

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名		近藤 桂一	
論文審査 審査員		氏 名		職 名		氏 名	職 名
	主査	多田 英司		教授		上田 光敏	准教授
	審査員	須佐 匡裕		教授	審査員		
		林 幸		教授			
		河村 憲一		准教授			

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は、「**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合金元素の影響に関する研究**」と題し、次の 6 章から構成される。

第 1 章「緒論」では、石油および天然ガスの生産環境は、CO₂や H₂S を成分とする酸性ガスを含む湿潤環境であり、生産環境で利用される鋼管の腐食が工業上問題となっていること、また生産環境ごとに異なる腐食環境でも耐食性を発揮できる低合金鋼の開発が課題であることを指摘し、CO₂および CO₂-H₂S 環境における低合金鋼の腐食挙動に関する従来研究を概括している。すなわち、CO₂や H₂S 環境における低合金鋼の腐食挙動において、保護性皮膜となる FeCO₃や FeS といった鉄系腐食生成物皮膜の形成とその保護性が重要となるが、このような環境における耐食性には、鋼に添加される Cr や Mo が有効であると想定とされるものの、これらの添加元素が鉄系腐食生成物皮膜の形成過程に及ぼす影響については不明な点が多いことを指摘し、その解明には、CO₂および H₂S 環境において腐食している鋼表面の溶液組成の解析ならびに形成する腐食生成物皮膜の解析が必要であると述べている。また、これらの解析によって、上記の環境において使用可能な低合金鋼の材料開発指針の確立にとって必須かつ有益な情報を得ることができることを指摘し、本論文の目的と構成を示している。

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 環境における鋼の耐食性に影響する FeCO₃および FeS を主体とする鉄系腐食生成物層の形成挙動を明らかにするために、CO₂および H₂S の水相への溶解、解離平衡反応、鉄の腐食反応によって形成するイオン種、鉄系腐食生成物の形成反応を考慮した水化学モデルを構築している。このモデルを用いて、CO₂ 環境および CO₂-H₂S 環境において、FeCO₃および FeS の形成条件を、腐食生成物の溶解限度により表される飽和度によって明確化している。さらに、FeCO₃および FeS の飽和度をもとに、石油／ガス生産環境に即した鋼の腐食挙動評価のための実験条件を決定している。

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、CO₂ 環境（80℃, 1mass% NaCl（以下 1% NaCl）, pH 5.7）において、FeCO₃層の形成に及ぼす微量 Cr および Mo 添加の影響を調査するために、非合金鋼, 1mass% Cr 鋼（以下, 1% Cr 鋼）および 1mass% Mo 鋼（以下, 1% Mo 鋼）を対象として、FeCO₃の飽和度が 1 近傍となる実験条件のもと、低合金鋼の腐食挙動と FeCO₃層形成に及ぼす Cr および Mo 添加の影響を電気化学試験による腐食速度評価と紫外・可視分光法による Fe²⁺イオン濃度の測定ならびに腐食生成物皮膜の分析を実施している。その結果、腐食速度は、浸漬初期では非合金鋼が最も大きく、1% Cr 鋼で最も小さいが、浸漬時間の経過にともない、非合金鋼が最も腐食速度が小さく、1% Cr 鋼や 1% Mo 鋼では、腐食速度の低下が緩やかであることを明らかにしている。このような腐食速度の変化は、非合金鋼では、Fe 溶解

にともない表面に現れる Fe_3C 層により Fe^{2+} イオン濃度と pH が増加することによって保護性のある FeCO_3 皮膜が形成されること、1% Cr 鋼や 1% Mo 鋼では、腐食にともない生じる非晶質の $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mo}(\text{OH})_3$ の不連続析出によって、保護性が高い FeCO_3 層の連続皮膜の形成が生じにくいことが原因であると述べている。

