

實用基準電極의 制作에 關한 電氣化學的 研究

文 慶萬, 李 相泰, 田 大熙
韓國海洋大學 防蝕研究室

A Electrochemical Study for Manufacturing of Practical Reference Electrode

K. M. Moon, S. T. Lee, D. H. Jeon

Corrosion Laboratory, Korea Maritime University

It is desirable that manufacturing of reference electrode is easy and price of it is also inexpensive in an economic point of view.

In this study it was investigated by electrochemical method whether or not some kinds of electrodes (Pt, Ag, Cu, Zn) are compatible with reference electrode and results obtained were as follows.

1. The natural potentials of these electrodes don't obey with Nernst equation and is the potential formed by oxidation and reduction reaction between these electrodes and some ions of solution.
2. The natural potentials of these electrodes shifted to negative direction with increasing the concentration of NaCl solution.
3. Pt and Zn electrodes showed especially the same characteric corresponding with the reference electrode (saturated Calomel electrode)
4. It is suggested that these electrodes can be used with reference electrode, especially Pt, Zn electrodes are suitable to reference electrode in natural sea water.

1. 서 론

어떤 환경속에서 金屬構造物에 대한 腐蝕速度의 測定 및 陽極 또는 陰極防蝕을 위한 防蝕電位의 設定을 위해서는 電氣化學的인 測定方法이 使用되어 진다. 그리고 電氣化學的인 方法으로 이들을 測定할 경우 補助電極(對極), 作用電極(被防蝕體)과 함께 基準電極(參助電極)이 반드시 必要하게 된다. 基

準電極에는 水素電極을 標準으로 삼고 있으나 實用的인 測面에서 製作上的 어려움이 있으므로 標準水素電極과 相對的 電位를 測定해서 만든 몇종의 基準電極이 使用되어지고 있다. 그 중에서도 언제나 安定된 電位를 유지하고 쉽게 구입해서 쓸수 있는 포화카로멜電極이 많이 使用되어지고 있다. 그러나 近年에 와서 水銀에 의한 公害問題가 重視되어 銀-塩化銀電極도 많이 使用되고 있다고 한다.¹⁾ 또한

대형構造物의 防蝕에는 基準電極으로 電位測定에 편리한 아연 電極을 使用하기도 한다.²⁾ 이밖에도 電氣防蝕에 잘 이용되고 있는 硫酸銅電極 및 酸化水銀電極, 酸化銀電極, 硫酸水銀電極 그리고 가스電極등이 있다.³⁾

그런데 基準電極으로 아연電極을 사용하는 이유는 어떤 溶液에서 아연이 언제나 安定된 電位를 유지하기 때문이라고 생각된다. 그러나 아연 電極이 基準電極으로써의 適合性여부에 대해서 其體의인 實驗結果는 없는 실정이다. 筆者는 이점에 着眼하여 天然海水中에서 아연電極 뿐 아니라 몇 종류의 試料電極(Pt, Ag, Cu)등을 잘 알려진 基準電極(포화카로멜전극, 은-염화은전극)과 함께 電氣化學的인 測面에서 比較檢討하였다. 특히 基準電極이 갖추어야 할 조건에 대한 적합성 여부를 實驗의 結果를 토대로 比較검토하고 아울러 基準電極의 役割과 原理를 再檢討하였다. 따라서 本 研究結果를 바탕으로 防蝕電位의 設定이나 腐蝕速度의 測定에 아연電極을 비롯해서 上記한 종류의 電極도 實用的인 測面에서 利用可能 하리라 期待된다.

2. 實 驗

2-1 基準電極의 製作

本 實驗에 使用하기 위하여 만든 基準電極의 製作過程을 Fig.1에서 보여주고 있다. 즉 直徑 2mm인 銅電線을 길이 25cm로 잘라서 Fig.1의 A와 같이 만

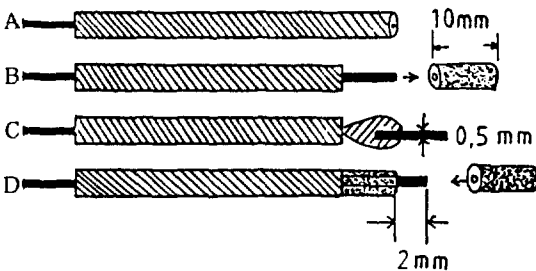


Fig. 1 Manufacturing process of experimental reference electrodes.

