通信用鉛皮ケーブルの腐食因子について†

中谷 静生*・佐治 孝**・向 正夫**

Studies on Some Factors for Chemical Corrosion of Lead-Covered Telegraphic Cable

Shizuo NAKAYA*, Takashi SAJI**, Masao MUKAI**

Some significant factors for chemical corrosion of lead-covered telegraphic cable were studied experimentally from the viewpoint of electrochemistry. Corrosion and polarization potential of the lead which is immersed in manhole water or other various corrosive media were measured.

(1) The chemical species (especially anionic) contained in manhole water seem to have something to do with the potential behaviors, and some of them tend to form the protective films. Therefore, it seems more important that this factor should be considered chemically than electrolytically.

(2) The heterogeneous potential distribution on the surface, caused by the ununiformities in micro or macro structures and in their surface differential aerations, were observed. The maximum difference of potential caused by local cell was about 100mV, which was enough to induce the local current leading to anodic corrosion. For example, it appears between the fresh surface and oxidized film. But no anodic acceleration occurred at the contact of lead-cover with the steel pipe used for protection of cables.

(3) From the results above mentioned, some practical informations for preventing corrosion on the lead are proposed concerning the suitable conditions and materials of cable construction.

1. 緒 言

前報¹⁾では通信用鉛皮ケーブルの腐食、とくに「自然腐食」を対象として、その防食対策に資するため二三の防食剤添加による腐食抑制効果の実験的観察を行なった。しかるに、鉛のように普通の自然的腐食環境において良好な耐食性を発揮する金属では、とくに防食剤を用いなくても、環境諸因子中人為的に制御可能な腐食因子の調整によって、かなりの防食効果をあげることが期待される。そのためには、本腐食の機構、ならびにその主な腐食因子に関する知見が必要とされる。従来、本腐食の発生は鉛皮ケーブルの表面に形成される局部電池作用に起因すると考えられ²⁾、これを誘発する諸因子はきわめて複雑多岐にわたると想像される。今日、これら諸因子について一応の知見が与えられているとはいえ、実際これらが腐食の誘発因子ないし加速因子として電気化学的に作用する可能性ないし危険性に関する実験的検証は、まだ十分ではないように考えられる。思うに、このような事情は、本腐食がその要因として多数の因子を

含むだけでなく、これらは相互に対抗的に作用するためとくに優位的な腐食要因を明確に検知できない場合も起こりうること、さらにまた、このような主導的腐食要因が存在しても、相対的な他の腐食条件のいかんによって必ずしも、その一義的な決定がなされないこと、などに由来し、本腐食現象取扱いに関する本質的な困難性を示唆するものであろう。しかしながら、腐食要因を実験室的に解析し、その重要度を一定の観点から評価する試みは、従来の諸説の吟味、確認、あるいはまた防食対策に関する原則的指針の探索にさいして、必要と考えられる。そのさい、本腐食機構が電気化学的であれば、電位論的観点に基づく評価が妥当であろう。よって本報告では自然腐食に関与すると思われる水質、材質に関するいくつかの因子を選び、ケーブル表面に腐食を誘発するような局部電池の形成される可能性を吟味するとともに、あわせて現場におけるケーブル工事施行にさいして防食対策上留意すべき二三の事項について考察を加えた。

2. 実験方法

2-1 実験方針

本実験においても、前報と同様、その取り扱う対象はマンホール（人孔）水中の鉛皮ケーブルの自然腐食に限定した。本腐食に関与する諸因子は腐食環境のいかんによって多種多様、かつ重畳交錯して、これらの一つ一つ

†「通信用鉛皮ケーブルの腐食に関する研究」(第2報)

* 日本電信電話公社横浜電話局

Nippon Telegraph & Telephone Public Corporation

**東京工業大学（東京都目黒区大岡山）

ToKyO Institute of Technology

を解析することは不可能であるが、この方面における既往の文献や、従来の現場の体験を指針として、一応重要と思われる腐食因子に次の各項を取り上げることとした。

(a) ケーブルの腐食による事故発生の頻度が、ある特定地域においてとくに大きい事実から、マンホール水の腐食性をその水質との相関性において検討する試みは、従来比較的多いが³⁾、電位論的立場から取り扱った例はあまり見当たらないように思われる。そこで本報では水質およびマンホール水中の化学組成中代表的とみなされる二三の化学種が、これらを含む腐食媒質中に浸せきされた鉛皮の腐食電位の経時挙動に与える影響を観察した。また、本腐食現象では溶存酸素の作用が重視される点にかんがみて、鉛皮表面における大気接触の良否と腐食電位との関係を検討した。なお、前報では二三の防食剤の効果を観察する目的で防食剤添加液中で腐食電位を測定したが、今回は前報ですぐれた防食効果を認めたボウ硝、硫酸の両試薬、およびこれらと比較する意味でアミン系防食剤を添加したマンホール水中で鉛皮の分極電位の測定を行ない前報を補足した。

