

중량감소법에 의한 해수중의 상용금속의 최적음극방식전위의 연구

— (2) 해수중의 황동 —

전대회 · 전중석 · 강종호

한국해양대학 방식연구실

A Study of the Optimum Cathodic Protection Potentials of Common Use Metals in Seawater by the Corrosion Loss Method

— (2) Brass in Seawater —

D.H. Jeon · J.S. Jeon · J.H. Kang

Corrosion Laboratory, Korea Maritime University

This study is to verify experimentally the validity of the polarization resistance technique that has been introduced previously. The corrosion-loss measurement for brass in natural seawater was adopted as the experimental method.

For brass in natural seawater, the potential of maximum polarization resistance, which appeared at -0.35 V (vs. SCE) on the cathodic polarization curve, was coincided with the optimum cathodic protection potential which was determined by the corrosion-loss measurement. This potential of maximum polarization resistance corresponds to the potential 0.1 V below the corrosion potential of brass in natural seawater. This experimental result supports the author's technique that the optimum cathodic protection potential coincides with the potential of the maximum polarization resistance of metal.

This optimum cathodic protection potential for brass in natural seawater is in very good agreement with the cathodic protection potential that was recommended by NACE Standard, Federal Register and Shigeno. But it is not in good agreement with the protection potentials that were recommended by Schwerdtfeger, Nagakawa, Crennel, and England Standard of Copper alloys. The latter are considered as the cathodic protection potentials for special copper alloys.

(Key Word)

polarization resistance technique. break in polarization curve.
corrosion-loss measurement. optimum cathodic protection potential.

1. 서 설

동합금은 내식성 금속재료로 많이 실용되고 있다. 그중에서도 황동(brass)은 내식성이 좋고 값도 싸나 아연함량이 많을 때는 이것이 선택적으로 부식되기 쉽다. 이것을 아연의 분금(parting) 혹은 탈아연(dezincification)이라 하며, 그 분금한계는 아연함량 15% 이상¹⁾으로 알려져 있다. 그러므로 아연함량이 많은 황동을 해수중에서 사용하려 할 때는 반드시 음극방식하여야 한다.

동합금의 음극방식전위는 철강 및 알루미늄합금 등의 방식전위와 같이 중량감소법이나 경험적으로 결정된 전위가 사용되어 왔다. 동합금의 경험적 방식전위에는 다음과 같은 것이 발표되어 있다. 즉, 미국의 NACE Standard²⁾나 Federal Register³⁾에서는 부식전위(자연전위)에서 최소 100mV를 음분극시킨 전위라고 하고 있고, Schwerdtfeger⁴⁾는 50~100mV를 음분극시킨 전위라고 하고 있다. 또 영국의 음식방식 전위기준⁵⁾은 0.45~0.6V(이하 전극전위는 모두 SCE)이고 Nagakawa(中川)⁶⁾는 -0.45~0.50V, Crennel과 Sawyer⁷⁾는 0.60V, Shigeno(重野)와 Kobayashi(小林)⁸⁾는 해수중의 동합금에 대해서 -0.35V를 방식기준전위로 발표하고 있다. 그러나 이들의 방식기준전위나 실용방식전위는 모든 동합금과 동에 공통적으로 적용되는가 뿐만 아니라 일부의 방식전위는 왜 그렇게 낮은가를 명시하지 않고 있다.

재래의 실용방식전위 결정법에는 장시간이 요하나 가장 확실한 중량감소법(重量減少法)이 이용되고 있고, 철강에 대해서는 외부음분극곡선에서 절점(折点 break)전류밀도의 1.0~1.3배로 되는 분극전류밀도의 전위를 음극방식전위로 결정하는 경험적방법^{9, 10)}이 쓰이는 경우도 있다.

이들의 방식전위결정법에 대해서 필자들은 해수중의 중요금속에 대하여 수소발생을 무시할 수 있는 분극전위영역에서, 분극저항^{11~13)}이나 파라데이

임피던스^{14, 15)}가 최대 혹은 무한대로 되는 전위를 음극방식전위로 결정하는 새로운 방법을 개발하였다. 그리고 이 방식전위 결정법에 의해서, 전술한 음분극곡선의 절점전류밀도에 의해서 방식전위를 결정하는 경험적 방법이 철강 뿐만 아니라 동합금, 알루미늄합금 등에 까지 확대적용할 수 있음을 확인하였고,^{11~13)} 그 경험적 결정법이 원리적으로 타당함을 명백히 하였다. 그리고 분극저항에 의한 최적음극방식전위 결정법은 교류임피던스에 의한 결정법보다 소요장치가 훨씬 간단하고 방식전위를 결정하는 시간이 짧은 아주 간단한 방법임을 알게 되었다.

