

高濃度窒素鋼の耐食性 (1)

ステンレス鋼の孔食挙動に及ぼす窒素の影響

Influence of Nitrogen on Pitting Corrosion Behavior of Stainless Steels

小林 裕
Yutaka Kobayashi

日本冶金工業 (株) 研究開発センター
主任研究員

1 緒言

近年、ステンレス鋼の孔食の前駆段階である準安定孔食に関する多くの研究が報告されており¹⁻⁵⁾、準安定孔食は安定孔食の発生電位よりかなり低い電位でも発生することが示されている。このような初期の微小孔食はある時間の後に再不動態化して、定電位分極下では過渡電流として観察されるので、個々の過渡電流の大きさや寿命を解析することにより、微小孔食の成長と再不動態化を評価する試みがなされている^{2,3)}。更に、より微小な過渡電流を検出するために、細線電極³⁾やキャピラリー⁴⁾を用いた微小面積測定の手法も試みられている。

一方、オーステナイト系ステンレス鋼では、CrやMoと同様にNも耐孔食性を向上させる主要な合金元素であることが知られている。しかしながら準安定孔食に対するN⁵⁾の影響を研究した例は少ない。

本報では、Type304 ステンレス鋼の準安定孔食の発生と再不動態化に及ぼすNの影響について、マイクロキャピラリー⁴⁾を用いた微小電気化学的測定による研究を述べる。

2 実験方法

供試材の化学成分をTable 1に示す。試験片はSiC 研磨紙1000番まで湿式研磨し、測定前に蒸留水で超音波洗浄後、エタノールで脱脂した。試験溶液はN₂で脱気した1 M NaClを用いた。

微小領域電気化学的測定セルをFig.1に示す。ガラスキャピラリーに溶液を満たしたものを微小セルとして使用し、この先端口径を200 μ mとした。セル先端が試験片表面に接する部分にはシール材としてシリコン樹脂を使用した。定電位分極測定は、微小セルを試験片表面に設置し、-500 mV_{SCE}で2分間のカソード処理を行った後、+200 mV_{SCE}の印加電位で室温にて1時間実施した。また電流値の検出限界を0.002 nAとした。

3 結果と考察

3.1 準安定孔食の発生頻度に及ぼすNの影響

Fig.2に、定電位分極測定を行った時の各供試材の電流-時間曲線例を示す。また過渡電流の詳細を示すためにNを含まないType304の電流-時間曲線を拡大したものも併せて示す。これらから明らかなように、供試材の種類に依らず、準安定孔食に対応する殆ど全ての過渡電流は急速に電流が上

Table1 Chemical compositions of alloys tested (wt%)

Alloy	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N
304-0%N	0.008	0.48	0.51	0.005	0.001	10.97	18.46	0.022
304-0.1%N	0.010	0.47	0.51	0.005	0.001	10.91	18.45	0.110
304-0.2%N	0.010	0.47	0.52	0.005	0.001	10.93	18.53	0.220

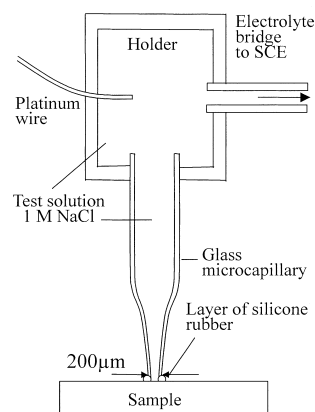
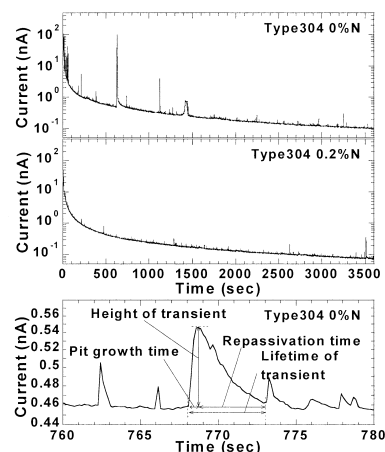


Fig.1 Electrochemical microcell for measurements


Fig.2 Typical potentiostatic experiments for different alloys in 1 M NaCl at 200mV_{SCE}

昇しその後緩やかに減衰する形態を有している。1時間の測定で検出された過渡電流発生数をN含有量に対して図示したものをFig.3に示す。N含有量が増加しても過渡電流発生数は殆ど変化が認められなかった。従ってNの添加は準安定孔食の起点となる箇所への減少には結び付かないことが示唆された。

