

한국부식학회지
Journal of the Corrosion Science Society of Korea
Vol. 7, No. 2, Aug. 1978

〈產學協同〉

流電陽極 試驗法과 同解説*

田 大 熙** 譯
韓國海洋大

Testing Methods of the Galvanic Anodes and their Explanations

Translated by D.H. Jeon
Korea Merchant Marine College, Busan Korea

1. 流電陽極試驗法

1. 適用範圍

이 試驗法은 流電陽極材料로서 가장 많이 사용되는 亞鉛系와 알루미늄系의 陽極에 대해서, 海水中에 있어서의 性能을 判定하기 위한 試驗에 관해서 規定한다. 또 마그네슘系 기타의 流電陽極에 대해서도 이 試驗法을 準用할 수 있다.

2. 概要

이 試驗法은 流電陽極의 實用에 가까운 使用條件에 있어서의 陽極性能을 判斷하기 위한 試驗이며, 定電流試驗과 分極特性試驗으로 大別된다. 前者는 一定條件下에서 外部로부터 電流을 흘려서, 陽極의 電流效率와 陽極電位를 測定하는 것이고, 後者는 陽極의 發生電流와 電位와의 關係, 卽 그 分極特性을 求해서 陽極의 性能을 評價하는 것이다.

3. 定電流試驗

3.1 試驗裝置

試驗裝置는 圖 1에 表示하는 것과 같으며, 電池에 의해서 一定電流을 試驗陽極을 통해서 흐르도록 한 것이다. 또 圖 2와 같이 多數의 試驗陽極을 直列로 結線하여 同時에 試驗할 수도 있다. 裝置와 部品の 要目은 다음과 같다.

3.1.1 試驗槽

試驗槽의 크기는 試驗陽極이 充分히 浸漬될 수 있을 程度의 것이며, 500~1000ml의 비이커 또는 플라스틱 製나 玻璃(玻璃)처리된 容器로 한다. 그 個數는 試驗陽極의 數에 따른다.

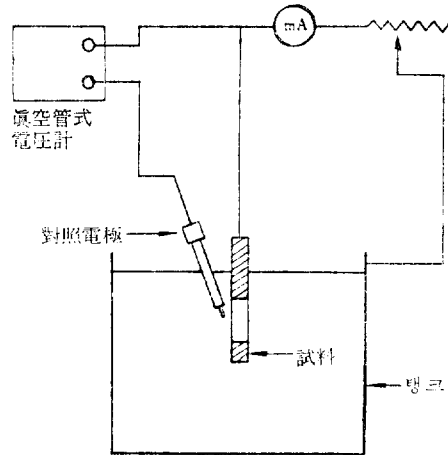


圖 1 定電流試驗裝置(單一試料을 試驗할 경우)

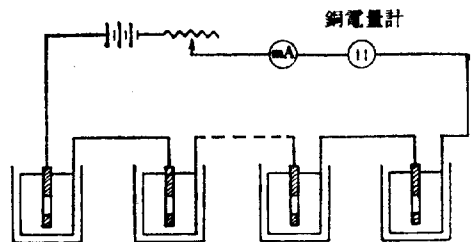


圖 2 定電流試驗裝置(多數試料을 同時에 試驗할 경우)

* 防食技術, Vol. 19, No. 4 (1970), pp. 20~28(日本學術振興會第97委員會, 電氣防食第12分科會, 現日本腐食防食協會發行). 이 試驗法을 日學振法이라함.

**韓國海洋大學 教授

3.1.2 陽極(試料)

陽極의 形狀은 圓柱·또는 平板으로 하고, 그 露出面積은 20cm²을 基準으로 한다.

圓柱의 경우에는 直徑 15~20mm의 것을 使用한다. 陽極의 表面은 鑄造한 그대로 또는 研磨布 240번으로 끝다듬질 研磨한다. 陽極은 물로 充分히 씻고 아세톤 등의 溶劑로 脫脂하고 乾燥後에 秤量하고, 또 端部와 水線部의 使用을 避하도록 兩端을 비닐테이프나 絕緣性이 좋은 塗料로 完全히 被覆한다.

平板의 경우에는 斷面을 4×5cm²로 露出し킨 것을 使用하며, 不使用部分의 被覆은 圓柱의 경우와 同一하게 한다. 또 形狀에 따른 誤差가 比較的적으므로 피치 못할 때는 角柱 또 角形의 것을 使用해도 支障이 없다.

3.1.3 陰極

陽極이 圓柱일 경우에는 容器內壁에 알맞는 圓筒狀의 것을, 또 陽極이 平板의 경우에는 平板狀의 것을 使用하며, 그 露出面積은 裏面을 舍해서 60cm² 以上으로 한다. 또 陰極의 材質은 軟鋼 또는 스테인레스 鋼 등을 使用한다.

3.1.4 陽極과 陰極의 配置

陽極의 試驗部는 水面 또는 底部에서 적어도 10mm 以上 떨어진 位置에 固定한다. 圓柱陽極의 경우에는 試驗槽의 中央部에 吊下하고, 平板陽極일 경우에는 陽極 陰極間의 距離를 30mm 以上 떨어지게 한다. 圖 3은 圓柱陽極의 경우, 圖 4는 平板陽極의 경우의 電極配置를 表示한다.

