高窒素含有 18Mn-18Cr オーステナイト鋼の アノード分極挙動と孔食電位

友田 陽* 飯住健爾*† 岩崎直樹*††
佐藤英男* 松島正博**

*茨城大学工学部物質工学科

**ニダック株式会社

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 3 (1997), pp. 216-224

Anodic Polarization Behavior and Pitting Potentials of High Nitrogen Bearing 18Mn-18Cr Austenitic Steels

Yo Tomota*, Kenji Iizumi*†, Naoki Iwasaki*††,
Hideo Sato* and Masahiro Matsushima**

*Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Ibaraki University, 4-12-1 Nakanarusawa,
Hitachi, Ibaraki 316

**NIDAK Co., Kamitezuna, Takahagi, Ibaraki 318

Anodic polarization curves in 5.0% H_2SO_4 and 1.0% HCl solutions, pitting potentials in 3.0% NaCl solution and critical pitting temperatures in 6.0% FeCl_3 solution were measured in 18Mn-18Cr-0.5N(N5), -0.8N(N8) and -0.07N-0.5C(N0), and several related alloys. Here, chemical compositions of alloys and solutions are all shown in mass%. Anodic polarization curves of N0, N5, and N8 in 5.0% H_2SO_4 showed the three peaks in current density with a negative loop. The threshold Cr concentration to appear the negative loop is estimated to be about 19% on the basis of assumption of preferential Mn dissolution, which is slightly lower than 22% in Fe-Cr binary alloys. The increase in N concentration in an alloy causes little influence on the anodic polarization curves in 5.0% H_2SO_4 , but lowers the weight loss of samples dipped in 0.5% H_2SO_4 . The localized corrosion resistances in chloride solutions are markedly enhanced: both of the critical pitting potential and pitting temperature are improved by increasing the N concentration in Fe-Mn-Cr alloys as well as in Fe-Cr-Ni-Mo alloys.

(Received November 6, 1996)

Keywords: high manganese steel, high nitrogen steel, corrosion, negative loop, localized corrosion, pitting corrosion

I. 緒 言

高 Mn オーステナイト鋼は耐摩耗性に優れ加工硬化が大きい等の特長があり、ハッドフィールド鋼やリテーニングリング用鋼として知られている。近年では、低温用非磁性鋼、低放射化鋼、形状記憶合金など新しい高 Mn 鋼の開発研究が盛んに行われた⁽¹⁾。さらに最近、超高強度非磁性鋼や Ni アレルギー問題から人体に安全な Ni フリーステンレス鋼の研究⁽²⁾⁽³⁾が注目されている。鉄鋼材料における Mn 添加はオーステナイト安定化、N の固溶量増加、加工硬化の増大、Ni 使用量節約、等々の魅力的な効果がある。しかし、腐食

環境下で高 Mn オーステナイト鋼は、Cr-Ni オーステナイト系ステンレス鋼と比較すると一般に耐食性が劣る欠点を有する。発電機リテーニングリング用鋼では、以前は 18 mass% Mn-5 mass% Cr-0.5 mass% C 系(以下では mass% を省略する)が用いられていたが湿潤環境における腐食や応力腐食割れに弱いことから、現在は Cr 量を高め C を N に置き換えた 18Mn-18Cr-0.5N 系が世界的主流となった⁽⁴⁾。一方、資源・環境問題や生体への安全性が深刻化してきた現在、Ni を含まないステンレス鋼の開発が急がれるようになった⁽²⁾。高 Mn 鋼の耐食性を向上させるには Cr と N の添加量の影響を把握することが重要と思われるが、この点に関する研究報告は少なく不明な点が多い。

そこで、著者らは、Ni を含まないステンレス鋼の開発を念頭において、まず豊富な製造実績がある上記 18Mn-18Cr-0.5N 鋼を中心に高 Mn オーステナイト鋼の腐食特性を調べた。本論文では、硫酸水溶液中でのアノード分極曲線がネガ

† 茨城大学大学院生、現在：川崎製鉄(株)(Graduate Student, Ibaraki University, Present address: Kawasaki Steel Co.)

