

논문

## 천연해수용액에서 pH변화에 따른 알루미늄합금 유전양극의 전기화학적 특성변화에 관한 연구

김성종\* · 문경만\*\*

### A Study on the Variation of Electrochemical Property of Alumium Alloy Sacrificial Anode by pH Variation in Natural Sea Water

S. J. Kim\* · K. M. Moon\*\*

〈목 차〉	
Abstracts	3. 실험결과 및 고찰
1. 서론	3-1. 알루미늄 합금양극의 진류효율시험
2. 실험장치	3-2. 알루미늄 합금양극의 발생전류시험
2-1. 알루미늄 합금양극의 진류효율시험	4. 결론
2-2. 알루미늄 합금양극의 발생전류시험	※참고문헌

### Abstract

On- and off-shore structures are always exposed to severe marine environment. Therefore this structures are protected in appropriate way to reduce the problem. Cathodic protection has been widely adopted as the most effective protection method. Al alloy anode is mostly used for protecting marine structures. Recently it has been reported that the life of Al alloy sacrificial anode has been shortened significantly than the original design life. We think that environment factors are flow rate, temperature, contamination degree, pH, dissolved oxygen etc. In this paper, the electrochemical characteristics of Al alloy sacrificial anode studied in terms of sea water variation(pH 2, 4, 6, 8, 10).

\* 한국해양대학교 대학원

\*\* 한국해양대학교 재료공학과 교수

## 1. 서 론

최근 급격한 산업의 발달로 점점 활발해지는 무역물동량 증가에 의한 오염과 각종 하천수, 생활폐수, 공장폐수등의 유입으로 인한 해양오염이 날로 심각해지고 있어 이에 따른 항만강관구조물에 사용되는 전기방식용 알루미늄합금 양극의 수명이 설계수명보다 현저히 단축되는 사례가 발생되어 보다 효율적이고, 경제적인 방식설계가 되지 못하고 있는 실정이다. 오염인자는 pH, 유속, 온도, 용존산소량, 산화·환원전위등 많이 존재한다. 그 중 오염의 중요 인자중 하나인 pH를 변수로 하여 알루미늄합금 양극의 수명단축에 미치는 양극효율 및 양극발생전류등에 대해서 연구·고찰하기로 하였다. 그럼 전기방식법중 하나인 유전양극법에 쓰이는 양극의 수명을 결정하는 양극수명공식은  $Y=0.85W/(I \cdot S)$ 이다. 여기서 Y는 양극수명(Year)이고, 0.85는 사용가능계수, W는 양극중량, I는 양극평균발생전류, S는 양극소모율(kg/A·Y)이다. 여기서 오염도에 따라 달라질수 있는 중요한 factor는 양극발생전류와 양극소모율이라 할 수 있다. 양극소모율(kg/A·Y)은 효율에 따라 달라진다. 예를들어 효율이 92%라면  $2852A \cdot h/kg \times 0.92 = 2622A \cdot h/kg$ 이며, 이를 소모율로 환산하면  $1/2622kg/A \cdot h$ 이며, 이는  $1/2622kg/A \cdot h \times 8760(365일 \times 24시간) = 3.34kg/A \cdot Y$ 가 되며, 효율이 90%라면  $3.42kg/A \cdot Y$ 이고, 80%라면  $3.84kg/A \cdot Y$ 로 된다. 따라서 효율이 낮으면 양극소모율이 증가되고, 효율이 높으면 양극소모율이 낮아지게 된다. 그리고 양극평균발생전류  $I=I_{initial}(\text{초기양극발생전류}) \times 0.5, 0.52, 0.55$ (시공년수에 따라 5년인 경우 0.55, 10년인 경우 0.52, 15년인 경우 0.5를 적용함)으로 하며,  $I_{initial} = \Delta E/R$ 이다. 여기서  $\Delta E$ 는 알루미늄합금양극과 강관구조물(음극)과의 전위차인데 통상 0.25V를 적용하고 있다. R은 접지저항이나 접지저항공식은  $R_1 = \frac{\rho}{2\pi L} \left( 2.3 \log \frac{8L}{D} - 1 \right), R_2 = 0.2639 \rho L^{-0.75} \cdot D^{-0.28}$ 이 있으나 양극의 형상에 따라  $L/r > 4.375$ 인 경우  $R_1$ 식을 적용하고,  $L/r < 4.375$ 인 경우는  $R_2$ 식을 적용한다. 여기서  $\rho$ 는 비저항, L은 양극길이, D는 등가직경, r은 반경이다. 상기 양극수명공식에서 알루미늄합금 양극의 수명단축에 미치는 양극효율 및 양극발생전류등에 대해서 pH를 변수로 하여 연구·고찰하기로 하였다.

## 2. 실험장치

### 2-1 알루미늄합금양극의 전류효율시험

알루미늄합금 유전양극의 성능을 알기 위해 천연해수에 오염도의 주요 변수중 하나인 pH를 황산과 수산화나트륨을 사용하여 인공조성한후 전기화학적 특성 및 전류효율에 미치는 영향을 조사하였다. 이는 일본학술진흥회 및 미국 NACE에서 제정한 유전양극시험법을

복합하여 실시하였으며, 시험기간동안 균일한 pH를 유지하기 위해 매일 5차레이상 pH를 측정·조정하였다. Table1은 알루미늄합금양극 시편의 조성비를 나타낸 것이다.

