機關車用汽罐の電氣化學的分極による防蝕法

會 員 染 谷 均 一

(Journ. Ind. Eng. Chem., 20 (1928), 866 所載、L. O. Gunderson 氏の
論文の概要を摘録したものであります。)

機關車汽罐の火室 (fire box) 及び殻 (Shell) の普通の生命は軟水又は無腐蝕性水地方に於ては可なり長い。一方煙道の方は順次に部分的の銲接を行つたり、短かい汽罐に取りつけるために切つたりして10年位、又は火氣に近い方の下部から薄くなつて不用に歸するまで用ひることが出来る。之等の條件のもとに於ては汽罐全體の修理をなすのは政府より延長の許可を得たる場合を除き、安全を期するため普通4年毎になすことになつて居る。この全體の修理といふのは煙道を外してつけかへ二、三のボルトを取りかへ、其の他の小部分の修繕をなすので單に數百弗の費用を要するに過ぎない。

所が腐蝕性水地方に於ては火室は僅かに數年間保つに過ぎず。このため機關車の大きさに應じて 2000—3000 弗の損失を招いて居る。この時期に於て機關車は腐蝕性水地方に於ては穿孔 (pitting) 及び穿溝 (grooving) のために2組の煙道を破壊せられ、このために 1200—3200 弗を要し腐蝕のために廢物となつたボルト及び煙突をはがすに數百弗の損失を招くことになる。

最近に著者は Pacific 型の客車用機關車が僅かに四ヶ年間の使用の結果、その腹に穴があいたり、溝が出来たりして之を新しくする必要があつた際は之に要する費用を充分に調査して見た所が工賃と材料費とは2150弗でこの中には汽罐を剥がし枠から取り外すための費用を含む。實際の腐蝕せられた材料の費用は 100弗よりは少ないのである。之等の數字よりして實際の損失はその材料の費用の何倍かを要することを示して居り、實際合衆國の鐵道に於ては腐蝕のために破壊せられる材料の修繕のために1ヶ年1200—1500萬弗を費することが概算せられて居る。

機關車汽罐に於ける腐蝕の場合に於て正當なる判斷をなすことは蓋し容易なことではない、殊に一區間に於て多數の種類の給水を用ひる機關に於て然りである。このこと及び其の變化性が機關車汽罐の腐蝕の問題を固定汽罐に比して甚だしく複雑したる問題とするのである。同じ水の地方に於てもある汽罐に於ては前方の端で給水が多少の酸素含量を以て射出せられる部分に孔や溝が出来、火室の方は侵されないものもあるし又他の汽罐に於ては全く同様に使用せられたものでも、火室の端の方が烈しく腐蝕せられるものもある、これは射出せられる水の循環

の速度及びその温度によるが如く見える。普通以下に低い温度に於て射出せられる水は酸素を比較的長い間保持し、ために酸素を循環によつて後方に運び來らしめ、火室及び後方の部分の腐蝕に貢献する。

第 1 圖 (7)

著者の關係した鐵道に於ては汽罐に過剰のアルカリ性 ($P_H=10.5$) を與へた水を給水として用ひた場合には一年に充たずして甚だしき腐蝕を受けて煙道を破壊するに至つた。この迅速なる腐蝕は汽罐中に於ける氣壓及び

温度に於ては水素イオンの濃度が増大するか又はこの給水及びその他の多くの種類の水は苛性アルカリ性汽罐水中で著しい薄膜 (film) 破壊作用を有するものとして説明せられる。

汽罐中で熱によつて生ずる電流：機關車汽罐に於て熱によつて生ずる電流が穿孔及び穿溝に影響を及ぼすことの可能性は近時の文獻に於ては殆んど全く看過せられて居るが、實際機關車汽罐の場合にこの電解的電流の破壊的作用を無視することが出来るであらうか？ Burgess⁽¹⁾ 氏の初めての研究は充分顧る價值がある。氏は汽罐を熱すればその金屬は加熱せられない部分に對して電氣的に正となり、その電位差は大體に於て温度の増加と共に増大することを甚だ満足に證明した。17吋の實驗用汽罐に於ては85磅蒸氣壓の場合に加熱せられた内部管と温度のより低い外殻との間に3.9ミリボルトの電位差を認め、汽罐水電解質を通じて19.2ミリアムペアの電流の流るゝことを認め、氏は又この電流は數時間にして認め得る程の穿孔を示すことを觀察した。是等の値は實際 200磅程の蒸氣の壓力を有する實際の機關車汽罐に於ては眞に驚くべき大なるものとなるべきである。

著者は實際の汽罐管によつて實驗を行ふたが、これは高壓のためと又火室に於て甚だしく熱せられた燃焼瓦斯が煙突の裏板から出て居る突起は總べて焼き盡してしまふために、この實驗はまだ完成するに至らない。然し乍ら後に記載する如き電氣化學的組合せの1吋徑の鍊鐵の管

(1) Burgess, Trans. Am. Electrochem. Soc., 13 (1908), 17.

