

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289257

研究課題名(和文)液性と電位可視化による鋼のすき間腐食潜伏期間の素過程解明と新高耐食化原理の導出

研究課題名(英文)Comprehensive understanding of crevice corrosion mechanism for stainless steels and corrosion-resistant alloy design by visualization of solution chemistry inside the crevice

研究代表者

武藤 泉 (Muto, Izumi)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20400278

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,600,000円

研究成果の概要(和文)：pHと塩化物イオン濃度を同時計測できる蛍光イメージングプレートと、電位分布を可視化できるイメージングプレートを開発し、ステンレス鋼のすき間腐食発生機構を解析した。腐食発生に先立ち、すき間内では低pH化とわずかな塩化物イオンの濃縮がゆっくりと同時に進行する。その後、局所的な溶解(マクロピット)が発生し、これと共に急激な強酸性化と塩化物イオンの高濃度化が起こり、溶液組成は4 Mを超える濃塩酸に相当するものに変化する。腐食の潜伏期間では、電位の低下が生じている可能性があることが分かった。ステンレス鋼のすき間腐食は、塩化物を含む弱酸性環境中での局所的な不動態-活性態遷移がトリガーであることが分かった。

研究成果の概要(英文)：A sensing plate for the simultaneous measurements of pH and chloride ion concentration was newly developed. Terbium-dipicolinic acid complex and quinine sulfate were used to measure the pH and chloride ion concentration, respectively. In the incubation period of the crevice corrosion, the pH inside the crevice gradually decreased from 3.0 to ca. 2.5, and the chloride ion concentration increases from 0.01 to ca. 0.18 M. The generation of the micro-pit led to a sharp decrease in pH to below 0.5 and an increase in the chloride ion concentration to above 4 M. In addition, the electrode potential inside the crevice was expected to be in the passive-active transition region of stainless steels. The local dissolution caused by the passive-active transition in a weak acid environments was likely to be the initiation of the crevice corrosion of stainless steels.

研究分野：材料電子化学

キーワード：材料加工・処理 腐食防食 ステンレス鋼 すき間腐食 蛍光イメージング 化学イメージング

1. 研究開始当初の背景

現代社会において、ステンレス鋼は広く使用されている。このため、ステンレス鋼の腐食機構の解明と耐食性の向上は、安全で安心な社会を実現するための基盤技術である。また、建築物や橋梁などのインフラストラクチャーや産業機器の耐久性を向上させ、補修や交換までの寿命を伸ばすことは、維持管理費の軽減だけではなく、省エネルギーや省資源にも貢献できる工学的に重要な課題である。

海浜地域や塩分を扱う水溶液環境におけるステンレス鋼の腐食損傷は、孔食、すき間腐食、応力腐食割れなどの局部腐食である。ところで、構造物では、すき間構造を避けることは事実上不可能である。このため、ステンレス鋼の腐食事例の大部分が、すき間腐食に関連したものとなっている。すき間腐食は、すき間内が酸性化することで生じるとされているが、詳細なメカニズムは不明である。さらに、塩化物イオンの役割については統一的な見解は得られていない。さらに、すき間腐食の潜伏期間内に起きている物理化学的な現象に関してはほとんど知られていない。しかし、実用環境におけるステンレス鋼の腐食機構の解明や耐食性を飛躍的に延ばす新しい高耐食化技術を開発するためには、すき間腐食の潜伏期間内の現象を解明することが必要不可欠である。

2. 研究の目的

(1) すき間腐食の潜伏期間内の現象を解明するための新しい解析技術として、蛍光試薬を塗布したガラス板を用い、すき間内の水素イオンと塩化物イオンの濃度分布を同時に可視化できる蛍光イメージングプレートを開発する。

