OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

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

博士学位論文

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

神　吉　恭　平

2025 年　11　月

大阪大学大学院工学研究科

マテリアル生産科学専攻

目次

第1章　序論 1
1.1　本研究の背景 1
1.1.1　油井管材料の用途および腐食環境 1
1.1.2　油井管材料の開発経緯とマルテンサイト系ステンレス鋼 5
1.1.3　マルテンサイト系ステンレス鋼の開発経緯と設計指針 9
1.2　油井・ガス井環境での Mo 添加鋼に関する既往の研究および技術課題 12
1.2.1　耐食性に及ぼす合金元素(Mo 添加)および硫化物の効果 12
1.2.2　半導体解析技術による生成皮膜/不働態皮膜の評価 16
1.3　本研究の目的と構成 21
参考文献 22

第2章　酢酸イオンおよび環境因子が 13%Cr 鋼の脱不働態化 pH に及ぼす影響 25
2.1 背景と目的 25
2.2 供試材および実験方法 27
2.2.1 供試材 27
2.2.2 試験溶液 27
2.2.3 脱不働態化 pH(pH_d)測定 28
2.2.4 分極測定 28
2.2.5 X 線光電子分光(XPS)測定 28
2.3 結果 28
2.3.1 塩化物イオン濃度の影響 28
2.3.2 酢酸イオン濃度の影響 33
2.3.3 XPS による皮膜分析 35
2.4 考察 38
2.4.1 塩化物イオンの影響 38
2.4.2 酢酸イオンの影響 40
2.4.3 Mo の影響 42
2.5 結言 43
参考文献 44

第3章　H_2S-CO_2 環境における 13Cr-Mo 鋼の不働態皮膜形成と耐食性向上機構の解明 - 電気化学インピーダンス測定と XPS 解析による検討 - 45
3.1 背景と目的 45
3.2 供試材および実験方法 45
3.2.1 供試材 45
3.2.2 試験溶液 46
3.2.3 電気化学測定 46
3.2.4 XPS 皮膜測定 47
3.3 結果および考察 48
3.3.1 分極測定 48
3.3.2 電気化学インピーダンス測定 49

3.3.3 容量(Capacitance)測定結果 52
3.3.4 XPS による皮膜の深さ方向解析 54
3.3.5 放射光を用いた非破壊皮膜解析 56
3.4 結言 58
参考文献 60

第4章 光電気化学測定による HS^- 環境下での 13Cr-Mo 鋼の不働態皮膜の特性解析 ... 61
4.1 背景と目的 61
4.2 供試材および実験方法 61
4.2.1 供試材 62
4.2.2 溶液調整 62
4.2.3 動電位分極曲線 63
4.2.4 光電気化学応答試験 64
4.3 結果 65
4.3.1 動電位分極曲線 65
4.3.2 光電気化学測定 69
4.3.2.1 酢酸緩衝溶液(HS^-非含有) 69
4.3.2.2 HS^-含有酢酸緩衝溶液下 69
4.4 考察 73
4.4.1 分極挙動に及ぼす Mo および HS^-の影響 73
4.4.2 不働態皮膜の光電気化学応答に及ぼす Mo および HS^-の影響 76
4.5 結言 85
参考文献 87

第5章 Mo 添加鋼の皮膜構造 89
5.1 背景と目的 89
5.2 測定環境および測定手法の違い 89
5.3 推定される皮膜構造 91
参考文献 95

第6章 総括・結論 96

公表論文・学術発表 98
謝辞 102

第1章 序論

1.1 本研究の背景

1.1.1　油井管材料の用途および腐食環境

産業活動や日常生活にとって極めて重要なエネルギー源として、この 21 世紀においても、主に石油や天然ガスといった化石燃料が使用されている。石油や天然ガスなどの地下資源は、油井・ガス井と呼ばれる井戸を通じて採掘される。この油井・ガス井を構成する鉄鋼製品が油井管 (OCTG: Oil Country Tubular Goods) である [1, 2)]。

近年では、CO_2 排出量を削減しカーボンニュートラルを目指す施策が実行されている。この達成に必要不可欠な技術として、各種産業からの排出 CO_2 を分離・回収し、地下の安定な地層に圧入する CCS (Carbon dioxide Capture and Storage) 技術が注目されている。この CO_2 圧入井においても、油井管が使用される (Fig. 1-1) [1~3)]。

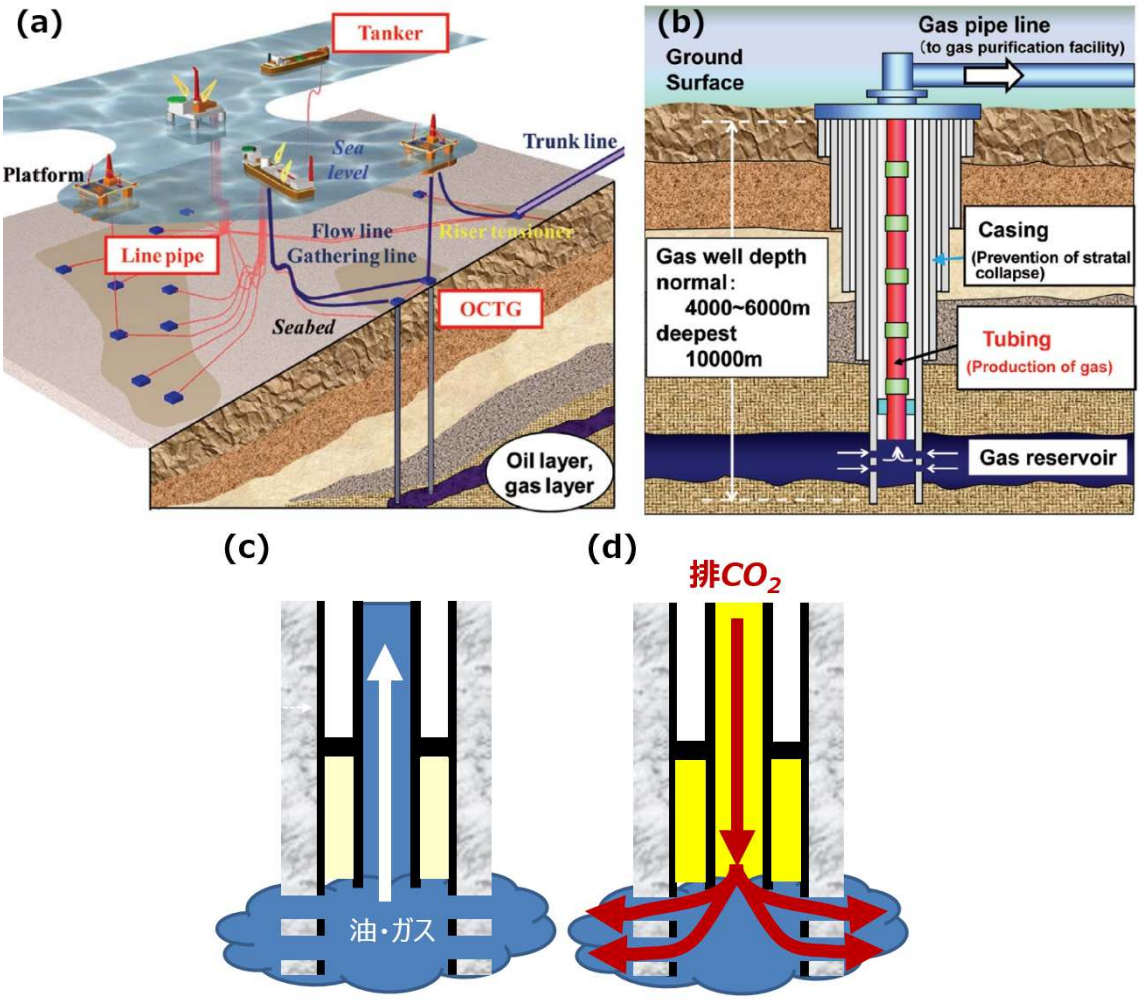


Fig. 1-1 (a)石油、天然ガスの生産・輸送 [1)], (b) 典型的な油井管使用構造の模式図 [2)]
(c)油ガス生産の場合の生産流体の流れ、(d)CCS の場合の CO_2 流体の流れ

油井管材料には、鉄鋼、ステンレス鋼、Ni 基合金を主とした金属材料が用いられることが一般的である。これらは構造体としての機能も有しており、強度や靭性などの機械的特性が、井戸の深さや流体の圧力に応じて必要とされる [4]。耐食性の観点では、油井・ガス井として平均 30 年間にも及ぶ生産期間中の連続操業、あるいは CCS 井として、CO_2 の半永久 (> 100 年) 的な保持といった長期間の過酷環境での使用に耐え得る材料が求められる。当然ながら高価な Cr や Mo, Ni などを多く含有する高合金鋼は優れた耐食性を示すが、経済性の観点から可能な限り安価な油井管材料での長期間使用の実現が要求される。そのため、耐食性の観点から合金化元素の耐食性発現メカニズム解明およびその添加量の最適化は極めて重要な課題である。

油層やガス層から汲み上げられる生産流体には、油やガスの他に、地下の帯水層由来の水が存在し、塩化ナトリウムを始めとする塩化物イオン (Cl^-) 種も含まれる。更には、炭酸ガス (CO_2) や硫化水素ガス (H_2S) などの酸性ガスが溶解している場合が多い。環境としては、湿潤 CO_2 (sweet) 環境と湿潤 H_2S (sour) 環境に大別される。

湿潤 CO_2 (sweet) 環境では、金属組織に起因する虫食い状の局部腐食 (ringworm corrosion)、腐食皮膜の剥離に起因する台地上の局部腐食 (mesa corrosion) が生じる。 Sweet 環境でこれらのような激しい腐食は、炭酸の解離平衡反応によって誘発される。炭酸ガスの分圧、流体温度、ガス流速、Cl^-の増加によって腐食速度は増加する。皮膜の形成や性質は温度依存性が大きく、以下の 3 つの形態に大別できる [5]。

1) Temp.≦60℃: 保護皮膜の形成は無視できる、全面腐食
2) 60℃≦Temp.≦120℃: 皮膜($CaCO_3$, $FeCO_3$)は形成されるが、保護性は低く、皮膜が剥離した部分で、深い腐食であるメサコロージョンが発生
3) 120℃＜Temp.: Fe_3O_4保護皮膜形成により腐食速度は小さくなる。

炭酸ガス腐食の特徴の一つに、約60℃以上の高温下での腐食生成物の形成と腐食速度の低下が挙げられ、腐食生成物の主成分が炭酸鉄 ($FeCO_3$) であり、$FeCO_3$の溶解度が高温ほど低いことが一因であるとされている。Fe-CO_2-H_2O系の電位-pH図によると、約120～130℃以上の温度では$FeCO_3$以外の他にFe_3O_4も安定である[6]。約60～120℃にかけての遷移領域では、$FeCO_3$の保護性が十分ではなく、流れの壁面剪断応力により炭酸鉄が部分的に破壊され、虫食い状の局部腐食に至る。

一方で、$FeCO_3$には電気伝導性がないため、$FeCO_3$と裸の鋼表面との間でガルバニック効果はなく局部アノードの形成は起こりづらいと考えられる。以上のように、油井環境での耐食性能と腐食生成物は密接に関係している。

また、CO_2環境の腐食の特徴として、律速であるカソード反応の緩衝能が大きいことが挙げられる。緩衝能が大きい理由としては以下の反応が重複して起こるためと考えられている[5)]。

$$H^+_{(sol)} \rightarrow H^+_{(ad)},\quad H^+_{(ad)} + e^- \rightarrow H_{(ad)},\ 2H_{(ad)} \rightarrow H_2 \qquad (1\text{-}1)$$

$$H_2CO_{3(ad)} + e^- \rightarrow HCO^-_{3(ad)} + H_{(ad)} \qquad (1\text{-}2)$$

$$CO_{2(sol)} + H_2O \rightarrow HCO^-_{3(sol)} + H^+_{(sol)} \qquad (1\text{-}3)$$

一般に溶存酸素を含まない系におけるカソード反応は水素発生反応(式1-1)であることが知られているが、炭酸ガスを含む環境では、H^+が消費されるとたちまち炭酸からH^+が乖離し補われる。実際に、CO_2環境と同じ水素イオン濃度に調整した窒素通気環境における分極曲線との比較[7)] によると同一のpH にもかかわらず、CO_2環境のカソード電流は窒素環境のカソード電流に比べて一桁大きくなっており、H^+の連続供給が起こっていることが示されている。

Sweet環境での炭素鋼の腐食は、カソード反応が水素反応であるため、たとえ保護皮膜が形成されていたとしても、水素の透過は避けられず腐食反応は全面腐食として進行する。従って、Sweet環境におけるメサコロージョンは比較的時間を要する減肉腐食と認識されており、通常数ヶ月以上で鋼管の肉厚を貫通することが報告されている。また、CO_2のみの環境においては、鋼材への水素侵入量は1 ppm未満であり、水素脆化型の割れが発生することはない。

このような環境下では従来のインヒビターと内面のコーティングによる防食技術よりも、ライフサイクルコスト低減と環境対策から耐食性材料として一定量のCrを含有しかつ機械特性も担保可能なステンレス鋼 (13Cr系等) を温度に応じて使い分けることが一般的である。炭素鋼のCO_2腐食抑制に対するCr添加の有効性をFig. 1-2に示す。9％Cr鋼は100℃以下で優れた耐食性を、13％Cr鋼は150℃までは優れた耐食性を有している。しかしながら、150℃以上では、13%Cr鋼においても孔食が発生し、またCO_2分圧が6.5 MPa以上の場合において13％Cr鋼の耐食性は低下することが報告されている[6, 8)]。

一方で、22Crや25Cr二相ステンレス鋼や高Niオーステナイト系ステンレス鋼は、250℃以上での高Cl^-濃度環境においても優れた耐食性を有することが明らかにされている[9]。井戸温度は生産井の深さによって、ある程度決定づけられるものであり、北海油田や最近ではGulf of Americaと一部では呼称され始めたメキシコ湾油田 (GoM: Gulf of Mexico) などの特定地域における深井戸開発では非常に高温にも耐える材料が要求される。一方で、大多数の開発リグや生産量の多い地域では、13%Cr鋼の適用例が非常に多い。

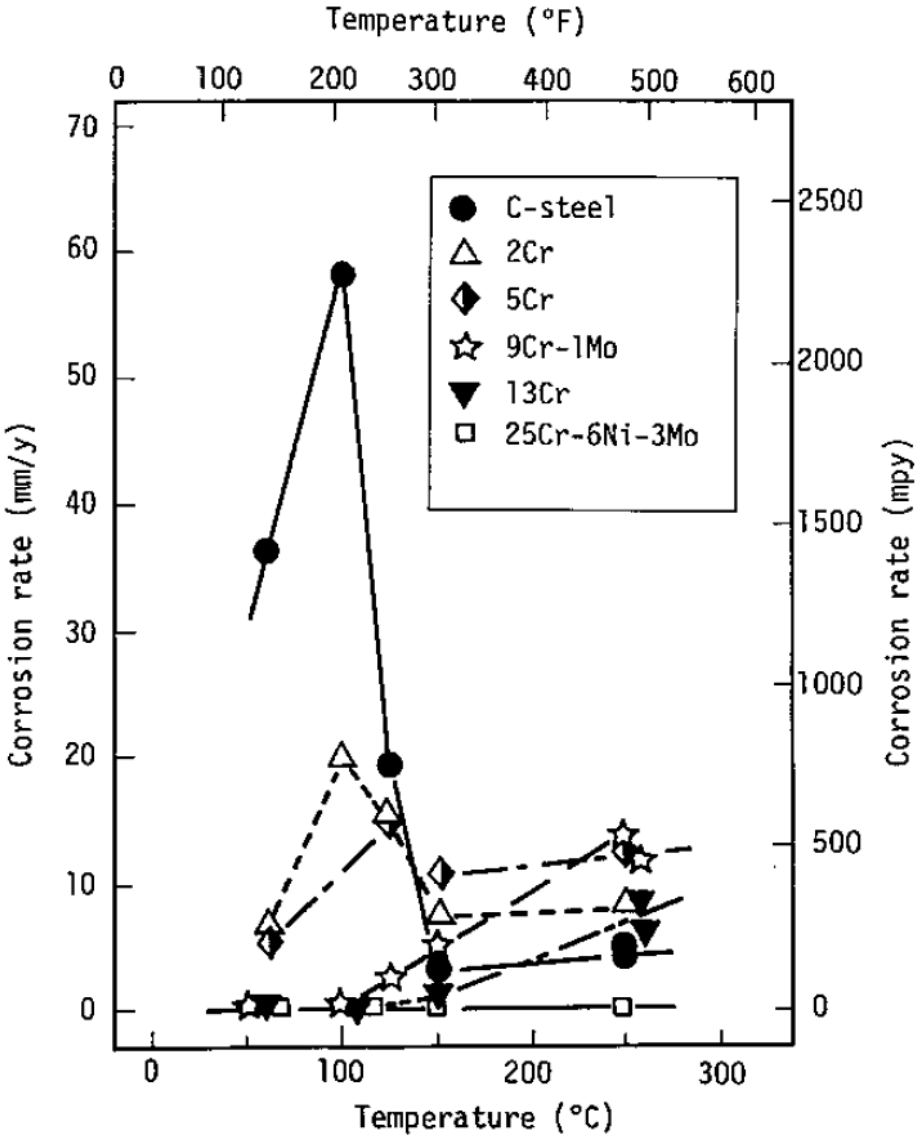


Fig. 1-2 腐食速度に及ぼす温度およびCr含有量の影響[6]

(3.0 MPa CO_2, 人工海水, 2.5 m/s, 72 hr)

生産流体には CO_2 以外に硫化水素(H_2S)が含まれる場合も多い。硫化水素ガスが 345 Pa (0.05psi) 以上含有される場合、Sour 環境と呼称され、一般に硫化鉄 FeS の生成により減肉型の腐食は抑制される。硫化鉄の組成は多岐にわたり、各鉱物の物理的および化学的性質は異なると考えられる。硫化鉄は半導体的性質を有することから、鋼表面の硫化鉄の一部が剥離すると、大きなカソード (硫化鉄で覆われた鋼表面) と小さなアノード (裸の鋼表面) との組み合わせによって、ガルバニック作用が生じ、鋼の腐食速度は非常に高くなるものと推測される。

H_2S 環境下では、硫化物の溶解度は小さいことが知られており、硫化物皮膜が鋼表面に生成される。特に高強度鋼においては、常温での硫化物応力割れ(Sulfide Stress Cracking: SSC) および高温での応力腐食割れ(Stress Corrosion Cracking: SCC)等の環境脆化割れを引き起こす要因となる。Sour 環境における環境脆化割れは、ひとたび局部腐食が発錆すると、非常に速く進行する。また、H_2S を含む流体そのものが水素透過の侵入を促進する作用があることからも、水素発生反応を伴う局部腐食の抑制が強く求められる。すなわち Sour 環境では、カソード反応で生じた水素の鋼中への侵入挙動およびアノード反応で生じる硫化物皮膜の防食効果の把握が重要である。

CO_2 腐食に対して金属組織や合金元素の影響がこれまでに検討され、炭素鋼の局部腐食の抑制においてはフェライト・パーライトの組織がマルテンサイト単相よりも優れていると報告されている。また、腐食速度を下げるには Cr の添加が最も有効であり[10,11]、湿潤 CO_2 環境で形成される腐食生成物が腐食抑制効果を持つことが知られている。しかしながら、このような酸性環境においてはステンレス鋼であっても、環境の pH が脱不働態化 pH を下回り、全面腐食が抑制できない場合がある。さらに生産流体と共に汲み上げられる生産水の含有成分も大きな腐食因子となり得る。生産水には蟻酸や酢酸を始めとする有機酸がしばしば含まれ、なかでも酢酸が腐食に及ぼす影響が大きいことが知られている[12]。しかしながら、これらの因子が全面腐食/脱不働態化挙動におよぼす影響を十分に検討した例は少なく、更なる調査・解析が必要である。

1.1.2 油井管材料の開発経緯とマルテンサイト系ステンレス鋼

これまで述べてきたように近年の油井開発環境は過酷化し、高耐食性かつ高強度を有する油井管材料の開発が求められている。CO_2分圧およびH_2S分圧の上昇に伴い、低合金鋼ではなくマルテンサイト系ステンレス鋼、二相ステンレス鋼、Ni基合金などの高耐食な材料が必要とされる。

ステンレス鋼およびNi基合金を含むCRA(Corrosion Resistant Alloy)の選定には坑井開発初期の凝縮水環境および生産後期の地層水が産出される環境、2種類の坑井腐食環境を考慮する必要がある。地層水が産出されない坑井開発初期には、天然ガスの温度の低下により生成される凝縮水中のCl^-濃度は低いものの、pH緩衝性を有するHCO_3^- (重炭酸イオン) が含有されないため、温度の低い箇所でpHが低下することで腐食が発生する懸念がある。一方、生産後期にはCl^-濃度が海水と同程度の地層水が一般に産出される。地層水には種々のイオンが溶け込んでおり、特にHCO_3^-はpHの低下を抑制し腐食の低減に寄与するが、高温・高Cl^-環境であるため局部腐食やSCCの発生が懸念される。一方、H_2Sが含有される環境では、低温環境におけるSSCへの対策が必要となる。従って、これらの環境においては、CRAの使用が一般的であり、鉄鋼各社から様々な特徴を持つCRAが開発されている。

Fig. 1-3に油井環境での使用される耐食性合金鋼の選定フローチャートを示す[13)] 。CO_2分圧が0.02 MPa以上の場合、炭素鋼および低合金鋼ではCO_2腐食が生じ、インヒビターでの防食も難しいため、Crを含有する耐食材料が用いられる。さらにH_2Sが混入すると、低合金鋼やマルテンサイト系ステンレス鋼では常温でのSSCが、ステンレス鋼とNi合金においては高温での局部腐食とSCCが問題になる。さらに、H_2S分圧と温度の環境因子の過酷さに応じて、13%Crマルテンサイト系ステンレス鋼, Super13Crマルテンサイト系ステンレス鋼, 二相ステンレス鋼, Ni合金が選定される。Ni合金においては、その使用限界温度はMoの含有量によって決まる。このフローチャートに基づいて、コストと耐食性の観点から最適な材料を選定する事は非常に重要である。

なかでもマルテンサイト系ステンレス鋼は、熱処理（焼入れ焼戻し）により強度調質が可能な単相鋼で、冷間抽伸を必要としないため、二相ステンレス鋼や高 Ni 合金に比べ安価に製造できるメリットがあり、1990 年代中頃に開発されて以降、需要が絶えない。

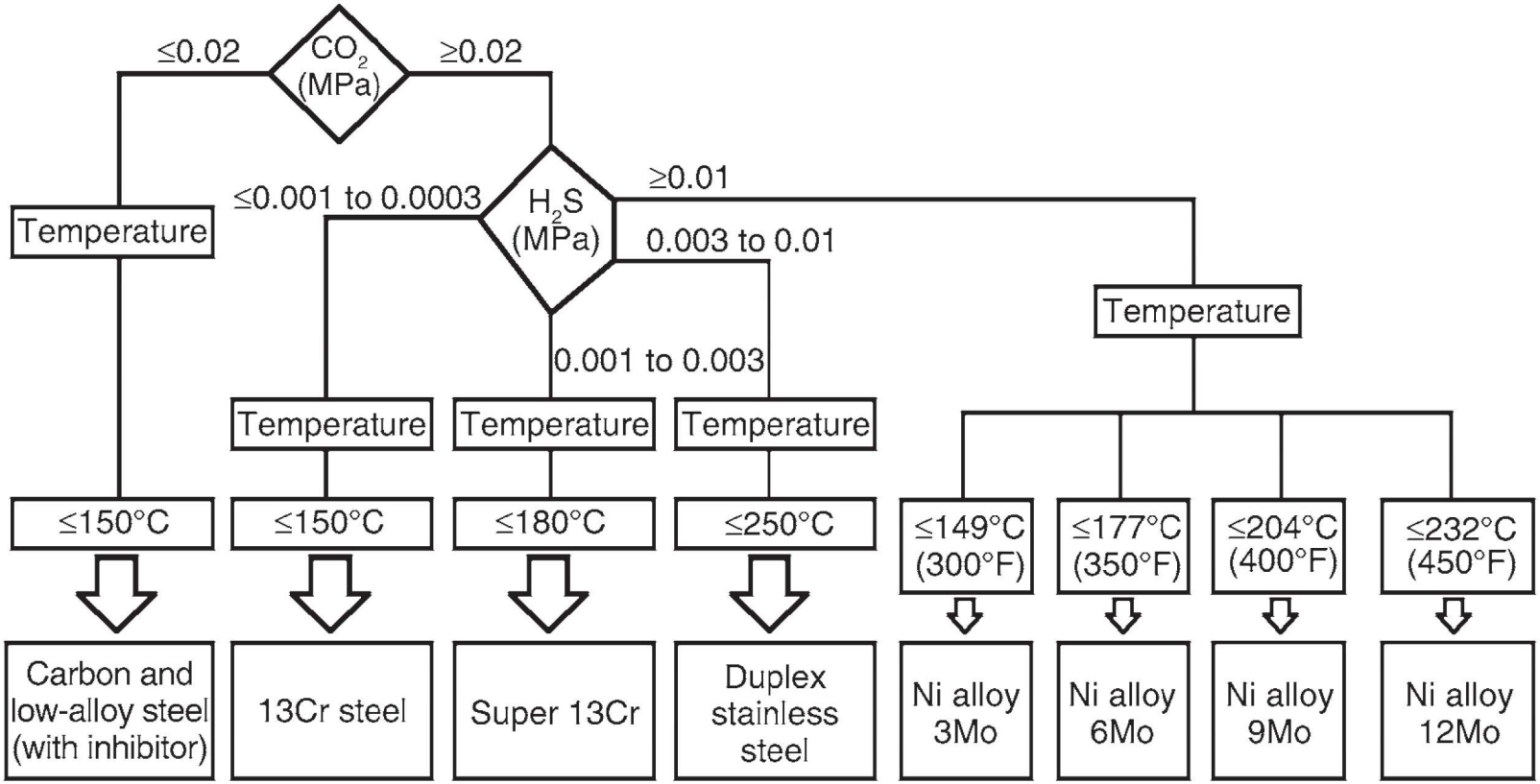


Fig. 1-3 油井環境における耐食性合金鋼の選択フローチャート 13)

1.1.3　マルテンサイト系ステンレス鋼の開発経緯と設計指針

オーステナイト系ステンレス鋼やフェライト系ステンレス鋼と比較してマルテンサイト系ステンレス鋼は高強度を有するが、加工性や耐食性が劣るため工業的な使用用途が限定される。例えば高強度製品として刃物やボルト・ナットなどが、耐摩耗性が要求される製品としてポンプ部品やプロペラ・シャフト、ベアリングなどがあり、熱処理（焼入・焼戻し）により高強度化、高硬度化が行われている。また、近年では油井管材料としての使用実績が増加しており、ここでは特に油井管材料としてのマルテンサイト系ステンレス鋼管について述べる。産業革命以降、石油資源は広く使用されており、採掘が比較的容易な浅い地層に存在する石油資源は枯渇してきている。そこで、従来よりも深い地層に存在する資源を狙った井戸開発開発が進められており、厳しい井戸環境に適応した CRA の需要は旺盛である。一方、発展途上国での鉱物資源に対する需要から、原油価格をはじめ油井管・ラインパイプの原材料である鉄鋼石、Ni や Cr といった合金元素の鉱物資源の価格高騰が懸念されている。この懸念を受け、1990 年頃から国内の鉄鋼各社は、22Cr 二相ステンレス鋼と 13%Cr 鋼の間を埋める鋼種として Mo を添加した改良型 13％Cr 鋼や 15％Cr 鋼、17％Cr 鋼などを油井管材料として開発・商品化してきた。

現在では 5,000m 級の深部にある貯留層から天然ガスが採掘されることがある。一般的な油井管の長さは 12m 程であり、深度 5,000m の貯留層に油井管を設置するためには約 400 本の油井管を接続し吊り下げることになるため、油井管材料には 5,000m 分の自重に耐えうる強度が必要とされる。さらに天然ガス生産時の内圧や停止時の外圧、また水平坑井では曲げ応力などに耐えうる曲げ強度と靭性も必要となる。そのため高強度・高靭性を有するマルテンサイト系の炭素鋼およびステンレス鋼が油井管として使用される。

一方で、高深度苛酷環境の油井開発が活発化しているのは周知のとおりである。油井環境は CO_2 あるいは H_2S など腐食性ガスを含んでいることが多く、腐食や環境脆化割れが発生する場合がある。このような材料の腐食劣化は重大なトラブルへと至ることもあることから、油井管の耐食性に対する要求は年々厳しくなってきている [14)]。

従来の 13Cr 鋼管は十分な耐 SSC 性を備えておらず、冷間加工を施した 22Cr 系二相ステンレス鋼あるいはそれ以上の高合金鋼が苛酷環境用油井管として使用されてきた。しかしながら、22Cr 系二相ステンレス鋼などは必要以上の耐食性を有する場合も多く、かつ、油井管に求められる強度を実現するためには冷間加工が必要でありコストが大幅に上昇する。通常の 13Cr 鋼管以上の高耐食性を有し、かつ、二相ステン

レス鋼に比べて安価な新しい油井用鋼管の開発に対する強い要望があった。この間を埋める鋼種で、必要な強度を担保した材料の開発が当時課題であった。二相ステンレス鋼と 13%Cr 鋼の間には、価格と耐食性において大きな差があり、高温における耐食性を高めるため、高強度のマルテンサイト組織を有する 13%Cr 鋼に、モリブデン(Mo)やニッケル(Ni)などの合金元素を添加し、炭素を低減させた Super13Cr 鋼(S13Cr)をはじめとした、様々な改良型 13Cr 鋼が各社から開発された [15, 16]。さらに 2000 年代には、Cr 含有量を 15-17%まで高めた、より高耐食性な油井管が開発された。これらの開発により従来の 13%Cr 鋼と二相ステンレス鋼の間における鋼材選択の幅が広がり今後の大深度天然ガス抗井において、マルテンサイト系ステンレス鋼は“Fit For Purpose”な材料として需要は旺盛である。

なかでも Mo の添加による耐食性(耐 SSC 性)の向上が、13Cr 鋼の改良鋼としては重要なポイントであり、有効 Cr 量を増加させる低 C 化と併せて志向された。一方で、これらの合金元素量の変化は、フェライト生成元素の割合を増加させることにつながるため、高温域でオーステナイト相中に δ フェライト層の析出による熱間加工性の低下や耐食性の低下が懸念された。そのため相バランスを考慮して Ni の添加量が決定された [15, 17, 18]。

既存 13Cr 鋼に発生する SSC は基本的には水素脆化であることから、耐 SSC 性の改善として従来は不純物元素の低減や組織微細化によって、材料固有の水素脆化感受性を如何に低下させるかに主眼がおかれてきた。一方、13%の Cr を含有する鋼は鋼中水素拡散係数が炭素鋼の約 1/10 であるため、腐食が生じ水素が鋼中に侵入してしまうと材料表面の固溶水素濃度が高くなり水素脆化感受性が高くなることが明らかであった [18]。そのため、表面不働態皮膜の安定性を向上させ水素を鋼中に入れない設計にすることで SSC を防止するアプローチがとられた。以上を踏まえ設計指針として、1) 低 C 化による有効 Cr 量の増加による Cr-O 耐食皮膜の生成 および 2) Mo 添加による Cr-O 耐食皮膜の自己再不働態化を強化した成分系として Super 13Cr 鋼が開発された。

微量 H_2S 環境での耐 SSC 性に及ぼす Cr, Ni, Mo の影響を検討した結果、Mo 含有量の影響が最も大きく Fig. 1-4[15]に示すように 2 mass%の Mo の添加により、耐 SSC 性が向上することが確認された。また、2%Mo の展開は 11%以上の Cr を含む合金鋼の腐食速度を低下させ、さらに、Fig. 1-5 に示すように高温での腐食速度ならびに耐局部腐食性の改善にも寄与した [6,20]。

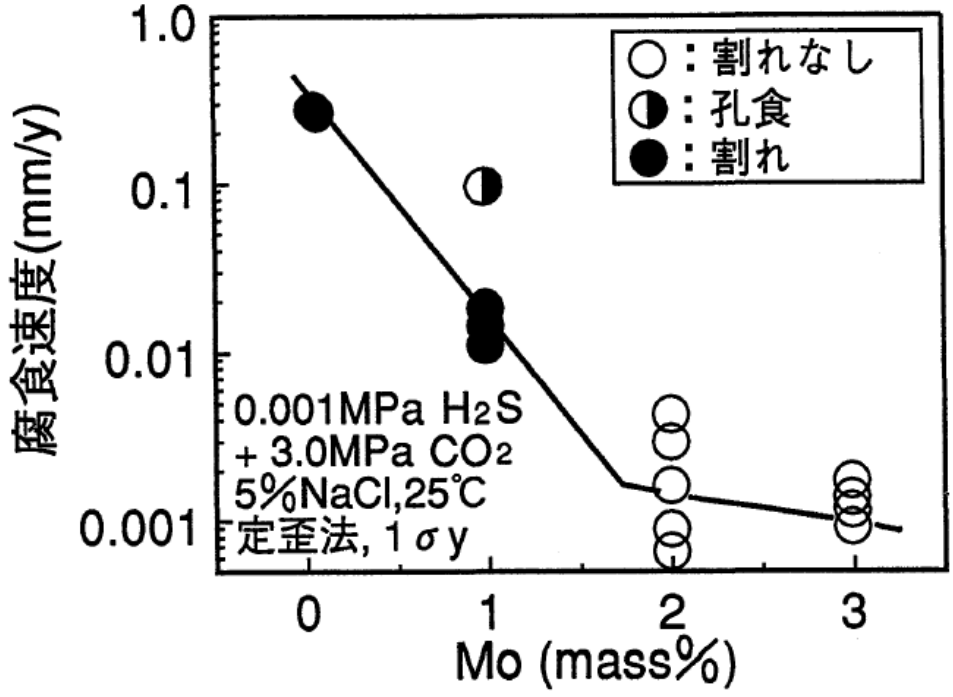


Fig. 1-4 マルテンサイト鋼の耐 SSC 性に及ぼす Mo の影響 [15)]

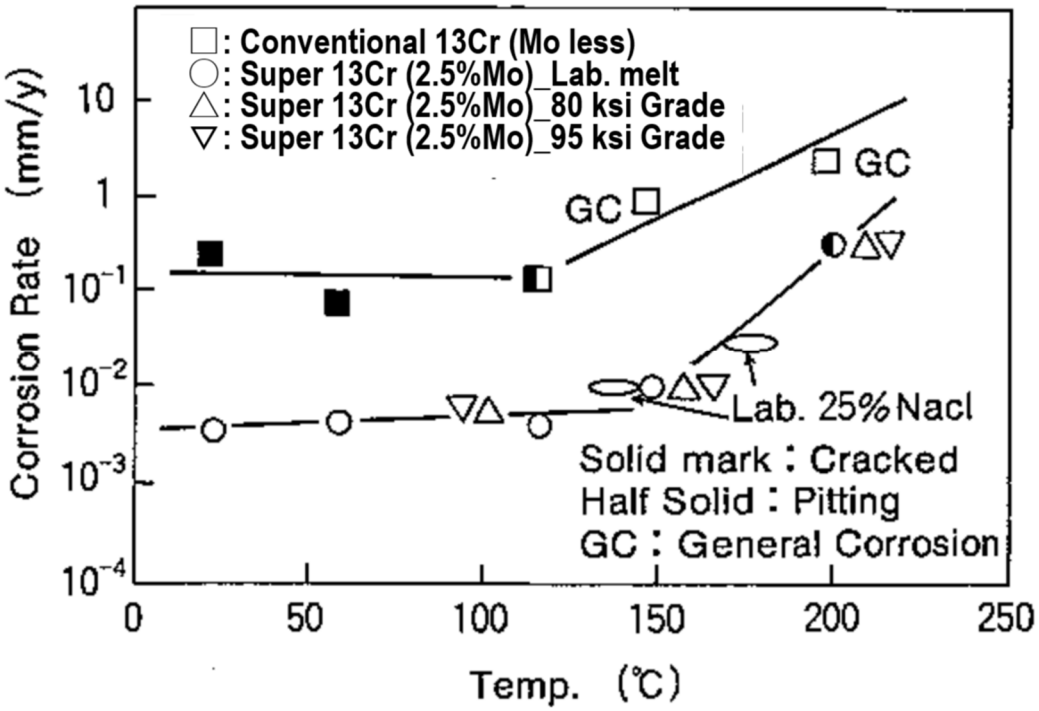


Fig. 1-5 マルテンサイト鋼の微量硫化水素環境下での CO_2 腐食に及ぼす温度の影響 ([20)]に加筆)

(0.001 MPa H_2S + 3.0 MPa CO_2, 5%NaCl, 336 h, 1 σy)

これまで述べたように、油井管内部に生産流体が流れ、管表面と表面と接触するチュービング (Tubing) 材には優れた耐食性能が要求されるため、ステンレス鋼や Ni 基合金が使用される。特に 13%Cr マルテンサイト系ステンレス鋼は製造性やコストの観点から、需要が旺盛な鋼種であり、耐 SSC 性を向上させるため Mo 添加による皮膜改質メカニズムを明らかにすることは産業界にとって重要である。また、このような環境中での生成皮膜の性能を最大限発揮することを目的として、ステンレス鋼表面の不働態皮膜の保護性に関する研究が肝要であると考える。

