カーボンセメントの表面観察による腐食評価法[†]

今川 博之* 松野 健三* 山岡 五雄**

Evaluation of Corrosion Rate by Surface Observation of Carbon Cement

by

Hiroshi IMAGAWA*, Kenzo MATSUNO* and Itsuo YAMAOKA**

The immersion test of carbon cement containing furan or phenol resin was conducted for 20 hours in 40% H₂SO₄-2% HCl solutions with different amounts of HNO₃ at 120°C. The corrosion behavior was evaluated by the ratio of dark area to the total area of a replica film obtained from the corroded surface of carbon cement which was polished before immersion test. The replica was observed by using an image analyser.

It was found that carbon cement was attacked by the test solution when the content of HNO₃ was higher than 0.1%. Then the ratio of dark area of the replica became about 50% from the initial value 14% for phenol cement. It is concluded that the image analysis method of measuring the ratio of dark area of the replica is feasible to evaluate the corrosion rate of carbon cement in corrosive solutions.

Key words: Carbon cements, Corrosion, Evaluation, Surface observation, Image analyser

1 緒 言

化学装置材料としてのカーボンは優れた耐食性を有するため、塩酸や硫酸の取扱い装置などに多く使われ、その構造は成型したカーボンブロックをカーボンセメント（樹脂+カーボン粉の目地材）で接着し、必要な形状に切削加工した後、フェノール系樹脂などによる不浸透処理を施したものである¹⁾。使用環境である酸中に硝酸などの酸化性の酸が少量混入していると、カーボン材はまず接着部（カーボンセメント部）から侵され、その部分から漏れ事故に至る場合が多い²⁾。取り扱い液中の腐食性物質と思われる硝酸イオンを除去して、カーボン材の使用を可能にするためには、簡易で迅速なカーボンセメントの腐食試験法が要求される。金属の腐食評価で多く採用されている液中浸漬試験後の重量変化の測定は、多孔質のカーボンセメントの場合、試験液の浸入による重量増と表面からの侵食による重量減とが重畳され、正確な評価が困難と予想される。現実には浸漬後の曲げ強度の測定が行われているが、試験に長期間を要し、迅速性に欠けるなどの問題を抱えている。そこで、カーボン材が現地で侵された環境とそうでない環境を選び、カーボンセメント材の一面を磨いて、表面の変化を観察することでカーボン材の耐食性を迅速に評価できる方法を見出したので報告する。

2 実験方法

2・1 試験片

現地試験にはカーボン母材同志を長手方向に Table I のカーボンセメント（フェノール系とフラン系）で接着した Fig. 1 の角棒を用いた。一方実験室試験には Table I に示したカーボンと樹脂を混合したセメントを棒状に成型して加熱硬化した後、10×10×10 (mm) の試験片を切り出した。試験片は全面をエメリー紙で 400 番まで研磨し、試験後の表面観察のために試験片の一面をバフで鏡面にまで仕上げ、水洗浄後デシケータ中に保存して試験に供した。この試験片の重量は

Fig. 1. Center bonded carbon specimen exposed in plant.

Table I. Chemical composition of carbon cements used (wt %).

	Carbon powder	Cement
P	50	50 (Phenol resin)
F	50	50 (Furan resin)

[†] 原稿受理 平成3年12月4日 Received Dec. 4, 1991

* 正会員 東レ(株)保全技術部 〒455 名古屋港区大江町, Eng. Dept., Toray Ind., Minato-ku, Nagoya, 455

** 東レ(株)保全技術部 〒455 名古屋港区大江町, Eng. Dept., Toray Ind., Minato-ku, Nagoya, 455

フェノールセメントで約 1.4 g, フランセメントで約 1.7 g であった。

2・2 測定項目および測定方法

現地試験片の評価は支点間距離 80 mm で曲げ試験を行い、次の式で計算し 9.806 を乗じて MPa で表示した。

$$\text{曲げ強度 } \sigma = (3PL) / (2Wt^2) \text{ (kg/mm}^2\text{)}$$

P: 荷重 (kg)

L: 支点間距離 80 (mm)

W: 試験片の幅 10 (mm)

t: 試験片の厚み 20 (mm)

重量の測定は、試験前に水洗した試験片をデシケータ中で 3 日間乾燥させた後に行い、試験後は同じく水洗後熱風で乾燥させ、ただちに行った。

一方腐食した試験片の表面観察は水洗してデシケータ中で 1 日以上乾燥後、表面を直接 100 倍の金属顕微鏡で観察するか、もしくは厚み 0.034 mm のアセチルセルローズフィルムでレプリカを採り、100 倍の透過型顕微鏡で観察した。

