

## 중량감소법에 의한 해수중의 실용금속의 최적음극방식전위의 연구

(3) 해수중의 알루미늄

전 대 회, 강 종 호

한국해양대학교 방식연구소

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

(3) Aluminum in Seawater

D. H. Jeon · J. H. Kang

*Corrosion Laboratory · Korea Maritime University*

Aluminums in seawater must be protected cathodically not only the corrosion but the cathodic corrosion by the suppression of the overprotection. Nevertheless, there are some of the simple empirical cathodic protection potentials only without the theoretic basis. Therefore, Jeon and colleagues have recently developed the determining method of the optimized cathodic protection potential on the basis of the polarization resistance.

This paper is to verify experimentally the validity of the polarization resistance technique by the means of the corrosion-loss measurement for AA 1100 aluminum in natural seawater. The technique was just fitted with the determining method of the optimized protection potential of the aluminum, and the optimized potential was  $-0.97\text{V}$  vs SCE, which was polarized  $0.12\text{V}$  from the natural corrosion potential ( $-0.85\text{V}$ ).

**Key Words:** aluminum, cathodic corrosion, overprotection, optimized cathodic protection potential, polarization resistance, natural corrosion potential

### 1. 서 론

알루미늄과 그 합금은 값이 싸고 미색이고 가벼우며, 부동태피막에 의해서 내식성<sup>1)</sup>을 나타내므로 건축물, 병기, 차량, 비행기, 선체 등에 많이 쓰이고

있다. 그러나 이들을 해수중에서 사용할 때는 심한 공식(孔蝕)<sup>2)</sup>을 일으키는 경우가 많으므로 그러한 때는 전기방식(음극방식)을 하여야 하나, 과방식(過防蝕)될 때는 알카리의 축적에 의한 음극부식(陰極腐蝕)<sup>3)</sup>을 일으키는 결점이 생긴다.

알루미늄과 그 합금에 대한 음극방식전위에는 다음과 같은 경험적 방식전위가 제시되어 있다. 즉, NACE<sup>3)</sup>에 의하면 자연부식전위에서 150mV를 음분극 시키면 공식이 방지되고 그 방식전위는 900mV(이하의 모든 분극전위는 SCE로 표시) 내외라고 하였으며, 영국의 음극방식전위 기준<sup>4)</sup>은 880 ~ 1,130mV이고, Nagakawa(中川)<sup>5)</sup>는 대체로 -850mV라고 하였으며, Ido(伊藤)<sup>6)</sup>는 약 840mV라 하였다. 그러나 이들의 경험적 방식전위는 이론적 근거가 없을 뿐만 아니라 구체적인 적용조건이 없는 일반적인 값으로 제시하고 있다.

그러므로 전(田)등은 여러가지 환경의 여러가지 금속에 대해서 가장 적은 전력으로 완전 방식을 시킬 수 있는 소위 최적음극방식전위(最適陰極防蝕電位)를 결정하는 이론<sup>7, 8)</sup>을 개발하였으며, 이미 그 이론이 해수중의 철강<sup>9)</sup>과 동합금<sup>10)</sup>에 대해서 잘 적용된다는 것을 확인 하였고, 또한 최적음극방식 상태를 직접적인 부식속도(腐蝕速度)에 의해서 모니터링 할 수 있다는 것을 시사한 바가 있다.

이 논문은 분극저항(分極抵抗)에 의한 그 최적음극방식전위의 결정법이 해수중의 알루미늄에 대해서 공식과 음극부식을 억제하는 동시에 소요방식전력이 가장 적은 음극방식전위를 결정할 수 있는가를 확인하기 위한 것이며, 장시간이 요하나 가장 확실한 방식전위결정법인 소위 중량감소법(重量減少法)의 결과와 비교연구한 것이다.

## 2. 실험방법

### 2.1 분극곡선 측정법

시험재료에는 두께 0.5mm의 AA1100 알루미늄판을 사용하였으며, 그것을 100×100mm의 직사각형으로 절단하여 측정단자를 그 한 귀에 붙이고 그 취부부를 에폭시 수지로 절연해서 시험편을 만들었다.

