に暴露したときの受動態膜の破壊にその特徴が現われる。電極電位の単方向への移行の程度は両者ともほぼ同じであるが、鋼中の Cr 量を増加すると単方向への電位移行の起こる pH がより低くなる。すなわち、電位の移行は 1 X 13 鋼に対しては pH 4 で、X 17 鋼では pH 3.3 で、X 25 鋼では pH 2.7 で、それぞれ起こる。

X 17 鋼に Ni を 2 % 合金させた場合、電位の単方向への移行は X 17 鋼の場合とほぼ同一の pH で起こる。この場合 X 17 H 2 鋼 (17 Cr, 2 Ni) の単側への移行が最大るとき電極電位は 0.25 V であるが、一方 X 25 鋼ではこれよりも約 100 mV 単である。X 17 H 2 鋼に Mo を 1 % 添加すると電位の移行は pH 1.4 で起こる。電極電位は 0.20 V で、これは X 25 鋼の場合よりも約 150 mV 貴である。Mo を合金することによって耐すきま腐食性が改善されることは多くのデータによって裏づけられている³⁾。

チタン合金が海水中で耐食性を有することはよく知られている。チタンは塩化物溶液および希塩酸中で高い耐食性を有しているが、その効果は、チタン表面に保護被膜が保持されていることによる。したがって、X 17 鋼に Ti を 1 % 合金するとこの鋼の耐食性を増す。かかる合金の電極電位の移行は pH 1.7 で起こり、X 17 鋼の電位よりも約 50 mV だけ貴である。同様の作用は Ti を合金した 1 X 18 H 9 T 鋼にも認められる (図 8, 曲線 2)。

電極電位の pH 依存性に及ぼす熱処理の影響に関し、

1 X 18 H 9 T 鋼 (18 Cr-9 Ni, Ti 安定化) を用いて調査した。熱処理は下記の通りである: (1) 1,050 (1,922°F) ± 20°C におけるオーステナイト処理。(2) 950 (1,742°F) ± 20°C における焼ならし処理。(3) 650 (1,202°F) ± 20°C における焼戻し処理。

全試片とも最初の状態はオーステナイトであるが、オーステナイト処理後に他の熱処理が行なわれた。焼ならし後は鋼の顕微鏡組織は変化していない。この場合、鋼はオーステナイト化処理の場合と同様、圧延方向に伸びた微細な結晶粒 (粒度-8) である。また、焼戻し処理後の顕微鏡組織も圧延方向に伸びた微細な結晶粒であるが、さらに非常に微細な析出物が認められる。これはオーステナイト粒の周囲に分布しており、おそらくクロム炭化物であると考えられる。オーステナイト粒度は 8 である。液の pH が低い場合には、鋼の熱処理は電極電位に影響を与えない。

文 献

- 1) U. R. Evans: Corrosion Passivity and Protection of Metals. London (1940)
- 2) G. V. Akimov: Tr. Komigii po Borbe s Korrosiei Metallov M Izd. AN. SSSR (1951)
- 3) Korrozin Metalov. Pod Obshchei Red. H. H. Uhlig (Corrosion Handbook)
- 4) I. B. Ulanovskii & U. M. Korovin: Zh. Prikl. Khim., 31, No. 9, 136 (1958)
- 5) N. M. Knipovich-Gidrologia: Morei i solonvatykh vod., M. Pishche prom Izd. (1938)
- 6) Yu. M. Korovin & I. B. Ulanovskii: FVINITI, 1958 tema 13 No. M-58-139/16

鉄構造物に対する陰極防食不成功例*

L. P. Sudrabin**

一般に、陰極防食は中性環境 (pH 4~10) の埋設体あるいは浸漬体である鉄鋼構造物に適用されて、好成績を収めることができる。しかしある特殊の場合には防食効果がないばかりでなく、腐食率をかえて増大する場合もある。それは温度の高いもので乾湿を繰り返すもの、あるいは交互に酸化環境と還元環境にさらされるものなどである。

最近認められたこのような例は; (1) 体心立方の 400 系 Cr 鋼の海水中で生ずるフクレ、(2) 高張力鋼の水素応力割れなどである。

管路腐食診断

中西部の精油所で、長さ 400 ft の 4 in 裸水管 (77 °C) の砂地に埋設された部分の数地点で、2 年以内に完

全に孔があいた。水透過性の小さいローム質の土壌で灰燼が混在している部分に埋設された部分は腐食が少なかった。

一般の概念とは反対に、腐食最大の砂地部分の管電位は、腐食の小さいローム灰燼部分の管電位よりも貴 (-0.05~-0.1V 飽和硫酸銅) であった。表 1 に現地調査した管電位、土壌比抵抗および管内電流を示す。この調査は雨量の少ない時期に行なわれた。各土壌に接する管の腐食生成物の外観および化学的調査結果を表 2 に示す。また蒸留水抽出 pH の高いものと酸性の強いものとの腐食との関係も一般の概念と反対であった。これらの観察結果は次のように説明できるであろう。降雨がときどき激しいことがあるが、そのとき土中の水位が管路以上となる。砂は透水性が大であるから、水は熱い管と直接接触する。乾湿を繰り返すうちに酸化鉄(磁性)を生じ、これがはがれて層状の腐食生成物ができる。この腐食生成物には水の蒸発によって生じた塩分が含有されている。

* 訳者: 福谷英二 (中川防蝕工業)

** Consulting Engineer & Consultant to E. R. P. Corp. (原文) Cathodic Protection is not Always Successful on Ferrous Structures. Mater. Prot., Vol. 5, No. 2, 49~50 (1966) Feb.

