船体外板の亜鉛による陰極防食試験^{*1}重野隼太^{*2} 清原宗遠^{*3} 倉成 喬^{*4}Long-Term Tests on Cathodic Protection of a Ship-Hull
with Zinc and Zinc Alloy Anodes.

Hayata Shigeno, Munetô Kiyohara and Takashi Kuranari

A series of successive tests on cathodic protection of ship-hull of a small sea-going ship were carried out with a period of each one year since 1955.

In each case the kind and quantity of zinc or zinc alloy anode were varied to determine the criteria for installation. Hull potentials and anode currents of zinc were measured periodically and those in the running condition were also measured.

The results obtained were as follows:

(1) Zn-Al alloy anode showed excellent perform-

ance as compared with high purity zinc so far as ship hull protection is concerned.

(2) The ship hull is substantially protected from corrosion so far as the hull potential in stagnant sea water was maintained below the so-called protective potential, -770 mV referred to saturated calomel electrode.

(3) In the case of ship tested, an adequate quantity of zinc alloy anodes can be determined in such a way that the ratio of total anode area to immersed area of ship hull is greater than $1/200$.

1. 前 言

海洋を航行する鋼船の船尾には古くから防食の目的で少量の亜鉛板が装着されてきたが、近年亜鉛による陰極防食の理念が著しく発展するにつれて、船殻外板没水部における亜鉛板の陽極性能および防食効果を明確にする必要性が痛感されるに至った。われわれは幸い三井鉱山株式会社の協力により昭和 30 年以降長期にわたる実船試験を開始する機会を得た。供試船は三池港務所所属の三池丸(総屯数 146 t)で、昭和 17 年玉野造船所において建造後、曳船として長年就航したものであるが、昭和 30 年 6 月以来約 1 ヶ年ごとに成績を調べる方法によりすでに 4 回の試験を終了し、現在第 5 回目の試験を続行している。第 1 期の試験は当時最初の試みとして亜鉛による船体の全面防食を計画するとともに、高純度亜鉛の実用試験を兼ねて行なわれたが、第 2 および第 3 期試験は亜鉛所要取付個数決定のため装着量を種々に変えて実施し、また第 3 および第 4 期試験は実船における各種 Zn-Al 合金の性能を確認する目的で行なわれた。本報においては紙数の関係上第 3~4 期試験を主として記述することとする。

2. 試験要領

試験対象船舶：三池丸の船体は長さ 24 m、幅 7 m、

吃水 3.35 m、浸水面積 215 m^2 で、船底には下塗りにシルバックス、上塗りにフェノールレジン+乾性油のラジペン塗料を塗装しており、マンガング銅製プロペラ 2 個を備え、軸回転数は 200 rpm、航速は 7 kt である。

第 1 表 供試亜鉛陽極の組成

期 別	材 質	分 析 値 ppm				
		Fe	Cu	Pb	Cd	Al
1	Zn	58	19	23	11	—
2	#	39	6	26	9	—
3	#	2	5	19	3	<10
3, 4	VZ+0.2 Al	150	18	1,620	960	1,700
3, 4	#+0.5 Al	160	17	1,490	900	5,100
4	Zn+0.1 Al	4	4	17	3	1,000
4	#+0.2 Al	4	4	17	3	2,100
4	Zn+Cd	12	5	16	1,070	—

供試亜鉛板：第 1 表に示す組成をもつ純亜鉛または亜鉛合金 (Al または Cd 添加) の鑄造陽極 (裏面ゴムシート張り) を用い、内部に鑄込んだ鉄芯を外板に溶接して船殻に取付けた。船体における取付け配置の概況を第 1 図に示す。

