窒素含有オーステナイトステンレス鋼の電気化学的挙動*

馬場 晴雄**, 小玉 俊明**, 宇野 秀樹***, 片田 康行**

** 物質・材料研究機構 材料研究所

*** 住友金属工業株式会社 ステンレス・チタン技術部

Electrochemical Behavior of Nitrogen-Bearing Austenitic Stainless Steels*

Haruo Baba**, Toshiaki Kodama**, Hideki Uno*** and Yasuyuki Katada**

** Materials Engineering Laboratory, National Institute for Materials Science

*** Stainless Steel & Titanium Division, Sumitomo Metal Industries, Ltd.

The effect of nitrogen on localized corrosion resistant properties and repassivation behavior of nitrogen-bearing 316 L stainless steels was investigated in the 3.5%NaCl, 0.1 kmol m⁻³ Na₂SO₄ and 0.5 kmol m⁻³ H₂SO₄ solutions. Interstitial nitrogen in the steel is converted to ammoniacal state with the efficiency of 100% when the metal dissolves inside a crevice. It has been proven that the molar amount of dissolved ammonia was equivalent to the molar amount of nitrogen contained in a dissolved portion of the steel. The result is in agreement with the report where it suppresses the decrease in pH, leading to the conditions for repassivation, since conversion of nitrogen into ammonia is a proton-consuming process. Neither nitrate-N (NO₃-N) nor nitrite-N (NO₂-N) was detected by chemical analysis although the measured potential lies in the stability region of NO₃-N in the *E*-pH diagram. A scratching electrode method was applied for evaluating the repassivation kinetic of nitrogen-bearing 316 L stainless steels in 0.1 kmol m⁻³ Na₂SO₄. The technique developed in this study allowed us to measure the recovery process of passive film immediately following the exposure of bare metal surface. The repassivation process was faster with increasing dissolved nitrogen content in the steel.

Key words : nitrogen reaction, crevice corrosion, pitting corrosion, type 316 L stainless steel, repassivation, scratching electrode, current transient.

1. 緒 言

ステンレス鋼はクロム酸化物皮膜の生成により不動態化が保たれているが、この不動態皮膜が局部的に破壊されれば腐食は加速的に進行する。一般に、多くの金属や合金の不動態皮膜はカソード還元反応によって除去することは困難である。不動態皮膜を機械的に破壊して新生面を露出した後における再不動態化の研究はスクラッチ¹⁾⁻³⁾、擦る^{4),5)}、エロージョン⁶⁾、摩耗⁷⁾⁻⁹⁾などの種々な方法を用いて広く行われている。新生面露出後における反応は金属の溶解、不動態皮膜の再生、カソード反応(H⁺放電)および電気二重層充電によるものである。このような研究は合金の再不動態化傾向および孔食感受性を評価するうえで基礎的であり、かつ重要なことである。S. Ahila ら¹⁰⁾はNa₂SO₄-NaCl混合溶液中で窒素含有Cr-MnおよびCr-Ni鋼の再不動態化の研究においてスクラッチにより機械的に傷を付ける手法を用いて行っている。その結果、窒素は金属/酸化物皮膜境界に富化し、不動態皮膜を高い再不動態化能と耐局部腐食性のある状態に変質させることを示している。

一方、オーステナイトステンレス鋼中への窒素添加量は溶解度の面より制限されるが、窒素を固溶したオーステナイトステンレス鋼は強度を増すとともに、塩化物イ

オンを含む溶液中で耐孔食性および耐すきま腐食性を改善することが比較的早くから多くの研究によって知られている^{11),12)}。その窒素による抑制機構については(1)固溶窒素が溶解してNH₄⁺を生成し、ピット内部の酸性化を抑制する^{11),13)-15)}；(2)不動態皮膜/金属界面への窒素の富化により皮膜が安定化し、アニオン(Cl⁻)の攻撃を阻止する¹⁶⁾⁻¹⁹⁾；(3)硝酸イオン生成により耐孔食性を増大する²⁰⁾；(4)窒素添加によりオーステナイト相を安定化する²¹⁾；(5)窒素がキंकを封鎖してピット発生の電流上昇を抑制する²²⁾；などの抑制機構が提案されているが、まだ未解明なところが多い。

