

전기방식시 적용되는 희생양극의 성능개발에 대한 연구

김 성 종
한국해양대학교 대학원
(1997년 10월 23일 접수)

A Study on the Sacrificial Anode for Imparting High Capabilities to Cathodic Protection

Seong-Jong Kim

Korea Maritime University Graduate School

(Received October 23, 1997)

Abstract

Al alloy anode is mostly used for protecting marine structures such as pier steel piles and ship's body. Recently it has been reported that the life of Al alloy anode has been shortened significantly than the original design life. It is suggested that the suspected reasons for this problem mentioned above seems to be the improper protection design of alloy of anode on sea water regardless of environmental factors such as flow rate, temperature, contamination degree etc. However there is few paper about to the sea water contamination degree affecting to the life of Al alloy anode. In this study, the property of Al alloy anode was investigated as a parameter of sea water contamination degree such as variation of pH 2, 4, 6, 8, 10 and each sea port's contaminated waters.

서 론

철강을 사용하는 선박은 물론 해양 및 항만구조물의 방식에는 음극방식법이 널리 사용되고 있고, 이 방식법에는 외부전원법과 희생양극법이 있다. 그 중 우리 나라에서는 관리가 용이한 희생양극법¹⁾을 선호하고 있고, 특히 해수중에 사용되는 구조물이나 시설물에는 주로 Al합금 양극에 의한 유전 양극법²⁾이 주종을 이루고 있다. 반면, 이에 관한 방식 설계는 희생 양극 자체의 성능과 그 적용 환경 등의 특성을 충분히 고려하지 않고 획일적으로 외국 기술을 그대로 적용하여 실시함으로써 현재

안전 또는 경제적인 면 등에 여러 가지 문제점을 갖고 있는 실정이다.³⁾

근간 일본에서는 1984년부터 5년간에 걸쳐서 전국 항만 부두의 부식 실태를 조사하고 방식 설계에 대한 새로운 수정 보완책을 제시하였다.⁴⁾ 이것은 각 항만마다 간만의 차에 의해 유속이 다르며 해양 오염에 의해 항만 주위의 해수가 상당히 달라졌기 때문이다.

최근 우리나라에서도 전국적으로 각 항만의 해수 오염도가 높아지고 있는 한편 우리나라의 대표적인 항만을 중심으로 실시된 방식 실태조사에 의하면 종래 설계된 항만 강구조물 방식용 알루미늄

합금 양극의 예상수명이 이상용해현상에 의해 현저히 단축되는 사례가 보고되었다.⁵⁾ 일반적으로 유전 양극의 수명은 다음 공식에 의해 산출된다. $Y=0.85W/(I \cdot S)$ 공식에서 Y는 양극수명(Year)을 나타내고, 0.85는 사용가능계수, W는 양극중량, I는 양극평균발생전류, S는 양극소모율(kg/A · Y)이다. 이 중 양극소모율(S)과 양극평균발생전류(I)는 양극의 재질자체와 주위환경 즉 해수의 오염도, 해수 유속 및 수온 등에 의해 달라진다. 따라서 본 연구내용에서는 알루미늄합금 양극의 성능에 미치는 해수오염인자중 하나인 pH 및 오염 정도가 다른 실제 몇몇 항만해수를 변수로 하여 $Y=0.85W/(I \cdot S)$ 에서 양극효율(양극 소모율은 효율에 따라 달라짐)과 양극평균발생전류 등에 대해 고찰해 보기로 한다.

실험방법

1. 양극 전류효율 시험

자연해수의 오염에 따른 Al합금양극의 전기화학적 특성 및 전류효율에 미치는 영향을 조사하기 위하여 pH를 조절하면서 양극성능시험을 행하였다. 실험방법은 일본학술진흥회 및 미국 NACE 유전양극시험법에 따라 실시하였으며, 시험기간동안 균일한 pH를 일정히 유지하기 위해서 해수순환장치를 채용하였으며 장치는 Fig.1과 같다

일정전류의 전원이 공급되면 회로를 통해 양극으로 흐르고 양극의 전류는 음극으로 흐르며 음극에서는 다시 직렬로 연결된 양극으로 흘러 다시 음극으로 전류가 흐른다. 이 전류는 신뢰성을 확보하기 위해 2개의 동전량계와 가변저항기를 통해 되돌아 오게 된다. 여기서 양극의 Self-Corrosion(자기부식)에 의해 생긴 수소가스를 수소포집기를 통해 포집할 수 있도록 설치했다.

