

SUS316L系ステンレス鋼の局部腐食挙動に 及ぼす窒素添加の影響

松島 正博*・白茂 英雄*²・佐藤 英男*³・友田 陽*³

Effect of Nitrogen Addition on Localized Corrosion Behavior in SUS316L Stainless Steels

Masahiro MATSUSHIMA, Hideo SHIROMO, Hideo SATO and Yo TOMOTA

Synopsis : The effect of nitrogen addition up to 0.556 mass% on corrosion behavior in SUS316L type austenitic stainless steels was examined, where a particular emphasis was put on chemical analysis of an anolyte by the macro-cell method. It is found that the pitting potential becomes higher with an increase in nitrogen content. The critical pitting temperature is elevated by nitrogen addition and well summarized by using the pitting index of Cr+3Mo+26N(mass %). From the analysis of the anolyte cell solution by the galvanostatic electrolysis with macro-cell instrumentation, NO₃⁻ is detected only in nitrogen bearing steels when the potential is kept at a higher level, while NH₄⁺ is detected in nitrogen free steels and in nitrogen bearing steels when the potential is lowered. The potential-pH equilibrium diagram for nitrogen-water system shows that NH₄⁺ is stabilized at lower potentials and NO₃⁻ is done at higher potentials. It is believed that NO₃⁻ acts as a powerful inhibitor against Cl⁻ attack to the passive film while NH₄⁺ raises pH in a corrosion pit so as to suppress the localized corrosion.

Key words : austenitic stainless steel ; nitrogen ; corrosion resistance ; localized corrosion.

1. 緒言

オーステナイト系ステンレス鋼への窒素(N)添加の効果は多数報告されており機械的性質の向上や塩化物環境下における孔食などの局部腐食に対する耐食性改善などが知られている。しかしN添加による耐局部腐食性改善の原因についてはいまだ明確にはされていない¹⁻²¹⁾。現在までに(1)オーステナイト相が安定化する^{1,2)}, (2)NH₄⁺となりピット内またはすき間部のpHの低下を防ぐ^{3-5,12,18-21)}, (3)金属-皮膜間に濃縮する^{6,7)}, (4)活性表面に濃縮する⁸⁻¹⁰⁾, (5)不動態皮膜中に緻密な保護性の酸化物-窒化物を形成する⁴⁾および(6)NO₃⁻として溶解しインヒビターとして作用する^{11,12,15,21)}, などの考え方がある。ピット内またはすき間部の液性面に着目した研究のみでも様々な結果が報告され、遅滞によりまとめられている¹³⁾。それによればNO₃⁻やNH₄⁺が検出され

ているが、これらの結果は実験条件に強く依存することに注意する必要がある。そこで本研究ではSUS316L鋼をベースにNを最大0.556mass%まで添加した試料を用いて局部腐食挙動に及ぼすN量の影響を主として液性面から検討した。

2. 実験方法

供試材は、Table 1の化学組成を有する3種類のオーステナイト系ステンレス鋼である。A鋼はSUS316L, B鋼はSUS316LN, C鋼は1.01×10⁶Paの加圧溶解により作製された0.5 mass%(以下mass%は単に%と記す)のN含有量を有する鋼で、これらの試料は(株)日本ステンレス(現在:住友金属工業(株))にて作製された。素材は厚さ50mmの铸鋼から厚さ4.5mmの板材に熱間圧延された。提供された板から試験片を採取しアルゴンガス雰囲気(AおよびB)あるいは窒素ガス

Table 1. Chemical compositions of steels (mass%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N
A	0.014	0.61	0.95	0.002	0.0006	12.25	16.98	2.35	0.015
B	0.016	0.63	1.01	0.002	0.0007	12.59	16.92	2.37	0.198
C	0.014	0.58	1.05	0.004	0.0009	12.90	16.64	2.35	0.556

平成9年12月10日受付 平成10年4月2日受理 (Received on Dec. 10, 1997; Accepted on Apr. 2, 1998)

* ニダック(株)技術部 (Engineering Dept., Nidak Corporation)

* 2 茨城大学大学院生 (現:動力炉・核燃料開発事業団) (Graduate Student, Ibaraki University, now Power Reactor and Nuclear Fuel Development Co.)

