

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 児島 洋一

不動態化(passivity)金属に懸念される孔食やすきま腐食などの局部腐食については、これまで主に中性塩化物水溶液中ステンレス鋼に関して検討され、その耐食性評価法が構築されてきた。本論文は、ステンレス鋼に次いで実用されている代表的不動態化金属であるアルミニウム、鉄（炭素鋼）、チタンに関して、これらが酸化剤の存在する各種実環境中にある場合の局部腐食挙動について、先の耐食性評価法の適用を検討し、さらにその発展を図ったもので、8章から成る。

第1章は序論であり、ステンレス鋼の局部腐食に関する既往の研究、臨界電位（孔食電位:  $V(c,pit)$ 、再不動態化電位:  $E(R)$ ）－局部腐食は、自然電位( $E(sp)$ )がその臨界電位より貴である場合に発生する－あるいは再不動態化法－予め厳しい環境で局部腐食を発生・成長させた後に環境を温和化させてこの腐食が再不動態化する条件を求める（ $E(R)$ 、再不動態化温度:  $T(R)$ 、再不動態化NaCl濃度:  $C(R)$ ）－などの概念、および本論文で検討した各種不動態化金属/環境について解説するとともに、本論文の構成について述べた。

第2章では、白ぶどう酒中におけるアルミニウムについて、自然電位、局部腐食臨界電位、および均一腐食速度を緻密に測定し、各腐食形態の発生環境条件を明確化させた。一般に、ぶどう酒中の溶存酸素は  $K_2S_2O_5$  添加により還元されているが、この系においては  $K_2S_2O_5$  自身がアルミニウムには酸化剤として働く。均一腐食速度は温度依存性が大きく、これが抑制される低温域では、 $K_2S_2O_5$  による  $E(sp)$  貴化が著しくなる。ここで  $V(c,pit)$  は  $E(sp)$  の最貴値より極めて貴であって、実際にはすきま腐食が問題となる。ぶどう酒の風味保持にとっても望ましい低温域を含め、すきま腐食を完全に防止するためには  $K_2S_2O_5$  添加濃度を 100 ppm 以下に抑えなければならない、としている。

第3章では、吸収式冷温水機作動液として用いられる 60% LiBr 水溶液に 0.2% LiOH および酸化剤としての 0.2%  $Li_2CrO_4$  を添加したものの中での炭素鋼の孔食挙動を調べた。同システムにおいて一定の実績をあげてきた炭素鋼を高温であってもステンレス鋼と同様に不動態化材料として取り扱うべきことを主張し、臨界サイズ概念の適用によって炭素鋼の自己犠牲的耐食性機構を発見し、さらにこの機構に含まれる成長性食孔発生危険性を示すことに成功した。すなわち、自然浸漬状態の炭素鋼には、皮膜破壊電位( $E(z)$ )より高い電位で臨界深さ ( $r^*$ ) より浅いマイクロピットが次々と生成するが、この溶解電流が腐食電位 ( $E(corr)$ ) が  $V(c,pit)$  より貴化するのを防ぎ、結果的にこれらマイクロピット自身の成長性食孔への発展を防止している。しかしながら、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い表面状態が達成されればこの機構が機能せず、この間に  $r^*$  より深

くなったピットは、ピット再不動態化電位  $E(R, \text{pit})$  より貴な  $E(\text{corr})$  でも成長を継続する、としている。

第4章では酸化剤として 0.2 %  $\text{LiNO}_3$  を添加した作動液について第3章と同様の検討を行った。  $\text{LiNO}_3$  添加液中のほうが第3章で検討した  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  添加液中より、自己犠牲的耐食性機構が安定して作動するピット深さと電位とに関する領域が狭く、また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い表面状態も達成されやすいため、成長性食孔が発生しやすいことを見出した。

第5章では、工業用純チタン (C. P. Ti) の金属/金属-すきまについて、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手法を確立した。この手法を用いて 250 °C までの 1 %  $\text{NaCl}$  水溶液中で再不動態化測定を行い、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限界条件は、従来より確認されてきた下限界条件  $E(\text{LR}, \text{CREV})$  および  $T(\text{LR}, \text{CREV})$  のほかに上限界条件  $E(\text{UR}, \text{CREV})$  および  $T(\text{UR}, \text{CREV})$  も存在すること、100°C 以上では  $E(\text{UR}, \text{CREV})$  は温度とともに貴化すること、を見出した。

第6章では、工業用純チタン (C. P. Ti) のすきま腐食について、0.3から 25 % までの広い濃度範囲の  $\text{NaCl}$  水溶液中で、250 °C までの再不動態化条件を測定して、温度、  $\text{NaCl}$  濃度および電極電位に関する限界条件を決定し、  $\text{NaCl}$  濃度-温度、  $\text{NaCl}$  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) を完成させた。同マップの作成過程では、従来の試験方法である発生試験では認識されていなかった、すきま腐食域の高温側に位置する再不動態化域の存在を、初めて確認している。

第7章では、局部腐食評価に関する限界電位あるいは再不動態化法などの概念に関して、前章までに得られた成果およびその意義をまとめた。吸収液中炭素鋼および白ぶどう酒中アルミニウムについては、当概念が局部腐食の発生から成長までの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ている。またチタンについては、当概念をはじめ高温水環境に適用し、材料ユーザーが最も必要とする塩化物イオン濃度、温度あるいは電極電位に関するすきま腐食発生条件をすきま腐食条件図として示すことに成功した。

第8章は総括である。

以上要するに、本論文は、従来より中性塩化物水溶液中ステンレス鋼について構築されてきた局部腐食に関する概念を、アルミニウム、鉄 (炭素鋼)、チタン、について、これらが酸化剤の存在する各種実環境中にある場合の局部腐食挙動に適用すると同時に同概念の発展に成功したものである。これらは、金属表面工学への貢献が大きく、耐食材料とその使用環境の最適化への明確な指針を示した。

よって本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。