船舶向きの腐食計測用プローベ*

D. Roller**, W. R. Scott**, H. S. Preiser*** & F. E. Cook****

緒 言

造船界は多年外板の腐食と戦ってきた。防食塗装、すぐれた材料、電気防食などの努力がずいぶん払われている。その効果は結果を見て判定するのが通例であるが、従来の方法では確かめることができない特定の場所の腐食で、しかもその量を数値的に確かめることが重要となる問題がなおいちとある。

船体外板の腐食に比べると内側の腐食は比較的等閑視されているが、Capp と Philibert¹⁾ は船体外板の腐食は定期検査で発見されるため、途中で船の運行に支障を生ずるような腐食はまずないが、重大な内側の腐食が見落されていたために船体や構造物に著しい障害を招いた例は少なくないと述べている。タンク、ビルジ、外板、ロンジ、フレームなどは往々にして激しい腐食を受ける。高湿度、乾湿の繰り返し、塩分の残存、妥当を欠く設計や加工、誤った材料の組合せ、粗野な取り扱い、気まぐれな保守などが非常に腐食しやすい環境をもたらすことがある。

船内で腐食障害の程度を判定する主な方法は肉眼検査である。超音波厚み計がときには役に立つこともある。時間の関係や近寄り難い場所の関係で検査は港内やドック内に限定されることが多い。しかし肉眼検査は定性的判断にすぎず、超音波測定も感度や識別力が不足する。発見し難い重大な腐食障害が見逃されることが往々ある。

重量変化を計測する方法は、その場所に計量した試験片を取り付け、時々取り外して錆を落として計量する必要がある。航海中には実行が面倒であり、試験期間中にどのような変化をしているか、変化の速度に変わりはないかなどを確かめることもできない。

このように船内で航海中も腐食を測定することはなかなかむずかしい。これが簡単に、しかも遠隔測定ができれば好都合であるが、電気抵抗法ならその可能性がある。ここに述べるプローベ（試験片）はこの方法を使って工夫したものである。

腐食測定に電気抵抗法を利用した文献²⁻⁷⁾ はいろいろ

とあり、船舶用に適する下記の長所を備えている。

- 1) 試験片の大きさや形を大抵の場所に適合するよう変えることができる。
- 2) 侵されぬ残存金属の量を直接測る方法であるから、読み取った値は塗装・錆・汚れ、または他の防食材料の影響を受けない（これらは金属に比べてはるかに電導度が低い）。
- 3) 試験片を取り付けたままで、電氣的に計測できる。
- 4) 金属の厚さを μin 単位で直接読み得る。

これらの長所は、船用としての若干の欠点を十分補って余りあるものである。重量変化法は平均値を示すだけで激しい孔食は正確には示さない。しかし電気抵抗法では試験片の形状さえ妥当ならば十分正確に示す。またあとから肉眼観察を加えることもできる。電気抵抗法でも対照する試験片の塗装がいたんだり、応力腐食のため誤差を生ずることはあるが、船舶用ではまず起こらない。

このような考え方に立って、米海軍ではいろいろの電気抵抗法による腐食試験用プローベを試作した。本論文はその設計、構造および予備実験の結果の主要を述べたものである。

プローベは船体用 2 形式、復水器管用 1 形式、円盤形 1 形式の 3 種である。特長などは検討の項に述べる。

船体用プローベ

これは船体用以外にも使える一般的な設計になっている。同一鉄板から切り取った腐食試験片と比較用試験片とをエポキシ樹脂で土台板（鉄板）に貼りつけ腐食試験片の腐食面以外はすべて補強プラスチックで包み、ちょうど金属板とプラスチックのサンドウィッチのようになったしつかりした構造のもので激

図 1 船体内部用試験片

* 訳者：花田政明（日本防蝕工業）

** Magna Products Research & Developments

*** Chemical Engineering Laboratories, Inc.

**** Bureau of Ships

（原文）Corrosion Measuring Probes for Marine Applications. *Corrosion*, Vol. 17, No. 10, 485 t~491 t (1961) Oct.