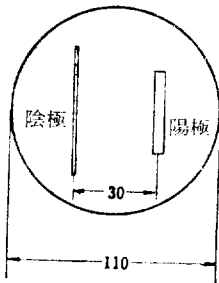


圖 3 電極의 配置(圓柱陽極의 경우)

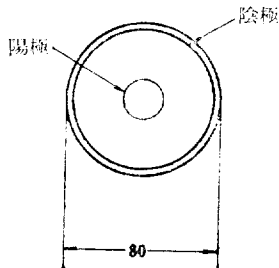


圖 4 電極의 配置(平板陽極의 경우)

3.1.5 試驗液

試驗液은 人工海水를 基準으로 한다. 人工海水의 組成은 表 1과 같다. 단 微量成分은 狀況에 따라 省略해도 支障이 없다. 試驗에 使用함에 따라 그 性狀이 變化하나, 그 影響이 比較的적으므로 試驗期間中에 特別히 pH 調節을 하지 않아도 좋다.

또 特定液에 따른 性能變化를 求할때는 目的으로 하는 液을 使用한다.

表 1 人工海水의 組成*

NaCl	245.3g	NaHCO ₃	2.01g
MgCl ₂ ·6H ₂ O	111.1g	KBr	1.01g
Na ₂ SO ₄	40.94g	H ₃ BO ₃	0.27g
CaCl ₂	11.59g	SrCl ₂ ·6H ₂ O	0.42g
KCl	6.95g	NaF	0.03g

* 蒸溜水를 加해서 10l로 만든다. 그 다음에 0.1N의 NaOH 水溶液으로 pH를 8.2로 調整한다.

* T. P. May & A. L. Alexander : Proc. ASTM, 50, 1131 (1950)

3.2 計測裝置

3.2.1 直流電流計

0~50mA의 直流를 正確하게 計測할 수 있는 것을 使用한다.

3.2.2 電壓計

眞空管式과 같이 入力抵抗이 큰 것으로서 0~2V를 正確하게 計測할 수 있는 것을 使用한다.

3.2.3 對照電極

飽和카로멜 電極 또는 鹽化銀電極을 使用한다.

3.2.4 銅電量計

銅電量計는 通過電氣量을 測定하는 것이며, 試驗回路에 直列로 接續해서 使用한다. 그 要領은 다음과 같다.

(1) 電極의 材質, 形狀 및 陰極電流密度

材料는 不純物이 적은 99.9% 以上의 高純度銅으로 한다. 陽極의 形狀은 原則으로 板狀의 것을 使用하며, 陰極의 形狀은 板狀 또는 圓柱狀으로 한다. 陰極電流密度는 2~20mA/cm²의 範圍로 한다.

(2) 陽極의 配置와 容器

陽極 2枚의 中間에 陰極 1枚를 配置시킨다. 容器는 容量 100ml 以上의 유리製 또는 플라스틱製이고 덮개를 덮을 수 있는 것으로 한다.

(3) 電解液의 組成

電解液의 組成은 다음을 基準으로 한다.

CuSO ₄ ·5H ₂ O	125g
H ₂ SO ₄ (濃)	50g

에틸알코올 50g

以上을 純水에 녹혀서 1l로 한다. 試藥은 特級品을 使用한다.

(4) 陰極의 前處理

表面積을 研磨布 600번으로 끝다듬질하고 알코올 또는 아세톤으로 洗淨, 乾燥, 秤量後에 所要露出面積만 남기고 殘餘의 面을 絶緣劑로 被覆한다.

(5) 陰極의 後處理

陰極을 電解液에서 꺼집어내어 附着한 銅이 떨어지지 않도록 注意하면서 조용히 被覆한 것을 除去하고 水洗, 알코올 또는 아세톤으로 洗淨한 後에 100°C 下에서 數分間 完全히 乾燥시켜서 秤量한다.

(6) 電氣量의 計算

電氣量 (A·hr) = 陰極銅의 增量(g) × 1.186

3.3 試驗條件

試驗條件은 陽極電流密度 1.0mA/cm², 試驗時間 240時間을 基準으로 한다. 단 電流密度와 效率의 關係를 求할때는 陽極電流密度를 0.2, 0.5, 1.0 및 2.0mA/cm²의 4點으로 하고 試驗時間은 陽極減量을 正確하게 秤量할 수 있도록 適當히 選定한다.

3.4 試驗方法

試驗槽內에 人工海水를 充滿시키고 試料과 陰極板을 圖3 또는 圖4와 같이 槽內에 吊下하고, 試料를 直流電源의 正極에, 陰極板을 負極에 結線하며 可變抵抗 및 銅電量計를 回路內에 直列로 이어서 通電하여 陽極電流密度를 所定值로 維持한다. 또 試驗期間中 每日1회씩 對照電極과 電壓計로서 陽極의 電位를 測定한다.

所定の 試驗時間 經過後에 液中에서 試料를꺼내어 브라시로 水洗하고 附着物이 있는 경우에는 다음의 方法으로 化學處理하고 乾燥시킨 後에 秤量한다.

(1) 亞鉛陽極: 20% 無水크롬酸 및 1% 空酸銀溶液의 1:1 混合液中에서 沸點下에 30秒~1分間 浸漬하고 水洗한다.

(2) 알루미늄陽極: 4% 無水크롬酸 및 10% 磷酸溶液의 1:1 混合液中에서 80°C 下에 30秒~1分間 浸漬하고 水洗한다. 또 簡便法으로는 60% 濃空酸溶液에 3~5分間浸漬시켜서 水洗해도 좋다.

3.5 電流效率의 計算

電流效率은 다음式에서 算出한다.

電流效率(%)

= (電量計에서 求한 電氣量 (A·hr) × 100) / (陽極減量(g) × 理論的發生電氣量(A·hr/g))

여기에서 理論的 發生電氣量은 電氣化學當量의 逆數에 相當하며, 亞鉛은 0.82A·hr/g, 또 알루미늄은 2.98 A·hr/g이다. 또 合金의 理論的 發生電氣量은 그것이

不明인 경우에 合金成分에 따라서 다음式으로 求한다.

