

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月14日現在

機関番号：12614

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360424

研究課題名（和文） 自然放射性核種を用いた放射線誘起表面活性による海水中耐食材防食技術に関する研究

研究課題名（英文） Fundamental Study of Corrosion Control in Marine and Offshore Structures Using Radiation Induced Surface Activation (RISA)

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（和文）：この研究では、実海洋水中の SUS すきま腐食に対する放射線誘起表面活性（RISA）防食技術の開発が最終目的である。これまでの科研基礎研究によって、1.5 mGy/h 程度の微弱放射線によって不動態皮膜の耐食性を維持し、すきま腐食を抑制できることがわかった。また、電解質溶液温度が 45℃以上の比較的高い温度条件においては RISA 効果が得られにくくなるが、30℃までは十分に発現することが確認された。

研究成果の概要（英文）： This study examines the temperature dependence on corrosion technique for corrosion-resistant material using radiation induced surface activation (RISA) in artificial and natural seawater. The experimental results revealed: 1) The RISA effect appeared obviously when the temperature was under 30 °C and diminished when over 45 °C. 2) The effect occurred in all seasons, decreased with the temperature increased. 3) The mechanism behind the corrosion control proposed by the previous report was confirmed to be appropriate. This via tests that measured the amount of dissolved oxygen in natural seawater. The corrosion control technique for corrosion-resistant material using RISA in seawater has therefore been shown to offer a significant potential for practical applications in naval architecture and marine structures.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	7,100,000	2,130,000	9,230,000
2010年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
2011年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：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

海洋環境は腐食に対して極めて厳しい環境であり、SUS304 鋼やSUS316 鋼などの汎用ステンレス鋼では、すきま腐食や孔食などの局部腐食が発生することが少なくない。特に海洋性生物の付着によるすきま腐食の発生では、すきま部という構造上発見できないことが多く、さらに構造上修復しにくい場所に発生するので大きな問題となっている。その

ため、海洋環境下の鋼構造物を長期間健全な状態に維持していくには、鋼材を腐食から守るための十分な防食対策と維持管理が必要となる。現在、その対策として、塗装法や、流電陽極法（犠牲電極法）¹⁾に代表される電気防食法が用いられているが、塗装皮膜の耐衝撃性や犠牲電極の長期連続使用に劣るというデメリットがある。

ここで、放射線誘起表面活性（Radiation

Induced Surface Activation (RISA)^{2),3)}は、半導体特性を示す酸化金属皮膜に放射線を照射することで、荷電子を含む軌道電子が伝導帯に励起される現象であり、この現象による腐食の抑制が確認されている。このRISA現象を利用して古谷ら⁴⁾は、酸化皮膜に強放射線を照射する実験を行い、その腐食抑制メカニズムを解明した。それを受けて元田ら⁵⁾は、表面線量がmGy/h程度の微弱放射線環境下において、TiO₂ (チタニア) 溶射皮膜を施したSUS304 鋼試験片でのRISAによるすきま腐食抑制効果を確認し、またこの効果は強放射線でのカソード防食とは違いアノード防食であることを明らかにしている。

研究代表者らはこれまでに、種々の酸化皮膜を施した放射化試験片における腐食試験を実施し⁶⁾、RISAによるすきま腐食抑制効果の適用範囲の検討を行った。Fig. 1に、各放射化試験片を約25°Cの人工海水に浸漬させた時の腐食電位の経時変化を示す。供試材はAl₂O₃ (アルミナ) 溶射皮膜、アークプラズマ酸化処理、および無皮膜SUS304 鋼試験片である。無皮膜SUS304 鋼試験片に比べAl₂O₃溶射皮膜、およびアークプラズマ酸化処理SUS304 試験片の腐食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溶射皮膜以外の酸化皮膜でもTiO₂溶射皮膜ほどの効率はないが、RISAによる耐食材すきま腐食抑制効果が発現することが確認された。

