

討26

H₂S-CO₂-Cl⁻環境におけるオーステナイト合金の耐食性に及ぼす合金元素の影響

(株)神戸製鋼所 材料開発センター ○泊里治夫 中山武典 藤原和雄
鉄鋼生産本部 浜田汎史

1. 緒言

近年、石油資源の枯渇化に伴ってH₂S、CO₂、Cl⁻を多量に含む高深度油井の開発が進められつつあり¹⁾、これらの苛酷な腐食環境用の高強度耐食材料として冷間加工等により強度を高めたCr、Ni、Mo量の高いオーステナイト合金が有望視されている。それら腐食性の強い油井でのオーステナイト合金の耐食性上の問題点には、約300℃までの高温環境下でのWeight Loss Corrosionや応力腐食割れおよび低温環境下での水素脆性があり、各々の形態の耐食性に及ぼす合金元素の影響については数多くの報告があるが、^{2)~5)} 常温から300℃までの耐食性を同時に兼ね備えた合金設計を厳密に行った例は見当らない。

そこで著者らは、上記酸性油井環境用として高強度で高耐食性を有し、且つ経済性に優れたオーステナイト合金を開発する目的で、H₂S-CO₂-Cl⁻水溶液中における耐隙間腐食性、耐応力腐食割れ性および耐水素脆性に及ぼす合金元素の影響について調べると共に、それら耐食性と生成した表面皮膜との関連について考察を行い、それらの結果に基づいて合金設計を行ったので以下に報告する。

2. 実験方法

供試材の化学組成をTable 1.に示す。試験片は全て、真空溶解→熱間鍛造→熱間圧延→溶体化処理→冷間圧延(0, 15, 25, 40%)→機械加工の過程により作製し、実験に供した。

隙間腐食試験は22^w×50^l×2^tmmの試験片にテフロン製治具により隙間を附与したものを脱気した25% NaCl水溶液に浸漬し、室温下で17atmのH₂S、10atmのCO₂の両者と平衡させた後これを150, 200, 250, 300℃の試験温度に昇温し、2週間保持した。腐食速度は浸漬前後の重量減より求めた。これらの試験はTi内張5ℓオートクレーブを用いて行った。

応力腐食割れ試験はUバンド法(試験片: 15^w×65^l×2^tmm)およびSSRT法(試験片平衡部: 2^w×15^l×2^tmm)により実施した。前者では前記環境中に2週間浸漬し、後者では歪速度1.1×10⁻³~1.1×10⁻⁶/secで試験片が破断するまで引張ることにより行った。Uバンド法の評価は試験片の長手方向断面を光学顕微鏡で観察して得た最大割れ深さで、またSSRT法の評価は試験後試験片破面のSEM観察から求めた破面率および腐食試験液中とArガス雰囲気中における最大応力比および破断伸び比により行った。

水素脆性試験は、Uバンド試験片に炭素鋼を電氣的に接触させたものをNACE TM-01-77溶液中に2週間浸漬することにより行った。評価はUバンド法による応力腐食割れ試験と同様、最大割れ深さにより行った。

表面皮膜解析は、250および300℃の17atm H₂S-10atm CO₂-25% NaCl水溶液中に2週間浸漬した22^w×50^l×2^tmmの試験片表面に形成された皮膜の構造をX線回折により同定することにより行った。

Table.1 Chemical composition of materials tested

Alloys	%	Chemical Compositions (%)				
		C	Cr	Ni	Mo	Others
Austenitic Stainless Steels	A1	0.014	24.8	19.0	3.09	N:0.30
	A2	0.013	18.9	22.6	5.20	N:0.19
	A3	0.021	20.9	23.3	5.55	N:0.21
High Nickel Alloys	H1	0.015	21.9	29.8	5.12	Cu:2.01
	H2	0.015	26.7	31.2	3.41	Cu:0.98
	H3	0.022	22.0	39.7	4.50	Cu:2.00
	H4	0.014	22.0	39.9	6.83	Cu:1.99
	H5	0.008	22.4	40.7	3.00	Cu:2.00
	H6	0.025	24.8	40.9	5.45	Cu:1.47
Nickel Base Alloys	N1	0.012	21.6	45.6	6.44	Cu:1.96
	N2	0.017	24.6	49.8	5.88	Cu:1.06
	N3	0.052	19.2	51.8	3.05	Nb:4.95
	N4	0.018	21.0	Ba1.	8.84	Nb:3.44
	N5	0.033	15.0	Ba1.	15.3	W:2.77
Cobalt Base Alloy	C1	0.008	19.9	35.1	9.42	Ti:0.65