시험편은 표면을 #1200까지의 연마지로 연마한 후에 아세톤으로 탈지하고, 천연해수중에 60분간 침

지하여 자연부식전위를 안정화시킨 후에 전위 주사 속도 30mV/min의 저속으로 동전위 외부분극곡선을 측정하였다. 이 때 시험편의 시험면적이 200cm<sup>2</sup>이므로 그 양면이 균일하게 분극되도록 동형의 백금대극(白金對極)을 시험편 양쪽에 등거리로 배치하였다.

이 시험에 사용된 천연해수는 비중이 1.022, 비저항이 26.5Ωcm, pH가 7.50인 연안해수(沿岸海水)이고, 시험수온은 17°C내외였다.

### 2.2 분극저항곡선의 작도법

분극저항은 ISO부식용어의 정의<sup>10)</sup>에 의하면 전극전위의 증분(增分)을 전류의 증분으로 나눈 값, 즉  $\Delta E/\Delta i$ 이므로 그 값은 실측한 동전위 외부분극곡선( $E-i$ )상의 기울기(勾配)로 측정하였다. 그리고 주요점의 전위에 대해서 분극저항을 도시해서 분극저항곡선을 얻었다.

### 2.3 최적음극방식전위의 결정법

이것은 분극저항에 의한 최적음극방식전위의 결정법<sup>8)</sup>에 따랐다. 즉 최적 음극방식전위는 동전위 외부음분극곡선상에 타펠 직선부가 나타날 때는 그 분극전위구간에서 분극전류가 가장 적은 분극전위이고, 산소환산지배의 수평부가 생길 때는 그 전위구간에서 방식전력이 가장 적은 분극전위이며, 이 양자가 공존할 때는 방식전력이 적은 쪽의 방식전위이다.

### 2.4 부식감량의 측정법

이 시험편은 분극곡선의 측정용과 동일한 재료이고, 동일하게 가공하여 동일하게 표면처리하였다.

시험편의 부식감량측정은 -900, -950, -1000, -1100 및 -1200mV의 5개의 특정 분극전위에서 실시하였으며, 시험편을 천연해수중에 침지하여 그 각각의 일정 분극전위에 8일간씩 유지한 후의 중량

감소량으로 구하였다.

이 시험에서 특정 분극전위의 유지에는 포텐쇼스 타트를 이용하였고, 시험후의 시험편의 부식생성물 제거는 상온의 2%크롬산+5%인산의 혼액<sup>11)</sup>중에 20분간 침지하고 수세해서 하였으며, 그 산세손(酸洗損)은 불랑크시험에 의해서 보정하였다. 그리고 이 시험에 사용된 천연해수는 위의 분극곡선 측정용과 대등한 연안해수이며, 그 수온은 전 측정기간을 통해서 17~29C였다.

### 3. 측정결과와 고찰

#### 3.1 외부음분극곡선상의 방식전위

Fig. 1의 실선은 천연해수중에서 실측한 AA1100

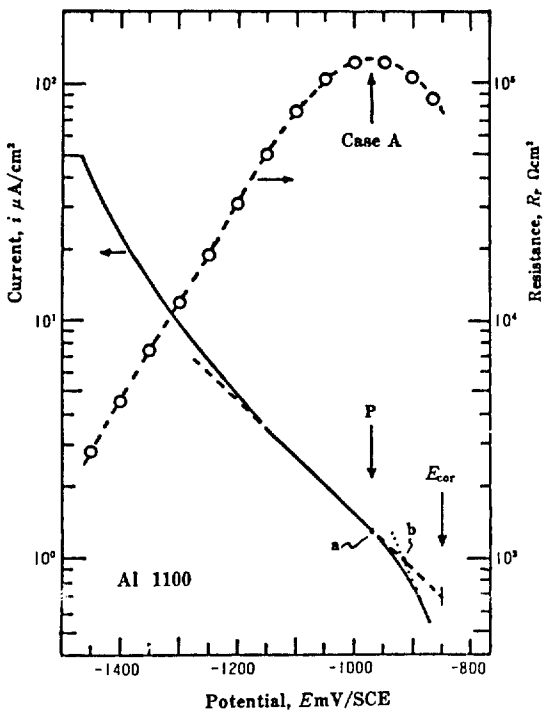


Fig. 1 Potentiodynamic external polarization curve (Scan rate: 30mV/min) and polarization resistance curve of AA 1100 aluminum in natural seawater.

