

鐵と鋼 第四號

大正四年六月二十五日發行

焰管腐蝕の研究

(鐵道院官房研究所に於て研究せるもの)

勝 木 壽 一

一、問題の性質

焰管の腐蝕と云ふことは今迄各方面にて心配されたることにて、鐵道院にては他にも鐵材の腐蝕の爲め蒙る損害は澤山ありて廣き且つ趣味ある問題なり、是等腐蝕の現象は皆鐵が金屬の状態より酸化鐵の形に變化して固い一定の形態を失ふと云ふ事實にして、畢竟一種の化學變化なり、之を防止せんとすることは今迄多年苦心され居ることにして徐々に解決の域に近づくものと思はるれども、腐蝕の事實が複雑なる爲め關係各方面に於て充分に此の内容の變化しゆく状態を取り調べ、防止法として効果を擧ぐる如き實行に就て各方面の力を俟つものなり。

焰管の腐蝕は他の一般の鐵腐蝕とは實際問題として其趣を異にし、防止の實行上には特殊の問題として取り扱ふべきものなり、此の焰管の關係各方面と云へば材料を製造供給する方面、機關に取附くる方面及之を取扱ひ運轉する方面にして、腐蝕の事實が此等の各方面に關係するものなれば、各方面にて機械的に、作業上に又理化學上よりも充分に事實を吟味し、其によりて豫防法を講じ効果を完

2
全に擧ぐる事を得ば此の問題の目的は達せらるゝ譯なり、此の實行迄には數多の研究と實行手段とが繰返さるゝ事の必要なる外に、實行の経過は各方面の實地之に當る人々より絶えず監視さるゝことを要す。

二、焔管の腐蝕

焔管は從來外國製軟鋼管を用ひ或期間の後は抜換修繕を加へつゝありたるものにて、腐蝕の狀況は各地により又は場合によりて一樣ならず、且つ其の腐蝕の模様も管の外面に局部的に腐蝕するもの多く時としては全面甚しく腐蝕せるものもあり、元來焔管の材質は從來のものにて種々異なるものあり又一本の管にても部分によりて内部及表面の狀況一樣ならず、用水の成分、汽罐の構造、洗罐の狀況、焚火方法等皆事情を異にするを以て、腐蝕の狀況も又種々なる結果ありたるものなり。

三、鐵材腐蝕の一般見解

焔管の場合又は塗料、鍍金等を施せる鐵材等の特別なる腐蝕の場合とは別として、單に鐵材が大氣中にて普通腐蝕せらるゝ事實に就ては種々なる見解下され長く論議せられたる所にして、今日にては腐蝕の程度と鐵材に就ては冶金の上よりも數多の調査研究を積み、理化學上の理論と相俟つて實際に資するところ少からざるなり。

腐蝕と云ふ根本の事實に就て我々が初めに考ふることは、何か鐵を腐らすものが空中にあるならんとの考にして、此の意味にて大氣中の炭酸瓦斯は如何なる土地の空中にも存在して常に腐蝕のもとならんと考へられ、化學者間にも鐵は空氣中にて酸素、水分及炭酸瓦斯の三つの働により腐蝕するものにして、炭酸瓦斯全く無き時は腐蝕は起らずと云ふ説信ぜられたり、此の説は嚴密なる化學實驗と、金屬の電離性に關する理論の爲め誤なることを證せらるゝに至り、鐵は炭酸瓦斯の無き時にも水分と酸素瓦斯ある時は連續的に腐蝕すること明白となれり。但し炭酸瓦斯のある時には腐蝕は増

進せらるゝものなり、別に過酸化水素説あり、之は空氣中には幾分過酸化水素ありて此の物が腐蝕の媒介となり、水分及酸素の助によりて腐蝕するものなりとの考なるが、之は特別の場合に對し事實の如く見ゆることあれども信ずるに足らず、今日にては水分のある時に鐵の電離作用あることに重きを置き、純粹なる水と純粹なる鐵の間にも極めて微量に溶解する性質あり、此の作用は酸素ある時は連續的に錆となりて腐蝕の現象を起すものなりと考へらる、如斯單純なる腐蝕現象は鐵材の性質其の他の場合に從ひ種々なる關係あること深き調査あるものなれども、今直にかゝる研究調査の結果によつて焔管の腐蝕問題をも解決せんとするには焔管腐蝕の事情を明かにせざるべからず、焔管は複雑なる事實の影響を受くるものにして大氣中の鐵材腐蝕と混同せざることを要す。

四 焔管腐蝕の化學反應

前述せる如く、焔管腐蝕は鐵の腐蝕の一つの場合なるも、複雑なる事情の影響を受くること大なるを以て、凡ての事情を注意して觀察することを要す、焔管の腐蝕に關係ある事柄は次の如し。

- (a) 鐵の材質
- (b) 罐水及び水蒸氣
- (c) 火熱
- (d) 罐水中に溶解せる瓦斯體及鹽類
- (e) 焔管に附着する罐石
- (f) 汽罐の構造

此等の事柄は皆現在に於ても此の問題に關係ある主なるものにして、此等の關係を組合せたる結果は今日の腐蝕の状態を起すものと見るべし、而して此等の事柄を腐蝕豫防の考より見る時に何れを重しとし何れを輕しとするやは一概には言ひ難し、此等の事柄の各一つを甚しく不注意の状態

4
に置けば實際問題としては殆ど取扱に窮する如き結果を來すこともあるべく、又之と反對に各一
丈を理想的の狀態にして腐蝕を現狀より防ぐことも考へられぬことにあらず、故に先づ此等の間の
關係は現在の狀態に於て何れか注意を缺き居るやを觀るべく、然る後に次の手段を取るべきものな
らん、然れども現在の腐蝕の狀態を見るに其の間に起れる化學變化の徑路は其の一部を根本的の主
反應とし、之に附隨し之に影響を與ふる副作用と分ちて考ふることを得べく且つ之が至當ならん。

