

技術報告

微小電気化学測定を活用した局部腐食のメカニズム解析

Analytical Study for Mechanism of Localized Corrosion Developed by Microscopic Electrochemical Measurement

富士浩行*
Hiroyuki FUJI

抄 録

鉄鋼材料における局部腐食の発生は μm オーダーの微小領域における腐食現象であるため、通常の試験面積 1 cm^2 程度の電気化学測定では腐食起点を解析することができない。そのため局部腐食のメカニズム解明には試験面積を絞り、腐食の起点となる特定の介在物を対象として電気化学特性を評価できる微小電気化学測定が有効である。本稿では pH8.0 において低合金鋼上の Mn 硫化物 (MnS) を起点として発生した孔食を対象とし、微小電気化学測定の応用例として、孔食の発生過程におよぼす応力の影響を解析した結果や、In-situ ラマン分光分析と組み合わせて MnS の溶解生成物をその場解析した結果についてデータを交えて紹介する。

Abstract

Localized corrosion in steel initiates in a narrow area at the microscale level. Therefore, it is difficult to analyze the initiation site of localized corrosion by the conventional electrochemical measurement whose electrode area is about 1 cm^2 . To clarify the mechanism of localized corrosion, microscopic electrochemical measurement whose electrode area is about 0.01 mm^2 is effective, because the measurement evaluates the electrochemical characteristics of specific inclusions where the localized corrosion initiates. This paper focused on the pitting initiates at the MnS inclusions in the surface of low alloy steel at a pH of 8.0. The applications of microscopic electrochemical measurement such as the measurements combined with the electrochemical test under tensile stress, and with in-situ Raman spectroscopy are presented with data.

1. はじめに

我が国における腐食対策費用の総額は 2015 年に行われた調査では 6 兆 5 千億円であり、これは GNI (国民総所得) の 1.25% にのぼる。図 1 にエネルギー分野 (水道、電気、ガス) における腐食対策費用の変遷を示す。2015 年度の、エネルギー分野における腐食対策費用は 8022 億円であり、1974 年度と比較すると 13.5 倍に上昇している。その内、メンテナンスに係る費用が全体の約 88% と大宗を占めており、設備の保守・保全の重要性が高まっていることが窺える。増大する腐食対策費用に対して、材料面からのアプローチとしては優れた耐食性を有する材料を開発し、メンテナンスフリー化を進めること、また使用環境の苛酷度に対応した Fit for purpose な材料、およびソリューションの提案が挙げられる。そのためには腐食メカニズムについて

の詳細な理解が必要である。

エネルギーの採掘・生産に用いられる鋼管においては硫

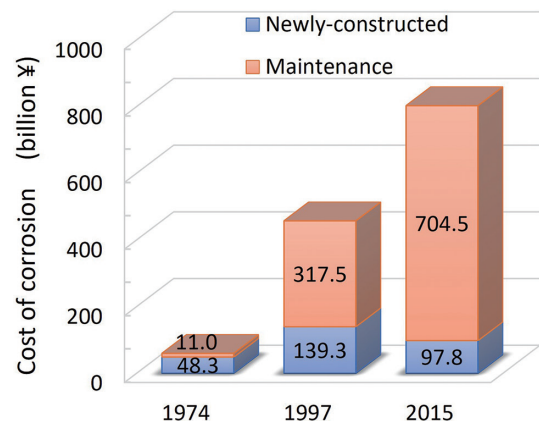


図 1 エネルギー分野における腐食対策費の推移
Transient cost of corrosion in energy field

* 関西技術研究部 鋼材研究室 主任研究員 兵庫県尼崎市扶桑町 1-8 〒 660-0891

化物応力割れ (Sulfide Stress Cracking : SSC) や応力腐食割れ (Stress Corrosion Cracking : SCC) が問題となる。これらの割れははじめに材料表面の介在物を起点として孔食と呼ばれる局部腐食が発生し、孔食底が応力集中部となることで割れとして伝播すると理解されている²⁾。鋼管材料の耐 SSC, SCC 性を高めるためには耐孔食性を高めることが有効であるが、孔食発生メカニズムや、影響因子については明らかになっていないことが多い。本稿では低合金鋼を対象に、SSC、および SCC の前駆過程である孔食発生メカニズム解明を目的として確立した、微小電気化学測定とその応用技術について報告する。

