

黒心可鍛鑄鉄の耐食性について

Corrosion Resistance of Black Heart Malleable Cast Iron

稲垣 伍三郎*
Gosaburo Inagaki

江上 種一*
Tanekazu Egami

内 容 梗 概

地中埋設用あるいは建築構造物用として黒心可鍛鑄鉄製品が軟鋼および普通鑄鉄製品に比しすぐれた耐食性を示すことを海水中、汚水中、空气中あるいは汚物ガス中での実験例を引用して明らかにした。また溶融亜鉛メッキがメッキ法としてすぐれていること、ならびに応力腐食を防止するためには転造ネジを避け、切削ネジとすべきことなどを示した。

1. 緒 言

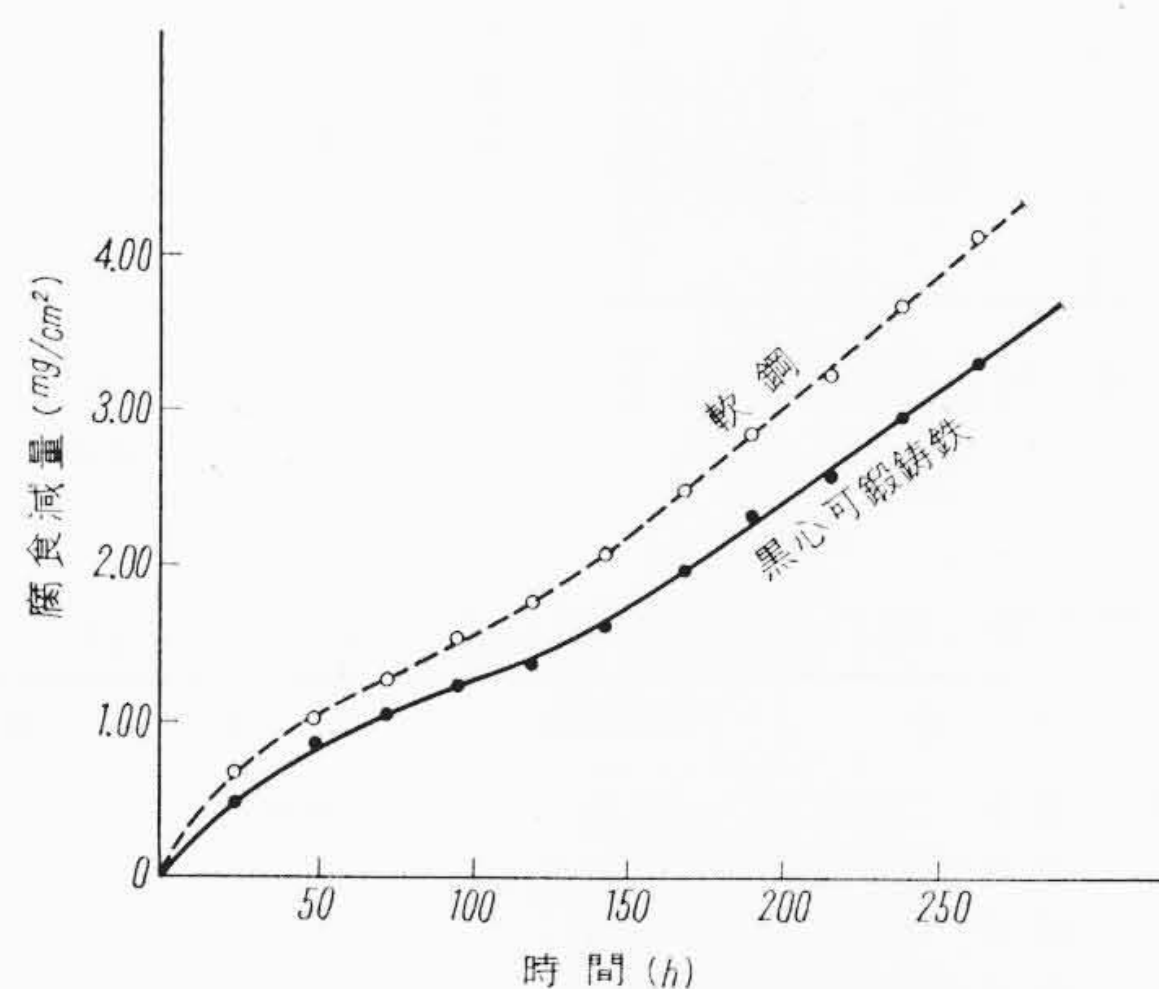
黒心可鍛鑄鉄は軟鋼および普通鑄鉄に比し耐食性がすぐれているために、特に耐食性の要求される地中埋設用ボルトあるいは污水排出に使用する排水管継手が近年になって開発され、使用されつつある。黒心可鍛鑄鉄が耐食性に富むことは地中に埋設した配管において鋼管がほとんど形をとどめないまでに腐食している場合でも黒心可鍛鑄鉄製の継手はその形をほとんど完全に保持していることからいえる。すでに諸外国においてもこれらの事実についての報告があり、また日本でも早くから黒心可鍛鑄鉄の耐食性について幾多の論文が発表されている。本論はこれらのうち黒心可鍛鑄鉄製のボルトおよび継手類における耐食性について要約したものである。