五、 焔管腐蝕の根本的主反應

(A) 水と鐵と酸素との間に起る化學變化にして鐵は赤色の水酸化鐵となる。

(B) 高温の水蒸氣と鐵との間に起る化學變化にして鐵は黒色の酸化鐵となる。

焔管の鐵が鑄となる順序は此の(A)又は(B)の何れかの反應に依るを普通とし、此の二つの腐蝕作用
の根本的化學反應と見るを至當なりとす、而して此の二反應は罐内に同時に起るを普通とすれども、
初め管面に罐石の附着せざる時は管面は過熱せらるゝこと無く、管面は殆ど全部罐水に觸れ水と其
中に含まるゝ酸素瓦斯の作用によりて(A)反應盛に起るものとす、斯る場合にも一部は沸騰の爲め生
ずる水蒸氣に觸るる管面は(B)反應を起すものなれども、次第に管面に罐石附着して(A)反應の起る面
積を少くすると共に管面は過熱せられ、管面の諸所露出する部分あれば此の部は蒸汽發生力大なる
爲め絶えず水蒸氣に觸れ、(B)反應を起すが故に、(B)反應は管面に罐石の附着するに至りて主に起るも
のと見るべし。

六、 (A) 反應

之は大氣中にて鐵の鑄びる場合に普通に起る化學變化にして、此反應は鐵と水と酸素瓦斯との間
に起るものなれば、其中の一つが無ければ腐蝕は止み、例へば酸素が僅かあるのみならば其の量丈の
鑄を生ずれば中止するものなり、然し焔管ならば鐵と水とは此の問題では制限のあるものと考ふる

能はず、酸素は水に溶解して居る寸なれば此の量は制限することも出来るものなれば、此の腐蝕反應は酸素の量に依つて程度を知ることが得べきものと考へて可なり、鐵と水と酸素とあれば銹の出来る理由を少しく次に述べん。

單に鐵が水中にある時には鐵は純粹なる状態にても極めて微量水に溶解するものなり、斯く云はゞ前に鐵が酸素なければ腐蝕起らぬと云ひたる事實に反する様なれども、之れは實際的に量の計量出来る様な腐蝕では無く、化學的に見て極めて微量溶解すると云ふことにて、之は溶解壓とか、滲透壓とか、化學ポテンシヤルとか、電氣ポテンシヤルと云ふ一種の力の關係によりて極めて微量溶解せんとし、又之れが直に中止す、此の中止の關係は追々述べんとする平衡關係によるものなり、然るに酸素があれば此の平衡の關係は破れ酸素の量に應じて溶解し、腐蝕現象として實際問題となり來るものなり、但し此の現象の程度及び狀況等は種々なる原因により場合に從ひ變化を受くるものにして、茲に述べんとするは唯其の根本の鐵と水と酸素の關係丈に止め他の事は後に副作用として少しく述べん。

純粹なる鐵でも純粹なる水の中に於て極めて微量溶解することは化學的に實證せられたることにして、此の現象は水から見れば水が鐵を溶かさんとする傾向あるものと考へられ、鐵から見れば鐵が水に溶け込まんとする傾向あるものと考ふべきものなり、鐵の水中に溶け込まんとする傾向は鐵の有する化學エネルギーに依るものにして一種の力なり、此の力を鐵の溶解壓と名づく、各種の金屬は皆水に對して異つた溶解壓を有するものにして、亞鉛は鐵より大なる溶解壓を有し、錫又は銅は鐵より小なる溶解壓を有す、金、白金の如きは全く溶解壓無きものなり、水が鐵を溶解せしめんとする傾向は水に幾分解離作用のあることを意味するものにして、解離して微量の水素イオンを有することとなり、水が解離すると云ふことは水の分子が一部陽性イオン(水素イオン)と陰性イオン(水酸イオン)とに

分れて居る事にて、水の水素イオンのある事は換言すれば酸の働ある事これなり、普通水は中性のも
のと考へらるれども、嚴密に云はば一千萬リートル中一グラム丈の水素イオンを有する爲め極めて
微弱なる酸性を有するものなり、此の性質は水の温度と共に増加し水蒸氣は稍著しくなるものなり。

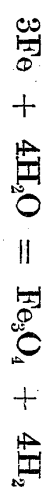
如斯弱き酸性の働は鐵の質量の減少を認め得る程の力は無きも、尙微量の鐵の分子は溶解して第
一鐵イオンの形となりて水に入り來る、之と同時に水の中の水素イオンは鐵イオンの出來た丈自分
のイオンの性を失ひ水素瓦斯となりて鐵面に附着す、鐵が溶解して鐵のイオンとなれば水中にて一
種の壓力を有するものにして之を滲透壓と云ふ、鐵が水に幾分溶解したるは鐵に溶解壓ありたる爲
めにして、此の力の爲めに溶解したる鐵の分子は更に水中に溶入りて滲透壓を生じ、此の二つの力は
反對に働き従て滲透壓は更に溶解せしめんとする力を抑ゆるものなり、且つ鐵の分子が水に溶解し
自分は陽電氣を帯びたる陽性イオンとなると共に鐵面には陰電氣を生ぜしむるものなり、此の關係
は鐵面と溶解液との間に更に電位の關係に依る電壓を生ず、即ち一定の溶解壓は鐵分子の溶解と共
に滲透壓及び電壓の變化により直に力の平衡關係に達し溶解作用は中止す、故に單に水と鐵との間
の溶解力は僅微なるものにして、實際問題としては鐵は單に水丈には腐蝕を受けずと見做し得るも
のなれども、茲に酸素瓦斯ある時には酸素と鐵のイオンとは直に結合して不溶解性の水酸化第二鐵
となる、此の變化は鐵イオンの滲透壓を除くと共に溶液と鐵との電位の關係を變化せしめ、一度抑制
せられたる溶解壓が再び働く様になり、更に鐵分子は溶け來る故に、酸素の量多き時は連續して鐵の
腐蝕を起らしむ、此の關係の内容を更に詳述せんことは茲に略す。