そこで本研究では、マルテンサイト系ステンレス鋼を中心に特に Mo 添加の効果に焦点を当て、CO_2 や H_2S が含まれる油井環境中での耐食機構に着目した。

なかでも油・ガス井環境にて生成する硫化物皮膜が耐食性に及ぼす影響と耐 SSC 性に与える影響因子について調査することとした。

1.2 油井・ガス井環境での Mo 添加鋼に関する既往の研究および技術課題

1.2.1 耐食性に及ぼす合金元素(Mo 添加)および硫化物の効果

前節で触れたように、13Cr マルテンサイト系ステンレス鋼への Mo 添加の効果として耐 SSC 性を改善することが知られている。本節では、ステンレス鋼に添加される元素の、酸性溶液中における基本的な役割を整理する。ステンレス鋼の耐食性発現機構は、基本的には Cr が Cr 酸化物主体の不働態皮膜を形成することにより母材を保護することである。Fig. 1-2 に示した結果がその典型例である。原・杉本ら [21, 22] がまとめた硫酸水溶液中における Fe-Cr 合金の分極曲線においては、Cr 濃度の増大に伴って、活性態域におけるアノード電流密度が大きく減少し、耐食性が向上することが明らかにされている。また、不働態保持域における電流密度も Cr 濃度の増大に伴い低下している。さらに、電位が高くなり過不働態域となると逆に Cr 濃度が大きいほどアノード電流は増加し、この電位域では Cr_2O_3 の不働態皮膜を維持できず、CrO_4^{2-}として溶解すると知られている。ステンレス鋼が実際に用いられる多くの環境は不働態域であり、活性態域は硫酸などの非酸化性の酸性溶液中に限られる。ただし、不働態域であっても不働態皮膜に損傷があり、孔食やすき間腐食、応力腐食割れなどの局部腐食が生じる際には、局部腐食内部で pH が低下して活性態となり腐食が進行する場合がある。不働態皮膜の特性は、鋼中の Cr 濃度の増加とともに変化する。皮膜は高電位ほど厚みを増し、Cr 濃度が高いほど薄い皮膜となる [23]。鋼中の Cr 濃度が 10%程度までは不働態皮膜中の Cr 分率は合金組成と比例関係であるが、Cr 濃度が 12%を超えた

あたりから皮膜中の Cr 分率が急激に増大し、Fe-25Cr 付近では皮膜中の Cr 分率は 80%にまで到達することが知られ[23]、Fe-Cr 合金では皮膜中に Cr が濃縮し、不働態皮膜は緻密で優れた保護性を発揮する。しかしながら、Cl^-等の、酸化物に対して攻撃的な成分が水溶液中に含まれる場合、電位の上昇に伴って不働態皮膜は局部的に溶解し、局部腐食の起点となる。機械的損傷も含めて、局部的に不働態皮膜の破壊が起こった場合、Fe-Cr 合金では急速に不働態皮膜が修復され再不働態化する。しかし Cr 濃度が不足している場合や Cl^-濃度が高い場合に局部腐食が生じる。一方、Mo や N(窒素)が合金中に添加されていると再不働態化を促進して局部腐食の発生を抑制すると考えられている。これらの元素の抑制の機構は必ずしも明らかではないが、Mo は MoO_4^{2-}として溶解し、不働態皮膜が破壊して露出した金属新生面に吸着して下地合金の溶解を抑制すると考えられている。また、N は NH^{4+}として溶解し、局部腐食に伴う水溶液の局所的な pH の低下を抑制すると考えられている。一方、Mo, N ともに不働態皮膜中に存在し不働態皮膜の破壊そのものを抑制するとの説もある。

湿潤 H_2S 環境下では、一般的にステンレス鋼の耐食性を担保する Cr 酸化物皮膜のみならず硫化物皮膜が生成することが知られている。硫化物はこの環境中で溶解度が低い[24]ことから、耐食性の向上、とりわけ常温での耐 SSC 性と高温での耐 SCC 性の向上に重要な役割を果たしていると考えられる。Fig. 1-6 に高合金鋼の腐食速度に対する H_2S 分圧の効果を示す[25]。例えば、フェライト系ステンレス鋼 (32%Cr-2%Mo) と比べて、二相ステンレス鋼(25%Cr-7%Ni-3%Mo)や C-276 (15%Cr-58%Ni-16%Mo)では、H_2S 分圧の上昇に伴なう腐食速度の増大は緩和されており、すなわち H_2S 環境下での耐食性に Ni が極めて有効な元素であることがわかる。さらに Ni 添加による耐孔食性向上が顕著であるという報告[25]や、H_2S 環境における孔食電位は [%Cr]+ 0.3[%Ni] +4[%Mo]と良い相関があるとの報告があるが[26]、Ni-S の溶解度は Ni-O や Cr-O よりも低いことから Ni-S の耐食性への関与が示唆されている[27,28]。

これらのように硫化物皮膜の生成が耐食性に大きな影響を与えている可能性が示唆されており、各鋼種において、硫化物皮膜の解析が進められてきた。H_2S 環境下で生成する皮膜は、内層が Cr の酸化物皮膜であり、その外層が Ni や Mo などの硫化物皮膜である。外層の硫化物皮膜は、内層の酸化物皮膜の成長および環境からの遮断に効果を発揮すると考えられる。

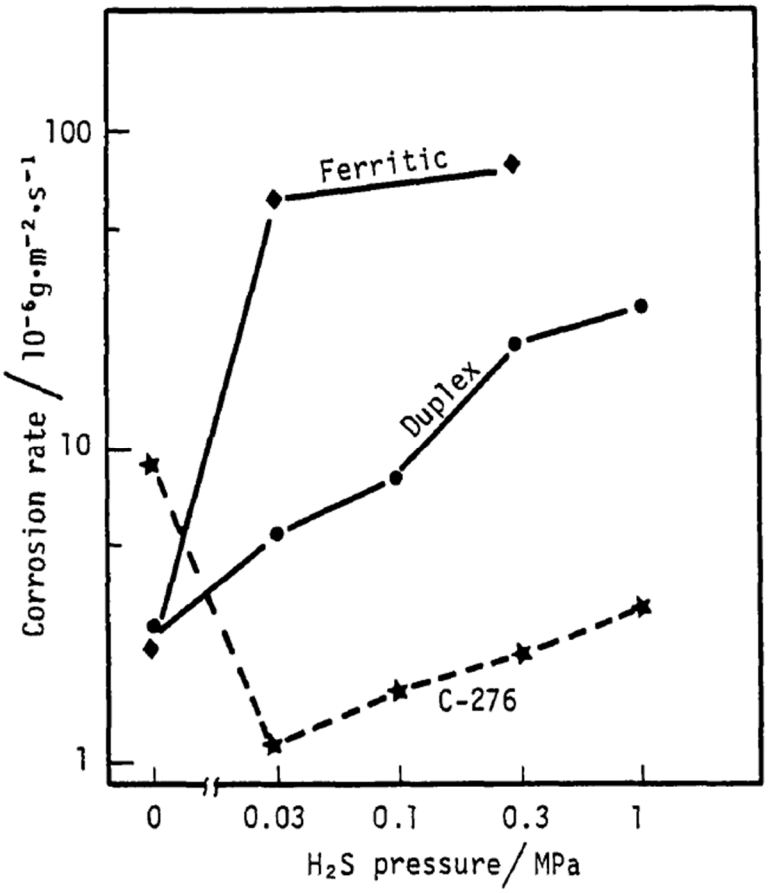


Fig. 1-6　高合金鋼の腐食速度に対する H_2S 分圧の効果 [25)]
(523 K, 3.9 kmol/m^3 NaCl, 1.2×10^6 s)

Ueda らが報告した、0.001 MPa H_2S を含む CO_2 環境で Super 13Cr マルテンサイトステンレス鋼に生成した表面皮膜の SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) による解析結果を Fig. 1-7 に示す [13)]。表面皮膜の外層に Mo と Ni の濃化が確認され、内層に Cr と O の濃化が確認されている。外層において Mo は母材に比べ約 5 倍に濃化しており、Mo や Ni が濃化している箇所の Cr 濃度は低い。EPMA による表面皮膜分析においても同様に、Ni, Mo と S の表層での濃化および Cr と O の内層での濃化を示した [27)]。また溶解度の計算結果も考慮して、まず Mo および Ni の硫化物が鋼表面に生成して H_2S による腐食を防ぎ、この硫化物皮膜の内層で Cr 酸化物皮膜が生成するという皮膜生成機構が示唆されている [27,28)]。皮膜が破壊された場合、まず腐食部で硫化物が生成し、その内層で Cr 酸化物が生成することで自己修復皮膜の役割を果たすと考えられる。また、Mo 硫化物の溶解度は Ni の硫化物よりも非常に低いことから Mo の硫化物の方が皮膜の修復効果は大きいと考えられる。

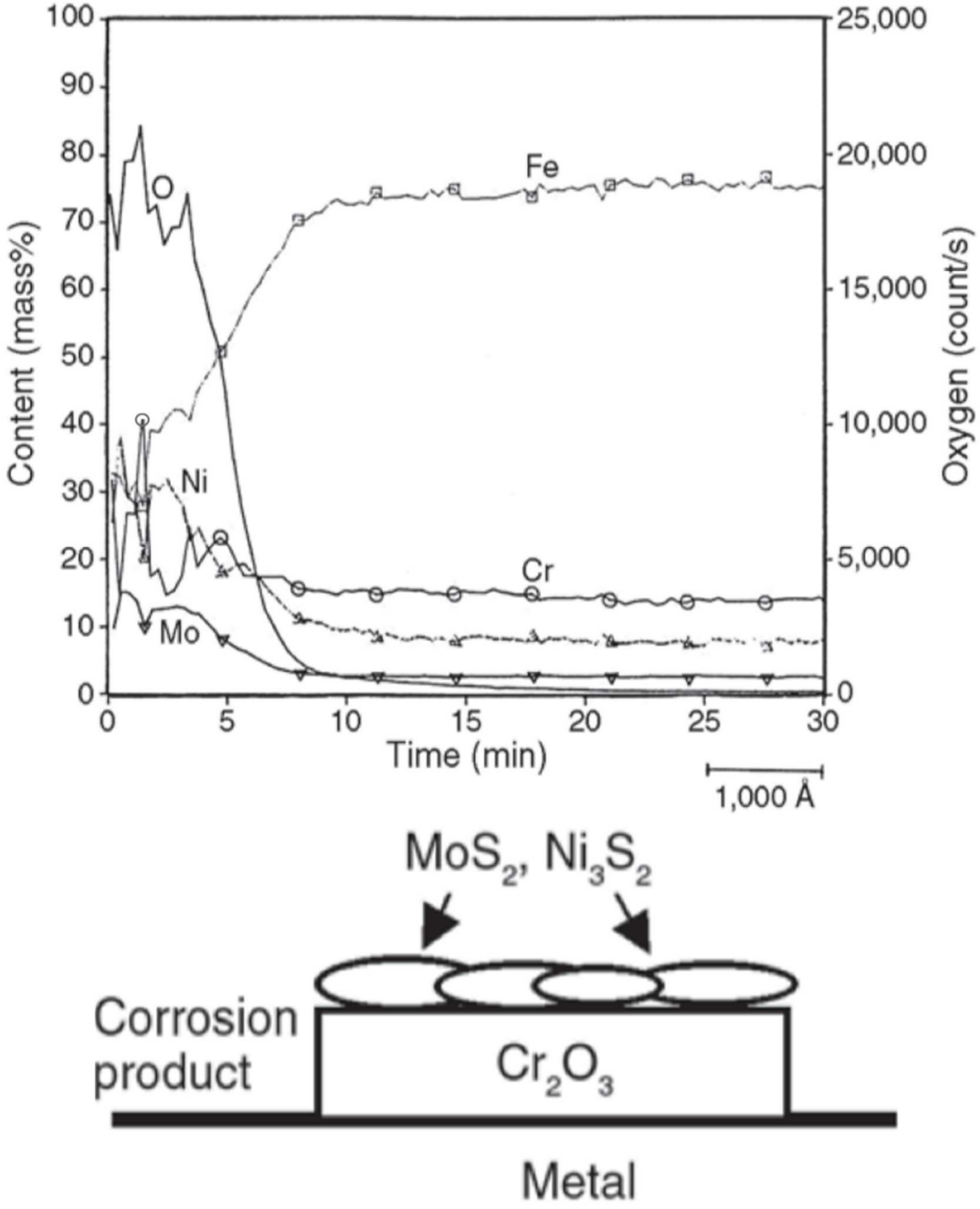


Fig. 1-7 環境中で Super13Cr 鋼に生成した腐食生成物の SIMS 測定結果と推定された皮膜構造の模式図 [13)]

(25℃, 0.001 MPa H_2S + 3.0 MPa CO_2, 5% NaCl, 336 h)

以上の様に、生成皮膜のEx-situ解析および溶解度計算によってこれらの合金元素の作用機構が提唱されてきたが、完全に明らかにはされておらず、今後の新たな市場分野における最適化された合金組成の設計指針を得るべく、湿潤 H_2S 環境下での硫化物-酸化物皮膜の特性を In-situ で観察することを目的に、電気化学インピーダンス法および光電気化学法による作用機構解明を行う事とした。特に硫化物皮膜の特性である半導体的性質に着目した。

1.2.2 半導体解析技術による生成皮膜/不働態皮膜の評価

ステンレス鋼表面の皮膜を詳細に調査することにおいては、物理解析に加えて、電子伝導特性を評価することが極めて有効である。ここで、硫化物は発光ダイオードや太陽電池など身近な製品も含め、半導体製品分野において幅広く活用されている物質である。硫化物が半導体特性を有するという点に着目し、H_2S 環境で生成する不働態皮膜を半導体特性の観点から解析することへの展開を目的として、他分野も含めた基礎知見を本節に整理する。

ステンレス鋼表面の不働態皮膜は半導体ないし絶縁体であるが、その禁止帯幅(バンドギャップ; Eg) は 2~4 eV 程度であり、バンド間局在準位や表面準位を持つと一般に考えられている。半導体には p 型 [= positive (正)の電荷をもつ正孔(ホール)によって電荷が運ばれる]と n 型[= negative (負)な電荷をもつ電子によって電荷が運ばれる]の二種が存在する [29]。さらに、鉄系金属や合金の不働態皮膜は電子伝導性とイオン伝導性の両方を示す。電子伝導の観点からは、交流インピーダンス測定あるいは光電気化学応答測定によって Fe, Ti などの酸化物皮膜は n 型、Cr, Ni 等の酸化物皮膜は p 型特性を示すことが明らかにされてきたが、pH や電位あるいは皮膜生成の履歴によって変化することも多い [30]。佐藤ら [31]はイオン電導性も絡めて、金属の不働態皮膜において、金属に接する皮膜内層は酸素イオン空孔($V_o^{\cdot}$)あるいは過剰金属イオンが正の固定電荷となるアニオン選択性、溶液に接した皮膜外層では過剰酸素イオンあるいは金属イオン空孔(V_M^{-})が負の固定電荷となるカチオン選択性を示す双極膜が形成すると説明している。表面不働態皮膜自体がその双極特性によって、アノード方向へのイオン流を抑制し、皮膜の脱プロトン反応を促進して、より耐食性の高いバリアー膜へと変化する。またカチオン選択性層は溶液から膜中への腐食性アニオン(Cl^-)の侵入を抑制し、皮膜の環境遮断性向上に寄与している。一方、電子物性の観点から、不働態皮膜の内層は酸素イオン空孔や過剰金属イオンによって n 型半導体

的挙動を、逆に外層は過剰酸素イオンや金属イオン空孔によって p 型半導体的挙動を示すと説明され、すなわち、不働態皮膜は半導体的に p-n 接合の双極膜であるとみることが出来る。このような p-n 接合部には、電子移動のバリアーとなる電場が形成される。しかし、鉄系金属にみられるように、表面不働態皮膜が極めて薄い (1～3 nm) 場合には、皮膜内電子移動は主としてトンネル機構でおこるため電子移動への抵抗は極めて小さい。ステンレス鋼に関してもこのような双極膜の形成が報告されており、半導体特性の評価は耐食メカニズムを考える上で重要な指標であると考えられる。

例えば、原ら[32]は CVD を用いて Pt 板上に Fe, Cr の単独および複合酸化物の薄膜を作製し、その光電応答を測定して、Fe-Cr 合金上に生成する不働態皮膜と比較した。Fe_2O_3-Cr_2O_3 の Cr 分率を変えたときの光電応答電流とバンドギャップを調査しており、バンドギャップは Fe_2O_3 の値から Cr_2O_3 までほぼ連続的に増加、一方で、光電流(i_{ph})は Cr 分率が約 0.6 を境に正(n 型) から負(p 型)へと変化することを示している。また、Fe-Cr 合金では皮膜を形成する電位によってバンドギャップ(E_g)が異なり、過不動態域では Cr 酸化物の優先溶解が起こるために Fe_2O_3 に近い値に収束することを示している。

一方、藤本ら[33]は酸性水溶液中での Fe-Cr 合金の不働態皮膜が 2 層構造であると仮定し、半導体特性を合理的に説明した。酸性環境で生成する不働態皮膜は内層酸化物と外層水酸化物から構成され、それぞれバンドギャップは約 3.6 eV の p 型、約 2.5 eV の n 型半導体であることを明らかにしている。

ここで、不働態皮膜の二重構造が p-n 接合型であれば電子移動のバリアーとなる電場が形成されると考えられ、皮膜の成長が止まるとともに脱水反応が促進され、内層で薄くて緻密な保護性の良い皮膜が形成される。C.R. Clayton ら[34]が示したバイポーラ膜モデルのように、カチオン選択性を示す層は環境からの有害アニオンを遮断し、アニオン選択性を示す層は、金属イオンの溶出を防ぐ効果を有すると考えられる。また、佐藤ら[31]が述べたように、カチオン選択性およびアニオン選択性の皮膜はそれぞれ、p 型および n 型半導体的挙動を示すと考えられる。すなわち、不働態皮膜を構成する酸化物/水酸化物層が n 型皮膜であると仮定すると、p 型特性を示すと考えられる硫化物皮膜は、耐食性の向上に貢献すると考えられる。すなわち、p 型特性を有する硫化物皮膜を設計することが耐食性向上への 1 つの案と考えられる。

また、上述の伝導形式に加えて、皮膜内のミクロな欠陥密度も耐食性に影響を及ぼす。Ohtsuka ら[35] は高 Cr 鋼や高純度鋼は、不働態皮膜中において電子伝導に関わるドナー密度が小さいことから、高耐食であるとしており、ドナー密度は耐食性に直接的に影響を与えると考えられる。また、土谷ら[36] は Si-wafer 上に Fe-18Cr 合金を蒸着し、微量添加元素の量とドナー密度の関係を示しており、Ni 添加ではドナー密度は

単調に増加し、Cu, Co を極微量添加すると減少し、ある添加量を超えると増加した。また Nb の添加及び Mo の微量添加はドナー密度を減少させるとしている。

H_2S 環境での同様の解析例として、Ding ら[37] は、オーステナイト系ステンレス鋼 316L の油井環境中での電気化学特性を調査しており、Cl^-溶液中に H_2S が存在すると、カソードおよびアノード電流密度が上昇し反応が加速されることを示している。また、Mott-Schottky plot では Cr_2O_3 および Fe_2O_3 の半導体特性を調査しているが、硫化物皮膜の半導体特性には言及していない。

以上のように半導体解析を用いて不働態皮膜の半導体物性や表面電子状態と耐食性との関連について議論が展開されている。しかしながら硫化物皮膜について論じられているものは少なく、本研究にて調査する学術的意義は大きい。

硫化物皮膜に半導体解析を適用するにあたり、注目すべき性質は特に半導体デバイスの分野で活用されている化学両論組成比からのズレ (不定比性) が酸化物に比べて大きく、欠陥濃度は高くなる傾向にある点である。なお、特に高温硫化の場合は多孔質で保護性に欠けるとされる [38, 39]。このことから酸化物以上の導電性を有している、すなわちバンドギャップは酸化物皮膜より小さいと考えられる。また、化学両論組成比と比べて金属イオンが抜けた状態であるため、硫化物は基本的には p 型の半導体特性を示すと考えられる。一方で Mn や Mo の硫化物の不定比性は非常に小さい事が知られており、半導体特性が異なる可能性もある。ここで一般にステンレス鋼に添加されている硫化物生成元素として、Ni, Mo, W, Cu などが挙げられる。それらのバンドギャップは Table 1-1[32, 33, 40-46]に示すように、Cr_2O_3 のバンドギャップ(E_g = 3.0-3.6)よりも基本的に小さい。これは、結合性の違いに起因するものであり、硫化物の方が酸化物よりも大きな共有結合性を有しており、金属状態に近いバンド構造をとることが分かる。また、各種の金属酸化物、硫化物、リン化物、セレン化物などの半導体/水溶液(pH = 7)電極系の標準水素電極基準のバンド端電位をバンドギャップ E_g の関数として示すと、金属酸化物半導体のグループと他の硫化物、リン化物セレン化物などのグループとでバンド端準位-バンドギャップ関係が電子エネルギー軸にそってずれる形に現れる[47]。物理的に意味があるかは不明とされているが、この図上に合金系において生成する Cr_2O_3 と硫化物のバンドギャップを予測として書くと Fig. 1-8 のようになる。仮に、Cr_2O_3 の皮膜が n 型であるとして、電子構造の模式図を描くと、Fig. 1-9 のようになる。生成皮膜が図示した状態になる場合には、p-n 接合面の付近で空乏層が形成され、それ以上は電子も正孔も動けなくなり最終的な平衡状態としてポテンシャル障壁が生

じることで電子のやり取りが行われなくなり、腐食が抑制される理想的な状態になると考えられる。

以上の理想的な皮膜構成を基に、硫化水素環境で生成する不働態皮膜＋硫化物皮膜の二層構造の生成機構の解明や高耐食性皮膜の生成メカニズム解明の手法として半導体特性評価を取り入れて本研究では評価・考察する。

Table 1-1 各種硫化物のバンドギャップ

Sulfide	Type	Band gap	note	Ref.
MoS_2	n / p	1.90 eV	crystal	40)
	p	1.2 eV	bulk (indirect bandgap)	41)
		1.8 eV	single layer (direct bandgap)	42)
NiS	p	0.35 eV		43)
		0.80 eV		44)
CuS	n	1.60 eV	amorphous	45)
	P	2.37 eV	polycrystalline	
WS_2	n / p	2.10 eV	crystal	46)
(参考)				
Cr_2O_3	n / p	3.4-3.6 eV	Fe-Cr 合金において Cr 量が 25%を超えると n → p に変化。	32), 33)

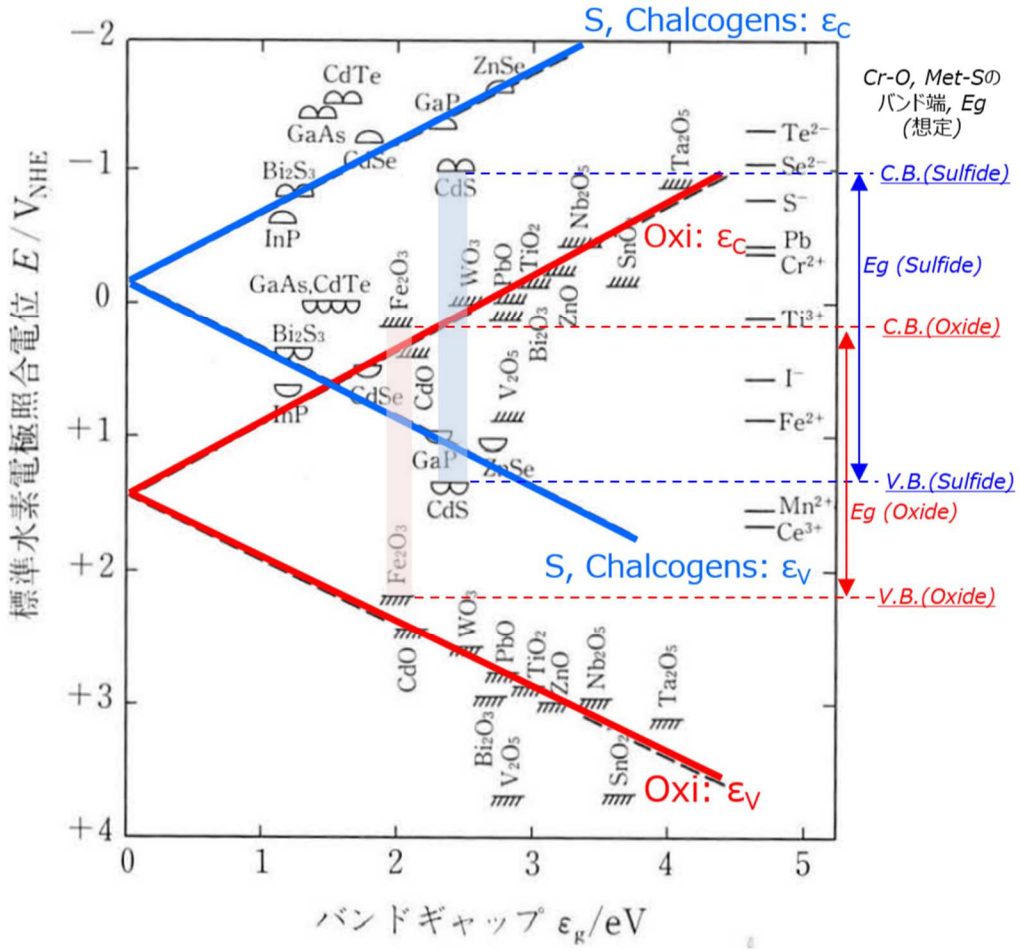


Fig. 1-8 各種金属酸化物，カルコゲン (Chalcogens) 化合物の半導体電極の水溶液(pH = 7)中におけるバンド端電位とバンドギャップの関係 ([47] に加筆)

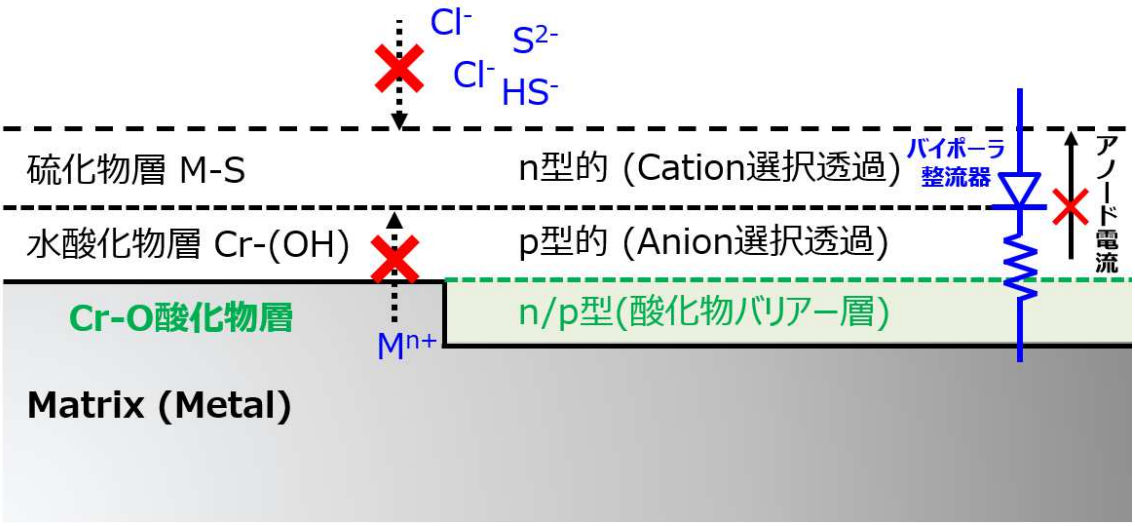


Fig. 1-9 バイポーラ膜モデルと半導体特性を考慮した理想的な皮膜の伝導形式の模式図([34]を基に作成)

1.3 本研究の目的と構成

先述の通り、油井管材料の主要な鋼種である 13Cr 鋼ではあるが、耐食性発現メカニズムについては見解が異なる。そこには環境因子の影響があると考えられる。また、生成する不働態皮膜は非常に薄く、Ex-situ 解析である物理解析や状態図からの想定から議論されてきた。本研究では、油井・ガス井環境における 13%Cr マルテンサイト系ステンレス鋼の耐食性発現メカニズムを、特に Mo 添加の効果に着目して明らかにすることを主目的として、電気化学的手法を駆使し、各種環境因子や合金元素の影響を定量的に評価し、耐食性向上の本質を追求することである。

本研究の主たる目的は以下の 3 つである。

1 つ目の目的は、13%Cr マルテンサイト系ステンレス鋼への Mo 添加効果を明らかにし、今後の経済型かつ CCS（Carbon dioxide Capture and Storage）用途で重要となるステンレス鋼の耐食メカニズムを解明することである。特に第 2 章では、脱不働態化 pH や酢酸の影響など、各種パラメータの影響を評価する。

2 つ目の目的は、Mo 添加型 13%Cr マルテンサイト系ステンレス鋼に環境中で生成する耐食性皮膜の性能を評価し、実際の油・ガス井環境下での皮膜の安定性や耐食性発現機構を明らかにする。

3 つ目の目的は、これらの結果からの油・ガス井での最適な皮膜の設計指針を明確にすることである。

以降の本論文の構成は以下の通りである。

第 2 章では、皮膜の安定性に着目し、pH や酢酸の影響因子を中心に脱不働態化 pH の調査結果をまとめる。

第 3 章では、動電位測定および電気化学インピーダンス法を用いて 13%Cr 油井管皮膜の特性を詳細に解析する。

第 4 章では、光電気化学測定装置を用いて、H_2S 環境下での皮膜の半導体的性質やバンド構造を評価する。

第 5 章では、これらの結果を統合し、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する。

最後に第 6 章で、全体の総括と今後の展望について述べる。

参考文献

1) M. Sagara, D. Motoya, K. Yamada, H. Takabe, A. Taniyama, H. Amaya, K. Ogawa and M. Ueda：Nippon Steel & Sumitomo Metal Technical Report, 107, (2015) 59-64
2) H. Takabe, Y. Otome, M. Sagara, A. Yamane, Y. Nagase, N. Hirase, K. Shimoda and M. Terunuma：Nippon Steel & Sumitomo Metal Technical Report, 107, (2015) 24-29
3) K. Kanki, H. Amaya, H. Kamitani, K. Kondo, Y. Arai, Y. Tomio, D. Matsuo, and M. Sagara：Nippon Steel Technical Report, 132, (2025) 9-14
4) Y. Kusaka：Nippon Steel & Sumitomo Metal Technical Report, 107, (2015) 2-9
5) H. Ogawa：西山記念技術講座, 133, (1992) 17-59
6) A. Ikeda, M. Ueda and S. Mukai：Advances in CO_2 Corrosion, NACE, (1984) 39-51
7) M. Kimura, Y. Miyata and K. Shimamoto：JFE 技報, 17, (2007) 42-46
8) K. Masamura, S. Hashizume, K. Nunomura, J. Sakai and I. Matsushima：Advances in CO_2 Corrosion, NACE, (1984) 10
9) A. Ikeda, T. Kudo, Y. Okada, S. Mukai and F. Terasaki：CORROSION/84, NACE, (1984) Paper No. 206
10) A. Ikeda, M. Ueda and S. Mukai：CORROSION/83, NACE, (1983) Paper No. 45
11) H. Amaya：Zairyo-to-Kankyo, 65, (2016) 326-332
12) H. Amaya and M. Ueda：CORROSION/99, NACE, (1999) Paper No. 585
13) M. Ueda：Corrosion, 62,10, (2006) 856-867
14) N. Otsuka, T. Omura, M. Sagara, K. Kobayashi and K. Kashima：ふぇらむ, 17, 9, (2012) 23-29
15) M. Ueda, T. Kushida, K. Kondo, T. Mori and T. Kudo：まてりあ, 34, 5, (1995) 635-637
16) JFE Steel：JFE 技報, 29, (2012) 61-63
17) M. Kimura, T. Tamari and K. Shimamoto：JFE 技報, 9, (2005) 7-12
18) T. Kushida and T. Kudo：Zairyo-to-Kankyo, 41, (1992) 677-683

19) M. Ueda, T. Kushida, K. Kondo and T. Kudo：CORROSION/92, NACE, (1992) Paper No. 55
20) M. Ueda, T. Kushida, K. Kondo, T. Mori and T. Kudo：The Sumitomo Search, 56, (1994) 1-7
21) N. Hara and K. Sugimoto：金属データブック(改訂 4 版), 日本金属学会編, 丸善, (2004) 392
22) K. Sugimoto and S. Matsuda：Materials Science and Enginnering, 42, (1980) 181-189
23) K. Asami, K. Hashimoto and S. Shimodaira：Corrosion Science, 18, (1978) 151-160
24) M. Ueda：Zairyo-to-Kankyo, 56, (2007) 43-50
25) J. Muirayama, H. Miyuki and T. Kudo：J. Japan Inst. Metals, 52, 11, (1988) 1127-1136
26) S. Tsujikawa, T. Kudo, H. Ogawa, J. Sakai, Y. Fujiwara, T. Fukuda, A. Kuhara, M. Onoyama, H. Tomari：CORROSION/88, NACE, (1988) Paper No. 64
27) M. Ueda, H. Amaya, K. Kondo, K. Ogawa and T. Mori：CORROSION/96, NACE, (1996) Paper No. 58
28) M. Ueda and T. Kudo：CORROSION/94, NACE, (1994) Paper No. 69
29) H.H. Uhlig：腐食反応とその制御 第 3 版, 産業図書, (1997)
30) S. Fujimoto and T. Shibata：表面技術, 47, 12, (1996) 29-34
31) N. Sato：Boshoku Gijutsu, 39, (1990) 495-511
32) N. Hara, A. Yamada and K. Sugimoto：J. Japan Inst. Metals, 49, 8, (1985) 640-649
33) S. Fujimoto and H. Tsuchiya：Characterization of Corrosion Products on Steel Surfaces, Springer, 7, (2006) 33-49
34) C. R. Clayton and Y. C. Lu：J. Electrochem Soc., 133, (1986) 2465-2473
35) T. Ohtsuka, M. Ueda and M. Abe：J. Electeochem. Soc., 163, 8, (2016) C459-C469
36) H. Tuchiya and S. Fujimoto：大阪大学 21 世紀 COE プログラム, 成果報告書, 構造機能先進材料デザイン研究拠点の形成, (2002)
37) J. Ding, L. Zheng, M. Lu, J. Wang, Z. Wen and W. Hao：Applied Surface Science, 289, (2014) 33-41
38) "Z. Grzesik and K. Przybylski：Developments in High Temperature Corrosion and Protection of Materials, 20, (2008) 599-638"
39) M. Kikuchi：Sanyo Technical Report, 20, 1, (2014) 11-27

40) A. A. Al-Hilli and B. L. Evans: J. Cryst. Growth, 15, (1972) 93-101
41) Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman and M. S. Strano: Nat. Nanotechnol., 7, (2012) 699-712
42) K. F. Mark, C. Lee, J. Hone, J. Shan and T. F. Heinz: Physical Review Letters, 105, (2010) 136805
43) P. Pramanik and S. Biswas: J. Solid State Chem., 65, (1986) 145-47
44) M. Uplane, P. S. Patil, M. D. Uplane and C. Lokhande: Bulletin of Electrochemistry, 11, (1995) 569-572
45) J. George and K. S. Joseph: Solid State Communications, 47, 7, (1983) 601-603
46) R.A. Bromley, R.B. Murray and A.D. Yoffe: J. Phys. C: Solid State Phys., 5, (1972) 759-778
47) N.Sato: 電極科学(上), 日鉄技術情報センター, 初版, (1993) 293

第2章 酢酸イオンおよび環境因子が 13%Cr 鋼の脱不働態化 pH に及ぼす影響

2.1 背景と目的

第 1 章において油井・ガス井における様々な環境因子について述べたが、H_2S が混入する環境では、13%Cr マルテンサイト系ステンレス鋼においても硫化物応力割れ (Sulfide Stress Cracking; SSC) が発生することがある。SSC は常温付近で起こる環境割れであり、水素脆化 (Hydrogen Embrittlement; HE)の一種である [1]。

T. Hara[2] らの報告によると、環境の pH が脱不働態化 pH (Depassivation pH; pH_d) を下回る活性態において、吸蔵水素濃度 H_0 が限界水素量 H_{th} を超えた場合、すなわち、$pH < pH_d$ かつ $H_0 > H_{th}$ であれば HE が発生するとし、$pH < pH_d$ かつ $H_0 < H_{th}$ であれば HE は発生しないとしている。一方、$pH > pH_d$ つまり鋼が不働態状態であっても、孔食電位 Vc が硫黄 (S) の酸化還元電位 $E_{S\ (red/ox)}$ よりも低い電位、すなわち $Vc < E_{S\ (red/ox)}$ であれば孔食や HE が発生するとしている。

これらのように、ステンレス鋼において pH_d は耐食性の指標として重要であり、これまで様々な Index で整理されてきた (Table 1) [3)-7)]。マルテンサイト系ステンレス鋼のみに着目しても異なる Index が存在する。Index 中に含まれる Mo は 13Cr マルテンサイト系ステンレス鋼の耐食性を向上させることが知られている [1),4), 8)-9)]。しかし、Hara ら [3)]および Hashizume ら [4)]の試験結果ではほとんど同じ組成を有する鋼材における pH_d の値および整理された Mo の効果は大きく異なっており、環境因子である塩化物イオン濃度や酢酸イオン濃度が影響していると考えられる。しかし、その本質は明らかではない。

そこで本章では、マルテンサイト系ステンレス鋼への Mo 添加の効果におよぼす影響因子を明らかにすべく、H_2S 環境中に含まれる、塩化物イオンおよび酢酸イオン濃度が pH_d におよぼす影響について検討した。