ここで、環境温度が鋼材のすきま腐食に与える影響として、直接的にはすきま腐食の発生機構に寄与するもの⁷⁻¹¹⁾、間接的には金属表面に付着した微生物類が温度条件によって活性化し、金属電位を貴化させるもの¹²⁻¹⁶⁾が挙げられる。すきま腐食の発生に対する温度の影響については、例えば、崎谷ら⁷⁾はス

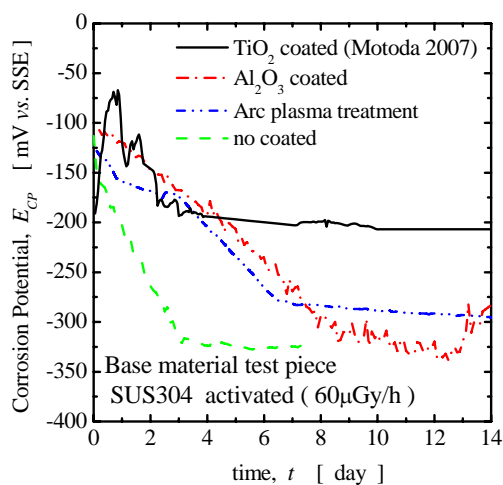


Fig. 1 Effect of radiation intensity on corrosion potential of test pieces⁶⁾.

テンレス鋼におけるすきま腐食の発生時間

と温度の関係について、金属・不動態皮膜の溶解反応速度および金属イオンの加水分解反応速度は温度に影響し、温度が高くなるとこれらの反応速度が上昇することですきま腐食の発生時間が短くなると報告している。一方、金属表面に付着した微生物類と温度の関係については、例えばAlabisoら¹²⁾によれば、2~40°Cに調整された自然海水中にステンレス鋼試験片を浸漬すると、10~30°Cでは約300 mV vs. SCEまで貴化したものの、2°Cでは約100 mV vs. SCEにとどまったという。また、石原ら¹³⁾は、5~95°Cに水温を調整した自然海水に浸漬させたステンレス鋼の自然浸漬電位は、30°C以下では約400 mV vs. SCEまで貴化するが、60°C以上ではバイオフィーム内生物の分解またはその代謝活動の喪失により、急激に電位が卑化したと報告している。

2. 研究の目的

このように環境温度がすきま腐食の発生・成長に及ぼす影響が非常に大きいことから、本研究ではRISA防食効果の環境温度依存性を確認することを主たる目的とした。実験は人工海水および自然海水で行い、自然海水実験においては、季節の変化による温度の影響と海洋微生物の影響について検討した。さらに、RISAによるすきま腐食抑制効果のメカニズムを確認することを目的として、すきま腐食実験に用いた自然海水中の溶存酸素濃度の計測を行った。

3. 研究の方法

(1) 実験装置

供試材は、SUS304 鋼 (直径 65 mm φ, 厚さ 1 mm) を用い、その表面に厚さ約 110 μm の酸化チタンをプラズマ溶射で被覆したものを試験片とした。この試験片を上下 2 分割のテフロン製のホルダーに挟む形で取り付けた。TiO₂皮膜側にホルダー内部の密封性を保持するためのOリングを接触させ、この部分をすきま構造としてすきま腐食の有無を調べた。Oリングの締め付け圧力は密封性が保たれる程度として特に規定しなかった。試験片裏面に小型密封放射線源⁶⁰Co (放射線強度: 公称値 1.13 MBq, 表面線量: 1460 μGy/h) を密着させて、外部照射法によって試験片にγ放射線を供給した。なお、通常の放射線強度 (放射線計測のバックグラウンド) は 0.2 μGy/h程度である。

(2) 人工海水実験

恒温槽 (日光理化工業 (株): LH-113) にて温度管理した人工海水 (pH = 8.2 に調整) に、試験片を取り付けたホルダーを一定時間浸漬させて、腐食電位の測定ならびに試験片の表面様相観察を行った。実験に使用した電気化学測定セルの概略をFig. 2 に示す。腐食電位はAg/AgCl電極を参照電極として測定し