凡ての化學作用は皆各成分の間に平衡關係を有し、其の關係によりて化學變化の方向及び速度は
決定せらるるものにして、此の(A)反應の場合に於ては鐵の溶解壓、水の解離度、鐵イオンの滲透壓、鐵面
と溶液間の電位落差等は此の平衡關係に變動を與へ、或は腐蝕の速度を増し、又は全く阻止する如き

結果あるものなり。

七、(B) 反應

焰管は罐水の沸騰するに従ひ高温の水蒸氣に觸るゝ部分あるべく、此の時は單に鐵と水蒸氣との間に化學變化を起し、黑色の酸化鐵を生ずるものなり、此の現象は次の如き化學式にて示すべき化學反應なり。



鐵面は水蒸氣の分解によりて酸化せられ、水素瓦斯と酸化鐵とを生ずるものにして、此の作用も温度のhigh程甚しく、且つ此の變化は水蒸氣と分解して生じたる水素瓦斯とが或る温度に於て現はす各分壓の比は一定の温度に於て一定なる關係あり、故に之も一つの平衡關係の化學反應なれども、水素瓦斯は生ずるに従ひ發散する故に、常に反應は進行して腐蝕を増大す。

焰管は古くなるに従ひ、罐石を以て蔽はれ、管面は著しく過熱せられ、且つ鐵面の露出する部分が局部的にある時は、此の部分は恰かも赤熱せる鐵板上に水滴の落る時、水滴と鐵板との間は水蒸氣の爲め隔てられ水と鐵とは相觸れず、水は球となりて浮動するを見るが如く、水蒸氣にのみ觸るゝ關係となることあり、斯る時は此の部は此の化學作用により小なき穴を穿つに至るべし。

此の反應は水に酸素瓦斯の溶解し居る必要無く、又罐石の成生する狀況と關係して其の結果種々なる場合あるものなり。

八、腐蝕の副作用

焰管の腐蝕の現象は主として上記の(A)反應及(B)反應の二様の形に行はるゝものにして、之に種々なる事情加はりて其の結果を種々なる關係に變化せしむるものなり、腐蝕作用の模様又は速度を支配するものは下の如き種々なる事情に含まるゝ副作用なり、而して(A)及(B)反應を根本的主反應と見

8
て他の事情を副作用と見るは化學的の意味より云へることにて、之を實際問題より見る時は副作用の方に手段を講ずべき種々の事情あることを了解し得らるべし。

- (a) 鐵の材質
- (b) 水中の酸素瓦斯
- (c) 水中に溶解せる溶質
- (d) 焔管に附着せる罐石
- (e) 熱
- (f) 其他

附言すべきことは、茲に副作用として述ぶるは多くは現狀に就て云へるものにして、更に防錆其他の目的又は事情の爲めに來る事柄は考へ居らず此等は後に讓る。

九、鐵の材質の及ぼす副作用

鐵の材質により腐蝕の程度狀況に影響を及ぼすこと種々なる事情あり、冶金家及び化學者の研究も深きものあり、此副作用は(A)反應の速度又は狀況に及ぼすものとして考ふべきものなり、而して鐵の材質とは鐵の化學成分、組織、物理的状態を指すものなり、此等は製鐵原料、製鋼法、製管法及び工作其他の取扱上に關するものにして、成分の配合又は製鋼上適法を選び、製管の際の加熱度、製管工程の際に於ける取扱に適法を誤らざることを要すべきものなり、焔管の材質を見るに其の成分には炭素、硅素、硫黃、磷の含有量に種々なる程度あり、此等の成分も均一の狀態にある場合は少く各部不均一の狀態にあり、又製管工程の際若は製鋼の際に入り來れる酸化鐵の混入せるものあり、又部分によりて氣泡あり、水素其他の瓦斯の混入せるものあり、又組織及加熱度の状態の不同は研究所第二試験室の顯微鏡試験によりて明瞭にせらるべし、製管工程を終へたる焔管は表面に黑色酸化鐵にて蔽はれ居る

も各部分に取扱上の損傷あり、又各部に張力、壓力又は歪力を受け居る部分等材質の不同は頗る複雑にして、此等は副作用として複雑なる關係を示す、一本の釘を火中に投入し置けば暫時にして錆を生ずるを見る、其の錆の生成の模様を見るに、或る部分には錆を生じ他の部分は少しも腐蝕せられず、是れ一本の釘にても部分によりて鐵の腐蝕の傾向に異同あるを知る、此の腐蝕の起り易き部分は鐵の溶解壓高く腐蝕せざる部分は溶解壓低きものなり、此の溶解壓の高低は又其の部の化學ポテンシヤルの高低を意味するものなり、然らば鐵は其の種類により其の材料に腐蝕せられ易きものと否とあるのみならず一個の材質の中にも部分によりて同様の關係あり。

鐵の材質の種々なる性質は皆鐵の溶解壓の高低に影響するものにして、一つの鐵材の各部に於ける其の不同は(A)反應の腐蝕作用を特殊の狀態に導き其速度を大ならしむるものなり。

鐵の一局部に溶解壓高きところと低きところとある場合に於て此の二つの部分が水に接する時は局部電流を起す關係を生じ、溶解壓高き部分の腐蝕作用は低き部分の爲に電氣的に増進せしめらる。

