

討25 油井環境における高合金の使用限界条件の設定

新日本製鐵(株)

鋼管研究センター

伝宝幸三, 宮坂明博, 小川洋之

特別基礎第三研究センター

橋本 操, 佐藤栄次, 村田朋美

1. はじめに

油井環境の苛酷化に対応して高耐食合金の使用量が増加する傾向にある。種々の高耐食合金を効率よく使用するためには、使用環境に対応した材料の選択が必要であり、そのためには適切な評価基準の設定が必要である。

通常、一定の環境で材料が使用される場合、その環境における fatal damage を与える腐食形態に対する耐食性を評価することにより、その材料の使用性能を評価することが可能である。しかし、油井環境の場合は、広い範囲にわたる H_2S 分圧、 CO_2 分圧、温度、pH、 Cl^- イオン濃度を包括し、fatal damage を与える腐食形態が一定でないために一義的な評価基準を設定することは困難である。

従来、高合金の使用限界を決定するために用いられてきた方法は、高温高圧オートクレーブ中で腐食試験および SCC 試験を行い、所定の腐食速度（たとえば $0.05 \text{ mm/y}^{1)}$ 以下になるとともに SCC を生じない環境領域を求めるものである^{2,3)}。しかし、前者では全面腐食か孔食かといった腐食形態と関係づけた criterion とはなっておらず設定値の根拠が必ずしも明確ではない。また後者では応力の負荷方法や環境の設定方法等の試験方法によって結果が変化するために信頼性の低いものとなっている。

以上のように高合金の耐サワーガス特性の評価については、いまだ確立されたものとはなっていないが、高合金の持つ特徴（たとえば不動態化皮膜）を利用した基準を検討することが適正であろう。そこで本報においては自己不動態化能を基準として H_2S 環境において発生する腐食形態を分類し、材料の使用性能を予測する方法について検討した結果を報告する。

2. 実験

不動態皮膜の生成と破壊に関して主として次のような実験を行った。

- 1) Depassivation pH (pH_D) : 試料の作用面積は 1 cm^2 とし測定前に 60°C 、50% H_2SO_4 中で大気生成皮膜の除去を行い、 25°C 、20% $NaCl + Ar$ 脱気または H_2S 飽和水溶液中に浸漬し、24 時間後の浸漬電位と試験液の pH の値を pH-電位図としてプロットした。
- 2) 定電位アノード酸化 : $E = -0.2 \text{ V vs SCE}$ で 1min 不動態化後、 $i = 10 \mu\text{A/cm}^2$ で定電流アノード酸化を開始し、その後の電位変化を測定した。
- 3) Self-activation time の測定 : Ar 環境中で $E = +0.4 \text{ V}$ 、60 min 酸化後、 H_2S バブリングを行い open circuit での電位が急激に降下するまでの時間を測定した。
- 4) 孔食電位の測定 : 25°C の $10^{-4} \text{ NHCl} + NaCl + H_2S$ 溶液中で孔食電位の測定を行った。
- 5) 浸漬試験と割れ試験 : 高温高圧 H_2S 環境中で浸漬試験および 4 点曲げ試験を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 不動態皮膜の形成

高合金鋼の不動態化能は Depassivation pH (pH_D) を用いて相対的に評価することが可能である。SU S316L および In 625 の pH_D に及ぼす H_2S の影響を Fig. 1 (a) および (b) にそれぞれ示した。SUS316L の H_2S 環境中での pH_D は、 Ar 環境中での pH_D に比べて高くなっており、 H_2S の存在によって不動態化能が低下することが示されている。しかし、 pH_D の測定において、前述のように初期の表面状態は活性であるので、 H_2S が存在する環境下でも高合金鋼が自己不動態化する事がわかる。また、 H_2S 環境においても高耐食性を示す In 625 では、 pH_D に対する H_2S の影響が小さい。

