

해양환경 변화가 알루미늄합금 희생양극의 효율에 미치는 영향에 관한 연구

김성종* · 김도형* · 이명훈** · 김기준** · 문경만***

*한국해양대학교 대학원, **한국해양대학교 기관시스템공학부, ***한국해양대학교 기계소재공학부

A Study on the Influence of Al Alloy Sacrificial Anode Efficiency due to Marine Environmental Variation

S. J. KIM*, D. H. KIM*, K. J. KIM**, M. H. LEE** AND K. M. MOON***

*Dept. of Engineering, Korea Maritime University, Pusan 606-791, Korea

**Dept. of Engineering, Korea Maritime University, Pusan 606-791, Korea

***Dept. of Mechanical and Material, Korea Maritime University, Pusan 606-791, Korea

KEY WORDS: Al sacrificial anode 알루미늄희생양극, Current density 전류밀도, Flow rate 유동, Electrochemical characteristics 전기 화학적 특징, Anode current efficiency 양극전류효율

ABSTRACT: Recently, it was reported that the life of Al Sacrificial anode is being used in port piers has been significantly shortened, compared with the original design life (e.g. average life shortened from 20 years to 13~15 year). Those factors involving these problems mentioned above were seemed to be a quality of anode material and diverse environmental factors, such as pH, flow rate, temperature, Dissolved oxygen, Chemical oxygen demand and resistivity etc. In this study, flow rate and contamination degree(pH) of sea water affecting to sacrificial anode life have been investigated in terms of electrochemical characteristics of Al alloy sacrificial anode. It was known that the lifetime of Al alloy anode was shortened not only by increasing of self-corrosion quantity by varying flow rate of sea water but also by increasing corrosion current density due to the potential difference increment between Al anode and steel structure cathode by varying contamination degree of sea water. Especially when anode current density is from 1 mA/cm^2 to 3 mA/cm^2 and flow rate of sea water is under 2 m/s , anode current efficiency is 90% above. However flow rate is over 2 m/s anode current efficiency fell down sharply due to erosion corrosion as well as galvanic corrosion.

1. 서 론

최근 우리 나라는 급격한 산업의 발달로 항만 근교의 해양 구조물이 대량 건설되었으며, 추후도 건설추세는 계속될 것이다. 그런데 근해의 해안 수질이 산업공단 및 대도시로부터 유입하는 공장폐수, 생활폐수 및 산성비 등으로 인해 급격히 오염되어 가고 있는 실정에 있으며, 이러한 해양의 환경변화가 항만구조물 방식시 사용되는 알루미늄합금 희생양극의 수명이 설계수명보다 현저히 단축되는 한 원인으로 보고된바 있다(문 등, 1995). 그리고 이러한 해양환경의 환경적 인자로는 해수의 유속, pH, 수온, 비저항, 용존산소, 강구조물의 표면상태 생물학적 산소요구량(BOD), 염소이온의 농도 및 전기전도도등이다(Morgan, 1987; 김 등, 1999; Jones, 1996; Fontana, 1987; 정 등, 1999). 그러나 이러한 인자들은 해양환경에서 단독으로 작용하는 경우는 드물며, Fig. 1과 같이 강파일 부두를 음극방식법의 일종인 희생양극법으로 방식하고 있을 경우 강파일 구조물 주위에 종합적으로 영향을 미치므로 각각의 인자에 대한 독립적인 실험을 하기에는 현실적으로 거의 불가능하다고 사료된다.

따라서 본 연구에서는 오염요소중 대표적 인자라고 할 수

있는 유속과 pH를 변수로 하였으며, 아울러 우리나라 5개 항만의 해수를 채취하여 정해진 조건하에서의 알루미늄합금 희생양극의 효율에 관한 연구를 하였다.

