

討24 高合金油井管の耐食性に与えるH₂Sの影響

日本鋼管 中央研究所 正村克身 橋爪修司 山本茂明
石沢嘉一 松島 巖

1. 目的

高い分圧の硫化水素や炭酸ガスを含む高深度サワー油井は同時に高濃度の塩化物を含む場合が多く、Cr, Ni, Moなどを大量に含有する高合金油井管にとっても厳しい腐食環境である。近年、二相ステンレス鋼や高Niオーステナイト合金が油井管用材料として開発され実用されるようになった。これらの材料にとって最も重要な腐食現象は応力腐食割れである。硫化水素が存在する塩化物環境では応力腐食割れを生じやすいことは良く知られている。^{1,2)}しかし、このような腐食現象に与える硫化水素の影響は明らかになっていない。本報では、オートクレーブを用いて高温高压条件を再現しそのなかで、浸漬試験、C-リング試験および分極測定を行い高Ni合金の耐応力腐食割れ性、耐孔食性に与える硫化水素の影響を調べた結果を示す。

2. 実験方法

用いた試験片は全てTable 1に示す成分の高Niオーステナイト合金の継目無管から採取した。これらの継目無管は通常の方法で製造されたものである。Ni25~50%, Cr22~25%, Mo3~7%含有する5種類の材料を試験に供した。Alloy DはAlloy CのMo含有量を3%から6%に増加させた材料である。

オートクレーブ中のクーボンの浸漬試験はAlloy CとEについて行なった。浸漬試験用のサンプルは50mm×30mm×4mm tに切断し表面を湿式400番まで研磨した。浸漬試験は5ℓのSUS316製(Ti内張)のオートクレーブを用いて行ない、試験時間は4週間とした。溶液は特級のNaClをイオン交換水に溶解して作成した。硫化水素および炭酸ガスはCO₂-H₂S混合ガスを溶液と24時間平衡させることによって導入した。

C-リング試験も浸漬試験と同様の手順で行なった。試験はAlloy A~Eの全てについて行なった。負荷応力はそれぞれのサンプルの降伏応力とし、材料の強度は冷間加工度を変えることにより制御した。

分極測定は、電気化学測定用の電極を取り付けた5ℓのSUS316製(Ti内張)のオートクレーブを用い、主にAlloy Cについて行なった。参照電極としては市則のAg/AgCl電極を用いた。

3. 実験結果

3.1 浸漬試験

Table 1. Chemical compositions of materials tested. (%)

| | Cr | Ni | Mo | Cu | N |
|---------|----|----|-----|-----|------|
| Alloy A | 22 | 25 | 3 | — | 0.14 |
| Alloy B | 22 | 32 | 4.5 | — | — |
| Alloy C | 22 | 42 | 3 | 1.5 | — |
| Alloy D | 22 | 42 | 6 | 1.5 | — |
| Alloy E | 25 | 52 | 7 | 1.5 | — |

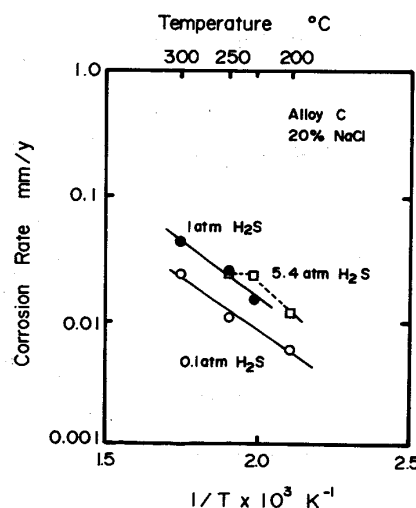


Fig.1. Effects of temperature and partial pressure of H₂S on corrosion rate of Alloy C

Fig.1に20% NaCl溶液中のAlloy Cの腐食度に与える試験温度と硫化水素分圧の影響を示す。試験温度が高くなると腐食度が増加し、また硫化水素分圧が増加すると腐食度が増加することが分かる。230℃以上の温度域では孔食の発生が認められた。Alloy Eでは200~300℃の温度範囲で0.1~5.4 atm H₂S条件では全く腐食の発生は認められなかった。

3. 2 C-リング試験結果

Fig.2およびFig.3に1 atm H₂S, 10 atm H₂S条件の結果を示す。Ni含有量の多い合金ほど割れの発生する下限の温度が高くなっている。25% Ni合金であるAlloy Aは1 atm H₂S条件では170℃までは割れを発生せず200℃以上で割れが認められる。230℃, 1 atm H₂S条件でのAlloy Aに生じた割れの形態をPhoto1に示す。割れは粒内割れである。同様に、Alloy Bは200℃, Alloy Cは230℃まで割れを生じず、Alloy D, Eでは300℃でも割れを生じない。10 atm H₂S条件では、1 atm H₂S条件よりも割れが発生する温度は低くなり、Alloy Bでは200℃以下、Alloy CおよびDでは250℃, Alloy Eでは300℃であった。1 atm H₂S条件ではNi含有量が等しいAlloy CとAlloy Dで割れを生じる温度に差がある。一方10 atm H₂S条件では等しくなっている。1 atm条件下でAlloy Cには孔食が生じており、割れも孔食を起点としている場合があった。Fig.4に割れの限界温度に与えるNi含有量の影響を示す。Ni量が増大するとともに限界温度は高くなっている。また、H₂S分圧が高くなると割れの限界温度はやや低くなっている。

