

## 해수의 유속과 오염도 및 피방식체 표면상태가 분극거동 및 양극 발생전류 및 소모율에 미치는 영향에 관한 연구 (I)

정 경 수 · 이 명 훈 · 김 기 준 · 문 경 만

한국해양대학교 부식방식공학 연구소

### A study on The Effect of Polarization Behaviors and Anode Generating Current, Consumption Rate due to Velocity & Contaminated degree of Sea Water and Protected Structure Surface Condition

Kyung Soo Joung, Myung Hoon Lee, Ki Joon Kim, Kyung Man Moon

*Institute of Corrosion & Corrosion Control, Korea Maritime University*

It has been often reported that the practical life of anode was shorter than that of designed anode due to changed corrosive environments of sea water when marine structures are cathodically protected by sacrificial anode method. A study to examine anode generating current anode consumption rate and polarization behavior of anode(Al) and cathode(Fe) depending on velocities variation, contaminated degree of sea water and the surface condition of the protected structures was undertaken. The results showed that both the anode generating current and anode consumption rate were increased with increasing stirring velocity of sea water from 0cm/s to 3cm/s, and those of rusted Fe specimen are higher than that of cleaned Fe specimen when Fe specimen is connected with sacrificial Al alloy anode. However corrosion potential of the rusted Fe specimen is higher than that of cleaned Fe specimen in natural sea water. Eventually it is suggested that the flow velocity, contamination degree of sea water and surface condition of protected structure must be considered as the parameters of anode design.

*Keywords : sacrificial anode method, anode consumption rate, anode generating current, corrosion potential.*

### 1. 서 론

최근 산업 사회의 급격한 발전과 함께 가혹한 부식 환경에 노출되어 있는 철강 구조물들의 부식 문제는 심각한 사회 문제로 대두되어 왔으며 이미 선진국에서는 1960년대부터 부식 문제에 따른 경제적 손실을 GNP의 1%에서 4.5%에 이르고 있다

는 놀라운 사실을 보고 한 바 있다.<sup>1)</sup> 최근의 보고 서<sup>2)</sup>에 의하면 미국의 경우 1998년도 부식에 따른 경제적 손실은 GNP의 5%에 육박하고 있다고 보고하고 있다. 이처럼 구조물의 부식 문제는 결코 경시 할 수 없는 중요한 사안이며 이들 부식 문제의 해결 방법으로는 대기중에서는 주로 피복 방식 법에 의존하며 해수중에는 전기방식법의 일종인

음극방식법이 주로 이용된다.<sup>3-13)</sup>

그리고 최근 해수중에 침지되어 있는 구조물의 방식에는 희생양극법이 주로 이용되어지고 있으며 이러한 희생양극법의 설계에는 양극의 크기와 중량, 방식대상면적, 방식전류밀도, 양극의 소모율(효율), 양극의 발생전류, 양극의 수와 수명 등의 변수가 고려되어진다. 지금까지 국내의 희생양극법의 설계에는 상기한 변수만을 고집하여 왔으나 최근 선진국 등에서는 해수의 부식특성, 즉 해수의 오염도, 수온, 유속, 및 피방식체의 표면 상태 등을 고려한 종합적인 최적의 방식설계를 하고 있다.<sup>14)</sup> 그리고 외부 전원법의 경우 강표면과 유속에 따른 피방식체의 분극전위 변화 등에 대해서 일부 연구한 결과<sup>12)</sup>는 있으나 유전 양극법의 경우에 대해서는 연구 결과가 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 국내에서도 선진국과 같이 해수의 특성을 고려한 최적의 방식 설계를 하기 위해서 일차적으로, 해수의 유동과 오염도 그리고 피방식체의 표면상태 등이 양극의 발생 전류, 양극 소모율, 그리고 양극과 음극의 분극 거동에 미치는 영향 등에서 연구 고찰하여 보았다.

## 2. 실험 방법 및 시험편 제작

### 2.1 시험편 제작

각 시험편의 부식 전위 및 양극과 음극의 분극 거동을 고찰하기 위해서 SS41강과 희생양극용 Al 합금(삼공사(주)제작)의 표면적을 1cm<sup>2</sup>로 한 시험편을 만든 후 연마지 #200에서 #2000까지 순차적으로 연마 후 아세톤으로 탈지하였다. 그리고 나머지 부분은 실리콘 수지로 절연시켰으며 동선( $\phi$  2mm)으로 시험편의 위 부분을 연결하였다. 그리고 부식된 시험편은 해수에 5분 침지시킨 후 본 대학 실험실 욕실에서 3개월 이상 방치 시켜서 표면이 부식되게 한 후 전술한 방법으로 시험편을 제작하였다.(이하 부식되지 않은 시험편을 Fe 시험편이라 한다) 한편 희생 양극(Al 합금)과 연결하여 양극의 소모량과 양극의 발생 전류 및 음극(Fe 시험편)의 분극 거동을 고찰하기 위한 시험편은 Photo 1과 같이 가로, 세로 각각 10cm의 시험

Photo. 1. Photographs of specimen's surface (Rusted Fe, Fe before immersion.

편을 제작하였다. 그리고 이때의 양극의 면적은 0.25cm<sup>2</sup>로 하였다.