(18呎長)を用ひ、この管を汽罐の上に近く汽罐水に浸し絶縁して汽罐との金屬的接觸を完全に防止して置き、汽罐に冷水を満たしてミリボルト—ミリアンペア—with その管と汽罐殻との電位差を測定して見るとその値は2.0ミリボルトであつて汽罐殻の方が電氣的正である、これは明かにこの保護系に於て陽極として作用して居る際にこの管が酸化第二鐵で掩はれた爲めである。汽罐を火で熱して行くとこの電位差は逆となり管は電氣的正となり、温度と壓力が増加するに随つてその電位差は比例的に増加して終に1.5ボルトに達し、汽罐水電解質の瞬間電流として3アムペアを得、回路を切つたり繋いだりしたとき著しい電弧の成生を見た。管と汽罐の殻とを連續的に短絡して見ると上の値は迅速に減少して25ミリボルト又はそれ以下となつた。著者はこの減少を汽罐殻の上に沈着した水素瓦斯が分極のために急激に減少し、二面の電位差が平衡に近くなつた爲めであると考え。數分間回路を切つて置くと再び動電力を生じてもとの値に近づき、又機關を運轉すれば低い値が著しく且つ急激に増加する。

Pacific 型客車用機關車につき127哩の區間に於ける讀みを取つて見ると平均は750ミリボルトで管から汽罐殻に2—2.5アムペアの電流が流れて居る。之等の値はこの旅行中保持せられ、電路を交互に切つたり繋いだりして見ると常に電弧の成生を見た。

Bloomington. LII. 地方の腐蝕性強い汽罐への供給水を用ひた場合には30分以上に亘つて管から汽罐殻へ600ミリボルトの可なり一定の電流が流れることが記録せられた。又この機關車が靜置せられて全く蒸氣を用ひなかつた場合にはこの値は迅速に減少して分極が進むことを示した。headlight の發電機を運轉しても之等の値には全く變化がなかつた。

斯くの如く汽罐水の數吋の所を通つて比較的高いアムペアの電流が流れることはボルトに比して全く異常な割合であると思はれる。著者は之に對して

第 2 圖 (8)

機關車汽罐に於て發生したる熱電流を決定する方法。

管はこの電流に對して最も抵抗の少ない道をつくるものであるから、この電流のあるものは下の温度のより高い煙道の所から來たものであるとの意見を有して居る。

煙道 (387°F) と汽罐殻 (250°F 概算) との間に 140°F の温度の差がある場合に今記した如き大いさの動電力と電流の大いさが生ずるとすれば、1000°—1500°F 程の温度の熱瓦斯を運ぶ所の煙道を絶縁したときは如何なることが起るべきかといふことは想像するに難くない。汽罐の熱と冷部分に於て斯くの如き大なる電位差によつて表はされる動電力が熱部分に致命的の障害を與へないといふ唯一の理由は煙道の兩端に於ける金屬と金屬との接觸によつてこの電流を煙道から煙道の板、次に温度の低い汽罐殻、次に下部の火室の部分、次に裏の煙道の板を通つて煙道の裏の端に至る回路によつて逃すからである。

隨つて何人も之等の熱によつて起されたる電流が靜的及び動的の重大なる因子であることは

第 3 圖 (a)

穿孔、穿溝及び一般の腐蝕、電氣化學的分極法を採用したるものに於ては全くこの破壊を防ぐことが出來た。

否定が出來ないであらう。客車用機關車に於て記録せられたる 2 ampère の電流につき、Faraday の法則によつて管の鐵を溶解する量を計算して見ると正に50瓦の鐵が24時間内に腐蝕し去られることになり、この腐蝕は決して均一でなく穿孔的に起るものであるから管をつき破る大いさは之に比例して迅速な譯である。

腐蝕防止に對する從來の電解的方法：機關車用汽罐の穿孔及穿溝作用を防止せんとする方法の最も初めの方法は給水を過剰の苛性アルカリで處理して高いアルカリ性となす事、開闕式(open-type)