Table1. Composition of aluminium alloy specimen.

Composition	Fe	Si	Cu	Zn	In	Al
Weight percent	0.084	0.0375	0.0325	5.24	0.0175	Balance

Fig.1~2는 양극소모율에 관계되는 양극효율측정을 위한 실험장치이다. 일정전류의 전원이 공급되면 회로를 통해 양극으로 흐르고, 양극의 전류는 음극으로 흐르며 음극에서 다시 직렬로 연결된 양극으로 흘러 다시 음극으로 흐른다. 이 전류는 양극효율을 구하기 위해 설치된 2개의 동전량계와 일정공급전류를 유지하기 위해 가변저항기를 설치하여 일정방식 전류를 유지하도록 하였다. 여기서 양극의 자기부식(Self-corrosion)에 의해 생긴 수소가스를 수소포집기를 통해 포집할 수 있도록 설치했다.

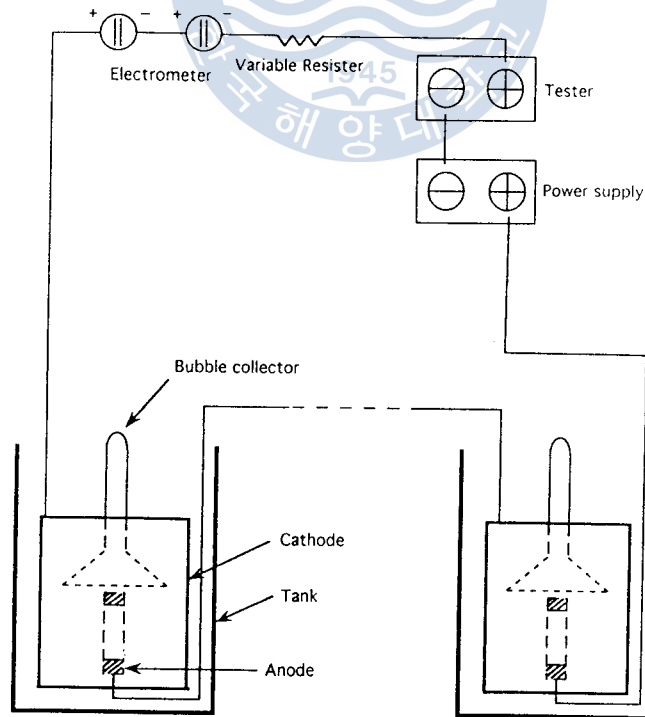


Fig.1 Schematic diagram of experiment apparatus for measuring of anodic efficiency.

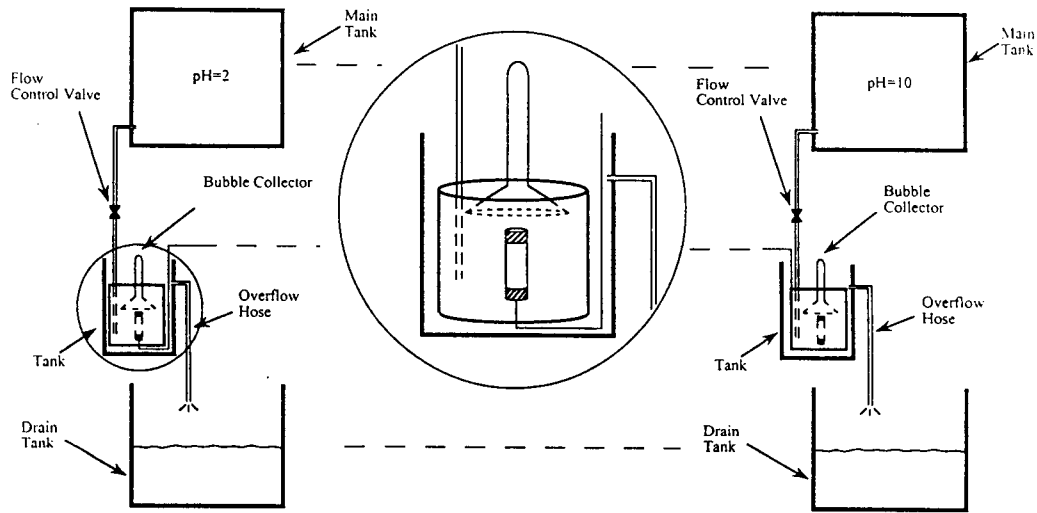


Fig.2 Schematic diagram of test apparatus connection for measuring of anodic efficiency.

## 2-2. 알루미늄합금양극의 발생전류시험

Fig.3는 양극발생전류(I)를 측정하기 위한 실험장치 개요도이다. 노출면적이  $1.767\text{cm}^2$ 인 Al합금양극과  $32\text{cm}^2$ 인 철음극을 각각의 용액에서 회로를 형성하여 시간의 경과에 따라 양극과 음극 사이에 흐르는 양극발생전류를 Ammeter를 통해 측정했으며 기준전극과 전위차계를 이용하여 음분극 전위를 측정하는 실험을 나타낸 그림이다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3-1. 알루미늄합금양극의 전류효율시험

