

討21 硫化水素を含む湿潤環境における鋼の腐食と水素侵入

新日本製鐵(株)基礎研究所

○村田 朋美

松橋 亮

佐藤 栄次

まえがき

ラインパイプや油井用鋼管の水素誘起割れ、硫化物割れなど水素に起因した環境脆化現象は、硫化水素、炭酸ガスを含む海水或いは塩水中での鋼の腐食挙動と深いかわりあいがある。本稿ではまずラインパイプ用鋼の炭酸ガス腐食、硫化水素腐食、混合ガス腐食別に各ガス分圧依存性、温度依存性、曝露条件(ガス相、液相)依存性などについて調べ、ついで生成皮膜、侵入水素との関係に触れる。

1. 供試材および実験方法

供試材の主要化学成分を表1に示した。本鋼は制御圧延によって製造された、X-65級ラインパイプ用鋼である。腐食速度測定用(30×15×4mm)、BP試験用(100×20×13mm)および水素透過測定用(50×50×0.5mm)の各試料はエメリー320番まで研磨した後、アセトンで約5分間超音波脱脂を行い、必要に応じて重量、表面積を測定し試験に供した。

1) 腐食試験

ガス圧が大気圧下の場合は図1に模式的に示したような腐食セルを用い、気相、液相それぞれにて5日間試験した。試験中はガスを流し続け飽和状態を保った。加圧下の実験はオートクレーブ中で封じ込み方式で行った。試験液はASTM規準の人工海水に所定のガスを飽和させたもので、25、45、60°Cの各温度に設定した。大気圧下の場合、表2に示した成分のガスを主として用いた。腐食試験後、試験片は水洗してから5%硫酸に腐食抑制剤(レスチン)を加えた液中で酸洗し重量減を測定した。また腐食生成物の解析は別途、走査電顕、X線回折などにより行った。

2) 侵入水素レベルの評価

JISで規定されている拡散性水素測定のために、電気化学的手法による水素透過実験を自然腐食下で行い、表面直下の格子中に存在する水素濃度の推定をした。

3) BP試験

必要に応じてBP試験を実施し、水素誘起割れ発生の有無を

確かめた。この他、腐食電位変化、腐食速度のpH依存性などの検討も行い、実験結果の考察に供した。

表1 供試材の化学成分値(wt%)

	C	Si	Mn	P	S
A 鋼	0.03	0.22	0.94	0.008	0.008

表2 CO₂・H₂S混合ガスの分析値(Vol%)

	1	2	3	4	5	6	7
CO ₂	100	99.56	99.14	95.91	77.40	53.50	0
H ₂ S	0	0.44	0.86	4.09	22.60	46.50	100

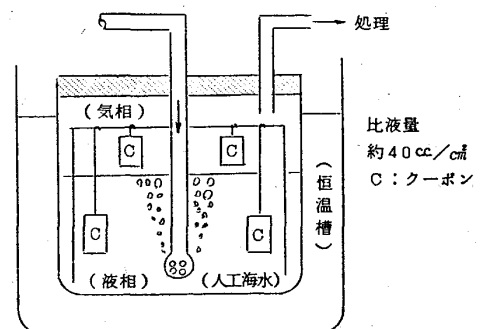


図1 腐食試験装置の模式図

2. 実験結果と考察

1) 腐食速度とガス分圧, 温度, 曝露条件との関係 (図-2, 3)

① 液相部における腐食: 炭酸ガスだけの場合, 腐食が激しく 200 mdd 以上にも達した。しかし少量の硫化水素 (0.44 v/o) が混入すると急激に減少した。硫化水素分圧が増加するに従いほぼ一定の値を示した。炭酸ガスによる腐食は後述するように温度依存性が大きい。に対し, 混合ガス, 純硫化水素ガス飽和環境の腐食速度は余り温度に影響されない。この傾向は加圧下でも同様である。

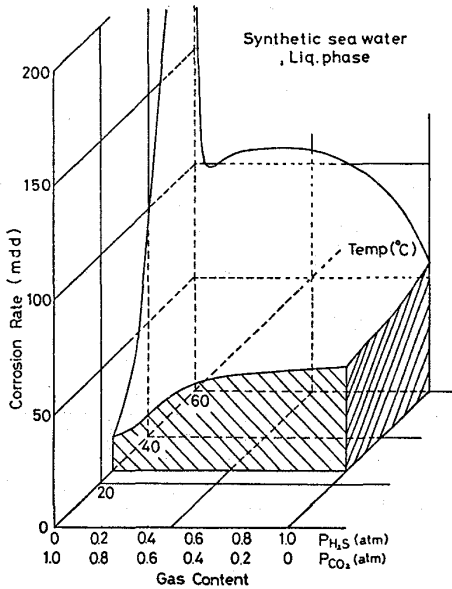


図-2 腐食速度, CO₂, H₂S 分圧と温度との関係 (液相部)