2. 各種液体に対する腐食

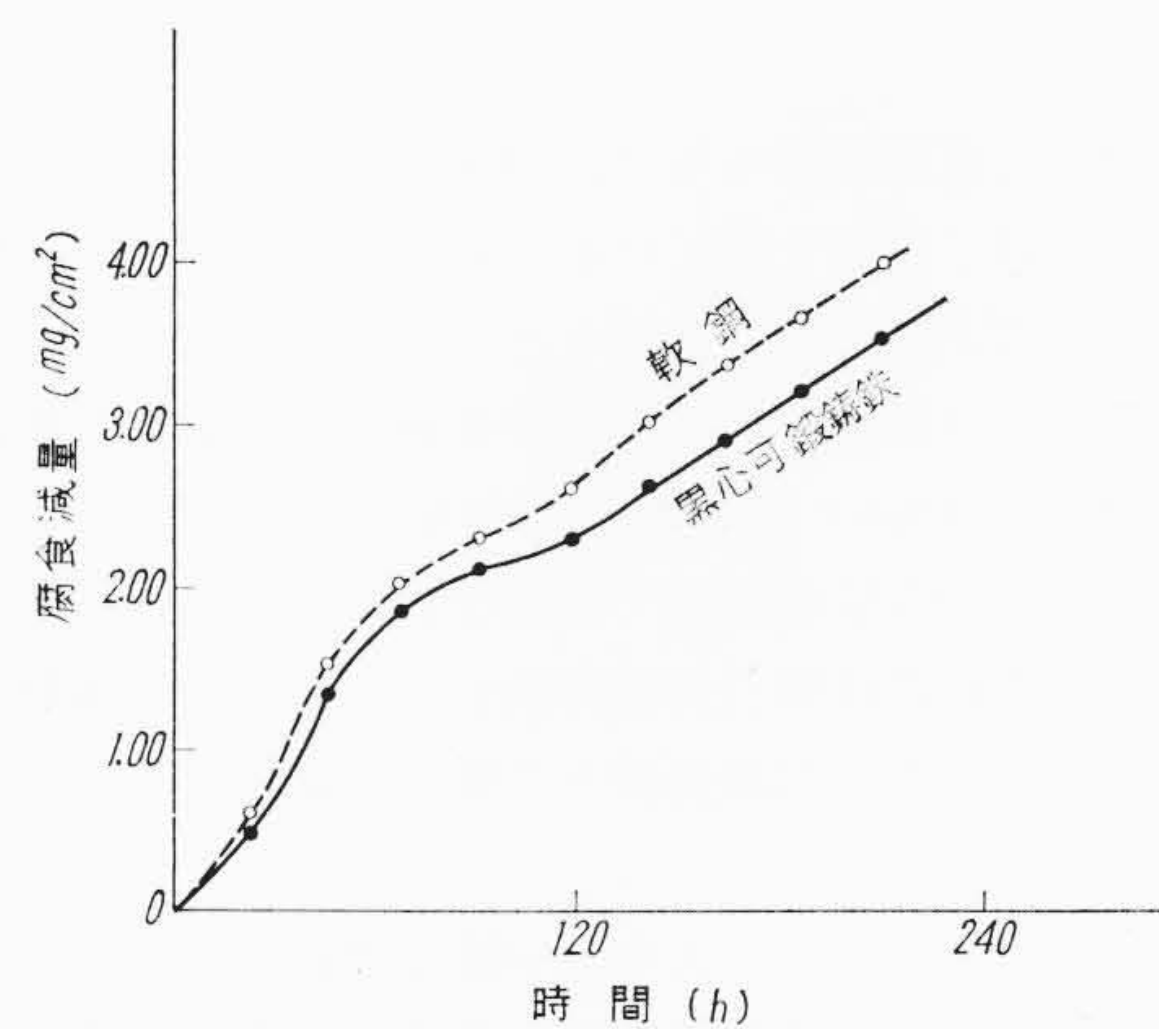
2.1 海水、食塩水および土壌水に対する腐食

藤井氏⁽¹⁾は19mmφの黒心可鍛鑄鉄製ボルトおよび軟鋼製ボルトを切断して60mmの長さの黒皮のままの試験片を作り、海水、1/10モル食塩水および土壌水（江東区越中島の配管工事現場、海に近い場所）などの腐食液に対するこれら材質の耐食性試験を行ない報告している。

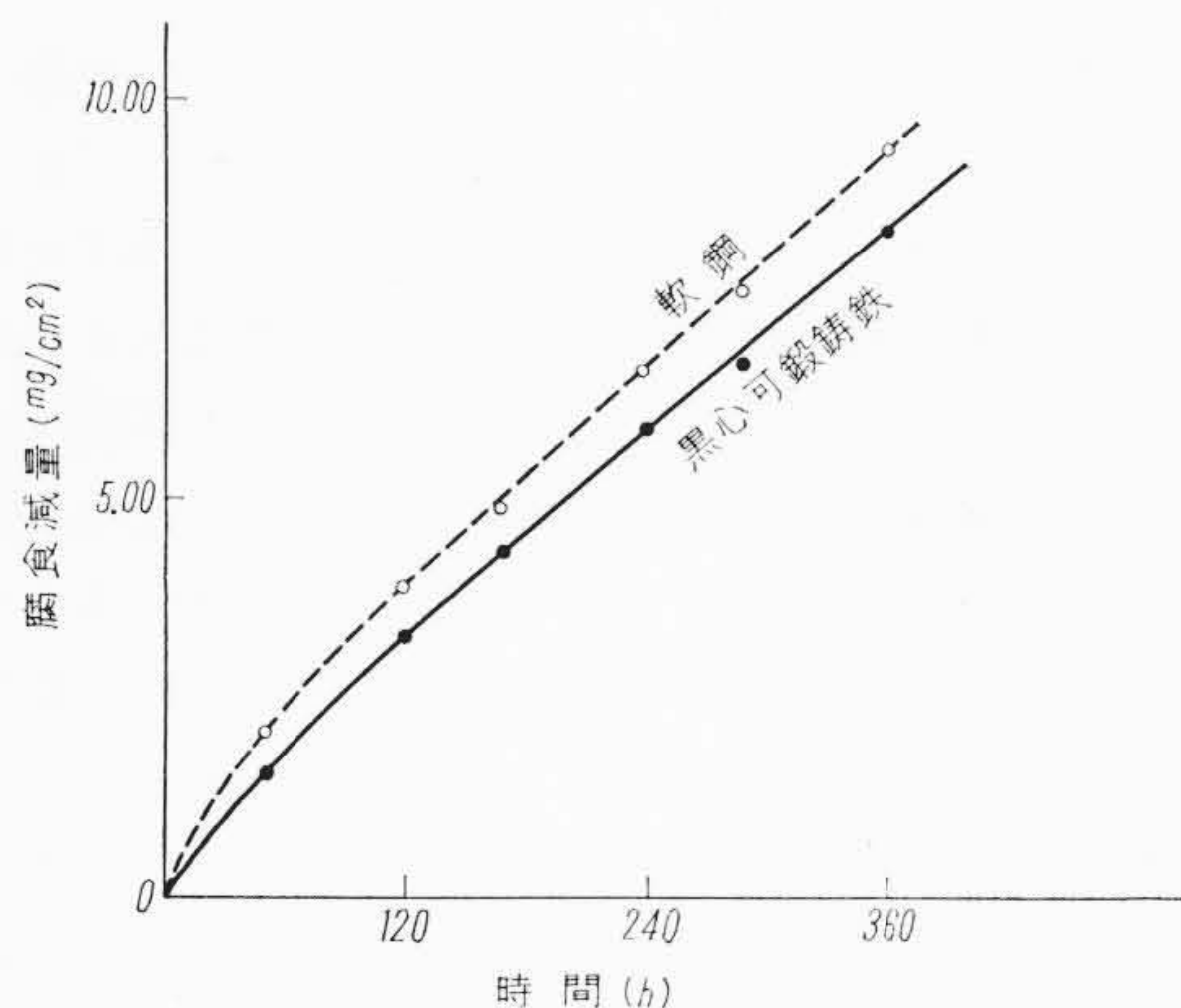
この試験では腐食試験の反応を促進するために腐食液を加熱しているが、酸素の腐食液中の溶解度を下げないため、加熱温度を70°Cに保っている。腐食減量の試験結果を第1～3図に示す。これらの結果より黒皮がある場合、塩分を含んだ水に対しては軟鋼に比べて黒心可鍛鑄鉄のほうが10～20%耐食性にすぐれていることがわかる。また第4図は1/10モル食塩水における70°C液と常温液とについて同一腐食減量に達する時間の関係を求めたもので軟鋼も黒心可鍛鑄



