湿潤 CO₂ 環境中での 13 % Cr 鋼の腐食に及ぼす C 量と金属組織の影響*

原 卓也**, 朝日 均**

** 新日本製鐵株式会社技術開発本部鉄鋼研究所鋼材第二研究部

Effects of Carbon Content and Microstructure on Corrosion Rate of 13% Chromium Steel in Wet CO₂ Environments*

Takuya Hara**, Hitoshi Asahi**

** Steel Products Lab.-II, Steel Research Laboratory
Technical Development Bureau, Nippon Steel Corporation

Effects of carbon content and microstructure on corrosion rate of 13% chromium steel were investigated in wet CO₂ environments. First, corrosion rates of ferrite, martensite and tempered martensite were different from each other in 13% chromium steel. Corrosion rate of tempered martensite was the highest and that of martensite was the lowest. Second, corrosion rate of 13% chromium steel was indicated as the summation of the product of corrosion rate for each microstructure by its areal fraction.

Key words: 13% chromium steel, CO₂ corrosion, microstructure, ferrite, martensite, tempered martensite, sweet environment

1. 緒 言

13%Cr 鋼の耐 CO₂ 腐食性は良好で、耐食鋼としては比較的安価であることから、CO₂ を産出する油井、ガス井で 13%Cr 鋼が多く使用されている。油井管としては C を 0.2% 添加した AISI 420 13% Cr 鋼が最も一般的である。AISI 420 鋼は焼戻し処理を施すので、Cr 炭化物を形成し、母相中の有効 Cr 量を減少させ、耐 CO₂ 腐食性を劣化させる¹⁾。従って、耐 CO₂ 腐食性を向上させるためには C 量はできるだけ少ない方が望ましい。C 量が 0.1% まで減少した AISI 410 13%Cr 鋼があるが、 δ -フェライトを形成しやすく、熱間加工性が劣るため製造上の点で問題がある。そこで、13%Cr 鋼の低 C 化による CO₂ 腐食特性向上の研究開発が近年多く行われている^{2)~6)}。しかしながら、13%Cr 鋼の CO₂ 腐食に及ぼす組織の影響については報告例がない。

炭素鋼の CO₂ 腐食に及ぼす組織の影響についての研

究例は幾つかある。小川らは⁷⁾、CO₂ 分圧 0.1 MPa、25°C の静止人工海水環境では、焼戻しマルテンサイト組織よりもフェライト・パーライト組織の方が腐食速度が大きくなると述べている。一方、植田ら^{8),9)}は、CO₂ 分圧 0.3 MPa、60°C、流速 2.5 m/s の環境では、焼戻しマルテンサイト組織よりもフェライト・パーライト組織の方が腐食速度が小さくなると述べており、様々な説がある。

本報告では、AISI 420 13%Cr 鋼をベースとし、C 量を変えた鋼を用いて、CO₂ 腐食に及ぼす組織の影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 試験材

C 量を変化させた 8 種類の 13%Cr 鋼を 300 kg 真空溶解 (VIM) で溶製し、50 kg 鋼塊に分注した。これらの鋼の化学成分を Table 1 に示す。鋼塊の中央で縦割り切断、1200°C で 1 時間加熱保持した後に、熱間圧延によって 12 mm の鋼板とした。その後熱処理を施し

* 腐食防食'95 (東京, 1995 年) で発表

** 〒293-8511 富津市新富 20-1 (20-1, Shintomi, Futtu, 293-8511, Japan)

Table 1 Chemical compositions of tested steels.
(mass%)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al	N	O
0.001	0.30	0.50	0.011	<0.001	12.60	<0.1	0.018	0.0052	0.0026
0.017	0.29	0.49	0.010	<0.001	12.49	<0.1	0.016	0.0051	0.0021
0.047	0.29	0.49	0.010	<0.001	12.47	<0.1	0.016	0.0054	0.0021
0.075	0.29	0.48	0.010	<0.001	12.38	<0.1	0.016	0.0054	0.0026
0.105	0.30	0.50	0.010	<0.001	13.03	<0.1	0.023	0.0050	0.0037
0.130	0.30	0.49	0.010	<0.001	13.08	<0.1	0.023	0.0053	0.0021
0.164	0.30	0.49	0.011	<0.001	12.93	<0.1	0.023	0.0056	0.0015
0.194	0.30	0.50	0.010	<0.001	13.07	<0.1	0.023	0.0056	0.0016

