流電陽極用アルミニウム合金 (第2報)*

柳田 清実** 波多野 郁夫** 河合 正純**

Aluminum galvanic anodes (2nd Report)*

UDC 669.715 : 537.39

YANAGIDA Kiyomi** · HATANO Ikuo** · KAWAI Masazumi**

In the previous paper, the effects of various additional elements on the galvanic anode properties of aluminum and its alloys were reported.

The authors pointed out that the addition of Hg was the most effective. The alloys containing 0.05% of Hg showed anode potential of $-1.00 \sim -1.05$ V and current efficiency of 90~95%. However, the corrosion of Al-Hg alloys was not uniform.

The present study was made for the purpose of improving Al-Hg alloys.

- (1) Addition of Pb to Al-Hg-Zn alloys improved the corrosion state.
- (2) Among Al-Hg alloys, Al-Hg-Zn-Pb alloys showed anode potential of $-1.10 \sim -1.15$ V and current efficiency of 90%.

Furthermore, the corrosion on these alloys were apt to be uniformly dissolved and did not make the corrosion product adhere to the specimen.

- (3) Al-Hg alloys showed low potential and high current efficiency under the anodic current density of $0.2 \sim 6.0$ mA/cm².
- (4) The anode potential of Al-Hg alloys, especially Al-Hg-Zn-Pb alloys, was maintained at low values for 1,000 hr.

(Received Oct. 6, 1966)

1. 緒 言

第1報において各種添加元素を純アルミニウム, Al-Zn系, Al-Sn系などの合金系に添加して, その流電特性におよぼす影響について調べた結果を報告したが, その結果によると, 純アルミニウム系に対しては, 亜鉛, スズ, インジウム, および水銀が有効な添加元素であり, Al-Zn系, Al-Sn系, Al-In系に対してはスズ, インジウム, 水銀が各系ともに有効であつた外はチタニウム, ジルコニウムにじやつかん効果が認められた。この中で水銀は各系ともに微量の添加により著しく流電陽極性能を向上させることが出来るので有効な添加元素であることがわかった。しかし Al-Hg系合金は, 陽極電位, 電流効率ともに良い値を示すが, 腐食状態が均一でなく, 孔食ないし溝状腐食をおこす傾向があり, このため実用上不必要な陽極の脱落を生じ陽極寿命の短くなる恐れがあつた。

今回はこのような性質を改良する目的で Al-Hg系合金に数種の元素の添加を試み陽極電位, 電流効率ともに

秀れた値を有し, かつ全面的な均一腐食を示す流電陽極用アルミニウム合金の製造を試みた。そしてえられた合金について陽極電流密度の変化による影響, 長時間通電の場合の電位変化につき調べた。

2. 実験方法

実験は第1報と同じく定電流試験法を用いた。この方法は試片の陽極から持続的に一定電流を流出させて試片を腐食させ, 試験終了後消耗量を測ることにより, 一定電流密度の下における陽極電流効率を求め, また試験期間中飽和甘こう電極により試片の電位を測定し陽極電位の経時変化を追跡するものである。

実験装置は第1報と同様のものを用いた。長期試験の場合は500ml ビーカーの代りに2l ビーカーを用い, 人工海水の取換えは1週間に1度おこなつた。

3. 実験結果および考察

3.1 水銀添加について

水銀添加には水銀単独でも添加は可能であるが, 液体

* 軽金属学会第30回春期大会 (1966年) で発表した

** 住友化学工業株式会社軽金属事業部名古屋製造所
Sumitomo Chemical Co., Ltd. Light Metals Div Nagaya works.

Table 1 Addition of mercury with various amalgams.

alloy composition (%) rest Al		current efficiency (%)	anodic potential (-V)
Sn amalgam			
0.1Sn	0.05Hg	33.2	1.40
0.1Sn	0.05Hg	42.3	1.40
0.1Sn	0.02Hg	49.1	1.35
0.1Sn	0.01Hg	53.7	0.89
0.1Sn	0.005Hg	55.4	1.03
0.1Sn	0.002Hg	52.8	1.06
Cd amalgam			
0.1Cd	0.05Hg	75.1	0.91
0.1Cd-0.1Sn-0.05Hg		65.0	1.24
0.1Cd-3Zn-0.05Hg		58.1	0.99
0.1Cd-5Mg-0.05Hg		64.7	0.85
Pb amalgam			
0.2Pb	0.05Hg	60.6	1.40
0.2Pb-0.1Sn-0.05Hg		39.2	1.40
0.2Pb-3Zn-0.05Hg		88.8	1.16
0.2Pb-5Mg-0.05Hg		77.1	0.79

