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

植 松 潤 一** 波津久 達 也*** 元 田 慎 一***
賞 雅 寛 而*** 植 松 進**** 古 谷 正 裕*****

Fundamental Study of Corrosion Control in Marine and Offshore Structures
Using Radiation Induced Surface Activation (RISA)

-2nd Report: Mechanism behind Stainless Steel Durability Due to RISA Against Crevice Control

Junichi UEMATSU, Tatsuya HAZUKU, Shin-ichi MOTODA, Tomoji TAKAMASA, Susumu UEMATSU
and Masahiro FURUYA

This study examines a corrosion control technique for corrosion-resistant materials or of stainless steel. This employs an effect of Radiation Induced Surface Activation (RISA). The experimental results revealed: (1) 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 and iron ions, in the solution. (2) The corrosion control technique was confirmed to be useful for stainless steel with any kind of metal oxide film coating on the surface. (3) It was also shown to be useful even in actual seawater, due to biological effects, which is a far more severe environment for corrosion control than simple salt water. 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.

1. はじめに

船舶・海洋構造物は、海洋環境という腐食に対して極めて厳しい環境下にある。ステンレスなどの高耐食性を有する合金鋼においても表面に介在する異物とのすきまが存在する場合、すきまの内外において濃淡電池が構成されすきま腐食を生じる¹⁾。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）²⁾に代表される電気防食法が用いられているが、塗装被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。古谷らは、強放射線環境下における人工海水中の純鉄腐食実験を行い、主に原子炉プラントの防食技術として検討されている RISA^{3), 4)}（放射線誘起表面活性：Radiation Induced Surface Activation）防食法の船舶・海洋構造物

への応用可能性を示した⁵⁾。

前報⁶⁾では古谷らの結果をもとに、一般での取扱いが可能となる表面線量が $\mu\text{Gy/h}$ 程度の微弱放射線環境下における RISA による耐食材のすきま腐食抑制効果についての検討を行い、 ^{60}Co 密封放射線源を密着もしくは放射化した TiO_2 (チタニア) 溶射 SUS304 鋼試験片では、実験期間中のすきま部での腐食の発生が認められず、良好なすきま腐食の抑制効果を生じることを確認した。またこの RISA による耐食材のすきま腐食の抑制効果は放射線照射による電位の卑化を伴わないことから、古谷らが確認した強放射線を用いて被防食金属の表面電位を卑電位に制御して不感域に置くカソード防食⁷⁾とは異なり、表面電位を不動電位に維持する防食方法であることを提唱した。ここで、この推定される防食方法のメカニズムは次のようである。Fig. 1 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 Fig. 1 に示す電位勾配を有する。この電位

*原稿受付 平成20年1月25日。

** 学生会員 東京海洋大学大学院 海洋科学技術研究科
*** 正会員 東京海洋大学 海洋工学部 海洋電子機械工学科
**** 正会員 独立行政法人 海上技術安全研究所
***** 電力中央研究所

Fig. 1 Electrochemical modeling of mechanism behind stainless steel durability due to RISA against crevice corrosion.

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、Fig. 1 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。

本報では、まず TiO_2 以外の酸化金属被膜試験片を用いた防食実験を行い、RISA による耐食材のすきま腐食抑制効果に及ぼす酸化被膜の影響について検討した。また、前報⁶⁾で提唱された 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溶液中の酸素および鉄イオン濃度の測定を行った。また、RISA によるすきま腐食の抑制効果を、船舶・海洋構造物の防食に応用することを目的とし、実海水環境下における防食試験を行った。

2. 実験方法

供試材は、前報⁶⁾と同じ様に直径 65 mm ϕ 厚さ 1 mm のオーステナイト系ステンレス鋼(SUS304 鋼)に酸化被膜を被覆したものを試験片とした。試験片ホルダーの概略を Fig. 2 に示す。ホルダーはテフロン製で、上下 2 分割の円盤に試験片を挟む形で取り付けた。小型密封線源は Fig. 2 のように試験片と電極板との間にスプリングを介して収納し、試験片には裏面から常時密着させた。 TiO_2 被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。本実験では前報⁶⁾と同様に密封放射線源を付与して微弱放射線を連続照射させた実験と、予め中性子照射により試験片を放射化させた実験の 2 種類を行った。また、密封放射線源を付与して微弱放射線を連続照射する実験では、人工海水と実海水を用いた 2 種類の実験を行った。実海水には東京海洋大学の清水臨海実験実習所を利用した。まず前者の密封放射線源を付与する実験では、放射能標準 γ 線源 ^{60}Co (以下、密封放射線源という、Fig. 2 参照) を使用した。密封放射線源の放射能強度は公称値 1.13 MBq、表面線量は 1460 $\mu\text{Gy/h}$ であった。通常の自然放射線強度(放射線計測のバックグラウンド)は 0.2 $\mu\text{Gy/h}$ 程度であり、今回の表面線量はその $10^2 \sim 10^4$ 倍となる。前報⁶⁾と同様に中性子線照射により放射化させた試験片は、東京大学大学院工学系研究科原子力専攻の実験用原子炉施設「弥生」を用いて作製した。