### 2.2 실험 방법

2ℓ의 비이커에 천연 해수를 채운 후 각 시험편의 부식 전위와 양극 및 음극의 분극 거동을 CMS-100 컴퓨터 프로그램을 이용하여 고찰하였다. 이때 용액의 유동의 영향을 고찰하기 위해서 용액의 유동 속도를 1cm/s, 3cm/s 및 5cm/s의 변화를 주었다. 실험 장치의 개요도는 Fig. 1과 같으며 유동속도는 P.I.V(Particle Image Velocimetry)

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

을 이용하여 침지된 시험편 주위의 평균 유동속도 (1cm/s, 3cm/s, 5cm/s)를 구했다. 그리고 양극 발생 전류는 회생 양극인 Al 합금과 Fe 시험편을 Digital Multimeter(Model 2030)로 연결하여 시간적 변화에 따른 변화치를 측정하였다. 한편 양극 소모량은 Al 양극과 Fe 시험편(음극)을 연결하기 전 Al 양극의 무게를 측정한 후 20일간의 통전 실험 후 양극의 무게를 측정하여 양극의 소모율을 계산하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

용액의 유동의 유무에 따른 각 시험편 부식전위의 시간적 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 알 수 있는 바와 Al 양극의 전위가 가장 낮은 값을 나타내었으며 Fe 시험편은 Al 합금보다 높은 전위값을 나타내었고 가장 귀(貴)한 값을 나타내고 있는 시험편은 부식된 시험편임을 알 수 있다.

Fe의 평형전위가  $-0.44V(NHE)$ 이고 Al의 평형전위가  $-1.662V(NHE)$ 임을 감안할 때 부식전위 역시 Fe의 경우가 Al양극에 비해서 높은 전위 값을 유지하고 있음을 알 수 있다. 그리고 부식된 시험편의 경우 표면에  $Fe_2O_3$  등의 산화막이 형성되어 양분극이 증대된 것에 기인하여 부식 전위가 Fe 시험편보다 귀(貴)한 값을 나타내고 있는 것으로 사료된다. 한편 용액이 유동하였을 경우가 유동하지 않는 경우에 비해서 부식 전위는 다같이 귀(貴)한 방향으로 이행하는 경향을 나타내었다. 그리고 중성 용액에서의 부식전위의 형성은 양극의 산화 반응 즉 Fe 시험편의 경우  $Fe \rightarrow Fe_2 + 2e$ 와 Al 합금의 경우  $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e$ 의 반응과 음극의 경우 용존 산소의 환원반응  $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$ 에 의해서 형성된다. 따라서 용액의 유동에 의해서 부식전위가 귀(貴)한 값으로 변하는 것은 산소확산

한계전류밀도  $(i_L = \frac{nFD C_0^*}{\delta})$  ( $n$ : 이온가 F: Far-

aday 상수, D: 확산계수,  $C_0^*$ : 용액의 용존산소 농도,  $\delta$ : 확산층)가 증가하는데 그 원인이 있다고 사료된다.<sup>15-16</sup> 그리고 용액의 유동 유무에 따른 부식전위의 변화 폭은 Fe 시험편의 경우 약 40mV로 가장 변화 폭이 컸음을 알 수 있었으며 Al 합금의 경우에는 20mV의 변화 폭을 나타내었고 부식된 시험편의 경우에는 5mV전후의 가장 적은 전위 변화폭을 나타내었음을 알 수 있다. 따라서 Fe 시험편의 경우 용액이 유동하지 않는 경우, 용존 산소의 확산한계전류밀도가 나타나는 음극분극 전위상태에서 부식전위가 형성되고 용액이 유동할수록 확산한계전류밀도가 증대되면서 부식전위는 귀(貴)한 값으로 이행되고 동시에 부식속도 역시 증대되었을 것으로 사료된다. 부식된 시험편의 경우에는 이미 용액이 유동하지 않는 시점에서 형성된 부식전위가 용존산소의 확산한계전류밀도가 아닌 활성화분극상태에서 부식전위가 형성되었으므로 용액이 유동하여 확산한계전류밀도가 증대되어도 부식전위의 변화에 크게 영향을 주지 않음을 알 수 있다.<sup>17)</sup>

Fig. 3은 용액이 유동하지 않는 경우에 대해서 각 시험편의 양극 및 음극분극곡선 변화를 나타내

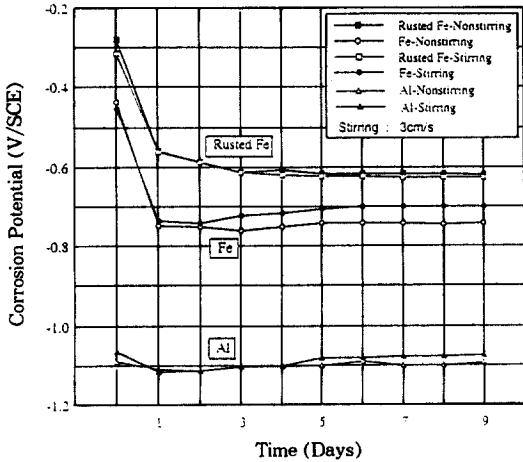


Fig. 2. Variation of corrosion potential of specimens(Fe, Rusted Fe, Al) as a function of Nonstirring and stirring(3cm/s) in sea water.

