

討23 H₂S-CO₂-Cl⁻ 環境下における高合金油井管の腐食挙動について

住友金属工業(株) 中央技術研究所

○池田昭夫, 工藤赳夫, 岡田康隆, 向井史朗, 村山順一郎

I 緒言

近年, 油井, ガス井, 地熱井などで, 硫化水素 (H₂S) および炭酸ガス (CO₂) を含む環境が増えてきている。これらの環境では, 硫化水素による割れ, 炭酸ガスによるCO₂ 腐食が問題となっている。炭素鋼では, CO₂ 腐食が生じ, 耐CO₂ 腐食材料である13Cr鋼や2相ステンレス鋼では, H₂S 共存下で, 割れが生じる。本報告では, H₂S-CO₂-Cl⁻環境下での腐食におよぼす環境因子, 材料因子の影響, および耐食機構を明らかにするための被膜の解析結果について報告する。

II 実験法

供試材として, 商用の2相ステンレス鋼SM25 (25Cr-7Ni-3Mo-N), オーステナイト鋼HR8 (20Cr-25Ni-5Mo-Cu), 高Ni基合金SM2550 (25Cr-50Ni-6Mo-Cu) およびAlloy C (15Cr-58Ni-16Mo-W)ならびに, 実験室溶製の40%冷間加工Cr-Ni-Mo変化材を用いた。腐食実験は, 攪拌型オートクレーブにより, 腐食速度とSCC性能を評価した。腐食試験片 (10^w×30^l×2^t(mm)) および4点曲げSCC試験片 (10^w×75^l×2^t(mm)) を用いた。SCC試験は, 336hr, 攪拌速度周速2.5m/sを標準条件とした。腐食機構を明確にするため, 48hrの短時間浸漬により生成した被膜を, 主としてIMMA (Ion Microprobe Mass Analyzer)により解析した。高温高压下での分極測定も行なった。

III 環境因子の影響

H₂S-CO₂-Cl⁻の油井環境下で, 腐食に影響を与える因子として, 一般にH₂S分圧, CO₂分圧, Cl⁻濃度, 温度, pH, 陽イオン種等が考えられる。標準条件として, H₂S-CO₂-Cl⁻-250°C環境を選び, 高Ni-Cr-Mo合金を対象材料として環境因子の影響を調査した。

代表的な商用鋼に対する温度, pHの影響をFig. 1, 2に示す。温度の上昇と共に腐食性は増大する。Alloy Cは, 250°C以下では耐食性が最も優れるが, 300°Cになると急激に耐食性は劣化する。また, pHの低下とともに腐食性は増大し, 低pH環境下では高Mo含有のAlloy Cの耐食性が良好で, pH 0.5では, 6% Mo含有のSM2550でもSCCが発生する。

Table 1 Effect of environmental factors on corrosion (after A. Ikeda et al(2))

Factor	Phenomena	Effect
Temperature	Increasing corrosion rate and SCC susceptibility	Large
pH drop		
H ₂ S	Increasing corrosion rate and SCC susceptibility	Medium
Cl ⁻		
SO ₄ ²⁻		
CO ₂	Decreasing corrosion rate and possibly SCC susceptibility	Small
Cation species	No significant effect	

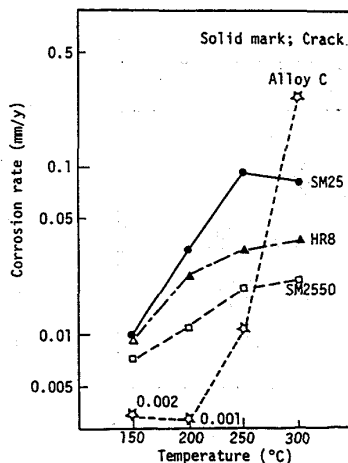


Fig. 1 - Effect of temperature on corrosion rate and SCC (20%NaCl-1.0MPaH₂S-1.0MPaCO₂) (after T. Kudo et al(1))

