
油性管用 13Cr マルテンサイト系ステンレス鋼の耐食性

Corrosion and Stress Corrosion Behavior of 13Cr Martensitic Stainless Steels in CO₂-H₂S-Cl⁻ Environment

倉橋 速生(Hayao Kurahashi) 曾根 雄二(Yuji Sone) 和田 佳代子(Kayoko Wada)
中井 揚一(Yoichi Nakai)

要旨：

0.2%C-13%Cr(C-Cr 系)と 0.02%C-13%Cr-3%Ni(Cr-Ni 系)の 2 種の油性管用マルテンサイト系ステンレス鋼を用いて CO₂ 環境, CO₂+H₂S 環境での耐食性と CO₂+H₂S 環境における耐 SSC 性を調べた。CO₂ 環境では 100℃以下できわめて良好な耐食性を示すが, 高温高 CO₂ 分圧下ではその特長が消失する。CO₂+H₂S 環境では全面腐食の程度は軽微であるが, 隙間腐食感受性が著しく高くなる。またこの環境における耐 SSC 性は, 不動態皮膜が安定に存在し得ない場合(C-Cr 系がこれに相当)には低合金鋼より劣るが, 安定な場合(Cr-Ni 系がこれに相当)には, 低合金と同様かそれ以上の耐 SSC 性を示す。

Synopsis：

Corrosion and stress corrosion behaviors of two types of 13Cr martensitic stainless steels, C-Cr type (0.2%-13%Cr) and Cr-Ni type (0.02%C-13%Cr-3%Ni), were investigated in CO₂ and CO₂+H₂S environments. The 13Cr steels were resistant to CO₂ corrosion at low partial pressure of CO₂. High partial pressure of CO₂ (30 atm), however, increases the corrosion rate of 13Cr steels at above 150℃. When a small amount of H₂S is mixed into CO₂ environment, crevice corrosion resistance is greatly decreased. Susceptibility to cracking was measured by the slow strain rate technique in CO₂+H₂S environment and changes in the corrosion potential were measured during the test. The C-Cr type steel reveals an active state in all these environments and its resistance to cracking is inferior to the low alloy steel used. The Cr-Ni type steel reveals a passive state, but is translated into an active state by straining. It is resistant to cracking.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

倉橋 速生^{*2} 曾根 雄二^{*3} 和田 佳代子^{*4} 中井 揚一^{*5}

Corrosion and Stress Corrosion Behavior of 13Cr Martensitic Stainless Steels in CO₂-H₂S-Cl⁻ Environment

Hayao Kurahashi, Yuji Sone, Kayoko Wada, Yoichi Nakai

要旨

0.2% C-13% Cr (C-Cr 系) と 0.02% C-13% Cr-3% Ni (Cr-Ni 系) の 2 種の油井管用 マルテンサイト系ステンレス鋼を用いて CO₂ 環境, CO₂+H₂S 環境での耐食性と CO₂+H₂S 環境における耐 SSC 性を調べた。CO₂ 環境では 100°C 以下できわめて良好な耐食性を示すが, 高温高 CO₂ 分圧下ではその特長が消失する。CO₂+H₂S 環境では全面腐食の程度は軽微であるが, 隙間腐食感受性が著しく高くなる。またこの環境における耐 SSC 性は, 不働態皮膜が安定に存在し得ない場合 (C-Cr 系がこれに相当) には低合金鋼より劣るが, 安定な場合 (Cr-Ni 系がこれに相当) には, 低合金鋼と同様かそれ以上の耐 SSC 性を示す。

Synopsis:

Corrosion and stress corrosion behaviors of two types of 13Cr martensitic stainless steels, C-Cr type (0.2%-13%Cr) and Cr-Ni type (0.02%C-13%Cr-3%Ni), were investigated in CO₂ and CO₂+H₂S environments. The 13Cr steels were resistant to CO₂ corrosion at low partial pressure of CO₂. High partial pressure of CO₂ (30 atm), however, increases the corrosion rate of 13Cr steels at above 150°C. When a small amount of H₂S is mixed into CO₂ environment, crevice corrosion resistance is greatly decreased. Susceptibility to cracking was measured by the slow strain rate technique in CO₂+H₂S environment and changes in the corrosion potential were measured during the test. The C-Cr type steel reveals an active state in all these environments and its resistance to cracking is inferior to the low alloy steel used. The Cr-Ni type steel reveals a passive state, but is translated into an active state by straining. It is resistant to cracking.

1 緒 言

一般に, スウィート環境では CO₂ の溶解により pH が低下し, かつ腐食生成皮膜の地鉄保護能が小さい¹⁾ ことなどにより, 低合金鋼は著しく腐食される。一方, サワー環境では腐食もさることながら, 腐食反応で生じた水素が H₂S の作用で鋼中に多量に侵入して低合金鋼に水素脆化割れ (以下この割れを Sulfide stress cracking, 略して SSC と記す) を誘起する²⁾。SSC を防止するもっとも有効な対策は油井管の硬さを下げることであり, NACE ではロックウェル C 硬さで 22 以下を推奨している³⁾。

