

氏 名	李 源 弘 リー ゴエン フォン
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 509 号
学位授与の日付	昭 和 52 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
授 究 科・専 攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学位論文題目	SOME ELECTROCHEMICAL STUDIES ON THE OCCLUDES CELL CORROSION OF STEEL AND ITS PROTECTION (鉄鋼の閉鎖電池型腐食及びその防食の電気化学的研究)
論文調査委員	(主査) 教 授 吉 沢 四 郎 教 授 渡 辺 信 淳 教 授 功 刀 雅 長

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は孔食、隙間腐食、粒界腐食、応力腐食割れなど、装置の構造、材料表面の析出物などのために、金属表面への拡散が制限され、それが原因となって不均一性が生じ局部電池（閉鎖電池型）が形成され進行する腐食を研究の対象としたものである。緒論，4章，結論からなっている。

まず，緒論にて閉鎖電池型腐食の意味と実際面での重要性についてのべ，本研究を始めた動機，目的を説明している。

ついで第1章では，隙間腐食について，炭素鋼及びオーステナイト系不銹鋼の人工間隙モデルをつくり，パラジウム水素化物，塩化銀の照合電極を用い，腐食進行中の pH，塩素イオン濃度，電位の変化を追跡するという新しい方法で研究している。その結果，人工間隙内の pH 低下は大きく，しかも溶液本体が空気で飽和されているときは，その変化速度が大きかった。間隙部の電位は，pH の低下と共に，卑方向に移り，間隙部は徐々に活性領域に移っていくことが分った。さらに塩素イオンは，初期には，第1鉄塩化物錯体の形成あるいは金属表面への吸着により溶液本体よりやや低い値を示すが，隙間腐食の進行とともに，徐々に増大する結果が得られた。この現象を前記の pH 及び電位の変化と併せ考察し，金属酸化物被膜の破壊あるいは陽極溶解の結果起きるものと考えている。この腐食に対してジ-n-アミルアミンが抑制効果を示すことを認めている。

第2章では，有機系腐食抑制剤の効果を陰分極及び陽分極曲線を外挿する方法と分極抵抗法とにより研究した結果をまとめている。その結果，これらの方法がその判定に有用であるいとを認め，ジアルキルアミンが閉鎖電池型腐食に対し有効であるとしている。これは陰極部の反応を強く抑制する作用のためであると説明している。

第3章は炭素鋼及びオーステナイト系不銹鋼が塩素イオンを含む水溶液中で起こす孔食を研究した結果をまとめたものである。この研究に対し，従来，孔食電位と保護電位との間の電位範囲が不完全不動態領域として把握されてきたことに対し，著者はその領域内に一度生成したピットが成長する限界の電

位が存在する筈であるとし、領域内の電位に設定し電流の時間的变化を測定して、一定の値をとる電位を逆転電位と名付け、孔食に対し重要な特性値であると提案している。すなわち孔食電位は孔食発生、保護電位は再不働態化、逆転電位は孔食成長の電位条件となるとした。

まず炭素鋼については、塩素イオンの存在により逆転電位はより卑な方向に変化し、孔食電位より敏感であり、逆転電位が孔食に対し重要な特性値であることが示された。ついでオーステナイト系不銹鋼に対する塩素イオンの影響は炭素鋼と同様な結果を得ると共に、ジアルキルアミンが孔食成長に対し抑制効果を示すことを見出している。従来不銹鋼の全面腐食に対してはアミノ化合物の効果がないとされていたのに対し、著者が提唱した逆転電位の測定により、孔食に対しては効果があることが実証されたわけである。

第4章は鉄鋼の孔食と応力腐食割れとの関係についての研究結果をまとめている。すなわち、腐食環境下で種々の電位に設定された試片に一定荷重をかけ、割れ時間を測定し、応力腐食割れと電位との関係を実験的に求めた。その結果、同じ電位では荷重の増加とともに腐食割れが速く、塩素イオンの増加と共に遅くなる。このような荷重と塩素イオンの影響は一定の限界電位より卑な電位では現れないことが認められた。この限界電位は第3章に述べてある塩素イオン濃度に対応する孔食の逆転電位であり、その電位よりも貴な電位では荷重が腐食割れの時間を決めるが、より卑な電位では急速に割れ時間が伸び、荷重効果が小さくなる。これは、孔食の成長が応力腐食割れに対し密接な関係を有することを示唆するもので、電気化学的防食法実施に当って、この逆転電位は極めて重要な意味を有すると主張している。

最後に本研究を総括し、結論としている。

論文審査の結果の要旨

金属材料の全面腐食は、いわゆる局部電池機構により解明されているが、孔食、隙間腐食、粒界腐食、応力腐食割れなどは実装置では重要問題であるに拘らず、その機構に不明点が多く、したがってその対策を十分に立てることができない実状にある。この論文はこれらの腐食に対し、閉鎖電池型機構論の立場から研究した結果をまとめたものである。閉鎖電池型機構とは、装置の構造、材料表面の析出物などのために、金属表面への拡散が制限され、それが、原因となって不均一性を生じ、局部電池が形成され進行するとする考え方である。

まず、隙間腐食を取り上げているが、炭素鋼及びオーステナイト系不銹鋼の人工間隙モデルをつくり、パラジウム水素化物、塩化銀の照合電極を用い、pH、塩素イオン濃度、電位の変化を追跡するという新しい方法を用いている。その結果、pHの低下、塩素イオンの濃縮、電位の卑方向への変化などを実測することができ、それらを総合して金属酸化物被膜の破壊あるいは陽極溶解が間隙内で起こるものと解釈を得ている。またジ-n-アルキルアミンが腐食抑制効果を示すことを見出している。

ついで有機系腐食抑制剤の効果を陰、陽分極曲線を外挿する方法と分極抵抗法とにより研究し、ジアルキルアミンが閉鎖電池型腐食に対し有効であることを見出し、これは陰極部の反応の抑制によることを明らかにしている。

つぎに炭素鋼及びオーステナイト系不銹鋼の孔食を研究している。従来孔食に関する特性値として孔食発生限界電位である孔食電位、再不動態化の限界電位である保護電位が用いられていた。これに加えて新たに一度発生したピットが成長する限界の電位を求める必要があることを提唱し、これを逆転電位と名付けている。これを塩素イオンを含む水溶液中で実測し、その濃度上昇に伴ない敏感に卑な方向に変化し、重要な特性値となることを示している。さらに逆転電位の測定を通じてアルキルアミンが不銹鋼の孔食に対して抑制効果があることを見出している。

最後に鉄鋼の孔食と応力腐食割れとの関係について研究している。すなわち、腐食環境下で種々の電位に設定した試片にて実験の結果、荷重の増加、塩素イオン含有量の増加と共に腐食割れの時間は短くなるが、孔食の逆転電位より卑な電位では急速に割れ時間が伸び荷重効果が小さくなることを認めている。これは孔食の成長が応力腐食割れに対し密接な関係を有することを示唆するもので、電気化学的防食法実施に当り、逆転電位は極めて重要な意味を有すると主張している。

以上要するに、この論文は閉鎖電池型機構論の立場から、隙間腐食、孔食、応力腐食割れを取り上げ、人工間隙モデルを利用する新しい電気化学的な方法などで現象を解明し、また孔食逆転電位の提唱をはじめ、防食対策樹立のための基礎的な知見を豊富に与えたものである。学術上ならびに工業上貢献するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。