Zn-Al 合金の流電陽極特性*

重 野 隼 太** 吉 野 久 雄**

The Behavior of Zinc-Aluminum Alloys as Galvanic Anodes

Hayata Shigeno and Hisao Yoshino

Zn-Al alloys, prepared by the addition of 0.04-1.5% Al to various grades of commercial-zinc respectively, were tested fundamentally regarding the behaviors as galvanic anodes in sea-water.

Small pieces of samples were tested as anodes in artificial sea-water at room temperature for more than 1,000 hrs, maintaining the anodic current at the current densities of 1.0 and 0.3 mA/cm² constantly. Through the test, anodic potentials were frequently observed, and finally weight losses of

anodes were determined.

Experimental results obtained shows that the addition of a small amount of Al to lower-purity zinc is extremely effective to eliminate the tendency to become passive, which has been considered the fatal defect of those made of such impure zinc.

It has been also confirmed that the anode efficiency somewhat increases with the addition of 0.1-0.5% Al, but begin to decrease with more than 1% Al.

1. 緒 言

海水中で使用する亜鉛流電陽極が長期間その陽極電位を保持して有効に作働するためには、亜鉛は材質的に高純度であることを必要とし¹⁾、特にその含有不純物中の Fe の許容限界はわずか 14ppm とすべきであることが最近要求されている^{2,3)}。

われわれは 3~4 年前より亜鉛を基とした各種合金についてその流電陽極特性を基礎的に調査研究し続けてきた結果、各種純度の Zn に 1% 以内の Al を添加した Zn-Al 合金が特に優秀な陽極特性を有することを確認したのでここにその概要を報告する。

2. 実験方法及び供試 Zn-Al 合金

供試試料は第 1 表に示すごとく蒸留亜鉛 (MMC と VZ) の 2 種、電気亜鉛 (EMC) の 1 種を基とし、これにそれぞれ 0.04% 以上 1.5% までの Al を添加した Zn-Al 合金を三井金属鉱業 (株) 東京研究所において金型鑄造し、表面を 1mm 程度セーバーで切削除去のちエメリー布で研摩し、これを 60×30×5(mm) の寸法に仕上げ、その表面は 20×20(mm) の部分を除き残部はペークライトワニス塗装焼付して試験に用いた。

試験液は第 2 表に示す組成の人工海水 (pH 7.6) を調製し室温において使用した。

実験方法としては各試片をそれぞれ 250 cc 入りの広口ガラス瓶内の試験液に浸漬しこれを陽極とし、同じ容器内に挿入した炭素棒陰極との間に一定陽極電流を流出

させ 1,000hr 以上の長期間これを保持した。このような容器を第 1 図に示すように 10~30 個程度直列に接続し、外部より電圧を補って所定の陽極電流 4.0 または 1.2

第 1 表 供試 Zn-Al 合金成分表

(三井金属東京研究所分析値)

種 類	分 析 値 ppm				
	Al	Fe	Pb	Cd	Cu
MMC (98.47%)		200	12000	2800	21
+ Al 0.04%	500	240	11400	2600	35
0.06%	700	240	11300	2600	64
0.08%	900	240	11100	2500	74
0.10%	1090	240	11100	2400	44
0.12%	1400	240	11100	2600	37
0.20%	2100	250	10500	2600	
0.30%	3100	230	10800	2600	
0.50%	5200	210	10800	2400	
0.77%	7400	47	11400	2500	
1.0 %	10100	77	12300	1700	
1.5 %	14900	41	11100	1500	
VZ (99.74%)		400	1600	600	29
+ Al 0.04%	400	160	1600	700	6
0.06%	500	300	1500	600	14
0.08%	800	150	1700	600	7
0.10%	1100	150	1700	700	6
0.12%	1100	120	1700	700	6
0.20%	2000	370	1600	800	
0.30%	2900	400	1500	600	
0.50%	4800	220	1500	600	
0.77%	9100	33	2000	800	
1.0 %	9600	35	2000	800	
1.5 %	14800	37	2000	900	
EMC (99.99%)		8	91	8	18
+ Al 0.04%	300	10	86	7	18
0.06%	700	11	88	7	19
0.08%	700	11	90	8	20
0.10%	1100	8	88	7	19
0.12%	1300	10	88	7	18
0.20%	2000	19	110	12	
0.30%	3000	22	98	8	
0.50%	4900	16	98	10	
0.77%	6800	17	31	16	
1.0 %	9800	14	28	14	
1.5 %	14400	17	27	12	