* 3 茨城大学工学部 (Faculty of Engineering, Ibaraki University, 4-12-1 Nakanarusawa-cho Hitachi 316-8511)

雰囲気(C)中で1343K(A), 1423K(B),あるいは1523K(C)で2.6ks保持の溶体化処理を施した後水冷した。これらの試料はX線回折および透過型電子顕微鏡を用いた組織観察とその電子線回折の結果、窒化物やフェライト相は検出されずオーステナイト単相組織であった。A, BおよびC鋼のASTM平均結晶粒径はそれぞれ13, 27および110 μ mであった。

耐全面腐食性に対する窒素の影響を調べる目的で, 303(± 1)Kの1.0% HClと5.0% H₂SO₄の各Ar脱気溶液を用いアノード分極測定を行った。試験片は熱処理後、表面を約1mm研削し湿式研磨紙で#1200まで研磨した後、アセトンで脱脂した。その後、アクリル製のホルダーにセットし、10 \times 10mmの試験面を測定直前に湿式研磨紙#600で最終研磨し、直ちに電解セルにセットした。基準電極には飽和カロメル電極を使用したが、以下では電位をすべて標準水素電極電位に換算して示す。-0.457Vで0.6ksのカソード処理を行った後、自然電位で0.6ks放置してから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電位掃引速度0.33mV/sの動電位法でアノード分極を行った。

さらに、耐局部腐食性を評価する目的で303Kおよび323Kの3.5% NaClの各Ar脱気溶液を用いた分極測定を行った。試験片作製方法および処理方法は上述と同様であるが、被覆部境界でのすき間腐食を防止するために323Kの30.0% HNO₃中に7.2ks浸漬して不動態化処理を行った点が異なる。試験条件は、カソード処理を行わないことを除いて上述のアノード分極測定と同様である。測定後、すべての試験片に対して光学顕微鏡観察を行い、すき間腐食が生じていないことを確認した。孔食電位の決定は、アノード分極曲線において電流密度10 μ A/cm²(V'_{C10})と100 μ A/cm²(V'_{C100})に対応する、それぞれもっとも貴な電位とした。また、塩酸酸性6.0%塩化第2鉄溶液(塩酸0.05規定)を用いて臨界孔食温度測定を行った。試験片は上述の孔食電位測定と同様の方法で作製し、Jargeliusら⁵⁾が行った温度掃引方法、すなわち液温275Kでの自然電位から0.33mV/sで1.04Vまで掃引し、各温度に1.2ks保持し、2Kステップで昇温した。100 μ A/cm²以上の電流が流れた液温を臨界孔食温度と決定した。

次に、小野山ら¹⁶⁾が考案したマクロセル電解を行った。この方法は実際のすき間腐食における内部溶液の変化、例えばpHの低下の挙動やCl⁻の濃縮を良くシミュレートする¹⁷⁾と言われており、分析に必要な量の溶液が得られる特長がある。電解セルは、ガラスフィルター#4で導電性を保ちつつ隔てられた、すき間内部に相当する容量9.5 \times 10⁻²Lのアノード室とすき間外部に相当する容量2.5Lのカソード室からなる。アノード室にはArガスを、カソード室にはO₂ガスをそれぞれ常時1.7 \times 10⁻³L/s, 3.3 \times 10⁻³L/sの流量で通気し、酸素濃淡電池を形成させた。アノードは試験面9cm²の試験片、カソードは4cm²の白金黒電極とした。自然浸漬状態のままでは電流がほとんど流れなかったので定電流電解

とした。電流の大きさは電解電気量に応じて0.12~100mAの範囲で設定した。小野山らの報告によると、この範囲での変化がpHの低下やCl⁻の濃縮挙動に及ぼす影響は少ないとされている。電解液は、NaCl(特級試薬)とイオン交換水で作製したCl⁻濃度200ppm(0.0056mol/L), 1000ppm(0.028mol/L), 10000ppm(0.28mol/L)の溶液、試験温度は303Kとした。試験片は湿式研磨紙で#800まで研磨し、アセトンで脱脂後、重量測定を行った。試験直前に湿式研磨紙の#800で最終研磨を行い、スポット溶接でPt線を溶接し、溶接部でのすき間腐食を防ぐためにその部分を絶縁性塗料で被覆した。これらの処理後、直ちに実験装置にセットして実験を行った。実験終了後、アノード室とカソード室の溶液は、それらの混合を防ぐために、直ちにそれぞれ別々の容器に移した。試験片は直ちに溶液から引き上げ、イオン交換水で洗浄し乾燥させた。そして試験後の重量測定を行った。アノード室溶液についてpHを測定し、Cl⁻濃度を硝酸第2水銀滴定法で滴定し測定した。また、一部の溶液については、イオンクロマトグラフィー(IC)分析装置によりCl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻およびNH₄⁺の各濃度を測定し、高周波誘導結合プラズマ発光分析(ICP)装置を用いて、Fe, Cr, Ni, およびMoの各溶出量を分析した。

