

学 位 論 文 題 名

多チャンネル電極法の開発と金属不均一腐食系への
応用に関する研究

学位論文内容の要旨

金属材料の腐食速度の見積りは、材料の寿命予測と長期にわたる安全な利用のために極めて重要な課題である。様々な腐食形態の中でも、特に不均一腐食は腐食が局所的に急速に進行し材料に致命的な損傷を与える危険な腐食形態であり、安全面、経済面の観点からも、不均一腐食速度分布の定量評価は不可欠である。金属の腐食速度を測定する一般的な手法である電気化学測定法では、材料を単一電極として扱い、その上で起こる平均的な腐食速度を評価するため、不均一腐食における腐食速度分布の評価に必要な情報は得られない。本研究では、不均一腐食下の金属材料内部に流れるカップリング電流に着目し、これを直接計測することを可能とする多チャンネル電極法を開発した。さらにこの手法を不均一腐食系に適用することで、不均一腐食状態下の材料表面でのアノード/カソード分担状況を把握し、不均一腐食速度および反応の空間分布を可視化することを可能とした。本論文では、本測定法を異種金属接触腐食系やすきま腐食系など、今日問題となっている各種の不均一腐食系に適用し、不均一腐食の可視化と腐食速度分布の定量評価、および腐食機構の解明を行うことで本測定法の有用性を示した。また本測定法は、腐食系以外の様々な不均一電気化学系に対しても適用可能な汎用的な測定法ともなる。

本論文は全7章から構成されており、各章の概要は以下の通りである。

第1章は研究背景であり、本論文で対象としている金属の不均一腐食の機構とその危険性、および不均一腐食の定量評価の重要性について述べるとともに、不均一腐食の空間分布の定量測定を可能とする多チャンネル電極法の提案を行い、本論文の目的を示した。

第2章では、多チャンネル電極法のご概念および測定装置の概要について記述した。腐食反応では、アノード腐食反応と、これと対をなすカソード反応が同時に起こり、2つの反応の間のカップリング電流が材料内部で流れる。本測定法では、通常の電気化学計測では測定することのできないこのカップリング電流を直接測定するため、材料を複数に分割してそれぞれを独立電極とし、各独立電極間に流れるカップリング電流を外部に取り出して測定できるようにした上で、電極を分割前の空間配置に再現した複合電極として再構築し、カップリング電流と独立電極毎の電気化学計測を可能とした。これにより、不均一腐食系でのアノード/カソード分担状況および腐食速度分布を定量評価することができる。本章では、この測定を実現するための電子回路の動作原理と実際の装置の構築、不均一腐食系への適用法に関して記述した。

第3章では、多チャンネル電極法を溶接鋼ガルバニック腐食に適用した例について記述した。多くの大型構造物は鉄鋼材料の溶接により構築されるが、溶接部位は異種金属接触状態となるため、施行中に水環境に曝されるとガルバニック腐食が進行することがある。本実験では、type-309 ステン

レス鋼で溶接した炭素鋼を、溶接部、熱影響部 (HAZ)、母材部の 3 つの領域からなる 9 個の試料片に分割して複合電極を作製し、人工海水または工業用水中での腐食状態を計測した。人工海水の中では溶接部がアノードを、母材部がカソードを分担し、浸漬初期ではカップリング電流は HAZ が大きな値を示した。このような明瞭なカップリングは工業用水中では見られず、本試料の腐食挙動は溶液の電気伝導度に依存することを示した。また、溶接部の防食のために用いられる亜鉛含有塗膜の犠牲防食性能とその寿命を定量的に評価できることを示した。

第 4 章では、本測定法を人工すきま内における鉄腐食挙動の解析に適用した。すきま内部でのアノード/カソード分担状態を定量測定した報告はなく、すきま内外での腐食速度分布を定量評価する手法を確立することは、すきま腐食速度の予測やすきま腐食機構を解明する上で重要である。1 mm 程度の人工すきま内に 10 個の鉄試料を配置した複合試料を作製し、人工海水に浸漬してすきま奥から開口部にかけてのアノード/カソードカップリング電流分布を測定した。すきま奥の試料から順次、カソード電流からアノード電流への遷移が観察され、同時に測定されたすきま内 pH 分布変化より、この遷移はすきま奥側からのアルカリ化の進行と呼応していることがわかった。すきま内溶存酸素量の計算より、このサイズのすきま系では、溶存酸素を含む水溶液がすきま内に取り込まれてカソード還元と水酸化物イオンの放出によりアルカリ化が進行することが明らかとなった。すきま開口部での局所的なアルカリ化は一般的にあまり着目されていないが、すきま奥部方向への溶解促進と関連する重要な知見である。以上の結果より、すきま内物質移動および pH とカップリング電流の経時変化を記述するモデルを提案した。

