

海洋環境中에서 Al-合金犠牲陽極에 의한 陰極防蝕特性

李演好 · 林祐助* · 李鍾樂* · 曹永賢* · 李相烈**

現代建設, *釜山水產大學校, **浦項專門大學

(1992年 2月 20日 接受)

A Study on the Characteristics of Cathodic Protection by Al-Alloy Sacrificial Anode in Marine Environment

Youn-Ho LEE, Uh-Joh LIM*, Jong-Rark LEE*

Young-Hyun CHO* and Sang-Yeol LEE**

Hyundai Engineering & Construction Co., *National Fisheries

University of Pusan, **Pohang College

(Received February 20, 1992)

In this study, cathodic protection experiment was carried out by Al-alloy sacrificial anode in marine environments which have specific resistance(ρ) of 25~7000 $\Omega.cm$ and investigated protection potential, current density and loss rate of Al-alloy sacrificial anode.

The main results obtained are as follows;

1) Above specific resistance (ρ) of 400 $\Omega.cm$, the cathodic protection potential appears high about -720 mV (SCE). But below specific resistance (ρ) of 300 $\Omega.cm$, the cathodic protection potential appears low about -770 mV (SCE) and simultaneously, cathode is protected sufficiently.

2) The loss rate of Al-Alloy sacrificial anode became large with decreasing specific resistance and increasing the ratio (A_c/A_a) of bared surface area of anode and cathode.

3) The loss rate of Al-alloy sacrificial anode (w) to the mean current density of anode (i) is as follows.

$$w = ai + b$$

(a, b : experimental constants)

I. 序論

최근 산업의 발전으로 인해서 金屬構造物의 使
用 環境이 多樣化 및 苛酷化되어지고 있다. 이들
金屬構造物이 海洋環境中에 사용되는 각종 海洋

構造物, 船舶, 工業用水配管 및 發電所의 복수기
를 비롯한 工場의 热交換器 等은 海鹽因子에 의
해 腐蝕이 발생되고 있다.

이와 같은 각종 金屬構造物의 腐蝕을 防止하기
위해서 陰極防蝕法이 많이 이용되고 있다. 이라

한 陰極防蝕法은 水中이나 地中の 金屬構造物에 대하여 적용시킬 수 있는 防蝕法中에서 가장 확실하고 가장 경제적인 防蝕法으로 정평이 나 있다^{1)~5)}.

이 防蝕法에는 流電陽極法(犧牲陽極法)과 外部電源法이 있으나, 電源을 이용할 수 없는 장소, 소규모로 분산된 金屬構造物의 防蝕에는 犧牲陽極法이 많이 이용되고 있다⁶⁾. 현재 활용되고 있는 流電陽極法에는 Zn, Mg 및 Al의 3종의 合金犧牲陽極이 海水中에서 鐵鋼構造物의 防蝕에 많이 이용되고 있다⁷⁾.

이들 犧牲陽極中 Al-合金犧牲陽極은 理論的 發生 電氣量이 Mg의 1.35배, Zn의 3.60배이고, 比重은 Mg陽極의 1.55배이나 Zn의 0.38배 밖에 되지 않으므로 Al-合金犧牲陽極은 현재 水中에서 많이 사용되고 있는 Zn-合金犧牲陽極의 3 배이상의 電氣를 발생시킬 수 있다^{8),9)}. 그러므로 Al-合金犧牲陽極은 高性能의 陽極으로 開發이 가능할 뿐만 아니라 중량 제한을 받는 곳에서는 훨씬 더 유용하게 사용할 수 있다^{10),11)}.

이와 같은 Al-合金犧牲陽極의 性能에 많은 研究가 이루어져 왔다^{12)~18)}. 그러나 Al-合金犧牲陽極을 金屬構造物에 적용하였을 때 여러가지 海洋環境中에서 陰極防蝕特性 그리고 被防蝕體의 防蝕面積과 海洋環境의 比抵抗에 따른 Al-合金犧牲陽極의 消耗量을 究明한 것은 거의 찾아 볼 수 없다^{19),20)}.