* 昭和32年4月8日学振腐食防止委員会および同4月25日名古屋における電気化学協会第24回大会において発表

** 工業技術院東京工業試験所第6部

第2表 人工海水の組成 (g/l)

NaCl	MgCl ₂ ·6H ₂ O	Na ₂ SO ₄	CaCl ₂ ·2H ₂ O	KCl	Na·HCC ₃	KBr	H ₃ BO ₃	NaF
24.53	11.11	4.09	1.54	0.69	0.20	0.10	0.03	0.003

mA, 従って見掛けの電流密度は 1.0 または 0.3 mA/cm^2 に保持し, また総通電量は直列に挿入してある銅クロメータによって実測した。人工海水は大体10日目ごとに取替えた。試験期間中は随時液中にガラス管よりなる塩橋を挿入し, 試片の電位を飽和甘汞電極に照合して直読式の真空管電位差計 (内部抵抗 $10^9 \Omega$) で実測し, また試験終了ののち試片の付着物を完全に除き, その減量を測った。なお試片の付着物が除去困難の場合は, $\text{CrO}_3 20\% + \text{AgNO}_3 1\%$ の混合溶液の沸騰液に $20 \sim 30 \text{ sec}$ 浸漬したのち熱水洗浄によってこれを除去した。

3. 実験の結果

第1表に示した各種試料につき陽極電流密度 1.0 mA

第1図 長期試験装置

第2図 蒸留亜鉛 (MMC) 基合金の陽極電位

人工海水, 室温 ($9^\circ \sim 22^\circ \text{C}$), 1 mA/cm^2

第3図 蒸留亜鉛 (VZ) 基合金の陽極電位

人工海水, 室温 ($9^\circ \sim 22^\circ \text{C}$), 1 mA/cm^2

第4図 電気亜鉛 (EMC) 基合金の陽極電位

人工海水, 室温 ($9^\circ \sim 22^\circ \text{C}$), 1 mA/cm^2

$/\text{cm}^2$ の際の陽極電位とその時間的变化を第2~4図に示す。各試料とも2個の試片により得られた測定値を平均して曲線に綴ったが, 一般にこの2個の測定値の差異は僅少であった (なお図上の曲線は混雑を避けるため一部省略してそのほぼ半数を掲載した)。

0.3 mA/cm^2 の場合の曲線も 1.0 mA/cm^2 の場合とほぼ同傾向を示したが, その一部を第5図に示す。

第5図 蒸留亜鉛 (VZ) 基合金の陽極電位

人工海水, 室温 ($9^\circ \sim 22^\circ \text{C}$), 0.3 mA/cm^2

低純度の蒸留亜鉛の場合その陽極電位は時間の経過とともに上昇して高電位になるが, これに Al を添加した合金はこの電位上昇の傾向が減少し, 添加量が 0.2% 以上になると当初の電位を長時間にわたって保持する事実が明らかにされた。なお Al が 2% 以上に添加されると再び電位がいくぶん上昇する傾向がうかがわれた。

この場合各々の陽極表面を観察するに, Al を含めぬ蒸留亜鉛は黒色固着性の硬質被覆層でおおわれるのに対し, Al を添加した亜鉛は灰色で剝離しやすい泥状 (または砂状, 粘土状) の軟質被覆層でおおわれる。また Al の含量が増すとともに自己腐食を増した。

