

國產 合金亞鉛陽極의 改質과 그 品質 判定基準의 定立에 관한 研究

田 大 熙 · 李 義 鎬

Study on the Improvement of the Qualities of the Homemade Alloyed Zinc Anodes and on the Establishment of the Judgement Criteria of those Qualities.

Jeon Daehi · Yi Euiho

目 次

1. 序 論	2. 4 定電流試驗法
1. 1 流電陽極의 歷史	3. 測定結果 및 考察
1. 2 研究目的	3. 1 市販 亜鉛陽極의 性能과 그 品質 判定基準
1. 3 研究內容	3. 2 國產 亜鉛地金으로 만든 改質 合 金亜鉛陽極의 性能
2. 實驗裝置 및 測定法	4. 結 論
2. 1 亜鉛陽極의 成分分析	5. 參考文獻
2. 2 合金亜鉛陽極의 調製	
2. 3 分極特性試驗法	

Abstract

This paper is intended to establish the criteria for estimating the qualities of alloyed zinc anode for corrosion protection. And here also is described the possibility to make the sacrificial anode of good qualities using the KS D2351 3rd class zinc metal, which is considered to be useless as the zinc anode according to KS D2351 and MIL-A-18001 H for corrosion protection.

1. The conditions of good sacrificial anode derived from the experiment are as follows.
 - (1) In the polarization test with the $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ anode current density during one week, the difference between the polarization potential measured after one day and the one measured after seven days should be less than 10mV.
 - (2) After the above test, the open circuit potential should be less than -1040mV SCE ,

and the difference between anode potential measured with 0 mA/cm² and the one measured with 1.0mA/cm² should be less than 35mV.

- (3) The current efficiency of alloyed zinc anode should be more than 95%, or the generated electric charge should be more than 780 A·h/kg.
2. A large number of commercial homemade alloyed zinc anodes are poor in anodic characteristics, because either some zinc anodes use too low grade zinc metals or others alloyed too less effective metals in a little higher grade zinc metal.
3. Anodes which are added 0.2~0.4% Al and 0.06% Cd, or 0.2% Al and 0.06~0.15% Cd to the KS D2351 3rd class zinc metal that contains the iron component about 65ppm are the same quality as the good alloyed zinc anode of MIL-A-18001 H class.

1. 序 論

1.1 流電陽極의 歷史

陰極防蝕에서 亞鉛이 流動陽極으로 使用되기 始作한 것은 1820년경 電氣化學者 Humphry Davy 卿의 提案에 의해서 英國의 海軍艦艇에 防蝕亞鉛(protective zinc)을 붙인 것이 始初라고 하며, 그 效果가 좋았으므로 오늘날까지 亞鉛이 防蝕用 流電陽極으로 널리 活用되고 있다.¹⁾ 그러나 亞鉛은 그 自体에 含有되고 있는 不純物의 種類와 量에 따라 流電陽極으로서의 特性이 현저하게 떨어지므로 지금은 各國마다 獨特한 防蝕用 亞鉛陽極을 開發해서 使用하고 있다.²⁾

특히 流電亞鉛陽極의 不純物 中에서 鐵分(iron)의 影響은 電氣抵抗이 크고 不溶性인 腐蝕被膜을 形成해서 流電陽極으로서의 性能을 低下시키므로 이에 대한 制限値가 일찍부터 問題化됐다. 例로서 高純度級의 亞鉛地金을 使用하던 1960년대 以前의 美軍用舊規格에서는 鐵分의 許容値를 重量比로 14ppm³⁾ 以下로 制限하였으며, 우리나라에서는 現在까지 KS D2351-1965 亞鉛地金⁴⁾에서 日本의 JIS H2107-1957⁴⁾과 같이 10ppm 以下の 鐵分을 含有한 1種 亞鉛地金으로 防蝕用陽極을 만들도록 規定하고 있다.

1960年代에 들어와서 流電亞鉛陽極 中의 鐵分의 害는 제2의 非鐵金屬을 合金시킴으로써 그 劣影響을 除去하는 流電陽極의 改質研究가 成功을 거두었다. 例를 들면 Carson⁵⁾등은 10~50ppm의 鐵分을 含有한 亞鉛에는 알루미늄의 最低添加量이 0.3~0.6%라 하였고, Waldron⁶⁾등은 60ppm의 鐵分을 含有한 亞鉛에 0.1~0.5%의 알루미늄과 0.025~0.1%의 카드뮴을 添加할 때에 14ppm의 鐵分을 含有한 高純度의 亞鉛陽極의 性能을 보인다고 하였으며, 重野⁷⁾등과 Knuckey⁸⁾등도 알루미늄과 카드뮴을 少量 添加시키면 亞鉛陽極의 性能이 좋아진다는 것을 밝혔다. 美海軍에서는 이에 따라서 合金亞鉛陽極의 成分規定을 制定하게 되었고, 그것의 一部 改定된 것이 MIL-A-18001 H-1968⁹⁾이다. 이 규정은 50ppm 以下の 鐵分을 含有한 良質亞鉛地金(Si: 0.125% 以下, Cu: 0.005% 以下, Pb: 0.006% 以下)에 0.1~0.5%의 알루미늄과 0.025~0.15%의 카드뮴을 添加해서 合金亞鉛陽極을 만들도록 規定하고 있으며, 이러한 質의 것이 오늘날 全世界的으로 活用되고 있는 合金亞鉛陽極의 標準 質로 되어 있다.¹⁰⁾¹¹⁾

1.2 研究目的

最近에 우리나라의 工業發展이 急伸張함에 따라 電氣防蝕이 要求되는 곳이 많아졌고 이에 따라 群小工場에서 많은 合金亞鉛陽極이 調製되어 供給되고 있다. 그러나 流電陽極에 대해서 國家的인 品質管理機關이 없으므로 市中에는 低質인 流電陽極이 去來되고 있을 뿐만 아니라 流電陽極을 實用해

보지 않고서는 그 質의 良否를 判定하기가 거의 不可能한 實情에 있다.