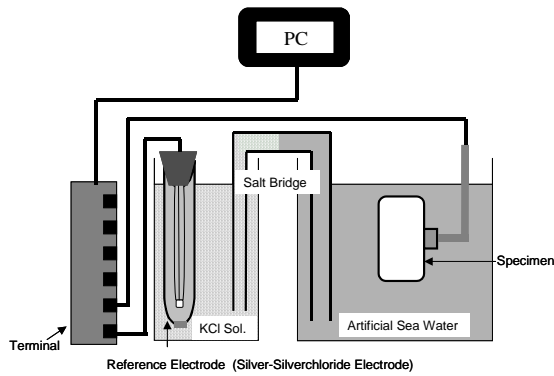


Fig. 2 Schematic diagram of corrosion test cell.

た. 恒温槽温度は 30°C, 45°C, 50°C に設定し, 温度環境をパラメータとして実験を行った.

(3) 自然海水実験

自然海水実験は, 人工海水実験と同様の実験体系 (Fig. 2) によって行った. 自然海水への浸漬は, 東京海洋大学清水臨海実験実習所 (静岡県静岡市) において, 駿河湾内に位置する折戸湾内の海岸約 20 m より採取した海水を使用して行った. その概要を Fig. 3 に示す. 常に海面からの深さ 1 m 程度となるように設置したポンプによって自然海水を取水し上水槽に汲み上げ, その一部を屋内に設置した一過性の水槽 (深さ 300 mm × 幅 400 mm × 奥行き 500 mm) に導入した. このようにして常に新鮮な導入水と入れ替わる水槽内の海水にホルダーを浸漬させ, 試験片表面にバイオフィームが形成できる環境とした. 浸漬実験は, 夏季, 秋季, 冬季にて行い, それぞれの平均海水温度は, 27.6°C, 16.7°C, 13.7°C であった.

人工海水実験と同様に Ag/AgCl 電極を参照電極として腐食電位の測定を行った. さらに, RISA による防食効果の優劣を評価するため, 浸漬実験後にアノード分極曲線を測定した. 白金 (Pt) を対極として, 掃引速度 30 mV/min

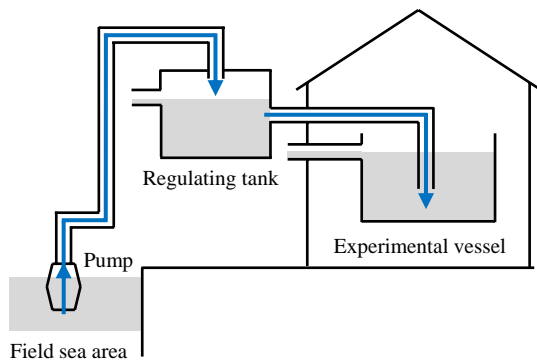


Fig. 3 Schematic diagram of water flow system introducing natural seawater into experimental vessel.

でアノード電流密度を測定した.

4. 研究成果

(1) 人工海水実験

Fig. 4 にそれぞれの温度における TiO₂ 皮膜を施した SUS304 鋼の腐食電位の経時変化を示す. また, 浸漬実験後の表面観察画像を Fig. 5 に示す. Fig. 4 より, どの温度条件下においても密封放射線源を取り付けていない試験片 (非照射環境下) では, 浸漬開始直後から腐食電位が低下し, 2 日後には -170 mV vs. Ag/AgCl まで卑化した. また, 表面観察画像 (Fig. 5) からすきま構造において発生したと考えられる三日月状の腐食痕を確認した.

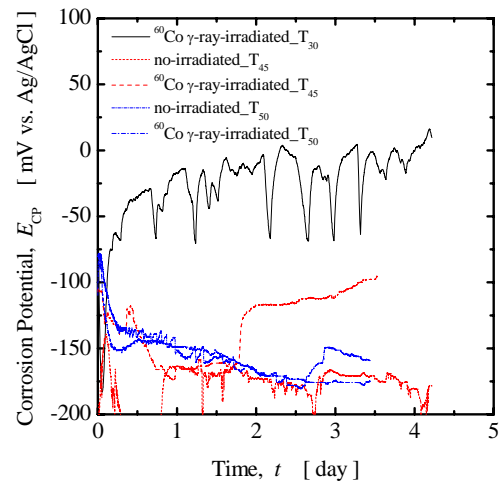


Fig. 4 Transients of corrosion potential in artificial seawater.