이 연구는 전보¹¹⁾의 해수중의 탄소강에 이어서 해수중의 동합금에 대해서도 지금까지 필자들이 연구하여 온 분극저항에 의한 최적음극방식전위 결정법이 실제의 부식속도면에서도 타당한가 여부를 중량감소법으로 확인하려는 것이다.

2. 실험방법

2.1 분극곡선 측정

이 시험편은 0.2mm 두께 65/35황동판(ASTM 268)을 사용해서 100×100mm의 정사각형으로 절단하고 그 한귀에 측정단자를 붙인 후에 그 취부부를 예복시수지로 절연해서 만들었다.

이 시험편은 표면을 1000번까지의 연마지로 다듬질한 후에 아세톤으로 탈지하고 60분간 천연해수에 침지시켜서 자연전위를 안정시키고, 전위주사속도 30mV/min의 저속으로 동전위 외부분극곡선을 측정하였다.

이 시험에 사용한 천연해수는 비중이 1.022, 비저항이 26.5Ω·cm, 그리고 pH가 7.42였고, 수온은 23°C 내외였다. 또 시험편의 시면이 200cm²이므로 양단이 균일하게 분극되도록 동형의 백금대극을 양측에 배치하였다.

2. 2 부식감량 측정

이 시험편도 분극곡선 측정용과 동일 재료로 동일하게 가공하고 표면처리하였다. 이 시험편은 대시케이터에 넣어서 건조시키고 해수침지 직전에 중량을 측정하였다. 이 시험편은 방식시험용, 자연부식시험용 및 시험후의 산세손을 보정하기 위한 부랑크(brank)시험용의 3매씩을 만들었다.

이 시험에 사용한 해수도 위와 동일한 천연해수였으며, 시험수온은 전시험기간을 통해서 19~26℃였고, 시험편의 자연전위는 -0.250mV ($-0.247 \sim -0.251\text{mV}$) 정도였다.

시험편의 부식감량측정은 위의 동전위 분극곡선에서 판독한 $-200, -250(E_{cor}), -300, -350, -750, -1150$ 및 -1550mV 의 특정전위에서 실시하였다. 이 시험은 부식전위(자연전위)에서 각 소정전위까지 30mV/min 의 주사속도로 분극시킨 후 8일간씩 그 일정전위에 유지하였다. 이 분극전위의 유지에는 포텐쇼스타트를 이용하였다. 이 시험후에는 10% 염산과 유지라이트 AC-51(방식제) 10% 혼합액의 40°C 하에서 10분간씩 스케일링했고 수세후에 대시케이터에 넣어서 건조시켜 중량을 측정하였다. 그리고 부랑크시험편에 의해서 중량을 보정하여 부식감량을 구했다.

3. 측정결과와 고찰

3.1 외부음분극곡선상의 방식전위

Fig. 1은 천연해수중에서 실측한 황동시험편의 동전위 외부음분극곡선 ($E - \log i$ 곡선)이다. 이 곡선에는 $350 \sim -520\text{mV}$ 구간에서 타펠직선부가 나타나고, $-700 \sim -1100\text{mV}$ 구간에 산소환산한계값의 수평부가 나타나며, -1100mV 이하에서 수소발생선이 나타나고 특히 -1330mV 이하에는 수소발생의 한계값의 수평부가 나타난다.

Fig. 2는 위의 외부음분극곡선($E - i$ 곡선)상의 요점에 접선을 그려서 분극전류밀도의 변화에 대해서 분극전위의 변화의 비율인 소위 분극저항($R_p = \Delta E / \Delta i$)을 구해서 도시한 것이다. 이 분극저항곡선을 보면 분극저항이 -350mV 에서 극대가 되고, -530mV 에서 극소, $-700 \sim -1100\text{mV}$ 구간에서 무한대가 되며, -1250mV 에서 극소, -1330mV 이하에서 다시 무한대로 된다.

