

身近な金属の
ミクロ組織を読む
第●回
54

石油開発と腐食の話 PART 2

●シリーズ● 材料の素顔に迫る

●工学博士 池田 昭夫

【1.はじめに】

石油開発と腐食の話Part 1(2006春No.51)では石油開発の歴史をたどり、天然ガスの増産が深井戸の開発と結びついていること、そして、深井戸は高温高圧井でかつCO₂(二酸化炭素)やH₂S(硫化水素)腐食問題と必然的に結びついていることを述べました。Part 2では鉄鋼材料の腐食現象と石油開発における腐食を前置きとしてのべ、CO₂腐食の話をすることにします。

【2.鉄鋼材料の腐食現象と石油開発における腐食】

腐食現象は電気化学反応である。電解質溶液(例えば酸)と金属のような導電体が接触すると電位差を生ずる。図1に示すように鉄鋼材料が酸性溶液に接触すると、表面部位の物性状態の違いにより局部的に電位の高い場所と電位の低い場所が生じ、異種金属が接触したと同様に電池を形成し、陽極反応として鉄は局部的に溶解する。一方陰極反応として水素が

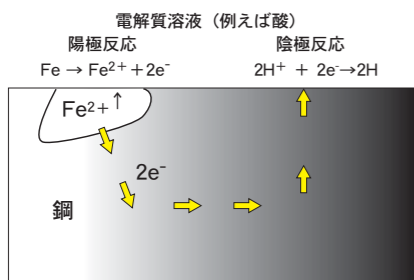


図1 鉄鋼材料の腐食現象

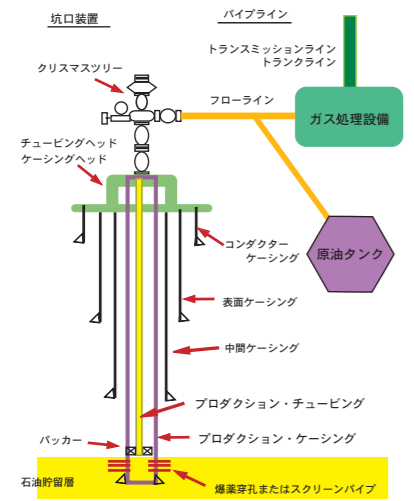


図2 石油生産井と生産ラインの概略図

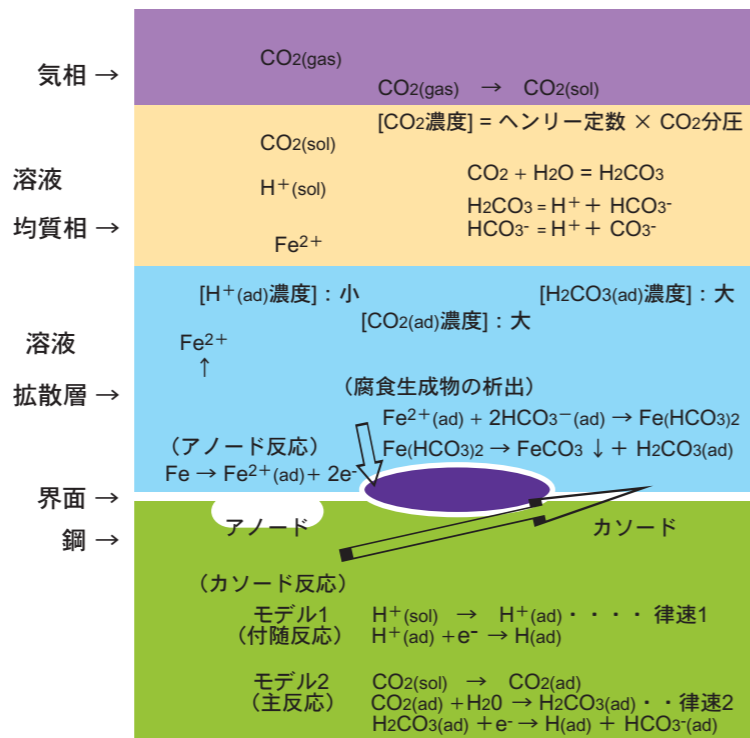


図3 CO₂腐食機構

発生する。このような対になった酸化還元反応が腐食現象であり両反応では等量の電子(電気量)が関与して反応がすすむ。溶液が関与するので厳密には湿食とよばれる。腐食現象では、陽極反応(アノード反応)、陰極反応(カソード反応)ともに重要である。

図2に石油開発における、生産状態の設備の概要を示す。生産流体である原油や天然ガスに水分や電解質を含むので、生産流体と長期間接触するプロダクションケーシング、チューピングやラインパイプの湿食が主要な問題となる。

