H₂S-CO₂-H₂O 系における鉄の腐食*

E. C. Greco** & W. B. Wright**

緒 言

石油鉱業や天然ガス工業では API N-80*1 高張力鋼が H₂S の影響を受けることがしばしばあった。カナダの Pincher Creek 油田、南フランス Lacq 油田、テキサスの New Hope 油田などで、高濃度の H₂S を含む凝縮ガス油層の発見された 1950 年代には、H₂S 応力腐食割れが一番重要なものと考えられていた。

H₂S によって起こった高張力鋼 (API N-80) の脆性破壊については多くの報告が見られるが、これらの破壊の際の根本的な機構に関する報告はほとんど明らかにされていない。また低濃度の H₂S による炭素鋼への影響についての報告でも、役立つものは実際には全くない。

高張力鋼が応力腐食割れと水素脆性の両方に敏感であることは経験的に知られている。筆者らも両方の型の破壊に腐食が必須の因子であると思っている。ガス凝縮井や油井には必ず若干の腐食性物質を含んでいるといわれている。概して、天然ガスはきわめて微量から、ときには経済的に採算のとれる量の H₂S まで含んでいる。H₂S は腐食と脆性破壊の両方の原因となるので、諸種の H₂S 分圧下に起こる影響と機構を究明することは当を得ているといえよう。

本報は水と CO₂ を含む系中の H₂S の鉄に対する腐食の性質を全般的に知るという考えの下に行なわれた。これが硫化物腐食の機構の決定にとって出発点となればよいと思っている。この目的に対して本報のデータは若干の前進を示している。

密閉静的試験法

この系統の試験に用いた装置を図 1 に示す。オートクレーブは 316 型不銹鋼製で、圧力 150 lb/in² で試験されたものである。腐食性物質が試験片以外の金属に接しないように珪酸ガラスの内容器を入れた。2 本のガラス支持棒を内容器に合わせて、その端から互に正しい角度で吊した。上部の支持棒から 2 枚の試験片を下げ、3 枚は下から保持した。支持棒は垂直方向に約 1/4 in 離し、絶縁性のプラスチックのスペーサーを試験片の間に置いた。内容器にはほぼ 1 l の 400 ppm NaCl 溶液を

図 1 試験用オートクレーブ

注入した*2。

ネオプレンのガスケットを使ってオートクレーブを密封した。オートクレーブ中に導入されたガスは、細孔のあるガラス管から NaCl 溶液中に放散され、そしてオートクレーブの底部近くのバルブを通して系外に出る。このバルブは金属の内壁をガラス内容器の間を導入ガスが通り易いことを確かめてつけられた。ガスは 32 cc/sec で 32 分間通気した。これは溶液中と溶液上のガスとの間が平衡に達するために必要であると考えられる。系の圧力は 1 気圧である。48 時間後にオートクレーブを開き、試験片を取り出して、洗浄、乾燥後秤量した。この試験で得たデータは重量減 (これから侵食率 mpy を求めた) および水素ふくれの頻度 (ふくれの数/in²) である。

この静的試験に用いた試験片は 12 mil の薄板から 1/2×3 in に切り出したものである。表面の調製は No. 2 のエメリーペーパーで磨き、次いで石鹼および水で洗浄し、蒸留水で洗ってから酢酸で 4 分間浸食した。蒸留水で洗浄し、水分除去後、30 分間デシケータ中で乾燥した。それから試験片を秤量し、オートクレーブ中に設置した。試験終了後、試験片を洗浄、乾燥し、腐食生成物を普通の消ゴムで除去した。さらに石鹼と水で洗浄、蒸留水で洗浄した後、30 分間デシケータ中で乾燥し、秤量した。各試験に 5 枚の試験片を用いた。

動的腐食試験法

動的試験に用いた全部が化学用ガラス製の装置を図 2 に、その写真を図 3 に示す*3)。装置には内部の排気のた

* 訳者：荒牧国次 (慶応義塾大学工学部)

** United Gas Corporation, Shreveport, Louisiana
(原文) Corrosion of Iron in an H₂S-CO₂-H₂O System.
Corrosion, Vol. 18, No. 3, 119t-124t (1962) March

