放射線誘起表面活性を利用した防食*

古谷正裕^{*1} 賞雅寛而^{*2} 岡本孝司^{*3}
安永龍哉^{*4} 植松進^{*5}

Corrosion Control Based on Radiation Induced Surface Activation

Masahiro FURUYA, Tomoji TAKAMASA, Koji OKAMOTO,
David T. YASUNAGA and Susumu UEMATSU

When a semiconductor film is irradiated by gamma rays, excited electrons are transferred to a base metal in contact with the film, resulting in a drop of corrosion potential. The authors propose a corrosion mitigation method based on radiation induced surface activation (RISA) phenomena by supplying gamma rays from outside the material, or based on a self-excited methodology activating the film and/or the base metal. The corrosion potential of ZrO_2 coated SUS304L was shifted down to the range between -90 mV and -300 mV vs. SSE by gamma-ray irradiation. The corrosion potential was further shifted down to -600 mV when a CoCr intermediate layer was inserted between the ZrO_2 spray coating film and the SUS304L base metal. Iron specimens with a spray coating film of TiO_2 , ZrO_2 , and Al_2O_3 were immersed in a 3 wt% sodium chloride aqueous solution. Pitting and general corrosion were observed on both the specimens kept in a darkroom and illuminated with ultraviolet rays. Pitting and general corrosion were, however, suppressed on all three specimens irradiated with gamma rays.

1. 緒言

20世紀初頭のステンレス鋼の発見以来、金属材料に光が照射された場合、非照射の場合と比較して腐食量が小さくなることは経験的に知られていた。最近の研究により、この光照射と不動態皮膜の関係が解明されつつあり、ステンレス鋼の表面で数 nm の厚さをもつ不動態皮膜は、半導体的性質を有し、光照射により改質されることが分かってきた。柴田¹⁾、藤本²⁻⁵⁾、および杉本^{6,7)}は、不動態皮膜は禁止帯幅 2~4eV の酸化物半導体とみなすことができ、光照射により皮膜中の Cr 濃度上昇が起り、n 型半導体として振舞い、ステンレス鋼の耐食性が向上すると報告している。

一方、妹川⁸⁾、Akashi *et al.*⁹⁾、Fukuya *et al.*¹⁰⁾はステンレス鋼の表面にこの半導体的性質をもつ皮膜を設け、紫外線等の光を照射することにより応力腐食割れ (SCC) を抑制することを報告している。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

効率は著しく改善される。しかしながら、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が困難である。

筆者らは、自然生成された不動態皮膜ではなく、半導体特性を有する酸化ジルコニウムなどの溶射皮膜を設けた金属に γ 線照射すると、腐食電位を卑化させて耐食性が向上することを発見した¹¹⁾。同様に、親水化現象も確認されており^{12),13)}、親水性を応用した伝熱向上技術の研究も進められている¹⁴⁾。放射線が物質に照射され、これらの機能を発現する現象を放射線誘起表面活性 (RISA: Radiation Induced Surface Activation) 現象と呼んでいる。

本研究の目的は、この RISA 効果を利用した防食技術に関して、酸化物被膜に放射線を照射し、母材の耐食性を把握する試験を行い、基礎的な知見を得ることである。

2. RISA 効果を利用した防食技術

RISA 効果を利用した防食機構は現在解明中であるが、今までに得られた幾つかの知見から次のように考えることができる。母材 (例えば、ステンレス鋼) の表面に RISA 効果を発現する皮膜を設けることにより (Fig.1 参照)、溶液と接する皮膜の電子エネルギー状

* 原稿受付 2005 年 3 月 23 日

^{*1} 財団法人 電力中央研究所

^{*2} 正員 東京海洋大学 海洋工学部 海洋電子機械工学科

^{*3} 東京大学 大学院 工学研究科 システム量子工学専攻

^{*4} 株式会社 神戸製鋼所

^{*5} 独立行政法人 海上技術安全研究所

Fig. 1 Electrochemical Modeling of RISA Corrosion Protection Mechanism (in case of n-type semiconductor)

