



躍動

若手研究者・技術者の取り組みと将来の夢

マンチェスター大学への留学

Study Abroad to the University of Manchester

江口健一郎

Kenichiro Eguchi

JFEスチール (株)

スチール研究所 鋼管・鋳物研究部

主任研究員 (課長)

1 はじめに

筆者は、2006年にJFEスチール(株)に入社して以来、エネルギー用鋼材の研究・開発に従事しています。特に2007年以降は、油井用シームレス鋼管材料の研究・開発に約10年間携わってきました。2016年10月より、社内の留学制度によりイギリス・マンチェスター大学に2年間留学させていただく機会を頂きました。大変光栄なことに、今回「躍動」に執筆する機会を与えていただきましたので、これまで筆者が携わってきた研究内容やマンチェスターでの研究や生活について紹介させていただきたいと思えます。

2 筆者のJFEスチールでの研究内容

油井管とは、地中に存在する石油や天然ガスをくみ上げるためのパイプです。石油・天然ガスが含まれる層は、地下数千メートルにも及びますが、この油井管は地上から吊り下げられた状態となるため非常に高い応力がかかります。そのため、油井管には非常に高い強度が要求されます。石油・天然ガス等の生産流体には、水、塩化物イオンのほか、CO₂、H₂Sなどの腐食性ガスを不純物として含有する場合があります、また地熱により熱せられることから、油井管は厳しい腐食環境に曝されます。近年の石油・天然ガスの深井戸化に伴い、使用される油井管に要求される強度や耐食性は益々高くなってきています。JFEスチールは、これまで、過酷な環境において優れた耐食性を有する13Cr系油井管材料を開発してきました。2013年には、高い耐食性とYS110ksi(758MPa)級の高強度を両立し、17%Crを含有する油井用シームレス鋼管UHP[®]-17CRを世界で初めて開発しました^{1,2)}。

石油・天然ガスの生産においては、生産効率を向上させることを目的とし、塩酸などの酸を井戸内に注入する酸処理と

呼ばれる作業が行われることがあります。酸処理において、油井管は短時間ながら極めて厳しい腐食環境にさらされます。通常、ステンレス鋼の耐食性は、Cr、Mo、Ni等の合金量が多いほど向上するため、22Crを主成分とする2相ステンレス鋼は、UHP[®]-17CRよりも耐食性が良いと考えられてきました。しかし、この酸処理環境においてはUHP[®]-17CRの方が、2相ステンレス鋼よりも高い耐食性を有することが知られていましたが^{3,4)}、そのメカニズムは分かっていませんでした。

筆者らは、複相組織鋼であるUHP[®]-17CRと22Cr鋼の複雑な腐食挙動を理解するため、それぞれの相の組成を模擬した鋼を作製して、重量減量法や分極抵抗法を用いて腐食性を評価しました⁵⁾。その結果、図1に示すように浸漬開始2分後の腐食速度は、UHP[®]-17CRでは、フェライト相とマルテンサイト相でほぼ等しいのに対して、22Cr鋼はフェライト相の腐食速度がオーステナイト相よりも著しく大きく、選択溶解を起こしていることが分かりました。22Cr鋼において、フェライト相は網目状に存在するため、選択溶解の結果、島状に存在するオーステナイト相は脱落してしまい、さらに腐食速度は増大します。このため、22Cr鋼は、UHP[®]-17CRと比較して、腐食速度が高くなったと考えられます。22Cr鋼のフェライト相の腐食速度がUHP[®]-17CRのフェライト相のそれよりも大きい理由について、筆者らは、pHが低く不動態被膜が存在できないこと、Ni含有量が多く、水素発生過電圧が小さいためであると考えています。