2. 微小電気化学測定とその応用

2.1 微小電気化学測定

孔食は直径数～数十 μm の介在物を起点として発生する、微小領域における腐食現象であるため、通常の試験面積 1cm^2 程度の電気化学測定では孔食の発生過程を解析することができない。そこで測定領域を μm オーダーの微小領域に絞ることで、腐食の起点となる特定の介在物を対象に電気化学特性を測定することができる微小電気化学測定法が開発されている³⁻⁶⁾。微小電気化学測定はマスキング法とキャピラリー法に大別することができる (図 2)。マスキング法は測定対象とする介在物を含む領域を残して試料全体を樹脂により被覆し、試験に供する。一方、キャピラリー法はキャピラリー (毛細管) と呼ばれる管の先端を、測定対象とする介在物近傍に押し当て、管内で電気化学測定を行う。本研究ではマスキング法による微小電気化学測定を採用し、更に試料に応力を負荷しながら電気化学測定を行う機構や、ラマン分光分析による化合物の In-situ (その場) 解析と組み合わせた測定技術を確認し、孔食発生の詳細なメカニズム解析を進めている。

2.2 孔食発生におよぼす応力の影響解析

応力は SSC, SCC の主要な影響因子の一つである。エネ

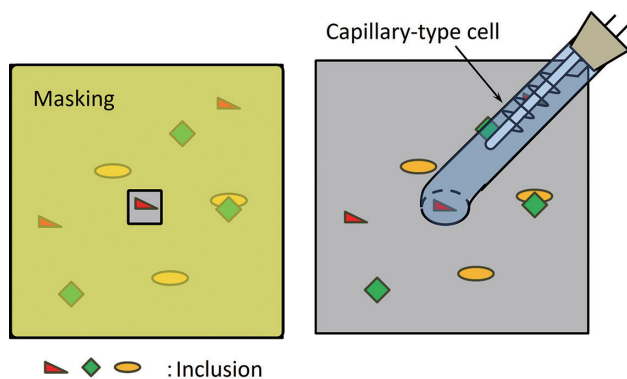


図 2 微小電気化学測定の模式図
左：マスキング法 右：キャピラリー法
Schematic of microscopic electrochemical test
Left: Masking method, Right: Capillary-cell method

ルギー掘削用鋼管においては内部を通る生産流体の内圧や自重、地層圧等により表面は引張応力状態となる²⁾。そこで引張応力が孔食発生におよぼす影響を解析するため、応力下で電気化学測定が行える試験セルを開発した。図 3 にセルの模式図を示す。応力を負荷するために試験片を垂直方向に配置したため、電気化学試験セルは水平方向から試験片に押し当てることで、試験片と試験溶液を接触させる構造とした。応力の負荷には支持荷重型定荷重試験機 (通称: Proof ring) を用いた。本来、この試験機では丸棒試験片に引張応力を負荷した状態で、腐食環境に浸漬させ、割れ感受性の評価を行うが、試験片のつかみ部を改良することで、板状試験片に引張応力を負荷できるようにした⁷⁾。介在物として Mn 硫化物 (MnS) が生成するよう Mn, S の含有量を増やした 0.24 mass% C-0.97 mass% Mn-0.011 mass% S-Fe 材をラボ溶製し、試験に供した。図 4 は試験面積 0.01mm^2 の微小電極を用いて 0.02mol L^{-1} NaCl を添加したホウ酸塩緩衝溶液 (pH8.0) 中で測定した分極曲線 (電流-電位曲線) を示す。試験溶液は N_2 ガスで脱気して用いた。本

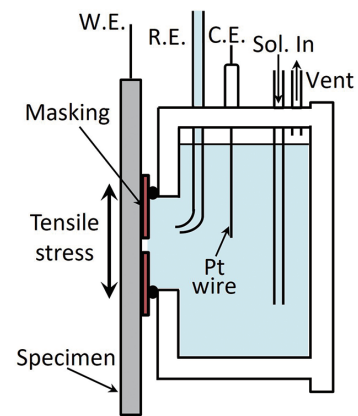


図 3 応力下の電気化学測定の模式図
Schematic of the electrochemical test cell under tensile stress

