

# 國產 Al地金에 의한 Al-Zn-In系와 Al-Zn-In-Sn系の Al合金陽極의 性能에 관한 研究

田 大 熙 · 金 基 俊

A Study of the Performance of Al Alloy  
Anodes of Al-Zn-In System and Al-Zn-In-Sn System  
which were made of the Korean-made Al Ingot

*Jeon Dae Hi · Kim Ki Joon*

## 〈 目 次 〉

|                      |              |
|----------------------|--------------|
| Abstract             | 3. 實驗結果 및 考察 |
| 1. 序 論               | 4. 結 論       |
| 2. 實驗陽極, 實驗裝置 및 實驗方法 | 參考文獻         |

## Abstract

This paper is an attempt to examine the characteristics of the galvanostatic anode which Aluminium alloy anodes made of Korean-made Aluminium ingot have. The Aluminium ingot used in this experiment is the second grade of KS D2304, and the test adopted the Al-Zn-In system and Al-Zn-In-Sn system.

The results of these performance tests are as follows:

- 1) If the effective elements of Zn, In and Sn are added to the Aluminium ingot, the performance of anodes is improved in a certain specific quantity of each element to be made.
- 2) The performance tests of Aluminium anodes should be a long-term test more than 50 days, for a short-term test such as 10-day test is not enough.
- 3) The surface polishing of Aluminium alloy anodes doesn't nearly affect its performance, but the heat treatment and the iron core casting-in improve the performance of anodes much.
- 4) Among the Al-Zn-In-Sn system alloy made of Korean-made Aluminium ingot, the anode, which is  $-1,100\text{mV}(\text{SCE})$  and less in the electrode potential, which is more than 85% in the current efficiency and which is excellent in the corrosion pattern, is the Al-2Zn-0.03In-0.02Sn system alloy to be made by the heat treatment and the iron core casting-in.

- 5) The gas volume, which is generated from anodes when Aluminium alloy anodes are corroded, is nearly in inverse proportion to the current efficiency of its anodes.

## 1. 序 論

流電陽極은 ① 充分한 電流을 發生시킬 수 있도록 被防蝕體보다 상당히 낮은 電極電位를 가져야 하고, ② 均一하게 잘 溶解하고 單位重量當 많은 電氣量을 發生시켜야 하며, ③ 陽極의 값이 싸고 製作하기 쉬워야 한다는 등의 特性<sup>1),2)</sup>을 具備하여야 한다.

現在 活用되고 있는 流電陽極<sup>3)</sup>에는 Zn, Mg 및 Al의 3種의 合金陽極이 있으며, Mg 合金陽極은 主로 地下埋設物 등의 特殊環境에 利用되고, Zn와 Al의 合金陽極은 主로 海水中的의 鐵鋼構造物의 防蝕에 利用되고 있다.

Zn과 Mg의 合金陽極은 使用來歷이 比較的 길므로 이미 工業規格化<sup>4)</sup>까지 이루어져 있으나, Al 合金陽極은 1960年代에 들어와서 研究되기 始作<sup>5)</sup>하였으므로 아직 開發段階에 머물고 있다. 그러나 Al은 理論的 發生電氣量<sup>6)</sup>이 Mg의 1.35배, Zn의 3.60배이고, 比重<sup>7)</sup>은 Mg의 1.55배이나 Zn의 0.38배밖에 되지 않으므로 Al 合金陽極은 Zn 合金陽極의 3倍以上의 電氣量을 發生시킬 수 있다. 따라서 Al은 高性能의 陽極으로 開發이 可能할 뿐만 아니라 船體와 같이 重量制限을 받는 곳<sup>8)</sup>에서는 훨씬 더 有效하게 使用할 수가 있다.

Al 合金陽極은 1960年代부터 實用化되기 始作<sup>9)</sup>하였으며, 最初로 1964년에 美國特許를 받은 Al-Sn系(Alcan GB 80S)와 Al-Zn系(Alcan GB 430)의 二元合金<sup>10)</sup>은 電流效率이 40~50% 밖에 되지 않을 뿐 아니라 表面의 溶解狀態도 좋지 않았고, 1965年 英國特許를 받은 Al-Zn-In系(Alanode)의 三元合金<sup>11),12)</sup>은 電流效率이 最高로 90%까지 나왔다고 하나 原材와 製造方法에 따라 甚하게 變하였으며, 1967~8년에 特許를 받은 Al-Zn-Hg系(Galvalum I)의 三元合金<sup>13),14)</sup>은 平均 95%內外的의 高電流效率과 좋은 表面溶解狀態를 나타내었다. 따라서 Al 合金陽極의 關心이 이 Hg系에 集中되어 1968년에 英國特許를 받은 四元合金 Al-Zn-In-Mg系<sup>15)</sup>는 큰 빛을 보지 못하였다. 그러나 1970年代에 들어오면서 부터는 Hg가 甚한 公害物質의 對象이 되기 때문에 이의 使用을 忌避하게 됨으로써 다시 Al 合金陽極의 開發은 非水銀系로 되돌아 오게 되었다. 이 새로운 傾向에 따라 1975년에 Al-Zn-In-Cd系(HI-AMP)<sup>16),17)</sup>가, 1976년에 Al-Zn-In-Si系(Galvalum III)<sup>18)</sup>가 각각 開發되었다. 이와 거의 同時에 Al-Zn-In-Ca系의 四元合金 뿐만 아니라 Al-Zn-In-Mg-Ti系<sup>19)</sup>, Al-Zn-In-Mg-Sn系<sup>20)</sup>, Al-Zn-Sn-Bi-Ga系<sup>21)</sup> 등의 五元合金이 出現해서 非水銀系로서도 溶解狀態가 좋고, 電流效率이 85% 이상인 Al 合金陽極을 活用할 수 있게 되었다.

本 研究는 國產 Al 地金을 利用하여 Al-Zn-In系의 三元合金과 또 이에 少量의 Sn을 더 添加한 Al-Zn-In-Sn系의 四元合金의 Al 合金陽極을 여러 種類로 만들어 性能을 比較함으로써 流電陽極으로서 어떠한 特性을 가지고 있는가를 알아 보고자 하였다.

## 2. 實驗陽極, 實驗裝置 및 實驗方法

### 2.1 研究對象 陽極과 그 目標性能

Al 合金陽極에는 電極電位가  $-1.00\text{ V(SCE)}$  內外인 高電位陽極,  $-1.15\text{ V(SCE)}$  內外인 中電位陽極 및  $-1.40\text{ V(SCE)}$  內外인 低電位陽極의 3 種<sup>2)</sup>이 있으나, 이 중에서 가장 用途가 넓은 中電位 Al 合金陽極을 研究對象으로 하였다.

이 研究對象의 Al 合金陽極에는 國產 Al 地金으로서는 純度가 比較的 높은 것을 利用한 Al-Zn-In 系와 Al-Zn-In-Sn 系를 採用함으로써 流電陽極의 目標性能을 첫째로 陽極의 表面溶解狀態가 均一하며, 둘째로 電流效率이  $0.5\text{ mA/cm}^2$  의 電流密度下에서 85% 以上이며, 셋째로 陽極製作이 쉽고 性能의 再現性이 높은 것으로 定하였다.

### 2.2 試料 및 試驗片

國產 Al 地金에 國產 Zn 地金, 外國產 高純度 In 및 Sn 을 原料로 해서 9 種의 Al-Zn-In 系合金과 18 種의 Al-Zn-In-Sn 系合金을 鑄造하였고, 이에 Al-Zn-In-Mg 系 美國產 Al 合金陽極을 1 種 追加해서 總 28 種의 試驗片을 製作하였다. Table 1 은 그 成分組成을 보인 것이다.

Table 1. Alloying Rate of Manufactured Specimens and Chemical Composition of Al-Zn-In-Mg Anode

| Kind of Anode | Zn(wt %) | In(wt %) | Sn(wt %) | Al(wt %) |
|---------------|----------|----------|----------|----------|
| A-1           | 2        | 0.01     | —        | Balance  |
| 2             | "        | "        | 0.02     | "        |
| 3             | "        | "        | 0.04     | "        |
| 4             | "        | 0.02     | —        | "        |
| 5             | "        | "        | 0.02     | "        |
| 6             | "        | "        | 0.04     | "        |
| 7             | "        | 0.03     | —        | "        |
| 8             | "        | "        | 0.02     | "        |
| 9             | "        | "        | 0.04     | "        |
| B-1           | 3        | 0.01     | —        | "        |
| 2             | "        | "        | 0.02     | "        |
| 3             | "        | "        | 0.04     | "        |
| 4             | "        | 0.02     | —        | "        |
| 5             | "        | "        | 0.02     | "        |
| 6             | "        | "        | 0.04     | "        |
| 7             | "        | 0.03     | —        | "        |
| 8             | "        | "        | 0.02     | "        |

|     |           |            |           |              |
|-----|-----------|------------|-----------|--------------|
| 9   | 3         | 0.03       | 0.04      | Balance      |
| C-1 | 4         | 0.01       | —         | "            |
| 2   | "         | "          | 0.02      | "            |
| 3   | "         | "          | 0.04      | "            |
| 4   | "         | 0.02       | —         | "            |
| 5   | "         | "          | 0.02      | "            |
| 6   | "         | "          | 0.04      | "            |
| 7   | "         | 0.03       | —         | "            |
| 8   | "         | "          | 0.02      | "            |
| 9   | "         | "          | 0.04      | "            |
| AA  | Zn : 3.67 | In : 0.045 | Mg : 0.65 | Al : Balance |

試驗片 製作에 使用된 國產 Al地金の 成分分析 結果는 Table 2 와 같으며, 이것은 KS D2304 第2種 Al地金 相當品이다.

Table 2. Analysis of Korean-made Aluminium Ingot

| Composition    | Si   | Fe   | Cu     | Ni    | Pb   | Al      |
|----------------|------|------|--------|-------|------|---------|
| Weight Percent | 0.07 | 0.27 | 0.0020 | 0.074 | 0.07 | Balance |

또한 國產 Zn地金은 鐵分이 65 ppm 程度의 KS D 2351 第3種 亞鉛地金級<sup>23)</sup>을 使用했으며 In 과 Sn은 試藥 1級 品이었다.

各 試驗片은 Fig.1 과 같이  $\phi 1.8\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 로 加工한 後에  $\phi 2\text{ mm}$ 의 비닐被覆銅線(單線)끝을 그 一端孔에 挿入하여 固定시키고 絶緣테이프와 에폭시樹脂로 陽極作用面  $20\text{ cm}^2$  만을 남기고 完全被覆絶緣시켰다. 그리고 各 試驗片은 陽極性能試驗前에 陽極作用面을 Sand Paper 240 番으로 研磨하고 아세톤과 알코올로 脫脂한 後, 陽極重量을 計測하였다. 但, 3·3~3·4의 試驗片에는 表面加工을 하지 않은 것, 熱處理를 한 것 및 鐵心を 鑄込한 것을 使用하였다.

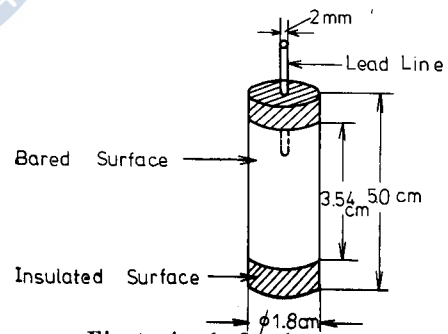


Fig. 1. Anode Specimen

### 2.3 實驗裝置

試驗片의 分極特性試驗裝置는 Fig. 2 와 같이 內面이 陰極으로 作用하는  $\phi 40\text{ cm} \times 30\text{ cm}$ 의 鋼製탱크의 中央部에 試驗片을 固定하고, Table 3의 天然海水를 注入하여 電池를 形成시켰으며, 이들과 銅電量計, 回路抵抗器 및 電流計를 直列로 連結하였다.