3.2 過渡電流の強度と寿命に及ぼすNの影響

Fig.3に過渡電流ピーク高さの平均値、及び過渡電流の平均寿命に及ぼすNの影響を示す。明らかにNは過渡電流ピーク高さの減少をもたらすことが認められた。また、Nの添加で過渡電流の寿命が僅かに減少することが認められた。以上の結果より、Nが準安定孔食の再不動態化の開始を早めている、或いは再不動態化速度を速めていることが示唆された。

3.3 準安定孔食の再不動態化に及ぼすNの影響

再不動態化過程を詳細に検討するために、個々の過渡電流の減衰挙動を評価した。再不動態化における電流減衰は、通常以下に示す指数関数で近似される⁶⁾。

$$i = i_0 t^{-n}$$

ここで i_0 は過渡電流のピーク電流、 t は i_0 からの時間を示す。Fig.4に各供試材の過渡電流の高さと電流減衰率 n との関係を示す。過渡電流高さの対数と n 値の対数の間に直線関係が認められ、過渡電流の高さが高いほど電流減衰速度が速くなることが示唆された。更にN含有量の増加に伴い n 値は減少するが、過渡電流高さの対数に対する n 値の対数の変化率はN含有量に依存していないことが認められた。従って電流減衰率は単に過渡電流高さによって決められること、またNの添加は孔食発生後の再不動態化速度（電流減衰）を加速するのではなく、再不動態化の開始を早める、即ち準安定孔食内で活性溶解速度を抑制する⁷⁾ことが示唆された。

4 まとめ

ステンレス鋼の孔食挙動へのNの影響について検討した。

- (1) Type304へNを添加しても、過渡電流として観察される準安定孔食の発生頻度は減少しないことが認められた。
- (2) 個々の過渡電流を解析することにより、ステンレス鋼へのNの添加は過渡電流の強度低下をもたらし、また孔食の進展時間を僅かに短縮させることが認められた。これはNの添加が準安定孔食の再不動態化の開始を早める効果があることを示唆している。
- (3) 再不動態化に要する時間や過渡電流の減衰率はNの含有量に依存しない、即ち再不動態化速度はNによって加速されないことが示唆された。

なお、マイクロキャピラリーを用いた微小領域測定は、ステンレス鋼の構成元素の他に、非金属介在物、あるいは組織等の準安定孔食に影響を及ぼす因子の評価も可能であり、今後の展開が期待できる。

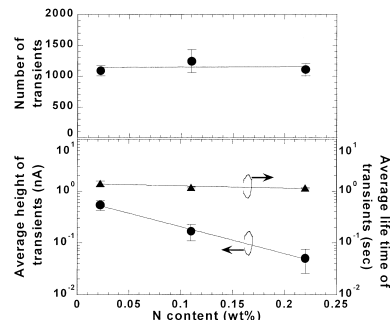


Fig.3 Number, average height and lifetime of current transients for different alloys in 1 M NaCl at 200mV_{SCE}

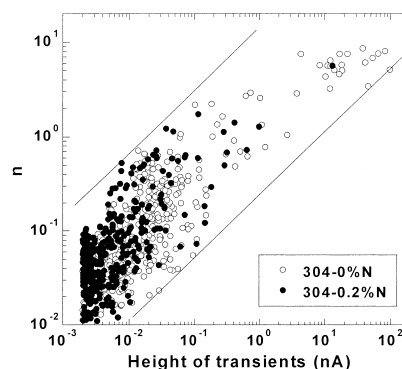


Fig.4 Relationship between the height of transients and the decay rate "n" for different alloys in 1 M NaCl at 200mV_{SCE}

参考文献

- 1) G. S. Frankel, L. Stockert, F. Hunkeler and H. Boehni : Corrosion 43 (1987), 429.
- 2) D. E. Williams, J. Stewart and P. H. Balkwill : Critical Factors in Localized Corrosion, ed. by G. S. Frankel, R. C. Newman, Proc.-Vol. 92-9, The Electrochemical Society, (1992), 36.
- 3) G. T. Burstein, P. C. Pistorius and S. P. Mattin : Corros. Sci. 33 (1992), 1885.
- 4) H. Boehni, T. Suter and A. Schreyer : Electrochimica Acta 40 (1995), 1361.
- 5) I. Olefjord and L. Wegrelius : Corros. Sci. 38 (1996), 1203.
- 6) B. Baroux : Corrosion Mechanism in Theory and Practice, ed. by P. Marcus and J. Oudar, Marcel Dekker Inc., New York, (1995), 265.
- 7) R. C. Newman : Corros. Sci. 25 (1985), 341.

(2002年8月15日受付)