

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	CO2環境およびCO2-H2S環境における低合金鋼の腐食挙動に及ぼす合金元素の影響に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	近藤桂一
Author(English)	Keiichi Kondo
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12406号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:多田 英司,須佐 匡裕,林 幸,河村 憲一,上田 光敏
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12406号, Conferred date:2023/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

論文要約

東京工業大学 物質理工学院・材料系 材料コース
近藤 桂一

論文題目

CO₂ 環境および CO₂-H₂S 環境における低合金鋼の腐食挙動に及ぼす合金元素の影響に関する研究

本論文では、CO₂ 環境および CO₂-H₂S 環境における低合金鋼の腐食挙動に及ぼす Cr および Mo 添加の影響を研究したもので、次の 6 章から構成される。

第 1 章「緒論」では、油井／ガス井用の低合金鋼の機械的特性や耐水素脆化割れ性を向上させるために少量添加されてきた Cr と Mo の作用に関する新たな観点として、CO₂ および H₂S が溶解した湿潤環境における耐食性を付与する鉄系の腐食生成物層 (FeCO₃、FeS) の形成に及ぼす Cr および Mo の作用を明らかにすることが新たな低合金鋼の材料設計指針の確立に重要であることを示し、既往研究の未解明点を明らかにするとともに、本研究の目的と論文の構成を示した。

第 2 章「CO₂ 環境および CO₂-H₂S 環境における鉄系腐食生成物形成に対する水化学モデル構築」では、CO₂ 環境および CO₂-H₂S 環境における低合金鋼に少量添加される Cr および Mo が、FeCO₃ および FeS を主体とする鉄系腐食生成物層の形成に及ぼす作用を明らかにするために、種々の環境条件における腐食生成物形成モデルを構築した。このモデルを用いて、低合金鋼に少量添加される Cr と Mo によって腐食挙動と耐食性に寄与する FeCO₃ 層および FeS 層形成に及ぼす合金添加の影響を明確化するための試験条件を決定した。

第 3 章「CO₂ 環境における低合金鋼の腐食挙動と FeCO₃ 層形成に及ぼす微量 Cr, Mo 合金成分の影響」では、非合金鋼、1% Cr 鋼および 1% Mo 鋼を対象に、CO₂ 環境 (80°C、1% NaCl、pH5.7) における FeCO₃ の飽和度 (S_{FeCO_3}) が 1 の近傍となる環境を制御可能な実験装置を用いて、低合金鋼の腐食挙動と FeCO₃ 形成に及ぼす Cr および Mo の個々の効果を調査した。その結果、非合金鋼では、Fe₃C 層の形成により準保護性のある FeCO₃ 皮膜が形成されること、1% Cr 鋼や 1% Mo 鋼では、腐食生成物として Fe₃C の粒子が分散した非晶質の Cr(OH)₃、Mo(OH)₃ などの形成によって FeCO₃ 皮膜が形成しにくいことを明らかにした。

第 4 章「80°C の CO₂-100ppm H₂S 環境および CO₂-10% H₂S 環境における低合金鋼の腐食挙動と FeS 層形成に及ぼす微量 Cr, Mo 合金成分の影響」では、CO₂ 環境に混入させる H₂S 濃度および溶液 pH を変化させた CO₂-100ppm H₂S 環境 (80°C、1% NaCl、pH5.7) および CO₂-10% H₂S 環境 (80°C、1% NaCl、pH5.7 と 4.2) において、腐食挙動および FeS 層の形成と成長に及ぼす Cr および Mo の作用を電気化学測定および表面分析から調査した。その結果、H₂S を微量に含む CO₂-100ppm H₂S 環境では、非合金鋼および Cr、Mo 合金鋼いずれにおいても FeS 層の形成が速やかに起こることで腐食速度が低下すること、このとき Cr と Mo 添加の影響が少ないことを明らかにした。

一方、CO₂-10%H₂S 環境では、1% Cr 鋼において腐食過程で溶解した Cr³⁺イオンの加水分解反応によって鋼表面の pH 上昇が抑制されて FeS 核生成頻度が上昇すること、1% Mo 鋼では、MoS₂ の形成により保護性の FeS 層が形成しにくくなり、腐食速度の低下が遅延することを明らかにした。

第 5 章「35℃の CO₂-10% H₂S 環境における低合金鋼の FeS 層形成に及ぼす作用」では、FeS 層の成長の経時変化を緩やかにするために温度を 80℃から 35℃に低下させた CO₂-10% H₂S 環境（35℃、1mass% NaCl、pH3.9（無調整））において、非合金鋼、1% Cr 鋼および 1% Mo 鋼の腐食挙動と FeS 層の形成挙動について調査した。その結果、この環境での腐食挙動は 80℃の環境での挙動と類似した。すなわち、温度低下により FeS 層成長の緩やかになることで、非合金鋼では針状 Fe₃C 層による Fe アノード溶解促進および拡散障壁として作用することにより鋼表面の Fe²⁺蓄積が進み、緻密な FeS 層が成長することを明らかにした。1%Cr 鋼では、加水分解反応を伴い形成する Cr(OH)₃ 層内で緻密な FeS 層が成長することを明らかにした。1%Mo 鋼では、腐食表面に現れた球状 Fe₃C や Mo₂C と Mo 硫化物によるカソード反応促進により、曝露初期で腐食速度が大きい、鋼表面の Fe²⁺蓄積が進まず、緻密な FeS 層形成が遅延することを明らかにした。

第 6 章「結論」では、第 2 章から第 5 章までの知見を総括した。すなわち、本研究では、低合金鋼に少量添加される Cr および Mo による、CO₂ 環境および CO₂-H₂S 環境における耐食性を付与する FeCO₃ や FeS を主体とする鉄系の腐食生成物層の形成に及ぼす作用機構を明らかにした。