

影響鋁系陽極棒性質之要因

魏豐義

摘 要

鋁系陽極棒比鎂或鋅系者有較高之理論電流容量，因此大量被使用於保護港灣設施及海上結構物等，但為避免生成鈍化膜及得到更佳之性質，在開發更佳之鋁系陽極棒上，對影響其性質之要因，有需作進一步之瞭解，本文就此加以整理及分述之，內容包括：犧牲陽極材料之要求、鋁陽極棒型式、合金元素的效應和鑄造凝固上之結構。

Abstract

Aluminium anode has a far greater theoretical current capacity than that of magnesium or zinc anode. Therefore, aluminium alloy anodes have been widely used for marine equipment and offshore structure. However, in order to prevent the passivation of aluminium anodes and to improve their properties, it is necessary to understand the factors affecting them in developing better aluminium alloy anodes than before. This review paper is to discuss and describe these factors which include the requirements of sacrificial anode material, the types of aluminium anodes, the effects of alloy elements and solidification structures.

影響鋁系陽極棒性質之要因

1. 前言：

在許多鋼結構物上由於受到海水及其他溶液之侵蝕，造成很大的損失，因此許多種保護方法已逐漸被採用，其中之一即為陰極防蝕法，其又可分為外加電流法和犧牲陽極法，兩者各有其優劣點，因此適用範圍也就不同，而犧牲陽極法中所用之陽極棒有其性質上之要求，本文就此及影響陽極棒最常用之鋁系陽極棒品質之因素做個介紹，尤其是合金元素之添加對其顯微結構和效率之效應。

2. 犧牲陽極材料之要求：

依據經濟效益及可用性，犧牲陽極材料必須有下列之性質(1)：

- (1) 它的開路電位 (open - circuit potential) 必須足夠負，以迅速的極化鋼構物比 -0.52 V 更負值，而給予高的保護驅動力。然而，這電位必須不能負得過大，以至浪費電能。適合保護鋼材之陽極棒電位約在 -0.66 伏特至 -1.3 伏特之間。
- (2) 陽極棒必須不能被太過於極化，也就是不希望生成阻絕性的腐蝕生成物在陽極棒表面。
- (3) 陽極棒必須有高的電流容量 (High current capacity) 這也就是陽極棒每單位重量所能產生之電流量，一般以 A hr/kg 或 $\text{A}\cdot\text{hr}/\text{lb}$ 表示，電流容量是依據合金之有效等值重量和電流效率來計算。
- (4) 陽極棒必須有高電流效率。陽極棒的效率是陽極棒每單位重量理論上產生之輸出電流的百分比，也就是在實際上之有效電流。這可指出由於不正常之腐蝕發生在陽極棒上，而造成陽極棒材質之損失。
- (5) 陽極棒必須腐蝕得很均勻，不均勻的溶解和孔蝕會使部份陽極棒材料尚未有效消耗產生電流前，即已剝落。
- (6) 材料在價格上必須有競爭力，同時已經澆鑄或加工成可用性材料，昂貴和需要熱處理的過程是不被希望的。
- (7) 由於每年大量此種材料被溶解於海洋或泥土中，因此陽極棒必須沒有含一些污染環境的元素。例如： Al-Zn-Hg 即因此原因不受歡迎。

(8) 陽極棒的密度必須低，這將使其用於移動性之構造物時，能在重量上取得優勢，例如：海上鑽油平台和船板的保護等 (ships hulls)。

3. 鋁陽極棒型式：

基於以上所述之要求，於保護鋼構物上，鋅、鎂和鋁是明顯的選擇對象，因為他們相對於鋼具有高的負電位，表 1 為他們之一些特性，由於一般之二元合金之效率未能超過 60% (2)，因此三元合金的陽極棒大量被使用，其中以鋁陽極棒之電流效率最高，最為人所用，其典型之合金成份，如表 2 所示。

