

〈研究論文〉

음극방식용 아연양극재료의 분극특성

장 현 구*

Anodic Polarization Characteristics of Zinc Alloys in Sea Water

H. K. Chang

Abstract

The effect of alloying elements, such as aluminum, cadmium, mercury, indium and tin, on the anodic dissolution characteristics of zinc alloys, containing 70ppm iron, has been studied in laboratory scale. The results are as follows; Addition of aluminum, mercury or cadmium to zinc as an alloying element shifts anodic dissolution overvoltage to lower value, contrarily, indium or tin to higher value. 1.0% Al-Cd-Zn alloys containing 0.1~0.5% cadmium have activation characteristics superior to 1.0% Al-Hg-Zn alloys containing 0.1~0.5% mercury. In these alloy systems, zinc alloys containing 0.5% Al, with 0.01~0.07% Cd are highly activated within the potential range that is useful for cathodic protection of steel structure in sea water, i. e. $-1.06 \sim -1.02V$ vs SCE at anodic current density of $1 \sim 10,000 \mu A/cm^2$.

I. 서 론

아연양극이 음극방식에 사용된 것은 19세기 Davy¹⁾이 해군함정에 부착시킨 것에서부터 비롯하며, 20세기에 들어와 Smith 등²⁾과 Brockschmidt³⁾는 각각 파이프라인의 음극방식에 아연양극을 적용하였는데, 특히 후자는 양극으로서의 아연의 성능감소가 재료내에 불순물로 존재하는 납이 표면에 피막을 형성시킴에 기인한다고 설명하였다. 그후 아연양극에 생기는 불용성피막의 본체와 그 제거에 관한 연구가 진행되었다.

1946년 NRL 보고서는 아연이 양극으로 계속 작동하지 못하도록 하는 주원인은 불순물성분으로 들어간 납때물이 아니라 미량으로 들어있는 철때문이라고 지적하고, 철의 허용함량을 0.002~0.01%로 조절해주어야 한다고 하였다. 철이 불순물로 존재할 허용한계는 더욱 엄격하게 규제되어져서 미국 MIL-A-18001에서는 한때 14ppm으로 정하였다. 15ppm 이하의 철을 함유하고있는 고순도아연의 부식생성물은 전기저항이 낮은 다공성⁴⁾이고, 보통품위의 아연은 치밀한 전기저항이 높은 부식생성물을 형성하여 아연중의 철함량이 부식생성피막의 전기저항특성⁵⁾에 크게 영향을 줌을 알게되었다. 이

와같은 철불순물의 나쁜 영향을 합금원소를 첨가시켜 상쇄시켜 볼려는 연구가 1950년대 후반에 다투어 진행되었다.

즉 Crennell 등^{6,7)}은 알루미늄과 규소첨가로 200ppm 철을 함유한 아연양극은 활성화되며 이들 첨가원소들은 결정입자의 크기를 미세화시켜 밋밋한 부식상상을 얻을 수 있음을 강조하였고, 重野⁸⁾은 알루미늄첨가의 효과를, Reichard 등⁹⁾은 알루미늄과 카드뮴의 복합첨가가 철 허용량을 증가시킬 수 있는 효과를 지적하였다.

1960년대에 들어와서는 아연내에 존재하는 불순물 철함량에 대하여 알루미늄과 다른 제 2의 합금원소의 최적첨가량을 구체적으로 결정하는 연구가 진행되었다. Carson 등¹⁰⁾은 10~50ppm 철을 함유한 아연양극에서 알루미늄의 최적첨가량은 0.3~0.6%라고하였고, Waldron 등¹¹⁾은 60ppm 철을 함유한 아연에 0.1~0.5% 알루미늄과 0.025~0.1% 카드뮴을 첨가시키면 14ppm 철을 함유한 고순도 아연양극을 능가하는 성능을 보임을 지적하였다. 重野¹²⁾과 Knuckey 등¹³⁾도 알루미늄과 카드뮴을 소량첨가시킨 아연합금양극의 좋은 성능을 강조하였다. 이에 따라서 1968년 MIL-18001H에서는 최고 50ppm 철을 함유한 아연에 0.1~0.5% 알루미늄, 0.025~0.15%카드뮴 (max. 0.125% Si, max. 0.005%

