なく、効率の計算で Mg が Mg^{2+} となるイオン化過程を前提としたことに基因するものと思われる。

(4) Mg-Mn 合金の場合 Mn 量 0.1% では Fe 量が増すと陽極効率は急減するが、Mn 量 0.2% 以上では 0.01% の Fe による悪影響はほとんど抑制される。

(5) Mn 0.2% を含有する Mg 合金の場合、Al の単独添加は効率を向上させ 9% Al が特に良い。さらに Al と Zn の同時添加は一層有効で AZ 63, AZ 61 等はすぐれた効率を示す。なお Zn の単独添加は Zn 量とともに効率を低下させる。

(6) 付着物は海中における高電流密度の場合、純 Mg, Mg-Mn 系では白色層状物が厚く付着するが、比較的剝離し易い。ただし Mg-0.1 Mn 系では Fe 含有量が増すと白色物の下層に黒色の薄膜を生ずる。三元、

四元系合金では灰色泥状の剝離性のよい生成物が少量付着する程度であるが、電位上昇傾向を有する合金では灰黒色物が固着する傾向がある。低電流密度の飽和硫酸カルシウム溶液中では付着物は薄層白色物である。

(7) 溶解状況は高電流密度の場合、純 Mg および Mg-0.2~1 Mn 系は均一で平滑な溶解面を示すが、Mg-0.1 Mn 系では Fe 量とともに不均一な溶解に変る。三元、四元合金では凹凸のある多孔質な溶解面を呈する。

低電流密度の場合は一般に孔食を生じ、これは添加成分と関連性が認められない。(昭和 35 年 6 月 17 日受理)

文 献

- 1) 重野: 日本金属学会誌, 23, No. 3, A 64~A 70 (1959) 3 月
- 2) H. A. Robinson & P. F. George: *Corrosion*, 10, No. 6, 182~188 (1954) June

各種マグネシウム合金の流電陽極特性 (第2報)*

重野 隼太** 吉野 久雄**

Galvanic Anode Behaviors of Several Magnesium Alloys. (2nd Report)

Effect of Impurity Iron in Magnesium Alloys.

Hayata Shigeno and Hisao Yoshino

Test materials of Mg cast alloys with increasing amount of Fe were prepared and tested. The procedure employed was the same as that discribed in the former report, except test specimens were previously heat-treated at 400°C for 0 to 130 hrs.

The essential results obtained were as follows:

(1) Anode potential of Mg alloys is not affected by the high content of Fe or by the heat-treat-

ment.

(2) At the higher current density of 3 mA/cm², anode efficiency is not affected by the Fe content of 0.02%, while at the lower current density of 0.03 mA/cm², it decrease to some extent.

(3) The effect of heat-treatment on anode efficiency is rather complicated and, in many cases, it causes a remarkable decrease in anode efficiency.

1. 前 言

第1報では主として Mg 合金の化学組成と流電陽極特性の関係を求めた。今回は前報の試験結果に基づいて選定した各種 Mg 合金に相当量の Fe を含有する場合の影響を調べるとともに、熱処理条件が陽極特性に及ぼす影響を究明する目的で調製した第2次共通試料につき前報同様の定電流長時間試験を行なった。

2. 実験方法と供試試料

供試第2次試料は第1表に示すように第1次に比し高い Fe 量 (0.01~0.03%) を含有する Mg-0.8~1 Mn 系並びに Mn 0.2% を含んだ Mg-6~12 Al 系, Mg-3~9Al-3 Zn 系, Mg-3~9Al-1 Zn 系よりなる 23 種で、フラックス溶解法で調製したものである。

これらの試料は金型で鑄造した急冷組織のものほ

第1表 第2次試料の組成

試料番号	作成場所	分 析 値 (%)				
		Al	Zn	Mn	Fe	Si
38	古神			0.77	0.011	
39	古神			0.74	0.021	
40	古神	0.03	0.02	1.03	0.009	0.03
41	古神	0.03	0.02	0.92	0.017	0.03
42	古神	11.4		0.18	0.011	
43	古神	11.70	0.01	0.19	0.017	0.03
44	古神	8.65		0.19	0.011	
45	古神	9.18	0.01	0.20	0.025	0.04
46	古神	5.96		0.21	0.008	
47	古神	6.19	0.01	0.17	0.014	0.03
48	古神	8.95	2.83	0.20	0.013	
49	古神	9.38	2.80	0.20	0.022	0.03
50	古神	5.96	2.85	0.21	0.010	
51	古神	6.25	2.80	0.19	0.016	0.03
52	古神	3.1	2.95	0.21	0.012	
53	古神	3.11	2.64	0.20	0.025	0.04
54	古神	8.76	1.01	0.19	0.009	
55	古神	9.36	1.00	0.19	0.02	0.04
56	古神	6.07	0.30	0.20	0.007	
57	古神	6.22	0.98	0.19	0.016	0.03
58	古神	3.01	0.96	0.25	0.012	
59	古神	3.31	0.96	0.20	0.011	0.04
Galvoslab		5.92	2.43	0.36	0.001	