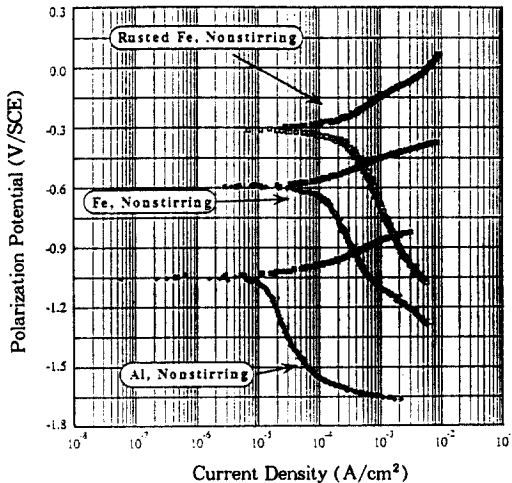
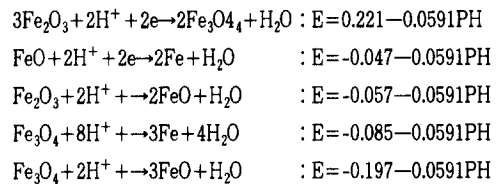


Fig. 3. Cathodic and anodic polarization curves of specimens(Fe, rusted Fe, Al) in nonstirring sea water.

고 있다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 시험편 모두 양극분극곡선의 경우에는 산화반응에 따른 활성화분극이 일어나고 있으며 음극분극곡선의 경우에는 용존산소의 환원반응에 따른 활성화분극과 농도분극이 함께 일어나고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 중성용액에서의 부식전위는 용존산소의 확산에 따른 농도분극과 양극의 산화반응에 따른 활성화

분극에 의해서 형성되며 이 경우 부식속도를 구할 경우 분극곡선상의 확산한계전류밀도를 부식전류 밀도로 가정하는 경우도 있다.<sup>18)</sup> 그리고 본 실험에서 부식된 시험편의 부식전위는 부식되지 않은 시험편에 비해서 최고 250mV에서 최저 125mV까지 귀(貴)한 전위값을 나타내고 있으며 또한 용액의 유동에 의한 부식전위 변화 폭이 작다고 한 전술한 내용을 고려할 때 부식전위는 용존산소의 활성화분극상태에서 형성된다고 사료되며 따라서 산소 확산한계전류밀도를 부식전류밀도로 가정한다는 것은 다소의 문제가 있다고 사료 된다.

그리고 Al 합금의 경우에는 해수에서의 갈바닉 계열은 Fe에 비해서 낮으나 중성 용액에서는 표면에 산화 피막( $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ) 등이 형성되어 내식성은 우수한 것으로 평가되고 있다.<sup>19)</sup> 그리고 Al 합금의 부식전위가 이미 Fe보다 훨씬 낮은 -1050mV 전후에 있으므로, 자연부식 상태에서 양분극시키면 초기에는 수소발생을 동반하게 된다. 즉 Al의 경우  $Al \rightarrow Al^{2+} + 3e$ 의 평형전위가 -1.66V(NHE)로 낮기 때문에  $2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H^+ + 6e$ 에 의해서 산화피막의 형성과 함께 수소이온과 전자를 방출하게 되며<sup>19)</sup> 이들 수소이온의 환원반응에 의해서 수소가스를 발생하게 된다. 한편 부식된 시험편의 경우에는 표면에  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$  등의 산화막이 존재하고 있으므로 음극의 환원 반응에는  $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$  뿐만 아니라 다음의 환원 반응식이 일어날 수 있다고 사료된다.<sup>20)</sup>



그리고 양극분극의 경우에는  $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$  반응 뿐만 아니라 상기의 화학반응의 역반응이 또한 일어날 수 있다고 사료된다. 따라서 부식된 시험편의 경우에는 분극곡선상에서 부식전류밀도를 단순히 Tafel 외삽법에 의해서 구한다는 것도 정확한 측정방법이라고 할 수 없을 것이다. 이 경우 시험

Table 1.  $i_{corr}$  and  $R_p$  between Fe, rusted Fe and Al alloy Anode

시험편	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV/dec)	$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Remark
Fe	13.3	16.5	$2.93 \times 10^2$	10.91 ( $i_L : 20$ )	$E_{corr} : -0.698\text{V}$ Tafel region $-0.702\text{V} \sim -0.691\text{V}$
Rusted Fe	6.1	3.7	$1.85 \times 10^2$	5.40	$E_{corr} : -0.410\text{V}$ Tafel region $-0.411\text{V} \sim -0.406\text{V}$
Al	13.3	16.5	$3.15 \times 3$	1.01	$E_{corr} : -0.0523\text{V}$ Tafel region $-0.070\text{V} \sim -0.0299\text{V}$

편의 부식전위 상태에서 미소전류에 의한 분극저항을 구하고 이 값을 이용하여 Stern-Geary식에 의해서 비교·평가하는 것이 바람직하다고 사료된다. 따라서 세가지 시험편에 대해서 Gamry사의 CMS-100 컴퓨터 프로그램을 이용하여 Stern-Geary식,  $i_{corr} = \frac{1}{2.3} \frac{i(\beta_a \cdot \beta_c)}{\eta(\beta_a + \beta_c)}$ 에 의한 부식전류밀도와 분극저항,  $R_p$ 를 구하여 비교하고 Fe 시험편의 경우에는 부식전류밀도를 산소확산계전류밀도로 가정하여 함께 구하여 Table 1에 정리하여 보았다.