本研究を進めるにあたっては、北海道大学の太塚俊明先生と議論させていただき、多くのご助言を頂きました。この場をお借りして御礼を申し上げます。

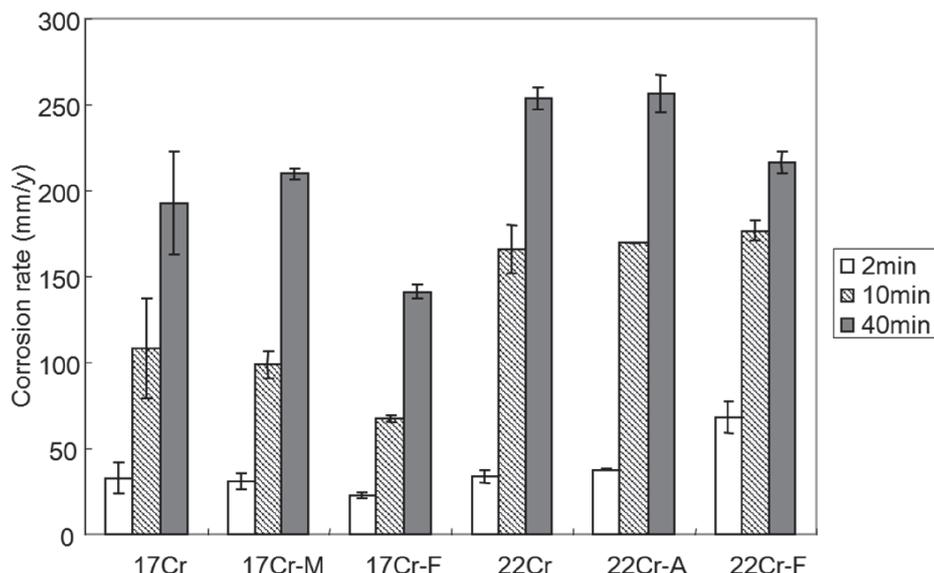


図1 80°Cの15%塩酸中に浸漬した各鋼の腐食速度⁵⁾

3 マンチェスター大学への留学

筆者は、2016年10月より2年間、イギリスのマンチェスター大学 (The University of Manchester) に留学させて頂く機会を与えていただきました。非常に貴重な経験を積むことができ、海外に住むということは、海外旅行や海外出張の延長とは全く異なるのだということを強く実感しました。ここでは、筆者のマンチェスターにおける生活、研究の様子について紹介させて頂こうと思います。

マンチェスター市は、イギリス・グレートブリテン島のほぼ中央部に位置します。北緯約53度と日本列島よりもはるかに北に位置するため、夏は涼しく20°Cを超える日は殆どありません。(2018年は過去100年でトップ4に入る“猛暑”でしたが、それでも30°Cを超える日は殆どありませんでした。) また、日が大変長く、夏は夜11時を超えても明るいことが特徴です。反面、夏は短く8月になると木の葉が舞い始めますが、暖流のメキシコ湾流の影響で、冬の寒さはさほど厳しくありません。イギリスは雨が多いことで知られていますが、中でもマンチェスターは雨の日が多く、Rainchesterとも呼ばれているそうです。しかし、日本のような大雨は少なく、殆どが霧雨であり、一日中降ることは少なかったように思います。そうした気候が芝生の生育によいのか、郊外には綺麗な芝生で覆われた広大な公園がいくつもあります(図2)。また、建物は基本的にレンガ造りですので、街中のごく普通の景色が、とても絵になります。自然が豊かであるため、リスは日常的に見かけますし、住宅地でも稀にキツネを見かけたります。



図2 マンチェスター市内の公園

マンチェスター大学は、マンチェスター市内の中央部に位置します。もとは、マンチェスター工科大学 (UMIST: University of Manchester Institute of Science and Technology)、マンチェスター・ビクトリア大学と別々の大学だったものが、2004年に統合されて設立しました。先輩方の中には、UMISTと呼んだ方がなじみのある方もいらっしゃるかもしれません。古くから世界の科学技術の発展をけん引してきた大学で、ラザフォード、ブラッグ、ボーアなどの教科書に名前が載るような著名な研究者を多数輩出してきました。

筆者は、Dr. Dirk L Engelbergの下でX線CTを用いた二相ステンレス鋼の腐食挙動の研究に取り組んできました。X線

CTは、材料中を透過するX線をディテクター上に投影し、ステージ上の試料を回転させながら数百枚の2次元X線透過像を撮影し、Feldkamp-Davis-Kress (FDK) 法⁶⁾などの手法で3次元像を再構築する測定技術です。X線CTのコントラストは、材料の密度に依存するため、材料中に孔食や割れが生じると、非破壊でそれらを容易に識別することができます。このような特徴を生かして、近年、腐食挙動の解析に、X線CTが活用されてきています。マンチェスター大学は、Diamond Light Sourceというイギリスにあるシンクロトロンに専用のビームラインを持っているほか、学内に多数の最先端のラボ型X線CTを保有しており、X線CTを用いた材料研究で世界をリードしています。