#### 3-1-1. pH변화에 따른 정전류시험 결과

a) 공급전류밀도가  $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 인 경우

Fig.4는 5종류의 pH용액중에서 양극공급전류밀도가  $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 인 경우 10일(240시간)간 측정된 알루미늄합금 양극의 분극전위변화를 나타낸 것이다. pH변화에 따라서 통전초기 전위는  $-888 \sim -984\text{mV}$ (Silver-Silver Chloride Electrode기준)까지 다양하게 나타났으며, 특히 pH2인 경우 초기 전위가 가장 낮은 값을 나타냈다. 통전초기에 양극의 분극전위가 급변하는 것은 통전으로 인하여 양극용해가 시작되며, 또한 통전으로 인하여 형성된 산화피막에 의한 저항분극의 영향때문으로 사료된다. 그리고 시간의 흐름에 따라 양극표면에

천연해수용액에서 pH변화에 따른 알루미늄합금 유전양극의 전기화학적 특성변화에 관한 연구

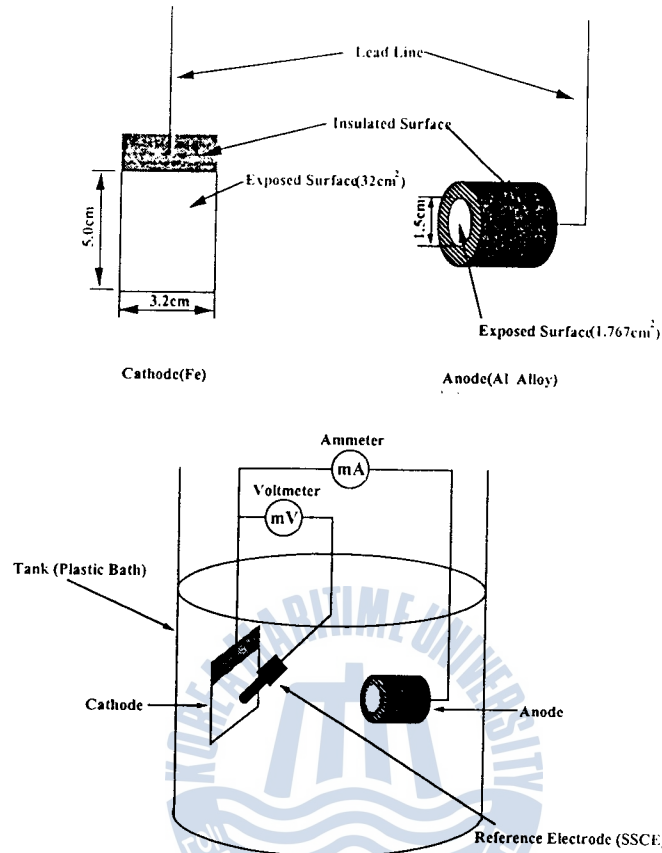


Fig.3 Schematic diagram of experiment apparatus for anode generating current test.

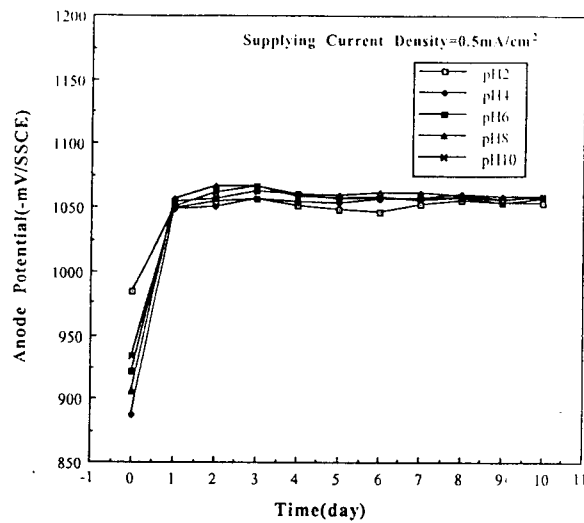


Fig.4 Variation of anode potential in case of supplying current density  $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$  for 10days

형성되었던 산화피막이 서서히 염소이온에 의해서 용해되면서 전위는 비(卑)방향(그래프의 윗방향)으로 진행하여 표면이 전기화학적으로 평형이 되는 어느 안정된 전위값에서 일정하게 유지된다. 여기서는 전 pH에 걸쳐  $-1.043\text{mV} \sim -1.067\text{mV}$  정도의 극히 적은 전위차 범위를 나타냈다.

b) 공급전류밀도가  $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 인 경우

Fig.5는 공급전류밀도가  $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 인 경우 시간의 경과에 따른 양극전위 변화를 나타내고 있다. 통전초기에는 양극전위가 귀한 값을 나타냈으며 시간의 경과에 따라 비(卑)전위 방향으로 이동하였으며, 24시간이후부터는 비교적 안정된 전위값을 유지하였다. pH변화에 따른 전위변화가 거의 나타나지 않았으며 공급전류밀도가  $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 인 경우와 유사한 경향을 나타냈다.

