技術資料

船用ディーゼル機関用冷却水添加剤 に関する一知見*

木村 俊彦**・岩藤 薫**・若木純一郎**

Information on Cooling Water Additives for Marine Diesel Engine

By Toshihiko Kimura, Kaoru Iwafuji, Junichiro Wakaki

In the cooling water of the marine diesel engine, Chromate Additives for the purpose of preventing the corrosion have been used without trouble. But recently they are regulated by the law on the water pollution.

Though Nitrates are generally adopted instead of Chromates, they have also the following problems. i.e. the piston crown crack and the deterioration of the cooling water character.

With the progress of the diesel engine performance, the water cooled piston, the cylinder cover and the cylinder liner are receiving more heat and power stress. The suitability of the anticorrosion will control the reliability and the durability of diesel engines.

The static method of testing the anticorrosive effect in the laboratory (soak test pieces in compounding water, settle in the constant temperature bath and survey the corrosive condition) and the method of JIS K2234 are unable to solve various problems, and we have been feeling keenly the necessity of the dynamic method drawing to the actual service. The big experiment plants don't suit to be operated in the laboratory and handy testing apparatus have not been on the market, so we produced a testing apparatus which answers these purposes and got good result. We introduce the abstract of the experiment.

1. ま え が き

船用ディーゼル機関の冷却水には防錆防食を目的としたクロム酸塩系の防食剤が添加され、ほぼ問題なく使用されてきたが、近年、公害問題の提起によって法的に規制され使用が出来なくなった。これに代って亜硝酸塩系の製品が採用されることが多くなったが、防錆効果の不良に起因していると言われるピストン冠のクラック発生や亜硝酸塩に発生しやすいスライム現象による冷却水性状低下等の問題が発生している。ディーゼル機関の性能向上に伴って水冷形ピストン、シリンダカバー及びシリンダライナ等がより一層熱的及び機械的によりか酷な荷重を受け防錆防食管理の適否がその信頼性あるいは耐久性を左右する大きな因子となっているものと言えよう。

従来、実験的に評価されてきた防錆効果の静的試験（試料水にテストピースを浸漬して恒温槽内で静置し、腐食状態を計測及び観察する方法）やJIS K 2234 不凍液試験準拠の方法では使用上の問題点を解明するに至らず、実船条件により近づけたいいわゆる動的試験の必要性を強く感じてきたが規模が大きくなる実験プラントは実

験室では不向きであり、手軽に取扱えるこの種の試験器が市販品に見当たらない現状から、今回その目的に沿ったものを試作し、一応の成果を得たのでその概要を述べ参考に供したい。

2. 添加剤試験器

2.1 腐食試験槽 構造の概略を図1、図2、図3、図4及び図5に示す。

2.1.1 パネル板（試験片） 試験槽の上蓋に試験片を取付け、その上面に熱板を重ね、一定の温度に加熱しながら、試験片の下面は試料水を散布する。

2.1.2 試料水 ブランク及び各社添加剤入り試料水は一定温度に保持し、循環ポンプで吸入吐出した試料水はシールボックスを経て減速モータで駆動されるロー

図1 試験槽構造

* 原稿受付 昭和50年8月13日

** 正会員 大阪商船三井船舶(株)燃料油潤滑油研究所(横浜市神奈川区星野町1)

タリースプレーのノズルから噴出し、試験片の冷却面に間欠散布する構造とし試料水は循環させる。

2.1.3 安全装置 夜間の無人運転に対し防火の安全を期するため、過熱防止用の安全装置を組込んだ。

イ. パネルの過熱防止安全器

ロ. 試料水の過熱防止安全器

ハ. もしパネル温度、試料水温度のいずれか、または、両方が設定値より上昇すれば試験器用の全電源がし

ゃ断し、その後、温度が低下しても手動復帰しなければ再起動できない機構とした。

2.2 温度調整

2.2.1 パネル用 温度調整器並に安全器とも、同じ方式とする。テストパネル上部に重ね合わせた鋳鋼片にサーミスタ(以下 T_h と記す)を挿入して温度を検出し、 T_h の温度-抵抗特性を利用して温度制御及び安全器を動作させる。

