高温塩化物水溶液中におけるステンレス鋼の孔食に 及ぼす窒素およびモリブデン化学種の影響

八代 仁*, 高橋大典*, 熊谷直昭*, 馬淵勝美**

* 岩手大学工学部応用分子化学科

** 株式会社日立製作所日立研究所

Effect of Nitrogen and Molybdenum Species on the Pitting of Stainless Steel in High Temperature Chloride Solutions

Hitoshi Yashiro*, Daisuke Takahashi*, Naoaki Kumagai* and Katsumi Mabuchi**

* *Department of Molecular Science and Applied Chemistry,
Faculty of Engineering, Iwate University*

** *Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd.*

The effects of alloyed nitrogen and molybdenum on the pitting behavior of austenitic stainless steels were examined comparing with that of corresponding oxyacid salts (i.e. nitrate and molybdate) in a solution. The comparison was made through measurements of pitting potential as a function of temperature up to 423 K and that of pitting temperature as a function of applied potential. Both alloyed nitrogen and nitrate ion in a solution showed inhibitive effect at lower temperatures rather than at high temperatures. Pitting temperatures measured in a solution containing nitrate showed a unique dependency on potential: the nobler the potential, the higher the pitting temperature. However, it could not be revealed that alloyed nitrogen inhibited pitting through formation of nitrate ion because stainless steels alloyed with nitrogen did not show the similar dependency of pitting temperature on applied potential. Both alloyed molybdenum and molybdate in a solution enhanced pitting potential more effectively at higher temperatures, possibly because the film formation reaction in which molybdenum species involved proceeded more rapidly at higher temperatures. However molybdate ion could miss its distinctive effect at high temperatures when a specimen was polarized before heating. Excellent inhibition of pitting was realized at every temperature when nitrate and molybdate ions were mixed into a chloride solution: nitrate worked at nobler potentials even at lower temperatures and molybdate worked at higher temperatures even at less noble potentials. The stainless steel which contained both nitrogen and molybdenum also showed good performance against chloride solutions, uniting the individual advantages.

Key words: pitting, stainless steel, nitrogen, molybdenum, nitrate, molybdate, inhibition, high temperature

1. 緒 言

ステンレス鋼の耐孔食性や耐隙間腐食性を向上させる
目的で、種々の添加元素の効果が検討されてきた^{1),2)}。
代表的な元素のひとつとしてモリブデンが挙げられる。
モリブデンは、SUS 316 ステンレス鋼に代表されるよ

うに、固溶元素としても耐局部腐食性の向上に効果があ
るが、溶液中にモリブデン酸イオンとして存在させても
類似の局部腐食抑制効果を示す³⁾。このように、ある元
素を、鋼中に固溶した場合の作用と、溶液中に酸素酸イ
オンとして存在させた場合の作用とを比較すると、その
元素の局部腐食抑制機構に関する知見がより鮮明になる
と期待できる。

ところで、ステンレス鋼中に窒素を固溶することで耐
局部腐食性が向上することは、比較的古くから知られて

* 〒020-8551 盛岡市上田 4-3-5 (4-3-5, Ueda, Morioka, 020-8551 Japan)

** 〒319-1292 日立市大みか町 7-1-1 (7-1-1, Omikacho, Hitachi, 319-1292 Japan)

いたが、その抑制機構は、今もって明確にされていない^{4),5)}。一方、溶液中に硝酸イオンが存在すると、耐孔食性が増加することも古くから知られている⁶⁾。しかし硝酸イオンの孔食抑制効果には特異な電位依存性があり、この理由も十分理解されていない⁷⁾。固溶窒素の孔食抑制効果が、モリブデンの場合と同じように、酸素酸イオン（ここでは硝酸イオン）としての作用と共通しているという可能性もあるが、実験的な証拠は得られていない。

