

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 25 年 6 月 14 日現在

機関番号：82627

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010 ～ 2012

課題番号：22360374

研究課題名（和文） オゾンによる鋼材防食皮膜形成メカニズムの解明

研究課題名（英文） Study on effect of ozone for corrosion behavior of mild steel in seawater

研究代表者

伊飼 通明 (IKAI MICHIAKI)

(独法)海上技術安全研究所 大阪支所 材料・機装研究グループ 専門研究員

研究者番号：20373425

研究成果の概要(和文):本研究は鋼材製プレート式熱交換器の開発を目的に行ったものである。海水中にオゾンを含ませると鋼材が腐食しない効果を発見したことから、この防食効果の用途として船用熱交換器が考えられる。船用熱交換器は、海水に対する防食のためにチタン材が採用されている。チタンは非常に高価であり、プレートに鋼材が使用できれば廉価に熱交換器を提供できることから熱交換器の普及が図れ、今まで捨てていた排熱利用を促し地球温暖化の防止にも役に立つ。本研究では、この効果を具体化するために、海水循環と非循環によるオゾンの防食効果の関係、オゾン濃度と防食効果の関係、海水流量と防食効果の関係、海水温度と防食効果の関係、オゾンと TRO を比較した防食効果の関係を各実験を行って調べた。そして、最終的に鋼材製プレートを作製し、熱交換器を用いて防食効果の実験を行った。

研究成果の概要（英文）：

The purpose of this study is the development of plate heat exchangers made by steel materials. We have known that ozone has a corrosion protective effect on steel dipped in seawater. As for cooling water of heat exchangers for ships, seawater is used. So titanium are adopted for prevention of rust for the seawater, plate of heat exchanger is made of titanium. The price of titanium is high. If the plate is made of steel instead of titanium, we can produce the heat exchangers cheaply. And a lot of cheap heat exchangers will be used. For the development of steel plate heat exchangers, we carried out each experiment and investigated the relations between prevention of rust effect and seawater circulation, ozone density, seawater flow, seawater temperature. And we investigated the relations between ozone, TRO and prevention of rust effect too. We finally manufactured a plate made by steel and experimented on the prevention of rust effect by using a heat exchanger.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	5,900,000	1,770,000	7,670,000
2011年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2012年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
年度			
年度			
総計	13,200,000	3,960,000	17,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：船舶海洋工学

キーワード：オゾン、鋼材、金属腐食、防錆、プレート式熱交換器、海水

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

1. 研究開始当初の背景

(1)研究開始前に、バラスト水処理装置開発の研究において、バラスト水をオゾン、次亜塩素、UV等により処理する際にバラストタンク塗装内壁と塗装が剥がれた場合の鋼材に影響を与えるかの調査実験を行った。その実験結果から、海水中のオゾンにおいて鋼材が腐食しない防食効果があることを発見した。

(2)そこで、海水中のオゾンによる鋼材防食効果を熱交換器に利用できないかと考えた。海水を用いた熱交換器は船用のものがあり、海水利用なのでプレートはチタン材が使用されている。プレートに鋼材が使用できれば、廉価な船用熱交換器が提供できることから熱交換器の普及が図れ、今まで捨てていた排熱利用を促し地球温暖化防止にも役に立つと考えた。

2. 研究の目的

(1)本研究はオゾンの鋼材防食効果のメカニズムを明らかにするとともに、鋼製プレート式熱交換器の開発を目的とするものである。海水中にオゾン溶解させると鋼材の腐食を遅らせる効果を見出したことから、この防食効果を最大限に引き出す最適条件を実験により求める。具体的には、オゾン濃度と防食効果の関係、海水循環と非循環によるオゾンの防食効果の関係、海水流量と防食効果の関係、海水温度と防食効果の関係、オゾンとTROを比較した防食効果の関係を、各実験を行って調べる。

(2)そして、最終目的として鋼製プレート式熱交換器の開発を目的としていることから、鋼材製プレートを製作し、熱交換器を用いて防食効果の実験を行う。このときの実験条件として、オゾンの防食効果の実験から得られた最適データの実験条件を用いる。この実験で鋼製プレート式熱交換器の実用化とその問題点を明らかにする。