Table 1 ステンレス鋼の脱不働態化 pH (pHd)の提案指標一覧

No.	Type	Main components	Environment	Index	Ref.
1	Martensitic	(10-13%)Cr-(0-4%)Ni-(0-2.5%)Mo-(0-3%)Cu	5%NaCl, acetic buffer solution (1M) 0.01 MPa H_2S, 25℃, 96h	Cr + 1.6Ni + 3.9Mo	3)
2	Martensitic	(11-13%)Cr-(3-6%)Ni-(0-2%)Mo	5%NaCl + 0.5% HAc + NaOH 0.03 bar H_2S	Cr + 2Mo + 0.5Ni - 12C	4)
3	Ferritic, Austenitic	SUS430, 316, 25Cr-3Mo	4.9% NaCl, 40℃, Air Open or N_2 sat.	Cr + 3Mo + 0.5Ni	5)
4	Ferritic	(11-20%)Cr-(0-2%)Mo	HCl + NaCl, deaerated, 80℃	pH_d = 4.98 - 0.13Cr - 0.43Mo	6)
5	Duplex	(17-25%)Cr-(5-13%)Ni-(0-4%)Mo		pH_d = 4.56 - 0.11Cr -0.05Ni -0.24Mo	
6	Ferritic	(19-25%)Cr-(0-6%)Ni-(0-4%)Mo	12% NaCl, deaerated, 25℃	pH_d = 1.15 -0.46Mo -0.16Log(Ni)	7)
7	Duplex	(19-25%)Cr-(5-7%)Ni-(0-3%)Mo		pH_d = 2.95 -0.14Mo -3.28Log(Ni) -10.4P	
8	Austenitic	(15-25%)Cr-(9-75%)Ni-(0-15%)Mo		pH_d = 4.09 -0.25Cr -0.22Mo +1.29LogNi +47.9S + 2.66C	

2.2 供試材および実験方法

H_2S 環境下での pH_d に与える環境因子の影響を調査するため、Mo 含有量の異なる 2 種のマルテンサイト系ステンレス鋼を用いて、電気化学測定および皮膜分析を行った。

2.2.1 供試材

供試材にはマルテンサイト系ステンレス鋼を用いた。主要化学成分を Table 2 に示す。真空溶解 (30 kg VIM) にてインゴットを作製し、鍛造, 圧延, 焼入れ, 焼戻し処理を行った。Mo-less 鋼および 2.5Mo 鋼の降伏強度はそれぞれ 814 MPa, 904 MPa であった。素材を φ15 mm -2 mmt のコイン状試験片に機械加工し、片面（浸漬面）を SiC 紙で#600 研磨を施し、アセトンで超音波洗浄を行い試験に供した。浸漬面は電気化学測定用試験片ホルダーを用いて溶液との接触面を 1 cm^2 とした。

Table 2 供試材の化学組成主要成分 (mass%)

Mark	C	Ni	Cr	**Mo**
Mo-less	0.01	6.0	12.0	**＜0.01**
2.5Mo	0.01	6.0	12.0	**2.5**

2.2.2 試験溶液

塩化物イオンの影響を調査するため、5%NaCl 溶液および 0.17% NaCl 溶液に 5 mM CH_3COONa (以下, NaAc)を加えた溶液の双方に CH_3COOH (以下, HAc)を添加して、目的の pH に調整した。具体的には、まず pH 2～6 の範囲で 2 種類の pH 溶液を作成し、それぞれに1つの試験片を浸漬させて、4 時間の電位測定を行った。続いて、活性態を示した場合には、pH を上げた溶液を作成し、一方、不働態を示した場合には、pH を下げた溶液を作製し、それぞれ新しい試験片を浸漬させて 4 時間の電位測定を実施した。これを繰り返すことによって、活性態と不働態の遷移が起こる pH を求めた。次に、酢酸イオンの影響を調査する際には、NaCl を添加していない HAc 溶液と NaAc 溶液を作製して、2 種の溶液の混合比率を調整することにより、目的の pH に調整した。なお、酢酸イオン濃度の総量が 1 M, 100 mM, 30 mM の 3 水準となるよう調整した。いずれの溶液も 1 時間以上 Ar ガスで脱気し、その後、10% H_2S と 90%CO_2 の混合ガスを 30 分以上通気することで溶液内に H_2S を飽和させた。

2.2.3 脱不働態化 pH(pH_d)測定

pH_d の測定方法として、Takabe らの報告[8] をもとに供試材をカソード側 -1.0 V (vs. SCE) に 10 分間保持し、活性化処理を行った。その後、電位を開放し、自然電位の経時変化を測定した。

本実験では 4 時間後の電位を縦軸に、その時の pH を横軸にプロットし、不働態化したと考えられる電位に貴化する直前の pH を pH_d と定義した。測定セルの液量は 800 mL とし、参照電極には飽和カロメル電極(SCE)を用いた。以降の電位の表記は全て SCE 基準で示す(V_{SCE})。電気化学測定には北斗電工製ポテンシオ/ガルバノスタット HA-151 を用いた。また, HORIBA 製 pH メーターLAQUA act を用い試験中の pH 変動の有無を確認した。

2.2.4 分極測定

分極測定には Solartron 製 EnergyLab XM を用い、5%および 0.17%NaCl 溶液を上記の方法で pH 4.35 に調整した溶液を用いた。-1.0 V にてカソード処理を 10 分間行った後、アノード方向に 20 mV/min. の速度で電流密度が 1 mA/cm^{-2} に到達するまで電位を掃引した。

2.2.5 X 線光電子分光(XPS)測定

生成した皮膜の厚さおよび深さ方向への元素分布を調査するため、X 線光電子分光(XPS)測定を行った。測定には、30 mM および 1 M の酢酸イオン溶液を pH = 6.0 に調整し、10% H_2S と 90%CO_2 の混合ガスを飽和させた溶液に 2 時間浸漬させた試験片を用いた。測定装置は ULVAC-PHI 製 Versa ProbeIIIを用い、X 線源は mono-AlKα (hν: 1486.6eV) を用い取り込み角度を 45°とした。深さ方向分析に際してスパッタには Ar^+を用い加速電圧を 1 kV とした。

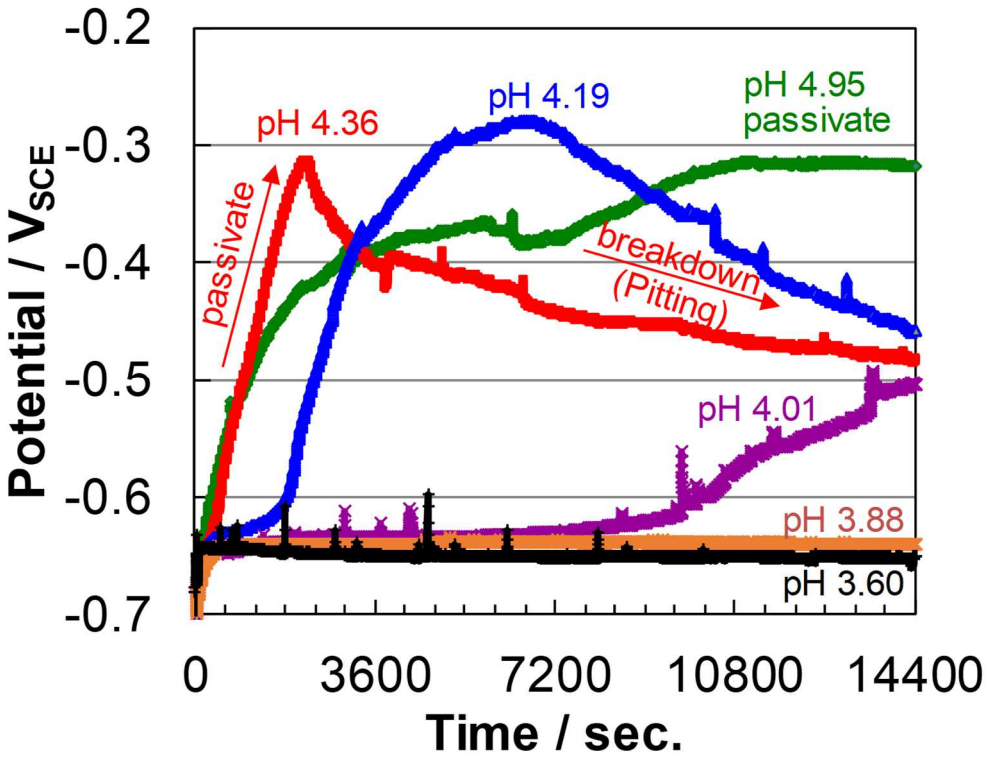
2.3 結果

2.3.1 塩化物イオン濃度の影響

pH_d の測定例として、0.17 %NaCl 溶液に HAc を添加し pH 調整した環境での Mo-less 鋼の試験結果を Fig. 2-1 に示す。Fig. 2-1 (a) は浸漬電位の経時変化を示しており、4 時間後の電位を Fig. 2-1 (b) のように pH に対してそれぞれプロットすることで pH_d の判定を行った。Fig. 2-1 (a) より浸漬時間とともに材料の不働態化の状態がどのよ

うな履歴を経たものであるかを予測できる。浸漬後の試験片の外観を Fig. 2-2 に示す。Fig. 2-1 の浸漬初期において、pH が 4.19, 4.36 および 4.95 の場合には、電位が急激な貴化を示した。これらの pH に浸漬した試験後の試験片表面は金属光沢を保ち不働態皮膜を形成していた。pH 4.36 の場合には、浸漬電位が急激に貴化した後に、時間の経過と共に浸漬電位の低下が観察された。これは不働態皮膜の一部が塩化物イオンによって破壊され、金属溶解が起こっていることを表す電位の低下であると考えられた。実際に、pH 4.36 における電位が時間経過とともに低下した試験後の試験片表面をマイクロスコープで観察した。Fig. 2-2 の拡大図に示すように、不働態皮膜の一部が破壊された表面形態であった。同様の電位挙動を示したものは不働態皮膜が形成したと考えられたことから、pH_d の判定においては不働態状態であると判断した。これは後述するが、pH 4.36 における 4 時間後の浸漬電位はアノード分極曲線でも不働態域であった。一方、pH が 3.88 以下の場合、浸漬初期から電位の変動がほとんどなく、約 - 650 mV で一定であり、Fig. 2-2 に示されたように試験片表面に腐食生成物とみられる有色の沈殿皮膜の形成が確認された。このような挙動を示す場合には、試験片に不働態皮膜の形成はなく活性態であると判断した。このような一連の測定に基づいて、本系での pH_d は活性態を示し続ける最大の pH である 3.88 と決定した。

(a)



(b)

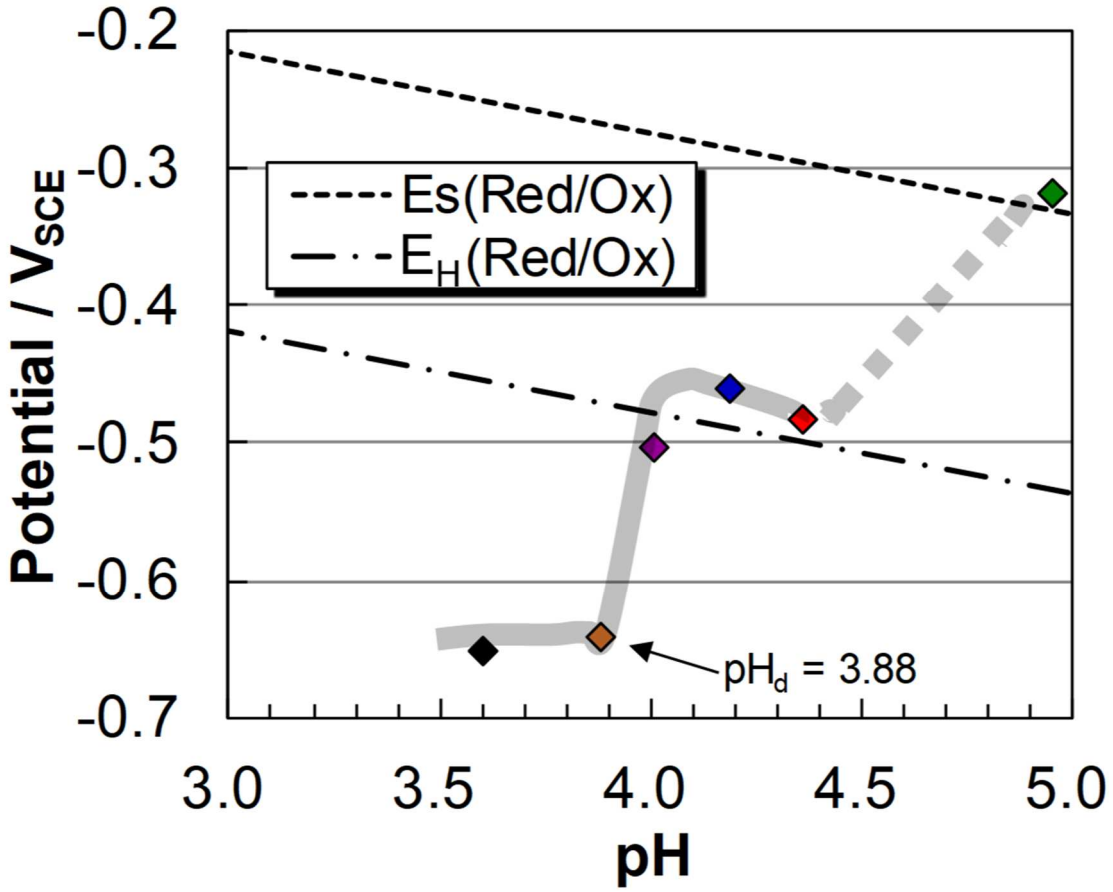


Fig. 2-1 Mo 非添加鋼の 0.17% NaCl 溶液中の
(a) 腐食電位の時間依存性 (b) 4 時間浸漬後の pH 依存性

なお、Fig. 2-1 (b) における一点鎖線(- — - —)および 破線(- - - -)はそれぞれ、以下のカソード反応の平衡電位である。湿潤 H_2S 環境中の活性態でのカソード反応は水素の還元反応 (2-1) 式であり、不働態化している場合のカソード反応は Sulfur：S^0 の還元反応 (2-3) 式であると考えられている [10]。それぞれの反応の平衡電位は以下の様に算出できる [11]。

$2H^+ + 2e^- \leftrightarrows H_2$ (g) …(2-1) の場合、

$E_{H\,(Red/Ox)}$ vs. S.C.E. = - 241 - 59.1pH … (2-2)

$S + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrows H_2S$ (aq) …(2-3) の場合,

$E_{S\,(Red/Ox)}$ vs. S.C.E. = - 97 - 59.1pH - 29.5 log［H_2S］…(2-4)

(2-2) 式および(2-4) 式から、本試験環境(10%H_2S+90% CO_2)での平衡電位を算出し Fig. 1(b)中に示している。

(2-2) 式の電位に沿うプロットのカソード反応は水素の発生反応であり、局所的に不働態皮膜が破壊され、 そこで露出した金属表面において溶出反応などが発生していると考えられる。一方、Fig. 2-1 (b) の pH 4.95 のように(4-4) 式の電位に沿うプロットのカソード反応は、H_2S の還元反応であり、不働態皮膜は孔食の発生などによる電位の低下が見られなかったため安定した状態で存在したと考えられる。

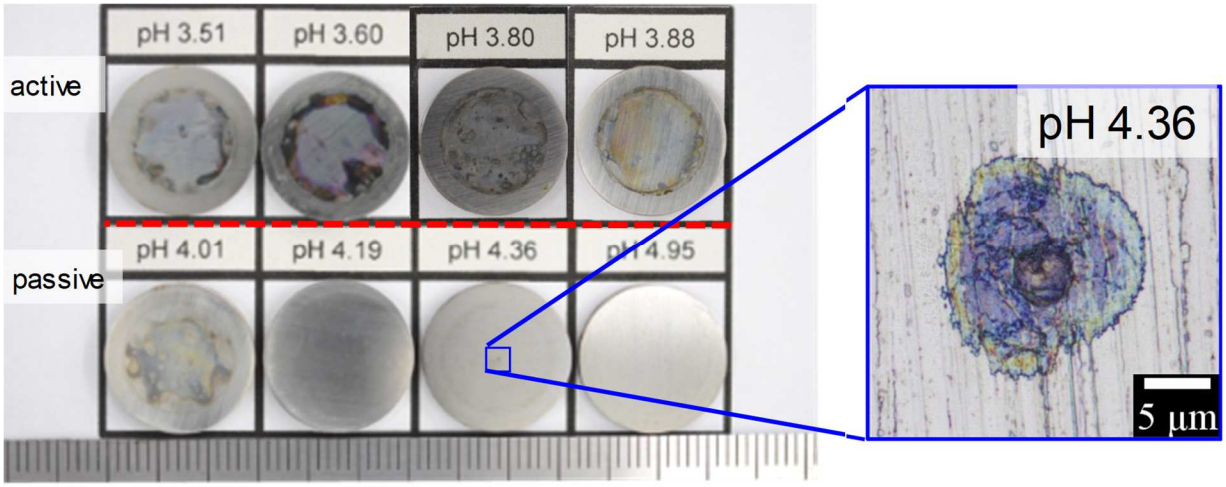


Fig. 2-2 各 pH 条件下で浸漬後の Mo 未添加鋼の表面形態と pH 4.36 の 0.17% NaCl 溶液中で観察された孔食

次に, 各鋼種を 5%NaCl 溶液に HAc を添加して pH 調整した環境において測定した結果を Fig. 2-3 に示す。5%NaCl 環境においては Mo-less 鋼の pH_d は約 3.6 であり 2.5Mo 鋼は約 3.5 とわずかな差が見られた。

一方で、不働態と活性態の電位差(縦軸の差)は 100 mV 程度しかなく、不働態化した際の電位も $E_{H(Red/Ox)}$の電位と近い値であった。すなわち、不働態化領域と活性化領域の判別が難しい測定条件であった。その要因として、本条件で得られた不働態領域にある pH での試験後の試験片表面には、ほとんど全てに皮膜の部分的な破壊が発生しており、塩化物イオンの影響が大きく作用していると考えられる。そこで試験精度

を高めるために、環境中の塩化物イオン濃度を低下させて電位の差を明確にすることを検討した。さらに、5% NaCl + HAc では溶液に緩衝能がなく、試験前後の pH 変動が 0.1~0.2 程度あったことから、緩衝能を持たせるために NaAc を添加することとした。

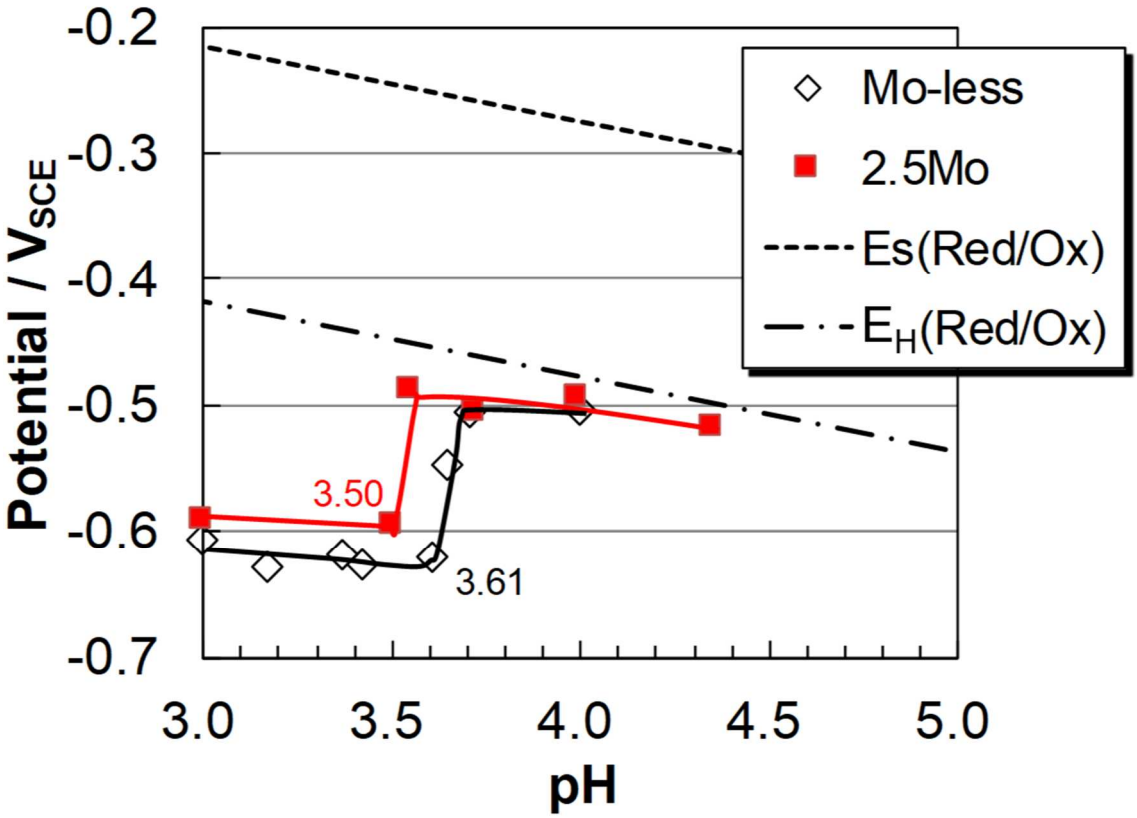


Fig. 2-3 Mo 非添加鋼および 2.5Mo 鋼における 5% NaCl 溶液中 4 時間浸漬後の腐食電位に対する pH の影響

上記を踏まえて、0.17 %NaCl (塩化物イオン濃度:約 1000 mg/L) + 5 mM NaAc 環境下で HAc を用いて pH 調整を行った時の pH_d を Fig. 2-4 に示す。0.17% NaCl 環境中では Mo 添加による効果は pH_d の差として 0.1 程度であった。5 %NaCl 環境(Fig. 2-3)でも同程度の差であり、大きな変化はなかったといえる。一方で、塩化物イオン濃度を低下させた効果として、Mo-less 鋼においては、$E_{H\ (Red/Ox)}$と同程度までしか電位の上昇は確認されなかったが、pH が 5.0 付近では $E_{S\ (Red/Ox)}$ の電位と同程度まで上昇した。2.5Mo 鋼の不働態状態を示す電位は 5% NaCl 環境と比較して大きく上昇し、活性態と不働態の境界が明瞭に得られた。

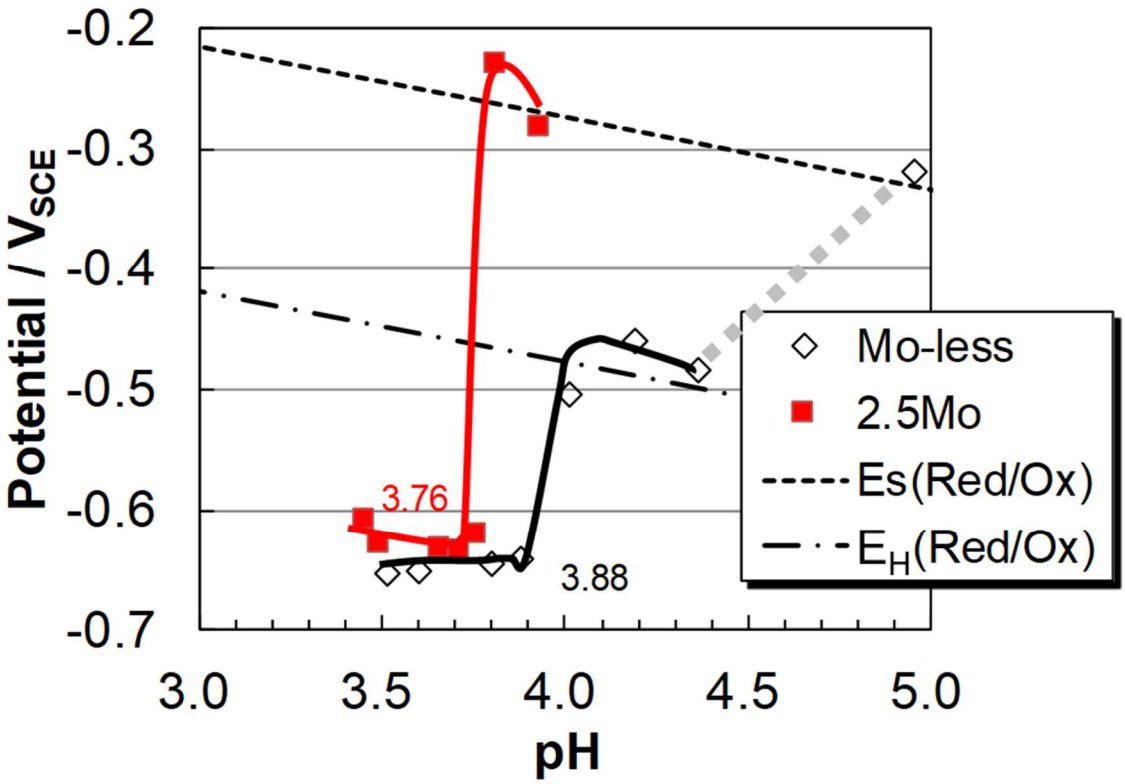
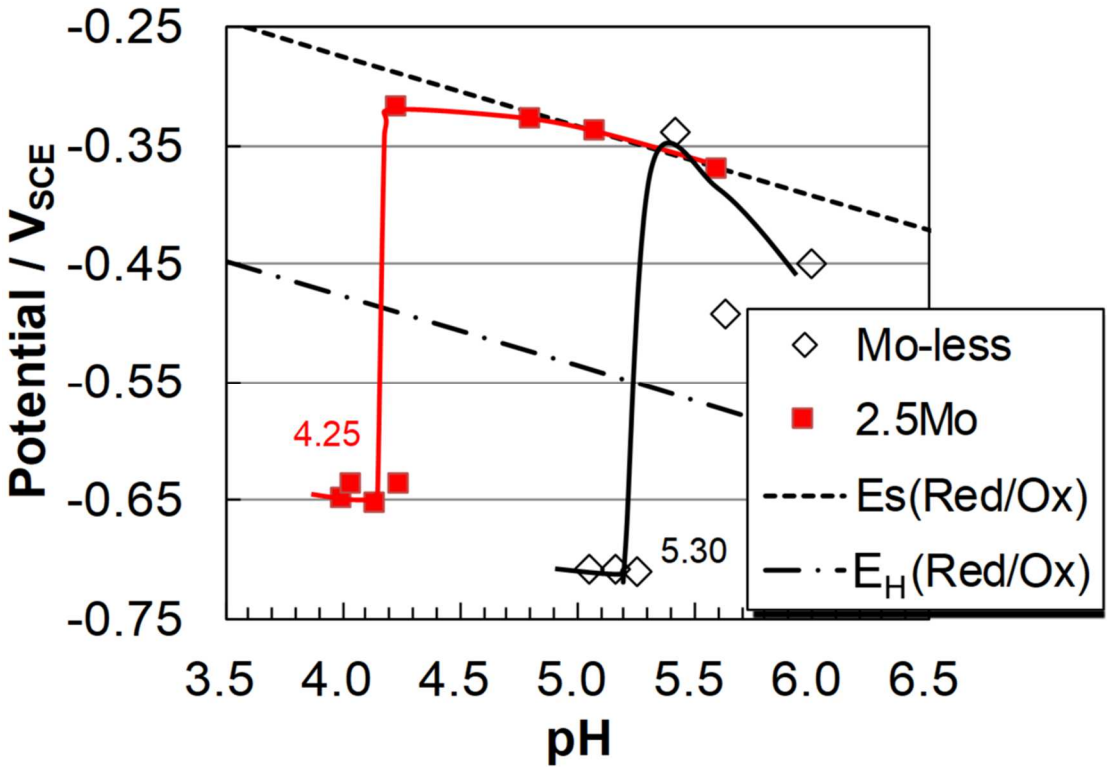


Fig. 2-4 Mo 非添加鋼および 2.5Mo 鋼における 0.17% NaCl 溶液中 4 時間浸漬後の腐食電位に対する pH の影響

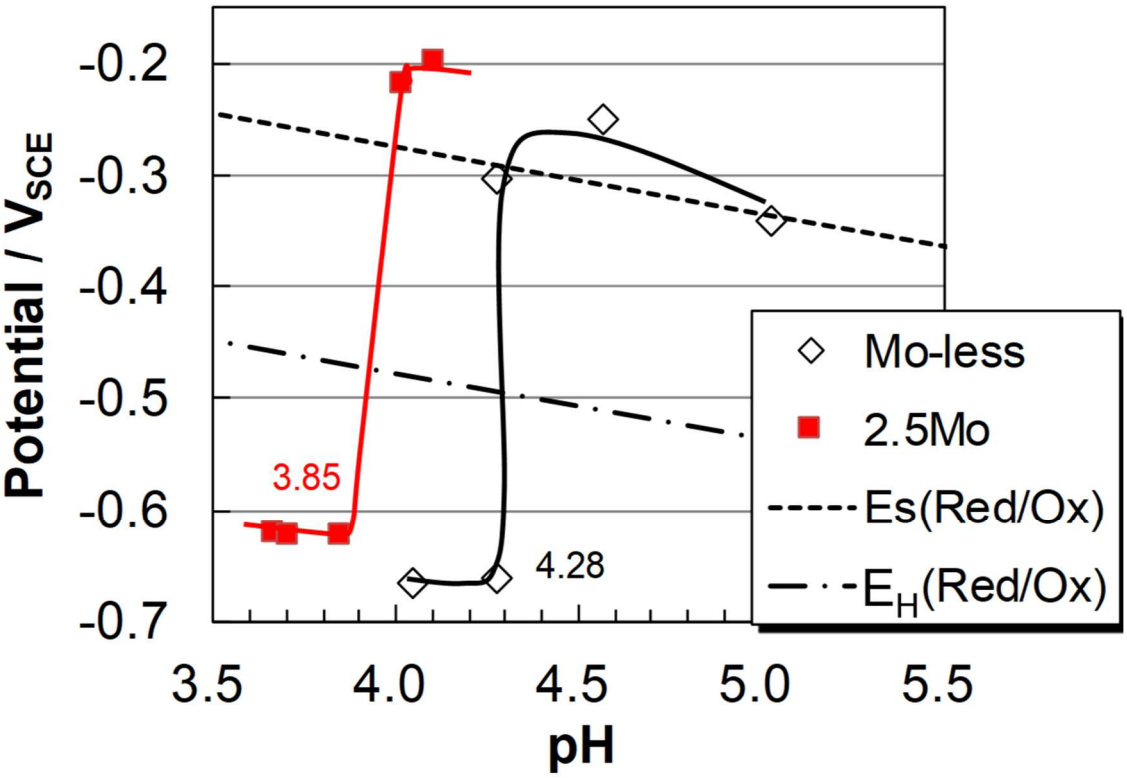
2.3.2 酢酸イオン濃度の影響

次に酢酸イオン濃度の影響について調査した。各酢酸イオン濃度環境における pH_d 測定結果を Fig. 2-5 に示す。いずれの環境においても不働態化した際の電位は $E_{S(Red/Ox)}$と同等の値に位置しており、局部腐食等は生じていないと考えられる。また、1 M 酢酸イオン環境においては、Mo 添加鋼の pH_d は Mo-less 鋼の pH_d より約 1.0 低い値であった。pH_d の Mo 添加による差異は 100 mM 酢酸イオン環境においては、0.5 程度、30 mM 酢酸イオン環境においては，約 0.04 となった。以上から、同じ pH での測定であっても酢酸イオン濃度が増加することで、不働態皮膜の形成が阻害されることがわかった。なお、酢酸イオン濃度の低下に伴い pH_d は低下するが、30 mM 以下の酢酸イオン濃度の溶液では、30mM で得られた pH_d (3.6~3.7) よりも低い pH に溶液調整することは難しく、緩衝作用の観点からも 30 mM を下限として打ち切った。

(a)


-0.25
-0.35
-0.45
-0.55
-0.65
-0.75
Potential / V_SCE
3.5
4.0
4.5
5.0
5.5
6.0
6.5
pH
4.25
5.30
Mo-less
2.5Mo
Es(Red/Ox)
E_H(Red/Ox)

(b)


-0.2
-0.3
-0.4
-0.5
-0.6
-0.7
Potential / V_SCE
3.5
4.0
4.5
5.0
5.5
pH
3.85
4.28
Mo-less
2.5Mo
Es(Red/Ox)
E_H(Red/Ox)

(c)

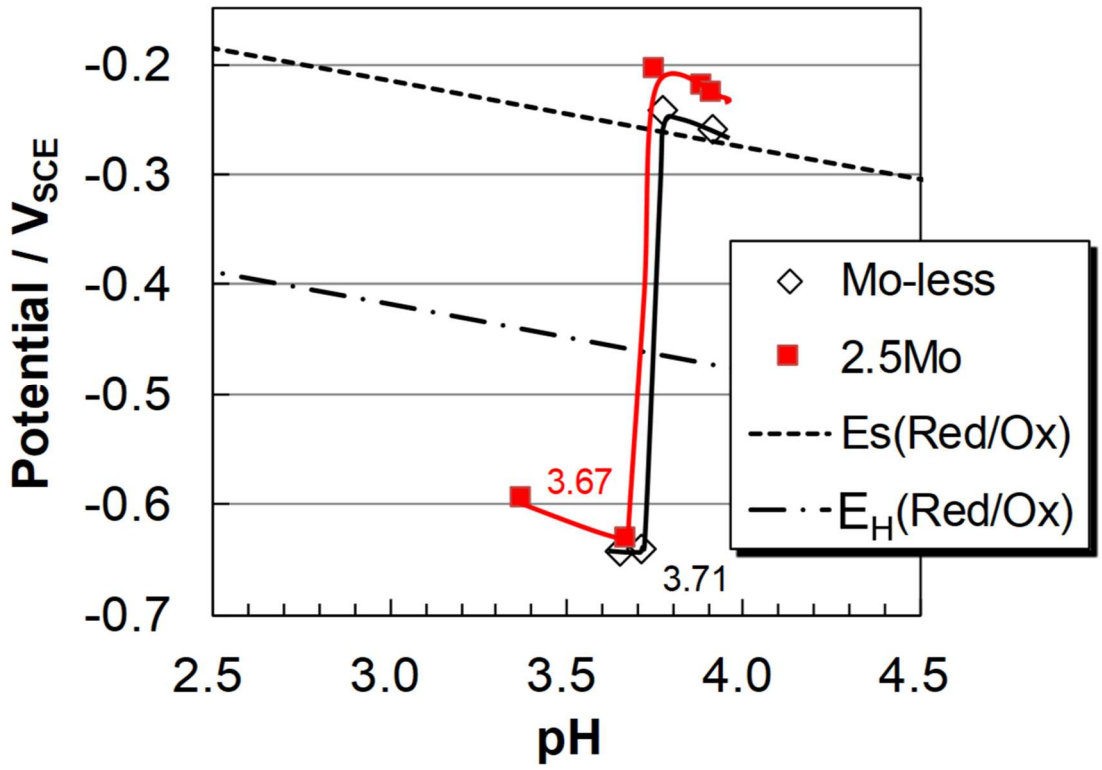
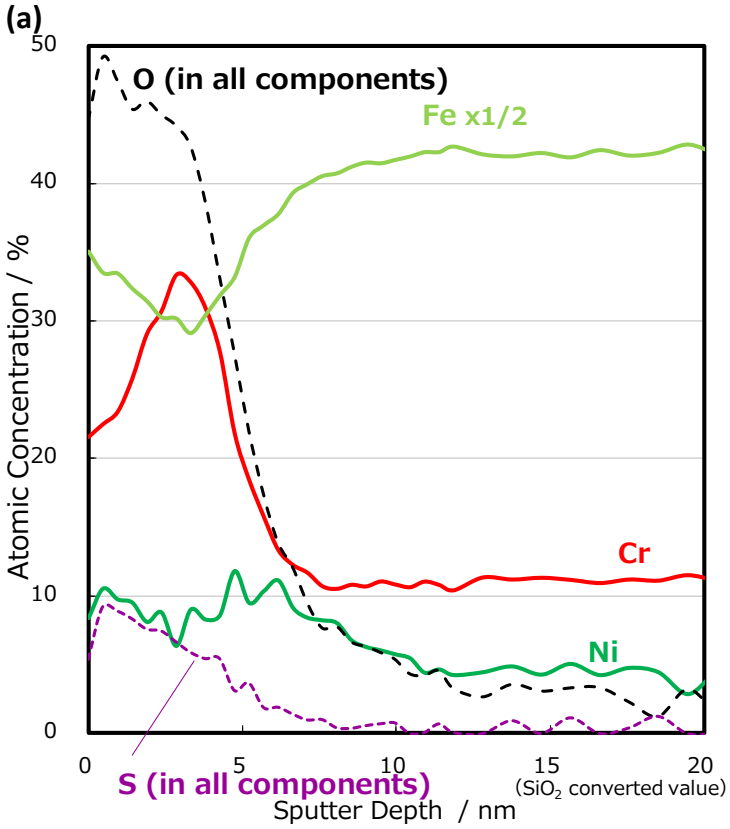