2. 양극발생전류시험

Fig.2는 양극발생전류(I)를 측정하기 위한 실험장치 개요도이다. 노출면적이 1.767cm²인 Al합금양극과 32cm²인 철음극을 각각의 용액에서 회로를 형성하여 시간의 경과에 따라 양극과 음극 사이에

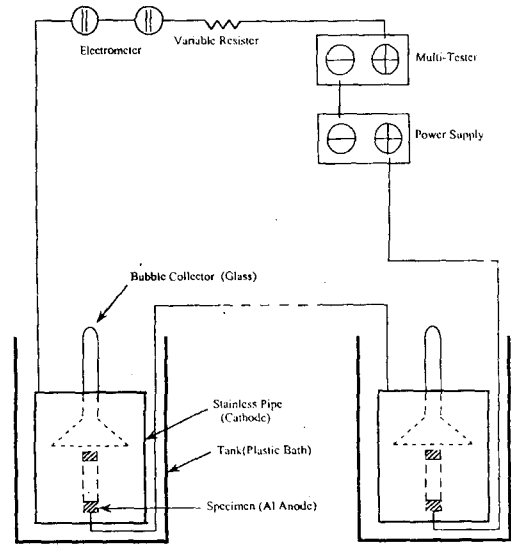


Fig.1 Schematic Diagram of Experimental Apparatus for Measuring of Anodic Efficiency.

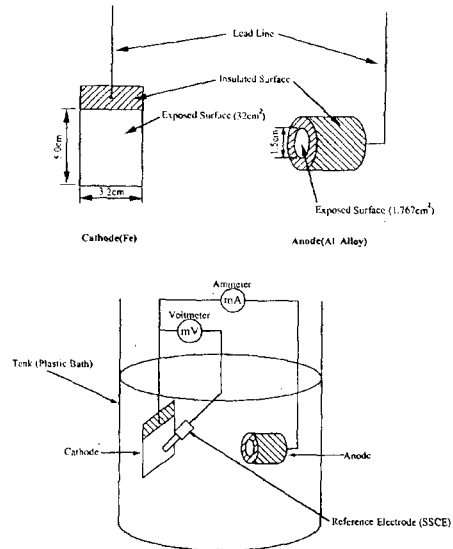


Fig.2 Schematic Diagram of Experiment Apparatus for Anode Generating Current Test.

흐르는 양극 발생전류를 Ammeter를 통해 측정했으며 기준전극과 전위차계를 이용하여 음분극 전위를 측정하는 실험을 나타낸 그림이다.

실험결과 및 고찰

1. 희생양극의 성능개발을 위한 양극효율의 산출

Fig.3은 pH변화별 양극의 무게 감소량을 나타낸 그래프이다. 여기서는 전류밀도가 증가할수록 무게 감소량이 크음을 알 수 있고, 특히 pH 2에는 두드러진 차이가 났으며 pH 4이상에서는 거의 비슷한 감소량이 나타났다.

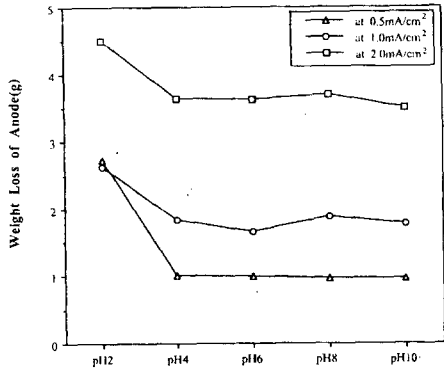


Fig.3 Relationship between pH and Weight Loss of Anode at Three Different Current Density.

또한 Fig.4는 일정전류밀도에서 pH와 양극전류 효율과의 관계를 나타낸다. pH 2에서는 pH 4이상 에 비해 공급전류의 세기에 관계없이 효율이 낮게 나타나고 있다. 공급전류가 1.0, 2.0 mA/cm²인 경우에는 pH 6에서 양극전류효율이 가장 높게 나타나고 있다. 이것은 pH 8, 10의 알카리에 의한 자기부식이나 pH 2, 4의 산성에 의한 자기부식보다 자기 부식이 가장 적어서 효율이 높은 것이라고 생각된다. 이 실험을 확인하기 위하여 각종 pH조건이 다른 알루미늄합금양극의 양극분극곡선을 측정하여 보면 Fig.5와 같이 나타난다.