Temperature	γ-ray-irradiated	no-irradiated
30 °C		
45 °C		
50 °C		

Fig. 5 Surface images on test pieces (SUS304 with TiO₂ coating).

一方, 環境温度 30 °C の条件において, 密封

放射線源を密着させた試験片（照射環境下）については、腐食電位が $-60 \sim \pm 0$ mV vs. Ag/AgClを維持し、電位の卑化は確認されなかった。これは、密封放射線源を密着させた試験片では、放射線が供給されたことで腐食抑制効果が発現し、萌芽状態（局部腐食の発生と再不動態化を繰り返す状態）からすきま腐食への安定的な成長が抑制されたものと考えられる。

設定温度 45, 50 °Cの条件においては、密封放射線源を付与しているにも関わらず、実験開始直後から腐食電位の卑化がみられた。同様に表面観察画像 (Fig. 5) からも腐食痕が確認された。ここで、すきま腐食と温度の関係について、Kainら⁸⁾は、塩化物濃度 100~1000 mg/L, 温度 30~80 °Cの範囲でType 304 鋼・316 鋼のすきま腐食耐食性実験を行い、同じ塩化物濃度であっても温度が高くなるとすきま腐食の発生確率が高まることを報告している。また、Leeら⁹⁾の報告によれば、人工海水中に30日間浸漬させたAISI304鋼のすきま腐食深さと温度の関係について、海水温度が 25 °Cの時にはすきま腐食深さは 0.11 mmであったが、50 °Cではすきま腐食深さが 0.15 mmまで成長したという。このように環境温度が高くなると、反応速度の上昇により、すきま腐食の発生・成長が起こりやすくなることから、45 °C, 50 °Cの条件においてはRISAによる腐食抑制効果が十分に得られず、腐食が発生したのと考えられる。

(2) 自然海水実験

Fig. 6 に自然海水中におけるTiO₂溶射 SUS304 鋼の腐食電位の経時変化を示す。密封放射線源を取り付けていない試験片は、夏季においては浸漬開始5日後に、秋季においては浸漬開始3日後と18日後に、それぞれ電位が卑化した。同様に表面観察からも (Fig. 7), 腐食痕が確認された。一方、密封放射線源を密着させた試験片では、夏季、秋季ともに腐食電位は不動態皮膜の破壊と再生と考えられる振動を繰り返しながら、 $-100 \sim +50$ mV vs. Ag/AgClの範囲で電位を維持していた。Fig. 7 の表面観察画像より、夏季については腐食痕が確認できるが、これは腐食電位の結果 (Fig. 6) において実験開始直後の電位が急激に卑化していることからわかる通り、開始直後に腐食が発生したのと考えられる。なお、秋季の実験においては金属表面からも腐食痕が確認されなかったことから、良好なRISAによるすきま腐食の抑制効果が得られる結果となった。

一般に自然海水中に浸漬させたステンレス鋼は、金属表面への海洋微生物の付着により、自然電位が著しく貴化することが知られている。また前述した石原ら¹³⁾は、自然海水に浸漬させたステンレス鋼の自然電位に対する季節の影響について、海水温度の高い夏

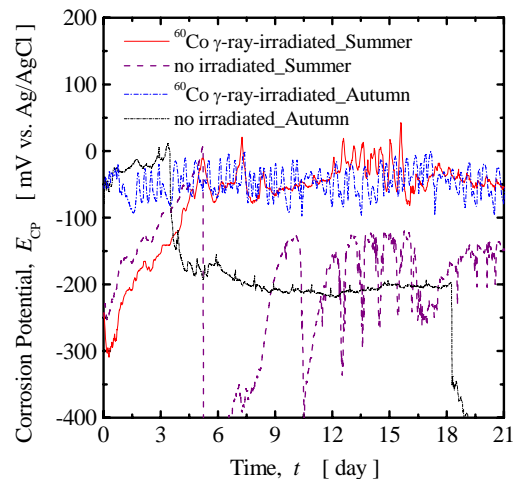


Fig. 6 Transients of corrosion potential in natural seawater.

