

氏 名	森 口 康 夫 もり ぐち やす お
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 1356 号
学位授与の日付	昭 和 56 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	熱交換器用薄肉チタン管に関する研究

論文調査委員 (主 査)
教 授 村上陽太郎 授 教 真 嶋 宏 教 授 足立正雄

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、薄肉溶接チタン管を海水を冷却水とする復水器管あるいは化学工業用の熱交換器管として用いた場合の耐食性ならびに水素吸収—脆化の問題を究明した結果をまとめたもので、6章からなっている。

第1章は緒論で、薄肉溶接チタン管を熱交換器管材として用いる場合の問題点を述べ、本研究の動機と目的とを明らかにし、従来の研究について議論を行っている。

第2章ではチタンの耐食性に及ぼす微量不純物元素の影響を検討した結果を述べている。チタンが腐食される環境では Fe 量が、0.05%程度以上で腐食率が増加し始めるが、酸化性環境では影響は認められないこと、O, Si, C 及びNの影響はあまり大きくないことなどで明らかにしている。次に高温高濃度塩化物溶液中におけるチタンの隙間腐食に及ぼす Pd 量の効果を研究し、酸化性イオンを含む塩化物水溶液では Pd 量が 0.0045~0.015%で隙間腐食の抑制が可能であるが、pH が酸性側にずれるにつれて Pd 量を増大させる必要があることなどを見出し、さらに汚染海水に対するモデルコンデンサーによる試験を行い、他の材料と比較して耐食性が優れ、エロージョンなどの損傷も受けないことなど、チタンが優れた材料であることを実証している。

第3章では、チタン管を復水器管として用いた場合に管板、水室などが銅合金或いは普通鋼で作られていると電気防食が必要となるが、陰極反応によって水素吸収—脆化のおそれが生じるため、電気防食の影響について検討した結果を述べている。静止人工海水中では飽和甘汞電極基準で -0.9V より卑な電位で水素吸収が起こり、さらに流速 2m/sec の流水中では、この電位は -0.75V と貴側にずれるが、他方ネーパル黄銅などの防食電位は -0.5V より卑な電位領域にあることを見出し、従って電気防食電位としては -0.5 と -0.75V の間に設定すべきであること、一方電気防食は経済的理由によって電流で制御するため、実際の電位は -0.75V より卑になる場合もあり得るので水素吸収について検討し、特に溶接部は母材部の約2倍の厚さの水素化合物層が形成されること、成形時の圧縮残留応力が水素化物の配向に影響すること、拡管部は水素吸収を起し易いことなどを見出し、一方大気中で 700℃、1分間の酸化処理はか

なりの吸収防止効果があるが熱貫流率は約5～10%劣化することなどを明らかにしている。

第4章は水素吸収ならびに水素化物による脆化を研究した結果である。水素吸収量に及ぼす不純物元素、O, C, N および Si の影響は殆んどないこと、Fe に関しては、 β 相域から水冷した針状組織の場合には Fe 量にほぼ比例して水素吸収量が増加するが、 α 相域で焼鈍を行なった場合には Fe 量 0.3% まではほぼ一定であること、素材の結晶粒径の影響は、例えば粒径が 10μ のように微細な場合は 30 或いは 80μ 粒径材に比較してその吸収量は数倍になること、表面酸化皮膜は水素吸収防止に有効であるがその効果は皮膜形成条件に左右されることなどを見出しこれらの理由を考察している。次に水素化物の析出に及ぼす諸因子の影響を究明し、水素化物は最外表面では TiH_2 であるが、内部では平均組成は $TiH_{1.6-1.8}$ であること、水素化物は冷却速度が遅い程 ($10\bar{1}0$) 及び ($1\bar{1}01$) 晶癖面並びに粒界に析出する板状析出物は大きくなること、結晶粒が大きい程、また水素量が多いほど析出物は大きく且つ厚くなること、圧延加工材では塑性流れに沿って波状にうねった形状を示すこと、引張応力下で析出させると引張軸に直角方向に析出することなどを明らかにしている。