近年, 新しく採掘される油井, ガス井の環境は CO₂ や H₂S を含むものが多く, 特に CO₂ と H₂S が共に存在するものが多い⁴⁾。したがって, 従来の低合金鋼に替って 13Cr ステンレス鋼や 2 相ステンレス鋼が使用されつつあり, さらには Ni 基合金まで検討の対象になっている。これら高合金油井管の中では 13Cr マルテンサイト系ステンレス鋼が, もっとも安価であること, さらに炭素量と焼戻温度を適当に組合せることにより強度レベルを広範囲に変えられるなどの理由により, もっとも多く使用されている⁵⁾。

ところで, 13Cr 鋼はその Cr 量が鋼の不働態化に必要な最低量であるため, その耐食性や耐 SSC 性は環境中の CO₂ や H₂S 量によって大きく影響を受けることが予想される。著者らは既に 13Cr 鋼の応力腐食割れに関し, 次のことを明らかにした⁶⁾。

- 1) 600°C 以上で焼戻した 13Cr 鋼は CO₂ 環境で応力腐食割れを起さない。
- 2) CO₂ 環境に H₂S が混入すると, H₂S 分圧の上昇とともに 13Cr 鋼の SSC 感受性は高くなり, H₂S 分圧がわずか 0.07 気圧でも SSC が起こる場合もある。
- 3) H₂S 環境では降伏強度が 60 kgf/mm² を越えると 13Cr 鋼の SSC 感受性が急激に高くなる。一方, 低合金鋼は 70 kgf/mm² を越えると SSC 感受性が高くなる。
- 4) 13Cr 鋼の耐 SSC 性が劣るのは, 低合金鋼より水素を吸収しやすいためである。

本報では CO₂ 環境およびそれに H₂S が混入した環境における 13Cr 鋼の腐食度におよぼす温度および H₂S 量の影響について述べる。また 13Cr 鋼の耐 SSC 性について腐食の観点から検討した結果についても報告する。

2 実験方法

2.1 供試鋼

Table 1 に供試材の化学成分を示す。13Cr マルテンサイト系ステンレス鋼にはさまざまな成分系があるが, 大別すると

- (1) 比較的 C を多く含み Cr 以外の合金元素の少ないもの (SUS 420 J1, J2 など)

*1 昭和60年4月2日原稿受付

*2 技術研究所第3研究部腐食防食研究室主任研究員 (課長)

*3 技術研究所第3研究部腐食防食研究室主任研究員 (掛長)・工博

*4 技術研究所第3研究部腐食防食研究室

*5 技術研究所第3研究部腐食防食研究室室長 (課長)

Table 1 Chemical composition of steels used

	(wt %)								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Nb
A	0.20	0.75	0.76	0.010	0.004	13.2	—	—	—
B	0.02	0.47	0.50	0.020	0.005	12.8	2.95	—	—
C	0.23	0.29	0.51	0.012	0.004	1.06	—	0.60	0.034

Table 2 Tempering temperature and mechanical properties of steels used

Steel	Heat No.	Tempering temp. (°C)	Yield strength (kgf/mm ²)	Tensile strength (kgf/mm ²)	Elongation (%)
A	A1	710	63.6	78.4	24.1
	A2	600	77.1	96.2	18.8
B	B1	710	81.1	94.2	17.9
	B2	600	76.4	84.7	21.7
C		650	70.4	76.4	25.0

(2) C 量を低減し, Ni を添加して強度を確保するもの (CA6NM など)

にわけられる。A 鋼は SUS 420 J1 であり, 以下これを C-Cr 系 13Cr 鋼と呼ぶ。B 鋼は低 C, Ni 添加鋼であり, 以下これを Cr-Ni 系 13Cr 鋼と呼ぶ。なお C 鋼は比較材として用いた当社の油井管用低合金鋼 K 090 SS である。A 鋼および C 鋼はシームレス鋼管より試験片を採取した。B 鋼は高周波 100 kg 溶製鋼を 13 mm まで熱延後調質処理を行った。供試鋼の熱処理条件と機械的性質を Table 2 に示す。A および B 鋼はともに 600°C および 710°C で焼戻したが, 腐食試験には 710°C 焼戻材のみを用いた。

2.2 腐食試験

H₂S を含まない CO₂ 環境中での腐食試験は 5 l オートクレープを用いて行い, 25°C から 250°C の範囲で温度の影響および CO₂ 圧力の影響を調べた。試験片は 3t×25W×50L (mm) の寸法で, 360 番ペーパー研磨, 脱脂後試験に供した。なお一部の条件では Fig. 1 に示す隙間付き試験片を用いて浸漬を行った。試験はあら

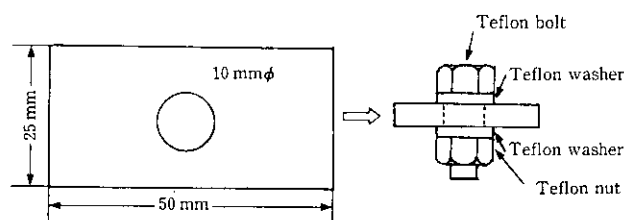


Fig. 1 Specimen for crevice corrosion test

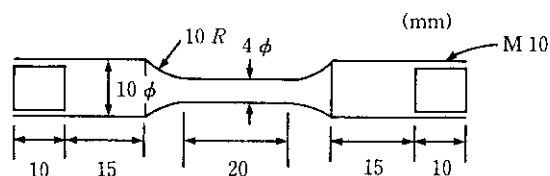


Fig. 2 Specimen for SSRT test

かじめ CO₂ ガスでオートクレープ内を十分脱気したのち, 所定の圧力まで昇圧, 昇温した。浸漬時間は 100 h とし, 隙間腐食試験のみは 72 h とした。溶液は 3.5% 食塩水を用いた。