E = (Ax + By + Cz + ...) / 100

여기에서 E = 合金의 理論的 發生電氣量. A, B, C = 合金의 成分 百分率. x, y, z = 合金成分의 理論的發生電氣量.

分極特性試驗

4.1 試驗裝置

試驗裝置는 圖 5와 같으며, 試驗陽極을 比較的 큰 陰極에 接續하고 그 間에 可變抵抗을 넣어서 電流를 調節할 수 있도록 한것이다. 또 큰 탱크에 數個의 試驗陽極을 붙여서 同時에 試驗할 수도 있다. 裝置및 部品의 要目은 다음과 같다.

4.1.1 試驗槽(陰極)

탱크의 浸水部를 陰極으로 使用하며, 浸水面積을 陽極 1個當 0.3m² 以上으로 한다. 試驗陽極이 1個인 경우는 直徑 40cm의 圓筒狀 또는 35cm 角의 탱크를 使用하고, 試驗陽極의 數의 增加에 따라 陽極 1個當 浸水面積을 0.3m²씩 增加한 크기로 한다.

4.1.2 陽極

定電流試驗法의 경우와 같다.

4.1.3 陽極의 位置

陽極이 1個인 경우는 試驗槽의 中央附近에 두고, 2個以上일 경우는 陽極의 間隔을 10~15cm 떨어진 對稱의 位置에 둔다.

4.1.4 試驗液

人工海水를 使用한다.

4.2 計測裝置

電流計, 電壓計 및 對照電極등은 定電流試驗法과 同一한 것을 使用한다.

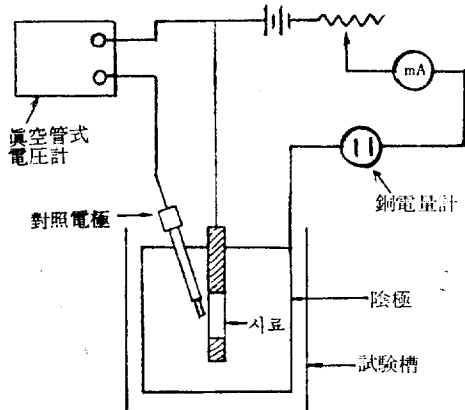


圖 5 分極特性試驗裝置

4.3 試驗方法

試驗槽內에 人工海水를 充滿시키고 槽內에 試料를 吊下한 後에 可變抵抗 및 電流計를 거쳐서 試料를 槽에 結線한다. 그리고 可變抵抗에 의해서 陽極電流密度를 0.5mA/cm² 로 調節하고 流電狀態로 放置한다.

그後 每日 1回程度로 可變抵抗의 調節에 의해서 電流를 0.5 → 1.0 → 0 → 0.5mA/cm² 와 같이 增加하고 그 間의 任意的 數點, 例로서 0, 0.2, 0.5, 0.7 및 1.0mA/cm² 附近의 電流密度에서 陽極電位를 變動이 져어진 時點에서 計測한다.

4.4 評價法

電流密度와 陽極電位의 關係 및 0.5 또는 1.0mA/cm² 에서의 陽極電位의 經時變化를 圖示하고 다음의 點에서 評價한다.

(1) 分極特性의 經時變化가 거의 安定한 것을 確認한다. 低質陽極은 계속 性能이 低下하므로 安定되지 못한다. 또 알루미늄陽極에서는 表面의 不動態때문에 初期에 電位가 높은 경우가 있다.

(2) 陽極의 分極은 적을수록 좋으므로 1.0mA/cm² 에서의 分極이 적을수록 性能이 좋다. 長時間의 試驗을 해서 그 安定성이 確認되면 더욱 좋다.

II. 流電陽極試驗法解說

1. 試驗法制定의 經過

近年에 우리나라를 비롯해서 諸外國에서 電氣防蝕用에 使用되는 亞鉛系 및 알루미늄系의 流電陽極의 使用量이 增加함에 따라 各種의 新合金陽極이 開發되고 있다. 그러나 流電陽極의 性能의 評價는 試驗方法이나 試驗條件이 適當하지 않으면 滿足할 만한 結果를 얻기가 不可能하다. 또 性能의 判定에 대해서도 一定한 基準이 없으므로 여러가지의 問題가 생기는 경우가 있다.

1965年 6月, 日本學術振興會 第97委員會 電氣防食懇談會(1969年 1月 電氣防食第12分科會로 改稱)는 流電陽極의 性能을 判定하는 標準試驗法을 確立할 必要性을 느꼈으므로 數名의 委員에 의해서 試驗法의 原案作成을 進行시키는 同時에, 數種의 共同試驗을 하고 檢討한 結果로 今般 本試驗法의 制定을 보게 되었다.

本試驗法의 原案作成者 및 共同試驗實施者는 다음과 같다.

(主査) 瀨尾正雄(運輸省船舶技術研究所)

賀藤 寬(" ")

小林豊治(科學技術廳金屬材料技術研究所)

花田政明(日本防蝕工業株式會社)

玉利照一(" ")

吉元貞彦(" ")

寬 建彦(中川防蝕工業株式會社)

海野武人(" ")

北村俊雄(三井金屬鑛業株式會社)

2. 概要

流電陽極이 具備하여야 할 基本的條件은 第1로 被防蝕體의 防蝕電位에 대해서 充分한 低電壓을 갖는 同時에 使用中을 통해서 이 電位를 維持하는 것이고, 第2는 單位重量當의 發生電氣量이 많을 것, 換言하면 電流效率이 높을 것이다. 따라서 流電陽極의 主要性能은 電流效率과 分極特性에 의해서 表示된다. 前者는 流電陽極의 有効한 發生電氣量을 理論值와의 比로서 表示한 것으로서 陽極의 壽命에 關係가 있다. 後者는 發生電流의 能力을 表示한 것이다.