Table. 1에서 알 수 있듯이 Al의 경우가 분극저항이 가장 크고 부식전류밀도가 가장 작은 값을 나타내고 있음을 알 수 있으며, 부식된 시험편은 Fe 시험편에 비해서 분극저항과  $\beta_a$ ,  $\beta_c$  값이 작은 값을 나타내었고 부식전류밀도도 작은 값을 나타내었다. 이것은 전술한 바와 같이 부식된 시험편의 경우에는 Fe 시험편의 산화반응( $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$ )과 환원반응( $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ ) 외에 표면에 형성된 산화피막의 산화반응과 환원반응이 함께 일어나기 때문으로 사료된다. Fig. 4는 용액이 1cm/s의 속도로 유동되고 있을 때 각 시험편의 양극 및 음극분극곡선 변화를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 용액이 유동하고 있는 경우의 양극 및 음극의 분극곡선의 변화 양상은 Fig. 3의 정지 용액 상태에서 구한 분극곡선과 거의 유사한 형태를 나타내고 있음을 알 수 있다. 그러나 음극분극곡선 상에서 산소 확산계전류밀도는 용액이 유동하지 않는 경우 부식된 시험편, Fe 시험편, 그리고 Al합금의 경우 각각  $2 \times 10^{-4} \text{A}/\text{cm}^2$ ,  $1 \times 10^{-4} \text{A}/\text{cm}^2$ ,

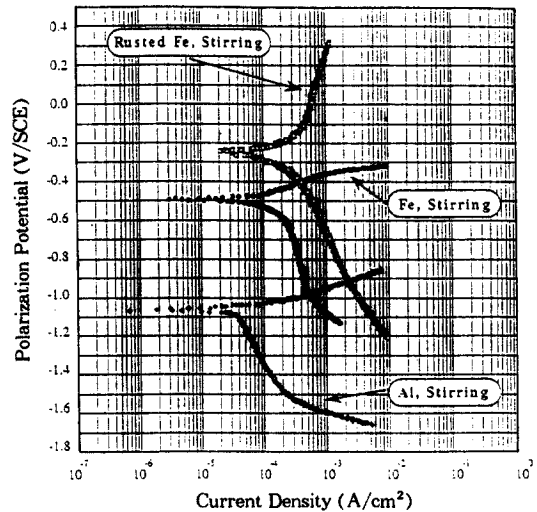


Fig. 4. Cathodic and anodic polarization curves of specimens(Fe, rusted Fe, Al) in stirring(1cm/s) sea water.

$1 \times 10^{-5} \text{A}/\text{cm}^2$ 였으나 용액이 유동한 경우에는  $3 \times 10^{-4} \text{A}/\text{cm}^2$ ,  $2 \times 10^{-4} \text{A}/\text{cm}^2$ ,  $3 \times 10^{-5} \text{A}/\text{cm}^2$ 로 분극곡선 상의 확산계전류밀도는 증가하였음을 알 수 있다. 이것은 용액의 유동에 따른 용존산소의 농도 증가와 용존산소의 확산이 증가되었기 때문으로 사료된다.

Fig. 5는 Al 양극과 Fe 시험편을 면적비 1:400의 비율로 하여 연결하였을 경우 피방식체인 Fe 시험편의 시간적 변화에 따른 분극전위를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 용액의 유동에 관계없이 분극전위의 변화 양상은 거의 비슷하게 나

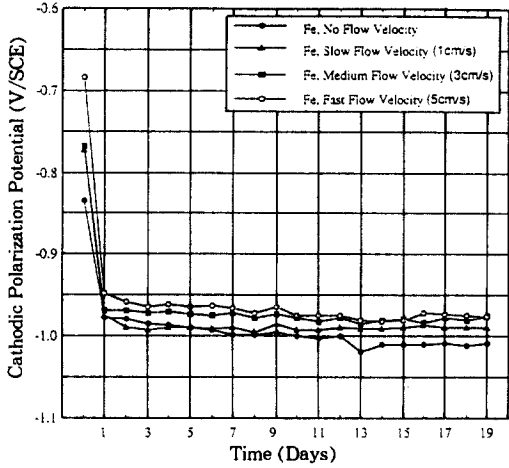


Fig. 5. Variation of cathodic polarization potential of Fe as a function of flow velocity (1,3,5cm/s) in sea water(Sacrificial anode method, Al : Fe= 1 : 400).

