

研究種目：基盤研究(B)	
研究期間：2007～2008	
課題番号：19360392	
研究課題名（和文）	放射線誘起表面活性による船舶・海洋構造物の耐食材防食技術開発に関する研究
研究課題名（英文）	Fundamental Study on Development of Corrosion Control Technique for Anti-corrosion Materials in Marine and Offshore Structures using Radiation Induced Surface Activation
研究代表者	
賞雅 寛而 (TAKAMASA TOMOJI)	
東京海洋大学・海洋工学部・教授	
研究者番号：20134851	

研究成果の概要：

これまでの一連の科学研究で、主に原子炉プラントの防食技術として検討されている放射線誘起表面活性防食技術の船舶・海洋構造物への応用が調べられてきている。本研究においては、種々の酸化被膜を用いた場合のこの効果の特性及び現象メカニズムを明らかにし、実海中における効果の確認を行った。以上の実験結果に鑑み、この耐食材すきま腐食抑制技術の船舶・海洋構造物への実用化の可能性が非常に高いことを示した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	7,800,000	2,340,000	10,140,000
2008年度	5,500,000	1,650,000	7,150,000
年度			
年度			
年度			
総計	13,300,000	3,990,000	17,290,000

研究分野：エネルギー工学

科研費の分科・細目：総合工学・船舶海洋工学

キーワード：海洋工学、海洋保全、船舶・海洋構造物、防食技術、材料加工・処理、

放射線・X線・粒子線、放射能、放射線誘起表面活性

1. 研究開始当初の背景

SUS、ジルカロイなどの金属の酸化皮膜はγ線照射により、金属内に生じるコンプトン電子により、皮膜表面にアノード、カソード反応を生じることが、東京海洋大学と東大の共同研究によって世界で初めて確認された（賞雅・岡本他、日本原子力学会「2001春の年会」講演集、「濡れ性向上方法、及び放射線環境下に配される部材」国際特許出願）。放射線誘起表面活性 (*Radiation Induced Surface Activation*) と呼ばれるこの現象は、酸化チタン表面の光触媒作用と同様に表面

の電気化学的な作用によって生じている。一方、紫外線照射による光触媒反応には、その表面電気化学作用により液体に接触する酸化チタン壁面の腐食電位を下げ、長期間に亘り腐食を防止する効果がある（明石他、腐食防食'95講演集）。この作用を利用して船舶・海洋構造物の損傷・腐食損傷を防止することができれば、船舶・海洋構造物の使用保全の運転効率率は著しく改善される。しかしながら、現在用いられている紫外線-酸化チタンによる光触媒反応では、船舶・海洋構造物で用いられているプラント配管・プラント構造物

外板（特に海水中構造部）への均一な紫外線照射（太陽光などによる）が難しい、また、光触媒作用が生じる唯一の材料である酸化チタン金属は、一般的な船舶・海洋構造物の使用材料ではなく、また一般的に用いられている鋼材の表面に酸化チタンを塗布しようとする場合、塗布酸化チタンが化学的・物理的に不安定であるために長期使用が難しい、などの問題点がある。

ここで、放射線誘起表面活性によって腐食損傷の防止効果が生じれば、船舶・海洋構造物構造材として用いられている SUS・鉄鋼及び塗料の微放射化を利用して、プラント配管損傷・構造材腐食損傷を防止することができると考えられる。研究代表者らは、本研究着手以前に原子炉内強放射線を利用した炉内構造物防食特性研究として、平成 14 年度萌芽研究「放射線誘起表面活性現象を利用した原子炉内構造物防食特性改善」、平成 15、16 年度基盤研究 B「放射線誘起表面活性現象を利用した原子炉内構造物防食特性改善」及び平成 15 年度～18 年度経産省革新的実用原子力技術開発提案公募事業「放射線誘起表面活性効果による高性能原子炉に関する技術開発」を行い、強 γ 線場では放射線誘起表面活性による防食効果があり、この効果により原子炉内構造物の防食、特に応力腐食割れ防止に大きく寄与することを明らかにした（古谷、放射線誘起表面活性を利用した防食技術、放射線化学会誌（2004）他）。

