

Title	硫酸溶液中における高クロムステンレス鋼の腐食挙動に関する電気化学的研究
Author(s)	原田, 憲二
Citation	大阪大学, 1965, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28984
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	原 田 憲 二 はら だ けん じ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 7 5 1 号
学位授与の日付	昭和 40 年 5 月 31 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	硫酸溶液中における高クロムステンレス鋼の腐食挙動に 関する電気化学的研究
論文審査委員	(主査) 教授 佐野 忠雄 (副査) 教授 桜井 良文 教授 石野 俊夫 教授 足立 彰 教授 吹田 徳雄 教授 品川 陸明 教授 篠田 軍治 教授 三谷 裕康

論 文 内 容 の 要 旨

少量の Ni および Mo を含有する高クロムステンレス鋼は、硫酸その他の非酸化性の環境において優れた耐食性を示し、工業的にも興味ある材料であるが、その腐食挙動についての系統的な研究は見当らない。本研究は、硫酸溶液中におけるその特徴ある腐食挙動に注目し、合金成分としての Cr, Ni および Mo の影響について主として電気化学的方法により検討したものである。

第 1 章においては、硫酸その他の非酸化性酸溶液中における高クロムステンレス鋼の腐食挙動に対する合金成分としての Ni, Mo および Cr の影響を連続浸漬による腐食速度の測定により明らかにした。

特に 5%硫酸沸騰溶液に対しては、25 Cr 鋼に対する Ni および Mo の同時添加が、又 Ni および Mo を一定とした Fe-Cr-2Ni-2Mo 鋼に対する Cr 量の増加が、著しく腐食速度を減少させることより高クロムステンレス鋼の不動態化挙動について検討する意義を見出した。

第 2 章においては、第 1 章の実験結果に基づき、硫酸溶液により反応速度論的研究を行なった。その結果、反応速度より見て鋼により 2 つの形式に分類されることが判明した。

A 型：5%硫酸 50~95°C で反応速度が経時間的に変化しない。

P 型：経時間的に、ある時間から急激に低下して一定となる。

この場合 A 型の活性化エネルギーは 15~17 Kcal/mol とほぼ一定し、P 型では一定せずその値も小さいことおよび腐食環境が苛酷となると P 型より A 型に移行することが判明した。

第 3 章においては、高クロムステンレス鋼の脱気 5%硫酸溶液中における陽分極挙動を詳細に検討した。特に合金成分の影響について重点的に研究を行ない、合金成分の微妙な配合によってその腐食

挙動が著しく変化することを明らかにし、これらの鋼種の今後の工業的製造に対する重大なる示唆を与えた。

すなわち 高クロムステンレス鋼の陽分極曲線の形状は、合金成分としての Ni (0~5%) , Mo (0~3%) および Cr (18~30%) 含有量によって著しい変化を受け次の4形式に分類できる。

A型：不安定不働態型

B型：準安定不働態型 (Negative loop 形成)

C型：準安定不働態型 (電流値の周期的振動)

D型：安定不働態型

尚、これらの形式に分類出来ることは、この種 Fe-Cr-Ni-Mo 鋼が酸化剤を含有しない脱気硫酸溶液中においても自己不働態化能を有することを暗示するもので、従来の研究における自己不働態化現象が、殆んど酸素その他の酸化剤に依存したものであるのに対し極めて特徴的である。

第4章においては、第3章に引きつづき、脱気硫酸溶液中において自然電位の経時変化および自己不働態化挙動について研究を行なった。

その結果、自然電位一時間曲線の形式が4種に分類出来ることを見出し、これらの形式と第3章において明らかにした分極曲線の形式および連続浸漬による腐食速度との間に極めて密接な関係があることを明らかにすると共に、第3章において推論した自己不働態化現象の機構を明らかにした。又この際、合金成分と環境との相対的關係に応じて、極めて特徴ある電位の周期的振動現象を観測した。

第5章においては、第3章において観測された外部電流の周期的振動現象に関して、合金成分、硫酸濃度および pH の影響等について検討した。

この種の現象は、従来 Fe その他の分極曲線においても認められたものであるが、本研究で観測したものは振動の領域が活性態域で著しいこと、また瞬時陰極的であることなどが極めて特徴的で、合金成分と外部環境の組合わせにより、従来個々に報告されていたこの種の現象を体系化することに成功した。さらに第3章で行なった分極曲線の分類は、外部環境の変化(硫酸濃度、温度および pH の変化)によっても同様に4形式に分類されること、および活性態領域における振動の周期が電位依存性を持つことを明らかにした。