(A)反應の解説に述べたる如く、今此の二つの部分の鐵分子の溶解する關係を見るに、溶解壓高き部分は其の溶解壓に平衡を保ち得る迄の滲透壓に達する迄鐵分子は溶解して陽性の鐵イオンを生じ、鐵面は反對に陰性電荷を帯び、液と鐵面とは或る電位の差を保つべし、次に溶解壓の低き部分を考ふるに高き部分が如上の關係ある爲に同じ液に觸るゝ低き部分も同様の液の滲透壓と電位に對せざる可からず、然し溶解壓低き故に此の滲透壓及び液の電位に對しては溶解壓は低き爲め反對の關係となりて、此の部分の鐵は溶液より陽電を與へられねば平衡を得ず、爲に液より鐵へ陽電氣流れ此部は陽電氣を帯び溶解壓高き部に對し電位高き結果となり、此の二つの部分の間は電導體なれば直に電流通じ爲めに溶解壓高き部分の平衡關係は破れて更に鐵を溶解せんとす、但し此の時鐵が溶解し

てイオンとなり水中の水素イオンは電荷を失ひて水素瓦斯となりて鐵の面に附着し、此の水素は分極作用と稱し電流の通ずることを妨ぐる働をなし以上の溶解作用は直に止む、然れども水中の酸素によりて此の水素が酸化せらるゝ時は此の作用は進む、併し一方に鐵イオンは酸素に依りて酸化鐵となるにあらざれば此の作用は充分に進行せず、此等は皆化學的の種々なる關係ある爲めなり。

要するに材質の不同は腐蝕作用を局部的にし、且つ其の腐蝕の速度は局部的に増進せらるゝものなり。

然らば鐵材の成分は如何なるものが悪しきか其の組織及物理的状態の關係は後述すべし。

十、水中の酸素瓦斯の及ぼす副作用

水は種々なる固體を溶解して有すると共に種々なる瓦斯體を溶解す、始めに述べたる如く此の瓦斯體の中炭酸瓦斯に最も重きを置きたるも、今日にては昔程重視すべきものとは思はれず、固より炭酸瓦斯が溶け込むことは水中の水素イオンの量を増し(A)反應の速度を増大するものなれども、其の普通の溶解量は一萬分の二容積に過ぎず、其の爲に生ずる水素イオンの量は一千萬リートル中十六瓦に過ぎず、然も此の炭酸瓦斯は沸騰と共に追ひ出され、酸として(A)反應を増進せしむる程度は蓋し微弱なるものなるべし、然し酸素瓦斯の及ぼす影響は全く性質を異にしたるものにして、其の有害なることは(A)反應の項に述べたる通りなり、此の及ぼす著しき例は、酸素の達せざる様な深き海底に沈める鐵器の腐蝕せざりしこと、又土中深く埋めたる鐵器の腐蝕せざること等數多の實例あり、酸素は腐蝕には最重大なる要素にして根本的反應に之を擧げたるが、其量に至りては大氣中と異り汽罐内にては有限のものにして、更に之を制限することを得べきにより之を副作用として茲に述ぶる譯なり、酸素瓦斯の水中にある量は十萬分の一内外にして、一時間の汽罐の蒸發水量を一萬封度と見做せば、一ヶ年間の罐内に入り來る水素瓦斯の量は約二百五十封度にして、此の酸素が全部鐵を腐蝕する

ものとせば五百七十封度餘を腐蝕することゝなるべし、然し實際酸素の鐵に働く量は其の一少部分に過ぎず。

酸素が如何なる働をなすかは(A)反應を連續的に進ましむるものにして、其量により腐蝕の程度増大せらるべし。

十一、水中に溶解せる溶質の及ぼす副作用

罐水中に溶解し來るものは場合により其の量に大差あるも、其物質を擧ぐれば微量の有機物と炭酸、硫酸、硝酸、鹽酸、曹達、加里、アンモニア、石灰、苦土、礬土、鐵、硅酸、亞硝酸等にして、罐水の沸騰蒸發に伴ひ蒸氣と共に發散するものと、沈澱又は結晶して罐石となるものと、永く水中に溶解して殘るものとあり、此等は之れも焔管の腐蝕と密接なる關係あるものにして、特に用水中には往々清罐劑として種々なる化合物を投入することあり、甚しく腐蝕を増進する場合もあれば之を次の如く分類して見るべし。

(a) 罐石生成物質

此の種のもは炭酸石灰、硫酸石灰、鹽化苦土、硅酸等を主なるものとし、之は沸騰と共に、又は蒸發盛なる結果沈澱して管面に附着し罐石を形成す、此の罐石が焔管の腐蝕に及ぼす影響は物理的機械的にして他の諸物質の如く化學的に非ず罐石に就ては後述すべし。

(b) 酸性の物質

普通の水には多少酸性を呈するもの少からず、斯る水中には水素イオンの量多く、其の酸の質により腐蝕の程度を大にす、但し如斯場合にして特に大なる害を加ふる場合は寧ろ特殊の場合なり。

(c) アルカリ性の物質

時としてはアルカリ性の水質あり、アルカリ性は鐵の腐蝕を防ぐ効あり(A)反應の起ることを防ぐものなり。

(d) 中性鹽類にして水に溶解度大なる物質
 食鹽、硫酸曹達の如きものにして、此の種のもものは罐水の蒸發と共に濃厚となり有害なるものなり、但し其の有害なりと云ふは罐水の電導度を大にする爲め溶解壓不同より起る局部腐蝕を助け腐蝕の速度を大ならしむ。