따라서 本研究에서는 Al-合金犧牲陽極에 의한 여러가지 比抵抗의 環境中에서 陰極防蝕特性에 관한 研究를 하기 위해 炭素鋼을 被防蝕體로 하고, Al-合金犧牲陽極을 사용하여 比抵抗의 變化에 따른 環境中에서 陰極防蝕試驗을 행하였다.

이 試驗의 結果를 토대로 하여 여러가지 海洋

環境中에서 Al-合金犧牲陽極에 의한 陰極防蝕特性을 考察하고, 被防蝕體의 防蝕面積과 比抵抗 變化에 따른 Al-合金犧牲陽極의 消耗率을 究明함으로써 海洋環境中에서 사용되는 각종 金屬構造物을 陰極防蝕法中 Al-犧牲陽極防蝕을 실시할 때의 基礎設計資料로서 寄與하고자 한다.

2. 試驗片 및 實驗方法

2.1 試驗材料 및 試驗片

1) 被防蝕體인 陰極의 試驗片

本 實驗에 사용한 被防蝕體인 陰極試驗材料는 市販의 一般構造用 炭素鋼材(SB41)로 그 化學的成分과 機械的 特性은 Table 1과 같다.

이와 같은 판재로 부터 절취하여 제작한 陰極試驗片의 形상은 Fig. 1과 같다. 陰極試驗片의 지름은 30, 45, 65 및 90cm의 원판인 炭素鋼材를 사용하고, 이 陰極試驗片에 2mm의 비닐파복 동선을 A 및 B점에 삽입 고정하였다. 여기서 B 점에서 나온 配線은 Al-合金犧牲陽極과 연결하고, A점에 나온 配線은 測定用 단신으로 사용하였다. 그리고 陰極試驗片의 전면은 露出시켜 陰極有效作用面積으로 하였으며, 背面은 ZRP (Zinc rich primer)로 1회 칠한 후 Tar epoxy樹脂로 3회 塗裝하여 絶緣하였다. 그리고 陰極有效作用露出面은 사포 800-1200번 까지 연마한 후 아세톤으로 脫脂하였다.

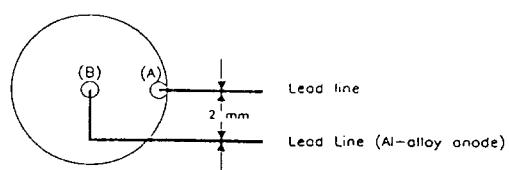


Fig. 1. Cathodic specimen.

Table 1. Chemical compositions and mechanical properties of used cathodic material

Chemical composition (Wt%)	C	Si	Mn	P	S
	0.11	0.29	0.59	0.01	0.01
Mechanical properties	Tensile strength (kgf/mm ²)		Yield strength (kgf/mm ²)		Elongation (%)
	42.4		25.8		32

Table 2. Chemical composition of Alloy Anode (wt%)

Composition	Zn	In	Fe	Si	Cu	Al
Weight percent	4.2	0.027	0.053	0.072	0.005	Balance

2) Al-合金犠牲陽極 試驗片

本實驗에 사용한 Al-合金犠牲陽極의 試驗材料는 국내 H社에서 제작한 것이며, 試驗片 製造에 사용된 알루미늄은 99.9%급이고, 試驗片의 化學的組成은 Table 2에 보인다.

이와 같은 化學的 조성을 가진 알루미늄 合金陽極으로 부터 절취하여 가공한 陽極試驗片의 形상은 Fig. 2와 같다.

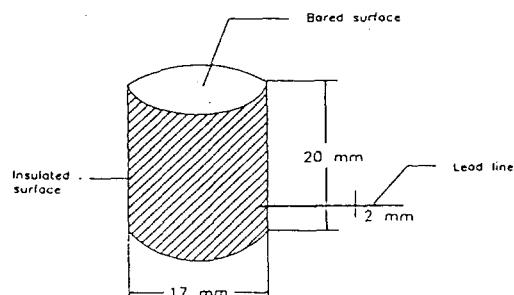


Fig. 2. Anodic specimen.

