硫化水素腐食に対する有機系インヒビターの物理的、化学的研究*

O. L. Riggs, Jr.** & F. J. Radd**

緒 言

硫化水素を含む環境では、金属表面に不溶性腐食生成物が形成される。ある環境ではその腐食生成物はほとんど影響しないか¹⁾、あるいは腐食を促進させる原因となる²⁾。硫化水素 (H_2S) を含む水素において、炭素鋼の腐食速度は時間とともに加速すると報告されている³⁾。腐食速度は腐食反応で生成される生成物の形態によるものであると結論された。普通の硫化鉄 (pyrite) は実際には減速剤といえよう。腐食速度を促進させる原因となる腐食生成物は鉄の多い硫化物 (Fe_9S_8) であることがわかった。kansite と呼ばれ、その X 線回折は ASTM X 線データファイル 7-26 にある。

これらの事実は、もし kansite の形成を防止できると、硫化水素の腐食問題は著しく減少するだろうことを示している。たとえ pyrite ができたとしても、その過程に腐食速度がより低下し、おそらく最小となるだろう。しかしながら、もし有機化学的な処理で H_2S 腐食に耐えうる膜で金属表面が十分おおわれるとしたら、腐食反応は完全に抑制されるであろう。一般に知られている有機系インヒビターの構造を考えると、まず最初にその環境に必要なものはおそらく次のようなものである。たとえば、(a) 硫酸還元バクテリア、(b) pH、(c) 塩分濃度、(d) 水対油溶解度、(e) 温度、(f) 水素脆化、(g) 潤滑性、(h) 応力腐食割れ、および (i) kansite の生成等が硫化物環境問題中の関心事であろう。

これらの問題にいかに対処するか、また、これらの解決に有機系インヒビターをいかに選ぶかがこの論文の主題である。また本論の目的の幾つかは次のような点である。

- 1) 有機系インヒビターの選択とその化学
- 2) H_2S を含む油一水、あるいは水系における軟鋼の腐食データ
- 3) 水素浸透とその影響の防止の研究
- 4) この有機系インヒビターの与える潤滑性。硫化物系掘削において一つの重要な問題である。
- 5) H_2S を含む油一水系、水系における応力腐食割れの実験結果

インヒビター

インヒビターを發展させる最大の問題点はできるだけ

多くの要求に迎合できる構造を選ぶことである。インヒビターの第一の必須事は、その環境で最も効果的に働くことである。必要に応じた溶解性がなければならない。現在の技術範囲では一つの構造ですべての腐食環境に適応されうるものは存在しない。しかし与えられた構造が特定の環境でいくつかの役目を果しうるように‘仕立てる’ことは可能である。

油田関係装置の腐食に対する硫化水素の大きな影響は古くから認識されている。そのガスは油層内に自然に存在するか、あるいは硫酸還元バクテリアの作用で発生する。腐食形態、あるいは腐食速度についての報告もある。硫化物腐食は油井から石油精製に付随した装置に広い範囲で見られる。それは硫化腐食生成物による大まかな汚れを起こすのはもちろんのこと、応力腐食割れ、脆性劣化、腐食疲労、孔食、ならびにふくれを引き起こす。一般的に見てインヒビターが対処しなければならない系列のようなものである。硫化物腐食に伴う非常にむずかしい問題であるが、必ずその適用によって取り除かれねばならない。

最初に適切な構造をさがすためにアミン類の研究に限定された。もっとも有望なものがあげられ、次いで一つ二つの理由で除外された。最後にアルキルプロピレンジアミンが選ばれた。この構造は殺菌力がすぐれ、適当な分子量と、すぐれた硫化物腐食抑制剤となる好都合な第一、第二級窒素原子の双方を有している。また、選ぶ酸（それ自身、もう一つの問題点である）と反応性に富むことである。この論文のアミン構造は次のようである。