†† 茨城大学学生、現在：(株)トキコ(Undergraduate Student, Ibaraki University, Present address: TOKIKO Co.)

ティブループの存在する複雑な形状を示すことを明らかにする。続いて、試料表面での脱 Mn の推定の下に、ネガティブブループ出現条件を Cr 量に着目して検討する。最後に、耐局部腐食性の向上に対して N 量の増加が Fe-Mn-Cr 系でも従来の Fe-Cr-Ni-Mo 系と同様に効果的であることを明らかにする。

II. 実験方法

1. 試料および熱処理

供試材の化学組成を Table 1 に示す。N5 は、窒素を 0.5 mass% 含んでいる 19Mn-17Cr-0.5N リテーニングリング用鋼であり、N8 は窒素を 0.8 mass% に増加させた鋼である。なお、本論文では化学組成はすべて mass% で表示することにし、以後「mass」を省略する。比較のために、N を添加していない 19Mn-19Cr-0.5C (N0) および従来のリテーニングリング用鋼である 18Mn-5Cr-0.5C 鋼 (A) も一部の実験で使用

Table 1 Chemical compositions of steels used in the investigation (mass%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	N
N5	0.07	0.30	18.82	0.017	0.003	0.20	17.22	0.12	0.05	0.513
N8	0.05	0.44	19.44	0.033	0.001	0.37	19.12	0.11	0.08	0.844
N0	0.49	0.46	19.35	0.020	0.001	0.31	19.12	0.04	0.11	0.001
A	0.46	0.49	17.56	0.022	0.005	0.15	4.70	0.12	0.04	0.094

した。これらの材料は(株)日本製鋼所・室蘭研究所において溶解鍛造され、熱間鍛造の状態で提供していただいた。熱間鍛造および冷間圧延を行った後、試験片を切り出し、Ar ガス雰囲気中で 1373 K で 3.6 ks 保持の溶体化処理後水冷した。

試験前のマイクロ組織観察例を Fig. 1 に示す。N5 や N8 では 1173 K 以下で焼鈍すると窒化物が生じ、溶体化温度が高すぎると δ フェライトがオーステナイト粒界に沿って析出するために、両者の現れない 1373 K を溶体化処理温度として選んだ。その結果、Fig. 1 にみられるように、光学顕微鏡 (OM) 観察ではオーステナイト単相状態になっていると思われる、X 線回折結果でも f.c.c. の回折ピークしか認められなかった。N5 と N8 は本論文の主たる試料なので、さらに透過電子顕微鏡 (TEM) で観察したところ、(e) (f) に示すように粒界にも析出物は観察されず、N は含有量が多いにもかかわらず母相に固溶していると判断される。なお、TEM 観察は通常のツイングジェット電解研磨法で薄膜を作製し日本電子 2000FXII を用いて加速電圧 200 kV で行った。A も同じ熱処理によりオーステナイト単相となった。Fig. 1(d) でみられる筋模様は焼き入れや研磨など試料準備中に生じた積層欠陥、もしくは変形双晶と思われる。一方、N0 は熱間圧延後種々な条件で熱処理を試みたがオーステナイト単相状態とすることができなかった。したがって、1373 K、3.6 ks の溶体化処理で少量の炭化物を含む状態 (Fig. 1(c))、および 1473 K、3.6 ks で少量のフェライトを含む状態の試料について後述する硫酸水溶液中での分極曲線測定のみを行った。

上記の試料のほかに Fe-41Mn-5Cr および Fe-24Mn 合金

Fig. 1 Microstructures of samples: (a) (e) N5; (b) (f) N8, (c) N0 and (d) A in which (e) and (f) are examples of TEM observations and others are OM ones.

