

# 鑄鋼の黒皮が耐蝕性に及ぼす影響

(日本鐵鋼協會第 27 回講演大會講演 昭 17.4. 東京)

黒田正夫<sup>1)</sup>・藤盛雄吉<sup>2)</sup>・大西正次<sup>2)</sup>

## EFFECT OF SCALING ON THE CORROSION RESISTANCE OF CAST STEELS

Masao Kuroda, Kōgakuhakusi, Yūkiti Huzimori & Masazi Ōnisi.

**SYNOPSIS:**—Resistance to the corrosion by sea water was experimented with specimens of cast steel with scales and shaper-finished specimens without scales. As for painted specimens, three kinds such as the blank, specimens those coated with the ship's bottom paint and those coated with zinc were experimented. The comparative experiments covered the change of weight, the solution potential and the tensile properties after corrosion. The result of the experiments was summarised as follows:

(1) In case the immersion time is short, the corrosion resistance of specimens with scales is higher than the shaper-finished ones without scales. However, as the time of immersion increases, the corrosion develops and scales peel off, when the weight abruptly decreases and the attack is more remarkable than in the finished specimens.

(2) The scales are electrochemically positive against the finished specimens and favors the corrosion resistance. However, with the increase of the immersion time the difference of the solution potential becomes less and the effect of aforementioned factor prevails.

(3) In either case, the zinc-coating is effective, but the ship's bottom paint is the best coating.

(4) Considering from the results of the tensile test, no brittleness due to corrosion is observed in such degree of corrosion.

### I. 緒 言

本研究は鑄鋼の鑄肌の黒皮の存否が耐蝕性に如何なる程度の影響を與へるかを研究したものであつて、船舶の軸持ち (shaft bracket) 等の海水に浸漬する鑄鋼部品の表面加工及び表面處理を如何になすべきかを研究したものである。

材料は鑄鋼第二種に相當するものを用ひ、鑄肌黒皮の儘のものと黒皮を削り取つたものとの試験片を作り各に就て塗料を塗布したもの、亜鉛鍍金したもの、其儘のものとの3種類の腐蝕試験を行つた。腐蝕試験を終つたものを夫々抗張試験を行つて腐蝕脆性の有無を判定せんとした。

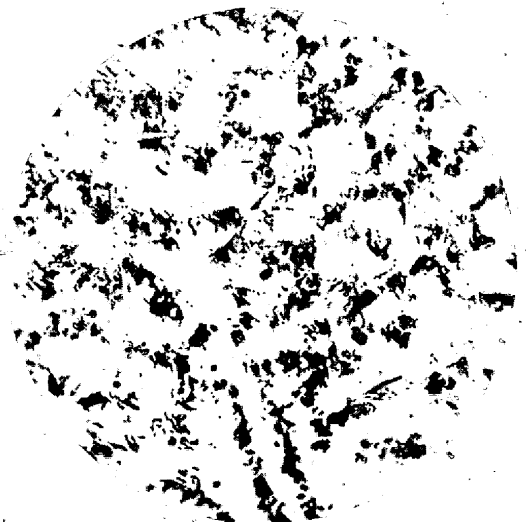
又電氣化學的腐蝕の問題も極めて重要なものであるから腐蝕試験の前後に於て試験片と腐蝕液との間の電位差を測定して電溶壓に及ぼす黒皮の影響を研究した。

### II. 試験片

試験片は鑄鋼品第二種を用ひ  $325 \times 30 \times 10 \text{ mm}$  に鑄造後焼鈍し之を鑄肌の儘のものと約  $320 \times 42 \times 22 \text{ mm}$  に鑄造して之を  $300 \times 30 \times 10 \text{ mm}$  に形削り盤仕上したものとの2種

類を作つて實驗に供した。試験片の表面處理は以上のものを其儘と、中國船底塗料1號及び2號を一晝夜間隔に塗装したものと、亜鉛鍍金したものとの3種に就て比較した。

**化學成分及び顯微鏡組織** 試験片の成分は  $0.25\%C, 0.26\%Si, 0.61\%Mn, 0.022\%P, 0.013\%S$  でその組織は寫眞No.1に示す。



寫 眞 No. 1

### III. 試験方法及び試験結果

#### 1. 腐蝕試験

前記の試験片を夫々の表面處理後、精密に秤量し布紐に

1) 理化學研究所 三菱重工業株式会社横濱船渠材料試験場

2) 三菱重工業株式会社横濱船渠材料試験場

て横濱港内岸壁より干潮面下約 1m 位の海水中に浸漬した。腐蝕期間は 10, 20, 90 日とし、各期間後取出して腐蝕生成物を清掃後秤量して腐蝕減量を測定した。

其結果を第 1 表に示す。又腐蝕試験前の概観は黒皮の儘

第 1 表 腐蝕試験成績

表面加工	表面処理	腐蝕前試験片重量 g	腐蝕減量 g/m <sup>2</sup>		
			10日後	20日後	90日後
鑄肌黒皮の儘	裸	775.25	-32.6	-66.6	-409.5
		738.69	-14.7	-75.2	-408.5
		767.20	-29.3	-71.8	-529.5
		744.57	-33.8		
		平均	-27.7	-71.2	-449.1
	塗布	755.88	-	+0.0	-36.56
		735.12	+1.13	+5.26	-17.31
		759.42	+4.88	+6.39	-54.97
		747.85	+4.51	+4.51	-8.46
		平均	+3.51	+5.39	-29.32
	亜鉛鍍金	732.10	-21.4	-25.9	-220.0
		756.25	-18.1	-27.1	-211.6
733.10		-32.7	-27.5	-237.3	
766.68		-31.6	-42.5	-207.8	
平均		-26.0	-30.6	-219.2	
形削り盤仕上	裸	697.77	-43.9	-76.0	-321.6
		704.60	-18.3	-85.4	-376.8
		693.53	-42.7	-68.7	-248.0
		695.13	-41.9	-75.2	-383.5
		平均	-36.7	-76.3	-332.4
	塗料塗布	702.60	+1.63	0.0	-12.18
		699.95	0.0	+0.81	-17.48
		704.40	+4.06	-	-32.00
		704.90	+2.85	-	-14.22
		平均	+2.85	0.41	-18.97
	亜鉛鍍金	731.81	-17.9	-21.2	-
		714.70	-29.7	-23.2	-76.83
720.00		-	-	-130.5	
712.27		-	-45.1	-86.6	
平均		-23.8	-29.8	-97.9	

