



ミニ特集・4

高濃度窒素鋼の有効性とその応用

高窒素鋼の創製と諸特性2

—窒素添加による耐局部腐食特性とその発現機構—

Fabrication of HNS and Its Properties 2

—Improvement of Localized Corrosion Behavior by N-Alloying and Its Mechanism—

物質・材料研究機構 超鉄鋼研究センター
アリシエートディレクター
住友金属工業(株) 総合技術研究所
副主任研究員

片田康行 Yasuyuki Katada

相良雅之 Masayuki Sagara

1 はじめに

鉄鋼に窒素(N)を添加し、耐食性や機械的性質を改善する研究は比較的古く、1930年代から欧州を中心に続けられてきた。特に、N添加による耐局部腐食性向上についてはこれまで多くの研究がある^{1,2)}。鋼中に固溶したNが溶出し、ピットやすき間内溶液中で耐局部腐食性向上に寄与することなどが報告されているが、すき間腐食性向上機構については必ずしも明らかになっていないのが現状である。

物質・材料研究機構では、1997年から超鉄鋼プロジェクト研究(STX-21)が開始されており、その一環として、窒素(N)添加と高濃度化による「耐海水性ステンレス鋼の開発」^{3,4)}を進めている。これを実現するために、窒素ガス加圧式ESR(Pressurized Electro-Slag Remelting, P-ESR)装置を国内で初めて開発し、不純物混入の原因となるMnを添加しない高窒素鋼(HNS)の試験溶製に成功している。HNSの開発状況については前報⁵⁾をはじめすでに報告しているが、本報では、P-ESRで得られたHNSの耐局部腐食特性とN添加による耐局部腐食向上の発現機構について述べる。

2 耐すき間腐食特性

2.1 人工海水試験

供試材は、P-ESR法により溶製したHNSでその代表的な添加成分はNi: 4 mass%, Cr: 23 mass%, Mo: 2 mass%, N: 1 mass%等である。すき間腐食試験片としては、ASTM G78に準拠したマルチクレビス試験片を用いた。耐すき間腐食性の評価として以下のような電気化学的手法を用いた。すなわち、マルチクレビスを取り付けた試験片を人工海水に浸漬し、浸漬電位から一定電位(Eset)まで1 mV/minで電位を掃引し、Esetにて48時間保持した。こ

の試験をEset: 25 mV刻みで実施し、すき間腐食が発生しない最も貴な電位をすき間腐食発生電位(CCP)とした。Fig.1は、35℃の人工海水中で、すき間腐食発生電位(Crevice Corrosion Potential, CCP)に及ぼすNの影響を調べたものである。図より、CCPはNの増加とともに高くなっており、特に、Nが1 mass%を超えると、すき間腐食は発生しなくなることがわかる。N添加による耐食性向上については、従来よりMoとのシナジー効果に起因するものと指摘されている。そこで、CCPに及ぼすMoの影響について、N添加量の異なる2種類の素材を用いて調べたものがFig.2である。Fig.2によるとMoをまったく含有しない場合、HNSのCCPは0.4~0.5 Vvs.SCEであるが、Moを2%以上含有するHNSではすき間腐食はまったく発生しない。また、低N鋼については、Moの添加効果はそれほど顕著ではないことなどが明らかになった。これらの結果から、NとMoのシナジー効果は、高N濃度ほど顕著であることがわかった。

