



## 해양구조물의 방식을 위한 알루미늄 합금의 희생양극적 부식 특성의 전기화학적 평가

이진호, 이재호\*  
홍익대학교 신소재공학과

### Electrochemical Evaluation of Corrosion Properties of Aluminum Alloy as a Sacrificial Anode for Offshore Structure Protection

Jin-Ho Rhee, Jae-Ho Lee\*

Dept. of Materials Science and Engineering, Hongik University, 72-1 Sangsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-791 Korea

(Received April 14, 2015 ; revised April 29, 2015 ; accepted April 29, 2015)

#### Abstract

The corrosion behavior of metals and alloys for the safety of offshore structures in seawater was investigated for the application of sacrificial anodes. The experiments were focused on the polarization behaviors and the surface morphology of each metal after experiments. Pure Zn, pure Al (Al1050), Al alloys (Al5052, Al6061), Mg alloys (AZ31, AZ91D) and steel (SCM440) were assessed in 3.5% sodium chloride solution by means of potentiodynamic polarization to verify the galvanic corrosion potential ( $E_{\text{couple}}$ ). Potentiostat plots were plotted to compare the surface and corrosion current density ( $i_{\text{couple}}$ ) of metals as sacrificial anodes in seawater to protect steel alloy as a cathode. Al alloys showed the best performance as a sacrificial anode, on the other hand, Mg alloys showed overprotection behavior. The surface morphologies of sacrificial anodes were observed by FESEM and compared.

*Keywords* : Sacrificial anode, Corrosion, Galvanic corrosion potential, Al alloy

## 1. 서 론

유가 상승 및 해상 자원의 한계 등 새로운 에너지 자원 개발이 필요해지자 해양 에너지에 대한 관심이 높아져 해양구조물을 이용한 개발이 이뤄지고 있다<sup>1)</sup>. 해양플랜트, FPSO 등 해양구조물은 높은 부식성 환경인 해수에 노출되어 견고한 방식 설계가 요구된다. 특히 해수면 근처 비말대(splash zone)의 경우 해수 평균의 30배인  $3\text{mg}/\text{m}^3$ 의 염화물과 높은 용존산소량 때문에 부식되기 가장 쉬우며, 이 밖의 해류, 온도, 오염물질 등의 환경요인들이 부식에 영

향을 미친다<sup>2)</sup>. 음극방식(cathodic protection)법인 희생양극법은 60여년 전부터 해양구조물에 적용되어 지속적으로 연구되고 있는 방식법이다<sup>3)</sup>. 선박의 경우 선미와 선저에 분산배치하며 해양플랫폼의 경우 다리에 해당하는 자켓에 희생양극을 설치하는 식으로 널리 쓰인다<sup>4)</sup>. 원리는 희생양극(anode) 금속을 음극(cathode) 해양구조물에 연결해 전자를 공급함으로써 산화반응(부식) 속도를 낮추는 것이다. 갈바닉부식을 의도한 것으로 해수에 설치된 희생양극 모습을 그림 1에 나타내었다.

아연, 마그네슘, 알루미늄은 희생양극 재료로서 적합한 전기화학적 성질을 지녀 사용되어 왔다. 아연은 적절히 낮은 부식전위( $E_{\text{corr}}$ )로 과방식 우려가 없고 높은 효율을 갖고 있어 폭넓은 분야에 사용되

\*Corresponding Author : Jae-Ho Lee

Dept. of Materials Science and Engineering, Hongik University  
E-mail : jhlee@hongik.ac.kr

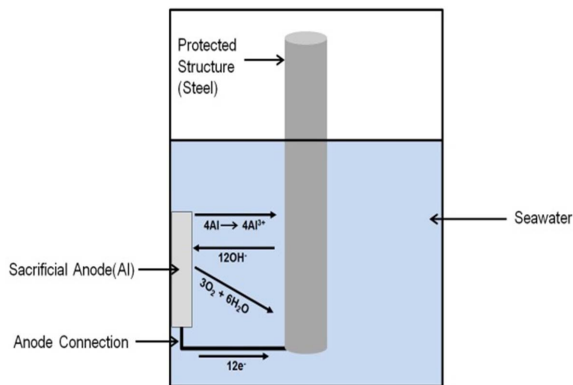


Fig. 1. Simple image of cathodic protection by Al sacrificial anode.