(b) 次に、一般にマンホール内はケーブルの接続部分に相当し、この部分を材質の見地からみると、各種の組成を異にする材質の集合体とみなされる。すなわちケーブル母体は鉛-スズ-アンチモン合金の鉛皮であるが、とくにマンホール内は純鉛に近い鉛管が使用され、両者の接続には第一種および第四種と呼ばれる異なる組成の鉛工用ハンダが使用される。したがって、この部分に腐食が発生しやすい原因として材質因子が考慮されなければならない。さらにまたケーブルを収容している保護鋼管(ケーブル本体と通常接触状態にある)もケーブル構成体の一部とみなすべきであろう。そこで本報告では、取り扱う被試験材料としてケーブルの主体をなす鉛皮材料の外に、上述したような現在実用されている諸材質を取り上げ、その表面状態の因子に思慮を払いつつ、これら材質因子が腐食電位ならびに分極電位に与える影響を観察した。なお、これらの実験は現場にみられる腐食環境にできるだけ近似する実験条件の下で行なうよう留意

した。

2-2 腐食媒質の選定

実際のマンホール水は多種類の無機・有機物質を含み、その組成も採取地のいかにによって一定しないが、その成分組成の一例として第1表に東京都内45のマンホール水の分析結果を掲げる³⁾。本表の最後の欄には供試マンホール水の組成を併記してあるが、これは前報と同じく東京781局(旧78局)洗足駅付近のマンホールより採取したマンホール水である。本実験では腐食媒質として上記のマンホール水の外に、比較のため蒸留水および水道水を供試したが、さらにここに掲げた化学種を一応代表的な成分とみなして、これらのうち二三の化学種の個々の影響をみる目的で、表中の最大値に相当する量だけ蒸留水に添加した腐食媒質を用いた(ただし、定量的表示のない化学種の添加量は任意的なものである)。

2-3 試片材質の選定と表面予備処理

(a) 腐食媒質側の因子の検討にさいしては、鉛皮材(第2表参照)を試片に用いた。その調製にあたっては同一の鉛皮ケーブル材について肉眼的に均一な表面状態とみなしうる部分を選び、これから柄付きのク形片(大キサ約2×5cm)に切りとり試片とした。その表面は、不溶性鉛塩の生成を防ぎ清浄な仕上面を得る目的で、エメ

第1表 マンホール水の化学成分

	東京都内マンホール水 (45カ所)			供 試 マンホール水
	最小値	最大値	平均値	
pH	6.7	8.3	7.46	8.0
比電導度 $10^{-4}/\Omega\text{cm}$	1.97	11.3	4.95	6.5
O ² mg/l	0.48	9.91	4.5	
CO ₂ "	0	69.3	13.0	
HCO ₃ ' "	65	473	207.5	151
Cl' "	2.9	234	20.8	18
SO ₄ " "	3	300	23.1	10
NO ₃ ' "				+
Ca ⁺⁺ "	19.6	154	50.7	43
KMnO ₄ 消費量 "	0.95	30.2	11.1	

第2表 供試試片(電極)の材質と表面予備処理

試片番号	名 称	材 質	表 面 予 備 処 理
S ₁	鉛 皮	Pb-Sb (3%) - Sn (1%)	エメリー00番仕上げ、アルカリ脱脂
S ₂	"	"	ナイフで表面切削後直ちに供試
S ₃	"	"	古鉛皮で灰色皮膜付着
S ₄	"	"	電気炉内 200°C, 1 hr 加熱後、ナイフで表面切削
S ₅	鉛 管	Pb (99.9%)	S ₁ と同じ
S ₆	第1種ハンダ	Pb-Sn (40%)	再熔融後鋳型で成型、アルカリ脱脂
S ₇	第4種ハンダ	Pb-Sn (60%)	上に同じ
S ₈	鋼 管		表面の防食塗料ハク離して素地面露出

リー00番で均一研磨したのち、脱脂を兼ねてアルカリ温浴中に浸セキ、水洗後アルコール、エーテルを用いて乾燥し、最後に $2 \times 4\text{cm}$ の露出部分を除き他をすべて絶縁塗料で覆い直ちに測定に供した。鉛の腐食電位は試片調製中の大気暴露時間の長短によって変化するので、試片乾燥後測定までの時間は15minと規定し、その間に上記作業を完了した。