3. 研究の方法

鋼製プレート式熱交換器を開発するためには、オゾンの防食効果のメカニズムを明らかにする必要がある。そこで、6項目の実験を行った。各実験の性格にもよるが腐食状態を調べるのであるから実験期間は1週間から7ヶ月間と長期に渡る場合もある。

(1)オゾン濃度と防食効果の関係を求める実験は、オゾン濃度によりまったく防食効果が得られない場合があり、最適オゾン濃度を求めるために小型試験片(20×9×6mm)、試験板(300×210×0.5mm)を用いて浸漬実験を行った。試験板は、プレートを模擬した構造としている。図1は4つの水槽からなる浸漬

実験装置である。同時に異なるオゾン濃度の浸漬実験を行うためである。海水は大阪湾の自然海水である。



図1 海水循環浸漬実験装置

(2)海水循環と非循環によるオゾンの防食効果を調べた。本研究開始前の実験では、海水循環のみでの実験でオゾンの防食効果が得られたが、実際の熱交換器では常時新しい海水を取り入れ、海水非循環でもオゾンの防食効果があるかを調べる必要があることから本実験を行った。海水非循環実験は東京海洋大学(静岡県)の実験施設で行った。図2に2つの水槽からなる非循環浸漬実験装置を示す。海水のみの場合とオゾン溶解海水の場合の防食効果を比較するためである。



図2 東京海洋大学(静岡県)に設置された非循環実験装置

(3)海水の流速と防食効果の関係を求める実験は、海水が流れている場合と流れていない場合との腐食の比較を行い、流速がオゾン防食効果に与える影響を調べた。実験は、小型試験片を用いて流速との関係を調べる浸漬実験を行った。図3に浸漬実験装置のパイプ部分に設置された小型試験片を示す。パイプは25Aのものである。



図3 海水循環浸漬実験装置の配管内に設置された試験片

(4)海水温度と防食効果の関係を求める実験は、熱交換器の冷却側海水の使用温度が高温度であることが想定される。このため、オゾンの防食効果が海水温度の影響を受けるのかを調査した。浸漬実験は小型試験片を用いて20℃、35℃、50℃の3種類の温度での浸漬実験を行った。海水循環でラバーヒーターを用いて、海水温度の維持を図った。

(5)オゾンとTRO(残留オキシダント)を比較した防食効果の関係を求める実験は、オゾンは海水中では非常に半減期が短いことから、オゾンとTROのどちらに鋼材防食効果があるのかを調べた。オゾンはオゾンガス発生器(図4)で製造されたものを海水に溶存して実験を行ったものであり、TRO海水はオゾンを溶存した海水をタンクに2日間放置し、完全にTROにしてから使用したものである。



図4 オゾンガス発生器

(6)鋼製プレート式熱交換器の実用化を目指して熱交換器によるオゾン溶存海水を流しての防食効果の実験を行った。図5に熱交換器(RX-00、日阪製作所製、配管口径20A)を用いた実験装置を示す。海水は循環であり、海水タンクは200Lのタンクである。プレートは鋼製(SS400)の平板(393×161×1mm)とし、他の板は電食防止のためにアクリル板

とし、図6に示す構成で熱交換器に組み込んだ。



図5 熱交換器を用いたプレート防食実験



図6 熱交換器要プレート実験板

4. 研究成果

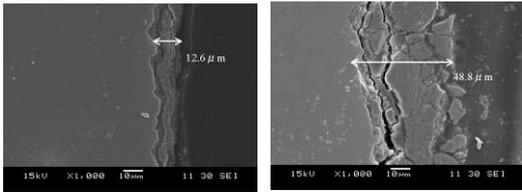
各実験の研究成果をまとめる。

(1)プレート浸漬実験の予備実験として試験板を用いた実験を行い、その結果を図7に示す。図は3ヶ月後の循環海水による実験結果である。この条件ではオゾン濃度3.6ppmが一番防食効果が得られている。

図8は、SEMにより断面の皮膜生成状態を撮影したものである。図8に示すように、試験板の浸漬実験でも小型試験片と同様に試験板表面に防食効果に関する緻密な皮膜の存在が確認された。オゾン溶存海水の皮膜幅は12.6μmと緻密であるが、海水のみの皮膜幅は粗く、48.8μmと大きい。この皮膜の生成がオゾンによる鋼材の腐食を遅らせる効果があると考えられる。