亜鉛の装着量：第 2 表に装着した亜鉛の材質・個数等を総括して示す。装着量については当初データに乏し

取付け時期 ■ 第 2 期 □ 第 3, 4 期 ▨ 第 2, 3, 4 期

配置は両舷対称、第 1 期は各舷フレーム No. 1~5 に 6 個、No. 20~31 に 8 個を装着

第 1 図 船体における亜鉛陽極の配置

*1 昭和 33 年 11 月 18 日第 2 回防食技術研究討論会において一部を発表

*2 東京工業試験所第 6 部 (東京都目黒区中目黒 1 の 58)

*3 三井金属鉱業(株)三池製煉所 (大牟田市浅草田町)

*4 三井金属鉱業(株)製煉部 (東京都中央区日本橋室町 2 の 1)

第2表 期別の亜鉛陽極装着量

期 間	使用 亜 鉛 板	個 数	総面積 m ²	対浸水 面積比
1期 (30. 6. 22 31. 6. 25)	Zn (600×150×30 mm)	28	2.52	86
2期 (31. 6. 25 32. 6. 30)	Zn (300×150×25 mm)	14	0.63	341
3期 (32. 6. 30 33. 6. 30)	Zn VZ+0.2 Al VZ+0.5 Al (300×150×20 mm)	船尾 8 8 8	1.08	199
4期 (33. 6. 30 34. 6. 27)	Zn+0.1 Al Zn+0.2 Al VZ+0.2 Al VZ+0.5 Al Zn+Cd (300×150×20 mm)	右舷 6 5 5 左舷 6 5 船首 2	1.08	199

(注) Zn=電気亜鉛または高純度亜鉛 VZ=鋳型蒸留亜鉛

く、ことに第1期試験においては浸水面積 1 m² につき 20 mA と仮定して 215 m² の船殻に対し 4.3 A, さらに完全防食を期してプロペラ 4.5 m² に対し 3 A を追加, 合計 7.3 A を供給する計画とし, また亜鉛の陽極電流密度を 3 A/m² と推定した。従って亜鉛の所要面積は約 2.5 m² となり, 600×150×30 mm の亜鉛板 28 枚を使用した, 試験の結果取付量は過大と認められた。第2期試験では前期に比し亜鉛の取付量を大幅に減らすこととし, 300×150×25 mm の亜鉛 14 枚を装着した。これは当時船尾部防食を主眼とする米海軍推奨の亜鉛板取付基準を船体外板全部に拡張適用した個数に相当する*。その結果は取付量が不足と認められた。

第3期試験の場合は改訂された米海軍規格 MIL-A-18001 B に準じ, 船体面積の 1/200 およびプロペラ面積の 1/15 の和に相当する 1.38 m² の表面積を有する亜鉛を取付けることとし, 陽極板の側面積も考慮に入れ 300×150×20 mm の亜鉛または亜鉛合金板 24 枚を装着した。第4期試験も第3期と同量を取付けた。

亜鉛陽極: 亜鉛は平板状の芯金溶接式鋳造陽極を使用し, その材質は当初純亜鉛のみ用い, 第3期以降は比較のため亜鉛合金を主として用いた。

船体電位の測定: 各期間とも 1~3 ヶ月の間隔で三池港開門外に繫留時の船体電位を測定した。計測には当初は Beckman 社または島津製の真空管式 pH 計, その後は東洋理化製の真空管電位差計を用い, 随時カドミウム標準電池で較正して正確を期した。照合電極としては飽和 KCl 甘汞電極 (S.C.E.) を使用した。両舷 60 余個所において深さをほぼ 3 段に変えた約 200 の測定点のほか, 5 個所において船体横断面に沿い 1 m 間隔で電位測定を行なった。航走時における船体電位は第4期試験の際に測定した。これには東京工業試験所で試作した海水甘汞電極を船尾から後方約 40 m の距離に曳行し, これと船体との間の電位差を真空管電位差計 (東洋