타나고 있음을 알 수 있다. 즉, 침지 후 1일까지 분극전위는 급격하게 낮아졌으며 그 이후 미소한 전위변화를 나타내고 있다. 그리고 용액이 유동하지 않을 경우에는 침지 19일 후 -1010mV(SCE)였으나 용액의 유동속도가 증가할수록 분극 전위는 귀(貴)방향으로 이행하는 경향을 보였으며, 각반속도가 5cm/s의 경우에는 -970mV(SCE)로 정지용액에 비해서 약 40mV의 상승폭을 나타내었다. 이처럼 용액이 유동함에 따라서 피방식체의 분극전위가 상승하는 것은 분극전위중의 농도분극이 용액의 유동과 함께 감소되기 때문으로 사료된다.

Fig. 6은 Al 양극과 Fe 시험편을 연결하였을 경우의 Al 양극의 분극전위 변화를 나타내고 있다. Al 양극의 경우에도 시간적 변화에 따른 분극전위 변화 양상은 Fe 시험편과 거의 유사한 양상을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그림에서 알 수 있듯이 용액이 유동하지 않는 경우의 Al양극의 분극전위는 약 -1030mV(SCE)이며 용액의 유동이 심한 5cm/s의 경우에는 약 -990mV(SCE)로 40mV의 전위 변화폭이 있음을 알 수 있었다. Al 양극은 증성용액에서 단독으로 침지되어 있을 경우에는 Fig. 2에서도 알 수 있듯이 부식전위가 Fe 시험편에 비해서 낮은 전위 값을 보이나 Fig. 3, 4에서의

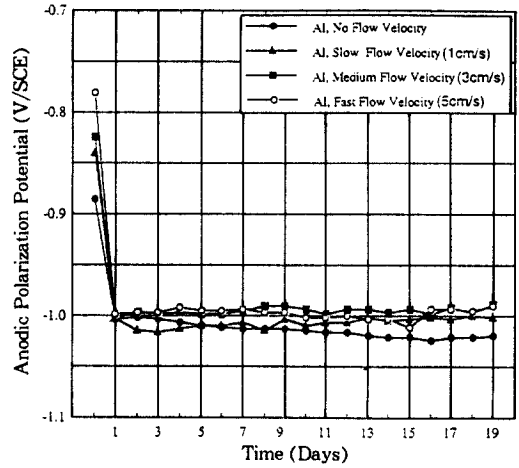


Fig. 6. Variation of anodic polarization potential of Al Anode as a function of flow velocity (1,3, 5cm/s) in sea water(Sacrificial anode method, Al : Fe= 1 : 400).

분극곡선 및 Table 1에서 알 수 있듯이 증성용액에서는 산화피막의 형성에 의해서 내식성이 비교적 우수하여 부식속도가 낮다. 그러나 해수에서의 갈바닉 계열상으로 보면 철보다 전위가 낮기 때문에 Fe 시험편과 전선으로 연결하게 되면 Al은 희생양극으로 작용하여 산화되어 부식되며 Fe는 음극으로 작용하여 방식된다. 따라서 Fig. 6에서 Al 양극의 분극전위는 Al 양극의 산화반응에 의해서 형성된 양분극전위이다. 그리고 용액의 유동에 의해서 분극전위가 귀(貴)한 방향으로 상승하는 것은 Fe 시험편의 농도분극의 감소에 의해서 Al 양극과 Fe 시험편과의 사이에 흐르는 전류가 증대되어 양분극도 증대되었기 때문으로 사료된다.

즉, Fig. 7에서 알 수 있듯이 용액이 정지중에 있을 경우에는 두극의 전위차( $\Delta V$ )가 작기 때문에 Al 양극에서 발생하는 전류( $I$ )가 적다. 그러나 용액이 유동할수록 두극의 전위차( $\Delta V'$ )가 커지게 되어 즉 ( $\Delta V'$ ) ( $\Delta V$ )가 되어 발생하는 전류 역시  $I' > I$ 가 되어 커지게 된다. Fig. 8에서는 두극의 전위차에 의해서 흐르는 전류의 변화를 나타내고 있다. 침지 초기에는 두극의 전위 차이가 크기 때문에 양극에서 발생하는 전류 역시 증가하였으나, 침지 시간이 길어짐에 따라 Al 양극은 양분극

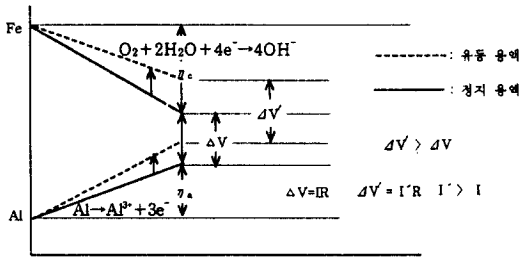


Fig. 7. Schematic diagram for potential difference ( $\Delta V$ ,  $\Delta V'$ ) and flowing current ( $I$ ,  $I'$ ) between Al anode and Fe cathode.

되고 Fe 시험편은 음분극 되어 두극의 전위 차는 작아져서 양극에서 발생하는 전류 역시 감소하게 된다. 그러나 용액이 정지되어 있는 경우 침지 19 일후의 양극에서 발생하는 전류는 약 1mA임에 비해서 용액이 유동하고 있는 경우 즉 유동속도가 3cm/s의 경우 약 1.35mA로 정지중에 비해서 많은 전류가 흐르고 있음을 알 수 있다. 그리고 흥미로운 사실은 유동속도가 5cm/s로 더욱 증가되었을 경우에는 오히려 양극의 발생전류가 감소하는 경향을 보였다.