本研究では、窒素含有した316 L オーステナイトステンレス鋼を用い、耐局部腐食性および再不動態化挙動に及ぼす窒素添加の影響を検討した。再不動態化能の評価は照合電極とPt対極から成るセル内の試験溶液において試料をマイクログラインダーのダイヤモンド刃で瞬間的に摩耗して新生面を露出させた後、各試料における瞬時の自然電位の経時変化および所定電位における電流減衰の過渡現象を調べるにより行った。さらに、すきまを形成した窒素含有ステンレス鋼の定電位電解後におけるアノード側バルク溶液中に溶出した窒素生成物量を定量することにより、その抑制効果機構について考察した。

2. 実験方法

2.1 試験片

供試材は316 L オーステナイトステンレス鋼(以下SUS 316 L鋼)をベースに介在物元素をできるだけ低

* 第46回材料と環境討論会(福岡, 1999年)で発表

** 〒305-0047 つくば市千現1-2-1 (1-2-1, Sengen, Tsukuba, 305-0047 Japan)

*** 〒104-6111 東京都中央区晴海1-8-1 (1-8-1, Harumi, Chuo-ku, Tokyo, 104-6111 Japan)

Table 1 Chemical compositions of steels, mass%.

Sample No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	Al(Total)	O
F1	0.004	0.01	<0.01	<0.001	0.001	14.23	16.64	2.25	0.002	0.045	0.002
F2	0.002	0.01	<0.01	<0.001	0.001	14.26	16.56	2.27	0.056	0.073	0.002
F3	0.001	0.01	0.01	0.001	0.001	14.10	16.40	2.23	0.114	0.064	0.002
F4	0.003	0.02	0.01	0.001	0.001	14.08	16.36	2.29	0.171	0.078	0.002
F4N	0.003	0.02	0.01	0.001	0.001	14.08	16.36	2.29	0.515	0.078	0.002
F5	0.007	0.01	20.3	<0.001	0.002	14.43	16.63	2.32	0.004	0.003	0.003
F6	0.003	0.01	20.1	<0.001	0.002	14.39	16.62	2.26	0.118	0.009	0.005
F7	0.002	0.01	20.1	<0.001	0.003	14.26	16.96	2.18	0.320	0.018	0.002
F8	0.002	0.01	20.0	<0.001	0.002	14.29	16.91	2.18	0.394	0.010	0.003

減化して窒素濃度を変えた F1～F4N 鋼および窒素溶解度を高めるため 20%Mn を添加して、窒素量を変化させた F5～F8 鋼である。供試材の化学組成を Table 1 に示す。F1～F8 鋼は高純度原料を用いて真空溶解により製造した溶製材で、鍛造、熱間圧延および冷間圧延により板厚 2～3 mm とした後、1423 K で 20 分の溶体化熱処理を施し実験に供した。F4N 鋼は F4 鋼を窒素ガス雰囲気中 1473 K、24 時間熱処理を施し窒素量を高めた。この試料は Cr 窒化物などの粒界析出物が認められないオーステナイト単相組織を有することを確認した。これらの供試材を 20×30×2 mm および 50×50×3 mm に切り出し、エメリー紙で #600 番まで湿式研磨、一部はダイヤモンドペーストでバフ研磨仕上げを行い、水洗、アセトン脱脂、アルコール洗浄、乾燥後供試した。

2.2 電気化学的測定

窒素添加量の異なる SUS 316 L 鋼の耐局部腐食性および再不動態化挙動に及ぼす窒素の影響を調べる実験では電解液として 0.5 kmol・m⁻³ H₂SO₄ 溶液、0.1 kmol・m⁻³ Na₂SO₄ 溶液および 3.5 % NaCl 溶液を用いた。すべての実験は温度 297 K で行った。