たとえばKingらは、鋭敏化させた302ステンレス鋼に発生した粒界応力腐食割れを、シンクロトロンを用いたX線CTとDiffraction Contrast Tomography (DCT) によりその場観察しました⁷⁾。試験片が破断する直前の測定において、クラックが進展していない複数の結晶粒界を3次元的に可視化することに成功し、その結晶粒界が対応粒界や低指数面であり、耐粒界応力腐食割れ性に優れることを明らかにしました。またBurnettらは、鋭敏化した316Hオーステナイト鋼を0.1M NaCl溶液中でアノード分極し、X線CTでその場観察するとともに、Serial section FIB-SEM/EBSDやSTEMなどの測定法と組み合わせ、同一観察視野でナノメートルオーダーからマイクロメートルオーダーまでの観察・解析をしました⁸⁾。その結果、孔食から粒界腐食が発生している様子を初めて可視化することに成功しました。

しかし、X線CTを用いた多くの研究は、オーステナイト単相鋼を対象としています。そこで筆者らは、リーン二相ステンレス鋼 (Grade2202、22% Cr-2.5% Ni-0.3% Mo) の腐食挙動の解析にX線CTを適用することを試みました⁹⁾。

X線は鉄中において容易に減衰するため、高解像度の像を得るには、試験片の厚さをできるだけ薄くする必要があります。そのため、本研究において、筆者らは直径500 μ mのワイヤーを使用しました (As-received材)。また、腐食への結晶粒径の影響を調査するため、1100 $^{\circ}$ Cで24時間熱処理した材料 (Heat-treated材) も比較材として使用しました。それらの材料を0.1M HCl中でアノード分極し、孔食を発生させ、X線CTで観察した3次元像を図3に示します。As-received材と比較すると、Heat-treated材は凹凸のある非常に複雑な形状をしていることが分かります。また、X線CT後の試験片を溶液中から取り出し、孔食表面の形態をSEMで観察したところ、いずれの鋼も孔食表面には多数の穴があいており、Heat-treated材の穴の大きさは、As-received材のそれより大きくなっていることが分かりました。EDXマッピングの結果、これらの穴はフェライトの選択溶解により形成し、穴の形状はそれぞれの鋼の結晶粒の形状と対応していることが分かりました。また、アノード分極曲線とX線CTで得られた孔食の形状から、いくつかの仮定をおき、孔食の安定成長性を示す指数、Stability Product¹⁰⁾を計算しました。オーステナイト系ステンレス鋼においては、このStability Productは、孔食が孔食中の金属イオンの拡散律速下で安定成長している場合、0.3 Am^{-1} から0.6 Am^{-1} の値を取ることが知られています。Heat-treated材においては、同様の値が得られたものの、As-received材においては、Stability Productが0.3 Am^{-1} 以下であったにも関わらず孔食が安定成長していることがわかりました。この現象を理解するために、筆者らは、以下のような腐食モデルを提案いたしました。すなわち、As-received材は結晶粒径が小さいため、フェライトの選択溶解にて形成する孔食表面の穴の径が小さく、孔食内部から外部への金属イオ

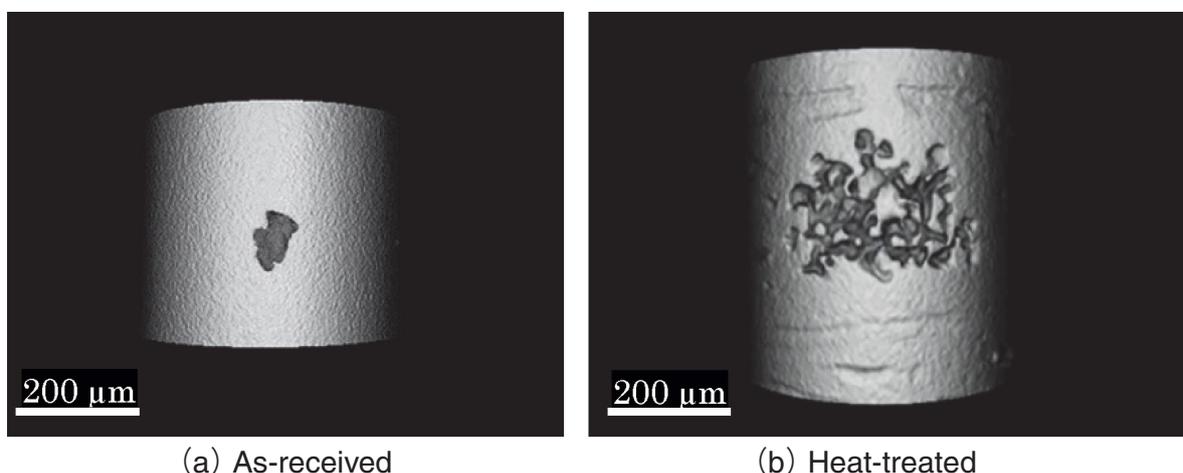


図3 X線CTで観察した孔食の3次元像

ンの拡散が阻害され、孔食内部が厳しい環境に保持されることで、みかけの Stability Product が小さい状況においても孔食が安定成長するというものです。

