

令和 3 年 6 月 18 日現在

機関番号：82110

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23581

研究課題名(和文)キレート化導入法を用いたステンレス鋼の局部腐食に対する新規腐食抑制技術の構築

研究課題名(英文)Development of New Corrosion Inhibition Technology for Localized Corrosion of Stainless Steel Using Chelating Incorporation Method

研究代表者

青山 高士(Aoyama, Takahito)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・福島研究開発部門 福島研究開発拠点 廃炉環境国際共同研究センター・博士研究員

研究者番号：60752623

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：Cu²⁺イオンをエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム銅(II) ([Cu(EDTA)]Na₂)としてキレート化することにより腐食抑制剤として用いる方法を検討した。塩化ナトリウム(NaCl)溶液に[Cu(EDTA)]Na₂および塩化銅(CuCl₂)を添加した溶液中で腐食試験を行うことで、鋼種や溶液によって異なる効果が生じることを見出した。溶液のpHによってキレート化するCu²⁺イオンの割合が変化することや、鋼中の介在物が影響していると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では陽イオンである金属イオンをキレート化し、塩化物溶液中に添加することで、ステンレス鋼の局部腐食発生を抑制できることを見出した。このことにより、金属イオンを用いた新規腐食抑制剤の開発指針を得ることができた。金属元素を合金元素として鋼中に添加するのではなく、溶液中でキレートするという観点の創出は腐食抑制剤の開発において貴重な提案であるといえる。

研究成果の概要(英文)：A method to use Cu²⁺ ions as corrosion inhibitors by chelating them as disodium copper(II) ethylenediaminetetraacetate ([Cu(EDTA)]Na₂) was investigated. By conducting corrosion tests in solutions of sodium chloride (NaCl) with [Cu(EDTA)]Na₂ and copper chloride (CuCl₂), it was found that different effects occurred depending on the steel type and solution. It is thought that the pH of the solution changes the percentage of chelated Cu²⁺ ions and that inclusions in the steel have an effect.

研究分野：腐食防食

キーワード：ステンレス鋼 腐食防食 局部腐食

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

プラントや発電所内でのステンレス製冷却配管では、塩化物環境における局部腐食発生の危険性がある。そのため、局部腐食による材料の貫通や漏洩事故への対策費の低コスト化が課題となっている。局部腐食内部では、金属イオンの加水分解と Cl⁻ の電気泳動により、非常に厳しい腐食環境 (低 pH、濃 Cl⁻) が自己触媒的に形成されるため、腐食は局部的に非常に大きな速度で成長する。局部腐食は腐食部内で金属が活性溶解することで進展するため、活性溶解を抑制することが腐食進展の抑制に有効である。Cu は腐食部内での活性溶解を抑制する合金元素として期待されており、金属中から腐食部内へ溶出した Cu²⁺ が活性溶解を抑制すると考えられている。しかし、合金中の Cu はステンレス鋼上の不動態皮膜の耐食性を低下させるという報告もある。そのため、腐食部内へ Cu²⁺ を直接導入することで材料の耐食性を低下させることなく、より強力に腐食を抑制する作用を得られることが期待される。本研究ではキレート銅[Cu(EDTA)]²⁻ を用いて、電気泳動を利用し Cu²⁺ を腐食部内へ導入 (キレート化導入法) することを試みる。[Cu(EDTA)]²⁻ は、pH が 3 以下では錯形成をしないことで知られている。そのため、低 pH (1 以下) である腐食部内へ泳動した[Cu(EDTA)]²⁻ は Cu²⁺ と EDTA とに解離し、腐食を抑制すると考えられる。本研究ではまず Cu²⁺ による腐食抑制機構を解明することを目指す。この研究によって、キレート化による金属イオンの腐食部への導入による新規腐食抑制技術開発の指針を得ることが期待される。

2. 研究の目的

本研究では、キレート化によって、従来不可能であった環境側から腐食部へ直接 Cu²⁺ を導入することを可能にし、キレート化による腐食部への金属イオンの導入を利用した新規腐食抑制技術開発の指針を得ることを目指す。