先に著者らは、モリブデン酸イオンと硝酸イオンを含む複数の酸素酸イオンの、ステンレス鋼の孔食に対する抑制効果を検討するため、2種類の測定：1) 動電位分極による孔食電位を温度の関数として423 Kまで測定する、2) 室温であらかじめ所定電位に分極した後、昇温することで孔食発生温度を測定する、を比較して行った結果、各種酸素酸イオンの孔食抑制作用の特徴をより明確にすることができた⁷⁾。本研究では、この手法を、窒素およびモリブデンを固溶したオーステナイトステンレス鋼に適用し、溶液中に存在する硝酸イオンおよびモリブデン酸イオンの作用と比較することを目的とした。

2. 実 験

2.1 試 験 片

(社)腐食防食協会「高窒素ステンレス鋼の耐食性と材料科学」分科会で作製した共通試料を実験に使用した。Table 1 に試料の化学組成の分析値を示す。これらは、SUS 304 ステンレス鋼の組成を基準に、窒素を添加しないものと約0.2%添加したものの、モリブデンを含む SUS 316 ステンレス鋼の組成を基準に窒素を添加しないものと約0.2%添加したもので、受け入れのまま、旗型⁸⁾に切り出し、エメリー紙# 0/6 番まで乾式研磨、アセトン、メタノールの順で超音波洗浄して、直ちに実験に用いた。

2.2 装 置

内容積 300 cm³ の Ti 製オートクレーブ、内部型 Ag/AgCl/KCl (0.1 kmol m⁻³) 参照電極および、熱電対挿入管を兼ねた Pt 対極は、以前に報告したもの⁷⁾を使用した。なお、後述する定電位昇温試験は、内部参照電極に対して一定電位に保ちながら昇温する試験であ

るため、標準水素電極電位 (SHE) に対する電位が一定に保たれるわけではない。本論文では、電位はすべて内部参照電極に対する電位のまま表示したが、これらの電位は必要に応じ SHE 基準に換算することができる⁷⁾。

2.3 操 作

Table 1 に示した4種類のステンレス鋼に対し、0.1 kmol m⁻³ NaCl 溶液中で以下の2種類の試験を行った。同様の試験を0.1 kmol m⁻³ NaCl 溶液に NaNO₃ (0.02 kmol m⁻³) または Na₂MoO₄ (0.02 kmol m⁻³) を溶解しても行った。

2.3.1 アノード分極試験

Ti 製オートクレーブに0.1 kmol m⁻³ NaCl 溶液 180 cm³ を入れ、Ag/AgCl 参照電極および Pt 対極をセット後、Ar を2時間通じて溶存酸素を除去した。オートクレーブを約1時間かけて所定温度に昇温し、自然電位が安定していることを確認した後、20 mV/min の分極速度でアノード分極した。電流密度が 100 μA/cm² に達した電位を孔食電位 (V'_{pit}) とした。

2.3.2 定電位昇温試験

前項と同様に電極をセットして Ar を通じた後、室温で自然電位から 100 mV/min の分極速度で所定電位まで分極し、1時間保持した。次にオートクレーブをほぼ 1 K/min の昇温速度で加熱し、温度-電流密度曲線を測定した。電流密度が 100 μA/cm² に達した温度を孔食温度 (T'_{pit}) とした。

3. 結 果

3.1 固溶窒素と硝酸イオンの作用の比較

Fig. 1 および 2 は、それぞれ窒素を添加していない SUS 304 ステンレス鋼 (以下 304 鋼) と窒素を添加した SUS 304 ステンレス鋼 (以下 304N 鋼) に対し、298 および 423 K の 0.1 kmol m⁻³ NaCl 溶液中で測定したアノード分極曲線 (A) と、298 K でアノード分極曲線上に示した各電位 (a~c) に保持し昇温したときの温度-電流曲線 (B) を示している。Fig. 1 より、 V'_{pit} は高温で卑になり、 T'_{pit} は電位が貴なほど低くなることがわかる。Fig. 2 より、304 N 鋼では V'_{pit} および T'_{pit} が 304 鋼よりやや高くなっており、耐孔食性が改善さ

Table 1 Chemical composition of specimen. (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Al	Cu	O	N
304	0.008	0.48	0.51	0.005	0.001	10.97	18.46	0.004	0.005	0.007	0.0110	0.022
304N	0.010	0.47	0.52	0.005	0.001	10.91	18.45	0.004	0.005	0.008	0.0100	0.220
316	0.010	0.51	0.51	0.006	0.001	11.96	17.10	1.990	0.049	0.006	0.0031	0.046
316N	0.009	0.51	0.52	0.007	0.001	11.97	17.13	2.010	0.052	0.007	0.0040	0.220

Fig.1 (A) Anodic polarization curves at constant temperatures and (B) current density-temperature curves at constant potentials (a through c) for 304 specimen in $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl}$.