3. 実験結果および考察

3.1 アノード分極挙動

303Kの5.0% H₂SO₄溶液のアノード分極曲線を比較したところ、3つの鋼の分極曲線はほぼ重なり、N添加の影響はみられなかった。一方、303Kの1.0% HCl溶液のアノード分極曲線はFig. 1に示すように自然電位から活性ピークを経て不動態域に至るまでは5.0% H₂SO₄溶液中での分極測定結果と同様、3鋼種間にほとんど違いは見られないものの、0.4V以上ではN添加量の多い鋼ほど電流密度が低く、また、電位上昇にともなう増加傾向も抑制されている。HCl環境におけるN添加の効果は不動態の高電位域において現れることがわかる。

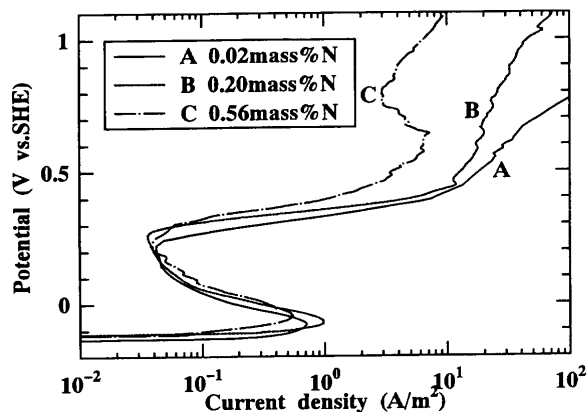


Fig. 1. Anodic polarization curves of steels A, B and C in the 1.0mass% HCl solution at 303K.

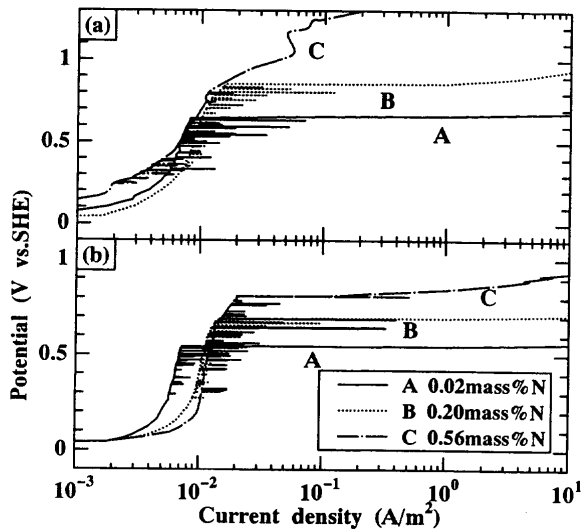


Fig. 2. Anodic polarization curves of steels A, B and C in the 3.5mass% NaCl solution; (a) at 303K. (b) at 323K.

3・2 孔食電位および臨界孔食温度 (CPT)

303Kおよび323Kの3.5%NaClにおける各鋼の代表的なアノード分極曲線をFig. 2に示す。303K(a)においてA鋼とB鋼はそれぞれ0.65Vおよび0.86Vで孔食の発生に伴う急激な電流の立ち上がりを示し、一方C鋼は孔食を起こさず過不動態溶解に至っている。また、323K(b)ではC鋼も孔食を起こしているが、N添加量の増加とともに孔食電位は明らかに貴側へ移行する。いずれの試験温度、鋼種においても0.24Vから0.29V付近で再不動態化性ピットの発生と再不動態化の繰り返しに起因する電流の微小振動が認められた。以上のことより、Nの添加は塩化物環境下におけるピットの発生そのものを抑制する効果は示さないが、ピット発生後、その再不動態化を助け成長性ピットへの移行を抑制する効果があると予想される。また、孔食電位 (V'_{c100}) はN含有量の増加に伴いほぼ線形的に上昇する傾向がある。たとえば323Kでは、

