

博士論文

天然ガス井におけるマルテンサイト系ステンレス鋼の

腐食挙動と耐食性向上に関する研究

(Study on the corrosion resistance and corrosion behavior of martensitic  
stainless steels in natural gas wells)

国立大学法人 横浜国立大学大学院  
工学府

砂場 敏行

Toshiyuki Sunaba

2014年3月

## 目 次

第1章 序論	1
1.1 研究背景	2
1.1.1 天然ガス開発	2
1.1.2 マルテンサイト系ステンレス鋼の特徴と機械的性質	3
1.1.3 天然ガス開発プロセスと腐食環境	5
1.1.4 天然ガス開発におけるマルテンサイト系ステンレス鋼の腐食研究の重要性と現状	9
1.2 天然ガス開発におけるマルテンサイト系ステンレス鋼の腐食事例	10
1.2.1 国内天然ガス田におけるマルテンサイト系ステンレス鋼の腐食事例	10
1.2.2 水溶性ガス田における 13%Cr 鋼チュービングの腐食事例	14
1.3 天然ガス井における環境因子とマルテンサイト系ステンレス鋼に関する従来の研究	18
1.3.1 天然ガス井における炭素鋼の腐食機構(CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S)	18
1.3.2 マルテンサイト系ステンレス鋼に対する CO <sub>2</sub> および H <sub>2</sub> S の影響	24
1.3.4 炭素鋼に対する CH <sub>3</sub> COOH の影響	28
1.3.5 マルテンサイト系ステンレス鋼に対する CH <sub>3</sub> COOH の影響	29
1.3.6 応力腐食割れ機構	33
1.4 従来研究における未解決課題	35
1.5 本研究の目的と本論文の構成	36
第1章の参考文献	38
第2章 天然ガス井環境の pH および電気化学測定	42
2.1 緒言	42
2.2 実験手順	48
2.2.1 外部照合電極	48
2.2.2 Pd-Ag 水素化物電極	52
2.2.3 高温 CO <sub>2</sub> 環境における pH 測定	53
2.3 外部照合電極法	55

2.3.1	高温水の電気化学測定 .....	55
2.3.2	外部照合電極法による電位の換算 .....	56
2.3.3	外部照合電極の標準水素電極基準への換算 .....	59
2.3.4	溶液の種類による熱液絡電位の検討 .....	62
2.4	高温高压 CO <sub>2</sub> 環境の pH の推定 .....	64
2.4.1	Pd-Ag 水素化物 pH 電極 .....	68
2.4.2	Pd-Ag 水素化物電極による pH 測定 .....	69
2.4.3	高温 CO <sub>2</sub> 環境における pH の実測 .....	75
2.5	小括 .....	77
	第 2 章の参考文献 .....	78
第 3 章	塩化物イオンの影響 .....	80
3.1	緒言 .....	80
3.2	実験手順 .....	80
3.2.1	供試材および試験液 .....	80
3.2.2	150°C および 180°C の浸漬試験 .....	82
3.2.3	電位および分極測定 .....	83
3.3	結果と考察 .....	85
3.3.1	浸漬試験によるマルテンサイト系ステンレス鋼の腐食速度 .....	85
3.3.2	浸漬試験片の表面解析 .....	89
3.3.3	電位測定 .....	97
3.3.4	分極測定 .....	98
3.3.5	高温 CO <sub>2</sub> 腐食環境での M13Cr-2Mo 鋼の孔食 .....	101
3.3.6	高温 CO <sub>2</sub> 腐食に対する合金元素の影響 .....	102
3.4	小括 .....	106
	第 3 章の参考文献 .....	107
第 4 章	酢酸および H <sub>2</sub> S の影響 .....	108
4.1	緒言 .....	108
4.2	実験方法 .....	108
4.2.1	試験材 .....	108
4.2.2	180°C の CO <sub>2</sub> 腐食に及ぼす CH <sub>3</sub> COOH の影響 .....	109
4.2.3	40°C の CO <sub>2</sub> 腐食に及ぼす CH <sub>3</sub> COOH および H <sub>2</sub> S の影響 .....	109

4.2.4 180°Cの CO <sub>2</sub> 腐食に及ぼす CH <sub>3</sub> COOH と H <sub>2</sub> S 共存の影響	109
4.3 結果及び考察	111
4.3.1 180°Cの CO <sub>2</sub> 腐食に及ぼす CH <sub>3</sub> COOH の影響	111
4.3.2 40°Cの CO <sub>2</sub> 腐食に及ぼす CH <sub>3</sub> COOH および H <sub>2</sub> S の影響	113
4.3.3 180°Cの CO <sub>2</sub> 腐食に及ぼす CH <sub>3</sub> COOH と H <sub>2</sub> S 共存の影響	119
4.4 小括	124
第4章の参考文献	126
第5章 割れ感受性に与える塩化物と酢酸の影響評価	128
5.1 緒言	128
5.2 実験手順	130
5.3 結果	133
5.4 考察	138
5.4.1 高温における水素脆化	139
5.4.2 水素が関与する SCC モデル	144
5.4.3 き裂進展と抑制	146
5.4.4 H <sub>2</sub> S の影響	146
5.5 小括	148
第5章の参考文献	149
第6章 総括	150
関連公表論文リスト	153
謝辞	155

## 第1章 序論

石油・天然ガスのエネルギー開発は、近年の新興国の更なるエネルギー需要により、ますます重要となっている。一方で、これまでの既存の陸上や比較的浅い海洋に開発された多くの油・ガス田は枯渇また減衰が生じている。しかしながら、探査技術や掘削技術の進歩・向上は、海洋の 2,000m を超える水深の坑井や、深度 5,000m の貯留層を開発することを可能とした。そして、将来的には深度 6,000m を超える坑井が開発されると予想される。一方で、貯留層の深度が深くなるに従い貯留層の圧力と温度は上昇する、そのため大深度の貯留層では、高温高压の環境で油が長い年月をかけてメタンなどの天然ガスへと分解され、天然ガスが主成分になる。従って、今後の開発される坑井は天然ガスが主流になると考えられる。しかしながら、天然ガス井は、油井に比較して天然ガスに含まれる水分や酸性ガスの除去および輸送手段の問題から積極的に開発されてこなかった。そのため、油井環境に対する研究と比較して、天然ガス腐食環境に対する研究はこれまでのところ少ない。

天然ガス開発に使用される油井管は、80年代前半まで炭素鋼が一般的であったが、油井管用 13%Cr マルテンサイトステンレス鋼と 22Cr 二相ステンレス鋼の開発により油井管の耐食性は飛躍的に高まった。しかしながら、二相ステンレス鋼などの高級材は、近年の鉱物資源の高騰により坑井の開発の大きな負担となっている。一方で、米国におけるシェールガス革命により天然ガスの価格は低迷することが予想され、天然ガス坑井の開発には一層のコスト抑制が必要な環境となっている。従って、天然ガス腐食環境の pH など基礎的な情報の明確化とマルテンサイト系ステンレス鋼の腐食挙動を把握することにより材料の適用限界を広げることが、コストと安全操業に対して大きく貢献することができる。

本研究では、高温高压ガス田開発に油井管として使用されるマルテンサイト系ステンレス鋼の CO<sub>2</sub> 腐食環境における塩化物イオンおよび酢酸(CH<sub>3</sub>COOH)と H<sub>2</sub>S の共存による影響を不動態被膜および腐食生成物生成の観点から調べた。また、同因子が割れに及ぼす影響についても調べた。これらの結果から、マルテンサイト系ステンレス鋼の腐食及ぼす環境因子・材料因子を検討した。

本章では、天然ガス開発における腐食環境および腐食因子、油井管として用いられるマルテンサイト系ステンレス鋼の特徴について述べ、それらの従来研究を整理し、課題を抽出した。また、最後に本論文の構成について記述した。

## 1.1 研究背景

### 1.1.1 天然ガス開発

1980年代後半には原油1バレルあたり20ドルと安定していた油価は、近年の新興国のエネルギーに対する旺盛な需要により2010年以降バレル100ドルを超える価格で推移している。そして、このようなエネルギーの高価格は、今後も継続されると予想される。そのため、エネルギー開発に掛けられるコストは飛躍的に上昇し、同時に坑井の大深度削井技術や傾斜および水平掘など多くの技術革新をもたらした。

これらの技術革新は、天然ガス開発についても同様である。天然ガスを生産するためには、原油の生産と異なり、生産流体からの酸性ガスと水分の除去が必要となる。また、メタンガスを主成分とする天然ガスは気体であるため輸送手段が限られておりパイプラインまたはLNG化が必要となる。そのため、遠隔地や高腐食性を有するガス田は経済性の観点から天然ガス発見後も積極的には開発が行われず、採算性が高い巨大ガス田や腐食性の低い天然ガス田のみが開発されていた。しかしながら、従来では高い開発コストにより、開発が不可能だった遠隔地および海洋の2,000mを超える大水深や、深度5,000mを超える大深度の過酷な坑井や、天然ガス中にCO<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>Sを多量に含む高腐食性の坑井も昨今のエネルギー需要に支えられ開発することが可能な状況となった。一方では、石油掘削技術の進歩は、シェールガス革命といわれる従来開発を行わなかった大深度の小規模ガス田の開発も可能とした。今後、米国を中心としたシェールガス開発による天然ガスの生産量増加により天然ガスの価格については低下することが予想される。このような環境において、坑井機器やパイプラインなどの原材料である鉄鉱石をはじめニッケルやモリブデンなどの合金元素となる鉱物資源の価格高騰が継続されている。そして、それら材料価格の上昇は油・ガス田開発にとって大きな負担となっている。そのため、機械的性能を維持しながら合金元素含有量を減らし、かつ必要な耐食性を有する油井管材料としてマルテンサイト系ステンレス鋼が注目を集めている。

### 1. 1. 2 マルテンサイト系ステンレス鋼の特徴と機械的性質

マルテンサイト系ステンレス鋼は、熱処理（焼入・焼もどし）により、高強度、高硬度を得ることができる。しかしながら、オーステナイトやフェライト系ステンレス鋼と比較して高強度を有するものの加工性や耐食性が劣るため工業的な使用用途が限られている。マルテンサイト系ステンレス鋼の代表的な用途としては、刃物やボルト・ナットなどの高強度製品、またポンプ部品やプロペラ・シャフト、ベアリングなどの耐摩耗性が必要な製品である。そして近年では、油井管材料としての使用実績が増加している。

現在の天然ガスの貯留層深度は 5,000m に達することもしばしばある。一般的な油井管は長さが 12m である。例えば、深度 5,000m の貯留層に生産用の油井管を設置するためには 400 本の油井管を接続し吊り下げることとなる。従って、油井管材料には設置および交換に際し 5,000m 分の自重に耐えうる強度が必要となる。また、生産時の内圧や停止時の外圧、水平坑井では曲げ応力などに対する強度と靱性が必要とされる。そのため高強度・高靱性を有するマルテンサイト系の炭素鋼およびステンレス鋼が使用されている。一方で、坑井の深度は深ければ深いほど高温化する。CO<sub>2</sub> を含む坑井環境に対しては、炭素鋼に対する腐食インヒビター処理が一般的に行われてきたが 120℃を超えると腐食インヒビターの効果が大きく減少する。また、天然ガス井は油井と比較して油分によるインヒビターの防食効果が非常に低いため、抑制効果は低い傾向を示す。そのため、150℃までの高温 CO<sub>2</sub> 環境では 13%Cr マルテンサイトステンレス鋼が使用されている。また、さらに高温の CO<sub>2</sub> 腐食環境や H<sub>2</sub>S を含有する環境に対しては、冷間加工を施した 22Cr 二相ステンレス鋼等が用いられている。13%Cr 鋼と 22Cr 鋼の間の鋼種が近年まで存在しなかった理由は、必要な強度を有する材料がなかったためである。しかしながら、22Cr 二相ステンレス鋼と 13%Cr 鋼の間には、価格と耐食性において大きな開きが存在する。そのため、このような環境にマルテンサイト系ステンレス鋼を採用できれば坑井の開発費の削減に大きく寄与する。

13%Cr 鋼と 22Cr 鋼の間を埋める鋼種として、近年、modified 13Cr 鋼(M13Cr)が開発された<sup>1, 2)</sup>。M13Cr 鋼は、高強度のマルテンサイト組織を有する 13%Cr 鋼を基礎として、モリブデン(Mo)やニッケル(Ni)などの合金元素を添加し、炭素を低減させることにより高温における耐食性を高めた鋼材として開発された。

さらに続いて 2000 年代に入りクロム(Cr)含有量を 15~17wt%まで高めることで、より耐食性を高めた OCTG(Oil Country Tubular Goods: 油井管)が開発されている<sup>3-5)</sup>。これら M13Cr 鋼などの新しい鋼材が開発されたことにより、13%Cr 鋼と 22Cr 二相ステンレス鋼の間における鋼材の選択の幅が広がり、細かく区分される結果となった。Fig. 1-1 に鉄鋼会社が推奨する OCTG 材料の使用環境と大深度ガス井の環境条件を示す。大深度の天然ガス坑井においては、マルテンサイト系ステンレス鋼が “Fit for purpose” な材料となる可能性を十分に秘めている。

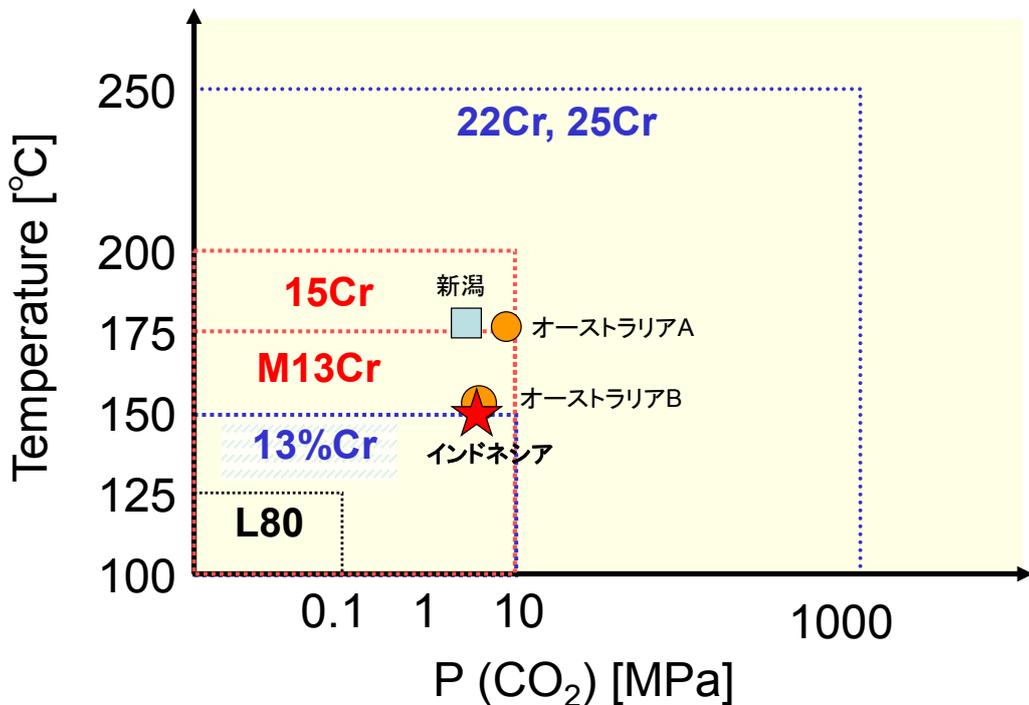


Fig. 1-1 Concept of material selection according to CO<sub>2</sub> partial pressure and temperature

本研究においては、基本的な Cr 鋼である 13%Cr 鋼，Cr 鋼に合金元素を添加した M13Cr 鋼，M13Cr に Cr を増加させ 15Cr 鋼の 3 種類のマルテンサイト系ステンレス鋼を評価することによりマルテンサイト系ステンレス鋼に対する合金元素の不動態皮膜と腐食生成物皮膜に与える影響を調査した。

### 1. 1. 3 天然ガス開発プロセスと腐食環境

天然ガス開発は、油井開発と異なる点を有している。Fig. 1-2 に一般的な原油開発と天然ガス開発のフローを示す。原油の場合には、坑井から生産される原油から水分とガス分をセパレーターで分離することにより、材料に対する腐食性は大幅に減少する。また、液体である原油はタンカーによりそのまま輸送することが可能であり、生産後のプロセスは少ない。一方で天然ガス開発の場合には、貯留層より生産される天然ガスは、プロダクション・チュービングと呼ばれる油井管により地上まで導かれる。天然ガスを含む生産流体は、各坑口装置からパイプラインによりプラントへと送られる。軽質の油や水を含む天然ガスは、セパレーターで分離後、酸性ガスを除去および脱湿を行いLNG プロセスを経てLNG 船で日本へ送られる。

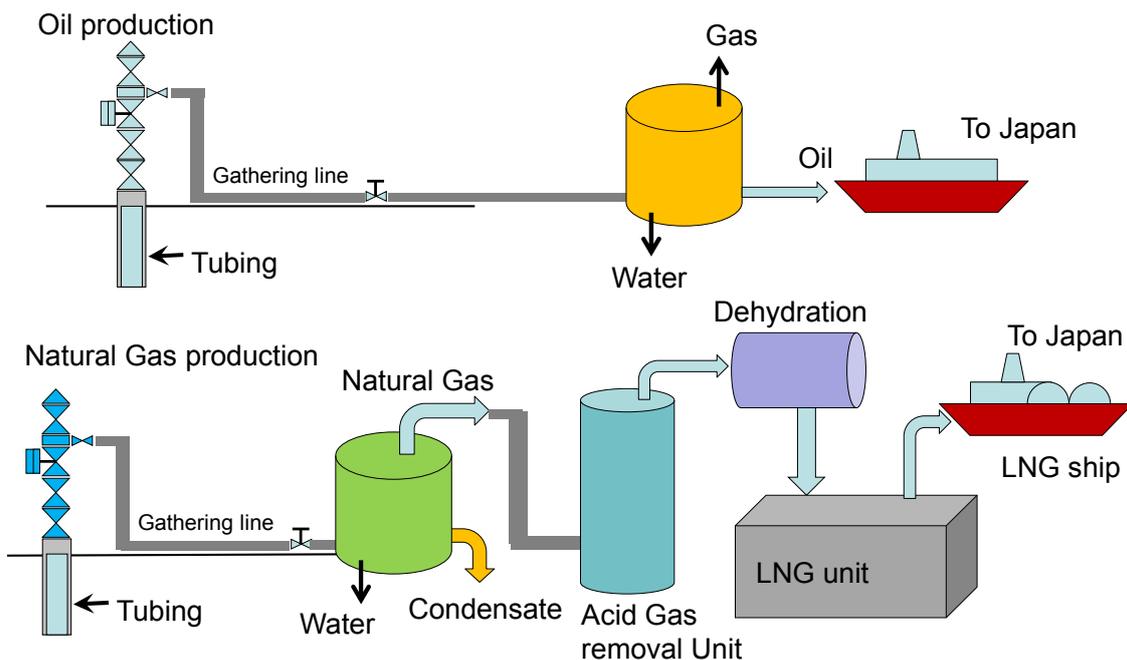


Fig.1-2 Production flow of natural gas and crude oil

Fig. 1-3 に典型的な天然ガス開発プロセスにおける腐食箇所を示す。天然ガス開発プロセスにおいては大きく分けて坑井，パイプライン，プラントの 3 カ所で腐食問題が発生する。これら全ての環境での主な腐食要因は天然ガスに含まれる  $\text{CO}_2$  や  $\text{H}_2\text{S}$  の酸性ガスであり，腐食性の生産流体が貯留層から油井管(プロダクション・チュービング)，パイプラインを経てプラントへ送られる。そのため坑井からプラントまでの各鉄鋼材料は厳しい腐食環境に曝されることとなる。また，通常ガス田の生産初期と後期では生産流体に含まれる水の成分が異なる。生産初期には，地層水は産出されず，高温高压の貯留層で蒸気状態で存在する水分が生産流体とともに生産されることにより温度と圧力の低下により凝縮が生じる。そのため生産初期には凝縮水が主成分となる。しかしながら，生産後期には，地層水が産出する。地層水は，古代海水であるため高濃度の塩化物イオンとその他多くのイオン成分を含有している。また，坑井から産出される生産流体の圧力や温度，流速など多くの条件が変化する。

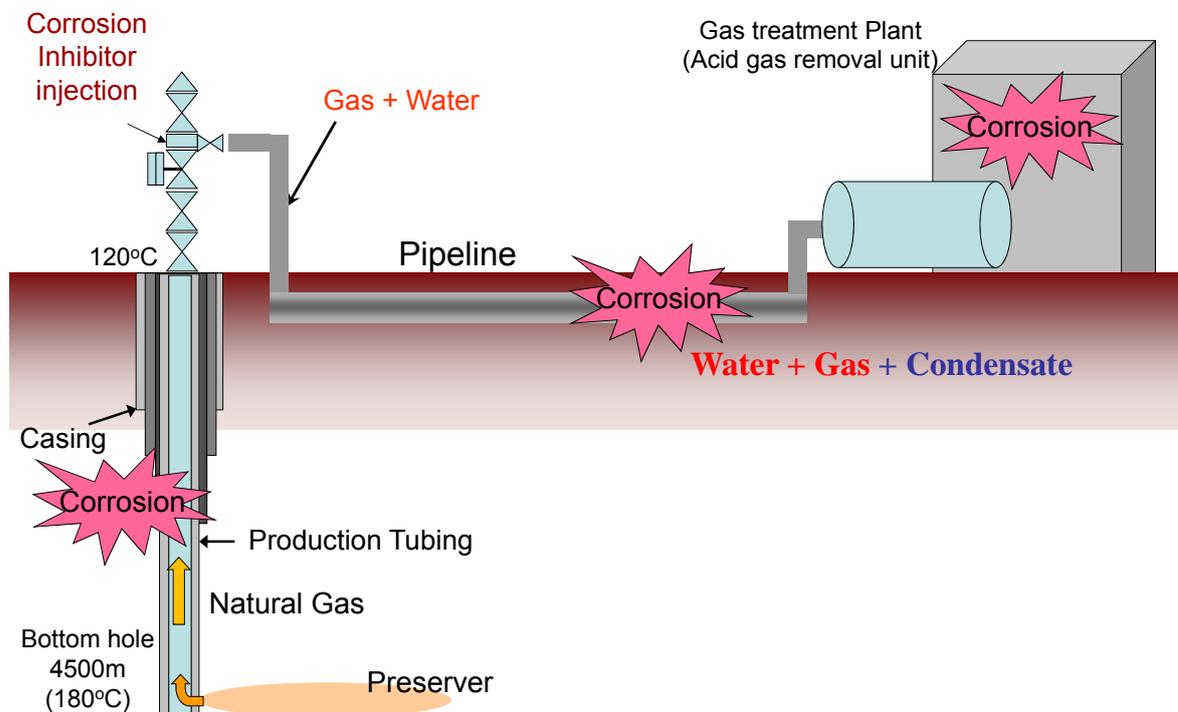


Fig.1-3 production flow of natural gas and corrosion problem

防食手法として、油ガス井環境では一般的に腐食インヒビターが使用される。しかしながら、腐食インヒビターは 120°C 以上では効果が著しく低下するため、大深度ガス田においては坑井プロダクション・チュービングには使用できない。そのため、天然ガス生産のためのプロダクション・チュービングは材料自体の耐食性が必要になる。

天然ガス開発において温度や圧力、CO<sub>2</sub> や H<sub>2</sub>S などの酸性ガス、流速や含有されるイオン種など非常に多くの腐食要因が存在する。Fig. 1-4 に腐食に関する条件の概略図を示す。温度や圧力は生産より変化が生じる。また、流速と流動パターンが保護性の腐食生成物の生成と破壊に大きな影響を与えることが知られている。特に、天然ガス田からの生産流体は、軽質の油、ガスおよび水の 3 相流となるため非常に複雑な環境となる。CO<sub>2</sub> 腐食に対しては、Cr による不動態皮膜が非常に有効であることがこれまでの研究により示されている。また、H<sub>2</sub>S については日本の鉄鋼会社をはじめ石油メジャーにおいて、硫化水素応力腐食割れ(Sulfide Stress Cracking: SSC)に対しては実験的経験則に基づくエンジニアリング的な研究が先行している。しかしながら、腐食生成物である硫化鉄については、生産流体に含まれる H<sub>2</sub>S 分圧により鉄(Fe)と硫黄(S)の比率の異なる硫化鉄(F<sub>x</sub>S<sub>y</sub>)が生成され、時には非常に激しい局部腐食が発生することがあるが、その機構については未だに不明な点が多い。

また、大深度の天然ガス井においては、CO<sub>2</sub> 腐食を加速する因子として酢酸(CH<sub>3</sub>COOH)などの有機酸が注目されている。弱酸である CH<sub>3</sub>COOH の腐食を加速させる 1 つの効果は pH を低下させることにあると言われている。しかしながら、実際に高温高压の環境において pH を測定した事例は未だ無く、常温常圧の環境での実測値とエントロピーなどの物性値の外挿により求めた値を用いたモデルがいくつか提示されているだけである。そのため高温高压環境の pH を実測し、確認することは重要な要素となる。

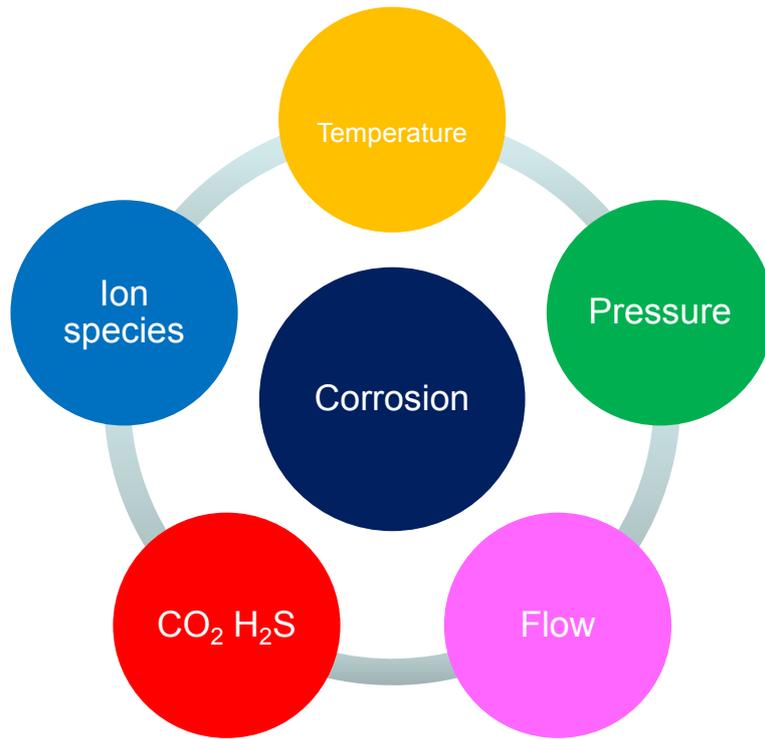


Fig.1-4 Environmental factors for corrosion in natural gas development

#### 1. 1. 4 天然ガス開発におけるマルテンサイトステンレス鋼の腐食研究の重要性和現状

このように、実際の天然ガス開発環境においては、ガスと油と水の比率、温度と圧力、流速と流動パターン、 $\text{CO}_2$ や $\text{H}_2\text{S}$ 、塩化物イオンをはじめとする種々のイオン種と有機酸類など様々腐食に関与する要素が存在し、密接に関連している。そのため、現在の油井管の材料選定は保守的であり、非常に高い安全率を設定し材料選定を行っているのが現状である。そして、これらの腐食環境要素のうち、貯留層の更なる大深度化により天然ガス坑井は既存の環境以上の高温高压の過酷な環境となると予想される。従って、材料の機械的強度と同様に高温  $\text{CO}_2$  腐食環境に対する  $\text{CH}_3\text{COOH}$  および微量  $\text{H}_2\text{S}$  を含有する環境の腐食研究の重要度は高まる。

よって、高温  $\text{CO}_2$  環境に及ぼす腐食の影響を明らかにすることと、マルテンサイト系ステンレス鋼の不動態皮膜劣化と腐食生成物の形成機構を明らかにすることにより使用限界の最適化が可能となればコストダウンと安全操業につながる。

本研究では、今後更なる高温高压の天然ガス坑井へ適用されるマルテンサイト系ステンレス鋼の着目し、腐食機構の解明を試みた。

## 1.2 天然ガス開発におけるマルテンサイト系ステンレス鋼の腐食事例

### 1.2.1 国内天然ガス田におけるマルテンサイト系ステンレス鋼の腐食事例

1984年より生産が開始された新潟県の南長岡ガス・コンデンセート田では、高温・CO<sub>2</sub>腐食対策として一部の坑井に13%Crマルテンサイトステンレス鋼製の生産井チュービングが採用された<sup>6)</sup>。

南長岡ガス田の典型的な坑井条件をTable 1-1に示す。坑井は、微量H<sub>2</sub>Sを含有する高温・高圧のCO<sub>2</sub>腐食環境であった。70年代後半当時には、油井管の腐食対策としては炭素鋼+腐食インヒビターの間欠処理が一般的であり、腐食した油井管の交換は比較的頻繁に行われていた。しかしながら、アジア地域の高温CO<sub>2</sub>腐食による炭素鋼の腐食事例や高温におけるインヒビター効果の不確実性を考慮し、主として経済的な理由から13%Crマルテンサイト系ステンレス鋼を油井管材として試験的に採用した。

Table 1-1 Environmental conditions of the Minami-Nagaoka gas field

Well	Depth	4605 m
Gas reserve	Depth	4,356~4,560 m
	Temperature	180 °C
	Pressure	密閉 535 KSCG 生産 480 KSCG
Well head	Temperature	95~110 °C
	Pressure	370~395 KSCG
Production fluid	CO <sub>2</sub>	約 6.0 %
	H <sub>2</sub> S	2~3 ppm
	Chloride ion	100 ~ 200 ppm
	CH <sub>3</sub> COOH	150 ~ 250 ppm
GWR		30,000 Nm <sup>3</sup> /kl
GOR		6,100 Nm <sup>3</sup> /kl

生産井チュービングに用いた API L80 グレード 13%Cr 鋼は、鉄鋼会社の推奨使用温度は 150°Cであった。そのため 180°Cの高温となる坑底部での腐食が懸念された。そこで、3 坑井の改修作業の際に回収された生産井に用いた 13%Cr 鋼チュービングの内面の腐食状況の調査を実施した。3 坑井の生産状況を Table 1-2 に示す。また、3 坑井の生産状況の比較では、チュービング径や生産年数及びチュービング内面の腐食やスケールを測定するためのキャリパーや坑底の温度や圧力を測定するためのワイヤーラインの回数に大きな違いは認められないものの No.3 坑井は長期にわたり生産を停止していた期間が存在している。各チュービングの腐食状況の模式図を Fig. 1-5 に示す。調査した全てのチュービングで腐食が発生しており、深度 1,000m 前後で局部腐食が、坑底では主として全面腐食が発生していた。また、腐食部の写真を Fig. 1-6 に示す。深度 100 m~1,600 m にかけて発生した局部腐食は、ワイヤーライン作業などにより表面皮膜が機械的に破壊されたことにより局部腐食が生じていた。坑底においては、No.3 のチュービングのみ局部腐食が発生していた。No.3 チュービングは浅部でも局部腐食が進行しており、これは長期の生産停止時間が存在したことに関連していると考えられた。

Table 1-2 Production history of 13%Cr SS tubing

No.		1	2	3
TBG Diameter (inch)		3" 1/2	2" 3/8	3" 1/2
Production history	Production year	3.6	4.0	2.8
	Shut in year	0.1	0	4.0
	Total year	3.7	4.0	6.5
Caliper		3	3	3
Wire line work		5	6	4

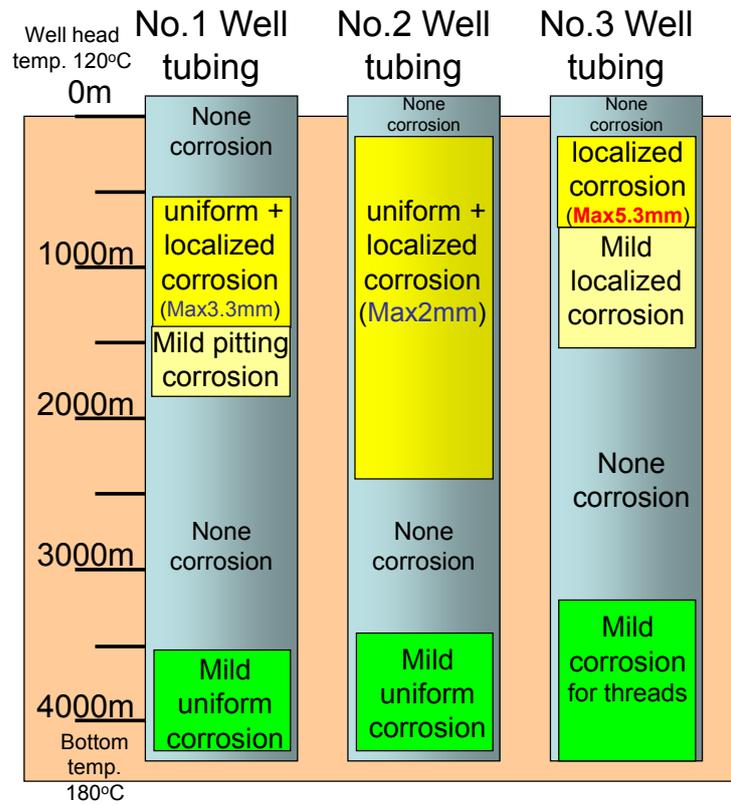
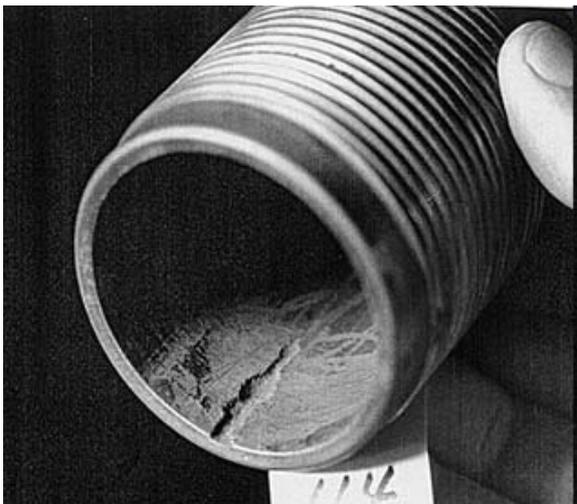
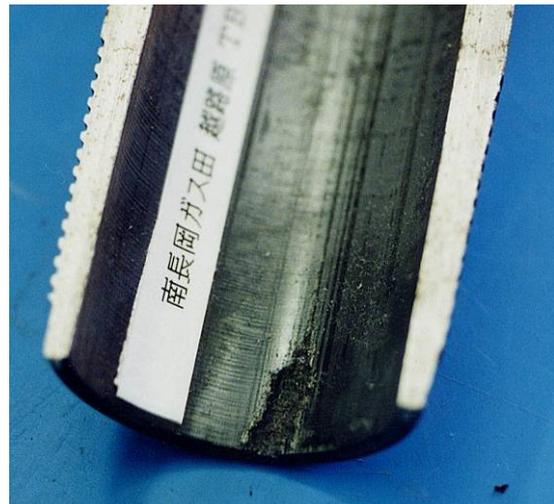


Fig. 1-5 Corrosion profile of 13% Cr SS tubing in Minami-Nagaoka gas field



No.1 well



No.3 well, pin end

Fig. 1-6 Localized corrosion of 13%Cr SS tubings

酸性ガス除去プラント入り口の気水分離装置により分離された生産流体に伴われる凝縮水の分析したところ  $\text{CH}_3\text{COOH}$  が約 200ppm という高濃度で含有されていることが確認された。高圧  $\text{CO}_2$  環境中ではこれら  $\text{CH}_3\text{COOH}$  を主とした有機酸の影響により、坑井の生産停止時の温度低下により pH が 3 前後まで低下するものと推定される。pH の低下は、ステンレス鋼の不動態皮膜を劣化させる。そのような環境で機械的に破壊された不動態皮膜が局部的に再生できず腐食が進行したと考えられる。また、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  の沸点は  $118^\circ\text{C}$  と水より高いため、坑井浅部の温度が  $100\sim 120^\circ\text{C}$  となる付近で  $\text{CH}_3\text{COOH}$  の凝縮により厳しい腐食環境となった可能性も考えられる。

南長岡ガス田における 13%Cr 鋼チューブの腐食事例解析から、 $\text{CO}_2$  腐食環境下における 13%Cr 鋼に対して  $\text{CH}_3\text{COOH}$  が存在することにより腐食が加速されることが判明した。今後の新規ガス田開発に際して、生産流体中への有機酸の存在が、マルテンサイト系ステンレス鋼に対する有機酸の影響を調査することが適性材料の選定や腐食防食の検討に対する大きな要素となる。

### 1.2.2 水溶性ガス田における 13%Cr 鋼チューブの腐食事例

水溶性ガス田の圧入井に用いられた 13%Cr 鋼チューブに腐食が生じた<sup>7,8)</sup>。関東平野南部の地下に広がる水溶性ガス鉱床には、天然ガスと高濃度のヨウ素を含むかん水が存在し、メタンガスを主成分とする天然ガスの採取に加えてヨウ素の回収が行なっている。Fig. 1-7 に示すように各坑井から産出される微量の CO<sub>2</sub> を含む天然ガスおよびヨウ素イオン(I-)を約 100 ppm を含むかん水は、いったん近接のガスセパレータに集められ天然ガスの分離回収を行った後にパイプラインによりヨウ素回収プラントへと送られる。メタンおよびヨウ素を回収したかん水は、地盤沈下を抑制のため一定量を地下へ圧入還元している。

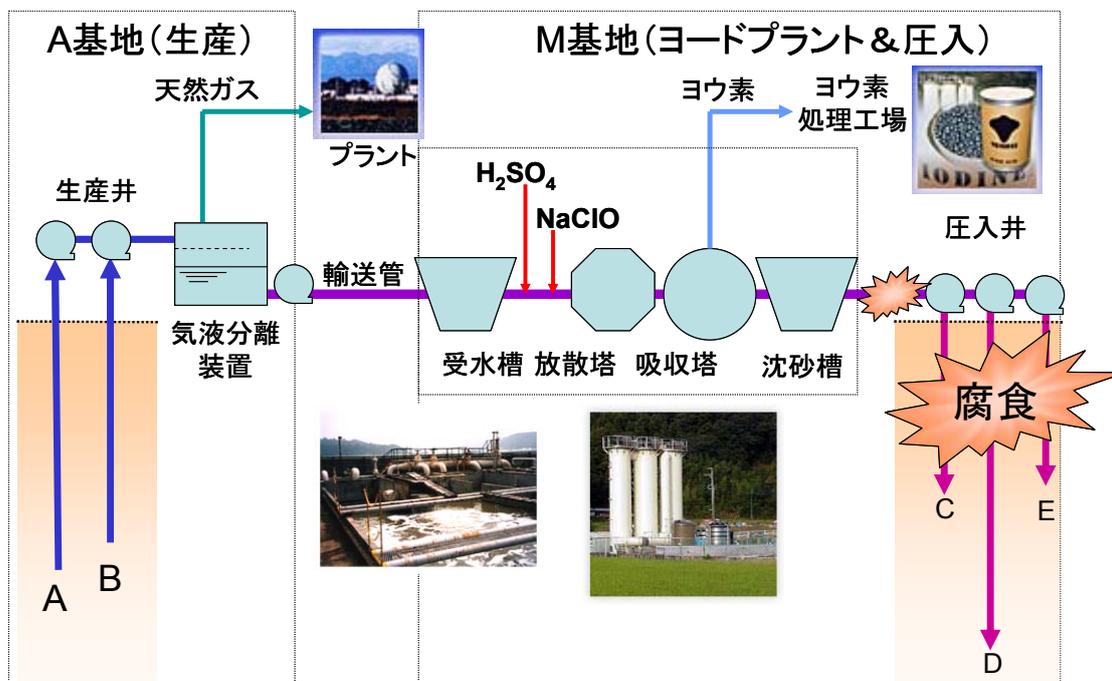


Fig. 1-7 Process flow of iodine recovery plant and water soluble gas field

腐食の発生した圧入坑井は、圧入開始より 4.5 年経過から圧入井近傍の生産井において生産されるかん水のメタンガスの割合の低下が発生した。そこで揚管し調査を行ったところ、管壁に腐食による貫通が複数発生し圧入かん水の漏えい確認された。

回収直後チュービング内面は一様に茶褐色のスライム状の物質に覆われていることが確認されると共に、腐敗臭が感じられた。Fig. 1-8 に引き上げられたチュービング材の腐食部を示す。Fig. 1-8 に示すように 13%Cr 鋼チュービングに多数の貫通孔が確認された。圧入井に用いられたチュービング材の肉厚は 9.5mm であることから最大腐食速度は 2.1mm/y という驚異的な腐食速度であった。13%Cr 鋼の金属表面で不均一に腐食が進行していることおよび、激しい腐食は約 500m より以深でみられたものの、500m 以浅においては、付着物および腐食はほとんど発生していなかった。



Fig.1-8 Corrosion of 13%Cr SS tubings

Table 1-3 に示すように腐食生成物の分析から検出された S 分から微生物誘起腐食(MIC: Microbiologically influenced Corrosion)の可能性が高いと考えられた。微生物腐食の駆動力は、バイオフィーム下での嫌気的環境における微生物の活動による代謝物と、嫌気環境とその他の環境とのマクロセル形成による局所的な環境の固定化によると推定されており、SUS304 や SUS316 等のステンレス鋼においても激しい腐食を誘起させる。

Table 1-3 Elemental analysis of corrosion products and deposits (wt%)

	Fe	Si	S	Ca	Cr	Others
TBG Inner surface deposits	75.9	6.8	12	4.7	0.3	Mn
TBG outer surface deposits	70.1	6	20	3.2	0.1	Al, Mn
TBG outer corrosion product	82.4	4.3	-	0.3	10	Ti, Mn

ヨウ素回収プラントの受入槽と回収後の沈殿槽における浸漬試験および硫酸塩還元細菌(SRB: Sulfate Reducing Bacteria)<sup>9)</sup>培養ボトルによる段階希釈法(API-RP38<sup>10)</sup>)により培養試験により、9ヶ月間に渡り調査を行った結果を Table 1-4 に示す。SRB は原かん水にはほとんど存在しないものの、ヨウ素回収後のかん水に高濃度の SRB が検出された。また、Table 1-5 に示すように、浸漬腐食試験片のバイオフィームからも SRB が確認されており、SRB がバイオフィーム内で繁殖し、生成した H<sub>2</sub>S 濃度が不均一であるため激しい腐食が生じたと考えられる。ヨウ素回収前後での SRB 増殖の原因を調査したところ、ヨウ素回収プラントにおいて pH 調整剤として硫酸(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)を用いたため、SRB が繁殖し、SRB の生成する H<sub>2</sub>S により 13%Cr マルテンサイトステンレス鋼が腐食したことが判明した。そのため、ヨウ素回収プラントでの pH 調整を硫酸から塩酸に変更することにより SRB が大幅に減少され、腐食も抑制されている。

Table 1-4 SRB analysis along process of iodine treatment

Month	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Original Brine	1	2	-	1	1	1	2	1	1
Before Iodine treatment	1	-	3	1	1	1	1	0	0
After Iodine treatment	3	3	3	2	3	2	2	3	3
Before Injection	-	-	-	3	4	4	4	3	3

(数字はボトル数：1 = 1~10cells/ml, 2 = 10~100cells/ml, 3 = 100~1000cells/ml, 4 = 1000~10000cells/ml)

Table 1-5 Elemental analysis of corrosion products (wt%)

Material	Al	Si	P	S	K	Ca	Cr	Mn	Fe
13%Cr SS	0.69	6.23	9.95	48.5	0.45	0.89	0.32		27
Carbon steel	1.05	13.7	-	4.48	0.49	3.53	0.21	0.34	76.1

本事例でも示されるように、 $H_2S$  は必ずしも坑井から産出されるばかりではなく、パイプラインやタンク中での SRB の活動によっても生成される。また、油回収増進法(Enhanced Oil Recovery: EOR) によって圧入される海水によって貯留層中で SRB が活動することにより坑井から産出されるガス中の  $H_2S$  濃度の上昇もしばしば発生しており問題となっている。今後  $CO_2$  の地下圧入が本格的に導入された場合、高圧  $CO_2$  と微生物由来の  $H_2S$  により厳しい腐食環境となることが予想される。しかしながら、圧入油井管用途に用いられるマルテンサイト系ステンレスの適用限界の把握はほとんど行われていないのが現状である。

### 1.3 天然ガス井における環境因子とマルテンサイト系ステンレス鋼に関する従来の研究

マルテンサイト系ステンレス鋼の油井管以外で工業的に用いられる用途は、他のステンレス鋼に比較して非常に限定的である。そのため、オーステナイトやフェライト系ステンレス鋼と比較してマルテンサイト系ステンレス鋼に対する耐食性の研究は圧倒的に少ない。

そこで、従来の研究として、はじめにマルテンサイトステンレス鋼の腐食機構を理解する上で基礎となる炭素鋼に対する  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2\text{S}$  の酸性ガスおよび  $\text{CH}_3\text{COOH}$  の腐食機構を整理し、その後マルテンサイトステンレス鋼の従来研究をまとめた。

#### 1.3.1 天然ガス井における炭素鋼の腐食機構( $\text{CO}_2$ , $\text{H}_2\text{S}$ )

はじめに、天然ガス井における腐食機構として、 $\text{CO}_2$  および  $\text{H}_2\text{S}$  による炭素鋼に対する腐食機構を示す。

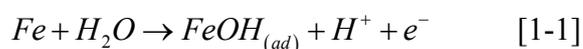
##### 1) $\text{CO}_2$ 腐食機構

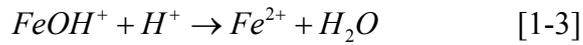
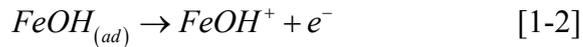
$\text{CO}_2$  は、化石エネルギーを人類が扱うようになった近代において大気への放出が急激に増加した。 $\text{CO}_2$  は温室効果ガスであり、地球温暖化の要因の一つと考えられており削減の対象になっている。そのため  $\text{CO}_2$  の地下圧入 (CCS: Carbon Capture and Storage) による帯水層への固定化は今後積極的に行われていくと考えられ、圧入井におけるチュービングや坑井機器の腐食は大きな問題になると予想される。

鉄の  $\text{CO}_2$  腐食におけるアノード反応は通常酸性環境での腐食と同様に鉄の溶解反応と考えられる。一方、油ガス井において酸素は、長大な年月をかけて鉱物生成の酸化反応にすべて消費されているため無酸素環境とみなせるのでカソード反応は水素発生反応となる。

#### アノード反応

Bockris らが提唱した酸性水溶液中の鉄の溶解反応機構を以下に示す<sup>11)</sup>。



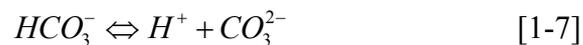
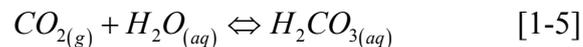


全体反応



ここで、 $FeOH_{(ad)}$ は鉄表面への吸着反応を意味する。通常の酸性環境での鉄のアノード反応のターフェル勾配は  $40mV/decade$  である。温度や  $CO_2$  分圧によって異なるものの  $CO_2$  腐食環境下では腐食生成物として炭酸鉄が生じることにより、アノード反応は腐食生成物の影響を受ける。しかしながら、腐食生成物の影響を受けない環境においては、炭素鋼およびクロム合金鋼のアノード反応のターフェル勾配が  $40mV/decade$  であることが確認されている<sup>12)</sup>。従って、腐食生成物の影響を受けない条件下の  $CO_2$  腐食においては、Bockris 機構により鉄の溶解反応が生じていると考えられる<sup>13)</sup>。

$CO_2$  は地層水および生産される凝縮水中にヘンリーの法則に従い溶存する。溶存した  $CO_2$  は次式のように 2 段階の解離反応を生じる。



25°Cにおける反応式(6)の解離定数  $K_1$  は  $10^{-6.35}$ 、そして、反応式(7)の解離定数  $K_2$  は  $10^{-10.33}$  となる。Fig. 1-9 に水溶液中の各イオン種と pH の関係を示す。pH 5 以下の環境では  $H_2CO_3$  が安定であり  $HCO_3^{2-}$  や  $CO_3^{2-}$  はほぼ存在しないことが分かる。

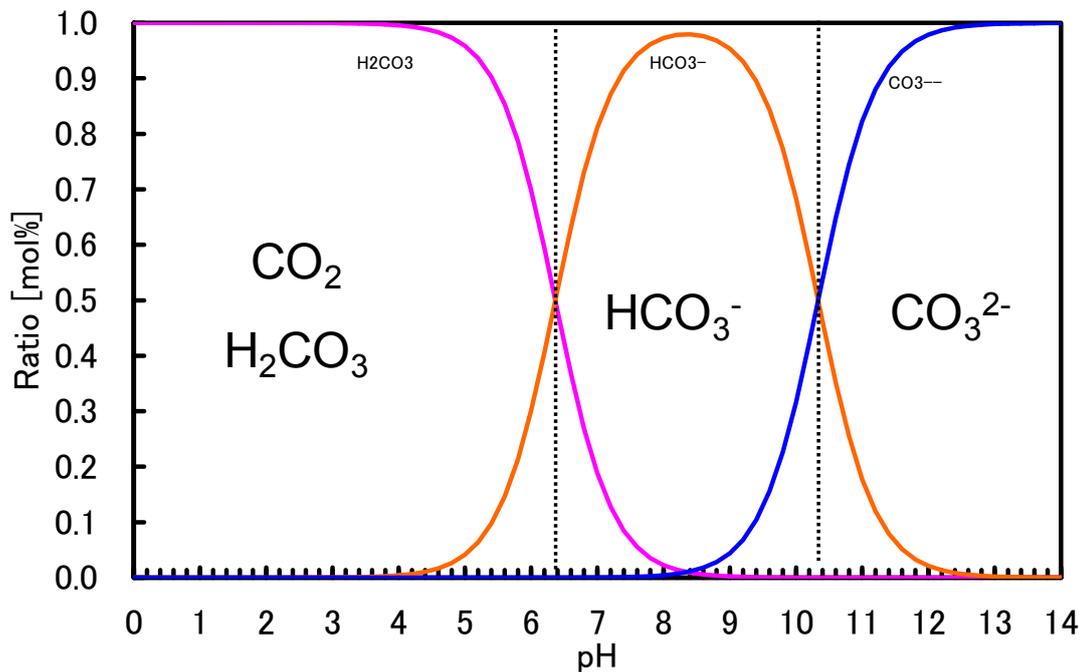


Fig.1-9 Relation between pH and dissociation of CO<sub>2</sub> in aqueous solution

### カソード反応

天然ガス井では酸素は酸化物である鉱物の生成に消費され酸素無しの環境となる。また CO<sub>2</sub> の溶解により pH が低下するため鉄の溶解反応機構におけるカソード反応は水素発生反応となる。



Fig. 1-10 に CO<sub>2</sub> 腐食による炭素鋼製油井管の腐食事例を示す。いわゆるメサコロージョンと呼ばれる虫食い状の腐食形態で、局部的に激しい腐食が生じる。



Fig. 1-10 Typical CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steel

CO<sub>2</sub> 腐食の腐食形態は Fig. 1-11 に示す様に温度により 60℃以下, 60℃~110℃, 110℃以上の3つのタイプに分類することができる.

