

氏 名	八 代 仁
授 与 学 位	博 士 ( 工 学 )
学位授与年月日	平成 6 年 3 月 16 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 59 年 3 月 東北大学大学院工学研究科応用化学専攻前期課程修了
学位論文題目	高温塩化物水溶液中における SUS304 ステンレス 鋼の孔食および隙間腐食に関する研究
論文審査委員	東北大学教授 奥脇 昭嗣      東北大学教授 杉本 克久 東北大学教授 内田 勇

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 緒 論

ステンレス鋼は、耐食性に優れた構造材料として原子力発電等で高温水中でも広く使用されているが、使用条件によっては応力腐食割れや孔食および隙間腐食といった局部腐食を生じることがある。このような局部腐食は、プラントの安全操業にとって支障となり、大きな経済的損失を招くことになる。塩化物イオンを含む高温水中では特にこのような局部腐食事例が数多く報告されている。

ステンレス鋼の応力腐食割れの多くは、塩化物イオンを含む環境中特に高温で発生しており、この場合孔食が起点となると考えられている。しかし高温塩化物水溶液中におけるステンレス鋼の孔食挙動は、これまで十分検討されておらず、特に平衡論的に重要な臨界孔食電位と再不動態化電位の測定例がほとんどみられなかった。また、現実の局部腐食の多くは、プラントの構造上避けられない物質移動の制限された部分、いわゆる隙間部に集中していることから、隙間腐食について検討することも非常に重要である。しかし、高温水中での隙間腐食の電気化学的検討はこれまでほとんど行われていない。

そこで本研究では、SUS304 ステンレス鋼に対し、孔食と隙間腐食を比較しながら、それらの発生・成長の臨界電位および一旦成長した局部腐食が成長を停止する電位である再不動態化電位を、温度と塩化物イオン濃度の関数として広く測定することを目的とした(第 3 章～第 5 章)。また、隙間腐食に関連して、クロム(III)イオンの加水分解平衡と、模擬隙間内溶液中での不動態皮膜破壊挙動についても検討した(第 6 章)。さらに孔食および隙間腐食に対する 2, 3 のオキソ酸イオンの抑制効果を実験的に検討し、温度の影響を明らかにした(第 7 章)。

## 第2章 実験方法

市販のSUS304ステンレス鋼板を、旗型に切り出して試験片とした。隙間腐食試験の場合はさらに試験片の両側を隙間形成材ではさみ、PTFE製ホルダーを用いて所定トルク圧で締め付けた。参照電極として内部型銀-塩化銀電極を用い、測定した電位は全て測定温度における標準水素電極位(SHE)基準に換算した。すべての試験は、静水型オートクレーブを用い、酸素を除去したNaCl溶液中で行った。

再不動態化電位は、定電位ステップ往復分極法により測定した。本法の特徴は、最終的に1時間に10mVという遅いステップ速度で分極することにより、ほぼ定常状態で再不動態化電位を評価できる点にある。臨界孔食電位および臨界隙間腐食電位の測定では、試験時間を50~100時間とした。このように従来高温では行われていなかった長時間の測定により、平衡論的に意味のある電位を測定しえたことが、本研究の特徴である。なおこれらの測定は、0.01~2MNaCl溶液中で、523Kまで行った。

## 第3章 523Kまでの塩化物水溶液中におけるSUS304ステンレス鋼の孔食挙動

これまで報告されている高温塩化物水溶液中におけるステンレス鋼の孔食に関する研究例のほとんどは、動電位法によって孔食電位を測定したものであり、再不動態化電位に着目した研究例は全くみられない。そこで本章では、定電位ステップ往復分極法による、孔食電位と再不動態化電位の測定をとおして、SUS304ステンレス鋼の高温での孔食挙動を明らかにすることを目的とした。

測定した定電位ステップ往復分極曲線には、一般に大きなヒステリシスが存在し、再不動態化電位は孔食電位より卑になった。一旦成長した孔食は、孔食電位以下でもその成長を継続し得るため、防食上はむしろ再不動態化電位の方が重要である。孔食電位と再不動態化電位は、温度とともに卑にシフトし423~473Kで最も卑になった。一方523Kでは、全面腐食性が高くなり、典型的な孔食は発生しなかった。次に最も孔食が発生しやすい温度域である423KでNaCl濃度の影響を調べた。NaCl濃度が比較的低い場合(<0.1M)、再不動態化電位は腐食量が大きいと卑になったので、再不動態化電位を腐食量の関数として繰返し測定し、実験的に出現した再不動態化電位の下限値を、最も安全な再不動態化電位とみなし、NaCl濃度の関数として表した。

