酸の添加量が増えるに伴い、わずかに  $K_{\text{ISSC}}$  は低下した。 $\text{CO}_2$  分圧が高い高圧環境では、大気圧試験に比べ高い  $K_{\text{ISSC}}$  が確認された。
- 2) 重炭酸塩緩衝溶液においては、 $\text{CO}_2$  分圧の上昇に伴い、 $K_{\text{ISSC}}$  は顕著に増加した。
- 3) 大気圧試験では、重炭酸塩緩衝溶液環境の  $K_{\text{ISSC}}$  は酢酸緩衝溶液環境の  $K_{\text{ISSC}}$  と比べて対同等かわずかに低くなった。一方、高  $\text{CO}_2$  分圧環境においては、重炭酸塩緩衝溶液環境の  $K_{\text{ISSC}}$  は酢酸緩衝溶液環境の  $K_{\text{ISSC}}$  よりもはるかに高い値となった。
- 4) 腐食生成物種は、特に重炭酸塩緩衝溶液において  $\text{pCO}_2/\text{pH}_2\text{S}$  によって決定づけられた。高い  $\text{pCO}_2/\text{pH}_2\text{S}$  環境では、炭酸鉄を含む腐食生成物が水素侵入を強く抑制すると考えられる。
- 5) 高い  $\text{pCO}_2/\text{pH}_2\text{S}$  環境で生成される保護性の腐食生成物の存在は、従来用いられてきた酢

酸緩衝溶液を用いた試験環境が、実環境に比べて同等かより厳しい条件となっている可能性を示した。

## 5-6 参考文献

1. H. E. Townsend Jr., "Hydrogen Sulfide Stress Corrosion Cracking of High Strength Steel Wire", Corrosion, 28 (1972), p. 39.
2. M. B. Kermani, D. Harrop, M. L. R. Truchon, and J. L. Crolet, "Experimental Limits of Sour Service for Tubular Steels", Proceedings of Corrosion/91 (Houston, TX: NACE, 1991), Paper no. 21.
3. H. Asahi, M. Ueno, and T. Yonezawa, "Prediction of Sulfide Stress Cracking in High-Strength Tubulars", Corrosion, 50 (1994), p. 537.
4. H. Asahi and K. Nose, "Effects of environmental conditions on SSC resistance of C125 OCTG", Proceedings of Corrosion/99 (Houston, TX: NACE, 1999), Paper no. 601.
5. J. Leyer, P. Sutter, H. Marchebois, C. Bosch, A. Kulgemeyer, and B. J. Orlans-Joilet, "SSC resistance of a 125 ksi steel grade in slightly sour environments", Proceedings of Corrosion/2005 (Houston, TX: NACE, 2005), Paper no. 05088.
6. D. L. Sponseller, T. E. Sponseller, and B. E. Urband, "Sulfide Fracture Toughness of Low-alloy Steel OCTG in Mild Conditions at Room Temperature and 40 °F", Proceedings of Corrosion/2008 (Houston, TX: NACE, 2008), Paper no. 08107.
7. K. Kobayashi, T. Omura, and M. Ueda, "The Effect of Environmental Factors on SSC Susceptibility of High Strength Low Alloy Steel", Proceedings of EUROCORR/2008 (2008), Paper no. 1221.
8. "Guidelines on Materials Requirements for Carbon and Low Alloy Steels for H<sub>2</sub>S-containing Environments in Oil and Gas Production", European Federation of Corrosion Publications, Number 16 Third Edition (2009), p. 27.
9. "Standard Test Method, Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H<sub>2</sub>S Environments", ANSI/NACE TM0177, (Houston, TX: NACE International, 1996, 2005, and 2016).
10. "Standard Test Method, Four-Point Bend Testing of Materials for Oil and Gas Applications", NACE TM0316, (Houston, TX: NACE International, 2016).
11. K. Kobayashi, T. Hara, D. Mizuno, N. Ishikawa, and E. Tada, "Effects of Balance Gas on Sour Corrosion and HIC Behavior of Carbon Steel", Proceedings of Corrosion/2015 (Houston, TX: NACE, 1999), Paper no. 5917.
12. "Petroleum, petrochemical and natural gas industries - Materials for use in H<sub>2</sub>S-containing environments in oil and gas production - Part 2: Cracking-resistant carbon and low alloy

steels, and the use of cast irons”, ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-2:2015, (ANSI/NACE/ISO, 2015).

13. C. W. Bale, P. Chartrand, S. A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. B. Mahfoud, J. Melancon, A. D. Pelton, and S. Peterson, "FactSage thermochemical software and databases", Calphad J., Vol. 26 (2002), pp. 189.
14. C. W. Bale, E. Belisle, P. Chartrand, S.A. Decterov, G. Eriksson, K. Hack, I. H. Jung, Y. B. Kang, J. Melancon, A. D. Pelton, C. Robelin, and S. Peterson, Calphad et al., "FactSage thermochemical software and databases - recent developments" Calphad J., Vol. 33 (2009), pp. 295.
15. M. A. V. Devanathan and Z. Stachurski, "The Adsorption and Diffusion of Electrolytic Hydrogen in Palladium", Proc. R. Soc. A 270 (1962), 90.
16. J. Kittel, F. Ropital, and J. Pellier, "Effect of Membrane Thickness on Hydrogen Permeation in Steels During Wet Hydrogen Sulfide Exposure", Corrosion, 64 (2008), p. 788.
17. J. L. Crolet, N. Thevenot, and S. Nesic, "Role of Conductive Corrosion Products in the Protectiveness of Corrosion Layers", Corrosion, Vol. 54 (1998), p. 194.
18. J. L. Crolet, N. Thevenot, and A. Dugstad, "Role of Free Acetic Acid on the CO<sub>2</sub> Corrosion of Steels" Proceedings of Corrosion/99 (Houston, TX: NACE, 1999), Paper no. 24.
19. A. Ikeda, M. Ueda, and S. Mukai, "Influence of Environmental Factors on Corrosion in CO<sub>2</sub> Source Well", Proceedings of Corrosion/85 (Houston, TX: NACE, 1985), Paper no. 29.
20. B. F. M. Pots, Randy C. John, and T. Whitham, "Improvement on De Waard-Milliams Corrosion Prediction and Applications to Corrosion Management", Proceedings of Corrosion/2002, (Houston, TX: NACE, 2002), Paper no. 02235.
21. W. D. Grimes, B. P. Miglin, R. N. French, M. A. Gonzalez, and B. D. Chambers, "The Physical Chemistry Nature of Hydrogen Sulfide Gas as it Affects Sulfide Stress Crack Propagation in Steel", Proceedings of Corrosion/2014 (Houston, TX: NACE, 2014), Paper no. 3870
22. W. D. Grimes, M. E. Wilms, B. D. Chambers, and S. Huizinga, "Conservatism in Sour Testing with Hydrogen Sulfide Partial Pressure Exposures – Towards a More Consistent Approach", Proceedings of Corrosion/2015 (Houston, TX: NACE, 2015), Paper no. 6050
23. S. Huizinga, "Technical Note: A Review of Assessment of H<sub>2</sub>S Environmental Severity in Field and Lab – Why Use Fugacity?" Corrosion, 73 (2017), p. 417.



## 第6章 サワー環境における腐食疲労挙動

### 6-1 背景と目的

近年の海底油田やガス田開発の増加に伴い、サワー環境に適用されるラインパイプ用途の炭素鋼あるいは低合金鋼の腐食疲労特性について、興味が増大している。その理由は、海底から海上までをつなぐパイプライン（SCR, steel catenary rizer）は、鋼管内面側が  $H_2S$  を含む生産流体が流れる腐食環境となるとともに、潮流や潮汐、渦誘起振動（VIV, vortex-induced vibration）によって繰り返しの応力が負荷されるためである。

サワー環境での腐食の観点から、多量の水素が鋼中に侵入することに起因する水素誘起割れ（HIC）や硫化物応力割れ（SSC）に関する報告は多数存在する。様々な検討の結果として、材料開発や評価法の規格化等が進められてきた<sup>[1-2]</sup>。HIC や SSC には及ばないものの、サワー環境における低合金鋼の腐食疲労特性に関してもいくつかの報告がある<sup>[3-7]</sup>。大気中の疲労試験に比べ、サワー環境では高い疲労き裂進展速度（FCGR, fatigue crack growth rate）と疲労寿命の低下が報告されている。また近年では、ラインパイプ鋼の腐食疲労特性を評価するための手法がいくつか提案されている。CT（compact tension）試験片や SENB（single-edge notched bend）試験片が、FCGR 特性の評価に一般的に用いられており、き裂長さは電圧降下法によって測定されることが多い。疲労寿命の評価では、ラインパイプ鋼管に対し、全厚の疲労試験片が用いられる。しかしながら、サワー環境における低合金鋼の腐食疲労特性に及ぼす材料、環境、機械的因子に関する報告はほとんどない。従って、腐食疲労挙動における様々な影響因子の効果について基礎的に理解することが、適切な評価手法や評価条件を確立するために必要である。

本研究の目的は、低合金鋼の腐食疲労特性を評価するための重要な影響因子に関する知見を得ることで、サワー環境での FCGR に及ぼす、 $H_2S$  分圧、pH、試験温度等の環境因子の影響ならびに応力比の影響について調査した。

### 6-2 実験

#### 6-2-1 供試鋼

65 ksi サワーグレード（YS 450 MPa 級）、ならびに 80 ksi グレード（YS 552 MPa 級）の炭素鋼ラインパイプを供試鋼として用いた。化学組成を Table 6-1 に示す。これらの材料を、焼き入れ、焼戻しの熱処理によりベイナイト組織とした。機械的特性は Table 6-2 に示した通りである。



Table 6-1: Chemical compositions of material/wt%.

Mark	C	Si	Mn	P	S	Others
X65S	0.05	0.3	1.4	0.007	0.0004	Cu, Ni, Cr, V, Nb
X80	0.04	0.3	2.1	0.007	0.0010	Cr, Mo, V

Table 6-2: Mechanical properties of material.

	Yield strength	Tensile strength
X65S	525 MPa	610 MPa
X80	612 MPa	691 MPa

### 6-2-2 疲労き裂進展速度 (FCGR) 評価試験

サワー環境における FCGR に及ぼす環境因子 (pH, H<sub>2</sub>S 分圧, 試験温度) と応力比の影響を明らかにするため, FCGR 評価試験を以下の条件で実施した。試験片は Fig. 6-1 に示す CT 試験片で, そのサイズは厚みが 25.4mm, 幅が 61.0mm, 長さが 63.5mm である。試験片におけるき裂進展の方向は, 材料の圧延方向に対し直行方向とした。

FCGR 試験装置の模式図を Fig. 6-2 に示す。き裂進展長さは CT 試験片の開口変位とき裂長さの関係から導出した。サワー環境では, 開口変位の直接測定は極めて困難であるため, 試験装置のロッドの変位を測定した。試験温度は試験槽の外側の槽に温度調整した水を循環させることで維持した。FCGR 評価試験は, 荷重範囲  $\Delta P$  が一定の条件で, 応力拡大係数範囲  $\Delta K$  を増加させる試験とし, その環境は大気中と食塩水に対し様々な分圧の H<sub>2</sub>S ガスを飽和させた溶液中とした。

試験環境と応力比 ( $R=\sigma_{\min}/\sigma_{\max}$ ) を Table 6-3 に示す。さらに試験環境を pH と H<sub>2</sub>S 分圧の領域図として Fig. 6-3 に示す。これらの試験では三角波で応力を変動させ, その周波数は 0.17 ~ 0.50 Hz の範囲とした。人工海水 (ASW, Artificial seawater) は ASTM D 1141 に基づき調製し, pH を約 8.2 とした。この人工海水は 0.03 MPa (0.3 bar) の H<sub>2</sub>S と N<sub>2</sub> バランスガスで飽和させた場合には pH は 5.3 に, 0.1 MPa (1 bar) の H<sub>2</sub>S で飽和させた場合には pH は 5.1 になる。NACE TM0177 solution A は 5wt% NaCl と 0.5 wt% CH<sub>3</sub>COOH を含む水溶液を, 0.1 MPa (1 bar) の H<sub>2</sub>S で飽和させた溶液であり, H<sub>2</sub>S 飽和前の pH は 2.7 であるが, H<sub>2</sub>S 飽和によっても pH は変化しない。ただし, H<sub>2</sub>S 飽和後は腐食反応によりプロトンが消費され, 直ちに pH 上昇が始まる。

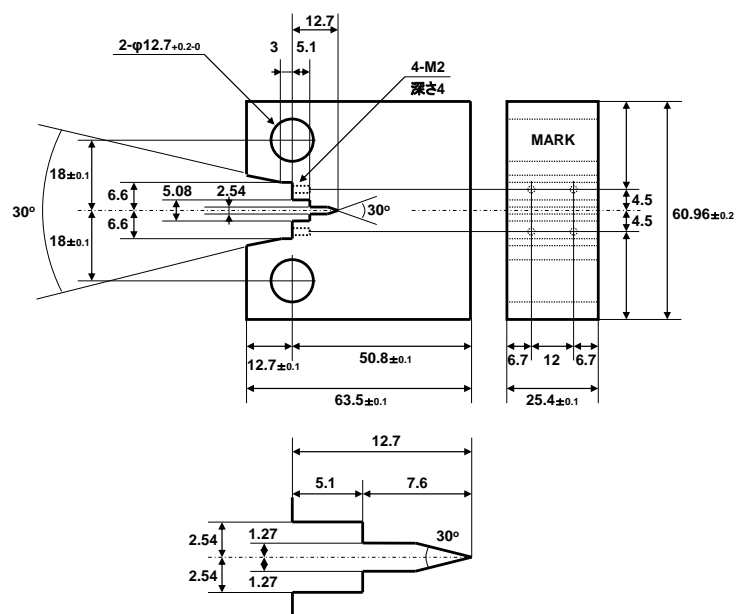


Fig. 6-1: Compact tension (CT) specimen.

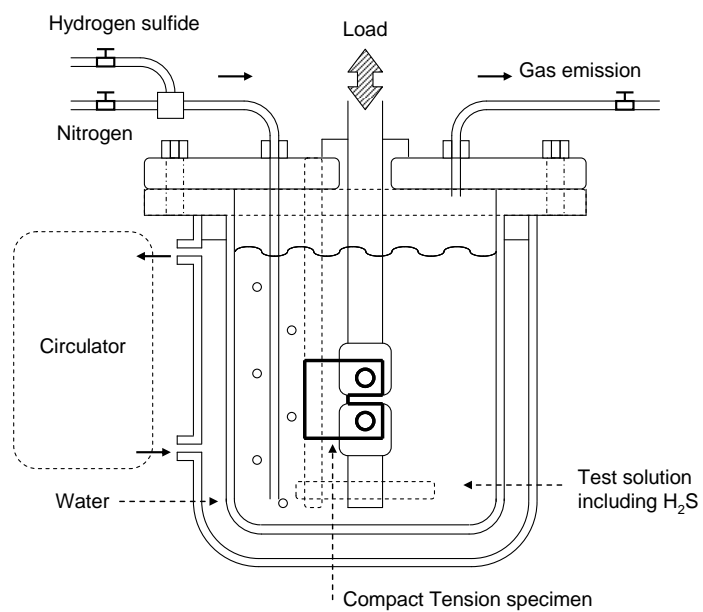
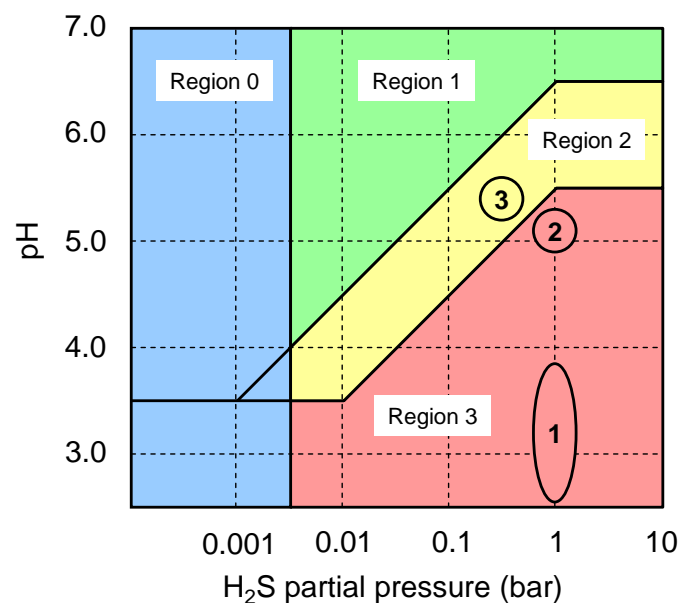


Fig. 6-2: FCGR test in sour environments.