① 60℃以下

炭酸鉄(FeCO<sub>3</sub>)の溶解度も高く, 腐食生成物の析出も少なくため全面腐食の腐食形態となり, 温度の上昇とともに腐食速度は増加する.

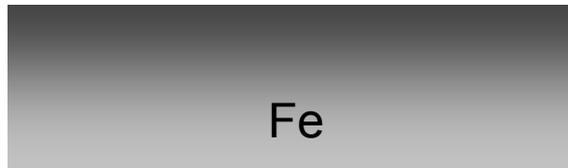
② 60℃~120℃以下

約 60℃~120℃にかけての遷移領域では炭酸鉄の保護性が十分ではなく, 多孔性の炭酸鉄が鋼表面に析出することにより部分的に腐食が抑制されることにより, 虫食い状の局部腐食に至る. 炭酸鉄には電気伝導性が  $7.2 \times 10^8 \Omega$  と高く絶縁体であることから, 炭酸鉄と鋼表面との間でガルバニック効果は作用しない. しかしながら, 炭酸鉄に覆われていない鋼表面には, 炭酸による高い水素イオン供給速度により著しく激しいメサコロージョンが生ずる.

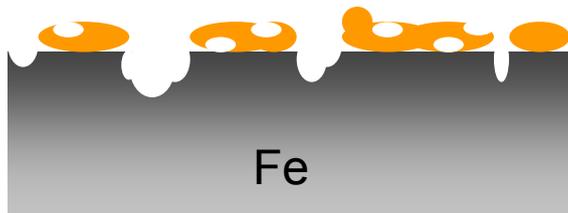
③ 120℃以上

炭酸鉄の溶解度が温度の上昇に伴い更に小さくなるため腐食反応により溶解した鉄イオンが鋼表面で炭酸鉄として速やかに析出し, 緻密な腐食生成物皮膜が金属表面を覆う. そのため, 腐食は著しく抑制される.

1) Under 60°C  
No deposition of corrosion product  
Uniform corrosion



2) 60°C ~ 120°C  
Non adhesive loose particle  
Thick porous film of  $\text{FeCO}_3$   
, deep pitting



2) Over 120°C  
Fine nuclei and protective thin film

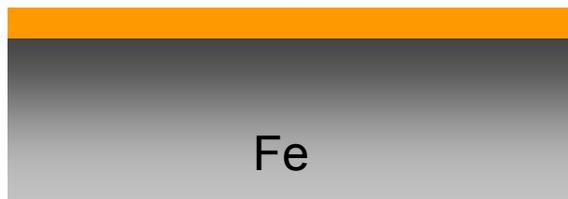


Fig. 1-11 Effect of temperature on mechanism of  $\text{CO}_2$  corrosion

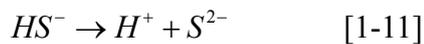
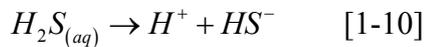
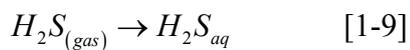
池田ら<sup>12, 14)</sup>は、熱力学計算により求めた  $\text{Fe-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  系のプルベダイヤグララムから、約 120~130 °C 以上の高温環境では炭酸鉄以外にも  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  も安定になり、さらに 250°C では、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が炭酸鉄より安定になることを示した。

炭酸鉄による腐食生成物被膜は、温度変化や流れにより剥離することが知られており、流れが乱れる環境において局部腐食が生じる。

## 2) H<sub>2</sub>S による腐食機構

H<sub>2</sub>S は周期律表の 6B 族に属する硫黄の水素化物である。6B 族には硫黄以外に酸素や Se が属しており、酸素は第 2 周期、硫黄は第 3 周期である。酸素の水素化物である水(H<sub>2</sub>O)は酸素の電気陰性度が 3.5 と大きいため水素結合をつくることができる。しかしながら、H<sub>2</sub>S の場合には、硫黄の電気陰性度が酸素より小さく 2.5 であるため水素結合をつくるまでに至っていない。

H<sub>2</sub>S は水溶液中で次式に示す 2 段階に解離している。



CO<sub>2</sub> 腐食環境に H<sub>2</sub>S が共存すると、一般的に FeS の生成により減肉タイプの腐食が抑制される。サワー環境では高強度鋼の SSC が問題とされるが、炭素鋼の局部腐食も最近注目されている。

1-3-1 に示したように、CO<sub>2</sub> 環境の場合には高流速下で局部腐食が発生しやすいが、サワー環境では高流速及び滞留した環境の双方において局部腐食が発生すると報告されている<sup>17)</sup>。

保護性の硫化鉄が鋼表面に生成すれば、腐食速度を低下させ、水素吸収の障壁となるとともにカソードでの水素発生を抑制する。無酸素の坑井環境で H<sub>2</sub>S が存在し、腐食が生じると S と Fe の比率により 9 種類の硫化鉄が生じる。各硫化鉄の物理的、化学的性質には相違が存在し、常温において FeS および FeS<sub>2</sub> の保護性が高く、Fe<sub>9</sub>S<sub>8</sub> の保護性が低いことが示されている<sup>15)</sup>。代表的な硫化鉄を下に示す。

- Pyrrhotite ; Fe<sub>1-x</sub>S
- Troilite ; FeS
- Mackinawite ; Fe<sub>1+x</sub>S
- Pylite ; FeS<sub>2</sub>

硫化鉄には半導体的性質を有する種類もあり、鋼表面の硫化鉄や炭酸鉄の他の腐食生成物が剥離し金属表面が露出すると、硫化鉄がカソードとして機能し、金属新生面が局所アノードに固定化され、ガルバニック作用により腐食が進展すると推測される。このことは、Meyer によって種々の硫化物を試験片に接触させた実験から確認されている<sup>16)</sup>。

また、 $H_2S$  を含む  $CO_2$  腐食環境下ではマルテンサイト系ステンレス鋼の不動態皮膜が  $CO_2$  腐食環境下と比較して不安定化するという報告<sup>17)</sup>もある。さらに、サワー環境に酸素が混入すると、 $H_2S$  が酸化され元素状硫黄の析出が生じ、局部腐食が加速される。

以上のように、 $CO_2$  腐食環境と比べサワー腐食環境は複雑であるとともに、一旦局部腐食が発生すると、その進行速度は速く、流体の毒性が非常に高いことから、局部腐食の効果的抑制法が強く求められている。

### 1.3.2 マルテンサイト系ステンレス鋼に対する $CO_2$ および $H_2S$ の影響

$CO_2$  腐食に対する合金元素の影響に関しては、多くの研究<sup>12)</sup>が行われており以下のようにまとめられる。

- 鋼へのクロム(Cr)の添加、または、コバルト(Co)および 18%以上のニッケル(Ni)の添加により腐食速度が低下する。
- 炭素 (C) および 10%までの Ni の添加は腐食速度を増加させる。
- モリブデン、マンガン、銅は腐食速度にほとんど影響しない。

Fig. 1-12 に 3.0MPa  $CO_2$  腐食環境における Cr 含有鋼に対する温度の影響を示す<sup>12)</sup>。Cr 含有鋼も炭素鋼と同様に腐食速度が極大値を示す温度が存在する。腐食速度が最大となる温度は、Cr 含有量の増加に従い、高温側へ移行し、また最大腐食速度は低下する。そして、25%Cr 含有鋼では全ての温度域で腐食が生じない。Cr 含有鋼の腐食生成物の主成分は Cr 酸化物( $Cr_2O_3$ )である。Cr 含有鋼に最大腐食速度が存在する理由は、常温においては、Cr 酸化物は炭酸鉄より溶解度が十分に小さいけれども、高温になるに従い炭酸鉄の溶解度は低下することと、250℃では Cr 酸化物と炭酸鉄の安定性が逆転すること起因し、Cr 含有鋼表面に

において Cr 酸化物により、抑制された鉄の溶解と  $\text{FeCO}_3$  の生成条件を満たす温度が高温側に移行するためと考えられる。

0.001MPa の  $\text{H}_2\text{S}$  を含有する高塩化物  $\text{CO}_2$  環境において、13%Cr 鋼は活性溶解を示す<sup>12)</sup>。また、Fierro らは、 $\text{CO}_2$  腐食環境では 13%Cr 鋼の表面に Cr の濃化が確認されたが、 $\text{H}_2\text{S}$  を含む  $\text{CO}_2$  環境で Cr の濃縮は生じないことを示した。Cr は硫化物をつくらないため  $\text{H}_2\text{S}$  を含む環境では、Cr だけでは十分な自己修復被膜を生成できないと考えられる。

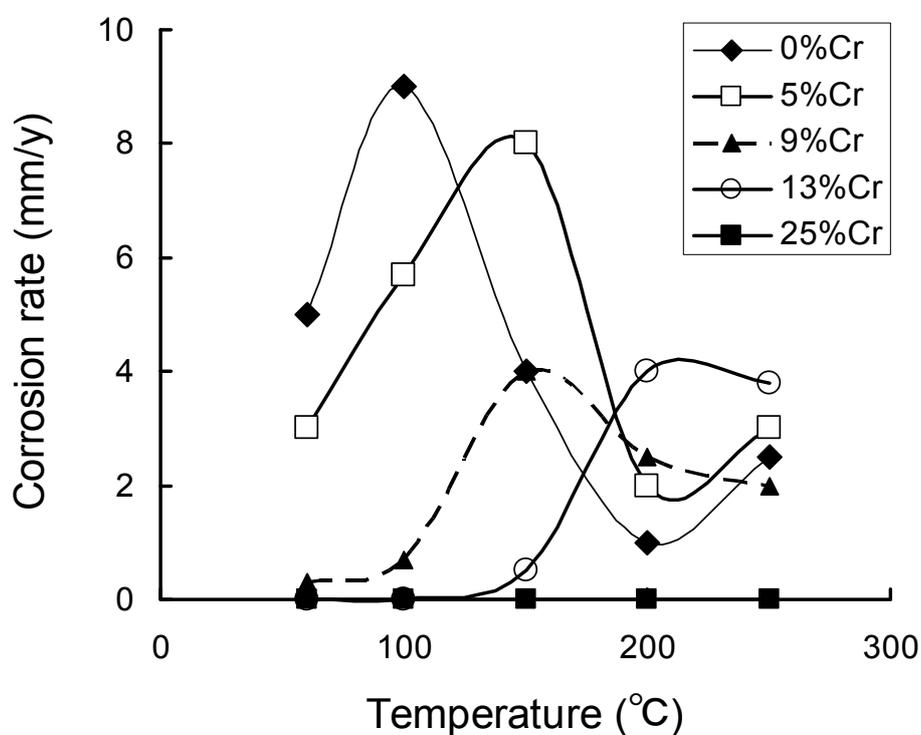


Fig. 3-12 Influence of temperature on corrosion rate of chromium-bearing steels

### 1.3.3 天然ガスに含まれる CH<sub>3</sub>COOH

坑井から産出される天然ガス中には、軽質の油分や地層水の他に多くの物質を含んでいる。腐食に関連する物質としては、代表的な CO<sub>2</sub> や H<sub>2</sub>S 意外にも CH<sub>3</sub>COOH やプロピオン酸などの有機酸や水銀、ストロンチウム等を含有している。それらの不純物のうち有機酸類、特に CH<sub>3</sub>COOH は坑井の腐食を促進する物質として注目されている。

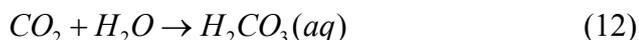
CH<sub>3</sub>COOH などの有機酸は、日本をはじめインドネシア、北オーストラリアの坑井から産出される原油、天然ガスに随伴する。有機酸が他の地域と比較して東南アジア地域の地層より多く随伴される理由として、一説には地層が若いためとも言われているが、H<sub>2</sub>S の起源と同様に正確な起源は不明である。

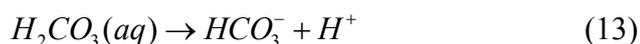
有機酸 (Organic acid) は有機化合物の酸の総称であり、ほとんどの有機酸はカルボキシル基 (-COOH) を持つ。また、スルホン酸は比較的強い有機酸で、スルホン基 (-SO<sub>3</sub>H) を持っている。Table 1-6 に各有機酸の名称と化学式を示す。

強酸性の無機酸 (鉱酸) が水中で容易に解離するのに対し、一般に有機酸は弱酸であり水中でもほとんど解離しない。蟻酸や CH<sub>3</sub>COOH のような分子量の小さい有機酸は水に溶けやすいが、エナント酸のような分子量の大きい分子は溶けにくい。一方、ほとんどの有機酸は有機溶媒に対してはとても溶けやすい。有機酸は塩酸やフッ化水素酸のような無機酸に比べて金属と反応しにくい。そのため有機酸による反応は高温・長時間で行われる。

Table 1-7 は国内のある天然ガス田のプラント入口の生産流体中に含まれる有機酸濃度の測定結果である。CH<sub>3</sub>COOH が 160~200 ppm と最も多く含まれ、次にプロピオン酸が多く含まれる。これらの傾向はフィールドによって異なるが、沸点の低い蟻酸などは含有量が少ない場合が多いようである。沸点が 113℃ の CH<sub>3</sub>COOH および高分子量の有機酸は、水よりも先に凝縮する。そのため、坑底からの生産流体に生じる温度勾配により CH<sub>3</sub>COOH 濃度が高まる箇所が存在する。しかしながら、坑井およびパイプラインの温度と圧力は生産状況に大きく左右されるため有機酸の濃縮箇所の特定は困難である。

CO<sub>2</sub> および CH<sub>3</sub>COOH は凝縮水や生産水中で以下のように解離する。





Crolet らは、ガラス pH 電極を用いて、74°Cまでの高分圧の CO<sub>2</sub> を含有する水溶液の pH を測定しているが、未だ高温高压環境の pH を実測した報告はない。高温の pH の推定は、Crolet および Pitzer によるプレディクトモデルが提唱されている。Pitzer らのモデル<sup>18)</sup>により求めた 2.0 MPa CO<sub>2</sub> 環境の 25~180°Cにおける各 CH<sub>3</sub>COOH 濃度と pH の関係を Fig. 1-13 に示す。温度の上昇に伴い pH は上昇するものの、CH<sub>3</sub>COOH の存在により pH が 3 を下回る環境になることもあり得る。しかしながら、高温高压環境で使用できる pH 電極と信頼性の高い照合電極の取り扱いが非常に難しいため、これまでプレディクトモデルの pH は高温では実証されておらず、100°C以下または Crolet らの高压のデータと検証されているだけである。

Table 1-6 Chemical formula and name of each organic acid

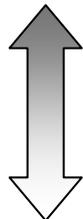
名 称	Common name	化学式	溶解度
蟻酸	Formic acid	HCOOH	 大       小
酢酸	Acetic acid	CH <sub>3</sub> COOH	
プロピオン酸	Propionic acid	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	
酪酸	Butyric acid	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	
吉草酸	Valeric acid	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	
カプロン酸	Caproic acid	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	
エナント酸	Enanthic acid	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOH	

Table 1-7 Concentration of organic acids in plant inlet (ppm)

分子名	ppm
蟻酸	0.9
酢酸	190
プロピオン酸	39
酪酸	46
吉草酸	12

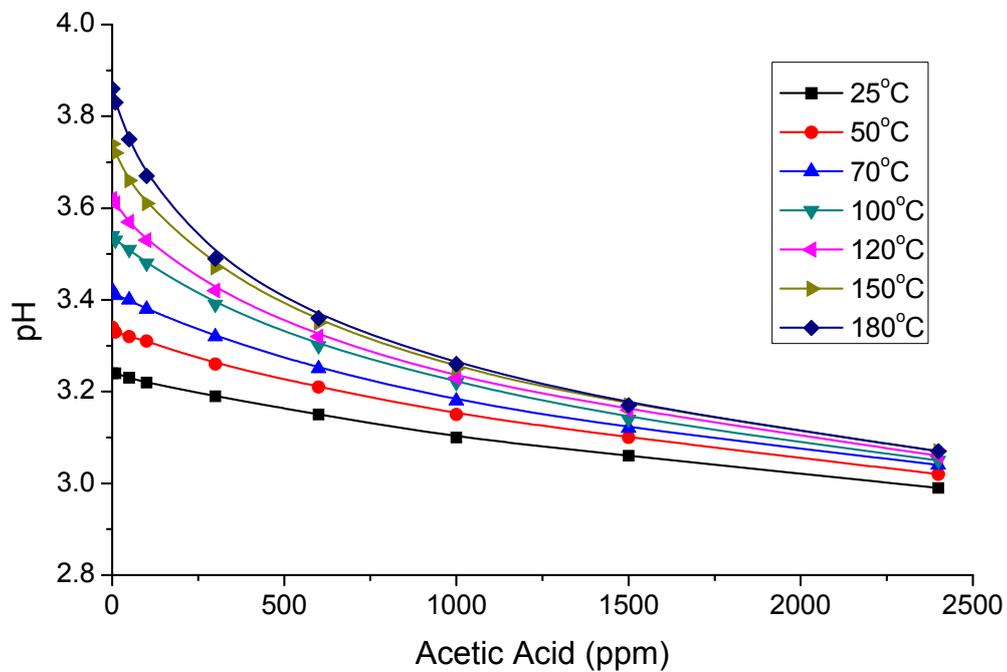


Fig. 1-13 Influence of temperature and concentration of  $\text{CH}_3\text{COOH}$  for pH

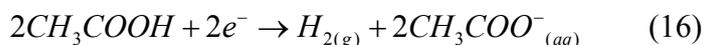
#### 1. 3. 4 炭素鋼に対する $\text{CH}_3\text{COOH}$ の影響

炭素鋼の  $\text{CO}_2$  腐食環境における  $\text{CH}_3\text{COOH}$  の影響の研究は 80 年代より開始された。天然ガス開発において有機酸による  $\text{CO}_2$  腐食に対する影響が最初に認識された事例は、海洋の海底仕上げによる天然ガス坑井および海底集ガスライン

においてである。海底パイプラインでは坑井より産出される高温高压の天然ガスが海水に接することによる急速な温度低下が生じる。温度の低下に伴い生産流体に含まれる水分が凝縮し、CO<sub>2</sub>が溶解した凝縮水にCH<sub>3</sub>COOHが溶解することにより腐食を助長しTop of Line Corrosion<sup>19,20)</sup>と呼ばれるパイプ上面に直線的に腐食する現象が発生する。

Schmittらの研究<sup>21)</sup>によれば、CO<sub>2</sub>腐食環境においてCH<sub>3</sub>COOHの存在により炭素鋼の全面腐食速度が増加することが報告されている。また、pH 4より低い環境においてCH<sub>3</sub>COOHが存在することによりCO<sub>2</sub>腐食の腐食速度が大幅に上昇し、pH6では効果が消失することから、CH<sub>3</sub>COOHの炭素鋼に対する影響は、CH<sub>3</sub>COOHでありCH<sub>3</sub>COOHイオンでないことが判明している。

CH<sub>3</sub>COOHの腐食への影響は2つ考えられる。一つは、水素イオンの供給源になることである。もう一つは、炭酸と同様に鋼表面でのCH<sub>3</sub>COOHの直接還元反応である。Garsanyら<sup>22)</sup>はCH<sub>3</sub>COOHの存在による激しい腐食に対して次式の様な直接還元反応機構を提唱している。



式(15)および(16)は水素イオンとCH<sub>3</sub>COOHの還元反応である。式(17)はアノード反応による金属表面での鉄の溶解である。

また、Croletら<sup>23)</sup>は、微量のCH<sub>3</sub>COOHが存在する環境における鋼表面の主な腐食生成物はFeCO<sub>3</sub>ではなく高い溶解度を有する酢酸鉄であるとしている。一方で、Georgeら<sup>24)</sup>の最近の研究では、炭酸鉄スケールの生成にはCH<sub>3</sub>COOHはほとんど影響しないと報告しており、炭素鋼に対するCH<sub>3</sub>COOHの影響も十分に解明されているとはいえない。

### 1.3.5 マルテンサイト系ステンレス鋼に対するCH<sub>3</sub>COOHの影響

CO<sub>2</sub>腐食環境におけるマルテンサイト系ステンレス鋼に対してCH<sub>3</sub>COOHの影響を評価した従来の研究はきわめて少ない。

巴ら<sup>25)</sup>は、13%Cr 鋼は CO<sub>2</sub> 腐食環境において CH<sub>3</sub>COOH の添加により pH が低下することにより不動態皮膜が劣化することをアノード分極測定より示した。また、13%Cr 鋼の機械的に破壊された不動態皮膜が、酸素の無い環境で再生されず孔食が成長したと結論づけた。しかしながら、不動態皮膜劣化に対する pH の低下の影響は大きいものの、Cr 酸化物皮膜は酸素のない環境でも水から供給される酸素により再生されることから、CH<sub>3</sub>COOH の存在による局部腐食進行には、別の不動態皮膜劣化機構が機能したと考えられる。

Moreira ら<sup>26)</sup>は、13%Cr 鋼に Ni と Mo を添加した Modified 13Cr 鋼が CH<sub>3</sub>COOH が存在する CO<sub>2</sub> 腐食環境において、電気化学測定および重量減試験の全ての環境で 13%Cr 鋼より良い耐食性を維持することを示した。また、温度の 125 から 175°C への上昇により M13Cr 鋼および 13%Cr 鋼の腐食速度は上昇すること、および、全ての温度と流速環境下で M13Cr 鋼は低い腐食速度を維持することを示した。一方で、13%Cr 鋼は 125°C の流動環境下と 150°C の静止環境下で高い腐食速度が観測され、電気化学測定と重量減試験から得られた腐食速度は流れに大きく影響されることを示した。

また、Joosten ら<sup>27)</sup>は、13%Cr 鋼は CH<sub>3</sub>COOH のある環境で局部腐食を起こすこと、また M13Cr 鋼は CH<sub>3</sub>COOH 0.01M、温度 95°C の環境で良好な耐食性を維持することを示した。しかしながら、これらの論文では、13%Cr 鋼および M13Cr 鋼の腐食機構に対する CH<sub>3</sub>COOH の影響についてはなんら検討されていない。

Yin ら<sup>28)</sup>は 3.5%NaCl 溶液への CH<sub>3</sub>COOH の添加によりカソードの限界電流が増加することを示した。また、CH<sub>3</sub>COOH の存在により自然電位が上昇および、アノード電流密度は増加を示した。同時にナイキスト・プロットの半円の直径が CH<sub>3</sub>COOH 濃度の増加とともに減少することを示した。電流密度と時間の log-log グラフより、初期の安定な酸化被膜が壊され孔食が成長すると考察した。加えて、CH<sub>3</sub>COOH 濃度の上昇の伴い鋼表面の孔食が増加しており、孔食の形状から浸透(penetration)と酸溶解(acid-activation)との双方の効果があると結論づけている。しかしながら、浸透や酸溶解に対する機構については考慮されておらず、事象論的な考察にとどまっている。

植田ら<sup>29)</sup>は、3.0 MPa CO<sub>2</sub> の環境において 0.5% CH<sub>3</sub>COOH の影響を炭素鋼から 13%Cr 鋼まで評価した。炭素鋼から 1%および 2%Cr 鋼では CH<sub>3</sub>COOH の存在により腐食速度が大幅に増加した。9Cr 鋼および 13%Cr 鋼では Fig. 1-14 に示

すように、CO<sub>2</sub> のみの環境で生じる最大腐食速度が CH<sub>3</sub>COOH の影響により無くなり、温度の上昇とともに腐食速度が上昇することを見いだした。このことから CH<sub>3</sub>COOH の存在がマルテンサイト系ステンレス鋼に対して異なる腐食機構であることを示唆している。CH<sub>3</sub>COOH の影響を pH と炭酸鉄の生成について検討し、Fig. 1-15 に示すように CH<sub>3</sub>COOH の存在が pH を低下させる以外にも Fe<sup>2+</sup> の溶解度を上昇させることを熱力学計算より見いだした。一方で、9Cr 鋼および 13Cr 鋼に対する腐食機構に対する詳細な検討は無く、また CH<sub>3</sub>COOH の不動態皮膜に対する影響も考慮されていない。

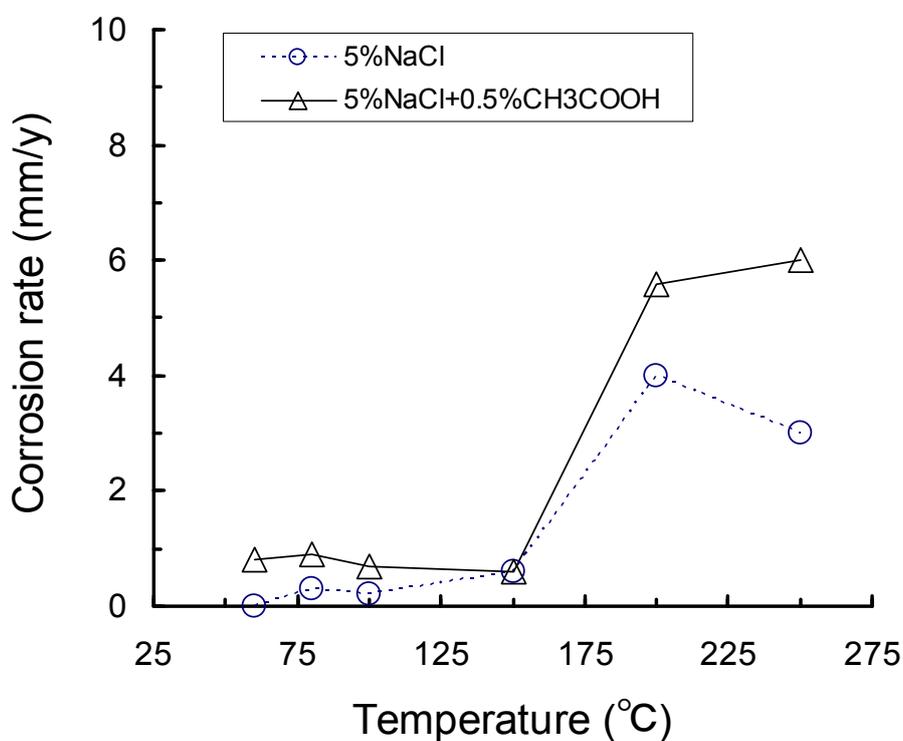


Fig. 1-14 Influence of CH<sub>3</sub>COOH on corrosion rate of 13%Cr SS

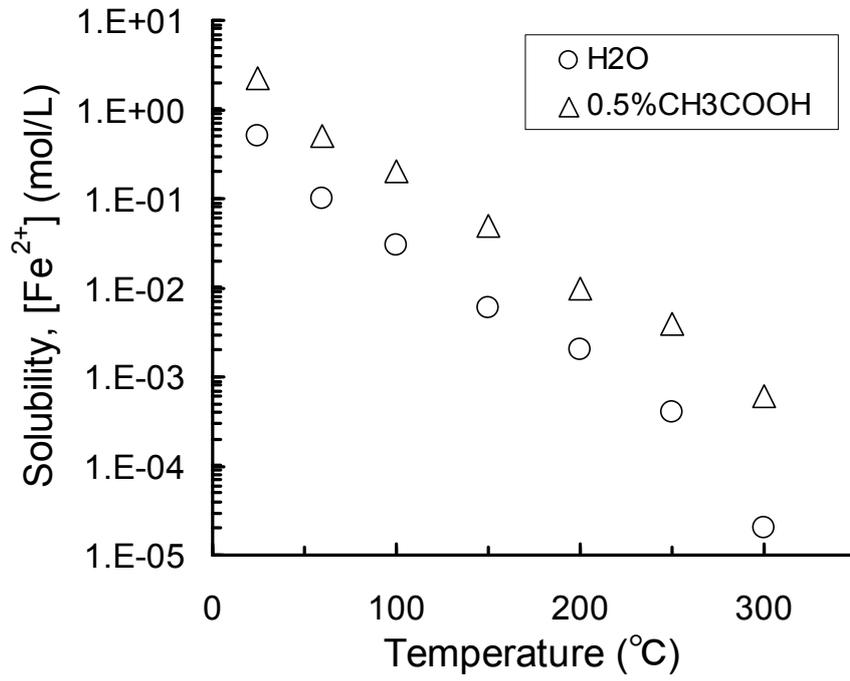


Fig. 1-15 Solubility of Fe<sup>2+</sup> by thermodynamic calculation (3.0MPa CO<sub>2</sub>)

### 1.3.6 応力腐食割れ機構

高温 CO<sub>2</sub> 腐食環境におけるマルテンサイト系ステンレス鋼の応力腐食割れに対しては、地層水や坑井の仕上げ流体中における応力腐食割れの研究が行われているものの CH<sub>3</sub>COOH の影響を評価した研究はほとんどない。

木村ら<sup>30)</sup>は、坑井仕上げ流体を模擬した高温 CO<sub>2</sub>・高塩化物イオン環境においてマルテンサイト系ステンレス鋼の割れ挙動を評価した。カソードまたはアノードに電位を分極させた定歪速度引張試験(SSRT)を行い、アノード分極により腐食が加速することから、APC 型の腐食であると結論づけた。一方で、朝日ら<sup>31)</sup>は、Cr 鋼の応力腐食割れ機構は、孔食発生後に孔食底からの水素侵入による水素脆化であると考察している。しかしながら、孔食内部はアノードとなるため水素が孔食内部で生成する確率は非常に低いため、き裂進展挙動が水素脆化である可能性は低いと考えられる。

Cayard ら<sup>32)</sup>は、13%Cr 鋼の割れ感受性を pH と温度から評価し、pH が 4.2 を超えると割れ感受性は低下することを示した。また、13%Cr 鋼の割れ機構は、100℃以下では H<sub>2</sub>S 応力腐食割れが主要因となり、100℃以上では水素の影響はなくなり H<sub>2</sub>S 応力腐食割れは発生しないと報告した。H<sub>2</sub>S と CO<sub>2</sub> の割れに対する影響は、系の pH を低下させることであるとし、塩化物イオンの影響は、不動態皮膜の破壊と局部腐食の発生であると考察している。また、塩化物イオンと H<sub>2</sub>S の共存により局部腐食感受性が上昇することを示した。マルテンサイト系ステンレス鋼は水素脆化に対する感受性が高いため、高温でも低 pH 環境においては、水素発生型の腐食により水素が供給されることにより割れに寄与する可能性も十分に考えられる。しかしながら高温・低 pH における割れ機構に対する水素の寄与に関しては十分に検討されておらず、また塩化物イオンと H<sub>2</sub>S の共存による相互作用に関しては検討されていない。

植田ら<sup>33)</sup>は、塩化物イオンと H<sub>2</sub>S が存在する環境で Ni 合金の応力割れ感受性に対する Mo の影響を評価した研究において、Fig. 1-16 に示すように 0.5%の CH<sub>3</sub>COOH が存在することにより応力割れ感受性が増加することを示した。0.5% CH<sub>3</sub>COOH 添加は腐食試験における緩衝溶液として NACE の規格に採用されており、油井管の H<sub>2</sub>S 割れや応力腐食割れ感受性評価には一般的に用いられている。マルテンサイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ感受性に対しても CH<sub>3</sub>COOH

が影響を与えるならば、応力腐食割れ試験の緩衝溶液とした場合、過大に評価される可能性が考えられる。

坂本ら<sup>34)</sup>は、油井管用 M13Cr 鋼の硫化物割れ特性に及ぼす環境因子、材料因子の影響を 25°C から 125°C までの CO<sub>2</sub> および微量 H<sub>2</sub>S 環境中で評価した。孔食および割れの感受性に影響する環境因子としては、H<sub>2</sub>S 分圧が支配的であるとし、塩化物イオンも孔食感受性を高めることから重要な因子だが 200ppm 以上で飽和することを示した。また、塩化物イオンと H<sub>2</sub>S と比較して pH の割れに対する影響は軽微であり、125°C 以上では全面腐食形態となり環境因子の影響は認められないと考察した。M13Cr 鋼の孔食および割れ感受性に影響する材料因子としては、鋼成分の影響が支配的であり、Mo の添加がきわめて有効であると考察し、材料強度の影響は認められないと結論づけた。

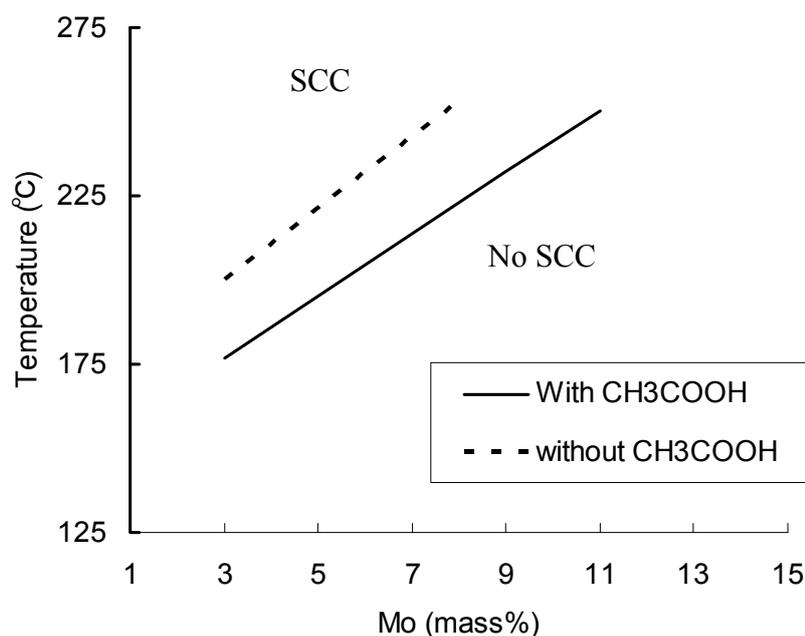


Fig. 1-16 Relation between temperature and Mo content on SCC resistance

#### 1.4 従来研究における未解決課題

高温  $\text{CO}_2$  および  $\text{CH}_3\text{COOH}$  存在下の pH(水素イオン濃度)は、高温のイオン種のエン트로ピーなどの熱力学データが不足しているため、pH の理論的計算も外挿による値を用いて計算される。また、高温のエン트로ピーの推定もいくつかのモデルが提唱されている。一方で、高温高压の環境で pH の実測を行うために必要な pH 電極は研究されているものの実用に耐えうる電極は開発されていない。そのため坑井腐食環境の pH は、未だ実測されていない。そこで、新たに開発した高温高压用 pH 電極 (Pd-Ag)を用いて実測を行い、提唱されたモデルとの比較および更なるモデルの検討する必要がある。

$\text{CO}_2$  腐食環境におけるステンレス鋼の皮膜劣化に対する  $\text{H}_2\text{S}$  の共存の効果については未だに不明な点が多い。腐食により鋼表面で  $\text{FeS}$  が生成されることにより局部的に Cr 不動態皮膜が阻害され、局部腐食が発生すると考えられるものの多様な  $\text{Fe}_x\text{S}_y$  が存在するため評価が著しく困難である。

$\text{CH}_3\text{COOH}$  の炭素鋼に対する影響は広く調査されているが、Cr 皮膜に対する  $\text{CH}_3\text{COOH}$  の影響を詳細に調査した報告はほとんどなく、腐食機構についても議論されていない。 $\text{CH}_3\text{COOH}$  の存在は、pH の低下、 $\text{Fe}^{2+}$  の溶解度の上昇以外にも、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  のキレート作用および Cr 錯体を形成することによる腐食皮膜からの Cr 濃度の低下などの影響を調査し明らかにする必要がある。

マルテンサイト系ステンレス鋼の高温  $\text{CO}_2$  腐食環境での応力腐食割れ機構に対する  $\text{CH}_3\text{COOH}$  の影響を評価した報告はなく、高温  $\text{CO}_2$  腐食に対する応力腐食割れ機構に対する水素の影響についても詳細に調査した報告はない。100°C以上では水素脆化は発生しないと言われているが、高温の SCC の進展に関しても水素が関与していること明らかにすることにより SCC 抑制に応用できる可能性が考えられる。

## 1.5 本研究の目的と本論文の構成

天然ガス開発において、油井管材料は貯留層への到達と生産を目的とする機械的性質を得ることが最重要事項である。しかしながら、その次に必要な性能として耐食性が求められる。しかしながら、エネルギー開発における事故、例えばメキシコ湾の原油流出のような事故が発生すれば甚大な被害が発生する。そのためにも腐食が原因となる事故の発生は防がなければならない。一方では、海底仕上げの坑井の油井管交換は莫大な費用と時間がかかる。

現在の油井管の材料選定において NACE MR0175 による  $\text{CO}_2$  および  $\text{H}_2\text{S}$  分圧に関する規格があるのみであり、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  などの有機酸の存在は考慮されていない。また、マルテンサイト系ステンレス鋼に対する詳細な基準はない。そのため、オーバースペックの材料を選定することを余儀なくされている。

環境因子においては、未だに実測されていない高温高压  $\text{CO}_2$  環境の pH を実測法はマルテンサイト系ステンレス鋼の使用条件を決定するための基本的な情報である。マルテンサイト系ステンレス鋼の  $\text{CO}_2$  腐食に及ぼす  $\text{CH}_3\text{COOH}$  と  $\text{H}_2\text{S}$  の腐食機構への影響を明らかにすることにより、マルテンサイト系ステンレス鋼の寿命予測が可能となれば、その環境に応じた材料の選定が可能となり、コストダウンが見込める。また、マルテンサイト系ステンレス鋼の  $\text{CO}_2$  腐食環境における適用限界の把握と、これまで使用されていない領域への用途拡大につながる。そこで本研究では、13%Cr マルテンサイト系ステンレス鋼および近年開発されたマルテンサイト系ステンレス鋼 (Modified 13Cr, 15Cr 鋼) に着目し、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  と  $\text{H}_2\text{S}$  の腐食機構の解明、特に不動態皮膜の劣化挙動と腐食生成物の生成について明らかにするとともに防食法の検討を試みた。

本論文の構成のフロー図を以下に示す。論文は 6 章より構成されている。

第 1 章では、研究の背景、目的および本論文の構成について記述している。

第 2 章では、パラジウム銀水素化物 pH 電極の開発と外部照合電極法の熱力学的検討を行うことによりガス井の高温  $\text{CO}_2$  環境の pH の測定法を確立した。

第 3 章では、天然ガス開発に用いられるマルテンサイト系ステンレス鋼の不動態皮膜劣化と腐食生成物に対する温度と塩化物イオンの影響を評価するとと

もに金属表面に生成した腐食生成物の組成から合金組成と添加物の効果に関して検討した。また、高温水環境での電気化学測定から不動態皮膜の安定性を評価し、合金元素成分の炭素低減による Cr 炭化物の析出抑制が不動態皮膜への有効 Cr 濃度を上昇させ、不動態皮膜の安定に大きく影響することを明らかにした。

第 4 章では、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  と  $\text{H}_2\text{S}$  の単独および共存による不動態皮膜の劣化機構を評価し、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  の存在による pH の低下と  $\text{Fe}^{2+}$  の溶解度の上昇を生じさせることにより、 $\text{H}_2\text{S}$  の腐食を促進する相乗効果作用を明らかにした。

第 5 章では、マルテンサイト系ステンレス鋼の割れ感受性に及ぼす塩化物と  $\text{CH}_3\text{COOH}$  の影響について定歪速度引張試験法により評価し、塩化物イオン濃度は割れ感受性に対して大きく影響するが  $\text{CH}_3\text{COOH}$  は影響を与えないことを明らかにした。また、定歪速度引張試験と同時に電気化学的測定を行えるよう改造し、高温  $\text{CO}_2$  腐食環境での割れ進展挙動に対する水素寄与の可能性を評価した。2 章で開発・実測した外部照合電極による割れ進展時の電位測定から水素発生型の腐食現象であることが確認されると共に、破面近傍に高い残留水素が検知された。高温  $\text{CO}_2$  腐食環境における水素が関与する割れ進展モデルを提唱した。

第 6 章「総括」では、本研究で明らかになった点と今後の展望を総括した。

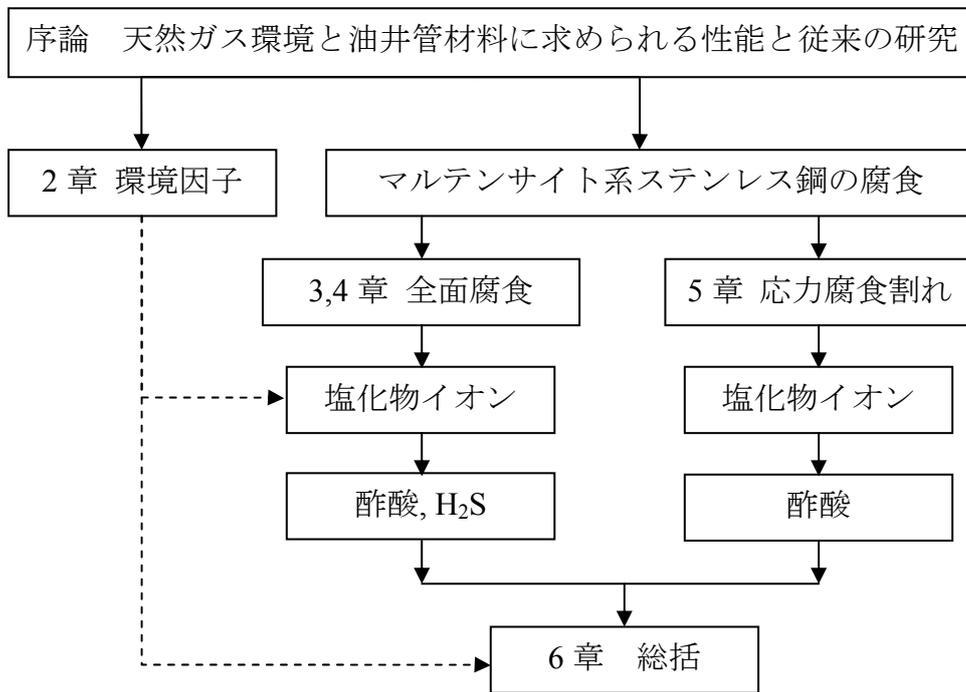


Fig. 1-17 The rest of paper

## 第 1 章の参考文献

- 1) H. Amaya, K. Kondo, H. Hirata, CORROSION/98, Paper No. 113, 1998
- 2) M. Ueda, T. Kushida, K. Kondo and T. Kudo, CORROSION/92, Paper No. 55, 1992
- 3) M. Kimura, T. Tamari, Y. Yamazaki and K. Sakata, CORROSION/2005, Paper No. 05108, 2005
- 4) H. Takabe, K. Kondo, H. Amaya, T. Ohe, Y. Otome, S. Nakatsuka and M. Ueda, CORROSION/2012, Paper No. 1277, 2012
- 5) M. Kimura, K. Shimamoto, EuroCorr2011, paper No. 4538, 2011
- 6) 巴保義, 佐藤憲明, 石油技術協会誌, Vol.70, No.5, 2005
- 7) 砂場敏行, 清水 誠, 宮田義一, 朝倉祝治, 篠原 正, 八高隆雄, 巴 保義: 水溶性天然ガス田圧入系における 13%Cr 鋼チューブの腐食事例、石油技術協会協会誌(2013) Vol. 78, No.5
- 8) 砂場敏行, 清水 誠, 宮田義一, 朝倉祝治, 篠原 正, 八高隆雄, 巴 保義: 水溶性天然ガス田圧入系における微生物誘起腐食による 13%Cr 鋼の腐食と対策、石油技術協会協会誌(2013) Vol. 78, No.5
- 9) M. Stephenson, L. H. Stickland, Hydrogenase: The reduction of sulphate to sulphide by molecular hydrogen. Biochem. Jour., 25, 215-220, 1930
- 10) API RP 38, Recommended Practice for Biological Analysis of Subsurface Injection Waters, American Petroleum Institute, 1975
- 11) J. O. Bockris, D. Drazic, A. R. Despic, Electrochem. Acta, No.4, p.325, 1961
- 12) A. Ikeda, M. Ueda, S. Mukai, CO<sub>2</sub> Corrosion Behavior and Mechanism of Carbon Steel and Alloy Steel, "Advances in CO<sub>2</sub> Corrosion", p.39, NACE, 1984
- 13) C. DeWaard, D. E. Milliams, CORROSION, Vol.31, No.5, p.177, 1975
- 14) A. Ikeda, S. Mukai and M. Ueda, Corrosion/84, Paper No. 289
- 15) J. B. Sardisco and R. E. Pitts, Corrosion, Vol. 21, p245, 1965
- 16) F. H. Meyer, O. L. Riggs, R. I. McGlasson and J. D. Sudbury, Corrosion, Vol.14, p.109, 1958
- 17) A. Ikeda, M. Ueda, S. Mukai, Corrosion/85, Paper No.29, 1985

- 18) Pitzer, K.S. (editor), "Activity coefficients in electrolyte solutions (2nd ed.). C.R.C. Press. 1991
- 19) Y. M. Gunaltun, D. Supriyam, J. Achmad, CORROSION/99, Paper No. 36, 1999
- 20) Y. M. Gunaltun, D. Larrey, CORROSION/2000, Paper No. 71, 2000.
- 21) G. Schmitt, M Horstemeier, CORROSION/2006, Paper No. 06112, 2006
- 22) Y. Garsany, D. Pletcher and B. Hedges, CORROSION/2002, Paper No. 02273, 2002
- 23) J.-L. Crolet, N. Thevenot, A. Dugstad, CORROSION/99, Paper No. 24, 1999
- 24) K.S. George and S. Nesic, CORROSION, Vol.63, p.178, 2007
- 25) 巴保義、清水誠、南長岡ガス田における 13%Cr 鋼チューブの二酸化炭素腐食に対する CH<sub>3</sub>COOH の影響, 石油技術協会 Vol.70, No.4, 2005
- 26) R.M. Moreira a, C.V. Franco a, C.J.B.M. Joia b, S. Giordana c, O.R. Mattos c, The effects of temperature and hydrodynamics on the CO<sub>2</sub> corrosion of 13Cr and 13Cr5Ni2Mo stainless steels in the presence of free acetic acid, Corrosion Science 46 (2004) 2987–3003
- 27) M. W. Joosten, J. Kolts, and J. W. Hembree, Organic Acid Corrosion in Oil and Gas Production, CORROSION2002 Paper No. 02294, 2002
- 28) Z. F. Yin & W. Z. Zhao & W. Tian & Y. R. Feng & C. X. Yin, Pitting behavior on super 13Cr stainless steel in 3.5% NaCl solution in the presence of acetic acid, J Solid State Electrochem. (2009) 13:1291–1296
- 29) M. Ueda and H. Takabe, Effect of organic acid on CO<sub>2</sub> corrosion of carbon and Cr bearing steels, CORROSION/98, Paper No.35, 1998
- 30) M. Kimura, K. Sakata a d K. Shimamoto, SCC Performance of Martensitic Stainless Steel OCTG in Packer Fluid Environments, CORROSION2006, Paper No. 06137, 2006
- 31) H. Asahi, T. Hara, M. Sugiyama, Corrosion performance of modified 13Cr OCTG, CORROSION/96, Paper No. 61, 1996
- 32) M. S. Cayard, R. D. Kane, Serviceability of 13Cr Tubulars in Oil and Gas Production Environments, CORROSION/98, Paper No. 98112, 1998
- 33) M. Ueda, T. Kudo, Evaluation of SCC Resistance of CRAs in Sour Service, CORROSION/91, Paper No. 2, 1991

- 34) 坂本俊治, 朝日均, 巴保義, 宮田和明, 油井管用スーパー13Cr 鋼の SSC 特性に及ぼす環境因子, 材料因子の影響, 石油技術協会 Vol. 67, No.2, 2002

## 第2章 天然ガス井環境の pH および電気化学測定

### 2.1 緒言

pH は腐食反応を支配する環境因子の中で最も重要な因子の一つである。環境の pH は炭素鋼の腐食反応機構だけではなく、ステンレス鋼の不動態皮膜や割れについても主要な役目を果たす。一方で、腐食電位など電気化学測定からは、材料の腐食反応や腐食速度に関して多くの情報が得られる。しかしながら、高温・高圧環境で使用可能な pH 電極と照合電極がほとんどないことから、これまでのところ限られた環境でしか測定されていない。

これまでに適用された高温高圧水溶液環境の代表的な pH 電極を Table 2-1 示す。それぞれ表中に記した長所と短所を有している。軽水炉型原子力発電の炉水環境の研究を中心として、高温高圧水中での pH と腐食電位測定には安定化ジルコニア( $ZrO_2$ )固体電解質隔膜電極<sup>1)</sup>、白金電極、パラジウム電極<sup>2)</sup>や  $TiO_2$  電極<sup>3)</sup>などが試みられている。しかしながらこれらの pH 電極は以下のような理由で、高温高圧  $CO_2$  環境の pH 測定に適用することは難しい。

もっとも基本的な白金水素(Pt-H)電極は、測定溶液中に 0.1MPa の水素ガスを吹き込む必要がある。しかしながら、高温高圧水の環境において Pt-H 電極が必要とする 1 気圧の  $H_2$  環境条件を達成するのは困難であり実用的に使用することができない。ガラス電極は、常温常圧の環境で一般的に使用される電極であるが、高温水中ではガラスが水に溶解するため、高温水で使用することは困難である。 $ZrO_2$  固体電解質隔膜電極は、低温では安定化ジルコニア固体電解質の電導度がきわめて小さくなるため 200°C以下で測定できない。また、200°C以上でしか作動しないため、電極電位の校正が困難である。 $TiO_2$  電極は、低導電率の溶液中では、Mott-Schottky プロットの周波数分散が大きくなるため、希薄溶液中での測定が困難であり、高温水で使用可能な絶縁材料の耐久性により使用環境が制限される。パラジウム(Pd)水素化物電極は、Pd 中に水素を吸蔵させることにより水素電極を達成させる。しかしながら、高温になるほど Pd 格子から水素原子が拡散するため、高温では寿命が著しく短くなる。そこで、Pd に銀(Ag)を添加することにより高温での水素の拡散を抑制することに注目し、Pd-Ag 合金を素子とした高温 pH 電極による pH 測定を検討する。

一方、pH を測定するのに基準となる照合電極が必須であり、照合電極の信頼

性と安定性が正確な pH を測定する上で重要な要素となる。照合電極についても、高温高压水においては、種々の電極が検討されている。

現在、高温高压水環境中に用いられている照合電極は内部方式と外部方式の 2 種類がある<sup>4,6)</sup>。Table 2-2 に内部照合電極および外部照合電極の種類と特徴を、Fig. 2-1 に内部照合電極と外部照合電極の概念の模式図を示す。電気化学原理に従えば、照合電極は測定される試験液と同じ系に置くことが求められる。しかしながら白金水素電極を内部照合電極として使用する場合には pH 測定に用いる白金水素電極と同様に環境中に水素分圧を必要とする。また、Ag-AgCl を使用する内部照合電極法では、照合電極を測定する試験液と同一環境に設置するため、電気化学の原理に沿った測定を行うことができる。しかしながら高温高压水中における、塩化銀(AgCl)の溶解度の増加による電位の不安定化や電極の劣化、また電極容器と電解液の膨張率の違いにより液絡部からの電解液の漏洩による試験液の汚染、電解液の希薄化等の問題を有している。

照合電極を低温部に設置する外部照合電極法には、圧力バランスさせた圧力平衡式と圧力非平衡式が存在する。圧力非平衡型の照合電極法は、流動電位が生じるため現在あまり使われていない。圧力平衡型外部照合電極には圧力平衡を保つための機構としてピストン式、ポンプ式、テフロン伸縮を利用するものなど様々な種類がある。圧力平衡型外部照合電極法は電極エレメントが測定系内の液絡プラグを介して低温部に設置されるため、以下のような長所を有する。

- 1) 照合電極液からの試験液への汚染が少ない。
- 2) 照合電極のエレメントの安定性・信頼性に優れる。
- 3) 圧力平衡による流動電位(Streaming potential)を回避できる。

一方、電極構成上の問題から熱拡散電位などの不可逆電位の存在、液絡（プラグ）の材質や気孔率を適切なものを選定する必要がある。

圧力平衡型外部照合電極法は液絡プラグが高温水中に位置する場合と冷却された室温に位置する場合がある。本研究では後者の方法を採用した。

第 2 章では、はじめに pH 測定の基準となる照合電極について、外部照合電極法による高温の標準水素電極基準へ換算に必要な熱力学的計算方法を検討する。次いで、CO<sub>2</sub> および H<sub>2</sub>S もよる高温水の pH の推定および、水素を吸蔵させたパ

ラジウム銀合金を pH 電極の素子とし高温高圧 CO<sub>2</sub> 環境の pH 測定を検討する.

