腐食科学と技術の進歩—1978*

腐食防食部門委員会文献調査小委員会

Review in Corrosion Science and Control-1978

by

(Ad Hoc Committee on Documents, Research Committee on Corrosion Engineering)

広範な分野にわたる腐食とその対策は今日の重要な社会的課題として多く関心を集め、研究と開発が推進されている。文献調査小委員会では1976年1月より2か年間の腐食科学と技術の進歩を、公表された論文を基に総説した。

小委員会委員は下記のとおり、また各項目末尾にその執筆者名を記した。

栗屋 裕 (徳山曹達)	大藪 権昭 (日本ペイント)
花田 政明 (日本防蝕)	栄 幸雄 (三菱重工)
原田 良夫 (三菱重工)	重野 隼太 (中川防蝕)
日根 文男 (名工大)	下郡 一利 (神戸製鋼)
梶原 和一 (神戸製鋼)	鈴木英次郎 (武田薬品)
駒井謙次郎 (京大工)	鈴木 隆 (栗田工業)
小若 正倫 (住友金属)	山川 宏二 (京大工)
森 稔 (川崎重工)	山本 昇三 (日立造船)
村上 寅太 (大阪瓦斯)	山崎正八郎 (山崎精機)
奥田 聡 (同志社大)	安井 正 (神鋼フエウドラー)
大久保勝夫 (住友化学)	

1 腐食評価

1.1 規格関係

1.1.1 JIS 規格

(1) 新しく着手 (委託先) の規格、耐久製品の耐候性の標準化 (日本ウエザリングテストセンター)、家庭用電気機器の寿命評価等 (日本電気用品試験所)、金属の不動態特性試験方法確立 (工業技術院東京工業試験所)、半導体集積回路の環境試験方法 (日本電子部品信頼性センター)、自動車用スイッチ類の環境条件通則 (日本自動車部品工業会)。

(2) 新しく発行、Z 2911: かび抵抗性試験方法、H 8681: アルミニウムおよびアルミニウム合金の陽極酸化皮膜の耐食性試験方法、H 8711-77: アルミニウム合金材料の応力腐食割れ試験方法解説、B 7753: サン

シャインカーボンアーク灯式耐候試験機、H 8685-77: アルミニウムおよびアルミニウム合金の着色陽極酸化皮膜の光堅ろう度促進試験、Z 3195: ろう付継手の湿式腐食試験方法、A 1415-77: プラスチック建築材料の促進暴露試験方法。

1.1.2 ISO 規格関連^{*2}

(1) 新しく制定、3768: 塩水噴霧試験法 (NSS 試験)、3769: 酢酸塩水噴霧試験法 (ASS 試験)、3770: CASS 試験法。

(2) 日本より賛成回答された審議中の規格、塩水滴着腐食試験、チオアセタミド腐食試験法、装飾クロムめっき用—コロドコート試験法、電気めっき腐食試験片の評価基準、石油製品電気絶縁油の腐食性硫黄の検出法。

1.1.3 IEC 規格関連

(1) 日本より賛成回答された審議中の規格草案、塩霧試験 K_b 法、接点および接続子のための SO_2 試験法ガイダンス、同 H_2S 試験法ガイダンス、Pub. 68 試験法に用いられる装置の標準化のための質問と勧告。

(2) 照会のあった提案文書、工場ふん囲気における接点、接続子のための SO_2 試験 K_x 法、同 H_2S 試験 K_y 法。

1.1.4 ASTM 規格関連追加^{*3}

G 45: 非金属材料の退色および変色に関する規定、G 46: 孔食の試験および評価法、G 47: 高張力 7X XX アルミニウム合金の応力腐食割れ敏感性の決定法、G 48: 塩化第 2 鉄 ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) によるステンレス鋼および関連合金の孔食およびすきま腐食抵抗性試験法、G 49: 直接引張応力腐食試験片、G 50: 金属の大気腐食試験法、G 51: 腐食試験用土壌の pH、G 52: 金属および合金の海面暴露試験法、G 53: 非金属材料の暴露 (蛍光 UV 集光型) 用光および水の暴露装

* 原稿受理 昭和53年4月4日

*1 材料, 25, 89 (1976) 掲載分以降

*2 番号は ISO 規格番号

*3 番号は企画番号

置, G54: 静的単純酸化試験法, D3482: 接着剤による銅の電解腐食決定法, D3603: 水分を含む蒸気タービン油の防錆力試験 (水平円盤法), F482: タンク型航空機メンテナンス用化学薬品に対する全浸せき腐食試験, F483: 航空機メンテナンス用化学薬品に対する全浸せき腐食試験.

1・1・5 BS規格

BS 3900: 塗膜試験英国規格 Part F6-自然耐候性試験法ガイダンス. (山崎正八郎)

1・2 大気腐食関連腐食試験法

大気腐食の試験, 研究に関連する研究発表は NACE-Corrosion Abstracts 1976, 1977に紹介されたものだけでも100件を越している. 最近の大気腐食試験法全般を網羅しているものとしては, ASTM-STP-558「自然環境下の腐食」がある. その内容は代表的テーマごとにまとめられ, 例えば大気暴露試験集計結果: 大気汚染と鋼の腐食との相関関係, Larrabee-Columb 統計手法による鉄系合金成分の影響, 8基礎金属による合金39種類の California 州 Point Reyes での7年間の暴露試験, その他銅合金, チタン, 7075および7178アルミニウム合金などの暴露試験, 大気腐食モニター: 大気腐食の瞬間的腐食検出用電気化学的測定技術, 加速試験法: 材料に対する汚染環境の影響を決定する実験室試験法の計画, その他配管, 海洋構造物の耐海水性試験を含んでいる.

最近の傾向としては大気腐食モニター (ACM) の研究¹⁾⁻³⁾, 塩水噴霧試験用人工海水の添加物の役割⁴⁾⁵⁾, SO₂試験における湿度, 濃度および他のガス成分の影響⁶⁾⁷⁾, 選別試験と分析技術を駆使する腐食機構の探究⁸⁾に関する研究などが実際の使用環境下の耐久性を予測するための試験法の計画に適用できることである.

(山崎正八郎)

1・3 水溶液腐食

腐食電位近傍で僅かにアノードまたはカソード分極することにより腐食速度をもとめる分極抵抗法について, 数多くの研究または試験が行われている. Bandy⁹⁾は2電極法と3電極法の比較を行い, Mansfeld¹⁰⁾はIR drop が大きい場合誤差が大きいことを強調して自動補償の機器を使用している. この方法は表面被膜がある場合に適用しにくい, Öjefors¹¹⁾はアルカリ溶液中の鉄に対して適用できることを示し, Azzerrì¹²⁾は表面被膜生成と腐食反応の時定数の違いを利用しての興味ある方法を提案している. また, 腐食電位が変動する場合の適用法¹³⁾, 被覆鋼での測定結果も報告されている.¹⁴⁾¹⁵⁾

通常分極抵抗法の変形も考えられている. Boto¹⁶⁾は微分パルスポーログラフを適用して中性溶液中での亜鉛の腐食速度がもとまることを示し, Kramov¹⁷⁾は1~10 kHzの交流を使用して反応抵抗をもとめる方法

をのべた. この方法は被膜が存在する場合にも使用できるので興味深い.

分極抵抗法は流す電流が小さいため, 実装置のモニタリングとしても使用できる. Mansfeld¹⁷⁾は酸洗液中の抑制剤の制御への適用例, Hausler¹⁸⁾は水道水中の鉄, Huybregts¹⁹⁾はボイラー用鋼の酸腐食, Carim²⁰⁾は人工臓器アノード材料, Fincher²¹⁾は油井管の腐食についての試験結果を報告している.

また腐食計についての報告もみられる. インヒビタの自動注入法を組合せたもの²²⁾, 真空から高圧まで使用できノイズの除去に配慮したもの²³⁾, 二重層容量および液抵抗の補正ができるものがみられる.²⁴⁾ 電解槽として, 多目的に適したものも考案されている.²⁵⁾ (山川宏二)

1・4 腐食疲労と応力腐食割れ

材料強度に及ぼす腐食環境の影響としては, まず第一に応力腐食割れ (SCC) と腐食疲労 (CF) が問題となる. ここでは SCC と CF について材料強度からの最近の知識と技術の動向について触れてみたい.

1・4・1 SCC における応力の種類 SCCを生ずるためには一般に引張応力の存在が必要である. 活性路溶解 (APC) 型の SCC はせん断応力下でも生ずるようであるが, 水素ぜい化 (HE) 型の SCC はせん断応力のみでは起らない. 18Ni マルエージング鋼の 3.5% NaCl 中における SCC において, ねじり試験片では $\tau = 98 \text{ kg/mm}^2$ (引張応力換算 $\sigma = 196 \text{ kg/mm}^2$) 下で, 1000時間経過しても破壊が生じなかったのに対して, 疲労予き裂試験片のモード I の SCC 強度は極端に低い.²⁶⁾ 同様な結果は Ti-8Al-1Mo-1V と 3.5% NaCl+Na₂AsO₂ の組合せについても確められており, モード III の面外せん断形き裂に対する $K_{III\text{SCC}}$ 値は, モード III に対する破壊じん性値 $K_{I\text{max}}$ 値と等しい.²⁷⁾ モード I とモード III の相違は, き裂先端の静水圧成分の有無にあることより考えると, HE 型の SCC 破壊においては静水圧成分が不可欠のようである.

1・4・2 SCC 試験法 SCC において従来より広く用いられてきた試験法としては, 定ひずみ法, 定荷重法があり, 初期応力と破断時間が問題とされてきた. 近年破壊力学が SCC 試験にも導入された結果, SCC き裂進展速度を応力拡大係数で表示することも相当に普及してきた. この場合, SCC き裂が進展しはじめる限界の K 値 $K_{I\text{SCC}}$ が存在するので, $K_{I\text{SCC}}$ 値でもって種々の合金の SCC 感受性を比較, 表示することが多く, 一部はデータ・シート化もされている.²⁸⁾ $K_{I\text{SCC}}$ を用いるにあたって最も問題となるのは, $K_{I\text{SCC}}$ が求められた試験期間であり, 試験時間を 100 h から 10000 h に増加することによって $K_{I\text{SCC}}$ 値が 1/7 近く低下することがある.²⁹⁾

試験時間は SCC に限らず CF においても大きな間

題となるが、SCC においてはこの問題を回避するための試験法として、定ひずみ速度試験法 (SERT) が提案されており、材料開発、材料選択に活用され出している。本質的にはつぎに述べる応力変動による SCC 加速効果を利用したものであり、迅速試験法として広く用いられる可能性があるが、その成否はまず第一に上述の K_{ISCC} が本法で求まるか否か、また得られた値が、実際の機器、構造物の設計において必要とされる長時間 K_{ISCC} 値となるかどうかにかかっているように思われる。

1・4・3 繰返し応力による SCC の促進 試験片に負荷される荷重が一定持続か繰返し荷重かによって、SCC 破壊か CF 破壊かを区別するのが一般的であるが、SCC 条件下でとくに低繰返し速度の繰返し応力が負荷されるとき、このような明りょうな区別は困難となる。

極低繰返し速度の台形状の応力波形で、Al-Zn-Mg 合金の 1% NaCl 中腐食疲労試験を行ったときの結果を図に示す。試験は平滑材で行われており、 $t=10^3$ h における SCC の下限界応力は $\sigma_{SCC}=28$ kg/mm² である。 $\sigma_{max}(=31$ kg/mm²) ならびに 1 サイクル中の無応力時間を一定に保って、1 サイクル中の最大応力保持時間 (t_{max}) を種々変化させたときの、破壊までの最応力保持時間の総和 Σt_{max} と台形波応力繰返し数の関係を示しており、一定持続荷重による SCC 寿命は横軸上 ($N_f=1$) の点で与えられている。図 1 にも見られるように、ごく少数回の大応力の繰返しによる SCC 寿命の減少が顕著であり、SCC き裂の発生と進展が繰返し応力によって大きく加速されている。

繰返し応力下の SCC き裂進展挙動が近年注目されてきており、繰返し応力の K_{max} が K_{ISCC} を越える

とき、CF き裂進展に SCC き裂進展が加わるとして、cyclic SCC もしくは SCC under cyclic loading なる名称が用いられている。しかし、極低速の応力繰返しの下では、応力変動による CF き裂進展量は少いから、図 1 で述べたように、繰返し応力による SCC き裂進展の加速が生ずると考えるべきであり、繰返し SCC 条件下での繰返し応力による SCC き裂進展の下限界値を K_{FSCC} とすると、 K_{FSCC} は一定持続荷重による K_{ISCC} より小さくなることも報告されている。従来の SCC, CF になる概念のほかに、繰返し SCC (繰返し応力下の SCC) なる概念が必要となってきた。

(駒井謙次郎)

参 考 文 献

- 1) Jirovsky, J., I. Kokoska, und J. Prusek, Werk. u. Korros., **27**, 16 (1976).
- 2) Mazza, B., P. Pedferri, G. Re, and D. Sinigaglia, Corrosion Sci., **17**, 535 (1977).
- 3) Mansfeld, F., and J. V. Knkel, Corrosion, **33**, 13 (1977).
- 4) Barton, K., Tran Dinh Cuc, und S. Bartonova, Werk. u. Korros., **28**, 17 (1977).
- 5) Kaube, M., und F. Hchbert, Werk. u. Korros., **28**, 543 (1977).
- 6) Ruthardt, R., und K.L. Schiff, Werk. u. Korros., **28**, 544 (1977).
- 7) Ericsson, R., und T. Sydberger, Werk. u. Korros., **28**, 755 (1977).
- 8) Spedding, D.J., Corrosion Sci., **17**, 173 (1977).
- 9) Bandy, R., and D. A. Jones, Corrosion, **32**, 126 (1976).
- 10) Mansfeld, F., Corrosion, **32**, 143 (1976).
- 11) Ojefors, L., Electrochim. Acta, **21**, 263 (1976).
- 12) Azzzerri, M., J. Appl. Electrochem., **6**, 139 (1976).
- 13) Defancq, J.N., Corrosion Sci., **16**, 645 (1976).
- 14) Walter, G.W., Corrosion, **16**, 573 (1976).
- 15) Goto, K.G., and L.F.G. Williams, J. Electrochem. Soc., **124**, 656 (1977).
- 16) Khramov, A.V., Zashch. Met., **12**, 238 (1976).
- 17) Mansfeld, F., Werk. u. Korros., **28**, 6 (1977).
- 18) Hausler, R.H., Corrosion, **33**, 117 (1977).
- 19) Huybregts, W., Mater. Perform., **16**, 23 (1977).
- 20) Carim, H.M., R.B. Beard, and A.S. Miller, J. Electrochem. Soc., **124**, 680 (1977).
- 21) Fincher, D.R., A.C. Nestle, and J.J. Marr, Mater. Perform., **15**, 34 (1976).
- 22) Britton, C.F., Anti-Corr., **23**, 11 (1976).
- 23) Frenck, J.P., and J.S. Stutheim, Mater. Perform., **16**, 13 (1977).
- 24) Antropov, L.I., V.M. Babenkov, E.A. Budnitskaya,

図1 σ_{max} 保持時間の総和と一次波破壊繰返し数の関係 (Al-Zn-Mg 合金, 1% NaCl 中)⁶⁾

- Yu. S. Gerasimenko, and I. A. Korol, Zashch. Met., **12**, 234 (1976).
- 25) Geisert, R. E., N. D. Greene, and V. S. Agarwala, Corrosion, **32**, 407 (1976).
- 26) Hayden, H. W., and S. Floreen, Corrosion, **27**, 429 (1971).
- 27) Grenn, J. A. S., and H. W. Hayden, "Hydrogen in Metals", p. 235 (1973) ASM
- 28) "Damage Tolerance Design Handbook", MCIC-HB-01, Battelle Columbus Lab. (1975).
- 29) Wei, R. P., S. R. Novak, and D. P. Williams, Met. Res. Stands., **12**, 25 (1972).
- 30) 岡田秀称, 阿部征三郎, 村田朋美, 第24回腐食防食討論会予稿集, p. 21 (1977).
- 31) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 辻 宏和, 日本機械学会論文集, **44**, 1799 (1978).
- 32) Meyn, D. A., Metallurg. Trans., **2**, 853 (1971).
- 33) Speidel, M. O., M. J. Blackburn, T. R. Beck, and J. A. Feerey, "Corrosion Fatigue", p. 324 (1972) NACE
- 34) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 藤本知司, 松田良信, 日本機械学会講演論文集, No. 780-4, p. 228 (1978).

