海水中における6種類のAl合金陽極の電気化学的特性^{*1}T. J. Lennox, Jr.,^{*2} R. E. Groover^{*3} & M. H. Peterson^{*2}

海水中での各種Al陽極についての前回の研究¹⁾では電気化学的特性において顕著な変化があることが判明した。

他の研究者はHg-Zn^{2,3)}, In-Zn⁴⁾を含むAl陽極は満足な性能を示すことを指摘した。著者もまたHg-Zn系Al陽極が望ましい電気化学的特性を海水中で備えていることを見いだした¹⁾。前回の結果では、Sn-Zn系Al陽極の性能は製造ロットおよび製造業者の相違により種々の性能を示したので、Hg-Zn系Al陽極ではその性能の一致についての研究もこの実験に含めることにした。二つの工場(地理的には広く離れている)の各々で製造された二つのロットからのいくつかの陽極を試験した。

この研究には主に日本で製造されているIn-Zn系Al陽極も含まれている。熱処理型のAl陽極の数ロットもその性能が前回の研究以来改善されたかを決定するために含めた。

実験

試験場

フロリダ州 Key West の試験場では、海水抵抗率は $16 \sim 22 \Omega \cdot \text{cm}$ と変化し、水温は $16 \sim 31^\circ \text{C}$ の範囲であった。海水抵抗率と水温および鋼板(陰極)電位の時間による変化を図1に示す。陰極電位は陽極群に向き合う中央部と最も離れた外縁部の値を示してある。初期の鋼板

電位はAg/AgCl電極に対し -0.61 V であった。実験中鋼板の外縁部の分極はわずかなものであった。(Ag/AgCl電極基準 -0.66 V)。高電流密度の陽極を取り付けていたときの中央部の分極は、この値よりやや大きい(Ag/AgCl電極基準 -0.72 V)、これをはずした後は -0.68 V まで復極し、その後実験終了までの期間はこれよりやや貴な値を保っていた。

陽極

表1に試験された各組の陽極の公称化学組成を示す。

陽極には任意に記号を付して、その特別な組成がわかるようにした。In-Zn系Al陽極にはA, Hの記号を付した。B, B-1, C, C-1の符号をもつ陽極はHg-Zn系を示している。D, E, Fの符号の陽極はSn-Zn系Al陽極を示し、一般に電気化学的特性を改善するために特別な熱処理を必要とした。

陽極の外形寸法はHとF-1記号の棒状陽極を除いてすべて $6 \times 12 \times 1\text{--}1/4 \text{ in}$ で初期の平均表面積は 189 in^2 であった($+12 \sim -19 \text{ in}^2$ 差)。H陽極は外形寸法 $1\text{--}1/2 \times 1\text{--}5/8 \times 18\text{--}5/8 \text{ in}$ 、初期表面積 112 in^2 であった。F-1陽極は $3/4 \text{ in}$ 径の引抜きAl陽極で長さ 12 ft 、初期表面積 343 in^2 であった。

G型のZn陽極を除いてすべての陽極には鋼製の芯金が鑄込まれていた。供試陽極の地金と鋼製芯金との間の

図1 海水抵抗率、水温、鋼板電位の経時変化

*1 訳者：内堀利也（日本防蝕工業株式会社）

*2 Naval Research Laboratory, Washington, D. C.

*3 Naval Research Laboratory, Key West, Flo.

(原文) Electrochemical Characteristics of Six Al-

uminium Galvanic Anode Alloys in the Sea. Mater. Prot. Perform., Vol. 70 No. 9, 39~44 (1971).

表 1 各種 Al 合金陽極の公称化学組成 (%)

合 金*1	Zn	Sn	Hg	In	B	Fe	その他	Al
A	2.52	<0.01	ND	0.02	ND	0.11	Cd 0.01	bal
B	0.49	ND*2	0.037	ND	—	0.03	—	bal
B-1	0.47	ND	0.040	ND	—	0.03	—	bal
C	0.45	ND	0.032	ND	—	0.03	—	bal
C-1	0.56	ND	0.032	ND	—	0.04	Pb 0.006	bal
D	7.02	0.13	ND	ND	0.035	0.01	—	bal
E	4.47	0.07	ND	ND	—	0.09	Pb 0.002	bal
F	1.39	0.16	ND	ND	ND	0.07	—	bal
H	2.78	ND	ND	0.02	ND	0.09	Cd 0.01	bal
G	bal	—	—	—	—	<0.002	{ Cd 0.05 Si < 0.005	0.13

