

## ISIJ International, Vol. 31 (1991), No. 2

## 掲載記事概要

## Special Issue on Corrosion

## Reviews

## Evaluation of Corrosion Failure by Extreme Value Statistics (Review)

By T. SHIBATA

極値統計による腐食損傷評価分野における最近の進歩を概観した。極値統計の歴史的背景と理論の発展および腐食への適用について述べた。極値分布にはもとの分布から得られる三種類の漸近分布があるが、最大値に対する第一型、すなわちガンベル分布と最小値に対する第三型、すなわちワイブル分布が、主として腐食侵食深さの最大値、および腐食損傷の最小時間を評価するために用いられる。パラメータ推定は最小分散線型不偏推定子 (MVLUE) 法によって簡単に行うことができ、また本方法は最近さらに改良された。MVLUE 法を適用する場合のいくつかの問題点について、最近行われたデータ解析の経験を参照して論議した。

## Evaluation Technology of Corrosion Behavior for Automotive Steel Sheet (Review)

By Y. MIYOSHI

自動車用防錆鋼板の開発における耐食性評価技術の重要性は極めて高い。評価法としては市場調査、モニター車試験、塩害路走行試験、車体暴露試験、試片車体取付け試験、ボルボテスト、実験室試験があり、それぞれについてまず解説した。

実験室では CCT (複合サイクル試験) が行われ、これは実車腐食環境をシミュレートかつ促進するものである。CCT 条件は車体内環境、腐食機構、外的腐食要因から決定される。外的腐食要因としては各種塩類、温度、湿度、乾燥時間比率、乾湿繰返しが挙げられ、その他、水濡れ (浸漬)、紫外線、大気汚染物質の影響も大きい。

耐孔あき性はヘムモデルや合わせ試験片を用いた CCT で、耐外面腐食性は平板を用いた CCT、耐水密着試験、塗膜劣化試験で評価される。

腐食試験では、市場での挙動が知られている冷延鋼板や Zn めっき鋼板を比較材とする相対評価から、新しい防錆鋼板の市場での寿命が推定できる。

## Passive Film

## Surface Composition of Stainless Steel during Active Dissolution and Passivation

By I. OLEFJORD *et al.*

Anodic segregation of selected alloy constituents is found by ESCA analysis to occur as a result of active dissolution and during the passivation of stainless steel in deaerated acid. The resulting surface composition of the steel is radically different from the bulk and conditions seem to favour the formation of surface phases of intermetallic compounds. The resulting surface phases appear to control the kinetics of active dissolution and the composition of the passive film. In this respect we propose that in the more complex stainless steels passivation may be due to the formation of a duplex kinetic barrier consisting of an outer oxide based passive film and an inner intermetallic surface phase having a higher lattice binding energy than the bulk alloy. This paper will focus on the influence of anodically segregated Ni, Mo, and N in a range of austenitic stainless steels exposed to deaerated HCl solutions.

## The Passivation of Iron and Iron-Chromium Alloys in Acid and Neutral Solution

By U. KÖNIG *et al.*

The pH-dependence of the passivation of Fe, Fe10Cr and Fe20Cr was investigated in borate buffer solution

(pH 8.4) and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 0.3) under potentiostatic conditions. The influence of the pH is due to the pH-dependence of the potential of the oxide electrode and the formation of CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> which results in additional surface charge. The potential drop within the Helmholtz layer will be enlarged and a higher corrosion rate takes place.

In the passive range  $0.2 \text{ V} \leq U \leq 1.2 \text{ V}$  the layer properties are independent of pH. The rise of the potential drop at the phase boundary yields an increase of the passive corrosion current density.

In the range of transpassive dissolution of Cr ( $1.2 \text{ V} < U \leq 1.7 \text{ V}$ ) the layer dissolution increases with decreasing pH. The start of the oxide growth occurs earlier due to a thinning of the initial layer in acid media. The transpassive Cr-dissolution out of the stationary oxide film depends upon the transport through the Fe-oxide matrix. It increases with decreasing pH due to the higher corrosion of the Fe-oxide and the resulting greater amount of Cr-ions at the surface.