2 金属材料

2・1 鉄鋼材料

2・1・1 炭素鋼および低合金鋼 鋼の溶接部の腐食に関しては、電縫鋼管の溶接シーム部の工業用水、海水による選択腐食の問題がとりあげられた。この腐食は溝状腐食ともよばれ、原因としては溶接シーム部に存在する MnS 周辺の S 濃縮部の腐食感受性で説明された¹⁾。パーナイト組織の存在も重要視された²⁾。溝状腐食対策としては、熱処理の実施あるいは低 S, Cu, Sb, Cr, Ti, Ni, REM などの複合添加鋼が報告されている³⁾。

ラインパイプに生じた事故が契機となって、比較的低強度の鋼の湿潤 H₂S 環境下における水素誘起割れについて活発な研究が行われ、鉄鋼協会などで多くの発表が行われた。この割れの特徴は外部応力のない場合にも生じ、表面に平行な割れである。水素誘起割れ性を調べる浸せき試験法が開発され、その試験法に基づいて強度、介在物、鋼の不均一性、合金元素、組織などの影響が調べられた⁴⁾。なかでも延伸状の MnS が割れの起点となるところから S 量の影響について検討され、割れ感受性が S 量とともに増大すること、また合金元素では Cu 添加の効果が顕著であることなどが明らかにされた⁵⁾。

鉄鋼材料の水素ぜい化は腐食のなかでも最も大きな問題の一つであり、活発な研究が行われている。1977 年、6 月、フランスで "2nd International Congress

on Hydrogen in Metals" が開催された。

アンモニアの貯蔵および運搬用タンクに割れが発生し、その防止法および割れ機構について研究が行われた^{8)~13)}。この割れが応力腐食割れであるか水素ぜい化であるかは今なお論議されている。

その他新しい系での割れとして、メタノール-ギ酸¹⁴⁾での低炭素鋼の粒界割れおよび Co-CO₂ 混合ガスでの炭素鋼、低合金鋼の粒内割れが報告された^{15),16)}。この割れはいずれも水素ぜい化でなく、応力腐食割れであると考えられている。

2・1・2 ステンレス鋼 オーステナイト系ステンレス鋼で最も問題となったのは沸騰水型原子炉の配管系に用いられている SUS 304 の粒界型の応力腐食割れである¹⁷⁾。この割れは溶接熱影響部における Cr 欠乏層の形成、溶接残留応力および環境面から高温水中の溶存酸素が必要条件である。応力腐食割れ防止対策確立のため莫大な研究がなされ、現象的にはかなり明らかにされた。そして材質面からは C 量の低減および安定化元素の添加による改善が行われている。

加圧水型原子炉の蒸気発生器管に用いられているインコネル 600 (15Cr-75Ni) にホスフェイト処理した 2 次水側から応力腐食割れが発生し、大きな問題となっている。割れの原因は遊離アルカリの局部的濃縮と考えられており、アルカリ中の応力腐食割れの研究が多く行われたが、いまだ不明な点が多い。最近、2 次側の腐食防止のためボラタイル処理に変更された^{18)~22)}。

フェライト系ステンレス鋼は Cl⁻ による応力腐食割れを起しがたい長所があるが、溶接性、機械的性質などがオーステナイト系ステンレス鋼に劣る。しかし最近の精錬技術の進歩により極低 C, N 化が容易となり、諸性質の著しく向上したフェライト系ステンレス鋼の製造が可能となった。18Cr-2Mo, 26Cr-1Mo, 30Cr-2Mo などの高純度フェライト系ステンレス鋼が開発され、使用実績も報告されつつある。鉄鋼協会などで活発な研究発表が行われている。2 相ステンレス鋼も耐海水用材料として注目されている^{23)~26)}。

我が国の食塩電解の水銀法から隔膜法への転換に関連して、隔膜法電解プロセスおよび Cl⁻, ClO₃⁻ などの不純物を多量に含む隔膜法カセイソーダを使用する産業分野での腐食が懸念されている。カセイソーダ中^{27)~29)}での装置材料の耐食性に関する研究が行われている。

自動車の排気浄化対策の一環として、浄化装置用耐熱耐食材料の研究、開発が行われた。材料的に大別すると、サーマルリアクター系と触媒コンバーター系に分類される。作動温度が 950℃ 以上であるサーマルリアクターの材料としては SUS310S (25Cr-20Ni) が代表的であるが、SUSXM15JI (18Cr-13Ni-3Si) および 18Cr-2Al, 18Cr-Zr のフェライト系ステンレス鋼

などの新しい合金が提案されている。これらの材料には耐酸化性はもちろん、成形性、溶接性などの性能が要求される。作動温度が 850℃以下の触媒コンバーター系では SUS 304 が多用されているが、安価なフェライト系ステンレス鋼 (SUS430 など) も検討されている。

ステンレス鋼の腐食の研究の方向として次の特徴が挙げられる。応力腐食割れでは、従来から多用されてきた沸騰 42% MgCl_2 溶液での応力腐食割れが実環境での挙動と対応しないことが指摘され、それらの相違が明らかにされた。応力腐食割れの加速試験法として定ひずみ速度法が盛んに用いられ、1977年4月、イギリスで“Meeting on the Strain Rate Method of Stress Corrosion”が開催された。またオーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れに破壊力学の適用が試みられている。

孔食の統計的取扱いが行われ、またすきま腐食機構が論議されている。

ESCA, エソプソメトリー等による不動態皮膜の研究が盛んに行われ、また耐食性を向上させる Mo の役割が論議されている。1977年10月、アメリカで“4th International Symposium on Passivity”が開催された。

高温酸化では高温ガス冷却原子炉用耐熱材料のニッケル基合金について、He 中での腐食挙動の研究が活発に行われ始めた。

(小若正倫)

2・2 非鉄材料

アルミニウム系材料の腐食に関する研究は応力腐食割れ (SCC), 孔食および電食の3分野に大別される。まず SCC については Al-Mg 系合金を対象にした研究が多く SCC の機構として結晶粒界の3重点に生じるピットが核になる説が下平らにより報告され、大西らはこのピットは Al_3Mg_2 が溶解して生じるものとした。一方、Alani はアルミニウムの微量腐食により生成した水素原子が粒界を拡散し水素分子となり粒界を塑性変形させる説を唱えている。SCC の防止方法としては金属間化合物を析出させないような熱処理、Cr などの合金元素の添加および陽極酸化などが効果的とされている。

孔食については、各種アルミニウム合金の耐孔食性序列が電位走査法により求めた孔食電位序列と必ずしも一致しないという問題点を解決するために多くの研究がなされている。代表的な例として Nilsen は、ピットが生成し始める電位 E_{init} とピットの生長が定常化する限界電位 E_{sg} とを求め両電位の差 $D=E_{\text{sg}}-E_{\text{init}}$ が浸せき試験による耐孔食性と良く一致することを見いだした。孔食の防止方法としては Cr, Mn 合金元素の添加、陰極防食などが提案されている。

また電位については、電食を防止するインヒビターの研究が盛んであり、*m*-クロロアニリンなどの有機物が推奨されている。

銅系材料の腐食に関する研究は、ほとんどが伝熱管を対象にしたものである。佐藤らは復水器用 Al 黄銅管において従来発生した潰食事故を解析した結果、10⁴ 本当りの漏洩管発生数はこの10年間に11.6~39本から0.2~0.6本と大幅に減少しており、しかもこの発生は殆んど海水中の異物混入に起因するものであり、適当なスクリーンを設置することにより更に低減できるとしている。銅合金の潰食は海水の流速にも依存しており、 E_{fird} は潰食を流動海水による管表面のせん断応力との関係で考察し Al 黄銅およびキュプロニッケルに潰食が起る限界流速をそれぞれ2.2および4.5 m/sec としている。また MSF 海水淡水化装置用伝熱管としては通産省大型プロジェクトチームによる大規模な研究があり、Al 黄銅およびキュプロニッケルは伝熱管候補材料の中で耐食性が安定していることから有利な材料として位置づけられている。銅合金管の腐食防止法として三村らは従来法である FeSO_4 注入に替り鉄溶解法を提案している。また、陰極防食の場合 Heaton はその防食電位を -0.37~-0.43 V (AgCl) とした。さらにインヒビタとしてはクロム酸-リン酸塩やヒドラジンが効果的であるとされている。

伝熱管以外の研究としては、アンモニア中における SCC の機構について検討されており、水素ぜい化説、皮膜破壊説などが有力である。

チタンの腐食に関する研究は水素吸収、すきま腐食および SCC に大別される。まず水素吸収に関しては復水器において銅合金管板ならびに鋼製水室を陰極防食する際、チタン管に水素吸収が起る限界電位について福塚らは -0.75 V (SCE), 鈴木らは -0.7~-0.8 V (SCE), 村井らは -0.6~-0.7 V (SCE) という値を報告している。伊藤らは福塚らの研究を実機復水器に適用し、チタン管に水素吸収が起らないことを確認している。一方、MSF 海水淡水化装置用伝熱管では、10年以上無事故で運転されているという報告がある反面水素吸収や腐食を起した例も報告されている。Shimogori らは MSF プラントの環境においてチタンに水素吸収やすきま腐食が起る環境条件を明らかにするとともにこれらの防止対策を検討している。

SCC については、メタノールや塩化物溶液中における割れ機構を割れ先端部の水素ぜい化に結びつけた説が有力である。

ニッケル系材料の研究は原子力発電の SG 管を対象にしたインコロイ 600 のリン酸ソーダを含む高温水中における SCC に関するものが多く、リン酸ソーダの Na/P の比が1.35~2のとき最も耐食性が良くなるこ

⁸⁶⁾と、冷間引抜きにより降伏応力を上げたりニッケル含有量を多くすることにより耐食性が改善されることが見いだされている。

ジルコニウム系材料については、SCCと水素ぜい性の検討がなされており、⁸⁷⁾Cox は原子力発電の燃料被覆管に用いられるジルカロイが燃料より生じたヨウ化物により粒界が腐食され SCC の原因になること、またこの SCC を防止するには、二硫化炭素、トリエチルアミンなどのインヒビタが有効であることを明らかにした。高温蒸気中におけるジルコニウムの水素吸収については、⁹⁰⁾Barley によりまとめられ、ジルコニウムと水との反応により生成した水素原子が一部吸収されるという説が有力である。

その他の非鉄金属材料については、犠牲陽極材としての⁹¹⁾亜鉛の孔食、⁹²⁾陰極防食用白金めっき電極、⁹³⁾リチウム冷却塔バナジウム合金の耐食性に関する研究がある。
(下郡一利)

参 考 文 献

- 1) 加藤忠一, 乙黒靖男, 門 智, 防食技術, **25**, 223 (1976).
- 2) 長野博夫, 幸 英昭, 第24回腐食防食討論会予稿集, p. 29 (1977).
- 3) 加藤忠一, 乙黒靖男, 門 智, 鉄と鋼, **63**, 130 (1977).
- 4) Moore, E. M., and J. J. Warga, Mater. Perform., **15**, 17 (1976).
- 5) 寺崎富久長, 日本金属学会報, **16**, 789 (1977).
- 6) Miyoshi, E., T. Tanaka, F. Terasaki, and A. Ikeda, Trans. ASME, Series B, **98**, 1221 (1976).
- 7) 村田朋美, 金属, **46**, 9 (1976).
- 8) Deegam, D. C., B. E. Wilde, and R. W. Staehle, Corrosion, **32**, 139 (1976).
- 9) Ludwigsen, P. B., and H. Arup, Corrosion, **32**, 430 (1976).
- 10) Jones, D. A., and B. E. Wilde, Corrosion, **33**, 46 (1977).
- 11) Jones, D. A., C. D. Kim, and B. E. Wilde, Corrosion, **33**, 50 (1977).
- 12) Loginow, A. W., Mater. Perform., **15** (6), 32 (1976).
- 13) 今川博之, 日本金属学会誌, **40**, 1250; 1256; 1304 (1976); **41**, 211; 218; 992 (1977).
- 14) 松倉亀雄, 佐藤一昭, 小甲康二, 鉄と鋼, **62**, 1025 (1976); **63**, 1016 (1977).
- 15) Kowaka, M., and S. Nagata, Corrosion, **32**, 395 (1976).
- 16) Bowman, R. W., A. K. Dunlop, and J. P. Travman, Mater. Perform., **16**, (4), 28 (1977).
- 17) 阿部征三郎, 日本金属学会報, **16**, 15 (1977).
- 18) Sedriks, A. J., S. Floreen, and A. R. McIlree, Corrosion, **32**, 157 (1976).
- 19) Wilson, I. L. W., and R. G. Aspden, Corrosion, **32**, 193 (1976).
- 20) Scarberry, R. C., S. C. Peasman, and J. R. Crum, Corrosion, **32**, 40 (1976).
- 21) Theus, G. J., Corrosion, **33**, 20 (1977).
- 22) McIlree, A. R., and H. T. Michels, Corrosion, **33**, 60 (1977).
- 23) Kiesheyer, H., G. Lennartz, und H. Brandis, Werk. u. Korrosion, **27**, 416 (1976).
- 24) Bond, A. P., H. J. Dandas, E. A. Lizlovs, G. Gemmel, and B. Solly, Werk. u. Korrosion, **28**, 536 (1977).
- 25) Lennox, T. J. Jr., and M. H. Peterson, Mater. Perform., **15** (6), 24 (1976).
- 26) Knoth, R. J., Werk. u. Korrosion, **28**, 409 (1977).
- 27) 日根文男, 大久保勝夫, 防食技術, **25**, 509 (1976).
- 28) 梶山裕久, 栗屋 裕, 防食技術, **25**, 149 (1976).
- 29) 日根文男, 西山邦治, 材料, **25**, 777 (1976).
- 30) 庄司雄次, 秋山俊一郎, 私市 優, 永利匡輔, 星 弘充, 鉄と鋼, **62**, 108 (1976); **63**, 700 (1977).
- 31) 諸石大司, 富士川尚男, 牧浦宏文, 鉄と鋼, **63**, 674 (1977).
- 32) 鈴木隆志, 川端紀雄, 鉄と鋼, **63**, 681 (1977).
- 33) 深瀬幸重, 根本力男, 鉄と鋼, **63**, 688 (1977).
- 34) 飯泉省三, 衣笠雅晋, 藤岡外喜夫, 鉄と鋼, **63**, 715; 748 (1977).
- 35) 門 智, 山崎恒友, 山中幹雄, 吉田耕太郎, 鉄と鋼, **63**, 724; 736 (1977).
- 36) 小若正倫, 工藤越夫, 鉄と鋼, **62**, 390 (1976); **63**, 328 (1977).
- 37) Stalder, F., and D. J. Duquette, Corrosion, **33**, 67 (1977).
- 38) Hishida, M., and H. Nakada, Corrosion, **33**, 332; 403 (1977).
- 39) Speidel, M. O., Corrosion, **33**, 199 (1977).
- 40) Lefakis, H., and W. Rostoker, Corrosion, **33**, 178 (1977).
- 41) Shibata, T., and T. Takeyama, Corrosion, **33**, 243 (1977).
- 42) 柴田俊夫, 竹山太郎, 防食技術, **26**, 25 (1977).
- 43) Verink, E. D. Jr., K. K. Starr, and J. M. Bowers, Corrosion, **32**, 60 (1976).
- 44) 松島 巖, 酒井潤一, 鉄と鋼, **63**, 598 (1977).
- 45) 小川洋之, 伊藤 功, 中田潮雄, 細井祐三, 岡田秀称, 鉄と鋼, 605 (1977).
- 46) 足立俊郎, 吉井紹泰, 前北県彦, 鉄と鋼, **63**, 614 (1977).
- 47) Asami, K., K. Hashimoto, and S. Shimodaira, Corrosion Sci., **16**, 387 (1976); **17**, 559; 713 (1977).
- 48) Viehhaus, H., und M. Janik, Werk. u. Korrosion, **28**, 219 (1977).
- 49) 西村太郎, 工藤清勝, 佐藤教男, 日本金属学会誌, **40**,