濃淡解析は試験前に研磨していた面から採ったレプリカを、視野面積 $0.435 \text{ mm} \times 0.435 \text{ mm}$ の透過型顕微鏡の下で光源の明るさを一定にして観察し、直接画像解析装置 (株式会社ニレコの LUZEX III U) に入力して解析した。この装置は視野内を 512×512 画素に分けた濃度を 256 階調で測定でき、階調値 (濃度値) の最も多い画素数を 100% として濃淡ヒストグラムを求めることができる。またこの図から、黒い部分の面積比率を求める場合、試験前の濃淡ヒストグラムの測定で、最も多い画素数を示した階調値 (フランセメントの場合は 136, フェノールセメントの場合は 142) より小さい (黒い側の) 値を示した画素数を算出させ、全体の画素数で割って黒色部の面積率 (%) を求める。浸漬試験片についても、同様に濃淡ヒストグラムを求め、階調値がフランセメントの場合は 136, フェノールセメントの場合は 142 (浸漬前のピーク値) 以下を黒色面積と見なして、各試験片について視野を変えて各 5 回測定し、その平均値を求めた。

2・3 浸漬試験の方法

ガラス製のコンデンサー付き三角フラスコを用いて Table II に示す液中沸騰 (約 120°C) 下で連続試験を行い、10 時間に 1 回試験液の交換を行った。試験片は一定時間 (2~20 hr) 後に取出して観察に供した。

Table II. Chemical composition of test solutions used (wt %).

	H ₂ SO ₄	HCl	HNO ₃
A	40	2	1
B	40	2	0.1
C	40	2	0.01

3 実験結果

3・1 現地浸漬試験の結果

運転を開始して 1 年前後で蒸留塔の下部から漏れを発生した環境 (40% 硫酸-2% 塩酸-1% 硝酸-水系, 120°C) に 23 日間浸漬した後の、曲げ強度を Table III に示す。接着部のセメントは表面から侵され、曲げ強度は初期の値に対し、フェノールセメントで 42~54%, フランセメントで 12~25% の値にまで低下し、いずれもセメント接着部で破断しており、この環境の異常な腐食性も、セメント部の侵食が特に大きいことが確認できた。

その後侵食の原因となっている硝酸を 0.01% まで下げて、同様な浸漬試験を行った結果を同じく Table III の C に示す。この結果、フランセメントは半分近い強度の低下が見られるが、フェノールセメントは 80% 以上の強度保持率を示している。この条件でフェノールセメントを数年以上現地設備に使用しているが、腐食の問題は出ていない。

3・2 実験室浸漬試験の結果

3・2・1 重量変化 40% 硫酸-2% 塩酸-1% 硝酸-水系, 120°C の硝酸濃度のみを変えて、10 mm 角の試験片 (重量はフランセメント約 1.7 g, フェノール

Table III. Bending strength of bonded carbon block specimens exposed in plant containing 40% H₂SO₄-2% HCl-HNO₃ solution at 120 for 23 day (MPa).

Cement for bond	Blank (Not exposed)	A 1% HNO ₃	C 0.01% HNO ₃
Furan resin	About 40	9 10 (1.6)	17 19
Phenol resin	About 37	19 20 (0.3)	33 35

All specimens were broken at bonded interface.
() is maximum corrosion depth on bonded interface in mm.

Fig. 2. Weight loss vs. exposed time of furan carbon cement in 40% H₂SO₄-2% HCl solutions containing different amounts of HNO₃ at 120°C (Specimen weight is about 1.7 gr).

Fig. 3. Weight loss vs. exposed time of phenol carbon cement in 40% H_2SO_4 -2% HCl solutions containing different amounts of HNO_3 at 120°C (Specimen weight is about 1.4 gr).

ルセメント約 1.4 g) を浸漬して重量変化を測定した。フランセメントの結果を Fig. 2 に、フェノールセメントの結果を Fig. 3 にそれぞれ示す。フランセメントでは硝酸濃度の増大、および浸漬時間の増大に伴い、大きな重量減少が見られる。一方フェノールセメントでは重量の減少量は小さいが、同じような傾向が見られる。しかし硝酸の濃度 0.01% と 0.1% 間では差がほとんど見られない。

