

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),<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:甲第12406号,<br>授与年月日:2023年3月26日,<br>学位の種別:課程博士,<br>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),<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:甲第12406号,<br>Conferred date:2023/3/26,<br>Degree Type:Course doctor,<br>Examiner:,,,, |
| 学位種別(和文)          | 博士論文                                                                                                                                                                                           |
| Category(English) | Doctoral Thesis                                                                                                                                                                                |
| 種別(和文)            | 論文要旨                                                                                                                                                                                           |
| Type(English)     | Summary                                                                                                                                                                                        |

# 論文要旨

## THESIS SUMMARY

|                                            |          |          |                                                        |        |
|--------------------------------------------|----------|----------|--------------------------------------------------------|--------|
| 系・コース：<br>Department of, Graduate major in | 材料<br>材料 | 系<br>コース | 申請学位 (専攻分野)： 博士<br>Academic Degree Requested Doctor of | ( 工学 ) |
| 学生氏名：<br>Student's Name                    | 近藤 桂一    |          | 指導教員 (主)：<br>Academic Supervisor(main)                 | 多田 英司  |
|                                            |          |          | 指導教員 (副)：<br>Academic Supervisor(sub)                  |        |

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

本研究は、油井／ガス井用鋼管として適用される低合金鋼に関して、湿潤の CO<sub>2</sub> 環境や CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 環境に曝される場合に、耐食性付与に重要となる炭酸鉄 (FeCO<sub>3</sub>) および Mackinawite (FeS) を主体とした鉄系腐食生成物層の形成に及ぼす微量合金成分の影響を明らかにして、新たな材料設計指針を得るために行った。特に、低合金鋼の機械的特性や耐水素脆化割れ性の向上を目的とした鋼のミクロ組織改善のために微量 (1mass%程度) 添加されてきた Cr と Mo が、それら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、各種条件下における電気化学測定および表面分析により検証した。

第 1 章では、石油および天然ガスの生産環境は、主に CO<sub>2</sub> や H<sub>2</sub>S の酸性ガスが溶解した湿潤環境であり、利用される鋼管の腐食が工業的な課題であることを述べた。油井／ガス井鋼管用の低合金鋼に微量添加されてきた Cr と Mo が、CO<sub>2</sub> 環境および CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 環境に曝された低合金鋼への耐食性付与する腐食生成物の FeCO<sub>3</sub> や FeS の層形成に及ぼす作用を明らかにすることの重要性を示した。

第 2 章では、CO<sub>2</sub> 環境および CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 環境に曝された低合金鋼の表面における FeCO<sub>3</sub> および FeS を主体とする腐食生成物層の形成に及ぼす Cr と Mo の作用を明確にするために、水相への CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>S の溶解と解離および鉄の腐食反応によって生じる化学種、鉄系腐食生成物の形成反応に関する水化学モデルを構築した。このモデルを用いて、CO<sub>2</sub> 環境および CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 環境における FeCO<sub>3</sub> 層および FeS 層の形成条件を、必要な化学種の濃度と溶解限度により計算できる飽和度によって明らかにした。さらに、それらの形成に及ぼす微量合金成分 Cr と Mo の影響を明らかにするための腐食挙動評価条件を決定した。

第 3 章では、CO<sub>2</sub> 環境 (80°C, 1% NaCl, pH5.7) かつ FeCO<sub>3</sub> の飽和近傍となる条件のもと、非合金鋼、1% Cr 鋼および 1% Mo 鋼を用いて、FeCO<sub>3</sub> 層形成に及ぼす微量合金成分の Cr と Mo の作用を電気化学試験による腐食速度評価と溶液中の Fe<sup>2+</sup>イオン濃度と pH の測定および腐食生成物層の分析により明らかにした。腐食速度に関して、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、非合金鋼の腐食速度が最も小さく、1% Cr 鋼や 1% Mo 鋼では、腐食速度の低下が緩やかになることを明らかにした。非合金鋼では、Fe の溶解にともない表面に現れる Fe<sub>3</sub>C 層により、鋼表面において Fe<sup>2+</sup>イオン濃度と pH が増加することによって、準保護性の FeCO<sub>3</sub> 層の形成に適する環境になること、1% Cr 鋼や 1% Mo 鋼の表面では、腐食にともない生じる Cr<sup>3+</sup>イオンおよび Mo<sup>3+</sup>イオンの加水分解反応により形成する Cr-O、Mo-O 化合物の不連続析出と鋼表面 pH の上昇の抑制によって、保護性の FeCO<sub>3</sub> 層の形成に適さない環境となることを述べた。

