

社 団 法 人

# 日本造船研究協会報告

第 46 号

昭 和 39 年 10 月

---

船舶の腐食防止に関する研究 ..... 第50研究部会

Investigations on the Protection of Corrosion of Ship  
..... The 50th Research Committee

---

The Report  
of the  
Shipbuilding Research Association  
of Japan  
Tokyo, Japan  
NO. 46  
October 1964

第 50 研究部会 委員名簿

主査	花田 政明				
幹事	瀬尾 正雄	南 義夫	伊藤 義典	栄 幸雄	福井 三郎
	大西 正次	吉川 宏	八田 公雄	荒木 睦郎	
委員	小島 穀男	伊藤 博美	梅沢 春雄	日下 武	賀田 秀夫
	伊藤 伍郎	重野 隼太	川崎 薫	中島朝太郎	尾間 一彦
	島田 定一	高畠 敏男	杉野 茂	浅野 修一	中村 勇
	小原 倫徳	松浦 和雄	立川 明	三島 尚三	野波 貞利
	丸江 一郎	滝沢 武正	高木 澄夫	高岡 卓郎	小吹 泉
	佐熊 純一	中井宇三郎	野村 義三	石川 勝男	渡辺 和夫
	大亀 実	田井 虎一	徳永 清	岡 種比古	西岡 正美
	笠間 義郎	木村 隆義	水上 知夫	福谷 英二	内田 勇
	土井 由之	二河 洋一	中西 久	石井 信夫	宮崎 義夫
	石垣 彰	大島 英夫	清原 宗遠	徳岡 泰広	野口 正名
	村田 七郎	沢 潤	野口 伸		

Membership of the 50th Research Committee

Chairman	Masaaki HANADA		
Secretaries	Masao SEO	Yoshio MINAMI	Yoshinori ITO
	Yukio SAKAE	Saburo FUKUI	Masaji ONISHI
	Hiroshi YOSHIKAWA	Kimio HATTA	Mutsuo ARAKI
Members	Nobuo KOJIMA	Hiromi ITO	Haruo UMEZAWA
	Takeshi KUSAKA	Hideo GATA	Goro ITO
	Hayata SHIGENO	Kaoru KAWASAKI	Asataro NAKAJIMA
	Kazuhiko OMA	Teiichi SHIMADA	Toshio TAKABATAKE
	Shigeru SUGINO	Shuichi ASANO	Isamu NAKAMURA
	Toshinori OHARA	Kazuo MATSUURA	Akira TACHIKAWA
	Shozo MISHIMA	Sadatoshi NONAMI	Ichiro MARUE
	Takemasa TAKIZAWA	Sumio TAKAGI	Takuo TAKAOKA
	Izumi OBUKI	Junichi SAKUMA	Usaburo NAKAI
	Yoshizo NOMURA	Katsuo ISHIKAWA	Kazuo WATANABE
	Minoru DAIKI	Toraichi TAI	Kiyoshi TOKUNAGA
	Tanehiko OKA	Masayoshi NISHIOKA	Yoshiro KASAMA
	Takayoshi KIMURA	Tomoo MINAKAMI	Eiji FUKUTANI
	Isamu UCHIDA	Yoshiyuki DOI	Yoichi NIKO
	Hisashi NAKANISHI	Nobuo ISHII	Yoshio MIYAZAKI
	Akira ISHIGAKI	Hideo OSHIMA	Muneto KIYOHARA
	Yasuhiro TOKUOKA	Masana NOGUCHI	Shichiro MURATA
	Jun SAWA	Tadashi NOGUCHI	

# Investigations on the Protection of Corrosion of Ships

## Abstract

### 1. Studies on Insoluble Anodes for Cathodic Protection

Anodic performances of Pb and Pb alloys including Ag, Sb or As as insoluble anodes for cathodic protection have been examined in artificial sea water.

The results obtained are as follows:

- (1) Addition Ag (1 %) to Pb improved anodic performance and further addition Sb (8 %) or As (1 %) to 1 % Ag-Pb alloy showed the best anodic performance.
- (2) Anodic dissolutions of these anodes depend on current density, at low or high current density, anodic dissolutions were appreciably large. The most suitable current density was 1 A/m<sup>2</sup>.

### 2. The Trial Reference Electrode Capable of being used in Automatic Control Systems.

To examine the characteristics of reference electrodes consist of zinc or zinc-alloy immersed in sea water and of silver wire covered with melted silver chloride, the stability and reproducibility of the potentials in these electrodes were measured in artificial sea water, and also the disturbances in potential caused by the flow and dilution in sea water and by the contamination with dissolved hydrogen sulfide were tested.

It was consequently concluded that a steady potential reproduced in zinc-alloy electrode prevented from flowing in sea water with loose liquid-junction material, and that silver chloride electrode directly dipped in sea water could be used as stable reference electrode under such a condition that sea water was not practically diluted.

### 3. Researches on the Necessary Quantity of Anti-Corrosive Electric Current

The required quantity of anti-corrosive electric current varies considerably with the surrounding factors, such as the quality of the paints coated on the hulls, the type of the vessel, the specification of the propulsion system etc. and especially the condition of the vessel whether it is at sea or at anchor.

We carried out the polarization tests in laboratory arrangement and several vessels. The results of experimental tests are shown in Table 3.8.

In this Table, another test result with required electric current is also shown.

### 4. Cathodic Protection of an Active Ship Using a Trailing Aluminium Anode

This experiment was carried out on stand points of the adaptability of the instrument proposed here to active ships and of comparison with the protection by zinc anodes.

One of the peculiarity of this instrument is that soluble trailing aluminium anode being

sent out automatically is installed.

According to the result of the experiment, the adaptability of this instrument to active ship was appreciated to be good, and it was shown that perfect cathodic protection in lower cost than by zinc anodes would be expected.

For this ship, 15.9 amp. were required to keep ship -0.8v under the condition of light loading and 11.5 knots sailing. This coincided pretty well with the result of experiment by zinc anodes.

## 5. Researches on the Automatic Controlled Impressed Current Apparatus

Investigations on cathodic protection by means of the impressed current method were conducted on board the tug-boat "Nagata Maru", which was fitted with three kinds of anodes, i. e., graphite, high silicon cast iron and magnetite, with the object of making a comparison.

These experiments were conducted during a period of about two years and the following conclusion was obtained.

It is earnestly hoped that an automatic controlled impressed current apparatus will be developed for the protection of ship hulls.

So we developed an impressed current automatic controlled apparatus adopting thermomotor-slidac system, and we tested it at laboratory and under field conditions.

This apparatus has three circuits with which three points can be prevented from corrosion at the same time under the conditions mentioned below,

- (1) three potentiostatic condition only
- (2) three galvanostatic condition only
- (3) combined potentiostatic and galvanostatic conditions.

Three circuits can be controlled at any potential or at any current within the ranges which are 0-2500 mV and 0-5 Amp. respectively, and 1/1000 scale of designed performance can be read directly.

## 6. Corrosion of Painted Steel Plate by Sea Water

Vinyl paint is superseding oil paint as ship's bottom paint. The characteristics of vinyl paint film are better than those of oil paint film. However, there is a fear that, when some part of paint film happens to be defective, heavy local corrosion develops intensively at the defective part, as is often experienced on ships in service. In order to prevent the hull from corroding, cathodic protection is widely adopted along with the use of anticorrosive paint. This method has proved effective, but there still remains a problem of deterioration of paint film due to the hydrogen that will be generated between paint film and the steel plate surface when hull steel becomes caustic, incurring blistering and peeling of paint film. We investigated into this problem by making in the sea 6 to 7.5 months' immersion and rotation tests and 5 months' continuous cathodic protection test.

This article deals with the effect of oil and vinyl paints applied on steel plates upon corrosion of the plates and the effect of cathodic protection upon paint film damage and deterioration.

The durability of paint film of vinyl paint in sea water was good, but corrosion was apt to concentrate on the defective part of paint film. The pitting of vinyl painted plate was about two times as deep as that of oil painted plate. However, the application of cathodic protection with the use of vinyl paint even when the protected supply potential is as less noble as  $-1.0\text{v}$  (vs. S.C.E.), had little possibility of blistering and peeling of paint film. Another advantage was that the required current density was only about  $3\text{mA}/\text{m}^2$ .

It is considered to be very effective against corrosion of the steel plate to apply cathodic protection together with vinyl paint to the steel plate, because with cathodic protection, the above local corrosion can be prevented, and because the cathodic protection has no ill effect upon the deterioration of paint film.

## 7. Plastic Paints for Bottom of Ships

In spite of the resin coating being superior to other ship bottom paint coating to prevent hull corrosion, it is not used in popular. The test of the practical use of resin coating was carried out on the "Murasino", an experimental ship of Transportation Technical Research Institute.

The results of this test show that the resin coating is very effective in spite of some paints remaining unsolved. To confirm this fact, it is necessary to carry out further experiments on actual ships.

## 8. Corrosion-fatigue Damage of Mild Steel

Corrosion-fatigue of mild steel by reversed plane-bending was investigated. The damage due to corrosion-fatigue was expressed by the change of bending moment during testing, or the impact energy of the specimen which was subjected to corrosion-fatigue of some restricted number of reversals of stress and then tested in the impact-tension testing machine.

The damage is due to the small cracks on the surface. The cracks are small in number, but spread to fracture quickly at high stress, and when the stress is low, they increase gradually in number and dimensions. The damage due to corrosion-fatigue is about from several percent to fifty percent of life, which is supposed to change by stress level, at half way of the life of the specimen.

The similar result was obtained by the change of impact energy of the specimens subjected to corrosion-fatigue.

## 9. Impact Resistance of High-Strength Steel after Corrosion or under Cathodic Protection

Impact tension tests on the high tensile steel specimens (tensile strength of about  $50\text{ kg/mm}^2$ ) after corrosion or under cathodic protection by impressed current were carried

out. The durations of corrosion or under cathodic protection were 1, 3, 6 or 9 months and, under cathodic protection, the potential of the specimens was maintained at -0.8, -1.0 -1.2 or -1.4V.

The results are as follows:—

- (i) The effect of corrosion or cathodic protection is scarcely observed at 3 months. But, hereafter, the longer the duration the lower the impact energy and the impact tensile strength, but the contraction of the area was not affected.
- (ii) Impact value decreases with the potential under cathodic protection. Impact tensile strength, however, is influenced little. Therefore, the cathodic protection of the steel should be carried out at the potential as high as possible to prevent corrosion.

## 10. Low Cycle Corrosion Fatigue of High Tensile Steel

Under rotating bending (of frequency about 140 cpm), low cycle corrosion-fatigue tests on the grooved specimens of high strength steels were carried out. The corrosive used were natural sea water, which was dripped on the groove of the specimen at the rate of cc/min.

The following results were obtained:—

- (1) LogS-logN relation is shown by a straight line in every kind of steels and the deterioration of fatigue life by corrosion is also observed even in the low cycle ranges.
- (2) Under an applied load, the failure of the specimens occur at the same depth of crack in spite of the environment, in the air or in sea water, of the specimens tested.
- (3) The rate of propagation of fatigue crack seems to be slow at the small number of reversals of stress, but gradually increases and then, fracture suddenly occurs.
- (4) The relation between the nominal stresses, number of reversals of stress and the depth of crack at fracture may be expressed by a curve.
- (5) It is supposed that the deflection of the specimen and the depth of crack is dependent each other, but from an example in the present tests, the relation between them was not clear.

## 11. Researches on the Prevention of Corrosion of Cargo Oil Tank

What kind of paints are suitable to prevent corrosion of cargo oil tank is tested. As laboratory test, we prefered to continue cyclic immersion test of sea water and hot crude oil alternatively at intervals of two weeks.

In the other hand, we examined the test specimens to immerse in the center tank of Shinanogawamaru (Kawasaki Line 33,000 D.W.T.) for about one year.

According to these tests we found the following results.

- (1) Both the laboratory test and actual tank test are concordant fairly.
- (2) Good results were obtained in following types of paints.

Poly urethane resin

Poly vinylidene chloride resin

Epoxy resin

Epoxy coal-tar resin

(3) Poor results were found in such types of paints.

Zinc silicate

Poly vinyl chloride resin

Oleoresinous paint

In conclusion the epoxy coal-tar paint was shown to be excellent comparing with the others, both in working property and in lower cost.

## **12. Some Experiments of Anti-Corrosive Paints in Application to Water Ballast Tank Coating**

In order to find suitable paints as water ballast tank coating, some experiments on land and in water ballast tank of actual ship have been carried out during about one year.

The tested samples are 32 kinds of anti-corrosive paints in market for land test and 11 kinds for ship test.

The methods of land tests are as follows.

- a. An immersion test in sea water during about 2 months.
- b. A salt-spray test during 400 total hours with cross-cutting.

The ship test had been carried out during about 6 months. The tested ship is 20,000 D.W. bulk carrier. The water ballast tanks used for coating test are top side tanks.

The results of tests are as follows.

- a. In the samples of ship test, coal-tar epoxy resin coating and epoxy resin varnish are most suitable paints as water ballast tank coating.
- b. There is the same tendency in the results of ship test and the score of anti-corrosive effect of land test. In the selection of the suitable paint types, we may select them based on the results got from land tests. But, the actual value of durability of coats is less than the experimental value of that in land tests.
- c. It is necessary to take off mill scale completely and coat wash primer before coating.
- d. It brings good anti-corrosive effect that galvanic protection method is used together with coats of coal-tar epoxy resin coating.

## **13. Cathodic Protection for Corrosion of Oil Tankers**

Cathodic protection is the most practical and generally acknowledged protective means for tank corrosion, and preference has been given to the use of magnesium anodes. We suggest that the use of zinc alloy anode is to be considered rather than magnesium anodes, because of their cheaper cost even though their performance is somewhat inferior.

We carried out the performance test with zinc and magnesium anode at sailing vessel. The test results indicate that the current out-puts of zinc and magnesium anodes is some-

thing small compared with design current outputs.

#### **14. Researches on Aluminium Anode as a Protection Method of Ballast Tank**

As aluminium alloy is the most promising anode among various kinds of galvanic anodes from economical point of view. We have tried to make performance tests on many kinds of aluminium anodes.

Al-In-Zn alloy anode is found to be for superior to other kinds of aluminium anode. We used this kind of aluminium alloy anode to the ballast tank of oil tanker.

The aluminium anode is effective in ballast tank, but we must pay attention to the shape of anode and anode current density etc.

#### **15. Researches on the Use of Water Soluble Inhibitor as a Protection Method for Tanks of Ships.**

The use of water soluble inhibitor into ballast sea water is generally very expensive, since a fairly large quantity is required and its recovery is almost impossible, therefore, it is economically inferior to cathodic protection. However, a certain kind of floating inhibitor is quite effective for the corrosion control of a surface above the water level and another kind of water soluble inhibitor for a space of residual ballast water, and in both cases cathodic protection can hardly be applicable.

1. Four trial tanks were filled with sea water, and in 3 of them a small quantity of sea water soluble floating inhibitor was added. These tanks were floated in a pond and subjected to pitching and rolling. Observation of these tanks regarding corrosion effect on plates near water level recorded in Table 15.7. The effectiveness of the inhibitor was remarkable.
2. The effect of a water soluble inhibitor when added to crude oil containing sea water was observed in an experimental tank. The test results are shown in Table 15.8. The inhibitor has proved effective for the prevention of pitting corrosion on horizontal surfaces.

#### **16. Determination of Sodium, Potassium and Vanadium in Residual Fuel Oils and Combustion Products.**

It has been widely experienced that the oil ash corrosion and deposit built up are the important consideration and present a real problem in the design and operation of marine diesel engines and marine boilers using residual fuel.

Above mentioned corrosion and deposition are caused by the presence of sodium, potassium and vanadium in the fuel. In order to prevent these undesirable effects and to select suitable fuel, it is necessary to determine the respective amounts of these elements.

In this report, several analytical methods are investigated and two of them are established as the accurate means of determining the concentration of sodium and potassium by flame-photometry and vanadium by absorptiometry. Both methods are available for routine analyses of these elements in residual fuel oils.

## **17. Protecting Effect of Ammonia Gas to the Monotube Boiler Fire Side Corrosion.**

The ammonia gas injection to the flue gas is effective to protect the corrosion on the economizer and air-heater tube of the ordinary boiler. In the present paper, results of the monotube boiler are described.

The ammonia gas was injected between the 2nd evaporator and the economizer zone. The adequate rate of the injected gas (0.02% of the fuel flow rate) lowered the dew-point of the flue gas to 40°C—50°C. In this experiment ammonium-sulfate was not detected in the scale on the low temperature zone tube.

## **18. Effects of Additives and Impurities in Fuel Oils on Fuel-fired Deposits.**

Some of the impurities in fuel oils and their additives are known to exert often remarkable effect on the corrosion phenomenon. Of these active contaminates, the sulfated vanadium slag is known to be the most influential.

It is the major purpose of the present research project to find ways and means to counter the malicious function of the sulfated vanadium slag, and the present paper concerns itself with the influence of various additives ( $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $MoO_3$ , and  $GeO_2$ ) on fuel ash corrosive attack on a 20 Ni-25Cr heat resisting steel (JIS SEH-5), the fuel ash being synthetized in mol ratio either  $Na_2SO_4 : V_2O_5 = 1 : 1$ , or  $Na_2SO_4 : V_2O_5 = 1 : 3$ .

In one series of experiments in which a number of specimens were involved the weight loss was measured at predetermined interval in usual technique, while in the other which used only one specimen throughout, the loss of oxygen in the surrounding oxygen atmosphere was continuously observed. The temperature of either test chamber was maintained at various temperature above the melting point of sulfated vanadium slag concerned.

From oxygen consumption technique, it was found that the activity of corrodent varied with time. This phenomenon was considered to be due to neutralization or consumption of the corrodent revealed by the mode of changes in oxygen consumption rate.

The additives were found to be ineffectual for protection when their presence is in lower range, such as may generally be given by  $V_2O_5 : Na_2SO_4 : Additive = 1 : 1 : 1$ . However, their protective action becomes appreciable when present in quantity such as  $1 : 1 : 3$ .

## **19. Ammonia Injection Method for Preventing Dew-point Corrosion.**

In the oil burning boiler the damage to air heater tubes caused by the dew-point corrosion requires the renewal of about 10% of these tubes every year. With a view to obtaining the accurate data for the use of ammonia as a corrosion prevention method, we made researches in the following:

1. Draft loss.
2. Relation between feed rate of  $NH_3$  and protection efficiency.
3. Dew-point.

The results are as follows.

The addition of  $\text{NH}_3$  of about 0.06 wt. % on fuel oil can prevent the dew-point corrosion.

The draft loss is at its minimum when the addition of ammonia is about 0.02 wt. % on the fuel oil. To measure the corrodibility of flue gas, an automatic recording dew-point meter is manufactured for trial, which has given a satisfactory result.

## **20. Corrosion Prevention of Heat Exchanger Tubes for Marine Boilers.**

We have often experienced the early corrosion problems on heat exchanger tubes of marine boilers by oxygen on water treatment additives. Moreover operation temperature and pressure of these heat exchangers are getting higher and higher.

To solve these problems we experimented on the durability of cupronickels as the heat exchanger tube materials using autoclaves and furnaces.

From the results of these tests, we concluded that under service conditions the heat exchanger tubes of marine boilers were heavily influenced by oxygen. These results may be of help in case of selecting materials and protection methods.

## **21. The Method of Test and Corrosive Wear Test Countering the Corrosive Wear of the Cylinder Liner of Diesel Engine due to Sulphur Contained in the Fuel Oil**

The wear of the cylinder liner of a diesel engine is aggravated by the fact that the corrosion due to the combustion product (mainly  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) caused by sulphur contained in the fuel oil co-exists with mechanical wear.

The appraisal of the wear resistance of the cylinder liner material, however, is conducted exclusively against the mechanical wear, and for this reason, such an appraisal may not be considered appropriate.

Accordingly, various methods of laboratory tests have been compared and studied, with the aim of discovering a method of test, which may satisfactorily coincides with the tendency of wear of an actual engine.

Moreover, various cylinder liner materials have been tested through that method, and, thus, fundamental data for the improvement of cylinder liner materials have successfully been obtained.

# 船舶の腐食防止に関する研究

## 目 次

✓	第1章 電気防食法用不溶性陽極材料の研究	( 1)
	第2章 自動調節方式に使用可能の基準電極の試作	( 6)
✓	第3章 所要防食電流の研究	( 9)
	第4章 波航電極による船体電気防食法実船試験	( 15)
	第5章 外部電源方式における自動制御方式の研究	( 21)
	第6章 塗装鋼板の腐食に関する研究	( 31)
	第7章 船体外板のプラスティック塗料	( 38)
	第8章 腐食疲労の研究	( 42)
	第9章 腐食後および陰極防食後の衝撃抵抗の研究	( 46)
	第10章 高張力鋼の腐食疲労	( 49)
✓	第11章 塗料(有機・無機)によるカーゴーオイルタンク防食に関する研究	( 55)
✓	第12章 バラストタンク防食塗料試験	( 63)
	第13章 油槽船タンクにおける電気防食の研究	( 84)
	第14章 アルミニウム陽極のバラストタンクに対する応用	( 87)
	第15章 タンク防食剤の研究	( 90)
	第16章 燃料油中の Na, K, V の定量分析法の研究	( 94)
	第17章 燃料重油消費量に対する中和アンモニヤ所要量の研究	(105)
	第18章 燃焼生成物に及ぼす燃料中不純分および添加剤の研究	(113)
	第19章 船用ボイラ Air Heater Tube の Dew Point Corrosion に及ぼす アンモニア添加の影響調査	(122)
	第20章 船用ボイラの熱交換器管の防食	(128)
	第21章 燃料油中の硫黄によるディーゼル機関シリンドライナの腐食摩耗に 対応する試験方法および腐食摩耗試験	(134)

# 第1章 電気防食法用不溶性陽極材料の研究

実験担当 東京工業試験所

## 1.1 緒 言

外部電源方式による電気防食法においては耐久性のある不溶性陽極の使用が必要とされる。最近、米英において注目されたようになった Pb 合金と Pt 被覆 Ti はかなりの大電流密度でも陽極的に溶解することがなく、電極を小型化しうる利点を有し、電極材料として有望視されているが、わが国では未だ使用経験が少ない。本研究は Ag, Sb あるいは As を含有する数種の Pb 合金からなる不溶性陽極材料について人工海水中における陽極的性能を調べたものである。

## 1.2 実験方法

### 1.2.1 供試材料

実験は2期に分けて行なった。第1期では Table 1.1 のごとき Ag, Sb を含有する5種の Pb 合金を対象とし、第2期ではさらに As を含めた Table 1.3 のごとき7種の Pb 合金を対象とした。供試材はいずれも三井金属工業株式会社より提供されたもので、 $10\text{mm}\phi \times 100\text{mm}$  の丸棒である。試片は1%酢酸液( $100^{\circ}\text{C}$ )で1分間酸洗後、水洗乾燥したものを用い、側面  $0.11\text{dm}^2$  の部分を露出面として残し、他の部分はビニルテープを巻きその上をパラフィンで被覆した。

### 1.2.2 陽極溶解量の測定

人工海水を満たした容量2lのビーカー中に試片と、これの100倍の面積の鉄板陰極を浸漬し、両者間に一定電流を供給した。一定時間後試片の重量減を求め、さらに試片の腐食生成物を1%酢酸液( $100^{\circ}\text{C}$ )で1分間酸洗して除去したのち再びその重量減を測定した。実験はすべて静止状態の室温( $15\sim 20^{\circ}\text{C}$ )で行なった。

### 1.2.3 陽分極曲線の測定

前述と同じ電解槽において電流密度を  $0.5\text{A}/\text{dm}^2$  づつ順次増大させつつ、各電流密度の下における5分後の試片の陽極電位を飽和甘汞電極に照合して真空管電圧計によって測定した。

## 1.3 第1期試験

### 1.3.1 陽分極曲線

Pb は陽極電流によって溶解するが、電流を増大して表面を不働態化させると溶解が減少または停止し、以後は不溶性電極として働きうる。そこで各試料について陽分極曲線を求め、このような陽極的不働態化に必要な電流密度を調べた。それらの測定結果を Fig. 1.1 に示す。同図からみて、いずれの試料も  $0.05\sim 0.07\text{A}/\text{dm}^2$  以上の電流密度において電

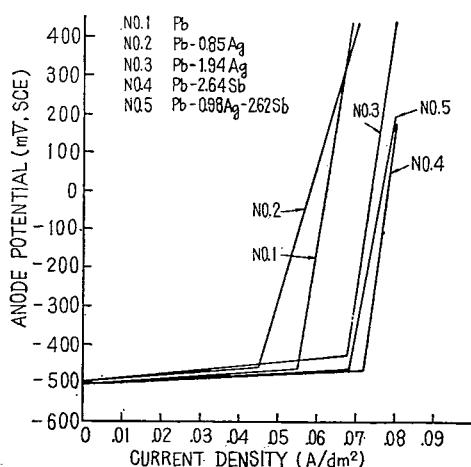


Fig. 1.1 Anode Polarization curve

位が急激に上昇し、陽極的に不働態化されるのが判った。

### 1.3.2 0.1A/dm<sup>2</sup> の電流密度における陽極的溶解性

各試片につき、0.1A/dm<sup>2</sup> の電流密度において47hr 継続したときの試験結果を総括して Table 1.1 に示す。

Table 1.1 Test Result of Anode Consumption at 0.1A/dm<sup>2</sup> (47hr)

Test No.	Kind of Anode	Weight Loss (g) Corrosion Product attached	Weight Loss (g) Corrosion Product taken off	Crust of Anode Weight (g)	Theoretical Consumption (g)	Rate of Consumption g/m <sup>2</sup> hr	Efficiency of Consumption %
1	Pb	0.0721	0.7194	0.6473	1.817	13.9	39.5
2	Pb-0.85Ag	0.0973	0.8561	0.7588	〃	16.5	46.8
3	Pb-1.94Ag	0.1973	0.7221	0.5248	〃	13.9	39.6
4	Pb-2.64Sb	0.0902	0.5276	0.4374	〃	10.3	29.0
5	Pb-0.98Ag-2.62Sb	0.5991	2.3269	1.7278	〃	41.7	106.5

- 注 1) 酸洗によって除去された腐食生成物の重量で、陽極皮膜重量にはほぼ等しいと考えられる。
- 2) 合金試料もすべて Pb<sup>+</sup> として溶解するとして通過電気量から計算した理論溶解量である。
- 3) 酸洗後の試片について求めた重量減から算出した溶解速度を示す。
- 4) 酸洗後の試片について求めた重量減の理論溶解量に対する百分比である。

またこの場合における両極間の浴電圧の経時変化を Fig. 1.2 に示す。

Table 1.1 の重量減は通電後不働態化に達する初期々間の溶解量を含んでいるので、不働態化された後不溶性電極として作動しているときの真の溶解速度は Table 1.1 の値よりかなり小さいものと思われる。

しかし後述の高電流密度の場合に比べると 0.1A/dm<sup>2</sup> のごとき比較的低電流密度で使用する場合には、いずれの電極も溶解率が必ずしも小さい値ではなかった。

### 1.3.3 1.0A/dm<sup>2</sup> の電流密度における陽極的溶解性

各試片につき、1.0A/dm<sup>2</sup> の電流密度において 47hr 継続したとき試験結果を総括して Table 1.2 に示し、またこの場合における浴電圧の経時変化を Fig. 1.3 に示す。

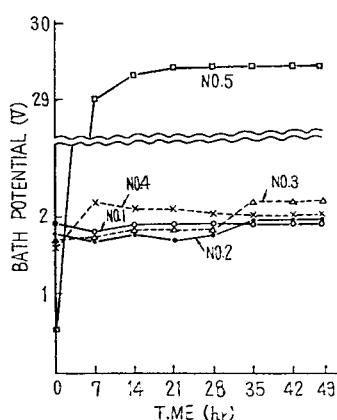


Fig. 1.2 BATH Potential under 0.1A/dm<sup>2</sup>

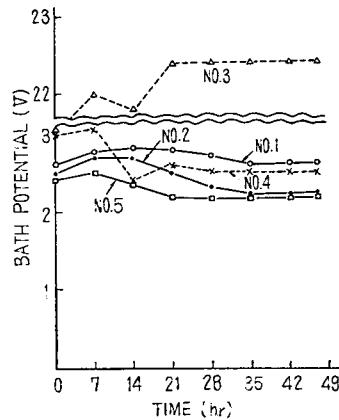


Fig. 1.3 BATH Potential under 1.0A/dm<sup>2</sup>

Table 1.2 Test Result of Anode Consumption at 1.0A/dm<sup>2</sup>

Test No.	Kind of Anode	Weight loss (g)	Weight of Anode Crust (g)	Theoretical Consumption (g)	Rate of Consumption g/m <sup>2</sup> hr	Consumption Percentage (%)
	Corrosion Product attached	Corrosion Product taken off				
1	Pb	0.1488	0.6325	0.4837	18.166	12.2
2	Pb-0.85Ag	0.1057	1.0805	0.9748	〃	20.9
3	Pb-1.94Ag	0.5561	2.2526	1.6965	〃	43.5
4	Pb-2.64Sb	0.1500	0.4740	0.3240	〃	9.2
5	Pb-0.98Ag-2.62Sb	0.1487	1.1879	1.0392	〃	23.9

Table 1.2 および Fig. 1.3 の結果からみて、供試材料の組成範囲内では、Pb に対する Ag または Sb の添加は溶解率に対して格別の効果がみられず、むしろ No.3 電極では浴電圧の著しい増大をまねく悪影響がみられた。

しかし、1.0A/dm<sup>2</sup> の電流密度では、0.1A/dm<sup>2</sup> の場合に比較して各試片とも溶解率が 1/10 程度に減少し、不溶性電極として十分期待しうることが判かった。

#### 1.4 第 2 期 試験

第 2 期試験においては、第 1 期試験の試料と組成を若干変えるとともに、Ag-As-Pb 系合金を含めた 7 種の試片について試験を行なった。試験時間を 168hr に増大し、また通過電気量を各電解槽ごとに銅電量計によって測定したほかは前期と同様の試験法によった。

##### 1.4.1 陽分極曲線

各試料について求めた陽分極曲線を Fig. 1.4 に示す。

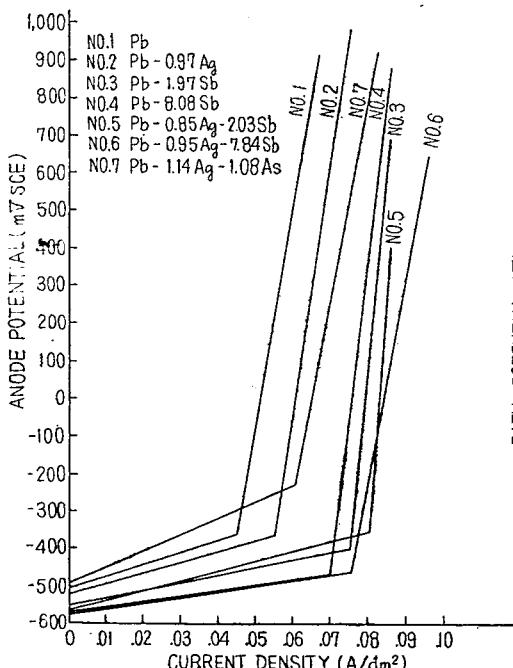


Fig. 1.4 Anodic Polarization Curve

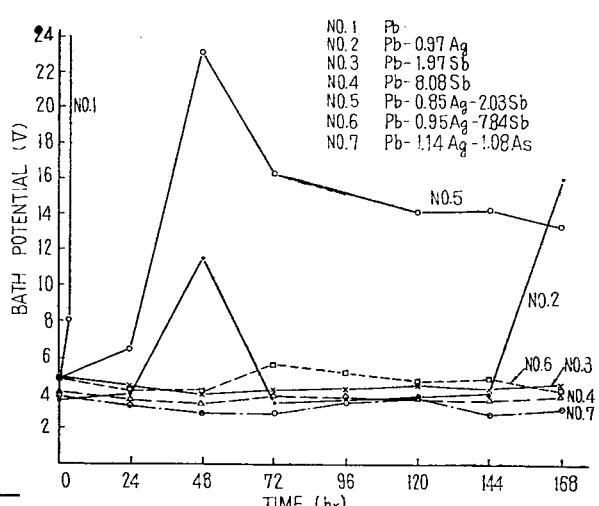
Fig. 1.5 Change of BATH Potential under 1.0A/dm<sup>2</sup> Current Density

Fig. 1.1 と同じく  $0.05 \sim 0.07 \text{ A/dm}^2$  以上において不働態電位に移行するのが認められた。

#### 1.4.2 $1.0 \text{ A/dm}^2$ における陽極的溶解性

各試片につき  $1.0 \text{ A/dm}^2$  において 168hr 継続したときの試験結果を総括して Table 1.3 に示し、またこの場合における浴電圧の経時変化を Fig. 1.5 に示す。

Table 1.3 Test Result of Anode Consumption at  $1.0 \text{ A/cm}^2$

Test No.	Kind of Anode	Weight loss (g)		Weight of Anode Crust (g)	Theoretical Consumption (g)	Rate of Consumption g/ $\text{m}^2 \text{ hr}$	Efficiency of Consumption %
		Corrosion product attached	Corrosion product taken off				
1	Pb	0.0527	0.3502	0.2975	—	—	—
2	Pb-0.97Ag	0.7489	1.2932	0.5443	29.832	15.4	4.3
3	Pb-1.97Sb	2.0762	2.4637	0.3875	27.617	29.0	8.9
4	Pb-8.08Sb	2.0461	2.4180	0.3719	29.068	28.8	8.3
5	Pb-0.85Ag-2.03Sb	0.7134	1.5544	0.8410	12.833	18.5	12.1
6	Pb-0.95Ag-7.84Sb	0.3833	0.8077	0.4244	34.942	9.2	2.3
7	Pb-1.14Ag-1.08As	0.0857	0.4645	0.3788	34.099	5.5	1.3

今回の試験では前述した試験結果と異なり、純 Pb 極は短期間の中に表面が抵抗の大きい皮膜で被われ、浴電圧が著しく増大した。

これに反し、No. 6 および No. 7 の電極は浴電圧が安定した値を示し、しかも溶解率は他のものに比して小さく、不溶性電極として優れた性能を示した。

#### 1.4.3 $3.0 \text{ A/dm}^2$ の電流密度における陽極的溶解性

各試片につき  $3.0 \text{ A/dm}^2$  の電流密度において 168hr 継続したときの試験結果を総括して Table 1.4 に示し、また浴電圧の経時変化を Fig. 1.6 に示す。

No. 7 以外の電極は Fig. 1.6 にみられるように短時間のうちに抵抗の大きい表面皮膜が生成し、浴電圧の著しい増大を起して、電流の通過が不可能となった。しかし No. 7 電極は、安定した浴電圧を示すとともに溶解率が小さく、このようないかだ電流密度においても不溶性電極として良好な性能を示した。

### 1.5 結 論

- 1) Pb または Pb 合金電極は、 $0.1 \text{ A}/\text{dm}^2$  以下の電流密度で使用すると溶解量が大きい。
- 2) Pb に Ag を添加すると陽極としての性能を向上させるが、Pb-Ag 系\* にさらに Sb (8%) または As (1%) を添加すると一層望ましい性能を示す。

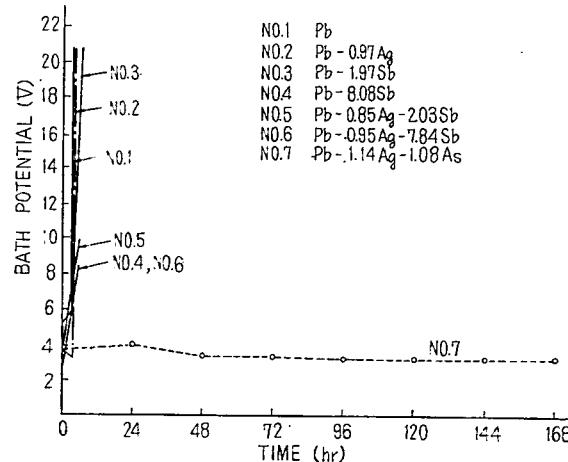


Fig. 1.6 Change of BATH Potential under  $3.0 \text{ A/dm}^2$  Current Density

3) 供試組成範囲の Pb 合金は、 $1.0\text{A}/\text{dm}^2$  の電流密度付近で使用するのが望ましい。これ以上の高電流密度では Pb-1.14Ag-1.08As のみが良好な性能を示した。

Table 1.4 Test Result of Anode Consumption at  $3.0\text{A}/\text{m}^2$

Test No.	Kind of Anode	Change of Weight (g)		Weight of Anode Film (g)	Theoretical Consumption (g)	Solution (g) Veloicity	Rate of Solution %
		Before Exclusion	After Exclusion				
7	Pb-1.14Ag-1.08As	0.3147	0.9971	0.6824	100.2	11.9	0.98

---

注 \* 本試験は価格の点からみて、Ag 含有率が 1.1% 以下の合金を対象としている。

## 第2章 自動調節方式に使用可能の基準電極の試作

実験担当 東京工業試験所

### 2.1 概 要

亜鉛および亜鉛合金ならびに塩化銀を溶着させた銀線を海水中で基準電極として使用する場合の特性を試験するため、これらの電極の電位の安定性、再現性を測定し、さらに海水の流動および稀釈や  $H_2S$  による汚染が電位に及ぼす影響を試験した。

その結果、亜鉛合金電極は緩い液栓を施して海水が流動しないようにすると安定な電位を再現し、一方塩化銀電極は海水稀釈の影響が問題にならないような条件では直接海水中に浸漬して使用できるという結論を得た。

### 2.2 緒 言

船体電位を測定し船体陰極防食を自動調節するために必要な基準電極を得る目的で、亜鉛および亜鉛合金、ならびに塩化銀を溶着させた銀線を海水中で液栓型または無液栓型の基準電極として使用する場合の特性を試験した。

### 2.3 実験装置

人工海水中に浸漬した亜鉛または塩化銀電極の電位は真空管電位差計および記録計を用いて測定した。流動下の電位の測定には試片を人工海水中で回転試験装置（最大2040rpm）を用いて回転せしめ、最大7.5m/sec の流速で電位の変化を測定した。

### 2.4 実験結果および結論

#### 2.4.1 亜鉛電極

高純度亜鉛（99.99% Zn）と亜鉛合金（Zn+0.5% Al）を静止人工海水（25°C）に浸漬し、溶存酸素濃度条件を種々変えて最大660hr にわたり電位の安定性を試験した結果、溶存酸素濃度が極端に減少しない限り高純度亜鉛の電位は-1020~-1050mV (SCE) であり、また亜鉛合金の電位は-1040~-1060mV の値を示した (Fig. 2.1)。さらにこれらの電位は海水の温度およびpH がそれぞれ

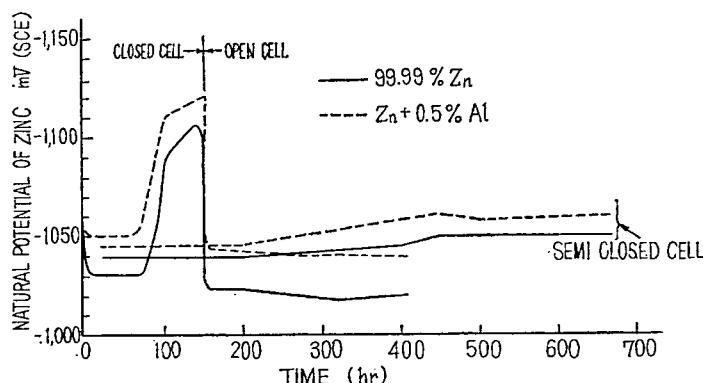


Fig. 2.1 Change of Zinc Potential with time Continued

れ15~50°C, 6.9~8.4の間では殆んど変化しないことが判明した。またH<sub>2</sub>Sが10ppm程度溶解した海水中の電位は亜鉛合金では上述の値に対し殆んど変化しなかったが、高純度亜鉛では10mV程度影響をうけることがあった。

亜鉛電極を無液栓型の基準電極として直接流動海水中に浸漬して使用するときの電位変動を知るため、人工海水中で3.3~7.5m/secの流速で回転試験を行ない、流動時と静止時の電位を比較した結果、亜鉛および亜鉛合金とも流動時には静止時に比して40~60mV程度貴な電位を示すことが認められた(Fig. 2.2)。

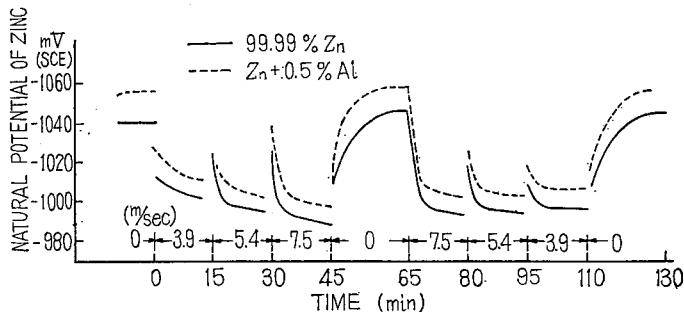


Fig. 2.2 Relation between Zinc Potential and Flow Velocity.

また海水が河川水で稀釀される場合の電位変動を試験した結果、海水が数分の1に稀釀されまではいずれの電位にも殆んど変化が認められなかつたが、1/10以上に稀釀されると電位の貴方向への変動が認められた(Fig. 2.3)。

以上の実験結果から亜鉛を基準電極として使用する場合に、海水中に直接浸漬して無液栓型とすることは海水の流動による電位変動が避けられないから不適当であり、従って液が流動しない程度に緩い液栓を施した液栓型基準電極は溶存酸素濃度の減少も少なくその電位は最も安定し耐震、耐衝撃性のある構造とすることがで

きるという結論を得た。なお、亜鉛合金(Zn+0.5% Al)を電極金属として使用する場合、その平均電位は-1040~-1060mV(SCE)である。

#### 2.4.2 塩化銀電極

溶着塩化銀電極について亜鉛と同様の試験を行なった結果、この電極では海水稀釀の影響が最も大きく電位と海水濃度との間には対数関係が認められ、海水が10倍に稀釀されると電位は約45mV貴になる結果が得られた(Fig. 2.4)。また回転試験では塩化銀を溶着した電極の電位は最大流速においても約0.5mVの変動を示すに過ぎなかつたが、塩化銀を電着した電極は海水の運動のため電着層が剥れ銀面が露出して約20mVの電位上昇を示す場合があった。

従って溶着塩化銀電極は亜鉛の場合とは逆に密な液栓を有する液栓型基準電極として用いるのが適

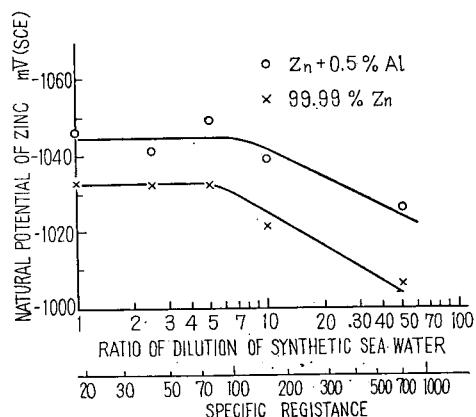


Fig. 2.3 Effect of Diluted Sea Water on the Natural Potential of Zinc

当であるが、海水稀釈の影響の少ない環境で使用できる場合には直接海水中に浸漬して無液栓型として使用することも可能であり、その平均電位は 0 ~ 9 mV (SCE) であるといふ結論を得た。

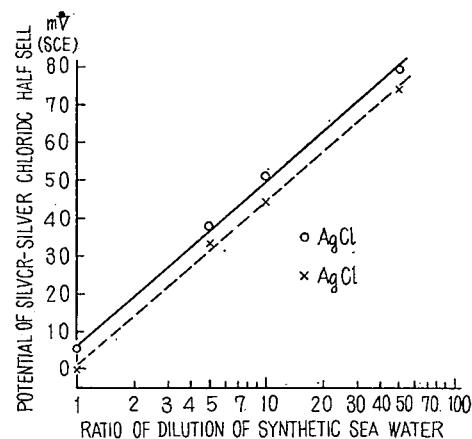


Fig. 2.4 Effect of Diluted Sea Water on the Potential of Silver-Silverchloride Half-Cell.

## 第3章 所要防食電流の研究

実験担当 船舶技術研究所

### 3.1 緒 言

船体を防食する場合の所要電流は影響する諸元が多く、これらが互いに錯綜しているため理論的に求めることは不可能で、実験的に求める外ない。実験的に求めるためには、Ⅰ) 実船に取付けた陽極の発生電流と船体電位の関係を求める、Ⅱ) 実船の陽極の減量より発生電流を算出して船体電位との関係を求める、Ⅲ) 分極試験を行なう、等の方法がある。今回はⅢ) の方法による実船実験を行なうとともに基礎実験を行なった。

金属の分極特性はその金属の腐食性や耐食性、環境の影響等を知るうえに有効であるから、種々の金属に対して多数の研究結果が発表されている。これらの研究は金属本来の性能を主としているため、試料は磨かれ外部からの影響を受けないように留意されている。しかし本研究では、就航船の所要防食電流を求める目的としたものであるから、試料はこれらの実験とは違って、海水中に浸せきしておいたもの、またその間に何回となく軽い陽分極や陰分極を繰返したものを使用した。

### 3.2 試験方法

基礎試験装置は Fig. 3.1 に示す通りであって、 $500 \times 400 \times 300\text{mm}$  の小型タンクの側面に回転式の円板または円筒の試験板を取り付け、これをモータにより回転させた。円板はプロペラの分極試験を行なうためである。円筒は表面流速が一様になるから、普通行なわれているような水を流動させる代りに、試験板を動かすことにより所要の流速をうるようにしたものである。

この方法では装置が在来の試験方法に比べ著しく簡単になる。試験板の電位は塩橋を通じて飽和甘汞電極と真空管電位差計により計測し、分極電流は定抵抗を通して電圧計により計測した。試験円板は径 15cm の平滑な板で、裏面および軸はエポクシまたはポリエスチル系樹脂を厚く付着して絶縁している。試験円筒は外径 7.5cm、長さ 14cm で、両端の断面は円板同様に完全に絶縁してある。試験板の回転は可変速モータによって所要の回転数に調節した。試験板の種類はプロペラに広く使用されている Mn 青銅を主用し、比較のため軟鋼板も使用した。円筒は軟鋼板とした。

実船試験は船研の実験船“むさしの”を使用した。本船の主軸のカップリングにビニル板を挟み、プラスチックで被覆したボルトを使用した。また念のため、グランド付近は主軸にエポキシ樹脂を塗装した。工事終了後絶縁を確認した後下架した。航走したあとも船体と軸系が別々の自然電位になっていることを確認した。試験は船体と軸系と別々に分極試験を行なった。

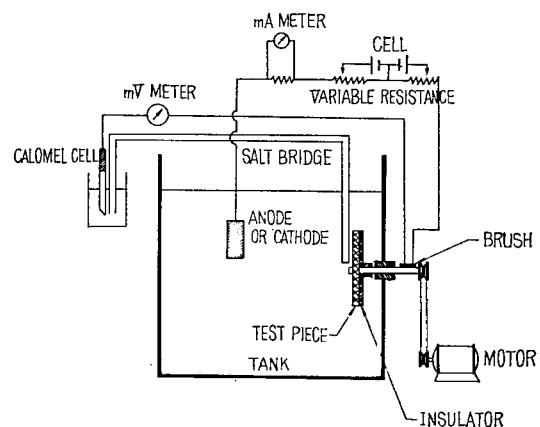


Fig. 3.1 Test Arrangement

### 3.3 試験成績

#### 3.3.1 基礎試験

試験の目的が船体の所要防食電流を求めることがあるから、試料のなるべく安定した状態での分極性能を求ることにした。そのために何回も試験を繰返した。試料は分極電流のため僅かながらコーティングが付着するから、抵抗は増大し、Capacity やイオン濃度が変化する。そのため試験毎に分極特性が変ってくる。変化の程度は初期には大きいが次第に小さくなる。しかし安定はしない。それ故試験は初期の変化の大きい点をさけて海水中にしばらく放置した後の変化の比較的小さい状態で行なった。試験の結果は次のとおりであった。

##### a. Mn 青銅

Mn 青銅の分極性能はその表面の状態によって著しく影響される。磨いたものと短時間試験に使用した後の試験片ではかなり大きい差が出る。勿論この場合は後者の方が分極が容易である。表面状態の影響を知るため磨いた試験円板 (A), 磨いたあと 3 日間, 10 日間および 30 日間種々の状態におかれた試験円板 (B, C および D), H<sub>2</sub>S 中に約 10 日間放置して表面に硫化銅の付着した試験円板 (E) を使用した。

これら試験片を用いてまづ定電位分極試験を行なった。試験の結果は Table 3.1 のとおりであった。表面を磨いてあった試験円板 A の陰分極電流は著しく大きいが、比較的短時間で表中に示す程度になった。また静止状態より回転し始めると分極電流は著しく増加し静止時の約 5

Table 3.1 Required Electric Current of Mn Bronze(mA.)

Kind of Test Pieces	Potential (-mV)	Revolution (rpm)				
		0	500	1000	1500	2000
A	600	2.4	12.5	13.0	13.8	14.4
	750	3.0	15.7	16.9	17.8	18.2
	850	3.6	20.8	21.7	23.0	24.4
	950	4.4	22.8	26.1	27.2	28.0
B	600	1.4	5.0	5.8	6.5	7.1
	750	1.9	7.2	8.3	9.4	9.8
	850	2.5	10.0	10.9	11.3	11.6
	950	—	—	—	—	—
C	600	1.0	1.2	1.3	1.4	1.6
	750	1.3	1.5	1.6	1.7	1.8
	850	1.6	1.65	1.7	1.8	1.9
	950	2.0	2.1	2.1	2.2	2.3
D	600	0.1	0.2	0.2	0.24	0.32
	750	0.29	0.4	0.41	0.44	0.56
	850	0.8	1.1	1.2	1.2	1.3
	950	1.3	1.6	1.6	1.65	1.7
E	600	3.9	4.7	4.8	4.8	4.9
	750	5.7	6.7	7.1	7.1	7.3
	850	7.4	10.2	11.0	11.9	12.6
	950	10.2	15.2	16.4	17.3	18.4

倍になる。しかし回転数を増加しても電流の増加は比較的少ない。試験円板Bの場合は僅かながら被覆が付着しているので、電流はAの場合の約半分になっているが、回転数や分極電位の影響はAとほとんど同じ傾向であった。試験円板CおよびDの場合は著しく分極電流は小さい。特にDの場合は電位の高いところでの電流は小さい。これは試験板の自然電位が低くなっていることにも影響している。円板Dの表面に付着している付着物を除去して計算したところ0.71g (38.5g/m<sup>2</sup>) であった。付着物の成分は分光分析の結果 Zn, Fe, Cu, Ca, Al, Si, Sn等であった。円板Eは硫化水素中に放置してあったため、表面に硫化銅が付着して黒変しており、そのため電流は著しく増加した。しかしこの場合も硫化銅の生成状況や、その後の環境によって電流は著しい相異がある。

#### b. 鋼 板

鋼板の試験には円板と円筒の2種類を使用した。

試験円板は、磨いたままのもの(A), 10日間海水中で防食したもの(B), 1か月海水中で腐食させたもの(C), 船底1号塗料を塗装したあと1か月海水に漬けたもの(D)である。

試験円筒は、磨いたままのもの(A), 塗装後海水に1か月漬けたもの(B)である。

鋼板の場合もMn青銅の場合と同様に、試験中分極電流は漸次減少する。定電位分極試験の結果をTable 3.2に示す。

磨いた鋼板の分極電流は試験開始直後はかなり大きいが、すぐ減少してTable 3.2中の試験板A程度になり、更に漸次減少してBの状態になる。試験板BはAに比べると電流は著しく

Table 3.2 Required Electric Current of Steel(mA.)

Kind of Test Piece	Potential (-mV)	Revolution (rpm)				
		0	500	1000	1500	2000
A	750	2.3	7.5	8.0	8.8	9.6
	850	3.2	10.0	11.5	12.3	13.4
	950	3.4	11.7	12.5	12.4	14.6
B	750	0.7	1.28	1.33	1.4	1.5
	850	1.1	1.8	1.9	2.0	2.1
	950	1.7	2.7	2.8	2.7	3.1
C	750	1.6	2.5	3.0	2.5	4.6
	850	3.6	4.8	4.8	5.2	5.4
	950	5.0	6.0	6.2	6.5	6.8
D	750	0.18	0.21	0.23	0.23	0.21
	850	0.26	0.31	0.35	0.37	0.39
	950	0.32	0.44	0.48	0.51	0.53
E	750	1.2	5.6	5.9	6.1	6.3
	850	1.8	6.0	6.6	6.9	7.3
	950	2.5	6.2	7.2	7.9	8.6
F	750	0.05	0.16	0.16	0.18	0.18
	850	0.15	0.23	0.25	0.25	0.26
	950	0.19	0.35	0.36	0.36	0.37

小さい。また回転の影響は A の場合は回転によって電流が 3 ~ 4 倍に増加しているが、B の場合は約 2 倍である。Table 3.3 は鋼製試験板を -850mV に保つに要する電流量が日時の経過によって減少する状況を示している。

Table 3.3 Required Electric Current of Steel at Constant Potential -850mV.

