炭酸ガス溶液中におけるクロム鋼の腐食†

杉江 他 曾 宏* 大 西 益 弘** 藤 井 知**

Corrosion Study of Cr Steels in Saturated CO₂ Solution

by

Yosohiro SUGIE*, Masuhiro ONISHI** and Satoshi FUJII**

The electrochemical study for CO₂ corrosion was carried out on various chromium steels under high temperature and pressure. The results are as follows. The corrosion potentials in the CO₂ solution were about 0.2 V higher than those in deaerated solution. Passivity was not observed in the anodic polarization curves for carbon and low Cr content steels.

FeCO₃ films were formed on the surface in the CO₂ solution under 100°C, but above 150°C, Fe₃O₄ and Fe₂O₃ films were formed in deaerated and CO₂ solutions, respectively, for low Cr steels. NiO and Cr₂O₃ films were observed on the surface in high Ni and Cr steels at high temperature.

The contribution of an alloying element for the CO₂ corrosion increased with increasing chromium content.

Key words : CO₂ corrosion, Oxide film, High temperature and pressure, Anodic polarization curve, Cr steel

1 緒 言

現在油田の開発はより悪条件のもとで行われるようになっていっている。その環境は高温高压条件下で炭酸ガス、硫化水素、塩化ナトリウム等を含んでおり、油井管用材料にとって極めて腐食性の厳しい環境となっている。また、炭酸ガス環境中での腐食は油井環境のみならず、他の炭酸ガス環境中でも問題が生じている。これ等の研究については既に数多くの研究報告が有り、成書も出て^{1),2)}いる。しかし、その腐食機構については未だ解明されていない。そこで本研究は炭酸ガス存在下での腐食について、種々の量のクロムおよびニッケルを含有した材料を用いて高压炭酸ガス環境中、各種温度条件下での電位走査法による分極曲線の測定を行い、炭酸ガスの影響について比較検討を行った。また、試料表面に生成される皮膜の解析と腐食形状との関係につ

いても調べた。

2 実 験

2・1 材料および試験液

使用した材料は N80, 2Cr, 5Cr, 13Cr, SUS304, KCRD-183および KCRD-283 の 7 種類である。その化学組成を Table I に示す。試験片はそれぞれ直径 7 mm, 長さ 70 mm に加工したものを熱処理せずに用いた。使用する前に、試験片表面を湿式エメリー紙で 600 番まで研磨し水洗、アセトン脱脂後、Fig. 1 に示すテフロン製ホルダーにはめ込み循環式オートクレーブ上に取り付けた電解槽に装着した。試験液は特級試薬の Na₂SO₄ を用いて作成した。1/20 molar(M) 溶液を使用した。

2・2 実験方法

2・2・1 分極曲線の測定 実験装置の概要を Fig.

Table I. Chemical composition of specimens.

Material	Element (wt %)											
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Co	Fe	N
N80	0.45	0.31	0.88	0.020	0.014	0.10	0.15	0.17	—	—	Bal	—
2Cr	0.11	0.26	0.59	0.025	0.032	0.07	2.21	0.89	0.18	—	Bal	—
5Cr	0.11	0.26	0.48	0.020	0.023	0.11	5.50	0.52	0.02	—	Bal	—
13Cr	0.05	0.27	0.77	0.021	0.018	0.78	12.51	0.35	—	—	Bal	—
SUS304	0.066	0.58	0.82	0.029	0.002	8.75	18.29	0.14	0.14	—	Bal	—
KCR-D183	0.014	0.71	0.60	0.014	0.011	4.44	22.06	2.93	0.97	1.12	Bal	0.17
KCR-D283	0.017	0.69	0.54	0.013	0.009	6.54	24.90	2.94	0.96	1.14	Bal	0.18

† 原稿受理 昭和64年1月5日 Received Jan. 5, 1989

* 正 会 員 姫路工業大学応用化学科 姫路市書写, Himeji Institute of Technology, Shosha, Himeji

** 姫路工業大学応用化学科 姫路市書写, Himeji Institute of Technology, Shosha, Himeji

Fig. 1. Schematic illustration of electrolytic cell.

Fig. 2. Recirculating autoclave system.