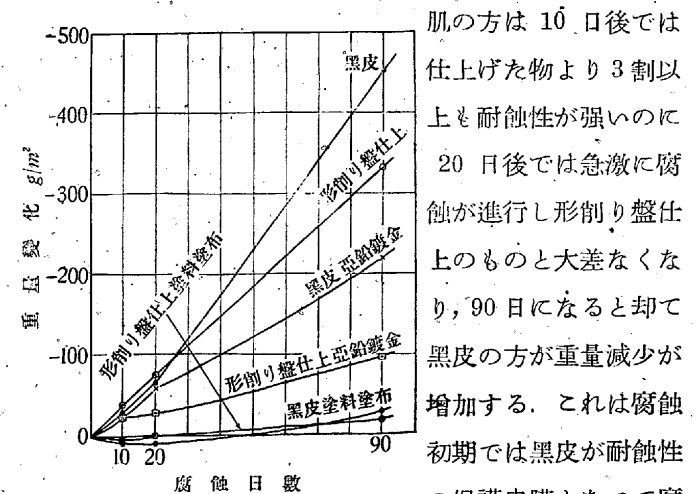
のものを写真 No. 2~No. 4 に、形削り盤仕上して黒皮を削取つたものを No. 5~No. 7 に示す。此を比較すると鑄肌に亜鉛鍍金せるものは一様に鍍金されず、亜鉛附着部と黒皮とが斑になつてゐるのが注意される。是等を 10 日間海水中に浸漬せるものが黒皮の儘のものは写真 No. 8~No. 10、仕上げたものは No. 11~No. 13 で、20 日間腐蝕したものの黒皮の儘は No. 14~No. 16、仕上げたものは No. 17~No. 19 である。又 90 日間腐蝕したものは黒皮の儘は No. 20~No. 22、仕上げたものは No. 23~25 である。

是等を見ると表面加工せず裸の儘腐蝕させたものは所々黒皮に龜裂が入り、其處より赤錆が吹出してゐるのが見られ、写真では汎色フィルムを用ひた爲に白く見える。又それが更に腐蝕が進行して黒皮が剝離してしまつてゐる箇所も見られる。鑄肌に亜鉛鍍金せるものは亜鉛が一様に附着せず大部分は黒皮が露出してゐる其部分はやはり裸の物と同様に黒皮の剝離が見られる。

之に反して形削り盤仕上の方は裸のものは一様に腐蝕され、腐蝕生成物の赤錆で薄く蔽はれ写真には黒く見られる。又それが一面に取れた部分は白味がかより写真にも白く現れて居る。亜鉛鍍金の方は一様に腐蝕され、肌の露出したものは皆無である。

表面に塗料を塗布したものは殆ど腐蝕されず塗膜には殆ど缺點が表れない。之は鑄肌に塗つたものも仕上げて塗つたものも同様である。以前横濱港内の殆ど同一海岸で同じ塗料を塗つた鋼板の腐蝕試験を行つた事があるが、此時は僅か 5 日間の海中浸漬により塗膜に乳房状隆起やピンホールを生じ或は上塗塗料の溶解を生じ又動植物の附着が甚しかつたが今回の実験では之に比して極めて良好であつた。これは夏季に比して温度が低い爲と、塗装間隔が長かつた爲と考へられ塗料の試験上一考を要する事である。

又第 1 表及び第 1 圖を見ると腐蝕減量は表面加工せぬものは腐蝕後に於て形削り盤仕上のものの腐蝕量は 10 日、20 日、90 日と大體比例して腐蝕が進行されてゐるが、鑄

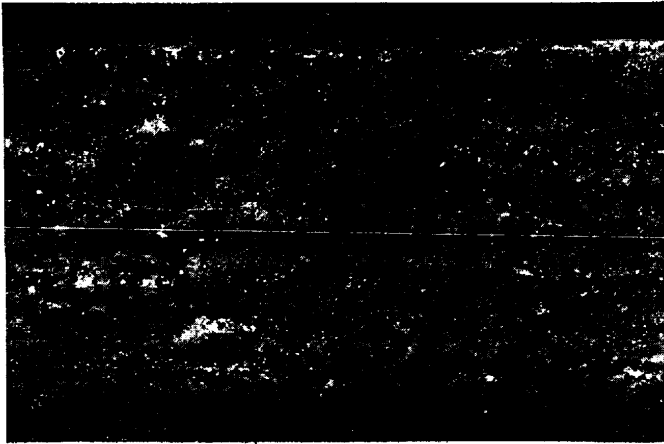


第 1 圖 海水中に於ける鑄鋼の腐蝕量と日數の関係

肌の方は 10 日後では仕上げた物より 3 割以上も耐蝕性が強いのに 20 日後では急激に腐蝕が進行し形削り盤仕上のものと大差なくなり、90 日になると却て黒皮の方が重量減少が増加する。これは腐蝕初期では黒皮が耐蝕性の保護皮膜となつて腐蝕が防止されてゐるが其後に腐蝕進行に伴つて黒皮が機械的に剝離し、其爲に急に重量減少が起つたものと考へられる。腐蝕期間が更になれば剝離されるだけの黒皮が除かれれば黒皮を除去したものの腐蝕量に近づくものと考へられる。