알루미늄 시험편의 동전위 외부 음분극곡선( $E - \log i$ )이다. 이 곡선에는  $-970 \sim -1150\text{mV}$ 의 분극전위구간에 타펠직선부가 나타나고,  $-1150\text{mV}$ 이하의 전위구간에 수소발생선이 나타나며, 자연부식전위( $E_{\text{cor}}$ )는  $-850\text{mV}$ 이다.

Fig. 1의 점선은 위의 음분극곡선( $E - i$ )상의 요점의 기울기로서 구한 분극저항과 그 분극전위와의 관계곡선이며,  $-970\text{mV}$ 에서 분극저항이 최대로 되는 단순곡선이다.

그러므로 이 알루미늄의 천연해수중의 최적음극방식전위는 분극저항에 의한 최적 음극방식전위의 결정법이론에 따라서 분극저항이 최대로 되는 분극전위이고 또한 타펠직선구간에서 분극전류가 최소의 분극전위인  $-970\text{mV}$ 로 된다. 이 방식전위는 그

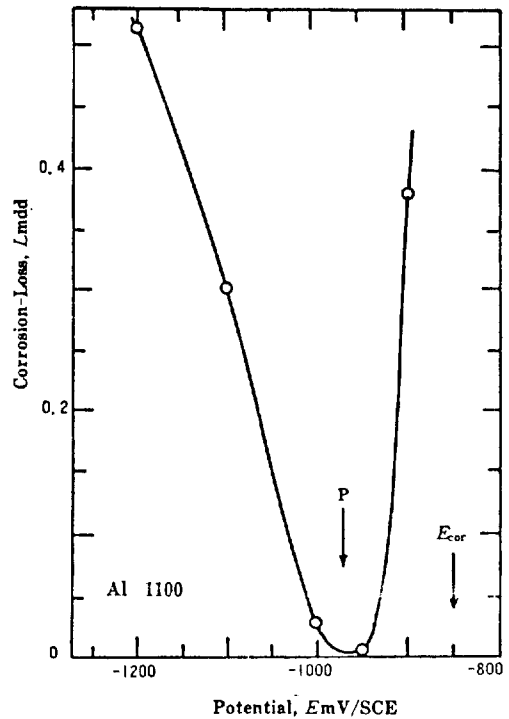


Fig. 2 Corrosion rate curve of AA1100 aluminum obtained from the corrosion-loss measurement in natural seawater.

이론의 Case A의 최적 음극방식전위이고 자연부식 전위에서 120mV가 음분극된 전위이다.

### 3. 2 부식도곡선상의 방식전위

Fig. 2는 상온의 천연해수중에서 5개의 특정 분극 전위에 시험편의 전위를 각각 8일간씩 일정히 유지하여 방식한 후에, 실측한 AA1100 알루미늄의 부식감량을 부식도(腐蝕度)로 환산해서 그린 부식도 곡선이다.

이 곡선을 보면 자연부식전위( $E_{cor}$ )에서 50mV를 음분극(陰分極)해서 -900mV에서 방식하면 부식도가 0.38mdd\*이고, 100mV를 음분극한 950mV에서는 0.007mdd로 급격히 감소되나 150mV를 음분극한 1000mV에서는 0.029mdd, 250mV를 음분극(1100mV)하면 0.307mdd, 350mV를 음분극(1200mV)하면 0.514mdd로 반대로 급격히 증가한다. 그러나 이 알루미늄 시험편은 8일간의 천연해수중의 부식 침지에서조차 부식이 생기지 않았고 전면부식이 약간 생겼다.

그러므로 천연해수중의 이 알루미늄의 최적음극 방식전위는 Fig. 2에 표시된 바와 같이 -970mV이고 자연부식전위에서 120mV를 음분극한 전위로 된다. 그리고 1000mV이하의 분극전위구간에서 부식도가 급격히 증가하는 것은 이 전위구간에서 음극부식(알카리부식)\*에 의해서 전면부식이 일어나기 때문이라고 생각된다.

