炭素鋼と低 Cr 鋼の湿潤 CO₂ 環境中の耐食性に及ぼす 金属組織と腐食生成物構造の関係*

高 部 秀 樹**, 植 田 昌 克**

** 住友金属工業株式会社

The Relationship Between CO₂ Corrosion Resistance and Corrosion Products Structure on Carbon and Low Cr Bearing Steels

Hideki Takabe** and Masakatsu Ueda**

** Sumitomo Metal Industries, Ltd.

In order to clarify the effect of microstructure on CO₂ corrosion resistance of carbon and low Cr steels (Cr content of 1 to 5 mass %), immersion tests were carried out in CO₂ environment at 60 or 80°C by using carbon and low Cr steels with different microstructures. The relationship among corrosion behavior, microstructure and corrosion products structure were investigated. For carbon steel, ferritic pearlitic microstructure had better localized corrosion resistance than martensitic microstructure, because lamellar Fe₃C improved denseness and adhesion of the primary corrosion product. On the other hand, for low Cr steel, martensitic microstructure had better CO₂ corrosion resistance than ferritic pearlitic microstructure. From the result, the primary corrosion product with good corrosion resistance is considered to be formed on homogeneous microstructure for low Cr steel. Weight loss of the martensitic steels with more than 3%Cr was as low as one forth of carbon steel with ferritic pearlitic microstructure. The primary corrosion product formed on 3%Cr martensitic steel had dark and light gray phases. It is considered that the dark gray phase with higher Cr enrichment content acts as corrosion protective film mainly. CO₂ corrosion resistance of 3%Cr martensitic steel was not affected by C content and tempering temperature because Cr enrichment content in the dark gray phase was high enough (more than 10 times of Cr content in mother metal).

Key words : CO₂ corrosion, Localized corrosion, carbon steel, low Cr steel, microstructure, ferrite pearlite, martensite, corrosion product

1. 緒 言

石油や天然ガスの安定供給の観点から、CO₂ ガスを含む腐食性の油井・ガス井開発が多く行われるようになってきたため、湿潤 CO₂ 環境中の炭素鋼の腐食が最も深刻な腐食問題の一つとなっている。これは、湿潤 CO₂ 環境では、炭素鋼の腐食速度は大きく、また、激しい局部腐食を生じることがあるためである¹⁾。

このため、CO₂ 腐食に及ぼす金属組織や合金元素の影響が検討され、炭素鋼の耐局部腐食性を向上させるには、フェライト・パーライト組織の方がマルテンサイト組織よりも良いこと²⁾、腐食速度を下げるには Cr 添加が有効であることが報告されている³⁾。しかし、炭素鋼では、何故フェライト・パーライト組織の方が耐局部腐食性が向上するか明らかではない。更に、Cr 鋼の耐 CO₂ 腐食性に及ぼす金属組織の影響も明らかではない。一方、炭素鋼や低 Cr 鋼上に湿潤 CO₂ 環境中で形成される腐食生成物は、腐食抑制効果を持つことが知られている³⁾。そこで、炭素鋼や低 Cr 鋼 (Cr 含有量が 1~5%) の耐 CO₂ 腐食性に及ぼす金属組織の影響を明確にするために、腐食挙動と金属組織の関係、及び腐食挙動と腐食生成物構造の関係を調査した。その結果、湿潤 CO₂ 環境で、炭素鋼よりも約 4 倍以上の寿命を持つ 3%Cr マルテンサイト

鋼を開発した⁴⁾。また、耐 CO₂ 腐食性に及ぼす材料の焼戻し温度や C 含有量の影響は、材料によって異なる。炭素鋼では、焼戻し温度が高くなるにつれ、炭化物析出量が増加するため腐食速度が低下する⁵⁾。しかし、13%Cr 鋼では、高温焼戻しほど、また C 含有量が大いほど、焼戻し時に形成される Cr 炭化物が増加し、母相中の Cr 量 (有効 Cr 量) が減少するため腐食速度が増加する^{6), 7)}。そこで、開発した 3%Cr マルテンサイト鋼に関して、その耐 CO₂ 腐食性及び腐食生成物構造に及ぼす焼戻し温度と C 含有量の影響を調査し、湿潤 CO₂ 環境中の 3%Cr マルテンサイト鋼の耐食機構を考察した。

