

高窒素ステンレス鋼の耐食特性

鋼の諸特性に対する窒素の有効利用研究会報告

Corrosion Properties of High Nitrogen Stainless Steel

A Report of Research Group of "Availability of Nitrogen on Improvement in Steel Properties"

(独)物質・材料研究機構 企画部人材開発室長
燃料電池材料センター (併任) スタック材料グループリーダー
岩手大学 工学部応用化学・生命工学科 教授

片田康行 Yasuyuki Katada
八代 仁 Hitoshi Yashiro

1 はじめに

高窒素ステンレス鋼が古くて新しい鋼であるゆえは、それを添加することによる様々な物性向上の期待と資源としての魅力、そして容易に明らかにされない機能発現機構解明への挑戦にあるように思われる。環境特性からみた近年のトピックスは、ニッケルアレルギー問題に関連する代替元素としての期待にあることはいままでの間もない。この分野は実用への期待が特に高く、新しい生体材料の誕生が期待されている。

高窒素ステンレス鋼は、生体環境のみならず、海水環境や燃料電池環境など様々な環境での利用が期待されている。耐食性の評価はそれぞれの環境で個々に行われるが、高窒素鋼の利用をさらに新しい分野に積極的に提言していくためには、窒素の作用に関する機構解明が不可欠である。このセクションでは、高窒素ステンレス鋼の環境特性に関する最近の情報をレビューし、高窒素鋼の今後を展望した後、研究成果について報告する。

2 孔食・すき間腐食

窒素添加による鋼やステンレス鋼の耐食性の向上は重要な特性改善効果の一つであり、この効果を活用した多くの窒素添加型ステンレス鋼が開発されている。窒素による耐食性の改善効果は中性塩化物での耐孔食・すき間腐食性の向上が特に顕著であるため、これらの材料での耐食性の調査研究の焦点は孔食やすき間腐食、あるいは応力腐食割れに関するものが多い。

近年になされた高窒素鋼の孔食とすき間腐食に関する研究では、対象材料は通常の製鋼法で製作可能な汎用オーステナイトステンレス鋼や2相ステンレス鋼で窒素を0.3mass%程度まで含有させた材料がまだまだ多い。しかし、一方ではマル

テンサイト鋼¹⁾とその窒化処理材²⁾、スーパーオーステナイトステンレス鋼³⁻⁵⁾、窒化処理鋼⁶⁻⁸⁾やP-ESR(加圧エレクトロスラグ再溶解)を用いて窒素を1mass%まで添加した超高窒素鋼⁹⁻¹⁴⁾とそれらの溶接部¹⁵⁻¹⁸⁾などに関するものもある。これらの文献の記述の中から孔食・すき間腐食に関する内容をいくつかの観点からまとめた。

3 評価法からみた高窒素ステンレス鋼の特徴

3.1 孔食電位と孔食温度

従来からステンレス鋼の耐孔食性を評価する最も基本的な指標として用いられてきた。一般にステンレス鋼に窒素を固溶すると、固溶しない場合より孔食電位が貴にシフトする。しかしそのシフトの程度は温度やNaCl濃度によって影響されるので、環境条件の設定に注意する必要がある。材料特性を明確にするためには広い温度およびNaCl濃度範囲で評価することが望ましい。図1に、孔食電位の温度依存性の模式

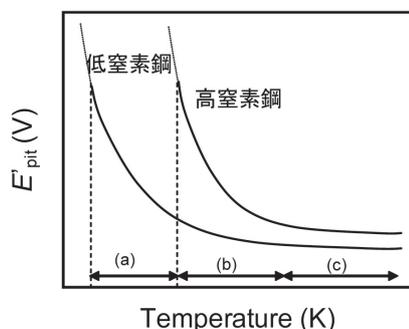


図1 孔食電位 (E_{pit}) の温度依存性の模式図
温度域 (a) では高窒素鋼に孔食が起きず、低窒素鋼のみ孔食が発生。温度域 (b) では高窒素鋼の E_{pit} が急激に卑化、 E_{pit} の測定値もばらつきやすい。温度域 (c) では窒素固溶による E_{pit} の貴化の程度は小さい。