図2のごとく T_h をホイートストンブリッジの一辺CD間に挿入し、必要温度に応じて R_1 を調整しブリッジの平衡をとると T_h に加わる温度が必要温度と等しくないかぎり、AC間には不平衡電圧を生じる。この電圧を増幅してサイラトロンに加えリレーを動作させてヒータ及び安全器のON, OFFを行なう。温度調整の場合には今なんらかの変化で T_h の周囲温度が上昇し希望の温度になれば、 T_h の抵抗は減少しブリッジは平衡する。したがって、AC間の電位差は無くなり、リレーは作動しない。必

図2 温度調整

図3 試験槽正面図

図4 試験槽上面図

要以上の温度になればThの抵抗が減少しAC間に電位差を生じるが、位相が反転するのでサイラトロンで制御される関係上リレーは作動しない。また、安全装置に使用する場合には作動すればリレー接点が開となり、マグネットが開放されて電源がしゃ断されるようにする。

2.2.2 試料水用 図3, 図4, 図5及び図6のように試験槽下面にヒータ及び側面に常時水道水を通して冷却板を取付けヒータのON, OFFにより試料水の温度を設定値に保持する。温度調整用センサはコンタクトサーモメータを使用しており、水銀温度計の水銀柱の上方に移動できる白金線が封入され、水銀柱及び白金線からそれぞれ導線が出ており、電子管リレーのコントロール端子に接続されている。水銀柱が設定温度に達すると白金線と水銀柱の表面が接触し、電気的に短絡される。このON, OFFがリレーを作動しヒータがON, OFFとなる。過熱防止安全装置はバイメタル形ON, OFFスイッチを使用して設定温度以上になればOFFとなり電源がしゃ断される。

2.3 試験条件

2.3.1 試験片

イ. 材質 軟鋼, 銅, 真鍮, 亜鉛

ロ. 寸法 37mm×86mm×1.5mm(腐食面積81mm×31mm)

ハ. 加熱温度 試験片上面に重ねた鋳鋼板(厚さ6mm)の中央深さで110℃になるようにする。

2.3.2 試験水

イ. スプレー ノズル径0.8mmφ, ノズル数(パネル一枚当たり)3列4方向, スプレー回転数18rev/min(噴射回数72/min)

図5 試験槽側面図

図6 試験器結線図

- ロ. 循環総量 1.8 l
ハ. 循環量 4 l/min
ニ. 試験水温度 80℃

3. 冷却水添加剤試験

3.1 試験試料

3.1.1 ディーゼル機関用冷却水添加剤

イ. 銘柄	A	A社製品
	B	B "
	C	C "
	D	D "
	E	E "
	F	F "
	Blank	蒸留水

3.1.2 テストピース材質

イ. 軟鋼 ロ. 真鍮 ハ. 銅 ニ. 亜鉛

3.2 試験方法

3.2.1 テストピースの処理

イ. テストピースの前処理 テストピースの表面を研摩布のNo.120の荒いものから次第に細かいものに変えてゆき, 最後はNo.1500で仕上げる. メタノール液中に10~20秒浸漬し, 綿で軽くこすり金属粉を落したものをNヘキサンに10~20秒浸漬した後, ドライヤで風乾し秤量する.

ロ. 試験後のテストピースの処理 試験を終了したテストピースは直ちに観察及び撮影記録した後5%塩酸に1%イビットを混合した液でさび落としをする. 表面を綿で軽くこすり, 蒸留水中で洗浄後メタノール液中に10~20秒浸漬して脱水しNヘキサンに10~20秒浸漬した後ドライヤで風乾し秤量する.

3.2.2 試料液の調整

試験1 イ. 蒸留水及び蒸留水に各冷却水添加剤を使用説明書の濃度となるよう添加した試料水を準備する.

Blank	蒸留水
A	5000 ppm
B	3000 "
C	1000 "
D	1000 "
E	2000 "
F	2000 "

ロ. 同上各試料水にきょう雑物として Na_2SO_4 225 ppm (as SO_4^{2-} 150 ppm) 及び海水 5 vol. % (as NaCl 1500 ppm) を加えた試料水を調整する.

試験2 試験1で良好な成績をおさめた添加剤の濃度を1/2, 1/4と順次下げ, きょう雑物濃度も1/1, 1/2と添加量を変える.