각 陽極試驗片은 Fig. 2와 같이 $\Phi 1.7 \times 2\text{cm}$ 로 가공한 후에, 2mm의 비닐피복 동선을 삽입하여 고정한 후 被防蝕體인 陰極試驗片의 B점에서 나온 配線과 연결하였고, Tar epoxy수지와 絶緣테이프로 陽極試驗片의 有效作用面積 $A_a = 2.3\text{cm}^2$ 만을 남기고 絶緣하였다. 그리고 試驗前에 陽極試驗片의 有效作用表面을 사포 600-1200번까지 研磨한 후 아세톤으로 脫脂시킨 후 각 陽極의 중량을 計測하였다.

2.2 實驗裝置

本實驗에 사용한 Al-合金犠牲陽極에 의한 陰極防蝕 實驗裝置의 全體系統圖는 Fig. 3과 같다.

여기서 試驗水槽는 각 陰極試驗片의 직경의 크기에 알맞은 크기로 絶緣體인 plastic tank를 사용하였으며, 試驗溶液의 水位는 陽極試驗片의 위치 보다 500mm 이상 높게 주입하였다.

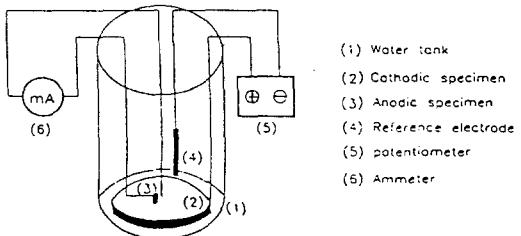


Fig. 3. Experimental equipment.

2.3 實驗方法

腐蝕溶液으로는 比抵抗 $\rho = 25\Omega \cdot \text{cm}$ 인 天然海水를 주로 사용하였으며, 比抵抗에 따른 陰極腐蝕特性을 研究하기 위해 天然海水에 蒸溜水를 소량씩 혼합하여 比抵抗을 $25 \sim 7000\Omega \cdot \text{cm}$ 의 범위로 하고, 實驗中の 水溫은 室內溫度로 유지하였다.

그리고 Al-合金犠牲陽極의 有效作用面積이 2.3cm^2 으로 일정하게 하였으나 被防蝕體(陰極)인 炭素鋼의 有效作用露出面積 A_c 는 0.07, 0.16, 0.33 및 0.64m^2 으로 變化시켰다.

이들 陰極防蝕電位 및 防蝕電流는 24時間마다 정기적으로 測定하고, 陰極의 有效作用面이 거의 안정상태로 유지되어지는 15일간에 걸쳐서 測定하였다.

陰極의 有效作用面積에 따른 陽極의 消耗量을 조사하기 위해 試驗前 Al-合金犠牲陽極의 중량을 測定하고, 陰極防蝕試驗이 끝난 후 Al-合金犠牲陽極試驗片을 實驗裝置에서 해체하여 물로 세척하고 60%의 농질산溶液에 3분간 침지하여 陽極表面의 부착물을 제거시키고 다시 물로 세척한 후 건조 시켜서 중량감량을 계측하였다.

3. 結果 및 考察

3.1 陰極防蝕電位에 미치는 比抵抗의 影響

Fig. 4는 여러가지 比抵抗의 環境中에서 Al-合

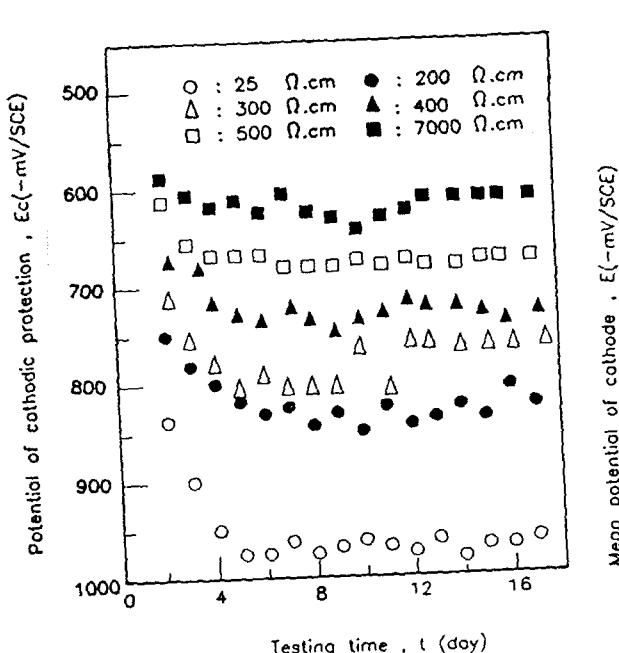


Fig. 4. Effect of specific resistance on the E_c - t relation.