第 4 章「80°C の CO_2 -100ppm H_2S 環境および CO_2 -10% H_2S 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、 CO_2 環境に混入させる H_2S 濃度および溶液 pH を変化した CO_2 -100ppm H_2S 環境 (80°C, 1% NaCl, pH 5.7) および CO_2 -10% H_2S 環境 (80°C, 1% NaCl, pH 5.7 と 4.2) において、非合金鋼、1% Cr 鋼および 1% Mo 鋼の腐食挙動ならびに FeS 層の形成とその成長に及ぼす Cr, Mo の影響を電気化学測定および表面分析から調査している。その結果、 H_2S を微量に含む CO_2 -100ppm H_2S 環境では、非合金鋼、1% Cr 鋼、1% Mo 鋼いずれにおいても、腐食速度は浸漬初期に速やかに低下し、非合金鋼では、0.6 mm/y (y: year), 1% Cr 鋼では 0.4 mm/y, 1% Mo 鋼では 0.9 mm/y となること、さらに 1~2 μm 厚の FeS 層の形成が浸漬後速やかに生じることを明らかにしている。一方、 CO_2 -10% H_2S 環境では、 H_2S 濃度の増加により腐食反応が促進されて FeS 層が成長すること、その成長の初期段階においてのみ Cr および Mo の作用が生じることを明らかにしている。浸漬時間の経過につれて、いずれの鋼も腐食速度は減少し 0.2 mm/y 未満の一定値となるが、その腐食速度になるまでの時間に添加元素による違いが生じ、1% Cr 鋼がもっとも速く腐食速度の定常値に、1% Mo 鋼が最も遅く定常値に達すると述べている。この結果について、腐食生成物皮膜の表面分析結果をもとに、1% Cr 鋼では、腐食過程で Fe^{2+} とともに溶出した Cr^{3+} イオンの加水分解反応によって鋼表面の pH 上昇を抑制し FeS 核の生成頻度を上昇させること、1% Mo 鋼では、Mo 硫化物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が原因であると説明している。

第 5 章「35°C の CO_2 -10% H_2S 環境における低合金鋼の FeS 層形成に及ぼす作用」では、第 4 章の実験において、各種合金鋼の耐食性が FeS の速い形成に支配されたことから、 FeS の形成を緩やかにするために温度を 80°C から 35°C に低下させた CO_2 -10% H_2S 環境 (35°C, 1% NaCl, pH 3.9) 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ている。その結果、低合金鋼の腐食挙動と FeS 形成機構については 80°C での形成機構と類似であるが、温度低下によって FeS 層の形成反応が遅くなるため、腐食速度変化と FeS 層形成に及ぼす Cr および Mo の作用がより明確になったと述べている。すなわち、1% Cr 鋼では浸漬初期から速やかに腐食速度が低下したが、これは、鋼の腐食過程で溶出した Cr^{3+} イオンの加水分解反応に伴って形成する $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 層によって Fe^{2+} イオンの蓄積が促進されち密な FeS 層が成長すること、一方、1% Mo 鋼では、浸漬初期で腐食速度が大きくその後も腐食速度の低下が遅延したが、これは腐食反応で鋼表面に現れた球状 Fe_3C や Mo_2C と Mo 硫化物によるカソード反応の促進により、Fe のアノード溶解反応も促進されて Fe^{2+} イオンが多く発生するも、鋼表面における拡散障壁が弱いために Fe^{2+} イオンの蓄積が進まないこと、Mo 硫化物の形成により HS^- イオンが消費され、ち密な FeS 層の形成がなされなかったためであると説明している。

第 6 章「結論」では、第 1 章から第 5 章で得られた成果を統括し、結論を述べている。

以上を要するに、本論文は、 CO_2 環境や CO_2 - H_2S 環境における低合金鋼の耐食性を支配する FeCO_3 層や FeS 層を主体とする鉄系腐食生成物層の形成機構について、 CO_2 および H_2S の溶解・解離反応、鋼の腐食反応により形成するイオン種、鉄系腐食生成物の形成反応をもとに構築した水化学モデルと腐食実験によって検討し、低合金鋼に微量添加した Cr および Mo 添加の腐食挙動への影響を明らかにしたものであり、種々の CO_2 環境ならびに CO_2 - H_2S 環境に適用可能な低合金鋼の開発に対して重要な指針を与えるもので、工学上ならびに工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士 (工学) の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。