(Current density 1 mA/cm², test time 168hr)

のため取扱いに困難があり、添加量もせいぜい難しい、そこで各種金属の固体アマルガムとして添加した方が容易である。アマルガムを容易に作る金属として金、銀、亜鉛、スズ、カドミウム、鉛、ビスマスがある。第1報においては亜鉛アマルガムを用いて水銀添加を行ない、各種合金系に対する水銀添加の影響を調べた結果を報告した。このため常に水銀含有量の2倍の亜鉛が存在していた。

そこで今回は他の金属のアマルガムを用いることにより亜鉛と共存しないで他の金属と共存する Al-Hg 系合金につき調べた。試験結果を **Table 1** に示す。

Table 1 にみられるように Sn アマルガムを用いると電位は非常に卑になるが自己腐食が大きく電流効率の低い欠点がある。Cd アマルガムの場合、アマルガムの作製は容易であるが表にみられるように各系共にあまり良い結果はえられなかった。Pb アマルガムを用いた場合、これに3%亜鉛を添加した合金は、陽極電位、電流効率ともになりに良い数値を示し、さらに従来の Al-Hg 系合金にみられた孔食ないし溝状腐食がなくなり、ほぼ全面的な溶出状態を示し、かつ、腐食生成物が試片に付着

しないものであったので、この系についてさらに実験を進めた。

3.2 Al-Hg-Zn-Pb 合金

Al-Hg-Zn-Pb 系合金につき Pb と Zn の最適添加量を求める実験を行なった。水銀の添加量は第1報において、0.05%が適当であることが知れているので、水銀は0.05%に固定し、まず鉛を0.2%に固定し Al-0.05Hg-0.2Pb 系に対し亜鉛を0.1~5%添加を行ないその影響を調べた。その結果を **Fig. 1** に示す。**Fig. 1** から明らかのように亜鉛含量は0.1%で十分である。しかし腐食状態は亜鉛0.1%のものより、1~3%含有のものの方が均一的な腐食を示す。つぎに亜鉛を0.1%に固定し Al-0.05Hg-0.1Zn 系に対し鉛を0.01~3%添加を行ないその影響を調べた。その結果を **Fig. 2** に示す。これから鉛は0.1~0.3%位が適当であることがわかった。したがって Al-Hg-Zn-Pb 系では水銀は0.05%、亜鉛は

Fig. 1 Effect of zinc on anodic potential and current efficiency of Al-0.05Hg-0.2Pb alloy. **Fig. 2** Effect of lead on anodic potential and current efficiency of Al-0.05Hg-0.1Zn alloy.

0.1~5%, 鉛は0.1~0.3%の合金が適当であることがわかった。

3.3 Al-Hg-Zn-Sn-Cd 合金

第1報においてAl-Hg-Zn-Sn合金が陽極電位、電流効率ともに秀れた流電陽極用合金であることを報告した。しかし腐食状態に欠点があり、不均一腐食、溝状の腐食をおこす傾向があった。そこで今回はAl-Zn-In系合金に添加して腐食状態が改善されたと報告されている¹⁾カドミウムをAl-Hg-Zn-Sn合金に添加して腐食状態改善を試みた。試験結果をTable 2に示す。Table 2に示されているようにカドミウム添加は陽極電位を悪くし、また腐食状態も改善されなかったので、Al-Hg-Zn-Sn系合金に対しては有効でないことがわかった。

3.4 電流密度の変化による影響

Al-Hg-Zn-Pb合金から2種、Al-Hg-Zn合金、Al-

Table 2 Effect of cadmium on anodic potential and current efficiency of Al-Hg-Zn-Sn alloy.

alloy composition (%) rest Al	current efficiency (%)	anodic potential (-V)	corrosion state
0.05Hg-0.1Zn-0.1Sn	91.5	1.08	groove
0.05Hg-0.1Zn-0.1Sn-0.01Cd	81.2	0.93	groove
0.05Hg-0.1Zn-0.1Sn-0.1Cd	81.9	0.93	groove
0.05Hg-0.1Zn-0.1Sn-1Cd	79.0	0.92	groove