3.- 1. Al-Zn-Hg

Reding 和 Newport (2) 利用添加第三種元素於 Al-Zn 合金，發現 Al-Zn-Hg ， Al-Zn-Sn 和 Al-Zn-In 三種陽極棒有較高之效率，同時有較負之極化電位，物別是在 10.8 A/m^2 之陽極極化電流下。 $\text{Al-0.45\% Zn-0.045\% Hg}$ 合金能有 95% 之效率和 -0.81 伏特之極化電位，這合金沒有很明顯的極化現象，因此被視為均勻溶解，可是後來在實際之使用中(3)，證明這型之陽極棒有不均勻之腐蝕情形，也就是有些地方不活性化，他們同時又發現電流效率和鋁陽極材料之純度有關，即使其陽極極化電位不受影響，使用純度較高之鋁材將可得到較高之效率。例如：鋁的純度從 99.9% 降至 99.7% 將導致 25% 的效率損失；然而 Shenoj 等人(4)發現高純度之鋁陽極棒，其極化較一般商業上純度的不顯着，另外 Reding 和 Newport (2) 之實驗已經顯示添加少量之 Indium, mercury 和 tin 能夠促使鋁-鋅陽極材活性化。圖 2. (a, b) 顯示添加鎢於 Al-Hg 合金之影響， Al-Hg 合金有較負之電位，同時較低之效率。添加鎢使得電位稍為提升，可是却改進了效率，然而他們却未提供這種複雜合金元素之作用之解釋。Ashworth 等人(5)發現在 Al-Zn-Hg 陽極棒中之 Hg 會富集在澆鑄棒之表面，而有所謂之 grassing effect(6)，因此取不同位置

之材料做試驗發現近表面之材料，其電位較貴重，而富集之 Hg 並不影響腐蝕電位值，但却壓低了合金之 Breakdown potential。

另外含 Hg 之陽極棒被發現沿著晶界溶解，同時亦發現離子深植術處理之 Al-Zn 陽極棒會一直有添加 Hg 之效應，其被認為 Hg 不被腐蝕，而結集在陽極棒表面，避免鋁材生成鈍化之現象(5)。

3.- 2 Al-Zn-Sn

Al-Zn 有高的電流容量(1)，而 Al-Sn 合金有較負之電位(7)，但其電流量却低，因此以 Al-Zn-Sn 作為陽極棒是一好的想法，Ponchel and Host (8) 發現此種陽極棒之電流容量和鋁的純度有關，Cu、Fe 或 Si 含量是超過 0.1 wt % 時，將使電流容量急速下降。Sn 的較佳含量是 0.1 wt %，以得到 -0.88 V 之電位，另外在 510 °C 下，加熱數小時再急冷亦可得到均勻溶解之陽極棒，因 Sn 將不致析出。另外亦發現添加 0.1 wt % Sn 和 6 % Zn 於 Al 中可得到最大之電流容量。

不純物對 Al-Zn-Sn 之電流容量可以圖 2 表之，銅和鐵造成之不良影響最為嚴重(1)。Kier 等人(9)以第四族金屬元素添加於 Al 中，發現 tin 添加至 0.1 wt %，可得最大的輸出電量和高的陽極效率，其認為是因為 Sn⁴⁺ 佔了 Al³⁺ 的位置，導致陽離子空位 (vacancies) 增加，因而降低離子阻抗，有利於鋁之陽極溶解；其他元素則無此效應，因會促進穩定高熔點之 Al₂O₃ 膜生成。

3.- 3 Al-Zn-In

添加 In 之鋁陽極棒盛行於日本，Sakano 等人(10)發現最有效率者為 Al (99.85 %) + 15 % Zn + 0.02 % In，其經 400 小時之試驗有 90 % 之效率，而電位為 -0.86 V，同時發現不純物影響了陽極棒之效率，銅和鐵是有害的，而矽即使添加至 0.2 % 仍無此效應，但不規則的腐蝕外觀和長的潛伏期却發生了，因此太多的矽被認為有害於此陽極棒的功能，圖 3 顯示 Al-Zn，Al-In 和 Al-Zn-In 合金之電位和時間之關係，可

見 Al-Zn-In 有較佳之極化電位，另外亦發現 Al-Zn-In 比 Al-Zn 有較好之電流效率，而電流密度較高時，腐蝕較為均勻。

為了得到較為均勻之腐蝕外觀，添加鎘 (Cd) 或鈣 (Ca) 或施以熱處理也被使用。添加 0.01 % Cd 或 Ca 會和無添加者一樣有 82 ~ 87 % 之效率和 -0.88 V 之電位，但其有較均勻之溶解外觀，同時熱處理使得陽極棒極化得較快，僅需 1 ~ 2 小時，無處理者約需 8 小時。Al-4.7 % Zn -0.22 % In -0.012 % Cd -0.01 % Fe 在海水中顯示有 84.5 % 的電流效率及 2432 A·hr/kg 的電流容量(11)。