基本構造 (1) は選んだ酸の数モルと反応して‘仕立てられる’べきであることが多くの研究からわかった。酸の種類や、使用される酸の量によってできたインヒビターは水系、油系、あるいはいかなる油一水の環境の油、水いづれの相にも選択的に使用できる。

基本アミン構造の選択と同じ程度重要なことは、反応させようとするもっとも適した酸を見つけることである。

同じ段階が酸を選ぶことにもあった。当然の考慮と少ない可能性のものの除去の後、

最後にこの腐食反応に適したすぐれた酸を見出した。o-オキシ安息香酸（一般名サリチル酸）であった。

この酸は硫酸還元バクテリアが食しない。インヒビタ

* 訳者：小林賢三（慶応大学工学部）

** Central Research Division, Research and Development Dept., Continental Oil Co., P. O. Drawer 1267 Ponca City, Oklahoma.

(原文) Physical and Chemical Study of an Organic Inhibitor For Hydrogen Sulfide Attack. *Corrosion*, Vol. 19, No. 1, 1t~8t (1963) Jan.

一効果がいかなる硫化物環境でもすぐれているように母体アミン（構造 1）を‘仕立てる’ことに成功した。

アミンと酸の反応生成物（3）は緒言で述べた物理的、化学的研究用インヒビターとして、範例に供したわけである。

実 験

腐 食

それぞれの腐食試験は他で詳報した“泡沫試験”容器中で行なった⁴⁾。試験の概略を記すと、装置は液体（3 容の 5% NaCl ブラインに対し 1 容のケロセン、あるいはブラインのみ）を収容する圧力ビンよりなる。この系の中に 1×3 in の 1020 炭素鋼帯と選んだインヒビターの適量を入れる。容器の蓋には定速の気体を供給するための気体出入管がある。気体はその系の攪拌を与える。炭素鋼帯（試験片）は研摩器で均一裸鋼表面に仕上げる。

水 質

この試験はインヒビター処理の有無の圧入水の性質を決定するために計画した。予定の圧入水にインヒビターの分散性、あるいは溶解性の程度を確かめる 目的がある。透析膜フィルターを閉塞傾向の評価に使用する⁵⁾。透析膜は約 0.45 μ の細孔を有し、直径 70 mm である。試験は窒素気流中で処理した水を用い密閉で行なった。水の 4 ft 管での一定圧をフィルターにかける。

フィルター透過率は最初の 1 分、1 時間に 3 分ごと、あるいは 2,000 cc 流水まで測定する。そのとき、流速を計算し、累積容量に対してプロットする。勾配は零点と曲線の終点との直線距離を測定して求める。その長さは横軸を測定し、そして容積に換算して読みとる。勾配はフィルターを通過した全容積で除した容積である。

電子顕微鏡研究

試験片は 1/2×3/4 in 1020 炭素鋼を用いた。各々の試験片はプラスチックをもち、段々と細いエメリーペーパーを用いてみがき、そしてアルミナで仕上げた。金属表面を 1% 硝酸メタノール溶液中で 20 秒間エッチングした後、洗浄、乾燥した。各々のインヒビターは酢酸アミルで 3:1 にうすめた。

試験片を直径 4 1/2 in、高さ 10 in の電池用器中で H₂S にさらした。H₂S ガスは気体導入管を通して 5% NaCl ブライン中に入れた。液体上部に二つの樹脂調節板を置いた。試験片を上部の調節板に固定し、ブラインの飛沫が金属と直接に接しないようにした。30 分間の最小暴露時間が比較指数として用いられた。

水素浸透

炭素鋼タンクは内径 2 in の引抜管できている。長さ 5 5/8 in に切断し、厚さ 0.020 in までけづった。管の両端を炭素鋼平板で蓋をした。入口を一方に作り、ガス注入管を溶接した。これで拡散水素にガスビュレットに通ずる道を与える。この系を 3% NaCl ブラインにさらす前に 15 psi 加圧し漏れを調べた。