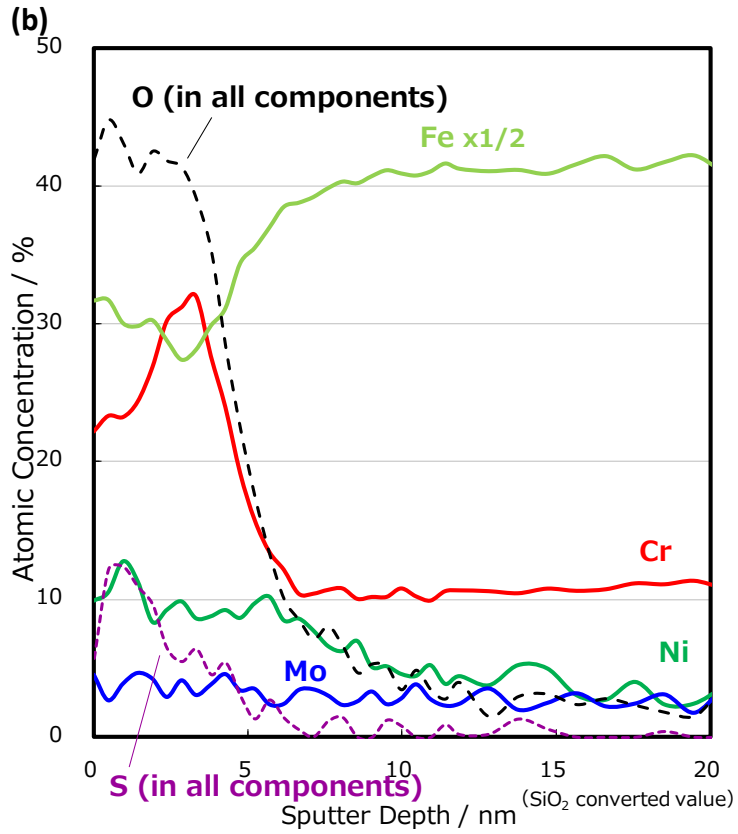
Fig. 2-5 各濃度の酢酸緩衝液中で 4 時間浸漬後の腐食電位に対する pH の影響: (a) 1 M、(b) 100 mM、(c) 30 mM

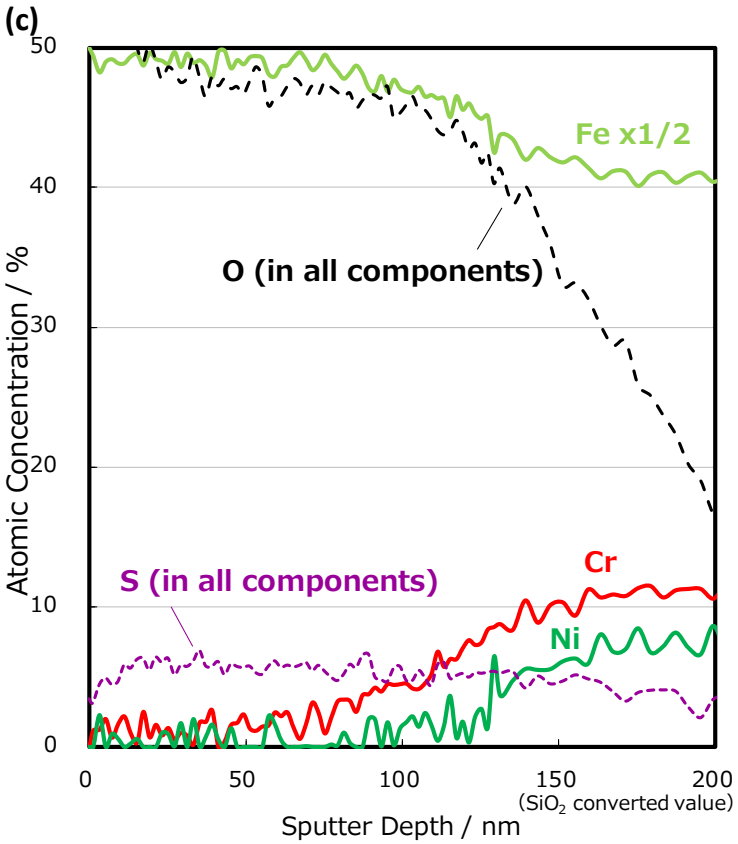
2.3.3 XPS による皮膜分析

30 mM および 1 M の酢酸イオン緩衝溶液でそれぞれ十分に不働態化する pH と考えられる pH 6.0 にて 2 時間浸漬後の皮膜を XPS による深さ方向分析を実施した結果を Fig. 2-6 に示す。横軸はエッチング速度を標準試料である SiO_2 を用いて算出した換算値で示している。また、O の検出濃度がピーク値の半分になったエッチング深さまでを酸化物皮膜の厚さ方向への分布領域と定義した。30 mM 酢酸イオン環境ではいずれの鋼種も Cr, O の濃化領域が表層から 2~6 nm 程度にわたって観察された。Mo-less 鋼の Fig. 2-6 (a)と比較して、2.5Mo 鋼の Fig. 2-6 (b)では皮膜構成に大きな変化は見られなかったが、Mo 添加によって最表層での Sulfur の濃化が高くなっていることが確認された。

一方、1 M 酢酸イオン環境においては、30 mM でのスペクトルにみられたような Cr, O の濃化層は観察されず、不働態化に寄与する Cr 酸化物層は酢酸イオン濃度の増加によって形成しなくなった。また、Mo-less 鋼の Fig. 2-6 (c) と比較して、2.5Mo 鋼の Fig. 2-6 (d) においては Mo 添加によって皮膜の深さ方向へ成長が抑制され、Sulfur の濃化が 30 mM 酢酸環境よりも明瞭にみられた。さらに、酸化物および硫化物層の厚みは半分以下となっていた。




(b)
O (in all components)
Fe x1/2
Cr
Ni
Mo
S (in all components)
Atomic Concentration / %
Sputter Depth / nm
(SiO2 converted value)
0
10
20
30
40
50
0
5
10
15
20


(c)
Fe x1/2
O (in all components)
S (in all components)
Cr
Ni
Atomic Concentration / %
Sputter Depth / nm
(SiO2 converted value)
0
10
20
30
40
50
0
50
100
150
200

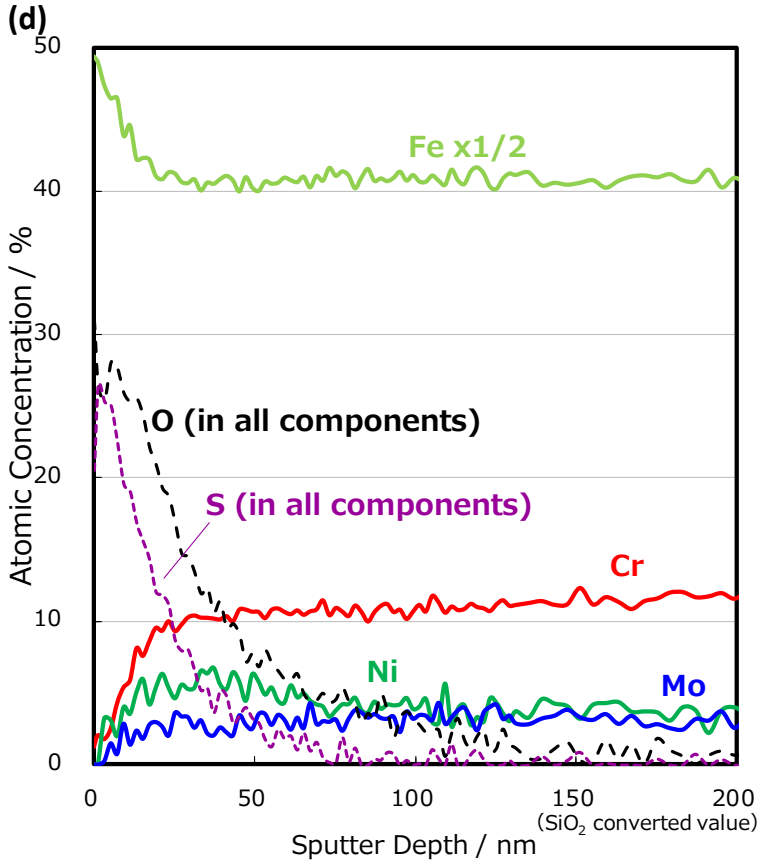


Fig. 2-6 pH 6.0, H_2S 分圧 0.01 MPa, 25℃ の条件下で 2 時間浸漬後に形成された Mo 非添加鋼および 2.5Mo 鋼の表面皮膜の深さ方向分布
(a) 30 mM 酢酸緩衝液中の Mo 未添加鋼, (b) 30 mM 酢酸緩衝液中の 2.5Mo 鋼
(c) 1 M 酢酸緩衝液中の Mo 未添加鋼, (d) 1 M 酢酸緩衝液中の 2.5Mo 鋼
※O および S の濃度には金属成分および化合物成分の総計

2.4 考察

2.4.1 塩化物イオンの影響

Fig. 2-3 に示したように、5 %NaCl 環境における 4 時間浸漬後の Mo-less 鋼と 2.5Mo 鋼の浸漬電位は pH を増加させても S の平衡電位まで上昇せず、水素の平衡電位付近に存在した。一方で、0.17%NaCl あるいは NaCl を含まない系においては 4 時間浸漬後の浸漬電位は S の平衡電位まで大きく上昇した。この 5%NaCl 環境において、電位が十分に上昇しなかった理由について以下で考察する。

5%NaCl および 0.17%NaCl 環境において不働態化したと考えられる pH 4.35 の溶液中での Mo-less 鋼の分極曲線を Fig. 2-7 に示す。NaCl 量の増加によって活性溶解ピーク電流値は 2 倍になった。5%NaCl 中では不働態域はほとんど現れず、0.17%NaCl 中よりも低い電位から孔食が発生したと考えられる、急激な電流増加が認められた。100 μA/cm^2 に到達した電位を孔食発生電位と定義すると、-550 mV 付近が孔食発生の電位となる。Fig. 2-7 の分極測定結果から、5%NaCl 環境中においては内部アノード電流が大きく、内部カソード電流が 0.17%NaCl 環境中と同じであっても、これらの交点である浸漬電位は低い電位になると考えられる。更に 5%NaCl かつ pH 4.35 溶液中の水素の平衡電位は約-500 mV であり、孔食発生電位は上述したように-550mV 付近であるため、孔食の発生に伴い浸漬電位で示される値としては-500 mV よりも高い値を示すことはないと考えられる。実際、5%NaCl 中の pH$_d$ 測定時の 4 時間後の浸漬電位は Fig.2-3 から-520 mV 付近であると読み取れ、S の平衡電位にまで上昇しなかった。

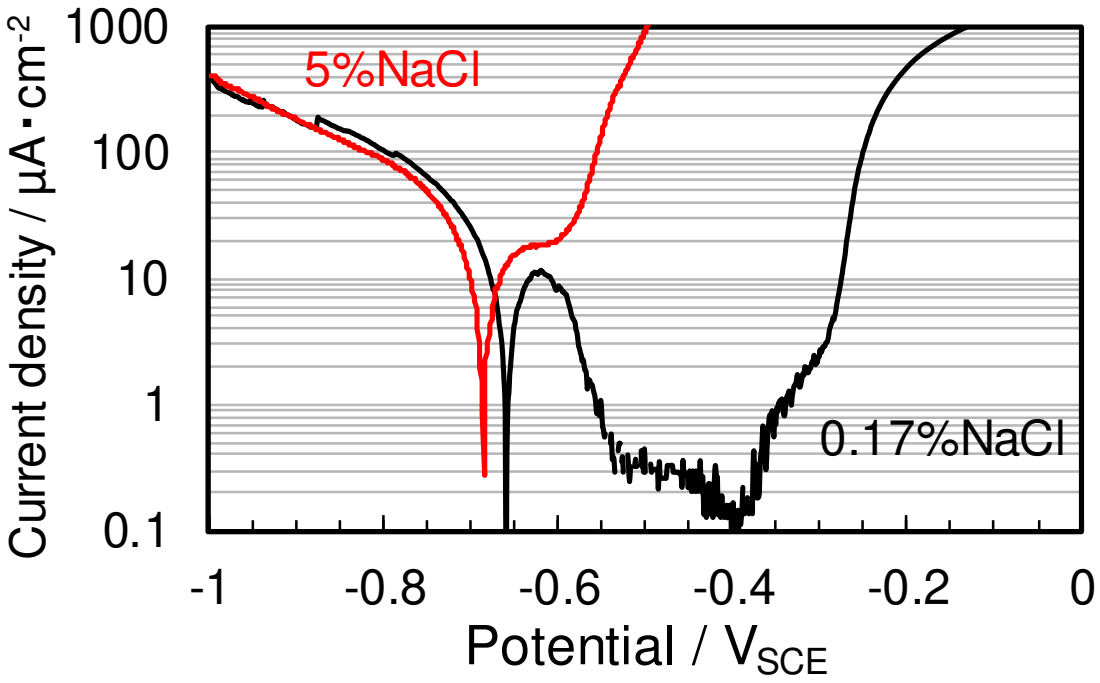


Fig. 2-7 Mo 非添加鋼の分極曲線

(pH 4.35, H_2S 分圧 0.01 MPa, 0.17%および 5% NaCl 溶液中)

また、高濃度の塩化物イオンの存在は局部腐食（孔食やすき間腐食）の発生要因となり、一度不働態化した pH 環境であっても局部腐食に伴って活性溶解が起こり、浸漬電位は低下し、不働態電位から活性態電位に遷移する場合があると考えられる。実際に、Hara らも浸漬電位が不働態域から活性態に遷移する場合があることを確認している[2)]。

なお、Fig. 2-2 で観察された pH4.36 の 0.17%NaCl 溶液中で不働態皮膜の溶解が観察された理由についても考察する。Fig. 2-7 の 0.17%NaCl 溶液中の分極曲線から、H の還元電位は、電流密度が急激に上がる孔食電位よりも低い電位であったが、Fig. 2-1 における pH 4.36 の浸漬初期では、S の還元電位付近まで電位が急激に上昇し不働態皮膜を形成した後、孔食発生に伴い皮膜の溶解が生じ、その後、徐々に電位が低下し、4 時間後には Fig. 2-1 に示されるように-500 mV の浸漬電位を示したと考えられる。この電位は Fig. 2-7 における 0.17%NaCl 溶液中の分極曲線の不働態の電位を示していた。以上の結果から、pH 4.36 では、浸漬中に不働態を呈したものの、浸漬初期に S の還元電位域にまで浸漬電位が上昇した際に、一部不働態の溶解が生じたと考えられる。

2.4.2 酢酸イオンの影響

酢酸イオン濃度と pH_d の関係を Fig. 2-8 にまとめた。いずれの鋼種においても、酢酸イオン濃度の増加に伴い pH_d は上昇した。これは、pH が同一であっても酢酸イオン濃度の増加によって不働態皮膜の形成が阻害されたことを示している。

一般に、ステンレス鋼における不働態皮膜は Cr-O 皮膜の安定性が重要な役割を果たすという考えが定説である[12)]。酢酸イオンを含有する環境において Cr-O 皮膜の安定性を考える際には、Cr と酢酸イオンとの錯イオン形成反応を考慮する必要があると考えられる。Cr は酢酸イオンとの錯イオン生成定数が大きく、酢酸イオンと錯イオンを形成しやすい[13)]。鋼材中の Cr が腐食反応に伴い溶出しても、酢酸イオンが環境中に多量に含有されれば錯形成反応に消費され不働態皮膜形成には寄与し難くなる。以上が酢酸イオン濃度によって pH_d が大きく変動した理由であると考えられる。

また，これらの観点から Table 2-2 に示した先行文献である Hara ら [3]および Hashizume ら [4]の試験環境に注目すると、前者は 1 M の酢酸イオンを含む環境での試験結果、後者は約 80 mM 酢酸イオン濃度環境での試験結果であり、pH_d および整理された Index が異なったのは上記 Cr の錯イオン形成によって Cr-O 皮膜の安定性が低下したためであると考えられる。

以上のことから、ステンレス鋼の pH_d を測定する際には酢酸イオン濃度を統一した環境で試験を実施し比較検討することが望ましいと考えられる。また、実際に OCTG およびラインパイプが適用されるような油・ガス井の環境のように、酢酸イオンがほとんど含まれていない環境を想定した pH_d 測定を行う場合、溶液の緩衝能を維持するために過剰な酢酸イオンを添加した系では、ステンレス鋼の pH_d を正しく評価できていない可能性があることが考えられる。

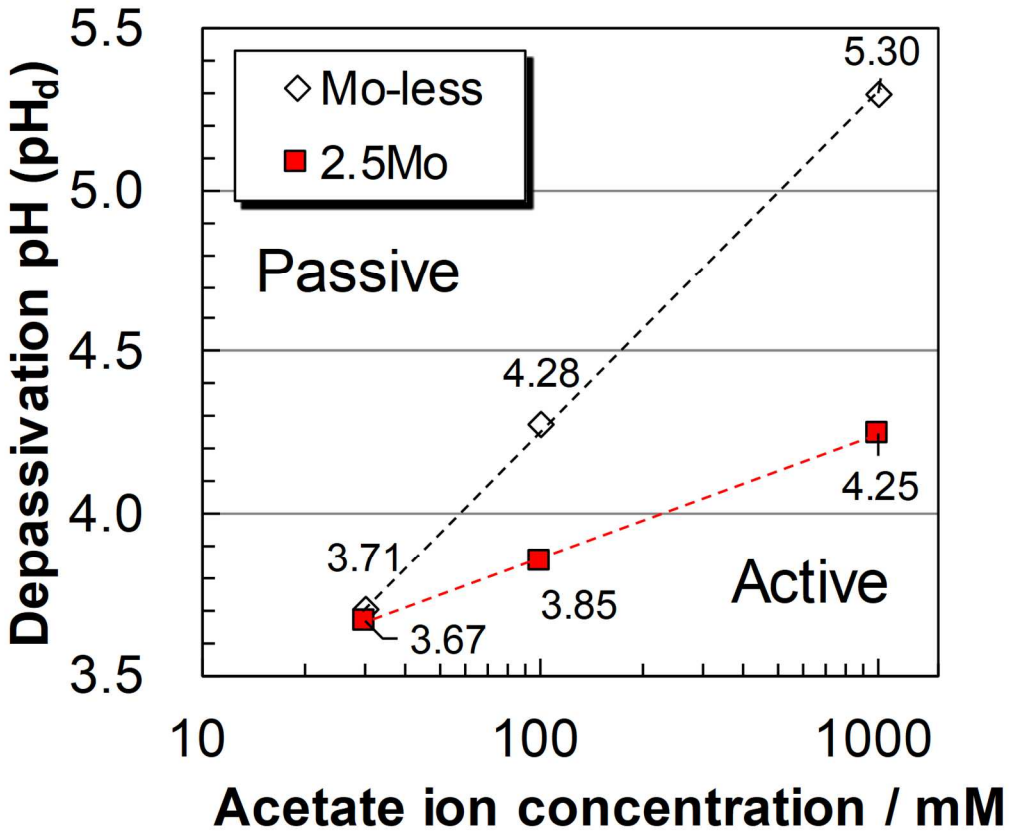


Fig. 2-8 酢酸イオン濃度と脱不動態化 pH (pH_d) の関係

2.4.3 Mo の影響

本検討の結果、Fig. 2-8 に整理されたように Mo の添加が pH_d に与える影響は、1 M の酢酸イオン環境で顕著であり 30 mM の環境ではほとんど効果がなかった。Hara ら[3] は 5%NaCl, 1 M の酢酸イオンを含む H_2S 環境において 2.5%の Mo 添加によって pH_d は 1.0 以上低下したとしている。一方、Hashizume ら[4] は 5%NaCl, 約 80 mM の酢酸イオンを含む環境において、13%Cr 鋼に 2.1%の Mo を添加しても pH_d は 0.1 以下の低下代に留まることを示している。いずれの結果も酢酸イオン濃度を考慮すると、今回得られた結果とよく一致した。すなわち、Mo の効果代は酢酸イオン濃度に応じて変化することがわかった。

H_2S を含む環境における、鋼への Mo 添加の効果についてはこれまでいくつかの仮説が示されている。Miyuki ら[14] はモリブデン酸イオンによるインヒビター効果であるとし、一方で Ueda ら[15] は MoS_2 の生成による内層 Cr-O の形成促進とした。また、Tomio ら[16] は MoS_2 のカチオン選択性による有害アニオン種からの皮膜保護作用としている。これらは比較的長時間後に形成された皮膜解析を中心とする検討であるが、Mo の作用について統一した見解はなく不明な点が多い。しかし、いずれの機構においても、内層 Cr-O の働きが重要であると主張されている。すなわち Cr-O 皮膜の形成に Mo がもたらす効果について考えることが重要である。

1 M の酢酸イオン環境で生成した皮膜を分析した結果 (Fig.2-6 (c), (d)) においては、皮膜中での Cr の濃化は確認されていない。本環境においては Fe-O が不働態皮膜としての役割を担うものの Cr-O よりもその耐食性は低位であることが皮膜厚みから推定される。特に Fig. 2-6 (c) においては、S の分布が深い範囲にまで及んでいた。これは生成した皮膜が、溶液環境に対して十分な保護性を有しておらず、皮膜内部まで環境中の H_2S 種が侵入したものと考えられる。また、Mo 自体は特有の深さ位置に分布した濃化層を形成しなかったが、Mo 添加により皮膜の深さ方向へ成長が抑制されていた。すなわち Mo は (Cr, Fe)-O の不働態皮膜の形成を助長、具体的には Cr-O-Fe の結合ネットワークに Mo が代替元素として活用されたと推察される。これは再不働態化を促進する所謂インヒビター的な役割と同様であると考えられる。

また、Mo 添加によって最表層の Sulfur が濃化していた (Fig. 2-6 (b), (d)) ことから、Mo を含有する (Fe, Ni, Mo)-Sulfide 種の形成も示唆される。強固な硫化物皮膜が生成した場合には、内層の酸化物皮膜層が環境中の有害因子からの影響を受ける可能性を低減すると考えられる。 この効果によって内層での不働態皮膜形成が促進されたとも考えられる。これらの構造の同定には至っておらず、硫化物皮膜が耐食性に及ぼす影響は本章の検討では明らかにできなかった。

以上の結果から、酢酸イオン濃度が低い 30 mM の環境では Mo の添加有無に係わらず、強固な Cr-O 不働態皮膜が形成されたため Mo の効果が現れなかった。一方、1 M の酢酸イオン濃度環境では Cr-O の形成が阻害されることで Mo による不働態皮膜生成促進効果が顕著に現れ, pH_d の大きな低下につながったものと考えられる。

2.5 結言

本章では、マルテンサイト系ステンレス鋼の脱不働態化 pH におよぼす濃度, 酢酸イオン濃度および Mo 添加の影響を調査し、各因子の影響について検討した。その結果を下記に示す。

1) 塩化物イオン含有系では、高塩化物イオン濃度になると、皮膜の部分破壊によって活性態から不働態への遷移が容易ではなく、脱不働態化 pH の判定には高塩化物環境は不向きであった。一方、塩化物イオン濃度の低い系では、活性態電位から不働態電位への遷移が容易であり脱不働態化 pH の判定に適していた。

2) 酢酸イオン濃度の増加により pH_d は高くなり、Cr-O 不働態皮膜形成能が低くなることで、ステンレス鋼の不働態化を阻害することが明らかとなった。

3) Mo 添加は、Cr が不働態皮膜を形成しにくい高濃度酢酸イオン環境において、顕著に pH_d を低下させる効果を示した。Mo 添加の効果は、不働態皮膜形成時に Mo が一部 Cr の代替元素としての役割を果たすあるいは、 外層硫化物が強固になり内層での不働態皮膜形成を促進したものと考えられた。

参考文献

1) M. Ueda: Corrosion, 62, 10 (2006) 856-867.

2) T. Hara and H. Asahi: Corrosion, 56, 5 (2000) 533-542.

3) T. Hara and H. Asahi: ISIJ International, 40, 11 (2000) 1134-1141.

4) S. Hashizume, Y. Inohara and K. Masamura: CORROSION/2000, Orland, NACE, Paper No. 00130 (2000).

5) H. Ogawa, I. Itoh, M. Nakada, Y. Hosoi and H. Okada: Tetsu-to-Hagane, 63, 5 (1977) 605-613.

6) M. Onoyama, M. Tsuji and K. Shitani: Bousyoku-Gijyutsu (presently Zairyo-to-Kankyo), 28 (1979) 532-539.

7) S. Okayama, S. Tsujikawa and K. Kikuchi: Bousyoku Gijyutsu (presently Zairyo-to-Kankyo), 36 (1987) 702-709.

8) H. Asahi, T. Hara, A. Kawakami and A. Takahashi: CORROSION/95, Houston, NACE, Paper No. 79 (1995).

9) H. Takabe, K. Kondo, H. Amaya, T. Ohe, Y. Otome, S. Nakatsuka and M. Ueda: CORROSION/2012, Salt Lake City, NACE, Paper No. 1277 (2012).

10) A. Miyasaka, K. Denpo and H. Ogawa: ISIJ International, 31, 2 (1991) 194-200.

11) H. H. Uhliq and R. W. Revie: Corrosion and corrosion control 2nd Ed., Sangyo-tosyo, (1974) 19-21.

12) K. Sugimoto: Characterization of Corrosion Products on Steel Surfaces, Springer (2006) 1-17

13) H. Amaya and M. Ueda: CORROSION/99, San Antonio, Paper No. 585 (1999).

14) H. Miyuki, J. Muyrayama, T. Kudo and T. Moroishi: CORROSION/84, New Orleans, NACE, Paper No. 209 (1984).

15) M. Ueda and T. Kudo: CORROSION/94, Baltimore, Paper No. 69 (1994).

16) A. Tomio, M. Sagara, T Doi, H. Amaya, N. Otsuka and T. Kudo: Corros. Sci., 98 (2015) 391-398.

第3章　H_2S-CO_2 環境における 13Cr-Mo 鋼の不働態皮膜形成と耐食性向上機構の解明 - 電気化学インピーダンス測定と XPS 解析による検討 -

3.1 背景と目的

第 2 章では Fe-Cr 合金は Mo 添加によって脱不働態化 pH が低下し、広範な pH 環境にて耐食性が向上することを明らかにした。斯様な Mo の作用は H_2S を含有する環境でも広く報告されているが、、Mo 添加の効果に関する統一的な見解はなく、Mo 添加による耐食性向上の機構は未解明のままである。中性の海水環境中では、Mo 酸イオンによるインヒビター効果によって下地合金の溶出が抑制され、あるいは純安定状態の孔食の成長が抑制されることが報告されている[1-6]。H_2S を含む環境下でも同様の報告がある[7-8]。一方で、植田らは、H_2S 環境下における Mo の役割は H_2S 非含有の場合と異なり、Mo 硫化物の形成による Cr 酸化物皮膜の保護であるとしている[9]。特に油・ガス井環境に代表される H_2S-CO_2 環境にて、Mo が皮膜の耐性向上に及ぼす効果についての統一的な見解はない[10-12]。

そこで本章では、H_2S 条件下でマルテンサイト系ステンレス鋼に生成する不働態皮膜に対して半導体分析を用いて調査した結果とともに、Mo の役割について述べる。

3.2 供試材および実験方法

3.2.1 供試材

Table 3-1 に供試材の主要化学成分を示す。これら鋼材のインゴットを真空誘導溶解 (VIM) によって溶製し、熱間鍛造、熱間圧延によって板材とした後、Fig. 3-1 に示すように、ミクロ組織がフルマルテンサイトとなるよう焼入れし、さらに焼戻しによって 110 ksi (= 758 MPa) 級の強度グレードとした。各鋼板から 15 mm ϕ -2mmt のコイン状試験片または 10mm 角-2mmt の試験片を採取し、試験面を SiC 紙(#600)で研磨し、さらにアセトンで超音波洗浄を実施した。

Table 3-1 供試材の化学組成 (mass%)

Mark	C	Ni	Cr	**Mo**
Base	0.01	6.0	12.0	**<0.01**
1.0Mo	0.01	6.0	12.0	**1.0**
2.5Mo	0.01	6.0	12.0	**2.5**

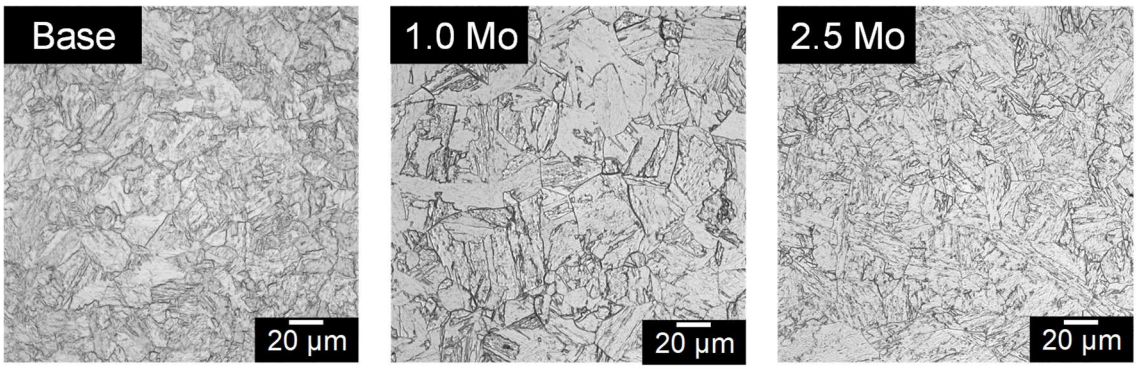


Fig 3-1: 供試材のミクロ組織

3.2.2 試験溶液

2 章で述べたように、塩化物の影響について調査した際、皮膜の特性を把握するうえで濃厚塩化物環境においては、電気化学応答が非常に得にくくなることから、ここでは塩化物を含まない 5 mM の酢酸ナトリウム水溶液に酢酸を添加して pH 4.0 に調製した。試験溶液 800 mL に対して 200 mL/min.の流量で Ar ガスを 1 時間以上通気することで脱気した。さらに試験ガスとして 10%H_2S-CO_2 bal.を、各試験の直前に 30 分以上通気して十分に飽和させた。

3.2.3 電気化学測定

電気化学測定には、Solartron 社製の EnergyLab XM^{TM} を用いた。試験容器としてガラスセルを用い、対極(C.E.)には白金板を、参照電極(R.E.)には飽和カロメル電極(SCE)を用いた。試験片は PTFE 製の電気化学測定用ホルダーにセットすることで作用面積を 1.0 cm^2 とした。

測定前には、-1.0V (vs. SCE, 以降 V_{SCE})で 10 分間のカソード分極を実施した。

アノード分極測定は 24℃にて、-1.0 V_{SCE} から+0.5 V_{SCE} まで 0.33 mV/sec.の掃引速度で電位を変化させて測定した。分極測定の結果から、-0.2 V_{SCE} を皮膜安定存在域の最も高い電位として判断し、この電位で 1 時間の定電位分極により皮膜形成した。

交流インピーダンス測定の交流振幅は 10 mV, 周波数範囲は 100 kHz から 0.01 Hz とし、直流電圧は-0.2 V_{SCE} とし、不働態皮膜の半導体特性把握のために電気化学インピーダンス測定を行った。周波数は 1 Hz で固定し、-0.2 から-0.8 V_{SCE} の範囲を 25 mV ステップで測定した。なお、可視光や温度変化による測定の乱れを防ぐため、測定はインキュベーター内の暗室で測定した。

これら一連の皮膜作製および電気化学測定操作の時間スケールを Fig. 3-2 に示す。

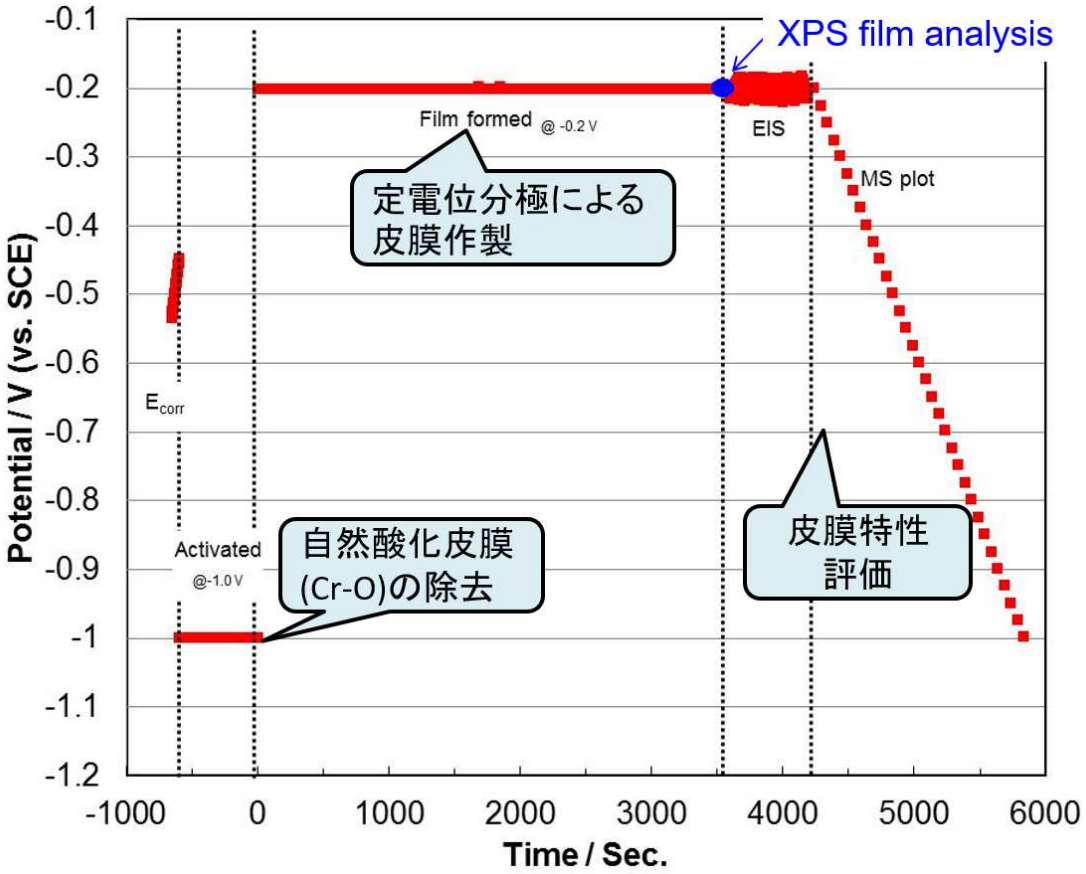


Fig. 3-2　皮膜作製および評価のプロセス

3.2.4 XPS 皮膜測定

定電位保持により生成させた皮膜は、X 線光電子分光法(X-ray Photonelectron Spectroscopy; XPS)を用いて酸化物および硫化物を解析した。XPS 測定装置は ULVAK-PHI, Versa ProbeIII^{TM} で、線源は mono-AlKα(1486.6 eV)とした。深さプロファイルの取得のために、Ar^{+}(1 kV)によるスパッタを 0.7 nm / mm の速度で行った。

さらに、実環境で生成する皮膜構造を明確にするため、自然電位(OCP)で生成した皮膜を放射光による高エネルギーの XPS を用いて解析した。兵庫県立大学の LASTI (Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry)の主要施設である NewSUBARU のビームライン 7B (BL-7B)の、超高真空(UHV)チャンバーに設置されている VG Scienta XPS Spectrometer (R3000)^{TM} を用いた。線源を Al-Kα(1487 eV)線として、照射スポット径 3 mm の放射光を試料に照射し、試料表面から 45 度方向へ散乱した X 線および光電子を測定した。

3.3 結果および考察

3.3.1 分極測定

塩化物を含まない、pH 4.0 の環境下での分極測定結果を Fig. 3-3 に示す。アノード電流密度は Mo の添加量に応じて低下した。カソード電流は 1.0%の Mo 添加でも顕著に低下しており、2.5Mo ではアノード電流値の更なる低下がみられた。挿入図中に示した活性態ピーク電流密度は、2.5%の Mo の添加によって 90 μA/cm^2 から 10 μA/cm^2 程度まで約 1/9 に低下した。同様に不働態保持電流密度(-0.4 ~ -0.2 V_{SCE})は Base 鋼の約半分に低下しており、Mo の添加による腐食抑制は明らかであった。

いずれの鋼種においても-0.2 V_{SCE} より高い電位域では電流上昇が見られる。これは、系内に存在する H_2S の酸化反応(式 1)に起因するアノード電流の上昇であると考えられる。

$$H_2S + 4H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- \quad \cdots \quad 式(1)$$

