

(昭和 33 年 5 月造船協会春季講演会に於て講演)

防食亜鉛板の性能試験法

正員 瀬 尾 正 雄*
加 藤 寛

The Examination Methods of Galvanic Zinc Anodes

By Masao Seo, *Member*
and Hiroshi Kato

Abstract

The best method for the examination of the characteristics of Zinc anode is the testing of anodic polarization. The experimental results of the above method is useful to the design of cathodic protection.

1. 緒 言

流電陽極としての Zn 板はかなり広範囲に使用されている。船舶でも船底やタンク、冷却器類等に使用され腐蝕防止に極めて有効な役割を演じている。しかしわれわれが Zn 板を使用する場合に最も困惑を感じることは Zn 板の性能が一定していないことである。被防食体がその状態によつて所要防食電流に相違ができることは止むをえないが、その上 Zn 板の性能がまちまちであることは適正な防食を計画する場合に極めて不便である。勿論 Zn 板の陽極電位、発生電流量等は一応解つており使用の初期には予定通りの性能を示すが短時間で Zn 板毎にかなりの差異を生ずる。最近防食用 Zn 板は純度 99.995% 以上の高純度であることが必要とされ、広く採用されるようになったがこの純度のものでそれぞれの Zn 板でかなりの違いがある。しかもかかる高純度のもものでは加工中に微少の不純物が混入しても大きく影響される。そのため Zn 板の性能は極めて種々雑多である。良質のものと否とで数割の相異はまだまだよいとしても多い場合には 10 倍にも及ぶことがある。その上困ることとは Zn 板の良否を見分ける適当な方法がないことである。卒直に言えば使つてみなければわからないのである。

Zn 板を使用する場合のもう一つの困難は Zn 板は表面に被膜ができその抵抗のため比較的急速に性能が変化することである。今までこれ等の問題を解決するためにいろいろな実験を行つた結果、比較的短期間で Zn 板の優劣を比較できその程度を数字的に示すことが可能であること、また計画の基礎となる長期間経過後の Zn 板の性能を大体推定できる見透しがついた。

Zn 板の良否を見分けるためにはその成分の分析を行うことが最も簡単であり比較的正確であるが分析には高度の熟練と最新の設備を必要とする。しかも分析値のみではある程度の良否の判定ができるだけで数字的な性能はわからない。それ故 Zn 板の性能を比較するためには Zn 板と鉄の galvanic couple を使用して主として発生電流により Zn 板の性能を比較したりまた電池により一定の電流を流してその場合の陽極電位すなわち陽分極の程度により Zn 板の性能を比較している。前者では鉄陰極を充分大きくして各 Zn 板に共通にしてある場合と 1 個 1 個の Zn 板にそれぞれ同じ大きさの鉄陰極を取付けてある場合とある。いずれの場合でも Zn 板の優劣を相互に比較するにはよいが実用上の性能は示されていない。また試験にはかなり長期間を要する。後者は実験室的に Zn 板の優劣を比較するにはよいが電池により電流を流すことは実用時と違つた性能を示すものと思われる。その上試験にはかなり長時間の比較を必要とする。しかし電流と陽極電位の関係を調査すれば比較的短期間に Zn 板の優劣を判定できる上実用時の性能を推定できることがわかつた。

原稿受付. 1 月 10 日

* 運輸技術研究所

2. 実 験

(a) 第1回 実験

最初の実験では共通の陰極に対し数個の陽極を取付け試験した。すなわち第1表に示すような3個のタンクを使用してこれに第2表に示す Zn 板を吊しタンク電位, Zn 板の発生電流等を計測した。

