によってCu-Be素線も十分に磁性線の素地として適用できることが明らかとなった。

(1973—3—28 受理)

(昭和45年5月, 本協会第41回学術講演大会にて発表)

文 献

1) 大野, 他, 本誌, **15**, 48 (1964)

2) 大野, 他, 同上, **16**, 52 (1965)

3) 戸田, 他, 同上, **16**, 241 (1965)

4) 大野, 他, 同上, **17**, 465 (1966)

5) 大野, 他, 同上, **18**, 86 (1967)

6) 大野, 他, 同上, **19**, 201 (1968)

7) 大野, 他, 工化誌, **72**, 545 (1969)

8) R. M. Shemenski, et al., J. Electrochemical Technology, **116**, 402 (1969)

人工海水中におけるアルミニウム合金の流電陽極試験

田村寿康*・佐藤栄一**・岡部泰二郎**

Galvanic Anode Tests of Al-Zn, Al-Sn, Al-Cd, and Al-Zn-Sn Alloys in Artificial Seawater

Studies on Aluminum Anode for Cathodic Protection (Part 10)

Toshiyasu TAMURA, Eiichi SATO and Taijiro OKABE

The tests of galvanic anodes for cathodic protection were conducted on materials of Al-Zn, Al-Sn, Al-Cd, and Al-Zn-Sn alloys in an artificial seawater by using an apparatus for galvanostatic electrolysis. Corrosion aspects of the test pieces after 10-day immersion were analyzed by X-ray diffraction patterns and discussed by Hansen's Constitutional Diagram of Binary Alloys. The following conclusions were deduced from the change in anodic potential of aluminum alloys during 10 days and the current efficiency after that period: (1) Among Al-Zn alloys, Al-Zn (5.0-10.0) alloys showed good results. (2) None of Al-Sn and Al-Cd alloys were promising. (3) Among Al-Zn-Sn alloys, Al-Zn(3.0)-Sn (0.5) alloy and Al-Zn(3.0)-Sn (1.0) alloy had the best results.

1. 緒 言

十分卑な電極電位を持ち, 高出力電流があるアルミニウムは海水環境中の船舶あるいは海洋開発に使用される鉄鋼構造物のカソード防食材としてもっとも重要である。海水中の腐食性環境において, アルミニウムは表面に酸化皮膜を作りやすいので, ある種の金属を添加することによって, その特性を取り除き, アルミニウムの性能を生かすために, 前報^{1),2)}にひきつづいて, アルミニ

ウム-亜鉛合金, アルミニウム-スズ合金, アルミニウム-カドミウム合金およびアルミニウム-亜鉛-スズ合金電極を試作して, 流電陽極試験を行なった。

2. 実 験 方 法

2-1 実験試料および電解液

試料として使用したアルミニウム地金および亜鉛の化学成分とスズ, カドミウムの純度はつぎのとおりである。

アルミニウムの化学成分 %			
Al	Si	Fe	Ca
99.88	0.05	0.01	0.00

スズ 試薬1級(砂状) 関東化学株

† 流電陽極用アルミニウム合金に関する研究(第10報), 前報(第9報): 金属表面技術, **24**, 272 (1973)

* 宇都宮大学工学部(栃木県宇都宮市石井町2753) Faculty of Eng., Utsunomiya Univ.

**東北大学工学部(宮城県仙台市荒巻字青葉) Faculty of Eng., Tohoku Univ.

亜鉛の化学成分 %				
Pb	Cd	Cu	Fe	Al
0.0009	0.0003	0.0001	0.0006	<0.0001
カドミウム 試薬1級(粒状) 関東化学㈱				

アルミニウムに亜鉛、スズ、カドミウムの二元合金は、Al-Zn、Al-Sn、Al-Cd 系21種と三元合金として、Al-Zn-Sn 系5種を作製した。これらの合金は鋳造シで熱処理はしていない。アルミニウム合金26種の試料番号と化学成分値は表1に示した。

実験に用いた電解液は人工海水で、その組成はつぎとおりである。

表1 アルミニウム合金の化学成分値

No.	Al(%)	Zn(%)	Sn(%)	Cd(%)
1	98.88	1.0	—	—
2	97.88	2.0	—	—
3	96.88	3.0	—	—
4	95.88	4.0	—	—
5	94.88	5.0	—	—
6	93.88	6.0	—	—
7	92.88	7.0	—	—
8	91.88	8.0	—	—
9	90.88	9.0	—	—
10	89.88	10.0	—	—
11	99.88	—	0.01	—
12	99.88	—	0.02	—
13	99.88	—	0.05	—
14	99.88	—	0.10	—
15	99.88	—	0.50	—
16	98.88	—	1.0	—
17	96.88	—	3.0	—
18	94.88	—	5.0	—
19	99.88			0.01
20	99.88			0.05
21	99.88			0.10
22	96.88	3.0	0.1	—
23	96.88	3.0	0.5	—
24	95.88	3.0	1.0	—
25	94.88	5.0	0.1	—
26	89.88	10.0	0.1	—

