

氏 名	藤 井 哲 雄 ふじ い てつ お
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 748 号
学位授与の日付	昭 和 50 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	金属材料の高温水腐食に関する電気化学的研究

論文調査委員 (主 査) 教授 吉沢四郎 教授 渡辺信淳 教授 神野 博

論 文 内 容 の 要 旨

水冷型原子炉，発電ボイラあるいは各種化学プラント等の高温高压水溶液をとり扱う工業技術はめざましい発展をとげ，金属材料はますます苛酷な条件下で使用される場合が多くなり，このような環境における金属材料の腐食は装置の安全性，および経済性の上から重要な問題となっている。本論文は，直接に高温高压容器内で電気化学測定を行う方法を研究し，それをを用い耐食材料として重要な金属，合金について 100℃ 以上における腐食および不働態化機構を研究した結果をまとめたもので，緒論，8章および総括からなっている。

緒論では，高温高压水溶液環境下における腐食に関する従来の研究の概要をまとめ，上述のような研究目的をのべている。

まず第1章にては高温高压下での電気化学測定法をとり上げている。100℃以上の高温高压に耐えるオートクレーブの耐熱耐圧構造，電極の電気絶縁性ならびに気密性を高める方法を検討したのち，電気化学測定用オートクレーブを製作した。照合電極を容器内部に設置する内部電極法と，容器外部に設置する外部電極法とを比較し，後者は無関係塩を含む電導度の高い水溶液中では広い温度範囲で使用できることを明らかにしている。

第2章では照合電極としてパラジウム水素化物電極を利用する場合の電極特性ならびに適用条件の範囲を明らかにしている。実装置における電気化学測定を考慮し，その構造が簡単なこととおよび特定アニオンの存在を必要としないことからこの電極の性能を確かめたものである。

第3章では水冷型原子炉環境における非照射下のステンレス鋼の耐食性を評価するため，200～300℃純水中の定電流分極挙動を調べた結果をのべている。その結果従来重量減の測定から知られていた 250℃における腐食速度の極大現象は，水の解離度がこの温度付近で極大となり，局部電池の IR 成分が減少するためであることを明らかにした。また，溶存酸素は不働態化剤として作用することを指摘している。

つぎに 100℃ 以上のステンレス鋼の不働態化現象について研究した結果を第4章にまとめている。す

なわち、無関係塩として硫酸ナトリウム (0.1N) を用い、ポテンシostatを用いて SUS 304 のアノード分極挙動を求め、溶存酸素濃度が高いほど自然電極電位は貴となり、また溶存酸素濃度が高く、温度が高いほど過不動態化溶解にもとづく腐食が著しくなることを明らかにしている。

第5章では高温塩化物水溶液によるオーステナイト系ステンレス鋼の孔食挙動について研究した結果をのべている。その結果、温度が高くなると、SUS 304, SUS 316, SUS 321 のいずれも孔食電位は卑となり、SUS 304 は 150~200°C で、SUS 316 および SUS 321 は 250°C で孔食電位は最も卑であり、300°C ではやや貴な電位に回復するなど、その電気化学的特性を明確に把握できた。また、空気飽和下で、100°C 以上の温度ではいずれの鋼種にも孔食が生じることを見出し、これは自然電極電位が孔食電位範囲に入るためであることを明らかにした。

第6章では、発電ボイラに使用される炭素鋼を対象とし、高温中性水溶液中では電気化学的方法で推定した軟鋼の腐食量が重量減の結果とよい一致を示すことを明らかにした。また、アノード分極挙動の測定から 200°C 以上になると活性溶解から不動態への移行が起こること、溶存酸素が存在すると不動態保持電流は著しく高くなり、溶存酸素は復極剤として作用することが明らかになった。

第7章では高温水環境で、化学装置材料としてよく用いられる純ニッケル、インコネル 600 について、290°C までの電気化学挙動を検討している。前者は 150~200°C で孔食溶解が最も著しくなることを認め、後者には、孔食溶解は認められなかったが、温度が高いほど合金元素であるクロムの過不動態溶解が著しくなり、またそれにつづく二次不動態化現象があることを認めている。さらにニッケルの不動態化におよぼすアニオンの影響をしらべ、硫酸イオン、塩素イオンが著しい孔食を起こし、硝酸イオンは不動態化を促進する効果を認めた。