Test Period	Revolution (rpm)	0	500	1000	1500	2000
Beginning		3.5	23.3	32.4	40.0	43.0
2 Days after		2.9	10.0	11.5	12.7	13.4
10 Days after		1.0	1.8	1.9	2.0	2.1

海水に 1 か月間浸漬して表面に錆を生じた試験板 C の場合は自然電極電位はかなり高く電流も多かったが、試験を繰返すことによって分極特性は著しく変化し、電流は減少して 2 日目には第 1 日目の  $1/2 \sim 1/3$  になった。塗装した後海水に約 1 か月浸漬した試験板 D も試験を繰返すことによって電流は変化したが、この場合の電流は一度増加してその後漸次減少して数回後にやや安定してきた。試験板 D の分極電流は当然 A, B, C に比べると小さい。また回転の影響は少ない。

円筒を使用した定電位試験の結果は Table 3.2 の E および F に示す。E は試験板 A と B の中間の値になっている。

### 3.3.2 実船実験

#### a. プロペラの分極

船体と絶縁した軸系の分極試験を行なったところ Fig. 3.2 のとおりで、試験ごとにかなり大きい相異があった。自然電位が低い場合や分極試験を繰返して行なった場合の分極は容易であったが、長期間無通電に放置しておいた場合は容易に分極しなかった。基礎試験の結果と比較すると Table 3.4 のようになり、実船の方がかなり大きくなっている。この理由は、(i) 実験船“むさし”は河口に碇泊しているため常にかなりの流速があること。(ii) 船体と軸系を絶縁してあるため試験時以外はプロペラは電気防食されていない。(iii) 碇泊地の付近は硫酸還元バクテリアが多いため  $H_2S$  の発生がある。(iv) 基礎試験の場合は何回も試験を行なって比較的安定した数値を採用してある。等によるもので実験船はやや特殊な状態である。プロペラの分極電流はこのようにその状態によって著しい差がある。すなわち常に防食された良好な状態では  $100mA/m^2$

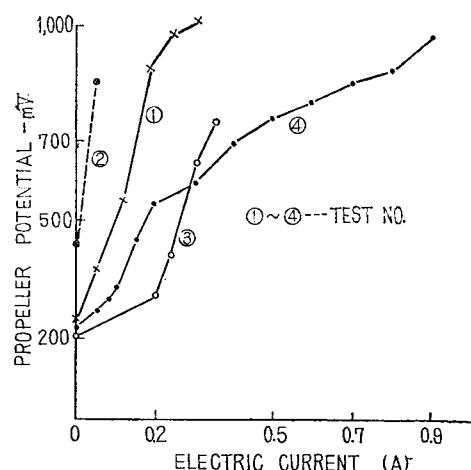


Fig. 3.2 Polarization of Propeller

Table 3.4 Polarization of Mn Bronze at Constant Potential -850mV

Kind of Test	Kind of Test Piece	Test Condition	Mn Bronze		Current at Rest		Current at Revolution (17m/s)	
				mA	mA/m <sup>2</sup>	mA	mA/m <sup>2</sup>	
Primary Test	A	Polished		3.6	195	24.4	1320	
	B	3 Days in Sea Water		1.9	103	11.6	610	
	C	10	✓	1.3	70	1.9	105	
	D	30	✓	0.8	43	1.3	70	
	E	Preserved in H <sub>2</sub> S		7.4	400	12.6	670	
Actual Ship Test		Propeller	{ Min.	50	150	—	—	
			{ Max.	100	2100	—	—	

以下の電流で容易に -850mV 程度に分極することができるし、プロペラ回転の影響も少ない。しかし磨いた直後や長い間無防食に放置されたもの、硫化水素等の影響のあったもの等では分極電流が大きい上、プロペラの回転によって電流は更に著しく増加する。Graham らの実験では分極電流は静止時200mA/m<sup>2</sup>、100~150ft/s の周速で 500~1600mA/m<sup>2</sup> の数値を示している。実験の詳細は明らかでないが、今回の試験板 A に類似している。しかし実船の場合は普通の状態では試験板 B ~ C 程度と推定される。最近国内でも Mn 青銅のキャビテーション時の防食電流に対する実験がかなり発表されている。いずれも分極電流は大きく数アンペアになっている。これはキャビテーションの影響にもよるが、磨いた直後の試料を用いたためで、実船の状況とは著しく相異しているのであろう。

### b. 船体の分極

碇泊中の実験船“むさしの”で船体の分極試験を行なった。分極試験では船体の電位の分布が均一にならなければならないから、まず陽極の位置と船体電位の分布の関係を求めた。船尾に陽極 1 個を吊した場合、船尾と船首に各 1 個づつ吊した場合、更に両舷に各 1 個づつを増加して 4 個にした場合等について電位の分布を調査した。陽極が 1 個の場合は船尾と船首の電位差は約 100mV にもなるが、2 個以上の場合は電位分布の差は 20~30mV 程度であったから、実験には常に 2 個以上の陽極を吊して試験した。試験の結果は Fig. 3.3 のとおりであった。図中の①は下架後約 1 か月目で塗装が良好であったから船体の分極は容易であった。その他の場合は出渠後約 5 か月を経過し塗装は著しく劣化していた。試験前の状態はいろいろで、長時間無通電に放置した③④では船体電位が高い状態からスタートしたの

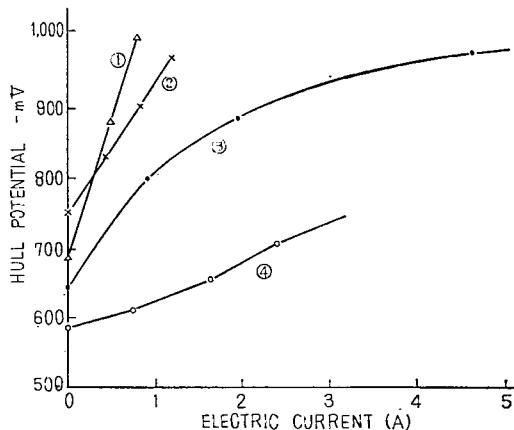


Fig. 3.3 Polarization of Ship Hull

で①②の場合と著しい相異があった。このように船体の分極は試験前の船体状況やまた海流等によって著しく影響された。防食電流密度は塗装が良好な状態の場合は約  $15\text{mA/m}^2$  であったが、良好でない場合は極めて大きい値になった。しかし塗装が不良な場合でも電気防食を継続している場合にはかなり分極は容易になる。

### 3.4 結論

本研究により船体とプロペラの所要防食電流に影響する諸元や大体の範囲が求められた。これらの数値と今までの他の実験で求めた所要電流とを比較すると Table 3.5 のようになる。

Table 3.5 Required Electric Current Density

Kind of Test			Measurement Current Min.~Max. (mA/m <sup>2</sup> )	Recommend Current (mA/m <sup>2</sup> )
Polarization Test	Test Arrangement	Hull Propeller	5~ 20 43~ 400	Hull 10~ 30
	Vessel	Hull Propeller	15~ 100 150~2100	Propeller 100~200
Measurement of Anti-Corrosive Current		Tetsuei Maru No.1	10~ 30	10~30
		Chiyoda Maru	10~ 25	
Measurement of Zn Consump- tion		Bin and Wall Coated Vessel	4~ 9	6~12
		Small Vessel	7~ 32	10~20

# 第4章 曲航電極による船体電気防食法実船実験

実験担当 佐世保重工業株式会社

## 4.1 緒 言

陽極を曳行すると、船体電位を一様に保ちやすく、電流の調節が容易である等の長所があり、白金電極を使用した曳航電極方式は Graeser 氏と Spector 氏とによって研究されている。これは優秀なものであるが、i) 導線が切れて電極を失なうことがある、ii) 電流の調節に電圧を調節する必要がある、等の欠点があるので、日本防食で考案した Al 陽極を曳航する方式について試作試験を行なった後、実船実験を行なうこととした。

Al 陽極曳航式電極は、電源電圧を一定に保ち防食電流が不足のときは自動的に陽極線を送り出し、陽極の有効長さを変えて電流を調節する。また陽極の送り出し装置は、海水塩化銀電極を用い船体との電位差によって、on, off 制御を行なうもので、白金曳航式の欠点は解決されている。

## 4.2 計画の概要

### 4.2.1 試験船

相互汽船 KK の貨物船“相互丸”で、垂線間長さ 98m、幅 15m、深さ 7.7m、最大吃水 6.33m、載貨重量 5,180t、主機 2,700BHP、航海速力 11.5kts、船体浸水面積は軽荷時 1,440m<sup>2</sup>、満載時 2,120 m<sup>2</sup>、プロペラ浸水面積 5m<sup>2</sup>。塗装状況は W/P × 1, A/C × 2, A/F × 2, B/T × 2 であった。

### 4.2.2 曲航電極式防食装置の概要

本装置は日本防食工業 KK 製、外部電源（船の電源を使用）により船体電位を自動的に調整し、船体も防食するために考案されたものである。可溶性の陽極線（本実験では Al 線使用）を船尾より海中に垂らし、この陽極線の長さを調整することにより陽極部の接地抵抗が変化し、それにつれて防食電流が変化する。従って、船体が防食電位に達しない間は陽極線を繰り出し防食電流を増大させ、船体が防食電位に達したときは陽極線が自動的に停止するように設計してある。陽極線は可溶性であるから、一定量通電して先端より消失し防食電流が減少し、船体電位が防食電位より貴になれば、再び陽極線を自動的に繰り出し、船体電位を調整する。本装置は大別して、三つの部分より成る。陽極線の直流電源である電源装置（セレン整流器および変圧器）、船体電位を検知して陽極線繰り出し装置へ信号を送る制御装置、及び制御部よりの指令により陽極線を繰り出す繰り出装置である。また何かの原因で、船体が防食電位に達しない場合、無制限に陽極線の繰り出しが行なわれるのを防ぐために、防食電流が一定値を超えた場合、たとえ船体が防食電位に達していないくとも、陽極線の繰り出しが自動的に停止するようになっている。繰り出された陽極線の長さは Indicator に記録される。

### 4.2.3 計測要領

本装置による予備実験の結果、通電中、本船停泊時の各所の船体電位の“ばらつき”は平均電位より 0.025V 程度であったので、今回の実験では、船体測定用基準電極を Fr. 15 (後部 1/10L) の左舷のみに取付けた。即ち、50mm ピニールパイプを船側外板に沿ってバンドで固定し、その中を通して海中に垂らした。使用基準電極は海水塩化銀電極である。

陽極線は 2 mm の Al 線を使用し、船尾より、径 10mm、長さ 11m のビニールパイプを曳航し、その中を通して海中に導びいた。

船体と軸系とは、完全な電気的短絡装置を施した。

本装置による目標船体防食電位を -0.8V として、陽極線長さ及び防食電圧を決めた。(電圧を低くし陽極線を長くすることのみによって所定の防食電流を得ることは好ましくない。後述)

計測は毎日 2 時間毎に、航走および停泊時における船体電位、防食電流、陽極線溶出量を計測し、装置一般の作動状況の Check をした。また毎日定時に、無通電時における船体の自然電位を記録しておいた。

さらにこれとは別に、任意の防食電流と船体電位、通電時間と船体電位上昇の関係等の参考実験をし、本装置による防食法との比較の意味で、流電陽極材(亜鉛使用)による防食実験を行なった。

#### 4.3 本装置の実船への適用性

##### 4.3.1 本装置による実船実験

第1回実験(昭36.8.31～9.17)では、本船が新造直後で、船尾廻りに十分な亜鉛板が取付けてあったため、予想外に卑な電位を示し(無通電時でさえ -0.8～-0.9V)、また本装置にも 2～3 の不備な点があつて、十分な実験成果が得られなかつた。

その後、装置に工夫改良を行ない、船体電位も十分貴になった1年後に再度実験を行なった(昭37.8.13～9.3)，

###### 4.3.1.1 本装置の作動状況(第2回実験)

航走時 8 日間、停泊時 2 日間の連続試験で本装置の作動調査を行なった。

a. 電源装置 陽極線の海中での長さは、所要防食電流およびこれによる溶出量、繰出し速さ、陽極線の太さ等により決まるが、流電電圧を低くして、海中の陽極線を長くすることによってのみ大巾な電流増加を望むことは困難である。即ち、この長さがある一定値に達した場合、それ以上の増加に比例した電流は得られない。また長くすると、陽極線が溶けて細くなつた場合(陽極線は必ずしも先端より溶けるとは限らない。水没部の表面が均等に溶ける傾向もある)波にたたかれて切れて無駄になる。逆に短かくすると、溶出時間が短いため、頻繁に繰出し Motor が働き、制御部に無理を生じ、船体電位も不安定である。この意味から、本船の場合、0.5～1 m が最適であった。この長さで、所定の防食電流を得るためにある特定な電圧が決まる。この電圧を得るために電源装置の変圧器に、小刻みな電圧 Tap を取付けたことは大いに利益があった(作動良好)。

b. 繰出装置 径 10mm、長さ 11m のビニールパイプを曳航し、陽極線はその中を通して海中に導びいた。制御部よりの指令により、繰出し Motor は忠実に作動し、陽極線は確実に繰り出された。陽極線の先端は水上に飛び出すことなく常に海中にあつた。Reel に巻いてある陽極線の接触部や、繰出し Roller と陽極線間で、しばしば Spark することがあり、その度に防食電流が激減する。電流減少により船体電位は復極するが、短時間であるために、大勢に影響はなかった(作動良好)。

c. 制御部 陽極線が溶けて短かくなり、所定の電流が得られず船体が目標電位より貴になつた場合、所定の電流を得るために繰出し装置へ陽極線繰出しを指令するのが制御部の使命であ

る。

目標船体電位を $-0.8V$ としたが、試験中の船体電位は短時間 $-0.77V$ を切ることはあったが、殆んど $0.77\sim-0.81V$ に維持された。即ち、制御部が正確に船体電位を検知しそれに応じた指令を繰出し装置へ発したことの意味する（作動良好）。

#### 4.3.1.2 無通電時における船体電位

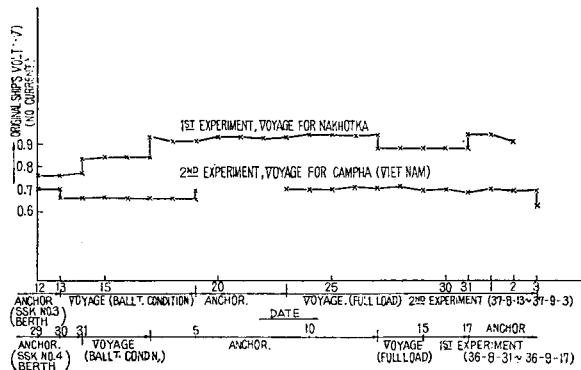


Fig. 4.1

第1～2回実験時の無通電時における船体の自然電位をFig. 4.1に示した。即ち、第1回実験中は、

SSK 第4岸壁（軽荷） $-0.76V$ 、航走中（11Kts、軽荷） $-0.84V$ 、ナホトカ岸壁（軽荷） $-0.91V$ 、同（満載） $-0.94V$ 、航走中（11Kts、満載） $-0.88V$ 、佐世保港外（満載） $-0.94V$ 、同（軽荷） $-0.91V$ であった。

第2回実験中は、SSK 第3岸壁（軽荷） $-0.70V$ 、航走中（11.5Kts、軽荷） $-0.66V$ 、ベトナム港外（軽荷） $-0.70V$ 、ベトナム岸壁（計測せず）、航走中（11.5Kts、満載） $-0.7V$ 、東京港（ブイ繫留） $-0.63\sim-0.67V$ であった。

航走により船体電位は復極して $0.04\sim0.06V$ 貴になった。また満載時は軽荷時に比し $0.03\sim0.04V$ 卑になった。これはプロペラ浸水面積が外板浸水面積に対して、満載時において相対的に小になったためである。東京港ブイ繫留時にかなり貴な電位を示したが、工業用廢液による海水の汚染のためであることは、多数の実験者によって認められている。SSK 第4岸壁接岸時の船体電位は、離岸後は航走時における電位より貴な値を示した。接岸時には船尾に取付けてあった亜鉛板より発生した船体防食用の電流が繫留用 Wire を通って岸壁に流れ、離岸後はこの電流が船体に復帰する。この電流による分極電位が航走による復極電位より大であったために、この現象が生じたのであろう。第4岸壁と連続した隣りの第3岸壁接岸時には、この現象はなかった。岸壁の構造によるものか、計測誤差であったのか、2～3の船で調査したが、はっきりしたデータは得られず、ここではその事実のみを記しておく。

#### 4.3.1.3 防食電流と船体電位の関係（第2回実験）

満載及び軽荷状態で、航走中及び停泊時に、防食電流を変え、これによる船体電位の変化をFig. 4.2に記録した。この図より電流密度対分極電位の関係が得られる（Fig. 4.3 図参照）。この種のカーブを多数の船舶について求めておくことは、防食設計上極めて有意義なことである。

軽荷状態で航走中と停泊時における無通電時の船体自然電位は、 $-0.66V$ 、 $-0.70V$ であり、これを $-0.8V$ まで分極させるに要する電流は、 $15.9A$ 、 $8.1A$ であった（Fig. 4.2 参照）。即ち、 $0.14V$ 、 $0.1V$ だけ分極させるに必要な所要防食電流密度は、防食電流／浸水面積より、それぞれ、 $15.9A/1,440m^2=11.2mA/m^2$ 、 $8.1A/1,440m^2=5.6mA/m^2$ （Fig. 4.3 参照）であり、 $-0.8V$ の電位を維持するために、航走時は停泊時の2倍の電流が必要であった。

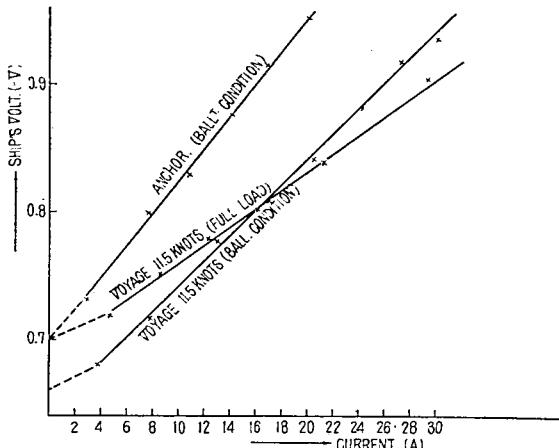


Fig. 4.2

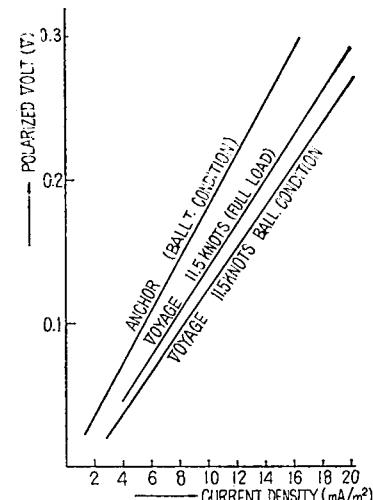


Fig. 4.3

次に、満載および軽荷時の航走状態での無通電時の船体自然電位は、 $-0.7V$ ,  $-0.66V$ であり、これを $-0.8V$ まで分極させるに要する電流は、Fig. 4.2 より、 $15.7A$ ,  $15.9A$ であった。即ち、船体電位を $-0.8V$ に維持するためには、それぞれ、 $15.7A/2,120m^2 = 7.4mA/m^2$ ,  $15.9A/1,440m^2 = 11.2mA/m^2$ の電流密度となる (Fig. 4.3 参照)。満載時は軽荷時に比し、少い電流で目標電位に達しているが、4.3.1.2 にも述べたように、外板浸水面積の増加により、プロペラが分極し、その結果、プロペラを含めた船全体の電位が卑になったためである。防食電流と分極電位は、正比例の関係を示した。

#### 4.3.1.4 通電時間と分極電位の関係

一定の防食電流を流した場合、船体電位は短時間に急激に分極し、30分後には一定の値に達し安定する。この電流を切ると短時間に急激に復極し、30分後には元の自然電位に達する。代表的なものを選び Fig. 4.4 図に示した。

#### 4.3.1.5 陽極線溶出量

船体を目標電位の  $-0.8V$  に維持するための防食電流による陽極線の消耗量を、航走時（満載および軽荷）および停泊時について実測し、Table 4.1 に示した。

8～22時の14時間、10日間にわたり計測した。使用陽極線は径2mmのAl線である。

Table 4.1 中の Cについて考えてみる。

満載状態速力 11.5Kts で、延べ56時間の通電平均電流は、メーターにより15.3A であった。陽極線繰出量は、Indicator より 344.9g と算出された。

15.3A による溶解量は、理論計算では、

ここに  $A$ : 電流,  $Q$ : 化学当量、 $T$ : 時間

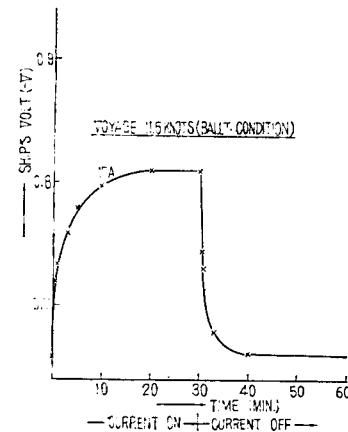


Fig. 4. 4

$$W = 15.3 \times 9 \times 56 / 26.8 = 287.5g$$

となり、実際の繰出し量は計算による溶解量の20%増しであった。また停泊時のBについては、実際の繰出し量は理論計算値の6%増しであった。

Table 4.1

	A	B	C
Experiment Term	37.8.14 37.8.17 (56H)	37.8.19 20 (28H)	37.8.25 28 (56H)
Ship's Speed (Knots)	11.5	0	11.5
Loading Condition	Ballast	Ballast	Full
Wetted Area (m <sup>2</sup> )	1,440	1,425	2,120
Mean Current (A)	15.7	7.7	15.3
Actual Al Consumption (g)	358.4	77	344.9
Consumption by Calculation (g)	295.0	72.5	287.5

確認の意味で停泊時に日を改めて再度実験を行なってみた。これによると0.8mの陽極線を溶かすに要する電流量は19A・hであった。理論計算では19.9A・hであり、5%の差があった。これはAl線の純度や実験誤差によるものであろう。

これらのことより、特に航走時において溶けて細くなったAl線が波にたたかれて切れて流失したために、通電電流量による溶解量よりも多い量の陽極線が繰出されていることがわかった。

この意味からも、より多い電流を得るためにのみ陽極線の海中での長さを長くすることは好ましくない。本船の場合、所要防食電流、これによる溶出量、及び繰出し速度等により、0.5~1mが適当であった。

#### 4.4 流電陽極材による実験

##### 4.4.1 防食計画

実験船 相互丸

期間 昭37.2.16~8.6の172日

塗装状況 W/P×1, A/C×2, A/F×2, B/T×2

平均浸水面積 1,700m<sup>2</sup>, 速力(航海時) 11.5Kts

使用陽極材 CPZ 8 F, 陽極材1個当発生電流(推定) 0.4A

所要防食電流密度 7mA/m<sup>2</sup>, 船体目標電位 -0.8V~-0.75V

$$\text{陽極材所要個数 } N = E \cdot S / A$$

ここに E: 所要防食電流密度 A/m<sup>2</sup>, S: 浸水面積 m<sup>2</sup>, A: 陽極材発生電流 A

$$N = 0.007 \times 1,700 / 0.4 = 30 \text{ (個)}$$

船尾回りに16個、ビルヂキールに14個取付けた。

##### 4.4.2 実験結果解析

陽極材消耗量 82.43kg (船尾回り 43.4kg, ピルヂ 39.03kg)

(4.1式) より

$$\text{発生電流} = 26.8 \times 82.430 / 32.7 \times 172 \times 24 = 16.35 (\text{A})$$

効率を90%として、発生電流 14.7A

陽極材 1 個当りの発生電流は、 $14.7 / 30 = 0.49 (\text{A})$

所要防食電流密度は、 $14.7 / 1,700 = 8.67 (\text{mA}/\text{m}^2)$  となる。

実験開始時の昭 37.2.16 (停泊、軽荷状態) の電位は -0.8V, 実験終了時の昭 37.8.6 (停泊、軽荷状態) の電位は -0.77V であった。本実験中の船体電位は、大体 -0.71 ~ -0.84V の範囲内であったろうと推定される。

以上の如くであり、所要防食電流密度等、前述の外部電源による実験結果とよく一致する。

#### 4.5 結 言

本防食装置の実船の適用性は良好と認められた。殊に大型商船においてその利用価値は大きい。今回の実験では陽極線として Al 線を使用したが、鉄線でも十分使用に耐える (実験使用済み)。この鉄線を使った場合、例えば、防食電流 40A 程度を要する 1 万屯級の船について考えてみると、流電陽極材 (亜鉛板) による防食費用数年間分で本装置の設備費はキャンセルされ、その後は流電陽極材による防食法の数分の 1 の費用で、しかも完全防食が期待できる。

流電陽極材による船体防食では、これによる船体抵抗の増加、即ち、燃料消費の増加があるが、短期間の実験であったために、今回はこのことに触れない。

## 第5章 外部電源方式電気防食法自動制御化の研究

実験担当 新三菱重工業株式会社

### 5.1 緒 言

船体の電気防食は従来主として Mg, Zn, Al 陽極等が使用され、その流亜陽極法としての効果は高く評価されている。しかしながら一方流電陽極法を大型船舶に実施するとなれば、理論的にもまた従来の実績から推定してもつぎのような問題を包含している。

すなわち消耗電極であるためある特定時期における取替を余儀なくされ、これがため船舶においては入渠ごとの換装をしいられ、また港湾設備その他恒久的設備等に対しては流亜陽極法は非常な制約を受けるものである。その他船体外板全面を対象に電気防食法の適用を考慮すれば、有効電位差ならびに単位重量当たりの発生電流量の制限、さらにはこれよりくるところの陽極多数個所配置——船舶推進性能におよぼす影響等が考えられる。

一方これに対し電気防食法の今一つの方式に外部電源方式電気防食法があるが、これは磁性酸化鉄、黒鉛、白金、ケイ素鉄等のいわゆる不溶性陽極を用い、別個の直流電源設備からの防食電流を被防食体に通電する方法である。

この方式によれば防食電流電位を任意の値に調節可能で、またほとんど恒久的寿命のため修復保持費が不要となるなどの利点があり、船体防食用として適している点が多いと考えられる。

しかしながら本方式の船舶への適用については、2~3 アメリカ海軍の文献に散見する程度で、その施工方式や最も効果的な操作方法など細部にわたっては不明の点が多くあるので、この実情を考慮し曳船“長田丸”を実験船とし施工方式、操作方法をはじめとする各種の実験研究を行ない、その結果より外部電源方式防食方法を実船に適用するためには、連続自動制御方式（多点記録電子管式連続自動制御装置の試作）確立の要あるとの結論に到達し、今回これがための研究を行なったものである。

従って本報告の内容は曳船“長田丸”での試験結果ならびに試作した多点記録電子管式連続自動制御装置について、実験室および臨海試験結果をとりまとめたものである。

### 5.2 引船“長田丸”による外部電源方式電気防食法の研究

#### 5.2.1 計画の概要

“長田丸”は船令30余年の引船（Table 5.1 参照）で、没水面積 215m<sup>2</sup> である。防食実験は、あらかじめ詳細な計画をたて、定期検査の入渠を利用して、外板全体のサンドブラストを行ない、ついで船底塗料塗装後電気防食を施工した。

#### 5.2.2 研究計画の要点

- (1) 塗装は大型新造船の標準塗装に準じ、ウォッシュアップライマ 1 回、油性 A/C 3 回、A/F 2 回の計 6 回塗りとする。
- (2) 陽極には磁性酸化鉄、ケイ素鉄、黒鉛の 3 種類を使用しそれぞれの実用性能を把握する。
- (3) 電源として適当な船内電源設備がなかったので、6V の二次電池を設定して電源とした（300 A.H. 容量 2 台）。また二次電池の充電には、陸岸係留時に陸上から電源をとり、セレン整流器

Table 5.1 Principal Particulars of "NAGATA MARU"

Smooth Water Course 3rd Class Tug Boat			
Shipyard	MITSUBISHI, KOBE Shipyard	Draught (fore)	2.30m
Launched		" (aft)	3.20m
Gross tonnage	118.01 t	Speed	9.6 Knots
Net tonnage	46.01 t	Engine	Recipro engine
Displacement	250.00ton	Propeller	Mn-Bronze, Twin, 145rpm
Length	23.47m	Hull	215m <sup>2</sup>
Breadth	6.40m	Wetted Surface	Propellers, Assumed 6m <sup>2</sup>
Depth	3.20m		

(6V, 40A,) を用いて行なう。

(4) 船内配線は全長40mとし、30～40mm<sup>2</sup> ビニル被覆電線を使用し、全抵抗を0.1Ω以下とした。

(5) 防食電流の調節は回路に設けた可変抵抗器を手動により調節した。

(6) 防食状態は隨時基準電極により船体電位を測定することにより管理するとともに、船底外板に固定した塩化銀電極と船内電源室配電盤にとりつけた高抵抗電圧計により、常時船体電位を指示せしめるようにする。

(7) 防食電流密度の設定はSR 20, SR 27, 米海軍設計標準などの数値より考慮して計画値を30mA/m<sup>2</sup>とし、

$$\text{船体関係} \quad 30\text{mA}/\text{m}^2 \times 215\text{m}^2 = 6.5\text{A}$$

$$\text{プロペラ回り} \quad 200\text{mA}/\text{m}^2 \times 6\text{m}^2 = 1.2\text{A}$$

計約8Aの電源容量で計画したが、出渠没水初期においてはこの1/10程度の電流量でも防食条件が成り立つことが予想される。

### 5.2.3 防食工事の施工

前記計画に従いFig. 5.1に示す位置にそれぞれ電極を取付けた。すなわち船首右げん側に基準電極、右げん船底にケイ素鉄電極、左げんに黒鉛電極各1個を取付け、船尾外板には磁性酸化鉄電極2個を設置した。

各陽極はいずれも水密貫通金具を通じて船内電源室に結ばれている。なお左げん陽極周囲は1500×

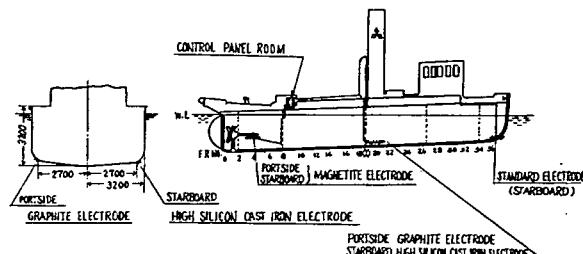


Fig. 5.1 Anode Fitted Position

$800 \times 2$  mm ネオプレンシートを直接船底外板に常温接着し、その外周を鋼製フレーム止めとし過大防食電流密度の影響を調査した。

#### 5.2.4 就航後の成果

“長田丸”は前記防食工事施工後約1か年あまり就航し、その間防食電流の供給が継続された。

Table 5.2 にこの試験期間中の標準とした防食電流量と、各陽極における通電々流密度を掲げた。

すなわち本船では平均  $7 \text{ mA}/\text{m}^2$  の防食電流密度を保ったが、試験期間中2回にわたる入渠時に船体各部の詳細調査を行なった結果では、大体に防食状態は良好と認められた。しかしながらこれは完全防食の見地からすればやや不足な電流密度であることを知った。

Table 5.2 Hull Current Density and Anode Current Density.

Position	Port	Starboard	Aft. Peak	Total Current	Hull Current Density
Anode Material	Graphite	High Silicone Cast Iron	Magnetite		
Anode Area	$350 \times 75\phi$ $160\text{cm}^2$	$750 \times 50\phi$ $300\text{cm}^2$	$150 \times 30\phi \times 2$ $280\text{cm}^2$		
Anode Current Density	$3.12 \text{ mA}/\text{cm}^2$	$1.67 \text{ mA}/\text{cm}^2$	$1.78 \text{ mA}/\text{cm}^2$	1.5A	$7 \text{ mA}/\text{cm}^2$

#### 5.2.5 船体の電位計測

本方式による防食効果を判定するとともに通電量を管理し、あわせて陽極取付口数の検討、航走中の船体電位と防食電流量との関係などの諸問題を解明するため下記の諸計測を行なった。なお使用した標準電極は飽和甘汞電極 ( $241 \text{ mV}$  at  $25^\circ\text{C}$ ) で、電位差計は携帯型真空管式電位差計である。

- (1) 船体電位分布を両げん合計32か所について測定しそのバラツキを検討したが、試験期間中22回の計測で測定点32か所の電位分布はおよそ  $20 \text{ mV}$  以下のバラツキにおさまり、予期以上に良好な分布状態を示した。
- (2) 航走中の船体電位
  - a) 定電流通電下で (1.5A) の船速と電位の関係
  - b) 航走時も防食電位を維持するに要する所要防食電流量
  - c) 無通電時の自然電位
- (3) 実船々体の分極速度と復極速度

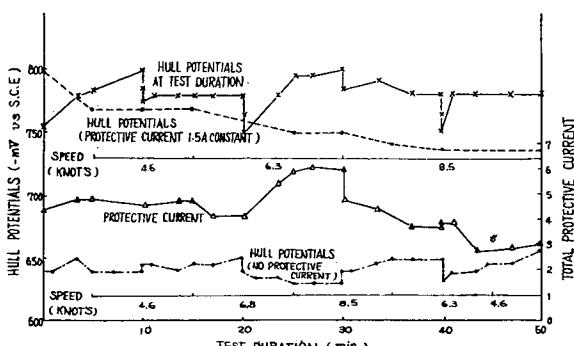


Fig. 5.2 Test Results of Hull Potential Measurements by Trailing Type Standard Electrode

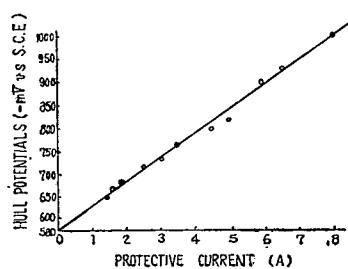


Fig. 5.3 Relation between the Hull Potentials and Protective Current applied to hull

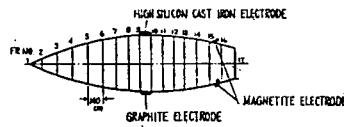


Fig. 5.4 Hull Potential Measuring Position

**Table 5.3 Test Results of Polarization, Depolarization Rate and Hull Potential Measurements**

	Protective Current (A)				Hull Potential -mV vs S.C.E.	Time to Stable Potential	Remarks
P	S	A	Total				
Polarization				0	580		Dock Out after 2 Weeks
	0.6	0.4	0.4	1.4	650	8 sec	
	0.6	0.5	0.5	1.6	665	1 min	
	0.7	0.7	0.5	1.9	685	30 sec	
	1.0	1.0	0.5	2.5	720	2 min	
	1.0	1.0	1.0	3.0	735	1.5 "	
	1.0	1.0	1.5	3.5	765	2 "	
	1.5	1.5	1.5	4.5	800	2 "	
	1.5	1.5	2.0	5.0	820	2 "	
	2.0	2.0	2.0	6.0	900	2 "	
Depolarization	2.5	2.0	2.0	6.5	930	2 "	Starboard Ammeter Failed
	3.0	0.5	3.0	6.5	930	2 "	
	4.0	0.5	3.5	8.0	1000	2 "	
	4.0	0.5	3.5	8.0	1000		
	0.5	0.5	0.5	1.5	800	5 min	
				0	700	2 "	
				0	690	1 "	
				0	680	30 sec	
				0	670	1 min	
				0	660	1 "	
				0	650	1.5 "	

Note 1. Standard Electrode was fitted at Port Side Frame No. 11

## 2. P: Portside

S : Starboard

#### - A : Afterpeak

Table 5.4 Relation between the Hull Potentials and Current Values, using the Aft-fitted Anode

No.	Protective Current (A)				Hull Potential (-mV vs S.C.E.)	Time to Stable Potential (min)
	S	P	A	Total		
0	0	0	0	0	650	
1	0.5	0.5	0.5	1.5	715~720	3
2	"	"	1.0	2.0	750	1
3	"	"	1.5	2.5	775	"
4	"	"	2.0	3.0	785	"
5	"	"	3.0	4.0	810	"
6	"	"	3.5	4.5	860	"
7	"	"	4.0	5.0	900	"
8	"	"	5.0	6.0	925	"

Note 1. Standard Electrode was fitted at Starboard Frame No.3

2. S: Starboard

P: Portside

A: After Peak

Table 5.5 Distribution of Hull Potentials, using the Starboard Anode

Current Density mA/m <sup>2</sup>	Protective Current (A)			Hull Potential (-mV vs S.C.E.)									
				Portside					Starboard				
	P	S	A	FR No.1	FR No.5	FR No.9	FR No.13	FR No.17	FR No.1	FR No.5	FR No.9	FR No.13	FR No.17
0	0	0	0	620	610	630	625	625	620	620	630	615	625
4.2	0.3	0.3	0.3	675	685	695	710	705	675	680	695	680	705
7.0	0.5	0.5	0.5	700	705	710	730	725	700	705	715	710	725
14.0	1.0	1.0	1.0	755	755	765	775	775	755	760	770	770	775
21.0	1.5	1.5	1.5	835	840	850	865	855	835	830	845	845	855
28.0	2.0	2.0	2.0	885	890	905	895	905	885	880	905	915	905
7.0	0.3	0.9	0.3	740	745	750	770	770	750	755	755	755	770
14.0	"	2.4	"	790	805	815	830	825	815	827	840	825	825
21.0	"	3.9	"	870	875	885	890	880	865	882	905	880	880

Note 1. P: Portside FR: Frame

S: Starboard

A: Afterpeak

#### (4) 特定電極だけの通電量変化と船体電位分布

これら項目についての計測結果は Table 5.3~5.5, Fig. 5.2~5.4 にそれぞれ示すとおりである。

### 5.2.6 “長田丸”試験結果に対する考察

#### (1) 陽極適性

黒鉛、ケイ素鉄、磁性酸化鉄の各電極ともいずれも順調に作動したが、今後実用上の問題としては不測の破損断線事故等を防ぐための電極形状（加工性、強度）、プロテクタの設置などを考慮する要がある。

#### (2) 基準電極

海水甘汞電極を固定電極として使用したが、この電極は特に強度に対する考慮が払われてなかったので、海水中生物成長による応力で破損し実用にならなかつた。従って今後外部電源方式を採用する場合問題になる点の一つとして、基準電極に何を使用するかについて研究を進める必要があり、金属または合金電極および金属酸化物電極等を考えることができる。

#### (3) 電極配置と船体電位分布

本船のような小型船では2～3個の電極数で十分であることが認められる。この結果から実船適用の場合を考慮すると、特定電極のみ通電量を加減し電位調節を行ない、他は補助陽極として一定電流を流す方式が制御面もあわせて実用上便利である。

#### (4) 所要防食電流

防食電位（-770mV. vs S.C.E）まで分極させるには3A（14mA/m<sup>2</sup>）程度の電流が必要で、また航走中においても常にこの値まで分極させるには3～6A（14～28mA/m<sup>2</sup>）の電流量となる。分極、復極の速度は比較的すみやかであると考えられるが、これは海水温度、溶解酸素、海水比抵抗によっていちじるしく影響され、また船の大きさ、塗装の種類、塗膜の劣化度により所要防食電流量は異なって来るから、今後も実船データを多数つみ重ねて結論を導き出す必要があろう。

#### (5) 総括

以上本試験を通じ外部電源方式電気防食法が、船体防食法として種々の長所を有していることが確認され、今後さらに実用化の問題として電流電位の自動調節機構と結びつけた船体防食の自動制御方式を確立する要がある。

### 5.3 多点記録電子管式連続自動制御装置の試作

#### 5.3.1 計画の概要

引船“長田丸”に外部電源方式電気防食を施工して種々の調査を行なった結果についてはさきにその詳細を述べたが、この方式をさらに実船に適用するには自動制御化が必要で、これを含め大別つぎの6項目の問題点が指摘される。

- (1) 防食電流の自動調節方式と構造ならびに記録装置
- (2) 自動調節の命令を発する基準電極の材質と位置
- (3) 不溶性陽極材料の材質
- (4) 陽極の構造と装備位置
- (5) これに適する船底塗料
- (6) これに適する電源ならびに船内配線方法

このうち不溶性陽極材料、船底塗料についてはすでに研究結果を報告した。

また電源ならびに船内配線方法は電気工学方面で完成されたものをいかに応用するかと云う点のみで、格別研究の要はなさそうである。陽極の構造と装備位置に関しては花田氏の論文よりある程度理論的考察も可能であり、また基準電極については福井氏等の研究から解決できるものと思われる。

そこで外部電源法防食電流自動調節方式と構造についてこれまでの研究結果を列記して見ると、H. S. Preiser 等、花田氏等のえい航電極法、K. N. Barnard 等の実施したグラファイト陽極法、さらに今回の方法と類似の研究を実施している I. D. Gessow, E. E. Nelson, R. C. Francis 等および福井氏等の報告が見受けられる。

### 5.3.2 試作装置について

本装置の各部詳細については後述するが大別するとつぎの 3 部分により構成される。

(電源部) —— (操作記録部) —— (検出部)

また試作するにあたって考慮した仕様条件は下記の 8 項目である。

- (1) 測定レンジ: 0 ~ 1000mV / 0 ~ 2500mV, 0 ~ 0.5A / 0 ~ 5 A
- (2) 入力抵抗: 測定回路、制御回路とも  $16\Omega$
- (3) 測定精度:  $\pm 0.5\%$
- (4) 制御回路の設定値: 0 ~ 2500mV (vs. S. C. E.) / 0 ~ 5 A の 2 レンジとし、この設定は無段階的に任意に行なえて、最小定格値の 1/1000 が直読できる。
- (5) 校正: 設定値は附属の検流計と標準電池により較正できる構造で較正した。電圧は指示記録可能である。
- (6) 平衡速度: 電子管自動平衡方式にして平衡速度は最大変位時において 10 秒以内。
- (7) 切替速度: 記録に際しての検出部の切替速度は 5 秒に 1 回。
- (8) 操作方法: すべての操作を操作記録部で行なうことができる。

もっとも問題となる制御部分については 2 方法

(サーボモータスライダック方式と磁気増巾方式)  
があるが、今回はこれまで一般的に採用されている  
サーボモータスライダック方式で実施することにした。

その基本回路図を示すと Fig. 5.5 のようになり、  
検出電極よりの電位を交流増巾し、偏動分をサーボ  
モータに連結したスライダックで調整できるようになっている。

### 5.3.3 実験室における性能試験

試作した装置の作動状態を調べるために Fig. 5.6 に示した回路で運転試験を実施した。この試験で実際使用する場合と異なる点は 3 組の電解槽がそれぞれ絶縁された状態としてあることで、実船の場合はこれが共通の電解液となる。陰極板として使用したのは油性塗料で塗装後約 1 年海水中に浸漬され時日の経過したものである ( $A/C \times 2 + A/F \times 1$ )。その他の試験条件は下記のとおりである。

電解槽  $300 \times 500 \times 300$  mm, 陰極 ( $S_1 \sim S_3$ )  $300 \times 300 \times 3$  mm, 陽極 ( $A_1 \sim A_3$ )  $30\phi \times 150$  mm マグネタイト、極間距離 100 mm, 基準電極 ( $C_1 \sim C_3$ ) 飽和甘汞電極、電解液 3% NaCl, 室温  $10 \sim 18^\circ\text{C}$  通電

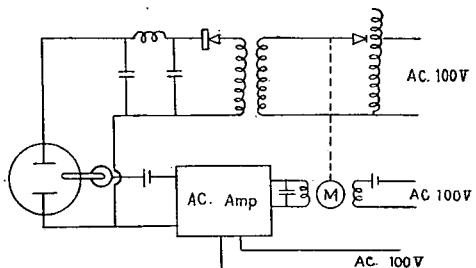


Fig. 5.5 Typical Circuit Diagrams of automatically controlled Impressed Current System

後目標電位に保ちながら一定電流で防食電流を流した場合の電位、通電後各試験板の電位を直ちに目標の試験電位に設定し規定の防食電流を流した場合の電位等を記録した。

#### 5.3.4 臨海試験場における性能試験

当所第3ドック臨海試験場で試験板に軟鋼板を用い臨海試験を実施した。試験条件等は下記のとおりである。

陰極板：軟鋼板（3t×750×1200mm）の全面をショッ

トプラス後油性系塗装（A/C×2+A/F×1）

仕上げしたもの用いた。ただし試験面は試験板の対角線に沿って巾20mmを塗り残し鉄面を露出させた。

陽極：磁性酸化鉄電極（日本防食製FO-23型） $30\phi \times 230\text{ mm}$

基準電極：飽和甘汞電極（東洋理化製P-C型）

極間距離：陽極の中心から175mm

試験項目は実験室における試験とほぼ同様で、これらの試験結果からそれぞれつぎのようなことが確認された。

- (1) 試験板の電位を一定に設定しその場合は電位の時間的変化をみると、自動制御可能の範囲は製作仕様に規定した測定精度±0.5%以内で電位の時間的変化が記録されている。すなわち任意の設定電位を±5mV以内で制御することが可能であることを確認した。
- (2) 一定電位に設定してその場合の所要防食電流の変化を記録した。陰分極電位が低くなるに従い定常状態に達するまでの時間も遅くなる傾向を示している。陰極の電位-750mV～-950mVの範囲では約数時間以上で定常状態に達していることが認められる。定常状態到達後の電流値は設定電位維持に必要な分極電流と考えられるから、これより防食電流密度を計算すると-750mVで約100mA/m<sup>2</sup>、-850mVで約139mA/m<sup>2</sup>、-950mVで約161mA/m<sup>2</sup>となる。この数値はこれまでの結果と比較すると可成り高い防食電流密度であり、若干の裸鉄面と老化塗膜面であったことが影響しているものと考えられる。
- (3) 防食電流密度を規定して電気防食を行なう場合がしばしばあり、先の“長田丸”の場合も一定防食電流を維持するように船内に設けた配電盤の抵抗器を手動調節し防食電流の維持につとめていた。このような操作を自動的に行なわしめるように設計した定電流装置回路の作動状態を調べた。設定電流は100mA(110mA/m<sup>2</sup>)、150mA(166mA/m<sup>2</sup>)、200mA(222mA/m<sup>2</sup>)で、電流の制御状況は±3mA以内であり、長期にわたって自動制御可能なることを示している。
- (4) 上記の試験を続行し約10時間以上経過すると各設定電流に対する分極電位に到達する。この状態の電流密度と電位の関係はそれぞれ $110\text{mA}/\text{m}^2 = -730\text{mV}$ 、 $166\text{mA}/\text{m}^2 = -1025\text{mV}$ 、 $222\text{mA}/\text{m}^2 = -1125\text{mV}$ であり、定電位電解を行ない電流を記録することによって求められた防食電流密度とほぼ一致する結果である。

#### 5.3.5 考察

##### 5.3.5.1 実験室における性能試験の結果

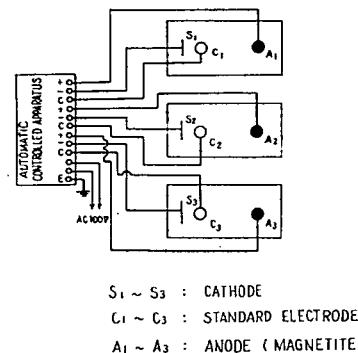


Fig. 5.6 Schematic Diagram at Laboratory Tests

- (1) 仕様を十分に満すことのできる結果を得るとともに、本装置の電源部の容量を変えることによって、防食電流密度（全防食電流）をいかなる要求範囲にも適用できることを確認した。
- (2) 装置が高感度に計画されているため、被防食体の所要防食電流密度の決定、自然電極電位の測定（例えば船体電位はこれまである一定時間ごとに測定していたがこれの連続記録測定）等、広範囲の応用面が考えられる。
- (3) 実験室における性能試験は極めて低い電流範囲（50～100mA）しか実験していないが、この場合試験板の分極速度が早いので装置を完全に自動的に作動させるための作動範囲設定にはやや時間を要したが、設定後は極めて順調に作動した。
- (4) 装置自体は多目的に計画したため実際取扱上に多少複雑のように思われるが、実船に適用する場合は回路を単純化することが装置自体の製作費も低廉となるのでその方が望ましい。すなわち定電位制御記録装置のみとし、またその範囲も500～1200mVに計画することである（本装置の場合約100万円）。
- (5) その他この試験では陽極材料（マグネタイト電極）、基準電極（飽和甘汞電極）等については何等問題点はなかった。

#### 5.3.5.2 臨海試験場における性能試験結果

- (1) 電流変化に対する安定性はこの試験（100～220mA）でも実験室における場合と同様十分安定なことを確認した。試験条件の制約からこれ以上の電流変化に対しての試験を実施し得なかったが、電流容量増加に対しても機構的にみて十分安定に作動すると考えられる。なお装置自体の性能は実験室における試験結果とほぼ同様の結果となっている。
- (2) 実船に搭載の場合に問題となる振動、動搖等に対する安定性、堅牢度、小型化、構造、取扱いの簡易化、装置製作費の低廉化等に対してはなお検討改善の要が認められるが、振動等に対しては機械的可動部分を含まない磁気増巾器方式を採用するのが、本方式よりあるいは優れているかも知れない。
- (3) 基準電極として使用した飽和甘汞電極（東洋理化製P-C型）は、電極内の塩化カリ濃度が絶えず希釈されるので、一定電位を得るために塩化カリの補給が必要であった。この点海水の濃度変化の少ないような条件であれば金属亜鉛電極が取扱い上も簡単であるし、基準電極としての性能にも期待が持てる。これまで使用されている電極としては塩化銀電極を使用した例が多いが、長田丸の実船試験では海中生物のため電極の破損をきたし、その目的を達することができなかつた。
- (4) 試験板で得た電流一電位の関係を記すと次のとくである。

定電位電解時の電流記録より

電位	電流の範囲	電流密度の範囲	平均
750mV	80～100mA	89～110mA/m <sup>2</sup>	100mA/m <sup>2</sup>
850	115～135	128～150	139
950	135～155	150～172	161

定電流電解時の電位記録より

電流	電流の範囲	平均
110mA/m <sup>2</sup>	725～735mV	730mV
166	1020～1030	1025
222	1125～1130	1125

#### 5.4 結 言

外部電源方式による電気防食法の船舶への施工条件を確立するため、引船“長田丸”による実船試験を行ない実船に適用するための資料を得た。さらにこの実船試験より外部電源方式防食法を実船に適用するためには、自動制御方式を確立する要あるとの結論に達し、SR 50部会第1年度研究として多点記録電子管式連続自動防食装置を試作しほぼ所期の目的を達した。

すなわち試作した装置は試験板による実験室試験ならびに臨海試験の結果より0～2500mV/0～5Aの範囲で2レンジを無段階的に任意に行なえて、最小定格値の1/1000を直読できる自動防食装置である。

振動、動搖に対する安定度、構造取扱いの簡易化等改良すべき点もあるが、これらの点については実船試験共々他日機会をみて実施する予定である。

なお本装置の製作に当っては（株）島津製作所の御協力を頂いたことを記して深謝の意を表する次第である。

#### 5.5 参考文献

- 1) 栄幸雄 新三菱重工技報12 No. 2 (1960) 35
- 2) 日本造船研究協会報告 第7号 (1956)
- 3) 日本造船研究協会報告 第16号 (1957)
- 4) The Society of Naval Architects and Marine Engineers, 1957 Annual Meeting
- 5) 花田政明 電気防食法の設計々算法に関する研究 (学位論文)
- 6) 福井三郎 電気化学29 No. 12 (1961) 858
- 7) H. S. Preiser and F. E. Cook : Corrosion, 13 No. 2 (1957) 125t
- 8) H. S. Preiser and B. H. Tytell : Corrosion, 15 No. 11 (1959) 596t
- 9) 花田政明他 日本造船研究協会第50部会研究成果発表講演会 (36.11.14)
- 10) K. N. Barnard, G. L. Cristie Corrosion, 9 No. 8 (1953) 246
- 11) I. D. Gessow : Corrosion, 12 No. 3 (1956) 100t
- 12) E. E. Nelson : Corrosion, 13 No. 2 (1957) 122t
- 13) R. C. Francis and L. S. Birubaum : Corrosion, 17 No. 1 (1961) 20

## 第6章 塗装鋼板の腐食に関する研究

実験担当 三菱造船株式会社

### 6.1 緒 言

現在船底の防食塗装は油性系の塗料からビニル系の高級塗料に移行しつゝある。ビニル系の塗膜は油性系の塗膜に比し耐久性が良く、全般的に優れた塗膜特性を有することが認められているが、もし塗膜面に傷、または塗残し等の個所が存在すれば鋼板は局部的に腐食が発生することが予想される。

事実、実際船においても往々にしてこのような塗膜面に激しい局部腐食が発生し、船体防食上好ましくないことが知られている。

また船体の防食法として現在防食塗装と併用して電気防食が一般に広く施工され、かなりの効果をあげているが、電気防食の適用によって被防食体を陰極とするため、船体面がアルカリ性となり塗膜の劣化が促進されるとともに発生する水素ガスによって塗膜が剥離する等の障害をもたらす場合も考えられる。

したがってこれ等の点に関して油性系の塗装とビニル系の塗装鋼板について塗膜傷の腐食におよぼす影響を明らかにするため、海水中での静止浸漬ならびに流動海水中での浸漬を同一場所、同一時期において臨海実験を実施した。また電気防食を施行した場合と、しない場合における各塗膜の防食性、防腐性等について実験室試験ならびに臨海実験を実施し、各塗料の塗膜特性ならびに電気防食が塗膜劣化におよぼす影響についても検討を加えた。

### 6.2 臨 海 実 験

国内某塗料メーカーの油性系とビニル系塗料を選び、それぞれ標準塗装を施した塗装鋼板の両面に塗膜傷幅1mm以下の数種類のスクランチ傷を付けた不完全塗装鋼板と比較のため裸鋼板（無塗装）および完全塗装鋼板（無傷）の試験板を長崎港内小菅沖に既設した海上筏に吊り下げ、海水中に6か月間静止浸漬した。浸漬期間中は定期的に自然電極電位を測定し電位の経日変化を求めた。