表中の No. は以後各合金の試料番号とする。

人工海水の組成			
NaCl	245.3g	NaHCO ₃	2.01g
MgCl ₂ ・6H ₂ O	111.1g	NaBr	1.01g
Na ₂ SO ₄	40.94g	H ₃ BO ₃	0.27g
CaCl ₂	11.59g	SrCl ₂ ・6H ₂ O	0.42g
KCl	6.95g	NaF	0.03g

蒸留水を加えて10lとする。つぎに NaOH で pHを8.2に調製した。

表2 試料 No. 1～26 の各種アルミニウム合金の流電陽極試験結果

表中の実線は添加合金成分に分類してある。

点線は流電陽極試験を試料 No. 1～10, No. 11～20, No. 21～26 の3回に分けて行なったため、通電電気量をそれにより分けている。またそれぞれの銅クーロメータの陰極銅の増量は5.7124g, 5.6655g と5.6253gである。

試料 No.	陽極減量 (g)	通過電気量 (A・h)	電流効率 (%)
1	6.8603	4.8165	23.8
2	3.6177		45.4
3	3.9023		42.9
4	3.8019		43.8
5	3.3318		50.5
6	3.4197		49.5
7	3.7364		45.6
8	3.6233		47.5
9	3.5076		49.4
10	3.1156		56.0
11	1.8932	4.7770	84.8
12	1.9458		82.5
13	2.4390		65.8
14	3.6102		44.4
15	4.2350		37.9
16	4.3530		37.2
17	5.2827		31.2
18	5.8459		28.8
19	1.8976		84.6
20	2.1086		76.1
21	2.0711		76.9
22	1.8579	4.7430	87.7
23	2.2448		72.5
24	2.1421		76.7
25	2.2915		72.0
26	2.2750		71.2

2-2 装置および測定方法

試料は径 1.5cm, 長さ約 12cm の鋳放材を用い, ビニルテープで被覆し, 表面積 20cm² とした。

試験槽は容積 500ml のプラスチック製容器を用いた。

陰極は材質がステンレス鋼の容器内壁に沿った円筒状のもので, 表裏 2 面を含めて 700cm² の露出面積がある。

定電流電解装置はダイオード使用の定電流装置 (150 V, 0.5 A) を使用した。

陽極 (試験片) の試験部は水面または底面より少なくとも 10mm 以上離れた位置に固定し, 槽の中央部に吊るして試験を行なった。

試料の前処理と後処理はつぎのようにした。前処理は試料表面をよく水洗→アセトン脱脂→乾燥後ヒョウ量。後処理は腐食生成物を水洗→4% 無水クロム酸および 10% リン酸溶液の 1:1 混合液中に 80°C で 1 min 浸セキ→水洗→乾燥後ヒョウ量。

測定方法は試験槽に人工海水を 500ml 入れ, 各試料と通過電気を測定するため, 銅電量計を回路に直列に接続し, 20mA の一定電流を定電流電解装置から通電する。通電後, 高インピーダンス・精密級電位差計を用いてアノード電極電位を測定し, 2h 後各アノードの電極

電位を測定した。試験期間中, 人工海水は毎日 1 回, アノード電位を測定する 2h 前に交換した。また測定はすべて室温で行なった。

測定時間は 240h (10 day) を基準とした。

試験終了後は試験槽から試料を, 銅電量計から陰極を引き上げ, 後処理した後の試料の減量と銅電量計の陰極の増量を測定した。

3. 実験結果および考察

電流効率の計算は次式により算出した。

$$\text{電流効率(\%)} = \frac{\text{電量計から求めた電気量(A} \cdot \text{h)} \times 100}{\text{陽極減量(g)} \times \text{理論発生電気量(A} \cdot \text{h/g)}}$$