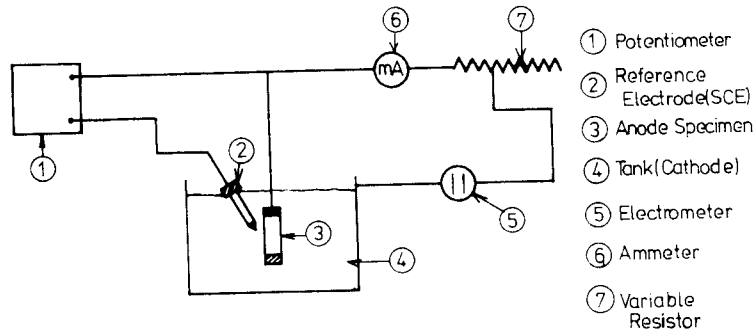


Fig. 2. Schematic Diagram for Experimental Apparatus of Galvanostatic Current Test

Table 3. Qualities of Sea Water used for the Experiment

| Water Temperature (°C) | Specific Gravity | Specific Resistance ( $\Omega$ cm) | pH  | Total Hardness (ppm $\text{CaCO}_3$ ) | Total Alkalinity (ppm $\text{CaCO}_3$ ) | Chloride (ppm $\text{Cl}^-$ ) |
|------------------------|------------------|------------------------------------|-----|---------------------------------------|---|-------------------------------|
| 24                     | 1.0231           | 21.5                               | 7.2 | 3,555                                 | 115                                     | 18,567                        |

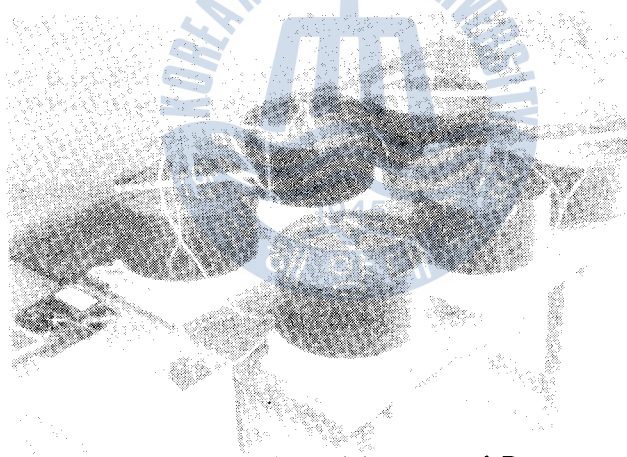


Fig. 3. Experimental Apparatus of Test

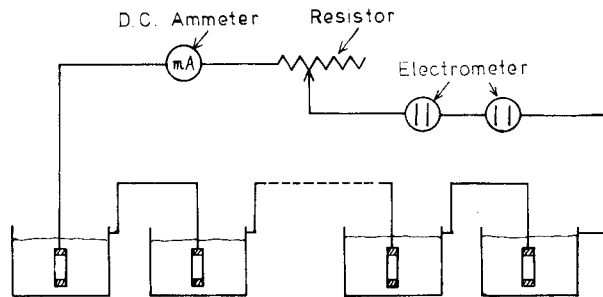


Fig. 4. Schematic Diagram of Series Circuit for Experimental Apparatus of Galvanostatic Current Test

試驗片의 定電流試驗裝置는 위의 回路內에 Fig. 3 과 Fig. 4 와 같이 5 個의 試驗槽를 直列로 追加 連結하여 6 個의 陽極試片을 同時에 試驗할 수 있도록 하였으며, 銅電量計는 2 個를 設置하여 그 平均值를 求하였다. 그리고 電極電位는 比較電極과 電位差計를 利用해서 測定하였다.

銅電量計의 陰極과 陽極은 Fig. 5 와 같이 5cm×5cm×2mm 의 脫酸銅(試料級—日本古川電工社製)을 Sand Paper 600 番으로 研磨한 다음 알코올로 脫脂한 後 重量을 計測하였고, 陰極은 그 兩面 合計面積 3cm<sup>2</sup> 만을 남기고 비닐테이프로 被覆絶緣하였으며 試驗槽(Beaker)內에는 電解液을 注入하였다.

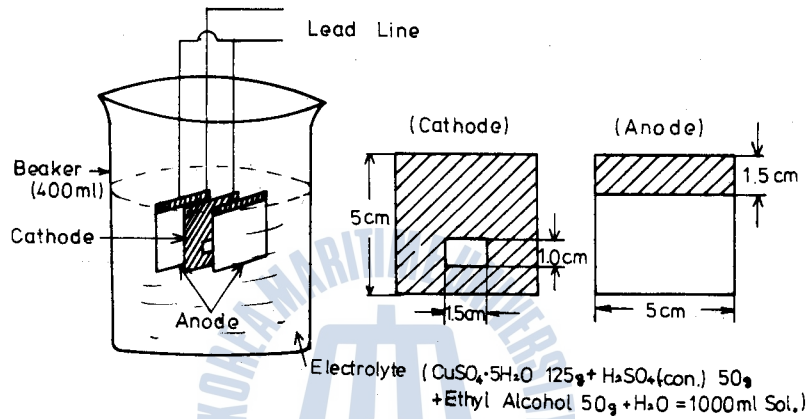


Fig. 5. Details of Copper Electrometer

回路抵抗調節器는 200 cm 의 가는 니크롬線을 使用해서 回路抵抗을 適切히 精密調節할 수 있도록 하였다.

그리고 試驗에 使用된 測定計器는 다음과 같다.

- 電位差計 : High Resistance Voltmeter.  $1.1 \times 10^{-7} \Omega/V$  (Yokokawa Electric work)
- 比較電極 : Saturated Calomel Electrode (Shimadzu Co.)
- 直流電流計 : Multi-tester. TM-707 (Taekwang Co.)

#### 2.4 實驗方法

流電陽極의 性能檢査는 日本學術振興會에서 制定한 試驗法<sup>24)</sup>에 準해서 實施하였다.

定電流試驗은 Fig. 4 의 裝置에서 陽極電流密度를 0.5 mA/cm<sup>2</sup> (全電流 10mA) 로 調節하면서 第1段 階試驗에서는 240 時間(10 日間), 第2段階試驗에서는 1,440 時間(60 日間) 實施하였으며, 이 試驗이 끝난 後 回路를 遮斷하고 電極電位(自然電位)를 測定하였다. 이에 이어서 陽極電流密度를 段階的으로 0→1.0 mA/cm<sup>2</sup> 로 變化시켜 가면서 分極特性試驗을 實施하였다.

以上の 實驗이 끝난 後에 流電陽極試驗片을 꺼내어 브라시로 水洗한 後 80°C 의 4% 無水 크롬酸 과 10% 磷酸溶液의 1:1 混合液中에서 1 分間 浸漬하여 附着物을 除去한 다음 乾燥시켜 그 重量減 少量을 計測하였다. 이와 同時에 銅電量計의 陰極과 陽極도 被覆物을 벗기고 알코올로 洗滌한 다음 重量 變化量을 計測해서 流電陽極試驗片의 電流效率을 計算하였다. 그리고 定電流試驗曲線과 分極特

性試驗曲線을 二로 比較하였으며 試驗片의 表面溶解狀態<sup>25)</sup>를 對照하였다.

第 1 段階實驗에서 流電陽極의 性能이 優秀한 4 種의 陽極을 選擇해서 第 2 段階實驗을 實施하였으며, 第 3 段階實驗에서는 이들 陽極의 熱處理<sup>26)</sup>, 表面研磨, 鐵心鑄込<sup>27)</sup> 및 氣泡發生<sup>28)</sup> 등이 陽極 性能에 미치는 影響을 調査하였다.

Al 合金陽極의 電流效率은 다음과 같이 計算할 수 있다.  $Cu^{2+}$  와  $Al^{3+}$  의 電氣化學當量이 각각 1.185 g/Ah 와 0.33557 g/Ah 이므로 銅電量計로 求해지는 電氣量은 陰極板 銅附着量(g)/1.185(g/Ah) 이고, Al 陽極의 理論的發生電氣量은 電氣化學當量의 逆數인 2.980 Ah/g 이므로 電流效率은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \text{電流效率(\%)} &= \frac{\text{銅電量計에 의한 電氣量(Ah)} \times 100}{\text{Al 合金陽極減少量(g)} \times \text{Al 理論的發生電氣量(Ah/g)}} \\ &= 28.32 \times \text{銅電量計陰極增加量(g)} / \text{Al 合金陽極減少量(g)} \end{aligned}$$

또한 陽極溶解狀態는 다음과 같이 6 等級으로 分類하여 判定하였으며 Fig. 6 은 이들의 溶解狀態를 示한 것이다.

- A—95% 以上(均一溶解)
- B—85% 以上
- C—70% 以上
- D—50% 以上(部分的 溶解)
- E—30% 以下(一部 集中溶解)
- F—50% 以下(點蝕과 黑變)

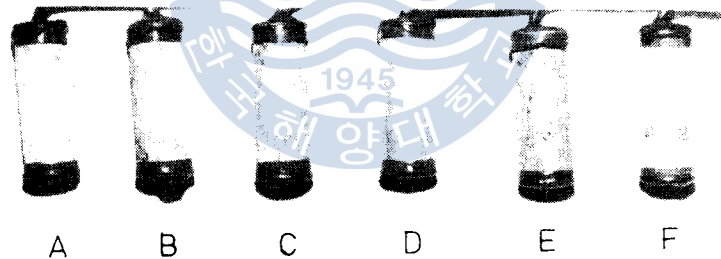


Fig. 6. Corrosion Pattern of Anode Specimens

### 3. 實驗結果 및 考察

#### 3-1 Al 合金의 陽極性能에 미치는 添加元素 影響

國產 Al 地金으로 調製한 Al 合金陽極에 添加한 In, Zn, Sn 의 有効元素가 陽極性能에 어떤 影響을 주는가를 定電流試驗時와 分極特性試驗時의 陽極의 電位變化, 分極量, 電流效率 및 溶解狀態의 面에서 알아 보았다.

1) Al-Zn 系合金에 미치는 In 의 添加影響

Al-2Zn의 습습에 In 을 각각 0.01%, 0.02% 및 0.03%씩 添加한 三元合金陽極에 대해서 陽極性能을 試驗한 結果는 다음과 같다.

Fig. 7a 는 定電流試驗을 통해서 調査한 電位變化를 表示한다. In 添加量이 0.01%인 것에서는 陽極

의 分極電位가  $-1,000 \text{ mV(SCE)}$  以上이었으며 最低電位까지 到達하는데 約 5日이 所要되었으나, In 添加量이 0.02%와 0.03%인 것에서는 最低電位에 到達하는데 6~12時間程度 밖에 걸리지 않았고 陽極의 分極電位도  $-1,100 \text{ mV}$  以下の 低電位를 나타냈다. 通電初期에 陽極의 分極電位가 急降下한 것은 陽極表面에 덮혀있던 酸化皮膜이 電流가 흐름에 따라 急速히 除去되기 때문이라고 推測된다. 이와 같은 現象은 Al-3Zn 合金과 Al-4Zn 合金에서도 같은 傾向을 보여 주었다.

Fig. 7b는 分極特性試驗을 통해서 調査한 電位變化를 보인 것이다. 定電流試驗에서와 같이 이 試

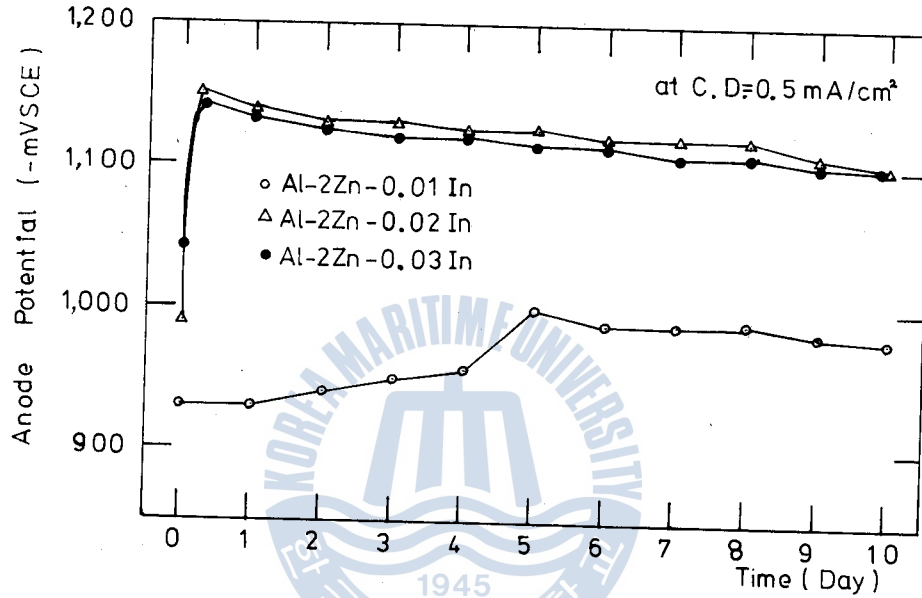


Fig. 7a. Effect of Indium on Anode Potential vs Time of Al-2Zn Alloys

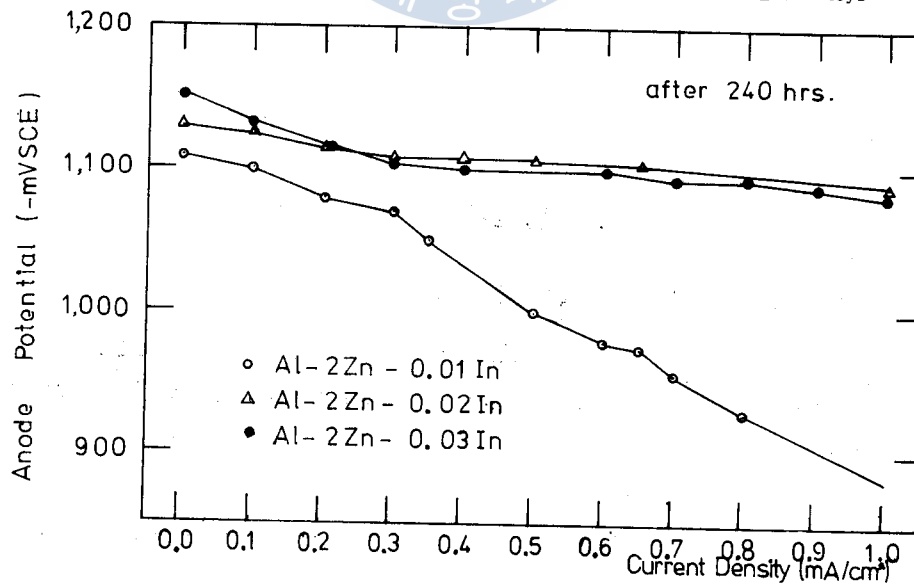


Fig. 7b. Effect of Indium on Anode Potential vs Current Density of Al-2Zn Alloys



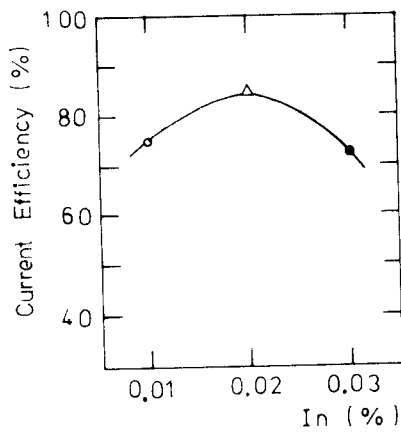


Fig. 7c. Effect of Indium on Current Efficiency of Al-2Zn Alloys at C. D. = 0.5 mA/cm<sup>2</sup>

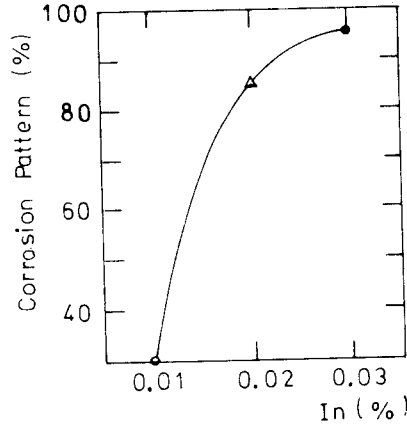


Fig. 7d. Effect of Indium on Corrosion Pattern of Al-2Zn Alloys at C. D. = 0.5 mA/cm<sup>2</sup>

驗에서도 0.01% In 의 것에서는 陽極의 分極電位가 -1,100 mV 以上의 高電位였고 陽極電流密度 0 mA/cm<sup>2</sup> 와 1.0 mA/cm<sup>2</sup> 에서의 陽極電位差가 무리 200 mV 以上이나 되었으나, 0.02% In 과 0.03% In 의 陽極에서는 分極電位가 -1,100 mV 以下였고 0~1.0 mA/cm<sup>2</sup> 의 陽極電流密度區間의 電位差도 60 mV 에 不遇했다.

