

ステンレス鋼の隙間腐食に及ぼす グラファイトの影響

大澤茂樹*, 武田 誠*, 山田和夫**, 藤田 淳**

(平成2年8月31日受理)

The Influence of Graphite on the Crevice Corrosion of Stainless Steel

Shigeki OHSAWA*, Makoto TAKEDA*, Kazuo YAMADA**, Atushi FUJITA**

ABSTRACT—From studies crevice corrosion of stainless-steel graphite interface accelerated by the sulfuric ions included in the graphite and inhibition of this corrosion using passivator, we obtained the following conclusions

(1) Existing stages of graphite depend on the intercalated materials. For the sulfuric acid graphite intercalation compounds, 5 stages were reported using X-ray analysis. In this study we couldn't confirm the stages. In the graphite the strong preferred orientation of (002), (004), (006), (008) planes parallel to the graphite stainless-steel interface was observed.

(2) Corrosion potential of each graphite obtained from polarization curves was proportional to the corrosivity of each corresponding graphite qualitatively.

Ferroxyl test suggested that crevice corrosion occurred in a short period of time and increased.

Passivator prevents the corrosion from occurring. Sodium tetrapolyphosphoric acid is the special case. Though it works as inhibitor under oxygen soluted conditions, it's useless without oxygen solution. It concluded had passivator is not so effective without electric inhibition.

Low sulfuric acid density is preferable for it accelerates crevice corrosion.

Surface of graphite must be as plain as possible because under long time examination crevice corrosion was accelerated especially at the convex state of graphite.

Slight change of corrosion atmosphere can cause the passive state to the active state, which changes corrosivity. This tendency is observed especially when the solution is dilute sulfuric acid.

To obtain a good agreement between the ferroxyl test and practical corrosivity results, further long time experiments (about 100 days for an example) must be required.

*茨城大学工学部金属工学科 (日立市中成沢町)

Department of Metallurgy Engineering, Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi 316, Japan

**日立化成工業株式会社 (日立市鮎川町)

Sakuragawa Works, Hitachi Chemical Co. Ltd., Hitachi 316 Japan

1. 緒言

本研究では、ステンレス鋼とグラファイトを隣接させたときに生じる隙間腐食に硫酸根が及ぼす影響を考えた。また、この腐食を抑制するためグラファイトをパッシベーターで処理し、その効果について検討した。なお、パッシベーターとしては中性水溶液で鉄鋼の腐食抑制に使用されている亜硝酸ソーダ、テトラポリリン酸ソーダを利用した。

グラファイトに残留する硫酸根が隙間腐食に及ぼす影響、およびパッシベーターで処理したグラファイトのステンレス鋼に対する腐食抑制効果についてX線回折法でグラファイトの結晶構造を解析したのち、電気化学的測定法により調べた。

2. 実験方法

2-1 試料

試料は試験片 SUS430 とグラファイトを用いた。

2-1-1 グラファイト

グラファイトは日立化成㈱に委託したシート材を用いた。この製造過程を Fig. 2 に示す。シート材は 20×20 mm と 30×30 mm に切り出し、グラファイトとして実験に用いた。ここでは硫黄量の少ない順に、低イオン材、標準材、高硫黄材と呼ぶことにする。また、標準材を亜硝酸ソーダ、テトラポリリン酸で処理したものをそれぞれ亜硝酸材、リン酸材と呼ぶ。

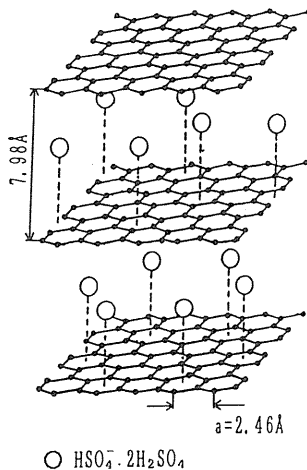


Fig. 1 Schematic illustration of the sulfuric acid graphite intercalation compounds.