즉 Fig. 8에서 알 수 있듯이 침지 15일까지는 유동속도가 5cm/s인 경우의 발생전류가 가장 많았으나 15일 이후부터는 3cm/s의 유동속도에서의 발생전류가 가장 큰 역전현상이 일어나고 있음을 알 수 있다. 이것은 용액의 유동속도가 지나치게 증가하였을 경우 표면에 산화피막이 형성되어 양극의 발생전류가 오히려 억제되는 것으로 사료된다. Fig. 9는 Al 양극과 Fe 시험편을 연결하여 일정시간 경과후의 Al양극의 소모율을 나타낸 것이다.

$$(\text{소모율}(\%)) = \frac{W - W'}{W}$$

W : 실험 전 양극 무게, W' : 실험 후 양극 무게)

그림에서 알 수 있듯이 용액이 정지 중에 있는 경우에 비해서 유동속도가 증가할수록 양극 소모율은 증가하고 있음을 알 수 있으며, 본 실험의 결과 유동속도가 3cm/s에서 가장 양극 소모율이 크고 5cm/s로 유동속도가 증가되면 오히려 양극 소모율은 감소되었다. 이러한 현상은 유속이 일정 속

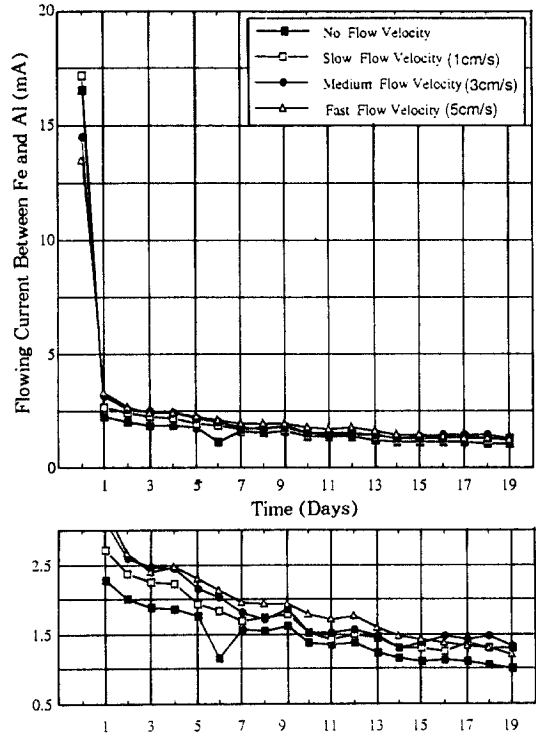


Fig. 8. Variation of flowing current between Fe and Al anode as a function of flow velocity(1,3, 5cm/s) in sea water(Sacrificial anode method, Al : Fe=1 : 400).

도 이상으로 증대함에 따라 산화피막의 형성에 의한 양극 발생전류의 감소와 자기부식량의 감소에 기인하는 것으로 사료된다. 지금까지 Al 양극과 Fe 시험편을 전선으로 연결하였을 경우 용액의 유동 유무에 따라서 양극과 음극의 분극전위가 변하고 또한 양극과 음극의 전위 차에 의해서 양극의 발생전류가 변하였으며 양극의 소모율 역시 변화하였다. 이러한 현상은 결국 해수 중에서 Al 양극으로 강파일 구조물을 음극방식할 경우 해수의 유속의 증가에 의해서 양극의 소모율이 증대되고 동시에 양극의 발생전류가 증대되어 양극의 실제 수명은 설계 예상 수명<sup>21)</sup> ( $Y = \frac{0.85W}{I \cdot S}$ , Y : 양극수명, 0.85 : 사용가능 계수, W : 양극 중량(Kg), S : 양극 소모율(Kg/A·Y), I ; 양극의 평균발생전류(A)) 보다 훨씬 단축될 수 있다는 사실을 본 실험을 통하

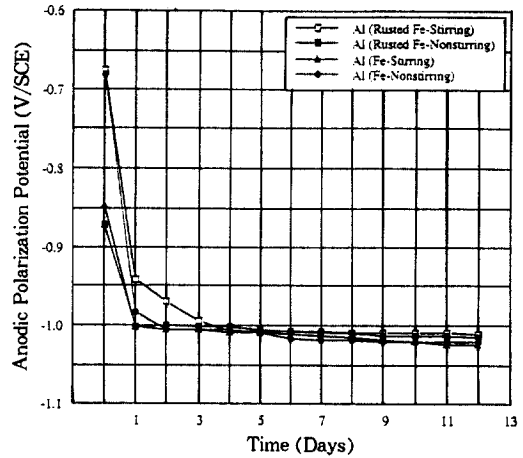


Fig. 9. Weight loss rate of Al anode as a function of flow velocity(1,3,5cm/s) in sea water(Sacrificial anode method, Al : Fe=1 : 400).

여 알 수 있었다. 지금까지 Fe 시험편에 대해서 용액의 유동 유무에 대해서 실험 고찰하였으나 만약 부식된 피방식체 시험편과 Al 양극을 연결하였을 경우 부식되지 않은 시험편과 어떤 차이점이 있는 지에 대해서 실험 고찰할 필요가 있다고 사료된다.