金犧牲陽極의 有效作用露出面積 $A_a = 2.3 \text{ cm}^2$, 陰極의 有效作用露出面積 $A_c = 0.16 \text{ m}^2$ 으로 각각 일정히 하고, 陰極중심부의 Al-合金犧牲陽極부 위치로 부터 距離가 가장 먼 陰極部에서 측정한 陰極防蝕電位에 대한 時間의 경과를 나타낸 것이다.

이結果에 의하면 比抵抗이 減少할 수록 浸漬初期에 있어서 陰極防蝕電位는 급격히 減少(卑電位化)하다가 약 3~4일 이후부터는 점차 안정상태로 되며, 比抵抗이 增加할 수록 이와 같은 陰極防蝕電位의 變化는 작게 됨을 알 수 있다. 그리고 比抵抗 값이 가장 낮은 $\rho = 25 \Omega \cdot \text{cm}$ 下에서 陰極防蝕電位가 가장 낮아졌으며, 比抵抗값이 증가할 수록 陰極防蝕電位는 높게 分極됨으로써 被防蝕體인 陰極을 충분히 防蝕시킬 수 없을 것으로 생각된다.

Fig. 5는 陽極의 有效作用露出面積 $A_a = 2.3 \text{ cm}^2$, 陰極의 有效作用露出面積 $A_c = 0.16 \text{ m}^2$ 으로 각각 일정히 하고, 腐蝕環境의 比抵抗의 變化에 대한 안정상태에서의 平均 陰極防蝕電位를 정리하여 보인 것이다.

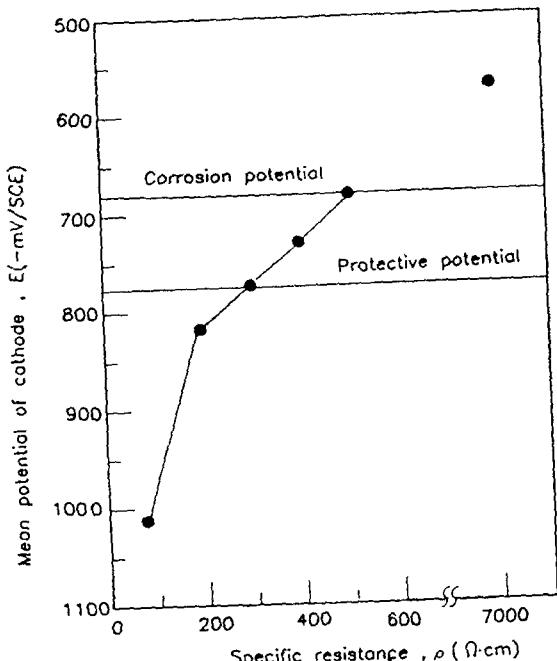


Fig. 5. Mean potential of cathode VS specific resistance.

이에 의하면 腐蝕環境의 比抵抗이 增加함으로써 陰極防蝕電位는 높아가는(貴電位化) 傾向을 나타내고 있다.

本研究의 被防蝕體인 陰極의 腐蝕電位, 즉 開路電位 $-680 \text{ mV}(\text{SCE})$ 이므로 이腐蝕電位보다도 더 낮게(卑電位) 分極시켜야 理論的인 防蝕이 될 수 있으며²¹⁾, 일반 鐵鋼의 陰極防蝕電位는 -770 mV 이므로 이보다 낮게 分極시켜야만 實際로 충분한 陰極防蝕이 이루어지는 것으로 알려져 있다²²⁾.