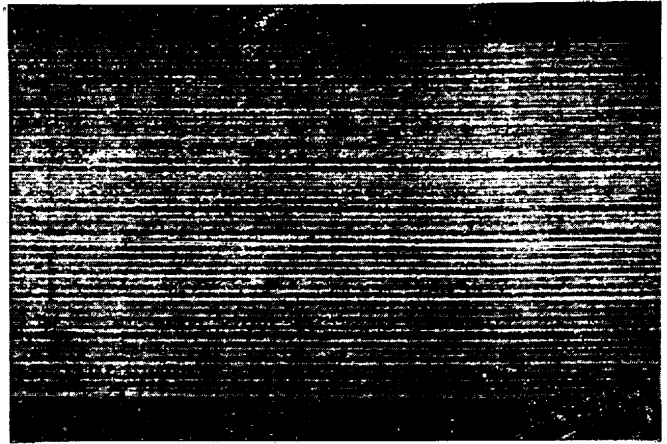
塗料を塗布したものは塗膜には殆ど變化が認められず、重量は腐蝕初期には稍増加し其程度は鑄肌の方が多し。これは塗膜に海水が滲透した爲と腐蝕生成物が塗膜にさへぎられて脱落又は溶解し難い爲である。黒皮の方が重量増加が多いのは表面が多孔性の爲吸着量が多い爲と表面が鑄放しの儘で凸凹有り腐蝕面積が多い爲と考へられる。然しこれも腐蝕の進行に従ひ重量減少が認められ其程度は黒皮の方が稍、大きい。