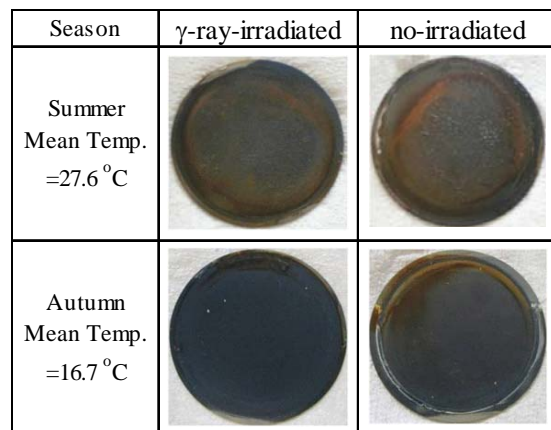


Fig. 7 Surface image on test piece in natural seawater (Stainless-304 with TiO₂ coating).

季は海水温度の低い冬季よりも自然電位が貴化することを報告している。一方で、Fig. 6の密封放射線源を密着させた試験片においては、夏季、秋季ともに微生物の影響による電位の貴化が起らず、季節の違いによる電位の差異が見られなかった。これはRISA効果の発現によりTiO₂皮膜から母材に電子の移動が起こることで、微生物の影響による電位の貴化が抑制されたためと考えられる。

浸漬実験後に行ったアノード分極曲線の計測結果をFig. 8, 9に示す。横軸は電流密度を、縦軸は電位をそれぞれ表している。Fig. 8は冬季の実験において密封放射線源の有無によるアノード分極曲線を比較した結果を示しており、Fig. 9は夏季、秋季、冬季における密封放射線源を密着させた条件でのアノード分極曲線の結果を示している。Fig. 8より、密封放射線源を付与していない試験片すなわち非照射環境下では、アノード分極の

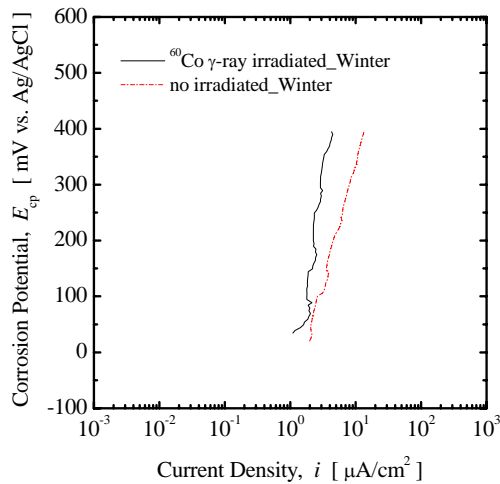


Fig. 8 Anodic polarization curves in natural seawater (winter season).

最大電流密度が $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ より大きいのに対

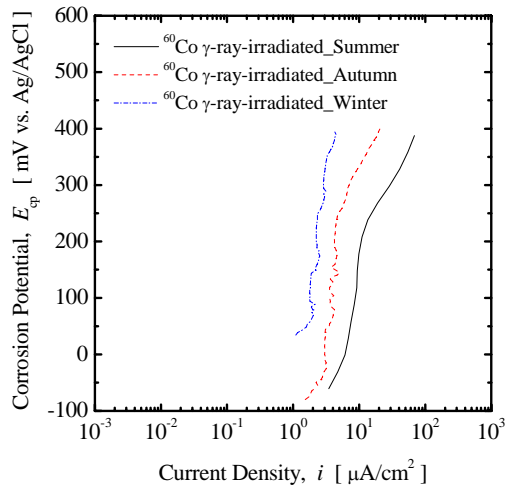


Fig. 9 Comparison of seasonal Anodic Polarization Curves in natural seawater.