を母合金として、電解 Cr 量を調査して Cr と Mn 量の異なる高 Mn 鋼をアーク溶解で作製した。得られた 4 種類(合計 20 個)のボタンインゴットに 1373 K, 111.6 ks の均質化処理を施し、冷間圧延で板状にした後、試験片を切り出した。その試料を 1373 K, 3.6 ks の溶体化処理後、水冷した。化学分析は Cr と Mn 量についてのみ行い目的に合った試料についてアノード分極曲線測定を行った。

2. H_2SO_4 および HCl 水溶液中におけるアノード分極曲線測定

アノード分極曲線測定方法は JIS G0579⁽⁵⁾に基づいて行った。試験溶液には Ar ガスで 7.2 ks 以上脱気した 303 K の 5.0 mass% H_2SO_4 水溶液および 303 K の 1.0 mass% HCl 水溶液を使用した(以後「mass」は省略)。温度は恒温槽を用いて ± 1 K 以内に制御した。試験片は湿式研磨紙で #800 まで研磨した後、アセトンで脱脂した。試験面の面積が 100 mm^2 となるようにアクリル製ホルダーにセットし、ルギン管の位置を調節した後、試験溶液に試験面を完全に浸し電解槽にセットした。まず、 -700 mV に設定し 0.6 ks のカソード処理を行った。なお、本論文では電位の表示はすべて SCE 基準で表す。その後、電位設定を解除し不通電(開回路)状態で 0.6 ks 放置した。次いでポテンショスタットとファンクションジェネレーターを用いて、放置後の自然電極電位(E_{corr})から電位掃引速度 0.33 mV/s の動電位法でアノード分極曲線を測定した。

3. 孔食電位測定および限界孔食温度測定

N5 および N8 の塩化物環境における耐食性を評価する目的で、3.0% NaCl の Ar 脱気水溶液を用いて孔食電位測定を行った。液温は限界孔食温度を考慮して 303 および 343 K とした。試験片作製は 2 節と同様であるが、被覆部での隙間腐食の併発を防ぐために、あらかじめ 323 K の 30% HNO_3 中に 7.2 ks 浸漬して不動態化処理を行った点が異なる。電位走査などの測定条件は 2 節と同じである。実験は 12 回行って結果を正規分布近似して孔食電位を求めた。また、実験後試料表面を OM で観察し隙間腐食の影響がないことを確認した。

限界孔食温度の測定は、6.0% FeCl_3 溶液を用いて、液温を 275 K から 2 K 間隔で昇温した。電位は 800 mV に保持し、各温度での保持時間は 1.2 ks として段階的に昇温して 1.0 A/m^2 (100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) 以上の電流が流れた温度を限界孔食温度と決定した。

4. 高周波誘導結合プラズマ発光分光分析(IPC)による溶解元素の測定

N5 など Cr 量の高い試料では、後出のように H_2SO_4 水溶液中でのアノード分極曲線において 3 つの電流密度ピークが現れ、それぞれ特定の元素が選択的に溶解している可能性があった。そこで、各電流密度ピークのところで電位保持を

した場合の金属元素(Fe, Cr, Mn)の溶出量を ICP により測定した。溶液は、303 K の 5.0% H_2SO_4 , 500 ml としカソード処理は行わず、各電位での保持時間は 1.8 ks とした。

III. 実験結果

1. アノード分極曲線特性

(1) H_2SO_4 水溶液中におけるアノード分極曲線

最初に腐食試験用標準試料 SUS304 を用いて、303 K, 5.0% H_2SO_4 中でのアノード分極曲線測定を行い、Fig. 2 に示すような実験曲線(2 回の測定例)がステンレス鋼のアノード分極曲線測定方法工業標準原案作成委員会の標準曲線⁽⁵⁾の範囲内に入っていることを適時確認しながら測定を進めた。

N5 に関する 2 回の測定結果例を Fig. 3 に示す。アノード分極挙動は複雑で、分極曲線に特徴的な 3 つの電流密度ピークが認められる。Fig. 2 の SUS304 より少し低い電位から活性溶解が始まる(ピーク①)。続いて、 $-295 \sim -375$ mV あたりにネガティブループと呼ばれる電流がマイナス方

Fig. 2 Anodic polarization curves of the standard sample: SUS304-78 in 5.0 mass% H_2SO_4 solution at 303 K. Examples of two measurements were drawn.