든 다음 한쪽 끝을 10mm만큼 바깥의 피복 겹질봉을 빼어낸다(그림. B) 그리고 노출된 銅線을 깨끗한 망치(받침대와 망치는 깨끗하게 아세톤으로 닦아서 불순물이 없도록 했음)로 때려서 평판으로 만들고 여기에 直徑 0.5mm, 길이 10mm의 Zn, Cu, Ag, Pt 線을 삽입해서 망치로 두들겨 壓接시켰다. (그림. C) 그리고 다시 처음 빼어 놓았던 길이 10mm의 피복 겹질봉을 다시 끼우고 연결부위를 에폭시수지로 절연시켰다. (그림. D) 마지막으로 基準電極用으로 實驗하게 될 試料電極의 線의 길이를 균등하게 2mm로 자르고 基準電極用의 Zn, Cu, Ag, Pt線과 母材銅線이 완전히 접착되었는지를 알기 위해 抵抗테스트를 實施하였다.

2-2 實驗裝置 및 實驗方法

本 實驗에 使用한 實驗裝置를 Fig.2에 나타낸다. 一般的으로 試料電極의 腐蝕速度를 測定하기 위한 分極曲線을 구하거나 腐蝕電位를 測定하는 경우에는 Fig. 2에서 補助電極(CE), 作用電極(WE) 및 基準電極(RE₁)이 반드시 必要하다. 그러나 本 實驗에서는 實驗用 基準電極(RE₁: Zn, Cu, Ag, Pt)의 分極特性을 考察하는 것이 目的이므로 제2의 兪을 수 있는 基準電極(RE₂: 銀-塩化銀電極)을 연결해서 RE₁의 分極特性을 求하도록 한 것이 一般實驗裝置

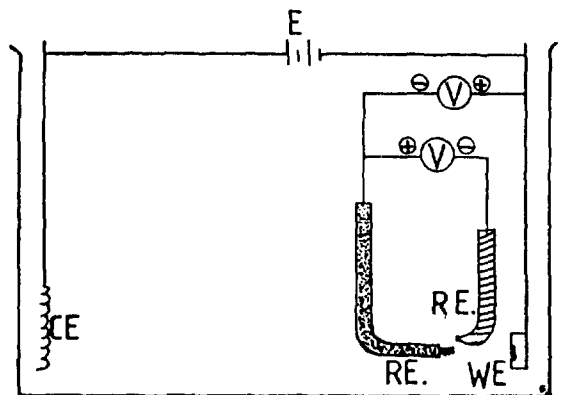


Fig. 2 Experimental apparatus.

와 다른 점이라 하겠다. 그리고 製作된 基準電極 (RE₁)의 分極特性은 Stockholm規約에 의한 還元電池로서 測定하기 위하여 RE₁을 ⊕, RE₂를 ⊖極에 연결하였다.^{4, 5, 6)}

試驗溶液은 天然海水(液溫: 20~25°C)를 利用하였다. 그리고 처음 基準電極으로서의 電位安定性を 알기 위하여 정지용액에서 浸漬時間에 따른 自然電位の 變化를 測定하고 同時에 교반에 따른 自然電位變化도 考察하였다. 그리고 製作된 基準電極으로 作用電極(試驗片)의 分極曲線을 구하고 신뢰할 수 있는 基準電極(포화카로멜電極)으로 구한 試驗片의 分極曲線과 비교 考察하였다. 단 이때의 作用電極(試驗片)은 再現성이 좋아야 하므로 天然海水中에서 安定된 電位를 나타내는 銅合金(陰極分極用)과 銀-塩化銀電極(陽極分極用)을 使用하였다. 그리고 分極曲線을 구함과 동시에 微少電流에 의한 基準電極의 電位變化를 高低抗電壓計로 測定하였다.

3. 基準電極의 特性

實用 基準電極에 對한 實驗을 行하기 前에 먼저 基準電極의 特性에 對해서 알아볼 必要가 있다고 생각되어 진다. 腐蝕速度를 測定하기 위하여 사용 되는 基準電極은 一般의으로 다음과 같은 特性을 가지도록 要求하고 있다.^{4, 7)}

1) 基準電極은 可逆電極電位로서 Nernst 平衡理

論式 $E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln C$ 에서 金屬이온의 濃度 C가 增加 또는 減少함에 따라 可逆電極電位 E는 貴 혹은 卑方向으로 移動한다.⁸⁾ (E: 電極電位, E₀: 標準電極電位 C: 金屬이온의 濃度)

2) 電位差를 測定하기 위하여 흐르는 微少電流에 의해서도 自己自信은 分極하지 않을 것. 즉 基準電極은 웬만큼 電流가 電極表面에 流入 또는 流出해도 항상 一定한 電位를 유지하는 理想非分極性 特性을 가져야 한다. Fig. 3⁹⁾에서 알 수 있듯이 供給電流에 의한 電位가 實際처럼 一定한 電流가 흘러도 分極되지 않는 非分極性 特性에 비추어 點線처럼