第2図 陽極発生電流測定装置

底塗膜の状態を観察した。

3. 試験結果とその考察

(1) 船体電位

本船の試験開始直前における電位は各部とも均一で 645~655 mV (S.C.E.) の範囲にあった。当時船尾および舵部に少量のボイラージンクが取付けられていたが, 有効に作用していないように見えた。第1期試験に入り浸水 3 日後の測定では電位はすでに各部とも -830 mV 以下に分極したが, 亜鉛の近傍は -960 mV にまで達した。これは亜鉛が船尾部 (フレーム No. 1~5) に 12 個および中央部 (フレーム No. 20~31) に 16 個と集中して取付けられているためである。その後の電位経過は水域および吃水の影響を受けて上下したが, 全体として時日とともに漸次上昇の傾向をたどり, 開始後 7 ヶ月以降は上昇傾向が早まった。これは亜鉛の表面に漸次不溶性の被膜を形成した結果と考えられるが, 装着量にかなりの余裕があるため終末の 348 日目においてもほぼ防食電位 -770 mV を保持した。なお計測の際の停泊地付近の海水の pH は 7.8~7.9, 比抵抗は 22~24 Ω·cm であった。

次に第2期試験においては亜鉛板を船尾のフレーム No. 0 および No. 2 に 3 個, フレーム No. 20~29 の間に 4 個, 両舷で 14 個に減らしたため, 電位は当初 -820 ~880 mV を示したものの, 終末には -600 mV 内外にまで上昇した。これは亜鉛の装着量が不足のうえその表面が次第に付着物で蔽われた結果と考える。

第3期試験においては亜鉛は船尾に 4 個のほかフレ-

* 米海軍推奨の亜鉛板 (300×150 mm) の取付数はプロペラ 1 個を有する船の場合 $S \times 0.15 \times 0.003 / 0.5 = 0.0009 S$ で示される。ここで S は外板の浸水面積 (ft²), 0.003 は所要陰極電流密度 (A/ft²), 0.5 は亜鉛 1 個当り発生電流 (A) を意味する。2 軸の船では上式の値の 1.5 倍, 4 軸の場合は 2 倍とすることになっている。

ム No. 7~38 に 8 個、両舷で 24 個と装着量を増し、均等に分散して配置し、同時に高性能の合金陽極を多く使用した。その結果、電位は当初 $-830 \sim -900$ mV、終末には $-750 \sim -860$ mV という良好な成績を示した。ただし高純度亜鉛を取付けてある船尾部の電位が終末頃やや上昇した。

第 4 期試験は前期と同数の亜鉛合金陽極を取付けた結果、当初 $-900 \sim -950$ mV、終末で $-820 \sim -900$ mV という

優良な電位を保持し船首から船尾まできわめて均一な電位分布を示した。各期の試験における開始当初と終了直前の船体電位分布を第 3 図に示す。

陽極の総面積において第 1 期の 43% に過ぎない第 4 期の場合船体電位が第 1 期より

もはるかに低電位を保持しているが、これは高純度亜鉛に対比して Al 添加亜鉛合金の性能がすぐれていることを示している。

航走時の船体電位測定は第 4 期試験開始 3.5 ヶ月後に

第 3 図 各期における船体の電位分布

(注) 横軸の数字はフレーム番号、太線は陽極の装着位置を示す。

第 4 図 航走時における船体電位と発生電流

有明海において実施した。第 4 図に示す通り航走時の電位は停止時に比し約 20 mV の上昇を示したが、航速の変化による電位変化はあまり認められなかった。なお本測定のように基準電極を曳行した場合と船尾直下に近づけた場合との測定値の差異を停止中に実測した結果、前者が約 20 mV 負値を示すことを確かめた。

(2) 亜鉛の発生電流

第 4 期試験においては右舷の Zn+0.2 Al 陽極および左舷の VZ+0.5 Al 陽極の各 1 個について発生電流を実測した。静止時における発生電流は両陽極とも大差なく、船体電位 $-840 \sim -935$ mV において $0.18 \sim 0.28$ A 従って陽極電流密度は $4 \sim 6$ A/m² の範囲にあった。

