の所要数は合金亜鉛では 114 個となる。高純度亜鉛を使用した場合は $F = 65\%$ とみると浸水面積との交点は図表の外に出るから 400 m^2 との交点を求め 10 倍すると 134 個となる。

米海軍では 1955 年頃までは船尾部に $6" \times 12"$ の亜鉛板を使用し、防食面積を全浸水面積の 15%、防食電流密度 3 mA/ft^2 、亜鉛板の発生電流を 1 個 0.5 A として

第 6 表 亜鉛板取付け基準式の比較

船 名	噸数	浸水面積 (m^2)	プロペラ		Zn 板所要数		實際 取付け 数		成 績
			数	面積 (m^2)	第 2 図	旧 米 海 軍 表	第 5 表	第 2 表	
ち だ	28	110	2	(1.5)	11	2	7	10	好
第 2 鉄	160	230	2	4.9	23	4	14	40	良
廣 1 菱	144	240	2	4.9	23	4	14	24	〃
三 池	155	252	1	(2.5)	19	3	14	42	〃
三 丸 (1)	146	215	2	(3.5)	22	4	13	14	やや不良
瀬 池	146	215	2	(3.5)	22	4	13	24	良
戸 丸 (2)	1,463	1,280	2	4.5	43	19	69	30	〃
空 知	3,428	2,000	2	12.4	50 $\frac{1}{2}$	30	106	20	不
ぼるね	13,131	5,700	2	25.0	143	67	298	60	〃
さんるい	12,353	5,300	2	21.0	132	53	276	80	ほぼ良好

算出していた。しかし 1955 年頃よりは大体第 5 表のような基準を使用している。これらより得られる亜鉛板の所要数と第 2 図から得た結果を第 6 表に比較した。

6. 結 語

亜鉛板の所要数は亜鉛板の発生電流、回路抵抗、所要防食電流がわかれば算出できる。このうち発生電流と回路抵抗はかなり明らかになったが、所要防食電流は船ごとでかなり大きい相違があるため船体の状態と防食電流との関係については更に多数のデータが必要である。

(昭和 35 年 5 月 23 日受理)

文 献

- 瀬尾：防蝕技術, 6, No. 3, 160 (1957) 5 月
- Military Specification, MIL-A-18001 A~E (Ships)
- The Society of Naval Architects and Marine Engineers の年会 (Nov. 1956)
- 瀬尾, 加藤：運輸技研資料, No. 20 (1959) 6 月
- J. A. H. Carson: Pacific Naval Laboratory, Report 13 (1959) Aug.
- 瀬尾, 加藤：造船協会誌, 103, 273 (1958) 7 月

自動車機関冷却系用防食剤と腐食試験法

黒 沢 章*

Inhibitors for Automobile Engine Cooling System and Anti-Corrosion Test

Akira Kurosawa

To test the anti-corrosion effect of inhibitors for automobile engine cooling system, a test piece was immersed in the test fluid, which was heated to 70°C and then aerated. On this testing it was found that inhibitors in NaNO_2 -sodium mercaptobenzothiazole group had an excellent effect. Meanwhile, testing with ethylene glycol solution

and a blank test with water revealed that cast iron was corroded at a faster rate in water, brass was corroded at a slow rate, and solder was corroded at a faster rate in ethylene glycol solution.

These results were confirmed by service tests on actual automobiles.

1. 緒 言

国鉄においては従来自動車機関冷却系統の冷却水には防食剤を特に添加しなかった。また寒冷時には夜間冷却水を抜き、凍結を防ぎ、不凍液は使用していなかった。しかし、昭和 32 年冬季より、冷却水の凍結による機関および冷却系の破損防止、運行能率向上のため、冷却系に、不凍液を使用することになり、また昭和 33 年度より冷却水に防食剤を添加することになった。

当時、国鉄において自動車冷却系用不凍液および防食剤の規格がなく、規格制定をいそがれ、順次予備試験を行ない規格を制定した¹⁻³⁾。規格の制定にあたり、腐食試験法の項目については、JIS に適当な試験法がなかった

ので、実験室において、二、三の腐食試験法による腐食試験を行ない試験法を検討し、あわせて防食剤についても検討した。なお、腐食試験法による試験の結果と、現車における腐食との関連性を知るために現車試験を実施し、関連性のあることを確認して制定した。これらについては、当所の速報⁴⁻⁵⁾に報告したが、これらのうち腐食関係をまとめて報告する。