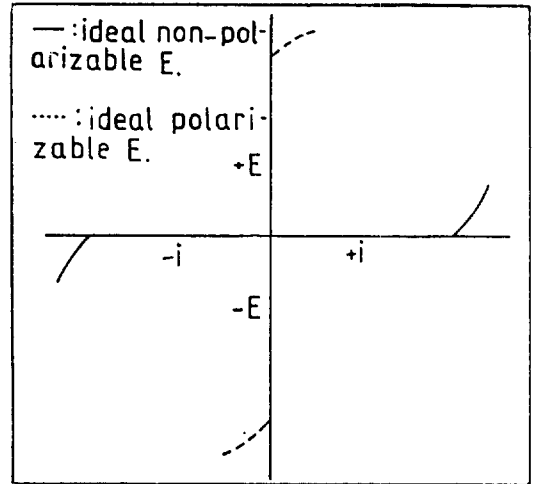


Fig. 3 Schematic diagram representing differential point between ideal nonpolarizable electrode and ideal polarizable electrode.

처럼 작은 電流가 흘러도 分極되는 理想分極性 特性과 對照的이다.

3) 液間電位差가 可能한 적어야 한다. 液間電位差를 없애기 위해서는 어떤 溶液에서의 電位를 測定할 때 同質의 溶液을 使用한 基準電極을 사용해야 한다.

4) 溫度가 變化해도 一定한 溫度에서 一定한 電位를 나타낼 수 있어야 한다.

5) 平衡에 도달하는 時間이 짧고 製作이 容易하며 취급이 便利할 것 등이다.

4. 實驗結果 및 考察

基準電極은 上記한 바와 같이 몇가지의 조건과 그기에 따른 特性을 가지고 있으므로 이들의 조건을 만족하는 電極이 바람직하다고 생각되어 진다. 本 實驗에서는 우선 基準電極으로서 갖추어야 할 基本的인 조건인 어떤 溶液에서의 電位の 安定性 즉 平衡狀態에 있는지를 確認할 目的으로 自然電位の 變化에 대하여 考察하였다.

Fig. 4에서는 몇종류의 電極을 天然海水中에 浸漬

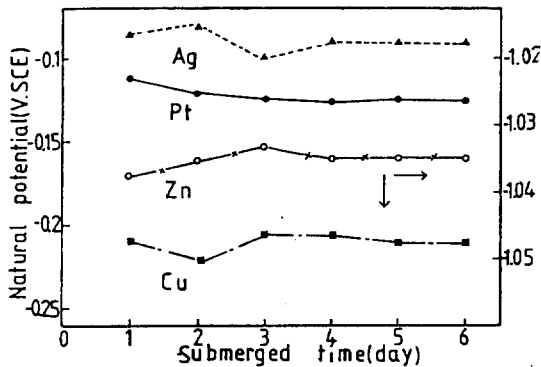


Fig. 4 Variation of natural potential as a function of submerged time

했을 때의 시간에 따른 자연電位の變化를 보여주고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 試料電極이 모두 約 3日 以後부터 比較的 安定된 電位를 보여주고 있음을 알 수 있다. 그런데 理想的인 基準電極의 경우 同種의 이온을 포함하는 溶液에서는 Nernst 平衡式이 成立한다고 上記한 바 있다. 本 實驗의 경우 試料電極이 나타내고 있는 自然電位는 溶液이 天然海水이므로 同種의 이온을 含有하고 있지 않으므로 Nernst 平衡式에 따르지 않는다고 할 수 있다. 실령 Nernst 平衡式에 따르는 電極도 溶液속의 이온이 극히 적을 경우에는 Nernst 平衡式에 따르지 않으며, 이 경우는 平衡論 보다 速度論의 立場에서 생각하는 것이 바람직하다고 記述하고 있다.¹⁰⁾ 다시 말해서 溶液中の 다른 이온들에 의한 酸化, 還元反應에 의한 混成 電位の 概念을 導入해서 檢討해야 할 것이다. 試料 電極中 Pt의 경우 標準電極電位가 0.955V (SCE)이며 Pt^{2+} 의 濃도가 $10^{-6}mol/l$ 라면 平衡電位 $E=0.77V$ (SCE)이다. 그런데 $10^{-6}mol/l$ 라면 溶液中の Pt 이온은 거의 없는 것과 같다고 할 수 있으므로 本 實驗에서의 天然海水中에서 나타나는 Pt의 自然電位는 $10^{-6}mol/l$ 平衡電位와 거의 같은 개념으로 생각할 수 있으리라 期待된다. 그런데 本 實驗에서 구한 Pt의 自然電位는 $-0.055V$ 에서 $-0.125V$ 의 범위 내에 있었다. 이 범위의 自然電位는 上記한 0.77V