Table 2-1 Types and characteristics of high temperature pH electrodes

種類	温度範囲	長所	短所
ガラス電極	常温~50℃	応答速度が速い 測定精度が高い 溶液中の redox 系の影響を受けない	機械的衝撃に弱い 不斉電位の補正必要 アルカリ誤差, 酸誤差 高温でガラスが溶解
Pt-H 電極	常温~	pH の絶対値が測定可能 測定精度が高い 測定 pH の範囲が広い 電極の構造が簡単	H <sub>2</sub> ガスの吹き込みが必要 H <sub>2</sub> 分圧の正確な測定が困難 H <sub>2</sub> は還元作用が強い 溶液中の redox 系に影響を受ける
ZrO <sub>2</sub> 固体電解質 隔膜型電極	200~350℃	化学的に安定である 寿命が長い 溶液中の redox 系の影響を受けない	200℃以下では作動しない 内部抵抗が高い 応答速度が遅い 機械的衝撃に脆い
Pd 水素化物電極	常温~200℃	pH の絶対値が測定可能 測定精度が高い H <sub>2</sub> ガスの吹き込みが不要 電極の構造が簡単	実用温度は 150℃以下 H <sub>2</sub> チャージが必要 溶液中の redox 系に影響を受ける 寿命が短い
TiO <sub>2</sub> 半導体電極	常温~250℃	化学的に安定である 応答速度が速い 溶液中の redox 系の影響を受けない	機械的衝撃に弱い 測定方法が複雑 低導電率で測定不可 高温での電極絶縁が難しい

Table 2-2 Types and characteristics of high temperature reference electrodes

種類	長所	短所
内部照合電極	<p>熱力学的に信頼できる電位が得られ、SHE 基準の電位に換算が可能</p> <p>内部抵抗が小さい</p>	<p>耐久性に乏しい</p> <p>構造が複雑で取り扱いが難しい</p> <p>ガスや水溶液の成分により電極が悪影響を受ける場合がある</p> <p>電極内部液が試験液中に漏洩し試験液を汚染する</p>
外部照合電極	<p>電位が安定している</p> <p>電位の再現性が良い</p> <p>長期使用が可能</p> <p>試験液の汚染が少ない</p> <p>取り扱いは比較的容易</p> <p>電位は完全には熱力学的ではないが、実用上ある程度の補正で実験的に可能</p>	<p>完全に熱力学的でない</p> <p>液落部が長く、内部抵抗が大きい</p>

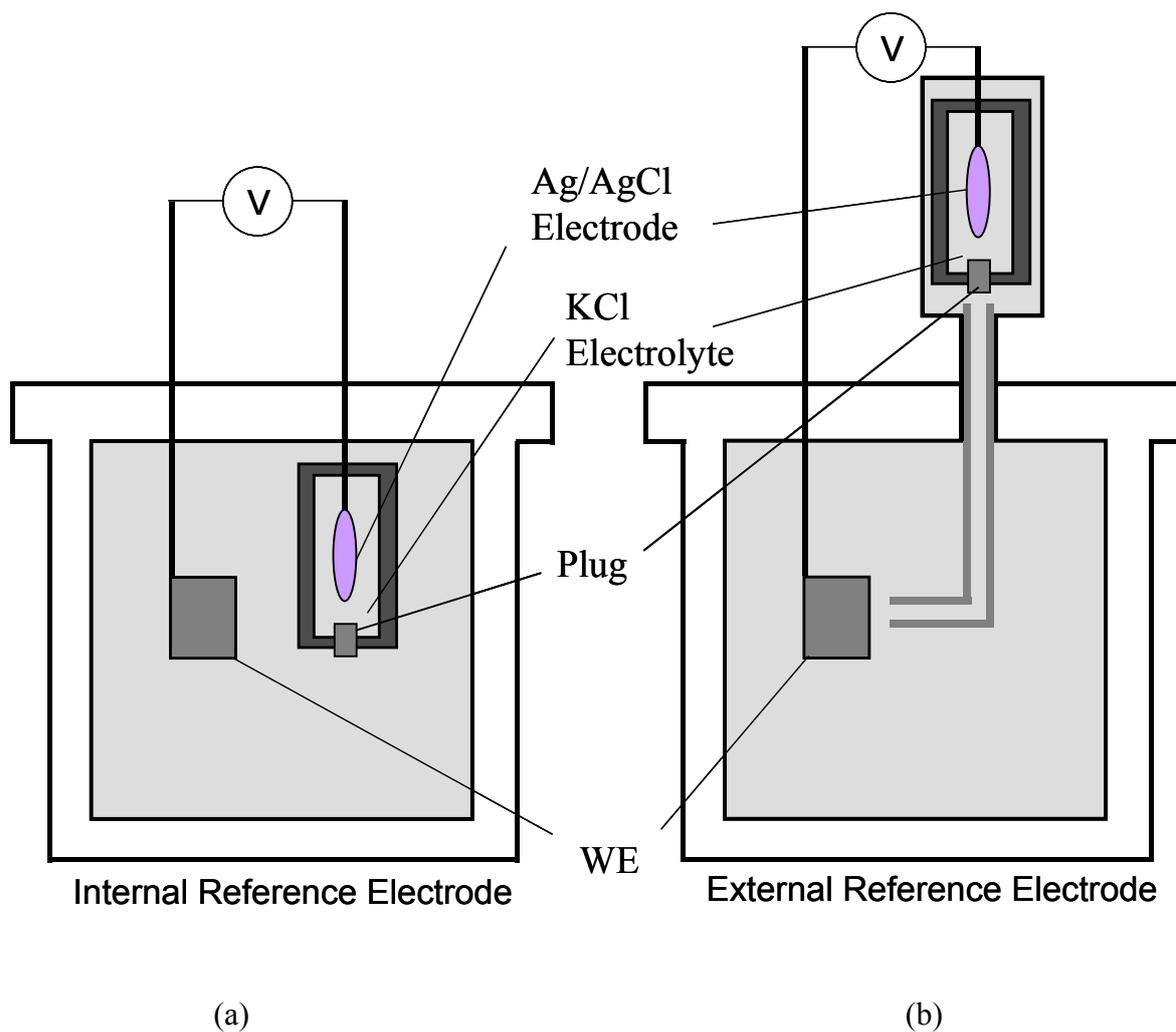


Fig.2-1 The conceptual diagram of internal and external reference electrode systems

## 2.2 実験手順

### 2.2.1 外部照合電極

外部照合電極による腐食電位測定試験は、試験液の温度は室温から最高 300°C までとし、圧力は飽和蒸気圧とした。照合電極は圧力平衡型外部照合電極 (Ag-AgCl) を使用した。

実験は Fig. 2-2 に示す静止型オートクレーブ(400ml)中で行った。試験液および照合電極用電解液に 0.1mol/kg-KCl 溶液を用い高純度窒素ガスによる脱気を行った。Fig. 2-3 に示すように内部および外部照合電極としてそれぞれ Ag-AgCl 電極を設置した。照合電極液および腐食試験液に KCl 溶液を用いることによって、異なった電解質溶液の接触に伴って発生する液絡電位は回避できる。そのためオートクレーブ中のテスト溶液を照合電極溶液として使用することにより液絡部分を無くした簡潔な測定が可能となる。

実験は試験液として 0.1mol/kg-KCl 溶液を用い、窒素ガス通気による脱気を行った後、オートクレーブの温度を徐々に上昇させ、各温度に一旦、保持し、高入力抵抗を有するエレクトロメータ(Keithley6514)で二つの照合電極間の電位差 ( $\Delta E_{mea}$ ) を測定した。同様に液絡プラグを室温側の Ag-AgCl 電極室に設置した場合、およびオートクレーブに腐食試験液として用いられる 0.05mol/kg-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.1mol/kg-KCl 水溶液を用いた場合について試験した。Fig. 2-4 に熱液絡電位測定の構成を示す。異なる温度 T°C と 25°C に設置した 2 つの塩化銀電極間の電位差を測定した。これは室温 25°C (T<sub>25</sub>) および T°C の Ag-AgCl 電極によって構成される熱電池(Thermocell)の起電力に相当する。

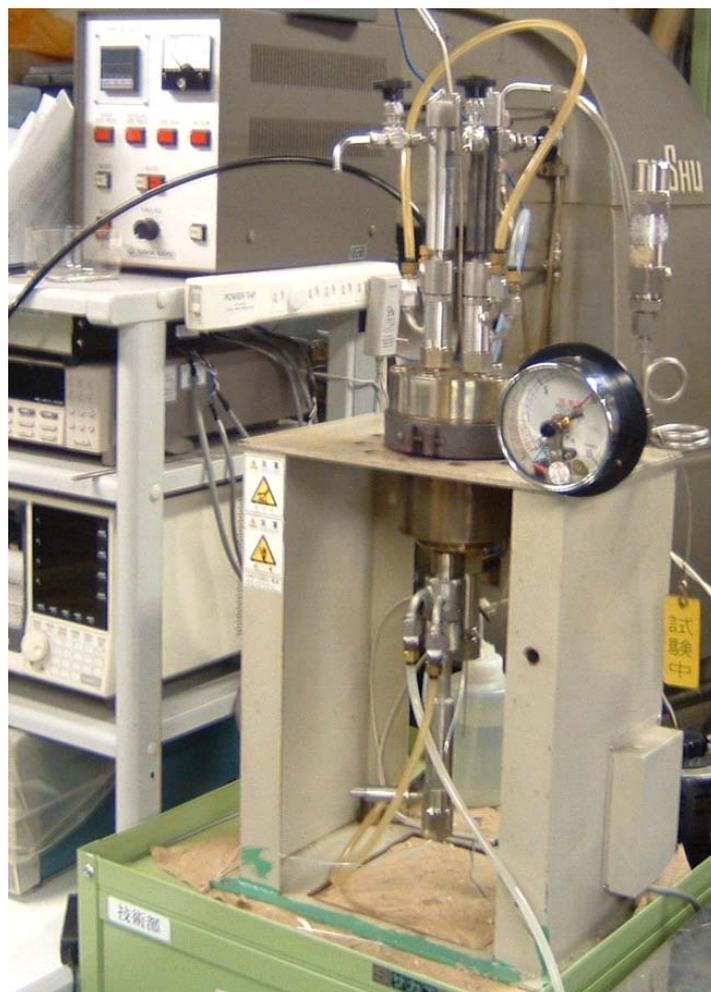


Fig. 2-2 Appearance of autoclave equipped electrochemical electrodes

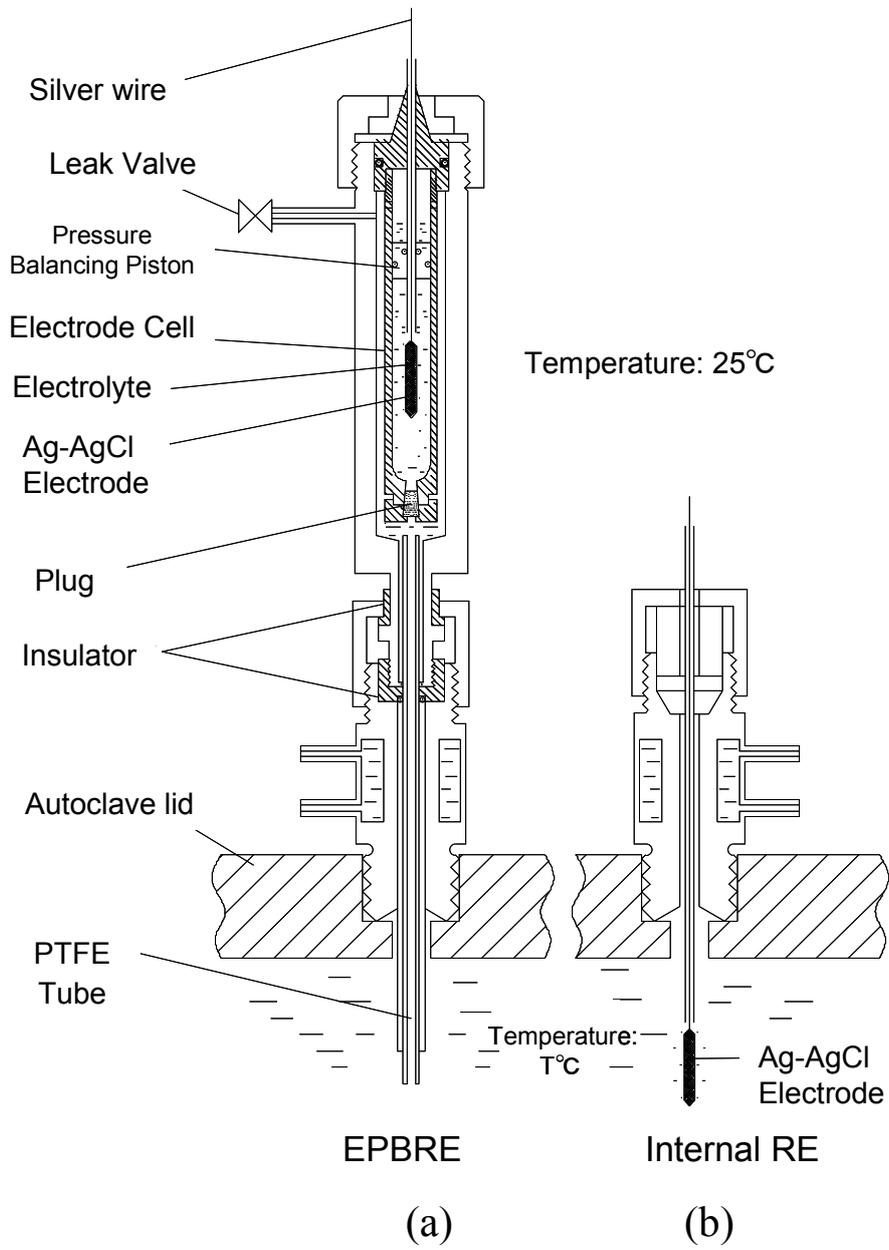


Fig. 2-3 Schematic diagram of external and internal reference electrodes

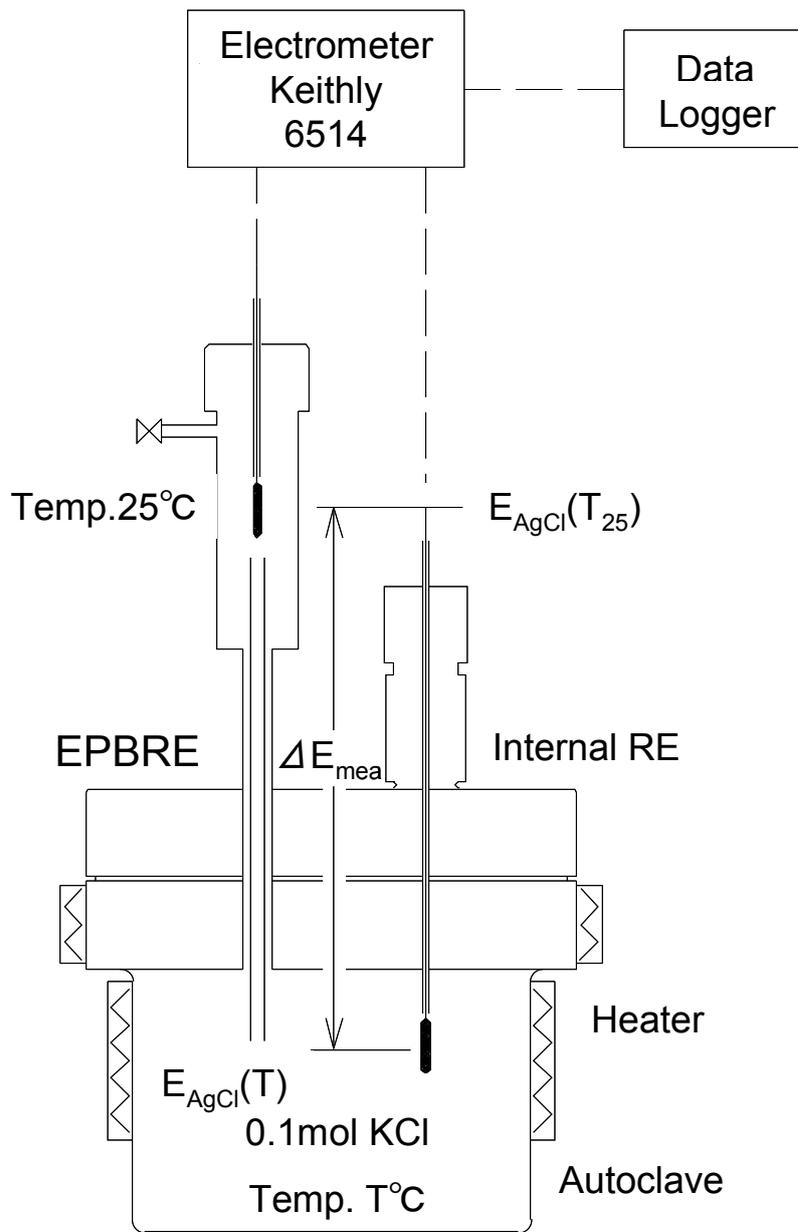


Fig.2-4 Measurement system using external and internal reference electrodes

## 2.2.2 Pd-Ag 水素化物電極

pH 電極素子として直径 1mm の 80% Pd – 20% Ag 合金を用いた. 水素吸蔵量の評価では, 水素を吸蔵することにより抵抗値が増加することを利用し, Fig. 2-5 に示すリード線状の Pd-Ag 電極素子に 20~65mA/cm<sup>2</sup> の電流密度でカソードチャージを行い Pd-Ag の抵抗値を 4 端子法により測定することにより評価した. また, 実際の水素吸蔵量の測定は Quadrupol mass spectrometer (QMS)法により行った. 高温水測定用の pH 電極はスパイラル状に加工し表面積を 1cm<sup>2</sup> とし, その他の部分は PTFE 熱収縮チューブにより絶縁した. 高温水での pH 測定には約 50mA/cm<sup>2</sup> の電流密度で 120 分間カソードチャージを行った Pd-Ag 水素化物電極を用いた.

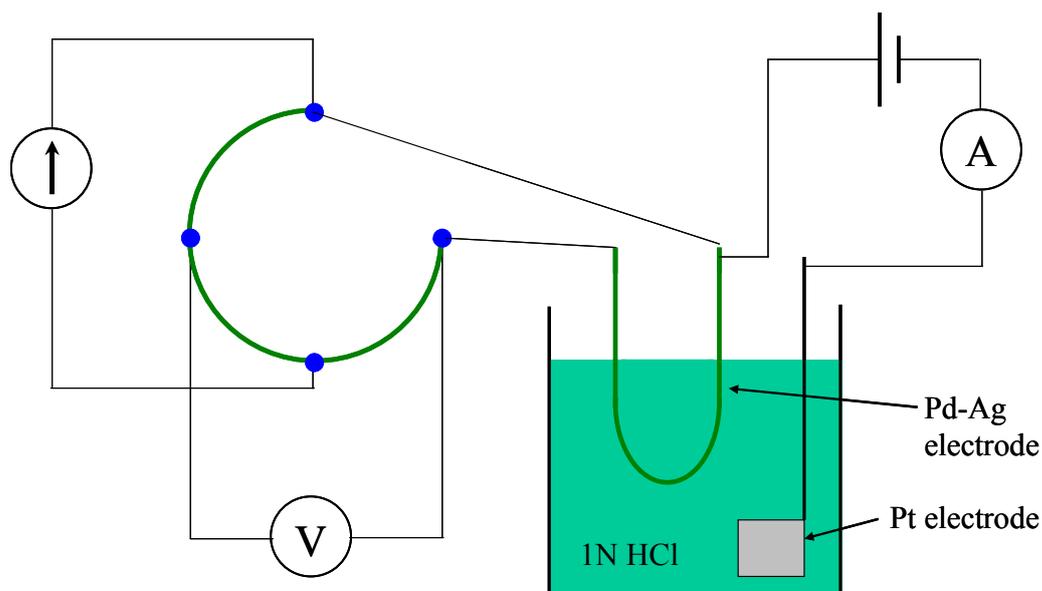


Fig. 2-5 Schematic drawing of four electrode method during cathodic hydrogen charge

高温水中での pH の測定は, 循環装置を接続した容量 380mL の SUS316 製オートクレーブ中で行った. Pd-Ag 水素化物 pH 電極はコナックス型のホルダーによりオートクレーブ上部に設置された. 試験液は高純度窒素ガスにて連続的に

脱気を行い0.8L/hrにてオートクレーブを循環させた。試験温度は150, 200, 250°Cで試験圧力は8MPaとした。高温水中のpHが既知な0.05M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.045M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.005M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.01M B(OH)<sub>3</sub>+0.01M LiOHおよび0.01M LiOHの4種類を試験溶液として用いた。試験溶液のpH, DO, 導電率は常温常圧の計測ラインに設置した各測定器により測定した。照合電極として圧力平衡型外部照合電極(Ag/AgCl, 0.1 mol KCl)を用いた。電位は高入力インピーダンスを有するKeithley 6514により計測され、高温のpHに換算した。

### 2.2.3 高温CO<sub>2</sub>環境におけるpH測定

実験は、Fig. 2-6に示す高温高圧薬液注入装置が設置された容量2.3Lの Hastelloy C276製の攪拌付きオートクレーブにて行った。実験溶液は1.6Lの蒸留イオン交換を行った純水を用いて高純度NaClにて塩化物イオン濃度20,000ppmに調整した。試験液はオートクレーブ中でCO<sub>2</sub>にて1時間脱気し、試験温度においてCO<sub>2</sub>分圧4MPaになるように圧力を調整した。試験温度は5,000m級の標準的な地層温度である180°Cとした。pH電極は予め50mA/cm<sup>2</sup>で2時間水素吸蔵を行ったPd-Ag水素化物電極を用いた。照合電極は圧力平衡型外部照合電極を用いた。pHの測定は、試験温度に到達後、Pd-Ag電極の電位が十分に安定した後にCH<sub>3</sub>COOHおよび重炭酸ナトリウムを添加しその時のPd-Ag電極電位をpHに換算した。

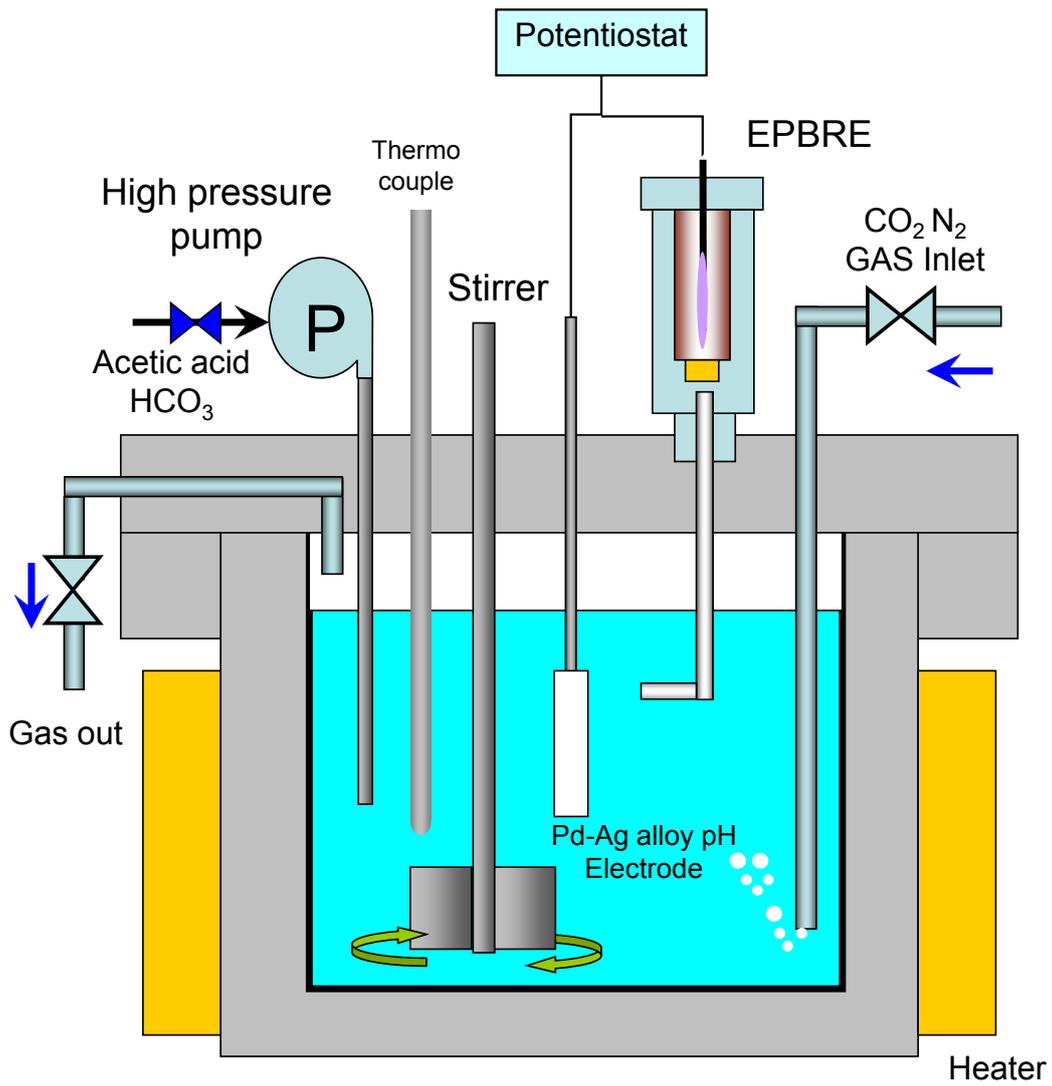


Fig. 2-6 Schematic drawing of Autoclave tester equipped chemical injection

## 2.3 外部照合電極法

### 2.3.1 高温水の電気化学測定

外部照合電極法による高温水中の電気化学測定を行う場合、以下のことに考慮する必要がある。

1. 温度による影響
  - 1-1 25°Cと温度 T°Cにおける標準水素電極電位(SHE)の差
  - 1-2 温度 T°Cにおける AgCl 電極の電位
  - 1-3 25°Cと温度 T°Cにおける温度差による熱起電力
2. 照合電極室と試験液の間の圧力

ここで、圧力をバランスさせる機能を付加した圧力平衡型外部照合電極の場合、圧力差による流動電位を実質的にキャンセル(補償)することができる。しかしながら、塩橋中の温度勾配により発生する熱起電力を補正することはできない。従って、温度勾配による各々の影響因子を考慮することにより高温高圧水中の電気化学測定法の適用が可能となる。

電気化学では定義により、標準水素電位(SHE)を各温度において常に 0V と規約している、そのため、25°Cにおける SHE と高温の T°Cにおける SHE の値は 0V であるが、実際には 25°Cの水素電極から見た高温(T)における水素電極  $E_{H_{25}}$  として電位差が存在する。

$$E_{H_{25}} = E_{H_T} + {}_T\Delta E_{SHE} \quad [2-1]$$

式(1)で  ${}_T\Delta E_{SHE}$  は 25°Cにおける SHE への補正值である。温度 T°Cにおける SHE は以下のように定義されており

$$E_{H^+/H_2}^{0+}(T) = \frac{-\Delta G_{H^+/H_2}^{0+}(T)}{F} = -\left[\frac{1}{2}\mu_{H_2}^0(T) - \mu_{H^+}^0(T) - \mu_{H^+}^0(T)\right] \quad [2-2]$$

ここで、 $\mu_{H_2}^0(T)$  は温度 T°Cにおける水素の化学ポテンシャル、 $\mu_{H^+}^0(T)$  は温度

T°Cにおける水素イオンの化学ポテンシャル,  $\Delta G_{H^+/H_2}^{0+}(T)$  ギブスの自由エネルギーを表す.

${}^T_{25}\Delta E_{SHE}$  の決定に関してはTaylor<sup>7)</sup>により計算された化学ポテンシャル $\mu$ を用いて求めることができる.

次に高温高压水中にある AgCl 電極の電位について検討する.

電気化学の定義に従えば測定される試料極と測定用照合電極は同じ環境に置かれる必要がある. しかしながら, 内部照合電極の高温水への適用は AgCl の溶解度の増加による不安定化や未知の液間電位の発生などの問題があり長時間の電気化学測定には不向きである.

Fig. 2-1(a)に照合電極エレメントとして Ag-AgCl 電極を用いた圧力平衡型外部照合電極の構成を示す. 照合電極は室温域にあり, 圧力はピストンによりバランスする構造となっている. 同 Fig. 2-1(b)には本実験で用いた内部照合電極の概念図を示す.

25°Cおよび T°Cの銀・塩化銀電極 (Ag-AgCl) によって構成される次の電池について考える.



ここで,  $c$  は KCl の濃度 (mol/kg).

### 2.3.2 外部照合電極法による電位の換算

- 1) 電気化学の原理に基づいて SHE の電位は, 全ての温度で 0V と規定しているが, 異なる温度の 2 つの SHE の間には電位差が存在する.
- 2) 外部照合電極法で測定される電位は一般に室温の Ag-AgCl 電極  $E_{\text{AgCl-25}}$  に照合して求められる.
- 3) 高温での標準水素電極は実現が難しく, また高温水中では Ag-AgCl の溶解度も増大し安定性が悪くなる.
- 4) これらのことから圧力平衡型外部照合電極によって求めた電位から高温における標準水素電極基準の電位を求めることとした.

高温における Ag-AgCl 電極の標準電位  $E_{AgCl-H_T}^0$  は、Greeley<sup>8)</sup>らが実測結果に基づいて、また Cowan<sup>9)</sup>, Taylor ら<sup>7)</sup>は Criss-Coble<sup>10)</sup>の Correspondence Principle に基づいて理論的に求められている。Table 2-3 にこれらの文献値より求めた平均値を示す。一方、KCl の高温における活量係数( $\gamma$ )は Bogaerts ら<sup>11)</sup>によって求められている。Table 2-4 に Bogaerts らの値を用いて計算した活量係数を示す。したがって、高温 KCl 水溶液中における Ag-AgCl 電極電位は次の Nernst 式から求まる。

$$E_{AgCl}(T) = E_{AgCl}^0(T) - \frac{2.303RT}{F} \log a_{Cl^-} \quad [2-3]$$

ただし、 $a_{Cl^-}$ は塩化物イオンの活量で、活量係数  $\gamma$  次の関係がある  $a = \gamma * c$ 。

- 5) Ag-AgCl 電極の高温における電位  $E_{AgCl-H_T}$  と、室温(25°C)の電位  $E_{AgCl-25}$  の差  $E_{AgCl-H_T} - E_{AgCl-25}$  は不可逆な電位を含まない理論上の電位差である。

一方、高温の標準水素電極に対する試料電極の電位を  $E_{H_T}$  とすると、実測値  $E_{obs}$  との関係は次式となる。

$$E_{H_T} = E_{obs} + E_{compen} \quad [2-4]$$

$E_{obs}$  はオートクレーブ内の試料極の電位を圧力平衡型外部照合電極に対して測定した電位、 $E_{compen}$  は実測値( $E_{obs}$ )を高温の標準水素電極基準に換算するための補正值とする。Ag-AgCl 電極の電位補正值( $E_{compen}$ )は次式で与えられる。

$$E_{compen} = E_{AgCl}(T_{25}) - \Delta E_{th} \quad [2-5]$$

$E_{AgCl}(T_{25})$ は室温 25°C( $T_{25}$ )における Ag-AgCl 照合電極の電位、 $\Delta E_{th}$  は塩橋内の熱拡散電位である。 $\Delta E_{th}$ は次のように表せる。

$$\Delta E_{th} = \Delta E_{mea} - [E_{AgCl}(T) - E_{AgCl}(T_{25})] \quad [2-6]$$

$\Delta E_{mea}$  は内部照合電極と、冷却された塩橋によって接続されている外部照合電極の間に発生する実験的に決められる電位差である。  $E_{AgCl}(T)$  は温度  $T^{\circ}\text{C}$  の Ag-AgCl 照合電極の電位である。

電位  $E_{AgCl}(T)$  は温度  $T^{\circ}\text{C}$  の SHE に対して与えられ、また電位  $E_{AgCl}(T_{25})$  は温度  $25^{\circ}\text{C}$  の SHE に対して与えられる。  $\Delta E_{mea}$  の値は実験的に求められる。

- 6) 高温と室温にそれぞれ同じ構成の Ag-AgCl 電極を設置し、一定の KCl 濃度の溶液中で液絡電位を含まない条件で両者の電位差を測定する。 3) との比較により求まる差は電解質の種類によらない温度差に基づく熱拡散電位差  $\Delta E_{th}$  である。

Table 2-1 Standard electrode potential of Ag-AgCl reference electrode

Temperature( $^{\circ}\text{C}$ )	$E^{\circ}_{AgCl-HT}$ (V)
25	0.222
100	0.16
125	0.133
150	0.102
175	0.07
200	0.032
225	-0.005
250	-0.049
275	-0.091
300	-0.141

Table 2-2 Chloride activity coefficients ( $\gamma$ ) of 0.1M KCl solution

Temperature(°C)	Activity Coefficient( $\gamma$ )
25	0.77
100	0.733
125	0.716
150	0.697
175	0.676
200	0.652
225	0.625
250	0.593
275	0.557
300	0.512

### 2.3.3 外部照合電極の標準水素電極基準への換算

Fig. 2-5 は脱気 0.1mol/kg-KCl 溶液中で求めた Ag-AgCl 内部照合電極と Ag-AgCl 外部照合電極との電位差( $\Delta E_{mea}$ )を示す.  $\Delta E_{mea}$  は, 内部照合電極と冷却されている塩橋で結ばれた外部照合電極の電位差となる. 25°Cから 300°Cの温度範囲の熱電池(thermocell)の電位差を求める.

試験液を照合電極液として使用しているためシステム上, 液絡電位(liquid junction potential)は発生せず, 熱液絡効果の正確な評価が可能となる. 3 回の実験から Fig. 2-5 のデータはほぼ一致しており再現性のある結果となっている.

これより, 各温度における Ag-AgCl 電極の電位はもとまっているので, (4)式から温度差に基づく電位差( $\Delta E_{th}$ )がもとまる.  $\Delta E_{th}$ ,  $\Delta E_{mea}$ ,  $E_{AgCl}(T) - E_{AgCl}(T_{25})$ の関係は Fig. 2-6 に示すように表される. Fig. 2-7 は実測した  $\Delta E_{th}$  と温度差の関係を文献値<sup>4)10)</sup>と比較して示す. Fig. 2-7 の曲線関係から  $\Delta E_{th}$  と  $\Delta T$  の関係は式(5)の近似式で表される.

$$\Delta E_{th} = -3 \times 10^{-6} \Delta T^3 + 0.0024 \Delta T^2 + 0.7485 \Delta T \quad [2-7]$$

$\Delta E_{th}$  は mV,  $\Delta T$  は °C である.

これらの関係をもとに, 圧力平衡型外部照合電極法により求めた試料極の電位から, 高温の SHE 基準の電位  $E_{HT}$  が次式より求まる.

$$\begin{aligned}
 E_{HT} &= E_{obs} + E_{compen} = E_{obs} + E_{AgCl}(T_{25}) - \Delta E_{th} & [2-8] \\
 &= E_{obs} + E_{AgCl}(T_{25}) - (-3 \times 10^{-6} \Delta T^3 + 0.0024 \Delta T^2 + 0.7485 \Delta T)
 \end{aligned}$$

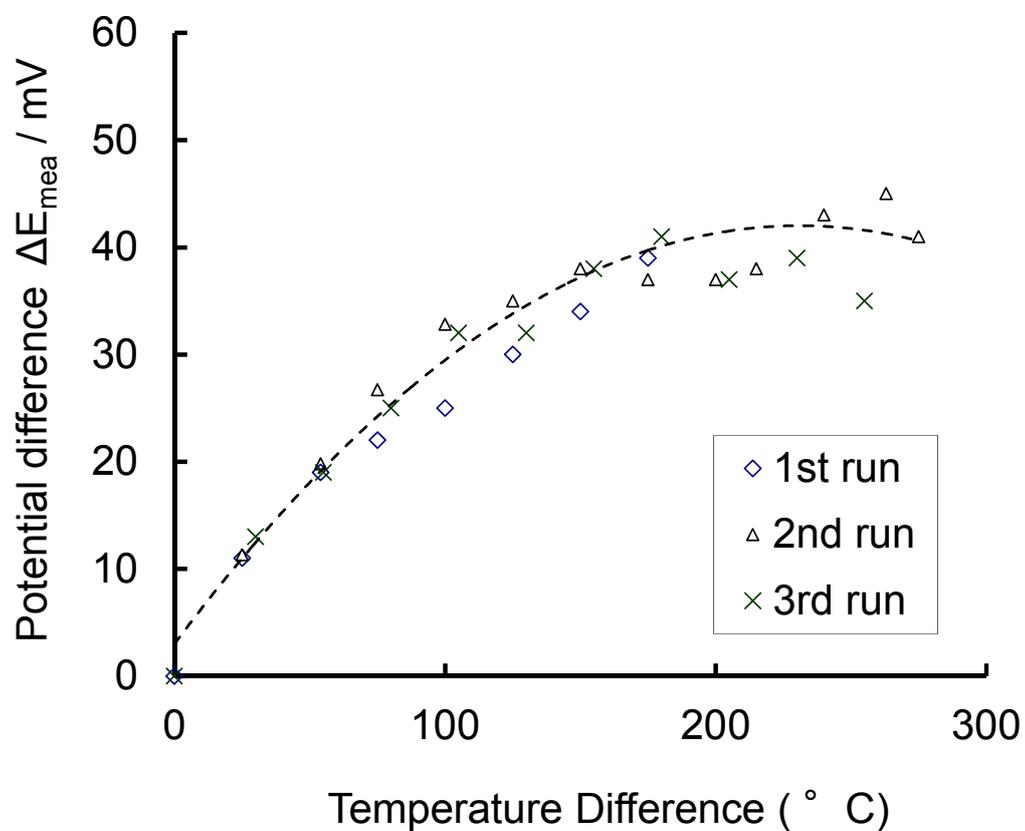


Fig.2-5 Potential difference ( $\Delta E_{mea}$ ) between internal and external reference electrodes measured three times

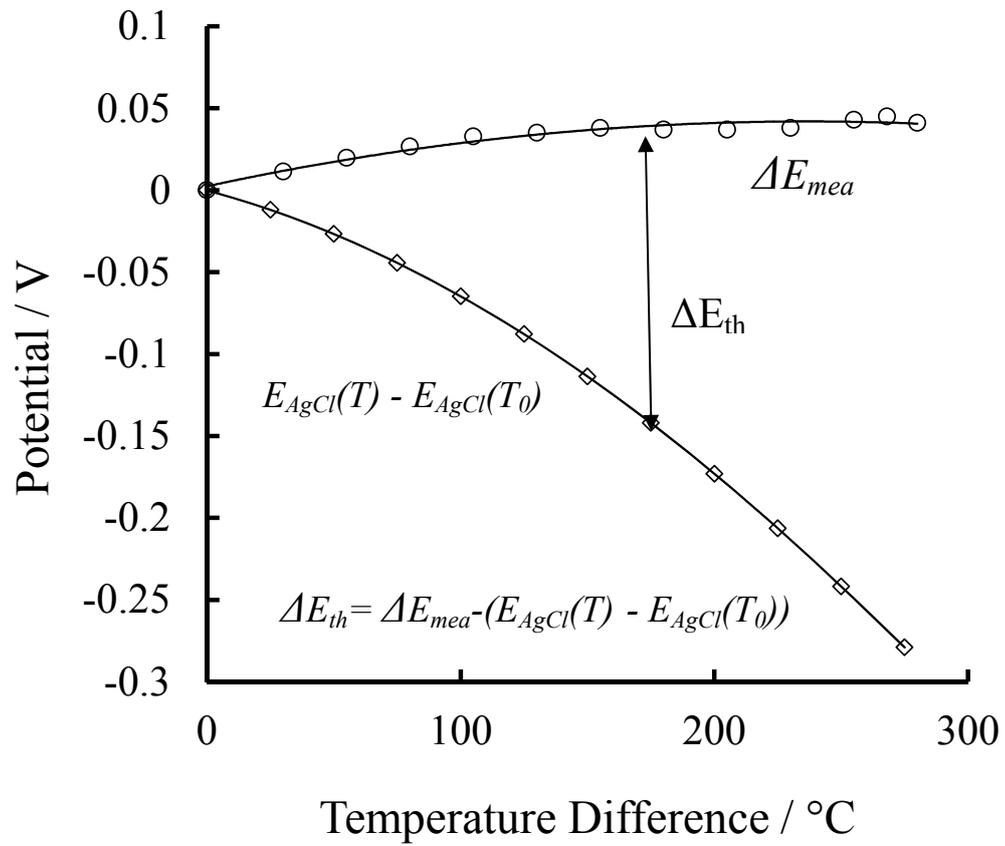


Fig.2-6 Determination of  $\Delta E_{th}$  based on experimental values

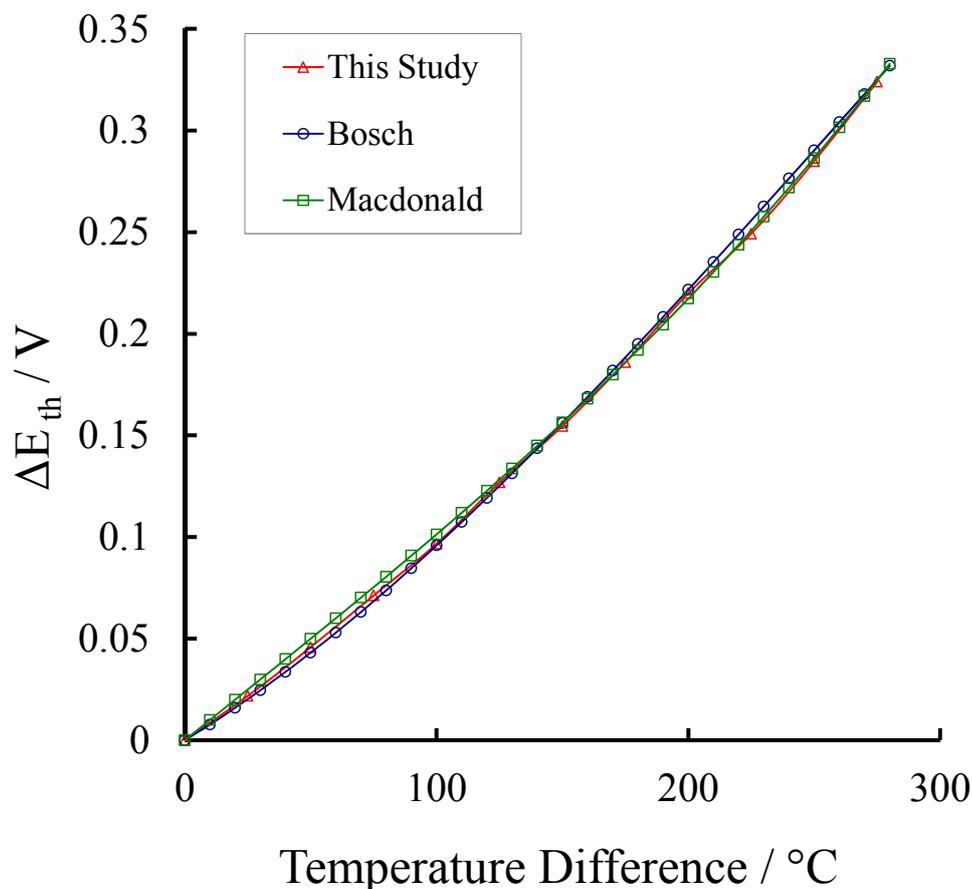


Fig.2-7 Comparison of measured  $\Delta E_{th}$  (thermal diffusion potential) with literature

### 2.3.4 溶液の種類による熱液絡電位の検討

温度勾配のある塩橋に沿って発生する電位は、塩橋がテスト溶液で満たされている場合、テスト溶液組成に依存する可能性があるため、種々の溶液の熱液絡電位に関する検討を行った。温度の異なる環境に置かれた試料極と照合電極の温度差によりキャピラリー内で発生する熱液絡電位が溶液の種類によらなければ、液絡部を常温部分に設置することにより多くの利点を有することとなる。

- 1) 液絡部分に発生する液間電位差が小さい。
- 2) 照合電極液の試験環境への流出が少ない。
- 3) 長期にわたり安定した測定が可能。

種々の溶液および濃度に関して Macdonald ら<sup>12)</sup>による測定および 0.1M KCl 溶液中で測定した熱液絡電位の結果を Fig. 2-8 に示す。どの溶液の試験結果において

もほぼ類似にプロットされる。このことより熱液絡電位は溶液の種類および濃度から独立していることを示す。

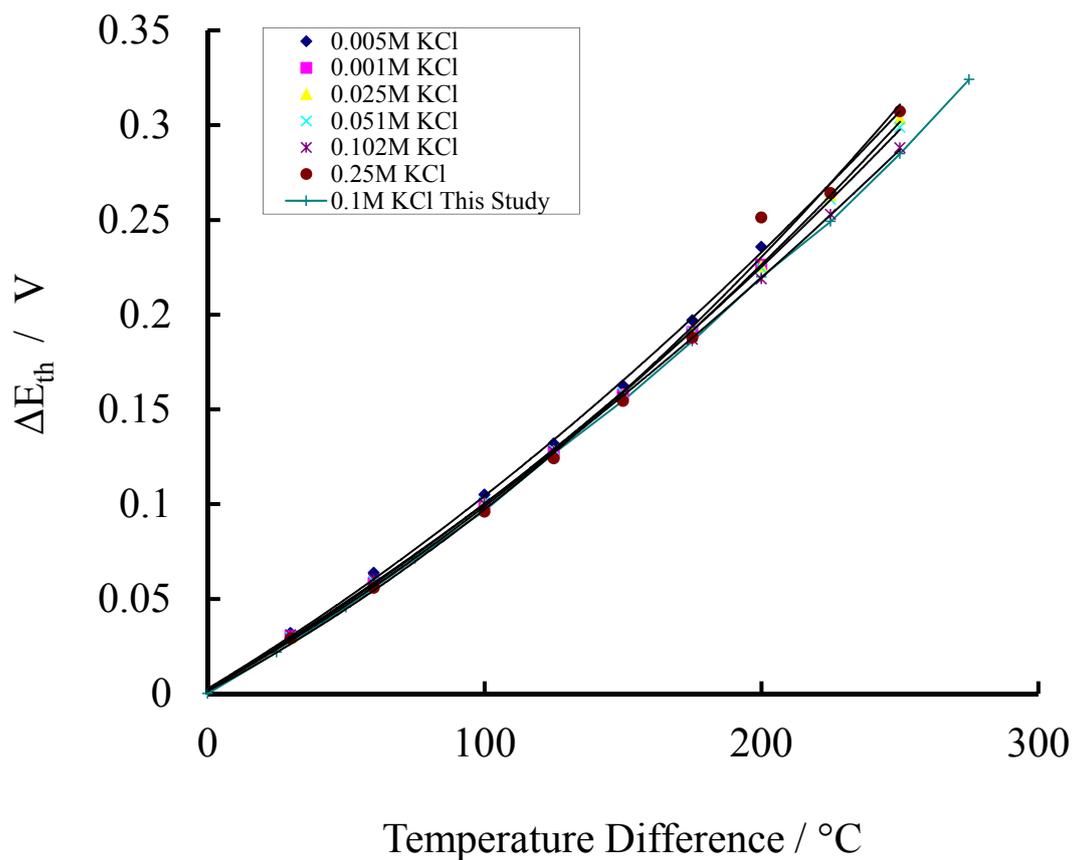


Fig. 2-8 Comparison of measured thermal diffusion potential with literature data<sup>12)</sup> studied in different concentration of KCl solutions

## 2.4 高温高压 CO<sub>2</sub> 環境の pH の推定

水溶液の pH は以下のように定義される.