(注) 古: 古河マグネ, 神: 神戸製鋼

* 昭和 35 年 4 月 21 日学振腐蝕防止委員会月例会議において発表

** 東京工業試験所第6部 (東京都目黒区中目黒1の58)

か、これを 400°C で 20~130 hr の間の時間で加熱後空冷した熱処理試料である。第1報と同様の方法で人工海水および飽和硫酸カルシウム水溶液中で陽極電流密度をそれぞれ 3 および 0.03 mA/cm² に保持して試験した。

別に代表的試料について各試験液中における自然電位を測ったが、その詳細は省略する。

3. 実験結果

3.1 人工海水を用いた実験

3.1.1 陽極電位

人工海水中、3 mA/cm² の条件における代表的試料数種の陽極電位経時変化を第1図に示す。また全試料の最終陽極電位を第2図に示したが、これらの成績を概括すると次のごとくである。

第1図 第2次試料の陽極電位経時変化

(1) Mg-0.8~1 Mn 系は -1.55 V 程度の低電位を示した。

(2) Fe 量の多い Mg-6~12 Al*, Mg-3~9 Al-3 Zn, Mg-3~9 Al-1 Zn 系の合金はやや高電位で終始 -1.45~-1.50 V 程度を保持した。

(3) 第1次試料に比し Fe が 0.01~0.03% 程度に増しているにもかかわらず Fe が各種合金の陽極電位に及ぼす悪影響は認められなかった。

(4) 熱処理試料は非熱処理の場合と变りなく、第1次試料の場合と異なり熱処理による効果はほとんど現われなかった。

3.1.2 陽極効率

試片の減量より求めた陽極効率と合金成分との関係を第3図に示し、これを次に概括する。

(1) Mg-0.8~1 Mn 系は 54~59% で第1次試料の Mg-0.2~0.6 Mn 系の場合と大差はなく Fe および Mn が増加してもあまり変化は認められなかった。熱処

3 mA/cm², 人工海水, 168 hr

(注) 図中の時間は 400°C における熱処理時間を示す

第2図 第2次試料の陽極電位における添加元素の影響

理によりいずれも効率は低下した。

(2) Mg-6~12Al 系の効率は 9% Al の試料が 55% で最も高いが、6% Al および 12% Al の試料はともに効率が低下した。熱処理により 9% Al の試料は変化しないが、6% および 12% Al の試料はさらに低下した。

(3) Mg-3~9 Al-3 Zn 系では 6% および 9% Al の試料が 60% 内外と高く、3% Al の試料は 50% 台を示した。熱処理によりあまり変化はなかった。Mg-3~9 Al-1 Zn 系では 50% 台で熱処理による影響は明瞭でなかった。

3.1.3 溶解状況

Mg-Mn 系は比較的均一に溶解し、金属光沢を呈した。三元、四元系の Mg-Al 系と Mg-Al-Zn 系では第

* 以下このような三元・四元系は簡単にこのように Mn を略して記すこととする。

(注) 図中の時間は 400°C における熱処理時間を示す

第3図 第2次試料の陽極効率における添加元素の影響

第2次試料の代表的試料について飽和硫酸カルシウム水溶液, 0.03 mA/cm² の条件における陽極電位経時変化を第4図に示す。また最終陽極電位を第5図に示す。これらの成績を次に概括する。

- (1) Mg-0.8~1 Mn 系は非熱・熱処理試料とも -1.50~-1.55 V の比較的低電位を保持した。
- (2) Mg-6~12 Al 系では 12% Al (Fe 0.03) の試料のみ電位上昇を生じたが、他の組成の試料はすべて -1.45 V 程度を保持した。熱処理試料では電位上昇するものが多く、いくぶん悪影響が認められた。
- (3) Mg-3~9 Al-3 Zn 系では非熱処理の 9% Al