図を示す。(a) (b) (c) のどの温度域で孔食電位を測定するかによって、高窒素鋼と低窒素鋼に対する孔食電位の差が異なる。温度域 (a) は高窒素鋼に対する臨界孔食温度以下にあたり、高窒素鋼のみが孔食を起ささないことから、窒素固溶のメリットが大きくみえる。温度域 (b) は高窒素鋼の孔食電位が温度によって急激に卑化する領域で、一定温度で測定しても孔食電位が非常にばらつく場合がある¹⁹⁾。温度域 (c) では高窒素化による孔食電位の貴化の程度は非常に小さくなる。このように孔食電位はある温度を境に急激に卑化することが多いため、適当な電位 (酸化雰囲気) を保持しながら温度を上げていくことによって孔食が発生する温度 (孔食温度) を測定するほうが、むしろばらつかない値が得られやすい。Brigham と Tozer²⁰⁾ が、孔食電位より (臨界) 孔食温度のほうが特性値として有用であると主張したのはこのためである。このように、高窒素ステンレス鋼は孔食温度の差によってその優位性を評価されることが多い²¹⁾。孔食温度は、定電位状態で温度を変化させる方法もあるが、FeCl₃ などの溶液中で孔食が発生する温度を調べる方法が一般的である。孔食温度は次に述べる耐孔食性指数と関連づけられて解析されることが多い。

3.2 耐孔食性指数

耐孔食性を簡便にランク付けするために耐孔食性指数 (Pitting Resistance Equivalent, PREあるいは Measure of Alloying for Resistance to Corrosion, MARC などとも呼ばれる) が古くから用いられている。窒素は PRE に対する係数が最大の固溶元素として知られている。PRE は実用上大変有用であるが、その係数の物理化学的意味は明確でない。

これまでに最もよく用いられている PRE の記述式はおそらく

$$PRE = Cr + 3.3Mo + 16N \quad (1)$$

である。近年は W を含む鋼に対し

$$PRE = Cr + 3.3(Mo + 0.5W) + 16N \quad (2)$$

オーステナイト鋼においては窒素の係数を大きくみるべきとして、

$$PRE = Cr + 3.3(Mo + 0.5W) + 30N \quad (3)$$

としている例もある。

Jargelius²⁴⁾ は窒素と Mo の相乗効果と、Mn のマイナスの影響を考慮に入れた式

$$PRE = Cr + 3.3Mo + 36N + 7MoxN - 1.6Mn \quad (4)$$

を提唱している。

一方、Speidel²¹⁾ らは図2のように、

$$MARC = Cr + 3.3Mo + 20N + 20C - 0.5Mn - 0.25Ni \quad (5)$$

と臨界孔食温度 (CPT) および臨界すき間腐食温度

(CCT) との良い対応を示している。

なお、BioDur108 や 734 といった生体用高窒素ステンレス鋼については、Gebeau²⁵⁾ は窒素と Mo の係数にそれぞれ 3.2 と 8 を充てている。

このように PRE は成分系の異なる合金系でそれぞれ違った表現の式が用いられており、広範囲の合金を比較するのには不都合が多い。また、Mn が耐孔食性に悪影響を及ぼすことは疑いないが、高 Mn の材料を含めた全ての系の統一的な耐食性の目安として PRE をとらえるとき、Mn のマイナス効果や W のプラス効果、ならびに Mo と窒素のシナジー効果など、認識されているいろいろな影響を加味した式を用いることが理想的である。例えば式 (3) ~ (5) に基づいて適当な係数を組み合わせると、

$$\Sigma PRE = Cr + 3.3(Mo + 0.5W) + 7MoxN - 0.5Mn + 20N + 20C - 0.25Ni \quad (6)$$

