腐食疲労に及ぼす有機系インヒビターの効果*

P. Mehdizadeh**, R. L. McGlasson** & J. E. Landers**

緒 言

有機系インヒビターは、石油鉱業で各種の運転工程における腐食に対して通常用いられる。石油鉱業の第一次生産でこれらのインヒビターは、腐食性の流体でおおわれている設備表面を防食するために用いる。サッカードやポンプ部品のような液中の設備は周期的に加えられる負荷と腐食性流体との作用を同時に受け、それはしばしば腐食疲労による破壊の原因になる。有機系インヒビターは腐食疲労から生ずる破壊を防ぐために広く使用されるが、それが腐食疲労の原因の本質に与える影響の性質と範囲を示すデータはほとんどない。この研究では有機系インヒビターの存在する中で、炭素鋼の腐食疲労挙動に影響を与えるいくつかの要因を取り扱う。

試料と試験装置

本研究で用いた炭素鋼板の組成を表1に示した。

表1 鋼の化学組成

	C	Mn	Si	S	P
試料 (A)	0.34	0.55	0.06 (max.)	0.04	0.03 (max.)
試料 (B)	0.27	0.75	—	0.03	0.03 (max.)

種々の熱処理で得た鋼の物理的性質を表2に示した。

図1と図2は本試験で用いた試験装置を示した。試験装置の詳細と試験方法は別に述べたが、モデルのタンクからなり、この中の4組の試験板に諸環境中で頻度 600 cpm の反復屈曲を与えた。

塩 水 試 験

有機系インヒビターの効果に対して十分な裏づけを与えるために、種々の環境中の鋼の腐食疲労挙動について簡単に論じる必要がある。更に詳細な環境の影響に関する議論は別記した¹⁾。有機系インヒビターの効果を調べるために2種の腐食環境を選択した。

1. CO₂で飽和した5% NaCl 溶液

この溶液は約 2,000 ppm の CO₂ を含み、pH は 5.5~5.8 である。図3はこの環境中の鋼(鋼A1とA2)の腐食疲労挙動を示す。これらの鋼は空気中で約 30,000 psi の耐久限界を有する。この環境中での耐久限界 (この報

表2 物理的性質と熱処理

鋼試片	熱 処 理	Y. S. (psi)	U. T. S. (psi)	硬度 (Rc)
A 1	1,600°F 標準処理	55,000	86,700	12~15
A 2	油焼入れ 1,000°F で焼鈍	80,000	96,000	12~14
B 1	油 焼 入 れ	73,000	95,000	12~15
B 2	水焼入れ 1,000°F で焼鈍	104,000	112,000	22~26
B 3	水焼入れ 1,050°F で焼鈍	90,000	101,000	20~24
B 4	水焼入れ 1,200°F で焼鈍	75,000	88,000	14~16

告中で指す耐久限界は 10⁷ サイクル後でも破壊を起こさない応力) は 41% も低下して 17,000 psi を示す。

2. CO₂ と H₂S の混合気で飽和した5% NaCl 溶液
塩溶液中に H₂S 60~70 ppm と CO₂ 700~800 ppm のガスを溶解させるために、希釈剤として N₂ を用いた。pH は 5.8 である。図4はこの環境中の鋼(A1とA2)の腐食疲労曲線を表わす。耐久限界は空気中より 62% 低下して 11,600 psi を示す。これら2種の環境は生産工程において腐食疲労を引き起こす多くの原因を典型的に表わすと考えられている。

炭化水素相の影響

産油井では、金属は炭化水素と塩水の混合物にさらされる。塩水と炭化水素相が同時に存在すると、インヒビターは塩水単独の時と異なる挙動をとることが確かめられている。したがって、鋼の腐食疲労に及ぼす炭化水素相の影響を調べるために、炭化水素が存在する中でインヒビターを評価した。この研究では炭化水素としてディーゼル油を用いた。ディーゼル油と塩水とを50-50の割合で混合した。ミキサー (図1) と試験片の振動は、塩

図1 腐食疲労試験装置

* 訳者：菅野良士（広島義塾大学工学部）
** Research and Development Dept., Continental Oil Co., Ponca City, Oklahoma.
(原文) Effect of Organic Corrosion Inhibitors on Corrosion Fatigue. *Corrosion*, Vol. 23, No.3, 65~71 (1967) Mar.