- 118 (1976).
- 50) Sugimoto, K., and Y. Sawada, *Corrosion*, **32**, 347 (1976).
- 51) Sugimoto, K., and Y. Sawada, *Corrosion Sci.*, **17**, 425 (1977).
- 52) Sakashita, M., and N. Sato, *Corrosion Sci.*, **17**, 473 (1977).
- 53) 新藤雅美, 近藤達男, 鉄と鋼, **62**, 1540 (1976).
- 54) 大村泰三, 佐平健彰, 迫岡晃彦, 米沢 登, 鉄と鋼, **62**, 1550 (1976).
- 55) 砂野豊治朗, 高野道典, 下平三郎, 日本金属学会誌, **40**, 851 (1976).
- 56) 大西忠一, 中谷義三, 坂本英和, 軽金属, **26**, 8 (1976).
- 57) Alan, R., and P. Swann, *Br. Corr. J.*, **12**, 80 (1977).
- 58) Doig, P., P. E. Flewitt, and J. W. Edington, *Corrosion*, **33**, 217 (1977).
- 59) 宮木義光, 平野正和, 神戸製鋼技報, **26**, 64 (1976).
- 60) Cocks, F. H., D. R. Cogley, G. H. Holleck, G. F. Hurley, and C. R. Mitchell, *Corrosion*, **32**, 135 (1976).
- 61) Broli, A., and H. Holtan, *Corr. Sci.*, **17**, 59 (1976).
- 62) 佐藤正寿, 佐藤栄一, 防食技術, **25**, 449 (1976).
- 63) Nilsen, N., and E. Bardal, *Corr. Sci.*, **17**, 635 (1977).
- 64) Holtan, H., und H. Sigurdsson, *Werks. u. Korr.*, **7**, 475 (1977).
- 65) 内山郁夫, 佐藤栄一, 防食技術, **25**, 725 (1976).
- 66) Talat, J. D., and G. A. Patel, *Br. Corr. J.*, **11**, 47 (1976).
- 67) 佐藤史郎, 大川 陸, 住軽金技報, **17**, 17 (1976).
- 68) Effird, K. D., *Corrosion*, **33**, 3 (1977).
- 69) 中村寿雄, 渡辺幸健, 佐藤史郎, 立石 武, 防食技術, **25**, 299 (1976).
- 70) 三村恵輔, 源 堅樹, 京原 繁, 神戸製鋼技報, **26**, 28 (1976).
- 71) Heaton, W. E., *Br. Corr. J.*, **12**, 15 (1977).
- 72) Oakes, B., *Mater. Perform.*, **15**, 44 (1976).
- 73) Giuliani, L., and R. Cigna, "Inter. Cong. Desali. (Tokyo)", 379 (1977).
- 74) Pinchback, T., S. P. Clough, and L. A. Heldt, **32**, 469 (1976).
- 75) 久松敬弘, 鈴木揚之助, 防食技術, **25**, 205 (1976).
- 76) Fukuzuka, T., K. Shimogori, H. Tanabe, and H. Sato, "The 2nd Inter. Con.. Hydrogen in Metals (Paris)", 194 (1977).
- 77) 鈴木勝美, 丹野和夫, 富田 彰, 大島義邦, 火力原子力発電, **28**, 63 (1977).
- 78) 村井東助, 石川光男, 三浦周敏, 防食技術, **26**, 177 (1977).
- 79) 草道英武, 伊藤英男, 安井健一, 北岡一泰, 金属, **46**, 43 (1976).
- 80) Green, J. A. S., B. M. Gamson, and W. F. Westerbaan, "Inter. Cong. Desali. (Tokyo)", 359 (1977).
- 81) 佐藤史郎, 永田公二, 渡辺幸健, 中村寿雄, 浜田忠嗣, 防食技術, **25**, 311 (1976).
- 82) Kido, S., and T. Shinohara, "Inter. Cong. Desali. (Tokyo)", 369 (1977).
- 83) Shimogori, K., H. Sato, F. Kamikubo, and T. Fukuzuka, "Inter. Cong. Desali. (Tokyo)", 403 (1977).
- 84) Czyrkils, W. F., and M. Levy, *Corrosion*, **32**, 99 (1976).
- 85) Myers, J. R., and J. A. Hall, *Corrosion*, **33**, 252 (1977).
- 86) Pessal, N., A. B. Dunlap, and D. W. Feldman, *Corrosion*, **33**, 130 (1977).
- 87) Shenk, H. J., *Mater. Perform.*, **15**, 25 (1976).
- 88) McIlree, A. R., and H. Mitchels, *Corrosion*, **33**, 60 (1977).
- 89) Cox, B., *Corrosion*, **33**, 79 (1977).
- 90) Barley, R. W., and G. N. Waltan, *Corr. Prev. Control*, **24**, 6 (1977).
- 91) Alvarez, M. G., and J. R. Galvele, *Corrosion*, **32**, 285 (1976).
- 92) Warne, M. A., and P. C. S. Hayfield, *Mater. Perform.*, **15**, 39 (1976).
- 93) Baboian, R., *Mater. Perform.*, **16**, 20 (1977).
- 94) Borgstedt, H., *Werks. u. Korr.*, **8**, 529 (1977).

3 非金属材料

3・1 有機材料(有機ライニング, 複合材料を含む)

耐食部材としてのプラスチックの応用は近年ようやく本格化した, そのすう勢は1973年, 1975年および1977年に米国で開催された耐食プラスチックセミナーに要約される。また最近の内外における耐食プラスチックおよび耐薬品性研究の動向については詳しい紹介が出された。この分野での著しい特徴は耐食FRP および耐食用途の複合材料の進展である。そのなかでフラン樹脂をマトリックスにしたFRPの新しい見直しが眼につく。熱可塑性樹脂としては汎用樹脂のほかにフッ素系樹脂の発展が著しい。耐薬品性に関する基礎研究としては環境剤の浸入, 拡散, 透過が問題になり, とくに複合材料では繊維, 充てん物の界面が問題になる。静的浸せきに対して動的条件下の耐薬品性も近年にわかに注目され, 応力負荷状態での耐薬品性, 温度こう配下の水蒸気拡散問題などが論じられている。ライニング・コーティングの耐食性, プラスチックの環境剤中での寿命問題もとりあげられている。プラスチックによる構造物の設計および加工, プラスチック製機器・構造物の検査および安全についても関心がもたれはじめた。(奥田 聡)

3・2 塗装

我が国における腐食損失額の62.5%は塗装関係で, 塗装による防食は表面処理やインヒビタなどよりはる

かに高い割合を示している。膜厚が 250μ 程度を境に、コーティングとライニングを一応区分しているが、最近では膜厚や施工技術も接近してきた。しかしここでは主としてコーティングについて抄録する。

塗装工業の最近の傾向は省資源と環境保全への配慮で、無溶剤、水性、粉体、ハイソリッド、NAD、照射硬化などの塗料開発、毒性、臭気、原料、経済性予測などの技術開発が活発である。しかしながら、例えば紫外線硬化塗装は種々の特徴を具えつつも経済性に問題があるなどの理由からなお用途が限定されている。公害対策は主として配合の検討によっており、大気汚染および臭気防止のために脱芳香族溶剤の利用、またクロム酸系防錆顔料に代えてオルソリン酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛、K物質などが検討されているけれども公害対策と防食性とは必ずしも一致しない。このため表面処理など素材処理による防食、ジョッププライマやジンクリッチとの併用、電気防食の応用などが試みられ、またパイプラインの場合には輸送、付設、電気防食などによる塗膜損傷などの事例解析が積極的に進められている。自動車の腐食問題は特定部分に限られるためデザインとの関連、片面めっき鋼板の使用などが実施されている。船舶や海洋構造物では防食と防汚の対策や鋼材の耐割れ性の考慮が必要で、例えば高張力鋼ボルト接合面にジンクリッチペイントを用いて長期の防食性が確認され、使用鋼材量削減に塗装が重要な役割を演じている。しかしジンクリッチの使用による水素ぜい化の危険も指摘されている。

耐食性評価は主として膜の電気的特性と保護性から考察されている。例えばインピーダンス測定によって塗膜と環境の関連が評価され、さらに素材を含めて考察する総合評価技術も進歩している。

今後は膜厚の増大と複合膜による防食が重視されると思うが、いかなる塗膜でも素地金属の腐食進行は不可避なため、腐食機構と速度、それらに対する塗装の効果を充分考慮しつつ技術開発を進めねばならない。

(山本 隆)

3・3 めっき

亜鉛めっきは橋梁、高圧電線の鉄塔等鋼材を用いる土木構造物や海洋構造物の防食法として広く使用され、維持補修の必要がほとんどなく工業的に役立っている。そして各種腐食環境におけるその耐用年数を推定することは重要であり、大気暴露、水浸せきや海水浸せき等の腐食試験が実施された。その他にも新しい研究としては、(1)スパングル付亜鉛めっき鋼板はめっき厚さが局部的に異なるので平均厚さより計算した腐食速度の4倍以上もはやくそのめっき厚さの薄いところから赤錆が発生する。(2)コンクリートの鉄筋の腐食が海砂の使用やコンクリートの迅速硬化、氷結防止のた

め添加される塩化カルシウム塩、海洋ふん囲気中の塩分、路面凍結防止用塩の使用により問題となっており、その対策の一つとして亜鉛めっき鉄筋が採用されている。(3)水道水の導管として用いる亜鉛めっき鋼管の腐食は水道水の温度管理 ($<50^{\circ}\text{C}$) や硬度の管理 (12°)、リン酸塩の含有、銅イオンの混入防止によりゆるやかになる。(4)鋼を亜鉛めっきして海水中で使用する際には溶接後のめっき部や異種金属との接触あるいは急激な流れを生ずる形状などを避けて設計すれば亜鉛めっきの耐用年数は長くなる。(5)自動車車体の耐久性を高めるために亜鉛めっき鋼板の使用を検討した文献が急増している。亜鉛めっき以外では、ニッケルめっきやアルミニウムめっきが重要であり、熱交換器やガスタービン材料として使用される金属の高温腐食や応力腐食割れに対する効果の調査が実施され、下記のことが明確になった。(1) Ni, Cr, Mo, V をそれぞれ3%含有する合金鋼を5モル NaOH 水溶液中に浸せきしそれらの応力腐食割れ挙動に及ぼすニッケルめっきの効果を検討した結果 Ni めっき層により点食は防食しうるが機械的にめっき層が破壊されたものは点食を生じ、その部分より応力腐食割れが起る。(2)鋼に対するアルミニウム拡散被覆は硫化水素や塩素等を含む高温ガスの腐食防止に対して有効であるが、その効果を向上させるためには皮膜を厚くせねばならず長時間の拡散処理は素材強度の低下を招く。さらに海洋構造物、船舶などに陰極防食を施す際の外部電源方式用の陽極としては白金めっきチタンや白金めっきニオブを使用し、耐久性を向上させることを検討した報文も多い。

(梶原和一)

3・4 溶射

工業化の歴史は古いが改良進歩のおそかったこの技術も、最近の10年間に著しい発展をとげた。その結果利用範囲も拡大し、海洋構造物の長期防食を考える場合、亜鉛およびアルミニウム溶射は塗装と組合せて利用されている。アルミニウム溶射は、防錆、防食、高温酸化防止と応用範囲も広く将来の利用が大いに期待されている。塩化アンモニウム肥料造粒用ロール表面の腐食および摩耗に対する Ni-Cr-Si-B 合金粉末溶射による抑制、船舶部品の耐摩耗性改善のための高クロムステンレス鋼の溶射、水力機械部品として現在最もすぐれたランナ材である 13Cr 系鋳鋼の耐キャビテーション、エロージョンに対する溶射法の選定と複合自溶性合金の開発などがある。一方、素材の耐熱性をあげるために溶射法による耐熱被覆があり、ガスタービンの性能をあげるため、NASA ではプラズマスプレーによる金属およびセラミック被膜の適用を検討している。また石川らは溶射による耐熱被覆の現況報告の中で、特に多層溶射被膜に言及し最近の研究と実例

を紹介している。その他、アルミニウムの軽量化に加えて表面に耐磨耗性と耐熱性を与えるためセラミック、サーメット、金属などのプラズマ溶射の利用および自動車工業における使用例の報告がある。⁹³⁾ (安井 正)

3・5 グラスライニング

グラスライニングの腐食に関する報文はないが、耐食ライニングの展望として、グラスライニング、テフロン、黒鉛、鉛などの耐食ライニング材を用途によって材質、製造法、容器の寿命、内容物に対する影響などを考慮して選択する方法の概説がある。⁹⁴⁾

(安井 正)

3・6 クラッド鋼

標題材料の腐食防食に関する研究は比較的少いがステンレスクラッド鋼と非鉄クラッド鋼に大別される。

現在ステンレスクラッド鋼は圧延法、爆着法および肉盛法によって製造されており、稲垣らはこの3種類の方法によって製造されたフェライト系、オーステナイト系ステンレスクラッド鋼の耐食性を比較しそれぞれの特徴を明らかにした。また Irving⁹⁵⁾ はそれらの応用例、経済性を略述している。また渡辺らは12種類のオーステナイト系ステンレス鋼の肉盛溶着金属の耐孔食性を明らかにした。⁹⁷⁾

非鉄クラッド鋼は合せ材の種類により製造法、用途およびクラッド鋼の諸性質が大いに異ってくるが、Porommer, Etern⁹⁸⁾ は耐食性などの特性について鉛、銅、マグネシウム、アルミニウム、亜鉛およびそれらの合金について概説している。また装置材料として高度な耐食性と強度が要求される化工機への利用として久保田、吉元¹⁰⁰⁾ はチタンクラッド鋼の現状を紹介し、さらに Jöhn¹⁰¹⁾ らはタンタルクラッド鋼が苛酷な腐食条件下の化学プロセスなど多方面に用い得ることを示している。¹⁰²⁾

(安井 正)

