硫化水素含有高温水溶液中における鉄合金および ニッケル基合金の腐食皮膜と耐食性*

村山順一郎** 幸 英昭*** 工藤 起夫***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 52, No. 11 (1988), pp. 1127-1136

Surface Film and Corrosion Resistance of Iron and Nickel Based Alloys in H₂S Containing Aqueous Environment at High Temperature

Junichiro Murayama**, Hideaki Miyuki*** and Takeo Kudo***

Corrosion films formed on high alloyed materials in aqueous H₂S-Cl⁻ environments at high temperature have been investigated from the standpoint of the corrosion resistance. The surface film thickness decreases with increasing corrosion resistance. Nickel-based alloys have high corrosion resistance as compared with iron-based alloys. Chromium and molybdenum were the alloying elements which improved the corrosion resistance. The corrosion films formed on the iron-based alloys in the H₂S-Cl⁻ environment have a double layer structure which was composed of Fe-S in the outer layer and Fe-Cr-O-S in the inner layer, while the nickel-based alloys have a double layer structures, Ni-S in the outer layer and Cr-OH in the inner layer. These differences in film structure between the iron- and nickel-based alloys could be understood in terms of the solubilities of sulfides and oxides of Cr, Ni and Fe in solutions adjacent to the alloy surface. The formation of the Cr-OH layer is essential to maintain the corrosion resistance in these environments. The reason why the nickel-based alloys have higher corrosion resistance than the iron-based alloys is that the former is liable to produce a pure Cr-OH layer.

(Received June 1, 1988)

Keywords: surface film, corrosion resistance, surface analysis, hydrogen sulfide, chloride, chromium hydro-oxide, nickel sulfide, iron-chromium alloy, nickel-chromium-molybdenum alloy, iron-nickel-chromium-molybdenum alloys

I. 緒 言

近年、石油や天然ガス井に 13Cr 鋼、二相系ステンレス鋼、Ni 基合金などの高合金材料が使用されるようになってきた。なかでも硫化水素(H₂S)と塩素イオン(Cl⁻)を多量に含む苛酷な環境では高 Ni 含有合金の使用が耐食性維持の観点から必須とされ、当初は既存 Ni 基合金の適用が計られた⁽¹⁾⁽²⁾。その後、特に我が国において高合金油井管の開発研究が活発に行われ、併せて耐食性に及ぼす合金元素の影響等が明らかにされた⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。それによると Cr, Mo および Ni はいずれも耐食性に欠かせない合金元素であることが見出されている。このうち最も注目すべき元素は Ni であろう。H₂S を含まない、例えば海水環境では多量の Cr と Mo を含有するステンレス鋼で耐食性は維持でき、Ni の影響は小さい。それに対し、H₂S 含有環境では Cr,

Mo 量が多くても Ni を含有しないフェライト系あるいは含有量の少ない二相系ステンレス鋼では耐食性に乏しいことが明らかにされている⁽⁶⁾。このように H₂S の有無によって Ni の効果が大きく異なることが指摘されているがその機構については十分に解明されているとは言えない。ところで、高合金油井管で問題となる腐食には応力腐食割れ、孔食および隙間腐食などがあり⁽⁷⁾、いずれも Cl⁻ による表面皮膜の局所的な破壊に起因するものである。したがって高合金の耐食性は使用環境で生成する表面皮膜の性状と密接な関係があるものと考えられる。しかしながら、生成する表面皮膜の性状を合金成分との関係で系統的に調査した報告はほとんど見当たらない⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾。

そこで、本報告では、H₂S と Cl⁻ を含む高温水溶液中で形成される腐食皮膜の性状を詳細に調査し、併せて耐食性に及ぼす Cr, Ni および Mo の作用機構について考察する。

** 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所、現在：住金テクノリサーチ(株)(Iron & Steel Research Lab., Sumitomo Metal Ind., Ltd. Present address: SMI Techno Research Ltd, Amagasaki)

*** 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所(Iron & Steel Research Lab., Sumitomo Metal Ind., Ltd., Amagasaki)

* 1986 年 10 月日本金属学会名古屋大会に発表

II. 実験方法

1. 供試合金

実験に供した合金の化学成分を Table 1 に示す. すなわち, 市販の Fe 基および Ni 基合金である 30 質量パーセント (以下%と略す) Cr 系のフェライトステンレス鋼, 25% Cr 系二相ステンレス鋼および C-276 合金と, 実験室で溶製した Ni, Cr および Mo 量の異なる合金である. フェライト系ステンレス鋼は 1223 K で焼鈍し, 他の合金は 1373 K で溶体化を行った後腐食試験に供した.