第2図 海水による70°C加熱腐食試験（藤井）

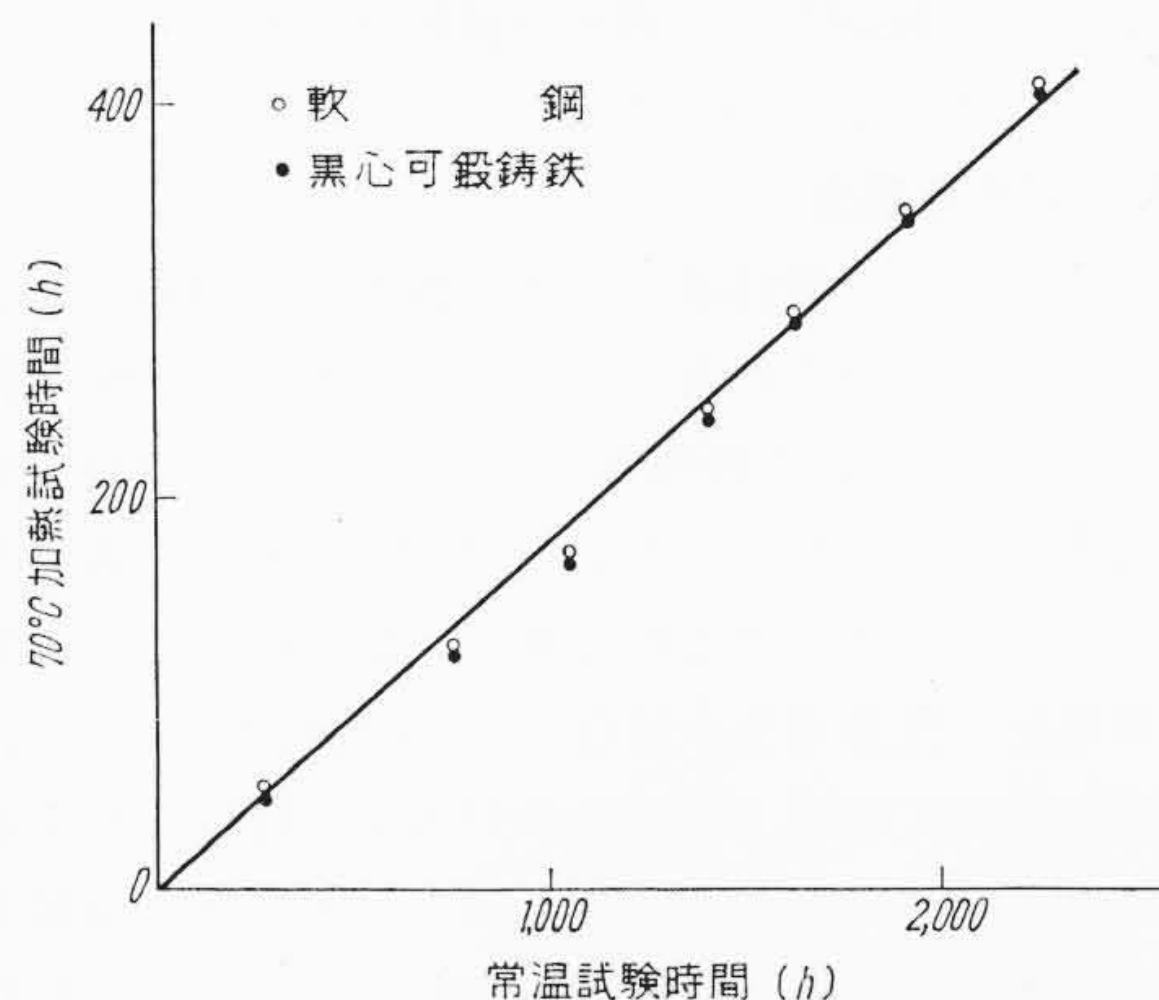


第3図 土壌水による70°C加熱腐食試験（藤井）

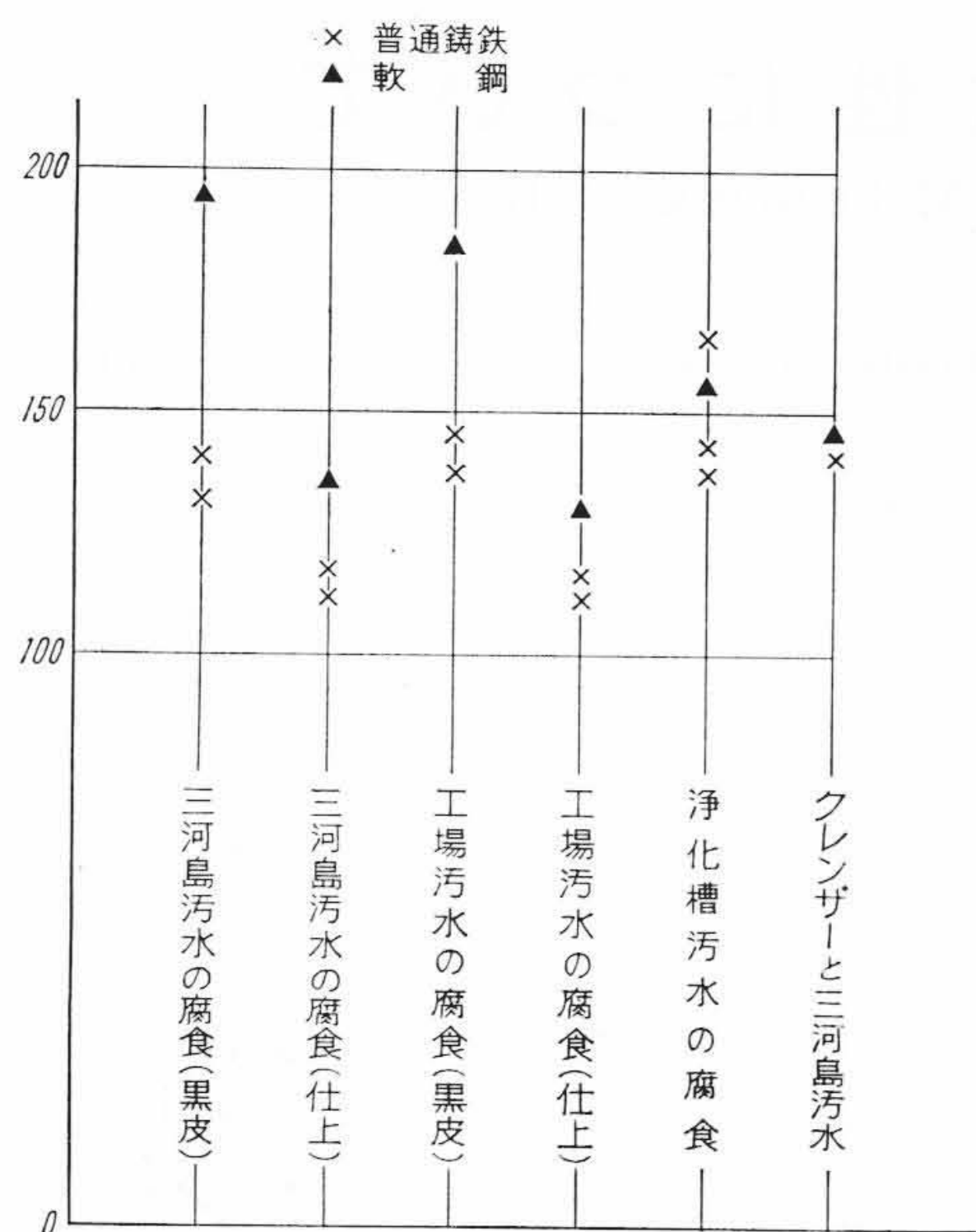


第1図 1/10モル食塩水による70°C加熱腐食試験（藤井）

* 日立金属工業株式会社深川工場



第4図 1/10モル食塩水における70°C加熱腐食試験時間と常温試験時間との関係（藤井）



第 5 図 可鍛鉄を 100 とした場合の腐食減量対比表
(渡辺, 江上, 森継)

第 1 表 腐 食 減 量 表 (mg/day-cm²)

腐 食 条 件	可鍛鉄	普通鉄	軟 鋼
三河島汚水の腐食 (黒皮)	0.60	0.82	1.18
三河島汚水の腐食(仕上げ)	1.13	1.30	1.56
工場汚水の腐食 (黒皮)	0.91	1.30	1.66
工場汚水の腐食(仕上げ)	1.60	1.85	2.08
浄化槽汚水の腐食	0.77	1.15	1.19
クレンザーと三河島汚水の腐食	0.44	0.63	0.64