参 考 文 献

- 1) NACE 編, Managing Corrosion Problems with Plastics NACE (1975); (1977).
- 2) 奥田 聡, プラスチックスエージ, 105 (Jan. 1977).
- 3) 奥田 聡, プラスチックスエージ, 97 (Feb. 1977).
- 4) 奥田 聡, プラスチックスエージ, 112 (Mar. 1977).
- 5) 奥田 聡, プラスチックスエージ, 100 (Apr. 1977).
- 6) 奥田 聡, プラスチックスエージ, 101 (May, 1977).
- 7) 奥田 聡, プラスチックスエージ, 109 (June, 1977).
- 8) 奥田 聡, プラスチックスエージ, 107 (Aug. 1977).
- 9) 奥田 聡, プラスチックスエージ, 109 (Sep. 1977).
- 10) 奥田 聡, プラスチックスエージ, 115 (Oct. 1977).
- 11) 奥田 聡, プラスチックスエージ, 112 (Nov. 1977).
- 12) 奥田 聡, プラスチックスエージ, 119 (Dec. 1977).
- 13) 奥田 聡, プラスチックスエージ, 113 (Jan. 1978).
- 14) 奥田 聡, プラスチックスエージ, 103 (Feb. 1978).
- 15) 奥田 聡, プラスチックスエージ, 97 (Mar. 1978).
- 16) 奥田 聡, 材料, **23**, 902 (1974).
- 17) 長谷川隆, 松本克己, プラスチック, **28**[11], 14(1977).
- 18) Stanton, R. J., Anti-Corro., **23** [No. 2], 13 (1976).
- 19) Schnell, W. R., Managing Corrosion Problems with Plastics, 74 (1975) NACE
- 20) Schnell, W. R., Plastics World, **34** [4], 40 (1976).
- 21) 鈴木英次郎, 長谷川隆, MOL **6**, 31 (1977).
- 22) 日本材料学会腐食防食部門委員会資料, **16** [80] (1977).
- 23) Johnson, M. E., Managing Corro. Problems with Plastics, 26 (1975) NACE
- 24) Anderson, T. F., 神永 剛, プラスチックマテリアル, **17** [9], 46 (1976).
- 25) Ishida, H., Case Western Reserve Univ. Ph. D 論文 (1976).
- 26) Okuda, S., Managing Corro. Problems with Plastics, 70 (1975) NACE
- 27) Fiddes, D. E., and T. O. Bautista, Managing Corro. with Plastics, 229 (1977) NACE
- 28) Boon, J., Polytech. Tijdschr. Werktuigbouw, **31** [4], 229 (1976) NLD
- 29) Norris, J. F., et al., Composites, **7** [3], 165 (1976).
- 30) Dearing, R. K., Natl. Tech. Cofer. S. P. E., 19 (1976) USA
- 31) 強化プラスチック技術協会, 接触圧成形による強化プラスチック製封機機器に関する製品基準 (1975).
- 32) 日本材料学会第13回腐食防食懇談会 (1978).
- 33) 岡本 剛, 防錆管理, **21** (7), 11 (1977).
- 34) Parks, L. E., Mater. Perform., **16** (11), 37 (1977).
- 35) Cox, G. A., Anti-Corr., **23** (8), 5 (1976).
- 36) 大藪権昭, 材料, **25**, 1099 (1976).
- 37) King, B., Pigm. Resin Techn., **6** (8), 10 (1977).
- 38) 石原 直, 塗装と塗料, **227** (1), 29 (1977).
- 39) Edser, M. H., Anti-Corr., **23** (7), 5 (1976).
- 40) 大藪権昭, 塗装技術, **16** (5), 55 (1977).
- 41) Read, K. G., and R. Verbelen, Poly. Paint Colour J., **167**, 663 (1977).
- 42) Marches, A., and G. Torriana, Anti-Corr., **23** (9), 4 (1976).
- 43) 渡辺ともみ, 色材, **49** (3), 167 (1976).
- 44) 奥谷徳康, 菊島仙夫, 防錆管理, **21**(9), 15 (1977).
- 45) Grey, C. A., L. A. Hill, and F. Marson, J. Oil Coal Chem. Ass'n, **59**, 22 (1976).
- 46) 加藤喜好, 防錆管理, **21** (6), 9 (1977).
- 47) 橋本昭一, 防錆管理, **21** (99), 10 (1977).
- 48) 森 稔, 材料, **25**, 1077 (1976).
- 49) 青木敬雄, 島田 実, 色材, **49** (9), 543 (1976).
- 50) 大西正次, 防錆管理, **20** (2), 24 (1976).
- 51) 山川宏二, 材料, **25**, 1110 (1976).
- 52) Boxall, J., Paint Manuf., **46** (7), 17 (1976).
- 53) 山本 隆, 尼子 宏, 川井 均, 大藪権昭, 色材, **49**, 486 (1976).

- 54) 御子柴光春, 宮内秀敏, 土木施工, **18** (10), 65 (1977).
- 55) Mass, W.B., Metalloberfläche, **31**, 313 (1977).
- 56) Pitrou, J., Mater. Tech., **64**, 301 (1976).
- 57) Andrian, H., N. P. Drodte, H. J. Engell, D. Grimme, G. Herbleb, N. D. Horstman, S. Mennenoh, and W. Schwenk, Corr. Sci., **17**, 143 (1977).
- 58) Heurtaux, J., Mater. Tech., **65**, 135 (1977).
- 59) 高野喜彦, 井関 巽, 実務表面技術, (284), 448 (1977).
- 60) Scimar, R., Rev. Tech. Luxem., **68**, 80 (1976).
- 61) Kruse, C.L., Werk. Korros., **27**, 841 (1976).
- 62) 原 辰夫, 須永正人, 井汲忠司, 覚野博幸, 富岡連谷, 登坂 満, 川鉄技報, (61), 101 (1976).
- 63) Bird, C.E., Mater. Perform., **16** (4), 14 (1977).
- 64) 小林清周, 鉛と亜鉛, **14** (3), 1 (1977).
- 65) Mange, C.E., Mater. Perform., **16** (34), (1977).
- 66) Porter, F.C., Concrete, **10** (8), 29 (1976).
- 67) Nishimura, G., and D. Tonini, Paper NACE Conf., (25), 9 (1976).
- 68) Pourbaix, A., Tri Cebedeau, **29**, 377 (1976).
- 69) 大木敏夫, 自動車技術, **30**, 122 (1976).
- 70) 垂水英一, 渡辺 孝, 高橋やす雄, 自動車技術, **31**, 848 (1977).
- 71) Houston, A.M., K. H. Miska, and J. A. Mock, Mater. Eng., **84**, 58 (1976).
- 72) Handy, B.B., Pesour. Policy, **2**, 179 (1976).
- 73) Burst, H., M. Grahle, J. Grashoff, and C. Schneider, Met. Prog., **111** (6), 38 (1977).
- 74) Schliebaum, R., Metalloberfläche, **31**, 139 (1977).
- 75) Mock, J.A., Mater. Eng., **85**, 32 (1977).
- 76) 蒲原秀明, 中村藤次, 溶接学会全国大会講演概要, (18), 112 (1976).
- 77) Bank, R.G.U., Rev. Inst. Hautes Temp. Refract., **14**, 21 (1977).
- 78) Megill, W.A., and M. J. Weinbaum, Paper NACE Conf., (145), 12 (1976).
- 79) Doig, P., and P.E. J. Flewitt, Corros. Prev. Control, **24** (4), 6 (1977).
- 80) 益川敏雄, 金属表面技術, **28**, 245 (1977).
- 81) Huff, H., W. Betz, and W. Track, Z. Werkstofftech., **7**, 161 (1976).
- 82) 高須雅己, 佐藤栄一, 防食技術, **26**, 59 (1977).
- 83) Baeckmann, W., Erdoel. Erdgas Z., **93**, 34 (1977).
- 84) Cotton, J. B., Inst. Cong. Mar. Corros. Fouling, 3rd, 331 (1977).
- 85) Baboian, R., Mater. Perform., **16** (3), 20 (1977).
- 86) 長坂秀雄, 金属, **46** [4], 49 (1976).
- 87) 石川量大, 関 元治, 防食技術, **26**, 313 (1977).
- 88) 森 稔, 材料, **25**, 1082 (1976).
- 89) 植野軍二, 金属, **47** [8], 28 (1977).
- 90) 鞍野英司, 橋本功二, 下平三郎, 防食技術, **25**, 31 (1976).
- 91) 玉村建雄, 朝日直達, 土井昌之, 山川敏夫, 井上久男, 金属表面技術, **27** [6], 270 (1976).
- 92) Mock, J.A., Mater. Eng., **84** [5], 76 (1976) USA
- 93) Tucker, R.C., Jr., Pap. Soc. Automot. Eng., [760230], 10, (1976) USA
- 94) Cox, O. A., Anti-Corros. Method. Mater., **23** [8], 5, 7 (1976) GBR
- 95) 稲垣道夫, 恩沢忠男, 圧力技術, **15**, 2 (1977).
- 96) Irving, R.R., Iron. Age, **16**, 28 (1977).
- 97) 渡辺竹春, 齊田 保, 菅原 健, 井上章吾, 川内守夫, 溶接学会誌, **45**, 186 (1976).
- 98) Prommer, R., Chem. Analagen, Verfahren, **5**, 82 (1977).
- 99) Eterenk, A., Metall, **30**, 819 (1976).
- 100) 久保田彰, 金属臨時増刊号, 99 (1976).
- 101) 吉元淳己, 金属臨時増刊号, 53 (1976).
- 102) John, F., and J. Prommr., Verfahrenstechnik, **10**, 492 (1976).

4 装置工業

4・1 石油精製, 石油化学

これらの工業はいずれも大量生産を指向する典型的な装置産業であり, 長期間の安定操業を前提に成立する。化学工場での検査費が保全コストの30%を占めるという事実はここでの設備信頼度に対する強い要求を物語る。これらの工業分野における腐食問題を総説した報告が多いのもこのような関心の現れであろう。日進歩のプロセス変革を遂げてきた化学工業も低成長時代の試練を受けて今や省資源, 省エネルギー, 環境保全への指向が強い。食塩電解工業が環境保安行政によって水銀法から隔膜法へ転換を余儀なくされ, これによる腐食問題の派生は⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾その1例といえる。以下各工業分野についての最近の腐食防食文献を紹介する。

石油精製プロセスでは原油精製系での腐食に関する報告が多い。^{(20)~(27)}原油蒸留系での腐食の再現試験によると中和処理による防食効果は限られた範囲に止まり,⁽²¹⁾インヒビタの効果も操業条件により左右される。より抜本的な防食対策として原油自体に薬品を添加して加水分解しやすい原油中の酸性成分を安定な塩に変成させ, HCl 等の生成を防ぐ試みが行われている。この結果, 精留塔周りをすべて炭素鋼で構成でき, 保全期間も3~5倍に延長された。H₂Sを含む系での水素ふくれ事例, 共存CN⁻による水素ふくれの加速とその防止策としてのインヒビタの調査,⁽²⁴⁾とくにポリサルファイドの効果と抑制機構について報告がある。湿潤H₂S環境での低強度鋼材の水素誘起割れについては総説が参考となろう。⁽²⁸⁾常温での硫化物による応力腐食割れ試験方法がNACEで規定された。⁽²⁹⁾H₂S環境(NACE, T-1F-9)での各種鋼材, 熱処理ごとの割れ限界応力についても報告がある。⁽³⁰⁾高温高圧水素による水素侵害に関しネルソン図の見直しが行われ0.5 Mo 鋼の

境界線が低温度側へ引き下げられた。これに伴い、0.5%以下の低 Mo 鋼の使用限界も改定された。溶接部については 0.5 Mo 鋼の場合も母材より水素ぜい化を受けやすい。とくに高炭素グレードや溶接のままの熱影響粗大結晶部ではそれが著しい。したがって、0.5 Mo 鋼溶接部ヘネルソン図を適用する場合には C 量の 0.20% 以下で、かつ、充分焼なましされた溶接部（熱影響部かたさ、 H_v225 以下）に限らねばならない。使用条件の苛酷化に伴い従来問題視されなかったオーステナイト（ γ ）系ステンレス鋼での水素ぜい化が問題となっている。直接脱硫用リアクターの SUS 347 型溶着部での割れ、石油接触改質装置内の SUS 304 などでも水素ぜい化現象が報告されている。 γ 系 SUS 材の水素ぜい化は Ni 当量 25% 以下で生じやすく、また δ フェライト量、加工マルテンサイト量の増加や鋭敏化で加速される。さらに高温高压水素中で γ 系 SUS 材が温度、圧力、保持時間に依存した粒界割れを発生することも報告されている。ナフテン酸腐食に及ぼす材料側、環境側諸要因の関与が実装置での実績と対比して調査された。ここでの腐食速度は 55℃ の昇温ごとに 3 倍に増大し、液相部とくに凝縮部分で腐食が著しい。

高温反応炉用の耐熱材料も問題の多い部分である。クラッカーではとくに浸炭問題が重要であり、浸炭程度を磁気的に検印して炉管の寿命推定を試みた例もある。オーステナイト系合金での浸炭の概要については解説に詳しい。HP、HK 40 およびインコロイ 802 の浸炭抵抗は温度により異なるが HK40 がもっとも劣る。Cr-Ni 系耐熱合金および鋳物の浸炭と温度（800～1150℃）の関係では 1000～1050℃を境にしてこれ以上の温度で浸炭が急増する。3 年間実使用したエチレン炉管での調査と実験室試験とにより合金成分、表面状況、使用環境条件と浸炭との関係が検討された。Si の効果は 1.0～1.8% が最適で 1.8% を超えると再び浸炭は増加する。溶接も難しくなる。結晶粒は微細なほど浸炭は少い。不純物としての Pb は 100 ppm 以下に押えるべきで、これを超えると著しく酸化を加速する。エタンガスによる浸炭では水分が問題となり、ドライのエタンは湿ったものより浸炭が大きい。EDC 分解炉、エチレン炉、リホーム炉でそれぞれ用いられる耐熱材料の種類とその耐食性、高温強度特性が紹介されている。実機で使用した HK 40 の熱疲労寿命の推定方法が検討された。これら反応管の非破壊検査についての抄録がある。

応力腐食割れ事例についての報告は数多い。ポリチオン酸応力腐食割れ防止のための安定化ステンレス鋼の備えるべき条件が明らかにされた。CO-CO₂ を含むガスによる応力腐食割れ問題は石油採掘時の CO-CO₂-不活性ガスふん囲気や CO-CO₂-N₂ 混合ガス

容器で報告がある。いずれも水分共存を必須条件とし、低強度鋼でも貫粒的に起る。対策として水分除去が勧告されているが、塩水を添加して不働態化を阻止することも効果がある。

オンラインの腐食モニターは装置防食、腐食性環境下でのプロセス制御、さらには製品汚染の防止などに有効な手段を提供するので最近注目をあびている。

化学工業用途での耐食材料関連文献にはエチルベンゼン工場での材料選定、塩化物環境で用いられる特殊ステンレス鋼、石油精製用途に対する二相ステンレス鋼、耐濃硝酸ステンレス鋼、隔膜法か性ソーダ濃縮系での材料などがあり、その他、最近の新しいステンレス鋼についての特集もある。

Hoar 報告以来、腐食事例の収集と活用の必要性が強く認識されているが、応力腐食割れ事例について収集整理した文献、あるいは企業内での装置材料使用実績の収集と管理の実態をアンケート調査した報告はこの面での検討を進める上で貴重である。

(大久保勝夫)

参 考 文 献

- 1) Edeleanu, C., Conference on "Corrosion Testing and Monitoring", London (1977), Brit. Corr. J., **12** (1), 2 (1977).
- 2) Can. Chem. Process., **60** (3), 30 (1976). [石油精製]
- 3) Oil & Gas J., **75** (38), 130 (1977). [石油精製]
- 4) 石井正義, 高圧ガス, **13** (9), 461 (1976). [石油精製]
- 5) 石井正義, 化学工学, **41** (9), 493 (1977). [石油精製]
- 6) 武川哲也, 石丸 裕, 高圧ガス, **13** (5), 233 (1976). [石油化学]
- 7) 沢田泰至, 高圧ガス, **13** (8), 411 (1976). [石油化学]
- 8) 後藤浅生, 大西 泉, 高圧ガス, **14** (6), 304 (1977). [石油化学]
- 9) 沢田忠雄, 鈴木輝夫, 高圧ガス, **13** (7), 347 (1976). [化学工業]
- 10) 大久保勝夫, 第 23 回腐食防食討論会予講集, p. 133 (1976). [化学工業]
- 11) 川本輝明, 雑賀喜規, 化学工業, **27** (11), 58 (1976). [化学工業]
- 12) 西野知良, 藤咲 衛, 日本金属学会会報, **16** (7), 427 (1977). [化学工業]
- 13) 武川哲也, 石丸 裕, 防食技術, **25** (7), 457 (1976). [化学工業]
- 14) 渡辺竹春, 佐藤綱一, 高圧ガス, **13** (4), 179 (1976), 化学工学, **41** (9), 485 (1977). [水素プラント]
- 15) 特集, Chem. Eng. Progress Tech. Manual Ammonia Plant Safety, **18** (1976). [アンモニアプラント]
- 16) 岡 光, 高圧ガス, **13** (6), 299 (1976). [アンモニアプラント]
- 17) 実生倉三, 高圧ガス, **13** (10), 509 (1976).