図 2 腐食疲労試験装置の略図

図 3 腐食疲労データ，塩水と CO₂

溶液とディーゼル油とが乳化するのに十分な攪拌作用を与えた。図 4 は H₂S と 700~800 ppm の CO₂ を含む塩水とディーゼル油との混合液の影響を示している。この腐食環境にディーゼル油を添加すると腐食疲労寿命がわずかに低下した。図 3 は CO₂ と塩水系中の炭化水素相の影響を示した。ディーゼル油はこの環境中の腐食疲労挙動にはほとんど影響を与えない。

インヒビターの評価

インヒビター試験の方法

インヒビター試験の方法を以下に示した。

ディーゼル油は容器中で数時間 (1 晩) N₂ を泡入して脱気する。

塩溶液はそれぞれのガスで飽和する (1 晩)。

ディーゼル油は N₂ 気流下で腐食疲労試験装置中に導く。

飽和した塩溶液を装置中に導入し、ディーゼル油を上方まで移行させる。装置中のガス圧力は、系に空気が混入するのを防ぐ。

良好な乳化液を得るために溶液を攪拌する (2 分間)。溶液を混合している間にインヒビターを添加する。

図 4 70 ppm H₂S と 700 ppm CO₂ を含む塩水中の腐食疲労試験

次に周期的な応力を与える。水溶性のインヒビターを用いるときは常にディーゼル油-N₂ のステップの後に添加し、混合物を 3~4 分間攪拌する。この場合、塩水を徐々に加えてディーゼル油を上方に移動させると、試片は腐食疲労試験が始まる以前に薄いディーゼル油とインヒビターの被膜でおおわれる。水溶性のインヒビターで試験するときは、インヒビターを乳化する際に添加し、試片はディーゼル油の薄膜のみで被覆される。

表中に示したインヒビター濃度は、活性成分の濃度ではなく、全液量を基準にした商業的に用いられるインヒビター濃度である。

試験結果

インヒビター使用系中における試験結果と、防食測定の結果を表 3 および表 4 に示した。

腐食率は試片を用い、系中に一定時間懸架して測定した。防食率は防食した試片の腐食率と、インヒビターを含まない環境中で同じ期間暴露した試片の曲線から計算 (外挿) した腐食率とから得た。腐食疲労の防食比 (R) は、環境と曲げ応力の条件を同一にし、インヒビターを

表 3 H₂S (70 ppm)-CO₂(700 ppm) を含む塩水中の腐食疲労試験におけるインヒビターの評価

曲げ応力=27,690 psi

インヒビターを添加しない腐食疲労寿命=0.60×10⁶ サイクル

インヒビター	濃度 ppm	平均腐食疲労寿命 (サイクル)	$R = \frac{\text{防食}}{\text{非防食}}$	インヒビターの溶解性	防食率**
A	100	1.5×10^6	2.5	水に可溶	71
B	50	0.28×10^6	0.5	油に可溶 水に不溶	25
C	50	2.55×10^6	1~4.9	油に可溶 水に不溶	29
D	50	5.5×10^6 2 N.F.*	1.6~9.2	水に可溶	80
E	50	0.79×10^6	1.3	油に可溶 水に不溶	-3
F	50	3.5×10^6 1 N.F.*	1.2~5.1	水に可溶	25
G	50	1.37×10^6	2.3	水に可溶	50
O	50	7.37×10^6 2 N.F.*	6.9~12.3	水に可溶	95

* N.F.=試片は 10⁷ サイクルまで破壊しない

** 試片の腐食率から求めた

表 4 CO₂ で飽和した塩溶液とディーゼル油の混合液中におけるインヒビターの評価
インヒビターを添加しない腐食疲労寿命=1.25×10⁶ サイクル
曲げ応力=31,590 psi インヒビターはすべて 50 ppm で試験した

