

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)            | 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<br>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、「**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、CO<sub>2</sub>や H<sub>2</sub>S 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、CO<sub>2</sub>および CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 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、CO<sub>2</sub>や H<sub>2</sub>S 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 FeCO<sub>3</sub>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、CO<sub>2</sub>および H<sub>2</sub>S 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「CO<sub>2</sub> 環境および CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 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、CO<sub>2</sub> 環境および CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 環境における鋼の耐食性に影響する FeCO<sub>3</sub>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、CO<sub>2</sub>および H<sub>2</sub>S 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、CO<sub>2</sub> 環境および CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 環境において、FeCO<sub>3</sub>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、FeCO<sub>3</sub>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「CO<sub>2</sub> 環境における低合金鋼の腐食挙動と FeCO<sub>3</sub>層形成に及ぼす微量 Cr, Mo 合金成分の影響**」では、CO<sub>2</sub> 環境（80℃, 1mass% NaCl（以下 1% NaCl）, pH 5.7）において、FeCO<sub>3</sub>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、FeCO<sub>3</sub>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 FeCO<sub>3</sub>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 Fe<sup>2+</sup>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  $\text{Fe}_3\text{C}$  層により  $\text{Fe}^{2+}$  イオン濃度と pH が増加することによって保護性のある  $\text{FeCO}_3$  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  $\text{FeCO}_3$  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  $\text{CO}_2$ -100ppm  $\text{H}_2\text{S}$  環境および  $\text{CO}_2$ -10%  $\text{H}_2\text{S}$  環境における低合金鋼の腐食挙動と  $\text{FeS}$  層形成に及ぼす微量 Cr, Mo 合金成分の影響」**では、 $\text{CO}_2$  環境に混入させる  $\text{H}_2\text{S}$  濃度および溶液 pH を変化した  $\text{CO}_2$ -100ppm  $\text{H}_2\text{S}$  環境 (80°C, 1% NaCl, pH 5.7) および  $\text{CO}_2$ -10%  $\text{H}_2\text{S}$  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  $\text{FeS}$  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、 $\text{H}_2\text{S}$  を微量に含む  $\text{CO}_2$ -100ppm  $\text{H}_2\text{S}$  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  $\mu\text{m}$  厚の  $\text{FeS}$  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、 $\text{CO}_2$ -10%  $\text{H}_2\text{S}$  環境では、 $\text{H}_2\text{S}$  濃度の増加により腐食反応が促進されて  $\text{FeS}$  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  $\text{Fe}^{2+}$  とともに溶出した  $\text{Cr}^{3+}$  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  $\text{FeS}$  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  $\text{FeS}$  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  $\text{CO}_2$ -10%  $\text{H}_2\text{S}$  環境における低合金鋼の  $\text{FeS}$  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  $\text{FeS}$  の速い形成に支配されたことから、 $\text{FeS}$  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  $\text{CO}_2$ -10%  $\text{H}_2\text{S}$  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  $\text{FeS}$  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  $\text{FeS}$  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  $\text{FeS}$  層の形成反応が遅くなるため、腐食速度変化と  $\text{FeS}$  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  $\text{Cr}^{3+}$  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  $\text{Fe}^{2+}$  イオンの蓄積が促進されち密な  $\text{FeS}$  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  $\text{Fe}_3\text{C}$  や  $\text{Mo}_2\text{C}$  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  $\text{Fe}^{2+}$  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  $\text{Fe}^{2+}$  イオンの蓄積が進まないこと、Mo 硫化物の形成により  $\text{HS}^-$  イオンが消費され、ち密な  $\text{FeS}$  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、 $\text{CO}_2$  環境や  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{S}$  環境における低合金鋼の耐食性を支配する  $\text{FeCO}_3$  層や  $\text{FeS}$  層を主体とする鉄系腐食生成物層の形成機構について、 $\text{CO}_2$  および  $\text{H}_2\text{S}$  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  $\text{CO}_2$  環境ならびに  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{S}$  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。