といった表現もできる。今後は実験データに基づいたこのような式のより正確な表現がなされることを期待したい。

4 耐孔食性・すき間腐食性向上機構

窒素の耐食性改善のメカニズムに関し、これまでに報告されている説と、それに関係するとみられる反応は次のようである。

- (i) 固溶窒素の溶解によるアンモニアの生成が、ピット内の酸性化を抑制し、再不動態化を促進するとした遅沢らの説²⁷⁾。

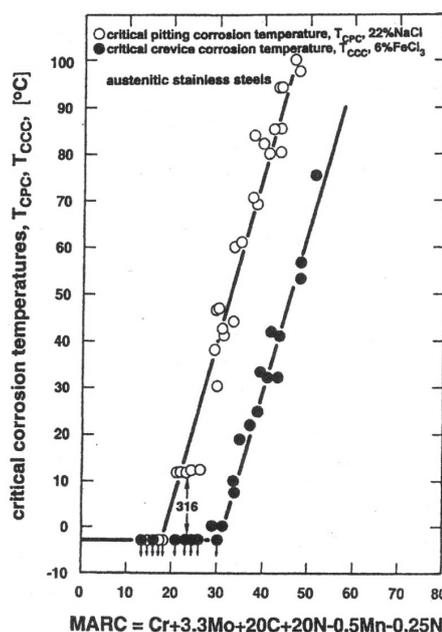


図2 孔食電位およびすき間腐食電位に及ぼす合金元素の影響²¹⁾

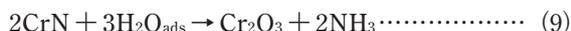


馬場ら^{26,28)}の表現

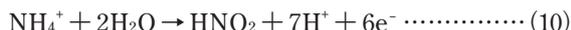


八代ら¹⁹⁾の表現

(ii) 不動態皮膜 / 金属界面への窒素の濃化により皮膜が安定化、アニオン (Cl⁻) の攻撃を阻止する^{29,30)}。



(iii) 溶解した窒素が硝酸イオンを生成し、腐食を抑制する^{31,32)}。



(iv) 活性溶解反応後の優先濃縮がキックを封鎖し、ピット発生の電流上昇を抑制³³⁾。

このうちアンモニアの生成については、その生成と、実際に孔食を起こしている部位でのその場観察で pH の上昇を確認した報告³⁴⁻³⁶⁾がある。一方、硝酸イオンについては検出されないとする報告^{26,28)}と、されるという報告^{34,37)}がある。八代らは溶液への硝酸塩の添加が、合金から窒素が溶け出して硝酸を生成した場合と同様の腐食抑制効果を持つことを確認したが、電位的に合金中の窒素が酸化して硝酸を生成することについては、ポテンシオスタットを用いた分極下では可能であるけれども通常の開回路状態では起こりそうもないとみている¹⁹⁾。今後、試験の条件面を含めた検証が必要と思われる。

また、皮膜の解析の方面では XPS を用いた不動態皮膜の調査が進められ、窒素は皮膜中のより母材に近い側に濃縮していることが多くの研究者によって支持されている。その存在形態については NH₃⁺ や NH₄⁺^{34,35)} あるいは CrN^{11,35)} のような形態とする結果が報告されている。さらに、Mo の共存下でのシナジー効果¹⁴⁾については、MoO₄²⁻が皮膜の外側付近で生成して電子受容体の働きをすることによって水酸化物を脱水素化し、不動態皮膜の内側の領域の酸素を濃化させて安定な CrO₃/Cr₂O₃ 保護酸化物の形成を助けること、また、

この反応によって生成したプロトンが皮膜外層側のカチオン選択性によって皮膜の外側の部分で濃化してアンモニウムイオンの生成を促進するためとする見方³⁸⁾がある。

数多くの優れた窒素添加鋼が開発され、窒素の添加はいずれの系のステンレス鋼においても耐孔食性を改善することが多くの研究で示されている。ここに幾つかの報告例をあげたように、今後も溶接、加工や組織因子との関係、個別のいろいろな局部腐食性環境における窒素の効果など、研究が進むことが期待される。