インヒビター	平均腐食疲労寿命 (サイクル)	$R = \frac{\text{防食}}{\text{非防食}}$	溶解性	防食率%**
H	5.59×10^6	4.5	水に可溶	21
I	2.03×10^6	1.7	水に可溶	24
J	2.86×10^6	2.3	油に可溶	22
K	2.26×10^6	1.8	水に可溶	38
L	4.03×10^6	3.2	油に可溶	82
M	2.63×10^6 (1 N.F.)*	2.1~3.7	油に可溶	30
N	4.38×10^6	3.5~5.6	水に可溶	72

* N.F. = 試片は 10⁷ サイクルまで破壊しない

** 試片の腐食率から求めた

加えない場合の 4 枚の疲労試片の平均寿命と、インヒビターを添加した場合のそれぞれの平均寿命との比である。(H₂S+CO₂) 系に対して 27,690 psi を、CO₂ 系には 31,590 psi の応力をそれぞれ加えた。疲労試片が 10⁷ サイクルまで破壊しない場合は、N.F. として表わした。計算のために N.F. 試料の有効寿命を 10⁷ サイクルとした。試験で使用した 4 枚の試片は、油中焼入れ (B1-表 2) 2 枚と、水中焼入れ後焼鈍した (B4-表 2) 2 枚である。表 2 で指摘されるように、これら 2 種の異なる熱処理では同じ水準の強度 (14~18 R_c 硬度) を示す。

表 3 と表 4 から指摘されるように、インヒビターを添加した環境中の鋼の腐食疲労挙動に及ぼす有機系インヒビターの効果には相当な差異がある。

インヒビター濃度の影響

疲労応力を固定し、防食比に及ぼすインヒビター濃度の影響を、CO₂ 塩水系および H₂S-CO₂ 塩水系の両者で測定した。これらの試験では 4 枚の試片を使用した。この 4 枚のうち 2 枚は B1 鋼で残りの 2 枚は B4 鋼である。図 5 に各々の系中での結果を示した。

これまで得た範囲のデータから、腐食疲労寿命における防食性は、インヒビターの組成と環境に依存することが確実である。これは図 5 中のインヒビターの効果の差異からも示すことができる。低濃度 (<20~50 ppm) ではどのインヒビターもあまり効果を示さない。濃度 50~100 ppm の間ではある種のインヒビター (G と F) は、顕著な防食効果を示し始める。

これらのうち一種(インヒビター G)は、濃度 200 ppm において試験系で最高の防食効果 (R=16) を示した。このように、防食の始まる濃度は個々のインヒビターで異なる。あるインヒビター (おそらく他にも存在する) は濃度 240 ppm でさえ腐食疲労に対する顕著な防食性がない。

インヒビター環境に及ぼす応力の影響

これまでの試験では、インヒビター濃度を変化させ、応力を一定にして行なった。次の試験ではインヒビター

図 5 インヒビター濃度の影響
○: インヒビター G } H₂S+CO₂ 系
×: インヒビター F } 応力=27,700 psi
△: インヒビター E }
□: インヒビター H } CO₂ 系 応力=31,600 psi

図 6 腐食疲労データ、塩水+ディーゼル油+CO₂

図 7 腐食疲労データ、塩+ディーゼル油+CO₂

図 8 H_2S 70 ppm, CO_2 700 ppm とインヒビター A 100 ppm を含む, 50% ディーゼル油と 50% 塩水溶液の混合液中の腐食疲労試験

濃度を一定にして行なった。インヒビターを添加した環境中で応力を変化させ、 $S-N$ 曲線を得、これを図 6~8 に示した。これらの試験は、有効なインヒビターを用い、それが一定応力下の試験で効果を表わす濃度で行なった。

腐食試片を CO_2 +塩水系中に挿入し、インヒビター N 濃度 50 ppm では 70~75% の防食率を示した。 H_2S + CO_2 +塩水系中での同条件の腐食率データは、インヒビター A の濃度 100 ppm で 70~75% の防食率を示した。 CO_2 系中のインヒビター N の場合、インヒビターの効果は応力レベルが変化してもほとんど一定であった (図 6)。これは図 7 のデータからも同様に確認した。ここでは強度の高い試片 (鋼 B2) を使用した。したがって、インヒビターを添加した系中の $S-N$ 曲線は、図 6 よりも高い水準である。これらの試験で用いたインヒビター H が濃度 200 ppm で示した防食率は 40~60% である。一方、 H_2S - CO_2 系中のインヒビター A の効果は、応力水準が低下するに従い増加した (図 8)。