H₂S をブラインの中へ飽和するように連続的に流す。磁気攪拌子で溶液を攪拌する。水素は薄い炭素鋼壁（H₂S 腐食の結果として）を通して拡散する。そしてその容積を経時的に記録する。インヒビターは炭素鋼タンクの腐食が始まってから添加する。

潤 滑 性

数種の試験法を用いた。それらの概略を記すと、

Timken 試験：鋼塊を 10 分間線接触を行なうように回転している円筒型の鋼輪に圧しつける。目的は焼付き現象の起こらない最大支持荷重を決定することである。

Falex 荷重試験：円筒型の棒を二つの堅い V 型の支持台の間で回転させる。漸次圧力をあげつつ、4 本の線接触を起こすように支持台が棒を圧す。沢山の摩耗が軟い棒上に発生し、その比圧力と接触面積は摩耗の進行するときも一定している。この試験は焼付きが起こる以前の最大荷重と歪力を測定する。

Falex 摩耗試験：以上のテストピースを用いて、あらかじめ選定した傷のつかない耐えうる荷重をかけ、1 時間持続する。テストピース上の荷重の大きさと摩耗の広さとは傷の幅、防加重のよみ、歪力と重量減となってあらわれる。

四球荷重試験：四つの鋼球を四面体になるように並べた。底面の三つの球を固定する。上部の球が三つの球の各々一点と接触して回転する。荷重を垂直方向にかけ、そして摩擦熱でお互の球を溶かすまで荷重を漸次増加する。

四球摩耗試験：四つの球を用い、あらかじめ傷のつかないような荷重をかけ、1 時間持続試験を行なった。下部の各々の球の荷重量と摩耗傷の直径は潤滑性をあらわす。

応力腐食割れ

応力腐食割れに供する試験片は外径 2 3/8 in 管から幅 1/4 in を切り取って作った。環は壁厚 0.150 in になるよう内外面をきれいにみがいた。1/8 in の穴 2 個を環の相対する反対側にあけた。半径 0.010 in の標準 45 度 Charpy V 型溝を 1/8 in の穴に対して 90 度の位置に深さ 0.023 in につける。そして、0.75 in の溝を V 型溝のちょうど環の反対側につける。1/8 in 穴を通したボルトをしめることで応力を環にかける。

六つの刻目の入った環をもつ各々の試験セルは各々降

伏率, 130, 100, 80, 60, 40, 20% で変形した。すべての環は N-80 型鋼で, 油焼戻し, RC 29-32 硬度に焼鈍したものである。インヒビターは二つの異なった環境, (a) 5% NaCl ブライン, (b) 5% NaCl ブラインとケロセンを用いた。有効インヒビター濃度は 250 ppm であった。

結 果

アルキルプロピレンジアミンと反応させるために 3 種類の構造の安息香酸を用いた。図 1 に反応生成物のイン

環境:
気体と流速: H_2S 0.5 l/min
 CO_2 1.2 l/min
ケロセン (1 容), 5% NaCl ブライン (3 容)
金 属: 1020 軟鋼
R
インヒビター: $\text{H}-\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ ($\text{R}=\text{C}_{16}\sim 18$)

図 1 アルキルプロピレンジアミンの抑制効果に及ぼす水酸基の影響

ヒビター効果におよぼす水酸基とその置換位置の影響を示した。顕著な差がインヒビター濃度の低いときだけ現われる。インヒビター濃度 25 ppm のとき, 抑制効果の開きに意義ありと思われる。反応生成物の関連性を抑制効果の減少順に示せば次のようになる。

R_1 オルソ $\text{OH} > \text{R}_2$ OH なし $> \text{R}_3$ メタ OH

この関係はインヒビター濃度 5 ppm 以下のときである。5 ppm 濃度のとき, 24% の抑制効果の差が見られた。*o*-オキシ安息香酸を用いたインヒビターでは 5 ppm で 93% の抑制効果を示し, 一方 *m*-オキシ化合物では同濃度で抑制効果 79% に低下する。置換基のない安息香酸化合物ではそれに相当する抑制効果を得るには 10 ppm 濃度を要した。このブライン H_2S - CO_2 環境で, 炭素鋼をもっとも良く防食した反応生成物 (構造 3) はアルキルプロピレンジアミンサリチル酸塩であった。

