確かめたいと考えている。

8. あとがき

塗料による鉄塔および鉄構の防食試験塗装について、試験条件、塗膜の状況ならびに1ヵ年経過した現在までの過程を中間的に取りまとめたが、現在までの結果では各試料間ならびに下地処理別にみた塗膜変化の状況および鉄塔と試験板との関連などについて、まだ短期間の経過をみたに過ぎず、詳細な考察を加えるまでに至っていない。したがって今後の結果をまち詳細な検討を加えていきたいと思っている。なお本塗装試験は5ヵ年間の予定であり、今後も1ヵ年ごとに塗膜の状態を調査していく予定である。

終りに本試験塗装開始に当り種々検討を賜った学振第97腐蝕防止委員会鉄塔分科会関係者ならびに全面的にご協力を頂いた石川島播磨重工(株)技術研究所材料部長尾間一彦氏、菅野照造氏、土田豊二氏および試料の提供を賜った各塗料会社に対して厚くお礼申し上げます。

なお、本試験に当り種々指導ご協力下された当研究所600kV研究班総括担当上之園親佐博士ならびに関係各位に対し感謝の意を表します。

(昭和37年12月5日受理)

文 献

- 1) 久松敬弘：防蝕技術，9，No. 10，27～29 (1960)
- 2) 青木，島田：防蝕技術，10，No. 6，1～4 (1961)

キャビテーション・エロージョンに対する腐食抑制剤の効果*

栄 幸 雄** 鬼 村 吉 郎**

Effects of Corrosion Inhibitors on Cavitation-Erosion

Yukio Sakae and Kichiro Onimura

Severe cavitation-erosion has often been experienced at the cooling water side of some diesel engine cylinder liners.

To protect against the erosion various protective methods have been tried.

In this paper, the accelerated cavitation-erosion tests were made under the addition of various corrosion inhibitors such as emulsified oils, chromates, nitrites, and organic amine-inhibitor into fresh water, and also the potential of test pieces

was measured under cavitation conditions.

Inhibited water could reduce the erosion loss by half to quarter when compared with non-inhibited one.

From the results of potential measurement during the cavitation test periods, the inhibitive effect of these inhibitors on cavitation-erosion was considered to be due to the formation of adsorbed films which increased the original cavitation-erosion resistance.

1. 緒 言

中型ディーゼルエンジンのシリンダライナ冷却水側には激しいピッチングコロージョンが発生することは良く知られている通りで、その原因はキャビテーションに起因することがほぼ明らかになっている^{1,2)}。防止対策についてもシリンダライナの振動の減少，空気混入の防止，水圧上昇等設計上の改良のほか，ニッケルの厚メッキ (0.3 mm 以上)³⁾，防食塗装 (エポキシ樹脂塗料等) あるいは冷却水処理，防食亜鉛板⁴⁾ 取り付けなど種々の方法が実施されており，その効果の確認されているものもある。

一般にシリンダライナ冷却水側の腐食防止のための腐

食抑制剤としてこれまでクロム酸塩，有機アミン，亜硝酸塩等が使用され，さらに最近では乳化油が使用される傾向になってきた。これら各種の防食剤は単なるシリンダライナの腐食防止という点では多くの使用実例等からも防食効果は確認されている。しかしながらキャビテーション・エロージョンに対して防食剤がどのような挙動を示すものかはあまりよく知られていないように思われる。この点に関しては岡本ら⁵⁾，露木⁶⁾，Leith⁷⁾，Rheingans⁸⁾ の報告が散見するのみでありまとまった研究は見当たらない。

そこで本報では乳化油，クロム酸塩，亜硝酸塩，有機アミン等を水道水中に添加した場合のキャビテーション・エロージョンに対する腐食抑制剤の抑制効果を碰至振動法で試験するとともに，キャビテーション・エロージ