また同じ時期に海上筏に設備された回転試験装置を利用して同様に7.5か月間海水中で回転浸漬（最初の1.5か月間は昼夜連続回転、後の6か月はほぼ昼間9時間回転、夜間は回転停止）した場合について塗膜劣化腐食試験を行ない静止浸漬試験の場合と比較検討した。

Fig. 6.1 は回転浸漬試験用の軸車に取付けられた試験板の状況ならびに取付軸車の寸法、構成材等を示すものである。

静止ならびに回転浸漬試験に用いた塗装鋼板はそれ

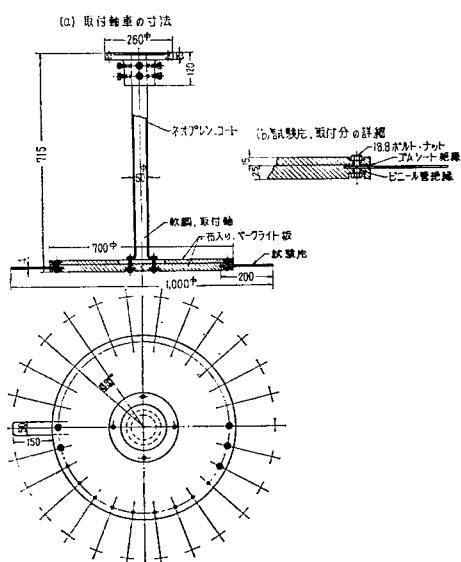


Fig. 6.1 試験片取付状態

Table 6.1 試験板(臨海試験)

塗料の種類 (塗装回数)	塗膜傷の種類 (傷 幅)	静止 6か月浸漬		回転 7.5か月浸漬	
		総塗布量 (g/m <sup>2</sup> )	塗膜厚 (mm)	総塗布量 (g/m <sup>2</sup> )	塗膜厚 (mm)
油 性 系	無 傷	436	0.17	378	0.17
	カミソリ傷 (20~30μ)	414	0.15	409	0.21
	小 刀 傷 (60~80μ)	449	0.17	399	0.19
	ダイヤモンド傷 (100~150μ)	438	0.16	397	0.19
	1 mm 幅 傷	434	0.16	414	0.18
ビニル系	無 傷	619	0.11	590	0.11
	カミソリ傷	604	0.11	555	0.12
	小 刀 傷	622	0.12	559	0.13
	ダイヤモンド傷	618	0.12	577	0.12
	1 mm 幅 傷	627	0.11	587	0.13
裸 鋼 板	無 塗 装	---	---	---	---
試験板の大きさ		静止浸漬 200×100×4 mm, 回転浸漬 200×50×5 mm			

それ200×100×4 mm, 200×50×5 mm のいづれも短冊型の試験板(軟鋼)を機械仕上△△後研磨紙100番まで面仕上し塗装した。

Table 6.1 に塗装試験板の種類および塗布量, 塗膜厚さを示す。

油性系においては約380~440g/m<sup>2</sup> の塗布量, 塗厚を0.15~0.20mm程度とし, ビニル系では約560~

Table 6.2 試験板の腐食量および傷付部の最大腐食深さ

塗料	塗膜傷の種類	静止浸漬 6か月後		回転浸漬 7.5か月後	
		腐食量 (mg/cm <sup>2</sup> )	腐食深さ (mm)	腐食量 (mg/cm <sup>2</sup> )	腐食深さ (mm)
油 性 系	無 傷	6.0	0.0	6.4	0.0
	カミソリ傷	4.4	0.3	7.1	0.2
	小 刀 傷	5.0	0.4	6.1	0.3
	ダイヤ傷	3.7	0.2	7.3	0.3
	1 mm 幅 傷	9.9	0.4	9.9	0.5
ビ ニ ル 系	無 傷	3.1	0.0	2.8	0.0
	カミソリ傷	8.4	0.6	6.8	0.2
	小 刀 傷	6.6	0.7	5.1	0.4
	ダイヤ傷	8.6	0.5	8.8	0.8
	1 mm 幅 傷	9.2	0.6	19.1	0.8
裸	無 塗 装	131.6	全面腐食	250.0	全面腐食

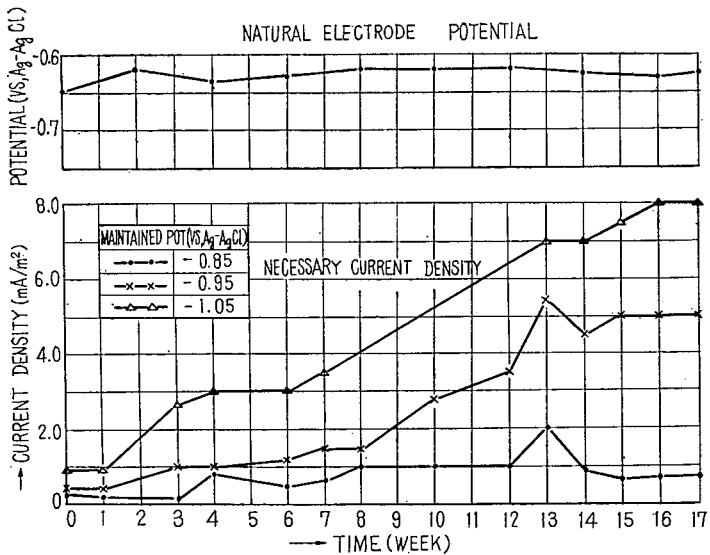


Fig. 6.2 Natural Potential and Necessary Protective Current Density of Oil Type Coating Steel Plate

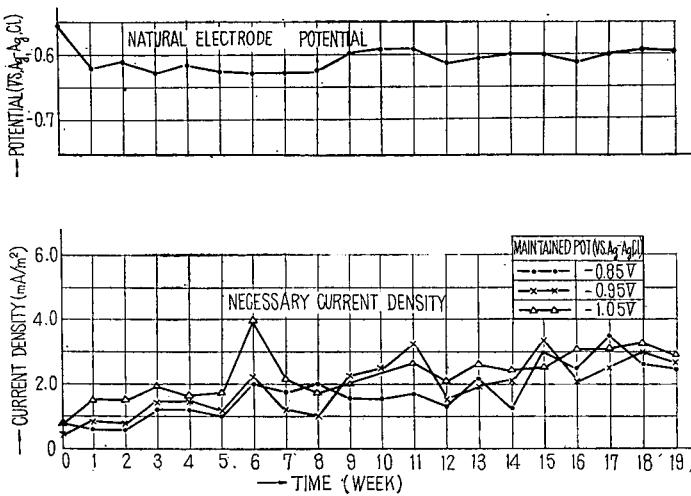


Fig. 6.3 Natural Potential and Necessary Protective Current Density of Vinyl-type Coating Steel Plate

620g/m<sup>2</sup>, 0.11~0.13mm の塗膜厚さとした。

海水浸漬による静止ならびに回転試験では油性系とビニル系の塗膜特性の相違、ならびに塗膜傷の大・小差による塗膜面の劣化状況の変化等を観察した。なお腐食痕の深さ、腐食減量等の測定を行ない塗膜傷の腐食におよぼす影響についても調査した。

試験板は海生物の附着、汚れ等を清掃した後塗膜を剥ぎ、完全に裸にして腐食減量、傷付部の最大腐食深さを測定した。Table 6.2 に腐食量および最大腐食深さの測定結果を一括して示す。

一方電気防食における陰極電位は各塗装系に対し塗膜の保守上 -0.8~-1.0V (vs. S. C. E.) の範囲

に維持されることが一般に望まれているので、電気防食の塗膜劣化におよぼす影響については次の試験を行なった。すなわち前記の陰極防食を施さない海水浸漬試験の場合と同様に油性系とビニル系の塗膜面に条痕搔傷をつけた不完全塗装鋼板 ( $1,000 \times 500 \times 3.2\text{ mm}$ ) を海水中に静止浸漬し、各試験板の陰極電位をそれぞれ  $-0.8\text{ V}$ ,  $-0.9\text{ V}$ ,  $-1.0\text{ V}$  の定電位に維持したまま 5か月間海水中で連続通電して所要電流値の変化を各週ごとに計測し、あわせて塗膜面の劣化変質状態をもその都度観察した。なおこの試験は実験室内的海水槽による浸漬と海上筏に吊り下げた臨海試験の両者について比較検討した。

臨海実験の場合においては海中より引上直後の試験片にはかなりの海藻、貝類の付着があったが、塗膜剥離後の状況はほぼ同一であった。Fig. 6.2, Fig. 6.3 は臨海試験における所要電流密度と維持電位の関係を示したもので、所要電流密度は油性系とビニル系の塗膜特性に明らかに優劣の差を生じていることが確かめられた。この場合室内実験においてもほど同様な傾向が見られた。

これ等の実験結果を取りまとめて次の諸点を明らかにした。

### 6.3 実験結果に対する検討

#### 6.3.1 腐食ならびに剥離に及ぼす塗膜傷の影響

##### 6.3.1.1 塗膜が無傷の場合

海水中の静止浸漬 6か月後においては油性系、ビニル系の無傷塗装鋼板はいづれの塗膜もほぼ完全で発錆、塗膜剥離等ではなく塗膜下の鋼板にほとんど腐食痕は生じなかった。

すなわち塗装が完全であれば多少の塗膜老化があっても腐食は起らない。しかし油性塗膜は 7.5 か月の回転浸漬に耐えず、塗膜劣化を起こして剥離し腐食が広く進行する。

ビニル塗膜面は回転浸漬でもほとんど異常が認められず、塗膜劣化による剥離、フクレ等は生じなかつた。

##### 6.3.1.2 塗膜に傷がある場合

塗膜の欠陥部（不完全塗装部）から腐食が発生し、腐食発生に伴って塗膜は剥離の傾向を示した。

油性系はビニル系塗装に比較して塗膜の耐海水性が劣り、塗膜傷が大きい程塗膜欠陥部に腐食を生じ、剥離、フクレ等の発生が大であった。

ビニル系ではこのような塗膜剥離の傾向が少なく 7.5 か月の回転浸漬でもほとんど塗膜傷付近からのフクレ、剥離等の欠陥は生じなかつたが、傷部に腐食が集中する傾向を示した。

なお油性系でも静止、回転浸漬の 3か月目位まではビニル系塗装と大差なく、実際に塗膜劣化の徴候は無視し得る程度であり、傷部付近からの塗膜剥離等はほとんど発生しなかつたが、ほぼ 3か月を経過した頃から塗膜劣化の徴候を示し、漸次塗膜の剥離とともに腐食面積も拡大した。静止浸漬試験ならびに回転浸漬試験における表面状態の観察結果を一括して Table 6.3 に示しておいた。

##### 6.3.1.3 腐食の状況

塗膜の傷が  $1\text{ mm}$  幅程度以下の不完全塗装鋼板では海水浸漬後 2～3 か月の頃から油性塗装ならびにビニル塗装の何れにも傷部に明瞭な腐食痕を生じた。

腐食量は時日の経過に伴って増加し、ほぼ傷幅の大きい程大であるが油性系とビニル系の塗装の相違による腐食減量の差はほとんどない。しかし局部的浸食の深さは明瞭な差があり油性系で  $0.2$

Table 6.3 塗膜の劣化におよぼす塗膜傷の影響（状態観察の比較）

塗料の種類	塗膜傷の種類	静止浸漬試験		回転浸漬試験	
		6か月後の塗膜表面状況	総合判定	7.5か月後の塗膜表面状況	総合判定
油性塗料	無傷	かなり退色していたが発錆および塗膜のはく離フクレはほとんどなかった。ただし海藻類の付着が若干あった。	◎	静止試験の場合に比し、A/Fのはく離が多く、生物の附着（海藻、フジツボ等）が多かった。発錆は傷付け以外にも生じている。	△
	カミソリ傷	退色の程度および生物の附着程度は無傷の場合よりわずかに多いが、塗膜傷付近の発錆ならびにフクレはかなり多かった。	△	無傷の場合と同程度であるが、傷部附近からのはく離はほとんどない。	△
	小刀傷	カミソリ傷の場合と同程度であったが、塗膜傷付近のフクレがやや多かった。	△	カミソリ傷の場合と同程度。	△
	ダイヤモンド傷	小刀傷の場合とほぼ同程度で大差ないが塗膜傷の付近の発錆がやや多かった。	△	小刀傷の場合とほぼ塗膜のはく離程度は同じであったが傷部発錆が多く、しかも生物の付着も大で塗膜ははく離し易くなっていた。	×
	1mm巾傷	生物の付着（海藻類、セルプラ、フジツボ等）発錆およびフクレの程度は他の塗膜傷の場合に比し最も多く、1mm巾傷の場合には塗膜のはく離する危険性がある。	△	ダイヤモンド傷の場合とほとんど同程度であった。	×
ビニル塗料	無傷	やや退色していたが発錆、塗膜のフクレ共ほとんどなかった。ただし海藻類の付着は若干あった。	◎	静止試験のときに比し退色が著しかったが、塗膜のはく離、フクレおよび発錆はなかった。ただしフジツボの付着がわずかにあった。	◎
	カミソリ傷	生物の付着は無傷の場合と同程度であるが塗膜傷付近が若干発錆しており、退色の程度もやや多かった。ただし塗膜のフクレ、はく離はほとんど認められなかった。	○	塗膜傷付近の発錆がかなりあるが、退色の程度生物の付着はほとんど無傷の場合と同様である。	○
	小刀傷	カミソリ傷の場合とほとんど大差なかった。	○	カミソリ傷の場合と比し、やや発錆が多いが、生物付着は余り差がない。ほとんど塗膜のはく離がなかった。	○
	ダイヤモンド傷	小刀傷の場合とほとんど大差ないが、塗膜傷付近の発錆がやや多かった。	○	小刀傷の場合より発錆が多い。生物付着、塗膜のはく離等小刀傷の時と大差ない。	△
	1mm巾傷	退色の程度、生物の付着共に小刀傷の場合と同程度であるが、発錆の程度はかなり多かった。ただしほとんど塗膜のフクレ、はく離は認められなかった。	○	発錆、退色の程度はダイヤ傷とほとんど同程度であるが、海藻類、フジツボ等の付着が多かった。ただしはく離、フクレ等はほとんどない。	△

~0.5mm程度、ビニル系で約0.4~0.8mmを示した。すなわち7.5か月の回転浸漬では油性塗膜は剥離を生じ傷付部以外の個所にも腐食が分散して発生するので腐食面積が拡大していくがビニル系では塗膜傷以外の塗膜面にフクレ、剥離等の障害がほとんどないため塗膜欠陥部に対する腐食の集中が油性系より著しいことが認められた。

このようにビニル系塗膜は劣化が起こり難く、絶縁性がよいので塗膜に欠陥部があればそこに腐食が集中し、局部的な欠陥部に対する浸食深さは油性系の約2倍程度に達する。したがってビニル系塗装の際はこの点に注意を払う必要がある。

### 6.3.2 塗膜劣化におよぼす電気防食の影響

#### 6.3.2.1 油性系塗装の場合

(a) 維持電位と塗膜劣化の関係

海水中で油性系塗装鋼板の電位を $-0.80\sim-0.90V$ に5か月間維持した場合塗膜剥離等の悪影響は極めて少なく、僅かに塗膜傷附近に小さいフクレが発生したが、ほとんど無通電の塗装鋼板と大差がなかった。しかし陰極電位を $-0.90\sim-1.00V$ 程度になると塗膜傷部附近から、フクレ、剥離等が発生し塗膜劣化が顕著に現われ、促進されることが認められた。

なお塗膜は無通電のときも含めて海水浸漬5か月後塗膜の密着力が油性系は何れの場合も低下し、耐久力が小さいことが認められた。したがって油性系に対しては陰極電位を $-0.80V\sim-0.90V$ (vs. S. C. E.)の範囲に維持することが塗膜の保守上望ましい。

(b) 維持電位と所要電流密度の関係

塗膜傷を有する場合の所要電流密度は当然のことであるが、維持電位を卑にするほど大きな値を示し、しかも塗膜傷幅が大きくなるにつれて電流値が増加する。また浸漬日数の経過とともに塗膜が劣化するため漸次電流密度は増大して行く。すなわちこれは塗膜傷の周辺部に受ける電流作用の影響によって塗膜のフクレ、剥離の傾向を示すためである。

Table 6.4 に臨海試験による塗膜劣化におよぼす維持電位の影響について観察した結果を示す。

Table 6.4 塗膜劣化におよぼす維持電位の影響(臨海試験)

塗料別	試験	維持電位 (vs. Ag~AgCl)	塗膜傷(カミソリ傷、1mm巾傷、ダイヤ傷)を有する 塗装試験板の状態観察					所要電流密度 mA/m <sup>2</sup>
			発 錆	退 色	フ ク レ、 剥 離	生 物 附 着		
油 性 系	4 か 月 浸 漬 後	無 傷	発錆はなはだし。 1mm幅傷附近多し。	淡褐色に 変色。	傷部附近に若干フ クレ発生。	フジツボ、セルプ ラ海藻類全面に厚 く附着す。	—	—
		-0.85V	1mm幅傷附近に 若干発錆。	淡褐色に 変色。	傷部附近に若干フ クレ発生。	同 上	0.2~2.0	
		-0.95V	1mm幅傷附近に 若干あり。	淡褐色に 変色。	傷部附近の剥離は なはだし。	同 上	0.4~6.0	
		-1.05V	1mm幅傷附近に 若干あり。	淡褐色に 変色。	-0.95Vの場合よ り更に傷部附近の 剥離著しい。	同 上	0.9~8.0	
ビ ニ ル 系	5 か 月 浸 漬 後	無 傷	発錆はなはだし。 1mm幅傷附近多し。	淡褐色に 変色。	傷部附近にフク レ多し、たゞし -1.05Vに比し若干 少ない。	フジツボ傷部に数 個附着。海藻全面 に附着。	—	—
		-0.85V	1mm幅傷附近に 若干あり。	淡褐色に 変色。	ほとんどなし。	海藻全面に附着。	0.75~2.75	
		-0.95V	1mm幅傷附近に 若干あり。	淡褐色に 変色。	傷附近に若干フク レあり、剥離はほ んどなし。	同 上	0.5~2.8	
		-1.05V	1mm幅傷附近に 若干あり。	淡褐色に 変色。	傷附近に若干フク レあり、剥離ほと んどなし。	同 上	0.75~2.8	

6.3.2.2 ビニル系塗装の場合

(a) 維持電位と塗膜劣化の関係

各維持電位の $-0.80\sim-1.00V$ (vs. S. C. E.)のいづれにおいてもビニル系塗装鋼板はフ

クレ、剥離等の障害はほとんどなく、海水5か月浸漬の塗膜面ならびに傷付部に異常は認められなかった。油性系に比べ塗膜傷附近の塗膜劣化ははるかに小さく維持電位の塗膜劣化によぼす悪影響は極めて少ない。

密着性、絶縁性等が良好であるから僅かな塗膜傷がある場合でも陰極電位を-1.0V程度に卑にしても塗膜障害を起こす危険性はきわめて少なく、電位を-1.0V附近に維持することは差支えないものと考えられる。

#### (b) 維持電位と所要電流密度の関係

ビニル系塗装鋼板に対する所要電流密度は油性系に比べてはるかに時間的増加が小さい。塗膜劣化が起こり難いため、ほとんど所要電流値が増加しない。すなわち油性系では維持電位が卑なるほど所要電流密度が大で、時間の経過に伴なって益々増大したが、ビニル系では概ね  $3 \text{ mA/m}^2$  程度で油性系に比較してごく僅かの増加しか示さなかった。すなわち油性系のごとく電位が卑になるほど電流値が増大、加速されるような状況は見られなかった。

### 6.4 結　　び

以上これらのことからビニル系塗膜は海水による劣化がきわめて少なく油性系に比べすぐれた塗膜特性を有する。

塗膜傷がない場合でも油性系は7.5か月の回転浸漬に耐えず腐食が進行する。

塗膜に傷がある場合油性系は塗膜欠陥部から劣化を起こし、傷が大きいほど塗膜剥離、フクレ等の発生が大である。

ビニル系ではこのような剥離傾向は少ないが、塗膜欠陥部に腐食が集中し易く局部腐食による浸食深さは油性系の約2倍程度に達する。

一方電気防食を施工する場合において、油性系塗膜においては維持電位を-0.90V(vs. S.C.E.)より卑にすることは塗膜の保守上好ましくなく、また時間とともに所要電流密度を増大する傾向を示す。しかるにビニル系塗膜においては維持電位-0.80~-1.00V(vs. S.C.E.)の範囲内では塗膜はほとんど影響を受けず、また時間の経過による電流値の増加の度合は同一電位の油性系塗膜に比して非常に小さい。

したがって船体防食の立場からビニル系塗装に電気防食を併用することは現在では最も有効な防食法と考えられる。しかし電気防食を施工することなくビニル塗装を行なった場合、塗膜に欠陥部があるとその部分に腐食が集中する危険があるので注意しなければならぬ。

## 第7章 船体外板のプラスチック塗料

実験担当 船舶技術研究所

### 7.1 緒 言

プラスチック塗料が油性系塗料に比べて優秀であることは明らかであるが、ビニール以外はあまり実用されていない。その原因は高価であることにもよるが実施要領、性能の程度等が明確でないこともあります原因している。今回数種のプラスチックライニングによる実船実験を行ないその実用性を調査した。

### 7.2 実 験 船

船研実験船“むさしの”で、その主要要目は次の通りである。

屯数 9.35, 全長 12m, 幅 3.3m, 深さ 1.5m, 主機 130PS/1800rpm

### 7.3 実 施 要 領

外板を完全にサンドblastした後、船体両舷をそれぞれ 5 区割に分け、次の 5 種類の塗装を行なった。

(1) ポリエステル系樹脂グラスクロス 1 枚積層 (PO-G)

〔白色仕上げ、厚さ 0.5~0.7mm〕

下処理 サンドblast

加工 i) プライマー塗布 ii) ポリエステル系樹脂下塗り iii) クロス積層  
iv) 中塗り v) 上塗り

(2) ポリエステル系樹脂グラスクロス 2 枚積層 (PO-2G)

〔白色仕上げ、厚さ 1.4~1.6mm〕

下処理 サンドblast

加工 上記 PO-G と同じで ii), iii), iv) を繰り返す。

(3) エポキシ系樹脂グラスクロス 1 枚積層 (EPO-G)

〔白色仕上げ、厚さ 0.6~0.8mm〕

下処理 サンドblast

加工 i) プライマー塗布 ii) エポキシ系樹脂下塗り iii) クロス積層  
iv) 中塗り v) 上塗り

(4) ポリウレタン系樹脂 (TP-800)

〔白色仕上げ、厚さ 0.2~0.3mm〕

下処理 サンドblast

加工 i) プライマー塗布 ii) 第 1 回目塗布、以下第 5 回まで繰返し塗布

(5) エポキシ系樹脂 (EPO-610)

下処理 サンドblast

加工 i) プライマー塗布 ii) 第 1 回目塗布、以下第 5 回まで繰返し塗布

### 7.4 経 過

船体をサンドブラストしたあと PO 系は 3h, EPO 系は 6h, TP-800 は 4h 間隔で塗布した。塗装の翌日下架し回航した。回航後は東京湾内で就航し、使用時以外は隅田川“かちどき橋”付近に碇泊し、船体電位は主としてここで計測した。昭37. 3. 5 中間検査のため上架、船体状況を調査した。

## 7.5 試験成績

### 7.5.1 船体電位

試験中の船体電位および亜鉛板の発生電流は Table. 7.1 の通りで亜鉛板と船体との接続関係が良好でなかった11月15日と12月12日を除いては船体電位は大体良好であった。なお本船は船体とプロペラを過去の実験で絶縁してあったが、電位計測の結果では絶縁状態はかなり悪くなっていた。

Table 7.1 Potential of Hull and Propeller

Date	Potential (-mV)					Electric Current (mA)	Remarks
	1	2	3	4	プロペラ		
36. 8. 17	580	580	580	580	580	0	Insulation
8. 17			750			700	Connection
9. 21	825	820	835		820	93	
11. 15	607	605	610		570	112	
12. 12	600	598	600	595	590	0.3	
12. 22	840	830	845		845	330	
Arrival 10	860	855	860			310	
min. after 20	865	860	865			305	
37. 1. 19	860	860	865	860	470~500	74	
1. 30	760	760	755	755	500~700	54	
2. 14	920	920	925	920	890	110	

なお、9月21日の計測では通電を中止すると約10分で-790mV、20分で-770mV となった。

再び通電すると電流 max. 120mA で数分後-825mV に復した。

11月15日の計測では通電中止後10分で-570mV となった。

再び通電し約10分で電流110mA で-595mV となった。

12月12日の結果より見て計測前は絶縁状態であったものが計測時通電状態になったと推定される。

12月12日の計測では電流が 0.3mA という大変小さい値だったので船体アースを調査したところ海水により腐食し接続が不良になっていた。

直ちにアースを取換えたところ次の通りになった。

Time (min)	0	2	5	8	10
Electric Current (mA)	550	420	390	380	370
Potential (-mV)	680	730	740	755	760

12月22日の計測では約7時間前（測定時の）より運航し、その途中運研前岸壁に繋ぎ測定した。

1月19日の計測ではプロペラ電位が高く不安定であった。絶縁した個所が絶縁不良になったためであろう。

1月30日の計測では前回同様プロペラの電位が不安定であった。また船体電位も少し高目になったのでアースを取換えたところ次の通りになった。

直後 船体-825mV, プロペラ-825mV

#### 7.5.2 分極試験

2月15日と19日の2回定電位分極試験を実施した。第1回目は亜鉛板の電流を止めて約20時間放置した後船体とプロペラを別々に分極試験した。試験の結果はFig. 7.1に示す通りである。プロペラは表面積が小さいことと初期電位が高かったため分極は容易で-850mVの場合約30mA(約1mA/m<sup>2</sup>)であった。船体の分極も容易で-85mVの場合約60mA(約2mA/m<sup>2</sup>)であった。図中にはプロペラ+船体の分極曲線も示してある。

第2回目の分極試験では約3日前に亜鉛板の電流を切断しておいたので、初期電位が高かったため分極電流はやや多くなり、-800mVで約100mAとなり、第1回試験に比べるとかなり下の方に曲線がきている。試験後通電したまま翌日まで放置しておいたところ、-960mVで約160mAとなった。なおFig. 7.1には電位を計測した点も記入してあるが大体この2回の試験の付近にある。

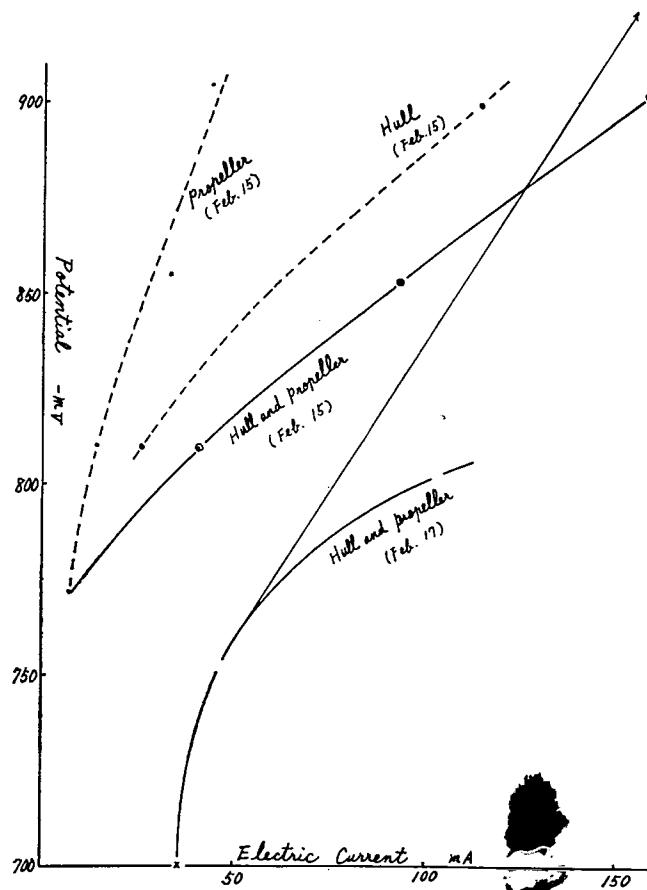


Fig. 7.1 Potential of Ship Hull and Propeller

### 7.5.3 船体の状態

上架時船体の状況を調査したところ次の通りであり良好ではなかった。

- (1) 就航海域の海水が良好でないため水線付近は汚れの付着が多く船底部は淡い緑茶色になっていた。
- (2) ガラスクロスを使用したものは一般に舷側と甲板との接続部に沿って軽微な発錆があった。
- (3) 右舷 PO-G および PO-2G は大体良好であったが複雑な部分例えは船底と舷側の接続部等では小部分の発錆があった。EPO-G にも数個所錆のじみでている部分があり、TP-800 は所々大きく剥離していた。EPO-610 もかなり剥離があり、特に船底と舷側の接続部では鉄板が見えていた。
- (4) 左舷船首付近の EPO-G は良好であったが、EPO-610 は擦傷によって剥離しその付近がかなり発錆していた外は良好であった。PO-2G および PO-G は大体良好であったが擦傷個所と船体外板に溶接した凹凸部には発錆があった。TP-800 はかなり大きい剥離を生じ鉄面の見えている部分があった。
- (5) プロペラおよび軸には EPO を塗布してあったが、プロペラは中心付近を除いてはほとんど剥離していた。また軸に塗布したものは軸受部分を除いては残存していた。

### 7.6 結論

プラスチック塗装は優秀で所要防食電流は著しく減少できるが、種類の選択、塗装技術にはなお研究の必要がある。

# 第8章 腐食疲労度の研究

実験担当 横浜国立大学工学部

## 8.1 緒 言

鋼が空気中で繰返し応力を受ける時には、ある個所にクラックが発生するとそれが急速に拡大して全断面の破壊を引起するが、腐食液と応力が共存する腐食疲労の場合には、破断に至る繰返し数即ち腐食疲労寿命の比較的初期に各所に割れが発生し、かつそれらが緩慢に拡大し、その間耐え得る応力も漸減して遂にある特定断面が最終的に急速に破断するものと思われる。本研究は、この腐食疲労破断に至る過程についてのものである。

## 8.2 試 験 方 法

試験に供した材料は厚さ約 3.2mm の 0.2% C 炭素鋼板の圧延のままのもの及びショットブロストを施したものである。これより板の圧延方向が試片の軸と一致するように Fig. 8.1 に示す試片を採取した。使用試験機はシェンク型 4 kg-m の疲労試験機であり、腐食液は天然海水である。この試験機では試片に加わる応力は応力棒の捩れによる偏れをダイヤルゲージで読みとて得られるので、試験中の応力変化は必要に応じて試験機を停止してダイヤルゲージの読みの変化によって求めることとし、これと並んで、試験機運転中でも応力の変化即ち腐食疲労度を連続して計測するために、次の装置を試験機に取りつけた。一つの方法は、試片擗部に鏡を取りつけ、光源近くのスリットのこの鏡による反射像を目盛硝子面上に結ばせ、その振幅の変化を連続してまたは適当な時間ごとに撮影することであり、他の方法は、試験機応力棒の主応力方向に歪ゲージを貼付し、捩りモーメントの時間的変化を歪計を通してブラン管かペンオシログラフで記録することである。

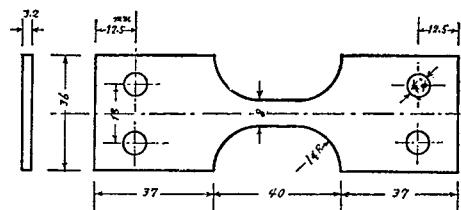


Fig. 8.1 Test Piece

疲労度としては、ここでは次のように定義する。

$$D_{cf} = \frac{S_0 - S}{S_0} \times 100 \quad (\%)$$

ここに

$D_{cf}$  : 腐食疲労度

$S_0$  : 最初の応力,  $\text{kg/mm}^2$

$S$  : 繰返し数  $N$  の時の応力,  $\text{kg/mm}^2$

## 8.3 実験結果およびその考察

Fig. 8.2 はこの材料のショットブラストを施したものの空気中及び海水中の S-N 曲線である。空気中疲労限度は  $16.0 \text{ kg/mm}^2$ ,  $N = 3 \times 10^7$  における腐食疲労度は  $6.2 \text{ kg/mm}^2$  である。また、これらの試片の 2 ~ 3 について、試験中の応力変化を示したものが Fig. 8.3 である。この図からわかるように、試験中の応力変化は、ダイヤルゲージによるものも、連続記録装置を使用したものも相似た結果を与える。連続記録装置を使用する場合は実験はまだ容易となるが、後で長尺の記録を整理しなければならないので甚だ手数がかかり、必ずしも有利でない。さて、これらの結果から、縦軸に疲労度の対数、横軸に繰返し数の比  $N/N_f$  (ここに  $N_f$  は破断までの繰返し数、 $N$  はその途中の任意の繰返し数) をとつて

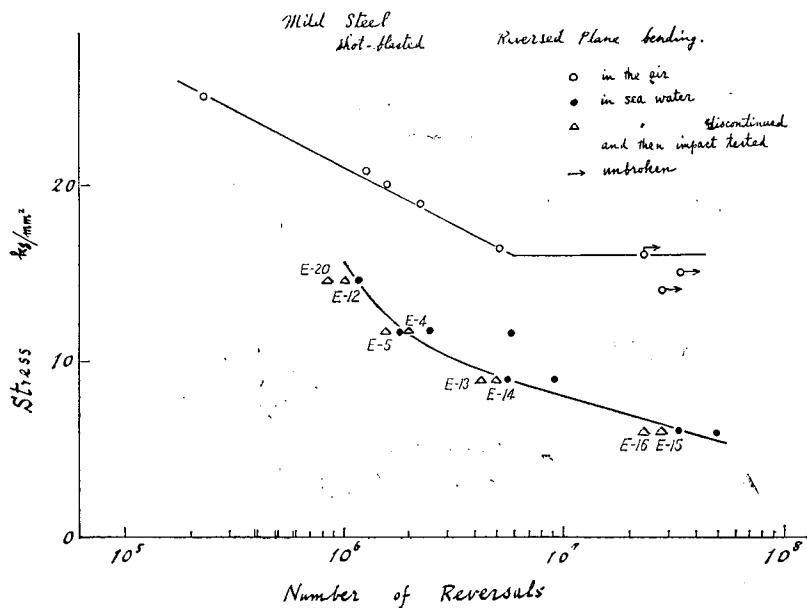


Fig. 8.2 S-N Curve

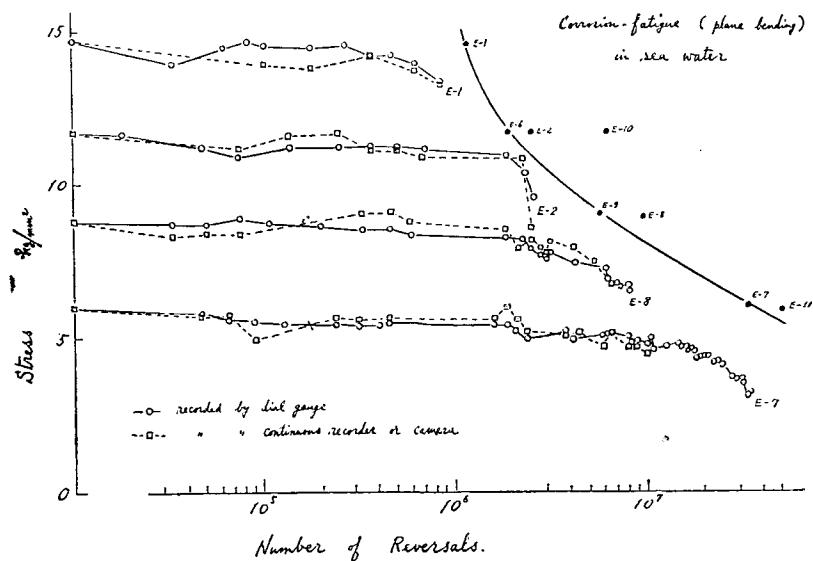


Fig. 8.3 Applied Stress-N Curve

あらわすと Fig. 8.4 のようになる。この曲線群には E-1, 8, 10 などのように始めから傾斜が大きく、特に全寿命の半頃から急傾斜で上昇する 1 群と、E-7, 9, 11 などのように、比較的緩やかながら終始一様な傾斜で進み最後に至って急上昇する 1 群がある。この 2 群の差は恐らく主として応力の大小によるものであろうが、同じ応力でも、例えば E-8 と 9 のように、僅かなある条件の差で逆の傾向を生ずることもあり、また中間的な場合も起り得る。高応力のときには、ある所に発生した割れが比較的急速に発達し、急傾斜曲線の示す過程をとつて破断に至るものであろう。これに反して、低応力では発生した小クラック群が次第に試片の全表面を被うようになり（このことは後の衝撃破断後の試片で確かめられた。）耐え得る応力も漸減して遂にある破断を起す。即ち、前者では応力の効果が大きく、後者においては腐食の効果が著しい。この他に E-2 のように、曲線に平坦部のあるものがあるが、これは腐食の伴わない疲労の場合の曲線の形状であつて、腐食疲労でも応力が高く短時間で破断する場合には当然この形になると思われる。S-N 線図中の△印の点は破断に至らない中に試験を中止したものであるが、引張応力を除くと生じたクラックが閉じるためと、ショットblast が施してあって見難いためとで、クラックの発生状況がよくわからないので、このクラックの状況を見るために、これらの試験を中止した試片に衝撃試験を行なった。その結果、例えば、E-12 では衝撃引張後の試片には所々に少数のクラックが見えるに過ぎないが、E-14 のような低応力で長時間試験後の試片には大小多数のクラックがほ

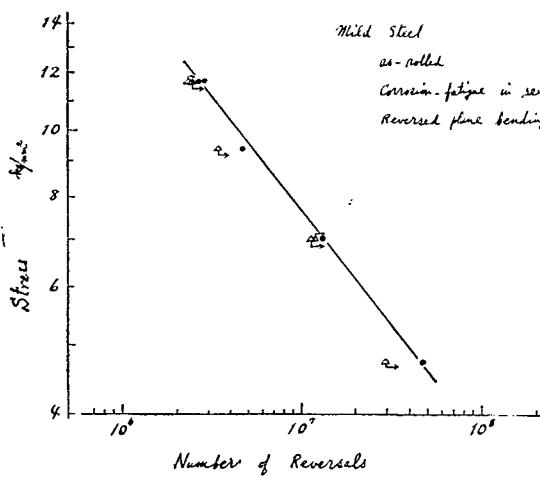


Fig. 8.5 S-N Curve

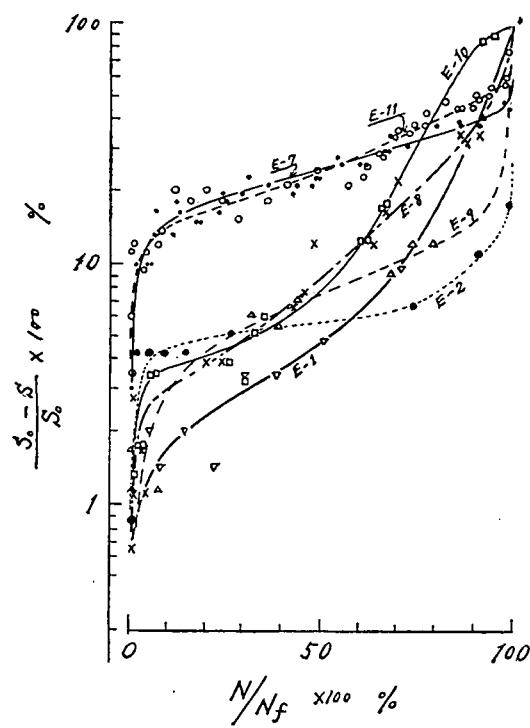


Fig. 8.4  $\frac{S_0 - S}{S_0} / \frac{N}{N_f}$  Curve

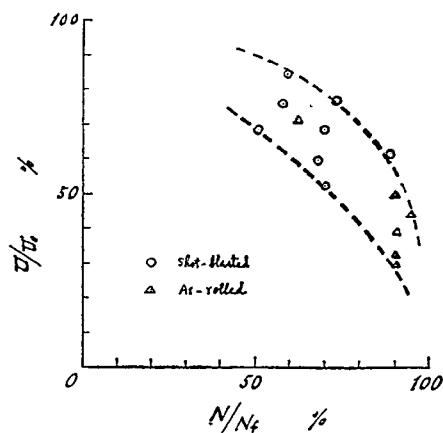


Fig. 8.6  $V/V_0 - N/N_f$  Curve

とんど全表面に発生している。

Fig. 8.5 は同材料の圧延のままのものの海水中の S-N 曲線であり、△印は試験を中断して衝撃引張試験を行なったものである。今、△印の試片の衝撃吸収エネルギーを  $U$ 、腐食疲労を与えない常態のそれを  $U_0$  とし、 $U/U_0$  と  $N/N_f$  の関係を示せば Fig. 8.6 のようになる。Fig. 8.2 および Fig. 8.5 の腐食疲労の S-N 曲線は極めて似ているので、この Fig. 8.6 では両者の結果を一括して示してある。一定応力で  $N$  を変えた結果ではないので試験結果のばらつきが相当大きいが、両者の関係の傾向は示されているものと考えられる。

#### 8.4 結 言

以上述べたように、腐食疲労においては、寿命の相当初期に各所にクラックが発生し、これが繰返し数とともに次第に数と大きさを増し、耐え得る応力は漸減する。その減少の程度は与えられる応力の大きさにもよるが、寿命の 50% 時において、数%から 50% 程度と考えられる。また、腐食疲労後の衝撃抵抗の減少の量によっても腐食疲労度を知ることができる。

# 第9章 腐食後および陰極防食後の衝撃抵抗の研究

実験担当 横浜国立大学工学部

## 9.1 緒 言

鋼が腐食を受けると表面が粗になり強度が影響を受けることが予想される。また屢々言われるよう陰極防食を施すと、その際発生する水素が鋼に吸着して鋼を脆化するといわれる。本研究はこれらの問題を衝撃抵抗の立場から解明しようとしたもので、鋼に腐食または陰極防食を施し、その期間または防食時の電位の影響について研究した。

## 9.2 試験材料および試験方法

試験に供したのは  $50\text{kg/mm}^2$  の高張力鋼 ( $\sigma_n=60.5\text{kg/mm}^2$ ,  $\phi=28.0\%$ ,  $\psi=71.5\%$ ) で、厚さ 13 mm の板から、圧延方向が試片の軸と一致するように Fig. 9.1 に示すような試片を製作した。腐食または防食期間は 1, 3, 6 または 9 カ月とし、また防食電位は飽和甘汞電極を基準として  $-0.8$ ,  $-1.0$ ,  $-1.2$  及び  $-1.4\text{V}$  を選び、各期間及び各電位ごとに試片 4 ~ 5 本を 1 組として用いた。腐食液としては天然海水を用い、防食は外部電源陰極防食法によることとし、炭素棒を陽極として整流器から電流を試片に供給した。

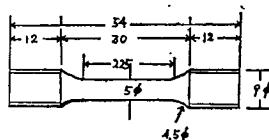


Fig. 9.1 Test Piece

衝撃試験には Izod 型の試験機を用いたが、この際、破断エネルギーとともに試片に働く最大抗力並に破断に要する時間を計測した。計測には電気抵抗線歪計、二現象プラウン管オシロスコープと連続記録装置または 35mm カメラを使用した。その接続を Fig. 9.2 に示す。即ち最大抗力の測定は試験機の試片取付部に貼布したゲージにより、また切断時刻は試片取付部を試験機本体より絶縁して試片の両端に電圧を与え、これをオシロスコープの第 2 回路に導き試片の切断による電圧降下を画像の変化に変えて抗力変化との同時記録により計測した。

## 9.3 結果およびその考察

二現象プラウン管オシロスコープによる記録の例を Fig. 9.3 に示す。図の例は連続記録装置によって記録したものであるが、切断時刻を記録す

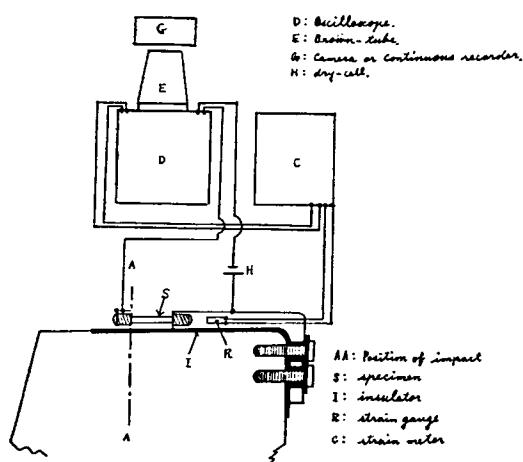


Fig. 9.2 Diagram of Self-recording System

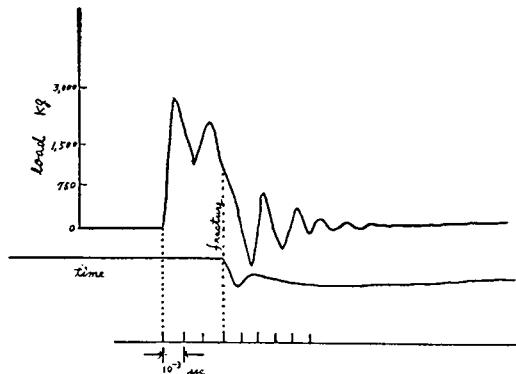


Fig. 9.3 An Example of Record taken by Oscilloscope

るために、タイムマークが入らないので、試片破断後直ちに 1,000cps の波を入れて時間を記録する方法をとった。また、35mm カメラ撮影の場合には、逆に切断時刻の計測ができないので、1,000cps の波形を入れた。これらの結果から今の試験では切断に約  $3 \times 10^{-3}$  sec を要することがわかる。オシロスコープ取扱い不慣れのため、1カ月防食時試片の最大抗力測定ができなかつたのと、標点の不備から伸びの計測が 6カ月以後のものについてできなかつたので、これらを除外して、可能な範囲の結果について検討する。Fig. 9.4 は横軸に腐食または防食期間を、Fig. 9.5 は同じく防食電位をとり、縦軸には常温空气中で得た衝撃値  $U_o/a$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}/\text{mm}^2$ )、衝撃引張強度  $\sigma_o$  ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ ) ( $= P_o/a$ )、および紋り  $\psi_o$  (%) に対する比  $U/U_o$ 、 $\sigma/\sigma_o$  または  $\psi/\psi_o$  をとって表わしたものである。 $(a$  は原断面積、 $U_o, U$  は常態および試験時の吸収エネルギー、 $\sigma, \psi$  もこれに準ずる)。

(i) 腐食の影響 3カ月程度ではほとんど影響は現れない。それより長くなると、衝撃値では 6カ月で約 8%，9カ月で約 20% 低下する。また衝撃引張強度は 6カ月で約 65% に、9カ月で約 40% 近くに低下する。一方、紋りはほとんど影響を受けない。

(ii) 防食の影響 防食電位の如何にかかわらず、衝撃引張強度および紋りに対する影響はほとんど同様と見ることができる。衝撃値についてはやや異なり、-0.8V の電位の場合が最も良好で、長期間経っても大気中の値と変わらない値を与える。電位がこれよりも低い場合には悪い影響が現われ、-1.4V の場合には長期間後には腐食の場合と全く同じような影響が現れる。

さて、陰極防食を施すと、陰極部に生ずる水素が材質を脆化すると言われ、これについていくつかの研究がある。若し水素

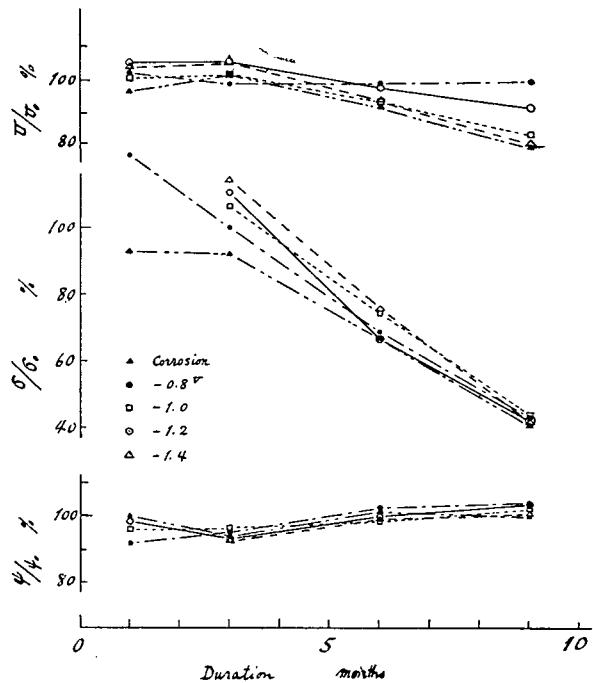


Fig. 9.4 Change of  $U/U_o$ ,  $\sigma/\sigma_o$ ,  $\psi/\psi_o$ , during the Test under various Protective Potential

の影響が無いものとすれば、防食してあるから時間が経っても強度その他の性質が變るはずがない。上の実験結果のようにこれらが變ることは水素の影響によると考えざるを得ない。ただ脆化の言葉の含む内容が何を意味するかによって結果の判断も變ってくるが、ここでは衝撃値の低下の意味ときめれば、防食によって脆化現象が現れ、その程度は電位の低い程、期間の長い程著しいと云える。但し、紋りの点では電位、期間にかかわらずほとんど影響を受けず、また、衝撃引張強さは期間の影響を受けるが、電位には関係ないと言える。これらを併せ考えると、防食電位は必要な最経済電位に保つことが強度上からも有利であると結論される。

## 9.4 結論

以上の結果から、今後の研究上参考になると思われることをあげると、

- (i) 温度の影響 長期間にわたるので水温に  $15^{\circ}\sim 20^{\circ}\text{C}$  位の差がある場合もあった。恒温装置に入れる必要がある。
  - (ii) 腐食液の成分 地域的に便利なので、天然海水を汲みおいて使用したが、これは人工海水の方が一定してよいかも知れない。
  - (iii) 防食電流切断後できるだけ早く実験を行なったが、それでも防食電流による沈着物を除いたりするために相当の時間を要し、水素が逸散して、電位の差の影響が減ったと考えられる。
  - (iv) 水素脆化には荷重速度の影響が大きいと言われるので、静引張試験の方が適切だったかも知れない。

## 9.5 結論

H. T. 50についての衝撃試験の結果、次の結果が得られた。

- (i) 腐食または防食期間3カ月まではほとんど影響は現れないが、それ以上長くなると、衝撃値および衝撃引張強度が低下する。紋りはほとんど変わらない。

(ii) 電位は衝撃値に影響し、低い程衝撃値は減る。衝撃引張強度に対する影響は電位の高低に関係ない。従って、防食の可能な範囲でできるだけ高い電位で行なう方がよい。

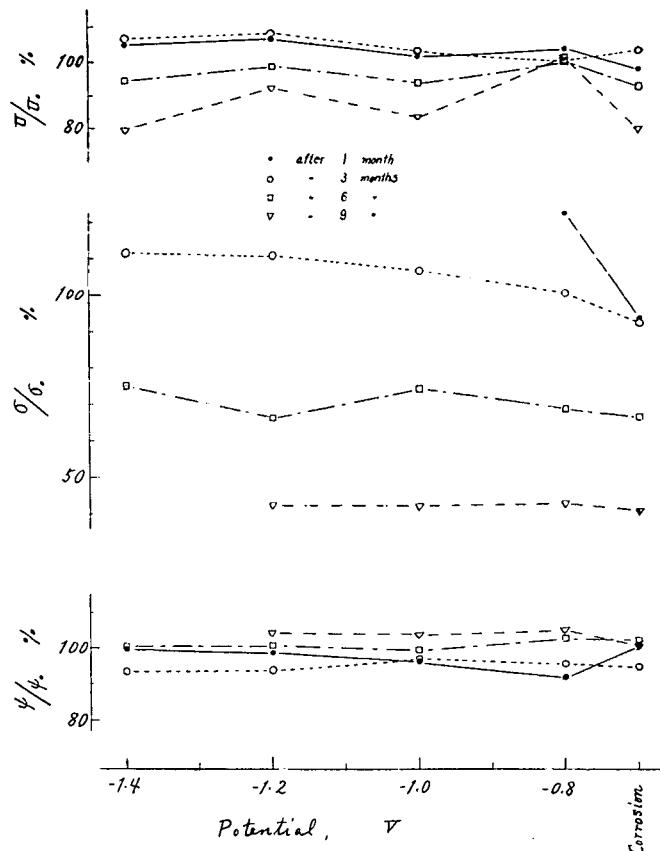


Fig. 9.5  $U/U_0$ ,  $\sigma/\sigma_0$ ,  $\phi/\phi_0$  vers Protective Potential

# 第10章 高張力鋼の腐食疲労

実験担当 横浜国立大学工学部

## 10.1 試験目的

船は航海中腐食の危険にさらされると同時に波の作用により繰返し応力を受ける。船の耐用期間における応力の繰返し数は相当に大きくなるが、その大部分は甚だ低い応力で、高い応力の繰返し回数は極めて少ない。従って、疲労を考慮した設計の基準としては、疲労限度を使用するよりも、耐用期間中に作用する繰返し数を基準とした応力を使用する方が合理的である。繰返し応力に腐食作用が重なると金属の疲労強度は著しく低下するのが普通で、この点については今まで多くの研究が行なわれているが、これらも疲労限度付近またはそれ以下の応力範囲に対するもので、高応力における腐食疲労の研究はほとんどない。最近、船舶の強度部材として高張力鋼使用の気運が高まり、種々の角度から、その使用時の問題点が検討されているが、本研究もこの線に沿ってのものである。