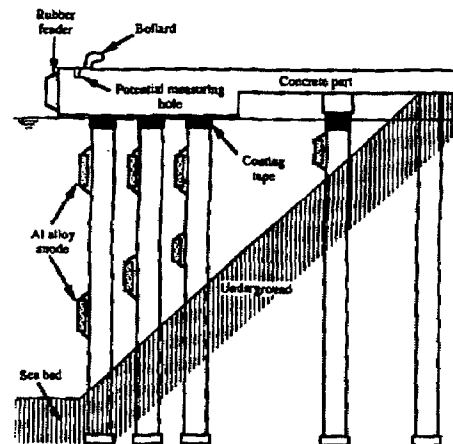


Fig. 1 Diagram of sacrificial anode protection method for steel pile pier

2. 실험방법

2.1 pH변화와 각 항만해수별 양극전류효율시험

천연해수상태에서 시험용액의 pH를 pH2~pH10까지 조절하여 알루미늄합금양극의 전기화학적 특성 및 전류효율에 미치는 성능변화를 측정·고찰하였다. 그리고 또 우리나라 5개 항만의 해수를 채취하여 현재 각 항만오염도에 따른 수질변화가 양극 성능변화에 미치는 영향을 측정하였으며, 자기부식(self-corrosion)에 의해 생긴 수소가스를 수소포집기를 사용하여 측정·비교하였다. 그리고 bubble collector는 용량 100ml로 특별 주문제작한 것으로 실험 초기에 bubble collector를 장착시킨후 내부를 해수로 가득 채웠다. 그리고 bubble collector를 알루미늄 양극 상단에 위치하게 하면 자기부식(self-corrosion)에 의해 발생한 수소량은 bubble collector에 모이게 되어 수소량이 증가하게 되면 bubble collector내의 수위는 감소하게 됨으로 수소량이 100ml이내일 때 자체제작한 V자 형태의 호스를 bubble collector내부 상단까지 넣은 후 수소가스를 제거하였다. 따라서 제거한 수소가스의 총계를 구함으로써 수소량 측정이 가능했다. 한편 양극성능시험방법으로는 일본학술진흥회(JSCE) 및 미국 NACE 유전양극시험법을 병행하여 실시하였으며(Wolfson, 1994; Britton, 1993; NACE, 1990; 日本腐食防食協會, 1993), 시험기간은 10일로 하였고 시험기간동안 균일한 pH를 유지하도록 해수순환장치를 설치하였다. 시험조 상부에 설치한 깔때기 형태의 기포포집기는 알루미늄합금 양극표면에서 자기부식(Self-corrosion)에 의해 발생한 수소가스를 모으기 위한 것이었으며, 그 외의 양극, 음극 등의 설치는 일본학술진흥회의 방법에 준하였다. 시험장치도는 Fig. 2와 같다.

