

厚生労働科学研究費補助金（労働安全衛生総合研究事業）
分担研究報告書

腐食解析技術の検討

研究分担者 齋藤 博之 東京電機大学工学部教授

研究要旨 減肉の主要因となる腐食の発端および進展を明確にすることをめざして、腐食生成物の分析、腐食反応の計測を行っている。実態調査を行ったタンクのスタッドボルトに付着していた腐食生成物の XRD 分析より腐食の進行に伴う腐食反応の推定を行った。腐食生成物はマグネタイトであることから、保温材下では酸素の供給が制限される耐食的な環境であったと推定される。この過程において、ボルトに複数の腐食反応（酸化）が生じる懸念より、モデル的に腐食電位が異なる 2 相が共存するサンプルを金属種を変えて作成し、酸化反応を SECM により分析した。電位のより低い金属の側のみが腐食することから、マグネタイトと鋼が競合して腐食する場合にも、いずれか電位の低いほうのみが腐食すると想定される。

A. 研究目的

臨海コンビナートのプラントでの腐食減肉について、減肉の実態の把握、減肉速度の予測モデル、減肉の許容基準・余寿命評価を行ううえで、腐食生成物の分析と腐食反応（酸化反応・還元反応）の計測を行うことが欠かせない。腐食減肉が発生する発端である腐食の発生、および、その進展を明確にすることは、予測モデルや余寿命評価の確立と不可分だからである。

腐食生成物の分析と腐食反応（酸化反応・還元反応）の計測にはいくつかのものがあるが、本研究の平成 29 年度の研究では次の手法に着目して検討を行う。

すなわち、腐食生成物の結晶構造から物質同定が可能な X 線回折法（XRD）と、微小部での腐食反応（酸化反応）を腐食により生じる金属の電位変化から微小範囲で計測できる走査型電気化学顕微鏡（SECM）である。腐食反応のうち還元反応で生じる水素を検出する試みは平成 30 年度以降に扱う。

本研究では、上述の XRD および SECM を実際に腐食生成物の検出に適用することを第一の目標とし、次いで実際に XRD およ

び SECM を用いて、建設から 40 年の漏えいが発生した経年保温タンクの保温材下のスタッドボルトの腐食事例についての分析を行った。

B. 研究方法

X 線回折法（XRD）は粉末化した腐食生成物に銅をターゲットとした X 線を照射して、その回折角から物質を同定した。作業については NTT アドバンステクノロジー株式会社分析センタに委託して実施した。粉末にする試料は、建設から 40 年の漏えいが発生した経年保温タンクの保温材下のスタッドボルトのうちの 2 本のそれぞれから採取した腐食生成物を乳鉢で粉末にすりつぶしたものである。なお、これらのボルトのうちの 1 本は、保温タンクの海岸に向かう側（以下では、海側）に使用されていた典型的な 1 本であり、もう 1 本は、その反対側（以下では、陸側）に使用されていた典型的な 1 本である。

走査型電気化学顕微鏡（SECM）による観察は、あらかじめ作成したモデル試料を塩化物溶液（3%NaCl）に浸し、直径 10 μm の微小電極で電位計測することにより行っ

た。電位の基準は飽和銀塩化銀電極 (SSE) として 600mV に設定した。モデル試料は、本来は完全に酸化が完了していない腐食生成物とボルトの鋼材を用意すべきであるが、完全に酸化が完了していない腐食生成物を化学的に作製して鋼と機械的に接合することが技術的に難しいため、今回は標準電極電位に差がある二種の金属 (タングステンとアルミニウム) をクラッド化して SECM 測定を行って原理的な確認のみを行うこととし、完全に酸化が完了していない腐食生成物に関する測定は次年度以降の課題とした。

(倫理面への配慮)

本研究の実施によって、生体及び環境へ影響を及ぼすことは無いので、倫理面への問題は無いと考える。

C. 結果

表1にXRDにより得られた結果を示すが、海側に使用された場合も、陸側に使用された場合も、塩化物は検出されず、主要な腐食生成物はマグネタイト (Fe_3O_4) である。この化合物は $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ と書き直すことができ、鉄の2価イオンと3価イオンが混在する状態である。これは保温材下の条件で酸素の供給が制限されている耐食的な条件が生じていることによるものと考えられるが、通常の大気中で熱力学的に安定な酸化物は Fe_2O_3 であるから、マグネタイト (Fe_3O_4) はさらに酸化される懸念がある。

図1にSECMによりタングステンとアルミニウムのクラッドの境界付近を分析・解析した結果を示す。もともとの標準電極電位が高いタングステン側から低いアルミニウムに一方的に電流が生じている。このため、このクラッドではアルミニウム側が一方的に腐食している。図2にその発生を観察した結果を示す。図の茶色の部分が腐食して生成物により盛り上がった形状である。

D. 考察

XRD, SECM とも腐食に関する分析・解析を行うことができる。

このうちのXRDによる腐食生成物の同定結果をみると、保温材下での腐食で生成するのはマグネタイト (Fe_3O_4) であり、一部の鉄の酸化が2価のまま3価に酸化される余地がある。そうするとマグネタイトと残存している鋼の腐食が並行して生じる余地がある。