3.- 4 Al-Zn-Ca

Seifer (12) 於 1957 年，對二元和三元鋁合金含第二族之元素 Li、Be、Mg、Ca 等進行研究，發現添加 Li、Mg、Ca、Sr 和 Ba 使得鋁合金之腐蝕電位於海水和 0.5 N NaCl 中變得更为負值，添加 5 % Zn 會使陽極極化和腐蝕電位下降，在所有試驗中，僅含 1.94 % Ba 和 5 % Zn 有保護鋼材之能力，因其電位比鋼材的負。Cd 比 Zn 更有能力去活化保護性的氧化膜，因此實際上，Al-Cd-Mg 和 Al-Cd-Li 比 Al-Zn-Mg 和 Al-Zn-Li 合金有更負的電位，而電流容量均在 2100 至 2500 A·hr/kg 之間，Pechenthovskin (13) 以 Al-14 ~ 18 % Zn-4.3 ~ 5.3 % Ca-0.25 ~ 0.45 % Mn-0.35 % Fe，0.15 % Si 和 0.01 % Cu 去保護船鎢，電流容量為 0.9 ~ 1 A/m²，船鎢被極化至 -0.59 V 在 5 個月之試驗中，此陽極棒沒生成鈍態膜，且溶解非常均勻。

3.- 5 Al-Zn-Mg

Al-3 ~ 5 % Zn - 1.2 ~ 2.2 % Mg-0.05 ~ 0.2 % Si-0.05 ~ 0.15 % Fe-0.02 ~ 0.05 % Ti 和 0.02 ~ 0.05 % In 之陽極棒被宣稱擁有 2700 A·hr/kg 之電流效率，腐蝕電位在 -0.8 ~ -0.85 V，其性質非常良好，無析出物生成時(14)；(雖然 Zn 和 Mg 均可固溶於 Al 中，) 但依據文獻顯示，其可能生成 Mg₂Si；MgZn；

, Mg_2Al_3 , $FeAl_3$, (15)因此此BA780之陽極棒之成份規格於生產時應較此嚴格。

3.- 6. Al-Mg-Hg

添加少量的Hg能去除Zn和Mg之鈍化，因此被用於添加在Al中(16)，雖然其有grassing effect，但若添加Zn, Ca, Fe, Cr於Al中，則可能減少此種Hg之神奇效益。在申請專利之合金中M624之成份為Al-3~5% Zn-0.6% Mg-0.03~0.1% Hg-0.4~0.8% Cu, M 616為Al-4.5~7.5% Mg-0.03~0.12% Hg-0.15% max Cu，而兩者之雜質為Fe: 0.4~0.5%, Si: 0.3%, Mn: 0.6%，極化電位分別為-0.91 V和-1.06 V（在 $2A/m^2$ 下），效率為60~70%和85~95%。

3.- 7. 多種元素之鋁合金：

為了避免專利的問題，及尋求多種元素的總合效應，因此，含有多種元素之鋁合金陽極棒即逐漸的被開發成功，例如：含Zn: 2.5~5.5%, Sn: 0.01~0.04%, In: 0.01~0.04%, Ti: 0.01~1.0%和Si: 0.01~0.3%之鋁合金亦被使用；另如含0.01~0.2% Hg, 0.01~10% Zn和0.01~2.0% Pb者，有-0.73至-0.88 V之極化電位，電流效率為90~95%，此外日本有一專利為Al-2.0~5.0% Zn-0.001~0.005% B-0.001~0.1% Be和0.02~0.05% In (17)；其中已知B有晶粒細化之效果外，其餘並無特別之處。

添加適量的Mg和Ca已被認為可改善其性質，添加微量之Si和Ca於Al-Zn-In中，可提高電流容量。

最近Hobayashi和Tamura (18, 19)研究Al-Zn-In和Al-Zn-In-Hg陽極棒之合金添加效應，其基本成份如表3所示，而合金元素之效應如圖4至9所示，因此可發現Zn和In能有效增進電流效率和陽極棒之開路腐蝕電位；Mg除增加電流效率外，亦可使得腐蝕均勻，因為添加Mg

可使In均勻分佈於合金中。Ca和Si亦均有提高電流效率之效應，同時Si亦被認為可減少鐵在鋁陽極棒之有害效應。Ca可使電流效率提高，和腐蝕溶解後之表面較為平滑，但是添加量超過0.03%則會導致局部腐蝕的發生，另外此兩系列之陽極棒在60°C以下之低阻抗水中均有2600 A·hr/kg的電流容量，但在70°C以上或阻抗高過300 ohm-cm時，則電流容量會下降。腐蝕電位亦有同樣之趨勢發生。

4. 合金元素的效應：

在尋找鋁陽極材料上，合金元素之添加主要在促使鋁能均勻溶解，及降低腐蝕電位，或使其氧化膜較不具保護性。在上節中即提到添加Zn, Sn, Hg和In會藉著防止生成氧化物薄膜或減弱其保護性，使得電位變得更負；而大部份合金的添加對鋁腐蝕性的影響決定於是否固溶於基材或生成金屬間化合物。現就各合金元素的影響分述如下：