이 試驗法은 이와같은 流電陽極을 判定하기 위한 試驗方法을 規定한 것이며, 定電流試驗과 分極特性試驗의 두가지로 되어 있다.

電流效率의 測定은 그것이 一定電流을 흘릴 때의 陽極減量과 發生電氣量에서 求해지므로 定電流試驗이 適合하며, 이 경우에 그 間의 陽極電位의 變化를 測定함으로써 陽極의 良否를 判定할 수가 있다. 分極特性은 發生電流와 陽極電位의 關係이며, 發生電流의 增加에 따라 陽極電位가 높아지는 것으로 表示되는 것이다. 이것에 의해서 低質陽極 일수록 陽極分極이 커지고 發生電流가 적게되는 것을 알수 있다.

3. 定電流試驗

3.1 試驗裝置

(1) 試驗槽

定電流試驗에 있어서는 時間의 經過에 따라 海水가 電氣分解되므로 점차로 變質한다. 海水의 變質이 場極性能에 미치는 影響은 容器가 작을수록 큰 것으로 생각된다. 3種의 크기의 容器에서 亞鉛陽極의 電位와 電流效率의 差異를 調査한 結果에 의하면 表2에 表示된 바와 같이 試驗槽의 크기는 陽極性能에 거의 影響을 미치지 못했다. 그러므로 取扱과 作業性을 생각해서 이 試驗法에서는 試驗槽의 크기를 0.5~1.0l 로 하였다.

容器의 材質은 人工海水中에 溶出하는 物質이 있는 것이 좋다. 다루기와 強度의 點을 생각하면 비이치, 플라스틱 또는 법랑 處理한 容器등을 使用하는 것이 適當하다.

(2) 陽極

實際로 使用되는 陽極에는 圓柱, 角柱(多角) 혹은 平板등의 形狀을 갖인 것이 있으나, 試驗하는 面에 에지(edge)가 있으면 그 部分에 溶解가 集中되기 쉬운 傾向이 있다. 4種의 相異한 形狀의 亞鉛合金陽極의 대

表 2 陽極性能에 미치는 容器的 크기 및 海水更新의 影響*

	試驗時間 (hr)	容 器 的 크 기 (l)					
		2.0		1.0		0.5	
		無 更 新	每 日 更 新	無 更 新	每 日 更 新	無 更 新	每 日 更 新
陽極電位 (mV)	24	-1,031	-1,017	-1,020	-1,026	-1,014	-1,020
	72	-1,033	-1,025	-1,028	-1,033	-1,023	-1,020
	120	-1,030	-1,032	-1,025	-1,032	-1,025	-1,024
	192	-1,035	-1,034	-1,035	-1,038	-1,030	-1,029
	240	-1,032	-1,030	-1,028	-1,033	-1,025	-1,029
電流效率 (%)		95.6	96.3	95.1	95.4	93.3	96.0

* 供試陽極: 亞鉛—알루미늄合金, 陽極電流密度: 1.0mA/cm²

表 3 陽極性能에 미치는 陽極形狀의 影響*

電流密度 (mA/cm ²)	形狀	陽 極 電 位 (mV)				電 流 効 率 (%)			
		三角柱	圓 柱	平 板	四角柱	三角柱	圓 柱	平 板	四角柱
0.5		-1,023	-1,016	-1,022	-1,022	95.5	95.6	95.8	95.8
1.0		-1,017	-1,004	-1,022	-1,023	96.5	95.9	96.6	96.2
2.0		-999	-989	-998	-975	96.1	96.1	96.5	96.0

* 供試陽極: 亞鉛—알루미늄合金, 試驗時間: 500hr

해서 電流와 電流效率를 比較한 試驗結果에 따르면 表 3에 表示된 바와같이 陽極의 形狀이 달라도 陽極性能에 큰 差가 없었다. 그러나 試驗片에는 예지를 만들지 않은 것이 좋을 것으로 생각되므로 本試驗法에서는 陽極의 形狀을 圓柱 或은 平板狀을 標準으로 하였다.

陽極試片의 表面狀態(研磨面 또는 鑄造面)나 試驗片의 面積의 大小는 表 4에 表示하는 試驗結果와 같이 어느것이나 陽極性의 良否의 判定에 큰 잘못을 가져오는 要因으로는 되지 않는다. 그러나 試驗을 쉬 할 수 있는 範圍에서 가능하면 큰 것이 誤差의 程度가 적어지기 때문에 本試驗法에서는 試驗片의 面積을 20cm²

表 4 陽極性能에 미치는 面積과 表面積의 影響*

陽 極	表面狀態	表 面 積 (cm ²)			
		4		20	
		陽極電位 (mV)	電流效率 (%)	陽極電位 (mV)	電流效率 (%)
高純度亞鉛	研磨面	-1,010	93.0	-1,010	93.8
	鑄造面	-1,005	93.5	-1,010	94.2
亞鉛合金	研磨面	-1,040	93.4	-1,049	95.7
	鑄造面	-1,037	91.8	-1,049	94.8

* 試驗時間: 500hr

를 標準으로 하였다. 面積을 20cm²으로 한 경우에 圓柱陽極은 直徑 15~20mm의 것이 適當하고, 平板陽極은 4×5cm의 露出面積을 갖는 것이 다루기 쉽다.

實際上에서 恒時上記와 같은 圓柱나 平板狀의 試驗片이 손에 들어오지 않는다. 이 경우에는 陽極形狀에 따르는 誤差가 比較的 적으므로 角柱 또는 角材의 試料를 使用해도 좋다.