3. 2 分極測定結果

Fig.5に3% NaCl溶液中におけるAlloy Cの分極挙動に与える雰囲気ガスの影響を示す。いずれの雰囲気においてもAlloy Cは不動態域で電流が立ち上がり孔食を生じている。N₂ガス雰囲気では

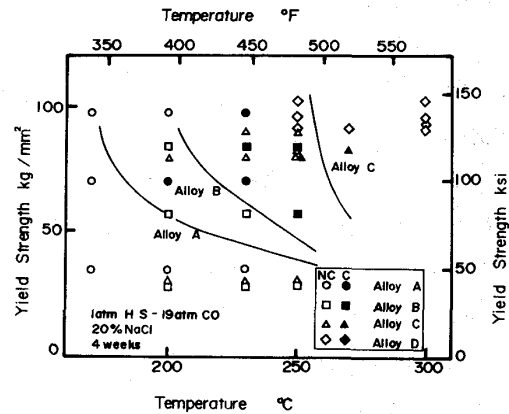


Fig.2 Effect of temperature and yield strength on cracking resistance of high Ni austenitic alloys.(1 atm H₂S)

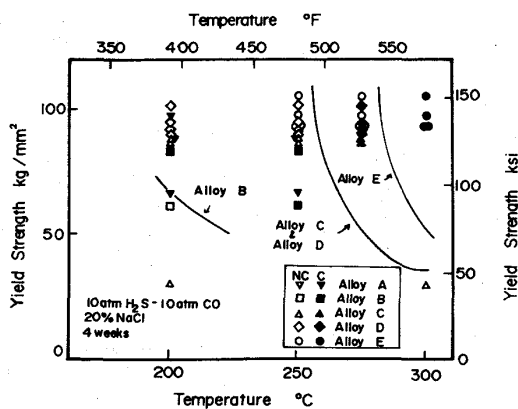


Fig.3 Effect of temperature and yield strength on cracking resistance of high Ni austenitic alloys.(10 atm H₂S)

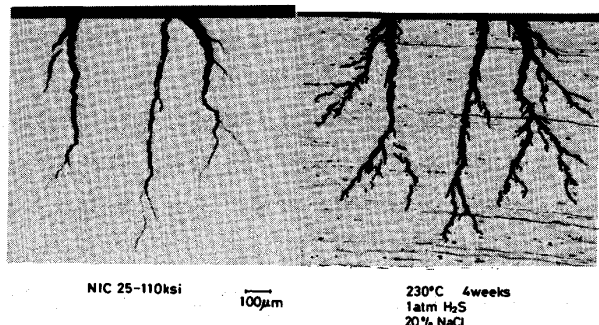


Photo1 Crack morphology of Alloy A.

は腐食電位は-700mV v.s. Ag/AgCl 付近にあり孔食電位は-200mV 付近にある。CO₂ ガスを導入すると、腐食電位は貴な方向に移動し、孔食電位も貴な方向へ移動する。活性態のアノード電流、カソード電流は増加する。1 atm H₂S - 9 atm CO₂ 条件では、腐食電位は N₂ ガス条件とほぼ等しく、孔食電位は卑な方向に移動する。活性態のアノード電流は実験した3条件のなかではもっとも大きい。このように、H₂S および CO₂ は、腐食を促進する作用がある。しかし、H₂S は孔食電位を低下させ、不動態の安定性を損うのに対し、CO₂ にはそのような作用はない。

高温水中で測定した孔食電位に与える H₂S の影響を Fig. 6 に示す。孔食電位は常温の食塩水中での測定と同様にパラメータ Cr+3Mo で整理することができる。H₂S が存在する場合は存在しない場合よりも孔食電位は卑な方向へ移行するが、いずれも上記パラメータに対して直線関係を得ることができる。

4. 考察

4. 1 高Ni合金の耐食性に与える H₂S の影響

分極測定の結果によると塩化物環境における H₂S の存在は高合金の不動態の安定性に大きな影響を与え孔食電位を低下させる。また、活性態の溶解電流を増加させ、不動態の生成あるいは再不動態化を阻害する。これらのことから、H₂S は高Niオーステナイト合金の耐SCC性や耐孔食性に悪影響を与えるものと予想される。浸漬試験やC-リング試験の結果はこの推定を裏付けるものである。

孔食電位は H₂S が存在すると卑な方向へ移行する。これは Alloy C だけではなく他の合金にも認められる。しかし、以前にも報告したように H₂S の作用は塩化物と共存するときだけに観測される³⁾。したがって、H₂S が存在するときも、不動態皮膜の崩壊は、塩化物によって引き起され、H₂S はこの過程を促進しているものと思われる。