2. 腐 食 試 験 法

二、三の腐食試験法により鑄鉄、黄銅を試験片として試験した結果、次に述べる試験法が自動車機関冷却系の腐食を比較的良く再現するものと思われ、腐食試験法とした。

試 験 法

500 ml の広口瓶に試験液 400 ml を採り、試験片 2 個掛けのガラスフックと空気導通管（末端を毛細管状に

* 鉄道技術研究所（東京都港区芝海岸通 1 の 1）

し、上向きにまげ、試験片に直接空気の気泡がふれないように、出孔が瓶の内壁の近くにくるようにしたガラス管) および蛇管冷却器を付したゴム栓に同一種類の既知重量の試験片を2個掛けてから、静かに広口瓶に栓をし、試験片を完全に液中に浸漬してから、恒温水槽に入れる。

空気導通は蛇管冷却器の上端より、アスピレーターで吸引し空気を液中に導通するのであるが、アスピレーターと蛇管冷却器の上端との間に、あらかじめ補正した毛管流量計と三方コックを取付け、空気流量 100 ml/min に調節できるようにし、1日の中 8 hr は恒温水槽の温度を 70°C に保ち、その間空気を毎分 100 ml 導通する。残り 16 hr は恒温水槽のヒーターの電源を切り、そのまま室温に放冷し空気の導通も止め、蛇管冷却器の上端のアスピレーターへのゴム管をはずし開放の状態しておく。以上の操作を4日間繰り返す、4日後試験片を取り出し、洗浄乾燥後秤量し、腐食速度を求める。試験装置については第1図を参照されたい。

第1図 腐食試験装置

3. 腐食試験結果

前記腐食試験法により、不凍液としては 30% エチレングリコールを、一般冷却水としては蒸留水を、それぞれに食塩 (Cl^- として 20 ppm) を添加したものをブランク液とし、同液に防食剤を添加したものを試験液とし腐食試験を行なった。

試験片としては、エメリー 02 番仕上した次のものを使用した。

- (1) 鋳鉄 JIS G5501 FC 30 55×30×3 mm
- (2) 黄銅 JIS H3201 BsP2AS 55×30×1.5 "
- (3) ハンダ JIS H4341 H 40 A 55×30×3 "

実験 1

不凍液(エチレングリコール溶液)に添加する防食剤としては、F. Wormwell, A. D. Mercer^{6~7)} らの NaNO_2 (0.1%)— Na benzoate (1.5%) 系が一般に良く知られている。しかし NaNO_2 には問題はないが、 Na benzoate の添加量 1.5% は実際問題として相当に多い量となるので、これを 0.5% にして試験をした。なお、市販の脂肪アミン系の防食剤についても同時に試験をした。試験の結果は第1表、第2表のごとくである。

第1表 30% エチレングリコールによる鋳鉄の腐食試験結果

添 加 防食剤	NaNO_2 % 市販品(脂肪アミン系)%	—	—	0.1 0.5 —	—	—
試 験 片 No.	1	2	3	4	5	6
腐 食 減 量 mg	57.3	59.2	0.0	0.0	6.7	4.3
腐 食 速 度 (mdd)	37.9	39.3	0.0	0.0	4.4	2.8
平均腐食速度 (mdd)	38.6		0.0		3.6	
試験前の試験液の pH (20°C)	8.1 ₀		8.4 ₁		8.8 ₃	
試験後の試験液の pH (20°C)	7.2 ₁		7.0 ₂		6.8 ₃	

第2表 30% エチレングリコールによる黄銅の腐食試験結果

添 加 防食剤	NaNO_2 % 市販品(脂肪アミン系)%	—	—	0.1 0.5 —	—	—
試 験 片 No.	1	2	3	4	5	6
腐 食 減 量 mg	3.6	2.5	1.1	1.9	5.2	5.8
腐 食 速 度 (mdd)	2.5	1.7	0.8	1.3	3.6	4.0
平均腐食速度 (mdd)	2.1		1.1		3.8	
試験前の試験液の pH (20°C)	8.1 ₀		8.4 ₁		8.8 ₃	
試験後の試験液の pH (20°C)	8.1 ₈		7.8 ₃		7.5 ₃	