Table 6-3 Test Conditions.

R = 0.20		Air	ASW	ASW	ASW	NACE A
		-	-	0.3 bar H <sub>2</sub> S	1.0 bar H <sub>2</sub> S	1.0 bar H <sub>2</sub> S
		-	pH 8.2	pH 5.4	pH 5.1	2.7-3.6
X65S	24 °C	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>
X80	4 °C		<b>X</b>		<b>X</b>	
	24 °C	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>
	50 °C		<b>X</b>		<b>X</b>	
		NACE solution A (1.0 bar H <sub>2</sub> S)				
		R = 0	R = 0.20	R = 0.50	R = 0.67	R = 0.83
X80	4 °C	<b>X</b>		<b>X</b>		
	24 °C	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>

Fig. 6-3: Test environments (1: NACE solution A, 2: ASW + 0.1 MPa H<sub>2</sub>S, 3: ASW + 0.03 MPa H<sub>2</sub>S).

### 6-3 結果

シームレスラインパイプとして用いられる低合金鋼の疲労き裂進展速度 (FCGR) に及ぼす環境因子の影響について、Fig. 6-4 と 6-5 に示す。サワー環境における FCGR は、大気中や H<sub>2</sub>S を含まない人工海水中に比べ、大きく増加した。さらに、サワー環境における FCGR の  $\Delta K$  依存性は大気中や人工海水中とは異なっていた。大気中や人工海水中の FCGR は、 $\Delta K$  の増加に伴い単調に増加したが、サワー環境での  $\Delta K$  が 20 MPa m<sup>0.5</sup> 程度までは、 $\Delta K$  の増加に伴い FCGR は急激に増加したが、20 MPa m<sup>0.5</sup> 以上の領域では、 $\Delta K$  の増加に伴う FCGR の

増加傾向は抑制された。またサワー環境での FCGR は  $H_2S$  分圧の上昇により増加した。試験溶液が人工海水の場合と比べて NACE solution A 環境での FCGR は大きく、pH の低下が FCGR を増大させる可能性を示した。しかしながら、サワー環境中で FCGR に及ぼす  $H_2S$  分圧や pH の影響は比較的小さく、またすべての試験環境において X65 と X80 では、FCGR に大きな差は確認されなかった。すなわち、腐食環境での FCGR に及ぼす強度グレードの影響は小さいことを意味する。

80 ksi グレード鋼の FCGR に及ぼす試験温度の影響を Fig. 6-5 に示す。人工海水中での FCGR は試験温度の上昇に伴い増加した。一方、サワー環境では、試験温度の影響は明確ではなく、低  $\Delta K$  領域においてのみ、試験温度の上昇に伴い FCGR はわずかに低下した。次に 80 ksi グレード鋼の FCGR に及ぼす応力比の影響を、0.1 MPa の  $H_2S$  を含む NACE solution A 環境で評価した。Fig. 6-6 に示すように、試験温度に関わらず、応力比の増加とともに、FCGR は顕著に増加する傾向を示した。

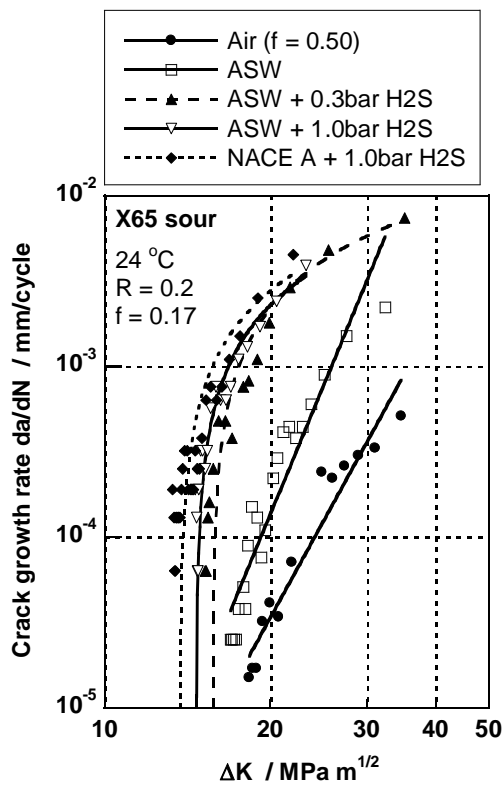


Fig. 6-3: FCGR test results of X65 sour grade.

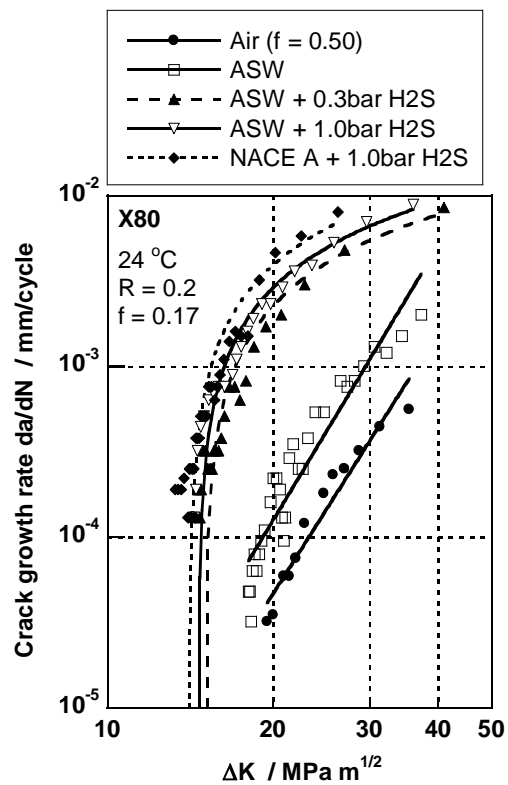


Fig. 6-4: FCGR test results of X80 grade.

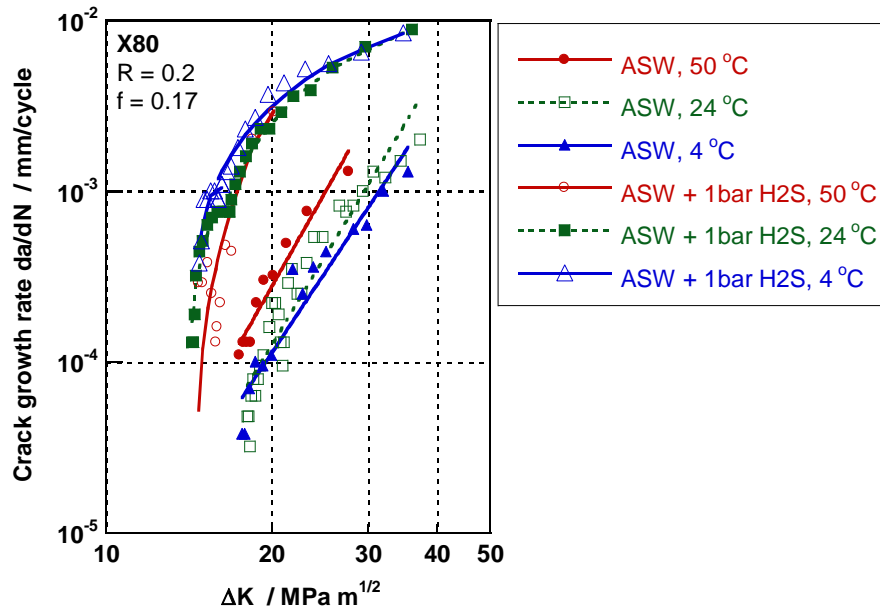


Fig. 6-5: Effects of testing temperature on FCGR test results in artificial seawater and sour environment.

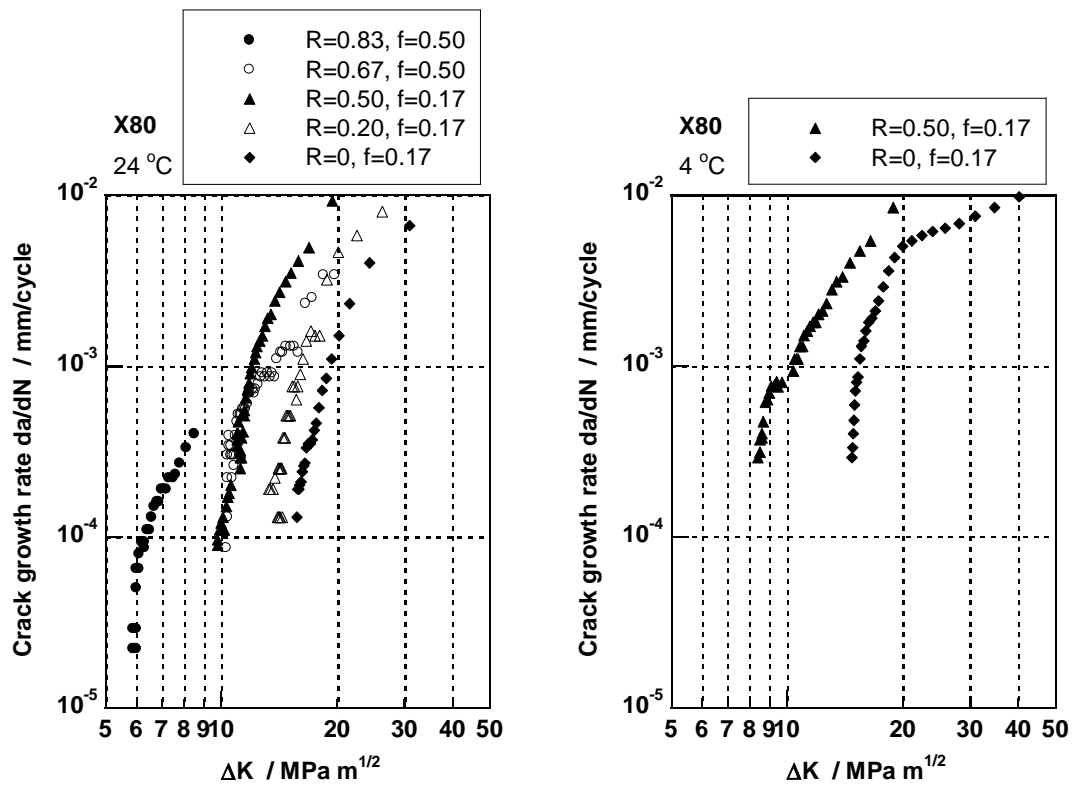


Fig. 6-6: Effect of stress ratio on FCGR test results (left side: 24 °C, right side: 4 °C).

## 6-4 考察

### 6-4-1 FCGR に及ぼす環境因子の影響

疲労き裂進展速度（FCGR）に及ぼす環境因子の影響の模式図を、Fig. 6-7 と 6-8 に示す。人工海水のような  $\text{H}_2\text{S}$  を含まない腐食環境では、不活性ガスなどの腐食の影響がない環境中と同様に、 $\Delta K$  の増加に伴って FCGR は単調に増加することがよく知られており、その関係は Paris 則と呼ばれる<sup>[8-9]</sup>。一方、腐食環境では、き裂進展が開始する下限界  $\Delta K_{\text{th}}$  が低下するとともに FCGR は増大する。これらは試験片のき裂進展領域での溶解反応によって説明される。一方、腐食生成物がき裂先端に堆積した場合には、FCGR はそのくさび効果によって低下することもある。本研究では、人工海水中の FCGR は大気中に比べ 2～5 倍に加速された。

サワー環境においては、FCGR は腐食反応とともに、水素脆化の影響を受けると考えられる。すなわち、 $\Delta K$  が水素脆化が発生する応力条件を超える場合には、き裂進展に対し水素脆化機構が働くことで、FCGR が大気中と比べて大きく増加する可能性がある。本研究では、サワー環境中の FCGR は大気中に比べ 10～100 倍大きかった。ただし、Fig. 6-3 と 6-4 に示した通り  $\Delta K$  が高すぎる条件では、FCGR が大きすぎるためと考えられるが、pH や  $\text{H}_2\text{S}$  分圧、さらには  $\Delta K$  の影響はあまり見られなかった。FCGR に対して腐食の影響がなく、水素脆化の影響のみを考える場合、例えば電解水素チャージや水素ガス環境暴露などが考えられるが、この場合は水素脆化の寄与が生じる限界の応力拡大係数範囲  $\Delta K_{\text{HE}}$  以下の  $\Delta K$  では、不活性ガス環境と同様の FCGR 挙動を示すと考えられる。従って、水素脆化の影響が想定される環境・応力条件での FCGR および疲労寿命を評価するためには、検討したい環境における  $\Delta K_{\text{HE}}$  を評価することが重要となる。本研究の試験条件においては、 $\Delta K_{\text{HE}}$  は約  $15 \text{ MPa m}^{0.5}$  であり、この値に及ぼす  $\text{H}_2\text{S}$  や pH の影響は比較的小さかった。

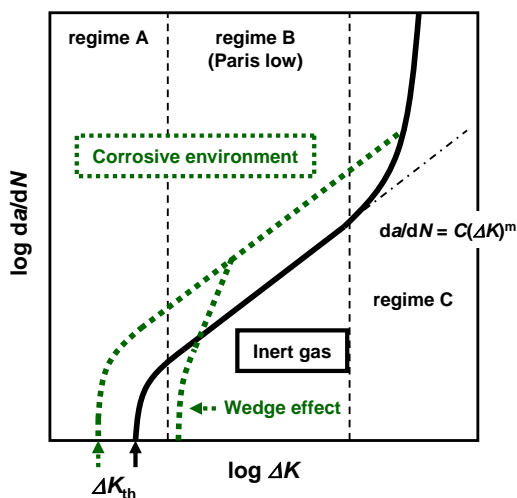


Fig. 6-7: FCGR behaviour in inert gas and

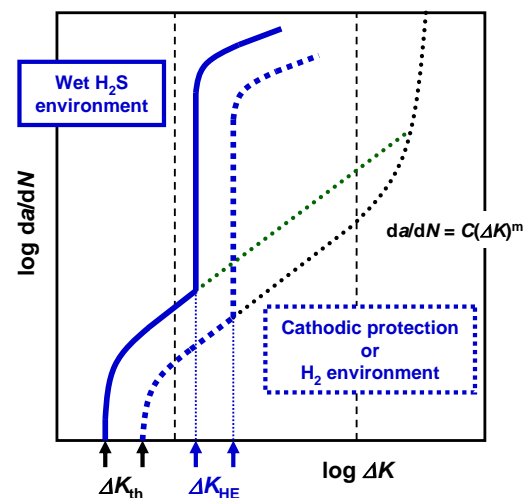


Fig. 6-8: FCGR behaviour in environment affected by hydrogen embrittlement.