따라서 比抵抗값 ρ 가 $25\text{--}300 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 범위에서는 일반적인 鐵鋼의 陰極防蝕電位는 $-770 \text{ mV}(\text{SCE})$ 보다 낮은 電位로 分極되어짐으로써 被防蝕되며 試驗期間中 被防蝕體인 陰極의 有效作用露出面에 Photo. 1의 (a)와 같이 腐蝕에 의한 녹의 현상은 거의 관찰되지 않았고, 이보다 比抵抗이 높은 $\rho = 400 \Omega \cdot \text{cm}$ 下에서는 5일 이후부터 陰極의 露出面에 약 10% 이상 녹이 형성되기 시작하였으며, 이때의 陰極防蝕電位는 平均 약 $-720 \text{ mV}(\text{SCE})$ 로써 이 陰極防蝕電位는 開路電位

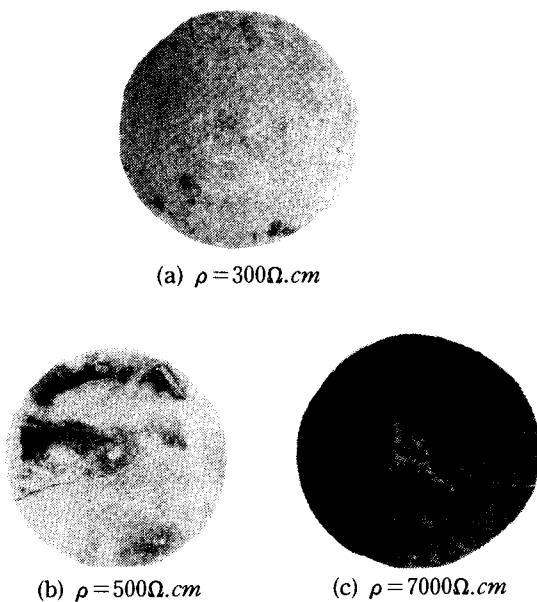


Photo. 1. Appearance of cathodic protection under various specific resistance.

보다 더 낮게 分極되어 理論的인 防蝕電位에 해당되지만 일반 鐵鋼의 실제 陰極防蝕電位인 -770mV (SCE)보다 더 낮게 分極되지 않기 때문에 陰極의 有效作用露出表面의 일부에 腐蝕에 의한 녹이 형성된 불충분한 陰極防蝕으로 되었다.

또 比抵抗 $\rho = 500\Omega\cdot\text{cm}$ 下에서는 陰極防蝕電位가 약 $-660\sim-680\text{mV}$ (SCE)의 범위로써 理論的인 防蝕에 거의 도달하지만, 일반 鐵鋼의 실제 陰極防蝕電位인 -770mV (SCE)보다 陽極防蝕電位는 더 높게 分極됨으로써 충분한 陰極防蝕이 될 수 없다. 이러한 결과에 의해 피방식체인 陰極의 有效作用露出面에 3일 이후부터 약 25% 정도 녹이 형성되면서 本 實驗 후에 Photo. 1(b)와 같이 腐蝕에 의한 녹이 형성되었다.

그리고 比抵抗 $\rho = 7000\Omega\cdot\text{cm}$ 下에서는 被防蝕體인 陰極의 開路電位 -680mV (SCE)보다 더 높게 分極됨으로써 본 實驗에 사용한 Al-合金犠牲陽極으로 炭素鋼을 防蝕시킬 수 없음을 알 수 있다. 試驗片 浸漬 1일 후에 약 50%이상의 波防蝕體인 陰極의 露出面에 녹이 형성되어, 15일 이후에는 陰極의 露出面 전부에 녹이 형성되었으며,

시험이 끝난 후는 Photo. 1의 (c)와 같이 被防蝕體의 전면에 형성되었다.

3.2 防蝕面積에 따른 Al-合金犠牲陽極의 消耗特性

天然海水中에서 Al-合金犠牲陽極의 有效作用露出面積 $A_a = 2.3\text{cm}^2$ 으로 일정히 한 후 陰極의 有效作用露出面積의 變化에 따른 Al-合金犠牲陽極의 消耗特性을 考察하기 위하여, Fig. 6에 腐蝕環境의 比抵抗 $\rho = 25\Omega\cdot\text{cm}$ 中에서 일정한 陽極露出面積에 대한 陰極露出面積의 變化, 즉 陰極露出面積에 대한 陽極露出面積의 比 (A_c/A_a)에 따른 陽極의 消耗率을 나타낸 것이다.