第1表、第2表の試験結果に見るように、防食剤添加の有無の差が鋳鉄の場合は顕著に現われているが、黄銅の方はいずれも大した腐食をせず、大きな差異が認められない。これは黄銅自身腐食され難い金属であるためと思われる。しかし脂肪アミン系を添加した試験において、ブランク試験よりその腐食速度が大であることは注意しなければならないことである。 NaNO_2 — Na benzoate 系は良好な結果を得、 Na benzoate は 0.5% でも十分であった。

実験 2

冷却系用不凍液に添加する防食剤として、 NaNO_2 — Na benzoate 系が鋳鉄、黄銅に対して優秀であることは、実験1の試験結果が示すとおりである。しかしこれを詳細に検討すると、鋳鉄に比して黄銅に対する防食効果がやや劣るよう見受けられるので、黄銅に対して、さらに防食効果大なる防食剤について調査の結果、sodium mercapt benzothiazole⁸⁾ (以後 $\text{Na}\cdot\text{mbt}$ と省略する) が優秀であることがわかった。そこで鉄鋼の防食剤である NaNO_2 ⁹⁾ と組合せた NaNO_2 — $\text{Na}\cdot\text{mbt}$ 系は NaNO_2 — Na benzoate 系に比してさらに防食効果が大であろうという推定のもとに、エチレングリコール溶液および蒸留水の各々に添加し、鋳鉄、黄銅、ハンダについて腐食試験を実施した。試験の結果は第2図、第3図のごとくである。

第2図は 30% エチレングリコールに防食剤として NaNO_2 — $\text{Na}\cdot\text{mbt}$ の添加量を変え試験した結果であるが、鋳鉄の防食率は 100% で、いずれも好結果を示しており、黄銅については NaNO_2 、 $\text{Na}\cdot\text{mbt}$ の添加量が各 0.15% および NaNO_2 0.05%, $\text{Na}\cdot\text{mbt}$ 0.25% のとき防食率 100% を示している。実験1の NaNO_2 — Na benzoate 系による試験の結果においては、鋳鉄は防食

第2図 30% エチレングリコールを試験液とした腐食試験結果

第3図 蒸留水を試験液とした腐食試験結果

率 100% であったが、黄銅の腐食速度は 1.1 mdd で防食率は 48% であるので、鑄鉄における防食率はともに 100% であるが、黄銅の防食率を比較すると、NaNO₂-Na benzoate 系より、NaNO₂-Na·mbt 系の方がすぐれていることがわかる。また NaNO₂-Na·mbt 系はハンダに対しても優秀な結果を示した。実験結果より、NaNO₂% < Na·mbt % のとき、鑄鉄、黄銅、ハンダに対して好結果が得られることがわかった。

第3図は蒸留水に、NaNO₂-Na·mbt 系の添加量を変えて試験した結果であるが、NaNO₂% < Na·mbt % のときやはり好結果を得ている。なお、第2、3図中に記したブランク試験における鑄鉄、黄銅、ハンダの腐食速度を比較すると、鑄鉄は水を試験液としたとき、エチレングリコール溶液におけるより腐食速度大で、黄銅はエ

チレングリコール溶液における腐食速度の方がやや大である程度で、腐食速度も少く、ほとんど差異がない。ハンダについて比較するとエチレングリコール溶液の場合の方が腐食速度は水におけるより数倍大であることがわかる。

実験 3

ハンダについて 30% エチレングリコールおよび蒸留水に、NaNO₂-Na benzoate 系および NaNO₂-Na·mbt 系の防食剤を各添加し、比較試験をした結果は第3表のごとくである。

第3表 ハンダの防食試験

試験液の種類		30% エチレン グリコール		蒸 留 水					
防 蝕 剤 加	Na nitrite 添加量 (%)	0.1	0.1	0.1	0.1				
	Na benzoate 添加量 #	0.5	—	0.5	—				
	Na·mbt 添加量	—	0.2	—	0.2				
試験片の種類		ハンダ	ハンダ	ハンダ	ハンダ				
試験片記号		a	b	c	d	e	f	g	h
腐 食 減 量 (mg)		7.2	5.6	1.9	1.6	3.5	2.3	0.9	0.4
	腐 食 速 度 (mdd)	4.6	3.6	1.2	1.0	2.3	1.5	0.6	0.3
平均腐食速度 (mdd)		4.1		1.1		1.9		0.5	
試験前の試験液の pH (20°C)		8.1		8.8		9.2		9.5	
試験後の試験液の pH (20°C)		6.4		7.6		8.2		8.4	