2. 実 験 方 法

2.1 供 試 材

供試材としては、Table 1 に示す化学成分を持った材料を使用した。すなわち、J55-1 および 2 はフェライト・パーライト組織を持った炭素鋼、N80-1 および 2 はマルテンサイト組織を持った炭素鋼で、これらは炭素鋼の腐食挙動に及ぼす金属組織の影響を調査するために用いた。また、1Cr-1 は、低 Cr 鋼の腐食挙動に及ぼす金属組織の影響を調査するために、ラボ熱処理で、焼ならし又は焼入れ焼戻しすることで、その金属組織を、それぞれフェライト・パーライト又はマルテンサイト組織とした 1% Cr 鋼である。さらに、1Cr-2, 3Cr-1~4, 5Cr 鋼はマルテンサイト組織を持った Cr 含有量が 1, 3, 5% の低 Cr 鋼である。3Cr-1 は 3%Cr マルテンサイト鋼の耐 CO₂ 腐食性に及ぼす熱処理温度の影響を、3Cr-1~4 は C 含有量の影

* 材料と環境 2003 (東京, 2003 年) で一部発表

** 〒640-8555 和歌山市湊 1850 番地 (1850 Minato, Wakayama city, 640-8555, Japan)

響を調査するために用いた。J55-1, 2, N80-1, 2, 1Cr-2, 3Cr-1, 5Cr 鋼は工場で製造された鋼管から採取し, 1Cr-1, 3Cr-2~4 鋼は, 真空溶解炉で溶製したインゴットから熱間鍛造・圧延により板材にしたものを使用した。これらの供試材の熱処理は, J55-1, 2 と 1Cr-1 の焼ならし, および 3Cr-1 を除いて, 焼入れ焼戻し処理を行った。J55-1, 2 は製管ままで, 熱処理は施していない。3Cr-1 は, 工場で製管し 900℃ 焼入れ後, ラボで焼戻し温度を変化させたものを用いた。

腐食試験には, 15 mm 幅×40 mm 長さ×2 mm 厚さの平滑試験片を使用した。最終表面仕上げは, 湿式エメリー紙 600 番研磨で, 試験前にアルコール中で超音波洗浄を行った。

2.2 腐食試験

炭素鋼と低 Cr 鋼の耐 CO₂ 腐食性に及ぼす金属組織の影響および, 腐食挙動と腐食生成物形成挙動に及ぼす浸漬時間の影響, 3%Cr マルテンサイト鋼の耐 CO₂ 腐食性に及ぼす焼戻し温度や C 含有量の影響を調査するために, オートクレープを用いて, Table 2 に示す 60~80℃ の CO₂ ガス条件で浸漬試験を行った。60~80℃ は炭素鋼上に形成される腐食生成物の密着性がほとんどないと報告されている温度である⁴⁾。浸漬試験後, 試験片を腐食速度を求めるグループと腐食生成物を調査するグループに分けた。腐食速度は腐食減量より計算した。腐食生成物の構造や厚み測定は, SEM または顕微鏡観察で実施した。さらに, 腐食生成物は X 線回折により同定を行った。また, 低 Cr 鋼上の腐食生成物中の Cr 濃化度合いは, EDX の定量分析により求めた。

3. 実験結果

3.1 耐 CO₂ 腐食性に及ぼす金属組織の影響

80℃, 0.3 MPa CO₂ 環境で, 北海にある石油フィールドの生産水を模擬した試験溶液 (Cl⁻ 濃度 = 70000 ppm) に 720 h 浸漬した炭素鋼の腐食速度に及ぼす金属組織の影響を Fig. 1 に示す。腐食速度は, フェライト・パーライト組織 (J55-1) の方がマルテンサイト組織 (N80-1) よりも若干小さいが, 耐局部腐食性はフェライト・パーライト組織の方がマルテンサイト組織よりも著しく優れていた。Fig. 2 と 3 に, J55-1 上に形成された腐食生成物の SEM 写真とその模式図を示す。腐食生成物中に, パーライト中に存在していた層状の Fe₃C が溶けずに残っていることが確認された。この層状の Fe₃C がアンカーの役割をして腐食生成物の密着性を向上させたために, フェライト・パーライト組織の耐局部腐食性は, マルテンサイト組織よりも優れていたと考えられる。一方, Fig. 4 に, 60℃, 3 MPa CO₂ 環境で 5%NaCl 溶液に 720 h 浸漬した 1%Cr 鋼の腐食速度に及ぼす金属組織の影響

Table 1 Chemical compositions (mass%) and microstructures of tested materials.