X線CTはこのように複雑な3次元構造を有する孔食や応力腐食割れのその場観察に非常に適しており、今後も大いに発展していく分野であると考えております。筆者も、これらの最先端技術を活用して、腐食の本質に迫れるような研究を目指していきたいと思ひます。

4 最後に

日本に帰国してからも、留学前と同じく油井管材料の開発に携わっています。企業内の研究者として開発に携わっていると、どうしても実機化するために多量のデータを出すことを求められ、一つのデータ/現象に深く向き合うということが疎かになりがちだと思います。留学中の2年間はそういったことを忘れて、一つのことの集中する良い機会だったと思ひます。帰国してからは、一つのデータ/現象に対して如何にして考える時間を確保するか、どうやったら面白い結果が得られるかを意識的に考えながら仕事に取り組んでいます。Dr. Engelberg と実験データについてディスカッションしていると、彼は、いつも「Interesting!」と口癖のように言っていました。企業における研究といえども、研究の本質・原動力とは“面白い”ことなのではないかと思うようになりました。留学で得た貴重な経験を生かして、面白い研究を行えるよう精進していきたいと思ひますので、諸先輩方におかれましては、これからもご指導いただければありがたいと思ひます。

最後になりましたが、留学に送り出していただいたJFEスチールの皆様、留学中支えてくれた妻、大変なときにも元氣を与えてくれた二人の子供たちにこの場をお借りしてお礼を申し上げたいと思ひます。

参考文献

- 1) K.Mitsuo and K.Shimamoto : Eurocorr2011 proceedings, (2011), 4538.
- 2) 石黒康英, 鈴木健史, 中橋哲, 石川和俊, 佐藤秀雄 : まてりあ, 52 (2013), 125.
- 3) Y.Ishiguro, T.Suzuki, Y.Miyata, M.Kimura, T.Nakahashi, H.Sato and K.Shimamoto : Corrosion 2013, NACE International, (2013), Paper No.2436.
- 4) L.Scoppio, P.Nice, G.Mortali, L.Intiso, E.I.Piccolo, H.Nasvik, J.Cassidy and H.Amaya : Corrosion 2014, NACE International, (2014), Paper No.3945.
- 5) K.Eguchi, Y.Ishiguro and H.Ota: Corrosion, 71 (2015), 1398.
- 6) L.Feldkamp, L.Davis and J.Kress: JOSA A, 1 (1984) 6, 612.
- 7) A.King, G.Johnson, D.L.Engelberg, W.Ludwing and J.Marrow : Science, 321 (2008) 5887, 382.
- 8) T.L.Burnett, S.A.McDonald, A.Gholinia, R.Geurts, M.Janus, T.Slater, S.J.Haigh, C.Ornek, F.Almuaili, D.L.Engelberg, G.E.Thompson and P.J.Withers : Scientific Reports, (2014), Article number 4711.
- 9) K.Eguchi, T.L.Burnett and D.L.Engelberg : Corrosion Science, 165 (2020), 108406. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108406>
- 10) P.C.Pistorius and G.T.Burstein : Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 341 (1992), 531.

(2019年12月20日受付)

先輩研究者・技術者からのエール

北海道大学 名誉教授・工学研究科

大塚 俊明

江口健一郎さんに、産学の垣根を超えてエールを送っていきたくて今回筆をとりました。江口さんとの交流は、腐食の論文を書くにあたり、種々議論してほしいとの依頼から始まったものであります。腐食・防食の分野は、金属学から、機械分野から、環境化学から、土木分野から、ならびに電気工学から入った方など、多種類の研究者の集まりであります。また腐食の基礎理論の多くは電気化学(金属と環境との間の電荷移動)に基づいているので他分野出身者にはとっつき難いものと思われれますし、その検出手法は電気化学、表面分光、電子顕微鏡などの広い分野にまたがっています。江口さんの学生時代は腐食と遠い専門と聞いていたので、論文を執筆するための議論ならびにアドバイスを行っていました。