* 昭和37年10月15日 腐食防食討論会(福岡)にて発表

** 新三菱重工(株) 神戸造船所研究部 (神戸市兵庫区和田崎町3)

オン発生下において試験片表面の自然電極電位の測定を行ない、抑制機構についても若干の検討を試みたものである。

2. 試験方法

2.1 キャビテーション・エロージョンテスト

試験に使用した装置は磁歪振動式キャビテーション試験装置⁹⁾であるがその要目は下記の通りである。

Ni 振動子……外径 16 mm, 内径 14.4 mm

長さ 302 mm

発振器出力……500 W

共振周波数……6,500±50 c/s

振 幅……6/100 mm

試験時間は合計 2 時間とし、その間 10 分、20 分、30 分、60 分、90 分、120 分後の重量変化を測定した。試験温度は試験液槽に試験液を入れ、液温調節器を通し図 1 の循環ポンプ（ストロークポンプ）で液を循環した。この場合循環系はすべて塩化ビニルとガラスよりなり系内の総液量は 5 l であり、また試験槽には 750 ml のオーバフロー式ガラス容器を用いた。

試験片は径 55 mm、長さ 300 mm に铸造した FC-20 材より図 2 に示した寸法の試験片を機械加工し試験面はエメリーパー #400 まで研磨し、ベンゼン、エーテル、アルコールで脱脂洗浄、デシケータ中で乾燥の上秤量し試験に供した。

図 1 試験装置略図

図 2 試験片

試験に供した腐食抑制剤は乳化油（いずれも市販品で乳化油 A はスピンドル油を基油としたものであり、また乳化油 B は灯油を基油としそれぞれこれに乳化剤、防食剤等を添加したものである）、有機アミン系抑制剤（市販品）および化学用一級の重クロム酸カリウムと亜硝酸ソ

ーダの 5 種類で、これを水道水中に溶解させ表 1 に示したような組合せで 0.01～1% の試験液を調整した。調整した試験液の比重、粘度、pH および表面張力の測定値は表 1 のようであるが、重クロム酸カリウム液の pH はカセイソーダを添加し 8.5 になるように調整したものである。

表 1 試験液の諸性質

試料名	濃度	比重 15°C	粘度 C. P. 25°C	pH 15°C	表面張力 dyne/cm 21°C
乳化油 A	0.5 %	0.9985	0.961	9.10	37.5
	1.0 %	0.9995	1.050	9.35	37.9
乳化油 B	0.5 %	0.9985	1.005	9.05	37.5
	1.0 %	0.9992	1.097	9.40	39.7
有機アミン系	0.1 %	0.9996	1.705	9.10	32.2
	0.01 %	0.9995	1.102	7.36	36.8
重クロム酸カリ	0.1 %	1.0003	0.990	8.50	64.2
	1.0 %	1.0041	1.080	8.50	67.0
亜硝酸ソーダ	0.1 %	1.0001	1.050	7.30	42.7
	0.5 %	1.0027	1.065	7.15	51.4
水道水	—	0.9991	0.894	6.60	72.59

2.2 静置腐食試験

神戸、高知および高松より取り寄せた各地の都市上水道水中における静置腐食試験を 70°C および 90°C で 1 l 環流冷却器付フラスコ中で行なった。防食剤として添加したものは乳化油 A および B を 1～5% と重クロム酸ソーダ 0.2% であり、試験片は丸棒に铸込んだ鉄より径 30 mm、厚さ 3 mm に切削し表面はサンドペーパー #180 で研磨後試験に供した。試験時間は昼間のみ 70°C、90°C に加温浸漬し 50 時間（常温浸漬時間 116 時間）、100 時間（230 時間）、150 時間（317 時間）浸漬後の重量変化を測定し、全浸漬時間を基準として腐食速度を計算した。神戸、高知および高松の上水道水化学分析値を表 2 に示した。