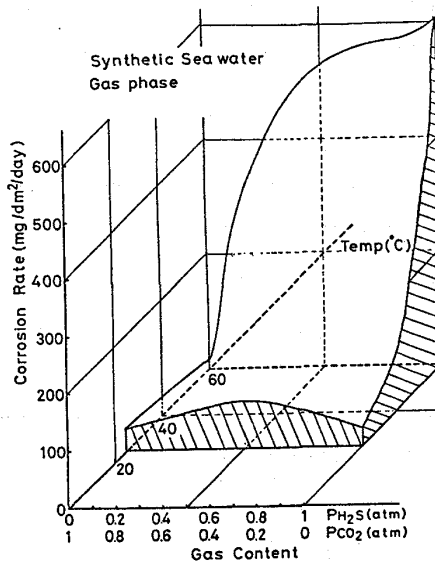


図-3 腐食速度, CO₂, H₂S 分圧と温度との関係 (気相部)

② 気相部における腐食: 気相部での炭酸ガス腐食速度は小さくかつ温度依存性が小さい。逆に混合ガスおよび純硫化水素による腐食速度は, 硫化水素分圧, 温度の増加と共に大きくなる。液相部での腐食が全面腐食であるのに対し, 気相部の場合, 局部腐食である。

2) 腐食生成物の解析 (図-4~7)

① 液相部の腐食生成物: 炭酸ガス腐食の場合図-4に示すようにブロック状の Ca, Fe の炭酸塩と Fe₂O₃・H₂O が見出された。硫化水素が入ってくると黒色の Fe₉S₈ (FeS) を主とする硫化鉄となり, 炭酸塩は検出出来なかった。

② 気相部の腐食生成物: Ca, の塩は見出されず, FeCO₃, α, γ Fe₂O₃・H₂O が同定された。硫化水素分圧 0.005 ~ 0.05 atm では FeCO₃, Fe₃S₄, 0.25 ~ 1 atm および加圧下では Fe₃S₄ と Fe₉S₈ (FeS) であった。

図-5, 6 は液相, 気相各部における腐食速度のアレニウスプロットである。

CO ₂ 1atm	CO ₂ 0.5atm H ₂ S 0.5atm	H ₂ S 1atm
α, γ-Fe ₂ O ₃ ・H ₂ O Fe, CaCO ₃	FeS	FeS

図-4 ガス組成と腐食生成物

先に述べたように液相部では、炭酸ガス腐食のみが大きな温度依存性を示すことが観察された。温度の上昇に伴って pH はむしろ上昇気味であるが、Ca の存在によるカソード反応増加が大きな寄与をしていると考えられる。気相部では、蒸留された水滴に炭酸ガスが飽和する状態になるため、温度が上昇するとかえって腐食速度は低下する。一方硫化水素によって安定な Fe_9S_8 (FeS) が生成する場合、試験範囲内で温度に依存しなくなり、硫化水素のみの場合かえって高温側で減少する傾向がみられる。

気相部では一様な Fe_9S_8 (FeS) が生成せず局部腐食の進んだ領域からは Fe_3S_4 が観察されている。 Fe_9S_8 (FeS) は pH 約 4 以下では不安定になってその保護性を失うことが pH- 電位図から予測され、水素透過実験で確認することが出来た。低 pH 例でも安定な FeS_2 は存在し得るが、図-7 に示したようにブロック状とな

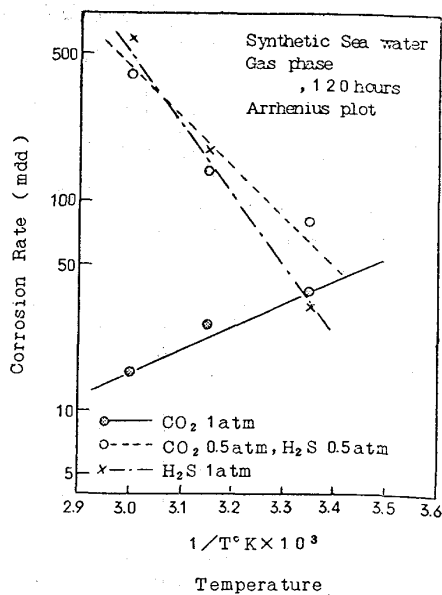
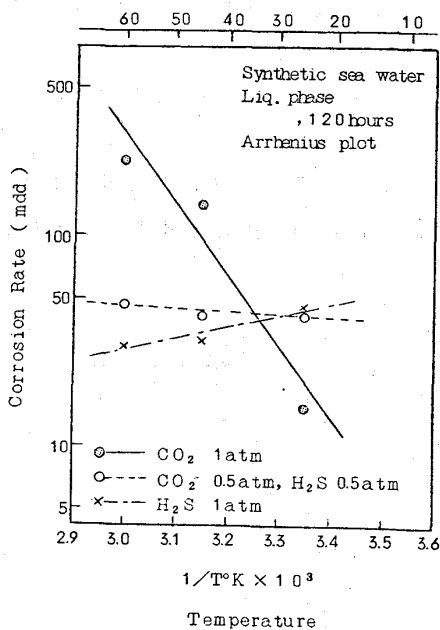