## Passivity of Fe-Ni Base Amorphous Alloys

By M. JANIK-CZACHOR

Anodic behavior of amorphous Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>B (20-X) PX alloys with X ranging from 0 up to 20, in buffered solutions, pH ranging from 4.0 up to 8.4, is reported. Electrochemical measurements give evidence, that P improves ability to passivate and stability of the passive state of these alloys; the effect not attributable to a specific Cr-P interaction in this case. Data concerning chemical state of passive film constituents, in particular of these containing phosphorus, are analyzed. A possible mechanism of P action is discussed.

## In Situ Analysis of Passive Films on High Purity Fe-Cr Alloys Using Ellipsometry and Potential-modulated Reflection Spectroscopy

By N. HARA *et al.*

陰イオン交換法と浮遊帯溶融法を併用して精製した高純度 Fe と アイオダイド法による高純度 Cr を用いて Ar プラズマ溶解した高純度 Fe-Cr 合金 (13-24 mass%) 上に、pH 6.0 の  $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$  Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶解中で生成した不働態皮膜の厚さと光学定数をエリプソメトリーを用いて解析すると共に、皮膜の化学組成を変調反射分光法を用いて分析した。同様の測定と解析を市販のフェライト系ステンレス鋼についても行った。その結果、いずれの合金においても、電位の上昇と共に膜厚は増加し、皮膜の Cr<sup>3+</sup> イオンのカチオン分率  $X_{\text{Cr}}$  は減少することが分かった。一定の電位における膜厚と光学定数は合金の Cr 含有量の増加と共に減少し、同時に  $X_{\text{Cr}}$  は増加することが分かった。また、膜厚と光学定数は合金の純度が高いほど小さくなり、 $X_{\text{Cr}}$  は純度の向上と共に増加することが明らかになった。高純度 Fe-Cr 合金の優れた耐食性は不働態皮膜の  $X_{\text{Cr}}$  の増加に起因していると考えられる。

Enhanced Adherence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coating Layer by Concurrent S Suppression and TiC Surface PrecipitationBy Y. IKEDA *et al.*

これまでの Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> コーティング層の剥離に関する研究から次の 2 点がわかった。

(1) 加熱したとき表面に TiC が析出してくる合金ではコーティング層が剥離しにくい。

(2) 真空中で加熱したとき S が表面偏析してくる合金ではコーティング層が剥離しやすい。

そこで本研究では、TiC を表面偏析させると同時に S の表面偏析を抑えてより良いコーティング層を得ることを試みた。用いた合金は Ti と C を含み、かつ S 偏析を抑える

ために REM または  $Y_2O_3$  を添加したものと、その比較材である。これらを AES 装置内で加熱し表面の組成変化を調べ、また新しく研磨した試片に  $Al_2O_3$  をコーティングして繰り返し酸化を行ったが、TiC が表面析出し、かつ S 偏析のない合金上の  $Al_2O_3$  層はもっとも健全であった。さらに XPS 装置内で  $Al_2O_3$  をごく僅か蒸着して XPS スペクトルをとり、それを加熱した後のスペクトルと比較したが、加熱により S が表面偏析する合金では O,  $1s$  と Al  $2p$  のピークが変化しており、S により  $Al_2O_3$ /合金間の結合が弱くなったことを強く示唆している。

#### Localized Corrosion and Passive Film

##### The Role of Passivating Film in Preventing Slurry Erosion-Corrosion of Austenitic Stainless Steel

By M. MATSUMURA *et al.*

Slurry erosion-corrosion tests were conducted on type 304 stainless steel in order to investigate whether the passivating film has any effect of decreasing the damage to the material. Two environments which contrasted with each other were chosen: a slurry consisting of silica sand particles and a 1% sulfuric acid solution where the passivating film is stable, and a slurry of the same particles and a 5% hydrochloric acid solution where it is not.

