

한국부식학회지

Journal of the Corrosion Science Society of Korea

Vol. 14, No. 4., Dec., 1985.

〈研究論文〉

이 논문은 1985年度 文敎部學術研究助成費에 의한 研究임.

分極抵抗에 의한 海水中の 銅과 銅合金의 最適陰極防蝕電位の 研究 *

— 實用金屬과 合金의 最適防蝕電位の 研究(1)—

田大熙** · 田重錫 · 李明勳

A Study of the Optimum Cathodic Protection Potentials
of Copper and its Alloys in Seawater by their
Polarization Resistances— Optimum Protection Potentials of Common use
Metals and Alloys (1) —

D. H. Jeon · J. S. Jeon · M. H. Lee

ABSTRACT

The optimum cathodic protection potentials of copper and its alloys in natural static seawater are discussed by their polarization resistances.

The main results obtained are as follows:

1. The theoretical optimum cathodic protection potential of a metal is the potential on the potentiostatic polarization curve which corresponded to the infimal polarization current in the range of constant Tafel slope, and corresponded to the minimal polarization current in the case that Tafel slope is varies with polarization current.

Almost of all experiential cathodic protection potentials of copper alloys are coincided with those theoretical suitable cathodic protection potentials of the above theory, but some of those experiential potentials are not coincided a little with those theoretical potentials.

2. The experiential method that "the practical cathodic protection potential is the potential which corresponded to 1.0~1.3 times of the break point current on the potentiostatic polarization curve expressed in $E-\log i$ " is reasonable theoretically and is applicable to copper alloys as well as steels. The Schwerdtfeger's method that "the practical protection potential is the potential which is polarized to $-50 \sim -100\text{mV}$ from the corrosion potential" is applicable to many copper alloys, and the NACE method that "the protection potential is the potential which is polarized to -100mV from the corrosion potential" is applicable to some copper alloys that are ever brass, naval brass and nickel silver, because those experiential protection potentials are coincided with the suitable protection potentials of copper alloys on the noble side which are decided by their polarization resistances.

* 韓國腐蝕學會 1985年度 秋季學術發表會(11. 9, 蔚山大學校)에서 發表

** 韓國海洋大學 防蝕研究室

1. 序 論

陰極防蝕法은 腐蝕性環境下에서 使用되는 船體, 海洋構造物, 地下埋設管路, 熱交換器, 化學工業裝置 등의 各種 金屬構造物의 防蝕에 널리 活用되고 있고, 가장 効果적인 防蝕法으로 評價받고 있다.^{1),2)} 그러나 이 防蝕法에서 가장 重要한 防蝕基準電位와 實用防蝕電位는 鐵鋼에 대해서 經驗적인 面에서 어느 程度까지 究明되었으나 銅合金과 알루미늄合金에 대해서는 그 資料가 심히 不足한 狀態이다.³⁾

銅과 銅合金의 防蝕基準電位와 實用防蝕電位에 대해서 지금까지 發表된 것을 調査하여 보았다. NACE Standard⁴⁾ 나 Federal Register⁵⁾에는 腐蝕電位에서 最小로 100mV를 陰分極시켜야 한다고 되어 있고, Schwerdtfeger⁶⁾는 50~100mV를 陰分極시켜야 된다고 하였다. 또 英國의 陰極防蝕電位基準⁸⁾은 -0.45~-0.6V(以下의 모든 電位는 SCE로 表示)이고 Nagakawa(中川)⁹⁾는 -0.45~-0.5V, Ido(伊藤)¹⁰⁾는 Cu-Zn-Sn系合金에서 -0.54~-0.64V, Shigeno(重野)¹¹⁾는 海水中的 銅合金에 대해서 -0.35V를 防蝕基準電位로 發表하고 있다. 그러나 이들의 防蝕基準電位나 實用防蝕電位는 모든 銅合金과 銅에 共通의 適用되는가 뿐만 아니라 一部の 電位는 왜 그렇게 높은가도 明示되어 있지 않다.

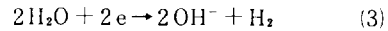
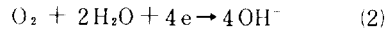
在來의 實用防蝕電位 決定法^{12),13)}은 純經驗적인 方法이다. 이것은 鐵鋼에 適用하는 方法으로서 電位-對數電流 分極曲線의 折點電流의 1.0~1.3倍로 되는 電流를 갖는 電位를 實用防蝕電位로 決定하는 方法이다. 이에 대해서 田登^{14),15)}은 最近에 交流임피던스法에 의해서 最適防蝕電位를 決定하는 方法을 研究한 바가 있다.

本報는 最適防蝕電位를 分極抵抗에 의해서 理論적으로 說明하고, 그 方法에 의해서 脫酸銅과 5種의 耐蝕性銅合金의 最適防蝕電位를 天然靜海水中에서 調査하여 既發表된 防蝕基準電位 및 實用防蝕電位와 比較檢討한 것이다. 이 最適陰極防蝕電位 決定法은 交流임피던스法과 同 一 原理이나 보다 簡單迅速하고, 特別 充分히 安定된 腐蝕電位를 求하고

分極走査速度를 느리게 해서 分極曲線을 求한다면 交流임피던스法보다 精度도 높을 것으로 생각된다.