また、船舶・海洋構造物への応用として、平成 17、18 年度基盤研究 B「放射線誘起表面活性（RISA）による船舶・海洋構造物の防食技術開発に関する研究」を行い、微放射化した鉄鋼材料による防食特性実験により、環境平均放射線強度の 10～100 倍程度（この放射線強度は郵送可能表面放射線強度より小さい）の微量表面放射性物質の添加により、腐食電位を卑化することを確認している（古谷、放射線誘起表面活性を利用した防食、マリンエンジニアリング学会誌（2006））。さらに、微量放射性物質添加による RISA 防食が特にステンレス鋼の局部腐食防止に有用であることを明らかにした。（Takamasa 他、Development of Corrosion Control Method based on Radiation Induced Surface Activation for Marine Use, AMEC2006、植松他、放射線表面誘起活性（RISA）による船舶防食技術に関する基礎研究、マリンエンジニアリング学会学術講演会 2006）。

2. 研究の目的

放射線誘起表面活性は、その表面電位特性を利用した多くの派生的効果が期待され、一部はすでに実用生産化が行われている（RISA 放射線検出器

<http://www.kyosemi.co.jp/haya>

wakari/03_j.html）。またこの現象が腐食防止にも作用していること、及びこの研究が最終目的とする船舶・海洋構造物の防食に適することは、前述のように研究代表者らが実施してきた一連の基礎研究によって確認されており、これらの保全性向上及びメンテナンスコスト減少に多大な貢献をもたらすと考えられる。

RISA 防食は酸化皮膜を介した電気化学反応であるが、皮膜の種類・作成方法は母材種類及び使用環境で最も高い RISA 効果を得られるように検討されなければならない、実海洋水中の SUS すきま腐食に対する最適皮膜を開発する必要がある。実海中では、海洋微生物の付着によりバイオフィームが形成され、SUS などの耐食材料の自然電位が微生物代謝による強酸化作用により人工海水中よりも貴化し、すきま腐食の発生率及び腐食速度が著しく増大することが知られている（石原・元田他、材料と環境（1995））。前述のように、放射線誘起表面活性によって濡れ性向上が生じるが、この濡れ性向上によって、また放射線誘起表面活性による酸化還元反応によって微生物そのものを分解する効果によって、長期にわたり海洋微生物を耐食性金属表面に付着滞積させず、結果としてこれまでに無い長期間メンテナンスフリーの防食効果が期待される。また現在の RISA 防食研究は、有効性確認のために基礎実験研究が先行して行われ、その機構解明が十分に行われているわけではないが、得られている知見から SUS の RISA 防食は、RISA 皮膜上でのアノード反応の進行に伴うマイナス電荷のチャージによる下地 SUS の再不動態化（RISA によるアノード反応に対応して、鉄イオン（ Fe^{2+} ）の溶解反応が抑制される）と推察されている。

上記に鑑み、本研究においては、2 年の研究期間内に、1) SUS すきま腐食に対する最適皮膜の開発、2) 海洋微生物を含む実海洋水中の RISA 防食効果の確認、3) SUS すきま腐食に対する RISA 防食効果のメカニズムの解明、をそれぞれ行う。

3. 研究の方法

SUS などの耐食性金属の局部腐食は基本的に表面に介在する異物とのすきまで発生するすきま腐食によって生じる。たとえばボルト・ナットなどと SUS 母材とのすきま環境では、小さな腐食を生じると、 Fe^{2+} の拡散速度が遅いため Fe^{2+} のイオン濃度が増大する。このため電気的中性を保つように海水中的陰イオン（ Cl^- など）が泳動して Cl^- が濃化する。濃化した Cl^- は Fe の活性溶解を促進し皮膜修復（再不動態化）を困難にするので、孔食速度は増加し腐食が促進されることになる（図 1）。