있고 수소 발생이 적은 장점이 있으나 침전물 생성에 따른 오염이 문제점으로 여겨진다<sup>5-8)</sup>. 마그네슘은 큰 활성값의 부식전위를 지녀 해수에 사용하기 어렵기 때문에 합금원소를 첨가하거나 보조 트랜지스터 장치를 적용해 부식전류 출력을 낮춰 수명을 늘리는 연구 등이 진행되고 있다<sup>5,9)</sup>. 알루미늄은 낮은 밀도, 적합한 부식전위와 경제적으로 우수한 특성을 지닌다. 알루미늄 합금의 경우 합금원소에 따라 부식특성이 바뀌며 초기 부식 증식에 관여하는 것으로 알려져 있다<sup>10-13)</sup>.

본 논문에서는 해양구조물의 기계재료로 사용되는 탄소강(SCM440)<sup>14)</sup> 방식을 위한 6가지 희생양극 재료의 전기화학적 분석을 수행하였다. 마그네슘 합금은 일반적으로 해수에서 사용하지 않으나 해수와 인접한 환경인 해안가나 하구의 교량에 희생양극으로 쓰이기에 선택하였다. 전기화학적 분석방법으로는 potentiodynamic 방법과 potentiostatic 방법을 이용하였다. Potentiodynamic 방법은 전위를 일정한 주사속도로 변화시켜 전위에 따라 흐르는 전류밀도를 측정함으로써 각 재료의 부식전위와 분극 곡선을 나타낼 수 있다. 이를 통해 전체적인 분극 거동을 파악하여 금속의 부식특성을 비교하였다. Potentiostatic 방법은 일정 전위를 유지하며 시간에 따른 전류를 측정하는 것이다. 탄소강의 음분극 곡선과 희생양극 재료의 양분극 곡선의 교차 전위인 갈바닉 전위를 1시간, 6시간 동안 인가하여 부식전류를 측정하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구의 재료로 아연, 알루미늄, 마그네슘 합금과 알루미늄 합금을 희생양극 시편으로 사용하였으며 강구조물에 해당하는 탄소강은 음극으로 이용하였다. 각 시편의 화학적 조성은 아래 표 1에 나타

Table 1. Composition of metal and metal alloys

	Composition/wt%				
	C	Fe	Mg	Zn	Al
Pure Zn	-	-	-	Bal	-
Pure Al (Al1050)	-	-	-	-	Bal
Al alloy (Al5052)	-	0.4	2.5	0.1	Bal
Al alloy (Al6061)	-	0.7	1.0	0.3	-
Mg alloy (AZ31)	-	-	Bal	1.0	3.0
Mg alloy (AZ91D)	-	-	Bal	1.0	9.0
Steel (SCM440)	0.4	Bal	-	-	-

내었다. 시편들은 연마용 SiC paper 200~2000 grit와 0.1  $\mu\text{m}$  alumina powder로 polishing하여 표면의 산화막을 제거하고 증류수로 초음파 세척하였다. Potentiostat/galvanostat 장비와 노출 면적을 1  $\text{cm}^2$ 로 고정된 flat cell기구를 이용하여 potentiodynamic 방법과 potentiostatic 방법을 이용해 부식 전류를 측정하였다. Potentiodynamic plot의 주사속도는 1 mV/sec로 설정하였고 초기 딜레이 시간은 10초이다. 희생양극의 양분극 범위는 부식전위 대비 -50 mV에서 기준전극 대비 -0.2 V까지이며 탄소강의 음분극 범위는 부식전위 대비 +50 mV에서 기준전극 대비 -1.8 V로 설정하였다. 3.5% NaCl 인공해수가 전해액으로 사용되었으며 상온( $24.5 \pm 0.2^\circ\text{C}$ )에서 기준전극으로 3.5 M Ag/AgCl 전극, 대극으로는 Pt mesh를 사용하였다. Potentiodynamic 방법을 통해 희생양극 시편의 갈바닉 전위를 확인 후 이에 해당하는 전위를 1시간, 6시간 동안 가하였다. 이후 Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)을 이용하여 표면을 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Potentiodynamic 방법을 이용해 강의 음분극 곡선과 6개의 희생양극 재료의 양분극 곡선 교차점인 갈바닉 전위를 확인하여 이를 그림 2에 나타내었다.