As a result, the material was damaged at higher erosion-corrosion rates in the environment where the film was stable than in that in which it was not. Thus, the ability of the film to decrease the damage appeared to be denied. Nevertheless, the anodic polarization curve of the material in the 1% sulfuric acid solution slurry revealed that the passivating film was mechanically broken by the impact of the particles but it was repaired rapidly enough to inhibit corrosion. Further it was found that in the 5% hydrochloric acid solution slurry, erosion as well as corrosion was inhibited by chloride ions adsorbed on the surface.

Consequently it was concluded that the passivating film has an ability to inhibit erosion-corrosion damage to a certain extent through inhibiting corrosion so long as it is chemically stable in the environment.

##### Two-layer Structure and Ion Selectivity of Iron Passive Film Affecting Pit Generation

By R. NISHIMURA *et al.*

pH 8.42 及び pH 11.50 のほう酸塩とりん酸塩溶液中で生成した鉄不働態皮膜の層構造並びに組成をカソード還元法、エリブソメトリ及び化学分析法を併用して調べた。鉄不働態皮膜の破壊挙動を 0.5 mol NaCl 溶液中、孔食電位より貴な一定電位で調べた。不働態皮膜の組成と破壊挙動は皮膜生成電位、アニオン種及び溶液 pH により変化するが、皮膜は常にバリア層（下地側）と沈殿層（溶液側）の二層構造になっている。不働態皮膜の組成と破壊挙動のアニオン及び pH 依存性は皮膜のイオン選択性によって統一的に説明される。それゆえ、皮膜中のイオン輸送が不働態皮膜の組成と破壊挙動を決定する上で重要な役割をすることが推測される。

#### Estimation Method of Corrosion Resistance

##### A Ceramic Sensor for Prediction of Hydrogen Attack

By S. ANDO *et al.*

電気化学的な方法により高温で鋼中を透過してきた水素をモニタリングするためのセラミックセンサーを開発した。センサーとして、最近開発されたプロトン導電性固体電解質 (5mol%  $Yb_2O_3$ -SrCeO<sub>3</sub>) を使用した。本センサーを白金ペーストで鋼と接合し、773 K, 0.101 MPa の水素ガス雰囲気下で炭素鋼中を透過する水素の拡散係数および水素量を

測定した。拡散係数については、さきに溶融塩を用い電気化学的方法により測定した値に近い値が得られた。しかし、水素量は Sievert の法則により求めた値に比べるとかなり小さかった。これはセラミックス/鋼の接合が水素検出能に大きな影響をおよぼしているためであると考えられる。接合性を改善するため、アモルファス銅ろうを用い接合した。鋼表面に白金めっきをし銅ろうを用いて接合すると、水素の検出能は著しく向上した。本センサーを実用化するまでには今後さらに長期間のテストとセラミックス/鋼の接合性の改良が必要であるが、本実験により本センサーが鋼の水素侵食を予知するためのセンサーとして有望であることがわかった。

##### A Corrosion Testing Method for Titanium in Nitric Acid Environments

By T. FURUYA *et al.*

硝酸蒸気が凝縮する部分に曝されたチタンの耐食性は、一般的に硝酸溶液中に曝された場合よりも劣る。この凝縮部での腐食速度を評価するために、従来、一定時間毎に溶液を更新する方法やパイプ状試験片を使用する方法が用いられていた。しかし、前者では長時間の試験が困難なこと、後者では評価する面がパイプ内面のため凝縮状況が確認できず、腐食面を均一にでき難いこと等の欠点があった。そこで、硝酸凝縮液が自動的に更新されて腐食生成物が蓄積しないようにすることにより、チタンの腐食生成物自身による影響を極力少なくできる腐食試験装置を考案し、その性能を検討した。

さらに、その装置を使用して試験した結果、硝酸凝縮部でのチタンの腐食速度は、0.37 mm/y であり、硝酸溶液中 (0.01 mm/y 以下) に比べて大きく、溶液中ではチタンの腐食生成物自身が抑制剤として作用することが分かった。比較材として SUS304L 鋼について検討した結果、逆に、溶液中の腐食速度が最大 (4.5 mm/y) であり、鋼自身の腐食生成物が腐食を加速することが分かった。

##### Prediction of Critical Environments for Active-Passive Transition of Corrosion Resistant Alloys in Sour Environment