しかし、SECMで行ったモデル試験によれば、標準電極電位の高い物質は酸化されず低い物質が優先的に酸化される。この点については、今後マグネタイトと鋼の組合せでモデルの成立を確認する必要性が残るものの、マグネタイトを生じた鋼材でもマグネタイトがさらに酸化されるより鋼中の鉄の酸化が優先すると考えられる。

減肉による断面の減少は鋼材の酸化による消耗によるが、腐食生成物としてマグネタイトが生じているボルトでも、その後の腐食の進行は鋼中の鉄の酸化により生じると考えればよいことがわかった。逆に言えば、マグネタイトの再度の酸化を腐食速度の中に考慮する必要はないと考えられる。

E. 結論

腐食生成物の分析に関して、下記の結論が得られた。

- (1) XRD、SECMによる分析は腐食生成物に適用可能である。
- (2) ボルトの保温材下で生じる主要な腐食生成物はマグネタイト (Fe_3O_4) である。
- (3) マグネタイトは熱力学的にはさらに酸化が進行しうるが、マグネタイトの再度の酸化を腐食速度の中に考慮する必要はないと考えられる。

F. 健康危険情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

なし

(発表誌名巻号・頁・発行年等も記入)

H. 知的財産権の出願・登録状況（予定を含む。）

1. 特許取得
なし
2. 実用新案登録
なし
3. その他
なし

表 1 XRD で同定された化合物

化合物名	海側	陸側
マグネタイト Fe_3O_4	○	○
ゲータイト $\alpha\text{-FeOOH}$	○	○
シリカ SiO_2	○	○
硫黄 $\text{S}(\text{S}_8)$	○	×
塩化ナトリウム NaCl	×	×

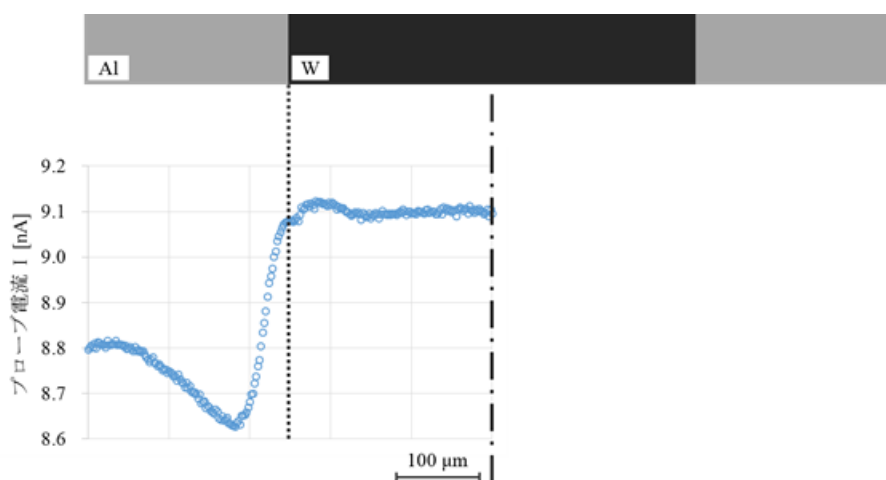


図 1 モデル試験材の界面近傍での腐食電流挙動

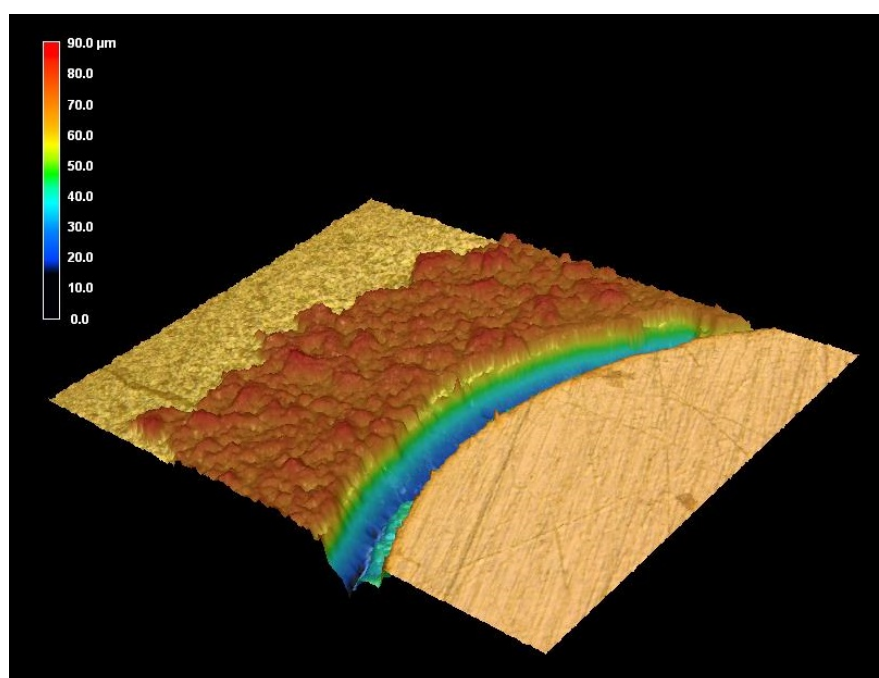


図 2 モデル試験材の界面付近の腐食生成物堆積