討 論

これらの有機系インヒビターの作用の正確なメカニズムに関して、認められている理論はみられない。有機系インヒビターは、金属表面に対する吸着能力による効果であると報告されている^{2~4)}。この吸着性は物理吸着と化学吸着の共同作用による。吸着はもともと化学吸着かあるいは化学吸着に付随する物理吸着のいずれであるか明らかにされていない。Bregman の文献総説⁹⁾によると、化学吸着層の結合強度とインヒビター効果との間に存在する直接の関係を表わす十分なデータがある。

Bregman は次の理論⁹⁾を提唱した。これは、インヒビター分子の結合強度に基づき、油井あるいはガス井中の有機系インヒビターの防食作用を説明した。この理論で防食作用は“サンドウィッチ”機構という語で考えられ

ると述べている。サンドウィッチの底部は分子極性基の末端と金属表面の間の結合である。サンドウィッチの中部は分子の非極性部分で、この防食に対する寄与は、表面を被覆したりあるいはぬす度合いである。もちろん、この被覆の度合いは分子の長鎖部分の配向に依存する。防食サンドウィッチの外層は、インヒビターの長鎖炭化水素に接触している油の疎水層である。この層は Fe^{2+} の外部への拡散と、腐食物の内部への拡散との両者のバリアーを形成することによって通常の防食作用に寄与すると考えられている。

上記の防食機構に照らして、この研究で得た試験結果について論じることが興味がある。いかなる防食作用も総括腐食率の観点のみから防食性を示しているにもかかわらず、腐食疲労の場合には当てはまらないことに注目した。防食されていないいかなる場所でも、付近に与えられた防食には関係なく腐食割れの中核になる。ところが、この種の防食機構から生じる部分防食は、腐食疲労挙動に対しては著しい防食性はない。

図 5 中の防食比は低いインヒビター濃度ではわずかに異なる。しかし、インヒビター濃度が増大すると、ある点は上方に移りインヒビターが防食作用を与え始める。この濃度以上では防食比は急速に増大し、ほとんど完全防食の地点にまで達する。この種のデータは腐食試片データからは通常得られない。おそらく、腐食率測定法で精度が不十分だからであろう。

これは、防食処理した H_2S + CO_2 +塩水+ディーゼル油系の腐食疲労試片の外見を表わした図 9 で示される。ここでは部分防食から完全防食までの変化を、インヒビター濃度の関数として見るができる。試片上の暗点はインヒビター被膜の切れ目の場所を表わしている。確かにすべての試片はインヒビターで被覆されているにちがいないが、しかし、腐食環境が防食層を浸透でき、被膜下腐食が起こる。試験したインヒビターはすべて試片

図 9 種々のインヒビター濃度においてインヒビター“O”被覆後、 H_2S + CO_2 系中で試験した後の腐食疲労試片の外観、試片上の暗点に注目した。

A-50; B-100; C-200, D-500 ppm

に被膜を与えたが、しかし、これらはすべて同等の耐食疲労効果を示すわけではない。

低濃度のインヒビターにおける腐食疲労は、インヒビター被膜の破れた箇所が生じた腐食の結果起こると考えられる。高濃度のインヒビターでは被膜下腐食の現われた点に生じた。従って、腐食疲労におけるインヒビターの臨界濃度 (R が急速に増大する濃度) は“サンドウィッチ理論”の第2層または第3層が完全な被覆を与える点であることを主張する理由である。腐食疲労の過程はサンドウィッチの外側の層を通過する腐食性物質の拡散に依存するであろう。腐食疲労挙動は、インヒビター濃度が増大する結果第3層の浸透性が小さくなるために急速に防食効果が上がる。また、第2および第3層の被膜のみでたぶん高水準の防食がなされる。