れているといえる。また V'_{pit} の温度依存性や T'_{pit} の電位依存性は Fig. 1 と 2 とでほぼ同様といえる。

Fig. 3 は, 304 鋼に対し, $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl} + 0.02 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaNO}_3$ 溶液中で同様の測定を行った結果を示している。著者らが以前示したように, 硝酸イオンが存在すると, 高電位での孔食発生が強く抑制される。この結果, 298 K (ここでは $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl}$ 溶液中での V'_{pit} が約 500 mV) では非常に貴な孔食電位を示すのに対し, 423 K (ここでは $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl}$ 溶液中での V'_{pit} が約 -200 mV) ではほとんど孔食発生が抑制されない。一方, あらかじめ 298 K で分極し昇温すると, T'_{pit} は電位 b (200 mV) で最も低くなるが, さらに電位を貴にすると (a) 逆に T'_{pit} は高くなる。このように, 硝酸イオンの孔食抑制作用には, 特異な電位依存性が存在する。このような傾向は, 窒素を固溶したステンレス鋼に対する Fig. 2 には見いだせなかった。

3.2 固溶モリブデンとモリブデン酸イオンの作用の比較

Fig. 4 は, 窒素を固溶しない 316 ステンレス鋼 (以

Fig.2 (A) Anodic polarization curves at constant temperatures and (B) current density-temperature curves at constant potentials (a through c) for 304N specimen in $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl}$.

下 316 鋼) に対し, 温度の関数として測定した電位-電流曲線 (A) と, 電位の関数として測定した温度-電流曲線 (B) を示している。同様の測定を, 304 鋼に対し, $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl} + 0.02 \text{ kmol m}^{-3} \text{ Na}_2\text{MoO}_4$ 溶液中で測定した結果を Fig. 5 に示す。 $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl}$ 溶液中における 304 鋼に対する V'_{pit} (Fig. 1) と, Fig. 4 および 5 における V'_{pit} の差を $\Delta V'_{\text{pit}}$ とすると, 316 鋼に対する $\Delta V'_{\text{pit}}$ は, 298 K では 90 mV 程度であったが, 423 K では約 170 mV に広がった。同様に, $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl} + 0.02 \text{ kmol m}^{-3} \text{ Na}_2\text{MoO}_4$ 溶液中でも, $\Delta V'_{\text{pit}}$ は温度とともに大きくなった。このように, ステンレス鋼中のモリブデンは, 溶液中にモリブデン酸イオンが存在する場合と類似の V'_{pit} の温度依存性を与えた。また, 316 鋼に対する T'_{pit} と 304 鋼に対する $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl} + 0.02 \text{ kmol m}^{-3} \text{ Na}_2\text{MoO}_4$ 溶液中での T'_{pit} も, 類似の電位依存性を示した。

3.3 窒素種とモリブデン種とが同時に存在する場合

Fig. 6 および 7 は, それぞれ $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl} + 0.02 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaNO}_3 + 0.02 \text{ kmol m}^{-3} \text{ Na}_2\text{MoO}_4$

Fig.3 (A) Anodic polarization curves at constant temperatures and (B) current density-temperature curves at constant potentials (a through c) for 304 specimen in 0.1 kmol m⁻³ NaCl+0.02 kmol m⁻³ NaNO₃.