Fig. 7c 에서 電流效率은 0.02% In 의 陽極에서 85% 程度로 改善되고 있으며, Fig. 7d 의 陽極溶解狀態는 0.02% In 과 0.03% In 의 것에서 85% 以上의 좋은 狀態를 보인 반면에 0.01% In 의 것에서는 甚한 一部 集中腐蝕으로 溶解狀態가 좋지 않았다. 따라서 Al-2Zn 合金에는 0.02% 의 In 을 添加한 陽極이 分極電位가 -1,100 mV 以下이고 電流効

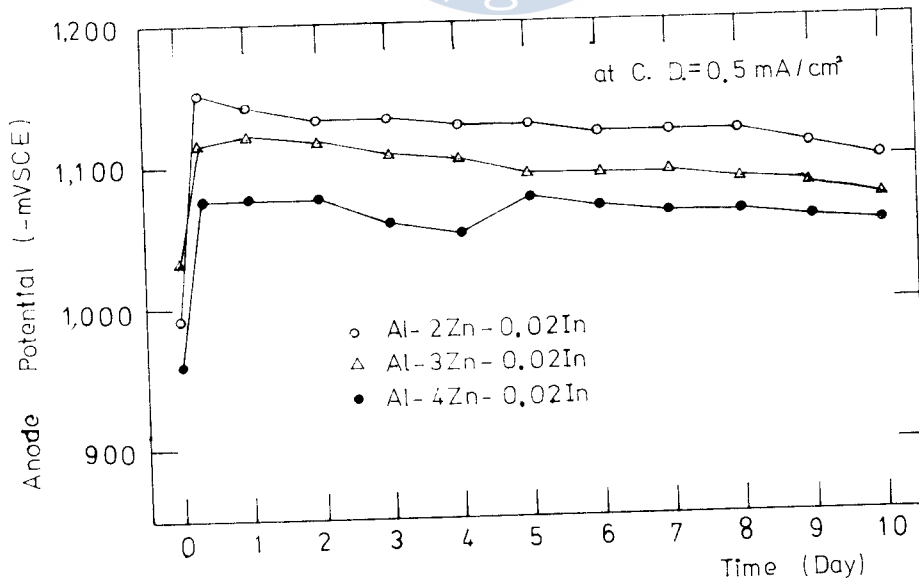


Fig. 8. Effect of Zinc on Anode Potential vs Time of Al-0.02 In Alloys

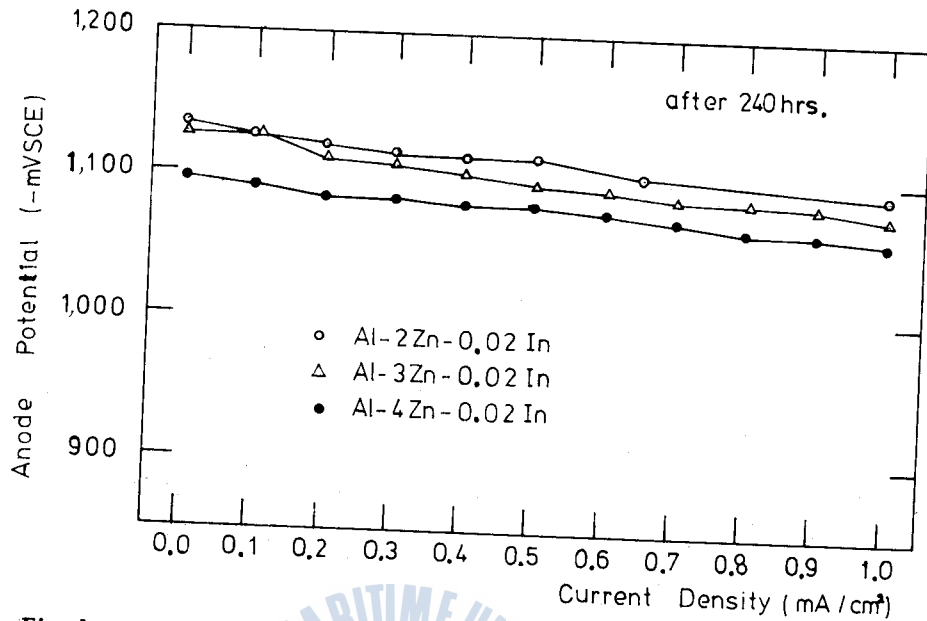


Fig. 8b. Effect of Zinc on Anode Potential vs Current Density of Al-0.02 In Alloys

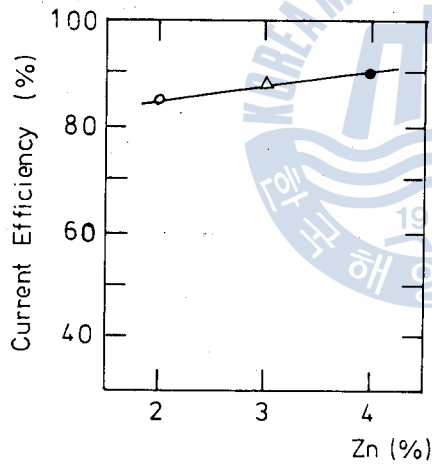


Fig. 8c. Effect of Zinc on Current Efficiency of Al-0.02 In Alloys at C. D. = 0.5 mA/cm²

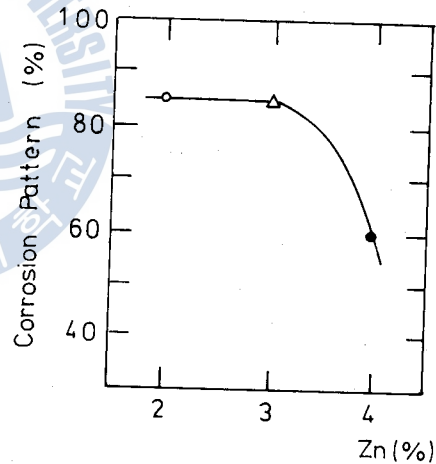


Fig. 8d. Effect of Zinc on Corrosion Pattern of Al-0.02 In Alloys at C. D. = 0.5 mA/cm²

率이 85%程度이며 溶解狀態가 85%以上으로서 陽極性能이 優秀하다는 것을 알 수 있었다.

2) Al-In 系合金에 미치는 Zn의 添加影響

Al-0.02 In 合金에 Zn을 각각 2%, 3% 및 4%씩 添加함에 따라 陽極性能이 어떻게 變하는가를 調査하였다.

Fig. 8a 와 Fig. 8b는 이 合金의 定電流試驗과 分極特性試驗의 結果이며, 어느 境遇나 Zn 添加量이 2%일 때 分極電位가 -1,100 mV 以下로서 陽極電位가 가장 낮았고 3%, 4%順으로 점차 上昇하는 傾向을 보였다.

Fig. 8c 는 이 合金陽極의 電流效率을 表示하며 Zn 添加量이 많아질수록 그 效率이 若干씩 改善되고, 모두 85% 以上의 高效率을 보여주고 있다. 또 Fig. 8d 는 同陽極의 溶解狀態를 表示한 것으로서 Zn 添加量이 2%와 3%의 境遇에 85% 程度의 溶解狀態를 보이나 4%일 때는 70% 以下로 溶解狀態가 나뉘었다.

따라서 Al-0.02 In 合金에 2%의 Zn 을 添加한 陽極에서 陽極電位가  $-1,100$  mV 以下, 電流效率이 85% 以上, 溶解狀態가 85% 以上의 좋은 陽極性能을 보여주며, Zn 3%의 陽極도 比較的 良好한 狀態라는 것을 알 수 있었다.

### 3) Al-Zn-In 系合金에 미치는 Sn 의 添加影響

Al-2 Zn-0.02 In 合金에 Sn 을 添加하지 않은 三元合金과 0.02%와 0.04%씩을 添加한 四元合金의 陽極性能을 比較해 보면 다음과 같다.

Fig. 9a 와 Fig. 9b 는 이 合金의 定電流試驗과 分極特性試驗의 結果이며, Sn 을 添加한 合金이나 添加하지 않은 合金이 모두 陽極電位가 거의 같은 程度를 나타내고 있다.

Fig. 9c 와 Fig. 9d 는 이 合金의 電流效率과 溶解狀態를 表示한 것으로서 Sn 을 0.02% 添加한 合金이 電流效率이나 溶解狀態가 가장 좋고 Sn 을 0.04% 添加한 것은 溶解狀態가 아주 不良하다.

따라서 Al-2 Zn-0.02 In 合金에 Sn 의 添加는 그 電極電位에 거의 影響을 미치지 않으나 Sn 을 0.02% 添加하면 電流效率이 87%, 溶解狀態가 95% 以上이므로 陽極性能이 아주 좋아진다는 것을 알 수 있다.

以上の 結果를 綜合하면 陽極의 平均電位(分極電位와 分極量), 電流效率 및 溶解狀態의 三者의 見地에서 Al 合金陽極에는 In 가 0.02% 以上, Zn 가 3% 以下, Sn 가 0.02% 程度로 添加되어야 한다는 것을 알 수 있다.

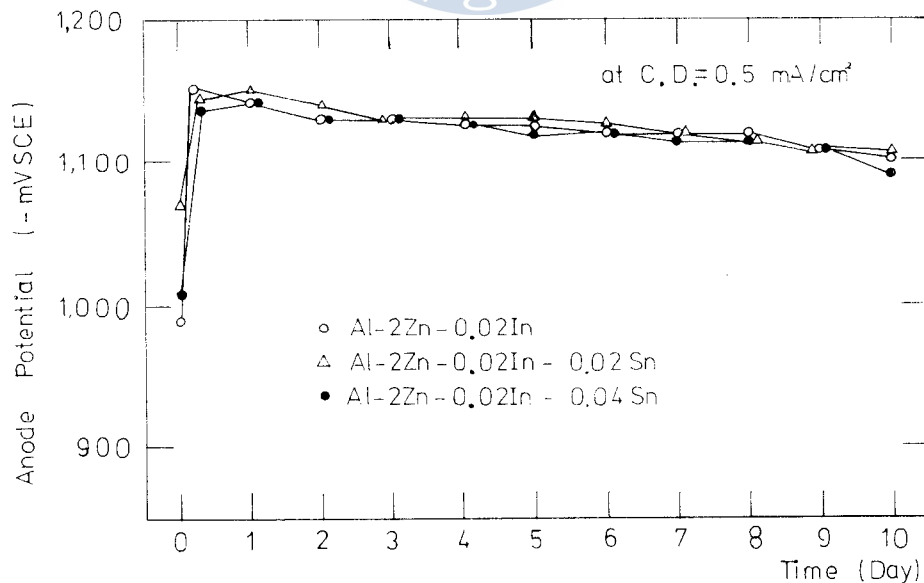


Fig. 9a. Effect of Tin on Anode Potential vs Time of Al-2Zn-0.02In Alloys

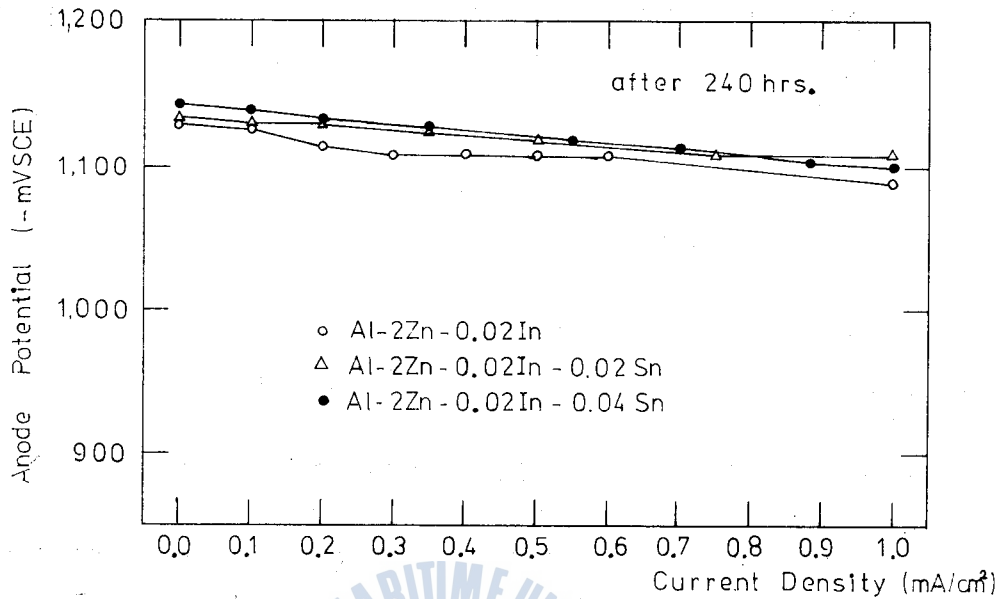


Fig. 9b. Effect of Tin on Anode Potential vs Current Density of Al-2Zn-0.02 In Alloys

