マンガン流電陽極による陰極防食効果について*

田 島 栄** 間島 二郎** 森 健実**

Electrolytic Manganese as Galvanic Anode in River and Sea Water
Comparison with Zinc Anode

Sakae Tajima, Jiro Majima and Takemi Mori

The characteristics of electrolytic manganese (99.95%) as galvanic anode against mild steel sheets in river water (pH 6.6) and in artificial sea water were studied and the comparison was made with zinc anode (99.9964%). Corrosion rate of electrolytic Mn by simple immersion in river water was 1.39 mdd. Anode potential of Mn in river water and in sea water was $-1.2 \sim -0.75\text{V}$ and $-1.3 \sim -1.1\text{V}$ (S. C. E.) respectively when anode current was held at $0.2 \sim 1\text{mA/cm}^2$ at room temperature, using carbon cathode. Mn anode could protect iron sheets about 30 times larger in area than the anode. Cathode (iron) potential became

gradually less noble. Cathode potential and current after 600 hrs. were -0.8V and 0.04 mA/cm^2 (river water) and -1.15V and 0.8 mA/cm^2 (sea water) when Mn was used as anode, while -0.76V and 0.01 mA/cm^2 (river water) and -1.10V and 0.06mA/cm^2 (sea water) for zinc anode.

Mn galvanic anode showed in all cases a better protective action over mild steel sheets than zinc anode, especially in river water where perfect protection by zinc is difficult, but in sea water, Mn consumed rapidly in the amount of $3800 \sim 4500$ mdd which was about 15 times larger than that in the case of zinc anode.

1. 緒 言

現在陰極防食用の流電陽極として使用されている金属は亜鉛、マグネシウム、およびこれらの合金であるが電気化学列上の位置からいってマンガンが鉄鋼防食用として使用可能であることは当然考えられまた述べられてもいるが¹⁾、現在までマンガン流電陽極として使用した実験は報告されていないようである。そこで筆者等は淡水および海水中におけるマンガンの特性および防食効果を調べ高純度亜鉛と比較した。

2. 試 料

本実験に使用したマンガンは中央電気工業株式会社より提供を受けた電解マンガんで、その品位は 99.95% (不純物 Fe 0.003, S 0.027, H₂ 0.0022) である。一方亜鉛は三井金属鉱業株式会社より提供を受けた高純度亜鉛で品位は 99.9964% (不純物 Fe 0.007, Cu 0.0011, Pb 0.0014, Cd 0.004, Sn なし) である。

使用に当っては電解マンガンは素地との電着面が平滑であるのでこの面を表とし、 $15 \times 15\text{mm}$ の寸法とした後、 $10 \times 10\text{mm}$ の部分を残して他はピッチで覆って試片とした。亜鉛は一旦溶解した後鉄製金型で鑄造し、その表面を削除した後エメリペーパーで研磨して試片とした。試片はマンガンと同様 $10 \times 10\text{mm}$ の部分を残し他

をピッチで覆った。また使用した鉄板はミガキ帯鋼板 (SPMC) である。

3. 実 験 方 法

試験液はすべて室温において使用した。淡水は多摩川系の淡水を使用した。その淡水の分析値を第1表に示す。

第 1 表 淡水の分析値

蒸 発 残 査	165.7 mg/l
灼 熱 減 量	81.4 mg/l
炭 酸 塩 硬 度	15.1*
pH	6.6

* CaO 10mg/l=1°

人工海水は ASTM 規格の D-1141-52 の組成²⁾ のものを調整 (pH 8.2) して使用した。

自然腐食の実験の場合試片は溶液 300cc を満たした 500cc 入りビーカーに懸垂して浸漬し腐食量は溶液に溶解したマンガン量を比色計で定量した。また海水の場合はポーラログラフにより測定した。

通電試験の場合も同様試片を 500cc 入りのビーカーの中で溶液に浸漬し、これを陽極とし、炭素を陰極とし、この間に一定陽極電流を流出させた。その装置を第1図に示す。また総通電量は銅クーロメーターによって実測した。試験後試片を取り出し、付着物を完全に除去してその減量を測った。電位の測定は飽和塩化カリ寒天

* 昭和 34 年 5 月学振腐蝕防止第 97 委員会において発表

** 東京都立大学工学部工業化学教室

第1図 通電実験装置

第2図 防食効果実験装置

橋を介して飽和甘汞電極電位を基準とし電位差計で電位を測定した。つぎに防食効果を調べる実験装置を第2図に示す。測定に使う甘汞電極、電位差計は通電試験の場合と同様である。鉄板の不要部分はビッチで覆い長期腐食試験の場合、防食部分が水面に近いと酸素の影響を受けて異常な腐食状態を示すのでできるだけ水に深く漬けて実験を行なった。