$$V'_{c100} (V) = 0.83N (\%) + 0.49 \dots\dots\dots (1)$$

の実験式で表される。

6.0%FeCl₃における臨界孔食温度測定結果をFig. 3に示す。本実験結果(図中の●印)以外のデータ(○印)は同じ測定装置および測定方法で求めた別の研究における種々なオーステナイト鋼の結果²²⁾である。この図よりN添加による限界孔食温度(Critical Pitting Temperature: CPT)の上昇が確認できる。それぞれの限界孔食温度はPitting Index (PI)²³⁾に対して次式で整理された。

$$CPT (K) = 3.3PI (\%) + 270 \dots\dots\dots (2)$$

ここで、PIは鋼中のCr, MoおよびN含有量(%)を用いて、

$$PI (\%) = Cr (\%) + 3 Mo (\%) + 26N (\%) \dots\dots\dots (3)$$

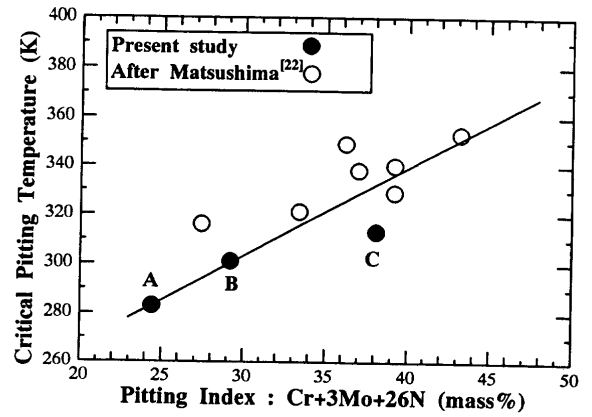


Fig. 3. Relationship between Pitting Index and Critical Pitting Temperature (C.P.T) which was determined by the sweep method in steels A, B, C and other steels²²⁾.

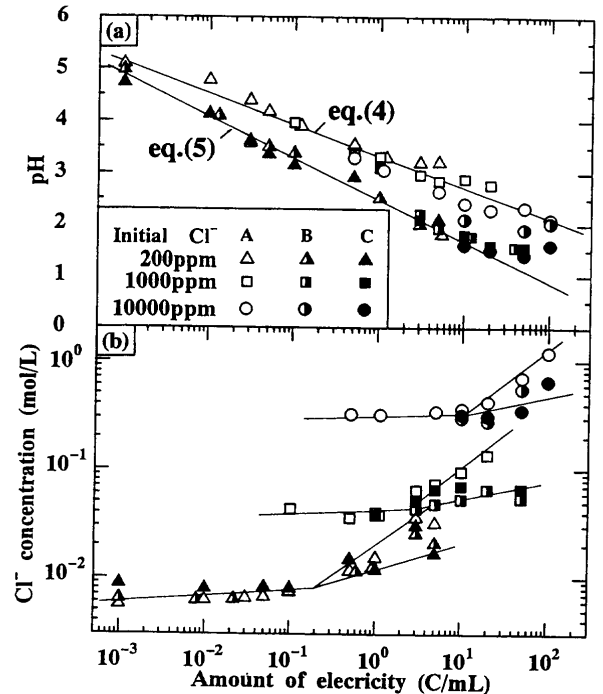


Fig. 4. Changes in pH (a) and Cl⁻ concentration (b) of the solution in the anolyte cell as function of amount of electricity.

とした。PIにおけるNの係数としては16や30などが良く用いられるが²³⁾、Fig. 3のオーステナイト鋼の結果は26とすることにより孔食電位との良い対応関係が得られた。

3・3 マクロセル電解法を用いたすき間腐食模擬実験結果

3・3・1 電解電気量, pH, およびCl⁻濃度の関係

電解電気量と電解後のアノード室溶液におけるpHの関係をFig. 4 (a)に示す。電解電気量が増加するにつれてすべての試料においてpHのほぼ直線的な低下が見られる。これは従来から言われているように金属イオンの加水分解によるものとみなされる。図で直線関係の良好な電解電気量(Q)の範囲、すなわちN無添加鋼(A鋼)はQが105C/mLまでの全データ(サンプル数(n)=24)、一方N添加鋼(B鋼, C鋼)では

10.5C/mLまでのデータ (n=23) に対して一次回帰式を求めると、A鋼に対して

$$\text{pH} = 3.32 - 0.61 \times \log[\text{Q}(\text{C/mL})] \quad \dots\dots\dots (4)$$