流電陽極의 品質檢査法에는 化學成分檢査法과 陽極性能檢査法의 두 가지가 있다. 前者는 韓國工業規格(KS D1740~1744 및 2351), 美軍用規格(MIL-A-18001 H) 등이 採用하고 있는 方法이고, 後者는 日本學術振興會 第97腐蝕防止委員會(現 日本腐蝕防食協會)가 制定해서 現行하고 있는 方法이다.¹²⁾

韓國工業規格 D-2351의 高純度級 防蝕亞鉛陽極과 美軍用規格 MIL-A-18001 H의 合金亞鉛陽極에서 要求하는 化學成分에 대하여, 이 中의 어느 成分이 그 制限値를 超過하여도 陽極性能이 上記 規格品과 對等하거나 그 以上이라면, 그것들도 流電陽極으로 使用하여 손색이 없을 것이다. 또 日本의 第97腐蝕防止委員會의 陽極性能檢査法은 流電陽極의 特性을 比較檢査하는 方法인 爲하여 그 良否를 判斷하는 明確한 品質判定基準은 아니다. 그러므로 本 研究는 첫째로 合金亞鉛陽極의 品質을 判斷할 수 있는 品質判定基準을 定立하고, 둘째로 市販되고 있는 약 65ppm의 鐵分을 含有한 KS 3種 亞鉛地金(普通亞鉛地金)에 數種의 有益成分을 適量 添加함으로써 良質의 合金亞鉛陽極으로 改質할 수 있는가의 興否를 調查하고자 한 것이다.

1.3 研究內容

本 研究는 두 部分으로 크게 나누어진다. 첫째 部分은 流電陽極으로서 品質이 우수한 外國產의 合金亞鉛陽極과 市販되고 있는 品質未詳의 國產 合金亞鉛陽極을 蒐集하여 그 品質을 化學的 成分面 및 分極特性試驗과 定電流試驗에 의한 陽極性能面의 兩面에서 檢査하고 良質과 低質의 것을 比較함으로써 流電陽極의 品質判定基準을 定立하고, 둘째 部分은 國產 亞鉛地金 KS D2351 第3種의 化學的 成分과 流電陽極으로서의 性能을 調查한 後에, 이것에 알루미늄과 카드뮴을 이며한 比率로 合金시키면 그 性能이 良質의 合金亞鉛陽極과 같이 改善되는가를 實驗的으로 調查研究했다.

2. 實驗裝置 및 測定法

2.1 亞鉛陽極의 成分分析

亞鉛陽極의 化學成分은 美軍用規格 MIL-A-18001 H에 의해서 分析했다. 그 分析法要點과 測定裝置는 다음과 같다.

- 1) 鐵分: 520nm의 吸光波長에서 直徑 1cm의 吸光셀을 使用하여 光電比色했으며, 光電比色計는 Spectronic-20(Bausch & Lomb Co.)를 使用했다(Fig.1).
- 2) 鋁分: 540nm의 吸光波長에서 直徑 1cm의 吸光셀을 使用하여 光電比色하였으며, 光電比色計는 鐵分의 경우와 같다.
- 3) 카드뮴: 폴라로그래피法에 의해서 測定했다.

2.2 合金亞鉛陽極의 調製

1) 調製裝置

合金亞鉛陽極의 調製裝置는 Fig.2와 같이 電氣爐와 黑鉛도가니를 使用하였으며, 加熱溫度는 熱電溫度計로 測定했다. 試料重量은 精密天秤으로 測定하였고, 試片製作用 鑄型은 鑄鐵로 만들었다(Fig.3).

2) 調製原料

- (1) 亞鉛: KS D2351 第3種 亞鉛地金(영풍산업製, Stock No. 5340-582-2011, 鐵分 65ppm 程度)

(4)

1979年 3月 韓國海洋大學論文集 第14輯

(2) 알루미늄 : 高純度 알루미늄地金(大韓알루미늄社製)

(3) 카드뮴 : 1級카드뮴試藥(粒狀)



Fig. 1 A part of apparatus for chemical analysis in zinc metals

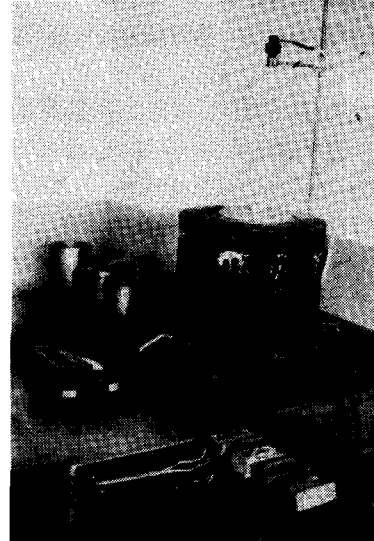


Fig. 2 Manufacturing apparatus of zinc alloys.

3) 調製法

合金成分의 融点이 Al은 660.1°C , Zn의 419.5°C , Cd의 320.9°C 이므로 Al의 融点을 낮출 必要가 있어 Al-Zn合金 中에서 融点이 가장 낮은 95Zn-5Al의 共晶合金(融点 : 382°C)으로 基礎合金을 만들었다.

이 合金과 Cd, Zn의 三者를 適量 秤量해서 Table 6과 같은 20種의 所定成分의 亞鉛合金試料를 調製했다.

Fig. 3은 調製 亞鉛陽極이고 Fig. 4는 實驗用으로 蒐集한 市販 亞鉛陽極이다.

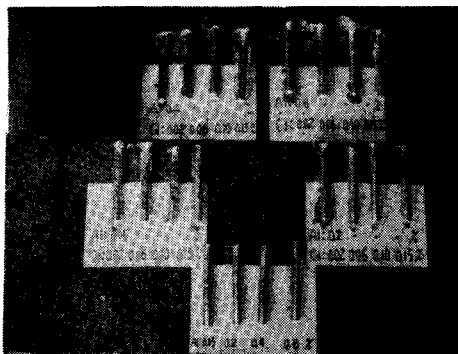


Fig. 3 Manufactured zinc alloys and the mould

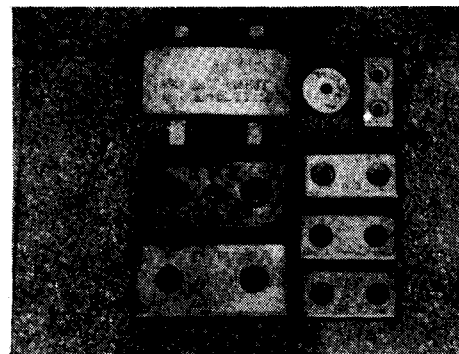


Fig. 4 Commercial zinc anodes

2.3 分極特性試驗法

亞鉛陽極의 分極特性試驗은 日本學術振興會 第97腐蝕防止委員會가 制定한 陽極性能試驗法에 따

다서 實施했다.