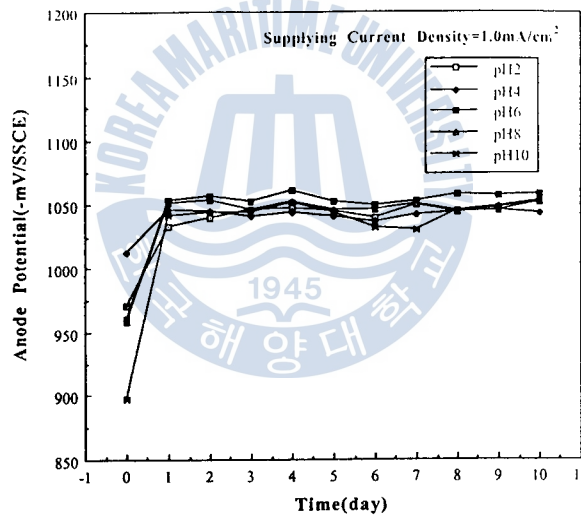


Fig.5 Variation of anode potential in case of supplying current density  $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$  for 10days

c) 공급전류밀도가  $2.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 인 경우

Fig.6는 공급전류밀도가  $2.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 인 경우 10일간 정전류시험에 의한 양극의 분극전위 변화를 나타낸 그래프이다. 그래프에서 보시는 바와 같이 초기에 급격히 귀(貴)전위로 변화 후 전체적으로 다시 비(卑)전위방향으로 이행하였다. 그러나 전류밀도가  $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 인 경우와  $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 인 경우와 비교하여 보면 전위가 모두  $-1.050\text{mV}$  이상인 상대적으로 높은 귀(貴)전위를 나타내고 있음을 알 수 있다.

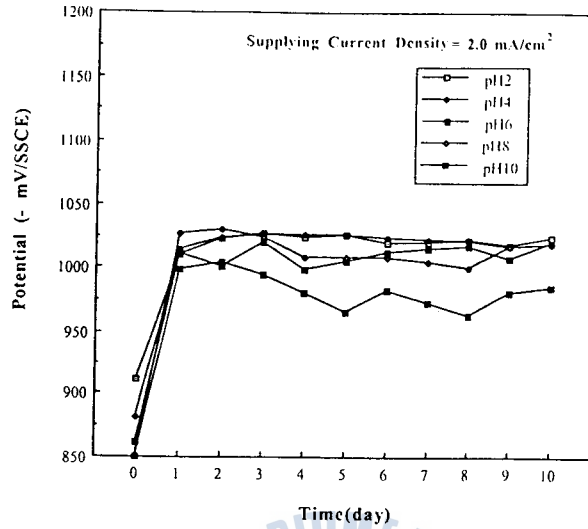


Fig.6 Variation of anode potential in case of supplying current density 2.0mA/cm<sup>2</sup> for 10days

### 3-1-2 공급전류밀도의 변화에 따른 각 pH별 무게손실량 및 양극전류효율 시험

Fig.7은 공급전류밀도의 변화에 따른 각 pH변화별 양극의 무게 감소량을 나타낸 그래프이다. 그래프에서 알 수 있듯이 전류밀도가 증가할수록 무게감소량이 큼을 알 수 있고, 특히 pH2에서는 두드러진 차이가 났으며 pH4이상에서는 거의 비슷한 감소량이 나타내고 있음을 알 수 있다.

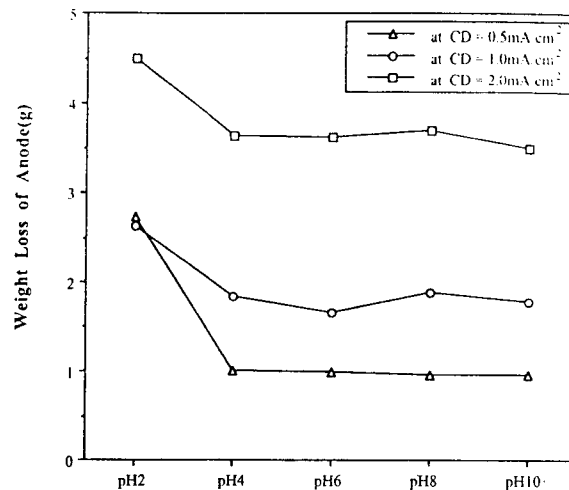


Fig.7 Relationship between weight loss of anode and various pH as a function of supplying current density.

Fig.8은 공급전류밀도의 변화에 따른 각 pH변화별 양극의 전류효율을 나타낸 그래프이다. Fig.8은 pH2에서는 pH4이상에 비해 공급전류밀도와 무관하게 효율이 낮음을 알 수 있다.