表 2 各地水道水の化学成分

項目	原水的地域別	神戸	高松	高知
状 態		無色透明	無色透明	無色透明
pH		6.6	7.4	7.3
溶解固形分	ppm	91.7	203	81
硫酸イオン SO_4^{2-}	ppm	21.1	16.4	3.4
塩素イオン Cl^-	ppm	10.8	20.7	6.0
シリカ SiO_2	ppm	4.9	40.2	7.8
M アルカリ度 CaCO_3	ppm	—	78.3	40.4
総硬度 CaCO_3	ppm	33.4	63.2	35.8
カルシウム硬度 CaCO_3	ppm	23.4	44.2	25.3
マグネシウム硬度 CaCO_3	ppm	9.9	19.0	10.5
比抵抗 $\Omega\text{-cm}$ 18°C		5.5×10^3	5.1×10^3	14.9×10^3

2.3 自然電極電位の測定

キャビテーション・エロージョン発生下の試験片表面

の自然電極電位を測定し、キャピテーション・エロージョンの機構ならびに腐食抑制剤の作用機構を検討するため次のような方法で自然電極電位の測定を行なった。自然電極電位の測定方法には種々の方法が考えられ著者も先に Luggin capillary 法¹⁰⁾で自然電極電位の測定を行なったが、碰至振動法の場合被測定電極面の中心部と周辺部ではキャピテーション強度が異なるので、Luggin tip で間接的に測定するよりもキャピテーション・エロージョン発生部の自然電極電位を直接ブリッジを通して測定する方が良いと思われたので図 3 に示したような試験片を作製した。すなわちキャピテーション発生面より径 0.5 mm の穴を深さ 3 mm あけて更にスパナホールより 90° ずれた側面から 1.5 mm の連液穴をボーリングし、この穴にゴム管を挿入し図 4 (a) のようにエポキシ樹脂系接着剤でガラス管と接着しブリッジとした。図 4 (b) はキャピテーション・エロージョン発生下の自然電極電位測定回路である。

図 3 試験片電位測定位置

(a) 電位測定試験片

(b) 電位測定回路

図 4 電位測定方法

3. 試験結果ならびに考察

3.1 腐食抑制剤添加液中における侵食量

水道水中およびこれに各種の腐食抑制剤を添加した液中における侵食量と時間の関係は図 5 の通りで、腐食抑制剤を添加したものは無添加の水道水よりも侵食量は少なく、水道水単独の場合は試験時間が 60 分経過する頃

より侵食量は急増するのに反し腐食抑制剤添加液中では 120 分経過後でもなお侵食量は少なく、防食率として計算すれば有機アミン系抑制剤 (0.1%) が最も良く 70% 前後を示し、次いで乳化油 A、乳化油 B、重クロム酸カリウム、亜硝酸ソーダの順であったが、いずれも侵食量を 1/2~1/4 に減少させることが認められた。

A: 水道水	B: 乳化油 A (0.5%)
C: 乳化油 A (1.0%)	D: 乳化油 B (0.5%)
E: 重クロム酸カリ (0.1%)	F: 乳化油 B (1.0%)
G: 有機アミン (0.1%)	H: 重クロム酸カリ (0.5%)
I: 有機アミン (0.01%)	J: 亜硝酸ソーダ (0.1%)
K: 亜硝酸ソーダ (0.5%)	

図 5 侵食量と時間の関係

キャピテーション・エロージョンと液質の関係については、試験時の大気圧が一定なら侵食量は試験液の蒸気圧、粘度等にはほぼ反比例し^{8,9)}表面張力に比例する⁸⁾。これらの液質が一定の場合は(a)材質の硬度大、(b)抗張力その他の機械的強度大、(c)疲労限度大、(d)細密結晶組織であることなどが耐キャピテーション・エロージョン性の一応の判定基準として与えられる。今回の場合多少侵食量にバラツキはあるが液質との間には上に述べたような関係が見出される。すなわち最も防食率の良かった有機アミン系では表面張力は水道水の 1/2 以下、乳化油でもこれに近い値を示しており、またその他の腐食抑制剤を添加した液も水道水よりも低い表面張力となっている。粘度の方から見ても有機アミン系が他の液よりも格別が高く、キャピテーション強度が試験液の物理化学的因子にも支配されている証拠で、キャピテーションの発生機構とともにあわせ検討せねばならない。この点については先に高速度カメラによる観測結果¹¹⁾の一部を報告したが、その後の研究とあわせ取りまとめ別報に報告する予

