

(684)

CO<sub>2</sub> 腐食に及ぼす微量硫化水素の影響

住友金属工業(株) 中央技術研究所 池田昭夫, 植田昌克

I 緒言

油井・ガス井環境における炭酸ガス腐食に対し、種々の環境因子の影響が検討され、炭酸ガス腐食挙動に対する多くの知見が得られている。前報<sup>(1)</sup>、<sup>(2)(3)</sup>において炭酸ガス腐食挙動は、炭素鋼については、炭酸鉄生成と密接に関係があり、耐食性に最も有効な成分であるクロムを含有する鋼については、Cr<sup>III</sup>-OH 皮膜の修復能と炭酸鉄の生成に密接に関係があることを示した。しかし、油井・ガス井環境において、炭酸ガスと共に微量の硫化水素が共存する場合が多い。炭素鋼のCO<sub>2</sub>腐食に対しては、H<sub>2</sub>Sが腐食を抑制するという説と加速因子となるという相反する2つの説がある。また高Cr鋼に関しては、最近、H<sub>2</sub>Sの耐食性劣化効果を示す報告が多いが、その濃度依存性や劣化機構などは、十分検討されたとは言えない。そこで本研究は、前報における炭酸ガス腐食モデルを拡張し、これらの点を検討して新しい知見を得たので報告する。

II 実験

供試材として、純鉄及び9~25 wt%のCrを添加した鋼を用いた。実験は、主にチタン内張り攪拌型オートクレーブを用いて行なった。試験条件は、溶液;5%NaCl, 炭酸ガス分圧;30気圧, 硫化水素濃度;CO<sub>2</sub>に対し, 3.3ppm, 33ppm, 330ppm, 流速;2.5m/s, 比液量;25cc/cmf, 試験温度;30, 60, 100, 150, 200°C, 試験時間;96hである。なお、H<sub>2</sub>S濃度は、ガス封入の初期濃度である。電気化学測定による腐食反応、X線回折とEPMAによる腐食生成物の解析も行った。

III 実験結果

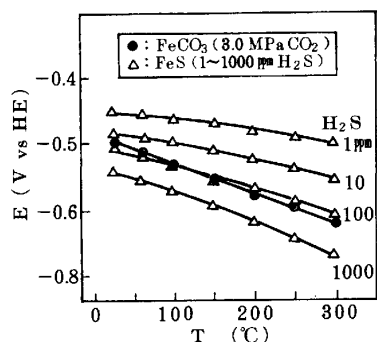


Fig. 1 Formation potential of FeCO<sub>3</sub> and FeS at pH4 ( $\alpha$ FeS < 133°C <  $\beta$ FeS)

1) 純鉄; (a)平衡論的にH<sub>2</sub>Sの影響を腐食生成物の組成(FeCO<sub>3</sub> or FeS)から解析すると、低温ほどFeSが生じやすく、数10ppmから2~300ppmがCriticalである(図1)。(b)図2に腐食挙動の温度依存性を示す。図1および陽陰分極挙動、X線、EPMAなどの実験的解析によれば、150°C以上の高温では、保護性FeCO<sub>3</sub>皮膜が生成し、純CO<sub>2</sub>腐食と本質的に差はない。しかし、100°C以下では、陰極反応の加速により腐食速度を増す一方、FeS皮膜を生成して陽極反応速度を抑制する。

2) Cr鋼; 図4に腐食挙動の温度依存性を示す。Cr鋼の湿潤CO<sub>2</sub>環境下の耐食性はCr<sup>III</sup>-OH系皮膜の安定性に依存していると考えられるが、微量H<sub>2</sub>Sは比較的低温側でCr鋼の耐食性を劣化させる傾向をもつ。

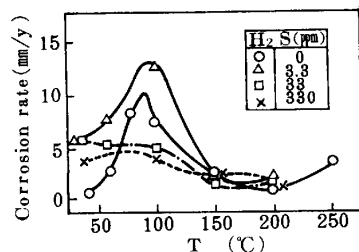


Fig. 2 Effect of a little amount of H<sub>2</sub>S and temperature on corrosion rate (pure iron)

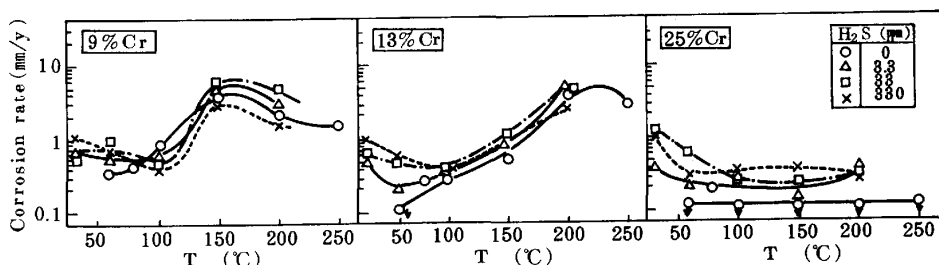


Fig. 3 Effect of a little amount of H<sub>2</sub>S and temperature on corrosion rate (Cr-steel)

参考文献 1) P.A.Burke; Synopsis for Proceeding of CO<sub>2</sub> symposium in NACE corrosion/83  
 2) A. Ikeda et al; Corrosion/83, 45 (1983)  
 3) 池田昭夫 他; 鉄と鋼 68, S1408 (1983), 70, S 690 (1984), 71, S635 (1984)