加熱器によつて給水を一部分空氣除去をすること及び電氣化學的方法である。

汽罐に於ける腐蝕を防がんとする種々の企てのうち電氣化學的方法が最も古いものである。1823年に Sir Humphry Davy は船の銅着せに鐵と亞鉛とを用ひた、然し乍ら清淨なる銅板上に他金屬が附着し底が甚だしく損傷せられたからしてこの企ては放棄せられた。1833年には氏は汽罐及び凝結器に對する腐蝕防止法として彼の有名なる亞鉛の「保護物」(protector)を用ひた。その後この電氣化學的防蝕法は種々實驗せられ又その結果も相互に矛盾して居り、汽罐又は凝縮器に亞鉛板を貼りつけることをあるものは推奨し、あるものは批難して居る。亞鉛の

場合に経験せられる困難は接觸が悪く又亜鉛が迅かに破壊せられることであつた。又電流を外より加へることも Sir Humphry Dary には考へついたが當時起電機が知られて居らなかつたので必要なる電流を高價なる一次電池の設備になすことは具合のよいことでないと思はれた。

1889年に Dolby は汽罐の水に入つてゐる絶縁せる電極を用ひ、magneto を用ひて起した交流を使用する一の電解系を記載し、水素と酸素とを交互に電解せしめれば之等兩元素をして水の薄層をつくるやうに結合せしめ、鱗狀薄片の成生を防ぐことが出来ることを主張した。數年後 Wurtz は同じく電解法によつて鑛山用設備、汽罐等の防腐をなすことを提議した。氏の方法に於ては直流ダイナモよりして電流を電解質よりその中に挿入せる陽極に通じ、腐蝕液中に於て保護すべき材料を陰極としたのである。

この時以來多くの電解的方法是特許となり、汽罐殻から陽極を絶縁する事は企てられたが一般に知れてをり且つ實際米國に於て試験せられたのは1908年より1912年迄の Elliot Cumberland の方法である。

汽罐に於ける鱗狀脫落を防止する電解的方法の尙は一の型のものは最近歐洲及び米國に於て得られた多くの特許で、實際上2,3の線と接觸點とで汽罐の底部及び冷部を汽罐を熱部に熱電對を置いて之より得る甚だ小なる電流(僅かに2-3ミリボルト)を用ひて、又は之なしに連結する方法である。この種類の一方法としては小なる電流と行に繋いだ振動器又は斷續器がある。然し之等の方法の理論は甚だ明瞭でない。

亜鉛板の使用についても可否の議論あるが如く、この電解的方法に於ても實際うまく行かぬについて賛否相半ばする状態である。初期の實行者は Scale の防止と腐蝕の防止と兩方共にしようとしたのやうであるが、Scale の防止については凝結器に限られて居り、腐蝕問題の最も複雑なる汽罐の方法に於てはこの方法がうまく行かぬことは誠に著しい。この原因は特に破壊的穿孔の場合には絶縁が利かなくなる

第 4 圖 (10)

機關車用汽罐 No. 49. の内部著者の電氣化學的方法を設備して甚だ腐蝕性なる水の地方に於て、21ヶ月間使用したるもの、陽極のよい状態に注目せよ。

ものとされた。然し乍ら尙ほ立入つて考へて見るに回路に於て汽罐の金屬を陰極にしたときに穿孔が止むべき特別の理由がないことは一次電池として亜鉛板が作用して居るときに、局部的電解作用が止まないと同じことであつて、この後者のことは電池業者が夙にその問題の重大なることを認め、この問題を解くために板を鍍汞したのである。アマルガムが亜鉛板に對して酸の腐蝕を防ぐ作用があるのは水銀上に於ける水放電の電壓が亜鉛の電壓より大である⁽²⁾ ためにこのボルタ偶が分極せられるによるのである。

分極を起すためにする砒素の作用：同様にして局部的作用又は電流の陰極として作用して居る所の汽罐の表面の穿溝を防ぐがためには一次電池に於て板を鍍汞した如く、局部的ボルタ偶

第 5 圖 (11)

の作用を無効にすることが必

要になつて来る。この局部的作用の分極を起すために著者は汽罐の加熱表面部に電力系列に於て鐵より下のもので高い大なる放電電壓即ち大なる過電壓を有する金屬を鍍金することを考へた。砒素は