B, C鋼に対して

$$\text{pH} = 2.58 - 0.75 \times \log[\text{Q}(\text{C/mL})] \quad \dots\dots\dots (5)$$

が得られた。このことから、アノード室溶液のpHはA鋼よりもB鋼, C鋼において、より低下することがわかる。この原因は後述する。また電解に伴うpHの変化をより詳細に観察するとB鋼とC鋼はそれらからNが溶出してNH₄⁺を生成する条件(詳細は次節で示すがおよそ50C/mL以上)においてpHは上昇し、A鋼の値に近づく傾向にある。

一方、Cl⁻濃縮についてはFig. 4 (b)に示すように鋼のN含有量によらず、初期Cl⁻濃度200ppm, 1000ppmおよび10000ppm溶液のそれぞれに対して、各々およそ10⁻¹, 10⁰, および10¹C/mLの電気量のところに屈曲点がある。これらの電解電気量以前での濃縮はわずかであるが、それ以上では電解電気量に応じて比較的顕著なCl⁻濃度の増加が認められる。濃縮の程度はN添加鋼のほうが少ない。N添加鋼においてはNO₃⁻の生成によってpHが低下するとともに電気的中性の維

持作用によりCl⁻の泳動が抑制されると推察できる。

3.3.2 アノード室溶液の分析結果

初期Cl⁻濃度1000ppmと10000ppmの溶液における電解後のアノード室溶液中におけるNO₃⁻およびNH₄⁺濃度の分析結果をTable 2に示す。初期Cl⁻濃度1000ppmにおいて、A鋼のアノード室溶液では電解電気量10.5C/mL以上でNH₄⁺が検出された。B鋼, C鋼ではすべての電解電気量においてNO₃⁻が検出され、NH₄⁺は検出されない。一方、初期Cl⁻濃度10000ppmにおいてA鋼では電解電気量21.1C/mL以上でNH₄⁺のみが検出された。C鋼ではすべての電解電気量でNO₃⁻が検出され、105.3C/mLにおいてはNH₄⁺も同時に検出された。B鋼では10.5C/mLおよび21.1C/mLの電解電気量においてはNO₃⁻が検出され、21.1C/mL以上の電解電気量においてはNH₄⁺が検出されるようになった。

次に、初期Cl⁻濃度10000ppmの溶液における52.6C/mLの電解後のアノード室溶液のICPによる溶出イオン分析結果をTable 3に示す。なお、表中にはICによるNO₃⁻あるいはNH₄⁺としての分析結果から計算されるN量もあわせて示している。電解電気量が等しいにもかかわらずB鋼とC鋼の金属イオン溶出量はそれぞれA鋼の4/5と1/5になっており、金属イオンの溶出量には大きな差が認められる。たとえばNが鋼から溶

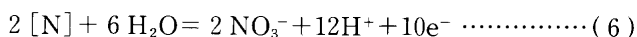
Table 2. Results of chemical analysis of solution in the anolyte by means of Ion Chromatography (IC).

Steel	Initial Cl ⁻ 1000ppm solution			Initial Cl ⁻ 10000ppm solution		
	Amount of electricity (C/mL)	Concentration (mg/L)		Amount of electricity (C/mL)	Concentration (mg/L)	
		NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺		NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺
A	3.15	—	—	10.5	—	—
	5.26	—	—	21.1	—	8.22
	10.5	—	3.52	52.6	—	9.90
	21.1	—	3.16	105.3	—	10.44
B	3.15	3.15	—	10.5	13.51	—
	5.26	5.99	—	21.1	11.07	10.44
	10.5	11.60	—	52.6	—	39.66
	21.1	32.99	—	105.3	—	25.60
C	3.15	1.78	—	10.5	2.66	—
	5.26	1.05	—	21.1	12.40	—
	10.5	6.24	—	52.6	23.90	—
	21.1	36.14	—	105.3	27.46	13.66

Table 3. Results of chemical analysis of solution in the anolyte at the amount of electricity of 52.6C/mL by means of Inductively Coupled Plasma (ICP) analysis.