(b) 材質側の因子の検討にさいして使用した各試片について、その材料の名称、材質の組成ならびに表面処理状態を記すと第2表のようになる。通常これら同一試片番号の電極試片は、それぞれ数個あて作製して測定に供し、再現性あるデータの観察に留意した。なお、これらの表面処理作業には後述するように現場の鉛工作業との類似性を考慮した。本実験に用いた腐食媒質は前出のマンホール水であり、また測定はすべて室温でおこなった。

2-4 測定法

腐食電位の経時変化の観察は、測定値がおおよそ一定値を示すまで行なった。分極電位の測定は、通常のSlow methodを用い、分極電流値は、従来ケーブルの腐食電流として実測されている文献値を参考にして⁵⁾、これにはほぼ近い $0.5 \sim 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の範囲を採用した。電極には陰陽両極とも前出の鉛皮試片を用い、これを腐食媒質中に極間距離5cmで対立させ、所定の電流密度で分極させてのち、通常は5min後、とくに電位変動のいちじるしい場合ではおおよそ10~15min後の両極の測定値をもって便宜上分極電位とみなした。このさい陽極試片の溶解による電解液組成変化の影響は、定性的な観察に限定した本実験においては無視した。なお以上の電位測定はいずれも飽和甘コウ電極に照合して行なった。

3. 実験結果

3-1 水質および化学種と電位との関係

得られた結果を第1図に示すが、電位の経時的変動がほぼ安定した100hr以後における電位の観察から、次の諸点が注意される。1) 水質の因子については、蒸留水、水道水、マンホール水の順に電位を卑の方向にかたよらせる。2) 上の三者において、117hr後に塩素イオ

ン(塩化ナトリウムの形で)添加すると、いずれの場合も卑な電位へ移行する。3) 化学種の因子については塩酸、硝酸および水酸化カルシウムを添加した場合、無添加の場合にくらべいずれも電位を卑にかたよらせるが硫酸の場合は例外でいちじるしく貴にかたよらせる。4) 防食剤として硫酸および α -ピコリンを添加した場合、前報で得られた結果とはほぼ同じく、無添加の同一媒質(マンホール水)中における電位にくらべ貴な電位をとる。以上の結果から、水質ならびに化学種が腐食電位に与える影響が看取できたが、その考察は後述する。

3-2 大気接触の良否と電位の関係

鉛皮と大気との接触状態の良否が、鉛皮の電位挙動に与える影響を観察する目的で、次のような実験を試みた。

(a) 水深差の影響 現場において多数の鉛皮ケーブルはマンホールあるいは管路の内部で上下の位置に収容されている。そこで水面からケーブル設置箇所までの深さの差が電位に与える影響を定性的にみる目的で、マンホール水を満した500mlの目盛円筒中に直径約47mmの鉛皮ケーブルを垂直に収め、その水面直下と器底部付近の2カ所について、それぞれの電位を測定し両者を比較した結果を第2図のa, bに示す。これを見ると、水面に近い部分の電位aは水面から遠ざかった部分の電位bよりも約30mV貴であって、この両者の間の電位差は経時的に変らないことが観察された。

(b) 土砂の影響 管路内のケーブルの一部が土砂中に埋没している場合を想定して(この種の現象は実際現場でしばしば見受けられる)、次のような実験を行なった。

同一鉛皮試片上の異なる2カ所、すなわち土砂物質でガラス細管と鉛皮面との接触部分以外を厚さ約1cmに被覆した部分と、この被覆部分に近接した鉛皮の露出部分の2カ所について、それぞれの電位の経時変化を第2図のa', b'で示した。

この結果は鉛皮の露出部の電位a'は被覆部の電位bより貴であって、両者の電位差は一応安定した170hr後において、前実験と同じく約30mVと見積られた。

(c) 大気しゃ断の影響 1hr加熱沸騰させたマンホール水100mlを密閉容器内にとり、この中に浸セキした鉛皮試片の電位の経時変化を観察すると第2図のcのようになった。すなわち、浸セキ初期の電位上昇以外は、開放条件で行な

第1図 水質、化学種と腐食電位の関係

うになった。すなわち、浸セキ初期の電位上昇以外は、開放条件で行な

第2図 大気接触と腐食電位の関係

第3図 材質、表面状態と腐食電位の関係

った前実験結果にくらべ電位の経時変動が少なく安定した推移をたどり、かつ 100hr 以後における電位値は開放条件のさいのいずれの電位値よりもさらに卑な値を示した。

3-3 試片材質および表面状態と電位の関係

測定結果を第3図に示す。これから1) ケーブル本体を構成する諸材料から作製した試片では、浸セキ初期における試片差に基づく電位差は経時的に減少していく傾向にあるが、しかし 170hr 後においてもなお完全に消失していないこと。2) 保護鋼管から作製した試片では、浸セキ初期の電位はかなり貴であるが、5hr 以内に急激に卑に移行し、その結果ケーブル本体の構成材が示すいずれの電位よりさらに卑な電位に落ちつくこと、などが判明した。