1) 試驗裝置

分極特性試驗의 裝置는 Fig.5와 같으며 Fig.6과 같이 配置했다.

(1) 試驗槽(陰極) : 試驗槽는 1/16" 두께 銅板을 使用해서 直徑 40cm, 높이 30cm인 圓筒狀으로 만들었다. 이것의 浸水部를 陰極으로 使用했으며, 그 浸水部의 面積이 0.3m² 以上으로 되게 試驗液(Table 1)을 注水했다.

(2) 陽極試片 : Fig.7과 같이 直徑 1.8cm, 길이 5cm인 圓柱狀으로 만들었고, 샌드페이퍼 240번으로 연마한 후 아세톤으로 脫脂하고 表面積 20cm²만 남기고 나머지 部分은 에폭시 樹脂로 피복 絶緣시켰다.

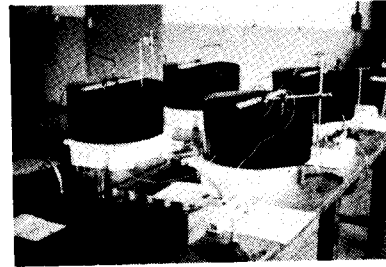


Fig. 5 Experimental apparatus for anodic polarization characteristic test.

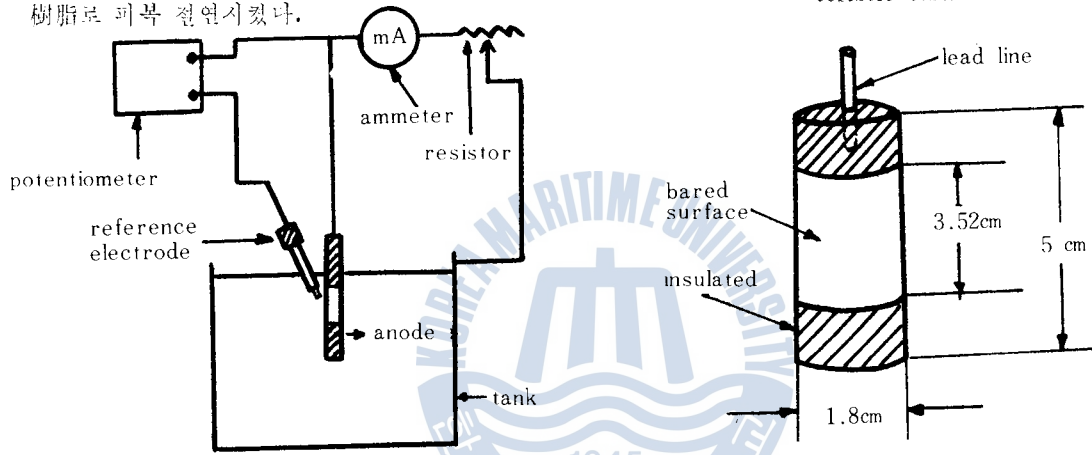


Fig. 6 Schematic diagram of apparatus showed in Fig. 5

Fig. 7 Anodic test piece.

(3) 試驗液 : 試驗에 使用한 天然海水의 水質은 Table 1과 같다.

Table 1. Qualities of sea water used for the experiment

Water temperature (°C)	Specific gravity	Specific resistance (Ω·cm)	pH	Total hardness (ppm CaCO ₃)	Total alkalinity (ppm CaCO ₃)	Chloride (ppm Cl ⁻)
20.5	1.0264	27.0	6.8	7,590	150	10,105

(4) 測定計器

- ① 電位差計 : VTVM(Vacuum Tube Voltmeter), K-142(Kyoritsu Co.)
- ② 直流電流計 : Multi-tester, TM-707(Taekwang Co.)
- ③ 比較電極 : Saturated Calomel Electrode(Shimadzu Co.)

2) 試驗方法

Fig.5와 같이 試驗槽內에 試驗液(Table 1 : 天然海水)을 채우고 槽內 中央部에 試片을 固定한 후 可變抵抗 및 電流計를 거쳐서 水槽陰極에 配線했다. 그리고 陽極電流密度가 0.5mA/cm²로 유지 되도록 可變抵抗을 調節하여 一定時間(1週日間) 동안 通電하여 分極되게 하였다.

또 通電 1日, 2日 및 7日後에는 각각 可變抵抗을 調節하여 電流을 $0 \rightarrow 0.2 \rightarrow 0.5 \rightarrow 0.7 \rightarrow 1.0 \text{ mA/cm}^2$ 로 增加시켜가며 各電流密度에서의 陽極分極電位를 測定했다.

2.4 定電流試驗法

1) 測定裝置

陽極의 發生電氣量과 電流效率을 測定하기 위한 定電流試驗裝置는 Fig. 8과 같고, Fig. 9와 같이 配置했다.