【3.炭酸ガス腐食と防食法】

図3にCO₂腐食の機構を示す。陽極反応は通常の酸腐食と同様の鉄の溶解反応である。陰極反応はモデル1とモデル2が重畳されたものであるが、通常、モデル2がCO₂腐食における主たる反応機構である。腐食速度(V_{corr})は温度(T)と炭酸ガス分圧(PCO₂)に依存する。Log V_{corr}=5.8-1710/T+0.671log(PCO₂)をDeWaad-Milliams式と呼び、炭素鋼のCO₂腐食速

度を見積もる際に実用的によく用いられている。ここで、V_{corr}はmm/y、TはK、PCO₂はbarによる表示である。CO₂腐食の特徴は、本質的に腐食機構と結びついている。大きな腐食速度によって界面にFe²⁺(ad)と2HCO₃⁻(ad)を大量生成し、陽極近傍に比較的緻密なFeCO₃が容易に析出する。これは安定な腐食生成物として成長し、陽極近傍の腐食の進行を止める。一方、陰極反応の律速反応が触媒的に持続されるため、陽極部では深く厚さ方向に腐食が進行し、虫食い状や台地状に凹凸をなした特徴のある腐食形態を形成する。温度と流速も腐食生成物の緻密さや密着性などに影響し、これらの因子も異なる腐食形態の生成と変化に寄与する。

1975年以前の石油開発では、CO₂腐食の防止には、坑底や坑口機器に対しては耐食性合金材料の使用、チューピング等の鋼管類に対しては腐食防止剤(インヒビター)の注入や塗装によっていた。1975年以降は、徐々に鋼管類の防食にも耐食材料が使われるようになった。現在では、マルテンサイト変態を利用し焼入れ焼

戻し処理によって強度を調整したマルテンサイト系13Crステンレス鋼やフェライト-オーステナイト系二相ステンレス鋼などが大量に使われている。

材料の耐食性は表面に存在する腐食生成物による被膜の安定性が大きく影響する。代表的な耐CO₂腐食鋼管材料である通常の13Cr系ステンレス鋼とSuper13Cr鋼を例にとって、材料の耐食性に影響する表面被膜の役割を調べた。Super13Cr鋼の方が耐食性にすぐれており、13Cr鋼が150℃以下に対し、Super13Cr鋼は175℃以下の温度条件まで適用可能である。また、微量硫化水素が存在する条件に対しても濃度の適用範囲が広い。

住友金属テクノロジー(株)で表1に示すオートクレーブによる高温高圧腐食試験を行い、腐食試験前後の表面被膜をEPMA(電子線マイクロアナライザー)およびマイクロESCA(走査型X線光電子分光分析器)によって分析した。結果を写真1および図4に示す。125℃は13Cr鋼の使用限界に近い温度条件である。腐食試験前、大気中で形成される表面被膜は両材料とも研磨された表面で、最外面鉄酸化物、その下部にCrが少し富化した厚さが約4~5nmの酸化物皮膜で覆われている。これはステンレス鋼の不動態被膜とよばれ、室内に長期放置しておいても赤錆の発生を防止する役目を担っている。しかし、この被膜は、高温の塩化物を含む

表1 腐食試験条件と試験結果

材料	13Cr鋼(S42000):13CR80(0.2C-13Cr,SMYS80ksi) Super13Cr鋼(S41426):13CRS-110(0.01C-12Cr-5Ni-2Mo,SMYS110)
試験片	試験片:25mm W×50mm L×3mm T,5mm 丸穴、数量:各3
試験条件	装置:10L オートクレーブ、条件:5% NaCl,CO ₂ 30bar, 125°C,240h 試験前pH:4.0, 試験後pH:5.1
腐食量	13CR80:0.019mm/y(局部腐食なし) 13CRS-110:≤0.001mm/y(局部腐食なし)