#### 6-4-2 FCGR に及ぼす試験温度の影響

FCGR に及ぼす試験温度の影響について、Fig. 6-9 と 6-10 に模式図を示す。試験片のき裂先端における腐食反応（鉄の溶解反応）のみを考慮した場合には、Fig. 6-9 に示すように、FCGR は試験温度の上昇に伴い増加する。一方で、腐食反応と水素脆化の両方を考慮すると、Fig. 6-5 に示すように FCGR に及ぼす試験温度の影響は不明瞭となった。これらの試験結果が意味することは、FCGR に及ぼす腐食と水素脆化の効果の、それぞれの温度依存性が逆の傾向にあるということである。すなわち、水素脆化の寄与は、温度が低い方が大きいからである。静荷重下の DCB 試験で得られる SSC 発生限界となる応力拡大係数  $K_{ISSC}$  に及ぼす試験温度の影響についての報告があり、試験温度の低下に伴い  $K_{ISSC}$  は明確に低下している<sup>[10]</sup>。

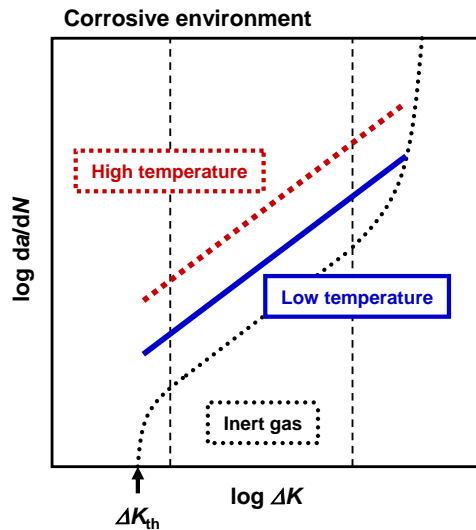


Fig. 6-9: The effect of testing temperature on FCGR.

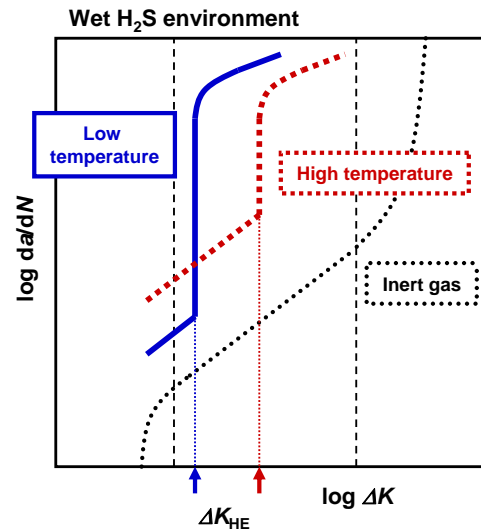


Fig. 6-10: The effect of testing temperature on FCGR affected by hydrogen embrittlement.

#### 6-4-3 FCGR に及ぼす応力比の影響

サワー環境では、FCGR に対して腐食とともに水素脆化が影響を及ぼすので、応力拡大係数が  $\Delta K_{HE}$  を超えると FCGR は顕著に増加することから、ある材料、環境、応力条件での FCGR や疲労寿命を見積もる上で、 $\Delta K_{HE}$  を明らかにすることが重要である。腐食疲労挙動に及ぼす応力比 ( $R = \sigma_{min}/\sigma_{max} = K_{min}/K_{max}$ ) の影響を評価するために、 $\Delta K_{HE}$  における最大の応力拡大係数  $K_{HE}$  を評価し、応力比の影響を表した結果を Fig. 6-11 に示す。全て 0.1 MPa (1.0 bar) の  $H_2S$  を飽和させたサワー環境での試験結果であって、 $R=1$  の条件のみ DCB 試験で得られた  $K_{ISSC}$  で、その他は本研究の腐食疲労試験で得られた結果である。試験温度に関係なく、応力比の低下に伴い  $K_{HE}$  は低下する傾向を示し、その最小値は約  $16 \text{ MPa m}^{0.5}$  となった。応力比の低下によって応力振幅が大きくなり、水素脆化の観点からの材料への損

傷が増大することで、 $K_{HE}$  が低下したと説明することが出来る。南雲ら<sup>[11]</sup>は、疲労の過程で点欠陥が生成し、それらの欠陥が水素濃度を増大させることを示している。応力振幅の増加は欠陥密度を増大させると考えられ、その結果として局所の水素濃度の顕著な増加が生じ、低応力あるいは低応力拡大係数でのき裂進展に至ると考えられる。以上の検討より、疲労損傷は環境因子と応力比の影響を強く受けるため、これらの因子を明確化しておくことが、材料の腐食疲労特性を評価するために重要なことが明らかとなった。ただし、低応力比のような厳しすぎる応力条件下では、材料や環境に関わらず低い  $K_{HE}$  を示すので、 $K_{HE}$  に及ぼす材料や環境の影響を明確化することは、難しいと言わざるを得ない。

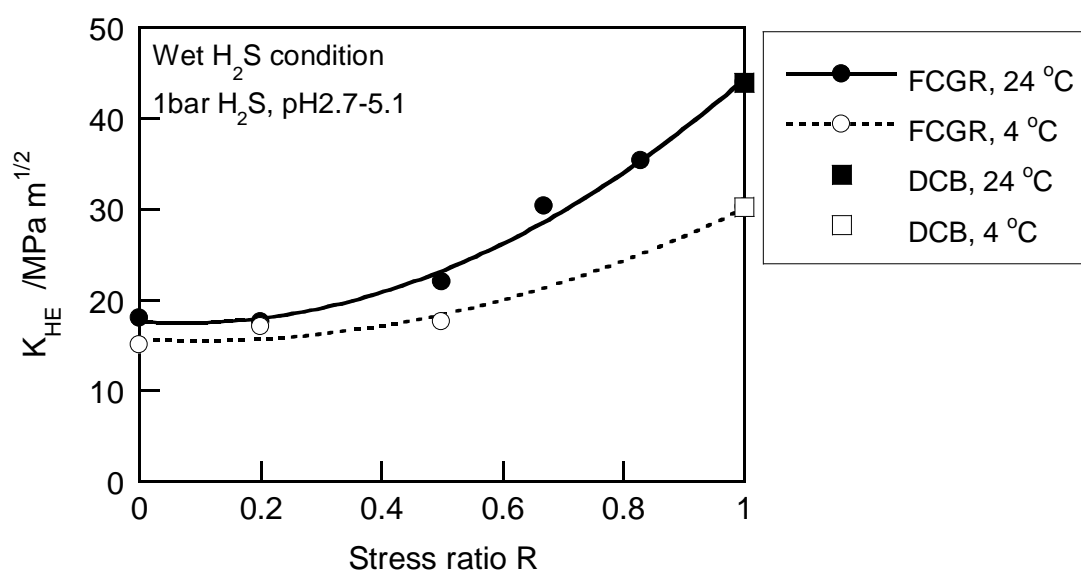


Fig. 6-11: The effects of stress ratio on  $K_{HE}$  values.

## 6-5 結言

サワー環境中における低合金鋼の腐食疲労特性を適正に評価するためには、疲労特性への影響が大きい因子に関する知見を得る必要があると考え、CT 試験片を用いた疲労き裂進展速度 (FCGR) 試験を実施し、環境因子 ( $H_2S$  分圧, pH, 試験温度) と応力比の影響について評価した。結果を以下に記載する。

- 1) 大気中や人工海水中に比べ、サワー環境中の FCGR は遥かに大きかった。またサワー環境での FCGR は  $H_2S$  分圧の増加や pH の低下にともなって増加したが、これらの環境因子の影響は比較的小さかった。
- 2) 人工海水中では、試験温度の上昇に伴い FCGR は増加した。一方、サワー環境では、腐食による FCGR の増加は同様に生じるが、水素脆化の寄与は逆に低温ほど大きくなるために、FCGR に及ぼす試験温度の影響は小さかった。



- 3) サワー環境における FCGR と疲労寿命を見積もるためには、検討する試験環境での水素脆化起因のき裂進展開始の下限界である  $K_{HE}$  を評価することが特に有用である。ただし  $K_{HE}$  は環境因子や応力比の影響を強く受けるために、評価の際には適切な試験条件を選定することが必要である。
- 4) 本研究の試験条件では、FCGR に及ぼす強度グレードの影響は明確でなかった。

## 6-6 参考文献

1. “Standard Test Method, Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H<sub>2</sub>S Environments”, ANSI/NACE TM0177, (Houston, TX: NACE International, 1996, 2005, and 2016).
2. “Guidelines on Materials Requirements for Carbon and Low Alloy Steels for H<sub>2</sub>S-containing Environments in Oil and Gas Production”, European Federation of Corrosion Publications, Number 16 Third Edition (2009), p. 27.
3. S. J. Maddox, R. J. Pargeter, and P. Woollin: “Corrosion fatigue of welded C-Mn steel risers for deepwater applications: a state of the art review”, OMAE2005-67499 (2005).
4. D. P. Baxter, S. J. Maddox, and R. J. Pargeter: “Corrosion fatigue behaviour of welded risers and pipelines”, OMAE2007-29360 (2007).
5. R. Thodla, F. Gui, and R. Gordon, “Corrosion fatigue performance of girth welded X65 seamless pipe for flowlines”, NACE CORROSION/2010, Paper No. 10311 (Houston, TX: NACE, 2010).
6. S. J. Hudak, Jr., J. H. Feiger, and J. A. Patton, “The effect of cyclic loading frequency on corrosion-fatigue crack growth in high-strength riser materials”, OMAE2010-20705 (2010).
7. S. J. Hudak, Jr., G. B. Robledo, and J. Hawk, “Corrosion-fatigue performance of high-strength riser steels in seawater and sour brine environments”, OMAE2011-50171 (2011).
8. 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 箕島弘二, “高強度鋼の動 SSC き裂進展の下限界特性”, 材料, 31, 347 (1982), 822.
9. 箕島弘二, “環境強度問題に対する破壊力学の適用”, 破壊力学の基礎と最新応用, 日本機械学会関西支部, 第 282 回講習会教材 (2006), 29.
10. K. Kobayashi, T. Omura, and M. Ueda, “Effect of Testing Temperature on Sulfide Stress Cracking of Low Alloy Steel”, Corrosion, 74 (2018), p. 603.
11. M. Nagumo, H. Shimura, T. Chaya, H. Hayashi, and I. Ochiai: “Fatigue damage and its interaction with hydrogen in martensitic steels”, Material science & engineering A, A348 (2003) 192.

## 第7章 Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking の発生機構と評価法

### 7-1 背景と目的

H<sub>2</sub>S を含む油田，ガス田の環境に適用される炭素鋼や低合金鋼では，腐食反応により多量の水素が鋼材中に侵入することから，水素脆化に起因する環境助長割れ（EC）が主要な問題となる。Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking（SOHIC）はこれらの EC の一種として知られている。SOHIC は鋼材の圧延方向に沿った微小な割れが，圧延方向に直行する方向に連結する形状を呈し，この割れ形状は梯子状割れ（ladder-like cracking）と表現される。この SOHIC は 1980 年代の初頭にはじめて認識され，当初その割れは I 型 SSC と呼ばれた<sup>[1]</sup>。一方で通常の SSC は II 型 SSC と呼称された。SOHIC の事故例に関しては，Pargeter により整理がされており<sup>[2]</sup>，溶接の熱影響部（HAZ，heat affected zone），特に溶接後の冷却速度が遅く，軟化が生じた HAZ での発生が大半であった。またスパイラル溶接管のらせん状になった溶接部での事故例もいくつか報告されている。一般的に，スパイラル溶接管では，溶接後に冷間での拡張工程がないため，溶接に起因する高い残留応力が保持される。一方で直線的なシーム溶接部を有する UO 鋼管では，真円度の改善の為に，冷間での拡張が実施されるため，溶接時の残留応力は低減される。過去の研究からは，溶接によって生じた三軸の残留応力が，SOHIC の原因であると考えられている。これらの事故事例の報告から得られる結論は，冷間加工の付与されていない軟化 HAZ において，SOHIC の感受性が高いということである。

過去の研究により，SOHIC の発生には，多量の水素が鋼材中に侵入すること，ならびに高い応力が負荷されていること，が必要であると報告されている<sup>[3-8]</sup>。しかしながら，SOHIC を引き起こす応力状態についてはいまだ明確に定義されていない。さらに，材料開発の観点からも，耐 SOHIC 鋼として望ましい冶金的な方向性が明確になっているとは言えない。先に述べたように，SOHIC では微小割れが連結した形状を呈する。従って，SOHIC 発生機構を説明するには，微小割れとそれを連結する割れの形成の両方についての理解が必要である。SOHIC の微小割れについては，一般的には水素誘起割れ（HIC，Hydrogen Induced Cracking）と考えられている<sup>[4, 9]</sup>。ところが，SOHIC は HIC に抵抗性を持つ鋼材においても発生することがある<sup>[10]</sup>。これらの報告は，SOHIC 発生機構がいまだ明確に理解できていないことを示している。

鋼材の SOHIC 感受性を評価するため，Table 7-1 に示すいくつかの試験方法が規格化されている。切り欠きを有する 2 枚の平板を合わせた double beam test は，SOHIC 感受性のみの評価を目的とし，2003 年に NACE TM0103 として規格化された<sup>[11-12]</sup>。ただし，この試験法は，高応力条件となる切り欠き底領域が狭すぎることで，また応力条件が厳しすぎることから 2010 年に撤回された。材料推奨規格である NACE MR0175 / ISO 15156-2 では SOHIC の評価手法として，鋼管形状のまま応力を負荷し，管内側に腐食試験液を充填して評価を行う full-ring 試験や，その他に単軸引張試験，4 点曲げ試験での評価を認めている<sup>[13-17]</sup>。また同

じく材料推奨規格である EFC16 では、板厚の大きな試験片を用いた 4 点曲げ試験を推奨している<sup>[18]</sup>。さらに、Evertz らは繰返し応力を付加する新たな SOHIC 評価法を提案している<sup>[19]</sup>。いずれにせよ、腐食研究や材料選定の観点から合意が得られた SOHIC 評価法はいまだ確立されていないといえる。

Table 7-1: Standardized SOHIC evaluation method.