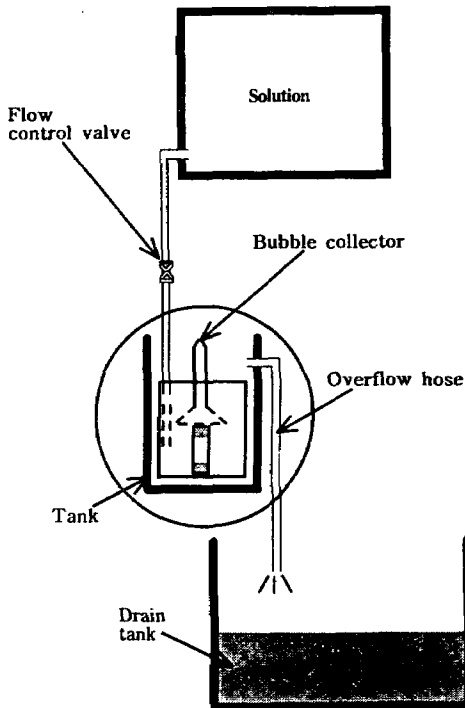


Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus for bubble collector

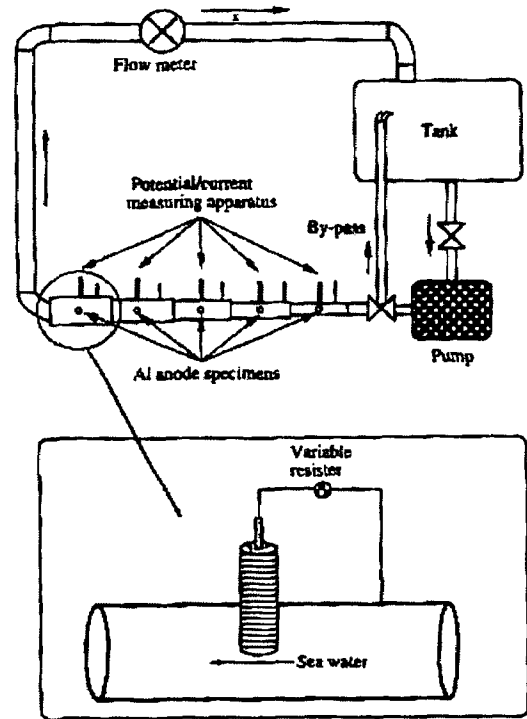


Fig. 3 Sea water circulating system for flow rate test

Fig. 3은 해수순환장치를 나타내고 있으며, 순환수펌프(1HP 용)를 이용하여 해수를 순환시키고, 음극으로 작용한 강제 파이프의 직경을 달리하여 유속의 변화를 주었다. 유속측정은 유량계를 통하여 전체유량을 측정한 다음 각 파이프의 면적으로 나누어 산출하였으며, 시험조는 약 400리터 용량의 플라스틱 탱크를 사용하였고, 1회 시험기간은 약 10일정도였다.

2.2 유속 및 전류밀도변화에 따른 알루미늄합금 희생양극의 전류효율시험

전류효율 산출을 위한 전류량을 구하기 위해 Al 합금 양극과 강파이프(음극) 사이에 동전량계를 직렬로 설치하였다. 동전량계는 5cm×5cm의 고순도 동판을 사용하여 양극과 음극을 만들었으며, 250 ml 비이커에 전해액[CuSO₄·5H₂O(125g) + H₂SO₄(Con. 50g) + Ethyl Alcohol(5g) + H₂O = 1,000ml]을 채웠다. 유속과 방식(공급)전류밀도의 변화에 따른 Al양극의 전류효율을 구하기 위해 각 방식전류밀도(1, 2 및 3 mA/cm²)에서 각 속도별(0.7, 1.6, 2.5, 3.4 및 5.9 m/s)로 전류효율에 미치는 특성을 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 pH변화 및 각 항만의 해수가 알루미늄합금 희생양극의 전류효율에 미치는 영향에 관한 고찰

Fig. 4는 각각의 일정 pH에서 공급전류밀도의 변화에 따른 양극의 무게 감소량을 비교한 그래프이다.

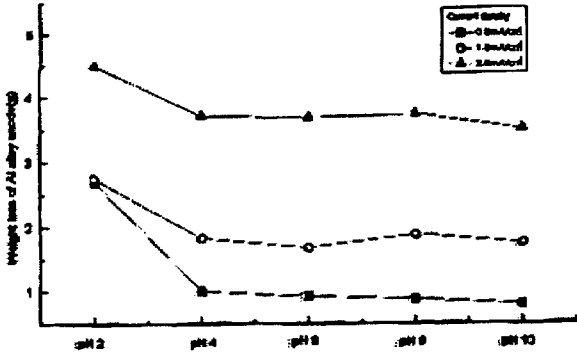


Fig. 4 Relationship of pH and weight loss of Al alloy anode at three different anode current density (1. pH2, 2. pH4, 3. pH6, 4. pH8, 5. pH10)

전반적으로 공급전류밀도가 증가할수록 무게감소량이 커짐을 알 수 있다. 특히 pH 2에서는 공급전류밀도에 따른 무게감소량이 컸으며 2.0mA/cm²에서 무게 감소량이 다른 pH에 비하여 현저하게 증가하였음을 알 수 있었다. 그리고 pH 4이상에서는 전류밀도가 무게감소량에 미치는 영향이 크나, pH의 변화에 관계없이 거의 유사한 값을 나타내었다.

Fig. 5는 공급전류밀도와 pH에 따른 양극전류효율변화를 나타낸 그래프이다.

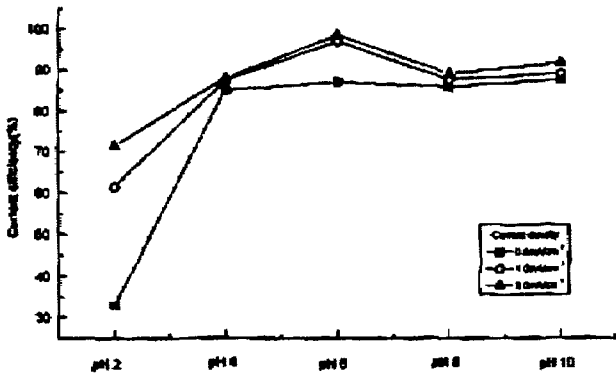


Fig. 5 Relationship of pH and anode current efficiency at three different anode current density