CO₂+H₂S 環境における腐食試験は主として 25°C の食塩水中に H₂S 分圧の異なる CO₂+H₂S+N₂ 混合ガス (全圧: 1 気圧) を流入しながら 30 日間の浸漬を行った。ガス組成, CO₂ および H₂S の溶解度および試験後の pH 値を Table 3 に示す。試験液の基本は 3.5% 食塩水であるが, 条件 VII のみ 5% NaCl+0.5% 酢酸の水溶液を用いた。この溶液は NACE 液と呼ばれ, 鋼の耐 SSC 性やラインパイプ用鋼の耐 HIC 性を評価するために一般的に使用されているものである。なお条件 I は CO₂, H₂S のいずれも含まない 80°C の大気開放条件で, 腐食に対する酸素の影響を調べるために用いた。また条件 VI は後述の SSC 試験に使用したもので, この条件での浸漬試験は行っていない。試験片は前述の平板および隙間付き試験片と同一寸法である。

2.3 CO₂+H₂S 環境における応力腐食割れ試験

H₂S を含む環境における 13Cr 鋼の SSC 挙動を調べるため, CO₂+H₂S 環境下で SSRT (Slow strain rate test) 試験を行った。同時に試験中の試験片の自然電位 (E_{corr}) を測定し, 試験片の腐食状況を知る手段とした。試験片の形状を Fig. 2 に示す。まず試験

Table 3 Test conditions for immersion test in CO₂+H₂S environment

	Temp. (°C)	NaCl (wt%)	Gas composition (atm)			Solubility of gas (calculated)		pH* ³⁾	Testing Period
			P _{CO₂}	P _{H₂S}	P _{N₂}	CO ₂ (ppm)	H ₂ S (ppm)		
I	80	3.5	0	0	1.0 air	0.4	0	6.0	720 h (30 day)
II	25	3.5	1.0	0	0	550	0	5.0	
III	25	3.5	0.7	0.007	Bal.	880	21	5.2	
IV	25	3.5	0.7	0.07	Bal.	880	210	4.9	
V	25	3.5	0.7	0.3	0	880	904	4.7	
VI	25	3.5	0	1.0	0	0	3 000* ²⁾	5.0	
VII* ¹⁾	25	5.0	0	1.0	0	0	3 000* ²⁾	3.9	

*¹⁾ NACE condition (0.5% Acetic acid addition, initial pH 3.0)

*²⁾ Measured value at the end of test was about 2 900 ppm

*³⁾ pH was measured at the end of test

片とキャピラリーをセットしたセル内に所定の $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{N}_2$ 混合ガスを飽和させた溶液を循環し、24 h の予備浸漬を行った。その後、照合電極として飽和カロメル電極 (SCE) を用いて E_{corr} を測定しながら $8.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (引張り速度 0.1 mm/min) の歪速度で SSRT 試験を行った。試験を行った溶液およびガス組成は Table 3 の条件 IV, V, VI および VII である。試験温度はいずれの条件においても 25°C である。

3 実験結果

3.1 CO_2 環境における腐食挙動

Fig. 3 および 4 に CO_2 圧力がそれぞれ 1 および 30 気圧の場合の腐食度におよぼす温度の影響を示す。 CO_2 が 1 気圧の場合、低合金鋼 (C 鋼) の腐食度は 80°C で最大 (0.6 mm/year) となり、それ以上では温度とともにやや低下し、250°C で約 0.4 mm/year となる。一方、C-Cr 系 13Cr 鋼 (A 鋼) の腐食度は温度とともに増大し、200°C で最大値 0.1 mm/year を示し、250°C ではむしろ低下する。Cr-Ni 系 13Cr 鋼の腐食度は 250°C まで温度とともに増大するが、その値は 250°C でも 0.1 mm/year である。したがって CO_2 分圧が 1 気圧程度の環境ならば、13Cr 鋼は 250°C まで十分使用可能と判断できる。

CO_2 の圧力が 30 気圧の場合には、1 気圧の場合と異なり高温側で低合金鋼と 13Cr 鋼の耐食性に差がみられなくなる。すなわち、C-Cr 系の腐食度は 80°C 以下ではきわめて小さいが、150°C で最大値 1.4 mm/year を示し、200°C 以上では約 1.0 mm/year となるのに対し、低合金鋼は 80°C で 7.5 mm/year ときわめて大きな腐食度を示すが、150°C 以上では 1.3 mm/y となり、C-Cr 系と同程度の耐食性を示す。一方、Cr-Ni 系の腐食度は 200°C 以下できわめて小さく 200°C でも 0.17 mm/year にすぎないが、250°C では急激に耐食性が劣化し、低合金鋼や C-Cr 系 13Cr 鋼より腐食度は大きくなる。このように 13Cr 鋼の耐食性は CO_2 の分圧が高くなると、低温側ではきわめてすぐれているが、C-Cr 系で 150°C、Cr-