腐蝕前黒皮試験片

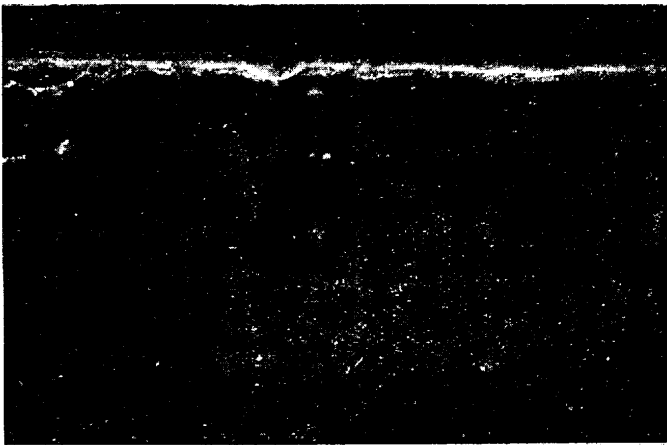


寫真 No. 2 裸

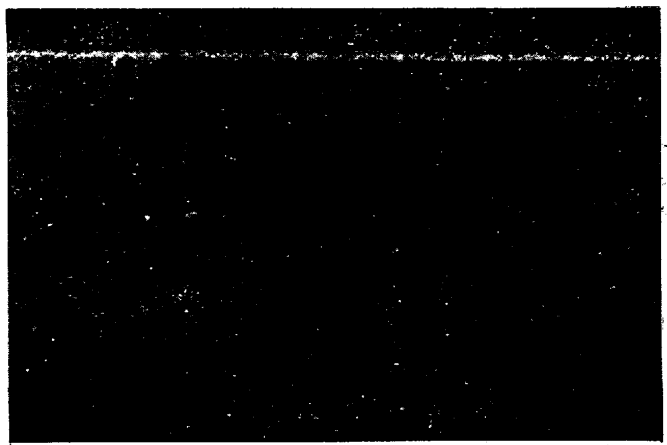
腐蝕前形削り盤仕上試験片



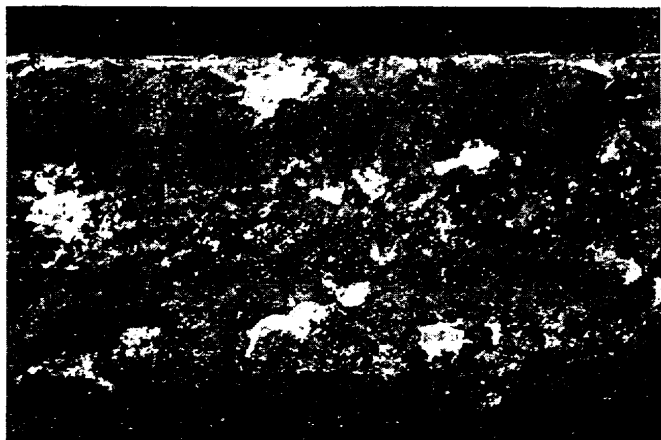
No. 5 裸



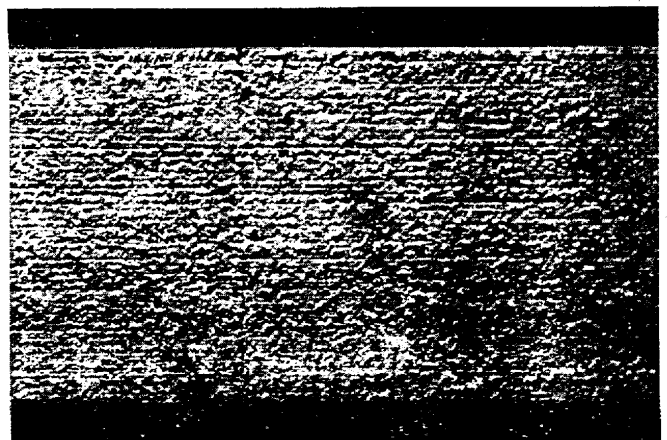
No. 3 塗料



No. 6 塗料

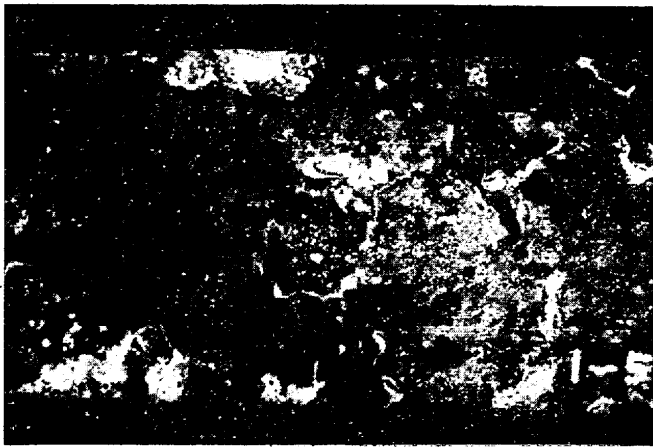


No. 4 亜鉛鍍



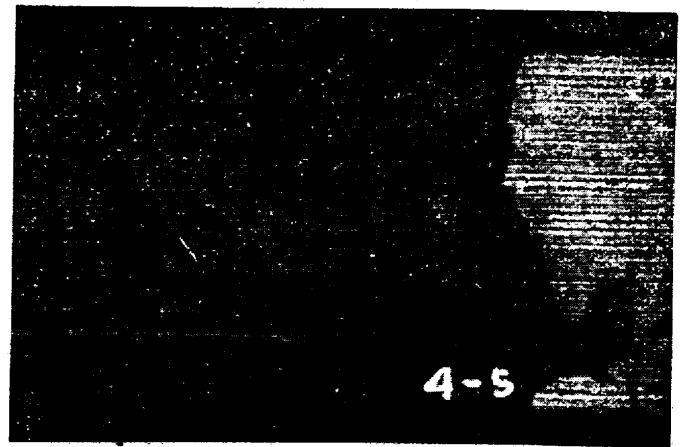
No. 7 亜鉛鍍

10日間腐蝕後黒皮試験片

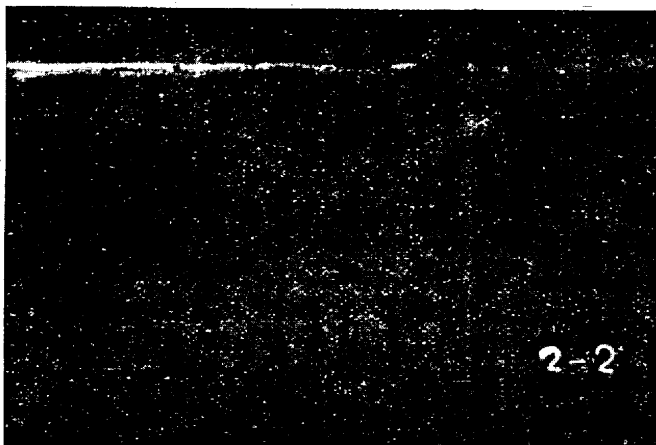


寫眞 No. 8 裸

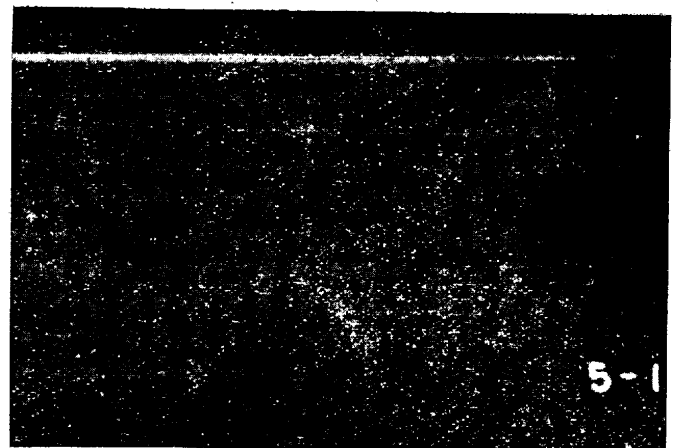
10日間腐蝕後仕上試験片



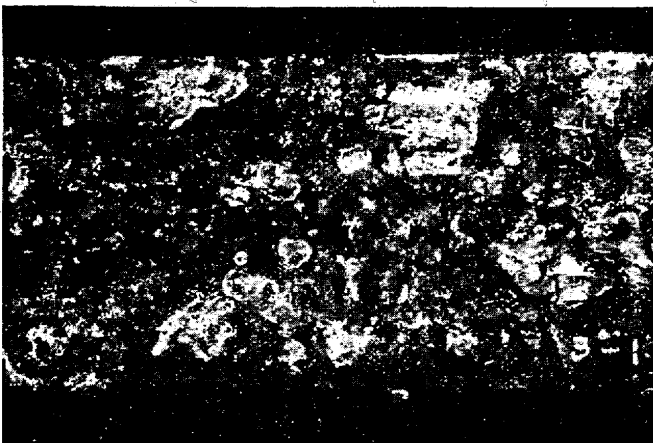
No. 11 裸



No. 9 塗料



No. 12 塗料

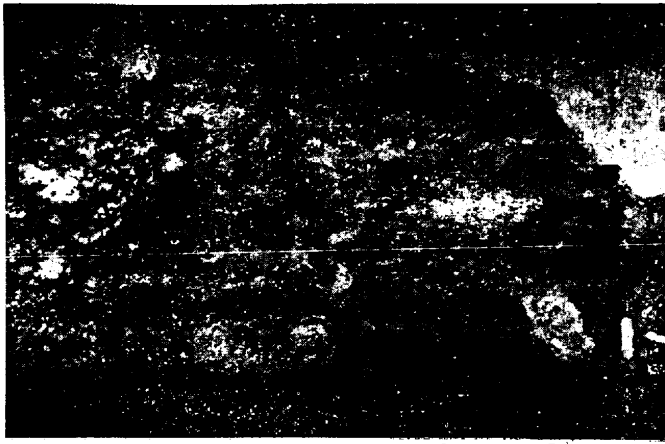


No. 10 亜鉛鍍



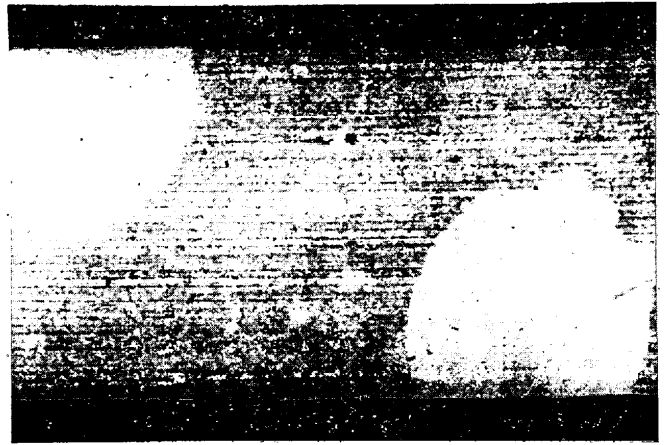
No. 13 亜鉛鍍

20日間腐蝕後黒皮試験片

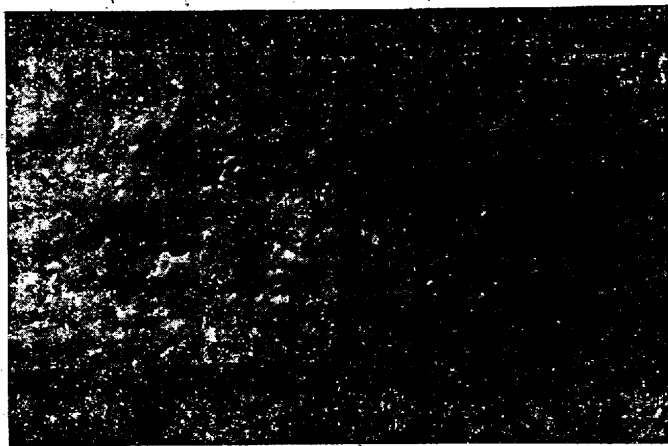


寫 眞 No.14 裸

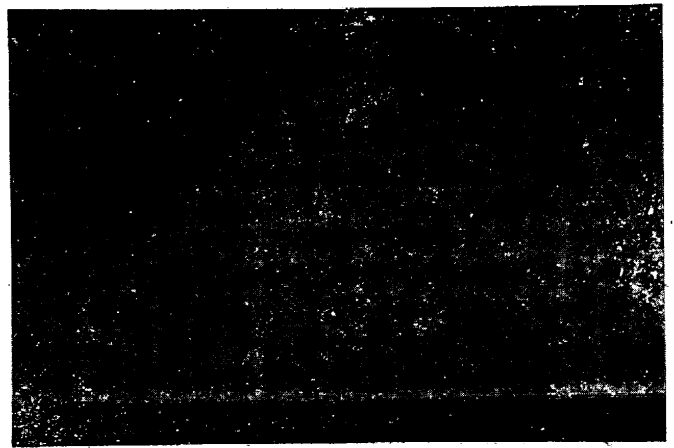
20日間腐蝕後仕上試験片



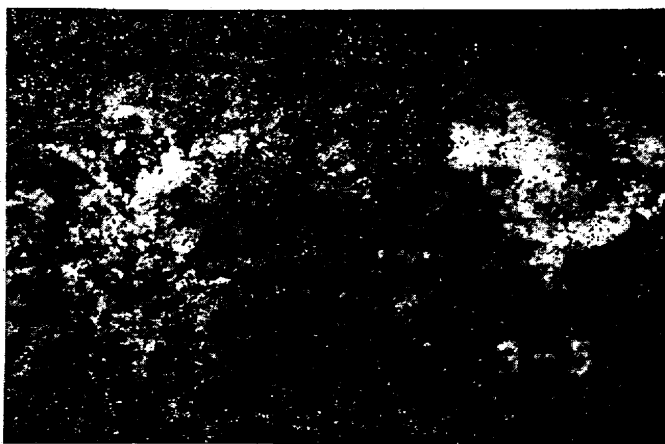
No.17 裸



No.15 塗 料



No.18 塗 料



