

エネルギー・環境装置材料の
耐食性の研究

酒井潤一

エネルギー・環境装置材料の
耐食性の研究

酒井潤一

目次

第1章 序論

1・1 緒言	1
1・1・1 はじめに	1
1・1・2 極限化に関する考え方	2
1・1・3 課題選定にあつたの着眼点	4
1・2 本論文の目的と構成	6

第2章 ごみ焼却炉熱回収ボイラー管用材料試験法の確立

2・1 緒言	11
2・2 熱回収部の腐食因子の解明	12
2.2.1 実験方法	12
2.2.1.1 実機プロブ試験	12
2.2.1.2 スケールおよび付着灰の組成	14
2.2.1.3 実験室試験	14
2.2.2 結果と考察	14
2.2.2.1 実機プロブ試験	14
2.2.2.2 スケールおよび付着灰の組成	18
2.2.2.3 実験室試験	19
2.2.3 小括	24
2・3 高温用試験法としての合成灰組成の検討	25
2.3.1 実験方法	25
2.3.1.1 供試材	25
2.3.1.2 合成灰組成	25
2.3.1.3 試験方法の検討	25
2.3.2 結果と考察	25
2.3.2.1 灰組成の影響	25

2. 3. 2. 2	埋設法と塗布法の比較	30
2. 3. 3	小括	32
2. 4	結言	33
	引用文献	34
第3章 酸化剤を含む酸性塩化物環境におけるステンレス鋼の腐食機構		
3. 1	緒言	35
3. 2	排煙脱硫装置における腐食の実態と腐食機構	38
3. 2. 1	実験スプール試験	38
3. 2. 1. 1	プロセスおよび試験位置	38
3. 2. 1. 2	供試材	40
3. 2. 1. 3	結果	41
3. 2. 2	実験室試験	46
3. 2. 2. 1	実験方法	46
3. 2. 2. 2	浸漬試験結果	46
3. 2. 2. 3	電気化学試験結果	49
3. 2. 3	考察	52
3. 2. 4	小括	53
3. 3	Fe^{3+} を含む濃厚硫酸酸性塩化物溶液中での ステンレス鋼の腐食機構	55
3. 3. 1	実験方法	55
3. 3. 2	実験結果及び考察	56
3. 3. 2. 1	塩化物イオンを含む硫酸中での溶解挙動	56
3. 3. 2. 2	塩化物イオンの影響に関する電気化学的検討	58
3. 3. 2. 3	Fe^{3+} と Cl^- が共存する場合の溶解挙動	60
3. 3. 2. 4	Fe^{3+} と Cl^- を含む溶液中での304鋼の腐食電位	64
3. 3. 3	小括	66
3. 4	結言	67
	引用文献	68

第4章 油井管環境用材料の開発		
4. 1	緒言	69
4. 2	二相系ステンレス鋼の開発	71
4. 2. 1	材料設計	71
4. 2. 1. 1	実験方法	71
4. 2. 1. 1. 1	供試材	71
4. 2. 1. 1. 2	試験方法	72
4. 2. 1. 2	結果と考察	73
4. 2. 1. 2. 1	腐食特性	73
4. 2. 1. 2. 2	熱間加工性	80
4. 2. 2	工場製造材の特性	82
4. 2. 2. 1	実験方法	82
4. 2. 2. 2	結果及び考察	82
4. 2. 3	小括	84
4. 3	高合金OCTGの塩化物、硫化物を含む CO_2 環境での分極挙動	85
4. 3. 1	実験方法	85
4. 3. 1. 1	供試材	85
4. 3. 1. 2	電気化学的測定	86
4. 3. 1. 3	浸漬試験	86
4. 3. 2	結果	86
4. 3. 2. 1	13Cr鋼の電気化学的挙動に及ぼす温度、 塩化物の影響	86
4. 3. 2. 2	13Cr鋼の腐食電位と腐食度	90
4. 3. 2. 3	高合金鋼の塩化物なしの溶液中での分極挙動に およぼす H_2S の影響	91
4. 3. 2. 4	高合金鋼の孔食電位に及ぼす H_2S の影響	93
4. 3. 2. 5	二相系ステンレス鋼の腐食度と腐食電位	96
4. 3. 3	考察	97
4. 3. 3. 1	13Cr鋼の耐食性	97
4. 3. 3. 2	高合金鋼の腐食に及ぼす H_2S の役割	98

4. 3. 3. 3	合金元素の効果	98
4. 3. 3. 4	各種油井管の使用限界	98
4. 3. 4	小括	100
4. 4	結言	100
	引用文献	101

第5章 ラインパイプ環境用材料としての二相系ステンレス鋼の

使用限界の明確化

5. 1	緒言	102
5. 2	局部腐食発生条件	105
5. 2. 1	実験方法	105
5. 2. 1. 1	供試材	105
5. 2. 1. 2	試験方法	105
5. 2. 2	結果および考察	106
5. 2. 2. 1	耐孔食性におよぼす環境因子の影響	106
5. 2. 2. 2	耐孔食性への析出物の影響	109
5. 2. 2. 3	溶接部の耐孔食性	109
5. 2. 2. 4	H ₂ Sを含む(サワー)環境での耐孔食性	110
5. 2. 2. 5	サワー環境での耐SCC性	112
5. 2. 2. 6	サワー環境での二相系ステンレス鋼の使用限界	117
5. 2. 3	小括	119
5. 3.	実管による模擬実環境下試験	120
5. 3. 1	実験方法	120
5. 3. 1. 1	供試材	120
5. 3. 1. 2	実管腐食試験装置	121
5. 3. 1. 3	実管腐食試験条件	121
5. 3. 2	試験結果	123
5. 3. 2. 1	第1回目試験(SMLS、0.02MPaH ₂ S、 80%SMYS、高H ₂ S分圧、高負荷応力条件)	123

5. 3. 2. 2	第2回目試験(SMLS、0.015MPaH ₂ S、 42%SMYS、低H ₂ S分圧、低負荷応力)	125
5. 3. 2. 3	第3回目試験(SMLS、0.015MPaH ₂ S、 42%SMYS、炭化水素コンデンセートの影響)	126
5. 3. 2. 4	第4回目試験(UOE、0.015MPaH ₂ S、 42%SMYS、シーム溶接の影響)	126
5. 3. 3	考察	127
5. 3. 3. 1	環境因子の影響	127
5. 3. 3. 2	成分および表面状況の影響	129
5. 3. 3. 3	組織の影響	129
5. 3. 4	小括	129
5. 4	結言	130
	引用文献	131

第6章 総括

6. 1	環境条件と材料機能の極限化	132
6. 2	ごみ焼却炉熱回収用ボイラー管環境用 材料試験法の確立	132
6. 3	酸化剤を含む酸性塩化物環境におけるステンレス鋼の腐食機構	135
6. 4	油井管環境用材料の開発	136
6. 5	ラインパイプ環境用材料としての二相系ステンレス鋼の 使用限界の明確化	136
	本論文に関係する発表論文	138
	謝辞	140

第 1 章

序論

第 1 章 序論

1・1 緒言

1・1・1 はじめに

現在ほどエネルギー、地球環境保全問題が重要視されている時代はない。これらのエネルギー・環境問題、公害問題の解決に当たる重要な点として、材料工学面からの寄与が不可欠である。寄与にあたっては、既存材料の性能の極限的発揮および要求性能を極限的に追求した新規材料の開発が必須である。すなわち、たとえ素晴らしい原理、アイデアの提案やプロセスの開発がなされようとも、それを成果として具現化するためには、適切な工業材料を用い、実装置、機器として管理された状態で稼働させねばならない。そのためには、苛酷な、かつ、従来の経験の乏しい極限的使用条件下での材料の挙動を、経験に基づく勘ではなく、工学的に裏付けされた事実として把握し、十分に原理を踏まえ、定量的に理解し、解決して行かねばならない。

ところで、多くのエネルギー開発、エネルギー利用あるいは環境問題、公害問題等は安定的、かつ、安全および安価に解決されねばならない。すなわち、いかに上手に開発、利用あるいは克服するかという点においてこそ、材料科学や材料工学のよって立つところがあると言える。

また、現場技術の分野においては、エネルギー効率を高めた装置、機器の運用が進められている。その結果、各種の装置、機器の運転条件は高温化、高圧化あるいは材料にとっての環境の苛酷化が進み、さらには低品位資源の利用・活用に伴う環境条件の一層の限界化により、装置・機器材料は従来と比較してさらに厳しい未知の条件、すなわち、極限環境条件、で使用されるようになりつつある。ここで使用される材料の適材化あるいは信頼性向上は装置、機器の死命を制すキーテクノロジーといえる。

このような材料問題の解決を図る上で、本論文で対象とした装置、環境条件はそれぞれ異なった技術的、あるいは時代的背景を有するが、各々の時期において、最も緊急性を有する課題の解決を意図した。従って、項目によって、あるものは現象を明確に把握することに重点をおき、またあるものは腐食機構を解明し、さらには耐食鋼を開発した。また、対象とした材料も炭素鋼から高合金鋼にまで広範囲におよんだ。いずれの内容もそれぞれの現状を踏まえ、極力、共通の腐食上の要素を拾い出し、それらの解決を通じて、さらに

一步、科学技術の進歩に貢献せんとしたものである。

具体的には下記の材料問題の解決に取り組んだ。

- 1) 都市ごみ焼却炉廃熱回収ボイラー管用材料
- 2) 排煙脱硫装置材料
- 3) 油井管環境用材料
- 4) ラインパイプ環境用材料

これらの装置材料の腐食環境をそれぞれ図1の腐食物質濃度—環境温度図中に示した。図中には主たる腐食性物質を併記した。

これらの装置材料の開発・利用の高度化の面から現時点で強調されるべきは「極限化」である。

1・1・2 極限化に関する考え方

「極限化」には

- 1) 使用条件・環境の極限化 —— 高温、高圧化、高濃度化、高効率化、など
- 2) 材料に要求される機能の極限化 —— 適材適所の追求、新機能材料の開発要求など
- 3) 管理基準の極限化 —— コストパフォーマンスの追求、長寿命化、余寿命把握など

があげられる。ところで、材料開発には長期間を要すること、また、技術の進歩とともに順次改善、改良の積み重ねが必要であることなど、着実な努力が不可欠である。

各々の「極限化」に関与する腐食・防食設計に必要な要因としては、下記のものが挙げられる。

1) 使用条件・環境の極限化

- 温度 ———— 露点気温度、CPT、CCT、 T_{melt} など
- pH ———— pH_d 、 pH_{bulk} 、 pH_{local} など
- 電位 ———— $V_{c,pit}$ 、 $V_{c,crevice}$ 、 $V_{c,scv}$ 、 E_{sp} 、 E_{corr} 、 E_R など
- 濃度 ———— H_2S 、 CO_2 、 SO_x 、 NO_x 、 H_2O 、酸化剤 (O_2 、 Fe^{3+})
塩化物イオンなど

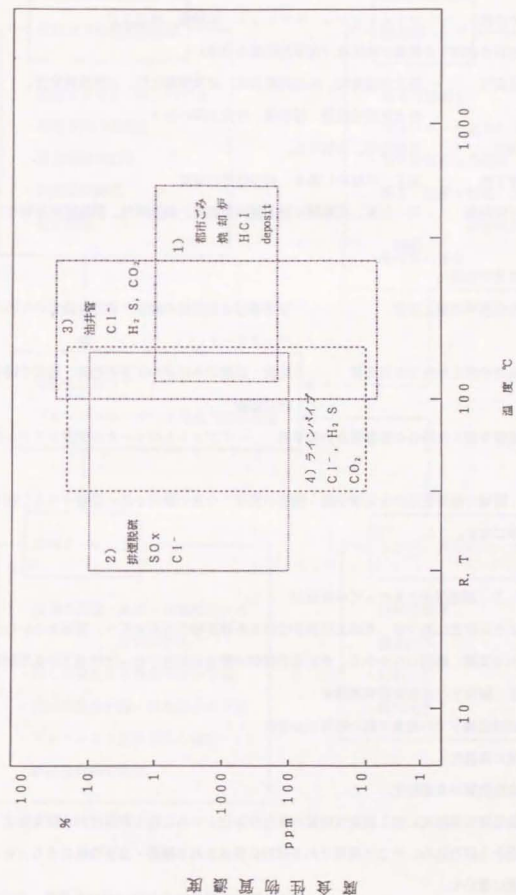


図1. 本研次でとり上げたエネルギー・環境装置の腐食環境マップ

負荷応力…… $\sigma_{LN, SCC}$, 残留応力、作動応力など
 その他…… フライアッシュ、デポジット、溶融塩、流速など

2) 材料の発揮する機能の極限化 (極限的機能の発揮)

耐食性…… 耐全面腐食性、耐局部腐食性、耐環境酸化性、耐特殊腐食性、
 耐食皮膜生成能・補修能、耐食皮膜の強さ

強度…… 高強度化、高靱性化、

加工性…… 加工・溶接のし易さ、材料特性の保証

材質制御…… 均一材質、長時間に亘る相の安定性、高温特性、熱履歴依存特性の
 制御

3) 管理の極限化

管理基準の適正設定…… 管理項目と管理値の設定、管理値設定のための
 バックデータ

基準を越えた場合の対応策…… 設備・装置の余裕度の定量的把握、現状の健全
 性の把握

基準を越えた場合の影響度合いの予測…… プラントのトータル管理システム化

材料・環境の極限化指向を各種装置・機器の現状と今後の動向を基に整理すると、図2
 に示す様になる。

1・1・3 課題選定にあたっての着眼点

このような背景に基づき、本論文は幾多に亘る多種多様なエネルギー、環境あるいは公
 害に係わる装置、機器のなから、それらの開発が緊急の問題であった時点で長期展望
 に基づき、解決すべき重要研究課題を

・ 未経験環境下での腐食挙動の解明の必要性

・ 環境の高温化

・ 腐食性物質の高濃度化

・ 腐食環境の苛酷化に加え腐食性物質の複合作用化とそれに伴う新規材料の開発要求
 などの面から絞り込み、そこで使用される材料に要求される機能・必要特性のうち、とく
 に耐食性に着目し、

・ 環境因子の把握とその影響度合い

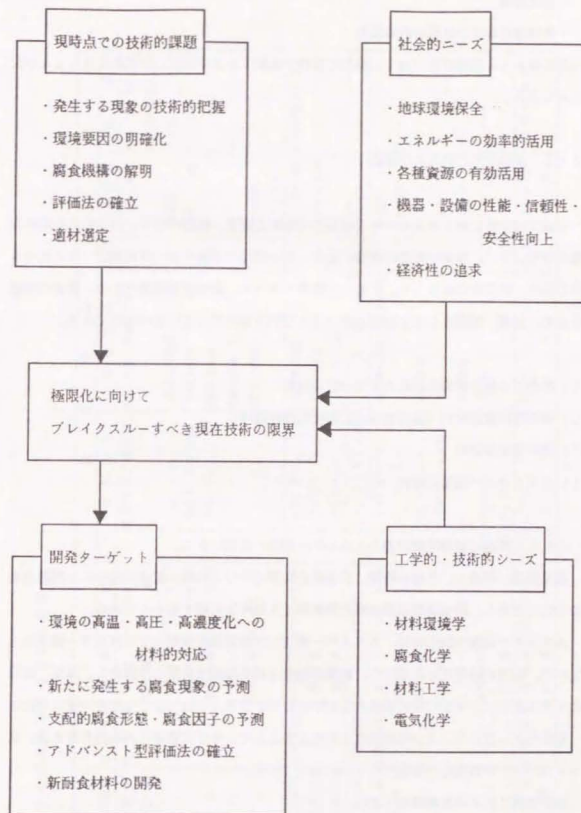


図2 極限化に伴い期待される技術進展の方向

表1 ヲコキ

公業物質 N H ₃	発生源 コーク炉	防止装置 焼却炉	設置設備 ボイラー	温度 150~300	pH 弱酸性、SO ₂ 、CN、 フェノール	腐食因子		腐食形態 点蝕腐食、付着腐食	使用材料 普通鋼	備考 腐食条件をえらべば 問題ない、 温度上昇による部分 の腐食が、
						腐食因子	腐食形態			
		液安和酸カーキング スプレー	配管	50~60	1	H ₂ SO ₄ 、Cl ⁻ H ₂ SO ₄	孔食 全面腐食	大	ステンレス鋼 出液のあたる部分 の腐食が、	
C O	自動車アブター	バーナー 焼却炉	配管	高温ガス、NO _x PHO		高温ガス、NO _x PHO	酸化、付着腐食	大	SUS409、 Cr-AI鋼 Alめっき	温度域別に材料を 使いわけろ。
H ₂ S、 S O ₂	石油精製	重油脱酸	配管	塔=450		H ₂ 、H ₂ S、S O ₂ CN、フェノール、 Cl ⁻ 、ポリネオン鋼	S、C、C 水素硫化など	大	Cr-Mo鋼 ステンレス鋼	
硝酸 など	製鉄かまど	中和法 濃縮法 冷却法	真空蒸気塔 加熱濃縮塔	70	1~2	H ₂ SO ₄ スラリー	酸腐食 腐蝕	大	ライニング グライニングのメソ ドが豊富、事故多 し、方法は各種あり 強度も多様	二次的な問題
塩酸	電機力発電	中和 沈降	配管	~50	6~8	溶存酸素濃度	バクテリア腐食	小		
フェノール アンモニア	各種工場	中和 沈降	配管	<50	各			中	ライニング コンクリート	一般に腐食の問題は 少ない

を目的とした。

以上の点を踏まえ、本論文は次の構成とした。すなわち、

第2章では、都市ごみ焼却炉の廃熱回収用ボイラー管における高温ガス腐食の原因究明、腐食因子の明確化、機構解明、評価法の確立および対策立案が、今後の高温、高圧運転による高効率発電に向けて必要不可欠な解決されるべき課題であるので、実験室試験および実機試験によりこれらの問題の解決を意図した。併せて、腐食機構を考慮しつつ、今後の高温、高圧化に向けての適正材料選定試験法を提案した。

第3章では、高炉原料の焼結鉱製造プロセスを対象とした焼結排煙脱硫装置を取り上げ、実機でのフィールド試験を通じて、装置各部位の腐食性を明らかにするとともに、特に腐食性の厳しい吸収塔周辺における腐食機構を実験的に明らかにし、適性材料の選定にあつたの考え方を明らかにした。さらに、露点条件等にみられる酸性硫酸塩一塩化物一鉄イオン(Ⅲ)系における腐食機構を解明した。

各種燃焼排ガス中にはSO_x、NO_xが含まれる。これらSO_x、NO_xは大気放散することなしに、排ガスから回収せねばならない。回収プロセスとしては湿式排煙脱硫法が有力である。しかしながら、湿式法の場合には乾式法に比べ腐食の問題が厳しいので、腐食機構、材料選択、適当な運転方法等の解決されるべき問題があるのでこれらを明らかにした。各種の排ガス中には、しばしば、酸化剤として作用する鉄イオン(Ⅲ)が含まれる。これらの塩化物、硫酸塩、鉄イオンの共存下において遭遇する腐食は類似腐食環境が多いので、応用範囲が広く、重要な課題であるので、塩化物イオン、鉄イオンの役割りを明らかにすることにより、その機構を解明した。

第4章では、CO₂、H₂SおよびNaClを含む深部油井環境を対象とした二相系ステンレス鋼の開発について述べた。また、13%Cr鋼から25%Cr-5.2%Ni系オーステナイト合金を対象に、これらの環境因子の影響と材料組成の関係を明らかにした。

この環境での実態が十分解明されていない腐食現象の推定、把握に加え、さらに、これらの腐食因子の腐食挙動への影響を明らかにするとともに、環境条件に応じて、最適な材料を使い分けていかねばならない。そのために腐食に関する基礎データの集積、材料選定基準、腐食機構に関する考え方を示すとともに、高強度かつ高耐食材料としての二相系ステンレス鋼を開発することを目的とした。

第5章では、ラインパイプ使用環境下での、主に二相系ステンレス鋼の耐食挙動を溶接

施工との関係で明らかにし、溶接部を含む最適トータル材料設計の考え方を示した。

ラインパイプの場合には耐食性に加えて溶接性に優れることが重要な必要特性である。とくに耐食性、強度の優れる二相系ステンレス鋼は有力な候補材料であるが、溶接入熱による組織変化が大きいため、この点を加味した材料設計、溶接条件の選定をおこない、 H_2S 環境下での支配的腐食形態を明確にし、さらに使用限界を明らかにすることにより工業材料として仕上げた。

第6章では、以上の各章での研究成果を踏まえ、新規の極限的環境条件における材料の性能向上に対する技術的ブレークスルーにおける考え方を耐食性の観点から提案した。

第2章

ごみ焼却炉熱回収ボイラー管 環境用材料試験法の確立

第2章 ごみ焼却炉熱回収用ボイラー管 環境用材料試験法の確立

2・1 緒言

都市ごみは当初、埋め立て、堆肥化、焼却の方法で処理されていたが、近年、焼却が主流になっており、約75%が焼却されるまでに至った。また、ごみのリサイクルも検討されている。都市ごみの中に占めるプラスチック類の増加に伴うごみ燃料の高カロリー化(2~3000kcal/kg)により、燃焼温度が高くなるとともに、燃焼排ガス中にはHCl濃度が高くなってきている〔1〕。従って、都市ごみ焼却炉における重要な腐食の問題は、

- 1) 廃熱回収用ボイラー、熱交換器の腐食——フライアッシュ、HClによる腐食、
- 2) 燃焼用火格子の焼損——高温腐食と摩耗、
- 3) 電気集塵器、プロアーなどの腐食——ダスト、硫酸および塩酸露点腐食によるものなどである。高温腐食の観点からは、重油や石炭吹きボイラーにおける硫黄やバナジウムによる腐食については良く研究され、成果を得ているが、都市ごみ焼却炉燃焼ガスによるボイラー管等の腐食問題は、従来の経験の乏しい複雑な燃焼ガス雰囲気起因する新しい分野である。都市ごみ焼却炉の場合はSO_xに加え、プラスチック廃棄物等に起因するHCl、塩化物、重金属化合物等が含まれる。これらはボイラー等の熱回収系において金属表面に付着し、付着灰と雰囲気ガスの作用により激しい腐食を引き起こすと報告されているが〔2~10〕、実情は十分解明されているとは言いがたい。とくに、近年はエネルギー事情を反映し、ごみ焼却廃熱回収、しかも発電化が強く要望されている。これに伴い廃熱回収の実施、あるいは回収蒸気の高温化、高圧化が指向され、廃熱回収用ボイラー管の腐食問題の解決が急務となっている。

我が国における都市ごみ焼却による発電の実用化の試みは1965年の大阪市西淀工場によって始まった。このボイラーは出口蒸気圧力27kg/cm²、温度350℃の過熱蒸気で計画されたが、稼働後まもなく、廃熱ボイラーチューブに腐食損傷事故が多発した。その後、1970年代にわたって設置された廃熱ボイラーは150℃~250℃の低温運転することにより、当面の事故防止をはかってきた。現状の都市ごみ焼却炉発電の設備能力

は110工場で、発電効率は15%未満である。2000年における一般廃棄物は 6×10^{13} kcal/年と予測され〔11〕、このエネルギーのうち10%を電力に変換できれば発電量は71億kwh/年、発電容量は1100Mwとなり、原子力発電所の一プラントに匹敵する。都市ごみ焼却のエネルギーを発電につなげるためには、高効率化を図るための高温蒸気の安定供給が確保される必要があり、腐食事故等による蒸気供給の停止は受入難いものである。従って、この廃熱回収用ボイラー管における高温ガス腐食の原因究明、腐食因子の抽出、機構解明、評価法の確立および対策立案が今後の高温、高圧運転による高効率発電に向けて必要不可欠な課題である。

本研究は廃熱回収用ボイラーの高温・高圧運転に向けての材料開発を行うべく、適正な材料評価試験法を確立することを目的とした。そのために、2.2節で実機プローブ試験および実験室試験で腐食特性を明確にした。実機試験はこの新規環境での実情を反映すべく、伝熱面を有するプローブを用い、実際の都市ごみ焼却炉の燃焼ガス雰囲気中で試験した。また、実験室試験は腐食度、腐食形態などの点で実機試験と良い相関が得られることを第一の着眼点とした。炭素鋼の腐食度の観点で実機との再現性の良かった500℃において、個々の因子が腐食に与える影響について研究した。次いで、2.3節で回収蒸気の高温化が意図されている実情に鑑み、ごみ組成の多様性にも対応でき、単純でかつ、広範囲の環境をカバーできる耐食性評価方法を、主として合成付着灰組成の観点から確立した。試験法の確立にあたっては、新規開発材料の比較基準となると考えられる304鋼を対象とした。評価対象温度は500℃までとし、一部の研究では、参考のため、550℃まで実施した。

2.2 熱回収部の腐食因子の解明

2.2.1 実験方法

2.2.1.1 実機プローブ試験

実機試験は試験プローブを実機の熱回収部に設置することにより行った。設置位置は図1に示すように燃焼炉本体と電気集塵機の間位置する。燃焼ガス温度は約900℃である。図2にプローブの概略図を示す。外径2.5、4mm、長さ50mmの単体試験管を10ないし20ヶ、嵌め合い方式でつなぎ、500~1000mmの試験管とし、試験プ

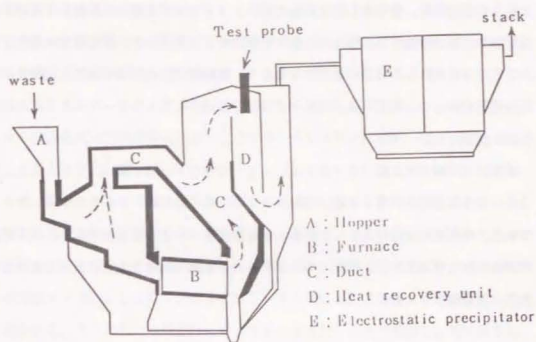


図1 ごみ焼却炉概略フローと試験プローブ取り付け位置

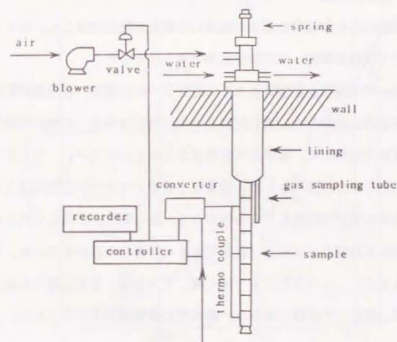


図2 試験プローブ概略図

ローブに固定した。管の中心に支持棒を通し、スプリングを用い各試験管を連結した。試験管の外表面は燃焼ガスに曝され、管内は冷却用空気を通した。冷却用空気量は管外表面が200～500℃の所定の温度になるよう、自動制御した。管の温度は試験管の5か所に熱電対を取りつけ測定した。プローブの付け根部分のキャスターライニング部は冷却水を流し保護した。

試験材は市販の炭素鋼 (STB35)、1～9%Cr-Mo鋼 (STPA22、23、24、25、26)、304鋼、溶融アルミニウムめっき鋼、アルミニウム、チタニウムである。溶融アルミニウムめっきのめっき厚さは50～100μmである。供試材表面は機械研削仕上げとしたが、溶融アルミニウムめっき鋼はめっきままの表面で試験した。腐食度は重量減少から算出した。

2. 2. 1. 2 スケールおよび付着灰の組成

試験プローブ外表面に生成、付着したスケールおよび付着灰を化学分析、EPMA、およびX線回折法を用い、同定した。

2. 2. 1. 3 実験室試験

実機プローブ試験により各種腐食因子を総合した腐食挙動を把握した。個々の因子の腐食への影響について環境を制御した実験室試験で明らかにした。

30×7×3mmの試験片を実験灰とともに磁性るつばに埋め、石英製炉芯管をもつ横型電気炉で所定の温度に加熱した。電気炉は二つの加熱域を持ち、前段の余熱部分で導入ガスを所定の温度まで加熱した。標準ガス条件は250ppmSO₃、2000ppmHCl、30%H₂Oを含む空気とした。流量は10ℓ/hr (炉芯管内径50mm)とした。このガス条件は実炉で経験しうる条件のうち、最も厳しいと考えられるものである。試験片を埋めた灰は実機プローブ試験で試験管表面に付着したものをを用いた。供試材は市販の炭素鋼 (SS41)、1～9%Cr-Mo鋼、430鋼、304鋼である。これらは機械研削仕上げ後、脱脂して試験に供した。腐食度は重量減少よりとめた。

2. 2. 2 結果と考察

2. 2. 2. 1 実機プローブ試験

炭素鋼STB35の腐食度 (mm/y) の温度依存性を図3に示す。試験は192時間連続で実施した。後で述べるように、この環境での反応の速度は放物線則に従うので、ここに示した腐食度は長期間使用時の腐食度より大きな値となっている。腐食度は温度の上昇とともに大きくなり、とくに350～400℃から急激に増加する。この腐食度が急激に増加する臨界温度は実験条件に依存し、260～500℃と広範囲の値が報告されている〔2、12、13〕。

Cr-Mo鋼やステンレス鋼の腐食度を図4に示す。やはり、臨界温度が認められる。Crの含有は腐食挙動に影響を与え、腐食度はCr量別に3つの曲線に大別することができる。温度によってはCrの添加が効果的とは限らない。図5に温度別に腐食度におよぼすCrの効果を示す。200℃での腐食度は2.25%Crまで増加し、その後Cr量とともに減少する。300℃での腐食度もやはり2.25%Crまで増加し、その後9%Crまで同程度の腐食度を示す。13%Cr、18%Crになると、炭素鋼レベルに回復する。400℃では9%Cr鋼まで、腐食度はCr含有量とともに増加し、その後回復するが、18%Cr鋼でも高々炭素鋼と同程度である。このように合金元素としてのCrの添加は低温領域でこそ有効であるが、高温領域ではむしろ有害かあるいは効果が認められ

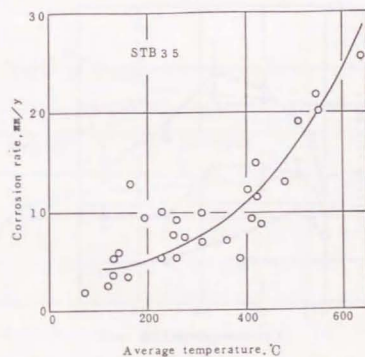


図3 炭素鋼の腐食度の温度依存性 (プローブ試験、192hr)

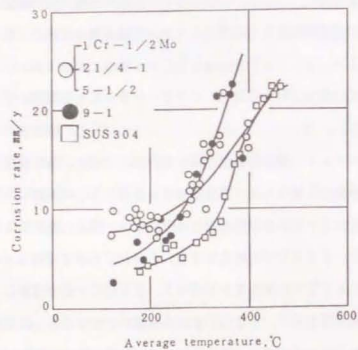


図4 Cr-Mo鋼、304鋼の腐食度の温度依存性 (プローブ試験、192hr)