Ni 系で 250°C 以上では低合金鋼と同等かむしろ劣ることが明らかになった。

CO_2 環境における腐食形態は 13Cr 鋼、低合金鋼とも全面腐食しかみられず、3.5% NaCl の存在下にかかわらず孔食はまったく認められなかった。

つぎに、150°C、 CO_2 30 気圧の条件で行った 13Cr 鋼の隙間腐食試験の結果を Table 4 に示す。A, B 鋼とも隙間の有無による腐食度の相違は認められず、隙間付き試験片では隙間の内部は金属光沢を有し、ほとんど隙間腐食は認められなかった。

以上の結果から、13Cr 鋼をスウィート環境に適用する場合には、高 CO_2 圧力、高温域における全面腐食のみ配慮すればよいといえる。

3.2 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ 環境における腐食挙動

CO_2 環境に H_2S が混入した場合の H_2S 分圧と腐食度の関係を Fig. 5 に示す。試験温度は 25°C であるが、同図には 80°C で CO_2 , H_2S のいずれも含まない大気開放条件における試験結果も併記した。13Cr 鋼の腐食度の H_2S 分圧依存性は C-Cr 系、Cr-Ni 系ともほぼ同様の挙動を示す。すなわち、 CO_2 のみの環境に分圧で 0.007~0.3 気圧の H_2S が混入すると腐食速度はやや増大するが、

Table 4 Effect of crevice on corrosion rate for 13Cr steels in a immersion test under a pressure of 30 atm CO_2 gas at 150°C for 72 h

(mm/year)			
A (C—Cr)		B (Cr—Ni)	
Crevice	Crevice free	Crevice	Crevice free
1.36	1.47	0.04	0.05

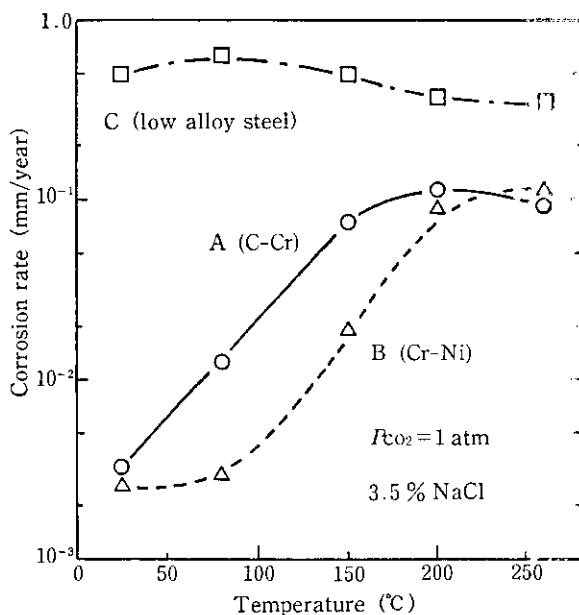


Fig. 3 Effect of temperature on corrosion rate for low alloy steel and 13Cr steels in sweet environment

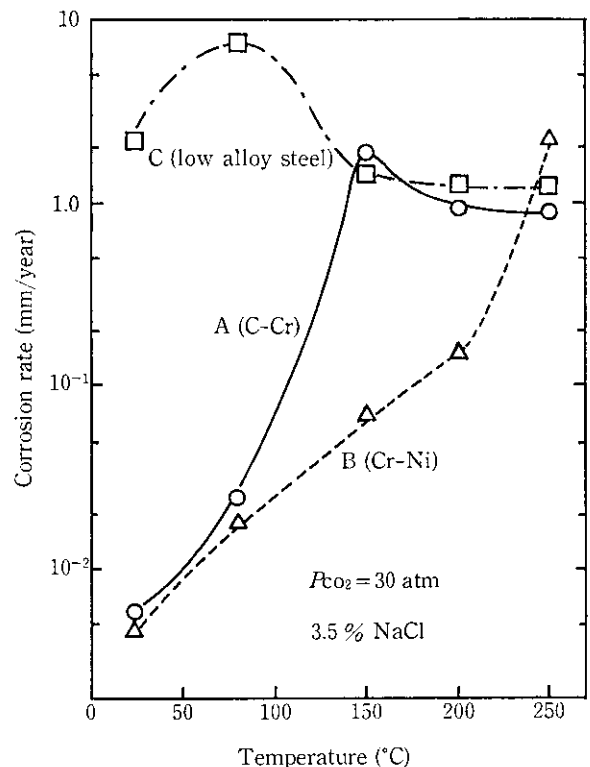


Fig. 4 Effect of temperature on corrosion rate for low alloy steel and 13Cr steels in sweet environment