4.- 1. 銅：

銅已被認為對鋁合金之抗蝕性有不良的影響，主要是會生成金屬間化合物， Al_2Cu , Al_2CuMg 等，而為腐蝕上之陰極所致。

4.- 2. 錳：

錳會生成 $MnAl_6$ ，其電位和鋁的幾乎沒有差別，添加微量之錳會增加鋁的抗腐蝕性，主要原因是生成 $MnFeAl_6$ ，其會沈澱在溶液之底部，若不缺鐵，則添加錳對抗蝕性僅有微小的影響。

4.- 3. 鉛：

在某些狀況下，添加微量的鉛是有害的。例如：添加0.008~0.65 wt % Pb降低了鉛在NaOH溶液中之抗蝕性，但是在大氣或海水中添加0.5%是沒有效應的。另外，添加鉛於Al-Zn合金，亦降低其抗蝕性(20)；因此推測，添加Pb於Al-Zn合金中對用作犧牲陽極材料似乎是有益的。

4.- 4. 鎂：

添加鎂的效應隨合金構造和腐蝕環境而變。在中性或酸性溶液中，鎂似乎對抗蝕性無效應(21)；在海水中，添加鎂使鋁較具抗蝕

性。當Mg和Si均存於鋁材中，會生成 Mg_2Si 金屬間化合物，而有局部電池生成且降低抗蝕性。

4-5. 鋅：

鋅會降低其腐蝕電位，因此一般以 $Al-CuAlCl$ 合金使用。

4-6. 鎳：

鎳很少被添加於鋁合金，但其能改進 $Al-Zn-In$ 之溶解性已被Sakano等人(10)證實。另外添加微量的Cd於 $Al-Cu$ 合金，在稀 HCl 和 $NaCl$ 溶液中會增加腐蝕速率(2)。

4-7. 錳：

錳和鋁會生成強的鈍態金屬間化合物(Intermetallic Compound)，導致鋁材之抗蝕性降低，錳一般為一不純物(impurity)，其影響不像鐵或銅那樣嚴重。

4-8. 鈦：

鈦易生成 $TiAl_3$ 金屬間化合物，其較鋁貴重，但對鋁商 $NaCl$ 溶液中之抗蝕性影響不大。

5. 鑄造凝固上之結構：

除了 $Al-Zn-Sn$ 陽極棒必須作適當之熱處理外，其餘均於澆鑄後即可使用，因此澆鑄後之陽極棒之顯微結構必須加以控制。一般凝固後之結構有三個區域(圖10)(23)：(1)急冷區(Chill zone)，這是在靠近模壁之區域，其含無方向性之小的等軸晶粒。(2)柱狀晶粒區(Columnar zone)；其含有長形晶粒，晶粒平行於最大熱傳方向。(3)等軸晶粒區(Equi-axed zone)，其位於鑄件之中心區，含有比急冷區大的等軸晶粒。普通鑄件凝固後可能顯微結構如圖11(24)，犧牲陽極材料最好的結構則為圖11(C)；同時為細晶粒，則在溶解上會比較均勻。為了減少柱狀晶粒區和增加等軸晶粒區，可在較低溫下澆鑄和增加合金量(25)。生成等軸晶粒區之機構一般有Big bang mechanism(26)，Crystal multiplication mechanism(27, 28)和Nucleation at free surface(29)三種；然而實際作業上三種機構均可能發生，視添加之合金種類及量，作業之狀況而定。

(1)晶粒大小之控制：

晶粒大小之控制主要是要有小的equi-axed晶粒及減少Columnar zone。一般有兩種方法被採用：(1)控制澆鑄之或使用inoculants(2)利用攪拌、振動等物理方法。在鋁合金中添加Zn，對澆鑄之 Al 無晶粒細化上之效應(30)，一般則添加Ti或Ti+B合金，另外Nb亦曾被證實有此效應(31)，在這些案例中其成核之nuclei主要是 TiC ， $TiAl_3$ ，或 Al_3B_2 。

(2)Inverse Segregation：

產生偏析一般均會發生，但有關鋁陽極材在此方面之研究甚少，因此就已知會發生之inverse segregation作一說明。在含Cu或Zn之鋁合金中亦會有Inverse segregation現象，導致含Cu或Zn高之液體穿過interdendritic或intergranular Channels使在鑄錠表面有高濃度之Cu或Zn，其結果如圖12(32, 39)所示。