1次試料と同様に凹凸のある多孔質溶解面であり、Al の増量に伴い溶解は不均一性を増し、孔部が深くなる傾向が認められた。

熱処理試料は非熱処理試料に比し不均一な溶解面を呈した。

生成物は Mg-Mn 系で白色生成物がかかなり多量に付着したが、多元系合金では一般に少量で、地金は灰黒色を呈した。

3.2 飽和硫酸カルシウム水溶液を用いた実験

3.2.1 陽極電位

第4図 第2次試料の陽極電位経時変化

(注) 図中の時間は 400°C における熱処理時間を示す

第5図 第2次試料の陽極電位における添加元素の影響

(Fe 0.03) 試料のみ電位上昇傾向を示したが、他の組成の試料は -1.45 V 程度を保持した。熱処理試料では多くの場合電位上昇傾向が認められた。

- (4) Mg-3~9 Al-1 Zn 系では非熱・熱処理試料とも -1.45 V 程度を保持したが、一部の熱処理試料で電

位上昇を生じた。

3.2.2 陽極効率

試片減量より求めた陽極効率を第6図に示し、これを

(注) 図中の時間は 400°C における熱処理時間を示す

第6図 第2次試料の陽極効率における添加元素の影響

が、他の組成の試料では 21~53% であった。この場合 9% および 12% Al の試料は効率が低い、6% Al のものは比較的効率がよい。

熱処理により効率は著しく低下した。

(3) Mg-3~9 Al-3 Zn 系では非熱処理の 9% Al (Fe 0.01) の試料が 60% 内外の高率を示したが、他は 20~52% の間で変動した。

熱処理により効率はすべて低下した。

(4) Mg-3~9 Al-1 Zn 系では非熱処理の 3% Al と 6% Al の試料が 50% 内外で比較的高く、他は 27~

次に概括する。

(1) Mg-0.8~1 Mn 系の非熱処理試料は 13~36% で熱処理試料も同程度であった。Fe 量 0.01~0.02% に対し Mn 0.8~1% の添加効果は第1次の Mn 0.2~0.6% 添加の場合と同様であり、Fe の悪影響を抑止するために Mn の多量添加は無意味のようと思われる。

(2) Mg-6~12 Al 系では非熱処理試料の Mg-12 Al (Fe 0.03) のみ 4% の低率を示し

42% 程度であった。

熱処理により効率はすべて低下した。

3.2.3 溶解状況

第1次試料の場合と同様に全体を通じ孔食の傾向を示し、これは添加成分および熱処理の影響と関連性が認められなかった。非熱処理試料では孔食の深さが比較的浅いが、熱処理試料では深くなる傾向が認められた。

生成付着物は白色薄層であるが、熱処理試料にはやや固着性となる場合もあった。

4. 結 論

前報に引き続き海中および土中に相当する条件の下で定電流長時間試験を行ない、Fe 含有量並びに熱処理が各種 Mg 合金の陽極特性に及ぼす影響を一応明らかにしたが、これを次に総括する。

(1) 自然電位は (浸漬 48 hr 後) 人工海水中で Mg-0.8~1 Mn 系が -1.6 V, 三元, 四元系の合金は -1.5 V 程度、また飽和硫酸カルシウム溶液中ではそれぞれ海水中よりも 0.05 V 程度高電位であるが Fe が自然電位に及ぼす影響は認められなかった。

(2) 陽極電位は Mg-0.8~1 Mn 系が -1.5~-1.6 V, 三元, 四元系合金が -1.4~-1.5 V を示したが、一般に Fe 量並びに熱処理による影響は僅少である。

(3) 陽極効率については Mg-0.8~1 Mn 系では第1次試料の Mg-Mn 系同様 Fe (0.01~0.02%) による悪影響は認められず、過量の Mn も利益を伴わない。三元, 四元系合金では Fe を 0.02% まで含有しても海水中の高電流密度で使用の場合、効率上特に悪影響は認められないが低電流密度で使用した場合効率の低下傾向が第1次試料に比しやや著しくなる。また Al の単独添加の場合過量の Al は効率低下の傾向を生じ、海水の場合は 9%, 硫酸カルシウム溶液の場合は 6% の添加が良好である。

(4) 熱処理は陽極効率に複雑な影響を与え、一般に効率の低下が顕著に現われた。この点さらに広範囲の条件につき実験を行なう必要がある。

(5) 付着物および溶解状況は一般的には前報と同様である。特に熱処理の影響は明瞭でないが、溶解面の不均一性を増し、また固着性物を生ずるものも見られた。

付 記

本報告は軽金属協会のマグネシウム陽極小委員会において行なわれた防食用マグネシウム陽極の試作および実用化に関する研究の一環として東京工業試験所において担当した研究の成績であるが、紙数の関係でその大要を述べるに止めた。本研究の公表を承認された前記委員会および供試試料の調製、分析を担当された古河マグネシウム、古河電工、神戸製鋼所、旭化成の各社並びに実験に協力された中川防蝕工業(株)の海野武氏に深甚の謝意を表したい。(昭和35年6月17日受理)