By A. MIYASAKA *et al.*

二相ステンレス鋼および SUS316L 鋼を代表例としてサワー環境における高耐食合金 (CRA) の腐食挙動、特に不働態化挙動、を詳細に調べた。硫化水素は CRA の不働態化を著しく阻害するのに対して二酸化炭素は影響しない。浸漬試験結果に基づいて環境条件による腐食形態の変化を分類した上で、活性態-不働態遷移の限界条件を予測する新しい手法を提案した。限界条件は環境の pH と材料の脱不働態化 pH ( $pH_d$ ) との大小を比較することによって予測できる。すなわち、 $pH = pH_d$  となる点の軌跡が限界環境を与える。本手法による予測結果は 6 か月の長期浸漬試験結果と良く一致した。この手法は腐食機構に立脚しているため、予測の正確さ、拡張性、迅速性などの利点を有している。

#### Corrosion Behavior

##### The Electrochemistry of SRB Corrosion and Related Inorganic Phenomena

By R. C. NEWMAN *et al.*

Sulfate-reducing bacteria can cause or influence corrosion in both carbon (or low-alloy) steels and stainless steels. The electrochemical reactions and rate-controlling processes are quite different in these two cases, the common feature being the catalysis of anodic dissolution by adsorption of hydrogen sulfide. In this paper the inorganic background to SRB corrosion is reviewed, and recent experimental results are described. For carbon steel, it is shown that corrosion occurs at some  $100 \mu A/cm^2$  in uniformly anaerobic conditions with hydrogen evolution on a large surface area of iron sulfide as the cathodic reaction. Electrochemical impedance spectroscopy and related techniques are not always useful in monitoring or understanding this corro-

sion, even when the attack is uniform, owing to effects introduced by the very large capacitance of the porous FeS film. Chloride ions and precorrosion help to create uniform rather than pitting-type attack. For stainless steel, a special chromium-depleted alloy (Fe-15Cr-10Ni) has been used to study and enhance the pitting induced by SRB in  $\text{Cl}^-$ -containing media. Catalysis of pitting dissolution by  $\text{H}_2\text{S}$  requires a remote  $\text{O}_2$  cathode to be effective; reduction of sulfur species such as polysulfide ( $\text{HS}_x^-$ ) is only barely able to sustain pitting under the most ideal conditions. Chloride must be the predominant anion, otherwise pitting is inhibited. A micro-cell arrangement is demonstrated that enables the stability of SRB-induced corrosion in an anaerobic micro-environment to be studied under conditions of bulk aeration.

#### The Influence of Chlorination of Saline Environments of Localized Corrosion of Stainless Steels

By Y. C. LU *et al.*

The effects of chlorination on the localized corrosion of stainless steel in saline environments have been studied by probing the detailed electrochemical environments within growing pits formed on UNS S30100, using micro-electrodes to determine the local pH, chloride ion concentration and potential.

In chlorinated systems, the reduction of free chlorine is the major cathodic electrode process. The strong reduction tendency of the free chlorine species increases the free corrosion potential of a steel. A model of chlorination-enhanced localized corrosion of stainless steels is proposed, wherein the growth of pits and crevices is influenced by the reduction of chlorine oxidant stimulated by the low local pH associated with sites of localized attack.

#### Effects of $\alpha/\gamma$ Phase Ratio and N Addition on the Corrosion Resistance of Si-bearing Duplex Stainless Steel in Nitric Acid

By H. KAJIMURA *et al.*

二相ステンレス鋼は良好な機械的性質と耐食性を有し、種々の産業で使用されている。本論文では、 $\text{Cr}^{6+}$  を含んだ熱硝酸のような高酸化性硝酸中における 23-25 Cr 二相ステンレス鋼の耐食性に及ぼす Si, フェライト ( $\alpha$ ) とオーステナイト ( $\gamma$ ) の割合及び N 添加の影響について検討した。腐食試験は  $8\text{N HNO}_3 + 0.2\text{ g/l Cr}^{6+}$  中で TIG 溶接試験片を用いて行い、腐食速度及び粒界腐食深さから耐食性を評価するとともに、組織と腐食形態の関係について考察した。その結果以下のことが明らかとなった。