(3)鐵在鋁材內之偏析：

鐵在鋁中之溶解度很低(35)，易生成 $Al-Fe$ 金屬間化合物。Hollingsworth(33)，在連續澆結之 $Al-2\%Fe$ 中發現生成 $FeAl_6$ ，而不是平衡狀態之 $FeAl_3$ ，而Backerud(34)則證實有 $FeAl_3$ 於 $Al-1\%Fe$ 合金中生成，但冷卻速率大於 $3^\circ K/sec$ ，則生成 $FeAl_6$ 。一般而言，在緩冷中會生成 $2-Al$ (Solid solution)， $Q-FeAl_3$ (monoclinic)(35, 36)，而在急冷下，則含有Metastable phases， $FeAl_6$ (orthorhombic)和 $2-Al_{20}Fe_3Si$ (Cubic)(33)。Simensen和Vellaseany(37)發現金屬間化合物於 $Al-0.55wt\%Fe-0.16wt\%Si$ 中，一般生成在近晶粒界(G.B.)上，其為 $O-FeAl_3$ ， $2-Al_3Fe_2Si$ 和 $FeAl_6$ 。含 $0.0045\sim 0.0085wt\%Fe$ 於鋁材中以放射性的 Fe^{55} 追蹤，顯示無第二相析出，但在緩冷中，於dendrite perip-

heries 中有鐵偏析之現象，而急冷（冷卻速率 $20^{\circ}\text{K}/\text{sec}$ ）則無此現象 (38)。Talbot 和 Bishop 發現在 823°K 下約 1000 小時方能分散這析出之鐵 (39)。

6. 總結：

依上述之討論，添加合金元素於鋁材，應考慮的即是腐蝕電位，腐蝕速率和溶解之均勻性等，而造成影響這些特性的原因主要來自：金屬固溶於鋁材內，生成金屬間化合物，產生偏析現象和晶粒大小的改變等。一般添加 Mg

；Mn 會使耐蝕性提高，添加 Fe，Si，Cu 易生金屬間化合物，造成孔蝕 (Pitting) 現象，故被視為是雜質，雖然部份專利之鋁陽極材也添加了少量的 Si。另外在晶粒細化上，添加 Ti，B，Nb 或 Ca 均曾被發現是有效的，至於對澆鑄及冷卻造成之顯微結構的不同，主要取決於成份之不同，鑄錠之大小及冷卻速率，而一般均以控制材質成份為首先考慮之對象。

性質 \ 種類	鎂	鋁	鋅
理論上之標準電位 (V.S. SHE)	-2.366	-1.716	-0.756
原子量	24.32	26.97	65.38
陽極溶解反應	$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{+2} + 2\text{e}^{-}$	$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{+3} + 3\text{e}^{-}$	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^{-}$
電流容量 (A·hr/Kg)	2210	2980	820
電流容量 (A·hr/m ²)	3.8×10^6	8.1×10^6	5.8×10^6

表 1. 鎂、鋁和鋅之性質

元素及性質 \ 種類	合金 1	合金 2	合金 3	合金 4	合金 5
Si	0.11 ~ 0.21	0.10 max	0.10 max	-	-
Fe	0.08 max	0.13 max	-	0.13 mas	-
Zn	0.35 ~ 0.5	0.5 ~ 5	5.0	4.0 ~ 5.0	7.0
Sn	-	-	-	0.1	0.1
Hg	0.035 ~ 0.5	-	-	-	-
In	-	0.005 ~ 0.05	0.02	-	-
Mg	-	-	0.80	-	-
Cu	0.006 max	0.01 max	0.01 max	0.01 max	0.01 max
Al	Bal	Bal	Bal	Bal	Bal
電流效率	95 % av.	90 % max	95 % apphox	50 ~ 80 %	50 ~ 80 %
E _{corr.} (Volts)	-0.76	-0.86	-0.86	-0.81	-0.81
電流容量 (A·hr/Kg)	2830 av.	2700 max	2700 apphox	不定	不定

表 2. 典型鋁陽極棒化學成份

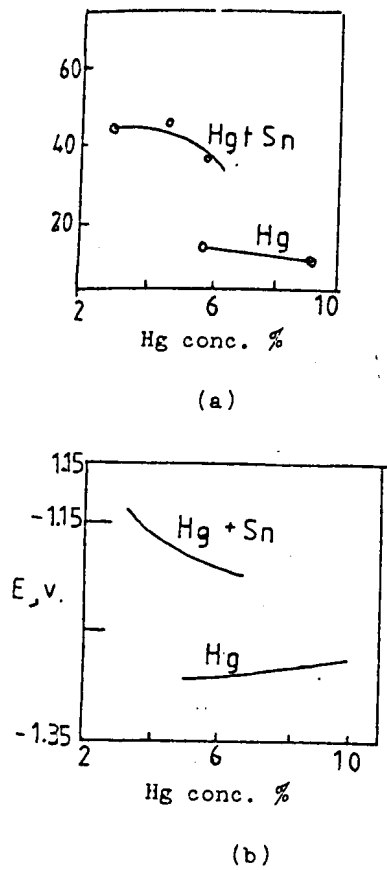


圖 1. 添加 Sn 於 Al-Hg 合金之效應。(a) 電流效率, (b) 電位。(2)