Table 1 Chemical composition of materials used (mass%)

Alloys	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	Others
Ferritic	0.006	0.08	0.16	0.008	0.001	0.32	31.90	2.00	0.006	—
Duplex	0.022	0.41	0.99	0.014	0.001	7.08	24.78	3.32	0.141	Cu=0.56 W=0.30
C-276	0.005	0.10	0.50	0.008	0.001	58.45	15.40	16.00	0.004	W=3.40 Fe=5.64
Lab. melted	0.017	0.40	0.62	0.007	0.002	0.01 59.77	15.08 30.48	0.15 11.02	0.005	—

2. 腐食試験

腐食試験は高温高圧下のオートクレーブ中で行った. その本体は総容量が $9.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ (直径 0.25 m, 高さ 0.20 m) の SUS316 製で, 耐食性の観点から内壁に厚さ $1 \times 10^{-3} \text{ m}$ の純 Ti 板の内張りを施した. さらに, 成分の異なる合金を同じ腐食条件で同時に効率よく試験するために小型のテフロン容器 (直径 $6 \times 10^{-2} \text{ m}$, 高さ 0.1 m, 容量 $2.8 \times 10^{-4} \text{ m}^3$) へ隔離浸漬し, 合金表面の腐食皮膜生成に対する合金相互の溶出イオンの影響をなくした. したがって, 腐食試験はまず所定の NaCl を含む水溶液をテフロン容器へ注入, 鏡面研磨した試験片 (縦 $3 \times 10^{-2} \text{ m}$, 横 $1 \times 10^{-2} \text{ m}$, 厚さ $2 \times 10^{-3} \text{ m}$) を浸漬し, さらにオートクレーブ外壁からの加熱による温度均一性を図るためにオートクレーブ本体へ $5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ の純水を入れインペラーによる搅拌を行った. その後窒素ガス吹込により溶液の脱気を行い室温で所定の H_2S 分圧に調整後試験温度まで昇温, 保持する方法によった. 本研究における腐食環境条件は, NaCl 濃度を油井および地熱井を想定した試験としてよく用いられている $3.9 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 一定とし, H_2S 分圧を 0~1 MPa の範囲で変化させた. 合金の腐食速度は試験前後の重量変化から求めた. すなわち, 試験後合金表面の腐食生成物は沸騰の苛性ソーダと過マンガン酸カリウムの混合溶液, さらにクエン酸アンモニウム水溶液へ浸漬後ブラッシングすることにより除去した.

3. 腐食皮膜の解析

合金表面の腐食皮膜は, 水洗後自然乾燥させた状態で各種物理分析器: 走査電子顕微鏡 (SEM), 2 次イオン質量分析計 (SIMS), X 線回折装置 (XRD) および電子顕微鏡 (TEM, STEM), を用いて調査した. 皮膜組成は主として SIMS による深さ方向分析によった. すなわち, 20 kV に加速した窒素 1 次イオン ($^{28}\text{N}_2^+$) を直径 $2 \times 10^{-6} \text{ m}$ に絞り, それを縦 $8 \times 10^{-5} \text{ m}$, 横 $1 \times 10^{-4} \text{ m}$ の矩形面積内を高速で連続繰返し走査させ, この領域から発性する 2 次イオンの強度を 1 次イオンの照射時間に対して連続的に計数し, 得

られた各元素の 2 次イオン強度比から深さ方向濃度分布へ変換した⁽¹¹⁾. ここで, S については使用した SIMS の 2 次イオン質量分解能 ($M/\Delta M$) が 300 であるために質量数 32 で検出されるイオン強度には $^{32}\text{S}^-$ と $^{32}\text{O}_2^-$ の両者が重畳することと他の金属元素とは異なる陰イオン検出であることから, $^{16}\text{O}^-$ 2 次イオン強度を基準として計算から求めた $^{32}\text{S}^-$ の強度を定性的に図示するに留めた⁽¹²⁾. さらに, 酸素 ($^{16}\text{O}^+$) についてもその定量分析法を確立していないため検出イオン強度を 1 次イオン照射時間と対応させてそのまま図示することとした.

III. 実験結果

1. Fe 基および Ni 基市販合金の耐食性と腐食皮膜

Fig. 1 は 1 MPa の CO_2 を含む腐食環境下で H_2S 分圧を 0~1 MPa の範囲で変化させたときの $3.9 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaCl, 523 K におけるこれら合金の腐食速度を示す. これから明らかなように, フェライトステンレス鋼のそれは H_2S が存在しない環境では従来から報告されていると同様に小さく優れた耐食性を示したが, H_2S が僅かに共存すると著しく大きな腐食速度を示した. 二相ステンレス鋼では幾分 H_2S 分圧の影響は小さいが高分圧下ではやはり大きな腐食速度を示した.