3-4 試片材質と分極電位の関係

第4図は測定結果を示し、鋼管、鉛皮、鉛管、ハンダの順に分極が増大していく傾向が認められる。1) 陽分極の場合、ハンダ類では $0.1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下の微弱電流で急激な陽分極を行ない、以後一定電位に保たれる。一方鉛皮、鉛管ではこのような電位の飛躍が認められず、 $2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 付近まで漸次増加し以後一定電位をとる。鋼

第4図 材質と分極電位の関係

管では終始一定電位を保つ。2) 陰分極の場合、ハンダ類では $3\sim 4\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 付近までいちじるしい卑電位へのかたよりがみられるが、鉛皮や鉛管ではこの電流密度付近まで比較的徐々に分極し、以後急激に卑電位への移行する。鋼管では $8\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 付近までその分極電位は徐々に卑に向かう。

3-5 防食剤と分極電位の関係

マンホール水中に硫酸ナトリウム (0.5%), 硫酸アンモニウム (0.5%), および市販の脂肪系アミン防食剤 (1,000ppm) を添加し、前二者では便宜上 1hr 後、後者ではアミンの吸着時間を考慮して 5hr 後¹⁾ における鉛皮の分極特性を測定すると第5図のようになる。これを見ると、この種の防食作用を期待しうる試薬の添加は、分極特性に変化を与えることが明白に看取でき、かつその変化の様相は防食剤の種類によって一様でないことが認められるが、この点に関しては考察の項でのべたい。

4. 考 察

4-1 腐食媒質側の要因

(a) 従来、マンホール水中のケーブル鉛皮の腐食要因として、水質や化学種はあまり重要視されない傾向がみられる。この原因は、今日まで鉛皮ケーブル腐食の中心課題は「電解腐食」に関するものであり、この種の腐食ではケーブルと土壌間の電位傾度が、腐食媒質の水質や化学種などよりはるかに大きく寄与しているためと考えられる。しかしながら鉛皮ケーブルの「自然(化学)腐食」では、「電解腐食」の場合のような電気的要因が主導的な腐食因子として存在しない以上、化学的要因は看過できない腐食因子と考える²⁾ のが妥当であろう。

実際今回の電位的な手段による観察結果からすると、水質や化学種とその腐食作用との間にある程度の相関性が認められるように思われる。たとえば、使用した腐食

第5図 防食剤と分極電位の関係

媒質の差異は、蒸留水、水道水およびマンホール水の順に電位を卑にかたよらせる。また、化学種については、これまで鉛皮に対して腐食性因子とみなされている塩素根や硝酸根などの存在は電位を卑化し、これに反して、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウムなどの坑腐食性物質の存在は電位を逆に貴化している。従来、電位が経時的に貴、または卑にかたよる事実は、腐食面における保護性皮膜の形成、修復または溶解、離脱の結果として解釈できる場合が多いが、鉛に対しても W. Katz は本金属の中性付近水溶液中における腐食挙動は、保護性皮膜形成の有無の立場から理解できるとしている⁶⁾。また、彼は鉛表面に化成される鉛塩の溶解度の大小と腐食度との関連性、および水溶液中の陰イオン種がそのさい果す役割の重要性を指摘しているが、今回の実験結果において、1) 塩素根を塩酸の形で添加した場合も、塩化ナトリウムの形で添加した場合もほぼ同一の電位を示すこと。2) 塩酸、硝酸の添加は電位を卑化するに反し、同じ強酸である硫酸の添加は逆に電位を貴化していること。またいちじるしい貴電位へのかたよりは硫酸ナトリウムや硫酸アンモニウムのような硫酸塩の添加によって硫酸の場合と同じく認められていること。などの事実から推して、マンホール水中のイオン種のうち、鉛皮に対する腐食性を左右する重要な因子としてとくに陰イオンの挙動に注目すべきであろう。また(1)の塩化ナトリウム添加のさい腐食電位が経時的に一応安定した値から急に卑化する事実は、従来塩素イオンに関していわれている皮膜破壊作用から了解しうる。なお2の実験事実をみると、鉛皮の腐食において腐食媒質中の水素イオン濃度の影響は中性付近では一般に主導的ではない(ただし、難溶解性塩生成のさい、その溶解度積に及ぼす二次的作用は純鉛の場合に認められているが⁴⁾)ように思われる。