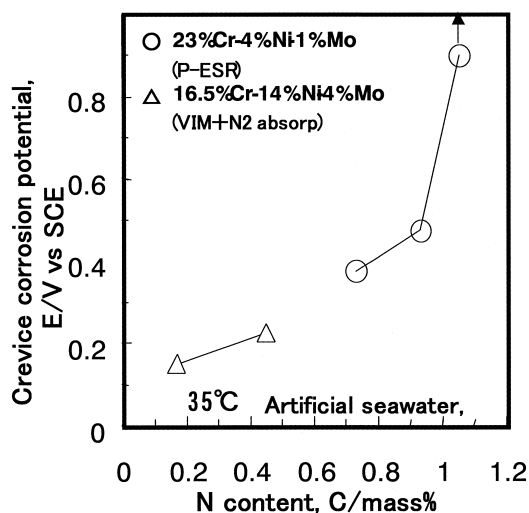


Fig.1 Relation between crevice corrosion potential and N content

2.2 海水暴露試験

本研究で得られたHNSの耐食性については、ラボ試験のみならず実海水暴露試験も実施し、両者の比較検討を行っている。Fig.3は、海水暴露試験後の試験片の状態を示したものである。比較のために、2相ステンレス鋼の暴露試験結果もあわせて示した。左端の写真は、暴露試験後、約1年経過したもので、試験片表面には、図のように貝や藻などの付着生物によって覆われている。これまでの試験の傾向を見ると、高窒素濃度の素材にはより多くの生物が選択的に付着するようである。これらの付着物を取り除くと、2相合金についてはすき間形成部にすき間腐食が発生しているのが認められた。しかし、HNSにはまったくすき間腐食の発生は認められなかったことから、優れた耐すき間腐食性を有していることが明らかになった。

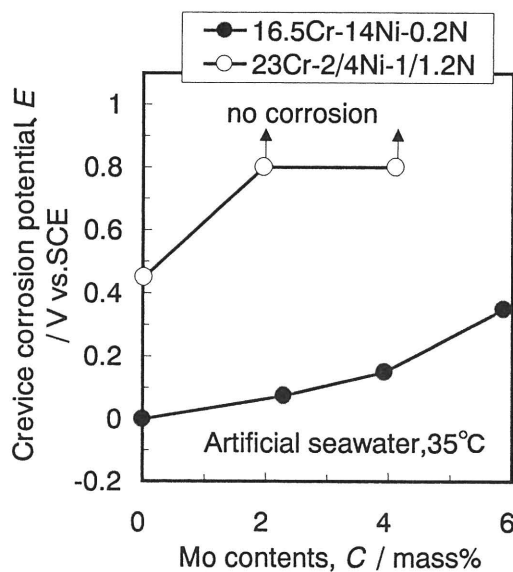


Fig.2 Effect of molybdenum content on crevice corrosion potential in artificial seawater (35°C)

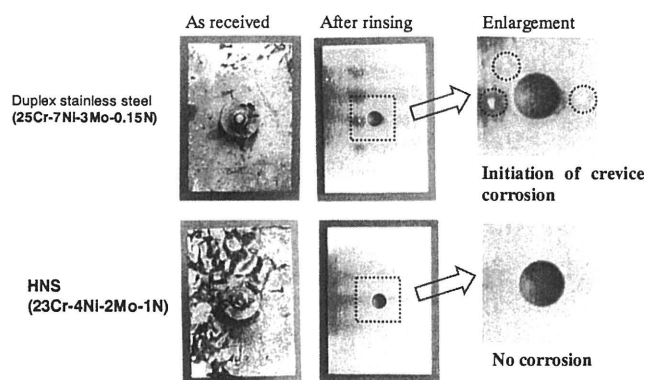
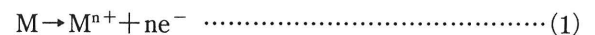


Fig.3 Examples of field tests of HNS in seawater

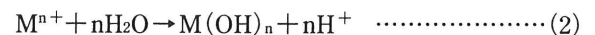
2.3 N添加による耐食性向上発現機構

HNSが優れた耐食性を示すことが明らかになったが、実際の腐食環境下でNがどのような挙動をしているかを調べるため、試験前後の試験片表面についてX線光電子分光法(XPS)による分析を行った。その結果をFig.4に示す。Fig.4では、すき間形成部における試験前と試験後の状態の比較を行ったものである。Nの具体的形態はこの結果からだけでは断定はできないが、試験片が腐食環境で分極された場合にのみNの濃化が生じることがわかった。さらに、このNの濃化がどこで生じているかをXPSにより調べた結果がFig.5である。図は、XPSのX線の入射角を30, 45, 90°に変化させて測定したもので、入射角が大きいほど、より内層側の情報を示している。図より、90°のデータにおいてNのピークが最も高いことから、Nは最表面ではなく少し内層に濃化しているものと考えられる。これまでの検討の結果、Nは、不動態皮膜と母相の界面付近に濃化していることが明らかにされている⁶⁾。このように試料表面近傍で濃化したNは腐食の過程で以下の式(1)～(5)のような挙動を示す⁷⁾。