第1表 試験タンクの種類

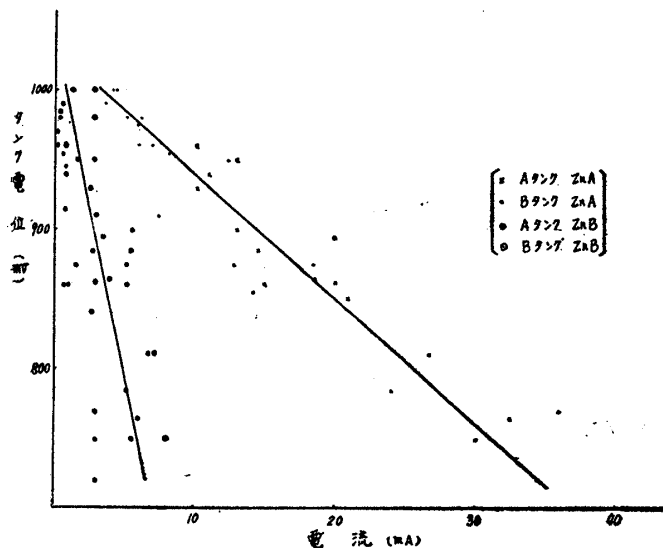
タンク種類	寸法 (cm)	浸水面積	海水の量 (l)
A	50×50×65	鉄 1.54m ² , 銅 0.59m ²	160
B	径 28.8×47	" 0.49 m ²	30
C	径 57×50	" 0.9 m ²	140

第2表 試験 Zn の 種 類

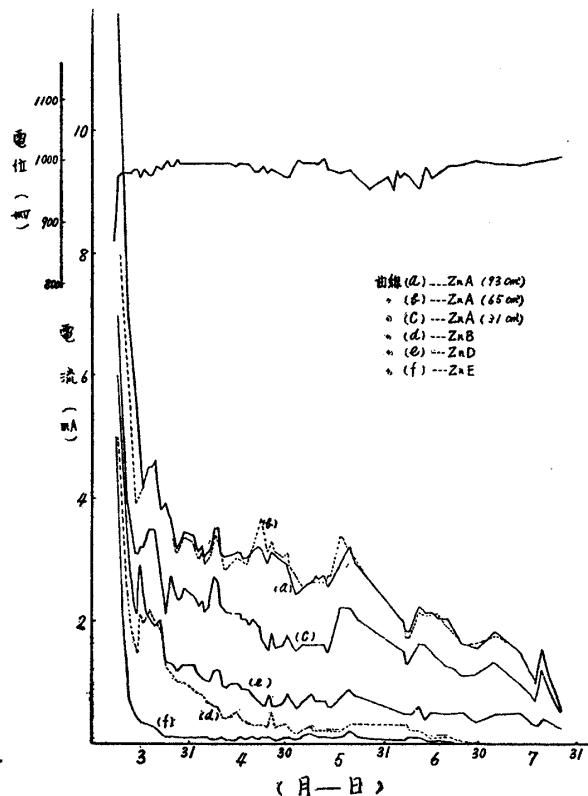
タンク種類	Zn 種 類			成 分				
	記 号	品 位	表面積 (cm ²)	Fe	Cu	Pb	Cd	Zn
A	A	99.995% 級	43	0.000	0.000	0.002	0.000	残り
"	B	99% "	"	0.02	0.007	0.8	0.14	"
"	C	99.98% "	"	0.001	0.001	0.013	0.000	"
"	D	同 上	"	0.001	0.000	0.015	0.000	"
B	A	99.995% "	"	0.000	0.000	0.002	0.000	"
"	B	99% "	"	0.02	0.011	0.81	0.11	"
"	C	99.98% "	"	0.001	0.001	0.012	0.000	"
"	D	同 上	"	0.001	0.001	0.011	0.000	"
C	A	99.995% "	93	0.0008	0.0004	0.0062	0.0009	"
"	"	同 上	65	0.0006	0.0003	0.0029	0.0007	"
"	"	同 上	31	0.0012	0.0004	0.003	0.0009	"
"	B	99% "	33	0.018	0.018	0.82	0.13	"
"	E	99.8% "	"	0.034	0.024	0.13	0.003	"
"	D	99.98% "	30	0.0015	0.001	0.015	0.000	"

(註) 記号の同じものは1個の大きい Zn 板から切取ったものであるが分析値は多少異っている。

(1) A, B タンクでは装置の関係で電位の変動がやや多かった。試験開始後 1~6 カ月の間のタンク電位と電流の関係を ZnA および B について示すと第1図の通りとなる。Zn C および D はこの中間になり Zn 板の良否の影響は明らかである。またタンク電位と電流は直線に近い線で表わされることがわかった。