しい環境にも十分耐える。

塗装の優劣の実地試験にも役立てるためこの試験片はサンドブラストやケサギに耐えるだけの頑丈さが要求された。精度や信頼性などの性能は防食対策に影響を受けなかった。この試験片は付近船体部分の腐食を代表できる大きさでなければならなかった。長期の試験に腐食が激しいため途中で切れたりなくなったりしないことも必要であった。リード電線は成形直前に試験片につなぎ、海水が浸透しないよう固めた。

この一般構造で好きな大きさのものを造ることができる。一方向または二方向に数 ft の寸法のものも造り得る。最大寸法は成形装置の大きさから制限されるだけである。船体腐食計測用に短冊形と平円板形の二つの一般形を工夫した。図 1 の短冊形は油タンク、パラストタンク、ボイド（空室）などに向くもので、土台板の四隅に取り付けボルト穴がある。リード線には耐水圧端子を設け、これから導いた電線を船体や隔壁に設けたバックシン・グランドを通して大気中に取り出すことができる。

図 2 船体外板用試験片（錆込前の測定片を添えて）

図 2 の平円板形は船体外板用で船体外板防食用標準陽極と同一寸法の外径（13.5 in）と同じ寸法の装備板があり全厚約 1/2 in である。隅角はそいで水流の乱れを防いだ。取付ボルト穴は 6 個で、リード線は裏から直接船体を貫通することも、船体に添って平行に導くこともできる。

船体用プローベの試験とその評価

最初に鋼とエポキシを重ね合わせたものが、空気を含む海水中で使用に耐えるか否かを確かめるため、海水中に浅く浸したり、ポンプで汲み上げた海水をいろいろの角度で試験片に当てたりした。図 3 はこの作動状況を示すもので流速は約 5 ft/sec である。

静水浸漬 2 週間で試験片の全面に多少の錆が出た。時には縁の部分に喰い込みの出たものもあった。これは徹

図 3 海水噴流試験設備

底的な合成樹脂の研究を行なう以前であったため金属と絶縁材料の密着不十分によるものであった。

高流速の噴流試験は通例 7 日間実施した。多くの場合大部分の表面に黒く硬い酸化鉄の膜ができ、比較的わずかな部分が活発に腐食されて光沢のある金属面を示した。試験片の一般構造には通例なんらの支障はなかった。適当な接着剤を見つけた後は金属部の喰い込みは認められなくなった。

実際の海中腐食で当面する条件をまねた他の試験方法も試みた。最初の目的は実際の使用状況でも層状試験片がその物理的性質を害せずに維持できるかどうかを確かめるにあった。その一種としてタンク内の海水中で試験片を取り付けた円板を高速で回転させて、試験片が高速の海水に耐えるか否かを確かめたものがある。図 4 に示すようにタンクは試験片に比べると非常に大きなものである。円板には数種の形式の船体用に適当と思われる試験片を取り付けて、その周速は 50 kt、中央部の試験片を取り付けた部分の周速は約 25 kt になるようにした。

図 4 高速海水試験タンク

タンク内の海水の温度は実験中 60~110°F の変化があった。しかしこれは問題とは考えていなかった。もっと激しい環境での試験ではもっと高温の場合もある。高温では溶存酸素が減少するが、その影響は余りない。

おそらく渦流が激しいので過飽和の空気を常に含むことになるためであろう。

この高速試験は 30 日以上続けた。平均の金属腐食量は最初の厚さの約半分位に達し、しかも一様なものでなかった。電気的な測定は行なわなかったが、肉眼で調べた範囲ではプラスチックの層膜の劣化などはどこにもなかった。つまりプラスチックの材質や加工法に対しては実用実験で少しも心配がないことがわかった。

上記 30 日の試験では最終決定を見たものと同様の形状を有し、回転円板に用いたのと同じの材料と方法で構成されている 3 個の短冊形試験片を試験タンク内の海水に浸漬した。これらの試験片は腐食を電気抵抗によって測定するための結線はしてある。各試験片はタンク内で深さを変えて異なる溶存酸素量下の試験をまねした。試験片 No. 1 は底に垂直に置き、No. 3 は水面で半ば浸漬して置いた。前に述べた回転板は海水を激しく攪拌した。腐食は 3 試験片の各々につき試験期間中定期的に測定を行なった。図 5 はその測定記録である。気液界面のものが一番激しく腐食している。また選定した試験片の厚さ 0.02 in はこのような使用状況で十分 1 ヶ年の使用に耐えることを示している。

図 5 三つの軟鋼船体外板用試験片の海水中試験

上記試験片は市販の圧延軟鋼製である。すべて予備試験には薄い圧延材として入手し易い普通の鋼板材を使用した。船体用鋼板として特殊鋼板を使うべきかも知れないが、普通材料でも電気的腐食量測定方法の可能性判定には十分役立つものと考えたからである。