〔尿素プラント〕

- 18) 日根文男, 大久保勝夫, 防食技術, **25** (8), 509 (1976).
 〔食塩電解〕
 19) 大久保勝夫, 徳永一弘, 化学工学, **40** (1), 577 (1976).
 20) Humphries, M. J., G. Sorell, Mat. Perf., **15** (2), 13 (1976).
 21) Ross, T. K., and R. Pedram, Corr. Science, **17**, 849 (1977).
 22) Paton, J., and G. W. Littlecott, Mat. Perf., **15** (2), 43 (1976).
 23) Congram, G. E., Oil & Gas J., **74** (40), 95 (1976).
 24) Rees, A. J. R., Mat. Perf., **16** (7), 29 (1977).
 25) French, E. C., Hydrocarbon Processing, **55** (8), 147 (1976).
 26) Ефимова, А. К., *et al.*, Nefteperab Neftekhim, (5), 3 (1976).
 27) Evans, F. L., (抄録), Hydrocarbon Processing, **56** (5), 201 (1977).
 28) 寺崎富久長, 日本金属学会会報, **16** (11), 789 (1977).
 29) NACE Standard TM-01-77, Mat. Perf., **16** (9), 付録, (1977).
 30) Burns, D. S., Mat. Perf., **15** (1), 21 (1976).
 31) Bonner, W. A., Hydrocarbon Processing, **56** (5), 165 (1977).
 32) A. P. I., API Publication, 941, Second Ed., June (1977).
 33) 正岡 功, 高瀬磐雄, 池田伸三, 佐々木良一, 溶接学会誌, **46** (11), 818 (1977).
 34) 雑賀喜規, 大友 暁, 防食技術, **26** (9), 515 (1977).
 35) 渡辺十郎, 他, 高压ガス, **13** (11), 564 (1976); 圧力技術, **15** (1), 17 (1977).
 36) 長谷川正義, 野村茂雄, 石油学会誌, **20** (12), 1126 (1977).
 37) Gutzeit, J., Mat. Perf., **16** (10), 24 (1977).
 38) Krikke, R. H., J. Hoving, and K. Smit, Hydrocarbon Processing, **55**, 8, 161 (1976).
 39) Tipton, D. G., and D. E. Wenschhof, Mat. Perf., **16** (8), 42 (1977).
 40) Steinkusch, W., Werkstoff u. Korrosion, **28** (1), 1 (1977).
 41) Thuillier, J. A., Mat. Perf., **15** (11), 9 (1976).
 42) Herda, W. R., and J. B. Maylor, Werkstoffe u. Korrosion, **28** (2), 73 (1977).
 43) 丸山武志, 丸山四郎, 車地隆治, 材料, **26** (288), 873 (1977).
 44) 沢田忠雄 (抄録), 石油学会誌, **20** (3), 272 (1977).
 45) Moller, G. E., Mat. Perf., **16** (5), 32 (1977).
 46) 小若正倫, 工藤起夫, 太田邦雄, 石油学会誌, **20** (7), 552 (1977); 住友金属, **29** (1), 55 (1977).
 47) 梶山裕久, 栗屋 裕, 防食技術, **25** (3), 149 (1976).
 48) Dunlop, A. K., and J. P. Tralmer, Mat. Perf., **16** (4), 28 (1977).
 49) 伊藤伍郎, 高压ガス, **14** (1), 19 (1977).
 50) Liening, E. L., Mat. Perf., **16** (9), 39 (1977).
 51) French, J. P., and J. S. Stutheit, Mat. Perf., **16** (3), 13 (1977).
 52) Heitz, E., (加藤正義訳), 防食技術, **26** (2), 91 (1977).
 53) McDowell, D. W., Jr., Chem. Eng., **85** (2), 159 (1978).
 54) Desolneux, J. P., Werkstoffe u. Korrosion, **28** (5), 325 (1977).
 55) Stroup, J. P., A. H. Bauman, and A. Simkovich, Mat. Perf., **15** (6), 43 (1976).
 56) 金属材料, **17** (6), (1977), 特集“新しいステンレス鋼動向”
 57) 日本材料学会「腐食事例」TG, 設計・保全技術者のための応力腐食割れ事例の収集と解析 (1978), 日本材料学会
 58) 化学工学協会, 化学装置材料委員会, 化学工学, **40** (11), 590 (1976).
 59) 上田俊橋, 大西平太, 大久保勝夫, 武川哲也, アンモニアと工業, **31** (1), 6 (1978).
 60) 伊東直也, 大久保勝夫, 三木正義, 金属材料, **17** (6), 50 (1977).
 61) 日本ステンレス技報, No. 13, 87 (1977).

4・2 ファインケミカルズ工業

最近ではファインケミカルズという言葉が日本では比較的安易に用いられているので, 無用の混乱を避けるために, 化学産業のうちのファインケミカルズを次図のごとき分類に立って調査した。

図2 化学工業における製品構成 (1975年) 化学工業統計年報「化学経済」などから作成

ただし最近 Fine Chemicals という表現は、“石油化学が駄目になったから今度はファインケミカルズで”といった日本的な発想による戦略用語として使われているようでもあり、今や欧米では Speciality Chemicals とか、High Technology Chemicals といった表現でないと通用しなくなっているそうである。

今回の文献調査の項目分類について企画した当初は、ファインケミカルズを装置工業の中に位置づけて調査をはじめた。

しかしその後ファインケミカルズ工業として、プロセス特有の腐食防食に関連した文献はほとんどなく、周辺技術として他の分野に共通している事例しかないことがわかった。

一般的に、ファインケミカルズ工業には環境保全プロセス、溶剤回収装置、原料や中間体のタンクヤードなどの周辺設備などがあるが、それらは規模こそちがえ、単位操作としては一般化学工業で使われている設備と同一である。

ただし、取扱物質の組成などの腐食環境としては複雑なケースが多く、それらに起因した腐食事例は案外多いが、分類上は一般化学工業と同一視され、内容の特殊性もあって文献発表がないのだと思う。

いまここで分類概念としてとりあげたファインケミカルズは、工業的には次のごとき共通した特徴があげられる。

(1) 概して付加価値の高い製品が多く、年間売上げ高に対して設備投資の比率が非常に小さい。

(2) 特許によって市場を独占しうるケースもあるが、大部分は工業化を短期間に終え、しかも製品を安全に製造して、一刻も早く市場に出すことを優先する。一方製品のライフは短いものも多く、予測が困難である。

(3) 工業的には大部分が多品種少量生産型で、プロセスの改良によるコスト低減が絶えず続けられるケースも多く、設備的には効率化された特定の装置よりも、むしろ汎用性が要求される。

(4) 使用原料には高価なものが多いだけに、装置の規模は比較的小型となり、腐食などのトラブルによる損失を極力避けるためあって、使用材質はガラスまたはガラスライニングや高級金属材料が使われるケースが多い。

以上ファインケミカルズ工業におけるプロセスに関連した腐食事例は、個々の装置や操作法に独自のものが多くいため一般性が少く、腐食問題としてとりあげる効果よりも機密事項の公開に対する規制の方がはるかにきびしく、それらの背景もあって文献発表がほとんどないのだと思う。(鈴木英次郎)

5 鋼 構 造 物

5・1 土中埋設物

ガス、水道、石油、温水などのパイプラインが代表的な土中埋設物であるが、石油タンクなどの底板も土壌腐食によって莫大な害を被るので、その予防対策として腐食検知が必要である。

土中埋設物の腐食形態は、(1)ガルバニック腐食、(2)迷走電流、(3)土壌腐食、(4)化学腐食、(5)バクテリア腐食などであるが、ここでは土壌腐食とバクテリア腐食に関する最近の研究動向を紹介する。従来、土壌腐食への関心は一般に低く、腐食研究の中で最も遅れている分野であろう。これは土壌が均一な腐食環境ではなく、また数多くの要因に著しく影響されるために基礎的な研究が困難で、腐食事例の解析に基づく腐食要因や機構の解明が重要となっている。^{5)~7)}しかし近年、パイプラインやタンクの建造が盛んになるにつれて土壌腐食への関心も高まり、埋設施設の腐食に関するシンポジウムが開催されるまでにいった。

土壌腐食の研究では米国 NBS の12年間に亘る埋設試験が有名で、3 in. の短管による試験結果は実際のパイプラインの腐食と必ずしも相関性がよいわけではないが、非常に有益な資料を提供している。土壌腐食は土壌による化学的作用のみならず、物理的作用や周辺環境との相互作用によることが多い。すなわち、土壌の物理的・化学的性状は不均一で、通気性、含水率などの部分的な相違や地下水位の埋設深さなどの違いからマクロセルが形成され、その結果、土壌腐食は局部的であり、もしそれが集中的に起れば貫通に至る。

土壌の腐食性は含有塩類の分析、¹⁰⁾pH、電気抵抗測定などによるが、マクロセルの形成に基づく腐食の評価は単なる分析値からでは不可能である。埋設環境にもよるが、マクロセルが土壌腐食の要因となる場合には周辺土壌の電気抵抗が重要な判断材料である。¹¹⁾

細菌によるパイプラインの腐食が問題となっている。¹²⁾金属腐食を促進する細菌類で最も注目されるものが硫酸塩還元バクテリアである。そのためこれが生息するヘドロ中での軟鋼の自然電位や分極特性の測定、陰極防食や消毒による防食などが検討されている。¹⁴⁾

微生物はまた防食被覆や塗膜を痛め、配管に致命的な損害を与えることが指摘されている。¹⁴⁾したがって微生物に弱い材料を地下埋設物の防食に使用すべきではない。

埋設管は一般に塗覆装によって防食されるが、⁷⁾¹⁵⁾電気防食をしばしば併用して防食効果を上げている。アスファルト、コールタール、ポリエチレン、エポキシ、PVC、ポリウレタンなどが塗覆装材料として用いられ、北海や地中海などでは900 ft 以上の水深で敷設される例もあって厳しい使用条件に耐える被覆技術が開発されている。¹⁶⁾輸送、保管、工事などの取扱い時に損傷さ

れず、埋設環境下で劣化しないことが塗覆装材料の要件で、上記の材料の中でポリエチレンが、安全、かつ経済的な材料とされている。¹⁷⁾ 塗膜装材料の研究は多く、従来のアスファルトから次第にプラスチックに替わっており、ドイツではすでに規格化され、我が国でもJISの作業が進んでいる。¹⁸⁾

鋼管の塗覆装はよく管理された条件下で施行されているのでよいが、現地施工の接続部に用いる防食材料として防食テープや熱収縮チューブがあり、防食性能、作業性などに秀れた熱収縮チューブの開発が盛んである。¹⁹⁾

パイプラインの防食効果を向上させる目的で陰極防食が併用されるが、その条件によっては埋設管に割れが発生するので、電気防食の施工には充分な注意が必要である。²⁰⁾ (村上寅太)

5・2 水中構造物

水中構造物の腐食に関する主な話題としては、北海およびメキシコ湾の海洋構造物、タンカのバラストタンク、海水環境で使用する熱交換器および港湾関係構造物などがあり、防食関係では塗装、ライニング、防食のモニタリング・システム、安全および省資源があげられる。²¹⁾

北海の海洋構造物に起った腐食は、Eliassen らの報告によれば、陰極防食（流電陽極法）のために設定した電流密度が、一般海水の抵抗率で計画したため、結果としては不足であったことが原因であるといわれている。また、メキシコ湾の石油掘さく装置の腐食は、Bross によれば、外部電源法陰極防食の陽極が水流や振動によって故障したためであり、いずれの場合も電気防食の効果を活用しきれなかったことが、主な原因であるといわれている。²⁴⁾

船舶では、タンカのバラストタンクにおいては、Munga は孔食の発生は不可避であると報告しているが、日本造船研究協会の第140研究部会では、腐食原因の追求と対策のための検討が行われ、電気防食と塗装の併用によってかなりの効果が期待できると報告している。²⁵⁾

海水環境で使用する熱交換器では、Vreeland は銅ニッケル合金管の孔食例を紹介し、その原因として海水の硫化物汚染、アンモニア汚染、沈積物などをあげている。Efrid は、海水中での銅基合金の腐食に流体力学を適用し、流れによる臨界表面せん断応力が合金表面の被膜の結合力より大きい場合に、はがれが起り腐食現象につながるとしている。²⁷⁾

港湾環境における鋼材の腐食については、善らの長年にわたる研究調査活動があり、腐食量として海上大気 0.07～0.08、飛まつ帯 0.27～0.29、潮位間 0.05～0.13、海水中 0.06～0.10、海泥中 0.02～0.05 mpy と

いう数値が示されている。

塗装による防食の主な話題としては、船舶関係では Steen らがヨーロッパにおけるジョップ・プライマ方式の造船塗装工程を、Brushwell らが防汚、ノンスリップ、水中などの各塗料の開発状況を、Hicks は塩化ゴム塗料の一般的な性質と配合例を、Griffith はフルオロカーボン・コーティングを紹介している。また、防汚塗料関係では、Kronstein や宮嶋らが船底部の摩擦抵抗と防汚効果について、森らは防汚塗料の促進性能検定法について報告している。³⁰⁾

塗装法に関連したものでは、素地調整を簡略にすることを目的とした Bresle のさび面塗装法、Pokorny の厚膜型塗装法、および黒田の水中塗装法があげられる。このほかに、海洋構造物の重防食として Oliver はガラス繊維入り強化ポリエステル・ライニングを、Hogan はエポキシ粉体塗装鋼管を紹介しているが、これらの技術は、飛まつ帯や干満帯のようなメンテナンスのしにくい部分の防食に適している。³⁵⁾

電気防食の話題としては、三浦らは海水を汚染指標によって4段階にわけ、汚染に応じた沿岸構造物の防食電流密度を検討した。また防食状態のモニタリングシステムとして、Heitz は直接的なモニタリング法（物質損失、腐食生成物の検出など）および間接モニタリング法（抑制剤濃度の分析、pH 測定など）の適用限界と応用分野について紹介し、Rizzo は陰極防食した海中パイプラインの防食状態のモニタリングシステムに関し、各種の方法の比較結果を報告している。⁴¹⁾

安全・省エネルギーの見地から、海洋構造物の塗装においても Drisko は無溶剤型塗料、無公害プラスト法の開発の必要性について、Glet は溶剤の水置換型塗料の実用化の希望について述べているが、これらに対する指針として大藪は、環境浄化、省資源、省エネルギー、省力に対応する塗料開発状態の動向について、Ellinger はプラストなどの塗装前処理法、溶剤の水酸化、ハイソリッド化など最近の話題を総説的に紹介している。⁴⁷⁾ (森 稔)

5・3 鋼構造物 陸上構造物

大気腐食による経済的損失は、巨視的にみれば決して小さいものではない。東ドイツでは、工業排出物により生じた腐食損失を橋、ガスタンク、送電用鉄塔、巻上機械用の塔などの鋼構造物の評価をもとに調べ、また被覆によって得られる節約分の評価も行っている。⁵¹⁾

米国では、米州内 3700 か所で大気の性状のデータを集め、これにより設計あるいは試験結果の補正などに有用な数値が提供された。ヨーロッパにおいても、鋼の腐食に及ぼす大気中の汚染物質の影響を調べている。その中で、工業地帯と海岸地帯での普通炭素鋼の大気暴露試験において、試験期間が3年以内の場合は