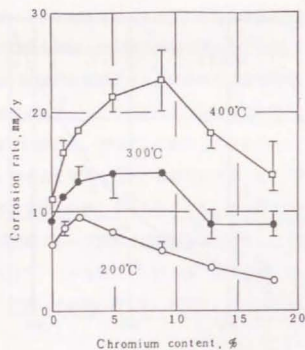


図5 各温度における腐食度に基づきCr添加の影響 (プローブ試験、192hr)

ない。有害の程度は高温程顕著である。このことはCrがHClやCl₂環境で効果がないことと関係していると考えられる〔14〕。尚、実機プローブ試験でのCr含有量の影響は400℃の範囲までで検討した。

図6はプローブ試験で得られたSTB35の腐食度の時間依存性を示している。試験時間の経過とともに制御温度が低下したが、これは次第に試験管表面が附着灰で厚く覆われていったためである。従って、時間とともに腐食度が低下した原因が何に依るのかは定かではない。可能性としては、①温度低下による、②厚く堆積した附着灰がその後の腐食性物質を遮断した、③保護性のあるスケールが生成した、などが挙げられる。実験室試験の結果によれば、腐食度はスケールの生成とともに減少し、附着灰の存在は腐食度を大きくしている。従って、図6で腐食度の減少が認められたのは温度低下とスケールの生成によるものである。

アルミニウムとチタニウムは350℃以下の低温域で良い耐食性を示した。200℃から500℃の温度範囲にわたって最も良い耐食性を示したのは、図7に示すように溶融アルミニウムめっき鋼である。溶融アルミニウムめっき鋼の耐食性は炭素鋼に比べ、5～10倍程度優れる。試験後の断面観察からアルミニウムめっき層が残存していることが確

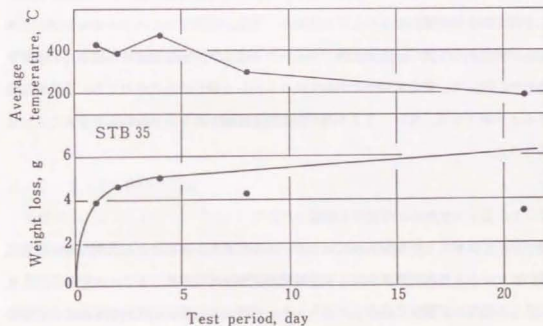


図6 炭素鋼の腐食度の時間依存性 (プローブ試験、192hr)

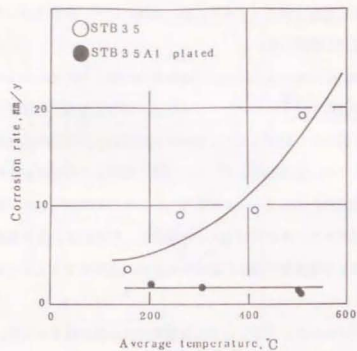


図7 腐食度に及ぼす溶融アルミニウムめっきの効果(プローブ試験、192 h r)

認められた。金属アルミニウムとめっき鋼との耐食性の差が何に起因するかは明確ではないが、表面に生成する酸化アルミニウムの固着性が異なり、密着性の良い保護皮膜が生成するめっき鋼の耐食性が優れたものと考えられる。また、溶融アルミニウムめっき後、アルミニウム拡散熱処理を施し、表層を高アルミニウム化した材料の耐食性も優れていることを確認した。従って、使用期間中にアルミニウムめっき層が合金化されても、十分耐食性を有すると判断できる。なお、304鋼の耐食性も溶融アルミニウムめっきすることにより改善された。

2. 2. 2. 2 スケールと付着灰の組成

実機プローブ試験した試験管表面にはスケールが生成し、さらにその外側は厚い付着灰層に覆われている。付着灰層厚さは192時間の試験後には20~40mmになる。24ないし504時間の試験後に採取したスケール、付着灰のX線回折同定結果および化学分析結果を図8にまとめた。スケール、付着灰の組成の試験時間依存性は認められなかった。図中に示した化合物に加え、スケール中には $FeCl_2$ が存在する可能性が示唆された。ここで特徴的なことはスケール中にはそれぞれ6%および11%とかなりの高濃度の硫黄

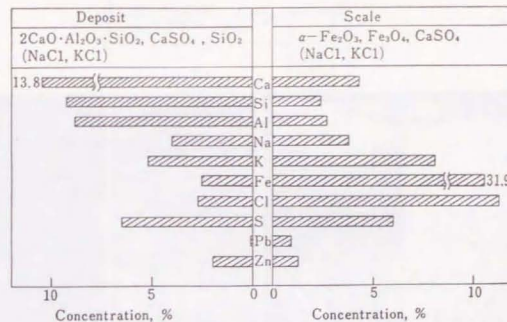


図8 プローブ試験で得られた付着灰、スケールの組成解析(下地材料: STB35、下地温度: 200~500°C、試験時間: 24~504時間)

や塩化物が検出されたことである。この結果はMillerら〔3〕の報告とも一致している。図9にスケールから付着灰に亘る断面のEPMAによる特性X線像を示す。スケール中にはFe、O、Na、PbおよびClが濃縮しており、付着灰中にはS、KおよびOが濃縮している。また、線分析の結果、スケール/付着灰界面でのPbの顕著な濃縮が確認できた。Millerら〔15、16〕がその融点が低いが故に主たる腐食性物質であるとしている二硫酸塩などの存在は確認できなかった。

2. 2. 2. 3 実験室試験

各種因子、とくにHCl、SO₃、付着灰に着目し、これらが腐食にどのように影響を与えているかを明らかにするため、一連の実験室試験を実施した。図10は腐食におよぼす温度の影響について、実機プローブ試験と実験室試験との結果を比較したものである。実験室試験結果から腐食は温度の上昇とともに対数的に増加することがわかる。実機プローブ試験と実験室試験とで腐食度に差があるのは次の二つの理由が考えられる①実機プローブ試験においてのみ伝熱条件が違えられる、②実機プローブ試験では温度制御が不十分である。実機プローブ試験での温度制御が最も信頼できる500°Cでの腐食度が双方の試

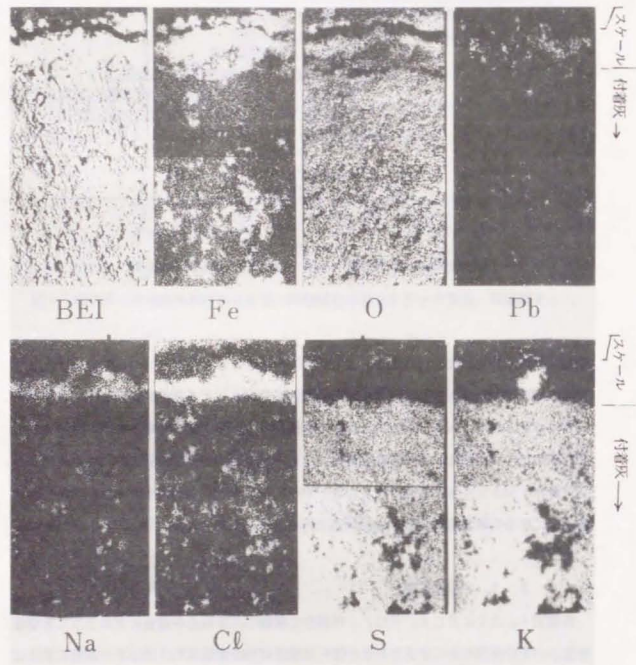


図9 スケール/付着灰のEPMA面分析(×280)

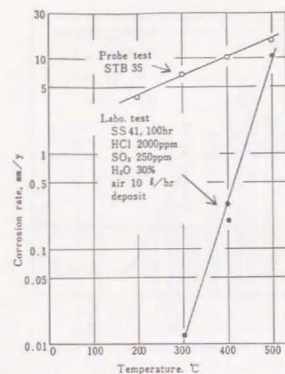


図10 プローブ試験、実験室試験における温度の影響

験で比較的良く一致していることから、後者の理由の可能性が高い。図11は500℃、100時間の実験室試験により、Crの影響を確認したものである。実機プローブ試験の場合と同様に10%未満のCrの添加は、むしろ悪影響をおよぼす。また、最大の腐食度を示すCr濃度は2.25%と実機プローブ試験での200~300℃の結果と一致している。これらの事実は実機プローブ試験における温度は予定の温度より高かった可能性があることを示唆している。

実験室試験、500℃における速度則を図12に示す。腐食減量は試験時間の1/2乗に比例し、放物線則(腐食量=定数×√時間)に従うことが明白である。このことより、反応の律速過程は反応物質の表面皮膜中での拡散であるといえる。この時、生成した皮膜がどれ程保護的であるかにより、反応定数が異なり、定数が小さい程保護的である。本研究範囲では定数が大きく、腐食量が大きいことから、皮膜が十分保護的であるとは言い難い。図10のアレニウスプロットから得られる見掛けの活性化エネルギーは30 kcal/molとみつもられ、拡散過程の値として妥当なものである。この反応速度則を基に、図12のデータから最初の1年間の腐食量を推定すると0.6mmとなる。同様に、実機プローブ試験で得られた400℃のSTB35の値からは0.5mmの腐食量が得られる。

ている。

付着灰のみの付与で腐食が加速され、一方、HClのみの付与では加速されないことから、付着灰は単に塩化物イオンの供給源として作用しているわけではないことが明らかである。付着灰に特徴的なことは亜鉛の存在である。また、1%未満ではあるが鉛、カドミウムなどの重金属が含まれている。Na・Kの硫酸塩・塩化物塩からなる合成付着灰の腐食性を調べ、塩化物の添加が付着灰の腐食性を高めることを明らかとすることができた。これらのことから、付着灰中の重金属は腐食機構に重要な影響を与えていると言える。

実験室試験の結果は空気(酸素)の重要な役割をも示している。すなわち、空気がなければ他の腐食性物質があっても、実質的に腐食せず、酸化過程が腐食機構を支配しているといえる。しかし、酸素の腐食に与える影響としては、大塚ら〔17〕は本研究と同じように酸素の存在が不可欠としているが、占部ら〔1〕は低酸素運転で腐食が増加するとしている。塩化物と酸素が腐食加速効果を担っていることから、皮膜の保護性に影響する腐食生成物層の中における酸化物から塩化物への反応あるいは逆反応が支配機構として考えられる。具体的な腐食機構の提案にはさらなる研究が必要である。

2. 2. 3 小括

実機プローブ試験および実験室再現試験から熱回収部ボイラー管の腐食について以下の結論が得られた。

- 1) 実機プローブ試験から腐食は350~400℃以上で激しくなることがわかった。300℃では炭素鋼は一応の耐食性を有する。溶融アルミニウムめっき鋼は実験環境で200℃から500℃の温度範囲にわたって最も良い耐食性を示した。500℃においては304鋼、アルミニウム、チタニウムのいずれも耐食的でない。合金元素としての10%程度までのCrの添加は効果がないか、あるいは悪影響を示す。これはCrを主成分とする腐食生成物が揮発性であるためと思われる。
- 2) 炭素鋼を対象として、500℃における腐食因子の抽出をした。腐食度は放物線則に従い、反応物質の拡散が律速過程である。見掛けの活性化エネルギーは30 kcal/molである。腐食機構には塩化物、酸素および重金属が重要な役割を担っており、酸化物と塩化物との触媒的作用による腐食が付着灰の存在下で進行していると考えられる。

2. 3 高温用試験法としての合成灰組成の検討

2. 3. 1 実験方法

2. 3. 1. 1 供試材

試験法の検討には高温用材料の耐食基準となると考えられる304鋼を用いた。試験片形状は25mm×15mm×5mmである。試験片表面は#400までの乾式研磨を施した。

2. 3. 1. 2 合成灰組成

NaとKのモル比を1:1とし、塩化物/硫酸塩の当量比

$$r = (Cl^- \text{ mol } \%) / [(Cl^- \text{ mol } \%) + 2(SO_4 \text{ mol } \%)]$$

を0.25、0.5、0.75と変化させた灰を塗布して、各灰に対する腐食度の温度依存性を調べた。雰囲気ガスはN₂-10%O₂および混合ガスを用い、試験時間は40h、試験温度は450℃、500℃、550℃である。550℃については1000ppm HCl-10%O₂-20%H₂O-Ba1、N₂の環境での試験も行った。

22.5%NaCl-15.4%KCl-3.9%Na₂SO₄-22.9%K₂SO₄の4元共晶組成(共晶温度512℃)に実炉灰の分析からその存在が予測されるPbCl₂、ZnCl₂を添加した灰を塗布して、各灰に対する腐食度の温度依存性を調べた。試験時間は40h、試験温度は400℃、450℃、500℃である。

2. 3. 1. 3 試験方法の検討

高温腐食試験における付着灰の与え方には、塗布法と埋没法がある。塗布法は量に限りがある実炉灰の使用量が少なく済むという利点がある。しかし、材料開発のためのスクリーニング試験においては、試験片数が大量であることから、作業性と実験の再現性が重視される。そこで、埋没法と塗布法の比較を行った。

2. 3. 2 結果および考察

2. 3. 2. 1 灰組成の影響

(1) 塩化物/硫酸塩の比の影響

灰塗布法により、304鋼の腐食に与える混合塩中の塩化物濃度の影響を調べた。図14に、304鋼の腐食度と与える塩化物濃度の影響を示す。450℃、500℃の10%-O₂条件では灰組成による腐食度の差はみられなかった。550℃では、腐食度が大きくなると共に、塩化物濃度によって変化し、 $r = 0.5$ における腐食度が最も大きかった。550℃でのHClを含む環境の腐食度は、炭素鋼を対象とした(図13)実機灰の結果と同様に、304鋼を対象とした本合成灰の試験においても、2~3倍になることを確認している。この時の腐食度の塩化物濃度に対する依存性は変わらない。

状態図によればこれらの塩の共融温度は518℃であり、DTAの測定では吸熱ピークが512℃で観測された。これらの結果によれば450℃、500℃ではどの混合塩も溶融しない。しかし、試験後の試験片の表面観察結果ではこれらの温度でも、部分的に溶融したと思われる痕跡が見られた。これは、下地金属あるいは腐食生成物と混合塩との反応により起こったものと思われる。一方、550℃ではDTAの結果からも溶融が確認され、実際試験片でも450℃、500℃に比べて多い溶融量を観察した。

腐食度と灰の溶融率の関係をより定量的に表すために、腐食度とDTAの4元共晶組成の吸熱ピーク面積を1とした時の相対面積の関係を図15に示す。DTAの吸熱ピーク面

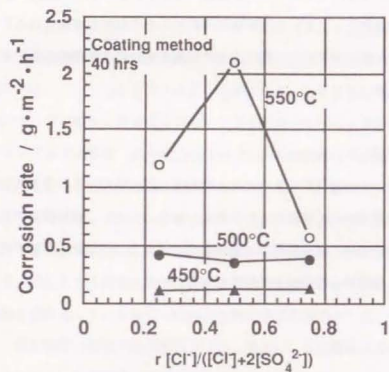


図14 合成塩組成の影響

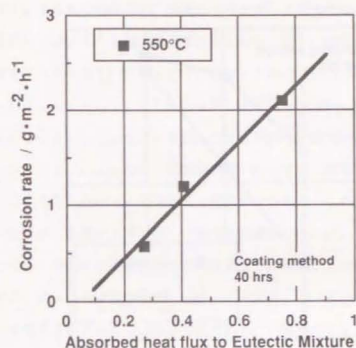


図15 腐食度と溶解熱量の関係

積は融解熱に比例する。腐食度は、融解熱にはほぼ比例して増加する。この図は灰の溶融部分が多いほど、腐食度が大きくなることを表している。

共晶点から液相面までの温度範囲で灰を加熱したとき、溶融成分の組成はもとの組成と共晶温度を結ぶ直線と液相面との交点で表される。温度が共融点の近傍の場合、灰の組成を大きく変化させても溶融成分は共晶組成からのずれは小さい。この小さい組成の変化により、腐食度が変化するとは考えにくい。一方、灰の溶融率は r により大きく変化する。図15に示したように腐食度が最大となった $r = 0.5$ の塩は溶融する部分の割合が約0.75と高い。これらのことから、塩の溶融部分の量が、腐食を支配していることが分かる。

(2) PbCl₂、ZnCl₂の影響

PbCl₂を添加した場合の腐食度の温度依存性を図16に示す。PbCl₂無添加の場合には、温度の上昇に従って腐食度は増加した。PbCl₂2%添加の場合にも、無添加のときに比べて勾配は小さいが、温度の上昇に従って腐食度は増加した。

ZnCl₂を添加した場合の304鋼の腐食速度の温度依存性を図17に示す。2%および5%ZnCl₂を添加した場合には、腐食度は温度によらずほぼ一定であった。10

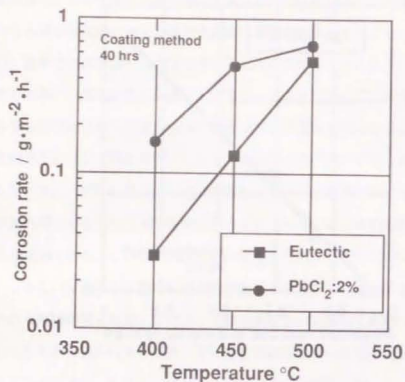


図16 304鋼の腐食度に及ぼすPbCl₂添加の影響

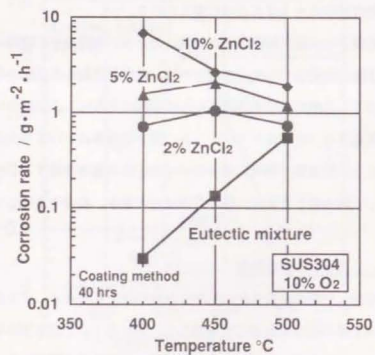


図17 304鋼の腐食度に及ぼすZnCl₂添加の影響

%ZnCl₂を添加の場合には、温度の上昇に対して腐食度は減少した。

450°Cにおける304鋼の腐食度に与えるPbCl₂とZnCl₂添加の影響を図18に示す。(PbCl₂+ZnCl₂) mol%の増加に伴い、腐食度が増加した。また、PbCl₂とZnCl₂とで添加効果に差は見られなかった。

表1にPbCl₂、ZnCl₂を含めたいくつかの実機灰中の成分の融点および蒸気圧を示す。PbCl₂、ZnCl₂は融点が低だけでなく蒸気圧も高い。特にZnCl₂の場合、400°Cにおいても蒸発する可能性が十分ある。したがって、ZnCl₂を含む灰を用いた場合、温度の上昇に対して腐食度が減少したのは、ZnCl₂が蒸発したためかもしれない。実機灰による腐食がこの温度域で増加したことから、添加する低融点塩化物としては、ZnCl₂よりもPbCl₂の方が適していると考えられる。ただし、500°Cを超えるとPbCl₂も不安定である。共晶点が512°Cであるから、低融点塩化物の添加は不適当と考えられる。

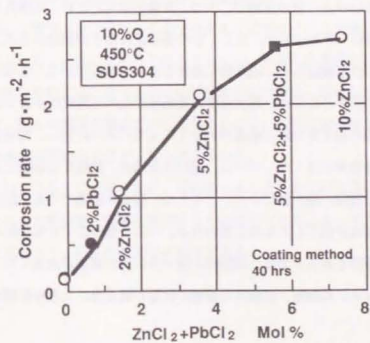


図18 304鋼の腐食度に与えるPbCl₂とZnCl₂の影響

表1 ごみ焼却炉の付着灰に含まれる化合物の蒸気圧と融点

Compound	Melting point, °C	Vapor Pressure, atm		
		1200°C	400°C	300°C
PbO	888	4.5×10^{-2}	1.6×10^{-12}	4.4×10^{-6}
PbCl ₂	501	7.4×10^0	6.3×10^{-6}	2.6×10^{-8}
ZnO	1975	7.0×10^{-8}	1.5×10^{-26}	1.3×10^{-32}
ZnCl ₂	283	6.9×10^1	5.6×10^{-4}	8.5×10^{-6}
KCl	776	1.3×10^{-1}	5.4×10^{-10}	6.3×10^{-13}
NaCl	801	8.6×10^{-2}	1.6×10^{-10}	1.4×10^{-13}
SnCl ₂	246	3.4×10^1	1.5×10^{-2}	7.9×10^{-4}
HgCl ₂	276	3.5×10^2	5.5×10^0	9.2×10^{-1}
FeCl ₂	670	4.3×10^0	8.9×10^{-7}	2.6×10^{-9}
FeCl ₃	306	2.2×10^1	1.7×10^{-2}	9.9×10^{-4}

2. 3. 2. 2 埋没法と塗布法との比較

塗布法で高温の試験を行うと、塩が溶融し、かつ、灰量が少ないため、試験後の表面状態が一定ではなく、再現性に不安が残る。また、灰の塗布条件などの問題がある。このため、埋没法による試験方法を検討した。塩化物の濃度を変えた塩を用いて、塗布法と埋没法の比較を行った結果を図19に示す。腐食速度は塗布法に比べて埋没法の方が小さかった。塗布法では、溶融塩の量が多いほど腐食が大きくなっているのに対し、埋没法では、溶融し易い組成の方が腐食が小さくなっている。埋没法の場合、試験片は溶融した塩の中に沈み、試験片とガスの接触が絶たれていた。このため、腐食の駆動力である酸素が十分に供給されないために腐食が低下したと思われる。一方、塗布法では溶融塩の量が少ないのでガスの供給が確保されるために、溶融塩の量が多い方が腐食が大きくなったものと思われる。ここで、ガス/溶融塩/試験片の接触の状態が腐食度に大きな影響を及ぼすことが考えられる。

埋没法において、通気性を向上させることを狙いとしてAl₂O₃を添加し、その添加率が腐食速度に及ぼす影響を調べた。前の試験と同様、供試材は304鋼、試験ガスは1000ppm HCl-10%O₂-20%H₂O-Bal.N₂、試験時間は20hである。

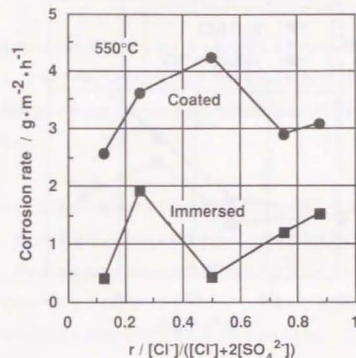


図19 304鋼の腐食度を与える灰組成の影響(埋没法と塗布法の比較)

結果を図20に示す。灰中のAl₂O₃の質量%が70%のとき、腐食度は最大となった。Al₂O₃の質量%が50%と70%のときの試験後の灰と試験片の状態は、50%添加においては、Al₂O₃はすべて沈んでしまい、添加した意味がなかった。これに対して、70%添加においては、Al₂O₃は試験片を元の高さに保持している。溶融塩はAl₂O₃粉末の隙間を埋めていたと考えられる。同時に通気性も向上したと考えられる。これが腐食度の増加につながったと考えられる。

Al₂O₃はSiO₂等と共に、実缶灰に多く含まれている化合物である。実環境においてもこれらが腐食度に影響を及ぼすことが推測される。よって、埋没法によって評価試験を行う場合Al₂O₃の添加は不可欠である。

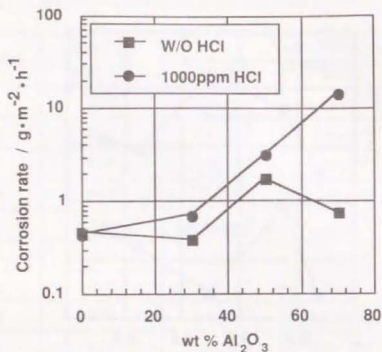


図20 埋没法におけるHClとAl₂O₃の効果(灰組成:4元共晶系)

2. 3. 3 小括

ごみ焼却炉スーパーヒータ用材料の耐食性評価法を確立することを目的として、腐食の主要パラメータを変化させた腐食試験を行った。以下にその結果をまとめる。

- (1) 灰の熔融開始温度近傍において、NaCl-KCl-Na₂SO₄-K₂SO₄系の灰を用いて、塩化物/硫酸塩の比の影響を調べた。熔融成分の組成変化は小さく、腐食度は灰の溶融率に支配される。したがって、組成を溶融率の把握しやすい共晶組成に固定して評価試験を行うことが適当である。
- (2) 灰中へのZnCl₂、PbCl₂の添加により、低温側での溶融塩腐食が起こる。ここでは(1)同様、腐食度は灰の溶融率に支配される。評価試験には差違にくいという理由で、ZnCl₂よりもPbCl₂が望ましい。PbCl₂を添加した灰は500℃まで評価試験に用いることができる。
- (3) 埋没法を用いる場合、溶融塩中に試験片が沈んでガスとの接触が断たれ、腐食度が小さくなる。実現境を模擬するためには、試験片とガスとの接触を保つためのAl₂O₃の添加が不可欠である。

2. 4 結言

都市ごみ焼却炉熱回収部におけるボイラー管の腐食実態把握、腐食因子の抽出、機構解明の観点からの実機プローブ試験、実験室再現試験および高温、高圧化に対応した高効率発電用材料開発のための合成灰組成に着目した評価試験法の確立に関する研究の結果、以下の結論を得た。

- 1) 実機プローブ試験から腐食は350~400℃以上で激しくなることがわかった。300℃では炭素鋼は一応の耐食性を有する。500℃においては304鋼、アルミニウム、チタニウムのいずれも十分耐食的であるとはいえない。合金元素としての10%程度までのCrの添加は効果がないか、あるいは悪影響を示す。これはCrを主成分とする腐食生成物が揮発性であるためと思われる。
- 2) 炭素鋼を対象として500℃における腐食因子の抽出をした。腐食速度は放物線則に従い、反応物質の拡散が律速過程である。見掛けの活性化エネルギーは30 kcal/molである。腐食機構には塩化物、酸素および重金属が重要な役割を担っており、酸化物と塩化物との触媒的作用による腐食が付着灰の存在下で進行していると考えられる。
- 3) 高温試験を実施する上での合成灰組成は共晶組成のNaCl-KCl-Na₂SO₄-K₂SO₄系にPbCl₂、Al₂O₃を添加した系が良い。

第2章の引用文献

- 1) 占部武生：材料と環境, 42, 393 (1993)
- 2) P.D.Miller et al.: Corr., 27, 31 (1971)
- 3) P.D.Miller : U.S.Environmental Protection Agency Reports SW-72-3-3
- 4) A.J.Elsbunt et al.: Int'l Tagug, Korroionen in Muell u. Abfallver Brennungs Anlagen, 1970 (Duesseldorf).
- 5) F.Nowak : Combustion, 1968, Nov. 32
- 6) G.McGill : Preprint 64th Meeting Air Pollution Control Association, 1971, June (Atlantic)
- 7) J.D.Palmar : Can.Chemical Processing, April, 79 (1971)
- 8) J.W.Regan : Proc.1970 Nat'l Incinerator Conf.ASME p.216 (Cincinnati)
- 9) F.Nowak : ibid. p.86
- 10) H.Hilsheimer : ibid. p.93
- 11) 萩原均 他 : 火力原子力発電, 42, 1415 (1991)
- 12) 林 他 : 火力発電, 21, 489 (1970)
- 13) 高橋 他 : 日立評論, 52, 1054
- 14) 崎山和孝 他 : 防食技術, 19, 340 (1970)
- 15) P.D.Miller et al.: Corr., 28, 222 (1972)
- 16) P.D.Miller et al.: Corr., 28, 274 (1972)
- 17) 大塚伸夫 他 : 腐食防食' 91 講演集, p.61、腐食防食協会、(1991)

第3章

酸化剤を含む酸性塩化物環境
における
ステンレス鋼の腐食機構

第3章 酸化剤を含む酸性塩化物環境 におけるステンレス鋼の腐食機構

3・1 緒言

一般の火力発電や各種燃焼炉における燃焼は石油や石炭のような化石燃料を主源として
いる。この時、程度の差こそあれ、燃焼排ガス中には SO_x 、 NO_x が含まれる。燃料、
原料中の硫黄分の低減化などにより、生成 SO_x を減少させようが、限度がある。これら
 SO_x 、 NO_x は大気に放散されれば、生活、健康に悪影響をおよぼすので、極力、大気
放散することなしに、排ガスから回収せねばならない。回収プロセスとしては、

- 1) 大量、かつ、多種のガスを取り扱えること、
- 2) 効率が良いこと、
- 3) 経済性が優れること、

などが重要であり、これらの点から湿式排煙脱硫法が有力である。しかしながら、湿式法
の場合には乾式法に比べ腐食の問題が厳しく、材料選択、適当な運転方法等、明らかにす
べき点がある。各種排ガスの組成例を表1に示す。湿式法では、この種の塩化物イオン、
 SO_x を含むガスを水で吸収させるので、その水溶液は強い腐食性を示す可能性がある。
特に、腐食機構の面からは SO_2 は酸化剤あるいは還元剤として作用しうるので〔1〕、
その作用機構を明確にすることが重要である。

ところで、製鉄所における SO_x の主要発生源は焼結炉、重油燃焼炉、コークス炉ガス
燃焼炉であり、その構成比は50:35:15である。公害対策として、集合高煙突化、
原料、燃料の低硫黄化が実施されているが、これらの方法では技術的にも、広域汚染対策
面でも限界があり、残された唯一の方法として排煙脱硫技術の開発が不可欠である。

排煙脱硫環境のみならず、第2章で述べたように、各種加熱炉、燃焼炉やごみ焼却炉等
の排ガス中には微量の SO_2 や HCl および水分が含まれ、排ガスダクト、電気集塵機や
煙突などガス温度が低下する部位(室温~150℃)で硫酸露点や塩酸露点を生じる可能
性がある。このような条件で結露する酸は一般にその温度および濃度が高いので、ステン
レス鋼といえども活性態溶解する可能性がある〔2〕。実際の多くの装置では単純な酸環

表1 各種排ガス組成例

排ガス種別	SO _x (ppm)	NO _x (ppm)	チスト(mg/Nm ³)	その他
重油専焼ボイラー	1000~2000	200~500		
石炭専焼ボイラー	1000~2000	500~800	4000	Cl、F
焼結炉	300~500	200~300	500~1000	Cl、F
ガラス溶融炉 (タンク炉)	650	800	400	Fガス
ガラス溶融炉 (ルツボ炉)	1000	170	850	Fガス
セメント焼成炉	200~300	200~700	500~1000	
都市ゴミ焼却炉	100~200	200~300	3000	HCl:1000ppm Cl ₂ : 5ppm RCOOH:500ppm
ークス炉	10~100	100~400	30	H ₂ S: 3% NH ₃ : 1% CN タール