2 に示す。1/20 molar(M)Na₂SO₄ 溶液を溶液溜 (20 dm³) で窒素により脱気した後、窒素または炭酸ガスを 24 時間以上通した。その溶液を高圧ポンプにより流速 0.5 dm³/min で循環させオートクレープ内を 50 気圧とした後、所定の温度まで升温した。分極曲線の測定は Fig. 1 の電解槽概略図に示すように、試料極、対極 (直径 7 mm の白金板) および Ag/AgCl 圧力平衡型外部参照電極を使用し、電位走査速度 20 mV/min で動電位分極曲線の測定を行った。

13Cr については温度の影響を調べるために同様の実験を室温、100 および 150°C の各温度についても行った。

2・2・2 表面分析 表面に生成する皮膜の同定は X 線回折により行った。また、腐食形状の観察は走査型電子顕微鏡により行った。

3 結果および考察

3・1 分極特性に及ぼす材料組成の影響

3・1・1 室温、高圧下での分極特性に及ぼす炭酸ガスの効果 Fig. 3 に室温、50 気圧下での窒素ガスおよび炭酸ガス環境中での分極曲線を示す。これによると、腐食電位に関しては窒素ガス中の方が炭酸ガス中よりも全体に約 200 mV 貴な方向に移動した。カソード分

Fig. 3. Polarization curves for various steels in deaerated or CO₂ dissolved 0.05M Na₂SO₄ solution under 50atm at room temperature.

極曲線に関して、窒素中では電流の停滞は見られないが、炭酸ガス中では完全に電流の停滞現象が認められ、その限界電流値は約 60 μA/cm² となった。その後 -700 mV 付近から再び電流値は上昇し始めその勾配は窒素雰囲気中の場合とはほぼ同じとなった。この腐食電位の貴方向への移動および電流の停滞現象はカソード反応の違い即ち、炭酸ガスの溶解した溶液中でのカソード反応は一般に式 (1) で示される反応と

G. Schmitt³⁾が下の式 (2-a), (2-b) に示した反応が存在すると考えられる。

⁴⁾ 腐食電位が貴方向に移動することは、Eriksrud らが示しているように式 (2-b) 中の $\text{H}_2\text{CO}_{3\text{ad}} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{\text{ad}} + \text{HCO}_3^-$ の電荷移動反応の方が式 (1) に比べて 100 倍近くも速く進むためであると考えられる。また、電流の停滞は炭酸ガスの溶解により生成した炭酸の解離と吸着の速度に依存して、カソード反応が支配されるためだと考えられる。正村⁵⁾も炭酸ガス中でのカソー

Table II. Dissociation constants of H_2CO_3 and HCO_3^- in aqueous solution at various temperatures.

Temperature (°C)	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
	($\times 10^{-7}$)	Disosiation constant ($\times 10^{-11}$)	($\times 10^{-2}$)
50	5.18	6.73	1.97
100	3.54	7.58	1.02
150	1.20	4.27	0.85
200	0.83	1.32	0.89

ド分極曲線に限界電流が現れることを示している。これは炭酸の解離には式 (3), (4), (5) に示すように

3 種類の解離が考えられる。ここで、Table II の値から、温度 50°C では式 (3) の解離定数は 5.18×10^{-7} 、式 (4) に関しては 6.73×10^{-11} となるため、本条件では式 (3) のみがかソード反応に関与していると考えるのが適当と思われる。

アノード分極曲線に関して、窒素中では 5 % Cr 鋼でわずかな不働態化現象を示すが、炭素鋼ではほとんど示さなかった。13 % Cr 鋼については 500 mV 付近に $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度の活性溶解ピークが存在した。しかし、18 % 以上の Cr 含有鋼では活性溶解ピークは全く認められなかった。炭酸ガス雰囲気中に関して、5 % までの Cr 含有鋼では全く不働態化現象を示さなかった。しかし、13 % 以上の Cr 含有鋼では明確な不働態域を示すとともに Cr および Ni 含有量の多いものの方が不働態保持電流も小さかった。不働態保持電流について、全体に炭酸ガス溶液中の方が高くなった。これは表面に生成する皮膜は室温のため炭酸塩の皮膜のままで存在するため、酸化皮膜と異なり溶解しやすいものと考えられる。

3・1・2 高温高圧下の分極曲線に及ぼす炭酸ガスの効果 Fig. 4 に 200°C、50 気圧下での窒素ガスおよび炭酸ガス雰囲気中での各種 Cr 含有鋼の分極曲線を示す。これによると、腐食電位は室温時に比べ両雰囲気とも 200 mV 程度卑な方向に移動した。しかし、窒素と炭酸ガスの関係では室温時と同じように炭酸ガス環境の方が約 200 mV 貴な電位を示した。これは室温時と同様に生成される炭酸塩皮膜の効果により貴な方向に移動したと考えられる。カソード領域に関して、窒素中では室温と同じ傾向であったが、炭酸ガス中では電流値 $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 程度まで室温で認められた炭酸イオンの影響による限界電流値は明確には現れなかった。これは、200°C での炭酸の解離は式 (5) が優先することや、拡散等が速いため明確な限界電流を示さないためと考えられる。