ここで理論発生電気量は電気化学当量の逆数に相当する。アルミニウム, 亜鉛, スズとカドミウムのアノード反応をつぎのように考えた。

これからアルミニウム, 亜鉛, スズとカドミウムの

a) Al-Zn(1.0~10.0%)の二元合金の腐食形態
c) Al-Cd(0.01~0.10%)の二元合金の腐食形態

b) Al-Sn(0.01~5.0%)の二元合金の腐食形態
d) Al-Zn(3.0~10.0%)—Sn(0.1~1.0%)の三元合金の腐食形態

写真 1 アルミニウム合金の流電陽極試験後の試料表面の腐食形態

理論発生電量は、それぞれ、2.98 (A・h/g)、0.82 (A・h/g)、0.452 (A・h/g) と 0.477 (A・h/g) である。

またアルミニウム合金の理論発生電量 E は、合金成分に基づいて次式より求めた。

$$E=(A \cdot x+B \cdot y+C \cdot z+\cdots) / 100$$

$A, B, C, \cdots$ = 合金成分の百分率; $x, y, z, \cdots$
= 合金の理論発生電量

本実験でアルミニウムに添加した金属の含有量 1.0 %未満のものでは、アルミニウムの化学成分はアルミニウムの純度 (99.88%) をそのまま使用して計算した。

表2にアルミニウム合金の流電陽極試験結果を示す。
写真1は流電陽極試験後の試験片の表面状態を表わしている。a) は試料 No. 1~10の Al (99.88%)—Zn (1.0

表3 アルミニウム合金のX線回折による各格子面の強度と (111) 面と (200) 面の面間隔

強度と面間隔 試料番号 No.	面指数 (hkl) の 回折強度 I/I ₁				格子面間隔 d (Å)		備 考
	111	200	220	311	111	200	
1	100	93.4	14.7	33.8	2.337	2.020	Zn は検出されず
2	88.6	100	11.3	39.8	2.336	2.025	〃
3	100	96.2	19.2	39.7	2.336	2.022	〃
4	100	78.7	25.2	30.3	2.337	2.022	〃
5	100	72.6	19.5	31.3	2.335	2.024	〃
6	100	64.8	22.5	35.7	2.335	2.021	〃
7	100	84.1	20.6	31.8	2.334	2.021	〃
8	100	87.4	15.0	29.3	2.333	2.020	〃
9	100	79.9	18.0	28.8	2.328	2.021	〃
10	100	27.1	20.3	30.2	2.330	2.020	〃
11	84.0	100	11.2	35.3	2.337	2.022	β-Sn は検出されず
12	100	93.6	16.0	38.8	2.335	2.021	〃
13	70.7	100	10.1	24.8	2.335	2.024	〃
14	38.0	100	11.3	21.4	2.333	2.022	〃
15	57.3	100	8.3	20.8	2.335	2.024	β-Sn のわずかな検出
16	100	87.2	9.9	43.0	2.338	2.024	β-Sn の検出
17	100	77.6	14.5	32.9	2.335	2.021	〃
18	100	77.3	15.3	35.3	2.334	2.024	〃
19	100	97.1	12.6	34.3	2.335	2.023	Cd は検出されず
20	82.9	100	25.6	46.3	2.335	2.022	〃
21	60	100	12.5	21.5	2.334	2.022	〃
22	100	98.7	31.3	49.3	2.337	2.022	Zn, β-Sn は検出されず
23	100	83.1	16.9	34.3	2.334	2.021	〃
24	100	97.5	12.4	437.0	2.335	2.018	β-Sn はわずかに検出
25	100	84.7	23.5	31.8	2.334	2.022	Zn, β-Sn は検出されず
26	100	82.3	28.5	29.1	2.336	2.020	〃

CuKα₁ (Ni フィルタ) 使用

図1 人工海水中のAl-Zn(1~10%)合金のアノード電極電位の経時変化

~10.0%) 合金, b) は No. 11~18の Al (99.88%)—Sn (0.01~5.0%) 合金, c) は No. 19~21の Al (99.88%)—Cd (0.01~0.10%) 合金, d) は No. 22~26の Al (99.88%)—Zn (3.0~10.0%)—Sn (0.1~1.0%) 合金である。

Al-Zn 二元系合金の流電陽極試験片 No. 1~No. 10 のアノード電極電位の経時変化を図1に示す。図は横軸に時間 (day), 縦軸にアノード電極電位 mV (vs. S.C.E.) を表わす。以後図3まで同様に表わしている。