第1図 Zn 板の発生電流



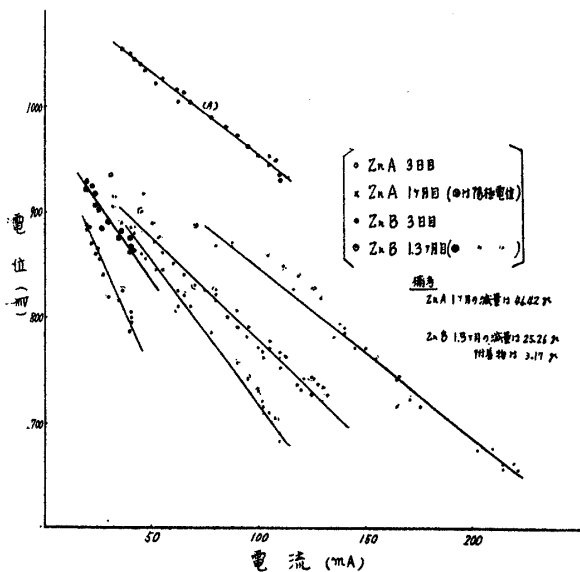
第2図 C タンクの電位と Zn 板の発生電流

第3表 Zn板の性能比較

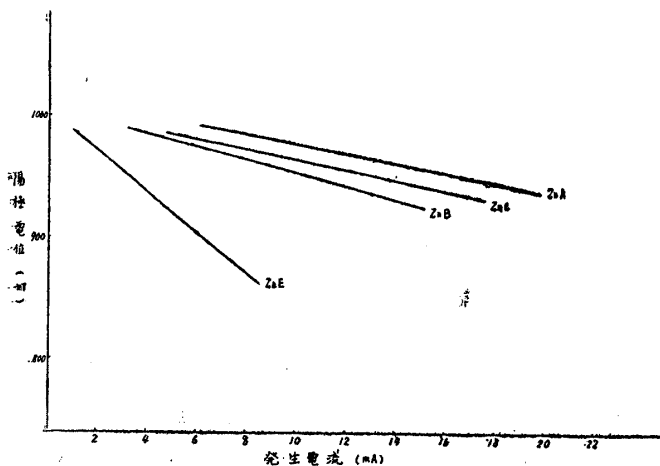
比較条件				Zn 種類				
項目	タンク種類	電位 (mV)	期間	A(99.995%級)	B (99% 級)	C(99.98% 級)	D(99.98% 級)	E (99.8% 級)
同じ電位での発生電流の割合 (%)	A, B	900	1~6 カ月	100	23	35	54	—
	"	800	"	"	21	42	60	—
	C	980	4 日目	"	62	—	75	23
	"	"	1.5 カ月目	"	15	—	45	5
	"	"	3 カ月目	"	20	—	33	3
	"	"	4 カ月目	"	7	—	36	1
発生電氣量 (Zn 消費量) (%)	A	—	全	"	16	27	39	—
	B	—	"	"	28	52	60	—
	C	—	"	"	29	—	50	8

(2) Cタンクではタンクの電位の変化は少なかった。各 Zn 板の発生電流を示すと第2図の通りとなる。Zn 板の良否によつて発生電流は比較的短期間にかなり大きい差ができていく。

(3) Zn A の発生電流を 100% として各種 Zn の性能を比較してみると第3表の通りとなる。ZnE が ZnB より性能が劣っているのは不純物中の Fe の含有量が多いためである。純度 99% 級のものでは 99.995% 級のものに比べ有効発生電流は 20~30%, 99.98% 級では 30~60%, 鉄分の多い ZnD は使用後 4 日目では 23% 以後は漸減して平均 8% 程度の性能であつた。



第3図 タンク電位 Zn の発生電流



第4図 Zn板の陽分極 (7日経過)

(b) 第2回 試験

第1回実験によつてタンクの電位と Zn の発生電流はほとんど直線的に比例することがわかつたから Zn AおよびBを別々にタンク内に吊しタンクの水準を変更することによつて電位と電流の関係を求めたところ第3図の通りとなつた。