このように腐食媒質のもつ鉛皮保護皮膜形成能の有無を、鉛皮の腐食電位の経時挙動から吟味し、その媒質の腐食性の大小を評価する試みは、防食剤の腐食抑制作用に関しても有効であった。すなわち、前報では硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウムのすぐれた防食作用が、そのち密な保護皮膜形成能に依存している事実を、電位の経時変化が貴にかたよっていく傾向の多少から推定した。この推定は今回行なった分極特性の観察に照らしても首肯できると思われる。第5図において、この両試薬を添加したマンホール水中の鉛皮の分極曲線が無添加の場合に比較すると、この両者に共通して注目される点は陰分極側に見られる変化であって、無添加の場合に認められた急激な電位の変化が見出しえないことである。Katz が純鉛を試片として蒸留水中で行なった分極曲線を見ると、硫酸ナトリウムの添加によってこの電位の飛躍を示す限界電流密度が無添加の場合よりさらに高電流

密度側にずれているが、この原因は硫酸ナトリウムの添加によって硫酸鉛皮膜が電極表面に形成されているため陰分極によってこの皮膜の還元反応が先行してのち、水素発生反応へ移行するためと解釈されている⁷⁾。本実験では Katz の場合と異なって試片は鉛合金であり、電解質は硫酸ナトリウム以外の各種イオンを含むマンホール水を用いているから、その電極反応はさらに複雑であろうが、両者の間におおよその類比を想定することは可能と思われる。すなわち、マンホール水中の鉛皮の場合も硫酸ナトリウムの添加によってその表面にち密な保護性皮膜が形成され、試片の表面状態を異にした結果、水素発生反応への移行を示す電位の飛躍はより高い電流密度範囲に移り、そのため本測定の範囲内においては、これが観察できなかったものであろう。

なお、防食剤の添加によって保護性皮膜が形成されうるとしても、その実際の防食効果は皮膜性質の良否に依存し、この性質は防食剤のいかにによって一様でないことは前報の実験結果から認め得たが、今回の分極曲線の測定結果をみても硫酸ナトリウム、ないし硫酸アンモニウムの分極特性とアミン系試薬のそれとの間にきわめて大きな傾向性の差異が見出された。

(b)次に第2図をみると、大気と腐食媒質との接触の良否が鉛皮の電位挙動に影響を与えることが看取でき、大気との接触良好な場合は、不良の場合にくらべて貴な電位を示しているが、この原因は水質中の溶存酸素濃度の不均一にもとづくものであろう。(大気中の炭酸ガスについても、これが蒸留水中に十分な濃度に含有された場合、その中に浸セキされた鉛表面上に不溶性炭酸鉛が形成され、電位はいちじるしく貴となることが知られているが⁸⁾、普通の大气圏の下で実施した本実験では本因子は考慮する必要はないと思われる)。

したがって、このような大気との接触状態を異にする環境因子が存在する箇所では(後述)、通気差によって酸素濃淡電池が発生するおそれがある。さらに、鉛皮や鉛管の陰分極特性(第4図)には、前述したように限界電流密度の存在が認められた。一般に陰分極がこのような推移をたどる場合、この限界電流密度以上では水素発生型の腐食が(本実験でも、この電流密度付近からガス気泡の発生が肉眼によって明らかに認められた)、これに対して、この電流密度以下では溶存酸素の拡散支配型の腐食が、それぞれ主導的に行なわれるとの説⁹⁾があるが、この見解がこの場合も適用できるとすれば、自然腐食現象のような微弱な局部電流の生起によって進行する本腐食において、溶存酸素のもつ減極作用をもあわせて考慮する必要がある。

以上、本実験の結果から、自然腐食においては従来唱えられてきた溶存酸素の寄与が首肯できると考えられる

第3表 鉛皮ケーブル表面上に発生する可能性のある局部電池群

記 号	局 部 陽 極	局 部 陰 極	電 位 差 (mv)	備 考
A	鉛 皮 (切削面)	第 4 種 ハンダ	100	ケーブル接続のさいのロウ付け作業
A	〃 (〃)	第 1 種 ハンダ	80	同 上
B	〃 (〃)	鉛 皮 (皮 膜 面)	90	作業時における不注意なケーブル表面の傷つけ
C	〃 (皮膜面)	第 4 種 ハンダ	6	實際上誘発の可能性小
D	〃 (切削面)	焼鈍鉛皮(切削面)	10	トーチランプによる局部的加熱, 同上
E	〃 (研摩面)	鉛 皮 (皮 膜 面)	30	旧ケーブルと新ケーブルの間のボンド作業
F	大 気 と の 接 触 不良な鉛皮部分	大 気 と の 接 触 良好な鉛皮部分	30	漏水止め作業, 土砂類のケーブル表面付着
G	鋼 管	鉛 皮 (皮 膜 面)	230	直埋ケーブル以外は保護管路内に収容