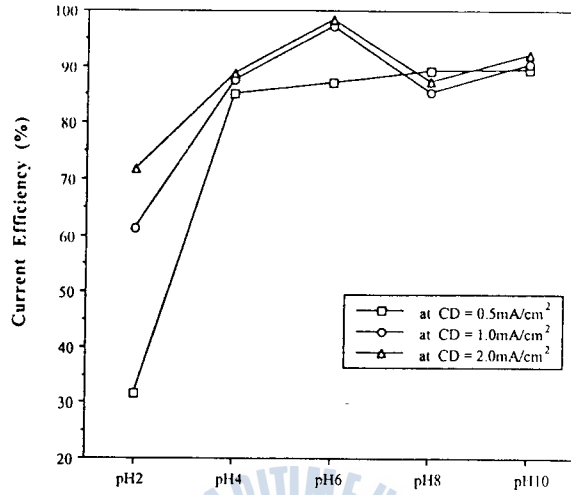
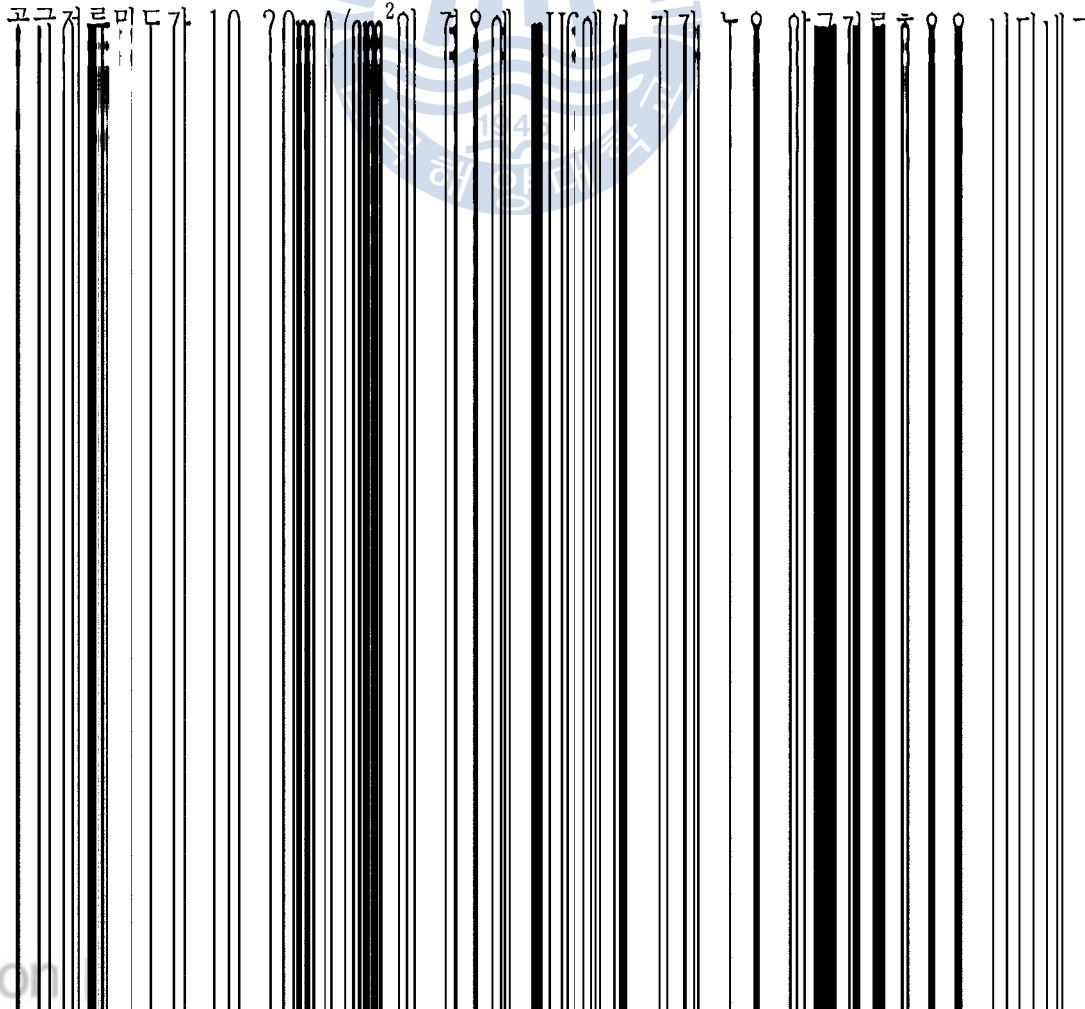


Fig.8 Relationship between anode current efficiency and various pH as a function of supply current density.





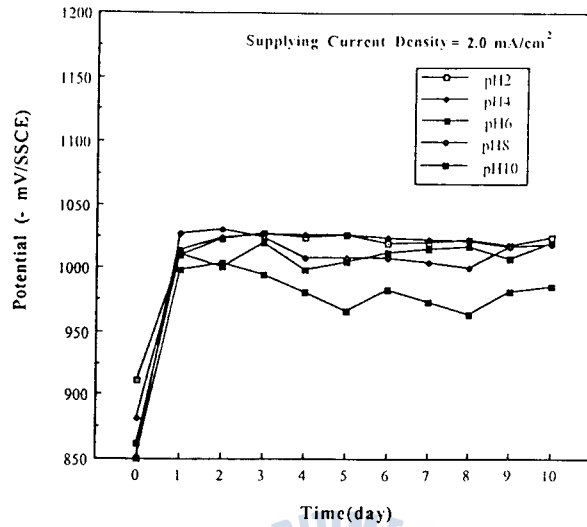


Fig.6 Variation of anode potential in case of supplying current density 2.0mA/cm<sup>2</sup> for 10days

### 3-1-2 공급전류밀도의 변화에 따른 각 pH별 무게손실량 및 양극전류효율 시험

Fig.7은 공급전류밀도의 변화에 따른 각 pH변화별 양극의 무게 감소량을 나타낸 그래프이다. 그래프에서 알 수 있듯이 전류밀도가 증가할수록 무게감소량이 큼을 알 수 있고, 특히 pH2에서는 두드러진 차이가 났으며 pH4이상에서는 거의 비슷한 감소량이 나타내고 있음을 알 수 있다.