마그네슘 합금(AZ31, AZ91D)은 다른 금속들보다 낮은 부식전위를 나타냈으며 특히 AZ91D는 6개의 시편들 중 가장 낮은 부식전위인 -1.55 V를 보여 활성값이 가장 컸다. AZ31의 분극 거동 또한 AZ91D보다 조금 더 높은 부식전위를 제외하면 매우 유사하였다. 양극과 음극의 전위차가 크면 전류도 증가하게 되는데 이는 갈바닉 부식에 관한 일반적인 식, 키르히호프(Kirchhoff) 2번째 법칙을 따른다.

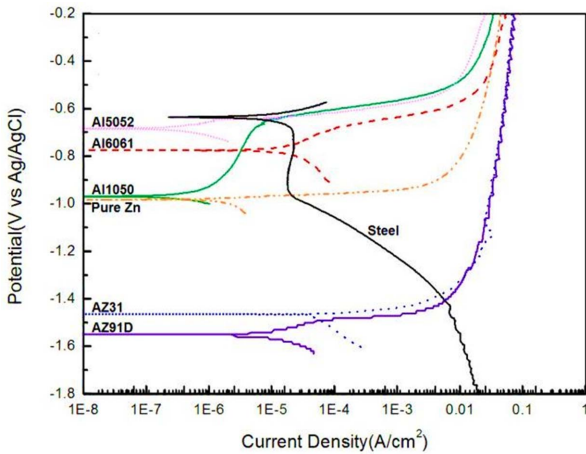


Fig. 2. Potentiodynamic polarization plots of metals and metal alloys in 3.5% NaCl solution.

$$E_c - E_a = IR_c + IR_m \quad (1)$$

$R_c$  : Resistance of the electrolytic portion of the galvanic circuit

$R_m$  : Resistance of the metallic portion

$E_c$  : Effective potential of the cathodic member of the couple

$E_a$  : Effective potential of the anodic member of the couple.

$R_m$ 은 매우 작아 무시할 수 있으므로 동일한 전해액에서 전위차의 증가는 희생양극의 부식전류를 증가시킨다. 갈바닉 부식은 전위차 외에도 표면, 면적, 시편 가공 등 다양한 요소를 고려한 해석이 필요하나 대체로 양극이 활성값의 부식전위를 가질수록 전류  $I$ 는 증가한다. 따라서 희생양극 재료 중 큰 활성값의 부식전위를 가진 마그네슘 합금 AZ91D와 AZ31의 부식전류가 높다는 것을 예측할 수 있다.

Al1050과 알루미늄 합금 간 갈바닉 전위 차이는 크지 않았으나 부식전위에서는 큰 차이를 보였다. Al5052의 부식전위는 Al1050보다 283 mV 높았으며 Al6061 또한 부식전위가 194 mV 더 높았다. 이는 알루미늄 합금 내 3~4%의 합금원소가 Al1050에 비해 비활성값을 갖는데 기여했음을 의미한다. Al5052와 Al6061은 부동태 영역을 나타내지 않아 전위증가에 따른 지속적인 용해가 일어남을 알 수 있었다. 부식전류는 상대적으로 낮았는데 각 재료의 갈바닉 전위에서의 부식전류를 비교했을 때 Al5052의 값이 가장 낮게 나타났다.

Al1050의 경우 전형적인 부동태 영역을 보여주었다. 이는 부동태 피막 형성에 의한 것으로 약 -0.95 V에서 -0.7 V 구간의 양분극 곡선에서 부식전류의

Table 2.  $E_{corr}$  and  $E_{couple}$  of materials

Materials	$E_{corr}$	$E_{couple}$
Steel(SCM440)	-635 mV	
Pure Zn	-982 mV	-954 mV
Pure Al(Al1050)	-969 mV	-649 mV
Al alloy(Al5052)	-686 mV	-644 mV
Al alloy(Al6061)	-775 mV	-672 mV
Mg alloy(AZ31)	-1460 mV	-1380 mV
Mg alloy(AZ91D)	-1550 mV	-1410 mV