(3) 陰極

陰極의 크기와 形狀이 陽極性能에 미치는 影響을 調査하기 위해서, 圓柱 또는 三角柱 陽極과 炭素 또는 軟鋼 圓筒板의 陰極과의 組合의 경우에 대해서 陽極性能 試驗을 했다. 그 結果가 表 5와 같이 이들의 組合에 따르는 差異는 전혀 나타나지 않았다. 따라서 陰極의 形

表 5 陽極性能에 미치는 陰極形狀의 영향*

電 極 的 形 狀		電 流 効 率 (%)	
陽 極	陰 極	陽極電流密度 (mA/cm ²)	
		0.48	0.80
圓柱側面 20cm ²	炭素棒 10cm ²	98.6	99.0
	" 20cm ²	98.6	99.0
" "	軟鋼圓筒板 180cm ²	98.1	99.0
	炭素棒 10cm ²	98.1	99.0

* 供試陽極: 亞鉛—알루미늄合金, 試驗時間: 240hr

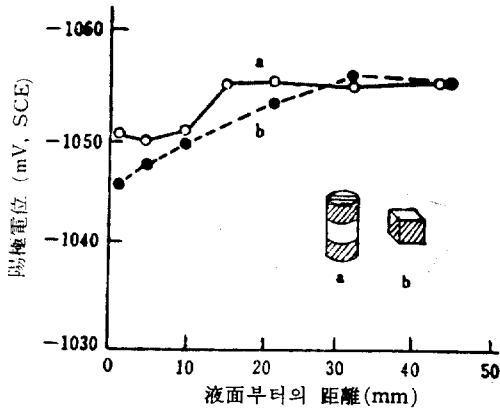


圖 6 陽極電位에 미치는 浸漬 깊이의 영향

狀 및 크기는 陽極의 全面에서 均一하게 電流가 流出할 수 있는 것이면 좋다. 그러므로 本試驗法에서는 圓柱陽極에 대해서 容器的 內壁에 알맞은 圓筒狀의 陰極을 또 平板狀 陽極에 대해서는 對向하는 平板狀의 陰極을 使用하도록 하였다.

陰極의 面積은 陽極性能에 미치는 影響이 적지 마는 陽極의 面積보다 큰 것이 바람직하다. 陽極의 基準露出面積이 20cm² 일 때 陰極의 面積은 裏面을 합쳐서 60 cm² 으로 하도록 하였다.

(4) 陽極 및 陰極의 配置

陽極은 液面 및 底面의 近處에서 電流密度가 不均一하게 되기 쉬우므로 圖 6과 같이 30mm 以上 떨어지게 浸漬시키는 것이 바람직하다. 그러나 本試驗法에 따른 標準陽極(圖의 a)를 使用한 경우는 液面 및 底面에서 10mm 以上 떨어지게 하면 浸漬位置의 影響은 거의 나타나지 않는다.

(5) 試驗液

流電陽極은 海水에 使用하는 例가 많다. 따라서 本試驗法에서는 試驗液을 人工海水로 하였다. 이외에 特定液에서의 性能을 求할 必要가 있는 경우는 當事者間의 合議에 의해서 目的에 맞는 試驗液을 選定한다.

人工海水의 組成은 文獻에 따라 多少 다르나, 一般的으로 使用되고 있는 組成의 것을 本文에 表示하였다.

海水의 pH는 當初 8.2로 되도록 調整해서 試驗에 使用하였다. 試驗中 海水의 pH는 圖 7와 같이 大體로 8~4의 範圍에서 變하므로 表 2와 같이 陽極性能에 多少의 影響을 미치는 것 같다. 그러나 그 影響이 比較的적으므로 本試驗法에는 試驗期間中의 pH 調整이나 液의 更新은 하지 않아도 되는 것으로 하였다.

3.2 測定裝置

銅電量計

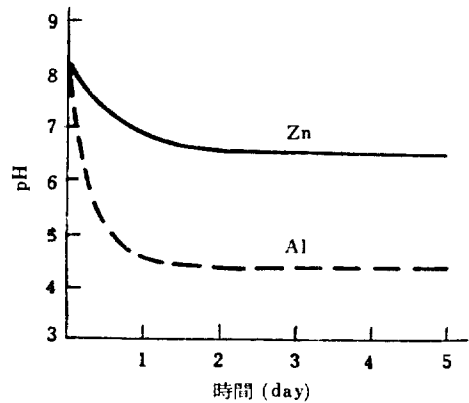


圖 7 海水의 pH의 經時變化(陽極電流密度: 1.0mA/cm²)

通過電氣量은 所定의 電解電流에 試驗時間을 곱해서 算出할 수 있으나, 試驗이 長時間일 때는 電解電流를 반드시 一定으로 維持할 수 없으므로 電量計를 使用해서 通過電氣量을 正確하게 求할 必要가 있다.

電量計에는 여러가지가 있으나 그 중에서 比較的 正確하고 다루기도 쉬운 것은 銅電量計이다. 銅電量計의 精度는 Data {J. Am. Chem. Soc., 38, 1156(1916)}에 의해서 充分히 檢討되었고 그 使用法이 成書에 記載되어 있으나 本試驗과 같이 長時間의 通過電氣量을 測定할 경우는 誤差에 대해서 明確하지 않다. 그러므로 長時間 使用하였을 경우에 있어서 銅電量計의 精度를 다음의 各項目에 대해서 實驗的으로 檢討했다.

(1) 電極의 材質 및 形狀

電極材料로는 無酸化銅(Tough pitch copper, >99.95%), 脫酸銅(>99.9%) 및 無酸素銅(>99.99%)의 3種을 使用하고, 形狀이 相異한 陽極 및 陰極을 여러가지로 組合시킨 경우에 通電試驗하여 銅의 析出量으로부터 求한 電氣量을 比較하였다. 그 試驗結果는 表 6 및 表 7과 같다.