(e) 還元性を有する物質

有機物の或種の物は容易に水中の酸素と化合して酸素の害を除き、腐蝕防止上有益なり。

(f) 或る種の酸化劑

例へば重クロム酸加里の如きものは有益なり、之れは一見不合理なるが如きも、複雑なる化學的理由ありて腐蝕防止上有益なるものなり。

(g) 或る酸化劑

酸素瓦斯、硝酸化合物の如きものは有害なり。

十二、熱の及ぼす副作用

焰管の腐蝕作用を特殊の問題として取扱ふべきことは主として熱の影響を受くること大なればなり、加熱の状態にて起る化學反應は往々常温にて起る化學現象を逆轉すること少からず(A)反應は著しく速度を増進し(B)反應は加熱の爲めに初めて起る現象にして、熱度の上昇と共に甚しく作用を増すものなり、(A)反應の元となるべきことは水の解離度と鐵の溶解壓にして、水の解離度は熱の爲に著しく増進し、鐵の溶解壓も大となり水質の影響も著し、但し炭酸瓦斯、酸素瓦斯の如きは一部逐出さるゝ如き影響もあり、又熱の爲め罐石を固着せしむることゝ罐水に對流を起し、水の動搖を起すことも腐蝕の狀況に影響大なり。

十三、焰管に附着せる罐石の及ぼす副作用

熔管に附着する罐石は水質により種々の相異あるものにして、其の附着の程度、質の硬軟等にも大なる相異あるものなり、如何なる質の罐石にせよ其の層厚さに至れば管面の蒸気發生力を弱むると共に管の過熱によりて損傷を起すを以て、必ず罐石堆積の豫防に注意し其の洗除を怠るべからず、而して此の罐石が管の腐蝕に影響すること頗る大なり、罐石の附着することの利害は暫く措き、罐石附着すれば其の部分は水と鐵との接觸を妨ぐる爲めに腐蝕を防止する効あること明なり。此の實例としては全く罐石の附着せざる福知山機關庫所屬の汽罐内の熔管の腐蝕は全面に亘りて甚しきが如し、罐石の質緻密なるものが極めて薄層に附着せる如き機關車を見るに、熔管の腐蝕も少く又罐石の爲めに石炭消費量に影響を蒙ることも少きが如し、然れども本院各地機關庫の罐石を見るに、如斯好都合の状態にあるもの少し、且つ斯ることを望むことも研究を要すべきことなり。

現状に於ては熔管が主として(A)反應により腐蝕を受くることは未だ罐石の附着せざる初期の間にして暫時にして管面には罐石附着し、特に腐蝕され易き部分丈は局部的に罐石附着せずして残り、此の部分丈に(A)反應の腐蝕作用起り之も罐石の層厚くなり、管面過熱せらるゝに従ひ(A)反應の起る部分は益々狭められ、遂には殆んど(A)反應の起る所無きに至るべし、初め罐石の附着するや其の質粗にして多穴性なるもの多く、其の間隙に水は浸み入り管面に觸るゝことを得べし、然れども充分に加熱せらるれば管面の蒸發力の爲めに罐石の間隙は水蒸氣にて充たされ、爲めに(B)反應起り、管面は黒色の酸化鐵にて蔽はるゝに至る、此の黒錆にて蔽はるゝ面は次に水に觸るゝも(A)反應は容易に起り難し、斯くて罐石に附着せる面は容易に(A)反應より阻止せらる、始め質粗なる罐石も日を経るに従ひ其の間隙に硫酸石灰又は苦土の如きもの沈析して緻密となり(B)反應も阻止せらるゝに至る、然れども大なる間隙あれば此の部分は永く水蒸氣に觸れて(B)反應を續けて小穴を穿つに至るものあり、又一局部に特に腐蝕し易き部分ありて罐石附着せず、永く水と鐵面と接觸して(A)反應行はるゝ所あれ

ば、此の部分も管面の過熱せらるゝに従ひ劇しく蒸氣を發生する部分を生じ、此の部は絶えず水蒸氣に觸れて(B)反應を起し(A)反應の區域は漸々狹めらるゝに至る、又他の場合には罐石の層厚くなり、管面過熱せられ膨脹し罐石龜裂剝落して此の部に新に(A)反應の腐蝕起る如きことあり、如斯にして初めより特に腐蝕作用盛に起り(A)又は(B)反應が永く繼續したる局部又は罐石の一部剝落して新に一部に腐蝕行はれたる如き部分等は焔管の局部的腐蝕として現はるゝ現状なり。

罐石は斯く全面の焔管の腐蝕を増進するには非ずして一部に集中せしめ、又は特に(B)反應の腐蝕作用を盛ならしむる作用ありて、此の結果焔管を速に損傷すること少なからず、故に罐石を今日能く起るところの局部腐蝕の害と石炭消費量の影響より見て善後策を執るべきものなり、但し局部腐蝕は鐵材の材質に出發點あるものにして罐石のみの罪にはあらず。

十四、焔管腐蝕の防止法

以上記せる所は現在本院罐管損傷の狀況の大體を觀察したるものにて、斯る事情が實際に如何なる場合に組合せられて起るかはその場合々々に依るものなれば、一二の事情を見て其の結果を豫想すること困難なり、併し曾て神戸管理局より送致されたる甚しく局部腐蝕を起せる焔管に就て考ふるに、其の焔管は舶來品なりしが、表面には燒鈍の時生ぜる黒き酸化鐵の皮殻を被り、之が所々剝落して金屬面の表はれ居る部分もあり著しく電位の異同ありたる如し、地金の成分は軟鋼としては不良なるものも不良ならざるものもあり、水質は罐石を生じ易きものにて且つ食鹽の如き比較的多きものなり、其の他の事情は充分詳知することを得ざりしも、此の焔管の腐蝕の模様及其腐蝕面の溶解壓成分等より推察するに、初め新管の表面にある酸化鐵の剝離せる部分が局部腐蝕の出發點となり、此の部分より絶えず水酸化鐵を生ずる爲めに罐石は斯かる局部以外の管面に附着し且つ水質不良なる爲め腐蝕の速度大なりしものなるべし、而して腐蝕の局部小なるものは殆んど(B)反應のみより、穿穴

せられたるものにして稍大なる部分は(A)反應と(B)反應と兩方起れる跡あり、管面は罐石の爲め熱の傳導阻害せられ甚しく過熱せられたることを知り、此の實例は先づ管の材質の不均一なる爲め局部の腐蝕を初め水質不良にして罐石を多く生じたる爲め、腐蝕を局部に限定し且つ之を増進せることが主要なる事情なりしことを示す。

