海水タンクの陰極防食試験（第3報）

再びアマルガム化アルミニウムによる電解被覆と 高純度亜鉛陽極の併用^{*1}

重野 隼太^{*2} 久松 敬弘^{*3} 小泉 磐夫^{*4} 今井 修之^{*5}

A Trial on Cathodic Protection of Sea-Water Tank. (III)

On the Electrocoating by the Combination of Amalgamated
Aluminum and High-Purity Zinc Anodes

Hayata Shigeno, Yoshihiro Hisamatsu, Iwao Koizumi and Shûji Imai

The 3rd series of experiment was carried out on the electrocoating of a steel tank containing about 100 tons of sea-water. This time, the inner surface fairly rusted was electrocoated with boosting anodes made of Al (99.8%) rods superficially amalgamated. An electricity of 62A·hr was passed on the 1sq-meter of protected area for 72 hrs. The coatings obtained were examined and the potential distribution was determined under the protection

with high-purity zinc anodes.

Then the coated surface was electrocoated again with a current of 91 A·hr per sq-meter for 142 hrs. by means of amalgamated Al. The coatings were considerably improved by the additional coating process.

The amalgamated Al produced an anodic current of 5 mA/cm² and amounted to 1.5~2.0 A·hr per gram of weight loss.

1. 今回の試験の計画

第1報¹⁾に報告した第1回試験においては、さびの余り発生していない海水タンクに対し、99.99% H材アルミニウム陽極（アノード）と高純度亜鉛陽極により 40Ah/m² (0.2~0.5A/m²), 110hr の電解被覆（electro-coating）を施し、生成した被覆にすぐれた性能のあることを知った。第2報²⁾に述べた第2回試験では、外部電源法により 50Ah/m² (1.0A/m²), 48hr の電解被覆を行い、同様良質な苦土石灰質被覆を得、さらにこのような良好な被覆に対する追加コーティング（49Ah/m²）の効果の余りないことも認めた。

今回の第3回試験としては再びアマルガム化アルミニウムをブースターとして用いることとし、電解被覆のような短い期間では陽極挙動の点で差のない³⁾、より純度の低いアルミニウムの、完全焼鈍材を用いることとした。同時に今までの試験では従来の外国文献に比し Ah/m² の低い条件でより良い被覆を得ていることの原因として陰極面のさびの少ないことが大いに関係すると思われるので、今回は電解被覆の開始以前、タンクを海水で

自然腐食させておくことにした。

2. 試験方法

海水タンク 従来の報告と同じもの¹⁾で、水深 2.5m で、タンカー油槽の模型にしてあるA室、平面のままのB室の合計総陰極面積は 130m² である。（なおA、B室は分離されていない。）

亜鉛陽極 第2報²⁾と同じで、40φ×800mm の棒状電極を、水平電極として底面に近くA室に4本B室に3本とりつけ、垂直電極としてはA室に8本、B室に5本用いている（第1図参照）。

第1図 アルミニウム・ブースター陽極および
亜鉛主陽極（黒色）配置図

*1 昭和32年4月 学振腐食防止第97委員会において発表
*2 東京工業試験所第6部
*3 東京大学工学部
*4 三井造船（株）玉野造船所
*5 三井金属鉱業（株）

アルミニウム・ブースター 住友金属工業製 99.8up % アルミ (0.008% Cu, 0.066% Si, 0.076% Fe, 0.002% Mn, 0.003% Mg, 0.002% Zn, 99.843% Al) 完全焼鈍材の15φ×3000mm 棒材を第1図に示す位置に、垂直極として14本 (No. 1~No. 14), 水平極として4本 (No. 15~18) 配置した。垂直電極は下端部を絶縁して底面に立て、上部をタンク上縁の端板で支えた (浸漬部 2.5m長)。これの側壁からの最短距離は 325mm 程度である。水平電極は亜鉛水平柱支持用木枠の側面にとりつけ (底面より高さ 450mm), 中央と両端で支持し、一端よりリードを取り、リード接続部はエポキシ樹脂被覆を行った。初表面積は大体垂直極で1,200cm², 水平極で1,300cm² である。棒状電極の他に表面積 1,100cm² の角型鋳造極 2個 (No. 19, 20) をその下端面がタンクの底面より 600mm の位置においた。これは 99.993% 地金に心金を入れて作ったものである。

純マグネシウムの Galvoline は 1ft 長で陰極 10ft² を担当させるが、この場合の陰極面積と陽極初表面積との比は 52 である。本試験のアルミニウム・ブースターについてはこの比が A 室で 55, B 室で 52, 全体で 54 となるように配置してある。