表 1 現地での管路調査結果

観 察 事 項	漏 洩 個 所	非 漏 洩 個 所
バックフィル 比抵抗 (Ω -cm)	砂 3,000~10,000	ローム-灰燼 2,300~10,000
管路上の電位 (V, 硫酸銅)	-0.05~-0.1	-0.5~-0.6
管内電流 (A)	<0.4	<0.4

表 2 腐食生成物の調査

観 察 事 項	漏 洩 個 所	非 漏 洩 個 所
外 観	黒色の 3/8 in 砂殻上 に赤い膜	1/2 in 厚ローム 灰燼殻中 に白粉 (不溶性)
抽出水の pH	8.2	5.15
磁 気 感 応	強い	弱い
塩酸との反応	CO ₂ ガス発生	ガス発生せず, 白粉不溶

磁性酸化鉄は下の鉄よりも非常に陰極的であるから、これらが接触しているときは鉄部に激しい腐食が起こる。

水透過性の小さいローム灰燼土壌の場合には、熱い管からの熱流によって管に接近する水が蒸発する。蒸気圧が液相の水が管に接触するのを防ぐ。熱い管路表面の相対湿度は大気腐食を生じさせる相対湿度より低いのであろう。

砂地に埋設した管路部分の急激にぬれた場合の破滅的な腐食度を考えれば、在来の陰極防食が防食効果を発揮するとは考えられない。

加熱油集積管

12,025 ft の 6 in 非防食裸管が 1961 年に建設されたが、これに陰極防食を施したときの状況を図 1 に示す。1964 年に平坦部分の管路に漏洩を生じた。高地でも低地でも同じように腐食しており、急傾斜の部分では腐食は少なかった。土壌比抵抗は均一で 1,900~2,100 Ω -cm の間にあった。試験前には軽い降雨があっただけである。実際の減衰曲線と算出した減衰曲線を図 1 に示した。

試験を行なった時には土壌は全く乾き切っていて比抵抗は高くなり、そのため抵抗の高い被覆を行なったような作用をした。7.1A を通電したとき徐々に分極が進行した。試験を行なったときには、電流を断としても十分

図 1 6 in 裸管路陰極防食電位減衰状況

の防食電位が得られた。

実際の腐食損失は、試験の際に要した防食電流よりはるかに大きい腐食電流が流れたことを示している。平坦な土地では水がきわめて容易に管路表面に達するのでその部分で破局的な腐食率となったものと思われる。

バラストタンク

鉱石運搬船の常用バラストタンクのアルミニウム陽極およびマグネシウム陽極による設計資料を求める試験を行なった際に、温度の高い (49~50°C) 鉱石に接触している縦隔壁に予期しない腐食増大例が観測された。

鉱石船は 6 日で往復する航路に従事していた。積荷庫は 3 日間石灰鉱石を満載した。そして帰路の 2 日間海水バラストを搭載した。

積荷庫の縦隔壁は取り換えられ、同様の構造で造られたウイングタンクには 1957 年 6 月にマグネシウム陽極とアルミニウム陽極 (B-605 型) が装備された。超音波厚み測定計が横隔壁に取り付けられた。1959 年 10 月に原厚み 0.75 in の縦隔壁の石灰鉱石に接している部分と横隔壁厚み測定所の部分の厚み測定が行なわれた。陰極防食の程度 (陽極数) と腐食損失との関係を 6 個のウイングタンクで計測した値を図 2 に示す。

積荷庫	下部ウイングタンク	陽極の数	平均腐食量 (in)
2	左	70 Al	0.035
2	右	56 Al	0.022
3	左	112 Al	0.048
3	右	28 Mg	0.114
4	左	70 Al	0.033
4	右	56 Al	0.025

図 2 陽極数と腐食量との関係

冷たい横隔壁、船底部、タンクの外板側内面などにはマグネシウム陽極 28 個、アルミニウム陽極 112 個を取り付けたタンクでもほとんど腐食は起こっていない。

温度の高い鉱石と接している縦隔壁にアルカリ度の高い石灰質状の皮膜が厚くつくほど、層状の磁性酸化鉄の厚さが厚くなっていた。アルミニウム陽極の数が多いほ

ど、またマグネシウム陽極をつけたものは層状のさびが多く生じていた。

航海中に計測した電位は、マグネシウム陽極 28 個を装備したタンクとアルミニウム陽極 112 個を装備したタンクは漲水後 1/2 時間で防食電位に達した。しかし少数のアルミニウム陽極を装備した他のタンクでは防食電位に達するのに 16 時間を要した。