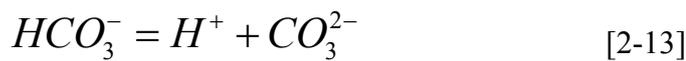
$$pH = -\log a_{H^+} = -\log \gamma_{H^+} m_{H^+} \quad [2-9]$$

宮坂ら<sup>14)</sup>は、以下の2つの仮定を置くことにより、高温の pH を推定している.

- 1) 平衡としては以下の反応のみを考え、他の塩は完全解離していると仮定する.



- 2) 対象とする油ガス井環境は、酸性環境であるから、CO<sub>2</sub> および H<sub>2</sub>S の 2 段階の解離はそれぞれの第 1 階目の解離に比べて無視できるほど小さいのでいれずれも第 1 段目の解離だけを考慮する



[2-13] および[2-14]式の反応の平衡定数は[2-15] [2-16]式で定義される.

$$K_{1,C} = \frac{a_{H^+} a_{HCO_3^-}}{a_{CO_2}} = \gamma_{\pm CO_2}^2 \frac{m_{H^+} m_{HCO_3^-}}{\gamma_{CO_2} m_{CO_2}} \quad [2-15]$$

$$K_{1,H} = \frac{a_{H^+} a_{HS^-}}{a_{H_2S}} = \gamma_{\pm H_2S}^2 \frac{m_{H^+} m_{HS^-}}{\gamma_{H_2S} m_{H_2S}} \quad [2-16]$$

ここで、活量及び平均活量係数の定義から  $a_{H^+} = \gamma_{H^+} m_{H^+}$  ,  $a_{HCO_3^-} = \gamma_{CO_3^-} m_{CO_3^-}$

$\gamma_{\pm CO_2}^2 = \gamma_{H^+} \gamma_{HCO_3^-}$  であり、CO<sub>2</sub> 解離における電気的中性条件から  $m_{H^+} = m_{CO_3^-}$  で

ある。従って、 $m_{H^+}$  は[2-9]式で与えられる。

$$m_{H^+} = \left\{ \frac{K_{1,H} a_{CO_2}}{\gamma_{CO_2}^2} \right\}^{1/2} \quad [2-17]$$

水溶液への CO<sub>2</sub> 溶解に対し高温高压に至るまで Henry の法則が成立すると仮定すると、 $a_{CO_2}$  は  $P_{CO_2}$  に比例し、次式で表される。

$$a_{CO_2} = K_{H,C} P_{CO_2} \quad [2-18]$$

[2-17]式、 [2-18]式および[2-9]式から CO<sub>2</sub> 水溶液環境の pH は次式で表される。

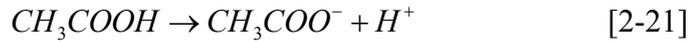
$$pH = -\log \gamma_{H^+} \left( \frac{K_{1,C} K_{H,C} P_{CO_2}}{\gamma_{\pm CO_2}^2} \right)^{1/2} \quad [2-19]$$

従って、 $\gamma_{H^+}$  ,  $\gamma_{\pm CO_2}$  ,  $K_{1,C}$  ,  $K_{H,C}$  の値が推定できれば CO<sub>2</sub> 水溶液の pH は計算により求めることができる。また、同様に[2-16]式を導出することにより CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>S 環境の pH は以下の式より求められる。

$$pH = -\log \gamma_{H^+} \left\{ \left( \frac{K_{1,C} K_{H,C} P_{CO_2}}{\gamma_{\pm CO_2}^2} \right)^{1/2} + \left( \frac{K_{1,H} K_{H,H} P_{H_2S}}{\gamma_{\pm H_2S}^2} \right)^{1/2} \right\} \quad [2-20]$$

$\gamma_{H^+}$  ,  $\gamma_{\pm CO_2}$  および  $\gamma_{\pm H_2S}$  に関する値はこれまで報告されていない。そこで  $\gamma_{H^+}$  ,  $\gamma_{\pm CO_2}$  および  $\gamma_{\pm H_2S}$  は HCl のそれに等しいと仮定して  $\gamma_{\pm HCl}$  を用いた。また、 $K_{1,C}$  および  $K_{1,H}$  に関しては、溶液中のイオン種や濃度には依存せず温度にのみ依存し、Cobble ら<sup>15)</sup>の Principle of Balance of Identical Like Charges に基づき計算を行った。また、 $K_{H,C}$  および  $K_{H,H}$  に関しては、Criss ら<sup>10)</sup>の Correspondence Principle により計算した。

- 3) CO<sub>2</sub>環境に CH<sub>3</sub>COOH が存在する場合, [2-10]式に以下のような反応式が追加される.



ここで CH<sub>3</sub>COOH および H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(aq)の解離定数は以下の式により求めることができる.

$$H_2CO_3(aq) = K \times P(CO_2) \quad [2-22]$$

$$\frac{[H_2CO_3(aq)]}{[H^+][HCO_3^-]} = K_b \quad [2-23]$$

$$\frac{[CH_3COOH]}{[H^+][CH_3COO^-]} = K_a \quad [2-24]$$

ここで K はヘンリー定数, K<sub>a</sub> および K<sub>b</sub> は酢酸と重炭酸の解離定数であり, 高温のヘンリー定数と解離定数は, Helgeson<sup>16)</sup>による外挿値を用いることができる. P(CO<sub>2</sub>)は CO<sub>2</sub>(bar)分圧である. [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(aq)] は H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(aq)の濃度 (mol/L). また, CO<sub>2</sub>環境において[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] ≒ [H<sup>+</sup>]および[CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>] ≒ [H<sup>+</sup>]と仮定した. 2.0MPa CO<sub>2</sub>加圧下の 25~180°Cにおける各 CH<sub>3</sub>COOH 濃度と pH の関係を Fig. 2-9 に示す. 温度の低い環境では CH<sub>3</sub>COOH が存在しなくとも CO<sub>2</sub>の解離により pH が 3.2 程度まで下がるが, 高温では酢酸が存在しない場合には pH3.9 程度となり CO<sub>2</sub>は温度の上昇に伴い影響が小さくなることが示された. これは, 温度の上昇に伴い CO<sub>2</sub>の溶解度が低下するために CO<sub>2</sub>による pH に対する影響が小さくなるためである. 従って, 高温 CO<sub>2</sub>水溶液環境における酢酸の影響は, 温度の上昇に伴い増大する可能性が考えられる.

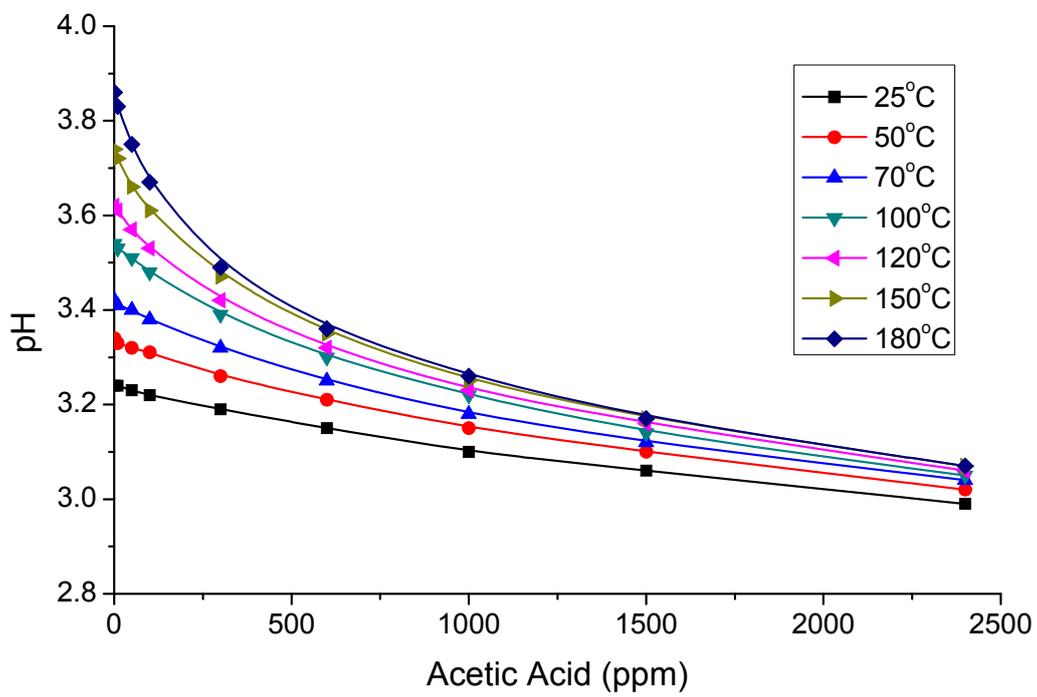


Fig. 2-9 Influence of temperature and concentration of  $\text{CH}_3\text{COOH}$  for pH

### 2.4.1 Pd-Ag 水素化物 pH 電極

Pd は水素を吸蔵することにより  $\alpha+\beta$  相の二相共存組織となる。Pd-Ag 電極電位を水素電極電位として Nernst 式から各温度の pH を求めることができる。

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{(p_{H_2}/p^0)^{1/2}} \quad [2-21]$$

ここで E：水素電極の電極電位,  $E^0$ ：水素電極の標準電極電位, R：気体定数, T：絶対温度, F：ファラデー定数,  $a_{H^+}$ ：電解質溶液中の水素イオンの活量,  $p_{H_2}$ ：水素ガスの分圧,  $p^0$ ：標準圧力 ( $=101.3 \times 10^3$  Pa) である。Pd に水素を吸蔵させ水素化物とすることにより Pd 表面の  $H^+$  活量を一定にすることが可能となる。しかしながら, Fig.2-10 に示すように純 Pd 水素化物は, 高温環境において安定した二相の ( $\alpha+\beta$ ) 水素化物領域を有しているものの, 構成範囲が狭くなり, 水素の拡散損失は非常に速くなる<sup>17)</sup>。実際には, 150°C 以上では安定した測定が行えないことが知られている。また, およそ 10% のボリューム変化を伴う ( $\alpha+\beta$ ) の相変化が温度サイクルにより繰り返されることにより機械的に破壊される可能性がある。

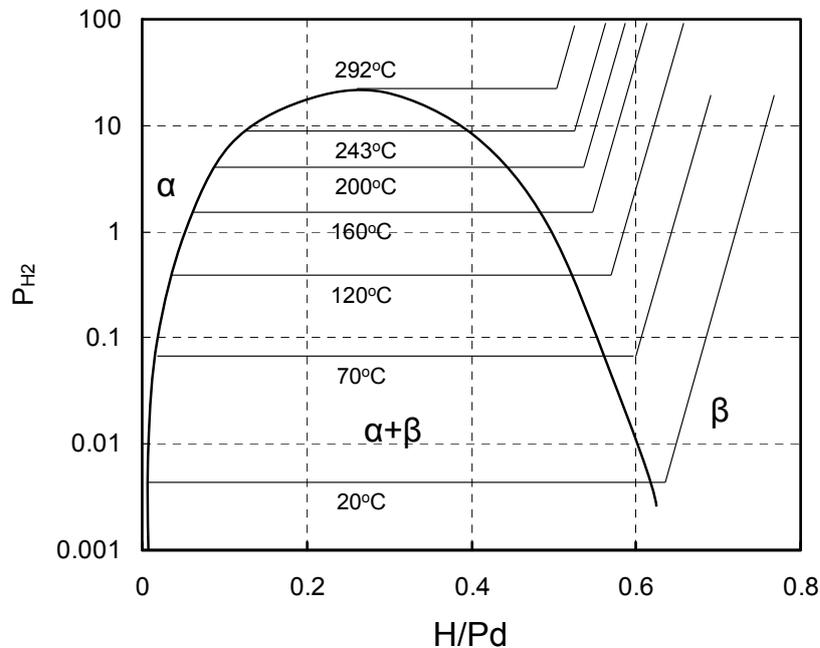


Fig. 2-10 Phase diagram for the palladium hydrogen system

これらの問題を克服するために、パラジウムに銀を添加することにより高温での水素の拡散を抑制することができるが知られている。また、室温下で( $\alpha+\beta$ )による体積変化率を少なくすることができる<sup>18-19</sup>。

しかしながら、銀の添加により水素吸蔵量の低下および水素が吸蔵しづらくなる。そこで、パラジウムと銀の合金の理想的な比率として 80% Pd – 20% Ag の合金を pH 電極に用いた。

#### 2.4.2 Pd-Ag 水素化物電極による pH 測定

水素の吸蔵により Pd-Ag 合金の抵抗値が上昇することを利用して、抵抗を測定することで、水素の吸蔵量の測定を行った。また、Pd-Ag 電極の抵抗値を計測することは、高温水の pH の長期に安定した測定を考慮した場合、pH 電極の構造は多少複雑になるもののモニタリング中に pH 電極の劣化の確認や測定環境における水素のチャージを行うことを考慮した場合、非常に有効な手法である。Fig. 2-11 に Pd-Ag 電極の水素吸蔵量による抵抗値の変化とカソードチャージ時間の関係を示す。電流密度の違いにより水素吸蔵に伴い抵抗変化は異なるものの、 $\phi$  1mm の Pd-Ag 電極素子の抵抗値は約 120 分で飽和に達した。

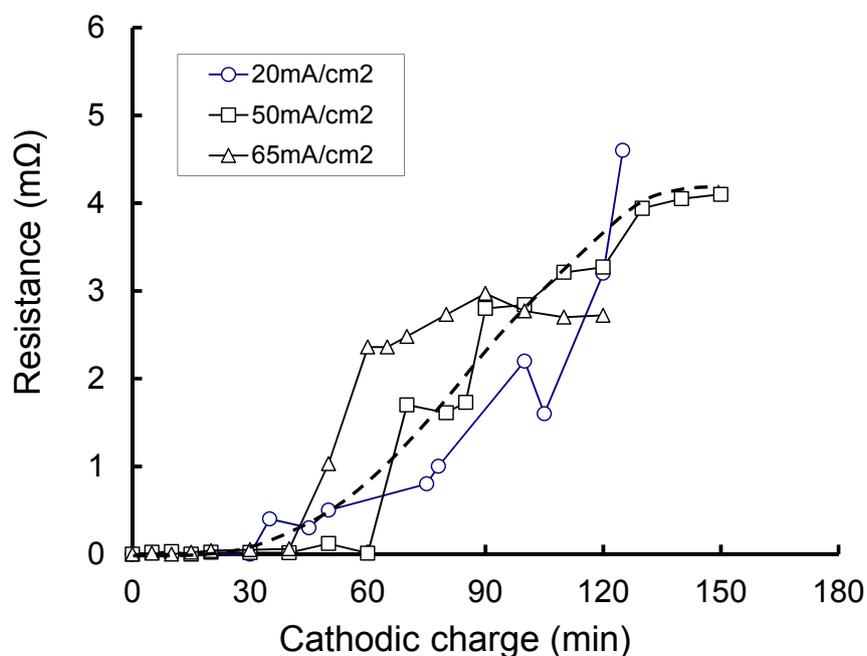


Fig. 2-11 Resistance of Pd-Ag alloy element by cathodically charge

Fig. 2-12 に QMS 法により分析した電極素子に吸蔵された水素量を示す. 120 分の水素吸蔵により Pd-Ag 水素化物に十分な水素が急増していることが確認された.

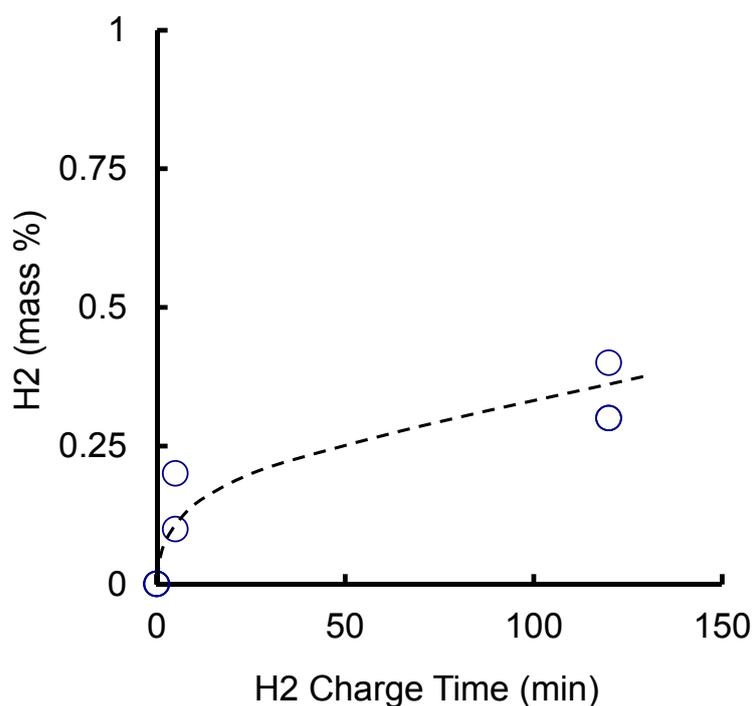


Fig. 2-12 Adsorbed hydrogen in Pd-Ag alloy element  
by cathodically charge

Pd-Ag 水素化物電極の pH に対する電位応答を確認のため, 予め高温の pH が判明している pH 緩衝液あるいは pH が既知の溶液<sup>2)</sup>中で外部照合電極法により電位( $E_{\text{PdAg}}$ )を測定し,  $E_{\text{PdAg}}$  vs. pH の関係を求めた. Fig. 2-13~2-15 に 150°C, 200°C および 250°Cにおける Pd-Ag 水素化物 pH 電極による実測値と計算による理論値の  $E_{\text{PdAg}}$  vs. pH を示す. Pd-Ag 水素化物 pH 電極電位は, 疑似水素電極として振舞うため, 電位は電極表面近傍の水素イオンと溶存水素の活量によって決まる. 溶存水素活量は, 水素化物中の水素活量の係数であり, 電極表面から溶液中へ

拡散する水素の拡散速度である。測定された  $E_{\text{PdAg}}$  は、酸性および中性溶液中の pH は理論値により一致を示したもののアルカリ環境では理論値からの誤差が大きくなった。また、150°Cと比較して 250°Cでのアルカリ環境での誤差が広がる傾向が確認された。これは、高温環境で水素の離脱が早くなるからだと考えられる。

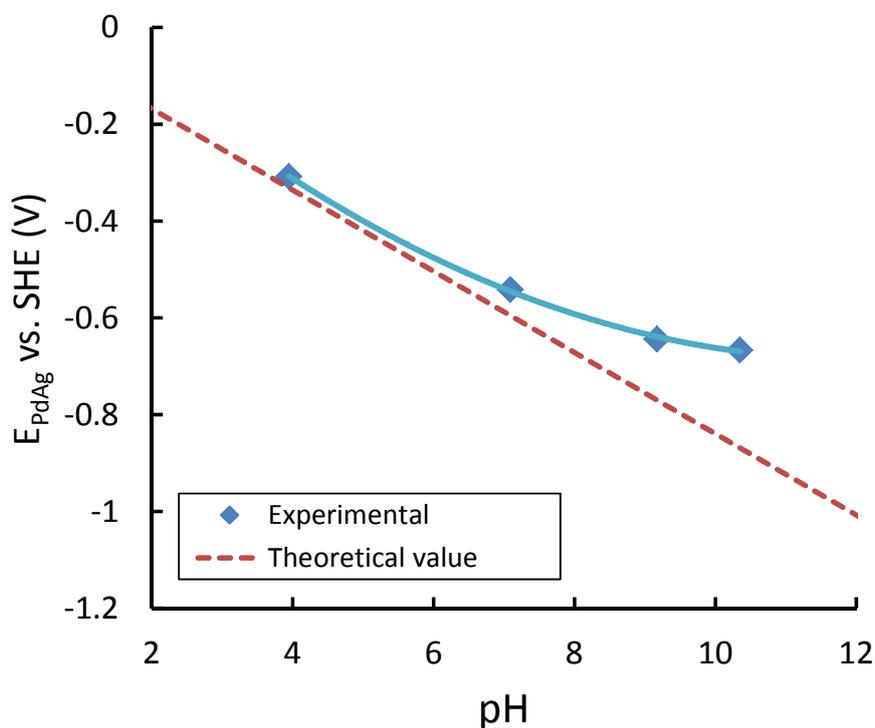


Fig. 2-13 Relation of electrode potential and pH in the buffer solutions at 150°C

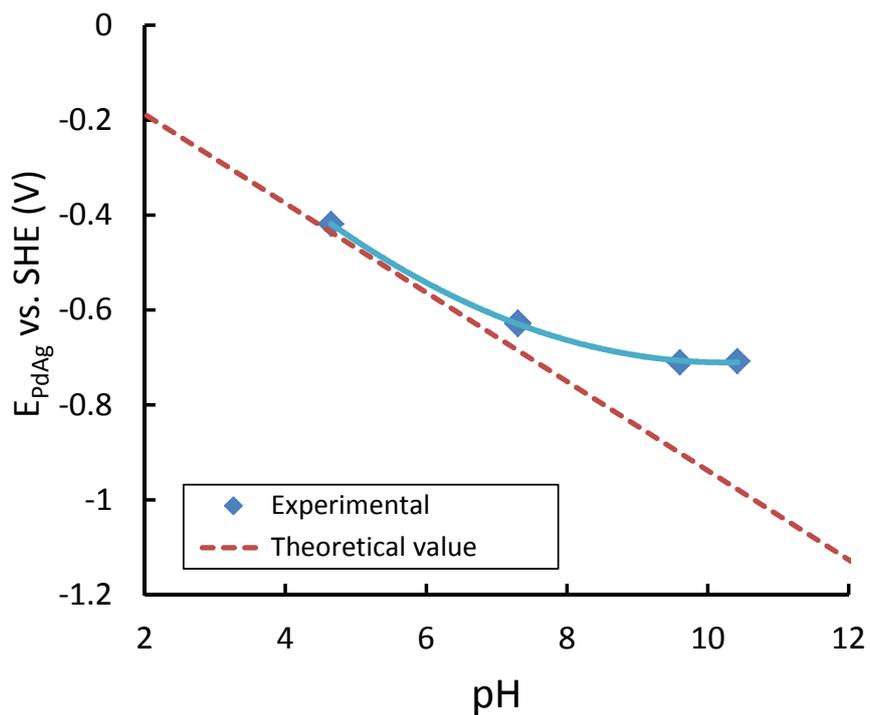


Fig. 2-14 Relation of electrode potential and pH in the buffer solutions at 200°C

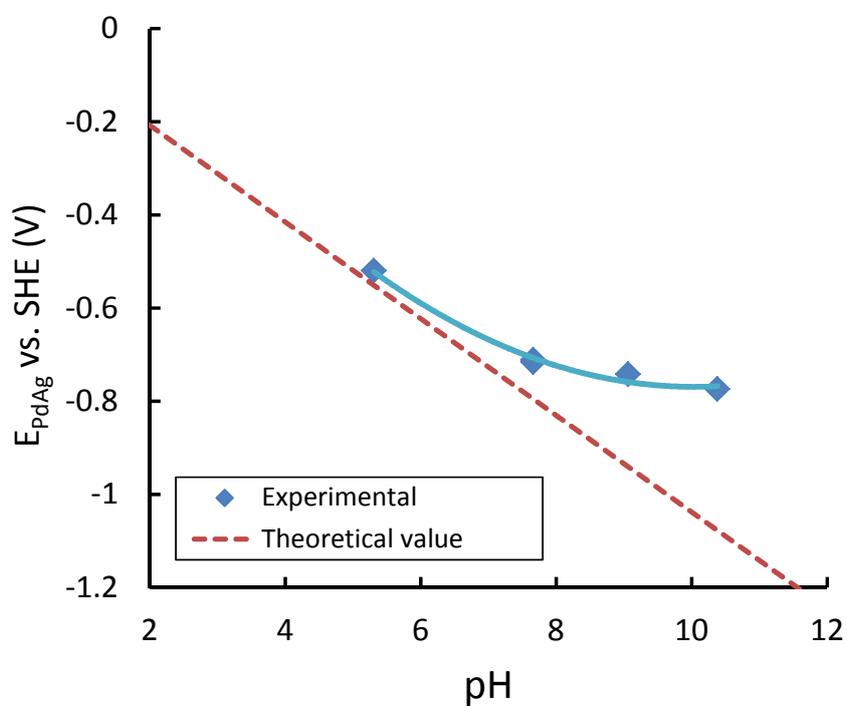


Fig. 2-15 Relation of electrode potential and pH in the buffer solutions at 250°C

Fig. 2-16 に 200°Cの実測値および比較のために Pd 電極により測定されたこれまでの文献値<sup>2,20,21)</sup>を示す。酸性および中性環境では比較的良い一致を見るもののアルカリ環境で理論計算値との誤差が大きくなる傾向が確認された。

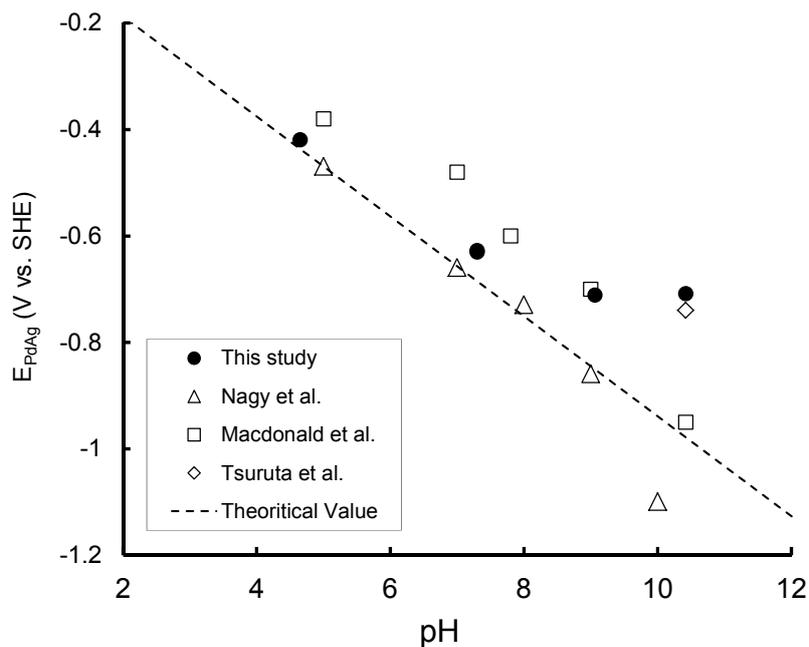


Fig. 2-15 Comparison of measured pH with literature value in 200°C

アルカリ環境で理論計算値と測定値の誤差が大きくなった理由として以下の 4 つの原因が考えられる：

- (1) 水素イオンの少ないアルカリ環境において水素化物中の水素が急速に拡散し水素電極電位が維持できない。
- (2) 実験に用いた水溶液の高温の pH の計算に含まれる誤差
- (3) 高温の水素イオンの化学ポテンシャルにエントロピー外挿法を用いることにより  $H_2/H^+$  の平衡電位計算の不確実性
- (4) 外部照合電極法の等温液間電位に含まれる誤差

Fig. 2-17 に pH の測定値と測定時間の関係を示す. 中性環境における pH は長期において比較的良い一致を示すものの徐々に測定される pH の値がドリフトが発生した. 電位のドリフト量は 100 時間を超えてから大きくなった. これは, Pd-Ag 水素化物電極内に吸蔵されている水素が徐々に拡散し電極表面の溶存水素活量が低下しているため, および外部照合電極の電解液の希薄化の 2 種類の主原因があると考えられる. しかしながら, Pd-Ag 水素化物電極の劣化は温度の影響が大きく, また流れによる影響も受けていると考えられる.

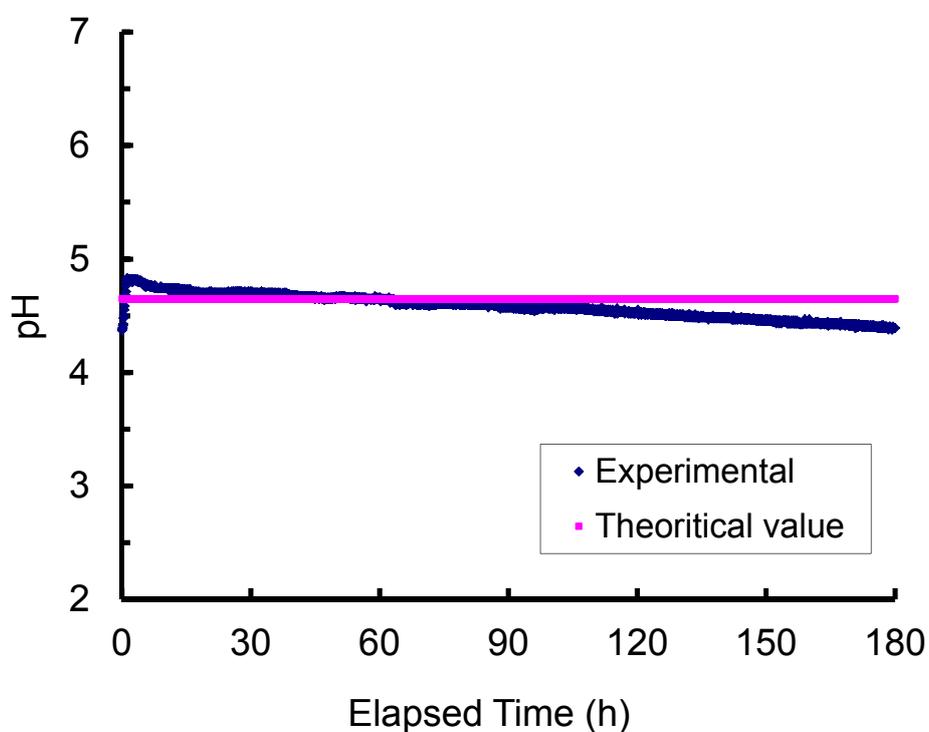


Fig. 2-17 Long term stability of pH value in 200°C, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 0.005M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,

### 2.4.3 高温 CO<sub>2</sub> 環境における pH の実測

開発した Pd-Ag 水素化物 pH 電極および外部照合電極を用いて、高温高压 CO<sub>2</sub> 環境の水溶液の pH に及ぼす CH<sub>3</sub>COOH 濃度の影響の実測を試みた。Fig. 2-18 に CH<sub>3</sub>COOH 添加による pH 実測値および Crolet<sup>22)</sup> および Pitzer<sup>23)</sup> のモデルにより計算した計算値を示す。CH<sub>3</sub>COOH の添加に伴い Pd-Ag 水素化物電極により測定される pH は低下し、文献値と非常に良い一致を確認した。一方で、Fig. 2-19 に示す重碳酸イオンの添加による pH 変化は、計算による値から徐々に解離した。重碳酸イオン添加前の pH は計算値と良い一致を見ていることから、実際の溶液の pH は計算値より低い可能性も考えられる。一方で、重碳酸イオンの添加では Pd-Ag 電極表面での水素の被覆率の変化が徐々にしか起きなかったため電位の応答が悪く、pH が変化しなかった可能性も考えられる。

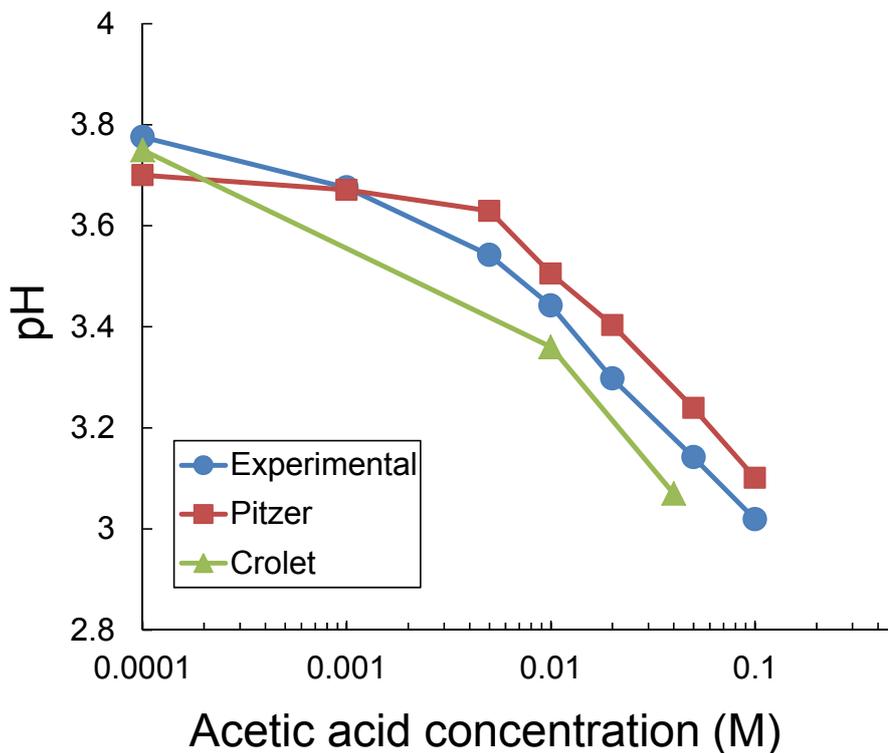


Fig. 2-18 Effect of acetic acid concentration on high temperature pH, pCO<sub>2</sub> 2MPa, 180°C, Cl<sup>-</sup> 20000ppm

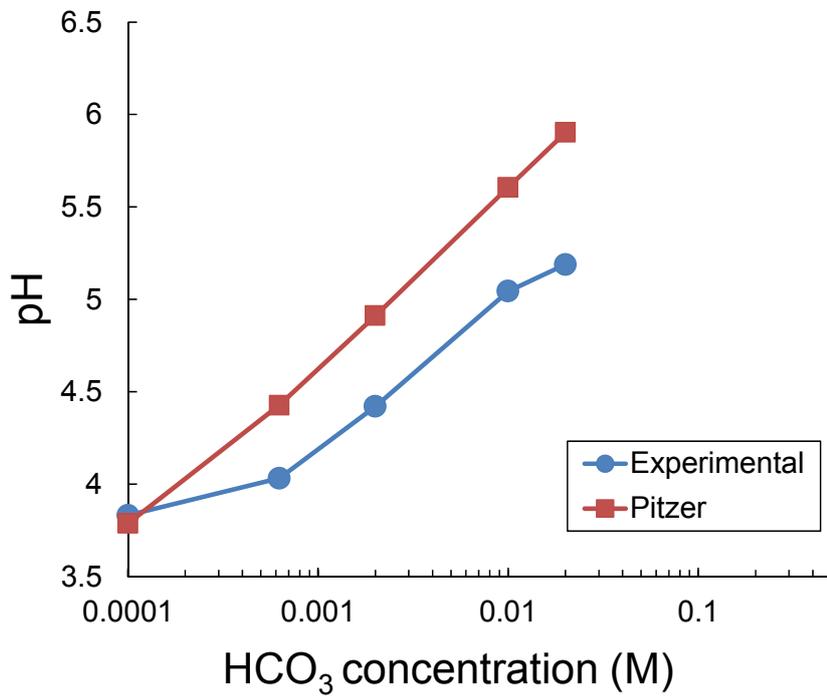


Fig. 2-19 Effect of HCO<sub>3</sub> concentration on high temperature pH, pCO<sub>2</sub> 2MPa, 180°C, Cl<sup>-</sup> 20000ppm

## 2.5 小括

高温高压油ガス井環境の pH を Pd-Ag 水素化物電極と圧力平衡型外部照合電極を用いて測定する方法を開発した。

- 圧力平衡型外部照合電極により，高温水溶液中の pH 電極の電位および金属の腐食電位を高温の標準水素電極基準に換算であることが明らかになった。
- 高温水と常温部を接続する熱液絡電位は基本的に溶液の種類や濃度から独立しており，液絡部が高温にある場合に比べ液絡部を常温部に設けた圧力平衡型外部照合電極を採用することにより，液間電位の影響は小さくすることができる。また，300°C以上の高温水にも適用できるので，長時間の腐食試験に対応できる。
- Pd-Ag 水素化物合金を用いて高温水の pH 測定を行った。Pd-Ag 水素化物 pH 電極を用いた高温水での pH 測定は，中性および酸性環境で理論計算値と良い一致を見たものの，アルカリ環境において水素の拡散が発生した。200°C の中性環境においては 100 時間程度の測定は可能である。
- 180°C，塩化物イオン濃度 20,000ppm の CO<sub>2</sub> 環境において測定した pH は，熱力学的推定による計算値と良い一致を見た。また，酢酸による pH の影響も熱力学的推定値と良く一致した。この結果から，熱力学的 pH 推定法の妥当性と Pd-Ag 水素化物電極と圧力平衡型外部照合電極による pH 測定方法の有用性が確認されたといえる。

## 第 2 章の参考文献

- 1) L. W. Niedrach, *Science*, 207, 1200 (1980)
- 2) T. Tsuruta, D. D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 128, p.1199, 1981
- 3) 原信義, 中島和博, 杉本克久, *防食技術* Vol.34 p.132(1985)
- 4) Koji Tachibana, *Boshoku Gijutsu*, 34, 125(1985).
- 5) Seys, A. A. VanGaute, T. Fujii, *Proc. Conf. High-Temperature, High-Pressure Electrochemistry in Aqueous Solutions. NACE*, 257(1973).
- 6) R. W. Bosch, W. F. Bogaerts, and J. H. Zheng, *Corrosion* Vol.59, 162(2003).
- 7) D. F. Taylor, *J. Electrochem. Soc.* 125, 808(1978)
- 8) R. S. Greely, W. T. Smith, R. W. Stoughton, M. H. Lietzke, *J. Phys. Chem.* 64, 652(1960).
- 9) R. L. Cowan, R. W. Staehle, *J. Electrochem. Soc.* 118, 557(1971).
- 10) C. M Criss, J.W. Cobble, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 5,385(1964)
- 11) W. F. Bogaerts, A.A. Van Haute, *J. Electrochem. Soc.* 131, 183(1984).
- 12) D. D. Macdonald, A. C. Scott and P. Wentreck, *J. Electrochem. Soc.*, 126, 1,618 (1979)
- 13) D. D. Macdonald, A. C. Scott and P. Wentreck, *J. Electrochem. Soc.*, 126, 908 (1979)
- 14) 宮坂昭博, 伝宝幸三, 小川洋之, *鉄と鋼* Vol.74 No.10 p.2033(1988)
- 15) J.W. Cobble, R. C. Murray, Jr., P. J. Turner and K. Chen EPRI NP-2400 Project, 1167-1 (1982)
- 16) H. C. Helgeson, *J. Physical Chem.*, 71, p1321 (1967)
- 17) G. Knapton, *Platinum Met. Rev.*, 21, 44 (1977)
- 18) J. B. Hunter, *U. S. Pat.* 2,773,561 (1956)
- 19) J. B. Hunter, *Platinum Met. Rev.*, 4, 130 (1960)
- 20) J. V. Dobson, M. N. Dagiess, and H. R. Thirsk, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 68, p749, 1972
- 21) Z. Nagy, R. M. Yonco, *J. Electrochem. Soc.* Vol. 133, p. 2232-2235, 1986
- 22) J. L. Crolet, M. Bonis, *CORROSION/83*, Paper No.160, 1983

23) Pitzer, K.S. (editor), "Activity coefficients in electrolyte solutions (2nd ed.). C.R.C. Press. 1991

## 第3章 塩化物イオンの影響

### 3.1 緒言

塩化物イオンによるステンレス鋼の腐食・割れ挙動や、それにおよぼす腐食因子の影響、合金元素の影響などに関する報告は従来から多数ある。

天然ガス開発時に地下深くから湧き出る地層水は、古代海水である。そのため海水と同等の 20,000ppm の塩化物イオンが含まれており、また岩塩環境では 100,000ppm を超える高濃度の塩化物イオンとなる環境も存在する。また、高温高圧の環境であることからステンレス鋼の不動態皮膜劣化に大きく影響することが知られている<sup>1-6)</sup>。加えて、不動態皮膜の破壊は孔食や応力腐食割れを発生させる。しかしながら、高温高圧 CO<sub>2</sub> 腐食環境において腐食電位や分極測定などの電気化学的手法による不動態皮膜の評価はほとんど行われていない。

本章では、高温 CO<sub>2</sub> 環境におけるマルテンサイト系ステンレス鋼の不動態皮膜および腐食生成物皮膜に対する塩化物イオンおよび合金元素の影響を明確にするとともにマルテンサイト系ステンレス鋼の温度と塩化物に対する限界条件を検討する。

### 3.2 実験手順

#### 3.2.1 供試材および試験液

試験に用いた試験片の化学組成および機械特性を Table 3-1 及び 3-2 に示す。13%Cr 鋼は API-L-80 グレードの CO<sub>2</sub> 腐食環境における標準的な耐食合金で Cr を 12.5%含有している。M13Cr 鋼は 13%Cr 鋼と比較して、低炭素化され、Ni と 1~2%の Mo が添加されている。M13Cr 鋼は 1% Mo と 2% Mo の 2 種類のタイプを試験に用いた。15Cr 鋼は M13Cr 鋼に更に Cr 量を増加させることにより耐食性を改善している。供試材の Mn 量は 0.3~0.5%であった。また、一部の試験では 22Cr 二相ステンレス鋼も同時に比較した。各供試材の組織を Fig. 3-1 に示す。13%Cr 鋼はオーステナイト相の炭化物の析出が、また、M13Cr-2Mo 鋼ではマルテンサイト相に粗い双晶粒がみられる。

浸漬試験片は長さ 50 mm 幅 10 mm 厚み 2 mm で実際の油井管より機械加工により加工した。試験片表面は試験前に SiC 研磨紙により 400 番まで研磨し、イオン交換水とアセトンで洗浄した。電気化学測定の試料極には棒状試験片を用

いた。試料極は径 6mm×長さ 20mm で実際のパイプより機械加工された。試験片の準備は浸漬試験と同様である。

試験液はイオン交換水に NaCl を添加し 20,000ppm までの塩化物イオン濃度を変化させた。塩化物イオン 20,000ppm は基本的な地層水条件である。そのため本研究では、塩化物 20,000ppm を主要な腐食条件とした。加えて、地層水の比較として塩化物 1,000ppm を凝縮水条件と仮定した。

Table 3-1 Chemical Compositions of Tested Specimens (mass%)

Alloy type	C	Cr	Ni	Mo	Cu	Mn
13%Cr	0.19	12.5	0.09	0.01	–	0.49
M13Cr-1Mo	0.02	12.8	4.33	0.91	–	0.37
M13Cr-2Mo	0.02	12.9	5.38	2.16	–	0.40
15Cr	0.03	14.7	6.22	1.92	0.94	0.28
22Cr	0.03	14.7	6.22	1.92	0.94	0.28

Table 3-2 Mechanical Properties of Tested Specimens

Alloy type	Y.S. (MPa)	T.S. (MPa)
13%Cr SS	585	760
M13Cr-1Mo SS	833	880
M13Cr-2Mo SS	820	920
15Cr SS	987	1039
22Cr Duplex SS	987	1039

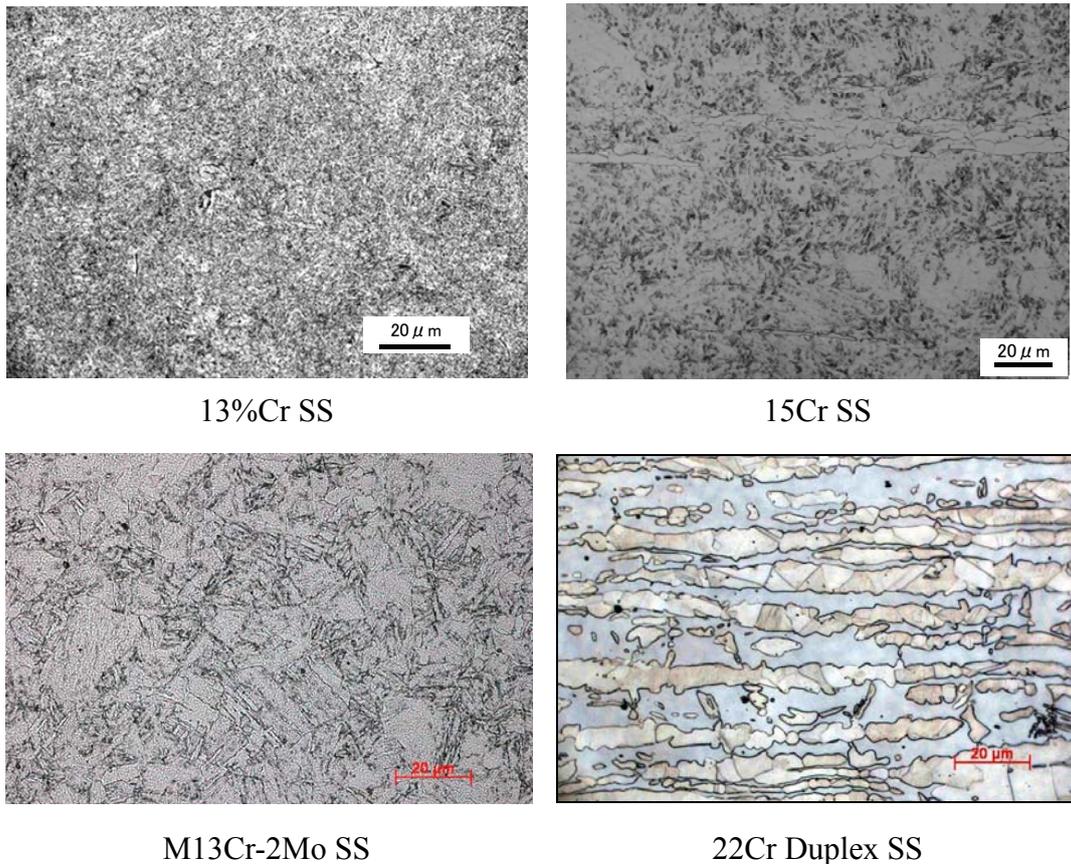


Fig. 3-1 Microstructures of Tested Materials

### 3.2.2 150°Cおよび 180°Cの浸漬試験

マルテンサイト系ステンレス鋼に対する塩化物イオンの影響はローテティングケージを設置したオートクレーブを用いて試験した。ローテティングケージと圧力容器の概略図を Fig. 3-2 に示す。ローテティングケージは内容量 1.9L、最大使用圧力 10MPa の SUS316 製の圧力容器にセットされた。ローテティングケージは実際の流れ環境を再現している。回転速度は 500rpm で、計算上試験片表面で 2m/sec となる。オートクレーブはローテティングケージをセットおよび試験液導入後、高純度 CO<sub>2</sub> により 1 時間加圧脱気を行った。CO<sub>2</sub> の分圧は 4MPa に調整された。圧力容器は外部のセラミックヒーターにより試験温度に加熱された。試験時間は 168 時間で、圧力容器蓋部より挿入した K 熱電対により温度を ±2°C に調整した。試験片を回収後、腐食生成物は柔らかい歯ブラシと洗浄剤により除去し試験片の重量を測定した。表面観察の試験片は、イオン交換水で