2. 最適陰極防蝕電位の 決定理論

金屬面上的 陰極反應은 溶存酸素의 還元과 물의 陰極還元에 의한 水素發生反應이고 陽極反應은 金屬의 溶解反應으로 看做되므로, 即



(1)과 (3)式의 反應은 放電律速이고 (2)式의 反應은 擴散限界電流型이며, 그들의 逆反應을 無視한다면 이들 反應의 部分電流는

$$i_a = i_{cor} \exp[\alpha_M z F(E - E_{cor}) / RT] \quad (4)$$

$$-i_o = -i_{lim} = n_o F D_o C_o^0 / \delta \quad (5)$$

$$-i_H = -i_{H,cor} \exp[-(1 - \alpha_H) n_H F(E - E_{cor}) / RT] \quad (6)$$

위 式에서 i_{cor} 과 $i_{H,cor}$ 은

$$i_{cor} = i_M^0 \exp[\alpha_M z F(E_{cor} - E_M^0) / RT] \quad (7)$$

$$i_{H,cor} = i_H^0 \exp[-(1 - \alpha_H) n_H (E_{cor} - E_H^0) / RT] \quad (8)$$

위 (4)~(8)式에서 E_M^0 와 E_H^0 는 (1)과 (3)式의 平衡電位, i_M^0 와 i_H^0 는 그 交換電流密度, α_M 와 α_H 는 通過係數, Z , n_o 와 n_H 는 反應電子數, E_{cor} 은 腐蝕電位, i_{cor} 과 $i_{H,cor}$ 은 E_{cor} 에서의 陽極腐蝕電流와 水素發生電流, D_o , C_o^0 및 δ 는 각각 酸素擴散係數, 酸素濃度 및 擴散層두께이다.

外部에서 分極시킬때 測定되는 電流 i_{ex} 는

$$i_{ex} = i_a - i_o - i_H \quad (9)$$

$E = E_{cor}$ 에서는 $i_{ex} = 0$ 이므로

$$i_{cor} = i_a = i_o + i_H \quad (10)$$

電位 E 에 電位變動 $\Delta\eta$ 를 加할때 變動電流를 Δi 라고 하면 (4), (5), (6) 및 (9)式에서

$$i_{ex} + \Delta i = i_{cor} \exp\left[\frac{\alpha_M z F}{RT} (E - E_{cor} + \Delta\eta)\right] - i_{lim} - i_{H,cor} \exp\left[\frac{-(1 - \alpha_H) n_H F}{RT} (E - E_{cor} + \Delta\eta)\right]$$

$$\begin{aligned}
 &= i_a \exp \left[\frac{\alpha_m z E \Delta \eta}{RT} \right] - i_{im} \\
 &- i_H \exp \left[\frac{-(1 - \alpha_H) n_H F \Delta \eta}{RT} \right] \quad (11)
 \end{aligned}$$

위 식의 指數項을 展開해서 2次 以上の 項을 無視하면,

$$\Delta i = \alpha_m z F i_a \Delta \eta / RT + (1 - \alpha_H) n_H F i_H \Delta \eta / RT \quad (12)$$

(12)식에서 分極抵抗 R 은, R , R_a 및 R_H 가 모두 正 値라야 하므로

$$\left| \frac{1}{R} \right| = \left| \frac{\Delta i}{\Delta \eta} \right| = \left| \frac{1}{R_a} \right| = \left| \frac{1}{R_H} \right| \quad (13)$$

$$\text{但, } \left| R_a \right| = \left| \frac{RT}{\alpha_m z F} \times \frac{1}{i_a} \right|$$

$$\left| R_H \right| = \left| \frac{RT}{(1 - \alpha_H) n_H F} \times \frac{1}{i_H} \right| \quad (14-a, b)$$

그러므로 이 腐蝕電池의 分極抵抗은 (1)과 (3)式 反應의 分極抵抗의 並列合으로 表示된다는 것을 알 수 있다.

(4)~(14)式에 一般既知值를 代入해서 分極曲線을 그리면 Fig. 1 (a)와 같이 된다. 여기에서 細曲線은 部分分極電流 i_a , i_H 및 i_{im} 을 表示하고 太曲

線은 外部分極電流 i_{ex} , 鎖線은 分極抵抗 R 의 變化를 表示한다. 그리고 Stern과 Geary¹⁶⁾는 腐蝕電位에서 分極抵抗의 逆數가 그 腐蝕速度에 比例한다고 하였으나 이것을 全分極電位領域에 擴大適用하면 * E - R 曲線은 各分極電位에서의 腐蝕速度의 大小를 表示한다. 따라서 이 R 가 最大로 되는 電位에서 腐蝕速度가 最小로 되므로 이 電位가 最適防蝕電位이고 이 電位領域이 最適防蝕電位區間이라는 것을 알 수 있다.

또 金屬의 溶解反應의 部分分極曲線에 Fig. 1 (b)의 曲線과 같이 不動態化部分이 나타나면 外部分極曲線에도 그에 따라서 變形이 생기고 分極抵抗曲線에도 2個의 極大點이 나타난다. 이 경우에 高電位쪽의 極大部分가 不動態域이고 低電位쪽의 極大部分가 安定態域이라고 생각된다.