亜鉛の添加合金では、アノード電極電位は亜鉛添加量の増加にしたがって卑になっている。添加量 1 % (No. 1) 合金は他の合金とかけはなれた貴の電位にあり、-840mV (vs. S.C.E.) で電流効率率は24%であった。各合金の電流効率率は表2にかかっている。添加量 2 % から 9 % の合金 (No. 2~9) までのアノード電極電位は -900 ~ -940 mV (vs. S.C.E.) で、電流効率率は40~50%であった。とくに No. 6, No. 8 と No. 10 の合金はアノード電極電位も No. 1~5, No. 7 に比べて卑で、-940mV (vs. S. C. E.), 電流効率も 50% 近くになっている。試験後引きあげられた試料の表面状態はいずれも均一な腐食状態ではなかった。この結果を Hansen の Al-Zn 二元合金状態図³⁾ と X 線回折から考察すると、この実験で

図2 人工海水中の Al-Sn (0.01~5.0%) 合金と Al-Cd (0.01~0.1%) 合金のアノード電極電位の経時変化

試作した Al-Zn 二元合金は表3に示したとおり、アルミニウムに亜鉛が10%まで置換固溶したものであった。アルミニウムに亜鉛を添加した重量パーセントが少ない状態(試料No.1)では、アルミニウム地金が腐食形態を支配し、アノード電極電位は貴で、わずかな添加金属である亜鉛がアルミニウム合金の孔食を促進させるため、電流効率(%)がとくに低くなったと考えられる。しかし亜鉛がアルミニウムと置換固溶した量が増加(試料No.2~10)するにしたがって、Al-Zn 合金の表面をおおっている酸化皮膜は、部分的に亜鉛の酸化皮膜でおおわれているので、アルミニウムの表面酸化皮膜より Cl⁻ イオンに対して耐食性が弱いとされていることから、アノード電流が酸化皮膜の欠陥部を通して流出しやすくなるので、アノード電極電位は亜鉛の添加量が増えるにしたがって卑になる。これらの実験結果はアルミニウムに亜鉛が置換固溶したために説明できると考えられる。

Al-Sn 二元系合金の流電陽極試験片 No.11~18 のアノード電極電位の経時変化を図2に示す。

スズ0.01%, 0.02%, 0.05% と 0.10% 添加した合金 (No. 11, No. 12, No. 13 と No. 14) は亜鉛合金と同様に試験開始後からアノード電位の変化はほとんどしないので、亜鉛10%添加した合金よりも貴な電位、-700~-800mV (vs. S.C.E.) を示している。電流効率はNo. 11~13までが85~65%で、No. 14が44%であった。添加量0.5%以上のスズ合金 (No. 15, 16, 17と18) では、亜鉛10%添加した合金 (No. 10) より卑な電極電位を示しているが、実験開始から10day後の電極電位は250mV (vs. S.C.E.) も貴になっており、変動も大きかった。No. 15~18のアノード電極電位は-975~-1100mV (vs. S.C.E.) であり、電流効率は39~28%であった。写真から試料の表面状態をみると、No. 11 と 12 はかなり厚い酸化皮膜におおわれて、孔食がおこっている。No. 17 と 18 は比較的均一腐食であっ

た。

Hansen の状態図³⁾とX線回折から、Al-Sn 二元合金は共晶反応の合金であるが、スズの添加量がきわめて少ない状態(試料 No.11とNo.12にあたる)のため、Al 地金の特性だけが流電陽極試験に表われ、アルミニウム特有な酸化皮膜でおおわれて、アノード電極電位は貴であるが、Al合金が適当に溶解するために電流効率も高い。スズが0.05%から0.1%の合金(試料 No. 13と No. 14)では初晶のスズが Al 地金の格子面(111)をみだし、(111)面より溶解しやすい(200)面⁴⁾が多く表われてくる。試料 No. 13 の合金は No. 14 の合金に比べて(111)面が多いので、初期の試験段階では、

スズの添加量が少ないのでアノード電極電位は貴な値を示すが、電解時間の経過とともに、(200)面が溶出して No. 14 と同じ経過をたどってアノード電極電位に達し、最終的には No. 13 も No. 14 もアノード電極電位は貴になる。試料No. 15では共晶のスズの影響を受けて、各格子面は規則正しい配列に移行し、またNo. 16 から No. 18 ではAl-Sn合金に含まれるSnが多くなるにしたがって、合金表面のSnの晶出部分の酸化皮膜はAlよりできにくいので、試験開始初期ではアノード電極電位は卑であるが、電解時間の経過とともに溶出しアノード電極電位は貴になり、電流効率もだんだん悪くなると考えられる。

