油田汚水中で炭素鋼と 18-8 ステンレス鋼を
短絡した場合の腐食挙動

郭 稚 弧*, 張 華 民*, 佐々木 和夫**

* 華中工学院化学系

** 広島大学工学部

Corrosion Behavior of Carbon Steel Galvanically Coupled
with 18-8 Stainless Steel in Process Water of Oil Field

Guo Zhi-Hu*, Zhang Hua-Min* and Kazuo Sasaki**

*Huazhong University of Science and Technology

**Department of Applied Chemistry, Hiroshima University

Corrosion characteristics of carbon steel being in contact with 18-8 stainless steel in an environment of process water of oil field was studied as a function of surface area ratio of carbon steel to stainless steel ($A_{ss}/A_{45\#}$). Mansfeld's prediction was found to be applicable as far as $A_{ss}/A_{45\#}$ is less than 40. It was confirmed that the galvanic contact with carbon steel could be helpful in protecting pitting corrosion of the stainless steel.

1. 緒 言

石油採掘には油井に注水する作業が必要である。以前は新鮮な水を注入していたが、排出される汚水量の増加が、環境、特に農作物に影響する可能性があることから、近年では注入水の繰り返し利用が行われるようになった。しかし、油田排水は本来塩分が多く、しかも侵食性気体をも含むので、繰り返し利用は新たな腐食問題を提起するに至っている。

特に異種金属の接触が不可避のポンプシステムの腐食は大きな問題となっている。そこで、我々は湖北省内の油田汚水を用いて腐食の実態を検討した。腐食試料としては、配管系の主体である炭素鋼 (C 含量 0.45% 以後 45# 鋼と記す) 及びポンプ材料としての 18-8 ステンレス鋼を用い、短絡電池を構成したときの腐食電位を測定し、独立に求めた分極曲線の交点から得られる腐食電位と比較した。

2. 実 験

腐食環境は、湖北省内の油田から採取した油井水で、その化学組成を Table 1 に示してある。

Table 1 Chemical composition of sample water taken from an oil field in Hubei prefecture.

HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	S^{2-}	H_2S	CO_2	O_2	Ca^{2+}	Mg^{2+}	pH
7 [#]	100	1×10^5	0.3	0.025	250	1-3	310	1.7	7.5-8

meq/L. Others are mg/L.

試料 45# 鋼は C 含量 0.45% の炭素鋼であり $2.5 \times 10 \text{ mm}^2$ の矩形断面を露出させ、他をエポキシ樹脂で被覆した。18-8 鋼は直径 8 mm の丸棒を用い、側面をエポキシ樹脂で被覆した。これら金属試料は、多くの場合 3 個の試料片をまとめて樹脂内に埋めこみ (Fig. 1) それぞれを交互に独立な電極として使用することにより、試料の個体差を検出するようにした。試料の個体差による測定値の分散は、混成電位については 10 mV 以内であった。

試料極は、測定前にエメリー紙で断面を磨り出し、水洗後、無水アルコールとアセトンで洗滌した。この前処理を行った電極は、測定液中に 24 時間浸漬して十分安

* 中華人民共和国湖北省武漢市 (Wu-hang, Hubei Prefecture, Peoples Republic of China)

** 〒724 広島県東広島市西条町大字下見 (Saijochō, Higashi Hiroshima, Hiroshima Prefecture, 724 Japan)

Fig. 1 Cross section of test electrodes embedded in epoxy resin. 45# steel anodes: Rectangular, $2.5 \times 10 \text{ mm}^2$. Stainless steel cathodes: Circular rod, $8 \text{ mm}\phi$.

定化させた後、電気化学測定を行った。分極曲線を測定するには、白金を対極とし SCE を基準極とした。分極曲線は、 $0.2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ の低速電位走査法によった。測定はすべて室温で行い、現場条件に合わせるため脱気は行っていない。

腐食電位は、45# 鋼とステンレス鋼を外部的に短絡した時の電位として独立に測定したが、各鋼材の分極曲線の交点として図的に求めることもできる。二つの方法による相違は 10 mV 以内でよく一致した。このため、面積比や抑制剤の効果をみる Fig. 3 (後出) の実験では、ステンレス鋼のカソード分極曲線の測定は省略し、45# 鋼のアノード分極曲線と、あらかじめ測定した短絡電池の腐食電位から腐食電流を求めた。

なお、45# 鋼とステンレス鋼電極の露出表面積はそれぞれ $0.25, 0.5 \text{ cm}^2$ であるから、適当数ずつまとめて使用することにより、所要の面積比 (以下 C/A 比と略記) を得た。特に大きな C/A 比を要するときには、ステンレス鋼の側面を被覆せず、カソード面積を大きくするようにした。

3. 結 果

3.1 C/A 面積比の効果

分極曲線 (Fig. 2) の形状から分かるように、油田汚水中でのガルバニ腐食は、酸素複極型、カソード支配反応と考えられる。

Fig. 2 の曲線 3 は、ステンレス鋼をカソード分極したときの i - E 曲線であり、曲線 2, 1 は 45# 鋼についてのアノード、カソード両方向の分極曲線である。45# 鋼のアノード分極曲線とステンレス鋼のカソード曲線の交点は、短絡電池の腐食電位と、腐食電流を与えるであろう。

実際、C/A 比を 1 及び 2 とした時の、短絡電池の電位と、分極曲線の交点電位は多数回の測定について 10 mV 以内でよく一致する。そこで、各種表面積をもつス

Fig. 2 Polarization curves of 45# (1,2) and 18-8 stainless steel (3). Curves 1 and 3: cathodic Curve 2: anodic.

