

身近な金属の
ミクロ組織を読む
第●回
57

石油開発と腐食の話

●シリーズ● 材料の素顔に迫る

●はじめに

石油開発と腐食の話Part1では、石油開発の歴史をたどり、深井戸は高温高压井で、かつCO₂やH₂S腐食問題と必然的に結びついていることを述べました。また、Part2では、激しい減肉が問題となるCO₂腐食現象とその防食法について述べました。

Part3では、前置きとして、H₂S腐食と深く関係する鉄鋼材料の環境脆化現象である応力腐食割れ(SCC)と水素脆性(HE)について述べます。その後、炭素鋼のH₂S腐食、特にHEが主原因である油井管の硫化物割れ(SSC)とラインパイプの水素誘起割れ(HIC)について、更に、ステンレス鋼やNi基合金など高耐食性合金(CRA)のH₂S-CO₂腐食の話をしていきます。

●鉄鋼材料の応力腐食割れと水素脆性

鉄鋼材料を実環境で使用したとき、大気中で示す本来の強さを発揮することが出来ないことがある。これを環境脆化現象と呼ぶ。腐食環境では応力、材料、腐食環境条件の組み合わせによって割れが発生することがあり、これを広くSCCと呼んでいる。Part2において、腐食現象はアノード反応とカソード反応の組み合わせで生じる現象であると述べた。【図1】に示すように、この広義SCCは、アノード反応による局部での溶解と保護被膜生成の組み合わせから、割れの発生伝播を促進する活性径路型SCCとカソード反応で生ずる水素が鋼中に吸収され、割れの発生、伝播を促進するHEに分類することができる。普通、SCCと呼ぶのは、活性径路型SCCである。H₂S環境では、SCCもHEも生ずる。HEは比較的低温環境において、炭素鋼、13Cr鋼や二相ステンレス鋼に対し、またSCCは比較的高温環境において、CRAに対して主要な問題となる。

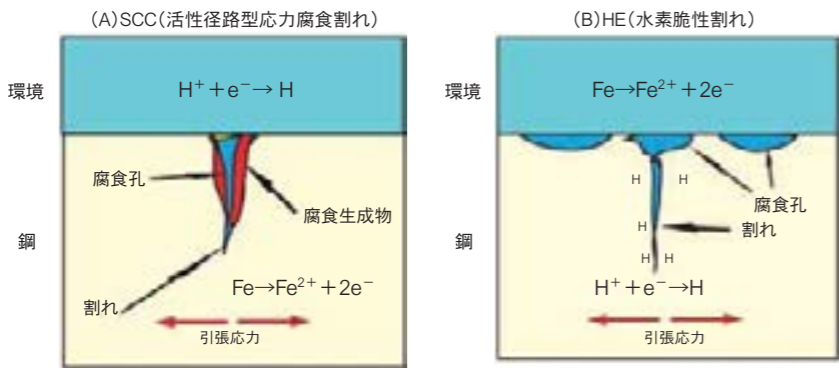
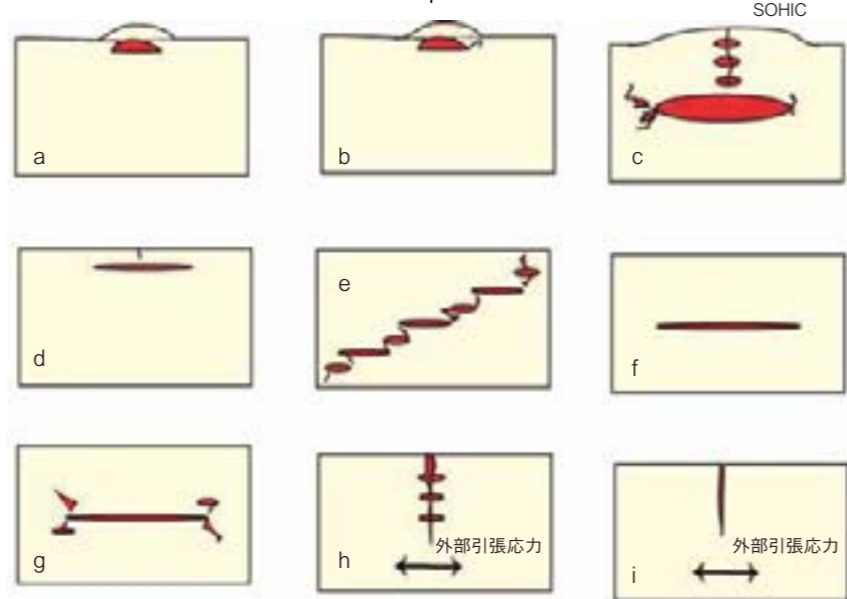