溶液中における 304 鋼および 0.1 kmol m⁻³ NaCl 溶液中における窒素を固溶した SUS 316 ステンレス鋼 (以下 316 N 鋼) に対し、温度の関数として測定した電位-電流曲線と、電位の関数として測定した温度-電流曲線を示している。硝酸イオンとモリブデン酸イオンとを同時に用いた Fig. 6 においては、硝酸イオンのみを使用した Fig. 3 と比較すると、423 K における孔食電位が貴にシフトし、モリブデン酸イオンのみを使用した Fig. 5 と比較すると、298 K における孔食電位が貴にシフトしたことがわかる。すなわち、298 K ではモリブデン酸イオンは有効に作用しないが、もともと V'_{pit} が比較的高いため、硝酸イオンがさらに有効な孔食抑制作用を発揮できる。一方、温度が高くなると、 V'_{pit} が卑になるため、硝酸イオンの抑制効果が期待できなくなるが、逆にここではモリブデン酸イオンの相対的な孔食抑制作用が高くなる。結果として、Fig. 6 では両者の作用が補償しあった結果、室温から高温まで高い孔食抑制効果が発現されている。同様のことは、温度-電流曲線についてもいえる。すなわち、Fig. 5 (B) では、電位が高くなると著しく T'_{pit} が低くなったのに対し、Fig.

Fig.4 (A) Anodic polarization curves at constant temperatures and (B) current density-temperature curves at constant potentials (a through c) for 316 specimen in 0.1 kmol m⁻³ NaCl.

6 (B) では貴な電位ほどむしろ T'_{pit} が高くなっている。

316 N 鋼の場合も、298 K におけるアノード分極挙動は、304 N 鋼 (Fig. 2) に類似し、423 K では 316 鋼 (Fig. 4) と類似している。一方、 T'_{pit} は比較的卑な電位 (100~200 mV) では非常に高く、優れた耐孔食性を示したが、Fig. 2 (B) あるいは Fig. 6 (B) にみられるような、硝酸イオン存在下に特有の高電位で T'_{pit} が高くなる現象は観察されなかった。

4. 考 察

Fig. 1~7 (A) に示した電位-電流曲線から求めた V'_{pit} を、図には示さなかった 353 K における測定値も含めて、温度の関数として Fig. 8 に、また Fig. 1~7 (B) に示した温度-電流曲線から求めた T'_{pit} を、図示しなかった測定値も含めて電位の関数として Fig. 9 に整理した。

4.1 固溶窒素と硝酸イオンの作用

Fig. 8 において、0.1 kmol m⁻³ NaCl 溶液中における 304 鋼に対する V'_{pit} (線(1)) を基準にとり、これ

Fig.5 (A) Anodic polarization curves at constant temperatures and (B) current density-temperature curves at constant potentials (a through c) for 304 specimen in $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl} + 0.02 \text{ kmol m}^{-3} \text{ Na}_2\text{MoO}_4$.

から V'_{pit} がどれだけ貴にシフトしたか ($\Delta V'_{\text{pit}}$) を温度の関数として比較してみると、硝酸イオン存在下では 298 K における $\Delta V'_{\text{pit}}$ が極めて大きい、高温では $\Delta V'_{\text{pit}}$ が極端に小さくなる (線(3))。これは、すでに報告している⁷⁾ ように、硝酸イオンが高温で作用を失うのではなく、高温では硝酸イオンがほとんど作用できない電位域まで V'_{pit} が単にシフトするためである。これは、Fig. 9 において線(3)および(6)の T'_{pit} が高電位域で高くなることから明らかである。

ステンレス鋼中に固溶した窒素が、孔食を多少なり抑制することは、Fig. 8 および 9 中の線(2)と(1)および(7)と(4)との比較から明らかである。ところで Fig. 8 中、線(2)および(3)の $\Delta V'_{\text{pit}}$ が高温でほとんど 0 になっており、固溶窒素と溶液中の硝酸イオンの孔食抑制作用に対する温度の影響は類似している。しかし T'_{pit} で比較すると、硝酸イオンの場合は、Fig. 9 (線(3),(6)) に示されるように、高電位で T'_{pit} が高くなるが、固溶窒素を含むステンレス鋼 (線(2),(7)) ではこのような現象はみられなかった。

固溶窒素が孔食を抑制することは、多くの研究者に

Fig.6 (A) Anodic polarization curves at constant temperatures and (B) current density-temperature curves at constant potentials (a through c) for 304 specimen in $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl} + 0.02 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaNO}_3 + 0.02 \text{ kmol m}^{-3} \text{ Na}_2\text{MoO}_4$.

