

防食プラズマ溶射皮膜の可能性について

輸送高度化研究領域 新材料利用研究 G * 植松 進、高橋 千織、川越 陽一
東京商船大学 賞雅 寛而
東京大学 岡本 孝司
電力中央研究所 古谷 正裕

1. まえがき

わが国のプラントおよび構造物の鋼材の腐食による損失は年間 4 兆円の規模になる。これに関し、防食メンテナンスコスト・電力エネルギーコストの問題、また、ヒドラジンなどの腐食抑制剤やタールエポキシ塗料成分による環境汚染問題などが指摘されており、環境にやさしくメンテナンスフリーな代替防食技術が強く望まれている。本研究ではプラズマ溶射皮膜を用いてこれらの防食防錆効果の新しい可能性を検討したものである。

2. 光触媒作用と放射線誘起表面活性

酸化チタンなどの半導体材料に可視光以上の振動数の電磁波を照射すると、光電極反応により光電子を材料表面から取り出すことができる。この光電子により接触面に気液体が化学反応することを、光触媒反応といい、本多・藤嶋によって紫外線光による水の分解が示されて以来、酸化チタン光触媒の一般的利用として、電気分解、酸化による接触気液体の除菌、清浄化(セルフクリーニング)方面に多く応用が示されて来ている。一方、ごく最近の物性関連の研究によれば、伝熱現象に関連してこの光触媒壁面では接触面の濡れ性が向上することが明らかにされている。沸騰現象では、沸騰気泡下のマイクロ液膜と呼ばれる薄い液膜が熱伝達率や核沸騰現象を支配しているが、このマイクロ液膜の挙動は濡れ性が良いほど液膜が形成されやすくなり、安定した高熱伝達率の核沸騰が行われることになる。著者らはある種の

酸化物皮膜では紫外線よりエネルギーの高いガンマ線などの放射線によって光触媒効果もしくは放射線触媒効果を生じ、接触面の濡れ性および限界熱流束(Critical Heat Flux)が向上するということを明らかにした。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に何等かの電気化学的な作用によって生じていると考えられているが、そのメカニズムは明らかでない。原子炉内では、炉心の γ 線照射によって生じるこの作用により熱伝達特性が大きく変わるために、安全上重要な問題と捉えられ、現在研究が推進されている。

3. 放射線誘起表面活性を利用した防食法の開発

3.1 はじめに

上述の熱伝達特性改善と同時に放射線誘起表面活性が、酸化金属皮膜の表面における電気化学的作用に依存するとした場合、放射線照射によって、防食効果が生じることが考えられる。すなわち、酸化金属皮膜に γ 線などの放射線を照射することにより、軌道電子が伝導帯に励起され、同時にホールができることによりアノード電流が流れるという、非消耗型の腐食緩和手法である。この考えをもとに γ 線照射による予備実験を行なった。

3.2 実験方法

この予備実験で用いた試験片は厚さ 1mm、幅 20mm、長さ 50mm の純度 99.99%の鉄基材上に大気プラズマ溶射法により酸化チタンを厚さ約 220 μm 成膜した。

皮膜面からの腐食を把握するために裏面および端部はアラルダイト塗布し保護した。この試験片を内径 33mm のガラス容器に入れ、3wt%塩化ナトリウム水溶液を 50ml 注入して腐食試験を行った。溶液中の溶存酸素濃度は飽和状態とした。照射線源としては γ 線を用いたが、対照試験として紫外線、また非照射(暗室保管)に対しても同様に試験を行っている。試験パラメータは照射線量率(300G/h - 900Gy/h)および浸漬時間(16 - 64h)である。 γ 線源には東京大学原子力研究総合センターの ^{60}Co を用いた。比較として紫外線照射下での腐食の影響も調べている。この時使用した紫外線ランプは中心波長 352nm であり、紫外線強度は UV-A において約 $5.0\text{mW}/\text{cm}^2$ である。

3.3 実験結果及び考察

図 1 に 3wt%塩化ナトリウム水溶液中に浸漬した試験片表面状態を、照射線源と浸漬時間に対して示す。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ほぼ全面に腐食が進行している。一方、 γ 線を照射した場合には、このような腐食挙動は殆ど見受けられなかった。これは γ 線のコンプトン散乱などにより、荷電子帯を含む軌道電子が伝導帯に励起され、腐食電位が卑化することにより腐食緩和効果が発現したと推察される。図に示されるように、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判明した。次に溶液中の鉄イオン濃度を求めるために、溶液の上澄みを採取し、鉄イオン濃度を測定した。その結果、 γ 線を照射した場合には三価鉄イオンの割合が多いことがわかった。これは生成した酸素ラジカルが二価鉄イオンを酸化したためと考えられ、防食効果を発現したと推察される。また腐食生成物の大部分は水酸化物などの固形物として堆積した。固形堆積物は分析対象外としたが、その量は γ 線を照射した試験片

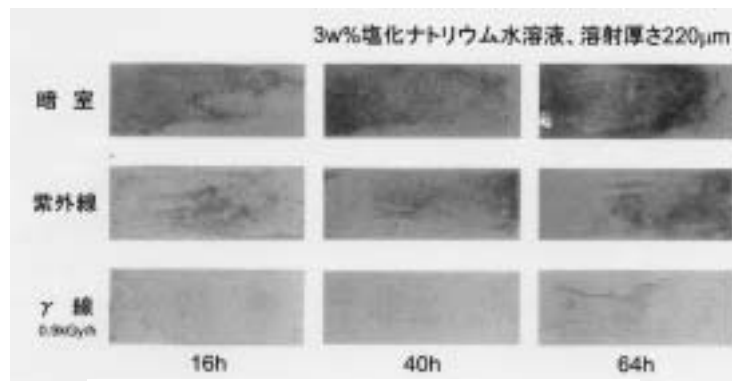


図 1 放射線誘起表面活性による防食効果

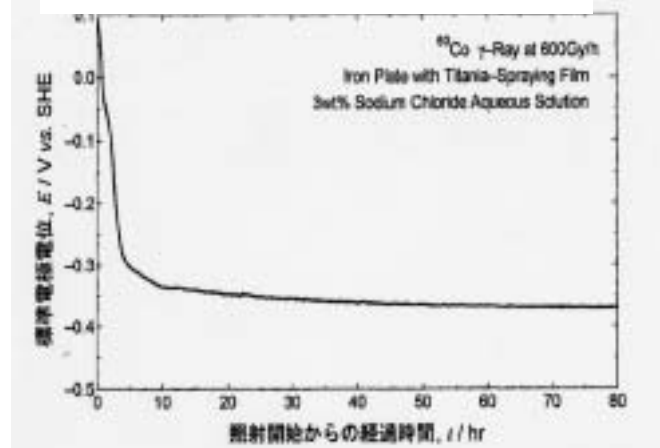


図 2 腐食電位の測定例

では著しく少なかった。

さらにこの予備実験で確認された防食効果を定量的に評価するために、腐食電位を調べる実験を行った。図 2 に示されるように、酸化チタン溶射試験片は一般に純鉄の腐食電位とされている -230mV 以下の腐食電位になっていることがわかる。

4 . あとがき

このように放射線誘起表面活性(RISA)を利用すれば、酸化金属皮膜に γ 線を照射することにより、また母材そのものを放射化することにより、腐食耐性を向上できる可能性があることが示された。鉄鋼材料は塗装、メッキ、電気防食などを施して使われているが、今回実験した材料は、高温、耐摩耗の観点からも優れており、腐食環境下での使用を広げる可能性がある。今後そのためコーティング材料・方法などの技術開発を進める予定である