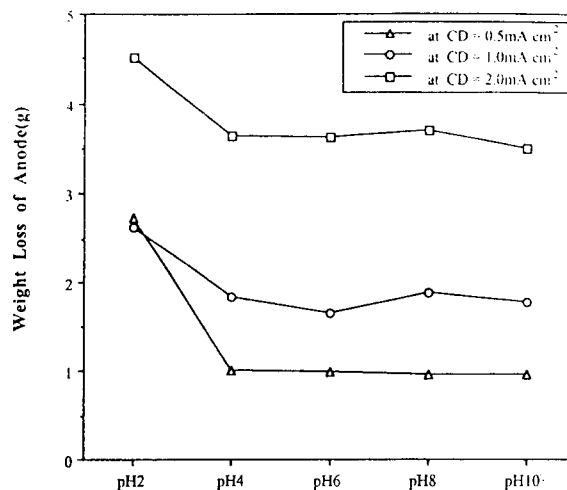


Fig.7 Relationship between weight loss of anode and various pH as a function of supply current density.

Fig.8은 공급전류밀도의 변화에 따른 각 pH변화별 양극의 전류효율을 나타낸 그래프이다. Fig.8은 pH2에서는 pH4이상에 비해 공급전류밀도와 무관하게 효율이 낮음을 알 수 있다.

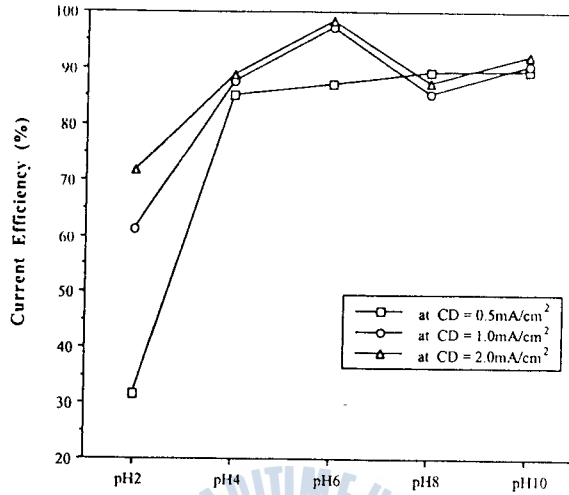


Fig.8 Relationship between anode current efficiency and various pH as a function of supply current density.

공급전류밀도가 1.0, 2.0 mA/cm<sup>2</sup>인 경우에 pH6에서 가장 높은 양극전류효율을 나타내고 있다는 것을 알 수 있다. 이는 pH8, pH10의 알칼리에 의한 자기부식이나 pH2, pH4의 산성에 의한 자기부식보다 자기 부식이 적어서 효율이 높은 것을 사료되며, pH2에서는 공급전류밀도가 증가할수록 양극전류효율이 증대하고 있음을 알 수 있다.

### 3-1-3 공급전류밀도 증가에 따른 양극전류효율 증가에 대한 이론적 설명

Fig.9는 공급전류밀도 증가에 따른 양극전류효율 증가에 대한 이론적 설명을 위한 전위 변화의 개략도이다.

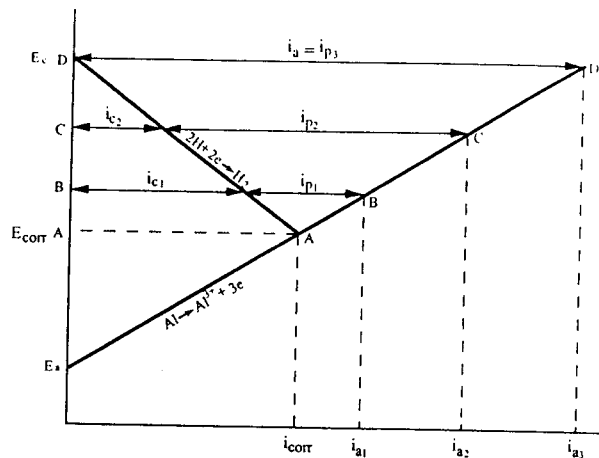


Fig.9 Variation of polarization diagram as a function of supplying current

pH2용액에서 Al합금양극은 수소의 발생과 함께 Al합금양극이 용해되어 자기부식 속도가 크다. 그러므로 외부로부터 양극공급전류밀도를  $i_{p1}$ 에서  $i_{p3}$ 로 점진적으로 증대시키면 외부공급전류에 의한 양극용해속도는 증대되고 상대적으로 수소발생전류밀도는 감소하게 된다. 수소발생속도가 감소한다는 것은 자기부식속도 즉 자기부식에 의한 양극용해량도 감소하게 됨을 의미하게 된다. 그림에서 외부공급전류가  $i_{p1}$ 인 경우, 수소발생전류  $i_{p1}$ 은 외부공급전류  $i_{p2}$ 인 경우의 수소발생전류  $I_{c2}$ 보다 크다. 즉 외부공급전류인  $i_{p2} > i_{p1}$ 인 경우  $i_{c2} < i_{c1}$ 의 관계가 성립한다. 외부공급전류  $i_{p3}$ 에서는  $i_c = 0$ ,  $i_a = i_{p3}$ 가 되어 자기부식량은 없어지게 된다. 결국 자기부식량이 많을수록 양극전류효율은 감소하고 자기부식량이 적을수록 즉 외부전류가 클수록 양극전류효율은 증대하게 됨을 알 수 있다. 외부공급전류는 바로 동전량계에서 구리의 석출에 이용된 전기량으로 계산된다.