今回江口さんが取り扱った課題は耐食不働態鋼材の孔食(Pitting Corrosion)の機構解明です。不働態状態にある鉄鋼材料、特にステンレス鋼の使用において、孔食で代表される局部腐食が常の問題とされます。孔食の発生機構に関しては、塩化物イオンなどの攻撃性陰イオンによる不働態皮膜の局所的な破壊とピット生成、ならびに生成ピットの成長に分けて考えられています。ピット生成ならびに成長を直接観察するのが困難だったので、電流の突発的な変化や人工ピット内の液性の変化の測定から孔食の機構が推定されてきています。推定されている機構を確認させるために、腐食研究者は金属表面から

内部に局所的に進捗していく(あるいは、していった)ピットの3次元形状を観察する手法の開発を大いに期待しています。X線透過を使えば、金属内のピットは2次元的には観ることはできていましたが、3次元形状を観るためには、江口健一郎さんの今回の仕事であるX-ray Computed Tomography(X線CT)法が最適です。X線顕微鏡も最近大いに発展してきており、マイクロメータオーダーの径のピットの形状を観るのも可能になってきています。しかし、測定には長い時間が必要ですので、ピットの成長過程を“その場”観察することも未だできていません。今回の江口さんの論文は、リーニ二相ステンレス鋼(lean duplex stainless steel)の塩酸環境で生成したピットの成長過程での3次元形状を、間欠的に調べたものです。今までは、このようなピットは鋼表面から光学顕微鏡あるいはSEMで観察するのが普通でしたが、X線CTでその内側の3次元形状が観察されています。

江口さんがイギリスで行ってきた研究をさらに発展させ、ピットの形状変化すなわち成長過程をより細かく観て下さると、今まで手探りで調べてきた孔食・局部腐食のより詳細な機構の議論が可能になると期待しています。このためには、X線透過顕微鏡の高性能化・高速化・画像処理手法のさらなる開発が必要であります。今後の江口さんが行う、より発展したX線CTを使った研究に期待しております。

(株)荏原製作所 技術・研究開発統括部長

八鍬 浩

私江口さんのお名前を知ったのは、X線CTを用いたステンレス鋼の孔食成長解析に関する学会発表を聞いた時でした。弊社は、ポンプメーカーであり、ビルなどの建築設備用の小さなポンプから、各種プラントに供給するための大型ポンプまで、様々なポンプを製造販売しています。中でも、プラントの冷却水やプロセス水として海水を扱う海水ポンプの多くはステンレス鋼製であり、ステンレス鋼のすき間腐食や孔食について高い関心があります。その孔食の研究において、X線CTを用いてin situで可視化を試みるという研究内容に、大変興味深く発表を拝聴いたしました。

ステンレス鋼の孔食やすき間腐食は、従来から多くの研究がなされており、現象はおおむね解明され、エンジニアリング的には十分対応可能な情報が公表されています。しかしながら、メカニズムの本質が解明されているかという点、必ずしもそうではないように思います。

近年、分析装置の進化により、腐食の分野に限らず、これまで直接観察・確認することが困難であった現象を直接とらえて可視化することが可能になりつつあります。このX線CT技術もその一つで、江口さんのご発表では、電気化学的計測と併用することで、安定的に孔食が

成長する条件を見出せる可能性を指摘されました。

一方、近年、コンピュータの著しい発展により、これまで解析できなかったすき間腐食や孔食の進展挙動など、複雑な現象を数値解析で予測することが可能になりつつあります。このようなシミュレーションと最新の分析装置との併用により、これまでは、ある程度推察であったメカニズムを、まさに“解明する”ことが可能になりつつあると言えます。更に、今後は、データ科学と実験科学の融合によって予測技術が発展し、これまで予測が困難であった複雑な自然現象を予測することが可能になると考えます。しかしながら、それには、これまでの研究手法のみならず、新しい分析手法、解析手法を腐食現象の研究に取り入れることが必要であり、それは大変チャレンジングなことと考えます。

江口さんは、X線CTを孔食成長の解析に取り入れるというチャレンジングなことを行っており、かつ、それを留学先であるマンチェスター大学で研究されてきたということで、是非ともそのような新しい取り組みを、今後の腐食研究に積極的に展開して、腐食研究の発展のために活躍いただきたいと期待いたします。