洗浄後に各分析を行った。試験後の金属表面はオリンパス製の OLS-4000 型 3D レーザー顕微鏡を用いて観察を行った。また、金属表面の元素分析は JEOL JXA-8230 型 EPMA および SEIKO SEA 2120 型蛍光 X 線を用いた。

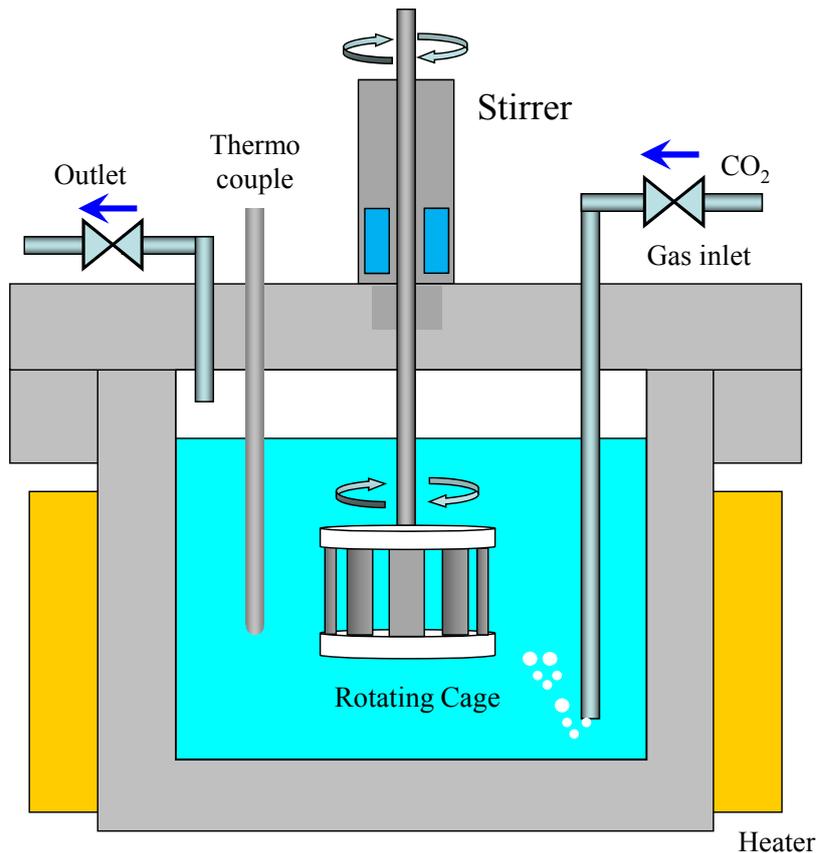


Fig. 3-2 Schematic drawing of the Rotating Cage Within an Autoclave Immersion Tester

### 3.2.3 電位および分極測定

腐食電位と分極測定は攪拌機付の 2.3L の圧力容器を用いた。実験装置を Fig. 3-3 に示す。電氣的絶縁を目的としてテフロン製のセルを圧力容器内設置した。NaCl 希釈試験液は試験前に 1 時間高純度 CO<sub>2</sub> を脱気した。試験液の塩化物イオン濃度は 20,000ppm とした。高温の分極測定には、第 2 章と同様に圧力平衡型

外部照合電極(Ag/AgCl + 0.1M KCl)を用いた。直径φ6mm長さ100mmのPtロッドを対極として圧力容器受部から設置した。電気化学測定は、オートクレーブ中で測定するため、作動アンプ方式のSolartron 1280zを用いた。分極測定の場合、挿入速度は10mV/minとした。また、孔食の再不動態化電位をASTM G61に従い測定した。

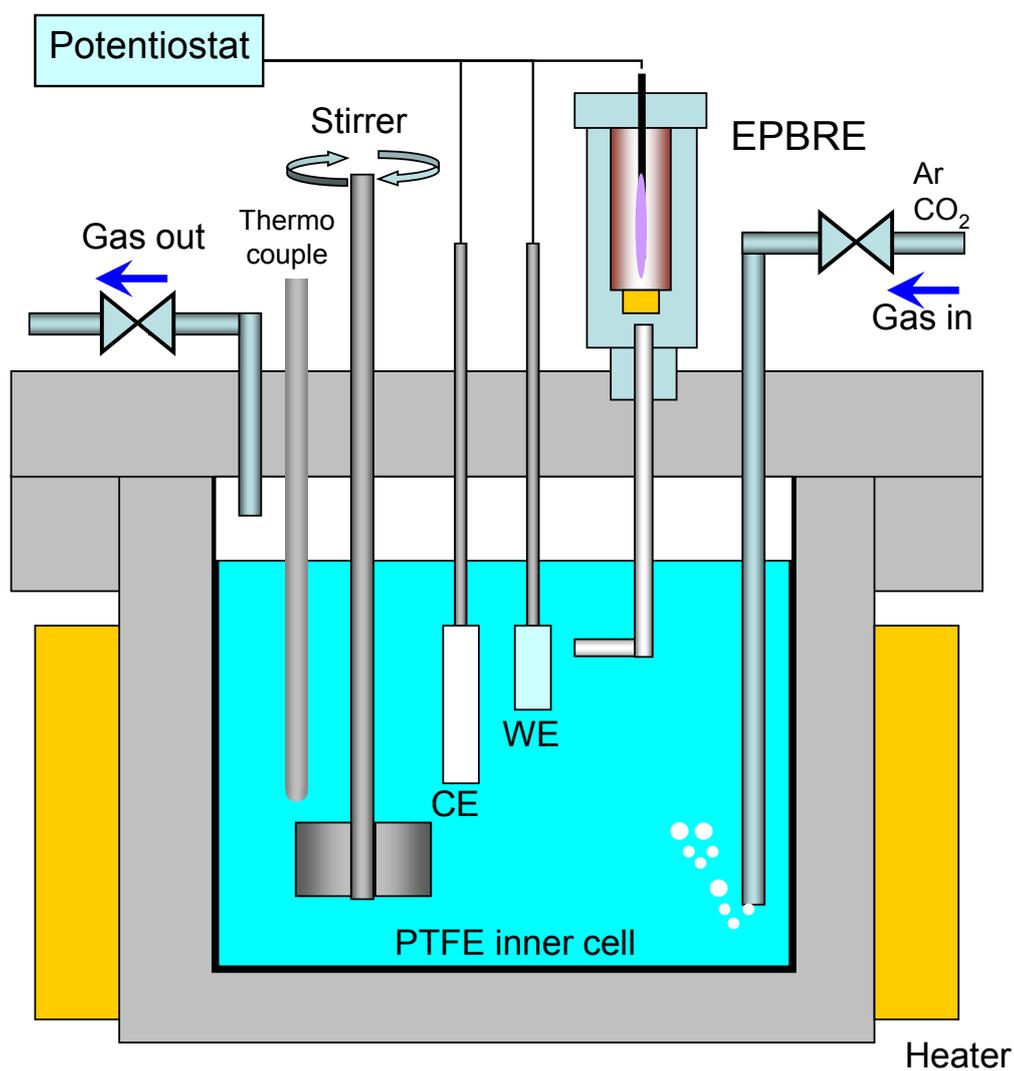


Fig. 3-3 Schematic drawing of an Electrochemical Electrode Equipped Autoclave Tester

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 浸漬試験によるマルテンサイト系ステンレス鋼の腐食速度

Fig. 3-4に150°Cにおけるマルテンサイト系ステンレス鋼の腐食速度に及ぼす塩化物イオンの影響を示す. 13%Cr鋼の腐食速度は塩化物イオンが増加するとともに増加した. しかしながら, 塩化物イオン濃度はM13Cr-1Mo, M13Cr-2Moおよび15Cr鋼の各腐食速度には影響を与えなかった. 2種類のM13Cr鋼の良好な耐食性は, MoとNiの添加とCの低減により改善された不動態皮膜によるものである. MoはH<sub>2</sub>S腐食だけでなくCO<sub>2</sub>腐食の耐食性も向上させる<sup>7-8</sup>. 加えてMoは, 塩化物の影響の阻害に役立つ. そのため, 2% Mo添加鋼の耐食性は1% Moより向上していることが分かる. 一方, Niは, 金属組織のマルテンサイト相の安定と表面での不動態皮膜の安定化に役立つと考えられる. 炭素量の低減は, 合金鋼のCr炭化物の生成を減少させることに役立つ, それは合金の有効Cr量を増加させる. 15Cr鋼はM13Cr鋼と比較して良好な耐食性を示した. これはM13Cr鋼と比較して高Cr添加の15Cr鋼の金属表面に安定な不動態皮膜が生成したこと, さらにMoとNiの添加が皮膜の安定化に寄与したためと考えられる.

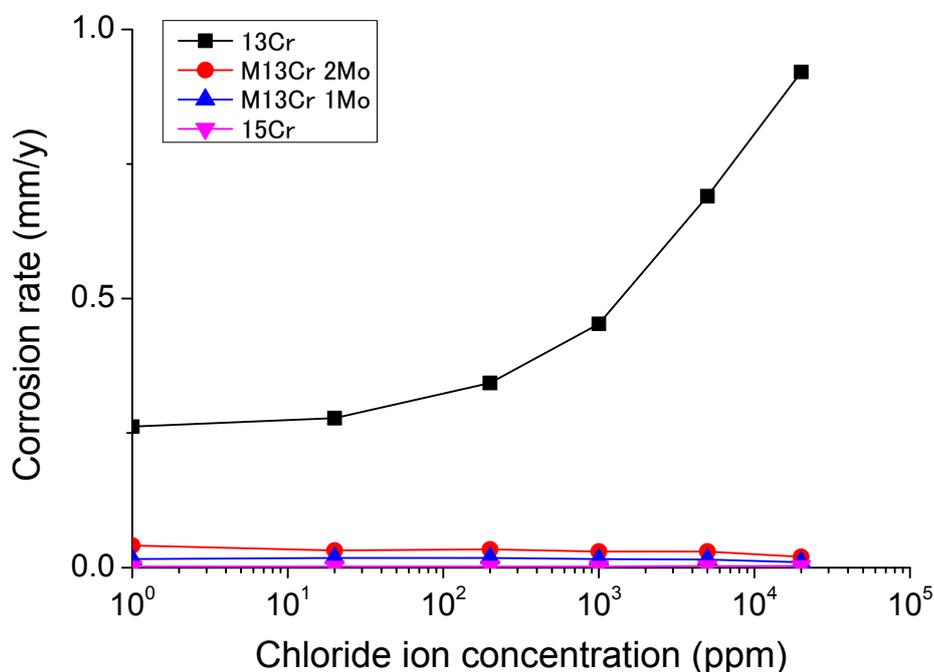


Fig.3-4 Influence of Chloride Ion Concentration on the Corrosion Rate of Martensitic Stainless Steels in a CO<sub>2</sub> Environment at 150°C, CO<sub>2</sub> 4 MPa

Fig. 3-5に蛍光X線分析による試験後の金属表面のCr量を示す。塩化物イオン濃度の増加により13%Cr鋼の金属表面にCrが濃縮した。Cr濃度の増加は金属表面での腐食生成物の増加と腐食生成物の形成に対応している。Crイオンの溶解度が低いため、金属表面でCr酸化物として析出されるからである。Cr-H<sub>2</sub>O および Fe-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>Oの電位-pH図からもCr酸化物がFeCO<sub>3</sub>より早く生成することができる。しかしながら、13%Cr鋼には十分なCr量が無いため緻密な腐食皮膜が生成されないため腐食があまり抑制されないと考えられる。一方で、M13Cr-2Moと15Cr鋼の観察されたCr量は塩化物イオン濃度の影響を受けなかった。これは、M13Cr-2Moおよび15Cr鋼の表面に腐食生成物が生成していないこと、つまり不動態皮膜が安定であることを意味している。M13Cr-2Moにおいては、Cの低減とMoおよびNiの添加が、CO<sub>2</sub>腐食環境における不動態皮膜の安定化に寄与する。そのため塩化物イオン濃度は150°CにおけるM13Crと15Cr鋼の表面組成にほとんど影響を与えなかった。これからの結果は150°Cの高塩化物が存在する環境で、13%Cr鋼を除くマルテンサイト系ステンレス鋼は安定な不動態皮膜の形成を示している。

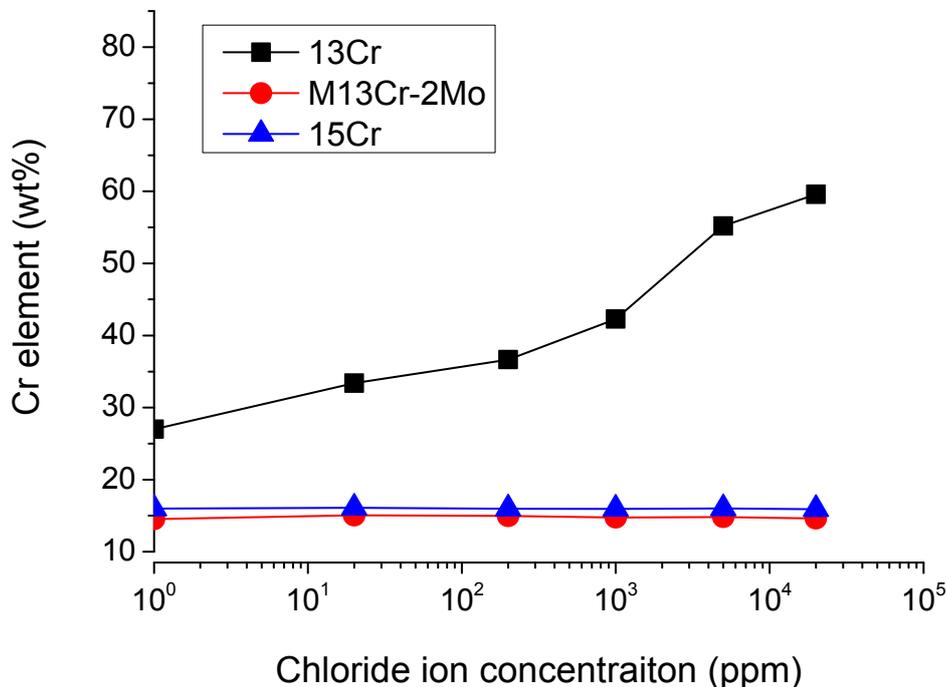


Fig.3-5 Chromium Content on the Surface of the Immersion Tested Metal Surfaces in a CO<sub>2</sub> Environment at 150°C, CO<sub>2</sub> 4 MPa

Fig. 3-6に180°Cにおけるマルテンサイト系ステンレス鋼の腐食速度に及ぼす塩化物イオンの影響を示す。13%Cr鋼は、低塩化物イオン濃度領域でも高い腐食速度が観測された。そして13%Cr鋼の腐食速度は、1,000ppmより高い塩化物イオン濃度環境において、塩化物イオン濃度の上昇とともに増加した。M13Crと15Cr鋼の腐食速度も1000ppmより高い塩化物イオン環境では、塩化物イオンの濃度の上昇に伴い増加した。環境の温度は、マルテンサイト系ステンレス鋼の不動態皮膜と腐食生成物に対して重要な要素となる。M13Cr-2MoとM13Cr-1Mo鋼のMo量の2%と1%の添加元素量の違いは、腐食速度に対して大きな影響を及ぼさなかったが、Mo増加は腐食抑制効果がある程度有することが確認された。また、高温CO<sub>2</sub>腐食環境において15%Cr鋼のようなCr濃度の上昇はM13%Cr鋼と比較して明確に腐食速度を低下させた。

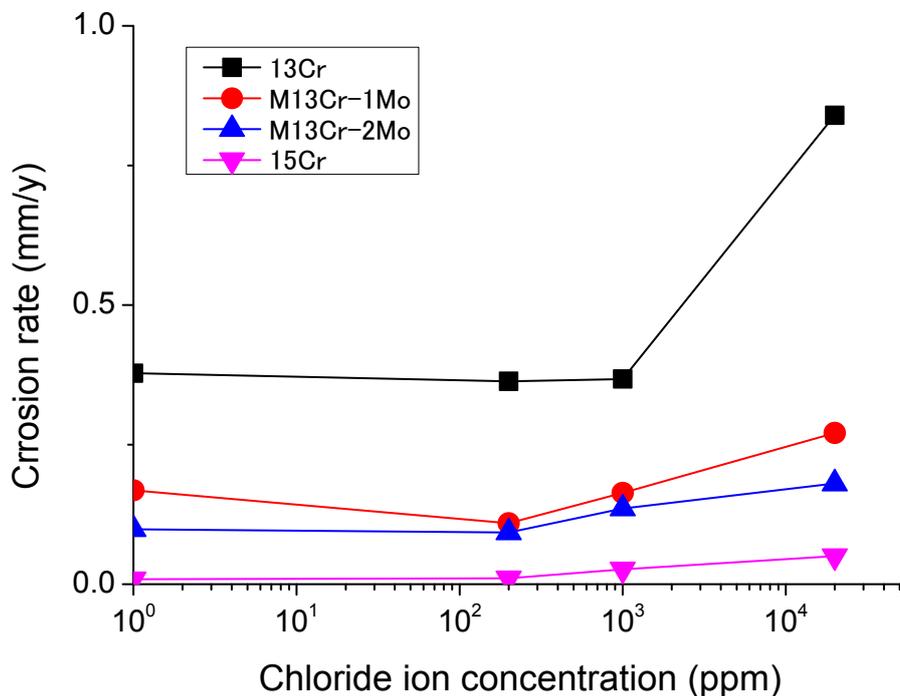


Fig.3-6 Influence of Chloride Ion Concentration on the Corrosion Rate of Martensitic Stainless Steels in a CO<sub>2</sub> Environment at 180°C, CO<sub>2</sub> 4 MPa

180°Cの試験後の金属表面のCr濃度をFig.3-7に示す. 180°Cの低塩化物イオン環境においてM13Cr鋼表面にCrの濃縮による腐食生成物が生成した. 2種類のM13Cr鋼のCr濃度は塩化物イオン濃度の上昇とともに少しだけ増加し, 一方15Cr鋼は初期のCr濃度を維持していた. この結果は, 高い塩化物イオン濃度がM13Cr鋼の不動態皮膜の破壊と腐食生成物皮膜の生成に影響を与えていること, そして15Cr鋼が180°Cの塩化物20,000ppmの環境で安定な不動態皮膜を保持していることを示している.

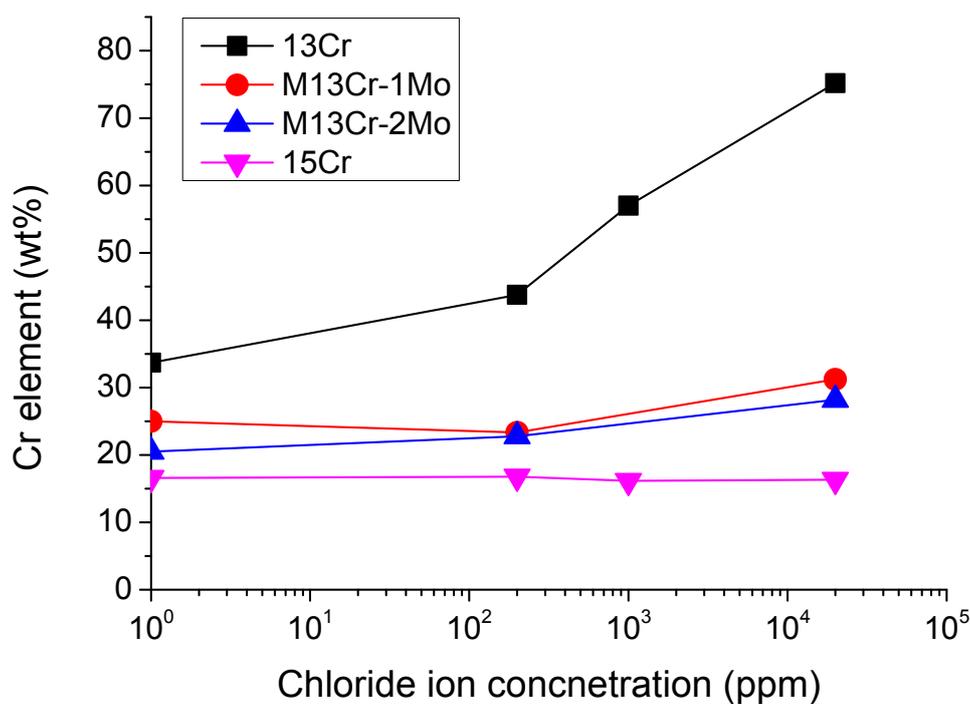


Fig. 3-7 Chromium Content on the Surface of the Immersion Tested Alloys in High-Temperature CO<sub>2</sub> Environment, 180°C, CO<sub>2</sub> 4 MPa,

### 3.3.2 浸漬試験片の表面解析

Fig. 3-8に顕微鏡による試験後の典型的な試験片表面を示す。表面画像の試験条件は、150°C塩化物イオン濃度20,000 ppm, 180°C塩化物イオンなし, および180°C塩化物イオン濃度20,000 ppmである。全ての試験条件において13Cr鋼の表面には厚い腐食生成物が生成していた。150°Cの試験後のM13Crと15Cr鋼は金属光沢を保持していた。150°CにおいてM13Cr鋼の不動態皮膜に変色し、光の干渉縞が生じていた。これはM13Cr鋼表面で不動態皮膜の厚みが増加していることを示している。15Cr鋼は、150°Cでは塩化物イオン濃度の影響を受けなかった。180°Cの表面観察から15Cr鋼表面の色に微妙な変化が見られた。この傾向は150°CのM13Cr鋼の表面と類似の干渉縞であった。これらの結果は180°Cの環境において15Cr鋼表面にCrおよびMoが微妙に濃縮していることを示している。

試験後の13%Cr鋼表面には全ての試験で多くのひび割れが、M13Cr鋼の180°Cの試験で小さなひび割れが観察された。M13Cr-2Mo鋼のひび割れはM13Cr-1Mo鋼のひび割れと比較して軽度であった。Mo量の増加が不動態皮膜を改質している。15Cr鋼では全ての試験条件で割れが発生しなかった。

腐食生成物表面に生じたひび割れは、形状や大きさから、腐食生成物のひび割れの主因は試験液から取り出し乾燥したためと考えられた。一方でCr欠乏層が割れに関与している可能性も考えられる。M13Cr鋼のひび割れは炭素の低減と合金元素の添加により不動態皮膜が改質され13%Cr鋼より軽微である。金属表面のひび割れは合金元素量の増加に従い減少した。Cの低減とMoとNiの添加は塩化物の存在するCO<sub>2</sub>腐食環境において高温の不動態皮膜の安定に寄与している。しかしながら、M13Cr-1MoとM13Cr-2Mo鋼には金属表面にいくつかの孔食が観測された。試験後の13%Cr鋼表面は腐食生成物により不明確であった。

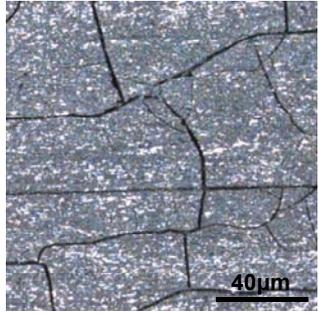
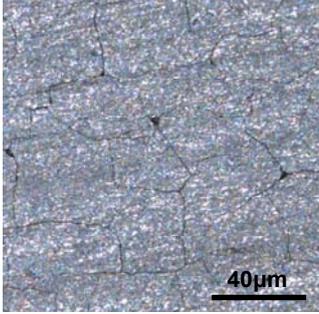
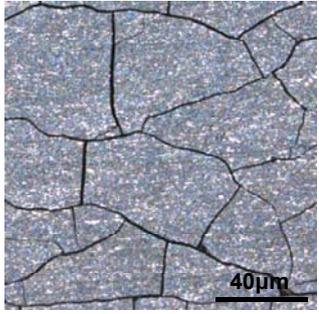
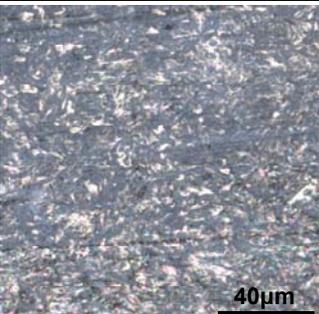
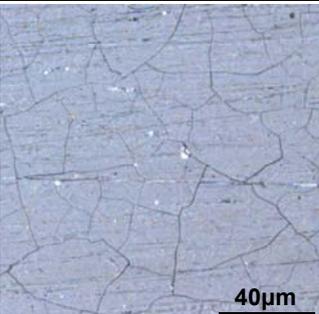
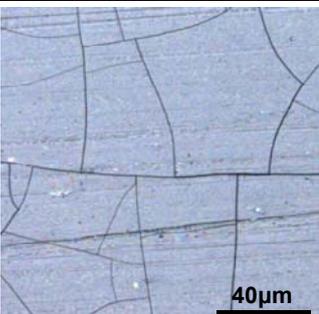
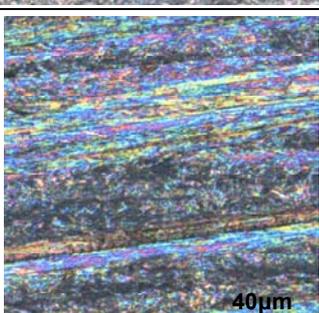
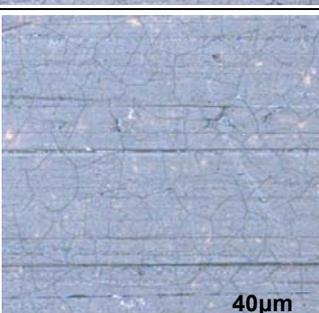
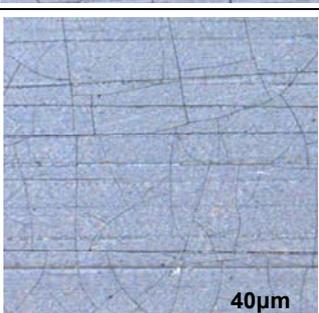
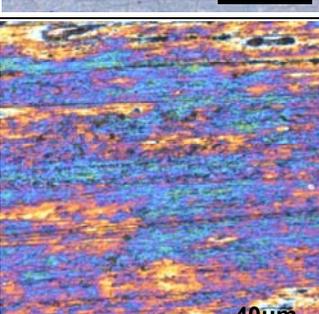
Temp.	150°C	180°C	
Chloride	20,000 ppm	No chloride	20,000 ppm
13Cr			
M13Cr 1Mo			
M13Cr 2Mo			
15Cr			

Fig. 3-8 Surface Analysis by Digital Microscopy of the Tested Metal Surface at 4 MPa CO<sub>2</sub>: 150°C, Cl<sup>-</sup> 20,000 ppm; 180°C, Cl<sup>-</sup> 0 ppm; and 180°C, Cl<sup>-</sup> 20,000 ppm

Fig. 3-9に180°Cの塩化物イオン濃度20,000ppmにおける13%Cr鋼のEPMA分析を示す。13%Cr鋼の試験後の表面からは、Feはほとんどい検出されず、Cも同様であったことから、 $\text{FeCO}_3$ の生成されず、CrとOを主とするCr酸化物が濃縮していることが判明した。

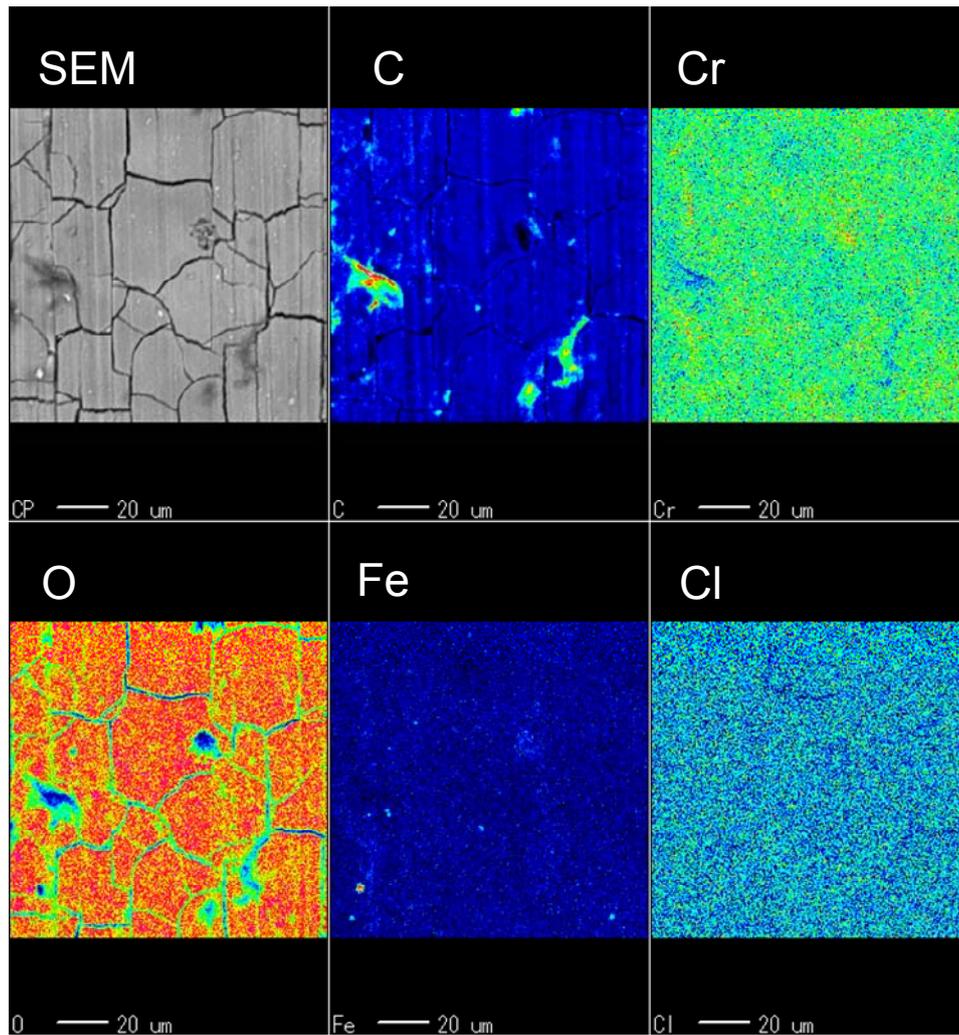


Fig. 3-9 Elemental Analysis of the Immersion Tested Surface of 13%Cr SS by EPMA at 180°C, Chloride Ion Content of 20,000 ppm,  $\text{CO}_2$  4 MPa,

Fig. 3-9の表面近傍の断面図をFig. 3-10に示す。13%Cr鋼の表面に厚い腐食生成物の皮膜が観測された。腐食生成物の厚みは約20 $\mu\text{m}$ で腐食生成物の組織は均一であった。腐食生成物にFe成分が含有されていないことから13%Cr鋼表面には $\text{FeCO}_3$ は生成していなかった。これは合金が腐食反応で溶解し、Crイオンが低い溶解度のためにすぐにCr酸化物として金属表面に析出するからと考えられる。しかしながら、13%Cr鋼表面のCrの濃縮した腐食生成物は低い緻密性のために保護性を持たなかった。

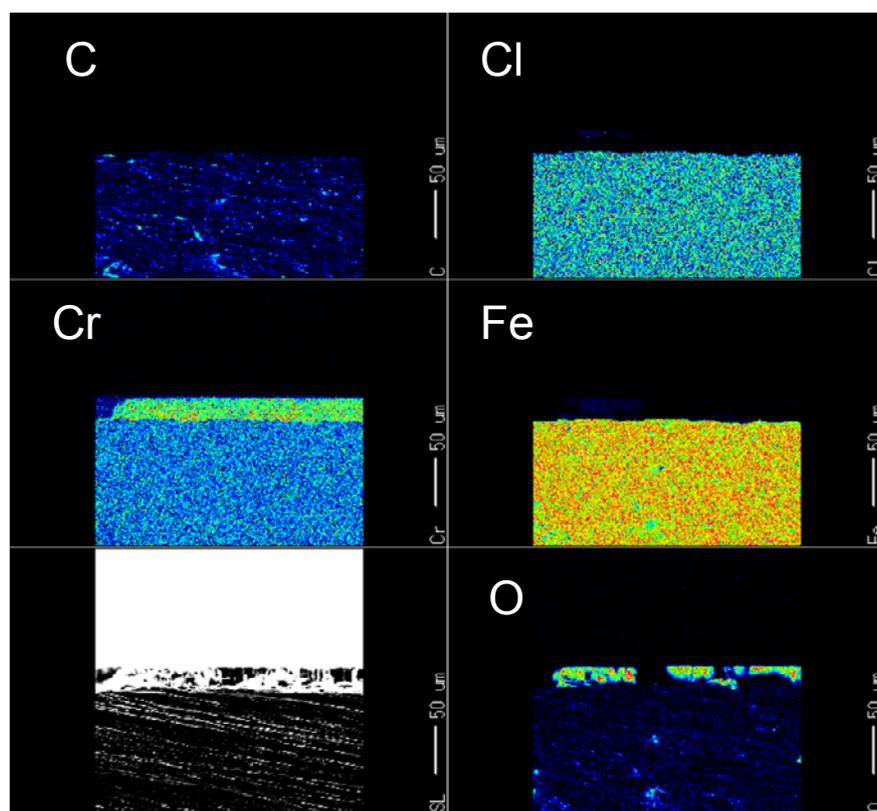


Fig.3-10 Elemental Analysis of the Immersion Tested Cross-Section of 13%Cr SS by EPMA at 180°C, Chloride Ion Content of 20,000 ppm, CO<sub>2</sub> 4 MPa

M13Cr鋼表面をFig. 3-11に示すようにM13Cr鋼においても腐食生成物の生成が観測された。金属表面にCrとOさらにMoの濃縮した腐食生成物が形成している。これは、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ および $\text{MoO}_2$ の生成を示している。一方で、Fe分はほとんど検知されず、 $\text{FeCO}_3$ はほとんど生成せず、腐食生成物皮膜に寄与していないことが判明した。腐食生成物のひび割れは、 $180^\circ\text{C}$ 塩化物20,000ppmの試験後のM13Cr鋼においても発生している。ひび割れは試験後に取り出した後の乾燥により生じたと考えられる。しかしながら、元素マッピングからは炭素とCrに偏析が生じているように見える。この偏析はCr欠乏層による影響かもしれない。

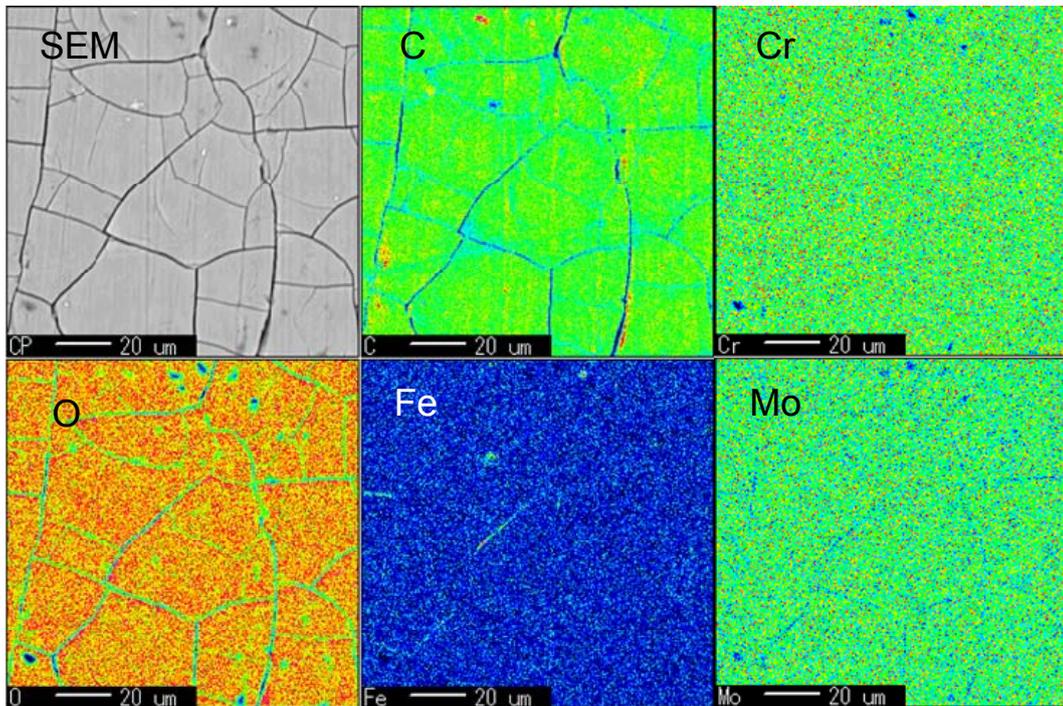


Fig. 3-11 Elemental Analysis of the Immersion Tested Surface of M13Cr-1Mo SS by EPMA at  $180^\circ\text{C}$ , Chloride Ion content of 20,000 ppm,  $\text{CO}_2$  4 MPa

M13Cr-1Moと2Mo鋼の腐食生成物皮膜はMo濃度を除きほぼ同じ組成が観測された。そこでFig. 3-12にM13Cr-2Mo鋼の断面分析だけを示す。金属表面の腐食生成物皮膜中にCrとMoの濃縮が確認された。一方、Niは、母材と比較して低濃度であり、皮膜中には濃縮せず、拡散していることが判明した。Moは、腐食生成物皮膜中で、 $\text{MoO}_2$ の形態となり腐食生成物中の金属表面近くに濃縮していた。これはCr酸化物皮膜が十分に成長した後に $\text{MoO}_2$ 皮膜が生成したためと考えられる。ClとFeは皮膜へ濃縮しなかった。

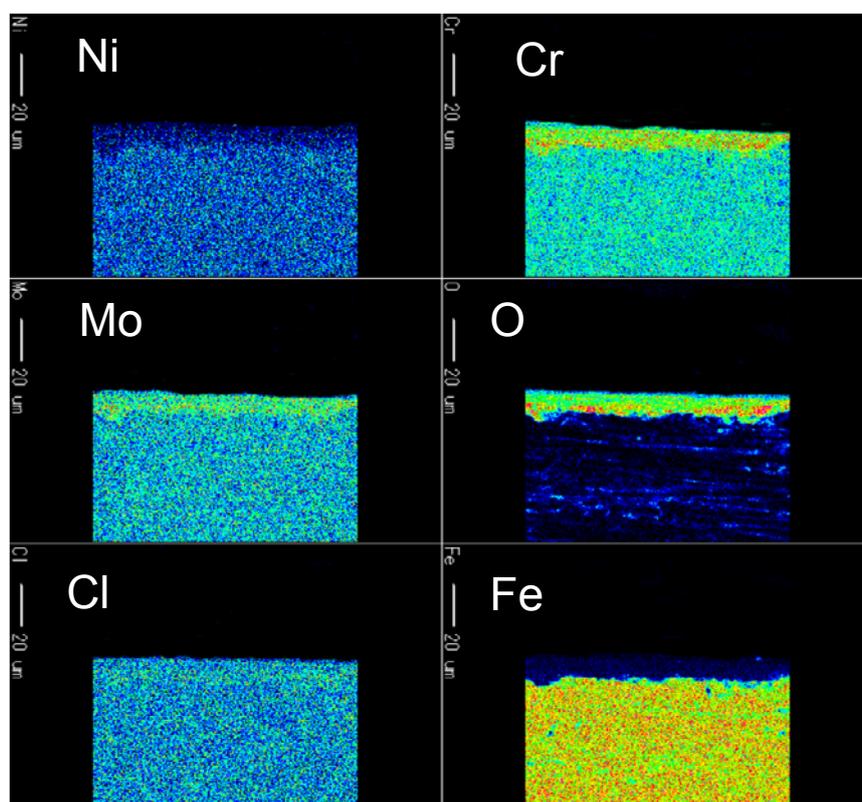


Fig. 3-12 Elemental Analysis of the Immersion Tested Cross-Section of M13Cr-2Mo SS at 180°C, Chloride Ion Content of 20,000 ppm,  $\text{CO}_2$  4MPa

Fig. 3-13に15Cr鋼の断面EPMA分析結果を示す。13%CrやM13Cr鋼に観察された腐食生成物の生成は見られなかった。

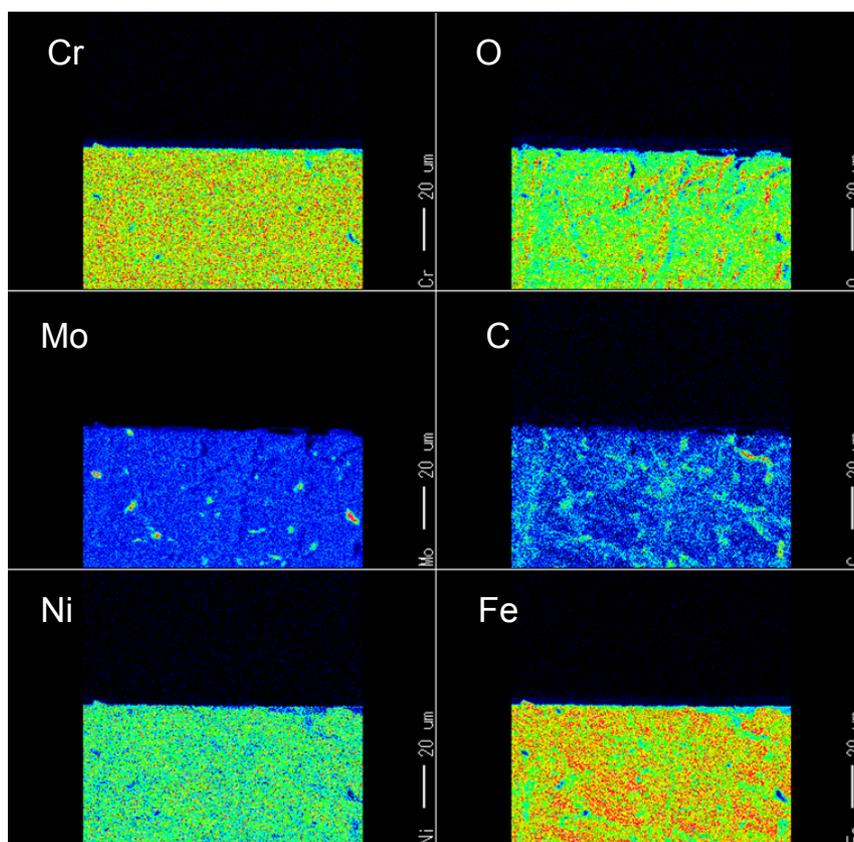


Fig. 3-13 Elemental Analysis of the Immersion Tested Cross-Section of 15Cr SS by EPMA at 180°C, Chloride Ion Content of 20,000 ppm, CO<sub>2</sub> 4 MPa

Fig. 3-10~13に典型的な全面腐食表面および断面を示したが、Fig. 3-14にM13Cr-2Mo鋼に生じた孔食とその周辺部の表面分析結果を示す。複数の孔食が13Cr-2Mo鋼に観測された。孔食大きさは20  $\mu\text{m}$  x 35  $\mu\text{m}$ であった。孔食の中にはCrとMoは濃縮せず、高濃度のClとFeが観測され、保護性の不動態皮膜は孔食とその周辺部に存在しないことが示された。この孔食の生成の起点は、不動態皮の欠陥または製造プロセスの不純物に由来すると考えられる。そこで、この孔食が成長するか否かを次節の電気化学測定により評価した。

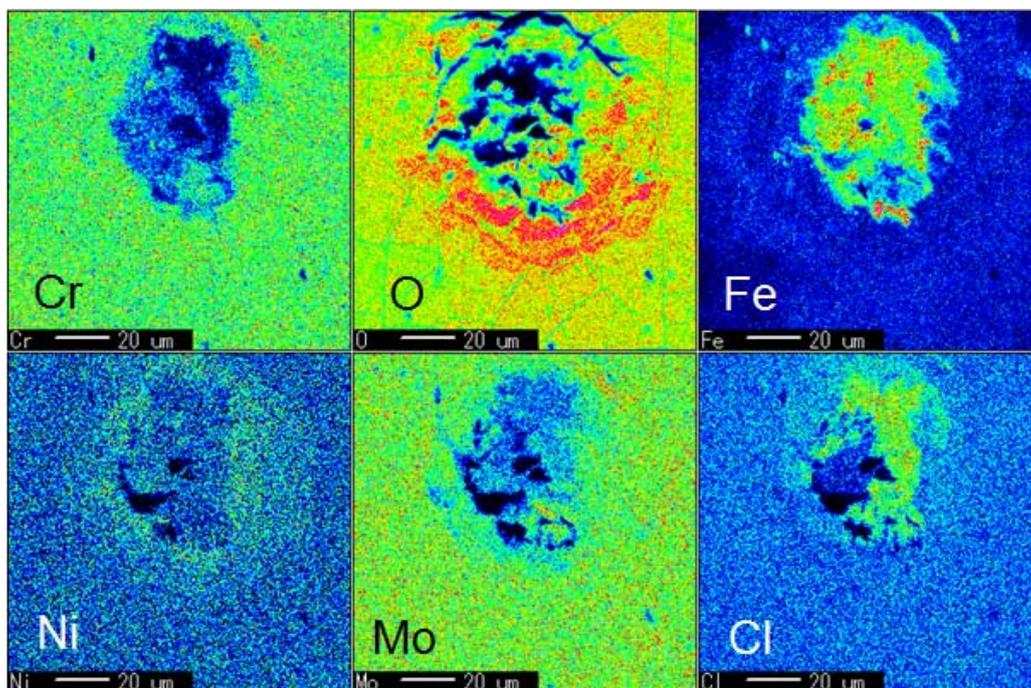


Fig. 3-14 Elemental Analysis by EPMA of a Pit on the Immersion Tested M13Cr-2Mo SS at 180°C, Chloride Ion Content of 20,000ppm, CO<sub>2</sub> 4 MPa

### 3.3.3 電位測定

Fig. 3-15 に 180°C 塩化物 20,000 ppm, CO<sub>2</sub> 4MPa の環境での 13%Cr, M13Cr-2Mo および 15Cr 鋼の電位測定図を示す. M13Cr-2Mo 鋼と 15Cr 鋼の電位は時間とともに低下し, 近い挙動を示した. 13%Cr 鋼は-425mV の低い電位を示した後, 腐食生成物皮膜の成長により徐々に M13Cr-2Mo 鋼と 15Cr 鋼の電位に近づいた. 塩化物イオン濃度は, 不動態皮膜の破壊と腐食生成物皮膜の生成に影響を与えている. 塩化物イオンによる不動態皮膜の破壊と Mo による被膜の再生の模式図を Fig. 3-16 に示す. MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が塩化物イオンにより破壊された不動態皮膜の損傷部に吸着し, MoO<sub>2</sub>が Cr 酸化物の生成を促進ためと考えられる.