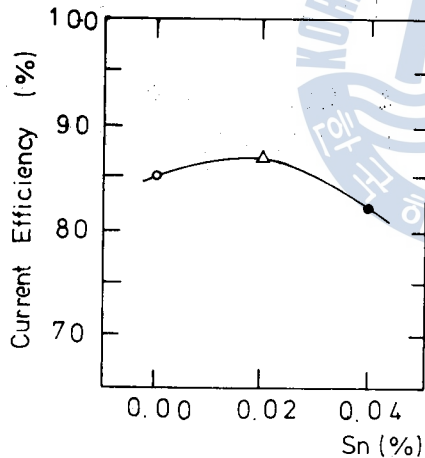


Fig. 9c. Effect of Tin on Current Efficiency of Al-2Zn-0.02 In Alloys at C.D. = 0.5 mA/cm²

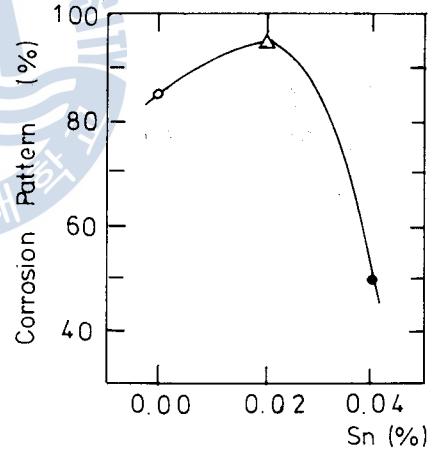


Fig. 9d. Effect of Tin on Corrosion Pattern of Al-2Zn-0.02 In Alloys at C.D. = 0.5 mA/cm²

### 3.2 Al 合金陽極의 性能比較

以上の 研究結果에 의하면 Zn, In 및 Sn의 세 元素는 그 添加量에 따라 Al 合金陽極의 性能을 改善한다는 것을 알 수 있었다. 그러므로 國產 Al 地金에 이들의 세 元素를 微量씩 添加하여 Al-Zn-In 系 三元合金 9種과 Al-Zn-In-Sn 系 四元合金 18種을 만들고 이에 美國產 Al-Zn-In-Mg 系 四元合金 1種을 追加해서 이들의 全 流電陽極에 對해서 性能을 調査하였다. Table 4는 그 結果이다.

Table 4에서 平均電位는 定電流試驗에서 1日 1回씩 240時間 測定한 陽極電位의 平均値이고, 分

Table 4. Performance Data on Al-Zn-In, Al-Zn-In-Sn and Al-Zn-In-Mg Anodes

| Kind of Anode | Galvanostatic * Current Test |                             | Polarization Characteristic Test |                             | Natural Potential (-mV SCE) | Current * Efficiency (%) | Corrosion * Pattern |
|---------------|------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------|---------------------|
|               | Average Potential (-mV SCE)  | Differential Potential (mV) | Average Potential (-mV SCE)      | Differential Potential (mV) |                             |                          |                     |
| A-1           | 971                          | —                           | 1,026                            | —                           | 1,110                       | 75.3                     | F                   |
| 2             | 934                          | —                           | 939                              | —                           | 965                         | 63.0                     | E                   |
| 3             | 936                          | —                           | 945                              | —                           | 985                         | 66.2                     | E                   |
| 4             | 1,122                        | 40                          | 1,111                            | 40                          | 1,130                       | 85.4                     | B                   |
| 5             | 1,126                        | 45                          | 1,121                            | 35                          | 1,135                       | 87.3                     | A                   |
| 6             | 1,120                        | 50                          | 1,124                            | 45                          | 1,145                       | 81.7                     | D                   |
| 7             | 1,117                        | 30                          | 1,107                            | 60                          | 1,150                       | 70.8                     | A                   |
| 8             | 1,118                        | 25                          | 1,102                            | 55                          | 1,130                       | 76.5                     | A                   |
| 9             | 1,118                        | 25                          | 1,112                            | 45                          | 1,140                       | 79.2                     | A                   |
| B-1           | 1,014                        | —                           | 1,056                            | —                           | 1,140                       | 75.3                     | E                   |
| 2             | 949                          | —                           | 958                              | —                           | 995                         | 74.0                     | E                   |
| 3             | 950                          | —                           | 958                              | —                           | 1,000                       | 76.9                     | E                   |
| 4             | 1,095                        | 50                          | 1,099                            | 60                          | 1,135                       | 88.1                     | B                   |
| 5             | 1,097                        | 45                          | 1,096                            | 50                          | 1,125                       | 86.3                     | B                   |
| 6             | 1,100                        | 50                          | 1,102                            | 50                          | 1,130                       | 90.8                     | C                   |
| 7             | 1,090                        | 45                          | 1,094                            | 10                          | 1,100                       | 88.4                     | C                   |
| 8             | 1,095                        | 50                          | 1,097                            | 15                          | 1,105                       | 83.4                     | B                   |
| 9             | 1,097                        | 55                          | 1,095                            | 10                          | 1,100                       | 86.1                     | C                   |
| C-1           | 956                          | —                           | 964                              | —                           | 965                         | 80.9                     | E                   |
| 2             | 939                          | —                           | 961                              | —                           | 975                         | 82.6                     | E                   |
| 3             | 941                          | —                           | 946                              | —                           | 955                         | 81.7                     | E                   |
| 4             | 1,065                        | 20                          | 1,077                            | 35                          | 1,095                       | 90.4                     | D                   |
| 5             | 1,081                        | 30                          | 1,091                            | 15                          | 1,100                       | 80.1                     | C                   |
| 6             | 1,078                        | 40                          | 1,091                            | 15                          | 1,100                       | 86.5                     | C                   |
| 7             | 1,095                        | 50                          | 1,080                            | 20                          | 1,090                       | 81.3                     | B                   |
| 8             | 1,097                        | 20                          | 1,092                            | 15                          | 1,100                       | 76.0                     | A                   |
| 9             | 1,088                        | 60                          | 1,088                            | 15                          | 1,095                       | 79.0                     | A                   |
| AA            | 1,101                        | 45                          | 1,098                            | 70                          | 1,145                       | 81.0                     | A                   |

\* at C. D. = 0.5 mA/cm<sup>2</sup> for 240 hrs. (10 Days)

極特性試驗에서는 電流密度를 0 mA/cm<sup>2</sup> 에서부터 1.0 mA/cm<sup>2</sup> 까지 0.1 mA/cm<sup>2</sup> 間隔으로 變化시켜 가면서 각 電流密度에서 測定한 陽極電位를 平均한 값이다. 이 平均電位는 In 을 0.01% 含有한 陽

極을 除外하고는 모두  $-1,065 \text{ mV(SCE)}$  以下이며 Al 合金陽極電位로서 適當하다. 또 電位差는 分極特性試驗의 境遇는  $0 \text{ mA/cm}^2$  에서와  $1.0 \text{ mA/cm}^2$  에서의 陽極電位差를 表示하며, 自然電位는 10日 間의 定電流試驗後 回路를 遮斷하여 無通電狀態에서 測定한 陽極電位를 나타내고 있다. 定電流試驗과 分極特性試驗에서의 電位變化量은 In 을 0.01% 含有한 陽極을 除外하고는  $60 \text{ mV}$  以下였으나 In 을 0.01% 含有한 陽極만은 定電流試驗에서 最低電位까지 到達하는데 5日以上이나 걸렸고, 그 電位의 變化도 不規則하였으며 分極特性試驗에서는 電位差가  $100 \text{ mV}$  以上이나 되었다. 이 電位變化量은 적을수록 陽極의 分極特性이 良好함을 나타낸다.

또 陽極의 電流效率과 溶解狀態는 0.01%의 In 을 含有한 陽極을 除外하고는 大體로 In 의 含量이

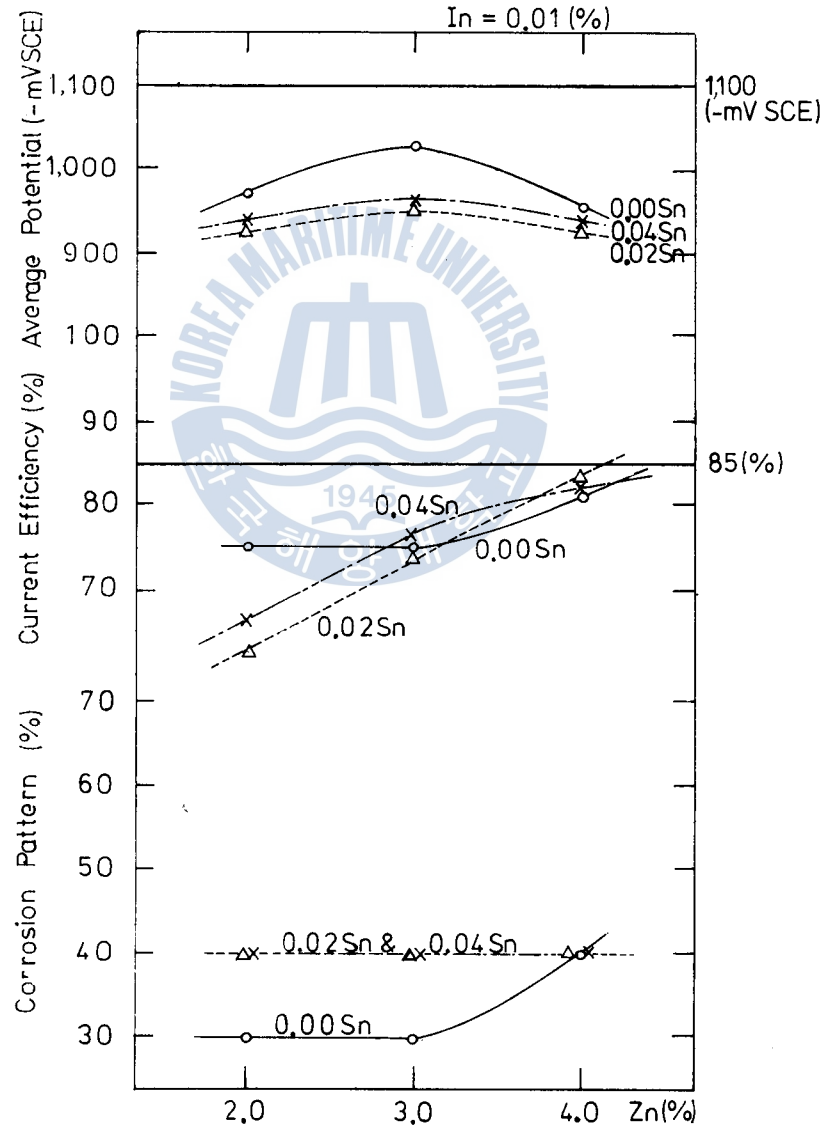


Fig. 10a. Comparisons of Performance on Aluminium Alloy Anodes containing 0.01% In at C. D. =  $0.5 \text{ mA/cm}^2$

0.02%에서 0.03%로 할수록 용해상태가 좋아져서 電流效率의 反對로 變化する 傾向을 가지고 있다. 이 現象은 In가 高電位成分이므로 3·5의 說明과 같다. Al에 局部電池를 形成하여 溶解狀態를 向上시켜주는 反面에 電流效率을 낮추는 傾向으로 생각된다.

Fig. 10a, b, c는 Al 合金陽極의 性能과 價格 兩面에서 가장 큰 影響을 미치는 合金元素인 In의 添加量을 基準으로 하여 陽極의 平均電位(電位와 分極量), 電流效率 및 溶解狀態의 三者에 의해 Table 4의 陽極性能을 具體的으로 比較한 것이며, 그 結果는 다음과 같다.