た。熱処理条件は焼入れ焼戻しと焼入れままの2条件である。

- ① 1000℃×15 min→水冷 700℃×60 min→空冷
- ② 1200℃×120 min→水冷

2.2 金属組織

エタノール飽和ピクリン酸+5%塩酸溶液でエッチングを行い、組織観察を行った。

2.3 X線回折

各試料の電解抽出後の残渣をX線回折し、析出物の同定を行った。

2.4 電子顕微鏡観察

各試料の電解抽出後の残渣をTEM観察(Transmission Electron Microscopy)し、析出物の観察を行った。また析出物を同定するためにEDX(Energy-Dispersive X-ray spectrometer)分析を行った。

2.5 試験環境

十分脱気した人工海水を試験溶液に用いた。炭酸ガス分圧は4MPaで、試験温度は180℃である。比液量は20cm³/cm²、試験時間は96時間である。すべて静止環境中で試験した。

2.6 CO₂腐食試験

素材の板厚中央部から3mm^l×15mm^w×20mm^tの試験片を加工し、オートクレーブ中での腐食試験に供した。試験片の表面は#320エメリー紙で研磨した。試験片をオートクレーブに挿入後、事前に十分脱気した試験溶液を入れ、密封後N₂ガスで十分脱気した。所定の温度に到達した後に、必要量の試験ガスを圧入した。試験前の重量と酸洗後の重量の差を試験片表面積と試験時間で除した値を腐食速度とした。試験後の酸洗は沸騰した3%過マンガン酸カリウム+18%水酸化ナトリウム溶液に5分間浸漬後、沸騰した10%クエン酸IIアンモニウム溶液に5分間浸漬して行った。

2.7 電気化学測定

Fig.1 Schematic diagram of galvanic corrosion measurement.

高温高圧オートクレーブ中の2つの試料(この場合のアノード/カソード面積比は1:1、試験片面積は1cm²)をカップルさせ、ガルバニック電流およびカップル電位を測定した。参照電極には圧力平衡型外部照合型Ag/AgCl電極を使用し、内部溶液には0.1MKCl水溶液を用いた。試験条件は2.6と同じである。試験ガスを圧入後、双方の試料の電位が安定した後に試験片どうしをカップルさせ、ポテンシオスタット(東方技研製potentiostat/galvanostat 2000)を用いてガルバニック電流、カップル電位の測定を行った。試験時間は1週間である。試験装置の概要をFig.1に示す。

3. 実験結果

3.1 金属組織

熱処理条件が①、②の各試験材のマイクロ組織をFig.2およびFig.3に示す。どちらの熱処理条件ともC量が増えると焼戻しマルテンサイトが増えている。Fig.2およびFig.3から焼戻しマルテンサイトおよびフェライトの分率を測定した。焼戻しマルテンサイト分率に及ぼすC量の影響をFig.4に示す。熱処理条件①、②とも、C量が0.05%まではフェライト量が焼戻しマルテンサイト量よりも多いのに対して、C量が0.08%以上になると相分率が逆転している。C量が0.19%以上になると焼戻しマルテンサイト単相になる。同じC量で比べた場合には、熱処理条件②のフェライト量が①のフェライト量よりも多く存在する。1000℃よりも1200℃の方がフェライト量が多いためである¹⁰⁾。また、C量が0.001%の場合、熱処理条件②では100%フェライトである。

3.2 CO₂腐食試験結果

熱処理条件が異なる材料の腐食速度に及ぼすC量の影響をFig.5に示す。

Fig.2 Optical micrographs of 13% chromium steels with different carbon content.

Fig.3 Optical micrographs of 13% chromium steels with different carbon content.

Fig.4 Change of martensite fraction with carbon content.

(1) 焼入れ焼戻し材の場合：熱処理条件①の場合では、C 量が 0.08%まで増加するにつれて腐食速度が増加する。その後いったん減少して C 量が 0.1%で極小値をとった後、再び C 量の増加とともに腐食速度が大きくなる。

(2) 焼入れまま材の場合：熱処理条件②の場合では、C 量が 0.2%まで増加するにつれて腐食速度が減少した。特に 0.08%C と 0.1%C との間で腐食速度が大きく減少している。0.001%C と 0.017 %C ではフェライト粒界が腐食していた。

Table 1 に示したように C 量が 0.08 %までは Cr 量が 12.5%であるのに対して、C 量が 0.1%以上の Cr 量は 13.0 %であり、Cr 量が 0.5%異なっている。そこで 0.5%Cr 量に相当する腐食速度を補正する必要がある。

そこで、Fe-Cr 鋼での CO₂ 分圧 4 MPa, 180°C, 人工海水中の腐食速度に及ぼす Cr 量の影響を Fig. 6 に示す。Fe-Cr 鋼の化学成分を Table 2 に示す。これらの鋼はいずれも鋳造ままで、組織はすべてフェライト単相である。13% Cr 鋼では 1 %Cr 量あたり腐食速度が0.23 mm/y (50 mg/dm³/day) 減少する。すなわち 0.5%Cr あたり 0.11mm/y (25 mg/dm³/day) の腐食速度が減少する。従って、C 量が 0.1%以上の鋼において、0.5%Cr 量に相当する腐食速度を増加させ、補正した図を Fig. 7 に示

Fig.5 Effect of carbon content on corrosion rate in CO₂ environment at 180°C.