2-1-2 試験片

市販の SUS430 を試験片に用いた。

試験片は絶縁被覆部との隙間腐食を防ぐために、 60°C の $30\% \text{HNO}_3$ 水溶液中で 1 時間の不働態化処理を行った後に、試験面を残し他面をポリエステル樹脂で被覆した。測定直前に試験面をエメリー紙で #1500 番まで湿式研磨し、アセトンで超音波洗浄し脱脂した。

2-1-3 SUS430/グラファイト隙間形状

試験片とグラファイトは試験用セル中の試験液に浸漬させ、アクリル板ではさみ組み立てた。これを試料として実験に使用した。Fig. 2 にその組み立て図を示す。なお、締め付け強さは $20 \text{kgf} \cdot \text{cm}$ 一定とした。

2-1-4 試験液

特級 NaCl とイオン交換水を用いて、 $3\% \text{NaCl}$ 水溶液を調整し、これを試験液とした。この試験液は $\text{pH} = 7$ で使用した。

2-2 X線回折分析

X線回折分析によって、グラファイトの構造を決定した。解析はディフラクト・メータ法で行った。

2-2-1 ディフラクトメータ

グラファイトを 19×17 mm に切りだし、ステンレス鋼と接する面を、X線回折装置ガイガーフレックス（理化学機製 RDA-1C）を用いて $\text{CuK}\alpha$ 線によって測定した。本実験は、次の条件で行った。

X線管電圧：30KV

管電圧：15mA

走査速度：5.0deg/sec により $5 \sim 160^\circ (2\theta)$

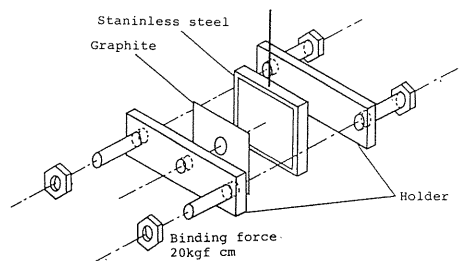


Fig. 2 SUS430 and graphite material assembly.

2-3 電気化学的測定

電気化学的測定として、分極測定、および、フェロキシル試験を行った。

2-3-1 電気化学的測定装置

試験用セルは恒温槽に浸漬し、25℃に保ち、溶存酸素雰囲気とした。対極に白金電極、参照電極には飽和カロメル電極 (SCE) を用いた。定電位設定にポテンシオスタット (北斗電工製 HA-501), 電位走査速度にはファンクションジェネレータ (北斗電工製 HB-104) を用いた。これらの測定装置を Fig.3 に示す。

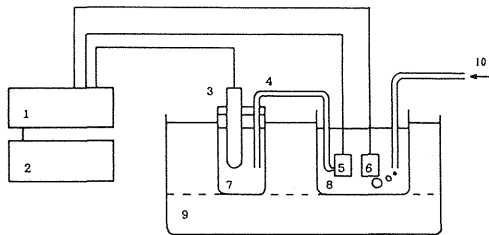
2-3-2 分極測定

使用したグラファイト中の硫黄濃度を Table 1 に示す。試料は試験液中に浸漬し、ポテンシオスタッドにより自然電位を読み取った後、アノード方向に 10mV/m の速度で掃引し、アノード分極曲線を求めた。また、カソード方向にも同様な操作を行い、カソード分極曲線を求めた。さらに、それぞれの分極曲線から腐食電位 (E_{COR}) を求めた。

2-3-3 フェロキシル試験

使用したグラファイト中の硫酸根及び硫黄濃度を Table 2 に示す。

試料を試験液中に浸漬させ、一定時間 (5分, 15分, 60分, 2時間, 5時間, 12時間, 48時間) その後、試験片を取り出し、フェロキシル試験溶液 (フェリシアン化カリウム 1g を 3% NaCl 溶液で 100ml にする。) に浸漬した適当な大きさのろ紙を試験片面に乗せ、そのまま所定時間保持した。再びろ紙の一端をつまんで引きはがし、水洗乾燥後、鉄と反応したことを示す青色斑点の程度を JISH 8502-1982 (めっきの耐蝕性試験) の標準図により、レイティングナンバー (R. N) を参考にして評価した。



1.Potentiostat 2.Function
3.Saturated calomel electrode(S.C.E) 4.Salt bridge
5.Specimen 6.Pt counter electrode 7.potassium solution
8.3% sodium chloride solution, pH=7, 25°C 9.Thermostat
10:Air

Fig.3 Schematic diagram of the electrolytic apparatus.

Table 1 Concentration of sulphur in graphite sheet materials used for polarization.

	S (wt ppm)
Standard material	813
High-sulphur material	2330
Low-sulphur material	166
Sodium tetrapolyphosphoric acid material	587
Sodium nitrite material	589

Table 2 Concentration of water-soluble ions of sulfuric acid and sulphur in graphite sheet materials used for ferroxyl test.