一方, C-276 合金の腐食速度は高 H_2S 分圧下ですら極めて小さく良好な耐食性を有した. このように合金の耐食性に及ぼす H_2S 分圧の影響は著しく, H_2S 存在下の耐食

Fig.1 Effect of H_2S pressure on the corrosion rate of conventional high alloyed materials. ($3.9 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaCl}$, 523 K , $1.2 \times 10^6 \text{ s}$)

性に Ni が極めて有効な元素であることがわかる。したがって、以下の腐食試験は 1 MPa の H_2S と $3.9 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の NaCl を含む 473 K の環境下で行った。

まず、これら合金の耐食性と表面に生成する腐食皮膜の関係を調査する目的で腐食時間を $8.64 \times 10^4 \sim 3.5 \times 10^5 \text{ s}$ の

間で変化した場合の皮膜厚さの経時変化について調査した。予め SEM で皮膜断面の観察を行ったところ、耐食性の劣るフェライトステンレス鋼の場合短時間の腐食から既に $1 \times 10^{-5} \text{ m}$ 程度の厚い腐食皮膜の生成が認められたが、他の合金では長時間試験後においてすら SEM では十分に観察できない程度に薄いものであった。したがって、前者は断面部の EPMA で、また後者については SIMS の深さ方向分析により調査した。Fig.2 は $1.73 \times 10^5 \text{ s}$ 試験後のフェライトステンレス鋼についての分析結果を示すが、外層が多孔質な Fe 硫化物、内層が Cr, Fe, O および S の混在した、いわゆる 2 層構造の皮膜が生成しその厚さも約 $3 \times 10^{-5} \text{ m}$ と極めて厚い。一方、二相ステンレス鋼と C-276 合金に生成する皮膜厚さを SIMS で経時的に調べた結果を Fig.3 に示す。縦軸は合金を構成する主要元素の 2 次イオン強度が合金のそれらと等しくなるまでに要した 1 次イオンの照射時間である。したがって、絶対的な厚さ測定ではないがこれら所要時間の違いから両合金の経時的な皮膜成長の大小をある程度相对比较できる。なお参考値として純 Fe を同じイオン照射条件でスパッターした時のクレーター深さを併せて示す。なお、以下の調査における皮膜厚さについてもすべてこの時間で表示した。これから明らかにように、二相ステンレス鋼の腐食皮膜はいずれの時間に

Fig.2 Cross-sectional EPMA analysis of the surface film formed on ferritic stainless steel (30%Cr-2%Mo). ($3.9 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaCl}$, $1 \text{ MPa H}_2\text{S}$, 473 K , $1.73 \times 10^5 \text{ s}$)

Fig.3 Relationship between film thickness and exposure time.
($3.9 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaCl}$, $1 \text{ MPa H}_2\text{S}$, 473 K)

おいても Ni 合金の C-276 よりも厚く、しかも腐食時間に対する皮膜成長も大きい。これらの結果は本腐食環境における合金の耐食性の違いが表面に生成する腐食皮膜の性状の差として反映されていることを示唆していると言える。

2. 合金成分と腐食皮膜性状の関係

次に、種々の成分で溶製した合金を対象に生成皮膜の性状を系統的に調査した。Fig.4 は Ni と Mo の量が、それぞれ、40 および 3.5% 一定で Cr 量の異なる合金の腐食皮膜を SIMS で分析した結果である。15%Cr を含有する合金では外層が Ni 硫化物、内層が Cr の酸化物からなる比較的厚い皮膜生成であったが、Cr 量が増加するに従って外層 Ni 硫化物の生成が抑制され Cr 酸化物単層に近い薄い皮膜生成へと変化する様相を呈した。Mo 量が 3~3.5% で Ni および Cr 量が広範囲に異なる合金についての皮膜分析の結果を Fig.5 に示す。これから明らかに、多量の Ni と Cr を含有する合金ほど腐食皮膜も薄く良好な耐食性を有した。しかも皮膜の構造は合金の Cr と Ni 量の比 Cr/Ni が 0.6 を境として 2 層構造から単層のそれへと明瞭に変化した。Fig.6 は Ni 量が 40% 一定で Cr および Mo 量が異なる合金についての結果である。Cr を 25% 以上含有する合金のうち $\text{Cr}/\text{Ni} > 0.6$ では Mo 量によらず Cr 酸化物単層の、ほぼ、厚さの等しい薄い皮膜生成であるが、これより Cr 量の少ない合金ではいずれも 2 層構造を呈するが皮膜厚さは Mo 量の増加に伴って減少し、Cr 量が 15% と比較的少ない合金においても 8.5% Mo を含有する場合には、25% 以上の Cr 含有合金と同程度の薄い皮膜生成であった。なお、本腐食試験条件では Cr 量と無関係に Mo 量が 1% 以下の合金ではいずれも極めて大きな腐食速度を示した。