よって認められているが、その抑制機構についてはまだまだ多くの議論がなされている^{9)~19)}。固溶窒素が溶液中に溶解して生成する化学種には、これまで $\text{NH}_4^{+2),12),17)}$ と $\text{NO}_3^{-17)~19)}$ が報告されている。

固溶窒素が溶解する過程で孔食の発生あるいは成長を抑制すると仮定すると、式(1)が水素イオン消費反応であることから、局部的な pH 低下を緩衝すると期待できる²⁾。ここではこれを直接支持する証拠はないが、Fig. 9 において、熱力学的に NO_3^- が生成しないと考えられる 0 mV でも、窒素固溶化によって T'_{pit} が高くなっていることから、式(1)の効果の可能性が高いと考えられる。

一方、固溶窒素が溶解して生成した化学種が孔食を抑制すると仮定すると、式(2)自体は水素イオン生成反応ではあるが、生成した硝酸イオンの孔食抑制作用が期待される¹⁸⁾。本研究は、溶液中に硝酸イオンが存在する場合に観察される T'_{pit} の特異な電位依存性が、窒素を

Fig.7 (A) Anodic polarization curves at constant temperatures and (B) current density-temperature curves at constant potentials (a through c) for 316 N specimen in $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl}$.

固溶したステンレス鋼においても観察されるか否かに注目して実験を行った。その結果、 T'_{pit} が電位とともに貴になる傾向は観察されていない。このことから、窒素添加ステンレス鋼において、高電位域であっても硝酸イオンが孔食抑制の中心的役割をしているという仮定を直接支持することはできなかった。なお、溶液に添加した硝酸イオンの濃度は 0.02 kmol m^{-3} なのに対し、窒素の固溶量はわずか 0.22% であり、例えば本実験条件である 160 cm^3 の溶液中に地金 1 mg が均一に溶解しても、生成する NO_3^- の濃度は $10^{-6} \text{ kmol m}^{-3}$ 程度にしかない。したがって 304N 鋼の T'_{pit} の電位依存性が NO_3^- 添加の場合と類似しないのは、 $[\text{Cl}^-]/[\text{NO}_3^-]$ 比の影響も考えられる。このため、NaCl 濃度を $0.005 \text{ kmol m}^{-3}$ まで低くした溶液中でも 304N 鋼の T'_{pit} を電位の関数として測定してみたが、これまでのところ T'_{pit} が電位とともに高くなる現象は観察されていない。

なお、孔食抑制に対する窒素の作用については、溶液側の因子以外に、皮膜中あるいは皮膜直下での窒素の濃縮などによって溶解が抑制される可能性も報告されてい

Fig.8 Effect of temperature on pitting potential for (1) 304 specimen in $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl}$, (2) 304 N specimen in $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl}$, (3) 304 specimen in $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl} + \text{NaNO}_3$, (4) 316 specimen in $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl}$, (5) 304 specimen in $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl} + 0.02 \text{ kmol m}^{-3} \text{ Na}_2\text{MoO}_4$, (6) 304 specimen in $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl} + 0.02 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaNO}_3 + 0.02 \text{ kmol m}^{-3} \text{ Na}_2\text{MoO}_4$ and (7) 316N specimen in $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl}$.

Fig.9 Effect of applied potential on pitting temperature for (1) 304 specimen in $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl}$, (2) 304N specimen in $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl}$, (3) 304 specimen in $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl} + \text{NaNO}_3$, (4) 316 specimen in $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl}$, (5) 304 specimen in $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl} + 0.02 \text{ kmol m}^{-3} \text{ Na}_2\text{MoO}_4$, (6) 304 specimen in $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl} + 0.02 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaNO}_3 + 0.02 \text{ kmol m}^{-3} \text{ Na}_2\text{MoO}_4$ and (7) 316N specimen in $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl}$.