3. 研究の方法

(1) 試料

SUS316L ステンレス鋼及び 316EHP ステンレス鋼¹ を用いた。表 1 にそれぞれの化学組成を示す。

表 1 試験片の化学組成 (mass%)

鋼種	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
316L	0.002	0.1	1.01	<0.001	0.032	13.7	16.3	2.6	0.001
316EHP	0.001	8.6 × 10 ⁻⁴	1.3 × 10 ⁻³	4.2 × 10 ⁻⁴	6.3 × 10 ⁻⁴	13.5	17.2	2.45	6.8 × 10 ⁻⁴

(2) [Cu(EDTA)]²⁻ がステンレス鋼の局部腐食抑制作用に及ぼす影響の解析

SUS316L ステンレス鋼を用いて孔食電位測定及びすき間腐食試験を行った。孔食電位測定は幅約 15 mm、長さ約 25 mm に切断した試験片を用い、1 cm² の電極面のみが露出するようにエポキシ樹脂とパラフィンで被覆した。すき間腐食試験には一辺の長さが 20 mm となるように切断した試験片の中央に直径 5 mm の貫通孔を開けた後、電極面積が 18 mm × 18 mm となるようにシリコーン樹脂で被覆したものを用いた。ポリカーボネート製のワッシャーをボルトナットで締め付けることによって試験片中央部へすき間を付与した。0.1 M NaCl 溶液中ですき間形成作業を行うことで、すき間内部に 0.1 M NaCl 溶液が満たされた状態で試験を行った。孔食電位測定には 0.1 M NaCl、0.1 M NaCl-10 mM [Cu(EDTA)]-2Na、及び 0.08 M NaCl-10 mM CuCl₂ 溶液を用いた。すき間腐食試験におけるすき間外部溶液には 0.1 M NaCl 及び 0.1 M NaCl-10 mM [Cu(EDTA)]-2Na 溶液を用いた。溶液温度は 25 °C で実験を行った。孔食電位測定は掃引速度 20 mV / min での動電位分極測定によって行った。また、すき間腐食試験には定電位分極法を用いた。照合電極には飽和 KCl 溶液 (sat. KCl) を内部液とする Ag/AgCl 電極を用いた。本報告書の電位表記は Ag/AgCl (sat. KCl) を基準とする。

(3) Cu²⁺ がステンレス鋼の耐孔食性に及ぼす影響の解析

316EHP ステンレス鋼¹ を用いて動電位分極測定による孔食電位測定及び試験後の表面分析を行った。試験溶液には 0.1 M NaCl 及び 0.1 M NaCl-1 mM CuCl₂ 溶液を用いた。試験後の表面分析には XPS を用いた。

4. 研究成果

(1) $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$ が SUS316L ステンレス鋼の孔食発生に及ぼす影響

各試験溶液中で測定された SUS316L ステンレス鋼の動電位アノード分極曲線を図 1 に示す。0.1 M NaCl 溶液中では約 0.2 V から貴な電位域においてスパイク状の電流上昇が確認された。これは再不働態性ピットの発生によるものであると考えられる。その後、約 0.4 V において電流値は急激に上昇した。これは、孔食の発生によるものであると考えられる。0.1 M NaCl-10 mM $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$ 溶液中では 0.3 V 付近からスパイク状の電流値の上昇が確認されたが、上昇した電流値の大きさ、回数とともに 0.1 M NaCl 溶液中で確認されたものより抑制されていた。これは、0.1 M NaCl-10 mM $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$ 溶液中では 0.1 M NaCl 溶液中よりも再不働態性ピットの発生が低減したことを示唆している。また、0.1 M NaCl-10 mM $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$ 溶液中でも 0.1 M NaCl 溶液中と同様に約 0.4 V から孔食の発生による電流値の急激な上昇が確認された。しかし、電流値の上昇は 0.1 M NaCl 中よりも緩やかであった。これは、0.1 M NaCl-10 mM $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$ 溶液中では 0.1 M NaCl 溶液中と比較して孔食の成長速度が抑制されている可能性を示唆している。従って、 $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$ は 0.1 M NaCl 溶液中で再不働態性ピットの発生及び孔食の成長を抑制したと考えられる。