添加した窒素の効果は分極曲線、孔食試験、すきま腐食試験および再不動態化試験により評価した。

2.2.1 再不動態化挙動に及ぼす自然電位および電流過渡現象

溶液中において不動態皮膜を破壊した場合、再不動態化するかどうかが調べた。すなわち、照合電極と Pt 対極から成るセル内の試験溶液中においてマイクログラインダーのダイヤモンド刃を高速回転させながら上下移動させ、約 1 秒間試料表面を摩耗して新生面を露出させた後、各試料における瞬時の自然電位の経時変化および所定電位における電流減衰曲線の経時変化を測定することにより、再不動態化挙動を調べた。試料を最初試験溶液中に 30 分浸漬後摩耗試験を行った。照合電極には飽和カロメル電極を用い、電位を SCE 基準で示す。このような摩耗による新生面露出試験装置を Fig. 1 に示す。

2.2.2 定電位電解試験および溶出した窒素生成物の定量分析

すきまを形成した試験片は直径 25.4 mm の円盤をポリサルフォン樹脂ですきま形成材として作製し、50×50×3 mm の試験片を両側からすきま形成材で挟み、チタンボルトナットでトルクレンチにより 8.5 N・m トルクで締め付けたものを用いた。このようにセットしたすきま形成試験片をガラスフィルターでアノード室とカソード室の二区画に分離したガラス製電解セルのアノード

Fig. 1 Experimental cell used for repassivation measurement.

Fig. 2 Electrochemical cell for dissolved nitrogen compound analysis.

室内の 3.5 % NaCl 溶液中 (260 cm³) に浸漬した (Fig. 2)。

カソード室内には同様に 3.5 % NaCl 溶液 (260 cm³) を入れ、Pt 対極を設置した。照合電極には飽和カロメル電極を用い、ポテンショスタットにより所定の電位で定電位電解を行った。また、その時のアノード電流密度および pH の経時変化を測定するとともに、定電位電解後における試料の重量減から腐食速度を求めた。すきま

Fig. 3 Anodic polarization curves of nitrogen-bearing 316 L stainless steels in $0.5 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$. (a) low Mn steels, (b) high Mn steels.

腐食の起こるアノード室のバルク溶液中に溶出した窒素生成物としてアンモニア性窒素($\text{NH}_3\text{-N}$)、亜硝酸性窒素($\text{NO}_2\text{-N}$)および硝酸性窒素($\text{NO}_3\text{-N}$)量を吸光光度法 (ASTM D 1426-93 および ASTM D 3867-90) により定量分析した。

2.2.3 分極測定

アルゴン脱気した 297 K の $0.5 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中で最初 -0.7 V (SCE) で 10 分間カソード還元後、自然電位よりアノード方向へ 20 mV min^{-1} で動電位分極を行った。また、アルゴン脱気した $3.5\% \text{ NaCl}$ 溶液中 20 mV min^{-1} で動電位分極曲線を求め、電流が急増し $10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ を越える電位を孔食電位 E_{pit} とした。照合電極には飽和カロメル電極を用い、電位を SCE 基準で示す。

3. 結果および考察

3.1 分極曲線

窒素含有ステンレス鋼の硫酸中およびそれに Cl^- を含

Fig. 4 Potentiodynamic polarization curves of nitrogen-bearing 316 L stainless steels in $3.5\% \text{ NaCl}$.

む溶液中におけるアノード分極曲線は多くの研究者により求められている^{11),19),23)–26)}。これらによると、窒素は不動態臨界電流密度(i_{crit})を上げる効果を示す場合と逆に下げるか、ほとんど影響しない場合があり一様ではない。このように、不動態化に対する窒素の影響についてはまだ未解明な部分があると思われる。