定である。

3.2 静置腐食試験結果

図6に試験結果を腐食速度として示した。水道水単独

図6 防食剤添加液中での鉄の腐食速度
(70°C および 90°C, 150 hr)

の場合鉄の腐食速度が 90°C よりも 70°C の方が多いのは、溶存酸素量が 70°C の方が多いことに基づくためと考えられ、逆に腐食抑制剤を添加したときは 90°C の方が腐食速度が大となるのは腐食抑制剤の能力が低下することによるものと思われる。ここで露木の現車試験の結果が報告されているので、これを筆者らの磁歪法による侵食速度その他と比較すると表3のようになる。

露木は MAN 型機関と Sulzer 型機関で試験した結果、機関構造の相違によりキャビテーションの発生強度も異なり、腐食抑制剤の添加によって MAN 型では 1/4~1/20, Sulzer 型ではほとんど完全に点食を防止できるとしている。また Speller らはシリンドライナのキャビテーション・エロージョンによる損傷速度を推定しているが、これによれば重量減少で 16,000 mdd になっている。これらのことより磁歪振動法による 2 時間の試験が実際のシリンドライナに生ずるキャビテーション・エロージョンによる損傷速度と比較的一致し、かつ静置腐食のほぼ数千倍の加速度を持つ試験方法であることがうかがえる。

3.3 キャビテーション・エロージョン発生時の自然電極電位

図7(a)は通常の方法により測定して得られた静置液中の飽和甘汞電極に対

表 3

	磁歪法 (25°C)	静置腐食 (70°C)	現車試験 (スルザー型)
水道水中	11,100	25~30	—
抑制剤添加液	3,000~5,000	1~4	0.1~1

(単位 mdd)

する鉄試験片の経時変化を示したもので、約 1 時間経過後乳化油 A 以外は安定電位を示している。

図7(b)は先の試験で約 1 時間後に自然電極電位は安定することがわかったので、図3(a)に示した試験片を振動子に固定し各試験液中に 30~60 分浸漬放置後、規定の条件で装置を運転しキャビテーション・エロージョン発生時の自然電極電位を測定したものである。

この結果によると水道水単独の場合には、キャビテーション発生直後試験片の電位は約 100 mV 貴となり、後次第に電位は降下し 60 分後には試験直後よりも 50 mV 卑になっている。試験を 60 分で打ち切り以後電位測定のみを行なったものが点線で記したもので 130 分後には試験前の自然電極電位まで戻っている (他の試験液の場合も同じように点線で記されているのはキャビテーションテスト終了直後よりの自然電極電位の経時変化である)。

有機アミン、クロム酸塩添加液中ではキャビテーション発生直後、電位はいったん約 20~30 mV 卑となり、次いで直ちに貴の方向に変化するが試験時間が経過するに従い電位は卑へ移行する。乳化油と亜硝酸塩は試験直後水道水と同じような傾向をたどるが、特に乳化油では 30 分後急激な電位上昇が認められている。

図8は電位測定位置と自然電極電位の経時変化を示したものである。参考のため海水水中でのデータも付したが中心部ほど電位の変化量が大きく、この点はクロム酸塩の場合も同じで中心部と周辺部ではキャビテーション強度が異なることによるものであろう。

以上述べたような自然電極電位の変化については次の

図7 (a) 静止時の自然電極電位 (b) キャビテーション下の自然電極電位

図 8 電位測定位置の影響と自然電極電位の経時変化

ように考察される。まず水道水単独でキャピテーション発生直後電位が急上昇するのは液中の溶存酸素の吸着等により試験片表面が急激に分極されるためであり、この状態は時間の経過とともに復極される。抑制剤添加液では復極速度はやや遅くなり、海水のような腐食性の大きい液では水道水中よりも復極速度が大きく、また試験片の中心部と周辺部でも相違がある。