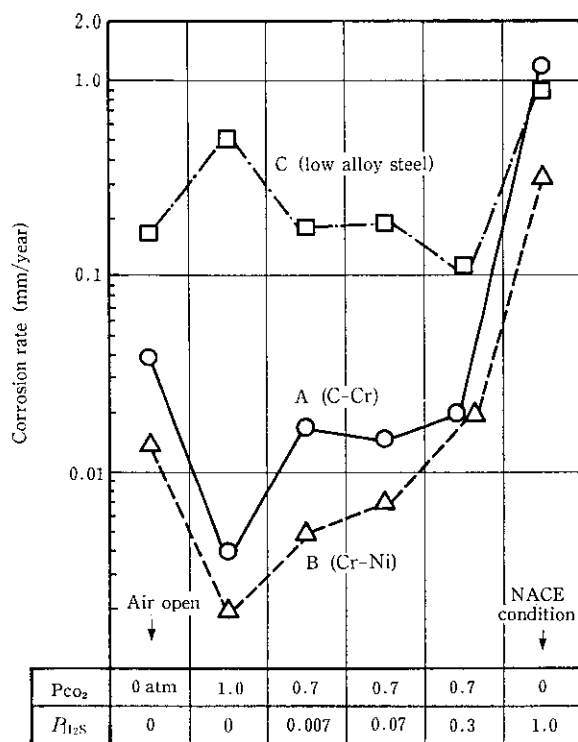


Fig. 5 Effect of H_2S partial pressure on corrosion rate of low alloy steel and 13Cr steels in CO_2+H_2S environment at 25°C except air open condition (80°C)

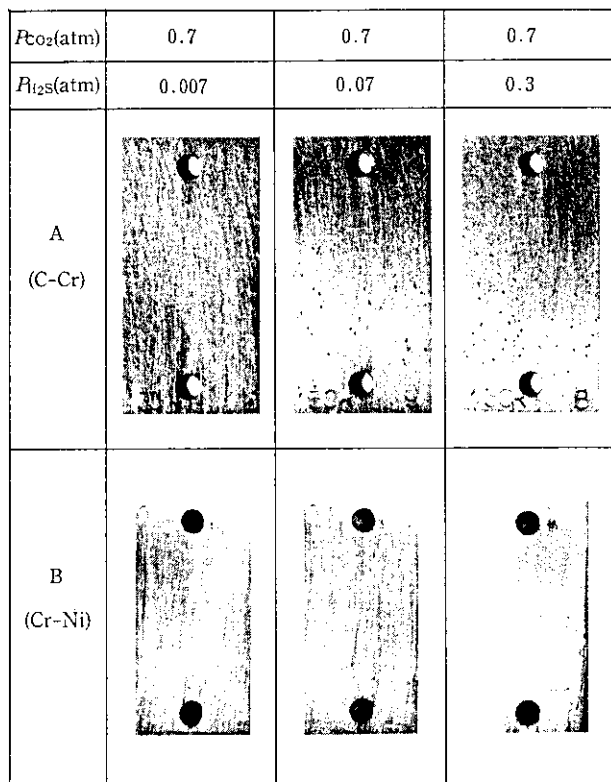


Photo 1 Overall appearance of flat specimens after 720 h exposure in $CO_2-H_2S-Cl^-$ environments at 25°C

本実験の範囲では H_2S 分圧の影響をほとんど受けずその値は 0.02 mm/year 以下ときわめて小さく、低合金鋼の約 1/10 である。これら少量の H_2S を含む環境における C-Cr 系の腐食形態は、Photo 1 に示すごとく、0.07 および 0.3 気圧の H_2S 分圧のとき微細なピ

Table 5 Test results of crevice corrosion

Temperature (°C)	NaCl (%)	Gas composition (atm)			Test result	
		P_{CO_2}	P_{H_2S}	P_{N_2}	C—Cr	Cr—Ni
80	3.5	0	0	1.0 air	× ×	△ △
80	3.5	1.0	0	0	○ ○	○ ○
25	3.5	0.7	0.007	Bal.	○ ○	○ ○
25	3.5	0.7	0.07	Bal.	× ×	○ ○
25	3.5	0.7	0.3	0	× ×	△ △
25	5.0	0	1.0	0	— —	— —

○: no crevice corrosion
 △: slight crevice corrosion
 ×: heavy crevice corrosion
 —: general corrosion

P_{CO_2} (atm)	0.7	0.7	0.7
P_{H_2S} (atm)	0.007	0.07	0.3
A (C-Cr)			

Photo 2 Overall appearance of creviced specimens after 720 h exposure in $CO_2-H_2S-Cl^-$ environments at 25°C

ットが多くみられ、Cr-Ni 系では H_2S 分圧が 0.3 気圧のとき同様の腐食形態を示した。これに対し、NACE 条件では 13Cr 鋼の耐食性は著しく劣化し、特に C-Cr 系の腐食速度は 1.3 mm/year にもなり、低合金鋼のそれよりむしろ大きくなる。この場合、腐食形態は C-Cr 系、Cr-Ni 系ともに全面腐食を呈した。なお、 H_2S 、 CO_2 のいずれも含まない大気開放条件では、温度が 80°C と高いこともあって、13Cr 鋼はいずれも孔食を発生し、腐食度は CO_2 のみの環境より大きくなった。このことは、13Cr 鋼の耐食性に酸素が大きな影響を与えることを示している。

一方、低合金鋼の耐食性は、13Cr 鋼とは対照的に、 CO_2 のみの環境においてきわめて悪く、その腐食度は 0.5 mm/year であった。ところが、この環境に H_2S が 0.007 気圧だけ混入すると腐食度は 0.18 mm/year まで低下し、0.3 気圧までは H_2S 分圧の増加とともに腐食度は小さくなる傾向がみられた。このことは、この環境で生じる腐食生成皮膜が地鉄保護能を有していることを示しており、H. Thomason⁶⁾ の結果と一致する。しかし NACE 条件での耐食性は CO_2 のみの環境よりむしろ劣化する。