境にはならず、プロセスから鉄イオン(III)等の酸化剤が混入するケースがほとんどであり、電位や局所pHが一義的でなく、複雑な腐食機構となっている。これらの塩化物、硫酸塩、鉄イオンの共存下において遭遇する腐食の機構の解明はごみ焼却炉排ガス系など類似腐食環境が多いので、応用範囲が広く、重要な課題である。

また、ステンレス鋼製造プロセスにおける酸洗工程においても類似の環境に遭遇する。すなわち、酸洗量の増加とともに、浴中には溶解した鉄イオンや塩化物イオンの増加が認められ、酸洗不良の原因となり、浴管理は重要な課題である。

304鋼の場合の室温、中性食塩水中の実測電位-pH図を図1(3、4)に示す。pH3付近にpH_dがあり、低pHで卑な電位領域では活性態溶解する。V_c'はpH3以下では若干卑化するが、それ以上ではpH依存性は認められない。また、V_c'は塩化物イオン濃度の上昇とともに卑化する。本章の研究対象とした排煙脱硫装置の吸収液の環境は本来、中性不働態領域に、また、酸洗条件あるいは露点条件は活性態溶解の領域にあるが、不純物などの混入により酸性かつ貴電位領域(孔食領域)への移行が懸念されるものである。

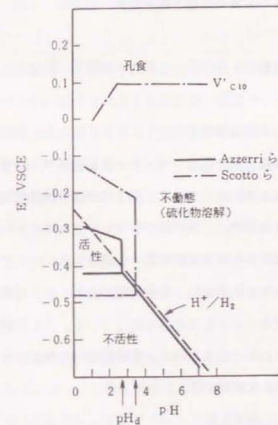


図1 室温中性食塩水中の304鋼の実測電位-pH図

Azzeriら〔3〕:3.5%NaCl、22℃

Scottoら〔4〕:3.5%NaCl、室温

本章ではこのような背景に基づき、はじめに3. 2節で日本鋼管㈱（以下NKK）京浜製鉄所に設置された、15万Nm³/hrのプロトタイプNKK-神戸工試式排煙脱硫装置を用い、一連の実機スプール試験および実験室模擬試験をすることにより、

- ・腐食問題の有無の実証
- ・腐食の発生する可能性のある部位の明確化
- ・腐食機構の解明
- ・適正材料の選定

などを行うことを目的とした。

また、酸洗、硫酸露点などいろいろな局面で問題となる、比較的濃厚な硫酸溶液（5～2.5%）中に微量の塩化物イオンおよび酸化剤としての第二鉄イオンを含む硫酸酸性溶液環境下でのオーステナイト系ステンレス鋼の溶解挙動を検討し、塩化物イオン、鉄イオンの役割の解明をも目的とした。

3. 2 排煙脱硫装置における腐食の実態と腐食機構

3. 2. 1 実機スプール試験

3. 2. 1. 1 プロセスおよび試験位置

図2にプロトタイプ排煙脱硫装置の概略フローおよび試験スプール挿入位置を示す。110～130℃で排出される焼結排ガスはまず電気集塵機で鉄酸化物を主体としたダストが除去される。ついで、冷却塔内にて吸収液がスプレーされることにより、50～60℃まで冷却される。この冷却されたガスは吸収塔へと導かれる。ここでは上下5段にわたり設置された10メッシュのスクリーンの上を吸収液が流れ、ガスは吸収塔の下から上方へとスクリーン上の吸収液とクロスしながら反応していく。この段階で当初数百ppmあったSO₂は5～30ppmへと低減される。吸収液は(NH₄)₂SO₃を含み、

(1) 式の反応により、SO₂を吸収する。



吸収反応後、NH₄HSO₃の富化した吸収液はNH₃を含むコークス炉ガスとの(2)

式の反応により、再び、(NH₄)₂SO₃溶液に再生される。

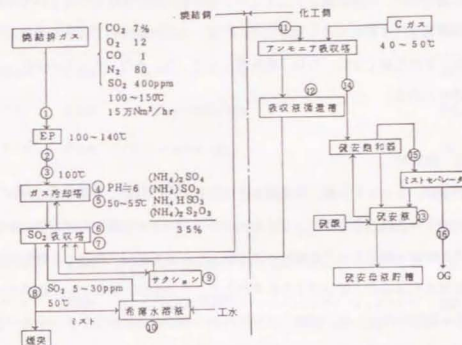


図2 排煙脱硫装置概要と試験位置

再生された吸収液は吸収塔へと循環される。この過程で濃化してくる(NH₄)₂SO₃の一部は系外へ取り出され、酸化されることにより、硫酸アンモニウムとして副生される。従って、この排煙脱硫装置の腐食環境は下記の三つに分類できる。

- 1) 焼結プラントからの排ガス系
- 2) 冷却液および吸収液系
- 3) 吸収液再生のためのコークス炉ガス系

冷却塔に至るまでのダクトでの排ガス温度は硫酸露点を下回っており、ダクト、電気集塵機では「露点腐食」を生じる可能性がある。試験位置1～3は露点腐食の可能性を検討すべく選定した。

排ガスと反応して冷却液および吸収液はpH 5.5～6.5となり、かつ、SO₄²⁻やSO₃²⁻が富化されている。この吸収液系は操業条件によりpHが低下しうるうえ、塩化物イオンの混入が避け難いので、このプラントで腐食が起こる可能性の最も高い部位と考えられる。腐食は単に液相中のみならず、吸収後のガスに随伴し、再凝縮しうるガス出口系でも生じる可能性がある。試験位置4～10はこのような吸収液系での腐食の実態を探るためのものである。再生塔ではNH₃が導入され、pHが高めになるが、腐食が完全

に防止できる程ではない。再生液の腐食の程度を確認すべく試験位置12を再生液槽（吸収液循環槽）に遷した。試験位置11、14～16の4ヶ所は吸収液の再生のためのコークス炉ガスの腐食性を判定すべく遷した。位置13は吸収液のミストが飛散してくる可能性があり、また位置15は、NH₃吸収槽からのH₂SO₄ミストが飛散し、腐食を生ずる可能性がある。

3. 2. 1. 2 供試材

炭素鋼、低合金鋼、ステンレス鋼、塗装鋼および鉛など、合わせて14種類の材料、および4種類のステンレス鋼（304、304L、316、316L鋼）には溶接による組織変化、熱応力の影響を確認すべく溶接ビードを盛ったものを用い、合計13種類の供試材とした。供試材の化学成分、塗装系をそれぞれ表2、3に示す。ステンレス鋼のビード溶接条件を表2の脚注に付記した。試験片は中央に10mmφの穴を有する50×50×4mmのものであり、中央部をステンレス製支持棒で固定することにより、試験スプールとした。

試験位置1～10の試験期間は399日間、また、11～16のそれは300日間である。試験期間を通じて数回のスタートアップおよびシャットダウンがあったが、この期間は腐食挙動に直接的影響はないものとした。

表2 供試材の化学成分（質量%）

試料	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	その他
炭素鋼	0.12	—	0.84	0.014	0.022	—	—	—	—	—
低合金鋼	0.08	0.19	0.45	0.013	0.008	0.58	0.22	—	0.32	Sb, 0.13
304鋼	0.083	0.65	1.53	0.027	0.011	18.50	9.08	0.10	0.06	—
304L鋼	0.027	0.47	1.31	0.020	0.009	18.53	10.31	0.20	0.04	—
316鋼	0.063	0.61	1.01	0.021	0.020	16.80	10.51	2.18	0.24	—
316L鋼	0.027	0.52	1.34	0.018	0.016	16.74	14.00	2.33	0.22	—
Pb	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Pb 99.9

注) ステンレス鋼の溶接材は共金とし、19～20V、100～110A、25rpmの条件にて実施した。

表3 塗装系供試材

試験片	下地金属	塗装系	養生期間	膜厚 μm
RT50	炭素鋼	コールタールエポキシ塗装	室温×7日間	50
RT70	炭素鋼	コールタールエポキシ塗装	室温×7日間	200
PR110	炭素鋼	フェノールエポキシ塗装	200℃×15分間	30
PR130	炭素鋼	エポキシ塗装	室温×7日間	100
HA-H	炭素鋼	3コートライング（商標HA-H）	80℃×30分間	150
ライニングG	炭素鋼	プライマー+ガラスクロス+非溶媒型エポキシレジン 2コート	室温	1000
ライニング	炭素鋼	プライマー+非溶媒型エポキシレジン+エポキシトップコート	室温	1000

3. 2. 1. 3 結果

1) 排ガス系（試験位置1～3）

排ガスの代表的組成は7%CO₂、1.2%O₂、1%CO、8.0%N₂、400～1000ppmSO₂、1.20g/m³H₂Oおよび0.05～0.5g/m³固体粒子である。試験位置でのガス温度は110～130℃で、冷却塔に入るまでほとんど変わらない。

炭素鋼、低合金鋼は均一腐食をし、その腐食度は約0.25mm/yであった。この腐食度から、ここでの露点腐食は厳しくないかと判断できる。304鋼は概ね均一腐食を呈し、その腐食度は炭素鋼の1/3程度であった。低炭素系304L鋼および溶接した304鋼の腐食度は304鋼とほとんど同じであった。316鋼、316L鋼の腐食度は304鋼の半分程度であった。鉛は試験位置1、2ではほとんど腐食しなかったが、位置3では若干の腐食が認められた。おそらく、これは時おり硫酸酸性の吸収液に触れたためと考えられる。50～200μm厚さのコールタールエポキシ系塗装は高温ガスにより損傷を受けた。一方、1mm厚さのエポキシライニングは良好な耐食性を有していた。

2) 冷却塔、吸収塔（試験位置4～10、12）

冷却塔、吸収塔の組成は下記のものからなり、通常、塩濃度3.5%、pH5.5～6.5、液温50～55℃で操業されている。操業条件によってはpH2程度まで低下した。

(NH₄)₂SO₄

NH₄HSO₃

(NH₄)₂SO₃

(NH₄)₂S₂O₈

冷却・吸収液循環系の中の次の3ヶ所に試験片を暴露した。

試験位置 4、5 : 冷却塔

6、7 : 吸収塔

12 : 液再生タンク

試験位置4、6、12は液中にあり、5、7は水面より上であるが、溶液のスプラッシュやミストがかかる位置である。試験位置9は吸収液出口に相当し、ストレーナーの中である。ここでの溶液の流速は約70m/minであり、腐食に対する流速の影響が確認できる。試験位置10はSO₂吸収の最終段階で用いられる希薄溶液中に浸漬し、溶液濃度効果を求めたものである。

SO₂吸収された後の排ガス中に飛沫同伴される溶液による腐食の確認のために吸収塔より約20m下流のダクト中を試験位置8とした。

試験位置5~9における炭素鋼および低合金鋼の腐食度は0.6~1mm/yと比較的高かった。1mm/yと最も腐食度が高かったのは、溶液のスプラッシュが腐食を加速した位置5と7であった。流速の影響は認められなかった。希薄溶液中の腐食度は0.1mm/y以下と、濃厚溶液中での値に比べて、小さかった。また、吸収液がNH₃を含むコークス炉ガスにより再生されることにより、腐食性が低下することが、位置12より明らかである。ここでの腐食度は0.02mm/yであった。位置4での腐食度が0.05mm/yと低かったのは、冷却塔底部に堆積したスラッジやダストが試験片との直接的接触を抑制したためと考えられる。吸収液中での腐食度と低合金鋼とで大差が認められなかったことから、合金元素としてのCu、Ni、Crなどの腐食抑制効果はないと考えられる。

304、304Lステンレス鋼には位置5、6、7、8および12で孔食が発生した。とくに、水線より上に位置する位置5、7、8で顕著であった。これらの水線より上の位置ではスプラッシュやミストがかかることにより、塩化物濃度が高くなった結果と考えられ

る。304L鋼や304鋼溶接材の腐食挙動は304鋼と大差なかった。孔食の起因としては吸収液の調整に用いた工業用水中に含まれる塩化物イオンによるものと考えられる。吸収液は循環使用され、その間に水分が蒸発するので、塩化物イオン濃度は次第に上昇し孔食を生じ易くしているものであろう。

316鋼、316L鋼は400日間の試験でも重量減少は認められず、良い耐食性を示した。ただ、位置8において、若干ではあるが孔食が観察された。溶接した316鋼は、やや、腐食が認められたが、316L鋼は溶接しても良い耐食性を示した。写真1にSO₂吸収塔に暴露したステンレス鋼の結果を示す。

鉛と塗装鋼はこの環境でよい耐食性を示した。塗装鋼の一部には試験片陸部より腐食発生の際候がみられたが、これは陸部での塗膜厚さが薄いことによると考えられ、実際の塗装ではより耐食的であると予測される。

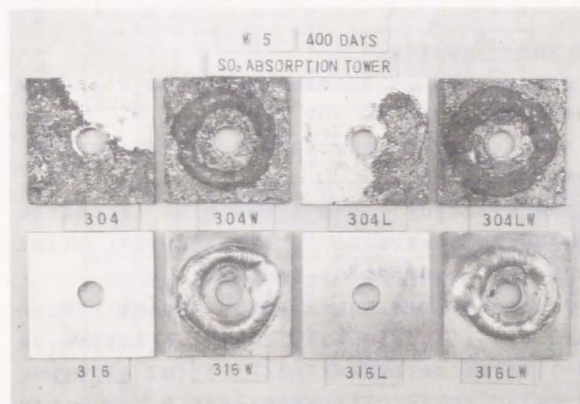


写真1 SO₂吸収塔に暴露したステンレス鋼の腐食挙動 (位置5)

3) コークス炉ガス系列 (位置 11、14~16)

ナフタレンスクラパーから再生塔に導入されるコークス炉ガスのNH₃は吸収液中のSO₂と反応し、液を再生する。試験位置11と14はそれぞれ再生塔の入口と出口の配管にあり、コークス炉ガスの腐食性がどのように変化するか、比較するためのものである。

塔出口におけるコークス炉ガス中には未反応のNH₃が含まれているが、これはNH₃吸収塔において硫酸中を通過させることにより吸収される。このとき、コークス炉ガスに同伴される硫酸ミストはミストセパレータで分離されるが、分離前の段階ではガスを腐食性にする可能性がある。ミストセパレータの前後の位置15、16により、ミストの存在が腐食に与える影響を知りうる。

コークス炉ガスは再生液が飽和しているか否とにかかわらず、どの材料に対しても腐食性はない。一方、ガスに含まれる硫酸ミストは炭素鋼、低合金鋼に対して腐食性であり、その腐食度は1mm/y以上である。この腐食性はステンレス鋼に対しては厳しいものではなく、溶接した304鋼の熱影響部に小さな孔食が認められた以外ならぬ腐食も認められなかった。鉛と塗装鋼はこの環境でも耐食的であった。

ミストセパレータの後の炭素鋼、低合金鋼の腐食は目に見えて低減し、他の材料も全く問題なかった。

4) 実機スプールの試験のまとめ

ここに示した実機試験により、環境の腐食性と各種材料の腐食挙動を明らかにした。結果を表4にまとめて示す。

冷却塔に入る前の排ガスダクトの腐食はさほど厳しくなく、一定の腐食代を見込めば、炭素鋼を使用しうる。

吸収液に接する部位では、ステンレス鋼の使用が可能と思われる。しかし、特殊な運転条件や運転ミスによりガス量と吸収液のバランスがずれるとpHが低下し、304鋼には孔食を生じる。399日間の試験では316鋼は全く問題なかった。

吸収液の調整に用いる工水から塩化物イオンが導入され、吸収液が循環される間にその濃度は5000~15000ppmにも達する。この塩化物イオンの高濃度化が低pH領域で304鋼を激しく浸食する原因と考えられる。一方、316鋼は、後で実験室試験結果で示すように、このようなSO₂を含む高塩化物イオン濃度・低pH溶液中でも耐食性を維持しうる。塩化物イオンの存在下では応力腐食割れ(SCC)の可能性についても

表4 腐食速度一覧表 (mm/y)

材料	C-steel	Low alloy	304	304 (W)	304 L	304 L (W)	316	316 (W)	316 L	316 L (W)	Pb
1	0.104	0.103	0.061	0.059	0.057	0.054	0.029	0.031	0.036	0.032	0.
2	0.236	0.264	0.050	0.049	0.048	0.052	0.029	0.028	0.026	0.032	0.001
3	0.271	0.264	0.062	0.061	0.054	0.063	0.026	0.023	0.028	0.027	*
4	0.043	0.051	0. (0)	<0.001(0)	0.002(0)	0. (0)	0.	0.	0.	0.	*
5	0.299	1.071	0.117*	0.163*	0.039*	0.120*	0.001(0)	0.001(0)	0.001(0)	0.001(0)	*
6	0.776	0.619	0.006*	0.011*	0.002*	0.011*	0.	0.	0.	0.	*
7	1.035	0.971	0.023*	0.043*	0.010*	0.024*	<0.001(0)	0.001(0)	<0.001(0)	0.002(0)	*
8	0.820	0.684	0.059*	0.107*	0.050*	0.093*	0.001(0)	0.004(0)	0.002(0)	0.003(0)	*
9	0.692	0.614	0.	0.001	0.	0.001	0.	0.	0.	0.	*
10	0.162	0.194	0.	0.001	<0.001	<0.001	0.	0.	0.	0.	*
11	0.073	0.076	0.	0.	0.	0.	<0.001	<0.001	0.	0.	*
12	0.021	0.026	0.001*	0.003*	<0.001*	0.002*	0.	0.001	0.	0.001	*
14	0.122	0.121	<0.001	0.001	0.	0.001	0.	0.	0.	0.	*
15	1.130	1.410	<0.001	0.010*	0.	0.007	0.	<0.001	0.	<0.001	*
16	0.059	0.239	0.	0.001	0.	0.	0.	0.	0.	0.	*

(W) : 炭素鋼材料
* : 孔食または局部腐食発生

検討しておく必要がある。316鋼はNi含有量が304鋼より高いので、SCCに対してはより耐食的であるが〔5〕、決して感受性がないわけではない。しかしながら、ケースタディによれば、材料が鋭敏化していなければ、塩化物SCCの発生下限温度は60~80℃にある〔6、7〕。吸収液の温度は50~60℃に維持されているので、事前に、たとえば鋭敏化を避けるなどの、充分な配慮をすれば、ステンレス鋼にSCCが生じる可能性は小さいといえる。なお、鋭敏化ステンレス鋼は室温でもSCCを生じうる。プロトタイプ試験に用いた316鋼にはSCCは発生していないので、実機においても316鋼を用いるのが良い。

厚膜型のエポキシコーティングも耐食的であったので、塔類の内壁の防食法として採用しうる。しかしながら、加工の容易さや十分な強度が必要とされる塔内のスクリーンには316鋼を用いる必要がある。

コークス炉ガス系統ではアンモニア吸収塔からの硫酸ミストの飛来する部分以外は腐食の問題はない。

3. 2. 2 実験室試験

3. 2. 2. 1 実験方法

実験室試験で用いた溶液は特級試薬を用い、下記の実機を模擬した組成とした。

2.5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

5% NH_4HSO_3

1% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$

1~4% Cl^- (NaCl)

調合ままの溶液のpHは概ね5.5であるので硫酸あるいは苛性ソーダを用い、それを1~6に調整した。腐食試験は50℃で90時間浸漬することにより行った。試験片は2.5×5.0×4mm (31cm²)の304鋼、316鋼を用いた。分極曲線の測定にあたっては1.0×1.0×3mmの試験電極を用いた。

3. 2. 2. 2 浸漬試験結果

pHを1~4まで変化させた1% Cl^- を含む溶液中での304鋼と316鋼の腐食減量(腐食度)を図3に示す(腐食減量1g=3.21g/m²/90h=3.6g/m²/h、

1g/m²/h=0.28gに相当)。304鋼の腐食度はpHが2以下になると、急激に上昇する。一方、316鋼はこの試験条件の範囲では実質的に腐食しない。この溶液に試験開始前に10分間 SO_2 ガスを吹き込み、浸漬試験を実施すると、図4に示すように、304鋼の腐食度は増加する。これから SO_2 あるいは H_2SO_3 の腐食性は明らかである。また、 Cl^- を1%から4%に高めることにより、腐食度は一層大きくなる。

溶液中の Cl^- 濃度に対して整理した結果を図5に示した。304鋼は SO_2 を事前に10分間吹き込んだ0% Cl^- 、pH2の溶液中では実質的に腐食しないのに、 Cl^- の増加とともに腐食度は急激に増加する。一方、316鋼は4% Cl^- 溶液まで腐食しなかった。このことから、実機スプール試験で304鋼に認められた腐食は SO_2 の存在下における低pHと塩化物イオンの相乗効果によるものと考えられる。

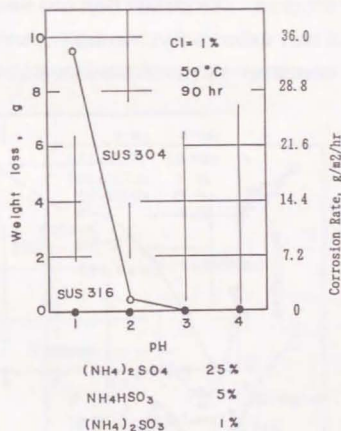


図3 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中でのステンレス鋼の腐食度におよぼすpHの影響
(腐食減量1g=3.21g/m²/90h=3.6g/m²/h)

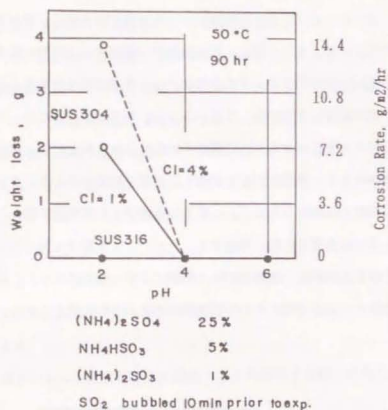


図4 (NH₄)₂SO₄ 溶液中でのステンレス鋼の腐食度にあらずSO₂ 吹き込みの影響 (腐食減量 1g = 3.21g/m²/90h = 3.6g/m²/h)

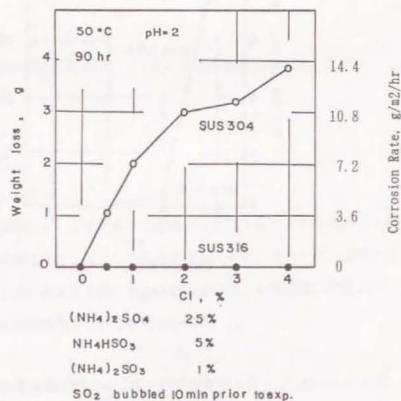


図5 SO₂ を含む溶液中での腐食にあらずCl⁻ 濃度の影響 (腐食減量 1g = 3.21g/m²/90h = 3.6g/m²/h)

3. 2. 2. 3 電気化学試験結果

低pH、高Cl⁻ 濃度およびSO₂ を吹き込んだ溶液中での304鋼と316鋼の耐食性の差を明らかにする目的で分極挙動の検討を行った。SO₂ を吹き込んだ4%NaCl 溶液中 (SO₂ 吹き込み前のpHは約5.5、SO₂ 吹き込みによりやや酸性化) における自然浸漬電位 (E_c) は304鋼も316鋼も大差なく、-100~-150mV (SCE) であった。

溶解速度の電位依存性を調べるために、試験片を各々の電位に5時間保持し、その時の溶解量を溶液の化学分析から求めた。図6に示すように、304鋼の溶解量は-200mVより貴な電位域で急激に増える。E_cは丁度この溶解量の急激な立ち上がる電位域に相当している。この時の溶解量は塩化物イオン濃度に影響されている〔8〕。

一般に、300シリーズのステンレス鋼はpH2~3程度の酸性溶液中で脱不動態化し〔2、3、4〕、E_cは活性態の-450~-500mVになり、全面均一腐食をする。しかし、SO₂ が存在すると、E_cはSO₂ の酸化性故に貴な電位に保持される。SO₂ の酸化性を図7に示した。すなわち、30% (NH₄)₂SO₄、pH2、Cl⁻ 4% 溶液中での304鋼、316鋼の電位は窒素雰囲気中では-450~-500mVに安定して

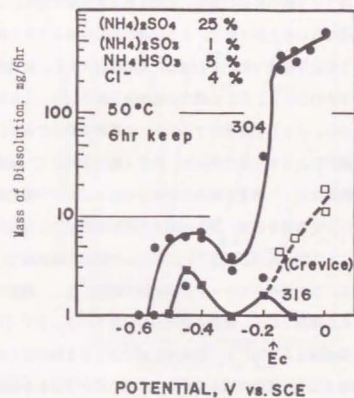


図6 定電位溶解法による分極曲線 (6h保持、初期pH5.5)

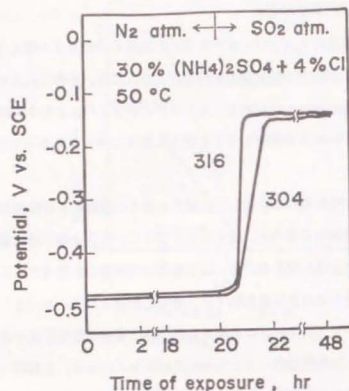


図7 SO₂ 吹き込みによるE_cのシフト

いるが、SO₂ ガスを吹き込むと、短時間のうちに -150 mV 程度に上昇する。このように、塩化物イオンは304鋼の孔食の発生、進展をある電位域で促し、SO₂ ガスの酸化性は正にその電位域にE_cを上昇させる。316鋼の電位挙動も304鋼の場合と同様であるが、この-150 mV付近での316鋼の孔食抵抗は大きく、実質的に耐食的といえる。動電位法にて求めた304、316鋼の分極曲線を図8、9、10に示す。大気開放30% (NH₄)₂ SO₄、pH 2 溶液中でのCl⁻の効果を図8に示す。カソード分極曲線は鋼種、Cl⁻濃度によらず一定であった。304鋼は4%Cl⁻溶液中で活性態のE_cを示すが、他の鋼種とCl⁻濃度の組み合わせではE_cは全て不働態領域にある。なお、図中の破線はカソード電流を示す。図9は図8の溶液条件が25% (NH₄)₂ SO₄ + 5% NH₄ HSO₃ + 1% (NH₄)₂ SO₃ に代わった時の分極曲線で、系にSO₂ が導入されたものである。この場合もカソード分極曲線は鋼種、Cl⁻濃度によらず一定であった。E_cはいずれの鋼種とCl⁻濃度の組み合わせでも-0.2 V (SCE) 付近にあるが、アノード分極曲線から4%Cl⁻溶液中における304鋼のE_cのみ孔食電位に達しており、他の鋼種とCl⁻濃度の組み合わせでのE_cはいずれも不働態領域にあることが明らかである。SO₂ の供給方法の違いを30% (NH₄)₂ SO₄、pH 2 溶液中に

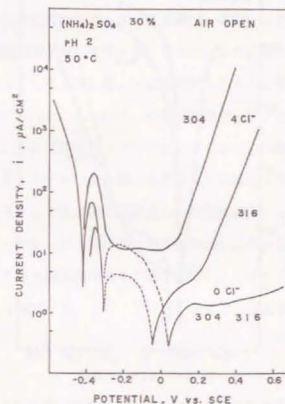


図8 大気開放30% (NH₄)₂ SO₄ 中における分極曲線 (破線はカソード電流)

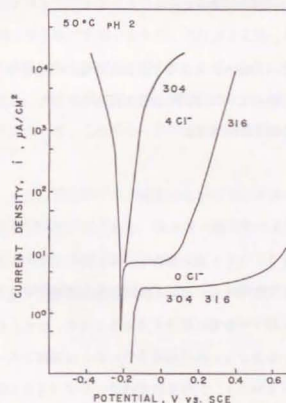


図9 大気開放25% (NH₄)₂ SO₄ + 5% NH₄ HSO₃ + 1% (NH₄)₂ SO₃ 中における分極曲線

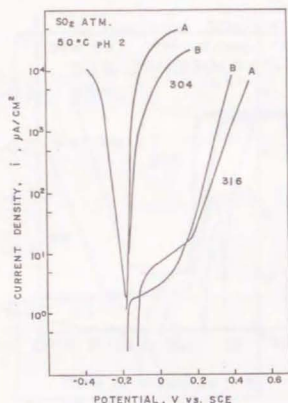


図10 4%Cl⁻を含む30%(NH₄)₂SO₄(SO₂吹き込み)溶液中(曲線A)と2.5%(NH₄)₂SO₄+5%NH₄HSO₃+1%(NH₄)₂SO₃溶液中(曲線B)との分極曲線の比較

SO₂吹き込んだ場合と(曲線A)を試薬に添加した場合(曲線B、図9と同じ)とて比較して図10に示した。両者ともほぼ同じ曲線が得られており、SO₂の効果は溶存している全SO₂よることが明らかである。

3. 2. 3 考察

SO₂吸収系での304、316鋼の腐食特性をpH、Cl⁻、SO₂などを制御して浸漬試験、分極測定などで解明した。316鋼は試験条件範囲で全く腐食しなかったのに対し、304鋼はpH2以下で急激に腐食するようになり、また、Cl⁻の増加とともに腐食も増加した。SO₂を含まない酸性溶液中でのE_cは両鋼とも-0.45V(SCE)にあり、その孔食電位(4%Cl⁻)はそれぞれ0.1V(304鋼)、0.2V(316鋼)付近にある。系にSO₂が導入されると、その酸化剤としての作用によりE_cは両鋼とも-0.2Vに移行する。これらをアノード分極すると、304鋼はわずか

な分極によって電流が増大するが、316鋼の電流の立ち上がりは0.1V付近である。定電位電解によってもとめた溶解曲線から304鋼は、丁度、-0.2V付近から急激に溶解量が増えることが確認できた。すなわち、Cl⁻、SO₂の共存により、E_cが孔食電位を越えることにより、304鋼に激しい孔食が生じたものと判断できる。この関係を図11、12に模式的に示した。すなわち、中性溶液中でのアノード分極曲線の不動態化臨界電流密度は小さく、多少の塩化物イオンがあってもSO₂の酸化作用によって決まる電位領域では304、316ステンレス鋼とも孔食電位に達せず不動態領域にある。pH2程度の酸性溶液中では304鋼は脱不動態化し、活性態溶解するのに対し、316鋼は4%程度の塩化物イオンがあっても不動態領域にある。このpH2程度の酸性溶液中にSO₂が導入されると304鋼の場合はその酸化作用により孔食電位を越え、局部腐食を起こすのに対し、316鋼は-0.2V(SCE)程度では孔食電位に達せず、良い耐食性を維持できる。