Table 2 Chemical Compositions of tested steel.
(mass%)

C	Si	Mn	P	S	Cr	N
0.0012	<0.01	<0.005	0.003	<0.001	10.88	0.0010
0.0013	<0.01	<0.005	0.004	<0.001	12.84	0.0016
0.0024	<0.01	<0.005	0.005	<0.001	14.93	0.0015

す。今回の条件での腐食速度はフェライト：0.79 mm/y (170 mg/dm³/day), 焼戻しマルテンサイト：1.37 mm/y (295 mg/dm³/day), マルテンサイト：0.44 mm/y (95 mg/dm³/day) である。すなわちフェライトと焼戻しマルテンサイト及びマルテンサイトの腐食速度に違いがある。

C 量が 0.164% 以下では, 1000°C から 1200°C に加熱した場合には, オーステナイト・フェライト 2 相共存になる。この時, オーステナイトとフェライトの C 量は平衡状態図より決まっている。従って, 熱処理条件①, ②の腐食速度 (C.R.) をマルテンサイト (M), 焼戻しマルテンサイト (T.M), フェライト (α) のそれぞれの腐食速度 (C.R.) とその組織分率の積の和で表すことができる。すなわち,

焼戻し材の場合では

$$\begin{aligned} \text{C.R.} &= (\text{C.R. of } \alpha) \times (\alpha \text{ fraction}) \\ &+ (\text{C.R. of T.M}) \\ &\times (\text{T.M fraction}) \end{aligned} \quad (1)$$

焼入れまま材の場合では

$$\begin{aligned} \text{C.R.} &= (\text{C.R. of } \alpha) \times (\alpha \text{ fraction}) \\ &+ (\text{C.R. of M}) \\ &\times (\text{M fraction}) \end{aligned} \quad (2)$$

となる。

これらの式 (1), (2) を用いて焼入れ焼戻し材および焼入れまま材の腐食速度を計算した (Fig. 8)。0.5%Cr 補正した腐食速度の結果と式 (1), (2) から求めた計算式の結果が良く一致している。

3.3 電気化学測定結果

C 量が 0.001% 及び 0.2% の焼戻し材をカップルさせたときのカップル電位, ガルバニック電流測定結果を Fig. 9 に示す。C 量が 0.001% の焼戻し材の組織は 95% がフェライトであ

Fig.6 Effect of chromium content on corrosion rate in CO₂ environment at 180°C.

Fig.7 Effect of carbon content on corrosion rate with compensation of 0.5% chromium decrement.

Fig.8 Comparison between calculated corrosion rate and experimental results.

Fig.9 Galvanic current density and coupled potential as coupled 0.001% carbon steel and 0.2% carbon steel.

り、C量が0.2%の焼戻し材の組織は100%焼戻しマルテンサイトである。すなわち、ほぼ100%フェライトと100%焼戻しマルテンサイトをカップルさせている。試験開始当初はガルバニック電流は100%焼戻しマルテンサイト材からフェライト材に流れている。その電流値は最大で20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ と非常に小さい。その後、電流は減少していき、最終的には電流の流れは逆転し、安定した。最終的な電流値も15 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ と非常に小さい。従って、100%焼戻しマルテンサイトと大部分100%のフェライトとのガルバニック腐食は無視できるほど小さい。

4. 考 察

CO₂ 腐食に及ぼす組織の影響

今回試験したCO₂分圧4MPa、180°C人工海水中での腐食速度は組織によってその値が異なる。焼戻しマル

テンサイトの腐食速度が1.37 mm/y (295 mg/dm³/day) と最も大きく、続いてフェライトの腐食速度で、0.79 mm/y (170 mg/dm³/day)、最も腐食速度の少ないマルテンサイトが0.44 mm/y (95 mg/dm³/day) であった。すなわち、13% Cr鋼を湿潤CO₂環境中で用いた場合、フェライト、焼戻しマルテンサイト及びマルテンサイトによってそれぞれの腐食速度に差があることが判明した。以下、組織による腐食速度の差について考察した。