窒素添加量を変化させた SUS 316 L 鋼(低 Mn 鋼)の $0.5 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中における動電位アノード分極曲線を Fig. 3(a)に示す。この分極曲線から i_{crit} はほとんど同様な傾向を示し、不動態維持電流密度もほとんど同じである。このように分極挙動からは窒素添加量による差はほとんど見られず、窒素添加量を変化させた鋼の不動態皮膜形成に対する明確な違いは見られなかった。 i_{crit} が 1 mA cm^{-2} 以上の高いレベルでは固溶窒素は i_{crit} を下げ、それ以下の低いレベルでは i_{crit} に影響を及ぼさない^{22),23)}。また、 i_{crit} が高いレベルの場合は窒素が金属界面に多く蓄積され、溶解を抑制するものと推定される²⁷⁾。Fig. 3(a)のアノード分極曲線から明らかに i_{crit} が 1 mA cm^{-2} よりもかなり低いため窒素添加量による差が現れなかったものと考えられる。Fig. 3(b)は窒素添加量を変化させた SUS 316 L 鋼(高 Mn 鋼)の $0.5 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中における動電位アノード分極曲線を示す。 i_{crit} は窒素添加量が多いにもかかわらず、低 Mn 鋼よりも高い値を示した。これは Mn 添加量が高いことによるためと考えられる²⁸⁾。

窒素添加量を変化させた低 Mn および高 Mn を含む SUS 316 L 鋼の $3.5\% \text{ NaCl}$ 溶液中における分極曲線を Fig. 4 に示す。従来の結果^{14),15),29)–32)}と同様に塩化物イオンを含む溶液中では、低 Mn 鋼および高 Mn 鋼の孔食電位(E_{pit})は窒素添加量の増加とともに貴化する。また、高 Mn 鋼(F8)における E_{pit} は窒素添加量が多いにもかかわらず、低 Mn 鋼よりも卑な電位を示すことがわかる。これは粒界などに MnS などから成る非金属介在物が生じやすいため、耐局部腐食性が低下したためと考えられる。

Fig. 5 Variation in the rest potential with time of nitrogen-bearing 316 L stainless steels in $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$.

Fig. 6 Current decay curve after the new exposure surface formed.

3.2 摩耗による新生面露出後の再不動態化挙動の評価

3.2.1 自然電位の経時変化に及ぼす窒素の影響

$0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中で窒素添加量を変化させた低 Mn 鋼および高 Mn 鋼の表面をダイヤモンド刃で摩耗した後の自然電位の経時変化を Fig. 5 に示す。最初摩耗により新生面が露出すると、電位は急激に卑な値を示すが摩耗を停止すると短時間の内に貴化し、約 1 時間後には摩耗前の電位まで回復する。窒素添加量の多い低 Mn 鋼は貴化効果がすばやく起こるとともに電位が高くなることが観測される。

3.2.2 電流減衰変化に及ぼす窒素の影響

$0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中で 0.75 V(SCE) に保持した時の鋼新生面露出による電流減衰曲線の一例を Fig. 6 に示す。不動態皮膜が形成された鋼表面を摩耗し始めると徐々に電流が上昇し始め、摩耗を止めダイヤモンド刃を引き上げると新生面が露出するため瞬間的に電流が上昇した後、再不動態化により元の電流に戻る。ここでの最高電流値を再不動態化ピーク電流とした。

Fig. 7(a) および Fig. 7(b) はそれぞれ窒素添加量を変化させた高 Mn および低 Mn を含む SUS 316 L 鋼について、 0.75 V(SCE) で定電位保持した $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中における鋼新生面露出後の電流減衰曲線を示す。SUS 316 L 鋼の高 Mn 系および低 Mn 系における電流減衰傾向は鋼種によって異なり、それぞれ窒素

Fig. 7 Current decay after scratching nitrogen-bearing 316 L stainless steels in $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ solution potentiostatic condition of 0.75 V(SCE) .

(a) high Mn steels, (b) low Mn steels.