Fig. 3 Anodic polarization curves of N5 in 5.0 mass% H_2SO_4 solution at 303 K. Examples of two trials were drawn to show the reproducibility.

向へ流れる領域が現れる。このネガティブループは、部分カソード電流である水素イオンの還元電流($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$)の大きさが、部分アノード電流である不動態維持電流の大きさを上まわるために現れると考えられている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。その後ピーク②を経て不動態化する。不動態維持電流密度は Fig. 2 の SUS304 よりほぼ 1 桁大きい。続いて、約 1000 mV を過ぎた電位域における過不動態溶解によるピーク③を経て 2 次不動態域が現れる。

次に、N8, N0, A、および N5 の比較を Fig. 4 に示す。N0, N5、および N8 では不動態化電位、不動態化完了電位、および臨界不動態化電流密度が A に比べて低く、速やかに不動態化している。不動態維持電流密度が A に比べて小さいため、不動態酸化物を通しての金属の溶解速度が小さい。A では臨界不動態化電流密度が約 $3.12 \times 10^3 \text{ A/m}^2$ に達し、不動態維持電流密度が約 3.0 A/m^2 と大きいため、分極測定終了後の試料の溶解量が N5, N8 よりも明らかに多かった。N8 および N0 の特徴は分極初期にネガティブループが認められるなど N5 とよく類似している。なお、N0 において、少量のフェライトが混入した試料も Fig. 4 の炭化物が混入した試料の場合とほぼ同じ分極曲線を示した。しかしながら、ミクロ組織に問題が残るので以後の実験では N0 は用いなかった。

一方、Cr 量の少ない A の結果は Fe-Mn 2 元系合金⁽⁸⁾の場合に類似している。すなわち電流密度のきわめて大きいピーク①の活性溶解が広い電位域で継続した後不動態化する。Fig. 4 において、不動態維持電流密度は他の合金に比べておよそ 1 桁大きい。

(2) HCl 水溶液中におけるアノード分極曲線

N5 および N8 の 303 K, 1.0% HCl 溶液中における代表的

なアノード分極曲線を Fig. 5 に示す。先の H_2SO_4 水溶液の場合と異なり N 量の影響が明らかに認められる。すなわち、N 量の増加によって不動態維持電流密度が低くなり、過不動態域での電流の増加が抑制されている。N 添加が Cl^- の攻撃に対して効果があることは Fe-Cr-Ni 系ステンレス鋼に関して多くの報告がある⁽⁹⁾。Fig. 5 は Fe-Mn-Cr 系でも同様の効果が期待できることを示唆している。

2. 孔食電位および限界孔食温度

(1) 孔食電位

N5 および N8 における 303 K の 3.0% NaCl 溶液中におけるアノード分極挙動を Fig. 6 に示す。N5 よりも N8 の方が孔食電位が貴側へ移動している。343 K における両者の相違

Fig. 5 Anodic polarization curves of N5 and N8 in 1.0 mass% HCl solution at 303 K.

Fig. 4 Anodic polarization curves for N5, N8, N0 and A in 5.0 mass% H_2SO_4 solution at 303 K.

Fig. 6 Measurements of pitting potentials in 3.0 mass%NaCl solution at 303 K after the passivation treatment in 30 mass% HNO_3 solution.

も同じようであった。従来、耐局部腐食の改善に対するNの効果はMo等との相互作用によって効果的であると言われている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾が、本結果よりNiやMoを含まないFe-Mn-Cr系に対してもNによる改善効果がみられることが明らかである。各々12回の試験結果を正規確率紙にプロットするとFig. 7のようになる。図には電流密度が0.1および1.0 A/ m^2 に達したときの電位 $V_{c'10}$ および $V_{c'100}$ をプロットした(それぞれ、10および100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$: これまでの慣例から記号には単位 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ での値を用いた)。 $V_{c'100}$ の結果より孔食電位およびその標準偏差を求めた結果をTable 2に示す。

(2) 限界孔食温度

6.0% FeCl_3 中における限界孔食温度測定の結果をTable 2に合せて示す。ここで、N5の275 K以下という結果は、測定開始温度が275 Kであり浸漬した直後に孔食が発生した

Fig. 7 Normal probability plots of the pitting potentials of N5 and N8 in 3.0 mass%NaCl solution: (a) N5 at 303 K, (b) N5 at 343 K, (c) N8 at 303 K and (d) N8 at 343 K. Here, $V_{c'10}$, $V_{c'100}$, μ and σ refer to the potentials at which the current density reaches to 10, or 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, mean value, and standard deviation, respectively.