0.194%Cの焼戻し材の電解抽出後の残渣をX線回折した結果をFig.10に示す。Cr₂₃C₆が析出している。従って、焼戻しによるCr炭化物の析出によってマトリクス中のCr量が減少する。CO₂腐食はマトリクス中のCr量で決まる¹⁾と考えられているので、同じCr量の場合ではCr炭化物を多く析出させた方のCO₂腐食性が劣化する。0.194%Cの焼戻しマルテンサイトのCr炭化物の量は0.001%CのフェライトのCr炭化物に比べてはるかに多いと考えられるので焼戻しマルテンサイトの腐食速度はフェライトよりも多いと考えられる。

一方、焼入れまま材の場合では、マルテンサイトは100%C量を固溶することができるのに対してフェライトはC量を固溶することができない¹¹⁾。Fig.11にC量が0.001%、熱処理条件②の析出物の電子顕微鏡写真およびEDX分析を示す。EDX分析よりCrのピークが見られることにより、フェライト中にCrの析出物が存在すると考えられる。Crの析出物は粒界付近に多く析出している。0.001%Cの焼戻し材の電解抽出後の残渣をX線回折した結果をFig.12に示す。析出物はCr₂(CN)

Fig.10 X-ray analysis of tempered 13% chromium steel after electrolytic extraction.

である。よって、Fig.11 での Cr析出物は $\text{Cr}_2(\text{CN})$ であると考えられる。

以上の結果からフェライトの腐食速度がマルテンサイトよりも大きくなる理由は以下のように考えられる。①焼入れままの低C 鋼はフェライト粒界が腐食していることおよびCr 析出物は粒界付近に多く存在したことからフェライト粒界およびその付近は Cr 欠乏層が存在すると思われる。②フェライトのマトリクス中の Cr 量が Cr 析出物により低下している。①、②の理由からフェ

ライトの腐食速度がマルテンサイトよりも大きくなったと考えられる。この考察に関する立証は今後の課題としたい。

以上の結果よりフェライト、焼戻しマルテンサイト及びマルテンサイトによってそれぞれの腐食速度に差があり、その腐食速度はマルテンサイト、フェライト、焼戻しマルテンサイトの順に大きくなると考えられる。

5. 結 論

13%Cr 鋼の湿潤 CO_2 環境中での腐食に及ぼすC 量の影響と金属組織の影響について検討し、以下の結果を得た。

(1) フェライト、マルテンサイトおよび焼戻しマルテンサイトの腐食速度は異なり、その腐食速度はマルテンサイト、フェライト、焼戻しマルテンサイトの順に大きくなる。

(2) 13%Cr 鋼の腐食速度はそれぞれの組織の腐食速度と組織分率の積の和で表される。

謝 辞

本研究に有益なご助言と討論ならびに試料の提供を頂きました金沢工業大学教授小川洋之博士、新日本製鐵(株)鉄鋼研究所紀平寛博士、新日本製鐵(株)名古屋技術研究部宮坂明博博士、新日本製鐵(株)八幡技術研究部高橋明彦博士ならびに坂本俊治氏に心より感謝申し上げます。

(Manuscript received May 27, 1998;
in final form September 2, 1998)

Fig.11 Transmission electron micrographs and EDX analysis of precipitate.

Fig.12 X-ray analysis of tempered 13% chromium steel after electrolytic extraction.

参 考 文 献

- 1) 川上 哲, 朝日 均, 上野正勝: 材料とプロセス, **6**, 696 (1993).
- 2) A. Tamaki: CORRSION/89, Paper No.469, NACE International Houston, Texas (1989).
- 3) A. Miyasaka and H. Ogawa: CORROSION/90, Paper No.97, NACE International, Houston, Texas (1990).
- 4) M. Ueda, T. Kushida, K. Kondo and T. Kudo: CORRSION/92, Paper No.55, NACE International, Houston, Texas (1992).
- 5) S. Hashizume, T. Takaoka, Y. Minami and Y. Ishizawa: CORRSION/92, Paper No.54, NACE International, Houston, Texas (1992).
- 6) H. Asahi, T. Hara, A. Kawakami and A. Takahashi: CORROSION/95, Paper No.79, NACE International, Houston, Texas (1995).
- 7) 小川洋之: 西山記念講座, 石油掘削用耐食材料, p.19, 日本鉄鋼協会 (1990).
- 8) 植田昌克: 材料とプロセス, **9**, 1391 (1996).
- 9) 高部秀樹, 植田昌克: 材料とプロセス, **10**, 1437 (1997).
- 10) ステンレス鋼便覧—第3版—, p.99, ステンレス協会 (1995).
- 11) E. Baerlecken, W. A. Fischer and K. Lorenz: *Stahl u. Eisen.*, **81**, 768 (1961).