分極抵抗 R 의 極大(無限大)點은 어떤 電位에서 생길까? Tafel式 $\eta = \beta \log(i/i_{cor})$ 를 微分하여 R 를 求하면,

$$\beta = C \text{의 경우는}$$

$$|R| = |d\eta/di| = |\beta/i| \quad (15)$$

$$\beta = f(i) \text{의 경우는,}$$

$$|R| = |d\eta/di| = |\beta/i| + \log(i/i_{cor}) \times |d\beta/di| \quad (16)$$

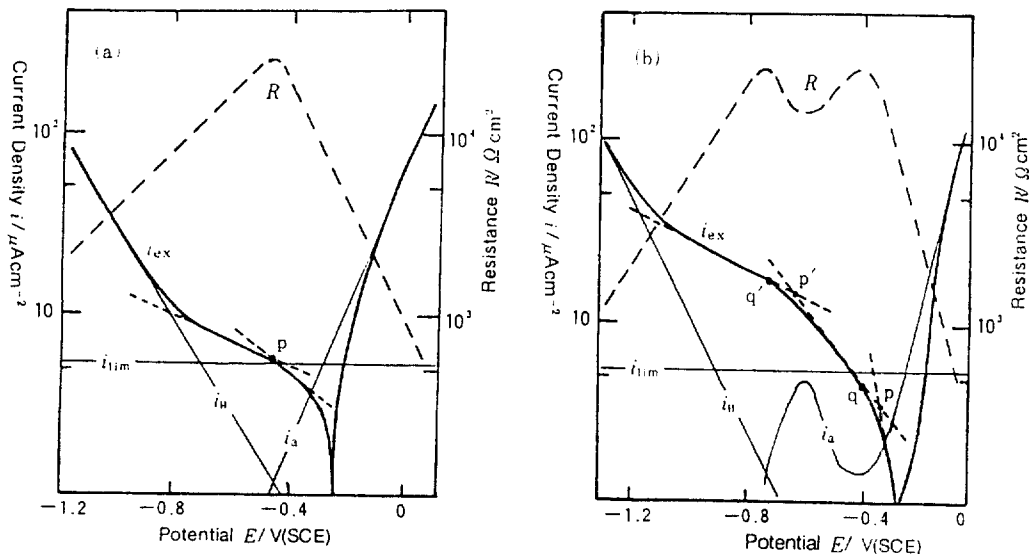


Fig. 1. Potentiostatic Polarization Curves Measured and Polarization Resistance Curves Calculated for Metals.

* 擴大適用의 可否는 考察에서 說明

위 식에서 η 는 E_{cor} 에서 E 까지의 分極值이고 β 는 Tafel 勾配, i 와 i_{cor} 는 E 와 E_{cor} 에서의 電流이다.

그러므로 分極抵抗 $|R|$ 가 極大(無限大)로 되는 電位는 $|\beta|$ 가 一定한 경우에 (15)식에 의해서 그것이 成立하는 電位範圍에서 i 가 最小인 電位이고, 이것을 Case A라 한다. 또 $|\beta|$ 가 i 에 따라 變하는 경우는 $|\beta|$ 가 無限大일때 $|d\beta/di|$ 도 無限大이고, $|\beta|$ 의 無限大는 i 가 極小이거나 極大인 電位에서 생키므로 (16)식에서 $|R|$ 의 極大(無限大)點은 i 의 極小點과 極大點에서 생긴다. 이 경우에 前者를 Case B, 後者를 Case C라 한다.

따라서 어떤 金屬의 定電位分極曲線에서 分極抵抗의 極大(無限大)點이 Case A, B, C와 같이 3點으로 나타나면 그 金屬의 適正防蝕電位는 세곳에 있으나 最適防蝕電位는 그 곳에서의 腐蝕速度와 所

要防蝕電力 등에 따라 決定될 것이다. 그러나 Case C는 分極電流가 極大로 되는 電位이고, $|R|$ 의 無限大領域이 대단히 좁거나 合金成分이 選擇腐蝕될 念慮가 있는 등으로 부적당하다고 생각된다.

3. 試驗片과 測定條件

試料는 Table 1과 같이 脫酸銅(deoxidized copper)을 비롯해서 耐蝕材料로 많이 活用되고 있는 磷青銅(phosphor bronze), 알루미늄黃銅, (ever brass, Al-brass), 9/1 큐프로니켈(cupro-nickel), 내이벌브라스(navai brass), 洋白(nickel silver)의 6種이다. 이들의 試驗片은 모두 測定端子를 取付한 後에 試驗面으로 1.0cm²만을 남기고 모두 에폭시樹脂로 絶緣被覆하였다.

Table 1. Chemical Compositions of Copper and it Alloys Specimens.