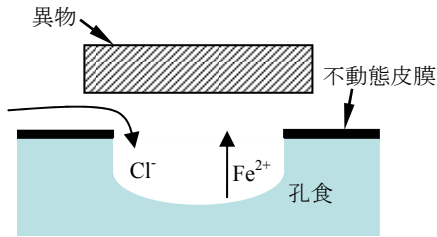


図1 すきま腐食

SUSの局部腐食は船舶・海洋構造物の設計・運用上の大きな支障になっており、特にコンデンサーなどの冷却系配管部、アンカーチェーンなどの腐食は大きな問題となっている。現行のすきま腐食への対応策は、すきま構造の排除もしくはSUS表面へのコーティングしかないが、前者は海洋微生物の付着・バイオフィーム形成によるすきま構造の発現、後者は長期使用におけるコーティング劣化という問題があり、完全な対応策は無い。

前述のように、本研究の目的は、この問題を放射線誘起表面活性というまったく新しい防食技術によって対応することであり、本研究計画は専門家体制をもって、2年の研究期間内に、1) SUSすきま腐食に対する最適皮膜の開発、2) 海洋微生物を含む実海洋水中のRISA防食効果の確認、3) SUSすきま腐食に対するRISA防食効果のメカニズムの解明、をそれぞれ行うものである。

4. 研究成果

(1) RISAによるすきま腐食抑制効果に及ぼす酸化被膜種の影響 まず、RISAによるすきま腐食抑制効果に及ぼす酸化被膜種類の影響について検討するため、TiO₂溶射被膜以外の被膜を被覆し、中性子線によって予め試験片母材を放射化した。

図2に、中性子線照射によって放射化(60・Gy/h)させたSUS304鋼試験片を約25°Cの人工海水に浸漬した時の自然電位の経時変化を示す。図中には、TiO₂溶射試験片の結果を併記した。供試材はAl₂O₃(アルミナ)溶射被膜、アークプラズマ酸化処理、および無被膜SUS304鋼試験片である。無被膜SUS304鋼試験片に比べAl₂O₃溶射被膜、およびアークプラズマ酸化処理SUS304試験片の自然電位の低下は緩やかであり、6日後には-260 mV vs. SSEまで卑化した。すなわちTiO₂溶射被膜以外の酸化被膜でもTiO₂溶射被膜ほどの効率はないが、RISAによる耐食材のすきま腐食抑制効果が発現することが確認された。一方無被覆のSUS304鋼試験片は、実験開始直後から自然浸漬電位が急激に低下し3日後には-300 mV vs. SSEまで卑化している。TiO₂溶射SUS304鋼試験片は、実験開始から7日以上経過しても安定した電位を維持し、すきま腐食を抑制する。

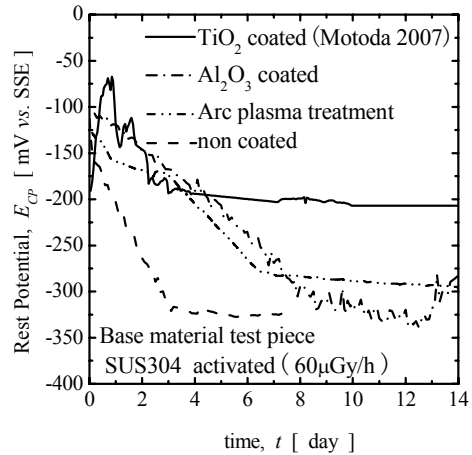


図2 Effect of radiation intensity on corrosion potential of test pieces.

これら試験片のアノード分極曲線測定の結果を図3に示す。ステンレス鋼の場合、腐食が制御される不動態域の電位に保持すると、自然浸漬電位からある一定の電位まで分極した時に、電流密度が大きく減少することが知られている。図より無被膜のSUS304鋼試験片では、電流密度が最大となることがわかる。一方Al₂O₃溶射SUS304鋼試験片及びアークプラズマ酸化処理を施したSUS304鋼試験片は徐々に電位を増加しながら低電流密度側に移行する傾向を示し、防食効果が得られている。