第8章では原子炉用材料として重要なニオブ、ジルコニウムおよびジルコニウム合金の高温中性溶液中での不動態挙動について検討している。すなわち、純ジルコニウムの不動態保持電流は各温度で最も低く、+2.0V (SCE 以下、同様) まで過不動態化は認められなかったが、純ニオブは純ジルコニウムに比べ不動態保持電流は高く、+1.0V 以上で過不動態化した。ジルカロイ 2, Zr-2.0% Nb 合金は酸素発生による過不動態化を経て高電位域で限界電流を示した後、さらに酸化膜厚の増加とともに限界電流値の減少する現象が見られた。したがって、これらの合金の過不動態化領域では、金属間化合物の折出点が酸素発生の活性点となり、皮膜厚の増大にともなってこれらの活性点が覆われるものと考えている。また、フッ素イオン、塩素イオンの微量添加により不動態保持電流は増大し、孔食および全面腐食が増加することを認めている。

最後に本研究の結果をまとめて総括としている。

論文審査の結果の要旨

水冷型原子炉、発電ボイラあるいは各種化学プラント等で、高温高圧水溶液の環境下で金属材料が使用される場合が多くなった現状にかんがみ、装置の安全性および経済性の上から材料の腐食は極めて重要な問題となっている。著者はこの問題に取り組むに当り、まず高温高圧下での電気化学測定法を研究開発し、それを用い耐食材料として重要な金属、合金について 100°C 以上における腐食および不動態化の機構を

追求した結果をこの論文にまとめたものである。

まず、高温高圧下での電気化学測定法の開発に関しては、つぎの項目につき検討し成果を得ている。

(1) 電気化学測定用オートクレープの製作

耐熱耐圧構造、電極の電気絶縁性ならびに気密性を高める方法を検討した上、製作した。

(2) 内部電極、外部電極両法の比較

電導度の高い水溶液中では広い温度範囲で外部電極法が使用できることを明らかにした。

(3) パラジウム水素化物電極の開発

実装置における電気化学測定の照合電極として用いるパラジウム水素化物電極を研究開発し白金水素電極に対する電位を常温より 200℃ までにわたり測定し、ネルンスト式による理論値とよい一致を示すことを明らかにした。

ついで水冷型原子炉で用いられるステンレス鋼の耐食性を評価するために、200～300℃ の純水中の定電流分極挙動を調べ、250℃ における腐食速度の極大現象は、水の解離度が極大となり局部電池の IR 成分が減少するためであること、また 100℃ 以上のステンレス鋼の不動態化現象を定電位法により調べ、溶存酸素濃度が高いほど自然電極電位は貴となり、また溶存酸素濃度および温度がともに高いほど過不動態化溶解にもとづく腐食が著しくなることを明らかにしている。

上記に関連して高温塩化物水溶液中のオーステナイト系ステンレス鋼 (SUS 304, 316, 321) の孔食挙動について研究し、温度が高いほど孔食電位は卑となり、SUS 304 では 150～200℃ で、SUS 316 および SUS 321 では 250℃ で孔食電位が最も卑で、300℃ でやや貴な値に回復するなど、その電気化学特性を明確に把握できた。

つぎに発電ボイラ用炭素鋼について電気化学測定を適用し、重量減による傾向とよい一致を示し、200℃ 以上での活性溶解から不動態への移行を認め、溶存酸素は局部電池における復極剤として作用することを明らかにしている。

また、高温水環境下での純ニッケル、インコネル 600 について電気化学挙動を検討し、ニッケルの孔食極大現象 (150～200℃) を説明し、インコネル 600 では孔食はないが、温度が高くなるとクロムの 過不動態溶解および二次不動態化現象を認めている。さらにニッケルの孔食に対しては硫酸イオンおよび塩素イオンの影響が大きく、硝酸イオンは不動態化を促進する効果があることを明らかに示している。

最後に原子炉材料として重要なニオブ、ジルコニウムおよびジルコニウム合金の高温中性溶液中での不動態化挙動について研究し、それぞれの金属について不動態、過不動態の発生する電位領域、安定性などについて定量的に明らかにし、物理化学的な説明を加えている。

以上要するにこの論文は、高温高圧水溶液の環境下での金属材料の腐食に対して適用できる電気化学測定法を研究開発し、その方法により腐食現象を定量的に把握し、物理化学の立場から明確に説明し、水冷型原子炉、発電ボイラ、各種化学プラントなどの材料選択および使用条件の決定に対し貴重な資料を得たものである。学術上、工業上寄与することが少なくない。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。