態は、表面近傍で図に示すような勾配が得られるようになる。

この勾配の方向は皮膜の電気伝導が n 型半導体特性か p 型半導体特性を有するかにより異なる。Fig.1 は n 型半導体特性を有する場合である。このような材料に γ 線が照射されると、母材でコンプトン散乱などを受けた荷電子により、皮膜の軌道電子が伝導帯に励起され、電子が欠乏したエネルギー準位に正孔が形成される。この正孔と伝導電子はそれぞれ強力な酸化力と還元力を有する（著者らはこの現象を放射線誘起表面活性と呼ぶ）ために、溶液との間でカソード反応とアノード反応が進行する。各反応は溶液の種類や溶存酸素濃度等の条件により異なる場合がある。この伝導電子と正孔は、図の電位勾配に従って移動するため、放射線誘起電流が測定される。放射線誘起電流の方向も電気伝導形式によって異なる。n 型半導体では電子が酸化物被膜から金属側（図では左側）へ移動し、金属側から半導体皮膜側への電流として測定される。これにより、母材の電位を卑化させることができる。このときの電位が、例えば鉄のアノード溶解反応の平衡電位よりも卑化すれば、腐食を抑制できることになる。また、皮膜内で生成される伝導電子と正孔の移動度がある程度大きい場合には、絶縁体に分類される広いバンドギャップを有する材料に対しても、上述の効果が発現できると考えられる。

ここに提案する放射線誘起表面活性を利用した防食法は、一種の放射線エネルギーを利用した防食法であり、水質を調整することなく実施することができる。また環境中に錫や亜鉛を犠牲溶解させる防食法とは異なり、非消耗型であるという利点がある。放射線の照射方法についても、外部から照射する方法（以後、「外部照射法」と呼ぶ）と母材や皮膜を放射化させて自動的に照射する方法（以後、「自励法」と呼ぶ）があり、

Fig. 2 Schematic Illustration of Corrosion Test Vessel

それぞれの照射方法での腐食試験結果を述べる。

3. 実験手法

試験片の母材には純度 99.99% の鉄、SUS304L、および SUS316L を用いた。試験片形状は全て幅 20mm、長さ 50mm、厚さ 1mm とした。この表面に酸化物被膜として酸化チタン、酸化ジルコニウム、および酸化アルミニウムを溶射により成膜した。表面のみを試験対象とするため、裏面および端面にはエポキシ系樹脂を塗布した。

表面の腐食様相を観察する実験では、試験片を Fig.2 に示す内径 33mm のガラス容器に入れ、腐食促進のために 3wt% 塩化ナトリウム水溶液を 50ml 注入した。図に示すように吊糸を用いて、試験片を容器中央部に鉛直に設置した。また溶存酸素濃度は大気平衡状態とした。試験は室温で実施した。

腐食電位およびアノード分極曲線の測定実験においては、幅 58mm、長さ 145mm、深さ 145mm の矩形ガラス容器を用いた。計測に際してはポテンショスタット（北斗電工製 HSV-100）を用いた。試験水溶液は電導度を与えるため 0.05M 硫酸ナトリウム水溶液とし、高純度アルゴンガスを注入して脱気した。水溶液温度は約 30℃ に保持した。

外部照射法における γ 線源として、東京大学原子力研究総合センターの ^{60}Co を用いた。照射線量率は線源からの距離を変化させることにより、300Gy/h ～ 900Gy/h とした。本試験条件においては β 線は自己遮蔽により線量が無視しうるほど小さいと考えられる。

自励防食法においては、溶射後の試験片を東京大学弥生炉の Thermal Column (TC) において 60kWh 照射後、裏面および端面にエポキシ系樹脂を塗布し、電極面積を規定した。表面線量は鉄試験片で約 20 $\mu\text{Gy/h}$ 、SUS304L 試験片で約 150 $\mu\text{Gy/h}$ であった。

外部照射法と自励防食法の比較試験として、紫外線照射および暗室保管状態の試験を同様に行った。照射光は中心波長 352nm、紫外線強度は UV-A において約

Fig. 3 Example of General Corrosion Behavior of Activated Specimen (Alumina Coating)

Fig. 4 Example of General Corrosion Behavior of Irradiated Specimen in Terms of Irradiation Source and Immersion Time (Titania Coating)

Fig. 5 General Corrosion Behavior of Irradiated Specimen in Terms of γ -ray Irradiation Dose (Titania Coating)

5 mW/cm²である。

試験溶液中の鉄イオン濃度を求めるために、試験水溶液の上澄みを取し、 α -フェナントロリンにより二価の鉄イオンを発色させ、分光光度計(日立製作所製 U-2010)を使用して定量化した。三価の鉄イオン濃度は、アスコルビン酸により還元、発色させ、二価および三価鉄イオン濃度の和として計測し、前述の二価鉄イオン濃度との差を三価鉄イオン濃度とした。その他、実験結果の考察に必要な分析を補足的に行った。