*1 API N-80 鋼の公称の組成は C 0.44%, Mn 1.54%, P 0.018%, S 0.028%, Si 0.19%, Mo 0.23%

*2 400 ppm NaCl 溶液を用いたのは反応時間を短縮し、実験を迅速に行なうためである。

*3 テフロン製の試験片保持具と、蠕動ポンプ前後の塩化ビニル管は例外である。

図 2 動的腐食試験装置

図 3 動的腐食試験装置

めに予備ポンプ(A)および油拡散ポンプ(B)と、系内にガス混合物を導入するための一連の弁と圧力調節器が付いている。平衡室(D)は 4 l の Corning 反応フラスコで水浴(C)に入れてある。試験片室(F)も水浴(E)の中に存在する。平衡室の上には蠕動ポンプ(H)によって腐食性物質を循環させ、そして試験片室が真空になっているときでも平衡室へ戻せるように種々装置されている。試験を始めるときは、まず平衡室だけを用いた。2 l の蒸留水を入れた平衡室はほぼ 0.5 mmHg の圧力まで減圧してから、所定のガス混合物を満たした。溶存酸素の除去を完全にするために、この操作を 3 回繰り返した。ガスを水に飽和させるために、水を平衡室の底部から吸い上げて上部から噴霧した。2 l の水が混合ガスで飽和したときに、後述のように調製した 10 枚の試験片を試験片室に入れた。次に試験片室の部分を McLeod 真空計(J)で 50 μ Hg 以下の圧力になるまで排気した。ガス-水が平衡に達し、試験片室の圧力が 50 μ Hg になったとき、試験片室と平衡室の間に腐食液を循環させた。

腐食液は試験片上を 0.04 cm/sec の流速で流れた。この試験の温度をすべて 30°C に保った。試験は 120 時間行なわれた。濃度として 100 SCF (standard cubic feet) 当り 64~8,200 グレインの H_2S を用いた。100 SCF 当り 0~2 グレインの H_2S についてのデータも求めたかったが、この低濃度では系内を安定に保持できな

かった。

動的試験法では試験片の寸法は 1/4×3 in と小さくした。しかし一試験当りの試験片を 10 に増したので、暴露面積は一定である。これらの試験片は Ohio 州 Middleton の Armco Steel Corp. で調製した冷間圧延鉄板から切り出したもので、厚さは 19 mil である。この鉄の不純物は

C	0.018%	Si	0.004%
Mn	0.018%	Sn	0.015%
P	0.006%	Cu	0.096%
S	0.021%	合計	0.178%

である。残りの 99.822% は Fe 分析値の最大である。

これらの試験片の表面は酢酸洗浄を除いて前述の薄板と同様に調製された。酢酸洗浄の代りに 10% クエン酸アンモニウム-10% 水酸化アンモニウム中に 1 時間浸漬した。浸漬試験終了後、腐食生成物皮膜は同じ液に試験片を 1 時間浸漬して取り、消しゴムは使用しなかった。

硫化物応力割れ¹⁾

API N-80 鋼の応力割れにおよぼす H_2S 分圧の影響を測定するために、一連の簡単な試験が行なわれた。この試験に用いられた混合ガスは H_2S が 0.011 から 6.70 psia の範囲で、Tutwiler 改良法で分析した。API N-80 鋼の試験片は 8 in 管から切り取った 0.25×3×0.06 in のもので、60° の V 状の溝(試験片の厚さの 20%)が片面の短辺に平行につけられた。梁のようにした試験

図 4 硫化物応力割れ試験用の試験片荷応力保持具

片に最小降伏点の 130% の応力、すなわち 104,000 psia の荷重をかけた。この応力荷重のための保持具を図 4 に示す。試験は 72 時間行なわれた。

結 果

純 CO_2 の挙動を知るために CO_2 ガスだけを溶液中含む九つの実験を行なった。これら試験結果を図 5 の曲線に示す。これは前述の静的試験で得たもので、 H_2S がさらに存在するときの結

図 5 CO_2 分圧-腐食速度 (mpy)