短冊形の船体用試験片一つを HY 80 鋼で造り、これによって特殊鋼でも加工法に問題はないことを確かめ、普通鋼と腐食程度に差異があるかを見た。厚さ約 0.02

in の板を 0.625 in の板から片面だけ研削後化学研磨して造り、反対面は元のままとした。短冊形の試験片をこれから切り出して元のままの面を露出させた。試験片は図 1 の形とし、たえず海水を新鮮に保って、普通軟鋼試験片との比較を試みた。試験方法は、海水を Long Beach (Cal.) の港から毎分 10 ガロンの速さで汲み、25 ガロン入りの蓋のないタンクに上から落としこれを 1/2 in 内径の管で放流させた。試験片はタンクの取入管近くに置き、その表面を海水が激しく乱流となって洗うようにした。

図 6 SAE 1010 と HY 80 鋼の海水中の腐食の比較

電気的に腐食量を示す曲線は図 6 のように、両者の差はほとんどないから軟鋼も高張力鋼も同じ材料から採取したもの程度に似ていると考えてよい。

復水器用ブローベ

熱交換器の復水器管の腐食もしばしば重大な問題となる。管に孔があくと管内の液が管外の液を汚すので絶対に許容できない。この被害程度を測る方法がないため必要以上に高価な材料を使うことになることが多い。

管端付近の腐食を減らす手段も今までもいろいろと研究された。電気防食法は一応成功している。しかし復水器を使用したままで、防食対策の効果を短い週期でたびたび測定する適当な方法がないことが研究の妨げとなっている。そのためにこの装置を工夫したのである。

要望されているブローベは最も腐食の激しい部分が示す復水器管の腐食度を測れるものである。ほとんどの場合まず腐食は管を管板に揚げた端部に起こる。この特殊な腐食が測定できて使用者にあらかじめ警告を与えてくれるような計器の開発が望まれるが、これを使えば、流速・温度・水質・電気防食などが各種の金属に及ぼす影響を簡単に直接求めることができる。

このような試験片は適当に変更して管の入口付近やラッパ状の部分や、タンクから管に流出する部分など流速

の変化により激しく腐食を生ずる個所の測定にも役立つ。また固形物やガス流が管の腐食に及ぼす影響の監視にも役立つ。流れに突然の攪乱が生ずる部分もしばしば激しい腐食の生じ易い場所となる。

復水器管用試験片の設計と構造

ねらいは、単独に製作して復水器管の入口に取り付けられるものを設計するにあった。結局できたのは図7の

図7 標準復水器管用試験片の外観

ものである。測定片は管の入口の拡げられた所に極力似せた形に造られた割れ目のはいった環である。これを適当な形を使ってエポキシ樹脂に鑄込むことにした。肩付きの金属さを同時に鑄込んで取付管用とした。この取付管の外径を復水器管の内径と同じに造り、管に約40mm位挿入する。取付管の材質は電池作用を避けるため復水器管と同じ材質とし、その末端は面をとって液流が取付管から復水器管へ自然に移るようにした。いままでのところ外径5/8", 肉厚#18の管に合わせたものだけを造っている。他の寸法のものも別の鑄造形を造れば同様に造ることができる。

取付管と復水器管の電気接続を確保するために、両管の表面は平滑でピッタリ合うものでなければならぬ。

市販の復水器管には若干の寸法誤差がある上に端部は

拡げてあるから、形が区々であって何か工夫をしないと揃わない。それで特殊のリーマー装置を工夫して管の内面を削ることとしたがその量はきわめてわずかである。この試験片構造は性能にも取付方法にも不具合な点は予想されず満足に使われている。測定片への電気接続には適当な外装を施したケーブルを水室中の水中を経て、耐圧ブッシングの外側の“さし込み”まで導く。このブッシングは通例、手入れ孔の平らな蓋に設ける。

温度や電圧の影響を補正する照合抵抗片は、温度計挿込部のような形をした別体とした。このためにプローベの主要部分（管に挿入する部分）は著しく小型で簡素化されたものとなった。電線の取り出しは測定片と同じものにして、これと並べて取り付ける。計器の読みはこの二つの“さし込み”に線をつないで読む。ケーブルを長くして熱交換器から離れた場所で計器を読むこともできる。

管用プローベの試験と評価

プローベを管の端に取り付けるので、他の管とは流れの様子が変わってくる。管の内径が減少しているため流量が減ることなどが予想されるが、試験の結果流れの様子には変化はなく、試験片中の流速の増加によりわずかに腐食が激しくなる程度であることがわかった。

定性的に装置の感度を確かめるため、実際によく見られる局部腐食に似せて硝酸を滴下させて局部腐食を造ってみた。その結果、この試験片と測定装置で十分にこのような局部腐食が測定できることがわかった。