pH 2에서는 pH 4이상에 비해 공급전류밀도에 따른 양극전류효율 값의 차가 상대적으로 크게 나타났으나 전체적인 전류효율은 적은 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그리고 pH4이상에서는 공급전류밀도에 따른 양극전류효율의 상대적인 차가 적었으나 pH6에서 공급전류밀도 0.5, 1.0 및 2.0mA/cm²에서 모두 가장 높은 양극전류효율 값을 나타내었다. 이러한 결과는 산성용액(pH2, 4)이나 알칼리용액(pH8, 10)에서는 자기부식에 의한 양극소모량이 중성용액에 비하여 크다는 사실에 기인하는 것으로 사료된다. 그리고 공급전류밀도 2.0mA/cm²에서 가장 높은 양극전류효율 값을 나타내었음을 알 수 있었다. Fig. 6은 Fig. 5의 결과로부터 추정한 공급전류밀도의 증가에 따른 양극전류효율의 증가에 대한 이론적 분극도이다.

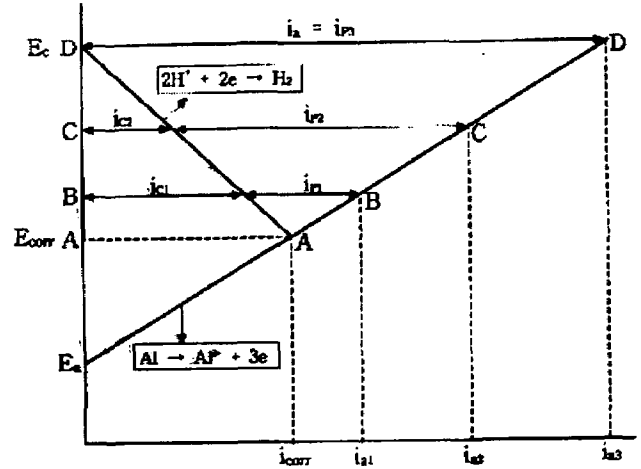


Fig. 6 Variation of anode polarization potential and self corrosion current(i_c) as a function of supplied anode current(i_p)

그림에서 알 수 있듯이 pH 2의 산성용액의 경우 Al합금양극은 Al양극이 용해되면서 음극반응 즉, $O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$ 와 $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ 의 반응에 의해서 수소발생과 함께 자기부식이 일어난다. 따라서 외부로부터 양극공급전류밀도가 i_{p1} 에서 i_{p3} 로 점진적으로 증대되면 외부공급전류에 의한 양극용해속도는 증가하고 상대적으로 자기부식에 의한 음극반응전류밀도의 감소에 따라 수소발생전류밀도는 감소하게 된다. 여기에서 수소발생속도가 감소한다는 것은 자기부식속도 즉, 자기부식에 의한 양극용해량도 감소하게 됨을의미하는 것이다. 따라서 그림에서 외부공급전류가 $i_{p1} \rightarrow i_{p2} \rightarrow i_{p3}$ 로 커짐에 따라 자기부식의 음극반응 즉 수소발생 전류밀도는 $i_{c1} \rightarrow i_{c2} \rightarrow 0$ 으로 감소하여, 자기부식량은 없어지게 된다. 결국, 자기부식량이 많을수록 양극전류효율은 감소하고 자기 부식량이 적을수록 즉 외부전류가 클수록 양극전류효율은 증대하게 되는 것이다. 실제 공급된 전류는 동전류계에서 석출된 구리량에 의해 산출된다. 시험편으로는 노출면적 약 1.8cm²의 에폭시로 피복된 시험편이 사용되었다. Fig. 7은 pH변화에 따른 알루미늄합금양극의 분극곡선을 나타낸 그래프이다.