海水のみ 2.0ppm 3.6ppm
図7 循環海水でのオゾンの浸漬実験結果



オゾン溶存海水 海水のみ
 図8 試験板による緻密な皮膜の観察

(2)海水循環と非循環によるオゾンの防食効果を調べる実験では、海水非循環でもオゾンによる鋼材防食効果が得られた。オゾン濃度は、オゾンガス発生器の出力が小さいため十分なオゾンガスの供給ができず、このために海水非循環では、十分な濃度と十分な海水量を供給することができず、図9に示すように腐食が促進される結果とってしまった。試験片による質量減少率を求めた実験では、図10に示すように海水のみに比較して効果があるが、海水循環と比較して若干効果が低くなっている。これは、海水非循環では常時オゾンを提供しなければならず1.93ppmのオゾン濃度しか維持することができなかったことが原因と考えられる。



非循環海水のみ 非循環 1.93ppm 循環 2.0ppm

図9 4ヶ月後非循環、循環の比較

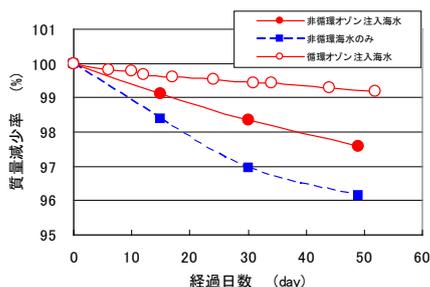


図10 海水非循環と循環による質量減少率の比較

(3) 海水流速と防食効果の関係を求める実験は、小型試験片と試験板を用いて行った。その結果を図11に示す。図は、試験板の一部を切り取り、水槽(900×45×45mm)に漬けて一方向からオゾン溶存海水を流して実験を行ったものである。11日間経過後の試験板であるが、流れが直接当たる面は、ほぼ防食されている。一方、流れが淀む裏側は全面に

錆びが発生する結果となった。



流れが当たる面 裏側の面
 図11 流速による防食への影響実験

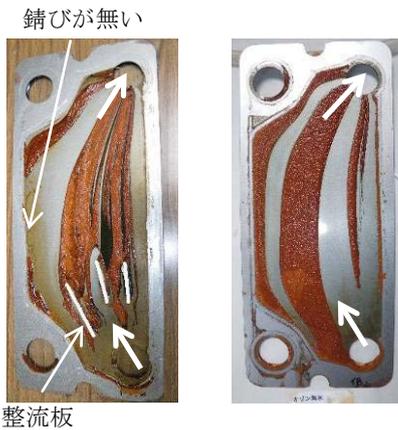
次にプレートを用いて流速の違いによる錆びの発生状況について調べた。これは、熱交換器の実用化の実験の一部で行ったものであるが、図12にその結果を示す。図は流量の差異により、錆びの発生量を調べたものである。オゾン濃度の違いはあるが、流量の少ない方が錆の発生が多く、プレート全面に錆びが出ており、流量は錆の発生に影響を与えていることが解る。



流量 3.57L/min 13.39L/min
 オゾン濃度 1.5ppm 2.29ppm

図12 流速による防食への影響実験

また、プレートを用いた流速分布と錆びの発生との関係を調べた。図13にその結果を示す。流れは図中の矢印の方向に流れている。整流板(図中の3箇所の白い線で示す)をプレート表面入り口側に設けて、流れの拡散を図った。その結果、整流板を設けることによりプレート左側に流れが発生し、左側で錆の発生が見られなくなった。しかし、整流板の下流側域で淀みが発生し、錆の発生が起こっている。このことから、防食性能を発揮させるためにはある程度の流速と表面に均一に流れの存在が必要であると考えられる。



整流板 3個を設けた 整流板無し

図 1 3 流れと錆びの発生箇所と比較

(4)海水温度とオゾンの防食効果の関係を調べるために 20℃、35℃、47℃の3種類の海水温度での浸漬実験を行った。その結果を図 1 4 に示す。20℃から 47℃の温度範囲であるが、図に示すように温度に影響なく、オゾンの防食効果が得られることが解る。