工業地帯の方が腐食速度が大であるが、期間が長いと海岸地帯の方が逆に腐食速度が大きくなることを示し、今まで塩化物による腐食が見のがされていると説明している。⁵⁴⁾ 東ドイツでは、大気汚染度の地域差と大気腐食の関係を測定し、この結果から分類のための指標として従来用いられた腐食損失に代り、⁵⁵⁾ 腐食量-時間曲線の定数を用いる方法を提案している。ソ連では、金属の大気腐食説明の統計的モデル設定のための計算機の使用について解説し、実測データをもとに解析試験を行っている。⁵⁷⁾ さらに既知の気象データから予想される鋼腐食を計算することが可能になったことを報告している。⁵⁸⁾

今日、わが国の耐候性鋼が直面している課題は、(1)環境条件における使用限、とくに裸使用の可否、(2)さび安定化処理による裸処理、(3)耐候性の機構の解明である。⁵⁹⁾ 東ドイツでは、耐候性鋼は大部分の地方で防食せずに使用可能であるが、⁶⁰⁾ 塩化物で汚染された大気では無保護状態で使用することは望ましくないこと、また温帯で、 SO_2 汚染が約 $90 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{d}$ でも腐食の安定な静止状態は実現されないことが報告されている。⁶¹⁾

さびの性状、その構造と気候との関係は、わが国内外で説明されている。最近、わが国では高度の防せいを必要とする海上長大橋の建設が盛んになりつつあり、そのため、橋りょうの防食指針に関する解説が多い。^{62)~64)} その塗装暫定仕様に基づく各種試験塗装を行った実橋の塗膜劣化調査結果が一部取りまとめられている。^{65)~71)} 陸上の鋼構造物の防せい法は、^{72)~79)} 塗装、金属溶射および亜鉛めっきに大別できる。

合成樹脂による被覆は、下地処理と塗装に関するものである。^{80)~82)} 金属溶射による鋼の防食については、米国溶接協会では Al, Zn を溶射した材料の耐食性のデータを発表し、溶射においては前処理などが大きな影響をもたす消耗に合わせた被膜厚さを選べばよいことを明らかにした。⁸³⁾ わが国では、6 年間の大気腐食試験結果から海岸地帯および工場地帯で Zn-Al 合金皮膜の使用が最適であり、いずれの場合でも溶射後にフタル酸ジソック塗料を施すと有効であると述べられている。⁸⁴⁾ 亜鉛めっき鋼材は、すぐれた耐食性をもつことから広く工業的に応用されているが、⁸⁵⁾ さらにそれに塗装することはそれぞれの防食性の和以上に効果をあげる。⁸⁶⁾ 米国では、亜鉛めっき板の腐食挙動とめっき厚の変動との関係、⁸⁷⁾ 白さびがその後の大気腐食に及ぼす影響、⁸⁸⁾ 大気汚染物質の影響について報告されている。⁸⁹⁾ わが国では、溶融亜鉛めっきの長期大気暴露試験結果が発表されている。^{90)~91)} 特殊なめっきとしては、真空チタンめっきが高温多湿気候条件における鋼の防食に有効であることを明らかにされた。⁹²⁾ 橋りょう以外に、屋外タンクの防食管理についても述べられている。^{93)~95)}

その他、塔の支索の防食のために石油系ペーストを塗布する装置の開発、⁹⁶⁾ 大気汚染に起因するオイルステインに関する研究成果の紹介が行われた。⁹⁷⁾

大気腐食の実験室的評価法としては、電気化学測定に基づく研究、^{98)~100)} 促進試験と実地との相関性に関する研究などが報告されている。^{101)~104)} (山本昇三)

参 考 文 献

- 1) I Chow, Yu-Chung, Shin Yu Tung Hsiu, No.288, 8-11 (1975) (防食技術, **25** [6], 419 (1976)より引用)
- 2) 科学技術文献速報, G 76130342
- 3) 朝倉祝治, 石油と石油化学, **20** [6], 64 (1976); **21** [31], 64 (1977).
- 4) 科学技術文献速報, G 76240407; M 77101831; M 77101831
- 5) 松島 徹, 防食技術, **25** [9], 563 (1976).
- 6) 長尾正三, 腐食防食部門委員会資料, **16** [82], 1 (1977).
- 7) 村上寅太, 腐食防食部門委員会資料, **17** [84], 11 (1978).
- 8) 科学技術文献速報, G 77130379
- 9) Romanoff, M., "Underground Corrosion," National Bureau of Standards, Circular 579 (1957).
- 10) 科学技術文献速報, G 770200393
- 11) 科学技術文献速報, B 77022791; G 75010223
- 12) 科学技術文献速報, G 77010408; G 77060432; G 77121577; G 77180413; G 77190460
- 13) 白水 司, 海野武人, 武藤憲司, 防食技術, **23** [8], 393 (1974).
- 14) 科学技術文献速報, M 77140272; M 77112089; M 77060333; G 75230343
- 15) 木村忠雄, 腐食防食部門委員会資料, **17** [84], 51 (1978).
- 16) Thompson, R. H., Oil & Gas J., **74** [27], 92; 96 (1976).
- 17) Hauk, V., "Price Coating Companies' Research and Development Seminar" (1976).
- 18) 科学技術文献速報, M 76022020; M 76032134; M 77060353; M 77070435; C 77085672; C 77085679
- 19) 標準化委員会鋼管分科会, ポリニチレン被覆鋼管, JIS 化原案
- 20) 松本安夫, 中山礼吉, 配管技術, **17** [10], 125 (1975).
- 21) 特許出願公告(52-46268); 実用新案出願公告(52-4430); 特許出願公開(52-26623; 53-18678); 実用新案出願公開(52-30777; 31919; 51511; 51512; 51513)
- 22) Pöpperling, R. W., Schwenk, Werks Korr, **27** [2], 81 (1976); 科学技術文献速報, M 77060321
- 23) Eliassen, S., and O. Steensland, J. Met. **29** [4], 12 (1977).
- 24) Bross, H. E., and J. A. Burgbacher, Mater. Perform., **15** [6], 14 (1976).
- 25) Munger, C. G., Mater. Perform. **15** [3], 17 (1976).
- 26) 日本造船研究協会資料, [260], 105 (1977).

- 27) Vreeland, D. C., Mater. Perform, **15** [10], 38(1976).
- 28) Efird, K. D., Corrosion, **33** [1], 3 (1977).
- 29) 善 一章, 港湾技術研究所報告, **15** [3], 147; 151(1976).
- 30) Steen, A., Ind. Lackier Betr. **44** [10], 367 (1976).
- 31) Brushwell, W., Am. Paint Coating J. **61** [25], 50 (1976).
- 32) Brushwell, W., Am. Paint Coating J. **61** [24], 52 (1976).
- 33) Hicks, C. J., Mod. Paint Coatings, **66** [12], 37(1979).
- 34) Griffith, J. R., and J. D. Bultman, Coating. Plast. Prepr. **37** [1], 267 (1977).
- 35) Kronstein, M., and C. R. Denninger, Mod. Paint Coatings, **66** [10], 29 (1976).
- 36) 宮嶋時三, 塗装の技術, **11** [3], 14 (1976).
- 37) 森 稔, 柳瀬元昭, 寺田誠二, 中村達三郎, 関西造船協会誌, [164], 7 (1977).
- 38) 森 稔, 柳瀬元昭, 寺田誠二, 土井 浩, 佐野俊一, 浜田懋一, 関西造船協会誌, [166], 11 (1977).
- 39) Bresle, A., Ind. Finish. Surf. Coatings, **28** [336/337], 4 (1976).
- 40) Von Pokorný, G., Dtsch Farben Z., **30**[8], 312(1976).
- 41) 黒田正範, 中国工業技術, [6], 33 (1976).
- 42) Oliver, P. C., Anti-Corros. Method Mater., **24** [4], 16 (1977).
- 43) Hogan, B. J., Des. News, **31** [7], 34 (1976).
- 44) 三浦周敏, 石川光男, 阿久津光男, 防食技術, 25 [12], 73 (1976).
- 45) Heitz, H., 防食技術, **26** [2], 91 (1977).
- 46) Rizzo, F. E., R. Wilson, and D. Bauer, J. Met., **29** [4], 19 (1977).
- 47) Drisko, R. W., Mater. Perform., **16** [4], 19 (1977).
- 48) Glet, W., and H., Gehrken, HANSA, **114** [6], 547 (1977).
- 49) 大薮権昭, 材料, **25**, 1099 (1976).
- 50) Ellinger, M. L., Paint Manuf., **47** [3], 25 (1977).
- 51) M., Kulis, Work Korrosion, **28** [2], 89 (1977).
- 52) Graedel, T. E., and Schwartz, N., Mater. Perform., **16** [8], 17 (1977).
- 53) Schwabe, K., Freiberg Forschungs, B. [189], 7(1976).
- 54) Bresle, A., Met. Finish., **74** [8], 23 (1976).
- 55) Johnson, J. B., P. Elliott, M. A. Winterbottom, and G. C. Wood, Corrosion Sci., **17**, 691 (1977).
- 56) Kohler, W., and Heider, W. Freiberg Forschungsh, B., [189], 16 (1976).
- 57) Михайловский, Ю. Н., Е. И. Сергеева, В. А. Санько, and В. В. Агафонов. Zashch. Met., **12** [1], 105 (1976).
- 58) Михайловский, Ю. Н., В. В. Агафонов., and В. А. Санько, Zashch Met., [5], 515 (1977).
- 59) 渡辺常安, 金属, **47** [5], 13 (1977).
- 60) Reutler, H., and H. Scharf, Freiberg Forschungsh, B., [189], 48 (1976).
- 61) Knotková-Cermáková, D., V. Marek, Freiberg Forschungsh B., [189], 59 (1976).
- 62) Baum, H., K. Rössler, Freiberg, and Forschungsh, B., [189], 81 (1976).
- 63) Metalloberflaeche, 31 [3], 130 (1977).
- 64) 松島 敏, 色材協会誌, **49** [11], 669 (197).
- 65) 蒔田 実, 森 芳徳, 道路, [430], 65 (1976).
- 66) 吉田真一, 橋梁と基礎, **10** [10], 22, (1976).
- 67) 立川喜吉, 橋梁と基礎, **10** [10], 26 (1976).
- 68) 鈴木幹夫, 冬木 享, 中山雅道, 橋梁と基礎, **10** [10], 31 (1976).
- 69) 日本鋼橋塗装専門会技術委員会, 橋梁と基礎, **10** [10], 36 (1976).
- 70) 佐藤 靖, 防食技術, **25**, 401 (1976).
- 71) 高瀬勝次, 防錆管理, **21** [1], 21 (1977).
- 72) 渡辺祐作, 高久 洋, 山崎啓司, 小島 孝, 稲葉泰一, 目黒重徳, 日本鋼管技報, [73], 79 (1977).
- 73) 防錆防食小委員会鋼橋塗装研究班, JSSC, **13**[134], 10 (1977).
- 74) 菅野照造, 材料科学, **14** [1], 26 (1977).
- 75) 福島敏郎, 日本機械学会誌, **79** [696], 1028 (1976).
- 76) Shanahan, C. E. A., Struct Eng., **54** [9], A5 (1976).
- 77) Oeteren, K. A., Rohre Rohrleitungsbau Rohrleitungstransp. Int., **15** [5], 223 (1976).
- 78) Oeteren, K. A., Maschinenmarkt, **83** [30], 592(1977).
- 79) Fata, G., Ind. Vernice, **31** [1], 13 (1977).
- 80) NACE, Mater. Perform., **16** [3], 9 (1977).
- 81) Oeteren, K. A., Kunstst Bau., **11** [4], 4 (1976).
- 82) Gad, W., Kunstst Bau., **11** [4], 22 (1976).
- 83) Rev Alum, [459], 77 (1977).
- 84) Nagasaka, H., 表面, **5** [1], 32 (1976).
- 85) Pitrou, J., Mater. Tech., **64** [8/9], 301 (1976).
- 86) Schwarz, H., R. Scimar, A. Seils, and A. Toussaint, Werku. Korrosion, **27** [6], 4440 (1976).
- 87) Bird, C. E., Mater. Perform., **16** [4], 14 (1977).
- 88) Bird, C. E., and F. J. Strauss, Mater. Perform., **15** [11], 27 (1976).
- 89) Haynie, F. H., J. W. Spence, and J. B. Upham, Mater. Perform., **15** [4], 48 (1976).
- 90) 高野嘉彦, 井関 巽, 実務表面技術, [284], 448 (1977).
- 91) 高野嘉彦, 井関 巽, 実務表面技術, [285], 504 (1977).
- 92) Ройх, И. Л., Л. ф. Вудюк, И. М. Вискалова, and В. В. паскал, Zashch. Met., **13** [1], 125 (1977).
- 93) 山室富士雄, 片岡国幸, 火災, **26** [5], 23 (1976).
- 94) 鈴木幹夫, 横田正征, 火災, **26** [6], 17 (1976).
- 95) 滝口周一郎, 防錆管理, **21** [4], 9 (1977).
- 96) Drisko, R. W., Mater. Perform., **16** [2], 45 (1977).
- 97) 野瀬良治, 日石レビュー, **19** [2], 58 (1977).
- 98) Manseld, F., and J. V. Kenkel, Corrosion, **33**, 13, (1977).

- 99) Fishman, S.G., and C.R. Crowe, Corros. Sci., **17**, [1], 27; 35 (1977).
- 100) Friehe, W., and W. Schwenk, Stahl Eisen, **97** [14], 685 (1977).
- 101) Sydbegeer, T., and R. Ericsson, Werk. Korrosion, **28** [3], 154 (1977).
- 102) Pagniez, J. L., and J. C. Charbonnier, Rev. Metall, **74** [6], 359 (1977).
- 103) Шувахина, Л. А., Ю. Н. Михайловский, Н. Ф. Шаронова, and В. С. Седова, Zashch Met., **13** [22], 159 (1977).
- 104) 福島敏郎, 材料科学, **14** [1], 41 (1977).