つぎに隙間腐食試験の結果を Table 5 に、A 鋼の試験後の外観を Photo 2 に示す。A 鋼は環境中の H_2S 分圧が 0.07 気圧以上になると隙間腐食が発生する可能性を示しており、 H_2S は耐隙間腐食性にきわめて有害であることがわかる。一方、B 鋼は H_2S 分圧が

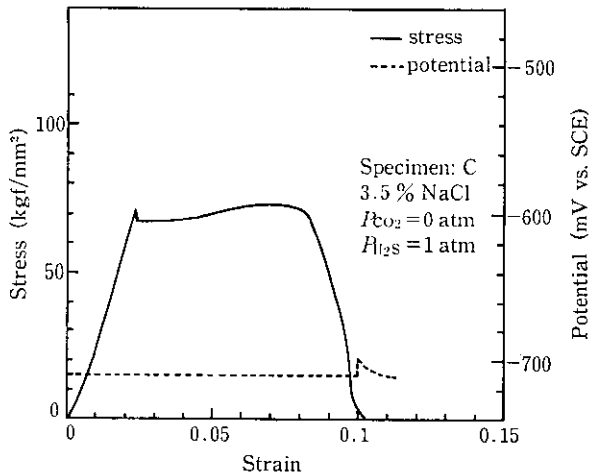


Fig. 6 Stress-strain curve and change of corrosion potential during SSRT test for low alloy steel in 3.5% NaCl solution saturated with 100% H₂S gas

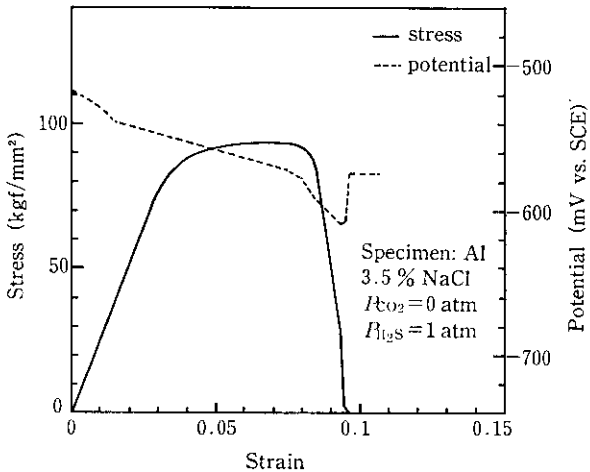


Fig. 7 Stress-strain curve and change of corrosion potential during SSRT test for Cr-Ni steel in 3.5% NaCl solution saturated with 100% H₂S gas

0.30 気圧のとき隙間腐食を発生するが、軽微であった。なお NACE 条件では、A、B 鋼とも、全面腐食のみで隙間腐食は認められなかった。

以上のように、微量の H₂S を含むスウィート環境で 13Cr 鋼を使用する場合には隙間腐食がもっとも問題となることがわかった。

3.3 CO₂+H₂S 環境における SSC 特性

Table 3 に示す IV, V, VI, VII の条件下で SSRT 試験を行った。混合ガス流入後の溶液の pH は 0.5% 酢酸添加の NACE 条件では 3.3 と低いが、他は約 4.5 であり、ガス中の H₂S 分圧の影響をほとんど受けなかった。

SSRT 試験中の E_{corr} の変化と応力-歪曲線の代表例を Fig. 6 および 7 に示す。 E_{corr} の変化は Fig. 6 のようにまったく変化しないものと、Fig. 7 のごとく、試験開始直後から電位の降下が始まり、試験片の破断まで低下を続けるものに分けられた。C-Cr 系および低合金鋼はいずれの環境でも前者の変化を示した。このときの E_{corr} は環境によってやや異なるが、C-Cr 系、低合金鋼とも -670~

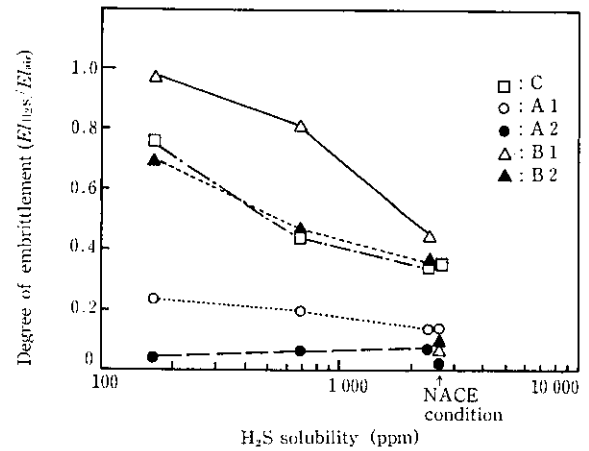


Fig. 8 Effect of H₂S solubility on the degree of embrittlement measured by SSRT test in CO₂+H₂S environment

-710 mV (vs. SCE, 以下これを略す) の範囲にあった。一方 Cr-Ni 系の E_{corr} の変化は、NACE 条件では前者であったが ($E_{\text{corr}} \approx -630$ mV), 他の環境ではいずれも後者のタイプであった。すなわち E_{corr} は予備浸漬時の -470~-590 mV から -650 mV まで降下した。なお予備浸漬時の E_{corr} は B1 (710°C 焼戻材) で -470~-500 mV, B2 (600°C 焼戻材) で -550~-590 mV であり、B1 が高い値を示した。