4. 腐食挙動の観察と考察

4.1 自励法 Fig.3 に酸化アルミニウムを厚さ約 200 μ m 溶射した 99.99%鉄試験片を 3wt%塩化ナトリウム水溶液中に 17h 浸漬した後の表面状態を種々の照射線源に対して示す。撮影は 10 分間の超音波洗浄により表面の腐食生成物を除去し、20 分間真空乾燥した後に行った。図より明らかなように、暗室保管の場合、一部孔食が見られるものの、全面腐食が主であった。紫外線照射時も同様な全面腐食が進行しているが、

暗室の場合と比較して腐食速度は低減した。一方、放射化試験片では、このような腐食の形跡は殆ど見られず、自励法により顕著な防食効果を発揮することが示された。また、別途測定した放射化試験片のアノード分極曲線を解析した結果、放射線誘起アノード電流が重畳して現れることが確認された。これは γ 線のコンプトン散乱等により、荷電子を含む軌道電子が伝導帯に励起され、母材に到達したためと推察される。

4.2 外部照射法 Fig.4 に 3wt%塩化ナトリウム水溶液中に 16h~64h 浸漬した試験片の表面状態を、照射線源と浸漬時間に対して示す。試験片には、99.99%の鉄試料面上に厚さ約 220 μ m の酸化チタンを溶射したものを用いた。撮影は 10 分間の超音波洗浄により表面の腐食生成物を除去し、20 分間真空乾燥した後に行った。図より暗室に保管した場合と紫外線を照射した場合では同様に、一部孔食が見られるものの全面腐食が主であった。一方、 γ 線を照射した場合には、このような腐食の形跡は殆ど見受けられなかった。Fig.4 に示すように、溶液浸漬時間を 40h, 64h とした実験を

行った結果、暗室の場合には腐食が更に進行したが、 γ 線照射の場合は腐食の進行が遅いことが確認された。これらの結果から、外部照射法においても顕著な防食効果を発揮することが示された。

Fig.5 に γ 線照射線量率の影響を示す。試験片には上記と同様のものを用い、3wt%塩化ナトリウム水溶液中に 16h 浸漬した。線量率の低下に伴い、孔食と全面腐食が明瞭に見られた。このことから線量率を増大させることにより、一層高い防食効果が期待できることが分かった。また、酸化チタン以外にも、酸化ジルコニウムと酸化アルミニウムに対しても同様な試験を行い、 γ 線照射により高い防食特性が得られることが判明した。

前述の浸漬腐食試験後の酸化チタン溶射皮膜の断面を SEM-EDX を用いて分析した。試験片は 3wt%塩化ナトリウム水溶液中に 16h 浸漬したものをを用いた。Fig.6 に、 γ 線を 900Gy/h 照射した試験片について腐食が最も進行した場所の断面方向の (a)SEM 画像、(b)鉄元素分布、(c)チタン元素分布、(d)酸素元素分布を示す。Fig.6(b) および (c) から分かるように、図中下方 1/3 の領域は母材の鉄である。それより上部に酸化物被膜が形成されており、図 (b) や (d) で見られるように、母材の上部すなわち外表面には軽微な腐食が進行していることが分かる。

Fig.7 に、暗室に保管した試験片の SEM 画像と鉄、チタンおよび酸素の元素分布を示す。 γ 線を照射した試験片と比較して、腐食が深く進行していることが分かる。

Fig.8 に、前述の γ 線照射試験片の溶射皮膜断面の拡大図を示す。SEM 画像で分かるように溶射皮膜はその成膜特性から空孔が多数見受けられる。その大きさと形状も様々であるが、Fig.8(c) より、左下付近の空孔は大きく、その場所では Fig.8(b) に示されるように鉄元素が存在する。暗室における溶射皮膜についても空孔の数や大きさも同程度見受けられた。すなわち、溶射皮膜内には鉄の溶解経路が多数確認された。しかしながら γ 線照射試験片では、その経路における鉄濃度が著しく低いことから、腐食電位が低下することにより溶射皮膜と母材界面からの鉄の溶解が抑制されたものと考えられる。

5. 電気化学的試験結果と考察

Fig.9 に酸化ジルコニウム皮膜付き SUS304L 試験片の暗室保管状態における腐食電位の経時変化を示す。この SUS304L 試験片には中間層として厚さ 100 μ m の CoCr が成膜されており、さらに酸化ジルコニウムを厚