3. 実験結果

3-1 耐隙間腐食性

250°Cの25% NaCl-10 atm H₂S-10 atm CO₂ 水溶液および300°Cの25% NaCl-17 atm H₂S-10 atm CO₂ 水溶液中における各合金の腐食速度をCr+3Mo量との関係で整理した結果をFig.1に示す。250°Cの場合、腐食速度はCr+3Mo量の増加と共に低下し、Cr+3Mo ≥ 40%でその効果は飽和する傾向を示した。一方、300°Cでの結果は250°Cでの傾向とはほぼ一致したが、Cr+3Mo ≥ 40%の場合でもCr < 20%の合金 (N5, C1)は高い腐食速度を示した。それに対して、Cr+3Mo量が30~40%合金ではNi > 30%の合金 (H2, H3, H5)は、かなり低い腐食速度を示し、Cr量との兼ねでNiも有効であることを示唆している。

また、150および200°Cの場合はいずれも250°Cと同様の傾向であったが、腐食速度の絶対値が小さく問題とならないものであった。

以上のように、250°Cまでの環境温度ではCr-Ni-Mo・オーステナイト合金の耐隙間腐食性はNi含有量にはそれほど影響されず、ほぼCrとMo量によって決定されるが、300°Cの環境温度ではCr+3Mo ≥ 40%で且つCr ≥ 22%およびNi ≥ 30%が耐隙間腐食性改善のために必要であることが判った。

3-2 耐応力腐食割れ性

15, 25および40%の冷間加工を施した各合金の応力腐食割れ (以下SCCと略す) 感受性に及ぼす環境温度の影響をUベンド法により調べた。150, 200および250°CにおいてはNi < 24%であるA1, A2およびA3はいずれの加工率においても試験片を貫通する割れを生じたが、Ni > 29%の合金はいずれの加工率においても割れは認められなかった。一方、環境温度が300°Cとなると、Fig.2に示すように、H2, H6およびN2以外の合金は冷間加工率の増加に従い、SCCを生じた。すなわち、Ni(+Co)+3Mo > 40%で且つ、Cr ≥ 24%を満たす合金がSCC感受性を示さず、一方Ni > 45%の合金でもCr ≤ 22%のものはSCC感受性を示し、特にN5およびC1のNi基合金やCo基合金のSCC感受性が高かった。

次に、同じ条件の環境中で、SSRT法による検討を行った。Fig.3は4種 (A3, N1, N4, N5)の合金の40%冷間加工材について、250および300°Cの17 atm H₂S-10 atm CO₂-25% NaCl水溶液中で得られたSCC感受性をNi+3Mo量との関係で示したものである。この図より明らかなように、SSRT法では250および300°Cの場合共Ni+3Mo量の多い程SCC感受性が低減し、Uベンド法とは異った傾向を示した。