し、密封放射線源を付与した試験片では最大電流密度は $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度で、非照射環境下のそれよりも低い値となった。この傾向は、夏季と秋季のアノード分極曲線の結果においても同様に見られた。このことから、RISA効果により皮膜の保持に必要な不動態保持電流が減少して不動態皮膜の耐久性が向上したことがわかる。Fig. 9 より、海水温度が高い夏季から海水温度が低い冬季にかけて、アノード分極の電流密度は減少する傾向を示している。この結果から海水温度が比較的高い夏季 ($27.6 \text{ }^\circ\text{C}$) の方が、秋季 ($16.7 \text{ }^\circ\text{C}$)・冬季 ($13.7 \text{ }^\circ\text{C}$) よりも防食効果が得られにくくなっていることが考えられ、耐食性が低下していることがわかる。なお、崎谷ら⁷⁾は、すきま構造を有する SUS304 鋼試験片を 460 ppm Cl^- 溶液に浸漬させて 474 mV vs.

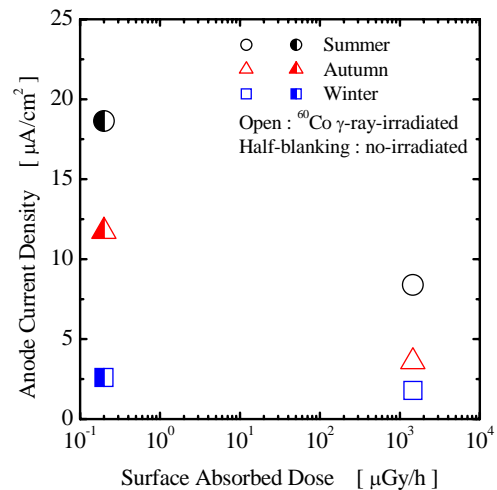


Fig. 10 Relation between anode current density and surface radiation intensity of activated test pieces.

Ag/AgClで電解したとき、温度が高い条件ほどアノード電流密度は増加すると報告している。

100 mV vs. Ag/AgClでのアノード電流密度を表面線量との関係としてみるとFig. 10 のようになる。図中の白塗りは放射線環境下の測定結果を、半塗りは非照射線環境下の測定結果をそれぞれ示す。図より、非照射環境下においても照射環境下と同様に、電流密度は海水温度の高い夏季から海水温度の低い冬季にかけて減少する傾向を示している。また、夏季 (○印) と冬季 (□印) のアノード電流密度の差に着目してみると、非照射環境下では $16 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であるのに対し、照射環境下では $6.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ となり、季節に対する電流密度の差は照射環境下の方が小さくなっていることがわかる。このことから、今回実験した温度領域では、RISA効果は温度によらず一様に作用することが考えられ、RISAによる腐食抑制効果によって金属の腐食に対する温度の影響が小さくなることが確認された。なお、磯尾ら¹⁷⁾によれば、 TiO_2 皮膜を施したステンレス鋼の光触媒反応による自然電位の変化と温度の関係について、溶液温度が $20 \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ の範囲では、温度は電位の低下および到達電位に影響を及ぼさないと報告している。

(3) 結論

本研究では RISA 防食効果の環境温度依存性を確認することを主たる目的とした。実験は人工海水および自然海水環境下で行った。さらに、RISA によるすきま腐食抑制効果のメカニズムを確認することを目的として、すきま腐食実験に用いた自然海水中の溶存酸素濃度の計測を行った。以下に結果をまとめる。

1. RISAによるすきま腐食抑制効果は環境温

度に依存し、電解質溶液温度が 45 °C以上の比較的高い温度条件においてはRISA効果が得られにくくなるが、30 °Cまでは十分に発現することを確認した。

2. 自然海水における浸漬実験について、いずれの季節においても RISA 防食の効果が得られ、海水温度が高い夏季から海水温度が低い冬季にかけてアノード電流密度は減少する傾向を示した。