図1 応力腐食割れと水素脆性割れ

●炭素鋼のH₂S腐食

低温のH₂S腐食環境では、腐食による減肉はあまり問題とはならない。カソード反応で生成した水素が鋼中に多量に吸収され、水素による割れが問題となる。H₂S腐食において観察される割れの模式図を【図2】に示す。外部応力作用していない場合にも生ずるものをHICと呼ぶ。実験室の再現試験で得たe階段状割れとf直線状割れの典型的な例を【写真1】に示す。外部応力の負荷状態で生ずる割れをSSCと呼ぶ。外部応力はHICの発生を加速し、割れの形態も変える。hは低強度鋼に見られる特有の割れ形態であり、



a. プリスター(初期) b. 階段状割れを伴うプリスター c. SOHIC、階段状割れを伴うプリスター
d. 高強度鋼のプリスター(SSCを伴うことが多い) e. 階段状割れ f. 直線状割れ
g. 直線状割れの先端で階段状割れに転化したもの h. 低強度鋼のSSC(SOHIC) i. 高強度鋼のSSC
(注: a, e, h, i が基本となる割れであり、他は、その組み合わせ或は変形である。)

図2 H₂S腐食により観察される割れの模式図

Stress Oriented HIC(SOHIC)とも呼ばれる。HICもSSCも本質的にはHEである。H₂S腐食の状態を【図3】に示すが、H₂Sの存在はカソード反応①を促進、②を抑制する。更に、吸着水素(H_{ad})から吸収水素(H_{ab})状態に変わる際のエネルギー障壁を低くする作用もあると言われている。この3つの作用で反応③H_{ad}→H_{ab}を促進し、鋼中吸収水素量を増加させる。応力集中部にH_{ab}は集まり、材料は脆化し割れを生じる。外部応力下腐食孔の先端応力集中部で発生、伝播する割れがSSCである。

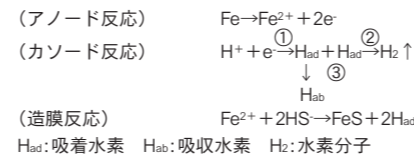
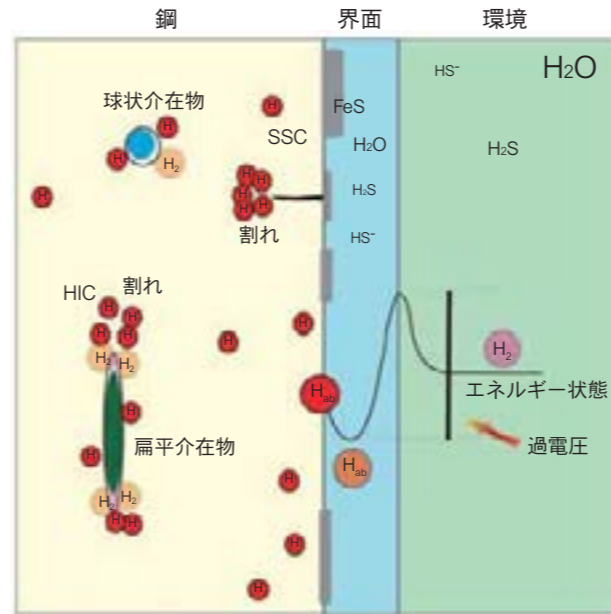


図3 H₂S腐食および割れと水素の状態

●CRAのH₂S-CO₂腐食

高温高压のH₂S-CO₂-Cl₂含有井で用いられる油井管は、多量にNi, Cr, Moを含むオーステナイト系のCRAで、熱間で製管したあと、冷間加工により強化調整して製造される。CRAの高い耐食性は、腐食環境において、上部Ni-Sと下部Cr-Oとの二層からなる自己修復性のある腐食生成物被膜を形成して保持される。【図4】にSIMSによる腐食生成物被膜の解析結果から得られた被膜モデルの一例を示す。大気中で形成されたCr酸化物の薄い表面被膜からなる不動態被膜はH₂S-CO₂-Cl₂腐食環境で破壊する。13Cr鋼では修復不能であるが、CRAの場合には下部にNi-S被膜を形成し、腐食の進行を止めながら、その下部に新たな強固なCr酸化物の耐食被膜を形成する。被膜が疵をうけても、このような自己修復性のある耐食被膜により致命的な局部腐食やSCCの発生をまぬがれる。