オートクレーブ中における電位測定の結果によると腐食電位は酸化剤のない H₂S 環境では孔食電位を超えることはなく、不動態が Break through することによって孔食が発生する可能性は小さく、他の孔食発生機構を考える必要がある。一つの可能性として、硫化物皮膜の作用が考えられる。FeS や NiS はかなり卑な電位でも安定であり、腐食電位付近でも生成し得る。硫化物皮膜の生成、崩壊によって孔食が発生することが考えられる。

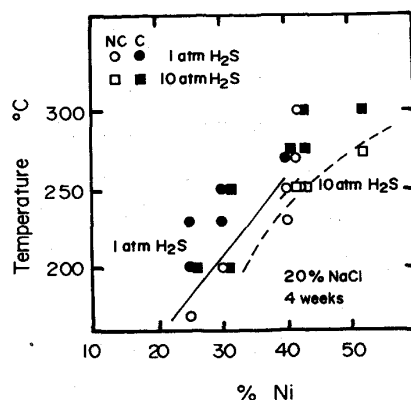


Fig.4 Effect of Ni content on cracking resistance in H₂S environments

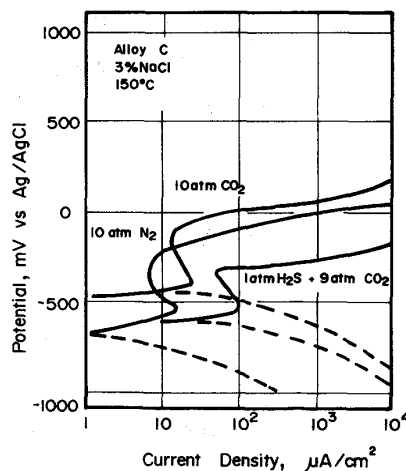


Fig. Effect of CO₂ and H₂S on the polarization behavior of Alloy C

4. 2 H₂S環境における耐食性に与える合金元素の影響

耐SCC性に最も寄与する添加元素はNiである。高Niオーステナイト系合金のH₂S環境における割れ限界温度はNi含有量だけで決定される。Cリング試験の結果によると、Alloy Cは1 atm H₂S, 270℃で孔食を起点として割れを生じている。一方、同じ42%合金であるAlloy Dは孔食の発生もなく割れも生じていない。これはAlloy Cは、270℃の1 atm H₂S条件下で平滑面から割れを生じるほどSCCに対する感受性が高くはないが、耐孔食性は十分でなく孔食が発生しそこから割れを生じたものと思われる。一方、Alloy Dに孔食が生じていないのは、Moが孔食の発生を防止する作用を有しているためと考えられる。電気化学測定の結果では、酸化剤のないH₂S環境における耐孔食性に対するCr, Moの効果は必ずしも明確ではなかったが、上記の結果はこのような環境においてもMoが耐孔食性に有効であることを示している。

このことから、Moは合金の耐孔食性を改善することを通じて耐SCC性を改善する効果を持っていると考えられる。Crについても同様の効果を有しているものと推定される。

5. まとめ

分極測定の結果から、塩化物環境におけるH₂Sの存在は高Niオーステナイト合金の不動態の安定性を阻害し、活性態のアノード電流を増加させることにより不動態の生成を阻害する。これらの作用は、材料の耐孔食性、耐SCC性を劣化させる。

浸漬試験結果およびCリング試験結果はこのような考え方を示持するものである。

H₂S環境における孔食は不動態のBreak throughによるものではなく、他の機構によるものである。一つの可態性として硫化物皮膜の作用が考えられる。

H₂S環境における耐SCC性は基本的にNiの含有量で決定される。Moは耐孔食性を向上させることを通じて耐SCC性の改善に寄与する。

参考文献

- 1) A.I. Asphahani, CORROSION/80 paper No.12 (1980)
- 2) K.Masamura, M.Handa, H.Kamimura, M.Tanimura, I.Matsushima, Proceedings of the third international conference of steel rolling. p613 (1985) Tokyo
- 3) K.Masamura, S.Hashizume, J.Sakai, T.Ono, I.Matsushima, CORROSION/84 paper No.292 (1984)

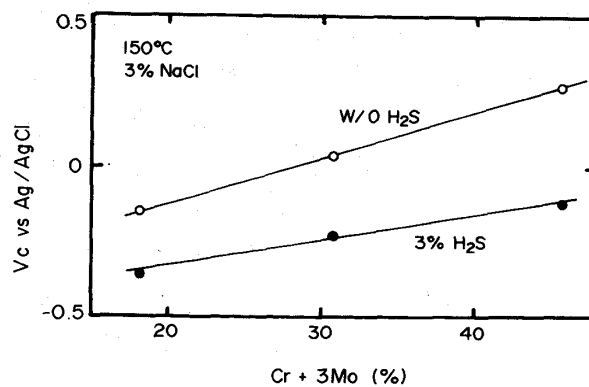


Fig.6 Effect of Cr and Mo on pitting potential of high Ni austenitic alloys in high temperature solution