航走時における発生電流は航速とともに増す傾向が認められるが、時速約 7 kt の場合静止時に比し 10% 程度の増加に過ぎない。第 4 図に見られるとおり、Zn+0.2 Al に比べ VZ+0.5 Al の発生電流の方が 50% 程度大きい。いま亜鉛板を半球陽極と考え、同心の半球陰極との間の接地抵抗計算式に基づいて、亜鉛陽極の接地抵抗を推算すると

$$R = \rho / 2\pi r = \rho / 2.5\sqrt{s}$$

ρ は海水比抵抗で $20 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 s は陽極表面積で 450 cm^2 とすれば $R = 0.38 \Omega$

第 4 図により船体電位 E_c は -0.83 V、亜鉛の陽極電位 E_a は -1.0 V とすれば、亜鉛の発生電流は $I = (E_c - E_a) / R = 0.45$ A と算出される。実測値は VZ+0.5 Al の陽極 0.34 A 程度、Zn+0.2 Al では 0.23 A 程度に過ぎないが、この差異を生じた原因としては計算で無視した亜鉛表面の皮膜抵抗、海水中的抵抗などの回路抵抗のほか、接地抵抗計算式に使用した陽極表面積の算定と隣接陽極による影響などが考えられる。

(3) 船体の状況

試験後上架の際の船体の観察結果を概括すると次のとおりである。

第 1 期：錆の発生はほとんどなく、塗膜が当初から残存した錆とともに浮上った部分がある。生物の付着はほとんどない。

第 2 期：錆が各所に散見され、塗膜が諸所で剝離し発錆している。試験塗装のビニル系塗膜は異常がない。生物の付着はほとんどない。

第 3 期：吃水部を除き発錆はない。塗膜は船底部で広範囲に浮上りを生じたが、供試ビニル塗装は異常がない。生物の付着はきわめて少ない。

第 4 期：吃水部を除き発錆はない。塗膜は一部剝離したが比較的良好で船底部も異常がない。吃水部の試験塗装 (WP 1, ビニル AC 5, AF 2) は全く異常がない。生物は僅少である。

船体の防食状況は船体電位が防食電位を下回った第 2 期を除きおおむね良好であった。

塗装に対する影響は、亜鉛を過剰に取付けた場合でも、健全な塗装については一般に軽微といえるが、塗膜の状態の不良なものは剝離する傾向を生じた。

貝類、藻類など生物に対する効果は判然としない。

(4) 陽極亜鉛の溶解状況と溶解量

試験終了時における陽極の溶解性および付着物の状況は次のごとくである。

第1期：高純度亜鉛は原形を保持し、硬質の灰色生成物で被覆されていた。

第2期：高純度亜鉛は厚い灰白色付着物で蔽われ、凹凸の多い溶解性を示した。付着物は水酸化亜鉛のほか分析の結果 Cu 19~85, Pb 59~69, Cd 20~31, Fe 58~73, Ca 30~41, Mg 14~17 ppm を含有していた。

第3期：高純度亜鉛は凹凸の激しい溶解性を呈し凹部は白色生成物で埋まっていた。これに対し VZ+0.2 Al は局部溶解の傾向があるが、付着物は白くて薄い。VZ+0.5 Al は付着物皆無で溶解も均一であった。(写真1参照)

第4期：各種合金とも表面に除去しやすい白色付着物が存在し溶解面は凹凸があった。Zn+Al の陽極は VZ+Al のものに比し付着物がいくぶん多いが、溶解性は

いっ
そう
均一
で、
外観
上優
劣は
つけ
難い
状況

写真1 Zn VZ+0.2 Al VZ+0.5 Al

写真1

陽極が優良な性能を示した第3期と第4期とを比較すると、船体電位がやや高いためか、第3期の方が一般に付着物は少なく溶解性も均一であった。また第3期で理想的な溶解状況を示した VZ+0.5 Al が、第4期ではいくぶん不均一な溶解を示し、第4期では Zn+0.2 Al が最も均一な溶解性を示した。