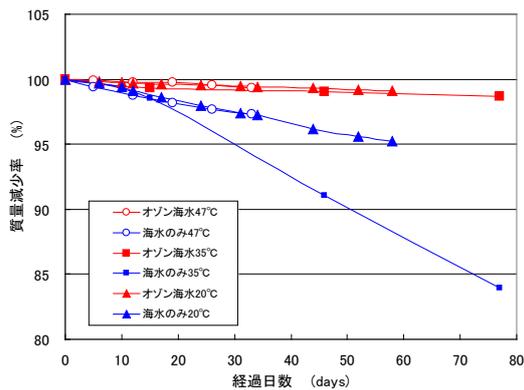


図 1 4 海水温度とオゾンによる防食効果の関係

(5)オゾンと TRO を比較した防食効果の関係を求める実験は、オゾンは酸化作用があり、防食との考えに反するものである。海水中では非常に短い半減期(5.8s)であることから、オゾンと TRO のどちらに鋼材防食効果があるのかを調べた。しかし、ほとんど防食の効果に差がない結果となった。従って、オゾン海水を製造した直後、しばらくオゾン溶存海水をタンクに溜める必要はないと考える。

(6)熱交換器の実用化が本研究の目的であることからパラメーターをオゾン濃度として細かくパラメーター設定を行って防食実験を行った。その結果、オゾン濃度 2.0ppm 以下と 6.0ppm 以上では、ほとんど防食効果を得ることはできなかった。図 1 5 に各オゾン

濃度での錆び発生状態を示す。各オゾン濃度による防食実験での表面の錆びの発生していない割合を示したのが図 1 6 である。この図から錆びの発生の抑えられる最適オゾン濃度は、2.5ppm 付近であると推定できる。そして、オゾンによる防食効果はオゾン濃度 1.5ppm~3.0ppm の範囲で効果があると推定できる。しかし、オゾン濃度 2.49ppm でも完全に錆びの発生を抑えられない原因は、図 1 7 に示すようにオゾン濃度を一定値に維持することが困難であることによると考える。この実験でのオゾンの濃度幅は最低濃度が 1.75ppm であり、最高濃度が 3.4ppm である。このオゾン濃度の幅は、±0.9ppm ほどあり、この最低あるいは最高の濃度に達したときに錆びの発生を促しているとも考えられる。錆びの発生を抑えるには、およそオゾン濃度 2.5ppm に対してオゾン濃度の範囲を ±0.2ppm 程度に抑える必要があると考える。