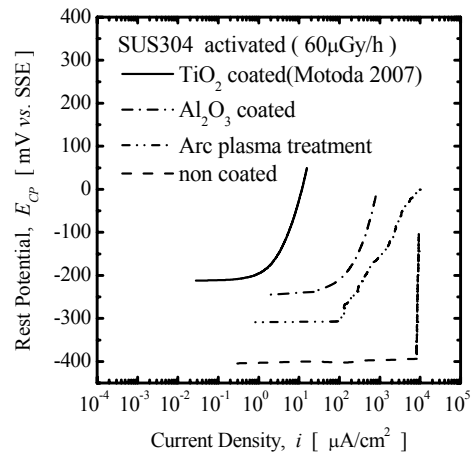


図3 Anodic polarization curves.

-100 mV vs. SSEでのアノード電流密度を表面放射線量との関係としてみると図4のようになる。TiO₂溶射SUS304鋼試験片は縦軸のアノード溶解電流密度が表面放射線量に依存して小さくなる。また、今回試験を行った表面放射線量が60 μGy/hのTiO₂溶射、Al₂O₃溶射、アークプラズマ酸化処理および無被膜SUS304鋼試験片について、アノード溶解電流密度はそれぞれ、約6.2、5.1×10²、2.8×10³、9.1×10³・A/cm²であった。試験結果から明

らかなように、TiO₂ 溶射に比べ、Al₂O₃ 溶射、アークプラズマ酸化処理 SUS304 鋼試験片の電流密度は高いが、無被膜 SUS304 試験片に比べると低下しており、RISA によるすきま腐食抑制効果が生じていることがわかる。

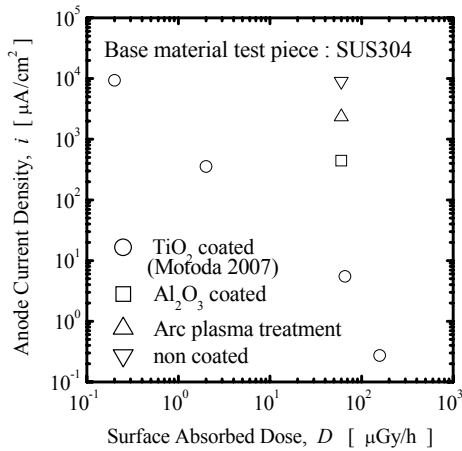


図4 Relation between anode current density and surface radiation intensity of activated test pieces.

(2) RISA によるすきま腐食抑制機構 RISA 防食方法のメカニズムは次のようである。図5のように母材金属表面にRISA効果を発現する酸化物被膜を設け、これにγ線等の放射線を照射すると被膜や母材中でのコンプトン散乱等により被膜の荷電子を含む軌道電子が伝導帯に励起される。被膜がチタニアやアルミナのようにn型半導体である場合には、被膜厚さ方向に図5に示す電位勾配を有する。この電位勾配により被膜内の励起電子は母材側に、正孔は被膜表面に移動し、アノード電流として腐食電位を卑化させる。ステンレス鋼など不動態被膜においては、図5に示した正孔による酸化反応が起こると、これが同じアノード反応である不動態保持電流を低減する。不動態保持電流の低減は不動態被膜の溶解速度の低下に対応するため、電位の卑化が起こらなくとも、母材は耐食性を示すことになる。

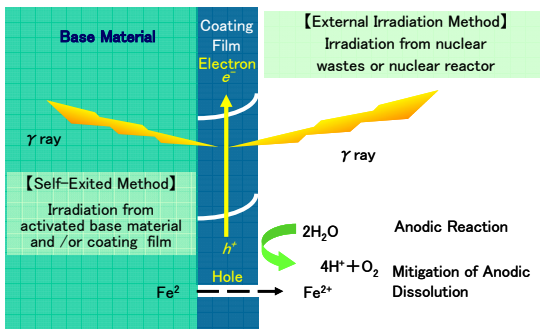


図5 Electrochemical modeling of mechanism behind stainless steel durability due to RISA