(1) タンク内に3日間放置した Zn 板の発生電流はタンク電位 -800 mV で ZnA は 130 mA, ZnB は 89 mA であつた。また ZnA は1カ月経過後(その間の発生電氣量は約 34.4 Ah) タンク電位 -800 mV で 70 mA であつたが ZnB では 1.3 カ月後(その間の発生電氣量は 18.7 Ah) で 39 mA であつた。

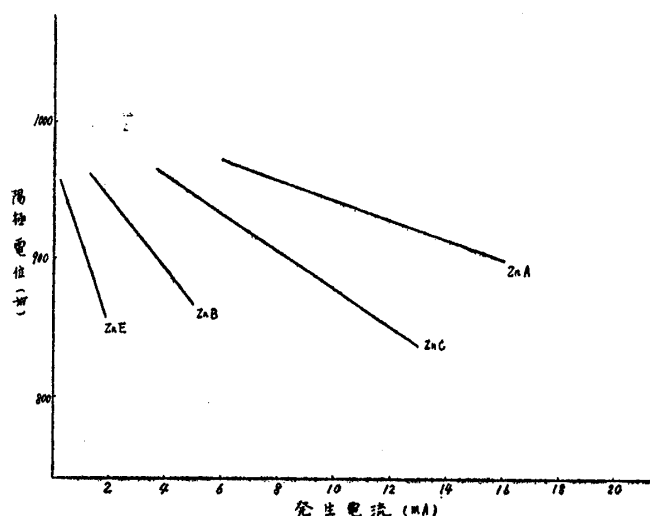
(2) ZnA の陽極電位を計測したところ第3図(A)の通り電位と電流の関係はほぼ直線になつた。

(c) 第3回 実験

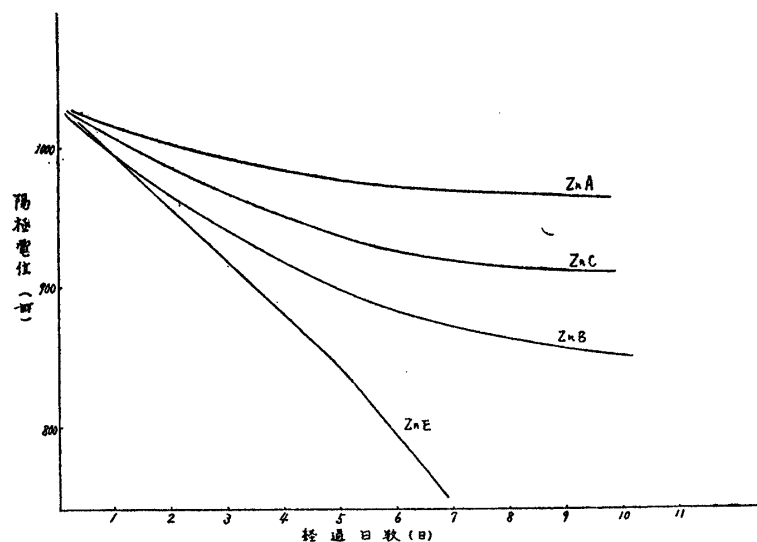
第1試験に使用した Zn 板のうち A, B, C, E と同じ Zn 板から試料をとりこれら4種類の Zn を1個のタンクに吊し陽極電位と電流の関係を調査した。

(1) Zn 板を浸漬して 2.5 時間後にタンクの水準を変えて電流密度と陽極電位との関係を求めたところ各 Zn 板とも大差なかつた。5.5 時間および 24 時間経過後には ZnA 以外は性能が僅かながら低下した。47 時間経過後にはやや優劣がついてきた。第4図は7日目、第5図は 19 日経過後でいずれも優劣は明瞭である。