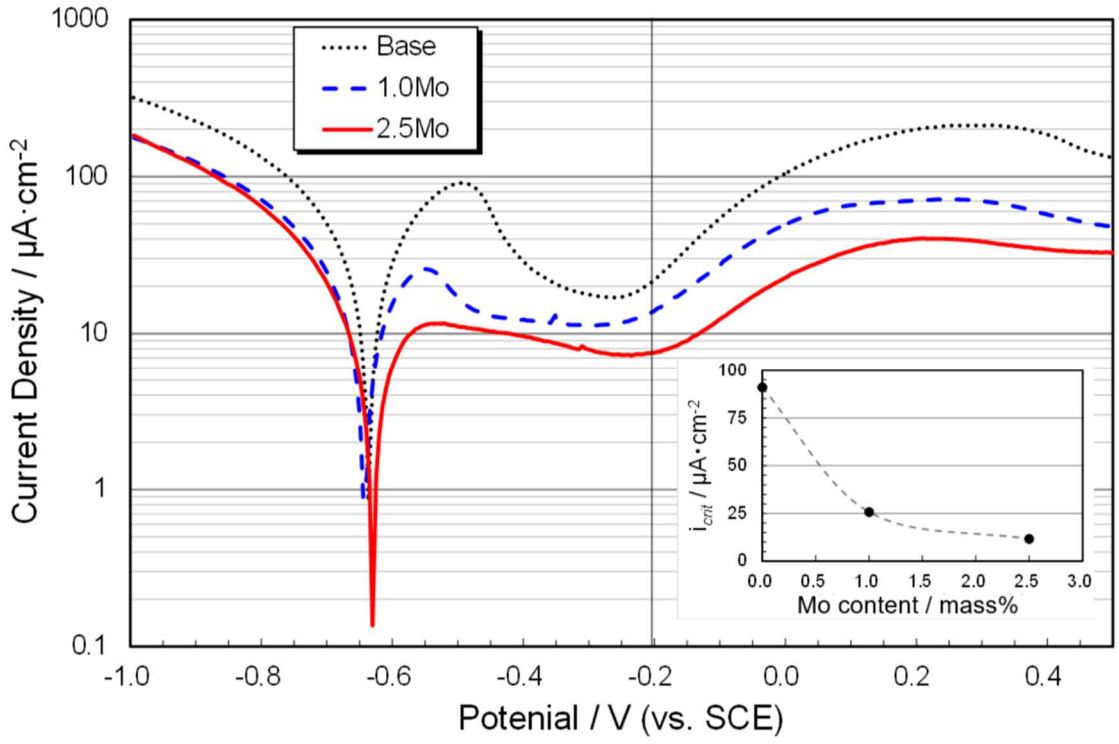


Fig 3-3: pH 4.0 溶液中における試料の分極曲線および
Mo 含有量に対する活性溶解電流ピークの依存性

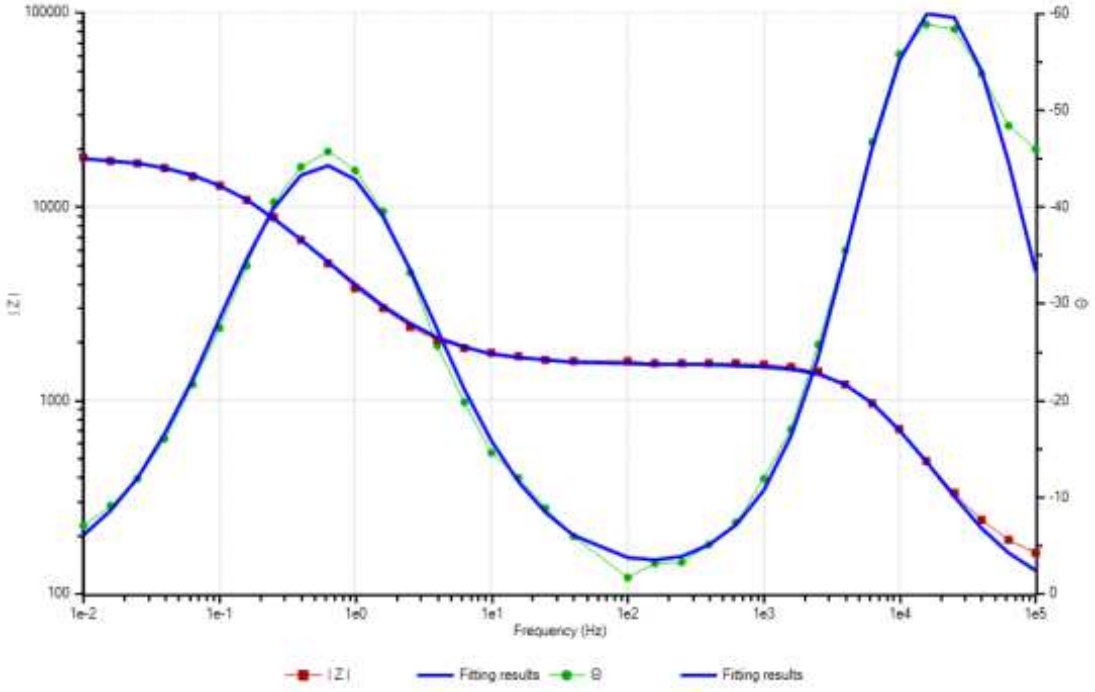
3.3.2 電気化学インピーダンス測定

分極曲線から、-0.2 V_{SCE} が最も皮膜が安定に保持される最も高い電位である判断した。そこで Base 鋼において、-0.2 V_{SCE} で 1 時間の定電位分極を実施し生成した皮膜のインピーダンス測定から得られた Bode 線図を Fig. 3-4 (a)に示す。Bode 線図において 2 つの時定数を有する皮膜と考えられるので、Fig 3-4(b)に示す 2 つの容量成分の等価回路を用いて解析し、得られた、Nyquist plot を Fig. 3-4 (c)に示す。

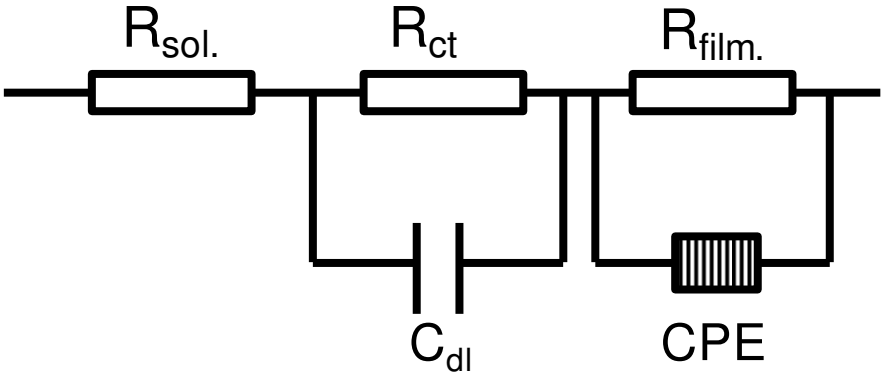
この等価回路を用いてフィッティングした結果は測定 plot の値と非常によく一致しており、妥当であると考えられる。同様に 1.0Mo 鋼、2.5Mo 鋼についての Nyquist plot およびフィッティングによって得られた各パラメータ値を Fig. 3-5 および Table 3-2 に示す。Fig. 3-5 中には測定周波数を 10 桁毎に Solid plot にて示している。

ここで、Rsol は溶液抵抗、Rct は電荷移動抵抗、Rfilm は皮膜抵抗、C は静電容量を示す。等価回路に用いた CPE (Constant Phase Element)は、理想的なコンデンサではない界面挙動をモデル化する要素であり、CPE-TDE はその大きさを表す係数で、界面の不均一性や粗さを示しており、CPE-PHIDE(n)は、位相角を決定するパラメータであり、抵抗の場合は n = 0、理想コンデンサでは n = 1 示す。

(a) ボード線図



(b) 等価回路



(c) ナイキスト線図

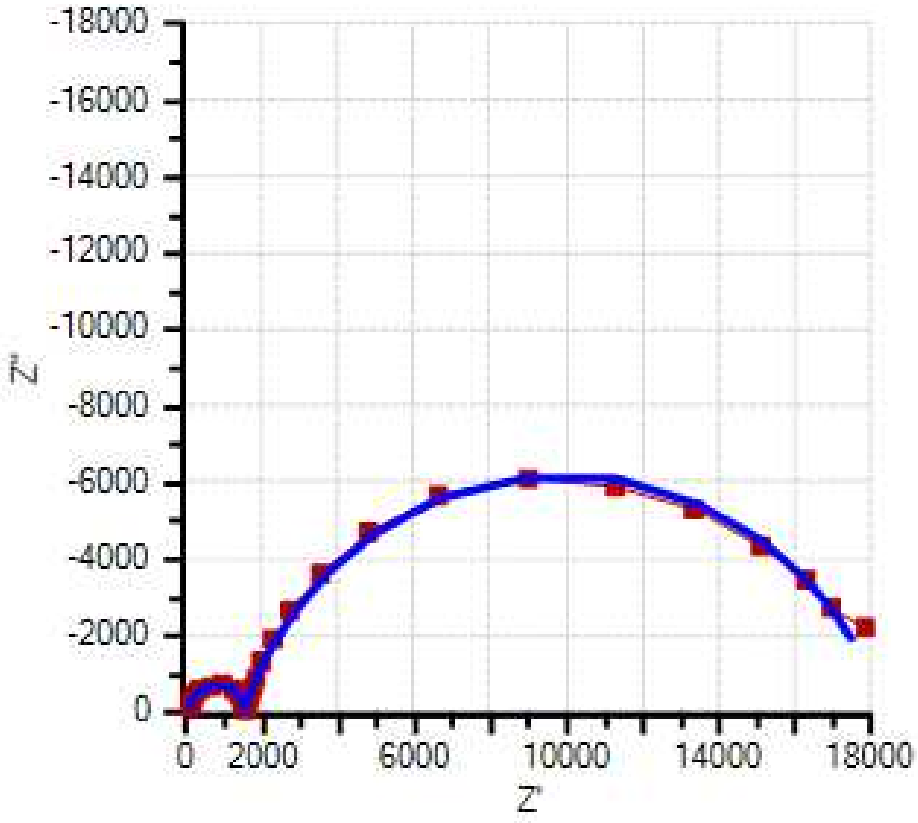


Fig 3-4. Mo 非添加鋼の電気化学インピーダンス測定結果およびフィッティング結果

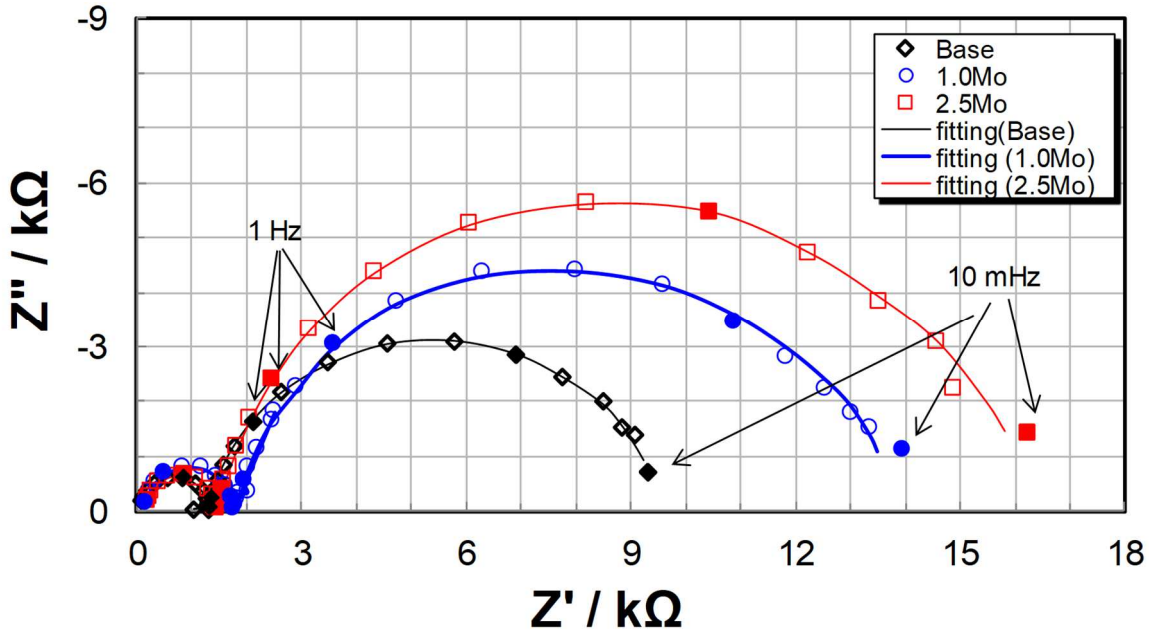


Fig. 3-5 各鋼のナイキスト線図

Table 3-2 電気化学インピーダンス(Fig3-5) のフィッティング結果

Mark	R_{sol} / Ω	R_{ct} / Ω	R_{film} / kΩ	C / μF	CPE-TDE / F・s^{n-1}	CPE-PHIDE (n) / -
Base	155	1218	8.37	9.60×10^{-3}	1.11×10^{-4}	0.813
1.0Mo	156	1612	12.2	1.82×10^{-2}	5.69×10^{-5}	0.794
2.5Mo	160	1273	14.8	2.06×10^{-2}	7.65×10^{-5}	0.831

皮膜の抵抗値は Mo の添加量の増大にともない、約 8.4 kΩ から 14.8 kΩ へと増大し、静電容量も増加している。これらは、Mo の添加によって高耐食な皮膜が形成したとともに母材の溶出を抑制したことを示している。一方で、1.0Mo 鋼と 2.5Mo 鋼の間でのそれぞれの値の変化はあまり大きくなかった。

3.3.3 容量(Capacitance)測定結果

皮膜中のドナー密度を見積るため、半導体特性を Mott-Schottky plot にて解析した(Fig. 3-6)。先の節において、皮膜抵抗の値が 1.0Mo 鋼と 2.5Mo 鋼で大きな変化がなかったため、ここでは Base 鋼と 2.5Mo 鋼を対象とした。n 型および p 型半導体において、電位(E)と空間電荷層の容量(C)の間には、以下の Mott-Schottky 式が成り立つことが知られている。

$$1/C^2 = \left(2/eN_D\varepsilon\varepsilon_0\right)\left(E - E_{FB} - kT/e\right) \quad \text{(for n-type semiconductors)} \qquad (3\text{-}1)$$

$$1/C^2 = -\left(2/eN_A\varepsilon\varepsilon_0\right)\left(E - E_{FB} - kT/e\right) \quad \text{(for p-type semiconductors)} \qquad (3\text{-}2)$$

ここで、e は電子の素電荷、N_D は半導体のドナー密度、N_A は半導体のアクセプター密度、ε は半導体の比誘電率(本研究では ε ＝ 15.6 を使用 [13])、ε_0 は真空の誘電率、k はボルツマン定数、T は絶対温度(K)である。E_{FB} はそれぞれの化学種に特有の値として X 軸への切片の値として読み取れる。薄膜の欠陥密度とフラットバンド電位(E_{FB})は、電位(E)に応じた空間電荷層の容量(C)の変化を測定することで決定することが可能である

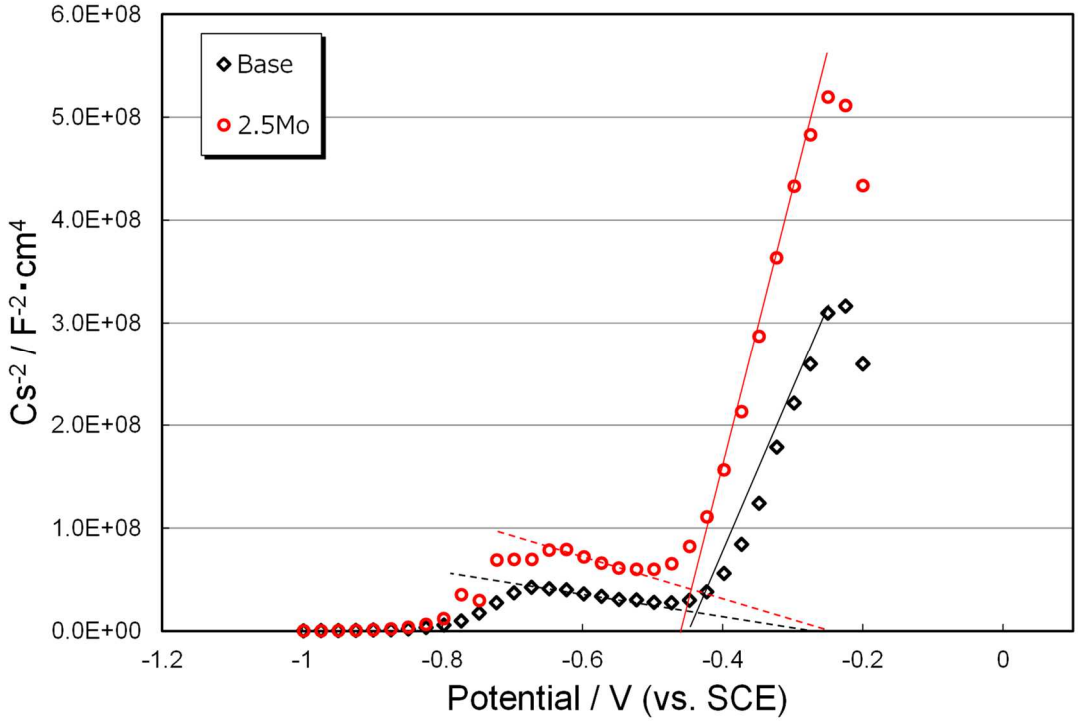


Fig. 3-6 Base 鋼および 2.5Mo 鋼の Mott-Schottky plot

Fig. 3-6 に示した右上がりの直線的な plot (-0.4 ~ -0.2 V_{SCE}：実線近似) となっている応答性分は、-0.5 V_{SCE} 付近に E_{FB} を有する n 型半導体としての性質を有することを示しており、硫化物種の応答であると推察される [14, 15]。さらに右下がりの直線的な plot (-0.7 ~ -0.5 V_{SCE}：破線近似) は、E_{FB} が-0.2 V_{SCE} 付近となる p 型半導体の性質を有する内層の Cr 酸化物であると考えられる [16]。Mott-Schottky 式に基づいて計算した欠陥密度値および E_{FB} 値を Table 3-3 に示す。硫化物薄膜の欠陥密度は、2.5%の Mo 添加により Base 鋼の約半分に減少していた。これにより、Mo の添加によって安定した硫化物薄膜が形成されたことが示された。さらに、Cr 酸化物皮膜の欠陥密度も Mo 添加により減少した。特に、2.5%の Mo 添加により E_{FB} が貴化され、電子供給が少なくなり酸化反応が抑制される可能性がある。この結果は、アノード分極測定における活性溶解電流密度の減少と一致している。

Table 3-3 Mott-Schottky plot の解析結果

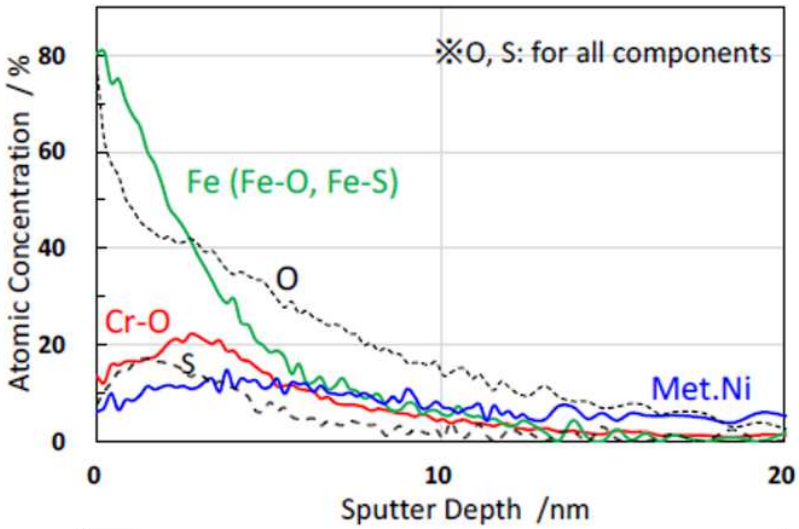
Mark	Sulfide (-0.4 ~ -0.2 V_{SCE})		Cr-O (-0.7 ~ -0.5 V_{SCE})	
	E_{FB}	N_D	E_{FB}	N_A
Base	-0.47	**6.19×10^{21}**	-0.22	1.02×10^{23}
2.5Mo	-0.50	**3.75×10^{21}**	-0.16	5.80×10^{22}

G. Tranchida の研究 [17] によると、中性水溶液中で同様に評価した SUS304 と SUS316L 鋼は、皮膜生成過程において、Mo の添加による Cr 酸化物の形成の促進と、活性溶解電位がより高い値に変化する電子特性を示している。本測定から得られた Cr 酸化物の E_{FB} の変化においても、同様の傾向を示しており、したがって、HS^-含有条件下でも、Mo 種は酸化物半導体皮膜中の欠陥準位に電子を供給して Cr 酸化物の生成を補う能力を有すると考えられる。

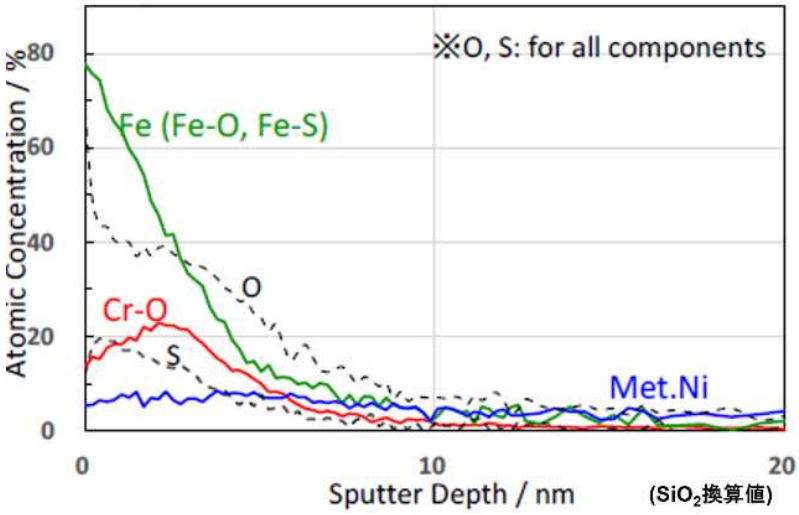
3.3.4 XPS による皮膜の深さ方向解析

-0.2 V_{SCE} にて 1 時間定電位分極を実施して生成した皮膜の深さ方向分析結果を Fig. 3-7 に示す。横軸 Sputter Depth は SiO_2 のスパッタ時の換算値を示す。Fig. 3-7（a）Base 鋼と（b）2.5Mo 鋼のプロファイルにおいて、硫化物の形成を示唆する S のピークが最外層表面で確認され、内層では主に Cr-O からなる酸化物のピークが確認された。2.5Mo 鋼における Mo に関する分布を Fig. 3-7（c）に抜き出して記載しているが、2.5Mo 鋼の最表層で Mo（IV）と Mo（VI）の両方が検出された。Mo (IV)の強度が Mo (VI)の強度より高いのは、硫化物（MoS_2）の形成によるものと推測しており、これは S のピーク位置とも一致している。したがって、皮膜構成は外層が主に Fe-Mo の硫化物、内層が主に Cr (残部は Fe) 酸化物からなる二層構造であることが明らかとなった。さらに、膜の深さ方向における Mo 添加鋼の濃度分布は Cr-O の分布範囲よりも表面側に収束していた。Fig. 3-7（d）には、Fig. 3-7（a）から（c）に示された各試料の XPS スペクトルにおける皮膜中の元素濃度の比較を示す。Mo の添加により、皮膜中の Cr の割合が増加し、Fe の割合が減少することが示され、皮膜としてはより高耐食であると考えられる。Cr 含有量の多い皮膜構成であることは、分極測定から Mo 添加鋼でのアノード電流の抑制が確認されたことを考慮すると、Base 鋼の溶解量の抑制とも相関があると言える。

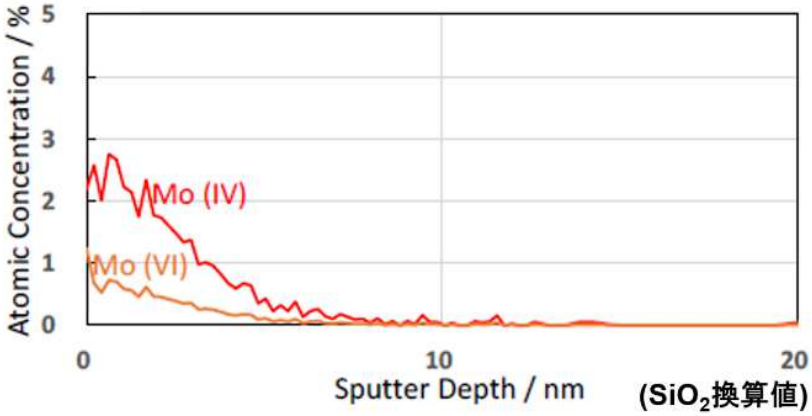
(a)


※O, S: for all components
Atomic Concentration / %
80
60
40
20
0
Fe (Fe-O, Fe-S)
O
Cr-O
S
Met.Ni
0
10
20
Sputter Depth /nm

(b)


※O, S: for all components
Atomic Concentration / %
80
60
40
20
0
Fe (Fe-O, Fe-S)
O
Cr-O
S
Met.Ni
0
10
20
Sputter Depth / nm
(SiO2換算値)

(c)


Atomic Concentration / %
5
4
3
2
1
0
Mo (IV)
Mo (VI)
0
10
20
Sputter Depth / nm
(SiO2換算値)

(d)

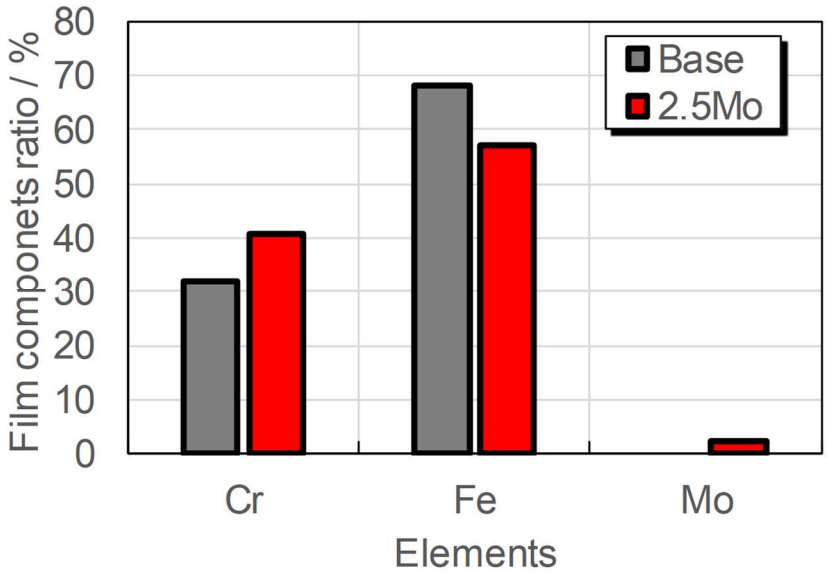


Fig. 3-7 定電位分極後の皮膜の XPS スペクトル深さ方向分析
(a) Base 鋼, (b) 2.5Mo 鋼, (c) 2.5Mo 鋼の Mo プロファイル
(d) 皮膜中の Cr, Fe, Mo 量(atomic%)

3.3.5 放射光を用いた非破壊皮膜解析

さらに精緻に非破壊的かつ定量的な皮膜分析のため、開回路電位(OCP)状態のまま浸漬した試験片の皮膜分析を実施した。OCP は浸漬時間の経過とともに-550 mV から-200 mV（V_{SCE}）までに増加し不働態化している。Base 鋼および（b）に 2.5Mo 鋼について得られた浸漬時間ごとの XPS スペクトルを Fig. 3-8 の)に示す。一般に XPS スペクトルの分析深さ限界は、検出される光電子の運動エネルギーによって決定される。本研究では、Tanuma-Powell-Penn 法[17]を用いて 5 nm から 6 nm と推定した。各 XPS スペクトルでは、722 eV 付近に $Fe_{2p\text{-}1/2}$ のピーク、710 eV 付近に $Fe_{2p\text{-}3/2}$ のピーク、586 eV 付近に $Cr_{2p\text{-}1/2}$ のピーク、577 eV 付近に $Cr_{2p\text{-}3/2}$ のピークが観測され、これらのピークは酸化鉄または Cr 酸化物に由来すると考えられる。本分析では、Mo エネルギー値周辺のピークに明確な変化は見られておらず、そのため、Mo エネルギー周辺のデータは示していない。しかし、Mo の添加により Fe_{2p} および Cr_{2p} のピーク強度値が変化したことは興味深い点であり、そこで皮膜中の Cr 分率を分析した。

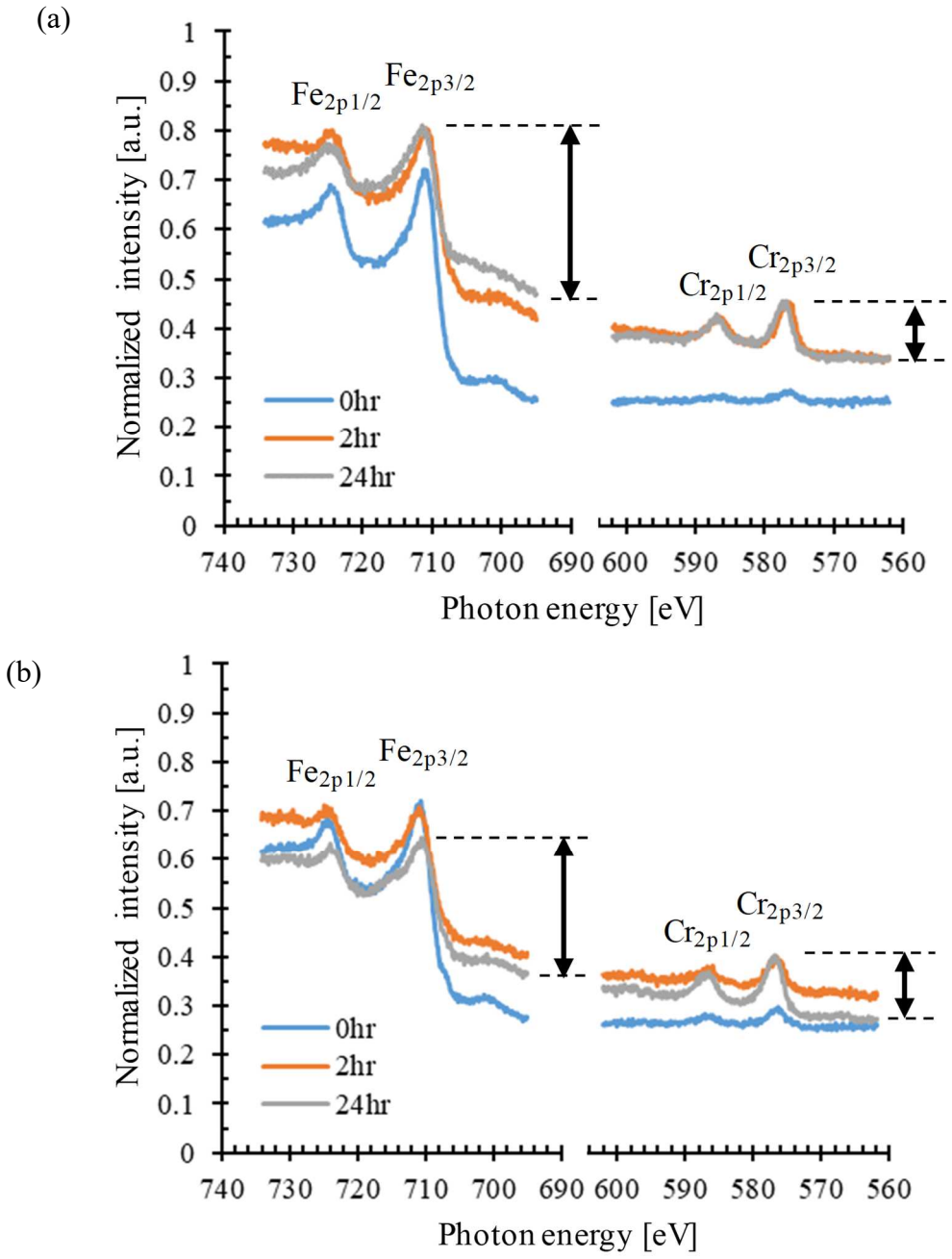


Fig. 3-8 浸漬時間の異なる (0, 2, 24 時間) 皮膜サンプルの XPS 測定結果
(a) Base 鋼, (b) 2.5Mo 鋼【0.1barH_2S-CO_2 bal., pH 4.0】

Fig. 3-9 に $Cr_{2p\text{-}3/2}$ のピーク強度と $Cr_{2p\text{-}3/2}$ と $Fe_{2p\text{-}3/2}$ の合計の比を示す。各ピークの強度は、基準線からのピーク高さから推定した。この比率は、2.5Mo 鋼では Base 鋼よりも大きな値を示しており、酸化物皮膜中の Cr 含有量が Mo 添加によって増大したことといえる。

既往の研究では、Mo の硫化物は溶解度が小さいことが示されており [9]、外層に主に Mo からなる硫化物膜が形成されたと考えられている。これは、3.3.4 の結果とも一致する。このような溶解度の小さい硫化物皮膜は、環境からの保護性が高く、その内層にて Cr 酸化物の形成を促進する可能性が考えられる。さらに、Mo の添加により活性溶解量が低下したため、Fe のアノード反応が抑制され、Fe^{2+}含有量の少ない低欠陥 Cr-O 皮膜が形成されたと考えられる。つまり、外層に低欠陥皮膜が形成されれば、Cl^-や HS^-などの有害な陰イオンの移動が抑制され、結果として、内層の Cr-O 皮膜の安定性が向上したと考えられる。

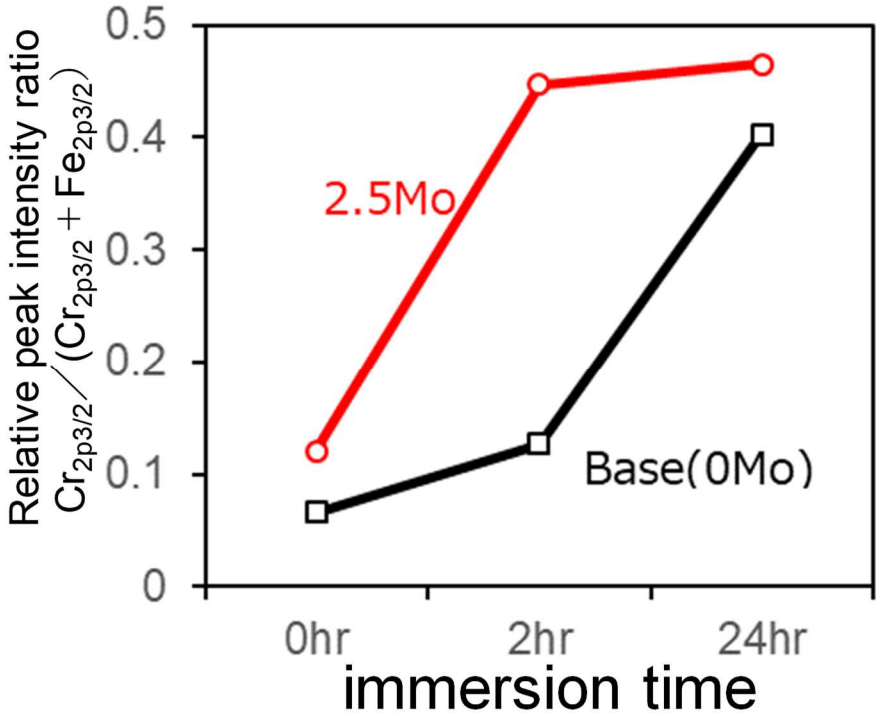


Fig. 3-9 腐食環境中に浸漬した Base 鋼と 2.5Mo 鋼の相対ピーク強度比

3.4 結言

H_2S-CO_2環境下で形成するマルテンサイト系ステンレス鋼の不働態皮膜への Mo 添加の影響を電気化学測定および表面分析により調査し、Mo の添加は、H_2S-CO_2環境下においてマルテンサイト系ステンレス鋼の耐食性を顕著に向上させることが、明らかと

なった。得られた結果は以下の通りである。

1) アノード分極曲線での活性溶解電流密度は Mo 添加により大幅に低下し、特に 2.5%Mo 添加材では約 1/9 にまで減少した。

2) 電気化学インピーダンス測定では、Mo 添加により皮膜抵抗値および静電容量が増加することが明らかとなり、、より緻密で安定な皮膜が形成されていることが示唆された。

3) 電気化学インピーダンス測定の Mott-Schottky 解析により、2.5%Mo 添加は硫化物および Cr 酸化物皮膜の欠陥密度を半分以下に低下させるとともに、フラットバンド電位を貴化することが明らかとなり、すなわち金属溶解を抑制する効果を有することが確認された。

4) XPS 深さ方向分析により、皮膜は外層が Mo 硫化物、内層に Cr 酸化物からなる二層構造であることを確認した。Mo 添加鋼は皮膜中の Cr 含有量が Base 鋼よりも増加し皮膜中の Fe の割合が減少することで、より高耐食な皮膜が形成されたと考えられた。

5) 放射光 XPS による非破壊分析でも、Mo 添加により Cr 酸化物の割合が増加し、皮膜の安定性が向上していることが確認された。

溶解度が低い Mo 硫化物が、外層に形成されることで、Cl^-や HS^-などの有害陰イオンの侵入が抑制され、内層の Cr 酸化物皮膜を安定化していると考えられる。

参考文献

1) K. Sugimoto, Y. Sawada: Corrosion 32 (1976) 347-352.
2) H. Yashiro, A. Oyama, K. Tanno: Corrosion 53 (1997) 290-297.
3) H. Ogawa, H. Omata, I. Itoh, H. Okada: Corrosion 34 (1978) 52-59.
4) C.R. Clayton, Y.C. Lu: J. Electrochem. Soc. 133 (1986) 2465-2473.
5) Y.C. Lu, C.R. Clayton, A.R. Brooks: Corros. Sci. 29 (1989) 863-880.
6) N. Boucherit, A. Hugot-LeGoff, S. Joiret: Corrosion 48 (1992) 569-578.
7) H. Miyuki, J. Murayama, T. Kudo, T. Moroishi: CORROSION84, paper no. 209 (1984).
8) K. Denpo, H. Ogawa: Corrosion 53 (1997) 718-723.
9) M. Ueda, T. Kudo: CORROSION94, paper no. 69 (1994).
10) H. Asahi, T. Hara, A. Kawakami, A. Takahashi: CORROSION95, paper no. 79 (1995).
11) S. Hashizume, Y. Inohara, K. Masamura: CORROSION2000, paper no. 130 (2000).
12) H. Takabe, K. Kondo, H. Amaya, T. Ohe, Y. Otome, S. Nakatsuka, M. Ueda: CORROSION2012, paper no. 1277 (2012).
13) M.E. Curley-Fiorino, G.M. Schmid: Corros. Sci. 20, 3 (1980) 313-329.
14) A.M. Huerta-Flores, L.M. Torres-Martinez, E. Moctezuma, A.P. Singh, B. Wlckman: J. Mater. Sci. Electron. 29 (2018) 11613-11626.
15) T.J.S. Anand, S. Shariza: Electrochim. Acta 81 (2012) 64-73.
16) M.J. Carmezim, A.M. Simoes, M.O. Figueiredo, M. Da Cuncha Belo: Corros. Sci. 44 (2002) 451-465.
17) G. Tranchida, F. Di Franco, M. Santamaria: J. Electrochem. Soc. 167 (2020)
18) S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn: Surf. Interface Anal. 21, 3 (1994) 165-176.