アルミニウムおよび亜鉛の各陽極はいずれも定抵抗を通してタンクに接続し、おのおのの発生電流が読める。電位測定は飽和甘汞電極により、陰極であるタンクの電位分布は第1報とほぼ同様に、ただし 282 個所の点で測定した。

アルミニウム陽極のアマルガメーションは水銀塩を含むペーストを塗布したハツプ (Poultice) を電極に巻きまたはかぶせて、浸水と同時にアマルガム化の反応がおこるようにした。

3. 第1次電解被覆

3.1 試験経過

われわれの行って得た苦土石灰質被覆は機械的には完全に除去することが困難であるので、前回の被覆を希塩酸で溶解 (12hr) 除去し、充・排水1回で洗浄したタンクを海水でみだし、7日間自然腐食させ、排水後3日間放置、大気暴露して赤さびを生じさせた。昭和31年7月23日、各陽極を開路の状態では充水した直後のタンクの電位は場所により-485~-610mV の間の値を示した (第1報第4図-a, 第2報第3図-a と同様)。7月23日午後0時全アルミニウムおよび亜鉛陽極を閉路して、このようなさびを生じた陰極面に対し 72hr の電解被覆を行った。その間、発生電流・電位分布の測定を行った。

a) 発生電流: 全発生電流の時間による変化を第2図に示した。6hr 後ハツプによる I・R 降下が大きいのので垂直極についてのみハツプをとった。電流のこの時刻における急増はこのためである。72hr の電解被覆の全発

生電量は 8,090 A・h で、陰極表面積当り 62Ah/m² であった。時間平均陰極電流密度は 0.86A/m² となる。

b) タンク電位: タンク電位の時間による変化を第3

第2図 発生電流の時間的変化 (第1次電解被覆)

第3図 タンク電位の推移 (第1次電解被覆)

第4図 B室における電位分布図—I (5.5hr)

第5図 B室における電位分布図—IV (69hr)

図に示した。電解の初期と末期における電位分布を、平らな面を有するB室について示したものが第4, 5図である。さびのある面であるため分極の進行が前2報の場合にくらべておそいことが見られる。

3.2 アルミニウム・アノード

アルミ陽極の電流発生の様子は、垂直・水平・鋳造の各種類内では類似のものであったから、電位分布図に関係のあるB室に設置したものについて、発生電流の時間による変化を第6図に示した。第2図に見られる40hr

第6図 B室関係電極の発生電流の変化(第1次電解被覆)(注: No. 17の29hr後における変化はハップをゆるめたことによる)

以降に電流の増加する現象(陰極面の分極の進行にもかかわらず)は第6図より垂直極(V)の特性によるものであることがわかる。* No. 1~18の棒状電極は電解被覆終了後とり出して、水銀を飛ばしてのち重量測定を行い、流電陽極効率を求めた。これらの極の諸特性を第1表に示した。垂直・水平極を通じての効率は平均51.5%である。15mmφのものが表の程度に細くなっただけである点にAlの三価としての利点がみられる。

アルミ陽極電位測定の一例として垂直電極の挙動を示すため底から1.5mの位置における分極電位の時間的変化を第2表に示した。

3.3 得られた被覆の状態, 性質

a) 排水時所見: 7月26日午前12時で電解を終了し、排水したのちの所見によると、場所によりさびの落ちていない部分はかなり見られた。さびの落ちた所には白色の良好な被覆が形成されており、この厚さはエルコメーターによる測定で20~50μであった。底面はさびは存在しないが被覆の形成は十分でない。第1回および第2回の試験より通電量が多いが被覆の状況はさびのない場合より相当劣るものであった。

* この飽度のAlでは水銀が次第に流れ落ちて遂にはかなり突然に水銀の脱落による貴化をおこす3)のものであるが、長い垂直極ではこの傾向が著しい。垂直極で水銀が電極の下部に集ってくると液状水銀の光沢のなくなった上部は陽分極がへる(第2表)。この時期から極全体としての発生電流はかえって増加する。そしてある時間で急激な貴化がおこりはじめる(72hrにおける挙動をみよ)。