이 실험결과를 각각 Tafel 외삽법으로 측정 비교해 보면, 역시 pH 2에서 부식전류가 훨씬 큰 것을 알 수 있다. 따라서 자기부식량이 높을수록 양극효율이 낮다는 것을 알 수 있었다.⁶⁾⁻¹³⁾

Fig.6은 오염도가 다른 4개항만의 해수와 청정 해수를 이용하여 측정한 양극분극시험결과를 보

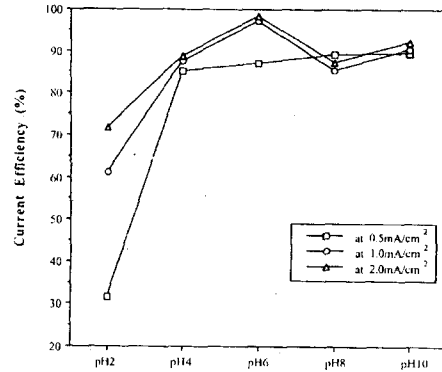


Fig.4 Relationship between pH and Current Efficiency at Three Different Current Density.

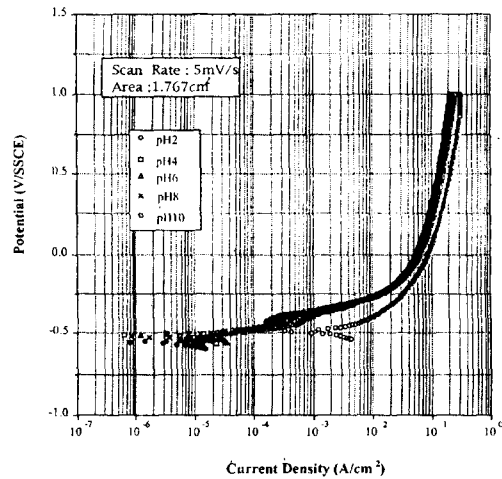


Fig.5 Polarization Curves for Al Alloy Anode at Five Different pHs.

여주고 있다.

대체적으로 큰차는 나지 않지만, 각각에 대해 Tafel 외삽법으로 측정·분석하여 보면 비교적 오염이 심한 여천항의 해수가 한국해양대학교의 청정해수에 비해 부식전류가 높음을 알 수 있었다.

2. 희생양극의 성능 개발을 위한 양극발생전류의 측정

Fig.7은 알루미늄양극을 각종 pH조건중 60시간 실험후 양극 발생전류값을 측정한 그래프를 나타낸다. pH 2의 경우는 양극 발생 전류가 4A정도

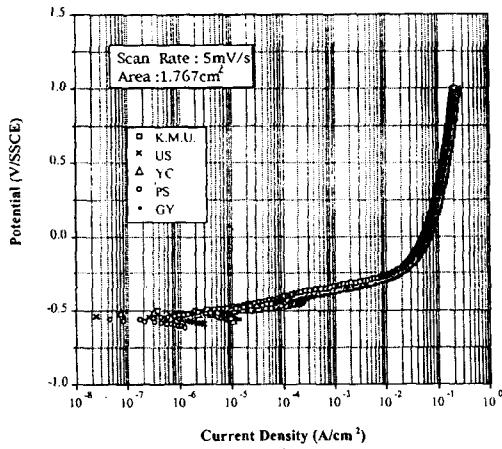


Fig.6 Polarization Curves of Al Alloy Anode at Five Different Sea Water Conditions.

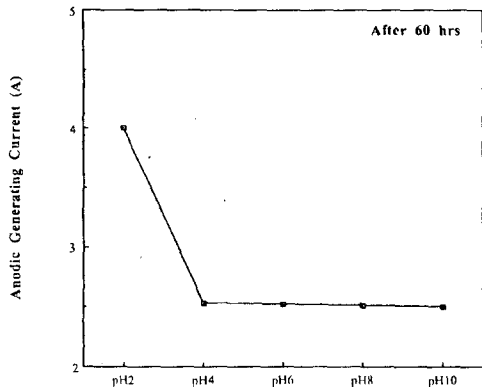


Fig.7 Relationship between Anodic Generating Current and Various pH Solutions.

이나 pH 4이상에서는 2.5A 정도임을 보인다.

Fig.8에서 보이는 바와 같이 동일조건에서 음극 분극전위 값을 측정하여 보면 분극이 일어나고 있지 않음을 알 수 있다.

이것을 확인 해 보기 위해 분극장치를 이용하여 분극곡선을 그려보면 Fig.9와 같다. 여기에서도 전류밀도가 $10^{-3} A/cm^2$ 인 경우에서 살펴보면 pH 2 인 경우가 음분극치가 가장 작았고, pH 4, 6순으로 약간씩 커지고 있음을 알 수 있었다.