第4章 光電気化学測定によるHS^-環境下での13Cr-Mo鋼の不働態皮膜の特性解析

4.1 背景と目的

13%Cr 鋼へのモリブデン(Mo)添加が鋼の耐食性を向上させることが知られている。しかしながら、H_2S 含有環境にて生成する不働態皮膜に対する Mo の作用はまだ完全には解明されていない。Mo の役割は、脱気海水中でも調査されており、モリブデン酸イオン(MoO_4^-)のインヒビター効果が準安定孔食の形成及びその進展を抑制すると整理されている [3-8]。さらに, H_2S 含有環境でも同様の効果が報告されている [9-10]。一方で、植田らは H_2S 環境での Mo の役割は上記と異なり、Mo 硫化物の形成が不働態皮膜内層での Cr 酸化物形成に関与するとしている [11]。しかし、H_2S と CO_2 が共存する環境における Mo の影響についての統一的な見解はいまだない [12-14]。

第 3 章では、Mo の不働態皮膜改質のメカニズムに着目し、H_2S 環境下での不働態皮膜の特性変化について電気化学インピーダンス法と皮膜の物理解析を用いて調査し、Mo 添加により溶解度の小さい Mo 硫化物皮膜が表面に生成されることで、皮膜の欠陥密度が低減されることを明らかにした。[15]。

本章では、13Cr%鋼の H_2S 模擬環境における不働態皮膜の特性に及ぼす合金元素 Mo の影響について、光電気化学測定を用いてその場分析によって調査した内容をまとめる。

光電気化学測定には、スペクトル特性が明確で強度が安定した光源と測定中の揺らぎを無くし応答性の良い環境が必須である。これまで上述の通り試験を実施してきた H_2S ガスボンベを用いた環境は、H_2S ガスそのものの有毒性から試験環境としては局所排気が非常に強く効き、かつ、試験後溶液なども産業廃棄物として適切にアルカリ化処理をして廃棄する必要があり、光電気化学測定の様な精緻な実験系との組合せはほぼ不可能であった。

そこで系内に HS^-イオンを電気分解的に発生させ評価することとした。

4.2 供試材および実験方法

HS^-を含有する環境下で 13Cr 鋼に生成する皮膜の特性に及ぼす合金元素の影響を調査するため、Mo 含有量の異なる 2 種のマルテンサイト系ステンレス鋼および純金属 Fe, Cr, Mo について、電気化学測定と光電気化学応答試験を行った。

4.2.1 供試材

供試材としたマルテンサイト系ステンレス鋼および各種純金属の主要化学成分を Table 4-1 に示す。マルテンサイト系ステンレス鋼は真空溶解 (30 kg VIM; Vacuum Induction Melting) によりインゴットを作製し、さらに焼入れ、焼戻し処理を行った。Mo 非含有鋼および 2.5Mo 鋼の降伏強度はそれぞれ 814 MPa, 904 MPa であった。これらの素材および 3 種の純金属を 10 x 10 x 1 mm^3 の試験片に機械加工し、片面（試験面）を SiC 紙で#800 まで乾式研磨、側面は#2000 まで湿式研磨の後、粒径 3.0 および 0.3 μm のアルミナパウダー懸濁液で鏡面仕上げした。研磨後、アセトンさらにエタノール中でそれぞれ 5 分間の超音波洗浄を行った。その後、試験片の裏面に導線をはんだ付けし、樹脂埋めを行い試料とした。各種電気化学測定の直前に再度、試料表面を SiC 紙で#600～#2000 まで湿式研磨し、3.0 および 0.3 μm のアルミナパウダーで鏡面研磨し、アセトンとエタノールでそれぞれ 5 分間超音波洗浄した。さらに、直径 6 mm の穴をあけた粘着テープで溶液に接する試料面積を 0.283 cm^2 とした。

Table 4-1 供試材の主要化学成分 (mass%)

Mark	C	Cr	Ni	Mo	Fe
Fe-13Cr	< 0.02	12.0	5.5	< 0.01	Bal.
Fe-13Cr-Mo	< 0.02	12.0	5.5	2.5	Bal.
Cr	-	> 99.9	-	-	-
Mo	-	-	-	> 99.9	-
Fe	-	-	-	-	> 99.9

4.2.2 溶液調整

CH_3COONa と CH_3COOH を Table 4-2 に示す割合で脱イオン水に加えて 1 L とし、pH 4.0 狙い (pH4.1 および pH3.95) の酢酸緩衝溶液を調製した。H_2S ガスボンベを用いずに系内に HS^- を含有させるため、Na_2S を所定量添加することにより環境中に硫化水素環境を再現した。

Table 4-2 調整した試験溶液系

	Solution	CH_3COONa [g/L]	CH_3COOH [g/L]	Na_2S
HS^-非含有	酢酸緩衝液 (pH=4.1)	3.66	9.40	-
HS^-含有	酢酸緩衝液 (pH=3.95)	2.83	10.0	0.05 M

4.2.3 動電位分極曲線

本研究における電気化学測定の参照電極には、銀-塩化銀電極:飽和 KCl (SSE: Silver-Silver Chloride Electrode)を用いた。以降は全て SSE 基準の電位(V_{SSE})で示す。また対極には Pt を用い、Fig. 4-1 に示す電気化学セルにて測定を実施した。特に HS^-含有環境の調整時には、Fig. 4-1 中の dispenser 部から Na_2S 溶液を注入した。

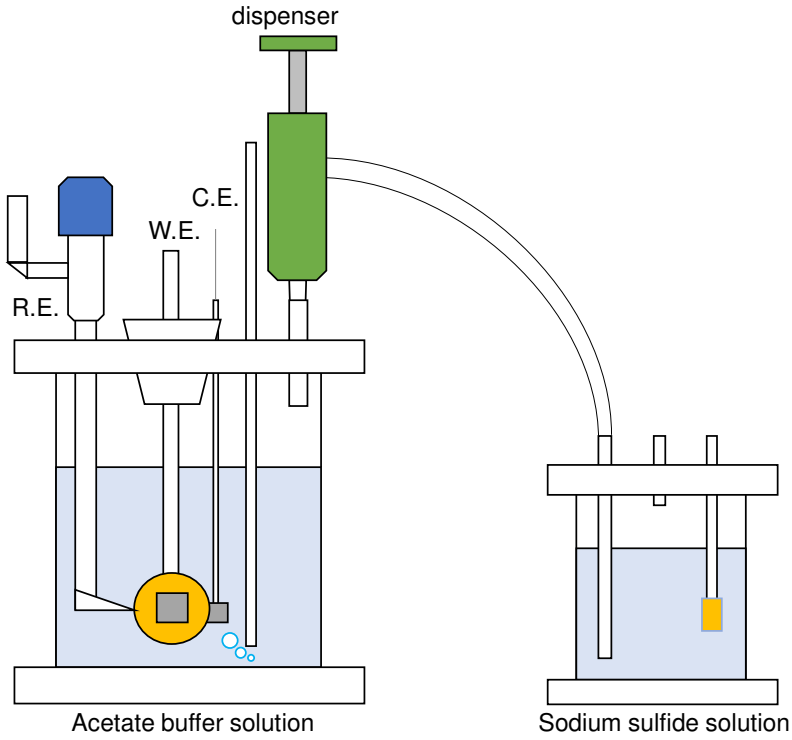


Fig. 4-1 測定に用いた電気化学セルの模式図

4.2.3.1 HS^-非含有酢酸緩衝溶液

Fig. 4-1 に示した電気化学セルにて、pH = 4.1 の酢酸緩衝溶液 (CH_3COOH + CH_3COONa) を 2 時間窒素脱気した後、樹脂埋め試料を 10 分間自然浸漬した。次に、ポテンショスタット (2090, TOHO Technical Research, Tokyo, Japan) を用いて 20 分間 -1000 mV でカソード分極後、初期電位-1000 mV から+2000 mV まで電位を掃引速度 1 mV/s で上昇させ、その間の電流を測定した。

4.2.3.2 HS^-含有酢酸緩衝溶液

同じ電気化学セルを用いて 248 mL の pH3.95 酢酸緩衝溶液を 2 時間窒素脱気した後, 0.05 M 硫化ナトリウム水溶液を分注器にて 52 ml 滴下して硫化水素イオンを導入した。その後、樹脂埋め試料を 10 分間自然浸漬した後、2.3.1 と同様に分極曲線の測定を行った。

ここで当該添加量は、Na_2S が溶液中で下式(4-1)の様に完全電離したと仮定すると、0.05 M の Na_2S が 300 mL の溶液中に 52mL 溶け込んでいることから、系内の［Na_2S］＝［H_2S］＝ 8.67 mM である。

$$Na_2S + 2H_2O \rightarrow H_2S + 2NaOH \qquad (4\text{-}1)$$

さらに、前章までで 0.1 barH_2S ガスの環境において実測された溶存［HS^-］量は、実験的に約 300 ppm であり、式(4-2)から算出される H_2S の電離度 $K\alpha$ = 3.3 x 10^{-3} を用いて、得られた系内の HS^-濃度: 8.8 mM と非常によく一致しており、H_2S ガスボンベを使用することなく、0.1 barH_2S のガス飽和と同様の環境を想定した。

$$K_\alpha = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} \qquad (4\text{-}2)$$

4.2.4 光電気化学応答試験

4.2.3 と同様の手順でのカソード分極後、0 mV にて 16 時間保持して皮膜形成した。形成した皮膜に対して、Fig. 4-2 に示す装置を用いて光電気化学応答試験を行った。光源にはキセノンランプを用い、モノクロメーターで単色化した。光電流測定はまず無照射の状態で 50 s 間保持した後、20 秒間光照射、再度無照射で 50 s 間保持した。その間の電流を測定して光照射時の電流変化から光電流を決定した。光の波長は 250～450 nm の範囲で 10 nm ずつ長波長側に変化させながら光電流を測定した。測定の開始電位で 450 nm まで測定した後、印可電位を 100 mV 低下させ、同様の手順で光電流を測定した。以上の操作を、電位を順次低下させて繰り返した。同様の測定を

HS^-含有，非含有の酢酸緩衝溶液中にて実施した。

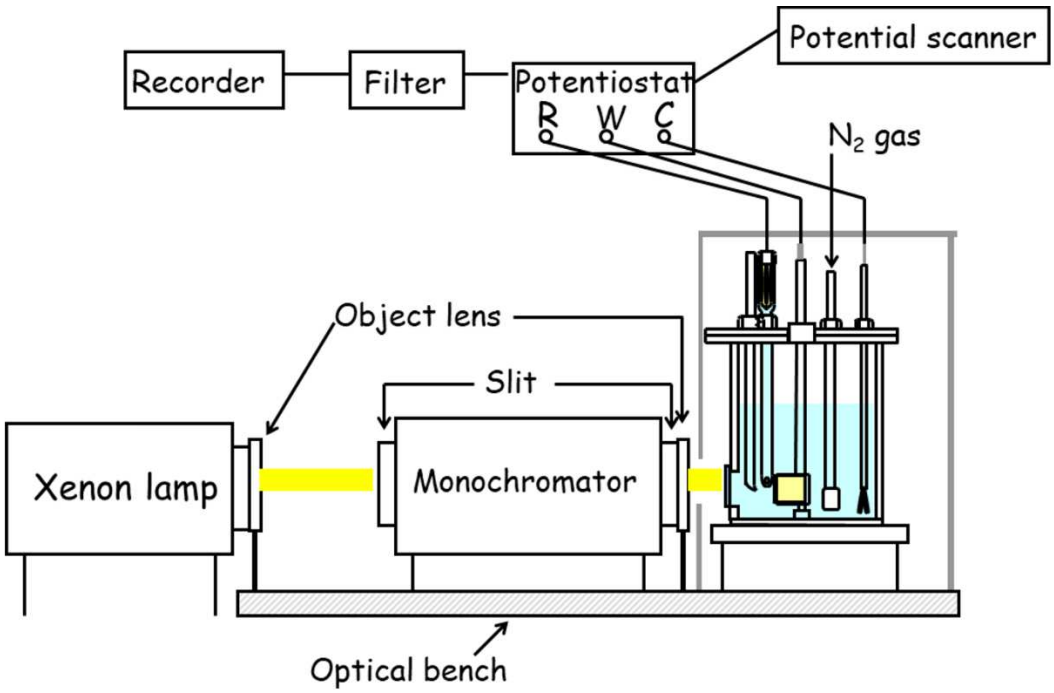


Fig. 4-2 光電流測定に使用した試験装置の模式図

4.3 結果

4.3.1 動電位分極曲線

酢酸緩衝溶液中(HS^-非含有)および HS^-含有酢酸緩衝液中(HS^-含有)で測定した Fe-13Cr 鋼および Fe-13Cr-Mo 鋼の動電位分極曲線を Fig. 4-3 に示す。HS^-非含有下では、両分極曲線に活性溶解ピークと-200～+800 mV の電位範囲で不働態域が確認された。HS^-含有環境での腐食電位は HS^-非含有中と比較して低い。また HS^-含有下では、活性溶解電流および不働態保持電流密度はいずれの鋼においても HS^-非含有中と比較して大きな値を示した。これらの結果は HS^-により Fe-13Cr および Fe-13Cr-Mo 鋼の耐食性が低下したことを示唆している。さらに HS^-含有環境では+100～+300 mV の電位域に HS^-非含有環境では見られなかった電流ピークが出現した

一方、Mo の合金化 (Fig 4-3(b)) によって、カソード分極曲線はほとんど変化しなかったが、腐食電位が貴な方向にシフトするとともに、アノード分極曲線では活性溶解電流および不働態保持電流が低下した。

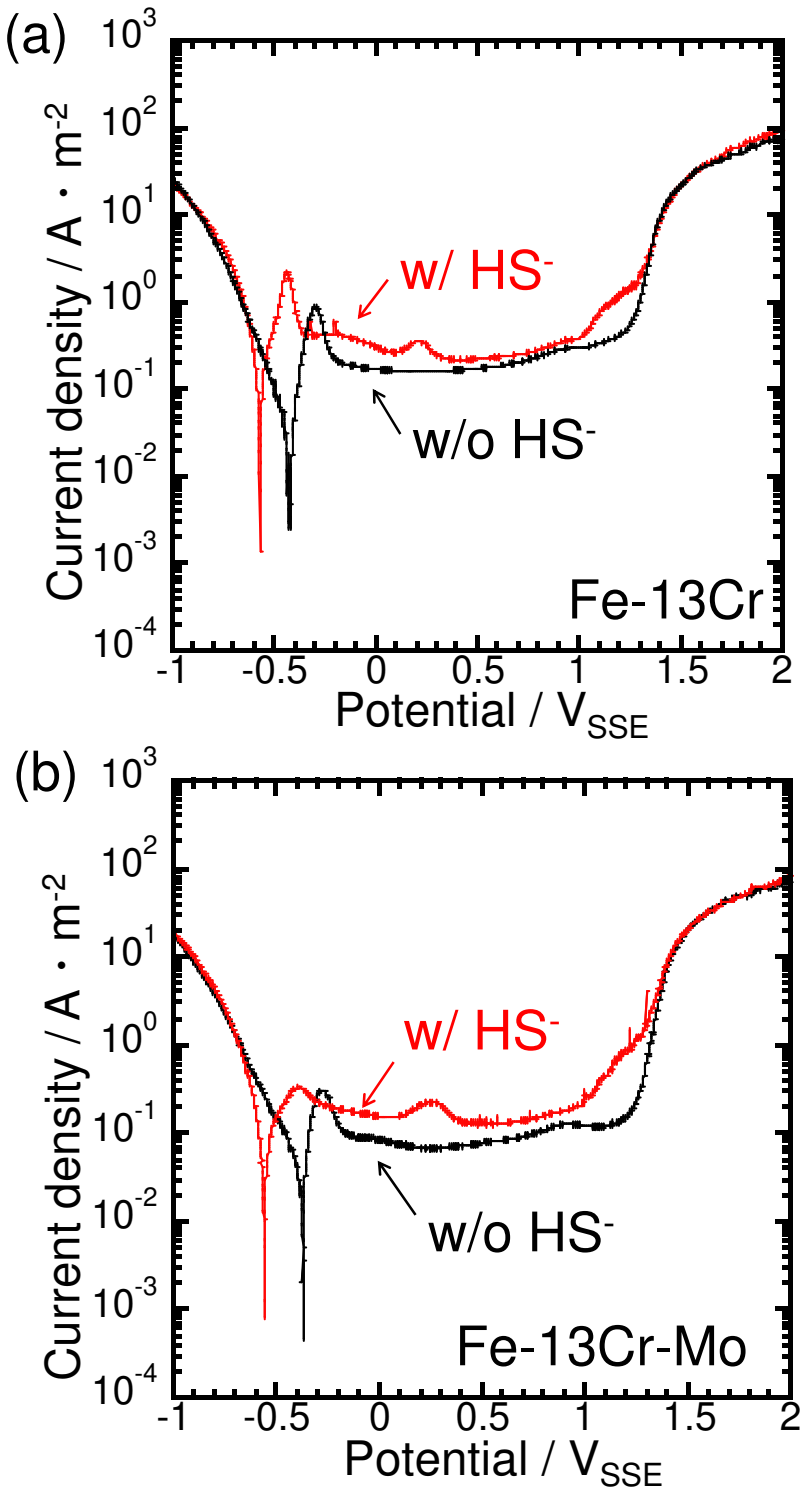
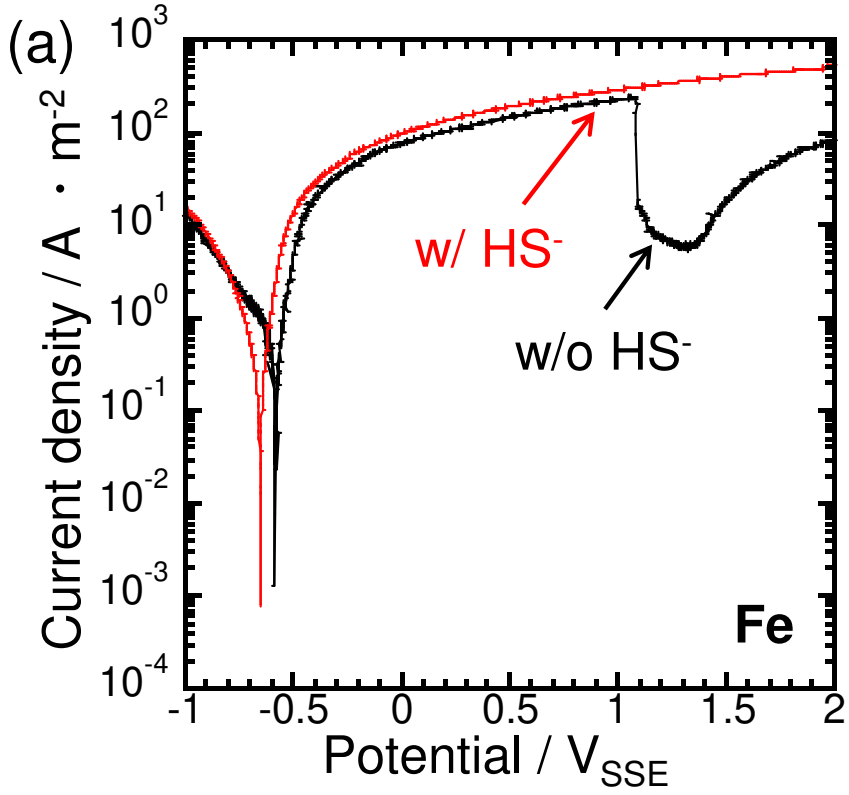


Fig. 4-3 (a)Fe-13Cr 鋼および(b)Fe-13Cr-Mo 鋼の酢酸緩衝液中, HS^-有無環境での分極曲線

Fe-13Cr-Mo 鋼の主要構成元素である純 Fe，純 Cr および純 Mo についても同様に、HS^-非含有および HS^-含有環境下で動電位分極曲線を測定した。Fig. 4-4(a)に純 Fe の分極曲線を示す。純 Fe は HS^-非含有環境で広い活性態を示した後に 1 V 付近で電流値が急激に減少し不働態化したが、HS^-含有溶環境では測定した電位範囲で不働態化せず、活性溶解し続けた。 Fig. 4-4(b)に示した純 Cr では、HS^-の有無で大差は見られず、いずれの環境でも-400～+600 mV の電位範囲に不働態域が確認された。Fig. 4-4(c)に示した純 Mo では、HS^-非含有環境では活性溶解を示すのみであったが、HS^-含有環境では腐食電位が 300 mV 程度低下し、さらに電流が-400～0 mV の電位範囲でほぼ一定となっており、すなわち不働態化することが分かった。



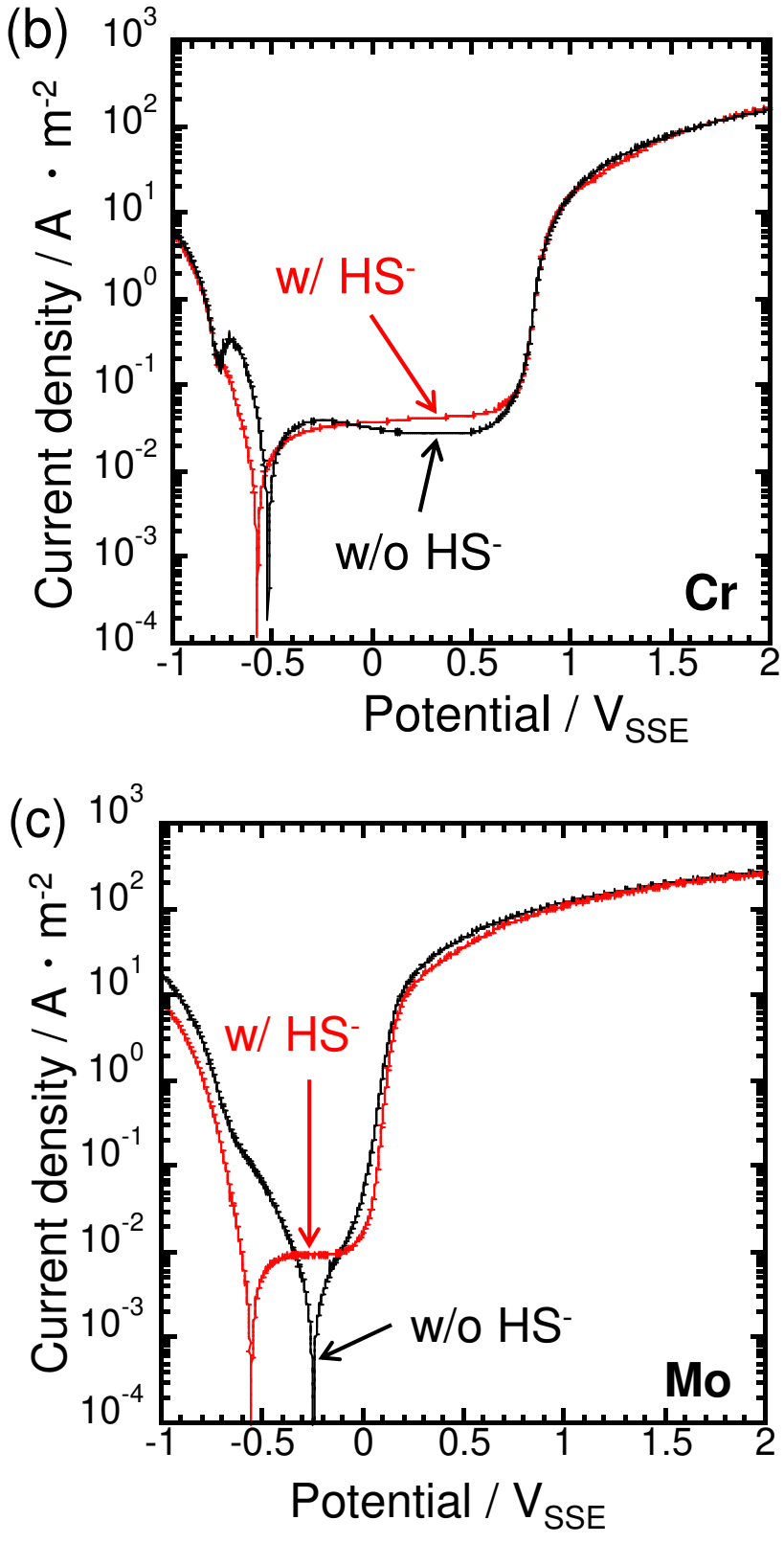


Fig. 4-4 (a)純 Fe, (b)純 Cr, (c) 純 Mo の酢酸緩衝液中, HS^-有無環境での分極曲線

4.3.2 光電気化学測定

Fig. 4-3 および Fig. 4-4 に示した各供試材の HS^-非含有および HS^-含有環境での分極曲線から 0 mV 付近で皮膜が最も安定であると判断し、皮膜形成電位：E_f を 0 mV として 16 時間定電位分極後に光電流を測定した。以下、得られた結果を環境ごとに示す。

4.3.2.1 酢酸緩衝溶液(HS^-非含有)

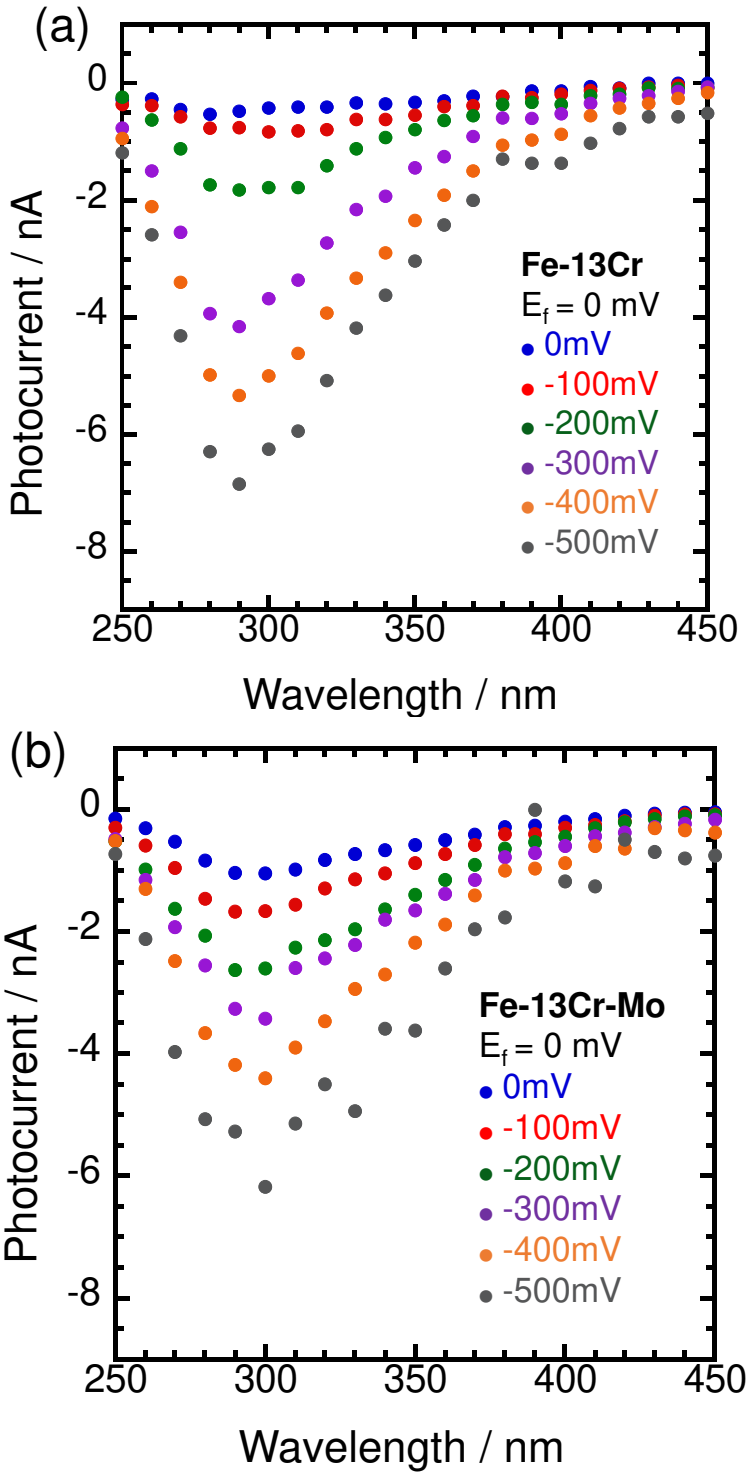
HS^-非含有環境にて Fe-13Cr 鋼, Fe-13Cr-Mo 鋼および純 Cr を 0 mV で定電位分極して生成した不働態皮膜の光電流スペクトルを Fig. 4-5 に示す。光電流はすべての測定電位において負の値を示し、さらに測定電位が低いほど光電流の絶対値は大きくなる傾向を示しており、いずれも p 型半導体的性質を有することが分かった。

なお, 純 Fe と Mo は不働態領域を示さないので、光電流測定は行わなかった。

4.3.2.2 HS^-含有酢酸緩衝溶液下

HS^-含有環境にて取得した光電流スペクトルを Fig. 4-6 に示す。Fe-13Cr 鋼では 0～-200 mV の電位範囲で光電流は認められなかった。一方、-300 mV 以下の電位域で光電流が観測され、主に負の値であったが、電位依存性は不明確であった。Fe-13Cr-Mo 鋼では 0～-500 mV までの全測定電位で負の光電流が観測され、光電流の電位依存性も確認された。純 Cr は Fe-13Cr-Mo 鋼と同様に、全ての測定電位において負の光電流を生じ、電位が低いほど光電流の絶対値が大きくなる典型的な p 型半導体特性が確認された。

Mo は Fig. 4-4(c)からわかる様に、HS^-非含有環境では活性溶解するのみであるが、HS^-存在下では約 0 V 以下で不働態を示す。そこで HS^-含有溶液中にて-200 mV で不働態化させて、光応答を計測した。Fig. 4-7 に示すように負の光電流を生じ、Fe-13Cr 鋼や純 Cr と同様に-600mV まで負の光電流値が観察される p 型半導体挙動示した。


(a)
Photocurrent / nA
0
-2
-4
-6
-8
250
300
350
400
450
Wavelength / nm
Fe-13Cr
E_f = 0 mV
0mV
-100mV
-200mV
-300mV
-400mV
-500mV
(b)
Photocurrent / nA
0
-2
-4
-6
-8
250
300
350
400
450
Wavelength / nm
Fe-13Cr-Mo
E_f = 0 mV
0mV
-100mV
-200mV
-300mV
-400mV
-500mV

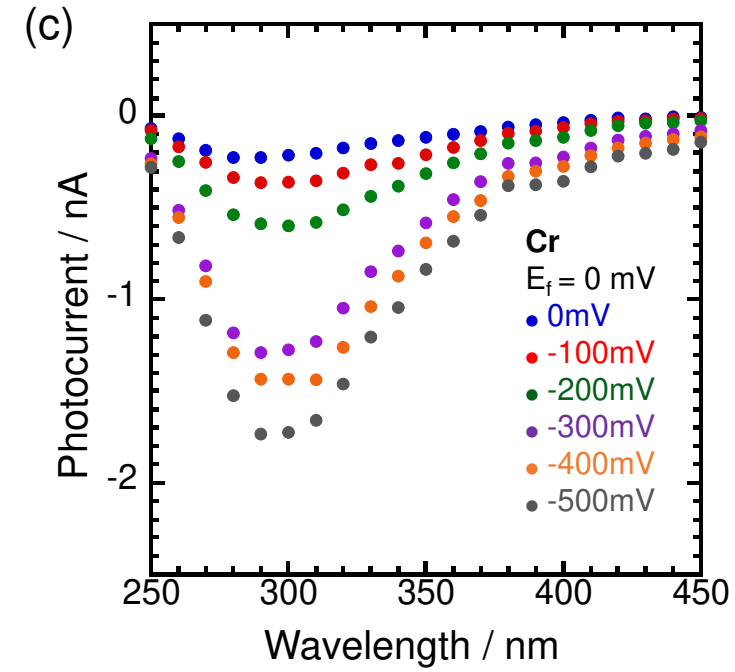
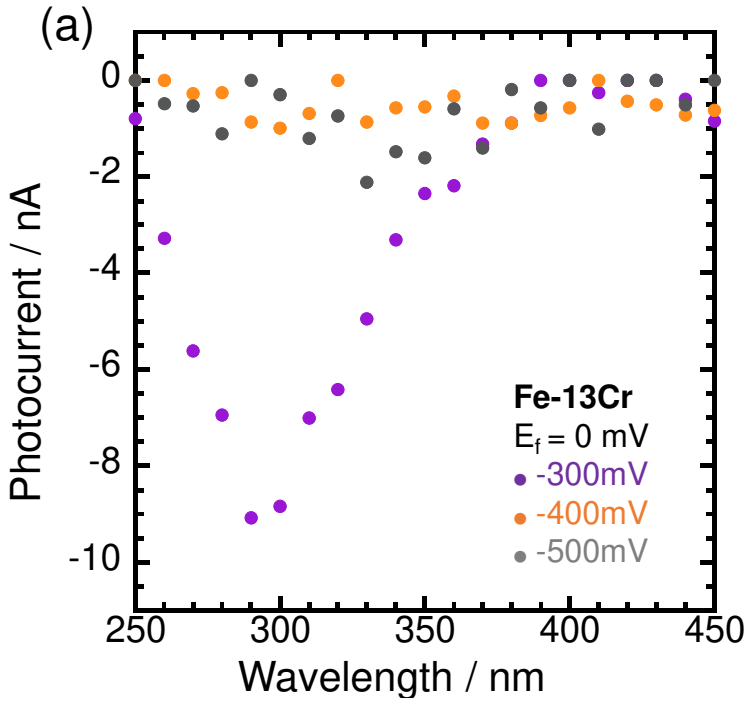


Fig. 4-5 (a) Fe-13Cr 鋼, (b)Fe-13Cr-Mo 鋼, (c) 純 Cr の酢酸緩衝液 (HS^-非含有) 中での光応答スペクトル



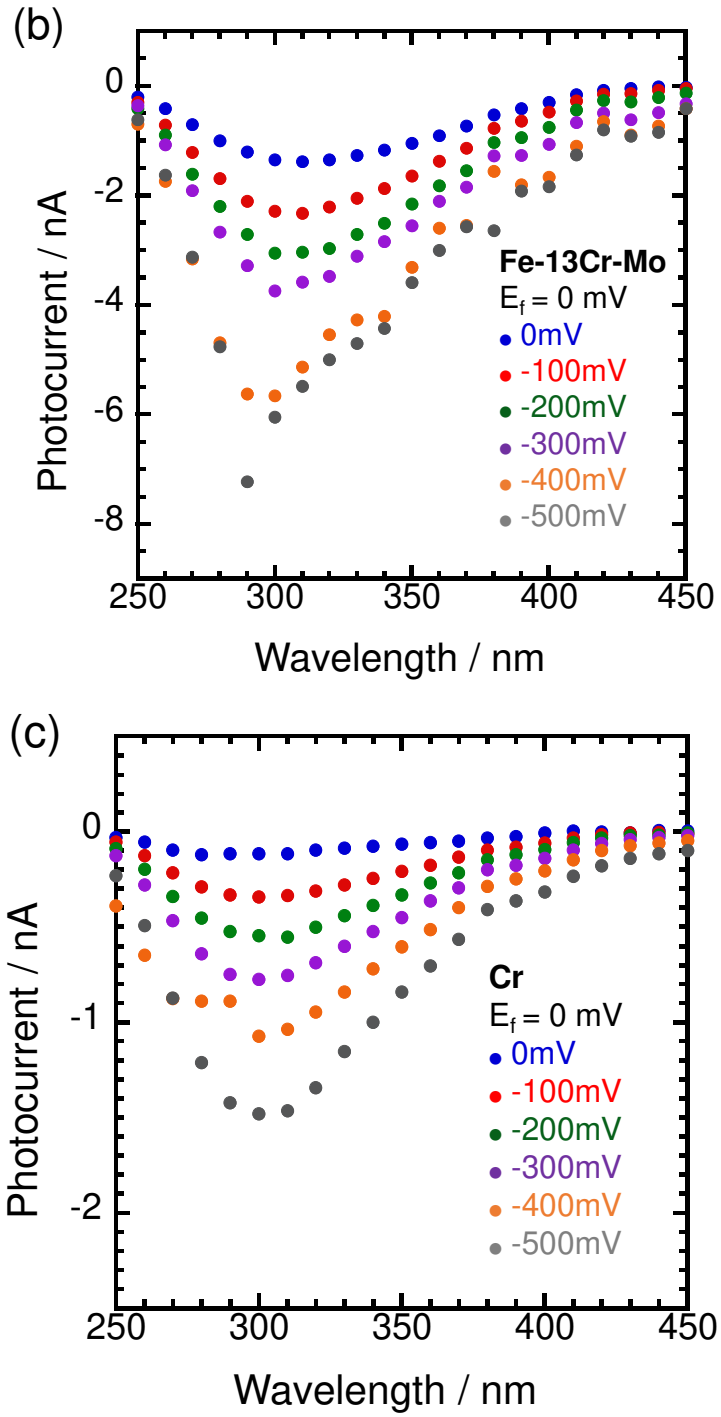


Fig. 4-6 (a) Fe-13Cr 鋼, (b)Fe-13Cr-Mo 鋼, (c) 純 Cr の酢酸緩衝液 (HS^-含有) 中での光応答スペクトル

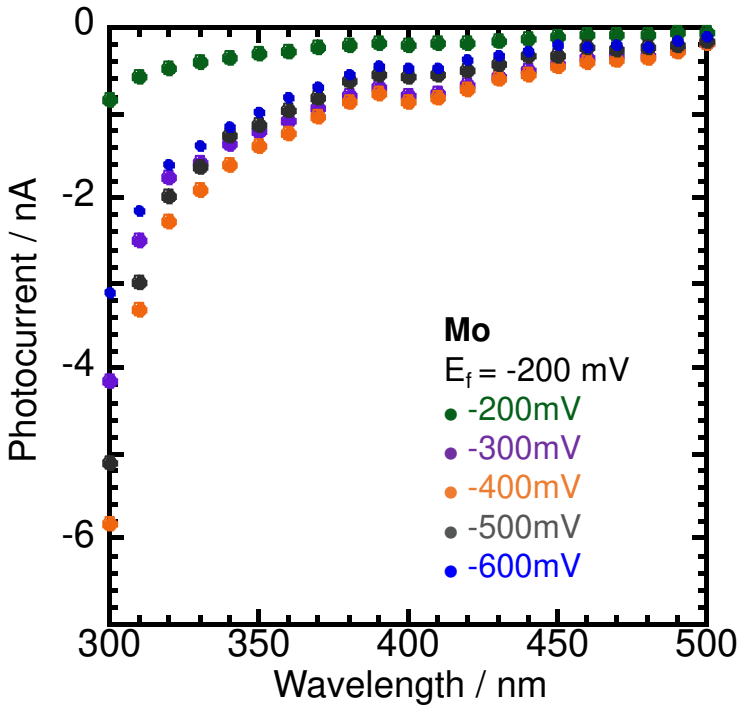


Fig. 4-7 純 Mo の酢酸緩衝液 (HS⁻含有) 中での光応答スペクトル

4.4 考察

4.4.1 分極挙動に及ぼす Mo および HS⁻の影響

全供試材の動電位分極曲線を環境毎に Fig. 4-8 に示す。Fe-13Cr および Fe-13Cr-Mo 鋼の不働態域は純 Cr の不働態域に類似しているので、これらの鋼では Cr が主体の不働態皮膜を形成すると考えられる。さらに Fe-13Cr 鋼への Mo 添加は HS⁻含有 (Fig. 4-8(a)) と HS⁻非含有(Fig. 4-8 (b)) のいずれの環境においても、アノード反応を抑制し、特に不働態保持電流密度を顕著に減少させる。Mo の合金化によって皮膜中 Cr 濃度が増加することは前章にて述べた通りであり、Fe-13Cr 鋼の不働態皮膜の安定性が顕著に向上したものと考えられる [15]。