第5章はチタンの機械的性質に及ぼす水素量及び水素化物の析出状態の影響を究明した結果である。水素量が約 1,000ppm 以下の場合室温の引張強さには影響はみられないが、延性は $2.6 \times 10^{-3} \text{sec}^{-1}$ の歪速度の場合は水素量の増大とともに直線的に低下し、約 800ppm で殆んど伸びはなくなること、延性低下には歪速度の影響が大きく、水素量が約 330ppm で歪速度が $2.6 \times 10^{-3} \text{sec}^{-1}$ 以下の場合は延性低下は認められないが、 $2.6 \times 10^0 \text{sec}^{-1}$ の場合には延性は約10%以下にまで低下するので許容水素量を決めることはできないこと、水素化物の方位も水素量が比較的少なく歪速度の小さいときに限って脆化に影響を与え、溶体化処理温度から急冷して水素化物を微細に分散析出させた場合にやや延性低下は大きくなるが徐冷析出材に較べるとかなりよい延性を示すこと、計装化シャルピー衝撃試験機によって求めた荷重—時間曲線によって、水素化物による脆化は割れの発生よりも割れの伝播エネルギーの減少によって大きく左右されることを見出し、延性低下に対して重要な示唆を与えている。

第6章はこの論文の総括である。

論文審査の結果の要旨

近年薄肉溶接チタン管が銅合金に代わって復水器或いは熱交換器用に多量に使用されるようになってきた。本論文はこのような場合に問題になる耐食性及び水素脆化などを研究した結果をまとめたもので、主な成果を要約すると次の通りである。

(1) チタンの耐食性に関して微量不純物元素として Fe の影響は、酸化性でない環境では著しく、0.05%以上の Fe 量で腐食率が增大すること、水素吸収に対しては α 相域での焼鈍材では0.3%までの Fe は影響を与えないが、 β 相域からの急冷材では Fe 量に比例して吸収量が増大し脆化が起こること、しかし耐食性及び水素吸収に及ぼす O, Si, C 及び N の影響は小さいことなどを見出し、一方高温高濃度塩化物水溶液中における隙間腐食とその抑制に有効な Pd 添加の効果と必要な添加量などを明らかにした。

(2) 復水器用チタン管において電気防食を行う際に問題になる水素吸収は、静止人工海水中では飽和甘汞電極基準で $-0.9V$ より卑な電位で起こり、流速 $2m/sec$ の流水中では $-0.75V$ と貴側にずれ、一方

ネーバル黄銅などの防食電位は -0.5V より卑な電位にあることなどを確認し、電位を -0.5 と -0.75 の間に設定すれば水素吸収が防止できることなどを明らかにした。

(3) 電気防食は実際には電流で制御され、水素吸収が起こり得るので電位と水素吸収を詳細に解明し、また水素吸収の防止策として、大気中で $600\sim 700^{\circ}\text{C}$ で1分間程度の加熱によってチタン表面に生成する緻密な TiO_2 皮膜が実際に極めて有効であることなどを明らかにし、その理由についても考察している。しかしチタン管の熱貫流率が約 $5\sim 10\%$ 劣化することを見出している。

(4) 水素化物の生成とその析出に関して詳細に解明し、最外表面に形成される水素化物の組成は TiH_2 に相当するが、内部では $\text{TiH}_{1.5\sim 1.6}$ に変化していること、高温で吸収された水素は冷却中に $(10\bar{1}0)$ 及び $(10\bar{1}1)$ 晶癖面及び結晶粒界に析出するが、冷却速度が遅い程、結晶粒が大きい程、また吸収水素量が多い程、板状析出物の大きさ及び厚さは増大すること、圧延加工材及び引張応力が残留するか又は負荷されている場合の析出形態を解明し、析出形態と脆化との関係などを明らかにした。

(5) 室温におけるチタンの引張強さに対して、水素量が $1,000\text{ppm}$ 以下では影響は少ないが、歪速度の延性に及ぼす影響は極めて大きく、例えば $2.6\times 10^{-8}\text{sec}^{-1}$ の歪速度では約 330ppm 以下では延性の低下は起こらないが、その値以上では延性は直線的に低下し、約 800ppm で伸びは殆ど零になること、また水素化物の大きさ及びその方位の影響が大きいこと、特に水素化物は割れの発生よりもその伝播により大きく寄与していることなどを見出した。

以上要するにこの論文は、近年急速にその需要量が多くなった薄肉溶接チタン管の耐食性及びに水素吸収-脆化に関する種々の問題を解明し、多くの新しい知見を与えるとともに、工業的な種々の方策を確立するなど、工業上、学術上寄与するところは少なくない。

よって、この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。