金属の溶解：



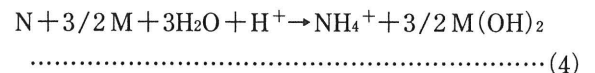
金属イオンの加水分解：



Nの水素イオン消費を伴う溶解：



全反応式 (n=2の場合)：



全反応式 (n=3の場合)：



すなわち、Nは、腐食の過程で金属の加水分解で発生した水素イオンを消費してアンモニウムイオンを生成することにより、すき間内のpHの低下を防ぎ、腐食を抑制するものと考えられる。著者らのこれまでの検討でも、比較的低N濃度

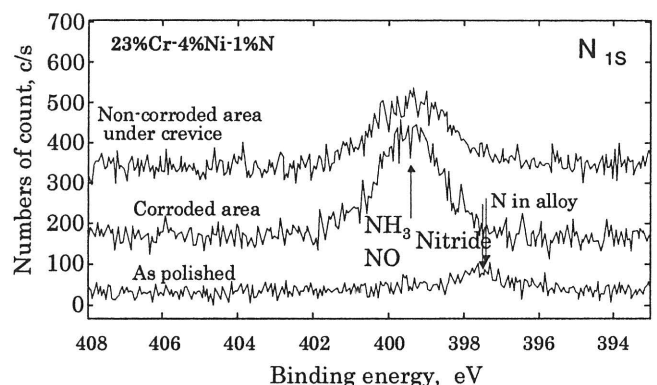


Fig.4 XPS spectra of N1s for 23%Cr-4%Ni-1%N steel

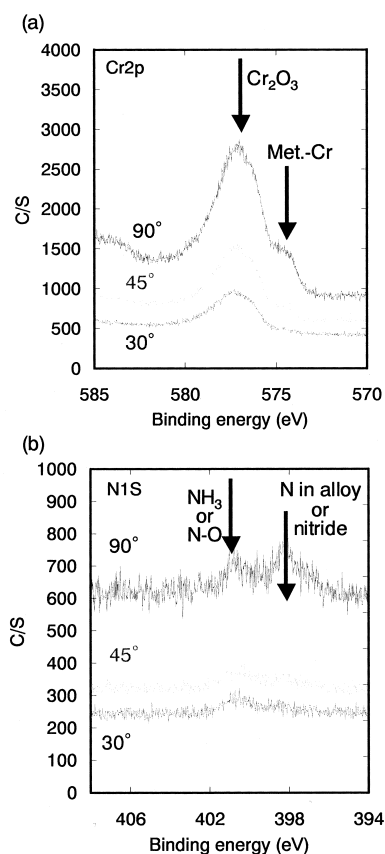


Fig.5 XPS spectra of (a) Cr2p, (b) N1s of 23%Cr-4%Ni-0%Mo-1%N steel after polarization at +300mV vs. SCE in artificial seawater for 2h, with various take off angles

までは、試験後の溶液からアンモニアの存在を確認している⁸⁾。最近、馬場らは、HNSに対する同様な検討からアンモニウムイオンのみならず硝酸イオンの存在も確認している⁹⁾。この場合、硝酸イオンは、不動皮膜表面に吸着して、母相の溶解を抑制する、いわゆるインヒビター効果を示すものとして報告している。

3 おわりに

P-ESR法により、高濃度の窒素添加鋼がバルク材として入手できるようになり、その優れた耐食性のみならず、高強度材としても有望である。Nの添加効果については、今後、さらに理解を深めていく必要があり、将来的には高強度・高耐食性材料としてのみならず、Niフリーステンレス鋼への応用も含めて広い用途への展開が期待される。

参考文献

- 1) 今井勇之進：鋼の物性と窒素，アグネ技術センター，東京，(1994)
- 2) 遅沢浩一郎：材料と環境，47 (1998)，561.
- 3) Y. Katada：Proc. First International Conference on Advanced Structural Steels (ICASS2002)，NIMS，Tsukuba，(2002)，317.
- 4) Y. Katada，M. Sagara，Y. Kobayashi and T. Kodama：Proc. HNS2003，Schaffhausen，Switzerland，(2003)，189.
- 5) 片田康行：ふえらむ，7 (2002)，12.
- 6) M. Sagara，Y. Katada and T. Kodama：ISIJ Int.，43 (2003)，714.
- 7) H. Yashiro，D. Hirayasu and N. Kumagai：ISIJ Int.，42 (2002)，1477.
- 8) H. Baba：Corrosion Science，44 (2002)，2393.
- 9) 馬場晴雄他：第50回材料と環境討論会講演集，腐食防食協会，(2003)，189.

(2003年11月12日受付)