Steel		Fe	Cr	Ni	Mo	N	Total
A	Metal ion (mg/L)	7550	2000	1440	280	7.7 (as NH ₄ ⁺)	11278
	Composition ratio (mass%)	67.0	17.7	12.8	2.5	0.068	100
B	Metal ion (mg/L)	5920	1500	1130	183	30.6 (as NH ₄ ⁺)	8733
	Composition ratio (mass%)	67.8	17.2	12.9	2.1	0.349	100
C	Metal ion (mg/L)	1430	380	278	52	5.39 (as NO ₃ ⁻)	2140
	Composition ratio (mass%)	66.8	17.8	13.0	2.4	0.251	100

出してNO₃⁻を生成する反応²³⁾,



$$E(V) = 1.246 + 5.9 \times 10^{-4} \log \frac{[NO_3^-]}{[pN_2]} - 7.09 \times 10^{-3} pH \quad (7)$$

などに電子(e)が消費されていると推察される。ここで、[NO₃⁻] : NO₃⁻モル濃度, [pN₂] : N₂分圧を表わす。また、後述するようにNO₃⁻が生成するような場合、電解中の電位は1.5Vを下回らないことから、酸素の発生に伴う電流も包含している可能性がある。ICPの分析結果では溶出した金属イオンの比率は各々の試料の組成比にほぼ等しく、特定元素の優先的な溶出は認められない。しかしN量はA鋼, B鋼のようにNH₄⁺として溶出する場合は鋼中含有量のそれぞれ4.5倍, 1.8倍と多く, NO₃⁻として溶出するC鋼では鋼中含有量の1/2と少ない。また、先のTable 2からわかるように同じ電解電気量ではおおむねNH₄⁺は初期Cl⁻濃度の高いほうが検出量(すなわち溶出比)が多く, 一方NO₃⁻は初期Cl⁻濃度の低いほうが検出量は多い。NO₃⁻生成は貴な電位におけるアノード反応であり, 一般に定電流電解の場合, 溶液の腐食性の弱い(換言すれば低Cl⁻濃度の)ほうが電解電位が高いため, 式(7)の平衡電位に近いということも考えられるが, C鋼の場合, 電解電位はいずれの濃度でも約1.65Vであり, 電位の変化だけでは説明できない。以上より, 溶出形態や溶液の濃度によってもNの溶出比率は異なり, Nは特異溶出することが明らかである。

3.3.3 電解時の電位変化

電解実験における電位変化とアノード室溶液中のNO₃⁻生成量を初期Cl⁻濃度10000ppmの場合を例にFig. 5に示す。ま

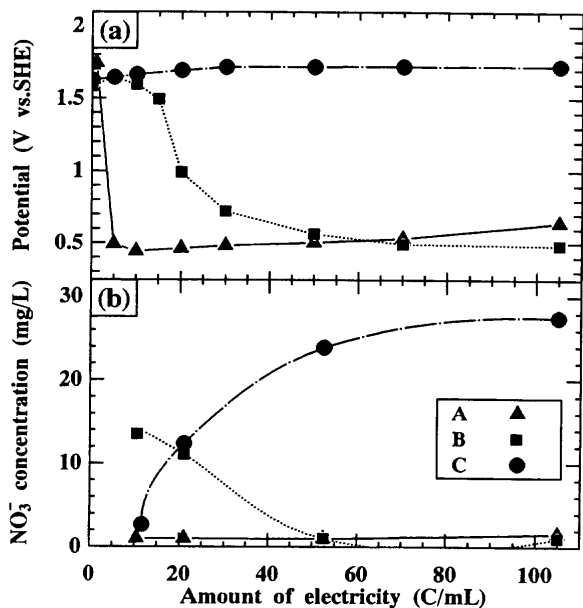
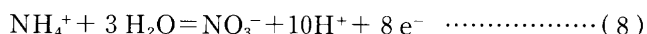


Fig. 5. Potential change (a) and NO₃⁻ concentration of the solution in the anolyte cell (b) as a function of amount of electricity. [initial Cl⁻ content : 10000ppm]