No.	Specimen	Chemical Composition (%)	JIS No.
1	Phosphor Bronze	Sn:7~8, P: 0.05~0.25, Pb<0.05, Fe<0.10, Cu + Sn + P > 99.7	H3130 - C5210 (Cu - Sn)
2	Deoxidized Copper (Pure Copper)	Cu > 99.90, P : 0.015~0.04	H3100 - C1220P (Hi - Cu)
3	Ever Brass (Al-Brass)	Cu:76.0~79.0, Al: 1.8~2.5, As: 0.02~0.06, Pb<0.07, Fe<0.06, Zn: Rem.	H3300 - C6870 (Cu - Al)
4	9/1 Cupro-nickel	Ni: 9.0~11.0, Pb<0.05, Fe: 1.0~1.8, Zn<0.05, Mn: 0.20~1.0, Cu + Ni + Fe + Mn > 99.5	H3100 - C7060 (Cu - Ni)
5	Naval Brass	Cu: 61.0~64.0, Pb<0.20, Fe<0.10, Sn: 0.7~1.5 Zn: Rem.	H3100 - C4621 (Cu - Zn - Sn)
6	Nickel Silver	Cu: 54.5~57.5, Ni: 17.0~18.5, Mn<0.5, P: 0.01, Sn: 0.01, Fe: 0.07, Zn: Rem.	H3130 - C7701 (Cu - Ni - Zn)

試驗用水는 淸淨天然海水(25℃ : $\rho = 24.5\text{cm}$, pH = 7.6)를 採用하고 常溫(25~28℃)下的 靜水中에서 試驗하였다.

Fig. 2는 試驗片을 天然靜海水에 浸漬한 後에 그 腐蝕電位가 浸漬時間에 따라 어떻게 變하는가를 表示한다. 이에 의하면 銅과 銅合金의 腐蝕電位는 그 種類에 따라 浸漬 3~4時間 後에 安定되는 것도 있으나 大部分의 試驗片은 24時間 정도로서 거의 完全히 安定되고 있다. 그러므로 各試驗片의 外部 定電位分極曲線의 測定은 2個의 同種試驗片을 靜

海水中에 浸漬(研磨·脫脂後)해서 24時間後에 安定된 腐蝕電位(E_{cor})를 測定하였고 이에 이어서 走查速度 100mV/min로 各各 陰極分極曲線과 陽極分極曲線을 測定記錄하였다.

이 測定에는 腐蝕電位-浸漬時間曲線에 Fieldcor-der(EPR-IFA, TOA)를 使用하였고, 外部分極曲線에 Potentiostat Set (V8-2010LSR + EC + GT, Yanaco)를 이용하였다.

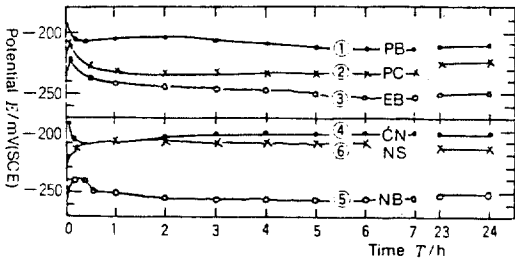


Fig. 2. Potential-Immersed Time Curves for Copper and its Alloys in Natural Static Seawater.

4. 測定結果와 考察

Fig. 3의 ①~⑥은 1種의 脫酸銅과 5種의 銅合金에 대한 測定電位分極曲線($E-i$:實線)과 이 들에서 求한 分極抵抗曲線($E-R$:點線)을 圖示한 것이다.

①은 磷青銅에 대한 것이다. 이 $E-i$ 曲線에서 腐蝕電位(E_{cor})는 -215mV(SCE) 이고 Tafel 外插法에 의해서 求해지는 近似的腐蝕速度(i_{cor})는 $2.2\ \mu\text{A/cm}^2$ 이다. 그러므로 이 合金은 6種의 試料中에서 耐蝕性이 가장 좋다. 또 이 $E-R$ 曲線은 Case A의 極大點 한개를 가지며, 그 電位는 腐蝕電位에서 約 50mV 陰分極시킨 -260mV 에 있다. 따라서 磷青銅의 最適防蝕電位는 -260mV 이고 이 高分極抵抗部分의 電位領域을 最適防蝕電位區間으로 잡으면 이것은 腐蝕電位에서 約 100mV 陰分極시킨 電位區間인 $-215\sim-315\text{mV}$ 가 된다.

②는 脫酸銅에 대한 것이다. 이 $E-i$ 曲線에서 腐蝕電位는 -235mV 이고 Tafel 外插法으로 求해지는 腐蝕速度는 $7.0\ \mu\text{A/cm}^2$ 이므로 6種의 試料中에서 耐蝕性이 가장 낮다는 것을 알 수 있다. 또 이 $E-R$ 曲線에는 Case A, B 및 C의 3個의 極大點(無限大點)이 있으나 Case C는 Case B와 重疊되어 있고 Case A의 極大點附近에는 分極抵抗이 比較的 적고 그 區間이 아주 좁으므로 脫酸銅의 最適防蝕電位는 Case B의 極大(無限大)點인 -750mV 이고 그 最適防蝕電位區間은 $-600\sim-825\text{mV}$ 이다. 그러므로 脫酸銅을 腐蝕環境에 使用하여야 한다면 반드시 이 最適防蝕電位區間에서 防蝕하여야 한다.