第 5 章では、本測定法を高温、高濃度塩化物環境における高耐食ステンレス鋼のすきま腐食挙動に適用した例について記述した。我国では食塩を海水の減圧蒸留する製塩プラントから得ているが、製塩装置は高温、高濃度塩化物といった過酷な腐食環境に曝され、深刻な腐食損害を受けている。本章では、SUS316L、NAS64、NAS185N、NAS254N ステンレス鋼を用いて人工すきまを持つ複合試料を作製し、100 °C までの飽和 NaCl 水溶液中でのすきま深さ方向の腐食速度分布を、鋼種、浸漬時間、温度、溶存酸素濃度の関数として評価した。SUS316L は腐食速度が大きく、アノード/カソード分布はランダムであったが、高耐食鋼はすきま外がカソード、すきま内がアノードを分担する典型的なすきま腐食挙動を示した。特にスーパーステンレス鋼は初期の大きなアノード溶解電流によりすきま内外ともに不働態化し、溶存酸素の影響を受けなくなることからアノード反応律速であることがわかった。しかし塩化マグネシウムを含むより過酷な腐食環境では脱不働態化が進行した。以上の結果より、各鋼種のすきま腐食モデルを提案した。

第 6 章では、本測定法を 100 チャンネルにまで拡張し、10 × 10 配列の 2 次元鉄複合試料を用いて 2 次元平面における腐食挙動マッピングを行った例について記述した。NaCl を滴下した複合電極を乾湿繰返し環境に暴露し、腐食顕在化領域周辺でのアノード/カソードカップル形成の経時変化を追跡した。暴露初期では加湿時に潮解した NaCl 周辺でカップルが形成されたが、腐食の進展とともにカップルも広域化し、その後腐食生成物の蓄積とともにカップリング電流が低下する様子を可視化することができた。有機塗膜、あるいは亜鉛含有防錆有機塗膜で被覆した試料についても比較検討を加えた。

第 7 章は本論文の総括である。

以上、本論文では、多チャンネル電極法を開発して不均一腐食系に適用し、腐食速度および反応の空間分布を可視化することで不均一腐食系の有効な測定解析手段となることを実証し、本測定法を新たな電気化学測定評価法の有力な一手法として確立した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 安 住 和 久

副 査 教 授 幅 崎 浩 樹

副 査 准教授 伏 見 公 志

学 位 論 文 題 名

多チャンネル電極法の開発と金属不均一腐食系への 応用に関する研究

金属材料の腐食速度の定量評価は、材料の寿命予測と長期にわたる安全な利用のために極めて重要な課題である。様々な腐食形態の中でも、特に不均一腐食は腐食が局所的に急速に進行し材料に致命的な損傷を与えうるため、安全面、経済面の観点からも、不均一腐食速度分布の定量評価は不可欠である。金属の腐食速度を測定する一般的な手法である電気化学測定法では、単一電極としての材料上で起こる平均的な腐食速度を評価するため、不均一腐食の速度分布に関する情報は得られない。本研究では、不均一腐食が進行している金属材料内部に流れるカップリング電流を直接計測することを可能とする多チャンネル電極法を開発した。この手法を不均一腐食系に適用することで、不均一腐食下の材料表面でのアノード/カソード分担状況を把握し、不均一腐食速度および反応の空間分布を可視化することが可能となる。本論文では、本測定法を異種金属接触腐食系やすきま腐食系など、今日問題となっている各種の不均一腐食系に適用し、不均一腐食の可視化と腐食速度分布の定量評価、および腐食機構の解明を行うことで本測定法の有用性を示した。

本論文は全7章から構成され、各章の概要は以下の通りである。

第1章は研究背景であり、本論文で対象としている金属の不均一腐食の機構とその危険性、および不均一腐食の定量評価の重要性について述べるとともに、不均一腐食の空間分布の定量測定を可能とする多チャンネル電極法の提案を行い、本論文の目的を示した。