	S (wt ppm)	SO ₄ ²⁻ (mg/g)
High-sulphur material	1020	0.20
Standard material	673	0.14
Low-sulphur material	5	>0.05
Sodium nitrite material	626	0.62
Sodium tetrapolyphosphoric acid material:A	447	0.41
Polyphosphoric acid material	948	0.58
Sodium tetrapolyphosphoric acid material:B	809	0.17
Phosphoric acid material	447	0.05
Graphite:C	524	0.10
Graphite:D	247	0.05

3. 実験結果及び考察

3-1 X線回折分析

3-1-1 面間隔および面の決定

Fig. 4, 5および6にX線回折図を示す。Fig. 4は標準材の図, Fig. 5は高硫黄材, 低硫黄材の図, Fig. 6は亜硝酸材, リン酸材の図である。

まず, 測定で得られた 2θ を $n\lambda = 2d \sin \theta$ (Braggの式) に代入して, 面間隔を d 値 (\AA) として求めた。²⁾ さらに, 求めた d 値から図中のピークがいずれの面によるかを決定した。

(002), (004), (006) および (008) 面の d 値を計算による d 値とともに Table 4 に示す。また面については Fig. 4, 5 および 6 に記入した。

3-1-2 X線回折図による考察

Fig. 6, 7 および 8 を比較したとき, 5 つの図に大きな違いは認められない。また Table 3 から, 層間化合物を含むグラファイトの d 値が, 理想的なグラファイトの d 値に比べてわずかしか, その値が増加していな

いことがわかる。グラファイトが完全な層間化合物を形成していれば, (002) 面の間隔は Fig. 1 から明らかのように $d_{002} = 7.98 \text{\AA}$ となるはずである。³⁾

このことより, 層間化合物の存在する量が多ければ, グラファイトの面間隔を大きく変化させるが, 測定に用いたグラファイトは, 層間化合物の量が非常に微量であるため, 図中に面間隔の大きな変化, つまり 2θ の大きな変化が見られなかったと言える。

また, Fig. 4, 5 および 6 において (002), (004), (006) および (008) 面の回折ピークが他面に比べて強いことから, これらの面が優先的に配向していることがわかる。⁴⁾ つまり, 単位格子の C 軸はグラファイトとステンレス鋼の接合面に垂直に位置している。

さらに Fig. 6 より, グラファイトを亜硝酸ソーダおよびテトラポリリン酸で処理した場合においても, それらの図が標準材とはほぼ等しいことからグラファイトの構造自体には変化のないことがわかる。つまりパッケンターはグラファイト表面やりん片の境界のみに存在し, 層間までは侵入しない。また仮に侵入していたとしてもその量は微量である。

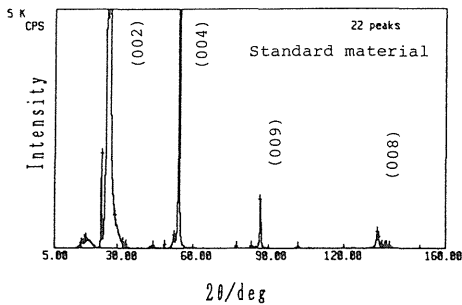


Fig. 4 X-ray diffraction pattern of the standard material.

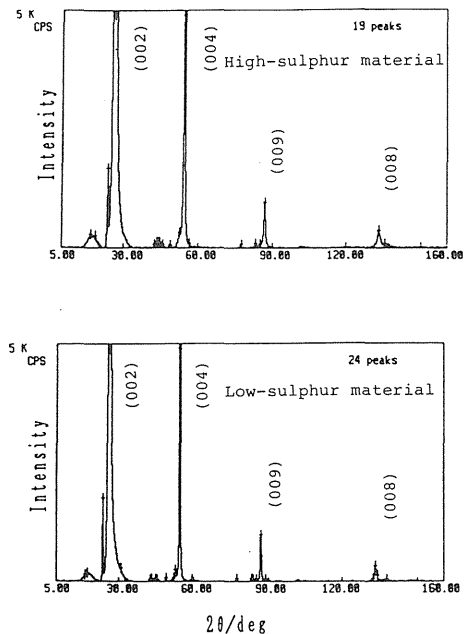


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of the high-sulphur.