③은 알루미늄黃銅에 대한 것이다. 이 $E-i$ 曲線에서 腐蝕電位는 -255mV 이고 腐蝕速度는 $2.5\ \mu\text{A/cm}^2$ 이므로 耐蝕性이 좋은 銅合金이다. 또 이 $E-R$ 曲線은 Case A의 極大點을 두 곳에 가지며, -400mV 와 -750mV 의 電位에 있다. 따라서 이 銅合金의 適正防蝕電位는 이 두 電位이고 그 適正防蝕電位區間은 $-300\sim-450\text{mV}$ 와 $-650\sim-850\text{mV}$ 이며, 前者는 不動態域이고 後者는 安定態域이라고 생각 된다. 그러나 이 合金은 腐蝕電位(-255mV)에서 -900mV 까지의 廣電位區間에서 大差없는 큰 分極抵抗을 갖는다. 따라서 알루미늄黃銅은 無防蝕狀態에서 使用하여도 좋고 陰極防蝕하여 使用하여도 좋겠다.

④는 9/1 큐프로니켈에 대한 것이며, 그 腐蝕電位는 -210mV 이고 腐蝕速度는 $5.4\ \mu\text{A/cm}^2$ 이다. 그러므로 이 材料는 機械的 強度가 상당히 強하나 耐蝕性은 比較的 낮다. 이 合金의 $E-R$ 曲線은 Case A, B 및 C의 3個의 極大(無限大)點을 가진다고 할 수 있으나 Case C는 Case B와 重疊되어 있으므로 이 合金의 適正防蝕電位는 腐蝕電位에서 約 50mV 陰分極시킨 -260mV 와 約 400mV 陰分極시킨 -650mV 의 두 곳에 있다. 따라서 그 適正防蝕區間은 $-210\sim-280\text{mV}$ 와 $-600\sim-700\text{mV}$ 이나 後者가 더 좋을 것으로 생각된다.

⑤는 내이벌브라스에 대한 것이다. 이 銅合金의 腐蝕電位는 -255mV 이고 腐蝕速度는 $6.0\ \mu\text{A/cm}^2$ 이다. 이 銅合金의 $E-R$ 曲線에서 極大(無限大)點은 Case A, B 및 C의 3個가 있으나 Case C의 極大點附近은 分極抵抗이 큰 電位領域이 아주 좁으므로 이 銅合金의 適正防蝕電位는 腐蝕電位에서 約 50mV 陰分極시킨 -300mV (Case A)와 約 400mV 陰分極시킨 -650mV (Case B)의 두 곳이고, 그 適正防蝕區間은 $-255\sim-370\text{mV}$ 와 $-600\sim-700\text{mV}$ 의 두 곳이다. 그러나 前者보다 後者에서 防蝕效果가 클 것으로 생각된다.

⑥은 洋白(nickel silver)에 대한 것이며, 腐蝕電位는 -215mV , 腐蝕速度는 $4.0\ \mu\text{A/cm}^2$ 이다. 이 銅合金의 $E-R$ 曲線에도 내이벌브라스와 같이 極大點(無限大點)이 3個가 있으나 同一理由로 適正防蝕電位는 腐蝕電位에서 50mV 程度陰分極시킨 -260