($10^{-6}mole/l$)보다 훨씬 卑電位에 있음을 알 수 있다. 특히 Pourbaix의 電位-pH圖¹¹⁾에 의하면 Fig. 5에서 알 수 있듯이 自然電位는 安定域에 있다. 따라서 天然海水中の Pt의 自然電位는 Nernst 平衡式에 따르지 않는 非可逆電位 즉 새로운 他種의 酸化, 還元反應에 의해서 이루어지는 混成電位 혹은 Pt와 OH^- , Cl^- , O_2 등과의 酸化還元反應에 의해서 이루어지는 平衡狀態에 있는 電位가 形成되었으리라 생각된다. Akimov¹²⁾는 同種의 이온을 포함하지 않는 溶液에서의 電氣的 陽性金屬의 경우에는 제2형 可逆電位로 생각할 수 있다고 한다. 따라서 本 實驗에서의 Pt 電位도 제2형 可逆電位로 생각할 수 있으나 어떤 반응에 의해 형성된 電位인지는 알 수가 없다. Akimov¹²⁾는 Cu의 경우 $CuCl$ 의 鹽化물의 溶解度積에서 Cl^- 이 많으면 Cu^{+} 는 적으므로 電位는 卑方向으로 移動한다고 報告하고 있다. 筆者는 鹽化나트륨 溶液의 濃度を 0.1%에서 1%, 3%, 10%까지 변화시키면서 電極의 自然電位를 測定한 結果 Fig.6에서 알 수 있듯이 溶液의 濃도가 높을수록 電位는 卑方向으로 移動하였으며 0.1%보다 10%의 경우가 약 40mV卑한 값을 나타내었다. 한편

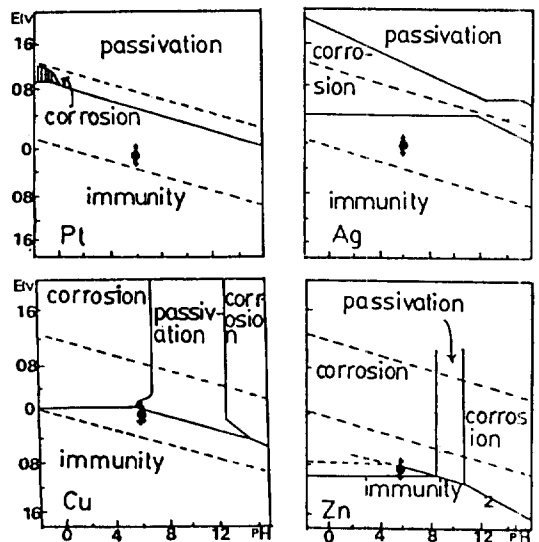


Fig. 5 Potential-pH diagram of Pt, Cu, Ag, Zn electrodes(The circlet indicate natural potential area)

位값의 형성에 주는 영향은 큰 것을 思料된다. 그리고 염화나트륨 溶液의 濃度에 의한 영향은 0.1%와 10%의 差는 約 23mV로서 Cu보다 훨씬 적은 값이었다. 지금까지 Fig. 4, 5, 6을 중심으로 試料電極의 自然電位 形成原因에 대해 平衡論과 速度論의 立場에서 檢討하였다. 上記한 바와같이 自然電位를 形成하는 其體的인 化學反應은 알 수 없으나 모든 試料電極이 天然海水中에서 比較的 安定된 電位를 형성함과 동시에 염소이온의 濃度가 증가할 수록 自然電位는 卑方向으로 움직이는 傾響을 알 수 있었다.

Fig. 7에서는 溶液의 流動이 自然電位의 變化에 미치는 影響을 考察한 結果이다. 溶液의 靜止 또는 流動을 막론하고 항상 一定한 電位를 유지해야 함은 基準電極의 필수조건이라 하겠다. 특히 構造物의 防蝕을 위해 一定한 防蝕電位를 設定할 경우 溶液의 流動이 基準電極에 미치는 영향은 반드시 檢討되어야 할 것이다. Fig. 7에서 알 수 있듯이 포화 카로멜 電極은 溶液의 流動(直徑 10mm, 길이 40mm의 stirring bar로 200rpm에 의한 교반작용)에 거의 영향을 받지않고 一定한 電位값을 유지하고 있음을 알 수 있다. Pt은 溶液의 流動에 의해 1.1mV Ag은 8.4mV, Cu는 7.2mV씩 各各 卑方向으로 移動했으며 Zn은 16mV 貴方向으로 變化했다. 比較的 溶液의 流動에 대해서 영향을 적게 받는 試料電極

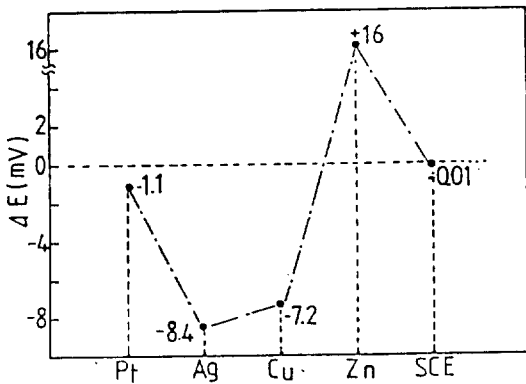


Fig. 7 Variation quantity of natural potential between static and dynamic solution

은 Pt이며 크게 영향을 받는 電極은 Zn임을 알 수 있었다.