このメカニズムを確認するために、RISA に

よる腐食抑制効果により発生していると考えられる酸素を隔膜型ガルバニ電池方式により計測した。

まず、溶液中の溶存酸素を計測するために、小型密封放射線源 ⁶⁰Co を裏面に密着させた試験片と取り付けしていない試験片を人工海水に浸漬し RISA の腐食抑制効果に伴う酸素の発生を調べた。図6に時間経過による溶存酸素の増加量を示す。密封放射線源の無いものは溶存酸素の増加は確認できないが、RISA によりすきま腐食が抑制されているものは、溶存酸素量が増加傾向にあることがわかる。母材への電子の移動はアノード電流として自然浸漬電位を卑化させるのでステンレス鋼など不動態金属においては、正孔による酸素発生反応が起こり、これが同じアノード反応である不動態保持電流を低減すると考えられる。不動態保持電流の低減は不動態被膜の溶解速度の低下に対応するため、電位卑化が起こらなくとも、母材は耐食性を示すことになる。

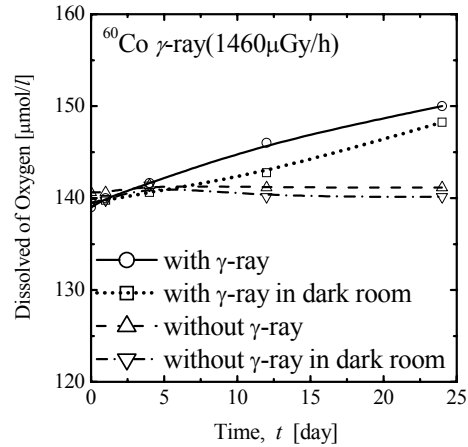


図6 Oxygen gas concentration in test solution.

次に、溶液中の鉄イオン濃度を計測し試験片の腐食の進行を定量的に評価した。SUS304 鋼などの耐食材におけるすきま環境では、小さな腐食を生じると、Fe²⁺の拡散速度が遅いため Fe²⁺イオン濃度が増大する。このため電気的中性を保つように溶液中の Cl⁻などの陰イオンが泳動して Cl⁻が濃化する。濃化した Cl⁻は Fe²⁺の活性溶解を促進し被膜修復(再不動態化)を困難にするので、孔食速度は増加し腐食が促進される。本研究においては、すきま腐食により溶出する鉄イオン濃度の計測を行い RISA によるすきま腐食抑制効果の検討を行った。

図7は腐食試験後の溶液中の鉄イオン濃度を示している。RISA によりすきま腐食抑制されているものは、抑制されていないもの比べて Fe³⁺が若干の増加傾向にある。これは、RISA によるすきま腐食の抑制効果により生じた正孔 (h⁺) によって Fe³⁺への酸化反応が起

こるためであると考えられる。また、RISAによりすきま腐食抑制されているものは、抑制されていないものと比べて、鉄イオンの量が少ないことがわかる。これは、前述したRISAによるすきま腐食抑制効果により SUS304 鋼から Fe^{2+} の溶解量が減少したためであろう。

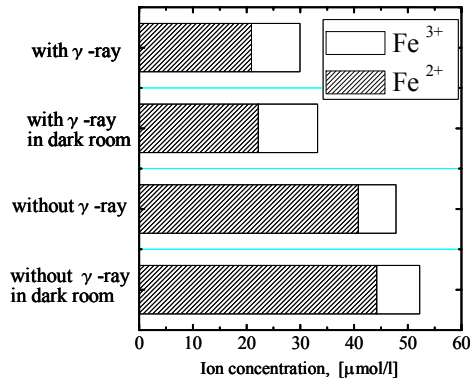


図7 Iron ion concentration in test solution for 1 month.