## 第4章 523Kまでの塩化物水溶液中におけるSUS304ステンレス鋼の隙間腐食挙動

本章では、隙間が存在する試験片に対して、第3章と同様の分極試験を行い、これまで報告されていなかった、高温塩化物水溶液中のステンレス鋼の隙間腐食挙動を明らかにすることを目的とした。

隙間が存在しない場合(自由表面)と比較すると、隙間腐食電位およびその再不動態化電位は、一般に卑にシフトする。すなわち隙間が存在すると腐食が発生しやすく再不動態化しにくい。温度が高いと隙間腐食電位とその再不動態化電位は卑にシフトしたが、その温度依存性は自由表面における孔食の場合より小さかった。また373K以下では、隙間内で通常の全面腐食が生じるのに対し、423~473Kでは孔食が発生した。後者の温度域では、NaCl濃度が0.5M以上程度であれば、自由

表面における孔食電位および再不動態化電位と、隙間が存在する場合のそれぞれ対応する電位との差は非常に小さかった。すなわち隙間の影響が小さくなった。423K で再不動態化電位を腐食量の関数として測定した結果、実験的に出現した再不動態化電位の最も卑な値は、NaCl 濃度に関係なくほぼ一定 (-270mV SHE) であることがわかった。

## 第5章 高温塩化物水溶液中におけるSUS304ステンレス鋼の孔食および隙間腐食の発生・成長の臨界電位

本来孔食や隙間腐食の最も重要な特性電位とされながら、十分な測定が行われていなかった高温塩化物水溶液中における臨界孔食電位および臨界隙間腐食電位を温度とNaCl濃度の関数として測定するとともに、第3章および第4章で測定した再不動態化電位と比較することを目的とした。

臨界孔食電位  $E_{\text{pit}}$  は、NaCl濃度の対数に対して直線関係を示した。

$$E_{\text{pit}} = A - B \log[\text{Cl}^-]$$

Aは温度とともに448Kまで小さくなり、523Kでは変化しなかった。一方、Bは典型的な孔食が発生した448K以下ではほぼ一定 (0.15V/decade) であった。臨界孔食電位は、必ず定電位ステップ往復分極法による孔食電位と再不動態化電位の間に位置した。孔食の再不動態化電位は、分極速度や腐食量によって変化する場合があるので、その意義について多くの議論がなされてきたが、本分極法によって測定される再不動態化電位は、少なくとも新たな孔食が発生しないことを保証する電位として意義づけることができた。

一方臨界隙間腐食電位は、室温で再不動態化電位とほぼ一致することが示されており、523Kまでの高温でもこのことが確認できた。ただし、隙間内に孔食が発生する423Kの場合、腐食量によって再不動態化電位が卑にシフトする場合があったが、この場合でも腐食量を0に外挿すると臨界隙間腐食電位とほぼ一致した。

## 第6章 模擬隙間内溶液中におけるSUS304ステンレス鋼の不動皮膜破壊挙動

隙間腐食では、隙間内で溶出した金属イオン (ステンレス鋼の場合は、特にクロム (III)イオン) の加水分解によりpHが低下し、隙間内の不動態皮膜が破壊されて腐食が進行すると考えられている。しかし高温の塩化物水溶液中におけるクロム (III) イオンの加水分解平衡はこれまで報告されていない。また、隙間内を想定した溶液中における不動態皮膜破壊挙動も、高温での検討例はない。そこで本章では隙間内を模擬した、酸素を含まない酸性塩化物水溶液中におけるステンレス鋼の皮膜破壊挙動とクロム (III) イオンの加水分解平衡を検討することにより、高温での隙間腐食の特徴を明らかにすることを目的とした。

塩化クロム (III) と塩化ナトリウムの混合溶液は、クロム (III) 濃度が比較的低い場合 ( $10^{-3}$  M程度)、塩化物イオン濃度と無関係に423K以上でほぼ定量的に加水分解され、 $\text{CrOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  と量論量の水素イオンが生成した。この場合、溶存する支配的な化学種は $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$  と推定され、その溶解度は塩化物イオン濃度によって変化しなかった。初期クロム (III) 濃度が高いと、優勢な化

学種は $\text{Cr}^{3+}$ となり、その溶解度は塩化物イオン濃度の増加とともに大きくなった。 $\text{Cr}^{3+}$ - $\text{Cl}^-$  錯イオンは、検討した範囲では支配的な化学種とはならないと推定された。