*1 米海軍研究所にて付けた名称

*2 ND=検出されず

初期金属抵抗は 0.002Ω 以下であった。ただしいくつかの F 型陽極では芯金と地金との抵抗は約 0.1Ω であった。これらの抵抗は試験前に陽極と芯金にねじを切り、ボルトを通して減少させ、 0.002Ω 以下になるようにした。この際のねじ接続部分は海水にふれないようエポキシ樹脂で覆った。

芯金のない陽極は地金に孔をあけ、ねじを切って $1/2$ inφ の鋼製アイボルトを取り付けてつり下げ用と低抵抗接続端子とした。アイボルト回りの凹部はエポキシ樹脂で覆った。各陽極金属と芯金またはアイボルト間の抵抗は試験前測定したところ 0.002Ω 以下であった。

試験方法

詳細な点については前報通りである^{1,5)}。基本的には電流は周期的にデジタル電圧計で 0.01Ω の一定抵抗に生ずる電圧降下を測定することにより決定した。総通電電気量は各陽極の各時間に対する出力電流値を積算することにより算出した。

実験は十分な試料がある場合には三つの異なった陽極電流密度で Al 陽極の電気化学特性を研究するよう計画された。一定数の陽極は回路に 0.01Ω のシャント抵抗を挿入して高電流密度で作動させた。中間電流密度での陽極には 0.01Ω シャントに加えて 0.2Ω の固定抵抗を挿入した。低電流密度の陽極には 0.01Ω シャントに加えて 1.0Ω の固定抵抗を挿入した。

高電流密度の陽極は $1,400$ から $2,000\text{mA/ft}^2$ の公称電流密度範囲で作動した。この電流密度範囲は長期間の海水中の鉄鋼構造物を防食する Al 陽極で観察される電流密度よりかなり高いけれども、短期の試験 (112日) で実際に各陽極の電気化学的特性を求めることができるかどうかを決定するために、前記条件のもとで各陽極について実験が行われた。

中間電流密度陽極は多くの場合 $500\sim 700\text{mA/ft}^2$ の電

流密度で作動した。この電流密度段階は通常実用 Al 陽極で予想される範囲の上限に近い。最低陽極電流密度の範囲は $200\sim 300\text{mA/ft}^2$ であった。この電流密度は一般に実用されている陽極電流密度の最小限に近い値である。

試験結果

電流容量/電流効率

陽極電流密度に対し A·hr/lb で表わした電流容量を図 2 に示す。図中には前回の試験結果から得られた同種の値も併記した。通常の実用陽極電流密度の値は縦の鎖線で示してある。この値は 200 から 700mA/ft^2 である。

陽極電流密度は Hg-Zn 系 Al 陽極 (B, B-1, C, C-1) については影響がみられなかった。この種の Al 陽極では最低 $1,250\text{A}\cdot\text{hr/lb}$ の電流容量が得られた。電流容量は熱処理、製造業者の差による顕著な影響は見られなかった。この結果は前回の試験結果¹⁾ すなわち Hg-Zn 系 Al 陽極が常に高い電流容量、電流効率を示す点を再確認した。

In-Zn を含む A, H 型 Al 陽極は Hg-Zn 系 Al 陽極よりも効率は低下した。高電流密度で作動した場合 A 型陽極では約 $1,000\text{A}\cdot\text{hr/lb}$ 、H 型陽極では約 $800\text{A}\cdot\text{hr/lb}$ の容量が得られた。しかし A 型陽極の効率は低陽極電流密度で作動したときには減少した。低電流密度で作動したこの種の陽極のうちの一つでは、 $757\text{A}\cdot\text{hr/lb}$ の値にとどまった。今回の限られた数の試験から得られた In-Zn 系 Al 陽極の電流容量は他の研究者⁴⁾ により報告されている値より $12\sim 32\%$ 低い値であった。この差が陽極電流密度の影響か、製造上の異常による性能の変化を表わすものかどうかを決定する追試が必要である。

Sn-Zn 系 Al 陽極の性能が製造業者の違いによって変化することがこの試験で再び明らかとなったうえ、前回の結果¹⁾ も再確認することとなった。F 型 Al 陽極は他

図2 陽極電流密度による Al 陽極の電流容量の変化

Al 陽極

電流容量と陽極電流密度

— 今回の試験

○ 工場 1 Lot 138 (B)

○ 工場 2 Lot 143 (B-1)

■ 工場 2 u-49 (C)

□ 工場 2 u-50 (C-1)