(3) 実海中の腐食制御試験 微生物の付着などにより腐食に対して厳しい環境である実海中においても RISA によるすきま腐食抑制効果が得られるかを確認するために、実海水を用いた実験を行った。

図 8 に TiO_2 溶射 SUS304 鋼の自然浸漬電位の経時変化を示す。ホルダーを使用せず、すきまを形成させていない試験片は、一度貴化し、その後急激に卑化している。これは、微生物がバイオフィームを形成し活性酸素がフィルム内に吸収されることで自然浸漬電位が貴化し、その後ヒバリガイ (*Modiolus nipponicus*) などの海水中の生物の付着 (図 9) により天然のすきまが形成されたためにすきま腐食が起こり自然浸漬電位が急激に卑化したと考えられる。ホルダーを使い意図的にすきまを発生させ、密封放射線源を密着させていない試験片は実験開始直後から電位が不動態域から活性域に移行し腐食してい

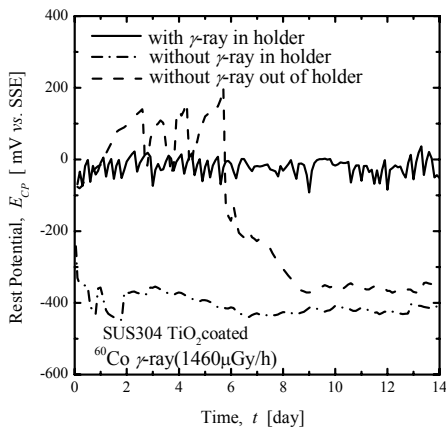


図8 Stainless steel durability due to RISA against crevice corrosion in natural seawater.

る。一方、密封放射線源を密着させた試験片は、不動態被膜の破壊と再生を繰り返しながら電位を保っていることから RISA によるすきま腐食の抑制効果が得られていることがわかる。

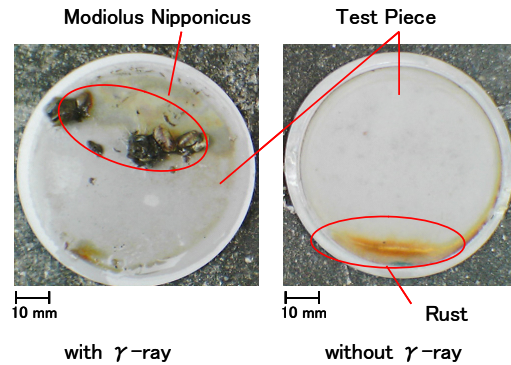


図9 Test piece immersed in natural seawater for 1 month.

(4) 流動数値解析 すきま形状 (ギャップ 0.1 mm オーダー) を想定した対流物質移動モデルによる蓄積シミュレーションを行った。

図 10、11 に自然対流 (上部からの自然落下) 及び強制流動 (図面右から左に 0.01 m/s の初期流速) した場合のイオン粒子のすきま堆積状況を示す。自然対流、強制対流ともにすきまに粒子が堆積しバルクとの濃度差により電池形成がなされること、また強制対流時には位置的濃度差が大きく、より強い電池形成がなされることがわかる。

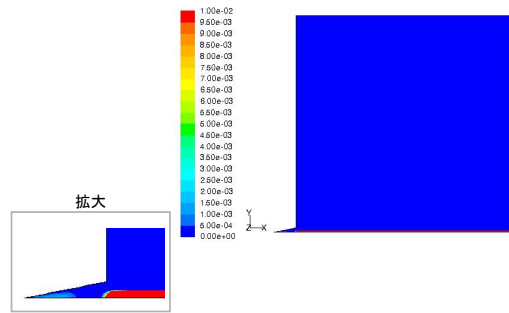


図10 Natural convection (Particle volumetric ratio 0.1%)

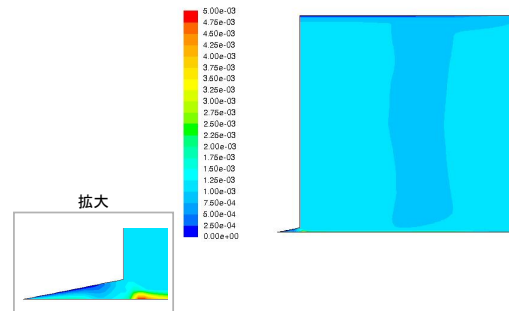


図11 Forced convection (Particle volumetric ratio 0.1%)