これらの試験で効果のみられた濃度は、実際に油田で通常使用するインヒビター濃度と比較して非常に高い。これを考え、防食処理した環境で、完全な防食処理はしていない鋼の腐食疲労は図6～8に示したように応力負荷の程度によって変化することは非常に興味深い。S-N曲線の形は腐食性環境の性質に依存した。

腐食疲労寿命が負荷応力の低下とともに増加することは次の要因によると考える。すなわち、完全防食より低いインヒビター濃度の防食環境は腐食性が低く防食処理を行なわない環境にたとえられる。 H_2S+CO_2 系の腐食速度は、初期は早い4～5日間のうちに急速に低下する⁵⁾。防食処理した場合の腐食疲労寿命では N が時間の関数である。一方、 CO_2 系中の腐食速度は非常にゆっくり低下する。この環境中の腐食疲労曲線も同様に挙動した。

結 論

腐食疲労条件下の鋼に対してかなりの防食を与えるインヒビター濃度は、腐食抑制の場合より非常に高い濃度が必要である。これは腐食疲労割れが、周囲に与えられた防食には実質的に影響されないで、不完全な防食地点で始まるからである。したがって完全な被覆とインヒビターサンドウィッチの3部分すべての防食が腐食疲労寿命では最も必要であることが観察された。腐食率測定から得たデータで耐腐食疲労防食剤の効果を決定することは困難である。完全防食の水準以下の低濃度インヒビターで防食処理した環境中の腐食疲労曲線は、その中の腐食過程の性格によって変化した。

討 議

H. E. Johnson : Esso Production Research Co., P. O. Box 2189, Houston, Tex.

疲労寿命に有害な影響を及ぼすインヒビターはありましたか？

筆者：

表3で指摘したように、インヒビター“B”は腐食疲労寿命を減少させた。しかし、他のインヒビターは同じように防食挙動を示した。

Ben D. Park : Sun Oil Co., Box 2831, Beaumont, Tex.

ポンプ油井の処理は、サッカークロッドに付着するインヒビターの濃度は広範囲に変化する。連続処理を用いるほか、圧入法を除いてほとんどの方法は、断続的にインヒビターを数 1,000 ppm 加え次の処理までは添加しない。

高濃度被膜の効果を測定するための試験をブランクの環境中で行なうべきである。

筆者：

われわれは腐食疲労の原因に対する有機系インヒビターの役割を調べるために、最初にインヒビター濃度を固定し、被膜時間、被膜後のインヒビター濃度等の変数を導入しないで行なった。インヒビター処理後の油井中で起こるインヒビター濃度の変化を実験室的に同じように行なうのは非常に困難である。

しかし、油田中のインヒビター処理を評価するのと同様な腐食疲労試験法を用いた。このようにして得たデータが、石油鉱業に対して利用できるであろうと期待している。

G. F. Tisinai : Texaco, Inc., Port Arthur, Texas

筆者は、この研究を更に腐食疲労抑制インヒビターの役割を定性的に理解するために推挙している。インヒビターは、応力を負荷しない試片の腐食抑制効果のみに基づいて選択することはできないという事実はすぐれた報告です。しかし、データは定性的にのみ考えるべきで、もし試験条件、特に応力周期の頻度が変化した場合には大きな変化を受ける。 10^7 サイクルによる腐食疲労限界の耐久性の選定は通常実際とは一致しない。

アメリカ金属協会や多くの書籍で定義された耐久限界は、物質が応力周期数無限大に耐えるより低い応力である。実験は“機械的”疲労試片(すなわち、適度に滑面仕上げし、キズが認められない)は $1\sim 2\times 10^7$ サイクルでは破壊しないで、一般には更に周期数を増大しても破壊しないであろうことを示している。したがって、実際の試験は普通 10^7 サイクルで終了させる。これは、耐久限界が 10^7 サイクルで破壊を起こす応力を意味するのではない。一方、腐食疲労条件下で試験した試片は耐久限界を示さないが、しかし、もし応力周期数が高まれば、非常に低い応力水準で破壊できる。腐食疲労において、 10^7 サイクル以上の試験は珍らしくない。したがって、筆者は 10^7 サイクルで破壊を引き起こすに必要な応力に基づいて、図3中のデータに対する耐久限界として 17,000 psiを選定すべきではない。これらの曲線は、約 2.5×10^7