Steels	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Microstructure	Comment
J55-1	0.52	0.20	0.96	0.023	0.011	0.06	-	Ferritic Pearlitic	Mill melt
J55-2	0.51	0.20	0.77	0.021	0.005	0.05	-	Ferritic Pearlitic	Mill melt
N80-1	0.23	0.21	1.38	0.023	0.013	0.05	-	Martensitic	Mill melt
N80-2	0.24	0.21	1.39	0.023	0.013	0.06	-	Martensitic	Mill melt
1Cr-1	0.42	0.36	1.00	0.019	0.013	0.99	-	Ferritic Pearlitic or Martensitic ^{*1}	Lab. melt
1Cr-2	0.25	0.19	0.71	0.014	0.004	0.92	0.16	Martensitic	Mill melt
3Cr-1	0.16	0.21	0.40	0.008	0.003	3.33	-	Martensitic	Mill melt
3Cr-2	0.18	0.24	0.43	0.016	0.005	3.32	-	Martensitic	Lab. melt
3Cr-3	0.17	0.23	0.43	0.014	0.006	3.33	-	Martensitic	Lab. melt
3Cr-4	0.09	0.24	0.43	0.013	0.005	3.34	-	Martensitic	Lab. melt
5Cr	0.14	0.23	1.10	0.012	0.001	4.95	-	Martensitic	Mill melt

*1: Ferritic Pearlitic for as normalized material, Martensitic for quenched and tempered material

Table 2 Corrosion test conditions.

No.	Gas	Test Solution	Flow velocity	Temp. /°C	Duration /h	Investigation Item
1	0.3MPa CO ₂	70000ppm Cl ⁻	2.5m/s	80	720	Microstructure effect of carbon steel
2	3MPa CO ₂	5%NaCl	1.0m/s	60	720	Microstructure effect of 1%Cr steel
3	3MPa CO ₂	5%NaCl	2.5m/s	60	24, 48, 96, 720	Immersion time effect
4	3MPa CO ₂	5%NaCl	2.5m/s	60	96	3%Cr corrosion resistance

*: A simulated formation water of a oil field in the North Sea

Fig. 1 Effect of microstructure on corrosion behavior of carbon steel. (80℃, 0.3 MPa CO₂, pH = 4.0, 70000 ppm Cl⁻, 2.5 m/s, 720 h)

Fig. 2 Morphology of corrosion products on J55-1. (80℃, 0.3 MPa CO₂, pH = 4.0, 70000 ppm Cl⁻, 2.5 m/s, 720 h)

を示す。1%Cr 鋼ではフェライト・パーライト組織の腐食速度は, マルテンサイト組織よりも 2 倍以上高い。これは, 低 Cr 鋼では, フェライト・パーライトのような不均一な金属組織よりも, マルテンサイトのような均一

Fig. 3 Schematic illustration of corrosion product formation on J55-1.

Fig. 4 Effect of microstructure of 1%Cr steel on CO₂ corrosion resistance. (60°C, 3 MPa CO₂, 5%NaCl, 1.0 m/s, 720 h)

な組織の方が、耐食性に優れた腐食生成物が形成されることを示唆している。

3.2 腐食挙動および腐食生成物形成挙動に及ぼす浸漬時間の影響

Fig. 5 に、60°C, 3 MPa CO₂, 5%NaCl 溶液に浸漬した材料の腐食減量と浸漬時間の関係を示す。炭素鋼の腐食減量に及ぼす金属組織の影響は、浸漬時間によって異なる挙動を示した。すなわち、浸漬後 48 h までは、フェライト・パーライト組織を持った J55-2 の腐食減量の方が、マルテンサイト組織を持った N80-2 よりも大きい。しかし、J55-2 と N80-2 の腐食減量は、各々、浸漬後 48 h と 96 h 以降でほぼ同じ値で一定となった。また、J55-2 については局部腐食が発生しなかったのに対し、N80-2 は浸漬後 96 h 以降で局部腐食が発生し、炭素鋼ではフェライト・パーライト組織の方が耐局部腐食性に優れることを示した。