3.2.3 試験要領 軟鋼, 真鍮, 銅及び亜鉛に対する防食効果をスタティック法及びダイナミック法の2方法で検討する.

イ. スタティック法 冷却水添加剤を添加した試料

水及び更にきょう雑物を加えた試料水にテストピースを浸漬し70℃の恒温槽に入れ3日後に取出し外部変化(写真撮影), 腐食速度及び組織表面の状態を顕微鏡観察(写真撮影)を検討する.

ロ. ダイナミック法 試験器にテストピースを取付け冷却水添加剤を添加した試料水及び更にきょう雑物を加えた試料水を循環吹付け, パネル温度110℃, 冷却水温度80℃に保持し, 2日後テストピースを取出し, 外部変化(写真撮影)腐食速度及び組織表面の状態を顕微鏡観察(写真撮影)を検討する.

ハ. 酸中和能力 試料水100mlにN/10 H_2SO_4 液を加えpH滴定曲線から酸性物質の混入に対するpHの変動を調査する.

3.3 試験結果 図7, 8, 表1, 2参照.

図7 腐食試験

4. 考 察

1. 現在主として使用されている添加剤B, Dの主成分は亜硝酸塩及び磷酸塩の混合物であり, この溶液に燃焼ガス中の硫酸成分が混入すれば最終的には Na_2SO_4 の形で存在するはずである. また, クーラーの漏れい等があった場合には海水の混入が考えられるのでこの両者の

図8 pH滴定曲線

きょう雑物が防食効果を大きく左右するのではないかと疑われたので試料水として蒸留水に冷却水添加剤を加えた上に更に Na_2SO_4 225ppm及び海水5% vol. (as NaCl ab't 1500ppm) 添加した冷却水を調整してその影響を調査した。

2. 従来施行されているスタティック試験できょう雑

物を含まない試料水ではいずれの添加剤を使用しても軟鋼に対しては十分な防食効果を示しているが、これに Na_2SO_4 及び海水のきょう雑物が加わればその防食効果はかなり減少する添加剤が使用されていることが明らかとなった。更に、実船条件に近づけたダイナミックテストではきょう雑物による防食効果の減少は一層拡大され

表 1 冷却水添加剤試験 1

試験 区分	きょう雑物	添加剤		pH		腐食速度MDD			
		銘柄	濃度 ppm	試験前	試験後	軟鋼	真鍮	銅	亜鉛
スタ テ ィ ッ ク	無 し	A	5000	8.62	7.61	2.6	5.2	3.7	2.9
		B	3000	9.10	8.88	1.7	1.5	1.3	49.6
		C	1000	7.12	7.16	2.1	3.7	3.5	16.7
		D	1000	6.10	6.13	1.8	6.1	3.1	6.1
		E	2000	8.58	8.10	2.5	3.9	2.2	3.5
		F	2000	6.61	7.92	1.9	1.6	1.8	29.4
		蒸留水	—	6.05	7.67	47.7	6.6	10.9	116.5
スタ テ ィ ッ ク	SO ₄ ²⁻ 150 ppm 海水 5 %	A	5000	8.33	8.50	0.7	3.7	3.1	9.0
		B	3000	9.00	9.00	3.2	1.0	1.6	60.6
		C	1000	7.14	7.62	4.8	1.8	4.7	38.4
		D	1000	6.15	7.55	7.2	7.1	6.9	10.6
		E	2000	8.52	8.44	2.9	1.4	3.1	9.1
		F	2000	7.02	8.46	0.9	1.5	1.5	21.3
		蒸留水	—	6.85	8.18	43.6	12.8	3.9	93.8
ダイ ナ ミ ッ ク	無 し	A	5000	8.75	8.00	5.4	3.8	5.4	42.8
		B	3000	7.96	8.57	0.8	1.4	2.6	151.7
		C	1000	6.60	9.05	2.6	3.4	3.4	32.9
		D	1000	5.85	8.67	5.0	4.4	3.6	58.0
		E	2000	9.06	8.67	2.2	1.8	2.0	94.4
		F	2000	6.43	8.45	12.5	3.8	5.0	54.6
		蒸留水	—	5.65	7.50	33.3	5.8	5.2	98.6
ダイ ナ ミ ッ ク	SO ₄ ²⁻ 150 ppm 海水 5 %	A	5000	8.55	8.48	軟鋼 1	軟鋼 2	真 鍮	銅
		B	3000	8.87	8.78	3.4	3.4	8.0	5.6
		C	1000	7.12	8.09	23.3	13.3	4.2	1.8
		D	1000	5.60	8.24	21.3	18.3	4.6	4.4
		E	2000	8.90	9.21	3.8	3.8	5.2	4.0
		F	2000	7.21	8.50	8.0	7.6	5.8	6.8
		蒸留水	—	7.16	9.05	378.5	445.4	8.8	4.4