ところで、溶液中に含まれる $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$ のうち、一部は Cu^{2+} として存在することが知られている²。再不働態性ピット発生及び孔食成長の抑制が溶液中の Cu^{2+} ではなく $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$ によってもたらされていることを確認するために 0.08 M NaCl-10 mM CuCl_2 溶液中でもアノード分極曲線測定を行った。図 1 に示すように、0.08 M NaCl-10 mM CuCl_2 溶液中では 0.1 M NaCl 及び 0.1 M NaCl-10 mM $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$ 溶液と比較して腐食電位が貴方向にシフトしている。これは、溶液中の Cu^{2+} の還元反応によるものであると考えられる³。また、0.08 M NaCl-10 mM CuCl_2 溶液中においても再不働態性ピットの発生によるスパイク状の電流上昇が確認され、0.1 M NaCl-10 mM $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$ 溶液中よりも大きな増減がみられた。このことから、0.1 M NaCl-10 mM $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$ 溶液中での再不働態性ピットの発生及び孔食成長の抑制は溶液中の $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$ によるものであると考えられる。

(2) $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$ が SUS316L ステンレス鋼のすき間腐食発生に及ぼす影響

すき間内部に 0.1 M NaCl 溶液を満たしたすき間試験片を用いて定電位分極によるすき間腐食試験を行った。すき間外部溶液には 0.1 M NaCl 及び

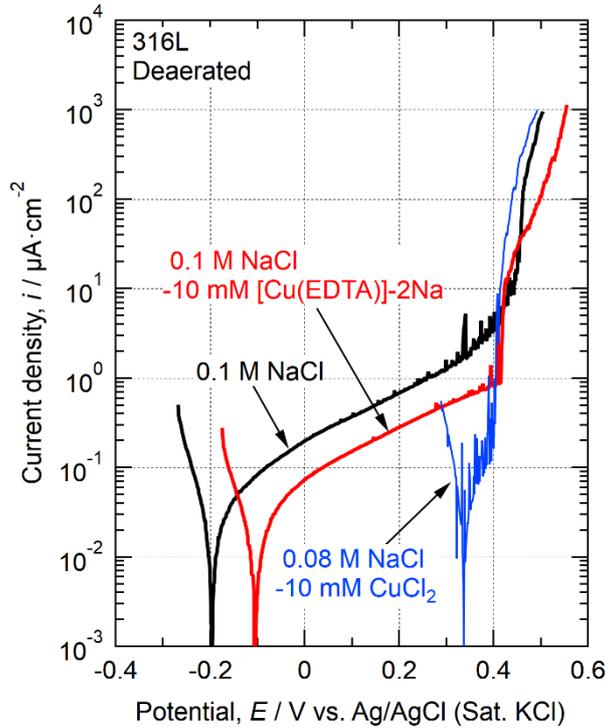


図 1 SUS316L のアノード分極曲線

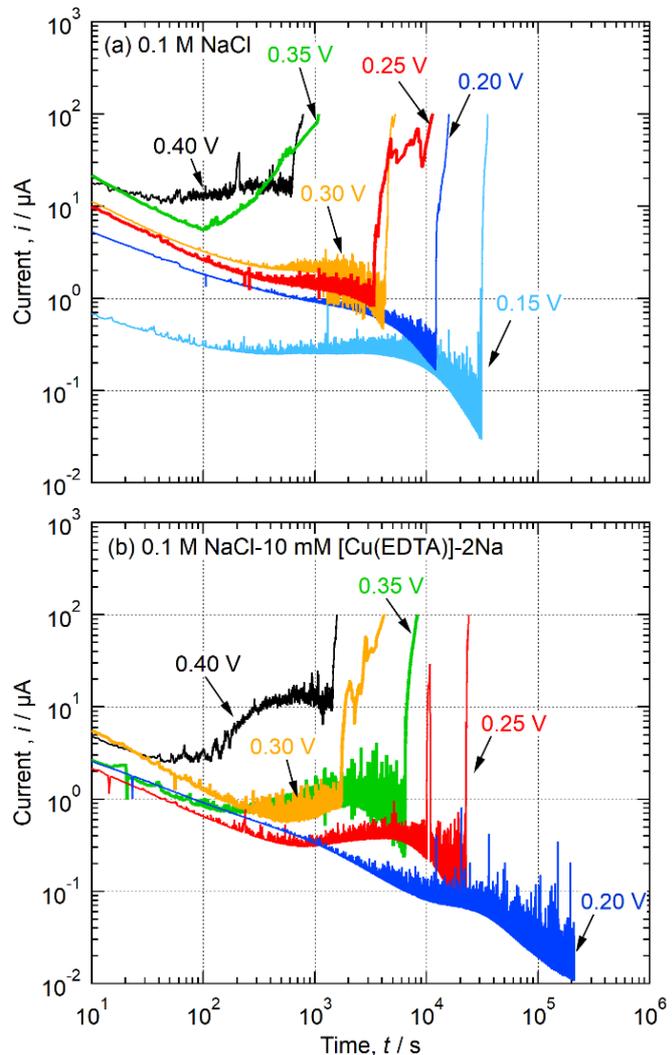


図 2 SUS316L の定電位分極曲線 : (a) 0.1 M NaCl, (b) 0.1 M NaCl-10 mM $[\text{Cu}(\text{EDTA})]^{2-}$ 溶液

0.1 M NaCl-10 mM [Cu(EDTA)]-2Na 溶液を用いた。保持電位は 0.40、0.35、0.30、0.25、0.20、及び 0.15 V とした。結果を図 2 に示す。各保持電位において不動態皮膜の成長に伴う電流値の低下とすき間腐食の発生に伴う電流値の急上昇がみられた。図 2a に示すように、0.1 M NaCl 溶液中では 0.40、0.35、0.30、0.25、0.20、0.15 V においてすき間腐食の発生が確認された。一方、図 2b に示すように 0.1 M NaCl-10 mM [Cu(EDTA)]-2Na 溶液中では 0.40、0.35、0.30、0.25 V ではすき間腐食の発生が確認されたが、0.20 V ではすき間腐食は発生しなかった。0.1 M NaCl-10 mM [Cu(EDTA)]-2Na 溶液中ではすき間腐食発生下限界電位は 0.1 M NaCl 溶液中よりも上昇し、すき間腐食の発生は溶液中の [Cu(EDTA)]²⁻ によって抑制されたと考えられる。