3-3 耐水素脆性

15, 25および40%の冷間加工を施したものとそれらに250°C×1000 hのagingを施した各合金の水

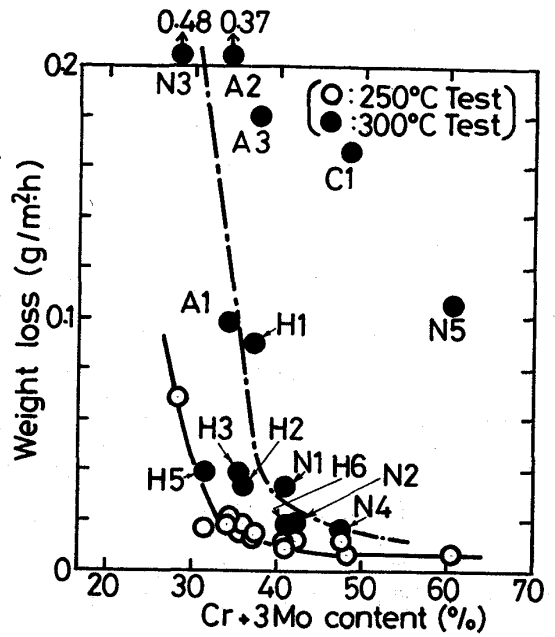


Fig.1 Relationship between Cr+3Mo content and weight loss in 250 and 300°C, H₂S-CO₂-Cl⁻ solutions.

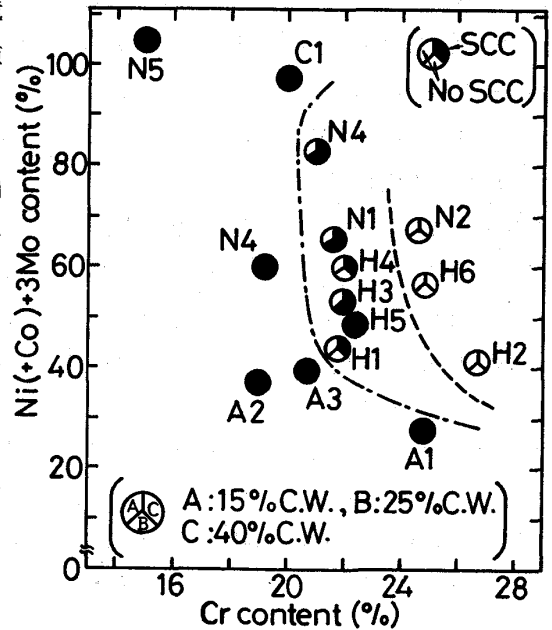


Fig.2 Effects of alloying elements on SCC susceptibility of high nickel alloys. (U-bend Test)

素脆性感受性を調べた。15%冷間加工材ではいずれも水素脆性を示さなかったが、更に aging を加えた場合には N5 および C1 の Ni 基合金および Co 基合金に割れが認められた。25%冷間加工材では aging の有無に関らず N5 および C1 の合金が割れを生じた。一方、40%冷間加工材では aging の有無に関らず、Fig.4 に示すように、N5 および C1 の他に N3 および N4 の合金にも割れが生じた。

これらの結果が示すように、水素脆性感受性は冷間加工率と共に高まり、aging により更に加速されるが、本試験での最も厳しい条件下においても、Fig.4 に示したように、Ni < 50% あるいは Fe > 20% を満足する合金は水素脆性を示さないことが判った。

4. 考 察

4-1 腐食生成表面皮膜と耐食性

高温環境下における耐隙間腐食性および耐 SCC 性に及ぼす上記合金元素の作用機構を考察するために、250 および 300°C の 17 atm H₂S - 10 atm CO₂ - 25% NaCl 水溶液中で生成した皮膜を X 線回折により解析した結果を Table. 2 に示す。250°C では、Cr ≤ 22% の合金では Cr₂O₃ と NiS から成っているが、H6 合金 (Cr : 24.8%) では Cr₂O₃ のみであった。H. Miyuki⁶⁾ は、200°C の 10 atm H₂S - 20% NaCl 水溶液中での高 Ni 合金の腐食生成皮膜は Cr ≤ 25% の合金では外層の Ni 硫化物、内層の Cr 酸化物、Cr ≥ 25% の合金では Cr 酸化物単独層からなることを報告しており、また M. Sakakibara⁷⁾ も 225°C までの環境温度下において同様の結果を報告しており、上記 250°C の結果と一致する。一方、300°C では、24.8% Cr 含有合金以外はいずれも NiS の量が増加すると共に、MoS₂ の生成も認められ、N5 (15Cr - 60Ni - 15Mo) 合金はそれら硫化物が最も多量に認められた。