サイクル, 10,000 psi で破壊が起こり, 更に周期数が増大するとより低い応力でさえ破壊が起こりうることに注目したい。

さらに, “機械的” 疲労試片 (すなわち, 適度に滑面仕上げし, キズが認められない) の耐久限界は, 応力周期頻度が多少変化すると不確実になる。他方, 腐食疲労については, 加えた応力 (耐久限界とはいえない) で破壊に必要な周期数と応力水準に加えて, このような研究報告には筆者が行なわなかった応力周期頻度と試験期間とを含めるべきである。

最後に掘管のような油井中の鋼製品は降伏強度の水準付近で運転されるために, 表 2 の張力試験で測定した近似の弾性限界を認める。張力試験で鋼が明らかに “halt in gage” や “drop in beam” (ASTM 用語) を有することは, 弾性限界が降伏強度に近づく (降伏強度 90,000 psi までの パーライト 0.40% 炭素鋼でさえ当てはまる)。これに対し “round house curve” を伴う鋼は降伏強度の 50% も低い弾性限界を有することに注目した。これらはおそらく “機械的” および腐食疲労研究の両方の結果に影響を与えるであろう。

討 論

筆者:

腐食疲労は腐食性環境の特性への依存性が大きいために, 各々の金属について一定の腐食疲労限界を定義することは困難である。Mr. Tisinai が指摘したように耐久限界 (E.L.) の ASM の定義は空気中の試験にのみ適用される。

以前われわれが腐食疲労に関して述べたうちに, 空気中の鉄金属に対してある意味で E.L. が存在しないことがわかっていった。しかし, データを比較して推論すると, 腐食疲労 E.L. すなわちある周期数の後に破壊が生じない応力値を定めることは一般的である。

腐食疲労限界を定める応力周期の総数は, それぞれの

研究と環境の型によって変化する。

われわれの場合, 腐食疲労限界 (耐久限界) は, 600 cpm の系中で 10^7 サイクル後破壊の生じなかった応力として定めた。このことは珍らしくない。

応力周期の頻度は 600 cpm, そして総試験期間をそれぞれの応力で求めた。

掘管中の腐食疲労の問題は, 張応力と曲げ応力の作用の両方による。したがって, 掘管中の疲労負荷に関する議論はこの報告の範囲ではない。

物質の腐食疲労強度と他の物理的性質との関係は文献 1) ですでに論じた。この報告中では, 腐食疲労強度は金属の物理的性質 (熱処理あるいは化学組成, ただ後者が耐食性に著しい効果を示す場合を除く), 腐食 (特に孔食) に対する金属の挙動によって大きく左右されることに関して述べた。

最後に, ここに表わしたデータは与えられた試験条件に対しては定量的である。これらのデータを直接油田へ適用するには, 他のデータと同様に頻度, 応力, インヒビターの適用等の変数が最も適した条件で用いるべきである。

文 献

- 1) P. Mehdizadeh, R.L. McGlasson & J.E. Landers: Corrosion Fatigue Performance of a Carbon Steel in Brine Containing CO_2 , H_2S and Oxygen. Paper presented at the 1965 South Central Regional Conference, New Orleans, Louisiana.
- 2) Norman Hackerman & H.R. Schmidt: The Role of Adsorption from Solution in Corrosion Inhibitor Action. *Corrosion*, 5, No. 7, 237~243 (1949) July
- 3) J.I. Bregman: “Corrosion Inhibitors”, The MacMillan Co., New York, 1963.
- 4) Norman Hackerman: Recent Advances in Understanding of Organic Inhibitors. *Corrosion*, 8, No. 9, 332t~337t (1962) Sept.
- 5) J.B. Sardisco & R.E. Pitts: Corrosion of Iron in an H_2S - CO_2 - H_2O System. *Corrosion*, 21, No.10, 245~253 (1965) Aug.