



Title	STUDIES ON THE RAPID STRAINING ELECTRODE BEHAVIOR OF IRON NICKEL AND THEIR CHROMIUM ALLOYS IN HIGH TEMPERATURE AND HIGH PRESSURE AQUEOUS SOLUTIONS
Author(s)	Fujimoto, Shinji
Citation	大阪大学, 1987, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/24530
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	藤	本	慎	司
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	7713	号	
学位授与の日付	昭和	62年	3月	26日
学位授与の要件	工学研究科冶金工学専攻			
	学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	高温高圧水溶液中における鉄、ニッケルおよびそれらのクロム合金 の急速ひずみ電極挙動に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教授 柴田 俊夫			
	教授 森田善一郎 教授 幸塚 善作 教授 稔野 宗次			

論文内容の要旨

本論文は、軽水炉型原子力発電の冷却水系統などの高温高圧水環境での耐食合金の腐食損傷の解明に必要とされる、鉄、ニッケルおよびそれらのクロム合金の電気化学的基礎研究の結果をまとめたもので、8章からなっている。

第1章は諸論で、本研究の背景ならびに目的を述べ、特に、高温高圧水環境での金属材料の腐食挙動に関する基礎的研究が数少ないことを指摘している。

第2章では本研究において主に用いた実験手法である急速ひずみ電極の歴史的背景と意義を述べている。さらに、試料細線に微小ひずみを急速に与えることにより表面膜を破壊し、その結果出現した新生面の溶解および皮膜の修復すなわち再不働態化の過程を極めて初期より観測する本実験方法の詳細を述べている。

第3章では、純鉄では、硫酸ナトリウム溶液中において、230°C以上では高温ほど安定な皮膜の生成により腐食速度が低下するが190°C以下に不働態を全く示さない温度域が存在することを明らかにしている。

第4章ではSO₄²⁻がニッケルの不働態を破壊することを明らかにし、この効果を示す範囲を温度-電位-SO₄²⁻濃度図に示している。さらに、ほう酸イオンがSO₄²⁻の有害な作用を抑制することを明らかにしている。

第5章では、ほう酸緩衝溶液中での鉄の再不働態化過程は、皮膜内の欠陥に含まれる液相中のイオンの拡散およびその欠陥構造の時間的变化により律速されていることを明らかにしている。

第6章では、ニッケルのほう酸緩衝溶液中での再不働態化は初期の皮膜の2次元的成長と厚み方向の

成長との2つの過程からなり、皮膜中の欠陥構造が物質移動速度を決定することを明らかにしている。

第7章では、Fe-Cr, Ni-Cr合金のひずみ電極挙動の解析結果を述べている。Fe-Cr合金ではCrの添加は再不働態化を急速にするが、Ni-Cr合金ではCrは再不働態を加速しないことを明らかにしている。さらに、オージェ電子分光による皮膜組成分析の結果より、Fe-Cr合金では皮膜中にCrが濃縮するがNi-Cr合金ではCrは濃縮しないことを明らかにし、皮膜中へのCrの濃縮により再不働態化が急速になることを示している。

第8章では、Fe-Ni-18Cr3元合金の再不働態化過程の解析の結果を述べている。フェライト合金はオーステナイト合金に比して新生面の溶解速度は著しく大きくかつ再不働態化が遅く、オーステナイト合金はFeとNiの比が大きく異なっても再不働態化挙動の差は小さいことを明らかにしている。これら合金の初期溶解挙動を合金組成の相違による表面欠陥の変化を考慮して考察している。

第9章では、本研究で得られた結果を総括している。

論文の審査結果の要旨

軽水炉型原子炉の冷却水系統をはじめとする高温高圧水環境において耐食材料として用いられる鉄系、ニッケル系合金の腐食損傷はエネルギー安定供給に係わる重大な問題であるが、これに関する基礎的研究は数少ない。本論文はこの環境での鉄、ニッケルおよびそれらのクロム合金のアノード溶解および皮膜形成に関する電気化学的基礎研究をまとめたものであり、主な成果は次の通りである。

- (1) 鉄およびニッケルは硫酸ナトリウム溶液中において、約200°C以上では高温ほど安定な不働態皮膜を形成するために腐食速度が低下することを明らかにしている。一方、190°C以下では硫酸イオンの作用により不働態は不安定となり、特にニッケルの不働態皮膜は硫酸イオンにより破壊されることを明確に示している。さらにはう酸イオンが硫酸イオンの有害な作用を抑制することを示している。
- (2) 鉄およびニッケルのほう酸緩衝溶液中での皮膜形成過程を検討し、皮膜中の欠陥に含まれる液相中のイオンの拡散が物質移動を律速しており、皮膜中の欠陥構造が腐食速度を決定することを明らかにしている。
- (3) Fe-CrおよびNi-Cr合金の不働態化過程に及ぼすCrの効果を皮膜組成分析の結果と対照して検討し、鉄基合金とニッケル基合金に対するクロム添加の効果が大きく異なることを明らかにしている。
- (4) Fe-Cr-Ni3元合金の不働態化過程を検討し、フェライト系合金とオーステナイト系合金の溶解および皮膜形成挙動が著しく異なることを明らかにしている。これら合金の初期溶解挙動を表面欠陥の下地合金組成の相違による変化により説明している。

以上のように本論文は、高温高圧水中における鉄系、ニッケル系合金の腐食挙動に関する基礎的知見を与えており、冶金工学、とくに耐食性金属材料の信頼性向上のために寄与するところが大きい。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。