る^{10), 11), 13), 14)}。

4.2 固溶モリブデンとモリブデン酸イオンの作用

Fig. 8において、曲線(5)および(6)の $\Delta V'_{\text{pit}}$ は明らかに温度と共に大きくなった。これは高温ほど、モリブデン酸イオンが関与する孔食抑制反応が促進されることを意味している。しかしこれは酸素を除いた溶液中、自然電位で昇温した場合であり、a~cの所定電位に保持したまま昇温すると、Fig. 5にみられるように、423 Kにおける V'_{pit} より卑な電位でさえ、423 Kに達する前に孔食が生じる場合がある。これは、モリブデン酸イオンを含む溶液中では自然浸漬状態で昇温した後に耐孔食性に優れた皮膜が形成されるためと推定される⁷⁾が、逆にこのようにして高温に昇温してから測定されたアノード分極曲線から期待される耐食性は、昇温過程では必ずしも発現されないということでもある。

ステンレス鋼中にモリブデンを固溶した場合 (Fig. 8の線(4), (7)) の $\Delta V'_{\text{pit}}$ の温度依存性は、溶液中にモリブデン酸イオンを添加した場合と類似しており、線(7)では298 Kで固溶室素の影響もみられるが、353 Kと423 Kを比較すると、明らかに423 Kで $\Delta V'_{\text{pit}}$ が増加している。しかし、鋼中にモリブデンを添加した場合は、Fig. 5でみられたように423 Kにおける V'_{pit} より卑な電位で昇温中に孔食が発生することはなかった。Fig. 8に示した自然浸漬状態で昇温した場合には、総じて溶液中にモリブデン酸イオンを含む場合 (線(5), (6)) に最も貴な V'_{pit} が得られたのに対し、分極下で昇温したFig. 9では、固溶モリブデンを含む場合 (線(4), (7)) の方が高い T'_{pit} を与えた。あらかじめアノード分極すると、固溶モリブデンは酸化されて不動態皮膜中に取り込まれるが、溶液中に存在するモリブデン酸イオンが皮膜に取り込まれる反応は、アノード分極下ではなく、酸素を除いた溶液中、非常に卑な自然電位下で進行しやすいと考えられる。

4.3 室素種とモリブデン種との混合作用

これまで述べてきたように、硝酸イオンは貴な電位で高い孔食抑制効果を発現するが、 V'_{pit} が卑になる高温ではほとんど抑制効果を示さない。一方、モリブデン酸イオンは高温で優れた孔食抑制効果を発現するが、室温付近では十分な抑制効果を発揮しない。したがって、両者を混合すれば、それぞれの欠点が補われて、室温から高温まで理想的な孔食抑制効果が期待できる。Fig. 8の線(6)では、まだモリブデン酸イオンの濃度が塩化物イオン濃度に対して十分でないが、溶液中の硝酸イオンとモリブデン酸イオン濃度を適切にすれば、高温でも、400~500 mV程度までの孔食発生をモリブデン酸イオンが抑制し、それ以上の電位での孔食発生を硝酸イオンが抑制するといった効果を期待することができる。

Fig. 8において、304N鋼に対する $\Delta V'_{\text{pit}}$ が298 Kで最も大きく、316鋼に対する $\Delta V'_{\text{pit}}$ が423 Kで最も大きかったことから、室素とモリブデンの作用を合わせ持つと期待できる316 N鋼の $\Delta V'_{\text{pit}}$ が、室温から高温までほぼ一様であったことは理にかなっている。特にあらかじめ分極下にある場合 (Fig. 9)、300 mV以下の電位域では、316 N鋼の T'_{pit} (線(7)) が他のいずれの条件よりも高かったことは、316 N鋼が酸化雰囲気中で高い耐孔食性を発現することを意味しており、注目に値する。しかし、固溶室素には固溶量自体に上限があることと、高電位側で必ずしも硝酸イオンと同様の特異な孔食抑制効果が認められていないので、0.1 kmol m⁻³ NaClのような高腐食性の溶液中では、すべての温度で孔食発生を完全に抑制することはできない。