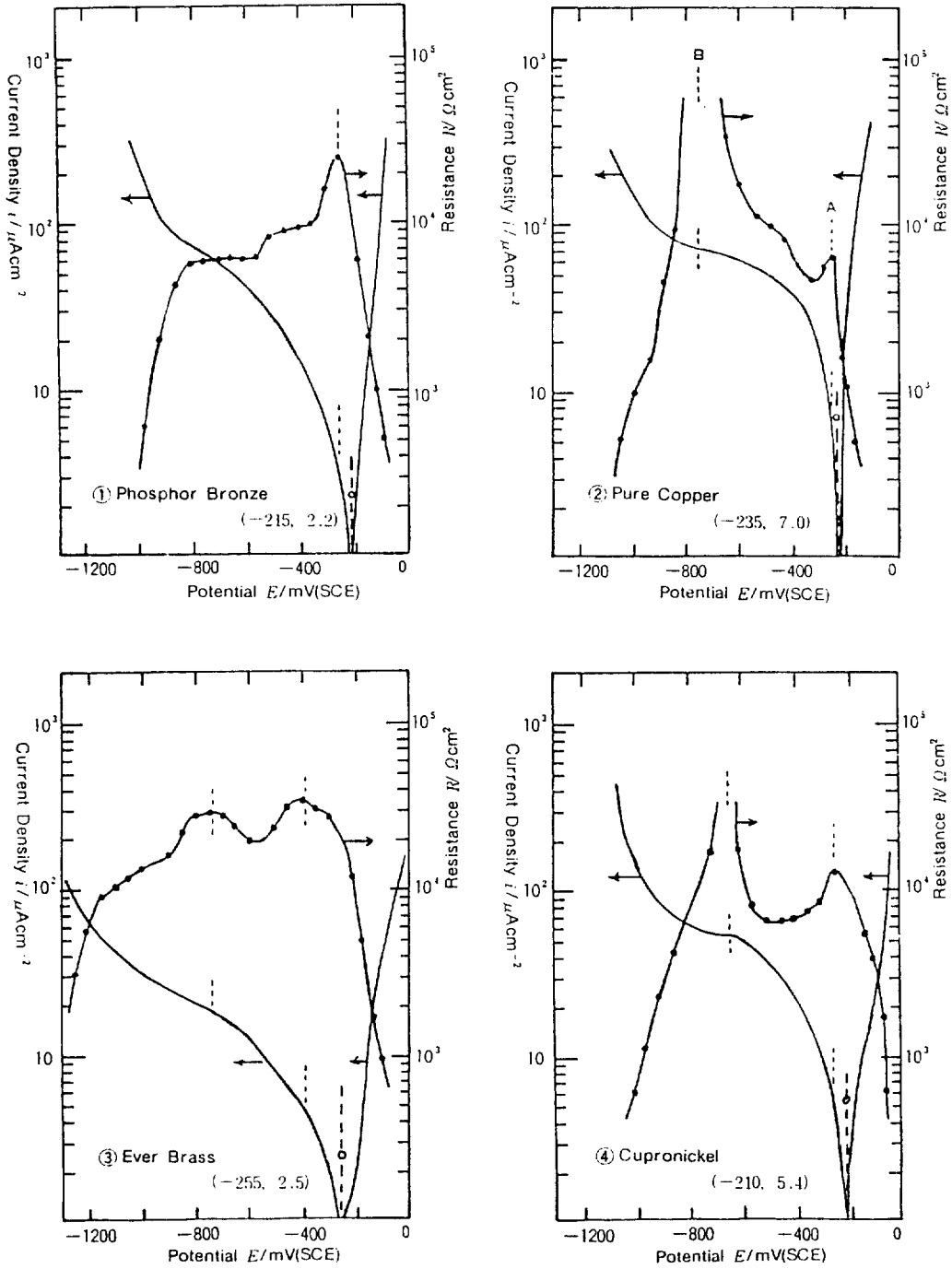


Fig. 3. Potentiostatic Polarization Curves Measured and Polarization Resistance Curves Calculated for Copper and its Alloys in Natural Static Seawater.

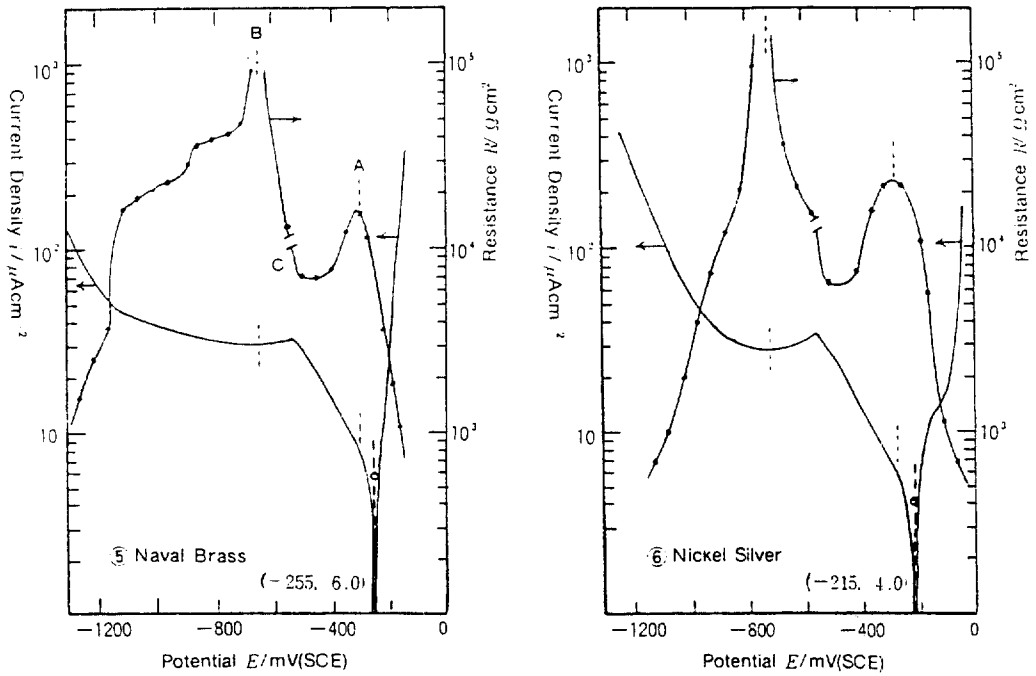


Fig. 3. Potentiostatic Polarization Curves Measured and Polarization Resistance Curves Calculated for Copper and its Alloys in Natural Static Seawater (Continued).

mV와 약 500mV陰分極시킨 -725mV 의 두곳에 있고, 그 適止防蝕電位區間은 腐蝕電位 (-215mV)에서 -380mV 까지와 $-700\sim-750\text{mV}$ 의 두곳에 있으나 後者가 더 防蝕效果가 클 것으로 생각된다.

以上の結果를 綜合하면 Table 2와 같이 要約된다.