Fig. 8은 各 試料電極의 分極特性을 알기 위해서 포화카로멜 電極을 基準電極으로 求한 陽極 및 陰極 分極曲線이다. 銀-塩化銀電極의 경우 陽極과 陰極 分極曲線이 中心線으로 부터 完全對稱에 있음을 알 수 있다. 어떤 電極電位의 酸化 또는 還元反應이 完全히 可逆過程에 있을때 ohm의 法則이 成立한다고 한다.¹³⁾ 즉 分極抵抗의 값이 一定하여 電流가 增加함에 따라 一定한 비율로 電壓이 增加한다는 것이다. Fig. 8에서 銀-塩化銀電極은 陽極과 陰極分極曲線 모두 電流의 增加에 따른 電位값이 증가비율이 일정하여 直線의이며 또한 完全히 對稱을 이루고 있음을 생각할 때 銀-塩化銀電極의 自然電位는 可逆電極電位임을 알 수 있다. 그리고 Pt電極은 陽極 및 陰極分極曲線 모두 一定한 기울기를 가지면서 증가하고 있는데 中心線에서 完全對稱은 아니지만 銀-塩化電極과 거의 같은 형태의 分極曲線을 나타내고 있다.

그런데 Cu와 Ag電極은 보통金屬의 腐蝕電位에서

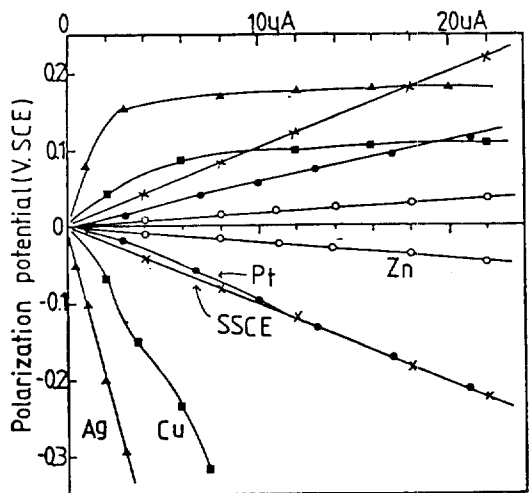


Fig. 8 Cathodic and anodic polarization curves of experimental reference electrodes

陽極 및 陰極曲線을 구하였을 때와 비슷한 一般的인 分極曲線을 나타내고 있음을 알 수 있다.

Fig. 9는 各 試料電極의 走査速度變化에 의한 陰極分極曲線變化를 나타내고 있다. 可逆電極電位를 나타내는 銀-塩化銀電極과 포화카로멜電極은 走査速度가 늦을수록 一定電流에 對한 分極電位값은 작아지고 있음을 알 수 있는데 특히 走査速度가 늦을 경우 各各 2.3 μ A, 4.0 μ A 까지 分極電位 값이 0 게 가까운 값을 나타내었다. 이것은 可逆電極電位의 경우 時間의 경과에 따른 濃度分極의 影響이나 어떤 物質이 電極表面에 堆積하여 생기는 抵抗分極의 影響은 전혀 없음을 알 수 있으며 오히려 活性化分極이 減少함을 미루어 생각할 수 있다. 그런데 Ag, Cu極은 走査速度가 늦어짐에 따라 分極은 增加하는 傾響을 나타내었고 Zn電極과 Pt電極은 各各 0.5 μ A, 1.2 μ A 까지 走査速度가 늦을 경우 分極電位값이 0 가까운 값을 나타내었으나 그 以上의 電流에서는 역시 走査速度가 늦은 경우가 分極電位는 增加하였다. 以上의 結果에서 Pt과 Zn電極이 分極初期에 走査速度가 늦은 경우에도 分極電位값이 0에 가까운 것은 可逆電極電位인 銀-塩化銀電極과 포화카로멜電極에 接近하고 있음을 알 수 있다. 그러나 可逆電極電位에 接近하고 있다고 해도 基準電極으로서 갖추어야 할 重要한 特性中的 하나인 非分極性을 가지고 있는지를 考察해볼 必要