3. 2. 4 小括

製鉄プラントの焼結プロセスの15万Nm³/hの能力を持つプロトタイプ排煙脱硫装置を用い、腐食の実態を明らかにするとともに、選材選定を行った。また、本試験から腐食が最も激しいのは吸収液に触れる部分であることを明らかにした。実機試験で316鋼は良い耐食性を示したが、304鋼は低pH、高塩化物イオン濃度環境で孔食を生じる可能性があることを明らかにした。これらの一連の研究の結果明らかとなった環境別候補材料を表5に示す。

実験室試験により、pH、塩化物イオン濃度およびSO₂ガスの効果について定量的に明らかにした。電気化学的測定の結果から、低pH+塩化物イオン溶液中ではSO₂ガスは304鋼の電位を孔食発生、進展領域(-0.2V, SCE)に保持することを明らかにした。316鋼はこの電位域でも孔食電位に達せず、耐孔食性に優れるので、実用上問題ないと判断できる。

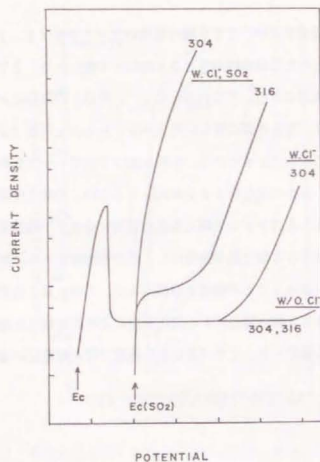


図11 分極曲線に及ぼすCl⁻とSO₂の影響(模式図)

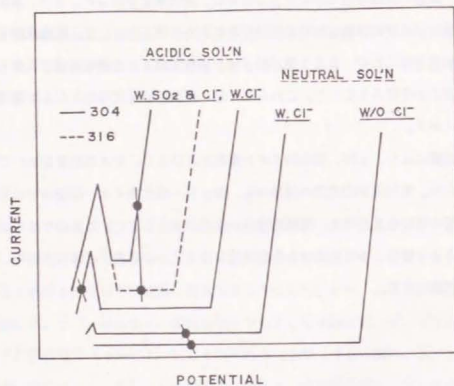


図12 Cl⁻とSO₂による内部分極曲線におけるEcの変化

表5 環境別候補材料

腐食環境	候補材料
排ガス系 - 軽度の露点腐食	炭素鋼
吸収液系 - SO ₄ ⁼ -SO ₃ ⁼ -Cl ⁻	316鋼, Pb, エポキシライニング
コークス炉ガス系 - H ₂ SO ₄ ミストあり	炭素鋼
H ₂ SO ₄ ミストなし	ステンレス鋼

3.3 Fe²⁺を含む濃厚硫酸酸性塩化物溶液中でのステンレス鋼の腐食機構

3.3.1 実験方法

実験には市販の304、316および321鋼の熟延板を用いた。化学成分を表6に示す。20×20×3mmの試験片を切り出し、全面を湿式研磨によって#800まで仕上げた後、脱脂、洗浄、乾燥後、試験に供した。試験溶液の各化学種の濃度は

硫酸 : 5~25%

塩化物イオン : 0~2%

第二鉄イオン : 0~3%

の範囲で変化させた。試験は75℃の上記範囲の種々の溶液中に30分間~1時間浸漬することにより行ない、腐食度及び腐食形態におよぼすこれらの化学種の影響を調べた。さ

表6 供試材の化学組成

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Ti
SUS 304	0.08	0.65	1.53	0.027	0.011	18.50	9.08	—	—	—
SUS 316	0.06	0.61	1.01	0.021	0.020	16.80	10.51	2.18	0.24	—
SUS 321	0.06	0.70	1.55	0.021	0.009	16.55	11.80	—	—	0.54

らに自然浸漬電位 (E_c) の経時変化およびアノード、カソードの分極特性を検討し、微量の塩化物イオン、第二鉄イオンのステンレス鋼の溶解に対する影響を明らかにした。

3. 3. 2 実験結果および考察

3. 3. 2. 1 塩化物イオンを含む硫酸中での溶解挙動

304、316および321鋼の5~25%硫酸、75℃溶液中での溶解挙動におよぼす塩化物イオンの効果をそれぞれ図13、14、15に示す。いずれの鋼もこの条件下では大きな腐食度を示し、均一に活性態溶解している。一般に硫酸濃度が濃い程鋼の溶解速度は大きくなる。また、溶解速度は硫酸濃度が20%まではほぼ濃度に比例して増加するが、25%になると非常に大きくなる傾向にある。この傾向は塩化物イオンがない場合に顕著であり、塩化物イオン濃度が5000ppm程度まで増大すると、硫酸濃度の影響は殆ど無くなる。塩化物イオンの影響は鋼種により若干異なる。すなわち、304および321鋼は塩化物イオンの増加とともに溶解速度が減少する。とくに塩化物イオン濃度0ppmと100ppm間での減少が大きく、塩化物イオンは微量でも溶解抑制効果があることを示している。このことは、一般にハロゲンイオンは腐食促進因子と考えられているが、F. MazzとN. D. Greene [9] がこれらのイオンが強酸溶液中で腐食抑制効果を示すと報告していることも合致している。また、R. T. Foley [10] は鉄の腐食に対する塩化物イオンの役割りは鉄-ハロゲン錯塩の形成にあり、この生成した錯塩の環境での安定性が腐食度を決定するとしている。316鋼の溶解速度の絶対値は304および321鋼に比較して小さい。塩化物イオンがない場合は20%硫酸まであまり濃度に関係なく、同程度の溶解量を示し、25%硫酸になると溶解速度が急増する。塩化物イオン濃度を増加させていくと溶解速度は増加し、ある濃度で極大となった後は塩化物イオン濃度とともに低下するようになる。溶解速度の最大値は500~1000ppmCl⁻付近に認められる。この最大値は硫酸濃度が高いほど大きい。

304・321鋼と316鋼との溶解挙動に差があるのは、小倉ら [11] の報告にもあるように、溶液中の塩化物イオンはその濃度や鋼中のCu、Moの量によってインヒターおよびアクチベーターのいずれにもなることが影響していると判断できる。したがって、硫酸溶液中のステンレス鋼の溶解におよぼす塩化物イオンの影響は、その濃度だけでなく、鋼の組成を考慮する必要がある。

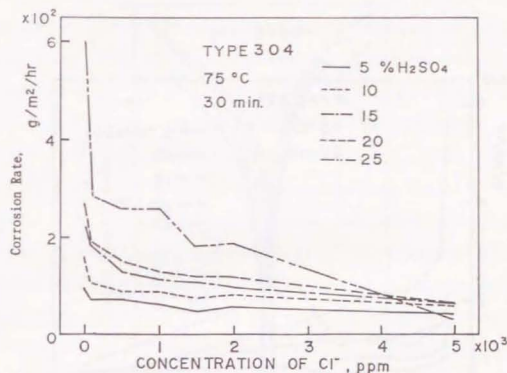


図13 304鋼の5~25%硫酸中での腐食度及ばすCl⁻の影響 (75℃、0.5hr浸漬)

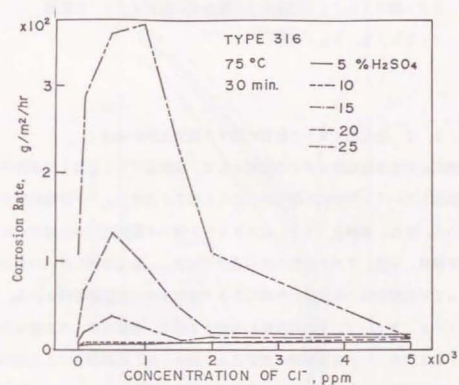


図14 316鋼の5~25%硫酸中での腐食度及ばすCl⁻の影響 (75℃、0.5hr浸漬)

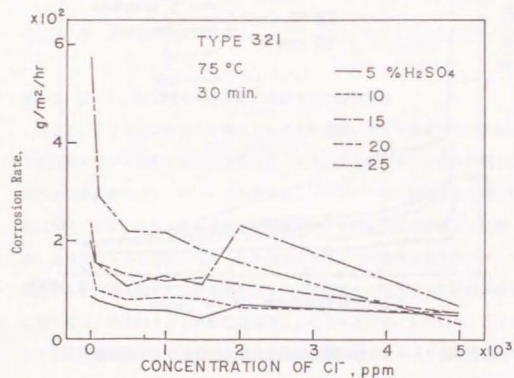


図15 321鋼の5~25%硫酸中での腐食度に及ぼすCl⁻の影響
(75℃、0.5hr浸漬)

3. 3. 2. 2 塩化物イオンの影響に関する電気化学的検討

不働態化に対する塩化物イオンの役割として、前川ら〔12〕は1N硫酸中に塩化物イオンを添加していくと次第に不働態化しにくくなることをアノード分極特性の測定から報告している。また、森岡ら〔13〕はステンレス鋼の不働態化におよぼすハロゲンイオンの影響を酸性、中性、アルカリ性の各溶液中で試験し、放電析出したハロゲン元素の酸化力によって不働態金属が直接酸化作用のもとで溶解するとの結論を得ている。塩化物イオンがアノード、カソードいずれの反応に作用する結果、前節のような影響を示すのかを、アノードおよびカソード分極挙動の測定により検討した。硫酸濃度は15%を選んだ。温度は浸漬試験と同一の75℃とした。電位掃引速度は20mV/min、塩化物イオン濃度は5000ppmまでの6条件とした。

304、316鋼の分極曲線をそれぞれ図16、17に示す。304鋼のE_cは塩化物

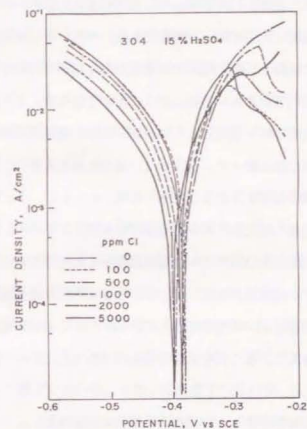


図16 304鋼の15%硫酸中での分極曲線に及ぼすCl⁻の影響(75℃)

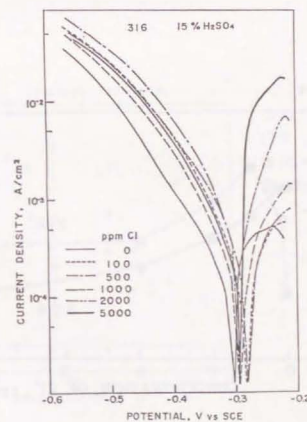


図17 316鋼の15%硫酸中での分極曲線に及ぼすCl⁻の影響(75℃)

イオン濃度によらず、ほぼ、 -400 mV にある。また、アノード分極曲線も活性態領域では塩化物イオン濃度によらず同一と判断できる。一方、カソード分極の程度は溶液中の塩化物イオン濃度に依存し、塩化物イオン濃度が高くなるにつれて、分極は大きくなる。316鋼の E_c は約 -300 mV 付近にあり、あまり塩化物イオン濃度に影響されない。アノード分極は塩化物イオン濃度とともに小さくなり、活性態のピークは高くなる傾向にある。カソード分極は塩化物イオンを含まない場合に最も大きく、濃度の増加とともに小さくなり、さらに濃くなるとふたたび大きくなる。

両鋼のカソード分極の塩化物イオン濃度依存性を図18に示す。図18はそれぞれの溶液中での -500 mV におけるカソード電流値を示したものである。304、316鋼の電流値の塩化物イオン濃度依存性は、図13、14に示した浸漬試験における溶解速度—塩化物イオン濃度曲線と同一の形状を示している。このことは、塩化物イオンが主にカソード反応に影響を与えていることを示唆するものである。

3. 3. 2. 3 Fe^{3+} と Cl^- が共存する場合の溶解挙動

これまでは Cl^- のみが溶液中にある場合について検討したが、ここでは酸化剤として

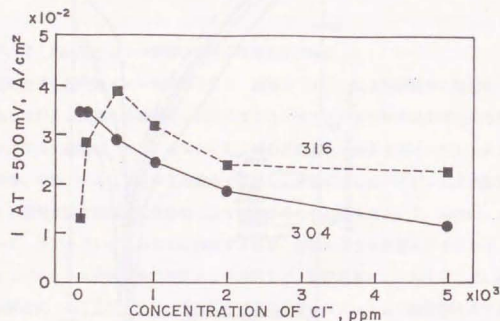


図18 304鋼、316鋼の -500 mV におけるカソード電流の Cl^- 濃度依存性

作用する Fe^{3+} が共存する場合の溶解挙動、主に溶解形態を検討した。

実験は 75°C の大気開放下の $10\sim 25\%$ 硫酸中に $20\times 20\times 3\text{ mm}$ の湿式#800仕上げした304鋼を1時間浸漬したのちの腐食形態を観察する方法をとった。各硫酸溶液中には Cl^- (NaCl)、 Fe^{3+} ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)を最大数%添加した。10、15、20、25%硫酸の場合の腐食形態を Cl^- 、 Fe^{3+} の濃度を両軸として整理した結果をそれぞれ図19～22に示した。

図13～15および19、20からわかるように、 Fe^{3+} 濃度が 100 ppm 以下と小さい場合には、酸化力が不十分ため活性態溶解が起きる。 Fe^{3+} が 100 ppm 以上ある場合の溶解形態は主に塩化物イオン濃度による。すなわち、塩化物イオン濃度の低い方から不働態、孔食、孔食+全面溶解、全面溶解と変化する。これらの溶解形態の変化に対する臨界塩化物イオン濃度および各溶解形態に対する濃度巾は、硫酸濃度により異なる。不働態から孔食へ移行する塩化物イオンを硫酸濃度に対して図23に示した。図から明らかに塩化物イオン濃度が高い程、また、硫酸濃度が低い程、孔食が起り易い。このことは塩化物イオンによる孔食発生に対する硫酸イオンの抑制効果〔8〕が、このような比較的濃厚な硫酸中においても存在することを示している。

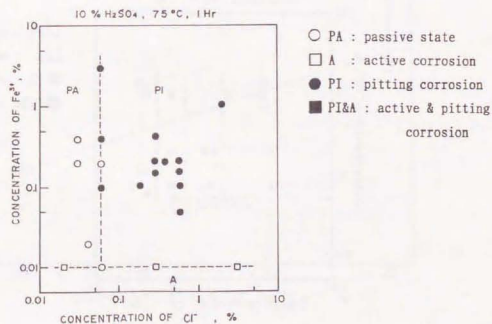


図19 10%硫酸中における304鋼の腐食形態に及ぼす Fe^{3+} 、 Cl^- の影響

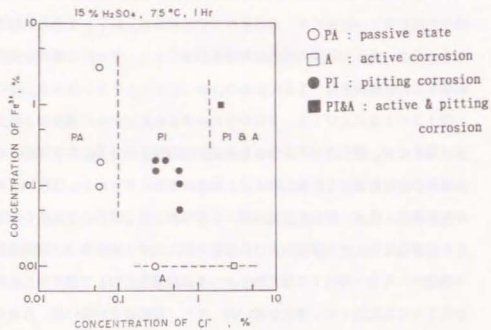


図20 15%硫酸中における304鋼の腐食形態に及ぼすFe³⁺、Cl⁻の影響

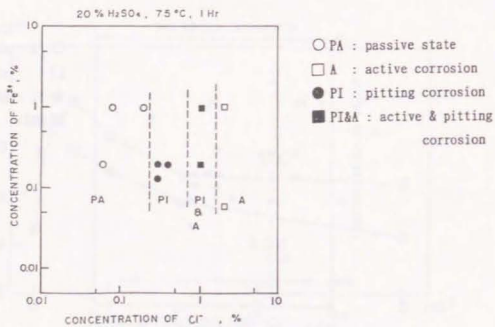


図21 20%硫酸中における304鋼の腐食形態に及ぼすFe³⁺、Cl⁻の影響

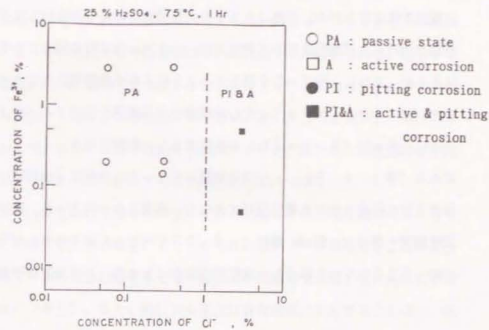


図22 25%硫酸中における304鋼の腐食形態に及ぼすFe³⁺、Cl⁻の影響

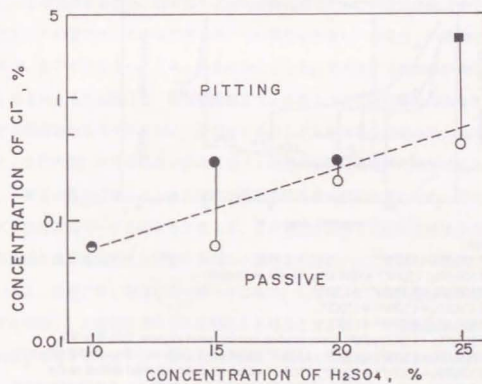
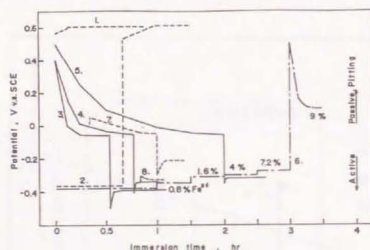


図23 304鋼の0.05%以上のFe³⁺を含む各濃度のH₂SO₄溶液中での孔食発生Cl⁻濃度

3. 3. 2. 4 Fe^{3+} と Cl^- を含む溶液中での304鋼の腐食電位

前節で得られた各種腐食形態のうち、孔食と均一溶解の共存は腐食理論からは考えにくい。この現象を明らかにするため、各種溶液中での腐食電位 (E_c) を測定した。図24に電位変化をまとめた。溶液は75℃の大気開放下にある15%硫酸を基本にし、表面を研磨仕上げした試験片を用いて測定した。15%硫酸単味の場合には電位は一定で活性態にあるが、これに1% Fe^{3+} を添加することにより不働態電位となる (図の曲線#2)。また、はじめから1% Fe^{3+} を含む溶液中では不働態を維持する (#1)。溶液中に1% Cl^- と Fe^{3+} (0.5~4%) が共存すると、初期には0.4~0.5Vの貴な電位域にある (#3、4、5)。この電位領域は Cl^- がなければ不働態域であるが、 Cl^- の存在下では孔食を生じる電位領域にあたり、事実孔食が発生する。電位はその後経時的に活性態側へ移行し、Flade 電位 (-0.05V付近) に達するとしばらくの停滞のち急激に約-350mVへと移行して活性態溶解がはじまる。この現象は伊東 [14] の報告と



Solution:

1. 15% H_2SO_4 + 1% Fe^{3+} .
2. 15% H_2SO_4 ; 1% Fe^{3+} added after 40 min immersion.
3. 15% H_2SO_4 + 0.5% Fe^{3+} + 1% Cl^- .
4. 15% H_2SO_4 + 1% Fe^{3+} + 1% Cl^- .
5. 15% H_2SO_4 + 4% Fe^{3+} + 1% Cl^- .
6. 15% H_2SO_4 + 1% Cl^- ; Fe^{3+} concentration was increased stepwise from 0 to 9%.
7. 15% H_2SO_4 + 1% Fe^{3+} + 1% Cl^- ; 1% Fe^{3+} added when the potential reached 0 volt.
8. 15% H_2SO_4 + 1% Fe^{3+} + 1% Cl^- ; 1% Fe^{3+} added when the potential shifted to the active region.

図24 Cl^- 、 Fe^{3+} を含む15% H_2SO_4 中での304鋼の E_c 変化

も一致している。この結果として、試験後の試験片の表面には孔食と均一腐食の共存という異例な形態が認められることになる。活性態側へ移行するまでの時間は Fe^{3+} の量とともに硫酸濃度にも依存する。短時間で活性態へ移行すれば、試験完了までに全面溶解が進む度合いが大きいので、結果的に孔食は認められなくなる。図19~22で示した形態は1時間浸漬の場合であって、時間をごく短時間に限れば孔食のみが観察される。図24で条件#4の途中、電位がFlade 電位付近に達したとき1% Fe^{3+} を添加したのが#7である。Flade 電位より貴側で1% Fe^{3+} を添加することは、あらかじめ2% Fe^{3+} を添加するのと同等の効果がある。また、Flade 電位より卑側まで E_c が移行し、活性態溶解が起こってからは、1% Fe^{3+} を追加添加しても再不働態化しない (#8)。

これらの条件のうち、#2、6を除くものはいずれも初期に不働態電位領域にあったものである。あらかじめ活性態にある場合、 Cl^- がなければ Fe^{3+} を添加することにより不働態化するが、 Cl^- を1%含む溶液中では9% Fe^{3+} 程度まで添加しなければ E_c は貴電位側に移行しない (#6)。また、移行後も電位は貴電位域にとどまることなく、次第にFlade 電位の方向に移行してくる。

これらの現象を分極曲線で模式的に示すと図25のようになる。すなわち、 Fe^{3+} と Cl^- とが共存する場合、初めはアノード分極曲線と Fe^{3+} の還元曲線 (巾をつけたのは多少 Fe^{3+} の量で変わるからであるが、その変化は小さい) の交点Iの電位で不働態域にあるが、やがては孔食を生じる。孔食が発生すると、アノード分極曲線が変化するために E_c はIからIIへと移行し、活性態溶解する。このように電位の移行の主たる原因はアノード分極曲線の変化であるが、この変化をもたらすものは孔食面積の拡大による表面の変化と、食孔内部における溶液の変化に基づく見掛け上の電流密度の増大であると考えられる。一度IIの電位に至ると分極曲線の不働態化臨界電流密度が高いため、少々 Fe^{3+} を加えても酸化力はピークを越えるに至らず、IIの電位を維持して溶解を続ける [15]。

不働態化臨界電流密度は研磨や事前の不働態化処理によって表面に不働態皮膜が生成していると、皮膜が無い場合に比べ明らかに低い。したがって、活性態溶解状態から不働態化する場合と、不働態状態から活性態化する場合とで、アノード分極曲線の不働態化臨界電流密度が異なることによる非可逆性が観察される。本研究は研磨表面から開始しているが、表面状態が異なれば当然図19~22の濃度範囲は異なりうる。とくに、活性態表面から開始した場合にその差は顕著となる。

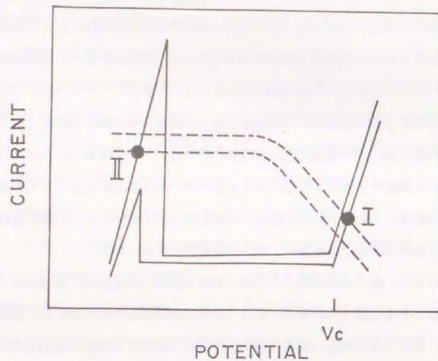


図25 Cl^- 、 Fe^{3+} を含む H_2SO_4 中での模式的内部極曲線

3. 3. 3 小括

75℃の5～25%硫酸溶液中でのステンレス鋼の溶解におよぼす Cl^- と Fe^{3+} の影響を検討し、次の結論を得た。

- 1) 304、321鋼の溶解に対して、100～5000ppmの Cl^- は抑制効果を持つ。
- 2) 316鋼は500～1000ppmまでの微量 Cl^- 領域で溶解速度が大きくなる。これは鋼中のMoなどの影響と考えられる。さらに高濃度(2000、5000ppm)の Cl^- の存在は溶解を抑制する。
- 3) 硫酸濃度が高いほど溶解速度は大きい。が、 Cl^- 濃度が5000ppmになると硫酸濃度の影響はほとんどなくなる。
- 4) Cl^- の腐食抑制作用はカソード分極が Cl^- 量とともに大きくなることから説明できる。
- 5) Cl^- と Fe^{3+} が共存すると、それらの濃度によって、不働態、孔食、全面溶解及び

孔食と全面溶解の共存といった腐食形態を示す。

- 6) 孔食と全面溶解の共存する現象は、Ecが不働態(孔食)領域から活性態領域へ経時的に移行するために生ずるものである。この電位変化は孔食の進行にともなうアノード分極曲線の変化に起因する。
- 7) Fe^{3+} が100ppm以上の場合の腐食形態は Cl^- 濃度に依存し、濃度の増加に伴い、不働態、孔食、孔食と全面溶解の共存、全面溶解へと変化する。

3. 4 結言

焼結排煙脱硫装置を対象とし腐食の実態の把握、適正材料の選定をするともに、 Cl^- との関係で SO_2 ガスの腐食作用がその酸化性にあることを明らかにした。

また、多くの装置で遭遇する酸露点腐食等を想定し、不純物としての Cl^- と Fe^{3+} の役割を明らかにした。これらの不純物の存在下では単に耐酸性による全面腐食抑制のみならず、耐局部腐食性も高める必要がある。

塩化物を含む酸性溶液中に SO_2 や Fe^{3+} のような酸化剤が含まれると、腐食現象は経時的に変化し、複雑な挙動をとる。このような環境で使用される材料は耐局部腐食性の強いCr、Mo等の高いステンレス鋼を用いる必要がある。

第3章の引用文献

- 1) 森岡 進 他 : 防食技術, 14, 535 (1965)
- 2) 久松 敬弘 : 日本金属学会報, 20, 3(1981)
- 3) N. Azzerri et al., : Corr. Sci., 22, 675(1982)
- 4) V. Scotto et al., : Corr. Sci., 19, 237(1979)
- 5) H. Lee et al. : J. Electrochem. Soc., 117, 18(1970)
- 6) H. H. Uhlig : Corrosion & Corrosion Control, 2nd ed., John Wiley & Sons, 319 (1971)
- 7) 西野 知良 他 : 日本石油学会誌, 13, 555 (1970)
- 8) H. Leckie et al., : J. Electrochem. Soc., 113, 1262(1966)
- 9) F. Mazz & N. D. Greene : Proc. 2nd Symp. on Corrosion Inhibitors, 401(1966)
- 10) R. T. Foley : Corrosion, 26, 58 (1970)
- 11) 小倉 伸一 他 : 防食技術, 25, 14 (1972)
- 12) 前川 立夫 他 : 日本金属学会誌, 29, 257 (1965)
- 13) 森岡 進 他 : 電気化学, 25, 191 (1957)
- 14) 伊東 直也 : 岡本 剛教授退官記念論文集, 35 (1969)
- 15) 酒井 潤一 他 : 腐食防食協会'76 春期学術講演大会予稿集, 20 (1976)

第4章

油井管環境用材料の開発

第4章 油井管環境用材料の開発

4・1 緒言

エネルギー源としての石油は依然として重要な一翼を担っている。既存油田、ガス田の枯渇化にともない、新規に掘削される油田、ガス田は次第に深部化し、開発は従来にも増して、厳しい環境をも対象とせざるを得なくなってきた。腐食環境は高温、高圧化するとともに、石油の中に含まれる CO_2 、 H_2S あるいは NaCl などの量は増加の一途をたどっている。この油田条件の変化に対応して、そこに要求される油井管あるいはラインパイプの性能も一層厳しいものになっている。

H_2S 、 CO_2 や塩化物が油田環境に含まれると、関連装置、設備の損傷が予測される。損傷は均一腐食、局部腐食、塩化物/硫化物応力腐食割れなどの形態をとる。油井管材料の持つべき特性は高温、高圧下で腐食性ガスを含む塩水中での耐食性に加えて強度が十分高いことである。腐食環境の上述のような苛酷化に伴い、従来より用いられてきた腐蝕性硫化物応力腐食割れ性に優れる炭素鋼あるいはインヒビターを加えた系では十分な対策となりえなくなってきた。深度5000mを越える油井も開発されつつあり、温度、圧力、 CO_2 、 H_2S あるいは NaCl 濃度などの環境条件が多岐に亘るため、未だ実態が十分解明されていない腐食現象の推定、把握に加え、さらに、これらの腐食因子の腐食挙動への影響を知るとともに、環境条件に応じて、最適な材料を使い分けていかねばならない。そのためには腐食に関する基礎データの集積、材料選定基準、腐食機構に関する考え方を明らかにするとともに、高強度かつ高耐食材料を開発する必要がある。

多量の CO_2 や NaCl を含み、微量の H_2S が共存するような深部油田、ガス田用の油井管としてはフェライト/オーステナイト二相系ステンレス鋼がこれらの特性を有する有力な候補材料であり〔1～5〕、その開発が急がれているものである。 CO_2 、 H_2S および高濃度の NaCl を含む高温、高圧の環境下では Cr 、 Ni 、 Mo を含む高合金ステンレス鋼が最も期待される候補材料であり、期待機能発揮のための材料設計が進められている。

油井・ガス井の環境を腐食性の観点から分類すると次のようになる〔6〕。

- 1) 100℃以下で H_2S が主体の井戸

2) 60℃以上でCO₂が主体の井戸

3) 60℃以上でH₂SとCO₂が共存する井戸

NACE(National Association of Corrosion Engineers)の規格MR-01-75ではH₂S分圧が0.0035気圧(0.05psi)以上の環境をサワー環境と定義し、それ以下のスウィート環境と区別している。

サワー環境では強度の高い炭素鋼に硫化物応力腐食割れ(SSCC)が生じることは良く知られている。これに対しては強度あるいは硬度を制限するか、Cr、Moを1%以下含む低合金鋼を用いることで対策としている。スウィート環境でもCO₂分圧が2.1気圧(30psi)以上の場合は炭酸ガス腐食を生じ、高耐食材料の使用などの対策が必要である。

腐食性の厳しいCO₂、H₂SおよびNaClが存在するときの材料選定に関する定性的考え方を表1に示す。表中で何らかの腐食が懸念される組み合わせでも、環境の腐食因子の濃度や温度の限界を明確にすることで使用できる可能性がある。深部油田、ガス田はCO₂、H₂S及びNaClが共存し、不働態金属にSCCを引き起こすのに十分な苛酷な環境であり、材料の耐SCC性は重要な特性である。OCTG(Oil Country Tubular Goods)にとって耐孔食性もやはり重要な要求特性である。孔食はそれ自身も問題であるうえ、SCCの応力集中、局部環境の苛酷化などから発生点となる。耐孔食性を

表1 CO₂、H₂SおよびNaClが存在するときの材料選定に関する考え方

油井管 環境	腐食環境	低合金耐硫化物 応力腐食割れ耐	13%Cr フェライト系 ステンレス鋼	二相系 ステンレス鋼	高Niフェリ タイト合金
H ₂ S-CC	SSCC	OK	SSCC	SCC	OK
CO ₂ -CC	WLC	WLC	OK (<T ₁)	OK (<T ₂)	OK
H ₂ S-CO ₂ -CC	WLC SSCC	WLC	SSCC	SCC	OK (<T ₂)

SSCC : 硫化物応力腐食割れ

SCC : 応力腐食割れ(塩化物および硫化物)