多くの陽極をつけ、高温の鉱石と接触する縦隔壁で腐食の多い理由は次のようなものであろう。

- 1) 厚いアルカリ度の高い電解石灰質皮膜は吸湿性が高いので、バラスト排除期間中に大気腐食が起こる。
- 2) 磁性酸化鉄は一般に防食性を持っているが、これは陰極防食によって剝離する。
- 3) 磁性酸化鉄がまばらについているときは、鉄に対してはなはだしく陰極的であるから、バラスト期間中に激しい電池作用腐食を生ずる。

ステンレス鋼製バルブ洗浄器

クラフト法バルブ洗浄器の円筒表面に取り付けた 316 E. I. C. 線は装備後 3 週間以内にだめになるものが多

い。洗浄水の pH は 1.9~2.2 で 1,000 ppm の溶解固形物があり、230 ppm の塩化物を含んでいる。洗浄水に浸漬した線に 14A を通電すれば、線は -0.48 V (飽和甘汞) に分極するが、線が空气中に暴露されるとき線電位は -0.38 V に復極する。1 日で線は黒変し腐食が促進される。液に浸漬中に陰極防食によって不動態皮膜が還元され、空气中に暴露されているときは不動態化されることを繰り返すときは、ステンレス鋼線の腐食を促進すると結論できる。

文 献

- L. J. McEown & A. R. Elsea: Behavior of High Strength Steels Under Cathodic Protection. *Corrosion*, **21**, 28~37 (1965) Jan.
 T. P. May & H. A. Humble: Effectiveness of Cathodic Currents in Reducing Crevice Corrosion of Several Materials in Sea Water. *Corrosion*, **8**, 50~57 (1962) Feb.
 L. P. Sudrabin: A Review of Cathodic Protection Theory and Practice for Newcomers and Oldtimers Alike. *Mater. Prot.*, **2**, 8~12, 14~16 (1963) May
 L. P. Sudrabin: Cathodic Protection of Internals of Ships. *Corrosion*, **13**, 466~472 (1957) July

自硬化性無機質亜鉛塗装施工上の注意事項*

Q. T. McGlothlin,** E. M. Curtis** & J. B. Cox**

過去 3 年のうちに、自硬化性無機質亜鉛塗料の販売額は全無機亜鉛塗料市場の 10% 以下から約 50% にまで増大した。この同期間に全無機亜鉛塗料の販売額はほとんど 3 倍となった。このことは、無機亜鉛塗料の寿命が非常に長い特性が、全産業界の防食技術者の注目をひいたことを示している。

自硬化性亜鉛塗料に関してはいろいろの議論がある。この塗料は画期的な主要塗料であると称讃するものもあれば、後硬化性亜鉛塗料の安い、しかしあまり有効でない代用品であると悪口をいう人もある。慎重に考えればこれらの意見の中間をとることになる。しかし事実はこれらの中間でないことを明らかに示している。自硬化性亜鉛塗料は主要な新製品であって、それが広範に用いられていることは、それらの性能が満足すべきものであることを証明している。この塗料は現在多くの海洋性、重工業環境および政府施設などに広く用いられている。

なにゆえこの塗料がそのように広く受入れられてきたのであろうか。まず、明らかに価額と便利さが考慮されている。自分で硬化できる塗料は、後硬化するまで待つ

て硬化液をかけ、硬化液が乾燥するまで待ち、最後に硬化液を洗い落とす操作を要する塗料よりも、明らかに安価に塗装することが可能である。

どちらの塗料を選ぶべきか

市販されている自硬化性無機質亜鉛塗料には 2 種類ある。水性の珪酸塩とアルコール性のオルガノゾルである。これらの 2 系統に属する数種の塗料が広い範囲の使用にすすめられているが、自硬化性無機質亜鉛塗料を求めるにあたっては、両者の間には顕著な性能の差があることを記憶しておくべきである。

珪 酸 塩

珪酸塩すなわち水系のものは硬い耐摩耗性の膜が急速にできる。水系のものは爆発や健康の問題はない。またこれらはオルガノゾル型に比して多量の亜鉛粉末を含有しているので厚い膜厚が得られる。不利な点は、高湿度および低温の場合に水に敏感でない状態にまで硬化する時間が遅くなることである。

オルガノゾル

オルガノゾル、すなわちアルコール性のものは高湿度の状態ですぐに硬化する。よって湿度の高い状態で塗装できる。しかし耐摩耗性ができるまで硬化するには時間がかかる。この塗料は可燃性の刺激性の溶剤を含有しており、一般に垂れを生じやすい。オルガノゾルには一般

* 訳者: 福谷英二 (中川防蝕工業株式会社)

** Enjay Chemical Co., Houston, Texas.
 (原文) "Some Guidelines toward Their Successful Use of Self-Curing Inorganic Zinc Coatings", *Mater. Prot.*, Vol. 5, No. 2, 25~28 (1966) Feb.