如斯種々なる事實より起る腐蝕を防止せんとするには、或る重要なる事實に着眼して一つの方法を立つることも必要なれども、又凡ての事情を觀て遺漏なからしむることも必要なことなり、防止法として人の注目する點は左の如し。

- (a) 鐵材の成分又は加工法の改良
- (b) 水質の改良
- (c) 罐石に對する處置
- (d) 鐵面の塗裝
- (e) 防錆藥品又は特殊手段の考案
- (f) 汽罐構造の改良

此等の點に就ては數多の研究も考案もあることなれば、先人の苦心を學べば或る程度の効果を得らるる筈なれども夫にしても本院内一般の狀況に就て周密なる調査と防止法實行上の經驗は積まねばならず、其の後に始めて防止法の得失も決定さるべし、今日相當に注目され居る防止法も實際効果少しとの批難を他面より聞く有様なり。

鐵材が昔のものよりも近代のものは錆び易しと云ふ實例は少からず、是は主として近代の製鐵法が古代の小規模の方法よりも成分組織等に悪影響を與へたる結果にして之も事情明瞭となり、之に對する充分の注意を與へられたるものに劣らぬ良質の鐵材を得られ居るなり、故に製鋼法、成分等は

鑄の問題には關係深きものにて、鋼として不純物の少き組織の均等なる氣泡其他の傷の無きものにて加熱法を誤らざるものが最も必要なり、此等の事柄は改めて述ぶべき場合あるべく又今後各方面の研究の結果を俟つものなり、鐵の成分又は加工法等鐵材質の及ぼす影響は大概電位の關係より考へられることにて、一つの鐵材の中にて電位の異なるものが混入し來ることは腐蝕を増進する原因となるものにて特に此等の性質が部分により不平均にある時は、前に述べたる如く局部電流を起す結果となり全體の腐蝕を速めるものなり、

滿俺、水素瓦斯、硫黃、鐵滓の如き不純物は特に嫌ふべきものにて、此他のものも少なきことを良しとす、併し此等には入り來る狀況によりて變化のあることなれば其の各場合に就て考ふることを要す、鐵材の中に張力、壓力、歪力を起し居れる時には之れも電位に變化を與ふる爲め良しからず、傷も同様なり、但し熔管としては其の及ぼす影響の程度は實際の場合に就て考へざるべからず、加熱度も同様なり、管面にあるミルスケールは鋼質に對し電位低く腐蝕には重大なる關係あり、之が一樣にある時は宜しきも一部缺損せる部は甚しく腐蝕す、水質は固形物の溶解せるものゝ少きを宜しとす、併し是には特に防腐の目的にて溶解せしむべきものあり、酸性のものを嫌ふことは云ふ迄も無し。

酸素の溶解量は特に少きを要す、新鮮なる水よりも有機物を含める腐れ水の方却つて鑄を生ずること少きは有機物の爲めに酸素を吸收除去され居る爲めなり、海水の如き食鹽又は硫酸曹達等の多きものは液の電導性を増す爲に有害なり、硝酸化合物は有害なり、鹽化苦土は鹽酸を分解して出す爲めに有害なり、之と反對に水に入りて良しきものは水の解離を防ぐ爲めにアルカリ性のもの又酸素を除く爲めに還元性のもの及び一種の効果ある重クロム酸加里の如きものは有益なり、併し此等も實際の問題としては他の故障ある恐れあれば實際の場合を考ふるにあらざれば直に實行すべからず、鑄石に就て之が除去は別に充分に考ふるを要す、此等以外に防止の考案は鐵の溶解の原理が電位

に關係することより考へて、亜鉛の如き電位高きものを挿入して鐵の腐蝕に代らしむることは已に諸方にて實驗せられ居れり、是は亞鉛の損失多きと亞鉛が充分効果を現はす爲めには、焔管の各部に廣く行き渡る様にせざるべからざる困難あり、更に電流を通じて焔管を陰極とする考案は効果ある如し、又汽罐の一部に給水を受くる部を造り此處にて水中の酸素を除去する爲めに鐵屑を填充せる装置の考案もあり、又罐内に防錆劑を投入する考もあり、此の防錆劑は種々なるものあり、又管面に鍍金せるものもあり、此の時には鋼と鍍金せる金屬との電位の關係を吟味することを要す、銅錫の如きは若し一部に傷を生ずれば此の部分より穴を生ずべし、亞鉛はたとひ傷を生ずるも全然電位關係無き不良電導體にて塗裝すれば此の心配なし、例へば漆の如し、以上は單に防錆法の道筋丈に就て述べたることに、實際問題としては更に巧妙なる改良も考案も出て來るべし。

十五、焔管面の溶解壓に就ての實驗及びフェロキシル紙法の考案

腐蝕の經過に就て詳細に知らんとすれば、實際の場合に就て長き時日の間の模様を見るのが最確實なれども、研究の手段として短時間に數多の變化を驗することも必要にして、其には化學分析、顯微鏡試驗、藥品による實驗、其他電壓計に依る等種々の方法はあれども、左に掲ぐるはフェロキシル試験法を少しく改良して試みたるものなり、フェロキシルは赤色血滲鹽及フェノールフタレインの微量を寒天温溶液に加へたるものにして、鐵片の溶解壓を見んとせば此の液に鐵片を入れ冷して凝結せしむ、鐵片の溶解壓高き部即ち錆び易き部分より青色の錆を生じ、時を経るに従ひ最も溶け易き部分一二點のみより錆を生ずるを見るべし、此の方法は最も溶け易き點は何れにあるやを見ることを得れども、眞の溶解壓を種々なる場合に就て見るには不適當なり、左圖はフェロキシル紙と呼ぶを至當ならんと思はるゝものにして、是は單に赤色血滲鹽の稀薄液中にライスペーパーの如き紙を以て蔽ひたる鐵片を入れ、二三分にて引出せば、紙面に溶解壓を示す如き青色の模様を印すべし、第一圖より