이 양극발생전류에 따른 음분극을 실제오염도가 다른 실제 항만에 대해 측정해보면, Fig.10과 같이 나타난다. 즉 $10^{-5} A/cm^2$ 의 전류밀도 부근에 살

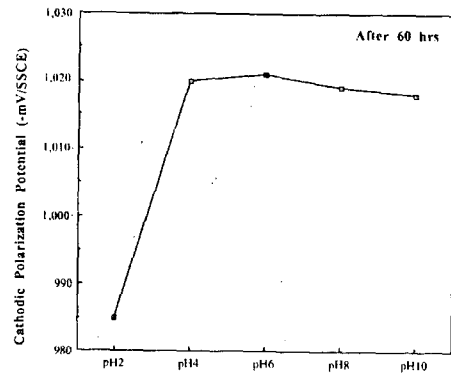


Fig.8 Relationship between Cathodic Polarization Potential and Various pH Solutions.

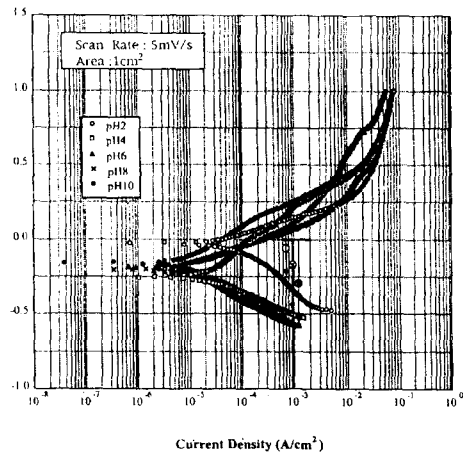


Fig.9 Polarization Curves of Fe Cathode Material at Five Different pHs.

펴보면 상대적으로 오염이 심한 여천항이 부산항보다 음분극이 적게 일어나고 있음을 확인할 수 있었다.

상기 실험에서 언급한 바와같이 전기방식시 적용되는 희생양극의 성능개발에 대한 연구결과를 정리하면 Fig.11와 같이 나타낼 수 있다.

오염된 해수로 인한 양극의 성능 저하는 양극의 자기부식량이 증가되는 영역에서 양극소모율증가와 양극발생전류의 증가에 그 원인이 있다. 따라서 Fig.11에서 알 수 있듯이 양극의 발생 전류는 양극과 음극의 전위차 ΔV 에 의해서 결정된다. ΔV 는 해수가 오염될수록 음극 즉, 피방식판의 분극이 적게 되면 ΔV 는 증가되어 양극발생전류는 증

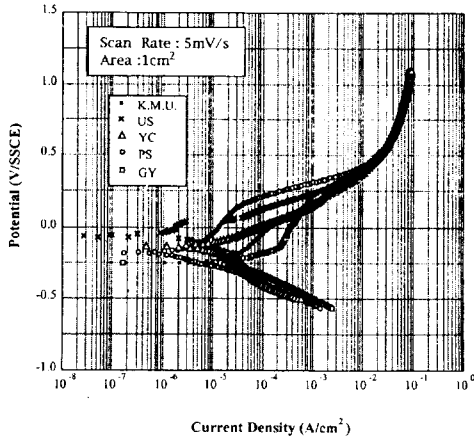


Fig.10 Polarization Curves of Fe Cathode Material at Five Different Sea Different Conditions.

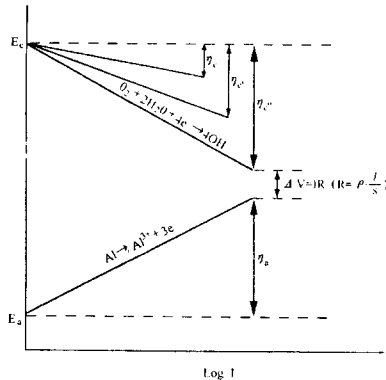


Fig.11 Evans Polarization Diagram.

가하게 되며, 양극수명은 단축된다. 즉 해수오염 정도에 따라서 η_c , η_c' , η_c'' 와 같이 음분극의 크기가 달라짐을 알 수 있다. 오염도가 심한 곳일수록 음분극이 적게 일어나므로 상대적으로 양극의 발생 전류를 증가시켜서 음극을 방식해야 하므로 양극의 수명은 단축된다고 생각한다. 한편, 해양 및 항만 강관 구조물의 방식설계는 지금까지 실제 적용할 항만의 수질특성(해수비저항, 조류, 오염도 등)이나 피방식체인 강관구조물의 부식상태 또는 방식체인 회생양극 등의 인자를 충분히 분석, 고려하지 않고 단순히 외국기술을 획일적으로 적용하므로 인해 방식설계시에 빈번히 착오가 발생하고 있는 실정이었다.