그러므로 필자들의 분극저항에 의한 최적음극방

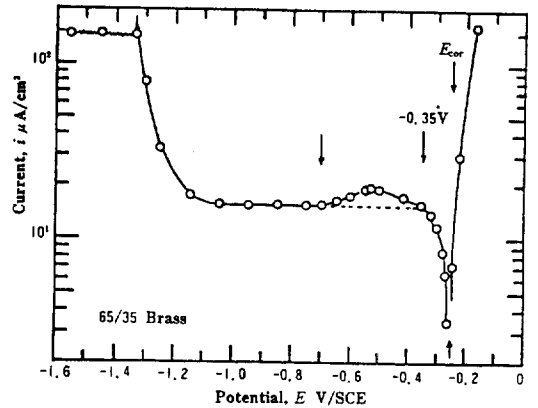


Fig. 1 External Potentiodynamic Polarization Curve of Brass in Natural Seawater (Scan Rate : 30mV/min)

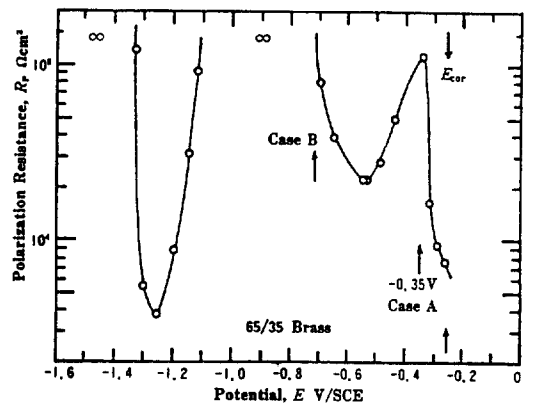


Fig. 2 Polarization Resistance Curve of Brass in Natural Seawater

식전위 결정법에 의하면 -1100mV 이하의 전위에서는 수소가스가 많이 발생하고 방식전력(전위분극량 \times 분극전류밀도)이 많이 소요되므로 최적음극방식전위가 생길 수 없기 때문에, 이 경우에는 분극저항이 극대인 -350mV 의 전위(Case A)나 무한대로 되는 $-700 \sim -1100\text{mV}$ 구간의 전위(Case B)에서 최적음극방식전위가 생겨야 한다. 또 Case A와 Case B에서 소요방식전력을 고려하면 이 분극곡선상의 최적음극방식전위는 분극저항이 극대로 되는 전위 즉, Case A의 전위인 -350mV 라는 것을 알 수 있다. 이 방식전위는 자연전위에서 100mV 를 음분극한 전위이다.

그리고 Fig. 1의 외부음분극곡선에는 -530mV 근처에 전류돌기부가 있다. 이것은 해수중의 산소화산한계농도가 산소포화농도보다 낮아서 나타난 것으로 생각된다. 그러므로 이 돌기부가 나타나지 않고 이 그림의 점선과 같이 분극곡선의 수평부가 길게 나타나는 경우(산소화산지배시에 흔히 나타남)라면 그 경우의 방식전위는 Case B의 전위이고, 그 최적음극방식전위는 그 수평부좌단의 소요방식전력이 가장 적은 전위이며, 그 방식전위는 전류돌기부가 있는 경우와 거의 같은 -350mV 근처의 전위로 된다.

3.2 부식도곡선상의 방식전위

Fig. 3은 상온의 천연해수중에서 실측한 황동의 부식도(腐蝕度)곡선이며, 7개의 특정분극전위에 시험편의 전위를 일정히 유지해서 8일간씩 침지시험을 하여 구한 부식감량을 환산해서 얻은 것이다. 이 곡선을 보면 자연전위(E_{cor} : -250mV)에서 점차로 음분극시켜서 방식할 때는 그 분극전위를 낮추면 부식도가 급격히 감소하고, 자연전위에서 100mV 를 음분극시킨 -350mV 의 전위에서 부식도가 거의 0(완전방식)에 도달한다. 그리고 그 이하의 전위로 더 분극할 때도 그 완전방식상태가 유지된다. 그러므로 부식도와 소요방식전력을 고려하면 이 중량감소법으로 결정되는 해수중의 황동의 최적음극방식