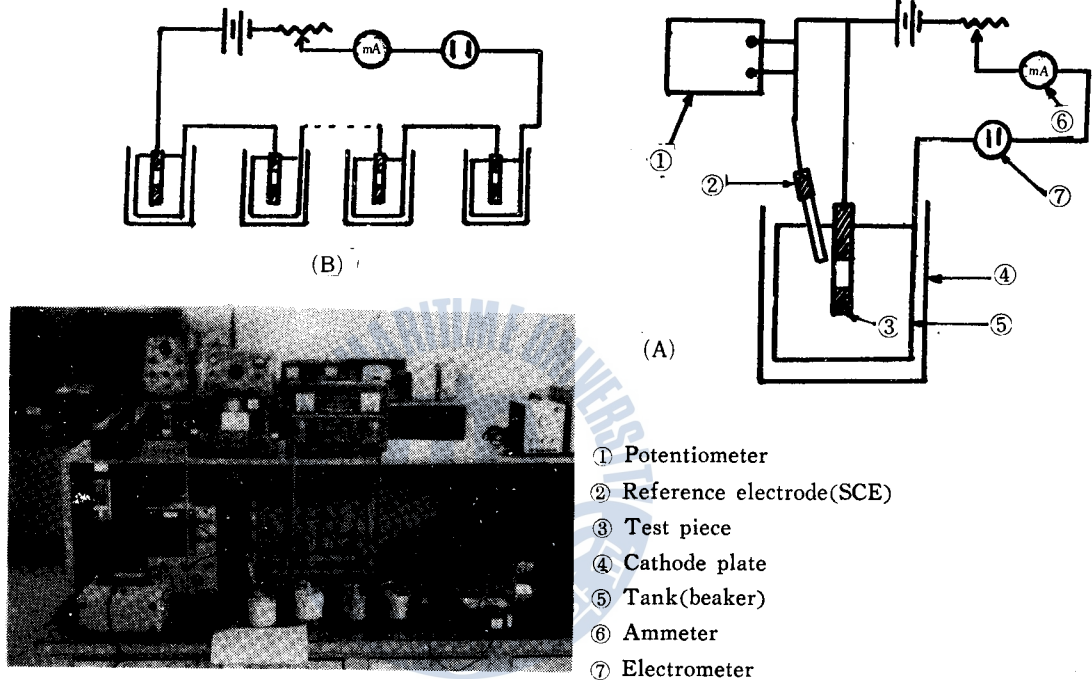


Fig. 8 Experimental apparatus of galvanostatic current test

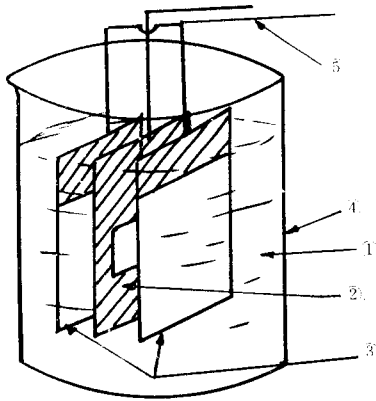
Fig. 9 Schematic diagram of apparatus showed in Fig. 8

- (1) 試驗槽: 600ml 비이커
- (2) 亞鉛陽極試片: 分極特性試驗 時와 同一(表面積 20 cm^2)
- (3) 陰極: 18-8스테인레스鋼板의 直徑 8cm, 높이 7cm의 円筒
- (4) 陽極과 陰極의 配置: 陽極과 陰極을 Fig. 9와 같이 配線하였으며, 水面과 底部에서 각각 1cm 以上 떨어져게 裝置했음.
- (5) 試驗液: 分極特性試驗時와 同一
- (6) 測定計器: 直流電流計, 電位差計, 比較電極은 分極特性試驗時와 同一하고, 銅電量計는 다음과 같음.

銅電量計의 構造는 Fig. 10과 같으며, 試藥은 特級品을 使用했다. 陰極과 陽極은 샌드페이퍼 600 번으로 연마한 다음 알코올로 脫脂한 후에 秤量했고, 陰極은 그 兩面 合計 表面積을 3 cm^2 되게 남기고 그 나머지 부분은 에폭시樹脂로서 絶緣시켰다.

2) 試驗條件

試驗條件은 亞鉛陽極의 電流密度를 0.5 mA/cm^2 로 하고, 試驗時間을 240時間으로 했다. 그러므로



- ① $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 125g + $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{con.})$ 50g + Ethyl alcohol 50g + H_2O = 1000ml Sol.
- ② Cathode (non-oxide copper—99.99%)
- ③ Anode (non-oxide copper—99.99%)
- ④ Beaker (250ml)
- ⑤ Lead line

Fig. 10 Details of copper electrometer.

이 때의 銅電量計의 陰極電流密度는 $(10/3)\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 된다.

3) 試驗方法

試驗槽內에 亞鉛陽極試料과 陰極板을 Fig. 8 및 Fig. 9와 같이 配置하고 天然海水(Table 1)을 채웠으며, 亞鉛陽極試料를 直流電源의 正極에, 陰極板을 그 負極에 結線하고 可變抵抗, 電流計 및 銅電量計를 回路內에 直列로 連結한 後에 亞鉛陽極의 電流密度가 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 되겠끔 可變抵抗을 調節하면서 通電하였다.

그리고 每日 1회 電位差計와 比較電極을 使用하여 亞鉛陽極의 分極電位를 測定했고, 240時間의 定電流試驗이 끝난 後는 亞鉛陽極試料를 꺼내어 브라시로 水洗한 다음, 비등하는 20% 無水 크롬산 溶液과 1% 질산은 溶液의 1:1 混液 中에 1分間 浸漬해서 附着物을 除去하고 乾燥시킨 後에 秤量했다.

또 이 亞鉛陽極의 減量測定과 併行해서 陰極面에 析出 附着한 銅은 떨이지지 않게 조심해서 刮복 물을 벗기고 陰極을 알코올로 세척한 다음 100°C 에서 5分間 乾燥시켜서 秤量했다. 이 때 通過 電氣量과 陰極銅의 增量間에는 다음의 式이 成立한다. 即, Cu^{2+} 의 電氣化學當量 = $1.185\text{g}/\text{A}\cdot\text{h}$ 의 關係가 있으므로,

$$\text{通過電氣量}(\text{A}\cdot\text{h}) = \text{陰極銅의 增量}(\text{g}) / 1.185(\text{A}\cdot\text{h}/\text{g})$$

4) 電流效率의 計算法

亞鉛陽極의 電流效率 計算式은 다음과 같다.

$$\text{電流效率} = \frac{[\text{電量計 陰極의 增量}(\text{g}) / 1.186] \times 100}{\text{陽極減量}(\text{g}) \times \text{理論的發生電氣量}(\text{A}\cdot\text{h}/\text{g})}$$

亞鉛의 理論的 發生電氣量은 그 電氣化學當量의 逆數이므로 $0.82024 \text{ A}\cdot\text{h}/\text{g}$ 로 된다.

3. 實驗結果 및 考察

3.1 市販 合金亞鉛陽極의 性能과 그 品質判定基準

性能이 良好한 亞鉛陽極의 特性을 把握하기 爲해서 市販되고 있는 亞鉛陽極 中에서 定評이 있는 外國產 合金亞鉛陽極 CON, MCC, MIZ*의 3種 및 品質未詳인 國產 合金亞鉛陽極 ILZ, YSZ, SAE,

*Maker의 약칭

SIZ, SYZ의 5種과 市販되고 있는 1種의 國產 亞鉛地金(KS D2351 3種 亞鉛地金)인 YOZ의 9種을 試料로 採擇했다.