## 10.2 試験方法

### 10.2.1 使用材料

本研究に使用した材料は H.T. 50, H.T. 70 および H.T. 80 で、その化学成分および機械的性質を Table 10.1 および 10.2 に示す。(但し H.T. 50 の成分は不明である)

Table 10.1 Composition of High Tensile Steel tested

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
HT70	0.11	0.38	0.85	0.010	0.011	0.90	0.49	0.33	—
HT80	0.14	0.38	1.02	0.010	0.013	0.95	0.49	0.50	0.30

Table 10.2 Physical Property of High Tensile Steel tested

	Yield Point (kg/mm <sup>2</sup> )	Tensile Strength (kg/mm <sup>2</sup> )	Elongation (%)	
HT50	36.8	54.2	37.6	As rolled
HT70	66.3	72.6	24.1	Quenched & Tempered
HT80	78.9	84.1	22.1	Quenched & Tempered

### 10.2.2 試片

20×1,500×3,000mm の鋼板より Fig. 10.1 に示す試片をその軸が板の圧延方向と一致するように製作した。高応力で試験を行なう関係上、試片には図のような環状の V みぞをつけた。この切欠部の応力集中係数は約 1.75 である。

### 10.2.3 試験

試験には片持梁型回転曲げ試験機を用いた。応力繰返し速度は約 140cpm である。腐食液は海水で、試片溝部に約 10cc/min の速さで滴下させた。応力は最小断面の公称曲げ応力で示し、試験機の容量の許す限り高い応力まで試験を行なった。

試験は 2 つに分けて行なった。第 1 は、S-N 曲線を求めて腐食の影響を求めることがあり、第 2 は破面の状況から疲労クラックの進行過程を検討することである。第 2 の実験では、予め第 1 の実験

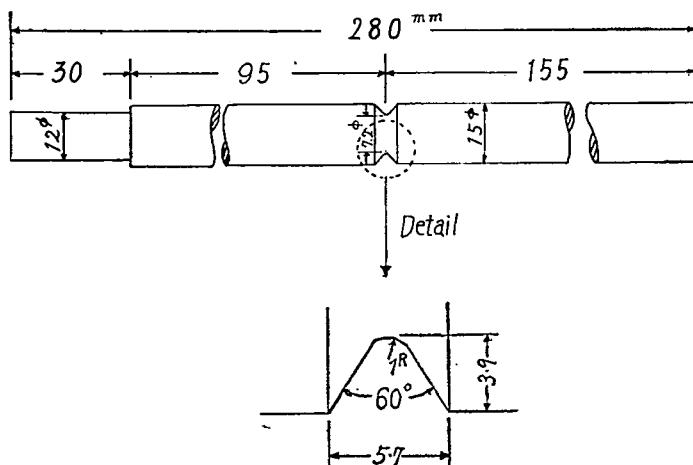


Fig. 10.1 Details of Test Pieces used

で求めた  $S-N$  曲線を基準として、ある応力で破断する繰返し数を  $N_f$ 、破断に至らない途中の繰返し数を  $N$  とすると、 $N/N_f$  が 50~90% のとき試験を中止し、引張りで切断して断面を検鏡し、所要の  $N/N_f$  を与えたときのクラックの深さを計測した。

また、実験中、電気抵抗線歪計を利用して、荷重点の撓みを連続記録した。

### 10.3 結果およびその考察

#### 10.3.1 $\sigma$ - $N$ 曲線

公称応力  $\sigma$  と破断までの繰返数の関係を Fig. 10.2, 10.3 および 10.4 に示す。応力  $50 \text{ kg/mm}^2$  の範囲では 3 鋼種とも、環境に関係なく  $\log \sigma$  と  $\log N$  の間には直線関係が成立つ。H. T. 50 では  $30 \text{ kg/mm}^2$  程度までは空気中、海水中の結果が略々平行して傾斜が緩やかになるが、H. T. 70 および 80 では空気中の結果を示す  $S-N$  曲線は傾斜が緩やかになって  $N$  軸に平行に近づき、腐食疲労では傾斜が急になって  $N$  軸に直交する傾向を示す。

今、ある応力における空気中と海水中的破断までの繰返数をそれぞれ  $N_A$  及び  $N_C$  とし、腐食の効

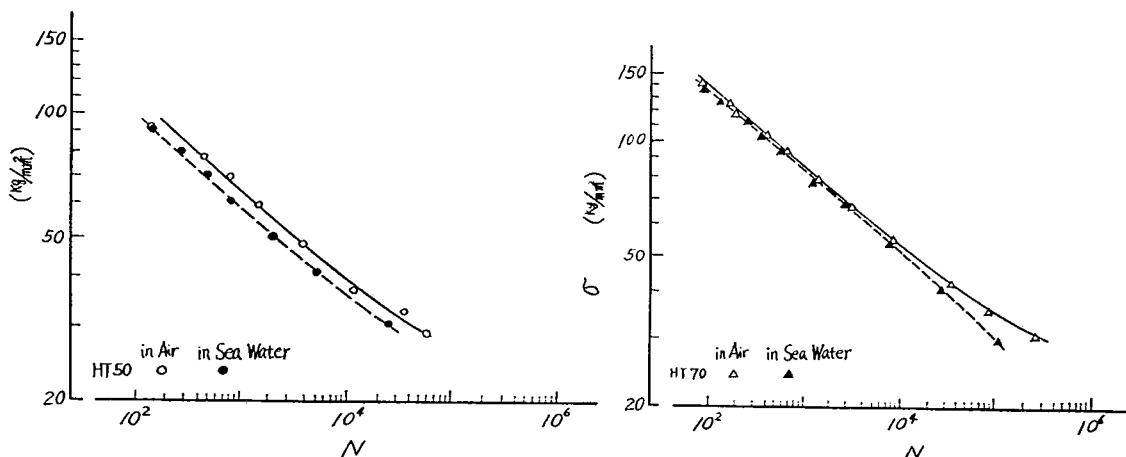


Fig. 10.2  $\sigma$ - $N$  Curve of H. T. 50

Fig. 10.3  $\sigma$ - $N$  Curve of H. T. 70

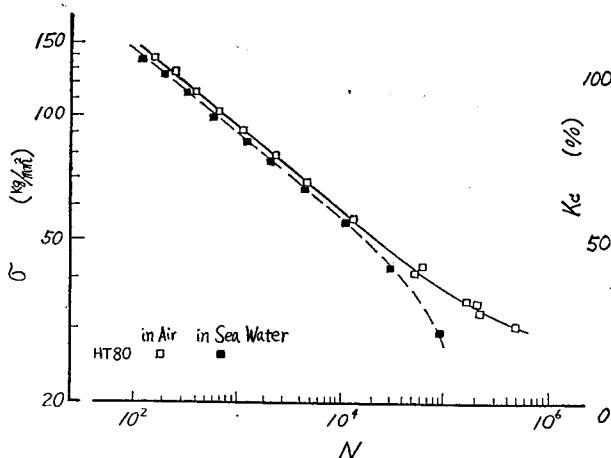


Fig. 10.4  $\sigma$ - $N$  Curve of H. T. 80

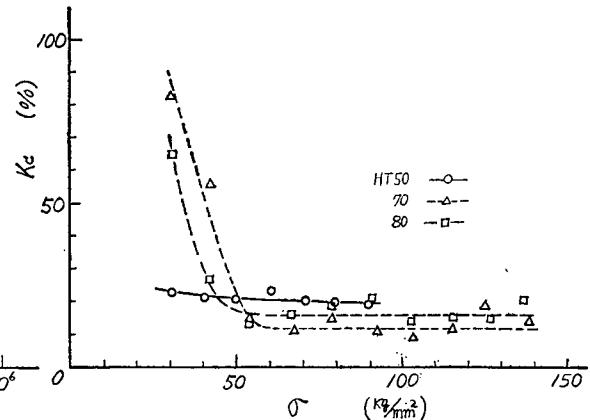


Fig. 10.5  $K_c$ - $\sigma$  Curve

果を示すものとして  $K_c = \frac{N_A - N_c}{N_A} \times 100(\%)$  を用い、これと  $\sigma$  との関係をあらわすと、Fig. 10.5 のようになる。即ち高応力範囲では  $K_c$  はほとんど一定の値を持ち、H. T. 50 で約20%，H. T. 70 で約12%，また H. T. 80 では約16%である。H. T. 70 および80では応力が低くなると  $K_c$  の値は急激に増大している。(H. T. 50 ではまだ曲線の上昇が現れない)。このことは、腐食疲労において、応力が高い時には破断までの時間が短いために応力と腐食の組合せ作用の影響が大きく、応力が低い時には破断までの時間が長いので時間と腐食の組合せ作用の影響が支配的であることを示すものである。

空気中で速い繰返し速度で疲労試験を行なうと、高い応力では試片の温度が著しく上昇し、時には青熱または赤熱することが認められる。従ってこのような速度で腐食疲労試験を行なえば腐食液の冷却作用のためにむしろ強度が増加し、空気中および腐食液中の  $S$ - $N$  曲線が応力の高い所で交叉するといわれるが、本実験のような低速繰返しでは空気中の試験でも試片の温度上昇はほとんど認められず、従って上の二つの曲線の交叉は起らないように見える。Table 10.3 は H. T. 70 および80の 2 ~ 3 の繰返数に対する疲労強度を示す。

Table 10.3 Fatigue Strength of H. T. Steel Tested

Kinds of steels	Fatigue strength (kg/mm²)								
	H. T. 50			H. T. 70			H. T. 80		
Number of reversals of stress	$10^2$	$10^3$	$10^4$	$10^2$	$10^3$	$10^4$	$10^2$	$10^3$	$10^4$
in the air	—	64.5	40.0	133.0	84.0	53.5	146.5	92.4	58.0
in sea water	—	58.0	36.8	132.0	82.4	51.2	141.0	88.6	55.6

### 10.3.2 疲労クラックの深さ

応力が大きいときは最終破断面は最小断面と同心円であるが、応力が小さい時には偏心しかつ梢円となる傾向が見られる。また、繰返し速度が遅いため、切欠部の周縁に沿って現れるクラックが肉眼でも観察できる。Fig. 10.6 は各試片破断時のクラックの平均の深さと公称応力の関係を示す図であ

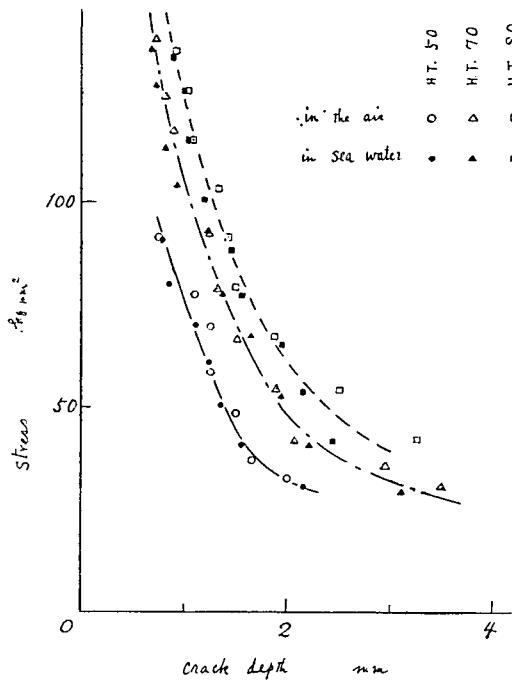


Fig. 10.6 Applied Stress-Crack Depth Curve

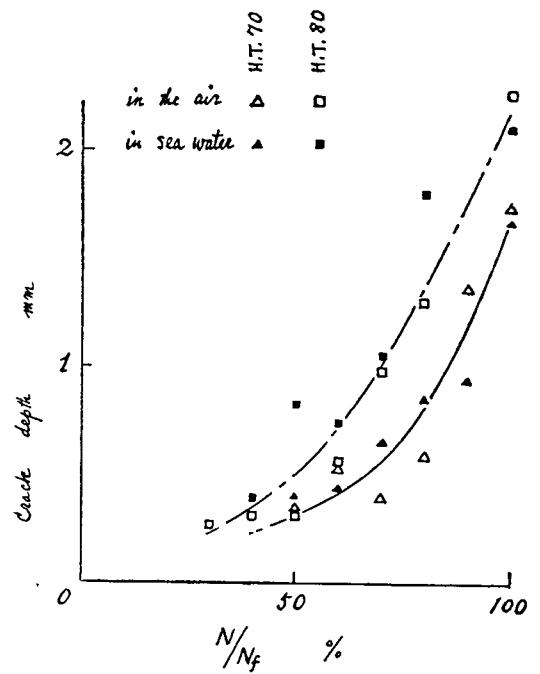


Fig. 10.7 Crack Depth- $N/N_f$  Curve

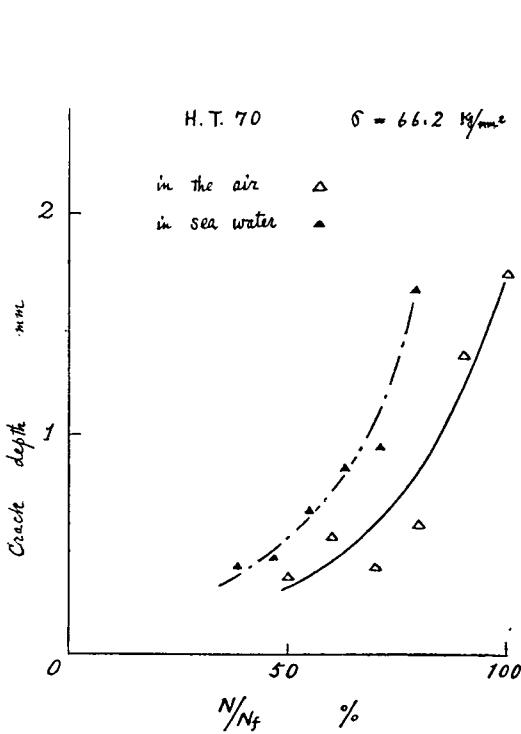


Fig. 10.8 Crack Depth- $N/N_f$  Curve

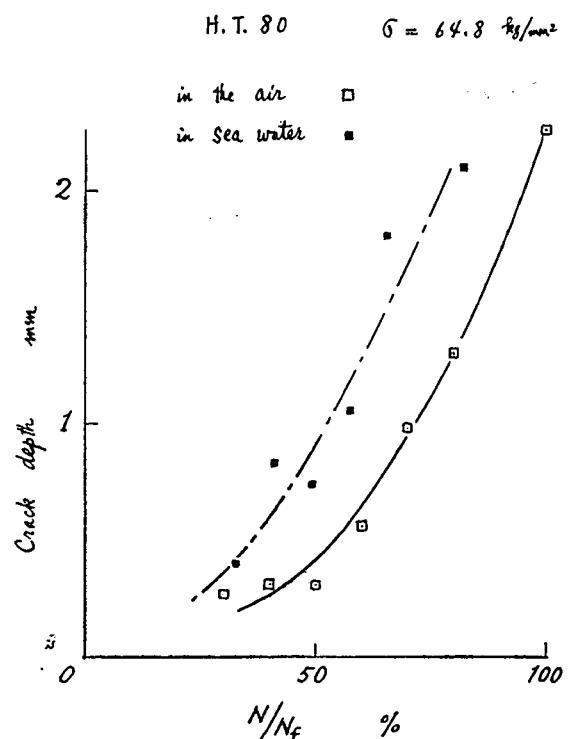


Fig. 10.9 Crack Depth- $N/N_f$  Curve

る。この図から、同一材料の同形状同寸法の試片では、同じ応力においては腐食作用の有無に関係なく同一クラック深さで破断していることが知られる。しかして、同一応力では引張強度の高い材料のクラック深さが深い。Fig. 10.7 は、H. T. 70 に  $66.2 \text{ kg/mm}^2$  を、H. T. 80 には  $64.8 \text{ kg/mm}^2$  を加えて中途停止試験を行なってクラックの進行状況を調べた結果である。この結果から見ると、同一材料では同じ  $N/N_f$  に対してクラックの進行は同程度と判断される。但し、空気中の破断線返し数を基準にとって示すと、Fig. 10.8 および Fig. 10.9 のようになり、腐食の影響が良く認められる。

疲労クラックの進展に伴い、断面の応力は次第に増加する。曲げを受ける場合、クラックが存在しても圧縮側はなお荷重に耐え得るものと考えると、破断時の引張側のクラック先端の公称応力は初めの半径を  $r$ 、クラック深さを  $l$  とすれば断面  $r' = r + l/2$  の円上の曲げ応力として近似的に求められる。即ちクラックが進むに従い、クラック底の引張公称応力は次第に大きくなる。Fig. 10.10 は H. T. 70 の海水中試験の結果を  $\sigma$ ,  $N$  および  $l$  を 3 軸にとって示した結果であるが、クラックが生ずると応力は、 $\sigma - N$  面で示せば  $PG'$  曲線に沿って変化し、 $\sigma - l$  面では  $PH'$  線に沿って上昇する。各応力に対して  $G'$  または  $H'$  に対応する点を求めて結べば、 $a'b'$  または  $c'd'$  のような曲線が得られる。 $PG'$  または  $PH'$  に対応する  $N - l$  面上の線は  $PJ$  であり、 $ab$  に対応して  $of$  曲線が得られる。座標  $G'H'J'$  によってきまる点  $R$  が、P を出発点とした場合の破断点を示し、このような点を連ねた曲線  $QRS$  が、破断時の  $\sigma$ ,  $N$  および  $l$  の関係を決めるものである。

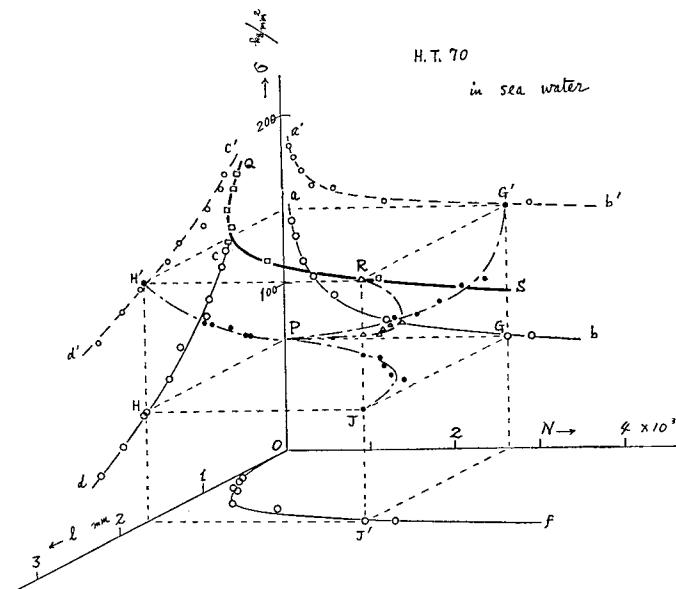


Fig. 10.10 Relation among  $\sigma$ - $N$ - $l$  of H. T. 70

### 10.3.3 撓みの変化

試験実施中、荷重点の撓みを計測した。1例を Fig. 10.11 に示す。燐青銅の薄板の上下面に歪ゲージを貼り、その1端を固定、他端を試験機の荷重点に接せしめ、その移動を歪ゲージによって記録したものである。但し予め既知の変位と歪ゲージの読みとにより補正した。また、Fig. 10.12 は中途停止試験の撓み曲線の例で、同一荷重では試片が異っても撓み曲線には大差ないことが知られる。試験中の撓みの増加は主としてクラックの進行に伴うものと予想されるので、これを対照するために

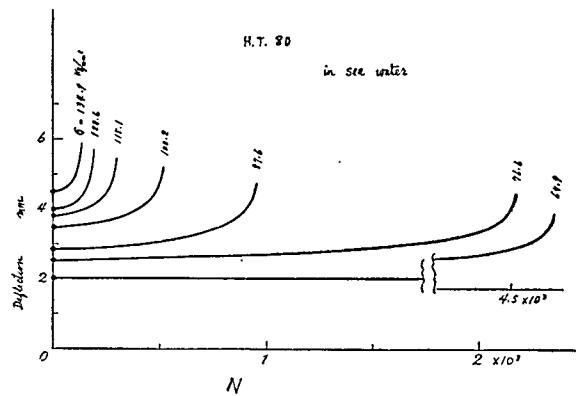


Fig. 10.11 Deflection of Test Piece during the Test

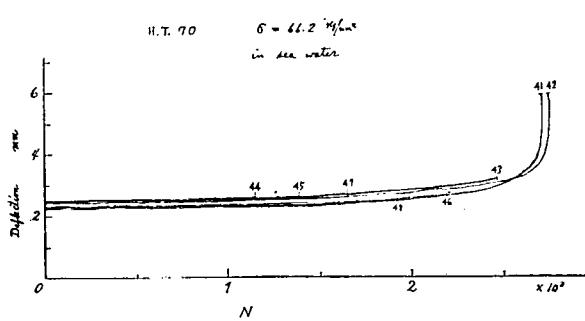


Fig. 10.12 Deflection of Test Piece during the Test

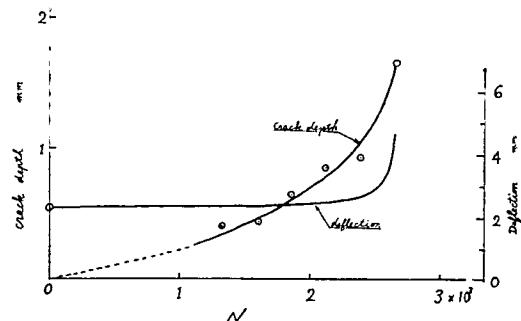


Fig. 10.13 Deflection and Crack Depth Compared

Fig. 10.13 を画いた。この例では、余りクラック進行と撓みの変化とは関係がないように見えるが、なお、検討を要する問題である。

#### 10.4 結 論

比較的高応力で高張力鋼 3 種の腐食疲労試験を行ない、次の結論が得られた。

- $\log S$ - $\log N$  関係は略々直線で表わされ、腐食による疲労寿命の低下が認められた。
- 疲労破壊は空気中、海水中に拘わらず同一応力では同一クラック深さに達すると起る。
- 疲労クラックの進展速度は、初めは小さく、次に速度を増して、逆に破断する。
- 破断時の応力、繰返し数およびクラック深さの関係は 1 本の曲線で表わされる。
- 撓みとクラックの進展とには直接の関係がないように見える。

# 第11章 塗料（有機・無機）によるカーゴ・オイル・タンクの防蝕に関する研究

実験担当 川崎重工業株式会社

## 11.1 緒 言

カーゴ・オイル・タンク内の防蝕は、外舷部のそれと比較して軽視されがちであったが、最近同槽内の防蝕が問題となり始め、適切な対策が望まれている。

防蝕方法としては、電気的防蝕による方法、インヒビターによる方法、槽内乾燥による方法、塗料による方法、或いはこれらを併用する方法等があるが、今塗料の性能が十分保証されるならば、塗料による防蝕が最も経済的であるといわれている。従って如何なる塗料を使用すればその効果が最も優れ、かつ経済的にも有利であるかを確認するために、本実験を行なった。

## 11.2 供 試 塗 料

供試塗料として次の6系統、17種類を選んだ。(1)ウレタン系1種、(2)塩化ビニル系2種、(3)塩化ビニリデン系1種、(4)エポキシ系6種、(5)エポキシ瀝青系2種、(6)ジンクリッヂ系5種（以上Table 11.1 参照のこと）を選んだが、タンク内塗装という特殊条件にあてはまらないものも含まれている。しかし、この問題は設計工作的に解決し得るものと考え除外しなかった。なお、前記系統の塗料については、各塗料メーカーの選定に一任した。

## 11.3 試 験 方 法

### 11.3.1 腐蝕時期推定試験

この試験は、荷油槽が如何なる状況下にある時、最も腐蝕が進行するかということを実験室的に観察するために行なったものである。

無塗装の鋼板試験片（ $70 \times 50 \times 5$  mm, 約150グラム）の表面に、(1)原油を塗布したもの、(2)燃料油を塗布したもの、(3)何もつけないものの3種を用意し、3%，35°C 塩水に120日間浸漬して重量減を測定した。また5%，35°Cにて70日間塩水噴霧試験を行ない、同様に重量減を測定した。また60°Cの原油および海水—原油エマルジョン中に、同上の試験片を浸漬して重量減を測定した。

### 11.3.2 硫酸浸漬試験

原油中の硫黄化合物の腐蝕作用を硫酸によるものと仮定し、常温5%硫酸溶液中に前述の塗料を、次に述べる(A)および(B)の状態で $200 \times 100 \times 0.8$  mmの鋼製試験片に塗装し、50日間腐蝕促進試験を行ない塗膜の劣化状況を観察評価した。なお、試験片の表面処理と塗装は、(A)ピックリング→中和→水洗→乾燥後直ちに塗装、(B)ピックリング→中和→水洗にてミルスケールを除去後、一度発錆させブラッシングして赤錆を落してから塗装の2種類とした。

### 11.3.3 実験室における防錆力試験

1 航海の荷油槽内の腐蝕環境は、次に示すa, b, cの1サイクルに相当するものと仮定して腐蝕促進試験を行なった。

Table 11.1 Test Materials

No.	PAINT	NAME OF PAINTER	NAME OF PAINT	KIND OF COAT	PIG MENT	VEHICLE	COMPONENT OF PAINT	SOLVENT	NUMBER OF COAT	NON VOLATILE (%)
1	URETHAN RESIN PAINT	a	A	UNDER COAT IRON OXIDE TOP COAT TITANIUM WHITE	POLY URETHANE RESIN	BUTYL ACETIC ACID. ETHYL ACETIC ACID. TOLUENE			68 65 1 COAT 2 COATS	W/P UNDER COAT TOP COAT 2 COATS
2	VINYL CHROLIDE RESIN PAINT	b	B	ALUMINUM POWDER	VINYL CHROLIDE RESIN	M. I. B. K JOLVENT NAPHTHA			36 36 1 COAT 4 COATS	W/P VINYL RESIN ENAMEL
3	Do	a	C	Do.	Do.	Do.			33.5	Do.
4	VINYLDIEN CHROLIDE RESIN PAINT	a	D	TITANIUM WHITE	VINYLDIEN CHROLIDE RESIN	M. E. K			20.1	8 COATS
5	EPOXY RESIN PAINT	b	E	Do.	EPOXY RESIN AMIN CURE TYPE	AROMATIC HYDRO CARBONIC COMPOUNDS			62	2 COATS
6	Do.	c	F	ALUMINUM POWDER	EPOXY RESIN POLY AMIN CURE TYPE	M. I. B. K TOLUENE			54.5	3 COATS
7	Do.	d	G	UNDER COAT ALUMINUM POWDER TOP COAT TITANIUM WHITE	Do.	XYROL			50 70	UNDER COAT TOP COAT 1 COAT 2 COATS
8	Do.	e	H	UNKNOWN	Do.	UNKNOWN				4 COATS
9	Do.	f	I	UNDER COAT UNKNOWN TOP COAT TITANIUM WHITE	Do.	UNKNOWN			73.5 61	UNDER COAT TOP COAT 2 COATS
10	Do.	g	J	UNKNOWN	Do.	UNKNOWN			W/P PRIMER TOP COAT 1 COAT 1 COAT	W/P PRIMER TOP COAT 1 COAT 1 COAT
11	EPOXY-TAR RESIN PAINT	h	K	UNKNOWN	EPOXY RESIN COAL TAR	TOLUENE XYROL				2 COATS
12	Do.	i	L	MICA SILICATE CHINA CLAY	EPOXY RESIN	Do.			75	2 COATS
13	ZINC RICH PAINT	J (BR/TMH)	M	ZINC DUST	POLY STYROL RESIN	UNKNOWN				3 COATS
14	Do.	t	N	Do.	UNKNOWN	UNKNOWN				3 COATS
15	Do.	(U.S.A.)	O	Do.	SODIUM SILICATE	UNKNOWN			100	2 COATS
16	Do.	P	P	Do.	UNKNOWN	UNKNOWN			76.5	2 COATS
17	Do.	Q	Do.	POLY STYROL RESIN	XYROL				85.5	2 COATS

a. 原油浸漬 60°C 2週間 → b. 海水  
浸漬 65°C 7時間 → c. 海水浸漬 35°C 2  
週間とした。

このサイクル中、aの原油浸漬試験は Fig. 11.1 の塗料試験装置を用いた。これを6サイクル繰り返し、各サイクル終了ごとに試験片の観察評価を行なった。塗料は Table 11.1 に示した6系統17種類を使用した。塗装要領は、(A)ピックリング→中和→水洗→乾燥後直ちにメーカーの仕様書通り塗装、(B)ピックリング→中和→水洗後一度発錆させ、ブラッシングにより赤錆を落してから塗装、(C) Aの状態で塗装後塗膜にクロスカットを入れたもの、(D) Bの状態で塗装後塗膜にクロスカットを入れたものの4種である。

なお、試験片の寸法は、200×100×0.8mm鋼製である。

#### 11.3.4 実船における防錆力試験

試験片は250×250×8mm鋼製とし、これにTable 11.1 の塗料を次の要領で塗装した。(A)ショットブロードによりミルスケールを除去し直ちに塗装したもの、(B)ショットブロード後、一度発錆せしめブラッシングにより錆落し後塗装したもの、の2種を用意した。これを信濃川丸（川汽、3300D.W.T）のNo.3センタータンクおよびNo.9ウイングタンク（左舷側）内の船底に水平に取りつけた。信濃川丸は昭和35年9月～昭和36年10月の約1年間、四日市←メナアルアマディ（中近東）を10往復した。1サイクルごとに試験片の観察評価は行えなかったので、昭36.10 最終的に観察評価を行なった。なお、信濃川丸のNo.3センタータンク、No.9ウイングタンク（P. Side）の使用状況はTable 11.2 の如くである。

### 11.4 試験結果

#### 11.4.1 判定基準

各種塗膜の劣化状態を、10段階に区別して評価点数とした。その内容は、

- |              |               |
|--------------|---------------|
| 10 : 全く変化なし  | 0% ..... ○    |
| 9 : 残んど変化なし  | 5%            |
| 8 : わずかに変化あり | 10% } ..... ○ |
| 7 : 少しく変化あり  | 20% }         |

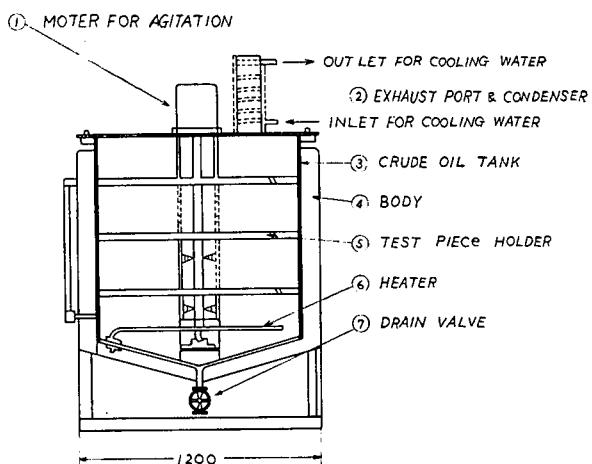


Fig. 11.1 Apparatus of Crude Oil Immersion Test

Table 11.2 Shinanogawa Maru Center Tank and No. 9 Wing Tank (P. Side)  
Services (Reported by Captain  
Shimogo Shinanogawa Maru)  
Loading Minaalalmadi～  
Unloading Yokkaichi

NAVIGATION NUMBER	TANK NUMBER	SEA WATER	TANK BALLASTING SERVICES (DAYS)	CRUDE OIL		
				LOADING	UNLOADING	BUTTER WORTH
1st.	No.3	15/35 38/9	1/0	3	15/10	2/1
	No.9	15/35 26/2	14/10	16	15/10	2/1
2nd.	No.3	3/11	17/11	14	20/11	10/12
	No.9	17/11	20/11	3	20/11	10/12
3rd.	No.3	17/12	24/12	13	33/27/2	13/1
	No.9	17/12	24/12	13	33/27/2	13/1
4th.	No.3	+	+	—	1/2	2/1
	No.9	15/1	30/1	15	1/2	2/1
5th.	No.3	27/2	6/3	15	1/3	30/6
	No.9	27/2	6/3	15	1/3	45/4
6th.	No.3	14/4	17/4	3	17/4	7/5
	No.9	14/4	17/4	3	17/4	7/5
7th.	No.3	7/5	22/5	15	23/5	13/6
	No.9	23/5	23/5	3	23/5	13/6
8th.	No.3	5/7	6/7	3	7/7	26/7
	No.9	15/6	5/7	22	7/7	26/7
9th.	No.3	26/9	11/8	16	14/8	3/9
	No.9	11/8	12/8	3	14/9	3/9
10th.	No.3	19/9	23/9	4	—	—
	No.9	3/9	19/9	16	—	—

6 : 少しく変化あり	30%	△
5 : かなり変化あり	40%	
4 : かなり変化あり	50%	×
3 : 非常に変化あり	60%	
2 : 塗膜の劣化が甚しい	80%	×
1 : 塗膜の完全剥離	100%	×

である。欠陥を現わすランク中の%は、厳密に欠陥部を測定した値ではなく、評価判定のための概略数値基準である。

11.4.2 腐蝕時期推定試験 Fig. 11.2 に示した。

11.4.3 硫酸浸漬試験 塗膜が塗膜としての性質を發揮し得た日数を Table 11.3 に示した。

#### 11.4.4 実験室における防錆力試験

Table 11.4 に示した。

#### 11.4.5 実船における防錆力試験

Fig. 11.3～Fig. 11.18 に示した。

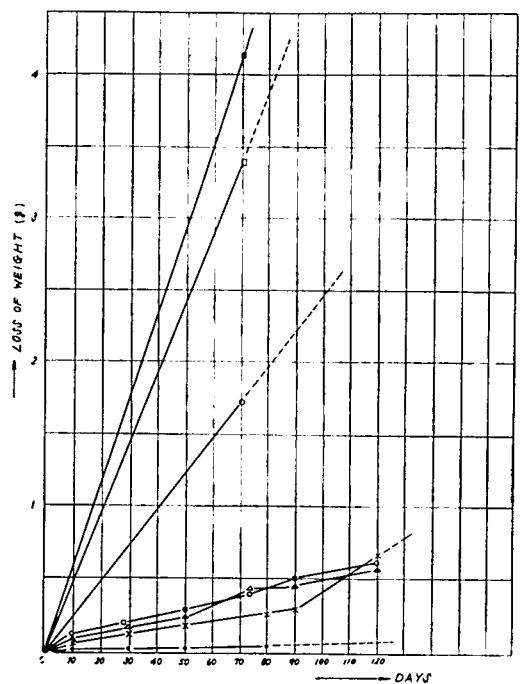


Fig. 11.2

#### RESULT OF SULFURIC ACID IMMERSION TEST.

- STEEL PLATE, 35°C, SALT SPRAY.
- STEEL PLATE COATED WITH FUEL OILS, 35°C SALT SPRAY.
- STEEL PLATE COATED WITH CRUDE OILS, 35°C SALT SPRAY.
- STEEL PLATE, 35°C, SALT WATER IMMERSION.
- × STEEL PLATE COATED WITH FUEL OILS, 35°C SALT WATER IMMERSION.
- △ STEEL PLATE COATED WITH CRUDE OILS, 35°C SALT WATER IMMERSION.
- STEEL PLATE, 60°C, OILS + SALT WATER IMMERSION.

Table 11.3 Result of Sulfuric Acid Immersion Test

NO.	PAINT	NAME OF MAKER PAINT	JUDGEMENT
1	URETHAN RESIN PAINT	a A	◎
2	VINYLDIEN CHLORIDE RESIN PAINT	b B	△
3	Do.	a C	○
4	VINYLDIEN CHLORIDE RESIN PAINT	a D	◎
5	EPOXY RESIN PAINT	b E	XX
6	Do.	c F	△
7	Do.	d G	XX
8	Do.	e H	△
9	Do.	f I	○
10	Do.	g J	XX
11	EPOXY-TAR RESIN PAINT	h K	XX
12	Do.	i L	○
13	ZINC RICH PAINT	j M	△
14	Do.	k N	△
15	Do.	l O	XX
16	Do.	m P	/ / / / / / / /
17	Do.	n Q	XX
		○ 10 20 30 40 50	

Table 11.4 Result of Laboratory Test

NO.	PAINT	NAME OF MAKER PAINT	GRADE OF SURFACE TREATMENT.				SYNTHETIC JUDGEMENT
			A	B	C	D	
1	URETHAN RESIN PAINT	a A	○	△	×	XX	△
2	VINYLDIEN CHLORIDE RESIN PAINT	b B	△	×	△	×	△
3	Do.	c C	△	×	×	×	×
4	VINYLDIEN CHLORIDE RESIN PAINT	a D	○	×	○	×	△
5	EPOXY RESIN PAINT	b E	×	×	×	×	×
6	Do.	c F	○	◎	△	○	○
7	Do.	d G	△	×	×	×	×
8	Do.	e H	×	(a)	×	×	×
9	Do.	f I	○	◎	○	×	○
10	Do.	g J	△	△	×	×	△
11	EPOXY-TAR RESIN PAINT	h K	XX	XX	XX	XX	XX
12	Do.	i L	△	△	(a)	×	△
13	ZINC RICH PAINT	j M	XX	XX	XX	XX	XX
14	Do.	k N	XX	XX	XX	XX	XX
15	Do.	l O	×	×	×	×	×
16	Do.	m P	-	-	-	-	--
17	Do.	n Q	XX	XX	XX	XX	XX
18	NON. PAINT	-	-	-	-	-	-

Comparision of Laboratory Test and Actual Shipping Test

Result of Laboratory Test  
 Result of Actual Shipping Test

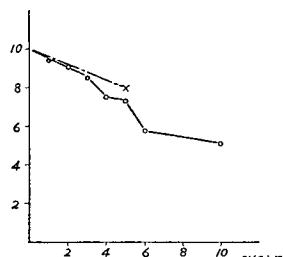


Fig. 11.3 A (Maker a)

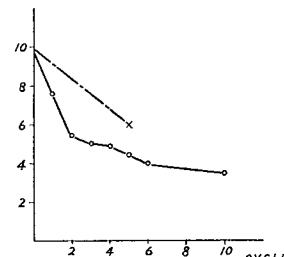


Fig. 11.4 B (Maker b)

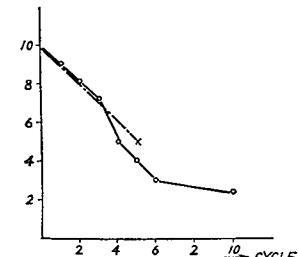


Fig. 11.5 C (Maker a)

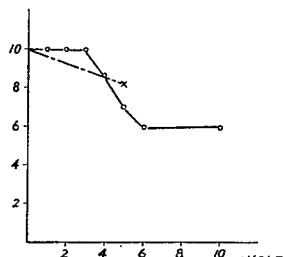


Fig. 11.6 D (Maker a)

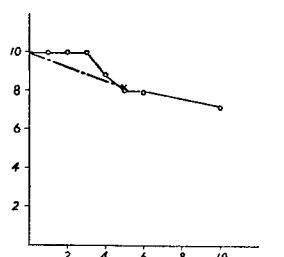


Fig. 11.7 F (Maker c)

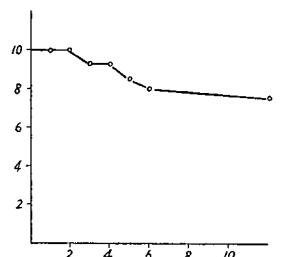


Fig. 11.8 I (Maker f)

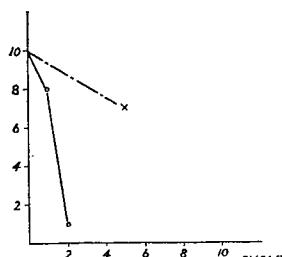


Fig. 11.9 K (Maker h)

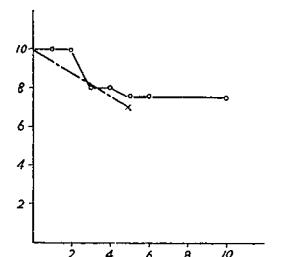


Fig. 11.10 L (Maker i)

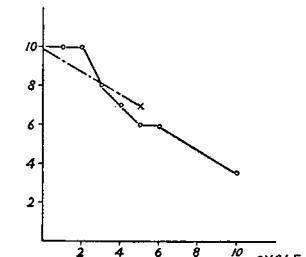


Fig. 11.11 H (Maker e)

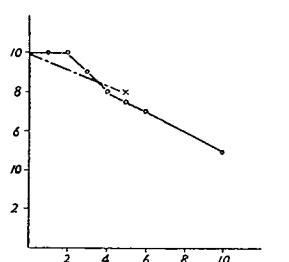


Fig. 11.12 J (Maker g)

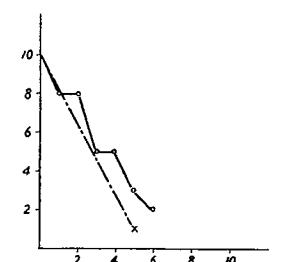


Fig. 11.13 O (Maker k)

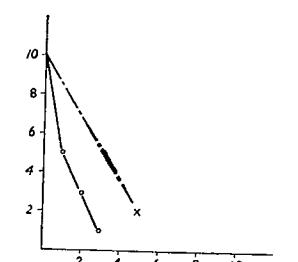


Fig. 11.14 Q (Maker m)

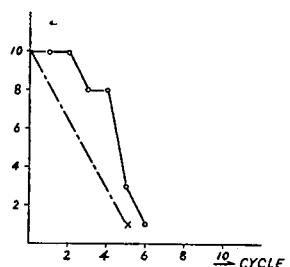


Fig. 11.15 E (Maker b)

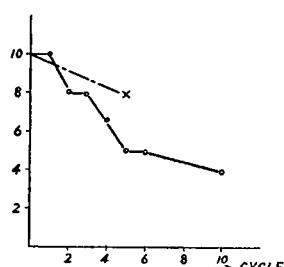


Fig. 11.16 G (Maker d)

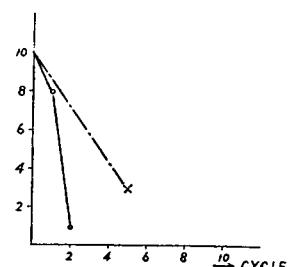


Fig. 11.17 M (Maker f)

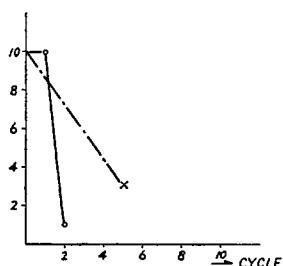


Fig. 11.18 N (Maker b)

## 11.5 考察

### 11.5.1 腐蝕時期推定試験に関する考察

- i) 腐蝕試験別に見ると、減量の順位は、1. 塩水噴霧；2. 塩水浸漬；3. 原油海水エマルジョン であった。
- ii) 試験片の表面状況では、減量の順位は、1. 鉄板のみ；2. 鉄板に燃料油を塗布したもの；3. 鉄板に原油を塗布したもの の順であった。特に塩水噴霧では、原油を塗布したものは、鉄板のみ或いは燃料油を塗布したものの半分程度であった。

### 11.5.2 硫酸浸漬試験結果に関する考察

Table 11.3 に硫酸浸漬試験結果を示した。この線表は、塗膜が塗膜としての性能を発揮し得た日数を示している。また、塗膜のふくれ、錆、表面状態等の観察評価結果は、同表に、○×等の記号で示した。その結果によれば、総合的にみて、ウレタン系塗料 No. 1 と塩化ビュリデン系塗料 No. 4 は、耐硫酸性が特に優秀であった。次いで、ビニル系塗料中の No. 3、エポキシ系塗料中の No. 9、エポキシ瀝青系塗料中の No. 12 等が良好であったが、これらの系統の中には、耐硫酸性の非常に弱いもの No. 5, No. 7, No. 10 (エポキシ系塗料), No. 11 (エポキシ瀝青系塗料) 等があった。またジンクリッヂ系塗料は、全体的にみて硫酸浸漬試験結果はあまり良くなかった。

### 11.5.3 原油一塩水交互浸漬試験結果に関する考察

実験室における第 6 サイクルまでの試験片観察の総合判定結果は Table 11.4 に示した。その結果によれば、エポキシ系塗料の No. 6, No. 9 が良好であった。次いでウレタン系塗料の No. 1、ビニル系塗料の No. 2、塩化ビニリデン系塗料の No. 4、エポキシ系塗料の No. 10、エポキシ瀝青系塗料の No. 12 等が良好であった。ジンクリッヂ系塗料は一般に非常に悪かった。

### 11.5.4 実船試験結果に関する考察

Table 11.5 Result of Actual Shipping Test Judgement

NO.	PAINT	NAME OF MAKER	NAME OF PAINT	NO.3 CENTER TANK		NO.9 WING TANK (SIDE)		SYNTHETIC JUDGEMENT
				A	B	B	A	
1	URETHAN RESIN PAINT	a	A	○	○	△	○	○
2	VINYL CHLORIDE RESIN PAINT	b	B	△	○	△	△	△
3	Do.	a	C	XX	△	X	△	○
4	VINYLDIEN CHLORIDE RESIN PAINT	a	D	○	○	○	○	○
5	EPOXY RESIN PAINT	b	E	XX	X	XX	△	XX
6	Do.	c	F	○	○	△	○	○
7	Do.	d	G	△	○	△	○	○
8	Do.	e	H	○	○	○	○	○
9	Do.	f	I	XX	XX	XX	XX	XX
10	Do.	g	J	○	○	○	○	○
11	EPOXY-TAR RESIN PAINT	h	K	○	○	△	○	○
12	Do.	i	L	○	○	△	○	○
13	ZINC RICH PAINT.	j	M	X	○	○	△	XX
14	Do.	k	N	X	X	X	△	XX
15	Do.	l	O	X	△	XX	XX	XX
16	Do.	m	P	XX	XX	XX	XX	XX
17	Do.	n	Q	X	XX	X	△	XX
18	NON PAINT	—	—	XX	XX	XX	XX	XX

Table 11.6 Judgement

NO.	PAINT	NAME OF MAKER	NAME OF PAINT	SULFURIC ACID IMMERSION TEST	RESULT OF LABORATORY TEST	RESULT OF SERVICE TEST	JUDGEMENT
1	URETHAN RESIN PAINT	a	A	◎	△	○	○
2	VINYL CHLORIDE RESIN PAINT	b	B	△	△	△	△
3	Do.	a	C	○	×	△	△
4	VINYLDIEN CHLORIDE RESIN PAINT	a	D	◎	△	○	○
5	EPOXY RESIN PAINT	b	E	XX	×	XX	XX
6	Do.	c	F	△	○	○	○
7	Do.	d	G	XX	×	○	△
8	Do.	e	H	△	×	○	△
9	Do.	f	I	○	○	(XX)	(○)
10	Do.	g	J	XX	△	○	△
11	EPOXY-TAR RESIN PAINT	h	K	XX	XX	○	×
12	Do.	i	L	○	△	○	○
13	ZINC RICH PAINT	j	M	△	XX	×	×
14	Do.	k	N	△	XX	×	×
15	Do.	l	O	XX	—	XX	XX
16	Do.	m	P	—	—	—	—
17	Do.	n	Q	XX	XX	XX	XX

信濃川丸で実船試験した結果は、Table 11.5 に示した。その結果によれば、ウレタン系塗料の No. 1, 塩化ビニリデン系塗料の No. 4, エポキシ系塗料の No. 6, No. 7, No. 8, No. 10, エポキシ瀝青系塗料の No. 11, No. 12 等が良好な結果を示した。実験室の試験結果では、比較的良好な成績を示したビニル系塗料は、実船試験結果ではあまり良好でなく、また、ジンクリッヂ系塗料はいずれの実験にも非常に悪かった。

### 11.5.5 塗料別の考察

以上の試験結果を総合的に判定したものが Table 11.6 である。また、塗料別に考察すれば、次のとおりである。

#### (1) ウレタン系塗料

この系統の塗料は耐硫酸性が非常に良好であった。また、耐油、耐海水性も良好であり、実船試験結果が他に比べ特に良かった。

#### (2) 塩化ビニル系塗料

塩化ビニル系塗料は、あまり良い結果を示さなかった。これは塩化ビニル自体が耐熱性があまりないことに起因するのであろうが、塗膜としては非常に強い膜を形成するため、塗膜と鋼板との間で剥離が起った例が多かった。特に実船試験結果にこの傾向が強くみられた。また、a社のものも b社のものも、総合的にみれば大差は無かった。

#### (3) 塩化ビニリデン系塗料

塩化ビニリデン系塗料は、ウレタン系塗料のものと同様耐硫酸性、耐油性、耐塩水性ともに良好で、特に実船試験結果が良かった。

#### (4) エポキシ系塗料

この種の塗料は、同じエポキシ系塗料でも、実験室における試験結果では、銘柄によってかなり

の差が認められた。しかしながら実船試験結果では、殆どの銘柄とも良好な結果を示した。特に傾向として認められたのは、アミン硬化型 No. 5 が実験室、実船の両試験ともに非常に悪く、残りのポリアマイド硬化型はいずれも実船試験結果が良好であったことである。また実験室の試験結果で特に悪かった塗料 No. 7 は、アルミニウムのプライマーを下塗りにするものであった。なお、塗料 No. 9 は、実験室における供試塗料と実船におけるそれとが異なるが一般的には、実験室で良好な成績を示したもののは、おそらく実船においてもかなりの成績を残すのではないかと推定される。

#### (5) エポキシ瀝青系塗料

この種のものは、実験室における試験結果によれば、No. 11 と No. 12 とではかなりの差が認められたが、実船試験結果は、両者とも非常に良好であった。

(6) ジンクリッヂ系塗料は、いずれもあまり良好ではなかった。特に実船試験では、無機質のジンクリッヂ系塗料 No. 15, No. 16 等が悪く、有機系のジンクリッヂの方が少し発錆が少なかった。なお、これらのジンクリッヂ系塗料が悪かったのは、下地処理および塗装方法等が不十分であったことが原因ではないかと考えられる。

#### 11.5.6 実験室における試験と実船試験結果について

実験室で行なった原油一塩水交互浸漬試験結果と、信濃川丸で実船試験した結果とを比較するために、各サイクルごとに塗膜の劣化状態をプロットしたのが Fig. 11. 3～Fig. 11. 16 である。○印のプロットは実験室における試験結果であり、×印のプロットは実船における試験結果である。サイクル数は両者とも10サイクルであるが、実船試験結果と実験室試験結果との相関性を調べるため Fig. 11. 3～Fig. 11. 16 では、実船試験10サイクル結果を実験室における5サイクル試験結果の点にプロットした。これを見れば両者がほぼ近似的な劣化状態を示していることがわかる。

従って、実験室における原油一塩水浸漬試験の1サイクルは、実船における2航海分の腐蝕環境にほぼ匹敵するものと推定される。

### 11.6 結 論

まず油槽内の腐蝕環境であるが、腐蝕が最も促進される状態は、油槽内構造鋼材が bare であってしかも油槽内が塩分を含んだ高湿度下にある場合である。これと全く同じ条件で油槽内構造鋼材表面に原油が付着していれば、腐蝕量は  $1/2$  程度に抑制されるものと考えられる。次に油槽内構造鋼材が bare で海水中に浸漬した状態では、腐蝕量はずっと少なくなり  $1/10$  程度になる。この場合でも油槽内構造鋼材に原油が付着していれば、腐蝕量は更にその  $1/2$  程度となる。このような腐蝕環境から油槽内構造鋼材を保護するため、6系統、17種類の塗料を選定して試験を施行した。その結果、ウレタン系塗料が特に優れた性能を示したが、実用上は、エポキシ系塗料およびエポキシ瀝青系塗料も十分使用に耐え得るものと考えられる。ビニル系塗料並びにジンクリッヂ系塗料は、本試験結果からタシク用ペイントとして性能的に不適格であると考えられる。特にジンクリッヂ系塗料は下地処理のグレードによって塗膜性能が極端な影響を受ける。なお、塗装方法も防蝕機構も普通のペイントと異なる故、本実験結果の性能が恒久的なものであるとはいえない。

## 第12章 バラストタンク防食塗料試験

実験担当 名古屋造船株式会社

### 12.1 緒 言

船の諸タンク中、海水の張排水がひんぱんに繰返され、また、かなり長時間張水状態の続く場合も多いバラストタンクは、

- a. きびしい腐食環境にさらされている
- b. タンク容量が大きく、タンク内部表面積は外板表面積よりかなり大きい
- c. タンク構成部材の多くは船体強度上主要部材として働く

等の条件下にあり、その防食は重要な意義を有している。

さらに各種専用船が年々増加するに及んで、バラストタンク防食の重要性は一層強くなっている。即ち、鉱石専用船、撒積専用船等の構造上の一特徴として、大容量のトップサイドタンクおよびホッパー・ボットムタンクを有する構造形式が多い。このため専用船のバラストタンク内部表面積は一般貨物船に比して著しく増加し、外板面積の数倍にも達するに至っている。

防食法として、船体構造部材の如き大型部材に対する最も一般的な方法は、塗装により鋼材表面から腐食の原因となる水分または酸素を遮断し、かつ腐食電流回路抵抗を増大させて腐食電流を抑制することである。

従来バラストタンク内塗装には、ウォッシュセメントを用いる場合が一般的であったが、ウォッシュセメント塗膜は劣化が早く長期使用に耐えないため、塗装面積の激増に伴ない適切なバラストタンク防食塗料の要求が高まってきた。