以上の結果より、250°C までは Cr₂O₃ 皮膜の耐食性により耐隙間腐食性が決定されるため、Cr₂O₃ 皮膜の耐食性をより高める Cr, Mo 量の増加が耐隙間腐食性改善に大きく寄与し、そのた、Ni の効果が現われないものと考えられる。

一方、耐 SCC 性に対しては U ベンド法および SSRT 法共に、Ni が有効であったが、これは Ni が応力負荷の下での Cr₂O₃ 皮膜の破壊、すなわち新生面での溶解速度を低くするためであると推察される。

一方、300°C では耐隙間腐食性の改善には Cr が非常に有効であると共に Ni の効果もあったが、これは

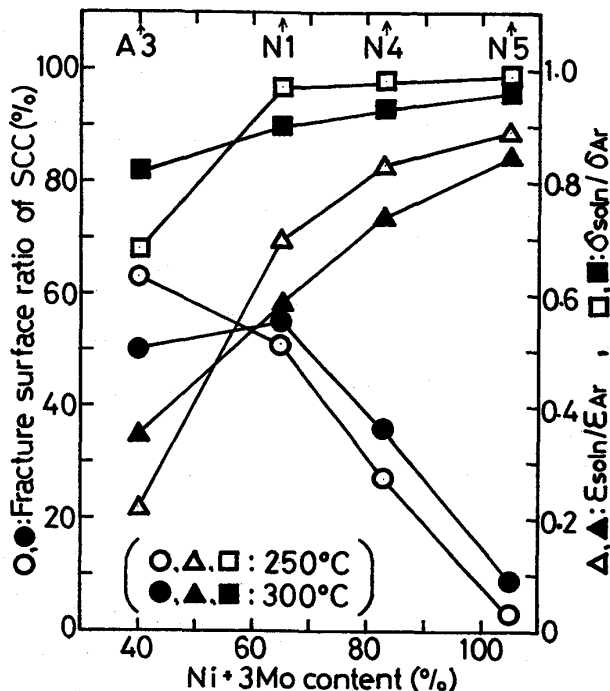


Fig.3 Effect of Ni + 3Mo content on SCC susceptibility of high nickel alloys. (300°C, SSRT Test. $\dot{\epsilon} = 1.1 \times 10^{-6} \text{sec}^{-1}$)

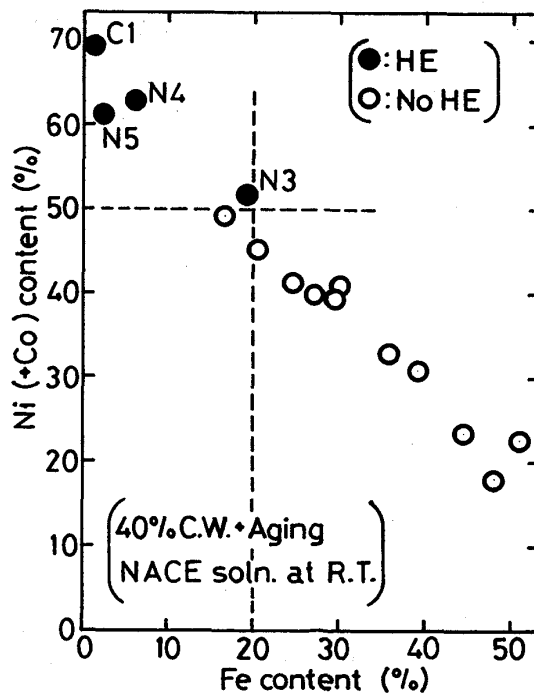


Fig.4 Effect of Ni + Co and Fe content on hydrogen embrittlement susceptibility. (40% C.W. + Aging NACE soln. at R.T.)