Al-Cd 二元系合金の流電陽極試験片 No. 19~21 のアノード電極電位の経時変化をスズ合金と同じ図(図2)に示し、スズ0.01%, 0.02% 合金 (No. 11と12) と同じところにアノード電極電位 (-700~-800mV vs. S.C.E.) があつた。またカドミウム合金は Al-Zn 合金と同様にカドミウムの添加量の増加にしたがって卑な電位になった。電流効率は80%を示した。表面状態はアルミニウムにスズ(0.01%, 0.02%)を添加した試料 (No. 11, 12) のように表面が厚い酸化皮膜におおわれて孔食が起きている。

図3 人工海水中の Al-Zn (3~10%)—Sn (0.1~1.0%) 合金のアノード電極電位の経時変化

Hansen の状態図⁹⁾ から Al-Cd 合金は包晶反応でできる合金である。しかしアルミニウム地金に添加した Cd の量がいずれも少ないために、X線回折でも検出されず(表3参照)、試料No.19 から21にかけて孔食が激しく発生し、アノード電極電位も卑となり、電流効率も高くなる。

いまカドミウム0.01%から0.1%までの添加範囲では、X線回折からアルミニウム地金の格子面(111)をみだし格子面(200)が多く表われたため、格子面(111)より格子面(200)の孔食電位が卑⁴⁾なことから、試料No.19からNo.21までの順序でアノード電極電位も卑となり、電流効率も高くなると推定した。

Al-Zn-Sn の三元系合金の流電陽極試験片 No.22~26 のアノード電極電位の経時変化を図3に示す。

アルミニウムに亜鉛とスズを添加した合金では、亜鉛の添加量が少なくスズの添加量の多い合金(No.23とNo.24)のほうがスズの添加量に比べて亜鉛の添加量の多い合金(No.25とNo.26)よりアノード電極電位は卑で、-1050~-1070 mV (vs. S.C.E.) であった。No.25とNo.26のアノード電極電位は試験開始後急激に卑になるが、電解時間の経過後、徐々に貴になり、10day 後ではとくにNo.26はその差が200mV (vs. S.C.E.) にもなった。アノード電極電位は-970~-1020mV (vs. S.C.E.) の範囲にある。電流効率はNo.22, 23, 24, 25と26はそれぞれ88%, 73%, 77%, 72%と71%であり、表面状態はNo.23とNo.24がもっとも均一腐食を示した。

三元系合金の陽極性能が良かったことについては目下検討中である。

4. 結 論

アルミニウム合金のアノード電極電位の10 day 後の経時変化と電流効率から

- (1) アルミニウム-亜鉛合金では、No.5~No.10は良好な陽極性能を示した。
- (2) アルミニウム-スズ合金は陽極性能が良好なものはなかった。
- (3) アルミニウム-カドミウム合金は陽極性能としても悪かった。
- (4) アルミニウム-亜鉛-スズ合金では、No.23とNo.24が陽極性能がもっとも良かった。

終わりに実験を担当してくださった大出雅章君と小沼博君に厚く感謝いたします。(1973-3-29 受理)

文 献

- 1) 佐藤栄一, 田村寿康, 久保田実, 岡部泰二郎, 金属表面技術, **23**, 662 (1972)
- 2) 佐藤栄一, 田村寿康, 岡部泰二郎, 金属表面技術, **23**, 669 (1972)
- 3) M. Hansen, Constitution of Binary Alloys. p. 77, p. 135, p. 149 McGraw-Hill (1958)
- 4) I. Garz, W. Schatt, Z. Physik. Chem., **240**, 373 (1969)

砥粒加工研究会編

研削・研摩技術用語辞典

A 5判, 163 ページ, 機工業調査会, 定価 1,600 円

砥粒加工法は人造研削材の発展とともに、日進月歩でこれに関連する学術用語や慣用語が多数あって中には同じ内容で異なった語句が用いられたり、あるいはその逆もあるなどと、日ごろこの方面の専門辞典が出版されることを望まれていた。砥粒加工研究会が編集された本書は、日・英・独・仏・露対訳解説付きで、研削と研摩の技術用語を専門的に集成した好著である。

用語の選定は CIRP の Dictionary of Production

Engineering, 第2巻」その他の便覧, 辞典, 学術誌および J I S など約40種のものから行なわれ、だいたい CIRP 方式で分類し、同義語を整理して、重要と思われる約500語を選定している。とくに主要項目に説明図解入りで印刷されていることが特徴で、研究者はもちろん広く生産加工技術にたずさわる人たちに有用の辞典である。(後藤健一)