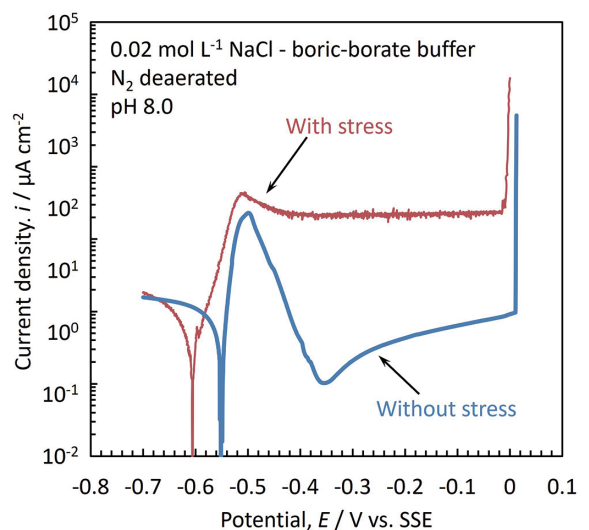


図 4 微小電極の分極曲線 (試験面積: 0.01mm^2)
Microscopic polarization curves with and without stress

稿では電位の単位を銀/塩化銀電極(飽和 KCl)を基準として、V vs. SSE と表記する。縦軸の電流密度が高いほど、腐食速度が大きいことを意味している。負荷応力は 0.2% 耐力 (426MPa) の 90% (以下 90%AYS と略す) とした。応力無負荷の場合、約 -0.55V に腐食電位が現れた後、電位の上昇に伴い活性態ピークが現れた。その後、酸化皮膜が表面に生成することで不動態化し、電流密度は低下する。さらに電位を上昇させると、約 0V で孔食の発生に起因する急激な電流上昇を示した。90%AYS を負荷すると電流密度は活性態ピークを経た後、不動態域まで低下せず、活性溶解の電流域で横ばいとなった。図 5 は試験前後の試験面の光学顕微鏡像を示す。応力の有無にかかわらず、いずれの試験条件においても MnS を起点として孔食が発生していることがわかった。次に MnS 近傍の溶解挙動を詳細に観察するために SEM 観察を行った。ただし、90%AYS を負荷した試料において孔食の起点となった MnS は、試

料の洗浄の際に脱離してしまい、SEM 観察では確認できなかった。図 6 は試験後の MnS の SEM 観察結果を示す。応力無負荷の場合、MnS と母材の界面に孔食が発生している一方、MnS 自身や孔食が発生した箇所以外の MnS と母材の界面には溶解が見られなかった。90%AYS を負荷した場合、MnS と母材の界面が溶解し、すき間が形成されていた。また、MnS 自身にも溶解した形跡が見られた。

以上の結果から、応力は孔食の起点となる MnS や MnS と母材の界面の溶解を促進し、不動態皮膜の生成を阻害することで耐孔食性を低下させていることが示唆された。

2.3 介在物の溶解生成物の In-situ 分析

本節では MnS の溶解に伴って生成する化学種を同定するために、微小電気化学測定を行いながら、MnS 上を In-situ ラマン分光分析した結果を報告する。図 7 に試験セルの模式図を示す。試験セルには石英窓がついた光学観察用電気化学セルを用いた。図 8 に示した MnS を含む微小領域を試験面として、前節と同じ条件で電気化学測定を行った。本試験は応力無負荷の条件で行った。試験中は試験面を In-situ 観察しながら、MnS 上のラマン分光分析を行った。図 9 に光学観察用電気化学セルを用いて測定した分極曲線を示す。分極曲線には図 4 と同様、活性態ピーク、不動態域、および孔食の発生に伴う急激な電流上昇が現れた。図 10 に試験面の In-situ 光学顕微鏡像とラマンスペクトルを示す。試験面上の二つの MnS の内、下側に位置していた長さ約 20 μ m の MnS を起点に孔食が発生した。このと