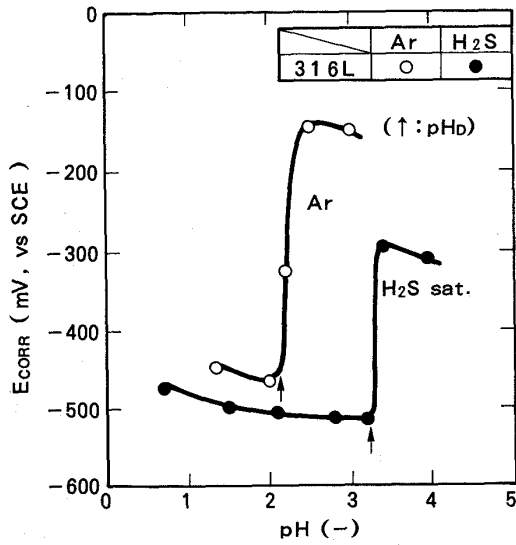


Fig. 1-(a) Effect of H₂S on Depassivation pH (pH_D) of SUS 316L

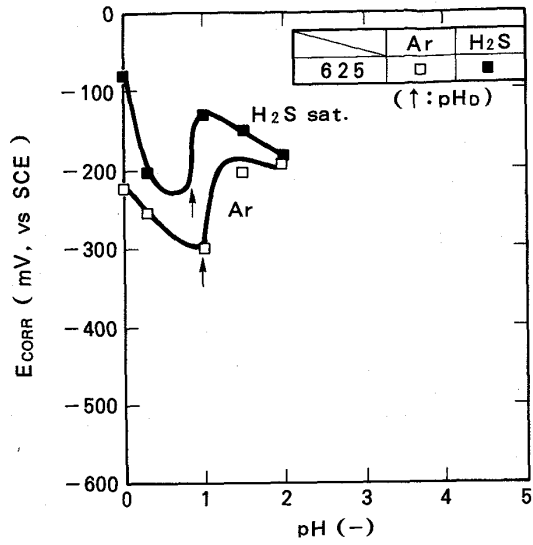


Fig. 1-(b) Effect of H₂S on Depassivation pH (pH_D) of In 625

Fig. 2 には Ar 環境, 1 atm H₂S 飽和および 0.1 atm H₂S 飽和環境における pH_D と合金成分との関係を示した。どの合金成分値の場合においても pH_D に及ぼす H₂S の影響は同じ傾向を示しており, (Cr+3Mo+0.5Ni) の値が約 80 になると, どの環境においても pH_D は 1 以下となり耐食性が向上している。

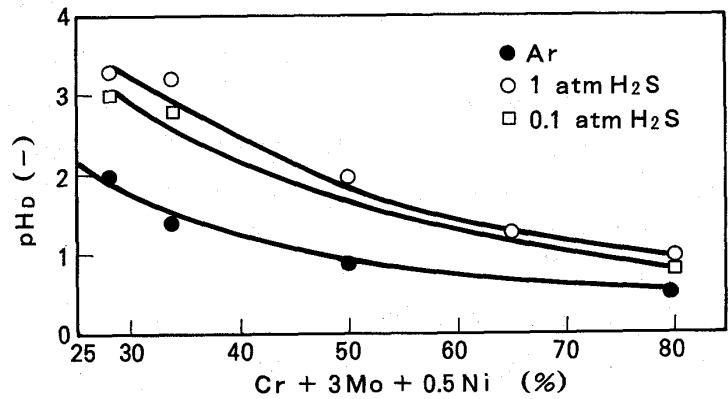


Fig. 2 Relationship between pH_D and (Cr+3Mo+0.5Ni)

試験環境中に酸素が存在しない場合には, Passivation Accelerator は水素イオンの還元反応であると考えられるので, H₂S の有無にかかわらず pH が pH_D より高い領域での自然電位

(E_{CORR}) は, 水素イオンの還元反応: $2H^+ + 2e^- = H_2$ の平衡電位よりやや貴な電位域に存在することとなる。Fig. 3 には, Ar および H₂S 環境における環境の pH と E_{CORR} の関係を S-H₂O 系の Pourbaix-diagram とともに示した。この図から上述の議論が妥当であることが明らかである。

酸素が存在しない Cl⁻ 環境中における不動態皮膜の構造は, 主として不動態化電位に依存することが知られている。定電流アノード酸化による電位 E の電気量依存性を Fig. 4 に示した。図は E = -0.2V vs SCE で 1

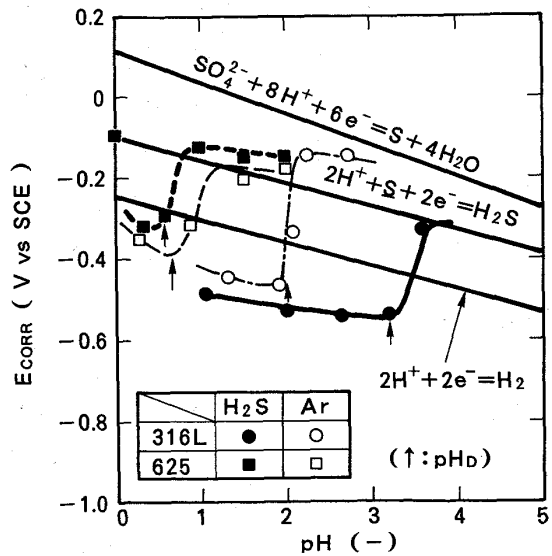


Fig. 3 Relationship between E_{CORR} and pH

分間不動態化した後、 $i = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で定電流アノード酸化を開始した直後からの電位変化を測定した結果である。Ar 脱気および H_2S 飽和のどちらの場合にも電位は電流量と直線関係にある。また、どちらの場合にも E_{crit} を境として二直線となっているが、これは E_{crit} を境として皮膜組成、および皮膜成長機構が異なることに起因している。皮膜形成までの直線の勾配は H_2S が飽和した環境では小さく、 H_2S による皮膜溶解速度が増大し、皮膜の形成効率が低下していることがわかる。