が、その作用に関しては、酸素濃淡電池の形成作用によって局部電池発生の特因となる場合の外に、分極水素に対する還元作用が分極を減じ局部電池作用の加速因子となる場合も考慮すべきであろう。

4-2 材質側の要因

第3図の結果を用いて、各試料の 1hr 後、ならびに 170hr 後の電位値をとり、これを電位尺度（飽和甘コウ電極電位基準）上に配列すると第6図に示す電位系列表が得られる。いま、一応定常状態に達したとみなしうる 170hr 後における各試料の電位値について、試片側の因子を個々に観察すると次のようになる。1) 材質の因子については、鉛—スズ合金であるハンダ類の方が、鉛—アンチモン—スズ合金の鉛皮や純鉛に近い鉛管より貴な電位を示す。2) 表面状態の因子については、同一材質の鉛皮でも酸化皮膜で覆われた旧鉛皮面は、新鮮な鉛皮面（削り面）より貴な電位を示し、両者の電位差は約 90mV に達する。さらに同じ新鮮な表面でもペーパーで細かく研摩した面は、ナイフで荒削りした表面より貴電位を示す。3) 熱的加工の因子については、削り面の鉛皮試片

は 200°C、1hr の加熱焼ナマシ処理によって約 10mV 貴な電位へかたよっている。以上の結果において、ハンダ類にくらべ鉛皮がより卑な電位に位置していること、また、旧鉛皮では、表面に形成される酸化皮膜が、その保護皮膜作用によってケーブルの耐食性の向上にいちじるしく寄与していることが注目される。また、焼ナマシ効果は結晶組織の安定化に役立ち電位を貴にすることは予期されるが、その寄与は 10mV 程度できわめて小さい。しかし従来この種の熱的加工による電位偏差は数 mV 程度と見積られているので、この値は妥当であろう。

本実験の結果から、ケーブルはとくにその接続部分において局部的電位の不整を発生する可能性が大きいことまたその誘発因子中もっとも重要な因子は巨視的な表面状態であることが明らかにされたが、このようなケーブル表面の電位不整に基づいて局部電流が発生した場合、次の事実が注意される。すなわち第4図をみると、鉛皮および鉛管の分極特性は同一とみなされるが、これをハンダ類と比較すると、おおよその傾向は類似するとはいえ、 $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下の低電流密度範囲ではハンダ類にくらべその分極能が弱いことである。この事実は鉛皮や鉛管が自然腐食される場合、腐食面に形成される腐食抵抗因子が微弱であることを意味し、電気化学的腐食に対して、この種のケーブルの主体をなす材質が比較的弱体である点が指摘されよう。なお、本実験の結果は Compton が報告している土壤中の鉛の分極特性ときわめて類似していることは興味深い。

4-3 ケーブル工事施行のさいの二三の防食対策

前項までの諸結果を顧みると、通信用鉛皮ケーブル面には電気化学的活性度を異にする部分が存在し、その間に局部電池群を形成する可能性がある。たとえば第6図の電位尺度上の位置を異にする任意の2試料から上位の試料を局部陰極とし、下位の試料を局部陽極として局部電池が構成される。いま、この種の局部電池群のうち、実際問題としてケーブル表面に生起する可能性があると思われる二三について表記すると一応第3表のようにな

第6図 マンホール水中の電位系列

ろう。この表で一行目を例にとって言えば、新鮮な切削面の鉛皮と第4種ハンダとの間には前者を陽極、後者を陰極とする局部電池が形成され、鉛皮が腐食されることを示す。三列目には第6図から見積った両者間の170hr後の電位差を記してある。この数字はもちろん厳密なものではないが、表記した局部電池が発生した場合、腐食誘因として果す役割の危険度を示す一応の相対的評価の目安とはなろう。最後の列はこの種の局部電池が実際発生するおそれのある現場的な状況を一二想定してみた。

鉛皮ケーブルの自然腐食に対する防食対策として、か酷な腐食環境の下では前報したように防食剤添加による防食法が考慮される必要があると思われるが、鉛皮のように普通の腐食環境においては耐食性の良好な材質にあっては、ケーブル工実施のさい第3表に記したような局部電池群の発生を予防することによって、かなりの防食効果をあげうると思われる。このような観点から、ケーブル工事施行にさいして防食対策上留意すべきと思われる二三の事項をのべたい。