No.16 亜 鉛 鍍



No.19 亜 鉛 鍍

90日間腐蝕後黒皮試験片



No. 20 裸

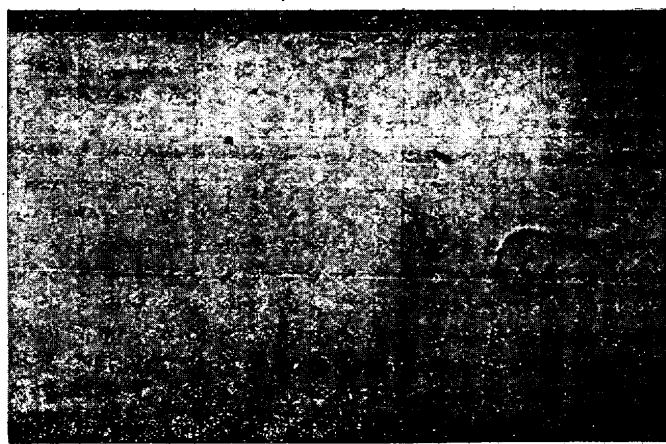
90日間腐蝕後仕上試験片



No. 23 裸



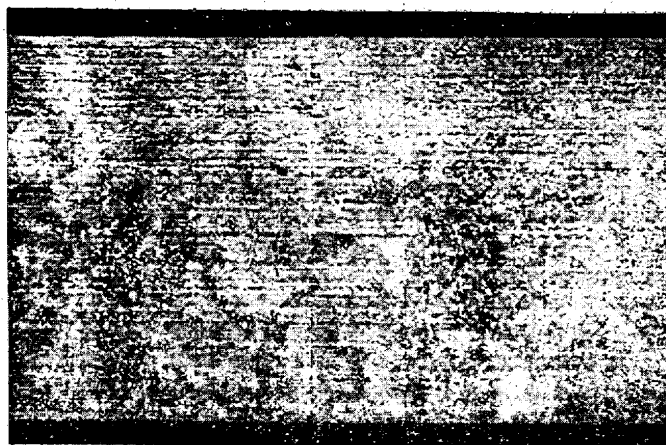
No. 21 塗料



No. 24 塗料



No. 22 亜鉛鍍



No. 25 亜鉛鍍

亜鉛鍍金は黒皮のものは短期間は裸のものに比べて効果があるが、腐蝕期間が増大すると腐蝕量が裸のものと同様に増加の傾向を辿る。黒皮を削除して亜鉛鍍金したものは腐蝕量は裸のもの1/4~1/5に過ぎない。以上腐蝕試験を總括すると次のようになる。

- 1) 鑄肌の黒皮は一樣に残存する時は黒皮の無いものより耐蝕性が強い。
- 2) 腐蝕が進むと黒皮が剝離し腐蝕量増加し20日以上では不良になる。
- 3) 塗料を塗つた物は黒皮の有無の優劣大差無いが期間の増大するに従つて黒皮は稍劣つてくる。

第2表 抗張試験成績(鑄肌黒皮の儘)

標點距離 57mm

符號	腐蝕期間	厚×幅 mm	抗張力 kg/mm <sup>2</sup>	降伏點 kg/mm <sup>2</sup>	伸 %	表面 處理
1-1 2 3 4 平均	腐蝕前	10.3×19.93 9.4×19.98 10.3×19.81 10.2×19.92	42.6 44.8 42.1 43.6	25.5 26.6 25.3 25.5	13.2 18.3 10.2 17.6	
1-5 6 7 8 平均	10日	10.2×20.08 10.1×20.05 10.1×19.93 10.1×20.03	43.6 43.2 45.0 45.1	25.9 25.6 26.4 25.8	12.8 14.0 8.7 13.5	裸
2-2 3 4 平均	同上	10.3×20.14 10.5×20.00 10.2×19.98	45.8 40.2 43.3	26.0 23.9 25.2	19.3 11.9 17.5	塗料塗布