環境:
 H_2S 0.5 l/min 5% NaCl ブライン
 CO_2 1.2 l/min
金 属: 1020 軟鋼
R
インヒビター: $\text{H}-\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ ($\text{R}=\text{C}_{16}\sim 18$)
濃 度: 25 ppm

図 2 インヒビター効果に及ぼす酸/アミン比の影響

図 2 に反応させるアミンと酸の量論的でない割合での結果を示す。両オキシ置換安息香酸を用いた結果は図 1 に示した結果と一致する。*m*-オキシ安息香酸を用いた生成物の曲線はアミンが 30 mol% 以下になるとアミンの有効効果が急激に減少することを示す。この *m*-オキシ化合物を用い, インヒビターの抑制効果 (90% 以上の抑制効果) を維持するために過剰のアミンを必要とする。逆に *o*-オキシ安息香酸は酸/アミン (mol%) の広範囲で高い抑制効果をたもつ。その抑制効果はアミン 40 mol% 以下で急激に減少するが, インヒビターは常に *m*-オキシ化合物より高い抑制効果を示す。

図 3 H_2S - CO_2 腐食に対する市販インヒビターの比較

図 4 飽和 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S}$ ブライン中の 1020 軟鋼表面腐食のインヒビター濃度の影響
 溶液: 5% NaCl ブライン 3 容, ケロセン 1 容, 気体: H_2S 0.5 l/min;
 CO_2 1.2 l/min, 金属: 1020 軟鋼, 腐食時間: 24 hr

図 3 に種々のインヒビターについての抑制効果の比較を示した。インヒビターは工業的な消費高と構造の違いを基に選んだ。一般的な構造は次のようであった。

- 1) イミダゾール酢酸塩
- 2) アルキルジアミンナフテン酸塩
- 3) 脂肪酸第四級アンモニウム塩
- 4) 分類できないもの

これらの結果からアミンに *o*-オキシ安息香酸を用いることが明らかに有利であることがわかった。ただ 5 ppm 濃度以下では抑制効果が急に減少するが、それに比較する各々のインヒビターは約 25 ppm から減少し始める。アルキルプロピレンジアミンサリチル酸塩とナフテン酸を用いたインヒビター No. 2 の抑制効果との比較は酸組成の選択が強く結果に影響していることを示す。

図 4 は 1020 炭素鋼表面に対する飽和 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S}$ ブラインの影響を示す。水溶性に変形したインヒビターとしてアルキルプロピレンジアミンサリチル酸塩を 5~100 ppm 濃度範囲で用いた。試験時間は 24 時間であった。

この試験は二つの目的をもつ。(1) 硫化物系ブライン環境の水溶性インヒビターの効果を測定する。(2) 金属表面のふくれを防ぐために十分ぬれるかどうかを観察す

る。硫化物腐食は試験片表面上にできた沢山のふくれで明らかのように激しかった。5 ppm 濃度で表面のぬれの最初の場所は試験片の上部に観察された。インヒビター濃度 10 ppm では表面の大部分がぬれ、ふくれがなくなった。25 ppm 以上の濃度では表面は完全にぬれ、またふくれを引き起こす硫化物腐食は観察できなかった。アルキルプロピレンジアミンサリチル酸塩を水溶性とした結果はインヒビターの構造と機能に関する理論を強力なものとする。もっとも有効なインヒビターは金属-腐食液界面に活性油壁を作るようなものでなければならない。表 1 にインヒビターを各々、油溶性、水溶性にしたとき、硫化物腐食抑制効果に及ぼす影響の比較を示す。