本試験はバラストタンク防食塗料選択基準を主として塗膜性能の面より求めるために、市販鋼材防食塗料について陸上試験および新和海運（株）の御好意により、当社建造になる撒積専用船鉄邦丸による実船試験を約1年間にわたり実施したものである。

### 12.2 陸 上 試 験

#### 12.2.1 試 験 方 法

塗料メーカーと協議の上、32種類の塗料を選択し、陸上予備試験を行なって実船実験塗料を選ぶことにした。

供試塗料系列はビヒカル（展示剤）別によることを原則としたが、比較の便宜上さび止顔料別系列も一部とり入れて Table 12.1 の如く分類した。

##### 12.2.1.1 海水浸漬試験

試験水槽 硬質塩化ビニル製 (800×800×1000mm) 5基

試験片 3.2×300×200mm 軟鋼板に Shot blast 後32種類の塗料につき w/p 1回 Brush Coating 2回行なった。

試験期間 昭和36年8月8日～10月10日

試験方法 9日間浸漬、2日間空気中を6サイクル繰返した。

Table 12.1 Paint Samples in Land Tests

Paint Type	No. of Samples
1 Coaltar Epoxy Resin Coating	10
2 Epoxy Resin Varnish	5
3 Poly Urethane Resin Varnish	2
4 Vinyl Resin Varnish	1
5 Zinc Chromate Primer	1
6 Rust Preventive Oil Paint	4
7 Coaltar Bituminous Paint	5
8 Zinc-Rich Paint { Organic Inorganic	3 1
No. of Paint Makers	13
Total Samples	32 (8 Types)

計 測 塗装作業性, 塗布量, 表面観察, 試験片電位(海水塩化銀電極基準)

#### 12.2.1.2 塩水噴霧試験

試験片  $3.2 \times 10 \times 120\text{mm}$  クロスカット軟鋼板試験片, 29種類塗装

試験期間 昭和36年9月～10月4日

試験条件 一級食塩水および蒸溜水, 室温32～35°C, 濃度4.2～5.4%, PH6.3～6.9

#### 12.2.2 採点法

陸上予備試験による塗料性能の評価法として, 採点法によることとした。採点は表面観察結果, 電位計測結果, 塗装作業性および価格の4項目につき行ない, さらに全項目の総合採点を求めた。塗装作業性, 海水浸漬表面観察, 海水浸漬電位, 塩水噴霧表面観察等の採点基準は Table 12.2～12.5 の要領で行なった。価格採点基準は塗料価格差が大きいため, 価格そのまで採点すると成績が殆んど価格のみによって左右されることになるので, 次の如き換算式によることとした。

$$\text{価格採点(Scoring of Cost)} = \sqrt{100 - \text{Cost}^*/10} \quad (\text{10点満点})$$

\* Cost = 塗料価格 + 塗装工費 (Yen, 2Coats per/m<sup>2</sup>)

Table 12.2 Scoring Standard of Working Properties(Land Tests)

Item	Grade	Condition	Score
Brush Ability	A <sub>1</sub>	Easy	5
	B <sub>1</sub>	Smooth to Some Degree or too Smooth and make Thin Coat	4.5～4.9
	C <sub>1</sub>	Slightly Heavy, but be Possible to Smooth by Weaking up to 5～10%	4.1～4.4
	D <sub>1</sub>	Heavy, but be Possible to Smooth by Weaking up to 5～10%	3.7～4.0
	E <sub>1</sub>	Hard to Coat(Heavy and Difficult to Weak)	0～3.6
Vaporised Gas	A <sub>2</sub>	Smell-less, Harmless, not Explosive	5
	B <sub>2</sub>	A Little Stimulative Smell, Necessary to Ventilate, Little Explosive	4.5～4.9
	C <sub>2</sub>	Strong Stimulative Smell, Necessary to Ventilate, Little Explosive	4.1～4.4
	D <sub>2</sub>	Strong Stimulative Smell, Necessary to Ventilate, Much Explosive	3.7～4.0
	E <sub>2</sub>	Harmfull Gas, Necessary to Mask and Ventilate, Much Explosive	0～3.6

Table 12.3 Scoring Standard of Surface Inspection(Immersion Test in Land Tests)

Item	Grade	Condition	Score
Blistering	A <sub>1</sub>	No Blistering	2
	B <sub>1</sub>	Small Blistering, Partially	1.5~1.9
	C <sub>1</sub>	Large Blistering, Partially	1.0~1.4
	D <sub>1</sub>	Small Blistering on Whole Surface	0.5~0.9
	E <sub>1</sub>	Large Blistering on Whole Surface	0~0.4
Rust	A <sub>2</sub>	No Rust	2
	B <sub>2</sub>	Spot Rust, Partially	1.5~1.9
	C <sub>2</sub>	Large Rust, Partially	1.0~1.4
	D <sub>2</sub>	Spot Rust on Whole Surface	0.5~0.9
	E <sub>2</sub>	Rustful on Whole Surface	0~0.4
Scaling	A <sub>3</sub>	No Scaling	2
	B <sub>3</sub>	Small Scaling, Partially	1.5~1.9
	C <sub>3</sub>	Large Scaling, Partially	1.0~1.4
	D <sub>3</sub>	Small Scaling on Whole Surface	0.5~0.9
	E <sub>3</sub>	Scale Widely on Whole Surface	0~0.4
Adhesion	A <sub>4</sub>	No Scaling by Strong Scraping	2
	B <sub>4</sub>	Scale Partially by Scraping	1.5~1.9
	C <sub>4</sub>	Scale Widely by Strong	1.0~1.4
	D <sub>4</sub>	Large Scaling Partially by Pushing Only	0.5~0.9
	E <sub>4</sub>	Scale Widely on Whole Surface by Pushing Only	0~0.4
After Tacking	A <sub>5</sub>	No Tacking	2
	B <sub>5</sub>	Small Tacking, Partially	1.5~1.9
	C <sub>5</sub>	Large Tacking, Partially	1.0~1.4
	D <sub>5</sub>	Small Tacking on Whole Surface	0.5~0.9
	E <sub>5</sub>	Large Tacking on Whole Surface	0~0.4

Table 12.4 Scoring Standard of Electrode Potential(Immersion Test in Land Tests)

Zinc-Rich Paints			Other Paints		
Grade	Condition	Score	Grade	Condition	Score
A <sub>1</sub>	Less than -820mV Keep Protective Elect. Potential	10	A <sub>2</sub>	More than -600mV High Insulated Coat	10
B <sub>1</sub>	-650mV~820mV	8.1~9.9	B <sub>2</sub>	-600mV~-650mV	8.1~9.9
C <sub>1</sub>	-650mV Corrosive Elect. Potential	7.0~8.0	C <sub>2</sub>	-650mV Corrosive Elect. Potential	7.0~8.0

- Notes : 1) Protective Elect. Potential.....-820mV  
in Reference to Ag/Ag Cl Normal Electrode.  
2) Corrosive Elect. Potential of Bare Steel.....-650mV(Testing Value)

Table 12.5 Scoring Standard of Surface Inspection(Salt-Spray Test in Land Tests)

Item	Grade	Condition	Score
Blistering	A <sub>1</sub>	No Blistering	2
	B <sub>1</sub>	Blister along Cross Cutting Line	1.5~1.9
	C <sub>1</sub>	Blister along Cross Cutting Line and Plate Edge	1.0~1.4
	D <sub>1</sub>	Small Blistering on Whole Surface	0.5~0.9
	E <sub>1</sub>	Large Blistering on Whole Surface	0~0.4
Rust	A <sub>2</sub>	No Rust	2
	B <sub>2</sub>	Rusty along Cross Cutting Line	1.5~1.9
	C <sub>2</sub>	Large Rust along Cutting Line	1.0~1.4
	D <sub>2</sub>	Large Rust along Cutting Line and Plate Edge	0.5~0.9
	E <sub>2</sub>	Rustful on Whole Surface	0~0.4
Scaling	A <sub>3</sub>	No Scaling	2
	B <sub>3</sub>	Small Scaling along Cross Cutting Line	1.5~1.9
	C <sub>3</sub>	Large Scaling along Cross Cutting Line	1.0~1.4
	D <sub>3</sub>	Large Scaling along Cross Cutting Line and Plate Edge	0.5~0.9
	E <sub>3</sub>	Scale Widely on Whole Surface	0~0.4
Adhesion	A <sub>4</sub>		2
	B <sub>4</sub>		1.5~1.9
	C <sub>4</sub>	Same as Table 12.3	1.0~1.4
	D <sub>4</sub>		0.5~0.9
	E <sub>4</sub>		0~0.4
After Tacking	A <sub>5</sub>		2
	B <sub>5</sub>		1.5~1.9
	C <sub>5</sub>	Same as Table 12.3	1.0~1.4
	D <sub>5</sub>		0.5~0.9
	E <sub>5</sub>		0~0.4

また総合採点は次の要領で行なった。

試験結果のうち表面観察結果と電位計測結果とを合せて防食効果と呼ぶことにする。

防食効果、作業性および価格の3要素に対する総合採点を求める。

総合採点は(防食効果):(作業性):(価格)=5:3:2の比率をもとめて100点満点とする。この比率を採用したのは主に次の理由による。

- a. 塗料を評価するには上記要素の他に塗膜の防食可能期間を加えて行なうのが望ましいが、本試験では期間が短かいため塗膜の耐用期間は求められない。したがって本試験の範囲においては防食塗料の使命たる防食効果を第1要因として、作業性、価格をそれに従属する要因として扱うのが良いと考える。
- b. 塗装管理の改善によって作業性の向上、平均化は可能であることからも作業性を従属要因とみなす。
- c. 塗料価格、塗装工費は変動し易いものであり、塗膜耐用期間の資料がないことから、本採点法による価格採点は採点要素中最も一般性が少なく、これに高い比率を与えることは危険であると考える。
- d. 以上の理由によって採点3要素を防食効果、作業性、価格の順におき、総合採点を比較の便

Table 12.6 Scoring Standard of Composite Score(Land Tests)

Scoring Item	Individual Score Full Mark	Coeff. of Compostion	Product	
Surface Inspection(Immersion Test)	10	2	20	(A)
Surface Inspection(Salt-Spray Test)	10	2	20	(B)
Electrode Potential(Immersion Test)	10	1	10	(C)
Anti-Corrosive Effect	—	5	50 (A)+(B)+(C)	(D)
Working Properties	10	3	30	(E)
Cost	10	2	20	(F)
Composite Score	—	10	100 (D)+(E)+(F)	(G)

宜上 100 点満点になるように 5 : 3 : 2 の比率を与えた。

なお、防食効果中、電位計測は計測値のばらつきがかなりあったため、表面観察の方に主眼をおいて（表面観察）：（電位計測）=4 : 1 の比率を与えた。

採点要素や比率のとり方については、それぞれの立場によって異論もあるかと思うが、この採点法がどの程度一般性を有するかは、今後さらに試験を重ねて見た結果を待って判断することしたい。総合採点法をまとめると Table 12.6 となる。

### 12.2.3 試験結果

32種類の供試塗料全部の採点を記すのは、煩雑にすぎるため、約半数分について記すこととし、総合採点 1 位から 11 位までのものと、採点は低かったが特異性状を有するものとして、比較のためのジンクリッヂ塗料 4 種類との合計 15 種類をとりあげた。

#### 12.2.3.1 供試塗料要目例（総合採点 11 位までの塗料とジンクリッヂ塗料）

Table 12.7 参照。

#### 12.2.3.2 供試塗料採点例（総合採点 11 位までの塗料とジンクリッヂ塗料）

Table 12.8 参照。

#### 12.2.3.3 防食効果（Table 12.8 参照）

##### a. 表面観察採点

###### (i) 塩水噴霧試験結果

- ① タール変性エポキシ樹脂塗料およびエポキシ樹脂塗料……最上位に属する。
- ② タール系歴青塗料……塗膜は比較的丈夫であるが、ピンホール部分に生じたさびが塗膜下面に成長して、塗膜を押し上げる傾向が見られた。
- ③ ポリウレタン樹脂塗料
- ④ ピニール樹脂塗料
- ⑤ ジンクリートプライマーおよび油性さび止塗料。
- ⑥ ジンクリッヂ塗料……高濃度亜鉛末の電気防食的効果を期待したが、結果は思わしくなく、長期間浸漬に使用するには問題がある。

Table 12.7 Particulars of 15 Typical Paint Samples(Land Tests)

Paint Type	Paint		Coating						Cost			
	Sample Mark	No. of Coating	1st Coating			2nd Coating			Paint Price Yen/kg	Paint Price Yen/2coats per 1m <sup>2</sup>	Coating Cost Yen/2coats per 1m <sup>2</sup>	
			Color	Covering Capacity g/m <sup>2</sup> 1coat	Color	Covering Capacity g/m <sup>2</sup> 1coat	Color	Maker's Indication				
Coaltar Epoxy Resin Coating	TE1*	2	Brown	110	115	Brown	110	110	550	120	70	190
	TE2*	"	Black	300	220	Dark Gray	300	210	350	210	"	280
	TE3*	"	"	250	200	Black	250	210	360	180	"	250
	TE4	"	"	150	145	"	150	150	400	120	"	190
Epoxy Resin Varnish	E1*	"	Silver	135	120	"	165	115	600	180	"	250
	E2*	"	"	160	145	Silver	160	145	775	250	"	320
Poly Urethane Resin Varnish	P1	"	Gray	130	150	Black	135	145	750	200	"	270
Vinyl Resin Varnish	V1	"	Orange	110	105	Gray	110	100	1st 470 2nd 530	110	"	180
Zinc Chromate Primer	ZC1*	"	"	150	135	Orange	150	130	225	70	"	140
Coaltar Bituminous Paint	T1*	"	Black	210	180	Black	210	165	220	95	"	165
	T2	"	"	400	290	"	400	305	125	100	"	170
Zinc-Rich Paint	ZR1*	"	Gray	250	220	Gray	250	215	600	300	"	370
	ZR2*	"	"	200	170	"	200	175	350	140	"	210
	ZR3	"	"	380	295	"	380	310	350	250	"	320
Inorganic	ZR4*	"	"	200	185	"	200	170	600	240	"	310

Note : \* Paint Sample used on Ship Test

Table 12.8 Score of 15 Typical Paint Samples(Land Tests)

Paint Sample Mark	Anti-Corrosive Effect						Surface Inspection(Immersion Test)						Surface Inspection(Salt Spray Test)						Working Properties			Composite Score		
	Bilstering			Scaling			Adhesion			Rust			Bilstering			Scalping			Adhesion			Score X2		
	After Tacking	Score X2	Adhesion	After Tacking	Score X2	Adhesion	After Tacking	Score X2	Adhesion	After Tacking	Score X2	Adhesion	After Tacking	Score X2	Adhesion	After Tacking	Score X2	Adhesion	Score X3	Score X4	Score X5	X2	100-cost/10 <sup>4</sup>	Rank of 6 in 32 Paint Samples
TE1*	B <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	A <sub>5</sub>	19.2	B <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	✓	✓	✓	A <sub>5</sub>	17.6	C <sub>1</sub>	8.0	44.8	B <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	25.5	18.0	88.3	7		
TE2*	✓	✓	✓	✓	✓	19.2	A <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	✓	✓	✓	✓	19.2	B <sub>2</sub>	9.8	48.2	C <sub>1</sub>	✓	24.6	17.0	89.8	1		
TE3*	A <sub>1</sub>	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	17.2	✓	9.2	46.4	D <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	24.9	17.3	88.6	5	
TE4	B <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	18.0	✓	9.1	45.1	C <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	24.6	18.0	87.7	8	
E1*	✓	B <sub>2</sub>	✓	✓	✓	✓	19.0	A <sub>1</sub>	✓	✓	✓	✓	✓	18.4	✓	9.2	46.6	✓	✓	24.6	17.3	88.5	6	
E2*	A <sub>1</sub>	✓	✓	✓	✓	✓	19.4	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	✓	✓	✓	✓	✓	18.4	✓	9.2	47.0	B <sub>1</sub>	✓	25.2	16.5	88.7	4
P1	D <sub>1</sub>	✓	B <sub>3</sub>	✓	✓	✓	16.2	✓	✓	✓	✓	✓	✓	18.4	A <sub>2</sub>	10	44.6	A <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	27.3	17.1	89.0	2	
V1	B <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	✓	✓	✓	✓	15.6	D <sub>1</sub>	✓	✓	✓	✓	✓	17.6	✓	10	43.2	C <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	24.6	18.1	85.9	11	
ZC1*	✓	B <sub>2</sub>	✓	✓	✓	✓	17.6	C <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	✓	✓	✓	✓	16.6	B <sub>2</sub>	9.4	43.6	✓	✓	24.6	18.5	86.7	10	
T1*	✓	✓	A <sub>3</sub>	✓	✓	✓	18.4	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	✓	✓	✓	✓	18.2	✓	9.3	45.9	✓	✓	24.6	18.3	88.8	3	
T2	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	17.6	✓	9.1	44.7	D <sub>1</sub>	✓	24.0	18.2	86.9	9	
ZR1*	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	✓	✓	15.4	C <sub>1</sub>	✓	✓	✓	✓	✓	✓	16.2	A <sub>1</sub>	10	41.6	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	25.5	15.9	83.0	30	
ZR2*	✓	✓	✓	B <sub>4</sub>	✓	14.4	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	15.2	B <sub>1</sub>	9.5	39.1	A <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	25.2	17.8	82.1	31	
ZR3	✓	✓	✓	✓	✓	14.0	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	14.4	A <sub>1</sub>	10	38.4	✓	✓	25.2	16.5	80.1	32	
ZR4*	✓	✓	A <sub>4</sub>	✓	✓	15.0	B <sub>1</sub>	✓	✓	✓	✓	✓	✓	17.4	✓	10	42.4	✓	✓	25.5	16.6	84.5	26	

Note : \* Paint Sample used on Ship Test

## b. 電位計測採点

### (i) ジンクリッヂ塗料

浸漬 6 サイクルの最後の 2 サイクル中の平均電位は -1000~-1100mV で防食電位を保っているにもかかわらず、塗膜劣化が早いという現象が見られた。

### (ii) その他の塗料

最後の 2 サイクル間の平均電位は -500~-600mV で、最終電位は -550~-650mV の範囲内にあり若干塗膜絶縁性の低下が見られ、腐食電位に近づいた。

裸鋼板の自然腐食電位計測値にふらつきがあったため、計測値そのものの絶対性はやや少ない。

## 12.2.3.4 作業性採点

ポリウレタン樹脂塗料が上位で目立ったが、全般的に差が少ない。

## 12.2.3.5 價格採点

ジンクリッヂ塗料以外の塗料では全体として防食効果の良好なものほど高価となっており、ジンクロメートプライマーが最も低廉である。ジンクリッヂ塗料は価格の面でも他に比べて不利な条件にある。

## 12.2.3.6 総合採点

総合採点順位と防食効果採点順位とは、ほぼ一致した傾向を示しているが、価格が安いために順位の入れかわったものもある。

総合採点について、各塗料系列の中でそれぞれ最も良かった塗料は、

- |                 |                |
|-----------------|----------------|
| ① タール変性エポキシ樹脂塗料 | ⑤ ジンクロメートプライマー |
| ② ポリウレタン樹脂塗料    | ⑥ ビニール樹脂塗料     |
| ③ タール系歴青塗料      | ⑦ 油性さび止め塗料     |
| ④ エポキシ樹脂塗料      | ⑧ ジンクリッヂ塗料     |

の順位となった。

総合採点と防食効果の双方で最高の成績を得たのはタール変性エポキシ樹脂塗料である。

## 12.2.3.7 全供試塗料採点平均値

参考までに全供試塗料32種類について各塗料系列ごとの採点平均値を Table 12.9 に示す。

## 12.2.3.8 実船試験供試塗料選択

### a. 選択塗料数

供試船使用タンクの数、塗装工程の都合上32種類塗料中、5系列10種類を選択した (Table 12.7 参照)。

### b. ジンクリッヂ塗料以外の塗料

#### (i) 総合採点上位塗料 (TE1~TE3, E1~E2, T1)

総合採点の 1 位から 6 位までをまず選択したが、2 位のポリウレタン樹脂塗料 (P1) については、ブロック組立前塗装以外の塗装条件では陸上試験におけるような好成績をおさめることは大いに疑問であるとして、同塗料メーカの試験辞退申出があり、結局 1 位および 3 ~ 7 位の計 6 種類を選択した。

Table 12.9 Mean Score of 32 Paints (Land Tests)

Paint Type	No. of Samples	Anti-Corrosive Effect		Working Properties		Cost		Composite Score		
		Score ①	Rank	Score ②	Rank	Score ③	Rank	Score ④	Rank	
Coaltar Epoxy Resin Coating	10	45.7	1	24.0	6	16.9	4	86.6	3	
Epoxy Resin Varnish	5	45.4	2	24.6	5	16.5	7	86.5	4	
Poly Urethane Resin Varnish	2	45.1	3	25.5	1	16.6	6	87.2	1	
Vinyl Resin Varnish	1	43.2	6	24.6	5	18.1	2	85.9	5	
Zinc Chromate Primer	1	43.6	5	24.6	5	18.5	1	86.7	2	
Rust Preventive Oil Paint	4	41.5	8	25.1	3	18.1	2	84.7	6	
Coaltar Bituminous Paint	5	44.0	4	24.8	4	18.0	3	86.7	2	
Zinc-Rich Paint	{ Organic Inorganic	3	39.7	9	25.3	2	16.7	5	81.7	8
		1	42.4	7	25.5	1	16.6	6	84.5	7

## (ii) ジンククロメートプライマー (ZC1)

総合採点は10位であったが、単位面積当たりの塗装費用が最も低廉であるために、比較用として加えた。

## c. ジンクリッチ塗料

成分の亜鉛末の作用により防食を行なう塗料という特異性を有しており、他系列塗料との比較資料を求めるために、有機質2種類、無機質1種類を試験する。

32種類陸上予備試験供試塗料より実船試験供試塗料として選択したのは上記の如く、

タール変性エポキシ樹脂塗料………3種類

タール系歴青塗料……………1種類

ジンククロメートプライマー………1種類

ジンクリッチ塗料……………3種類

合計5系列10種類である (Table 12.10 参照)。

## 12.3 実船試験

## 12.3.1 試験要領

## 12.3.1.1 供試船

撒積専用船“鉄邦丸”(新和海運所有、昭.36.12.15名古屋造船所建造)

L × B × D × d ; 153.00m × 22.40m × 12.80m × 9.20m 航路；主として戸畠～ゴア間。

供試バラストタンクは、No.5およびNo.6トップサイドタンク両舷の4タンクで、1タンクの平均容積は約220m<sup>3</sup>、平均内部表面積は約630m<sup>2</sup>である。

## 12.3.1.2 タンク防食要領

Table 12.10 Paint Samples used on Ship Tests (12 Samples)

	Paint Type	No. of Samples	Sample Mark	Composite Score	Rank in 32 Samples	Coating Tank
1	Coaltar Epoxy Resin Coating	3	TE 1	88.3	7	No. 5T. (P. & S.)
			TE 2	89.8	1	No. 6T. (S.)
			TE 3	88.6	5	No. 5T. (P. & S.)
2	Epoxy Resin Varnish	2	E 1	88.5	6	〃
			E 2	88.7	4	〃
3	Zinc Chromate Primer	1	ZC 1	86.7	10	No. 6T. (P.)
4	Coaltar Bituminous Paint	1	T 1	88.8	3	No. 5T. (P. & S.)
5	Zinc-Rich Paint	Organic	ZR 1	83.0	30	No. 6T. (P.)
			ZR 2	82.1	31	〃
		Inorganic	ZR 4	84.5	26	〃
			ZR 0*	—	—	〃
6	Wash Cement	1	W. C.*	—	—	No. 5T. (P. & S.)
	Total	12				

Note ; \* Additional paint sample.

a. 供試塗料 (Table 12.10参照)

陸上予備試験結果により選択した 5 系列10種類塗料に、次の 2 種を追加した。

- (i) ジンクリッヂ塗料無機質 1 種 (ZRO)
- (ii) ウオッシュセメント (W.C.) 比較用

b. タンク内塗装要領

(i) 塗分区分

Table 12.11の要領で塗装した。

(ii) 塗装条件

下地処理…外板、甲板、底板内面は鋼材加工前に、ショットブラスト後ウォッシュプライマー1回塗装。

フレーム、ビームおよび隔壁は船上塗装直前にディスクサンダーによるさび落しのみ。

塗装…船上塗装、刷毛塗 2 回。

c. Zn および Al 陽極取付要領

Zn 陽極…単重16.5kg, No. 5 および No. 6 トップサイドタンク右舷に各 6 本づつ。

Al 陽極…単重7.25kg, No. 6 トップサイドタンク左舷に 6 本。

12.3.1.3 タンク内試験片

Table 12.11 Summary of Tank Protection (Ship Test)

Testing Tank		No. 6 Top Side Tank				No. 5 Top Side Tank									
Treatment	Plate	Shot Blast	Wash Primer	Take off Rust at Coating	Shot Blast	Wash Primer	Take off Rust at Coating								
Ground Treatment	Shell Deck Bottom	O (Done)	1 Coat	O (For Touch up)	O	1 Coat	O (For Touch up)								
	Frame Beam W. T. Bhd.	X (Non)	X	O	X	X	X								
	Side	Port Side				Starboard Side				Port Side				Starboard Side	
Paint Sample	ZR1	ZR2	ZR4	ZR0	ZC1	TE1	TE1	TE2	TE3	E1	E2	T1	W.C.	TE1	T1
No. of Samples	5					1						7			7
Coating	2 Brush-Coating					1						7			7
Tank Capacities	220m <sup>3</sup>					1						7			7
Coating Area (m <sup>2</sup> )	214	101	101	113	101	630	101	101	101	101	101	24	101	101	101
Galvanic Protection	Al Anode 7.25kg X 6				Zn Anode 16.3kg X 6				Non				Zn Anode 16.5kg X 6		
Test Piece in Tank	Paint Sample 2 Brush-Coating	ZR1, ZR2, ZR4, ZR0, ZR1 (5)			TE1, TE2, TE3, E1, E2, T1, W.C. (7)									Non	Non
Zn Anode		Non (Except ZC1)			25mmφ X 10mm Each									Non	Non
Ground Treatment		Shot Blast, Wash Primer 1 Coating												—	

陸上条件との比較と、実船塗装との比較のため、 $3.2 \times 300 \times 200\text{mm}$  軟鋼板試験片を次の要領で塗装し取付けた。

a. 塗装

下地処理は全試験片について、ショットブラスト後ウォッシュ・プライマー1回塗装。

タンク内塗装と同一塗料を刷毛塗2回。

b. Zn陽極

CPZ  $25\text{mm} \phi \times 10\text{mm}$  をジンクリッヂ塗料以外の各試験片に1ヶづつ取付けた。

なお船体運動の影響を少くするため、試験片を木枠に固定し、ビーム下に形材を介してボルト固定で吊下げた。

#### 12.3.1.4 試験日程および調査項目

a. タンク内塗装

昭和36年10月27日～11月12日に第1回船上塗装、11月12日～11月23日に第2回船上塗装を行なった。

b. 試験期間

昭和36年12月15日竣工引渡後、日本～ゴア間に就航、昭和37年6月28日三菱日本重工業(株)横浜造船所第1ドックに入渠までの196日間。

c. 調査項目

(i) 本船就航状況

海象状況、バラスト張排水状況等を本船側に記録依頼。

(ii) タンク部材および試験片電位計測

バラスト張水中の電位計測の毎日1回実施を本船側に依頼。但し、計測室位置や計測器配線の都合上、電位計測はNo.6トップサイドタンク(右舷)のみで行なった。

(iii) 表面観察および陽極減量測定

本船入渠時に行なった。

#### 12.3.2 供試船就航状況

##### 12.3.2.1 バラスト張排水

試験期間196日のうち、バラスト張水期間は4航海中延61日間となっている。

各タンクの張水量はタンク容積の約90%に相当する。

##### 12.3.2.2 波浪、動搖等

試験期間中の平均気温は $25^{\circ}\text{C} \sim 32^{\circ}\text{C}$ 、1張水期間中気温差の最も大きかったのは2月の $20^{\circ}\text{C}$ であった。

ローリングは、ややあるという程度か、殆んど無しの状態が大部分で、激しいローリングを生じたのは2月に5回と、3月に1回であった。またピッチングは6月に強いのが3回あった。

これらの状況からみてバラスト張水期間中の航海状況は、おおむね良好であったと判断される。

タンク容積の90%張水によりタンク内水のウォーターハンマー作用は2月中の張水期間を除いては、軽微であったと考えられる。

#### 12.3.3 表面観察

### 12.3.3.1 表面観察評価基準

表面観察結果の評価は等級評価によることとする。陸上予備試験において採用した採点評価法は試験片の如き塗装面積の少ないものを対象とする時は、試験条件も統一されて比較的有効であり、観察も行ない易い。

しかし、実船試験では塗装面積が極めて広くなり、肉眼による表面観察はむづかしい。また、観察結果をまとめるにも状態分布が多岐にわたるため、細かく採点することは困難であり、正確さを欠くおそれがある。

そこで本観察では、塗膜表面変化をふくれ、さびおよびはくりの3種に限定し、各々を変化程度に応じて5段階の等級に分けて評価することとし、Table 12.12に示す評価基準を用いた。

Table 12.12 Appreciation Standard of Surface Inspection (Ship Test)

Grade		A	B	C	D	E
ITEM						
Blistering	No Blistering	Blistering <10mm (Partially)	Blistering (10~20mm) (Partially)	Scattered Blistering (20~30mm)	Blistering >30mm (Many)	
Rust	Spot Rust (Slightly)	Spot Rust (Partially)	Large Rust (Partially)	Spot Rust (Many)	Rustfull on Whole Surface	
Scaling	No Scaling	Scaling <10mm (Partially)	Scaling (10~30mm) (Partially)	Scaling >30mm (Partially)	Large Scaling on Whole Surface	

### 12.3.3.2 表面観察評価

Table 12.13~12.15に示す。

### 12.3.3.3 考 察

#### a. 塗料系列別成績

##### (i) タール変性エポキシ樹脂塗料およびエポキシ樹脂塗料

全般的に全供試塗料中、最も良好な成績を得ている。

##### (ii) タール系歯青塗料

さびとふくれにおいて、(i)より劣るが、はくりでは(i)に比べて遜色はない。さびは点さびが多いことから見て、塗装時、ピンホール形成を極力少なくするよう注意すれば更に良い成績を得ることが可能である。

##### (iii) ジンククロメートプライマー

かなり劣った成績を示している。

##### (iv) ジンクリッヂペイント

塗膜のはくりが全面的に発生し、さびの発生も著しく、本試験結果中最も状況が悪かった。長期間の海水浸漬には余り適当でないようである。

但し、甲板裏の倉口側部付近では、塗膜の劣化が少なく、さびの発生も局部的に止まっているのが観察された。この個所は甲板梁矢の影響で、タンク満水条件時でもエアースペース

Table 12.1.3 Appreciation of Surface Inspection in No. 5 T.S.T., Port Side (Ship Test)

Tank	Anode	Sample Mark	Item	Inner Surface of Tank						Test Piece in Tank	Test Piece	Referential Figure
				Shell Plate	Frame	Deck Plate	Beam	Bottom Plate	Long.			
No. 5 Top Side Tank Port Side	T E 1	Blister	A	D	A	D	A	D	A	A	A	4.3
		Rust	B	C	B	E	B	C	—	—	—	—
		Scale	A	C	A	D	A	D	—	—	—	—
	T E 2	Blister	A	D	A	D	A	D	—	—	—	—
		Rust	A	B	A	C	B	C	—	—	—	—
		Scale	A	A	A	B	A	B	—	—	—	—
Non Anode	T E 3	Blister	A	D	A	D	A	D	—	—	—	—
		Rust	B	C	A	D	C	C	—	—	—	—
		Scale	A	B	A	B	A	B	—	—	—	—
	E 1	Blister	A	D	A	D	A	D	—	—	—	—
		Rust	B	C	A	C	B	C	—	—	—	—
		Scale	A	C	A	B	A	C	—	—	—	—
W.C.	E 2	Blister	A	D	B	D	B	D	—	—	—	—
		Rust	B	C	B	C	B	D	—	—	—	—
		Scale	A	C	A	C	A	C	—	—	—	—
	T 1	Blister	B	D	B	D	A	E	—	—	—	—
		Rust	D	E	C	C	D	E	—	—	—	—
		Scale	A	D	A	B	A	D	—	—	—	—
Zn Anode 25mm <sup>2</sup> × 10mm	W.C.	Blister	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		Rust	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		Scale	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	T 2	Blister	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		Rust	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		Scale	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Note: Test Piece; in No. 6 T.S.T. (S. Side)

Table 12.14 Appreciation of Surface Inspection in No. 5 T.S.T., Starboard Side (Ship Test)

No.	Top Side Tank Starboard Side	Anode	Sample Mark	Item	Inner Surface of Tank				Test Piece in Tank		Refer- ential Figure
					Blister	Plate	Shell	Deck	Bottom	Bhd	
TE 1	Zn Anodes 16.5kg × 6 Anodes	Rust	B	Blister	A	E	A	D	A	D	4.9
		Scale	A	Blister	B	D	C	C	B	C	
				Blister	C	A	A	D	A	D	
TE 2	T.S.T. S.T. Port Side	Rust	A	Blister	B	B	A	C	A	C	4.10
		Scale	A	Blister	C	C	A	C	B	B	
				Blister	D	A	A	D	A	D	
TE 3	Same as No. 5 T.S.T. (S. Side)	Rust	A	Blister	A	C	A	C	A	C	4.11
		Scale	A	Blister	B	A	B	B	B	A	
				Blister	C	A	C	A	A	D	
E 1	W.C.	Rust	A	Blister	A	C	A	C	A	C	4.12
		Scale	A	Blister	B	A	B	C	A	C	
				Blister	C	A	D	A	B	B	
E 2	W.C.	Rust	B	Blister	A	C	B	C	B	B	4.13
		Scale	A	Blister	B	A	B	A	A	B	
				Blister	C	D	A	E	D	E	
T 1	W.C.	Rust	D	Blister	A	E	B	E	D	E	4.14
		Scale	A	Blister	B	A	D	A	D	E	
				Blister	C	D	C	F	C	E	
W. C.	Note : Test Piece; In No. 6 T.S.T. (S. Side)	Rust	--	Blister	--	--	--	--	--	Become Scarring	4.15
		Scale	--	Blister	--	--	--	--	--	E	
				Blister	--	--	--	--	--	E	

Table 12.15 Appreciation of Surface Inspection in No. 6 T.S.T. Both Sides (Ship Test)

Tank	Anode	Sample Mark	Item	Inner Surface of Tank						Test Piece in Tank	Referential Figure	
				Blister	←	→	Blister	←	→			
No. 6 Top Side Tank	Anodes 7.25 kg × 6 Anodes		Z R1	Rust	E	D	E	D	E	D	A	4.17
			Scale	E	E	D	E	C	D	E	A	
Z R2	Anodes 7.25 kg × 6 Anodes		Blister							—	A	
			Rust	E	E	D	E	D	E	—	A	
Z R4	Anodes 7.25 kg × 6 Anodes		Scale	E	E	C	E	D	E	—	A	4.18
			Blister	←	→	Blister	←	→	Blister	←	→	
Z R0	Anodes 7.25 kg × 6 Anodes		Rust	E	E	D	E	D	D	—	A	Non Anode
			Scale	D	D	E	D	C	D	—	A	
Z C1	Anodes 7.25 kg × 6 Anodes		Blister	←	→	Blister	←	→	Blister	←	→	
			Rust	E	E	D	E	D	D	—	A	4.19
TE1	Anodes 7.25 kg × 6 Anodes		Scale	D	E	D	D	C	D	—	A	4.20
			Blister	D	E	C	E	D	D	C	—	
No. 6 T.S.T. S. Side	Anodes 7.25 kg × 6 Anodes		Rust	B	D	B	E	D	D	C	—	4.21
			Scale	B	C	B	D	C	C	D	—	

として残る場合があり、他の個所に比べて、比較的海水に接觸している期間が短かい。この事からも海水長期浸漬の腐食条件の厳しさがうかがわれる。

#### b. 塗装面下地処理の影響

各塗料に共通した現象として、外板、甲板、底板に比べて、フレーム、ビーム、ロンジの成績が劣っている。

また、タンク内試験片とタンク部材全体とでは、試験片の方が良好な塗膜状態であった。

塗装時条件を比べてみると、

(i) 外板、甲板、底板…加工前にショットブラストによるミルスケール除去、およびウォッシュシュプライマー塗装。供試塗料は船上塗装で塗布量分布にむらが生じやすい。

(ii) フレーム、ビーム、ロンジ…供試塗料船上塗装直前に、さび落し作業を行なったのみで、部材全面にわたり、さび落し程度が不均一になり易い。

(iii) 試験片…ショットブラスト施工、ウォッシュシュプライマー塗装後、供試塗料地上塗装で、塗面積がタンク内面に比べて極めて少ないから比較的良好な塗装ができる。

となり、塗装面下地処理の良否と、塗装作業の難易が塗膜劣化の緩急を左右するものと考えられる。

#### c. 陸上予備試験における防食効果との比較

塗料系列毎、あるいは塗料種別の防食効果順位は陸上予備試験時の結果とほぼ同じ傾向を示した。但し、タンク内試験片の成績から塗膜劣化は実船条件下の方が早いことが判断されるから、塗膜の耐久期間について別に考慮する必要がある。

### 12.3.4 電気防食効果

#### 12.3.4.1 電位計測

No. 6 トップサイドタンク右舷側においてタンク部材およびタンク内試験片の電位を計測する予定であったが、計測時に一部手違いを生じて試験片電位計測しか行なえなかった。

Table 12.16 に各漲水期間の初期、最終電位と期間中の平均電位を示す。

#### 12.3.4.2 陽極材減量測定

タンク内取付の Al および Zn 陽極の減量を入渠時に測定した。試験片に取付けた Zn 小陽極については計量器の精度不足のため減量測定は行なえなかった。

陽極減量測定値よりバラスト漲水期間の発生電気量および防食電流を計算したのが Table 12.17 である。

#### 12.3.4.3 考察

##### a. 所要防食電流密度<sup>1)</sup>

バラストタンクの所要防食電流密度は使用状態によって一定しないが、一般に裸鋼板の場合で約50~100mA/m<sup>2</sup>、良好なビニール塗装では約10~20mA/m<sup>2</sup>、また、油性塗料塗装では約25~40mA/m<sup>2</sup> 程度の電流密度が適当であろうとされている。

b. エポキシ樹脂系塗料、タール系歴青塗料を塗装したタンク部材では防食電流密度が約15mA/m<sup>2</sup> で、非電気防食タンクに比べて塗膜劣化がやや少なかったことからも妥当な値であ

1) 船舶の電気防食 濱尾正雄（船舶技術協会）

Table 12.16 Electrode Potential of Test Piece in Tank (Ship Test)

(Ag/AgCl Normal Electrode Unit: -mV)

Sample Mark		1st Service		2nd Service		3rd Service		4th Service	
		13 days	22 days			14 days	12 days		
TE 1	Initial	915		1040		1020		1015	
	Last	1050		1035		1030		1020	
	Mean	1010		1030		1030		1035	
TE 2	Initial	1000		1020		995		995	
	Last	1050		1030		1020		990	
	Mean	1015		1035		1010		1005	
TE 3	Initial	1000		1020		1015		1010	
	Last	1045		1030		1020		1015	
	Mean	1015		1040		1020		1030	
E 1	Initial	915		1040		1015		1005	
	Last	1045		1030		1015		1010	
	Mean	1005		1030		1020		1025	
E 2	Initial	915		1040		1020		1010	
	Last	1050		1030		1030		1015	
	Mean	1005		1030		1030		1025	
T 1	Initial	1010		1020		1010		995	
	Last	1040		1030		1020		1005	
	Mean	1015		1040		1020		1015	
W. C.	Initial	1005		920		890		775	
	Last	985		970		970		940	
	Mean	955		965		950		900	
Bare Steel	Initial	880		770		610		545	
	Last	960		695		705		645	
	Mean	910		820		675		625	

Table 12.17 Actual Protective Current to Tank Members(Ship Test)

Test Period		1961.12.15~1962.6.28		
Tank No.	No. 5 T.S.T. (S. Side)	No. 6 T.S.T. (S. Side)	No. 6 T.S.T. (P. Side)	
Anode	kg × No.	Zn 16.5×6	Zn 16.5×6	Al 7.25×6
Anode Total Weight	kg	99	99	43.5
Anode Total Decrease	kg	19.3	18.1	14.6
Theoretical Output	Ah	15800	14800	43600
Efficiency	%	90	90	70
Actual Output	Ah	14220	13320	30520
Water Ballast Charged Term	Total Days	61	61	61
Protective Current	A	9.73	9.10	20.8
Protective Surface Area	m <sup>2</sup>	630	630	630
Density of Protective Current	mA/m <sup>2</sup>	15.46	14.46	33.1

ったと見られる。しかし、下地処理の差のために塗膜劣化が比較的早かったとみなされるビーム、ロンジ等に対しては、塗装後ごく短かい期間のみ有効であったが、その後は過少電流密度になったと考えられる。

c. ジンクリッヂ塗料とジンクロメートプライマー塗装部材では Al 陽極発生 防食電流密度が Zn の場合の 2 倍以上あったにもかかわらず、塗膜の劣化が極めて早かったため、全面にわたるはくり個所の防食電流密度は裸鋼板に対する値が必要となり、結果は過少電流密度となったのではないかと考えられる。

タンク電位が塗膜に悪影響を及ぼす電位まで低下していたかもしれないが、電位計測値がないため、判定はできない。

#### d. 試験片

いずれも防食電位を保持している。このことからも、試験片と船体との塗装条件の差が塗膜の耐久性に大きくひびくことが認められる。

e. タール変性エポキシ樹脂塗料またはエポキシ樹脂塗料と電気防食を併用した場合の成績が最も良好であった。

### 12.4 海水浸漬追加試験

海水浸漬試験に Zn 陽極を取付けたものを追加し試験した。

#### 12.4.1 試験要領

2.3 × 200 × 220mm 軟鋼板試験片に実船試験供試塗料 5 系列 11 種類を使用し試験した。海水温度は 18~27°C であった。浸漬期間は、実船試験での最長浸漬期間は第 2 次航海中の 22 日間であり、これに対応させるため昭和 37 年 8 月 1 日~8 月 31 日の 31 日間連続浸漬した。

#### 12.4.2 試験結果

##### 12.4.2.1 塗布量と乾燥塗膜量

塗布量と乾燥後の塗膜量との比率を参考までに調べて見た。供試塗料ごとの測定値を Table 12.18 に示す。

この結果によれば、供試塗料系列の塗料について乾燥後の塗膜量は塗布量の約 60% であり、残りの約 40% が塗料中の揮発分に相当するとみなしてよいようである。

##### 12.4.2.2 表面観察

Table 12.18 Dried Coats Quantities (Additional Immersion Test)

Sample Mark		TE 1	TE 2	TE 3	E 1	E 2	T 1	ZC 1	ZR 1	ZR 2	ZR 4	ZR 0
Coating Film Thickness (2 Coats)	μ	95	70	90	60	100	60	70	55	110	75	105
A Covering Quantities (2 Coats)	g/m <sup>2</sup>	422	451	452	298	479	380	704	913	1400	837	1090
B Dried Coats Quantities (2 Coats)	g/m <sup>2</sup>	250	249	294	153	240	202	378	554	923	478	709
B/A	%	59.2	55.2	65.1	51.1	50.0	53.1	53.7	60.6	65.9	57.2	64.9

Note; Value shows the mean of each 3 test pieces.

### a. 塗膜状態

全般的な傾向としてはジンククロメートプライマーおよびジンクリッチ塗料試験片については、若干塗膜劣化の進行が認められたが、他の試験片は塗膜変化のごく初期の状態にあり目立った変化を起していなかった。

さびはどの塗料試験片にも発生していなかった。

Zn陽極取付試験片は幾分電気防食効果がみとめられるが、はっきりした差が現われるには至っておらず、Zn陽極表面積をえてみたことに対する塗膜状態の差もまだ出ていなかった。塗料系列ごとに塗膜状態を簡単に説明する。

(i) タール変性エポキシ樹脂塗料およびエポキシ樹脂塗料 (TE1～TE3, E1～E2)

異常なし。

(ii) タール系歫青塗料 (T1)

直径2mm位のふくれがZn陽極取付分では局部的に発生、非取付分では全面に発生していた。

(iii) ジンククロメートプライマー (ZC1)

Zn陽極非取付分には小ふくれが全面に発生しており、板縁付近では直径10mm位のふくれが散在している。このふくれの中で指でこすると塗膜がはがれるものが数ヶあった。

Zn陽極取付分は、微小ふくれの分布が局部的になっているが、塗膜のはがれは前者と同様であった。

(iv) ジンクリッチ塗料 (ZR1～ZR0)

直径2～5mm位のふくれが全面に発生していた。

### b. Zn陽極消耗程度

ZR4試験片取付分は深さ0.5mm、ZR0試験片取付分は深さ1mm程度の孔食を生じていた他は、いずれも肉眼で認められる程の消耗はなかった。

### c. 試験条件の影響

塗膜状態変化が少なかったのは、

(i) 浸漬期間が前試験時の半分であった。

(ii) 同一海水中連続浸漬のため酸素供給が少なく塗膜劣化が緩慢になっている。

(iii) 採取海水の比重が1.015とやや少ない。

電位計測値からも判るように、塗膜の耐久性がまだ十分あり、陽極Znも極く少量の発生電流で防食電位を保ったと考えられる。

### 12.4.2.3 電位計測

各試験片の初期、最終および平均電位をTable 12.19に示した。

a. Zn陽極を取付けない試験片塗膜の絶縁性は最終電位で、ほぼ腐食電位まで性能低下して塗膜劣化が始まる状態になっている。

b. Zn陽極取付は試験片はいずれも防食電位を保持している。

## 12.5 結論

パラストタンク防食塗料の選択基準を求めるため、延1年間にわたる陸上試験および実船試験を実施

Table 12.19 Electrode Potential of Test Piece (Additional Immersion Test)  
(Ag/AgCl Normal Electrode, Unit: -mV)

Sample Mark		Elect. Potential			Sample Mark		Elect. Potential		
		Non Zn	Zn	1/2 Zn			Non Zn	Zn	1/2 Zn
Bare Steel	I	665	895	—	T 1	I	540	988	985
	L	723	994	—		L	705	1030	1020
	M	715	968	—		M	698	1017	1013
TE 1	I	550	975	978	ZC 1	I	550	972	975
	L	705	1035	1040		L	665	1015	1000
	M	686	1017	1016		M	645	1006	998
TE 2	I	565	975	982	ZR 1	I	1048	1045	1050
	L	704	894	1014		L	1046	1043	1048
	M	682	848	1014		M	1046	1040	1044
TE 3	I	555	995	980	ZR 2	I	1013	1000	1000
	L	703	1025	1037		L	1010	1014	1014
	M	684	1022	1011		M	1010	1011	1007
E 1	I	528	962	972	ZR 4	I	1000	1004	1004
	L	701	1051	1048		L	1086	1084	1085
	M	673	1027	1025		M	1068	1068	1069
E 2	I	543	980	958	ZR 0	I	700	937	930
	L	684	1032	1040		L	888	1015	1007
	M	666	1025	1023		M	827	999	985

Notes: 1) I…Initial, L…Last, M…Mean 2) Immersion…31 Days.