따라서 장시간이 요하나 가장 확실한 방법이라는 소위 중량감소법에 의해서 결정한 최적음극방식전위가 분극저항에 의해서 설정한 최적음극방식전위와 완전히 일치하므로 전등이 개발한 분극저항에 의한 최적음극방식전위의 결정법은 천연해수중의 알루미늄에 대해서도 전보\*\*의 철강이나 황동과 같이 잘 적용된다고 말할 수 있다.

### 3. 3 경험적 음극방식전위와의 비교

Fig. 1의 좌하(左下)의 실선인 외부음분극선에 대해서 접선을 그어서 절점(折點: break) b를 정하고, 그 점의 전류  $I_b$ 를 구하면 위에서 결정한 최적음극방식전위(-970mV)에서의 분극전류  $I_a$ 와의 비,  $I_a/I_b$ 는 1.24로 된다. 따라서 외부 음분극곡선의 절점전류에 의한 경험적 방식전위 결정법<sup>12,13)</sup>에 의하면 그 비가 1.0~1.3이므로 이 방식전위 결정법은 천연해수중의 알루미늄에 대해서도 적용된다고 말할 수 있다.

또 알루미늄에 대한 경험적 음극방식전위를 위해서 결정한 천연해수중의 AA1100 알루미늄의 최적음극방식전위와 비교하면 다음과 같다. 즉, 자연전위에서 120mV를 음분극한 -970mV는 Nagakawa<sup>11)</sup>와 Ido<sup>12)</sup>의 방식전위 -850mV와 -840mV에 비교하면 100mV이상이나 귀(貴)하고, NACE<sup>13)</sup>의 방식전위 -900mV내외에 비하면 약 90mV가 귀하고 자연전위에서 150mV를 음분극한 전위는 거의 일치하며, 영국의 방식전위기준<sup>4)</sup>의 -880~1130mV는 위의 결정값을 만족하나 Fig. 2의 부식도곡선으로 보아서 너무 넓다. 따라서 알루미늄의 최적 음극방식전위는 환경과 재료에 따라서 상이한 고유값을 갖는다고 생각할 수 있다.

## 4. 결 론

천연해수중의 AA1100 알루미늄에 대한 최적음극 방식전위의 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 분극저항과 중량감소법에 의해서 결정되는 최적음극방식전위는 잘 일치하므로 전자(前者)에 의한 결정법은 천연해수중의 이 알루미늄에 대해서 잘 적용된다.
2. 천연해수중의 이 알루미늄의 최적음극방식전위는 자연부식전위에서 120mV를 음분극한 -970mV이고, 그 값은 경험적 방식전위와 일치하지 않는다.

\* Al: 1mdd = 0.0135mm y = 1.242μA/cm<sup>2</sup>

\*\* 2Al + 2OH<sup>-</sup> + 2H<sub>2</sub>O → 2AlO<sub>2</sub><sup>-</sup> + 3H<sub>2</sub>

3. 알루미늄의 최적음극방식전위는 환경과 재질에 따라서 상이한 고유의 값을 갖는다고 생각된다.

### 참 고 문 헌

1. 伊藤伍郎：腐食科學と防食技術，コロナ社，p. 306 (1969)
2. 田大熙：實用防蝕工學，太和出版社，p. 112(1990)
3. NACE T-2M Comm. : NACE Standard RP 01-69(1972 Revision)
4. 영국의 음극방식전위기준, CP-1021(1973)
5. 中川雅央：電氣防食の實際，地人書館，p. 21(1967)

6. 伊藤伍郎：腐食科學と防食技術，コロナ社，p. 306 (1969)
7. 水流, 田·春山：防食技術，34, 36~41(1985)
8. 田大熙 등：韓國腐蝕學會誌，19, 69~74(1990)
9. 田大熙 등：韓國腐蝕學會誌，19, 169~174(1990)
10. 田大熙：韓國腐蝕學會誌，19, 160(1990)
11. 田大熙：腐蝕과 防蝕의 管理，補訂版，一中社，175 (1985)
12. W. J. Schwerdtfeger · O. N. McDorman : Corrosion, 8, 391t(1952)
13. E. Schash · G. A. March : Corrosion, 13, 243t (1959)