Fig. 4-4(b) に示したように純 Cr の分極曲線は HS⁻の影響をほとんど受けないが、Fe-13Cr 鋼では環境への HS⁻添加により不働態保持電流は増加するとともに、腐食電位は低下した。さらに HS⁻含有環境での純 Fe のアノード電流は全電位範囲で HS⁻非含有の場合と比較して若干大きくなっている。 (Fig. 4-4(a)) すなわち, HS⁻を含む環境では HS⁻非含有の場合と比べて Fe-13Cr および Fe-13Cr-Mo 鋼の両方で、アノード

反応が促進され、腐食電位はより低く、不働態保持電流密度は大きくなっている。さらに HS^- 含有環境では、Mo 添加による不働態皮膜の安定効果はやや低減している。

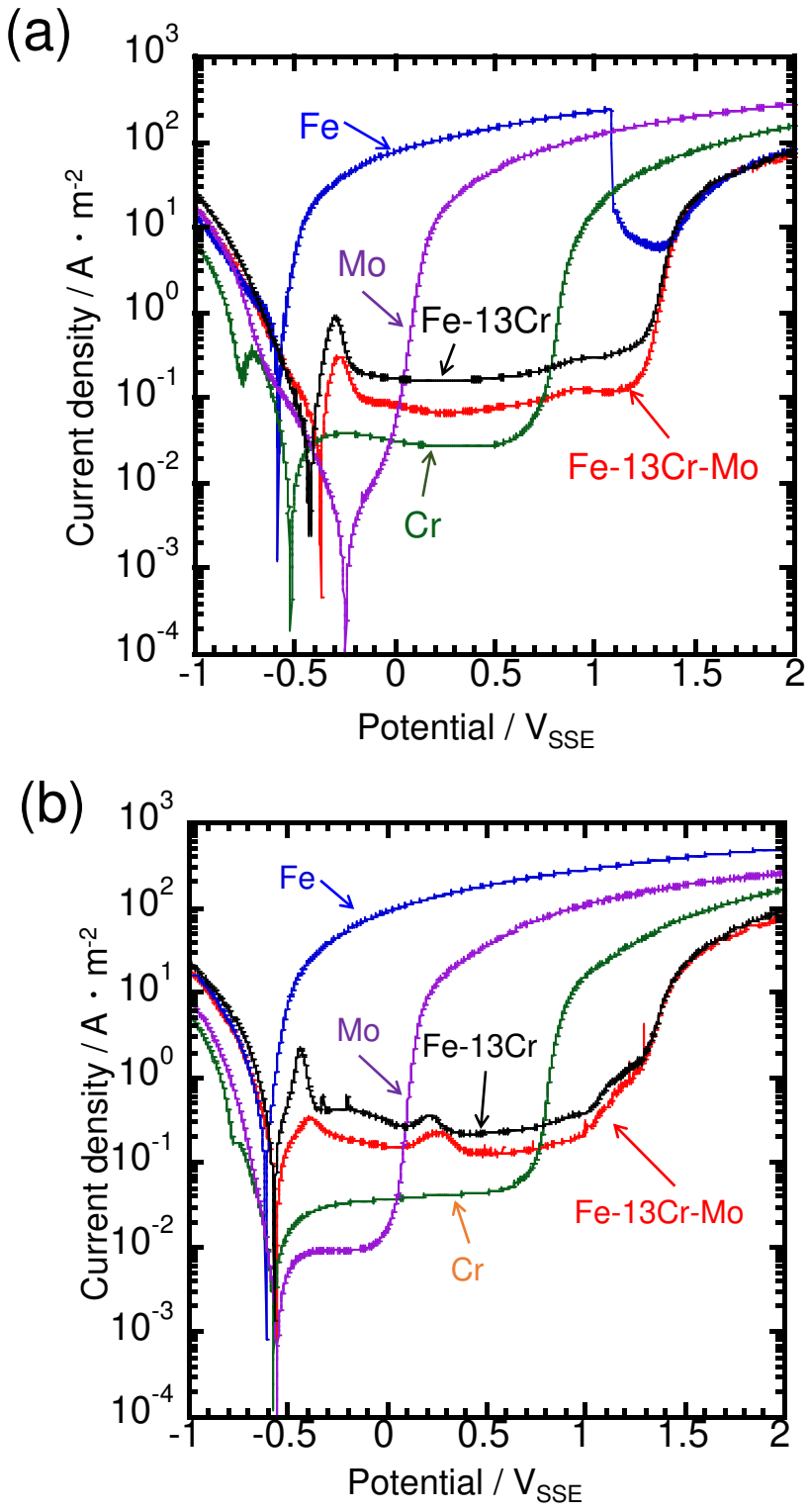


Fig. 4-8 (a) HS^-非含有, (b)HS^-含有環境下での供試材の分極曲線

ところで、HS^-含有環境では、不働態域である+100～+300 mV の電位域において電流ピークがみられた。Fig. 4-9 に示す H_2O-S 系の電位- pH 図 [16] より pH 4.0 付近では -100 mV よりも貴な電位域で、以下のような H_2S の酸化反応（式(4-3)）が生じ、アノード電流の上昇が観察されたものと考えられる。

$$H_2S + 4H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- \quad (4\text{-}3)$$

これは前章で述べた通り、硫化水素（H_2S）ガスを系内に直接吹き込んだ酢酸緩衝溶液中で 13Cr 鋼と 13Cr-Mo 鋼の分極試験を行った際にも、本研究と同様に-200 mV 付近の電位域での不働態電流密度の上昇を報告しており [13]，今回 Na_2S を用いて作製成した HS^-の含有環境は H_2S ガス環境を模擬できているものと考えられる。

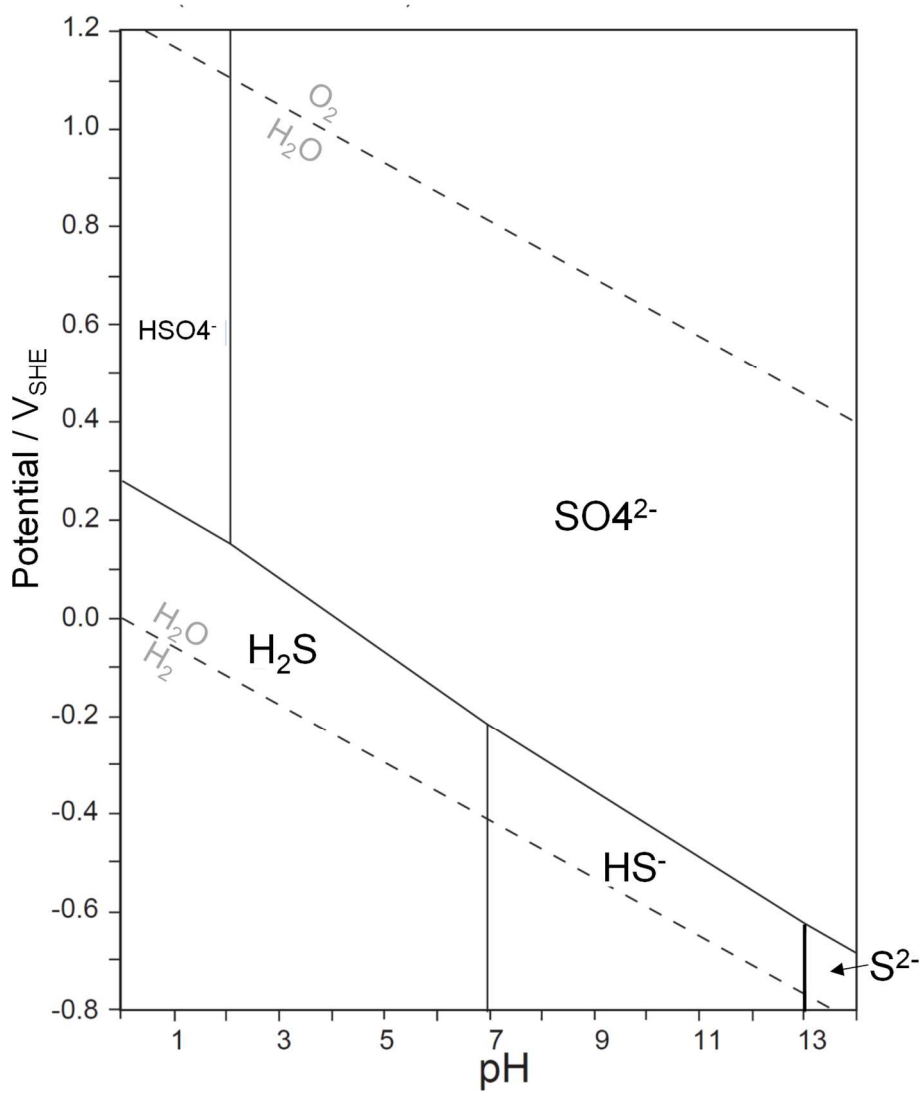


Fig. 4-9 H_2O-S 系の電位-pH 図 (Pourbaix diagram)

4.4.2 不働態皮膜の光電気化学応答に及ぼす Mo および HS^- の影響

本節では Fe-13Cr-Mo 鋼に生成する不働態皮膜への HS^- の影響を考察する。

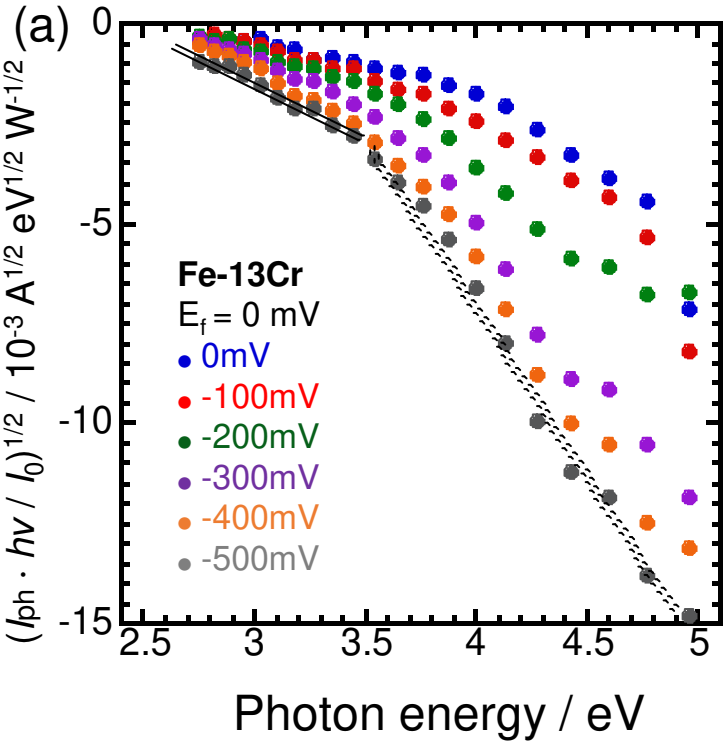
光電流の極性は半導体として振る舞う不働態皮膜内のエネルギーバンド勾配によって決まり、p 型半導体の場合、負の光電流が発生する。半導体の吸収係数 α は照射光エネルギーに応じて変化することが知られており、次式(4-4)のように表される。

$$\alpha \propto I_0 (h\nu - E_g)^n / h\nu \qquad (4\text{-}4)$$

ここで I_0 は照射光強度, E_g は半導体のバンドギャップエネルギー, $h\nu$ は照射光エネルギーである。指数 n は光励起の過程に依存し、直接遷移では 0.5、間接遷移では 2 となる。光電流が吸収係数に比例し、不働態皮膜内の光励起が間接遷移であると仮定すると(4-4)式は以下のように変形できる. ここで i_{ph} は光電流, S は定数である。

$$(i_{ph} \cdot h\nu / I_0)^{1/2} = S(h\nu - E_g) \qquad (4\text{-}5)$$

$(i_{ph} \cdot h\nu / I_0)^{1/2}$ を縦軸に、$h\nu$ を横軸にプロットすると、Fig. 4-7(a), (b), (c) から Fig. 4-10(a), (b), (c) の光電気化学応答スペクトルが得られる。同様に, Fig. 4-8(a), (b), (c) は Fig.4-11(a), (b), (c)に示す光電気化学応答スペクトルとなる。



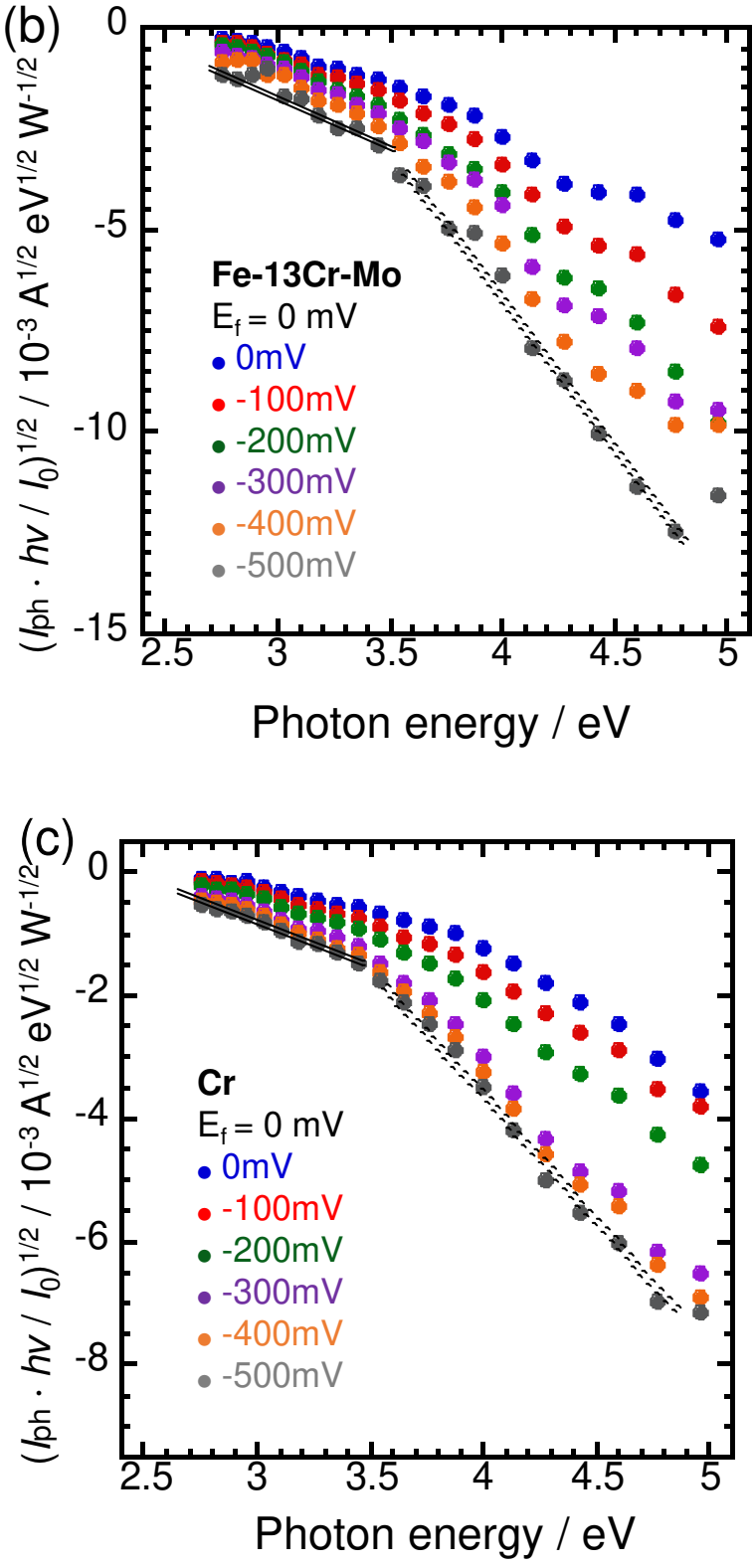
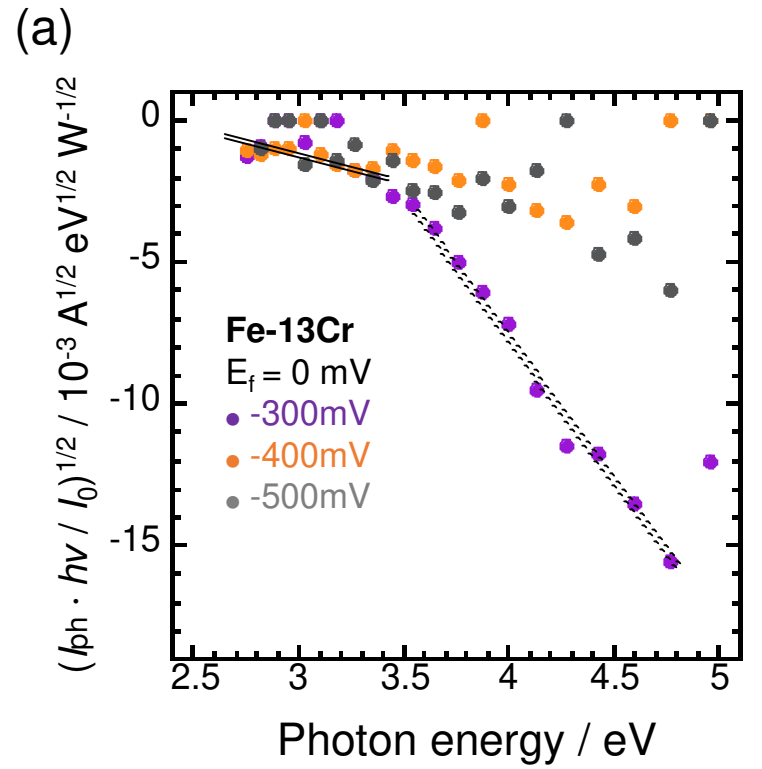
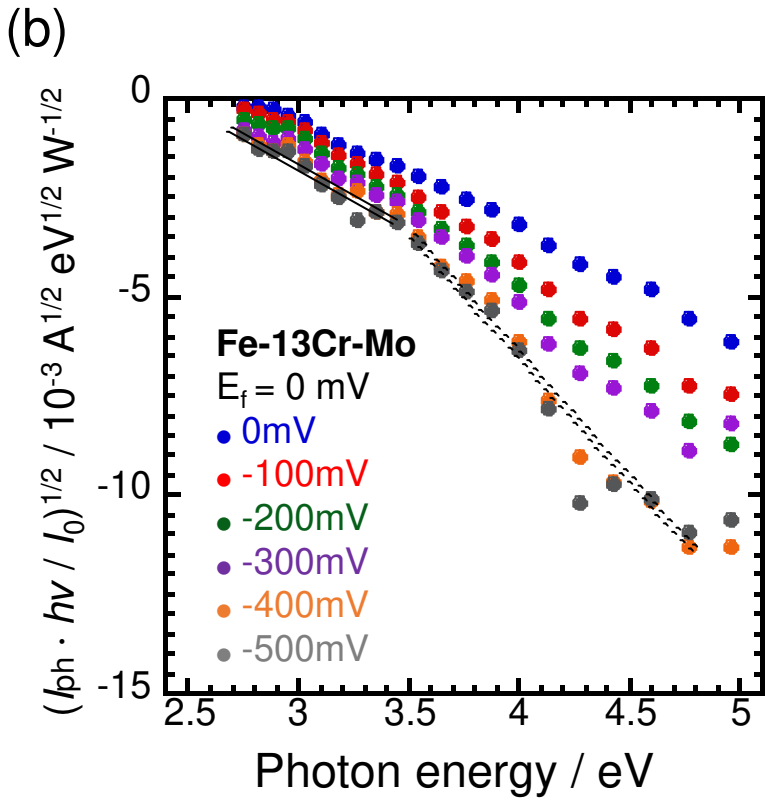


Fig. 4-10 酢酸緩衝液, HS^-非含有環境における(a) Fe-13Cr 鋼, (b)Fe-13Cr-Mo 鋼, (c) 純 Cr の光電気化学応答スペクトル


(a)
$(I_{ph} \cdot h\nu / I_0)^{1/2}$ / 10^{-3} $A^{1/2}$ $eV^{1/2}$ $W^{-1/2}$
0
-5
-10
-15
2.5
3
3.5
4
4.5
5
Photon energy / eV
Fe-13Cr
E_f = 0 mV
-300mV
-400mV
-500mV


(b)
$(I_{ph} \cdot h\nu / I_0)^{1/2}$ / 10^{-3} $A^{1/2}$ $eV^{1/2}$ $W^{-1/2}$
0
-5
-10
-15
2.5
3
3.5
4
4.5
5
Photon energy / eV
Fe-13Cr-Mo
E_f = 0 mV
0mV
-100mV
-200mV
-300mV
-400mV
-500mV

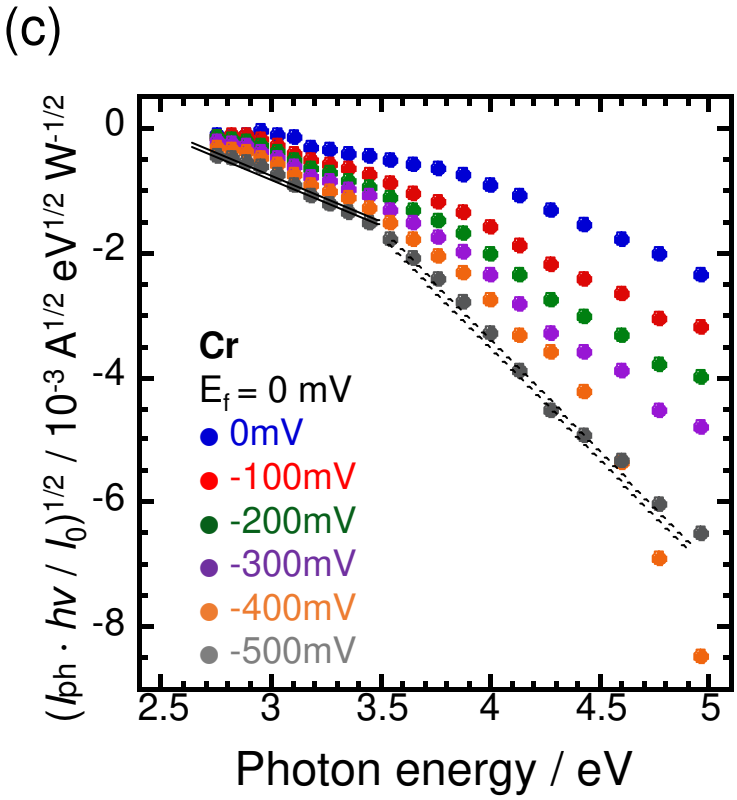


Fig. 4-11 酢酸緩衝液, HS^-含有環境における(a) Fe-13Cr 鋼, (b)Fe-13Cr-Mo 鋼, (c) 純 Cr の光電気化学応答スペクトル

Fig. 4-10 および Fig. 4-11 において光応答の値が大きかった電位域では、いずれも傾きの異なる 2 つの直線領域がみられる。図中にはそれぞれ代表例を二重線で示した。Fe-Cr 合金の不働態皮膜は水酸化物層と酸化物層の 2 層構造であることが知られている [17,18]。不働態皮膜がバンドギャップの異なる 2 つの半導体から成り、低照射エネルギー領域では 2 つの半導体のうちバンドギャップの小さい方の光電流のみが、高エネルギー領域では両方で光励起が生じて 2 つの成分の光電流の和が得られると仮定して、スペクトルを分離し、x 切片からバンドギャップエネルギーを推定した [19]。HS^-の有無にかかわらず Fe-13Cr 鋼および Fe-13Cr-Mo 鋼, 純 Cr のいずれに対しても約 2.5 eV と約 3.5 eV のバンドギャップが得られた。Fujimoto ら [19]は, 硫酸水溶液中で Fe-Cr 合金および純 Cr に生成した不働態皮膜に対して同様の解析を行い、得られるバンドギャップエネルギー約 2.5 eV および約 3.5 eV はそれぞれ外層水酸化物層および内層酸化物層に由来すると報告している。

本研究で検討している Fe-13Cr 鋼, Fe-13Cr-Mo 鋼および純 Cr に生成する不働態皮膜にもバンドギャップエネルギー約 2.5 eV と約 3.5 eV の 2 つの成分が認められるので、同様にそれぞれ外層水酸化物と内層酸化物に由来すると考えられる。従って、バンドギャップエネルギーに及ぼす Mo および HS^-の影響は小さいといえる。しかしながら、Fe-13Cr 鋼では光電流スペクトル (Fig.4-6(a)) でも明らかなように-300 mV よりも低い電位では明確な光応答が得られておらず、特にバンドギャップ約 3.5 eV の内層酸化物の形成が十分ではないことがわかる。Fe-13Cr-Mo 鋼では-500 mV の電位まで高エネルギー側でも明確な光応答が得られていることから、Mo の添加により内層酸化物皮膜の安定電位域が広がったと考えられる。

一方、純 Mo は HS^-が存在すると不働態化し、Fig. 4-7 に示すように負の光電流が生じる。Mo の硫化物が生成したことに起因すると考えられるが、MoS_2 の半導体としてのバンドギャップとバンド間遷移過程について、単層では 1.8 eV で直接遷移, バルクでは 1.2 eV で間接遷移との報告がある [20, 21]。そこで, Fig. 4-7 に示した光電流を間接遷移および直接遷移を仮定した光応答スペクトルに変換し、それぞれ Fig. 4-12 (a), (b) に示した。Fig. 4-12 (b)の直接遷移では特に低エネルギー(高波長) 側のプロットにおいてバンドギャップを判断できるような直線が見られないので、間接遷移と判断した。Fig. 4-12(a)から明らかなように、Mo の硫化物生成による不働態皮膜は典型的な p 型半導体挙動を示した。バンドギャップは低エネルギーでの光電流が微弱なため判断は困難だが、約 2.0 eV ないしはそれ以下である。また高エネルギー側では、約 3.4 eV ないしはそれ以下と考えられる p 型半導体成分が認められ、直接遷移(Fig.4-12(b)) の場合でも約 3.7 eV 程度であることから Mo 酸化物(MoO_3)が生成したものと考えられる。なお、MoO_3 は直接遷移で約 3.2-3.72 eV の範囲で酸化皮膜の厚みが増えるにつれてバンドギャップが増えることが報告されている [22]。

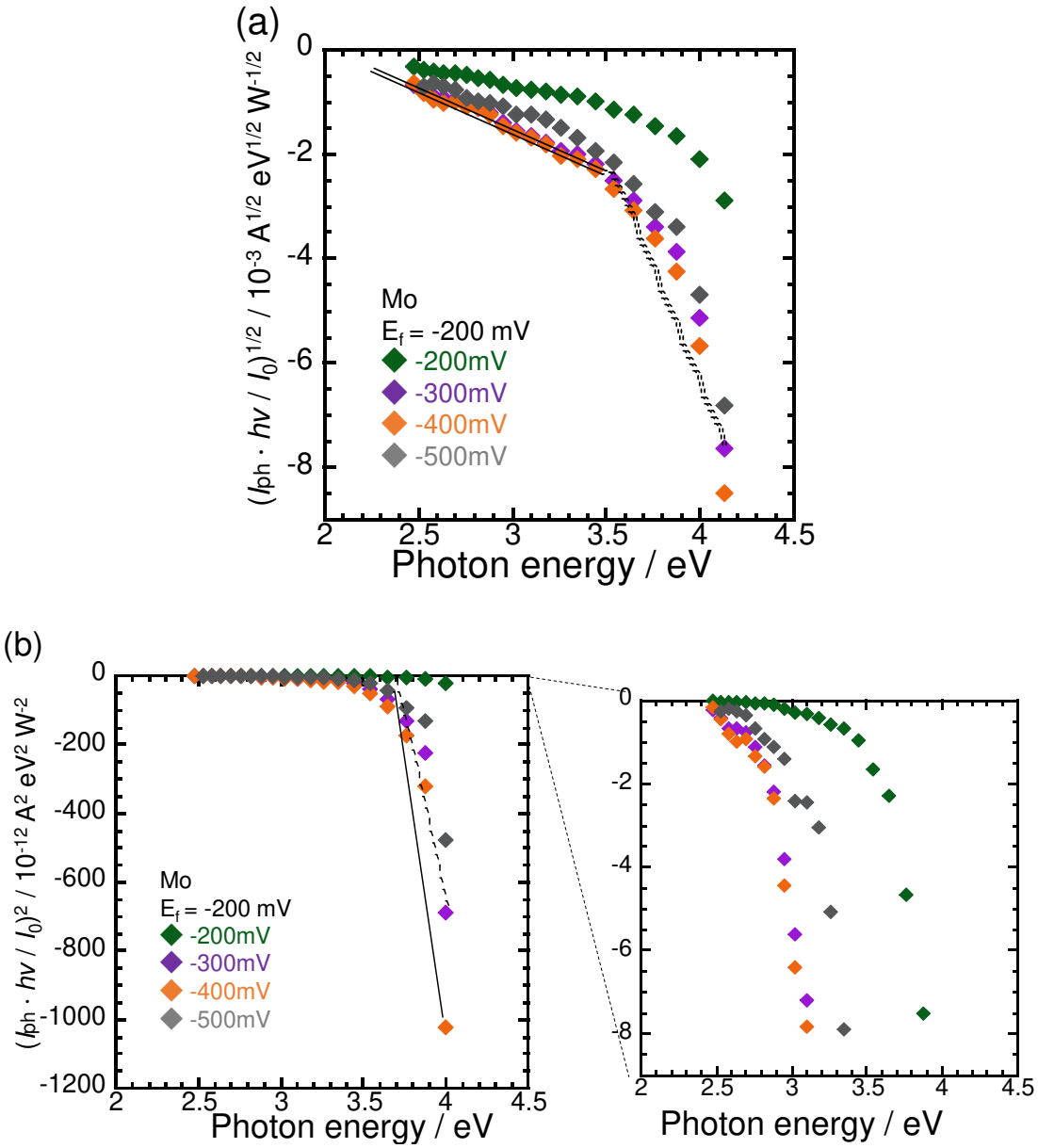


Fig. 4-12 酢酸緩衝液, HS^-含有環境における純 Mo の光電気化学応答スペクトル
(a) 間接遷移の場合, (b)直接遷移の場合

HS^-非含有環境での光応答スペクトルの傾きと測定電位との関係を Fig. 4-13 に示す。スペクトルの傾きは、各成分の光応答の強度を示す。ここでは、バンドギャップエネルギー約 2.5 eV および約 3.5 eV のそれぞれ成分に帰属される範囲を一義的に 3.5eV を境界として分け、プロットの直線近似から傾きを算出した。

Fe-13Cr 鋼および Fe-13Cr-Mo 鋼ともに、光応答スペクトルの傾きは内層・外層とも負の値で、さらに測定電位が低下するにしたがって絶対値が増加していることから、両層とも p 型半導体的性質を有すことが分かる。すなわち、Mo の添加は不働態皮膜の伝導形式を変化させないと考えられる。また、スペクトルの傾きの大きさは外層では Fe-13Cr 鋼と Fe-13Cr-Mo 鋼の間にほとんど違いはみられないが、内層では Fe-13Cr-Mo 鋼の方が絶対値が小さい。したがって、Mo 添加が光応答特性に及ぼす影響としては、外層への影響は小さいが内層に強く影響したいえる。4.4.1 節で述べたように Mo は HS^-非含有環境で不働態皮膜の保護性を強化している。Fe-Cr-Mo 合金の不働態皮膜中で Mo は不働態域の低電位域でのみ存在すると言われている[23]が、いずれにせよ極微量である。一方、Fujimoto[24]らは Mo の合金化は酸性水溶液中で Fe-Cr 合金の不働態皮膜の活性態電位域での還元溶解を著しく抑制すると報告しており、不働態皮膜の内層酸化物中に Mo が微量取り込まれていると考察している。以上より、HS^-非含有環境において、Mo 添加による Fe-13Cr 鋼の不働態皮膜の変化は主に内層で生じたと考えられる。

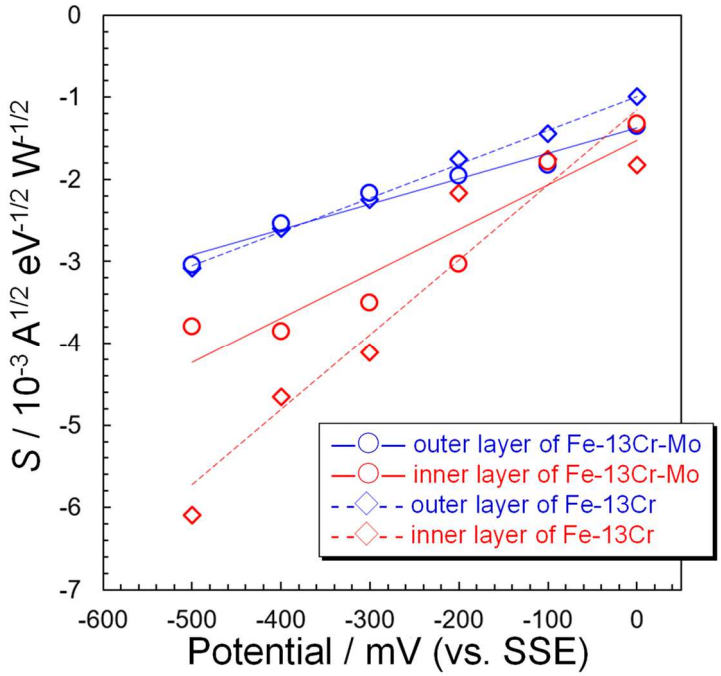
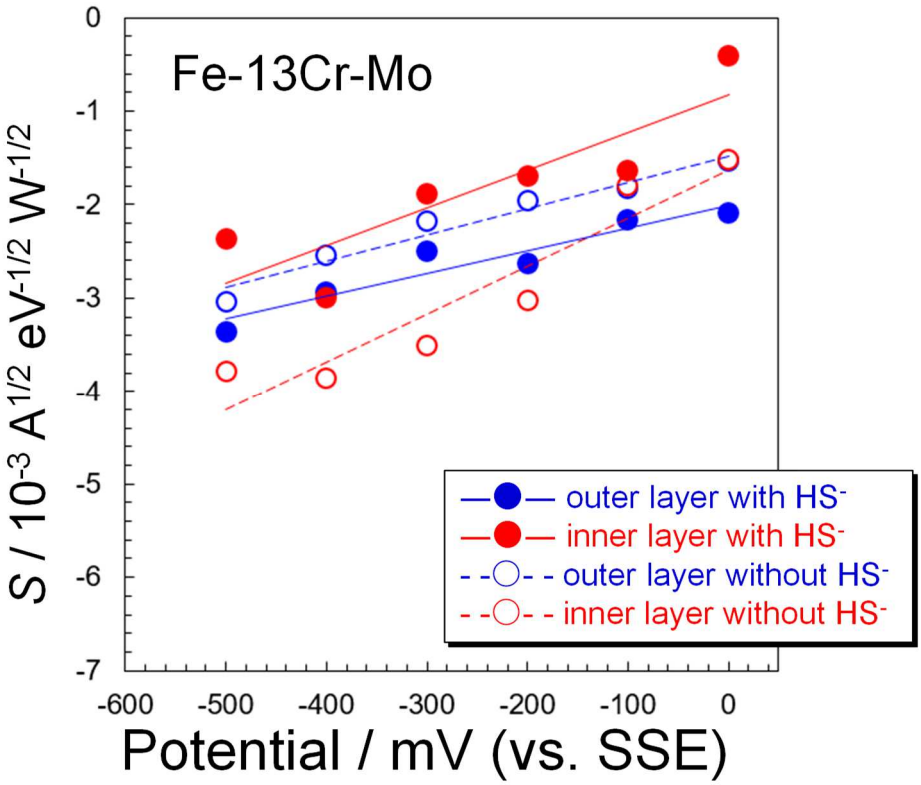