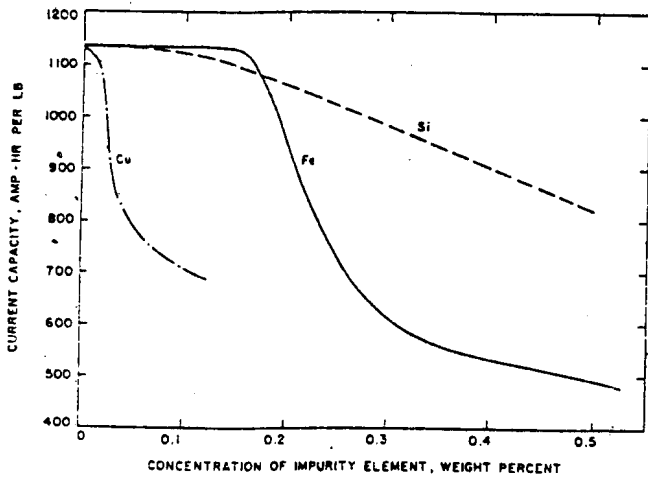


圖 2. 不純物含量在 Al-6.0 ~ 8.0 % Zn - 0.08 ~ 0.16 % Sn-0.02 ~ 0.07 % B - 0.009 % max·Cu-0.10 % max·Fe-0.10 % max·Si-0.01 % max·Ni 合金中, 於海水中對其電流容量之效應。(1)

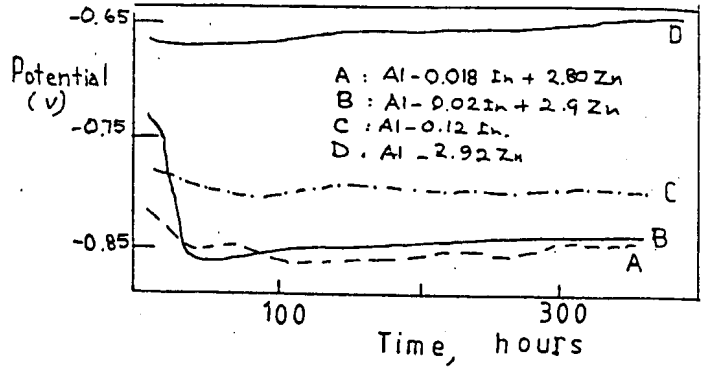


圖 3. 不同鋁合金之電位和時間之關係圖。(i = 10 A/m² 下進行試驗)。(10)

	Alanode IV	Alanode III	Alanode
Zn	2.5 - 5.0	2.5 - 5.0	0.5 - 5.0
Mg	0.5 - 2.0	0.5 - 2.0	
In	0.01 - 0.03	0.01 - 0.03	0.005 - 0.05
Ca	0.005 - 0.05	0.005 - 0.05	
Ga	0.005 - 0.02		
Si	0.04 - 0.20	0.04 - 0.30	
Fe	0.10 max.	0.20 max.	0.13 max.
Al	Remainder	Remainder	Remainder

表 3. 鋁陽極棒之化學成份。(18)

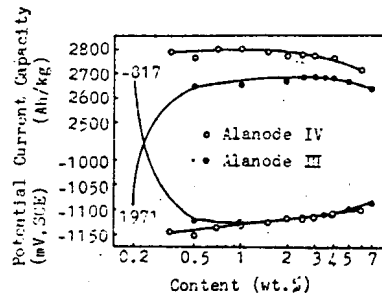


圖 4. Zn 含量對鋁陽極棒性質之影響。(18)

圖 8. Ca 含量對鋁陽極棒性質之效應。(18)

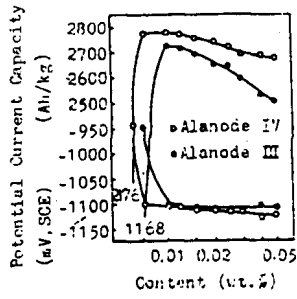


圖 5. In 含量對鋁陽極棒性質之影響。(18)

