

(741) 高圧H₂S-CO₂人工海水環境中の鋼の腐食及び水素吸収

新日本製鐵(株) 製品技術研究所 ○飯野牧夫 野村亘史
竹沢 博 宮坂明博

1. 目的 高圧H₂S-CO₂湿性環境中の鋼材の腐食及び水素吸収挙動に関してはこれまで、よく調べられておらず特に温度依存に着用したH₂S腐食の特徴が明らかにされておらず、したがって問題となる各H₂S-CO₂-T (Tは温度) 環境に対してどの程度の腐食対策、水素侵入対策をとっておけばよいのか必ずしも明確にされていなかった。そこで本報告では、(1)典型的なサワーガスラインパイプ環境： $P_{H_2S} \leq 50 \text{ atm}$, $P_{CO_2} \leq 100 \text{ atm}$, $T=25 \sim 60 \text{ C}$ における鋼の腐食及び水素吸収挙動を調べ、これらの挙動から見た上記環境の苛酷さを掌握する。(2)上記腐食、水素吸収挙動に及ぼす鋼中合金元素の影響を調べる。さらに(3)特にH₂Sが水和物を形成した場合及び液化した状態で水に混った場合の腐食挙動をも明らかにする、ことにより問題となる各サワーガス環境向け材料開発の指針を示すことを目的としている。

2. 実験方法 Table.1 に示した化学成分のラインパイプ鋼から (t-2)×20×50 (mm) (tは板厚)の浸漬試験片を切り出し、エメリー紙320番研磨の前後にアセトンによる脱脂乾燥した状態でオートクレーブ中腐食試験に供した。オートクレーブ中にガラス円筒を入れその中に N₂ ガスで脱気した人工海水を入れ所定の温度に保つ。比液量は特に断わらない限り 1.6cm³/cm²である。CO₂ 及びH₂S を必要なモル数投入し攪拌器を用いて安定な所定圧力に 1 h 以内で到達する。浸漬時間は 96h, その間の温度及び圧力変動はそれぞれ 4 % 及び 5 % 以内である。攪拌器により溶液は 3~6 cm/s で流動している。

Table 1 Chemical compositions and mechanical properties of specimens used.

	Chemical composition (wt pct)													mechanical properties (b)			thickness	(c)	
	C	Si	Mn	P	S	Nb	Cu	Cr	Ni	Ti	Ca	Al	O	H	YS(MPa)	TS(MPa)			EL(%)
SH AR.(a)	0.08	0.20	1.20	0.016	0.0040	0.025	-	-	-	-	-	0.023	-	-	489	558	39	12.9	0.0
AQ AR.	0.09	0.16	1.20	0.015	0.0040	0.022	0.27	-	-	-	-	0.022	-	-	430	542	35	9.5	0.0
T 2 AR.	0.056	0.25	1.26	0.021	0.0017	0.022	-	0.56	-	0.015	0.0030	0.035	0.0025	0.0074	430	525	36	8.95	0.96
T 1 AR.	0.054	0.21	1.19	0.017	0.0009	0.031	-	-	0.37	0.016	0.0017	0.029	0.0028	0.0056	460	543	36	8.95	0.99

(a) AR.=as rolled (b) YS=yield strength, TS=tensile strength, EL=specific elongation
(c) ESSP= $\frac{Ca}{1.25S}$ (1-1240)

3. 実験結果 主要な実験結果は次の通りである。(1)CO₂腐食の速度が 9000 cal/mol 程度の活性化エネルギーで温度とともに上昇するのに対して、H₂S腐食の速度は温度上昇とともに著しく減少する；見かけの活性化エネルギーは負である (Fig.1)。腐食速度及び鋼中水素吸収量は $P_{H_2S} \approx 10 \text{ atm}$ でピークを示し $P_{H_2S} \geq 10 \text{ atm}$ では水和物 H₂S·6H₂Oの形成とともに著しく減少する。高圧H₂S-CO₂-brine 全域における腐食挙動 (25 C) 及びそれに及ぼす微量合金効果の例を Fig. 2 に示す。(3)HIBC進展度の目で見えた常圧H₂S飽和pH調整人工海水と等価な高圧H₂S-CO₂-brine環境領域を Fig.3 に示した。

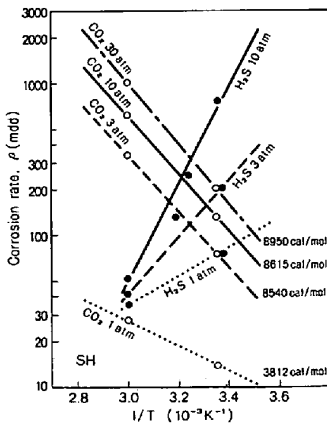


Fig. 1 Remarkable contrast between H₂S corrosion and CO₂ corrosion behaviours

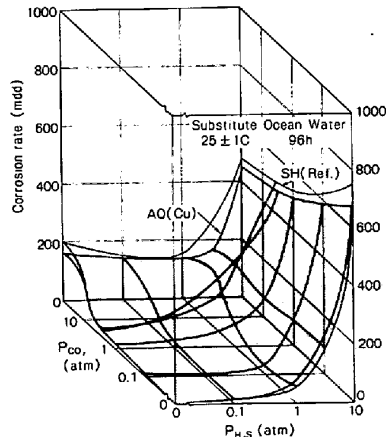


Fig. 2 Dependence of corrosion rate on (P_{H₂S}, P_{CO₂}) Influence of microalloying.

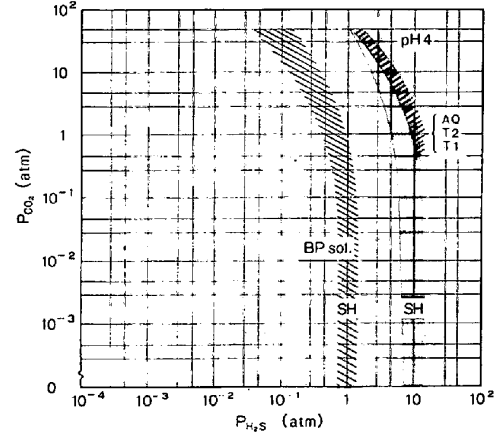


Fig. 3 (P_{H₂S}·P_{CO₂}) region equivalent to BP solution or PH4 solution with respect to HIBC%