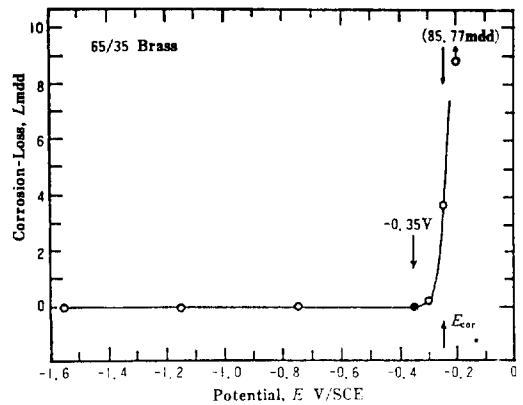


Fig. 3 Corrosion Rate Curve of Brass in Natural Seawater

전위는 -350mV 이고, 자연전위에서 100mV 를 음분극한 전위이다. 이 방식전위는 필자들의 분극저항에 의한 결정법으로 구한 최적음극방식전위와 잘 일치한다.

또 부식감량시험을 한 시험편의 표면을 보면 자연전위에서 100mV 이상 음분극해서 방식한 것에는 8일간의 시험후에도 이 시험을 하기전의 시험면과 거의 같이 황금색이 유지되었다. 그러나 자연전위에서 50mV 음분극해서 방식한 것(0.163mdd^*)에는 탈아연한 흔적이 약간 보이고, 자연전위에 유지한 것(무방식: 3.78mdd)에는 탈아연현상이 전면에서 나타났으며, 자연전위에서 50mV 를 양분극한 것(85.97mdd)에는 탈아연현상이 대단히 심해서 전면이 순동색(純銅色)에 가깝게 변하였을 뿐만 아니라 이 시험편의 침지수조에는 이상(泥狀)의 침전물이 많이 쌓였다. 이 침전물은 탈아연에 의해서 생긴 수산화아연이라고 생각된다. 그러므로 자연전위에서 100mV 음분극된 -350mV 의 최적음극방식전위에서는 부식이 일어나지 않을 뿐만 아니라 표면색도 거의 변하지 않는다는 것을 알 수 있다.

그리고 Fig. 1의 외부분극곡선과 Fig. 3의 부식도곡선(내부양분극곡선에 해당)을 활용하면 천연해수

*Cu : $1\text{mdd} = 0.0041\text{mm/y} = 0.352\mu\text{A/cm}^2$

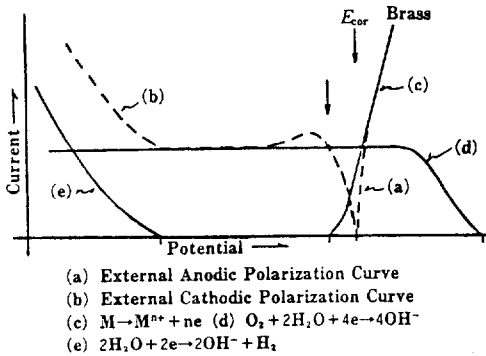


Fig. 4 Schematic External and Internal Polarization Curves of Brass in Natural Seawater

중의 황동의 내외부 분극곡선은 정성적으로 Fig. 4와 같이 그릴 수가 있다.

3.3 외부분극곡선의 절점전류에 의한 방식전위

Fig. 5와 같이 외부분극곡선($E - \log i$ 곡선)에 점선을 그려서 그 곡선의 절점(折點: b)전류밀도 I_b 를 구하고 이 경우의 최적음극방식전위(a)에서의 전류밀도 I_a 를 구하면 I_a/I_b 는 약 1.03으로 된다. 그러므로 해수중의 황동에 대해서도 철강에서와 같이 그 외부분극곡선의 절점전류밀도에서 방식전위를 결정하는 방법은 적용된다는 것을 알 수 있다.

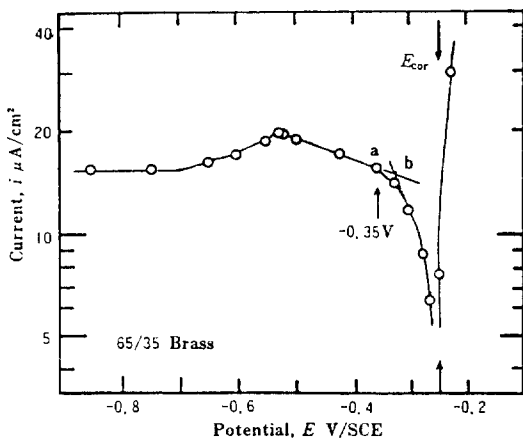


Fig. 5 Enlarged External Polarization Curves of Brass in Natural Seawater

3.4 음극방식전위의 비교

이상과 같이 상온의 천연해수중의 황동에 대해서 분극저항에 의한 방식전위 결정법으로 구한 최적음극방식전위는 중량감소법으로 구한 최적음극방식전위와 잘 일치할 뿐만 아니라 외부분극곡선의 절점전류밀도에 의한 방식전위결정법으로 구한 음극방식전위와도 일치한다. 그러므로 이상의 결과와 전보의 결과¹¹⁾에 의해서 제시된 필자들의 분극저항에 의한 최적음극방식전위 결정법은 해수중의 탄소강이나 황동의 실제방식에 잘 적용된다고 말할 수 있다.