第3表はハンダに対する NaNO₂-Na benzoate 系と NaNO₂-Na·mbt 系のエチレングリコール溶液中および水中における防食効果を比較するための試験結果であるが、NaNO₂-Na·mbt 系の方がエチレングリコール溶液および水のいずれにおいても防食効果は大である。

4. 現車試験

実験1の不凍液による腐食試験の結果と現車による腐食試験との関連性を確認するため福島自動車営業所において、また実験2における水による腐食試験の結果と現車による腐食試験との関連性を確認するため山口県大島自動車営業所においてそれぞれ現車による腐食試験を次の試験要領で実施した。その結果は第4表、第5表のごとくである。

試験要領

機関とラジエーターの接続部に使用している上下のゴムホース中に、エメリー 02 番仕上げした既知重量の鑄鉄黄銅の試験片を挿入 (挿入法は第4図を参照されたい) し、冷却水として、不凍液あるいは水道水を使用し、防食剤を添加したものを試験車、無添加のものを比較車とし、約1ヵ月運転後試験片を取出し、洗浄乾燥後秤量し、腐食速度を求め防食効果を比較検討する。

第4表は福島自動車営業所における不凍液を使用した現車試験の結果であるが、実験1の試験結果とほとんど一致している。すなわち機関とラジエーターを接続する上部ゴムホースの中は構造上 air rich であるため、実験における通気した条件に一致し、上部ゴムホース中の試験片の試験結果はほとんど実験の場合と同一結果を示し

第4表 福島自動車営業所における現車試験一覧表

試験車番 試験車番 冷却水 防食剤および添加量 (%)	試験車番 試験車番 冷却水 防食剤および添加量 (%)	試験車番 試験車番 冷却水 防食剤および添加量 (%)	No. 1 212-270 30% エチレンジグリコール Na-benzoate 0.5% Na-nitrite 0.1%		No. 2 212-365 30% エチレンジグリコール 市販防食剤 (脂肪アミン系) 0.5%		No. 3 212-253 30% エチレンジグリコール 無添加	
			試験車番 試験車番 冷却水 防食剤および添加量 (%)		試験車番 試験車番 冷却水 防食剤および添加量 (%)		試験車番 試験車番 冷却水 防食剤および添加量 (%)	
試験開始年月日	試験終了年月日	試験開始年月日	33. 2. 4	33. 3. 5	33. 2. 4	33. 3. 6	33. 2. 3	33. 3. 6
全走行距離 (km)	全走行時間 (hr)	全走行距離 (km)	3,751 km (138 km/day)	190.9 hr (7.0 hr/day)	3,763 km (134 km/day)	191.7 hr (6.8 hr/day)	4,329 km (139 km/day)	219.7 hr (7.0 hr/day)
仕業前の平均気温 (°C)	仕業中の平均気温 (°C)	仕業前の平均気温 (°C)	-0.9	3.4	-0.7	3.5	-1.2	3.4
仕業前の平均水温 (°C)	仕業中の平均水温 (°C)	仕業前の平均水温 (°C)	77.5	77.5	75.2	75.2	77.9	77.9
冷却水の pH	開始時	終了時	8.3 ₅	9.0 ₅	8.0 ₅	8.2 ₅	8.2 ₀	8.6 ₃
腐食減量 (mg)	上部	下部	鉄 1.4 銅 1.3	鉄 3.3 銅 2.7	鉄 2.9 銅 15.0	鉄 45.2 銅 15.0	鉄 356.6 銅 45.0	鉄 2.3 銅 3.1
腐食速度 (mdd)	上部	下部	鉄 0.2 銅 0.2	鉄 0.4 銅 0.3	鉄 0.3 銅 1.9	鉄 5.7 銅 1.9	鉄 40.2 銅 5.1	鉄 0.3 銅 0.4
摘 要			鉄試験片 (JIS G 5501 FC 30) —37×80×4.5 mm 銅試験片 (JIS H 3201 B s P 2 AS) —37×30×3.0 mm

第4図 試験片挿入図 (mm)