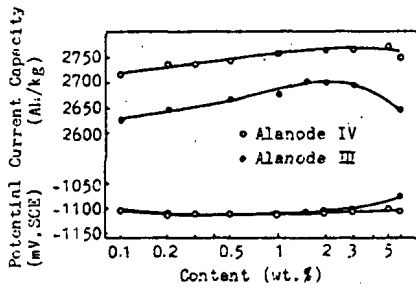


圖 6. Mg 含量對鋁陽極棒性質之效應。(18)

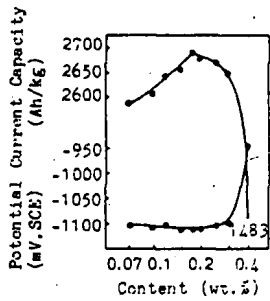


圖 7. Si 含量對鋁陽極棒性質之效應。(18)

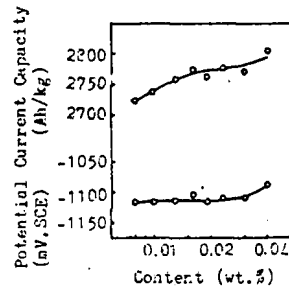
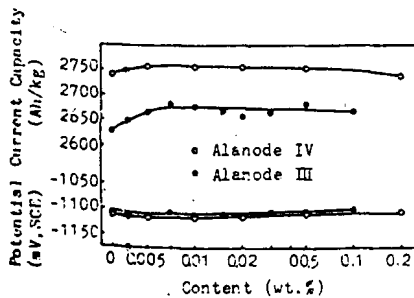


圖 9. Ga 含量對鋁陽極棒性質之效應。(18)

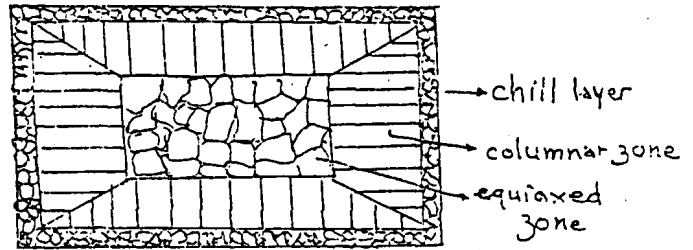


圖 10. 澆鑄後鑄錠之典型橫截面構造。(23)

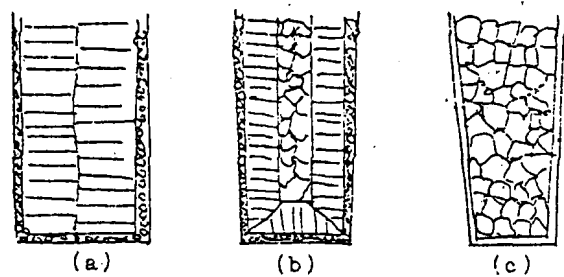


圖 11. 鑄錠之可能構造。(a)除急冷區外，均是柱狀晶粒，(b)急冷區外，亦有柱狀和等軸晶粒區，(c)均為等軸晶粒區。(24)

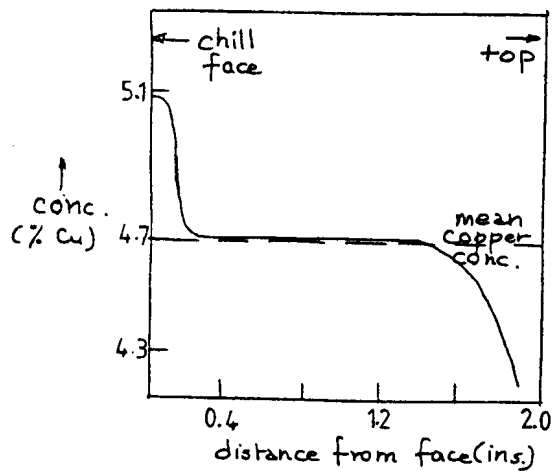


圖12 (a) Al-4% Cu 合金在負偏析 (Inverse segregation) 上, 其實驗和理論上之元素濃度分佈。(32)

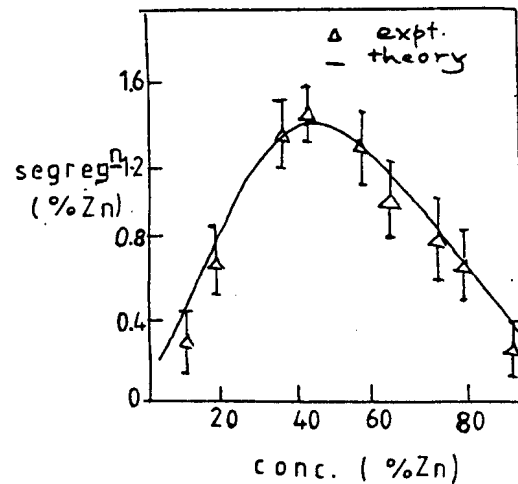


圖12 (b) Al-Zn 鑄錠上之負偏析, 在實驗和理論上之元素濃度分佈。(39)