5. 結 論

オーステナイト系ステンレス鋼の耐孔食性に及ぼす固溶室素およびモリブデンの影響を、溶液に加えた硝酸イオンおよびモリブデン酸イオンの影響と比較して検討し、以下の結論を得た。

(1) 一般に固溶した室素は、孔食電位 (V'_{pit}) および孔食温度 (T'_{pit}) を高くし、孔食を抑制する効果を示す。しかし、室素のみを固溶したステンレス鋼および、溶液中に硝酸イオンのみを加えた場合は、高温ではほとんど孔食抑制効果が発現されなかった。一方、 T'_{pit} は、硝酸イオン存在下では高電位域で電位とともに高くなるという特徴があるが、室素を固溶したステンレス鋼ではこのような傾向は観察されなかった。

(2) ステンレス鋼中に固溶したモリブデンおよび溶液中のモリブデン酸イオンの孔食抑制効果は、どちらも高温ほど高くなった。溶液中のモリブデン酸イオンの孔食抑制作用は、あらかじめアノード分極下にあると、昇温過程では十分発現されないが、固溶モリブデンの孔食抑制効果は、アノード分極下での昇温試験においても発現された。

(3) 溶液中に硝酸イオンとモリブデン酸イオンを同時に加えると、それぞれ貴な電位と高温で特徴的な優れた孔食抑制効果を同時に得ることができる。ステンレス鋼中に室素とモリブデンを固溶した場合も、それぞれ単独に固溶した場合の特徴が同時に発現され、バランスのとれた耐食性材料となる。

謝 辞

本研究に協力いただきました本学斎藤四郎技術官に感謝申し上げます。また、本研究に使用した試験片は、「高室素ステンレス鋼の耐食性と材料科学」分科会を通し、住友金属工業(株)、日本金属工業(株)および日本冶金

(株)のご好意により作製いただきました。

(Manuscript received February 27, 1998;
in final form April 30, 1998)

参 考 文 献

- 1) A. T. Sedriks: "Corrosion of Stainless Steels", p.112, John Wiley & Sons (1996).
- 2) K. Osozawa, N. Okato, Y. Fukase and K. Yokota: 防食技術, **24**, 1 (1975).
- 3) K. Sugimoto and Y. Sawada: *Corrosion*, **32**, 347 (1976).
- 4) 遅沢浩一郎: 熱処理, **36**, 206 (1996).
- 5) P. R. Levey and A. Bennekum: *Corrosion*, **51**, 911 (1995).
- 6) H.P. Leckie and H.H. Uhlig: *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1262 (1966).
- 7) H. Yashiro, A. Oyama and K. Tanno: *Corrosion*, **53**, 290 (1997).
- 8) H. Yashiro, K. Tanno, H. Hanayama and A. Miura, *Corrosion*, **46**, 727 (1990).
- 9) R. Bandy and D. V. Rooyen: *Corrosion*, **41**, 228 (1985).
- 10) R.C. Newman and T. Shahrabi: *Corros. Sci.*, **27**, 827 (1987).
- 11) Y. Lu, R. Bandy, C. R. Clayton and R. C. Newman: *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 1774 (1983).
- 12) G. C. Palit, V. Kain and H. S. Gadiyar: *Corrosion*, **49**, 977 (1993).
- 13) A.S. Vanini, J.-P. Audouard and P. Marcus: *Corros. Sci.*, **36**, 1825 (1994).
- 14) I. Olefjord and L. Wegrelius, *Corros. Sci.*, **38**, 1203 (1996).
- 15) S.J. Pawel, E.E. Stansbury and C.D. Lundin: *Corrosion*, **45**, 125 (1987).
- 16) S. Azuma, H. Miyuki and T. Kudo: *ISIJ Int.*, **36**, 793 (1996).
- 17) 小森唯志, 中田潮雄: 第39回腐食防食討論会予稿集, p.353 (1992).
- 18) 飯住健爾, 川野謙一, 鈴木隆三, 友田 陽, 松島正博, 田中 勝, 半谷文雄: 第38回腐食防食討論会予稿集, p.71 (1991).
- 19) T. Misawa and H. Tanabe: *ISIJ Int.*, **36**, 787 (1996).