18 第十一圖迄は簡單なる場合に就ての實驗なり。

フエロキシル紙實驗

第一圖 新焰管腐蝕圖

新しき焰管が最初如何なる腐蝕の傾向を有するやを検する爲に腐蝕進行の模様を示したる圖にして鐵の溶解壓高きところは紙上に溶け出て青色を現はさしめたり、(1)(2)は輸入せるまゝの焰管にして表面にミルスケールと稱し堅きマグネチック、オクサイドの皮殻あり、其の剝離せる部は皆溶解壓高く腐蝕の出發點となるを示す。

(3)(4)(5)はミルスケールを削り去り磨きたる焰管にして、外觀一樣なるも溶解壓一樣ならざるを示す、(5)の(誠)字は切り込みたる傷、其左にスタンプしたる(A)の字あり、共に腐蝕の出發點となる。

第二圖 焰管横断面腐蝕圖

腐管の横断面も溶解壓一樣ならざることを示す。

第三圖 古焰管腐蝕圖

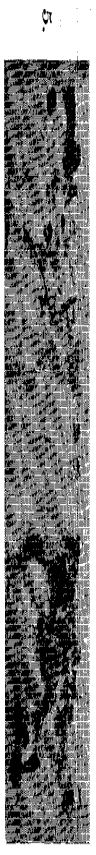
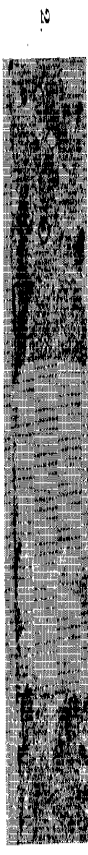
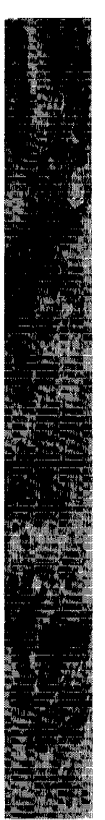
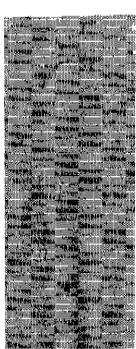
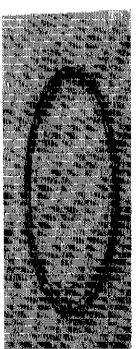
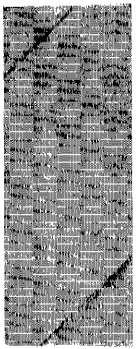
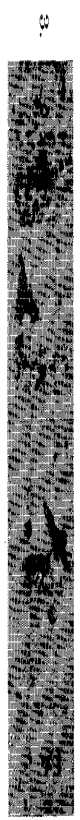
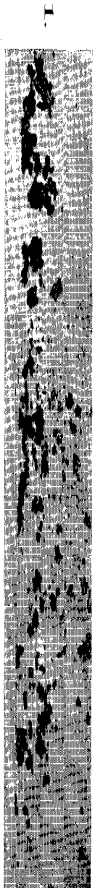
約半年使用せる焰管を抜き出し、表面に附着せる罐石を剝離し、其の鐵面が如何なる溶解壓を示すやを検せり。

(1) 全面に多くの穴狀腐蝕の跡を認むるも溶解壓は一樣に低く、紙上に現はれたる青點は罐石剝離の爲めに生ぜる傷に多く、稍大なる腐蝕の跡に於て少しく青點を見る。

(2) 大なる穴狀腐蝕を有するものに就て溶解壓を見たるに青點は大概穴狀腐蝕と一致せず。

(3) 大なる穴狀腐蝕及び小なる數多の腐蝕の跡を有するものを永く熱湯中に浸し、後腐蝕の模様を見るに穴狀腐蝕の跡は溶解の模様なし。

(4) 同じく硝酸中に浸したる後に檢せるものにして、尙腐蝕の跡は殆んど溶解壓を示さず。



以上の結果は局部腐蝕を起せる部分が必ずしも水に犯され易き鐵の質を有することを示さず、管の腐蝕は鐵と水との關係を考ふる以外に數多之に伴ふ事情あることを觀るを得べし。

第四圖 新焰管腐蝕進行圖の一

輸入せる新焰管は表面にミルスケールの皮殻を被り居りて此の部は腐蝕され難し、然るに此の皮殻は運搬の間に所々剝離し軟鋼面を露出す、(1)の青色の部は露出せる部と一致す、又新管を倉庫に堆積せる間に一部分に水氣を受くる如き原因によりて皮殻の一部にも斑點狀に腐蝕を生ぜる部分もあり、之等も青色と一致す、又傷のあることあり之も青點と一致す、此の圖は熱湯中にて約二週間の経過を見たるものにして、其の進行には多少の變化あるもミルスケール剝離の跡は永く腐蝕の點となることを示す。

第五圖 腐蝕進行圖の二

ミルスケールの皮殻の附着せるものを削り落し表面を磨きたるもの、腐蝕の進行を檢せり、此の圖は熱湯中にて約二週間の間に起れる變化にして鐵面に特に溶解壓の高低あることを示す所あり、其の位置は甚しく不定なることを示す。

第六圖 靜止せる水中の腐蝕圖

腐蝕の進行する狀は水の動搖せる時と靜止せる時とに依りて異なる。

1 は管面の溶解壓の分布せる狀を約三分間靜止せる水中にて見たるもの。

2 は約十五分間靜止せる水中にて腐蝕の進行し行く狀を示せるものにして、絶えず紙面には其の瞬間の溶解壓に従ひ鐵の原子イオンとなりて溶出し附着せるものなり、靜止の永く繼續するに従ひ溶解壓の高きところと低きところと判然區別せらる腐蝕の點は集中せらる。