3-1 2 3 4 平均	同上	9.6×20.02 10.4×19.80 10.0×20.07 10.7×20.02	45.1 43.2 46.0 44.8	24.6 26.5 28.6 26.4	17.2 14.4 20.7 18.4	亜鉛鍍金
1-11 12 平均	20日	10.2×19.94 10.5×20.05	45.8 43.2 44.5	25.7 25.2 25.5	21.3 18.8 20.1	裸
2-5 6 8 平均	同上	10.7×20.05 10.3×20.00 10.3×20.01	44.5 45.6 45.4	25.4 26.2 25.2	23.0 16.3 17.1	塗料塗布
3-5 6 8 平均	同上	9.8×19.99 9.8×20.01 10.3×19.91	42.9 44.3 45.4	26.5 27.4 25.9	13.2 16.8 18.6	亜鉛鍍金
1-13 14 15 平均	90日	10.1×19.84 9.8×19.95 10.0×20.12	44.4 42.2 41.1	27.0 25.6 24.8	21.94 15.51 11.75	裸
2-9 10 11 12 平均	同上	10.1×19.97 10.3×19.81 10.35×19.96 10.3×19.81	41.1 43.8 44.0 45.5	23.3 26.8 23.7 27.8	14.17 16.38 27.00 20.25	塗料塗布
3-9 10 11 12 平均	同上	10.3×19.71 10.45×20.07 10.2×19.88 10.0×19.57	43.9 40.1 42.9 42.5	26.3 26.6 25.2 26.5	17.62 12.00 18.75 14.81	亜鉛鍍金

4) 黒皮に亜鉛鍍金したものは幾分耐蝕性が有るが仕上げて亜鉛鍍金したものには遙かに及ばない。

第3表 抗張試験成績(形削り盤仕上げ)