WLC : 軽度の重量減少を伴う腐食(Weight Loss Corrosion)

評価するのにオートクレープ浸漬試験がしばしば用いられるが〔7、8〕、耐孔食性のよい材料の評価には長時間を要する。材料の耐食性を評価する上で、電気化学的挙動の測定は重要な手法である。深部油田、ガス田用OCTGの耐食性の評価に孔食電位測定が用いられてきた。最近の信頼性の高い高温高圧用内部照合電極の開発は油井底部の環境を模擬しているオートクレープでの測定を容易ならしめた。

本研究の目的は二相系ステンレス鋼の耐孔食性、耐均一腐食性、耐SCC性に対する合金元素の効果を明確にするとともに、安定して製品を製造すべく、相変態性、熱間加工性をも含め総合的に検討し、最適な成分設計をし、材料開発することにある。実験室的試験結果に基づき、二相系ステンレス鋼の成分を22Cr-5.5Ni-3Moと、フェライト率を50%と決定したのち、工場製造ラインで鋼管を製造した。さらに、この材料を用い、深部油田、ガス田での使用を考慮し、必要特性である、

- 1) 長時間使用時の475℃脆性発生の可能性、
 - 2) CO₂、H₂S、NaCl環境中でのSCC感受性、
- について明らかにし、油井管材料としての使用限界を明確にすることである。

また、CO₂、H₂SおよびNaClなどを含む高温高圧環境下での13Cr鋼、二相系ステンレス鋼、42Ni合金、52Ni高合金ステンレス鋼の電気化学的測定から環境因子の影響および局部腐食機構を明らかにすることである。とくに、酸化剤(酸素)の存在しない油井管環境における耐食性(耐均一腐食性、耐孔食性)について、材料の溶解挙動の電位依存性に着目して検討した。

4. 2 二相系ステンレス鋼の開発

4. 2. 1 材料設計

4. 2. 1. 1 実験方法

4. 2. 1. 1. 1 供試材

Cr、Ni、MoおよびNの含有量を変えた供試材を50kg高周波浴解炉で溶製した。それぞれの成分範囲、フェライト率(α)、降伏応力を表2に示す。主たる成分系はXCr-YNi-3Mo-0.15Nとした。フェライト率は35%~100%の範囲で変化

表2 供試材の成分範囲、材料特性

Cr	Ni	Mo	N	α	YS
		%		%	MPa
19.8	0.0	0.1	0.06	35	436
28.2	9.1	5.0	0.18	100	762

した。供試試験片は10mm厚まで熱間圧延後、1050℃×15分間加熱した後、水冷の溶体化処理した板から採取した。

4. 2. 1. 1. 2 試験方法

成分設計にあたってのスクリーニング試験には主にJIS等に定められている規格試験を用いた。

耐孔食性試験はJIS G 0578に定める塩化第2鉄溶液浸漬法による。この試験は Fe^{2+}/Fe^{3+} の酸化還元電位を利用しており、約0.5V、SCEの貴電位域での試験である〔9〕。実際の油井環境は酸化剤がないので、このような貴電位環境になるとは考え難い。しかし、材料の一次スクリーニングとしての簡便性、バックデータの豊富さ、他の環境への転用性などの面から有効と判断した。50×50×3mmの供試材を#220まで湿式研磨した。試験は10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ をふくむ0.05N HCl溶液中に50℃、2.4時間、試験片を水平に浸漬する方法で実施し、評価は重量減少法にて行った。

酸性溶液中における耐均一腐食性はJIS G 0591に定める5%硫酸浸漬法による。このような強酸環境は実環境では通常は遭遇しないが、使用中の油井の活性化のためのアシダイジング時には短時間ではあるが強酸環境になる可能性がある。20×30×3mm、#500湿式仕上げした試験片を沸騰5%硫酸中に6時間浸漬し、重量減少から耐食性を評価した。

塩化物SCC性は沸点154℃の45%MgCl₂での定荷重引張り型試験により実施し、各荷重毎の破断時間からTTF (Time-To-Failure)線図を求め評価した。試験片の平行部寸法は3mmΦ×10mmℓとした。いくつかの試験は30%、35%MgCl₂中で定電位条件で実施した。Uバンド型定歪み試験も30%、35%、40%MgCl₂

中で実施し、割れ発生の有無で評価した。

フェライト/オーステナイトの相変態速度を1300℃からの冷却過程および室温からの加熱過程毎に調べた。所定の温度に達した時点で1~30分間保持した後、急冷し、フェライトスコープにてフェライト率を測定した。

熱間加工性は高温振じり試験で評価した。試験は平行部寸法3mmΦ×10mmℓの試験片を所定の温度で15分間保持した後、100rpmの速度で実施した。この時の最大切断歪み速度は1.7s⁻¹である。熱間加工性は破断に至るまでの回転数で評価した。

4. 2. 1. 2 結果と考察

4. 2. 1. 2. 1 腐食特性

3Mo-0.15N系鋼の耐孔食性に及ぼすCr、Niの影響を図2にまとめた。耐孔食性はCr、Niの両方に依存している。一定の耐孔食性 (<1g/m²/hr) を得るには21%Cr、4%Ni以上の合金化が必要である。しかし、後述するように、Cr、Niの添加による改善効果は同一ではない。Ni量を増やすとCr量も増やさねば一定の

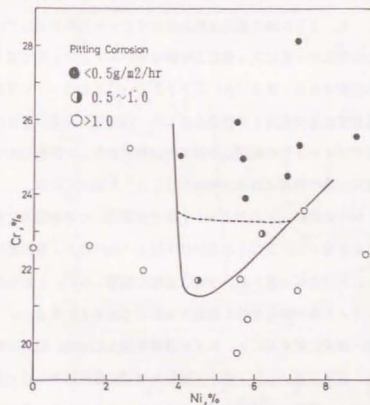


図2 二相系ステンレス鋼の耐孔食性に及ぼすCr、Niの影響 (10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 、50℃、2.4時間)

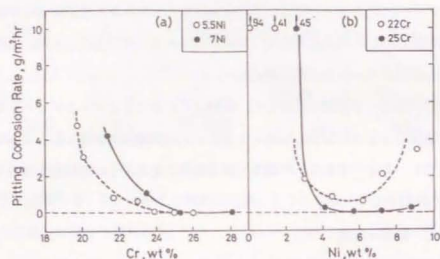


図3 耐孔食性に及ぼす (a) Cr、(b) Ni の影響

耐孔食性は維持できない。図3に示すように、Cr、Niの添加による改善効果を一方の濃度を固定し、他方を変化させることにより明らかにした。図3 (a)はXCr-5.5あるいは7Ni-3Mo-0.15N鋼の耐孔食性に及ぼすCrの効果を示している。一定の耐孔食性を得るのに必要なCr量はNi量により異なり、5.5Ni系では22Cr、7Ni系では25Crが必要である。図3 (b)は22あるいは25Cr-YNi-3Mo-0.15Nの耐孔食性に及ぼすNiの効果を示した。図よりNi量は22Cr系では4~7%、25Cr系では4~8%の範囲に制御する必要があることが明らかである。必要最低Cr量及び最適Ni量の存在はRichardsonら〔10〕も認めている。

上述のデータをCr、Niに代わって、フェライト率で再整理したのが図4である。フェライト率が一定であるかぎり、5.5Niあるいは7NiにおけるCr量の違い、あるいは22Crと25CrにおけるNi量の違いは耐孔食性に影響しない。これらのことから、40~70%のフェライト率が耐孔食性を保証するものであるといえる。

5%硫酸中における均一腐食に対するCr、Niの効果を図5に示す。結果は顕微鏡耐孔食性と類似のものである。若干の違いはNi量が4%以上では耐食性は主にCr量に依存する点である。しかし、Crの増加による耐食性の改善度合いは大きなものではない。Cr、Ni量あるいはフェライト量の均一腐食性に与える影響は耐孔食性の場合と同様である。

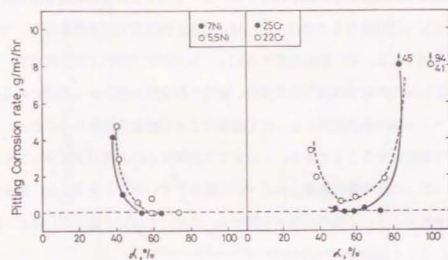


図4 耐孔食性に及ぼすフェライト率の効果
(a) Cr一定、(b) Ni一定

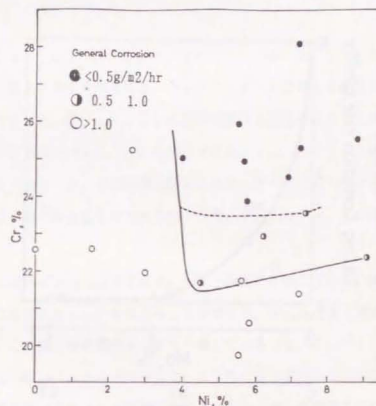


図5 二相系ステンレス鋼の耐均一腐食性に及ぼすCr、Niの影響
(5% H₂SO₄、沸騰、6時間)

25Cr-7Ni系におけるMoとNとの耐孔食性にあたる影響を図6に示す。3%までのMoの添加は耐孔食性を急激に改善する。0.2%までのNの添加も効果的であるが、その効果はMo程顕著なものではない。Moは主に耐孔食性に効果があり、Nは均一腐食に対し効果的である。均一腐食に対するMo、Nの添加の効果を図7に示す。3% Moと0.1~0.15%Nの複合添加が耐孔食性、耐均一腐食性の観点から最適である。

二相系ステンレス鋼の成分設計にあたって重要なことは耐食性に優れることと、容易なプロセス制御で製造出来ることである。これまでの結果より耐食性は主にフェライト率—これはCr、Niの含有量に影響される—に依存していることを示した。耐食性、とくに耐均一腐食性は25Cr系の方がやや優れる。このことはCr量が高いほど、脱不動態化pHが低いことと関係していよう。

フェライト率が同じであれば22Cr系と25Cr系の耐食性の差は小さい。本研究では何故40~70%のフェライト率が耐食性により明らかにされていないが、おそらく、フェライト相とオーステナイト相の組成や電位の組み合わせがバランスして総合性能を高めているためと考えられる。

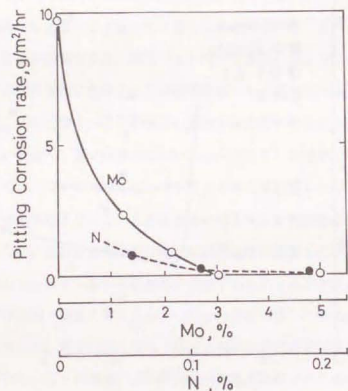


図6 耐孔食性に及ぼすMo、Nの影響

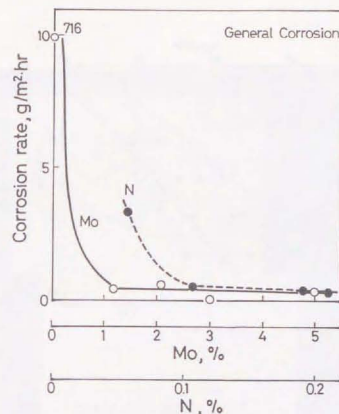


図7 耐均一腐食性に及ぼすMo、Nの影響

19.8/28.1Cr-1.5/9.1Ni-3Mo-0.15Nの成分範囲の18種の鋼のSCC特性を合金元素含有量、フェライト率などに対して整理したが、明瞭な相関は認められなかった。唯一、いくらかの相関が認められたのは0.2%耐力($\sigma_{0.2}$)—SCC発生下限界応力($\sigma_{th, SCC}$)の関係である。 $\sigma_{th, SCC}$ は100時間以内に破断しなかった最大応力値とした。この相関を図8に示す。若干のばらつきはあるものの、高耐力材—これは一般に高合金化材であるが—程、 $\sigma_{th, SCC}/\sigma_{0.2}$ が高く耐SCC性にすぐれる。

本研究結果によれば $\sigma_{th, SCC}$ は主に $\sigma_{0.2}$ に一次的に比例している。後述するように、冷間加工することにより $\sigma_{0.2}$ を高めることができる。 $\sigma_{th, SCC}$ 値は概ね $\sigma_{0.2}$ の50~65%である。この値は他の報告とも良く一致している〔2、3、11〕。二相系ステンレス鋼の耐SCC性はフェライト率が20~60%で最も優れるとの報告もあるが〔12~16〕、本研究ではそのような傾向は認められなかった。定荷重SCC試験の破断材の断面ミクロ観察からは割れの優先経路は認められなかった。写真1に示すように、Uベンチ試験片の検鏡結果、割れがいずれの相に発生するのかが明確ではないが割れの先端での

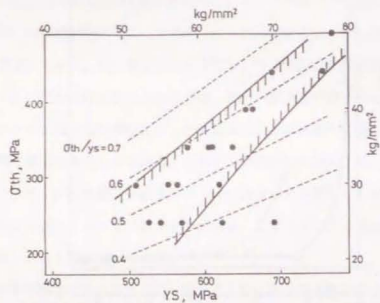


図8 耐SCC性の σ_{o_2} 依存性 (沸騰4.5% $MgCl_2$ 溶液)

進展はフェライト相を優先的に進むようである。割れの経路はいろいろな報告があるが〔13、15～17〕、結果はフェライト率、負荷応力、熱処理、冷間加工、腐食環境などの試験条件により異なる。

油井管への適用を対象とした場合にはケーシング管との接触の可能性をも考慮し、SCCに対する異種金属接触によるガルバニック効果も検討する必要がある。保持電位をE_cより卑方向にすると、負荷応力を σ_{o_2} の90%としてもSCCは発生しない。一方、貴方向に電位を移行するとSCCは早期に発生する。すなわち、二相系ステンレス鋼の $MgCl_2$ 中の割れはHE型でなく、APC型である。このことは二相系ステンレス鋼が耐SCC性に優れる原因は塩化物SCC感受性のより高いオーステナイト相をフェライト相がカソード防食しているためである可能性が高いことを示している。

耐食性、機械的性質、フェライト率におよぼすCr、Ni量の影響を図9にまとめた。斜線で示した領域が特性の優れる合金組成である。

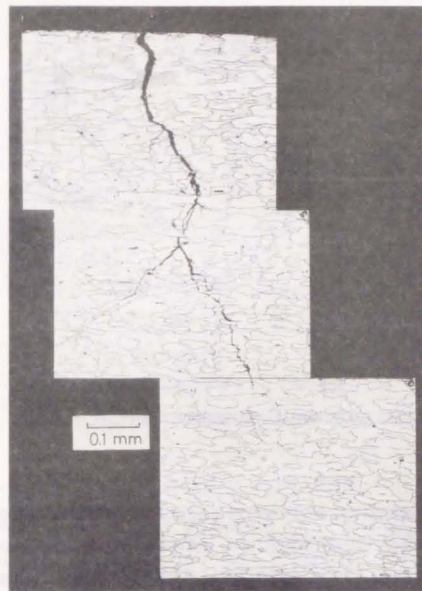


写真1 定歪型SCC試験における割れ経路
(マトリックス：フェライト相)

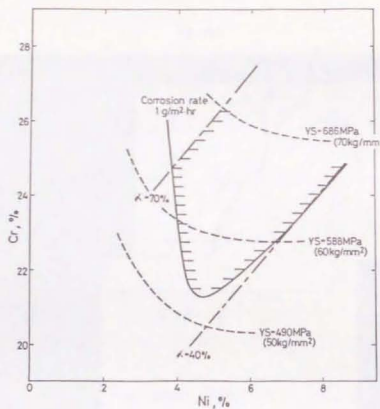


図9 二相系ステンレス鋼の各特性に及ぼすCr、Niの影響

4. 2. 1. 2. 2 熱間加工性

一般に二相系ステンレス鋼の熱間加工性はあまりよくない。とくに、1200℃以下ではNi合金の場合と同じ様に加工性に劣る。それゆえ、継ぎ目無管の製造プロセスのうち熱間で加工するピレット製造、熱間押し出し、マンネスマン穿孔などの対策が重要となる。S含有量も熱間加工性に影響するが、最も影響するのはフェライト率である。図10に示したフェライト率と熱間加工性の相関は高温振り試験で求めた。供試材のフェライト率は振り試験温度により異なる。図10はそれぞれの試験温度におけるフェライト率で整理した。図から明らかなように、フェライト率が高い程、すなわち高温程、熱間加工性に優れる。

フェライト/オーステナイトの変態速度を図11に示す。フェライトのオーステナイトという冷却過程での変態は加熱過程で生じるオーステナイトからフェライトへの変態より速い。冷却過程の変態は1分以内に完了する。従って、加熱炉から出された素材の熱間加工は速やかに行う必要がある。

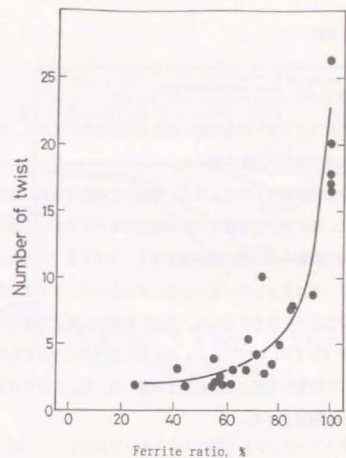
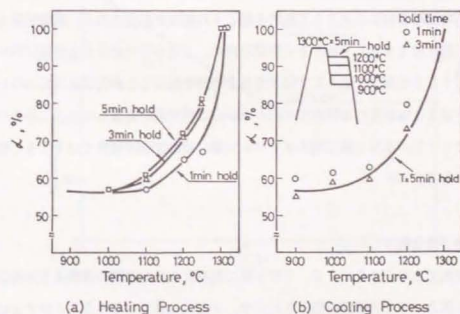


図10 熱間加工性に及ぼすフェライト率の影響

(フェライト率は高温振り試験温度により変化する)



(a) Heating Process

(b) Cooling Process

図11 (a) 加熱過程 (b) 冷却過程における相変態速度

4. 2. 2 工場製造材の特性

4. 2. 2. 1 実験方法

475℃脆性は250℃から450℃の各温度に所定の時間保持したのち、室温でのシャルピー衝撃試験により脆化の発生の程度を調べた。

塩化物SCC感受性は前述の沸騰4.5%MgCl₂溶液中での定荷重引張り試験による破断時間により評価した。硫化物/塩化物SCC感受性はオートクレーブ中でのSSRT (Slow Strain Rate Test)試験によった。歪み速度は $1.2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ とした。試験環境は2.0%NaCl、2.5MPaCO₂とし、H₂Sは0~0.028MPaの範囲で変化させた。試験温度は25~200℃とした。SCC感受性はH₂Sをふくまない環境中での最大引張り強さ(UTS)に対し、H₂Sを含む環境中でのUTS比で評価した。H₂S存在下でのSCC発生の有無は破面観察で判断した。H₂SがなければSCCは発生せず、延性破面のみが観察される。

4. 2. 2. 2 結果及び考察

1) 475℃脆性

二相系ステンレス鋼は475℃付近に加熱されると、475℃脆性感受性を示すことが知られている〔18~20〕。油井環境の最高温度は250℃程度であるが、そのような温度域でも長時間曝されると475℃脆性を起こす可能性が懸念される。試験結果を図12に示す。脆化は450℃では100時間以内に、400℃では300時間以内に発生する。一方、250℃及び320℃では3000時間を越えても脆化は認められない。11%あるいは23%程度の冷間加工(Cold Drawn)は感受性に影響しない。これらのことから、22Cr-5.5Ni系二相系ステンレス鋼には深部油田環境では475℃脆性は生じないといえる。

2) 塩化物/硫化物SCC

23%冷間加工した22Cr-5.5Ni系二相系ステンレス鋼の沸騰4.5%MgCl₂溶液中における応力-TTF線図を図13に示す。 $\sigma_{th,SCC}$ は450~500MPaにあり、これは試験温度での $\sigma_{0.2}$ の55~60%に相当する。工場で冷間加工した二相系ステンレス鋼の $\sigma_{th,SCC}/\sigma_{0.2}$ が実験室溶解-溶体化材と同じであることは、冷間加工によ

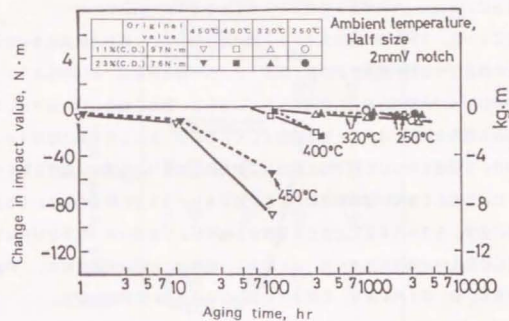


図12 250℃~450℃加熱によるシャルピー衝撃値の変化 (C,D: Cold Drawn)

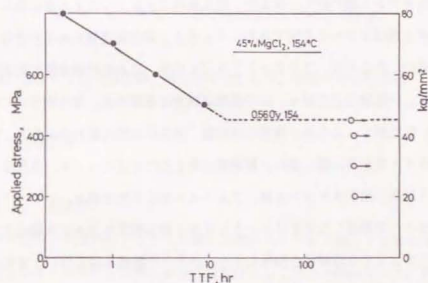


図13 23%冷間加工した22Cr-5.5Ni系二相系ステンレス鋼の応力-TTF線図 (MgCl₂溶液中)

る強化がSCC感受性を高めないことを示すとともに、冷間加工による強化が $\sigma_{0.2}$ を高め、さらに、 $\sigma_{th, SCC}$ を高めるとの利点があることを示す。

22Cr-5.5Ni系二相系ステンレス鋼は塩化物SCCに優れた耐食性を示すが、 H_2S の存在下では割れ感受性がある。事実、 H_2S -塩化物環境での二相系ステンレス鋼の割れはいくつか報告されている〔2~5〕。さらに、割れを発生しない限界 H_2S 濃度の存在も報告されている。23%冷間加工した22Cr-5.5Ni系二相系ステンレス鋼の H_2S 環境でのSCC感受性を検討し、割れ発生限界 H_2S 濃度、温度を明らかにした。 H_2S をふくまない環境中でのUTSに対する H_2S を含む環境中でのUTS比を図14に示す。50~100℃でSCC発生する臨界 H_2S 圧力は0.002MPaである。SCC発生の可能性は温度が高いほど減少し、臨界 H_2S 圧力も高くなる。この材料は200℃、0.01MPa H_2S 程度ではSCCを生じないと判断出来る。

4. 2. 3 小括

本研究の結果、二相系ステンレス鋼の耐食性及び冷間加工した22Cr-5.5Ni系二相系ステンレス鋼の油井環境下での挙動として下記の結論を得た。

- 1) 二相系ステンレス鋼の耐均一腐食性、耐孔食性は主にフェライト率に依存する。最適フェライト率は40~70%である。フェライト率が最適値にあるかぎり、多少の組成の違い、たとえば、22Crと25Crの差、はあまり耐食性に影響をあたえない。また、一定値以上のMo、Nの添加は耐食性を高める。塩化物SCCの $\sigma_{th, SCC}$ は $\sigma_{0.2}$ に比例し、より高い強度の材料程、耐SCC性に優れる。なお、熱間加工性はフェライト率が多い程、良い。最適成分系として22Cr-5.5Ni-3Mo-0.15N系二相系ステンレス鋼、フェライト率50%を得た。
- 2) 工場のラインで製造した22Cr-5.5Ni系二相系ステンレス鋼は250℃、320℃で3000時間以上加熱しても、475℃脆性を生じない。また、23%冷間加工した22Cr-5.5Ni系二相系ステンレス鋼の硫化物/塩化物SCCは50~100℃で最も感受性が高い。この温度域での臨界 H_2S 濃度は約0.002MPaである。

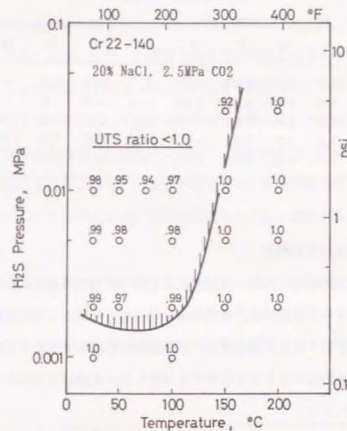


図14 23%冷間加工した22Cr-5.5Ni系二相系ステンレス鋼の塩化物/硫化物SCC感受性のSSRTによる評価

4. 3 高合金OCTGの塩化物、硫化物を含む CO_2 環境での分極挙動

4. 3. 1 実験方法

4. 3. 1. 1 供試材

4つのOCTG、すなわち、13Cr鋼、二相系ステンレス鋼、42%および52%Ni含有高合金オーステナイト鋼、および比較材として304鋼を用いた。試験片はいずれも現場製造の製品から得た。表3に化学成分を示す。#400まで研磨した試験電極(15×10×2mm)および浸漬試験片(50×30×3mm)をもちいた。

表3 供試高合金の化学組成

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Ti	N
CR13	0.20	0.48	0.45	0.013	0.001	0.24	13.0	0.02	-	-	-
二相SUS	0.016	0.46	1.44	0.020	0.004	6.02	21.55	3.01	-	-	0.15
42Ni鋼	0.016	0.37	0.47	0.012	0.0006	41.2	21.5	2.83	1.68	0.70	0.01
52Ni鋼	0.012	0.27	0.69	0.005	0.0002	51.3	24.5	7.08	0.91	1.11	-
304鋼	0.066	0.58	0.82	0.029	0.020	8.75	18.29	0.14	-	-	-

4. 3. 1. 2 電気化学的測定

電気化学的測定は試料電極、対極、参照電極を取りつけられるようにした5ℓのTira イニギング製オートクレープを用いた。参照電極には高温、高圧用に開発されたAg/AgCl電極(0.1N KCl)を用い、試験前後に室温にてSCEと比較する事により、その健全性(誤差範囲 20mV以内)を確認した。実験は

Cl⁻ : 0~3%NaCl

H₂S : 室温(RT)にて0~1気圧

CO₂ : 室温(RT)にて0~20気圧

の組み合わせた溶液中で実施した。100~200℃の試験温度に1時間保持後、-1Vより、貴方向へ20mV/minで電位掃引し、分極曲線を求めた。一定時間後における腐食速度は交流インピーダンス法〔21〕によりモニタリングした。

4. 3. 1. 3 浸漬試験

腐食度はCO₂、H₂SおよびNaClからなる深部油田環境を模擬した4ℓ、チタンライニング製オートクレープ中でのカーボン試験片の重量減少から求めた。実験では試験液を3/4まで満たし、CO₂、H₂SあるいはN₂を所定の圧力(以下すべて室温における値)に24時間保持し、ガスを十分に溶液中に溶解せしめた後、試験温度まで上昇させた。

4. 3. 2 結果

4. 3. 2. 1 13Cr鋼の電気化学的挙動におよぼす温度、塩化物の影響

20気圧CO₂下の0.05MNa₂SO₄溶液中における100、125、150℃での13Cr鋼の分極曲線を図15に示す。不働態領域が認められ、その不働態維持電流は温度とともに大きくなる。また、不働態臨界電流密度も温度とともに大きくなる。浸漬電位(E_c)および不働態化電位(V_p)は温度に関係なく、-620~-600mVである。150℃では-600mVと-400mV付近とに二つの溶解のピークが認められ、むしろ、後者の電流値の方が大きいことから、塩化物のない環境ではあるが、この温度での不働態皮膜は不安定になっていると判断できる。過不働態溶解が500mV付近で観察される。これらのことからCO₂雰囲気中での13Cr鋼の腐食度は温度により増加するといえる。

図16に125℃における分極曲線に及ぼすNaCl濃度の影響を示す。塩化物を含む環境では孔食電位(V_{c'})が認められ、その値は塩化物濃度とともに卑方向に移行する。-600mV付近の不働態化臨界電流密度はNaCl濃度とともに高まる。図17は125℃における特性電位とNaCl濃度の関係図であり、活性態、不働態、および孔食

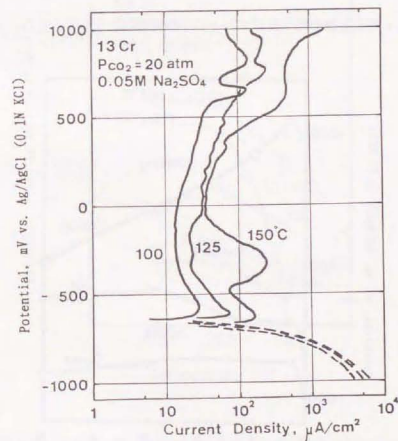


図15 13Cr鋼の0.05MNa₂SO₄溶液中(CO₂=20気圧)の分極曲線(100、125、150℃)

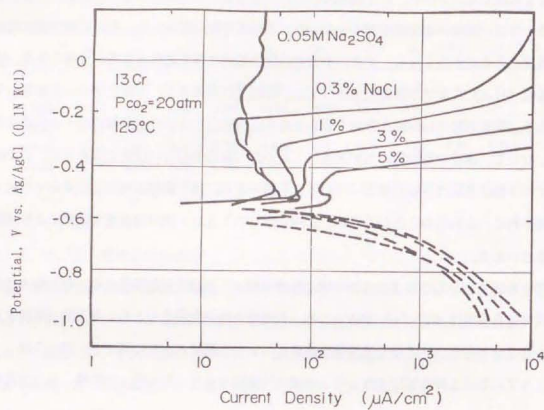


図16 13Cr鋼の分極曲線に及ぼすNaClの影響 (150°C、CO₂ = 2.0気圧)

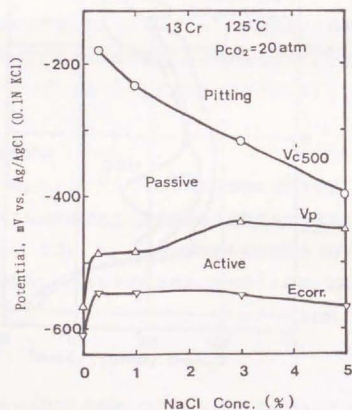


図17 13Cr鋼の特性電位に及ぼすNaClの影響 (125°C、CO₂ = 2.0気圧)

の領域を示している。本研究では孔食電位を電流値が $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ をはじめて越える電位として定めた。NaCl濃度が低ければ不働態領域は広く、NaCl濃度の増加とともに、その領域はせばまる。

3%NaCl溶液中における各特性電位 (E_c 、 V_p 、 V_c') の温度依存性を図18に示した。各特性電位は温度の上昇とともに卑方向に移行する。図中の●印は分極曲線で電流密度が $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ になる電位 ($V_i = 100$) を示している。150°Cではすでに E_c (V_i) 付近で $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ に達している。すなわち、150°C、3%NaCl溶液中での13Cr鋼の腐食速度は比較的大きいと言える。このことは150°C、9.6時間〔22〕の浸漬試験で0.5mm/yを越える腐食度を得られていることから裏付けられる。温度と塩化物イオン濃度の上昇は、いずれも不働態を不安定にする。