第2章では、本手法の概念と測定装置の概要について記述した。腐食反応では、アノード腐食反応と、これと対をなすカソード反応が同時に起こり、両反応間のカップリング電流が材料内部で流れる。本測定法では、通常の電気化学計測では測定できないカップリング電流を直接測定するため、材料を複数に分割してそれぞれを独立電極とし、各独立電極間に流れるカップリング電流を外部に取り出して測定できるようにした上で、電極を分割前の空間配置に再現した複合電極として再構築し、カップリング電流と独立電極毎の電気化学計測を可能とした。これにより、不均一腐食系でのアノード/カソード分担状況および腐食速度分布を定量評価できる。本章では、この測定を実現するために構築した装置の動作原理と実際の構築、不均一腐食系への適用法に関して記述した。

第3章では、本手法を溶接鋼ガルバニック腐食に適用した結果を記述した。多くの大型構造物は鉄鋼材料の溶接により構築されるが、溶接部位は異種金属接触状態となるため、施行中に水環境に曝

されるとガルバニック腐食が進行する。本実験では、type-309 ステンレス鋼で溶接した炭素鋼を、溶接部、熱影響部 (HAZ)、母材部の 3 領域からなる 9 個の試料片に分割して複合電極を作製し、人工海水または工業用水中での腐食分布を計測した。人工海水中では溶接部がアノードを、母材部がカソードを分担し、浸漬初期ではカップリング電流は HAZ が大きな値を示した。このような明瞭なカップリングは工業用水中では見られず、腐食挙動の分布は溶液の電気伝導度に依存することを示した。また、溶接部の防食のために用いられる亜鉛含有塗膜の犠牲防食性能とその寿命を定量評価できることを示した。

第 4 章では、本測定法を人工すきま内における鉄腐食挙動の解析に適用した。人工すきま内に 10 個の鉄試料を配置した複合試料を人工海水に浸漬した際、すきま奥から順次、カソードからアノードへの遷移が観察され、同時測定したすきま内 pH 分布変化より、この遷移はすきま奥側からのアルカリ化の進行と呼応していること、すきま内溶存酸素量の計算より、溶存酸素がすきま内に取り込まれカソード還元されることでアルカリ化が進行することを明らかとした。すきま内での局所的アルカリ化はあまり着目されていないが、すきま内部での腐食分布を与える重要な知見である。またすきま内部のアノード/カソード分担状態を定量測定した報告は本研究が初めてである。以上の結果より、すきま内物質移動および pH とカップリング電流の経時変化を記述するモデルを提案した。

第 5 章では、本測定法を実製塩プラントでの高耐食ステンレス鋼すきま腐食挙動解析に適用した結果について記述した。我国では食塩を海水の減圧蒸留から得ているが、製塩装置は高温、高濃度塩化物といった過酷な腐食環境に曝され、深刻な腐食損害を受けている。本章では、SUS316L、NAS64、NAS185N、NAS254N ステンレス鋼を用いて人工すきまを持つ複合試料を作製し、100℃までの飽和 NaCl 水溶液中でのすきま深さ方向の腐食速度分布を、鋼種、浸漬時間、温度、溶存酸素濃度の関数として評価した。SUS316L は腐食速度が大きく、アノード/カソード分布はランダムであったが、高耐食鋼はすきま外がカソード、すきま内がアノードを分担する典型的なすきま腐食挙動を示した。特にスーパーステンレス鋼は初期の大きなアノード溶解電流によりすきま内外ともに不働態化し、溶存酸素の影響を受けなくなることからアノード反応律速であることがわかった。しかし塩化マグネシウムを含むより過酷な腐食環境では脱不働態化が進行した。以上の結果より、各鋼種のすきま腐食モデルを提案した。

第 6 章では、本手法を 100 チャンネルにまで拡張し、10 × 10 に 2 次元配置した鉄複合試料を用いて乾湿繰返し環境下における塗装鋼板の塗膜下腐食分布を模擬した腐食マッピング計測結果を記述した。暴露初期では加湿時に潮解した NaCl 周辺でカップルが形成されたが、腐食の進展とともにカップルも広域化し、その後腐食生成物の蓄積とともにカップリング電流が低下する様子を可視化できた。有機塗膜、あるいは亜鉛含有防錆有機塗膜で被覆した試料についても比較検討を加えた。

第 7 章は本論文の総括である。

これを要するに、筆者は、社会的・工業的に重要な課題である金属不均一腐食系の定量評価・解析に極めて有用な計測手法となる多チャンネル電極法を開発し、これを異種金属接触腐食系、すきま腐食系、大気腐食系など各種の実際的な腐食系に実証的に適用することで、不均一腐食系の定量計測法としての有用性を示した。さらに腐食速度および関連する反応の空間分布を可視化することで、不均一電気化学系の有効な測定解析手段となることを実証し、本測定法を新たな電気化学測定評価法の有力な一手法として確立した。よって筆者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。