アノード領域において、窒素中では 2 ~ 5 % Cr 含有鋼ではわずかに不働態化を示すが、わずかの電位の上昇で溶解電流が再び流れ始める。不働態保持電流も $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ と大きくなった。これらの材料は室温でほとんど不働態域が認められなかったのに対し、高温になるとわずかに認められるのは、溶出した金属イオンの加水分解生成物が沈殿皮膜となって堆積し、これが高温域になると速やかに起こったためと推定される。13 % Cr 鋼では明確な不働態域を示さないが、約 750 mV 付近まで $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 程度の電流値を保つことが示された。18 % 以上の Cr 含有鋼では明らかに不働態域の存在を示し、ほとんど同じ分極曲線の形状を示した。このように、Cr 含有量および Ni の有無によって分極曲線の形状は 3 種類の Type に分類されることが明らかになった。即ち、5 % までの Cr 含有鋼ではほとんど不働態化を示さず、13 % Cr 鋼は $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 程度の不働態保持電流を示した。18 % 以上の Cr 含有鋼では Cr 含有量の多い程また、Ni 含有量の多い程不働態保持電流は小さく、Cr および Ni 含有

Fig. 4. Polarization curves for various steels in deaerated or CO_2 dissolved 0.05M Na_2SO_4 solution under 50atm at 200°C.

量の多い KCRD-283 では非常に安定した不動態域の存在を示した。このことは炭酸ガス環境において、Cr 含有量の腐食に対する効果は Ni 含有量の効果よりも大きいと考えられる。

3・1・3 13Cr 鋼の各種温度条件下での分極挙動
13Cr 鋼については高温域で不安定な不動態域を示すが、室温では明確な不動態域が示されることから 13Cr 鋼は他の材料に比べ温度の影響が大きいものと考えられる。そこで、種々の温度で分極曲線を測定し、温度および環境の影響について検討した。その結果を Fig. 5 に示す。これによると、窒素中では温度の上昇と共に腐食電位は卑な方向に移動するが、カソード分極曲線は同じ勾配を示す。炭酸ガス中での腐食電位についても温度の上昇と共に腐食電位は卑な方向に移動するが、カソード分極曲線では温度が低い程限界電流密度は小さくなり、室温でその値は約 $70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 100°C では $1 \text{mA}/\text{cm}^2$ となり、 200°C になるとほとんど限界電流は現れなかった。これは先に述べたように炭酸の解離の違いによる影響と考えられる。

アノード域では窒素並びに炭酸ガス両環境とも 100°C までは明確な不動態域を示すが、 150°C 以上の高温になると不動態域は明確でなくなり、特に窒素中ではその傾向が著しく現れた。このことより、炭酸ガス中で生成される皮膜は高温域でも比較的安定なものと考えられる。ここで、高温域での合金成分中の Cr, Ni の影響についてそれぞれ単独金属を用いた時の分極曲線を測定し検討を行った。この結果を Fig. 6 に示す。これによると、Ni は炭酸ガス中では比較的高い

Fig. 6. Polarization curves for Ni and Cr in deaerated or CO_2 saturated $0.05\text{M Na}_2\text{SO}_4$ solution under 50atm at 150°C .

活性溶解ピークを示し、不動態電流も $1 \text{mA}/\text{cm}^2$ と高い値を取った。しかし、Cr に関しては窒素、炭酸ガス共に不動態域を示し、その電流値も約 $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ と低い値となった。しかし本実験では 200°C までの条件で行ったためにこのように Cr の方が Ni よりも不動態化に有効に作用したのと考えられる。このことに関して、藤井⁶⁾は高温中性溶液中での Ni の不動態化について検討している。その結果によれば、Ni は $150\sim 200^\circ\text{C}$ で SO_4^{2-} イオンによる孔食溶解が生じ明確な不動態化を示さないが、 250°C 以上の高温域になると NiO の酸化皮膜が生成し、この皮膜は温度の高いほど安定となり、明らかな不動態域を示す分極曲線が得られることを報告している。このことより、本実験の温度条件では炭酸ガス中で Ni は Cr よりも耐食性に対する寄与は少ないものと考えられる。