* 성균관대학교 이공대학 금속공학과 부교수

Cu, max. 0.006% Pb)을 첨가시킨 합금양극의 조성으로 제한하고있으며, 이양극의 개로전위는 $-1.05V$ vs Ag/AgCl로서 철강의 해수중 방식전위 $0.80V$ 에 대하여 추진전위 $0.25V$ 를 유지하고 양극전류효율 95%인 것으로 규정하고 있다.

조성을 달리하는 여러가지 아연합금양극들을 음극방식에 적용하여 우수한 성능을 관측한 시험결과들이 Sudrabin¹⁴⁾, Wellington¹⁵⁾, Moller 등¹⁶⁾, Lennox¹⁷⁾, Cook 등¹⁸⁾과 Kurr^{19,20)}에 의하여 보고되었으며, 아연합금양극이 다른 종류의 합금양극 (예를들어 마그네슘과 알루미늄)에 비하여 우수한 점은 다음 다섯가지로 요약할 수 있다.

- 1) 전류효율이 높고 신빙성있는 양극이다.
- 2) 수소발생에 의한 피해가 없다.
- 3) 부식생성물의 전기저항이 낮아 양극분극이 작고 균일하게 용해한다.
- 4) 부분적인 과방식(Over protection) 없이 음극에 전류를 균일하게 분포시켜준다.
- 5) 충격스파크가 발생하지 않는다.

이상과 같은 역사적인 연구과정과 성질을 갖는 아연합금양극에 대하여 이 연구에서는 첨가원소에 따른 분극특성의 변화를 조사하고 양극용해과전압을 측정하여 그 활성화정도를 고찰하여 보기로 한다.

II. 실험

이 실험에 사용한 분극측정장치와 시편의 설치방안은 먼저 발표된 논문²¹⁾에서와 동일하다. 즉 양극표면에서 용해하는데 따르는 전류밀도를 변수로 하여 표면전위를 측정하는 정전류분극법을 사용하여 양극활성화를 검토하였다. 아연합금을 제조하는데 사용한 아연은 철의 함량이 70ppm인 99.97%순도였으며, 순도 99.9% 이상인 알루미늄, 카드뮴, 수은, 주석및 인디움을 합금제조시 첨가원소로 사용하였다. 제조된 시편은 에미리페이퍼에서 100mesh까지 조연마하고 다시 정연마하여 거울면을 만들어 분극측정에 사용하였고 전류밀도는 $1 \mu A/cm^2$ 에서 $10,000 \mu A/cm^2$ 까지의 범위에 대하여 각 측정위치에서 3분간씩 유지시킨 후 포화감홍전극에 대한 전위를 읽었으며 동일조성의 시편 4개에 대한 평균치를 내어 측정값으로 정하였다.

III. 실험결과 및 검토

알루미늄, 카드뮴, 수은, 인디움 및 주석을 개별적으로 아연에 0.5%씩 합금시켜 정전류양극분극특성에 미치는 영향을 조사하여 보면 Fig 1과 같다. 알루미늄과 수은을 첨가시킨 아연합금의 전위는, 합금원소를

첨가시키지않은 70ppm 철을 함유한 아연양극과 비교하여볼때 더 낮은 값을 보였고 인디움을 합금시킨 양극도 저전류밀도부에서 전위를 낮추는 효과를 나타냈으나 고전류밀도부에서는 심하게 분극되었다. 반면에 카드뮴은 저전류밀도부에서 전위변화가 좀 있지만 전류밀도가 증가함에 따라 분극은 인디움의 경우보다 덜 되었다. 주석은 위 첨가원소들중에서 전류밀도증가에 따라 전위를 많이 상승시켜 제일 심하게 분극시키는 영향을 보였다.