Table 2는 이 9種의 試料를 美軍用規格 MIL-A-18001 H에 의해서 分析한 重要化學成分을 表示한다. 이에 의하면 外國產의 合金亞鉛陽極인 CON, MCC, MIZ는 0.0025~0.0040% Fe, 0.3~0.4% Al, 0.03~0.06% Cd를 함유하므로 이들은 모두 Fe가 0.0050% 보다 적고, 0.1~0.5% Al, 0.025~0.15% Cd인 MIL-A-18001 H級의 合金亞鉛陽極이며, 國產合金亞鉛陽極인 ILZ도 MIL-A-18001 H級이라는 것을 알 수 있다. 그러나 國產 合金亞鉛陽極인 SAZ는 良質의 亞鉛地金을 使用하고 있으나 MIL-A-18001 H級 陽極에 비해서 Al와 Cd의 添加量이 過少하고, YSZ는 Al와 Cd는 그 허용한계내로 含有하고 있으나 Fe가 약간 많으며, SIZ와 SYZ는 너무 低質인 亞鉛地金에 Al가 過少하게 添加되어 있고 Cd는 添加되어 있지 않다. 또 市販 國產亞鉛地金 3種인 YOZ는 Al와 Cd가 全然 含有되어 있지 않은 Fe 65ppm級의 地金이다.

Table 2. Amounts of iron, aluminium and cadmium in zinc anode.

Kind of anode	Iron(%W)	Aluminium(%W)	Cadmium(%W)
C O N	0.0040	0.3	0.06
M C C	0.0035	0.4	0.05
M I Z	0.0025	0.3	0.03
I L Z	0.0028	0.11	0.05
Y S Z	0.0060	0.5	0.10
S A Z	0.0045	0.05	0.01
S I Z	0.010	0.01	0
S Y Z	0.012	0.05	0
Y O Z*	0.0065	0	0

* Zinc base metal (KS D2351 3rd class)

Table 3. Variations of anodic polarization characteristics by time elapsed.

Kind of anode	Potential(-mV, SCE)*		Potential difference	Amount of alloying component(%W)
	after 24 hr	after 168 hr		
C O N	1035	1025	10	Al:0.3, Cd:0.06, Fe:0.004
M C C	1045	1035	10	Al:0.4, Cd:0.05, Fe:0.0035
M I Z	1040	1030	10	Al:0.3, Cd:0.03, Fe:0.0025
I L Z	1040	1030	10	Al:0.11, Cd:0.05, Fe:0.0028
Y S Z	1025	1015	10	Al:0.5, Cd:0.1, Fe:0.006
S A Z	1030	1000	30	Al:0.05, Cd:0.01, Fe:0.0045
S I Z	1030	995	35	Al:0.01, Cd:—, Fe:0.010
S Y Z	1030	970	60	Al:0.05, Cd:—, Fe:0.012
Y O Z	1020	960	60	Al:—, Cd:—, Fe:0.0065

*Current density of zinc anode=0.5mA/cm²

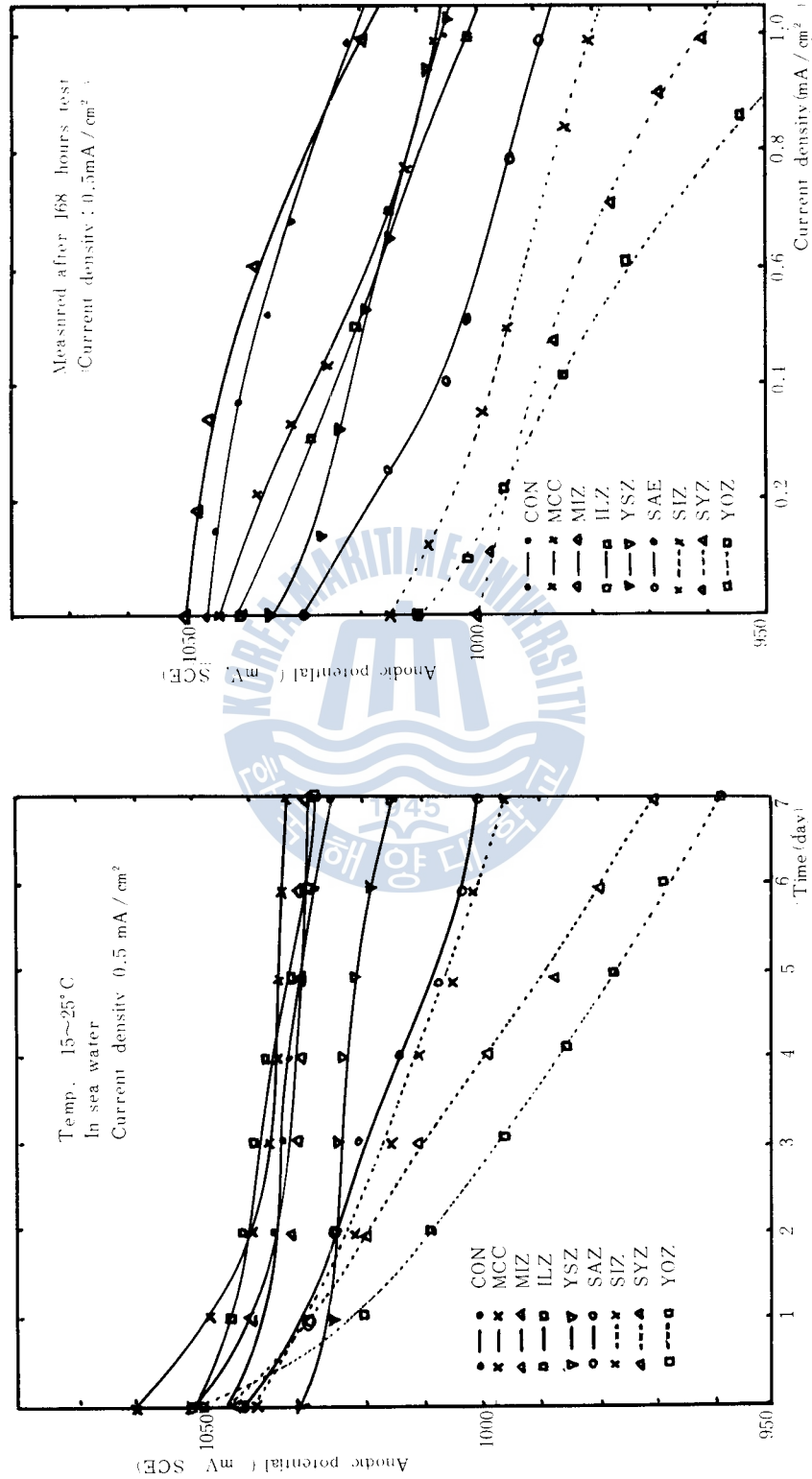


Fig. 11 Variations of polarization potential of commercial zinc anodes by time elapsed

Fig. 12 Variations of polarization potential of commercial zinc anodes by current density.