5 窒素による耐食性向上機構の表面解析を用いた検討

従来からも表面解析を用いた研究は進められており、代表的な研究例としては

- (1) 窒素添加ステンレス鋼の 0.5MH₂SO₄ 中アノード分極時における窒素の濃縮挙動を深さ方向分析 (AES)³⁹⁾
- (2) ステンレス鋼への窒素の添加が硫酸溶液および塩酸十塩化ナトリウム水溶液における活性溶解速度には影響を与えないが、アノード分極時に表面に窒素が濃化する。(XPS)^{40,41)}
- (3) 窒素を添加した 2 相ステンレス鋼において表面酸化物と母材金属の界面で窒素が濃化し、さらに窒素とモリブデンの相互作用により皮膜が安定化している。(AES および XPS)⁴²⁾
- (4) 窒素添加ステンレス鋼は酸性環境で表面に窒化物層を形成し、これが酸性溶液中での活性溶解を抑制する。(XPS)⁴³⁾

などが挙げられる。一方で表面解析を用いた最近の窒素添加ステンレス鋼の研究例を表 1 にまとめた。これらで明らかになった窒素の効果としては、①生成物としての NH₄⁺ などの存在、②皮膜直下の窒素の存在、③形成されている不動態

表 1 表面解析を用いた最近の窒素添加ステンレス鋼の研究例

著者	材料	N 量	分析法	N の効果 (腐食環境については 3 項参照)
Conde ら ⁴⁴⁾	AISI304	不明	XPS	NH ₃ が存在
Vehovar ら ⁴⁵⁾	ASS N25	0.25%	XPS	N ³⁻ 、NH ₃ 、NH ₄ ⁺ が存在し、局所的な pH 低下防止
Tian ら ⁴⁶⁾	AISI304	不明	SIMS	Cr oxide が厚い
Park ら ⁴⁷⁾	304LN	0.10%	SIMS	Cr 濃度の高い不動態皮膜形成
Yue ら ⁴⁸⁾	316LS	不明	XPS	NH ₃ および NH ₄ ⁺ が存在
相良ら ^{49,50)}	23%Cr-4%Ni	1%	XPS	N が皮膜/母材界面に濃化

皮膜の厚さやCr濃度への影響、としている。いずれも考察としては従来の文献を基にした解釈がなされており、分析精度の進歩や高窒素量の材料が得られていることで確度は向上していると考えられる。ただしいまだに不明な点もあり、先端分析機器の利用を含めた更なる研究が期待される。

6 おわりに

窒素は、従来は不純物として取り扱われてきたが、高濃度の窒素添加が可能となった現在、合金元素としての窒素の挙動に関心が高まり、強度や耐食性の向上のみならず、稀少金属でNiの代替元素としても注目されるなど将来性のある材料である。しかし、解決すべき課題も多く、今後の研究の進展に期待したい。

本原稿は、日本鉄鋼協会学会部門材料の組織と特性部会「鋼の諸特性に対する窒素の有効性研究会」の4年間(平成16年4月～平成20年3月)にわたる研究活動の成果の一部を取りまとめたものである。本研究会では、ワーキンググループ(WG)として、製造WG、物性WG、強度WG、環境特性WG、表面改質WGおよび接合WGの6WGを設定した。この研究会の最終報告書はすでに刊行されており、全体で7章からなる。1～6章は各WGの研究成果を取りまとめたもので、各章ごとに現在の課題と今後の展開について総括した。第7章は、高窒素鋼研究の海外の研究状況について調査した結果をまとめたものである。さらに巻末には、現在までに国内外で開発されている窒素添加鋼について一覧として取りまとめたものを添付した。本稿は、紙面の都合で、環境特性WGの成果のうち、高窒素ステンレス鋼の耐食特性の一部について取りまとめたものである。