有機アミン、クロム酸塩の場合は、キャピテーションテストに入る前にすでに表面に腐食抑制剤が吸着されているが、キャピテーション発生と同時にこの吸着膜の一部が破壊され活性面を露出する。この結果自然電位は一時卑となるが、ただちにキャピテーション作用により活性面への吸着被膜の補修が行なわれ局部陽極部の分極が増大し電位の上昇をきたす。これが再び時間の経過とともに復極され腐食電位は降下線をたどる。

乳化油、亜硝酸塩ではキャピテーション発生と同時に電位の上昇が認められるのは水道水単独の場合と同じように液中の溶存酸素による分極作用が現われたものと考えられるが、復極の速度は腐食抑制剤を含むため水道水単独の場合よりも遅くなっている。

以上行なった各種の試験とその結果よりキャピテーション・エロージョンの機構について若干付言してみたい。まず侵食量と時間の関係については腐食抑制剤の添加と無添加の場合では侵食の速度が異なり一般的傾向は図 9 のようになるものと考えられる。

図 9 において θ_1 , θ_2 は試験材料と環境によって定まるキャピテーション・エロージョンに対する初期抵抗とも呼ばれる侵食速度であり、当然のことながら両者の差が大きいほど腐食抑制剤は効果的である。初期抵抗の範囲内では侵食量は液の化学的性質、材料の耐食性が大きな因子となり、これに左右される。

t_1 , t_2 までの時間が初期抵抗として扱われる範囲で、具体的には磁至振動法の場合にはキャピテーション強度とくにニッケル管の振幅量によってその時間は決定される。キャピテーション・エロージョンに対し電気防食や

図 9 侵食量と時間の関係 (模型)

腐食抑制剤の効果が認められるのは主としてこの期間内であり、かつこれらの防食対策は初期抵抗の期間を延長させることに役立っている。

初期抵抗の期間を経過するとキャピテーションの支配領域となり侵食量は急増する。この侵食量は主として物理的破壊作用によるもので試験容器々底に金属粒子が認められることや、またガラス、ゴム、合成樹脂等の非金属材料でも同じように侵食量を示す結果⁹⁾から説明できる。腐食抑制剤添加液中あるいは電気防食を実施した場合でも、初期抵抗期間経過後のキャピテーション領域では電位計測結果等から推定して θ_1 と θ_2 はほぼ近い値になるものと考えられる。

4. 結 言

キャピテーション・エロージョンに対する腐食抑制剤の効果について試験した結果を取りまとめ報告した。キャピテーション・エロージョンの機構そのものについても解明されていない点が多々あるが、筆者らは材料の耐食性と試験液の物理化学的性質に左右される初期抵抗の段階と物理的破壊により侵食を受ける二つの過程でキャピテーション・エロージョンの機構を推論し、腐食抑制剤の作用効果は吸着膜の生成による初期抵抗の増大によるものと考えた。なお本研究の結果を実動のディーゼルエンジン・シリンダライナの防食に適用し成果をあげていることを付記する。(昭和 38 年 1 月 5 日受理)

参 考 文 献

- 1) F. N. Speller: Corrosion Causes and Prevention, p. 237, McGraw-Hill (1951)
- 2) F. N. Speller: Corrosion, 6, No. 7, 209 (1950)
- 3) 原田, 西川: 金属表面技術, 9, No. 1, 6 (1958)
- 4) 瀬尾: 腐食防食討論会 (講演) 昭 37-10 月
- 5) 岡本ほか: 日本金属学会 (講演) 昭 30-4 月
- 6) 露木: 防蝕技術, 10, No. 11, 481 (1961)
- 7) W. C. Leith: J. Basic Eng., Dec. 795 (1960)
- 8) W. J. Rheingans: Trans. ASME, July 705 (1950)
- 9) 柴: 防蝕技術, 6, No. 1, 1 (1957)
- 10) 柴, ほか: 未発表
- 11) 柴: 腐食防食討論会 (講演) 昭 34-10 月