した結果、大要次の如き結論を得た。

- a. 実船試験供試塗料系列の範囲内では、総合的に見て、タール変性エポキシ樹脂塗料およびエポキシ樹脂塗料が好成績を示し、ジンクリッヂ塗料、ジンククロメートプライマーはバラストタンク内面塗料としては好ましくない結果を示している。
- b. 陸上試験における防食効果成績と、実船試験結果とは、ほぼ同じ傾向を示しており、作業性および価格の要素を加えても、おおむねこの傾向は保たれている。

したがって、バラストタンク防食塗料の選択は、陸上試験のみで行なっても大きな誤りはないものと判断される。

また、陸上予備試験結果に採用した総合採点の算出法は、本試験においては、おおむね妥当であったと考えて良いであろう。

但し、塗膜の耐久期間に関しては、陸上試験結果の値そのまま適用できるとは限らない。

- c. 塗装面下地処理の良否が塗膜性能に及ぼす影響は可成り大きく現われた。

塗装面はできるだけショットブラスト、サンドブラスト等によりミルスケールを完全に除去し、その後速やかに下地さび止処理を施す必要がある。

- d. 電気防食はタール変性エポキシ樹脂塗料、エポキシ樹脂塗料を併用した場合が、最も成績が良かった。

# 第13章 油槽船タンクにおける電気防食の研究

実験担当 船舶技術研究所

## 13.1 緒 言

油槽船のタンクの防食には電気防食が広く採用されるようになってきたが、まだ装備基準は明確でない。原因はいろいろあるが、その第1は、航海中にタンクが果してどの程度の防食状態になっているかすら明かでないことがある。それを調査するため実船実験を行ない、航海中のタンク電位、陽極の性能等を試験した。第2は、電気防食は有効であるにかかわらず十分効果を挙げていない場合があること、これは Mg 陽極がかなり高価であることに原因がある。Zn 陽極は Mg 陽極に比べると性能は劣るが、経済的には遙かに優れているのでその性能を調査することにした。

## 13.2 試 験 装 置

“すまとら丸” No. 6C タンクの1区割に Mg 陽極3個、Zn 陽極2個および基準電極を取付けた。陽極の発生電流は  $0.025\Omega$  (Zn) および  $0.05\Omega$  (Mg) の定抵抗を取付けて、その両端の電位を電圧計により、またタンク電位は真空管電位差計により、いずれも甲板で計測しうるようにした。なお本タンクにはこの他に Mg 陽極 15S が 27 個取付けてある。

## 13.3 試 験 成 績

本船の39航海から56航海まで計測した。しかし航海の都合で41, 44, 45, 50, 51, 53航海は注水しなかった。また39航海と40および55航海の一部は計測値に疑問な点があったので、その部分は除外した。この原因は計測の不慣れ、メータの不都合、配線の損傷等である。しかしその他の航海では概ね順調に計測されている。成績の概要は次の通りである。

### 13.3.1 タンク電位

航海中のタンク電位は Fig. 13.1 の通りである。一般にダーティバラストの場合が電位の低下が早く、淡水した翌日には船底は大体防食電位になっている。クリーンバラストの場合は出渠後の40, 48

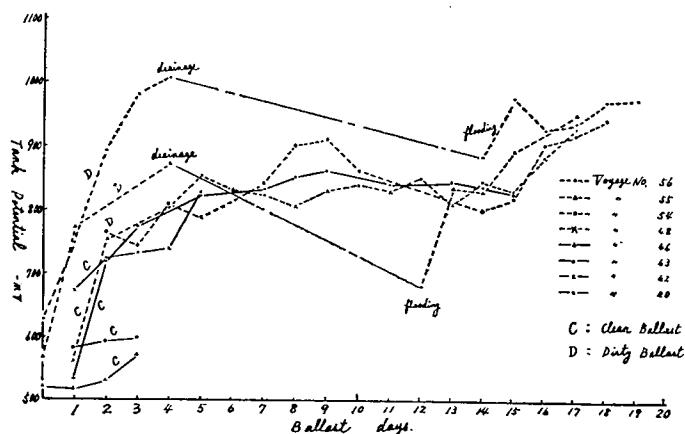


Fig. 13.1 Tank Potential of Sumatora Maru

航海および42航海では約2日で防食電位近くになっているが、43および46航海では3日目になっても電位は著しく高かった。ダーティバラストで十分分極した場合はその後排水してバタワースし、その数日後にクリーンバラストを張った場合でも比較的短期間に防食電位に達している。

### 13.3.2 陽極の発生電流

Fig. 13.2 に Mg 陽極の発生電流とタンク電位の関係、および Mg 陽極の試験開始時と終了時の大きさに対して海水の比抵抗を 20 および 25Ω cm とした場合の理論発生電流を示してある。

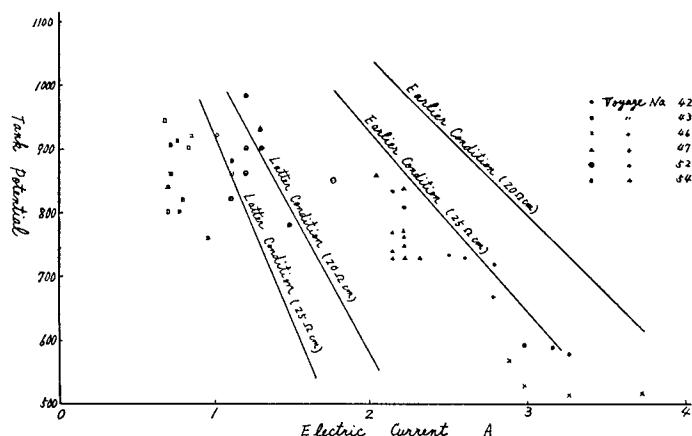


Fig. 13.2 Electric Current of Mg Anode

Zn 陽極の発生電流は配線の故障により計測できなかった。重量減から陽極の発生電流を計算すると Table 13.1 のようになる。Mg 陽極は最後にはかなり小さくなっていたから、平均発生電流が 2A 程度になったのであろう。注水初期のタンク電位が著しく高いため、Zn 陽極の発生電流は長期間の使用にかかわらず予想以上多く計画値と大差なかった。

Table 13.1 Current Output of Anodes

Kind of Anode	Weight Loss (kg)	Current Output (Ah)	Ballast Days		Mean Current (A)
			Clean	Dirty	
Mg	6.5	8580	77	87	2.18
Zn	13.0	2220	77	87	0.93
Zn	3.4	2520	77	87	1.05

### 13.3.3 タンク内の状況

隔壁等垂直面の状態は比較的良好で腐食は少ないが、底面はかなり腐食があり孔食が多くあった。本船は試験タンク以外も腐食が多く、いずれも主として底面のピッティングである。腐食の多い原因是明確ではないが、(i) バラストを排水した後の残水が比較的多いこと、(ii) 電気防食は大体適当であるが強力でないため排水後の分極、Coating 等の効果が少ないとによるのであろう。

## 13.4 結 論

13.4.1 栄邦丸ではほぼ同様な実験を行なった場合はタンクに注水すると短時間で電位は -1000

mV に低下したが、本船の場合は翌日でもかなり高く、防食電位になるには 2～3 日を要している。その原因はいろいろあるが、陽極使用量等が Table 13.2 のようになり、かなり大差があることに主要原因があるだろう。栄邦丸のタンク電位の低下は予想より良好で、防食は有効に作用している。また陽極の発生電流も計画値に近かった。すまとら丸は平均電位としては大体良好であったが、注水初期の電位が高いからこの間に腐食の懸念がある。

Table 13.2 Comparison of Test Results

Ship	No.	Tank		Anode Kind Number	Voyage No. and Ballast Days	Current Output		Tank Poten- tial (-mV)	Cathode Current Density (mA/m <sup>2</sup> )	
		Size (m)	Sub-merged Area(m <sup>2</sup> )			Design	Estimate		Design	Estimate
Eiho Maru	4C	110×8.8 ×11.9	1000	Zn(15FT)	69 (22) 70 (2)	123	119	1063	125	119
				Mg(15S)	71 (1) 72 (4) 73 (2)	"	117	1075	"	117
						"	110	1080	"	110
						"	110	1035	"	110
	6C	10.4×11.2 ×12.4	1250	Zn(15FT)	42 (4) 43 (3)	89	65	734	78	57
				Mg(15S)	48 (18) 52 (15) 54 (17)	"	67	588	"	59
						"	60	805	"	53
						"	(48)	868	"	(42)
						"	(35)	845	"	(31)

13.4.2 タンク内の状況はピッティングがかなり多かった。これを防止するためには、

- (i) バラスト残水を少くすること。
- (ii) 次のいずれかの方法によりバラスト残水や原油中の水分等による腐食を防止することであろう。
  - (a) 陽極数を増加し分極や Coating の効果を増す。
  - (b) タンクの各区割の最底部に、底面に接して Zn または Al 陽極を取付けること。
  - (c) 原油に混入しても差支えないような防食剤で、しかも水溶性で油に溶けない防食剤を排水後タンクごとに 20～40l 散布すること。

## 第14章 Al 陽極のバラストタンクに対する応用

実験担当 船舶技術研究所

### 14.1 緒 言

流電陽極としてはマグネシウム、亜鉛、アルミ陽極があるが、主として使用されているのはマグネシウムと亜鉛である。アルミ陽極は両者に比べて単位重量当たりの発生電気量が大きいという長所はあるが、不働態化しやすいという欠点のためあまり使用されなかった。しかし亜鉛の添加が有効で性能が著しく改善されることがわかり、Alloy B605として実用されるようになった。しかしこの合金陽極は経済的な利点はあるが、陽極電位が比較的高いため発生電流はせいぜい亜鉛陽極と同じ程度である。亜鉛陽極は寿命は長いが発生電流が小さいために困惑する場合が多かったが、この点では改善されていない。またアルミ陽極は前述のように単位重量当たりの発生電流は多いが比重が小さいから同容積にすれば寿命は亜鉛陽極と大差なくなる。

すなわち B605 の性能は亜鉛陽極と大した違いはないことになるから、アルミと亜鉛の時価によって経済的優劣の差を生ずることになる。しかし最近三菱金属でアルミにインジウムを添加するとアルミ陽極の電位が低下し亜鉛より低くなり、発生電流は大きくなることを発見した。しかしないジウムを添加した場合のアルミ陽極の性能はかなり不安定であった。それゆえインジウム、亜鉛、その他数種元素を添加した試作陽極を作り比較試験したところ、インジウム 0.1~0.2% と亜鉛を 0.5~2% 添加した陽極が性能は安定で発生電流も多かったので油槽船のタンクで実用試験した。

### 14.2 アルミ陽極の長所

アルミ陽極の長所は発生電気量が大きいことである。電解質の発生電流は 1 化学当量が 96,500 クーロン、すなわち 26.8Ah であるから、各種流電陽極の単位重量当たりの発生電流は Table 14.1 のようになる。アルミニウムが最も大きく亜鉛の約 3.5 倍である。しかし電流陽極として使用する場合、全重量が電流に変るのでなく、一部分は自己腐食のため無用に消耗される。その量は案外大きい。有効に使用される効率はその純度、添加成分、使用状態によってかなり相異があり、Al が 50~80%，Mg が 50~70%，Zn が 85~98% 程度である。

Table 14.1 Theoretical Current Output of Anodes

Kind of Anode	Al	Mg	Zn
Atomic Weight	26.98	24.32	65.38
Atomic Value	2	2	2
Theoretical Current Output (Ah/g)	2.99	2.2	0.82

### 14.3 実 船 試 験

#### 14.3.1 試験要領

すまとら丸の No.5 タンクで試験した。陽極は左げん側にマグネシウム陽極 (15S) を 17 個、右げ

ん側に同じ数のアルミ陽極(25T)型を同要領で取付けた。タンク電位は両方のげん側に固定した各個の塩化銀電極で計測するようにした。電極の位置はタンク底部とそれから約2mの高さに取付けた。またマグネシウムおよびアルミ陽極の各1個に0.05Ωの定抵抗を入れて船体と接続し、この抵抗の両端の電位差を甲板で計測しうるようにして電流を計測した。試験期間は本船の次期入渠までの約1年間とした。

#### 14.3.2 試験成績

- a. 試験タンクの使用日数は57次航～66次航でクリンバラストが20日間、ダーティバラストが101日間、計121日間であった。なお第65、66次航は重油を積み、その他は原油を積んだ。
- b. タンク電位はタンクの状態によってかなり差があった。第57次航では入渠後でタンクが比較的清浄であったため所要電流が大きく、陽極の性能が良好であったにもかかわらずFig. 14.1のようにタンク電位は高く、防食電流に達するのに約6日を要している。第58次航は電位の低下は早かったが、それ以後の航海では陽極性能の低下によってタンク電位の低下も漸次遅くなっている。
- c. アルミ陽極側の電位はマグネシウム陽極側の電位に比べるとTable 14.2のようになり高く防食電位に達するに要する日数も1～3日程度長い。
- d. 陽極の発生電流をAとすれば、 $A = \frac{E}{R}$  から求められる。Rは回路抵抗で、陽極の形状、海水の比抵抗、陰極の形状や陽極からの距離、他の陽極との関係等によって影響されるため複雑であるが、これに関しては種々な実験結果がある。花田氏の研究では、 $R = \frac{\rho}{\kappa}$  としてκを種々の陽極について求めてある。15S型ではκ=87、25Tではκ=226となっているので、ここではこの数値をそのまま採用してみる。Eは陽極と陰極の電位差である。マグネシウム陽極の

Table 14.2 Tank Potential during a Voyage

Voyage No.	Kind of Anode	Tank Potential(-mV)				Required Days to reach Tank Potential-770mV	Kind of Ballast
		1 Day	5 Days	10 Days	at End of Voyage		
57	Mg	561	758	874	935	5～6	Clean
	Al	613	744	818	876	6～7	
58	Mg	897	947	960	999	0～1	Dirty
	Al	855	892	920	932	0～1	
59	Mg	620	812	967	985	4	"
	Al	592	760	880	900	5	
62	Mg	725	895	955	960	2～3	"
	Al	590	768	835	837	5	
63	Mg	765	875	915	810	1	"
	Al	595	772	812	807	4～5	
64	Mg	542	720	842	895	8	"
	Al	540	695	785	835	10	

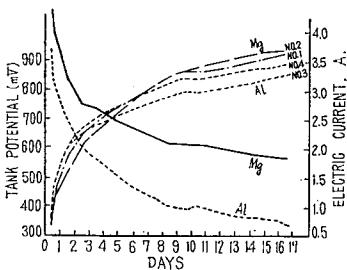


Fig. 14.1 Tank Potential and Output of Anode(Voyage No. 57)

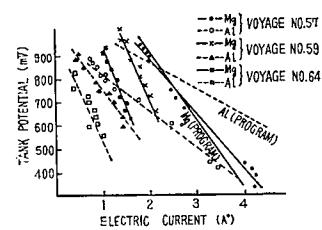


Fig. 14.2 Relation of Tank Potential and Output of Anodes

電位を $-1.5V$ 、アルミ陽極を $-1.1V$ とすれば、それぞれの陽極の計画発生電流は Fig. 14.2 に示すようになる。なお  $\rho$  はやや高いが安全率を見て  $25\Omega \text{ cm}$  とした。図中には航海時のタンク電位と電流の関係も記入してある。マグネシウム陽極の場合は、初期は実測値と計画値と大体一致しているが、体積の減少もあって漸次発生電流は減少している。アルミ陽極の場合は初期から計算値とかなり差があり、実測電流は予想より著しく小さかった。アルミ陽極は空気中で表面がやや不活性になるため初期の発生電流は小さいが、表面の溶解に伴って漸次固有の性能に戻るようである。しかし本実験の場合は漸次表面に油が付着して性能を低下させたため終始発生電流が小さかったのである。

- e. 試験終了時のタンク内の状態は重油の付着が甚だしかったため正確に比較することは困難であったが、マグネシウム陽極を使用した方がアルミ陽極側より腐食は少なかった。しかしいずれも試験前の状態よりはかなり良好であった。

#### 14.4 結論

アルミ陽極は単位重量当りの発生電気量が大きいこと、インジウムおよび亜鉛の添加により性能が著しく良好になったため流電陽極としては極めて有望である。しかし油槽船のように油を使用するタンクの場合は、原油の性状によって著しく影響され、また陽極の形状や発生電流密度の取り方等について研究する必要がある。

# 第15章 タンク防食剤の研究

実験担当 船舶技術研究所

## 15.1 緒言

最近いろいろの優秀な防食剤が製造されるようになり、タンカーの一部でも試用された。しかしタンカーのバラスト海水は1航海ごとに捨てるから、防食剤はよほど微量で有効なものでないかぎり経済的に高価につき電気防食より不利になる。実験室で静置の状態で防食試験を行なったところ、防食剤の所要量は比較的多かった。しかし船のように常に動搖している場合にはその所要量はかなり減少することが考えられるので、動搖した場合の防食効果を主として調査した。なお防食剤は電気防食の及ばない水面より上部の防食や、油を積んだ場合のタンク底面のピッキングの防食にも有効であるから、それぞれの長所を生かして電気防食と併用すれば有効である。試験結果は次の通りである。

## 15.2 普通防食剤

15.2.1 実験室における防食剤比較試験の結果はTable 15.1の通りで、かなり濃度が高くないと効果は少なかった。

15.2.2 試験装置をプール上に浮べたり実船に載せたりして動搖による影響を調査したが、Table 15.2～15.3の通りであまり影響はなかった。

15.2.3 装置を密閉して空気の流通を遮断した場合および防食剤の濃度を一定にして液量と防食面積の割合を変えた場合の防食に及ぼす影響は、Table 15.4～15.5の通りで、前者の影響はかなり大きかった。

15.2.4 さんべとろ丸で防食剤AおよびBを使用した防食試験を行なった。タンク内の状況は垂直面は良好であったが、底部にはかなり発錆があった。また防食剤BがAより良好であった。タンク内に吊した試験片の腐食はTable 15.6の通りで防食率は30～50%であった。

Table 15.1 Effect of Inhibitor

Inhibitor		Corrosion during 7days		Corrosion during 14days	
Kind	p.p.m	Weight Loss (g)	Preventive effect (%)	Weight Loss (%)	Preventive effect (%)
Inhibitor A (Des-Cor)	100	0.0210	6.7	0.0397	19.5
	200	0.0096	57.3	0.0228	53.8
Inhibitor B (Hexagon)	50	0.0196	12.9	0.0479	2.8
	100	0.0178	20.9	0.0397	19.5
" " 6(Na PO <sub>3</sub> )	200	0.0121	46.2	0.0341	30.8
	300	0.0057	74.7	0.0088	82.2
Blank	100	0.0207	8.0	0.0443	10.0
	200	0.0192	14.7	0.0384	22.1
Blank	0	0.0225	0	0.0493	0

Table. 15. 2 Reduction in Corrosion Rate(14Days)

Test No.	Inhibitor		Weight Loss		Preventive effect(%)
	Kind	p. p. m	g	mg/cm <sup>2</sup> day	
1	A	25	0.0529	1.18	17.8
	〃	50	0.0651	1.46	0
	〃	100	0.0512	1.15	20.4
	〃	200	0.0497	1.11	22.8
	〃	300	0.0401	0.90	37.7
	なし	0	0.0649	1.44	—
2	A	100	0.0527	1.18	47.1
	なし	0	0.0988	2.20	—

Table. 15. 3 Reduction in Corrosion Rate on the Ship

Test No.	Inhibitor		Weight Loss		Preventive effect (%)	Test Days
	kind	p. p. m	g	mg/cm <sup>2</sup> day		
1	A	100	0.2272	0.142	0	50
	Blank	0	0.2191	0.137	—	〃
2	A	100	0.4236	0.311	7.0	45
	〃	200	0.3946	0.292	13.9	〃
	B	100	0.3944	0.292	14.0	〃
	Blank	0	0.4581	0.34	—	〃

Table. 15. 4 Reduction in Corrosion Rate(14days)

Test No.	Inhibitor		Weight Loss		Preventive effect (%)
	kind	p. p. m	g	mg/cm <sup>2</sup> day	
1	A	50	0.0164	0.0367	74.5
	〃	100	0.0211	0.0472	67.2
2	〃	100	0.0477	0.1065	52.3

Table. 15.5 Corrosion Loss at Variable Vessels(1+days)

Inhibitor Kind	p. p. m	Volume (cc)	Corrosion Loss	
			Weight Loss (g)	mg/cm <sup>2</sup> day
A	100	1,000	0.0538	0.1195
"	"	500	0.0533	0.1190
"	"	300	0.0478	0.1067
"	"	100	0.0398	0.0890
"	"	100/3	0.0270	0.0603
"	"	"	0.0309	0.0691
"	"	"	0.0213	0.0476

(註) 100/3としたのは100cc中に試験片3個吊した場合を示す。

Table. 15.6 Weight Loss of Test Piece Immersed in Tank(87days)

Test Piece	Corrosion Loss(g)		
	Inhibitor A	Inhibitor B	Blank
Tank Upper	6.83	3.81	7.43
" Middle	4.84	4.16	7.59
" Bottom	4.75	4.45	8.72
Mean	5.47(31.0%)	4.14(47.7%)	7.91

### 15.3 特殊防食剤

防食剤をバラスト海水に混入して使用すると、排水後の防食や水滴の付着したタンク頂面の防食にも有効である。しかし濃いものを使用することは著しく高価になるため、実際には30~50ppm程度しか使用されないから効果は少ない。特種な防食剤としてバラスト残水やバラスト水面に浮遊させる防食剤は、少量使用しても濃度が高いから有効である。すなわち前者の場合は、バラスト残水や原油中の水分はせいぜい2~3tで防食剤は1タンク30~40ℓ使用するから、濃度は10000ppm以上にもなる。後者の場合はバラスト海水面上に浮遊させるのであるから、船の動搖でタンクの水面より上部の部分に付着した時には濃度は殆んど原液のままであるから有効である。Table. 15.7は浮遊性防食剤の試験結果である。

Table. 15.7 Effect of Floating Inhibitor

Tank No.	Inhibitor A (kg/m <sup>3</sup> )	Corrosion Rate (mm/yr)	Preventive Effect(%)
1	PTC No. 1 0.5	0.00024	96.4
2	" " 0.3	0.00089	85.2
3	" No. 2 0.5	0.00031	94.8
4	Blank	0.0605	0

4個の小型実験タンクに半分程度海水を入れて水面に浮かせ、そのうちの3個のタンクの中に油溶性で水に溶解しない浮遊性防食剤を注入した。1カ月後にタンク内に吊した試験片の腐食量を比較したところ、防食剤を使用した試験片の防食率は85～96%であった。Table. 15.8は水に溶けて油と分離する防食剤を使用した試験結果である。

Table 15.8 Effect of Water Soluble Inhibitor

Solution	Inhibitor (ppm) (%)	Corrosion Rate (mm/yr)	Reduction in Corrosion Rate(%)
Crude Oil 95%	NaOH 0.3	0.0015	40
Sea Water 5%	Na <sub>6</sub> P <sub>6</sub> O <sub>18</sub> 0.1	0.0013	47
	RCC No. 500 0.15	0.0009	64
	〃 0.1	0.0010	60
	Blank	0.0025	0

小型タンクの中に少量の防食剤を入れ、そのうえから5%海水を混入した原油を注入し、タンク底部に取付けてあった試験片の腐食量を比較した。実船と異り動搖が少ないと防食剤の混合が良好でないためか、防食率はややばらつきが多かったが40～65%であった。

# 第16章 燃料油中のナトリウム、カリウムおよびバナジウムの定量分析法の研究

実験担当 三菱日本重工業株式会社

## 16.1 緒 言

燃料油中に含有されるイオウは船用ボイラ、ディーゼル機関などの燃焼室側の酸化、腐食およびデポジット生成に重大な影響を及ぼし、ナトリウム、カリウム、バナジウムなどの共存によりこれが著しく助長されることが定説となっている。したがって燃料油の選択および燃焼に際して、これら障害の予測、または防止対策には、これら元素の定量が必要である。現在わが国では燃料油中のイオウの分析法は JIS に規定されているが、ナトリウムおよびカリウムは標準分析法が確立されておらず、バナジウムについても日本石油学会制定の分析試験法の規格をみるだけである。よって重油中のナトリウム、カリウム、バナジウムなどについて迅速正確な分析法を確立する目的で試験研究を行ない、ナトリウム、カリウムは炎光分光光度法により、バナジウムは吸光光度法によりそれぞれ所期の目的を達したので以下に報告する。

## 16.2 機器、試薬、標準試料

試験研究には次に示す機器、試薬ならびに標準試料を使用した。

日立製 光電分光光度計 EPU-2A 型

日立製 炎光付属装置 H-2 型

日立製 燃焼装置（燃焼ガスは  $H_2$ ,  $O_2$ ）

島津製 自動温度調節器付電気炉（200V, 5.5KVA, 最高温度 1000°C）

白金製燃焼皿（容量 100ml）

ガラス器具類

各種試薬：特記しない限り JIS 特級品

純 水：比抵抗  $5 \times 10^6 \Omega \cdot cm$  以上の脱塩水

NBS 製油溶性金属有機化合物標準試料

ナトリウム：Standard Sample 1069 (Sodium Cyclohexanebutyrate)

カリウム：Standard Sample 1067 (Potassium Cyclohexanebutyrate)

## 16.3 炎光分光光度法によるナトリウム、カリウムの定量分析法の研究

炎光分光分析法は火炎中に、溶液とした試料を噴霧させ、そのスペクトル線の強度より存在する元素を定量するもので、一般にアルカリ金属の定性または定量に用いられているので、この方法を燃料油中のナトリウムおよびカリウムに工業分析として応用できるか否か検討し、さらにバナジウムについても検討した。Fig. 16.1 に炎光分光光度法に使用した装置の概略図を示す。

### 16.3.1 燃焼に用いる酸素ならびに水素の圧力およびスリット巾の影響の検討

実験に用いた酸素ならびに水素の圧力および分光器のスリット巾は分析結果に大きな影響を与える

るので予備実験で検討した結果、水素圧は  $0.2 \text{ kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{g}$ 、酸素圧は  $0.8 \text{ kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{g}$  が適當であることが判明したので、本報告の実験では全部この条件で行なった。またスリット巾についてはナトリウムの単品溶液（以下各元素の化合物の単独溶液を単品溶液と呼ぶ）を用いて  $0.015 \sim 2.000 \text{ mm}$  範囲の 8 点について検討したが結果的に大差は認められなかった。しかし実際試料で多種類の元素が共存する場合はその影響と分析精度とを考慮してその都度スリット巾を決定する必要がある。

### 16.3.2 ナトリウムおよびカリウム単品溶液による検量線の作成

硫酸ナトリウム、硫酸カリウムの水溶液でナトリウム、カリウムの濃度がそれぞれ  $0.1 \sim 1000 \text{ ppm}$ 、 $1.0 \sim 1000 \text{ ppm}$  の範囲内におさまるよう幾種類かの単品溶液を調整し炎光分析装置により噴霧、発光、輝度測定を行なって、おのおのの元素濃度と対応する輝度とから検量線を作成した。これを Fig. 16.2, Fig. 16.3 に示す。測定波長はナトリウム  $589 \text{ m}\mu$ 、カリウム  $768 \text{ m}\mu$  で両元素とも装置の印加電圧切替えつまみ 5、感度調整つまみ 10、水素圧  $0.2 \text{ kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{g}$ 、酸素圧  $0.8 \text{ kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{g}$  で実験した。この結果、水溶液中にナトリウム塩またはカリウム塩がそれぞれ単独で存在する場合には十分分析可能であることが判明した。

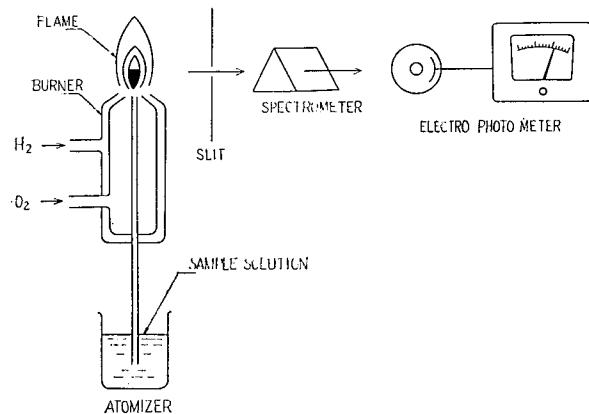


Fig. 16.1 Principle of Flame Spectrophotometer

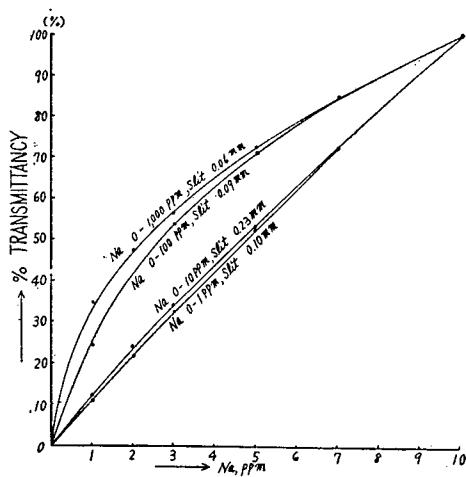


Fig. 16.2 Working Curves for Na

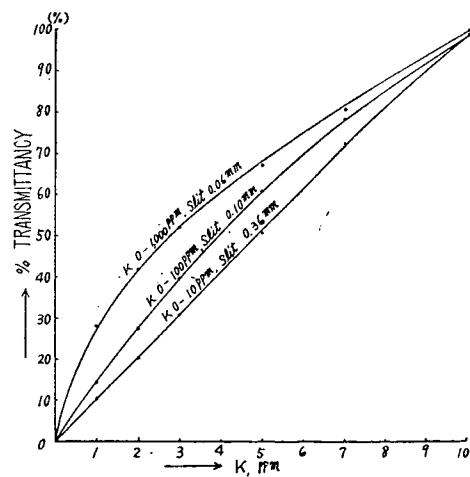


Fig. 16.3 Working Curves for K

### 16.3.3 検量線の信頼性

使用装置の安定性が時間とともに変動することがあるため、検量線は測定のたびごとに検定を行ないその安定性を検討する必要があるが、若干の変動は避けられない。検量線上の上限、下限、中間の 3 点について検定を行ない、中間点の検定値の検量線からのずれをもって検量線の信頼性として求め

た結果、最高偏差は + % であった。

#### 16.3.4 共存元素の影響

##### 16.3.4.1 ナトリウム、カリウム、カルシウムのうち 2 元素共存の場合の影響

炎光分光分析では試料水中にアルカリ金属およびアルカリ土類金属の元素が共存すると相互に影響する割合が大きいといわれているので、測定対象のナトリウム、カリウムと重油中に通常存在するアルカリ土類金属のカルシウムを選び、これらのうち 2 元素が共存する場合のナトリウム、カリウム定量値に及ぼす影響を検討した。なお 16.3.3 の実験結果から検量線の信頼性において最高 + % の偏差があったので、これを考慮に入れ本節の実験では試料溶液中の定量元素濃度に対し 5 % 以上の偏差のある場合を共存元素の影響あるものとした。試料溶液中ナトリウム、カリウムは硫酸塩を水溶液としカルシウムは炭酸カルシウムを 0.45 vol. % 塩酸に溶解し、測定元素濃度を 5, 50, 500 ppm の 3 種類とし、そのおのおのに共存元素としての他の元素濃度が 5, 50, 500 ppm となるように添加し、単品検量線にて定量した結果を Table. 16.1 に示す。

Table 16.1 Mutual Interference of Two Elements of Na, K, Ca

Na Determined, ppm.

Na Added, ppm.	K Added, ppm.			Ca Added, ppm.			ppm Concentration of Interference Elements
	5	50	500	5	50	500	
5	4.95	5.05	5.10	4.90	4.95	6.80*	Ca 500
50	48.0	48.0	49.0	48.0	48.5	49.0	
500	505	475	505	540*	540*	530*	Ca 5, 50, 500

K Determined, ppm.

K Added, ppm.	Na Added, ppm.			Ca Added, ppm.			ppm Concentration of Interference Elements
	5	50	500	5	50	500	
5	4.80	4.80	5.75*	5.10	5.15	5.25	Na 500
50	51.0	52.0	53.0*	51.0	51.0	51.0	Na 500
500	525	525	510	540*	540*	545*	Ca 5, 50, 500

\* Deviation from added Na or K is Over 5%

本実験の範囲内ではナトリウム定量値に対しカリウムは全然影響なく、カリウムの定量値に対してはナトリウム 500 ppm とカルシウムが影響する。

##### 16.3.4.2 ナトリウム、カリウム、カルシウム 3 元素共存の影響

ナトリウム、カリウム、カルシウム 3 元素を同時に共存させた場合の各元素定量値に及ぼす影響を調べた。試料溶液中の定量元素濃度は 1, 10, 100 ppm と 5, 50, 500 ppm の 3 種類 2 組とし、その組合せおよび定量した結果を Table 16.2, Table 16.3 に示す。

本実験の組合せではナトリウムは濃度 1, 5, 50, 500 ppm のとき、共存のカリウムまたはカルシウム濃度のいずれか 100 ppm または 500 ppm の場合に影響を受ける傾向が大きい。カリウムは 1, 5, 10 ppm の濃度のときだけの影響を受ける傾向が大きく、かつ共存のナトリウムまたはカ

ルシウムのうちいずれか  $\leq 100\text{ppm}$  または  $500\text{ppm}$  の濃度の場合に限られている。

#### 16.3.4.3 多種類の元素が共存する場合のナトリウムおよびカリウムの定量値に対する影響

16.3.4.1, 16.3.4.2にてナトリウム, カリウム, カルシウムの相互影響を検討し大略の傾向を調べたが, 実際試料中にはさらに多種類元素が存在しそれらの組成も一定ではない。広汎な組成のあらゆる場合の相互影響を個々に検討することはできないので, 文献や手持ち資料などによる代表的な重油灰分組成数例に相当する人工灰溶液を合成し, この中でナトリウム, カリウムのみの濃度を数段階に変えて測定結果と添加量とを比較した。人工灰溶液の合成には各元素ともできる限り硫酸塩を使用した。

Table 16.4 にその組成例を, Table 16.5, Table 16.6 に測定結果を示す。本実験の結果では添加量と検出量との差は 5% 以下であり, 共存元素の影響は無視できるものと考えられる。

#### 16.3.5 実際試料油中のナトリウム, カリウムの定量

ナトリウム, カリウム含有量既知の標準試料としての重油入手は困難であり, また化学分析によるナトリウム, カリウムの定量も ASTM 法はあるが煩雑な操作で容易ではない。したがって実際試料

Table 16.2 Mutual Interference of Three Elements

Elements Added, ppm.			Elements Found, ppm.	
Na	K	Ca	Na	K
1	1	1	1.01	1.05
1	1	10	1.03	1.05
1	1	100	1.30*	1.05
1	10	1	1.01	9.97
1	10	10	1.05	9.97
1	10	100	1.31*	10.1
1	100	1	1.06*	99.9
1	100	10	1.31*	100
1	100	100	1.36*	99.9
10	1	1	10.1	1.00
10	1	10	10.2	1.00
10	1	100	10.3	1.05
10	10	1	10.2	10.1
10	10	10	10.1	10.2
10	10	100	10.2	10.3
10	100	1	10.5	101
10	100	10	10.5	100
10	100	100	10.5	100
100	1	1	100	1.25*
100	1	10	100	1.25*
100	1	100	100	1.25*
100	10	1	100	11.1*
100	10	10	100	11.1*
100	10	100	100	11.1*
100	100	1	102	102
100	100	10	102	102.5
100	100	100	102	102.5

\* Deviation from added Na or K is over 5%

Table 16.3 Mutual Interference of Three Elements

Elements Added, ppm.			Elements Found, ppm.	
Na	K	Ca	Na	K
5	5	5	4.95	5.00
5	5	50	5.05	5.00
5	5	500	6.80	5.10
5	50	5	5.20	49.0
5	50	50	5.25	48.0
5	50	500	7.20*	49.5
5	500	5	5.30*	515
5	500	50	6.15*	500
5	500	500	7.30*	500
50	5	5	50.0	5.10
50	5	50	49.0	5.20
50	5	500	50.5	5.30
50	50	5	50.0	49.7
50	50	50	50.0	49.7
50	50	500	53.0*	49.0
50	500	5	53.0*	505
50	500	50	50.0	498
50	500	500	54.5*	505
500	5	5	485	5.60*
500	5	50	495	5.60*
500	5	500	495	5.40*
500	50	5	485	51.0
500	50	50	490	50.0
500	50	500	640*	51.0
500	500	5	660*	505
500	500	50	660*	500
500	500	500	640*	495

\* Deviation from added Na or K is over 5%

Table 16.4 Composition of Synthetic Oil Ash Base Stock Solution

Solution No.	Elements Added, ppm.								
	Na	K	V	Ca	Mg	Fe	Ni	Al	Mn
1	1~10*	2	5	2	2	2	2	2	2
2	5	1~100 <sup>+</sup>	5	2	2	2	2	2	2
3	10~100*	8	30	20	15	15	10	8	10
4	35	1~100 <sup>+</sup>	30	20	15	15	10	8	10
5	10~100*	15	60	40	30	30	20	15	20
6	60	1~100 <sup>+</sup>	60	40	30	30	20	15	20

\* See Table 16.5

+ See Table 16.6

Table 16.5 Recovery of Na added to Synthetic Oil Ash Solution, ppm.

Solution No.	1						3						5					
Na Added	1	2	3	5	7	10	10	20	30	50	70	100	10	20	30	50	70	100
Na Found	1.0	2.07	3.1	4.95	7.1	10.1	10.3	20.5	30.5	50	70	100	11	21	31	51.5	70	100

Table 16.6 Recovery of K added to Synthetic Oil Ash Solution

Solution No.	K Added, ppm.										
	1	2	3	5	7	10	20	30	50	70	100
2	1	2	3.06	5	7	10	20	29.6	49.5	69.9	100
4	1.01	1.97	3.09	5.1	7.02	10	20.5	30.5	49.2	69.9	100
6	1.05	2.1	3.2	5.11	7.08	10.3	20.9	30.6	50	69.6	101.5

油定量結果の正確度を検定することは困難であるが、16.3.4.3の実験結果からナトリウム、カリウムとも100ppm以下の濃度の場合、添加量に対し略近い定量値が得られたので、日常分析法として本操作を適用できるものと考え、実際試料油について炎光分析法を実施検討した。

#### 16.3.5.1 分析操作

- 試料5g<sup>注1)</sup>を白金皿にはかり取り、この皿をシリカ製三角架にのせブンゼンバーナーにて加熱炭化する。全試料炭化後白金皿を200°Cの電気炉中に移し除々に加熱して550±50°Cを保ちながら完全に灰化する。
- 灰化後白金皿を室温に冷却し硫酸(1+1)1mlとフッ化水素1mlを加えふたをして蒸発乾固し、ふたたび550±50°Cの電気炉中で15分間加熱する。
- 冷却後、水10mlと硫酸(1+1)2滴で白金皿の内壁を洗い落し、湯浴上で内溶液が約1mlになるまで加熱濃縮し試料の溶解を十分にする。これに5~10mlの水を加え、あらかじめ酸洗浄した口紙を用いて50mlメスフラスコに済過する。白金皿と済紙を水洗し、済液と洗液を合してメスフラスコに移し50ml<sup>注2)</sup>標線まで水を満たし供試液とする。
- 炎光分光分析装置を用い検量線作製時と同一条件により、噴霧、発光させ輝度を測定して含有量を決定する。

注) 試料採取量は定量元素含有量により異なる。今回の実験条件では定量下限はナトリウム0.05ppm、カリウム0.05ppm、供試液量は50mlで定量可能であるから、試料油中の含有量としてはほぼナトリウム( $\approx 0.05\text{ppm} \times 50\text{cc}/5\text{g}$ )、カリウム5ppm( $\approx 0.5\text{ppm} \times 50\text{cc}/5\text{g}$ )以上の場合には試料量は5gでよく、試料中の含有量が前記濃度より低い場合は採取量を多くするものとする。原試料油中のナトリウム最高含有量はその灰分量から推定でき、ASTM\*によれば灰分量の50%以上のナトリウムは含有しない。燃焼生成物の場合も試料採取後16.3.5.1, b以下の操作を適用して定量できる。ただし試料採取量、供試液量(濃度)は適宜増減するものとする。

\* ASTM Standard on Petroleum Products and Lubricants (1959)

D 1318-59T. Sodium in Residual Fuel Oil.

### 16.3.5.2 ナトリウムの定量結果

B重油（M社製、ナトリウム含有量4 ppmと称す）についての定量結果をTable 16.7に同、B重油にSodium Cyclohexanebutyrate（油溶性有機ナトリウム化合物）の一定量を添加して定量した結果をTable 16.8に示す。

Table 16.7 Determination of Na in Heavy Oil B, ppm.

Content	Found			Mean	Error
4	4.94	4.95	5.56	5.34	5.20 +1.2

Table 16.8 Determination of Na in Heavy Oil B plus Sodium Cyclohexanebutyrate, ppm.

Sample No.	1	2	3	4
Content	53.6	55.0	29.3	17
Found	53.3	56.2	30.6	19.5
Error	-0.3	+1.2	+1.3	+2.5

### 16.3.5.3 カリウムの定量結果

ナトリウム定量の場合と同一B重油のカリウムを定量し0.3ppmを得た。このB重油にPotassium Cyclohexanebutyrate（油溶性有機カリウム化合物）の一定量を添加して定量した結果をTable 16.9に示す。

Table 16.9 Determination of K in Heavy Oil B plus Potassium Cyclohexanebutyrate, ppm.

Sample No.	1	2	3
Content	51.3	25.9	13.3
Found	53.6	26.9	13.7
Error	+2.3	+1.0	+0.4

### 16.3.5.4 分析精度

3種類の重油と1種類の燃焼生成物について、本法による分析精度の検討を行なった結果をTable 16.10に示す。

### 16.3.5.5 所要時間

試料採取量5g、供試液量50ccとした場合の分析所要時間をTable 16.11に示す。

Table 16.10 Precision and Recovery of Na and K in Heavy Oil and Combustion Product

Sample	Heavy Oil B-1		Heavy Oil B-2*		Heavy Oil C	Combustion Product		
	Element	Na ppm	K ppm	Na ppm	K ppm			
	8.9	↑	14.8	5.7	45.6	19.0	3.47	
	9.4		15.0	5.7	44.5	19.3	3.47	
	9.0	↑	14.7	5.7	43.0	19.3	3.50	
	8.9		15.1	6.3	41.5	19.3	3.53	
	9.2	↑	14.3	5.7	47.1	19.3	3.55	
	9.2		14.7	5.7	43.0	19.7	3.55	
	9.3	↑	14.7	5.7	42.5	19.3	3.43	
	9.0	↓	15.5	6.5	—	19.7	3.47	
	Mean (M)	9.1		14.9	5.9	43.9	19.4	3.49
	Std. dev.	0.176		0.332	0.305	1.805	0.218	0.041
Coeff. of var %	1.93			2.24	5.18	4.12	1.12	1.17
Std. Value (S)	—			15.1*	6.0*	—	—	—
(S)-(M)	—			-0.2	-0.1	—	—	—

\* Preparation of Heavy Oil B-2

Sodium Cyclohexanebutyrate and Potassium Cyclohexanebutyrate were so added in Heavy Oil B-1 that Na and K contents of Heavy Oil B-2 become 15.1ppm and 6.0ppm respectively.

Table 16.11 Time for Determination of Na and K in Heavy Oil

Procedure	Time for one Element, min.	Time for two Elements, min.
Sampling and Carbonization	30	30
Ashing	90	90
Preparation of Solution	40	40
Measurement and Calculation	20	40
Total	180	200

## 16.4 重油中のバナジウム定量法

### 16.4.1 分析法の検討

炎光分光光度法によるバナジウムの定量を実施するため、Table 16.4 に示す人工灰溶液を用いて炎光分析を行なったが、共存元素の影響が大きく分析困難であったので、さらにバナジウムのみを抽出分離して実験した。バナジウムの抽出分離法として酢酸鉛法、オキシン-有機溶剤法などを適用し炎光定量を行なったが、いずれの場合も分析精度を満足する結果が得られなかつたので、分光光電度法について検討を行なった。本法は既に石油学会規格<sup>注2)</sup>が制定されているので、これに従って実験を行なった。

### 16.4.2 操作

ホウケイ酸製ビーカーに試料をはかり取り<sup>注3)</sup> 試料 1 g 当り 1 ml の硫酸（比重1.84）を加える。

注 2) 石油学会規格 JPI-5T-59T 重油中のバナジウム分試験法 (1960)

ガラス棒でかきませながら順次加熱を強めて硫酸白煙の発生がなくなるまで加熱する。これを $150^{\circ}\text{C}$  のマッフル炉に入れ温度を $525 \pm 25^{\circ}\text{C}$  に上げ空気または酸素を導びいて灰化する。冷却した後、硝酸（比重1.42）2 ml, 硫酸（比重1.84）2 ml を加え硫酸白煙の発生するまで加熱する。

15ml の水を加え加熱冷却して水酸化ナトリウム（50%）を滴下して pH 6～10とし硫酸（1+1）で pH 3～5とする。これに硫酸（1+1）2 ml, リン酸（1+2）5 ml, タングステン酸ナトリウム溶液<sup>注4)</sup> 2.5 ml を加え沸騰し始めるまで加熱して室温まで冷却し、50ml メスフラスコに全量を移し入れ、水で 50ml に希釈して1時間静置後試料のブランクに対する吸光度を $436\text{m}\mu$  で測定し、あらかじめ作成してある検量線でバナジウムの量を求める。

に希釈する。

#### 16.4.3 検量線の作成

標準バナジン酸溶液（1 ml=0.05mg・V）<sup>注5)</sup>をそれぞれ0, 2, 5, 10, 20ml ずつ取り分け、硫酸（1+1）2 ml, リン酸（1+2）5 ml タングステン酸ナトリウム溶液<sup>注4)</sup> 2.5 ml を加え水で全量を約30ml として沸騰し始めるまで加熱し室温まで冷却する。以下16.4.2の操作にしたがって吸光度を測定する。

#### 16.4.4 計 算

試料中のバナジウム含有量 ppm は次式から計算する。

$$V \text{ ppm} = C \times 100 / W$$

こゝに  $C$ =吸光度から得た  $V$  濃度 (mg/50ml)

$W$ =試料採取量 (g)

#### 16.4.5 精 度

試験結果が正しいかどうかは Table 16.12 に示す基準によって判定する。

Table 16.12 Precision for V Determination

V Range, ppm.	Repeatability, ppm.	V Range, ppm.	Repeatability, ppm.
0 to 2	0.3 ppm of V	0 to 6	50% of V Content
2 to 350	10% of V Content	6 to 350	17% of V Content

注 3) 試料採取量は1cm セルを用い最終希釈量が50ml の場合 0.5mg のバナジウムが最適であるが 0.2～0.8 mg の範囲でもよい。

4) タングステン酸ナトリウム溶液 (185g/1000ml) の調整

特級タングステン酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 18.5g を 100mg の熱水中で溶かし渾過して 100ml に水で希釈する。

5) 標準バナジン酸アンモニウム溶液の調整 (1 ml=0.05mg・V)

特級メタバナジン酸アンモニウム 1.148g をはかり取り硝酸（1+1）15ml に溶かし、1000ml に水で希釈する。この溶液10ml を 1000ml のメスフラスコに取り分け水で 1000ml に希釈する。

## 16.4.6 試験結果

### 16.4.6.1 検量線

本法により作成した検量線を Fig. 16.4 に示す。

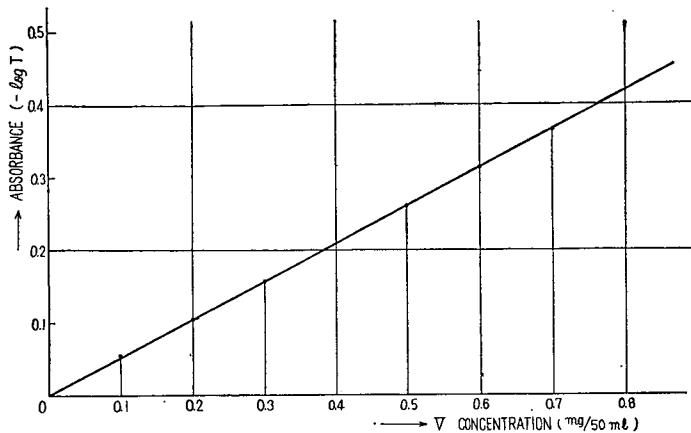


Fig. 16.4 Working Curve for V in Heavy Oil

### 16.4.6.2 定量結果

3種類の重油中のバナジウム定量結果を Table 16.13 に示す。

Table 16.13 V in Heavy Oils

Sample	Known Content, ppm.	Found, ppm.	Error, ppm.
Heavy Oil B-1	33.9	32.8	-1.1
		32.0	-1.9
		32.4	-1.5
Heavy Oil B-2	32.0	32.8	+0.8
		31.0	-1.0
		32.4	+4.0
Heavy Oil B-3	Unknown	30.0	—
		30.0	—
		33.7	—

### 16.4.6.3 重油中のバナジウムの定量分析の所要時間

重油中のバナジウムの定量分析の所要時間は Table 16.14 に示す。

Table 16.14 Time for Determination of V in Heavy Oil

Procedure	Time, min.
Sampling and Carbonization	90
Ashing	240
Preparation of Solution	90
Measurement and Calculation	10
Total	430

#### 16.4.6.4 燃焼生成物中のバナジウムの分析法

燃焼生成物中のバナジウムについても灰化操作を除いて重油の場合と同様操作により分析できる。

### 16.5 実験結果の総括

実験の結果、燃料および燃焼生成物中のナトリウム、カリウム、バナジウムの分析法では次の 16.5.1 の分析法が適当であり、これにより 16.5.2 の精度と所要時間が得られた。

#### 16.5.1 分析法

##### 16.5.1.1 ナトリウム、カリウム

炎光分光光度法による。操作の詳細については 16.3.5 参照。

##### 16.5.1.2 バナジウム

分光光電光度法による。操作の詳細については 16.4.2. 参照。

#### 16.5.2 分析精度

##### 16.5.2.1 ナトリウム

燃料油中 4～55ppm の含有量のものについて検討した結果、変動係数 5% 以下であり、ASTM:D1318-59T で要求される Repeatability（繰り返し性）を満足する。

##### 16.5.2.2 カリウム

燃料油中 13.3～51.3ppm の含有量のものについて検討した結果、変動係数 6% 以下であった（カリウムの炎光分析法および精度に対しては該当規格は見当らない）。

##### 16.5.2.3 バナジウム

燃料油中 32.0ppm および 33.9ppm の含有量のものについて検討した結果、誤差 1.9ppm 以下であり、石油学会規格 JPI-5T-59T で要求される Repeatability を満足する。

#### 16.5.3 ナトリウム、カリウム、バナジウム定量所要時間

ナトリウム、カリウム、バナジウム定量所要時間を Table 16.15 に示す。

Table 16.15 Time for Determination of Na, K and V, min

Sample	Element		
	Na	K	V
Heavy Oil	180	180	420
Combustion Product	75	75	90

### 16.6 結 言

以上の実験結果から燃料油中のナトリウムおよびカリウムを炎光分光光度法により、またバナジウムは吸光光度法により、それぞれ迅速正確に分析され工業分析法として実用されることが判明した。この結果、本分析法は燃料の選択、ボイラおよび機関燃焼室側の酸化および腐食程度を予測する一助として活用でき、またこれらの酸化、腐食およびデポジット防止対策の樹立に有効な手段として応用しうるものと思われる。

# 第17章 燃料重油消費量に対する中和 アンモニヤ所要量の研究

実験担当 石川島播磨重工業株式会社

## 17.1 概 要

重油中に含まれているイオウ化合物は重油の燃焼によって亜硫酸ガスとなり、さらに酸化されて硫酸となる。この硫酸のため燃焼ガスの露点が上昇し、燃焼ガス側の低温の管表面、すなわち節炭器、空気予熱器等の表面に硫酸が凝縮し、著しい腐食を起す。アンモニアを注入すれば硫酸とアンモニアと化合して燃焼ガスの露点が下り、また管表面の腐食量が少なくなる。

この試験研究は重油焚ボイラの空気予熱器のガス側の腐食防止のために添加するアンモニアの適当量を調べることを目的としている。具体的な内容は次に示すとおりである。

- i ) 重油流量に比例してアンモニアを添加する手動添加設備。
- ii ) BCURA 露点計を使用してイオウ含有量の相違する B 重油、C 重油に対し露点の計測法およびその上昇防止法の研究。
- iii) アンモニアを添加すれば硫酸アンモニウムを生じ、ガス通路を狭め、風圧が高まる。それを防止するために、フォルムアルデヒドを添加する諸設備および試験。

## 17.2 試験装置と方法

### 17.2.1 アンモニア注入装置

#### 17.2.1.1 アンモニア注入装置

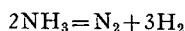
Fig. 17.1 にアンモニア注入装置および実験に用いたその他の装置、計器を示す。貫流式試験ボイラの第2蒸発管と節炭器の間にアンモニアを注入し、空気予熱器の第1段と第2段の中間で露点の計測を行なった。

#### 17.2.1.2 アンモニアの性状

アンモニアは常温常圧で無色の気体で刺激臭が強く、水によく溶解する。水銀と接触すると爆発を起すからマノメータなどに水銀を用いることができない。また銅系合金を腐食する。

液体アンモニアはポンベ入りとして市販されている。ポンベ入り液体アンモニアは高圧であるので、ポンベ出口弁を少し開き、減圧弁を通して煙道に注入した。アンモニアの蒸発潜熱は 327kcal/g である。液体アンモニアをガスとして取り出すと潜熱のため、ポンベが凍り流出しなくなる。50kg ポンベ 1 本に数時間以上時間をかけなければガスとして取り出すことができる。この実験においても、ポンベにシャワーを施すべきだが、使用量が少なかったため省略した。

アンモニアは次式のように600°C で分解を始める。



この分解は温度の上昇と共に激しくなるために燃焼ガス温度が600°C 以下の所へ注入しなければならない。またアンモニアは燃焼ガス温度が低すぎると燃焼ガス中に SO<sub>3</sub> にくらべて多量に存在

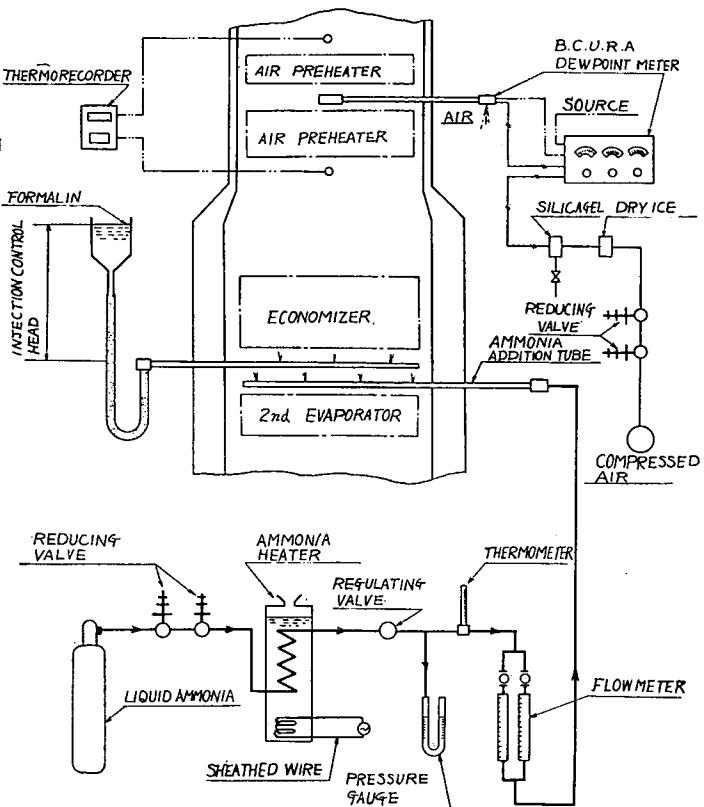
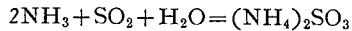


Fig. 17.1 System of Adding Ammonium

する  $\text{SO}_2$  とも反応する。



したがって  $230^{\circ}\text{C}$  以上のところに注入しなければならない。結局注入場所は  $600\sim 230^{\circ}\text{C}$  と限定される<sup>1)</sup>。

#### 17.2.1.3 アンモニア注入量

アンモニア注入量は燃料重油に対して0.02%以上注入すればよいといわれている。

Fig. 17.2 にボイラにアンモニアおよびフォルマリンを添加する流路を示す。図で矢印のごとくアンモニアガスが通過し、注入量はロタメータを通過する量から求める。この量を重油流量の何分

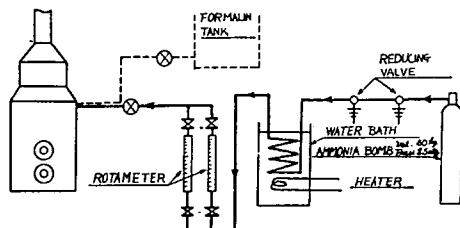


Fig. 17.2 Skeleton Diagram of Adding Formalin and Ammonium System

1) 山本昇三, 川辺允志, 火力発電, 10-6 (1959), 441

の一（例えば0.02%）かに決めてアンモニアを添加しながら露点を計測した。

### 17.2.2 露点計<sup>2)</sup>

#### 17.2.2.1 概 説

露点とは空気の温度を下げて行く時、相対湿度が10.0%となり飽和点に達する温度を云う。煙道ガスの露点とは煙道ガス温度を下げて行くと凝縮の始まる温度と定義される。

電気伝導度方式により露点を測定する場合には、一対の電極をガラス表面近くに密封し、デテクターエレメントを通過するガスを冷却してエレメント表面の電気伝導度の増加により計測する。この方式にはサンプリングガスを煙道から引出して測定する方式、すなわち“外部方式”と煙道ヘデテクターを挿入して測定する“内部方式”とがある。外部方式が理論的なものでわが国ではこの方式が採用されたが、使用の結果もっと簡単な携帯性のあるものが望ましかったので、最近では内部方式が外国発電所等に採用されている。石播相生工場では外国製で有名な BCURA (British Coal Utilization Research Association) 式内部方式を購入して実験を行なった。この露点計は Probe (ガス中に挿入する検出用エレメント) と Instrument より成り立つ。Probe の先端には検出用エレメントが取り付けられている。さらに自記式パイロメーターも購入し、露点測定時のガス温度を記録してガス速度を算定した。なお外部方式と内部方式露点計の特徴を比較してみると Table 17.1 のようである。

Table 17.1 Comparison Table of Dew Point Meters

Item	External System	Internal System
Flue Gas Extraction Pump	○	×
Compressed Air for Cooling	○	○
Gas Filter	○	×
Dry Ice for Air Cooling	○	○
Flue Gas Flow Water	○	×
Cooling Water for Gas Cooling	○	×
Position of Electrode	External	Insert into Flue
Gas Velocity Regulation	Possible	Impossible, but not necessary for Flue Gas
Portable or Not	In Convenient	Convenient

#### 17.2.2.2 内部方式におけるガス速度の影響

エレメント部分のガス速度がある臨界値より低ければ真の酸露点は得られないことがわかった (Fig. 17.3)。内部式露点計を用いた場合、特にガス速度が臨界値以下にならないようにしなければならない。ところがボイラ中の煙道ガスの直線速度は普通少なくとも 10ft/sec であるから臨界値以上であり、ボイラ煙道ガスには内部方式を用いてなんら差しつかえない。

#### 17.2.2.3 エレメント冷却速度の影響

試験前にエレメントの表面温度を約350°C に上昇させ、試験条件に応じて適当な速さで冷却する。最初は約 40°C/min の速さで冷却するが、ある温度で起る伝導現象を精密に調べる場合には