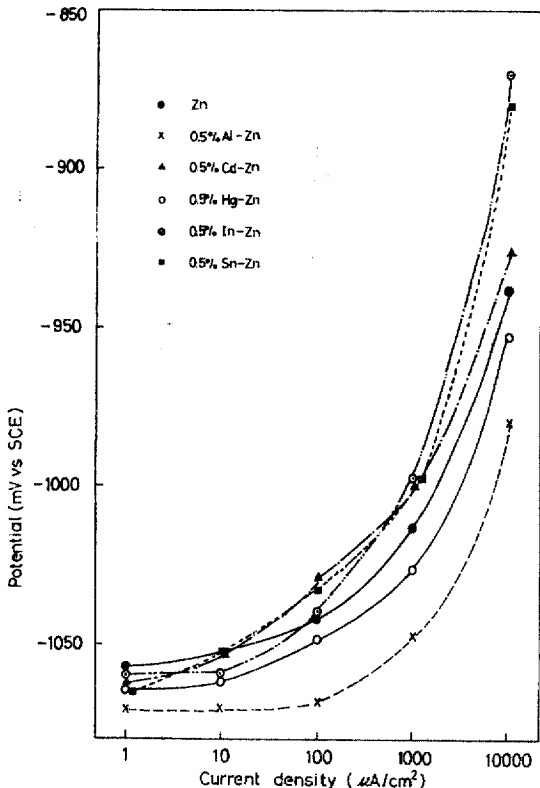


Fig1 Galvanostatic anodic polarization curves of zinc alloys in sea water.

아연에 합금원소를 첨가시키는 것은 양극용해가 잘 일어날 수 있는 활성양극을 만들기 위함이며 양극의 활성화정도는 분극곡선 자체를 개별적으로 검토하여 판단할 수 있다. 즉 양극곡선의 기울기가 평평하여 전류밀도를 증가시켜도 전위의 변동이 작을수록 안정한 양극전위를 가져 양극용해과정에서 계속 추진전위를 유지하며 전류를 공급시킬 수 있으므로 활성이 큰 양극이 되는 것이다.

이와같은 양극활성화정도는 양극용해의 과전압이 작을수록 오히려 크게되므로 과전압값을 가지고 검토하는 것이 편리하다. 양극용해의 과전압은 전류밀도에

Table 1 Overvoltage of Zinc Alloys

Alloy	Overvoltage ($\partial E/\partial \log i$) ₁₀₀₀
Zinc	52
0.5% Al-Zn	45
0.5% Cd-Zn	51
0.5% Hg-Zn	48
0.5% In-Zn	85
0.5% Sn-Zn	77

바라 다르므로 여기에서는 실용양극전류밀도범위에 속하는 1000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에서의 분극곡선의 기울기인 ($\partial E/\partial \log i$)₁₀₀₀ 값을 측정하여 비교하였다. Table 1은 아연 및 각종 0.5% 합금의 1,000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에서의 과전압을 조사하여 실어놓은 것이다. 알루미늄, 수은, 카드뮴을 0.5% 함유하고있는 합금은 순아연에 비하여 낮은 과전압을 가지며 따라서 이들 합금원소들은 아연양극을 활성화시키는 효과를 지녔다. 반대로 인디움과 주석은 아연양극의 과전압을 높여 분극을 더욱 심하게 만들었다. 이상에서 보는 바와같이 알루미늄이 아연양극의 활성화에 제일 큰 효과를, 그다음에 수은과 카드뮴이 좋은 효과를 나타내므로 이들 세 원소를 복합첨가시켜 그 효과를 조사하여 보기로한다. 일정량의 알루미늄을 함유하고있는 아연합금에 활성화에 도움을 주는 수은과 카드뮴을 각각 개별적으로 첨가시켜 분극곡선을 조사하였다. 1.0%알루미늄-아연합금에 수은 또는 카드뮴을 0.1~0.5% 함유시킨 아연양극의 분극곡선은 Fig 2와 같다. 알루미늄-카드뮴-아연합금은 카드뮴첨가량의 변화에도 불구하고 거의 유사한 근소한 분극을 보였으며 알루미늄-수은-아연