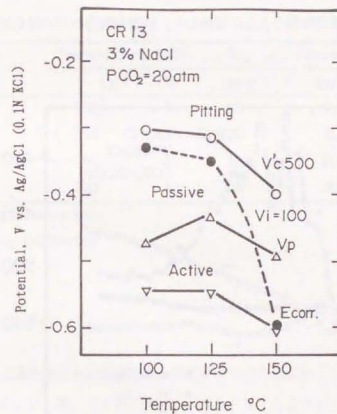


図18 13Cr鋼の特性電位に及ぼす温度の影響 (3%NaCl)

4. 3. 2. 2 13Cr鋼の腐食電位と腐食速度

150℃、2.0気圧CO₂、3%NaCl環境中における13Cr鋼の腐食電位と腐食速度の変化を図19に示す。酸素の共存の影響もあわせて示した。腐食速度はμオ(Ω⁻¹)で示した。10⁻²Ω⁻¹は0.1mm/yに相当する。

酸素が存在すると浸漬直後のE_cは酸素無しの場合に比べて、ずっと貴であるが、速やかに卑方向にシフトし、やがて活性態に近い-5.20mV付近になる。浸漬開始後100時間までの腐食速度は酸素無しの時より小さいが、その後、急激に増加する。この増加は不働態皮膜破壊による食孔の発生、成長によるものである。この条件での腐食速度は0.23mm/yである。

酸素が無い場合のE_cは-5.00mV付近にあり、浸漬開始後、卑方向にシフトし、-5.50mV付近に落ち着く。図16に示したように、この電位は活性態に相当する。浸漬初期の低腐食速度は試験前に大気中で生成した酸化皮膜の存在によるものである。この皮膜は短時間のうちに破壊され、13Cr鋼は活性態溶解する。本研究の結果では500時間までの試験では腐食速度は時間とともに増加した。試験期間内の平均腐食速度は0.6

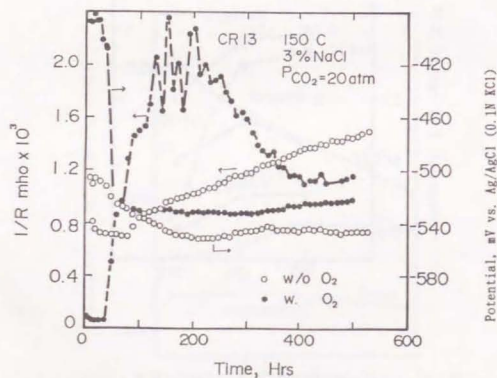


図19 13Cr鋼の腐食電位と腐食速度の経時変化 (CO₂ = 2.0気圧)

mm/yであった。交流モニタリング法で求めた値は浸漬法の結果と概ね等しい。

酸素無しのCO₂-NaCl溶液中では13Cr鋼のE_cは活性態にあり、孔食電位には至らないので、不働態皮膜破壊機構による腐食は生じないといえる。500時間の試験で重量減少法で求めた13Cr鋼の100℃あるいは150℃、CO₂-3%NaCl溶液中での腐食速度を表4に示す。酸素無しの条件では孔食は認められない。最も腐食速度が大きかったのは酸素無しの150℃、3%NaCl溶液中であった。1%NaCl溶液中では3%溶液の約1/3の腐食速度である。100℃、3%NaCl溶液中での腐食速度が最も小さい。微量でも酸素があると孔食を生じる。このことは室温溶液中で13Cr鋼に食孔が発生することからも、十分考えられる。なお、酸素があると腐食速度は低下する。酸素の有無により腐食形態は異なり、腐食速度は均一腐食の観点からは酸素無しの場合の方が大きい、最大侵食深さの観点からは食孔のできる酸素有りの場合の方が大きい。

表4 13Cr鋼の高温NaCl溶液中浸漬試験結果 (500時間試験)

Run No.	Temperature NaCl		CO ₂	Corrosion rate	O ₂		Form
	(°C)	(%)			(atm)	(g/m ² hr)	
1	150	3	20	0.60	No	U	
2	150	3	20	0.23	Yes	P	
3	150	1	20	0.23	No	U	
4	100	3	20	0.02	No	U	

U: Uniform Corrosion

P: Pitting corrosion

4. 3. 2. 3 高合金の塩化物無しの溶液中での分極挙動に及ぼすH₂Sの影響

二相系ステンレス鋼、42Ni合金および52Ni合金の150℃、CO₂ (1.0気圧) - 0.05MNa₂SO₄溶液中の分極曲線を図20に示す。100~200℃の温度域で不働態領域が観察された。200℃までのH₂Sを含ませ3%NaCl溶液中でこれらの材料は重量減少を示さない〔21〕。二相系ステンレス鋼の150℃、0.05MNa₂SO₄溶液中の分極曲線に及ぼすCO₂、H₂Sの影響を図21に示す。

H₂Sがあると不働態領域での電流密度が高いが、これはH₂Sの酸化によるものである(23)。したがって、塩化物イオンがなければCO₂、H₂Sはこれらの高合金の腐食特性に影響を与えない。

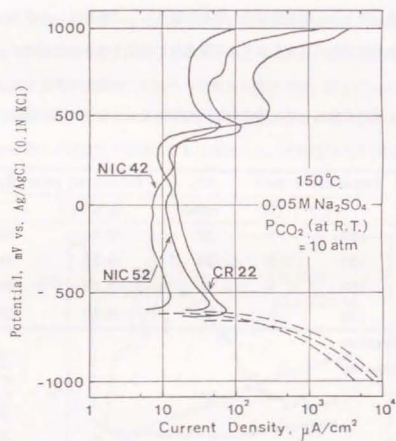


図20 二相系ステンレス鋼、42Ni合金、52Ni合金の0.05 MNa₂SO₄溶液中での分極曲線

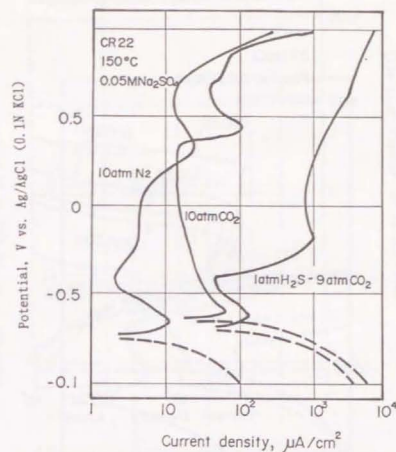


図21 0.05 M Na₂SO₄溶液中での分極曲線におよぼすCO₂とH₂Sの影響

4. 3. 2. 4 高合金の孔食電位に及ぼすH₂Sの影響

13Cr鋼、二相系ステンレス鋼、42Ni合金、52Ni合金および304鋼の150°C、CO₂(10気圧)-3%NaCl溶液中の分極曲線を図22に示す。塩化物イオンがあると、これらの高合金はいずれも孔食電位を示すが、高合金化材料程、貴な孔食電位を示す。3%NaCl溶液中の分極曲線におよぼすCO₂、H₂Sの影響を図23に示す。孔食電位が認められるが、CO₂は孔食電位にあまり影響を及ぼさない。一方、H₂Sは孔食電位を卑方向に移行する。この環境ではH₂Sの酸化に起因する電流値の増加は孔食電位の測定に影響しない。二相系ステンレス鋼、42Ni合金、52Ni合金の耐孔食性におよぼすH₂Sの影響は顕著である。二相系ステンレス鋼のカソード電流密度はCO₂および/またはH₂Sがあると大きくなる。アノード溶解速度も大きくなる。塩化物イオン、H₂S共存下での13Cr鋼、二相系ステンレス鋼、42Ni合金、52Ni合金および304鋼の分極曲線を図24に示す。塩化物環境にH₂Sが含まれると、いずれの高合金の孔食電位も卑方向になる。すなわち、塩化物イオンとH₂Sの共存は不働態皮膜の安定性を阻害する。

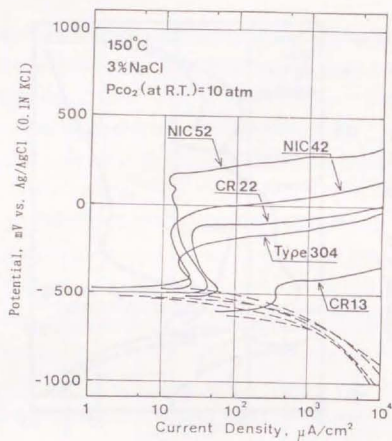


図22 CO₂ 雰囲気中のNaCl溶液中における13Cr鋼、304鋼、二相系ステンレス鋼、42Ni合金、52Ni合金の分極曲線

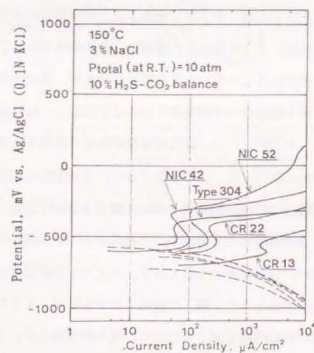


図23 3%NaCl溶液中での13Cr鋼、304鋼、二相系ステンレス鋼、42Ni合金、52Ni合金の分極曲線におよぼすCO₂とH₂Sの影響

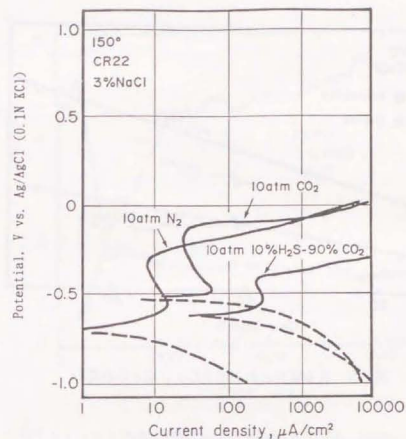


図24 3%NaCl溶液中での二相系ステンレス鋼の分極曲線に及ぼすCO₂とH₂Sの影響

高温CO₂、H₂S、NaCl環境における孔食電位に及ぼすCr、Moの影響を図25に示す。指数〔Cr%+Mo%〕は孔食電位と、室温の場合と同様〔8、24〕、良い相関がある。オーステナイト系高合金の孔食電位はH₂Sの有無で異なるものの、いずれの場合も指数に対して直線の関係にある。22Cr系と25Cr系の二相系ステンレス鋼はオーステナイト系高合金より卑な電位を示した。これは二相系ステンレス鋼の不均一組織によるものであろう。Cr、Moの添加はCO₂、H₂S、NaCl環境でも耐食性に効果的である。

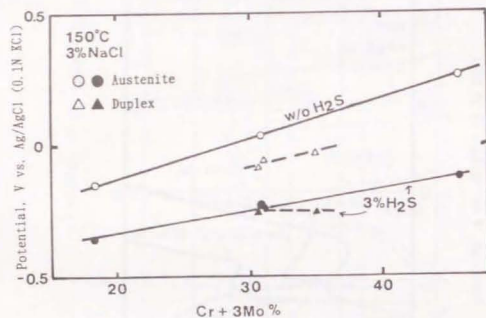


図25 孔食電位におよぼすCr、Moの効果

4. 3. 2. 5 二相系ステンレス鋼の腐食速度と腐食電位

150°C、CO₂ (10気圧) - 3%NaCl溶液中の腐食速度と腐食電位を図26に示す。腐食電位は浸漬直後-360mV付近にあり、その後、50時間程度に亘り、卑方向にシフトし、最終的に-480mV付近の活性態電位に落ち着く。このことから、二相系ステンレス鋼はこの環境では孔食電位に達しないと考えられる。ほかに、貴な酸化/還元系がないことを考慮すれば、42Ni合金、52Ni合金も同じ挙動をとるものと思われる。腐食速度は50時間から600時間におわたって増加し続けている。腐食速度が増加しはじめた時刻は腐食電位が卑方向に移行した時と一致している。このことは大気生成皮膜が健全な間、腐食の進行を抑制していたことを示しており、皮膜破壊後、活性態溶解がはじまっている。交流モニタリングによる腐食速度は0.05mm/y以下であり、浸漬試験結果では0.005mm/yであった。このように、二相系ステンレス鋼は油井環境で良い耐食性を示し、H₂Sや酸素がなければ孔食も生じないと判断できる。

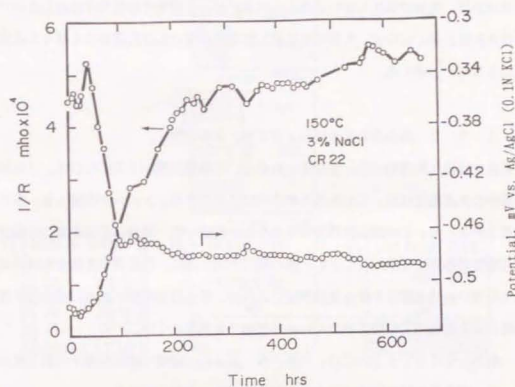


図26 二相系ステンレス鋼の腐食電位と腐食速度の経時変化 (CO₂ = 2.0気圧)

4. 3. 3 考察

4. 3. 3. 1 13Cr鋼の耐食性

CO₂は高温での13Cr鋼上でのカソード反応を加速する。同じようなCO₂による加速は室温の炭素鋼でも認められている〔25〕。CO₂のある環境でのアノード溶解速度は13Cr鋼のほうが炭素鋼よりはるかに低いので、耐食的である。13Cr鋼のアノード溶解速度は温度とともに増加するので、高温CO₂環境での13Cr鋼の耐食性はあまり期待できない。

13Cr鋼の不働態皮膜は高温で不安定になり、とくに、塩化物イオンがあると顕著である。13Cr鋼は高温になり、かつ、塩化物イオンが数%あるとかなり腐食する〔22〕。分極曲線の測定からわかるように、塩化物イオンとCO₂がアノード溶解を促進するためである。13Cr鋼の孔食に対する微量酸素の影響を確認するため、600時間に亘る浸漬試験を脱気、曝気条件で実施した。明らかに酸素がある場合には食孔の発生が認め

られたが、十分脱気した条件では食孔は発生しなかった。高温での電位測定から明らか
様に酸素がない環境での13Cr鋼は活性態にある。酸化剤等によりE_cが孔食電位を越
えなければ、孔食は発生しないと考えられる。H₂S環境では酸素は存在しないので、電
位はそれほど高にならず、大気中で生成した皮膜がなければ孔食電位を越えて孔食をおこ
すことはないと考ええる。

4. 3. 3. 2 高合金の腐食におよぼすH₂Sの役割

高温では塩化物環境にH₂Sが含まれると、不働態皮膜が不安定になる。3%NaCl
溶液中の孔食電位はH₂Sがあると卑方向にシフトする。アノード溶解もH₂Sによっ
て加速される。H₂Sが塩化物環境中にあると、孔食、均一腐食、SSCCなどの腐食を起こ
す可能性がある。しかし、13Cr鋼の場合と同じ様に、孔食電位を越えなければ孔食は
発生しない。腐食電位や腐食度の測定によれば、E_cは活性態にある。高合金の皮膜破壊
機構による孔食発生は酸化剤のない油井環境では考えにくい。

一般に、200℃までのCO₂-H₂S-NaCl環境での活性態での腐食度は低い。
従って、高合金は油井環境では十分な耐食性があると考えられる。

4. 3. 3. 3 合金元素の効果

高合金鋼の耐食性にはCr、Moの添加が効果的であり、添加することによりH₂Sを
含む環境での孔食電位は貴化し、活性態溶解量も低下する。

4. 3. 3. 4 各種油井管の使用限界

本研究及びその他の一連の研究〔22、24、26~28〕の結果、各種油井管の使用
限界として図28、29を得た。図28は材料別にCO₂とH₂Sの使用限界分圧を示し
たものである。図中に斜線で示した部分が使用可能領域である。使用限界温度、硬さ制限
は図中に記した。CO₂分圧が2気圧以下であれば炭素鋼、低合金鋼の使用が可能である
が、それ以上では温度、H₂S分圧により、13Cr鋼、二相ステンレス鋼、高ニッケ
ル合金鋼を使い分ける必要がある。高ニッケル合金鋼ではニッケル含有量が多いほど使用
可能限界温度が高い。図29はCO₂、NaClの存在下での材料選定について、H₂S
分圧、温度に着目してまとめたものである。低H₂S分圧域では13Cr鋼、二相ステ
ンレス鋼が、高H₂S分圧域では高ニッケル合金鋼が使用可能である。

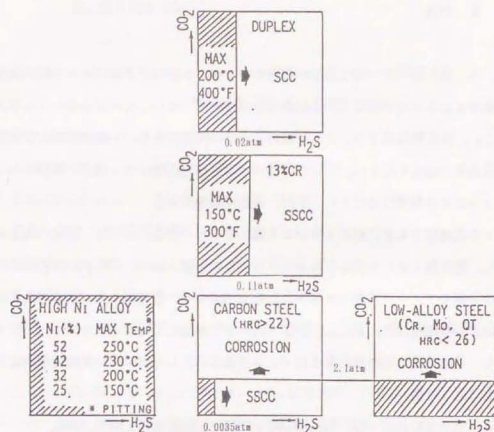


図28 各種油井管の使用限界(斜線領域で使用可能)

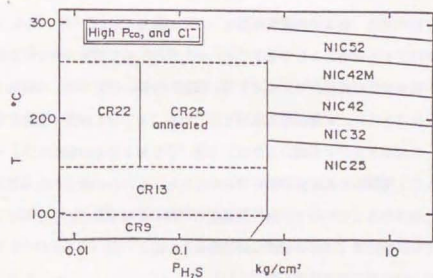


図29 温度、H₂S分圧条件に着目した適正材料、××M : 高Mo入り
CR×× : Cr%
NIC×× : Ni%

4. 3. 4 小括

- 1) H_2S 、塩化物イオンを含まない環境での13Cr鋼の炭素鋼に比べて低い腐食度は不働態によるものではなく、活性態での溶解速度が低いことによるものである。
- 2) CO_2 、塩化物環境での13Cr鋼のE_cは活性態にあり、不働態皮膜破壊機構による孔食発生は考えにくい。13Cr鋼の不働態は塩化物イオン濃度に影響され、濃度とともにその領域はせばまり、また、電流値も増大する。
- 3) E_cが活性態である二相系ステンレス鋼、42Ni合金、52Ni合金の腐食挙動に対し、塩化物イオンが共存しなければ H_2S は影響しない。 CO_2 、 H_2S の存在は高合金鋼のアノード溶解とカソード反応を加速する。塩化物イオンがあるとこれらの合金の孔食電位は H_2S により影響され、その濃度とともに卑方向にシフトする。しかし、孔食電位は活性態にあるE_cには至らない。したがって、皮膜破壊機構による孔食は起こり難い。
- 5) Cr、Moは $CO_2-H_2S-NaCl$ 環境での耐孔食性に有効である。

4. 4 結言

CO_2 、 H_2S あるいは $NaCl$ により、環境の苛酷化がすすむ新規開発油田、ガス田にむけての新規材料の開発、腐食挙動解明を試み、以下の結論を得た。

- 1) 微量 H_2S が存在する環境用として22Cr-5、5Ni系二相系ステンレス鋼を開発した。その腐食特性は成分、フェライト率、機械的性質に依存する。冷間加工は特性に悪影響を及ぼさない。本鋼は深部油田で用いても、475℃脆性の懸念はない。
- 2) 13Cr鋼、二相系ステンレス鋼、42Ni合金、52Ni合金の高温 $CO_2-H_2S-NaCl$ 環境中での腐食挙動を明らかにした。これらの合金の油井環境での耐食性は酸化剤が存在しないので、活性態領域での低い溶解速度によるものである。
- 3) 200℃までの試験結果では高合金鋼は局部腐食の心配なく用いることができる。
- 4) 油井管用材料の使用選定環境基準を明らかにした。

第4章の引用文献

- 1) M.Watkins et al.,: J.Petroleum Technology, 28, 698 (1976)
- 2) S.O.Bernhardson et al.,: Corrosion'80, #14, NACE (1980)
- 3) G.Herbsleb et al.,: Corrosion, 36, 611 (1980)
- 4) J.Kolts et al.,: Corrosion'81, #99, NACE (1980)
- 5) J.Oredsson et al.,: ibid., #126, NACE (1982)
- 6) 谷村 昌幸: 日本鋼管技報, No.110, p.13 (1985)
- 7) Z.Szkłarska Smialowska: Corrosion, 27, 23 (1971)
- 8) G.Herbsleb et al.,: Corrosion, 36, 611 (1980)
- 9) 酒井 潤一 他: 第32回腐食防食討論会予稿集, p.231、腐食防食協会(1985)
- 10) W.H.Richardson et al.,: Br.Corr.J., 14, 167 (1979)
- 11) S.O.Bernhardson et al.,: Corrosion'81, #124, NACE (1981)
- 12) 三沢 俊平 他: 日本金属学会第88回講演大会予稿集, 268 (1981)
- 13) J.W.Flowers et al.,: Corrosion, 19, 186t (1963)
- 14) G.C.Bodine Jr. et al.,: Corrosion'77, #137, NACE (1977)
- 15) 滝沢 貴久男 他: 鉄と鋼, 65, 617 (1979)
- 16) 小若 正倫 他: 防食技術, 30, 128 (1981)
- 17) 滝沢 貴久男 他: 鉄と鋼, 67, 353 (1981)
- 18) S.Nordin: Corrosion'80, #96, NACE (1980)
- 19) 田村 今男 他: 日本金属学会誌, 40, 353 (1976)
- 20) H.D.Solomon et al.,: ASTM STP 672, 430 (1979)
- 21) S.Haruyama et al.,: ASTM STP 727, 167 (1981)
- 22) Jun-ichi Sakai et al.,: Corrosion'83, #55, NACE (1983)
- 23) 正村 克身 他: 防食技術, 34, 107 (1985)
- 24) Jun-ichi Sakai et al.,: Corrosion'85, #233, NACE (1985)
- 25) K.Masamura et al.,: Trans. ISIJ, 23, 676 (1983)
- 26) Jun-ichi Sakai et al.,: Corrosion'84, #207, NACE (1984)
- 27) Jun-ichi Sakai et al.,: Corrosion'89, #13, NACE (1989)

第 5 章

ラインバイブ環境用材料としての
二相系ステンレス鋼の
使用限界の明確化

第5章 ラインパイプ環境用材料としての 二相系ステンレス鋼の 使用限界の明確化

5・1 緒言

油井環境が深部化し、高温、高圧の CO_2 、 H_2S あるいは NaCl を含むようになるに伴い、油井管の下流に位置するラインパイプ環境も苛酷になってきた。油井管が耐食性と強度を求められるのに対し、ラインパイプの場合には耐食性に加えて溶接性および溶接部の各種特性に優れることが重要な要素である。もちろん、強度も重要な因子ではあるが油井管程ではない。また、開発地域が海洋上や寒冷地をも対象にするようになり、立地条件などからインヒビター使用や井戸元での脱水、脱硫処理に代わり、高耐食材料が使われるようになってきた〔1～5〕。ラインパイプは油井管と異なり、使用中で引き上げることなく、半ば、恒久的に使用する。温度も油井より低下し、通常 100°C 以下が多い。このことは結露の可能性が高まり、油井管の高温条件とは別の意味で腐食環境が苛酷となる。また、流体の圧力の低下および多くの油井からの流体を集中させることにより、大容量の輸送ラインとなる。ラインパイプ内部での流速はかなり速いが、油、ガス、水分、各種の炭化水素コンデンサートなどがどのような状態で流れているか、定かではない。とくに、油性の炭化水素コンデンサートがどのような挙動をとるかは材料毎の使用環境を限定するうえで興味ある問題である。海底パイプラインの場合には石油の漏洩が即、大規模の海洋汚染につながるので、僅かの腐食すらゆるぎない。最大の懸念は塩化物一硫化物水溶液による孔食、隙間腐食および応力腐食割れである。さらには、溶接施工にともなう鋭敏化による粒界腐食も重要な課題である。ラインパイプは一ラインで多量の油、ガスの輸送をすべく、油井管に比べ大径のパイプが用いられる。そのため、製造方法も継ぎ目無管だけでなく、大径製造が容易な溶接管が用いられる。工場製造時のシーム溶接は比較的管理された状況でなされるが、一ラインで数千か所（ $6\sim 12\text{m}$ 毎）にもおよぶ現地突き合わせ円周溶接は品質管理、施工期間短縮などの観点から厳しい要求がなされている。

油・ガスの生産ラインの概要を図1〔6〕に示す。生産された油・ガスは生産井（Production Well）から井戸元のクリスマスツリーを経て、ギャザリングラインを経由し、

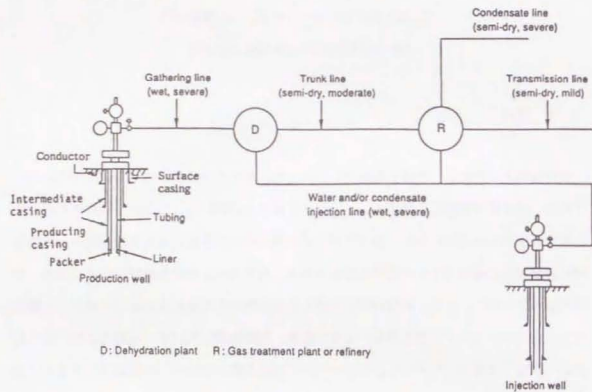


図1 油・ガスの生産ラインの概要

脱水処理プラント (D) に至る。ギャザリングラインは温度、圧力、ガス成分、塩類、水分等の腐食条件が厳しい。その後、トランクライン、コンデンサイトライン、トランスミッションラインと腐食条件は逐次変化する。本研究では主にギャザリングラインを対象としている。

耐食性ラインパイプに求められる特性を候補材料別に表1に定性的に示した。なお、炭素鋼+インヒビターの組み合わせによる防食対策はラインの腐食環境の複雑化、長距離化に伴い経済的に不利となった。マルテンサイト系13Cr鋼は溶接が困難であるので候補材料からははずれる。オーステナイト系316Lステンレス鋼は耐SSC性に劣るので、スイッチ環境あるいは極めてマイルドなサワー環境に限定される。強度も劣るので同じ環境圧力に対し、厚肉化が必要な点からも不利である。二相系ステンレス鋼は耐H₂S-SSC性にやや劣るものの、総合的には良い特性が期待される。高Ni含有オーステナイト合金は多くの特性で技術的に優れるが、経済性の点で不利である。高強度炭素鋼などとのクラッドも考えられるが、これも製造コストなどの点から不利である。

表1 耐食性ラインパイプ候補材料の特性

特性	13Cr	316LSS	二相系SS	高合金
降伏応力、 (MPa)	350~ 400	200	450~ 500	200~ 300
溶接性	×	○	○	○
耐CO ₂ 均一腐食性	○	○	◎	◎
耐Cl ⁻ 孔食性	△	○	◎	◎
耐Cl ⁻ SCC性	○	△	○	◎
耐H ₂ S-SSC性	△	×	△	◎
概略組成 Cr (%)	13	18	22	22
Ni (%)	—	12	5	42
Mo (%)	—	2	3	3
技術的総合評価	×	△	○	◎

評価 : 良好 ◎>○>△>× 不十分

耐食性、強度の優れる二相系ステンレス鋼は有力な候補材料であるが、溶接入熱による組織変化が大きいので、この点を加味した材料設計、溶接条件の選定をおこない、工業材料として仕上げる必要がある〔7~11〕。なお、これらの材料は最適なものを選択、製造することが必須であるので、その耐食性や機械的特性などの複合特性を十分把握する必要がある。

二相系ステンレス鋼の使用上の問題点のひとつは使用可能限界H₂S濃度が低いこと〔7、12~15〕、その限界濃度の明確化である。この限界は耐SSC性、耐局部腐食性、複雑な使用環境条件などに依存する。

本研究はラインパイプ環境を対象として、二相系ステンレス鋼の現地溶接部の特性、耐局部腐食性の解明、及び実環境を模擬した実管試験による腐食実態の把握とこれらを総合的に考慮した時のH₂S分圧、負荷応力および温度に着目した使用限界の明確化を目的とした。

5. 2 局部腐食発生条件

5. 2. 1 実験方法

5. 2. 1. 1 供試材

試験には何種類かの工場生産の22Cr-5.5Ni系二相系ステンレス鋼を用いた。これらは1050℃、水冷の溶体化処理をして供試した。 $\sigma_{0.2}$ は50~60kgf/cm²である。溶接材料の選定には13種類の試作溶接棒をもちいた。基本成分系は24.5Cr-7Ni-3Mo-0.15Nであり、それぞれの組成はつぎの範囲で変化させ検討した—Ni:5~13%、

Mo:0~8%、

N:0~0.2%。

溶接は実際に用いられる多層盛りTIG溶接法とした。溶接部の耐SCC性の評価にはTIG溶接継手と熱影響部(HAZ)再現熱サイクル付与材を用いた。TIG溶接条件は以下の通りである—板厚:14mm、

溶接条件:9層、17パス、Arシールド、

入熱量:20kJ/cm以下。

再現HAZ試験片はGleeble試験機を用い、SAW法によるシーム溶接を模擬し、30kJ/cmの1回の熱履歴を付与した。

5. 2. 1. 2 試験方法

1) 孔食試験

耐孔食性は第4章で述べたJIS G0578に定める塩化第2鉄溶液浸漬試験法に加えH₂Sを含む塩化物溶液中での孔食電位(V_c 及び V_c')により評価した。油井管の場合と異なり、ラインパイプ環境の場合は地上のポンプステーションなどでの空気のリークの可能性も皆無ではなく、若干環境の酸性が高まることも考えられる。浸漬試験には#220湿式研磨した50×40×3mmの試験片を用いた。浸漬試験は30~70℃で24時間実施した。 V_c' は20mV/minの動電位法で測定した。それぞれの孔食電位は100 μ A/cm²に達した電位とした。試験電極はエポキシ樹脂に埋め込み、#500まで研磨した後隙間腐食防止のため硝酸中で不動態化させ、さらに、試験直前に中央部の