3 はゼラチン液にて凝固せしめ全然動搖無き時の腐蝕の進行にして、遂に一二點に腐蝕の中心

集まることを示す。

第七圖 動搖せる熱湯中に於ける腐蝕圖

此の圖は皆動搖せる熱湯中に於て各瞬間に溶解壓の變化しゆく様を示す。6. 7. 8. 9. に特種の線條の斑點見ゆるは沸煮の爲めに水蒸氣の氣泡の接觸せる面が溶解壓を減退せしむる狀を示す。

第八圖 腐蝕出發點の種類と其永續

(1) (2) はミルスケールにて蔽はれたる面に一部剝離せる部分ありて腐蝕の出發點となれる時は永く腐蝕の中心點となるを示せり。

(3) (4) はミルスケールを削りたる管面の腐蝕を示すものにして、軟鋼の材質に溶解壓の不均一なる時には其永續の狀未だ充分に捕捉し得ざるも是不均一の程度の問題なり。

(5) (6) は管面に傷のありたるときの腐蝕圖にして(眞)字は切り込みたる傷其の左にスタンプしたる傷あり、共に腐蝕の出發點となれども、熱湯中にて約十分間にして消失せり、此種の傷によるる分子間のストレス又ストレーンは比較的熱湯中にて消失し易き爲めならん。

第九圖 水蒸氣が鐵面の溶解壓に及ぼす影響

鐵面が水に觸るゝ時に其の鐵面の狀況に従ひある腐蝕の進行を見ること以上圖解せる如し、罐内にては鐵面は水の爲めに腐蝕さるゝと共に又水蒸氣と別種の化學反應を起すものにして、其の結果はミルスケールと同成分なる黑色の錆即マグネチック、オクサイドを生ず、此の結果鐵面は水に對する性質變じ其の部分の溶解壓は次第に減少し行くを見る、(1)より(5)迄は水蒸氣中に約二十分間づゝ置きたる爲めに變りゆく鐵面の溶解壓の分布圖なり。

鐵管に罐石生ずるに従ひ管は過熱せられ、管面に觸るゝ水は罐石の爲め交流不充分となり隨て管面は過熱蒸氣に觸るゝ結果となり、鐵面は漸々マグネチック、オクサイドに蔽はれ行くに到る、斯く

鑛石は鐵面に附着して水の腐蝕面を極限し行くと共にかゝる作用にて益々腐蝕面は極限せられ、局部の最腐蝕甚しき中心點丈が水と相觸る状態を持續しゆくも之れも次第に狭少せられ、遂には全部水と直接觸るゝ面なきに至るべし、但し此の時は管の過熱甚しく且つ水蒸氣の作用は局部に進行すべし。

第十圖 水中の溶質と腐蝕進行圖

水質の影響は特に詳細なる實驗を要す茲には一端を示す。

(1)、(2)、(3)、(4)は蒸溜水と食鹽の1%溶液中の腐蝕進行の模様にして、食鹽は電解質なる爲め鐵の溶解速度及腐蝕點の集中を助くるを見る。

(5)はポツタシウムバイクロメートの1%溶液中の腐蝕圖にて全然腐蝕を閉止せしむるを見る。

第十一圖 鐵面塗裝圖

鐵面塗裝の場合には電導性塗裝の場合と不良電導性塗裝の場合とを區別して考へざるべからず。鍍金は電導性の場合にして之を鐵に對し陽性鍍金と陰性鍍金と區別すべし。

(2)は陰性電導性塗裝の一例にして錫鍍金なり、此の時は錫は溶解すること少し、此の時傷を生じ鐵露出すれば錫は全く溶解せずして露出せる鐵面は錫の鍍金面積に比例して大なる速度にて腐蝕す。

(3)陽性電導性塗裝の一例にして亞鉛鍍金なり、此の時は亞鉛は溶解して鐵面露出するも鐵は亞鉛のある間は溶解せず。

(4)不良電導性塗裝の一例にして漆の焼付けなり、此の時は漆は少しも溶解せず、又鐵面露出するも鐵面の腐蝕と漆を被れる面とは無關係なり。

(5)は(4)の露出せる鐵面が次第に溶解の進むに従ひ溶解壓減じて漆を被る鐵面よりポテンシ

ヤル低き爲め常温の水中にては腐蝕次第に閉止す。

二種の鐵材又は他の金屬を接觸せしめて用ゆる時は(2)及(3)と同じ。

チエーンの製造法其歴史及發達に就て (承前)

布目 四郎吉

マジオン式チエーン通稱ボルジツヒ、チエーン製造法

千九百〇四年に白耳義の技師マジオン氏(Masion)はルロンと略同一の原理を應用して直径一寸以上のチエーンの優良なるものを製造する機械を發明し專賣特許を得たのである。之を實地に應用したるは獨乙のボルジツヒ工場であつてアッパー、シレシヤ(Upper Silesia)にあるボルジツヒ(Borsig)製鐵所に於てマジオン式チエーン製造を見ることを得るのである。獨帝國內にありてはボルジツヒ工場に於てのみ製造するの特權を得英佛米諸國の專賣特許をも得て居るのである。

既に述べた如く從來歐米諸國に於けるチエーン製造は手製のもの最も多く殊に白耳義の重なるチエーン製造業は二三の狭き範圍の地方に於てのみ行はれ其地方的工業として一般住民は男子女子乃至子供に至る迄斯業に従事しつゝあるが如き特種の現象を見るのである爲に機械的製造法を應用することによりて多數の手工業者を遊民化するの虞あるの故を以て是等の地方に於ては機械的製造法は其成功を見得ないのである。

機械的製造の應用に對する恐慌は單に勞働者間に起るのみならず製造會社も亦此應用によりて