증가폭이 줄어드는 모습을 통해 알 수 있다. 희생양극 재료의 부동태 피막 형성은 지속적인 용해가 필요한 희생양극 특성에 악영향을 미치는 요소로서 피보호제 방식에 적합하지 않다. Al1050과 비슷한 부식전위를 갖는 아연은 부식전위 대비 약 50 mV까지 뚜렷한 타펠 거동을 나타내었다. 표 2의 희생양극 재료들 중 부식전위와 갈바닉 전위 간 차이가 38 mV로 가장 작았으나, 좁은 전위 변화에서 대략  $10^{-6} \sim 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 까지 큰 폭으로 부식전류가 민감하게 변화하는 것을 확인하였다.

Potentiodynamic 방법을 통해 양극과 음극이 분극되어 전류값이 부식전류로 같아지는 전위인 갈바닉 전위를 1시간, 6시간 동안 potentiostatic 방법으로 인가하였다. 그 결과를 그림 3에 나타내었다.

부식전류는 곧 부식속도에 비례하기 때문에 그림 3에 나타난 부식전류 값을 통해 희생양극의 부식속도를 가늠할 수 있는데 이는 패러데이(Faraday) 법칙으로 설명할 수 있다.

$$\text{Corrosion rate (cm/y)} = \frac{3.16 \times 10^7 \times i_{corr} \times M}{z \times F \times \rho} \quad (2)$$

$i_{corr}$ : The corrosion current density( $\text{A/cm}^2$ )

$M$ : Molar mass of the metal( $\text{g/mol}$ )

$z$ : Number of electrons transferred per metal atom

$F$ : Faraday's constant

$\rho$ : Density of the metal( $\text{g/cm}^3$ )

부식속도의 계산은 패러데이(Faraday) 법칙에서 요구하는 부식전류밀도, 금속의 물질량, 금속 원자당 원자가수, 패러데이 상수, 금속의 밀도 값으로 예측가능 하다. 위 식을 이용해서 그림 3에서 가장 높은 부식전류를 나타내는 AZ31이 다른 희생양극보다 빨리 용해되며 부식속도도 가장 높음을 알 수 있다. 그림 3(b)에서 AZ31과 AZ91D의 부식전류 그래프의 경우 노이즈가 발생하였다. 이는 충분히 낮은 활성값의 전위로 인해 생성된 수소가스가 금속

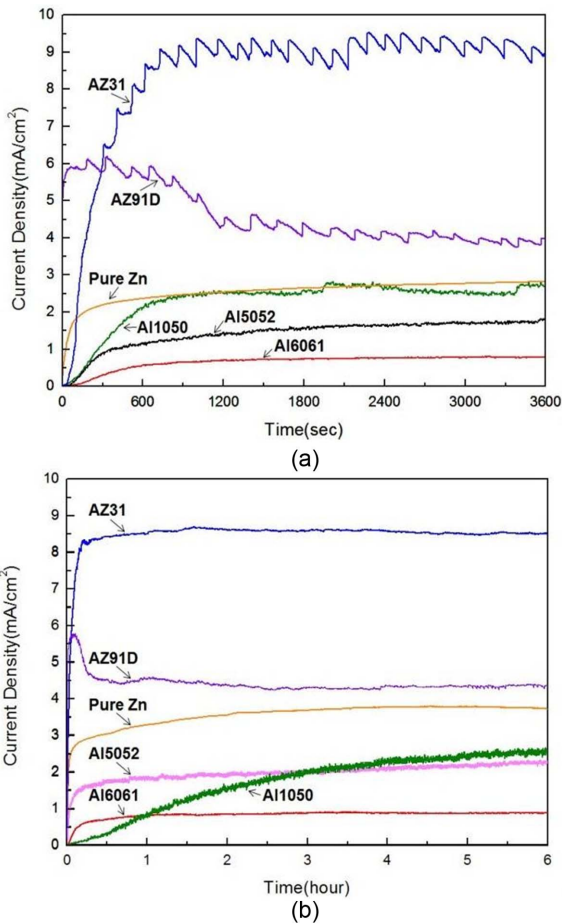


Fig. 3. Potentiostatic polarization plots of metals and metal alloys at  $E_{couple}$  in 3.5% NaCl solution for (a) 1 h, (b) 6 h.