第5表 大島自動車営業所における現車試験一覧表

試験車番 試験車番 冷却水 添加防食剤および量 (%)	試験車番 試験車番 冷却水 添加防食剤および量 (%)	試験車番 試験車番 冷却水 添加防食剤および量 (%)	No. 1 212-510 試 試 車 水 Na-nitrite 0.1% Na-mbt 0.2%		No. 2 212-540 比 較 車 水 無 添 加	
			試験車番 試験車番 冷却水 添加防食剤および量 (%)		試験車番 試験車番 冷却水 添加防食剤および量 (%)	
試験開始年月日	試験終了年月日	試験開始年月日	33. 12. 15	34. 1. 19	33. 12. 16	34. 1. 19
全走行距離 (km)	全走行時間 (hr)	全走行距離 (km)	3,911 km (115 km/day)	185 hr (5.4 hr/day)	4,063 km (119 km/day)	213 hr (6.2 hr/day)
仕業前の平均気温 (°C)	仕業中の平均気温 (°C)	仕業前の平均気温 (°C)	5.0	10.6	6.2	9.3
仕業前の平均水温 (°C)	仕業中の平均水温 (°C)	仕業前の平均水温 (°C)	49.8	49.8	58.2	58.2
冷却水の pH	開始時	終了時	8.4 ₅	8.7 ₁	6.8 ₅	7.5 ₀
腐食減量 (mg)	上部	下部	鉄 26.7 銅 24.6	鉄 1.1 銅 1.1	鉄 1266.1 銅 687.1	鉄 24.6 銅 24.6
腐食速度 (mdd)	上部	下部	鉄 2.7 銅 2.5	鉄 0.1 銅 0.1	鉄 131 銅 71.2	鉄 2.8 銅 2.8
平均腐食速度 (mdd)	上部	下部	鉄 2.6 銅 0.1	鉄 0.1 銅 0.1	鉄 101 銅 2.8	鉄 2.8 銅 2.8
摘 要			鉄試験片 (JIS G 5501 FC 30) —37×80×4.5 mm 銅試験片 (JIS H 3201 B s P 2 AS) —37×30×3.0 mm			

ている。下部 ホースの中は運転中不凍液の温度は約 80°C 前後であるので溶解酸素はほとんどないものと考えられるし、運休中は底部に位置するためレベル面より溶解酸素の少ないということも考えられ、ために比較車

においても大なる腐食速度を示していない。

第5表 は大島自動車営業所において、冷却水として水道水を使用した現車試験の結果で、実験 2 の水による試験 (第 3 図) の結果とほとんど一致し、NaNO₂-Na-mbt 系を添加した試験車において、黄銅については期待通り優秀な結果を得た。

試験液として不凍液あるいは水道水を使用した福島、大島の各営業所における現車試験の結果より、腐食試験法により試験して腐食速度が小なら、現車においても冷却系部材の腐食速度は小であることが確認できた。

5. 総 括

実験室における試験、ならびに現車試験の成績より次の結果を得た。

(1) 試験液を 70°C に加温し、通気する腐食試験法は現車における腐食をよく再現する。

(2) 冷却系用防食剤として、NaNO₂-Na-mbt 系はエチレンジグリコール溶液、水のいずれにおいても鉄、黄銅、ハンダに対して優秀な防食効果を示した。

(3) 防食剤無添加のエチレンジグリコール溶液および水における鉄の腐食は、水におけるときの方が腐食速度大である。黄銅は腐食速度も少く差異がない。ハンダはエチレンジグリコール溶液中におけるとき腐食速度大である。

(4) 現車試験の結果、防食剤を添加した試験車は無添加の比較車に比し良好な結果を得、防食剤添加の必要性を確認した。

(昭和 35 年 3 月 31 日受理)

文 献

- 1) 不凍液規格 (暫定) 国鉄規調査承認番号 YE 5715 (1957)
- 2) 不凍液規格 (改定) 国鉄規調査承認番号 YE 581 (1958)
- 3) 防食剤規格 国鉄規調査承認番号 ZF 5817 (1958)
- 4) 黒沢: 鉄道技術研究所速報, No. 58-83 (1958)
- 5) 黒沢: 鉄道技術研究所速報, No. 59-60 (1959)
- 6) F. Wormwell & A. D. Mercer: *J. Appl. Chem.*, 3, 22-27 (1953) Jan.
- 7) F. Wormwell & A. D. Mercer: *J. Appl. Chem.*, 3, 133-144 (1953) Mar.
- 8) L. C. Rowe: *Corrosion*, 13, No. 11, 750t-756t (1957)
- 9) T. P. Hoar: *Corrosion*, 14, No. 2, 108t-104t (1958)