標點距離 57mm

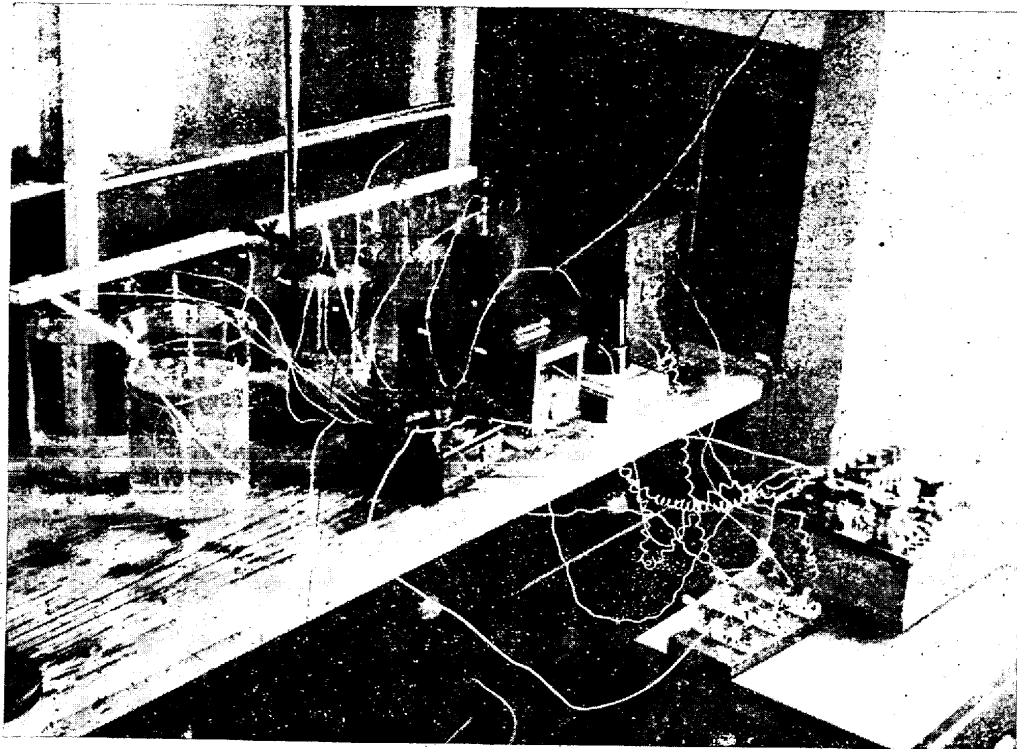
符號	腐蝕期間	厚×幅 mm	抗張力 kg/mm <sup>2</sup>	降伏點 kg/mm <sup>2</sup>	伸 %	表面 處理
4-1 2 3 4 平均	腐蝕前	10.1×19.98 10.2×20.00 10.0×19.98 10.0×19.96	45.8 46.4 44.3 47.2	25.8 24.3 26.3 25.5	15.2 16.0 12.6 22.5	
4-6 7 8 平均	10日	10.2×19.96 10.0×19.99 10.0×19.97	46.7 46.7 46.6	25.2 25.1 25.2	20.9 19.0 17.2	裸
5-1 3 4 平均	同上	10.0×19.99 10.0×19.95 10.0×19.95	46.9 41.8 45.5	25.5 24.4 26.1	18.2 18.4 11.6	塗料塗布
6-1 2 平均	同上	10.5×19.95 10.3×20.03	45.4 44.2 44.8	26.3 24.8 25.6	10.2 10.4 10.3	亜鉛鍍金
4-9 10 11 平均	20日	10.0×20.05 10.0×20.00 10.0×19.96	45.3 46.0 47.0	25.5 25.9 26.1	14.9 11.9 19.5	裸
5-5 6 平均	同上	10.0×19.91 10.0×19.97	45.9 47.4 46.7	25.5 26.3 25.4	14.6 16.7 15.6	塗料塗布
6-5 平均	同上	10.3×20.02 10.3×19.95	46.2 44.4 45.3	26.1 26.9 26.5	13.2 11.1 12.2	亜鉛鍍金
4-13 14 15 16 平均	90日	9.93×19.84 10.0×19.88 10.98×19.81 10.43×19.81	40.5 46.2 42.2 43.1	25.1 25.0 23.5 24.4	— 16.25 19.73 15.09	裸
5-9 10 11 12 平均	同上	11.04×19.84 11.07×19.91 11.06×19.84 11.05×20.06	42.5 43.0 43.4 42.5	24.1 24.4 23.0 23.9	18.07 22.17 20.01 22.84	塗料塗布
6-10 11 12 平均	同上	10.27×20.03 10.21×19.91 10.26×19.81	44.4 42.4 42.1	27.9 26.4 25.7	10.80 10.60 —	亜鉛鍍金

2. 抗張試験

腐蝕試験に使用した試験片を幅 20mm に仕上げて抗張試験を行つて腐蝕脆性の有無を調べた。

其結果は第2, 第3表に示す通りである。之を見ると抗張力, 降伏點, 伸率共顯著な差違を示さず, 腐蝕期間による優劣や鑄肌存否による影響は何れも不明である。もつとも此の試験片は餘り良好で無く, 押湯が利かなかつた爲か心部と外部とに粒子の粗密を來し, 且熔滓氣泡等も非常に多く, この爲に成績が揃はず耐蝕性の優劣判定が阻害せられた點が多いのを遺憾とする。

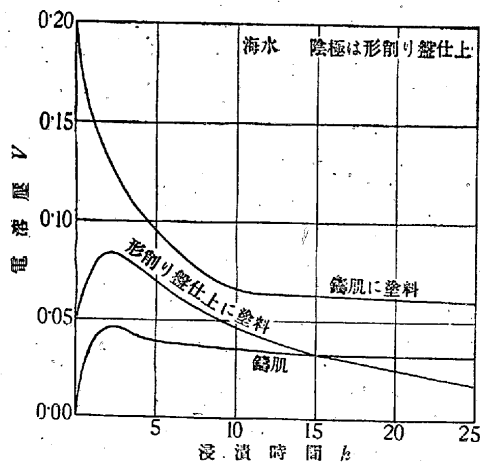
3. 電氣化學的腐蝕



寫 眞 No. 26

金属の水溶液中に於ける腐蝕は結局金属がイオンとして液中に溶けこむ事である。従つてイオンになり易いもの程腐蝕され易いわけである。即ち金属の電溶圧は腐蝕と密接な関係を有し、金属と溶液との間の電位差の測定が必要になつて来る。

本研究に於ては鑄鋼各試験片を海中に浸漬する前と、一定期間後引き上げた時即ち腐蝕前後に於ける電位差の大小を比較測定し鑄肌の黒皮残存の有無との電溶圧に及ぼす影響を研究し浸漬腐蝕試験の結果と比較した。



第2圖 腐蝕前電溶圧

1. 測定法 電溶圧測定には 3l 入のビーカーに横濱港内海水 (2.4% NaCl) を満し、之に腐蝕試験片を 2 本宛互に觸れぬやうに約 140mm 隔て、向ひ合せて浸漬する。(浸

漬深さ水面下約 17cm) 浸漬と同時に兩試験片間の電圧を横河電機製普通級電位差計を用ひ、寫眞 No. 26 のやうにして測定した。測定回数は浸漬後 15~30mn 毎に測定して電圧變化を記録し電圧が一定値を示す迄行つた。