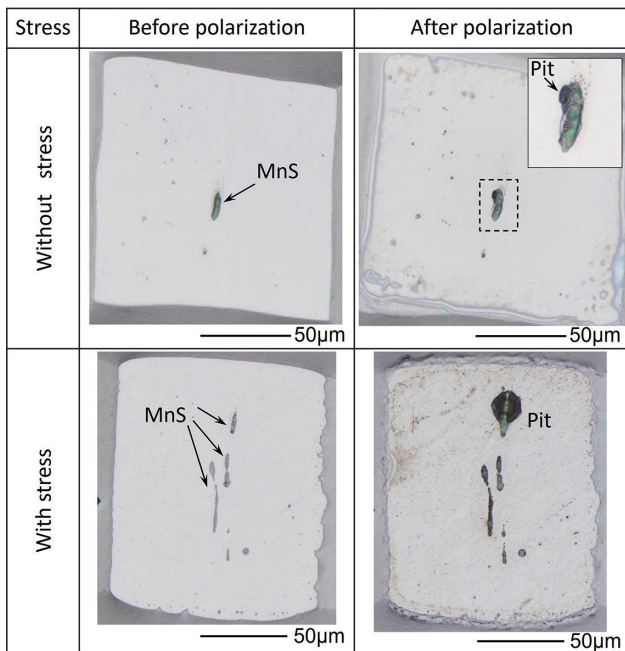


図 5 試験前後の試験面外観

上段：応力無負荷，下段：90%AYS 負荷

Optical micrographs of masked areas before and after polarization

Upper row: Without stress, Lower row: With stress

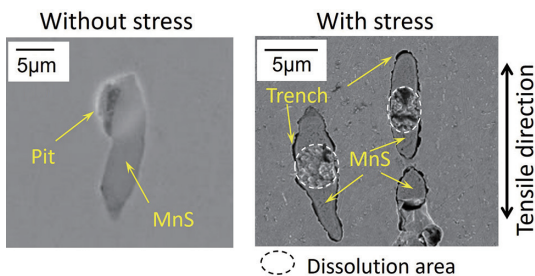


図 6 試験後の MnS 介在物の SEM 像

SEM images of MnS inclusions after polarization with and without stress

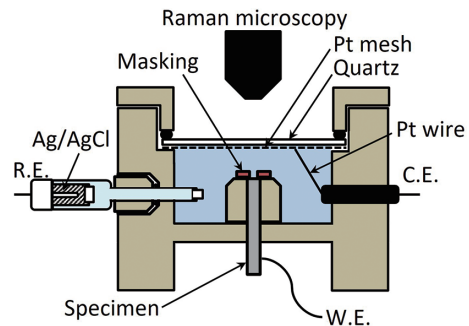


図 7 In-situ ラマン用電気化学セルの模式図

Schematic of the electrochemical test cell with Raman spectroscopy

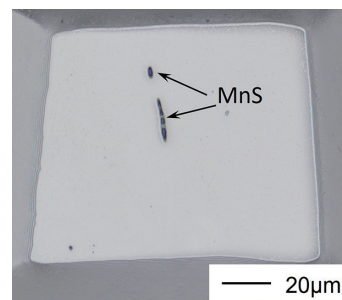


図 8 MnS を含んだ微小試験面外観

Optical micrograph of masked area including MnS

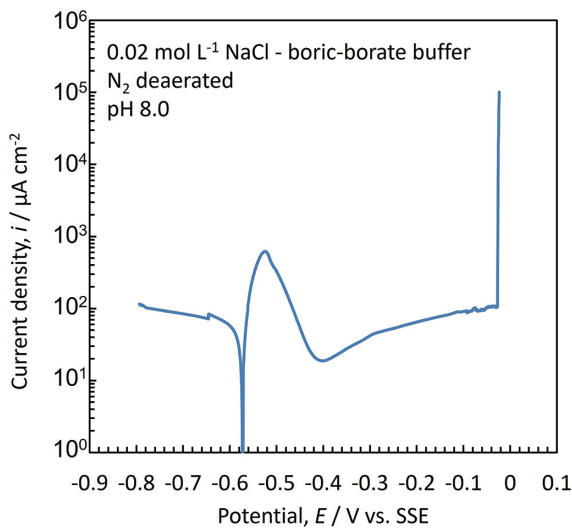


図9 光学観察用電気化学セルを用いて測定した分極曲線
Microscopic polarization curve using electrochemical test cell with optical observation