果と比較するために示した。

図6~8にそれぞれ示してあるグラフは H₂S が存在するときの1気圧および3気圧静的試験および1気圧における動的試験の結果である。応力割れのデータは図9に図示してある。

図6 H₂S 分圧—腐食速度 (mpy) および 1 in² 当りの水素ふくれ発生数 (これらの静的試験は全圧1気圧で行なわれた)

図7 H₂S 分圧—腐食速度 (mpy) および 1 in² 当りの水素ふくれ発生数 (これらの静的試験は全圧3気圧で行なわれた)

図8 H₂S 分圧—腐食速度 (mpy) および 1 in² 当りの水素ふくれ発生数 (これらの動的試験は全圧1気圧で行なわれた)

標準回帰線はデータから計算した。図5, 図6~8および図9にあるグラフの曲線は計算値であり, 各点は実験値である。各式から得た相関係数は次式の変数の類似性を示している。

1) 予備試験 (図5):

$$\text{mpy} = 8.32 + 5.59 \text{ atm CO}_2$$

$$\text{相関係数: } 0.980$$

2) 静的試験, 1気圧 (図6):

$$(A) \text{ mpy} = \frac{7.6 \times 10^{-4}}{A} + \frac{3.08 (\text{H}_2\text{S 分圧})}{A} + \frac{60.01 (\text{H}_2\text{S 分圧})^2}{A}$$

$$\text{ただし } A = (5.9 \times 10^{-5}) + (\text{H}_2\text{S 分圧})$$

$$\text{相関係数: } 0.996$$

$$(B) \text{ mpy} = 4.10 + 2.62 (\text{H}_2\text{S 分圧}) - 0.10 (\text{H}_2\text{S 分圧})^2$$

$$\text{相関係数: } 0.994$$

$$(C) \text{ 水素ふくれ/in}^2 = 3.63 + 18.00 (\text{H}_2\text{S 分圧}) - 0.01 (\text{H}_2\text{S 分圧})^2$$

$$\text{相関係数: } 0.985$$

3) 静的試験, 3気圧 (図7):

$$\text{水素ふくれ/in}^2 = 24.68 + 17.59 (\text{H}_2\text{S 分圧})$$

$$\text{相関係数: } 0.823$$

4) 動的試験, 1気圧 (図8):

$$(A) \text{ mpy} = 5.59 + 2.49 (\text{H}_2\text{S 分圧})$$

$$\text{相関係数: } 0.642$$

$$(B) \text{ 水素ふくれ/in}^2 = 0.13 + 25.72 (\text{H}_2\text{S 分圧}) - 1.74 (\text{H}_2\text{S 分圧})$$

$$\text{相関係数: } 0.992$$

5) 硫化物応力割れ試験 (図9):

$$\text{応力割れのおきた試験片数/5 試験片} = 3.14 + \log (\text{H}_2\text{S 分圧})$$

$$\text{相関係数 } 0.942$$

静的試験系で絶対圧力1気圧のときに, H₂S の分圧は 0 から 6.70 psia まで変化した。H₂S 分圧が 0 から 0.00024 psia に増加すると, 腐食速度は 3.2 mpy に減少する。H₂S の分圧がこれから 0.231 psia までの間は 4.4 mpy へとわずかし増加しない。H₂S 分圧がさらに 6.70 psia まで増加すると, 腐食速度は 17.1 mpy へと増加する。0.029 psia の分圧のときに試験片に水素ふくれが生じ始める。かくして, このデータの傾向はほぼ 0.00024, 0.029 および 0.231 psia の所で変化が起こる。これらの変化は腐食生成物皮膜²⁾の物理的な状態の転移と上述のふくれの生成開始に一致している。0.00024 psia 以下では皮膜はきわめてわずかで, 灰色をしている。0.00024 から 0.029

図9 応力 104,000 psia をかけた API N-80 鋼の硫化物応力割れ

までは黒い海綿状皮膜で、試験片を紙布で拭うとききれいになる。0.029 から 0.231 までは、皮膜は黒く硬く剝離し難いが消しゴムで取り除ける。0.231 以上では、皮膜は黒く硬く、完全に除くことはほとんど困難である。しかし、腐食皮膜の除去後、試験片上に残った量は重量減に影響するほどのものではなかった。