(渡辺, 江上, 森継)

鉄もよく一致して直線関係にあり, 70℃ の加熱試験は常温試験の約 1/6 の時間で同じ結果を得ている。したがってこれらの試験は常温にして 1,200~2,100 時間の試験を行なったことになる。

Tsutsumi 氏⁽²⁾ は黒心可鍛鉄, 普通鉄, 焼鈍した軟鋼および圧延した軟鋼の 8 mmφ×15 mm の試料を作り, 表面をエメリーでみがき, 120 時間, 0.5% 食塩水で試験を行なっている。その腐食減量を測定して普通鉄は黒心可鍛鉄および二種の軟鋼材に比べて約 10% 耐食性が劣り黒心可鍛鉄と二種の軟鋼との間には差がなかったと報告している。

後述する実験例でもわかるように一般に黒皮は耐食性に富むが, 特に黒心可鍛鉄の黒皮は焼鈍中に生成する高級酸化鉄で, 軟鋼の黒皮よりも耐食性にすぐれている。また軟鋼には圧延時の残留応力が残りがちで応力腐食を受けやすい。したがって一般の使用条件下では黒心可鍛鉄は軟鋼および普通鉄に比べ塩分を含む水に対して耐食性がすぐれているといえる。

2.2 汚水に対する腐食

渡辺氏ら⁽³⁾⁽⁴⁾ は黒心可鍛鉄, 普通鉄および軟鋼について実際の汚水を用いて耐食試験を行なった。試料としては 16φ×70 mm で黒皮のままのものとこれを機械加工によって 14 φ×60 mm に仕上げたものの両者を使用した。しかし便所浄化槽内に入れた試料は 15 φ×75 mm の黒皮のままのものである。腐食液としては東京都三河島下水処理場第一沈澱槽流水液(以後三河島汚水という), 日立金属工業株式会社深川工場の工場内汚水だめより採取した工場汚水, 三河島汚水にクレンザーを混入したもの, および日立金属工業株式会社桑名工場便所浄化槽内の汚物混入液を用いた。これらの腐食液を用いて 30 日間試験した後の腐食減量を第 1 表に示す。また黒心可鍛鉄の腐食減量を 100 とした場合の普通鉄および軟鋼の腐食減

第 2 表 長期試験第 3 年目の平均腐食減量 (g/cm²)

材 料	田園地域	潮 風 地 域		工 場 地 域	
	State College	Point Reges	Kure Beach	Newark	East Chicago
鋳 物 板 (非機械加工)	3.44	6.04	7.68	5.17	6.63
鋳 物 板 (機 械 加 工)	3.52	5.00	7.86	6.80	7.74
軟鋼 (1020) (非機械加工)	5.70	24.75	22.01	8.85	8.18
Cu-Cr-Ni (非機械加工)	3.83	6.11	6.68	4.77	5.53
Cu-合金鋼 (非機械加工)	5.05	10.12	15.45	8.76	7.43

試料数 3 個 (Malleable Foundry Society)

第 3 表 ガスふん囲気による腐食量

	三河島脱硫槽内		浄化槽ろ過槽内	
	記 号	28日後の減量(g)	記 号	30日後の減量(g)
黒心可鍛鉄	FCMB-28	0.04	M-1	0.271
普 通 鋳 鉄	FC-15	0.04	F-1	0.442
	FC-20	0.04	F-2	0.455
			F-3	0.487
軟 鋼	SS	0.03	S	0.531

(渡辺, 江上, 森継)

量比を第 5 図に示す。

いずれの材質においても黒皮のままのもののほうが耐食性に富み, 特に黒心可鍛鉄の黒皮は耐食性にすぐれていることがわかる。これらの汚水に対し普通鉄は黒心可鍛鉄の 1.1~1.6 倍, 軟鋼は黒心可鍛鉄の 1.3~2.0 倍の腐食をした。

3. 各種気体に対する腐食

3.1 空気中における腐食

アメリカマレブル鋳物協会がアメリカ各地の工業地, 潮風地, および田園地の大気中にて行なった腐食試験の三年後の結果が報告された⁽⁵⁾⁽⁶⁾。これを第 2 表に示す。すなわち黒心可鍛鉄は軟鋼に比べ 30~80% の腐食しかせず特に耐食性にすぐれていることがわかる。

3.2 汚物ガス中における腐食

渡辺氏ら⁽³⁾⁽⁴⁾ は汚物より発生するガスに対する腐食試験を行なった。腐食ガスふん囲気として三河島下水処理場にある脱硫槽内と日立金属工業株式会社桑名工場にある浄化槽ろ過槽内を選んだ。結果を第 3 表に示す。この結果により汚水ガスに対しても黒心可鍛鉄は普通鉄および軟鋼に比べ良好な耐食性を示す。

4. 亜鉛メッキの耐食性

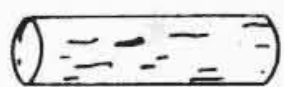
4.1 金属メッキの耐食性

一般的に大気中あるいは土壤中で使用される鉄製品に対しては亜鉛メッキによる防食が他の金属メッキに比べ最も効果的であるといわれている⁽⁷⁾。それは土壤中に存在する Cl⁻ あるいは CO₂ イオンが亜鉛と結合して非溶解性化合物を作り, 亜鉛の表面を防護するからである。このような特色は二, 三の特殊金属を除き, アルミニウムなどの一般金属にはない。亜鉛メッキの方法としては溶融メッキ, 電気メッキ, メタリコンおよびシェラダイジングなどがあるが, 均一に付着していればメッキの寿命は亜鉛の付着量にほぼ比例する。実際に大気中においては亜鉛層中の不純物の影響はあまりないが, 水分が多量に存在する土壤中では亜鉛層の均一性と不純物の存在で寿命がきまる。溶融亜鉛メッキは不純物のない均一な亜鉛層が鉄との合金層を介して強く鉄に付着することと, 亜鉛層の厚さがメッキ操作によって制御できることが特色である。これに対し電気亜鉛メッキは亜鉛層の厚さが薄く, メタリコンは亜鉛層が不均一で, しかも多孔質で酸化亜鉛を含み, さらにシェラダイジング法ではほとんどが鉄亜鉛合金層からなっているので耐食性は溶融亜鉛メッキが最もすぐれている。