Fig.4 Effect of chromium content on the film structure of 40%Ni-3.5%Mo based alloys.
($3.9 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaCl}$, $1 \text{ MPa H}_2\text{S}$, 473 K , $1.73 \times 10^5 \text{ s}$)
(a) : 15%Cr, (b) : 20%Cr, (c) : 25%Cr.

Fig.5 Effect of nickel and chromium contents on the corrosion film thickness and the structure of 3 to 3.5%Mo containing alloys.
($3.9 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaCl}$, $1 \text{ MPa H}_2\text{S}$, 473 K , $1.73 \times 10^5 \text{ s}$)

以上、本腐食環境における合金の耐食性が多量の Ni, Cr および Mo を含有するものほど優れ、しかもその違いが環境と合金との反応によって生成する腐食皮膜の組成

Fig.6 Effect of chromium and molybdenum contents on the film thickness and the structure of 40%Ni based alloys.
($3.9 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaCl}$, $1 \text{ MPa H}_2\text{S}$, 473 K , $1.73 \times 10^5 \text{ s}$)

Fig.7 Change in the surface configuration and the structure of the corrosion film formed on 40%Ni-15%Cr-3.5%Mo alloy as a function of exposure time.
($3.9 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaCl}$, $1 \text{ MPa H}_2\text{S}$, 473 K)

および構造の差として明瞭に出現する事実は、合金の腐食挙動の解明のために皮膜の形成過程を詳細に調査することの必要性を示唆するものと考えられる。

3. 皮膜生成の経時変化

そこで、前節の結果を踏まえて皮膜構造の異なる合金を対象にその生成過程を腐食時間を変化して調査した。供試合金としては、Ni および Mo 量が、それぞれ、40 および 3.5% 一定で Cr 量が 15 および 25% と異なる 2 合金を選択した。すなわち、前者は Ni 硫化物と Cr 酸化物からなる 2 層の、また後者はほぼ Cr 酸化物単層の皮膜構造を呈

する合金である。腐食試験の条件は前節と同じとし、腐食時間を $4.3 \times 10^4 \sim 5.2 \times 10^5$ s の間で変化した。Fig.7 は 15%Cr 合金における腐食皮膜の表面性状を SEM 観察した結果ならびに SIMS で分析した結果を示す。合金表面は短時間試験から既に粒状の腐食生成物によって密に覆れやがて試験時間の経過につれてそれが徐々に剥離する様子が観察された。またそれと対応して皮膜の性状が時間と共に変化することが SIMS 分析から明らかとなった。すなわち、 4.3×10^4 s 後の皮膜は外層に Fe と Ni からなる硫化物、内層に Cr 主体の酸化物であった。さらに部分的に皮膜の剥離を生じた 1.7×10^5 s 試験後においては皮膜厚さが一桁程度増加し外層に Ni 主体の硫化物、内層には純粹の Cr 酸化物からなる皮膜形成が見られ、さらにこれらの層間に Fe 硫化物が生成していることが明らかとなった。皮膜剥離の著しい 3.5×10^5 s 試験後では内層に 1.7×10^5 s 後と同程度の Cr 濃度と厚さを有する酸化物が存在したが、外層の Ni 硫化物が脱落したために全体として皮膜厚さは

減少したかのように見えた。この場合中間層としての Fe 硫化物の存在はほとんど認められなかった。さらに長時間試験 (5.2×10^5 s) 後の皮膜は構造的には 1.7×10^5 s 後のそれと類似した 3 層構造を呈したがその厚さはかなり成長していた。

一方、25%Cr を含有する合金では、Fig.8 に示すように、長時間の試験後においてすら粒状の腐食生成物が合金表面を密に覆うまでには生成しておらず短時間試験後に点状に析出した小型の立方形状の腐食生成物がやや粗大化する傾向にある程度であった。皮膜構造もいずれの試験後ともに Cr を主成分とした酸化物を主とし、若干、長時間試験後の表面で S が増加する傾向にあったが、それでも皮膜の厚さは 15%Cr 合金と比較して明らかに薄い。Fig.9 に両合金で生成する酸化物皮膜中の Cr 濃度と皮膜厚さの関係を腐食時間に対して図示する。