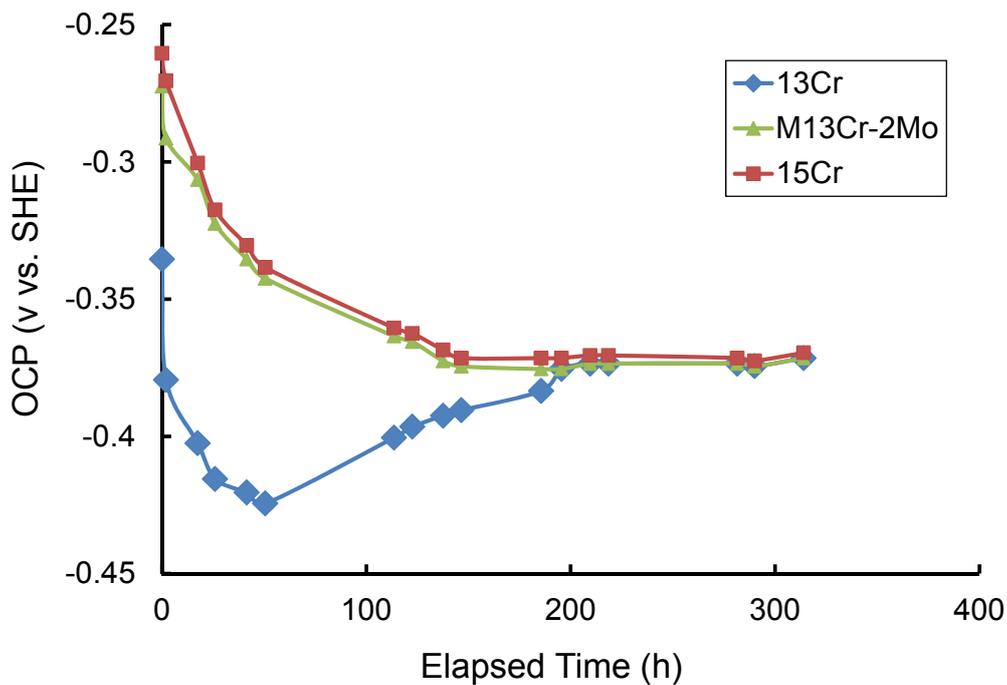


Fig. 3-15 OCP of 13%Cr, Modified 13Cr-2Mo and 15Cr SSs obtained at 180°C, Chloride Ion Content of 20,000 ppm, CO<sub>2</sub> 4 MPa

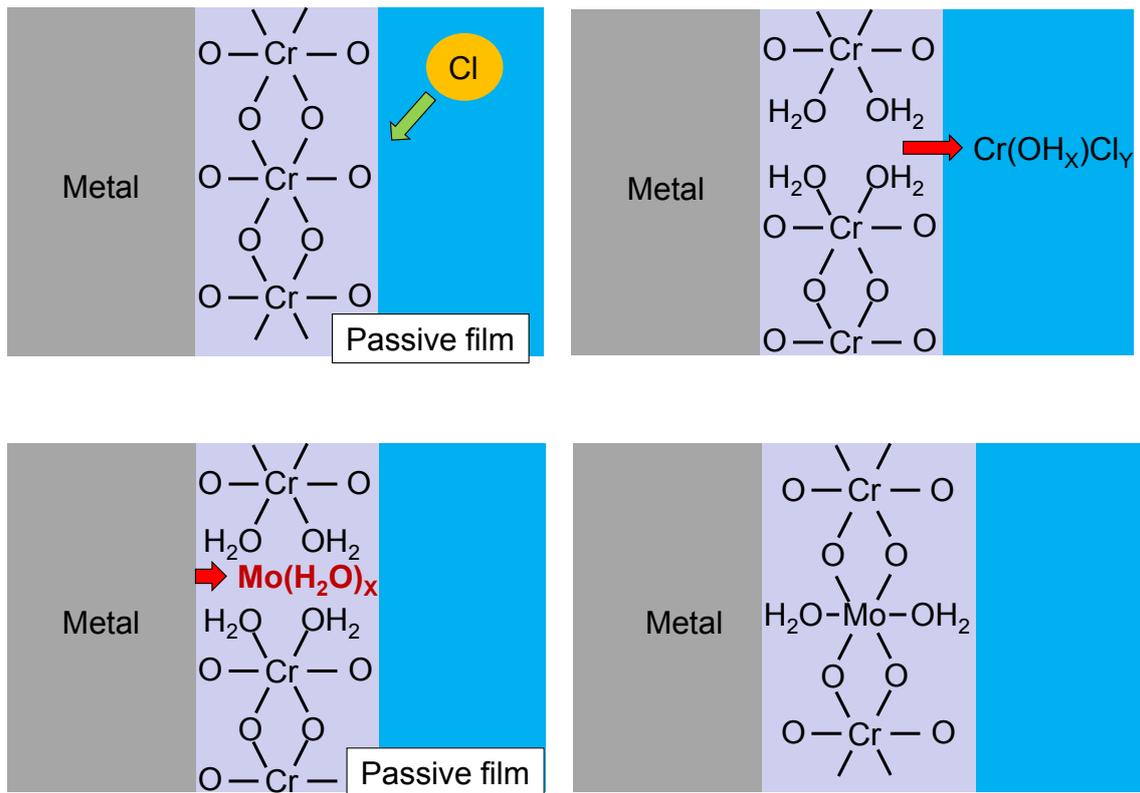


Fig. 3-16 Effect of Mo content for the passive film

### 3.3.4 分極測定

13%Cr, M13Cr-2Mo 鋼および 15Cr 鋼の 150°C における分極曲線を Fig.3-17 に示す. 高温 CO<sub>2</sub> 環境において 13%Cr 鋼のアノード反応に高い電流密度と不動態域の消失がみられた. この結果は本環境で 13Cr 鋼の不動態皮膜が大幅に劣化していることを示している. 150°Cにおける M13Cr-2Mo 鋼と 15Cr 鋼のアノードおよびカソード分極曲線の挙動と孔食電位は非常によく似た傾向を示した. また低い不動態保持電流が観測され, 不動態皮膜が安定であることが判明した. これは, M13Cr-2Mo 鋼への Mo と Ni の添加および炭素の低減により 150°Cでの局部腐食の耐食性を向上させているからと考えられる. しかしながら, Fig. 3-18に示す 180°Cの M13Cr-2Mo 鋼のアノード反応とカソード反応は共に温度の上昇により加速された. これは温度の上昇によりカソードでの拡散速度が上昇したためと考えられる. また, M13Cr-2Mo 鋼のアノード反応では, 孔食電位の低下と, 不動態保持電流の増加が生じた. 一方, 15Cr 鋼は 180°Cでも低い不動態保持電流を維持し, 電流密度の大きな上昇は見られなかった.

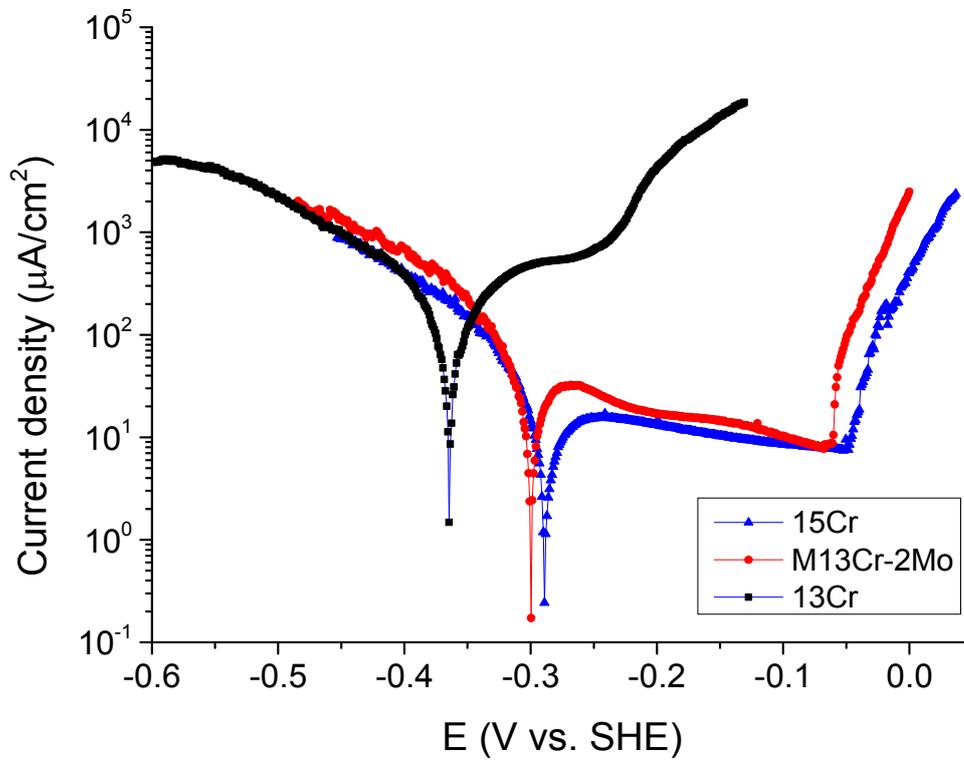


Fig. 3-17 Potentiodynamic Polarization Curves of 13%Cr SS, and Modified 13Cr-2Mo and 15Cr SSs Obtained at 150°C, Chloride Content of 20,000 ppm, CO<sub>2</sub> 4 MPa

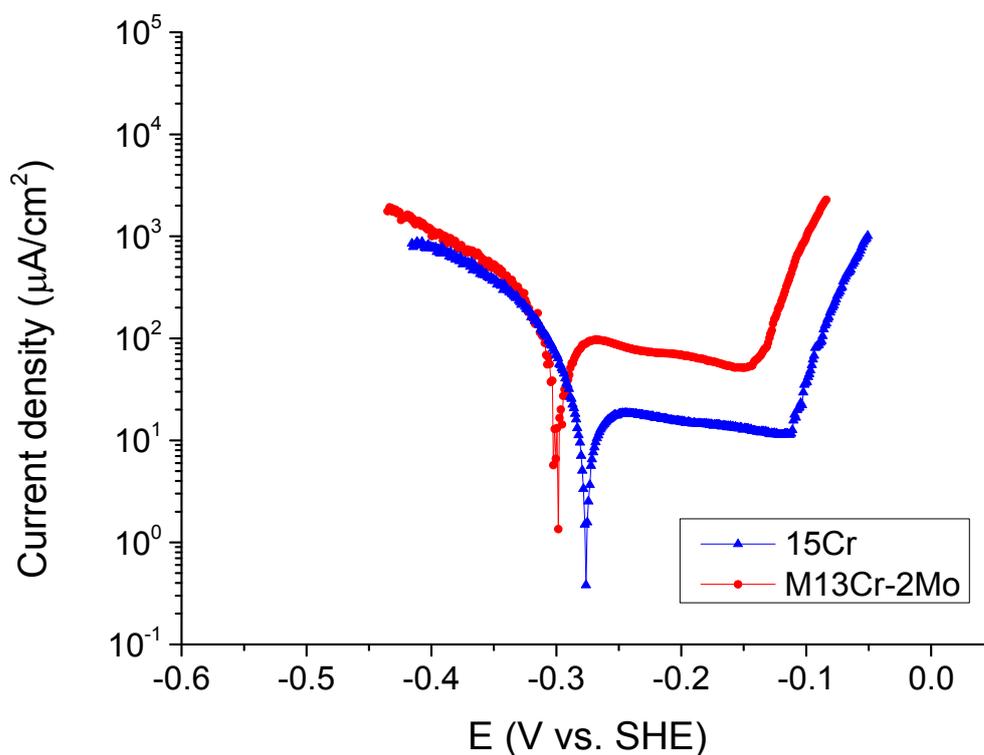


Fig.3-18 Potentiodynamic Polarization Curves of Modified 13Cr-2Mo and 15Cr SSs  
 Obtained at 180°C, Chloride Ion Content of 20,000 ppm, CO<sub>2</sub> 4MPa

Table 3-3 に M13Cr-2Mo 鋼および 15Cr 鋼の孔食電位を示す。M13Cr-2Mo 鋼および 15Cr 鋼の孔食電位は  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  とした。温度の上昇に伴い孔食電位の差は 21mV から 43mV に増加した。これは塩化物イオンの存在により不動態皮膜が破壊されたからと考えられる。そして不動態皮膜の物理的・化学的な破壊が温度の上昇により増加する。これらの挙動は Cr 含有量が高温のマルテンサイト系ステンレス鋼の不動態皮膜の安定に影響すると解釈される。この結果は、浸漬試験の不動態皮膜劣化の結果と良く一致し、高温高圧水中において、電気化学的手法により皮膜の劣化挙動の評価が可能であることが明らかとなった。

### 3.3.5 高温 CO<sub>2</sub> 腐食環境での M13Cr-2Mo 鋼の孔食

浸漬試験において Fig.3-14 のような孔食が M13Cr-2Mo 鋼に観測された。孔食は生成と成長の 2 つの過程で成り立っている。孔食の生成は、不動態皮膜の欠陥や製造過程の不純物による不動態皮膜の欠陥部より発生する。このように生まれた孔食は、そのまま孔食が進展するか、再不動態化することにより成長が抑制される。本環境において、Fig3-19 に示す再不動態化電位の測定より、発生した孔食の抑制には、約-220mV vs. SHE 以下の腐食電位が必要となる。しかしながら、Fig. 3-15 から長期の電位測定による十分に安定した M13Cr-2Mo 鋼の腐食電位は-300mV vs. SHE であった。この観測された電位は、M13Cr-2Mo 鋼の再不動態電位より十分に低いことから、孔食は再不動態化されると考えられる。

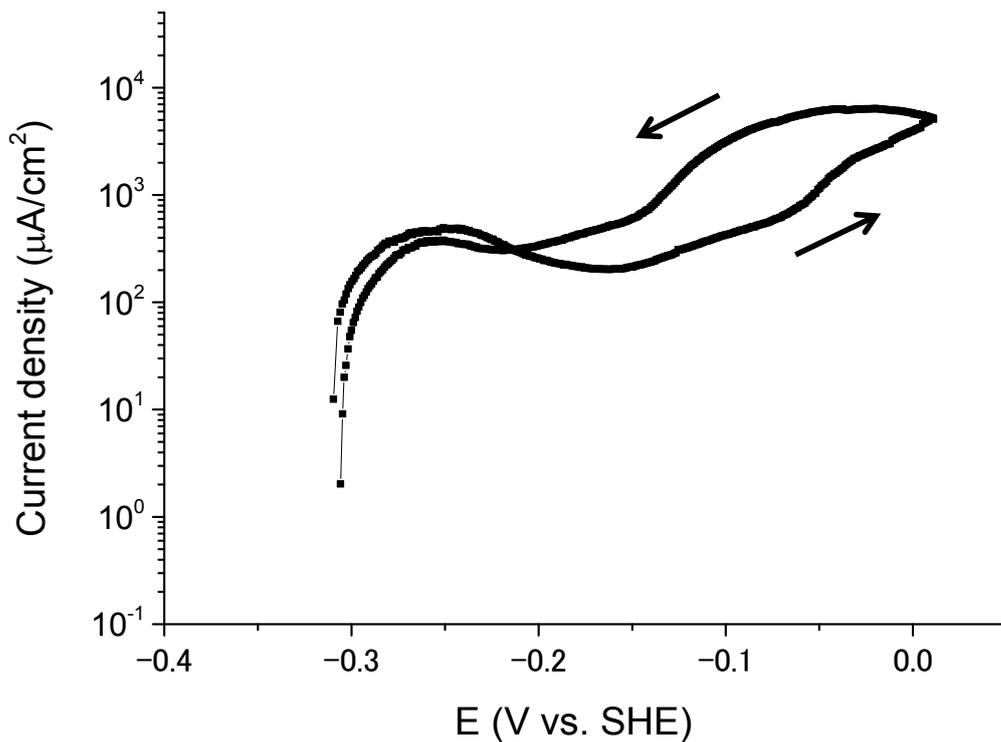


Fig. 3-19 Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurement of M13Cr-2Mo SS  
Obtained at 180°C, Chloride Ion Content of 20,000 ppm, CO<sub>2</sub> 4MPa

### 3.3.6 高温 CO<sub>2</sub> 腐食に対する合金元素の影響

マルテンサイト系ステンレス鋼に対しても合金元素の影響が広く調査されており、高温 CO<sub>2</sub> 腐食環境においては Cr の添加が有効であることが知られている<sup>9,10</sup>。Fig. 3-20 に 180°C の Cr-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH 図を示す。プロットされた pH および腐食電位は、第 2 章の各電極により実測した。180°C の CO<sub>2</sub> 腐食環境は Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が安定な領域であることが示され、これまでの結果と熱力学的計算とが非常によい一致が確認された。今回の結果から、高温の CO<sub>2</sub> 腐食環境において Mo 添加の影響と比較して、C 分の低減や 2% の Cr 量の増加が耐 CO<sub>2</sub> 腐食に対するマルテンサイト系ステンレス鋼の不動態皮膜の改善に大きく影響することが判明した。Fig. 3-21 に Mo-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH 図を示す。測定された電位と pH から MoO<sub>2</sub> が安定な領域にあることがわかり、この結果も EPMA の分析と良い一致を見た。Mo は腐食生成物皮膜中で MoO<sub>2</sub> として析出することにより皮膜を改質した。一方、Ni は高温 CO<sub>2</sub> 腐食環境において金属表面の保護性の腐食生成物皮膜の形成に寄与しなかった。Ni はマルテンサイト組織を安定化させると考えられるが、池田らによれば 10% までの Ni の添加は耐食性を下げると報告されている<sup>11</sup>。また、C の存在は高温で強度を供給するが、同時に Cr 炭化物(C<sub>6</sub>Cr<sub>23</sub>)を生成することにより耐食性を阻害する。合金成分から C を減少させることは、Cr 炭化物の抑制により、有効 Cr 量を増加させるため、Cr の添加量が増加したのと同様に不動態皮膜の安定に大きく寄与する。

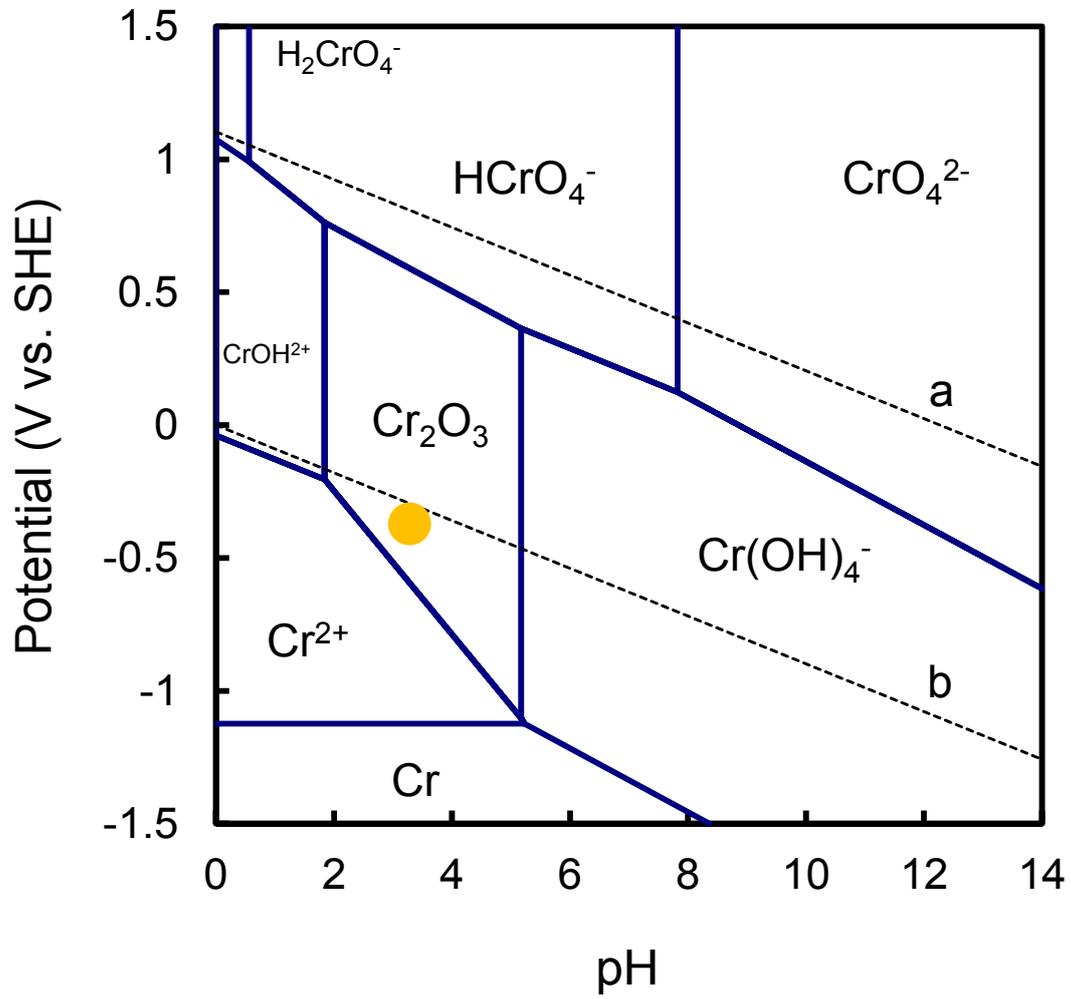


Fig. 3-20 Potential-pH Diagram for Chromium-H<sub>2</sub>O system at 180°C, Activity 10<sup>-6</sup>

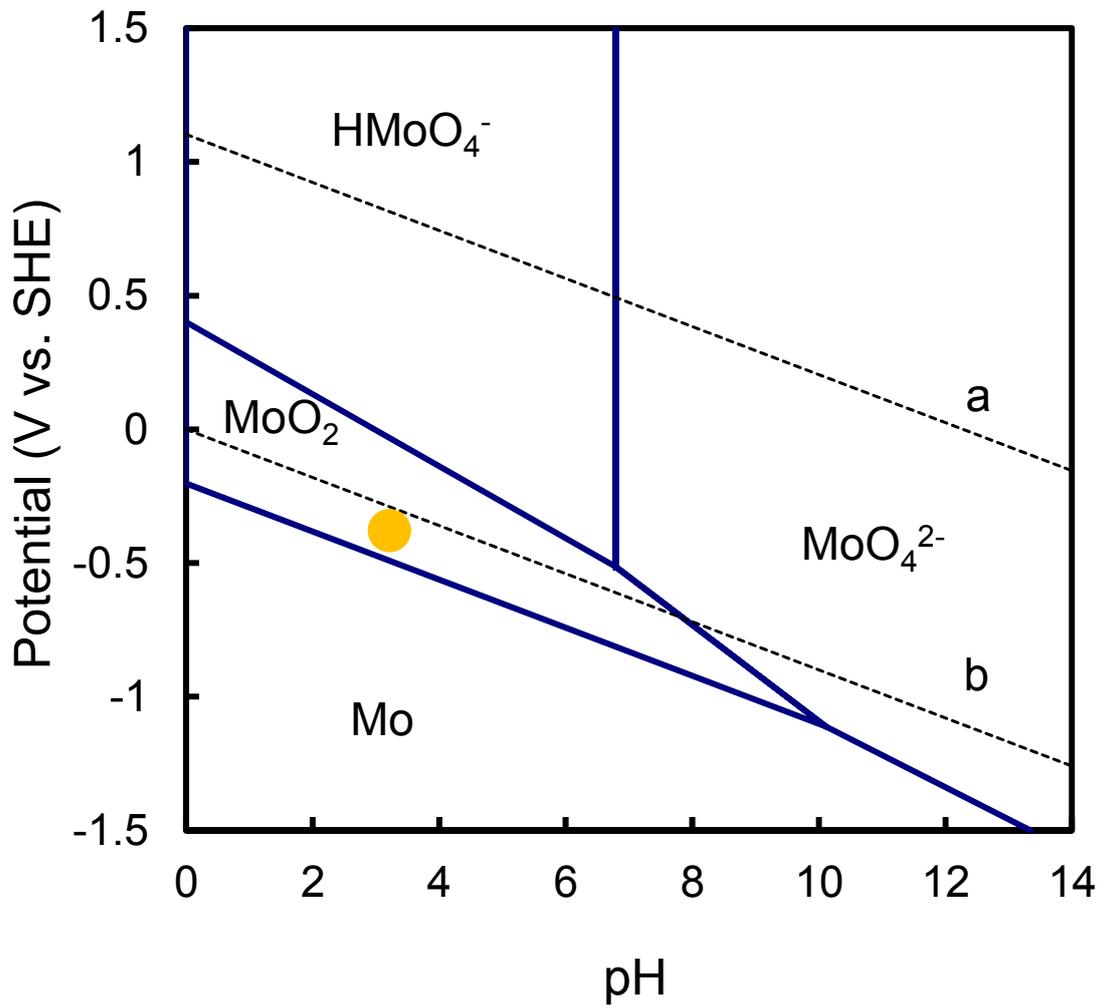


Fig. 3-21 Potential-pH Diagram for Molybdenum-H<sub>2</sub>O system at 180°C, Activity 10<sup>-6</sup>

Table 3-3 に高温 CO<sub>2</sub> 腐食環境におけるマルテンサイト系ステンレス鋼の皮膜形態を示す。13%Cr 鋼は 150°C および 180°C で腐食生成物皮膜が生成するとともに、塩化物イオン濃度の増加に従い腐食速度も増加した。2 種類の M13Cr 鋼の塩化物イオンに対して同様の挙動を示し、150°C では不動態皮膜を保持し、180°C では腐食生成物皮膜が生じた。15Cr 鋼は、温度と塩化物イオンに寄らず不動態皮膜を保持した。

Table 3-3 Film Formation on the Metal Surfaces at High-Temperature CO<sub>2</sub> with a Chloride Ion Concentration of 20,000 ppm

Temp.	150°C	180°C
13%Cr SS	Corrosion product film	Corrosion product film
M13Cr-1Mo SS	Passivation film	Corrosion product film
M13Cr-2Mo SS	Passivation film	Corrosion product film
15Cr SS	Passivation film	Passivation film

### 3.4 小括

マルテンサイト系ステンレス鋼の高温 CO<sub>2</sub> 環境における不動態皮膜と腐食生成物皮膜に対する塩化物イオン濃度の影響を浸漬試験と電気化学測定により評価し、以下の結果を得た。

- 150°Cの CO<sub>2</sub> 腐食環境において、塩化物イオン濃度は 13%Cr 鋼を除きマルテンサイト系ステンレス鋼の腐食速度に影響を与えなかった。一方、180°Cの環境において M13Cr-1Mo 鋼、M13Cr-2Mo 鋼および 15Cr 鋼は、塩化物イオン濃度 1,000ppm 以上の環境で腐食速度が増加した。
- 150°Cと 180°Cの塩化物 20,000ppm において 13%Cr 鋼表面には、Cr の濃縮した厚い腐食生成物が生じた。2 種類の M13Cr 鋼は 150°Cでは不動態皮膜が維持し、180°Cでは腐食生成物に覆われた。15Cr 鋼は 180°Cでも安定な不動態皮膜を維持した。
- C の低減と Ni および Mo の添加により M13Cr 鋼の不動態皮膜は強化され 150°Cでは不動態皮膜を保持した。しかしながら、180°Cでは M13Cr 鋼の表面に緻密な腐食生成物皮膜が生じた。腐食生成物皮膜には Cr と Mo の濃縮が生じたが、Ni の腐食生成物への濃縮は見られなかった。皮膜の分析及び熱力学計算より、Mo は、MoO を生成し塩化物イオンを含む高温 CO<sub>2</sub> 環境で腐食生成物を安定化させる効果を有することが明らかとなった。
- 電気化学測定により 13%Cr、M13Cr-2Mo および 15Cr 鋼の孔食の挙動を塩化物 20,000ppm の高温 CO<sub>2</sub> 環境で評価した。13%Cr 鋼は 150°Cのアノード分極において不動態域が見られず、腐食生成物が厚く生じる浸漬試験の結果と良く一致した。M13Cr-2Mo 鋼は 150°Cにおいて 13%Cr 鋼と比較して良い局腐食耐食性を示した。しかしながら、180°Cでは孔食電位の低下と電流密度の上昇が生じ、不動態皮膜に劣化が生じた。15Cr 鋼は塩化物を含む 180°C CO<sub>2</sub> 環境でのアノード反応で安定な不動態域を保持した。不動態皮膜は Mo および Ni の添加、そして Cr 量の増加により非常に改質された。
- 180°C 塩化物 20,000ppm の CO<sub>2</sub> 腐食環境において M13Cr-2Mo 鋼の再不動態化電位は、平衡電位より十分に高いことから孔食は進展しないことが判明した。

### 第3章の参考文献

- 1) G. Schmitt and M Horstemeier, Fundamental Aspects of CO<sub>2</sub> Metal Loss Corrosion—Part II: Influence of Different Parameters on CO<sub>2</sub> Corrosion Mechanisms, CORROSION/2006, Paper No. 06112, 2006
- 2) T. Sunaba, H. Honda, T. Watanabe, and Y. Tomoe, Corrosion Experience of 13%Cr Steel Tubing and Laboratory Evaluation of Super 13Cr Steel in Sweet Environments Containing Acetic Acid and Trace Amounts of H<sub>2</sub>S, CORROSION/2009, Paper No.09568, 2009.
- 3) J. Murali, 13 Cr tests high against CO<sub>2</sub> corrosion, Oil Gas J., July 23, p. 66, 1984.
- 4) A. Ikeda, and S. Mukai, Corrosion Resistance of 13Cr Steel in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S Environment, The 104th ISIJ Meeting, S1486, 1982.
- 5) K. Denpho, A. Miyasaka, and H. Ogawa, Corrosion Characteristics and Application Limit of 13Cr Stainless Steel, The 113th ISIJ Meeting, S845, 1987.
- 6) A. Ikeda, M. Ueda, and S. Mukai, CO<sub>2</sub> Behavior of Carbon and Cr Steels, Advances in CO<sub>2</sub> Corrosion, Vol.1, NACE, p. 39, 1984.
- 7) H. Amaya, K. Kondo, and H. Hirata, Effect of Chromium and Molybdenum on Corrosion Resistance of Super 13Cr Martensitic Stainless Steel in CO<sub>2</sub> Environment, CORROSION/98, Paper No. 113, 1998.
- 8) M. Ueda, T. Kushida, K. Kondo, and T. Kudo, Corrosion Resistance of 13Cr-5Ni-2Mo Martensitic Stainless Steel in CO<sub>2</sub> Environments Containing a Small Amount of H<sub>2</sub>S, CORROSION/92, Paper No. 55, 1992.
- 9) P.A. Burke, Synopsis: Recent Progress in the Understanding of CO<sub>2</sub> Corrosion, Advances in CO<sub>2</sub> Corrosion, Vol.1, NACE, Houston, TX, pp.3-9, 1984.
- 10) M. Kimura, Y. Miyata, and K. Sakata, Effect of Chromium and Molybdenum on Corrosion Resistance of Super 13Cr Martensitic Stainless Steel OCTG in High Temperature and High CO<sub>2</sub> Environment, CORROSION/94, Paper No. 113, 1994
- 11) A. Ikeda et al, CO<sub>2</sub> corrosion behavior and mechanism of carbon and alloy steel, CORROSION/83, 1983

## 第4章 酢酸および H<sub>2</sub>S の影響

### 4.1 緒言

序論でも述べたように、坑井から産出される天然ガス中には、軽質の油分や地層水の他に多くの物質を含んでいる。腐食に関連する物質としては、代表的な CO<sub>2</sub> や H<sub>2</sub>S 以外にも CH<sub>3</sub>COOH やプロピオン酸(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH)などの有機酸や水銀、ストロンチウム等を含有している。それらの不純物のうち有機酸類、特に CH<sub>3</sub>COOH は坑井の腐食を促進する物質として注目されている。

炭素鋼の CO<sub>2</sub> 腐食環境における CH<sub>3</sub>COOH の影響の研究は 80 年代より開始された。これまでの研究<sup>7-10)</sup>において CH<sub>3</sub>COOH の存在により炭素鋼の全面腐食速度が増加することが報告されている。また、pH4 より低い環境において CH<sub>3</sub>COOH が存在することにより CO<sub>2</sub> 腐食の腐食速度が大幅に上昇し、pH6 では効果が消失することから、CH<sub>3</sub>COOH の炭素鋼に対する影響は、CH<sub>3</sub>COOH であり CH<sub>3</sub>COOH イオンでないことが判明している。一方で 13%Cr 鋼や M13Cr 鋼などのマルテンサイト系ステンレス鋼に対する CH<sub>3</sub>COOH の腐食に与える影響の評価は限定的であり、十分な研究が行われていない。しかしながら、H<sub>2</sub>S を含む CO<sub>2</sub> 腐食環境下ではマルテンサイト系ステンレス鋼の不動態皮膜が CO<sub>2</sub> 腐食環境下と比較して不安定化するという報告<sup>11)</sup>もあることから、本章では、天然ガス井の CO<sub>2</sub> 腐食環境中で、マルテンサイト系ステンレス鋼の腐食に及ぼす CH<sub>3</sub>COOH および H<sub>2</sub>S の影響について評価した。

### 4.2 実験方法

#### 4.2.1 試験材

試験材として、13%Cr 鋼(API L80-13Cr: UNS S42000)およびこれに合金元素を添加した Modified 13Cr 鋼(M13Cr: UNS S41426)を用いた。M13Cr 鋼は、Super Martensitic Stainless steels (SMSS)や Super 13Cr 鋼などの名称も良く用いられる。実験に供した試験片の組成および機械特性を Table 4-1 に示す。

Table 4-1 Chemical Compositions of Tested Specimens (mass%)

Alloy type	C	Cr	Ni	Mo	Cu	Mn
13%Cr	0.19	12.5	0.11	0.01	0.007	0.42
M13Cr	0.01	12.0	5.42	1.91	0.071	0.5
15Cr	0.03	14.7	6.22	1.92	0.94	0.28

#### 4.2.2 180°Cの CO<sub>2</sub> 腐食に及ぼす CH<sub>3</sub>COOH の影響

第3章と同様の Rotating Cage を設置したオートクレーブにより CH<sub>3</sub>COOH の腐食速度に及ぼす影響の評価を行った。塩化物イオン濃度は、天然ガス井の凝縮水と地層水の環境を模擬して 1,000ppm および 20,000ppm とした。試験片形状及び実験手順は第2章と同じ手順にて行った。

#### 4.2.3 40°Cの CO<sub>2</sub> 腐食に及ぼす CH<sub>3</sub>COOH および H<sub>2</sub>S の影響

天然ガス坑井の抑圧(Kill well)に海水を用いることを想定した環境として、温度 40°C、塩化物イオン濃度 20,000ppm の水溶液環境の CO<sub>2</sub> 腐食に及ぼす CH<sub>3</sub>COOH および H<sub>2</sub>S の影響評価を行った。実験は、循環装置付きオートクレーブを用いた。試験片は内容量 2.2L のハステロイ C276 製オートクレーブ中に設置された。CO<sub>2</sub> の分圧は 2.0 MPa とし、H<sub>2</sub>S 分圧を 0, 0.001, 0.002 MPa の3水準とした。試験液は、地層水を模擬するためイオン交換水に高純度 NaCl を用いて塩化物イオン濃度 20,000ppm に調整した溶液に CH<sub>3</sub>COOH を 0~0.02M 添加した。試験液は高純度 CO<sub>2</sub> ガスにより 1h の脱気後、40°Cにおいて 2.0MPa になるよう調整した。試験片形状は、25 mm x 25 mm x 3 mm<sup>t</sup>とした。各試験片は、実際のチュービング材料より切り出し加工を行った。各試験片形状に加工後 SiC 研磨紙にて 600 番まで湿式研磨を行い、純水およびアセトンにて脱脂を行った。試験時間は 336h とし、試験後に重量を測定および表面観察を行った。表面観察は 3D レーザー顕微鏡により行い、孔食が発生したものに関しては走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察を行った。

#### 4.2.4 180°Cの CO<sub>2</sub> 腐食に及ぼす CH<sub>3</sub>COOH と H<sub>2</sub>S 共存の影響

高温 CO<sub>2</sub> 腐食に及ぼす CH<sub>3</sub>COOH と H<sub>2</sub>S の試験は、高温高压環境で H<sub>2</sub>S を使

用するため Fig. 4-1 に示す様に循環装置を更に圧力容器で密封を施した試験装置により行った。循環装置概略図を Fig. 4-2 に示す。CO<sub>2</sub> の分圧は 5.7MPa(830psi) とし、H<sub>2</sub>S 分圧を 0, 0.0005, 0.0015 MPa の 3 水準とした。試験液は、イオン交換水に高純度 NaCl を用いて塩化物イオン濃度 1,000ppm に調整した溶液に CH<sub>3</sub>COOH を 0 または 0.01M 添加した。試験液の循環速度を 6 m/s とした。試験片は内径 5.5 mm×外形 19.6 mm×長さ 5.9 mm の円筒状で、内面を試験液が通過する方式とした。試験時間は 168 時間とし、試験後に重量測定を行った。



Fig. 4-1 H<sub>2</sub>S flow loop test apparatus at high temperature and high pressure

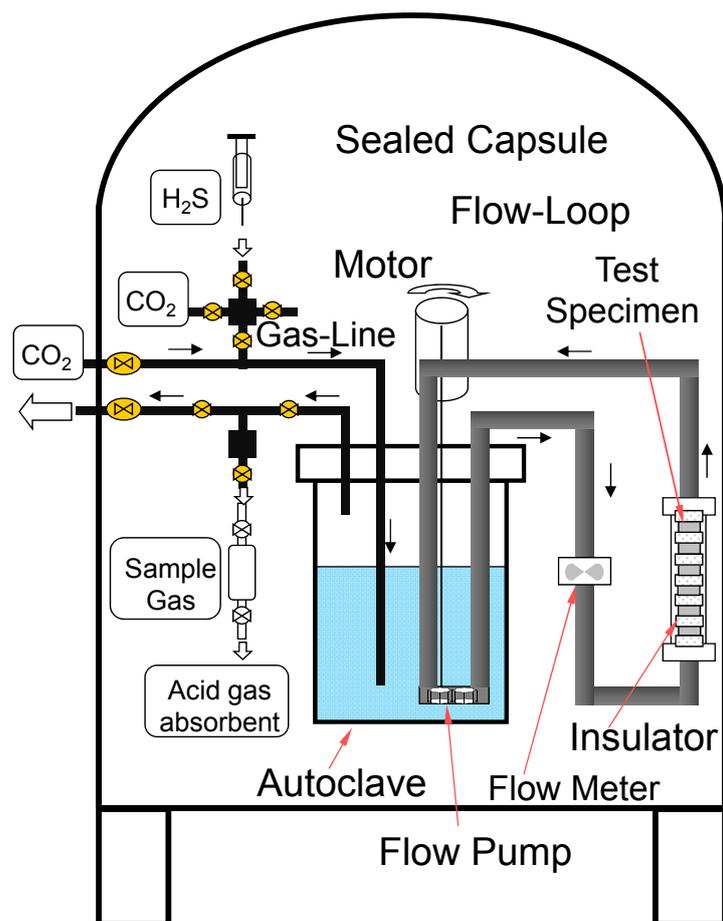


Fig. 4-2 Schematic drawing of flow loop tester

### 4.3 結果及び考察

#### 4.3.1 180°CのCO<sub>2</sub>腐食に及ぼすCH<sub>3</sub>COOHの影響

180°Cの高温CO<sub>2</sub>腐食環境における13%Cr鋼およびM13Cr鋼に対するCH<sub>3</sub>COOHの影響をFig. 4-3に示す。塩化物イオン濃度1,000ppmの環境においても、13%Cr鋼はCH<sub>3</sub>COOH濃度の上昇に伴い腐食速度が上昇したが、M13Cr鋼および15Cr鋼には影響しなかった。13%Cr鋼の腐食は、CH<sub>3</sub>COOHの存在によりpHの低下以外にもFe<sup>2+</sup>の溶解度が上昇する<sup>21)</sup>ため、鋼表面でFeCO<sub>3</sub>被膜が形成しづらくなるためではないかと考えられる。一方でM13Cr鋼は主として不動態皮膜で耐食性を保持しているためCH<sub>3</sub>COOHの影響をほとんど受けなかったのでは無いかと推測される。Joostenら<sup>22)</sup>によれば温度95°Cの0.1MPaCO<sub>2</sub>環

境において 13%Cr 鋼は  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0.01 M の添加により局部腐食を引き起こすが、M13Cr 鋼は良好な耐食性を保持することが示されており、温度と  $\text{CO}_2$  分圧は異なるものの同様の傾向が示されている。

Fig4-4 に同環境における塩化物イオン濃度 20,000ppm の試験結果を示す。高塩化物環境においては M13Cr 鋼の腐食速度も  $\text{CH}_3\text{COOH}$  濃度の上昇に伴い徐々に増加した。一方で、15Cr 鋼は  $\text{CH}_3\text{COOH}$  の影響を受けなかった。本環境において M13Cr 鋼の不動態皮膜劣化挙動に対する影響は、塩化物イオンの影響が大きいと考えられる。

これらの結果から M13Cr 鋼に対する高温の  $\text{CO}_2$  腐食環境において  $\text{CH}_3\text{COOH}$  の影響は限定的である一方で、13%Cr 鋼の皮膜に対しては大きく影響することが判明した。

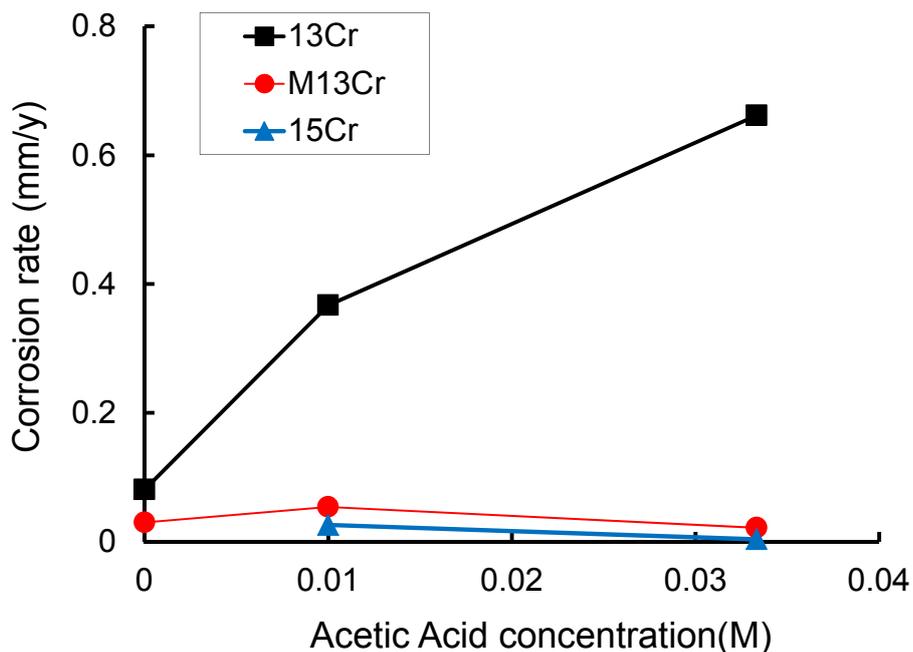


Fig. 4-3 Effect of  $\text{CH}_3\text{COOH}$  on corrosion rate of martensitic stainless steels  
(180°C,  $\text{CO}_2$  4MPa, Cl- 1000ppm)

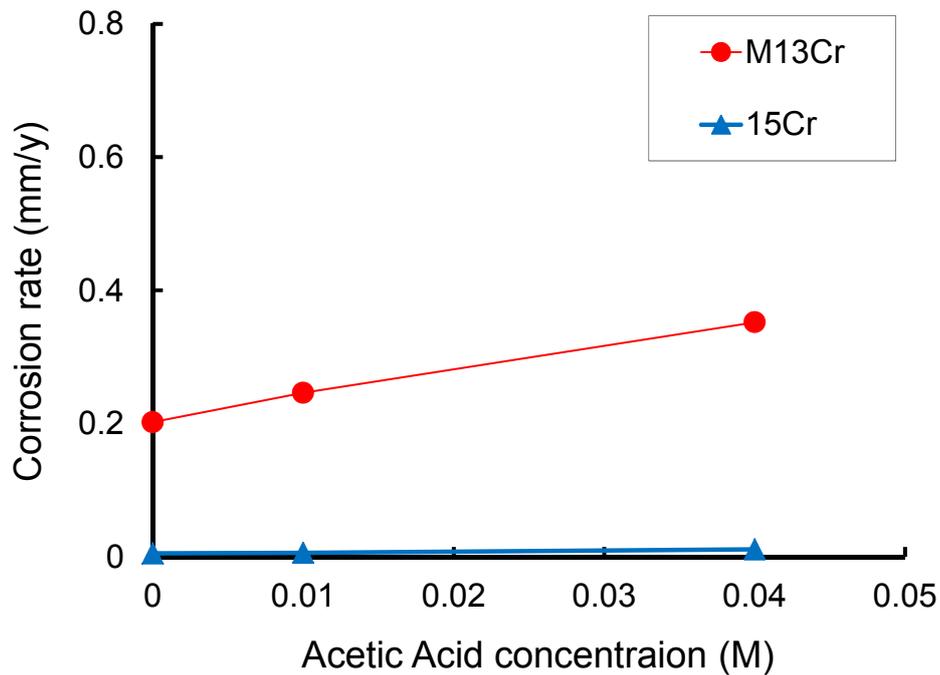


Fig. 4-4 Effect of CH<sub>3</sub>COOH on corrosion rate of martensitic stainless steels  
(180°C, CO<sub>2</sub> 4MPa, Cl<sup>-</sup> 20,000ppm)

#### 4.3.2 40°CのCO<sub>2</sub>腐食に及ぼすCH<sub>3</sub>COOHおよびH<sub>2</sub>Sの影響

40°CのCO<sub>2</sub>腐食環境における13%Cr鋼, M13Cr鋼および15Cr鋼に対するH<sub>2</sub>Sの影響をFig. 4-5に示す。13%Crの腐食速度はH<sub>2</sub>S分圧の上昇に伴い低下した。これはH<sub>2</sub>S分圧上昇によるFeSの被膜生成により腐食が抑制されたからと考えられる。H<sub>2</sub>Sを含まないCO<sub>2</sub>環境においてM13Cr鋼は良好な耐食性を示したが、H<sub>2</sub>S分圧の上昇に伴い腐食速度に微少な増加が生じた。一方、15Cr鋼の腐食速度はH<sub>2</sub>Sの影響を受けなかった。

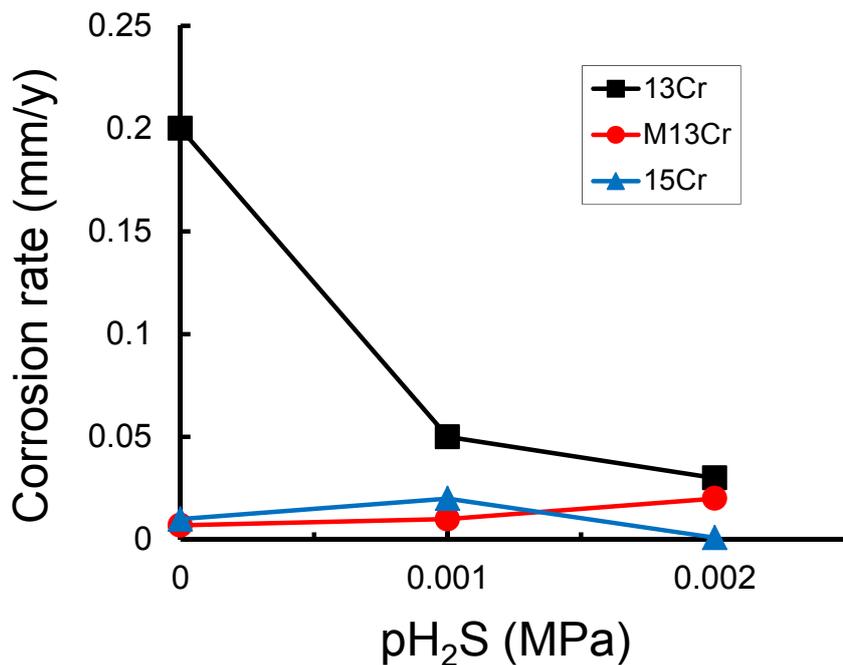


Fig. 4-5 Influence of H<sub>2</sub>S partial pressure on corrosion rate of 13%Cr and M13Cr SSs, 40°C, CO<sub>2</sub> 2.0MPa, chloride ion 20,000 ppm

試験後の金属表面を Fig. 4-6 に、孔食の数および深さを Table 4-2 に示す。13%Cr 鋼は全ての試験環境で全面腐食および孔食の発生が確認された。また、13%Cr 鋼の孔食数および孔食深さは H<sub>2</sub>S の含まれない環境で最も激しく、H<sub>2</sub>S 分圧の上昇により孔食数と孔食深さともに減少した。一方で M13Cr 鋼は金属光沢を保持しており、H<sub>2</sub>S 分圧 0.001 MPa まで健全な金属表面を維持していることがわかる。これは 13%Cr 鋼と比較して M13Cr 鋼の C 分の低減による有効 Cr 量の増加、Mo の添加による不動態皮膜の改善と Ni による母材の安定化による効果と考えられる<sup>2, 17)</sup>。しかしながら、H<sub>2</sub>S 分圧 0.002 MPa の環境においては M13Cr 鋼の金属表面にも H<sub>2</sub>S 分圧上昇に伴う不動態皮膜の劣化が生じ、複数の浅い孔食が生じた。これは H<sub>2</sub>S が脱不動態化 pH を大幅に低下させるためと考えられる<sup>18)</sup>。15Cr 鋼では全ての環境で孔食は見られなかった。