図-5 液相部における腐食速度の温度依存性 図-6 気相部における腐食速度の温度依存性

って保護性をもたない。 Fe_3S_4 は pH 3~4 の過渡的状态で観察されている。

以上の観察結果から気相部では液滴に接触する部分で Fe_9S_8 (FeS) の生成が不均一となり、局部腐食が発生し、極めて高い腐食速度を示す(高温側)ものと考えられる。

3) 侵入水素レベルの評価

JIS 規格の拡散性水素は物理的な定数としての意味が小さい。それは鋼中の非金属介在物の種類や分布

pH 1.00	pH 5.09	pH 9.72
FeS, FeS ₂	FeS	FeS

図-7 50% H₂S + 50% CO₂ ガス飽和時の腐食生成物と環境の pH

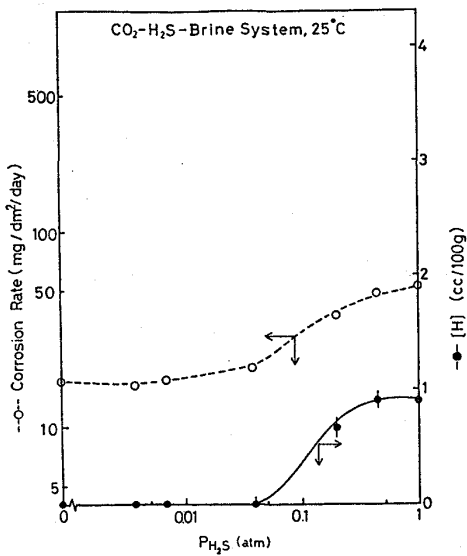


図-8 腐食速度，拡散性水素の硫化水素濃度依存性 (液相，25°C)

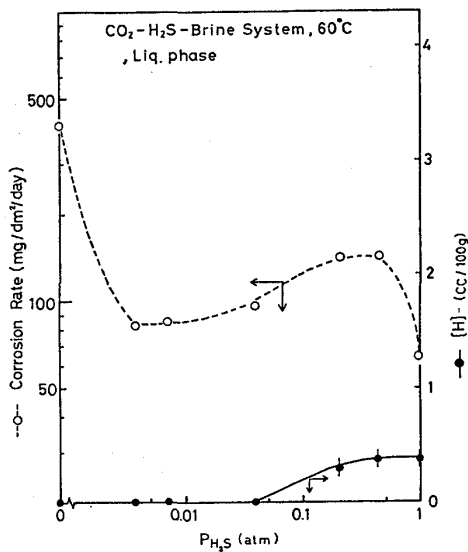


図-9 腐食速度，拡散性水素の硫化水素分圧依存性 (液相，60°C)

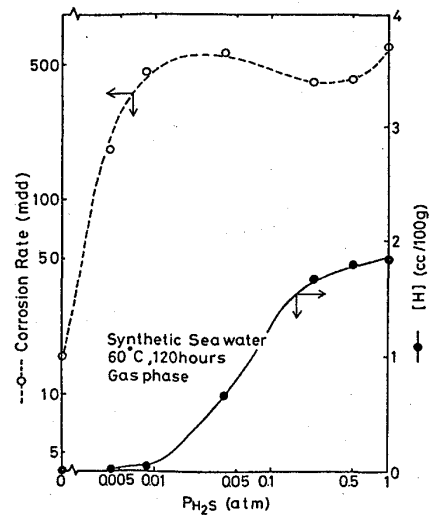


図-10 腐食速度，拡散性水素の硫化水素濃度依存性 (気相，60°C)

および水素誘起割れなどの発生率に大きく影響されるからである。その意味で水素侵入という立場から眺めた環境の厳しさの評価にも、また侵入した水素レベルの評価にも最適とは言えない。図-8~10は腐食速度とJIS規格で測定した拡散性水素の硫化水素濃度依存性を示している。

① 液相における拡散性水素：約0.1 atm H₂Sあたりから増加する。鋼種によって飽和値は異なる。図-8，これに反し60°Cの場合(図-9)飽和値がかなり低くなっている。BP試験の結果，60°Cでは水素誘起割れが殆んど抑止されることが判明した。腐食速度は増加している。

② 気相部における拡散性水素：液相部とは対照的にかなりの水素侵入が観察された。この事実は前述のように、均一なFeSが生成せず、Fe₃S₄という保護性のない硫化鉄となっていることに対応している。水素透過実験結果と合わせてこの点を明確にしたい。

3. まとめ

- 1) 炭酸ガスによる腐食は液相で高温側ほど大きいが入水素は問題にならない。
- 2) 硫化水素が混入してくると Fe₉S₈ (FeS) が生成し、この保護性によって腐食速度は抑制される。
- 3) 侵入水素は硫化水素分圧0.1 atm 辺りから増加しはじめる。液相では温度が60°Cになると侵入水素は減少し、水素誘起割れはかなり抑止される。
- 4) ガス相では、不安定な Fe₃S₄ が生成し、侵入水素は、硫化水素分圧に比例して増大する。