(2) 酸化還元電位に感応して色調が変化する試薬を用い、すき間内の電位分布を可視化できる電位イメージングプレートを開発する。

(3) 上記(1)(2)を用い、ステンレス鋼のすき間腐食の潜伏期間に起こる物理化学現象を解明し、それに基づいたステンレス鋼の高耐食化指針を提案する。

3. 研究の方法

(1) 水素イオンと塩化物イオンの濃度分布の同時可視化

水素イオン濃度指数(pH)に感応する蛍光指示薬として、3価のテルビウムイオン(Tb^{3+})とジピコリン酸(dipicolinic acid, DPA)との錯体を使用した(以下、Tb-DPAと略す)。Tb-DPAは、以下に述べる手順に従い $Tb_2(SO_4)_3$ とDPAの水溶液を混合することにより作製した。塩化物イオンに感応する蛍光試薬として、硫酸キニーネ(以下、キニーネと略す)を使用した。ゾル-ゲル法を使用して、Tb-DPAとキニーネを含む感応層を石英板の片面に作製した。まず、精製水(80 mL)、ポリビニルアルコール(0.5 g)、0.01 M NaOH(20 mL)、DPA

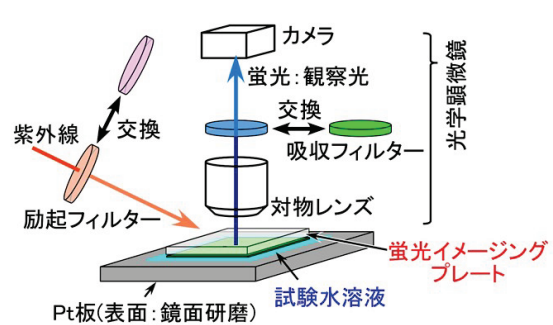


図1 作製した蛍光イメージングプレートによる金属表面のpHと塩化物イオン濃度の計測方法の模式図

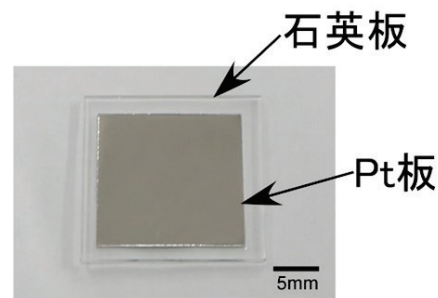


図2 可視光下で撮影した蛍光イメージングプレートの外観(Pt板の上に蛍光イメージングプレートを置いた状態で撮影)

(0.172 g)、 $Tb_2(SO_4)_3$ (0.125 g)、硫酸キニーネ(0.05 g)を混合した。この溶液を水溶液Aと呼称する。次に、オルトケイ酸テトラメチル(2 mL)、0.05 M H_2SO_4 (1 mL)、エタノール(1 mL)を混合した溶液を作製し、10分間攪拌した。この混用溶液に水溶液A(2 mL)を加え、さらに20分間攪拌を継続した。最後に、この混合溶液を厚さ1mmの石英板の片面にスピコーティングし室温で乾燥して、蛍光イメージングプレートとした。その後、コーティング層の過度の乾燥による割れや剥離を防止するため、蛍光イメージングプレートの水溶液Aに浸漬して保管した。

作製した蛍光イメージングプレートの校正には、所定の濃度に調整した H_2SO_4 とNaClの混合水溶液を用いた。塩化物イオン濃度は、4.0、1.0、0.1、および0.01 Mとした。pHは0.5、1.0、2.0、および3.0とした。図1に校正の際のプレートと水溶液の配置などを示す。pH計測の際には、イメージングプレートは波長270 nm紫外線で励起し、蛍光顕微鏡に装着した475~570 nmのバンドパスフィルターを通して蛍光画像を撮影した。塩化物イオンを検出する際には、励起光を330 nm、検出側の波長を380~530 nmとした。なお、作製した蛍光イメージングプレートの外観を図2に示す。今回開発した蛍光イメージングプレートは、可視光(波長350 nm以上)による照明では発光しない。感応膜を作製するための試薬類や石英板も無色透明であるため、紫外線を照射しない状態では、蛍光イメージン