3・2・2 表面観察 試験片を直接金属顕微鏡で見

るよりも、アセチルセルローズフィルムでレプリカを採り、透過型顕微鏡で観察する方がコントラスト良くきれいな写真が撮れることが判明したので、後者による観察法を採用し、各薬液中で試験した時間的表面的変化を Fig. 4, 5 に示す。この結果から、硝酸の濃度が増大するほどカーボンセメントの表面荒れが激しく、フランセメントの場合表面が激しく荒れて、レプリカの密着が悪いため、一部に欠損部が生じ評価が困難なものも見られた。Fig. 4 と Fig. 5 の写真をもとに、表面の微量な変化から微量腐食の程度が短期間で正確に把握できそうである。すなわち硝酸濃度が 1% と高い条件下では数時間で表面の変化が現れ、硝酸濃度が 0.1% さらには 0.01% と低下するに伴い、フェノールセメントの表面変化は緩慢になっている。

3・2・3 顕微鏡写真の濃淡解析による評価 試験前のフランおよびフェノール系カーボンセメントをバフで磨いた表面のレプリカによる透過型顕微鏡写真を Fig. 6A に示す。カーボンセメントは黒い気泡の部分、灰色の樹脂部分、白いカーボンの部分に大別される。この画像解析から Fig. 6B のように横軸が濃度レベル（黒が 0、白が 255）で、縦軸が頻度（画面を 512×512 等分した濃度値）のヒストグラムが得られる。この図で 100% を示すピーク値の濃度はフランで 136、フェノールで 142 であり、この濃度値を示した画素数を 100 とした分布をあらわしている。同様に試験後のセメントについてもヒストグラムを求め、試験前にピーク値を示した濃度レベル、フランで 136、フェノール

Fig. 4. Replica photographs of the surface of phenol carbon cement after corrosion test in 40% H_2SO_4 -2% HCl -0.1 and 0.01% HNO_3 solutions at 120°C .

Fig. 5. Replica photographs of the surface of furan and phenol carbon cements after corrosion test in 40% H_2SO_4 -2% HCl -0.01% HNO_3 solution at 120°C.

Fig. 6. Replica photographs and light and shade histograms of the surface of furan and phenol carbon cements as polished. (white : carbon, dark : bubble, gray : furan or phenol resin).

ルで 142 以下を基準に黒色部とみてその面積率を算出した。

4 考 察

4・1 重量変化について

重量変化の測定でバラツキが大きい原因は Fig. 6A の写真から推察されるように、表面はもちろん内部にも多くの気泡が存在するため、10 mm 角の試験片を水洗後デシケータ中に保管していると、3 日後には 18 mg (1.3 wt%) の減量を示し以後はほぼ一定になる。一方浸漬試験の後、1 日室内に放置しておく、Fig. 7 のように、微量の腐食でも約 10 mg (約 0.7 wt%) の減量を示し、腐食損傷が大きい場合はさらに高い (約 15 mg で 1 wt%) 重量減少を示し、浸漬時間には

Fig. 7. Weight change of the phenol carbon cement by desiccating when it was exposed to room atmosphere for 24 hours after test.

はほぼ無関係である。したがって、重量変化から微量の腐食を評価することは液の浸透による重量増加で隠されているため、誤差が大きく誤った結果を導く恐れがある。

4・2 濃淡ヒストグラム

フランおよびフェノールセメントの侵食表面から採ったレプリカの画像解析結果を硝酸の濃度—浸漬時間の関係で整理すると、Fig. 8が得られる。この結果から、フェノールセメントの侵食進行に伴い、表面が荒れて光の反射が悪くなり、黒く濃い部分の面積が増大してくることがわかる。したがって、ブランクのピーク値濃度の左側の黒色面積率を基準に腐食後の黒色

Fig. 8. Light and shade histogram curves from replica of the surface of phenol carbon cement after corrosion test in 40% H_2SO_4 -2% HCl solutions containing different amounts of HNO_3 at 120°C.

Fig. 9. Relation between the ratio of dark area from replica of the surface and test time for phenol carbon cement exposed in 40% H_2SO_4 -2% HCl solutions containing different amounts of HNO_3 at 120°C.

Table IV. Evaluation of corrosion rate for carbon cements by the ratio of dark area of replica.

