

T-60 CO₂ 腐食

1. 概要

天然ガス、原油の輸送環境における主に炭素鋼の腐食。60°C以下では炭酸鉄 (FeCO₃) が鋼表面に十分生成しないため全面腐食となる。100°C近傍では、炭酸鉄が鋼表面の一部に生成するため不均一腐食となる。150°C以上では、鋼表面に緻密な炭酸鉄皮膜を生じ、腐食は抑制される。Cr 添加によって腐食は抑制される。

2. 損傷を受ける材料

炭素鋼 低合金鋼 ステンレス鋼

3. 損傷機構

CO₂ は水に溶けて炭酸を形成する。油・ガス井の CO₂ 分圧は著しく高く、生成する炭酸濃度は濃い。炭酸は解離度が小さい弱酸である。このことは、同一 pH、すなわち水素イオン濃度 H⁺ が同一であっても、H⁺ の供給源たる酸の濃度は、強酸(塩酸、硫酸等)に比べてはるかに大きい事を意味する。腐食にともなうカソード反応で消費された水素イオンの補給は強酸では拡散によるほかないのに対して、炭酸では未解離の炭酸の解離による補給も有効に働く。このように水素イオンの供給力が大きいことに起因して、CO₂ 環境での炭素鋼の腐食速度は、同一 pH の強酸水溶液中に比べてはるかに大きくなる。腐食速度に及ぼす各因子の影響を次に述べる。

(1) 温度の影響

腐食速度に及ぼす温度の影響を図 1 に示す。60°C以下では炭酸鉄 (FeCO₃) が鋼表面に十分生成しないため全面腐食となる。100°C近傍では、炭酸鉄が鋼表面の一部に生成する。炭酸鉄が生成してない鋼表面が腐食するため不均一腐食となる。150°C以上では、鋼表面に緻密な炭酸鉄皮膜を生じる。炭酸鉄は高温ほど溶解度が低いので、鋼の腐食速度は小さくなる。

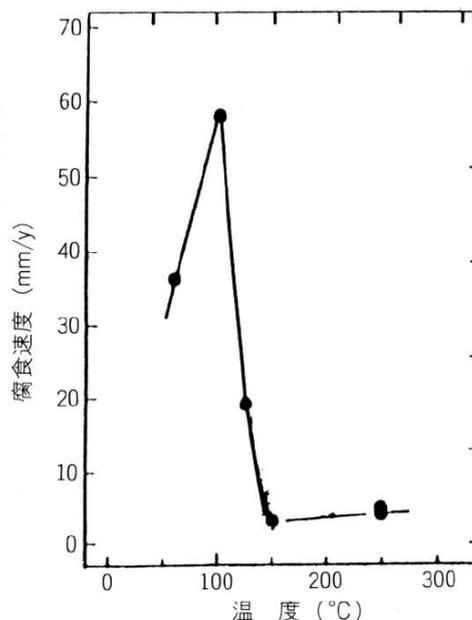


図 1. 炭素鋼の CO₂ 腐食に及ぼす温度の影響¹⁾

(2) 流速の影響

CO₂ 含有環境における鋼の腐食は、図2に示すように流速の影響が大きい。特に 0~1m/s の流速範囲で大きな依存性を示し、腐食速度は急激に増大する。しばしば、flow-induced corrosion という用語が用いられることもある。