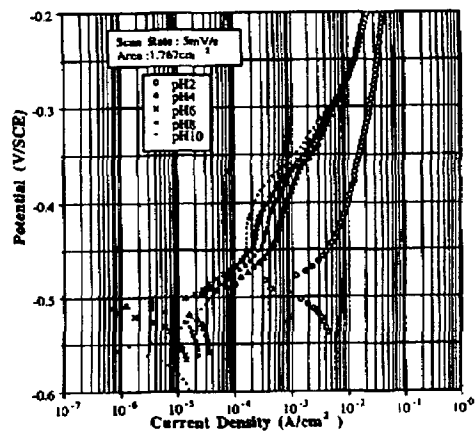


Fig. 7 Polarization curves for Al alloy anode at five different pH

Tafel 의삼법에 의한 분극전류밀도를 측정하여 보면 pH 2일 때 $10^{-3}A/cm^2$ 정도의 부식 전류밀도를 나타내고 있으며, pH 4이상에서는 $10^{-5}A/cm^2$ 정도의 부식 전류밀도를 나타내고 있음을 알 수 있다. 따라서 pH 2에서의 양극용해속도가 빠르며 이것은 곧 양극의 소모율이 증가하여(Fig. 4참조) 양극수명이 단축될 수 있음을 나타내는 것으로 사료된다. Table 1에서는 각 항만 해수의 정량적 분석치를 나타내고 있다.

Table 1 Qualities of five piers sea water used the experiments

	수온 ($^{\circ}C$)	비저항 (Ωcm)	pH	염소이온 (ppm)	용존 산소농도 (ppm)	산화환원 전위 (mV)
여 천	19.5	21.75	6.22	16197	3.9	+214
울 산	19.5	21.46	6.58	16318	6.1	+207
광 양	23.5	21.51	7.57	16075	7.4	+188
부 산	23.7	22.55	7.71	15893	7.6	+189
한 국 해양대	23	21.46	8.0	16197	7.7	+210

Fig. 8은 5개 항만에서 채취한 해수에서 실시된 양분극시험 결과이다.

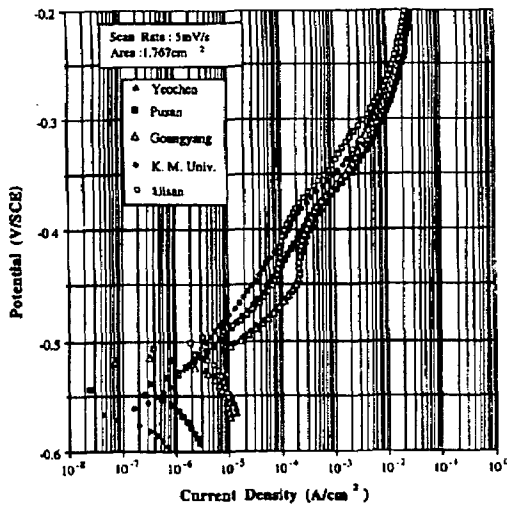


Fig. 8 Polarization curves for Al alloy anode at five different sea water

부식전위의 시각적 변화에서는 각 항만간의 큰 차이는 없었으며 Fig. 8에서 알 수 있듯이 분극곡선 역시 전체적으로 거의 유사한 경향을 보이고 있으나, 이 중 오염이 가장 심한 여천항과 가장 청정한 한국해양대학교 근해(K.M.U.)의 해수에 대해서 분극저항법의 일종인 Stern-Geary의 식

$$\text{즉, } i_{\text{corr}} = \frac{1}{2.3} \frac{I_{\text{(applied)}}}{\Delta \psi} \left(\frac{\beta_c \beta_a}{\beta_c + \beta_a} \right)$$

으로 구한 부식전류밀도 값을 비교하여 보면 한국해양대학교

근해의 해수가 $3 \times 10^{-6} A/cm^2$ 로 여천항의 $9 \times 10^{-6} A/cm^2$ 에 비해서 훨씬 적은 값을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 이와같이 해수가 오염될수록 부식속도가 증가되는 이유는 pH의 저하와 함께 희생양극의 음극반응 즉, $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$ 와 $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ 의 반응이 활발하게 일어나게 됨에 따라 양극의 산화반응 즉 $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e$ 의 반응도 증가되어 부식속도가 증가되는 것으로 사료된다. 그리고 우리나라의 대표적 4항구(울산, 부산, 광양, 여천) 항만 해수와 K.M.U 부근의 외항쪽 청정해수를 채취하여 앞에서와 같은 방법으로 정전류시험을 실시하였다.

Fig. 9는 울산, 부산, 광양, 여천항의 대표적 항만해수와 한국해양대학교 부근 청정해수에 대해, 전류밀도 $1.0mA/cm^2$ 에서 실시된 10일간의 양극전위변화이다.