皮膜の変化から見られるように、これらの急激な変化点で機構上の変化があると思われる。実際、 H_2S が 0 psia (100% CO_2) から 0.00024 psia に増すと、腐食速度は CO_2 支配から H_2S 支配に変化する。 H_2S が 0.00024 psia での pH は 0 psia のときの pH と同じ (約 3.0) であり、実際的には CO_2 の量も同じであるのに、腐食速度は前者では 3.2 mpy、後者では 13 mpy である。生成した硫化物皮膜の密着のために腐食が 1/4 に低下したことから、皮膜の生成が支配的な因子と思われる^{3,4)}。 H_2S の濃度が高くなるにつれて、硫化物皮膜は決定的な影響を与えるようになるであろう。

全圧 3 気圧の静的試験のデータは図 6 に明らかなように誤差が多過ぎる。それでも 1 気圧試験の 0.014~0.029 psia H_2S に相当する 0.011~0.022 psia H_2S の間で水素ふくれが起きている。1 気圧試験では腐食速度は水素ふくれが生じた後でも前と同じ値を保っている。これは水素ふくれの生成を支持する機構が腐食速度に直接関係しないことを示しているといえるのではなからうか。3 気圧試験の結果はふくれの生成がかなりの H_2S 分圧となって始まり、そして同様に進行し、同時に腐食の方は誤差が生じたという考え方を確かめ得ることを示している。

全圧が 3 気圧では 1 気圧試験のときのほぼ 3 倍の CO_2 が存在するから、腐食機構も異なったものが考えられる。 $CO_2:H_2S$ の比率が 3 倍に増えると、腐食速度を支配する皮膜生成の差異が多くなると考えてよいであろう。そして、データが分散したことの説明がこれであると考えられる。

図10 12 mil 軟鋼薄板の水素ふくれの断面の顕微鏡写真 (Nital エッチング, 200 倍を 110 倍に縮小)

図11 ガスの出たふくれ、これは試験片の厚さの約 1/3 の部分をほとんど押上げている (Nital エッチング, 200 倍を 110 倍に縮小)

図 10 および図 11 はそれぞれ 1 気圧および 3 気圧試験の際にできた代表的な水素ふくれの金属顕微鏡写真である。

動的試験は静的試験と異なった試験であるが、同じような結果が得られた。腐食速度は動的試験の方がわずかに高いが、これは腐食性物質が動くために当然であろう。この系で H_2S の分圧が 0.007 から 1.47 psia になると腐食速度は 4.2 から 7.8 mpy に変化した。皮膜の変化は 0.019 psia H_2S で記された。

皮膜の変化が起こったのと同じ H_2S 分圧 (0.019 psia) で水素ふくれが初めて現われる。 H_2S 分圧が 0.019 psia でのふくれの生成は 1 気圧静的試験での 0.029 psia および 3 気圧静的試験での 0.022 psia に比較される。

硫化物応力割れの研究から、 H_2S の分圧が 0.150 psia に達すると割れが起こり始まる。この値は前述の試験でふくれが起こり始まる最高の H_2S 濃度の 5 倍である。しかしながら、これらの二つの現象を同一の機構とみなして考えることは誤りではなからう。この結果を支持して図 9 の計算による曲線を割れのおきない 0 の値へと外挿

すると、0.021 psia H_2S の値を得る。この値はもちろん前述のふくれの開始する H_2S 分圧の結果と正確に一致する。図 12 は本報の三つの試験の各試験片の表面 (500倍) を示している。A では試験片は割れが認められない場合である。表面は微細結晶構造の薄層に所々覆われている。B では比較的大きな晶子の散乱した硫化皮膜で一様に覆われている。この場合、 H_2S 濃度は 0.948 psia で五つの試験片の内、三つまで割れた。C は 6.7 psia H_2S の場合で、試験片は大きな晶子で完全におおわれ、100% 割れた。