또 필자들의 분극저항에 의한 방식전위 결정법으로 구한 최적음극방식전위는 NACE Standard 및 Federal Register와 Shigeno의 방식전위와 잘 일치하고, Schwerdtfeger, Nagakawa, Crennel 및 영국표준의 방식전위와는 상당한 차이가 있다. 따라서 후자들의 방식전위는 자연전위가 다른 특수 동합금에 적용되는 것으로 생각되나 이들의 방식전위를 해수중의 황동에 적용한다고 하더라도 Fig. 3의 부식도곡선과 Fig. 1의 외부분극곡선으로 보아서 방식면에는 지장이 없고, 단지 소요방식전력이 다소 많아질 것으로 생각된다. 그러므로 상온의 천연해수중의 황동의 최적음극방식전위는 350mV(SCE)이고 자연전위에서 100mV를 음분극한 전위라고 말할 수 있다.

4. 결 론

상온의 천연해수중의 황동에 대하여 외부분극곡선을 측정하고 필자들의 분극저항에 의한 결정법으로 그 음극방식전위를 구해서 중량감소법으로 구한 음극방식전위와 비교해서 연구하였다. 이 연구의 중요결과는 다음과 같다.

1) 분극저항에 의한 결정법으로 구한 해수중의 황동의 최적음극방식전위는 중량감소법으로 구한 그 최적음극방식전위와 잘 일치한다.

2) 해수중의 황동의 최적음극방식전위는 -350mV (SCE)이고, 자연전위에서 100mV 를 음분극한 전위이며, 이 전위는 NACE Standard, Federal Register 및 Shigeno의 동합금 음극방식전위와 잘 일치한다.

3) Schwerdtfeger, Nagakawa, Crennel 및 영국 기준의 동합금 음극방식전위는 해수중의 황동에도 적용할 수 있으나 이 전위를 사용하면 방식전력이 다소 낮아진다.

〈사 례〉

이 논문은 1989년도 한국과학재단 연구비의 지원에 의한 결과이며, 사의를 표합니다.

참 고 문 헌

1. 田大熙 : 實用防蝕工學, 太和出版社, 15~16(1990)
2. NACE Standard, RP 01-69(1972 Revision)
3. Federal Register, 36, 126, June 30, 1971(49 CER Part 192 Subtract 1)
4. W.J. Schwerdtfeger : Mater. Prot. 4, 9, 43(1968)
5. 英國 陰極防蝕電位基準, CP-1021(1973)
6. 中川雅央 : 電氣防食の實際, 地人書館, 21(1967)
7. J.T. Crennel · L.J.E. Sawyer : J. Appl. Chem., 12, 170(1962)
8. 重野 · 小林 : 電氣化學, 26, 599(1958)
9. 重野 · 福谷 · 花田 : 防蝕技術, 9, 4, 156~157(1960)
10. Schaschl · Marsh : Corrosion - NACE, 13, 4, 35~43(1957)
11. 田大熙 · 文慶萬 · 田重錫 · 白泰實 : 韓國腐蝕學會誌, 19, 2, 69~74(1990)
12. 田大熙 · 田重錫 · 李明勳 : 韓國腐蝕學會誌, 14, 4, 11~19(1985)
13. 田大熙 · 田重錫 · 李明勳 : 韓國腐蝕學會誌, 15, 1, 3~8(1986)
14. 田大熙 · 水流 · 春山 : 防食技術, 34, 1, 36~41 (1985)
15. D.H.Jeon · Nishikata · B.R.Hou · Tsuru · Haruyama : Corrosion Engineering(Allerton Press Inc. N.Y) 36, 29~33(1987)
16. 田大熙 · 春山 · 水流 : 日本公開特許公報(A) 1986-235580