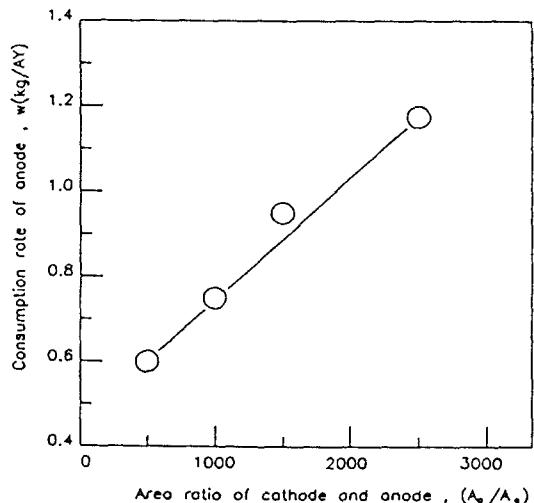


Fig. 6. Relation between consumption rate of anode and area ratio (A_c/A_a) under $\rho = 25\Omega\cdot\text{cm}$.

이 결과에 의하면 陰極露出面積에 대한 陽極露出面積의 比 (A_c/A_a)가 증가할 수록 Al-合金犠牲陽極의 消耗率은 거의 직선적으로 크게 되는 傾向이다. 이와 같은 傾向은 陰極의 開路電位 以下로 分極시켜야만 防蝕시킬 수 있으므로 陰極露出面積이 증가함에 따라 일정한 陽極露出面積에서 방출되는 防蝕電流가 陰極을 分極시키는데 陽極電流密度가 크게 필요함으로써 陽極의 消耗率이 증가하는 것으로 생각된다.

따라서 天然海水中에서 각 陰極의 有效作用面

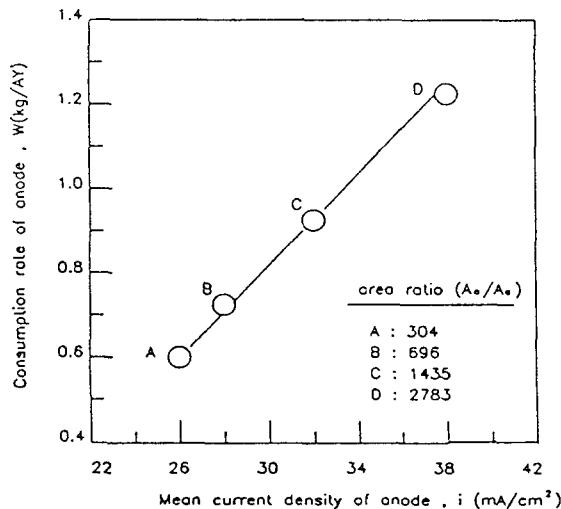


Fig. 7. Relation between consumption rate of anode and mean current density of anode.

積(防蝕面積)下에 있어서陽極의平均陽極電流密度에 따른陽極의消耗樣相을 考察하기 위하여, Fig. 7에 腐蝕環境의 比抵抗 $\rho=25\Omega\cdot\text{cm}$ 中에서 각각 A_e/A_s 下의 陽極平均電流密度 i 에 대한 陽極의消耗率을 나타낸 것이다.

이 결과에 의하면 陽極에서 방출되는 average陽極電流密度가 증가함으로써 陽極의消耗率이 급격히 증가하는 样相을 보이고 있다. 이러한 样相은 陰極防蝕設計에 있어서 陰極露出面積의變化에 따른犧牲陽極의電流密度가 陽極消耗率에 미치는影響이 있음을 알 수 있다.

3.3 比抵抗에 따른 Al-合金犧牲陽極의 消耗特性

Al-合金犧牲陽極의 有效作用露出面積 $A_s=2.3\text{cm}^2$, 陰極의 有效作用露出面積 $A_e=0.16\text{m}^2$ 으로 일정하게 한 후 比抵抗의變化에 따른 Al-合金犧牲陽極의消耗特性을 考察하기 위하여, Fig. 8에 腐蝕環境의 比抵抗에 따른 陽極의消耗率을 나타내었다.