3・2 表面皮膜の分析

分極曲線測定後の試料表面に関して、室温では全ての試料は金属光沢を有していた。しかし、 150°C 以上になると全ての材料で、窒素中では黒色の皮膜が、また炭酸ガス中では赤褐色の皮膜が付着していた。この皮膜の同定を X 線回折により行った。その結果 Cr 含有量 13% までのものについては、窒素ガス中で主として Fe_3O_4 が、また炭酸ガス中では Fe_2O_3 が生成していることが認められた。これは、窒素ガス中で溶解した鉄イオンは水酸化物として表面に析出し、それが酸化されることによって Fe_3O_4 の皮膜となるのに対し、炭酸ガス中では炭酸イオンの存在により生成した炭酸鉄の酸化により Fe_2O_3 が生成するものと考えられる。このことは、室温炭酸ガス中で生成される皮膜のオージェ分析を行ったところ、この皮膜は Fe および Cr の炭酸塩皮膜であることが認められ、窒素中の皮膜とは明らかに異なったものであった。しかし、この炭酸塩皮膜が高温になると Fe_2O_3 に変化するその詳しい機構は明らかではない。

Fig. 5. Polarization curves for 13Cr steels in deaerated or CO_2 dissolved $0.05\text{M Na}_2\text{SO}_4$ solution under 50atm at room temperature.

Deaerated solution

Saturated CO₂ solution

Fig. 7. Surface photographs of 13 Cr steel after polarization measurement under 50atm at 200°C.

表面の腐食形状に関して、200°C では 5 % までの Cr 含有量の材料は両環境とも全面溶解が主となった。

13% Cr 鋼に関して 100°C までの温度では表面の変化はなかった。150°C 以上では Fig. 7 の (a) に示すように窒素ガス中では表面に Fe_3O_4 の結晶が析出していた。200°C になってもこの状況は変わらなかった。しかし、炭酸ガス中では窒素ガス環境中で見られた結晶よりも微細な結晶が表面に析出した。また孔食もわずかに認められた。しかし、200°C になると表面に析出したこの皮膜ははがれやすい皮膜となった。これは炭酸ガス環境中で生成される炭酸鉄や Fe_2O_3 は Fe_3O_4 のように均一で緻密な皮膜とならないため、局部腐食が発生するものと考えられる。しかし、200°C になると析出した酸化物は微細な結晶となって表面を覆うため、皮膜の下では全面溶解の形態を取るものと考えられる。

18% 以上の Cr および Ni を含有する材料では X 線回折により、いずれも表面には主として NiO の皮膜が確認されるとともに、 Cr_2O_3 の存在も認められた。この皮膜は Fe_2O_3 や Fe_3O_4 の皮膜に比べより溶解に対する保護性が強く高温まで安定なため、炭酸ガ

スの影響も小さくなり良好な耐食性を示すものと考えられる。

4 総 括

種々のクロム含有鋼を使用して、高温高压下での分極挙動を測定し、合金組成に対する温度、炭酸ガス濃度等の環境条件の影響について検討した結果、次の結論を得た。

(1) アノード分極曲線に及ぼす温度および雰囲気の効果について、室温では雰囲気の違いによって顕著な差は現れなかったが、200°C になると炭酸ガス中ではクロムおよびニッケル含有量の多いほど不動態保持電流が小さくなった。

(2) 13% Cr 鋼は温度および炭酸ガスによる効果が大きく、150°C 以上では不動態保持電流も大きく高温に対する耐食性が劣ることが明らかとなった。

(3) 表面に生成する耐食性皮膜は、窒素雰囲気中で Fe_3O_4 、炭酸ガス中では Fe_2O_3 が生成することが明らかとなった。また、ニッケル含有材では NiO および Cr_2O_3 の皮膜が生成した。

(4) 炭酸ガス腐食に対する合金元素の影響について、200°C までの温度では Cr の方が Ni よりも耐食性に対する寄与は大きかった。

本試験に用いた材料は久保田鉄工(株)のご好意により提供していただいた。ここに感謝致します。

本研究を行うにあたり、兵庫県科学技術振興財団の援助を受けたことを感謝致します。実験は河田宰志君並びに笠井年和君の協力を得ました。合せて感謝致します。

参 考 文 献

- 1) H. P. Godard ed., "Advances in CO₂ Corrosion volume I" (1984) NACE.
- 2) H. P. Godard ed., "Advances in CO₂ Corrosion volume II" (1986) NACE.
- 3) G. Schmitt, "Advances in CO₂ Corrosion volume II", p. 10 (1986) NACE.
- 4) E. Eriksrud and T. Sønntvedt, "Advances in CO₂ Corrosion volume I", p. 20 (1984) NACE.
- 5) K. Masamura, S. Hashizume, J. Sakai, T. Ono and I. Matsushima, "Advances in CO₂ Corrosion volume II", p. 80 (1986) NACE.
- 6) 藤井哲雄, 防食技術, 24, 403 (1975).