添加量の多い鋼ほど電流減衰の傾きは大きくなり、再不動態化効果を示すことがわかる。すなわち、鋼中に固溶した窒素は再不動態化を容易にする作用を有することがわかった。このように、鋼中の固溶窒素は不動態皮膜を生成して保護性を増すことよりも、不動態皮膜が破壊した後の再不動態化過程に注目すべき効果を有することが本研究の手法により評価できた。窒素含有オーステナイトステンレス鋼が腐食により溶解することによって、不動態皮膜と金属との界面に窒素が濃縮していることはすでに多くの研究者が行った AES および XPS の結果により認められている^{16)–18)}。Lu ら¹⁶⁾ はこの濃縮した窒素の存在が金属の溶解を抑制するものと考えている。

Fig. 8 は $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中の各電位における鋼新生面露出による再不動態化ピーク電流を示す。再不動態化ピーク電流は電位の増加とともに上昇し、窒素添加量が増すとともに低く抑えられることが測定される。

3.3 すきま腐食に及ぼす窒素の挙動

すきまを形成した試料の腐食挙動に及ぼす窒素の挙動について調べた。Fig. 2 に示すようなすきまを形成した試験片を二区画に分離した電解セルのアノード室の $3.5 \% \text{ NaCl}$ 溶液中に浸漬して、所定の電位で定電位電解した時の電流-時間曲線を Fig. 9 に示す。 0.3 V(SCE) で定電位電解した窒素添加鋼(F4)は窒素無添加鋼(F1)に比べ、電流密度は非常に低く不動態化していることがわ

Fig. 8 Repassivation peak current after scratching nitrogen-bearing 316 L stainless steels in $0.1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$.

Fig. 9 Current density vs. time curves for nitrogen-bearing 316 L stainless steels in 3.5% NaCl at applied potentials of 0.3 V and 0.4 V (SCE).

かる。しかし、0.4 V (SCE) で定電位電解した場合、窒素添加鋼 (F4) の電流密度は徐々に増加傾向を示し、すきま腐食が進行していることが示唆される。

鋼中の固溶窒素がどのようにして再不動態化過程に有効に作用するかということを考える必要がある。そこで、すきまを形成した窒素含有 SUS 316 L 鋼を Fig. 2 の二区画に分離した電解セルのアノード室の 3.5 % NaCl 溶液中に浸漬し、所定の電位で定電位電解を行った。その時のアノード側のバルク溶液中に溶出した窒素生成物量を定量分析した結果および $\text{NH}_3\text{-N}$ の NH_3 への変換率を Table 2 に示す。各試料とも低い電位における定電位電解 (F8 鋼: 0.05 V (SCE), F4 鋼: 0.3 V (SCE) および F4N 鋼: 0.4 V (SCE)) ではすきま腐食は起こらず、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ および $\text{NO}_2\text{-N}$ は検出さ

Fig. 10 Effect of N content on corrosion rate of nitrogen-bearing 316 L stainless steels in 3.5% NaCl.

れなかった。すきま腐食の起こる電位における定電位電解では (F8 鋼: 0.1 V (SCE), F4 鋼: 0.4 V (SCE) および F4N 鋼: 0.7 V (SCE)) 各試料ともバルク溶液中に $\text{NH}_3\text{-N}$ が検出され、鋼中に固溶した窒素の NH_3 への変換率は鋼中の窒素含有量とは無関係にほぼ 100 % を示すことが明らかになった。しかし、バルク溶液中には $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ はいずれの場合も検出されなかった。すなわち、溶液中のアンモニアのモル量は溶解した鋼中に含まれていた N のモル数にほぼ見合うものであった。これまでに鋼中の固溶窒素がバルク溶液中に溶出した窒素生成物の分析結果についていくつか報告があるが^{8,11,14,31,32}、本研究で得られた結果は NH_4^+ として液中に存在するとする遅沢ら¹¹ の報告と一致した。この結果、ピット部の H^+ を N が消費することにより生成した NH_4^+ を、溶出した鋼中の N 量に見合う量だけ液中に認めるとともに、その部分の pH 低下を抑制し再不動態化させるとする考えと一致することを示した。

Fig. 10 はすきまを形成し、窒素添加量を変化させた SUS 316 L 鋼 (低 Mn 鋼) を 3.5 % NaCl 溶液中 6 h 各電位で定電位電解した後の腐食速度と窒素量の関係を示す。窒素添加量の増加とともにすきま腐食速度は減少する傾向を示し、固溶窒素はすきま腐食を抑制することが観測される。また、すきま腐食速度は電解電位が高くなるとともに大きくなる。

アノード側バルク溶液中の窒素生成量は Fig. 11 に示すような $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系の電位-pH 平衡図³³ 上の各電位

Table 2 Conversion of nitrogen in stainless steels into ammonia as the result of electrochemical dissolution of the stainless steels.