第6章においては、第3章、第4章、および第5章で論じた電気化学的研究における陽分極挙動を更に厳密に検討するため、定電位電解による溶出イオンを化学分析することによって、陰陽両分担反応を明らかにし、個別的分極曲線を作成して、これまで述べた推論の正しいことを確認した。

すなわち、高クロムステンレス鋼の不働態化挙動は $\overleftarrow{i_M}$ (鋼の溶解電流) 分極曲線と $\overrightarrow{i_H}$ (水素イオンの還元電流) 分極曲線の相対的大きさの關係で定まることを明らかにした。更に脱気硫酸溶液中における自己不働態化挙動および不働態化挙動に対する Ni および Mo の影響等を明らかにした。

以上高クロムステンレス鋼の腐食挙動に関する一連の研究の結果、この種ステンレス鋼の硫酸溶液中における特異な腐食挙動を解明するに共に、不働態化機構についても多くの示唆を得ることが出来た。また実用鋼開発に対しても有用な指針を得ることが出来た。

論文の審査結果の要旨

ステンレス鋼は原子炉材料としても重要なものの一つである。ステンレス鋼の特徴は耐食性がよいこと、とくに、不働態化能力を有することである。本研究は高クロムステンレス鋼をとりあげ硫酸溶液中における腐食挙動を電気化学的方法により追求するとともに、新しい鋼種の開発を目的としており、緒言、本文六章および総括よりなっている。

緒言においては、本研究をおこなうにいたった経過と研究すべき内容についてのべている。

第1章においては、硫酸その他の非酸化性酸溶液中における25%クロムステンレス鋼の腐食挙動について、合金成分としてのニッケル、モリブデンおよびクロムの影響を腐食速度の測定により明らかにしている。特に5%硫酸沸騰溶液中においてニッケルおよびモリブデンを同時に添加すると、著しく腐食速度を低下させるので、この種高クロムステンレス鋼の不働態化挙動について検討する意義を見出したとのべている。

第2章においては、第1章の実験にもとづき、硫酸溶液中での反応速度論的研究をおこなっている。その結果反応速度よりみて鋼種により2つの形式に分類されることがわかったとのべている。

第3章においては、これら高クロムステンレス鋼の脱気硫酸溶液中における耐食性を検討する実験の一環として5%硫酸溶液中における陽極挙動を合金成分の面より研究している。その結果、合金成分としてのニッケル(0~5%)、モリブデン(0~3%)およびクロム(18~30%)の含有量によって高クロムステンレスの陽極分極曲線の形状は影響をうけ、不安定不働態型、準安定不働態型(negative loopの形成)、準安定不働態型(電流値の周期的振動)および安定不働態型の4形式に分類されることを見出している。なおこれらの形式に分類されることはこの種の鋼が酸化剤を含有しない脱気硫酸溶液中においても自己不働態化能を有すること示すものであるとのべている。

第4章においては、前章にひきつづき脱気硫酸溶液中における自然電位の経時変化および自己不働態化挙動について研究している。その結果分極曲線の形式と自然電位の経時変化の形式の間に密接な関係があることを明らかにし自己不働態化現象の機構を解明している。

第5章においては、第3章において観測された外部電流の周期的振動現象を合金成分、硫酸濃度の変化による影響などより研究をおこなっている。その結果従来個々に報告されていたこの種の現象を体系化することに成功している。

第6章においては、第3~第5章で論じた電気化学的研究における陽極挙動をさらに厳密に検討するため定電位電解によって溶出するイオンの化学分析をおこない、陽極および陰極両分担反応を明らかにし、個別の分極曲線を作成している。この結果これまでのべた推論の正しいことを確認している。

総括は以上の結果をまとめたものである。

本論文は、高クロムステンレス鋼の腐食挙動を電気化学的方法によって研究したものであって電、

気化学的方法がステンレス鋼の開発に重要な手段であることを提示している。ステンレス鋼の開発は耐食性とくに不働態化現象を追求することによって可能であって、本研究は不働態化機構について多くの示唆を与えている。このことは金属工業においても、また原子炉材料として使用するステンレス鋼の発展に対しても寄与するところ大である。したがって博士論文として価値あるものと認める。