--- 前回の試験

の陽極に比し非常に低い電流容量を示した。このことはすべての陽極電流密度で認められた。陽極電流密度の減少とともに電流容量に顕著な低下がみられた。この低陽極電流密度で電流効率が低下することはペンシル型陽極が比較的高電流密度で試験される実験室試験に比べて、実地試験ではこの種の陽極の性能に差があることを部分的に説明できる。

F-1 型棒状陽極は通常高い陽極電流密度で作動し比較的短期間の設置（たとえば3ヵ月以下）すなわち短期間高い発生電流が必要とされる場所に有効とされる。しかし F-1 型棒状陽極の電流効率は他の最近利用できる Al 陽極のものよりはるかに低い。

D 型 Sn-Zn 系 Al 陽極の電流効率は陽極電流密度が低くなるにつれてかなり低下した。通常の実用陽極電流密度範囲で作動するときには、電流効率は高電流密度段階で観察された値の約1/2まで低下した。この点は前回の試験結果¹⁾を再確認したことになる。したがってこの種の合金陽極はいまだ改善されていないことが明らかとなった。

一つの製造業者からの F 型陽極の電流効率は 630 から 1,000 A·hr/lb までの範囲を示した。最低の陽極電流密度で作動した陽極では電流効率も最低であった。前回の試験結果¹⁾では一製造業者からの陽極では容量 815 ~ 1,155 A·hr/lb また他の製造業者からの陽極では 1,130 ~ 1,180 A·hr/lb と常に高い容量を示した。E 型 Al 陽極は比較的高い電流容量を持つことは有り得ても商品の陽極の効率は 630 A·hr/lb 程度にとどまると思われる。

低陽極電流密度では電流効率が低下することは試験したすべての陽極について認められたが、このことから高い陽極電流密度で陽極を作動させる短期間の実験では、現実にあった海水中の Al 陽極の電気化学的特性を決定することができないことが明らかとなった。

G 型の比較 Zn 陽極は常に 100% 近い効率で作動した。観察された最小の電流容量は 366 A·hr/lb であった。各陽極について実測された電流容量、電流効率、陽極電流密度はまとめて表 2 に示す。

閉路電位

各陽極についての閉路電位は実験の終わりに測定した(表 2)。Hg-Zn 系 Al 陽極の閉路電位は以前に観察された値よりかなり変動した。事実、ある陽極では Ag/Ag₂Cl 電極に対し -1.0 V より貴な閉路電位を示した。この特異な陽極はまた Zn 陽極の特性と比較すると発生電流が時間とともに低下する性質を示した。このことはこの陽極がこの型の他の陽極に比べて貴な電位であったことを裏づけるものである。F 型 (F 型陽極は流電陽極として不適当なものと考えられる) を除いて他のすべての Al 陽極の閉路電位は基本的には MIL A-18001H に適合する Zn 陽極の電位に等しいか、またはわずかに卑な値であった。

発生電流-時間特性

Zn 陽極と比較したすべての Al 陽極の発生電流対時間特性は表 2 にまとめて記した。

Hg-Zn 系 Al 陽極の発生電流特性は一般に Zn 陽極に等しいか、またはこれを上まわる。このことは比較的貴な閉路電位を示した一つの陽極を除いて試験したすべての陽極について当てはまった。

A 型の In-Zn 系 Al 陽極の一つは明らかに Zn 陽極に比し、発生電流特性において劣っていた。この理由は判然としませんが、高電流密度で作動した陽極においてこのことが観察された。H 型 In-Zn 系 Al 陽極は最初の 180 日目で発生電流が 50% 以上減少した。しかしこの型の陽極では 1 個の陽極のみしか試験しなかった。その形状は長く、かつ薄いものであった。この陽極を洗浄したのち、鋼芯金の約 1/3 が露出しており、発生電流が時間とともに減少したことは明らかにこのことに原因していることがわかった。