続いて、X 線回折と電子顕微鏡を用いて腐食生成物の性状を調査した。前者は Co K α 照射で回折角 2θ を $0.175 \sim$

Fig.8 Change in the surface configuration and the structure of corrosion film formed on 40%Ni-25%Cr-3.5%Mo alloy as a function of exposure time. ($3.9 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaCl, 1 MPa H_2S , 473 K)

Fig.9 Effect of exposure time on the film thickness and the chromium content in the oxide layer.

($3.9 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaCl}$, $1 \text{ MPa H}_2\text{S}$, 473 K)

●▲: $40\text{Ni}-15\text{Cr}-3.5\text{Mo}$, ○△: $40\text{Ni}-25\text{Cr}-3.5\text{Mo}$.

0.192 rad (10~110 度) の範囲で測定した。また後者は合金表面に酢酸メチルアルコールに浸漬させたアセチルセルローズ膜を張付け、自然乾燥後その膜ともども腐食生成物を強制的に剥離抽出し透過像観察と電子回折を行った。これらの結果を Table 2 と Fig.10 に示す。15%Cr 含有合金に生成する腐食生成物の X 線回折の結果は、短時間試験では NiS_2 と Ni_3S_4 (いずれも立方晶) のみが同定されたが、皮膜剥離を生じる $1.7 \times 10^5 \text{ s}$ 後においてはさらに FeS_2 (Pyrite, 立方晶) と NiS (六方晶) も併せて検出された。 FeS_2 回折線強度は $3.5 \times 10^5 \text{ s}$ で一旦減少し $5.2 \times 10^5 \text{ s}$ 後で再び増加の傾向を示した。この傾向が SIMS の分析結果とよく一致すると言える。一方、25%Cr 含有合金の場合いずれの腐食試験後においても NiS_2 が同定され腐食時間と共にその強度は増加した。抽出物の電子顕微鏡による調査結果も X 線回折のそれと同様であった。すなわち、15%Cr 含有合金の場合短時間試験後の抽出物は粒状の NiS_2 で、さらにこれが脱落した場所の内層で板状の FeS_2

Fig.10 Configuration and identification of the extracted corrosion products formed on $40\text{Ni}-3.5\text{Mo}$ alloys with 15%Cr (a~c) and 25%Cr (d). ($3.9 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaCl}$, $1 \text{ MPa H}_2\text{S}$, 473 K)
a: $4.3 \times 10^4 \text{ s}$, b: $1.73 \times 10^5 \text{ s}$, c: $3.5 \times 10^5 \text{ s}$, d: $1.73 \times 10^5 \text{ s}$.

Table 2 X-ray diffraction results of corrosion products.
($3.9 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaCl}$, 523 K)

Alloy	40Ni-25Cr-3.5Mo	40Ni-15Cr-3.5Mo
Time		
$4.3 \times 10^4 \text{ s}$ (12 h)	$\text{NiS}_2(\text{w})$	$\text{NiS}_2(\text{s})$, $\text{Ni}_3\text{S}_4(\text{m})$
$1.7 \times 10^5 \text{ s}$ (48 h)	$\text{NiS}_2(\text{m})$	$\text{NiS}_2(\text{s})$, $\text{Ni}_3\text{S}_4(\text{s})$ $\text{NiS}(\text{m})$, $\text{FeS}_2(\text{m})$
$3.5 \times 10^5 \text{ s}$ (96 h)	$\text{NiS}_2(\text{m})$	$\text{NiS}(\text{s})$, $\text{NiS}_2(\text{m})$ $\text{Ni}_3\text{S}_4(\text{m})$, $\text{FeS}_2(\text{w})$
$5.2 \times 10^5 \text{ s}$ (144 h)	$\text{NiS}_2(\text{s})$ $\text{Ni}_3\text{S}_4(\text{w})$	$\text{NiS}(\text{s})$, $\text{NiS}_2(\text{s})$ $\text{Ni}_3\text{S}_4(\text{s})$, $\text{FeS}_2(\text{m})$

s: strong m: medium w: weak

の存在が確認された。長時間試験後ではさらに針状の NiS の生成が観察された。これに対して、25%Cr 含有合金ではいずれの試験後においても NiS_2 のみが同定された。しかしながら、これらの調査からは SIMS 分析で検出されている Cr 酸化物層の存在が何ら認められなかったため皮膜の抽出方法を変更して調べる試みを行った。すなわち、液温が 323 K の硝酸水溶液に浸漬して外層の Ni 硫化物を予め溶解除去した後 Br-メチルアルコール混合溶液中で電解を行い目的の酸化物層を浮遊させそれを抽出する方法によった。なお、硫化物溶解処理後で、ほとんどの硫化物が除去されしかも元の Cr 酸化物層が安定に残存することを SEM 観察と SIMS 分析により確認している。さらにこれによって抽出した薄膜を分析電子顕微鏡で組成分析し Cr