Fig. 11은 上記한 9種의 試料에 陽極電流를 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 定電流密度로 7日間(168時間) 分極特性 試驗을 했을 때의 陽極分極電位와 經過時間과의 關係를 表示하고, Table 3은 이 試驗에서 經過時間 1日(24時間)後와 7日(168時間)後의 試料의 分極電位 및 그 두 分極電位의 差를 表示한 것이다.

이 實驗結果에 의하면 良質의 合金亞鉛陽極은 分極曲線의 기울기가 아주 완만하고 低質의 合金亞鉛陽極은 기울기가 아주 크다. 具體的으로는 分極特性試驗을 開始한지 1日後부터 7日後까지의 6日 間의 分極值가 MIL-A-18001 H級의 合金亞鉛陽極에서는 10mV 인데 반해서 低質의 合金亞鉛陽極과 亞鉛地金 YOZ에서는 60mV 나 된다. 여기에서 1日後의 分極電位를 7日後의 分極電位와 比較한 까닭은 1日以前의 分極電位는 分極試驗을 開始할 때의 試料의 表面狀態에 따라서 많이 變하기 때문이다.

Fig. 12는 上記한 7日間(168時間)의 定電流 分極特性試驗을 한 後에 亞鉛陽極(試料)의 電流를 $0\sim 1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 變化시키면서 그 때의 各 分極電位를 調査한 結果이고, Table 4는 이 試驗에서 求한 亞鉛陽極의 電流密度가 $0\text{mA}/\text{cm}^2$ 일 때와 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 일 때의 分極電位 및 그 두 電位의 差를 表示했다. 이 結果는 MIL-A-18001 H級의 良質의 合金亞鉛陽極은 陽極電流密度가 $0\text{mA}/\text{cm}^2$ 일 때 그 電極電位(開路電位)가 $-1045\sim -1050\text{mV}$, SCE 인데 반해서 低質의 合金亞鉛陽極은 -995mV , SCE 까지 상승하고, 陽極電流密度가 $0\text{mA}/\text{cm}^2$ 일 때와 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 일 때의 두 電極電位의 差가 MIL-A-18001 H級의 良質의 合金亞鉛陽極은 35mV 以下인데 반해서 低質의 合金亞鉛陽極은 50mV 나 된다. 또 國產 亞鉛地金인 YOZ는 上記한 값들이 各各 -1015mV , SCE와 65mV 이다.

上記한 두 試驗에서 亞鉛陽極의 電流密度를 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 와 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 잡은 까닭은 陰極防蝕에 亞鉛陽極을 適當量 使用할 때에는 發生陽極電流密度가 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 程度이고 부족할 때는 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 程度로 되기 때문이다.¹³⁾

Table 4. Variations of anodic polarization characteristics of commercial zinc anodes by current density.

Kind of anode	Anodic potential ($-\text{mV}$, SCE)		Potential difference	Amount of alloying component (%W)
	Current density $0\text{mA}/\text{cm}^2$	Current density $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$		
C O N	1045	1020	25	Al:0.3, Cd:0.06, Fe:0.004
M C C	1045	1015	30	Al:0.4, Cd:0.05, Fe:0.0035
M I Z	1050	1015	35	Al:0.3, Cd:0.03, Fe:0.0025
I L Z	1040	1008	32	Al:0.11, Cd:0.05, Fe:0.0028
Y S Z	1035	995	40	Al:0.5, Cd:0.1, Fe:0.006
S A Z	1030	980	50	Al:0.05, Cd:0.01, Fe:0.0045
S I Z	1015	970	45	Al:0.01, Cd:—, Fe:0.010
S Y Z	995	947	48	Al:0.05, Cd:—, Fe:0.012
Y O Z	1015	950	65	Al:—, Cd:—, Fe:0.0065

또 Table 5는 市販 亞鉛陽極試料에 陽極電流密度 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 242.5時間 定電流試驗을 했을 때의 電解減量, 電流效率, 發生電氣量 및 銅電量計에서의 電解析出量을 表示한다. 이에 의하면 MIL-A-18001 H級의 良質 合金亞鉛陽極의 電流效率은 95% 以上이 되나, 低質의 合金亞鉛陽極은 90% 에도 未達된다. 이 때 電流效率이 95%이면 亞鉛陽極의 發生電氣量은 $780\text{A}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 이다.

이상의 結果에서 亞鉛地金 YOZ는 有益成分을 添加하지 않고 그대로는 流電陽極으로서 使用할

Table 5. Results of galvanostatic current test of commercial zinc anodes

Kind of anode	Anodic potential (-mV, SCE)		Weight of anode (g)		Difference of weight (g)	Current efficiency (%)	Generated electric charge (A·h/kg)
	0 hr	242.5hr	0 hr	242.5hr			
MCC	1055	1030	101.570	98.510	3.060	96.43	790.7
MIZ	1050	1028	91.572	88.470	3.102	95.13	780.1
ILZ	1050	1010	93.654	90.549	3.105	95.01	779.34
SIZ	1040	985	97.805	94.560	3.305	87.29	731.1

Copper electrometer

Weight of cathode		Difference of weight (g)	Total electric charge (A·h)
0 hr	242.5 hr		
10.825	13.695	2.870	2.4198

Table 6. Alloying rate of manufactured zinc anode specimen(Al-Cd-Zn alloys)

Kind of anode	Aluminium(%W)	Cadmium(%W)	Iron (%W)
ZA-1	0.05	—	0.0065
ZA-2	0.2	—	0.0065
ZA-3	0.4	—	0.0065
ZA-4	0.6	—	0.0065
ZA-5	0.05	0.02	0.0065
ZA-6	0.05	0.06	0.0065
ZA-7	0.05	0.10	0.0065
ZA-8	0.05	0.15	0.0065
ZA-9	0.2	0.02	0.0065
ZA-10	0.2	0.06	0.0065
ZA-11	0.2	0.10	0.0065
ZA-12	0.2	0.15	0.0065
ZA-13	0.4	0.02	0.0065
ZA-14	0.4	0.06	0.0065
ZA-15	0.4	0.10	0.0065
ZA-16	0.4	0.15	0.0065
ZA-17	0.6	0.02	0.0065
ZA-18	0.6	0.06	0.0065
ZA-19	0.6	0.10	0.0065
ZA-20	0.6	0.15	0.0065

수 없다는 것을 알 수 있다. 또 市販 國產合金亞鉛陽極 中에는 使用한 亞鉛地金이 너무 低質이거나, 良質의 亞鉛地金을 使用한 것에도 有益成分을 過少하게 添加함으로써 流電陽極으로서의 性能을 현저히 저하시키고 있는 것이 있다는 것을 알 수 있다. 그리고 MIL-A-18001 H級의 性能이 良好한 合金亞鉛陽極들은 다음의 特性을 具備하고 있다는 것을 알 수 있다.

