

論文の内容の要旨

論文題目 酸化剤の存在する環境下における不動態化金属の局部腐食

氏名 児島 洋一

これまでに常圧下の中性塩化物水溶液中ステンレス鋼の局部腐食について確立されてきた概念を、酸化性アルカリ性臭化物水溶液中炭素鋼の孔食、高温塩化物水溶液中チタンのすきま腐食、および白ぶどう酒中アルミニウムの局部腐食に適用し、これらを調べた。概念構築の過程では、溶存酸素等を取り除いた、酸化剤のない塩化物水溶液環境中において電気化学的手法が用いられてきた。炭素鋼の孔食およびアルミニウムの局部腐食においては、概念が、酸化剤の存在する実環境中自然浸漬状態においても成立し、各挙動を因果時系列的に把握できる唯一の手段であることを示した。高温塩化物水溶液中チタンのすきま腐食においては、概念をはじめて高温水環境に適用した。これにより、想定される材料の使用環境条件をカバーした、塩化物イオン濃度・温度に関するすきま腐食条件図を完成した。各項目ごとの概要を以下に示す。

吸収式冷温水機は大型建造物の空調設備として25年以上の実績をもつ。同機では、その作動媒体（吸収液）である臭化リチウム（LiBr）の濃厚水溶液が約150℃までの高温で用いられている。構造材料に採用されてきた炭素鋼は、水酸化リチウム（LiOH）と酸化剤とが添加された吸収液中でおおむね良好な耐食性を示してきた。すなわち、腐食形態は本質的に局部腐食であるにもかかわらず、通常の場合

合、あたかも均一腐食であるかのように全面が侵食される形態をとり、かつその侵食速度は小さく実機の 10 ~ 20 年にわたる健全性に対応している。ただし、まれに孔あき事例はあり、これらは運転開始初期に多い、とのことである。酸化剤にクロム酸リチウム (Li_2CrO_4) および硝酸リチウム (LiNO_3) をそれぞれ用いた吸収液環境中の炭素鋼について、上述の通常みられる健全性とまれに起こる早期破損の可能性とが食孔の臨界深さ概念により峻別できることを見いだした。

Li_2CrO_4 を用いた作動液は 60 % LiBr 水溶液に 0.2 % LiOH および 0.2 % Li_2CrO_4 を添加した液で、沸点より 4 度低い 150 °C で試験した。孔食電位 $V_{\text{C,PIT}}$ 、皮膜破壊電位 E_Z およびピット再不動態化電位 $E_{\text{R,PIT}}$ はそれぞれ -490, -540 および -550 mV と測定された。 $V_{\text{C,PIT}}$ 以上の電位ではピットは発生して成長を続けた。

$V_{\text{C,PIT}} \sim E_Z$ 間では、皮膜破壊が生じたが、これによる侵食は臨界深さ $r^* = 20 \mu\text{m}$ を超える前に再不動態化した。にもかかわらず、30 μm より深いピットは $E_{\text{R,PIT}}$ 以上の電位で成長を続けた。単に溶液に浸漬した炭素鋼には、 E_Z より高い電位では r^* より浅いマイクロピットが次々と生成した。このときの溶解電流が E_{CORR} が $V_{\text{C,PIT}}$ より貴化するのを防ぎ、結果的に成長性食孔の発生が防止された。しかしながら、液中で -800 mV に 10 h 以上保持した後に自然浸漬した炭素鋼には、浸漬初期に成長性食孔が発生した。この前処理によって皮膜破壊に対する抵抗および鋼表面でのカソード反応が大きくなったため、浸漬初期の自然電位は $V_{\text{C,PIT}}$ より貴に保たれ、 E_{CORR} が $V_{\text{C,PIT}}$ より卑になる前に 1 個のピットが r^* より深くなった。このピットは以降の $E_{\text{R,PIT}}$ より貴な E_{CORR} で成長を続けた。

LiNO_3 を用いた作動液は、150 °C の 60 % LiBr 水溶液に 0.2 % LiOH および 0.2 % LiNO_3 を添加した液である。 Li_2CrO_4 添加の作動液中における炭素鋼と同様に、成長性食孔発生の可能性は、臨界深さ概念により判別できた。 $V_{\text{C,PIT}}$ 、 E_Z および $E_{\text{R,PIT}}$ はそれぞれ -480, -490 および -540 mV と測定された。さらに、 r^* は 10 μm であった。炭素鋼を溶液に自然浸漬すると、数時間で、 r^* より浅いマイクロピットが次々と生成するが成長性食孔は発生しない、という定常状態に達した。しかしながら、液中で -800 mV に 10 h 以上保持した後に自然浸漬した炭素鋼では、浸漬初期に r^* より深くなったピットが 7 $\mu\text{m/y}$ の速度で成長を続けた。この前処理によって、皮膜破壊に対する抵抗が大きくなり、鋼表面でのカソード反応は活発になった。前処理のこのような影響は、 LiNO_3 添加液中のほうが Li_2CrO_4