表 6 電量計의 精度에 미치는 銅純度の 영향*

陽極 \ 陰極		精 度 (%)		
		平 板		無酸素銅
		無酸化銅	脫酸銅	
無酸化銅	平板	100.0	100.0	99.8
無酸化銅	圓柱	99.9	99.9	99.9
	角柱	99.8	99.8	100.0

* 陰極電流密度: 100mA/cm², 試驗時間 242hr
精度는 陰陽兩極에 平板의 無酸化銅을 使用하였을 때 電氣量을 100으로.

表 7 電量計의 精度에 미치는 電極形狀의 影響*

陽極 陰極		精 度 (%)		
		無 酸 化 銅		
		平 板	圓 柱	角 柱
無 酸 化 銅	平 板	100.0	99.9	99.8
	圓 柱	99.9	101.6	99.5
	角 柱	99.8	100.0	97.5

* 表 5와 同一

表 8 電量計의 精度에 미치는 電極配置와 容器의 影響*

容器 (ml)	精 度		
	陽極 2 枚 · 中 央陰極 1 枚	陽極陰極 (兩 面) 各 1 枚	陽極陰極 (片 面) 各 1 枚
100	100.0	100.1	99.3
500	100.0	100.1	99.9

* 陰極電流密度 : 10mA/cm², 試驗時間 : 240hr
精度는 100ml 容器에서 陽極 2 枚間에 陰極 1 枚일 때의 電氣量을 100.

陽極의 銅材料는 表에 나타난 바와같이 不純物이 적은 99.9% 以上의 것이라면 電氣量에 미치는 純度의 影響은 무시할 수 있다.

또 陽極의 形狀이 平板狀이면 表 6과 같이 陰極의 形狀에 따르는 影響이 거의 없으나, 圓柱 또는 角柱狀의 경우는 表 7에 나타난 바와 같이 陰極의 形狀에 따라 若干의 差異가 생긴다. 陽極을 平板狀, 陰極을 平板 또는 圓柱狀으로 하면 가장 誤差가 적다.

(2) 電極의 配置와 容器의 크기

陽極 및 陰極에 平板狀의 無酸化銅을 使用해서 電極配置의 影響을 調査한 試驗結果는 表 8에 表示한다. 同表에 의하면 陽極陰極의 各 1 枚를 對向시킨 경우에 도 거의 差異가 없지만 이 경우에 陰極의 片面을 被覆하지 않는 것이 좋았다. 또 다른 試驗結果에 따르면 平板狀陽極 2 枚間에 圓柱狀 陰極 1 本을 두어도 좋다.

容器의 크기는 表 8에 表示된 바와 같이 100ml/ 以上이면 그 影響은 거의 무시된다.

(3) 陰極電流密度

陰極電流密度는 陰極의 電着狀態에 중요한 影響을 준다. 表 9는 陰極電流密度와 精度와의 關係를 表示한다.

電流密度가 너무 적어지면 電着不良으로 되어 精度가 떨어져고 또 過大한 電流密度에서는 析出銅이 粗大하게 되어 脫落의 危險을 생각할 수 있다. 表 9의 結果

表 9 電量計의 精度에 미치는 陰極電流密度의 影響*

電流密度 (mA/cm ²)	精 度 (%)		
	無酸化銅	脫酸銅	無酸素銅
0.5	99.5	98.0	99.2
1	99.5	99.3	100.2
2	98.9	99.8	99.6
5	100.8	100.4	99.7
10	97.9	100.2	99.8
15	99.4	99.2	99.3
20	99.1	99.3	99.8
30	99.3	99.2	98.5
40	99.3	99.3	99.2
50	95.8	96.6	99.2

* 精度는 銀電量計에 의한 測定值를 100으로 함.

表 10 電量計의 精度에 미치는 通過電氣量의 影響*

電氣量 (A·hr)	精度 (%)	電氣量 (A·hr)	精度 (%)
0.125	102.0	3.0	99.4
0.25	95.7	4.0	99.7
0.50	98.6	5.0	99.8
1.0	100.7	10.0	99.5
1.5	102.6	15.0	99.8
2.0	99.8	20.0	99.0
2.5	99.0		

* 陰極電流密度 : 10mA/cm², 精度는 左欄電氣量(計算值)에 대한 百分率

와 實際의 析出銅의 狀態등에서 陰極電流密度는 2 ~ 20mA/cm²이 가장 맞다고 생각되고, 이 때에 얻을 수 있는 精度는 大體로 99% 以上이다.

(4) 通過電氣量의 影響

通過電氣量의 影響은 表 10과 같다. 本文에서 定한 2 ~ 20mA/cm²의 通電條件이라면 그 影響은 거의 없다.

(5) 電解液의 組成

電解液에 대해서 알코올의 添加量, 黃酸濃度 및 黃酸銅濃度 등에 인한 影響을 試驗하여 그 組成을 檢討했다.

(a) 알코올의 添加量과 인히비터 添加의 影響

알코올을 添加하는 것은 銅이 空氣中の 酸素에 의해서 酸化溶解되는 것을 防止하기 위한 것이다. 添加量은 表 11과 같이 50~60g/l 가 가장 良好하였다. 表 12의 結果에 의하면 標準液에서 알코올을 除外해도 거의 影響이 없었으나, 信賴度의 點에서 本文과 같이 定하였다. 또 알코올의 蒸發을 防止하기 위해서 容器는 密閉

表11 電量計의 精度에 미치는 알코올添加量の 영향*

容 器	알코올添加量(g/l)		精 度 (%)	
	當初의含有量	每日의添加量	2mA/cm ²	20mA/cm ²
密	30	0	96.8	97.1
	40	0	94.7	98.6
	50	0	99.2	98.3
	60	0	99.0	100.2
閉	70	0	94.5	99.1
	50	0	96.6	98.2
開	50	5	95.7	97.4
	50	10	95.2	97.6
放	50	20	98.2	98.6

* 試驗時間: 240hr, 精度는 銀電量計에 의한 測定值를 100으로 함.