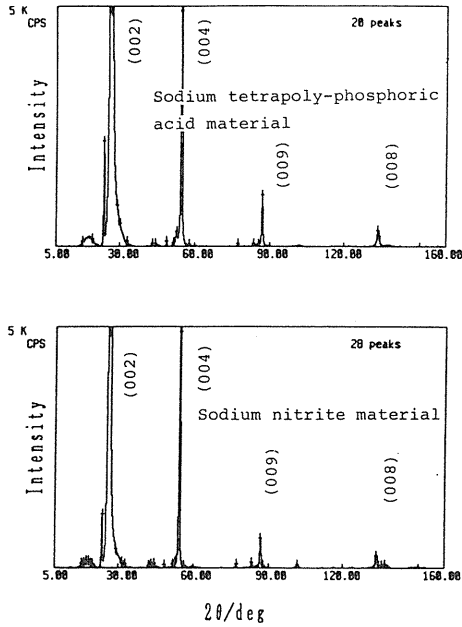


Fig.6 X-ray diffraction patterns of the sodium tetrapoly-phosphoric acid and sodium nitrite materials.

Table 3 D-value of (hkl) for graphite materials comparing with the ideal graphite.

Material \ hkl	002	004	006	008
Ideal graphite material	3.354	1.677	1.118	0.839
Standard material	3.383	1.684	1.121	0.839
High-sulphur material	3.376	1.683	1.121	0.840
Low-sulphur material	3.383	1.683	1.120	0.840
Sodium tetrapolyphosphoric acid material	3.366	1.680	1.119	0.839
Sodium nitrite material	3.394	1.686	1.121	0.840

3-1-3 グラファイト内の構造の決定

X線回折の結果をもとに、グラファイトの構造を模式的に示したのが、Fig.7である。りん片状グラファイトはC軸方向に非常によくそろっている。また、層間化合物が存在する付近では格子にわずかな歪みが生じている。しかし、層間化合物の量は非常に少なく、ほとんどの硫酸根はりん片に吸収して存在すると言える。さらにパッシブターはグラファイトの層間に入ることなく、グラファイト表面、あるいは表面付近のりん片の境界に存在していることも明らかになった。

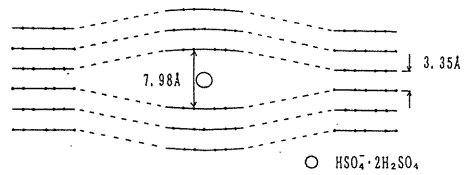


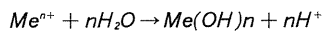
Fig.7 Schematic illustration of sulfuric acid residue graphite intercalation compounds.

3-2 分極測定

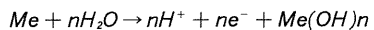
隙間腐食は、初期に不動態状態にある金属材料でも十分に起こりうる。この腐食は長時間にわたる腐食反応によって、隙間内の酸素が消費された結果、生じる。つまり、隙間外金属表面での酸素還元カソード反応と隙間内金属表面での金属溶解アノード反応とが組み合わせられ酸素濃度差電池が形成された結果である。この時隙間内で溶出した金属イオンが隙間外へ拡散できない場合には、隙間内溶液中に金属イオンが凝縮する。そして加水分解により水素イオンを生成し、pHが不動態を保持できない値にまで低下し、隙間内溶液の酸性化が起こる。これにより隙間内金属表面は不動態から活性態へ変わる。

隙間内アノード反応は次のようになる。⁵⁾

アノード反応



したがって



3-2-1 グラファイト中の硫酸根の濃度差による試験液中の分極曲線

グラファイト中の硫酸根の濃度差による40℃, 60℃の試験液中の分極曲線をFig.11, 12に示す。試験液は3%NaCl水溶液である。NaClはその濃度変化によらず、酸素による復極反応が腐食速度を律速する作用が

ある。つまり腐食速度はNaCl濃度の増加とともに増加し、3% (海水の濃度とほぼ等しい) で、最大となり、その後は減少する。溶液濃度が高くなり腐食速度が低下するのは、溶液中の酸素の溶解度がNaClの濃度とともに減少するためである。⁶⁾

試験中のアニオンである塩素イオンは、溶存酸素や水素イオンと競争的に金属表面に吸着し、表面に接触すると金属イオンの水和を助け、これが溶液中へ溶解するのを容易とする。これにより不動態が局部的に壊れ、活性化した小面積のアノードができる。ほかの金属表面は不動態表面からなる大きなカソードとなる。これにより金属のアノード溶解の交換電流が増え、大きな速度で金属イオンが溶解し続けることになる。

Fig.8より硫酸根の少ない低硫黄材において分極曲線は標準材と比較して電流密度は小へ、電位は貴の方へ移行している。また、硫酸根の多い高硫黄材では電流密度が大きい方向へ、電位は卑の方向へ移行している。つまり、グラファイトに残留している硫酸根の濃度が高いほど隙間腐食が促進されていることが確認できる。