試験片を Fig. 2 のホルダーに取り付け、人工海水または実海水に浸漬させて自然浸漬電位の測定をおこなった。海水の温度は 25 $^{\circ}\text{C}$ 前後の室温として特に制御は

Fig. 2 Schematic diagram and photo of specimen and specimen holder⁶⁾.

していない。前報と同様に、自然浸漬電位は飽和 Ag/AgCl 電極(SSE)を参照電極として測定した⁹⁾。また白金 (Pt) を対極として、掃引速度 30 mV/min でアノード分極曲線を測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 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 前報において、TiO₂ 溶射 SUS304 鋼試験片 (TiO₂ 溶射試験片) は、RISA により腐食効果が得られることを確認した。本報では、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。なお、ステンレス鋼表面の被膜に関する腐食抑制の研究では、例えば小西ら⁷⁾は、ゾル-ゲル法で TiO₂ 被覆した SUS304 鋼試験片の光触媒による分極挙動について、光照射により自然電位は-250 mV まで卑化すると報告している。

Fig. 3 に、中性子線照射によって放射化 (60 μGy/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、前報で報告した 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

Fig. 3 Effect of radiation intensity on corrosion potential of test pieces.

Fig. 4 Anodic polarization curves.

Fig. 5 Relation between anode current density and surface radiation intensity of activated test pieces.

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。前報⁹⁾で報告したように、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。

これら試験片のアノード分極曲線測定の結果を Fig. 4 に示す。前報⁹⁾で示したように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⁵⁾。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。

-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 Fig. 5 のようになる。前報⁶⁾で報告したように 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⁸⁾。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 μA/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。

以上のことから酸化被膜の種類によってその効果の大きさは異なるものの酸化被膜を耐食材に施すことで RISA によるすきま腐食の抑制効果を発現できることが確認された。

3.2 RISA によるすきま腐食抑制機構 前述のように RISA によるすきま腐食抑制効果は正孔による酸素発生が起きることによって表面電位を不動態電位に設定する防食方法であると推定されている。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。なお、Fukaya¹⁰⁾ らは、「スパッタリングにより TiO₂ を成膜したステンレス鋼の溶存酸素を含む高温高压水中での防食機構を検討し、光照射がある環境下では光電流による腐食の抑制効果によりアノード反応として酸素発生が起こる」と報告している。従って、光照射による酸素発生の影響を確認するために、装置を暗幕で覆い光を遮断したものについても実験を行った。

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。Fig. 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。また小型密封放射線源 ⁶⁰Co の有無に関わらず実験装置を暗幕で覆い光を遮断したものは光を遮断されていないものよりも溶存酸素量が少ないことがわかる。これは試験片が光を吸収することで、光電流による腐食の抑制効果により酸素発生がわずかながら起きているためであると考えられる。このように RISA によるすきま腐食の抑制効果はこれまで報告されている光電流によるすきま腐食抑制効果より大きいことがわかる。

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に 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¹⁾。本報においては、すきま腐食による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

Fig.6 Oxygen gas concentration in test solution.

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

討を行った。この実験についても実験装置を暗幕で覆い、光電流の影響を調べた。まず光溶液の上澄みを採取し、 α -フェナントロリンにより Fe^{2+} を発色させ、日立製作所製分光光度計 U-2010 を使用して溶液中の鉄イオン濃度を測定した⁵⁾。

Fig. 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に比べて Fe^{3+} 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 Fe^{3+} 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。古谷ら⁵⁾は、 TiO_2 溶射純鉄試験片の全面腐食に伴い溶出する鉄イオン濃度の計測を行い、腐食の進行を定量的に評価し、RISA による腐食抑制効果(カソード防食)により腐食が制御され鉄イオンの溶出量が減少したことを確認している。従って RISA による耐食材の腐食抑制効果は、古谷らが確認した RISA による純鉄の腐食抑制効果と同様に、その効果が定量的に確認された。また図より暗幕で光を遮断されていた試験片は、光を遮断されていない試験片よりも鉄イオンの総量が若干少ないことがわかる。これは酸素濃度測定結果(Fig.4)で示されたように、光を遮断されていた試験片が光を吸収することによる光電流による腐食の抑制効果⁹⁾を得ることができなかったためである。