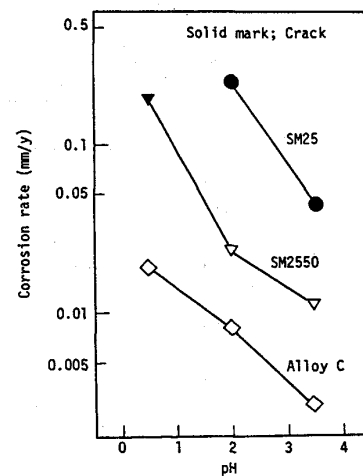


Fig. 2 - Effect of pH on corrosion rate and SCC (20%NaCl-0.5%CH₃COOH-1.0MPaH₂S-1.0MPaCO₂-250°C) (after A. Ikeda et al(1))

H₂S, CO₂, Cl⁻ の効果については, CO₂ 環境では, 耐食性はCr量と温度により決まり, H₂S 共存下ではNi含有量にも依存する傾向がある。高Ni-Cr-Mo合金に対しては, H₂S分圧依存性は小さい。H₂S共存下では, 高Ni-Cr-Mo合金の耐食性に及ぼすCO₂分圧依存性は, H₂S分圧依存性より小さい。Cl⁻は, SCC発生の必須イオンである。しかし, Cl⁻濃度依存性は, 比較的小さい。

以上の結果をまとめてTable 1に示す。H₂S-CO₂-Cl⁻下で高Ni-Cr-Mo合金におよぼす環境因子は, 温度, pHの影響が最も大きく, H₂S分圧, Cl⁻濃度, SO₄²⁻の影響がこれに次ぐ。CO₂分圧, 陽イオン種の影響が最も小さい。

IV 材料因子(Cr, Ni, Mo)の影響

先に述べたように, 腐食性に及ぼす環境因子のうちでは, 温度, pHの影響が大きい。従って, 温度pHの効果について基本3元素Cr, Ni, Moの耐食性におよぼす影響につき検討した結果をFig. 3~5に示す。

温度因子に対しては, Fig. 4に示す通り, Cr含有量の高い材料が有効である。また, pHに対してはFig. 5に示す通り, Mo含有量の高い材料が有効である。Ni含有量の増大は, TGSCC防止に有効

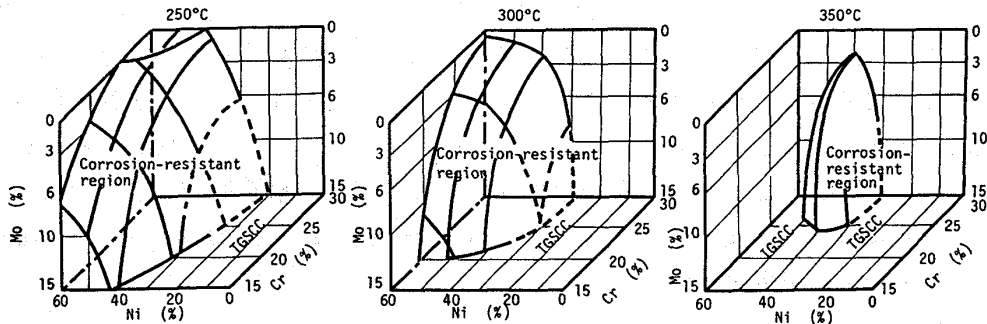


Fig. 3 - Corrosion resistant region of Fe-Cr-Ni-Mo alloy (20%NaCl+0.5%CH₃COOH-1.0MPaH₂S-1.0MPaCO₂-pH 2) (after A. Ikeda et al (2))