Table 2 Pitting potential and critical pitting temperature in N5 and N8.

Steel	Pitting potential, Vc/100/mV		Critical pitting temperature, T/K
	303 K	343 K	
N5	153 (35.6)	-42.7 (23.2)	<275
N8	480 (71.3)	40.2 (20.8)	309

() standard deviation

ことを意味する。この実験においても、N8の方が孔食発生が起りにくいことがわかり、Nによる局部腐食の抑制効果が明瞭に認められる。

IV. 考 察

1. H₂SO₄ 水溶液中におけるアノード分極曲線における 3つの電流密度ピークと腐食挙動

最初に Fig. 3 と 4 にみられるような複雑な分極曲線は炭化物析出など多相組織に起因するのではないかという懸念があった。そこで、TEM 観察により詳細に調べた結果、Fig. 1 に示すように N5, N8 ともにオーステナイト単相組織であることが確認された。

次に、オーステナイト単相組織におけるアノード分極曲線の各ピークで異なる元素の優先溶解が起こる可能性を検討した。すなわち、N5 に関して、Fig. 3 のアノード分極曲線中の①、②、③の各電流密度ピークで電位を保持した場合の H₂SO₄ 水溶液中の Fe, Cr, および Mn の含有量を ICP により測定した。

まず、ピーク①において電位を -470 mV で 1.8 ks 保持した後、液を分析した結果は溶出量を mass% で表すと Fe: 62.6, Cr: 17.5, Mn: 19.8 となった。これらの値は N5 における組成比率にほぼ等しい。試料表面には全面的なくぼみがみられた。Pourbaix の電位-pH 状態図⁽¹¹⁾において pH が 0 に近い本実験条件近傍では Fe/Fe⁺⁺, Cr/Cr⁺⁺ および Mn/Mn⁺⁺ の各々の平衡電位はそれぞれ約 -850, -1200, -1500 mV であり、-470 mV 近傍ではいずれの元素も溶解すると考えられる。

次に②のピークについては電位を 0 mV 保持としたが、電流密度が Fig. 3 でみられる 2.4 A/m² 付近に維持されなかった。すなわち 0.015~0.005 A/m² まで低下し自己不動態化したと思われる。なお、この実験ではカソード処理を施さなかったため、Fig. 3 の測定方法と同じくカソード処理を行い、E_{corr} から 0 mV まで掃引した後に 0 mV に保持することを行ってみた。すると最初 2.83 A/m² まで流れた電流密度が、すぐに 0.08 A/m² 付近まで低下し、やはり自己不動態化した。すなわち、このピーク②は金属元素の溶解に起因する現象ではなく、後述のネガティブループとも関連した、みかけの過渡的現象と思われる詳細は今のところ不明である。

③のピークでは 1090 mV 保持とした。溶出量を mass%

Table 3 Mass loss rate by corrosion in 0.5% H₂SO₄ (g/m²·h).

Steel	Test temperature		
	303 K	313 K	323 K
N5	1.03 (0.48)	0.60 (0.53)	0.50 (0.44)
N8	0.06 (0.16)	0.03 (0.12)	0.08 (0.15)
15Mn-12Cr*	50	80	90

() standard deviation, *after Ref. (8)

に直すと Fe: 73.3, Cr: 13.3, Mn: 13.3 であった。Cr, Mn の溶出量に比べて Fe の溶出量が多いが選択溶解といえる差とは考えられない。試料表面に黄茶色の皮膜がみられ、よく知られた Cr⁶⁺ を中心とする過不動態溶解であろう。