これに対し高純度の電気亜鉛の場合それは自体陽極電位は時間経過とともに上昇する傾向がないので, これに少量の Al を添加した Zn-Al 合金も同様陽極電位の上昇傾向はない。ただしその後の実験によりさらに Al の添加量が 2% 以上の合金になるとかえって電位上昇の傾向が現われることを認めた。

次に前記各種試料について全試験期間経過後の減量と通電量を基とし次式により陽極効率を求め, これを第3~4表に示した。

陽極効率 (%) = 通過電気量 / (当量電気量 × 減量)

ここで当量電気量は純 Zn の場合 0.82Ah/g, また合金の場合は各元素がそれぞれの電気化学当量を現わすもの (1% Al の合金では 0.842Ah/g) と仮定した。

第3表 Zn-Alの陽極効率と自己腐食速度 (1.0mA/cm²)

		陽 極 効 率 %			自己腐食速度 g/m ² ・hr		
Al 添加量 %	理論発生電気量 Ah/g	MMC	VZ	EMC	MMC	VZ	EMC
0	0.820	91.3	78.1	96.1	1.17	3.48	0.44
0.04	0.820	89.1	90.6	94.1	1.4	1.2	0.7
0.06	0.820	91.9	—	95.6	1.1	—	0.59
0.08	0.820	90.5	95.0	93.0	1.2	0.6	0.95
0.10	0.821	91.6	95.1	93.7	1.1	0.6	0.75
0.12	0.822	90.6	95.2	91.7	1.2	0.6	1.00
0.2	0.824	94.4	94.6	96.4	0.74	0.72	0.46
0.3	0.827	94.0	97.1	96.1	0.80	0.37	0.51
0.5	0.831	93.7	96.1	94.2	0.84	0.51	0.77
0.77	0.837	94.2	94.3	92.3	0.72	0.71	0.99
1.0	0.842	92.1	92.7	90.7	1.02	0.93	1.21
1.5	0.853	89.6	90.0	89.5	1.36	1.30	1.37

第4表 Zn-Alの陽極効率と自己腐食速度 (0.3mA/cm²)

		陽 極 効 率 %			自己腐食速度 g/m ² ・hr		
Al 添加量 %	理論発生電気量 Ah/g	MMC	VZ	EMC	MMC	VZ	EMC
0	0.820	86.8	79.1	94.7	0.56	0.93	0.21
0.04	0.820	89.8	91.7	94.6	0.40	0.32	0.20
0.06	0.820	89.9	—	95.3	0.40	—	0.17
0.08	0.820	91.6	92.0	94.5	0.32	0.31	0.20
0.10	0.821	89.5	93.7	95.7	0.41	0.23	0.15
0.12	0.822	89.4	93.5	94.6	0.42	0.24	0.20
0.2	0.824	90.5	87.3	94.0	0.37	0.52	0.23
0.3	0.827	91.7	91.5	94.2	0.31	0.33	0.22
0.5	0.831	91.8	93.0	92.6	0.31	0.24	0.29
0.77	0.837	86.7	88.2	92.2	0.55	0.48	0.30
1.0	0.842	85.4	85.1	90.9	0.61	0.62	0.36
1.5	0.853	79.5	79.4	91.4	0.90	0.96	0.33

第 3~4 表には陽極効率のほかに自己腐食速度を併せ示したが、これは次式のとおり試片の減量より求めた実測の腐食速度と通電量に基づいて計算した腐食速度との差である。

自己腐食速度 = 実測腐食速度 - 計算腐食速度
(単位 g/m²・hr)

4. 考 察

各種試料の海水中において実用した場合の陽極特性は

それぞれ試験の終末期における陽極電位に着目することによりこれを比較することができる。この最終陽極電位と Al の添加量との関係を図示すると第 6~7 図のごと

第6図 最終陽極電位と陽極効率 (1mA/cm²)
人工海水、室温 (9°~22°C), 1050hr

第7図 最終陽極電位と陽極効率 (0.3mA/cm²)
人工海水、室温 (9°~22°C), 1050hr

くになる。この図にはさらに各陽極試料の陽極効率と Al の添加量との関係も示す。図より明らかなように低純度亜鉛においては Al の効果は顕著に現われ、0.2~1% の添加により陽極電位は高純度亜鉛を凌ぐ程度まで向上する。また陽極効率も Al の少量添加により向上を示すが、0.7~1% 以上となるとかえって低下傾向を示す。これは Zn-Al 合金の状態図(第8図)よりうかがわれるとおり、0.1~0.5% Al の合金では α 固溶体の均一相で