Fig. 4-13 HS^-非含有環境で得られた光電気化学スペクトルの傾きの変化

次に、HS^-非含有および含有環境で、Fe-13Cr-Mo 鋼および純 Cr に対して得られた光応答スペクトルの傾きと測定電位との関係を Fig. 4-14 に示す。環境への HS^-添加によるスペクトルの傾きの変化は、外層についてはわずかであるが、内層については Fe-13Cr-Mo, 純 Cr 共に HS^-を含有する系では、負の値の絶対値が小さい。つまり、いずれの種も HS^-がある場合に内層の欠陥準位が増大したことが伺える。さらに、純 Cr (Fig. 4-14(b))では HS^-の影響は外層ではみられなかったが、内層のスペクトルの傾きは大きく変化している。つまり純 Cr であっても HS^-の影響を受けて内層皮膜の欠陥密度が上昇したと言える。

ところで、先述のように HS^-がある環境では、不働態皮膜最表面での Mo 硫化物層の形成が考えられる。Fig. 4-12 に示したように Mo 硫化物は p 型半導体であり、バンドギャップの値は Fe-Cr 合金不働態皮膜の外層水酸化物のそれよりは小さいが、Fig. 4-11(b)に示す Fe-13Cr-Mo 合金の光応答スペクトルでは Mo 硫化物に由来する応答は見られない。Mo 硫化物の光電流の向きは Fe-Cr 合金不働態皮膜の酸化物，水酸化物と同じく負であるが、電流は小さく、Fe-13Cr-Mo 合金の不働態皮膜の光応答に重畳して区別できないと考えられる。Lee ら [25] は HS^-を含む水溶液中でステンレス鋼の不働態皮膜最表面に金属硫化物層が形成され、さらに皮膜の荷電平衡を維持するために皮膜中の金属カチオンと酸素空孔の濃度が上昇すると報告している。本研究で検討する Fe-13Cr-Mo 合金でも、金属カチオンが金属/皮膜界面で生成されることにより、内層の皮膜構造が変化したと推測している。

(a)



(b)

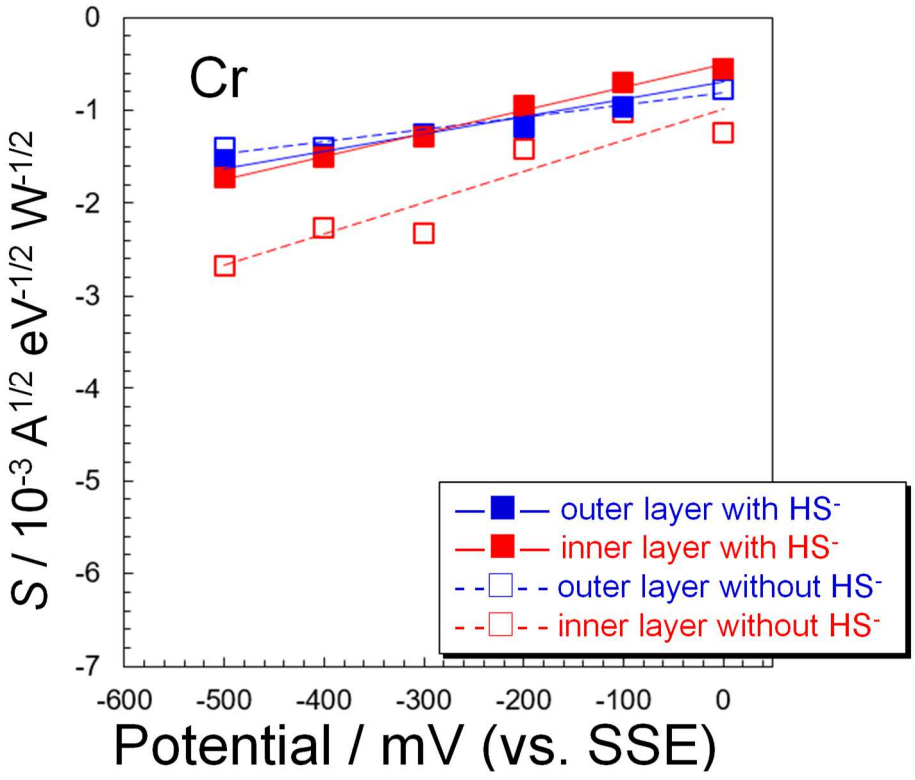


Fig. 4-14 (a) Fe-13Cr-Mo 鋼, (b) 純 Cr の光電気化学スペクトルの傾きの変化

また、HS^-非含有環境で純 Mo は不働態域を示さないが、HS^-含有環境では 0 mV よりも低い電位域で不働態化を示している (Fig. 4-4 (c))。すなわち、この電位域で Mo は硫化物を生成して不働態的な挙動を示す。H_2SとCO_2が共存する脱気環境での Fe-13Cr-Mo 鋼の腐食電位は-0.6 ~ -0.2V (vs. SCE) 付近であり[26]、この電位域で Mo は硫化物を生成して不働態化する。したがって、HS^-含有環境で Fe-13Cr-Mo 鋼に生成する不働態皮膜の最外層として Fe と Mo の硫化物層が存在することによっても内層酸化物の安定性が高まると推察している。ここで Fe-13Cr-Mo (Fig. 4-14(a))の外層については HS^-がある方が、負の絶対値が大きい。外層は先述の通り、主に Cr の水酸化物層および硫化物層の応答性を反映しているものであり、(Fe, Mo)-S の生成によって外層の欠陥密度が低下したことによるものと考えられる。

これらは Ueda ら[11]が示した Mo 硫化物による内層 Cr 酸化物の保護機能を支持する結果である。

4.5 結言

マルテンサイト系ステンレス鋼の Mo 添加による高耐食化メカニズムを追求すべく、HS^-を含む酢酸緩衝溶液中で Fe-13Cr 鋼に形成する不働態皮膜を電気化学的手法により解析し、Mo および HS^-が不働態皮膜に及ぼす影響について検討し、以下の知見を得た。

1) Fe-13Cr 鋼に Mo を添加すると、HS^-非含有環境で測定した動電位分極曲線において活性溶解電流および不働態保持電流を低下させることが分かった。HS^-環境でも同様に、活性溶解電流および不働態保持電流を低下させ、特に活性溶解電流の抑制が顕著であった。

2) 光電気化学応答試験において、バンドギャップエネルギーに対する溶液への HS^-添加と Fe-13Cr 鋼への Mo 添加の影響は小さかった。

3) HS^-の有無によらず酢酸緩衝溶液中にて Fe-13Cr 鋼および Fe-13Cr-Mo 鋼に生成する不働態皮膜は内層・外層ともに p 型半導体的性質を示した。また Fe-13Cr 鋼への Mo 添加は不働態皮膜の内層に、酢酸緩衝溶液への HS^-添加は内層・外層両層に影響することが分かった。

4) 不働態皮膜としての Mo 硫化物の半導体挙動を光電気化学応答によって初めて明らかにした。HS^-を含む酸性溶液中で生成した Mo 硫化物は間接遷移の約 2eV のバンドギャップを有する p 型半導体であった。

参考文献

1) M. Ueda: Corrosion, 62, 10 (2006) 856-867
2) T. Hara and H. Asahi: Corrosion, 56, 5 (2000) 533-542
3) K. Sugimoto and Y. Sawada: Corrosion 32, (1976) 347-352
4) H. Yashiro, A. Oyama and K. Tanno: Corrosion 53 (1997) 290-297
5) H. Ogawa, H. Omata and I. Itoh, H. Okada: Corrosion 34 (1978) 52-59
6) C.R. Clayton and Y.C. Lu: J. Electrochem. Soc. 133 (1986) 2465-2473
7) Y.C. Lu and C.R. Clayton, A.R. Brooks: Corros. Sci. 29 (1989) 863-880
8) N. Boucherit, A. Hugot-LeGoff and S. Joiret: Corrosion 48 (1992) 569-578
9) H. Miyuki, J. Murayama, T. Kudo and T. Moroishi: CORROSION84, paper no. 209 (1984)
10) K. Denpo and H. Ogawa: Corrosion 53 (1997) 718-723
11) M. Ueda and T. Kudo: CORROSION94, paper no. 69 (1994)
12) H. Asahi, T. Hara, A. Kawakami and A. Takahashi: CORROSION95, paper no. 79 (1995)
13) S. Hashizume, Y. Inohara and K. Masamura: CORROSION2000, paper no. 130 (2000)
14) H. Takabe, K. Kondo, H. Amaya, T. Ohe, Y. Otome, S. Nakatsuka and M. Ueda: CORROSION2012, paper no. 1277 (2012)
15) K. Kanki, K. Nishihara, M. Sagara and H. Amaya: Corrosion, 70, 79 (2023) 570-575
16) N. Takeno: Geological Survey of Japan, AIST no. 419, (2005)
17) R. H. Jung, H. Tsuchiya and S. Fujimoto: ISIJ International, 52, 7 (2012) 1356
18) Z. Wang, E. M. Paschalidou, A. Seyeux, S. Zanna, V. Maurice and P. Marcus: Frontiers in Materials, 6 (2019) 232
19) S. Fujimoto and H. Tsuchiya: Corros. Sci., 49(2007) 195-202
20) Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J.N. Coleman, M.S. Strano: Nat. Nanotechnol. 7 (2012) 699–712
21) K.F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan and T.F. Heinz: Phys. Rev. Lett. 105 (2010) 136805
22) M. Dhanasankar, K.K. Purushothaman and G. Muralidharan: Solid State Sciences, 12 (2010) 246-251

23) H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami and K. Hashimoto:Corros. Sci., 33, 2 (1992) 225-236
24) S. Fujimoto, H. Tsuchiya, T. Shibata and K. Asami: Proc. The Electrochem. Soc., (2003) 277
25) J. S. Lee, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, Y. Hasegawa and K. Fushimi: Electrochim. Acta, 220 (2016) 304
26) K. Kanki, M. Sagara and T. Hara: Zairyo-to-Kankyo, 71 (2022) 158-164

第5章 Mo 添加鋼の皮膜構造

5.1 背景と目的

第 3 章では、電気化学インピーダンス法(EIS)および XPS を用いて、不働態皮膜の電気化学的解析および構造解析を行った。第 4 章では、光電気化学測定法(PEC)を用いて、皮膜の半導体的性質を評価した。

本章では、それぞれの章での結果を統合して考察することで、HS^-含有環境における Mo 添加による皮膜構造の最適化について推定する。

5.2 測定環境および測定手法の違い

第 3 章で述べた通り、H_2S-CO_2環境下での定電位分極後に EIS 測定を実施したところ、Mo 添加により、皮膜の抵抗値は Base 鋼の 8.37 kΩ から 2.5Mo 鋼では 14.8 kΩ へと増加し、静電容量も同様に増加した。Mott-Schottky 解析の結果、皮膜中には少なくとも p 型と n 型二つの異なる半導体的性質を有する層が存在することが明らかとなった。さらに、フラットバンド電位 (E_{FB}) から p 型の層は酸化物, n 型の層は硫化物であるとし、さらに結果は XPS による深さ方向分析によって、内層が p 型の Fe-Cr 酸化物と外層が n 型の硫化物皮膜であると推察した。

第 4 章では、ガス通気ではなく試験セル内で Na_2S の化学反応を用いて生成させたHS^-イオン環境下にて、光電流応答測定を実施した。波長 250～450 nm の単色光を照射し、電位に対する光電流の応答を測定した。得られた光応答スペクトルから、外層が約 2.5 eV、内層が約 3.5 eV のバンドギャップを有するいずれも p 型半導体としての応答を確認した。また、HS^-含有環境下で純 Mo に生成した Mo 硫化物は、約 2.0 eV のバンドギャップを有する p 型半導体であった。

以上のことから、内層に生成した Cr 酸化物層が p 型半導体的性質を有する点では各分析結果が一致していたが、それ以外では相違がみられた。このように電気化学インピーダンス法と光電流測定で異なる結果が得られることは、先行研究でも報告されている [1]。そこで両測定手法の違いについて、以下に考察する。

Mott-Schottky plot では、電極に一定の振幅を付与した交流信号を印加し、周波数応答から皮膜中の容量成分に関する情報を取得した [2]。Mott-Schottky plot にて得られる皮膜および界面容量は、与える周波数に応じて応答を示す領域が大きく変化す

ることが知られている[3]。一般に半導体-電解質界面は、純粋な容量成分ではないので、Fig. 3-4 に示したように、CPE (Constant Phase Element) を等価回路として電気二重層容量を決定する[4]。しかし、電気二重層容量は皮膜表面の粗さや反応速度分布，電流分布，液組成の不均一性などに影響を受けると言われている[5-9]。Brug ら[10]は、適切な周波数帯を選定することを推奨している[3]。Brug らのモデルを用いて推定した、腐食系での容量は、実験結果と整合があることで知られている。著者も Brug の提唱に基づき、Fig. 3-4 に示した Bode 線図で最も位相差が大きい 1 Hz での結果を採用した。この 1 Hz という周波数でのインピーダンスからは、高周波数側で得られる溶液抵抗(R_{film})と低周波数側で得られる界面の電荷移動(R_{ct})や物質拡散の Warburg インピーダンスとの間の領域、すなわち、ある程度皮膜の内層側あるいは皮膜全体の情報が得られる。

一方で、光電気化学測定では、光照射によって励起された価電子帯の電子によって生じた光電流の応答から、各層のバンドギャップおよび伝導形式を評価できる。電気化学インピーダンス法のように等価回路を仮定する必要がなく、各層の応答を分離できる。光照射により励起された電子と正孔は、皮膜中の空間電荷層に生じた電位勾配によって分離・移動し、界面で消費されることで光電流が発生する。Cr 酸化物や Cr 水酸化物についての過去の報告例[1]と同様に、本研究では、光励起エネルギーが約 2.5 ~ 3.5 eV の長波長領域では外層側の空間電荷層からの応答が得られた。一方、光励起エネルギー約 3.5 eV 以上の短波長領域では、内層および外層の両方からの応答が含まれるものと考えている(Fig. 4-10, Fig. 4-11)。さらに、純 Mo における光応答スペクトルでも、Fig. 4-13 に示したように、低エネルギー範囲には外層の Mo-S 由来と考えられる間接遷移の成分が、高エネルギー領域には、内層側の MoO_3 に起因する応答が確認された。

以上のことから、電気化学インピーダンス法と光電気化学応答は互いに補完的であると考えられ、皮膜の電子構造と電気化学挙動を統合的に理解するためには両者を併用して解釈することが望ましいと考えられる。

5.3 推定される皮膜構造

前節で述べたように、電気化学インピーダンス測定（EIS）と光電気化学測定（PEC）では異なる結果が得られた。これは、両測定における皮膜生成条件の違いに起因すると考えられる。具体的には、EIS では HS^- を含有する環境下において、1 時間の定電位分極により形成された皮膜を対象として評価を行っているのに対し、PEC 測定では、より低い定電位条件下で 16 時間にわたる分極を行っており、皮膜の生成過程が異なる。したがって、EIS で評価した皮膜は形成初期段階にあるのに対し、PEC で評価した皮膜はある程度皮膜成長を終えた後期に相当すると考えられる。すなわち、両者の応答の差異は、皮膜の生成段階の違いに起因すると考え、両測定によって得られた情報を Table 5-1 のように整理した。電気化学インピーダンス測定によって得られた情報から、皮膜は生成初期段階にあり、内層の Cr 酸化物層は p 型、外層の硫化物層は n 型であると判断した。さらに Fig. 3-6 では、最も高い電位側に p 型成分の応答が見えていることから、3 層の空間電荷層が存在したと考えている。

一方、Fig. 3-8(a)に示した XPS スペクトルの Cr_{2p} 軌道において高エネルギー側にブロードなピークが確認されたことから、Cr 水酸化物層の存在も確認できるので、初期段階では Cr 酸化物, Cr 水酸化物, 硫化物の 3 層構造を形成していると考えられる。

一方、光電気化学測定では後期に相当する皮膜を評価していると考えている。純 Cr の応答は Fe-13Cr 鋼の応答に比べて半分以下の光電流でバンドギャップが大きく安定していると考えられた。また、Fe-13Cr 鋼は HS^- 含有環境下で低エネルギー側のスペクトルの傾き (Fig. 4-14) が HS^- 非含有環境の場合よりも小さかったことから、切片も同様に低エネルギー側へシフトしていることが確認できるので、すなわち、バンドギャップは小さくなっていると解釈できる。

これは、Cr 水酸化物層が脱水し、皮膜が Cr 酸化物と金属硫化物からなる 2 層皮膜へと移行したと考えている。この考察は、Fig. 3-9 に示された皮膜中の Cr 濃度の時間変化とも対応する。

Table 5-1 3 章および 4 章の結果から整理した HS^- 含有環境にて Mo 添加鋼に生成する皮膜の半導体特性

(EIS: 皮膜生成: -0.2 V_{SCE}, 1Hr, PEC: 皮膜形成: 0.0 V_{SSE}, 16Hr)

Method	Parameter	Inner	Mid	Outer
EIS	Composition	Fe, Cr-O	Cr-OH	Fe, Mo-S
	Conduction type	p type	(p-type)	n type
	Flat band Potential (E_{FB})	-0.16 V_{SCE}	(c.a. -0.1 V_{SCE})	-0.50 V_{SCE}
	Defect density (p: acceptor, n : donor)	5.80 x 10^{22} / cm^3	-	3.75 x 10^{21} / cm^3
PEC	Conduction type	p type	p type	p type
	Band gap (Eg)	3.5 eV	2.5 eV	~ 2.0 eV

以上の考察に基づき、皮膜構造モデルを Fig. 5-1 に示す。電気化学インピーダンスの測定結果から、初期は 3 層構造であると考えている。すなわち水酸化物層は、内層の p 型半導体層と外層の n 型半導体層の間に挟まれる形で存在する。

水酸化物層は、容易に脱水反応を起こす性質を持ち、時間の経過とともにカチオン種とアニオン種に分離される。カチオン種(プロトンおよび金属イオン) は n 型半導体層を通過し外側へ、アニオン種 (酸素イオン) は p 型半導体層を拡散して内側へ輸送される。特に Fe-13Cr-Mo 鋼においては、最外層にバンドギャップが約 2.0 eV 以下と小さい Mo-S の層が形成されたことで外側からのアニオン種の侵入を防ぎ、Fig. 3-7 および Fig. 3-9 に示した皮膜の物理解析(XPS)で見られた Cr 濃化が促進されたと考えられる。

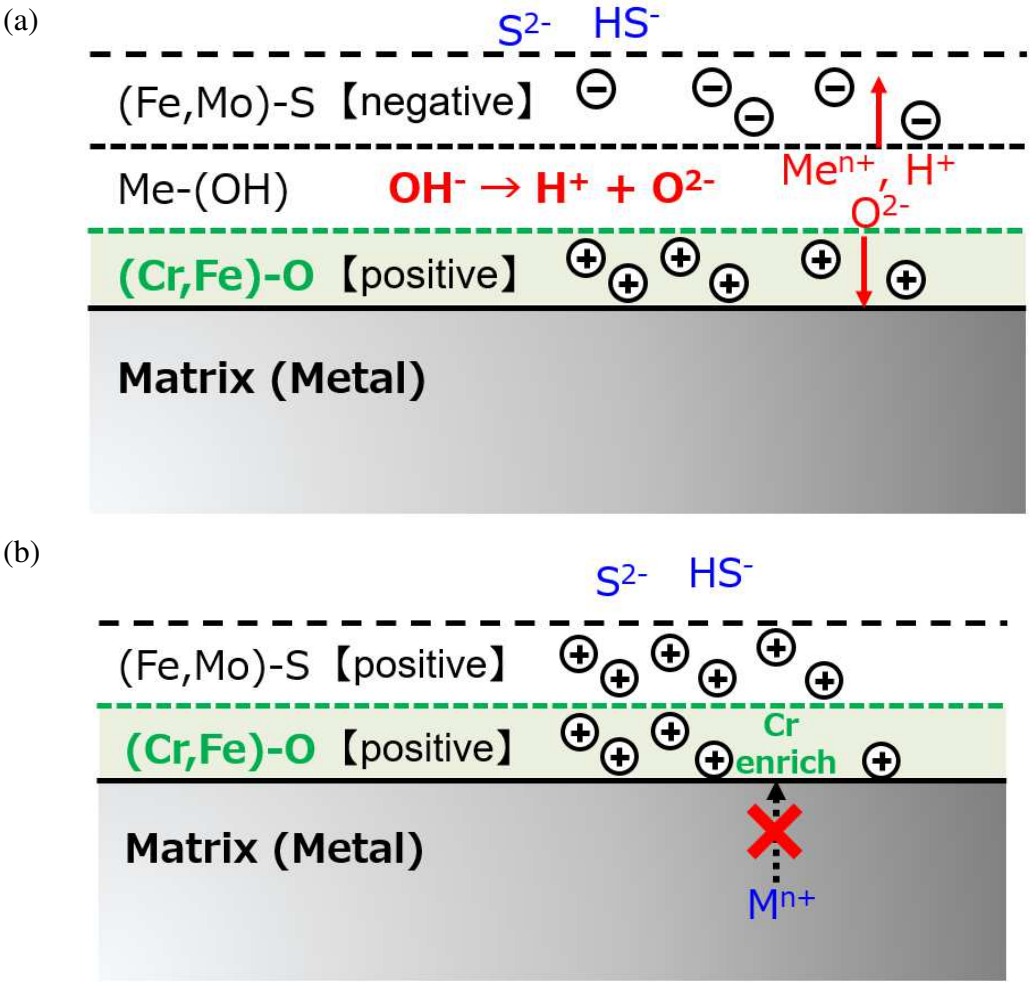


Fig. 5-1 皮膜構成のモデル(a) 皮膜形成初期および (b) 後期

これまでの考察では、後期に生成される二層皮膜では、外層硫化物の組成が時間とともに Fe-S 主体の皮膜から Mo 含有硫化物へと遷移し、Mo は外層で Mo (VI) として濃化し、内層との界面近傍で Mo (IV) として分散して Cr-O や Fe-O 中の 2 価および 3 価の金属カチオンの混在による電荷不足部を補うと推察される。Maurice らは、Cl^-, S_2^-, HS^-などの陰イオンの侵入経路および酸素空孔の生成が抑制されるとともに、Cr の選択的溶解および皮膜内での再濃化が促進されることで、内層 Cr 酸化物の成長・緻密化が早期に進行すると解釈している[11]。実際に H_2S 環境下で生成される腐食生成物は FeS_{1-x} 鉄硫化物(マッキナワイト) を基本とするが、Mo や Cr が含有されることで保護性や水素侵入に影響を与えることが報告されており[12]、本研究で観察された Mo 添加鋼における早期の Cr 濃化も同様の現象と考えている。

また、以上の結果および考察を整理すると、電気化学インピーダンス法(EIS)と光電気化学測定(PEC)で半導体の異なる伝導形式が得られた要因として、以下の点が挙げられる。

1. 初期に形成する硫化物層、FeS_2 や FeS_{1-x} は n 型半導体として振る舞うが、反応の進行に伴い、伝導型が p 型へと変化した。
2. Mott–Schottky 解析では、CPE を含む等価回路の選定や周波数分散の影響により、E_{FB} やキャリア密度の推定値が変動する可能性がある。

これらの要因により、EIS と PEC で異なる伝導形式が得られた理由を説明できる[3, 12~14]。

内層 Cr 酸化物については、Cr_2O_3 が金属空孔によって正孔(ホール)を生成している p 型の酸化物であるため、本研究における電気化学インピーダンス測定および光電気化学測定の結果と一致していると考えられる[15]。また、HS^-含有環境下で観測された純 Mo 上に生成した Mo 硫化物のバンドギャップはバルク MoS_2 の文献値である~2.0 eV と一致した。

初期段階で形成される三層構造 (p 型 Cr 酸化物 / Cr 水酸化物 / 硫化物) は、$Cr(OH)_3$ の脱水・構造緻密化および外層への硫黄種の取り込みによって、二層構造 (p 型 Cr 酸化物 / Mo 含有硫化物) へと移行すると考察した。CO_2 や H_2S 存在下で外層の脱水・硫化が進行する報告例があり[13]、本研究で Fig. 3-9 に示した、XPS 測定における皮膜中に含有される Cr 濃度の時間依存挙動とも整合している。

以上より、Fig. 5-1(b)に示す後期の皮膜構成では、内層は p 型 Cr_2O_3、外層は MoS_x の含有量増加により p 型応答を示したと考えられる[14]。

以上を総括して、Mo の添加は、皮膜形成初期において n 型硫化物層を形成し、外層の腐食促進因子であるアニオン種の侵入を抑制することで、酸化物層中の Cr の濃化を促進する。後期では、Mo-S の濃化により外層が p 型半導体として振る舞い、電気化学的に安定な皮膜の早期確立に寄与する重要な設計因子として機能すると考えられる。

参考文献

1) H. Tsuchiya, S. Fujimoto, O. Chihara and T. Shibata: Electrochim. Acta, 47 (2002) 4357-4366
2) 例えば、Masayuki Itagaki: Electrochemistry, 78, 9 (2010) 783-785
3) SP. Harrington and TM. Devine: J. Electrochem. Soc., 155, 8 (2008) C381-C386
4) D. D. Macdonald: J. Electrochem. Soc., 139, 12 (1992) 3434-3449
5) S. T. Amaral and I. L. Muller: Corrosion 55 (1999) 17-23
6) J.B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pebere and B. Tribollet: Electrochim. Acta 51 (2006) 1473-1479
7) L. Nyikos and T. Pajkossy: Electrochim. Acta 30(1985) 1533-1540
8) A. Lasia: J. Electroanal. Chem. 397(1995) 27-33
9) Z. Kerner and T. Pajkossy: J. Electroanal. Chem. 448 (1998) 139-142
10) GJ. Brug, ALG. Van Den Eeden, M Sluyters-Rehbach and JH. Sluyters: J. Electroanal Chem, 176 (1984) 275-295
11) V. Maurice, and P. Marcus: Materials Degradation, 8, 3 (2024)
12) E. Wallaert, T. Depover, I. De Graeve, and K. Verbeken: Metals, 8, 1 (2018) 62
13) Z. Wang, L. Zhang, X. Tang, Z. Cui, J. Xue and M. Lu: International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 24, 8 (2017) 943–953
14) A.J. Bard, A.B. Bocarsly, F.F. Fan, E.G. Walton and M.S. Wrighton: Journal of the American Chemical Society, 102, 11 (1980) 3671–3677.
15) C. Guillén and J. Herrero: Electronic Materials, 2, 2 (2021) 49–59
16) J.K. Ellis, M.J. Lucero and G.E. Scuseria: Applied Physics Letters, 99, 26 (2011) 261908
17) Q. Li, M. Zheng, M. Zhong, L. Ma, F. Wang and W. Shen: Scientific Reports, 6 (2016) 29738

第6章 総括・結論

本研究では論文では、油・ガス井で高強度と耐食性を両立する汎用 13%Cr マルテンサイト系ステンレス鋼への Mo 添加の効果による HS^-環境下での耐食性発現メカニズムに関して、電気化学的・半導体的観点から体系的に調査した。

第 2 章では、13%Cr マルテンサイト系ステンレス鋼の脱不働態化 pH (pH_d) に対して、塩化物イオン濃度、酢酸イオン濃度、Mo 添加の影響を詳細に調査した。高濃度塩化物イオン環境では、皮膜の局部破壊が生じやすく、電位の貴化量が小さくなるため pH_d の判定が困難であった。一方、低塩化物イオン濃度では活性態から不働態への遷移が電位の変化に明瞭に現れ、pH_d の評価に適することを示した。また、酢酸イオン濃度の増加は Cr-O 不働態皮膜の形成を阻害し、結果として pH_d を上昇させることがわかった。さらに、Mo の添加は特に高濃度酢酸イオン環境下で pH_d を顕著に低下させ、Cr-O 皮膜の形成促進および外層硫化物の強化を通じて耐食性を向上させることを示した。

第 3 章では、H_2S-CO_2 環境における Mo 添加材の不働態皮膜の電気化学的特性を評価した。分極測定の結果、Mo 添加は活性溶解電流密度を大幅に低下させ、2.5%Mo 添加材ではその値は約 1/9 にまで減少した。EIS 測定では、Mo 添加によって、皮膜抵抗値および静電容量が増加し、より緻密で安定な皮膜が形成されることを示した。さらに Mott-Schottky 解析により、Mo 添加が硫化物および Cr 酸化物皮膜の欠陥密度を半分以下に低減することを明らかにした。XPS 深さ方向分析では、不働態皮膜が外層 Mo 硫化物と内層 Cr 酸化物からなる二層構造であることが明らかにし、Mo 添加により Cr 含有量が増加するとともに Fe 含有量が減少することで高耐食な皮膜が形成されることを示した。

第 4 章では、H_2S ガスを用いず化学反応により生成した HS^-環境が、H_2S ガス環境下と同等の評価ができることを確認した。その上で、光電気化学測定を実施し、HS^-含有・非含有環境下での不働態皮膜の半導体的性質を推定した。Mo 添加は、HS^-非含有環境で活性溶解電流および不働態保持電流を低下させ、HS^-含有環境でも同様の効果を示した。光電気化学応答試験では、HS^-および Mo 添加がバンドギャップに及ぼす影響は小さく、いずれの環境でも内層・外層ともに p 型半導体的性質を示すこと

を明らかにした。さらに、純 Mo に形成される硫化物が約 2.0 eV のバンドギャップを有する p 型半導体であり、これが Fe-Cr 合金不働態皮膜の外層に形成されることで内層 Cr 酸化物皮膜の安定化に寄与することを初めて明らかにした。

第 5 章では、第 3 章・第 4 章の結果を総合的に検討し、Mo 添加による H_2S 環境での耐食性向上に資す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 によって、不働態皮膜は初期段階では Cr 酸化物 / Cr 水酸化物 / 硫化物の三層構造を示し、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。また、硫化物皮膜の伝導形式の変化は、Mo 添加によって皮膜中の Cr 濃度が早期に上昇し、欠陥密度を低減するとともに、外層 Mo 硫化物が内層 Cr 酸化物の安定化に寄与することと密接に関連することを結論付けた。

以上、本研究では、13%Cr マルテンサイト系ステンレス鋼の HS^- 環境下での耐食性発現メカニズムに関して、電気化学的・半導体的観点から体系的に解明した。特に Mo 添加による耐食性向上は皮膜構造の最適化と電子的安定性の向上によるものであることを明らかにし、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寄与する知見を示した。さらに、本研究で提案した理想的な皮膜構造モデルは、新エネルギー分野や CCS 分野における材料開発にも応用可能であり、産業界および学術界の双方に有用な知見を提供することが期待される。

公表論文・学術発表

<本論文の構成論文・学会発表>

<査読付き論文>

1) 神吉 恭平, 相良 雅之, 原 卓也: マルテンサイト系ステンレス鋼の脱不働態化 pH に及ぼす塩化物イオンおよび酢酸イオンの影響, Zairyo-to-Kankyo, 71, 5 (2022) 158-164 (2 章に関連)

2) K. Kanki, K. Nishihara, M. Sagara and H. Amaya: Effect of Mo Addition on Passive Film of Martensitic Stainless Steels by Semiconductor Analysis in H_2S-CO_2 Environment, Corrosion, 79, 5 (2023) 570-575 (3 章に関連)

3) 神吉 恭平, 田中 陸平, 土谷 博昭, 藤本 慎司: マルテンサイト系ステンレス鋼における Mo 添加による不働態皮膜改質の光電気化学的解析, Zairyo-to-Kankyo (in press). (4 章に関連)

<国内および国際会議>

1) 神吉 恭平, 相良 雅之, 正木 康浩, 天谷 尚, 原 卓也: 硫化水素環境におけるマルテンサイト系ステンレス鋼の脱不働態化 pH, 材料と環境 2018, 東京 (2018)

2) 神吉 恭平, 相良 雅之, 正木 康浩, 天谷 尚, 原 卓也: 硫化水素環境における Mo 含有マルテンサイト系ステンレス鋼の皮膜特性, 第 65 回材料と環境討論会, 富山, 2018 年 9 月

3) 神吉 恭平, 相良 雅之, 高部 秀樹, 正木 康浩, 天谷 尚, 原 卓也: 硫化水素環境におけるマルテンサイト系ステンレス鋼の腐食皮膜に及ぼす耐食強化元素添加の効果, 第 66 回材料と環境討論会, 札幌, 2019 年 9 月

4) K. Kanki, M. Sagara, H. Takabe, K. Nishihara and H. Amaya: Alloying Effect of Mo in Martensitic Stainless Steel on Passive Film in H_2S-CO_2 Environment,

AMPP2022, C2022-17538, San Antonio, TX, March 2022

5) 田中 陸平, 神吉 恭平, 土谷 博昭, 藤本 慎司: HS^-を含む酢酸緩衝溶液中で Fe-13Cr 合金に形成する不働態皮膜の電気化学特性, 日本金属学会 2022 年秋期講演 (第 171 回)大会, 福岡, 2022 年 9 月

6) 岩崎 大洋, 神吉 恭平, 土谷 博昭, 藤本 慎司: 硫化水素環境にて SUS316L, SUS329J1 および C276 に生成する不働態皮膜の電気化学特性, 日本金属学会 秋期講演 (第 175 回)大会, 大阪, 2024 年 9 月

7) 西原 克浩, 神吉 恭平, 三村 功次郎, 保井 晃: 硬 X 線放射光を用いた光電子分光による金属上皮膜の深さ方向構造解析, 第 19 回 SPring-8 産業利用報告会 (2020)

8) 西原 克浩, 畑中 翔輝, 吉住 歩樹, 神吉 恭平, 大河内 拓雄: 光電子顕微鏡による Ni-Cr-Fe 合金上酸化皮膜の表面分析, SPring-8 産業利用報告会 (2021)

<本論文外での博士課程在学期間中(2022.10~2025.09)の論文・著作物>

1) K. Kanki, D. Matsuo, Y. Arai and H. Amaya: Corrosion Resistance of Duplex Stainless Steels for CCS Application under the Liquid Phase in Equilibrium with Supercritical CO_2 Containing Slight Amount of O_2: AMPP2024, Paper No. C2024-20598, New Orleans, LA, USA, March 2024

2) K. Kanki, M. Seo and H. Amaya: CORROSION RESISTANCE OF CRA MATERIALS FOR CCS APPLICATION WITH SUPERCRITICAL CO_2 CONTAINING SLIGHT AMOUNT OF O_2 and SO_2, AMPP Italy 2024, Paper No. 32, Genoa, Italy, June 2024

3) 神吉 恭平, 天谷 尚: CCS における二酸化炭素の圧入貯留に適した耐食性合金, 配管技術, 8 月号 (2024) 63-69

4) K. Kanki, Y. Arai, H Amaya, Y. Tomio, H. Kamitani, D. Matsuo, K. Kondo and M. Sagara: Nippon Steel's Corrosion Resistant Alloy for CCS Application, NIPPON STEEL TECHNICAL REPORT, 132, Feb. 2025

5) K. Nishihara, S. Hatanaka, H. Horigome and K. Kanki: Characterization of Corrosion Film on 12Cr-6Ni-Fe and 12Cr-6Ni-2.5Mo-Fe Alloy Steel Using X-ray Photoelectron Spectroscopy, NIPPON STEEL TECHNICAL REPORT, 132, Feb. 2025

6) K. Kanki, H. Kamitani and H. Amaya: Corrosion Resistance of CRA for CCS Applications under O_2, SO_2 and Practical Mixed Gas Conditions at Different Chloride Levels, AMPP2025, Paper No. C2025-00004, Nashville, TN, April 2025

7) X. Wang, Y-S. Choi, P. Adapala, H. Amaya and K. Kanki: Effect of SO_2, NO_2, O_2, and Chloride on Duplex and Super Duplex Stainless Steels in CCUS Environments, AMPP2025, Paper No. C2025-00068, Nashville, TN, April 2025

8) C. Leballeur, N. Larché, S. Axelsen, L. Scoppio, K. Kanki, J. Pellé, M. Haukali, H. Amaya and P. I. Nice: Recent Experience from Field Application and Laboratory Testing on The Corrosion Risk of Stainless Steel UNS S82551 in Water Alternating Gas Service, AMPP2025, Paper No. C2025-00319, Nashville, TN, April 2025

謝辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、懇切丁寧なご指導とご鞭撻を賜りました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 藤本 慎司 名誉教授および土谷 博昭 教授に心より感謝の意を表します。また、本論文の作成にあたり、貴重なご意見とご討議を賜りました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 宇都宮 裕 教授、 森 浩亮 教授に深く感謝いたします。

本研究の日々の遂行と研究成果の取り纏めにあたり、多大なるご助言とご指導をいただきました日本製鉄株式会社 相良 雅之 博士、天谷 尚 博士、日鉄テクノロジー株式会社 正木 康浩 博士に心から御礼申し上げます。

また、社会人として博士後期課程に進学し、学業にも取り組めるようご配慮いただいた日本製鉄株式会社の関係上司と、多大なご協力をいただいた関係者の皆様に深く感謝いたします。

最後に、本論文は家族の理解と協力がなければ完成し得なかったものです。妻(:沙紀)、3人の子供たち(:璃子、大和、葵)また両親および義両親に感謝します。

2025 年 11 月

神吉 恭平