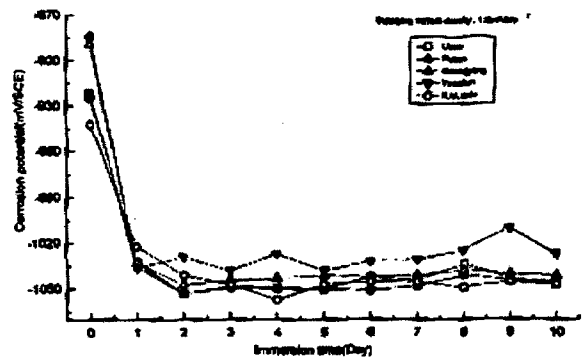


Fig. 9 Potential variation of Al alloy anodes at supplying anode current density $1.0mA/cm^2$ in five different sea water

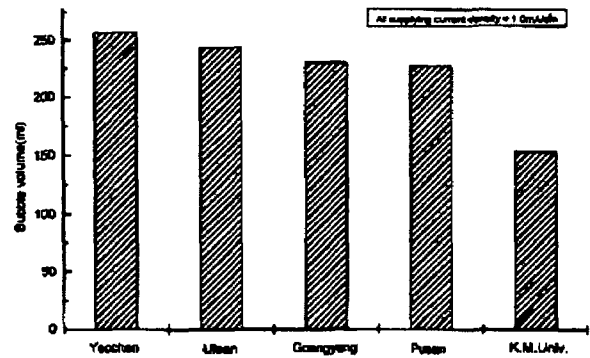


Fig. 10 Variation of bubble volume (H_2 gas) at five different sea water

초기 1일이 경과한 후 여천항 해수에서의 전위변화가 약간 상승하는 경향을 보였으나 10일후 전위-전류밀도의 변화에서는 5종류의 해수에서 거의 차가 없었다. 그러나 여천항의 경우가 다른 항만의 해수에 비해서 비교적 귀(貴)한 전위값을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 그리고 10일간의 정전류시험동안 양극에서 발생한 수소가스 기포량 비교에서 Fig. 10에서 보는 바와 같이 부산외항에 위치한 한국해양대학교 부근 청정해수에서 발생기포량이 150ml정도로 가장 적었으며 다른 4개 항내의

해수에서는 230ml이상의 거의 비슷한 발생량을 보였다. 부산의 항쪽의 오염되지 않은 해수(K.M.U)와 다른 항구 및 부산내항의 오염된 해수사이의 수질차가 발생기포량에 차이를 가져온 것으로 사료된다. 그리고 오염된 해수에서 양극의 자기부식(Self-corrosion)량이 증가한다는 사실을 알 수 있었으며 이러한 결과는 바로 양극의 소모율 및 양극수명에 직접적인 영향을 미치는 것으로 사료된다.

3.2 유속 및 양극·음극전류밀도변화에 따른 알루미늄합금 희생양극의 분극전위 및 전류효율과 양극소모량 변화 고찰

Fig. 11은 10일(240시간)동안 0.01 mA/cm²의 음극방식전류밀도에서 5가지 유속범위에 대해서 측정 한 Al양극의 분극전위 그래프이다.

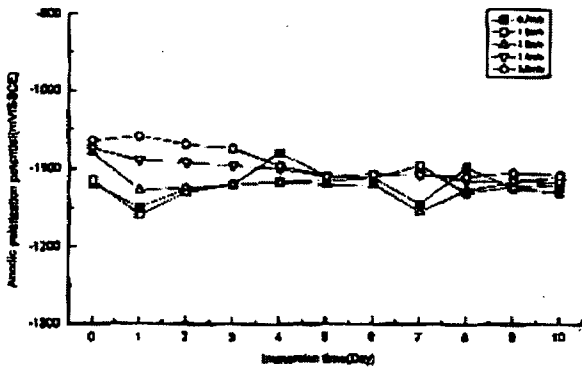


Fig. 11 Variation of anodic polarization potential of Al sacrificial anodes for 10days at cathodic current density 0.01 mA/cm²