(1) ケーブル接続のさいのハンダ付け作業において、鉛皮や鉛管の表面は刃物で削り取られるので、その新鮮な削り面を局部陽極とする局部電池群が発生する危険性がある。たとえば、その削り面の上を第一種ハンダで、さらにその上層を第四種ハンダで覆ってハンダ付けされるが、このような場合に鉛皮の切削面は隣接のハンダを陰極として第3表A型の局部電池を発生し、ケーブル本体の鉛皮部分が腐食される可能性がある。さらに使用年数を経た旧鉛皮ケーブルは通常その表面に強固な酸化皮膜で覆われているから、その一部が削り取られると、その周囲の鉛皮(皮膜面)との間にも局部電池が形成されるであろう(第3表B型)。したがって、ハンダ付けのさい「シュカラップ」と称する刃物で表面を削り取る作業はできる限り必要とする最小部に止め、ハンダ盛りはその切削面を全く覆うようにする必要がある。なお、切削面以外の鉛皮素地は通常酸化皮膜で覆われており、ハンダとの間の電位差は存在してもきわめてわずかであると考えられる(第3表C型)。また、上述の鉛工作業のほか、通信故障の修理作業などにおいて、不注意に鉛皮表面を傷つけ皮膜を破損しないようにすべきである。

(2) 前述のロウ付け作業のさい、トーチランプでケーブル表面は加熱される。鉛は比較的低温でも容易に結晶粒が成長しやすい傾向をもつから、この処理によって鉛皮は焼ナマシ処理と同様の効果を与えられる。したがって内部ヒズミの減少により電位は貴化し、ハンダ類との間の電位差は縮小される。しかし、その寄与は本実験の結果せいぜい10mV程度であって(第3表D型)、前述のA型局部電池誘発の危険性は緩和されないとみなすべきであろう。なお、この種熱処理が電位に与える影響はこ

のように小さいから、本因子自体に関する限り、とくに考慮する必要はないと思われる。また、鉛皮—ハンダ間に局部電池が形成され、局部電流が発生すれば、鉛皮は陽分極するが、この分極能が微弱電流密度ではハンダ類にくらべて小さいこと(第4図)も不利な点である。

(3) マンホールや管路内には、常に多数のケーブルが敷設されているが、これらケーブル相互の間をボンドする作業がある。とくに、新ケーブルを増設したい、既設の旧ケーブルとの間をボンドすることが多い。旧ケーブルの表面は保護性皮膜で覆われているので、このようなボンドによって新ケーブルを陽極、旧ケーブルを陰極とする局部電池(第3表E型)が形成されう。普通増設ケーブルの本数は既設ケーブルのそれより少ないから両者間の電位差はわずかであっても、新ケーブル表面での流出電流密度は比較的大きくなる可能性がある。またケーブルはマンホール内において上下に設置されているので、これらが地下留水中に没した場合、水面に近い上部のケーブルの電位が下部のケーブルの電位より貴となり局部電池(第3表F型)が形成され下部ケーブルが腐食されるおそれも考えられる。このように考えると、ボンド作業は必要以外はできるだけ避けることが自然腐食の対策上からは望ましいように思える。また、地下水が管路内に侵入することを防ぐ目的で、現場によってはケーブルの引入口を粘土などを使用してふさぐ漏水止め作業が行なわれている所がある。この場合、管路口の閉さい(塞)によって大気との接触をしゃ断する結果、その境界付近に前述の局部電池(第3表F型)を発生させる原因となりうることを考慮すべきであろう。

(4) 管路(保護管)と鉛皮ケーブルは通常接触しており、両者間にも局部電池が形成される(第3表G型)。両者の電位差はかなり大きい、管路側が陽極として作用するため、ケーブル本体が腐食される心配はない。したがって実際現場においてケーブルの下部、管路との接触部分の鉛皮面に腐食がみられるのは、大気との接触不良に基づくF型の局部電池作用が大きな要因と考えられる。このような推定は、管路内に侵入した土砂その他の異物がケーブル表面に接触している場合にも、同じくその境界部分に腐食の発生が見られることから首肯しうる。ただし、局部電流の生起によって局部陰極部分に接したマンホール水のpHがいちじるしくアルカリ側に移る場合は、アルカリ腐食の可能性を一応考慮すべきであろうが、前報の結果からすると自然腐食のさい発生する程度の微弱電流密度ではそのおそれは少ないと思われる。

5. 総 括

通信用鉛皮ケーブルの自然腐食防止対策の一環としてその腐食機構を検討することを目的とし、自然腐食の諸

因子が電位論的立場から考察された。すなわち、マンホール水など各種腐食媒質中において鉛皮、鉛管、ハンダ類などのケーブル構成材の腐食電位および分極電位が測定され、その結果に基づいて；

(1) 一般にマンホール水中の化学種中、腐食性因子は電位を卑に、抗腐食性因子は電位を貴にかたよらせること、またとくに陰イオン種の特異な対鉛皮挙動が電位規正の主導的役割を果たすことを知った。これから電解腐食では従来無視されがちな本因子が本腐食に対してはその保護皮膜形成の有無において重要な寄与をなすものと推定した。