Fig.11 Electron micrograph and diffraction pattern of the chromium hydro-oxide layer on 40%Ni-3.5%Mo alloys with 25%Cr (a) and 15%Cr (b).
($3.9 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaCl}$, $1 \text{ MPa H}_2\text{S}$, 473 K , $3.5 \times 10^5 \text{ s}$)

が検出されることを確認した上でその性状を調査した。Fig.11 に $3.5 \times 10^5 \text{ s}$ 試験後における両合金の Cr 酸化物層についての調査結果を示す。すなわち、25%Cr 含有合金の抽出膜は NiS_2 の痕跡とその周辺部がやや盛上った様相を呈する以外極めて平滑な形状を示した。これに対して、15%Cr 含有合金上のそれは全体にミクロな凹凸が多く併せて合金の結晶粒界に相当する痕跡も観察された。しかしながら、電子線回折の結果は両合金ともに同様の環状パターンを呈し、いずれも $\alpha\text{-HCrO}_2$ (六方晶) か、あるいは HCrO_2 (菱面体晶) と CrOOH (斜方晶) が混在する多結晶体のいずれかと同定された。このように皮膜形態こそ異なるがいずれも同じ結晶構造を有する Cr の水酸化物層であることが明らかとなった。

IV. 考 察

高濃度の硫化水素 (H_2S) と塩化ナトリウム (NaCl) を含

む高温の水溶液中における合金の腐食挙動を表面に生成する腐食皮膜との関係で考察する。

H_2S を含まない環境においては Fe 基および Ni 基合金ともに優れた耐食性を示したが、 H_2S が共存すると Fe 基合金の腐食速度が著しく増大した。これに対して Ni 基合金は高濃度の H_2S が存在する厳しい腐食環境ですら良好な耐食性を有した。これらの事実は本腐食環境における合金の耐食性に Ni が基本的に重要な合金元素であることを示唆している。一方、これら合金の耐食性の違いが合金表面に生成する腐食皮膜の性状の差として反映されていたことはこれが耐食性を支配するであろう重要な役割を果たすものと考えられる。すなわち、 H_2S を含む環境下でのフェライトステンレス鋼の表面には極めて厚い Fe 硫化物と内層に Cr, Fe, O および S の共存した皮膜が生成し、一方、Ni 基合金では、ほぼ、外層が Ni 硫化物、内層が Cr 水酸化物からなる 2 層および Cr 水酸化物単層に近いものの 2 種類の皮膜生成が見られた。これらの腐食生成物は、例えば、Ni は H_2S と、また Cr は H_2O と優先的に反応し温

Table 3 Solubility of oxide and sulfide for Ni, Fe and Cr at 473 K ($\text{pH}=3.5$)⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾.

	Product	Solubility ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)
Ni	NiO	2×10^{-2}
	NiS**	2×10^{-8}
Fe	Fe_3O_4^*	2×10^{-2}
	FeS**	3×10^{-5}
Cr	Cr_2O_3	5×10^{-7}

*: 0.1 MPaH_2 **: $0.1 \text{ MPaH}_2\text{S}$

度に依存したそれぞれの溶解度に従って合金表面に析出したものと言えよう。そこで、本研究における腐食環境条件と同一の温度、pH(473 K, pH 3.5)でのそれぞれの溶解度を Helgeson⁽¹³⁾と Chen⁽¹⁴⁾のデータを用いて Criss⁽¹⁵⁾の計算方法により算出した。Table 3はその結果である。すなわち、0.1 MPa の H₂S を含む環境下では NiS の溶解度が FeS のそれよりも 3 桁程度小さく、その分、析出し易いこと、また 酸化物(水酸化物)としては Cr₂O₃ が Fe₃O₄ や NiO よりも析出し易いことがわかる。したがって、Ni 基合金では NiS が最も析出し易く、その析出量が増してくると当然のことながら析出層下の S 分圧を低下させるであろうし、しかも溶解度の大きい溶出イオンの沖合いへの拡散を抑制、濃化させるよう作用する筈である。その結果、NiS 層下で種々の物質が析出するものと考えられる。