합금은 그 보다 심한 분극을 나타내었다. 이 경향은 저전류밀도부에서 수은첨가합금이 더 낮은 전위를 보인 데 반하여 카드뮴첨가양극은 전류밀도가 증가하여도 전위변화가 심하지 않았기 때문이다. 1,000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 양극전류밀도위치에서의 각 합금들의 ($\partial E/\partial \log i$)₁₀₀₀ 값을 구하여보면 Table 2와 같다.

Table 2 Overvoltages of Al-Cd-Zn and Al-Hg-Zn Alloys

Alloy systems	Overvoltages ($\partial E/\partial \log i$) ₁₀₀₀
1.0% Al-0.1% Cd-Zn	16
1.0% Al-0.3% Cd-Zn	16
1.0% Al-0.5% Cd-Zn	15
1.0% Al-0.1% Hg-Zn	25
1.0% Al-0.3% Hg-Zn	21
1.0% Al-0.5% Hg-Zn	21

합금원소를 단일첨가시킨 경우인 Table 1에서와 비교하여 볼때 두가지 금속을 아연에 함께 합금시키면 과전압은 현저하게 감소됨을 알수있다. 그 중에서도 위 표에서 보는 바와같이 알루미늄-카드뮴-아연합금양극이 알루미늄-수은-아연합금양극보다 더 높은 활성화를 지님을 알 수 있다.

다음엔 알루미늄-카드뮴-아연합금의 조성변화에 따른 분극특성의 변화를 살펴보기로한다. Fig 3는 여러가지 알루미늄-카드뮴-아연합금의 분극곡선을 보인 것이다. 저농도 첨가 범위에서 0.5%알루미늄-0.07%카드뮴-아연합금이 다른 조성의 합금들에 비하여 좋은 분극특성을 보임을 알 수 있다. Fig 4는 여러

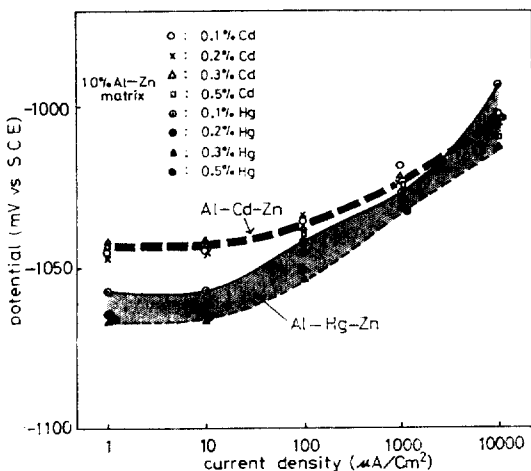


Fig. 2. Anodic polarization curves of 1.0%Al-Cd-Zn and 1.0%Al-Hg-Zn alloys

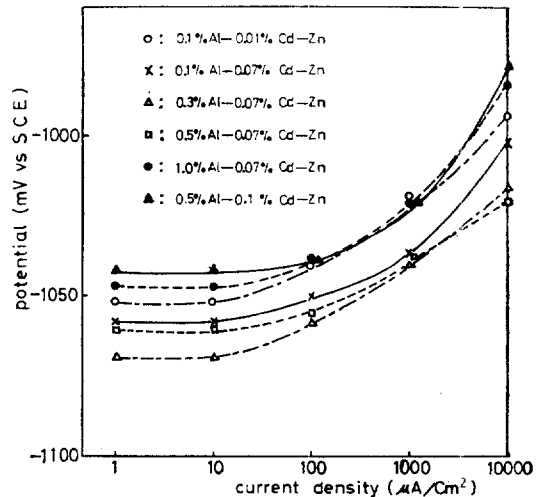


Fig3. Anodic polarization curves of various Zinc alloys.