図8 単管熱交換器を模した復水器管用試験片の試験装置

実用試験に似せた試験を図8のような装置で試みた。ポンプを使って問題の管の細い所で20 ft/sec位の流速を与えた。

実用に供した形の最初のプローベは軟鋼である。これを管端に挿入してリード線はバックシン・グラウンドから取り出し、測定は外部で行なった。比較のため入口側にこの試験片を取り付けた管の出口側に標準形の針金環状プローベ*を設置した。従って流速は両者同一である。図9の上の2曲線がこの結果を示す。本プローベは針金形の3倍も腐食することがわかる。この価を延長すると針

* Crest Instruments 社の Corrosion Measuring Probe Model 203 Z-W 40

図 9 復水器管用試験片による試験結果

金形は 1 年に $0.020''$ 、この試験片は $0.060''$ 消耗することになる。この実験結果から、この試験片の形式は管の局部腐食を示すのに役立つことがわかる。

いま一つ似たような試験を 70-30 Cu-Ni 合金で行なった。結果は図 8 の下の二つの曲線であって軟鋼の場合の約 $1/6$ の腐食量となっている。針金状試験片はこの試験片の約半分の値を示した。金属とプラスチックの境界部の喰い込みや管に挿入した所の隙間腐食はなかった。従って、全体として設計も工作も完全に満足なものであったことが証明された。

円盤ブローベ

このほかに、たとえば隔壁の裏側、管やポンプの内部、タンクとタンクとの間の空室などの近寄り難い場所、狭い場所などに使い得る形式のものも必要である。

このような場所に使用できる標準形構造のブローベがあれば役に立つことが多い。

円盤ブローベの設計と構造

これは比較的小さな平らな測定片をある決められた点に挿入できるようにしたもので、管の先端にこれに直角に平円盤を取り付けてこれを測定片としている。円盤の直径は自由に選べるが、狭い場所や細い管にも使えるよう円盤の直径を $1/2''$ 、挿入する管の直径を $5/8''$ とした。

計測片も照合試験も同じ板から切り出し、リード線タップをつけて取付管に嵌め込めるように曲げて管に入れエポキシで固めた。管の材料は適当な金属や合成樹脂でもよいが、強さと耐久性を考えるとステンレス鋼を選んだ。管の全長 $6''$ のものを最初に予備試験に使った。

装備方法を工夫して取り付けの深さは自由に外から調節できるようにした。これには Dayton の Lenz 社製胴体取付用ブッシュが具合がよかった。これは図 10 に示すもので、管を挿入して、O-リングで気密を保ち二

図 10 円盤形試験片 (Lenz 形調節型)

つ割のテーパ環をナットで締めて固定するものである。

円盤ブローベの評価

測定片の形が風変りなため、この比較的小さなリード線との接続部から試験片に供給される電流が均等に分布するかどうか疑問があった。これを確かめるため孔のない円板を有する軟鋼測定板および中央に $1/8''$ の孔を設けた円板を有する軟鋼測定板とを造り、これらを性能の判明している標準形電気抵抗式試験片とともに希硝酸に浸して比較してみた。

図 11 各種形状、円盤形試験片成績の比較

図 11 はその結果を示すもので、この 3 者の示す値は実験誤差範囲で全く同じといえる。

最初の実用実験は軟鋼試験片を海水ポンプの吸入側に取り付けたもので、流速約 2 ft/sec 、試験片の厚さ $0.010''$ 、計測器の感度は $5 \mu \text{ in}$ の厚さの変化を示すものである。このような状況で 20 日以上試験で腐食度 $140 \mu \text{ in/day}$ が得られた。これは $0.058''/\text{yr}$ の腐食度に当たる。適当な比較すべき資料はないが、この値はまず実際に近いものと考えてよさそうである。試験片の取扱上の不具合は何もなかった。

結 論

船舶用に適した現場で直接電気抵抗方式で連続的に測定可能な腐食測定用試験片を考案した。

一つは船体外側用、一つはよく似た構造で船内のタンク、ビルジ、船倉、構造物その他比較的大面積のどこ

ろに適したもの、一つは管内部や、小さな空所に適したもの、いま一つは復水器管の入口や、タンクや太い管から細い管に移るところに適したものである。

その作動機能を実験室と実地によく似せた状況とで確かめた。必要に応じて関連性ある他の測定法も加えた。その結果船舶の腐食に関する諸資料と比較してみても十分信頼し得る正確な測定結果が得られることが明らかになった。