(3) Cu²⁺ がステンレス鋼の耐孔食性に及ぼす影響の解析

前述したように、溶液に含まれる [Cu(EDTA)]-2Na のうち、一部は Cu²⁺ として存在することが知られている。Cu²⁺ は酸性溶液中でステンレス鋼の活性溶解を抑制することで知られている⁴ が、中性溶液中でステンレス鋼の局部腐食にどのように影響するかは未だ未解明な点が多い。そこで、本研究では塩化物溶液中の Cu²⁺ がステンレス鋼の耐孔食性にどのように影響するかを調査することにした。溶液に予め存在する Cu²⁺ とステンレス鋼の母材から溶出した Cu²⁺ を区別するためには、母材からの Cu 溶出量を可能な限り低減する必要がある。そこで、Cu 含有量が極めて低い超高純度 316 ステンレス鋼 (316EHP、6.8 × 10⁻⁴ mass% Cu) を試験片として用いた。0.1 M NaCl 及び 0.1 M NaCl-1 mM CuCl₂ 溶液中で測定したアノード分極曲線を図 3 に示す。0.1 M NaCl 溶液中でみられる 1.2 V 付近からの電流値の急激な上昇は酸素発生によるものであり、孔食発生は確認されなかった。一方、0.1 M NaCl-1 mM CuCl₂ 溶液中では約 0.65 V において孔食発生に伴う急激な電流値の上昇が確認された。このことから、溶液中に Cu²⁺ が存在すると 316EHP ステンレス鋼の耐孔食性は大きく低下することが分かった。XPS による試験後の表面分析を行った結果、0.1 M NaCl-1 mM CuCl₂ 溶液中で試験を行った試験片の表面からは Cu 及び Cu 化合物が検出された。また、0.1 M NaCl-1 mM CuCl₂ 溶液中で試料表面に Cu を堆積させた後、0.1 M NaCl-1 mM CuCl₂ 溶液中でアノード分極測定を行ったところ、孔食が発生したのに対し、0.1 M NaCl-1 mM CuCl₂ 溶液中で試料表面に Cu を堆積させた後、0.1 M NaCl 溶液中でアノード分極測定を行ったところ、孔食は発生しなかった。これらのことから、316EHP ステンレス鋼の表面に Cu 及び Cu 化合物が堆積しており、溶液中に Cu²⁺ が存在している場合、316EHP ステンレス鋼の耐孔食性は大きく低下すると考えられる。

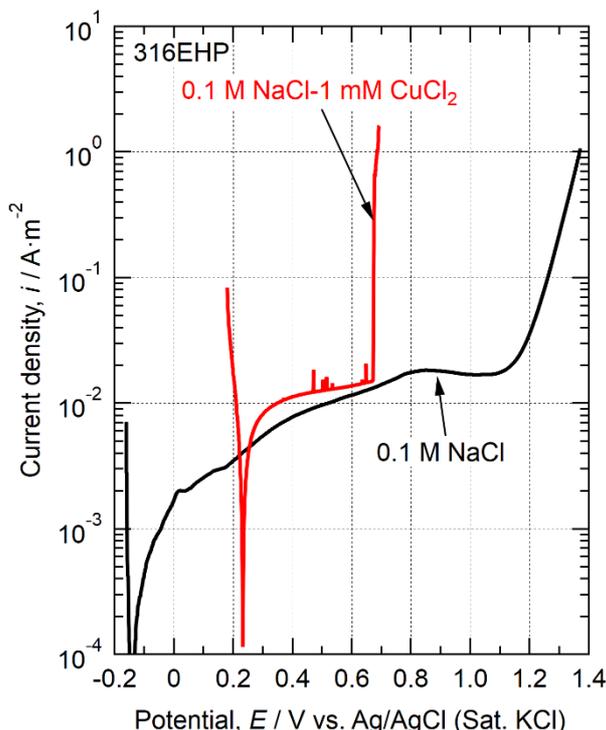


図 3 316EHP のアノード分極曲線

< 引用文献 >

1. J. Nakayama, and K. Kiuchi, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1298** (2011) 27-33.
2. W. Guan, B. Zhang, S. Tian, and X. Zhao, *Appl. Catal. B*, **227** (2018) 252-257.
3. A. A. Hermas, K. Ogura, and T. Adachi, *Electrochim. Acta*, **40** (1995) 837-844.
4. Y. Jiangnan, W. Lichang, and S. Wenhao, *Corros. Sci.*, **33** (1992) 851-859.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Aoyama Takahito, Ogawa Hiroaki, Kato Chiaki, Ueno Fumiyoshi	4. 巻 11
2. 論文標題 Decrease in Pitting Corrosion Resistance of Extra-High-Purity Type 316 Stainless-Steel by Cu ²⁺ in NaCl	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Metals	6. 最初と最後の頁 511 ~ 524
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/met11030511	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Aoyama Takahito, Ogawa Hiroaki, Ueno Fumiyoshi
2. 発表標題 The Effect of CuCl ₂ on Pitting Corrosion of the Extra High Purity Type 316 Stainless Steel
3. 学会等名 PRiME 2020（国際学会）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------