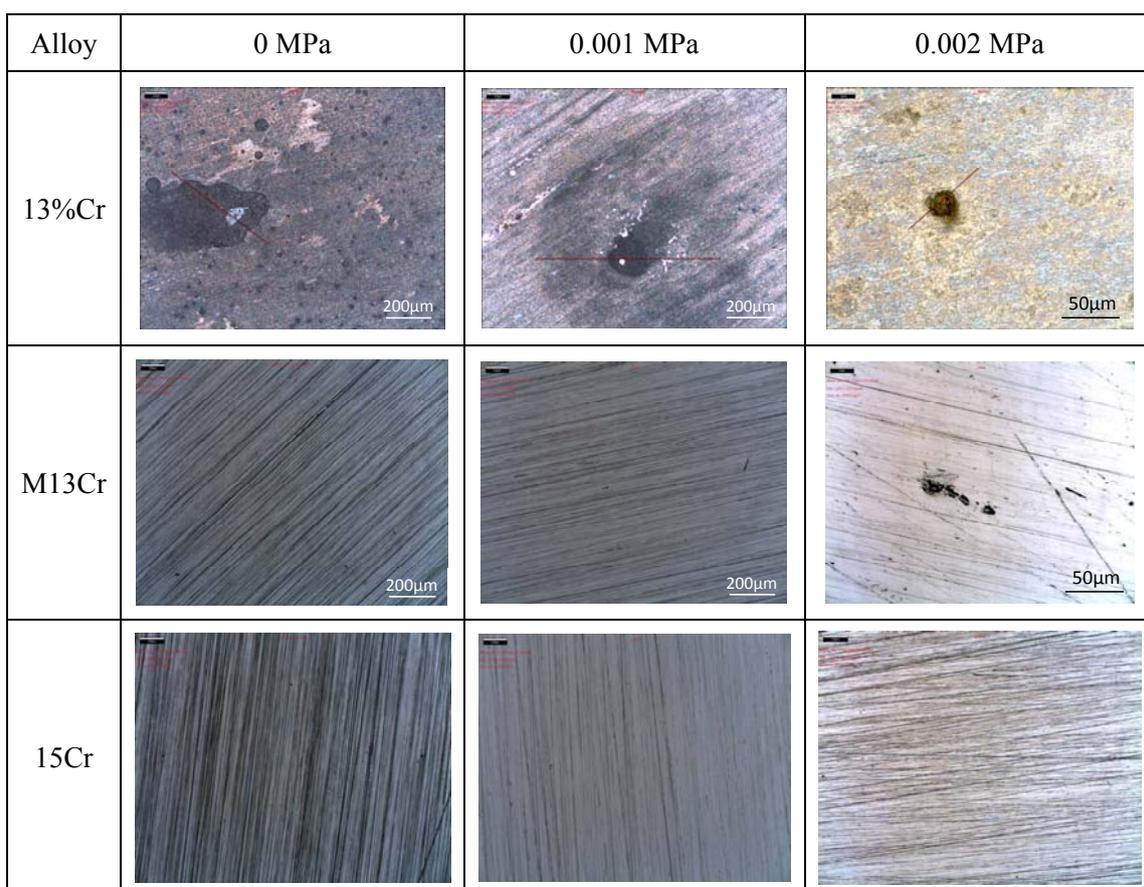


Fig. 4-6 Surface pictures of martensitic stainless steels after testing in the test solution (without  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) under 2.0 MPa  $\text{CO}_2$  with different  $\text{H}_2\text{S}$  partial pressures

Table 4-2 Pitting corrosion on martensitic stainless steel without  $\text{CH}_3\text{COOH}$   
(Number par tested surface and depth)

$\text{pH}_2\text{S}$	13%Cr	M13Cr	15Cr
0 MPa	100+ (<40 $\mu\text{m}$ )	No pit	No pit
0.001 MPa	10-100 (<20 $\mu\text{m}$ )	No pit	No pit
0.002 MPa	5-50 (<10 $\mu\text{m}$ )	<5 (~2 $\mu\text{m}$ )	No pit

13%Cr 鋼の SEM による表面および腐食生成物を Fig. 4-7 に示す。H<sub>2</sub>S の含まれない環境では Cr 酸化物を主成分とし炭酸鉄を含む腐食生成物が鋼表面に生成しているものの緻密な腐食生成物ではないことが SEM および Table4-3 の EDS 分析からも確認された。H<sub>2</sub>S を 0.001 MPa 含有する環境において腐食生成物の S 濃度は 1wt%程度であり、高い C 濃度から FeCO<sub>3</sub> を中心とした腐食生成物が金属表面に析出していることが確認された。これは、13%Cr 鋼は H<sub>2</sub>S を含む CO<sub>2</sub> 腐食環境において Cr 酸化物による不動態皮膜を維持できない<sup>19)</sup>ためであると考えられる。一方で、H<sub>2</sub>S 分圧 0.002 MPa では S 濃度が 10wt%まで上昇した。Cr 濃度は H<sub>2</sub>S 分圧の上昇に伴い低下していることから腐食生成物は FeS が主成分なっていることがわかる。FeS 皮膜の生成は、FeS の溶解度が Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> より小さいため優先的に析出するためと考えられる。また、H<sub>2</sub>S 分圧 0.001 MPa の環境において生成する FeS は緻密な腐食生成皮膜を生成するには十分な濃度を有さないため、腐食抑制作用が低くなったと考えられる。

Table4-3 Element analysis of corrosion products on 13%Cr SS by EDS (mass%)

pH <sub>2</sub> S	C	S	O	Fe	Cr
0 MPa	33.5	-	35.2	5.5	23.6
0.001 MPa	48.6	1.0	25.7	5.8	16.2
0.002 MPa	21.2	9.4	15.0	42.9	8.3

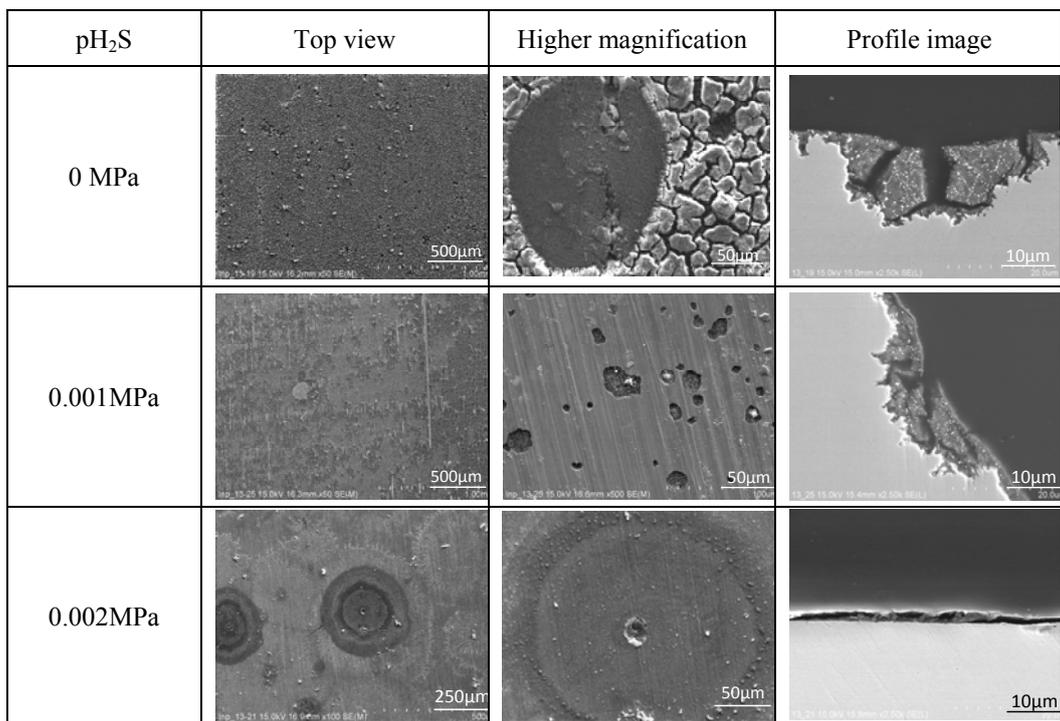


Fig. 4-7 SEM images of 13%Cr SS after testing in the test solution (without CH<sub>3</sub>COOH) under 2.0 MPa CO<sub>2</sub> with different H<sub>2</sub>S partial pressures

H<sub>2</sub>S 分圧 0.001 MPa の環境における M13Cr 鋼および 15Cr 鋼に対する CH<sub>3</sub>COOH 濃度の影響を Fig. 4-8 に示す. 計算による pH はそれぞれ CH<sub>3</sub>COOH 0.00M で 3.3, 0.01M では 3.2, また 0.02M にて 3.1 となるものの, CH<sub>3</sub>COOH の添加により腐食速度に大きな変化は見られなかった. 一方で, Table 4-4 に示すように M13Cr 鋼は, CH<sub>3</sub>COOH の添加および濃度の上昇により浅い孔食が大幅に増加し, 15Cr 鋼においても CH<sub>3</sub>COOH の共存により孔食が生じ CH<sub>3</sub>COOH 濃度の増加に従い孔食数が増加した. M13Cr 鋼および 15Cr 鋼の CH<sub>3</sub>COOH 添加試験後の金属表面を Fig. 4-9 に示す. M13Cr 鋼では, CH<sub>3</sub>COOH 濃度 0.01M の試験後の金属表面には, 孔食まで至らないものの皮膜の劣化が確認された. また, CH<sub>3</sub>COOH 濃度 0.02M の試験後の金属表面には, 写真に示すような深さ 3 µm ほどの孔食が多数確認された. これは H<sub>2</sub>S(0.001MPa)を含む CO<sub>2</sub> 腐食環境において CH<sub>3</sub>COOH が pH の低下以外にも, 不動態皮膜の劣化に対して大きく寄与していることを示している. また, 15Cr 鋼においても CH<sub>3</sub>COOH の存在により孔食が

発生した。Yin ら<sup>20)</sup>も、3.5% NaCl 水溶液において、酢酸濃度の上昇に伴い M13Cr 鋼表面の孔食が増加したと報告しており、酢酸の存在が塩化物イオンにより局部的に破壊された不動態皮膜の再生を阻害する効果を有しているとも考えられる。

Table4-4 Pitting corrosion on martensitic stainless steels  
(Number par tested surface and depth)

CH <sub>3</sub> COOH	13%Cr SS	M13Cr SS	15Cr SS
0.00 M	10-100 (<20 μm)	No pit	No pit
0.01 M	-	<5 (~2 μm)	<5 (~6 μm)
0.02 M	-	20-100 (<3 μm)	20-100 (<3 μm)

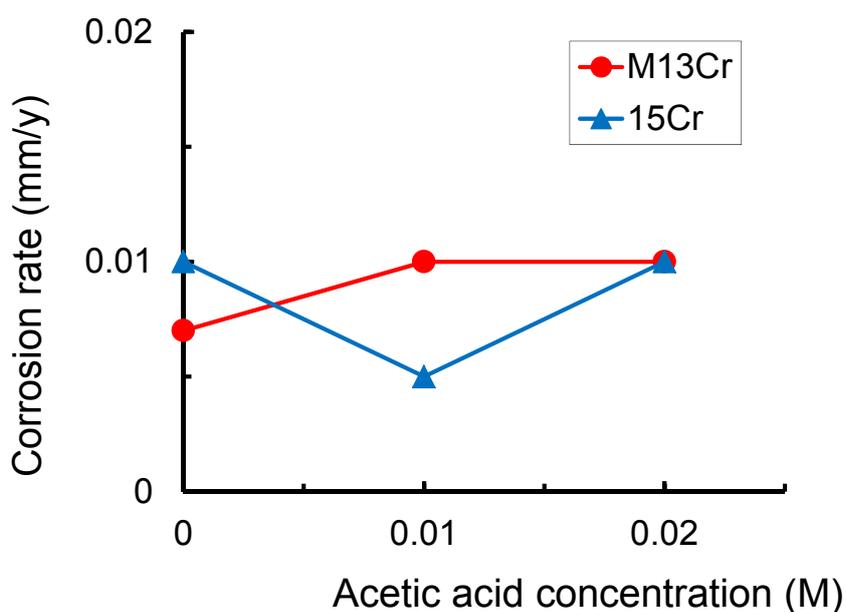


Fig. 4-8 Influence of acetic acid concentration on corrosion rate of M13Cr SS and 15Cr SS, 40°C, p<sub>H<sub>2</sub>S</sub> 0.001MPa, p<sub>CO<sub>2</sub></sub> 2.0MPa, chloride ion 20,000 ppm

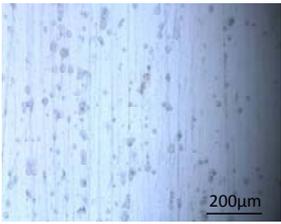
CH <sub>3</sub> COOH	13%Cr	M13Cr	15Cr
0M			
0.01M	-		
0.02M	-		

Fig. 4-9 Influence of acetic acid concentration on corrosion rate of martensitic stainless steels, 40°C, p<sub>H<sub>2</sub>S</sub> 0.001MPa, p<sub>CO<sub>2</sub></sub> 2.0MPa, chloride ion 20,000 ppm

#### 4.3.3 180°CのCO<sub>2</sub>腐食に及ぼすCH<sub>3</sub>COOHとH<sub>2</sub>S共存の影響

180°CのCO<sub>2</sub>腐食環境における13%Cr鋼およびM13Cr鋼の腐食速度におよぼすCH<sub>3</sub>COOH(0.01M)とH<sub>2</sub>S共存の影響をFig. 4-10に示す。13%Cr鋼の腐食速度はCH<sub>3</sub>COOHの有無にかかわらずH<sub>2</sub>S分圧0.0005MPaの存在より腐食速度が上昇し、さらにH<sub>2</sub>S分圧が増加することにより腐食速度は低下した。この挙動はH<sub>2</sub>S添加により直線的に腐食速度が低下した40°Cでの13%Cr鋼の結果と異なっていた。13%Cr鋼は、H<sub>2</sub>Sの無いCO<sub>2</sub>腐食環境において高温で生成したCr酸化物を主とした腐食生成物皮膜に覆われることにより低い腐食速度を示した。180°Cの0.0005MPaのH<sub>2</sub>S環境において腐食速度の増加は、高温で溶解度の低下し析出しやすくなったFeCO<sub>3</sub>の生成が、保護性のFeSの生成を阻害するからと

考えられる。また、導電性を有する FeS と不動皮膜が消失した母材表面との間でガルバニック作用が生じ、腐食速度が増大したものと推測される。一方で、H<sub>2</sub>S 分圧が十分な環境では、40°Cの環境と同様に鋼表面に保護性の高い緻密な FeS が生成することにより、腐食が抑制されたと考えられる。13%Cr 鋼の腐食挙動が H<sub>2</sub>S の存在により大きく影響されてしまうため CH<sub>3</sub>COOH 添加の影響はあまり大きくないように見える。しかしながら、H<sub>2</sub>S 分圧 0.0005MPa の環境において CH<sub>3</sub>COOH 添加により腐食速度の低下が観測された。これは、CH<sub>3</sub>COOH の存在により Fe<sup>2+</sup>の溶解度が増加し、FeCO<sub>3</sub> の生成を阻害したために H<sub>2</sub>S 分圧が低い環境でも FeS が優先的に生成したためである。一方で、H<sub>2</sub>S 分圧 0.0015MPa では、腐食速度は上昇した。これは0.0005MPa ではFeS生成に寄与したCH<sub>3</sub>COOHのFe<sup>2+</sup>の溶解度を上昇させる効果が、FeS生成に影響し、またpHの低下が13%Cr鋼の腐食生成物皮膜を劣化させたからと考えられる。

酢酸が共存すると、解離して存在するイオンを遮蔽することにより解離イオンの活量を低下させるため、沈殿の溶解度は増加する。FeS の溶解度における熱力学的な溶解度積  $K_{sp}^{\square}$  は

$$K_{sp}^{\square} = a_{Fe^{2+}} \cdot a_{S^{2-}} = [Fe^{2+}] f_{Fe^{2+}} [S^{2-}] f_{S^{2-}} \quad [5-1]$$

濃度に基づく溶解度積である  $K_{sp}$  は  $[Fe^{2+}] \cdot [S^{2-}]$  であるので、

$$K_{sp}^{\circ} = K_{sp} f_{Fe^{2+}} \cdot f_{S^{2-}} \quad [5-2]$$

$$K_{sp} = \frac{K_{sp}^{\circ}}{f_{Fe^{2+}} \cdot f_{S^{2-}}} \quad [5-3]$$

$K_{sp}^{\circ}$  の値はすべての活量範囲で一定である。イオン強度が 0 のとき  $K_{sp}$  は  $K_{sp}^{\circ}$  に等しいが、溶液のイオン強度が 0 でないときは式[5-3]を用いてイオン強度の値から求める必要がある。通常、イオン強度の活量が小さくなると  $K_{sp}$  は増加し、溶解度も増加することが式[5-3]からわかる。

M13Cr 鋼の腐食速度は、CH<sub>3</sub>COOH のない環境において H<sub>2</sub>S 分圧の増加に伴い低下した。Table 4-5 に示す Ueda らによる pH4 における硫化物の溶解度<sup>23)</sup>は、Mo 硫化物や Ni 硫化物の溶解度は硫化鉄と比較して小さい。そのため、微量の H<sub>2</sub>S の存在によっても硫化物皮膜が形成されやすく、H<sub>2</sub>S 分圧の上昇に伴い硫化

物皮膜が緻密化することにより効果的腐食が抑制されたため考えられる<sup>24)</sup>。一方、CH<sub>3</sub>COOH が存在する環境においては、M13Cr 鋼の腐食速度は、H<sub>2</sub>S 分圧の上昇に伴い増加した。CH<sub>3</sub>COOH による腐食速度の上昇は、pH の低下および Fe<sup>2+</sup> の溶解度の増加が主因と考えられるが、それ以外にも、H<sub>2</sub>S と共存することにより、腐食を促進させる効果を有している可能性も考えられる。CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> は、キレート作用を有しており、金属表面で Cr と錯体を形成し皮膜溶解が加速され可能性がある。CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> の存在により、キレート作用や pH の低下により、M13Cr 鋼の皮膜を薄くする効果や破壊する効果を有すると考えられるが再不動態化を阻害するまでには至らない。そこに H<sub>2</sub>S が共存することにより、再不動態化が阻害されることにより孔食が進展する機構も考えられる。

Table 4-5 Solubility of Sulfides

Sulfide	Solubility
FeS	1.2 x 10 <sup>-3</sup> mol/l
MoS <sub>2</sub>	1.5 x 10 <sup>-26</sup> mol/l
Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	2.5 x 10 <sup>-9</sup> mol/l

一方、Fig. 4-11 に示す 180°C の CO<sub>2</sub> 水溶液の pH は、CO<sub>2</sub> の溶解度が温度の上昇に伴い低下する。そのため、CO<sub>2</sub> 水溶液の pH は高温になるに従い上昇する。しかしながら、CH<sub>3</sub>COOH が存在することにより pH の上昇が抑制される。H<sub>2</sub>S と CH<sub>3</sub>COOH の共存により、脱不動態化 pH の低下と Fe<sup>2+</sup> の溶解度の上昇を主因とした相乗効果が生じ M13Cr 鋼の不動態皮膜が劣化したと考えられる。

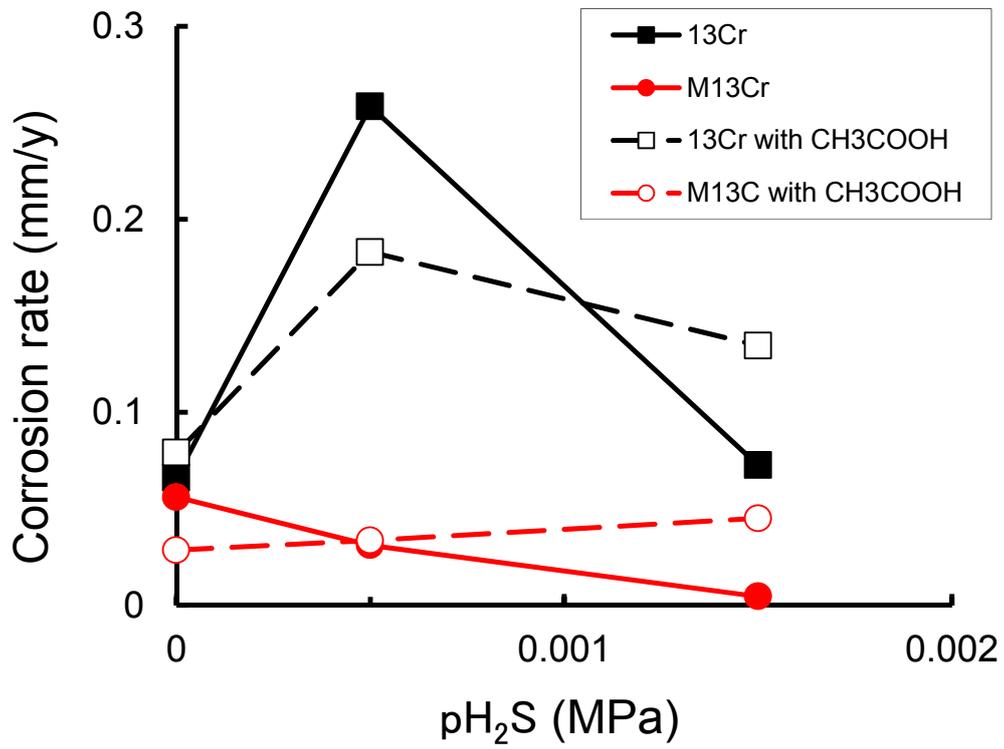


Fig. 4-11 Influence of  $H_2S$  partial pressure on corrosion rate of 13%Cr and M13Cr SSs, 180°C,  $CO_2$  5.7MPa, chloride ion 1,000 ppm,  $CH_3COOH$  0, 0.01M, (180°C)

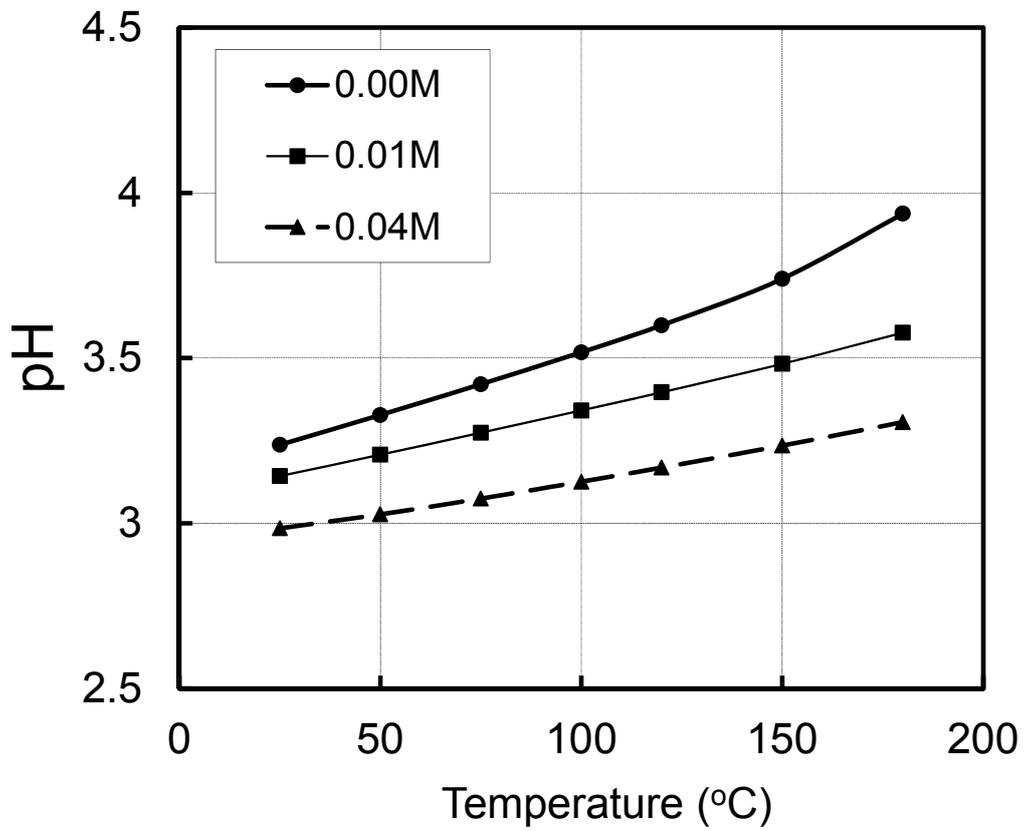


Fig. 4-10 Influence of temperature on pH of CO<sub>2</sub> solution, CO<sub>2</sub> 2.0 MPa, Acetic Acid 0.00, 0.01 and 0.04M

#### 4.4 小括

CO<sub>2</sub> 腐食環境におけるマルテンサイト系ステンレス鋼の腐食に及ぼす H<sub>2</sub>S および CH<sub>3</sub>COOH の影響を評価した結果を Table 4-6 にまとめる.

Table 4-6

Effect of acetic acid and H<sub>2</sub>S on corrosion behavior of martensitic stainless steels

Condition		13%Cr SS	M13Cr SS	15Cr
40°C, Chloride 20,000ppm	Acetic acid	Pitting	Passivation	Passivation
	H <sub>2</sub> S	FeS protective film	Pitting (>0.002MPa)	Passivation
	Acetic acid + H <sub>2</sub> S	-	Pitting	Pitting
180°C, Chloride 1,000ppm	Acetic acid	General corrosion	Protective corrosion products film	-
	H <sub>2</sub> S	General corrosion Low H <sub>2</sub> S : Porous FeS High H <sub>2</sub> S : Compact FeS	Protective corrosion products film	-
	Acetic acid + H <sub>2</sub> S	General corrosion Low H <sub>2</sub> S : Controlled High H <sub>2</sub> S : Accelerated	General corrosion Accelerated	-

13%Cr 鋼の 40°C, CO<sub>2</sub> 2.0 MPa の環境において生じる全面腐食および孔食は, H<sub>2</sub>S の存在により生成される保護性の硫化鉄により抑制される. 一方で, 180°C では CH<sub>3</sub>COOH の濃度と共に腐食速度は上昇する. また H<sub>2</sub>S (0.0005MPa) の存在により 13%Cr 鋼の腐食は一端加速され, H<sub>2</sub>S 分圧の上昇に伴い低下した. これらの挙動は, H<sub>2</sub>S の分圧と温度により生成される硫化鉄皮膜の性質に影響されることが判明した.

M13Cr 鋼は 40°C, H<sub>2</sub>S 分圧 0.001MPa のみでは健全な不動態皮膜を保持するが, CH<sub>3</sub>COOH(0.01M) の共存により孔食が生じた. また, 15Cr 鋼においては 40°C, H<sub>2</sub>S 分圧 0.002MPa の環境においても孔食が生じなかったが, CH<sub>3</sub>COOH(0.01M) と H<sub>2</sub>S 分圧 0.001MPa の共存する環境において孔食が生じた.

180°C における M13Cr 鋼の腐食速度は, CH<sub>3</sub>COOH には影響されず, また H<sub>2</sub>S

の存在により腐食は抑制された。しかしながら、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  と  $\text{H}_2\text{S}$  の共存下において腐食速度は増加した。これらの結果から、Ni と Mo を添加された M13Cr 鋼においても、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  と  $\text{H}_2\text{S}$  共存することよりの不動態皮膜および腐食生成物被膜を劣化させることが明らかとなった。共存の効果は、 $\text{H}_2\text{S}$  の存在により脱不動態化 pH が上昇し不安定化した不動態皮膜に対して、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  の存在により pH の低下と  $\text{Fe}^{2+}$  の溶解度を上昇させることにより相乗的に腐食を誘起する腐食機構であると考えられる。

#### 第 4 章の参考文献

- 1) 巴保義, 佐藤憲明, 石油技術協会誌, Vol.70, No.5, 2005
- 2) H. Amaya, K. Kondo, H. Hirata, CORROSION/98, Paper No. 113, 1998
- 3) M. Ueda, T. Kushida, K. Kondo and T. Kudo, CORROSION/92, Paper No. 55, 1992
- 4) M. Kimura, T. Tamari, Y. Yamazaki and K. Sakata, CORROSION/2005, Paper No. 05108, 2005
- 5) H. Takabe, K. Kondo, H. Amaya, T. Ohe, Y. Otome, S. Nakatsuka and M. Ueda, CORROSION/2012, Paper No. 1277, 2012
- 6) M. Kimura, K. Shimamoto, EuroCorr2011, paper No. 4538, 2011
- 7) J.-L. Crolet, N. Thevenot, A. Dugstad, CORROSION/99, Paper No. 24, 1999
- 8) M. Ueda and H. Takabe, CORROSION/98, Paper No.35, 1998
- 9) G. Schmitt, M Horstemeier, CORROSION/2006, Paper No. 06112, 2006
- 10) K.S. George, S. Netic and C. de Waard, CORROSION/2004, Paper No. 04379, 2004
- 11) A. Ikeda, M. Ueda, S. Mukai, Corrosion/85, Paper No.29, 1985
- 12) Y. M. Gunaltun, D. Supriyam, J. Achmad, CORROSION/99, Paper No. 36, 1999
- 13) Y. M. Gunaltun, D. Larrey, CORROSION/2000, Paper No. 71, 2000.
- 14) Pitzer, K.S. (editor), "Activity coefficients in electrolyte solutions (2nd ed.). C.R.C. Press. 1991
- 15) Y. Garsany, D. Pletcher and B. Hedges, CORROSION/2002, Paper No. 02273, 2002
- 16) K.S. George and S. Netic, CORROSION, Vol.63, p.178, 2007
- 17) M. Ueda, T. Kushida, K. Kondo and T. Kudo, CORROSION/92, Paper No. 55, 1992
- 18) S. Hashizume, Y. Inohara and K MASamura, CORROSION/2000, Paper No. 00130, 2000
- 19) G. Fierro, G. M. Ingo and F. Mancia, CORROSION Vol. 45, 10, 1989
- 20) Z. F. Yin &W. Z. Zhao &W. Tian & Y. R. Feng & C. X. Yin, J Solid State Electrochem No. 13, p1291-1296, 2009

- 21) M. Ueda, Corrosion Engineering, Vol. 44, p.159, 1995
- 22) M. W. Joosten, J. Kolts, and J. W. Hembree, CORROSION/2002 Paper No. 02294
- 23) M. Ueda, H. Amaya, K. Kondo, K. Ogawa and T. Mori, CORROSION/96, Paper No. 58 (1996)
- 24) M. Ueda, CORROSION Vol. 62, No.10, p.856, 2006

## 第5章 割れ感受性に与える塩化物と酢酸の影響評価

### 5.1 緒言

3~4章において、高温 CO<sub>2</sub> 環境におけるマルテンサイト系ステンレス鋼の不動態皮膜および腐食生成物に及ぼす腐食因子、塩化物イオン、CH<sub>3</sub>COOH と H<sub>2</sub>S の影響を評価することにより、各腐食因子の及ぼす特性が判明した。本章では更に高温 CO<sub>2</sub> 腐食環境における割れ感受性に関して塩化物イオンと CH<sub>3</sub>COOH の影響を高温高圧下での定歪速度引張試験法(SSRT)により評価するとともに、SSRT に電気化学測定法を組み合わせ、腐食電位の測定、分極させることにより腐食と水素による割れ進展機構に対する関与について検討を行った。

定歪速度引張試験法は、ASTM G129-00 “Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking”に規定されており、主として腐食環境と被覆環境での破断に至る歪みの差を表す歪み比(Plastic elongation ratio: RE)、および破断部における絞り量の差を絞り比(Reduction in Area Ratio: RA)により評価を行う。一般的に伸び率が0.75を下回るとその環境において割れ感受性を有していると評価される。

オーステナイト系ステンレス鋼の SCC 機構に関しては、原子力炉水環境を中心に多くの研究が行われている<sup>1-5)</sup>。これまでにいくつもの SCC モデルが提唱されている<sup>6-8)</sup>。しかしながら、オーステナイト系ステンレス鋼の SCC 進展機構についても未だに不明確な部分を有している。一方、マルテンサイト系ステンレス鋼の SCC についての研究は水素脆化が主に行われており、高温の SCC に関する研究はあまり行われていない。これまでの研究から、マルテンサイト系ステンレス鋼の SCC 機構は主として、APC 型(Active pass corrosion : 活性溶解腐食型)<sup>9)</sup>と考えられている。しかしながら、マルテンサイト相は、オーステナイト相などと比較して鋼中の水素の拡散が速く、許容できる水素量も少ないため水素脆化の感受性が高い特徴を有している。升田らは、ケルビンフォース法による分析から、オーステナイト系ステンレス鋼が高温水環境において水素がオーステナイトのき裂進展に寄与すると報告している<sup>10)</sup>。天然ガス開発環境は、環境に酸素が含まれず、高圧の CO<sub>2</sub> 分圧により pH は3 前後まで低下するため、金属の

腐食のカソード反応は水素発生反応になることから、環境中には水素が十分に存在する。そのため、高温水中のマルテンサイト系ステンレス鋼の割れ進展機構に水素が関与する可能性も十分に考えられる。そこで、SSRTにより塩化物イオンと  $\text{CH}_3\text{COOH}$  の影響を評価するとともに SCC 機構への水素の関与を電気化学測定を用いて検討した。

## 5.2 実験手順

Table 5-1 および 5-2 に試験材の化学組成と機械的性質を示す。13%Cr および 15Cr 鋼は同一材料を用い、M13Cr 鋼として 3 章で評価した M13Cr-2Mo 鋼を用いた。

Table 1 Chemical Composition of Specimens Tested (mass%)

Alloy type	C	Cr	Ni	Mo	Cu	Mn	Si	P	S
13%Cr	0.19	12.5	0.09	0.01	-	0.49	0.25	0.012	0.001
M13Cr	0.02	12.9	5.38	2.16	-	0.40	0.21	0.010	0.001
15Cr	0.03	14.7	6.22	1.92	0.94	0.28	0.23	0.013	0.001

Table 2 Mechanical properties

Alloy type	Y.S. (MPa)	T.S. (MPa)
13%Cr	585	760
M13Cr	790	843
15Cr	987	1039

Fig. 5-1 に SSRT 平板引張試験片を示す。実際の油井管より平行部を長さ 20mm × 幅 4mm × 厚さ 2mm に加工し、表面を SiC 研磨紙にて 400 番まで湿式研磨を行った。引張試験片は酸化ジルコニアとテフロンにより試験機プルロッドから完全に絶縁された。

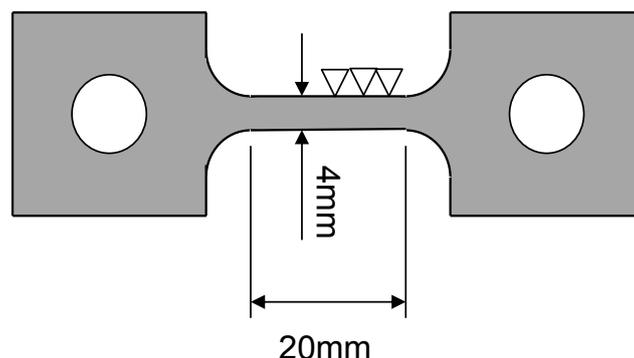


Fig. 5-1 Schematic drawing of tensile test specimen for SSRT

実験温度は、これまでと同様に 180°Cとした。試験溶液として、イオン交換水に高純度 NaCl を用いて塩化物濃度を 0~50,000ppm の範囲で調節した。また、CH<sub>3</sub>COOH 濃度を 0~0.08M(4,800ppm)の範囲で調節した。また、歪み比および絞り比の比較用の非腐食性の環境として、高純度アルゴンガス 2MPa 環境中で SSRT 実験を行った。腐食試験は、高純度 CO<sub>2</sub> により 1 時間脱気を行った。

実験は、Fig. 5-2 に示す容量 600ml、ハステロイ C276 製の静水型オートクレーブを取り付けた SSRT 試験装置(東伸工業製 MINI-T1000)を用いた。Fig. 5-3 に試験装置の概略図を示す。オートクレーブ上部に設置されたプルロッドは、水冷式の密封構造により試験圧力を保持した。歪み速度は  $4.17 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$  とし、プルロッドに取り付けられた伸び計からのフィードバック制御により歪み速度を一定に制御した。試験片は酸化処理を行ったジルコニアおよびテフロンによりプルロッドより絶縁された。また、必要に応じて圧力平衡型外部照合電極(Ag-AgCl / 0.1M KCl)および対極、試料極ホルダーを取り付けた。対極は、白金電極(10mm x 10mm x 0.2mm<sup>†</sup>)を用いた。分極および電流の印加等の電気化学測定は、オートクレーブ中での電気化学測定に対応した Solartron 1280z 電気化学計測装置を用いた。試験後の破断面は、3D レーザー顕微鏡(Olympus OLS4000)および走査型電子顕微鏡(SEM)により形状の観察と EPMA(JEOL 8023)による分析を行った。

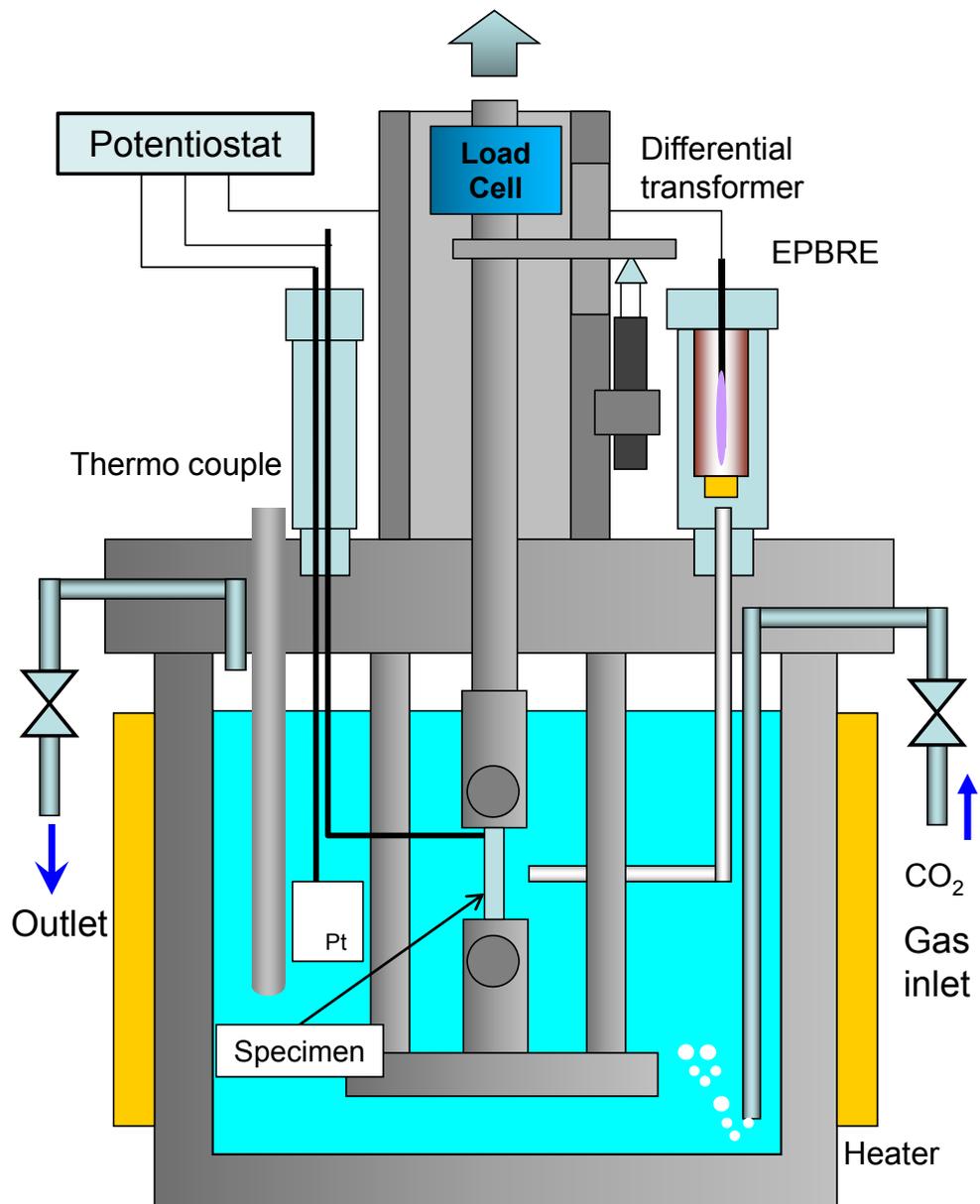


Fig. 5-3 The schematic drawing of SSRT equipped electrochemical apparatus.

### 5.3 結果

180°CのCO<sub>2</sub> 3.0MPaにおける15Cr鋼の応力歪み曲線に及ぼす塩化物イオン濃度の影響を Fig. 5-4 に示す. 比較のための非腐食環境として180°Cの高純度アルゴンガス 1MPa 環境で実施した応力歪み曲線は, 15%の良好な伸び率とバラツキのないスムーズな軌跡を描いた. 一方, 塩化物イオンを含むCO<sub>2</sub>環境での応力歪み曲線は, き裂発生による応力値のバラツキが観測された. 塩化物イオン濃度が増加することにより伸び率は低下した. 特に, 塩化物イオン濃度 20,000ppmの環境では, 伸び率も小さくなり最大応力にも低下が見られた. これは最大応力到達前に高塩化物イオンによる不動態皮膜の劣化により生じた孔食や皮膜の破断箇所よりき裂が発生したことを示している.

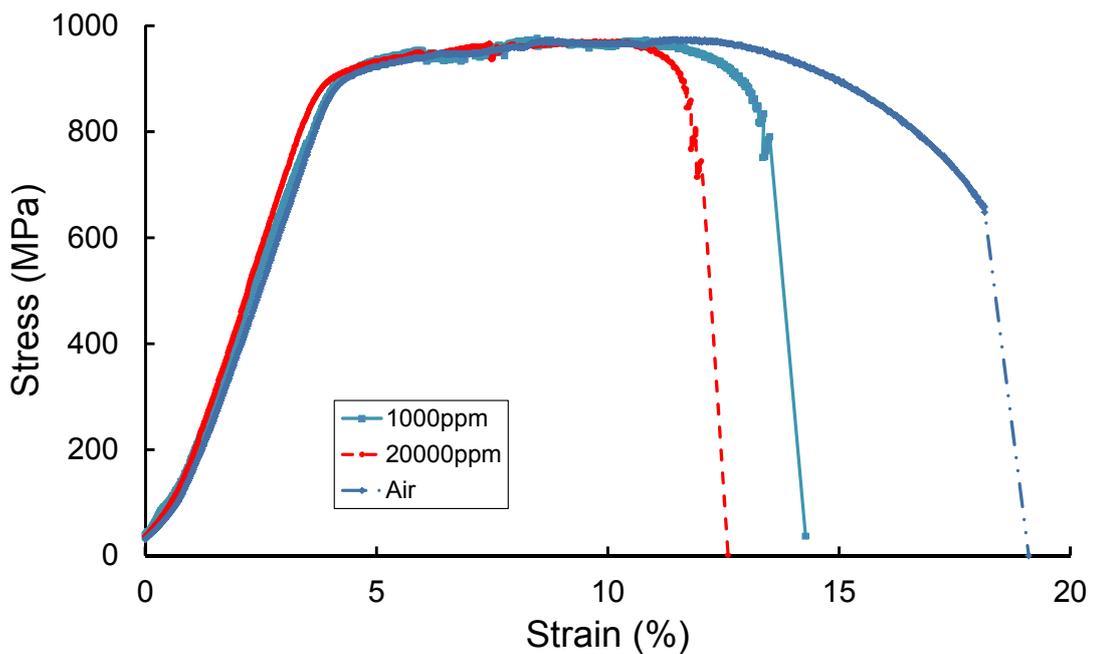


Fig. 5-4 Stress – Strain Curves of different chloride ion concentration on 15Cr SS,  
 $4.17 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ , 180°C, CO<sub>2</sub> 3MPa

Fig. 5-5 に 15Cr 鋼, M13Cr 鋼および 13%Cr 鋼の破断歪み率比  $L/L_0$  と塩化物イオン濃度の関係を示す. 非腐食性のアルゴンガス雰囲気での破断歪み量を  $L_0$ , 腐食環境での歪み量を  $L$  とした.

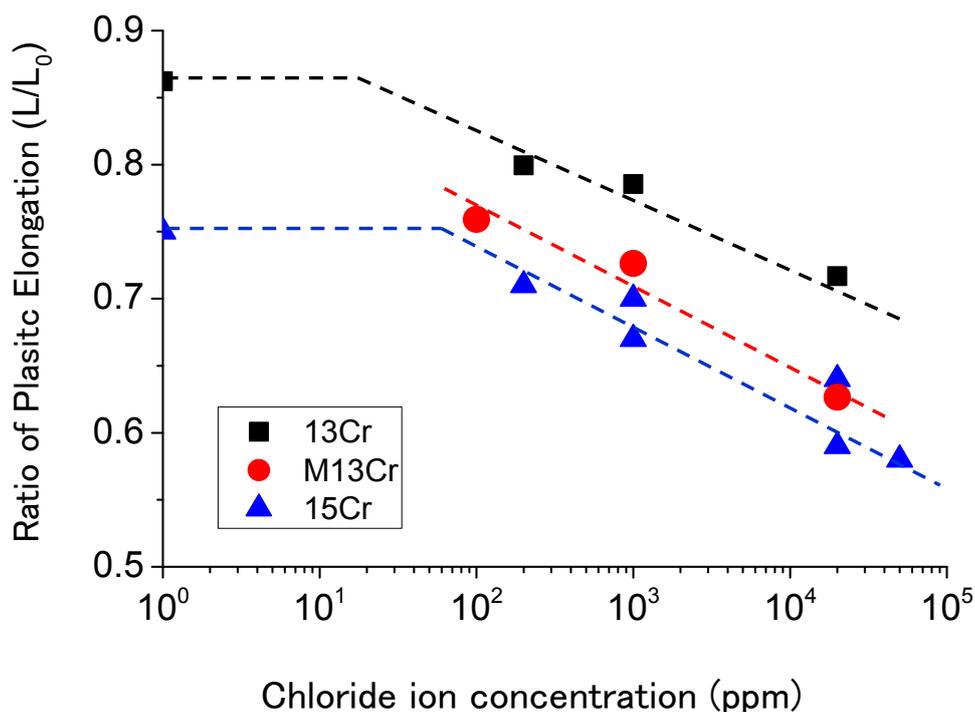


Fig. 5-5 Effect of chloride ion on SCC susceptibility of martensitic stainless steels by SSRT,  $4.17 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ , 180°C, CO<sub>2</sub> 3MPa

15Cr 鋼の SCC 感受性は塩化物イオン濃度の上昇に伴い増加した. 13%Cr 鋼および M13Cr 鋼においても同様の傾向を示した. マルテンサイト系ステンレス鋼の合金元素は割れ感受性に対してほとんど影響しなかった. 13%Cr 鋼と 15Cr 鋼の歪み比  $L/L_0$  の違いは両材料の機械的性質, 主として強度に依存していると考えられる. 一方, 22Cr 二相ステンレス鋼の歪み比は 1.0 であり, オーステナイトとフェライト相からなる 22Cr 鋼は本環境において割れ感受性を有していない.