Fig. 10은 부식된 시험편과 부식되지 않은 시험편(Fe 시험편)을 Al 합금과 연결하였을 경우 Al 양극의 분극전위가 시간적 변화에 따라서 변화하고 있는 실험결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 Al 양극의 분극전위가 비교적 가장 귀(貴)한 전위 값을 나타내고 있는 경우가 부식된 시험편과 연결하여 용액이 유동되고 있는 경우이며 Al 양극의 분극전위가 낮은 전위 값을 나타내고 있는 경우가 Fe 시험편과 연결한 경우임을 알 수 있다. Fig. 11은 상기한 실험도중 측정된 Al양극에서 발생하는 전류의 시간적 변화를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 부식된 시험편과 연결하여 용액이 유동되고 있을 때가 가장 양극의 발생전류가 크며 침지 12일 후의 양극 발생전류가 약 1.75mA이며 Fe 시험편과 연결하여 용액이 정지중에 있을 때의 발생 전류는 약 1.3mA으로 가장 작은 값을 나타내었다. 결과적으로 부식된 시험편의 경우가 Fe 시험편에 비해서 양극의 발생전류가 크다는 사실을 본 실험을 통하여 알 수 있었다. 이것은 부식된 시험편의 경우 Fig. 2에서 알 수 있듯이 Fe 시험편에

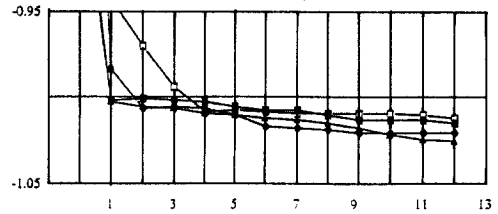


Fig. 10. Variation of cathodic polarization potential as a function of Fe specimens surface conditions and nonstirring(Stirring, 3cm/s) in sea water(Sacrificial anode method, Al : Fe=1 : 400).

비해서 부식전위가 높기 때문에 Al 양극과 연결하였을 경우 두 극의 전위 차가 Fe 시험편보다 크며 따라서 양극의 발생전류 역시 증가하게 된다고 사료된다.

Fig. 12는 Fe 시험편과 부식된 시험편의 경우 용액의 유동 유무에 따른 양극 소모율의 관계를 나타내고 있다. Fig. 11에서 부식된 시험편의 경우 양극 발생전류가 증가한 실험 결과에 따라서 Fig. 12에서도 양극 소모율이 부식된 시험편의 경우가 가장 크다는 사실을 알 수 있다. 따라서 부식된 시험편의 경우가 비교적 Fe 시험편에 비해서 양극 소모율이 큰 경향을 알 수 있었다. 이와 같이 용액의 유동과 피방식체의 표면 상태가 양극의 발생전류와 양극 소모율에 미치는 영향을 본 실험을 통하여 알 수 있었으나 해수의 오염도 즉 해수의 특성이 양극의 소모율에 미치는 영향을 함께 실험·고찰 하는 것도 의미가 있다고 사료된다. 먼저 오



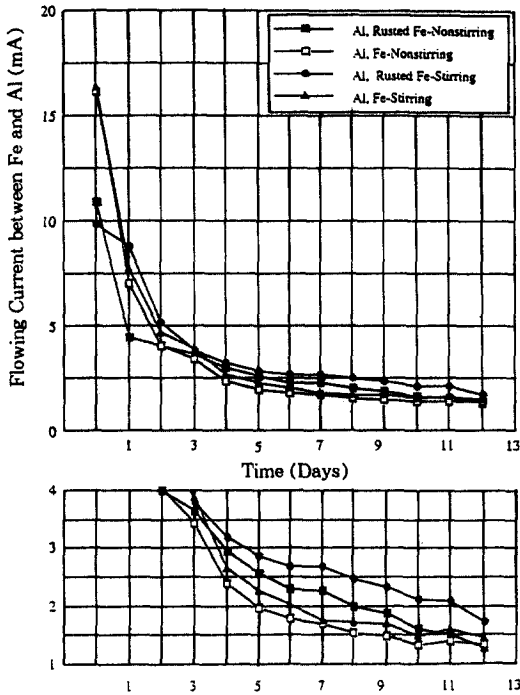


Fig. 11. Variation of flowing current between Fe (Rusted Fe) and Al anode as a function of nonstirring (Stirring, 3cm/s) in sea water (Sacrificial anode method, Al : Fe = 1 : 400).

염도가 비교적 심한 것으로 알려져 있는 울산 항 제2부두와 광양 코스모스 관리부두, 오염도가 적은 부산항 2부두의 해수를 채취하여 수질 분석과 함께 녹슨 시험편과 Fe 시험편을 이용하여 용액의 유동 유무에 따른 양극 소모율을 측정하여 보았다. 수질 분석표를 Table 2 그리고 각 부두의 해수에 따른 소모율의 변화 관계를 Fig. 13에 나타내었다.