ここで、5.0% H₂SO₄ 水溶液中での耐全面腐食性における N 添加量の影響を調べてみる。N0, N5 および N8 のアノード分極曲線を Fig. 4 で比較すると差異があまり認められないことから、耐全面腐食性を支配するのは主に Cr 量と Mn 量であり N 量の影響は小さいと結論される。

次に、腐食減量に関して、15Mn-12Cr 鋼(N 添加なし)における実験⁽⁸⁾と同じ条件、すなわち 0.5% H₂SO₄ 水溶液中に 86.4 ks 浸漬して試料の重量変化を調べた。その結果、Table 3 に示すように N 添加量の影響がみられ、N5 と N8 は 15Mn-12Cr と比べるとかなり小さい腐食減量である。さらに N8 の方が N5 より腐食減量が小さく、N 添加量の影響が明らかに現れている。浸漬実験においては 0.5% H₂SO₄ 水溶液を用いたので、腐食減量に自己不動態化の強さが現れたものと予想される。このような実用的に重要なデータの報告例はきわめて少なく、自己不動態化や脱不動態化に及ぼす N 添加量および Mn や Cr 量の影響に関しては今後さらに検討する必要がある。また、個々の合金について細かにみると腐食減量の試験片によるばらつきが大ききようである。このばらつきの原因は試験片の準備条件と思われる。すなわち試験片研磨後速やかに実施する場合と 1 日後に実施する場合等では腐食減量に差が現れるようである。

2. ネガティブループの発生条件

まず、ネガティブループの出現が電位掃引速度に依存するみかけの現象ではないかという疑問があった。そこで、掃引速度を変化させて分極曲線を測定した。その結果は Fig. 8 に示すように、電流密度や電位は変化するが形状は変わらず、掃引速度が 100 倍変化してもネガティブループが出現することが確認された。文献によるとネガティブループは 2 元系合金では、Fe-Ni 系⁽⁷⁾や Fe-Mn 系⁽⁸⁾では現れず、Fe-Cr 系において Cr 量が約 22% 以上の合金で出現する⁽⁶⁾。Fe-Mn-Cr 3 元系ではネガティブループが出現したという報告はみあたらない。本実験の N5 では Cr 量が 17.22%, N8 では 19.12% であり、20% 以下の Cr 量であるにもかかわらずネガティブループが出現したことになる。

そこで、分極測定中の N5, N8 の試験片表面が、Fe-Cr 2

Fig. 8 Influence of potential sweeping speed on the anodic polarization curve of N8 in 5.0 mass% H_2SO_4 solution at 303 K.

Fig. 9 Effect of Cr content on the polarization curve in 5.0% H_2SO_4 solution at 303 K.

元系においてネガティブループが出現する条件である22%以上のCr量になっているのではないかと考えた。すなわち、Mnがアノード分極測定 of 初期の時点で選択的に溶解(脱Mn)し試験片表面にCrの濃縮層ができることを予想した。表面でMnが選択的に溶解すると仮定すると、表面Cr濃度(Cr_{surf})は以下の式から推定される。

$$\text{Cr}_{\text{surf}} = \text{Cr}(\text{mass}\%) \div \{(\text{全体の組成}100\%) - \text{Mn}(\text{mass}\%)\} \quad (1)$$

上式を用いると試料表面の推定Cr濃度は、N5では21.2%、N8では23.7%となり2元系合金のネガティブループ出現条件に近い値となる。

この点を確認する目的で、Fe-Mn-Cr系でもネガティブ

ループが生じないと予想される化学組成の試料(ボタンインゴット)をアーク溶解で作製して検討を加えた。試料の化学分析はCrとMnについてのみのみ行い、その他の元素の含有量は母合金の分析結果から微量と判断して無視した。分析結果はインゴットにより若干変化した。後のFig. 9に示すB1~B4のインゴットの化学分析結果(mass%)は、それぞれ38.97Mn-10.79Cr(B1)、38.95Mn-11.14Cr(B2)、19.56Mn-12.74Cr(B3)および19.63Mn-15.26Cr(B4)であった。Mnが優先溶解でなくなると仮定したときの各試料の式(1)による $\text{Cr}_{\text{surf}}(\text{mass}\%)$ は、17.7(B1)、18.3(B2)、15.8(B3)、19.0(B4)である。