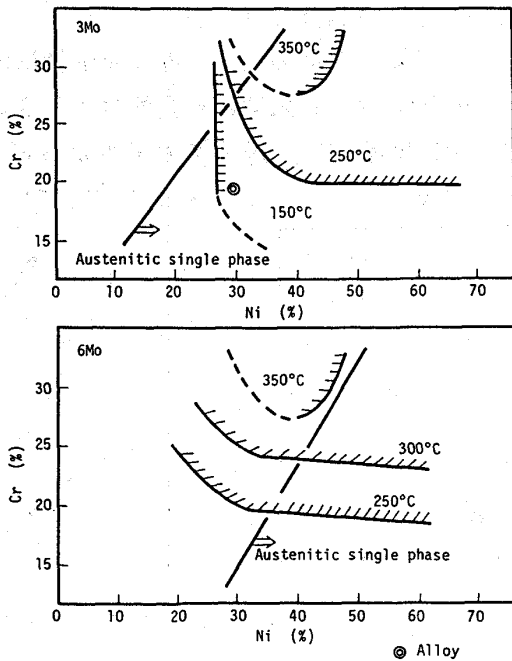


Fig. 4 - Corrosion resistant region - Temperature, alloying element - [20%NaCl+0.5%CH₃COOH, 1.0MPaH₂S-1.0MPaCO₂, pH 2, No SCC, CR ≤ 0.05 mm/y (≤ 2 mpy)] (after A. Ikeda et al (2))

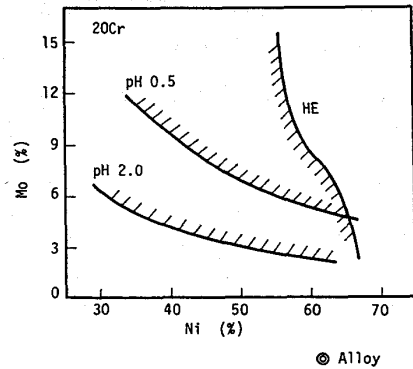


Fig. 5 - Corrosion resistant region - pH, alloying element -

- 1) Corrosion resistance
pH 2: No SCC and C.R. ≤ 0.05 mm/y (≤ 2 mpy)
pH 0.5: No SCC and C.R. ≤ 0.5 mm/y (≤ 20 mpy)
- 2) Environments
SCC: 20%NaCl + 0.5%CH₃COOH - 1.0MPaH₂S-1.0MPaCO₂-250°C
HE: NACE solution, Iron coupling
400°C x 1000 h aging
(after A. Ikeda et al(2))

である。⁽²⁾

Cr, Ni, Moは、いずれも耐食性を増加させるが、350°Cの高温では、耐食性におよぼすNi含有量の挙動は、20~40%で極小になる。また60%以上のNi含有量でIGSCCが発生する傾向がある。

腐食速度0.05mm/y以下およびSCC発生しないことを条件とした耐食領域を、Fig. 3に示す。また高温の使用環境に曝されたものが、井戸の一時的閉鎖などで低温条件になるような場合には、55~60%をこえるNi含有合金は、水素脆性に対する割れ感受性を高める傾向にあり、Ni量の上限が規制される。

V 被膜構造

H₂S-CO₂-Cl⁻環境下で耐食性の優れた材料は、高Niオーステナイト系合金である。このような高Niオーステナイト系合金の耐食性能は、被膜の構造と深く関係している。汎用合金である40Ni-3.5Mo材で、Crと被膜構造についてIMMA分析を行なった。深さ方向の元素分布をFig. 6に、被膜厚さとCr量の関係をFig. 7に示す。また、高Niオーステナイト系合金の油井環境下における被膜構造の膜式図をFig. 8に示す。低Cr含有合金では、(Ni-S)+(Cr-O)の2層被膜構造であり、その被膜厚さも厚いが、高Cr含有合金になるほど被膜厚さも減少し、下層の安定なCr-O被膜が認められる。

次に、油井環境下への耐食性向上に対して重要なCr-O被膜形成に対するMoの効果につきのべる。安定な被膜生成を得るための温度と、Cr, Moの関係をFig. 9に示す。MoのCr当量(Creq)は、Table 2に示す通り、150°C, 200°Cでは2, 250°Cでは3であり、300°Cになると0.6となる。すなわち250°C以下の温度領域下では、Moの耐食性におよぼす効果は大きい。300°CになるとMoに比べてCrの効果が相対的に大きい事が明らかになった。この事は、Fig. 1で、高Mo, 低Crを含有するAlloy Cが、250°C以下では耐食性良好であるが、300°Cでは耐食性劣化が認められることと、よい一致をみる。