1) 0.01% In을 含有한 合金陽極의 境遇

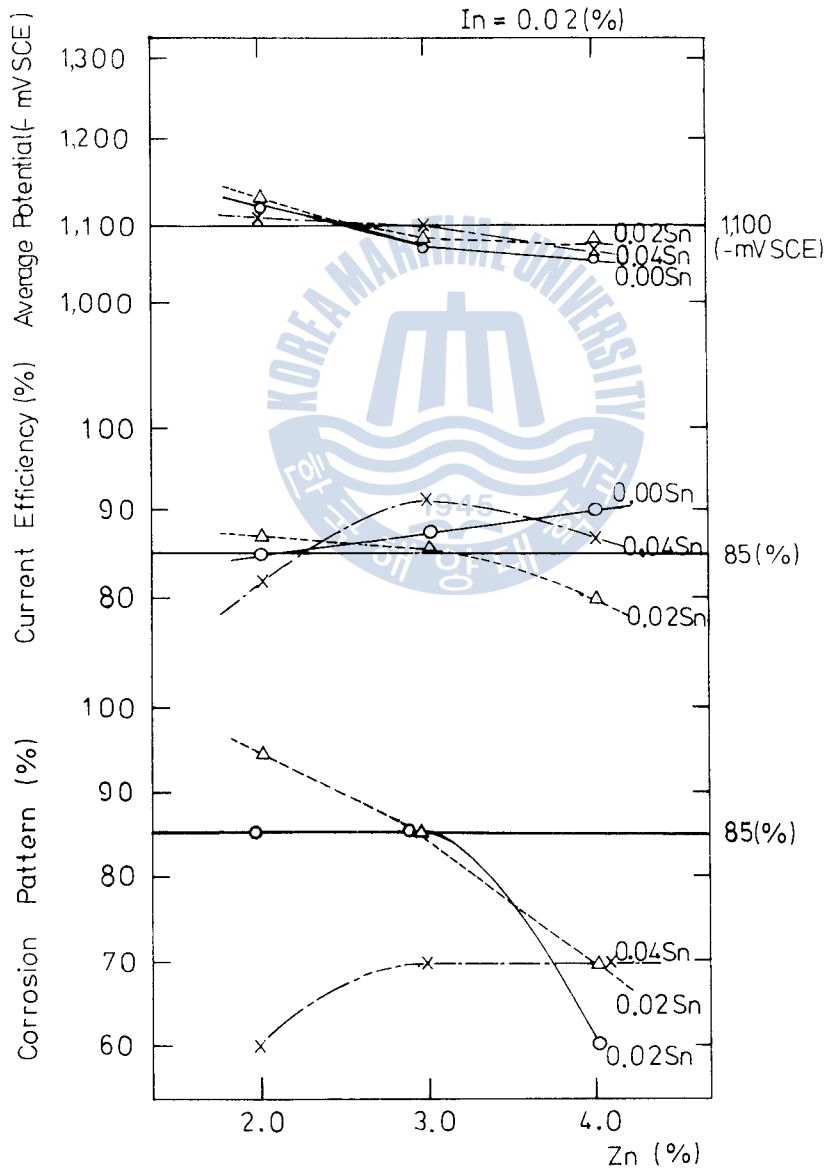


Fig. 10b. Comparisons of Performance on Aluminium Alloy Anodes containing 0.02% In at C.D. = 0.5mA/cm<sup>2</sup>

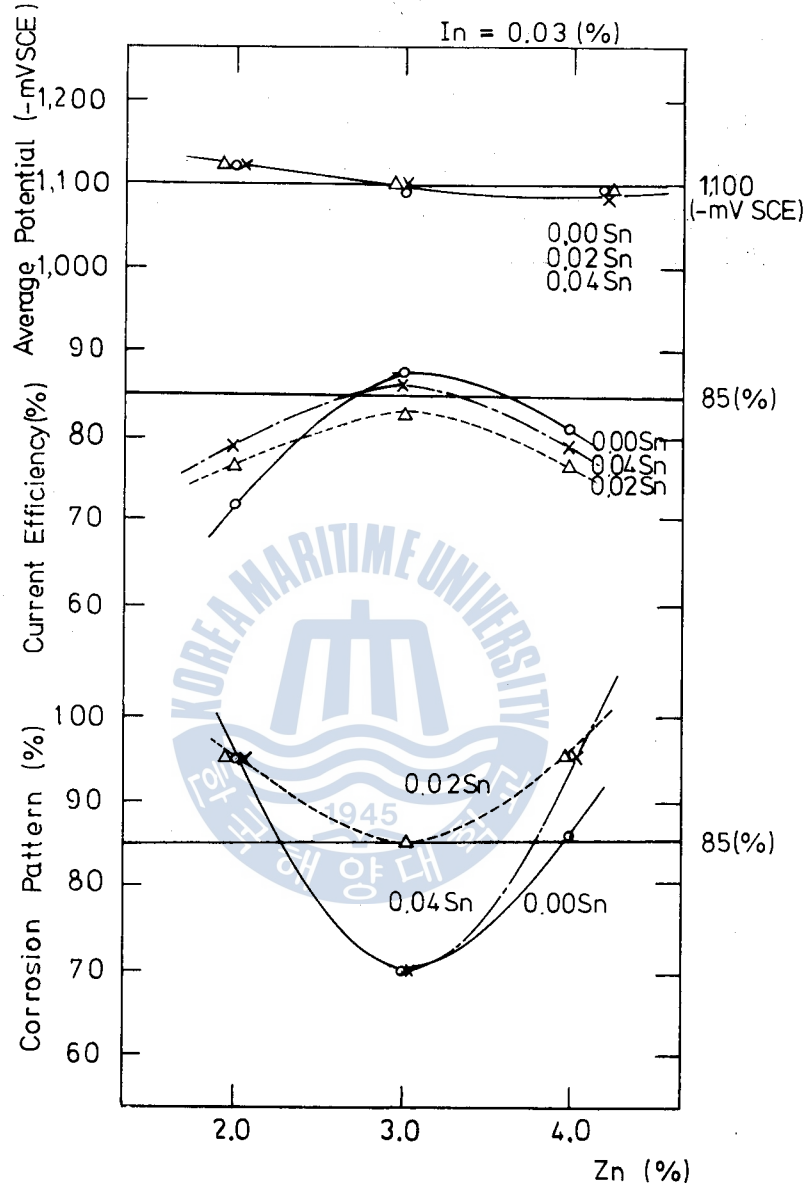


Fig. 10c. Comparisons of Performance on Aluminium Alloy Anodes containing 0.03% In at C. D. = 0.5 mA/cm<sup>2</sup>

In 含量이 0.01%인 Al 合金에 Zn 과 Sn 의 含量을 變化시킬 때 그 平均電位, 電流效率 및 溶解狀態를 圖示하면 Fig. 10a 와 같이 된다. 平均電位는 3% Zn 의 것에서 -1,000 mV(SCE) 以下이고 그 外의 것은 모두 -1,000 mV 以上의 高電位를 나타내고 있으며, 電流效率도 Zn 量이 많아짐에 따라 改善되나 모두 85% 以下였고, 溶解狀態도 50% 以下로 甚한 點蝕과 一部 集中溶解가 發生하였다.

그러므로 In 含有量이 0.01%인 Al 合金은 流電陽極으로서의 性能이 顯著하게 낮음을 알 수 있었다.

2) 0.02% In 을 含有한 合金陽極의 境遇



In 含量이 0.02%인 Al 合金의 陽極特性은 Fig. 10b 와 같이 된다. 平均電位는 Zn 含量이 增加됨에 따라 若干 上昇하는 傾向을 보였으나 이들은 모두  $-1,080\text{ mV}$  以下로 中電位系 流電陽極으로서는 좋은 狀態였다. 또한 電流效率도 2% Zn 와 0.04% Sn 나 4% Zn 와 0.02% Sn 을 含有한 것을 除外하고는 모두 85% 以上이었다. 그러나 溶解狀態가 85% 以上인 것은 Al-2 Zn-0.02 In(A-4), Al-2 Zn-0.02 In-0.02 Sn(A-5), Al-3 Zn-0.02 In(B-4) 및 Al-3 Zn-0.02 In-0.02 Sn(B-5)의 4種 뿐이었다. 특히 90% 以上の 높은 電流效率를 보인 Al-3 Zn-0.02 In-0.04 Sn(B-6)와 Al-4 Zn-0.02 In(C-4)의 두 陽極은 溶解狀態가 70%程度 밖에 되지 않았다.

그러므로 0.02% In 을 含有한 Al 合金은 電極電位와 電流效率의 面에서는 좋으나 溶解狀態가 Zn 과 Sn 의 含量에 큰 影響을 받는다는 것을 알 수 있고, 陽極性能이 比較的 優秀한 것은 上記 4種 뿐이라는 것을 알 수 있다.

### 3) 0.03% In 을 含有한 合金陽極의 境遇

Fig. 10c 에서 平均電位는 0.02% In 의 境遇와 같이 Zn 含量에 따라 若干 上昇하는 傾向을 보였으며, 모두  $-1,100\text{ mV}$ (SCE) 內外의 低電位를 나타냈다. 電流效率는 Zn 含量이 3%의 것에서 最高로 되나 85% 以上の 效率를 갖는 陽極은 Al-3 Zn-0.03 In(B-7)과 Al-3 Zn-0.03 In-0.02 Sn(B-8) 뿐이었다. 또 溶解狀態는 電流效率와 正反對로 Zn 含量이 3%인 것에서 最低가 되었으며, 電流效率이 85% 以上인 B-7 과 B-8 의 Al 合金도 溶解狀態가 70%程度 밖에 되지 않았다.

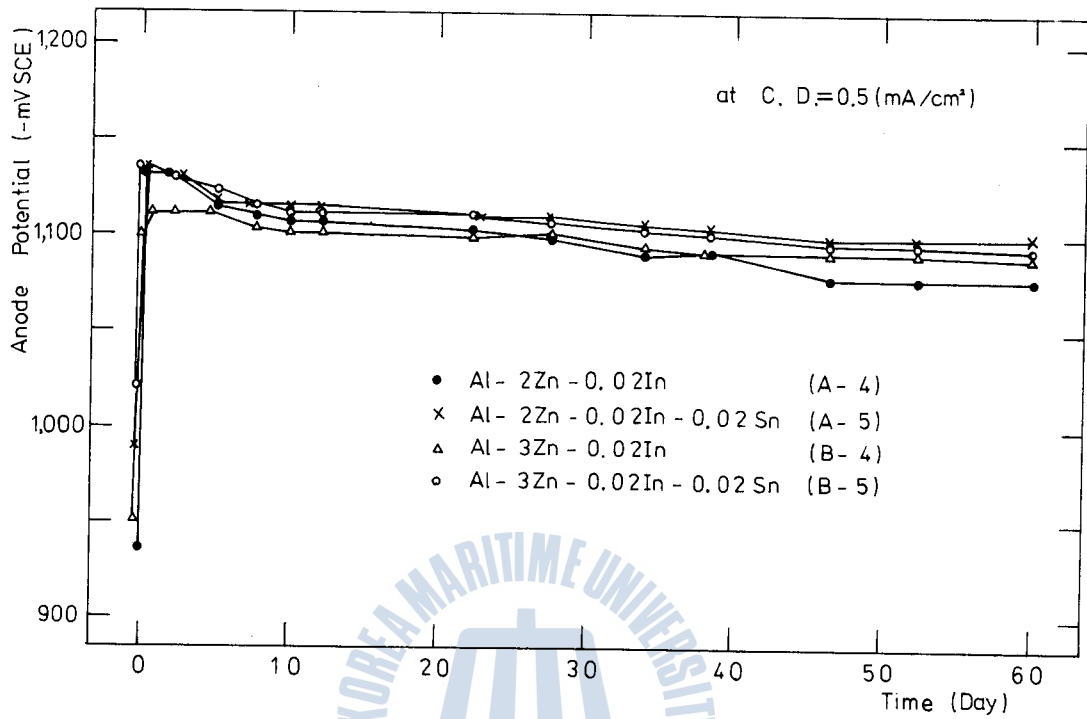
그러므로 In 含有量이 0.03%인 Al 合金은 電極電位는 充分하나, 電流效率와 溶解狀態가 相反關係에 있으므로 陽極의 세 性能을 同時に 滿足시키는 것이 없다.

以上の 結果를 綜合하면 流電陽極의 基本性能인 陽極의 平均電位(分極電位와 그 分極量), 電流效率 및 溶解狀態의 三者의 見地에서 Al-2 Zn-0.02 In(A-4)와 Al-2 Zn-0.02 In-0.02 Sn(A-5) 및 Al-3 Zn-0.02 In(B-4)와 Al-3 Zn-0.02 In-0.02 Sn(B-5)의 4種의 合金이 가장 高性能을 나타냈으며, 研究 目標值 以上이었다.