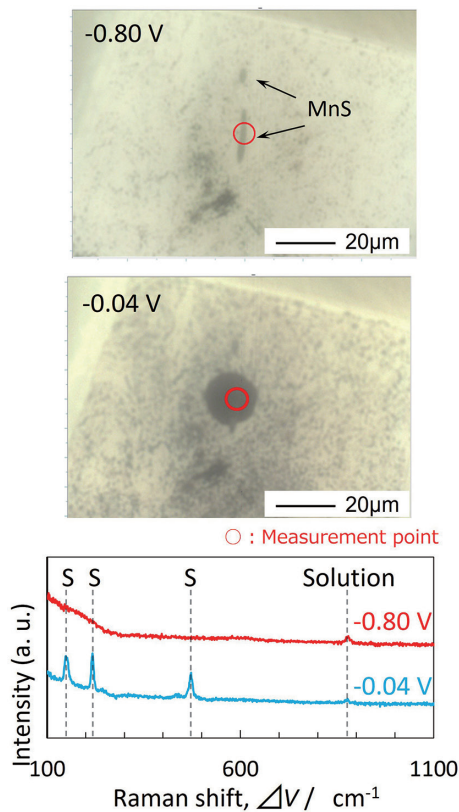


図10 試験面のIn-situ観察結果とラマンスペクトル(電極電位: -0.80, -0.04V)
Optical micrographs of MnS inclusions, and microscopic Raman spectra on MnS at -0.80 and -0.04V

きの電極電位は -0.04V であった。ラマンスペクトルの比較より、分極を開始した電極電位 -0.80V においては試験溶液に起因するピークのみ検出された。一方、孔食が発生した電極電位 -0.04V では試験溶液のピークに加えて S 原子 (Elemental Sulfur) に起因するピークが新たに検出された。したがって、低合金鋼において MnS を起点として孔食が発生する際に MnS の溶解生成物として S 原子が発生

することを本解析によって明らかにした。腐食におよぼす S 原子の影響については、ステンレス鋼表面に吸着した S 原子が、MnS と母材の界面の溶解を促進し、孔食発生を助長する機構⁸⁾や、Ni 基合金において、鋼表面の還元反応速度を上昇させることで SCC 感受性を高める機構⁹⁾が提唱されている。低合金鋼の孔食発生や割れの進展におよぼす S 原子の詳細な機構説明が今後の課題である。

3. おわりに

エネルギー採掘・生産に用いられる鋼管で問題となる SSC, および SCC の前駆過程である孔食発生のメカニズム説明を目的として、微小電気化学測定を活用した解析技術を低合金鋼に適用した例をデータを交えて報告した。局部腐食のメカニズム説明には、腐食の発生といったミクロスケールの現象から、割れの成長・伝播というマクロスケールの現象までを総合的に解明することが重要である。日々進歩する最新の解析技術を取り入れ、腐食メカニズムの解明を目指す。

謝 辞

本稿で紹介した腐食解析技術は東北大学との共同研究(マルチスケールマテリアル(日本製鉄)共同研究部門)において確立されました。東北大学教授の武藤泉先生、特任教授の原卓也先生、助教の西本昌史先生には多大なるご指導を賜りました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 腐食防食学会, 日本防錆技術協会: 我が国における腐食コスト(調査報告書 電子版), 2020, 284p
- 2) 大村朋彦 ほか: 新日鉄住金技報. (397), 17 (2013)
- 3) Böhm, H. et al.: Electrochim. Acta. 40 (10), 1361 (1995)
- 4) Fushimi, K. et al.: ISIJ Int. 56 (3), 431 (2016)
- 5) 武藤泉 ほか: 材料と環境. 67 (5), 197 (2018)
- 6) 門脇万里子 ほか: 材料と環境. 67 (12), 497 (2018)
- 7) Trillo, E. et al.: CORROSION/2019, Paper No.12908, NACE International, Houston, 2019
- 8) Chiba, A. et al.: J. Electrochem. Soc. 160 (10), C511 (2013)
- 9) Miyasaka, A. et al.: Corrosion, 45 (9), 771 (1989)



富士浩行 Hiroyuki FUJI
関西技術研究部 鋼材研究室 主任研究員
兵庫県尼崎市扶桑町1-8 〒660-0891