3.3 実海水中の腐食制御試験 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水中においても 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。実験に用いた海水は、吐出量 $0.08 \text{ m}^3/\text{min}$ のポンプによりくみ上げられ一過性の水槽(深さ $30 \text{ cm} \times$ 幅 $40 \text{ cm} \times$ 奥行き 60 cm)に溜められたものを用いている。

Fig. 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、これまでの実海水中の耐食材腐食研究で報告されているように^{11), 12)}、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*)などの海水中的生物の付着(Fig. 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。

4. 結論

本報では、 TiO_2 溶射被膜以外の酸化被膜を有する試験片における RISA によるすきま腐食抑制効果を調べた。すきま腐食実験溶液中の酸素および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メカニズムの確認を行った。また、この技術の船舶・海洋構造物への実用化の可能性を検討するために実海水中における RISA による腐食抑制効果の確認を行った。以下に結果をまとめる。

(1) TiO_2 溶射に比べ、 Al_2O_3 溶射被膜、アークプラズマ表面酸化処理 SUS304 試験片のアノード溶解電流密

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

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

度は高いが、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る。

- (2)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する防食方法であるとし、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、メカニズムが妥当であることを実験的に確認した。
- (3)実海水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。

以上の実験結果に鑑み、RISA による耐食材のすきま腐食抑制技術は、船舶・海洋構造物への実用化の可能性が高いと考えられる。

謝 辞

高速中性子源炉「弥生」の使用にあたっては、東京大学大学院工学研究科原子力専攻齊藤勲氏ほかの協力を得た。鉄イオンの計測には東京大学大学院工学研究科原子力専攻広石大介氏の協力を得た。また本研究の費用の一部は日本学術振興会科学研究費補助金（研究課題番号 17360416）によるものである。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1)R. Johnsen, E. Bardal, "Cathodic Properties of Different Stainless Steels in Natural Seawater", Corrosion, 41, (1985-05), 296-305.
- 2)福沢秀刀, 「アルミニウム合金陽極(流電陽極)」, 防錆管理, 45, (2001-09), 345.
- 3)賞雅寛而, 岡本孝司, 三島嘉一郎, 古谷正裕, 「放射線誘起表面活性」, 日本原子力学会誌, 45, (2003-02), 112-117.
- 4)賞雅寛而, 阿部弘亨, 秋葉美幸, 安永龍哉, 「放射線

誘起表面活性効果による高性能原子炉技術開発」, 日本原子力学会誌, 49, (2007-01), 45-50.

- 5)古谷正裕, 賞雅寛而, 岡本孝司, 安永龍哉, 植松進, 「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, 41, (2006-02), 133-139.
- 6)元田慎一, 植松潤一, 波津久達也, 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-海水中における SUS304 ステンレス鋼の耐すきま腐食の向上-」, マリンエンジニアリング学会誌, 42, (2007-04), 675-681.
- 7)小西知義, 辻川茂男, 「ゾル-ゲル法 TiO₂ 被膜による 304 ステンレス鋼の光カソード防食」, 材料と環境, 46, (1997-11), 709-716.
- 8)M.I. Suleiman and, R.C. Newman, "The use of Very Weak Galvanostatic Polarization to Study Localized Corrosion Stability in Stainless Steel", Corrosion Science, 36, (1994-09), 1657-1665.
- 9)篠原正, 「酸化チタンの光触媒効果を用いた金属材料のカソード防食」, 色材協会誌, 78, (2005-11), 514-519.
- 10)Y. Fukaya, M. Akashi, T. Yotsuyanagi, J. Takagi, M. Sanbongi, K. Takamori and S. Suzuki, "Photoelectrochemical Protection of Stainless Alloys in BWR Primary Coolant Environment", 10th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems Water Reactors, 2001, Lake Tahoe, Nevada, National Association of Corrosion Engineers International, 1, (2001), 10.
- 11)V. Scott, R. Di Cintio, Grcenaro, "The Influence of Marine Aerobic Microbial Film on Stainless steel Corrosion Behavior", Corrosion Science, 25, (1985-03), 185-194.
- 12)宮野泰行, 山本道行, 渡辺一哉, 大森明, 菊地靖志, 「海水中の好気性殺菌による SUS316L 溶接部の微生物腐食」, 溶接学会論文集, 22, (2004-03), 443-450.