添加液中よりも大きいことがわかった。

工業用純チタン (C. P. Ti) の塩化ナトリウム (NaCl) 水溶液環境における金属/金属-すきまについては、再不動態化法概念の成立がすでに確認されている。すなわち、温度・NaCl 濃度・電極電位に関して測定された腐食すきま再不動態化条件は、すきま腐食の発生および成長停止の双方を包括する臨界条件である。さらにこの確認を踏まえ、C. P. Ti、および ASTM Grade 12 Ti を含む Ni・Mo 添加低合金 Ti について、臨界条件が報告されている。しかしながら、これらの測定は常圧下・100 °C 以下のため、これ以上の高温水中の臨界条件は、低温度域のその外挿と下郡らの発生試験の結果とに基づいて推定するにとどまった。そこで、Ti 合金の高温水中すきま腐食臨界条件の再不動態化法による決定、さらに腐食すきま再不動態化条件のオートクレーブを用いた測定方法の確立、を念頭において取り組んだ。まず、250 °C までの 1 % NaCl 水溶液中で測定を試み、高温塩化物水溶液中の腐食すきま再不動態化条件をオートクレーブを用いて測定する一般的方法を確立した。さらに、同方法を用いて 250 °C までの 1 % NaCl 水溶液中で、すきま腐食が成長を継続しうる電極電位および温度に関する上・下限界条件、再不動態化電位 $E_{R,CREV}^L \cdot E_{R,CREV}^U$ および温度 $T_{R,CREV}^L \cdot T_{R,CREV}^U$ を測定した。操作方法において、短時間内に高確率ですきま腐食を発生させるには、試片装着直後に -240 mV vs. ext. Ag/AgCl/0.1M-KCl に保持し、速やかに 175 °C 以上まで昇温し、昇温中は保持電位を各温度の $E_{R,CREV}^L$ の数百 mV 貴側を保つように調節する必要がある。また、 $E_{R,CREV}^L$ 直上のすきま腐食成長維持の下限界電流密度は、100 および 250 °C でそれぞれ 6 および 430 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ と温度依存性が大きく、成長段階ですきま腐食が安定して成長するためには、その段階のすきま腐食電流 I_H を下限界電流の 5 ~ 10 倍にする必要がある。測定結果にもとづいて、温度と NaCl 濃度に関するすきま腐食マップでは、低 NaCl 濃度のすきま腐食域の高温側には可使用域が存在する。この領域は、発生試験では示すことはできず、再不動態化法により初めて示されうる。上述の 1% の他に、0.3, 3, 10 および 25 % NaCl 水溶液中で、250 °C までの再不動態化条件を測定し、これらに基づいて温度—NaCl 濃度—電極電位に関する臨界条件を決定し、NaCl 濃度—温度、NaCl 濃度—電極電位、および温度—電極電位の各すきま腐食条件図 (マップ) にまとめた。これらのマップは、環境の温度・Cl⁻ 濃度、および環境中不動態化 C. P. Ti の局部腐食を起こして

いないときの自然電位 E_{SP} をこれに照合することで、中性塩化物水溶液環境における C. P. Ti 使用可/否の判定に資することができる。

ぶどう酒が Al と数日間以上接すると、濁り・異臭を生じ風味の悪くなることもあり、この傾向は亜硫酸を多く含むぶどう酒に大きいことが知られている。このため、Al はぶどう酒の貯蔵容器、醸造プラントの材料として用いられることは少なく、缶詰ぶどう酒も他の飲料と比べて普及していない。一方、Al のぶどう酒中における腐食については、軽く腐食する、激しく孔食をおこすなどがある。わが国では森永らが、Al をぶどう酒中に自然浸漬して腐食減量および腐食形態を調査し、pH とアルコール濃度とをぶどう酒と同程度に調整した模擬水溶液中におけるそれらと比較した。両者の腐食減量に大きな差はないが、実ぶどう酒中での侵食はより不均一になることを報告している。本章では、工業用純 Al の白ぶどう酒環境における均一腐食、孔食およびすきま腐食の可能性を調べた。市販のぶどう酒には $K_2S_2O_5$ が添加されており、これによりぶどう酒には遊離 SO_2 が生じ、これが溶存酸素の還元剤および殺菌剤として働く。1 ppm 以下の遊離 SO_2 を含む 25 °C の脱気ぶどう酒中における Al の自然電位 E_{SP} は約 -600 mV vs. SCE であった。 $K_2S_2O_5$ は Al には酸化剤として働くため、 $K_2S_2O_5$ 添加により E_{SP} は貴化し、1000 ppm の添加で -520 mV に達した。25 °C における均一腐食速度は 13 mm/y で、この速度は活性化エネルギーが 42 kJ/mol の温度依存性をもつ。しかしながら、この速度は E_{SP} のとりうる範囲では電極電位に依存しない。用いたぶどう酒には、不動態化金属に局部腐食を起こしうる塩化物イオン Cl^- が 25 ppm 含まれていた。 $V_{C,PTT}$ は -370 mV で、これは E_{SP} より貴であり、孔食は起こり得ない。 $E_{R,CREV}$ は -530 mV であった。また、この電位は温度および $K_2S_2O_5$ 濃度に依存しなかった。25 °C において、800 ppm の $K_2S_2O_5$ を添加すると E_{SP} は $E_{R,CREV}$ より貴化する。しかし、低温域では、より少ない $K_2S_2O_5$ 添加で E_{SP} は $E_{R,CREV}$ より貴化する。均一腐食速度を抑制するためには低温での保持が望ましいが、この低温域においてすきま腐食を防止するためには $K_2S_2O_5$ 添加濃度を 100 ppm 以下に保たなければならない。