또 實用防蝕電位는 前述한 바와 같이 鐵鋼에 대해서 經驗的으로 $E-\log i$ 分極曲線의 折點電流의 1.0~1.3倍로 되는 電流에서의 電位로 決定한다. 이 方法에 의해서 實測한 Fig. 3 ①~⑥의 分極曲線에서 適止防蝕電位를 求하여 보면 i_p 는 折點電流라 하고, i_o 는 Tafel 勾配가 一定할 경우에 分極電流

Table 2. Optimum and Suitable Cathodic Protection Potentials and their Potential Ranges of Copper and its Alloys in Natural Static Seawater.

No.	Specimen	E_{cor} mV/SCE	i_{cor} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	E_t mV/SCE	E_t Range mV/SCE	E_s mV/SCE	E_s Range mV/SCE
1	Phosphor Bronze	-215	2.2	-260	-215~ -315	—	—
2	Deoxidized Copper (Pure Copper)	-235	7.0	-750	-600~ -825	—	—
3	Ever Brass (Al-Brass)	-255	2.5	-400	-300~ -450	-750	-650~(-85) (-255~-900)
4	9/1 Cupro-Nickel	-210	5.4	-650	-600~ -700	-260	-210~ -280
5	Naval Brass	-255	6.0	-650	-600~ -700	-300	-255~ -370
6	Nickel Silver	-215	4.0	-725	-700~ -750	-260	-215~ -380

* E_t : Optimum Protection Potential, E_s : Suitable Protection Potential

가 最小로 되는 電位 E_0 에서의 電流라 하면 Table 3 과 같이 E_0 는 i_p 에 각각 1.19~1.28배한 分極電流일때의 電位와 完全 一致한다. 그러므로 分極曲線에서 그 折點電流의 1.0~1.3倍의 電流로 되는 電位를 實用防蝕電位로 決定하는 經驗的方法은 電氣化學의 理論面에서도 妥當하고 鉄鋼뿐만 아니라 銅合金에 대해서도 잘 適用된다는 것을 알 수 있다.

또 Table 3 의 結果를 既發表된 防蝕基準電位 및 實用防蝕電位와 比較하면, Fig. 4 와 같이 NACE Standard와 Federal Register 規定, Schwerdtfeger 나 Shigeno 등이 提案한 防蝕基準電位들은 脫酸銅을 除外한 5種의 耐蝕性 銅合金에 대해서 大體의 으로 그 高電位側의 適正防蝕電位區間과 合致하고,

磷青銅을 除外한 脫酸銅과 4種의 耐蝕性銅合金에 대해서는 이 低電位側의 適正防蝕電位區間의 上限度가 英國防蝕基準이나 Ido가 提案한 實用防蝕電位 등의 下限度와 一部가 合致되나 全體의 으로는 前者가 後者보다 50~150mV 정도 더 낮은 電位區間에 있다. 또 防蝕電位 決定方法上으로 보면, 腐蝕電位에서 50~100mV 陰分極시킨 電位를 防蝕電位로 잡는 Schwerdtfeger의 方法은 海水中の 많은 銅合金에 適用되고, 100mV 陰分極시킨 電位를 防蝕電位로 잡는 NACE의 方法은 海水中の 알루미늄 黃銅, 내이벌브라스, 洋白 등의 一部 銅合金에 適用된다. 이들의 防蝕電位區間은 모두 本法의 高電位側 適正防蝕電位區間과 잘 一致한다.

Table 3. Cathodic Protection Potential-Current Characteristics of Copper and its Alloys in Natural Static Seawater.

No.	Specimen	$i_p \mu A/cm^2$	$i_a \mu A/cm^2$	i_a/i_p	E_0 mV/SCE	$E_t - E_0$ mV
1	Phosphor Bronze	2.6	3.2	1.23	-260	0
2	Deoxidized Copper (Pure Copper)	6.0	7.7	1.28	-260	0
3	Ever Brass (Al-Brass)	4.0 16.0	5.0 19.0	1.25 1.19	-410 -750	0
4	9/1 Cupro-Nickel	3.5	4.4	1.26	-260	0
5	Naval Brass	6.8	8.2	1.21	-310	0
6	Nickel Silver	4.9	5.9	1.20	-260	0

* i_p : i at break point, i_a : Min. i at Const. Tafel slope, E_0 : E at i_a , E_t : Optimum Protection Potential, * See Fig. 1 and 3.

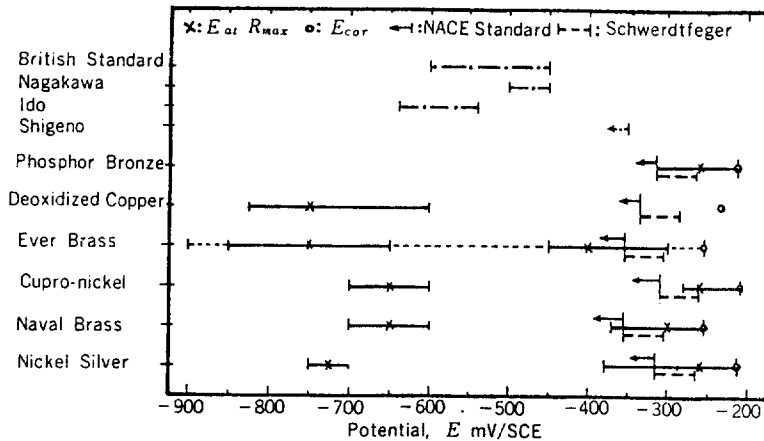


Fig. 4. Comparisons of Cathodic Protection Potentials of Copper and its Alloys in Natural Static Seawater.