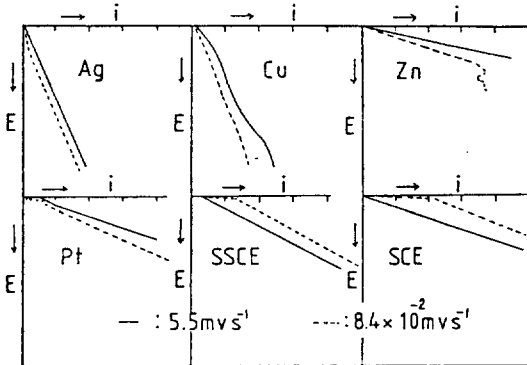


Fig. 9 Variation of cathodic polarization curves with scanning speed drawn by experimental reference electrodes.

가 있다고 생각되어 진다.

Fig. 2에서 試料電極의 非分極性을 알아보기 위한 實驗裝置에 대해서 이미 說明한 바 있다. Fig. 2에서 外部電流 20 μ A를 Pt電極(CE)으로 부터 試驗片(WE)에 흘러 보낼때 이때의 分極電位를 基準電極(RE₁)으로서 測定하게 되는데 이때 基準전극(RE₁)이 微少電流에 대해서 分極되고 있는지를 알아보기 위해 새로운 제2의 基準電極(RE₂: 銀-塩化銀電極)으로서 RE₁의 電位값을 測定하였다. 그 結果를 Fig. 10에 보여주고 있다. Fig. 10에서 알 수 있듯이 포화카로멜電極이 0.05mV정도로 가장 낮았고 Ag電極이 2.4mV로 가장 높았다. 試料電極中에서는 Pt電極이 가장 낮은 0.2mV이며 다음이 Zn電極으로 0.8mV였다. 다음에는 이들의 試料電極을 基準電極으로 해서 試驗片(陰極分極: 銅合金, 陽極分極: 銀-塩化銀電極)의 陰極 및 陽極分極曲線을 구하고 포화카로멜電極으로 구한 分極曲線과 比較하였다. Fig. 11 및 Fig. 12는 各各 陰極 및 陽極分極曲線을 나타내고 있다. 그리고 Table. 1은 分極曲線에서 20 μ A에서의 分極電位값을 比較하였다. Fig. 11, Fig. 12에서 分極曲線의 外形은 거의 같다고 할 수 있겠으나 Table. 1에서 알 수 있듯이 포화카로멜電極을 基準으로 잡는다면 試料電極中 Pt電極과 Zn電極이 적은 오차를 보이고 Ag과 Cu가 比較的 큰 오차를

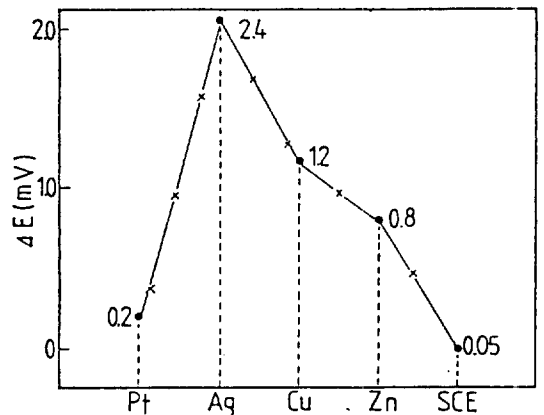


Fig. 10 Variation quantity of natural potential of experimental reference electrodes when 20 μ A was supplied from Pt electrode to working electrode.

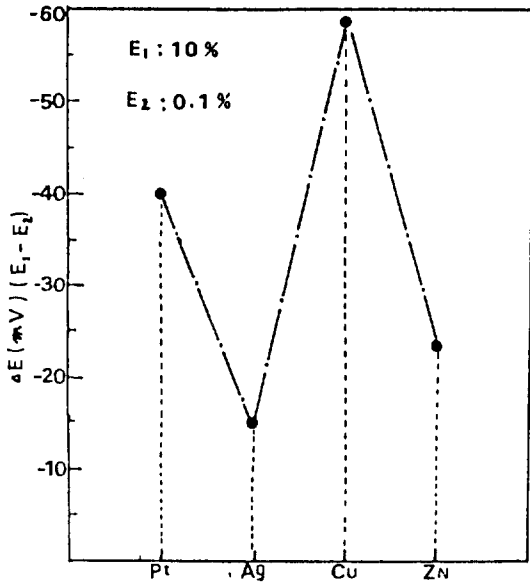


Fig. 6 Variation quantity of natural potential between 0.1% NaCl solution and 10% NaCl solution