표면에 발생하여 생긴 현상이다. 다른 희생양극의 경우 상대적으로 일정한 부식전류 흐름을 나타내었으나 Al1050과 아연은 6시간 실험에서 시간이 지날수록 부식전류가 꾸준히 증가하는 모습을 보였다.

알루미늄 합금은 상대적으로 낮은 부식전류를 나타내었는데 특히 Al6061은 가장 안정적인 흐름과 가장 낮은 부식전류 값을 보여주었다. 그림 4에 1시간, 6시간 동안 갈바닉 전위를 인가한 후에 얻은 부식전류 값을 비교하여 나타내었다.

시간을 늘려 실험했을 때 아연을 제외한 희생양극들은 부식전류 값의 차이가 크지 않았고 Al6061의 부식전류 값이 항상 낮았다. 갈바닉 전위를 인가한 후 시편 표면은 FESEM으로 분석하여 그 결과를 그림 5에 나타내었다.

Al1050 표면에서 큰 pit를 관찰할 수 있었으며 그림 5(a)에서 그림 5(c)로 갈수록, pit의 크기와 깊이가 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 가장 낮은 부식전류를 나타낸 그림 5(c) Al6061이 균일 부식 형상에 가까운 모습을 보여주었다. 아연의 경우 부식 영역과 부식되지 않은 영역으로 표면이 구분되어

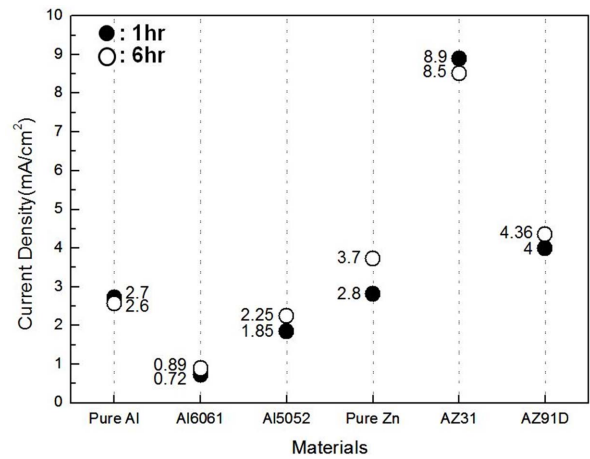


Fig. 4.  $i_{couple}$  for different sacrificial anode.

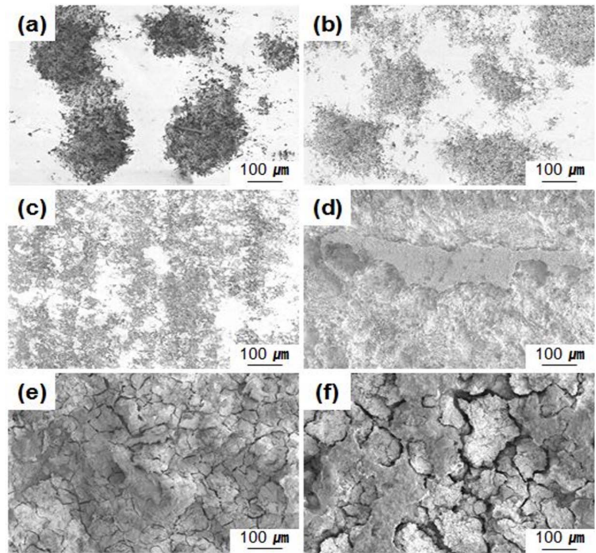


Fig. 5. Surface morphologies after potentiostat experiments at  $E_{couple}$  for 6h (a) Al1050 (b) Al5052 (c) Al6061 (d) pure Zn (e) AZ31 (f) AZ91D.

나타났다. 마그네슘 합금은 두꺼운 산화막을 형성하였으며 많은 크랙을 보여주었는데  $Cl^-$  이온이 마그네슘의 용해를 촉진하며 부식생성물을 형성한 것으로 여겨진다.