3-2-2 パッシベーターの腐食抑制効果

Fig.9, 10に硫酸根濃度が等しいグラファイトをパッシベーターで処理した場合と未処理の場合の分極曲線を示す。

パッシベーター (不動態化剤) は金属表面で化学変化を起こし、表面に不動態皮膜を生成し、腐食速度を低い値まで低下させる作用がある。パッシベーターとして実験に用いたテトラポリリン酸ソーダはポリリン酸塩に属し、ガラス状の皮膜を形成し腐食抑制効果が大きく毒性がない。また、孔食を起こしにくいので、広く使用されている。一方、亜硝酸ソーダは強い酸化剤でpH=6以上に有効なものである。Fig.13, 14では標準材と比較して、テトラポリリン酸材、亜硝酸材が腐食抑制効果を示している。これは次の理論から説明できる。

不動態皮膜を金属酸化物というより、吸着酸素による相と考える。酸素は金属表面においてCl⁻イオンよりも大きな親和力を持っているが、電位が貴になるにつれて、より多くのCl⁻イオンが入り込んでくるとCl⁻は吸着したO²⁻と置換して金属と錯イオンを形成する。この塩素錯イオンは金属表面から離脱し、加水分解することにより酸素錯イオンと元のCl⁻イオンになり、Cl⁻は再び金属を腐食する。この時、亜硝酸イオンが存在すると、亜硝酸イオンはCl⁻よりも早く金属

表面に吸着することにより、Cl⁻が金属と吸着するのを防ぎ、孔食の発生を抑制する。また発生した孔食内部では金属酸化物の加水分解によりH⁺イオンの濃密化が生じるが、亜硝酸イオンが存在すると孔食内部に拡散、移動してきて濃縮を妨げる働きを考えると考えられる。

3-2-3 試験液の温度差による分極曲線

Fig.11に標準材の試験液を40℃, 60℃に設定したときの分極曲線を示す。温度の高い方が腐食が促進されていることが確認できる。Fig.8, 9より、パッシベーター処理材についても同様に40℃より60℃の方が隙間腐食が促進されている。つまり温度が高い程パッシベーターの試験液中への流出が多くなり、隙間腐食の抑制効果が減少する。それぞれの分極曲線から求めた腐食電位 (E_{cor}) をTable 4に示す。

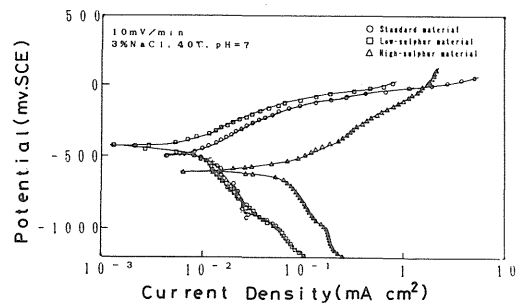


Fig.8 Polarization curves for forming crevice between SUS430 and standard, low-sulphur, or high-sulphur materials in test solution

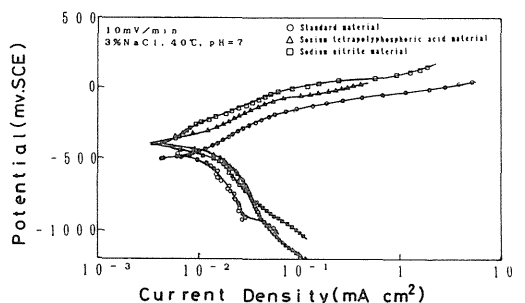


Fig.9 Polarization curves for forming crevice between SUS430 and standard, phosphoric acid, or sodium nitrite materials in test solution.

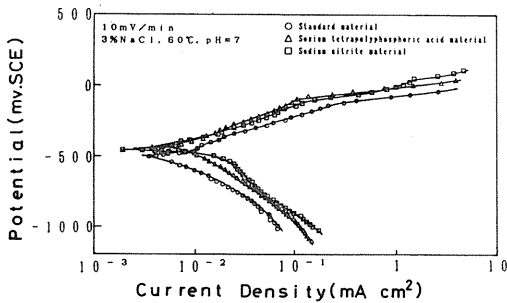


Fig.10 Polarization curves for forming crevice between SUS430 and standard, phosphoric acid, or sodium nitrite materials in test solution.