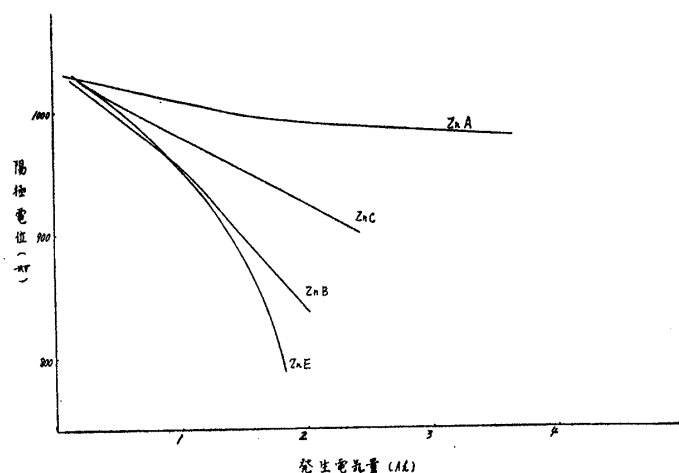
(2) タンクに吊した Zn 板の性能を発生電流で比較するため ZnA と E を例にとつてみ



第5図 Zn板の陽分極 (19日経過)



第6図 Zn板の陽分極



第7図 Zn板の陽分極

ると、浸漬後7日目にはタンク電位 -930 mV で ZnA は 17 mA, ZnE は 4.5 mA であつた。また 19 日目ではタンク電位 -90 mV で ZnA 13.5 mA, ZnE は 1 mA になつた。これから ZnA と ZnE の性能の優劣は比較できる。しかしタンク電位の変つた場合の影響が明かでないから同じ Zn 板の 7 日目と 19 日目の性能の変化は数字的には示しえない。本試験の結果を用いると 19 日目のタンク電位を -930 mV に換算できる。タンク電位が -900 mV から -930 mV になると, ZnA では電流は 13.5 mA から大体 10 mA に減少することがわかる。同じタンク電位で7日目には 17 mA であつたからその性能の低下状況が数字的に示される。また発生電流 10 mA で7日目の陽極電位が -975 mV であり, 19 日目の陽極電位が -942 mV になつたことは, Zn 板の性能の変化を示したものであり, 性能を示す1つの規準の数字, または比較の数値として用いる。

(3) 第6図は Zn 板の発生電流が 20 mA (0.6 mA/cm²) の場合の陽極電位の変化を示したものであつて当然日時の経過と共にその差は著るしくなる。なお日数の代りに発生電氣量を横軸にとつてみると第7図の通りとなる。発生電氣量 2 Ah (50 mA/cm²) で優劣の差は明瞭である。良好な Zn 板では陽極電流密度 0.6 mA/cm² で陽極電位は -980 mV 程度であつた。

(d) その他の実験

(1) ZnD を 2 個使用して1個は電池を使用して 20 mA (0.6 mA/cm²) の電流を流し他の1個はタンクに吊して自力により電流を流した。7 日経過後両者の陽極電位を調査したところ電流密度 20 mA で前者の場合の -1020 mV に対し後者は -970 mV であつた。

(2) 大型 Zn 板を試験する場合タンクが小さいとタンク電位が著るしく低下するため陽分極程度を調査することが困

難であるから $5\ \Omega$ の固定抵抗を入れたところ単に回路抵抗が増加したと考えて計算したと同じ結果をえた。

(3) 第3実験では小さいタンクに多数の Zn 板を吊したため発生電流が少く優劣の差を生ずるに数日を要したが発生電流が多いと更に短期間で比較できる。第8図はいずれも良質の Zn であるが内1個は特殊成分を添加

した試作品である。その差はかなり明かである。なお第8図には試作 Zn の1ヵ月間の結果を示してある。一度性能が低下したものがその後かなり回復している。これは表面にできた膜の一部がくずれ落ち始めるためであろう。試験時の Zn 板の表面抵抗は $1.5 \rightarrow 1.6 \rightarrow 1.9 \rightarrow 2.1 \rightarrow 1.8 \Omega$ と増減している。

3. 結 果

(a) 試験方法の優劣

鉄陰極と galvanic couple を作って発生電流を比較すれば Zn 板の優劣を比較しうる。この場合は比較は割合正確にできるが、得られた数値が Zn 板固有の性能を示したものでない。また同じ状態の再現は不可能であるから1回毎に基準となるような Zn 板を比較しなければならない。しかし現在ではまだ基準