Cr 含有マルテンサイト鋼の腐食減量は炭素鋼よりも低い、腐食減量の浸漬時間依存性は Cr 含有量によって異なった。1%Cr マルテンサイト鋼では、腐食減量は浸漬時間とともに増加し、720 h 浸漬後は局部腐食も発生した。しかし、3%Cr と 5%Cr マルテンサイト鋼では、浸漬時間 96 h 以下では腐食減量は浸漬時間とともに増加するが、96 h 以上で腐食減量はほぼ一定となり、720 h 浸漬後の腐食減量は炭素鋼の約 1/4 となった。さらに、

Fig. 5 Weight loss as a function of immersion time. (60°C, 3 MPa CO₂, 5%NaCl, Flow velocity = 2.5 m/s)

Fig. 6 Corrosion products formed on J55-2.
(a) Immersion time of 96 hours; primary corrosion products.
(b) Immersion time of 720 hours; [A (dark color portion): prior ferrite, B (light color portion): prior pearlite, C: secondary corrosion products].

Fig. 7 Corrosion products formed on 5%Cr steel.
(a) Immersion time of 96 hours; primary corrosion products.
(b) Immersion time of 720 hours; primary & secondary corrosion products.

局部腐食も発生しなかった。これらのことから、60°C の湿潤 CO₂ 環境で炭素鋼よりも優れた耐 CO₂ 腐食性を持つためには、Cr 含有量 3% 以上のマルテンサイト鋼が有効であることが分かり、湿潤 CO₂ 環境で、炭素鋼よりも約 4 倍以上の寿命を持つ材料として 3%Cr マルテンサイト鋼を開発した。

腐食生成物の構造の一例として、96 h と 720 h 浸漬後の J55-2 と 5%Cr マルテンサイト鋼上に観察された腐食生成物の SEM 写真を Fig. 6 と 7 に示す。浸漬時間 96 h では、腐食生成物は、鋼表面上に直接形成された腐食生

Table 3 Number of layer in corrosion products.

Mark	Immersion time /h			
	24	48	96	720
J55-2	1	1	1	2
N80-2	1	1	2	2
1Cr-2	1	1	1	2
3Cr-2	1	1	1	1
5Cr	1	1	1	2

Table 4 X-ray analysis results of corrosion products.

Mark	Immersion time /h	
	48	720
J55-2	Fe ₃ C, FeCO ₃	FeCO ₃
N80-2	Fe ₃ C, FeCO ₃ , Fe	FeCO ₃
1Cr-2	Fe ₃ C, Fe	FeCO ₃
3Cr-2	Fe, (Cr,Fe) ₇ C ₃ , FeO(OH)	FeCO ₃
5Cr	Fe, (Cr,Fe) ₇ C ₃	FeCO ₃

成物（以降一次腐食生成物と呼ぶ）のみの一層構造をしているが、720 時間浸漬後は、一次腐食生成物とその上の新たな腐食生成物（以降二次腐食生成物と呼ぶ）の二層構造となっている。Table 3 に、各供試材上に形成した腐食生成物の層数と浸漬時間との関係を示す。浸漬時間 48 h まではすべて一層構造、浸漬時間 720 h では、3% Cr マルテンサイト鋼を除いて二層構造になっていた。Table 4 には、一次腐食生成物（48 h 浸漬後の腐食生成物）と二次腐食生成物（720 h 浸漬後に形成された腐食生成物）の X 線回折結果を示す。一次腐食生成物中には、炭素鋼では Fe₃C と FeCO₃ が同定された。1%Cr マルテンサイト鋼には Fe₃C、3%Cr と 5%Cr マルテンサイト鋼には (Cr, Fe)₇C₃ が同定された。二次腐食生成物は、すべての供試材で FeCO₃ のみが同定された。さらに EDX 分析により 1%Cr、3%Cr、5%Cr マルテンサイト鋼の一次腐食生成物中に Cr 濃化が確認された。1%Cr マルテンサイト鋼の一次腐食生成物中には X 線回折では Cr₇C₃ が同定されなかったが、EDX 分析では Cr の濃化が検出された。Ikeda らは、今回の試験結果と同様に、湿潤 CO₂ 環境下で形成された低 Cr 鋼の腐食生成物中の Cr 濃化は EPMA では確認されるが、X 線回折では腐食生成物中に Cr 化合物は同定されないことを報告している。また、彼らは ESCA で腐食生成物中に Cr^{III}-O の化学結合の存在を確認し、さらに腐食生成物を 800℃ で焼いた後に X 線回折を行い Cr₂O₃ を同定した。これらの結果から、低 Cr 鋼上の Cr 化合物はアモルファス Cr 酸化物であることを示した^{3), 8)}。このことから、1~5%Cr 鋼の腐食生成物中に検出された Cr 濃化は、主にアモルファス Cr 酸化物によるものと考えられる。一方、すべての供試材の二次腐食生成物中には EDX 分析で Cr は検出されなかった。