- (1) 陽極電流密度 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 1週日間 分極試驗했을 때 1日後와 7日後의 分極電位の 差가 10mV 以下일 것.
- (2) 陽極電流密度 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 1週日間 分極試驗한 後의 開路電位가 -1040mV , SCE以下이어야 하고, 또 이 分極試驗後의 陽極電流密度가 $0\text{mA}/\text{cm}^2$ 일 때와 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 때의 分極電位の 差가 35mV 以下 일 것.
- (3) 亞鉛陽極의 電流效率이 95% 以上, 즉 亞鉛陽極의 發生電氣量이 $780\text{A}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 以上 일 것.

3.2 國產 亞鉛地金으로 만든 改質合金亞鉛陽極의 性能

65ppm의 鐵分을 含有한 國產 亞鉛地金(YOZ)은 前節에서 指摘한 바와 같이 有益合金成分을 添

Table 7. Variations of anodic polarization characteristics of manufactured zinc anode specimen by time elapsed.

Kind of anode	Anodic potential(-mV, SCE)*		Potential difference	Amount of alloying component (%W)
	after 24 hr	after 168 hr		
ZA-1	1025	995	30	Al : 0.05
ZA-2	1030	1005	25	Al : 0.2
ZA-3	1025	1007	18	Al : 0.4
ZA-4	1018	995	23	Al : 0.6
ZA-5	1020	990	30	Al : 0.05, Cd:0.02
ZA-6	1020	980	40	〃 Cd:0.06
ZA-7	1025	978	47	〃 Cd:0.10
ZA-8	1015	975	40	〃 Cd:0.15
ZA-9	1033	1020	13	Al : 0.2, Cd:0.02
ZA-10	1035	1025	10	〃 Cd:0.06
ZA-11	1030	1020	10	〃 Cd:0.10
ZA-12	1030	1020	10	〃 Cd:0.15
ZA-13	1035	1025	10	Al : 0.4, Cd:0.02
ZA-14	1035	1025	10	〃 Cd:0.06
ZA-15	1032	1020	12	〃 Cd:0.10
ZA-16	1030	1018	12	〃 Cd:5.15
ZA-17	1030	1015	15	Al : 0.6, Cd:0.02
ZA-18	1033	1020	13	〃 Cd:0.06
ZA-19	1030	1015	15	〃 Cd:0.10
ZA-20	1030	1015	15	〃 Cd:0.15

* Current density = $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$

加하지 않은 그대로는 流電陽極으로서 쓸모가 없다. 그러므로 이 地産에 合金亞鉛陽極의 有益成分인 알루미늄과 카드뮴을 適當量 添加하면 流電陽極으로서 利用될 수 있을만큼 그 性能이 改質되는 것을 確認하기 위해서 Table 6과 같은 20種의 合金試料을 準備했다. 良質의 外國産 合金亞鉛陽極에는 0.3~0.4% Al와 0.03~0.06% Cd를 含有하고 있음을 參照하고 國産 亞鉛地産에는 鐵分이 많은 것을 감안하여 添加量 범위를 變해서 알루미늄은 0.05~0.6%, 카드뮴은 0.02~0.15%를 첨가했다.

Table 8. Variations of anodic polarization characteristics of manufactured zinc anode specimen by current density

Kind of anode	Anodic potential(—mV, SCE)		Potential difference	Amount of alloying component (% W)
	Current density 0 mA/m ²	Current density 1.0 mA/cm ²		
ZA-1	1025	985	40	Al : 0.05
ZA-2	1030	995	35	Al : 0.2
ZA-3	1025	998	27	Al : 0.4
ZA-4	1020	985	35	Al : 0.6
ZA-5	1020	980	40	Al : 0.05, Cd:0.02
ZA-6	1020	970	50	〃 Cd:0.06
ZA-7	1020	960	60	〃 Cd:0.10
ZA-8	1025	965	60	〃 Cd:0.15
ZA-9	1035	1005	30	Al : 0.2, Cd:0.02
ZA-10	1045	1020	25	〃 Cd:0.06
ZA-11	1040	1010	30	〃 Cd:0.10
ZA-12	1040	1005	35	〃 Cd:0.15
ZA-13	1035	1008	27	Al : 0.4, Cd:0.02
ZA-14	1040	1018	22	〃 Cd:0.06
ZA-15	1035	1005	30	〃 Cd:0.10
ZA-16	1035	1003	32	〃 Cd:0.15
ZA-17	1035	1005	30	Al : 0.6, Cd:0.02
ZA-18	1040	1010	30	〃 Cd:0.06
ZA-19	1037	1007	30	〃 Cd:0.10
ZA-20	1040	1005	35	〃 Cd:0.15

Table 7은 上記한 20種의 合金試料에 대해서 0.5mA/cm²의 陽極電流密度로 1週日間(168時間) 分極特性試驗을 하였을 때의 經過時間과 陽極分極電位の 關係를 調査한 後에 經過時間 1日(24時間)後와 7日(168時間)後의 陽極의 分極電位 및 이 두 電位差만을 表示한 것이다. 또 Table 8은 그 20種의 合金試料에 대해서 0.5mA/cm²의 陽極電流密度로 1週日間(168時間) 分極試驗한 後에 試料의 電流密度를 0~1.0mA/cm²로 變化시켜가면서 그 때의 各 分極電位를 調査하고 그 중에서 陽極電流密度가 0mA/cm²와 1.0mA/cm² 일 때의 陽極分極電位와 그 두 電位差만을 表示한 것이다. 그리고 Table 9는 陽極分極特性이 良好한 試料인 ZA 10과 ZA 14 및 分極特性이 不良한 試料인 ZA 7 및

ZA 8의 電流効率和 發生電氣量을 求해서 表示한 것이다.