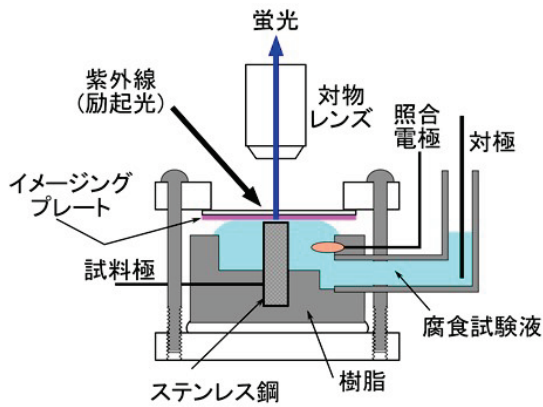


図3 すき間腐食試験の模式図

イメージングプレートは無色透明である。したがって、蛍光イメージングプレートに覆われた状態であっても、金属表面の溶解や侵食の状態などを鮮明な画像として観察することが可能である。

(2) 電位分布の可視化

酸化還元反応により、0 V (vs. Ag/AgCl, 3.33 M KCl 基準、以下同様) 付近を境界にして、色調が変化する有機高分子を電位分布検出用の試薬とした。この高分子は、可視光による照明の下で、0 V よりも貴な電位域では青黒い色調であるが、0 V よりも卑な電位では淡い青色に変化する特性を有している。水溶液内の重合反応により、石英板の片面に電位感応層を形成した。

(3) すき間腐食試験

試験片には Fe-18Cr-10Ni-5.4Mn ステンレス鋼を使用した。溶体化処理を、1373 K (30分、水冷)で行い、3 mm × 3 mm × 約 20 mm もしくは 8 mm × 8 mm × 約 20 mm に切断し、全面をダイヤモンドペーストで鏡面研磨した。その後、30% HNO₃ (323 K) に 30 分浸漬し、不働態化を行った。これをエポキシ樹脂に埋め込むことで、すき間腐食試験片とした(図 3)。すき間腐食試験に先立ち、すき間面となる面を再度、ダイヤモンドペーストで研磨した。そして、この研磨面にイメージングプレートを押しかけて、すき間面として試験を実施した。

4. 研究成果

(1) pH と塩化物イオン濃度の同時イメージング

図 4 に、本研究で作製したイメージングプレートによる pH と塩化物イオン濃度の計測結果を示す。図 4(a) より、pH が低下すると緑色の蛍光強度が低下し、画像が暗くなるのが分かる。この際、塩化物イオン濃度の影響はほとんど現れていない。図 4(b) より、塩化物イオンの濃度が増加すると、青色が濃くなるのが分かる。この際も、pH の影響はほとんど現れないことが分かった。以上のように、

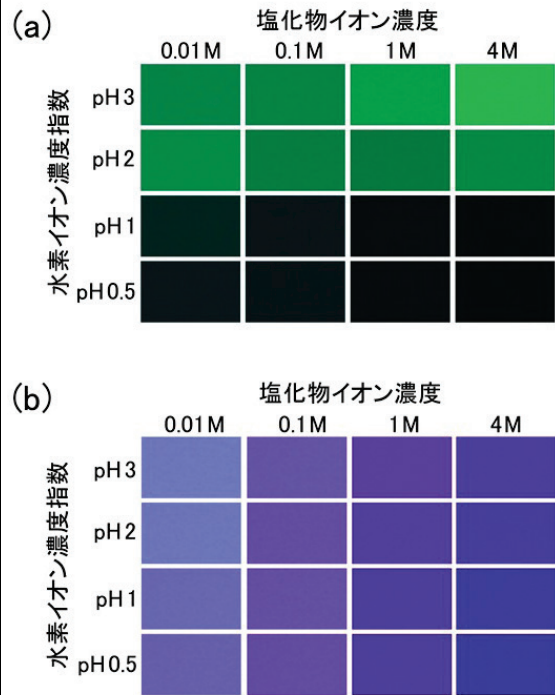


図 4 蛍光イメージングプレートの外観写真、(a) pH 応答性、(b) 塩化物イオン濃度応答性

電位基準: Ag / AgCl, 3.33 M KCl

電位(V)	-0.4	-0.3	-0.2
pH 3.0			
電位(V)	-0.1	0.0	0.1
pH 3.0			
電位(V)	0.2	0.3	0.4
pH 3.0			