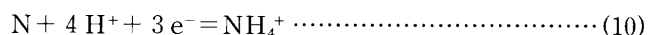
たFig. 6はN₂-H₂O系の電位-pH図²⁴⁾中に本マクロセル電解実験の範囲を示したものである。Fig. 5においてNを添加したC鋼の電位は電解開始直後から1.65V程度で終始安定しており, NO₃⁻生成量は電解の進行にともなって増加している。また, A鋼は電解開始直後に電位が急激に低下し, その後は0.45Vから0.65Vで安定する。A鋼ではNO₃⁻の生成は確認できない。一方, B鋼は当初C鋼と同様に高電位を示すが, 電解の進行とともに漸減し, 20C/mL付近からはA鋼とはほぼ同様の傾向を示す。このB鋼の結果では, 電解初期にNO₃⁻が生成しているが, 電位の急激な低下に伴い, NO₃⁻生成量は減少し50C/mL付近では確認されなくなる。反面, Table 2に示したように20C/mL以上ではNH₄⁺が検出される。つまり高電位では溶出したNはNO₃⁻を生成するが,



の反応により電位の低下とともにNO₃⁻からNH₄⁺に変化することがわかる。この反応の平衡電位は

$$E(V) = 0.883 + 7.39 \times 10^{-3} \log \frac{[NO_3^-]}{[NH_4^+]} - 7.39 \times 10^{-2} pH \dots (9)$$

であり²⁴⁾pHが7.0から1.5の範囲においてそれぞれ0.37Vならびに0.77V以下の電位でNH₄⁺が安定である。本実験においては式(7)で示される境界条件付近の上下を試験したことになり, アノード溶液から検出されたN化合物種は本考察と矛盾しない。一方, 低電位側でのNの溶解にともなうNH₄⁺生成の反応式は



またその電位は

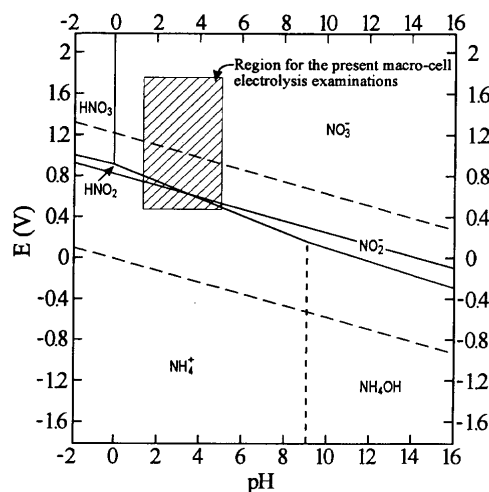


Fig. 6. Potential-pH equilibrium diagram for nitrogen-water system at 298K²⁴⁾ in which a hatched region associated with the present macro-cell electrolysis tests is inserted. Region for the present macro-cell electrolysis examinations.

$$E(V) = 0.275 + 9.8 \times 10^{-4} \log \frac{[\text{NH}_4^+]^2}{[\text{pN}_2]} - 7.88 \times 10^{-3} \text{pH} \dots (11)$$

であり²⁴⁾、一般的な孔食やすき間腐食の発生および成長の電位域に近いと考えられる。すなわち、鋼中のNは腐食電位が高い場合はNO₃⁻を生成し、孔食をおこすCl⁻の限界活量をあげる²⁵⁾。NO₃⁻が腐食抑制剤であることはよく知られている。著者の一部らはN無添加鋼の電解時に溶液中にNO₃⁻を添加した場合には腐食重量減がN添加鋼とほぼ等しくなることを別の実験によって確認した^{11,14)}。またNO₃⁻による局部腐食の抑制についてはNewmanとShahrabi⁹⁾も同様の結果を得ている。一方、多くの場合がそうであるように腐食電位が低い場合、あるいは局部腐食の発生によって電位が活性域に低下する場合は遅沢ら³⁾が提唱しているようにNH₄⁺の生成によるプロトン消費反応によって再不動態化を促進すると考えられる。さらに、中間的な電位ではNO₃⁻からNH₄⁺への還元が起り、その際にもpHの上昇効果がある。東らはNH₄⁺の安定域に相当する電解電位においてはN添加鋼のアノード室溶液中pHが無添加鋼よりも高くなることを報告している¹⁹⁾。しかしながら、本実験ではN添加鋼におけるアノード室溶液中のpHが無添加鋼よりも高くなることはなかった。

4. 結言

本研究で得られた結論を以下に示す。

(1) 全面腐食性に関して、NはCl⁻を含む溶液において過不動態溶解の電流密度を減少させる効果のあることをアノード分極測定で確認した。これはNO₃⁻が持つ、腐食抑制効果によるものと考えられる。一方、Cl⁻を含まない希硫酸溶液においてNは分極特性にほとんど影響を及ぼさない。