1. R.A.Hine and M.W.Weil: Material Protection, 3, 11 (1964) 49.
2. J.T.Reding and J.J.Newport: *ibid.*, 5, 12 (1966) 15.
3. T.J.Lennox, R.E.Groover and M.H.Peterson: *ibid.*, 10 (1011) 39.
4. B.A.Shenoi, N.Subramanyam, P.L.Joseph, V.Rapali and V.Balasubramaniam: Research and Industry, India, 17 (1972) 53.
5. V.Ashworth, B.Lindquist and J.D.Scantebury: VMIST, Unpublished work, 1977.
6. J.Chilton: "Principles of Metallic Corrosion", Royal Inst. of Chemistry, 1961.
7. J.H.Morgan: "Cathodic Protection", Mc Millan, New York, (1959) 97.
8. B.M.Ponchell and R.L.Horst: Material Protection, 8,3 (1968) 38.
9. D.S.Kier, M.J.Pryor and P.R.Sperry: J. Electrochem. Soc., 114 (1967) 777.
10. T.Sakano, K. Toda and M. Haneda: Material Protection, 5, 12 (1966) 45.
11. E.G.Haney and G.w.Kurr: *ibid.*, 15, 5 (1976) 27.
12. A.L.Seifer: Chem. Abstract, 52 (1958) 14493.
13. E.L.Pechentovshii, Protection of Metals, 1 (1965) 253.
14. Anon: Anti-Corrosion. Meth. Mater, 24, 12 (1976) 15.
15. "Equilibrium Diagram of Aluminium Alloy", The Alum. Dev. Assn. (1961) 24, 61.
16. B.Rachlot: Proc. 2nd Int. Congr. Met. Corrosion, NACE, (1963) 285.
17. H.Saito: Jap. Patent No. 49-9288, Corrosion Control Abstract, 11K 211P, 11 (1974) 45.
18. T.Kobayashi and Y. Tamura: Proc. of 4th ASIAN-PACIFIC Corrosion Control Conference, Tokyo, (1985) 1175.
19. T. Kobayashi and Y. Tamura: Proc. of 9th International Congress of Metallic Corrosion, Toronto, (1984) 320.
20. H.P.Godard and H.Leidheiser: "Corrosion of Light Metals", John Wiley and Son, New York, (1970).
21. S.Wernick and R.Pinner: "Surface Treatment and Finishing of Aluminium and its alloys", Robert Draper, (1964).
22. E.Dranke: Werhstoffe und Korrosion, 4 (1953) 1.
23. F.Hensel: Trans. AIME, 124 (1937) 300.
24. R.W.Hine, C.R.Loper and P.C.Rosenthal: "Principles of Metal Casting", Mc Graw Hill, New York, (1967).
25. B. Chalmers: "Principles of Solidification", John Wiley and Sons, (1964)
26. B. Chalmers: J. Aust. Inst. Metals, 8 (1963) 225.
27. K.A.Jackson, J.D. Hunt, D.R.Uhlmann and T.P. Seward. Trans. Metall. Soc. AIME, 236 (1966) 149.
28. G.S.Cole and G.F.Bolling: *ibid.*, 233 (1965) 1568.
29. R.T.Southin: *ibid.*, 239 (1967) 220.
30. F.Lihl, E. Nachtigall and G.Piesslinger: Z Metallhunde, 51 (1960) 580.
31. I.C.H.Hughes: "Progress in Cast Metals", Institution of Metallurgists, (1971).
32. J.S.Kirkaldy and W.V.Youdlis: Trans. Metall. Soc. AIME, 212 (1958) 833.
33. E.H.Hollingsworth, G.R.Frand and R.E.Willett: *ibid.* 224 (1962) 188.
34. L.Backermd: Jernhontorets Anor., 152 (1968) 109.
35. L.F.Mondolfo: "Aluminium Alloys", Butterworths, London, (1976).
36. D.Munson, J. Inst. Metals, 95 (1967) 217.
37. C.J.Simensen and R.Vellasanry: Z. Metallhunde, 68 (1977) 428.
38. D.E.J. Talbot and M.Bishop: J. Inst. Metals, 95(1967) 119.
39. W.V.Youdelis and D.R.Cotton: Trans. Metall. Soc., AIME, 218 (1960) 628.