(3) pH、CO₂分圧の影響

pHの影響を図3にしめす。pHが低いほど腐食速度は速い。CO₂分圧の影響としては次の式が提案されている。

$$\text{Log(腐食速度mm/年)} = 0.67\text{Log}P_{\text{CO}_2} + C (\text{定数})$$

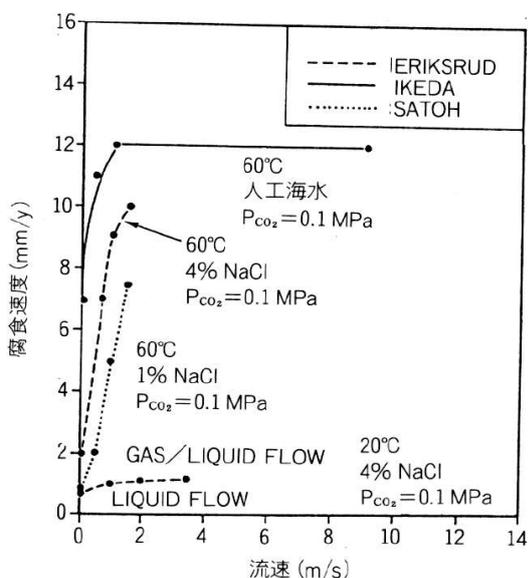


図2. 流速の影響¹⁾

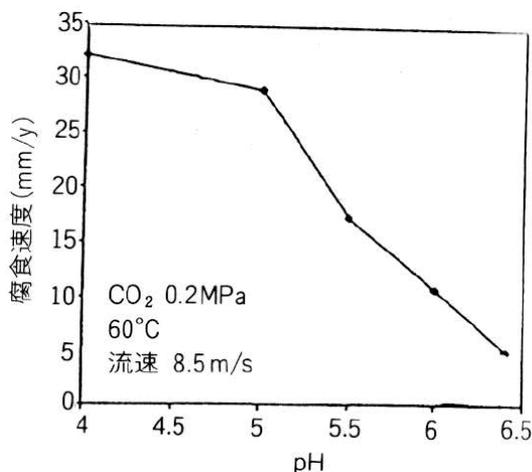


図3. pHの影響¹⁾

(4) 混入 H₂S の影響

CO₂ 環境に微量の H₂S が混入すると、炭素鋼、低合金鋼の腐食速度は減少する(図4)。鋼表面に硫化物皮膜が生成し、腐食を抑制するためである。この硫化物皮膜は常温から 80°C程度まで安定である。H₂S は腐食速度を減らす一方で、割れ(HIC、SSC)の誘発因子になるので注意を要する。

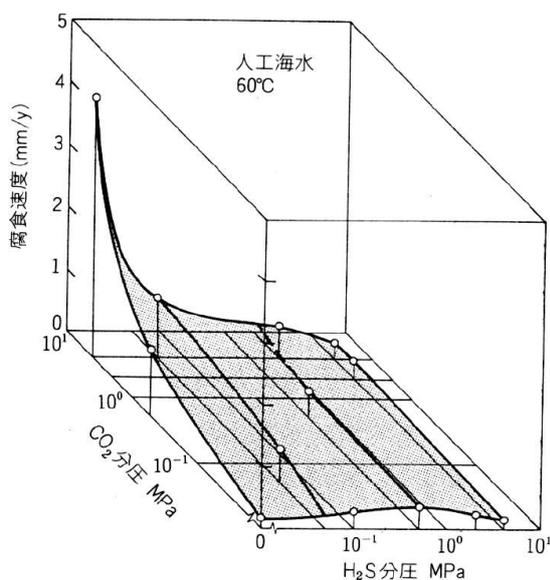


図4. 低合金鋼の腐食速度に及ぼすCO₂およびH₂S分圧の影響¹⁾

4. 損傷事例と対策

天然ガスを算出する抗井の下流にある可変チョーク弁の直ぐ下流側配管の溶接金属のみが優先的に減肉した事例が報告されている。一般に溶接金属の方が母材より不純物（S、P、C、O など）が多く、単独の場合の腐食電位が母材よりも卑な場合が多い。本事例では、貴な電位を示す母材によって溶接金属がアノード側に分極され、溶接金属の腐食が加速された。このような場合、溶接金属に Ni、Cu、Cr 等の合金元素を添加し、必要最小限だけ貴にすることで、溶接部の優先腐食を防止することが出来る。

また、流速が数十 m/s 以上の高流速となる個所では炭素鋼はエロージョン・コロージョンを生じるので、13Cr 鋼を使用したがる、13Cr 鋼でもエロージョン・コロージョンを生じた事例も報告されている。この場合、より耐食性のある材料の使用が必要となる。

一般的な対策としては、インヒビター（腐食抑制剤）や耐食材料が使用されている。図5はCO₂含有井における腐食速度に及ぼすCr含有量の影響であり、Crが腐食速度の抑制に効果が高いことが分かる。図6は炭素鋼およびCr添加鋼の各温度での腐食速度の比較である。13Cr鋼の腐食速度は炭素鋼のそれに比べて、温度が100°C以下では非常に小さい。しかし、温度が150°Cより高くなると13Cr鋼でも腐食速度が増加するので、高温油・ガス井では改良型13Cr鋼や2相ステンレス鋼が用いられる。温度とCO₂分圧で整理した環境ごとの適正材料を図7に示す。