本研究会を終了するにあたり、活発な研究活動を行い、多くの貴重なデータを提供され、活発な討論に参加された委員各位、研究会の運営、報告書の取りまとめ等に多大なご協力をいただいた幹事各位およびWGリーダーの方々に対し、深甚なる感謝の意を表す。また、本研究会の実務を担当された日本鉄鋼協会事務局各位に厚く御礼申し上げる。なお本研究会の最終報告書はまだ残部があり、希望者には先着順で無料配布したい。ご希望の方は、片田(KATADA.Yasuyuki@nims.go.jp)までご連絡ください。

参考文献

- 1) Tetsuya Shimizu, Takeshi Koga, Toshiharu Noda, Michio Takefumi, Sugiyama and Tomoki Shibata : Trans.Indian Inst.Met. 55, 4 (2002) , 161-164.
- 2) Dairo Hernan Masa, Neusa Alonso Falleiros, Alejandro Toro and Andre Paulo Tschiptschin : Congresso Anual Associacao Brasileira de Metalurgia e Materiais, 57th, (2002) , 116-124.
- 3) Yong Soo Park : Corrosion Science and Technorogy, 31 (2002) 1, 1-7.
- 4) B.Holmberg : Welding in the World, 46, n^o 1/2, (2002) , 3-9.
- 5) Lang, Yu-Ping and Kang Xi-Fan : Gangtie Yanju Xuebao, 13 (2001) 1, 30-35.
- 6) X.B.Tian, S.C.H.Kwok, L.P.Wang and P.K.Chu : Materials Science and Engineering, A326 (2002) , 348-354.
- 7) H.-J.Spies, C.Eckstein and H.Zimdars : Surface Engineering, 18 (2002) 6, 459-461.
- 8) X.Y.Li and H.Dong : Materials Science and Technology, 19 (2003) 10, 1427-1434.
- 9) Masayuki Sagara, Yasuyuki Katada and Toshiaki Okada : ISIJ Int., 43 (2003) 5, 714-719.
- 10) Masayuki Sagara : Feramu, 7 (2002) 11, 22-23.
- 11) Masayuki Sagara, Yasuyuki Katada, Toshiaki Kodama and Tooru Tsuru : Nippon Kinzoku Gakkaishi, 67 (2003) 2, 67-73.
- 12) Yasuyuki Katada, Masayuki Sagara : Feramu, 9 (2004) 2, 21-23.
- 13) Naoki Washizu, Yasuyuki Katada : CAMP-ISIJ, 17 (2004) , 1182-1183.
- 14) Masayuki Sagara, Hideki Uno, Yasuyuki Katada and Toshiaki Kodama : Tetsu-to-Hagane, 88 (2002) 10, 86-91.
- 15) Makoto Ogawa, Kazuo Hiraoka, Yasuyuki Katada, Masayuki Sagara, Susumu Tukamoto and Chiaki Siga : Yousetsu Gakkai Ronbunshu, 20 (2002) 1, 106-113.
- 16) Makoto Ogawa, Kazuo Hiraoka, Yasuyuki Katada, Masayuki Sagara and Chiaki Siga : Yousetsu Gakkai Ronbunshu, 20 (2002) 1, 96-105.
- 17) Makoto Ogawa, Kazuo Hiraoka, Yasuyuki Katada, Masayuki Sagara and Susumu Tukamoto : Trans.Indian Inst.Met.55 (2002) 5, 381-387.
- 18) Makoto Ogawa, Kazuo Hiraoka, Yasuyuki Katada, Masayuki Sagara and Susumu Tukamoto : ISIJ Int., 42 (2002) 12, 1391-1398.
- 19) Hitoshi Yashiro, Daichi Hirayasu and Naoaki Kumagai : ISIJ Int., 42 (2002) 12, 1477-1482.
- 20) R.J.Brigham and E.W. Tozer : Corrosion, 29 (1973) 1, 33-36.
- 21) Markus O. Speidel, Ming-Ling Zheng-Cui, Claudia Kowanda, Hannes Speidel and Markus Diener : Trans. Indian Inst. Met., 56 (2003) 3, 281-286.
- 22) K.Lorenz and G.Medavar : Thyssen Forschung, (1969) ,