이 결과에 의하면 比抵抗이 감소할 수록 陽極의消耗率은 크게 나타나는 傾向을 보이고 있다. 이러한 傾向은 반대로 比抵抗 ρ 가 증가할 수록

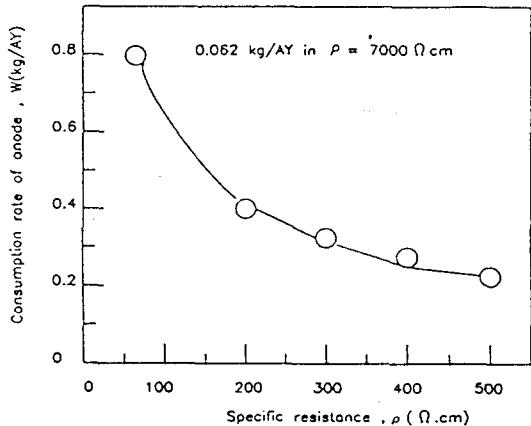


Fig. 8. Relation between consumption rate of anode and specific resistance.

回路抵抗 R_o 증가함으로써 陰極露出面積을 分極시키는데 필요한 防蝕電流 I 가 감소함에 따라 防蝕電流 I 도 감소함으로써 陽極에서 방출되는電流密度가 감소함으로써 比抵抗이 증가함에 따라 Al-合金犧牲陽極의消耗率은 감소하는 것으로 생각된다.

따라서 각 比抵抗에 있어서 陽極의 average電流密度 i 에 대한 陽極의消耗率을 考察하기 위해 Fig. 9에 정리하여 나타낸 것이다.

이 결과에 의하면 각 腐蝕環境의 比抵抗下에

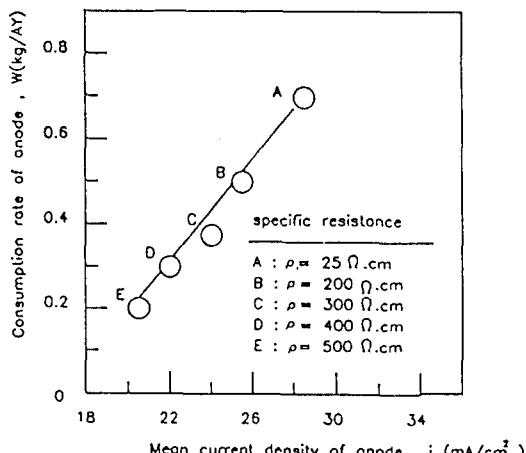


Fig. 9. Consumption rate of anode VS. mean current density of anode under each specific resistance.

있어서 陽極의 平均電流密度가 증가함으로써 陽極의 消耗率이 급격히 증가하는 樣相이다.

3.4 陽極의 消耗率과 陽極電流密度와의 關係

Al-合金犠牲陽極의 消耗率은 각각 陰極과 陽極의 面積比(A_c/A_a)와 여러가지 比抵抗下에 있어서 平均陽極電流密度 i 에 比例함으로 Fig. 7과 Fig. 9를 조합하여 정리한 것을 Fig. 10에 나타냈다.

이에 의하면 平均陽極電流密度 i 가 증가함으로써 陽極의 消耗率 w 는 거의 直線적으로 증가하는 경향을 나타내고 있으므로 대체로 다음과 같은 관계가 있다.

$$w = ai + b \quad (1)$$

단, a, b ; 實驗常數

이러한 傾向은 일정한 陽極의 有效作用面積에 대한 腐蝕環境의 比抵抗과 陰極有效作用面積의 變化에 따른 陰極防蝕設計에 있어서 陽極에서 발생되는 平均陽極 電流密度를 측정함으로써 陽極의 消耗率을 推定할 수 있다.

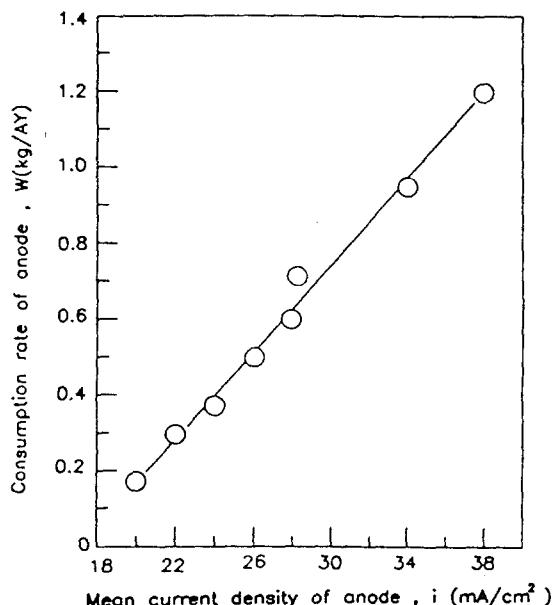


Fig. 10. Relation between consumption rate of anode and mean current density of anode.