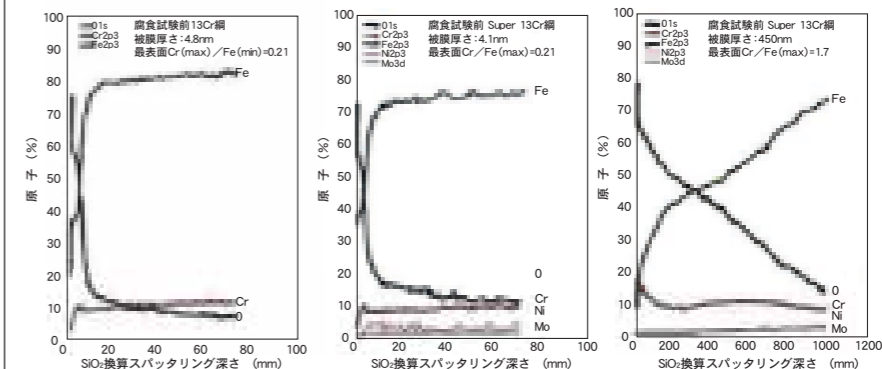


図4 ESCAによる腐食試験前後の表面被膜解析結果

炭酸ガス腐食環境では安定ではなく、当初存在した被膜の破壊と自己修復をくりかえし、被膜の厚さと組成をかえた腐食生成物に姿を変える。このCrの富化した腐食生成物が安定した防食被膜として腐食の進行をとめる。合金成分の寄与によって、組成と厚さに大きな差を与え、これが耐食性に有意差をあたえる。13Cr鋼では、

試験後の厚さは20μmを超えており、高流速の生産流体で発生する乱流による機械的作用や、液滴の衝突、生産流体中の固形物の衝突などによって剥離しやすい被膜になっている。一方、Super13Cr鋼では、酸化物の厚さは450nm(0.45μm)であり、最表面のCr/Feは1.7で試験前の被膜の約8倍までCrの比率が上がっている。これは耐食性、密着性、自己修復性にすぐれた不動態被膜とよんでもよい腐食生成物である。最表面にはNi,Moの濃縮は認められないが、これらの合金成分は被膜に機械的な傷がついたときなどに自己修復に寄与するものと考えられる。

【4.おわりに】

CO₂腐食現象の研究は、1980年代に腐食機構の解明、石油開発向け耐食鋼管の開発、実用化、使用方法などに大きな進歩があり、天然ガスの開発に寄与しました。1990年代半ばまでには、エンジニアリング材料の品揃えがほぼ完了しました。

13Cr鋼などは海水をかぶるとピittingをおこしやすく使いにくい材料ですが、メーカーとユーザーの協力で問題を解決しながらうまく使いこなし、有用な材料に育ったと思います。

注)図および文中でCO₂(gas), CO₂(sol)やCO₂(ad)のように化学物質に(gas), (sol)および(ad)と表示しているのは、それぞれ気相、溶液均質相、界面近傍の溶液拡散層に存在するものをしめしている。(ad)と表示した化学物質が腐食反応に直接関与する。

(参考文献)
池田昭夫:J.Jpn. Petrol. Inst. Vol.45(2002)No.2, pp55-69

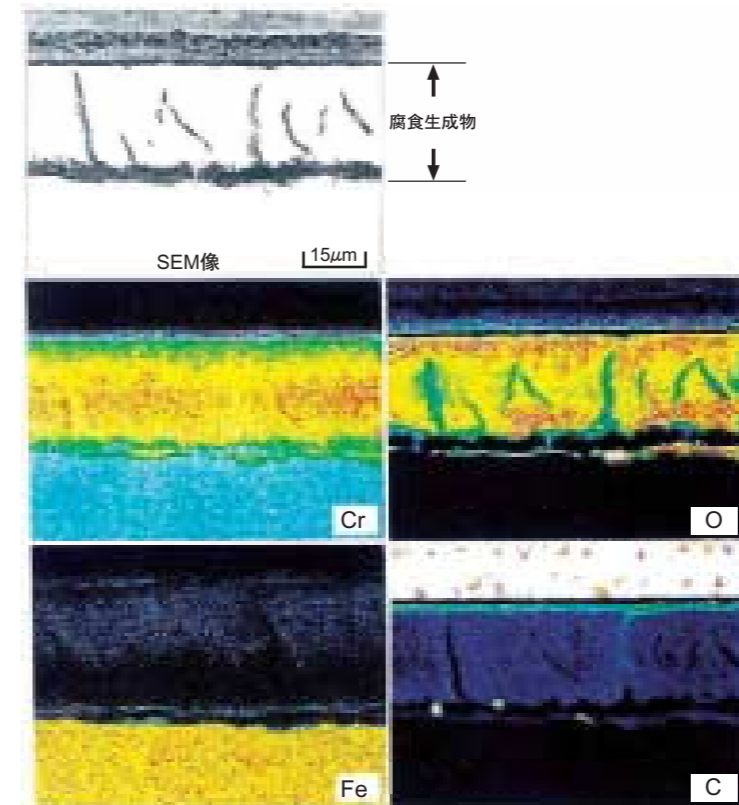


写真1 13Cr鋼のCO₂腐食生成物のEPMA解析結果