Standard	Test method	Supplement
NACE MR0175 / ISO 15156-2 <sup>13</sup>	Full Ring Test <sup>14</sup>	OTI 95 635 <sup>15</sup>
	Uni-axial Tensile (UT) <sup>16</sup>	Sectional observation after SSC evaluation
	Four Point Bend (FPB) <sup>17</sup>	
EFC 16 <sup>18</sup>	Four Point Bend (FPB)	Thickness shall be 15mm or full wall thickness if <15mm
NACE TM0103 <sup>12</sup>	Double Beam (DB)	Withdrawn

かつて、簡便で短時間の評価が可能な SOHIC 試験方法の開発に関する共同事業 (JIP, Joint Industry Project) が、英国にて実施された<sup>[20]</sup>。その評価法の考え方とは、Fig. 7-1 に示すように、試験片に曲げによる応力を付加するとともに、制御された小規模のねじりを付加する、ねじり曲げ法 (twist-bend) である。

ねじり曲げ法を用いて負荷された応力状態は、ねじりと曲げでそれぞれ負荷された応力の和となる。Fig. 7-2 に示すように、平滑板状試験片に対し曲げを付加すると、最大主応力 ( $\sigma_{\max}$ ) は試験片の引張応力面上に生じ、 $\sigma_{\max}$  の方向は試験片の長手方向となる。平滑板状試験片に対しねじりを付与すると、試験片の表面に高い応力が負荷され、試験片の長手方向に対して 45°の角度を持った方向に  $\sigma_{\max}$  が生じる。また最小主応力 ( $\sigma_{\min}$ ) が  $\sigma_{\max}$  の直行方向に生じる。この場合の  $\sigma_{\min}$  は圧縮応力であり、その絶対値は  $\sigma_{\max}$  と同じである。ねじり曲げ法を行うことにより試験片に負荷される応力状態は、ねじりと曲げそれぞれの負荷応力の和として表される。従って、ねじり曲げによって生じる  $\sigma_{\max}$  は、試験片の長手方向に対して小さな角度を持つこととなる。さらに、ねじりでは圧縮応力が  $\sigma_{\max}$  の方向に対して直行方向に負荷されるため、最大せん断応力 ( $\tau_{\max}$ ) は単純な曲げ試験よりも大きな値となる。以上のことから、ねじり曲げ法の特徴は、 $\sigma_{\max}$  を保ちつつ、 $\tau_{\max}$  を増加させることが出来る点にあるといえる。物体内の応力状態は、Fig. 7-2 の右に示したように、モールの応力円によって理解することが出来る。モールの応力円とは、回転座標系に働く応力要素を図示したものであり、平板試験片表面の高応力箇所における、全方位の応力の情報が円周によって表されている。

本研究では、簡便かつ信頼できる SOHIC 評価法について議論することを目的とし、負荷応力状態と炭素鋼の組織が SOHIC 感受性に及ぼす影響について、ねじり曲げ法を用いて検討した。

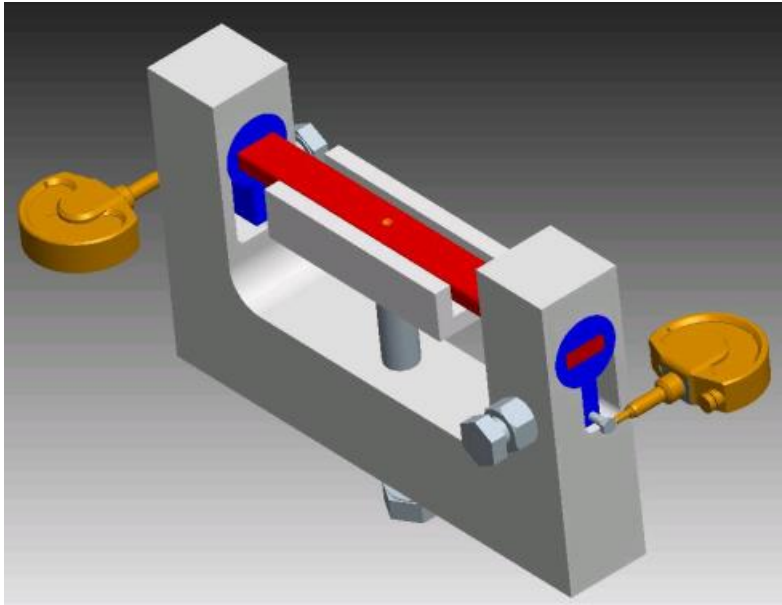


Fig. 7-1: Schematic illustration of twist-bend method.

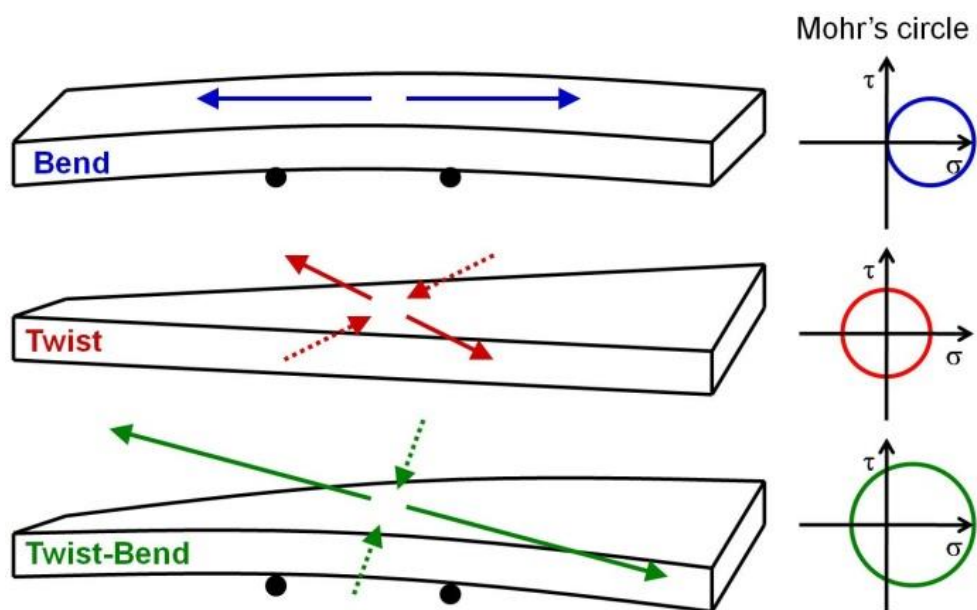


Fig. 7-2: Stress conditions of twist-bend method.

## 7-2 実験

### 7-2-1 供試鋼

SOHIC 感受性に及ぼす応力状態と鉄鋼材料組織の影響を調査するため、ラインパイプ用途の溶接鋼管向けである厚鋼板を供試鋼として用いた。その化学組成は、Table 7-2 に示すように、HIC 感受性を低減するため、低 C、低 Mn、極低 P ならびに極低 S の成分系となっている。厚鋼板は制御圧延後にフェライト変態温度の直上から急速冷却を行う TMCP (Thermo Mechanical Controlled Process) プロセスで製造されており、細粒かつ均一なベイニティックフェライト組織となっている。ラインパイプ鋼管では製造時ならびに敷設時に溶接が行われるが、その溶接条件は様々であり、これらの溶接条件や溶金からの距離に応じて、組織変化が生じる。鋼材の溶接熱影響を模擬するため、Table 7-3 に示すように、鋼板に対し様々な条件の熱処理を施した。ただし material 1 のみ、熱処理を実施していない。material 2 は溶接により変態が生じない程度の熱影響を受けた領域を想定し、550 °C での焼戻しを施した。material 3 は、オーステナイト化温度まで加熱した後に急冷し、硬化した熱影響部を再現している。material 4 と 5 はオーステナイト化温度まで加熱した後に徐冷して、軟化した熱影響部を再現している。Fig. 7-3 は供試鋼の板厚中央部に対して、腐食を施した後に、光学顕微鏡で観察した組織である。material 1 と 2 はベイニティックフェライト組織、material 3 はベイナイト組織、material 4 と 5 はフェライトーパーライト組織であった。Table 7-3 には供試鋼の機械的特性も示しているが、material 1~3 と比べて、material 4 と 5 の強度は大変低い。さらに、HIC ならびに SOHIC 感受性に及ぼす冷間加工の影響を評価するため、熱処理後の各材料に対し 5% の冷間圧延を付与した材料も準備した。

Table 7-2: Chemical Compositions of API X65 sour grade (UNS K03014) /wt%.

C	Si	Mn	P	S	Others	Ceq
0.05	0.23	1.35	0.005	0.0005	Cu/Ni/Cr/Ti/V/Nb/Ca	0.35

Table 7-3: Heat treatment and mechanical properties of materials.

Material	Heat treatment	Microstructure	YS /MPa	TS /MPa	Hardness Hv
1-TMCP	-	bainitic ferrite	471	563	174
2-Temper	550 °C x 30 min AC	bainitic ferrite	451	546	176
3-Quench	950 °C x 15 min WQ	Bainite	471	655	211
4-Air Cooling	950 °C x 15 min AC	Ferrite & Pearlite	330	453	133
5-Furnace Cooling	950 °C x 15 min FC	Ferrite & Pearlite	305	423	118

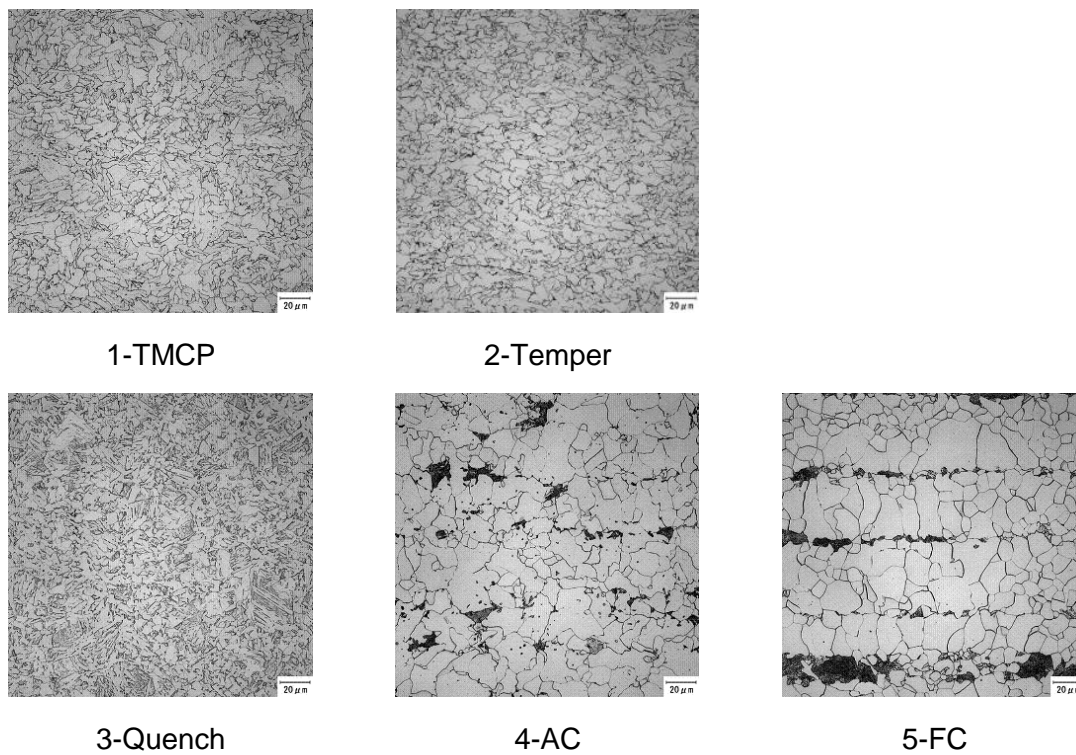


Fig. 7-3: Microstructure at the mid-thickness area of materials.

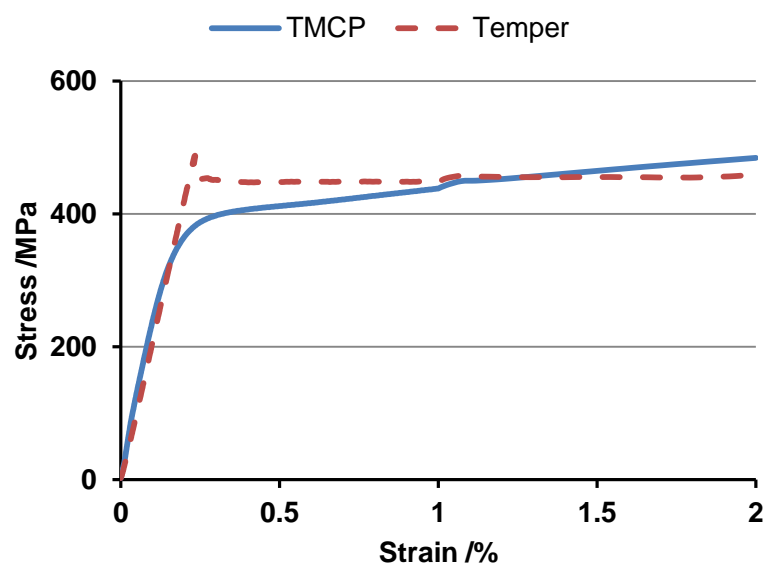


Fig. 7-4: Stress-strain curves of materials 1 and 2.

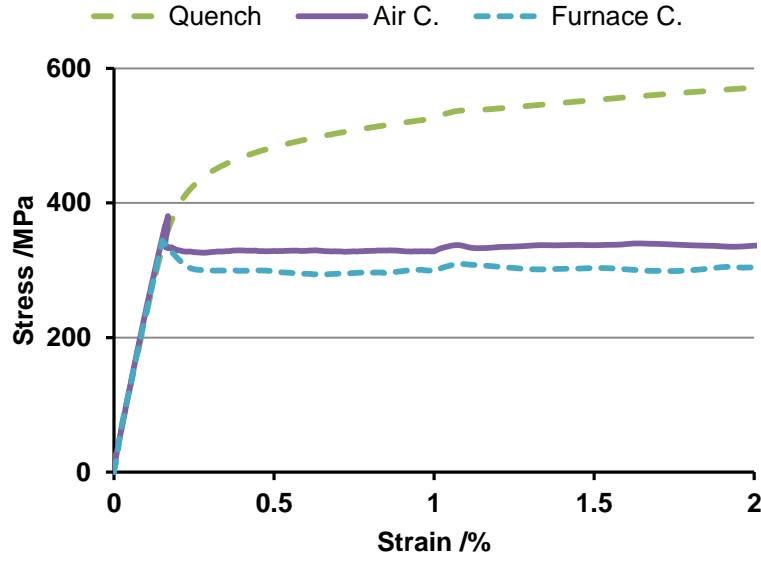


Fig. 7-5: Stress-strain curves of materials 3, 4, and 5.