図 5, 6, 7, 8 に圧入水中の

表 1 アルキルプロピレンジアミンサリチル酸塩の油溶性、水溶性にしたときの抑制効果の比較

インヒビター濃度 (ppm)	油溶性インヒビター		水溶性インヒビター	
	防食率 (%)	表面腐食	防食率 (%)	表面腐食
0	—	ふくれなし	—	ふくれなし
5	93	ななし	12	ふくれなし
10	96	なし	64	{ 1/3 以下 }
25	97	なし	93	なし
50	98	なし	96	なし
100	99	なし	97	なし

アルキルプロピレンジアミンサリチル酸塩の効果を示す。インヒビター濃度を各々、0, 5, 10, 20 ppm を用いた。圧入水中でも優秀であった。インヒビター無添加の場合と 20 ppm 含有するときでは、処理をしない圧入水で示される性質が改良されたことを示している。

図 9 に湿った H_2S から 1020 炭素鋼を保護している極性有機系インヒビターの効果を電子顕微鏡写真で示す。顕微鏡は物理的な形、たとえば大きさ、形、スケール(結晶)密度、結晶配列(不規則か規則性か)、金属面上でもっとも早く生成する場所(核の中、あるいは核にそった所)の違い、あるいは類似性を示すのに役立つ。

図 5 未処理圧入水の性質

図 7 10 ppm アルキルプロピレンジアミンサリチル酸塩で処理した圧入水の性質

図 6 5 ppm アルキルプロピレンジアミンサリチル酸塩で処理した圧入水の性質

図 8 20 ppm アルキルプロピレンジアミンサリチル酸塩で処理した圧入水の性質

顕微鏡はインヒビターを理解するにおそらくもっとも基礎的、かつ重要な問題を解く助けとなりえよう。すなわち、金属と H_2S 間の親和性を感じるように金属面に有機系インヒビターが作用すると説明する。不純物の存在で結晶は結晶構造、あるいは結晶組成を変えうことは知られている。もし有機系インヒビターが鉄と硫化物との間の反応を変えたとしたら、kansite 形成はインヒビターが化学的に変化してしまうまで始まらないであろう。図 10 に水素浸透実験装置を示す。実験方法は緒言で述べた。

水素浸透（流入）の問題は電解質水溶液が金属を腐食することに関連する本質的問題の一つである。この反応において、脆化や、ふくれ等を起こして、水素は金属に浸透する。だから有機系インヒビターの抑制効果測定は水素浸透速度、堆積物生成速度の減少で測定されるであろう。図 11 に流入の水素流速に対する有機系インヒビターの効果を示す。イミダゾリン系インヒビターは実験の初期段階ですぐれた結果を示した。水素流速の減少は直ちに腐食速度に影響した。しかしながら、実験の最終段階で水素流入速度は平衡に達し、ほとんど一定になっ

図 9 硫化物環境に種々の時間暴露した有機系インヒビター処理の 1020 炭素鋼表面の電子顕微鏡写真, 写真拡大約 50%

図 10 水素浸透測定装置

た。オキシエチル化したロジンアミン系インヒビターは鋼表面を活性化するように思われた。また実際に実験初期の数分間水素流入を促進した。また実験の終りに近づくと水素流速は平衡に達し、事実一定となった。これらの処理を促したものの水素流速は処理をしなかったものの流速の約 50% である。アルキルプロピレンジアミンサリチル酸塩インヒビターは水素流入速度を時間がたつにつれ漸次減少させた。実験期間中に水素の流れが完全にとまった。この実験方法では、水素流速は実際に測定されうるよりも小さくなる。また平衡に達し、一定となることは明らかでなかった。