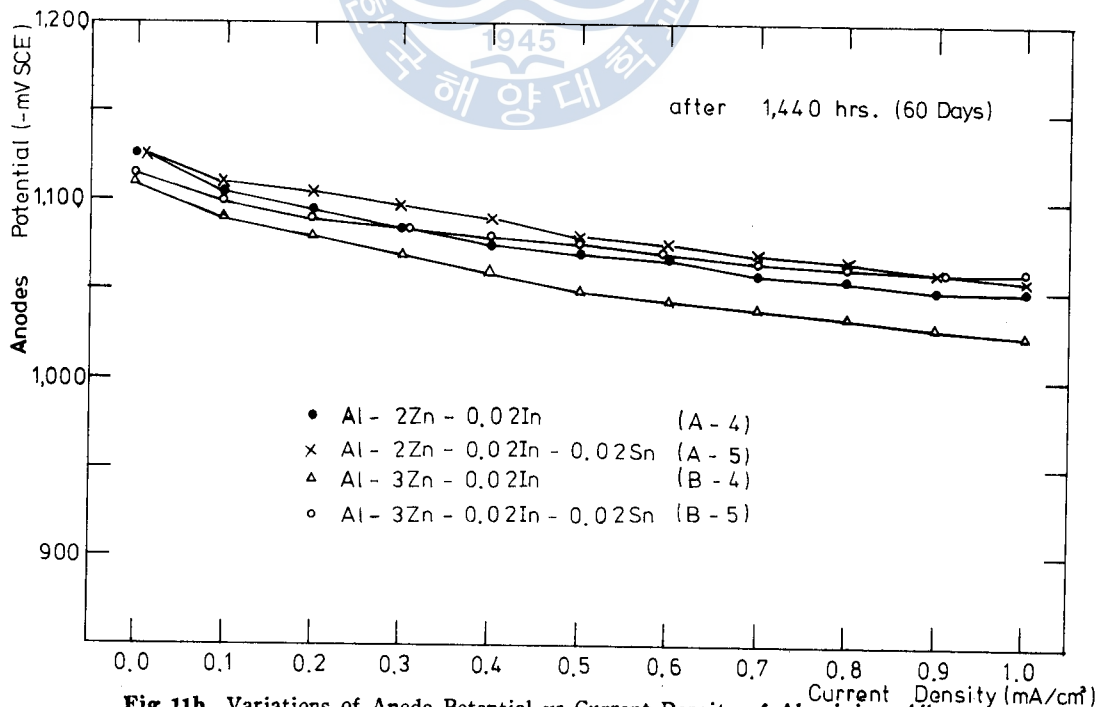
### 3.3 Al 合金陽極의 60日間 長期性能試驗

以上の 實驗結果에 의하면 陽極의 平均電位가  $-1,080\text{ mV}$  以下이고 電流效率이 85% 以上이며 溶解狀態가 85%(B 級) 以上인 陽極은 Al-2 Zn-0.02 In(A-4), Al-2 Zn-0.02 In-0.02 Sn(A-5), Al-3 Zn-0.02 In(B-4) 및 Al-3 Zn-0.02 In-0.02 Sn(B-5)의 4種 뿐이다. 그러므로 이들의 陽極特性의 再現性과 長期間의 特性維持를 確認하기 위해서 試驗片을 다시 調製하여 60日間의 長期性能試驗을 實施하였다.

Fig. 11a 와 Fig. 11b 및 Table 5 는 그 結果를 보인 것이다. 60日間의 定電流試驗에 의한 陽極의 平均電位는 4種의 陽極 모두  $-1,100\text{ mV}$  內外로 低電位를 나타냈으며 1日後와 60日後의 電極電位差도 60mV 以下였다. 分極特性試驗의 平均電位도 거의  $-1,080\text{ mV}$  內外였으며 그 電位差는 70~85mV 로 240時間의 短期試驗때보다 若干 增加하였다. 自然電位는 거의 變化가 없었고 電流效率은 A-4 가 85% 以下로 떨어진 反面에 B-4 와 B-5 는 90% 以上の 高效率를 나타냈다. 또 陽極의 溶解狀態는 24C



**Fig. 11a.** Variations of Polarization Potential of Aluminium Alloy Anodes for 1,440 hrs. (60 Days)



**Fig. 11b.** Variations of Anode Potential vs Current Density of Aluminium Alloy Anodes for 1,440 hrs. (60 Days)

시간의 短期試驗에서 모두 85%이상이었으나 長期試驗에서는 모두 C(70%) 정도에 머물렀으며, 試片 孔蝕狀態로 劣化하였다. 因此로 이 合金의 溶解狀態改善에 努力하여야 한다.

Table 10. Polarization Data on Al-2~3Zn-0.02In-0~0.02Sn Anodes

| Al Anode | Current Efficiency Test    |                             | Polarization Characteristic Test |                             | Natural Potential (mV SCE) | Current Efficiency (%) | Corrosion Pattern |
|----------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------------|-----------------------------|----------------------------|------------------------|-------------------|
|          | Average Potential (mV SCE) | Differential Potential (mV) | Average Potential (mV SCE)       | Differential Potential (mV) |                            |                        |                   |
| A-4      | 1,096                      | 50                          | 1,075                            | 75                          | 1,125                      | 80.0                   | C                 |
| 5        | 1,110                      | 30                          | 1,085                            | 70                          | 1,130                      | 86.5                   | C                 |
| B-4      | 1,096                      | 20                          | 1,058                            | 85                          | 1,125                      | 90.6                   | C                 |
| 5        | 1,106                      | 40                          | 1,078                            | 75                          | 1,125                      | 91.4                   | C                 |

\* at C, D, = 0.5 mA/cm<sup>2</sup> for 1,440 hrs. (60 Days)

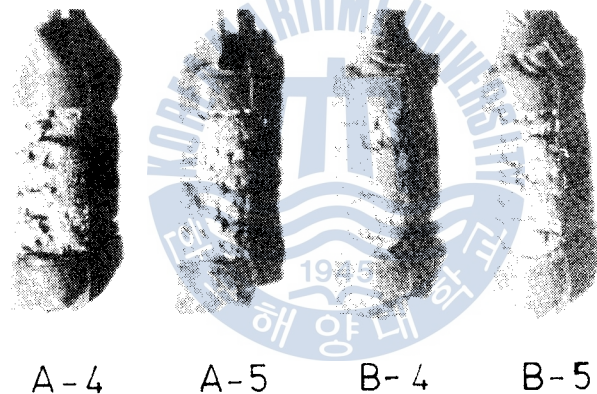


Fig. 12. Corrosion Patterns of Al-2~3Zn-0.02In-0~0.02Sn Anodes after 1,440 hrs. (60 Days)

以上의 結果를 綜合하면 240시간의 短期試驗에서 陽極性能이 優秀하였던 前記 4種의 Al-合金의 陽極性能은 長期間에 걸치자 電極電位가 充分히 낮고 電極電流의 變化가 甚소하여 電流效率도 A-4를 除外하고는 良好하다. 이들 Al-合金의 溶解狀態가 C級으로 孔蝕狀이라는 劣化 象을 示한다. 因此므로 不純物의 比較的 량이 含有量 甚微 Al-地金으로 Al-合金陽極을 調製하는데는 어떤지 하여야 陽極의 溶解狀態가 均一하게 改善되는가를 계속 究明하여야 하겠다.

### 3.4 Al-合金陽極의 性能에 미치는 熱處理, 表面研磨 및 鐵心鑄込의 影響

#### 1) 240시간의 短期性能試驗

表面研磨, 非熱處理 및 鐵心鑄込의 Al-合金陽極에 대한 60시간의 長期性能試驗에서 陽極의 溶解狀態만이 特히 不良하였으므로 그 中에서 比較的 좋았던 Al-3Zn-0.02In-0.02Sn(B-5)와 3·2의 240시간의 短期性能試驗에서 電流效率이 目標值以下였으나 溶解狀態가 좋았던 Al-2Zn-0.03In-0.02Sn(A-8)의 2種의 Al-合金에 대해서 熱處理, 表面研磨 및 鐵心鑄込이 陽極性能에 어떠한 影響을 주

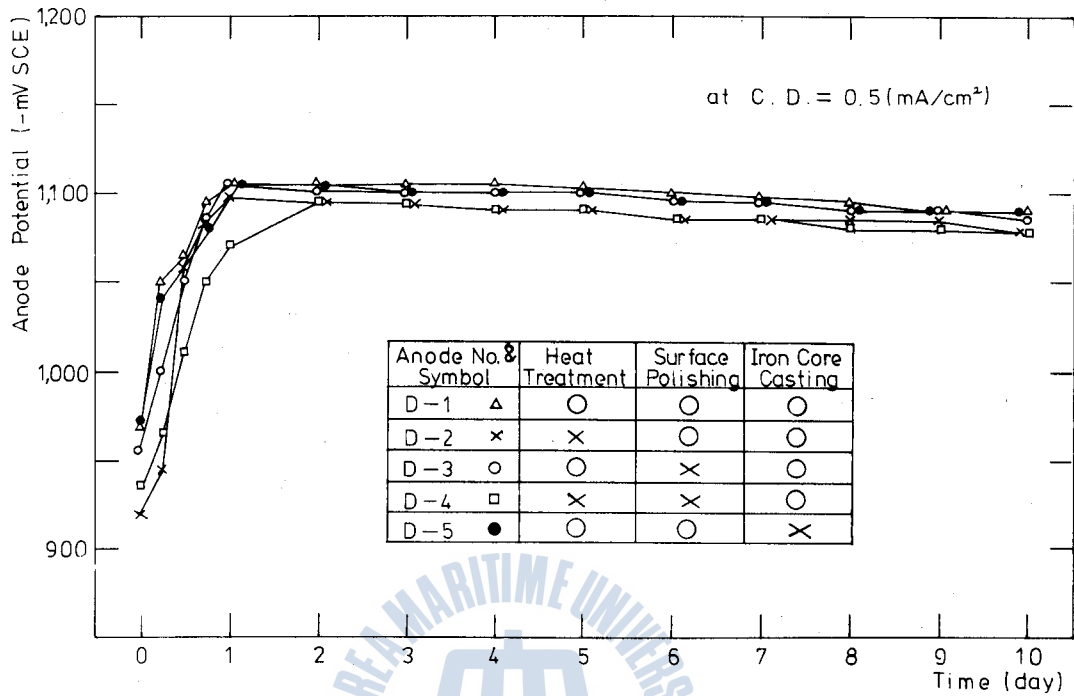


Fig. 13a. Variations of Anode Potential vs Time on Al-3 Zn-0.02 In-0.02 Sn(B-5) Anode by Heat Treatment, Surface Polishing and Iron Core Casting-in

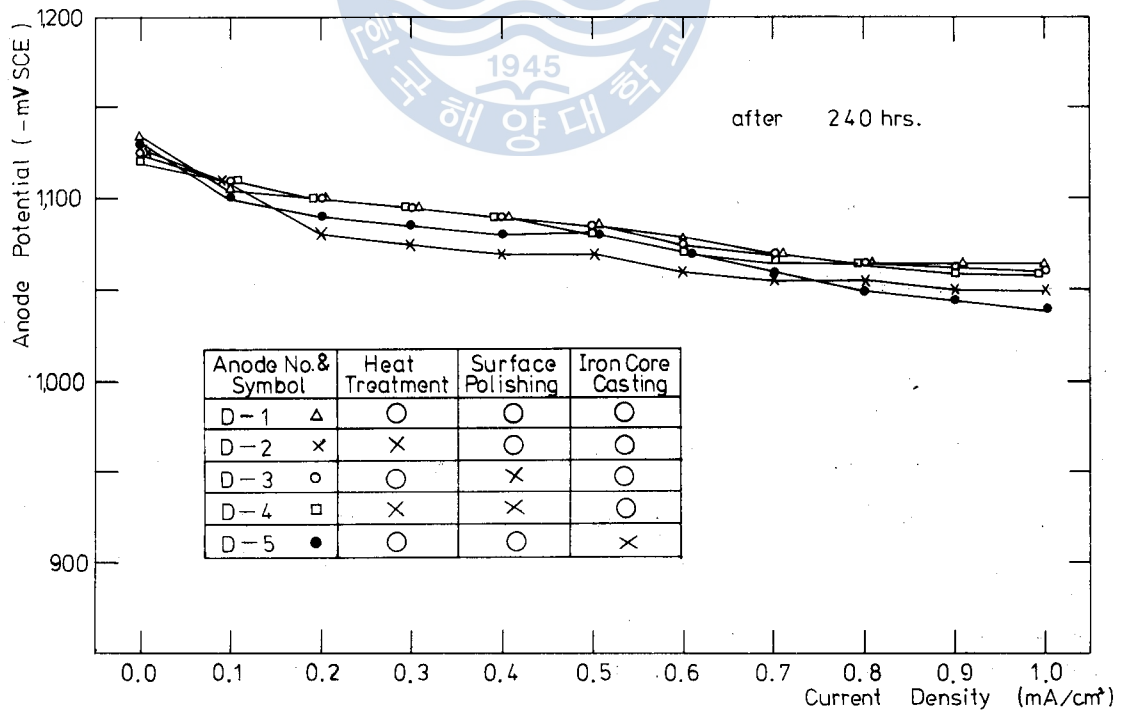


Fig. 13b. Variations of Anode Potential vs Current Density on Al-3 Zn-0.02 In-0.02 Sn(B-5) Anode by Heat Treatment, Surface Polishing and Iron Core Casting-in

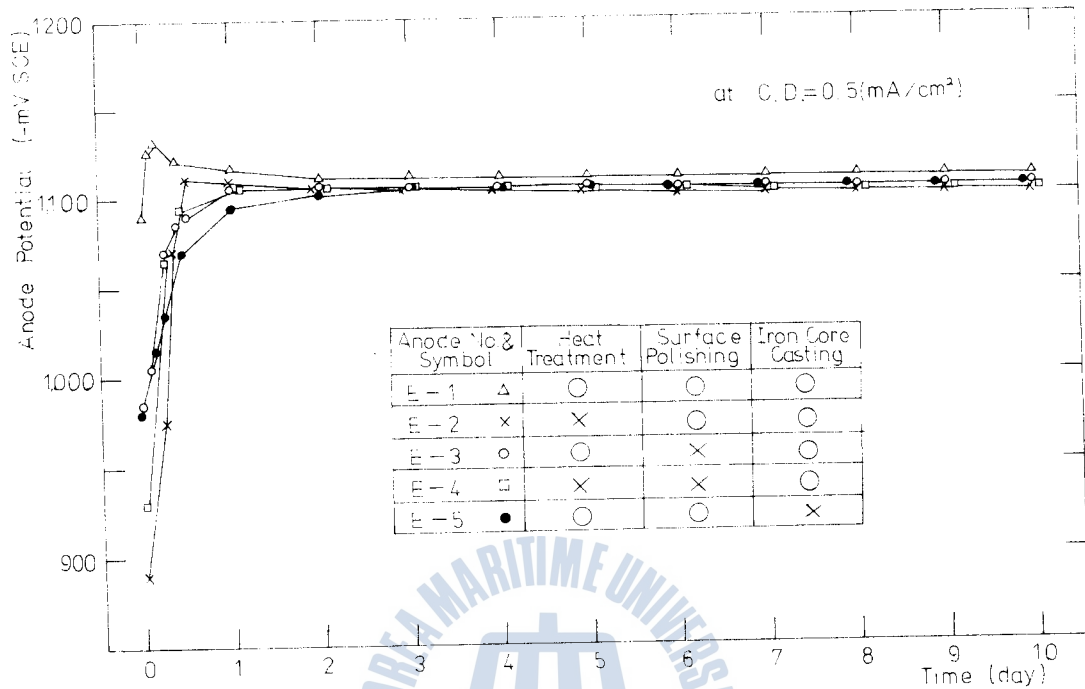


Fig. 14a. Variations of Anode Potential vs Time on Al-2Zn-0.03In-0.02Sn(A-8) Anode by Heat Treatment, Surface Polishing and Iron Core Casting-in