(2) N添加量の増加は孔食電位および限界孔食温度を上昇させる。

(3) 鋼中のNはNH₄⁺とNO₃⁻の平衡電位(およそ0.4V~0.8V)以上の電位ではNO₃⁻として溶出し、電位の低下によってはNH₄⁺に還元される。アノード室溶液のpHは鋼より溶出したNがNO₃⁻を生成する条件ではN無添加鋼より低下する。また、腐食電位の低下によってそのNO₃⁻がNH₄⁺へ還元されるとpHは上昇するが無添加鋼よりも高くなることはなかった。

(4) アノード室溶液を分析した結果、金属イオンの比率は合金組成比に等しいが、Nのみは合金組成比と一致しな

かった。NH₄⁺が生成した場合は合金組成比の数倍、NO₃⁻が生成した場合は1/2程度であり、生成する化合物種によって異なった。またその溶出比は溶液の初期Cl⁻濃度にも依存した。

最後に本研究で使用した試料を製造していただいた(株)日本ステンレス(現:住友金属工業(株))の関係各位、ならびに溶液分析で御援助いただいた茨城大学工学部物質工学科の長坂實上先生と佐藤義典氏、ならびに実験の一部に協力された同学科学生小山光文君に感謝する。また、耐食性におよぼすNの影響に関していろいろとお教えいただいた(社)腐食防食協会「高窒素ステンレス鋼の耐食性と材料科学」分科会(室蘭工大三沢俊平教授主査)委員の方々に謝意を表す。

文 献

- 1) M.A.Streicher: J.Electrochem. Soc., **103** (1956), 375.
- 2) 峯浦 潔: 日本材料学会腐食防食部門委員会資料, **40** (1991), 54.
- 3) K.Osozawa, N.Okato, Y.Fukase and K.Yokota: Boshoku Gijutsu, **24** (1975), 1.
- 4) S.D.Chyou and H.C.Shin: Corrosion, **47** (1991), 31.
- 5) R.F.A. Jargelius and T.Wallin: Proc. of 10th Scandinavian Corrosion Congress, Corrosion Soci. of Finland; Helsinki, (1986), 31.
- 6) Y.C.Lu, R.Bandy, C.R.Clayton and R.C.Newman: J.Electrochem. Soc., **130** (1983), 1774.
- 7) R.Bandy and D.Van Rooyen: Corrosion, **41** (1985), 228.
- 8) R.C.Newman and T.Shahrabi: Corrosion. Sci., **27** (1987), 827.
- 9) R.C.Newman: Corros. Sci., **25** (1985), 331.
- 10) Y.C.Lu and M.B.Ives: Corros. Sci., **33** (1992), 317.
- 11) 飯住健爾, 川野謙一, 鈴木隆三, 友田 陽, 松島正博, 田中 勝, 半谷文雄: 第38回腐食防食討論会講演集, (1991), 71.
- 12) 小森唯志, 中田潮雄: 第39回腐食防食討論会予稿集, (1992), 353.
- 13) 遅沢浩一郎: 熱処理, **36** (1996), 206.
- 14) 松島正博, 飯住健爾, 川野謙一, 鈴木隆三, 友田 陽, 田中 勝, 半谷文雄, 茨城大学工学部研究集報, **42** (1994), 65.
- 15) 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.
- 16) 小野山征夫, 辻 正宣, 志谷健才: 防食技術, **28** (1979), 532.
- 17) 防食技術便覧, 腐食防食協会編, 日刊工業新聞社, 東京, (1986), 42.
- 18) W.T.Tsai, B.Reynders, M.Stratmann, and H.J.Grabke: Corrosion Sci., **34** (1993), 1647.
- 19) 東 茂樹, 幸 英昭, 山中和夫, 工藤越夫: 腐食防食'93, (1993), 33.
- 20) G.C.Palit, V.Kain and H.S.Gadyar: Corrosion, **49** (1993), 977.
- 21) T.Komori and M.Nakata: Proc. of 4th Int. Congr. on High Nitrogen Steels, ISIJ, Tokyo, (1995), 32.
- 22) 松島正博: 未発表研究, (1992).
- 23) ステンレス鋼便覧, ステンレス協会編, 日刊工業新聞社, 東京, (1995), 328.
- 24) M.Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, New York, (1966), 493.
- 25) 伊藤伍郎: 腐食科学と防食技術, コロナ社, 東京, (1991), 164.