一方、皮膜形成後の直線の勾配は Ar 脱気の場合も H_2S 飽和の場合もほぼ等しく皮膜の形成機構すなわち、皮膜の構造は H_2S の影響は受けていないことが示されている。

3.2 不動態皮膜の破壊

一般に不動態皮膜の破壊は、Fig. 5 に模式的に示したように、還元型 breakdown (a) と酸化型 breakdown (b) の二種類に分類される⁵⁾。還元型 breakdown の場合は不動態皮膜が全体として溶解し、いつかは消失するタイプの皮膜である。一方、(b) に示された酸化型 breakdown では、健全な皮膜のうち、部分的に何箇所かが溶解するが、他の部分の皮膜は依然として健全性を有するタイプの皮膜である。

不動態皮膜の溶解速度を評価する一つの手段として self-activation time⁵⁾ の測定があるが、その一例を Fig. 6 に示した。この図は Ar 飽和溶液中で形成された不動態皮膜を H_2S の存在する環境中で自動還元するのに必要な時間を示している。

不動態皮膜の還元型 breakdown は H_2S によって加速されることがわかる。不動態が保持されない環境すなわち、 pH_D より pH が低い環境におかれたとき、不動態皮膜は還元型 breakdown を起こすが、pH が pH_D より高い環境にある場合には、Fig. 1 に示したように、 H_2S が存在しても不動態皮膜は保持される。このような環境においては、還元型 breakdown は発生せず、酸化型 breakdown が発生

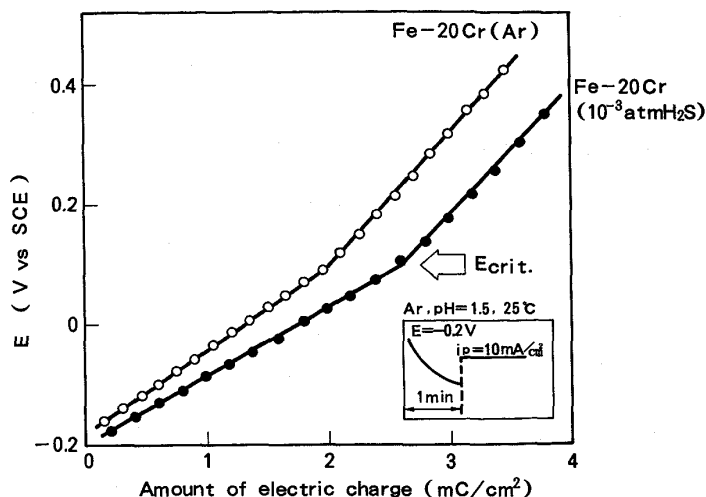


Fig. 4 Growth of passive film by potentiostatic anode oxidation

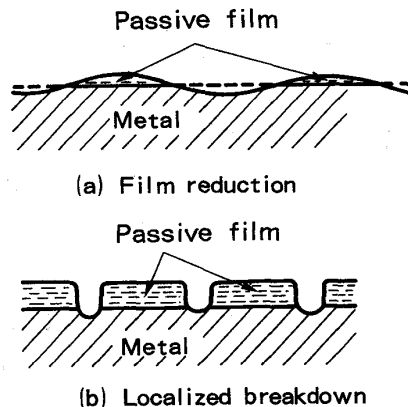


Fig. 5 Typical types of breakdown of passive film

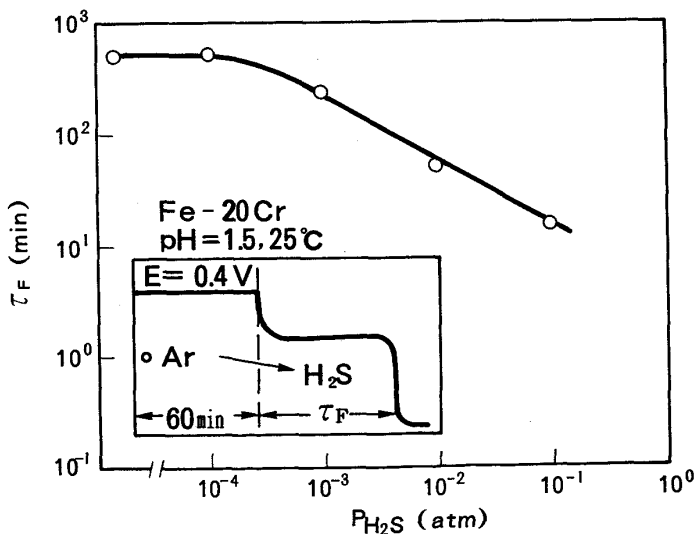


Fig. 6 Dependence of τ_F on $P_{\text{H}_2\text{S}}$

すると考えられる。

この酸化型 breakdown の一形態である孔食発生に及ぼす Cl^- および H_2S の影響を Fig. 7 に示した。酸化型孔食領域の孔食電位は H_2S の影響は受けて、主として Cl^- イオン濃度に依存している。この事実は H_2S による皮膜厚の減少がそれほど著しくないことを意味している。