4. 実験結果

4.1 自然腐食速度

前節記載の方法により測定した自然腐食の結果を第2表に示す。鉄は重量減で、マンガンは液の比色およびポラログラフ分析によっている。

第2表 マンガンおよび鉄の自然腐食速度

溶 液	淡 水	淡 水	海 水
金 属	Fe	Mn	Mn
時 間 (day)	98.0	14.8	82.0
腐食速度 (mdd)	18.7	1.39	12.75

4.2 マンガンの通電試験

淡水および海水中において $0.2 \sim 2.0 \text{ mA/cm}^2$ の電流密度で 60hr から 100hr 以内の間で行なった。その陽極電位変化を第3~4図に示した。また筆者らは亜鉛の淡水中における特性を測定しこれをマンガンの場合と比較した。その様子を第5~6図に示す。この結果から電流密度が小さいほど陽極電位はより卑であり、亜鉛はマンガンに比較してその防食効果が劣っていることがわかった。また海水中における防食効果は大変良く防食能力が十分に保持されることが認められた。しかもこの電位曲線は亜鉛の場合³⁾に比較してより卑であることが判明

第3図 淡水中におけるマンガンの陽極電位変化

第4図 海水中における亜鉛の陽極電位変化

第5図 亜鉛およびマンガンの淡水中における陽極電位特性

第6図 陰極電流密度変化

した。また淡水中における Mn の通電試験の後表面に付着している付着物を取り除いて再び通電を行なってみると電位が当初にもどることを認めた。従って陽極電位の増大は主として付着物内における電圧降下によるものといえよう。

そして実験中の観察によると淡水中では通電時間が長びいても表面の付着物が自然に剝げ落ちないが、海水中ではたえず白色状の化合物が剝げ落ちている。この違いが電位に現われてくるのではないと思われる。また表面の溶解状態はもちろん均一に溶解することが望ましいのであるが、実験の結果をみるとマンガンは孔食されそ

の内部は白色状態となっていた。しかし海水の場合では孔食は淡水の時に比べて小さく少ない。この実験においてマンガン試料の減量と通過電流量からマンガンの単位重量当りの発生電流量は淡水中では $1.00 \sim 1.10$ (Ah/g) で効率は 90% 前後に集中していた。また海水中では約 0.82 (Ah/g) で効率は 82% 程度であった。

4.3 淡水中における防食効果実験の結果

ついで筆者等は第2図のような装置によって防食効果を実験した。マンガンと亜鉛を比較するために陽極面積を一定として陰極電位および電流密度を比較した。その状態を第7～8図に示す。また以上の測定と同時に鋼板表面の変化より防食効果を観察した。亜鉛では防食不可

第7図 淡水中のマンガンおよび亜鉛による陰極電位変化

第8図 淡水中のマンガンおよび亜鉛による陰極電位変化

写真1 マンガンで防食した鋼板表面
Mn: Fe(面積比)=1:30——淡水

写真2 亜鉛で防食した鋼板表面
Zn: Fe(面積比)=1:30——淡水

成した鉄の水酸化物である。

4.4 海水中における防食効果実験の結果

防食効果の実験を淡水中と同様の装置で海水中でも行った。海水中における電位、電流密度等の状態は第9～11図に示す通りでマンガン、亜鉛とも防食可能であった。海水中においてはマンガンはその表面に生ずる被膜が絶えず剥げ落ち電流密度も淡水中に比べて大きく陰極面への電着が速く行なわれていた。そして淡水中に比べて電着被膜が厚くなりすぎて鉄板と離れて、遂に剥げ落ちるが続いてすぐ被覆が行なわれるので腐食は進行しない。また陰極表面からは絶えず水素気泡が少量ずつ発生しており淡水中ではこの現象はみられなかった。またマンガンは孔食の現象がみられ表面から落ちた被膜は白色状から次第に黒褐色と変化していくことが認められた。一方亜鉛陽極はマンガンと違って全面的に溶解し孔食状態も浅いなべ底型で小さかった。マンガンの場合に比べて亜鉛は水酸化物またはオキシクロライドとおぼしいものが下に直接落ちてしまい陰極表面はわずかに被膜が考えられるほどであった。実験後陰極を引上げて水洗乾燥後表面に亜鉛膜が認められた。また海水中において陰極上の被膜は実験後マンガンの場合剥げやすかったが、部分的に硬く電着していてナイフでけずっても落しにくいほどであった。以上の結果からマンガンは海水中ではマグネシウムに似た性質を示すと思われた。また腐食速度は $3800 \sim 4500$ mdd、亜鉛は $240 \sim 300$ mdd 位で

