



Title	油井・ガス井環境における13%Cr鋼の不働態皮膜の性質および防食機構に関する研究
Author(s)	神吉, 恭平
Citation	大阪大学, 2026, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/105446
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (神 吉 恭 平)

論文題名

油井・ガス井環境における13%Cr鋼の不働態皮膜の性質および防食機構に関する研究

論文内容の要旨

石油、天然ガスの採掘や生産に用いられる油井管には自重や地層圧、生産流体による内圧に耐える強度と、二酸化炭素 (CO_2) や硫化水素 (H_2S) などの腐食性ガスを含む環境での使用に耐えうる耐食性の両立が要求される。そのため Mo 添加13%Crマルテンサイト系ステンレス鋼が用いられているが、Mo添加による耐食性向上メカニズムについて統一見解はなく、不明な点が多い。本研究で HS^- を含む環境下での不働態皮膜の役割、耐食性能発現機構を明らかにすることを目的とし、脱不働態化pH 測定による不働態皮膜の安定性に及ぼす環境因子の影響および不働態皮膜の構造、電子物性を表面解析ならびに電気化学測定により調査した。

2章では、腐食環境中の塩化物イオンや酢酸イオンの濃度、13%Cr鋼へのMo添加が脱不働態化pH (pH_d) に及ぼす影響を調査した。塩化物イオン濃度が高い場合には局部腐食が発生するため pH_d の判定が困難であり、 pH_d の評価は塩化物イオン濃度が低い環境での測定が必要であることが分かった。また酢酸イオン濃度の増加は不働態皮膜中へのCr濃縮を抑制し不働態皮膜の安定性を低下させるため、 pH_d は高くなることが明らかとなった。さらにMo添加には、 pH_d を低下させ耐酸性を向上させる効果があり、特に高濃度酢酸イオン環境下で顕著であった。

3章では、 H_2S - CO_2 環境における13%Cr鋼の電気化学特性ならびに同環境において生成する不働態皮膜の構造および電子物性に及ぼすMo添加の影響を検討した。動電位分極曲線測定では、Mo添加によって活性溶解電流密度および不働態保持電流密度が大幅に低下することが分かった。また不働態皮膜のXPS深さ方向分析から、 H_2S - CO_2 環境では外層にMoを含む硫化物、内層にCrを含む酸化物からなる2層構造の不働態皮膜が形成すること、Moを添加すると皮膜は薄くなるとともに酸化物中のCr含有量が増加することが明らかとなった。電気化学インピーダンス法では、2.5%Mo添加によって皮膜抵抗が2倍程度大きくなることが分かった。さらにMott-Schottky解析において、外層硫化物はn型、内層酸化物はp型半導体的性質を示し、Mott-Schottkyプロットの傾きから求めた欠陥密度はMo添加によって低減した。以上より、13%Cr鋼へのMo添加は緻密で安定な不働態皮膜の形成を促すことが明らかとなった。

4章では、 HS^- 含有および非含有環境下で13%Cr鋼に生成する不働態皮膜の半導体的性質を、光電気化学測定を用いて検討した。 HS^- 非含有環境下での測定により得た光応答スペクトルには傾きの異なる2つの領域が確認できたため、2つの成分に分離・解析し、バンドギャップエネルギーとして約2.5 eVと3.5 eVの応答を得た。文献値を参考に、約2.5 eVが不働態皮膜の外層、3.5 eVが内層成分のバンドギャップエネルギーと判断した。また光応答スペクトルの測定電位依存性から、内層および外層ともにp型半導体であることが明らかとなった。一方、 HS^- 含有環境では測定した13%Cr鋼の光応答スペクトルは明確でなく、皮膜が不安定であることが示唆された。Mo添加により、 HS^- 含有環境においても光応答スペクトルが明確に得られ HS^- 非含有環境下と同様にスペクトルを2つの成分に分離できた。光応答スペクトルの傾きの測定電位依存性から、2つの成分ともにp型半導体として機能することが明らかとなった。また純Moに対して行った測定から、 HS^- 含有環境にて純Moに生成する不働態皮膜はバンドギャップエネルギーが約2 eVのp型半導体であることを初めて明らかにした。XPS解析の結果と併せて、 HS^- を含む環境で生成したMo硫化物は二層構造の不働態皮膜の外層に生成しp型半導体として機能するとともに、内層Cr酸化物皮膜の安定化に寄与することが明らかとなった。

5章では、3章・4章の結果を統合し、Mo添加による皮膜構造の最適化と電子的安定性について考察した。EISによる初期段階では、Cr酸化物 / Cr水酸化物 / 硫化物の三層構造が示唆され、時間の経過とともにCr酸化物 / 硫化物の二層構造へと移行するモデルを提案した。硫化物皮膜の伝導形式の変化については、Mo添加が皮膜中のCr濃度を早期に高め、欠陥密度を低減し、外層のMo硫化物が内層Cr酸化物の安定化に寄与することと相関があると結論付けた。