(2) ケーブル構成体側の電位規正因子中、巨視的表面状態が最も主導的な因子であり、材質因子がこれに次ぐ。したがって酸化皮膜やハンダの付着によってケーブル表面には最大 100mV 程度の電位の不整が誘発され、鉛皮部分、とくに新鉛皮面を局部陽極とし、古鉛皮面、ハンダ付ケ面を局部陰極とする局部電池群が形成され腐食要因となりうる可能性を認めた。

(3) 大気接触の不整条件、たとえば水深差、土砂付着による電位差は 30mV 程度で、環境条件によっては腐食要因となりうる。これに対し、熱的加工面による電位不整は 10mV 以下で無視しうる。ケーブル保護鋼管と鉛皮ケーブルの接触は、発生電位差は 200mV 以上でかなり大きい、ケーブル側は陰極となるため、これによ

る腐食加速のおそれはない。

(4) ケーブルの主要構成体である鉛皮や鉛管の分極能は、鉛工用ハンダ類のそれにくらべ $2\sim 3\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下の低電流密度域において小さいことから、ケーブル本体の局部電池の腐食に対する弱体性が認められた。

(5) 以上から自然腐食がケーブル表面の電位の不整に基づく局部電池の発生に起因することを実験的に確かめ、さらにこれがケーブル工事の現場条件によって腐食要因となりうる可能性を想定することにより、防食対策上留意すべき二三の事項について考察した。

(1960-3-21受理)

文 献

- (1) 中谷, 佐治, 向, 本誌, 11, 9 (1960)
- (2) たとえば, 福島, 電気評論, 26, 723 (1938)
- (3) たとえば, 岩佐, 電気試験所報告, No. 361, 1 (1934); 山口外 3 名, 通研月報, 9, No. 4, 142 (1956)
- (4) Gaty, Spooner, Electrode Potential Behaviour of corroding Metals in aqueous Solution, p. 149 (1938, Oxford)
- (5) 堀岡, 京極, 電気試験所報告, p. 37, Jan. (1932)
- (6) F. Tödt 編, Korrosion und Korrosionsschutz, p. 306 (1955, Walter de Gruyter & Co.)
- (7) W. Katz, Metall, 7, 5/6, 161 (1953)
- (8) たとえば, 岡本, 永山, 久保田, 電気化学, 22, 8 (1954)

会告

金属表面の検査方法に関する講演会ならびに展示会ご案内

金属表面技術の発達にともない、その検査方法についてもとみに関心が高まっております。そこで最新の検査方法を理解願うため頭書の会を開催いたします。多数ご出席下さい。(会費無料)

記

- 主催 金属表面技術協会関西支部, 電気化学協会関西支部, 日本溶射協会, 電気鍍金研究会
 期日 昭和35年7月12日(火)午前9時30分より
 場所 大阪市立工業研究所講堂(大阪市北区北扇町38)国電城東線天満, または市電天神橋4丁目下車
 講演 1. 金属表面の検査試験機について……………島津製作所紫野工場 松下 鶴三
 2. 金属表面のカタサ検査計について……………明石製作所 真下 美佐男
 3. 電子顕微鏡およびX線マイクロアナライザーなどによる金属表面検査について……………日立製作所中央(研) 渡 辺 宏
 4. 光学測定機器(光学顕微鏡, 金属位相差顕微鏡, 顕微干涉計など)について……………オリンパス光学工業(株) 渡 辺 恒三郎
 展示品 会場に各社の新鋭検査機器を展示

化学関係学協会連合昭和35年秋季研究発表大会(講演募集)

共催 日本化学会, 金属表面技術協会外, 21学協会

日時 10月18日(火), 19日(水) 場所 東京大学工学部 講演申込締切 8月5日(必着)
 講演要旨締切 9月10日(必着) 申込先 金属表面技術協会「学協会連合秋季研究発表大会係」とする

一 講演 申 込 要 項 一

①申込は下記書式(B6判)で講演1件につき1枚。②申込者に所定の原稿用紙を送付します。③講演の題名はなるべく内容を具体的に。④講演時間は1件15分。⑤申込者ならびに講演者は参加学協会会員に限ります。⑥申込講演の採否, 講演部門の変更, 会場の割当などは準備委員に一任。⑦スライド使用希望者は申込書にスライド使用希望と朱書。なお暗幕の設備のない会場が多いのでお断りする場合があります。

【昭和35年度秋季研究発表大会講演申込書様式】

①申込者の氏名および勤務先 ②研究の行なわれた機関名および所在地 ③演題 (4)講演者名(ふりがな) (講演者に○印) ⑤講演者の通信先および所属会名 ⑥希望部門(部門は申込のさい当方でお知らせします)