図 5 電位イメージングプレートの電位応答性

に、Tb-DPA とキニーネを使用することで、一つのイメージングプレートにより、pH と塩化物イオン濃度を計測できる技術を開発することができた。励起光と蛍光の波長を選別するフィルターを高速で切り替えることで、ほぼ同時に pH と塩化物イオン濃度を計測できる。

(2) 電位分布のイメージング

図5に本研究で作製した電位イメージングプレート上の電位応答性を示す。電位が低下するほど、色調が淡くなるのが分かる。pH 3.0とpH 2.0の0.01 M NaCl水溶液で色調変化に及ぼすpHの影響を解析したが、pH依存性はほとんど現れないことが分かった。以上のように、本研究では、金属表面の電位を画像として計測できる電位イメージングプレートを開発することに成功した。

(3) すき間腐食発生機構と高耐食設計指針

作製した蛍光イメージングプレートを使用して、ステンレス鋼のすき間腐食発生機構を解析した。試験片は0.40Vに定電位分極し、試験液には塩酸でpH調整を行った0.01 M NaCl (pH 3.0)を使用した。図6に、ステンレス鋼のすき間腐食発生時の腐食状況とpHおよび塩化物イオン濃度の分布を示す。また、図7には、この図6から読み取ったすき間腐食発生部でのpHおよび塩化物イオン濃度の経時変化を示す。また、図7には、電流の経時変化も示した。試験片のすき間面の寸法は3 mm × 3 mmであり、図6は、その一部分を示したものである。これらの図より、すき間腐食の発生に先立ち、すき間内では低pH化とわずかな塩化物イオンの濃縮がゆっくりと同時進行する期間があることが分かる。そして、その後、局所的な溶解発生と共に急激な強酸性化と塩化物イオンの高濃度化が起こり、すき間内溶液は4 Mを超える濃塩酸に相当する溶液組成に変化する。今まで、pHと塩化物イオン濃度は急激に変化することなく、塩化ナトリウム水溶液から濃塩酸への組成変化はゆっくりと進行するものと漠然と考えられていた。しかし、本研究により、すき間腐食の発生には、臨界pHと臨界塩化物イオン濃度が存在する可能性が示された。すなわち、低pH化と塩化物イオンの濃縮がゆっくりと進行し、すき間内溶液組成が臨界値に到達した時、すき間腐食の発生と濃塩酸化が、突然しかも同時に生じることがステンレス鋼のすき間腐食の本質であると理解される。

上述したすき間腐食初期の局所的な溶解発生は、弱酸性化した水溶液中での孔食(マイクロピット)であると推察される。この孔食発生に伴い、多量の金属イオンが放出されるため加水分解によるpH低下と塩化物イオンの泳動による濃縮が生じる。このため、濃塩酸が生成した腐食部は再不働態化することなく、すき間腐食の成長へと移行するものと考えられる。すき間内に孔食が生じる臨界条件は、本研究ではpHは約2.5、塩化物イオン濃度は約0.2 Mであった。

同様に、電位イメージングの試験を行った。試験片は0.35 Vに定電位分極し、試験液には塩酸でpH調整を行った0.01 M NaCl (pH 3.0)を使用した。図8に、すき間腐食試験における電流の経時変化と、電位イメージング