第1表 第1次電解被覆時におけるアルミニウム陽極の性能

電極番号 No.	重量減 W ₀ -W _f g	発生 電流量 ΣA.h	流電陽極 効率 ¹⁾ %	平均表面積 ²⁾ S _m cm ²	平均発生電流 ³⁾ I A	終了時平均径 ⁴⁾ d _f mm	備考
1	308	491.1	53.3	1120	6.82	13.0	ハップなし
2	305.5	476.9	52.4	1120	6.63	13.0	〃
3	285	461.5	54.3	1105	6.42	13.1	〃
4	292.5	454.3	52.0	1115	6.31	13.1	〃
5	262	411.5	52.7	1090	5.72	13.0	〃
6	316	444.0	47.1	1115	6.17	12.9	〃
7	321	482.1	50.3	1115	6.70	12.9	〃
8	283	466.0	55.1	1130	6.48	13.2	〃
9	302.5	469.9	52.1	1110	6.53	13.0	〃
10	323	467.7	48.6	1115	6.50	12.9	〃
11	331	480.1	48.5	1050	6.67	12.7	〃
12	314	484.4	51.6	1055	6.72	12.8	〃
13	331	493.8	50.0	1090	6.85	12.8	〃
14	326.5	490.1	50.3	1095	6.80	12.8	〃
水	15	181	273.8	50.6	1260	3.80	ハップあり
平	16	188	270.8	48.2	1250	3.77	〃
極	17	196	352.3	60.2	1245	4.90	ハップなし
	18	158	237.1	59.2	1260	3.30	ハップあり
鋳造極	19	—	169.1	—	2.35	—	ハップなし
	20	—	159.3	—	2.22	—	〃

注 1) $\text{Eff} = \frac{(\Sigma A.h) \times 0.335}{W_0 - W_f} \times 100\%$ (Al³⁺として)

2) 初表面積と終了時表面積との平均

3) $I = (\Sigma A.h) / 72\text{hr}$

4) 最初の径 $d_0 = 15.0\text{mm}$

第2表 垂直アルミ電極の分極電位の時間による変化

No.	21hr		45hr		69.5hr	
	電位	発生電流(A)	電位	発生電流(A)	電位	発生電流(A)
1	1180	6.8	1226	6.8	1340	6.1
2	1208	6.7	1299	6.3	1393	6.4
3	1186	6.6	1262	5.8	1280	6.1
4	1185	6.5	1232	5.7	1370	6.1
5	1122	5.9	1202	5.2	1410	5.7
6	1192	6.1	1243	5.5	1450	6.5
7	1160	6.8	1248	5.9	1395	6.8
8	1221	6.6	1280	5.8	1465	6.5
9	1200	6.5	1209	5.8	1365	6.6
10	1190	6.6	1285	5.7	1475	6.6
11	1180	6.8	1268	5.9	1440	6.8
12	1120	7.1	1240	6.1	1420	6.9
13	1121	6.7	1265	6.1	1405	7.0
14	1160	6.5	1271	6.2	1365	7.0

注 1) 電位値は —mV (S.C.E.)

2) 測定位置は底より1.5m

3) いずれもハップなし

b) 亜鉛陽極による電位の維持: 7月27日午後0時より再び充水し、亜鉛陽極により防食電流を与え、発生電

流とタンク電位の時間的変化を測定した。その経過は第7図にみられる通りである。20日後 7.3A (平均陰極電

第7図 第1次電解被覆後のタンクの分極
(—●— は電位の場所によるバラツキを標準偏差で示す)

流密度 0.056A/m^2 で平均陰極電位 -935mV (場所によるバラツキの標準偏差 6.9mV) まで分極させることができる。これは今までの試験で得られた被覆よりやや性能が劣る。このような場合における追加電解の効果を見るため次のような追加電解被覆を行った。

4. 追加の電解被覆

追加電解の開始前にブースター電極取付けのため排水 (8月20日) したが、その時の被覆の状態は第1次電解終了当時に比べ、亜鉛による陰極電流*のためかなり良好なものになっていた。追加電解は第1次のときのアルミ陽極をそのまま (番号同一) 同じ位置に配置し、8月21日午前11時より8月27日午前9時まで計 142 hr 行った。アマルガメーション・ハップは自然にゆるむようにしてあり、垂直極では 2 hr 後におとした。電流発生状況は第8図に示すごとくで、亜鉛による陰極電流ははじ

第8図 発生電流の時間的変化 (追加電解被覆)

めから発生していない。全通電量は $11,800\text{Ah}$ で、タンク表面積当り 91Ah/m^2 であり、時間平均陰極電流密度は 0.64A/m^2 である。タンク電位の測定は都合で後半にのみ行った。第9図に示すように 92hr 以降ではさしたる変化がない。電位分布についても同様ほとんど差がないから一例 (122 hr) を第10図に示す。各アルミ陽極の電流発生の様子も第1次の場合と同様で、ただその時間的変化が小さくなっている。40hr 以降でやはり垂直電極の電流増加がみられる。各電極の諸特性を第3表に示した。流電陽極効率率は垂直極では平均 48%, 水平

第9図 タンク電位の推移 (追加電解被覆)

第10図 電位分布—II (追加電解被覆 122hr)