なお、720 h 浸漬した 3%Cr 鋼の腐食生成物が一層だったのは、二次腐食生成物が形成されにくい剥離したためと考えられる。これは後述するように二次腐食生成物は一次腐食生成物上に沈殿して形成され则认为られるからである。

Fig. 8 に炭素鋼上に形成した腐食生成物の最大厚みに及ぼす浸漬時間の影響を示す。最大厚みは浸漬時間と

Fig. 8 Corrosion products-thickness of carbon steel as a function of immersion time.
(60°C, 3 MPa CO₂, 5%NaCl, Flow velocity = 2.5 m/s)

Fig. 9 Max. primary corrosion products-thickness of Cr bearing steel as a function of immersion time.
(60°C, 3 MPa CO₂, 5%NaCl, Flow velocity = 2.5 m/s)

もに増加した。しかし、J55-2 は浸漬後 48 h、N80-2 は 96 h で一次腐食生成物厚の増加は観察されなくなった。これは、腐食減量が各々浸漬後 48 h と 96 h でほぼ飽和していたことに対応するものと考えられる。一方、二次腐食生成物は、炭素鋼の浸漬後 96 h 以降で浸漬時間とともに増加している。これは、材料が腐食されている浸漬時間 96 h までに試験溶液中に溶解した Fe²⁺ が、試験溶液中に溶解している CO₃²⁻ と反応して、FeCO₃ が一次腐食生成物上に沈殿したためと考えられる。

Fig. 9 に、Cr 含有マルテンサイト鋼上に形成した一次腐食生成物の最大厚みに及ぼす浸漬時間の影響を示す。1%Cr 鋼の一次腐食生成物の最大厚は浸漬時間とともに増加したが、3%Cr と 5%Cr 鋼の一次腐食生成物の最大厚は、浸漬後 96 h でほぼ一定となった。すなわち、Cr 含有マルテンサイト鋼も、炭素鋼と同様、一次腐食生成物の最大厚さの浸漬時間依存性は、腐食減量の浸漬時間依存性と同一の挙動を示した。これらの結果は、腐食挙動と一次腐食生成物の成長挙動に相関関係があることを示しており、一次腐食生成物の緻密さや密着性といった性質が、材料の耐 CO₂ 腐食性に影響を及ぼすことを示唆している。

Fig. 10 Effect of tempering temperature on corrosion rate of 3% Cr steel (Mark:3Cr-1) in CO₂ environment. (60°C, 3 MPa CO₂, 5%NaCl, Flow velocity = 2.5 m/s, 96 h)

Fig. 11 Primary corrosion products on 3%Cr steel.

Fig. 12 Effect of tempering temperature on Cr content in primary corrosion products on 3%Cr steel.

3.3 3%Cr マルテンサイト鋼の耐 CO₂ 腐食性

3.3.1 耐 CO₂ 腐食性に及ぼす焼戻し温度の影響

Fig. 10 に 3 MPa CO₂ 環境に 60°C で 96 h 浸漬した 0.16%C-3%Cr マルテンサイト鋼 (Mark: 3Cr-1) の腐食速度に及ぼす焼戻し温度の影響を示す。腐食速度は焼戻し温度の影響をほとんど受けなかった。Fig. 11 に、一例として、900°C 焼入れまま材と 640°C 焼戻し材上に形成された腐食生成物の SEM 観察結果を示す。浸漬時間が 96 h なので、これらは一次腐食生成物の構造を示している。一次腐食生成物は、緻密で、焼入れまま材ではダークグレイ相の一層構造をしているが、焼入れ焼戻し材では、内層 (ライトグレイ相) と外層 (ダークグレイ相) の二層構造をしていることが分かった。各相中の Cr 量を EDX 定量分析で求めた結果を Fig. 12 に示す。ライトグ

Fig. 13 Effect of carbon content on corrosion rate of 3%Cr steel in CO₂ environment. (60°C, 3 MPa CO₂, 5%NaCl, Flow velocity = 2.5 m/s, 96 h)

Fig. 14 Effect of carbon content on Cr content in primary corrosion products on 3%Cr steels quenched and tempered at 640°C.