Table 2에서 알 수 있듯이 울산항 제2부두의 pH가 가장 낮고 용존산소농도가 가장 낮은 경향 나타내고 있다. 그리고 Fig. 13에서 알 수 있듯이 부식된 시험편과 Fe 시험편 모두 울산항 제2부두의 경우가 가장 양극 소모율이 크다는 사실을 알 수 있다. 결국 양극 발생전류와 양극 소모율은 용액의 유동과 피방식체의 표면 상태 및 해수의 오염도 즉 부식특성에 따라서 달라지고 있다는 사실을 본 실험을 통하여 알 수 있었다. 그러므로 지금까지 양극의 설계예상수명은 단순히 설계 공식에만 의

Fig. 12. Weight loss rate of Al anode as a function of specimens surface conditions and nonstirring (Stirring, 3cm/s) in sea water (Sacrificial anode method, Al : Fe = 1 : 400).

Fig. 13. Weight loss rate of Al anode as a function of specimens surface conditions and nonstirring (Stirring, 3cm/s) in sea water (Sacrificial anode method, Al : Fe = 1 : 400).

Table 2. Sea water analysis of various pier

부두명	수온 (℃)	비저항 (Ω-cm)	pH	염소이온 (ppm)	용존산소 (ppm)	산화환원전위 (mV)
부산 제2부두	23	22.1	7.58	16197	7.64	+210
울산 제2부두	22	21.8	6.30	16192	3.85	+214
광양 코스모스 관리부두	21.5	22.0	7.62	16137	7.72	+189

존할 것이 아니라 해수의 특성을 정밀 분석하여 방식설계 시공을 하는 것이 바람직하다고 사료된다.

#### 4. 결 론

지금까지 부식된 시험편과 Fe 시험편을 희생양극 방식법으로 Al양극과 결합하여 용액의 유동 유무, 해수의 부식특성 및 피방식체 표면 상태등을 변수로 하여 두 극의 양극 및 음극 분극전위의 변화, 양극 발생전류 및 양극 소모율을 측정하고 동시에 부식전위 및 양극과 분극곡선을 측정하였다. 상기의 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 부식된 시험편은 부식되지 않은 시험편에 비해서 표면의 산화피막 등의 형성에 의해서 부식전위가 귀(貴)값을 나타내었다.
2. Al 양극은 중성의 해수 용액에서 Fe에 비해서 낮은 부식 전위 값을 나타내었으나, 산화 피막의 형성에 의해서 내식성은 우수하였다. 그러나 갈바닉 계열상 귀(貴)한 전위의 Fe 와 연결하였을 경우에는 희생양극으로 작용하면서 부식되었다.
3. 양극의 발생전류와 양극 소모율은 피방식체의 표면상태 즉 부식된 시험편이 부식되지 않은 시험편에 비해서 그리고 용액의 유동이 있는 경우가 없는 경우에 비해서 증가하였다.
4. 본 실험의 결과 울산항 제2부두의 해수가 심한 부식 특성으로 인해 양극 소모율이 가장 컸으며 다음이 광양 코스모스 관리 부두, 그리고 부산항 제2부두가 가장 양극 소모율이 작았다.

#### 후 기

이 논문은 1998년 POSCO 학술 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### References

1. 小若正倫, 金屬의 腐食損傷과 防蝕技術, p. 3 (1998).
2. Robert Baborian, Astm Standarization News, Oct., p. 28 (1998).
3. 澤田徳秋, 陰極防食と防食技術, p. 34, 246 (1985).
4. 蜂谷實, 放蝕技術, p. 34, 635 (1985) A. George A. Gehvring, JR. and H. Peterson, Corrosion, 37, p. 4, 232 (1981) K. Nisang.
5. 笠原 明, 材料と環境, Vol. 43, p. 580 (1994).
6. D. H. Kroon, Mater. Perform, p. 33, 1126 (1994).
7. W. Baptista & G. Pimenta, Mater. Perform, 34(10), 29 (1995).
8. R. N. Parkins, A. J. Mark worth, and J. H. Nolbrook, Corrosion, 44(8), 581 (1988).
10. 重野集太, 清原宗遠, 倉成喬, 防蝕技術, 9(1), 2 (1982).
11. ROY. Johansen, and Einan Bardal, Corrosion, 41(5), 296 (1985).
12. K. Nisancioglu, P. O. Gantland, T. Dahe, E. Sander, Corrosion, 43(12), 710 (1987).
13. John. Newman, J. Electrochem. Soc, 138(12), 3554 (1991).
14. Takao. Hirofa, Corrosion ProFection and Repair Manual For port and Harbor Steel Structures, Edeted by OCDI 27 (1998).
15. Mans. G. Fonfana, Corrosion Engineering, McGraw-Hill book(Coampany), 485 (1986).
16. Denny A. Jones, Principles and prevention of Corrosion, Maxwell Macmillion International Edition, 121 (1991).
17. 文慶萬, 알기쉬운 電氣化學, 효성출판사, 147 (1999).
18. 柴田夫訊, 腐食과 酸化, 産業書, 69 (1983).
19. 李鶴烈, 金屬腐蝕工學, 潮鐘文化社, 262 (1991).
20. M. Pourbaix and N. DE Zoubov, Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solution, Ed. by M. Poubbaix, Pergamon Press and Cebelcor, p. 307 (1966).
21. 中川雅央, 電氣防蝕法の 實際, 地人書館, p. 33, 1 (1967).