図 11 水素流速に及ぼす有機系インヒビターの影響

表 2 インヒビターとしてアルキルプロピレンジアミンサリチル酸塩を使用した応力腐食割れの実験結果

試験 No.	環 境	前 処 理	結 果
1	1,500 m ³ / 5% NaCl ブライン 200 m ³ / クロセン 0.1% インヒビター	な し	6 カ月間試験 期間中破壊な し
2	1,500 m ³ / 5% NaCl ブライン 200 m ³ / クロセン 0.1% インヒビター	3 wt% インヒビ ターを含むクロセ ンで 3 hr 処理	6 カ月間試験 期間中破壊な し
3	1,700 m ³ / 5% NaCl ブライン 0.1% インヒビター	な し	3 カ月以内に すべての環が 破壊
4	1,700 m ³ / 5% NaCl ブライン 0.1% インヒビター	3 wt% インヒビ ターを含むクロセ ンで 3 hr 処理	3 カ月以内に すべての環が 破壊

応力腐食割れの実験結果を表 2 に示す。過剰のインヒビター処理は 6 ヶ月試験期間中十分な抑制効果を持続させる目的のためであった。インヒビター濃度は非常に高く、限界濃度はわからなかった。No. 1, 2 の試験で、インヒビターによる前処理の有無を調べたが、すべての環が破壊しなかった。No. 3, 4 の試験では 3 ヶ月以内ですべての環が破壊した。これらの結果は炭化水素油の存在がインヒビターのすぐれた効果をあげうることを実証している。応力をかけた試験片を十分抑制力のあるケロセン中で前処理を行なったときでさえも、油を含まないブライン中に暴露するとすべての環が破壊した。反対に、前処理を行なわなくて、すべての環を炭化水素、ブライン、インヒビター (1,000 ppm) を含む系に暴露した No. 1 試験では環はいずれも破壊しなかった。この系中の炭化水素は応力腐食割れの防止に明らかに役立っていた。

表 3 蒸留水中のアルキルプロピレンジアミンサリチル酸塩の潤滑性と皮膜強度の影響

		蒸 留 水		蒸留水+1% インヒビター		
Falex 摩耗試験						
1hr, 一定加圧 lb		1,000	100	1,000	1,500	2,000
傷 mm 巾	自動荷重の間傷がついた		0.800	0.637	0.676	1.131
重量減 mg			0.2625	0.0038	0.0035	0.0390
防加重のよみ			1,412	4,007	3,757	2,247
歪 in-/b 力			6	9	14	23
鋼針摩耗 in			0.0022796	0.0008340	0.0006116	0.0041144
Falex 荷重試験						
耐荷重 lb		775	4,500			
歪 in-/b 力		25	40			
Timken 試験						
O. K. 荷重 lb		2	16			
四 球 試 験						
荷重試験, 溶融点 kg		80/10 sec	80/10 sec			
摩耗試験, 最大傷 mm, 1hr, 20kg		20 min 焼付き (18 min で受傷, 1.385 mm)	1hr 試験で焼付きなし (平均傷 3 本, 0.842 mm)			

蒸留水中のインヒビター (アルキルプロピレンジアミンサリチル酸塩) の潤滑性と皮膜強度効果を表 3 に示す。別々の四つの試験法における各々の例で、有機系インヒビターは蒸留水の潤滑性を変えた。Timken 試験の O. K. 荷重は 700% 増加した。測定規準として荷重と歪力両者を用いた Falex 荷重試験は有機系インヒビターが蒸留水の潤滑性に役立ったことを示した。耐荷重性は処理を行なった場合に約 600% 増加した。歪力も 60% 増加した。鋼針の摩耗が未処理蒸留水で 100 pd を超えた鋼針で、抑制剤の入った蒸留水中で 1 時間一定加重は鋼針の摩耗前に 2,000 pd に増加した。四つの球を用い

る 3 種の摩耗試験中、処理系中では 1 時間の間になら変化を受けなかった。また傷は比較的小さかった。未処理系中では球は 18 分で傷がつき、2 分後に焼付き現象を経験した。

討 論

インヒビターを含んだ炭化水素油は特に硫化物腐食を阻止する。油はインヒビターのアルキル基部分に吸蔵されるようである。すなわち、これは油のぬれの性質を増し金属表面に防食的油皮膜の形成を増す。それぞれの腐食環境で、炭化水素の存在は防食率をあげるか、応力腐食割れを予防するかいづれかによってインヒビターの効果を増した。