以上の研究により、13%Crマルテンサイト系ステンレス鋼へのMo添加による不働態皮膜の安定性向上を皮膜の立体構造および電子物性の観点から明らかにし、 HS^- 環境下での耐食性発現メカニズムを体系的に解明した。これらの知見は、油井・ガス井環境における材料選定や設計指針の高度化に貢献するものであり、今後の新エネルギー分野やCCS分野における材料開発にも応用することで、産業界・学術界の双方にとって重要な知見を与えることができる。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (神 吉 恭 平)			
論文審査担当者		(職)	氏 名
	主 査	教授	土谷 博昭
	副 査	教授	宇都宮 裕
	副 査	教授	森 浩亮
	副 査	特任教授	藤本 慎司 (接合科学研究所)

論文審査の結果の要旨

金属に生成する不働態皮膜は材料の耐食性の根幹となるため、その立体構造および電子物性が検討されている。Mo 添加 13%Cr マルテンサイト系ステンレス鋼は CO_2 や H_2S など腐食性ガスを含む油井・ガス井環境で高い耐食性を示すことが知られているが、Mo 添加による耐食性向上機構は明らかではない。本研究では同環境での不働態皮膜の安定性を脱不働態化 pH (pH_d) より、また耐食性発現機構の理解に重要な不働態皮膜の立体構造および電子物性を X 線光電子分光 (XPS)、電気化学インピーダンス法、光電気化学応答を用いて検討している。本論文は以下の 6 章から構成される。

第 1 章では、油井・ガス井環境において生じる腐食の概論、同環境において優れた耐食性を発揮するステンレス鋼の開発指針と技術課題、不働態皮膜の電子構造とその評価法とともに、本研究の目的を述べている。

第 2 章では、13%Cr 鋼不働態皮膜の安定性に及ぼす環境中の塩化物イオンや酢酸イオンの濃度、13%Cr 鋼への Mo 添加の影響を検討している。塩化物イオン濃度が高い環境では 13%Cr 鋼に局部腐食が発生することを報告している。一方、酢酸イオン濃度が高い環境では皮膜中への Cr 濃縮が抑制されるため皮膜の安定性が低下し、 pH_d が高くなることを見出している。また Mo 添加は高濃度酢酸イオン環境下で pH_d を顕著に低下させることを報告し、Mo が皮膜へ取り込まれ安定性向上に寄与すると考察している。

第 3 章では、 H_2S - CO_2 環境における 13%Cr 鋼の電気化学特性、同環境において生成する不働態皮膜の立体構造・電子物性に及ぼす Mo 添加の影響を電気化学測定および XPS を用いて検討している。Mo 添加は動電位分極曲線での活性溶解電流および不働態保持電流を顕著に低下させること、さらに不働態皮膜は外層に Mo を含む硫化物、内層に Cr を含む酸化物からなる 2 層構造であること、Mo 添加により皮膜が薄くなるとともに酸化物中の Cr 含有量が増加することを報告している。また電気化学インピーダンス測定の Mott-Schottky 解析から外層硫化物が n 型、内層酸化物が p 型半導体として振舞うことを明らかにし、さらに皮膜の欠陥密度が Mo 添加によって低減することを見出している。以上より 13%Cr 鋼への Mo 添加は緻密で安定な不働態皮膜の形成を促すと考察している。

第 4 章では、 HS^- 含有および非含有環境下で 13%Cr 鋼に生成する不働態皮膜の半導体的性質を、光電気化学応答を用いて検討している。 HS^- 非含有環境下で得た光応答スペクトルの傾きの異なる 2 つの直線領域を分離・解析して、同環境において 13%Cr 鋼に生成する不働態皮膜が、バンドギャップエネルギーが約 2.5 eV の外層、3.5 eV の内層の 2 層からなると報告している。またスペクトルの測定電位依存性から、内層および外層ともに p 型半導体であることを明らかにしている。一方、 HS^- 含有環境では 13%Cr 鋼の光応答スペクトルは明確でなく、すなわち皮膜が不安定であると考察している。しかし HS^- 含有環境においても Mo 添加によりスペクトルが明確になり、スペクトルの傾きの電位依存性から 2 つの成分ともに p 型半導体として機能することを明らかにしている。第 3 章で示した XPS 解析と併せて、 HS^- 含有環境で生成した Mo 硫化物は二層構造の不働態皮膜の外層として生成し p 型半導体として機能するとともに内層 Cr 酸化物皮膜の安定化に寄与すると考察している。

第 5 章では、第 3 章および第 4 章の成果・議論に基づき、Mo 添加による不働態皮膜の安定性向上について、その電子構造の観点から考察している。

第 6 章では、本研究の成果を総括している。

以上のように、油井・ガス井環境における Mo 添加 13%Cr マルテンサイト系ステンレス鋼の高耐食性の起源を不働態皮膜の立体構造および電子構造の観点から明らかにしており、本論文は腐食科学および材料科学の発展に寄与している。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。