図 12 これは硫化物応力割れ試験の三つの状態における N-80 鋼試験片の代表的な表面である。A は不規則な微細結晶で覆われた表面、B は大きな晶子が分散している皮膜を示し、C は完全に大きな晶子で覆われた表面である

(500倍を290倍に縮小)

鉄、 H_2S 、 CO_2 および水系で、軟鋼および純鉄 (Armco 鉄) の腐食を測定し、腐食過程の特性中いくつかの興味ある点を認めた。試験法は静的試験と動的試験の二つである。静的試験は絶対気圧 1 気圧および 3 気圧で行なわれ、動的試験は 1 気圧の場合のみであった。

結 論

微量の H_2S が CO_2 -水系に加えられると、 H_2S が CO_2 に代って支配的な因子となるために腐食速度は低下する。金属表面における皮膜の物理的性質の非常に注目すべき変化が腐食現象とよく一致した。

鉄、 H_2S 、 CO_2 および水系で、軟鋼および純鉄 (Armco 鉄) の腐食を測定し、腐食過程の特性中いくつかの興味ある点を認めた。試験法は静的試験と動的試験の二つである。静的試験は絶対気圧 1 気圧および 3 気圧で行なわれ、動的試験は 1 気圧の場合のみであった。

これらの三つの試験の結果は次の点で一致した。水素ふくれが始まる H_2S の分圧はほぼ 0.02 psia である。腐食生成物による皮膜の生成とその性質の変化は各試験とも同じ H_2S 分圧で起こった。皮膜のこれらの変化が腐食速度とふくれの生成の変化と一致することから、皮膜の変化は腐食過程の機構の変化を正確に示している。硫化物応力割れはふくれの発生する H_2S 分圧に相当する分圧で起こり始めた。

文 献

- 1) 私信 Dr. J. B. Sardisco, Supervisor, Research Department, United Gas Corp., Shreveport, Louisiana.
- 2) D. C. Bond & G. A. Marsh: *Corrosion*, 6, 2 (1950)
- 3) S. P. Ewing: *Corrosion*, 11, 497 t (1955)
- 4) F. H. Meyer, O. L. Riggs, R. L. McGlasson & J. D. Sudbury: *Corrosion*, 14, 109 t (1958)

普通アルミニウム青銅の海水中における耐食性*

B. Upton**

概 要

90/10 タイプのアルミニウム青銅の耐食性は β 相から $\alpha + \gamma_2$ への共析変態が防げれば良好である。 γ_2 が存在すれば、これは α 地に対して著しく陽極性となり急激な腐食が起こる。 β 相の保持は急速な冷却速度と高マンガンによって行なわれる。ニッケルと鉄はあまり重要ではなく、またアルミニウムの効果は存在する他元素のパー

セントに依存する。しかし一般には β の維持は低アルミニウムパーセントによって行なわれる。珪素添加は容易には $\alpha + \gamma_2$ に分解しない稠密六方の κ 相を生ぜしめる。Cu-Al-Si 合金の顕微鏡組織は冷却速度にはあまり敏感ではないという結果が出た。したがって信頼性のある耐食性が容易に得られる。

序

B. S. 2032 タイプのアルミニウム青銅*1は耐食性と延性を兼ね備えたものを必要とするものに対し、また従来は高力黄銅*2が使われていた部材に代るものとして英海軍によって次第に広く用いられてきている。この合金の実用成績は一般には満足されているが、 γ_2 相の脱アルミニウム現象によるきわめて激しい腐食の例があり、これらが部材の早期の破損を生ぜしめている。

* 訳者: 佐藤純一 (東京大学工学部大学院)

** Central Dockyard Laboratory, H. M. Dockyard, Portsmouth, England.
(原文) Corrosion Resistance in Sea Water of Medium Strength Aluminum Bronzes. *Corrosion*, Vol. 19, No. 6, 204 t ~ 209 t (1963) June

*1 組成範囲, %: Al, 8.8~100; Fe+Ni, 最高 3.0; Mn, 最高 0.5; Cu, 残

*2 組成範囲, %: Zn, 36~42; Sn, 0.8~1.5; Mn, 0.2~2.0; Fe, 0.8~1.2; Al, 0.2~1.0; Cu, 残