表12 電量計의 精度에 미치는 添加劑의 영향*

電 解 液	精 度 (%)
標準液	100
標準液 (N ₂ 通氣)	106.8
標準液 (Ar 通氣)	104.8
標準液 (알코올無添加)	99.6
同上 + 10mg/l 디오尿素	98.8
同上 + 1 g/l CMC	100.6

* 電流密度: 2 mA/cm², 試驗時間: 240hr, 精度는 標準液에서의 電氣量을 100으로 함.

表13 電量計의 精度에 미치는 黃酸濃度の 영향*

黃 酸 濃 度 (g/l)	精 度 (%)
0	102.5
10	99.4
30	100.2
50(標準液)	100
70	102.5

* 電流密度: 5 mA/cm², 試驗時間: 5 hr, 精度는 標準液에서의 電氣量을 100으로 함.

狀態로 하는 것이 바람직하다.

銅의 酸化를 防止하기 위해서 非酸化性氣體를 通하면 精度가 좋다고 하나, 表 12의 結果에 의하면 N₂ 나 Ar를 通하는 것은 오히려 精度를 低下시킨다.

또 알코올이 없는 標準液에 대해서 表 12와 같이 各種의 인히비터를 加했더니 이들의 添加劑는 精度를 若干低下시키는 傾向을 나타냈으나, 디오尿素的 添加(10 mg/l)만이 電着面을 良好하게하는 效果가 있었다.

(b) 黃酸濃度

黃酸濃度の 影響을 試驗한 結果는 表 13과 같으며, 30~50g/l의 濃度가 가장 좋다.

(c) 黃酸銅濃度

黃酸銅濃度を 25~100g/l로 바꾸어 試驗한 結果는 表 14와 같다. 2 mA/cm²일 때는 거의 影響이 없고 20 mA/cm²일 때 25와 50g/l의 低濃度の 경우는 銅의 析出이 粗雜하게되므로 誤差가 나타났다. 그러므로 100~150g/l의 濃度가 가장 좋다.

(d) 電解液의 更新

電解液의 更新의 影響은 表 15와 같다. 液을 每日更新하면 銅의 板出이 減少되어 低電氣量으로 되므로 液은 更新하지 않는 것이 좋다.

(e) 汚濁防止

陽極을 黃酸紙로 싸면 電解液의 汚濁이 적다.

表14 電量計의 精度에 미치는 黃酸銅濃度の 영향*

	黃 酸 銅 (g/l)	通電時間 (hr)	精 度 (%)	
			20mA/cm ²	2 mA/cm ²
第 一 回	25	50	93.4	100.1
	50	"	99.3	100.2
	75	"	100	100.2
	100	"	100	100
	125(標準液)	"	100	100
	150	"	100	100
	175	"	100	100.3
	200	"	100.1	100.1
第 二 回	25	100	88.8	100.1
	50	"	100	100.1
	75	"	100	100.1
	100	"	100	100
	125(標準液)	"	100	100.1
	150	"	100	100.1
	175	"	100.1	100
	200	"	99.9	100

* 精度는 標準液에서의 電氣量을 100으로 表示함.

表15 電量計의 精度에 미치는 電解液 更新의 영향*

陽 極	精 度 (%)		
	無 更 新	隔日更新	每日更新
無酸化銅	100	99.9	99.4
無酸素銅	99.8	99.9	99.5

* 電流密度: 10mA/cm², 試驗時間: 242hr, 精度는 無酸化銅陽極을 使用하고 液更新하지 않았을 때의 電氣量을 100으로 表示함.

3.3 試驗條件

亞鉛系와 알루미늄系의 陽極은 鐵鋼構造物의 防蝕에 使用되는 狀態에서 陽極電流密度가 약 1 mA/cm² 이고, 本試驗法에 屬하는 試驗에서는 一般的으로 陽極電流密度가 1 mA/cm²의 定電流條件下에서 實施하는 例^{1,2)}가 많으므로 이 數值를 陽極電流密度的 基準으로 했다.

또 流電陽極의 實際의 性能을 알기 위해서는 試驗을 될수 있는데로 長時間(例로서 20~30日間)에 걸쳐서 實施하여야 하나, 定電流條件下에서는 普通 1~2日間으로서 定常狀態에 到達하므로 本試驗法에서는 比較的 短時間에 할 수 있도록 考慮하여 試驗時間을 240時間을 基準으로 하였다.

3.4 陽極電位の 測定

(1) 測定法

本文의 圖 1에 表示한 바와같이 供試陽極과 對照電極으로 電池를 構成해서 그 起電力을 電壓計로 測定한다.

이 경우에 比抵抗이 높은 液中에서의 電位測定에는 外部電流에 의한 IR降下때문에 對照電極의 位置에 따라 測定値가 相違하게 되나 海水와 같이 比抵抗이 적은 液中에서의 測定에서는 그 影響이 아주 적으므로 對照電極의 先端을 供試陽極面의 比較的 近處에 두도록 하면 된다.

(2) 測定器具

(a) 電壓計

電位測定の 內部回路內에 過대한 電流가 흐르던 對照電極이 分極되므로 電位測定値에 誤差가 생긴다. 內部回路內에서 許容할수 있는 電流의 크기는 許容誤差의 程度에 따라 다르나, 普通目的에는 10⁻⁸A 이하가 바람직하다.