ところで、Fig.7, Fig.8 および Fig.9 から明らかなように、多量の Cr を含有する Ni 基合金では短時間の腐食から既に Cr 水酸化物主体で Ni 硫化物析出の極めて少ない皮膜を生成し優れた耐食性を有した。これに対して比較的 Cr 量の少ない合金においては腐食の比較的初期には Cr 水酸化物の生成は少なく時間が経つにつれ十分な Cr 濃度を有する皮膜が形成される傾向にあるが、その間著しい皮膜厚さの増加、すなわち合金の溶解を伴いやがてこれらが一定の状態に近づく傾向を呈した。さらに著しく耐食性の劣る Fe 基合金で Ni 基合金の如き Cr 水酸化物皮膜が生成しない事実を併せ考えると、他の中性塩化物環境と同様に、本腐食環境においても Cr 水酸化物層が耐食性を維持する不動態化機能を有することは明白であろう。

次に、上記観点から合金成分と生成皮膜の関係について述べる。Ni と Mo が、それぞれ、40 および 3.5% 一定で Cr 量が異なる合金の皮膜構造が極端に違う現象については次のように理解できよう。すなわち、Cr 量が 15% と比較的少ない合金においては Cr 水酸化物層を形成するためにより多くの合金の溶解が必要となる。この場合、NiS 析出層下では同時に Fe イオンも濃化するため上記溶解度の関係から外層が Ni 硫化物、内層に Cr 水酸化物さらにその中間層として Fe 硫化物が生成する皮膜構造になるものと理解される。

一方、Cr 量が 25% と多い合金の場合、Fig.8 で見られるように、粒状の Ni 硫化物が稀に点在する Cr 水酸化物主体の皮膜生成で、一見、15%Cr 含有合金の場合と著しく異なっていた。しかしながら、比較的腐食の初期から若干の Cr-OH 層が生成している事実から、15%Cr 含有合金と同様に、合金表面には観察されない程度に微細で薄い Ni 硫化物層が生成しているものと考えられる。Ni 硫化物の析出量が少ない浸漬初期においては Cr-OH 層の厚さが極めて薄いために局部の欠陥を通じて腐食が進行しその箇所粒状の Ni 硫化物が析出したものと言える。これら Ni 硫化物が成長し Cr-OH 層がある程度にまで増厚すると皮

膜成長が抑制される傾向は上述と同じ機構によるものと考えられた。Fig.8 はこれらの様子を示唆するものであろう。

比較的 Cr 含有量の少ない前者の合金で皮膜成長が低減するいわゆる安定状態において皮膜剥離の現象が見られたが、この原因としては皮膜を構成する各層の成長応力が異なることの可能性が大きい。ここで興味ある現象は、その剥離面が Fe 硫化物層と Ni 硫化物層または Cr 水酸化物層との界面であったことから剥離後の合金表面には十分に発達した Cr 水酸化物層が残存しこれによってその後の耐食性が維持されることが期待されようが、実際には高 Cr 含有合金の場合とは異なりこの層を通じてかなりの腐食が進行したことである。この違いは両合金で生成する Cr 水酸化物層の性状の差(Fig.11)から説明できよう。すなわち、両者共に組成および構造こそ同じであるがその形態に著しい違いが認められ、低 Cr 含有合金では多量の合金が溶解した表面で Cr 水酸化物層が生成することを裏付けるかの如く表面凹凸の多い様相を呈した。これに対して高 Cr 含有合金では比較的平滑な皮膜が形成されていた事実からも皮膜の微小構造欠陥の多少がその後の腐食の難易を支配しているものと考えられる。

一方、フェライトステンレス鋼の外層に生成する Fe 硫化物も、Ni 硫化物と同様に、その層下の S 分圧低減と溶出イオンの沖合いへの拡散を抑制するように作用することが期待されようが、実際には、Fig.2 から明らかなように、極めて多孔質であるためにその効果が比較的小さく、また Fe は Ni と異なり酸化物も形成し易いために内層で Cr 水酸化物と Fe 酸化物およびその硫化物が共存した皮膜形成になるものと理解された。