Cr₂O₃の耐食性にNiS
やMoS₂の保護性が加
わるためと思われる。
しかしながら、Cr量の
少ないN5合金では比
較的高い腐食速度を示
したことから、それら
硫化物の保護性はかな
り弱いことがうかがわ
れる。また、耐SCC

Table.2 X-ray diffraction analysis of corrosion film

Alloys			250°C Test			300°C Test			
%	Main Elements (%)			Compositions			Compositions		
	Cr	Ni	Mo	Cr ₂ O ₃	NiS	MoS ₂	Cr ₂ O ₃	NiS	MoS ₂
A3	20.9	23.3	5.55	++	+	—	++	++	+
H5	22.4	40.7	3.00	+++	+	—	++	++	+
H6	24.8	40.9	5.45	+++	—	—	+++	—	+
N6	15.0	(60)	15.3	+	++	+	+	+++	+++

+++ : Strong, ++ : medium, + : weak, — : not detected.

性に対してはUベンド法ではCrが最も有効であり、Ni, Moも有効であったのに対してSSRT法では250°Cと同様Niが支配的であったが、これはUベンド法では歪速度が充分低いためにCrの新生面再不働態化速度の速進効果に大きく依存し、Ni, Moは硫化物として生成する分だけ、新生面溶解速度の低下に対する効果が失われるためであるのに対して、SSRT法では歪速度が速いのでNiの新生面溶解速度の低減効果が支配的に作用しているものと考えられる。

4-2 合金設計

以上の検討結果より、高温高压のH₂S-CO₂-Cl⁻環境下での耐隙間腐食性を改善するためには、Cr+3Mo ≥ 40%で且つCr ≥ 22%およびNi ≥ 30%を満足させること、耐SCC性を改善するためには、Ni(+Co)+3Mo ≥ 40%で且つCr ≥ 24%を満足させることおよび耐水素脆性を改善するためには、Ni ≤ 50%あるいはFe ≥ 20%を満足させる必要のあることが明らかとなった。

それら耐食性を同時に満足させ、且つ機械的性質、経済性等を考慮して、高深度酸性油井用オーステナイト合金として25Cr-40Ni-5Mo系合金を設計し、優れた特性を有することを確認した⁸⁾。

5. 結 言

- ① 高温高压のH₂S-CO₂-Cl⁻水溶液中におけるオーステナイト合金の耐隙間腐食性は250°Cまでの環境温度ではCr+3Mo ≥ 40%を満足することによって維持されるが、より高温高压H₂S分圧下では、更にCr ≥ 22%およびNi ≥ 30%を同時に満足させる必要がある。
- ② 同様に、耐SCC性は250°CまではCr+3Mo ≥ 40%を満足すれば良いが、より高温高压H₂S分圧下では、更にNi(+Co)+3Mo ≥ 40%で且つCr ≥ 24%を同時に満足させる必要がある。
- ③ 低温下での水素脆性に対しては、Ni ≤ 50%あるいはFe ≥ 20%を満足させることにより、40%冷間加工+250°C × 1000hのaging処理を施した場合でもその感受性を示さなくなる。
- ④ 上記耐食性を同時に兼ね備えたオーステナイト合金として、25Cr-40Ni-5Mo系合金を成分設計した。

(参考文献)

- 1) 例えば、R. McNally: Petroleum Engineer International, March, (1978), p. 19
- 2) 例えば、J. Oredsson and Bernhardsson: Materials Performance, 22, (1983), p. 35
- 3) M. Watkins and J. B. Grear: Journal of Petroleum Technology, June, (1976), p. 698
- 4) A. I. Asphani: CORROSION/80 Conference, paper No. 12, (1980), Chicago
- 5) R. D. Kane et. al.: Corrosion, Vol. 33, No. 9 (1977), p. 309
- 6) H. Miyuki et. al.: CORROSION/84 Conference, paper No. 209, (1984), New Orleans
- 7) M. Sakakibara et. al.: CORROSION/85 Conference, paper No. 231, (1985), Boston
- 8) K. Fujiwara et. al.: The Third International Conference, paper No. 25-3, (1985), Tokyo