(current density 1mA/cm², test time 168hr)

Table 3 Effect of current density on anodic potential and current efficiency.

current density (mA/cm ²)	anodic potential (-V) and current efficiency (%)	alloy (%) rest Al				
		5 Zn	0.05Hg 0.1Zn	0.05Hg 0.1Zn 0.1Sn	0.05Hg 0.1Zn 0.2Pb	0.05Hg 3Zn 0.2Pb
0.2	anodic potential	1.03	1.11	1.06	1.14	1.15
	current efficiency	63.5	92.2	86.6	89.1	83.9
0.6	anodic potential	1.02	1.17	1.06	1.15	1.15
	current efficiency	52.3	94.3	84.2	93.8	85.9
1.0	anodic potential	1.02	1.14	1.05	1.11	1.15
	current efficiency	52.5	95.2	87.5	94.9	86.3
1.5	anodic potential	1.00	1.05	1.06	1.10	1.15
	current efficiency	50.4	95.4	87.4	95.2	87.3
2.0	anodic potential	1.02	1.08	1.05	1.16	1.15
	current efficiency	46.1	95.1	89.5	95.0	87.0
4.0	anodic potential	0.96	1.08	1.03	1.14	1.14
	current efficiency	54.9	95.2	89.9	95.1	87.3
6.0	anodic potential	0.81	1.01	0.97	1.05	1.06
	current efficiency	59.5	95.2	90.5	95.8	88.2

Fig. 3 Relation between anodic potential and anodic current density.

Fig. 4 Relation between current efficiency and anodic current density.

Hg-Zn-Sn 合金と水銀を含有しないものとして Al-Zn 合金を選び、これらの合金について陽極電流密度を変化した場合の陽極電位と陽極電流効率につき調べた。実験期間はいずれも 168 hr である。実験結果を Table 3 Fig. 3, Fig. 4 に示す。

この結果から Al-Hg 系合金は高電流密度においても相当卑な電位を示すことがわかる。

また電流効率も90%前後の高い値を有する。試験終了後の試片の1例を Photo. 1, Photo. 2 に示す。これから鉛を含有する Al-Hg-Zn-Pb 合金は均一的な腐食をしていることがわかる。

3.5 長期試験による電位変化

電流密度の変化による影響を調べた5種の合金について 1,000 hr の通電を行ない陽極電位の経時変化を調べ

Photo. 1 corrosion of Al-Hg-Zn-Pb alloy.

Photo. 2 corrosion of Al-Hg-Zn alloy.

Fig. 5 Variation of anodic potential with time.

た。試験結果を Fig. 5 に示す。電流密度は 1 mA/cm^2 である。どの合金も大体安定した電位を維持し、中でも No. 4, No. 5 の鉛含有のものは相当低電位な状態を 1,000 hr にわたり維持することがわかった。

4. 総 括

流電陽極用 Al-Hg 系合金について、各種アマルガムによる水銀添加方法、数種の添加元素による陽極性能の改良、陽極電流密度の変化による影響、1000 hr 通電の場合の電位変化について調べた結果次の事柄がわかった。

- 1) 水銀を0.05%位含有する Al-Hg 系合金は卑な電位と高い電流効率を有する。しかし腐食は孔食ないし、溝状の腐食をおこす傾向がある。
- 2) 水銀の添加は亜鉛アマルガム、または鉛アマルガムの固体を用いて行なうのが簡便である。
- 3) 孔食、溝状の腐食をおこす傾向のある Al-Hg 系合金の内 Al-Hg-Zn-Pb 合金は、均一的に溶出する傾向があり、かつ腐食生成物も試片に付着しない。その陽極電位は $-1.10 \sim -1.15 \text{ V}$ 。電流効率は90%前後の値を示す。
- 4) 陽極電流密度を変化した場合、Al-Hg 系合金は、いずれも低電位と高い電流効率を有する。
- 5) 1,000 hr の通電によつても、Al-Hg 系合金、中でも Al-Hg-Zn-Pb 合金は低電位な状態を維持する。

文 献

- 1) 坂野 武, 戸田一夫, 日本特許公告 昭39-25268