B1~B4のアノード分極曲線測定の結果をFig. 9に示す。

B1~B3 には前述の予想どおりネガティブループは出現しなかった。B1 と B2 の曲線は、Fig. 4 で示した N5, N8 に比べて腐食電位が低く活性溶解ピークの電流密度が高い。これは、Mn 量が多いためであると思われる。前述の N5, N8 においてネガティブループが出現する電位域で、B1, B2 では電流密度が極大値を示した後急に低くなりかける。これは、ネガティブループ発生の兆しと思われる。しかし Cr 量が少ないためかネガティブループの出現には至らず活性溶解が続き、約 0~30 mV で電流密度が著しく減少し、N5, N8 とほぼ同じ不動態維持電流密度を示す。不動態化した後の B1, B2 の曲線の傾向は N5 や N8 の場合と良く似ている。一方、B4 のアノード分極曲線にはネガティブループが現れた。式(1)による計算では表面で Cr が濃縮したとしてもその濃度は 19.0% である。したがって、ネガティブループの出現条件を表面の推定 Cr 濃度で判断しようとするれば、しきい値は Fe-Cr 2 元系より少し低い 19% 程度と予想される。

3. 窒素による局部腐食の抑制

Cl⁻ を含む環境でのアノード分極曲線(Fig. 5)では N 量増加の影響が明らかに認められる。N 量の増加は不動態維持電流密度を下げ、過不動態域の溶解を抑制し、孔食の発生を抑制する。限界孔食温度は、通常、Cr, Mo, N を各 mass% で表し孔食指数(Pitting Index: PI あるいは、Pitting Resistance Equivalent: PRE)を用いて整理される。これまでに Fe-Cr-Ni 系ステンレス鋼を用いた実験から種々な実験式が報告されている⁽⁹⁾。ここでは次式⁽¹²⁾を用いるが、他の式を用いても後述の結論は変わらない。

$$PI = Cr + 3Mo + 26N \quad (2)$$

本実験の N5 および N8 の結果を同じ方法で測定した他の鋼⁽¹²⁾⁽¹³⁾と比較すると Fig. 10 のようである。SUS316⁽¹³⁾等の Fe-Cr-Ni-Mo 系と同様に N 添加による耐食性改善効果が Fe-Cr-Mn 系においても認められる。N による局部腐食改善の機構については、ごく最近、遅滞により詳しく解説されて

Fig. 10 Critical pitting temperature in 6.0 mass% FeCl₃ as a function of the pitting index in various kinds of austenitic steels (present study and after Refs. 12 and 13).

いる⁽⁹⁾。著者らは液性面の実験結果⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾から、不動態域や過不動態の高電位域では N は溶解すると NO₃⁻ となり皮膜に対する Cl⁻ の攻撃を防ぐインヒビター効果を発揮し、孔食が始まるとピット内(低電位)で NH₄⁺ として存在し pH の低下を押さえ活性溶解を防ぎ再不動態化を促進するのでピットが成長しないと予想している。しかし、皮膜や皮膜/金属界面への N の濃縮など皮膜側に原因があると考えられる報告も多く⁽⁹⁾、真相解明にはさらに検討が必要である。Ni を含まないオーステナイト系ステンレス鋼を開発するためには N 添加は不可欠と思われるので、N の役割の解明は強く望まれる。Fig. 10 をみると、N8 の限界孔食温度は SUS316L と同程度に高いが、同じ PI では最も低いところに位置する。Mo と N の相互作用がきわめて効果的であるという報告があり⁽⁹⁾、式(2)を Fe-Cr-Mn 系まで拡張して適用するのは妥当でないかもしれない。たとえば、Mn はマイナスの作用が予想される。