#### 7-2-2 ねじり曲げ試験

ねじり曲げ法の特徴は、 $\sigma_{\max}$ を保ちつつ、 $\tau_{\max}$ を増加させることができる点にあることは既に述べた。試験片に対し応力を負荷する際に、応力の方角とその大きさを評価するために、三軸のひずみゲージを用いた。ひずみゲージで得られた値から、 $\sigma_{\max}$ は(7-1)、(7-2)、(7-3)式を用いて導出することができる。また $\sigma_{\min}$ の導出方法も(7-4)に記載する。

$$\varepsilon_{\max} = \frac{1}{2} \left[ \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \sqrt{2\{(\varepsilon_1 - \varepsilon_3)^2 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_3)^2\}} \right] \quad (7-1)$$

$$\varepsilon_{\min} = \frac{1}{2} \left[ \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \sqrt{2\{(\varepsilon_1 - \varepsilon_3)^2 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_3)^2\}} \right] \quad (7-2)$$

$$\sigma_{\max} = \frac{E}{1 - \nu^2} (\varepsilon_{\max} + \nu \varepsilon_{\min}) \quad (7-3)$$

$$\sigma_{\min} = \frac{E}{1 - \nu^2} (\varepsilon_{\min} - \nu \varepsilon_{\max}) \quad (7-4)$$

ここで $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $\varepsilon_3$ は各方向のひずみであって、 $\varepsilon_{\max}$ は最大主ひずみ、 $\varepsilon_{\min}$ は最小主ひずみ、 $E$ はヤング率、 $\nu$ はポアソン比である。なお $\varepsilon_1$ と $\varepsilon_2$ の方向は直行しており、 $\varepsilon_3$ の方向は $\varepsilon_1$ と

$\varepsilon_2$  の方向に対し  $45^\circ$  の角度を持つ。また  $\varepsilon_1$  の方向に対し  $\sigma_{\max}$  の方向が作る角度  $\Phi_p$  は (7-5) 式で示される。

$$\Phi_p = \frac{1}{2} \tan^{-1} \left\{ \frac{2\varepsilon_3 - (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \right\} \quad (7-5)$$

また最大せん断応力  $\tau_{\max}$  は (7-6), (7-7) 式を用いて導出することができる。

$$\gamma_{\max} = \sqrt{2\{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_3)^2\}} \quad (7-6)$$

$$\tau_{\max} = \frac{E}{2(1 + \nu)} \gamma_{\max} = \frac{\sigma_{\max} - \sigma_{\min}}{2} \quad (7-7)$$

ここで  $\gamma_{\max}$  は最大せん断ひずみであり,  $\tau_{\max}$  の方向は  $\sigma_{\max}$  の方向に対し直行方向である。

試験片のサイズは Fig. 7-6 に示すように 10 x 25 x 300 mm<sup>3</sup> であり, 供試鋼の板厚中央部から採取した。本研究では, ねじり曲げ試験結果に及ぼす応力条件の影響を検討するため, Fig. 7-7 に示す 3 つの応力状態を選定した。Condition A は  $3^\circ$  のねじりと曲げを複合した条件である。曲げは 4 点曲げ法によって,  $\sigma_{\max}$  が 65 ksi グレードの最低強度 (65 ksi = 448 MPa) に対し 72 % に相当する応力となるように, ASTM G39 に基づいて負荷した<sup>[21]</sup>。その負荷応力は 323MP である。Condition B は曲げのみであり,  $\sigma_{\max}$  が condition A と同じになるように応力を負荷した。ただし  $\tau_{\max}$  は低くなっている。Condition C はねじりのみであり,  $\tau_{\max}$  が condition A と同じになるように  $5^\circ$  のねじりを負荷した。ただし  $\sigma_{\max}$  は低くなっている。応力負荷した試験片は, NACE TM0177<sup>[22]</sup> の method D に従って, 5wt% NaCl と 0.5wt% CH<sub>3</sub>COOH を含む水溶液に脱気後 0.1 MPa の H<sub>2</sub>S を飽和させた環境 (solution A) に, 336 時間浸漬した。試験温度は 24 °C である。

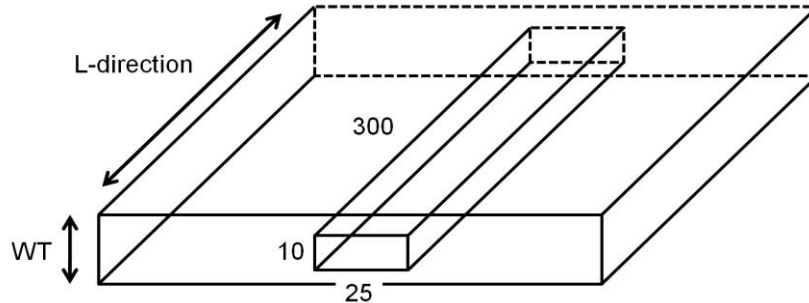


Fig. 7-6: Twist-Bend test specimen.



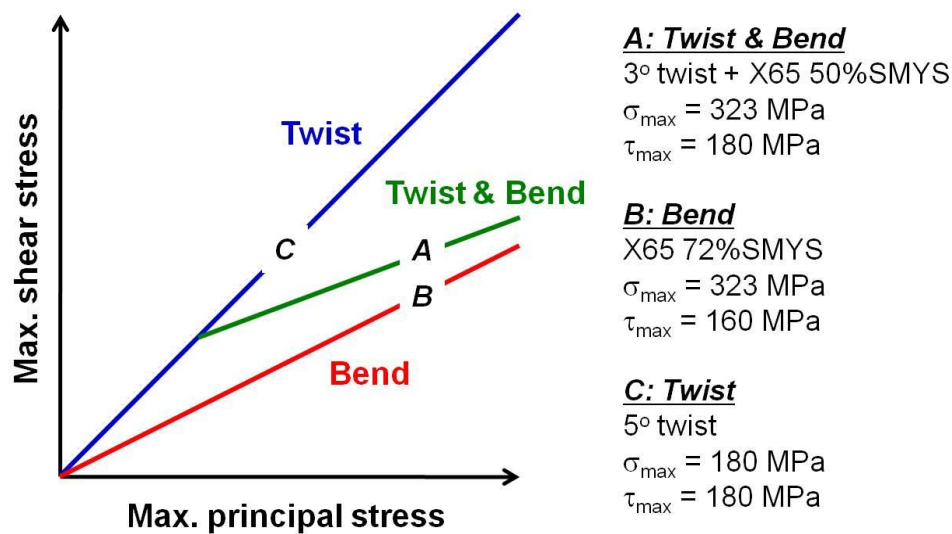


Fig. 7-7: Stress conditions of twist-bend tests

### 7-2-3 HIC 試験

供試鋼の HIC 感受性に及ぼす熱処理ならびに冷間加工の影響を評価するため、NACE TM0284<sup>[23]</sup>に従った HIC 試験を実施した。試験溶液の環境はねじり曲げ試験と同様であるが、試験温度は規格に従い  $25^\circ\text{C}$  とし、浸漬時間は 96 時間とした。浸漬の後、材料に吸蔵された水素濃度を、グリセリン捕集法 (JIS Z 3118)<sup>[24]</sup>を用いて評価した。この方法は試験片を  $45^\circ\text{C}$  のグリセリン中に 72 時間保持し、放出された気体水素を捕集する方法である。水素分析の後、超音波探傷を用いて試験片内部の割れ状況について調査を行った。超音波探傷装置には SONIC 138† (Eishin Kagaku Co.,Ltd.)を用い、測定条件は、周波数が 10 MHz、スキャンピッチが 0.4 mm であり、欠陥かどうかを判定するゲートレベルは 30%に設定した。

### 7-2-4 小型 4 点曲げ試験

SOHIC 感受性に及ぼす試験片サイズと冷間加工の影響を評価するために、ねじり曲げ試験片よりも小型の平板試験片 ( $2 \times 10 \times 75 \text{ mm}^3$ )を用いて、4 点曲げ試験を実施した。ASTM G39 に基づき、曲げによって引張応力が負荷される側の試験片表面に対し、65 ksi グレードの最低強度 ( $65 \text{ ksi} = 448 \text{ MPa}$ ) に対し 72%に相当する応力を負荷した。この応力条件はねじり曲げ試験の condition B と同じである。応力負荷後の浸漬試験についても、ねじり曲げ試験と同様の環境、方法で実施した。

## 7-3 結果

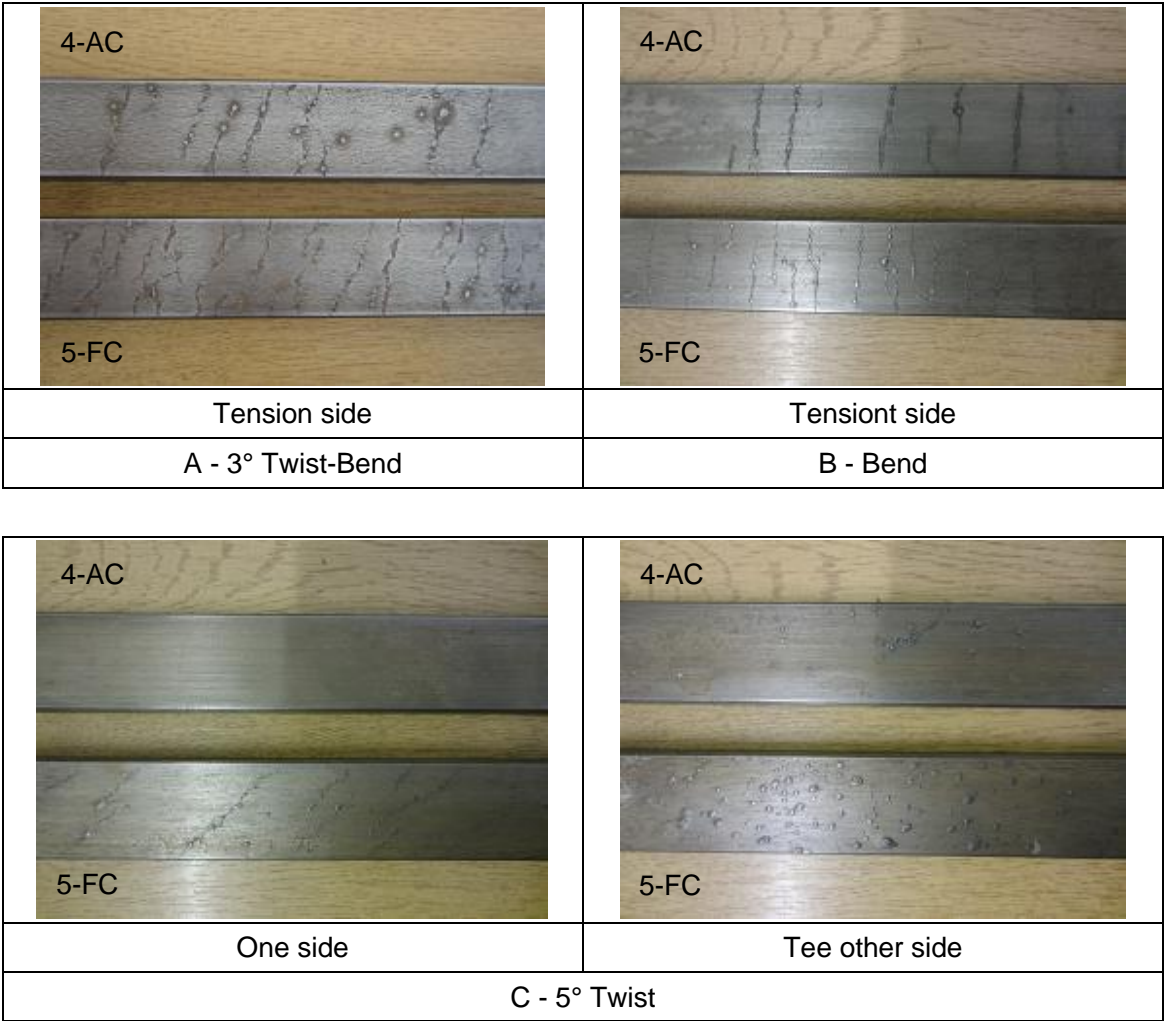
### 7-3-1 ねじり曲げ試験結果

様々な熱処理を施した供試鋼のねじり曲げ試験の結果を Table 7-4 に示す。ここでは試験手順で説明したように、ねじりのみ、曲げのみの試験結果を含んでいる。material 1, 2, 3 には、応力条件に関係なく、すべての条件で割れの発生は確認されなかった。一方で、material 4, 5 においては、ブリストア（膨れ）や傷が試験片表面に観察された。 $\sigma_{\max}$  が高い条件下（A のねじり曲げ，B の曲げ）では，Fig. 7-8 に示すように，引張応力が負荷された面において，表面傷が  $\sigma_{\max}$  の方向に対して直行方向に伸びているのが確認された。一方で， $\sigma_{\max}$  が低く， $\tau_{\max}$  が高い条件（A のねじり）で，炉冷を行った材料（5-FC）には，一方の面に多数のブリストアが確認され，もう一方の面には主応力方向に直行する方向に伸びた表面傷がいくつか確認された。空冷した材料（4-AC）には，わずかにブリストアや表面傷が確認されるのみであった。

表面傷が確認された試験片の断面観察結果を Fig. 7-9 に示す。表面傷に見えた部分の内部には SOHIC と判断できる梯子状割れの前駆段階が明確に観察された。condition A と B では，板厚方向に微小な割れが列を作っているように見える。一方で，condition C では微小割れはやや分散しているように見える。表面をナイトルで腐食させて組織が見えるようにした試料断面の観察結果を Fig. 7-10 に示す。個々の割れは僅かながらも明確に板厚方向への進展が見られ，一般に圧延方向に沿って進展する HIC とは大きく異なる形状となっていた。またこれらの微小割れは，Fig. 7-10 において白色に見えるフェライト組織と黒色に見えるパーライト組織の両方で発生，進展しているようであり，割れと鋼材のマイクロ組織の関係は明確ではなかった。

Table 7-4: Twist-Bend test results.

Applied stress condition	$\sigma_{\max}$ /MPa	$\tau_{\max}$ /MPa	1-TMCP	2-Temper	3-Quench	4-AC	5-FC
A - 3° Twist-Bend	320	180	No Cracking	No Cracking	No Cracking	Cracking	Cracking
B - Bend	320	160	No Cracking	No Cracking	No Cracking	Cracking	Cracking
C - 5° Twist	180	180	No Cracking	No Cracking	No Cracking	- Blistering	Cracking Blistering



— 10 mm

Fig. 7-8: External appearances of twist-bend tests specimens (Materials 4-AC and 5-FC).

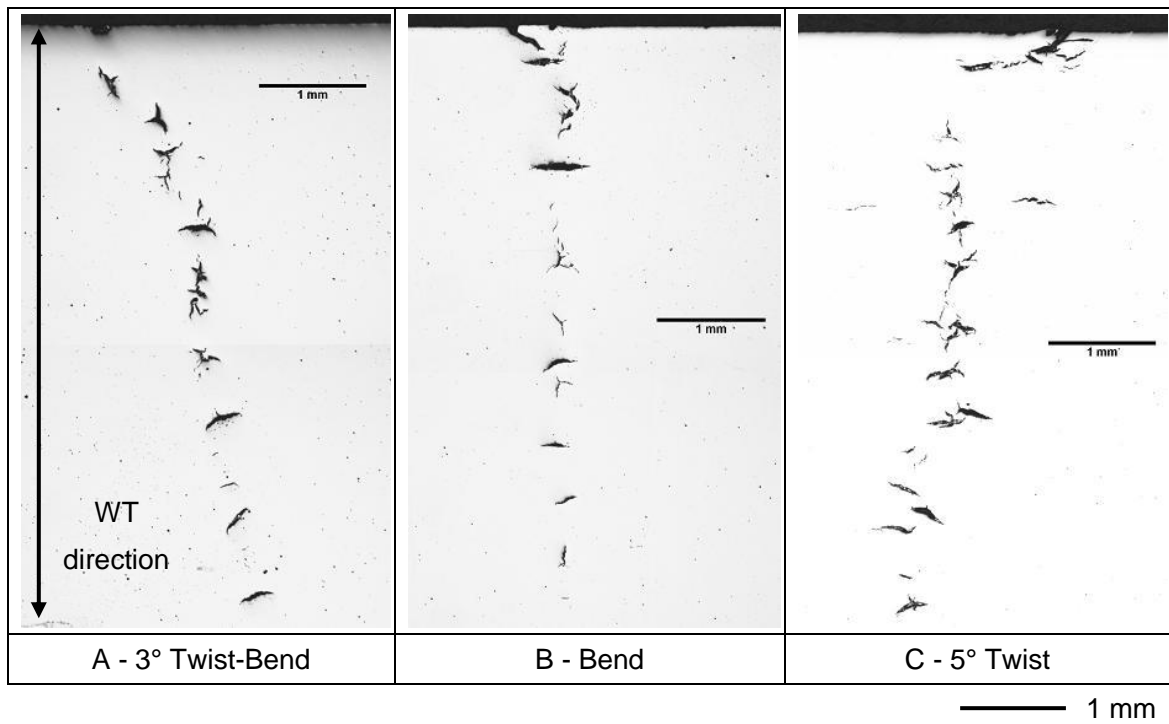


Fig. 7-9: Sectional observation of cracking (Material 5-FC).