能であったことが第7～8図からも判明する。しかしマンガンの場合防食が達成されているにもかかわらず電位は初め -0.77 V よりは貴で次第に卑となっていく。このことは鉄板の面積を変化させても防食可能な場合についていえることが実験で確かめられた。図中マンガン陽極で陰極面積を変化した場合防食不可能な際(面積100倍)は電位は -0.77 V よりは卑にならない。このことは防食不可能な場合常にいえ、そして電位の時間的変化もほとんど同じであることが実験の結果判明した。また実験観察によると淡水中の防食可能な場合表面にマンガン化合物が付着しているのが良く観察できた(写真1)。写真1および写真2は陽極がそれぞれマンガンおよび亜鉛の場合で写真1で陰極表面に付着している付着物は黒褐色で被覆のマンガン化合物と同色であり、分析の結果 Mn^{++} と Fe^{++} が検出され、初期においてできた錆の表面にマンガン化合物が付着して錆を止めたと思われる。写真2は亜鉛の場合で表面の付着物は鉄の腐食により生

第9図 海水中のマンガンおよび亜鉛による陰極電流密度変化

第10図 海水中のマンガンおよび亜鉛による陰極電位変化(鉄面積30倍)

第11図 海水中のマンガンおよび亜鉛の電流密度変化

マンガンは亜鉛より 10 倍位早く消耗する。一方淡水中ではマンガンの腐食速度は約 40 mdd で亜鉛は 12~16 mdd であり約 3 倍の早さで消耗することがわかった。

写真3および写真4は海水中におけるマンガンおよび亜鉛陽極の場合の被膜状況を示す。

5. 結 論

以上の結果から

1) 電解マンガンは流電陽極として海水中のみならず淡水中においても使用可能で亜鉛より流電陽極としてより高い防食効果を持っている。

2) 淡水中におけるマンガン流電陽極による陰極防食の効果は電流密度変化や陰極の表面観察から電解被覆に基づくものと説明した方が妥当と思われる。

3) 本実験では淡水中における鋼の亜鉛による防食は難しかった。これは高純度亜鉛を溶解、鉄製金型で試験用に成型しなおしたため試料に微量の鉄が混入しこの影響によるものとも考えられるが、この点については更に検討を要する。

4) 淡水中においてマンガンを流電陽極とした場合、鋼の陰極防食が成功していても最初から鋼の電位が $-0.77V$ より卑でなく漸次卑となって途中より $-0.77V$

写真3 マンガンで防食された鋼板表面
Mn: Fe(面積比)=1:30——海水

写真4 亜鉛で防食された鋼板表面
Zn: Fe(面積比)=1:30——海水

を越している。

一方海水中では最初から鉄板は $-0.77V$ を越している。

5) 純マグネシウムが電解被膜用の流電陽極として海水中に使用されている所からマンガンは亜鉛よりはマグネシウムに似ていると思われる。

以上電解マンガンを用いて陰極防食効果の実験を行ったのであるが現在たとえば亜鉛の場合純度が良いほど特性が良いといわれているが必ずしも特別高純度(99.999%)が最良ではなくこれに適当な元素を添加することにより性能が向上することが判明している。亜鉛の発生電流が低下するのは主として不純物中の鉄分によるといわれており⁹⁾、アルミニウムとカドミウムを適当に添加することによりその影響が除かれるばかりでなく被膜抵抗を最小に保てる¹⁰⁾ことが判明している¹¹⁾ので、マンガンのより純度の高いものの性能を調べる一方分析の結果鉄分の入っていることが明らかになっているのであるから他金属を添加してその性能を調べその特性をより高めるよう研究する余地があると思う。

終りに当って試料を提供された中央電気工業株式会社ならびに三井金属鉱業株式会社に厚く感謝の意を表する。

文 献

- 1) C. A. Hampel 編: Rare Metals Handbook, p. 266 (1954)
- 2) Corrosion, 13, No. 5, 314 (1957)
- 3), 4) 重野, 吉野: 防蝕技術, 7, No. 4, 189 (1958)
- 5) R. B. Teel & D. B. Anderson: Corrosion, 12, 343t (1956)
- 6) 重野, 吉野: 防蝕技術, 7, 338 (1958)