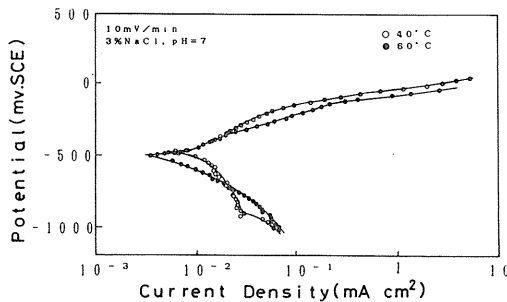


Fig.11 Polarization curves for forming crevice between SUS430 and standard material.

Table 4 Value of corrosion Potential (mV) : E_{cor}

	Temperature	
	40°C	60°C
Standard material	-438	-484
High-sulphur material	-578	-594
Low-sulphur material	-422	-438
Sodium tetrapolyphosphoric acid material	-328	-391
Sodium nitrite material	-297	-375

3-3 フェロキシル試験

フェロキシル試験はステンレス鋼表面の局部腐食によって発生した鉄イオンを適当な酸化剤(フェリシアン化カリウム)と塩素イオン(塩化ナトリウム)を含む中性の水溶液によって検出する方法である。つまり、フェリシアンイオンが2価の鉄イオンと次のように反応してターンブル青と呼ばれる深青色の沈澱を生じることを利用した。⁷⁾

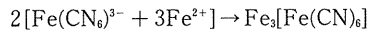


Fig.12は各種グラファイトを圧着させた試験片をpH=7, 3%NaCl溶液に自然浸漬させた後、フェロキシル試験を行った結果である。また、グラファイトに残留している硫酸根の影響を調べるためにろ紙を圧着させたものも同様にして処理した。

まず、パッシベーター処理をしていないグラファイトについてみると時間が経過するにつれて高硫黄材や標準材は青色斑点の数が減少していくが、低硫黄材は減少するのに時間がかかる。これは腐食の初期段階における硫酸根濃度が低いためにFeが溶解してしまい、それがフェリシアンイオンと反応してしまうからである。隙間内の硫酸根濃度がある程度高くなると、ステンレス表面に不動態皮膜が形成され、それぞれが同じような挙動を示すようになる。時間の経過にしたがって隙間内部の溶液中の溶存酸素濃度が低下し脱不動態化pHまでpHが下がると、不動態皮膜を維持できなくなり隙間腐食が再び活性化される。

これに対してパッシベーター処理をしてある亜硝酸材、アノードインヒビターのテトラポリリン酸材、ポリリン酸材、リン酸材などの腐食の様子を見てみると全体的に短時間では腐食の発生が抑えられている。

局部腐食がいったん起こると腐食速度が急激に増大するので、隙間腐食に対しては発生の防止が肝要である。⁸⁾

という観点からみるとパッシベーターの添加は有効であるといえる。しかし、リン酸塩の皮膜は薄く壊れやすい、また結晶水を含むので熱に弱い、などの欠点を持つので時間経過にしたがって抑制効果が減少する。

フェロキシル試験の結果より、長時間浸漬後の腐食抑制効果が最も高いのはテトラポリリン酸材Bである。テトラポリリン酸材Aの孔食が多いことから、パッシベーター処理を行うにしてもできる限り硫酸根濃度を低くしておいた方が効果的であると考えられる。このことは48時間浸漬実験において塩化第二鉄の沈澱がろ紙および低硫黄材だけ、見られなかったことから硫酸根濃度の低下は重要である。

	Time (min)				Time (hr)			
	5	15	60	120	5	12	48	120
High-sulphor material								
Standard material								
Low-sulphor material								
Sodium nitrite material								
Sodium tetrapoly-phosphoric acid material:A								
Sodium tetrapoly-phosphoric acid material:B								

Fig.12 Appearance of blue spots generated by the ferroxy test

参 考 文 献

- (1) 渡辺信淳；グラファイト層間化合物；近代編集 (1986)
- (2) 松村源太郎；X線回折要論；アグネ
- (3) W.Rüdorff, Advan., in Inorg. Chem. Radiochem. 1, 223 (1959).
- (4) 浅野和彦, 副田益光, 石川伸；金属表面技術協会第78回講演要旨集, p64 (1988)
- (5) 辻川茂男, 久松敬弘；防食効果, 29, 37 (1980)
- (6) 鈴木紹夫；防食効果, 28, 38 (1979)
- (7) 木谷滋；御所窪堅一；日本ステンレス技報, 21, 63 (1986)
- (8) 金属表面技術協会；金属表面技術便覧
- (9) 日本化学会編；化学便覧応用編, p1306