Steel type	E (V vs SCE)	Time (h)	$\text{NH}_3\text{-N}$ (ppm)	$\text{NO}_3\text{-N}$ (ppm)	$\text{NH}_3\text{conv.}(\%)^{1)}$
F8 (0.394N)	0.05	3	0	0	-
	0.1	3	0.15	0.04	102
F4 (0.171N)	0.3	6	0	0	-
	0.4	6	0.71	0.03	116
F4N (0.515N)	0.4	24	0	0	-
	0.7	6	1.61	0.03	120

1) Conversion efficiency of interstitial N in stainless steels to ammonia (molar ratio).

Fig. 11 E -pH diagram for a system comprising ammonia, nitrite and nitrate. A, B and C indicate the potentials at which samples F4N, F4 and F8 are processed for crevice corrosion.

において定電位電解して求めた。図中 A で印した F4N 鋼は NO_3^- の安定領域であるが、ほとんどが NH_3 -N として検出された。Jargelius-Pettersson³²⁾ は NH_3 - H_2O 系の電位-pH 平衡図における NO_3^- の熱力学的に安定領域でさえも窒素はほとんど NH_4^+ として存在することを示唆した。

3.4 窒素の反応

オーステナイト鋼に固溶する N は格子間侵入型で存在するが、3 個の対電子をもつため水と接して NH_3 を生成する。

ここで下線付き N は固溶状態にある窒素元素を示すものとする。この式から明かなように、アンモニア生成反応はカソード反応であり、金属のアノード溶解とは逆向きの反応である。固溶窒素の水溶液化学反応を評価するのにステンレス鋼中の N の化学ポテンシャル (μ) の推定を行う必要がある。ここでは用いた高窒素ステンレス鋼の組成を 23Cr-4Ni-2Mo-Fe-N として解析を行った。固溶窒素は室温では当然過飽和な状態にあり、 Cr_2N を析出する傾向にある。ここでは固溶 N が Cr_2N と平衡状態にあるとした状態を想定し、この状態を $\underline{\text{N}}$ の活量を基準にとる ($\mu_{\underline{\text{N}}}^\circ$)。

$$0 = \Delta G = \Delta G^\circ - 2.3RT \log \{ [\text{mass}\% \underline{\text{N}}] a_{\text{Cr}^2} \}$$

$$\Delta G^\circ = \mu_{\text{Cr}_2\text{N}}^\circ - \mu_{\underline{\text{N}}}^\circ - 2\mu_{\text{Cr}}^\circ$$

ここで熱力学データ集から

$$\mu_{\text{Cr}_2\text{N}}^\circ = -104.2 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (298 \text{ K})$$

である。固溶体中の Cr の活量は近似的に Raoult 則に従うとして、定義により $\mu_{\text{Cr}}^\circ = 0$ である。また 23Cr-4Ni-2Mo-Fe-N 系の場合、窒素固溶限は ThermoCalc の計算により、次式で示された。

$$\log [\text{mass}\% \underline{\text{N}}] = -3,661/T + 2.59$$

また、固溶体金属中の活量は理想溶体にあるとして

$$a_{\text{Cr}} = x_{\text{Cr}} = 0.23$$

とした。各温度においてこの固溶限を基準活量とすれば $\underline{\text{N}}$ の化学ポテンシャルは次式で表せる。

Fig. 12 E -pH diagram for nitrogen where interstitial N (hatched zone) is presumed to be active in redox reaction. For comparison the diagram for Fe, Cr are also given.

$$\mu_{\underline{\text{N}}}^\circ = \mu_{\text{Cr}_2\text{N}}^\circ - 2.3RT \{ (-3,661/T + 2.59) + 2 \log 0.23 \}$$

これから 23Cr-4Ni-2Mo-Fe-N 系の固溶窒素の化学ポテンシャルは

$$\mu_{\underline{\text{N}}} = \mu_{\underline{\text{N}}}^\circ + 2.3RT \log (\text{mass}\% \underline{\text{N}})$$