以上の考察에서는 Tafel式($\eta = \beta \log i/i_{cor}$)과 Stern-Geary式($i_{cor} = K/R$)을 全分極電位範圍에 擴大해서 適用하였다. 그러나 이 두식은 Tafel勾配(β 가 一定한 E_{cor} 附近의 電位範圍에서 誘導하고 모두 그 電位範圍에서만 論議하고 應用하여 왔다. 이것을 實際의 腐蝕防蝕系의 外部定電位分極曲線에서 생각하면 Fig. 1과 3에서 보는 바와 같이 지금까지의 研究対象은 本報의 Case A 領域에 局限되었다는 것을 알 수 있다. 그러나 Fig. 3과 같은 一般의인 경우에 全分極電位領域에서도 그 領域을 몇 個로 細別하고 適當한 $\beta = f(i)$ 의 函數를 導入한다면 그 分極曲線의 $E - \log i$ 關係는 一般式 $\eta = f(i) \cdot \log(i/i_{cor})$ 로 數式化할수 있음이 明白하다. 이 경우에 $\beta = f(i) = C$ 가 成立하는 部分은 Case A 領域이고 $\beta = f(i) \neq C$ 는 Case B~C의 領域이며, 前者의 領域에 對해서는 이미 理論이 定立되어 있으므로 後者の 領域에 對해서만 電氣化學的理論의 定立이 必要하게 된다. 따라서 Tafel式과 Stern-Geary式은 全分極電位領域에 擴大適用할 수 있으며, 이것을 適用한 本報나 續報의 여러가지 實例에서도 全히 問題가 생기지 않았다. 이때 Stern-Geary式의 K 는 또한 i 의 函數라고 생각된다.

5. 結 論

分極抵抗에 의한 海水中の 銅과 銅合金의 最適陰極防蝕電位에 관한 研究에서 다음의 結果를 얻었다.

- (1) 「어떤 金屬의 理論的 最適陰極防蝕電位는 그 定電位分極曲線에서 Tafel勾配가 一定한 경우는 이것이 成立하는 電位範圍에서 分極電流가 最小인 電位이고, Tafel勾配가 分極電流에 따라 變하는 경우는 그 分極電流가 極小인 電位이다.」
- 이 理論으로 決定한 銅과 銅合金의 最適防蝕電位는 既發表된 經驗的 防蝕電位와 大体로 一致하는 것이 많으나, 상당한 差가 있는 것이 있으므로 後者の 防蝕電位는 再檢討할 必要가 있다.
- (2) 「電位-對數電流 分極曲線에서 그 折點電流에 1.0~1.3倍한 電流에서의 電位를 實用防蝕電位로 잡는 經驗的 決定法」은 理論적으로 妥當

하고 鐵鋼뿐만 아니라 海水中の 銅과 銅合金에 대해서도 잘 適用된다. 또 「腐蝕電位에서 50~100mV 陰分極시킨 電位를 防蝕電位로 잡는 Schwerdtfeger의 方法」은 海水中の 많은 銅合金에 適用되고, 「100mV 陰分極시킨 電位를 防蝕電位로 잡는 NACE의 方法」은 海水中の 알루미늄黃銅, 내이벌브라스, 洋白 등의 一部 銅合金에만 適用된다. 이들의 防蝕電位 區間은 모두 本法의 高電位側 適正防蝕電位 區間과 잘 一致한다.

參考文獻

1. H. H. Uhlig: Corrosion and Corrosion Control, John Wiley and Son Inc. 195(1966).
2. 田大熙·金垣寧: 韓國海洋大學論文集(自然科學篇) 第16輯, 83(1981).
3. 田大熙: 腐蝕과 防蝕의 管理(補訂版), 一社, 316(1985).
4. 重野準太: 防蝕技術, 7, 4, 187(1958).
5. NACE Standard, RP-01-69(1972 Revision).
6. Federal Register, 36, 126, June 30, 1971 (49-CER-Part 192-Subpart 1).
7. W. J. Schwerdtfeger: Mater. Prot. 4, 9, 13(1968).
8. 英國의 陰極防蝕電位基準, CP-1021(1973).
9. 中川雅央: 電氣防食法の 實際, 地人書館, 21(1967).
10. 伊藤伍郎: 腐食科學と防食技術, コロナ社, 441(1969).
11. 重野·小林: 電化, 26, 599(1958).
12. 福谷英二: 防食技術, 9, 4, 157~159(1960).
13. Schaschl·Marsh: Corrosion, 13, April, 243~251(1958).
14. 田大熙·水流·春山: 日本腐食防食協會 31回 討論會子稿集, C-306, 389(1984).
15. 田大熙·水流·春山: 防食技術, 34, 1, 36~41(1985).
16. 春山志郎: 防食技術, 28, 3, 129(1979).