表 2 冷却水添加剤試験 2

試験 区分	きょう雑物	添加剤		pH		腐食速度MDD				軟鋼ピース表面の状態
		銘柄	濃度 ppm	試験前	試験後	軟鋼 1	軟鋼 2	真 鍮	銅	
ダイ ナ ミ ッ ク	SO ₄ ²⁻ 150 ppm 海水 5 %	B	1500	8.87	8.60	4.58	6.37	3.19	1.39	全面軽度のピッチング
		E	1000	8.40	8.22	16.33	17.52	4.58	3.19	全面ピッチング
	SO ₄ ²⁻ 75 ppm 海水 2.5 %	B	1500	8.87	8.60	4.58	5.58	4.38	4.78	発錆なし
		E	1000	8.61	8.26	5.58	4.78	3.19	3.98	発錆なし
	SO ₄ ²⁻ 75 ppm 海水 2.5 %	B	750	8.85	7.67	21.51	63.32	5.18	4.38	発錆あり
		E	500	7.83	9.00	37.24	128.04	2.79	5.58	全面腐食

使用上の疑問が持たれたDは発錆が認められ、また、腐食速度の点でも最も大きく計測された。それに対してBはきょう雑物が無い場合はもちろん良好であり、この程度のきょう雑物が混入しても十分に防食効果が保たれていることが判明した。また、真鍮及び銅に対しても静的試験及び動的試験のいずれもがDよりBの方が優れた防食効果を示す結果を得た。

3. 比較的高温度になるピストン冠、シリンダカバー及びライナ上部等の運転中の防食効果はダイナミックテストで、その良否が判定でき、また、機関停止中の防食効果はスタティックテストで判定出来るものと思われるが、いずれの場合も混入してくるきょう雑物の影響を考慮したテストとすべきであると思われされる。

4. 今回テストした6種類の添加剤では防食効果の点では実用上Bが最も優れているものと判断される。ついでEが良好と思われるが、軟鋼に対しては良好であるも真鍮に対して若干悪く添加剤にアンモニア臭があるのでpHが高くなれば銅及び真鍮の腐食増大が懸念される。Dはきょう雑物が混入した場合に軟鋼、真鍮とも腐食が甚しくダイナミック、スタティックともに最も多いので機関の運転中、停止中を問わず問題を発生しやすいことが確認された。Aはゾルブルオイル系であるので油分の排出規制上、排出に処理を要するが軟鋼に対しては十分な防

食作用があり、また、防食被膜となっている薄い油膜が冷却面の温度勾配を緩やかにし、熱的ショックを和らげる働きがあるためか良好であった。

5. 冷却水添加剤の酸中和性については添加濃度が少ない。このような溶液に多くを期待するのが無理であり微量の酸性物質の混入により急速にpHが低下してゆくが、できるだけ、その傾向の少ないものが望ましく、この点ではBが最も優れている。

6. 試験1で良好な結果を得た添加剤B、Eの濃度をメーカー推奨値の1/2とし、きょう雑物濃度をそのまま(SO_4^{--} 150ppm, 海水5%)とした場合B、E共に軟鋼の表面にピッチングの発生が見られ防食効果は期待出来ない。

7. 添加剤の濃度をメーカー推奨値の1/2とし、きょう雑物濃度も1/2とした場合はB、E共に良い結果が得られた。

8. 添加剤の濃度をメーカー推奨値の1/2で使用するならばB、E共にきょう雑物を1/2濃度以下になるように管理すれば使用可能と考えられる。冷却水添加剤の使用濃度を減少出来れば、冷却面スケールの低減、経費の節減をもたらすことが出来ると考えられるが、 Cl^- 、 SO_4^{--} の濃度を現場にてチェックし一定濃度以下に管理することが必要条件となる。