본 연구에서는 전기 방식할 경우 사용되는 회생양극의 성능과 수명 등을 각 항만특성에 따른 오염도 영향을 충분히 고려하여 개발·산출할 수 있도록 양극효율, 양극발생전류 및 분극축정 등의 분석을 통하여 해명 함으로써 실질적인 최적음극 방식설계는 물론 회생양극의 성능개발에 중요한 지침제시를 하였다. 따라서 그 동안 외국 기술에 주로 의존해온 종래 방법을 보강하여 안전하고 경제적인 전기방식을 진행하며, 국내 자체의 기술 축적과 더불어 대외 경쟁력 배양에 이바지 할 것으로 기대된다.

결 론

지금까지의 전기방식시 적용되는 알루미늄합금 회생양극의 성능개발을 위한 연구결과로서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 정전류실험에 의한 알루미늄합금양극의 효율은 pH 2에서 가장 낮았으며 특히, 0.5mA/cm², 2.0mA/cm²에서는 pH 6에서 가장 높은 효율을 나타냈다.
2. 알루미늄합금양극을 몇몇 항만에서 채취한 해수로 정전류실험한 결과에 의하면 해양대청정해수, 부산항, 광양항, 울산항, 여천항순으로 양극효율이 낮았고, 양극평균발생전류 실험에서는 같은 순으로 양극평균발생전류가 높았다.
3. 이상의 실험결과를 통하여 알루미늄합금양극수명은 해수오염에 의한 자기 부식량 증가에 의한 양극소모량이 증가되면서 단축되며, 또한 음극 구조물의 분극감소에 의해 양극과 음극의 전위차가 커져서 알루미늄합금양극의 발생전류밀도 증가에 의해서도 단축된다는 사실을 해명함으로써, 최적음극방식설계를 위한 회생양극 성능의 개발 지침을 제시하였다.

참고문헌

1. H. H. Uhlig, & R. W. Revie (1985), Cathodic Protection, Corrosion and Corrosion Control, 3rd ed, John Wiley & Sons, pp. 217-232.

2. 田大熙 (1985) : 腐蝕과 防蝕의 管理(補訂版), pp. 311-401, 一中社.
3. Denny A. Jones (1996) : Principles and Prevention of Corrosion, Maxwell Machillan International Editions, pp. 1-38.
4. 沿岸開發技術研究センター (1996) : 港灣鋼構造物 防蝕 マニュアル, pp. 1-1~1-29.
5. 문경만, 김기준, 이명훈 등 (1995) : 강관구조물의 방식대책에 관한 연구 용역 해운항만청, pp. 315-375.
6. 이학렬 (1995) : 금속부식공학, 연경문화사, pp. 270-271.
7. 김원녕, 김기준, 김영대 (1985) : 低純度 Al地金を 사용한 Al-Zn-In-Mg계 Al合金 流電陽極의 特性에 관한 研究, 韓國舶用機關學會誌, Vol. 9, No. 3, pp. 33-43.
8. T. J. Lennox, Jr, M. H. Peterson & R. E. Groover (1968) : A Study of Electrochemical Efficiencies of Aluminum Galvanic Anodes in Sea Water, Materials Performance, Vol. 7, No. 2, pp. 33-37.
9. 村井東助, 三浦周敏, 田村祐一 (1974), "アルミニウム流電陽極の研究(제1報) : 防蝕技術, Vol. 23, pp.191-195 .
10. 玉田明宏, 田村祐一 (1991) : 低溫海水中における Al流電陽極의 流電特性, 材料と環境, Vol. 40, pp. 661-666.
11. R. N. Parkins, A. J. Markworth, J. H. Holbrook & R. R. Fessler (1985) : Hydrogen Gas Evolution from Cathodically Protected Surfaces, Corrosion, Vol. 41, No. 7, pp. 389-397.
12. T. J. Lennox, Jr, M. H. Peterson & R. E. Grover (1968) : A Study of Electrochemical Efficiencies of Aluminum Galvanic Anodes in Sea Water, Naval Research Laboratory Washington, D.C., pp. 3-37.
13. J. Britton (1993) : Quality Assurance for Offshore Aluminum Sacrificial Anodes, Deep Water Corrosion Services Inc., Materials Performance, Vol. 32, No. 10, pp. 20-24.