隙間内を模擬した酸性塩化物溶液中で、ステンレス鋼の腐食試験を行ったところ、373K では塩化物イオン濃度と無関係にpH1.8以下で全面腐食(脱不動態化)したが、423KではpH1.8以上でも、塩化物イオン濃度が高いほど高いpHで孔食が発生した。酸素を含まない酸性塩化物水液中で、ステンレス鋼は水素電極電位を示したことから、第5章で測定した臨界孔食電位に基づき、孔食が発生するpHを塩化物イオン濃度の関数として導いた結果、実験結果とよく一致した。このような高温では、従来から知られていた脱不動態化pHより高いpHで、水素発生をカソード反応としてステンレス鋼に孔食が発生しうることを初めて明らかにした。また、このことによって423Kにおける隙間腐食形態が、全面腐食型から孔食型に変化したことも説明できた。

## 第7章 高温塩化物水溶液中におけるSUS304ステンレス鋼の孔食および隙間腐食の抑制

本章では、高温塩化物水溶液中における孔食および隙間腐食の抑制を目的として、2, 3のオキソ酸イオンの腐食抑制効果を、特に腐食が完全に抑制される溶液組成に注目して検討することを目的とした。

孔食が完全に抑制される場合、塩化物イオンとインヒビターの濃度の間に常温で認められていた次の経験式

$$\log[\text{Cl}^-] = \alpha \log[\text{inhibitor}] + \beta$$

が高温でも、また隙間腐食についても成立することを明らかにした。硫酸イオン、モリブデン酸イオンおよびりん酸イオンについて $\alpha$ および $\beta$ が最も大きく、最も高い孔食および隙間腐食抑制効果を示した。逆に硝酸イオンは、室温で最も高い孔食抑制作用を示したが、高温ではほとんど抑制作用を示さなかった。このように高温では室温のデータに基づいて防食を施すことはできず、高温での実験データが不可欠であることを示した。

## 第8章 結 論

本章では第3章から第7章までの結果を総括して述べた。

## 審 査 結 果 の 要 旨

原子力発電や化学プラントなどの高温水溶液を扱うプラントでは、装置に高い信頼性が要求されるために、構造材料として耐食性に優れたステンレス鋼が広く使用されている。しかし、わずかな塩化物イオンの存在下でも孔食や隙間腐食またはそれらを起点とする応力腐食割れが発生する場合があります。プラントの安全性および経済性の点で、これらの電気化学的評価法の確立と系統的な基礎データの蓄積が強く求められている。

本論文は、高温塩化物水溶液中でのSUS304ステンレス鋼の孔食および隙間腐食挙動を電気化学的測定により明らかにするとともに、その抑制法について検討したもので、全編8章よりなる。

第1章は緒論である。

第2章は実験方法である。

第3章では、523Kまでの塩化物水溶液中におけるステンレス鋼の孔食電位と再不動態化電位を測定し、それらの温度、塩化物イオン濃度およびpH依存性を明らかにしている。特に再不動態化電位は、実用的にも非常に有用であり、その測定結果は高く評価される。

第4章では、隙間が存在するステンレス鋼について、第3章と同様の測定を行って比較し、隙間の影響を高温塩化物水溶液中で初めて明らかにしている。現実の局部腐食の多くは隙間の影響を受けており、高温塩化物水溶液中において隙間腐食を電気化学的に評価し得たことは、有用な成果である。

第5章では、孔食および隙間腐食の最も重要な特性電位とされる臨界発生・成長電位を、温度と塩化物イオン濃度の関数として測定し、再不動態化電位と比較することにより多くの有用な知見を得ている。

第6章では、隙間内pH低下の主因であるクロム(III)イオンの加水分解平衡と模擬隙間内溶液中におけるステンレス鋼の不動態皮膜破壊挙動について研究している。これらにより高温塩化物水溶液中での隙間腐食の成長機構を明らかにしたことは、優れた成果である。

第7章では、各種オキソ酸塩の腐食抑制作用が室温と高温とで著しく異なる場合があることを指摘し、腐食が完全に抑制される溶液組成を高温で整理している。これはステンレス鋼の防食法における重要な成果である。

第8章は結論である。

以上要するに、本論文は高温塩化物水溶液中において、ステンレス鋼を装置材料とする各種プラントの安全で経済的な操業に欠かすことのできない局部腐食の基礎的知見を提供しており、応用化学および腐食防食工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。