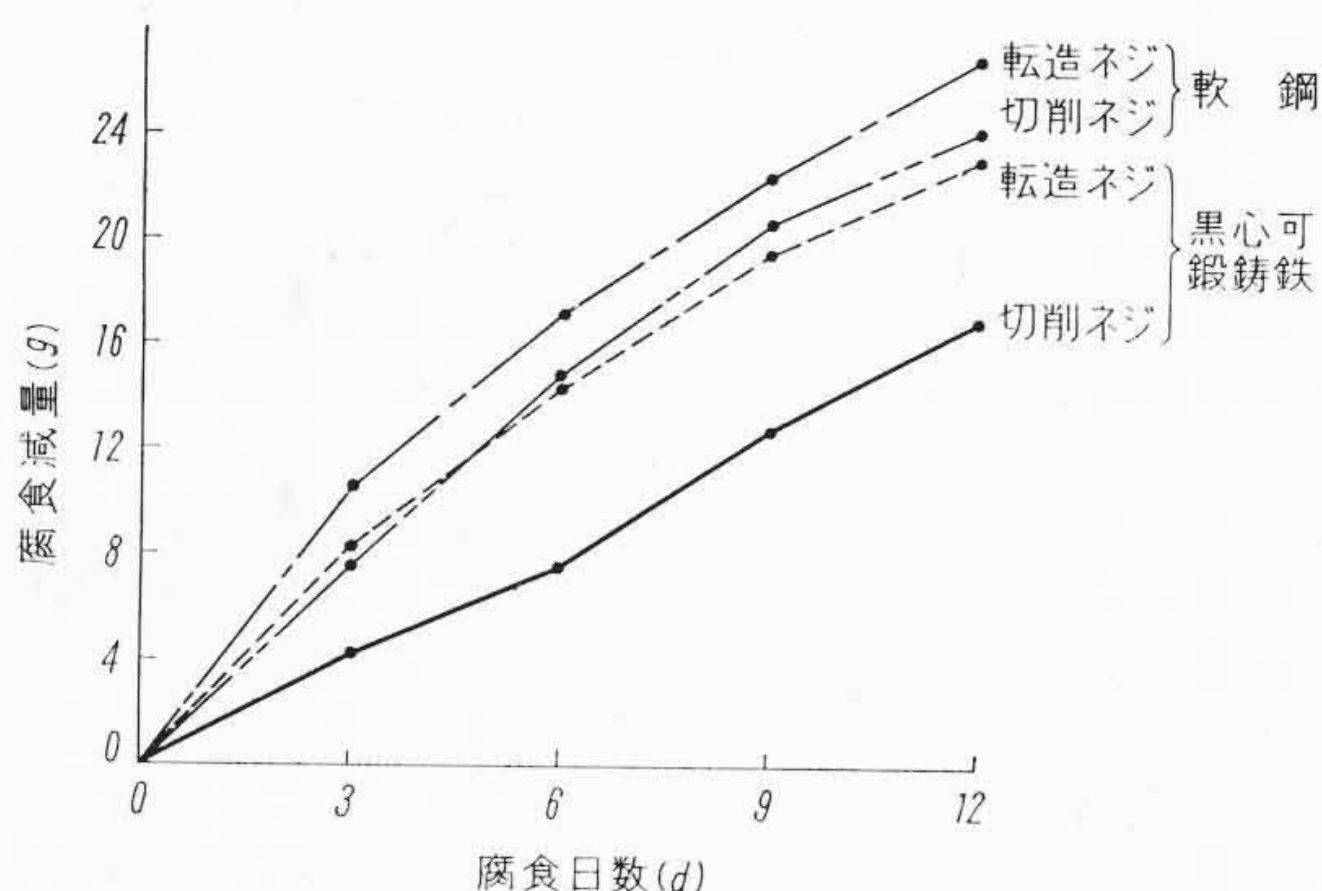
4.2 メッキの汚水に対する耐食性

渡辺氏ら⁽³⁾⁽⁴⁾ は前述した三河島汚水および工場汚水に対し溶融亜

第4表 表面処理試料の発錆状況

試験 期間	溶融亜鉛 メッキ		亜鉛メタリコン		タール焼付		メッキ なし	
	三河島汚水	工場汚水	三河島汚水	工場汚水	三河島汚水	工場汚水	三河島汚水	工場汚水
10			一部茶色はん点さび	はん点さびがでる	はん点さびがでる			
20	白濁色に発錆	白濁色に発錆	はん点さび広がる				全面赤さび発錆	全面赤さび発錆
30			はん点さび広がる					
60			はん点さび広がる					

(渡辺, 江上, 森継)



第6図 2% HCl 液によるネジの腐食

鉛メッキ, 亜鉛メタリコンおよびタール焼付の耐食試験を行なったが, その結果は第4表に示すとおりである。すなわち溶融亜鉛メッキがこれらの汚水に対し最も大きい耐食性を示すことがわかる。

5. 切削ネジと転造ネジの耐食性比較

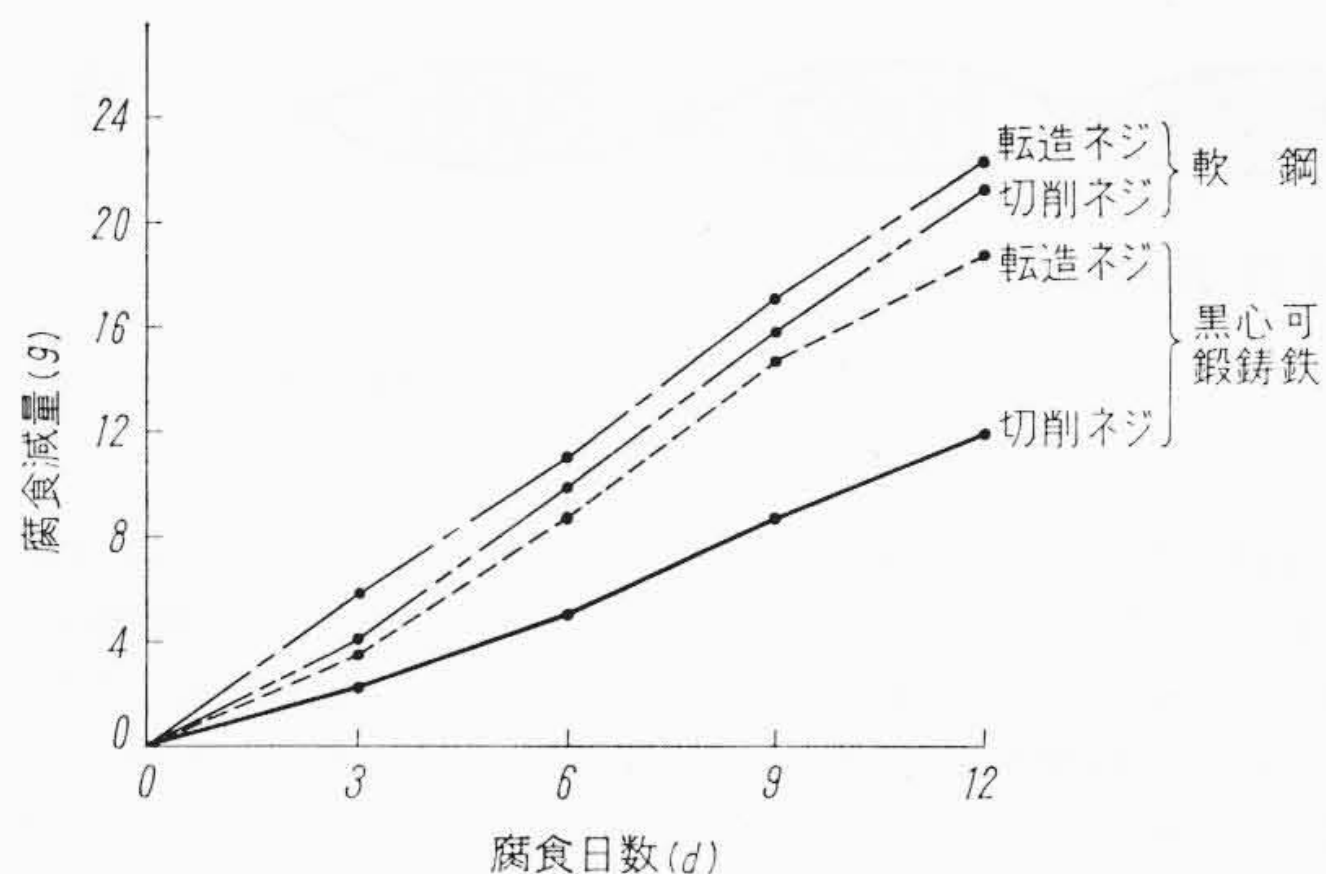
筆者⁽⁸⁾らは地中埋設ボルトの転造ネジ加工は応力腐食の見地から考えて望ましいことではないと考え, 実験を行なった。試料は外径19mmのボルトを70mmの長さに切断したもので次の4種である。