### 3-1-4 pH변화에 따른 양분극실험 결과

양극의 전기화학적 거동을 시험하는 또 하나의 방법으로 컴퓨터에 의해서 자동제어되는 동전위시험법에 의한 알루미늄합금양극의 분극시험이 실시되었다. 이 시험에는 전기화학적 시험에서 주로 사용되고 있는 일반적인 양극시험편과 방법이 이용되었다. 시험편으로는 노출면적이 약  $1.8\text{cm}^2$ 의 에폭시 피복된 시험편이 사용되었다. Fig.10은 pH종류에 따른 알루미늄합금양극의 양분극실험 결과를 나타낸 그래프이다. Tafel외삽법을 그어보면 pH2일때  $10^{-3}\text{A/cm}^2$ 정도의 부식전류밀도를 나타내고 있으며, pH4이상에서는  $10^{-5}\text{A/cm}^2$ 정도의 부식전류밀도를 나타내고 있다. 따라서 pH2에서의 양극용해속도가 빠르며 이것은 곧 양극의 소모율이 증가하여 양극수명이 단축될 수 있음을 설명하고 있다.

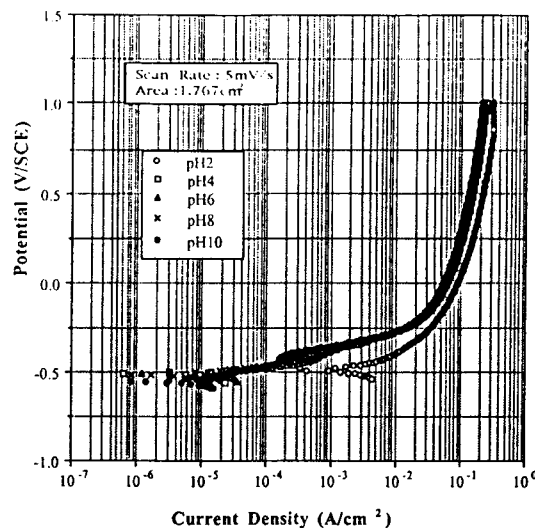


Fig.10 Anodic polarization curves of Al alloy anode in different five pH solutions

### 3-2. 알루미늄합금양극의 발생전류시험

#### 3-2-1. pH변화에 따른 양극발생전류와 음분극전위

Fig.11은 60시간 실험후 pH변화에 따른 양극발생전류를 나타낸 그래프이다. pH2인 경우는 양극발생전류가 4A정도이나 pH4이상에서는 미소한 차이는 있으나 2.5A전후임을 알 수 있다. 그리고 Fig.12는 음분극전위를 나타낸 그래프이다. pH2에서는 pH4이상에 비해 월등히 분극이 일어나지 않고 있음을 알 수 있다.

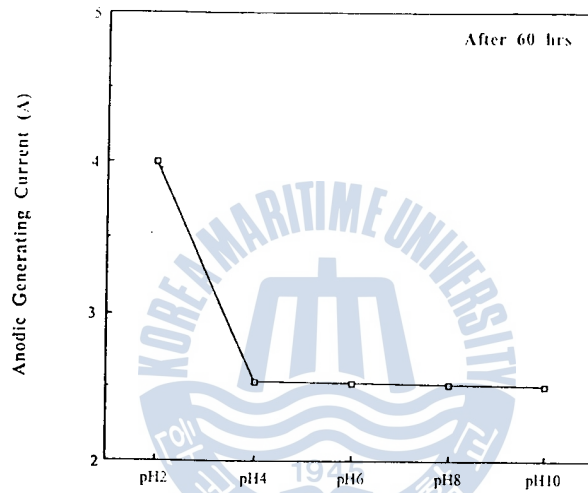


Fig.11 Relationship between anodic generating current and various pH solutions

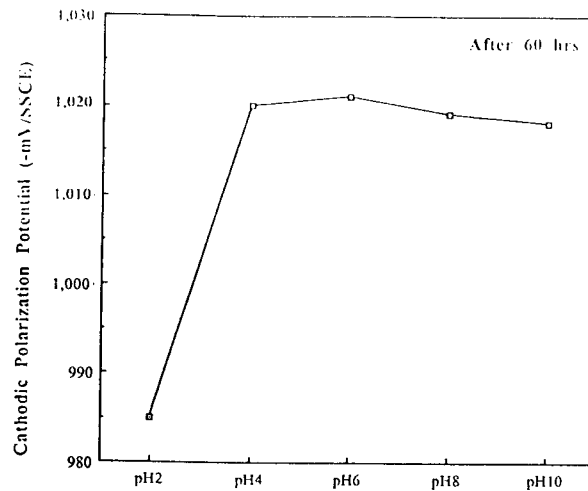


Fig.12 Relationship between cathodic polarization potential and various pH solutions

### 3-2-2. pH변화에 따른 철음극의 분극곡선 실험

60시간의 양극발생전류시험후 pH2에서는 pH4이상에 비해 월등히 분극이 적게 일어나고 있음을 알 수 있다. 이를 확인하기 위해 Fig.13은 pH변화에 따른 철음극의 분극곡선 실험을 실시하였다. 분극곡선상의 전류밀도가  $10^{-3} \text{A/cm}^2$ 인 경우를 보면 pH2인 경우의 음분극치가 ①만큼되어 가장 적고, pH4(②), pH6(③)순으로 점차 분극치가 커지고 있음을 확인할 수 있었다.