であると評価された。23Cr-4Ni-2Mo-Fe-1.0N 鋼の場合 $\mu_{\underline{\text{N}}} (1 \text{ mass}\%) = -41.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。

固溶窒素を 1.0% 含む γ 鋼 (23Cr-4Ni-2Mo-Fe-1.0N 鋼) の N に対する E -pH 図は Fig. 12 に示される。同時に Fe および Cr に対する E -pH 図が重ね合わせて示される。図で固溶窒素 ($\underline{\text{N}}$) の安定域は斜線で示されているが、 $\underline{\text{N}}$ は H^+ よりわずかに貴である程度の、弱い酸化剤として作用することを示唆している。

今回のひっかけ電極を用いた試験においては固溶窒素 ($\underline{\text{N}}$) の存在により鋼の電位が貴化して再不動態化が促進されることが示された。一方、上の熱力学評価が示すように、室温では $\underline{\text{N}}$ は弱い酸化剤であり、再不動態化をもたらすほど強力ではないとの推定を得た。この評価で用いた $\underline{\text{N}}$ の熱力学値は 1273~1473 K で得られた値に基づいており、その固溶度曲線の室温付近温度への外挿から評価した結果であるため、 $\mu_{\underline{\text{N}}} (298 \text{ K})$ 推定には大きな誤差の混入は避けられず、この評価を高精度化していく必要がある。

もし、固溶窒素が不動態化剤となりうるほど高い酸化力を有するのであるならば、すなわち Fig. 12 における $\underline{\text{N}}/\text{NH}_4^+$ 共存線が貴電位側にくるのであれば、アンモニア生成にもかかわらず、高窒素鋼が強い再不動態化を示す事実を矛盾なく説明できる。

4. 結 論

窒素添加量を変化させた SUS 316 L 鋼を用い、耐局部腐食性および再不動態化挙動に及ぼす窒素の影響について電気化学的に検討した結果、以下の結論を得た。

(1) すきま腐食でバルク溶液中に溶出した窒素生成物量から鋼中に固溶した窒素の NH_3 への変換率は窒素含有量とは無関係にほぼ 100 % である。すなわち、溶液中のアンモニアのモル量は溶解した鋼中に含まれていた N のモル数にほぼ見合うものであった。また、電位-pH 図の NO_3^- として熱力学的に安定な高い電位領域において NO_3^- -N および NO_2^- -N のいずれも化学分析により観察されなかった。

(2) $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中で窒素添加量を変化させた SUS 316 L 鋼のスクラッチ電極法によって新生面を露出した後の自然電位および電流減衰の経時変化を測定し、鋼中の固溶窒素は再不動態化を容易にするという注目すべき効果を示すことがわかった。

(3) 窒素含有低 Mn および高 Mn 系 SUS 316 L 鋼中に固溶した窒素はそれぞれ孔食電位 (E_{pit}) を高くし、窒素添加量の増加とともに E_{pit} は貴化する。また、高 Mn 鋼の E_{pit} は窒素添加量が多いにもかかわらず、低 Mn 鋼のそれより卑な電位を示す。これは Mn 添加量が高いことにより耐局部腐食性が低下したためと考えられる。

(4) $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中における窒素含有 SUS 316 L 鋼の不動態臨界電流密度 (i_{crit}) は窒素添加による明確な影響を及ぼさない。