4. 結論

本研究에서는 海洋環境中에 炭素鋼의 腐蝕을 억제하기 위하여 Al-合金犠牲陽極에 의한 陰極防蝕試驗을 행하여, Al-合金犠牲陽極에 의한 炭素鋼의 陰極防蝕特性에 관한 研究를 한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1) 比抵抗 $\rho = 400\Omega \cdot \text{cm}$ 이상에서 陰極防蝕電位는 약 -720 mV (SCE) 이상 높게 나타나면서 陰極이 충분히 防蝕되지 않았지만 比抵抗이 약 $300\Omega \cdot \text{cm}$ 이하에서 陰極防蝕電位가 약 -770 mV (SCE) 보다 낮게 나타남과 동시에 被防蝕體인 陰極이 防蝕되었다.

2) 陰極露出面積에 대한 陽極露出面積의 比(A_c/A_a)가 증가되고, 比抵抗이 감소할 수록 Al-合金犠牲陽極의 消耗率은 크게 되었다.

3) Al-合金犠牲陽極의 消耗率 w 는 陽極平均電流密度 i 에 의해 다음과 같은 式으로 推定할 수 있다.

$$w = ai + b$$

단, a, b ; 實驗常數

参考文獻

- 1) 中川雅夫(1967)：電氣防食の實際。地人書房、東京、293-297。
- 2) G. L. daly(1966)：陰極防食の經濟的 考察。防食技術、15(8)、372。
- 3) H. H. Uhlig (1965) : Corrosion and Corrosion Control. John Wiley and Sons Inc., New York, 195.
- 4) Tooru Tsuru, Shiro Haruyama(1987) : Optimum Cathodic Protection Potential and Its Monitoring for Steel Structures Buried in Soil and Outside of Tank Bottom. Boshoku gijusu, 36 (2), 67-73.
- 5) 日本機械學會(1986)：腐食と破壊。日本工業出版、129。
- 6) 大庭秀明(1987)：埋設建物配管の腐食對策の

- 現状. 日本防食技術, 6(7), 468-469.
- 7) 田大熙(1985) : 腐蝕と防蝕の管理. 太和出版社, 286, 366-374.
- 8) J. T. Reding, J. J. Newport (1966) : The Influence of Alloying Elements on Aluminum Anodes in Sea Water. Materials Protection, 5 (12), 15.
- 9) 日本国金属学会(1974) : 金属データブック. 丸善出版社, 9.
- 10) Ken Tohma, Hajime Kudo (1985) : Effect of Additional Electrochemical Properties and Corrosion Resistance of Al-Zn, Al-In and Al-Sn Alloys, 34 (1), 3-9.
- 11) T. J. Lennox, Jr., M. H. Peterson and R. E. Groover (1968) : A Study of Electrochemical Efficiencies of Aluminum Galvanic Anodes in Sea Water. Materials Protection, 7 (2), 33.
- 12) 日本国学術振興会(1972) : 金属防食技術編覽. 日刊工業新聞社, 784.
- 13) 前掲書(1) : 52.
- 14) 前掲書(8) : 33-37.
- 15) L. L. Shreir (1976) : Corrosion. Vol. 2, Corrosion Control, NEWNES - BUTTERWORTHS, 11-21.
- 16) 前掲書(12) : 11, 21.
- 17) 前掲書(2) : 15-18.
- 18) T. Sakano, K. Toda and M. Hanada (1966) : Tests on the Effects of Indium for High Performance Aluminum Anodes. Materials Protection, 5 (12), 45.
- 19) 小玉, 俊明(1987) : 電位電流分布と等角寫像. 日本防食技術, 36(2), 105-109.
- 20) 蒔田實(1986) : 海洋構造物 防食技術. 日本防食技術, 35(8), 471-479.
- 21) 伊藤伍郎(1982) : 機械工學全書 6. コロナ社, 386.
- 22) 山本洋一(1985) : さびを防ぐ事典. 産業調査会, 222.