(5) まとめ

- ① アルミナ溶射被膜、アークプラズマ表面酸化処理 SUS304 試験片は、アノード溶解電流密度がチタニア溶射に比べると高いが無被膜 SUS304 鋼試験片に比べると低く、RISA によるすきま腐食抑制効果が確認された。
- ② 電気化学測定中の電解質溶液の溶存酸素の測定、および溶存鉄イオンの計測を行い、RISA によるすきま腐食抑制効果は放射線の照射により生じた正孔により表面電位を維持し防食効果を生じるというメカニズムが妥当であることを、実験的に確認した。
- ③ 実海中においても不動態被膜の破壊と再生を繰り返しながら電位を維持していることから、海洋環境下においても RISA によるすきま腐食抑制効果を十分に得られることを確認した。
- ④ すきま構造における自然対流（上部からの自然落下）及び強制流動（0.01 m/s 程度の微速）した場合のイオン粒子のすきま堆積状況を、シミュレーションにより確認した。自然対流、強制対流ともにすきまに粒子が堆積し、バルクとの濃度差により電池形成がなされること、また強制対流時には位置的濃度差が大きく、より強い電池形成がなされることがわかった。

放射線誘起表面活性現象は世界にさきがけて、日本で発見された現象であり、従って我が国がイニシアチブをとった開発を進められている。これまで防食亜鉛や防食塗料などの鉄鋼構造物腐食防止方法の多くは、海外先進国によって開発されている。この新しい船舶・海洋構造物腐食防止方法を新しいエネルギー環境技術として確立することが、我が国が技術立国として今後も存在するために必要であり、また世界に貢献できる重要な手段になると期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① 植松潤一、波津久達也、元田慎一、賞雅寛而、植松進、古谷正裕、放射線誘起表面活性 (RISA) を用いた船舶・海洋構造物の耐食材防食技術に関する基礎研究 - 第 2 報 RISA によるすきま腐食抑制メカニズム、日本マリンエンジニアリング学会誌、43(5)、166-171、2008、査読有。

[学会発表] (計 6 件)

- ① 嘉村明彦、酸化被膜の種類が放射線誘起

表面活性(RISA)におよぼすすきま腐食抑制効果の影響、日本原子力学会 2008 年秋の大会、2008 年 9 月 4 日、高知工科大学。

- ② 本城義夫、放射線誘起表面活性による腐食緩和効果、日本原子力学会 2008 年秋の大会、2008 年 9 月 4 日、高知工科大学。
- ③ A. Kamura, Corrosion Control Technique for Marine and Offshore Structures Using Radiation Induced Surface Activation, 14th International Congress on Marine Corrosion and Fouling, July 29, 2008, Kobe International Conference Center.
- ④ 本城義夫、放射線誘起表面活性における多孔質皮膜の防食特性、日本原子力学会 2008 年春の年会、2008 年 3 月 28 日、大阪大学。
- ⑤ M. Furuya, Radiation-Induced and Photo-Induced Hydrophilicity, The 2nd International Symposium of Global COE Program, December 5, 2007, The University of Tokyo.
- ⑥ 植松潤一、放射線誘起表面活性 (RISA) による船舶防食技術による基礎研究 III (すきま腐食の防食と皮膜材料)、第 77 回(平成 19 年秋季)マリンエンジニアリング学術講演会、2007 年 10 月 23 日、神戸大学。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

賞雅 寛而 (TAKAMASA TOMOJI)
東京海洋大学・海洋工学部・教授
研究者番号：20134851

(2) 研究分担者

波津久 達也 (HAZUKU TATSUYA)
東京海洋大学・海洋工学部・准教授
研究者番号：60334554

(3) 連携研究者

石丸 隆 (ISHIMARU TAKASHI)
東京海洋大学・海洋科学部・教授
研究者番号：90114371

元田 慎一 (MOYODA SHIN-ICHI)
東京海洋大学・海洋工学部・教授
研究者番号：10190969

古谷 正裕 (FURUYA MASAHIRO)
(財)電力中央研究所・原子力技術研究所・主任研究員
研究者番号：80371342