参 考 文 献

- 1) T. A. Adler and R. P. Walters: *Corrosion*, **49**, 399 (1993).
- 2) G. T. Burstein and P. I. Marshall: *Corros. Sci.*, **23**, 125 (1983).
- 3) J. C. Nelson, C. Kang and A. Bronson: *Electrochem. Soc.*, **136**, 2948 (1989).
- 4) T. R. Beck: *Electrochem. Acta*, **18**, 807 (1973).
- 5) D. Boomer, R. Hermann and A. Turnbull: *Corros. Sci.*, **29**, 1087 (1989).
- 6) R. Oltra, C. Gabrielli, F. Heut and M. Keddam: *Electrochem. Acta*, **31**, 1501 (1986).
- 7) J. R. Ambrose and J. Kruger: *Corrosion*, **28**, 30 (1972).
- 8) M. B. Abuzriha, R. A. Dodd, F. J. Worzala and J. R. Conrad: *ibid.*, **48**, 2 (1992).
- 9) M. Barbosa: *ibid.*, **44**, 149 (1988).
- 10) S. Ahila, B. Reynders and H. J. Grabke: *Corros. Sci.*, **38**, 1991 (1996).
- 11) K. Osozawa, N. Okato, Y. Fukase and K. Yokota: 防食技術 [*Boshoku-Gijutsu (Corros. Eng.)*], **24**, 1 (1975).
- 12) J. E. Truman, M. J. Coleman and K. R. Pirt: *Br. Corros. J.*, **12**, 236 (1977).
- 13) K. Osozawa and N. Okato: "Passivity and its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys" (Ed. by R. W. Stahele and H. Okada), NACE, p.135 (1976).
- 14) G. C. Palit, V. Kain and H. S. Gadiyar: *Corrosion*, **49**, 977 (1993).
- 15) 小森唯志, 中田潮雄 (T. Komori, U. Nakada): 第 39 回腐食防食討論会予稿集 (Proc. 39th Japan Corrosion Conference), p.353, 腐食防食協会 (JSCE) (1992).
- 16) Y. C. Lu, R. Bandy, C. R. Clayton and R. C. Newman: *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 1774 (1983).
- 17) C. -O. A. Olsson: *Corros. Sci.*, **37**, 467 (1995).
- 18) I. Olefjord and L. Wergrelius: *ibid.*, **38**, 1203 (1996).
- 19) A. S. Vanini, J. P. Audouard and P. Marcus: *ibid.*, **36**, 1825 (1994).
- 20) H. P. Leckie and H. H. Uhlig: *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1262 (1966).
- 21) M. A. Streicher: *ibid.*, **103**, 375 (1956).
- 22) R. C. Newman and T. Shahrabi: *Corros. Sci.*, **27**, 827 (1987).
- 23) 峯浦 潔: 日本材料学会腐食防食部門委員会資料, No. 40, p.54 (1991).
- 24) A. Belfrouh, C. Masson, D. Vougner, A. M. DeBecdelievre, N. S. Prakash and J. P. Audouard: *Corros. Sci.*, **38**, 1639 (1996).
- 25) S. J. Pawel, E. E. Stansbury and C. D. Lundin: *Corrosion*, **45**, 125 (1989).
- 26) 八代 仁, 坪井 綾, 丹野和夫 (H. Yashiro, A. Tsuboi, and K. Tanno): 腐食防食 '95 (Proc. of JSCE Corrosion '95), p.267, 腐食防食協会 (JSCE) (1995).
- 27) 遅沢浩一郎 (K. Osozawa): 材料と環境 [*Zairyo-to-Kankyo (Corros. Eng.)*], **47**, 561 (1998).
- 28) P. R. Levey and A. van Bennekom: *Corrosion*, **51**, 911 (1995).
- 29) 宇野秀樹 (H. Uno): 第 119 回腐食防食シンポジウム資料, 腐食防食協会 (JSCE), p.64 (1998).
- 30) 八代 仁, 高橋大典, 熊谷直昭, 馬淵勝美 (H. Yashiro, D. Takahashi, N. Kumagai and K. Mabuchi): 材料と環境 [*Zairyo-to-Kankyo (Corros. Eng.)*], **47**, 591 (1998).
- 31) 大野平祐, 田辺博義, 酒井 彰, 三澤俊平 (H. Ohno, H. Tanabe, A. Sakai, and T. Misawa): *ibid.*, **47**, 584 (1998).
- 32) R. F. A. Jargelius-Pattersson: *Corros. Sci.*, **41**, 1639 (1999).
- 33) M. Pourbaix: "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", NACE, p.493 (1966).

(Manuscript received June 15, 2001;
in final form September 19, 2001)