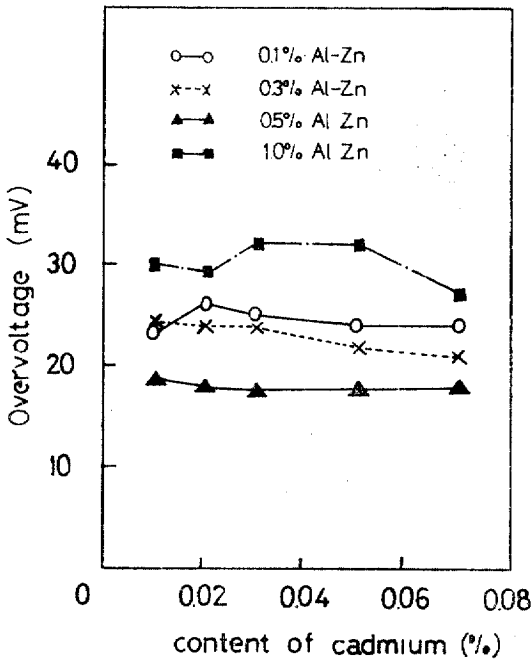


Fig.4 Variation of overvoltage with cadmium content in various Al-Cd-Zn Alloys.

가지 알루미늄-아연합금에 저농도카드뮴첨가에 따른 양극용해 과전압의 변화를 나타낸 것이다. 과전압은 저농도 카드뮴첨가 범위에서는 알루미늄의 함량에 의하여 결정됨을 알 수 있다. 알루미늄 0.5%까지는 과전압이 감소하나 1.0%첨가의 경우에는 Fig 4에서 보는 바와같이 오히려 증가하였다. 0.5%알루미늄-아연에 카드뮴을 0.01~0.07%첨가한 양극은 20mV 이하의 낮은 과전압을 보이지만 카드뮴의 함량을 0.1%로 높여 준 경우에는 Fig 3에서 알수있는 바와같이 31mV로 증가하였다. 이것은 70ppm 철을 함유하고 있는 아연에 소량의 알루미늄과 카드뮴을 첨가시켜 계속 방식전류를 발생시키며 용해할 수 있는 활성양극을 제조하는 경우에 위 금속의 적정첨가량의 범위가 있음을 의미한다.

IV. 결 론

음극방식에 사용하는 희생양극용 아연합금의 활성화에 미치는 첨가원소들의 영향을 조사한 이 연구의 결론은 다음과같이 요약될 수 있다.

1. 단일첨가시 70ppm 철을 함유한 아연의 활성화에 기여하는 합금원소는 알루미늄, 수은, 카드뮴순이었으며 주석과 인디움은 반대로의 효과를 보여준다.
2. 1.0%알루미늄-아연에 0.1~0.5%의 카드뮴이나

수은을 첨가시키면 양극활성화는 단일첨가시보다 더욱 증가하였고 그중에서도 카드뮴이 수은보다 양극용해과전압을 더욱 낮추어 주었다.

3. 알루미늄-카드뮴-아연합금계는 소량의 합금원소 첨가범위에서도 좋은 분극 특성을 나타내었고 그중 0.5%알루미늄-0.01~0.07%카드뮴-아연합금이 20mV 이내의 양극용해과전압을 가져 우수한 활성화를 보여 주었다.

후 기

이 연구를 수행하는데 많은 수고를 하여준 성균관대학교 대학원 금속공학과 장용수군에게 감사하는 바이다.