レイ相中の Cr 量は 9~18 mass% で、焼戻し温度の影響を受けなかった。一方、ダークグレイ相中の Cr 量は焼戻し温度が高くなるほど若干下がる傾向があるが、39~56 mass% と、ライトグレイ相中よりも 2 倍以上高かった。

3.3.2 耐 CO₂ 腐食性に及ぼす C 含有量の影響

3%Cr マルテンサイト鋼の 900°C 焼入れ 640°C 焼戻し材の腐食速度に及ぼす C 含有量の影響を検討するために、3 MPa CO₂, 60°C で 96 h の浸漬試験を実施した。その結果を Fig. 13 に示す。C 量が 0.09~0.18 mass% の範囲では、腐食速度は C 含有量の影響をほとんど受けなかった。一次腐食生成物の構造も C 含有量の影響を受けず、すべてライトグレイ相 (内層) とダークグレイ相 (外層) の二層構造であった。Fig. 14 に、一次腐食生成物中の Cr 量に及ぼす C 含有量の影響を示す。Cr 量は、ダークグレイ相中の方がライトグレイ相中よりも 2 倍以上高かった。ダークグレイ相中の Cr 量は、C 含有量が増加するに従い若干減少したが、40 mass% 以上と高い濃化を示した。ライトグレイ相中の Cr 量は C 量の影響を受けず、9~17 mass% であった。

4. 考 察

4.1 一次腐食生成物の性質に影響を与える因子

腐食挙動と一次腐食生成物の成長挙動に相関関係があ

ることが確認されたことから、耐 CO_2 腐食性は一次腐食生成物の緻密さや密着性に依存すると考えられる。一次腐食生成物の緻密さや密着性といった性質に影響を与える因子に対して以下に考察する。

4.1.1 炭素鋼

炭素鋼では、フェライト・パーライト組織の方がマルテンサイト組織よりも耐局部腐食性に優れていた。そして、フェライト・パーライト組織を持った炭素鋼上に形成された一次腐食生成物 (FeCO_3) 中に、腐食されていない金属部分から連続しているパーライト中の層状の Fe_3C が確認された。鋼表面上にある針状の Fe_3C は、腐食生成物 (FeCO_3) を鋼表面につなぎ止めるアンカーの働きをすることを考えられている⁹⁾。この層状の Fe_3C のアンカー効果によって、フェライト・パーライト組織上に形成された一次腐食生成物 (FeCO_3) の密着性はマルテンサイト組織上に形成された物より良好になったと考えられる。また、 Fe_3C はカソードサイトとなり、鉄の腐食を促進する¹⁰⁾。このことから、 Fe_3C が微細に分散析出しているマルテンサイト組織よりも、 Fe_3C が層状に析出しているフェライト・パーライト組織の方が、層状の Fe_3C 間で短時間に鉄 (フェライト) の溶解が起こり、 Fe^{2+} 濃度が大きくなって緻密な腐食生成物 (FeCO_3) が形成されやすくなったと考えられる。これは、短時間の浸漬では、フェライト・パーライト組織の方がマルテンサイト組織よりも腐食減量が大きくなったという結果と一致している。フェライト・パーライト組織は、層状 Fe_3C の上記の2つの働き (アンカー効果と鉄の腐食促進による FeCO_3 の緻密化) によって、マルテンサイト組織よりも密着性や緻密性の良い一次腐食生成物が形成されたと考えられる。

4.1.2 低 Cr 鋼

1%Cr 鋼の腐食速度は、マルテンサイト組織の方が、フェライト・パーライト組織よりも小さかったため、低 Cr 鋼では、フェライト・パーライトのような不均一な金属組織よりも、マルテンサイトのような均一な組織の方が、耐食性に優れた一次腐食生成物が形成されると考えられる。さらに、マルテンサイト組織を持った低 Cr 鋼では、Cr 含有量が増加するに従って腐食減量が減少し、耐局部腐食性も向上した。