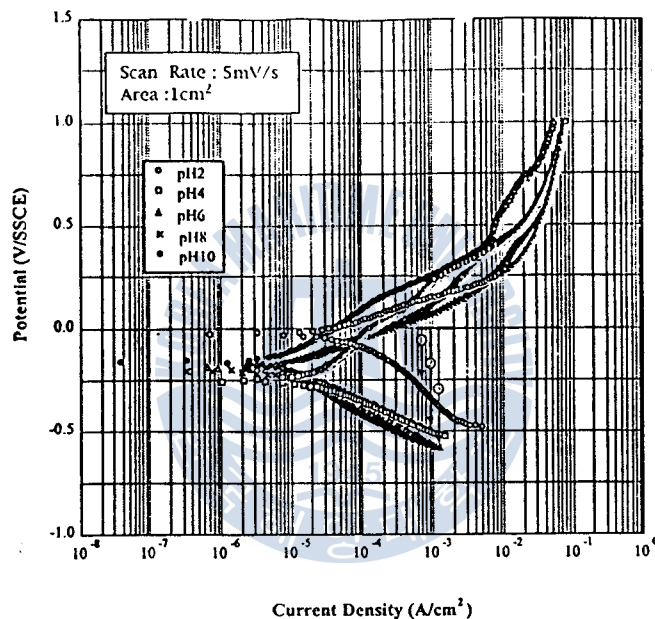


Fig.13 Polarization curves of Fe cathode material at five different pHs

## 4. 결론

지금까지 pH변화에 따른 알루미늄합금 유전양극의 전기화학적 특성변화에 관한 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. pH2용액에서는  $0.5 \text{mA/cm}^2$ 에서  $1.0 \text{mA/cm}^2$ ,  $2.0 \text{mA/cm}^2$ 로 갈수록 효율이 높았다. 이것은 양극의 공급전류가 증가할수록 수소발생의 감소에 의한 자기부식량이 감소하고 공급된 양극전류는 동전량계의 석출에 이용되기 때문인 것으로 사료된다.
2. 정전류실험에 의한 Al합금양극의 효율은 pH2에서 가장 낮았으며 특히,  $0.5 \text{mA/cm}^2$  정전류실험인 경우에 pH4이상에서는 거의 같은 효율값을 나타냈으나,  $1.0 \text{mA/cm}^2$ ,  $2.0 \text{mA/cm}^2$ 에서는 pH6에서 가장 높은 효율을 나타냈다.

3. 이상의 실험결과에 의하면 알루미늄합금양극 수명은 해수오염에 의한 자기부식량 증가에 의한 양극소모량 증가뿐만 아니라 음극구조물의 분극감소에 의한 양극과 음극의 전위차 증가에 의해서도 감소된다는 사실을 알 수 있었다.

### 참 고 문 헌

1. 전대회, "실용방식공학", 태화출판사, pp. 7-125 (1988)
2. Denny A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", Maxwell Machilla International Editions, pp. 1-38 (1996)
3. J. Morgan, "Electrochemistry, Corrosion and Cathodic Protection", Cathodic Protection, 2nd ed, NACE, pp. 1-26 (1987)
4. H. H. Uhlig, & R. W. Revie, "Cathodic Protection", Corrosion and Corrosion Control, 3rd ed, John Wiley & Sons, pp. 217-232 (1985)
5. R. A. Hine & M. W. Wei, "How Effective are Aluminium Anode in Sea Water", Materials Protection, Vol. 3, No. 11, pp. 49-52(1964)
6. J. T. Reding & J. J. Newport, "The Influence of Alloying Elements on Aluminium Anodes in Sea Water", Materials Protection, Vol. 5, No. 12, p.15 (1966)
7. 田大熙, "腐蝕과 防蝕의 管理(補訂版)", pp. 311-401, 一中社 (1985)
8. 福谷英二, "金屬の防蝕規程, 防蝕基準ならびに 關連規格について", 防蝕技術, 28, pp.503-511 (1979)
9. T. J. Lennox, Jr., M. H. Peterson and R. E. Groover, "A Study of Electrochemical Efficiencies of Aluminium Galvanic Anodes in Sea Water", Materials Protection, Vol.7, No. 2, pp. 33-37 (1968)
10. E. G. Haney & G. W. Kurr, "Sea Water Efficiency Tests on Aluminium Alloy Anodes Containing Zinc, Indium and Cadmium", Material Performance, Vol. 15, No.5, p. 27 (1976)
11. 村井東助, 三浦國敏, 田村祐一, "アルミニウム流電陽極の研究", 防蝕技術, Vol. 23, pp. 191(1974)
12. 田大熙, 金基俊, "國產 Al地金에 의한 Al-Zn-In係와 Al-Zn-In-Sn係의 Al合金陽極의 性能", 韓國海洋大學校論文集, 제16輯, pp.141-167(1981)
13. 문경만, 김기준, 이명훈 등, "강관구조물의 방식대책에 관한 연구 용역, "해운항만청, pp.315-375 (1995)
14. 日本腐蝕防蝕協會, 流電陽極試驗法, J SCE S-9301, pp. 13-17 (1993)