第3表 陽極の平均溶解量および平均発生電流

期別	陽極種別	使用枚数	平均溶解量 kg	1個当り 発生電流 A	陽極電流密度 A/m ²	防食電流密度 mA/m ²
1	Zn	28	1.32	0.11	1.2	14.4
2	Zn	14	1.29	0.11	2.5	7.4
3	Zn	8	2.71	0.24	5.3	
	VZ+0.2 Al	8	2.46	0.22	4.9	
	VZ+0.5 Al	8	3.58	0.32	7.1	
		24	2.92	0.26	5.8	28.6
4	VZ+0.2 Al	6	2.16	0.19	4.2	
	VZ+0.5 Al	5	2.05	0.18	4.0	
	Zn+0.1 Al	6	2.17	0.19	4.2	
	Zn+0.2 Al	5	2.62	0.23	5.1	
	Zn+Cd	2	1.81	0.16	3.6	
		24	2.21	0.19	4.2	20.9

試験後の各陽極は生成物を除き水洗乾燥ののち秤量し、その減量に基づいて発生電流を算定した。第3表に各期における陽極種別ごとの溶解量と期間内の平均発生電流を示す。ここで理論量は Zn が 0.82, Zn+0.1 Al が 0.822, Zn+0.2 Al が 0.824, Zn+0.5 Al が 0.831 (Ahr/g), また陽極効率は何種とも 90% と仮定した。

第2期の船体電位が他の期に比して相当高いことを考慮すると第1~2期の純亜鉛の発生電流密度が特に低いことがわかるが、これは Fe 分の比較的多い純亜鉛を用いたためと考えられる。良好な成績を示した第3期と第4期とを対比すると有効電位差の大きかった第3期の方が溶解量(従って発生電流)は大きい、第3期においては VZ+0.5 Al が卓越しており、第4期においては Zn+0.2 Al が最良の結果を示した。

4. 結 言

小型船舶を使用し4ヵ年にわたり亜鉛陽極による外板の防食試験を実施したが、その結果次の結論を得た。

(1) 亜鉛の材質：陽極としては、高純度亜鉛よりも0.2~0.5%のAlを添加した亜鉛合金の方が性能がすぐれている。すなわち高純度亜鉛陽極は使用中に生成物が付着しやすく、発生電流の低下を免れないのに対し、Zn-Al合金陽極では生成物は軟質ゼリー状で付着し難いので発生電流が維持される。しかしながら高純度亜鉛と亜鉛合金のいずれについても高電流密度で作動させる方が付着物が少なく、溶解状況は改善される。

(2) 亜鉛の装着量：本船の場合第3~4期試験における装着量、換言すれば船体外板の浸水面積：陽極総面積の比率が199程度で優良な成績を示したから、亜鉛合金使用の場合200以上の比率で十分と認められる。

(3) 船底塗装：本船は長年にわたりラジンペン系のAlおよびAF塗料を厚く塗り重ねたもので、亜鉛による相当低い電位に耐えたが、船体の一部に試験的に塗ったビニル系塗装(WP使用)は一層良好な結果を示した。

(4) 船体電位と防食効果：第4期試験のように分散配置した合金亜鉛を使用すれば停止時においてきわめて均一な電位分布が得られた。また停止時の船体電位が防食電位(-770 mV)以下に保たれた場合は事実上発錆が防止された。なお航走時の電位上昇は比較的僅少で第4期試験の場合7ktの航速で約20 mVであった。

付 記

本試験の実施に当り絶大な御協力を頂いた元三池港務所の技師長鈴木久之助、船渠課長兼田英一両氏はじめ関係者各位、亜鉛陽極等の資材を提供のうえ種々御協力を頂いた三井金属鉱業(株)製煉部の各位、並びに長期にわたり困難な測定を担当された三池製煉所研究課の家吉課長代理、井上忠夫氏の各位に対し深甚の謝意を表する次第である。
(昭和34年12月5日受理)