あるのが、 $>0.7\%$ Al では α 相+ β 相の共晶組織となることで説明がつく。すなわち、 α 相のみと考えられる $0.1\sim0.5\%$ Al 合金では局部腐食が少なく、自己腐食速度は低く、効率も高いが、 $>0.7\%$ Al のように α 相と

第8図 Zn-Al 平衡状態図 (ASM: Metals Handbook)

β 相とが共存する場合は局部電池が増して自己腐食速度が大となる。Al を $0.1\sim0.2\%$ 以上含有する合金において固着性の皮膜の形成が防止される機構は判然としないが、一応亜鉛の表面に生ずる Al を含有する腐食生成物皮膜の性状に基づくものと考えられる。

5. 結 言

蒸留亜鉛のごとき低純度亜鉛に $0.1\sim1.0\%$ 程度の

Al を添加した合金は、海水中において長時間使用する際にも陽極電位上昇傾向が完全に除かれ、また $0.1\sim0.5\%$ の Al 添加では陽極効率もやや向上する。

高純度の電気亜鉛 (99.99%級) の場合少量の Al の添加は陽極電位に影響を与えず、また 0.5% 以上の添加ではかえって自己腐食を増し陽極効率が低下する傾向を示すとともに陽極電位もいくぶん悪化の傾向が見える。しかしながら陽極铸造の際に Fe の混入による悪影響を予防する見地から $0.1\sim0.5\%$ の Al の添加は有利と考えられる。いずれの場合も Al の添加により結晶が微細化するので陽極の溶解性は均一となり改善される。

付 記

本研究は東京工業試験所が三井金属鉱業 (株) 会社よりの委託を受けて行ったもので、その実施に当っては同社製煉部並びに東京研究所の協力を得、さらに実験については小坂哲二、北村俊雄両君の尽力を得たことを特に付記し、併せて謝意を表する。

(昭和32年 8月10日受理)

文 献

- 1) 重野, 吉野: 防蝕技術, 5, No. 3, 141 (1956) 6月
- 2) Teel & Anderson: Corrosion, 12, No. 7, 343t-349t: (1956) July
- 3) 米軍規格 MIL-A-18001B (SHIPS) Apr. 11, 1956

腐食代の設計方法について*

角 野 彌 彦**

On the Design for Corrosion Allowance

Yahiko Kadono

It is a pity that the allowance due to corrosion are decided vaguely in the design of equipment. However, the corrosion allowance exerts an influence upon the life of the equipment. Consequently,

the author considered the fundamental procedures of deciding the type and size of the corrosion allowance by illustration and calculation.

1. 緒 言

石油工業のみならず、あらゆる化学工業においては多数の容器が使用されていることはいうまでもない。ところがこれら使用されている容器が何年間使えるかということを、明確に答えられることのできる人は何人いるであろうか。もちろんその容器あるいは設備の運転条件によっても異なるが、ある一定の条件としても十分裏付けのある耐用年数のいえる技術者はほとんどいない。

また設計者においても同様に今自分が設計している容器の寿命を何年間にするかということを、考えて設計している技術者もほとんどいない。

また、容器は大きさおよび構造によって、運転時にける環境が異なり、当然場所によって食耗量が異なってくるもので、これら位置的食耗量の差異を考慮に入れて、はじめて経済的な設計ができるわけである。

容器の設計に際して考慮すべき主要事項を大きく分けると、

- 1) 強度, 2) 寿命, 3) 経済の三つである。

* 昭和32年 6月11日本委員会にて発表

** 日本石油精製 (株) 横浜製油所