Akimov는 中性溶液中에 Pt을 浸漬하면 Pt이온은 溶液에 녹아들어 가지 않고 溶液中에 녹아있는 少量의 酸素分子가 金屬表面에 吸着되어 初期에는 原子 다음에는 이온이 된다고 한다. 즉 $O_2 \rightarrow 2O + 4e \rightarrow 2O^{2-}$ 여기에서 2重層이 형성되고 內側은 Pt이온이 正으로 外側은 酸素가 陰이온으로 帶電되어 電極電位는 貴한 電位를 나타낸다고 했다. 以上의 實驗結果와 Arimov의 이론을 종합하여 볼때 Pt과 OH^- , O_2 등과의 酸化, 還元反應에 따른 混成電位 혹은 平衡電位에 의해서 自然電位가 形成된다고 생각된다. 또한 電極電位에 關係하는 因子는 電極自信의 内部的 要因과 電解質의 外部的 要因에 의해서 形成되는 2重層에 의해서 複雜하게 變하고 있음을 고려할 때 Pt의 自然電位에 대해서 앞으로 具體的인 檢討의 必要性이 있다고 思料되어 진다.

Ag의 경우는 Fig. 4의 自然電位 變化가 $-0.082V \sim -0.102V(SCE)$ 범위내에 있었고 Fig. 5의 電位-pH 圖에 의하면 安定域에 있음을 알 수 있다. 이처럼 Ag도 Pt과 마찬가지로 Nernst平衡式으로는 說明이 되지 않으며 速度論의 立場에서 他種의 酸化還

元電位에 의한 混成電位 혹은 浸漬물에 의한 平衡電位로서 自然電位가 形成되었으리라 생각된다. 그리고 浸漬나트륨 濃度의 影響은 Pt보다 적었으며 0.1%와 10%의 差는 約 15mV였다.

Cu는 浸漬初期 $-0.207V$ 에서 점차 卑方向으로 移動하며 $-0.221V(SCE)$ 에서 거의 安定된 값을 나타내었다. Cu의 標準電極電位는 $0.0958V(SCE)$ 이며 $10^{-6}mol/l$ 에서의 平衡電位는 $-0.0812V(SCE)$ 이다. 따라서 浸漬되었을때의 自然電位($-0.207V \sim -0.22V$)는 $10^{-6}mol/l$ 의 平衡電位보다 훨씬 낮은 電位값으로 Nernst 平衡式에 따르지 않음을 알 수 있다. 그리고 Fig. 6에서의 浸漬나트륨 濃度의 影響은 0.1%와 10%의 差는 58mV였다. Cu는 $CuCl_2$ 의 浸漬물을 형성하며 Cl^- 이 많을수록 Cu^+ 이 적어 電位는 卑方向으로 이동한다고 하는 Akimov의 研究結果¹²⁾와 같은 傾響을 보여주고 있으며 Ag와 Pt보다 電位差는 훨씬 컸음을 알 수 있다. 한편 浸漬나트륨 濃度가 높은 溶液에서 (10%)測定한 後 증류수로 세척해서 낮은 溶液(0.1%)에서 測定하였을 때 初期에는 상당히 卑한 電位값을 나타내었으나 時間의 경과에 따라 점차 貴한 方向으로 移動하였다. 이것은 試料電極을 高濃度溶液에 浸漬하였을 때의 浸漬물이 電極表面에 잔존하여 있었기 때문으로 思料된다.

Zn電極은 浸漬初期 $-1.045V(SCE)$ 에서 점차 貴方向으로 移動하여 $-1.033V(SCE)$ 에서 거의 安定된 값을 유지하였다. Zn의 標準電極電位는 $-1.004V(SCE)$ 이며 $10^{-6}mol/l$ 의 경우 $-1.18V(SCE)$ 이다. 따라서 Zn의 自然電位는 標準電極電位와 $10^{-6}mol/l$ 의 平衡電位와의 중간값을 가지며 이때의 自然電位($-1.033V$)는 Zn^{2+} 의 濃度가 約 $0.1mol/l$ 에 경우에 해당되어 完全防蝕領域에 있지는 않으나 電位-pH圖에 의하면 $Zn + 2H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 + 2H^+ + 2e$ 의 反應에서 이 때의 平衡電位 $E = -0.439 - 0.0591pH$ 이며 pH를 6으로 보면 平衡電位 E값은 $-1.0348V(SCE)$ 이다. 이 값은 Zn電極을 天然海水中에 浸漬했을 때의 自然電位값에 거의 接近하고 있음을 알 수 있다. 따라서 上記한 酸化還元反應이 自然電