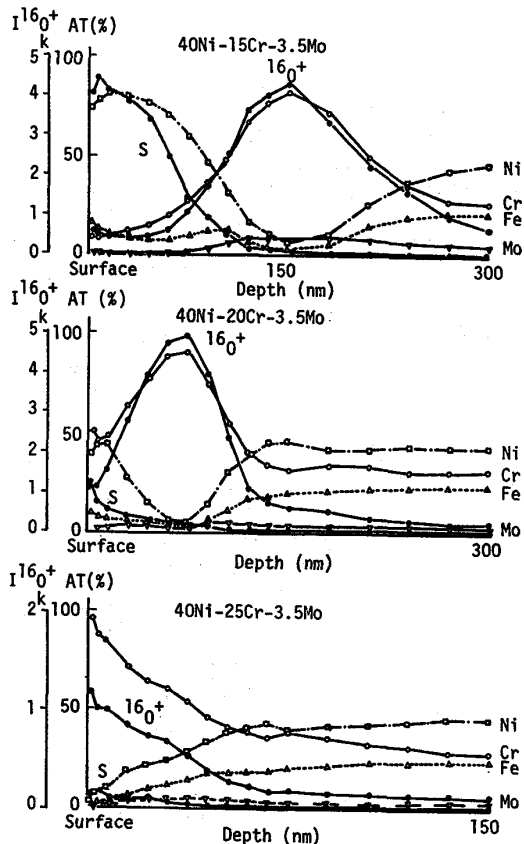


Fig. 6 - Relationship between surface film structure and Cr content in 40Ni-3.5Mo based alloys (20%NaCl-1 MPa H₂S, 200°C x 48 hr) (after J. Murayama et al(3))

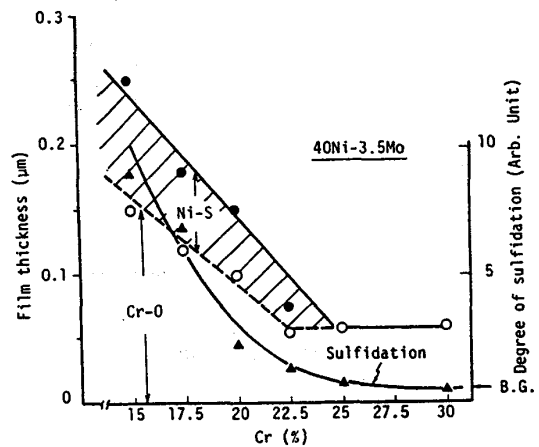


Fig. 7 - Relationship between Cr content and film thickness of 40Ni-3.5Mo base alloys (20%NaCl-1.0MPa H₂S-200°C x 48 hr) (after J. Murayama et al(3))

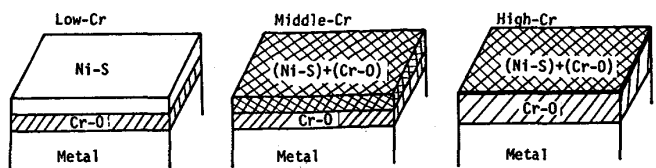


Fig. 8 - Schematic diagram of surface film structure formed on high nickel alloyed materials in sour well environments. (after J. Murayama et al(3))

また、耐食性におよぼすMo量とNaCl濃度との関係を調べると、Fig.10に示す通り、MoはCl⁻アタックに有効であることが明らかとなった。

Cr, Ni, Moの耐食性に及ぼす効果をFig.11にまとめる。Crは、Cr-O不働態被膜を形成に必要な基本元素である。Niは、H₂S環境下ではNi-Sとして上層被膜をつくり、下部のCr-O被膜の安定化に寄与し、耐食性向上に必要な基本元素である。Moは、Cr-O被膜をCl⁻アタックから防ぎ、Cr-O被膜の安定化に寄与する元素である。⁽⁸⁾