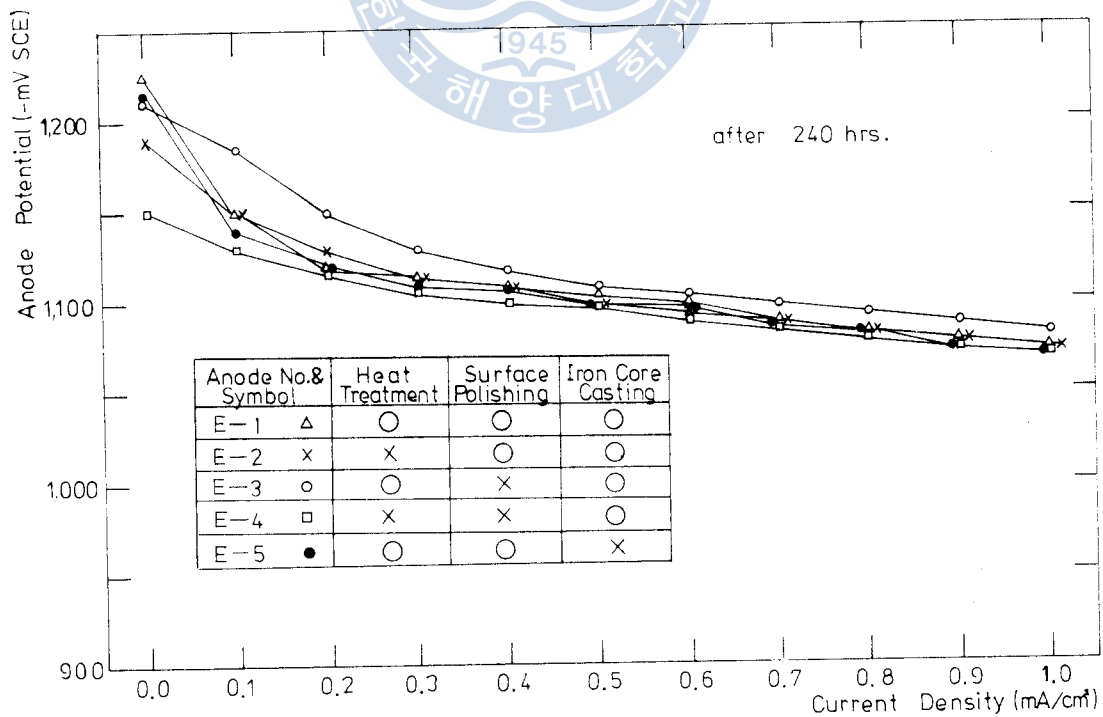


Fig. 14b. Variations of Anode Potential vs Current Density on Al-2Zn-0.03In-0.02Sn(A-8) Anode by Heat Treatment, Surface Polishing and Iron Core Casting-in

Table 6. Effects on Anode Characteristics by Heat Treatment, Surface Polishing and Iron Core Casting-in

| Symbol No.                 | * HT SP IC                  |                             |                             | Galvanostatic ** Current Test |       | Polarization Characteristic Test |       | Natural Potential (mV SCE) | Current ** Efficiency (%) | Corrosion ** Pattern |   |
|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------|----------------------------------|-------|----------------------------|---------------------------|----------------------|---|
|                            | Average Potential (-mV SCE) | Differential Potential (mV) | Average Potential (-mV SCE) | Differential Potential (mV)   |       |                                  |       |                            |                           |                      |   |
| Al-3Zn-0.02In-0.02Sn (B-5) | D-1                         | ○                           | ○                           | ○                             | 1,100 | 15                               | 1,057 | 70                         | 1,135                     | 91.1                 | D |
|                            | D-2                         | ×                           | ○                           | ○                             | 1,087 | 10                               | 1,072 | 75                         | 1,125                     | 86.4                 | C |
|                            | D-3                         | ○                           | ×                           | ○                             | 1,093 | 10                               | 1,085 | 65                         | 1,125                     | 87.3                 | E |
|                            | D-4                         | ×                           | ×                           | ○                             | 1,086 | 18                               | 1,083 | 60                         | 1,120                     | 92.1                 | C |
|                            | D-5                         | ○                           | ○                           | ×                             | 1,037 | 15                               | 1,075 | 90                         | 1,130                     | 89.1                 | E |
|                            | D-6                         | ×                           | ○                           | ×                             | 1,088 | 20                               | 1,074 | 75                         | 1,120                     | 85.5                 | D |
| Al-2Zn-0.03In-0.02Sn (A-8) | E-1                         | ○                           | ○                           | ○                             | 1,111 | 5                                | 1,114 | 147                        | 1,125                     | 91.1                 | A |
|                            | E-2                         | ×                           | ○                           | ○                             | 1,102 | 10                               | 1,111 | 115                        | 1,190                     | 91.1                 | C |
|                            | E-3                         | ○                           | ×                           | ○                             | 1,105 | 0                                | 1,126 | 125                        | 1,210                     | 86.7                 | C |
|                            | E-4                         | ×                           | ×                           | ○                             | 1,103 | 4                                | 1,100 | 78                         | 1,115                     | 74.0                 | B |
|                            | E-5                         | ○                           | ○                           | ×                             | 1,104 | 0                                | 1,109 | 143                        | 1,215                     | 85.7                 | D |
|                            | E-6                         | ×                           | ○                           | ×                             | 1,106 | 5                                | 1,107 | 97                         | 1,175                     | 83.7                 | C |

\* HT: Heat Treatment, SP: Surface Polishing, IC: Iron Core Casting-in

\*\* at C.D. = 0.5 mA/cm<sup>2</sup> for 240 hrs. (10 Days)

능가를 240時間 동안 調査하였다.

Al 合金試片의 熱處理는 試片을 直徑 20mm로 鑄造한 後에 500~550°C<sup>29)</sup>로 維持된 加熱爐內에 60分間 放置하였다가 空冷하였으며, 表面研磨는 外徑이 18mm 되게 切削하였다. 또 鐵心鑄込은 亞鉛鍍金된  $\phi$ 2mm의 鐵糸를 試片鑄造時에 鑄込하였고 非鑄込試片은 鑄造後에 한쪽끝에 구멍을 뚫어 同鐵糸를 插入하고 打壓해서 密着시켰다.

Fig. 13a, b, Fig. 14a, b 및 Table 6은 이 두種의 Al 合金에 대한 陽極性能試驗의 結果이다. 이들에 의하면 定電流試驗時나 分極特性試驗時의 平均分極電位와 分極量 및 自然電位에 陽極의 熱處理, 表面研磨 및 鐵心鑄込의 影響은 거의 나타나지 않으나 陽極의 電流效率와 溶解狀態에는 상당히 큰 影響이 나타나는 것을 알 수 있었다. 鐵心鑄込의 影響은 非鑄込한 것이 鑄込한 것에 比해서 電流效率와 溶解狀態의 兩面에서 不良하였으므로 이것은 Al 合金陽極의 鑄造上 有利하다고 생각된다. 또 Lennox<sup>30)</sup> 등에 의하면 Al 合金陽極에 鐵心을 鑄込하면 이 兩者間에 過度한 電氣抵抗이 생긴다고 하나 本研究의 境遇에는 그 抵抗이 어느쪽의 試片에서도 거의 零이었다. 그리고 陽極의 表面研磨와 熱處理의 各 影響은 상당히 크나 試片에 따라 相反된 結果가 나타나므로 계속 究明하여야 할 問題로 남아 있다.

## 2) 50日間의 長期性能試驗

위의 試驗에서 Al 合金陽極은 鐵心을 鑄込하는 것이 좋다는 것을 알았으나 熱處理와 表面研磨의

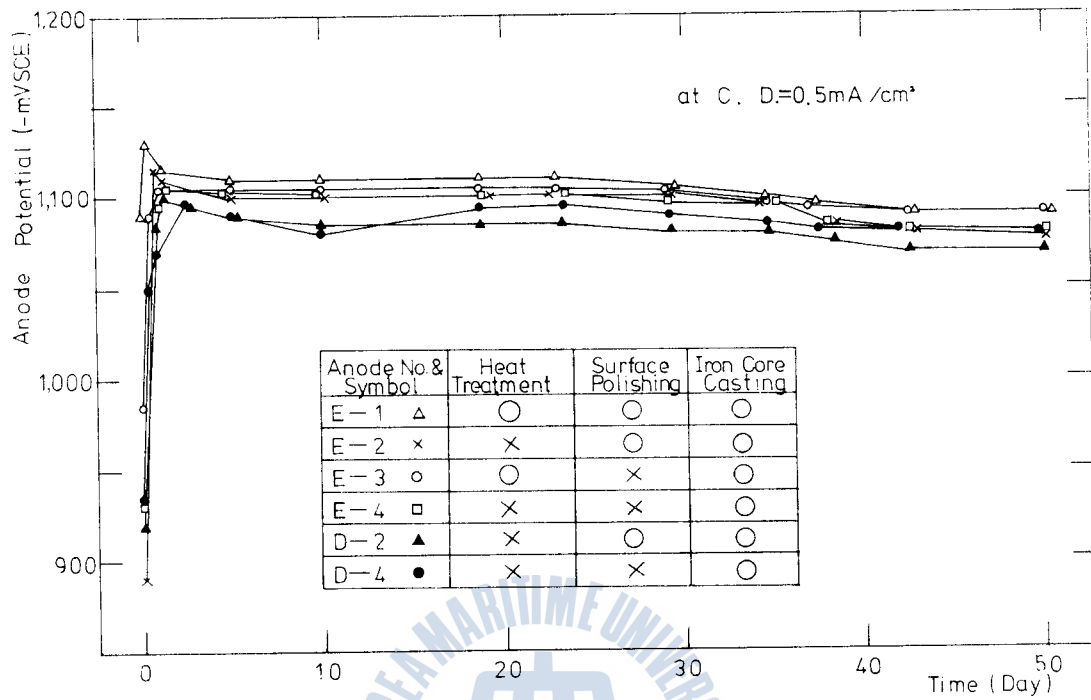


Fig. 15a. Variations of Anode Potential vs Time of Al-2Zn-0.03In-0.02Sn(A-8) and Al-3Zn-0.02In-0.02Sn(B-5) for 1,200 hrs. (50 days)

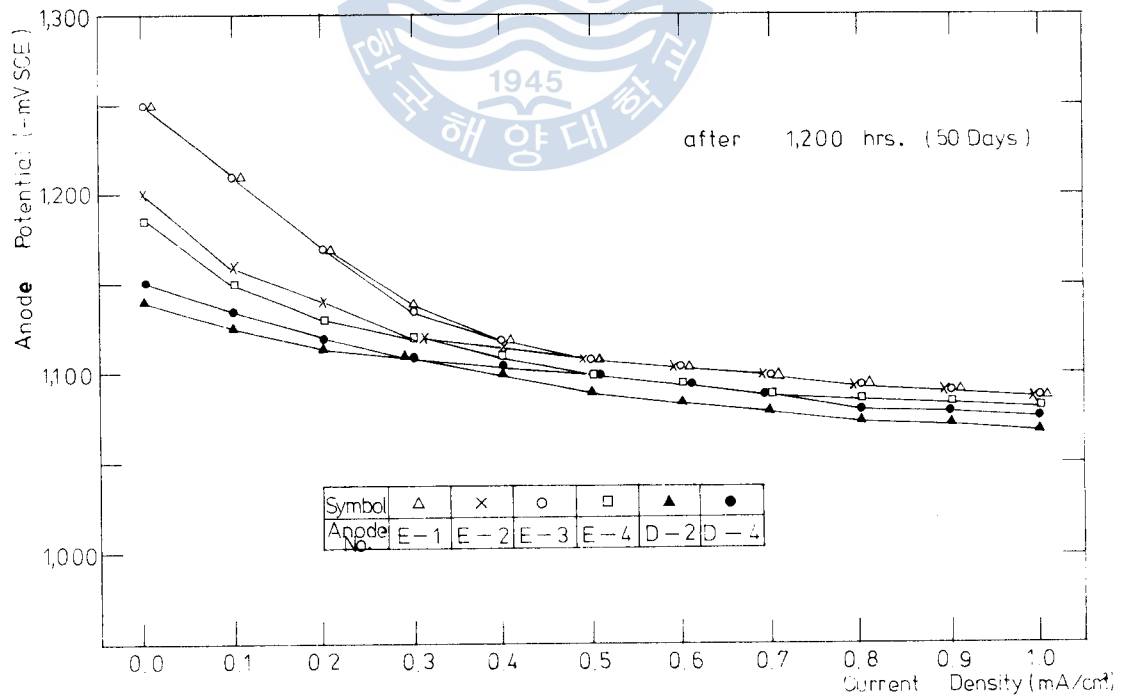
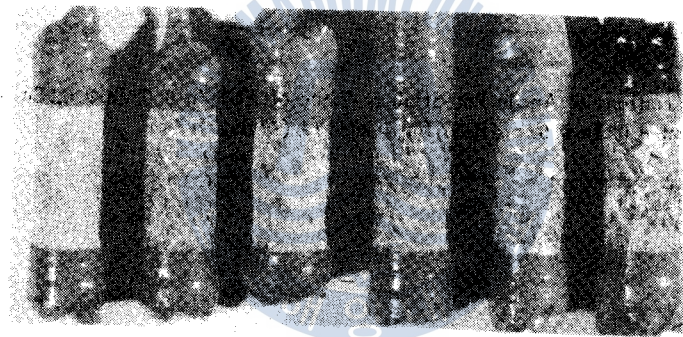