Fig. 6 SEM-EDX Images across the Titanium Oxide Layer after Corrosion Test (γ -ray Irradiation)

Fig. 7 SEM-EDX Images across the Titanium Oxide Layer after Corrosion Test (Dark Room)

Fig. 8 Magnified SEM-EDX Images across the Titanium Oxide Layer after Corrosion Test (γ -ray Irradiation)

さ 500 μm 溶射した。溶液は 0.05mol/l の硫酸ナトリウム水溶液である。測定前に 30 分間アルゴンガス通気による脱気を行った。図より腐食電位は計測開始後やや卑方向に移行し、7h 時間以降は約 30mV vs. SSE(対飽和銀/塩化銀電極電位) で安定することが分かる。

Fig.10 に前述の酸化ジルコニウム皮膜付き SUS304L 試験片に ^{60}Co からの γ 線を 600Gy/h 照射した場合の腐食電位の経時変化を示す。図より腐食電位は計測開始後卑方向に移行し、16h 時間以降は安定した。そこで本研究では、計測開始後 23h 時間経過以降の電位を腐食電位として試験結果を整理することとした。

Fig.11 および 12 に、それぞれ SUS304L および SUS316L 試験片の腐食電位を CoCr 中間層および酸化ジルコニウムの厚さをパラメータとして示す。試験条件は Fig.9,10 と同一である。これらの図より母材の SUS304L と SUS316L との違いによる腐食電位の差異は小さいことが分かる。中間層がない場合には腐食電位は -90mV ~ -300mV vs. SSE まで卑化するのに対し、SUS と溶射皮膜の間に CoCr 中間層を設けた場合、腐食電位は約 -600mV vs. SSE まで卑化した。これは、中間層が溶射皮膜と母材との間の電氣的コンダクタンスを良好にするためと考えられ、20 μm 程度の厚さがあれば十分であると考えられる。また、溶射皮膜の厚さが腐食電位に与える影響は本試験範囲の 300 μm ~ 900 μm では小さいことが分かった。

Ohko *et al.*¹⁵⁾ は、SUS304 上にゾルゲル法により酸化チタンを成膜し、3wt% 塩化ナトリウム水溶液 (pH5) 中で紫外線を 25mW/cm² 照射したときの腐食電位が約 -410mV vs. SSE であることを報告している。著者らの知る限り、従来ステンレス鋼の腐食電位がこの値より卑化した実験結果は報告されていない。以上により、中間層 CoCr を設けた酸化ジルコニウム溶射膜に γ 線を照射することにより、ステンレス鋼母材の腐食電位を約 -600mV vs. SSE まで卑化できる、顕著な腐食軽減効果が期待できることが確認された。

6. 結 論

放射線誘起表面活性 (RISA) を活用した防食法の一環として、半導体特性を有する酸化物被膜に放射線を照射し、母材の耐食性を把握する実証試験を行い、以下の結論を得た。

- (1) 酸化ジルコニウムなどの半導体特性を有する酸化物被膜に γ 線を照射することにより、励起電子が皮膜に接する金属に移行して電位を卑化させる放射線誘起表面活性 (RISA) 防食現象を見だし

Fig. 9 Transients of Corrosion Potential with Time

Fig. 10 Transients of Corrosion Potential with Time under γ -ray Irradiation

Fig. 11 Summary of Corrosion Potential of SUS304L in Terms of Various Coating Conditions

Fig. 12 Summary of Corrosion Potential of SUS316L in Terms of Various Coating Conditions

た。この現象を利用して、外部から γ 線を供給したり、皮膜や金属を放射化させて自励的に γ 線を供給させることにより、金属の腐食を抑制する二つの手法を考案した。

- (2) 酸化ジルコニウム、酸化チタン、および酸化アルミニウムを鉄板に溶射し、3wt%塩化ナトリウム水溶液中に 16h~64h 浸漬する耐食性試験を行った。比較試験として実施した暗室保管および紫外線照射試験片では全面腐食が観察されたが、放射化させた試験片および γ 線照射試験片では腐食の形跡は殆ど見られなかった。全面腐食試験後の酸化チタン溶射皮膜の断面を SEM-EDX を用いて分析した結果、溶射皮膜内に鉄の溶解経路が確認された。また、放射化試験片では、その経路における鉄濃度が著しく低いことが判明した。
- (3) 酸化ジルコニウムを溶射した SUS304L および SUS316L 試験片に γ 線を照射することにより、腐食電位が $-90\text{mV} \sim -300\text{mV vs. SSE}$ まで卑化することが分かった。また、ステンレス鋼と溶射皮膜との間に CoCr 中間層を設けることで、さらに -600mV まで卑化し、多くの金属の応力腐食割れや腐食防止に対して有用であることを確認した。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、(株)電力テクノシステムズ 白鳥 義行 氏、東京海洋大学 波津久 達也 助教授、杉本 泰 氏、中村 大輔 氏、東京大学 広石 大介 氏、池

