

(681) 低合金鋼油井管材のサワーガス腐食被膜の特徴

新日本製鐵(株) 鋼管研究センター ○宮坂明博, 飯野牧夫
工博 中島浩衛

1. 緒言

前報¹⁾ではH₂S-CO₂-人工海水環境における低合金鋼油井管材の腐食特性について述べた。腐食速度を支配する環境因子のうち温度の影響がもっとも大きく、次にCO₂の多い環境におけるH₂S分圧の影響が大きいことがわかった。本報告では腐食特性に対し、表面に生成される腐食被膜の組成・性状等が重要な意味をもつと考え、腐食被膜の詳細な観察に基き環境因子の影響を明確にすることを目的とした。

2. 実験方法

0.26C-0.19Si-0.55Mn-1Cr-0.22Mo鋼を供試材とし、前報¹⁾と同じ条件で浸漬試験を行なった。但し、試験片寸法は2^t × 15^w × 20^ℓ (mm)、比液量は約68cm³/cm²とした。試験片表面は#320研磨仕上げとし、アセトン洗滌後試験環境に浸漬した。試験終了後速かにX線回折法による腐食被膜の同定とSEM/EDXによる観察を行なった。腐食被膜の深さ方向の変化を調べる目的で、粘着テープを用いて表面から腐食生成物を除去して観察及び同定の操作を繰返した。

3. 主要な実験結果

- (1) 各種環境下 (P_{H₂S} = P_{CO₂} の場合) で同定された腐食被膜組成をまとめて Table 1 に示す。腐食被膜はいずれも硫化鉄より成り、その組成は環境に応じて変化する。
- (2) P_{H₂S} ≥ 0.5 atm の場合、CO₂ の多い環境でも腐食被膜はすべて硫化鉄であった。このことはCO₂ 腐食速度がH₂S添加で著しく減少する現象¹⁾と関連があるものと考えられる。
- (3) 腐食被膜の緻密さと腐食速度の間に良い対応が見出された。非常に緻密な被膜の生成には、温度(40~80℃が最適)の影響が大きい、H₂S分圧及びCO₂分圧の影響は小さい。cub. FeS が存在すると被膜が緻密化される傾向が認められた。
- (4) 160℃以上では環境によらず被膜中の結晶粒の粗大化が著しい。

1) 宮坂, 飯野; 鉄と鋼, 70(1984)S1351

Table 1. Identified corrosion products after 96h exposure to H₂S-CO₂-substitute ocean water with the indicated partial pressures

T(°C) / P _{H₂S} =P _{CO₂} (atm)	2.5	4.0	6.0	8.0	16.0	25.0
0.5	Mackinawite	————	Mackinawite (cub. FeS)	————	Pyrrhotite Pyrite (Troilite)	————
5	Mackinawite	Mackinawite cub. FeS	Mackinawite cub. FeS	Mackinawite cub. FeS Pyrrhotite	Pyrite Pyrrhotite Greigite	Pyrite Marcasite Pyrrhotite
40	————	————	Mackinawite cub. FeS Pyrrhotite (x=0.086)	————	Pyrite Marcasite Pyrrhotite (x=0.086)	Pyrite Marcasite Pyrrhotite (x=0.086)

Mackinawite : tet. Fe₉S₈
 cub. FeS : cub. FeS
 Troilite : hex. FeS
 Pyrrhotite : hex. Fe_{1-x}S
 x = 0.086 ~ 0.125
 II
 Fe₇S₈
 Greigite : cub. Fe₃S₄
 Smythite : hex. Fe₄S₄
 Pyrite : cub. FeS₂
 Marcasite : ortho. FeS₂



1 μm

Photo.1 Dense and tight film formed on steel surface at 60°C (P_{H₂S} = P_{CO₂} = 5 atm)