Cement	HNO_3 (%)		Exposed time (hr)				
			0	2	4	10	20
Furan	0.1	Dark area (%)	6.5	42	56	65	78
		Evaluation		B	C	C	C
	0.01	Dark area (%)	6.5	52	65	72	77
		Evaluation		C	C	C	C
Phenol	0.1	Dark area (%)	14.1	31	55	63	62
		Evaluation		B	C	C	C
	0.01	Dark area (%)	14.1	20	22	30	36
		Evaluation		A	A	A	B

Good: $A \leq 30$ Fair: $30 < B \leq 50$ Poor: $C > 50$

部の面積率を比較すれば、微量腐食の評価が可能と考えられる。

腐食による表面の荒れた黒い部分の面積率と腐食時間の関係を求めると、フェノールセメントの場合はFig. 9のようになる。この図から硝酸の濃度—時間による腐食の差異を黒色部の面積率から明確に区分できることが判明した。

これらの結果から、侵食の状況を正確に評価するには表面の状況を細かく観察することが重要である。Fig. 4, 5の表面レプリカの観察写真から大まかな評価が可能となるが、個人差をなくし、定量評価を行うにはFig. 8のような濃淡ヒストグラムを求めるのがよい。浸漬試験を20時間行い、濃淡のヒストグラムを求めると、Table IIIの現地実績の結果を参考にしてTable IVの判定基準が考えられる。すなわち試験前のピーク値を示した表面黒色度（階調度：フランで136、フェノールで142）を基準に左側を黒色と見なし、試験後に黒色部の面積率が30%以下はAで良好、30~50%はBで要注意、50%以上はCで使用不適と判定される。

5 結 言

カーボン製機器の耐久性を迅速に評価するため、実装置の腐食漏れはカーボンブロックの接着部に使用するセメント材の侵食に起因することに着目し、セメント材料を使って浸漬試験を行った。試験後の表面レプリカを採って観察すると共に、画像解析で濃淡を測定することにより、次のことが明らかとなった。

(1) 現地浸漬試験の結果、カーボン材はまず接着部のセメントが激しく侵食され、強度低下をもたらす。

(2) セメント材料を使った浸漬試験では、侵食量が少ない場合は重量変化のばらつきが大きく正確な評価は困難である。

(3) 侵食状況の観察には、研磨した面の試験後の表面レプリカを採って透過顕微鏡による観察が最適である。

(4) 表面レプリカの濃淡ヒストグラムを求め、試験

前に示したピーク値濃度を境に白い部分と黒い部分に分けると、侵食の初期には侵食量の増大と共に黒い部分の面積率が急増する。

(5) 20時間の浸漬試験後に採った表面レプリカの濃淡ヒストグラムから、黒い部分の面積が30%以下は良好、50%を超えると長期使用が不適と判定される。

なお、本研究を進めるに当たって、測定に多大の協力

を頂いた橋本友次君（1990年東レ(株)工場実習の長岡技術科学大学4回生）に感謝する。

参 考 文 献

- 1) 奥田 聡, “防食技術ハンドブック”, p. 290 (1991) 化学工業社
- 2) 石川敏功, 長沖 通, “新炭素工業”, p. 331 (1980) 近代編集

書 評

“金属物性基礎講座第18巻”

特殊実験技術

日本金属学会（編）

(1991年, アグネ技術センター発行, A 5 判, 548ページ, 8240円)

最近, これまでの概念を打ち破った酸化物高温超伝導体, 準結晶, フラーレン C_{60} など, やつぎばやに発見され材料研究が極めて面白い。これらの新物質や既存の材料の基本的物性を理解し, 理論の構築やさらに機能性に優れた材料を創り出すためには, これまでにない特殊な分析手法, 極限環境を利用した創製法が必須である。

本書はこのような志をいなく研究者・技術者にとってうってつけであり, 一読にあたいする。これまで, 実験装置, テクニックの特殊性のために躊躇せざるを得なかったような, ハイテクノロジーを駆使した特殊な実験技術について, その基礎概念, 装置, 解析手法およびその応用分野を一般の研究者, 技術者が容易に理解できるように解説されている。最先端技術を知るための入門書であるばかりでなく, これからこのような実験手法に果敢にチャレンジしようとしている人々にとって格好のガイドブックである。本書の内容は, /電界イオン顕微鏡/高速イオン後方散乱/シンクロトロン共鳴/ミュオン・スピン回転法/メスパワー効果/陽電子消滅/スプラッターリング/超高真空/の8章から構成されている。いずれも最新の技術として興味深いものであるが, いささかアトランダムにピックアップされ過ぎている観もあり, 先端的な実験技術として欠くことのできない走査型トンネル顕微鏡 (STM) が抜けているのは残念である。しかし, 各章とも実験技術の発想, 開発に携わってきた第一人者の著作によるだけに単なる解説に留まらず, 自ら創意工夫を重ねてきた装置の紹介や実験成功の秘訣, つまり実験者が必ずや直面するであろう問題点, その対処法なども懇切に述べられている。著者らの汗を感ずる一書である。

(三重大学工学部 妹尾 允史)