- 1.
- 23) H.Okamoto : The Effect of Tungsten and Molybdenum on the Performance of Super Duplex Stainless Steels, Proceedings of Application of Stainless Steel '92, Stockholm, Sweden, Jernkontret, (1992) , 360.
- 24) R.F.A.Jargelius-Petterson : Corosion, 54 (1998) , 162.
- 25) R.C.Gebeau and R.S.Brown : Advanced Materials and Process, Sept (2001) , 46-48.
- 26) Haruo Baba, Toshiaki Kodama, Hideki Uno and Yasuyuki Katada : Zairyo-to-Kankyo, 50 (2001) 12, 570-576.
- 27) K.Osozawa N.Okato, Y.Fukase and K.Yokota : Bousyoku-Gijyutsu, 24 (1975) 1, 1-7.
- 28) H.Baba, T.Kodama and Y.Katada : Corrosion Science, 44 (2002) , 2393-2407.
- 29) Y.C.Lu, R.Bandy, C.R.Clayton and R.C.Newman : J.Electrochem.Soc., 130 (1983) 8, 1774-1775.
- 30) C.-O.A.Olsson : Corros.Sci., 37 (1995) , 467.
- 31) T.Komori and M.Nakata : 4th Intern.Congr.On High Nitrogen Steels, ISIJ, (1995) , 32.
- 32) H.Baba et.al : Proceedings of the 50th Japan Conference on Materials and Environments, (2003) , 189.
- 33) R.C.Newman, T.Shahrabi : Corros.Sci, 27 (1987) 8, 827-828.
- 34) Huang.C.C, Tsai.W.T and Lee.J.T : Corr.Sci, 37 (1995) , 769.
- 35) Kamachi Mudali U : Corrosion of high Nitrogen Steels - Effects of Nitrogen Addition on Passivation Kinetics, Composition of Passivation Films and Pitting Corrosion in Fe-N Model Alloys, Max-Planck Institute for Iron Research, Duseldorf, Germany, (1994)
- 36) Tanabe H, Kamachi Mudali U, Togashi K and Misawa T : J Mat.Sci.Lett, 17 (1998) , 551.
- 37) L.Wegrelius, F.Falkenberg and I.Olefjord : J.Electrochem. Soc., 146 (1999) , 1397.
- 38) V.S.Raja : Corrosion Reviews, 21 (2003) 1, 1-26.
- 39) Y.C.Lu, R.Bandy, C.R.Clayton, and R.C.Newman : J.Electrochem.Soc, 130 (1983) , 1774.
- 40) A.Sadough Vanini, J.P.Audouard and P.Marcus : Corrosion Science, 36 (1994) , 1825.
- 41) I.Olefjord and L.Wegrelius : Corrosion Science, 38 (1996) , 1203.
- 42) Claes-Olof A.Olsson : Corrosion Science, 37 (1995) , 467.
- 43) R.D.Willenbruch, C.R.Clayton, M.Oversluizen, D.Kim and Y.Lu : Corrosion Science, 31 (1990) , 179.
- 44) Conde, A., Garcia, I. and De Damborenea, J.J. : Corrosion Science, 43 (2001) 5, 817-828.
- 45) Vehovar, L., Vehovar, A., Metikos-Hukovic, M. and Tandler, M. : Materials and Corrosion, 53 (2002) 5, 316-327.
- 46) Tian, X.B., Kwok, S.C.H., Wang, L.P. and Chu, P.K. : Materials Science & Engineering, A326 (2002) 2, 348-354.
- 47) Park, Jung Won and Kwon, Hyuk Sang : Corrosion Science and Technology, 31 (2002) 2, 116-121.
- 48) Yue, T.M., Yu, J.K. and Man, H.C. : Surface and Coatings Technology, 137 (2001) 1, 65-71.
- 49) M.Sagara, Y.Katada and T.Kodama : ISIJ Int., 43 (2003) 5, 714-719.
- 50) 相良雅之, 片田康行, 小玉俊明, 水流 徹 : 日本金属学会誌, 67 (2003) 2, 67-73.

(2009年7月13日受付)