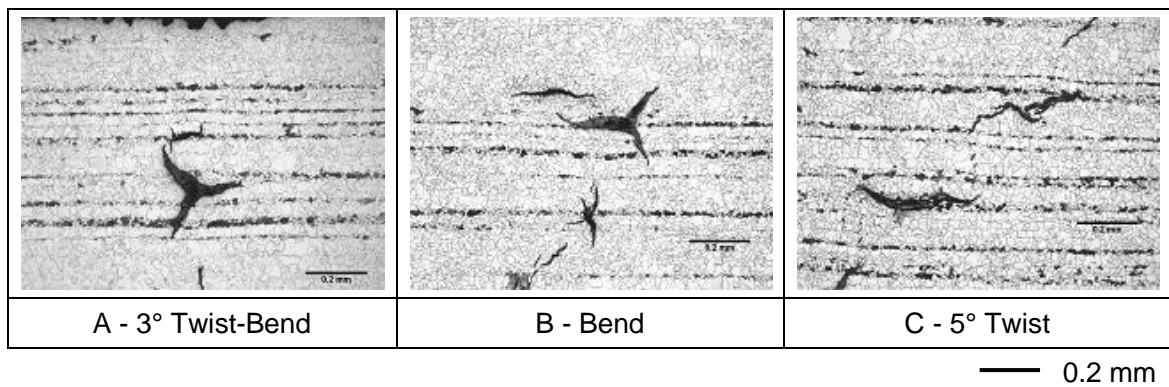


Fig. 7-10: Sectional observation of cracking after natal etching (Material 5-FC).

### 7-3-2 HIC 試験結果

HIC 試験結果に及ぼす熱処理の影響について、Table 7-5 に整理した。material 1, 2, 3 には試験片表面でのブリスターの発生はなく、UT によって検出される内部欠陥（割れ）も確認されなかった。しかしながら、material 4 と 5 では、材料強度は material 1, 2, 3 に比べて低い、ブリスターが確認されると共に、材料内部にもわずかな欠陥（割れ）が確認された。Fig. 7-11 に material 5 の表面観察結果と UT 結果を示した。表面には多数のブリスターが確認される。UT 結果では、暗い部分が試験片内部の欠陥を意味する。言うまでもなく、全ての試験片で SOHIC らしき割れや傷は確認されず、わずかに内部欠陥が確認されたのみであった。さらに、Fig. 7-12 に示した通り、material 5 ではグリセリン捕集法によって測定された拡散性吸蔵水素濃度は高くなった。強度上昇に伴い水素をトラップする転位や微小析出物密度は増加していると考えられるため、同一組成の鋼材では、通常強度上昇に伴い吸蔵水素濃度は増加する傾向を示す。そのため、本研究における material 5 が示した高い水素濃度測定結果は、何か別の水素トラップサイトの存在を示唆する結果と言える。また以上の結果より、低強度の鋼材あるいはフェライト-パーライト混合組織は微小な HIC に対する感受性を持っていると結論できる。

次に、HIC 試験結果に及ぼす冷間加工の影響を、Table 7-6 に整理した。熱処理後の材料とは異なり、全ての材料において、ブリスターや内部欠陥（割れ）は確認されなかった。一方、拡散性吸蔵水素濃度は、Table 7-6 や Fig. 7-13 に示すように、鋼材硬さに対して相関を示した。さらに、Fig. 7-14 に示すように、material 5 を除いて、吸蔵水素濃度は 5% の冷間圧延の付与によって増加していた。material 5 では、冷間圧延の付加によって試験片表面のブリスターがなくなっており、硬さが上昇したにもかかわらず吸蔵水素濃度は減少している。以上の結果から、冷間加工前の material 5 では、多数のブリスターや材料内部の微小割れの発生により、水素濃度が増加したと考えられる。同様に、冷間加工前の material 4 では、material 5 に比べてブリスターや微小割れの数（密度）が少ないため、水素濃度の増加は明確には見られなかったと考えられる。ここで重要な点は、軟らかい材料で発生したブリスターや微小割れの感受性は、冷間圧延の付与によって低減することができるということである。

Table 7-5: HIC test results.

Material	YS /MPa	TS /MPa	Hardness Hv	Hydrogen /mass ppm	Specimen 1		Specimen 2	
					Blistering	CAR/%	Blistering	CAR/%
1-TMCP	471	563	174	0.9	-	0	-	0
2-Temper	451	546	176	0.8	-	0	-	0
3-Quench	471	655	211	3.5	-	0	-	0
4-AC	330	453	133	0.8	A few	0	A few	0.1
5-FC	305	423	118	2.1	Many	0.6	Many	0.2

Table 7-6: HIC test results of 5% cold rolled materials.

Material	YS /MPa	TS /MPa	Hardness Hv	Hydrogen /mass ppm	Specimen 1		Specimen 2	
					Blistering	CAR/%	Blistering	CAR/%
1-TMCP			189	2.2	-	0	-	0
2-Temper			192	2.4	-	0	-	0
3-Quench			234	5.1	-	0	-	0
4-AC			170	2.1	-	0	-	0
5-FC			149	1.4	-	0	-	0

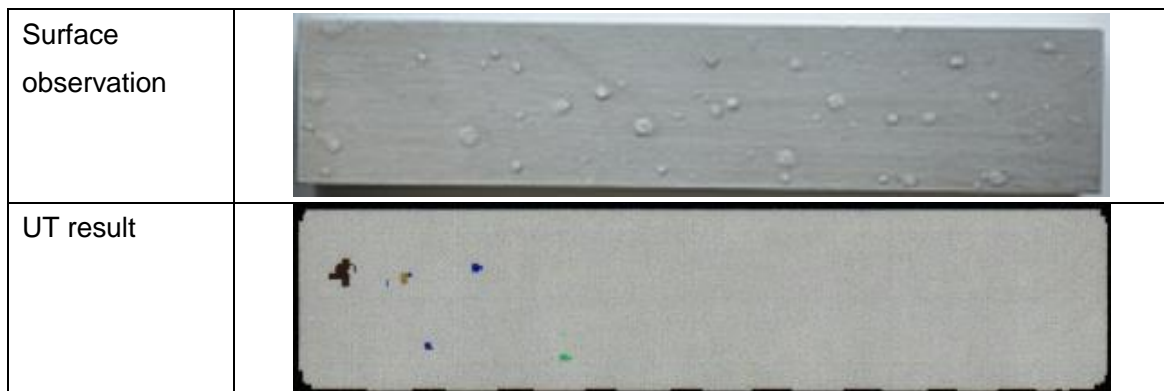


Fig. 7-11: HIC evaluation results of Material 5 (furnace cooling, NACE TM0284 solution A).

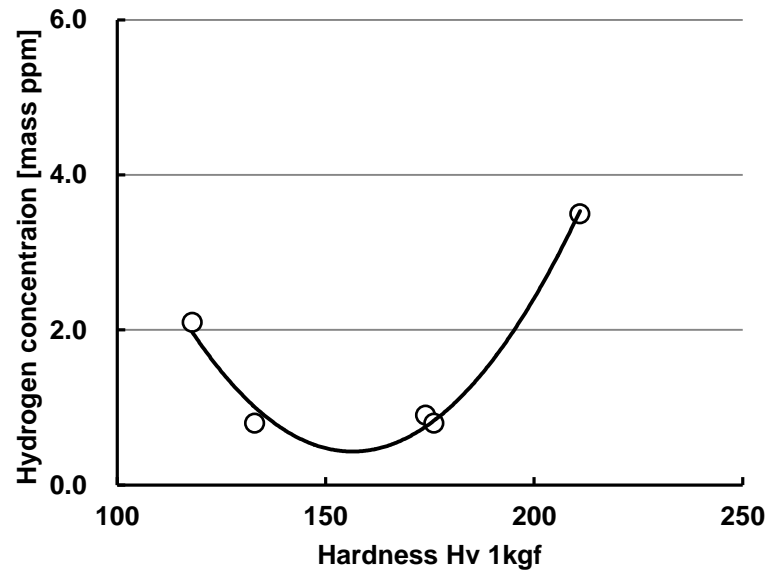


Fig. 7-12: Hydrogen concentraion of materials (NACE TM0284 solution A).

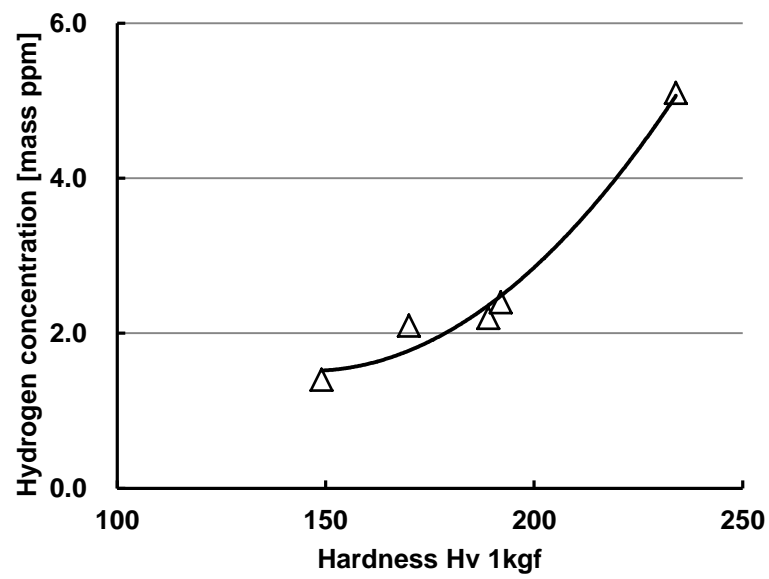


Fig. 7-13: Hydrogen concentraion of cold rolled material (NACE TM0284 solution A).

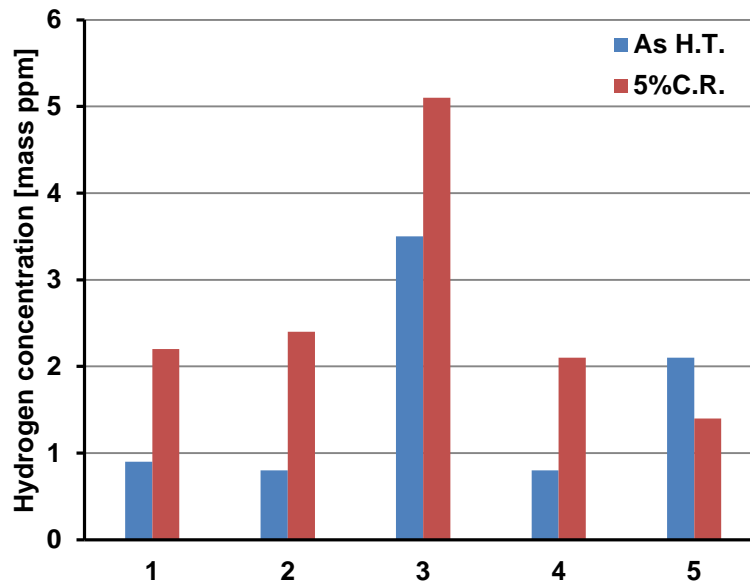


Fig. 7-14: Effect of cold rolling on hydrogen concentration (NACE TM0284 solution A).

### 7-3-3 小型 4 点曲げ試験結果

小型試験片を用いた 4 点曲げ試験結果を Table 7-7 に示す。冷間加工を付与していない material 5 のみ、割れが発生した。Fig. 7-15 に示すように、割れの外観はねじり曲げ試験で得られた SOHIC に類似している。断面観察結果は梯子状割れを呈していないが、それは試験片が 2mm 厚みしかなく、薄すぎたためであると考えられる。以上の結果は、小型試験片を用いても SOHIC 感受性を評価できることを意味しているが、板厚の減少によって高応力となる領域は狭くなるため、大型の試験片に比べ緩い試験結果を与えられられる。一方、冷間加工を付与していない material 4 については、試験片の大きなねじり曲げ試験でのみ SOHIC が発生した。この結果は、HIC 試験におけるブリスターや微小割れと同様に、SOHIC 感受性についても冷間加工によって低減できることを意味している。

Table 7-7: Small scale FPB test results.

Material	Microstructure	As heat treatment		5% cold rolled	
		Hardness Hv	Bent Beam Test X65-72%SMYS	Hardness Hv	Bent Beam Test X65-72%SMYS
1	bainitic ferrite	174	No Cracking	189	No Cracking
2	bainitic ferrite	176	No Cracking	192	No Cracking
3	Bainite	211	No Cracking	234	No Cracking
4	Ferrite & Pearlite	133	No Cracking	170	No Cracking
5	Ferrite & Pearlite	118	Cracking	149	No Cracking



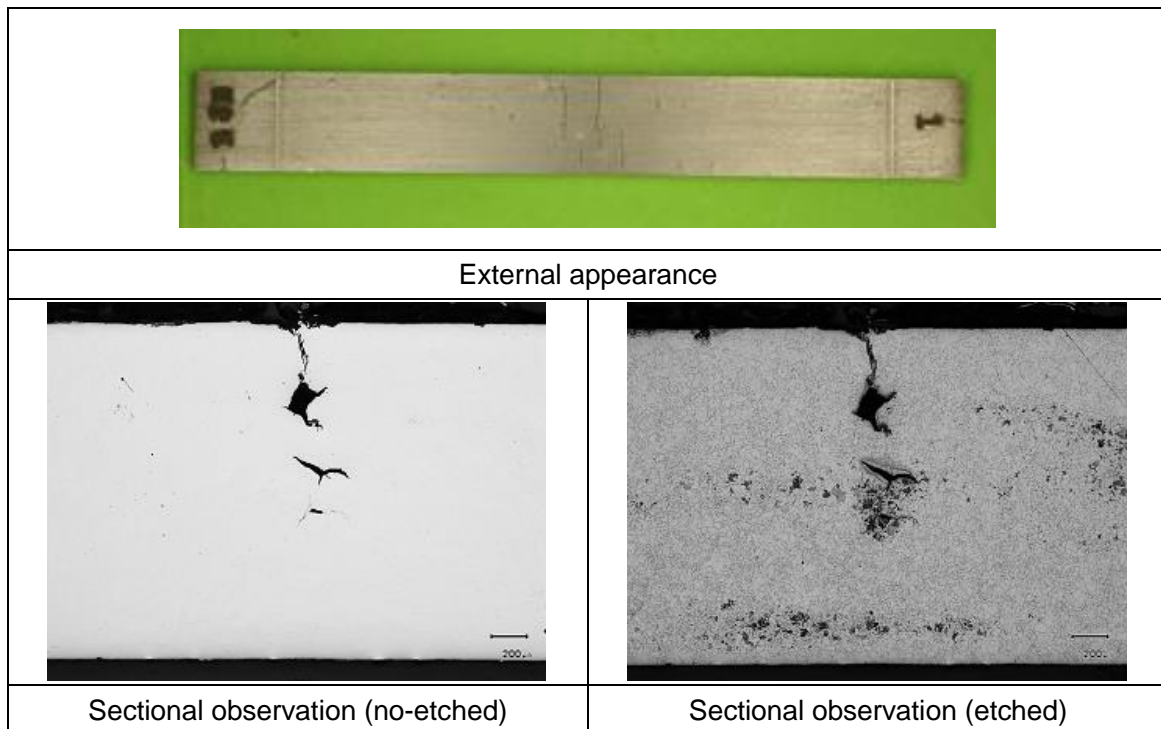


Fig. 7-15: Small scale FPB test result of material 5 without cold rolling.