통전 초기 전위는 유속에 따라 -1,123 mV ~ -1,025 mV (silver-silver chloride electrode 기준, 이하 SSCE)까지 넓은 범위에 걸쳐 나타났으며, 초기의 가장 귀한 전위(3.4 m/s)와 가장 활성적인 전위(0.7 m/s)차는 약 100 mV였고, 대체적으로 빠른 유속(3.4 m/s 및 5.9 m/s)에서 높은 전위값을 보였다. 통전 초기에 양극의 분극전위 변화가 비교적 크게 나타났는데, 이것은 통전으로 인하여 양극의 용해가 시작되면서 통전 직후에 형성되었던 산화피막이 시간의 경과와 함께 제거되기 때문으로 사료된다. 그리고 전 유속에 대해 대략 5일이 경과하면서 전위값이 거의 일정하게 되었으며, 가장 귀한 전위(5.9 m/s : -1,106 mV)와 가장 활성인 전위(0.7 m/s : -1,128 mV)값의 차이가 22 mV로 유속이 큰 경우가 양극의 분극전위값도 귀한 값을 나타내는 경향을 알 수 있었다. 이것은 유속의 증가에 따른 용존산소의 공급이 원활하여 산화막의 생성이 쉬운 것에 기인하는 것으로 사료된다. 그러나 전 유속에 걸쳐 비슷한 전위 변화 양상을 보였다. 한편 다른 전류밀도에서도 10일간의 전위가 초기에는 큰 변화폭으로부터 시간이 경과됨에 따라 안정되어가는 유사한 경향을 나타내었음을 알 수 있었다.

Fig. 12는 각 유속별 전류밀도 1, 2 및 3 mA/cm²에서의 양극 무게 감량을 나타낸 그래프이다.

그래프에서 알 수 있듯이 공급전류밀도가 증가함에 따라 양

극무게 감소량이 증가함을 알 수 있었으며 유속에 따른 양극 소모량의 변화는 상대적으로 적음을 알 수 있었다. 그리고 양극전류밀도 2mA/cm² 및 3mA/cm²의 경우 유속 2.5m/s에서 양극 소모량이 감소한 것은 일시적으로 양극산화막의 형성에 기인한 것으로 사료된다. 일반적으로 유속이 증가하면 용존산소의 활발한 공급에 의해서 O₂ + 2H₂O + 4e → 4OH⁻의 반응이 증가하면서 전자소비반응이 활발하게 일어나며 동시에 양극의 산화반응 즉 Al → Al³⁺ + 3e의 반응도 증가되어 부식속도는 증가하게 된다. 그리고 유속이 일정 속도 이상이 되면 양극의 표면에 산소가 과잉공급되어 산화막이 형성하게된다. 즉 2Al³⁺ + 3O²⁻ → Al₂O₃가 형성되어 부식속도가 일시적으로 감소되는 경우도 있다고 사료된다.

Fig. 13은 세로축에 양극과 동전량계의 무게변화로부터 산출된 전류효율과 가로축인 유속변화와의 상관관계를 나타내고 있다.

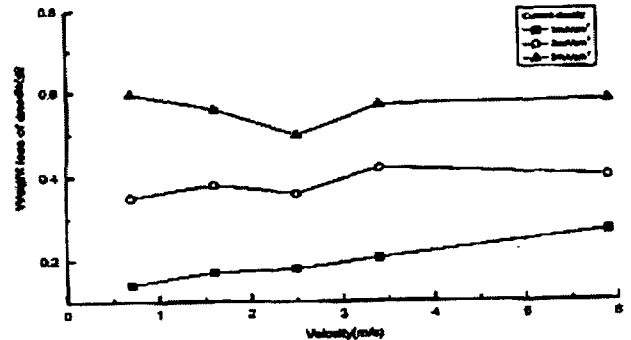


Fig. 12 Relationship between velocity and weight loss of anode at three different anode current density

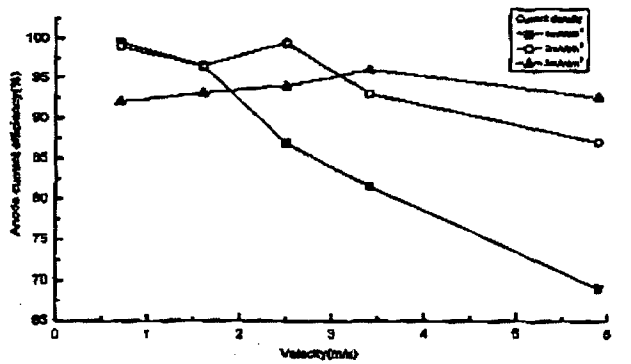


Fig. 13 Relationship between velocity and current efficiency at three different anode current density