この目的に對して上の特長を有するので理想的物質である。

著者の實驗室に於て⁽³⁾、又實際の工科的應用に於ける經驗上から回路中に於て全體として陰極として作用して居つても、必ずしもその局部的電流を止めることが出來ぬといふことが證明せられて居る。この實驗は單に銅の一片と鐵の一片とを偶となし、之を稀酸又は腐蝕水の中に一部分浸し、鐵が迅かに侵されることを見、次にこの鐵—銅偶を乾電池の陰極に繋ぎ陰極となし、炭素又は他の不溶解の物質を陰極として見ると腐蝕は甚だ少しだけ減少した割合で相變らず進行することを見れば繰返すことが出来る。この腐蝕水に砒酸曹達の結晶數片を投入すれば分極のため總ての腐蝕及び局部電解作用は直ちに休止する。電流を切り空氣又は酸素瓦斯を簾中に吹き込めば酸素が砒素を鍍金した銅の表面の水素と化學的に結合して水を生成し因つて上の分極を破壊し、從つて鐵は再び腐蝕せられて来る。同様にして電解的腐蝕は給水中に於ける溶解せる酸素のために砒素が鍍金されてあるにも拘らず進むであらる。尙ほ瓦斯を通じ續け

(2) Watts, Trans. Am. Electrochem. Soc., 32, 279 (1917). (3) Gunderson, Ry. Rev., 79, No. 10, 335 (1926).

ても前の如く電流を通ずれば鐵の腐蝕は全く止められる。斯の如く完全に防がれるのは發生機の水素の過剰が絶えず鍍金せられ、金屬表面上の酸素が水素分極膜を損傷しないうちに滅殺せられるからである。これは酸素又は他の酸化剤を含む酸又は他の腐蝕水の腐蝕を防ぐ電氣化學的方法の理論的説明である。

硫酸中に砒素が存在すればその分極作用によつて酸の浸入作用を破壊することはよく知られて居る。溶解せる酸素又は他の酸化剤は水素被膜を除いてこの防護作用を破壊する。著者は工業用汽罐に於て砒素のみを用ひて腐蝕を防ぐことが出来るといふ唯一の文獻を見たるのみである⁽⁴⁾。この場合には煙道瓦斯を冷却塔中に於て亞硫酸瓦斯を吸収するために起る酸腐蝕が可溶性砒素塩を入れれば止まるといふので、この防腐作用は汽罐で出来た水の中の酸素が亞硫酸を硫酸にするためになくなることによるものと思はれる。

汽罐水に砒素のみを加へた場合には溶解せる酸素が水素の防護分極膜を連續的に破壊して行くので何等腐蝕を防ぐことは出来ない。然し乍ら絶縁した陽極より汽罐の内表面を陰極として連續的に少量の電流を流し、發生機水素の過剰を絶えず鍍金するやうにすれば金屬の表面にまで擴散して来る所の總ての酸素と結合し、砒素の分極が完全に保たれ、斯くして上に述べた實驗室的實驗の場合と同様に水素の防護分極膜を損傷せられるのを防ぐことが出来る。

實際の機關車に對する應用：現在四つの鐵道に於て満足なる結果を以て實施して居る所の所謂電氣化學的分極による腐蝕防止法は次のやうなものである。

二つの完全に絶縁した電極を汽罐殻の中に、一つは汽罐の上部に、他は之と對角線的に反對の下部に挿入し之等の電極の傳導系は縦に實際上汽罐の全長を走る鐵の陽極に連結し、汽罐水に浸し、汽罐殻に絶縁したクランプを用ひて固く取りつけてある。絶縁線を用ひて headlight の turbogenerator よりの shunt に之等の電極を連結し、尙ほ機關室に適當なる調節器を備へ、各電極に2ボルトで2—3 ampere の電流を通じ、防護面の平方呎につき 0.002 ampere だけ流れるやうにする。發電機の負極は汽罐殻に附着せしめ、斯くして電流が陽極より汽罐水電解質を通じて汽罐の金屬に到り、之より發電機の負極に至るやうにする。汽罐水には初めの仕込みに2割度、次に各二週間毎に機關車の使用中1割度づゝ加へることにする。斯くして砒素の「二次陽極」を鍍金せしめることになる。このことはこの方法を有効にする一の重大なる因子であつて一の鐵道に於ては總ての機關に對して一の規格、設備として採用した。この設備を

(4) Cushman & Gardner, "Corrosion Prevention of Iron and Steel," p. 297.

した所の機關車用汽罐に於ては殆んど4ヶ年間總ての穿溝、穿孔、其の他の影響を免かれたがこれのないものは甚だしく損傷せられ、あるものは一ヶ年を経過せざるに既に廢物に歸した。

上述の方法は單に穿の元素間の電位差による局部作用又は穿孔を防ぐのみならず、又本論文の初めに述べた熱によつて生じたる電流をも防ぐことが出来る。この熱の差異による汽罐中に生ずる電流の影響を防ぐことが出来なければ如何なる方法も完全なるものと稱し難い。この電動力は水素を瓦斯として鍍金せしむるに足る程のこともあり、酸素のない場合アルカリ水中に於ても汽罐の金屬を侵蝕することがある。 (完)