み#500にて再研磨して、試験に供した。孔食電位測定にあつたでの溶液条件は下記の範囲で変化させた。

pH—1、2、4(HCl添加)および無調整

温度—40、60、80℃

NaCl—5、6.5、20%

H₂S分圧—0、0.01、0.1、1気圧

2) SCC試験

平行部3mmφ×2.5mm1の引っ張り型試験片を用い、定荷重型引張試験(UCL)にて実施した。環境は酢酸にてpH4に調整した5%NaCl溶液とした。さらに、

H₂S分圧—0.02~16気圧

CO₂分圧—10または15気圧

温度—40、60、90℃

負荷応力—0.6~1.0 $\sigma_{0.2}$

の範囲で変化させた。340時間の試験時間の経過時に、破断/非破断の判定をした。

5. 2. 2 結果および考察

5. 2. 2. 1 耐孔食性におよぼす環境因子の影響

溶体化処理した二相系ステンレス鋼のFeCl₃溶液中における腐食度は温度とともに対数的に増加し、孔食発生臨界温度(CTP)は図2に示すように、30~40℃付近にある。FeCl₃溶液中と同じpH、塩化物イオン濃度条件である6.5%NaCl溶液中で得られた V_c' を図3に実線で示す。 V_c' は30~50℃の範囲で温度の上昇とともに急激に卑方向に移行し60℃以上で概ね一定値となる。FeCl₃溶液中における二相系ステンレス鋼のE_cは約0.5V(SCE)であるので、図3において V_c' がE_cより貴になる温度は30~40℃の間にあり、動電位法と浸漬法によるCPTは良く一致している。定電位法でもとめた孔食電位、 V_c を図3に破線で示した。 V_c と V_c' とで0.1~0.2V程の差はあるものの、CPTの点では概ね同一と判断できる。これらのことから V_c' およびCPTは一定の環境での耐孔食性を判定するに十分有効であるといえる。

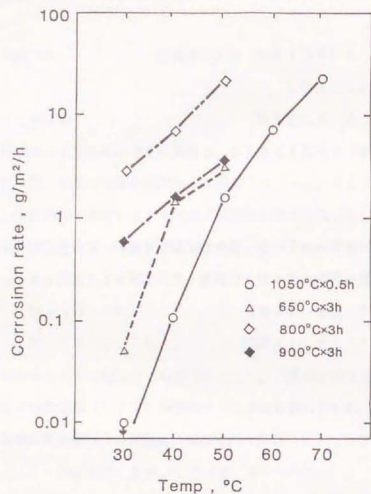


図2 溶体化及び熱履歴を付与した二相系ステンレス鋼の FeCl₃ 溶液中における腐食速度 (○: 溶体化材)

各温度における $V_{c'}$ におよぼす塩化物イオン濃度および pH の影響を図4に示す。 $V_{c'}$ は低温側では温度の低下とともに急激に貴化するが、高温側ではあまり温度に依存しない。 $V_{c'}$ の pH 依存性は 50°C 以下でのみ認められる。pH の上昇は $V_{c'}$ を貴方向に、塩化物イオンの増加は卑方向に移行させる。20% NaCl 溶液中における $V_{c'}$ におよぼす pH と温度の効果を図5に示した。 $V_{c'}$ は 40°C でやや貴で、60、80°C で同一であるが、いずれの温度でもあまり pH には依存しない。また、 $V_{c'}$ が一定になる温度は pH に関係なく 40~60°C の間にある。 $V_{c'}$ は pH と関係なく一定であるが、 E_c は水素発生電位、 $2H^+ + 2e = H_2$ 、0.48V (SCE) に近い値をとる。耐孔食性は E_c と $V_{c'}$ の差であらわせるので、 $V_{c'}$ が pH に依存しなくても、高 pH 溶液中ほど孔食は発生しにくいといえる。

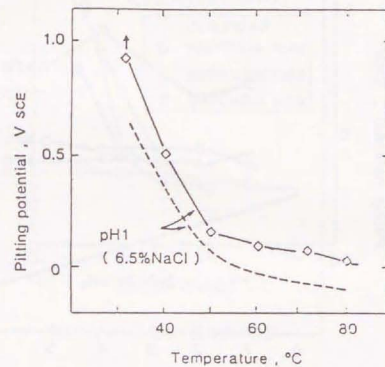


図3 6.5% NaCl、pH1 溶液中における V_c (破線)、 $V_{c'}$ (実線)

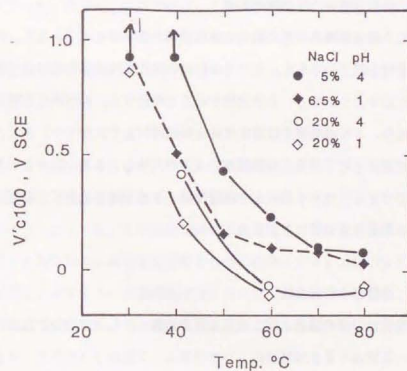


図4 $V_{c'}$ におよぼす pH、NaCl 濃度の影響

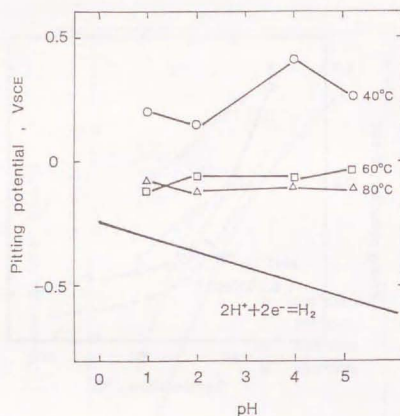


図5 20% NaCl 溶液中における V_c' に及ぼす温度、pH の影響

5. 2. 2. 2 耐孔食性への析出物の影響

熱履歴にともなう炭素化合物や σ 相の析出は耐孔食性を低下させる [16]。熱履歴を与えた材料の耐孔食性を図2に示した。これらの材料の耐孔食性が溶体化材より劣るのが明確である。図6に示すように V_c' も析出物があると卑化する。析出物の影響は30~40℃で顕著であり、より高温側では溶体化材と熱処理材とで大差ない。すなわち、FeCl₃ 溶液浸漬法では50℃でも熱履歴による析出物による差が認められたのに、NaCl 溶液中での V_c' は50℃以上で熱履歴による差は認められず、両方で析出物の耐孔食性に与える影響の感受性に差がある。

5. 2. 2. 3 溶接部の耐孔食性

溶接部の耐孔食性は母材の場合と同じように孔食指数、P.I. (Pitting Indx)

$$P.I. = Cr + 3Mo + 16N$$

に依存し、P.I. の大きいほど良い。しかし、一定の耐孔食性を得るためのP.I. は約40と母材の場合 [11, 17] よりやや大きい。溶接部の場合はP.I. が大きいほど良いわけ

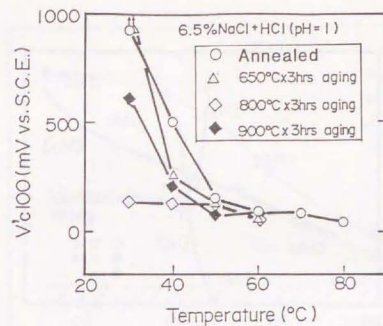


図6 V_c' に及ぼす析出物の影響

はなく、例えば50以上になると相対的に耐孔食性の劣るHAZが腐食するようになり、溶接部、母材の全体を考えた場合、P.I. の最適値が存在する。溶接部の耐孔食性もやはりフェライト率に依存し、最適値が存在する。耐孔食性におよぼすP.I. とフェライト率の関係を図7に示した。図中の三つの実線は、それぞれ、Ni、Mo、Nの含有量のみを変えたときのP.I. とフェライト率の変化傾向を示す。靱性や耐孔食性の観点から溶接部の組成は、図中の○印の範囲に対応する、P.I. = 40、フェライト率 = 3.0~6.5%に制御する必要がある。

5. 2. 2. 4 H₂Sを含む(サワー)環境での耐孔食性

サワー環境中で不働態化状態にある高合金のE_{st}が約-0.3V (SCE) 付近にあり、概ね $2H^+ + S + 2e^- = H_2S$ の反応の酸化還元電位 (-0.34V, SCE) に近いと報告 [18] されている。本研究で対象とした二相系ステンレス鋼のpH4のサワー環境でのE_cは図8に示すように浸漬開始後貴方向に移行し、約30分後に-0.45~-0.5V付近で安定する。この値はpH4環境での水素発生電位 ($2H^+ + 2e^- = H_2$, -0.48V (SCE)) に近く、不働態でなく活性態にあるといえる。pH4の溶液中におけるE_cおよび V_c' のH₂S分圧依存性を図9に示す。図から明らかのように、 V_c' は40℃~60℃で急激に変化し高温側では一定になる。この傾向はH₂S無し

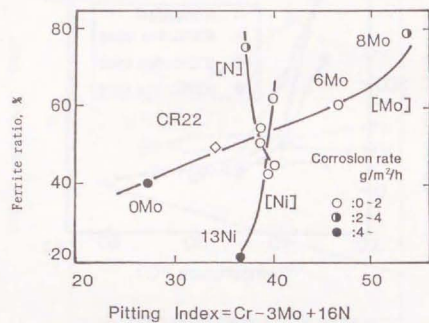


図7 溶接部の耐孔食性に及ぼすP.I.とフェライト率の影響
(FeCl_3 溶液中 30°C 、24 hr)

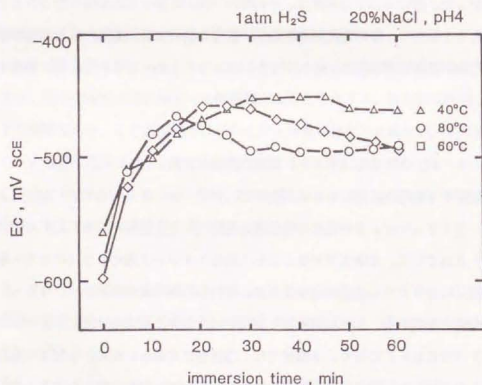


図8 H_2S 雰囲気下での E_c の経時変化

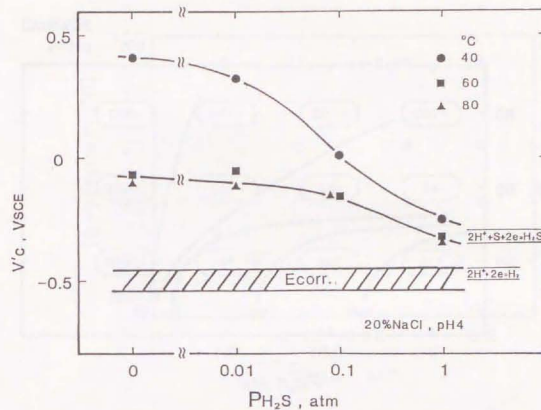


図9 E_c 、 V_c' に及ぼす H_2S 分圧の影響

場合と同一である。 V_c' に与える H_2S 分圧の影響は 0.1 気圧では無視できるほど小さいが、より高濃度になると V_c' は次第に卑化する。 H_2S による耐孔食性の劣化は高温側よりも 40°C で顕著である。 V_c' および E_R (再不動態化電位) がある H_2S 分圧を越えると急激に卑化することは、19Cr鋼、25Cr鋼を対象とした Uesugi ら〔18〕によっても報告されている。彼らはこの臨界 H_2S 分圧は Cl^- 濃度の上昇とともに低下するとしている。二相系ステンレス鋼の H_2S 濃度と温度を両軸にした等 V_c' 図を図10に示す。この条件における E_c は全て約 -0.5V であり、常に V_c' より卑な電位にある。このことからこの環境では活性態 (但し、腐食度は小さい) にあり、孔食は起こりそうにないと判断できる。長期間における E_c (自然浸漬電位) の変動を考慮すれば、 V_c' と E_c の差が大きいほど孔食に対する安全性が高いといえる。

5. 2. 2. 5 サワー環境での耐 SCC 性

(1) 溶体化材

図11、12はそれぞれ荷重応力 = $1.0\sigma_{0.2}$ および $0.8\sigma_{0.2}$ の条件での試験温

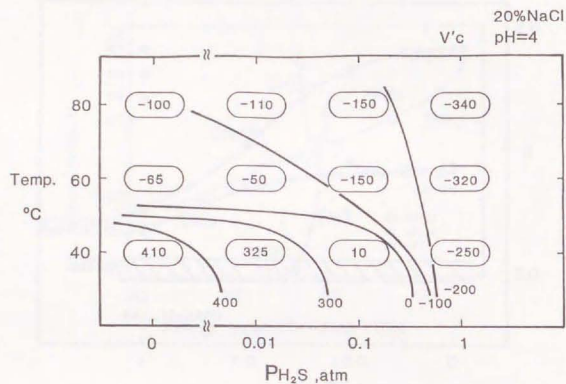


図10 Vc' (mV) に及ぼす温度、H₂S分圧の影響 (E_c = -500mV)

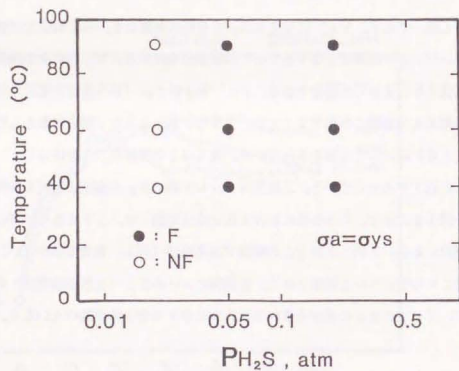


図11 溶体化二相系ステンレス鋼の耐SCC性に及ぼす温度H₂S分圧の影響

($\sigma_a = \sigma_{0.2}$ 、5%NaCl、pH=4、CO₂ = 1.5気圧)

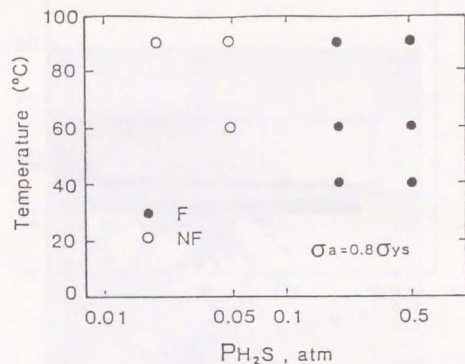
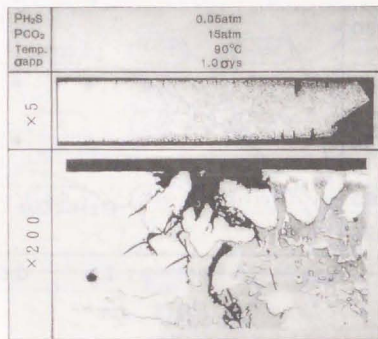


図12 溶体化二相系ステンレス鋼の耐SCC性に及ぼす温度H₂S分圧の影響

($\sigma_a = 0.8 \sigma_{0.2}$ 、5%NaCl、pH4、CO₂ = 10気圧)

度、H₂S濃度を変化させた時のSCC試験結果である。●は試験期間中に破断したことを意味し、○は340時間の試験で破断しなかったことを示している。試験温度は結果には影響せず、破断の臨界H₂S濃度は負荷応力が低いほど高くなる。1.0 $\sigma_{0.2}$ まで負荷した時の臨界H₂S濃度は0.02気圧であり、これは他の研究〔7、19、20〕ともよく一致している。割れは主にフェライトで発生し、一定の深さまでフェライト相を通った。割れ起点部ではフェライト相の優先溶解が認められる。この様子を写真1に示す。き裂の発生・進展とフェライト相の優先溶解の時間的因果関係は定かでない。なお、1.0気圧H₂S、低負荷応力の条件では、試験片の全面にわたり軽度(数 $\mu\text{m}/340\text{hr}$)のフェライト相のみの優先溶解のみが観察された。



100 μm

写真1 定荷重SCCにおけるき裂の例、フェライト相での溶解およびき裂進展
(H₂S分圧: 0.05気圧、CO₂分圧: 15気圧、 $\sigma_a = \sigma_{0.2}$ 、90°C)

(2) HAZおよび溶接部

再現HAZ材とTIG溶接材のSCC結果をそれぞれ図13、14示す。再現HAZ材の割れはフェライト相からスタートし、フェライトから変態した細かいオーステナイト相に沿って進んでいる。実際の溶接材の場合は割れは母材部あるいはHAZ部からスタートしており、溶接部からは割れなかった。負荷応力1.0 $\sigma_{0.2}$ の時のSCC挙動は、H₂S濃度および温度の観点から見るかぎり、母材も再現HAZ材もNi量を変えた2種類の溶接材を用いた溶接部も全く同じであった。負荷応力1.0 $\sigma_{0.2}$ の場合は全てのケースで臨界H₂S濃度は0.02気圧～0.05気圧にあった。負荷応力の減少とともに臨界H₂S濃度は増加した。図15に臨界H₂S濃度を負荷応力の関数として示した。サワー環境での割れ発生しきい応力値は約0.6 $\sigma_{0.2}$ である。

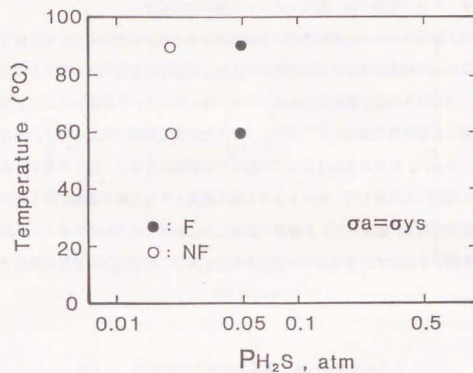


図13 再現HAZ材の耐SCC性に及ぼす温度、H₂S分圧の影響
($\sigma_a = \sigma_{0.2}$ 、5%NaCl、pH4、CO₂ = 15気圧)

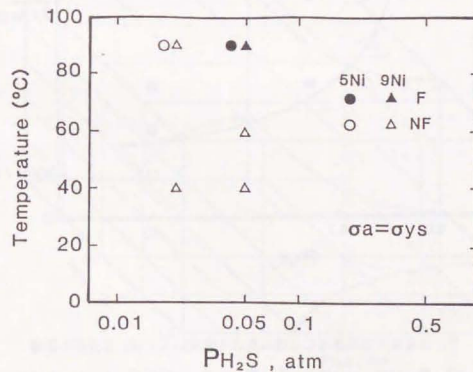


図14 TIG溶接材の耐SCC性に及ぼす温度、H₂S分圧の影響
($\sigma_a = \sigma_{0.2}$ 、5%NaCl、pH4、CO₂ = 15気圧)

5. 2. 2. 6 サワー環境での二相系ステンレス鋼の使用限界

サワー環境で二相系ステンレス鋼が遭遇する可能性のある腐食形態はSCCと孔食である〔21〕。これらの腐食の発生する可能性のある H_2S 濃度×温度領域を図16に示した。高負荷応力下ではSCCが最も起こり易く、その時の臨界 H_2S 濃度は0.02気圧である。この時、き裂の発生起点としてはフェライト相の優先溶解が考えられる。一方、負荷応力が $0.6\sigma_{a.2}$ 以下の場合にはSCCの起こる可能性は少なく、起こるとすれば、環境の変動等に起因した孔食や均一なフェライト相を優先とする溶解の進展に伴う減肉、孔食などの可能性がある。温度- H_2S 濃度-負荷応力に着目した二相系ステンレス鋼の使用限界領域を図17に示す。実環境での使用を考慮すると、局部応力の推定は困難であ

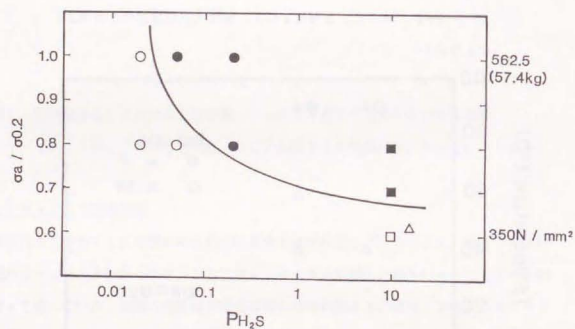


図15 H_2S 環境下での耐SCC性に及ぼす負荷応力と H_2S 分圧の影響
○、●: $CO_2 = 15$ 気圧、□、■: $CO_2 = 10$ 気圧、△: H_2S のみ

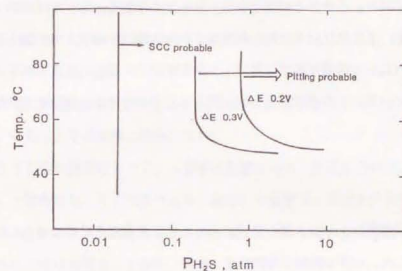


図16 耐食限界に及ぼす温度、 H_2S 分圧の影響

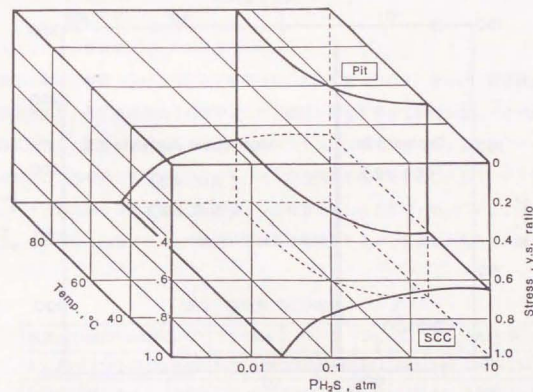


図17 耐食限界に及ぼす温度、 H_2S 分圧、負荷応力の影響

り、現地溶接による残留応力などを加味すれば、材料のパフォーマンスを与える着目すべき主たる環境因子は H_2S 分圧と判断できる。そのような観点から、ラインパイプとしては、 H_2S 分圧0.02気圧以下では二相系ステンレス鋼（一部316L鋼も使用可能と思われる）、それ以上の高濃度側では高Niオーステナイト合金（32%Ni、42%Niなど）が適している。この材料選定には、図18に示すように温度は影響しない。

5. 2. 3 小括

パイプラインへの二相系ステンレス鋼の使用にあたって、孔食とSCCに着目してその発生の可能性を検討した。以下の結論を得た。

- 1) 浸漬試験および孔食電位測定から得られた酸性塩化物溶液中でのCPTは30~40℃にある。
- 2) 温度の上昇とともに孔食電位は卑化する。pHの低下、塩化物イオン濃度の上昇は孔食電位を卑化させる。

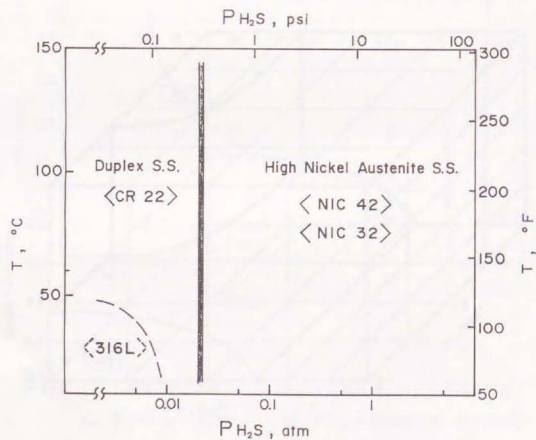


図18 ラインパイプ環境における材料選定基準

- 3) 溶接部の耐孔食性を得るには孔食指数を4.0、フェライト率を30~65%にするよう、溶接材料の成分設計をする必要がある。
- 4) サワー環境では孔食電位は卑化するが、それでも V_c' は E_c （自然浸漬電位）より貴であり、孔食が起こるは考え難い。
- 5) 孔食電位の温度依存性は H_2S の有無に係わらず、50℃以下では温度依存性が大きく、それ以上では温度に依存しない。
- 6) 耐SCC性は負荷応力と H_2S 濃度に影響される。負荷応力が $\sigma_{0.2}$ の時の臨界 H_2S 濃度は0.02気圧であり、高 H_2S 濃度（16気圧）下でのしきい負荷応力値は $\sigma_{0.2}$ の60%程度である。割れはフェライト相の優先溶解を伴う。
- 7) 耐SCC性は臨界 H_2S 分圧、温度、負荷応力の観点で母材、HAZ、溶接部の間に差はない。

5. 3 実管による模擬実環境下試験

5. 3. 1 実験方法

5. 3. 1. 1 供試材

2種類の継ぎ目無管（SMLS）と2種類のUOE溶接管（UOE）を用い、実管腐食試験を実施した。化学組成を表2に示すように、組成の影響を併せて検討した。パイプA、Cは既に開発した22Cr-5.5Ni系二相系ステンレス鋼である（Cr22）。パイプBは耐 H_2S 性の向上を目的としてCr、Moの含有量を増した25Cr系（Cr25M）、パイプDは同じ目的でCr22のMoの含有量を増した22Cr系（Cr22M）である。これらの二相系ステンレス鋼はいずれも工場製造ラインで製管したもので、継ぎ

表2 供試材の化学成分

供試材 (inOD×mmWT)	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	SAI	N
A CR22 (12 $\frac{1}{2}$ ×9.52)	0.012	0.48	0.94	0.019	0.002	5.21	23.2	2.99	0.005	0.132
B CR25M (# + #)	0.012	0.35	0.97	0.014	0.002	6.55	24.7	3.44	0.009	0.151
C CR22 (24×17.5)	0.018	0.47	0.98	0.022	0.001	5.79	22.5	3.16	0.005	0.140
D CR22M(# + #)	0.013	0.52	0.94	0.020	0.001	5.66	22.3	3.40	0.005	0.142

目無管は内面グラインディング後、酸洗仕上げとし、UOE溶接管は内面ショットブラスト後、酸洗仕上げとした。

上述供試材の短管3~4本をTIG溶接でつなぎ合わせ、長さ3600mm(継ぎ目無管)あるいは2000mm(UOE溶接管)の試験体として、実管腐食試験に供した。一部の試験体は共金のフランジにて接合し、試験に供した。円周溶接部の内表面の制御は実作業の能率に影響するので、溶接ままと溶接焼け(ヒートティント)を研削除去した2種類の状態とし、耐食性に対するヒートティントの影響もあわせて調べた。繰り返し入熱のかかる溶接部の組織制御のため、溶接棒は7%Niと9%Ni系を併用した。継ぎ目無管とUOE溶接管の円周溶接条件は以下の通りである。

	板厚, mm	層数	電流値, A	電圧, V	速度, mm/min
継ぎ目無管	9.5	5	170~240	9.0~10.7	80
UOE溶接管	17.5	10	120~200	8.0~10.0	75

5. 3. 1. 2 実管腐食試験装置

実管腐食試験装置の模式図を図19に示す。この試験のために試作したもので、所定の圧力に加圧した溶液を約0.5m/sの流速で循環できる。試験体の温度は装置全体を断熱材で覆い、電気ヒーターにて一定温度に保持した。試験体を装置に組み込んだ後、ループ内に所定量のH₂S、CO₂をそれぞれの分圧で充填し、次いで、あらかじめ窒素脱気した食塩水(6%または3%、酸素50ppb以下)を導入する手順で試験溶液環境とした。また、炭化水素コンデンセートを混入させたケースでは最終段階に炭化水素コンデンセートを導入した。溶液のH₂S、CO₂は試験期間中に減少するので、3~7日毎に溶液の分析、補充をし、H₂S、CO₂の濃度を維持した。

UOE溶接管の試験はタンク内で所定のH₂S、CO₂濃度で飽和させた試験液を連続的に30ℓ/hrの速度で循環させる方式をとった。

5. 3. 1. 3 実管腐食試験条件

実施した実管腐食試験の条件を供試体の構成とあわせて表3にまとめて示す。合計4回の試験で環境条件としての負荷応力、H₂S分圧、Cl⁻濃度、pH、炭化水素コンデンセートの有無を変化させ、それぞれの腐食およびその影響を調べた。

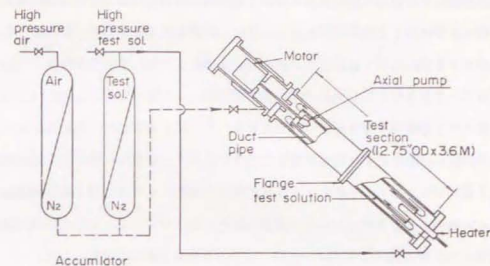


図19 実管腐食試験装置の模式図

表3 実管腐食試験の条件と供試体の構成

試験	供試管	試験条件	腐食状況
第1回	CR 22 Sless : 12.75OD×0.375WT 	圧力: 212bars (80%SMYS) 温度: 90℃ 溶液: 100%塩水(6%NaCl) +0.2bar H ₂ S+8bar CO ₂	母材の全面及びGWの溶接金属に腐食による表面損傷有(0.1mmMax.) GWの熱影響部ヒートティント域に多数の孔食発生。
第2回	CR 22&CR 25M Sless: 12.75OD×0.375WT 	114bars (42%SMYS) 93℃ 100%塩水(3%NaCl) +0.135bar H ₂ S+8bar CO ₂	第1回目に較べ軽度な腐食。 CR 22の母材, GWのヒートティント部に腐食による表面損傷有(0.05mmMax.) CR 25MもGWのヒートティント部に腐食が発生。ただし、ヒートティントを研削除去した部分には両材料で腐食は認められず。
第3回	Flange CR 22 CR 25M 	114bars (42%SMYS) 93℃ 89%塩水(3%NaCl+NaHCO ₃) +11%炭化水素コンデンセート +0.135bar H ₂ S+8bar CO ₂	腐食は認められず。 (パイプ表面は親水性を示した)
第4回	CR 22&CR 22M UOE: 24"OD×0.689WT 	114bars (42%SMYS) 93℃ 100%塩水(3%NaCl+NaHCO ₃) +0.135bar H ₂ S+8bar CO ₂	CR 22及びCR 22Mの腐食は同程度で、母材, SW, GWのいずれの箇所にも腐食による表面損傷有。

供試試験体には製品の規格最低降伏応力(Specified Minimum Yield Strength)、SMYS、の80%あるいは42%を内圧としてかけた。試験温度は90℃で一定試験した。CO₂濃度は0.8MPa CO₂に相当する約3500ppmとした。H₂S濃度は
第1回—220~260ppm (0.017~0.02MPa)、
第2回—100~180ppm (0.008~0.014MPa)とした。

第3回目の試験ではより実際の環境に近づけるべく、89vol%ブライン+11vol%炭化水素コンデンセートを用い、NaHCO₃を添加しpH5(第4回も同様)とした。主たる実験因子を表4にまとめた。実際の炭化水素コンデンセートを含む流体組成例を表5に示した。第4回目は供試材、流速、pH以外は第2回目と同じにした。

表4 主たる実験因子

試験 #	供試体	H ₂ S分圧 (MPa)	コンデンセート	pH	負荷応力 SMYS比
1	SMLS	0.02	無添加	無制御	80%
2	SMLS	0.015	無添加	無制御	42
3	SMLS	0.015	11%	5	42
4	UOE	0.015	無添加	5	42

5. 3. 2 試験結果

5. 3. 2. 1 第1回目試験—(SMLS、0.02MPa H₂S、80%SMYS、 高H₂S分圧、高負荷応力条件)

試験後のパイプ内表面全体は腐食生成物に覆われ、灰色~黒褐色であった。母材の腐食は浅く、グライディングの目に沿ってしみ状に広がっていた。また、円周溶接部でも浅い局所的な腐食が認められた。熱影響部では溶接止端部より4~6mmはなれたヒートテント部に全周に亘り孔食が発生していた。腐食部のマイクロ観察結果を写真2に示す。a、bはそれぞれパイプ本体の表面および断面を、c、dは突き合わせ溶接部のヒートティン

