

(380) H₂S-CO₂-H₂O環境から鋼中への水素の侵入 —ラインパイプの水素割れ 第6報—

新日本製鐵(株) 製品技術研究所 飯野 牧夫, ○竹沢 博
大坪 孝至, 古川 洸

1. はじめに 天然ガスや原油の採取・輸送に際し、ガスや油がH₂Sを含むいわゆるサワー成分からなる場合、油井管やラインパイプの腐食や水素誘起破壊(すなわち、主として油井管の硫化物応力割れおよびラインパイプの水素ふくれ)の問題がこれまでに多くの研究を生んできた。しかしサワー環境から鋼中への水素の侵入に関しては、これまでの研究は含硫化水素水溶液環境に重点がおかれ、実際のサワー環境の中で問題になる下記の挙動:

- (1) H₂S-CO₂-H₂O環境で、温度が常温から高温(100℃程度)の範囲の媒体から鋼中への水素の侵入
 - (2) (1)の混合ガス環境および混合ガスで飽和した水溶液からの水素侵入挙動の違い
- についての系統的な検討に欠けていたように思われる。この報告ではこの問題を取りあげ、上記(1), (2)の中に現われる因子の影響の著しい点を指摘し、今後の研究の方向についての議論の礎としたい。

2. 実験方法 環境 H₂S=0, 25, 50, 75, 100 Vol.%(残りCO₂)、およびH₂S=0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 Vol.%(H₂S+CO₂=10 Vol.%, 残りN₂)の組成のガスで飽和した人工海水環境およびH₂Oで飽和した同上混合ガス環境。温度は25℃および75℃。

水素量の測定 上記環境中に96hrs保った試料(サイズ t mm×20mm×100mm, t=4; 15)から放出される水素量の測定(グリセリン法による)および上記環境から1mm厚円筒試料(外径9mm, 内径7mm, 長さ40mm)を透過する水素量のガスクロマトグラフによる測定。測定間隔15min。

試料 主としてAPI規格×65(制御圧延)を用い、その化学成分はC=0.11, Si=0.24, Mn=1.58, P=0.02, S=0.003, Nb=0.05, V=0.08, Ni=0.18 Wt.%である。なお重量測定法による腐食速度の測定も行った。

3. 主な結果 (1) 一般に液相環境に比べて気相環境に保った試料からの放出水素量が多い。(Fig.1にその例を示す)

(2) 液相, 気相を問わず、 $\frac{H_2S}{H_2S+CO_2}=100\%$ の環境よりもCO₂が25~50%混入した環境に保った試料からの放出水素量が多い。(Fig.1) CO₂混入量の増加とともに水素透過速度のピークは短時間側に移行する現象が観察された。(Fig.2にその例を示す)

(3) なお水素侵入過程に関連をもつ腐食速度についても、液相環境に比べ気相環境しかもH₂S:CO₂比率の高い環境中において著しい(腐食速度が大きい)。CO₂飽和高温液相環境中の腐食速度もかなり大きく、この場合H₂Sの混入により速度は著しく減少する。(Fig.3)

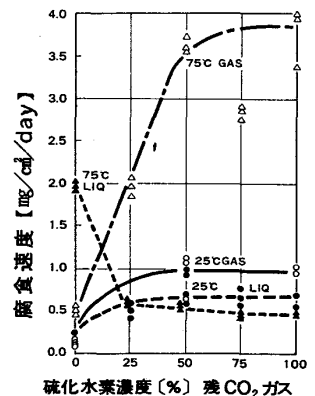
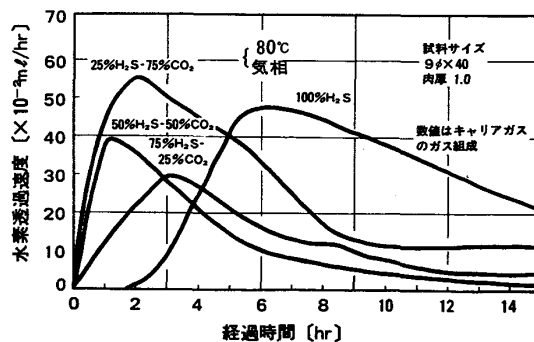
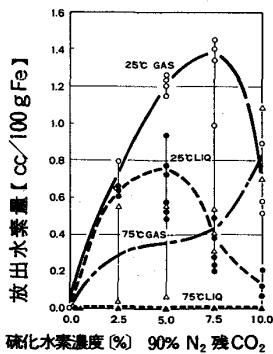


Fig1 H₂S濃度と放出水素量 Fig2 水素透過速度曲線に及ぼすCO₂混入率の影響 Fig3 H₂S濃度と腐食速度

- 1) 1975年~1978年の当講演大会においても、この問題を扱った報告は40件程度みられる。
- 2) たとえば T.Skei, A.Wachter, W.A.Bonner & H.D.Burnham: Corrosion, 9(1953), p.163