参考文献

- 1) 福沢秀刀, 防錆管理, 45, (2001-09), 345.
- 2) 賞雅寛而, 他 3 名, 日本原子力学会誌, 45, (2003-02), 112-117.
- 3) 賞雅寛而, 他 3 名, 日本原子力学会誌, 49, (2007-01), 45-50.
- 4) 古谷正裕, 他 4 名, マリンエンジニアリング学会誌, 41, (2006-02), 133-139.
- 5) 元田慎一, 他 5 名, マリンエンジニアリング学会誌, 42, (2007-04), 675-681.
- 6) 植松潤一, 他 5 名, マリンエンジニアリング学会誌, 43, (2008-05), 803-808.
- 7) 崎谷美茶, 他 3 名, 材料と環境, 58-11, (2009), 378-385.
- 8) R. M. Kain, et al., J. Materials for Energy Systems, 5-4, (1984-3), 205-211.
- 9) T. S. Lee, et al., Mater Performance, 23-7, (1984), 9-15.
- 10) K. D. Eford, G. E. Moller, Materials Performance, 8-7, (1979), 34-38.
- 11) 深谷祐一, 他 3 名, IHI 技報, 47-4, (2007-12), 162-172.
- 12) G. Alabiso, et al., Oebalia, XIX, (1993), 559-566.
- 13) 石原靖子, 他 3 名, 材料と環境, 44, (1995), 355-363.
- 14) A. Mollica, et al., Corrosion, 45-1, (1989), 48-56.
- 15) 鷲頭直樹, 他 3 名, 環境と材料, 56, (2007), 472-479.
- 16) 鷲頭直樹, 他 3 名, 環境と材料, 58, (2007), 234-240.
- 17) 磯尾裕幸, 明石正恒, 腐食防食討論会講演集, 41, (2010), 489-492.

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 4 件)

- ① 下村祐介, 馬淵祥吾, 波津久達也, 元田慎一, 賞雅寛而, 植松潤一, 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3報 RISA防食効果の温度依存性-, 日本マリンエンジニアリング学会誌, 査読有, 掲載予定, 2012.

- ② S. Mabuchi, T. Hazuku, S. Motoda, T. Takamasa, S. Uematsu, M. Furuya, Study on Corrosion Control in Reactors Using Radiation Induced Surface Activation (RISA): Mechanism Behind Stainless Steel Durability Due to RISA Against Crevice Corrosion, Proc. 18th International Conference on Nuclear Engineering (ICONE18), 査読有, CD-ROM#ICONE18-29633, 2010.

- ③ T. Kato, T. Hazuku, S. Motoda, T. Takamasa, M. Hishida, T. Kumata, H. Abe, M. Furuya, Crevice Corrosion Control for Stainless Steel Using Radiation-Induced Surface Activation, Proc. 2009 International Congress on Advances in Nuclear Power Plants (ICAPP '09), 査読有, CD-ROM#9511, 2009.

- ④ T. Takamasa, T. Hazuku, Y. Fukuhara, S. Motoda, T. Ishimaru, S. Uematsu, M. Furuya, T. Nishioji, Corrosion Control in Marine Use by Radiation Induced Surface Activation, Proc. 8th International Symposium on Marine Engineering (ISME BUSAN 2009), 査読有, CD-ROM#118, 2009.

[学会発表] (計 3 件)

- ① 馬淵祥吾, 放射線誘起表面活性を用いた防食技術およびその温度依存性に関する研究, 第 80 回(平成 22 年)マリンエンジニアリング学術講演会講演, 2010 年 8 月 30 日, 朱鷺メッセ (新潟市) .
- ② 賞雅寛而, 「放射線誘起表面活性効果」研究の現状と今後の展望 (1) 放射線誘起表面活性の基礎とメカニズム, 日本原子力学会 2009 年秋の大会, 2009 年 9 月 17 日, 東北大学青葉山キャンパス (宮城県) .
- ③ 西大路隆司, 微弱放射線場におけるステンレス材のすきま腐食挙動, 日本原子力学会 2009 年秋の大会, 2009 年 9 月 16 日, 東北大学青葉山キャンパス (宮城県) .

[その他]

ホームページ等

<http://www2.kaiyodai.ac.jp/~takamasa/>

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