- (1) 黒心可鍛鉄製で切削ネジ加工したもの
- (2) 黒心可鍛鉄製で黒皮のまま転造ネジ加工したもの
- (3) 軟鋼製で切削ネジ加工したもの
- (4) 軟鋼製で旋削後転造ネジ加工したもの

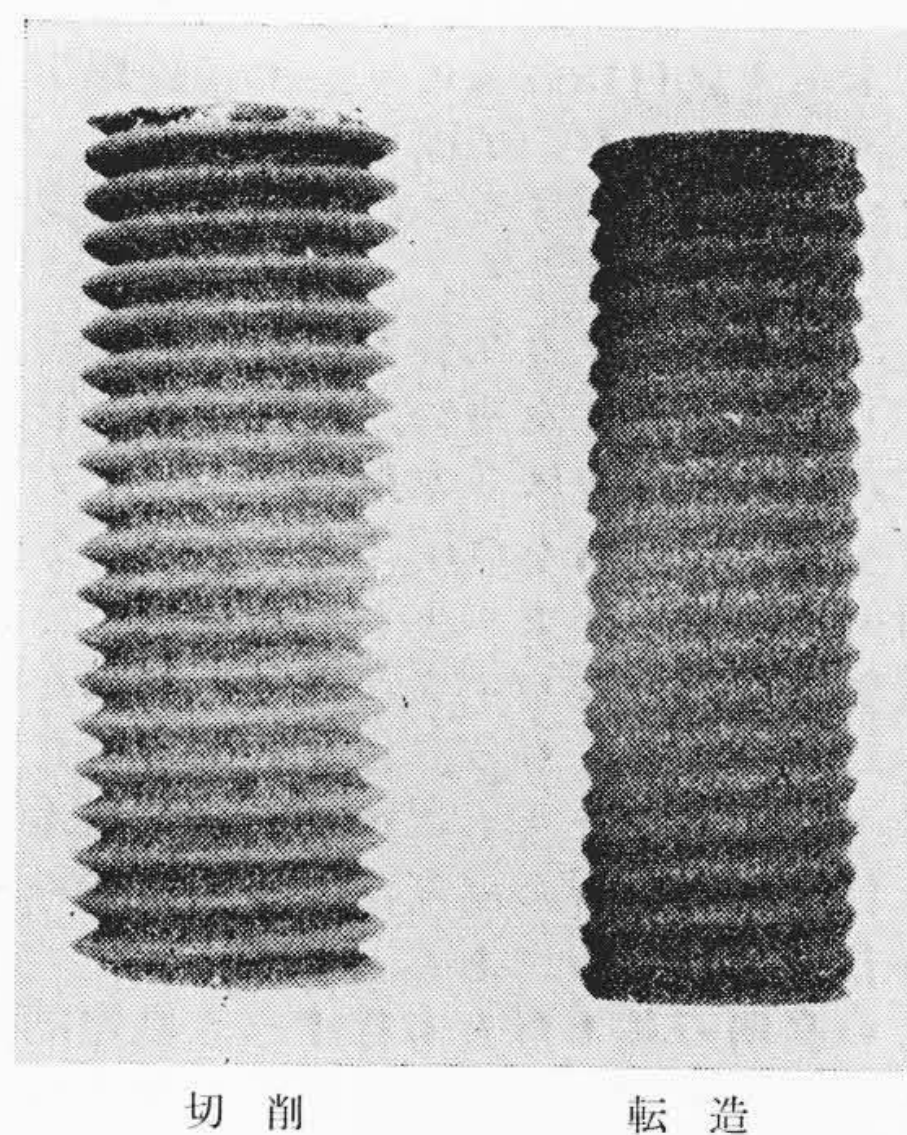
上記の試片を2%塩酸液および2%硫酸液中に入れ三日ごとに腐食減量を測定した。測定結果をそれぞれ第6図および第7図に示す。すなわち黒心可鍛鉄においても軟鋼においても転造ネジは切削ネジに比して耐食性が劣る。これは明らかに応力腐食によるものである。特に黒心可鍛鉄の転造ネジは黒皮のままであったが, 切削ネジより耐食性が悪い。これは耐食性に富んだ黒皮面が破壊したものと考えられる。しかし黒心可鍛鉄の黒皮のままの転造ネジは軟鋼の切削ネジよりも耐食性がある。第8図は黒心可鍛鉄の切削ネジおよび転造ネジを2%塩酸液に15日間腐食させた後の外観写真である。転造ネジは応力集中の大きい先端より腐食しているが, 切削ネジは全面に腐食が進行している。これによって特に耐食性の要求される箇所では転造ネジの使用は不可で, 残留応力の少ない切削ネジを採用すべきであることがわかる。なお軟鋼製品は一般に圧延成形による残留応力が存在するので, 焼鈍によって完全に铸造応力が除去されている黒心可鍛鉄製品より耐食性は劣る。

6. 結 言

地中埋設用あるいは建築構造物用鉄材としての黒心可鍛鉄, 普



第7図 2% H₂SO₄ 液によるネジの腐食



第8図 黒心可鍛鉄の切削ネジおよび転造ネジの耐食性の比較

通鉄および軟鋼の耐食性を比較し次の結論を得た。

- (1) 海水, 食塩水, 土壌水など塩分を含んだ水あるいは汚水には黒心可鍛鉄が最も耐食性にすぐれている。
- (2) 大気中あるいは汚水ガス中においても黒心可鍛鉄が耐食性にすぐれている。
- (3) 黒心可鍛鉄の黒皮は特に耐食性にすぐれている。したがって耐食性を要求される部分は, できるだけ加工しないほうがよい。
- (4) 地中埋設品の防食メッキとしては溶融亜鉛メッキが最もすぐれている。
- (5) 耐食性を要求される箇所のネジ加工法としては転造ネジは残留応力が存在するので望ましくなく, 切削ネジのほうがよい。黒皮は一般に耐食性がよいが, 黒皮のままの転造ネジは切削ネジに比べて耐食性が劣る。
- (6) 残留応力があると腐食がはなはだしい。焼鈍により内部応力の除去された黒心可鍛鉄製品は圧延成形の加工をうけて残留応力の大きい軟鋼製品に比べて耐食性にすぐれている。

参 考 文 献

- (1) 藤井: 日立評論 金属特集号, 55 (昭30-9)
- (2) Tsutsumi: Report of the Casting Research Laboratory, Waseda University, 19, No. 7 (1956)
- (3) 渡辺, 森継, 江上: 衛生工業協会誌 108, 32, No. 2 (昭33-2)
- (4) 渡辺, 江上, 森継: 日立評論 金属特集号 (第3集) 63 (昭33-7)
- (5) Malleable Foundry Society: Foundry 25 (Feb. 1963)
- (6) ASTM Committee on Malleable Iron: Foundry Trade Journal, 202 (Aug. 16, 1962)
- (7) 久松: 金属 26, 828 (昭31-11)
- (8) 稲垣, 江上: 未発表



特 許 の 紹 介



特 許 第 296589 号

川 島 夏 樹

蒸 気 プ ラ ン ト の 試 料 採 取 装 置

高温高压蒸気により運転される蒸気プラントでは、腐食防止のため、水および蒸気に高い純度を要求される。ことに不純物の中でも、酸素および水素の含有量については厳しく、ppb の桁(けた)、つまり水に対する酸素および水素の重量比が 10^{-9} 程度存在しても問題となる。なぜなれば、酸素は腐食の原因として強い作用があり、水素は腐食の結果を示すからである。