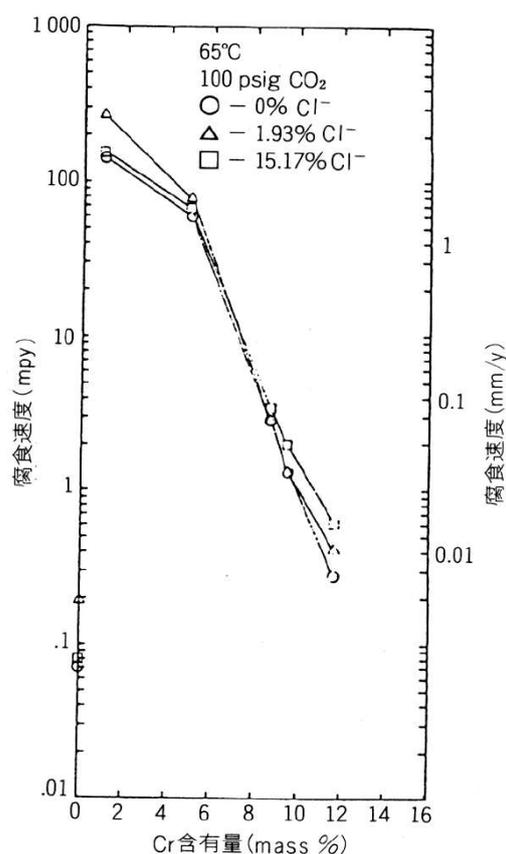


図5. CO₂含有井における腐食速度に及ぼすCr含有量の影響¹⁾

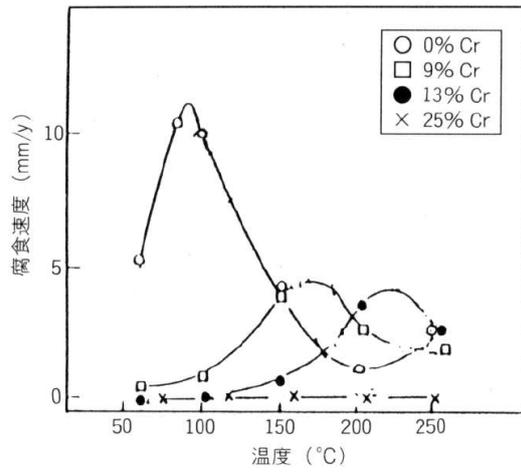


図 6. 炭素鋼および Cr 添加鋼の腐食速度に及ぼす温度の影響¹⁾
(3MPa CO₂、5%NaCl、96h)

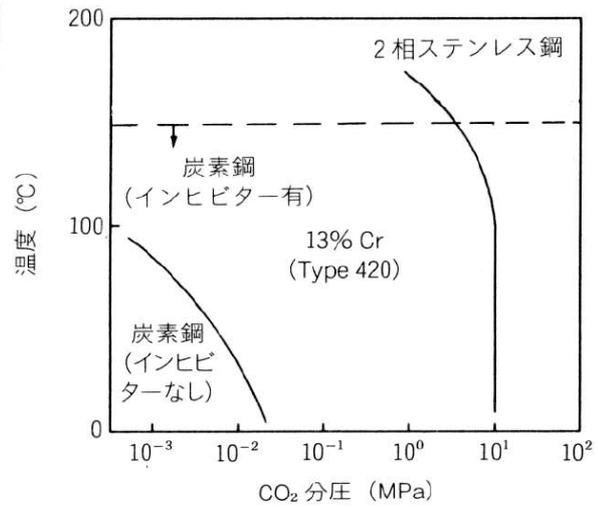


図 7. CO₂ 分圧・温度と適正材料 (H₂S なし) ¹⁾

5. 参考文献

- 1) 金属の腐食・防食Q & A 石油産業編 腐食防食協会編、丸善株式会社発行 (平成 11 年)