저 유속 구간인 2 m/s 이하에서는 공급전류밀도에 무관하게 90% 이상의 전류효율을 유지한 반면, 유속이 증가할수록 전류 효율이 저하하는 경향을 보였다. 특히 전류효를 저하는 1 mA/cm² 전류밀도 시험에서 두드러지게 나타났으며, 그림에서 알 수 있듯이 5.9m/s이하에는 70%이하의 낮은 전류효율을 나타내었으나, 2~3 mA/cm²의 전류밀도에서는 전류효율저하의 정

도가 상대적으로 적었다. 이상의 결과는 일반적으로 AI양극에서 발생할 수 있는 자기부식에 의한 전류효율의 감소가 유속과 전류밀도의 변화에 따라 비례하지 않다는 사실을 본 실험을 통하여 알 수 있었다. 즉, 전류밀도 $1\sim 3\text{ mA/cm}^2$ 와 유속 약 2 m/s 이하 구간에서는 자기부식(self-corrosion)이 감소하고 침식부식도 크지 않기 때문에 전류효율이 높은 것으로 나타났으나 유속이 2 m/s 이상에서는 자기부식의 증가에 의해서 전류효율이 급격하게 감소한다는 사실을 알 수 있었다.

4. 결 론

우리나라 5개 항만의 해수를 채취하여 유속과 pH를 변수로 하여 해양환경변화가 알루미늄합금 희생양극의 효율에 미치는 영향에 관한 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 정전류실험에 의한 알루미늄합금양극의 효율은 pH 2에서 가장 낮았으며 특히, 0.5 mA/cm^2 정전류실험의 경우에 pH 4 이상에서는 거의 같은 효율값을 나타냈으며, pH 6에서 상대적으로 가장 높은 효율을 나타내었다.
- (2) pH 2용액에서는 0.5 mA/cm^2 에서 1.0 mA/cm^2 , 2.0 mA/cm^2 로 갈수록 양극전류효율이 상승하였으며 효율의 변화폭도 상대적으로 다른 pH보다 컸었다. 이것은 양극공급전류밀도가 증가할수록 음극반응의 수소발생에 의한 자기 부식량이 감소하기 때문으로 판단된다.
- (3) 우리나라의 대표적 4개 항만해수와 1개 청정해수(부산 외항쪽, 한국해양대학교)에서의 10일간 정전류시험결과 청정해수에서 가장 양극효율이 높았으며, 부산내항, 광양항, 울산항, 여천항순으로 양극효율이 낮았다.
- (4) 양극공급전류밀도가 $1\sim 3\text{ mA/cm}^2$ 의 영역에서 유속이 2 m/s 이하의 구간에서는 양극전류효율이 90%이상의 높은 값을 나타내었으나, 2 m/s 이상의 유속에서는 양극전류효율이 급격하게 떨어지는 결과를 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

김성중, 정경수, 이명훈, 김기준, 이진열, 문경만(1999). "음극 방식전류밀도에 미치는 금속표면의 상태와 유속의 영향에 관한 연구(2)", 한국부식학회 춘계학술발표회, pp 19~20.

문경만, 김기준, 이명훈(1995). "강관구조물의 방식대책에 관한 연구 용역", 해운항만청, pp 315~375.

정경수, 이명훈, 김기준, 문경만(1999). "해수의 유속과 오염도 및 피방식체 표면상태가 분극거동 및 양극 발생전류 및 소모율에 미치는 영향에 관한 연구(I)", 한국부식학회지, Vol. 28, NO. 6, pp 454~463.

Britton, J.(1993). "Quality Assurance for Offshore Aluminum Sacrificial Anodes", Materials Performance, Vol. 32, No. 10, pp 20~24.

Denny A. Jones(1996). "Principles and Prevention of CORROSION", Maxwell Machillan International Editions, pp 356~397.

Mars G. Fontana(1987). "Corrosion Engineering", McGraw-Hill Book Company, pp 23~27.

Morgan John(1987). "Cathodic Protection", NACE, pp. 251~360.

NACE(1990). "Standard Test Method -Impressed Current Test Method for Laboratory Testing of Aluminum Anodes", NACE Standard TM0190-90, No. 53076.

Wolfson, S. L.(1994). "Operating Performance of Aluminum Anodes - Results from Laboratory and Field Test", Materials Performance, pp 22~28.

日本腐蝕防蝕協會(1993). "流電陽極試驗法", J SCE S-9301, pp 13~17.

2000년 3월 13일 원고 접수

2000년 5월 18일 수정본 채택