3% 以上の Si の添加は二相ステンレス鋼の耐食性を向上させる。N 無添加鋼では、 $\gamma$  量が 10% 以下では  $\alpha$  相が容易に鋭敏化するため、母材及び HAZ とともに耐食性が低下した。さらに、HAZ では  $\gamma$  量が 40% 以上では  $\sigma$  相の析出のため大きな腐食を呈した。N 添加鋼では、 $\gamma$  量が 50% 以下では窒化物や炭化物の生成が起こり耐食性が低下するが、 $\gamma$  量が 50% 以上の二相ステンレス鋼では析出物の生成は起こらず良好な耐食性を示した。

#### A Probabilistic Assessment for the Stress Corrosion Cracking Lifetime of Sensitized 304 Stainless Steel in Sodium Chloride Solutions

By G. NAKAYAMA *et al.*

鋭敏化ステンレス鋼/中性食塩水環境系の粒界応力腐食割れ寿命分布について、温度、応力、すきま、濃度の影響について、大繰返し数の定荷重試験を実施し、得られた寿命分布データを解析し、以下の結論を得た。

- (1) 寿命分布は指数分布モデルによって整理され、
- (2) 位置パラメータ、寿命下限界値;  $a$ , と尺度パラメータ、標準偏差;  $\theta$ , の比は、実験の範囲内で一定と考えられ、
- (3) それゆえ、従来高温高圧高純度水中におけるオーステナイト系ステンレス鋼の粒界応力腐食割れに関して確立された寿命予測モデルが、粒界応力腐食割れを起こす鋭敏化ステンレス鋼/低濃度中性塩化物環境系においても適用可能である。

#### New Corrosion Resisting Materials

##### High Corrosion Resistance of Amorphous Fe-Cr-P Alloys

By S. VIRTANEN *et al.*

Amorphous iron-base alloys typically contain large amounts of metalloids (B, P, C). The role of the metalloids is to facilitate the glass-formation but they very strongly influence the corrosion behaviour, too. Addition of phosphorus to iron-chromium alloys modifies the passivation mechanism and leads to self-passivation even in strongly acidic deaerated solutions. A highly stable chromium oxyhydroxide passive film with significant amounts of oxidized phosphorus incorporated is formed on the surface of the P-containing alloy. The amorphous alloy Fe-10Cr-13P-7C shows an extremely high resistance against localized attack in  $\text{Cl}^-$ -containing solutions. This is due to a low pit initiation rate and a high repassivation ability of the P-containing alloy.

##### Corrosion Resistant Bimetallic Pipe Manufactured by HIP and Hot Extrusion (HHE) Process

By A. MIYASAKA *et al.*

二重管の新製造プロセスとして HIP+熱間押出 (HHE) 法を提案した。目的は熱間変形抵抗に著しい差がある母材と合わせ材とから成る二重管の製造にある。もっとも重要なポイントは熱間押出などの熱間加工の前に、両者を熱間静水圧プレス (HIP) によって冶金的に接合しておくことにある。ラボ実験によって本プロセスの実現性を確認した後、耐サワー環境油井管用高耐食二重管を実際の油井管サイズで試作した。内管材 (合わせ材) は Ni 基高耐食合金であり、外管材 (母材) は耐硫化物応力割れ性の優れた高強度低合金鋼である。HHE 法で試作した二重管は内管及び外管とも比較的均一な肉厚を有しており、両材料の耐食性及び外管材の強度は油井管として必要な特性を満足していた。HHE 法は熱間加工性が著しく異なる 2 種の材料を金属的に接合するとともに優れた耐食性を有する複合材を製造する方法として有望である。

##### Low Manganese Corrosion Resistant Steels (Not)

By A. SZUMMER *et al.*

会員には「鉄と鋼」あるいは「ISIJ International」のいずれかを毎号無料で配布いたします。「鉄と鋼」と「ISIJ International」の両誌希望の会員には、特別料金 5 000 円の追加で両誌が配布されます。