The scale of abscissa stands for 45# steel electrode. Current density with regard to stainless steel corresponds to one half of the scale.

Fig. 3 Effect of area ratio ($A_{ss}/A_{45\#}$) on the corrosion potential (▲) and corrosion current (●) observed when anode and cathode pieces are in galvanic contact.

テンレス鋼と 45# 鋼を短絡して腐食電位を測定し、それから換算推定した腐食電流を C/A 比に対して示したのが Fig. 3 である。この結果によれば、C/A 比の増加に伴い腐食電位 (▲) は正に移行し、腐食電流 (●) は増加するが、この変化は、C/A 比が 30 以下で顕著であり、これ以上の C/A 比では変化は緩慢である。電位の正移行は最大 130 mV 程度とみてよい。

短絡による腐食電流 (i_{so}) は、 $C/A \leq 40$ の範囲で、つぎの実験式をほぼ満足している。

$$\log i_{so} = \log i_{45\#} + \log(1+kx) \quad (1)$$

ただし、 $i_{45\#}$ は 45# 鋼を単独で油田水に浸した時の腐食電流 ($13.6 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^2$) であり、 x は C/A 比を示す。Fig. 3 の実線は $i_{45\#}$ に実測値を用い、 k を 1, 3 としたときの計算曲線である。これから k は 3 の程度と見積られる。C/A 比が 50 以上で、実測が計算曲線からはずれるのは、アノードとカソードの配置が完全に対称でない

ため、アノードに対し相対的に遠方に配置されたカソードは、溶液抵抗の理由で有効に作用していないためと考えられる。

2種の金属がガルバニ接触しているときの腐食電流とC/A比の関係はMansfeld¹⁾が解析している。ガルバニ接触の結果、アノード電位の移動が比較的僅少であり、カソード電位が大きく変わる(カソード支配)場合、酸素還元などのカソード複極反応は、アノード表面においても依然として進行する。このことを考慮したときの短絡電流(i_g)は

$$\log i_g^0 = \log i_{\text{corr}}^a + \frac{b_c}{b_a + b_c} \log \left(1 + \frac{i_{\text{O}_2}^c A^c}{i_{\text{O}_2}^a A^a} \right) - \log \left(1 + \frac{i_{\text{O}_2}^a A^a}{i_{\text{O}_2}^c A^c} \right) \quad (2)$$

で表されることが、簡単な考察から導かれる。式中の記号の添字a, cはアノード, カソードのそれぞれを表し, Aは電極面積, bはTafel勾配, i_{O_2} は酸素の複極電流(交換電流密度)である。

明らかに、実験式(1)は、理論式(2)の第3項が無視でき、かつ第2項の関数 $b_c/(b_a + b_c) \approx 1$ である場合に相当している。Fig. 2の分極曲線から想像できるように、ステンレス鋼をカソードとする分極曲線は、腐食電位近傍で急峻な勾配 ($b_c > 1 \text{ V} \cdot (\text{decade})^{-1}$) をもち、45#鋼のアノード勾配約60 mVに比し十分大きく、 $b_c/(b_a + b_c) \approx 1$ は成立している。(2)式によると $k = i_{\text{O}_2}^c/i_{\text{O}_2}^a$ を与えることになるが、この値(実験値)は3であり、 A^a/A^c は常に1より小であるから、第3項の寄与も無視できるのであろう。

3.2 ステンレス鋼の孔食感受性

ステンレス鋼は耐食性に優れているが、 Cl^- イオンのある溶液では孔食が発生し易い。短絡電池を構成する場合、腐食電位はC/A比の増加と共に正に移行するから、ステンレス鋼の孔食特性を検討しておく必要がある。そこで、実際の油田水を環境としてステンレス鋼の孔食特性を電位走査法で検討した。結果をFig. 4に示す。この系での孔食電位は+0.12 V付近に存在し、保

Fig. 4 Anodic polarization curve of 18-8 stainless steel measured in process water of oil field.

E_p : Pitting potential, $\sim 0.12 \text{ V}$.

E_c : Protection potential, $\sim -0.25 \text{ V}$.

護電位は -0.25 V とみなされる。

前項の結果から、C/A比を120にとっても、腐食電位は -0.59 V であり、ステンレス鋼は十分保護領域にある。短絡電池を構成することにより、45#鋼の腐食が促進されるのは止むを得ないが、ステンレス鋼側から見れば、卑電位領域に拘束される結果となり、孔食防止に役立っている。

4. 要 約

油田用水中におけるポンプ配管系統の腐食を検討するため、45#鋼とステンレス鋼とをいろいろな面積比($A_{45\#}/A_{ss}$)で接触させた状態で、腐食電流、腐食電位の検討を行った。

腐食電流は、 $A_{45\#}/A_{ss}$ 比が40以下であるときにはMansfeldの予測によく一致した。

ステンレス鋼との接触は、原則的には45#鋼の腐食を促進するが、ガルバニ接触がステンレス鋼をカソードとして動作させる結果、ステンレス鋼の孔食発生防止に役立つことを明らかにした。

(Received March 31, 1984)

文 献

- 1) F. Mansfeld: *Corrosion*, **27**, 346 (1971).