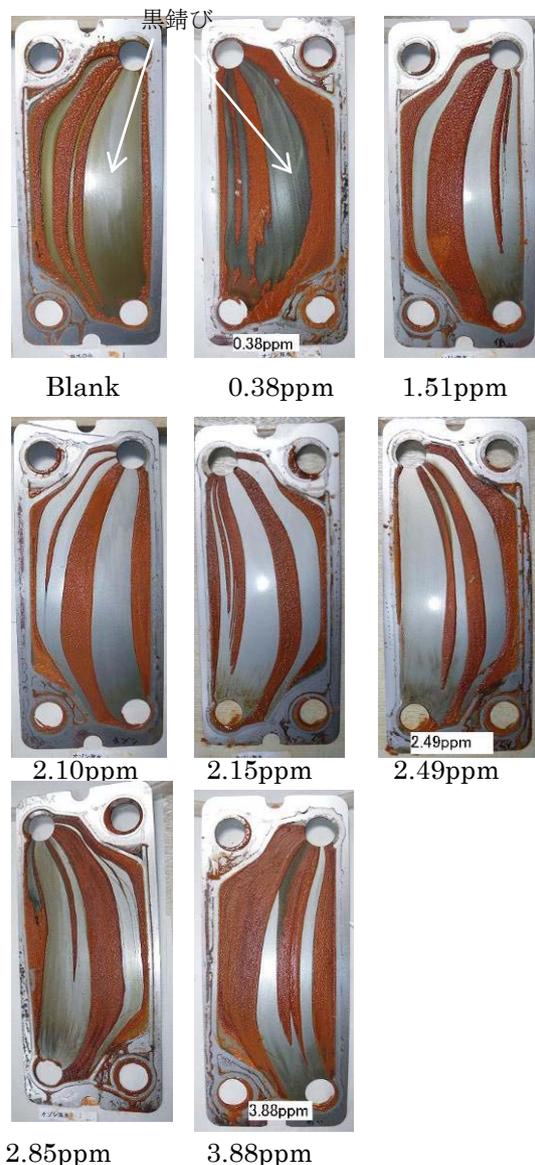


図 1 5 約 1 週間経過後の各プレートの状態

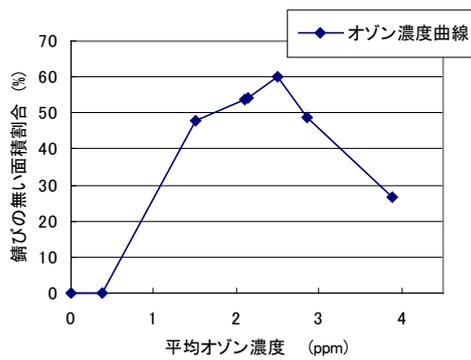


図 1 6 オゾン濃度と錆の無い面積の割合

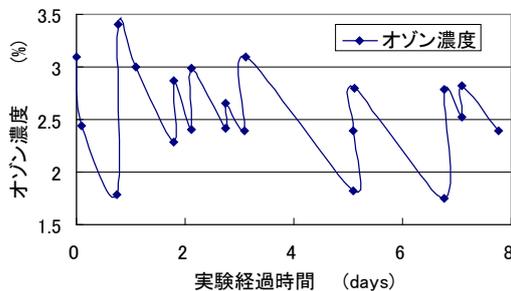


図 1 7 オゾン濃度 2.49ppm 時のオゾン濃度変化

(7)まとめ

以上の実験結果から熱交換器に鋼製プレートを用いるにはオゾンの防食効果を十分に発揮する必要がある。そのためには、オゾン設定濃度を 2.4ppm から 2.5ppm の範囲とし、オゾン濃度を設定濃度の±0.2ppm 以内に維持することにより、かなり錆の発生が抑えられると考える。このオゾン設定濃度で、プレート表面に均一にオゾン溶存海水を流すことにより鋼製プレート式熱交換器の実用化に一步近づけると考える。

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) 廖金孫、伊飼通明、Effect of ozone on corrosion behavior of mild steel in seawater, Corrosion Science, 査読有り、2011.10.20、55 巻、p205-212、DOI (10.1016/j.corsci.2011.10.020)

[学会発表] (計 7 件)

(1) 伊飼通明、廖金孫、海水に曝される鋼材に対する活性物質の影響、日本マリンエンジニアリング学会学術講演会 2010.8.30、新潟

(2) 伊飼通明、廖金孫、Effect of Ozone Injection on Corrosion Protection of Steel in Ballast Water Treatment Systems、ICBWM2010、2010.11.2、シンガポール

(3) 伊飼通明、廖金孫、オゾン注入海水中に浸漬した鋼材表面防食皮膜の調査、海技研 11 回講演会、2011.6.27、東京

(4) 伊飼通明、廖金孫、小島隆志、オゾンにより生成される皮膜の熱交換器プレートへの利用調査、海技研 12 回講演会、2012.6.27、東京

(5) 伊飼通明、廖金孫、Effect of Ozone on Corrosion Behavior of Bare Steel in seawater、WCO-2012、2012.9.22、中国大連市(暴動により前日参加中止)

(6) 伊飼通明、廖金孫、小島隆志、Influence of Ozone Injection on Corrosion Behavior of Steel in Ballast Water Treatment Systems、ICBWM2012、2012.11.14、シンガポール

(7) 小島隆志、伊飼通明、廖金孫、オゾンを用いた鋼製プレート式熱交換器の防食実験、海技研 13 回講演会、2013.6.25、東京

[その他]

ホームページ等

<http://www.nmri.go.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊飼 通明 (IKAI MICHIAKI)

(独法)海上技術安全研究所大阪支所材料・艀装研究グループ専門研究員

研究者番号：20373425

(2) 研究分担者

元田 慎一 (MOTODA SHINICHI)

東京海洋大学海洋科学技術研究科・教授

研究者番号：10190969

小島 隆志 (KOJIMA RYUJI)

(独法)海上技術安全研究所環境・動力系環境影響評価研究グループ主任研究員

研究者番号：70392694

(H24：研究分担者)

(3) 連携研究者

廖 金孫 (LIAO JINSUN)

栗本鐵工所技術開発本部材料技術開発部担当部長

研究者番号：