2. 測定結果 測定は次の組合せにより腐蝕前、20 日間腐蝕後、90 日間腐蝕後の 3 回測定した。何れの場合も形削り盤仕上の裸試験片が陰極となり液中では形削り盤仕上より他の極へ電流が流れる。

- A) 形削り盤仕上と黒皮
  - B) " " と黒皮に塗料を塗布せるもの
  - C) " " と形削り盤仕上に塗料を塗布したもの
- 腐蝕前のものの電圧變化は第 2 圖に示す。

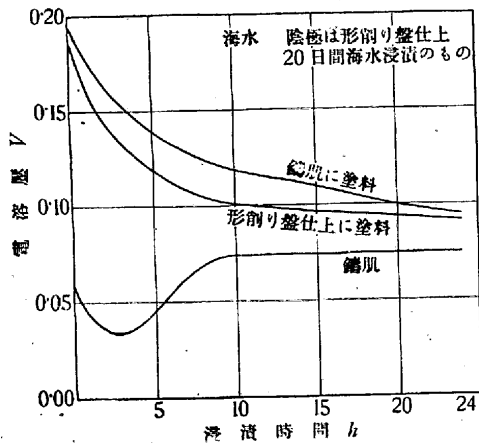
即ち海水に浸漬した直後の耐蝕性の順位は次の通りで形削り盤仕上が最も悪い。

- 1) 黒皮に塗料塗布
- 2) 形削り盤仕上に塗料塗布
- 3) 黒皮の儘
- 4) 形削り盤仕上

之が一晝夜も経過すると 2 と 3 が入れ替り、塗料の耐水性が悪くなつて黒皮のものより形削り盤仕上に塗料を塗つたものが不良になる。

20 日間腐蝕後のものについて同様に形削り盤仕上の裸のものを陰極として電圧變化を測ると第 3 圖のやうになる。



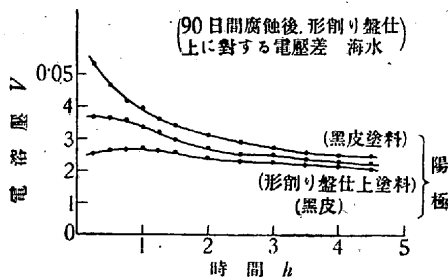


第3圖 腐蝕後電位差

耐蝕性の順位は次の如くで黒皮に塗料を塗つたものが最良である。但何れの場合でも腐蝕前の第1回測定に比べて電位差の絶対値が増加し、形削り盤仕上のものの腐蝕性が不良になつた事を示す。

- 1) 黒皮に塗料塗布
- 2) 形削り盤仕上に塗料塗布
- 3) 黒皮
- 4) 形削り盤仕上

最後に 90 日間腐蝕後のものについて同様に測定した結果は第4圖の如く、順位は 20 日後のものと同様で唯電位差の絶対値は 20 日後を最大として此の 1/3~1/5 位に低下してゐる。



第4圖 腐蝕後電位差

以上腐蝕期間と電位との關係は第5圖の如く形削り盤仕上のものが常に陰極となり、電位差は浸漬 20 日

められる。

- 1) 鋳肌の黒皮は形削り盤仕上したものに比べて電位差小さく耐蝕性の保護皮膜となる。
- 2) 腐蝕期間の増加に従つて黒皮の耐蝕性は低下し、90 日後に於て仕上げたものとの差は 0.2V 位になり、尙腐蝕期間が増加すると黒皮除去したものととの差は漸次無くなるものと考へられる。
- 3) 塗料を塗つたものも同様の傾向を示すが、塗料の効果は電氣化學的には海水 90 日浸漬後には殆ど認め難くなる。

#### IV. 結 論

以上實驗結果を綜合すると腐蝕に及ぼす黒皮の影響は次のやうに約言される。

- 1) 電氣化學的には黒皮が有効であるが、實際問題では海水浸漬後 20 日前後で黒皮が剝離する缺點が有り、長期間では黒皮の効果は減少する。
- 2) 船底塗料の効果は何れの表面加工に對しても相當有効であるが、黒皮の剝離を全く防ぐ事は出来ない。
- 3) 亜鉛鍍金は實驗室的には黒皮のものに就ても有効であるが實際問題としては難點が有る。
- 4) 此の程度の實驗では腐蝕脆性は判斷出来ない

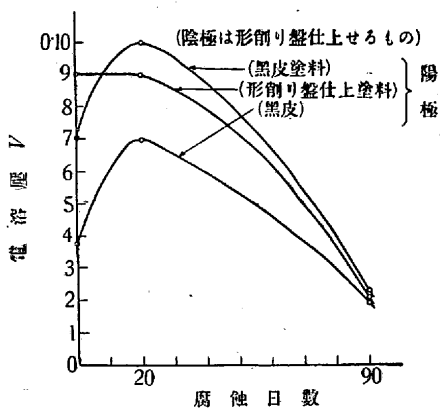
實際軸持ちの場合は黒皮の大部分は其儘残し、一部は黒皮を削除して全體に船底塗料を塗布するものであつて、長期間航海後のものに於ても黒皮は好結果を有して居る。又黒皮の剥れた部分や削り去つた部分と黒皮との間の局部電池による腐蝕に對する影響も、實驗の結果からは極く僅ものと考へられ實際問題として特に缺點を認めない。

鑄鋼に限らず一般に鋼材の黒皮は同様に鋼材自身より電位差小さく保護皮膜をなすものと考へられ、用途によつては黒皮を除去する必要は無いものと考へられる。

— 了 —

下し、結局何の程度の仕上状態のものも同一程度 (0.02V) に近づき差がなくなるものと考へられる。

以上電位差測定結果を綜合すると次の事が認



第5圖 腐蝕日數と電位變化