にするような Zn 板は得られない。Zn 板の陽分極性能は数字的に示すことができるから性能比較には便利である。もちろん陽分極は試験状態にもつてくるまでの発生電流密度によつて異つてくることは当然考えられる。しかし今までの実験結果ではその影響には鈍感であつた。それ故電流のある範囲内では固有の性能を考え規準の数値を決めることができるから1個の Zn 板を試験してその良否を判定できる。また電流と陽分極の程度が明かであるから実際に使用する場合の計画に有効である。その他この試験方法を活用することにより流れの影響、電流密度激変の影響、陽極電位変動の範囲等についても資料がえられる。

(b) 試験装置

本試験装置はタンク、電位差計、電極電圧計（電流計として使用）等各1個ずつあればよい。なおその外積算電氣量が計れればなお好都合である。タンクの大きさは Zn 板の大きさを考慮して決める必要がある。Zn 板の大きさは実物のままで試験する場合はある程度の抵抗を使用すればよい。最も広く使用されている $300 \times 150 \times 30$ mm のものでタンクはドラム罐程度で充分であろう。しかしこの場合は表面の大部分を塗装して小型タンクを使用した方がより便利である。

(c) そ の 他

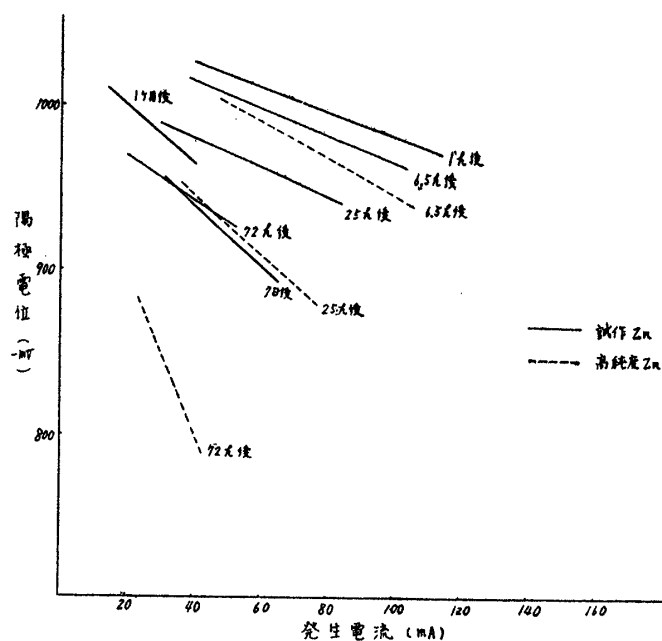
Zn 板の陽極電位と発生電流の関係を各種 Zn について詳細に長期間調査することにより Zn 板の性能が究明できる。今回の研究によつて次の諸点が明かになってきた。

(1) Zn 板の陽分極は小さいとされていた。事実水に漬つたばかりの Zn 板の陽分極は比較的小さいがそれでも明かに発生電流の増加による分極の進行が認められる。ある程度の日数を経過すると発生電流の増減に従つて陽極電位は著しく増減する。これは Zn 板の表面に不溶性の附着物ができるためで実質的には Zn 板の有効面積が減少したと同じ影響がある。これは Zn 板の被膜抵抗の増加からも明かである。すなわち有効面積が $1/10$ になれば分極は 10 倍になるであろう。勿論有効面積はその時の発生電流密度によつて変化する。そして有効面積の増減程度は実験値からも被膜抵抗からも推定できる。

(2) 陽分極は Zn 板使用後かなり早く進行するがある時期から表面にくずれを生じ陽分極性能はある範囲内で変動する。純度 99.995% 級の良質の Zn 板では電流密度 0.4 mA/cm^2 で陽極電位は $-940 \sim -980 \text{ mV}$ であつた。なお低質 Zn 板ではタンクの電位を故意に低下して漸く 0.4 mA/cm^2 流れ、その場合の陽極電位は -780 mV であつた。

(3) 陽分極の性能を考慮すれば Zn 板の発生電流、被防食体の電位、Zn 板の所要数等を計算しうることが明かになった。

(4) 電池により電流密度を一定にして陽極電位を計測することは比較条件を一定にできる長所はあるが実際使用の場合と異なる状態で比較したことになる上優劣の差が少い場合には比較が困難である。 (以上)



第8図 Zn 板の陽分極