以上の結果からこの試験片は他の用途にも広く利用できることがわかる。腐食を常時監視する場合、電気防食、塗装、グリース、化学的防食などの防食対策の効果を与えられた環境と比較する場合などに利用できる。新しい防食対策の効果を研究するときの道具ともなる。キャピテーションの判定や新しい構造材料の評価にも役立つ。環境が材料に及ぼす影響を実地に確かめる場合にも役立つ。

なおこの研究は米海軍艦船局の援助によって行なわれたものであるが、上記結論は筆者達の私見であって軍には関係のないことをお断りしておく。

質疑応答の要旨

1) 温度差の影響について：試験片と照合用試験片が同じ温度でないと誤差が出る。0.004" の軟鋼を蒸留水

中で 75°F から 80°F に急に変えると途中で 5 μ in 位の誤差を生じ、時が経つと戻る程度である。

2) 復水器管を試験したときの流速について：約 1,200 ft/min 位である。

3) 歪の影響について：できるだけ歪の起こらぬよう、その影響を受けないように装備している。歪による抵抗の変化は、普通はるかに高い歪を受けたときの歪測定に使うものである。

4) 温度の修正と同様歪の修正も必要ではないか：非常に大きな影響を受けるときは必要となるが、この装置にはその修正は工夫されていない。

引用文献

- 1) R. S. Capp & B. J. Philibert: *Corrosion*, **16**, 22~40 (1960) July
- 2) G. A. Marsh & E. Schaschl: *Oil & Gas J.*, **54**, No. 29, 135~142 (1955) Nov.
- 3) A. Dravnieks & A. J. Freedman: *Petr. Ref.*, July (1958)
- 4) E. C. Winegartner: *Corrosion*, **16**, 99~103 (1960) June
- 5) G. H. Rohrback: Paper presented before the Sixth Western Regional Division Divisional Conference of NACE, Long Beach, California, Nov. 15 & 16 (1956)
- 6) G. A. Marsh & A. V. Koebley, Jr.: *Oil & Gas J.*, **54**, No. 29, 139 (1955) Nov.
- 7) G. A. Marsh & E. Schaschl: *Corrosion*, **14**, 155 t~158 t (1958) Mar.

化学装置に適用した陰極防食の3例*

H. W. Schmidt** & A. A. Brouwer**

化学工業における腐食環境は一般に陰極防食の適用に適しないが、ときには陰極防食が最良の方法である場合もある。本文に引用された3例は陰極防食が有効な手段であった場合の説明である。これらは他の防食法が不成功であったり、あるいはあまりに高価であった問題の解決に陰極防食が有利であることを示した例でもある。この3例はニッケル軟鋼およびステンレス鋼についてのもので、各々がそれぞれ他とは相当に異なる問題である。第一のものは製品の汚損問題、第二は有機酸による腐食問題、第三は粒界腐食問題である。

ニッケルによる製品の汚損

一般に高純度のハロゲン塩類の結晶を作るのに用いられている陶器レンガで内張りされた鋼製タンクは腐食問題では十分満足すべき成績を示している。しかしタンクから手で結晶をすくい出す際に陶器内張りの一部が製品

と一諸にすくい出されることがしばしばある。これを防止するためタンク内張りの代用材としてニッケルが選定された。しかし操業の際ニッケル内張りに接している結晶が緑色に変色し、ニッケル表面に沈殿物が見られた。X線回折の結果、この沈殿物は水に比較的不溶性で塩基性炭酸ニッケルを主とするものであることが判明した。乾燥した結晶では緑色から黒色の酸化ニッケルの点に変わり製品を汚損する。良好な製品を確保するためには緑色の結晶を手で取り除く必要がある。正確な侵食の機構はわからないが、微量の酸化性の強い無機質の物質があった。腐食度は低かったが重要な点は製品の汚損である。製造工程は 100°C の飽和した液体が結晶鍋に流入し、そこで常温に冷却される。約3日後母液を排除し結晶を取り出して炉で乾燥する。

1. マグネシウムの試用

対策として陰極防食の採用を考えるとき留意すべきことは、陽極反応生成物による製品の汚損は許されないこと、不溶性の電極はハロゲンガスを発生してニッケルを侵すので、かえって製品を汚損することなどである。マ

* 訳者：福谷英二（中川防蝕工業）

** Dow Chemical Co., Michigan

（原文）Three Application of Cathodic Protection for Chemical Equipment. *Mat. Prot.*, Vol. 1, No. 2, 26~32 (1962) Feb.