そこでこの蒸気プラントにおいては、プラントから随時に、水および蒸気の試料を採取して、その中の酸素および水素を分析して運転状態を監視しなければならない。

このための従来ある試料採取装置は、上述の理由で特に問題となる酸素および水素の測定において問題があった。

試料をプラントから取り出すためには、減圧減温を行なわねばならない。

従来この目的に第1図のような装置が用いられている。この装置は、減圧装置として絞り弁1を用い、冷却装置として、試料を通す蛇(だ)管2を内蔵した冷却水槽3を用いている。ところが最近、このように絞り弁を通して試料を減圧すると、水が分解して数ppbの酸素とこれに対応する量の水素が生じて、試料の分析値がプラント内の水または蒸気の真の純度を示さないことがわかった。

この発明は、この点にかんがみ、絞り弁をまったく用いることなく、毛細管のみで減圧するとともに流量調節を自由に行ないうることを目的とし、特に採取試料の温度による動粘度の変化を有効に利用したことを特長とするものである。

第2図は、この発明の基本形とも称すべき原理的構造図を示す。YからZまで連続するものが、試料を採取し減圧減温を行ないながら分析装置に導く試料採取導管であり、この導管の一部である毛細管4を冷却水槽3に収めた単位装置を、A、B、C、……M、Nのように2個以上直列に連結したものである。

1は流量調節弁5を備えた冷却水導入用管で、2は冷却水溢流管である。6は試料を採らない時、閉塞する塞止弁で流量調節ならびに減圧には関与しないものである。

本装置を用いれば、A単位のように冷却水を多量に流すことにより第3図に示すaのような温度分布を取らせることも、最後のN単位のように冷却水を多量に流してnのような温度分布を取らせることも

可能である。

図の横軸は、A単位の入口を原点として、N単位の出口をLとした試料採取導管中の位置を示し、Tは採取試料の温度を示す。以上のようにして冷却水を流す単位を任意に選び、その数も1個でなく任意とし、弁5を調節して冷却水量を適宜に選べば、温度分布はaとnの間において任意の曲線とすることができる。

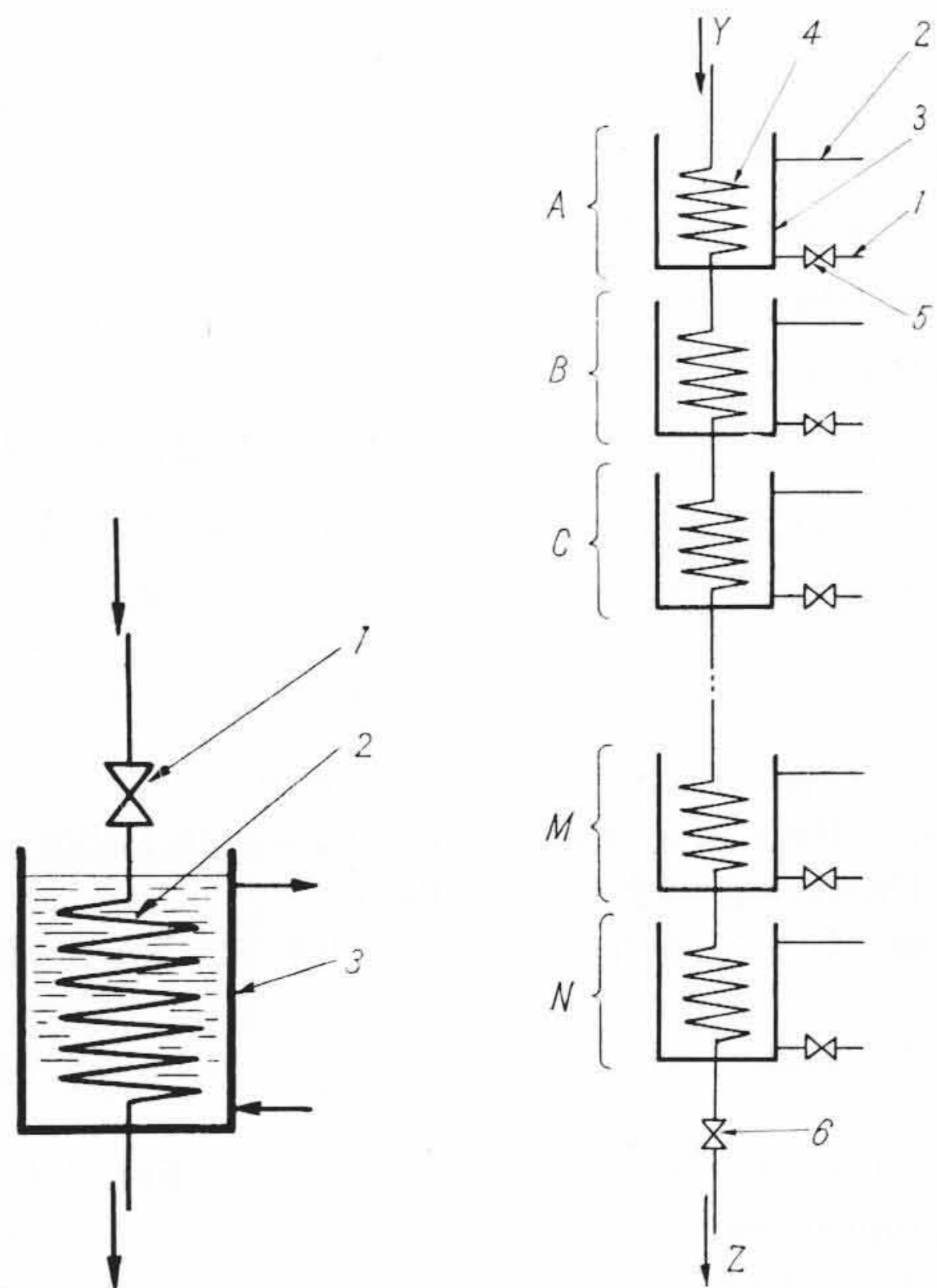
一方単位長さの管内における圧力降下 $\frac{dP}{dL}$ は、流量Gと粘度 ν に比例する。ところで、採取する試料が、蒸気ではなく水であるとすれば、動粘度 ν は、第4図に示すように、温度が高いほど小さい。したがって管内の圧力分布は第5図のようになる。曲線aは第3図のaに対応するもので、温度が採取装置のA単位で常温まで下げられてしまうので、それ以後は急速かつ直線的に圧力が下がり、出口Lでは、常圧となる。曲線nには、同様に第3図のnに対応するもので、(なおこの場合は、初圧力 P_n が低い)最初冷却が行なわれないから、圧力は直線的にゆるく下がり、最終単位で冷却されて急に常圧となる。

すなわち、動粘度の大きい状態で、どれだけの管長を流すかによりその流量を調節することができ、この管長は、各冷却水槽の冷却水量を調整することにより変えうるものである。

たとえばプラント内の試料温度が 150°C であるとする、第4図に示すように、その動粘度は、常温 20°C の $\frac{1}{6}$ であるから、各単位の冷却水量を弁5により調節することにより、試料流出量を一定に保とうとする場合は、プラント内の圧力が5倍まで変動しても、これに対処することができ、プラント内の圧力が一定に保たれる場合は、試料流出量を5倍まで変えることができる。