Fig. 15b. Variations of anode Potential vs Current Density of Al-2Zn-0.03In-0.02Sn(A-8) and Al-3Zn-0.02In-0.02Sn(B-5) for 1,200 hrs. (50 Days)

Table 7. Effects on Anode Characteristics by Heat Treatment, Surface Polishing and Iron Core Casting-in

| Symbol No.                | Galvanostatic * Current Test |                             | Polarization Characteristic Test |                             | Natural Potential (-mV SCE) | Current * Efficiency (%) | Corrosion * Pattern |      |
|---------------------------|------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------|---------------------|------|
|                           | Average Potential (-mV SCE)  | Differential Potential (mV) | Average Potential (-mV SCE)      | Differential Potential (mV) |                             |                          |                     |      |
| Al-2Zn-0.03In-0.02Sn(A-8) | E-1                          | 1,104                       | 25                               | 1,135                       | 160                         | 1,250                    | 88.5                | A    |
|                           | E-2                          | 1,095                       | 32                               | 1,120                       | 80                          | 1,200                    | 82.5                | B    |
|                           | E-3                          | 1,100                       | 15                               | 1,134                       | 160                         | 1,250                    | 89.9                | A-** |
|                           | E-4                          | 1,094                       | 25                               | 1,112                       | 103                         | 1,185                    | 79.7                | B    |
| Al-3Zn-0.02In-0.02Sn(B-5) | D-2                          | 1,082                       | 30                               | 1,096                       | 44                          | 1,140                    | 91.1                | B-** |
|                           | D-4                          | 1,088                       | 18                               | 1,104                       | 46                          | 1,150                    | 90.6                | B-** |

\* at C. D. = 0.5 mA/cm<sup>2</sup> for 1,200 hrs. (50 Days)  
 \*\* A-&B- are not up to A&B in Corrosion Pattern.



E-1 E-2 E-3 E-4 D-2 D-4

Fig. 16. Corrosion Patterns of Al-2~3Zn-0.02In-0.02Sn Anodes after 1,200 hrs. (50 Days)

影響은 알지 못하였으므로 위의 鐵心鑄込試片中에서 D-2, D-4, E-1~E-4를 選定하여 다시 40日間을 延長한 50日間の 長期性能試驗을 하였다.

Fig. 15a, b 및 Table 7은 이 試驗의 結果이고, Fig. 16은 이들 試驗片의 溶解狀態寫眞이다. 陽極中에서 熱處理한 것은 하지 않은 것에 比해서 自然電位가 더 낮고 溶解狀態가 더 좋으나 陽極의 分極狀態와 電流效率의 面에서는 一定한 傾向이 없다.

國產 Al地金으로 만든 Al-Zn-In-Sn 系의 Al 合金陽極에 대한 以上の 長短期試驗結果를 綜合하면 다음과 같은 事實을 알 수 있다.

(1) 熱處理, 表面研磨 및 鐵心鑄込의 與否에 關係없이 240時間의 短期試驗에서 陽極性能이 좋았던 것이 반드시 50~60日間の 長期試驗에서도 좋은 性能을 보이지는 않았다. 이것은 이들의 陽極性能을 判斷하는 데는 240時間의 短期試驗으로는 不充分하며, 可能하면 長期間의 試驗結果로 判斷하여



야 한다는 것을 알 수 있다.

(2) Al 合金陽極의 表面研磨는 그 性能에 別다른 影響을 미치지 않으나 熱處理와 鐵心鑄込은 그 性能에 큰 影響을 주며, 前者는 陽極의 溶解狀態와 自然電位를 改善하고 後者는 電流效率과 溶解狀態를 向上시켜 준다.

(3) 短期間의 性能試驗에서 本 研究目標를 滿足했던 Al-3 Zn-0.02 In-0.02 Sn(B-5)系合金과 同試驗에서 電流效率이 낮았으나 溶解狀態가 좋았던 Al-2 Zn-0.03 In-0.02 Sn(A-8)系合金의 熱處理, 表面研磨 및 鐵心鑄込을 한 것 中에서 本 研究目標를 滿足한 合金은 E-1 과 E-3 뿐이었다.

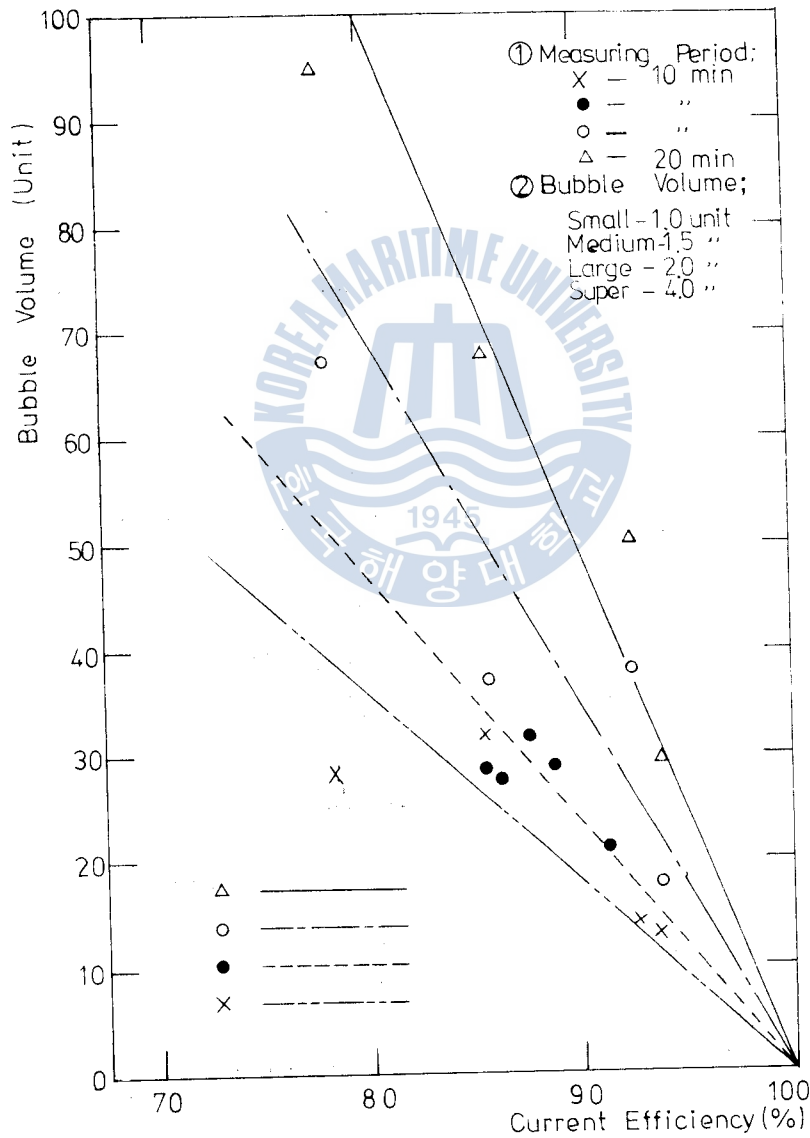


Fig. 17. Relations of Bubble Volume and Anode Current Efficiency on Al-2~3 Zn-0.02 In-0~0.02 Sn

### 3.5 Al合金陽極의 發生氣泡量과 電流效率의 關係

Al合金陽極을 0.5mA/cm<sup>2</sup>의 電流密度로 海水中에서 定電流試驗할 때 發生되는 氣泡의 量과 同陽極의 電流效率間에는 Fig. 17의 關係가 있으며, 電流效率이 氣泡의 發生量에 거의 反比例함을 보여 주고 있다.

이 試驗中 陽極에서 發生되는 氣泡은 Al合金中の 高電位金屬成分인 Fe, Ni, Cu, In 등이 Al과 局部電池를 形成해서 自己腐蝕할 때 陰極으로 作用하기 때문에 發生되는 水素가스라고 생각되며, 이것이 많이 發生할수록 Al合金陽極의 電流效率이 낮아지는 것은 當然한 것으로 생각된다.

따라서 Al合金陽極의 電流效率을 增加시키기 위해서는 그 陽極의 溶解狀態를 좋게하는 量 以上の In을 添加하지 않는 同時에 不必要한 Fe, Ni, Cu 등의 高電位不純物이 可能한 限 적은 Al地金을 使用해서 陽極을 만들어야 한다는 것을 알 수 있다.

## 4. 結 論

國產 Al地金으로 調製한 Al-Zn-In系와 Al-Zn-In-Sn系合金의 陽極特性 研究에서 다음의 結論을 얻었다.

- 1) 國產 Al地金에 Zn, In 및 Sn의 有效元素를 添加하면 各 添加元素의 어떤 特定量에서 陽極性能이 좋아진다.
- 2) Al陽極의 性能試驗은 10日間の 短期試驗으로는 不充分하고 50日以上の 長期試驗이 必要하다.
- 3) Al合金陽極의 表面研磨는 그 性能에 影響을 거의 미치지 않으나 熱處理와 鐵心鑄込은 陽極性能을 많이 向上시킨다.
- 4) 國產 Al地金으로 調製한 Al-2Zn-0.03In-0.02Sn系合金中 長期試驗에서 電極電位가 -1,100 mV以下이고 電流效率이 85%以上이며 溶解狀態가 좋은 것은 鐵心鑄込과 熱處理를 한 陽極이다.
- 5) Al合金陽極이 溶解할 때 陽極에서 發生되는 가스量은 그 陽極의 電流效率에 거의 反比例한다.

## 參 考 文 獻

- 1) R. A. Hine & M. W. Wei: How effective are Aluminium Anodes in Sea water, Materials Protection, Vol. 3, No. 11, p. 49(1964).
- 2) J. T. Reding & J. J. Newport: The Influence of Alloying Elements on Aluminum Anodes in Sea Water, Materials Protection, Vol. 5, No. 12, p. 15(1966).
- 3) 田大熙: 腐蝕과 防蝕의 管理, p. 286, p. 366~374, 太和出版社(1979).
- 4) 福谷英二: 金屬의 防蝕規程, 防蝕基準ならびに關連規格について, 防食技術, 28, p. 503~511(1979).
- 5) S. N. Smith, J. T. Reding, and R. L. Riley, JR: Development of a Broad Application Saline Water Aluminum Anode—"Galvalum III", Materials Performance, Vol. 3, No. 11, p. 32(1978).
- 6) 前掲書(2) p. 15.
- 7) 日本金屬學會: 金屬データブック, p. 9, 丸善出版社(1974).

- 8) 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*, Vol. 7, No. 2, p. 33(1968).
- 9) 日本學術院 學會, 金屬防蝕技術便覽, p. 748, 日刊工業新聞社(1972).
- 10) 前掲書(1), p. 52.
- 11) 前掲書(8), p. 33~37.
- 12) I. L. Shreir: *Corrosion*, Vol. 2, Corrosion Control, p. 11~21, NEWNES BUTTERWORTHS(1976).
- 13) 前掲書(12), p. 11~21.
- 14) 前掲書(2), p. 15~18.
- 15) 前掲書(12), p. 11~21.
- 16) T. Sakano, K. Toda & M. Hanada: Tests on the Effects of Indium for High Performance Aluminum Anodes, *Materials Protection*, Vol. 5, No. 12, p. 45(1966).
- 17) E. G. Hanay, G. W. Kurr: Sea Water Efficiency Tests on Aluminum Alloy Anodes Containing Zinc, Indium and Cadmium, *Materials Performance*, Vol. 15, No. 5, p. 27(1976).
- 18) 前掲書(5), p. 32~36.
- 19) Wilson Walter Co. BA-777.
- 20) 電氣學會 防食電食土壤腐食ハンドブック, p. 220, コロナ社(1977).
- 21) 村形真助, 田村真敏, 田村裕一: アルミニウム交流電陽極の研究(第1報), 防食技術, Vol. 23, p. 191(1974).
- 22) 前掲書(1), p. 50~54.
- 23) 田大澤・李義鎭: 國産 合金鋁陽極의 改質에 關한 品質判定基準 制定에 關한 研究, 韓國海洋大學論文集(自然科學篇), Vol. 14, p. 221(1979).
- 24) 田大澤: 交流電陽極 試驗法에 同解説, 韓國腐蝕學會, Vol. 7, No. 2, p. 8~17(1978).
- 25) T. J. Lennox, Jr. • R. E. Groover • M. H. Peterson: Electrochemical Characteristics of Six Aluminum Galvanic Anode Alloys in Sea Water, *Materials Performance*, p. 39~44(1971).
- 26) 前掲書(16), p. 48.
- 27) 前掲書(8), p. 34.
- 28) 前掲書(8), p. 35~36.
- 29) 前掲書(16), p. 48.
- 30) 前掲書(8), p. 34.