2) D. Flint, J. Inst. Fuel, 21 June(1948), 1. Fig. 2.7～Eig. 2.11 は上記文献による

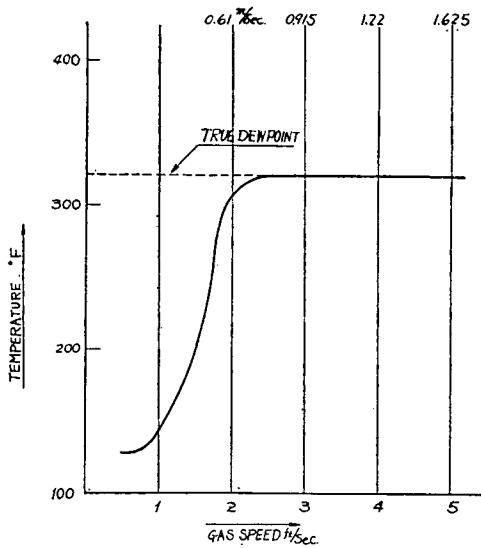


Fig. 17.3 Change of Dew Point Temperature due to Gas Velocity

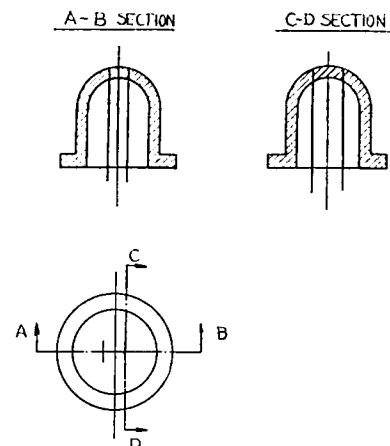


Fig. 17.4 Detecting Element

3°C/min の冷却速度とする。

#### 17.2.2.4 検出用エレメントの構造

デテクターエレメントはパイレックスガラス製套管の中に封入された 2 つの 26SWG の Pt/Pt 13% Rh 热電対から成る (Fig. 17.4)。1" 直径のパイレックスガラス管の一端にフランジをつけ他端は試験管のように閉じ全長  $1\frac{3}{4}$ ", フランジ直径  $1\frac{1}{2}$ " である。フランジ面は気密になるように磨いてある。測定する場合にデテクターエレメントは Probe に装着され、煙道通路に挿入する。

#### 17.2.2.5 エレメントを用いた伝導度の測定

最初は直流を用いて伝導度を測定するように設計された。しかしがラスの分極とその上に析出した物質がある程度測定値の再現性に影響を及ぼすことがわかり、直流は用いられなくなった。Fig. 17.5 に露点計測の配線回路を示す。熱電対の間のガラス表面の伝導度はその各線に既知の交流電圧をかけ、流れる電流を測定して決定する。AC 電源から降圧変圧器を通し出力を下げる。電圧分割器は選択スイッチでエレメントにある範囲の低圧を与える。そして安全抵抗のあるスイッチをもった AC マイクロメーターを回路に挿入する。

#### 17.2.2.6 エレメントの伝導度の特性の例

##### a. 酸の存在しない場合の水の露点

もしガスの流れの中に  $\text{SO}_3$  のごとき妨害成分が無ければ、約  $300^\circ\text{C}$  からある温度まで冷却する間、伝導度は増加しない。その温度

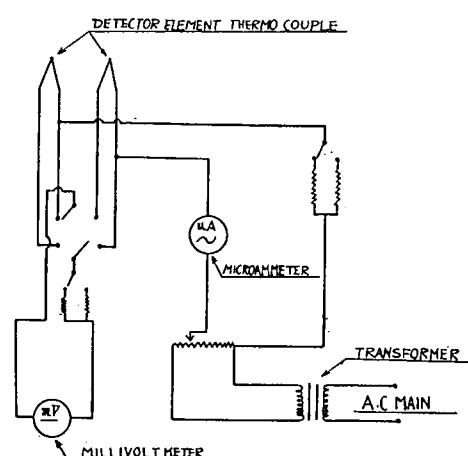


Fig. 17.5 Diagram of Temperature and Conductivity Measurement System

になると伝導度の増加は急速で著しい。すなわち "Water Dewpoint" である。そこでもしエレメントがかすかに暖められると伝導度は始めの値に戻る。すなわち伝導度は露点温度について可逆的である。

### b. 酸露点

もし  $\text{SO}_3$  が煙道ガス中に存在すれば、エレメントを冷却して行くと、水の露点より高い温度で伝導度の増加が起る。この伝導度の増加を観察してみると、伝導度が増加してマイクロアンメータの目盛が半分振れるまで温度は一定に保たれる。その点からは温度が増加すれば伝導度を減少し、逆に温度が減少すれば伝導度を増加する。すなわち酸露点を生じる。

## 17.3 試験結果

Table 17.2 に露点測定結果を示す。また露点測定時の電流の変化の状態、その時のボイラの使用状態の例として Fig. 17.6 に示す。Table 17.2 に示されたように重油消費量の 0.02%，すなわち重油の 1 万分の 2 のアンモニアを添加すれば露点は  $40^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$  に下る。

また Table 17.3 に示すように、空気予熱管付着物中にアンモニア注入を行なわない場合には過剰の  $\text{SO}_3$  が 4.5% 存在していたが、注入後は無くなっている。このことからも露点は下ると予想される。この表でアンモニア注入後の硫酸アンモニアの量が少ないが、空気予熱管には付着せずに排出されたためであろう。

露点とアンモニア注入量、露点と燃料中のイオウ分との関係を Fig. 17.7, Fig. 17.8 に示す。実測データが少いため、これからは詳しいことはわからない。

C 重油を用いた実験も行なったが、B 重油とイオウ含有量に大差がないので (Table 17.4 参照) 顕著な相違はみとめられなかった。

短期間しかアンモニアを注入しなかったためか、硫酸アンモニウムによる通風障害ということは起らなかった。Fig. 17.1 の装置でフォルマリンの注入を行なったが、通風障害が起っていないため実際の効果はわからなかった。フォルマリンを注入した場合の露点はアンモニアだけを注入した場合よりも約  $8^{\circ}\text{C}$  高くなった。呉造船の実験では効果があるようと思われる。

Table 17.5 に経済的な考察を行なってみた。4 年ごとに全管取替の必要が起るかどうかわからない。またアンモニア注入設備の 200 万円というのは ACC (自動アンモニア注入装置) をつけた場合で ACC だけでも 90 万円はかかるであろう。そのためアンモニア注入設備だけであればもっと安くなるで

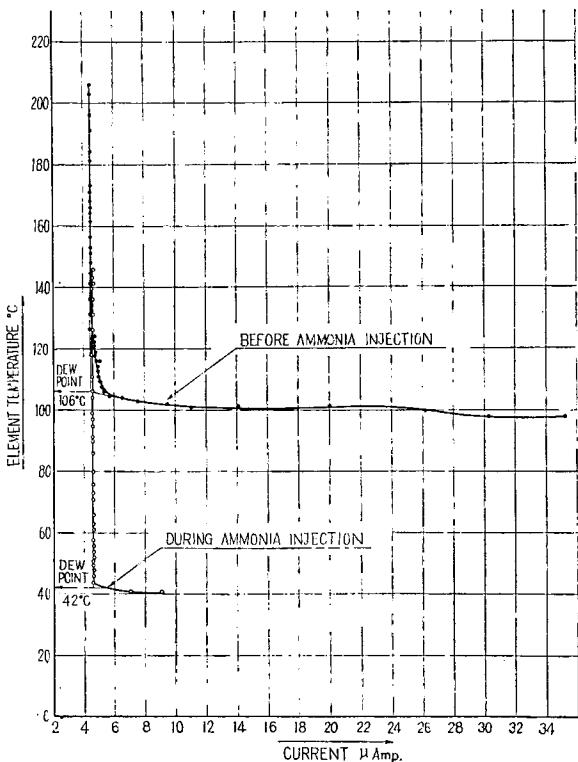


Fig. 17.6 Observed Data by BCURA Dew Point Meter  
Date : S. 35. 11. 30

Fig. 17.2 Result of Dew Point Test

Test No.	Air Preheater Gas Temp. °C			Fuel l/h	Dew-point °C	Gas Velocity m/s	Ammonia added kg/h	Date	Kind of Fuel
	Inlet	Outlet	Mean						
1	284	218	251	480	149	2.37	Non	35.11.15	B
2	316	267	291.5	571	123	2.76	Non	35.11.11	B
3	324	260	292	660	151	3.20	Non	35.11.14	B
4	282	226	254	509	44	2.30	*(0.0199%) 0.094	35.11.22	B
5	308	242	275	555	42 50 106	2.82	*(0.01917%) 0.0985 (Formalin)	35.11.30	B
6	285	233	258	425	<54	2.66	*(0.0114%) 0.045	35.12. 6	B
7	259	213.8	241	240	45	1.60	Residual Ammonia	35.12. 8	C
8	294	241	267.5	545	107 50	2.60	*(0.0965%) 0.05	35.12.12	C

\* Ratio of filling amount of ammonia added to fuel.

Table 17.3 analysis Table of Soot taken from Air Preheater of Test Boiler  
Before adding Ammonia

	Reaction	SiO <sub>2</sub>	FeSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>	Excess SO <sub>3</sub>	Burnt Loss	Carbon	T, Fe as Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	T, SO <sub>3</sub>
Soot on upper part	Acidic	0.93	5.86	1.34	4.53	94.30	85.66	3.08	0.55	8.41
White ash on lower part	Acidic	0.10	36.72	2.91	5.93	78.11	51.50	19.30	1.20	26.99

Test Sample: Ca 0.5mm thick soft soot, and a little harder white soot (FeSO<sub>4</sub>) was observed at the lowest zone, these two kinds of soots were analysed separately.

After Adding Ammonia

Reaction	SiO <sub>2</sub>	FeSO <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Excess SO <sub>3</sub>	Carbon	Total Fe as Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Total SO <sub>3</sub>
Cidic	1.34	3.19	10.84	1.20	0.66	1.38	0.18	—	about 80	7.19	0.27	0.47	9.60

Trace of Mn, Ni, Cr, Mo, V etc. are observed.

Table 17.4 Properties of Fuel used

B-Heavy Oil									
Specific Gravity	Reaction	Flash Point °C	Viscosity (Redwood)	Residual Carbon %	Ash %	Water	Sulphur %	Hydrogen %	Cal. Value kcal/kg
0.925	Neutral	93	153	8.04	0.016	Trace	2.77	11.7	Max. 10,320 Min. 9,708
C-Heavy Oil									
0.9509	—	106	397	7.9	0.03	Trace	3.33	11.4	Max. 10,170 Min. 9,575

Table 17.5 Financial Consideration

Item	Calculation	Cost	
		Expence	Difference
46,000D.W.T. 17,000PS Turbine Ship having Gas Air Heater.	Air Heater ; Heating Area=270m <sup>2</sup> Number of pipes $270/\pi \times 0.0508 \times 3 = 560$ $560 \times 2 = 1120$ @ ¥3,500 $3,500 \times 1120 = ¥3,920,000$		¥3,920,000
Boiler 2sets Expence for renewing every 4years by corrosion			
Instalation of ammonia set. Cost ¥2,000,000 Fuel consumed per year 30,800ton Ammonia quantity (coresponding) 2/10000	30,800 × 2/10,000 = 6.16ton 50kg Bombe Consumed $6,160/50 = 123\text{pcs}$ $5,000 \times 123 = ¥616,000$ $2,000,000 \times 0.1 = ¥200,000$ ¥180,000 $616,000 + 200,000 + 180,000 = ¥996,000$ $996,000 \times 4 = ¥3,984,000$ $3,920,000 - 3,984,000 = ¥ - 64,000$	¥3,948,000	¥ - 64,000
Cost of ammonia per year @¥5000 Interest 10%/year Depresiation 10years Cost per year Cost per 4years Difference			
Applying NH <sub>3</sub> , even when anchored. Annual fuel cons. (9voyage) Quantity of ammonia 2/10000 Annual cost of ammonia ¥100/1kg Interest 10%/year Depresiation 10year Annual cost Cost per 4years Difference	70ton × 2 × 9 = 1,260ton $1,260 \times 2/10,000 = 0.252\text{ton}$ $252 \times 100 = ¥25,200$ $2,000,000 \times 0.1 = ¥200,000$ ¥180,000 $25,200 + 200,000 + 180,000 = ¥405,200$ $405,200 \times 4 = ¥1,620,800$ $3,920,000 - 1,620,800 = ¥2,299,200$	¥1,620,800	¥2,299,200
Applying oneway voyage & in harbour Ammonia quantity per year Unit cost ¥100/1kg Interest 10% per year Depresiation 10years (10% Res.) Annual cost Cost per 4years Difference	3,080kg $3,080 \times 100 = ¥308,000$ $2,000,000 \times 0.1 = ¥200,000$ ¥180,000 $308,000 + 200,000 + 180,000 = ¥688,000$ $688,000 \times 4 = ¥2,752,000$ $3,920,000 - 2,752,000 = ¥1,162,000$	¥2,752,000	¥1,162,000

あろう。この計算はおよその推定であるが、実船に取り付けて経済的に有利であると思われる。

## 17.4 結論

ボイラの低温部腐食対策として次のようなものがあげられる。

### i) 燃料油の処理

現在経済的に成立しがたい。

### ii) コーティング

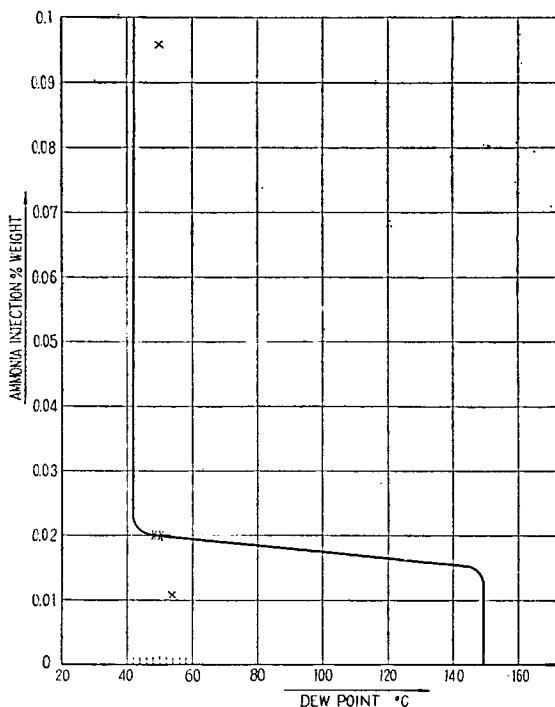


Fig. 17.7 Dew Point~NH<sub>3</sub> injected

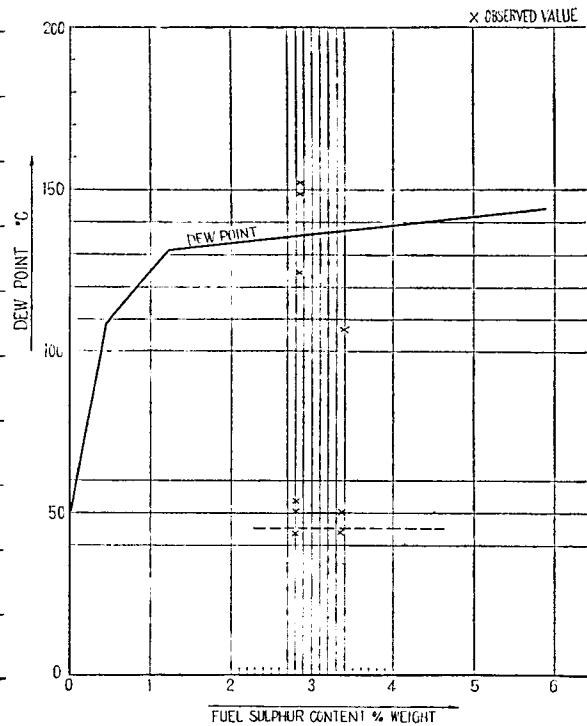


Fig. 17.8 Dew Point~Sulphur Content

適當なものが無い。

### iii) 添加剤の使用

ガスの露点の降下を目的としたものではアンモニアが最も有効である。

### iv) 材 料

種々の防食材料が研究されているが、腐食は減少しても防止できない。

### v) 設計上および運転方法の改善

a. 低温腐食を防止するためには節炭器、空気予熱器等の表面温度を露点より低くならないようにする。

- ・ 空気予熱器を並行流に設ける。
- ・ 空気の再循環を行なう設備を設ける。
- ・ 蒸気式空気予熱器にする。

b. 煙道ガス中の CO<sub>2</sub> %を多くする。

c. 局部的な腐食が起る場合邪魔板を配置してガス流速を一様にする。

添加剤の使用中アンモニアが一番有効と言われるのでこの実情を実験したところ適切な効果があがった。ただ長期の実験によりアンモニア所要量をいくらか減少できないかという問題が残る。

要するにボイラ燃焼ガス側の腐食は燃料油中の不純物が原因となって起り、その腐食機構は複雑であるため腐食防止法も一概に決定できない。腐食対策にもそれぞれ一長一短があり、ボイラの実情に応じ経済的に有効適切な方法が採用されなければならない。

# 第18章 燃焼生成物に及ぼす燃料不純分および添加剤の影響について

実験担当 石川島播磨重工業株式会社

## 18.1 緒 言

ボイラ、ディゼル機関等の燃料として低質重油を使用する頻度が多くなるに従って燃焼生成物による材質の腐食の問題が多くなる。特に高温化高圧化とともにこれに対する対策が必要となってくる。殊にボイラチューブの支持金具の如き構造のものでは温度の上昇によっていわゆるバナジウムアタックが生ずることがある。本報告は材質 SEH-5 用い、バナジウムを含む重油の燃焼灰と類似の組成をもつ灰によって生ずる腐食の状況と添加剤による腐食性の変化を調べたものである。

## 18.2 実験と結果

### 18.2.1 空気と灰層と金属の境界面における腐食

#### 18.2.1.1 実験方法

白金るっぽ中に溶融灰を入れテストピース (SS 材  $50 \times 11 \times 3\text{mm}$ ) を中心に立て空気中で40分間  $800^{\circ}\text{C}$  に保ち腐食状況を観察し腐食減量を求める。

#### 18.2.1.2 実験結果

五酸化バナジウムおよび二酸化錫、三酸化モリブデン、酸化ゲルマニウムを添加した五酸化バナジウムを用いた場合の腐食減量を Table 18.1 に示した。

Table 18.1 Effect of Additives in Va-Ash on Weight Loss

Component	Mol. Ratio	Weight Loss
$\text{V}_2\text{O}_5$	Only	0.7897 g
$\text{V}_2\text{O}_5 : \text{GeO}_2$	4 : 1	0.3124 g
$\text{V}_2\text{O}_5 : \text{SnO}_2$	4 : 1	0.4794 g
$\text{V}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3$	4 : 1	1.1616 g

### 18.2.2 合成灰を用いた腐食減量の測定

#### 18.2.2.1 試 料

SEH-5 (耐熱鋼)  $16 \times 16 \times 1\text{mm}$  のもので、その組成を Table 18.2 に示す。

Table 18.2 Composition of Test piece

Element	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
SEH-5	<0.25	<1.50	<2.00	<0.030	<0.030	19.00~22.00	24.00~26.00

#### 18.2.2.2 合成灰の組成

Table 18.3 に示す。

Table 18.3 Analysis of Artificial Ash

	$V_2O_5$	$Na_2SO_4$	NiO	$Fe_2O_3$	CaO	NaCl
No. 1	79.5%	20.5%	—	—	—	—
No. 2	56.2	43.8	—	—	—	—
No. 3	30.0	70.0	—	—	—	—
No. 4	71.5	18.5	5.0%	2.0%	2.0%	1.0%
No. 5	50.6	39.4	5.0	2.0	2.0	1.0
No. 6	27.0	63.0	5.0	2.0	2.0	1.0

#### 18.2.2.3 腐食量の求め方

電気炉にて目的の合成灰を溶解しその中に重量既知の試片を入れ約3分没漬して灰分を附着させる。この時合成灰は炉内で45分間加熱された状態のものを使用した。灰の附着した試片は磁製ポート上に傾斜させて並べ、一定温度に保った炉内に入れる。炉内雰囲気は空気とし、熱電対は試片の真上に固定した。一定時間炉内で加熱されたら試験片を取り出し、アルカリ溶融塩電解法によって脱スケールを行なう。

電解液はか性ソーダ3と炭酸ソーダ2の組成のものを400°Cに調節し、試片を陰極として15A/dm<sup>2</sup>の電流密度で3分間電解後、直ちに水中に投じ水洗をして塩酸溶液(1:1)に2秒つけ、再び十分水洗いしてから秤量する。秤量値からブランク値を差引いて腐食減量とした。

#### 18.2.2.4 附着量の差による腐食量の変化

合成灰の附着方法は18.2.2.3と同様であるが、特に附着量の少ないものについてはアセトンにおいて附着させた。試験温度800°Cで時間は6時間とした。結果はFig. 18.1の如くなつた。附着量の少い範囲で腐食量にピークが現れる。20mg/cm<sup>2</sup>以上附着したものはテストピースの保持法のため融点以上では流れるので腐食量には変化が見られなくなる。

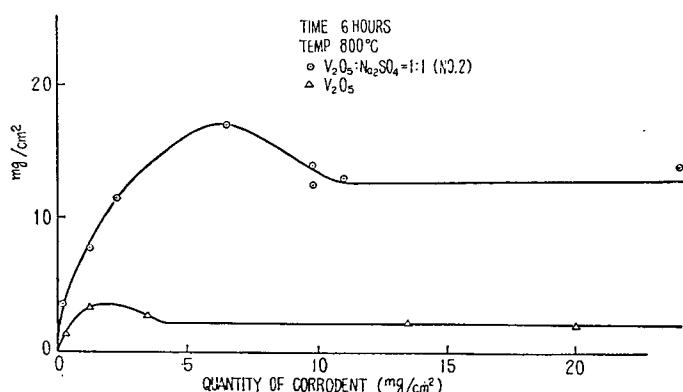


Fig. 18.1 Effect of Quantity of Corrodent on Corrosion

#### 18.2.2.5 800°Cおよび600°Cにおける腐食状況

$V_2O_5$ の含有率の多い灰は短時間内で腐食進行性を有している。結果の1例をFig. 18.2に示す。

腐食反応に支配的な成分は  $V_2O_5$  の含有率である。

#### 18.2.2.6 灰分への添加剤の影響

添加剤としては Mg, Zn, Al の酸化物を用いた。その混合の割合を Table 18.4 に示す。括弧内は重量%である。650°Cにおける腐食量を Fig. 18.3 および Fig. 18.8, 800°Cにおける MgO 添加の場合は Fig. 18.4, ZnO 添加のものを Fig. 18.5,  $Al_2O_3$  添加のものを Fig. 18.6 に示し、また添加剤のモル比で灰組成と等モルのものについて Fig. 18.7 に示す。650°Cの場合 Fig. 18.8 のようになる。腐食に対してはつきり抑制的に作用したのはモル比で  $V_2O_5 : Na_2SO_4 = 1 : 1$  の灰に対しては少なくとも等モル以上のものであった。

#### 18.2.2.7 合成灰の融点

18.2.2.6 で行なった  $V_2O_5 : Na_2SO_4 = 1 : 1$  (モル比) の灰について添加剤を加えた場合の融点を測定すると、

Fig. 18.9 になる。測定法は 10% デキストリンで合成灰をねり、底面の正三角形の一辺が 8.5mm, 高さ 30mm の三角錐を電気炉中に 82° 傾斜させて立て、初めは 20°C/分で 550°C まで上昇させた後で、5°C/分の速度で徐々に温度を上げ三角錐の先端が台上に到達した時の熱電対の指示を読んだ。添加量が等モル比程度では融点上昇は顕著と言えない。

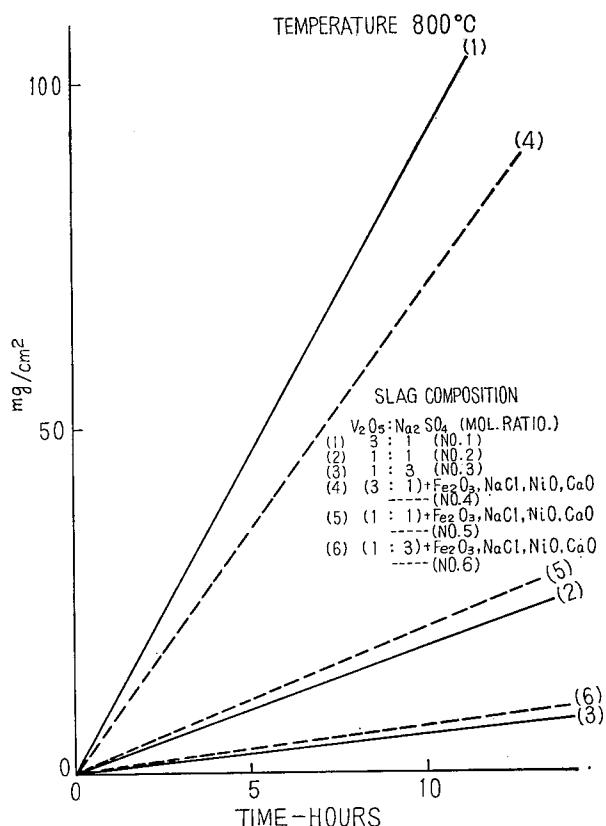


Fig. 18.2 Effect of Slag Composition on Corrosion of SEH-5

Table 18.4 List of Additives in Va-Ash

	$V_2O_5$	$Na_2SO_4$	MgO	ZnO	$Al_2O_3$
No. 7	49.7%	38.8%	11.5%	—	—
No. 8	52.7	41.2	6.1	—	—
No. 9	55.4	43.3	1.3	—	—
No. 10	44.9	35.0	—	20.1%	—
No. 11	49.9	39.0	—	11.1	—
No. 12	54.8	42.8	—	2.4	—
No. 13	42.7	33.3	—	—	24.0%
No. 14	48.6	37.8	—	—	13.6
No. 15	54.5	42.4	—	—	3.1

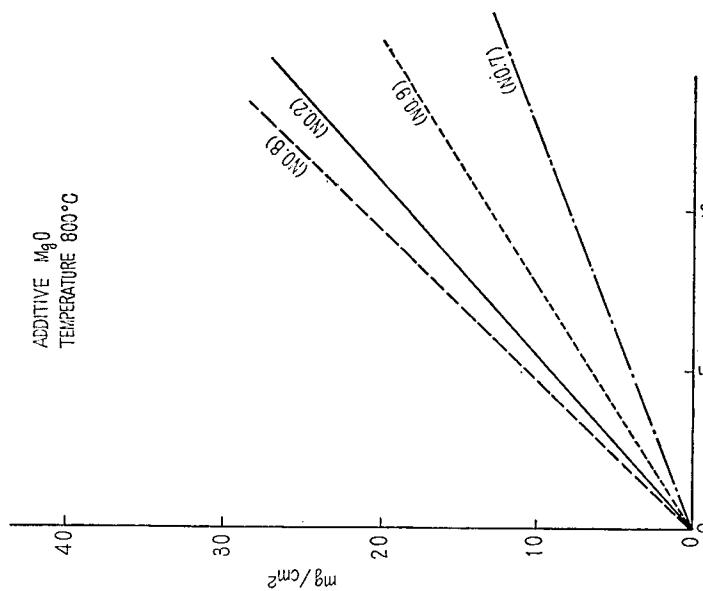


Fig. 18.4 Effect of Additive on Slag Corrosion

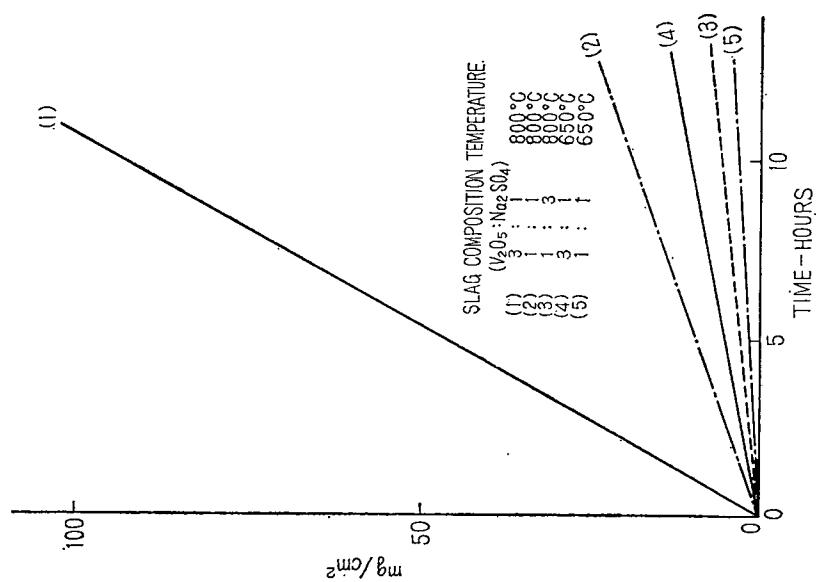


Fig. 18.3 Effect of Slag Composition and Temperature on Corrosion of SEH-5

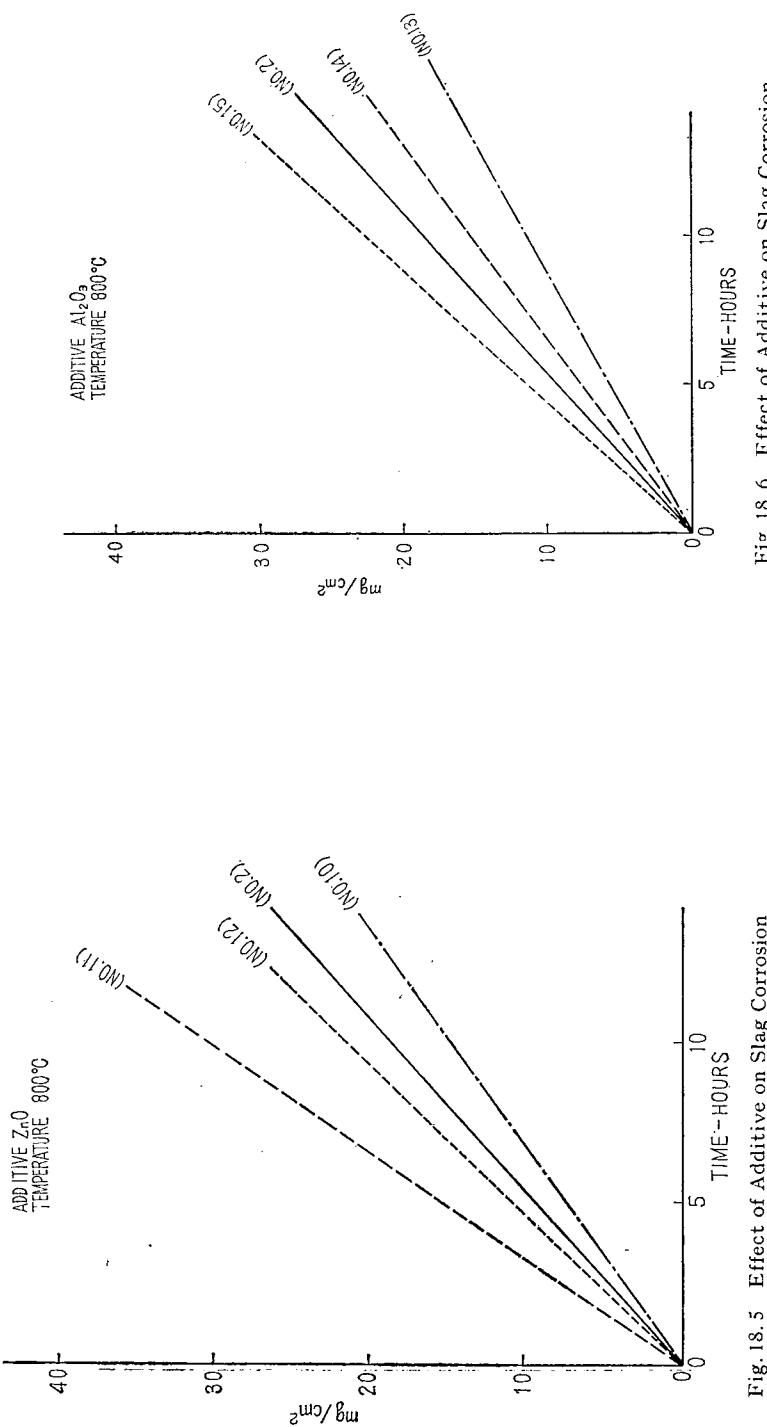


Fig. 18.6 Effect of Additive on Slag Corrosion

Fig. 18.5 Effect of Additive on Slag Corrosion

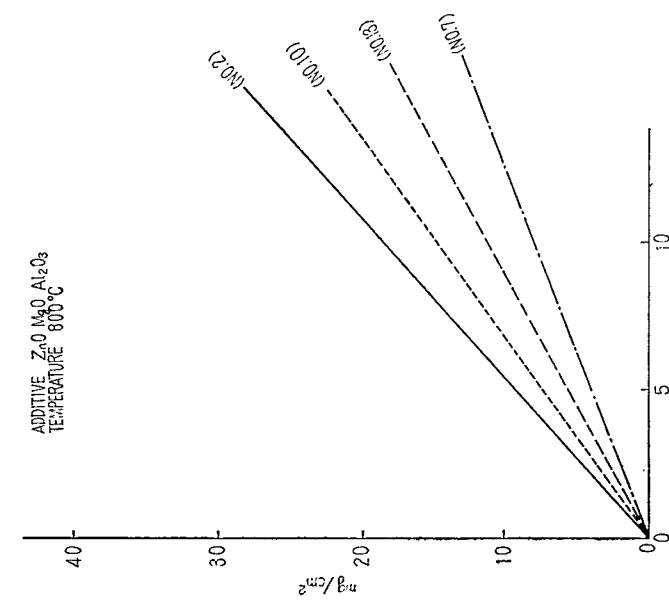


Fig. 18.7 Effect of Additive on Slag Corrosion

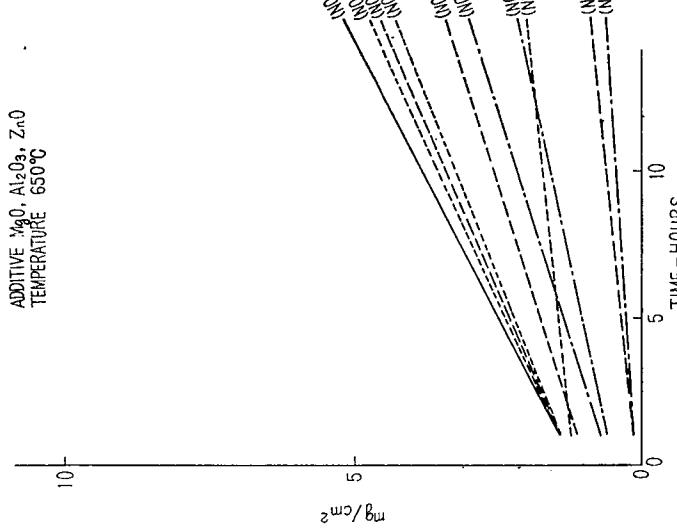
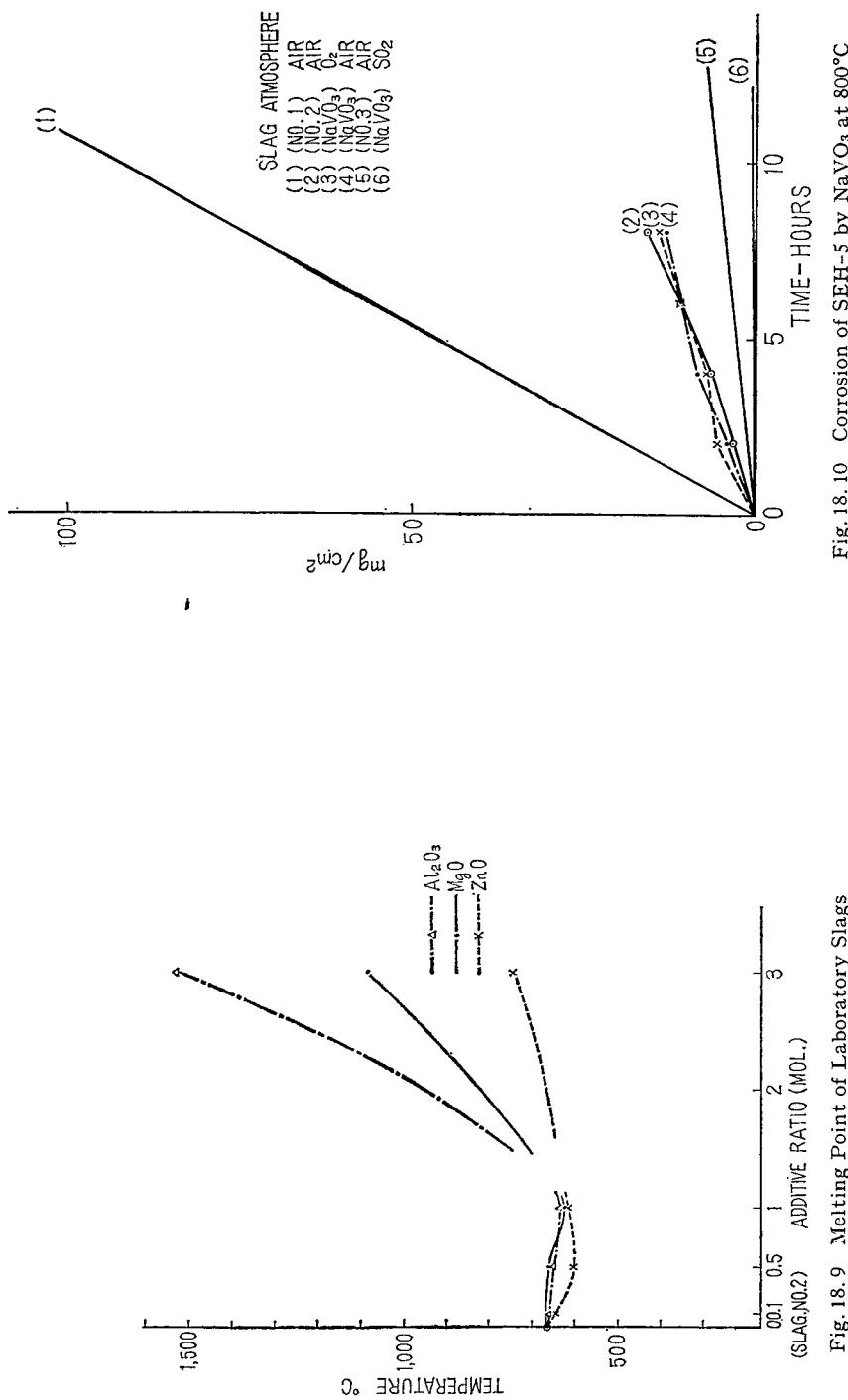


Fig. 18.8 Effect of Additive on Slag Corrosion



### 18. 2. 2. 8 NaVO<sub>3</sub> を灰とした場合の腐食

灰中に硫黄成分を含有しない状態で 1 気圧下の空気, 酸素, 亜流酸ガス零圧気中の腐食量を測定した。結果を Fig. 18. 10 に示す。

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 1 : 1 (モル比) のものと同程度の腐食量であった。零圧気は 空気の場合と酸素の場合と殆んど差が認められない。亜流酸ガス零圧気では腐食作用は殆んど認められなかった。この時の灰中の SO<sub>2</sub> は, 7.52% で融点は 556°C である。

### 18. 2. 2. 9 酸素消費量測定による SEH-5 の腐食

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を腐食成分とする灰は零圧気の酸素が融液中を移動して作用するものと考えると, 零圧気酸素の連続消費量をもって腐食を表わすことができる。消費された酸素のため減圧になる分は水圧で常に大気圧になるよう自動調節し, 経時変化をガスピューレットで読みとった。

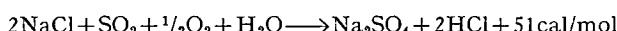
V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 3 : 1 (モル比) の灰でこれに MgO, MoO<sub>3</sub> を添加した。テストピースは水平に置き灰の附着量は 0.95mg/cm<sup>2</sup> ~ 74.9mg/cm<sup>2</sup> までをとった。この範囲内では灰の量が増加するに従って腐食量も増加した。

## 18.3 考察

重油燃焼の高温部に生ずる腐食は重油中の造灰成分, 温度, 零圧気, 対象金属, 時間, その他燃焼条件によって大きく変化する。重油中の造灰成分の挙動を要約すると次の如く考えられる。

灰分は炭素の燃焼が起つてから生成を開始する。しかし未だ硫酸塩の生成はない。次に 700°C ~ 1400°C で気化した固体粒子の蒸気と SO<sub>3</sub> または SO<sub>2</sub> の反応が起る。

この際高流速と温度変化のため恐らく化学平衡は成立していない。更に沈着した灰の表面で SO<sub>2</sub> または SO<sub>3</sub> との反応が起る。即ち高バナジウム高アルカリの燃料油は 1200°C 以下の酸化零圧気中で安定な V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ができる。これは 1000°C で  $2.5 \times 10^{-4}$  気圧の蒸気圧を示して蒸発するが実際には バナデートになる。バナデートは V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> より蒸気圧は低い。また不完全燃焼時の沈着物中には V は少いと言われるのは V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が高融点低蒸気圧のためと考えられる。重油中には海水混入の機会があり, NaCl の水溶液のエマルジョンか, NaCl 微結晶のサスペンションがある。NaCl は 1000°C で  $4 \times 10^{-2}$  気圧の蒸気圧を持つので, NaCl が蒸発する確率は V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> のそれより大きい訳である。そこで NaCl は周囲の SO<sub>2</sub> や SO<sub>3</sub> と反応する。次の気相反応を考える。



この発熱のため Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> はガス温度以下の時でも充分溶融することができるはずである。事実ボイラーチューブに附着した高温部の灰を見ても Na, V, SO<sub>3</sub> 成分の含有量は多い。

### 18. 3. 1 腐食量と灰の組成, 添加剤, 温度の関係

18. 2. 2. 4 の実験によると, 試料の表面に附着した腐食性灰分の量で腐食量が異なる。ある時間内に生じた腐食量を取って考えるとピークがあらわれる。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 3 : 1 の場合には, 18. 2. 2. 9 の実験からはピークがない。しかしもっと附着量の大きい所にピークが出てくるかもしれない。附着量によりピークが出ることは灰層の厚さによる酸素の拡散性, 吸着量に関係があるように思われる。これだけの Data では何とも言えないのであるが, 溶融した灰の金属酸化物溶解性が時間とともに腐食が進行して, 変化してくるので, その融体構造中の酸素拡散抵抗が変るためかもしれない。18. 2. 1. 2 の結果から空気との接触界面で腐食が進行したことはこの灰の酸素の吸着拡散に関係がある。MoO<sub>3</sub>,

で腐食性はげしく  $\text{GeO}_2$  で少い傾向にあるのは固溶体生成における酸素の格子欠陥によるものであろう。 $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{Na}_2\text{SO}_4$  が等モルであるような灰分では  $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Zn}$  の酸化物が等モル比以上添加されていれば腐食量は減少させることができる。一般的に  $650^\circ\text{C}$  においては  $800^\circ\text{C}$  より結果は顕著である。また添加剤のために融点が明かに上昇する範囲まで加えた場合は、腐食量がはっきり減少すると思われる。18.2.2.8の実験より硫酸塩の硫黄成分はバナジウムアタックの本質的なものでなく、雰囲気の酸素による影響が大である。ただ炭素などの還元作用を受けた場合には硫黄分が影響するかもしれない。

### 18.3.2 酸素消費量と腐食傾向

金属表面に灰について腐食が進行する場合バナジウム化合物は酸素キャリアーとして作用する。金属と灰の境界面において生じたスケールは灰の中にとけ込み、灰中を拡散してきた酸素は金属と酸化物を作る。つまり金属と酸素の直接接触は絶たれた状態からそれ以後の酸化が進行する。そこでは次の如く二つの境界面反応と拡散反応とが区別できる。

- (a) 金属がスケール—金属間の境界を通って皮膜内へ移動する反応
- (b) スケール内の拡散反応
  - (i) 金属のガス側への拡散
  - (ii) 酸素の金属側への拡散
- (c) 酸素がスケール—金属間の境界に吸着され次いで内部へ移動する反応

全体としての反応速度はこの中最もおそい反応で律速される。また本実験の場合はスケールは金属表面に生ずる酸化層の外に附着灰の層があり酸化の進行とともに酸化皮膜は灰の中にとけ込むであろう。従って拡散と言っても金属とガスのみの場合と異り複雑である。しかしこれを簡単に考えて見かけの拡散が律速であるとしてみると、速度恒数は拡散恒数  $D$  に比例する。然るに  $D$  と温度の間には、

$$D = A e^{-E/RT}$$

の関係が成立するから、酸化速度の対数は  $1/T$  と直線関係にあるべきである。Fig. 18.13 の関係は Data が不足ではっきりした傾向でないが、直線関係からやゝずれるように思う。

次に Fig. 18.12 に示される関係は無添加の灰の腐食は  $0.1 \sim 1$  時間および  $1 \sim 10$  時間においてそれぞれ略直線関係が成り立つようである。

時間 ( $t$ ) と腐食量 ( $y$ ) の間に次の関係を考える。

$$y = kt^n$$

$y$  : 腐食量 (酸素消費量 cc)     $k$  : 反応恒数 (1/時間)

$n$  : 恒数     $t$  : 時間 (時間)

$0.95\text{mg/cm}^2$  の附着量の  $1 \sim 10$  時間の関係は上の式より計算すると  $n=0.66$  になる。また得られた関係は非常にゆっくりとある限界に近づく傾向を有しているので、これらスラッグ中の活性な附着分が消耗されたり揮散したりすることがうかがえる。30時間附近で酸素消費量の増加がなくなり水平になったものについては、テスト後の観察により全く腐食して原形を止めず反応停止したものと考える。

# 第19章 露点腐食防止のためのアンモニア利用について

実験担当 三菱造船株式会社

## 19.1 緒 言

重油専焼である舶用ボイラの空気予熱器鋼管の露点腐食による損傷事故は、1年ごとに全装備管の約10%の取替えを必要とするほど大きい。この損傷対策としては燃焼ガス中の硫酸濃度を下げて、ガスの露点を空気予熱器管の金属表面温度以下に低下せしめればよい。

燃焼ガス中の硫酸濃度を下げる方法としては、(1)硫酸生成の原因となる燃料中の硫黄を除去する。(2)燃焼方式を検討して硫酸の生成を極力抑制する。(3)アンモニア、ドロマイド、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛等の塩基性物質を吹き込んで燃焼ガス中の硫酸を中和除去する、等の手段が考えられる。

これらの方針のうちで取扱い、価格の点で実用性のあると思われるアンモニア添加についての適正な資料をうるため、某工場のボイラを借用して、1) ボイラ各部の風圧損失、2) アンモニア添加量と防食率、3) 煙道ガスの腐食性判定のための露点計、の各項目について検討を行なった結果について報告する。

## 19.2 試験装置および試験方法

19.2.1 試験に使用したボイラの主要目と燃料油の性状の1例をTable 19.1に、アンモニア注入装置の概略図をFig. 19.1に示す。アンモニアは50kgボンベから圧力調整弁によって流量を調節し、途中に混合箱を設け空気予熱器入口空気の一部と混合した後、ガス噴射管によって空気予熱器中間に

Table 19.1 Detail of Test Boiler

Type	Mitsubishi-Hiroshima CE Type Water Tube 2 Drum (VVX50X) Out Door Type	
Evaporation	40,000kg/hr	
Boiler Pressure	56kg/cm <sup>2</sup>	
Temperature	403°C	
Fuel Burner	Press Inj. Non-return (Concentric) Type	
Capacity (4)	2,800kg/h	
Injection Pressure	21kg/cm <sup>2</sup>	
Air Preheater, Inlet Air Temp.	65°C	
〃, Outlet Air Temp.	210°C	
〃, Inlet Gas Temp.	310°C	
〃, Outlet Gas Temp.	135°C	
〃, Intermediate Gas Temp.	175~190°C	
Type of Air Preheater	Steel Pipe Type	
Fuel used	Viscosity	66.4 CST (50°C)
	Residual Carbon	7.88%
	Flashing Point	117°C
	Water	0.5%
	Ash	0.027%
	Sulphur	2.72%
	Calorific Value	10,277 Kcal/kg

均等に分布せしめるようにした。ガス噴射管は $63\text{mm}\phi$ のもの1本、 $38\text{mm}\phi$ のもの2本のガス管に、 $3\text{mm}\phi$ の穴を $100\text{mm}$ 間隔にあけたもので、Fig. 19.1 下部に示すように逆三角形にとりつけた。

アンモニアガスの噴出角度は中央噴射管( $63\text{mm}\phi$ )ではガス流に対向して一つの穴ごとに左右に対して $45^\circ$ 、側管( $38\text{mm}\phi$ )では内側に $27^\circ$ とした。なお注入穴には生成物が付着し、穴を閉塞する恐れがあるからスツーツプロワ取付金具にワイヤブラシをとりつけて、2日に1回行なうスツーツプロのたびごとに噴射管からかき落すようにした。アンモニアの注入量は燃料にたいして $0.0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.18\%$ (重量比)とし、注入空気圧は $150\sim200\text{mmH}_2\text{O}$ とした。

実験期間は各アンモニア量にたいしてそれぞれ1ヶ月とした。

## 19.2.2 計測要領

### 19.2.2.1 風圧の計測

アンモニアを吹き込んで生じた付着物による通気抵抗の変化状況を確かめるためアンモニア吹き込み個所前後の空気予熱器中間および空気予熱器出口の風圧を測定した。風圧計測方法としては空気予熱器中間および出口において、鋼管をガス流にたいして直角に挿入して、その一端をマノメータに連結した。なお参考のためホールプレート、集塵器後の風圧もあわせて計測した。

### 19.2.2.2 実缶における腐食量の計測

試験片としてSS41を用い空気予熱器中間部、出口部集塵器前、煙突入口の+ヶ所に取付けた。これらの試験片はアンモニア吹き込み濃度を変えた試験ごとに交換し、この試験終了後に取りはずし重量変化から平均腐食速度を算出した。

### 19.2.2.3 酸性硫酸アンモニアによる鋼材の腐食試験

アンモニア吹き込みにより生成した酸性硫酸アンモニアによる腐食性を確かめるため、試験片(STB 35,  $15\times15\times4$ )を $50\text{ml}$ 磁性ルツボに粉末状の酸性硫酸アンモニアとともに挿入し、適宜の温度に保った電気炉にておのおの24時間腐食試験を行なった。

## 19.3 実験結果とその検討

### 19.3.1 アンモニア添加による各部風圧の変化

各部の風圧計測の数値は各1時間ごとに計測した結果の1日ごとの平均値で示したもので、これらの結果の一部をFig. 19.2に示す。アンモニア $0.06\%$ 添加した場合のものである。

図から空気予熱器入口と空気予熱器中間の風圧差はほとんど変化していないが、アンモニア注入を行なった空気予熱器中間と出口の風圧差は運転時間の増加とともに漸増していることはあきらかである。

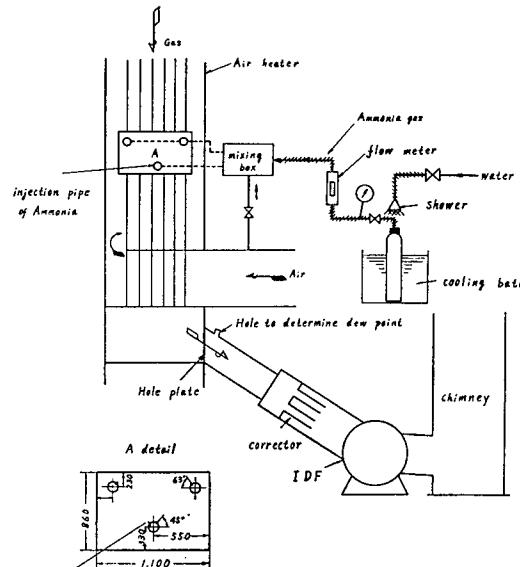


Fig. 19.1 Scheme of Ammonia Injection Equipment

る。しかしながらこの図にみられるごとく、蒸気流量の変動によって各部の風圧値はかなり変動しているため、同一蒸発量のときの風圧値によって運転時間と風圧差の関係を比較する必要がある。

Fig. 19.3 は蒸気流量 35t/H のときの予熱器中間と出口の風圧差を試験初期と試験終了前に求め、この両者の風圧差をその間の日数で割って求めた平均風圧変化率と注入アンモニア量との関係を求めたものである。図から 0.02% アンモニアの近くに風圧変化率の最小点のあることが分る。このような風圧変化率にたいするアンモニア注入量による影響は、予熱器管の腐食とも関係があるので、考察の項で述べることとする。

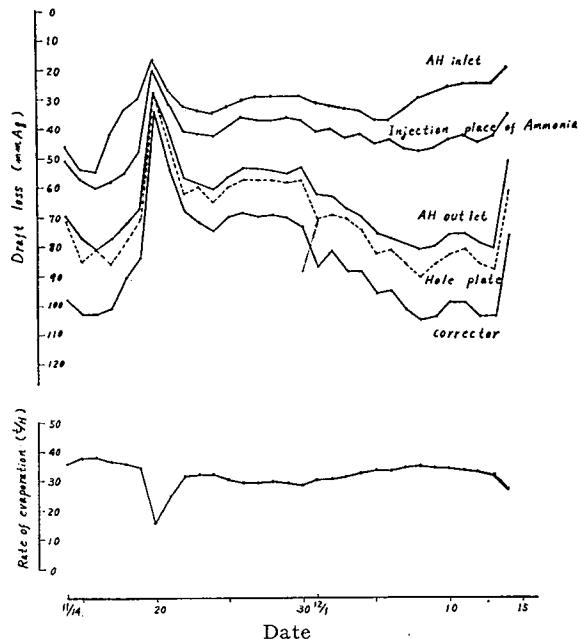


Fig. 19.2 Draft Changes at each Parts of Boiler  
Addtion of 0.06%  $\text{NH}_3$