さらに H_2S 濃度が上昇すると皮膜厚はさらに減少し局部的にきわめて弱い皮膜になるとともに、この弱い皮膜は Cl^- イオンにより容易に破壊される。従って孔食が生成し、 H_2S による活性溶解が進行すると考えられる。

以上のように、孔食電位はある H_2S 分圧の値を境として2つの領域に分かれ、 H_2S が存在するために不動態皮膜が変化するとともに Cl^- イオンによって不動態皮膜の破壊が起こりやすくなることがわかる。

3.3 腐食形態と使用限界

前述の検討結果を総合すると、材料が使用可能な環境の範囲は、少なくとも pH が pH_D より高い領域に設定することが妥当であろう。

pH_D は環境の H_2S 分圧と温度との影響も受けて変化するので、それに対応して腐食形態も変化する。Fig. 8 は環境条件 (P_{H_2S} , T) と腐食形態の関係を示しているが、環境が厳しくなるにつれ、腐食形態は、不動態 → 孔食 → 割れ と変化していることがわかる。

4. まとめ

以上に述べたように、 pH_D を指標とした自己不動態化能を基準とすることによって使用環境に応じた材料選択あるいは材料の使用限界の設定が可能であると考えられる。

<参考文献>

- 1) A. Ikeda, T. Kudo, Y. Okada, S. Mukai and F. Terasaki : Corrosion '84, No. 206 (1984).
- 2) I. Matsushima, T. Shimada, Y. Ishizawa, K. Masamura, J. Sakai and M. Tanimura : Corrosion '85, No. 233 (1985).
- 3) J. Oredsson and S. Bernhardsson : Corrosion '82, No. 126 (1982).
- 4) 伝宝, 宮坂, 小川: 鉄と鋼, 71, S1324 (1985).
- 5) G. Okamoto : Corrosion Sci., 13, 471 (1973).

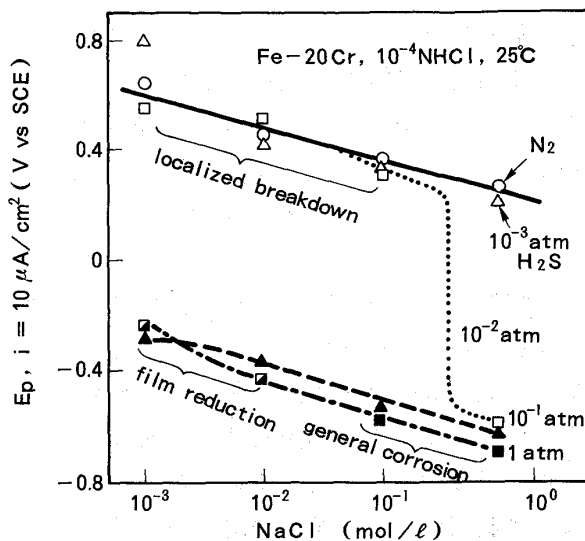


Fig. 7 Effect of Cl^- ion concentration and P_{H_2S} on pitting potential

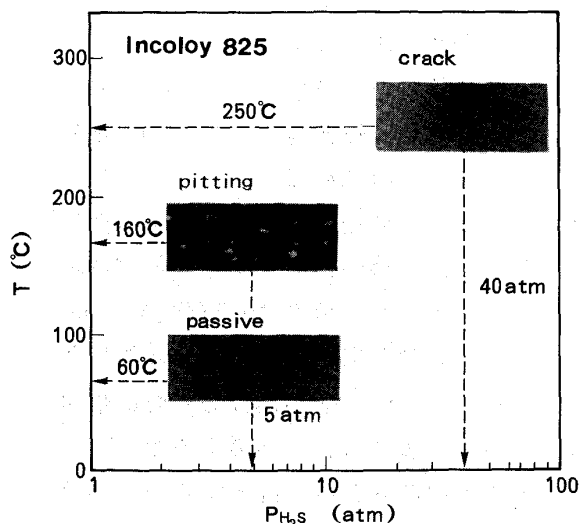


Fig. 8 Relationship between types of corrosion and environmental conditions