Ni 無添加で SUS304 相当の耐食性を有する鋼を開発するために、さらに検討すべき合金元素として、Mo, Si および Al があげられる。特に、Mo は N との相互作用が強く有効な添加元素である：実際に欧州において有望視されている鋼は Fe-Mn-Cr-Mo-高 N 系である⁽²⁾⁽³⁾。Si も耐食性向上への寄与が大きく、Ni フリーではないが SUS304 に近い耐食性をもつ高 Mn 鉄系形状記憶合金として Fe-14Mn-9Cr-6Si-5Ni 合金⁽¹⁵⁾が開発されている。Mo, Si および Al を含めた検討は今後の課題である。

V. 結 言

高 N-18Mn-18Cr 系オーステナイト鋼におけるアノード分極曲線の挙動と孔食について種々な観点から検討し得られた主な結果は下記のようなものである。

(1) Fe-18Mn-18Cr 系オーステナイト鋼の 5.0% H₂SO₄ 水溶液中におけるアノード分極曲線は、ネガティブループの出現を伴う 3 つの電流密度ピークが現れる複雑な形状を呈する。

(2) 高 Mn-高 Cr 鋼においては、Cr 量が低くても 5.0% H₂SO₄ 水溶液中でネガティブループが発生する場合がある。これはアノード分極初期の段階で Mn が選択的に溶解され Cr の表面濃縮が起こるためと推定される。そこで、Mn を除いて考えた場合、ネガティブループ出現に対する Cr 量のしきい値は Fe-Cr 2 元系合金の場合よりも低く 19 mass% 付近と推定される。

(3) 全面腐食性環境である 5.0% H₂SO₄ 水溶液中におけるアノード分極曲線に及ぼす N 量の影響はきわめて小さい。

(4) 0.5% H₂SO₄ 水溶液への浸漬試験結果によると N 量の増加に伴い腐食減量が低下する。

(5) N 量が増加すると、塩化物環境におけるアノード分極曲線では過不動態溶解が抑制され、孔食電位が上昇し、限界孔食温度が上昇する、すなわち孔食発生および成長は Fe-

Cr-Ni-Mo 系と同様に N 添加によって抑制される。

本実験試料の溶解を快く引き受けて下さった(株)日本製鋼所室蘭研究所の石坂淳二博士に深く感謝する。また、著者らが金属腐食の研究を始めるきっかけを与えて下さった元茨城大学教授鈴木隆三先生、ならびに本論文をまとめるにあたり多くのことをお教えいただいた(株)腐食防食協会「高室素ステンレス鋼の耐食性と材料科学」分科会(室蘭工業大学・三沢俊平教授主査)委員の方々に謝意を表する。

文 献

(1) たとえば、日本鉄鋼協会非磁性鋼調査研究小委員会編：非磁性鋼における最近の進歩，日本鉄鋼協会，(1990)。

- (2) P. Uggowitzer, R. Magdowski and M. O. Speidel: ISIJ Int., **36**(1996), 901.
- (3) J. Menzel, W. Krischner and G. Stein: ISIJ Int., **36**(1996), 893.
- (4) 石坂淳二：文献(1), p. 18.
- (5) JIS G0579, (1978).
- (6) 塩原国雄：日本金属学会誌，**23**(1963), 420.
- (7) 杉本克久：金属表面物性工学，日本金属学会編，(1990)，p. 153.
- (8) 宮原一哉：文献(1)の p. 265.
- (9) 遅沢浩一郎：熱処理，**36**(1996), 206.
- (10) 星野明彦：鉄と鋼，**72**(1986), 2279.
- (11) M. Pourbaix: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, (J. A. Franklin, translated from French), Pergamon Press, (1966).
- (12) 松島正博：未発表(1994).
- (13) 白茂英雄，松島正博，小山光文，佐藤英男，友田 陽：材料とプロセス，**6**(1993), 1875.
- (14) 松島正博，飯住健爾，川野謙一，鈴木隆三，友田 陽，田中勝，半谷文夫：茨城大学工学部研究集報，**42**(1994), 65.
- (15) 三瓶哲也，森谷 豊：金属，**59**(1989), 26.