Ikeda らは、60℃、0.1 MPa CO_2 、人工海水環境で 2~5%Cr 鋼に形成された Cr が濃化した腐食生成物は粘りがあるために密着性を持つと報告している。さらに 25℃、0.1 MPa CO_2 、5%NaCl 溶液環境で Cr 含有鋼のアノード分極挙動を調査し、母材の Cr 含有量の増加に伴い浸漬電位が貴になることを確かめ、母材の Cr 含有量が多いほど安定な腐食生成物皮膜を形成することを示した³⁾。これらのことから、Cr 含有量が増加するほどマルテンサイト組織を持った鋼上の一次腐食生成物は Cr 濃化量が増加し、密着性が増加してより安定化するため、高 Cr 鋼ほど耐 CO_2 腐食性が向上したと考えられる。

4.2 3%Cr マルテンサイト鋼の耐食機構

Fig. 15 と 16 に 3%Cr マルテンサイト鋼の抽出残渣に及ぼす焼戻し温度と C 含有量の影響をそれぞれ示す。炭化物として検出された Cr 量は、焼戻し温度や C 含有量が増加するに従って増加した。従って、3%Cr マルテン

Fig. 15 Effect of tempering temperature on Cr, Fe and Mn content of residues from 3%Cr steel.

Fig. 16 Effect of carbon content on Cr, Fe and Mn content of residues from 3%Cr steels quenched and tempered at 640°C.

サイト鋼の有効 Cr 量は、焼戻し温度や C 含有量が増加するに従って減少していると考えられる。しかし、3%Cr マルテンサイト鋼の耐 CO_2 腐食性は、焼戻し温度や C 量が 0.09~0.18 mass% の範囲では C 含有量の影響をほとんど受けなかった。このことから、炭素鋼や 13%Cr 鋼とは異なり、3%Cr マルテンサイト鋼の耐 CO_2 腐食性は、炭化物の析出量や有効 Cr 量の影響を受けないと考えられる。

3%Cr マルテンサイト鋼上に形成された一次腐食生成物中のライトグレイ相 (内層) は、炭化物の析出が確認された焼戻し材にのみ観察されたことから、ライトグレイ相は炭化物に関係した相と考えられる。一方、ダークグレイ相 (外層) は、炭化物がほとんど析出していない焼入れまま材にも観察された。

腐食速度は、焼入れまま材と焼戻し材でほぼ同等であったことより、炭化物に関係しないダークグレイ相が主に 3%Cr マルテンサイト鋼の腐食保護皮膜として働くと考えられる。これは、Cr 濃化量がライトグレイ相中よりも 2 倍以上多いことから妥当と考えられる。ダークグレイ相中の Cr 濃化量は、焼戻し温度や C 含有量の影響を受けて変化するが、39 mass% 以上 (母材の Cr 含有量の 10 倍以上) と充分高いため、一次腐食生成物の密着性が良好となり、3%Cr マルテンサイト鋼の耐 CO_2 腐食性は

C含有量や焼戻し温度の影響を受けないと考えられる。このように、3%Cr マルテンサイト鋼の耐 CO₂ 腐食性は、炭化物析出と直接関係の無いダークグレイ相の密着性で決まると考えられる。このため、耐 CO₂ 腐食性が炭化物の析出量に依存する炭素鋼や、有効 Cr 量によってその性質が変化する初期不動態皮膜 (Cr 酸化物) に依存する 13%Cr 鋼とは異なり、3%Cr マルテンサイト鋼の耐 CO₂ 腐食性は焼戻し温度や C 含有量には依存せず安定していると考えられる。

5. 結 言

1) 耐 CO₂ 腐食性に及ぼす金属組織の影響は、炭素鋼と低 Cr 鋼で異なり、炭素鋼ではフェライト・パーライトが、低 Cr 鋼ではマルテンサイト組織が、耐 CO₂ 腐食性を向上させる。

2) 耐 CO₂ 腐食性向上には、3%以上の Cr 添加が有効であり、3%Cr マルテンサイト鋼の腐食減量は、フェライト・パーライト組織を持った炭素鋼の約 1/4 となった。