田 秀松 氏、今井 康之 氏、(株)コベルコ科研 福留 和幸 氏、神戸製鋼所 藤沢 匡介 氏、下条 純 氏、(財)電力中央研究所 常磐井 守泰 氏、河村 浩孝 氏、松村 哲夫 氏の協力を得た。ここに記し、感謝の意を表します。

文 献

- (1) 柴田俊夫, 「ステンレス鋼不動態研究の流れ」, 材料と環境 2004 講演大会予稿集, No. C-108 (2004).
- (2) 藤本慎司, 土谷博昭, 「Fe-18Cr 合金に生成する不動態皮膜の電子構造」, 材料と環境 2004 講演大会予稿集, No. C-107 (2004).
- (3) 藤本慎司, 「腐食に及ぼす光の作用と紫外線による不動態皮膜改質」, 材料と環境, **51** (2002), 453-457.
- (4) 藤本慎司, 河内繁希, 柴田俊夫, 「硫酸水溶液中での Fe-18Cr 合金に生成する不動態皮膜の紫外線照射による改質」, 日本金属学会誌, **63** (1999), 375-382.
- (5) 藤本慎司, 「鉄系金属に生成する不動態皮膜の半導体構造と光誘起改質」, 金属, **73**, 8 (2003), 14-20.
- (6) 杉本克久, 「不動態-最近 20 年間の研究動向」, 材料と環境, **53** (2004), 159-161.
- (7) 杉本克久, 「ステンレス鋼の不動態皮膜の防食機能と破壊機能」, 金属, **73**, 8 (2003), 4-13.
- (8) 妹川透, 藤澤龍太郎, 須田新, 辻川茂男, 「腐食に及ぼす光の作用と紫外線による不動態皮膜改質」, 材料と環境, **43** (1994), 482-486.
- (9) Akashi, M., Iso-o, H., Hirano, K., Kubota, N., Fukuda, T. and Ayabe, M., "photoelectrochemical protection of stainless alloys from the stress-corrosion cracking in BWR primary coolant environment", 7th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Vol. Colorado (1995).
- (10) Fukaya, Y., Akashi, M., Yotsuyanagi, T., Takagi, J., Sanbongi, M., Takamori, K. and Suzuki, S., "photoelectrochemical protection of stainless alloys in BWR primary coolant environment", Proc.10th Int Symp. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Vol. Lake Tahoe, Nevada, National Association of Corrosion Engineers (2001).

- (11) 古谷正裕, 賞雅寛而, 岡本孝司, 「放射線誘起表面活性を用いた防食」, 第 67 回マリンエンジニアリング学術講演会講演論文集, No. B15 (2002).
- (12) Takamasa, T., Hazuku, T., Tamura, N., Mishima, K., Okamoto, K. and Furuya, M., “effect of surface wettability caused by radiation induced surface activation on leidenfrost condition”, 10th Int. Topical Meeting on Nuclear Reactor Thermal Hydraulics, NURETH-10, Vol. Seoul, Korea (2003).
- (13) Takamasa, T., Hazuku, H., Mishima, K., Okamoto, K., Imai, Y. and Furuya, M., “surface wettability caused by radiation induced surface activation on Leidenfrost condition”, *Thermal Sci. Enging.*, **12**, 1 (2004), 35–40.
- (14) Takamasa, T., Hazuku, T., Okamoto, K., Mishima, K. and Furuya, M., “radiation induced surface activation on Leidenfrost and quenching phenomena”, *hermal and Fluid Science*, **29** (2005), 267–274.
- (15) Ohko, Y., Saitoh, S., Tatsuma, T. and Fujishima, A., “photoelectrochemical anticorrosion and self-cleaning effects of a TiO₂ coating for type 304 stainless steel”, *J. Electrochemical Society*, **148**, 1 (2001), B24–B28.