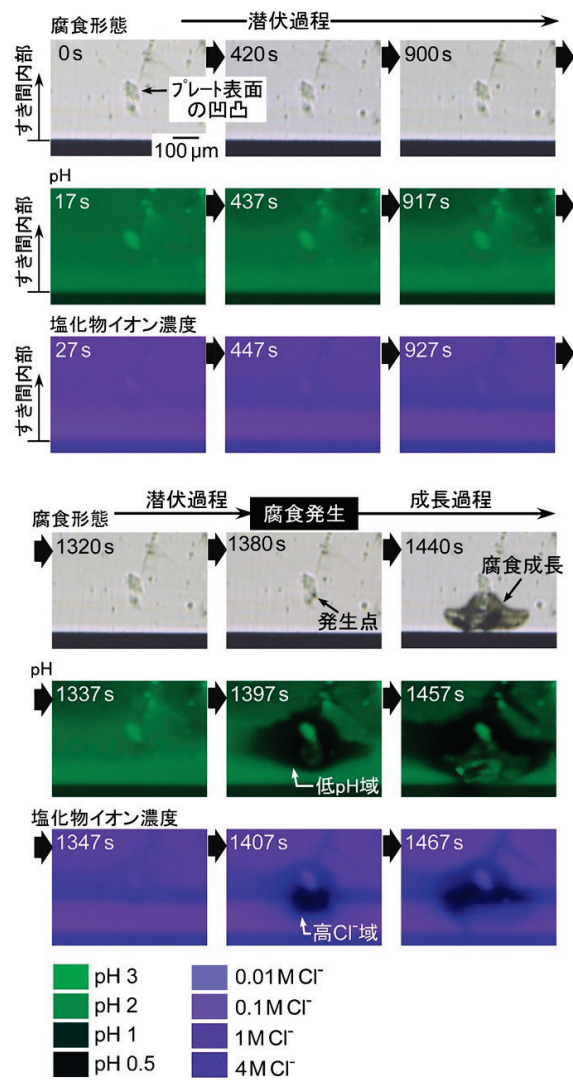


図6 ステンレス鋼のすき間腐食発生時の腐食状況とpHおよび塩化物イオン濃度の分布

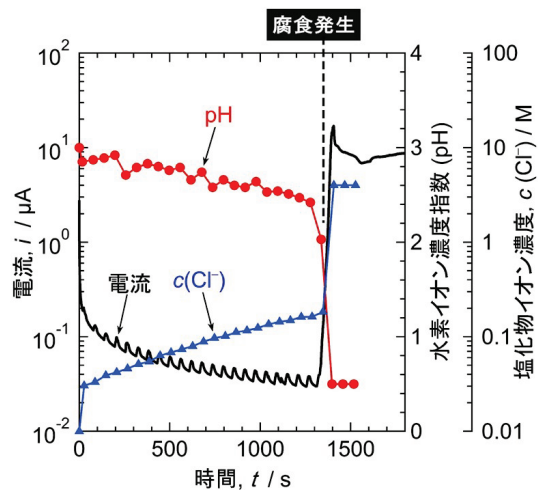


図7 すき間腐食試験での電流値と、すき間腐食発生点のpHおよび塩化物イオン濃度の経時変化

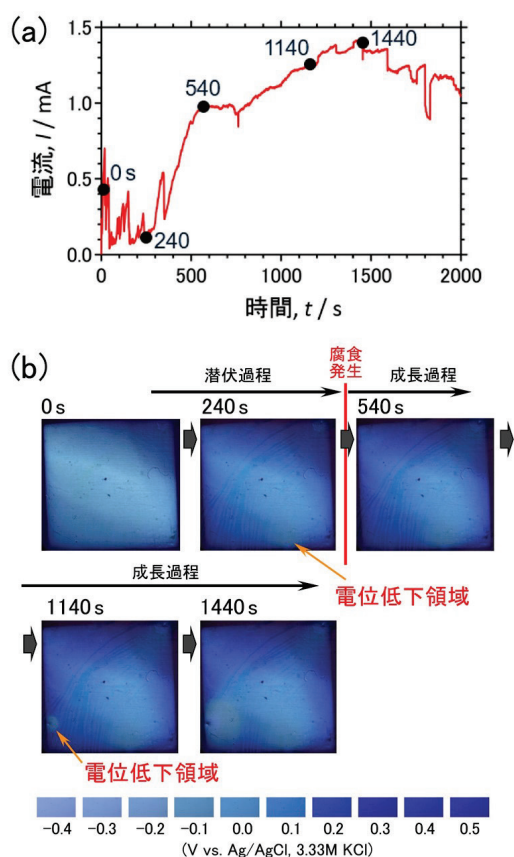


図 8 すき間腐食試験での電流値と、すき間内電位の分布

の結果を示す。試験片のすき間面の寸法は 8 mm × 8 mm であり、図 8(b)は、すき間面全体の写真である。電流の経時変化から 300 s 付近がすき間腐食の発生に対応していると判断される。潜伏期間内に区分される 240 s において、図中に示す部分に、電位が低下している領域が見られる。すき間腐食の発生に先立ち電位が若干低下する領域が、すき間内に形成される可能性があることが分かった。本研究においては、すき間腐食発生部の電位は -0.2 V 程度になっていると思われる。

以上のように、本研究により、ステンレス鋼のすき間腐食の発生とすき間内溶液の濃塩酸化には、臨界 pH と臨界塩化物イオン濃度が存在する可能性が高い。また、すき間腐食の潜伏期間内であっても、すき間内の電位の低下が生じている可能性が高い。弱酸性化した電位低下部における腐食は、不動態-活性態遷移によるものであると思われる。すなわち、すき間腐食の発生は、弱酸性環境下でのマクロピット状の不動態-活性態遷移であると考えられる。

本研究においては、すき間腐食の発生に相当する孔食は、pH は約 2.5、塩化物イオン濃度は約 0.2 M であった。電位は約 -0.2 V である。このため、この電位において、不動態-活性態遷移が起こらない材料開発が高耐食ステンレス鋼の必要要件であると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

① Masashi Nishimoto, Junichiro Ogawa, Izumi Muto, Yu Sugawara, Nobuyoshi Hara, “Simultaneous visualization of pH and Cl⁻ distributions inside the crevice of stainless steel”, Corrosion Science, 査読有, 第 106 巻, 2016 年, pp. 298-302. DOI:10.1016/j.corsci.2016.01.028

〔学会発表〕 (計 2 件)