つぎに、大気中における伸び (El_{air}) に対する各環境中での伸び (El_{H2S}) の比 $El_{\text{H2S}}/El_{\text{air}}$ に対する溶解 H₂S 量の影響を Fig. 8 に示す。 $El_{\text{H2S}}/El_{\text{air}}$ は環境による脆化度を示すものであり、この値が小さいほど環境脆化が大きいことを示す。NACE 条件では 13Cr 鋼の脆化度が低合金鋼に比し著しく大きく、C-Cr 系と Cr-Ni 系で差はみられなかった。NACE 条件を除く環境中では、A2 を除いていずれも H₂S 濃度の低下とともに脆化は軽減されたが、C-Cr 系はいずれの環境においても低合金鋼より SSC 感受性が高かった。一方、Cr-Ni 系はすぐれた耐 SSC 性を示し、B2 が低合金と同程度、B1 はそれよりはるかにすぐれており、H₂S 濃度が 160 ppm (H₂S 分圧, 0.07 気圧) ではほとんど脆化を示さなかった。

以上のように、NACE 条件を除いた CO₂+H₂S 環境における耐 SSC 性を SSRT 試験の結果で評価すると、

$$A2 \ll A1 < C \approx B2 < B1$$

の順に耐 SSC 性がすぐれていると考えられる。なお、これらの環境における破断様式は、C, B2 および B1 は局部伸びを伴っているのに対し、A1 および A2 は局部伸びを伴っていない。特に A2 はほとんど塑性変形がみられなかった。

4 考 察

炭素鋼の CO₂ 腐食は深刻な問題であり数多くの研究がなされてきた。温度の影響に関しては、温度の上昇とともに腐食度は単純に減少するという結果¹⁾と 100°C 以下の温度で極大に達しそれ以上高温では温度とともに減少するという結果²⁾が報告されている。ここで述べた低合金鋼の結果は後者に一致し、80°C 近傍で腐食度は極大値を示し、その値は CO₂ 分圧が高いほど大きい。Shannon¹⁾ は低温では保護性の弱い FeCO₃ 皮膜が生成するが、高温での腐食生成皮膜は Fe₃O₄ になり、この地鉄保護作用により腐食度が低下するとしている。

これに対し、C-Cr 系 13Cr 鋼の腐食度は低合金鋼と同様の温度依存性を示し、極大値を示す温度は CO_2 圧力が 1 気圧の場合で 200°C 、30 気圧の場合で 150°C であった。このことから 100°C 以下の低温域では C-Cr 系の不働態皮膜が安定的に存在するためきわめて良好な耐 CO_2 腐食性を示すが、高温になるとこれが安定に存在し得なくなりステンレス鋼としての特性が失われ、炭素鋼と同様の腐食を受けると推定できる。Cr-Ni 系については、 250°C 、30 気圧の場合に同様のことがいえるが、他の条件ではきわめて良好な耐食性を示した。なおステンレス鋼でしばしば問題となる孔食や隙間腐食は CO_2 環境ではまったく発生しなかった。またこの環境における応力腐食割れも、13Cr 鋼の焼戻温度を 600°C 以上にすれば発生しないことをすでに明らかにした⁵⁾。したがって 13Cr 鋼をスウィート環境で使用する場合、 CO_2 の圧力に依存する臨界温度以下ならば、孔食、隙間腐食、応力腐食割れのいずれも問題とならず、低合金鋼に比し圧倒的な耐食性を発揮する。

つぎに、 CO_2 環境に微量の H_2S が混入すると全面腐食は軽微であるが、隙間腐食が発生しやすくなることが明らかになった。辻川ら⁶⁾は微量の H_2S を含む 80°C の 3.5% NaCl 溶液中で隙間付き試験片の往復分極から、隙間腐食停止電位 E_R を求め、SUS 444 の隙間腐食におよぼす H_2S 分圧の影響を調べている。これによると H_2S 分圧が 0.003 気圧では H_2S の影響は認められないが、0.01 気圧で影響が出はじめ、0.03 気圧以上ではその効果が一定になる。 E_R の値が大きいくほど隙間腐食の起こる確率は小さいと判断されるが、 H_2S を含まない環境で $-200 \sim -300 \text{ mV}$ であったものが、0.03 気圧の H_2S を含む環境では -530 mV まで低下する。Mo を含んだ耐食性の良好な SUS 444 でさえ微量の H_2S 環境を受けることから、13Cr 鋼の耐隙間腐食性が H_2S の混入によって劣化するのは避けられない。今回の試験温度は 25°C であったため、辻川らの実験に比し隙間腐食が起こりにくいと考えられるが、 H_2S 分圧が 0.07 気圧で C-Cr 系は隙間腐食を起こした。したがって H_2S を含む場合には SSC とともに、隙間腐食にも十分注意を払わなければならない。油井管の場合、隙間部としてはカップリング部や異物付着部などが考えられる。