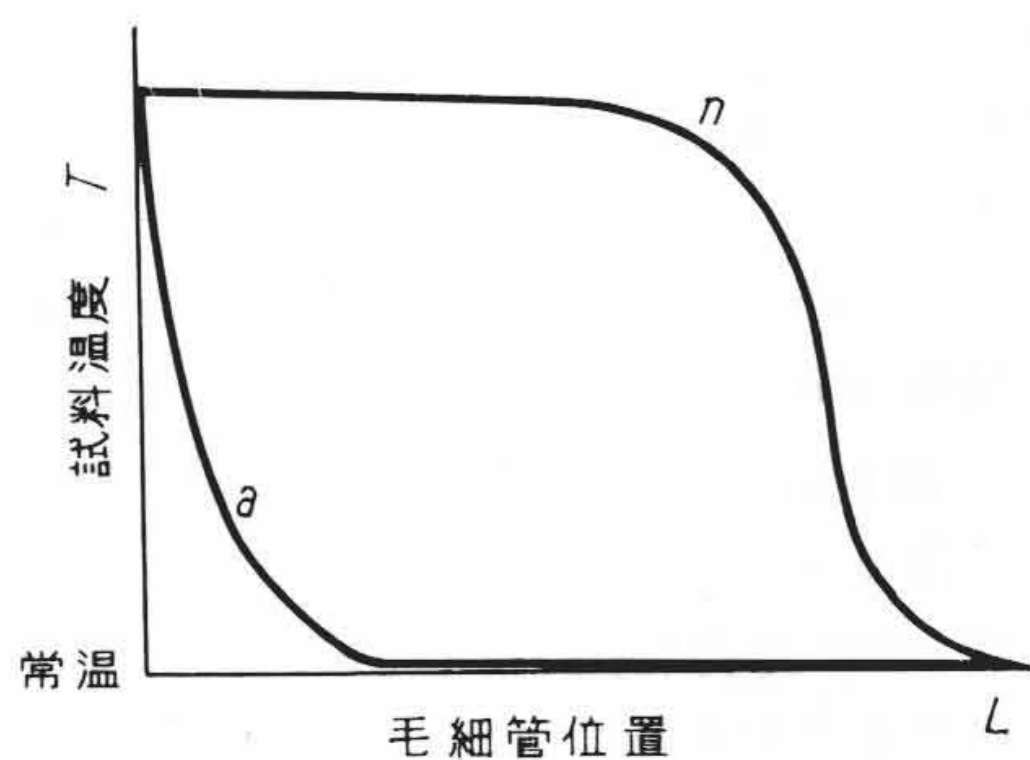
プラントの水は、通常加圧されているときは加温されているので、このような試料流出速度の調整は一般的に有効であるが、温度が低い場合は加熱装置を冷却水槽に代えて温度調節することにより、流量調節の目的を達成できる。

このようにして、この発明によれば、高温高压の試料を採取するにも、その減圧において試料を分解させるようなことはなく、プラント内の酸素水素の含有量が正しく測定できる。

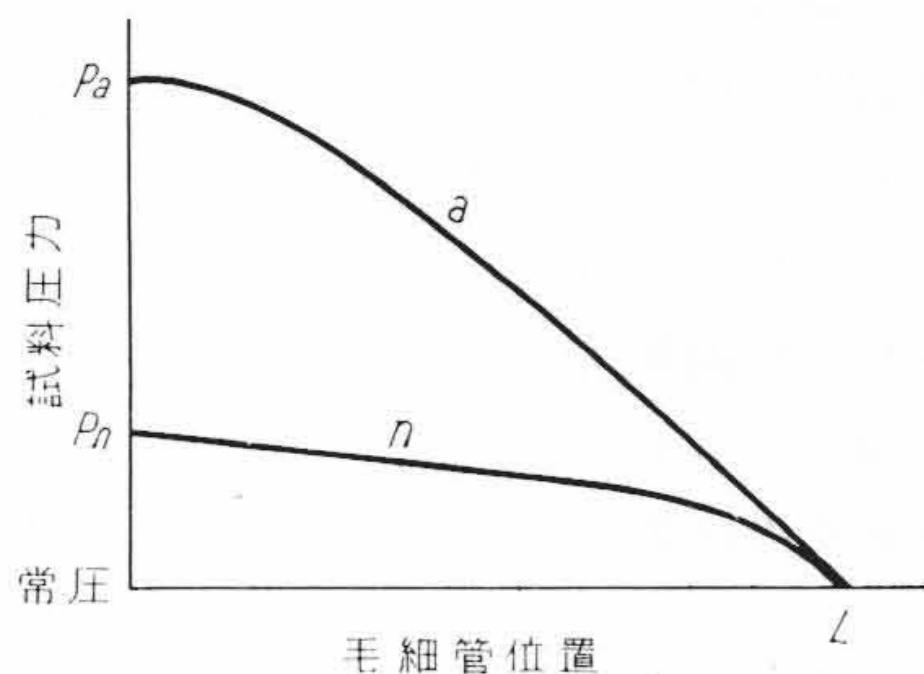


第 1 図

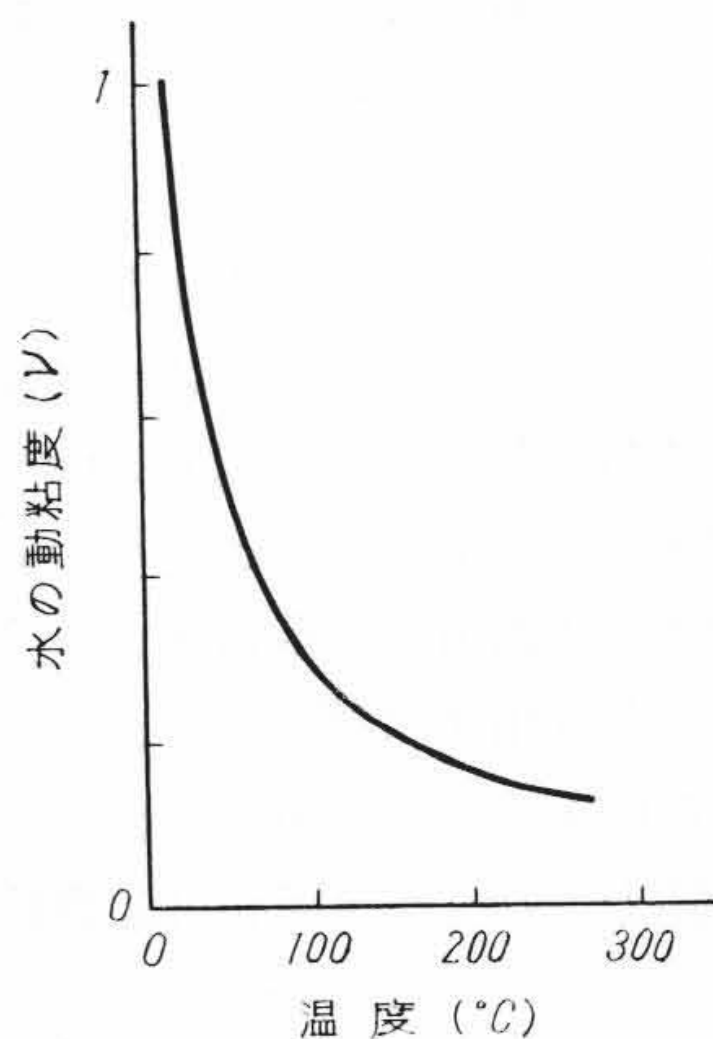
第 2 図



第 3 図



第 5 図



第 4 図