第4章では、CO<sub>2</sub>環境に混入させる H<sub>2</sub>S 濃度および溶液 pH を変化させた CO<sub>2</sub>-100ppm H<sub>2</sub>S 環境（80℃, 1% NaCl, pH5.7）および CO<sub>2</sub>-10% H<sub>2</sub>S 環境（80℃, 1% NaCl, pH5.7 と 4.2）において、非合金鋼、1% Cr 鋼および 1% Mo 鋼の腐食挙動および FeS 層の形成とその成長に及ぼす微量合金成分 Cr と Mo の作用を電気化学測定と表面分析による検証結果をまとめた。CO<sub>2</sub>-100ppm H<sub>2</sub>S 環境においては、各鋼の表面において曝露後すぐに形成される 1~2 μm の FeS 層が腐食反応を抑制することを明らかにした。一方、CO<sub>2</sub>-10% H<sub>2</sub>S 環境では、腐食反応の促進により、FeS 層の成長が生じること、その初期段階においてのみ Cr および Mo の作用が明確化した。浸漬時間の経過にともない、1% Cr 鋼が最も早く腐食速度の定常値に到達、1% Mo 鋼が最も遅く定常値に到達することを明らかにした。1% Cr 鋼では、Fe<sup>2+</sup>とともに溶出した Cr<sup>3+</sup>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 の核生成頻度が上昇すること、1% Mo 鋼では、Mo 硫化物の形成が硫化物イオンを消費することにより、ち密な FeS 層形成による腐食速度の低下が遅延することを明らかにした。

第5章では、第4章の 80℃における実験に対して、FeS 層形成の経時変化を緩和するために温度を 35℃に低下させた CO<sub>2</sub>-10% H<sub>2</sub>S 環境（35℃, 1% NaCl, pH3.9）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まとめた。各鋼の腐食挙動と FeS 形成機構については 80℃での形成機構と類似であるが、温度低下によって FeS 層の形成が緩和されたことにより、腐食速度変化と FeS 層形成に及ぼす Cr と Mo の作用をさらに明らかにすることができた。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<sup>3+</sup>イオンの加水分解反応に伴って形成する Cr(OH)<sub>3</sub> 層によって Fe<sup>2+</sup>イオンの蓄積が促進されてち密な 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。Fe の溶解により鋼表面に現れた球状 Fe<sub>3</sub>C や Mo<sub>2</sub>C と Mo 硫化物によるカソード反応の促進により、腐食速度が増加して Fe<sup>2+</sup>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<sup>2+</sup>イオンの蓄積が進まないこと、Mo 硫化物の形成により HS<sup>-</sup>イオンが消費されてち密な FeS 層の形成が遅延されるためであることを述べた。

第6章では、得られた知見をまとめ、本論文の総括を示した。

以上、本研究では、CO<sub>2</sub>環境および CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 環境における低合金鋼の耐食性を支配する FeCO<sub>3</sub> 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、微量合金成分 Cr および Mo が及ぼす作用を明らかにした。CO<sub>2</sub>環境および CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 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と考えられる。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) に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。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

## 論文要旨

### THESIS SUMMARY

|                                  |       |     |
|----------------------------------|-------|-----|
| 系・コース：                           | 材料    | 系   |
| Department of, Graduate major in | 材料    | コース |
| 学生氏名：                            | 近藤 桂一 |     |
| Student's Name                   |       |     |

|                           |           |      |
|---------------------------|-----------|------|
| 申請学位 (専攻分野)：              | 博士        | (工学) |
| Academic Degree Requested | Doctor of |      |
| 指導教員 (主)：                 | 多田 英司     |      |
| Academic Supervisor(main) |           |      |
| 指導教員 (副)：                 |           |      |
| Academic Supervisor(sub)  |           |      |

#### 要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

One of the major industrial problems is the corrosion of low alloy steel exposed to wet CO<sub>2</sub> or CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S environments. This study was conducted to clarify the effect of small amounts of Cr and Mo, which have been added approximately 1mass% to low-alloy steel to improve the steel microstructure for mechanical properties and resistance to hydrogen embrittlement cracking, on the formation of the corrosion product layer and to obtain a new material design guideline.

Firstly, a water chemistry model based on the chemical species formed by the dissolved and dissociated CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S in the aqueous phase and formation reactions of ferrous corrosion product were constructed. Using this model, the conditions for FeCO<sub>3</sub> and FeS formation are defined by the degree of saturation calculated by the solubility limit and experimental conditions for this study are determined. The effects were investigated by electrochemical measurements and surface analyses.

In the CO<sub>2</sub> environment near saturation of FeCO<sub>3</sub>, on the non-alloyed steel surface, the needle-like Fe<sub>3</sub>C layer appeared on the corroded surface created the suitable environment to form a semi-protective FeCO<sub>3</sub> layer. On the surface of 1% Cr steel and 1% Mo steel, the formation of discontinuous precipitation of Cr-O and Mo-O compound formed by the hydrolysis reaction of Cr and Mo ions changed the surface environment to unsuitable condition for protective FeCO<sub>3</sub> layer formation.

In the CO<sub>2</sub>-10% H<sub>2</sub>S environments, on the non-alloyed steel surface, by forming a porous FeS layer and appearing Fe<sub>3</sub>C layer during corrosion, as Fe<sup>2+</sup> was accumulated, a protective FeS layer was formed. On the 1% Cr steel surface, by enhancing the Fe<sup>2+</sup> accumulation and the FeS nucleation frequency in the Cr(OH)<sub>3</sub> layer formed by the hydrolysis, the dense FeS layer formation was promoted. On the 1% Mo steel surface, the higher corrosion rate was kept and the decrease in the corrosion rate was delayed. Due to the weak diffusion barrier for Fe<sup>2+</sup> by spherical Fe<sub>3</sub>C and Mo<sub>2</sub>C and consuming sulfide ions by Mo-S formation, the dense FeS layer formation was delayed.

By considering of the changes in the surface environment, the action mechanism of Cr and Mo was proposed.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、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。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).