#### 7-4 考察

炭素鋼の厚鋼板を供試鋼として、溶接熱影響を想定した種々の条件で熱処理を行った材料ならびに熱処理後に冷間加工工程を想定した冷間圧延を付与した材料に対し、HIC ならびに SOHIC 感受性を評価した。Table 7-5 に示したように、外部応力を負荷しない場合においては、フェライト-パーライト組織を呈する低強度材料にのみ、サワー環境での浸漬試験の後にブリスターや内部欠陥（割れ）を生じた。しかし、Table 7-6 に示したように、5%の冷間加工を付与すると、これらのブリスターや内部欠陥は見られなくなった。また、外部応力を負荷しない HIC 試験では、全ての材料に SOHIC の発生は確認されなかった。一方、ねじり曲げ試験ではベイナイト組織やベイニティックフェライト組織を呈する材料で割れが生じなかったのに対し、Fig. 7-8, 7-9, 7-10 に示したように、フェライト-パーライト組織を呈する低強度材料ではブリスターや SOHIC の発生が確認された。小型試験片を用いた 4 点曲げ試験では、フェライト-パーライト組織を呈する最も低強度の材料でのみ SOHIC のような割れが生じたが、この割れは 5%の冷間加工の付与によって見られなくなった。

以上の試験結果より、ブリスターと SOHIC の間には何らかの関係があると考えられる。ところで、冷間加工の付与によってこれらの割れ感受性は抑制された。そこで、ブリスターと SOHIC の発生機構について、材料と応力状態の観点から考察することとした。

#### 7-4-1 低強度鋼の HIC

水素誘起割れ (HIC) あるいは階段状割れ (stepwise cracking) への対策として、耐 HIC 鋼の安定製造指針が鉄鋼メーカーによって検討されてきた。例えば、合金元素の最適化、不純物元素の低減、介在物形状の制御、中心偏析の低減、最適な圧延・熱処理条件等が挙げられる<sup>[25]</sup>。製造工程の改善には、HIC の発生防止と進展防止との大きく二つのアプローチが行われてきた。発生防止の観点からは、延伸状の介在物である MnS, CaS, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や粗大な析出物である Nb 単窒化物, Ti 窒化物などを鋼材中から取り除くことが重要であり、HIC 進展防止の観点からは、鋼材中の最高硬さの低減が重要である。すなわち、HIC と呼ばれる水素脆化の感受性は、鋼材の硬さ上昇によって増大することが広く知られている。

本研究においては、ブリストアや微小な内部欠陥がフェライト・パーライト組織を持つ低強度材でのみ発生した。これらの割れは Fig. 7-11 に示したように、ブリストアとして表面近傍に集中しており、また個々の割れが非常に小さい点の特徴である。一般に知られる HIC 発生機構で、水素の寄与には内部欠陥における高圧水素ガス圧の形成とき裂先端の脆化の二つがあると考えられている。内部欠陥を形成する初期過程は明確ではないが、介在物や析出物と母相との界面に多量の水素がトラップした場合に剥離を生じ、その内部で水素がガス化することが考えられる。あるいは材料の圧延時に介在物や析出物と母相の界面で空隙が生じている可能性も考えられる。鋼材硬さが低下した場合には、き裂先端における水素脆化感受性は顕著に低下すると考えられることから、ここでは高い水素ガス圧によって、鋼材が局所的に降伏して微小割れを形成した可能性が高い。杉本, 深井ら<sup>[26]</sup>は純鉄 ( $\alpha$ -Fe) の水素溶解度に対する環境温度と水素ガス圧の依存性を計算している。この報告に基づくと、湿潤 H<sub>2</sub>S (サワー) 環境における純鉄中の水素溶解度を 0.1 mass ppm と仮定すると、25 °C 環境においては約 500 MPa の高い水素ガス圧が予想される。一方で、本研究で用いたフェライト・パーライト組織の材料の降伏強度は、Table 7-3 に示すように、予想される水素ガス圧力よりもはるかに低い。従って、母相と第二相粒子の界面等の起点 (隙間) を想定することで、その内部の水素ガス圧に起因する鋼材の局所的な降伏と、鋼材内部の剥離現象を理解することができる。フェライト・パーライト組織の材料では、降伏が生じやすい低強度領域はフェライト部分である。さらに、割れが表面近傍に多いことも、フェライトのき裂の開口に対する抵抗が小さいことから説明ができる。本研究では説明を簡便にするため、これらのサワー環境中への浸漬で発生したブリストアや微小内部欠陥を低強度 HIC と称することとする。

降伏強度の増加によって水素ガス圧による降伏を抑制し、低強度 HIC の抵抗性は改善することができたと考えられる。本研究では、ベイニティックフェライト組織の材料では、その高い降伏強度と均一な組織によって低強度 HIC は発生しなかった。さらに、フェライト・パーライト組織材料における割れ感受性も、冷間圧延の付与によって低下した。冷間加工を付与した際には転位密度の増加によって、低強度のフェライト部分における硬さと

降伏強度が上昇すると考えられる。その結果、水素ガス圧力によるフェライト部分の降伏が抑制され、低強度 HIC 感受性は低減したと結論付けられる。

#### 7-4-2 SOHIC の発生機構

ねじり曲げ試験の実施により、Fig. 7-8, 7-9, 7-10 に示したように、低強度のフェライトパーライト組織を持つ材料においてのみ SOHIC が発生した。SOHIC 感受性を持つ材料の傾向は、上述の低強度 HIC 感受性を持つ材料の傾向と同じであった。Takahashi と Ogawa<sup>[8]</sup>は二つのステップにより SOHIC の形成を説明している。最初のステップは、圧延方向に平行な水素誘起ブリストア（hydrogen-induced blister cracking, HIBC）の発生であり、二つ目のステップは、外部応力に対して直行方向に HIBC が連結する過程である。さらに、積み重なった微小割れの形成とその連結過程に対しても、ブリストア発生の際と同様に局所的な軟化領域での局所的な降伏があることを示した。提案されたこれらの発生機構は、本研究の結果からも同意できるものであり、また HIBC には上述した低強度 HIC が対応すると考えられる。一方で、積み重なった微小割れとその連結が生じる理由についても、個々の微小な割れ周囲の応力条件に因って説明がなされている<sup>[8, 27]</sup>。

通常の HIC と低強度 HIC のいずれの場合でも、SOHIC の起点として、まず材料内部の初期き裂を考える。材料内部の初期き裂が作る空間内には高い水素ガス圧力がかかっているはずである。従って、初期き裂のき裂先端には、Fig. 7-16 に示すように、圧延方向に対して直行する引張応力や、鋭い切欠き効果による三軸応力が発生する。一方で、初期き裂から板厚方向に僅かに離れた箇所では、圧延方向に直行する圧縮応力が生じる。このような状態で、外部引張応力が無ければ、Fig. 7-17 に示すように、HIC は圧延方向に平行に進展するであろう。しかし圧延方向に対して平行方向に高い引張応力が負荷された場合には、初期き裂周囲の応力状態は、Fig. 7-16 の右に示すように大きく変化する。すなわち、初期き裂の上部または下部では、外部引張応力に起因して、高いせん断応力が生じると考えられる。トレスカの降伏条件（最大せん断応力説）を採用すれば、直行する引張応力と圧縮応力の絶対値の和が降伏応力を超えれば降伏が始まることから、材料中で最も降伏しやすい箇所がこの初期き裂の近傍である。同箇所は応力条件としては開口し難い、すなわち新たなき裂の生成は起こりにくい応力状態であると考えられるが、降伏によって生成された転位は近傍の粒界や第二相粒子界面へと移動し、それらの界面に蓄積して高い応力状態を形成することで界面の剥離を生じさせると考えられる。さらに、その剥離界面に水素が集まることで、新たな微小き裂の形成が可能である。このような過程を繰り返して、複数の微小き裂が順次形成された後には、微小き裂間でせん断すべりが生じ、連結方向のき裂に成長していくと考えられる。以上のように、梯子状の割れは形成される。初期き裂の発生は通常の HIC でも低強度 HIC のいずれでも同様の過程であると考えられるが、初期き裂によって誘起される二次き裂の発生には、水素ガス圧力と外部圧力に起因する母相の降伏が必要なので、低強度の材料が高い感受性を持つと考えられる。

低強度のフェライト・パーライト材料に冷間圧延を付与すると、HIC 試験での微小割れや小型試験片を用いた 4 点曲げ試験で生じる SOHIC のような割れは見られなくなった。SOHIC 感受性が低減した理由についても、低強度 HIC の場合と同様に、フェライト組織の加工硬化により局所の降伏が抑制されたとの説明が可能である。従って、溶接鋼管において、低強度 HIC や SOHIC を防止するためには、製管工程での突合せ部分を入熱の大きなサブマージアーク溶接で接合した後に、鋼管全体に対して拡管工程による塑性加工を付与することが重要である。一般に UO 鋼管では、その真円度を高めるために拡管工程があり、この工程が SOHIC 抑制に寄与していると思われる。一方でスパイラル鋼管では比較的眞円度がよく、また溶接ビードの形状の制約から、拡管が実施されない。それが過去の SOHIC 事故において、スパイラル鋼管の事例が多い理由であろう。これらの鋼管は敷設先に運ばれ、現地にて溶接で連結されるが、この場合には溶接後に塑性加工を付与することはできない。ただし現地施工の溶接では比較的入熱の小さな多層溶接を実施することから、熱影響部の軟化は起こりにくく、むしろ硬化 HAZ における SSC を懸念すべきであろう。

以上の検討の結論として、三軸応力状態を模擬することなく、圧延方向に対して平行な引張応力の付与のみで、材料の SOHIC 感受性を評価することは可能と言える。ただし、SSC との区別を目的に梯子状割れを形成させる必要があるのであれば、比較的厚く引張応力に対して大きな断面積を持つ試験片を用いた評価が必要である。本研究で用いた曲げあるいはねじりでは試験片の厚さ方向または幅方向中央部の応力は低く、試験片内部で生じる SOHIC は起こりにくい恐れがあるが、曲げは簡便に応力負荷できる手法であり、本研究の結果からも活用は可能と考える。最大主応力の増加は SOHIC に至る二次き裂の形成を助長すると考えられるため、ねじりの追加は試験片中のせん断応力を高めることになり、より安全側の評価を実施する際に有用である。しかしながら、本研究ではねじりの効果が明確には確認されなかったため、SOHIC に及ぼすねじりの効果についてはより詳細な研究により明らかにする必要がある。

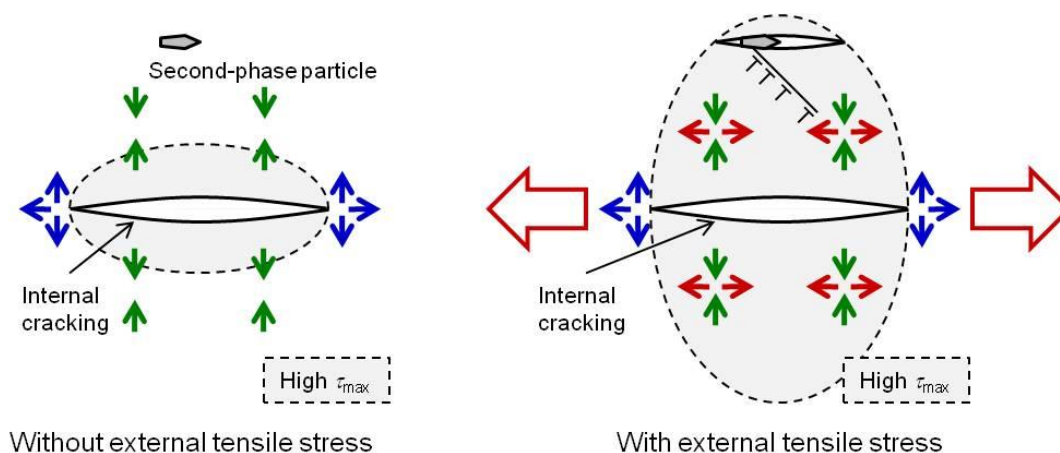


Fig. 7-16: Stress conditions around internal cracking.

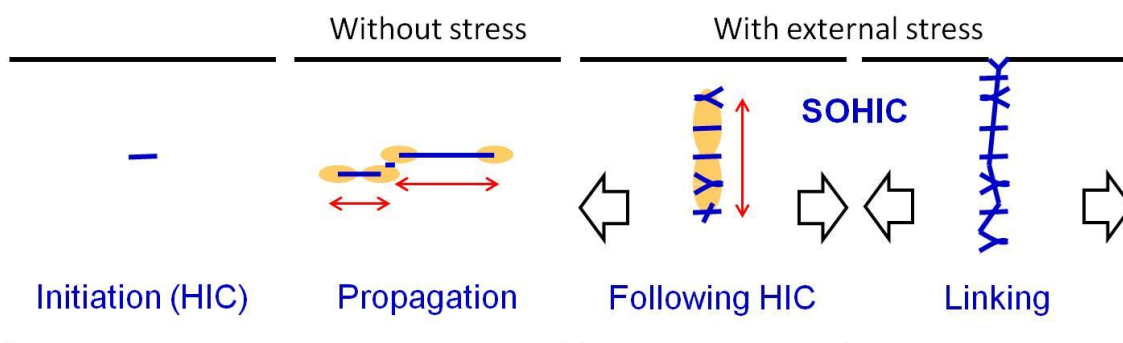


Fig. 7-17: SOHIC mechanism.

## 7-5 結言

サワー環境における炭素鋼の SOHIC 感受性に及ぼす負荷応力と材料組織の影響についてねじり曲げ法を用いて検討した。ねじり曲げ法の特徴は、最大主応力を一定に保ったまま、最大せん断応力を変化できる点にある。本研究では、フェライトパーライト組織の低強度材料においてのみ、ねじり曲げ法での SOHIC の発生が確認された。

水素起因のブリスターや微小内部割れ（これらを低強度 HIC と称す）はフェライトパーライト組織の低強度材料でのみ発生した。これらの割れ発生機構は水素ガス圧力によって低強度のフェライト部分が局所的に降伏することと考えられる。さらに、割れ感受性は冷間加工の付与によって低下するが、その理由として降伏強度の増加が局所的な降伏を抑制したためと考えた。SOHIC 発生機構については、外部引張応力に起因する高いせん断応力によって低強度 HIC が順次形成され、それらのき裂が連結するためであると考えた。従って、低強度 HIC と同様に、冷間加工の付与によって降伏応力を上昇させることで、SOHIC 感受性を低減することが可能と結論付けた。

ねじり曲げ法という複雑な方法によって三軸応力状態を模擬することなく、圧延方向に対して平行方向の引張応力を付与することのみで、材料の SOHIC 感受性を評価可能である。ねじりの追加は試験片中のせん断応力を高めることになり、より安全側の評価を実施する際に有用であるが、SOHIC に及ぼすねじりの効果を明らかにするには、より詳細な研究が必要である。

## 7-6 参考文献

1. T. Kaneko, M. Takeyama, M. Nakanishi, Y. Sumitomo and A. Ikeda, “Improvements of hydrogen sulfide cracking susceptibility in line pipes for sour gas service”, First NACE Middle East Corrosion Conference (Bahrain, 1979), pp. 932.