## 4. 결 론

마그네슘 합금인 AZ31과 AZ91D는 음극을 보호하기 위한 희생양극 재료 조건인 낮은 부식전위를 가졌으나 용해 속도가 매우 빨랐다. 이는 해수에서 사용하기에 교체 주기가 짧아 경제성이 떨어지고 희생양극으로 사용시 과방식 설계를 초래하게 된다. 음극으로 사용하는 탄소강에 수소 취성을 야기할 수도 있기 때문에 비저항 값이 높은 환경에서의 사용, 다른 마그네슘 합금의 개발, 또는 부식전류를 통

제할 수 있는 시스템 개발이 요구된다. 아연의 경우 갈바닉 전위에서 마그네슘 합금보다 낮은 부식 전류를 나타냈지만 시간이 지날수록 꾸준히 증가하여 희생양극으로서의 수명을 예측하는데 어려움이 있을 것으로 보인다. 또한 표면 관찰 결과 부분적인 부식 영역과 부식되지 않은 영역이 함께 나타났는데 이는 아연 표면 내에서 전위차 발생에 따른 자체적인 갈바닉 부식을 야기할 수 있다. Al1050은 부동태 피막을 형성하여 지속적인 용해를 할 수 없어 피보호제인 탄소강에 충분한 전자를 공급할 수 없었다. 반면에 알루미늄 합금인 Al5052와 Al6061은 낮은 부식속도와 상대적으로 균일 부식을 보여 희생양극 재료로서 뛰어난 특성을 나타내었다. Al6061의 경우 Al5052에 비해 더 낮은 부식전류와 균일부식 표면에 더 가까웠기 때문에 해수에서 희생양극 재료로 사용하기에 가장 적합함을 확인 할 수 있었다.

## 후 기

본 연구는 2015년도 홍익대학교 학술연구진흥비와 삼보건설기계의 지원을 받아 수행하였으며 이에 감사드립니다.

## References

1. D. Pinder, "Offshore oil and gas: global resource knowledge and technological change", *Ocean Coast. Manage.*, 44 (2001) 596.
2. S. K. Chang, "Evaluation of Atmospheric Corrosion for Metals", *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 30(1) (1997) 73.
3. W. H. Hartt, "2012 Frank Newman Speller Award: Cathodic Protection of Offshore Structures—History and Current Status", *Corrosion*, 68(12) (2012) 1063.
4. S. J. Kim, "Apparatus on Corrosion Protection and Marine Corrosion of Ship", *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 44(3) (2011) 106.
5. D. A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", 2nd ed, Prentice-Hall (1996)
6. X. G. Zhang, "Galvanic Corrosion of Zinc and Its Alloys", *J. Electrochem. Soc.*, 143(4) (1996) 1482.
7. J. R. Wellington, "The Low Potential Zinc Anode In Theory and Application", *Corrosion*, 17(11) (1961) 127.
8. C. Rousseau, F. Baraud, L. Leleyter, and O. Gil, "Cathodic protection by zinc sacrificial anodes: Impact on marine sediment metallic contamination", *J. Hazard. Mater.*, 167 (2009) 958.
9. M. Narozny, K. Zakowski, and K. Darowicki, "Method of sacrificial anode transistor-driving in cathodic protection system", *Corros. Sci.*, 88 (2014) 279.
10. S. M. A. Shibli, B. Jabeera, and R. Manu, "Development of high performance aluminum alloy sacrificial anodes reinforced with metal oxides", *Mater. Lett.*, 61 (2007) 3000.
11. T. M. Tsai, "Protection of steel using aluminum sacrificial anodes in artificial seawater", *J. Marine Sci. Tech.*, 4(1) (1996) 20.
12. J. Ma, and J. Wen, "Corrosion analysis of Al-Zn-In-Mg-Ti-Mn sacrificial anode alloy", *J. Alloy. Compd.*, 496 (2010) 115.
13. J. Genescà, and J. Juárez, "Development and testing of galvanic anodes for cathodic protection", *Contrib. Sci.*, 1(3) (2000) 341.
14. K. A. Esaklul and T. M. Ahmed, "Prevention of failures of high strength fasteners in use in offshore and subsea applications", *Eng. Fail. Anal.*, 16(4) (2009) 1200.