以上、高濃度の H₂S と NaCl が共存する高温の湿潤腐食環境における合金の耐食性を表面に生成する腐食皮膜との関係で述べたが、耐食性には Cr 水酸化物皮膜の生成が本質的に重要で、その生成のためには多量の Cr を含有する Ni 基合金が必要な結論を得た。ところで、Mo もまた耐食性向上に欠かせない合金元素であったが、皮膜中で特に濃化の傾向を示さなかったことから、他の中性塩化物環境で述べられているように^{(16)~(18)}、多分 Cr 水酸化物層が Cl イオンにより破壊されることを抑制しているものと推定されようが、本研究においてはそれを検証するに至らず今後の課題である。

V. 結 言

硫化水素を含有する高温の塩化物水溶液中における高合金の腐食挙動を表面皮膜との関係で調査し以下の結果を得た。

(1) 合金表面に生成する腐食皮膜の厚さと耐食性には相関があり、耐食性の優れる合金ほど皮膜は薄い。

(2) Fe 基合金よりも Ni 基合金の方が優れた耐食性を有し、さらに Cr および Mo 含有量が多いほど耐食性は向

上する。

(3) Fe 基合金では外層が Fe-S, 内層が Fe-Cr-O-S からなる皮膜が生成する。一方, Ni 基合金では Ni-S, Fe-S および Cr-OH からなる多層構造のもの, およびほぼ Cr-OH 単層の皮膜生成を示すものがあり, これらの差は合金中の Cr 量に依存する。

(4) これら Fe 基および Ni 基合金に生成する腐食皮膜の性状は, Cr, Ni および Fe の硫化物や酸化物の溶解度から説明できる。

(5) Fe 基と Ni 基合金の耐食性の違いは Cr-OH 皮膜生成の有無による。すなわち, 本腐食環境における合金の耐食性は本質的に Cr-OH 皮膜によって維持される。

終わりに, 本研究の発表を許可された住友金属工業(株)常務取締役研究開発本部長 伊藤慶典博士, ならびに研究の遂行にあたり有益な助言を賜った住友金属工業(株)技監研究開発本部副本部長 寺崎富久長博士, 同研究開発本部副本部長 諸石大司博士, 同本社鋼管技術部 池田昭夫博士に対して深く感謝します。

文 献

- (1) R.D.Kane: Petroleum Engineer International, Jan., (1983), 98.
- (2) M. Watkins and J. B. Greer: J. Petroleum Technology, June, (1976), 698.
- (3) A. Ikeda, T. Kudo, Y. Okada, S. Mukai and F. Terasaki: CORROSION/84, Paper No.206, New Orleans, (1984).
- (4) H. Miyuki, J. Murayama, T. Kudo and T. Moroishi: CORROSION/84, Paper No.209, New Orleans, (1984).
- (5) K. Masamura, S. Hashizume, J. Sakai, T. Ono and I. Matsushima: CORROSION/84, Paper No.292, New Orleans, (1984).
- (6) T. Kudo, H. Miyuki, H. Okamoto, J. Murayama and T. Moroishi: CORROSION/82, Paper No.127, Houston, (1982).
- (7) 工藤 勉夫, 寺崎富久長: 日本金属学会会報, 26(1987), 247.
- (8) J. Murayama, H. Miyuki, T. Kudo, N. Fujino and F. Terasaki: TMS-AIME Paper Selection, A84-45, (1984).
- (9) R. D. Kane, J. B. Greer, D. F. Jacobs, H. R. Hanson, B. J. Berkowitz and G. A. Vaughn: CORROSION/79, Paper No.174, Atlanta, (1979).
- (10) M. Onoyama, K. Shitani, N. Hayashi and M. Murata: CORROSION/84, Paper No.291, New Orleans, (1984).
- (11) J. Murayama, N. Usuki and N. Fujino: *Chemical Physics 36, Sec. Ion Mass Spect. SIMS IV*, Ed. by A. Benninghoven *et al.*, Springer-Verlag, New York, (1984), 95.
- (12) 村山順一郎, 大谷泰夫, 大森靖也: 鉄と鋼, 73(1987), 191.
- (13) H. C. Helgeson: J. Phys. Chem., 71(1967), 3121.
- (14) C. M. Chen, K. Aral and G. J. Theus: *Computer-Calculated Potential pH Diagram to 300°C*, EPRI, NP-3137, Vol.2, RP 1167-2, June (1983).
- (15) C. M. Criss and J. W. Cobble: J. Amer. Chem. Soc., 86(1964), 5390.
- (16) K. Sugimoto and Y. Sawada: Corrosion, 32(1976), 347.
- (17) 杉本克久, 沢田可信: 防食技術, 20(1971), 264.
- (18) J. N. Wanklyn: Corrosion Science, 21(1981), 211.