ト部、溶接金属部の結果である。母材表面の腐食生成物はEDXによればNi、Sに富みFeがやや少なかった。腐食による浸食深さは0.1mm以下であり、フェライト相の優先溶解が認められた。ヒートテント部の食孔は径5mm、深さ1mm程度であった。食孔部周辺のマイクロ組織は母材と同じで、熱影響による組織変化は認められなかった。なお、溶接部および食孔底部では母材と異なり、オーステナイト相の優先溶解が認められた。以上の観察結果より、0.02MPa—0.8MPa—6%NaCl、90℃の環境でのCr22の耐食性は不十分であり、とくに、円周溶接のヒートテント部の耐食性が最も弱い。

表5 炭化水素コンデンセートを含む流体組成例

COMPONENT	TOTAL WELL FLUID (KG-MOLE/HR) MOLE FRACTION	VAPOUR (KG-MOLE/HQ) MOLE FRACTION	LIQUID (KG-MOLE/HR) MOLE FRACTION
NITROGEN	0.01	0.01	0.000
H-SULPHIDE	0.12	0.118	0.002
C-DIOXIDE	6.80	6.715	0.085
METHANE	74.12	73.638	0.482
ETHANE	7.12	7.027	0.093
PROPANE	4.91	4.794	0.116
ISO BUTANE	1.06	1.023	0.037
N-BUTANE	1.42	1.363	0.057
ISO PENATANE	0.43	0.403	0.027
N PENTANE	0.45	0.419	0.031
HEXANE	0.48	0.427	0.053
HOPTANE	0.48	0.399	0.081
OCTANE	0.53	0.397	0.133
NONANE	0.27	0.176	0.094
DECANE	0.16	0.081	0.079
UNDECANE	0.26	0.096	0.164
WATER	1.38	1.292	0.088
TOTAL	100.00	98.377	1.623

- ガス相：平均分子量=23.341,比重=97.942g/M³;コンデンセート：平均分子量=66.271,比重=480kg/M³
- 流量(ガス+コンデンセート)=13.120kg-mole/Hr。(ガス相=3076M³/Hr,コンデンセート=29.6M³/Hr)
- パイプライン内の水量(=Free Water)=104.2M³/Hr

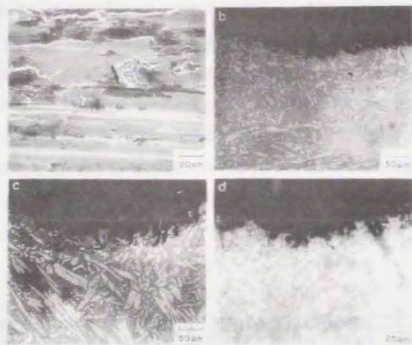


写真2 第1回実管腐食試験材、Cr222の円周溶接部の腐食部:

a)パイプ本体の表面、b)パイプ本体の断面、c)ヒートティント部、d)溶接部

5. 3. 2. 2 第2回目試験—(SMLS、0.015MPaH₂S、4.2%SMYS、 低H₂S分圧、低負荷応力)

本試験はCr222とCr25Mを供試体とし、1回目より低いNaCl濃度、H₂S分圧で実施した。試験終了後の内表面にはほとんど付着物はみとめられず、1回目とは異なる結果を得た。Cr222の母材に数点みみ状の黒変部が認められた(写真3a)。この部分では写真3に示すように、0.05mm以下のフェライト相の優先溶解が認められた(写真3b)。Cr222のヒートティント部ではやはり軽度の腐食が認められ、同じ位置の黒変部の断面マイクロではオーステナイト相の優先溶解部と写真3cに示すような微小割れを伴うフェライト相の優先溶解が認められた。Cr25MはCr222に比較して良い耐食性を示した。ただ1ヶ所、ヒートティント部から数mm離れた位置で20μm程度の深さの浸食があった。この溶解の相依存性は明瞭でない。表面観察結果では変色部はグライディング傷に沿って広がっており、耐食性への表面性状の影響がうかがえる。

Cr222、Cr25Mとも円周溶接のヒートティント部を研磨したり、フランジ接合部には腐食はみとめられなかった。



写真3 第2回実管腐食試験材、Cr222の腐食部:a)パイプ本体の表面:

b)パイプ本体の断面、c)円周溶接部、及びd)Cr25Mの腐食部

以上の観察結果より、0.014MPa-0.8MPa-3%NaCl、93℃の環境ではCr25Mの耐食性は優るものの、Cr222の耐食性は不十分であり、とくに、円周溶接のヒートティント部での耐食性が最も弱い。

5. 3. 2. 3 第3回目試験—(SMLS、0.015MPaH₂S、4.2%SMYS、 炭化水素コンデンセートの影響)

炭化水素コンデンセートを混入させた試験後の内表面は油性のスラッジが付着しており水洗後も表面は油性を示した。スラッジには金属成分は含まれていないので、腐食生成物ではない。詳細な目視観察でいかなる損傷も認められなかったため、ブライン中に炭化水素コンデンセートがあると、環境の耐食性は低減され、0.03MPaまで二相系ステンレス鋼を使用することができる。

5. 3. 2. 4 第4回目試験(UOE、0.015MPaH₂S、4.2%SMYS、 シーム溶接の影響)

UOE溶接管を対象としたもので、第1回の条件に近い。Cr 2.2、Cr 2.2Mの母材シーム溶接部、円周溶接部のいずれにも腐食が認められた。母材部はオーステナイト相が優先溶解し、シーム溶接部では溶接表面に主にフェライト相の溶解が、円周溶接部でも主にフェライト相の溶解が認められた。円周溶接部近傍におけるミクロ観察結果を写真4に示す。腐食形態は溶接金属および融合面から1mmまではフェライト相が、その外側では母材と同じオーステナイト相が優先的に溶解していた。

0.01~0.02MPa - 0.8MPa - 3%NaCl、93℃の環境ではCr 2.2、ともあまり耐食的でなく、また、継ぎ目無管とUOE溶接管の製造プロセス、表面仕上げの差は認められなかった。

5. 3. 3 考察

5. 3. 3. 1 環境因子の影響

CO₂、H₂SおよびNaCl含む環境中での二相系ステンレス鋼の腐食形態のうち、均一腐食は材料の耐食性に比較して環境の腐食性が極めて強い場合に発生し、耐食性が弱いと孔食あるいはSCCの局部腐食が生じる〔19〕。また、SCCの発生限界条件以下の腐食環境でも浅い孔食が発生しうる〔22〕。本研究においても4.2~8.0%SMYSの応力下で溶接近傍に局部腐食の発生が認められたが、割れの伝播は観察されなかった。実際に製造される製品のσ_{0.2}はSMYSより高く、使用時の応力計算がSMYSを基におこなわれていることを考慮すれば、負荷応力的にはゆとりがあるものと思われる。したがって、二相系ステンレス鋼の使用限界には耐孔食性（及びそれに起因する耐SCC性）が支配的と判断される。

これまでの、二相系ステンレス鋼の使用限界は主に耐SCC性の観点から報告されてきた。結果は報告者間で異なり、100℃未満での温度依存性は少ない点で一致はしているものの、限界H₂S濃度は0.002~0.03MPaとされている〔1、19、21、22〕。今回の試験ではH₂S濃度0.014MPaで溶接部を中心に食孔の発生がみとめられたことから、低応力側では耐孔食性にも十分な配慮が必要であることを示している。

多相流体での腐食挙動にたいする炭化水素コンデンセートの影響を系統的に検討した例は見当たらない。本研究結果から炭化水素コンデンセートの防食効果が明瞭に得られたが

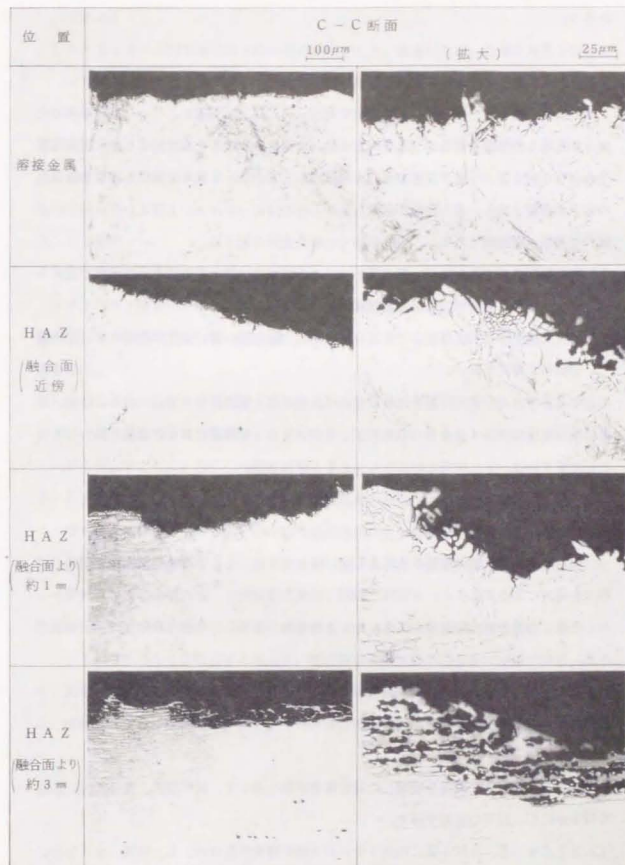


写真4 UOE管の各部位における腐食形態

さらに、防食効果を示すに必要な炭化水素コンデンセートの量を明らかにしていく必要があらう。

5. 3. 3. 2 成分および表面状況の影響

耐孔食性、耐SCC性に対し孔食電位の測定、SSRT試験等からCr、Moを高めたほうが有利との報告もあるが〔23、24〕、いずれにしてもその差は小さい。円周溶接をおこなうパイプラインの実情を考慮すれば、むしろ、ヒートテント部における耐食性の劣下が重要である。最も孔食が発生し易かったのはヒートテント部より5mmていど離れた褐色/青色部である。この変色部での耐孔食性の低下は、

- 1) 酸化物形成による有効Cr量の低下—この領域では酸化するに十分な温度ではあるが、下地から表面へのCrの拡散補給は十分ではない、
- 2) 酸化皮膜が隙間形成材として作用—比較的、酸化膜の薄い所には発生せず、厚い膜の部分で発生し易い、

などが考えられる。表面皮膜をとりぞれば孔食の発生が防止できること、あるいは、容易に隙間形成に寄与すると考えられるグライディングの傷部に腐食が発生し易いことなどを考慮すれば、2)の考えがよりもっともと思われる。

5. 3. 3. 3 組織の影響

二相系ステンレス鋼の遭遇する腐食環境は様々であり、そこでの優先溶解相は同一の材料でも環境により変化する。本研究の範囲では優先溶解相に一定の傾向は認められなかった。近接した部位での溶解相が変化したことから、さらに、今後の詳細な研究が必要である。

5. 3. 4 小括

実際のラインパイプ環境を模擬した実管腐食試験を通して、材料要因、環境要因に影響を明らかにし、以下の結論を得た。

- 1) 22Cr-5.5Ni系二相系ステンレス鋼の腐食挙動はH₂S、温度、pHなどにより異なり、3%NaCl、90℃では0.008MPa H₂Sで食孔の発生が認められた。

- 2) Cr、Moの増加は耐食性を高めるものの、溶接部等を考慮すると、その効果は僅かである。
- 3) ヒートテント部が最も耐食性の劣る部位である。表面に生成した酸化皮膜を取り除くと耐食性は回復するので、耐食性低下の主たる原因は皮膜の隙間形成効果と考えられる。
- 4) 炭化水素コンデンセートが共存すると、その防食効果により耐食限界はより高H₂S濃度になる。炭化水素コンデンセートが均一に表面を覆うに必要な量は定かでない。

5. 4 結言

ラインパイプ環境における二相系ステンレス鋼の使用限界を環境因子、材料因子及び腐食形態などの面から明確にすべく一連の実験室試験および実管腐食試験を実施し以下の結論を得た。

- 1) 耐SCC性は温度、材料履歴(溶接等)にあまり影響されず、主に、H₂S分圧のより、高負荷応力下での臨界H₂S分圧は0.002MPaである。負荷応力が $\sigma_{0.2}$ の60%以下になるとSCCは起きにくくなる。
- 2) 孔食電位は温度に依存し、40℃以下では孔食の発生はありそうもない。60℃以上でも孔食電位測定(Vc')からは孔食の発生は考えにくい、Vcとの差、環境の変動などを考慮すれば、 $|E_c - Vc'| = 0.3V$ 程度を安全ファクターとして取り込むのがよい。
- 3) 実管腐食試験の結果から、耐食性が最もクリティカルなのは円周溶接部のヒートテント部であることが明らかとなった。酸化表面皮膜の除去が有効な対策である。
- 4) 実管腐食試験での主な腐食形態は孔食であり、表面性状が耐孔食性に影響をあたえる。
- 5) 流体に含まれる炭化水素コンデンセートは流動下でも防食効果を有する。

第5章の引用文献

- 1) J.Oredsson et al : Mater. Perform., (1)p.35, (1983)
- 2) A.C.Madsen et al : ibid., (2) p.49 (1987)
- 3) M.Swiss : Welding and Metal Fabrication, p.723 (1979)
- 4) K.Groenewoud : Proc. UK Nat'l Corr.Conf., p.151 (1982)
- 5) T.Taira et al : Proc. 6th Int'l Sympo.OMAE (1987)
- 6) 池田昭夫 : 第141回西山記念技術講座, p.63, 日本鉄鋼協会(1992)
- 7) Jun-ichi Sakai et al : J.Materials for Energy System, 5, 105 (1983)
- 8) Jun-ichi Sakai et al : CORROSION/85, #233 (1985)
- 9) S.Mukai et al : J.Materials for Energy System, 5, 59 (1983)
- 10) H.Tsuge et al : CORROSION/86, #396 (1983)
- 11) T.Kitada et al : Int'l Conf. Duplex SS '86, TW1 (1986)
- 12) Y.Isizawa et al : CORROSION/83, #167 (1983)
- 13) Jun-ichi Sakai et al : CORROSION/87, #292 (1987)
- 14) A.I.Asphahani : Corrosion, 37, 327 (1981)
- 15) K.van Gelder et al : Conf.on₂S Induced Environ.Sens.Frac.of Steel, (1986)
- 16) 酒井潤一 他 : 腐食防食'86 講演集 p.267 腐食防食協会
- 17) Jun-ichi Sakai : NKK Technical Report, #47, (1986)
- 18) Y.Uesugi et al : CORROSION/85, #230 (1985)
- 19) 宮坂 他 : 鉄と鋼, 73, S621 (1987)
- 20) A.Ikeda et al : CORROSION/84, #289 (1984)
- 21) S.W.Ciaraldi : CORROSION/85, #217 (1985)
- 22) A.Ikeda et al : Corrosion, 41, 185 (1987)
- 23) T.Kudou et al : CAMP-ISIJ, 1, 799 (1988)
- 24) 柘植 他 : 鉄と鋼, 72, S1481 (1986)

第6章

総括

6. 1 環境条件と材料機能の極限化

装置、機器等の使用条件や運転条件は高温化、高圧化、苛酷劣悪化などの極限化が進んでいる。さらに、従来はなかった新規環境や経験の乏しい苛酷環境が出現しつつある。そこで使用される材料には機能の最適発揮が求められ、さらには、新規高性能材料の開発が必要とされている。環境と材料の組み合わせは表裏一体の関係にあり、このような極限化に対処するためには、最適材料の提示、すなわち、従来性能を十分発揮させること、およびさらに性能を向上させた材料を開発することが工学的に重要な課題である。

表 1 に本論文で研究の対象としたエネルギー・環境装置の材料面からの現状および課題、研究内容、主たる結論をまとめて示した。当然、個別の装置毎にかかえる具体的問題は異なるものの、未経験の苛酷化が進む極限環境に材料工学的に対応するためには、いくつかの共通要素にまとめることができる。それらは比重のかかり方は個別の事情により異なるが、概ね以下のとおりである。

1. 腐食環境の推定、把握ならびに実態の予測
2. 実験室的再現方法の確立
3. 実環境による材料のパフォーマンスの把握、問題点の工学的顕在化
4. 腐食機構・支配因子の解明、および得られた工学的理解の共有化
5. 材料評価試験法の確立
6. 材料選定・新規材料開発

本研究は上記の様な研究視点に立脚し、次世代へ向けての技術のブレイクスルーの一歩となるべく実施した。以下に各々の環境毎に結果の総括をする。

6. 2 ごみ焼却炉熱回収ボイラー管用材料

高温腐食は重油や石炭などを燃料とする各種燃焼炉のボイラー等で経験されてきた。最近の問題は新たに都市ごみなどの廃棄物をエネルギー源として活用しようとするところにある。

表1 装置材料の現状・課題及び検討方法、結論

現状および課題	検討内容	得られた結論
都市ごみ焼却炉 熱回収用ボイラ の高温腐食	・腐食機構の解明 ・高温材料の開発指針 ・評価法の確立	・支配因子としての付着灰の位置づけ ・酸化・塩化反応支配型腐食機構 ・高温・高圧化への試験法提案
排煙脱硫装置 酸性化酸性塩化 物環境	・実体の把握と問題点の工学的明確化 ・機構解明と選材選定 ・塩化物と酸化系の複合作用	・ Cl^- 、 SO_4 、 F_2 の影響 ・腐食の実態・機構の明確化 ・選材選定・材料開発指針
油井管環境	・腐食化対策（高温・高圧化） ・腐食因子の高濃度化対策 ・実態の予測及び選材の開発	・二相系ステンレス鋼の開発 ・高Niオーステナイト合金の耐食性 ・苛酷油井環境での腐食予測
ラインパイプ	・劣悪環境用材料開発 ・腐食因子の高濃度化対策 ・溶接部の耐食性向上	・支配腐食現象の明確化 ・使用境界の明確化・材料選定基準 ・二相系SUSの溶接部の腐食実態

燃料源としてのごみは地域、時期、天候などに依存し、量、質ともに不安定である。また、燃焼ガス雰囲気中にはHCl、 SO_2 、水分などが含まれ、腐食性である上に飛んでくる火灰がボイラー管表面に付着し、腐食を加速させる。反応物質が複雑に関与し、未だ腐食の実態、腐食因子とその関与度合いなどは十分には解明されていない。さらに、再現試験法、促進試験法等の確立が望まれている。

本研究は、腐食反応には付着灰の存在が本質的に重要であり、環境からのHClを含む雰囲気ガスと $ZnCl_2$ や $PbCl_2$ などの低融点重金属塩化物を含む付着灰とが重畳作用をし、急激な腐食を生じていることを明らかにした。主として、酸化物及び塩化物からなる腐食生成物の相互触媒的加速作用や付着灰の溶融塩化などにより腐食は進行している。ガス中の SO_2 の影響は小さい。酸素の作用は本質的に重要で、これがなければ、他の条件がごみ焼却炉ガス雰囲気にあつたとしても腐食は起きない。本研究の結果、当初150℃～250℃で実施してきた熱回収は、1980年代には300℃程度まで上昇させることが可能となった。この条件での最適材料は溶融アルミニウムめっき鋼あるいは炭素鋼であることを示した。

環境因子の作用の解明を通じ、腐食機構としては

- ・腐食生成物としての酸化物と塩化物との相互触媒的作用
 - ・付着灰の存在とその活性度維持のための雰囲気ガス
 - ・材料の生成皮膜とその耐（溶融）付着灰性
- が、関与していることを明らかにした。

さらに、近年、要求が高まりつつあるより高温での熱回収のためには、溶融塩との反応に強い材料あるいは強い皮膜をもつ材料の開発が必要であるが、腐食の詳細な実態が不明の現在、その要求ニーズに答えるためには、簡便で再現性のある評価法の確立が必須である。併せて、ごみ性状が変化しつつあるので、発熱量、付着灰組成・特性など、常に実情を把握していく必要がある。

本研究では、このような要求に答えるべく、新規材料開発用の再現性の良いスクリーニング試験法として、ガス雰囲気の調整に加えて、単に塩化物と硫酸塩からなる溶融塩灰の存在のみならず、実機灰にも多く存在する Al_2O_3 を含む $Na \cdot K$ の塩化物・硫酸塩の4元共晶塩に $PbCl_2$ を加えた合成灰の採用を提案した。これにより、溶融性塩の存在と環境からのガス補給が保証されるため、腐食性が維持され、再現性の良い実験が可能と

なった。なお、高温用材料の開発にあたっては実験室スクリーニング試験と実機ブローブ試験の実施が不可欠である。本研究の成果を踏まえ、回収スチーム温度を400℃〜500℃に上昇させるべく、これらの手法を用いての研究が鋭意進められている。

6. 3 酸化剤を含む酸性塩化物環境におけるステンレス鋼の腐食機構

実現環境でしばしば遭遇しうる環境である。代表的には排煙脱硫装置や各種燃焼炉の排ガスの結露、ステンレス鋼の酸洗などがあげられる。酸化性物質として考えられるのは SO_2 や Fe^{3+} などである。解決すべき問題は発生しうる腐食の程度の明確化、および酸化剤や塩化物イオンなどの環境因子の作用度合の定量化、雰囲気や溶液の不純物管理基準の定量化などである。当然ながら、実態の把握、機構の明確化と最適材料の選定も重要課題である。

排煙脱硫装置では、通常の運転条件にあるかき腐食問題は軽微と予測されるが、現実には、実際の操業での腐食環境の変動までも考慮した腐食問題への対応が不可欠であることを明らかにした。すなわち、排煙脱硫装置の吸収液中での腐食は低pH領域で SO_2 の酸化作用と不純物として含まれる Cl^- とが重畳して、ステンレス鋼の不働態皮膜を破壊するために起きるものである。 SO_2 の作用はその酸化性にあることを明らかにした。孔食、隙間腐食などの局部腐食が主な腐食形態である。304鋼と316鋼のわずかな耐孔食性の差がこの装置の最適材料を316鋼とさせた。 SO_2 - Cl^- 溶液中での304鋼の E_c は SO_2 により貴化され、まさに孔食電位に相当していることを定電位溶解放法による内部極曲線の測定から明らかにした。一方、316鋼はこの環境条件でも不働態を維持している。工業的には316鋼の孔食電位が304鋼より貴である優れた性能を十分発揮させられる。

排煙脱硫装置での腐食挙動に技術的に類似する環境は露点環境や酸洗環境などである。これらは酸化剤として作用しうる Fe^{3+} が多くの場合共存する酸性塩化物環境である。ステンレス鋼の酸性溶液中での腐食に対して、不働態酸化剤である Fe^{3+} と一般には不働態破壊元素で腐食促進作用があると考えられている Cl^- との相互作用を明確にすることにより、適材選定、材料開発の方向を明らかにした。 Cl^- の作用とその程度は材料の合金組成、 Cl^- 濃度、酸濃度により異なり、腐食に対し抑制あるいは促進の効果を示す。

Fe^{3+} が酸化剤として作用するには、一定濃度以上の存在が必要である。これは不働態化臨界電流密度以上の還元反応が必要なためである。予め、 Fe^{3+} の酸化性で不働態領域にあって Cl^- の作用により腐食が起ると、材料の溶解傾向が増し、活性態溶解によるようになる。これらの環境には酸に対する耐均一腐食性もさることながら、耐局部腐食性に優れた材料の採用や開発が必須である。本研究の成果等を踏まえ、例えば煙突における硫酸露点腐食対策鋼として、従来の低合金鋼系に代わり、 Cr-Ni-Mo-Cu-N 入りステンレス鋼が提案されている。

6. 4 油井管環境用材料の開発

油井管、ラインパイプあるいは石油精製プラントなどでは、脱水、脱塩処理前の環境での腐食が問題となる。石油需要の増大とともに新規開発油田、ガス田の H_2S 、 CO_2 、 NaCl などの濃度が高まり、併せて、井戸が深部化するとともに、温度、圧力が高くなってきている。常に新しい苛酷な環境へと進んでおり、材料毎の使用限界の明確化あるいは使用可能な環境範囲の広い新規材料の開発が要求されている。

油井管として低合金鋼+インヒビターあるいは13Cr鋼を越える材料として CO_2 腐食に強く、微量の H_2S にも耐えうる二相系ステンレス鋼を開発した。耐食性、機械的特性、相安定性および製造性を含め、最適成分系を22Cr-5.5Ni-3Mo-0.15N系とした。特性に影響する因子は合金元素量、フェライト率、 $\sigma_{0.2}$ などである。二相系ステンレス鋼の耐SSC性、耐SCC性を保証する限界 H_2S 分圧が0.002MPaであることを明らかにした。さらに、より H_2S の高い環境用として42%Ni合金、52%Ni合金が優れることを明らかにした。また、 H_2S は塩化物イオンと共存することにより、 Cl^- の皮膜破壊作用を助長することを高温、高圧下での分極曲線の測定から明らかにした。これらの材料は現在の最も苛酷な環境への採用が可能と考えられる。

6. 5 ラインパイプ環境用材料としての二相系ステンレス鋼の使用限界の明確化

開発油田、ガス田の立地条件の悪化に伴い、脱水、脱塩プラントまでの距離が長くなり

従来から用いられてきた炭素鋼+インヒビター系に代わり、耐食材料の開発がのぞまれている。油井管の下流に位置し、環境が類似のパイプラインは事故を起こすことが海洋汚染など環境問題につながり致命的であること、溶接性が重要なことおよび温度が低く、結露水が多い可能性があることなどで、油井管とは若干技術的ターゲットが異なる。また、ポンプステーション等からの酸素のリークもありえないのではなく、環境の変動も考慮していく必要がある。溶接性の悪い13Cr鋼はラインパイプには適さず、炭素鋼+インヒビター系と高Ni系オーステナイト合金の間を埋める材料として、強度、耐食性を兼ね備えた二相系ステンレス鋼のラインパイプ材料としての工業的開発が期待されている。問題は溶接入熱等による変態、組織変化などの耐食性、機械的特性への影響である。さらには、局部腐食、SSC、SCCなどに対する臨界 H_2S 分圧の明確化も不可欠な解決すべき課題である。

二相系ステンレス鋼のラインパイプとしての使用限界を H_2S 、温度、負荷応力などの点から、実験室試験と実環境を模擬した実管腐食試験とで実際の溶接材を用い、明らかにした。最も重要な腐食現象は孔食であり、円周溶接ヒートテント部、内面グラインディング仕上げのキズなどが発生源となる。ヒートテント部は酸化皮膜を取り除くことにより耐食性能が回復するので、これらはすきま形成の面で腐食に悪影響をあたえていると判断できる。実験室試験と実管腐食試験との結果を総合すると、使用環境基準としては実験室試験データに一定の余裕度を含ませる必要がある。余裕の程度としては E_c と孔食電位 V_c' の差として、0.2~0.3Vである。また、Cr量が22%と25%の差で、腐食への影響が若干は認められはするものの、腐食の実態から円周溶接部がクリティカルであることを考慮すれば、この二つの成分系には実用上の有意差はないと判断できる。なお、実際の流体に含まれる炭化水素コンデンセートは防食作用があることを確認した。しかし、配管内での流況状態が定かではないので、防食に必要な炭化水素コンデンセートの量や対ガス比や対水分比は明らかでない。耐SCC性は適正な溶接をすれば、溶接部、HAZ、母材とも大差ない。負荷応力が十分高い場合の限界 H_2S 分圧は0.002MPa程度である。これはSSRT試験などの結果とも一致した。なお、負荷応力が0.6 $\sigma_{0.2}$ 程度では割れ感受性はなくなる。しかし、実際の環境では溶接残留応力なども考慮する必要があり、単に内部流体の圧力にもづく負荷応力のみで判断するわけにはいかない。これらの事実を基に、ラインパイプ環境における二相系ステンレス鋼の使用限界が専ら H_2S 分圧に依存し、その限界が0.002MPaであることを明らかにした。

本論文に関する 発表論文

第2章

Jun-ichi Sakai, Iwao Matsushima : 防食技術, 25, (3), p. 137~142
(1976)

「Corrosion Characteristics of Boiler Tube in Municipal Incinerators」

第3章

Jun-ichi Sakai, Iwao Matsushima : Materials Performance, 15, (6), p.38~43(1976)

「Corrosion of Metals in Exhaust Gas Desulfurization Process for
Sintering Plant」

酒井潤一、松島巖 : 防食技術, 25, (11), p. 665~670 (1976)

「Fe³⁺、Cl⁻を含む硫酸溶液中におけるステンレス鋼の溶解挙動」

第4章

Jun-ichi Sakai, Iwao Matsushima, Yoshiki Kamemura, Masayuki Tanimura,

Tatsumi Oosuka :

J. of Materials for Energy Systems, 5, (2), p.105~111(1983)

「Effect of Metallurgical Factors on Service Performance of Duplex
Stainless Steels for Deep Sour Gas Wells」

: Duplex Stainless Steels, ASM Metals Congress, Oct. 1982,
St.Louis,

Ed. by R.A.Lura, Conference Proc., p.211 ~231, ASM (1983) 刊

Katsumi Masamura, Shuui Hshizume, Jun-ichi Sakai, Iwao Matsushima :

Corrosion, 43, (6), p.359 ~365 (1987)

「Polarization Behavior of High-Alloy OCTG in CO₂ Environment as
Affected by Chlorides and Sulfides」

第5章

長縄裕、酒井潤一、橋爪修司、栗木良郎、藤岡忠志、伊藤元清：日本鋼管技報（112）

p. 41～45（1986）

「耐食鋼管の円周溶接」

謝辞

謝辞

本論文は筆者が過去15年に亘り実施した研究成果を、東京大学教授増子昇博士の御指導のもとにまとめたものです。本論文にかかわる研究を実施した期間を通じて、懇切な御指導を賜り、終始激励鞭撻下さった増子教授並びに東京大学教授辻川茂男博士に心から御礼申し上げます。さらに、各分野に亘って御指導、御示唆を賜った東京大学安井至教授、柴田浩司助教授、篠原正助教授に衷心から感謝の意を表します。

また、本研究を実施、発表する機会を与えて下さった日本鋼管株式会社技術開発本部の上司の方々に感謝いたします。とくに、筆者が所属する組織の上司として研究の実施にあたり、常に温かい御助言、御指導下さった日本鋼管株式会社松島慶博士に深謝の意を表します。さらに、本論文の発表を許可され、激励下さった鋼管計測株式会社社長宮下芳雄博士に、並びに谷村昌幸博士に感謝いたします。併せて、本論文の共同研究者として協力頂いた、石沢嘉一、小林泰男博士、正村克身博士、亀村佳樹、本田正春、橋爪修司、長縄裕、栗木良郎の各氏に謝意を表します。