Table 7과 Table 8에 의하면 YOZ 亞鉛地金에 0.05~0.6% Al을 첨가한 ZA 1~4試料, 0.05% Al와 0.02~0.15% Cd를 첨가한 ZA 5~8의 試料 및 0.6% Al와 0.02~0.15% Cd를 添加한 ZA 17~20試料는 前述한 合金亞鉛陽極의 品質判定基準의 첫 條件인 1日(24時間)後와 7日(168時間)後의 分極電位의 電位差가 너무 크고, 또한 둘째 條件인 陽極開路電位도 너무 높고, 電流密度 0mA/cm²와 1.0mA/cm² 일 때의 分極電位의 差가 너무 크다.

Table 9. Results of galvanostatic current test of manufactured zinc anode specimen.

Kind of anode	Anodic potential (-mV, SCE)		Weight (g)		Difference of weight (g)	Current efficiency (%)	Generated electric charge (A·h/kg)
	0 hr	242.5 hr	0 hr	242.5 hr			
ZA-10	1040	1023	108.515	105.463	3.052	96.69	792.8
ZA-14	1048	1023	105.930	102.848	3.082	95.75	785.0
ZA-7	1040	978	106.388	103.202	3.180	92.78	760.9
ZA-8	1038	975	105.101	101.809	3.201	92.18	755.9

Copper electrometer

Weight of cathode (g)		Difference of weight (g)	Total electric charge (A·h)
0 hr	242.5 hr		
10.8250	13.6950	2.870	2.4198

또 ZA 7과 ZA 8에서는 電流効率도 92%정도 밖에 안된다, 그러나 YOZ 亞鉛地金에 0.2~0.4% Al과 0.02~0.15% Cd를 添加한 ZA 9~16試料 中에는 대체로 上記한 陽極品質判定基準을 만족하는 것도 있고 거의 만족하는 것도 있다. 특히 ZA 10(0.2% Al, 0.06% Cd), ZA 11(0.2% Al, 0.10% Cd), ZA 12(0.2% Al, 0.15% Cd) 및 ZA 14(0.4% Al, 0.06% Cd)는 이 基準을 모두 만족하며, 이 中에서도 ZA 10이 가장 우수하다. 換言하면 鐵分을 65ppm程度로 含有한 KS D2351 3種 亞鉛地金으로는 美軍用規格 MIL-A-18001 H의 成分規格을 만족하는 合金亞鉛陽極을 만들 수는 없으나, 이 地金에 0.2~0.4% Al과 0.06% Cd程度나 0.2% Al程度와 0.06~0.15% Cd를 添加하면 이 規格品과 同等한 性能을 갖춘 良質의 合金亞鉛陽極으로 改質할 수 있다.

4. 結 論

以上の 研究에서 다음의 結論을 얻었다.

1) 流電陽極으로 使用되는 性能이 좋은 MIL-A-18001 H級의 合金亞鉛陽極은 다음의 條件을 具備하고 있다.

(1) 陽極電流密度 0.5mA/cm²로 1週日間 分極試驗을 했을 때 1日後와 7日後의 兩陽極分極電位의 差가 10mV以下일 것.

(2) 陽極電流密度 0.5mA/cm²로 1週日間 分極試驗을 한 후의 開路電位가 -1040mV SCE以下이고, 이 試驗後의 陽極電流密度 0 mA/cm²와 1.0mA/cm²에서의 兩陽極電位의 差가 35mV以下일 것.

(3) 合金亞鉛陽極의 電流効率이 95%以上이거나 또는 合金亞鉛陽極의 發生電氣量이 780A·h/kg

以上인 것.

2) 市販 國產合金亞鉛陽極 中에는 低質인 亞鉛地金を 使用했거나, 良質의 亞鉛地金を 使用한 것 에 있어서도 有效成分을 過少하게 添加함으로써 流電陽極으로서의 性能을 현저하게 저하시킨 것이 있다.

3) 鐵分이 65ppm 程度인 KS D2351 3種 亞鉛地金에도 0.2~0.4% Al과 0.06% Cd 程度, 혹은 0.2% Al 程度와 0.06~0.15% Cd를 添加하면 MIL-A-18001 H級의 合金亞鉛陽極과 같은 良質의 性能으로 改質된다.

5. 參 考 文 獻

- 1) 張賢求 : 海水中에서 合金亞鉛의 陽極分極特性, 韓國腐蝕學會誌, **6**(1), pp.1~3(1977).
- 2) 田大熙 : 腐蝕과 防蝕, 韓國海洋大學 圖書出版部, pp.160~167(1975).
- 3) KS D2351-1963 : 亞鉛地金, 韓國工業規格.
- 4) JIS H 2197-1957 : Zinc Metal, Japanese Industrial Standards.
- 5) Carson W. L. M. Phillips and J. R. Wellington : A Laboratory Evaluation of Zinc Anodes in Sea water, *ibid*, **16**(4), p.171(1960).
- 6) L. J. Waldron and M. H. Peterson : Effect of Iron, Aluminum and Cadmium Additions on the Performance of Anodes in Sea water, *ibid*, **16**(8), p.375(1960).
- 7) 重野半太 : 各種亞鉛合金의 陽極特性比較試驗成績, 防蝕技術, **12**(9), p.429(1963).
- 8) P. J. Knuckey and N. S. Dempster : The Development of Zinc Alloy Anodes for Cathodic Protection of Marine Structures, Australian Corrosion Engineering, **1**(10), p.15(1963).
- 9) MIL-A-18001 H-1968 : Military Specification Anodes, Corrosion preventive, Zinc Slab, Disc, and shaped.
- 10) BLK Alloys Ltd, Cathodic Protection Division : Ships External Anode, Zinc, p.2.
- 11) The Nippon Corrosion Engineering Co. LTD : Zinrode, p.1.
- 12) 日本學術振興會 第97委員會 : 流電陽極試驗法および同解説, 防蝕技術, **19**(4), p.190-198(1968).
同譯文(譯者: 田大熙), 韓國腐蝕學會誌, **7**(2), pp.8~17(1978)
- 13) 潮田正雄 : 船舶の電氣防食, 日本船舶技術協會, p.44(1963).