一般にステンレス鋼の不働態皮膜は環境の pH がある臨界値以下になると存在し得なくなる。この臨界値を pH_d と呼ぶ。 H_2S が隙間腐食を著しく促進する原因は、 H_2S がステンレス鋼の pH_d を高めるためと考えられる。Miyuki ら⁹⁾の報告によると、 200°C の 5% NaCl+0.5% 酢酸溶液中における 2 相ステンレス鋼の pH_d は 2 以下であるのに対し、この溶液に H_2S 分圧が 0.1 気圧のガスを吹き込むと 2.8 まで上昇する。隙間内部では鉄の溶解、加水分解によって pH が低下し、ついには pH_d に達して隙間内部で活性溶解が始まり隙間腐食が起こる¹⁰⁾とされているから、環境中に H_2S があ

ればより早く隙間内は pH_d に達するであろう。なお、 H_2S がステンレス鋼の pH_d を高めるメカニズムについては現在のところ不明である。

つぎに $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$ 環境における 13Cr 鋼の耐 SSC 性を SSRT で評価すると、予備浸漬時点で活性状態にあり、その後 SSRT の試験中に E_{corr} の変化がみられないような環境では C-Cr 系、Cr-Ni 系にかかわらず 13Cr 鋼の脆化が低合金鋼より大きかった。今回の試験環境の中では、C-Cr 系がすべての環境で、Cr-Ni 系は NACE 条件のみでこのような挙動を示した。低合金鋼はもちろんすべての環境で試験中の E_{corr} は一定であった。一方、Cr-Ni 系は NACE を除く環境で E_{corr} は歪の増加とともに低下し、NACE 条件での E_{corr} に近い値まで低下した時点で破断した。このときの脆化度は低合金鋼と同等かそれ以下であった。以上の結果から、 H_2S を含む環境において、13Cr 鋼が低合金鋼と同じように活性である場合には水素チャージ下と同様に 13Cr 鋼の脆化が低合金鋼より大きくなるが、不働態化状態にある場合には不働態皮膜の破壊を伴いながら破断し、脆化が軽減されることを示している。この場合 13Cr 鋼は低合金鋼と同程度かそれ以上の耐 SSC 性を示した。

13Cr 鋼の耐食性に対し、酸素が悪影響をおよぼし、孔食や隙間腐食を促進することが明らかになったが、D. Combes ら¹¹⁾は現実の油井環境では酸素がほとんど存在しないため、 CO_2 とわずかな H_2S を含んでいても 13Cr 油井管が事故もなく使われていると報告しており、酸素の影響がきわめて大きいことを示している。

5 結 論

タイプの異なる 2 種類の 13Cr マルテンサイト系ステンレス鋼 (C-Cr 系および Cr-Ni 系) を用いて、 CO_2 環境、 $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$ 環境における耐食性および $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$ 環境における SSC 性を調べ以下ことが明らかになった。

- ① CO_2 分圧が 1 気圧の場合、C-Cr 系、Cr-Ni 系とも 250°C 以下で良好な耐食性を示すが、30 気圧では境界の温度以上になると耐食性の点で低合金鋼に対する有利性が消失する。その温度は C-Cr 系で、 150°C 、Cr-Ni 系で 250°C である。なお CO_2 環境では孔食や隙間腐食は発生しない。
- ② CO_2 環境に H_2S が混入した場合、全面腐食は軽微であるが、隙間腐食感受性がきわめて高くなる。
- ③ $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$ 環境における 13Cr 鋼の耐 SSC 性は不働態皮膜の安定性と関係があり、不働態皮膜が存在できないような環境では低合金鋼より耐 SSC 性は劣るが、存在できるような環境では同等かそれ以上の耐 SSC 性を示す。

参 考 文 献

- 1) D. W. Shannon: "Corrosion of Iron-base Alloy versus Alternate Materials in Geothermal Brines" (BATTELE, Pacific Northwest Laboratories), November, 1977
- 2) R. N. Tuttle and J. W. Kochera: "Control of Hydrogen Embrittlement in Deep Gas Wells", *International Conference on the Effect of Hydrogen on Behavior Materials*, AIME, (1975)
- 3) NACE standard, MR-01-75 (1984 Editorial Revision), Item No. 5304
- 4) R. N. Tuttle and T. W. Hamby: *Materials Performance*, 17 (1977) 9, 9
- 5) H. Kurahashi, T. Kurisu, Y. Sone, K. Wada and Y. Nakai: "Stress Corrosion Cracking of 13Cr Steels in $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S-Cl}^-$ Environments", *CORROSION/84*, New Orleans, No. 212, (1984)
- 6) W. H. Thomason: "Formation Rates of Protective Iron Sulfide Films on Mild Steel in H_2S -Saturated Brine as a Function of Temperature", *CORROSION/78*, New Orleans, No. 41, (1978)
- 7) 正村克身, 松島 蔵: 第 47 回腐食防食シンポジウム資料, (1983), 31, [腐食防食協会]
- 8) 辻川茂男, 上杉康治: 腐食防食協会 '84 春期学術講演大会予稿集, (1984), 324, [腐食防食協会]
- 9) H. Miyuki, J. Murayama, T. Kudo and T. Moroishi: "Localized Corrosion of Duplex Stainless Steels in $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S-Cl}^-$ Environ-

- ment at Elevated Temperature", *CORROSION/84*, New Orleans, No. 293, (1984)
- 10) 久松敬弘: 鉄と鋼, 63 (1977) 5, 14
- 11) J. D. Combes, J. G. Kerr and L. J. Klein: *Petroleum Engineer International*, March (1983), 50