6 防 食 管 理

6・1 電気防食

1974年のわが国における鉄鋼および軽金属製品の腐食対策費は、2兆5500億円に達する。このうち電気防食費は約0.6%であるが、この比率は省資源、省エネルギーの見地から今後増加するものと予想される。¹²²⁾

流電陽極については、均一な溶解性をもつ Al-Zn-Si-In 合金が開発され、またステンレス製温水器防食用陽極として Al-Ca、Al-Mn 合金が発表された。⁵⁾ 外部電源用陽極では Pt-Ti 網状陽極、中空管状のけい素鉄陽極など、重量当りの表面積を大きくする工夫がなされている。また海底布設式の大型 Pt-Nb 陽極を用いて少数で均一な電流分布が得られる方式が紹介された。⁸⁾

対象別にみると、海洋構造物の防食例ではメキシコ湾や北海の石油掘削用プラットフォーム、大分港大型シーバースの5年間に亘る調査結果が、また NACE で固定式プラットフォームの電気防食基準が示され、更にわが国各地港湾の汚染度と防食電流密度との関係が発表された。^{9) 10) 13) 14) 15) 16)}

パイプラインでは、アラスカにおける凍結した地域の石油輸送用高温ラインの Zn 陽極による防食例、埋設 Al パイプラインの防食効果例、URD ケーブルの Mg 陽極による防食例、また電気防食および塗覆装の適用とケーシング装着の得失、最大ピット深さを予測する統計的手法の適用例、平行した高圧送電線で誘起される交流腐食は電気防食により低減されることなどが報告された。^{17) 18) 19) 20) 21) 22) 23) 24)}

プラント関係では、復水器のチタン管使用による銅合金管板のガルバニック腐食の防止およびチタン管に対する水素吸収防止の研究が行われ、適正な電位は-0.7V (SCE) 程度であることが示された。^{25) 26)} その他に Zn 粉末による多段フラッシュ海水淡水化装置の伝熱管の防食実験、Zn 陽極による海水用バルブの防食例がある。^{30) 31)}

種々の腐食環境に対する電気防食効果については次のような報告があった。電気防食は海水中の構造材料

の腐食疲労に対し、クラックの発生を効果的に抑止する。³²⁾ キャビテーションエロージョンに対しては、高強度鋼では水素ぜい化、Al 合金ではアルカリ腐食の問題がある。³³⁾ 淡水中の Al 合金の孔食成長防止電位および黒海における Ni と Ni 合金の防食電位が明らかにされた。^{34) 35) 36)}

コンクリート中の鉄筋に対しては、自然電位の分布から腐食位置が推定できた例、コンクリートブリッジデッキ中の鉄筋の防食電流密度、コンクリートかぶり³⁷⁾と Zn めっきの効果、PC 鋼線の腐食疲労に対する電気防食効果などが報告された。^{38) 39) 40)}

陽極防食の実施例として、硫酸製造装置のステンレス製熱交換器、熱濃硫酸中の 316 ステンレス鋼と 825 合金およびアンモニア水溶液中における炭素鋼タンク^{41) 42) 43)}などがある。

その他コンピューターシステムによる電気防食管理の試み、太陽エネルギーを利用した電気防食技術などが紹介された。^{44) 45) 46)} (重野隼太, 玉利昭一)

6・2 環境処理

インヒビタの使用を含む環境処理による防食管理は多種多様で、文献の数も非常に多いので、ここではそれらの中の幾つかを選んで概要を紹介し、この分野の動向を知る参考にしたい。

有機系防食剤を効果的に使用することは高価な原油蒸留設備の寿命を延長するために有効な方法の一つである。⁴⁷⁾ 蒸留プロセス用防食剤を実験室的に評価することはむずかしく、また、信頼できる実プラントデータも少ない。特別に設計した原油蒸留のパイロットランプを使用すればオーバーヘッド部の防食剤を評価することが可能であることがわかった。この系では pH と温度を厳密に制御することが重要である。適正 pH 範囲外ではオーバーヘッド部の腐食速度は急激に上昇する。オーバーヘッドコンデンセートの pH を 6.0±0.2 で制御することによって最適の運転管理ができる。市販の皮膜性防食剤はこの蒸留試験装置では30~60%の防食率しかえられない。これに対して、他の試験方法ではより高い防食率がえられる。

能登谷らは走査型電子顕微鏡でベンゾトリアゾル銅塩 (CuBTA) のトポグラフを撮影した。⁴⁸⁾ CuBTA の皮膜はベンゾトリアゾールを含む微酸性の溶液中で粗い結晶性の銅の上に形成された。CuBTA 皮膜とその下にある Cu₂O 皮膜の厚さを多重反射赤外吸収スペクトルによって測定した。CuBTA 皮膜と Cu₂O 層の構造と基底の銅結晶相の結晶学的配置の関係について検討した。

Breske は非重金属系防食剤についてパイロットプラントでスクリーニングテストを行い、選択されたものについて実際の冷却塔系で試験を行った。防食剤の

評価は鋼と銅の腐食速度と鋼と銅に対する汚れの付着速度の測定によって実施した。非クロム系防食剤の場合には銅用防食剤の併用とスライムコントロールについての十分な配慮が必要である。処理コストは亜鉛-低クロム系防食剤に比べて同一使用濃度で 1.5～2 倍、推奨濃度では 2～3 倍を要する。

Banks らは自然循環ボイラの酸洗浄後の 177℃⁵⁰⁾での中和と不動態化の方法について検討した。ヒドラジン、空気および亜硝酸ソーダを添加した 3 種のアルカリ溶液について試験を行った。最も良好な皮膜が形成されたのはヒドラジンの場合で、つぎに空気が良好な結果を示した。亜硝酸ソーダの使用は最も効果が劣っていた。鉄に対する封鎖剤を含む溶液は薄い鍍を溶解する能力があり、窒素封入の必要性をなくすることができる。

川辺らはスケールの伝熱阻害の問題に絞ってボイラの化洗周期について検討した。⁵¹⁾最良の方法は管壁温度計を取り付け、管壁温度を許容温度と比較して時期を判定するものである。次善の策としてはスケール堆積許容量を算出しておき、切取管のスケール堆積量と比較して判定する方法がある。

鈴木は開放循環冷却水系で使用される防食剤の効果と熱交換器の運転条件との関係について整理した。⁵²⁾水温、流速、伝熱量等と金属の腐食速度、スケール付着速度の関係データを示し、設計上の配慮によって熱交換器の寿命を延し、運転時の効率の低下を防止できることを示唆している。

山本は循環冷却水処理の歴史について述べ、最新のアルカリ冷却水処理について基礎的データを示している。⁵³⁾アルカリ冷却水処理とは循環冷却水の pH 制御を行わず、濃縮によって循環水の pH を上昇させ、弱アルカリ性で炭酸カルシウムが析出する環境で冷却水処理を行う方法である。このような環境では水質が防食的になっているため、むしろ、スケール防止剤の選定が重要であり、高分子電解質やホスホン酸の使用が有効である。

参 考 文 献

- 1) Fontana, M. G., Mater. Perform., **15** (4), 49 (1976).
- 2) 日本防錆技術協会, 防錆管理, **21** (7), 11 (1977); 腐食防食協会, 防食技術, **26**, 17, 401 (1977).
- 3) Mullard, D. J., Anti-Corros., **24** (10), 14 (1977).
- 4) Smith, S. N., C. F. Schrieber, and R. L. Riley, NACE, Paper No. 35 (1977).
- 5) 内山郁夫, 佐藤栄一, 防食技術, **26**, 13 (1977).
- 6) Berkeley, K. G., Corr. Prev. of Contr., **23** (1), 6 (1976).
- 7) McKinney, J. W., and W. Cangi, NACE, Paper No. 84 (1976).
- 8) Anti-Corros., **24** (8), 5 (1977).

- 9) Bross, H. E., and J. A. Burbacher, Mater. Perform., **15** (6), 14 (1976).
- 10) Eliassen, S., O. Steeusland, Offshore Conference, (1977).
- 11) Wyatt, B. S., Anti-Corros., **24** (4), 5 (1977).
- 12) Rankin, A., Anti-Corros., **24** (4), 11 (1977).
- 13) Wyatt, B. S., Anti-Corros., **24** (5), 9 (1977).
- 14) 今喜多美方, Ports of Harbours, **22** (9), 26 (1977).
- 15) NACE, Standard, Mater. Perform., **15**(6), 77 (1976).
- 16) 三浦周敏, 石川光男, 阿久津光男, 防食技術, **25**, 733 (1976).
- 17) O'Connell, J. M., Mater. Perform., **16** (5), 13 (1977).
- 18) Wright, T. E., Mater. Perform., **15** (9), 26 (1976).
- 19) Kroon, D. H., Mater. Perform., **15** (8), 19 (1976).
- 20) Seager, W. H., and R. D. Webster, Mater. Perform., **16** (4), 25 (1977).
- 21) Orton, M. D., Pipe Line Ind., **47** (1), 70 (1977).
- 22) Hawn, D. E., Mater. Perform., **16** (3), 29 (1977).
- 23) Collings, L. V., NACE, Paper No. 134 (1976).
- 24) 市野瀬比路実, 山村隆男, 後藤俊介, 防食技術, **25**, 393 (1976).
- 25) 福塚敏夫, 下郡一利, 田辺晴正, 佐藤広士, 神鋼技報, **26** (2), 23 (1976).
- 26) 川辺允志, 佐藤史郎, 火力原子力発電, **27** (6), 569 (1976).
- 27) 鈴木勝美, 丹野和夫, 富田 彰, 大島義郎, 火力原子発電, **28** (1), 63 (1977).
- 28) 村井東助, 三浦周敏, 石川光男, 防食技術, **26**, 177 (1977).
- 29) 水野忠彦, 諸住 高, 新藤紀一, 防食技術, **26**, 185 (1977).
- 30) 中内博二, 大里一夫, 梅野秀夫, 防食技術, **26**, 711 (1977).
- 31) 上田和夫, 小林宏弥, 奥田元重, 配管と装置, **17** (8), 27 (1977).
- 32) Hartt, W. H., and W. C. Hooper, NACE, Paper No. 38 (1977).
- 33) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 防食技術, **26**, 133 (1977).
- 34) 内山郁夫, 佐藤栄一, 防食技術, **25**, 385 (1976).
- 35) 内山郁夫, 佐藤栄一, 防食技術, **25**, 725 (1976).
- 36) Ulanovski, I. B., Zashch. Ze, Met., **12** (3), 311 (1976).
- 37) 片脇 清, 守屋 進, 土木技術資料, **18** (10), 13 (1976).
- 38) Fromm, H. J., Mater. Perform., **16** (11), 21 (1977).
- 39) 森 芳徳, 西島高秀, 土木技術資料, **18** (11), 27 (1976).
- 40) 辻川茂男, 久松敬弘, 防食技術, **25**, 67 (1976).
- 41) Mironov, Y. M., and V. A. Makarov, Zashch. Met., **12** (1), 56 (1976).
- 42) Kain, R. M., and P. E. Morris, NACE, Paper No. 149 (1976).

- 43) Szymanski, W. A., Mater. Perform., **16** (11), 16 (1977).
- 44) Santini, A., Mater. Perform., **15** (10), 16 (1976).
- 45) Menzler, G. W., NACE, Paper No. 161 (1976).
- 46) Beil, L. E., and T. L. Canfield, Pipe Line Ind., **46** (4), 67 (1977).
- 47) Paton, J., and G. W. Littecott, Mater. Perform., **15** (2), 43 (1976).
- 48) Notoya, T., and G. W. Poling, Corrosion, **32**, 216 (1976).
- 49) Breske, T. C., Mater. Perform., **16** (2), 17 (1977).
- 50) Banks, W. P., and L. D. Martin, Perform., Mater. **16** (12), 21 (1977).
- 51) 川辺允志, 唐須博基, 火力原子力発電, **27**, 345 (1976).
- 52) 鈴木 隆, 日本材料学会第12回腐食防食懇談会資料, p. 87 (1977).
- 53) 山本大輔, 防食技術, **26**, 195 (1977).

7 トピックス

7・1 環境保全プロセス

大気汚染防止の施設は, 一般にサイクロン分離機のごとき機械的集じん機 (乾式), スクラバ (湿式), 電気集じん機, フィルタ, デミスタ, バグハウムの設備を伴い, その代表的な装置が排煙脱硫脱硝装置^{1)~3)}で, それに生ずる腐食の問題について述べられている。

米国では公益事業, セメント, 鉄鋼業で使用される静電集じん機を調査し, 腐食の発生する箇所とその種類を明らかにし, その対策について述べられている⁴⁾⁵⁾。湿式集じん機の腐食問題は, 金属表面を流れる化学工程の湿潤ガス流れと工程水に関連したものである⁶⁾。

湿式スクラバの腐食問題は, 装置の構造と処理するガスに依存し⁷⁾⁸⁾, その対策として, 設計変更による解決⁹⁾, 適材の選択について述べられている。SO₂ スクラバにおける各種ステンレス鋼の耐食性は, 腐食試験結果に基づいて報告されている¹²⁾¹⁴⁾。スクラバ液は腐食性であり¹⁵⁾ 摩耗性であるためポンプ施設の問題を提起している¹⁶⁾。

排煙脱硫装置の腐食上の問題点とその解決に関連した EPA 経験の要約が発表されている¹⁷⁾。日本鉄鋼連盟の環境汚染委員会では焼結工場の原形脱硫装置を2年間運転し, 材料選択のための有用なデータを提供している¹⁸⁾。インターナショナルニッケル社は, 9 脱硫法について, 14 工場で合計 59 の試験を実施し, 種々の材料に対する pH-塩素イオンの限界について研究している¹⁹⁾。脱硫脱硝装置の防食材として, 有機樹脂ライニングに関する報告もみられる²⁰⁾²¹⁾。

産業における水質汚濁の対策および下水処理の汚泥脱水プロセスで硫化水素の発生を伴うが, その腐食抑制などに過酸化水素の利用が役立ることが述べられている²²⁾²³⁾。

米国においても最近制定された水質汚染防止法は工場からの排水の成分にきびしい制限を加えているとして, 冷却水処理用低公害腐食抑制剤に関する開発と有効な防食剤について研究が行われ, 報告されている²⁴⁾²⁵⁾。

その他, 高レベルの放射性廃棄物取扱いにおけるステンレス鋼の腐食に対する評価を行うため, 5 種類の溶媒抽出で不純物を除去した液 (ラフィネート) 貯留タンクの中で最長約19年間浸せき試験した結果が発表されている²⁶⁾²⁷⁾。(山本昇三)

参考文献

- 1) 長野博夫, 日本金属学会会報, **16**, 125 (1977).
- 2) 栄 幸雄, 材料, **25**, 1068 (1976).
- 3) Landrum, R. J., Spec. Conf. Resolving Corrosion Problems of Air Pollution Control Equip., p. 12 (1976).
- 4) Hall, H. J., and J. Katz, Spec. Conf. Resolving Corrosion Problems of Air Pollution Control Equip., p. 93 (1976).
- 5) Hall, H. J., and J. Katz, J. Air Poll. Control Ass'n., **26**, 312 (1976).
- 6) Haaland, H. H., and J. L. Ma, Spec. Conf. Resolving Corrosion Problems of Air Pollution Control Equip., 3, p. 85 (1976).
- 7) Adams, A. B. Jr., J. Air Pollut. Control Ass'n., **26**, 303 (1976).
- 8) Adams, A. B., Jr., Spec. Conf. Resolving Corrosion Problems of Air Pollution Control Equip., p. 54 (1976).
- 9) Paul, G. T., Spec. Conf. Resolving Corrosion Problems of Air Pollution Control Equip., p. 79 (1976).
- 10) Velzy, C. O., Spec. Conf. Resolving Corrosion Problems of Air Pollution Control Equip., p. 35 (1976).
- 11) Stewart, J. F., Spec. Conf. Resolving Corrosion Problems of Air Pollution Control Equip., p. 60 (1976).
- 12) Lizlous, E. A., Paper Presented at NACE Conf., 1-4 (1976).
- 13) Hoxie, E. C., and G. W. Tuffnell, Spec. Conf. Resolving Corrosion Problems of Air Pollution Control Equip., p. 65 (1976).
- 14) 電気製鋼, **48**, 239 (1977).
- 15) Lahr, P. T., Spec. Conf. Resolving Corrosion Problems of Air Pollution Control Equip., p. 46 (1976).
- 16) 安藤雅夫, 化学工学, **40**, 571 (1976).
- 17) Williams, J. E., Spec. Conf. Resolving Corrosion Problems of Air Pollution Control Equip., p. 72 (1976).
- 18) Sakai, J., and I. Matsushima, Mater. Perform., **15**

- (6), 38 (1976).
- 19) Hoxie, E. C., and G. W. Tuffnell, J. Air Poll. Control Ass'n, **26**, 307 (1976).
- 20) 中村 保, 焼料および燃焼, **44**, 131 (1977).
- 21) 松本広治, 実務表面技術, [279], 185 (1977).
- 22) Renders, J., Trib CEBEDEAU (Cent. Belg. Etude Doc. Eaux), **29** 448 (1976).
- 23) Geddes, S., and H. M. Castrantas, Water Waste Eng., **14**, 55 (1977).
- 24) Menke, R. O., and H. F. Dorrington, Plant Eng., **30** (5), 81 (1976).
- 25) Jacob, J., and H. Kerst, Mater. Perform., **16** (4), 9 (1977).
- 26) Hoffman, T. L., Mater. Perform., **15** (3), 34 (1976).
- 27) Hoffman, T. L., U.S. ERDA Report, 1CP-1072, p. 28 (1976).