Reference

- 1) H. Davy, Phil. Trans. Roy. Soc., **114**, 151, 242, 328 (1824)
- 2) W. H. Smith and T. G. Marshall, Zinc for Cathodic Protection of Pipe, Gas Age, **84**, 15(1939) August
- 3) C. L. Brockschmidt, A Practical Application of Zinc Anode Protection to an 18-in Pipe line, The Petroleum Engineer, **74**(1942) Feb.
- 4) A. W. Peabody, Cathodic Protection with Zinc Anodes, Metal Progress, **67**(6), 172 (1955)
- 5) R. B. Teel and D. B. Anderson, The Effect of Iron in Galvanic Zinc Anodes in Sea Water, Corrosion, **12**(7), 343t (1956)
- 6) J. T. Crennell and W. C. G. Wheeler, Zinc Anodes for Use in Sea Water, J. App. Chem., **6**(10), 415 (1956)
- 7) J. T. Crennell and W. C. G. Wheeler, Zinc Alloy Anodes, *ibid*, **8**(9), 571 (1958)
- 8) 重野隼太, 吉野久雄, Zn-Al 合金의 流電陽極特性, 防蝕技術, **6**(5), 281 (1957) —, Zn-Al 合金流電陽極의 皮膜抵抗と 陽分極特性, *ibid*, **7**(6), 338 (1958)
- 9) E. C. Reichard and T. J. Lennox, Jr., Shipboard Evaluation of Zinc Galvanic Anodes Showing the Effect of Iron, Aluminum and Cadmium on Anode Performance, Corrosion, **13**(6), 410t (1957)
- 10) J. A. H. Carson, W. L. M. Phillips and J. R. Wellington, A Laboratory Evaluation of Zinc Anodes in Sea Water, *ibid*, **16**(4), 171t (1960)

J. A. H. Carson, Zinc as a Self-Regulating Galvanic Anode for Ship Hulls. *ibid*, **16**(10), 491t

- (1960)
- 11) L. J. Waldron and M. H. Peterson, Effect of Iron, Aluminum and Cadmium Additions on the Performance of Zinc Anodes in Sea Water, *ibid.*, **16**(8), 375t (1960)
 - 12) 重野隼太, 吉野久雄, 秋庭徹郎, 海野武人, 各種亞鉛合金の陽極性能比較試験成績, 防蝕技術, **12**(9), 429 (1963)
 - 13) P. J. Knuckey and N. S. Dempster, The Development of Zinc Alloy Anodes for Cathodic Protection of Marine Structures, *Australasian Corrosion Engineering*, **1**(10), 15 (1963)
 - 14) L. P. Sudrabin, Cathodic Protection of Hulls and Related Parts, *Corrosion*, **16**(5), 233t (1960)
 - 15) J. R. Wellington, The Low Potential Zinc Anodes in Theory and Application, *ibid.*, **17** (11), 550t (1961)
 - 16) G. E. Moller, J. T. Patrick and J. W. Caldwell, Solving Refinery Corrosion Problems, *Materials Protection*, **1**(2), 46 (1962)
 - 17) T. J. Lennox, Jr., Characteristics and Applications of Zinc Anodes for the Cathodic Protection, *ibid.*, **1**(9), 37 (1962)
 - 18) A. R. Cook and B. C. Lattin, Zinc Anodes in a Crude Oil Tanker, *ibid.*, **1**(11), 8 (1962)
 - 19) G. W. Kurr, Sacrificial Zinc Ribbon Anodes. *ibid.*, **6**(4), 30 (1967)
 - 20) G. W. Kurr, Sacrificial Anode Applications in Ships, *ibid.*, **8**(11), 19 (1969)
 - 21) C. C. Shur, H. K. Chang and S. Y. Lee, The Effect of Alloying Elements on Anodic Polarization Characteristics of Aluminum Alloys in Sea Water, Report of Inst. of Sci. and Tech. Sung Kyun Kwan Univ., **4**, 45(1976)