第3表 追加電解被覆時におけるアルミニウム
陽極の性能

電極番号 No.		重量減 W ₁ -W ₂ g	発 生 電 気 量 ΣA.h	流電陽極 効 (A13+) %	平表面積 S _m cm ²	平均発生 電流 I A	終了時平 均径 d ₂ mm
垂	1	420	561.1	44.8	890	3.95	9.4
	2	334.5	533.7	53.5	925	3.76	10.3
	3	472	694.0	49.3	875	4.88	9.1
	4	381.5	438.4	38.5	910	3.08	9.9
	5	472	620.0	44.0	870	4.36	9.3
	6	536	712.3	44.5	815	5.01	7.6
直	7	503.6	720.3	48.0	845	5.06	8.4
	8	501	662.3	44.3	880	4.66	8.8
	9	475.5	744.5	52.5	865	5.24	8.9
	10	413	544.6	44.2	880	3.83	9.3
極	11	476.5	732.4	51.5	810	5.16	8.4
	12	494	748.9	50.8	815	5.26	8.4
	13	427	639.3	50.1	860	4.50	9.1
	14	468.5	735.0	52.5	845	5.17	8.7
水 平 極	15	384	691.7	60.4	1100	4.87	11.3
	16	250	565.9	76.0	1130	3.98	12.2
	17	248	523.8	70.8	1125	3.68	12.2
	18	580	414.6	24.0	1040	2.92	9.9
鑄 造 極	19	—	275.4	—	1100	1.94	—
	20	—	245.3	—	1100	1.80	—

極は異常腐食を示した No.18 を除けば 69% である。このようにして得られた被覆はきわめて良好であった。その特性およびそれに関連して行った実験に関しては第4報においてのべる。

5. 結 語

100t 海水タンクに対し再びアマルガム化アルミニウ

* 24日間で 50Ah/m^2 の通電量

ムをブースターとして電解被覆 (electro-coating) を行った。アルミニウムとしては 99.8up% 完全焼鈍材を用いたので第1報で述べたような割れによる事故がなかった。前2回の試験ではいずれもタンク内表面にさびを生じさせていなかったの、今回は海水により7日間自然腐食させその後3日間大気暴露してさびさせた面に対し電解被覆を行った。72hr, 62Ah/m² の第1次電解では部分的にさびが残った。これでもかなりの被覆効果があり、その後の亜鉛のみによる防食電流により被覆はさらに良好となったが、さらに追加電解被覆 (142hr,

91Ah/m²) を行った。ブースターとしてのアマルガム化アルミニウムは大体1.5~2.0Ah/g, 陽極電流密度 5mA/cm² 程度で動作し、所期の目的を果たした。

(昭和32年5月30日受理)

文 献

- 1) 重野, 久松, 小泉, 左右田: 防蝕技術, 5, No.5, 259~263 (1956) Oct.
- 2) 重野, 久松, 小泉, 左右田: 防蝕技術, 6, No.1, 40~43 (1957) Jan.
- 3) 久松: 防食技術, 5, No.5, 250~254 (1956) Oct.

海水タンクの陰極防食試験 (第4報) アマルガム化アルミニウムにより得られた被覆の特性および亜鉛主陽極に関する試験*1

重野 隼太*2 久松 敬弘*3 小泉 磐夫*4 今井 修之*5

A Trial on Cathodic Protection of Sea-Water Tank. (IV)

Testing on the Characteristics of the Coatings Obtained by the Amalgamated Aluminum and Zinc Main Anodes

Hayata Shigeno, Yoshihiro Hisamatsu, Iwao Koizumi and Shûji Imai

The characteristics of the coatings, resulted in the experiment described in the previous report were examined.

The average potential of -980mV (referred to saturated calomel) was observed over the coated surface with the cathodic current of 36 mA/m².

Fairly negative potentials were still maintained

when the current was stopped for a long time. In spite of the interruption of current for more than 70 days, including the period of exposing the coatings to dry air for a week, the necessary current for complete protection was found to be only 20 mA per sq. meter.

1. 得られた石灰質被覆の特性

第3報にのべた条件で得られた石灰質被覆についてその特性を調べるため次のような各種の試験を行った。

a) 追加電解後の亜鉛主陽極 (main anode) による電位の維持: 追加電解終了後排水して被覆を調べたところ全面的に良好な被覆であった。再充水後亜鉛陽極よりの陰極電流によりタンク面は第1図に示すように短時間で平均値が -950mV より卑に分極する。33日後に 4.6A (平均陰極電流密度 0.036 A/m²) で -980 mV を

第1図 追加被覆後のタンクの分極
(タンク電位の場所によるバラツキを標準偏差で示す)

示した (8月28日より9月29日まで)。

b) 被覆面の自然腐食電位: 被覆面の分極曲線を求め

*1 昭和32年4月学振腐食防止第97委員会において発表

*2 東京工業試験所第6部

*3 東京大学工学部

*4 三井造船(株)玉野造船所

*5 三井金属鉱業(株)