Ⅶ まとめ

H₂S-CO₂-Cl⁻環境下における高合金油井管材料の腐食挙動について、環境因子、材料因子の耐食性におよぼす影響、および、Cr, Ni, Moの被膜構造につき調査した。まとめると以下の通りである。

- (1) 腐食におよぼす環境因子の中では、温度、pHの2因子の効果が大きい。
- (2) 温度因子には、Cr含有量の高い材料が有効であり、pHに対しては、Moの含有量の高い材料が有効である。
- (3) Cr, Niはそれぞれ腐食環境下で、Cr-O被膜、Ni-S被膜を形成し、その相乗効果で耐食性向上に役立つ。Moは、Cl⁻アタックを防止し耐食性向上に役立つ。

(参考文献)

1. T. Kudo et al : Proc. Intern. Corrosion Forum, Corrosion 82 [NACE], #127
2. A. Ikeda et al : Proc. Intern. Corrosion Forum, Corrosion 84 [NACE], #206
3. J. Murayama et al : TMS-AIME Paper Selection, A84-45

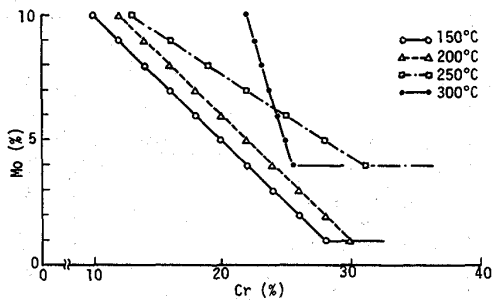


Fig. 9 - Critical Cr and Mo content to maintain the superior corrosion resistance at various temperatures. (20%NaCl-1 MPa H₂S) (after J. Murayama et al (3))

Table 2 Cr equivalent factor of Mo and critical Cr equivalent to corrosion resistance (after J. Murayama et al (3))

Temperature (°C)	Cr eq. factor of Mo	Critical Cr eq. to corrosion resistance
150	2	Cr + 2 Mo ≥ 30
200	2	Cr + 2 Mo ≥ 32
250	3	Cr + 3 Mo ≥ 43
300	0.6	Cr + 0.6 Mo ≥ 28

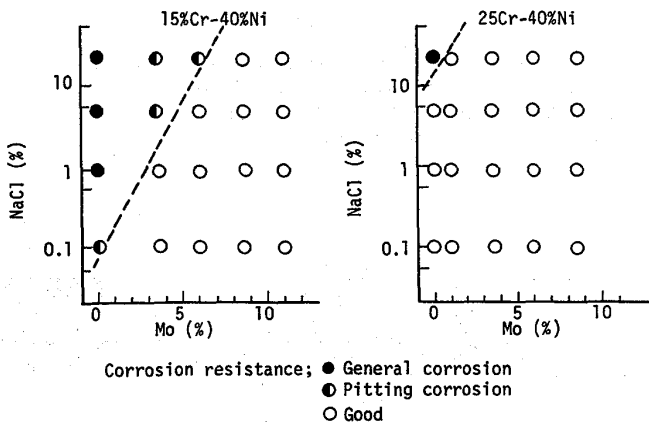


Fig. 10 - Effect of NaCl concentration on corrosion resistance of 15Cr-40Ni and 25Cr-40Ni based alloys with various Mo content (1 MPa H₂S, 200°C, 48 hr) (after J. Murayama et al (3))

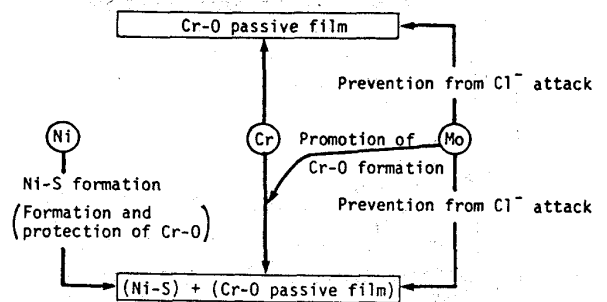


Fig. 11 - Role of Cr, Mo and Ni to corrosion resistance of nickel based alloys in sour well environment (after J. Murayama et al (3))