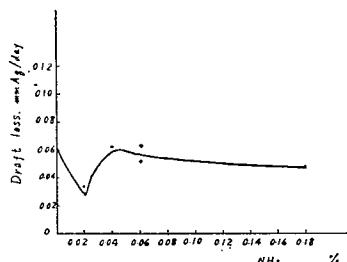


Fig. 19.3 The Relation of Draft Loss  
and Ammonia Amount

### 19.3.2 アンモニア注入量と防食率

各種試験片による平均腐食速度、試片の温度およびアンモニア注入量との関係を Fig. 19.4 に示す。図からアンモニア無注入のときの腐食速度を 100 としたときの各種アンモニア注入量と防食率の関係を求めるところ Fig. 19.5 のごとくなり、0.06% 以上のアンモニアの注入によって防食率はほとんど 100% になる。この 0.06% は 3% 硫黄を含む重油を燃焼したとき硫酸への転化率を 1%（この値は燃焼ガス中の  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  の分析からほぼ妥当と思われる）としたときの硫酸アンモン生成のための当量に相当する量である。

### 19.3.3 酸性硫酸アンモンによる鋼材の腐食

Fig. 19.6 に腐食速度と試験温度を示す。温度の上昇は急速に腐食を増加させ、300°C では硫酸アンモンと酸性硫酸アンモンによる腐食速度は逆転して硫酸アンモンによる腐食速度のほうが大きくなっている。硫酸アンモンは試験終了後調べた結果では 300°C, 240°C では融解し 195°C では半融状態であったことを示していた。この融解物は非常に大きな吸湿性を示し、X 線回析によれば大部分が

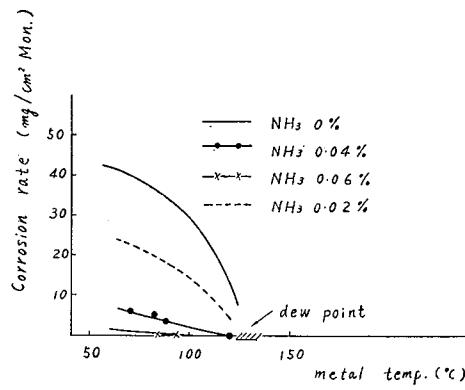


Fig. 19.4 Corrosion Rates at each  $\text{NH}_3$  Amount

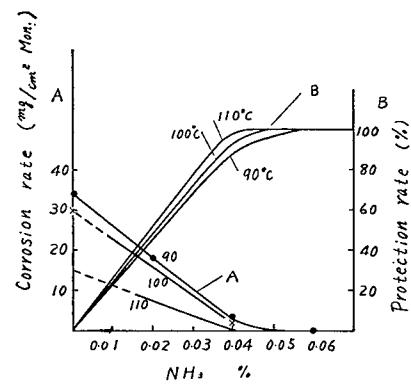


Fig. 19.5 The Relation of Metal Temperature and Protection Rate

$\text{NH}_4\text{HSO}_4$  でその他組成不明のある種の化合物の生成を示していた。これらの結果によればアンモニア注入による生成物は200°C近傍以上の温度では液状であると考えられるから、この温度以上でアンモニアを注入した場合は生成物が、空気予熱器管壁に溶融状で付着しストートが付着しやすくなり通気抵抗を増大せしめる傾向をもつものではないかと考えられる。またこれらの生成物による鋼材の腐食速度は温度の上昇により急速に増加する。

このような状況からアンモニア注入点の温度は200°C以下になるべく低温部を選ぶことが望ましいと思われる。

#### 19.3.4 燃焼ガスの露点

Table 19.2, Table 19.3 は空気予熱器中間、および出口における露点計測結果を示す。Table 19.2 の結果はアンモニア0.02%注入試験終了前日の計測結果であり、Table 19.3 は0.02%アンモニア注入試験終了後、空気予熱器中間を開放水洗し、0.04%アンモニア注入試験を開始したときの計測結果である。

Table 19.2 The Changes of Dew Point

A. H. Centre ( $\text{CO}_2$ 13.6%)		A. H. Outlet ( $\text{CO}_2$ 11.8%)	
Dew Point (°C)	NH <sub>3</sub>	Dew Point (°C)	NH <sub>3</sub>
	(l/min)		(l/min)
122	0	116	10
124	0	112	10
125	10.5	100	10
125	10.5	100	0
		94	14

A. H. : Air Heater

Table 19.3 The Changes of Dew Point

A. H. Centre ( $\text{CO}_2$ 10.6%)		A. H. Outlet ( $\text{CO}_2$ 9.2%)	
Dew Point (°C)	$\text{NH}_3$	Dew Point (°C)	$\text{NH}_3$
102	0	59	10.5
110	0	121	0
108	1.3	105	0
110	1.3		
70	10.5		
65	36.0		

Table 19.2 ではアンモニアの注入にもかかわらず露点温度の降下はみられない。これはアンモニア注入ノズル穴の詰りのために燃焼ガスとアンモニアの混合が均一に行なわれなかつたことによるためと考えられる。

アンモニア注入管上の生成物の付着は注入ノズル穴を閉塞するが、有効口径を小さくするため完全にとり除くことが必要であり、本試験ではスープロのたびごとにかき落したが、完全にとり除くことができなかつた。アンモニアの長期注入のためにはさらに検討を要する。

## 19.4 考 察

### 19.4.1 防食効果

19.3.2の実験結果から0.05~0.06%のアンモニアの注入によって腐食はほとんど防止できることが明らかとなつた。

### 19.4.2 風圧増加について

19.3.1からアンモニアの注入は Air heater 中間と出口の間の風圧差を増大せしめ運転可能な日数の減少を伴う欠点を生ずる。それゆえ露点腐食防止のためのアンモニアの利用に際しては、この風圧差をいかに小さくするかが実施上の重要な課題である。風圧増加率とアンモニア添加量との関係については、Fig. 19.3 に示したごとく、アンモニア0.02%付近に風圧増加率の最小点のある興味ある結果が得られた。

この曲線を解析することはアンモニアを腐食防止のために利用する場合の指針となるから、つぎにこの曲線について簡単に考察してみる。Fig. 19.7において線Aは露点腐食によって生成する硫酸鉄が、アンモニアの添加により減少し、それによって風圧増加率が小さくなることを示すものであり、線Bはアンモニア注入によってストートおよび硫酸アンモン、酸性硫酸アンモン等の付着が増加することによる風圧増加率の増大を示す。線Bはアンモニアの濃度が増すと途中で風圧増加率が減少しているが、これは付着性の高い酸性硫酸アンモンが減少し付着性の小さい硫酸アンモン含有量が次第に増加することによるものである。線Cは線Aと線Bの合成したもので、これがわれわれが現象としてと

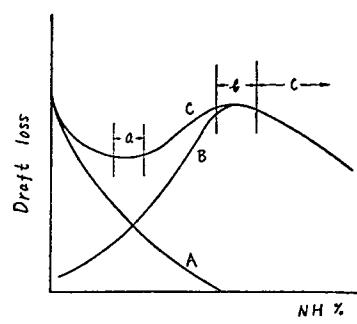


Fig. 19.7 Schematic Representation of Draft Change by Each Amount of Ammonia

らえる風圧減少率を示す曲線である。このようにアンモニア濃度と風圧変化率の関係を示す曲線は腐食生成物とアンモニア注入による中和生成物によるもの合成であるから、空気予熱器の構造、アンモニア注入点温度、運転状況等によって曲線の形は変るものと考えられる。

#### 19.4.3 アンモニア注入点温度

19.3.3の結果から200°C以下になるべく低い場所を注入場所に選定する。これは中和生成物の流通経路を短かくする意味もあって風圧増加対策にも有効である。

### 19.5 結 言

燃料油（硫黄含量約2.7%）を使用する実際のボイラの空気予熱器にアンモニアを注入し実験を実施し次の結果を得た。これらの数値は燃料油の性状および組成、燃焼条件の差異によって若干の変動があるが、今後のトラブル防止にたいして参考にすることができると思われる。

- ① 空気予熱器の完全な防食をはかるにはアンモニアを燃油にたいし0.06%以上添加する必要があった。
- ② 風圧増加を最小にするためのアンモニア添加量は0.02~0.03%程度であった。
- ③ アンモニア添加場所の温度は200°C以下が望ましい。

## 第20章 船用ボイラの熱交換器管の防食

実験担当 新三菱重工業株式会社

### 20.1 緒 言

船用ボイラの給水加熱器、蒸化器などの管材にキュプロニッケル、アルミ黄銅管を用いる場合、酸化および給水処理剤の作用により早期腐食事故を生じることが多い。今後船舶の大型化にともない、船用機器もますます高温高圧になることが予想され、この種腐食問題がさらに重要視される。従ってこの際これら熱交換器材料の腐食について給水中の酸素濃度、給水処理剤との関係を試験し管材質選定の資料を得、防食方式を確立したい。

### 20.2 供 試 試 料

船用ボイラの給水加熱器、蒸化器をはじめとし一般に使用される熱交換器用材料は銅合金が主であり、今回の試験に用いたのは Table 20.1 に示したキュプロニッケルを中心とした 8 種類の熱交換器材料である（キュプロニッケルについては製造方法の異なるものも比較した）。試験片は、管をほぼ中央から二つ割りに切削加工し、表面は内外面ともサンドペーパとエメリペーパで #400 まで研磨、ベンゼン、メチルアルコール、エーテルの順に脱脂洗滌後デシケータ中で乾燥秤量の上試験に供した。

### 20.3 試 験 方 法

#### 20.3.1 オートクレーブテスト

試験に使用したオートクレーブは内容積 10l の全ステンレス鋼 (SUS 33) 製で最高使用圧力は 150 kg/cm<sup>2</sup>、340°C である。電源部と温度調節機構を収納した操作盤で ON-OFF 式にオートクレーブの温度は調節される。従ってオートクレーブ器内の圧力は所定の温度および圧力に対し、それぞれ ± 5°C、± 2 kg/cm<sup>2</sup> 程度の変動がある。試験片をオートクレーブ内で気相中と液相中にそれぞれ別個に保持するため、液相中の試験片は内径 24mm、高さ 120mm の石英管内に 1 個ずつを入れ、また気相中の試験片は石英の S 字形フックにより懸垂した。

試験液としては脱塩純水（抵抗  $10^6 \Omega\text{-cm}$  程度）をオートクレーブ内に 4l、石英管内に 1l、合計 5l を入れて薬品処理、ガス処理などの規定の処理を行なった。試験は 6 項目について行なったが、ガス吹込の場合は、最初数分間 60~80°C で試料採取弁を全開して給気弁からガス通気し、その後試料採取弁を閉め、4 kg/cm<sup>2</sup> まで吹込み加熱した。

試験時間は、オートクレーブの器内圧力が 20kg/cm<sup>2</sup> に上昇してから 1 日平均 8 時間の試験を行ない、以後加熱源のスイッチを切って降温し試験時間の合計が 100 時間になるまで約 12~13 日間行なった。またオートクレーブ内の石英の溶出量は、酸素を 4 kg/cm<sup>2</sup> に吹込み、100 時間前後のサイクルで試験するとオートクレーブ内では 380 ppm、石英管内では 220 ppm の溶出シリカが測定されたが、溶出したシリカの影響について特に検討しなかった。なお、この場合使用したヒドラジンは、純度 80 % の市販品である。

#### 20.3.2 電気炉による腐食試験

有効長 65φ × 500mm の 18-8 クロームニッケルステンレス鋼管 (STC 52A) を炉心管とした自動温

Table 20.1 Chemical Compositions and Mechanical Properties of Tested Materials

Materials	No.	Chemical Composition						Mechanical Properties (kg/mm <sup>2</sup> ) <sup>E</sup> (%)	Size (mm)
		Ni	Fe	Mn	Zn	Pb	Cu		
Copper	C						99.98		OD <sup>t</sup> 16×1.2
Tough Pitch Copper	D						99.94		
Aluminium Brass	A	0.01	Bal	Trace	77.77	2.02	0.06	0.24	0.01
70-30	7S	30.4	0.6	0.2	Trace	Trace	Bal		16×1.2
Cu-Ni (JIS H 3632 (ASTM B-111))	7K	29.0~33.0	0.4~0.7	<1.0	<1.0	<0.05	>65.0		
	7V	Bal	0.57	0.93	0.00	0.00	68.1		
80-20	8S	20.04	0.44	0.10	0.47	Trace	Bal		
Cu-Ni (JIS H 3632 (ASTM B-111))	8K	21.0	0.5	0.5	Trace	Trace	Bal		
	8V	19.0~23.0	<0.6	<1.0	<1.0	<0.05	>74.0		
90-10	9S	10.27	1.25	0.53	0.69	Trace	Bal		
Cu-Ni (JIS H 3632 (ASTM B-111))	9K	9.6	0.6	0.4	Trace	Trace	Bal		
	9V	9.0~11.0	0.5~2.0	<1.0	<1.0	<0.05	>86.5		
Ni-Cu (JIS H 3632 (ASTM B-113))	NM	65.5	1.25	0.04		31.35	$\left(\frac{C}{0.06}, \frac{S}{0.007}\right)$	0.23	53.5 33 19×1.5
	IM	66.33	1.03	1.02		31.30	$\left(\frac{C}{0.12}, \frac{S}{0.005}\right)$	0.16	67.6 24 16×1.6
Stainless Steel (S1C 52A) JIS G 3438	T	10.61	Cr 18.50	1.45	S 0.008	C 0.05		0.025 0.54	54.4 72 19×2.0

度調節機構付ニクロム線電気炉(横型)を使用し設定温度±5°C以内でつぎの3項目の腐食試験を実施した。

① 水蒸気+空気 400°C 300°C

200°C(各5h)

② 水蒸気+NH<sub>3</sub>+空気 同上

③ 水蒸気+H<sub>2</sub>S+空気 同上

試験期間中における気体の流量は、水蒸気5.6l/min, 空気330ml/min, アンモニアガス430~1,300ml/min, 硫化水素ガス7.5~15ml/minの割合で電気炉内に送りこんだ。

## 20.4 試験結果

20.4.1 オートクレーブテスト結果は、Fig. 20.1~Fig. 20.2に示すとおりで、脱気条件下では試験前後の変化はきわめて少なく、とくに気相中ではほとんど重量変化が認められない。

この試験では加圧加温水、および水蒸気中の熱交換器材の耐食性を調べるために、脱気時(無酸素状態)酸素過飽和時の主として2条件について検討したが、これらの結果から見ると、特にアルゴンガスで脱気したような条件では前述のように試験片の重量変化は見出せない。もっとも亜硫酸ナトリウムを使用した脱気処理では、多少の変化(+10ppmヒドラジンを添加したときと同程度)が認められるが、これは亜硫酸ナトリウム試薬調整時にある程度硫酸塩への変化があり、完全脱気が行なわれていなかつたためかと推定される。

なお給水処理剤として添加したヒドラジンおよび亜硫酸ナトリウムに

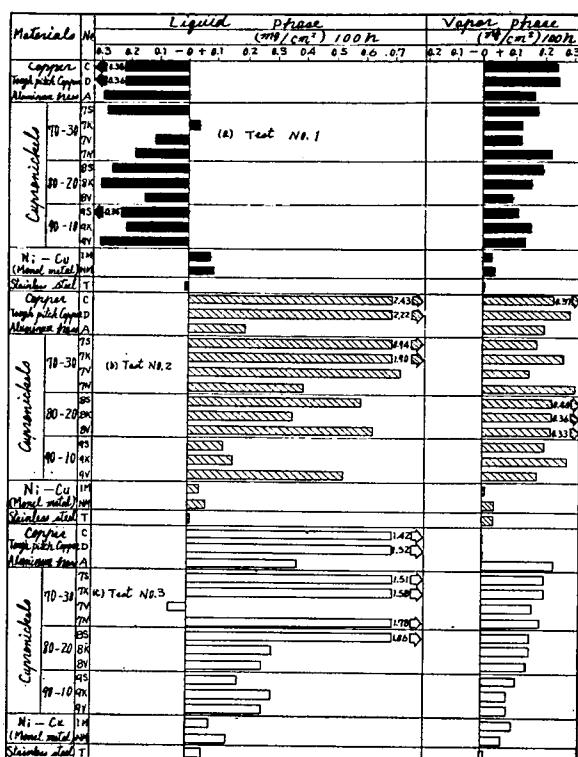


Fig. 20.1 Autoclave Test Results

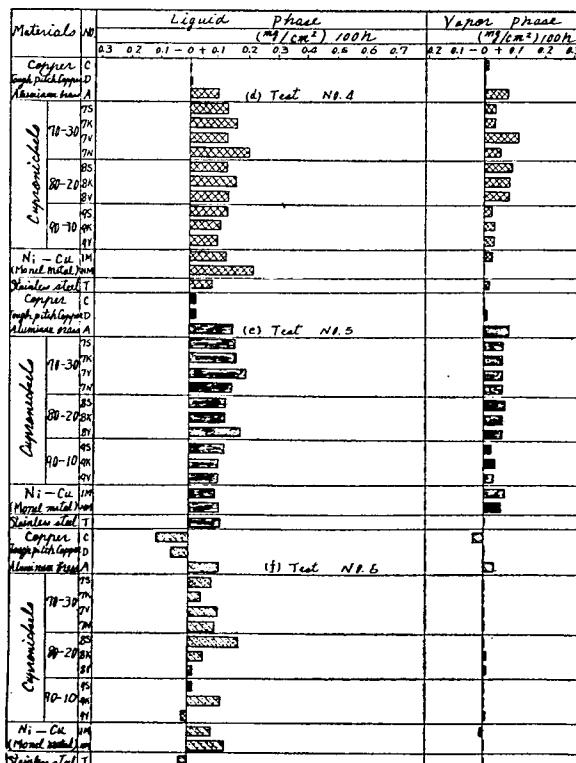


Fig. 20.2 Autoclave Test Results

Table 20.2 Corrosion Rate of Various Corrosive Atmosphere

Materials	Mark	Temper-ature °C	Corrosion Rate(+mg/cm <sup>2</sup> )						Corrosion Rate After Scale Removal								
			Air + Steam			①+NH <sub>3</sub>			①+H <sub>2</sub> S			Air+Steam			①+NH <sub>3</sub>		
			A	B	C	D	E	(--mg/cm <sup>2</sup> )	①	A	B	①	A	B	①	C	D
Copper	C	200	0.13	0.15	0.09	0.15	0.82	1.73	0.37	0.44	0.25	0.44	0.25	0.44	8.67	4.54	
		300	0.27	0.24	0.25	0.51	1.23	19.1	0.77	0.93	2.60	2.10	14.1	2.10	14.1	23.5	
		400	1.79	0.59	0.53	0.62	2.08	25.2	5.95	3.35	9.10	4.00	17.1	4.00	17.1	30.2	
Toughpitch Copper	D	200	0.09	0.09	0.13	0.14	0.82	2.32	0.18	0.32	0.32	0.42	0.42	0.42	9.35	5.50	
		300	0.32	0.37	0.19	0.53	1.25	17.0	0.90	1.41	2.22	2.16	12.3	2.16	12.3	21.8	
		400	2.19	0.75	0.37	0.92	2.16	20.2	6.68	5.75	7.45	6.05	17.5	6.05	17.5	29.2	
Aluminium Brass	A	200	0.01	0.03	0.02	0.07	0.09	0.06	0.06	0.02	0.09	0.04	0.04	0.04	0.15	0.35	0.20
		300	0.04	0.13	0.04	0.11	0.12	0.15	0.15	0.07	0.37	0.16	0.49	0.49	0.47	0.47	0.37
		400	0.02	0.13	0.14	0.20	0.20	0.29	0.13	0.41	1.05	0.90	0.90	0.90	0.70	0.70	
Cu-Ni 7/3	7K	200	0	0.03	0.08	0.05	0.16	0.02	0.07	0.08	0.08	0.16	0.14	0.14	0.48	0.07	
		300	0.06	0.07	0.13	0.14	0.21	0.25	0.13	0.28	0.31	0.64	0.64	0.64	0.94	0.50	
		400	0.07	0.17	0.23	0.18	0.52	0.99	0.22	1.20	0.73	1.11	1.11	1.11	1.87	2.09	
Cu-Ni 8/2	8K	200	0.03	0.04	0.09	0.07	0.29	0.17	0.09	0.10	0.28	0.21	0.21	0.21	0.50	0.51	
		300	0.23	0.17	0.20	0.23	0.47	0.78	0.59	0.80	0.89	1.51	1.51	1.51	1.54	1.92	
		400	0.25	0.30	0.36	0.49	0.67	2.06	0.62	1.79	2.50	3.21	3.21	3.21	6.15	6.40	
Cu-Ni 9/1	9K	200	0.03	0.09	0.16	0.15	0.71	0.68	0.15	0.44	0.43	0.52	0.52	0.52	2.26	1.85	
		300	0.18	0.18	0.21	0.40	0.80	1.73	0.73	1.09	0.99	2.09	2.09	2.09	3.04	4.48	
		400	0.58	0.29	0.27	0.70	1.64	5.16	1.40	2.18	3.30	4.65	4.65	4.65	7.25	9.65	
Monel Metal	1M	200	0	0.04	0.02	0	0.05	0.02	0	0.07	0.07	0	0	0	0.12	0.10	
		300	0.02	0.04	0.05	0	0.07	0.11	0.04	0.11	0.05	0.04	0.04	0.04	0.27	0.25	
		400	0.02	0.08	0.04	-	0	0.14	0.36	0.07	0.18	0.07	0.15	0.15	0.58	1.08	

Note : ① Air 330cc/min+Steam 560cc/min

A ①+NH<sub>3</sub> 430cc/min  
 B ①+NH<sub>3</sub> 860cc/min  
 C ①+NH<sub>3</sub> 1300cc/min  
 D ①+H<sub>2</sub>S 7.5cc/min  
 E ①+H<sub>2</sub>S 15cc/min

について、試験後オートクレーブ水を分析した結果、ヒドラジン410ppmを添加したものからは127ppmのアンモニアが検出され（オートクレーブ開放のとき刺戟性のアンモニア臭が認められた）、亜硫酸ナトリウムの場合は $\text{Na}_2\text{SO}_3$ として315ppmを添加して硫酸根244ppmを検出した。

そのほか重量変化に対する全般的傾向をみると、気相中の腐食は液相中の腐食に比較し、いずれの場合でも変化量少なく、特にその差が明りようになるのは、室温で過飽和に酸素を吹込み、オートクレーブを昇温昇圧させた場合であり、脱気条件のもとでは比較的この差が少ない。室温大気圧飽和酸素からオートクレーブを昇温昇圧させたときは他の試験と異なり変化量は減量になっている。各材料ごとに変化の特長をみると、過飽和に酸素を含む状態（室温で $4\text{ kg/cm}^2$ の酸素を吹込んだもの）ではステンレス鋼(STC 52A)、モネルメタル以外の材料は気相中ではほぼ同程度の腐食量であるが、液相中では多少異なり、特にキュプロニッケル3種の中ではニッケル含有量の多い70—30キュプロニッケルが最も変化量多く、以下80—20、90—10キュプロニッケルの順である。さらにまた前述のような酸素過飽和でのオートクレーブ試験を実施後、一度試験片を取り出し試験液を更新後この液にヒドラジンを添加し、オートクレーブ内の酸素を除去して試験した結果は上記とほぼ同様の傾向であり、その変化のほとんどが前期に起ったもので、ヒドラジンおよび分解生成物の影響が少ないと示しているものと考えられる。ヒドラジン、亜硫酸ナトリウム等で処理した場合は先にも述べたとおりであるが、アルゴンガスで脱気したときは、ヒドラジン処理よりもさらに変化量は少ない。また過飽和酸素条件で試験したのち顕微鏡組織を調べると、90—10キュプロニッケルでは明瞭な粒界腐食が認められたが、70—30キュプロニッケルではこのように明瞭な粒界腐食を認めることができなかった。

20.4.2 空気—水蒸気、空気—水蒸気—アンモニア、空気—水蒸気—硫化水素の各ふん囲気での結果をみると、Table 20.2のごとくである。なお別に行なった空気中の酸化腐食のデータと、70—30キュプロニッケルの酸化速度恒数を比較するとTable 20.3のように水蒸気の混入が酸化腐食を非常に促進していることがわかる。空気、水蒸気、アンモニア系におけるアンモニア濃度と腐

Table 20.3 Effects of Ammonium Concentration for Corrosion of Cupronickels in Steam-Air-NH<sub>3</sub> Systems

	H <sub>2</sub> O-Air		H <sub>2</sub> O-Air-NH <sub>3</sub> (430ml/min)		H <sub>2</sub> O-Air-NH <sub>3</sub> (860ml/min)		H <sub>2</sub> O-Air-NH <sub>3</sub> (1,300ml/min)		
	-mg/cm <sup>2</sup> 5h	Ratio	-mg/cm <sup>2</sup> 5h	Ratio	-mg/cm <sup>2</sup> 5h	Ratio	-mg/cm <sup>2</sup> 5h	Ratio	
70-30 Cu-Ni	200°C	0.07	1.00	0.08	1.12	0.16	2.29	0.14	2.00
	300°C	0.13	1.00	0.28	2.15	0.31	2.39	0.64	4.91
	400°C	0.22	1.00	1.20	5.45	0.73	3.31	1.11	5.05
80-20 Cu-Ni	200°C	0.09	1.00	0.10	1.11	0.28	3.11	0.21	2.34
	300°C	0.59	1.00	0.80	1.36	0.89	1.51	1.51	2.56
	400°C	0.62	1.00	1.79	2.90	2.50	4.03	3.21	5.19
90-10 Cu-Ni	200°C	0.15	1.00	0.44	2.93	0.43	2.86	0.50	3.34
	300°C	0.73	1.00	1.09	1.50	0.99	1.36	2.09	2.85
	400°C	1.40	1.00	2.18	1.56	3.30	2.35	4.65	3.31

Table 20.4 Effects of Hydrogen Sulfide Concentration for Corrosion of Cupronickels in Steam-Air-H<sub>2</sub>S Systems

		H <sub>2</sub> O-Air		H <sub>2</sub> O-Air-H <sub>2</sub> S (7.5ml/min)		H <sub>2</sub> O-Air-H <sub>2</sub> S (15ml/min)	
		-mg/cm <sup>2</sup> 5h	Ratio	-mg/cm <sup>2</sup> 5h	Ratio	-mg/cm <sup>2</sup> 5h	Ratio
70-30 Cu-Ni	200°C	0.07	1.00	0.48	6.85	0.07	1.00
	300°C	0.13	1.00	0.94	7.21	0.50	3.85
	400°C	0.22	1.00	1.87	8.50	2.09	9.49
80-20 Cu-Ni	200°C	0.09	1.00	0.50	5.52	0.51	5.67
	300°C	0.59	1.00	1.54	2.61	1.92	3.25
	400°C	0.62	1.00	6.15	9.92	6.40	10.35
90-10 Cu-Ni	200°C	0.15	1.00	2.26	1.51	1.85	1.23
	300°C	0.73	1.00	3.04	4.15	4.48	6.12
	400°C	1.40	1.00	7.25	5.18	9.65	6.89

食量の関係および、空気、水蒸気、硫化水素系における硫化水素濃度と腐食量の関係はそれぞれ Table 20.3, Table 20.4 のごとくであり、アンモニアの場合 430ml/min → 1,300ml/min では高温になるほど腐食量のアンモニア濃度依存性が認められるようであるが、一方硫化水素の場合は腐食量そのものはアンモニアの場合より多くなっているが、この傾向は認められない。これらの表からわかるように、200~400°C の範囲で、キュプロニッケル 3 種についてオートクレーブ試験の結果とは逆にニッケル含有量の多いものほど耐食性は良好で、ニッケル含有量のさらに多いモネルメタルでは格段に優れた耐食性を示している。腐食性ふん団気が酸素（空気）単独のふん団気の場合より、水蒸気を混入したときは温度の因子以上に水蒸気により腐食は促進される。この原因は水蒸気の通気によって試験片表面に生成したスケール皮膜に割れを生じ、その面に裸金属が露出することにより、繰り返し酸化を受けるためであると考えられる。

## 20.5 結 言

キュプロニッケルを中心とした熱交換器材料についてオートクレーブによる腐食試験電気炉による酸化腐食試験を実施し、酸素の存在はこの種条件できわめて大きな役割りを果すことを明確にした。舶用ボイラの熱交換器は将来ますます高温高圧化されることが予想され、これに関する耐食材料の選定ならびに防食手段確立のために本研究よりある程度の指針は得られたが、主題の問題点をすべて解決されたとはいえない。従って残された各種の問題点についても、今後試験を継続し機会をみて報告したいと考える。

# 第21章 燃料油中の硫黄によるディーゼル機関 シリンダライナの腐食摩耗に対応する試 験方法および腐食摩耗試験

実験担当 日立造船株式会社技術研究所

## 21.1 緒 言

大形ディーゼル機関の燃料油として低質燃料油が使用されるようになってから、ディーゼル機関シリンダライナの摩耗は、低質燃料油中に含まれる高S分に起因する腐食に著しく影響されるといわれている。すなわちSに起因する燃焼生成物—主としてH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—による腐食が、機械的な摩耗と共存し、いわゆる腐食摩耗としてシリンダライナの摩耗を大ならしめる作用をなしている。

このことは、従来シリンダライナ材料の耐摩耗性の評価として、単純な滑り摩擦による摩耗試験を行なってきたことに疑問をいだかせる。

そこで、材質の異なった種々のシリンダライナについて、エンジンテストと試験片による各種の実験室的試験を並行して行ない、実験室的試験方法の適合性について検討した。

次いで、その結果によって、実際のシリンダライナの摩耗傾向に適応する腐食摩耗試験方法を考案し、この方法によって各種シリンダライナ材料を試験し、シリンダライナの材質改善の基礎的資料を得た。

## 21.2 シリンダライナの腐食摩耗に対応する試験方法

実際にディーゼル機関シリンダライナに生ずる摩耗傾向と、各種の実験室的試験による摩耗傾向との関連性を求めるために、数種の材質の異なったシリンダライナを製作し、実際にエンジンテストを行なうと同時に、エンジンテスト後シリンダライナから採取した試験片により、実験室的試験として乾燥摩耗試験、潤滑摩耗試験、汚染潤滑油による摩耗試験、腐食試験を行なった。

### 21.2.1 供試材料

試験に使用したシリンダライナ材料はTable 21.1のごときもので、いずれも内径170mm、長さ485mm、肉厚15mmのシリンダライナとして製作され、化学成分および機械的性質は試験後本体から試料を採取して求めたものである。

Table 21.1

Piece No.	Material	Composition							Tensile Strength kg/mm <sup>2</sup>	Bending Strength kg/mm <sup>2</sup>	Deflection mm	Hardness HB
		T.C	Si	Mn	P	S	Ti	V				
C-1	Pearlitic Cast Iron	3.3	1.13	0.5	0.07	0.05	—	—	19.6	37.6	3.75	165~170
C-2	Pearlitic Cast Iron Alloy	3.04	0.87	0.76	0.07	0.085	0.068	0.18	20.7	42.8	4.15	170~176
C-3	Meahanite Cast Iron	2.79	1.5	0.75	0.32	0.072	—	—	20.9	41.5	4.34	174~183
C-4	Special Cast Iron Alloy	2.74	1.46	0.89	0.089	0.074	0.048	0.115	26.9	50.7	5.59	179~187

Table 21.2

Piece No.	Type	Condition of Plating		Thickness mm	Porosity %	Hardness Hv(300g)
		Bath Temp °C	Current Density A/dm <sup>2</sup>			
Cr-1	Pit	50	50	0.28	25	850
Cr-2	Channel	60	60	0.22	25	1000

Table 21.3

No. of Gylinder Liner	Wear of Cylinder Liner (1/1000 mm)		Max. Wear of Piston Ring (1/1000mm)
	Mean of Max. *1 Wear	Max. Wear *2	
C-1	27.6	28.0	25.0
C-2	12.6	14.9	37.5
C-3	21.3	23.4	59.0
C-4	21.0	24.95	62.5
Cr-1	2.01	2.8	30.0
Cr-2	1.53	2.3	20.9

\* 1 : Mean Value of Max. Wear Measured for 6 Directions

\* 2 : Max. Wear Measured for 6 Directions

また参考のために、クロムメッキを施工したものも試験したが、シリンダライナと各種の試験片とは同一メッキ条件で作られている。メッキ条件は Table 21.2のごとくである。

### 21.2.2 エンジンテスト

エンジンテストに使用した試験用機関は4サイクルトランクピストン形の2気筒のもので、シリンダ径170mm、行程280mmである。試験時の運転条件は回転数530rpm、出力32PS（最大出力の約4/5）、シリンダ冷却水出口温度40±3°Cで、使用した燃料油は粘度R.W. No.1 50°C、110~140S、残留炭素分6.7~7.4%，S分2.8~3%程度の高SのB重油である。また潤滑油はSAE 30番の純鉱油を使用した。

試験は5時間の摺合せ運転後、100時間の連続運転を5回行ない、100時間ごとにシリンダライナの摩耗量を計測した。

500時間の試験による各シリンダライナの摩耗はTable 21.3のごとくであった。

最大摩耗量と運転時間の関係をFig. 21.1に示す。Fig. 21.1では5時間の摺合せ運転を行なったが、最初の100時間の摩耗量が大きいわゆる初期摩耗の影響を受けていることを示しているので、各シリンダライナの耐摩耗性を評価するには、最初の100時間の摩耗量を除外して考えた方が妥当と思われる。

そこで最初の100時間の摩耗量を除外した400時間での摩耗量を1000時間当たりの摩耗率に換算し、耐摩耗性の順位を求めて見るとTable 21.4のごとくなつた。

各種の実験室的試験結果との比較はこの表の評価によって行なうこととする。

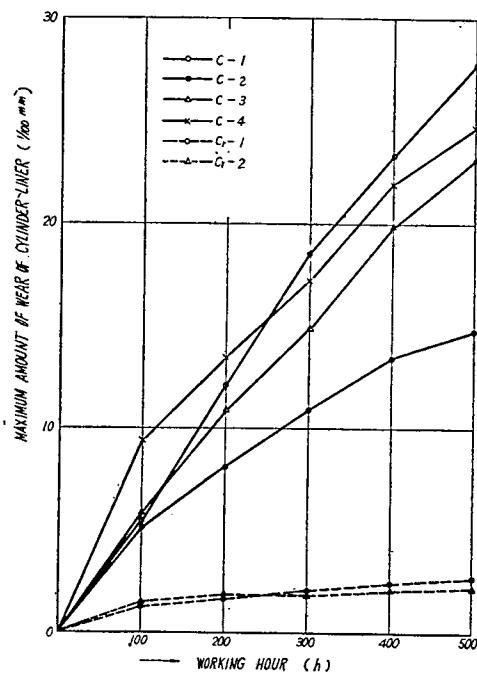


Fig. 21.1 Relation between Maximum Amount of Wear and Working Hour

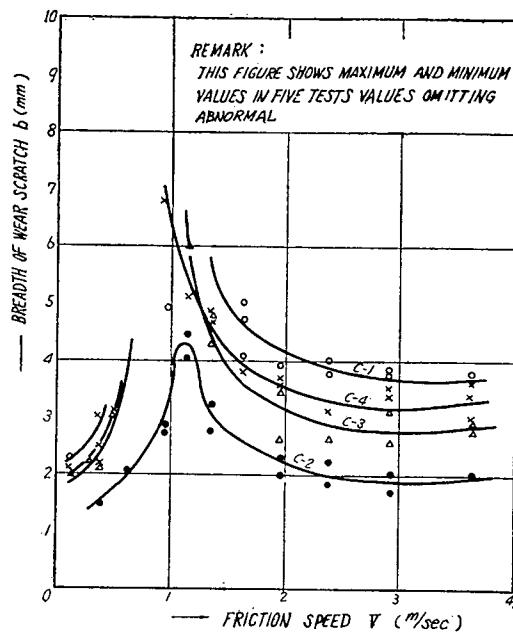


Fig. 21.2 Results of Wear Test in Dry Condition

Table 21.4

No. of Cylinder Liner	Rate of Max. Wear	Order
C-1	56.3	4
C-2	24.25	1
C-3	43.5	3
C-4	38.7	2
Cr-1	3.75	(2)
Cr-2	2.25	(1)

### 21.2.3 実験室の試験

#### 21.2.3.1 乾燥摩耗試験

潤滑油の介在しない乾燥摩耗試験として、サバン式の摩耗試験法を改良した大越式迅速摩耗試験機によって試験を行なった。この試験機においては、摩耗の進行によって接触面積が異なってくるが、荷重装置が摩擦距離に比例して変化するようになっており、大体定荷重試験がなされるようになっている。試験は荷重、摩擦速度を変え、摩擦距離（円板試験片の）200mmにて行なった。試験結果は可成りばらつきその評価は難しい問題を含んでいる。試験結果の1例として荷重17kgの場合の結果をFig. 21.2に示す。摩擦速度1m/s前後において異常な摩耗を起すので、比較的安定した領域で比較すると、C-2, C-3, C-4, C-1の順になりエンジンテストの結果と比較的よく一致する、しかし荷重4.3kgの低荷重の試験ではC-2が最も悪く、他はほとんど変わぬ結果を示して

おり、エンジンテストの結果と全く相反する結果となっている。

このことは摩耗条件のとり方により耐摩耗性の評価が大きく変わってしまうわけで、短時間に試験を行ない得る長所はあるが、試験結果のばらつきが大きいこととともに適正な試験方法とは言えない。

### 21.2.3.2 潤滑摩耗試験

潤滑摩耗試験としては、最も一般的に行なわれている回転するリング状試験片の外周に小試験片を押しつける方法、いわゆる大小試験片摩耗試験機によって、SAE 30番の純鉛油潤滑油を供給しながら行なった。試験片はリング状試験片が外径50mmで小試験片の接触面積は $1\text{ cm}^2$ である。試験条件は小川<sup>1)</sup>らの研究結果を参考にし、荷重 $30\text{ kg/cm}^2$ 、摩擦速度 $1\text{ m/s}$ とし、潤滑油温度 $40^\circ\text{C}$ とした。試験は総回転数 $3 \times 10^6$ 回転行ない、総摩耗量から最初の $5 \times 10^5$ 回転の初期摩耗量を差引き、ほぼ定常摩耗域における摩耗量をもって評価することとした。Table 21.5に3回試験を行なった結果の平均摩耗率を示す。

この試験では、試験結果のばらつきは可成り小さく安定した値が得られたが、耐摩耗性についてはエンジンテストの結果と全く異なった結果となつた。

### 21.2.3.3 汚染潤滑油による摩耗試験

21.2.3.2に述べたと同じ摩耗試験機により、供給する潤滑油をエンジンテストの際に使用し汚染した潤滑油を使用して試験を行なった。エンジンテストに使用した試験機関はトランクピストン形であり、燃料として高SのB重油を使用したので、燃焼生成物により潤滑油は相当汚染している。従ってこの汚染した潤滑油は実際にシリンダライナ表面にある潤滑油に近い性質を持っていると考えられ、これを供給しながら摩耗試験を行なえば、温度条件は別としてかなり実際に近い状態で摩耗が起ることが予想される。摩耗条件は21.2.3.2の場合と全く同様で、供給した汚染潤滑油の性状は残留炭素分 2.7

Table 21.5

No. of Material	Rate of Mean Wear mg/ $10^6\text{ rev.}$	Order
C-1	2.52	2
C-2	2.24	1
C-3	3.88	4
C-4	3.26	3

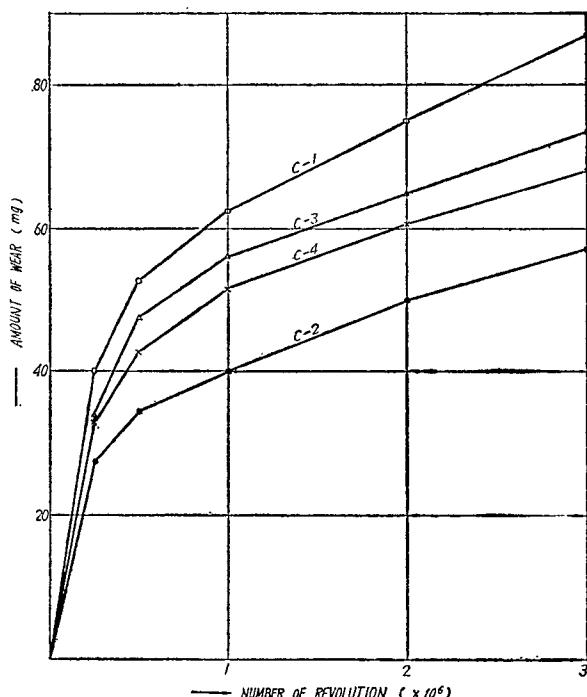


Fig. 21.3 Result of Wear Test by Stained Lubricating Oil

註 1) 小川、竹内「精密機械」21-9, 11 (1952)

Table 21.6

No. of Material	Rate of Mean Wear mg/10 <sup>6</sup> rev	Order
C-1	12.9	4
C-2	7.8	1
C-3	10.4	3
C-4	10.1	2

Table 21.7

No. of Material	Rate of Corrosion * g/h	Order
C-1	0.0147	1
C-2	0.0254	3
C-3	0.0389	4
C-4	0.0246	2

\* Mean Value of 4 Repetitions of 10 hr. Test

%, 全酸価2.5%, 反応は弱酸性であった。試験結果の1例を Fig. 21.3 に、また3回行なった試験結果を、21.2.3.2 に述べたと同様な手法で整理した結果を Table 21.6 に示す。

Table 21.6 に示した結果は、耐摩耗性の順位としてはエンジンテストの結果と全く一致している。もっとも C-3 と C-4 とは平均値としては僅かに C-4 が優れた結果を示したが、試験結果のばらつきを考えると全く差が認められない。しかし 21.2.3.2 に述べた新しい潤滑油による場合にくらべ摩耗量は 3 ~ 5 倍に増加し、エンジンテストの結果とも傾向を同じくすることは、ある程度実際に近い摩耗状態が得られているものと思われ、実験室的な試験として優れた方法と考えられる。

#### 21.2.3.4 腐食試験

シリンダライナに発生する腐食は主として  $H_2SO_4$  によるものと思われる所以、最も単純な腐食試験として、液温15°C の 2% 硫酸水溶液に浸漬する方法を行なった。試験片の寸法は 300mm × 20 mm × 5mm である。その結果は予期に反し Table 21.7 に示すように、エンジンテストで最も悪い結果を示した C-1 が最も良い結果を示した。

液温あるいは硫酸濃度によって異なる結果を示すことも考えられるが、他の条件については行なわなかった。

#### 21.2.4 総括

実験室的試験は、使用した試験片がエンジンテストを行なったシリンダライナから採取したものであるため、その数に制限があり、十分に広い範囲の条件について行なうことができなかつたが、試験結果を検討すると、エンジンテストの結果と傾向を同じくするのは比較的摩耗条件の苛酷な場合である。このことは実際のシリンダライナにおいても温度が高く、潤滑が最も悪く、種々な介在物が存在し易いシリンダの上部において摩耗が最も多く、その部分での耐摩耗性の差が評価の対象となることと関連があるように思われる。

この見地からも、実験的にも実際と良く一致する燃焼生成物である微粒子や酸が介在するような摩耗試験の方法が、実験室的なシリンダライナ材料の耐摩耗性の試験としても必要であり、これにより始めて適正な評価がなし得ると思われる。

#### 21.3 シリンダライナ材料の腐食摩耗試験

前年度に行なったエンジンテストと各種の実験室的試験との比較検討の結果、実際のシリンダライナの摩耗に大きな影響を持つ燃焼生成物による腐食とか微粒子の介在を無視しては、適正な耐摩耗性の評価がなし得ないことが明らかになった。そこで前年度に行なった試験で最もエンジンテストの結果と一致した汚染潤滑油による摩耗試験の方法をさらに発展させ、これに適した試験装置を製作し、これによ

って各種のシリンダライナ材料を試験し、低質燃料油を使用する場合のシリンダライナの材質改善の基礎的資料を求めた。

### 21.3.1 試験方法

#### 21.3.1.1 試験装置および試験条件

使用した試験機は36年度の補助金により新たに製作したもので、試験機の主要部分は耐食材料で作られており、試験能率向上のため4組の試験が同時に行ない得るようになっている。その主要目は次の通りである。

型式：リング状試験片の外周を摩擦する大小試験片摩耗試験機

性能：摩擦速度 0.55～5.0m/s

摩擦荷重 1～100kg/cm<sup>2</sup>

摩擦面積 1 cm<sup>2</sup>（標準）

主要構造 4連式、試験部密封構造の潤滑油循環供給方式

潤滑油は試験機本体とは別に、耐食性のグラファイトポンプにより供給され、潤滑油タンクは加熱および攪拌装置を持ち、油量調整弁によって潤滑油の供給量は調整するようになっている。特に潤滑油中に混入される燃焼生成物が分離沈殿するのを防ぐために、攪拌装置の他、ポンプの容量を大きくし、常に潤滑油の大部分はバイパス管を経て循環させ均一な性状の保持に留意した。

試験条件は前年度の実験の場合と同様、摩擦速度1m/s、摩擦荷重30kg/cm<sup>2</sup>とし、潤滑油は試験用ディーゼル機関に使用し、燃焼生成物により汚染したものをベースオイルとして使用し、これに0.5%（容積）の5%および20%硫酸水を混合したものを使用した。ベースオイルの性状は残留炭素分2.5～2.7%，全酸価2.4～2.6であった。

#### 21.3.1.2 供試材料

試験したシリンダライナ材料は、非合金鉄鋳鉄、合金鉄鋳鉄（Ti-VおよびTi-V-P系）、ミーハナイト鉄鋳鉄、ポーラスクロムメッキおよび酸化アルミニウム（熔射）であるが、酸化アルミニウムは耐摩耗性および耐食性もきわめて良好であったが、熔射物に8～12%の気孔率を持つため、腐食性

Table 21.8

No. of Test Piece	Material	Composition							Tensile Strength kg/mm <sup>2</sup>	Hardness HB	Thickness of Casting mm
		T. C	Si	Mn	P	S	Ti	V			
G-1	Gray C. I	3.3	1.13	0.5	0.07	0.05	—	—	20.1	175	20
G-2	Gray C. I	3.3	1.15	0.54	0.07	0.05	—	—	19.2	165	40
A-1	Alloy C. I	3.04	0.87	0.76	0.07	0.08	0.068	0.18	20.7	170	40
A-2	Alloy C. I	2.85	1.35	0.85	0.31	0.04	0.053	0.2	27.3	201	25
A-3	Alloy C. I	2.90	1.35	0.94	0.28	0.04	0.051	0.19	22.4	185	50
M-1	Meahanite C. I	2.79	1.5	0.75	0.32	0.07	—	—	20.9	180	40
C-1	Chrome plating	Pit Type, Bath Temp. 50°C, Cur. Density 50A/dm <sup>2</sup> , Thickness 0.28mm, Hardness 850 Hv(300g)									
C-2	Chrome plating	Channel Type, Bath Temp. 60°C, Cur. Density 60A/dm <sup>2</sup> , Thickness 0.22mm, Hardness 1000 Hv(300g)									

の液体が浸透し母地を腐食し、はく離を生ずるので、実際にシリンダライナに使用することは不可能であると思われたので、予備試験後除外することにした。

供試材の材質を Table 21.8 に示す。鋳鉄材料はいずれも 170mmφ のシリンダライナに加工後切斷し試験片を製作した。G-1 は Table 21.1 の C-1 に、A-1 は C-2 に、M-1 は C-3 に相当するものである。G-1, A-1, A-2 はそれぞれの組成のシリンダライナとして標準組織を持つもので、G-2 および A-3 は鋳造時の冷却速度が遅く、粗大な組織となっており、とくに G-2 は一部にフェライトが出ている。

なお摩擦の相手材料には標準のピストンリング材料を使用した。

### 21.3.2 試験結果とその検討

Fig. 21.4 にベースオイルに 0.5% (容積) の 5% 硫酸水溶液を添加した潤滑油の場合、Fig. 21.5 にベースオイルに 0.5% (容積) の 20% 硫酸水溶液を添加した潤滑油を使用した試験結果を示す。

いずれも最初の約 50 万回転位まで顕著な初期摩耗を示しているので、これらを最初の 50 万回転の摩耗量を除外して摩耗率で示すと Table 21.9 のごとくなる。

Table 21.9 に明らかなように、クロムメッキが最もすぐれた耐腐食摩耗性を示し、次いで Ti-V-P 系鋳鉄、Ti-V 系鋳鉄となっており、同種材料においては基地組織のち密なものがよりすぐれた結果を示している。Ti-V-P 系あるいは Ti-V 系鋳鉄では組織中のステタイトがよい影響を与えていているようである。

ここで注意すべきことは、最もすぐれた耐腐食摩耗性を示したクロムメッキが、摩耗率そのものは低いけれども、添加した硫酸の濃度が高くなると、低い場合にくらべて大幅に摩耗率が増加していることである。試験片の摩耗面を電子顕微鏡で観察した結果、明らかにクロムメッキ特有の酸食痕の増加が見られ、クロム-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Fe の電気化学的腐食が発生し、鋳鉄同志の場合より腐食の影響が大に

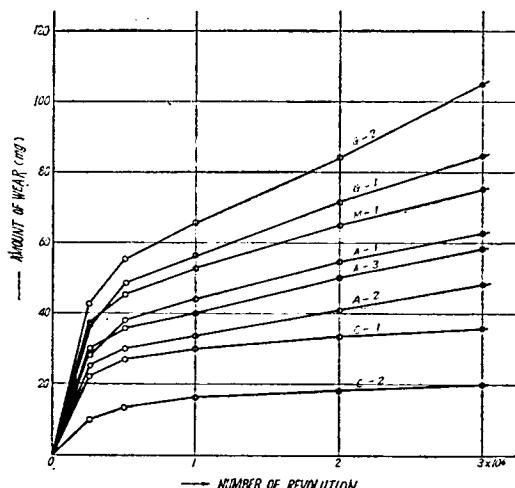


Fig. 21.4 Result of Test : Base Oil+0.5%  
(5%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

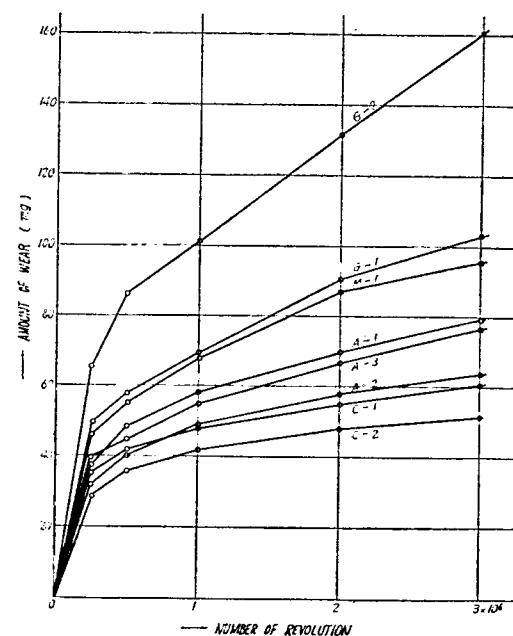


Fig. 21.5 Result of Test : Base Oil+0.5%  
(20%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Table 21.9

No. of Material	Rate of Wear mg/10 <sup>6</sup> rev.		B/A
	A(5 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> added)	B(20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> added)	
G-1	14.4	18.4	1.28
G-2	19.8	29.8	1.5
A-1	10.0	12.8	1.28
A-2	7.4	9.2	1.24
A-3	9.6	12.6	1.31
M-1	11.8	16.2	1.37
C-1	3.6	7.4	2.06
C-2	2.6	6.2	2.38

なったものと思われる。従ってクロムメッキをシリンダライナに実用する場合には、よりよい結果を得るために酸食の防止に留意する必要がある。

クロムメッキの試験片の摩耗面の観察では、腐食の発生が見られたが、Table 21.6 に示した硫酸を添加しない場合の結果と比較すると、摩耗率の増加はそう大きくはなく、実際のシリンダライナにおいて、良質燃料油から低質燃料油に切換えられた当時、摩耗率が 2 ~ 3 倍になったのにくらべてきわめて小さい。このことは今後なお硫酸の添加量および方法に検討の余地があると思われる。

しかし、前年度に行なったエンジンテストの結果と対象して、今回行なった耐摩耗性の試験方法が、傾向的には実際の摩耗状態とよく一致するので、適正な耐摩耗性試験法としての意義は十分にあると考えられる。

#### 21.4 結 言

2 年度にわたって、最近の低質燃料油を使用するディーゼル機関のシリンダライナの腐食摩耗に対応する実験室的な試験方法の確立ならびにその適合した試験方法による各種シリンダライナ材料の試験を行なった。試験が多岐にわたるため完全な結論を得ることはできなかったが、エンジンテストの結果とほぼ傾向を同じくする実験室的試験方法が得られ、今後さらに改善の余地はあるが一応所期の目的が達成されたと考える。

昭和39年10月1日 印刷  
昭和39年10月5日 発行  
日本造船研究協会報告 第46号  
発行人 菅 四 郎  
発行所 社団法人日本造船研究協会  
東京都港区芝琴平町35  
「船 舶 摄真ビル」8階  
電話 (502) 2371~80  
内線 (421~426)  
印刷所 株式会社 青 光 社  
東京都品川区五反田1の249  
電話 (441) 0006, 4444, 2020