이 目的에는 그릇트電流가 적은 眞空管式電壓計가 가장 알맞다.

(b) 對照電極

對照電極으로는 飽和카로멜電極과 鹽化銀電極이 製作容易하고 安定하므로 가장 널리 使用되고 있다. 그들의 電位는 表 16의 값을 갖는다.

4. 分極特性試驗

流電陽極의 主要한 性能은 發生하는 電流의 크기와 壽命, 卽 發生電流와 電氣量이다.

流電陽極은 使用中에 陽極電位가 上昇하여 發生電流

가 減少하는 경우가 있으므로 流電陽極의 性能으로는 陽極電位와 發生電流와의 關係, 卽 分極特性을 알 必要가 있다. 分極特性은 防蝕設計에 有用한 數值라는 것을 생각해서 陽極性能試驗法에 採用하기로 하였다.

4.1 試驗裝置

(1) 試驗槽(陰極)

電流가 흐르기 쉽도록 하기 위해서 陰極은 어느 程度 以上の 크기로 할 必要가 있다. 一段 本文의 試驗法과 같이 定하였으나, 이것보다 크게 하여 適當한 可變抵抗을 넣어도 좋다.

(2) 陽極의 位置

陽極의 位置등은 比較的 영향이 적고 微少한 電流의 變化나 相異가 分極特性에 거의 影響을 미치지 못하므로 數個의 陽極을 하나의 槽內에서 使用해도 좋다. 이 경우에 각 陽極의 條件이 같기때문에 어느 程度로 間隔을 두고 對稱의인 位置에 둔다.

4.2 試驗方法

本試驗法에서는 試片을 약 0.5mA/cm²의 電流密度의 流電狀態로 維持하였을 때에 그 간의 適時에 陽極의 分極特性을 計測하여 그 經時變化를 求하는 것이다. 陽極을 流電狀態로 維持할 때 定電流法에 의하거나 自然電流法에 의해도 좋으나 定電流法에서는 強制電流를 흘리므로 低質陽極에서는 不動態化한 部分까지도 溶出되므로 優劣의 差가 적게 나타난다. 그러므로 自然電流에 의한 試驗法을 採用하도록 하였다.

分極特性을 測定할때 電流를 增加시키든가 電流의 變更範圍가 過大하게 되면 表面狀態가 變하여 電流와 陽極電位와의 關係가 變하므로 本文의 0~1.0mA/cm²의 範圍의 陽極電流密度 程度로 變化시키는 것이 바람직하다.

4.3 評價法

陽極의 性能은 다음의 2點에서 良否를 評價한다.

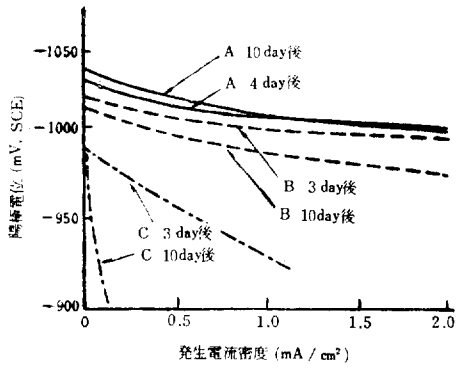
(1) 分極特性의 經時變化는 圖 8과 圖 9와 같이 良質陽極에서 적고 低質陽極에서 크므로 分極特性의 變化가 적은 것일수록 良好한 陽極特性을 갖는다고 判斷된다.

(2) 陽極의 良否는 0.5 또는 1.0mA/cm²의 陽極電流를 흘렸을 경우의 陽極電位에 의해서도 判斷할 수 있다. 例로서 0.5mA/cm²에서의 陽極電位는 高純度亞鉛에서 飽和카로멜電極基準으로 -950~-1,000mV 程度이다.

亞鉛合金에서는 -1,000~-1,030mV 이나, 最近에는 -1,040mV 程度의 것도 있다. 알루미늄陽極은 種類에 따라 다르다 1.0mA/cm²의 電流에 의한 分極(0 mA/cm²와의 差)이 30mV 程度以下이면 良質이다. 또

表16 對照電極의 電位

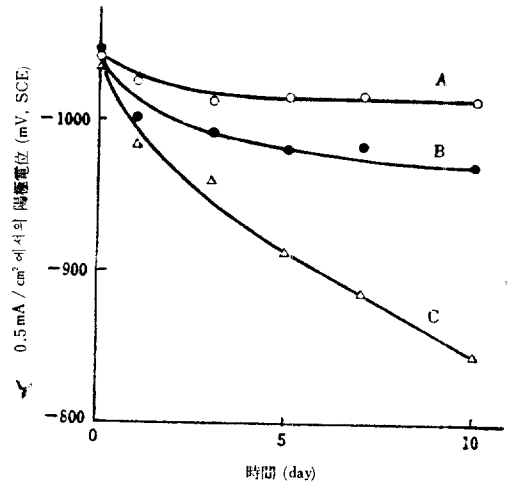
種 類	電位(V) 標準水素電極基準
飽和카로멜電極	0.2490—0.00065(t-20)
飽和鹽化銀電極	0.196



A: 良質亜鉛 B: 中質亜鉛 C: 低質亜鉛

圖 8 亞鉛陽極의 分極特性에서의 經時特性

性能을 알고 있는 陽極이 있으면 그것과 分極特性을 比較해도 좋다.



A: 良質亜鉛 B: 中質亜鉛 C: 低質亜鉛

圖 9 各種陽極의 分極特性

文 獻

- 1) J. T. Redings & J. J. Newport : Mater. Prot., 5, No. 12, 15 (1966)
- 2) 重野準太, 吉野久雄 : 東工試報告, 56, 461(1961)