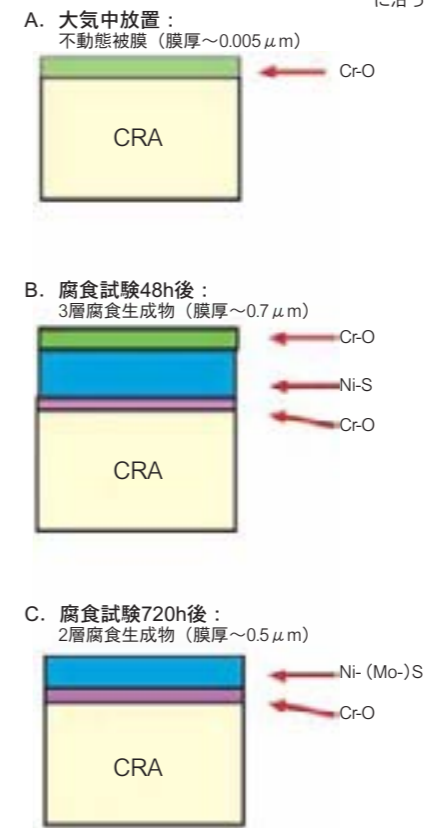


図4 CRA(25Cr-35Ni-3Mo-1.5Cu 合金)の耐食性腐食生成物被膜の構築
(オートクレーブ腐食試験: 25% NaCl水溶液-0.2MPa H₂S-3.0MPa CO₂, 204°C)

●おわりに

1940年代に始まるコンデンサート井戸の開発の過程でCO₂とH₂Sによる腐食問題が出てきました。井戸が深くなり、高強度の油井管材料が使われだしたため、1950年代の初めには多数のH₂Sによる油井管のSSCが問題になりました。石油の増産には深い井戸の開発が必要で、1960年代から現在に至るまで、材料の高強度化と硫化物割れの防止が研究開発の対象になってきました。1970年代には、CRA油井管は、エキゾチック材料とよばれていましたが、1980年代に系統的な研究がなされ、1980年代後半より工業材料として大量に使用されるようになりました。HICも1970年代に長大パイプラインの大きな事故が続く問題となりましたが、現象の解明と耐食材料の開発により現在では問題は沈静化しています。石油開発に必要な鋼管材料の供給にはほぼ道筋がついたと考えられます。

(参考文献)
池田昭夫 京都大学工学博士論文
植田昌克 材料と環境
56, No.2(2007) pp43-50 (JSCE)

Part 3 (硫化水素H₂Sによる腐食)

工学博士 池田 昭夫

I. 階段状割れ (SWC)

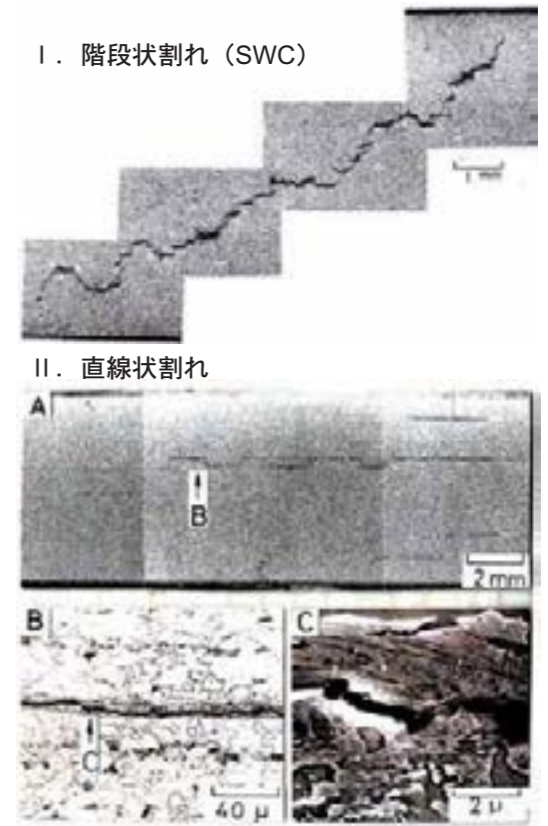


写真1 典型的な水素誘起割れ(HIC)の組織写真

I. 実験的に再現したSWCによる肉厚貫通割れ
II. 制御圧延鋼に生成した異常組織(硬い低温変態生成組織)に沿って発生、伝播した直線状HIC