2. R. J. Pargeter, "Susceptibility to SOHIC for Linepipe and Pressure Vessel Steels - Review of Current Knowledge" CORROSION/2007, paper no. 07115 (Houston, TX: NACE, 2007)
3. L. Coudreuse, C. Zmudzinski, P. Bocquet, A. Gingell and A. Cheviet, "Application of Normalized and Quenched and Tempered Pressure Vessel Steels as a Function of Sour Service Severity", CORROSION/2001, paper no. 01105. (Houston, TX: NACE, 2001).
4. J. L. Crolet and C. Adam, "SOHIC without H<sub>2</sub>S", Materials Performance Vol.39, No.3 (2000), pp. 86.
5. C. Christensen, "SOHIC – so what?", CORROSION/99, paper no. 434 (Houston, TX: NACE, 1999).
6. A. Takahashi, T. Hara and H. Ogawa, Proc. 2nd Int. Conf. on Integration Steels with Hydrogen in Petroleum Industry Pressure Vessel and Pipeline Service, Vienna, Austria (1994), pp. 699.
7. A. Takahashi, T. Hara and H. Ogawa, "Comparison between Full Scale Tests and Small Scale Tests in Evaluating the Cracking Susceptibility of Line Pipe in Sour Environment", ISIJ International, vol.36 (1996), pp. 229.
8. A. Takahashi and H. Ogawa, "Influence of Micro hardness and Inclusion on Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking of Line Pipe Steels", ISIJ International, vol.36 (1996), pp. 334.
9. M. A. Al-Anezi, G. S. Frankel and A. K. Agrawal, "Susceptibility of Conventional Pressure Vessel Steel to Hydrogen-Induced Cracking and Stress-Orientated Hydrogen-Induced Cracking in Hydrogen Sulfide Containing Diglycolamine solutions", Corrosion, 55, 11 (1999), pp. 1101.
10. M. S. Cayard, R. D. Kane and R. J. Horvath, "SOHIC Resistance of C-Mn Plate Steels used in Refinery Service", Corrosion/2002, paper no. 02554. (Houston, TX: NACE, 2002).
11. R. D. Kane, M. S. Cayard, S. Tebbal and M. Prager, "New Test Specimen and Methodology for Evaluation of Steels for Resistance to SOHIC", CORROSION/97, paper no. 51 (Houston, TX: NACE, 1997).
12. NACE Standard TM0103-2003, "Laboratory Test Procedure for Evaluation of SOHIC Resistance of Plate Steels Used in Wet H<sub>2</sub>S Service" (Houston, TX: NACE, 2003).
13. NACE MR0175/ISO 15156-2, Petroleum and natural gas industries - Materials for use in H<sub>2</sub>S-containing environments in oil and gas production - Part 2 (NACE/ANSI/ISO 2009).
14. C. M. Fowler and M. Himeman, "The Full Ring Test Enables Detection of Susceptibility to Cracking in Sour Service", CORROSION/99, paper no. 608 (Houston, TX: NACE, 1999).
15. Oti 95 635, "A test method to determine the Susceptibility to cracking of linepipe steels in sour service", HSE books, PO box 1999 Sudbury Suffolk CO10 6FS.
16. A. D. B. Gigell and X. Garat, "Observation of Damage Modes as a Function of Microstructure During NACE TM0177-96 Tensile Testing of API 5L Grade X60 Linepipe Steels",

- CORROSION/99, paper no. 600 (Houston, TX: NACE, 1999).
17. G. Siegmund, W. Bruckhoff, G. Schmitt and B. Sadlowsky, "SOHIC Testing Methods and Their Service Relevance", CORROSION/99, paper no. 433 (Houston, TX: NACE, 1999).
  18. European Federation of Corrosion no.16, "Guidelines on Materials Requirements for Carbon and Low Alloy Steels for H<sub>2</sub>S-containing Environments in Oil and Gas Production" (EFC, 2009).
  19. T. Evertz and V. Flaxa, "Improved Test Method for Analysis of SIHIC – and NNSCC Susceptibility to Cracking by Cyclic Loading", CORROSION/2003, paper no. 03525 (Houston, TX: NACE, 2003).
  20. Joint Industry Project: Bodycote (now EXOVA) TWI and Force Institute, Paper number 97115 NACE 200.
  21. ASTM G39-99, "Standard Practice for Preparation and Use of Bent-Beam Stress-Corrosion Test Specimens", (2011).
  22. NACE Standard TM0177-2005, "Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H<sub>2</sub>S Environments" (Houston, TX: NACE, 2005).
  23. NACE Standard TM0284-2011, "Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking" (Houston, TX: NACE, 2011).
  24. JIS Z 3118, "Method of measurement for hydrogen evolved from steel welds", Japanese Industrial Standard / Japanese Standards Association (1992).
  25. 大村朋彦, 小林憲司, "油井管・ラインパイプの水素脆性", 材料と環境, 60 (2011), 190.
  26. H.Sugimoto and Y.Fukai, "Solubility of Hydrogen in Metals under High Pressures; Thermodynamical Calculations", Acta Metall. 40 (1992) pp. 2327.
  27. K. Amano, F. Kawabata and H. Abe, "Mechanism of Stress Oriented HIC in high strength microalloyed steels", 2nd International Conference on Interaction of Steels with Hydrogen in petroleum industry pressure vessel and pipeline service, Preprints Vol. 1 (1994), pp. 409.

## 第8章 総括

本研究では、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を対象とし、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った。

第2章では、SSC感受性に及ぼす試験温度の影響について、特に0℃から室温の温度範囲に着目し、サワー環境中のDCB試験と4点曲げ試験で評価することで、応力集中係数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。

第3章では、高温、高H<sub>2</sub>S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<sub>2</sub>S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。さらに、割れ感受性に及ぼすH<sub>2</sub>S分圧、試験温度、試験期間の影響について検討した。その結果、室温に近い環境ではSSCが、高温かつ高H<sub>2</sub>S分圧環境ではAPC型のECが起こる可能性があることが分かった。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。

第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<sub>2</sub>S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<sub>2</sub>S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、吸蔵水素濃度に与える影響は小さいと結論付けた。

ここまでの検討から、サワー環境の水素脆化現象（SSC）に影響が大きいと考えられていたpHとH<sub>2</sub>S分圧という環境因子のうち、H<sub>2</sub>S分圧は評価方法を問わず影響が大きいことが確認されたが、pHは腐食速度と腐食にともなう水素発生速度に影響する因子であって、評価方法によってはその影響が小さくなることが明らかとなった。具体的には、材料評価の際に腐食による応力集中箇所の形成が破壊起点となる場合や、破壊発生までの期間によって評価を行う場合ではpHの影響は無視できないと考えられる。これには、NACE TM0177 Method A（引張試験）や4点曲げ試験といった評価法が該当する。逆にき裂先端の水素濃度が支配的なNACE TM0177 Method D（DCB試験）ではpHの影響は小さいといえる。SSCとは異なるが材料内部の水素脆化破壊挙動を評価するHIC試験でも同様の理由でpHの影響



は小さいと考えられる。本研究では pH に代わり、試験温度が SSC 感受性に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。100 °C といった高温環境に比べ、室温近傍での水素脆化感受性が高いことは広く知られている。しかし、0 °C 近傍まで温度を下げても、SSC 感受性が增大していくという知見は見出されていなかった。0 °C 近傍では、腐食速度が極端に小さく腐食に起因する破壊が生じるとは考えにくいこと、上述の pH の議論と同様に、破壊発生に腐食速度が影響する NACE TM0177 Method A (引張試験) において、低温環境では腐食に伴う応力集中が生じにくく、SSC 感受性の増大が明らかではないことが、その理由であると考えている。

第 5 章では、pH、H<sub>2</sub>S 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<sub>2</sub>S 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。

サワー環境での SSC 評価では、pH と H<sub>2</sub>S 分圧を決定して室温環境で試験を実施するのが一般的であるが、その環境を再現する方法については定められておらず、環境に応じて再現しやすい方法が採用されてきた。従って、酢酸緩衝溶液と重炭酸塩緩衝溶液の違い、CO<sub>2</sub> 分圧の違いによって SSC 試験結果に大きな差が生じることは驚くべきことである。考察で述べたように、CO<sub>2</sub> 分圧が極めて高い環境では H<sub>2</sub>S の活量の低下も考えられ、実際の井戸環境を模擬する評価試験の実施は極めて困難である。材料を適用できる環境を拡大するためには、実環境の厳しさを正しく再現できる評価条件が望ましいが、実環境の揺らぎを考慮すると、より厳しく環境を再現する酢酸緩衝溶液の使用を現時点では提案せざるを得ない。しかし、適用環境の正しい理解や評価にともない、材料評価環境を実環境に近い環境へとシフトさせ、材料を適用できる環境が増えていくことを期待したい。

第 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。

第 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量が、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。

材料の水素脆化特性を評価するにあたり、応力はまた重要な因子である。ここでは SSC 感受性に及ぼす繰り返し応力の影響と SOHIC の発生機構における引張応力の寄与について述べた。油井管やラインパイプの使われ方は関連する技術の進歩にともない多様化しており、どのような応力状態が材料の水素脆化破壊につながるかについて理解しておくことが重要であるが、材料評価ではいまだ静荷重での SSC 試験や、応力無負荷での HIC 試験が一般的であり、応力の影響についての知見は十分とは言えない。材料内の空隙内水素圧力と外部引張応力との重畳により発生する SOHIC は特殊な例であるが、多種多様な繰り返し応力状態が考えられる腐食疲労の観点からは、サワー環境に限らず、疲労強度に及ぼす水素の影響について広く知見を集め、水素濃度の極めて高いサワー環境での現象を理解することが必要である。

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。今後、井戸の環境の変化や周辺技術の変化にともなって、石油や天然ガスの採掘方法や採掘条件が変わり、材料が適用される環境条件や応力条件も多様化していくことが予想されるが、本研究で得られた知見は、新たな環境や応力条件に適用する材料の提案や評価に活用できるものと考えている。ただし、本研究ではくさびによって開口応力を与える DCB 試験や、表面にのみ高い引張応力を負荷する 4 点曲げ試験での評価が主体であり、試験片内も応力分布がある条件での評価となっている。水素脆化発生における応力や塑性変形の影響を明らかにするためには、単軸引張のような、応力を正確かつ均一に制御できる評価法を用いた更なる検討が必要であろう。ただし、サワー環境のように腐食によって水素が導入される条件では、全面腐食による試験片の減肉、局部腐食による応力集中部形成、腐食生成物被膜の影響等が考えられるため、腐食の影響が極力小さくなる条件で水素を導入する評価方法が望ましい。

本研究はサワー環境に限定した検討であるが、得られた知見の一部は、遅れ破壊とも称される鉄鋼材料の水素脆化現象一般への展開が可能である。水素脆化におけるサワー環境の特徴は、多量の水素が材料中に吸蔵されることであり、 $H_2S$  のような水素侵入促進剤を含まない酸溶液との接触や大気腐食等によって材料中に侵入する水素の量は、サワー環境と比べて極めて少ない。従って、水素脆化が問題となる材料は油井管やラインパイプ鋼と比べて遙かに高強度の材料となる。しかし高強度材でも材料中に水素が侵入し、その水素が応力集中部へ集積して水素脆化破壊を起こすことは同じである。例えば、本研究では水素脆化感受性に及ぼす温度の影響について論じたが、これはどのような材料でも同じであり、応力集中部への水素集積は低温環境で顕著であると言える。ただし、大気腐食の様に水素侵入量が少なく、また水素侵入に高い腐食速度を要する場合には、低温では応力集中部に集積できるだけの水素がなく、結果として水素脆化感受性は下がる。このように、 $H_2S$  環境

での知見をそのまま適用することは難しいが，各影響因子の意味を理解すれば，本研究の知見は様々な水素脆化現象解明の助けになると信じている。

## 本論文に関係する発表論文

- 1) K. Kobayashi, T. Omura, and M. Ueda  
“Effect of Testing Temperature on Sulfide Stress Cracking of Low Alloy Steel”  
Corrosion, 74, 6 (2018), p. 603.  
第 2 章に関連
- 2) K. Kobayashi, T. Omura, A. Souma, T. Ohe, H. Amaya, and M. Ueda  
“Environmental Cracking Susceptibility of Low-Alloy Steels Under a High H<sub>2</sub>S Pressure and High-Temperature Sour Environment”  
Corrosion, 74, 5 (2018), p. 509.  
第 3 章に関連
- 3) K. Kobayashi, T. Omura, and S. Fujimoto  
“Effects of Environmental Factors on Hydrogen Absorption and Sulfide Stress Cracking Susceptibility of Low Alloy Steel”  
Corrosion, 76, 7 (2020), p. 698.  
第 4 章に関連
- 4) K. Kobayashi, T. Omura, and H. Amaya  
“Effect of Buffer System on the Sulfide Stress Cracking Susceptibility of Low-Alloy Steel”  
Corrosion, 74, 7 (2018), p. 788.  
第 5 章に関連
- 5) K. Kobayashi, J. Nakamura, T. Omura, and K. Hitoshio  
“Corrosion Fatigue Properties of Low Alloy Steel in Sour Environments”  
Proceedings of EUROCORR/2011 (2011) , Paper no. 4725.  
第 6 章に関連
- 6) K. Kobayashi, P. Dent, and C. M. Fowler  
“Effect of Stress Conditions and Microstructure on SOHIC Susceptibility”  
Proceedings of Corrosion/2014 (2014), Paper no. 3883.  
第 7 章に関連

## 謝辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、懇切なるご指導とご鞭撻を賜りました大阪大学大学院工学研究科 藤本慎司教授に深く感謝し、御礼申し上げます。

また本論文について懇切なご指導とご討議を賜りました大阪大学大学院工学研究科 宇都宮裕教授、安田弘行教授に厚く御礼申し上げます。

本研究は、日本製鉄株式会社技術開発本部先端技術研究所（旧住友金属工業株式会社、新日鐵住金株式会社）にて行った研究成果をまとめたものであり、研究の遂行と論文の発表に対してご理解とご承認を賜りました、日本製鉄(株)技術開発本部先端技術研究所長 久保祐治氏、同先端技術研究所基盤メタラジー研究部長 西山佳孝博士に深く感謝いたします。

本研究に対して、一貫して懇切なるご指導とご鞭撻を、また絶えざる親身な激励をいただきました元新日鐵住金(株)和歌山製鉄所 植田昌克博士、日本製鉄(株)技術開発本部鉄鋼研究所上席主幹研究員 大村朋彦博士、同関西技術研究部長 原卓也博士、同 関西製鉄所鋼管商品技術部上席主幹 天谷尚博士に心から感謝いたします。

本研究の遂行に渡り、有益なるご助言とご協力をいただきました元 bp 社 John W. Martin 博士、同 Steven Shademan 博士、元 Exova 社 Chris M. Fowler 博士、同 Phil Dent 氏、日本製鉄(株)総合技術研究所 高部秀樹博士、相良雅之博士、荒井勇次氏に深くお礼申し上げます。

また、実験遂行にご尽力いただいた元住友金属工業(株)総合技術研究所 草木博氏、日本製鉄(株)技術開発本部 星野剛吏氏、平山晃宏氏、青木貴浩氏に深く感謝いたします。

なお本研究は、基礎的な現象解明とともに実用鋼の利用技術と密接に関係した内容を有し、研究を進める上で日本製鉄(株)東日本製鉄所、関西製鉄所の関係各位の多大なご指導とご協力を得て、成し遂げられたものであり、ここに深く感謝いたします。