7・2 海水淡水化プロセス

海水淡水化方式は, (1)蒸発法, (2)膜法 (電気透析法, 逆浸透法), (3)冷凍法に大別され, 1975/4~1978/2までの最近3年間での発表論文数はおよそ520件におよぶが, 材料の腐食・防食が常に問題になるのは最高121℃までの海水・ブラインと接する(1)で, (2)や(3)は常温あるいは氷点近傍の温度域の環境に接することから, 1976~1977には発表されていない。

蒸発法による海水淡水化装置 (以下 MSF とよぶ) のコストはその約1/2を伝熱管コストが占めるため, 発表論文もこの分野に関するものが大部分である。

7・2・1 淡水化の腐食環境 東工試では原海水の汚染物質である硫酸塩還元菌による軟鋼製蒸発缶体の腐食に関する研究を行い, 同菌の存在下における腐食促進作用は鋼表面での復極作用腐食よりも硫化水素を媒介とした構造が支配的であるとしている¹⁾。

米国 OSW (現在 OWRT に改称) では Free Port, San Diego など腐食と環境条件との関連性について²⁾, INCO からは F. L. LaQue 腐食研究所における腐食環境と腐食現象との対応性に関する研究概要が紹介されている³⁾。

また, Steinbruchel⁴⁾ は実用機の運転データから, 運転法をスケーリング防止, 腐食防止との関連性について報告している。

7・2・2 スケーリング MSF の薬品添加によるスケーリングの防止法には重なりん酸塩系添加剤が常用されているが⁵⁾, 90℃以上では効果がないといわれており, この使用限界温度の低いことが薬品添加法の欠点といわれてきた。最近この欠点をカバーする Belgard EV と称する添加剤が Ciba-Geigy 社より発表され, これが120℃まで有効なことから, 実用装置に

採用されはじめている。90℃以上まで使用可能な添加剤としては, このほかに TP5 (Dia-Prosim 社) が報告されている⁶⁾。

7・2・3 銅合金管 我が国の海水淡水化大形プロジェクトにおいて銅合金材料に関するループテスト, フィールドテスト (試験時間: 最大5000時間) の結果, 90/10 キュプロニッケル, アルミニウム黄銅と同程度の耐食性を示す安価な新合金が見い出され, また従来より常用されているアルミニウム黄銅は腐食速度, 伝熱特性等の点から, 今後とも MSF 用伝熱管として充分使用できることが確認された⁸⁾。

一方垂直管式海水淡水化装置用伝熱管の腐食試験が OSW (ダウケミカル社) によって実施され, その結果によると, Cu-Ni 合金, Al⁹⁾ 青銅の耐食性が良好で, FeSO₄ の添加も効果があった。MSF 用銅合金の腐食を抑制する方法としては, クロム酸-りん酸塩系腐食抑制剤の添加試験の結果が Oakes¹⁰⁾ によって報告されている。

7・2・4 チタン管 前述ループテスト, フィールドテストの結果, 全面腐食速度は最高0.01 mm/year 程度であり, MSF のすべてのセクションに対して使用可能という結果が得られ, 環境汚染などから銅合金の使用が忌避される場合にはチタンの使用が最適であるとみなされた。

ただ, すきま腐食, 水素吸収現象に対する対策が今後の問題として残されている^{11)~13)}。

7・2・5 低合金鋼, ステンレス鋼管 Kiesheyer¹⁴⁾ らは MSF 用に開発された20~28%Cr, ~50%Mo, Ni, Cu を含むフェライト鋼について, Cl⁻ を含む媒質および沸とう海水 (塩水) 中における一連の腐食試験 (耐孔食性, 応力腐食割れの感受性, 耐すきま腐食性など) を行い, それぞれの腐食環境における最適合金組成比を求めた。

我が国では前述のループ, フィールド両テスト装置を用いて低合金鋼17種, ステンレス鋼3種, および有機被覆材3種が試験に供され, 鉄系材料, 被覆材それぞれの特質および問題点を摘出するとともに, 今後さらに材料改善の必要性を強調した¹⁵⁾。

7・2・6 アルミニウム合金管 1976~1977に発表された MSF 伝熱管材料に関する文献の中では, アルミニウム合金を対象とした研究が最も多い。Cassagnou¹⁶⁾ は汚染海水を用いた場合, 90~120℃程度の高温条件では, アルミニウム合金は良好な結果を示すが, 常温域では海水の汚染状況によっては異常腐食が起り, その損傷に対しては, 板厚を厚くして対処することが最も確実であるとしている。

前述ループ, フィールド両テスト装置による結果によると, 孔食の長期成長の懸念があること, 接触腐食

に対する防止対策が重要なこと、さらにハードスケール発生のおそれがあることがわかった。¹⁷⁾

米国では Herrigel¹⁸⁾ が蒸気圧縮脱塩プラントにアルミニウム合金を使用した結果を報告している。

7・2・7 MST 伝熱管材料の総合評価 我が国の大形プロジェクトでは各材料別の試験結果に基づき、各材料の耐食性、伝熱特性、供給能力、製造技術、コストなどを加味して総合評価を行い、現時点で採用可能な最適材料、将来採用可能な材料の選定に、各材料の問題点を明らかにした。¹⁹⁾ (栄 幸雄)

参 考 文 献

- 1) 佐々木英次, 中原東郎, 神田幸雄, 大里一夫, 梅野秀夫, 防食技術, **26**, 2, 77 (1977); **26**, 3, 125 (1977).
- 2) Schrieber, C. F., and F. H. Coley, Mater. Perform., **15**, 7, 47 (1976).
- 3) Money, K. L., Mar. Technol. Soc. J., **10**, 5, 33 (1976).
- 4) Steinbruchel, A. B., Desalination, **20**, 1/2/3, 43 (1977).
- 5) Barba, D., D. Bogazzi, A. Germana, and G. Tagliaferri, Desalination, **19**, 1/2/3, 15 (1976).
- 6) Finan, M. A., A. Harris, and S. Smith, Desalination, **29**, 1/2/3, 193 (1977).
- 7) Moreau, C., Tech. Sci. Munic., **71**, 1, 3 (1976).
- 8) 中村寿雄, 渡辺幸雄, 佐藤史郎, 立石 武, 防食技術, **25**, 5, 299 (1976).
- 9) Cohn, A., P. F. Geoge, 銅, **15**, 33 (1976).
- 10) Oakes, B. D., Mater. Perform., **15**, 1, 44 (1976).
- 11) 佐藤史郎, 永田公二, 渡辺幸雄, 浜田忠嗣, 防食技術, **25**, 5, 311 (1976).
- 12) 梅野秀夫, 金属(臨増), 30 (1976).
- 13) 渡辺幸雄, チタニウム・ジルコニウム, **24**, 3, 113 (1976).
- 14) Kiesheyer, H., G. Lennartz, and H. Brandis, Werkst. Korros., **27**, 6, 416 (1976).
- 15) 梅野秀夫, 長野博夫, 湯川憲一, 中野弘一, 岩倉暢宏, 防食技術, **25**, 5, 337-348 (1976).
- 16) Cassagnou, A., Rev. Alum., 453, 359 (1976).
- 17) 渡辺幸雄, 永田公二, 中村寿雄, 鬼村吉郎, 防食技術, **25**, 5, 323 (1976).
- 18) Herrigel, H. R., Mater. Perform., **15**, 3, 43 (1976).
- 19) 栄 幸雄, 渡辺幸雄, 佐々木利夫, 梅野秀夫, 防食技術, **25**, 5, 349 (1976).

7・3 高温腐食

ここ2年間の高温腐食に関する報文を装置別に分類すると、実在プラントの腐食防食研究と将来プラントで予想される腐食の研究に大別される。前者の代表例は、定置型および船用ガスタービンに関するもので、

腐食原因としての Na_2SO_4 , NaCl の役割りとその対策を論じている。^{1,2)} 防食コーティングとしては、Cr, Al の拡散、蒸着法、溶射法などとともに、燃料、空気の浄化、添加剤の使用などがみられ、³⁾⁻⁵⁾ 格別新しいものはない。ただ防食法の経済性を比較検討するための基礎研究として、吸入ガスの汙過、⁶⁾ 添加剤、タービンの洗浄の3方法についての実施例が注目される。その他、都市ごみ焼却炉や同ボイラの腐食が各種の硫酸塩に起因し、石油化学反応装置の腐食が報告されている。後者の例としては、⁷⁾ 高温ガス炉、⁸⁾ 金属 Na を冷却材とする高速増殖炉用材料の高温腐食および質量移行の問題を採り上げ、Ni 基合金、各種ステンレス鋼の実験が精力的に行われている。この他石炭ガス化プラントにおける腐食問題が研究されはじめ、材料の選択に関する見解が散見されはじめたが、この種の研究は緒についたばかりであり、今後の進展が期待される。⁹⁾⁻¹³⁾

一方、高温腐食の基礎研究では、新しい試みとして、酸化過程で発生する割れの成長を AE で検出したり、¹⁴⁾ H_2S 気流中に暴して硫化物を割れ部に浸透させた後、EPMA で検出する方法および Ni 上の酸化膜のエリプソメータと電気化学的手法による研究が紹介されている。Ni 基合金や Fe-Ni-Cr 合金鋼などの耐熱金属に対する各種添加元素の高温酸化に及ぼす影響の他、¹⁵⁾ 空気/水蒸気混合ガス中における Fe/Al 鋼の高温酸化、¹⁶⁾ IN713LC の高温酸化に及ぼす熱サイクルの影響、Ni の酸化に及ぼす結晶粒の役割、Ni 基合金の高温腐食における Ta の有効性、Ta の効果としての Ta_2O_3 と Na_2O が結合して、¹⁷⁾ 溶融 Na_2MoO_4 相の形成を妨げるとの新しい知見もあれば、クロムの酸化に関する基礎研究のような古くて新しい問題も発表されている。この他 Ni 基合金の強度因子である γ -Ni₃Al, β NiAl の耐食性の比較や、¹⁸⁾ さらに高い温度条件用材料としての γ -Ni/ γ' -Ni₃Al を母材として TaC 繊維を含んだ共晶超合金の耐酸化性向上を目的とした研究、耐火金属 Ta の耐酸化性向上のための Al 蒸着など高温用材料の耐酸化性研究も盛んである。¹⁹⁾

その他の関連研究として、²⁰⁾ NaNO_3 - KNO_3 、²¹⁾ 燃焼ガス環境での各種材料の腐食、²²⁾ 溶融亜鉛中での鋼材の浸食、²³⁾ 高温酸化に関する基礎研究などが行われている。また、高温腐食事例を収集し、その原因と対策を明らかにしようとする試みがあり、事例収集用のカードが紹介されている。²⁴⁾ 最後に高温腐食に関する最近の研究の進歩が、²⁵⁾ 学振第 123 委員会で集録され、149 件に達する文献が要目別に整理されており参考となる。

(原田良夫)

参 考 文 献

- 1) McCreath, C.G., Trans. Inst. Mar. Eng. Ser. A., **88**, 145 (1976).
- 2) Чуприна В.Г., Fiz. Khim. Mekh. Mater., **13**, 55 (1977).
- 3) Huff, H., and W. Betz, Werkstofftech., **7**, 161 (1976).
- 4) Sahm, P. R., Metall, **30**, 326 (1976).
- 5) Кириллов, И.И., М.А. Казак, and И.П. Оаллеев., Ehnergomashinostroenie, **3**, 32 (1977).
- 6) Felix, P. C., Brown Boveri Rev., **64**, 40 (1977).
- 7) Knauf, C. L., B. R. McCaffrey, and J. M. Vitelli, Gas Turbine Int., **17**, 44 (1976).
- 8) Sakai, J., and I. Matsushima, 防食技術, **25**, 137 (1976).
- 9) 渡辺精三, 山本昇三, 金属, **47**, 26 (1977).
- 10) Herda, W. R., and J. B. Maylor, Werkst. Korrr., **28**, 73 (1977).
- 11) 新藤雅美, 近藤達男, 鉄と鋼, **62**, 1540 (1976).
- 12) 鈴木富男, 新藤雅美, 近藤達男, 日本原子力学会秋の分科会予稿集 (1976).
- 13) Michels, L. C., J. Nucl. Mater., **62**, 314 (1976).
- 14) Julien, M., Nucl. Technol., **31**, 367 (1976).
- 15) 金材技研ニュース, No. 8, 2 (1976).
- 16) 山崎 均, 丸山 昭, 河合雅史, 下屋敷重広, 中村 孝, 厚母栄夫, 日本原子力学会秋の分科会予稿集 (1976).
- 17) 舟田敏雄, ゆず原俊一, 厚母栄夫, 日本原子力学会秋の分科会予稿集 (1976).
- 18) Barker, M. G., and C. W. Morris, J. Less Common. Met., **44**, 169 (1976).
- 19) 薄田 寛, 米沢利夫, 今津孝幸, 斉田富兼, 日本原子力学会年会要旨集, 43 (1977).
- 20) 加納茂樹, ゆず原俊一, 中筋 孝, 厚母栄夫, 日本原子力学会年会要旨集, 46 (1977).
- 21) ゆず原俊一, 吉田英一, 舟田敏雄, 中筋 孝, 厚母栄夫, 日本原子力学会年会要旨集, 48 (1977).
- 22) Howes, M. A. H., Synth. Pipeline Gas Symp. (1976).
- 23) Schaefer, A. O., Synth. Pipeline Gas Symp. (1976).
- 24) Coddet, C., J. F. Chrétien, and G. Béranger, Hebd. Seanes Acad. Sci. Ser. C., **282**, 815 (1976).
- 25) 金材技研ニュース, No. 6, 2 (1976).
- 26) Szklarska-Smialowska, Z., and H. Oranowska, Corr. Sci., **16**, 355 (1976).
- 27) Truman, J. E., K. R. Pirt, and J. Br. Corr., **11**, 188 (1976).
- 28) 庄司雄次, 秋山俊一郎, 私市 優, 鉄と鋼, **62**, 108 (1976).
- 29) Kumar, A., and D. L. Douglass, Oxid. Met., **10**, 1 (1976).
- 30) 武井 厚, 新居和嘉, 日本金属学会誌, **40**, 32 (1976).
- 31) Kvenes, I., M. Oliveria, and P. Kofstand, Corr. Sci., **17**, 237 (1977).
- 32) Stringer, J., D. P. Whittle, and R. K. Hughes, Corr. Sci., **17**, 529 (1977).
- 33) Rhines, F. N., and R. G. Connell, J. Electrochem. Soc., **124**, 1122 (1977).
- 34) Fryburg, G. C., C. A. Stearns, and F. J. Kohl, J. Electrochem. Soc., **124**, 1147 (1977).
- 35) Young, J., and M. Cohen, J. Electrochem. Soc., **124**, 769 (1977).
- 36) McCarron, R. L., N. R. Lindblad, and D. Chatterji, Corrosion, **32**, 476 (1976).
- 37) Rairden, J. R., and M. R. Jackson, Thin Solid Films, **40**, 291 (1977).
- 38) 西田恵三, 八戸光夫, 金属表面技術, **27**, 665 (1976).
- 39) Baraka, A., A. I. Rohman, Hosary, A. A. Br. Corr. J., **11**, 44 (1976).
- 40) Hocking, M. G., Corr. Sci., **16**, 261 (1976).
- 41) Alkidas, A. C., S. O. Morris, M. Summerfie, J. Spacer Rockets, **13**, 461 (1976).
- 42) Lampe, V., H. Roos, M. Svensson, Werkst. Korrr., **26**, 226 (1977).
- 43) 原田良夫, 日本材料学会腐食防食部門委員会資料, **16** [82], 81 (1977).
- 44) 深瀬幸重, 根本力男, 学振第123委員会研究報告, **18**, 307 (1977).