3) 腐食挙動と一次腐食生成物の生成挙動に相関があることが確認され、耐 CO₂ 腐食性は一次腐食生成物の緻密さや密着性に依存すると考えられた。

4) 3%Cr マルテンサイト鋼上に形成された一次腐食生成物は、ライトグレイ相とダークグレイ相の二層構造をしており、Cr 濃化量の高いダークグレイ相が、主に腐食保護膜として働くものと考えられる。

5) 3%Cr マルテンサイト鋼上に形成されたダークグレイ相中の Cr 濃化量は焼戻し温度や C 含有量の影響を受けて変化するが、Cr 濃化量が充分高い (母材の Cr 含有量の 10 倍以上) ため、一次腐食生成物の密着性が良好となり、3%Cr マルテンサイト鋼の耐 CO₂ 腐食性は、焼戻し温度や C 量が 0.09~0.18 mass% の範囲では C 含有量の影響を受けず安定しているものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) P. A. Burke, "Synopsis: Recent Progress in the Understanding of CO₂ Corrosion", *Advances in CO₂ Corrosion* Vol. 1, p.3, NACE (1984).
- 2) Greg B. Chitwood et al., *Proc. Int. Conf. Corrosion '94*, Paper No.20 (1994).
- 3) A. Ikeda, M. Ueda and S. Mukai, "CO₂ Behavior of Carbon and Cr Steels", *Advances in CO₂ Corrosion* Vol. 1, p.39, NACE (1984).
- 4) P. I. Nice, H. Takabe and M. Ueda, *Proc. Int. Conf. Corrosion 2000*, Paper No.154, (2000).
- 5) A. Dugstad, H. Hemmer and M. Seisesten, *Corrosion*, **57**, [4] 369 (2001).
- 6) M. Ueda, T. Kudo, T. Kushida and K. Kondo, *Proc. Int. Conf. Corrosion '92*, Paper No.55 (1992).
- 7) T. Kawakami, H. Asahi and M. Ueno, *CAMP-ISIJ*, **6**, 696 (1993).
- 8) A. Ikeda, M. Ueda, *European Federation of Corrosion Publications Number 13*, p.59, The Institute of Materials (1994).
- 9) R. H. Hausler and D. W. Stegmann, *Proc. Int. Conf. Corrosion '88*, paper No.363 (1988).
- 10) R. Jasinski, *Corrosion* '87, **43** [4] 214 (1987).

(Manuscript received March 29, 2007;
in final form August 6, 2007)

要 旨

炭素鋼や低 Cr 鋼 (Cr 含有量が 1~5%) の耐 CO₂ 腐食性に及ぼす金属組織の影響を明確にするために、金属組織の異なる炭素鋼及び低 Cr 鋼を用いて、60℃又は 80℃の湿潤 CO₂ 環境で浸漬試験を行い、腐食挙動と金属組織の関係、および腐食挙動と腐食生成物構造の関係を調査した。その結果、炭素鋼では、フェライト・パーライト組織の方がマルテンサイト組織よりも耐局部腐食性が向上することが分かった。これは、パーライト中の層状 Fe₃C によって、一次腐食生成物の緻密さや密着性が良好になるためである。一方、低 Cr 鋼では、マルテンサイト組織の方が、耐 CO₂ 腐食性が向上することが分かった。この結果から、低 Cr 鋼では、均一な金属組織上に耐食性に優れた一次腐食生成物が形成され则认为された。さらに、Cr 含有量が 3%以上の低 Cr マルテンサイト鋼の腐食減量は、炭素鋼の約 1/4 になることが分かった。3% Cr マルテンサイト鋼上に形成された一次腐食生成物は、ダークグレイ相とライトグレイ相の二層構造をしており、Cr 濃化量の高いダークグレイ相が主に腐食保護膜として働くと考えられた。ダークグレイ相中の Cr 濃化量が充分大きい (母材の Cr 量の 10 倍以上) ため、3%Cr マルテンサイト鋼の耐 CO₂ 腐食性は、C 含有量や焼戻し温度の影響を受けず安定していることが分かった。

キーワード CO₂ 腐食, 局部腐食, 炭素鋼, 低 Cr 鋼, 金属組織, フェライト・パーライト, マルテンサイト, 腐食生成物