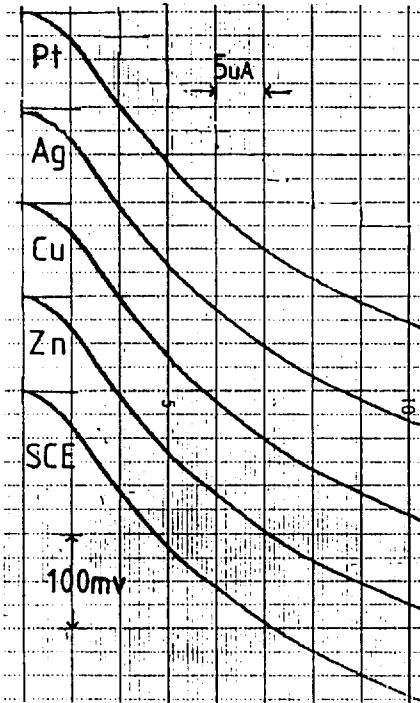


Fig. 11 Cathodic polarization curves of copper alloy drawn by experimental reference electrodes.

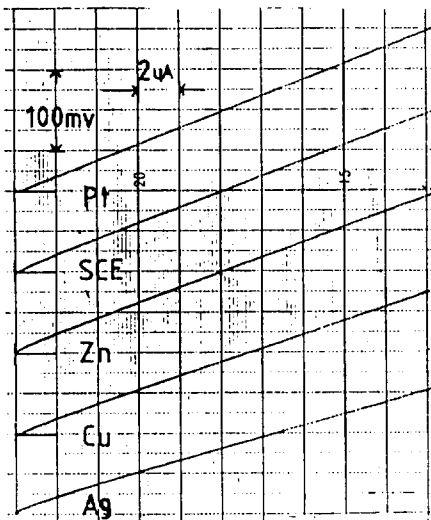


Fig. 12 Anodic polarization curves of Ag/AgCl electrode drawn by experimental reference electrodes.

Table. 1 Comparison of polarization potential value on the cathodic and Anodic polarization curves (20 μA) drawn by saturated calomel and experimental reference electrodes.

	SCE	Pt	Zn	Ag	Cu	Remark
20 μA	-206	-208	-209	-213	-210	Cathodic polarization
20 μA	194	196	198	203	200	Anodic Polarization

보였다. 그러나 용액의 종류와 온도 변화에 따라서는 시험전극의 자연전위의 안정 혹은 비분극성의 정도등이 달라질 것으로 생각되며 이 점에 대해서도 앞으로의 검토가要望된다.

5. 結 論

지금까지 몇 종류의 시험전극에 대해서 기준전극으로서의 적합성여부에 대해서 考察하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 貴電位를 나타내는 시험전극을 天然海水中에 浸漬하였을때 형성되는 自然電位는 Nernst平衡電位式에 따르지 않는 복잡한 酸化還元反應에 의해서 形成되는 電位임을 알 수 있었다.
2. 모든 시험전극은 염화나트륨 용액의 濃度가 클수록 自然電位는 卑한 電位값을 나타내었다.
3. 基準電極이 갖추어야 할 特性등에 대해서 포화카로멜電極과 가장 유사한 성질을 가지고 있는 시험전극은 Pt電極이며 다음은 Zn電極 이었다.
4. 어떤 試驗片에 대해서 그다지 正確性을 要求하지 않은 分極特性을 구할 경우 實用的인 見地에서 지금까지 考察한 시험전극(Pt, Ag, Cu, Zn)등을 基準電極으로 使用할 수 있다고 생각되며 특히 Pt과 Zn電極은 天然海水中에서 使用할 경우 基準電極으로서의 큰 어려움이 없을 것으로 思料된다.

參 考 文 獻

- 1) 正村克身：防食技術, 35, 422 (1986)
- 2) 中川雅央：電氣防食法の實際, 地人書館 p.93 (1967)
- 3) 高橋武産：電氣化學概論, 榛壇書店, p.71 (1984)
- 4) 河村和孝：防食技術, vol. 18, No.7, 318(1985)
- 5) 田島榮：電氣化學通論, 公立出版社, p.96 (1986)
- 6) 松田誠吾, 松島巖：腐蝕反應とその制御, 産業圖書, p.23 (1980)
- 7) 騰山鳥昭：電氣化學測定法, p.89(1985)
- 8) 李猛雄：金屬電氣化學, 公立出版社, p.12 (1981)
- 9) Allen J. Bord, Larry R. Faulkner :
“Electrochemical methods, Fundamentals and Applications”, Ed. by John Wiley & sons, Inc, p.20 (1980)
- 10) 佐々木和夫：電極反應之門, 化學同人, p.44 (1983)
- 11) J. Van Muylder and M. Pourbaix : Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous solutions, Ed. By M. Pourbaix Pergamon Press and Cebelcon, (1966)
- 12) G. W. Akimov : Corrosion, Vol. 11, No.11 477t (1955)
- 13) 玉虫伶太：電氣化學, 東京化學同人, p.235(1982)