高温 CO<sub>2</sub> 環境において, マルテンサイト系ステンレス鋼の割れ感受性に対する塩化物イオンの存在は, 2 種類の効果があると考えられる. ひとつは, 金属表

面における不動態皮膜の破壊，そして塩化物活性経路腐食(APC: Active path corrosion)によるき裂進展挙動への寄与である．基本的にステンレス鋼の APC 型 SCC の感受性は高温環境で高くなり，また，活性経路溶解は通常の腐食反応より加速され，多くの場合き裂の進展する活性溶解経路は，粒界に沿って進展する．

15Cr 鋼の試験後の試験片表面を Fig. 5-6 に示す． Fig. 5-6 に示す 180°C の非腐食性環境(Argon Atmosphere)での引張試験後の破断面は，延性の絞りと平滑な表面状態であることが確認された．塩化物のない CO<sub>2</sub> 環境では，絞りが減少し，表面に多数の微小き裂が生じた．一方，塩化物イオン濃度 1,000ppm および 20,000ppm の環境では，CO<sub>2</sub> 腐食環境の塩化物イオンの存在により，破断面近傍の絞りは更に減少し，破断面には約 45° の角度でき裂が生じた．また，破断面に近い金属表面に無数の微小き裂が確認された．45° の特徴的なき裂は，油井管製造時の垂直方向と周方向との合成された残留応力によるためと考えられる<sup>11)</sup>．表面の無数の微小き裂は，水素脆化においてもよく似た形状の微小き裂が確認されることがある．

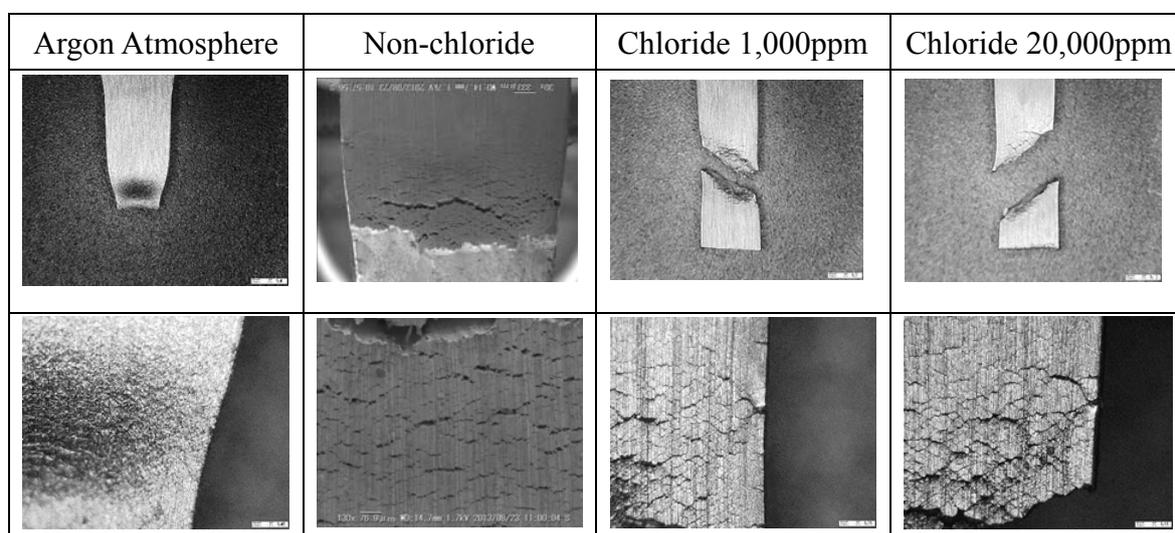


Figure 6 Fracture surface for tested 15Cr SS by SSRT,  $4.17 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ , 180°C, CO<sub>2</sub> 3MPa

SEM 観察および EPAM 分析は、地層水に平均的に含まれる塩化物イオン濃度である 20,000ppm を中心に行った。試験後の破断面を Fig. 5-7 に示す。破断面には、粒界型のき裂進展は見られなかった。外周に近い部分においては、擬へき開型の脆性破面が確認された。一方、試験片中心部付近は、ディンプル型の延性波面がみられた。Fig. 5-8 にき裂の起点を示す。き裂は孔食を起点として進展し、放射状にき裂が進展したことがわかる。表面の微小き裂断面を Fig. 5-9 に示す。き裂先端の形状は、応力集中によるき裂のように鋭くなく、溶解によってき裂が進展しているように見える。また Fig. 5-9 (b)では、き裂の先端が析出物により到達したことによりき裂の進展が抑制されたことが確認された。

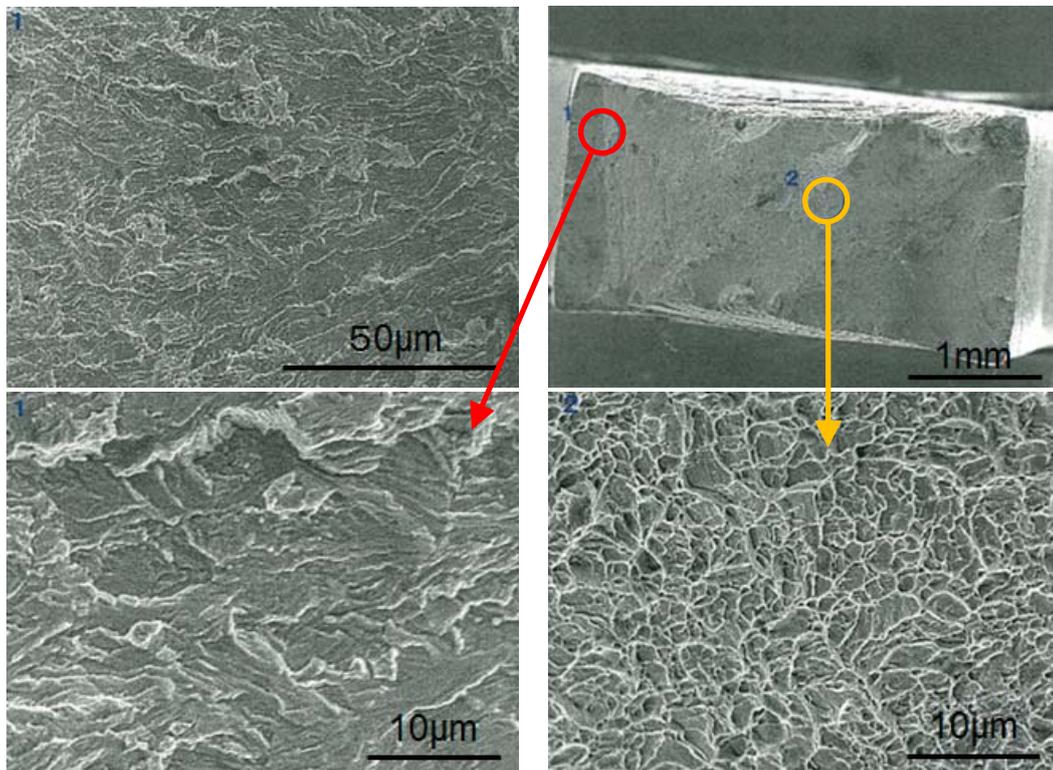


Fig. 5-7 SEM images of fracture surface for 15Cr SS,  $4.17 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ ,  $180^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO}_2$  3MPa, Chloride ion 20000ppm



Fig. 5-8 Microcracks initiated pitting corrosion for 15Cr SS,  $4.17 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ ,  $180^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO}_2$  3MPa, chloride ion 20,000ppm

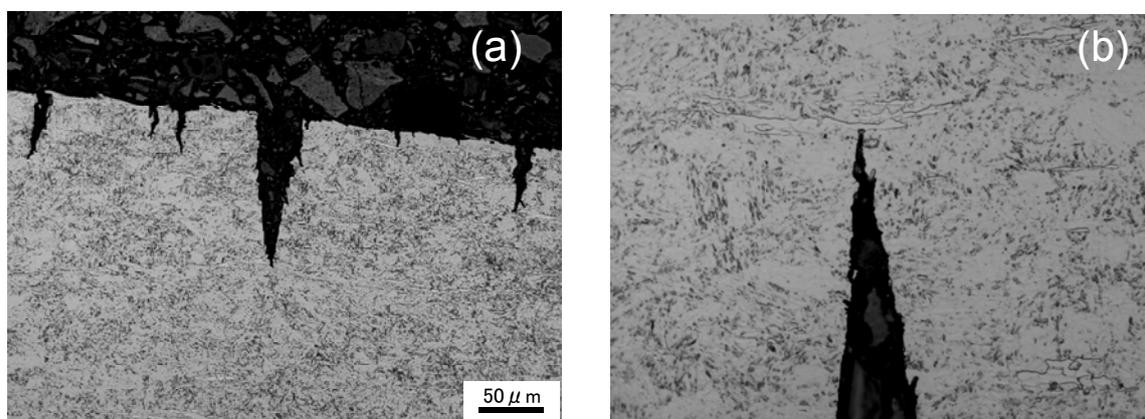


Fig. 5-9 Microcracks on surface of 15Cr SS,  $4.17 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ ,  $180^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO}_2$  3MPa, Chloride ion 20,000ppm

$\text{CH}_3\text{COOH}$  の影響を Fig.5-10 に示す. 0.05M までの  $\text{CH}_3\text{COOH}$  はマルテンサイト系ステンレス鋼の割れ感受性に影響を与えなかった. しかしながら,  $\text{H}_2\text{S}$  と 0.5%(0.083M)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  が共存する環境において Ni 合金の割れ感受性が増大す

るとの報告もあることから、高温の SCC に対しても H<sub>2</sub>S と CH<sub>3</sub>COOH の共存による相乗効果が存在する可能性が示唆される。

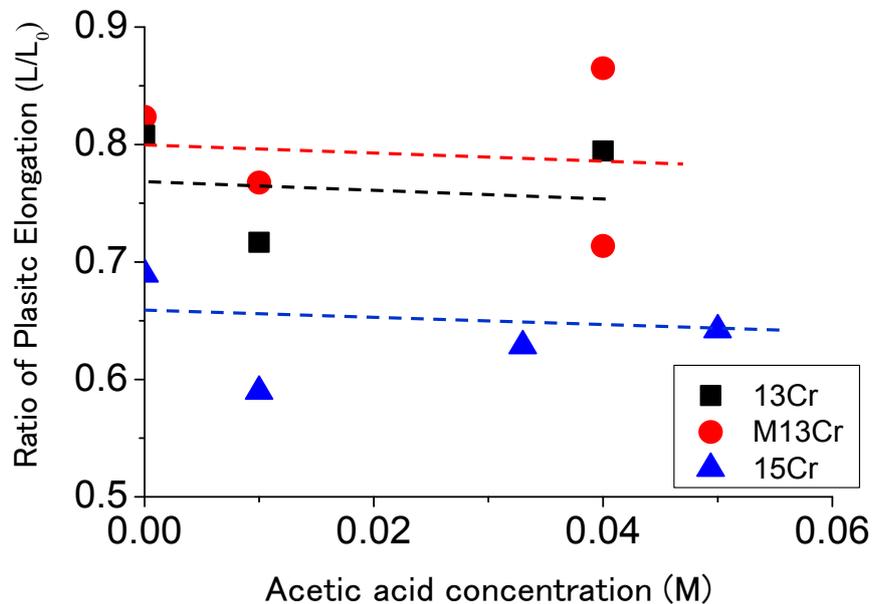
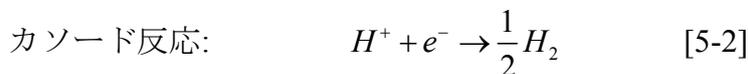


Fig. 5-10 Effect of acetic acid concentration on SCC susceptibility of martensitic stainless steels by SSRT, 180°C, CO<sub>2</sub> 3MPa, Chloride ion 20,000ppm

#### 5.4 考察

CO<sub>2</sub> 腐食環境における金属の腐食反応は以下のように表すことができる。



カソード反応は、無酸素環境であること、第 2 章で測定したように高 CO<sub>2</sub> 分圧により pH が 3.1 であることから、水素発生型反応である。そして、擬へき開型の破断面形状は水素脆化による破断面とよく似た形状となっていた。そこで、試験後の鋼中の水素吸蔵量の分析を Quadrupol mass spectrometer (QMS)法により行った。Fig. 5-10 に腐食試験後の試験片とアルゴンガス中で行った試験片との水素吸蔵量の比較を示す。腐食試験の試験片からは非腐食性環境と比較して多く

の水素の吸蔵が確認された。しかしながら、100℃以下に現れる、主として水素割れに寄与すると考えられている拡散性の水素はほとんど確認されなかった。これは、試験後にオートクレーブの温度を低下させた後に試験片を取り出すため、試験片から拡散性の水素が拡散してしまったためと考えられる。しかしながら、非拡散性の水素も、高温水環境では拡散性水素と同様にふるまい、水素脆化に寄与する可能性は十分に考えられる。

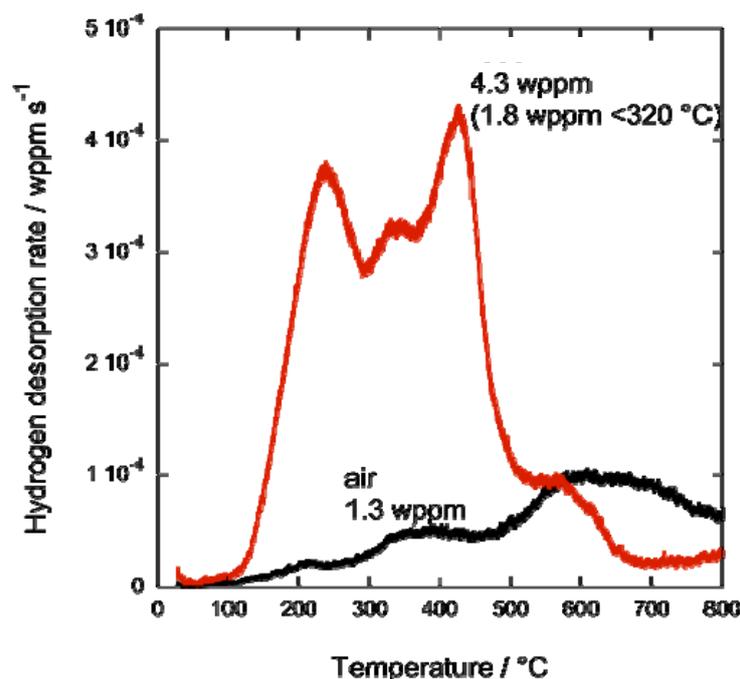


Fig. 5-10 Adsorbed Hydrogen on tested 15Cr SS compared with argon atmosphere condition specimen,  $4.17 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ , 180°C, CO<sub>2</sub> 3MPa, chloride ion 20,000ppm

#### 5.4.1 高温における水素脆化

硫化水素応力腐食割れのような水素脆化は 100℃以上の環境では発生しないと考えられている。また、高強度炭素鋼における水素脆化に関する研究から、200℃以下の拡散性水素により水素脆化が発生することが判明している。<sup>12)</sup>

一方、マルテンサイト系ステンレス鋼は BCC 構造であるため水素の溶解度は低く、拡散係数は大きい。従って、マルテンサイト系ステンレス鋼は基本的に

水素脆化に弱い。

Fig.5-11 に応力歪み曲線とともに試験片の腐食電位の変化を示す。試験片への応力の付加とともに腐食電位は徐々に低下した。これは不動態皮膜の破断によりアノード反応度が促進されたためと考えられる。腐食電位の変化から、歪み8%の付近で不動態皮膜の破断から成長した孔食を基点としたき裂が生じたと推定される。腐食電位は歪みの進展により徐々に低下し、電位のバラツキは拡大した。これは、微小き裂の発生により、新生面の発生と再不動態化が繰り返し生じるからと考えられる。そして、歪み量12%付近での電位の変化とバラツキの拡大は微小き裂が組み合わされき裂として成長を開始したためであると推定される。測定された腐食電位を電位 pH 図(Fig. 5-12)上にプロットすると水素発生電位以下であることが判明し、腐食によりカソード反応では水素が生じていることが確認された。また、この実測された腐食電位はバルクの腐食電位であることから、き裂先端内部ではアノード反応による  $H^+$  の生成により更に低い電位になっていると推定される。

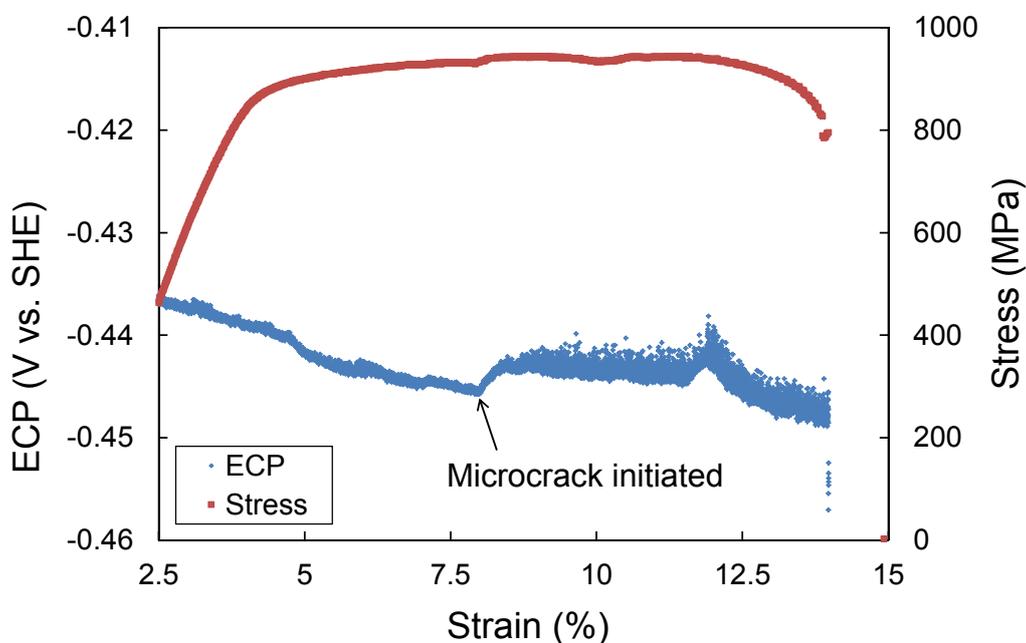


Fig. 5-11 Stress-strain curve with corrosion potential on 15Cr SS,  $4.17 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ ,  $180^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO}_2$  3MPa, chloride ion 20,000ppm

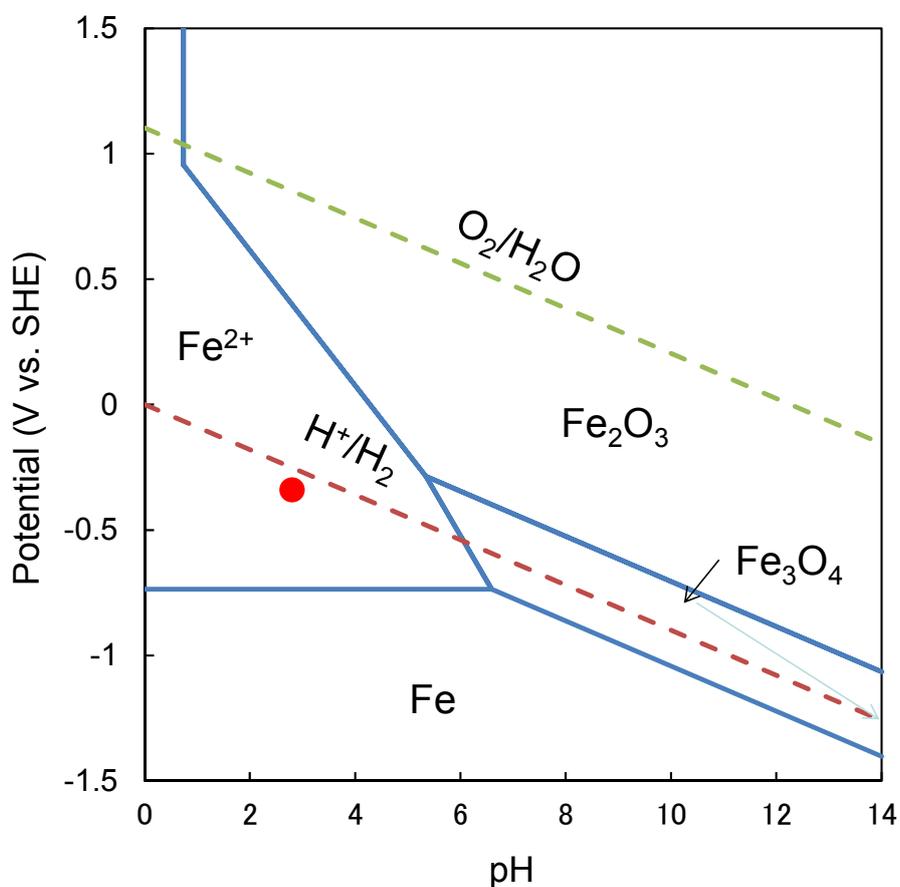


Fig. 5-12 Measured potential of 15Cr SS on Fe-H<sub>2</sub>O Potential pH Diagram at 180°C

そこで、予め水素チャージを行った試験片により応力歪み曲線の測定および破断面の観察を行った。試験片は0.01Mのチオ硫酸ナトリウム中で1mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で24時間分極された。また、試験中も水素チャージを継続した。実験環境は、実験温度は同一の180°Cであるが、分極を行うための電気伝導度を確保するために塩化物イオン濃度2000ppmの水溶液とし、加圧にアルゴンガスを用いることにより中性の水溶液とし、環境の腐食性を軽減した。Fig. 5-13に15Cr鋼の水素チャージ試験片の応力歪み曲線を示す。水素脆化により歪み量は大幅に減少し、CO<sub>2</sub>腐食環境とは異なる挙動を示した。試験後の試験片破断面と判断面近傍の表面をFig. 5-14に示す。Fig. 5-14(a)に示す破断面近傍の表面は、金属光沢を保持しており、絞りほとんど発生していなかった。また、金属表面の

微小き裂は破断面近傍に集中しており，腐食環境と比較して少なかった．この結果から，腐食環境で生じる微小き裂は，不動態皮膜の破断だけでは発生せず，また水素吸蔵によつてのみでも生じないことが明らかとなった．従つて，微小き裂は塩化物イオンの存在により生じる孔食が基点になっていると考えられる．Fig. 14 (b)に水素チャージ試験片の破断面を示す．水素チャージ試験片の破断面は，CO<sub>2</sub>腐食環境と近似の形態をした擬へき開破面が観測された．これらの結果は，水素脆化が高温のSCCのき裂進展に関与している可能性を示唆している．一方で，金属中に入り込んだ水素は炭化物，窒化物，ボイドや結晶粒界などの析出物にも影響される<sup>16)</sup>．析出物や不純物の水素溶解度および拡散速度がき裂進展過程に対して重要な要素となる．

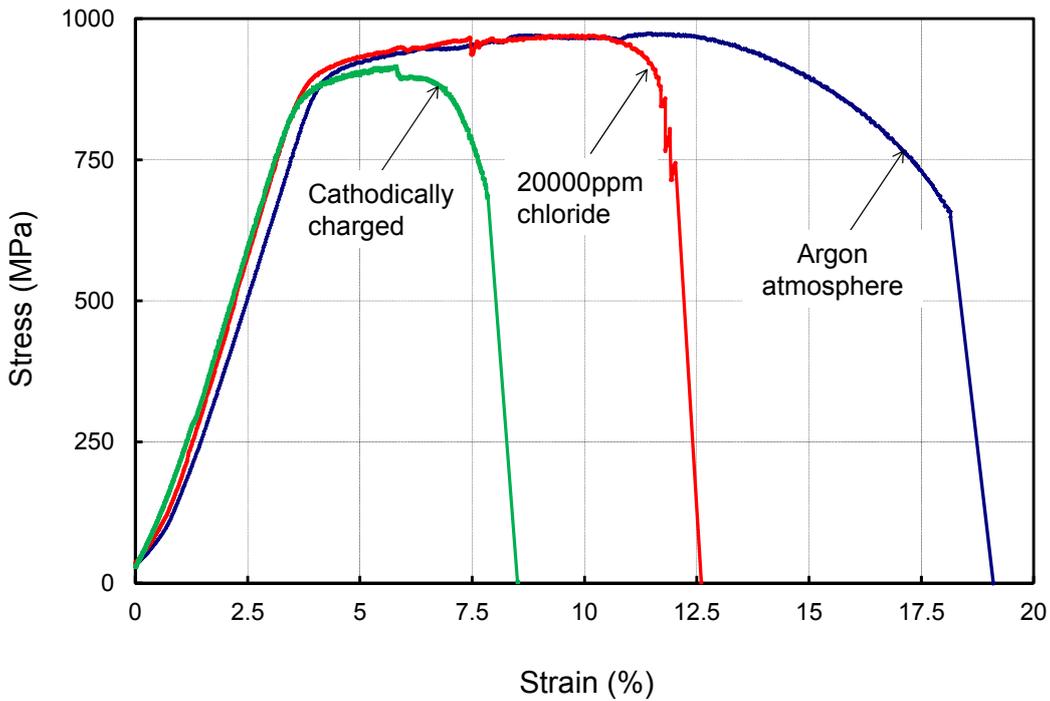
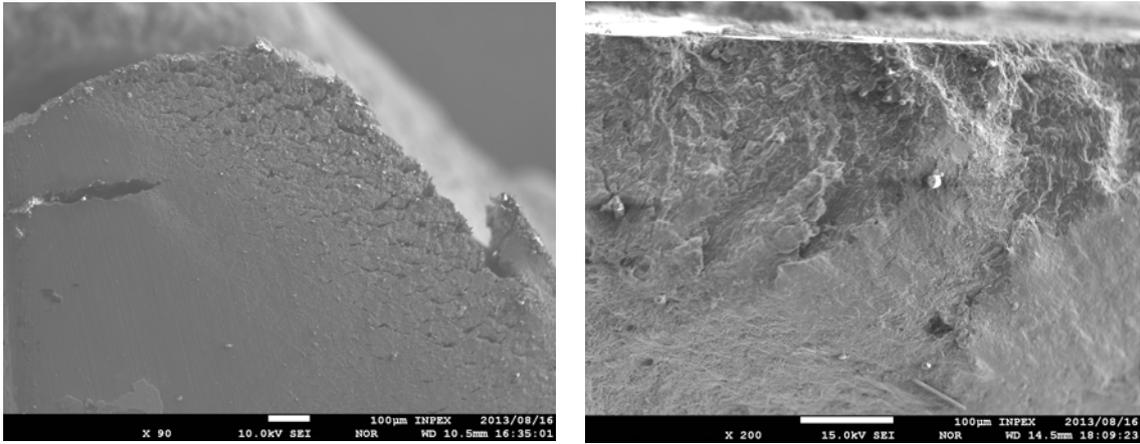


Fig. 5-13 Effect of hydrogen embrittlement on cathodically charge test specimen by SSRT, 180°C



(a) Side portion of Fracture

(b) Fracture surface

Fig. 5-14 Fracture surface of hydrogen embrittlement on cathodically charged specimen by SSRT, 180°C, deaerated, chloride 2,000ppm

電位の分極による歪み比への影響を Fig. 5-15 に示す.  $-75\text{mV}$  のカソードへの分極により歪み比は増大し,  $+75\text{mV}$  のアノードへの分極により減少した. アノード反応の促進により APC 型の SCC である可能性が高いと指摘される. しかしながら, カソードへの分極が全体的な腐食の抑制に働くと考えた場合, 水素発生反応も抑制され, 同時にアノード反応も抑制された可能性が推定される.

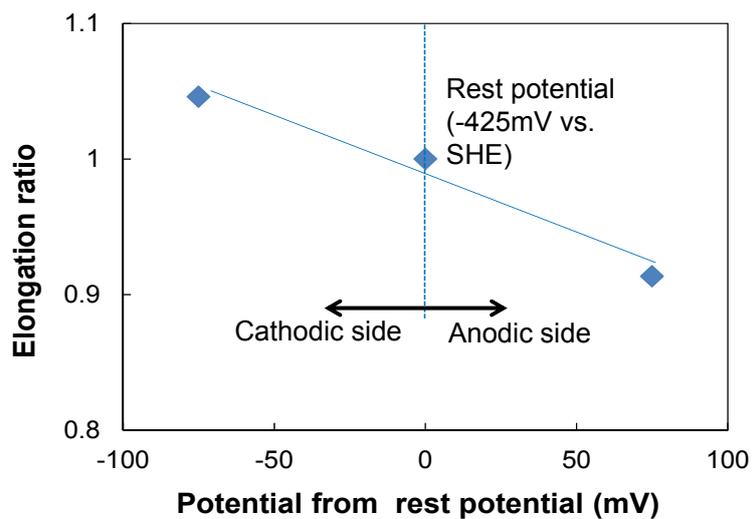


Fig. 5-15 Effect of polarization on SCC susceptibility in SSRT test

#### 5.4.2 水素が関与する SCC モデル

高温の SCC 進展機構については、これまでも不動態皮膜破壊モデルや滑りモデルなど多くのモデルが提唱されている。水素が関与するモデルについては、オーステナイト系ステンレス鋼の粒界型 SCC について Rhodes により提案されている。<sup>13)</sup>

しかしながら、オーステナイト系ステンレス鋼の場合には、オーステナイト相の水素許容量と浸透率がマルテンサイト相と比較して大きいことや、結晶粒と粒界の組織の違いなどいくつかの因子が複合的に作用しているため、特に検知の難しい水素による脆化現象については明確に検討されていない。

マルテンサイト系ステンレス鋼は水素の許容量が小さく、また高い浸透率を持つことと、結晶粒と粒界がオーステナイト系ステンレス鋼ほど明確に分かれていないことからシンプルなモデルを検討することが可能である。

前提条件として、腐食による水素発生反応が必要となる。従って、腐食電位は  $H^+/H_2$  電位より十分に低いこと、または完全に無酸素環境が必要である。そして、天然ガス腐食環境は両方の要素を満たす。

水素の侵入に関しては 2 種類の機構が考えられる。Fig. 5-16 に示すように一つは金属表面から、もう一つはき裂先端部からの水素の侵入である。通常ステンレス鋼は不動態皮膜により水素の侵入を阻害する。そのため、どちらのモデルにおいても孔食の発生など水素が侵入するための経路が必要となる。また、孔食からの水素の侵入については、金属表面から孔食へと水素が回り込んで来るか、孔食内で直接水素が発生しているかが重要な要素となる。孔食内で生じるアノード反応に関しては、基本的に APC 型のアノード反応と同様に、すき間腐食の腐食機構が適用できる。しかしながら、APC 型の SCC の場合には、アノード反応がき裂(孔食)内で選択的に進行し、カソード反応は金属表面に固定化される考えられる。一方、SSRT による水素寄与モデルは、付加した応力により徐々に歪みが進行する過程で、き裂の金属表面側では、き裂のすき間が広がることにより開口部ではすき間としての環境を保持できなくなり、カソードとして作用できるようになると推定される。

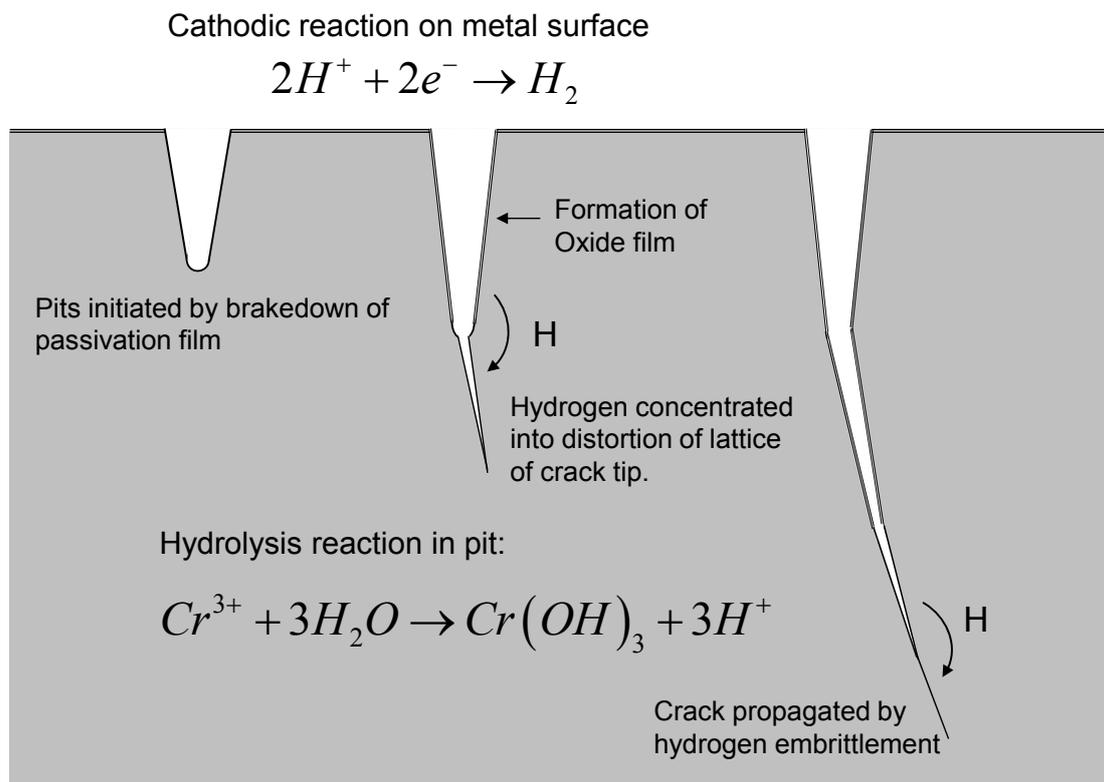
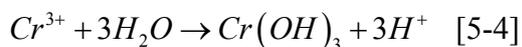


Fig. 5-16 Schematic models of mechanisms of hydrogen effect

以下にき裂先端のアノード反応式を示す。

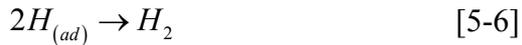


加水分解反応による Cr(III)の析出が生じる。



アノード反応と加水分解による水素イオンの発生によりき裂先端の pH は大幅な低下が生じる。また、き裂に付加されている応力によりき裂先端で原子の安定性が低下し、イオン化を生じやすくなりき裂が進展する。き裂の進展によりき裂開口部では、すき間部形状を維持できなくなるによりカソードとなり以下の反応が生じる





[5-5]式による反応によりカソードとなった金属表面における吸着水素が生じる。き裂近傍のカソードで生じた水素は、マルテンサイト相における高い浸透率によりき裂先端へ達し、き裂の進展に寄与すると考えられる。

一方、高温では[5-6]式の反応も促進されることにより水素原子が減少と、高温でマルテンサイト鋼に体積膨張が生じ、原子間隔が広がることにより水素原子が生じさせる歪みを緩和する方向へ働くことも考えられる。

以上のことから、水素の割れ進展機構に対する寄与は、低温における明確な水素割れとは異なり、高温では他の腐食因子とともに割れに寄与する機構へ変化するものと考えられる。

#### 5.4.3 き裂進展と抑制

水素によるき裂の進展への寄与とき裂抑制機構のモデルを以下に示す。

- (a) 塩化物イオンの存在により不動態皮膜の局所的な破壊が生じ、析出物や不純物の溶解により孔食が生じ、き裂の基点となる。金属表面でのカソード反応により水素原子が生じ、鋼中へ侵入した水素が孔食底部へと拡散する。すき間腐食としての条件を満たした孔食は、応力と水素の集中および活性溶解により進展する。
- (b) マルテンサイト相の水素の拡散係数はオーステナイト相に対して約  $10^4$  倍速い<sup>14,15)</sup>。水素はき裂先端のマルテンサイト相の歪み部分に集中する。き裂の進展は、マルテンサイト相の低い水素許容量に起因し、水素が結晶構造を歪めることにより不安定化させ、活性溶解腐食を促進する。
- (c) き裂先端が残留オーステナイトや析出物等に到達すると、き裂の進展が抑制される、これは、オーステナイト相や炭化物の水素の溶解度が大きくや拡散速度が小さいことに起因する。また、高温の環境では、水素の拡散も速くなる。従って、高温の水素の高い拡散によりき裂の進展が抑制される。

#### 5.4.4 H<sub>2</sub>S の影響

低温において H<sub>2</sub>S の存在が CO<sub>2</sub> などと異なり、水素割れを助長するメカニズムを有していることは知られているが、一般的に 100°C 以上の高温水においては、

水素が金属中に侵入しなくなるため SSC は発生しないと考えられている。これまでの研究から、その理由として以下のように考えられている。

- 高温により金属の原子間距離が広がるため、水素原子は侵入しやすくなるが、一方で、放出しやすくなる。
- H<sub>2</sub>S の存在は、H 原子から H<sub>2</sub> への過程を阻害する触媒効果を有しているが、高温環境で、触媒効果が減少するか、または水素分子の生成が促進されるため水素原子の鋼中へ侵入が減少する。

また、高温により金属の強度が低下することにより、SSC に対する割れ感受性が低下することも考えられる。

Saarinen らは、177°C の 20% NaCl, H<sub>2</sub>S 分圧 1.4MPa, CO<sub>2</sub> 分圧 1.4MPa の環境における SSRT から Ni 基合金(UNS: N06625)は割れ感受性を有していないが、スーパーオーステナイトステンレス鋼(UNS: S32654)は非常に高い割れ感受性を示すことを報告している<sup>16)</sup>。油井管材料ではないため一概に比較できないが、マルテンサイト系ステンレス鋼はオーステナイト系ステンレス鋼と比較して水素に対する割れ感受性が高いため、H<sub>2</sub>S の存在により高温においても割れ感受性が増加する可能性は十分に考えられる。

高温 CO<sub>2</sub> 環境におけるマルテンサイト系ステンレス鋼の割れ感受性に対する H<sub>2</sub>S の影響については今後更に研究を行う必要がある。

## 5.5 小括

CO<sub>2</sub> 腐食環境におけるマルテンサイト系ステンレス鋼の SCC 感受性におよぼす塩化物イオンと CH<sub>3</sub>COOH の影響を SSRT により評価するとともに SCC 機構への水素の関与を電気化学的手法により検討した。

- ・ 塩化物イオンを含む 180° の CO<sub>2</sub> 腐食環境において粒内割れ SCC が生じた。塩化物イオンの存在はマルテンサイトステンレス鋼の SCC 感受性に直接的に影響したが、CH<sub>3</sub>COOH 濃度は影響しなかった。
- ・ 引張試験後の破断面と表面の微小き裂は、水素脆化の破面と同様に擬へき開型の脆性破面が観察された。加えて、試験片内に水素が吸蔵していることが確認された。そのため、水素割れの可能性を分極から評価した。
- ・ 水素チャージにより水素脆化を生じた破断面形状は SCC によるは断面と近い形状であった。マルテンサイトステンレス鋼の SCC 機構に対して水素が寄与していると思われる。
- ・ これらの結果から、水素の寄与モデルを提案した。

## 第 5 章の参考文献

- 1) R. B. Mears, R. H. Brown and E. H Dix. Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals, ASTM-AIME, p323, 1945 (SCC)
- 2) J. C. Hodge and J. L. Miller, Trans. Am. Soc. Metals, 28, 25, 1940 (SCC)
- 3) H. J. Bhatt and E. H. Phelps, Corrosion , 17, 430, 1961 (APC)
- 4) R.W.Staehle : Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, eds. R.W.Staehle et al., NACE, p.7
- 5) P. R. Phodes, “Mechanism of Chloride Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels”, Corrosion, 25, 462-472, 1969
- 6) B. J Berkowitz, F. H. Heubaum, “The role of hydrogen in sulfide stress cracking in low alloy steels”. Corrosion, 40, 240-245, 1984
- 7) J. R. Galvele, corrosion science, 15, 207, 1975
- 8) D. A. Jones, Corrosion 50, 356, 1996
- 9) K. Sieradzki and R. C. Newman, Philos. Mag. A, 51, 95, 1985
- 10) H. Masuda : “Stress Corrosion Crack Growth Mechanism on SUS316L Stainless steel” THE OPEN CORROSION JOURNAL 2 (2009) 204-210
- 11) M. Takemoto, Boshoku-Gijyutsu (presently Zairyo-to-Kankyo), Vol. 32, p1, 1983
- 12) K. Takai, R. Watanuki, ISIJ Int. 43 p520, 2003
- 13) Rhodes , Mechanism of Chloride Stress Corrosion Cracking, Corrosion Vol. 25, No. 11, p.462~472, 1969
- 14) T. Tanabe, Y. Yamanishi and S. Imoto, "Hydrogen transport through highly purified iron", J. Jpn. Inst. Metals, vol. 25, p.1-10, 1984
- 15) Y. Sakamoto, K Takao, S. Tokumitsu, Effect of Quenching and Tempering on Diffusion of Hydrogen in High-Strength Alloy Steels, Trans. JIM, 18, 603, 1977
- 16) K. Saarinen, E. Hamalainen and H. anninen, “Slow Strain Rate Testing of Corrosion Resistant Alloys in High Temperature H<sub>2</sub>S Environments”, CORROSION/97, Paper No. 61, 1997

## 第6章 総括

以上の各章で述べてきたように、本論文では、 $\text{CO}_2$  や  $\text{H}_2\text{S}$  などの酸性ガスと  $\text{CH}_3\text{COOH}$  を含有する天然ガス腐食環境に油井管として用いられるマルテンサイト系ステンレス鋼について、マルテンサイト系ステンレス鋼が不動態を維持するための条件、不動態が破壊されて局部腐食が発生し、応力腐食割れに至る過程に影響を及ぼす因子を明確にし、これらに基づいてマルテンサイト系ステンレス鋼の使用限界を電気化学的に予測する手法と適正材料の選定を提案した。以下に、本研究の結果を各章ごとにまとめて、本論文の結論とする。

第1章では、研究の背景として天然ガス井の腐食に及ぼす環境因子と油井管として用いられるマルテンサイト系ステンレス鋼の従来の研究を整理および問題点の抽出を行い、本研究の目的および本論文の構成について記述した。

第2章では、基礎的な環境因子である pH を in-situ で測定することを目的として、高温水用の pH 電極の開発と in-situ pH 測定を行った。パラジウム(Pd)の高温での水素の拡散を抑制するために銀(Ag)を添加した Pd(80%)-Ag(20%)合金を水素化物として pH 電極素子に用いることにより酸性から中性の環境において計算値と良く一致する pH 応答を有する pH 電極であることが示された。また、pH 測定の基準となる照合電極として、外部照合電極法の熱力学的検討と外部照合電極の実測から、等温熱液間電位の補正により高温の水素電極基準へ補正できることが明らかとなり、両電極を用いることによりガス井の高温  $\text{CO}_2$  環境の pH の測定法を確立した。また、測定された高温  $\text{CO}_2$  水溶液の pH は、計算値と良く一致し pH 電極の有用性が明らかになった。

第3章では、天然ガス開発に用いられるマルテンサイト系ステンレス鋼(13%Cr, M13Cr-1Mo, M13Cr-2Mo, 15Cr)の不動態皮膜劣化と腐食生成物に対する温度と塩化物イオンの影響を評価するとともに、金属表面に生成した腐食生成物の組成から合金添加物の効果に関して検討した。また、高温  $\text{CO}_2$  水溶液環境での電気化学測定から不動態皮膜の安定性を評価し、合金元素の影響として、Mo は腐食生成物中に酸化 Mo として析出することにより腐食生成物皮膜を緻密化させ

ること。炭素量の低減により Cr 炭化物の析出が抑制され、不動態皮膜への有効 Cr 濃度を増加させることにより、不動態皮膜の安定に大きく影響することを明らかにした。

第 4 章では、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  と  $\text{H}_2\text{S}$  の単独および共存による不動態皮膜の劣化機構を評価した。高温  $\text{CO}_2$  環境におけるマルテンサイト系ステンレス鋼の不動態皮膜に与える  $\text{CH}_3\text{COOH}$  の影響は、pH を低下させること以外にも 13%Cr 鋼の腐食生成物の緻密化を阻害し孔食を発生させる効果が確認されたが、M13Cr 鋼および 15Cr 鋼の不動態皮膜に及ぼす影響は限定的であることが、また、 $\text{H}_2\text{S}$  は脱不動態化 pH を低下させることにより不動態皮膜を劣化させることが明らかとなった。更に  $\text{CH}_3\text{COOH}$  と  $\text{H}_2\text{S}$  の共存による効果として、 $\text{FeS}$  の溶解度を増加させることにより、 $\text{FeS}$  皮膜の生成を阻害すること、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  濃度の上昇により孔食を大幅に増加させる相乗効果作用を明らかにした。

第 5 章では、マルテンサイト系ステンレス鋼の割れ感受性に及ぼす塩化物イオンと  $\text{CH}_3\text{COOH}$  の影響について定歪速度引張試験法により評価し、塩化物イオン濃度は割れ感受性に対して大きく影響するが  $\text{CH}_3\text{COOH}$  は影響を与えないことを明らかにした。また、定歪速度引張試験と同時に電気化学的測定を行えるよう改造し、高温  $\text{CO}_2$  腐食環境での割れ進展挙動に対する水素寄与の可能性を評価した。割れ進展時の腐食電位から水素発生型の腐食現象であることと、破面近傍の高い残留水素から、高温  $\text{CO}_2$  腐食環境における活性溶解経路割れに対する水素の影響を考慮した割れ進展機構を提唱した。

以上、本研究では、初めに天然ガス井腐食環境の pH を Pd-Ag 水素化物電極と外部照合電極法により実測する方法を確立した。次にマルテンサイト系ステンレス鋼の高温  $\text{CO}_2$  水溶液環境における塩化物、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  および  $\text{H}_2\text{S}$  の不動態皮膜と腐食生成物皮膜に及ぼす影響を表面分析と電気化学測定により評価した(第 3 章, 第 4 章)。地下から生産される天然ガス中には様々な物質が含まれており、それら物質の存在がマルテンサイト系ステンレス鋼の不動態皮膜の劣化挙動に対して、塩化物や酢酸などのように単独の作用としての影響は小さくとも、 $\text{H}_2\text{S}$  と共存により相乗的に不動態を劣化させることが見いだされた。また、割れ

感受性は塩化物イオンの存在により顕著に現れが、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  の存在はほとんど影響を及ぼさなかった。しかしながら、4章の不動態皮膜の劣化挙動から  $\text{H}_2\text{S}$  が  $\text{CH}_3\text{COOH}$  と共存する場合には、割れの起点となる孔食の発生により割れ感受性が高まると推定されるため、今後高温の SCC に対する  $\text{H}_2\text{S}$  の寄与と割れ機構に対する基礎的研究の発展が期待される。

現在、天然ガス開発において最も多く使用されている油井管に関する世界規格 ISO15156/NACE MR0175 では  $\text{CH}_3\text{COOH}$  を緩衝溶液として規格化されているが、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  の腐食に寄与するに関する規定は存在しない。そこで、マルテンサイト系ステンレス鋼の材料選定に対する  $\text{CH}_3\text{COOH}$  およびその他の有機酸に関する更なる研究を行い規格化することが求められる。本研究を通じて、油井管用マルテンサイト系ステンレス鋼の環境因子による不動態皮膜と腐食生成物劣化について総合的な理解が得られ、材料選定と設計に寄与すると考えられる。

## 関連公表論文リスト

### 第 1 章に関連した論文

砂場敏行, 清水 誠, 宮田義一, 朝倉祝治, 篠原 正, 八高隆雄, 巴 保義 : 水溶性天然ガス田圧入系における 13%Cr 鋼チューブの腐食事例、石油技術協会協会誌(2013) Vol. 78, No.5

砂場敏行, 清水 誠, 宮田義一, 朝倉祝治, 篠原 正, 八高隆雄, 巴 保義 : 水溶性天然ガス田圧入系における微生物誘起腐食による 13%Cr 鋼の腐食と対策、石油技術協会協会誌(2013) Vol. 78, No.5

### 第 2 章に関連した論文

砂場敏行, 藤井哲雄, 橘孝二, 圧力平衡型外部照合電極法を用いた高温高压水環境における電気化学測定, 材料と環境, (2007), 第 56 巻, 第 2 号, P.70

T. Sunaba, Y. Tomoe, S. Yoshikawa, Y. Miyata, S. Asakura, T. Ishihara, T. Shinohara and T. Yakou, In-situ pH measurement by a palladium alloy hydride electrode in high temperature and high pressure CO<sub>2</sub> environment, EUROCORR2013 (2013.9)

### 第 3 章に関連した論文

T. Sunaba, Y. Miyata, S. Asakura, T. Shinohara, T. Yakou, Y. Tomoe and H. Honda : Influence of chloride for corrosion on 13%Cr SS and modified martensitic stainless steel at high temperatures under CO<sub>2</sub> environment, CORROSION, 投稿中

### 第 4 章に関連した論文

砂場敏行, 宮田義一, 朝倉祝治, 八高隆雄, 篠原 正, 巴保義 : 天然ガス CO<sub>2</sub> 腐食環境におけるマルテンサイト系ステンレス鋼の耐食性に及ぼす酢酸と微量 H<sub>2</sub>S の影響, 材料と環境 63 巻 08 号

H. Honda, T. Sunaba, T. Watanabe, M. Foss, Y. Tomoe, Corrosion behaviors of CRAs under CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S environment with organic acids, CORROSION2012, Paper No. 0001129 (2012. 3)

## 第5章に関連した論文

T. Sunaba, Y. Miyata, S. Asakura, T. Shinohara, T. Yakou and Y. Tomoe : Effect of Chloride Ion Concentration on SCC Susceptibility of 15Cr Stainless Steel in high temperature CO<sub>2</sub> solution、CORROSION SIENCE 投稿予定

## 国際学会における発表論文

1. T. Sunaba, H. Honda, T. Watanabe and Y. Tomoe, Corrosion experience of 13%Cr steel tubing and laboratory evaluation of Super 13Cr steel in sweet environments containing acetic acid and trace amounts of H<sub>2</sub>S, CORROSION2009, Paper No.09568 (2009)
2. T.Sunaba, Y. Miyata, S. Asakura, T Shinohara, T. Yakou and Y. Tomoe, Effect of Cl- and Acetic acid on SCC Susceptibility and pitting potential of Super 13Cr Stainless Steel in High Temperatures under CO<sub>2</sub> Environment, APCCC16 (2012.10)
3. T. Sunaba, Y. Tomoe, Luis F. Garfias-Mesias and C. Mendez, In-situ Anodic Polarization with Concurrent Imaging of Precursor Sites for Pitting in UNS S32305 in Chloride and Sour Environments, CORROSION2012, Paper No. C2012-0001526 (2012.3)
4. Y. Tomoe, M. Shimizu, T. Ito and T. Sunaba, Inhibitor Evaluation for 13%Cr Steel in High Temperature, Sweet Conditions, and the Effects of Co-existence of Liquid Hydrocarbons CORROSION2013 Paper No. 2262 (2013.3)

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、始終懇篤なるご指導を賜りました横浜国立大学大学院工学研究院教授 八高隆雄博士に厚く御礼申し上げます。

研究を行うに際し有益かつ重要なご助言を頂きました横浜国大寄附講座客員教授 篠原正博士，客員准教授 宮田義一博士，講師 朝倉祝治博士に心より感謝いたします。

また本論文を審査して頂いた，横浜国立大学大学院工学研究院 梅澤修教授，廣澤渉一准教授に深く感謝致します。

多くの有益な御助言と御助力を戴きました横浜国立大学共同研究推進センター一元教授 石原只雄博士に深く感謝致します。また多くの御助力を戴きました，東伸工業技術顧問 藤井哲雄博士ならびに東伸工業の皆様にも深く感謝致します。

研究の進行にあたり種々の便宜を計って戴きました高信頼性鋳物イノベーション寄附講座 都留理恵子氏に深く感謝致します。

研究ならびに様々な面で御指導戴きました高信頼性鋳物イノベーション寄附講座 桑原裕樹氏に深く御礼を申し上げます。

最後に公私ともに多くのご助言，御指導をいただきました国際石油開発帝石株式会社技術研究所矢澤仁徳所長をはじめ，金属材料 G 巴保義博士，平野奨マネージャー，清水誠氏，伊藤孝氏ならびに会社の皆様方に深くお礼を申し上げます。