表2 フロリダ州 Key West での海水浸漬 Al 陽極の電気化学的特性

合金*	試片 No.		最終の閉路電位 Ag/AgCl 電極基準		見掛けの 陽極電流 密度 mA/ft ²	総通電電気量 (A・hr)		Zn に比較した発 生電流対時間	%効率	電流容量 A・hr/lb
	NRL	製造業者	-V	日数		理論値	測定値			
A	1-67	1	1.09	673	312	7393	4858	≈	65.7	871
	2-67	6	1.08	673	308	8214	4694	≈	57.1	757
	3-67	3	1.11	281	822	6877	4676	≈	67.9	901
	4-67	4	1.12	281	831	7025	4754	≈	67.6	897
	37-67	5	1.08	112	1992	5589	4170	25日後減少	74.6	988
B	5-67	138	1.07	1016	206	7247	6784	≈	93.6	1262
	6-67	138	1.09	1016	224	7431	7036	≈	94.6	1276
	7-67	138	1.04	281	567	4844	4624	≈	95.4	1286
	8-67	138	1.05	281	613	5183	4919	>	94.9	1279
	38-67	138	1.06~1.10	112	1652	4921	4668	>	94.9	1279
B-1	9-67	143	1.10	1015	220	7371	6867	≈	93.2	1256
	10-67	143	1.07	1016	225	7535	7059	≈	93.7	1263
	11-67	143	1.05	281	574	4951	4678	≈	94.4	1273
	12-67	143	1.09	281	638	5242	4930	>	94.0	1267
C	13-67	u-49	1.07	1015	201	6810	6488	≈	95.3	1285
	14-67	u-49	1.06	1016	216	7089	6746	≈	95.2	1283
	15-67	u-49	1.02	281	582	4615	4418	わずか減少	95.7	1290
	16-67	u-49	1.10	281	576	4901	4661	≈	95.1	1232
	39-67	u-49	0.9~0.95	112	1428	4220	4032	<	95.5	1288
C-1	17-67	u-50	1.10	1015	203	7033	6705	≈	95.4	1286
	18-67	u-50	—	1016	208	7143	6806	≈	95.3	1285
	19-67	u-50	1.09	281	548	4731	4524	わずか減少	95.6	1289
	20-67	u-50	1.09	281	617	4962	4776	>	96.2	1297
D	21-67	—	1.07	573	243	7695	4052	≈	52.7	676
	22-67	—	1.04	573	253	9314	4112	≈	44.1	567
	23-67	—	1.06	281	645	9880	4582	180日後減少	46.3	595
	24-67	—	1.06	281	712	9641	5167	250日後減少	53.5	688
	40-67	—	1.18	112	1608	5501	4855	>	88.3	1134
E	25-67	3835	1.05	756	236	10267	4946	600日後わずか減少	48.2	630
	26-67	3822	1.01	756	238	10235	5007	600日後わずか減少	48.9	639
	27-67	3835	1.08	281	611	6488	4782	≈	73.7	1000
	28-67	3834	1.09	281	666	7469	4847	≈	64.8	880
	41-67	3834	1.05	112	1538	6043	4110	25日後減少	68.0	924
F	29-67	S 19871H	0.98	505	202	8137	2906	260日後減少	35.7	480
	30-67	S 19871H	0.99	505	208	8877	3139	260日後減少	35.4	475
	31-67	S 19871H	1.02	220	518	8080	3038	劣る・不合格	37.6	506
	32-67	S 19871H	0.96	218	573	9197	3226	劣る・不合格	35.1	472
	42-67	S 19871H	1.04	112	1397	7169	3305	劣る・不合格	46.1	620
F-1 (棒状)	33-67	—	1.01	70	924	6586	3343	—	50.8	682
	34-67	—	1.02	45	1924	7844	4022	—	51.3	689
H	44-67	CPA SA-2	1.07	196	1255	4984	2991	最初の180日で 50%減少	60.0	795
G (比較 Zn 陽極)	35-67		1.03	1016	226	6609	6685	—	98.2	366
	36-67		1.03	281	625	4616	4640	—	100.5	375
	43-67		1.05	112	1532	4476	4429	—	99.0	369

*1 米海軍研究所にて付けた名称

Sn-Zn 系 Al 陽極では明らかに電気化学特性を改善するために特別な熱処理を必要としたが、いずれも Zn 陽極と等しい発生電流特性を常にもっているものはなかった。

溶解特性

図3から図10までに洗浄後の個々の陽極の溶解特性を示す。D型およびH型 Al 陽極(図7, 図3)は Zn 陽極

(図10)と等しいか、またはそれ以上の溶解特性を示した。前報¹⁾に記したごとく B, B-1, C および C-1 の Hg-Zn 系 Al 陽極は稿状の溶解面を示した(図5, 図6)。図6はこれらの陽極面の一部は不活性であったことを示している。低電流密度で作動した C および C-1 陽極(13, 14, 17, 18)では 1, 015~1, 016 日間浸漬で比較的大きな不活性面があった。このことはある浸漬条件のもとでは

