HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Influence of Metal Cations on Corrosion Behavior of Titanium in Sulfuric Acid Solutions [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Liu, XinXin
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第16341号
Issue Date	2025-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/95163
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Liu_XinXin_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称　博士 (工学)　氏名　LIU XinXin

審査担当者　主　査　准教授　坂入 正敏
副　査　教　授　廣吉 直樹
副　査　教　授　林 重成

学位論文題名

Influence of Metal Cations on Corrosion Behavior of Titanium in Sulfuric Acid Solutions
(硫酸環境中におけるチタンの腐食に及ぼす金属カチオンの影響)

現在, 酸性環境下での高い耐食性のためチタン系材料は煙突のライニング材として使用されている。煙突の排ガスに飛灰やガス中に多くのフッ化物イオンや金属カチオン等の存在が確認されている。先行研究から, フッ化物イオンを含む酸溶液中においてチタンは激しく腐食することが知られている。しかし, 水溶液中におけるチタンの腐食に及ぼす金属陽イオンの影響に関する研究は殆どない。そのため, フッ化物イオンを含む酸性環境におけるチタンの腐食に及ぼす金属陽イオンの影響を検討し, 腐食のメカニズムを理解する必要がある。

本論文では, フッ化物イオンを含む酸性環境におけるチタンの腐食に及ぼす金属陽イオンの影響を評価する指標と腐食・防食メカニズムの提案を目的にした。

第 1 章では, チタン腐食の概要について述べ, 影響因子ごとの従来のメカニズムについて総括した。

第 2 章では,9 種類の金属カチオン (カルシウムイオン, 銅イオン, 第一鉄イオン, マグネシウムイオン, マンガンイオン, ニッケルイオン, アルミニウムイオン, 第二鉄イオン, 亜鉛イオン) が, フッ化物イオンを含む室温の硫酸中におけるチタンの腐食に及ぼす影響を浸漬試験により検討した。その結果, 銅イオン及びアルミニウムイオン, 第二鉄イオンはチタンの腐食を著しく抑制し, ニッケルイオン及びマンガンイオン, マグネシウムイオン, 亜鉛イオンは腐食を促進し, カルシウムイオンと第一鉄イオンは腐食に影響を与えないことを明らかにした。金属-フッ化物錯体の安定度定数は, フッ化物イオンを含む酸性溶液中におけるチタンの腐食に対する金属陽イオンの影響を分類するのに適した指標であることを示した。

第 3 章では, 硫酸溶液及びフッ化ナトリウムイオン, フッ化物イオンを含む室温の酸溶液中におけるチタンの腐食に及ぼす亜鉛イオンの影響について, 浸漬試験と電気化学測定により検討した。浸漬試験後, レーザー走査型共焦点顕微鏡および走査型電子顕微鏡によりチタン試験片の表面を観察した。浸漬試験の結果, 亜鉛イオンは低濃度でも酸性環境においてチタンの腐食を促進することを明らかにした。亜鉛イオンによるチタンの腐食メカニズムを, 吸着-溶解モデルにより検討した。その結果, 亜鉛イオンの添加はチタンに吸着した中間体反応の速度を低下させることを明らかにした。定常状態における表面被覆率 (中間反応生成物による被覆率) は減少した。その理由としてチタンが溶解するための活性サイトが増加するためであることを明らかにした。

第 4 章では, フッ化物イオンを含む硫酸溶液中における腐食抑制効果を, 浸漬試験および電気化学的試験に基づいて明らかにした。浸漬試験後, 試験片の表面を走査型電子顕微鏡で観察し,X 線光電子分光分析により表面組成を分析した。表面観察の結果, 銅イオン, アルミニウムイオン, 第二鉄イ

オンがディンプルサイズを減少させることがわかった。浸漬試験後, チタン表面に銅の析出が確認された。表面分析の結果, 鉄とフッ素のピークも検出され, 第二鉄イオンによるフッ化物イオンの活量が高くなったことが示唆された。電気化学的試験結果から, これらの金属カチオンの添加は耐食性を向上させることがわかった。添加した金属陽イオンの濃度が高くなるにつれて, 耐食性は増加し, 質量損失は減少した。

第 5 章は第 2 章から第 4 章までの要約である。本論文では, 室温の有害溶液中におけるチタンの腐食に及ぼすさまざまな金属陽イオンの影響を調べた。金属カチオンがフッ化物イオンを含む酸性溶液中におけるチタンの腐食に及ぼす影響を評価するために, 金属フッ化物錯体の安定性という新たな指標を提案した。金属フッ化物錯体の安定性定性が高いほど, フッ化物イオンの活性は低下し, 自発的に生成する酸化チタン膜の溶解が抑制され, 腐食からチタンを保護することができる。吸着-溶解モデルを用いて, 亜鉛イオンと第二鉄イオンが吸着-溶解過程に及ぼす影響を調べた。本研究は, 金属カチオンが厳し腐食環境中におけるチタンの腐食挙動に影響を与え, それぞれの陽イオンが特異な作用メカニズムを示すことを解明した。

これを要するに, 本論文はフッ化物イオンを含む酸性溶液という厳しい腐食環境におけるチタンの腐食への金属カチオンの影響とメカニズムを解明し, 評価指標を提案した。その成果は, 腐食科学・防食工学の発展に貢献するところ大である。よって著者は, 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。