有効な‘ぬれ現象’は腐食速度を促進させる腐食性硫化物の形成を明らかに防ぐ。少量の錆の発生 (遅い腐食速度, 93% 防食率) がこれらの仮説に寄与するので、例では pyrite だけが腐食生成物に見出される。インヒビターを添加しないときでさえ、pyrite の作用は腐食を遅らせる一因である。

これは明らかにインヒビターが腐食を促進させる kansite の形成を妨害していると思う。鋼をアルキルプロピレンジアミンサリチル酸塩で処理をしたとき、電子顕微鏡では kansite の形成は見られない。他の有機系インヒビターでは種々の生長過程で kansite の形成を防ぐことはできなかった。また有効な有機系インヒビターはこの腐食を促進させる硫化物の析出を防止することができる。

インヒビター (構造 3) の *o*-オキシ安息香酸 (構造 2) が期待する性質に寄与するように思う。インヒビターのアミン (構造 1) 部分は水質を変ずることなく圧入水中で使用されうる。また *o*-酸はブラインのみ、またブラインー油、硫化物環境両方で腐食抑制効果を増す。この効果は低い濃度で非常に発揮される。*o*-芳香族酸は普通の脂肪酸酸を選ぶよりよい。インヒビター分子を‘仕立てる’ことは *o*-酸でもっとも十分になしとげられる。どんな割合のときも、インヒビター (構造 3) はナフテン系酸を用いる商品化合物よりすぐれた効果がある。

潤滑性はインヒビターが硫化物環境でビット寿命を延ばすことができる点を教える。潤滑性の役割は金属ビットや掘管の摩耗を減ずる。広い理論的説明はできないが、インヒビターは摩耗点の間で潤滑性のクッションの働きををすると思う。

多くの人は硫化物腐食の結果の一つが水素脆化現象である事実を認めている。機構の理論的な説明を無視すると、水素の流入は十分にインヒビターを動かせると防止できる。この論文で推したインヒビターは水素の連続的な流れを十分に防止する。これは明らかに鋼表面を十分に油でぬらすことで達成される。インヒビターは金属と

腐食性溶液界面間の不透過性壁の働きをする。

結 論

1) 硫化物環境で使用される炭素鋼に有効なインヒビターはアルキルプロピレンジアミンと *o*-オキシ安息香酸を反応させることで得られる。

2) 炭化水素の役割はケロセンを含む系中でインヒビター効果の増加から明らかにされた。また、応力腐食割れ試験の環の寿命が炭化水素油の存在する系では延びた。

3) インヒビターは有効、かつ満足に圧入水系に使用されうるのであろう。圧入水の性質に障害を与えたり、有害となるような効果をあたえない。インヒビターはここですぐれた働きをし、なお金属の摩耗で潤滑剤の役割を

する。

4) kansite の形成は有効な有機系インヒビターの使用で防止されう。アルキルプロピレンジアミンサリチル酸塩の使用で、最終的に見られる唯一の硫化腐食生成物は pyrite であった。

文 献

- 1) N. B. Pilling & R. E. Bedworth: *J. Inst. Metals*, **29**, 529 (1923)
- 2) W. R. Whitney: *J. Am. Chem. Soc.*, **22**, 394 (1903)
- 3) F. H. Meyer, O. L. Riggs, Jr., R. L. MacGlasson & J. D. Sudbury: *Corrosion*, **14**, 109 t~116 t (1958) Feb.
- 4) A. H. Roebuck, P. L. Gant, O. L. Riggs, Jr. & J. D. Sudbury: *Corrosion*, **13**, 733 t~738 t (1957) Nov.
- 5) M. Felsenthal & B. L. Carlberg: *Petroleum Engineer*, p. B-53-8 (1956) Nov.