図3 高陽極電流密度 (795 A·hr/lb), 196 日, 1,255 mA/ft² で動作した In-Zn 系 (H 型) Al 陽極の溶解状況

図4 中間陽極電流密度で動作した In-Zn 系 Al 陽極の溶解面

図5 中間陽極電流密度で動作した Hg-Zn 系 Al 陽極の溶解面

陽極の比較的大きな部分が、完全に陽極が消耗する前に脱落しうることを示すものである。低電流密度で作動した C および C-1 陽極は約 50% 消耗した。

A 型の In-Zn 系 (図4) および E 型の Sn-Zn 系 (図8) Al 陽極は溶解特性においてはいくらか類似しているように思われるが、F 型 Sn-Zn 系 Al 陽極 (図9) は全く粗面を呈した。腐食生成物は非常に密着性のものであった。F 型陽極の効率は非常に低いものであったから、

図6 中間陽極電流密度で動作した Hg-Zn 系 Al 陽極の溶解面

図7 D 型 Al 陽極の溶解面

同電流密度範囲で試験した他の陽極よりかなり早い時期にこの試験から除外しなければならなかった。

結 論

Hg-Zn 系 Al 陽極は市販されている Al 陽極のうちで常に最高の電流効率を示した。この合金陽極の電流容量は海水中で最低 1,250 A·hr/lb であることが確認された。低電流密度域で動作する陽極のうち、あるものはその表面に大きな不活性な部分を残した。このことはある浸漬条件下では陽極面の比較的大きな部分が、陽極が完全に消耗する前に脱落する可能性を示すものである。

発生電流特性は一般に Zn 陽極から得られた結果と等しいが、一例では変動しやすい比較的高価な閉路電位が観察された。この陽極では組成が MIL A-18001H に適合

図8 E型 Al 陽極の溶解面

図9 F型 Al 陽極の溶解面

図10 比較用 Zn 陽極の溶解面

する Zn 陽極に比べ発生電流特性は劣っている。

In-Zn 系 Al 陽極は通常の実用陽極電流密度範囲で動作するとき Zn 陽極に比しすぐれた発生電流対時間特性を示した。この電流密度域では陽極の電流容量は 757 から 900 A·hr/lb の範囲であった。E 型 Sn-Zn 系 Al 陽極の電流容量は 630 から 1,000 A·hr/lb の範囲にあった。最低の陽極電流密度で作動する陽極では最低の電流容量が得られた。今回および前回の試験結果からみて、E 型陽極では常に高い電流容量を生ずるとは断言できない。

発生電流および電流容量の面から考察すると、D 型および F 型熱処理 Al 陽極は海水中で使用する流電陽極としては適当でない。比較的高電流密度で作動する実用寸法陽極で行なう比較的短期間の試験では、海水中で使用する Al 陽極の実用上の電気化学的特性を決定することはできない。

謝 辞

著者は日本防蝕工業, Aluminium Laboratories, Harco Corp., Reynolds Metals, ASARCO. (Newark および Houston 工場) 各社がこの研究のための Al 陽

極をすべて米海軍研究所に対し、無償提供されたことに対し謝意を表するものであります。著者はまた W. N. Lazier (退職), C. W. Billow (Key West 米海軍海洋腐食研究所) の本研究に対する助力に対し謝意を表するものであります。本研究は米海軍艦船司令部より後援されたものであります。

文 献

1. T. J. Lennox, Jr., M. H. Peterson, and R. E. Groover. A Study of Electrochemical Efficiencies of Aluminum Galvanic Anodes in Sea Water, *Materials Protection*, 7, 33 (1968) February.
2. J. J. Newport and J. T. Reding. The Influence of Alloying Elements on Aluminum Anodes in Sea Water, *Materials Protection*, 5, 15 (1966) December.
3. G. L. Doremus and J. G. Davis. Marine Anodes: The Old and New, Cathodic Protection for Offshore Structures, *Materials Protection*, 6, 30 (1967) January.
4. T. Sakano, K. Toda, and M. Hanoda. Tests on the Effects of Indium for High Performance Aluminum Anodes, *Materials Protection*, 5, 45 (1966) December.
5. B. F. Brown, B. W. Forgeson, T. J. Lennox, Jr., T. C. Lupton, R. L. Newbegin, M. H. Peterson, J. A. Smith, and L. J. Waldron. Marine Corrosion Studies (Third Interim Report of Progress). NRL Memorandum Report 1634. Naval Research Laboratory, Washington, D. C. (1965) July.