① Junichiro Ogawa, Izumi Muto, Yu Sugawara, Nobuyoshi Hara, “A Chemical Sensing Plate for Simultaneous Measurements of pH and Cl⁻ Concentration inside Crevice of Stainless Steel”, 226th ECS Meeting (The Electrochemical Society), 2014 年 10 月 8 日, Mexico (Cancun)

② 西本昌史、武藤 泉、菅原 優、原 信義, “蛍光イメージングプレートによるステンレス鋼のすき間腐食発生過程の解析”, 日本鉄鋼協会第 170 回秋季講演大会, 2015 年 9 月 17 日, 福岡県・福岡市(九州大学伊都キャンパス)

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: 材料表面の液性解析用蛍光イメージングデバイス

発明者: 小川 純一郎、武藤 泉、菅原 優、原 信義

権利者: 国立大学法人東北大学

種類: 特許

番号: 特願 2014-111821

出願年月日: 平成 26 年 5 月 30 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 1 件)

名称: 材料表面の液性解析用蛍光イメージングデバイス

発明者: 小川 純一郎、武藤 泉、菅原 優、原 信義

権利者: 国立大学法人東北大学

種類: 特許

番号: 登録番号未付与

取得年月日: 平成 28 年 3 月 15 日 (特許査定)

国内外の別: 国内

〔その他〕

① プレスリリース: 「ステンレス鋼のすき間腐食を蛍光イメージング法により可視化」東北大学大学院工学研究科、平成 28 年 2 月 24 日

② 新聞報道: 日刊産業新聞、平成 28 年 3 月 2 日「東北大/ステンレス鋼のすき間腐食/2 要素を同時計測/省資源型高耐食鋼目指す」

6. 研究組織

(1) 研究代表者

武藤 泉 (MUTO, IZUMI)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：20400278

(2) 研究分担者

原 信義 (HARA, NOBUYOSHI)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：40111257

菅原 優 (SUGAWARA, YU)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：40599057

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし