

Tab. A-3 30 knots, 5.40 m

$f\omega$ [sec ⁻¹]	B/ω_w^4	$-B/\omega_w^4$ e	$S(\omega_w)$ [m ² -sec]	④×⑤	
①	②	③	④	⑤	⑥
0.2	66.658	0	0	1	0
0.3	13.167	1.9×10^{-6}	6×10^{-4}	4	0
0.4	4.166	0.016	1.22	2	2.44
0.5	1.706	0.182	4.54	4	18.16
0.6	0.823	0.439	4.40	2	8.80
0.7	0.444	0.641	2.97	4	11.88
0.8	0.260	0.771	1.83	2	3.66
0.9	0.163	0.850	1.12	4	4.48
1.0	0.107	0.899	0.70	2	1.40
1.1	0.073	0.930	0.45	4	1.80
1.2	0.051	0.950	0.30	2	0.60
1.3	0.037	0.964	0.20	4	0.80
1.4	0.028	0.972	0.14	2	0.28
1.5	0.021	0.979	0.10	4	0.40
1.6	0.016	0.984	0.07	2	0.14
1.7	0.013	0.987	0.05	4	0.20
1.8	0.010	0.990	0.04	2	0.08
1.9	0.008	0.992	0.03	4	0.12
2.0	0.007	0.993	0.02	1	0.02
Sum.					55.26

Tab. A-4 35 knots, 6.42m

B/ω_w^4	$-B/\omega_w^4$ e	$S(\omega_w)$ [m ² -sec]	④×⑤		
②	③	④	⑤	⑥	
47.159	0	0	1	0	
9.315	9×10^{-5}	0.03	4	0.12	
2.947	0.052	3.96	2	7.92	
1.207	0.299	7.46	4	29.84	
0.582	0.559	5.83	2	11.66	
0.314	0.731	3.39	4	13.56	
0.184	0.832	1.98	2	3.96	
0.115	0.891	1.18	4	4.72	
0.075	0.928	0.72	2	1.44	
0.052	0.949	0.46	4	1.84	
0.036	0.965	0.30	2	0.60	
0.026	0.974	0.20	4	0.80	
0.020	0.980	0.14	2	0.28	
0.015	0.985	0.10	4	0.40	
0.012	0.988	0.07	2	0.14	
0.009	0.991	0.05	4	0.20	
0.007	0.993	0.04	2	0.08	
0.006	0.994	0.03	4	0.12	
0.005	0.995	0.02	1	0.02	
Sum.					77.7

Tab. A-5 40 knots, 7.87 m

$f\omega$ [sec ⁻¹]	B/ω_w^4	$-B/\omega_w^4$ e	$S(\omega_w)$ [m ² -sec]	④×⑤	
①	②	③	④	⑤	⑥
0.2	31.383	0	0	1	0
0.3	6.199	2×10^{-3}	0.64	4	2.56
0.4	1.961	0.141	10.73	2	21.46
0.5	0.803	0.448	11.18	4	44.72
0.6	0.387	0.679	6.81	2	13.62
0.7	0.209	0.811	3.76	4	15.04
0.8	0.123	0.884	2.10	2	4.20
0.9	0.077	0.926	1.22	4	4.88
1.0	0.050	0.951	0.74	2	1.48
1.1	0.034	0.967	0.47	4	1.88
1.2	0.024	0.976	0.31	2	0.62
1.3	0.018	0.982	0.21	4	0.84
1.4	0.013	0.987	0.14	2	0.28
1.5	0.010	0.990	0.10	4	0.40
1.6	0.008	0.992	0.07	2	0.14
1.7	0.006	0.994	0.05	4	0.20
1.8	0.005	0.995	0.04	2	0.08
1.9	0.004	0.996	0.03	4	0.12
2.0	0.003	0.997	0.02	1	0.02
Sum.					112.54

Tab. A-6 45 knots, 9.14 m

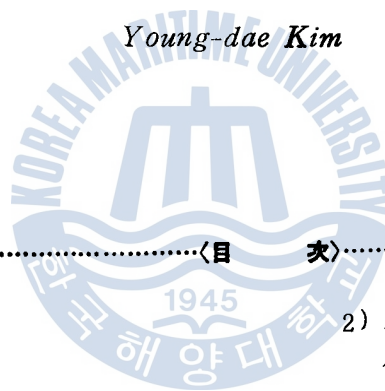
B/ω_w^4	$-B/\omega_w^4$ e	$S(\omega_w)$ [m ² -sec]	④×⑤		
②	③	④	⑤	⑥	
23.267	0	0	1	0	
4.596	0.010	3.21	4	12.84	
1.454	0.234	17.81	2	35.62	
0.596	0.551	13.74	4	54.96	
0.287	0.751	7.53	2	15.06	
0.155	0.856	3.97	4	15.88	
0.091	0.913	2.17	2	4.34	
0.057	0.945	1.25	4	5.00	
0.037	0.964	0.75	2	1.50	
0.025	0.975	0.47	4	1.88	
0.018	0.982	0.31	2	0.62	
0.013	0.987	0.21	4	0.84	
0.010	0.990	0.14	2	0.28	
0.007	0.993	0.10	4	0.40	
0.006	0.994	0.07	2	0.14	
0.0045	0.996	0.05	4	0.20	
0.0035	0.9965	0.04	2	0.08	
0.003	0.997	0.03	4	0.12	
0.002	0.998	0.02	1	0.02	
Sum.					149.78

低純度 Al 地金を 사용한 Al-Zn-In-Mg系 Al合金 流電陽極의 特性에 관한 研究

金 榮 大

A Study of Galvanic Characteristics of Aluminium Alloy Anode in the Al-Zn-In-Mg System Made of the Low Purity Aluminium Ingot.

Young-dae Kim



〈目 次〉

Abstract	2) Al-Zn-0.01In-Mg系 合金陽極의 特性
1. 序 論	3) Al-Zn-0.02In-Mg系 合金陽極의 特性
2. 實驗方法	4) Al-Zn-0.03In-Mg系 合金陽極의 特性
2. 1. 試料 및 試驗法	3. 2. 50日間の 長期性能 試驗
2. 2. 實驗裝置	3. 3. 平均電位와 電流效率의 關係
2. 3. 實驗方法	3. 4. 溶解狀態와 電流效率의 關係
3. 實驗結果 및 考察	4. 結 論
3. 1. 10日間の 短期性能 試驗	參考文獻
1) Al-Zn-Mg系 合金陽極의 特性	

Abstract

This paper presents the results of the galvanic anode's characteristics in the Al-Zn-Mg and Al-Zn-In-Mg system anodes used aluminium ingot of low purity, 99.5% grade.

The results of these performance tests are as follows:

- 1) Zn, In and Mg are an available elements to improve the performance of Aluminium alloy anodes.
- 2) When the range of zinc content in the Al-Zn-Mg system anode is 2-5% the more zinc content, the more improve the anode performance.
- 3) Al-Zn-In-Mg system anode requires a long term over 50 days for the performance test.
- 4) The composition of Al-Zn-In-Mg system anode which shows the most excellent performance is Al-(2~3%) Zn-(0.02%)In-(1.0%)Mg.
- 5) When the Al-Zn-In-Mg system anode is annealed for an hour in 500 to 550°C, the anode performance is improved.
- 6) The lower average potential and the better corrosion pattern in the Al-Zn-Mg, Al-Zn-In and Al-Zn-In-Mg system anodes, the more current efficiency is improved.

I. 序 論

陰極防蝕法에 의하여 金屬의 腐蝕을 防止하는 方法은 1820年頃 Humphry Davy에 의하여 提案 되었으며 그後 Cu合金製의 推進器에 의한 船體腐蝕을 防止하기 위하여 保護亞鉛板이 使用되었고, 直流電源을 使用하여 陰極分極시키는 方法이 1910年頃 Cumberland에 의하여 始作되어 1930年以後 美國에서 急速히 發達하여 配管의 防蝕에 使用되었다.¹⁾

陰極防蝕法은 港灣施設, 建築物基礎, 化學裝置등과 같이 水中이나 地下의 金屬構造物등의 電氣防蝕에 널리 活用되고 있으며 이것은 目的物을 陰極分極시키는 電源에 따라 外部電源法과 流電陽極法으로 分類된다.

流電陽極法에 의한 防蝕法은 어떤 環境중 保護할 金屬보다 低電位이고 防蝕에 必要할 程度로 分極을 시킬 수 있는 金屬을 犧牲陽極으로 하여야 하므로 다음과 같은 要件을 具備^{2),3)} 하여야 한다.

- (1) 被防蝕體보다 낮은 電位이어야 하며 單位重量當 發生電氣量이 充分하여야 하며
- (2) 陽極이 均一하게 溶解되어야 하며 電流效率이 높아야 하고
- (3) 陽極材料의 購入과 製造가 容易하고 價格이 저렴해야 한다.

現在 使用되고 있는 流電陽極¹⁾에는 鐵에 대하여 Mg, Zn이 오래전부터 使用되어 왔고 規格化⁴⁾까지 되어왔으나 Al合金陽極은 1960年代부터 研究⁵⁾되기 始作하여 지금도 그 改質의 研究가 進行되고 있다.

Mg合金陽極은 陽極電位가 -1500mV(SCE) 程度의 低電位이므로 電解質의 比抵抗이 크고 大電流가 要求되는 곳에 適當하여 주로 地下 매설물의 防蝕에 利用되었으나, 自己腐蝕이 심하고 電流效率이 60% 程度이므로 高純度 Zn의 陽極이 出現한 以後로는 거의 使用이 되지 않고 있다. Zn合金陽極은 標準電極電位가 -1050mV(SCE) 程度이며 電流效率이 95% 程度이고 溶解狀態도 좋아서 利用度가 높았다.

그러나 近年에 와서는 理論的 發生電氣量이 Zn의 3.6倍이고 比重이 0.38倍인 Al合金陽極이 開發되어 Mg나 Zn合金陽極에 代替⁶⁾되어 使用되고 있다.

단일 Al은 中性水溶液中에서 不溶性의 不動態皮膜을 形成하기 때문에 流電陽極으로서 使用이 곤란해서 不動態皮膜의 形成을 防止할 수 있는 有效元素의 添加가 不可避하게 되었다.

Al合金陽極은 最初로 1964年 Al-Sn系(Alcan G B80S)와 Al-Zn系(Alcan GB430)의 二元合金²⁾이 出現되었으며 이들의 電流效率은 40~50% 程度이었고 表面溶解狀態도 不良하였다.

1965年 英國 特許로 出現한 Al-Zn-In系(Alanode)의 三元合金^{6),7)}은 電流率이 90% 程度이었으나 原材와 製造方法에 따라 變化가 심하였다. 그 以後의 Al-Zn-Hg系의 三元合金^{7),3)}은 平均95% 内外의 높은 電流效率과 좋은 溶解狀態를 나타내었으나 1970年代에 이르러 Hg이 公害物質의 對像으로 使用을 忌避하게 됨에 따라 非水銀系로써 1975年에 Al-Zn-In-Cd系(HI-

AMP) 8)·9), 1976년에 Al-Zn-In-Si系(Galvalum III) 5) 등이開發되었고 그後 Al-Zn-In-Sn系 10), Al-Zn-In-Sn-Mg系 11), Al-Zn-Sn-Bi-Ga系 12) 등의 五元合金도 出現하였다.

以上과 같은 이들 合金陽極은 모두 高純度의 Al地金으로 開發된 陽極으로서 實用化 段階까지 와 있으나 低純度의 Al地金을 利用한 開發은 거의 없는 實情이다. 따라서 本 研究에서는 99.5%級 低純度 Al地金을 使用하여 Al-Zn-In-Mg系 合金陽極의 特性을 比較하였고 流電陽極으로서의 性能을 研究하였다.

2. 實 驗 方 法

2. 1. 試料 및 試驗法

本 實驗에 使用된 試驗片은 KSD 2304 第2種에 相當하는 99.5%級 Al地金에 KSD 2351 第3種級 Zn地金과 試藥級 In, Mg, Sn을 原料로하여 鑄造하였다.

試驗片은 이들 試料를 使用하여 Al-Zn-Mg系의 三元合金 그리고 Al-Zn-In-Mg系의 四元合金으로 製作하였으며 比較 試驗片으로는 Al-Zn-In系, Al-Zn-In-Sn系를 製作하였다. 또한 熱處理된 試驗片이 陽極性能에 미치는 影響을 比較하기 위하여 試驗片은 500~550°C에서 1時間 풀림 熱處理를 하였다.

各試驗片은 Fig.1과 같이 $\phi 18\text{mm} \times 50\text{mm}$ 로 加工한 後 $\phi 2\text{mm}$ 의 비닐 被覆銅線을 試驗片에 押入 固定하고 絶緣 테이프로 陽極 試驗片의 試驗面積 2000mm^2 만 남기고 完全 絶緣하였다. 그리고 試驗 前에 陽極作用面을 아세톤과 알코올로 脱脂시킨後 陽極重量을 計測하였다.

Table 1은 試驗片製作에 使用된 Al地金의 成分分析 結果를 나타내고 Table 2는 各試驗片의 成分組成을 表示한 것이다. 여기서 Al-2Zn-0.031In-0.02Sn 合金陽極을 比較陽極으로 採用한 것은 田 13) 등에 의하여 流電陽極性能이 우수하였기 때문이다.

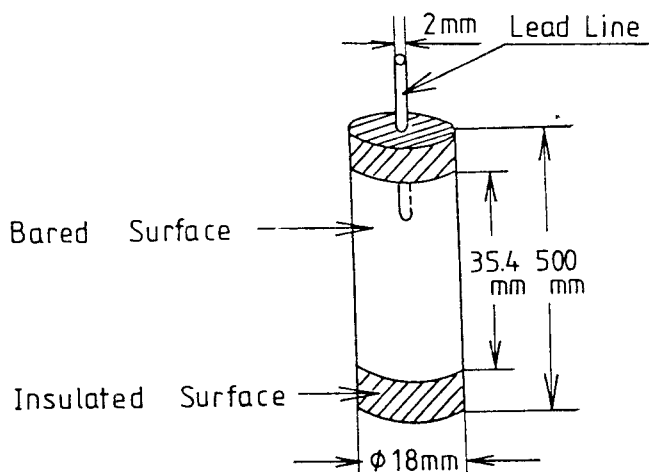


Fig.1. Anode Specimen

Table 1. Compositions of Aluminium Ingot.

Composition	Fe	Cu	Ni	Pb	Si	Al
Weight (%)	0.27	0.002	0.07	0.07	0.07	Balance

Table 2. Additives of Manufactured Specimens

Anode No.	Zn(wt %)	In (wt %)	Mg (wt %)	Al (wt %)
1	2	—	0.5	Balance
2	"	—	1.0	"
3	"	—	1.5	"
4	3	—	0.5	"
5	"	—	1.0	"
6	"	—	1.5	"
7	5	—	0.5	"
8	"	—	1.0	"
9	"	—	1.5	"
10	2	0.01	—	"
11	"	"	0.5	"
12	"	"	1.0	"
13	"	"	1.5	"
14	3	"	0.5	"
15	"	"	1.0	"
16	"	"	1.5	"
17	5	"	0.5	"
18	"	"	1.0	"
19	"	"	1.5	"
20	2	0.02	—	"
21	"	"	0.5	"
22	"	"	1.0	"
23	"	"	1.5	"
24	3	"	0.5	"
25	"	"	1.0	"
26	"	"	1.5	"
27	5	"	0.5	"
28	"	"	1.0	"
29	"	"	1.5	"
30	2	0.03	—	"
31	"	"	0.5	"
32	"	"	1.0	"
33	"	"	1.5	"
34	3	"	0.5	"
35	"	"	1.0	"
36	"	"	1.5	"
37	5	"	0.5	"
38	"	"	1.0	"
39	"	"	1.5	"
40	2	"	Sn: 0.02	"

2-2. 實驗裝置

Fig.2(a) 및 Fig.2(b)는 試驗片의 定電流試驗裝置인데 內面이 陰極으로 作用하는 두께 2mm 鋼板으로만든 $\phi 400 \times 300$ mm 圓筒試驗槽 中央部에 試驗片을 固定하고 Table 3의 性質을 가진 天然海水를 注入하였다.

試驗槽는 9~12個의 試驗槽를 直列로 連結하였고 各試驗槽에는 1個의 試驗片을 固定하여 同時에 試驗이 可能하게 하였다. 또한 回路內에 銅電量計, 回路抵抗器 및 電流計를 直列로 連結하였다. 回路中에 使用된 銅電量計는 Fig.3과 같이 50×50×2mm의 脫酸銅板을 알코올로 脫脂시킨後 重量을 計測하였으며 陰極에 대하여는 陰極面積 300mm²만 남기고 나머지는 被覆絶緣시켜서 비이커內에 設置하였고 여기에 電解液 [CuSO₄·5H₂O(125g)+H₂SO₄(con)50g+Ethyl Alcohol 50g+H₂O=1000ml]을 注入하였다.

그리고 試驗片의 分極特性試驗은 定電流試驗이 끝난 後에 Fig.4와 같이 內面이 陰極으로 作用하는 鋼板試驗槽의 中央部에 試驗片을 固定시키고 電池를 形成시켜서 이것과 銅電量計, 回路抵抗器 및 電流計를 直列로 連結하여 比較電極으로 分極電位를 測定하였다.

다음은 本 試驗에 使用된 測定器이다.

電位差計; High Resistance Voltmeter $1.1 \times 10^{-7} \Omega/V$ (Yokokawa Electric Work)

比較電極; Saturated Calomel Electrode (Shimadzu Co.)

直流電流計; Multi-tester TM-707 (Taekwang Co.)

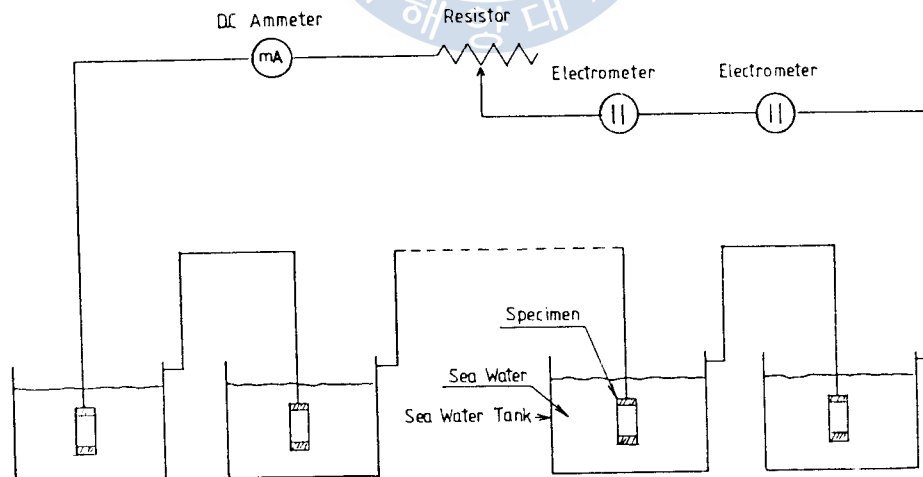


Fig.2 (a) Schematic Diagram of Galvanostatic Current Test.

① D. C Ammeter ② Resistor ③ Electrometer ④ Tank

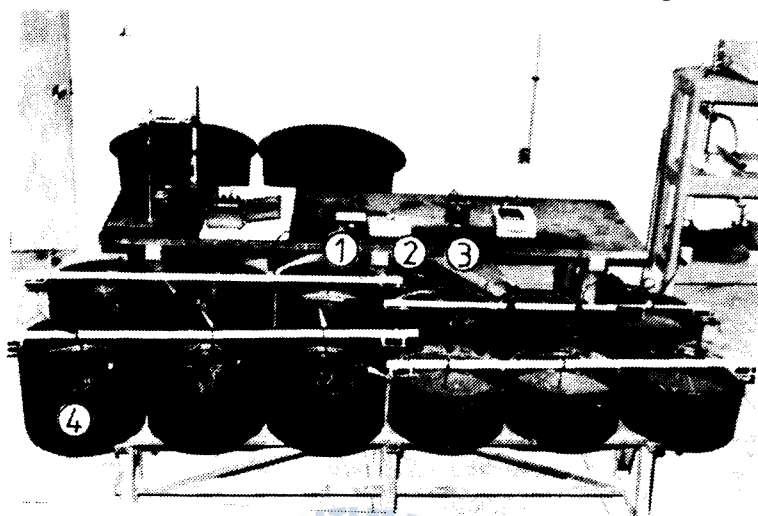


Fig.2 (b) Experimental Apparatus

Table 3. Qualities of Sea Water Used for the Experiments

Water Temp (°C)	Specific Gravity	Specific Resistance (Ω-cm)	pH	Total Hardness (ppmCaCO ₃)	Total Alkalinity (ppmCaCO ₃)	Chloride ppm(Cl ⁻)
20	1.0231	21.5	7.2	3,555	115	18,567

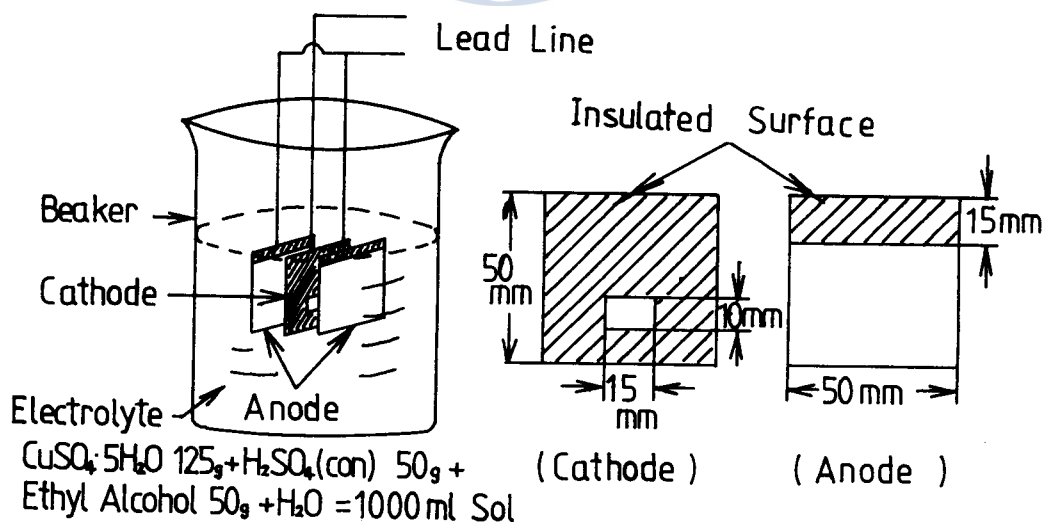


Fig.3 Details of Copper Electrometer

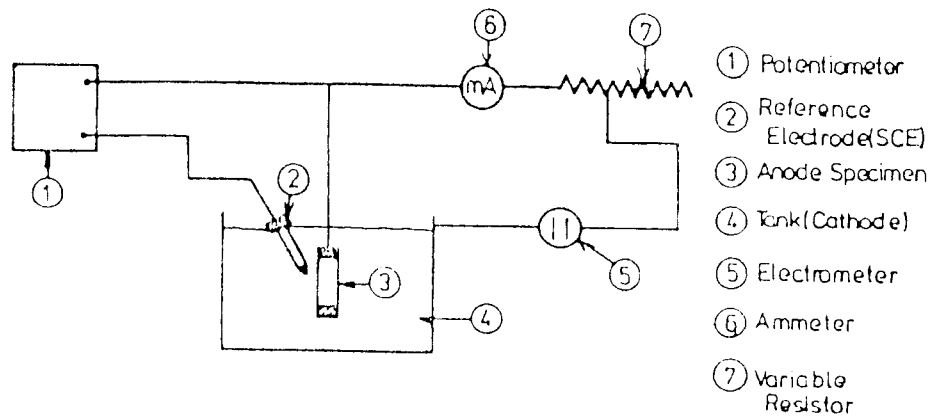


Fig.4 Schematic Diagram for Experimental Apparatus of Galvanostatic Current Test

2-3. 實驗方法

流電陽極의 特性試驗은 日本學術振興會에서 制定한 試驗法¹⁴⁾에 準하여 實施하였다.

定電流試驗은 Fig.2와 같은 裝置에서 陽極電流密度를 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 가 되도록 調節하면서 1段階試驗에서는 240時間(10日) 實施하였고 2段階試驗에서는 1200時間(50日) 實施하였다. 이 試驗이 끝난後에 分極特性試驗을 實施하였는데 이때 陽極電流密度는 $0\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서부터 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 까지 段階적으로 變化시켰다.

以上の 試驗이 끝난 後 流電陽極試驗片을 實驗裝置에서 解體하여 물로 洗滌하고 60%의 濃室酸溶液에 3分間 浸漬하여 表面附着物을 除去시키고 다시 물로 洗滌한 後 乾燥시켜서 重量減量을 計測하였다.

또 銅電量計의 陰極과 陽極을 알코올로 洗滌한 後 乾燥시키고 重量變化를 計測하여 陽極試驗片의 電流效率을 求하였다. 그리고 陽極電位變化和 分極特性曲線을 그려서 分極電位의 變化를 比較하였으며 試驗片의 表面溶解狀態를 對照하였다.

1段階試驗結果에서 性能이 우수한 試驗片을 選定하여 2段階試驗을 하였고 또 여기에서 6種의 試驗片을 再選定하여 熱處理한 後($500\sim 550^\circ\text{C}$, 1hr 풀립熱處理) 50일간의 性能 試驗을 實施하였다.

Al 合金陽極의 電流效率은 다음과 같이 計算할 수 있다. Cu^{2+} 와 Al^{3+} 의 電氣化學當量이 各各 $1.185\text{g}/\text{A}\cdot\text{h}$ 와 $0.33557\text{g}/\text{A}\cdot\text{h}$ 이므로 銅電量計로 求해지는 電氣量은 陰極板銅附着量(g)/ $1.185(g/\text{A}\cdot\text{h})$ 이고 Al 陽極의 發生電氣量은 電氣化學當量의 逆數인 $2.980(\text{A}\cdot\text{h}/g)$ 이므로 電流效率은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \text{電流效率} &= \frac{\text{銅電量計 通電電氣量 (A·h)}}{\text{Al 合金陽極의 減量 (g)} \times \text{Al의 理論的 發生電氣量}} \times 100 \\ &= \frac{28.32 \times \text{銅電量計陰極增加量}}{\text{Al 合金陽極減少量}} \end{aligned}$$

또한 溶解狀態는 다음과 같이 5等級으로 分類하였으며 Fig.5 는 이들의 溶解狀態를 보인 것이다.

- A. 95 % 以上 (均一溶解)
- B. B⁺ : 90 % 以上
B⁻ : 85 % 以上
- C. 70 % 以上
- D. 50 % 以上
- E. 50 % 以下



Fig.5 Corrosion Pattern of Anode Specimens

3. 實驗結果 및 考察

99.5%級 低純度 Al 地金으로 製造한 Al 合金陽極을 10日과 50日의 長短期性能試驗을 實施하여 陽極의 電位變化와 電流效率 그리고 表面의 溶解狀態를 比較檢討하였다.

3 - 1. 10日間の 短期性能試驗

1) Al-Zn-Mg系 合金陽極의 特性

Al地金에 Zn을 2%, 3% 및 5%씩 그리고 Mg를 0.5%, 1.0%, 및 1.5%씩 各各 添加한 三元合金陽極의 性能試驗 結果는 Fig.6(a)에서 Fig.8(b)에 表示한 바와 같다.

Fig.6(a)는 Al-2Zn-(0.5~1.5)Mg 合金陽極의 10日間の 陽極電位變化를 圖示한 것이다. 陽極電位는 -900mV(SCE) 程度의 貴電位를 나타내었다. Fig.6(b)는 같은 試驗片에 대한 分極 特性試驗의 結果이다. Mg이 0.5% 添加된 陽極이 1.0%와 1.5% 添加된 陽極보다 20mV 程度 貴電位를 보이고 있으며 電流密度變化에 대한 電位變化가 거의 一定하게 나타나고 있고 전체적 分極 電位가 定電流試驗과 같은 -900mV(SCE) 程度로 높은 電位를 보였다.

Fig.7(a)와 Fig.7(b)는 Al-3Zn-(0.5~1.5)Mg 合金陽極의 定電流試驗과 陽極特性試驗의 結果이다. 이들 合金 陽極은 前述한 Al-2Zn-(0.5~1.5)Mg 合金 陽極보다 10~20mV 程度로 약간 改善되었으나 여기에서도 -900mV(SCE) 程度로 거의 같은 傾向을 나타내었다.

Fig.8(a)와 Fig.8(b)는 Al-5Zn-(0.5~1.5)Mg 合金陽極의 試驗結果인데 여기에서도 陽極 電位는 Zn 3%에 비해 5~15mV 程度 改善되었으나 Mg의 影響은 나타나지 않았다.

Table. 4는 이들 合金陽極의 平均電位(10日間), 電流效率 및 溶解狀態이다.

Table.4 Performance Test Results of Al-Zn-Mg Anodes.

Anode No	Kind of Anode	Anode Potential -mV(SCE)	Current Efficiency (%)	Corrosion Pattern
1	Al-2Zn-0.5Mg	920	56.44	E
2	" " -1.0Mg	920	69.47	E
3	" " -1.5Mg	920	57.24	E
4	" -3Zn-0.5Mg	925	56.44	D
5	" " -1.0Mg	930	62.52	D
6	" " -1.5Mg	935	59.33	D
7	" -5Zn-0.5Mg	940	72.26	C
8	" " -1.0Mg	940	74.57	C
9	" " -1.5Mg	940	69.99	C

여기서 Al-Zn-Mg系 合金陽極은 Mg이 1%에서 電流效率이 다소 改善되었으며 Zn의 添加量이 2%, 3% 및 5%로 增加될수록 平均電位 電流效率 및 溶解狀態가 改善됨을 보여 주었다. 그러나 이들 合金陽極은 平均電位가 -950mV(SCE) 以上, 電流效率 75% 以下이며 溶解狀態가 C級 以下로써 陽極의 性能이 좋지 않았다.

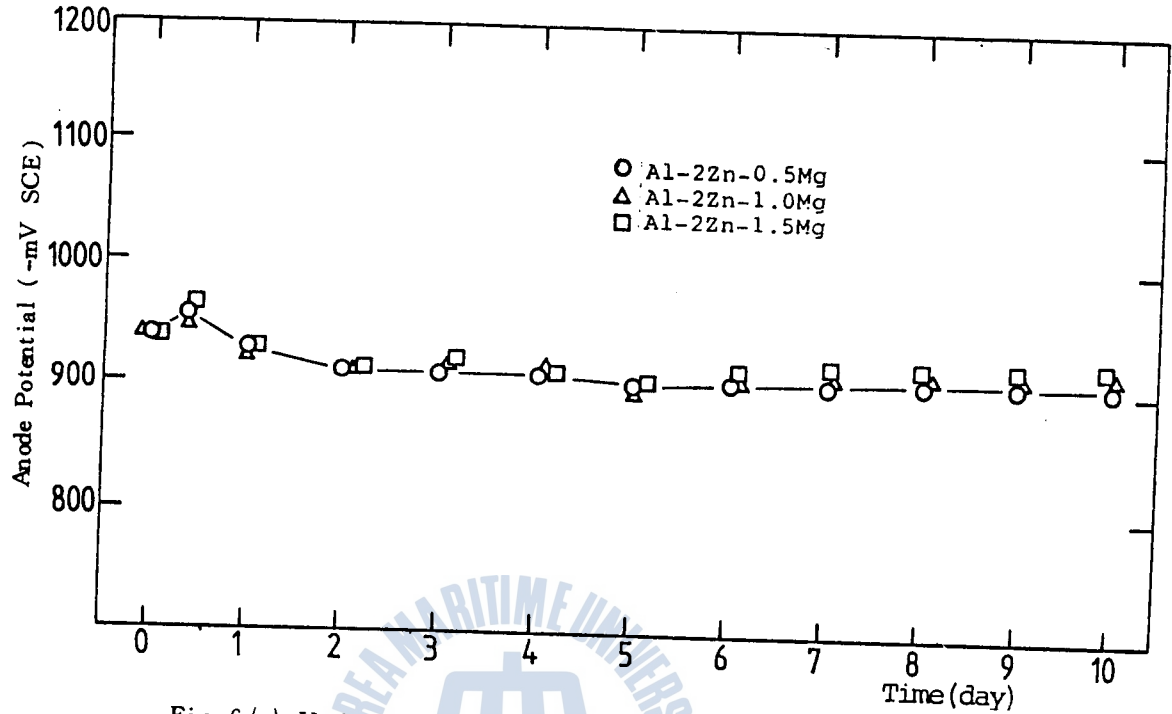


Fig. 6 (a) Variation of Anode Potential vs. Time for Aluminium Alloy Anodes

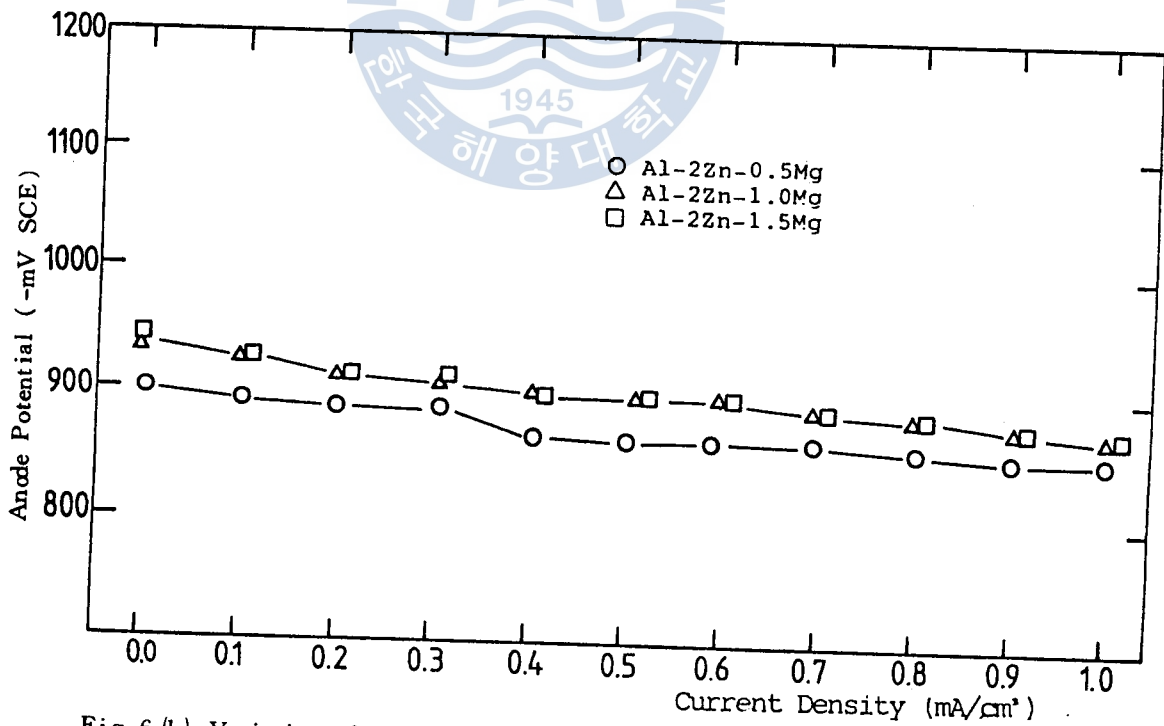


Fig. 6 (b) Variation of Anode Potential vs. Current Density for Aluminium Alloy Anodes

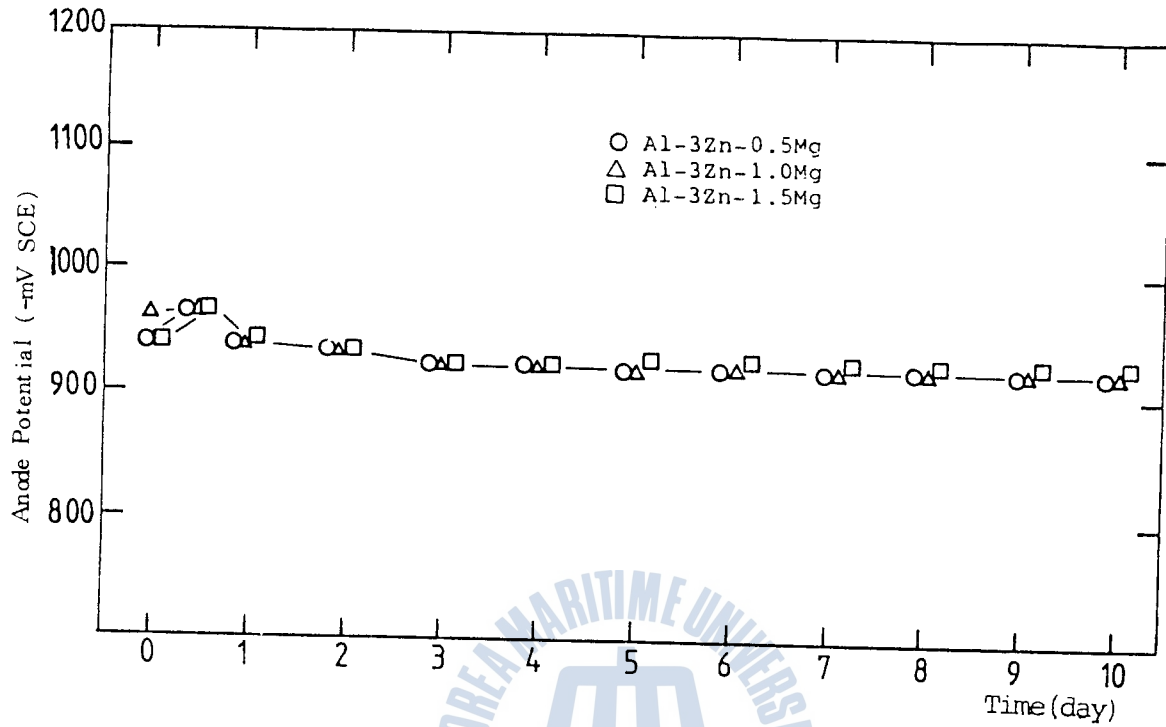


Fig. 7 (a) Variation of Anode Potential vs. Time for Aluminium Alloy Anodes

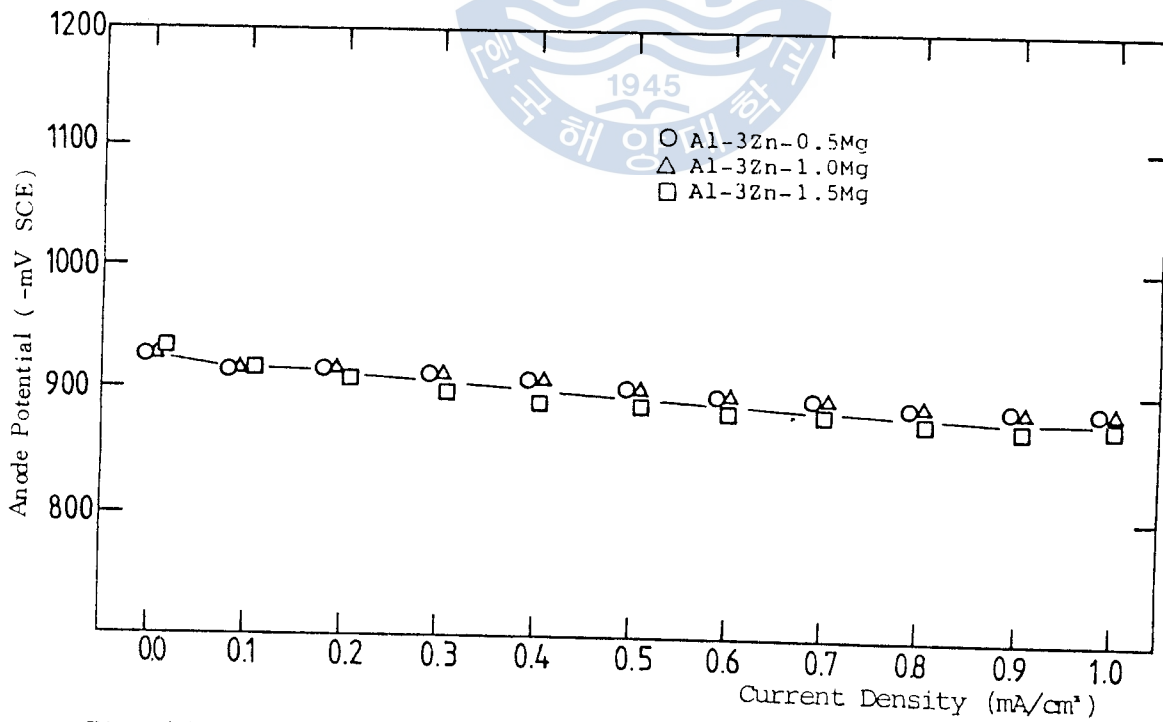


Fig. 7 (b) Variation of Anode Potential vs. Current Density for Aluminium Alloy Anodes

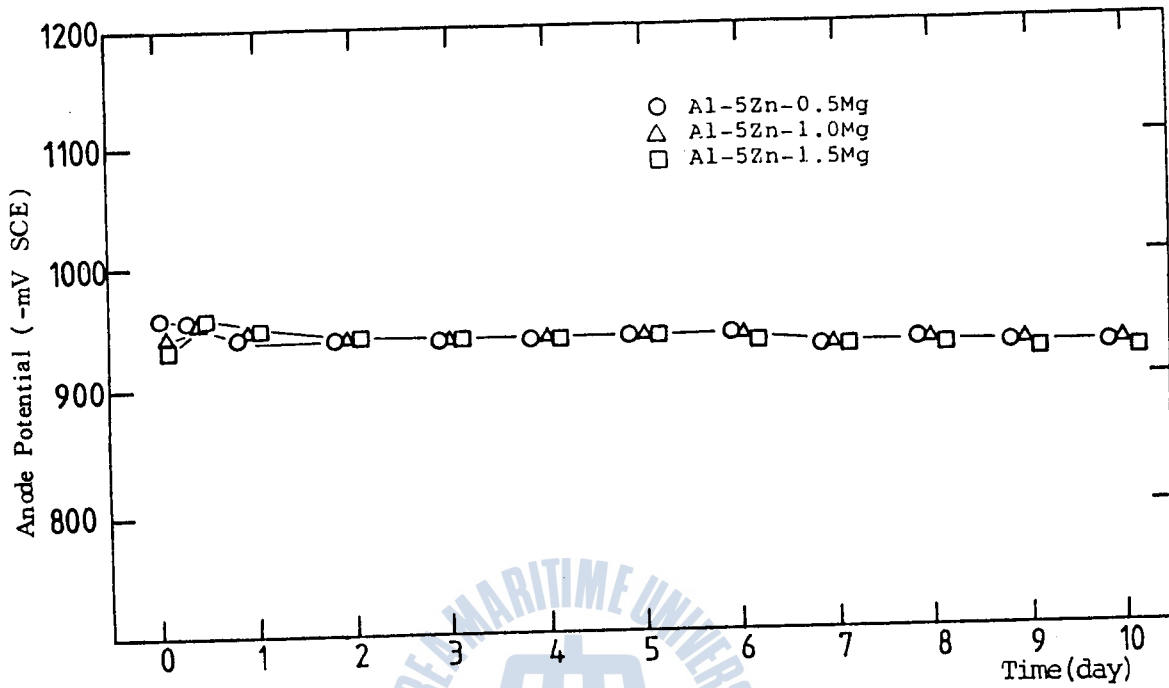


Fig. 8 (a) Variation of Anode Potential vs. Time for Aluminium Alloy Anodes

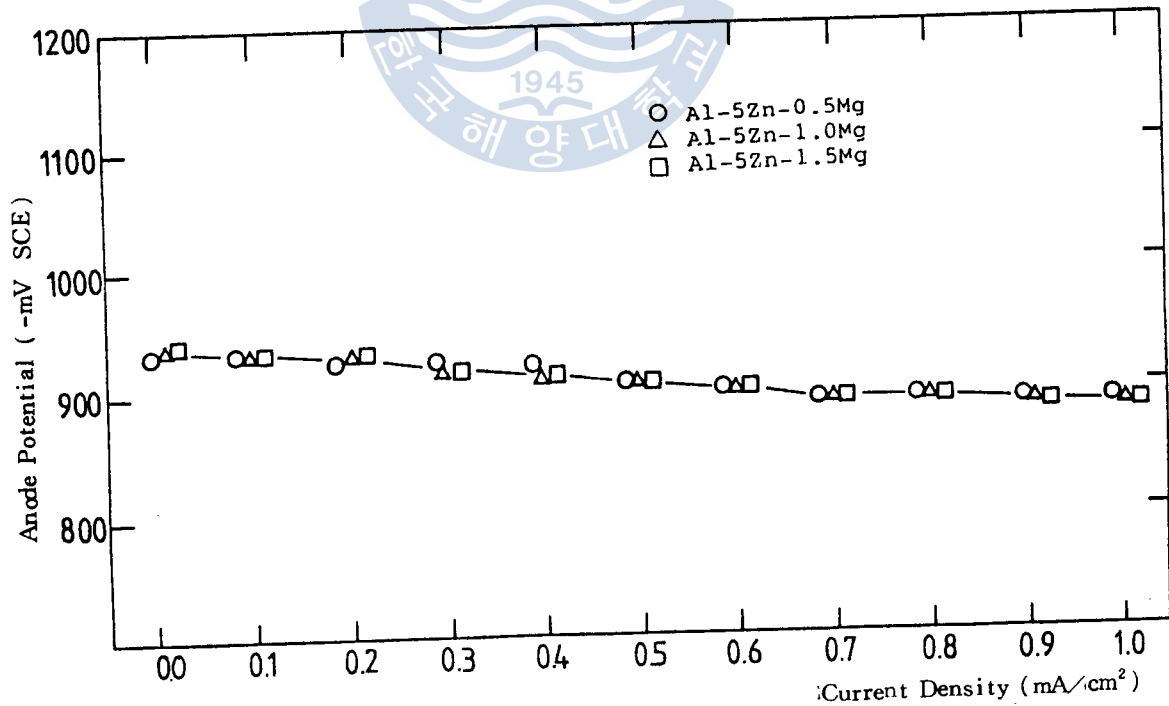


Fig. 8 (b) Variation of Anode Potential vs. Current Density for Aluminium Alloy Anodes

2) Al-Zn-0.01 In-Mg系 合金陽極의 特性

Al-0.01In 合金에 Zn을 2%, 3% 및 5% 그리고 Mg을 0.5%, 1.0% 및 1.5%씩 添加한 四元 合金과 Al-Zn-0.01 In의 三元合金에 대하여 陽極特性을 比較하였다.

Fig.9(a)와 Fig.9(b)는 Al-2Zn-0.01In-(0.5~1.5)Mg 合金陽極에 대한 定電流試驗과 分極特性試驗의 結果이다. 여기서 Mg를 1.5% 添加하였을때가 Mg를 0.5%와 1.0% 添加하였을때 보다 陽極電位가 많이 改善된 -1200mV(SCE) 以下の 低電位를 나타내었다.

Fig.10(a)와 Fig.10(b)는 Al-3Zn-0.01In-(0.5~1.5)Mg 合金陽極의 試驗結果이다. Mg1.5%에서 陽極電位가 Al-2Zn-0.01In-1.5Mg 陽極과 거의 비슷한 結果를 나타내며 Mg의 添加量이 0.5%와 1.5%에서는 -1000mV(SCE) 以上으로 貴電位를 나타내었다.

Fig.11(a)와 Fig.11(b)는 Al-5Zn-0.01In-(0.5~1.5)Mg 合金陽極의 試驗結果인데 여기서도 역시 Mg 1.5%에서 陽極電位가 가장 改善됨을 나타내고 있다.

Table. 5는 Al-Zn-0.01 In-Mg系 合金陽極의 10日간의 平均電位, 電流效率 및 溶解狀態를 나타낸 것이다.

여기에서는 Mg이 0.5%와 1% 添加되었을 때 陽極電位, 電流效率 및 溶解狀態가 Mg를 添加하지 않는 경우 보다 오히려 나빠졌으며 Mg이 1.5% 添加되었을 때는 Mg를 添加하지 않는 경우와 비슷한 傾向을 나타내었다.

Table.5 Performance Test Results of Al-(2~5)Zn-(0.01)In-(0.5~1.5)Mg Anodes.

Anode No.	Kind of Anode	Anode potential -mV(SCE)	Current Efficiency (%)	Corrosion Pattern
10	Al-2Zn-0.01In	1100	95.83	C
11	" " " -0.5Mg	950	74.91	D
12	" " " -1.0Mg	960	74.24	D
13	" " " -1.5Mg	1200	94.96	C
14	" -3Zn " -0.5Mg	960	68.68	D
15	" " " -1.0Mg	960	71.04	D
16	" " " -1.5Mg	1200	91.57	C
17	" -5Zn " -0.5Mg	980	79.24	D
18	" " " -1.0Mg	980	78.72	D
19	" " " -1.5Mg	1150	84.09	C

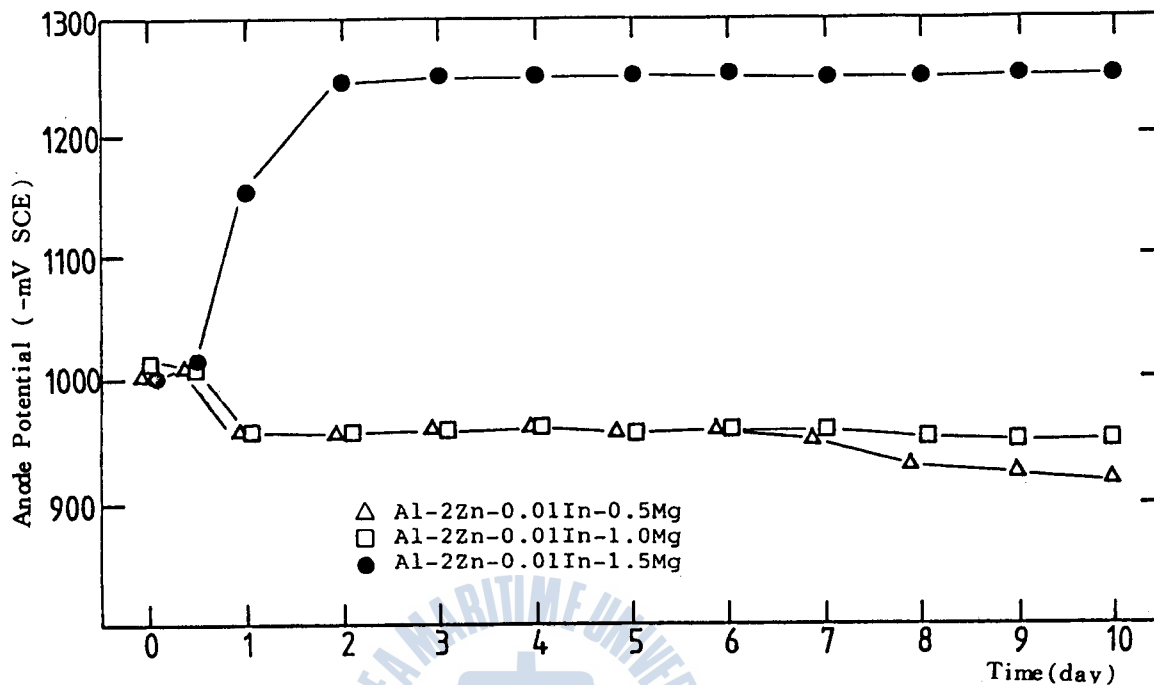


Fig.9 (a) Variation of Anode Potential vs. Time for Aluminium Alloy Anodes

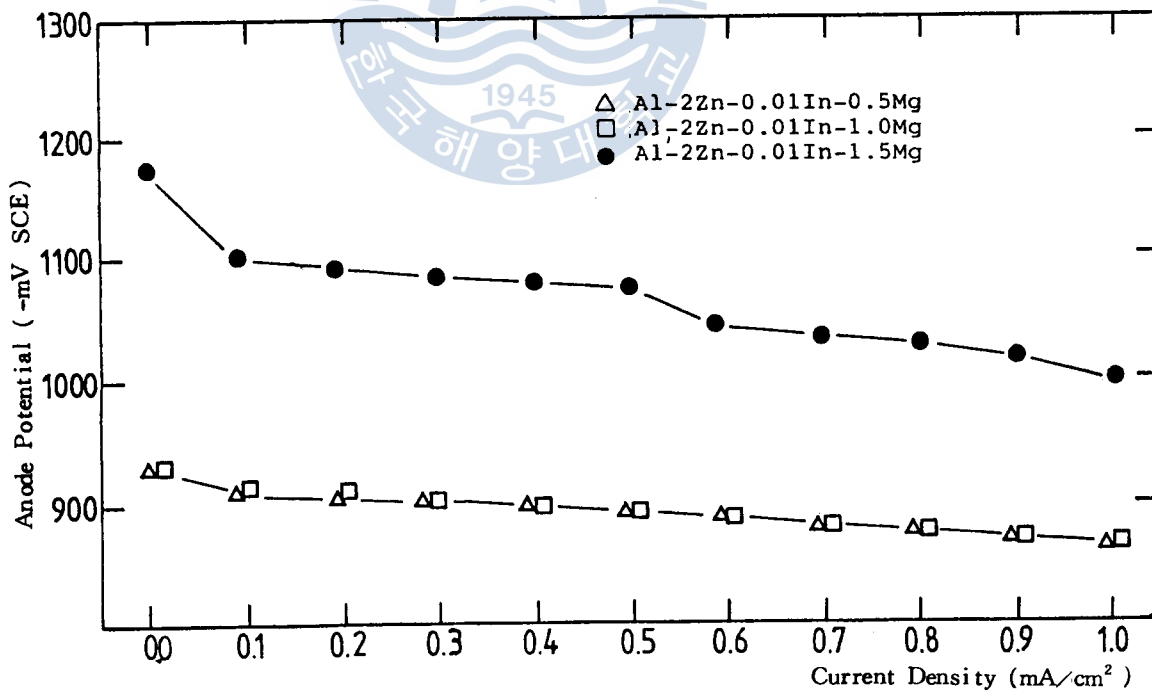


Fig.9 (b) Variation of Anode Potential vs. Current Density for Aluminium Alloy Anodes

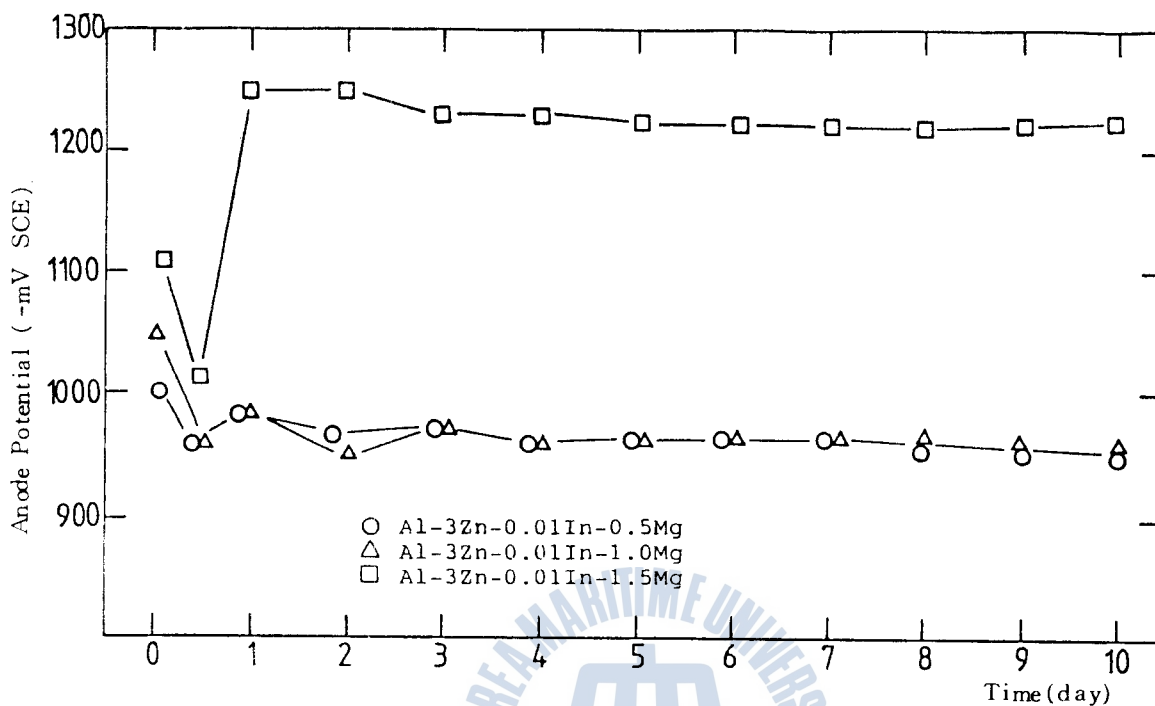


Fig.10 (a) Variation of Anode Potential vs. Time for Aluminium Alloy Anodes

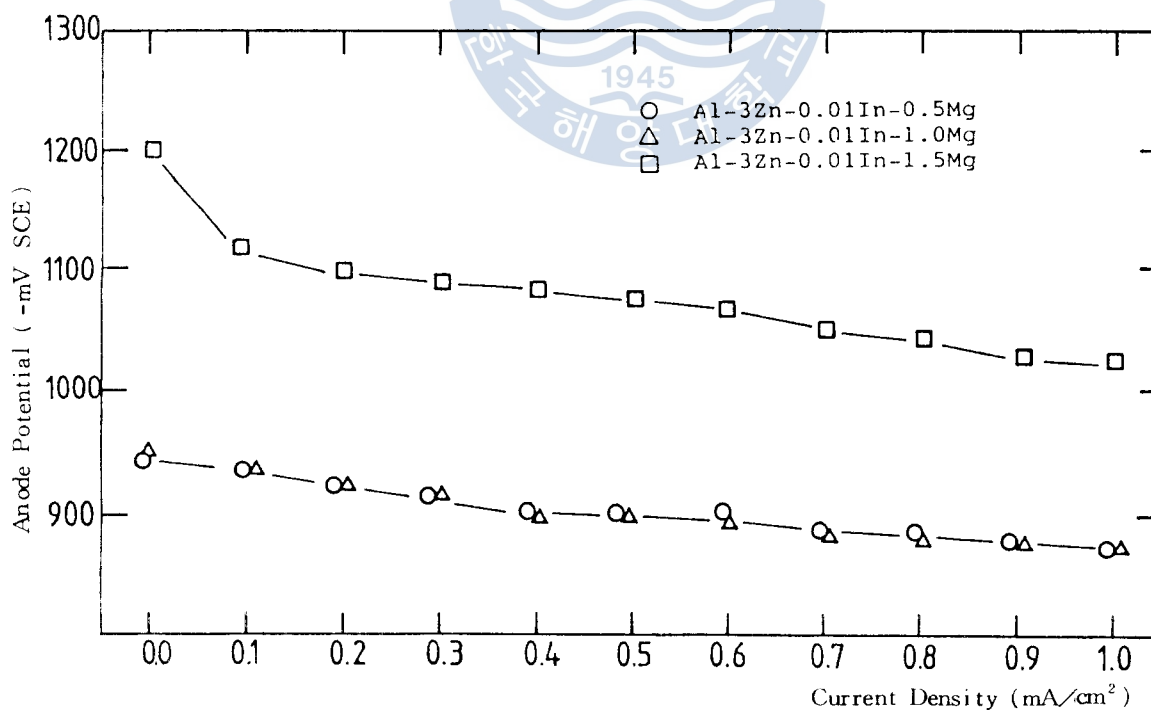


Fig.10 (b) Variation of Anode Potential vs. Current Density for Aluminium Alloy Anodes

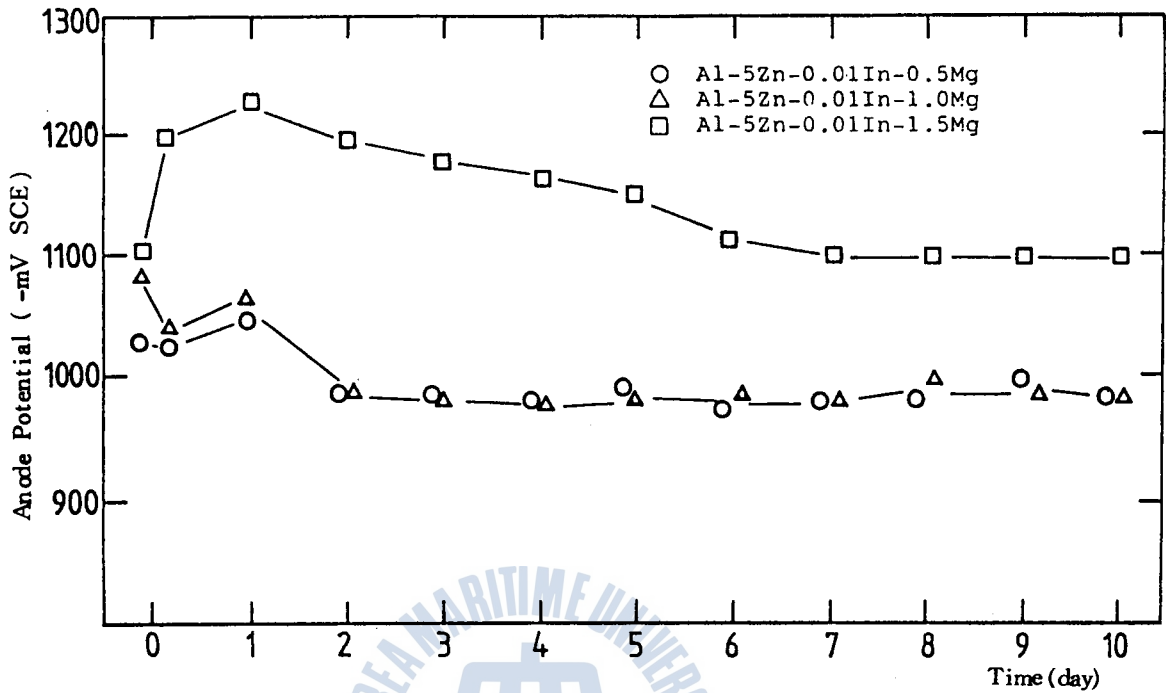


Fig. 11 (a) Variation of Anode Potential vs. Time for Aluminium Alloy Anodes

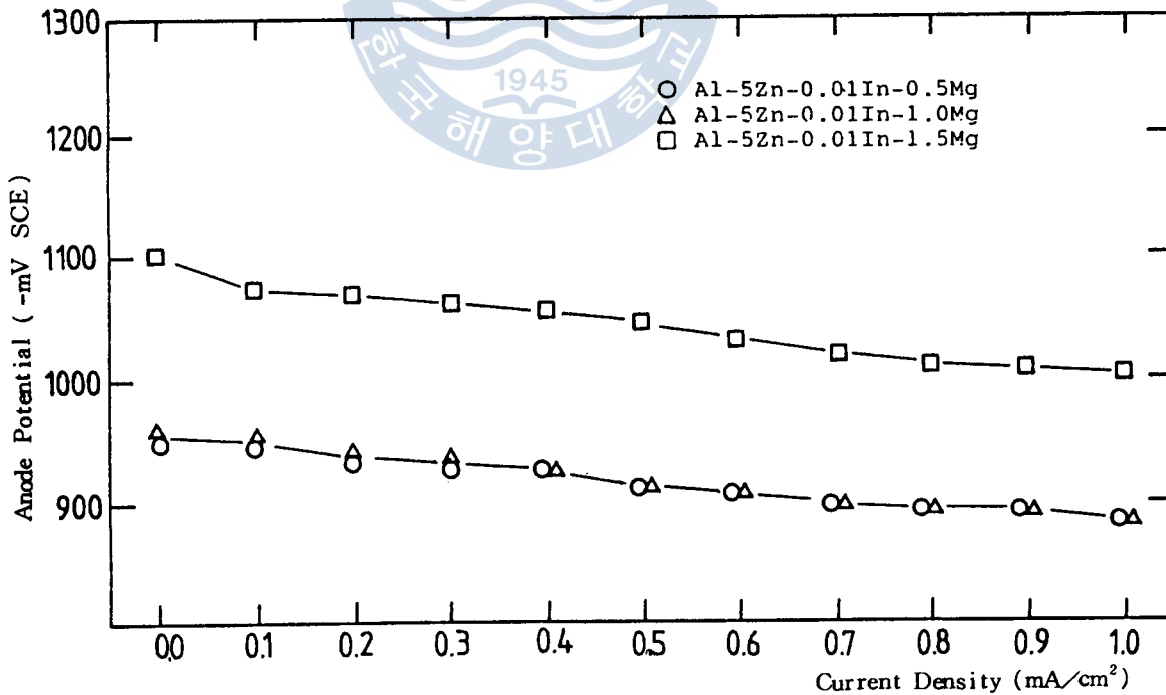


Fig. 11 (b) Variation of Anode Potential vs. Current Density for Aluminium Alloy Anodes

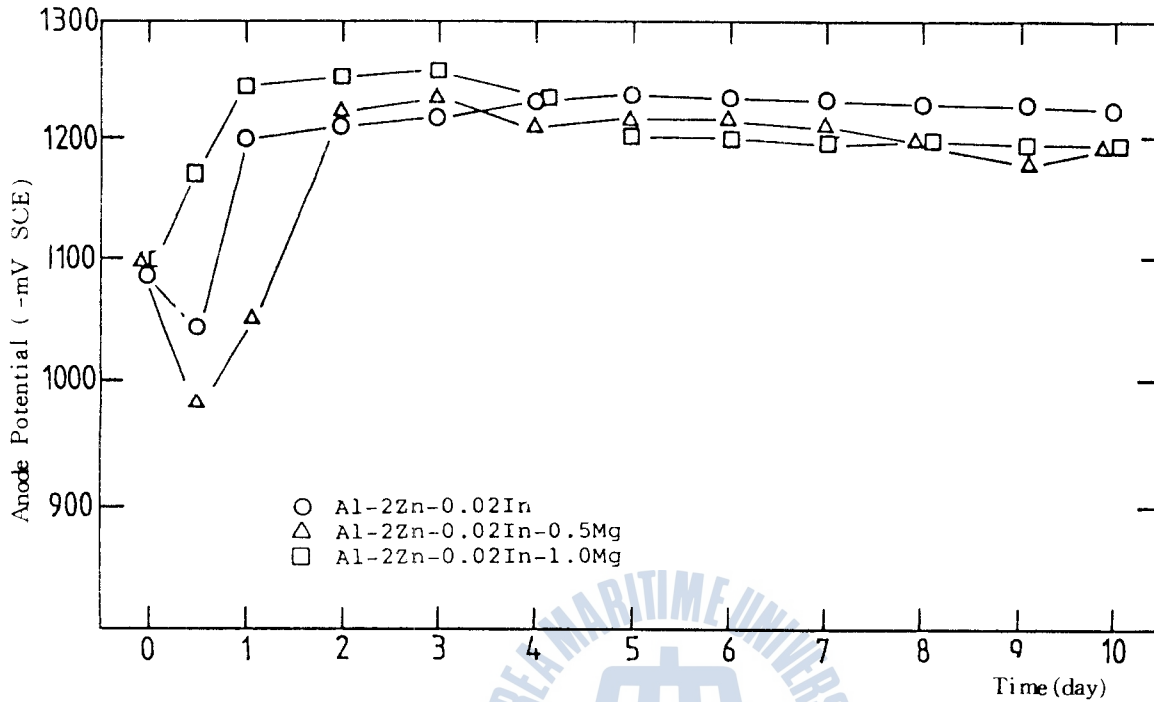


Fig.12 (a) Variation of Anode Potential vs. Time for Aluminium Alloy Anodes

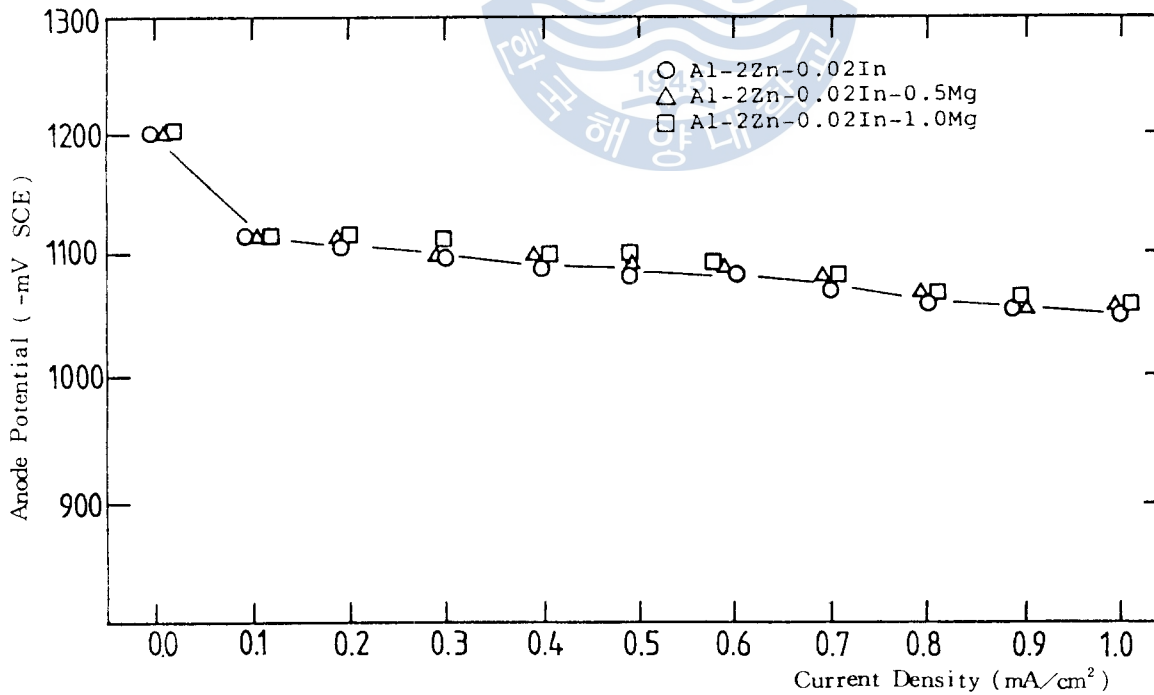


Fig.12 (b) Variation of Anode Potential vs. Current Density for Aluminium Alloy Anodes

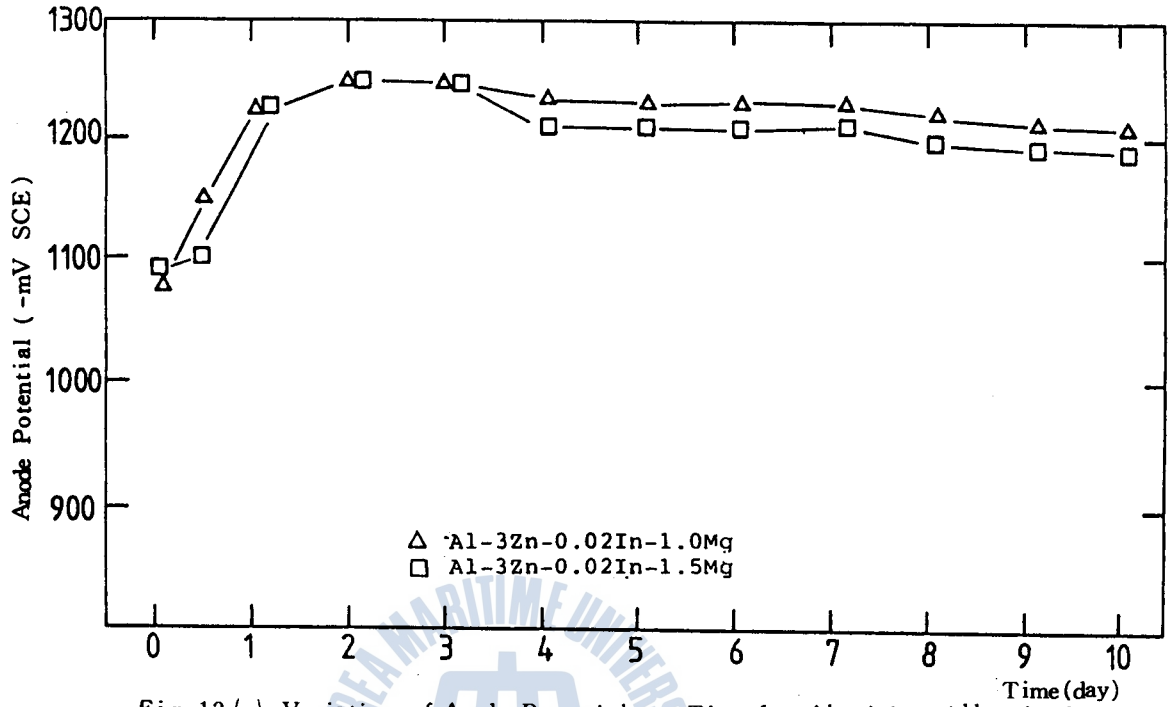


Fig. 13 (a) Variation of Anode Potential vs. Time for Aluminium Alloy Anodes

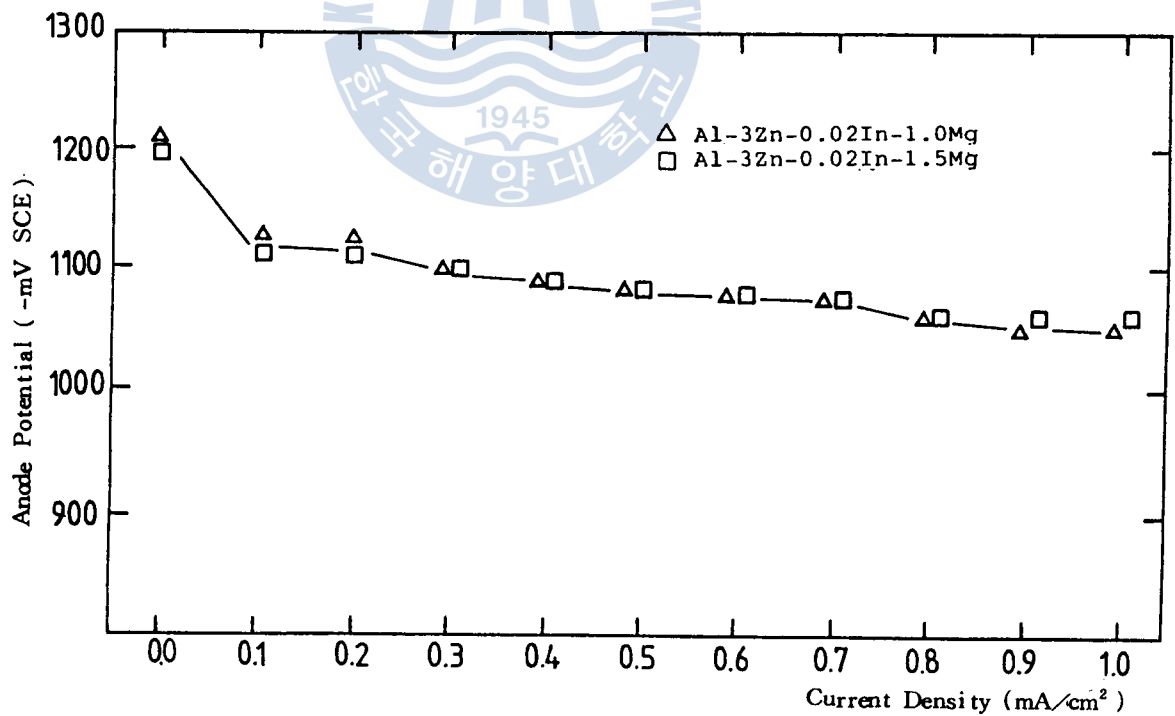


Fig. 13 (b) Variation of Anode Potential vs. Current Density for Aluminium Alloy Anodes

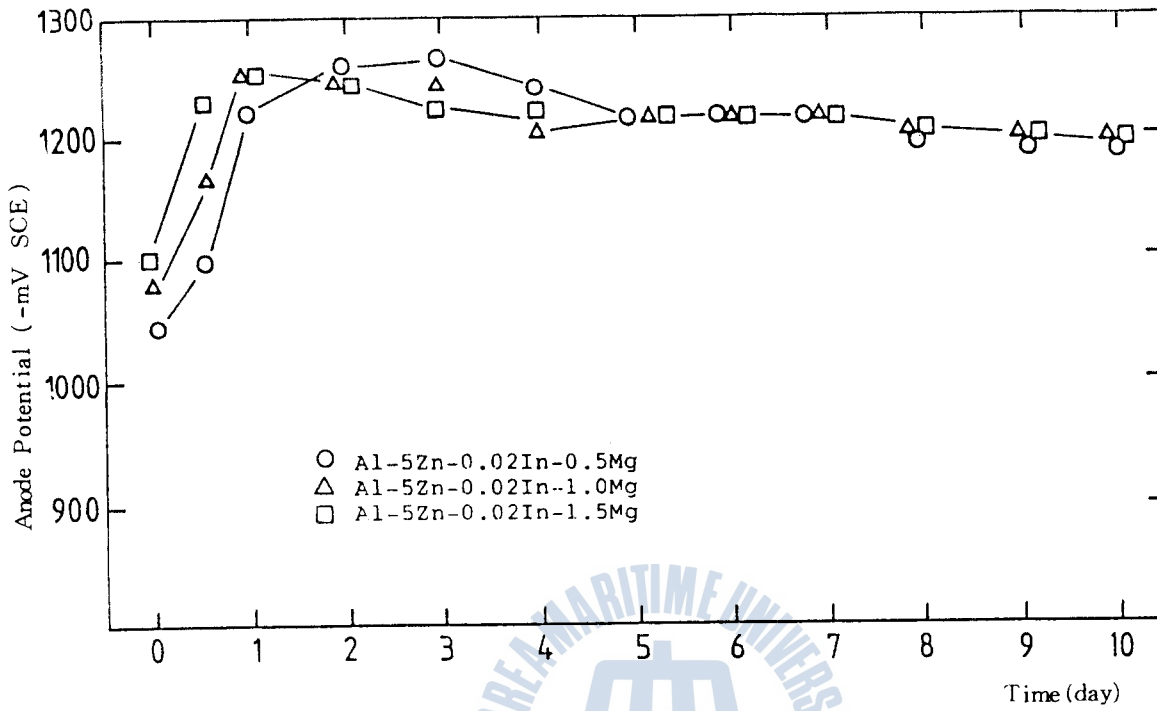


Fig.14 (a) Variation of Anode Potential vs. Time for Aluminium Alloy Anodes

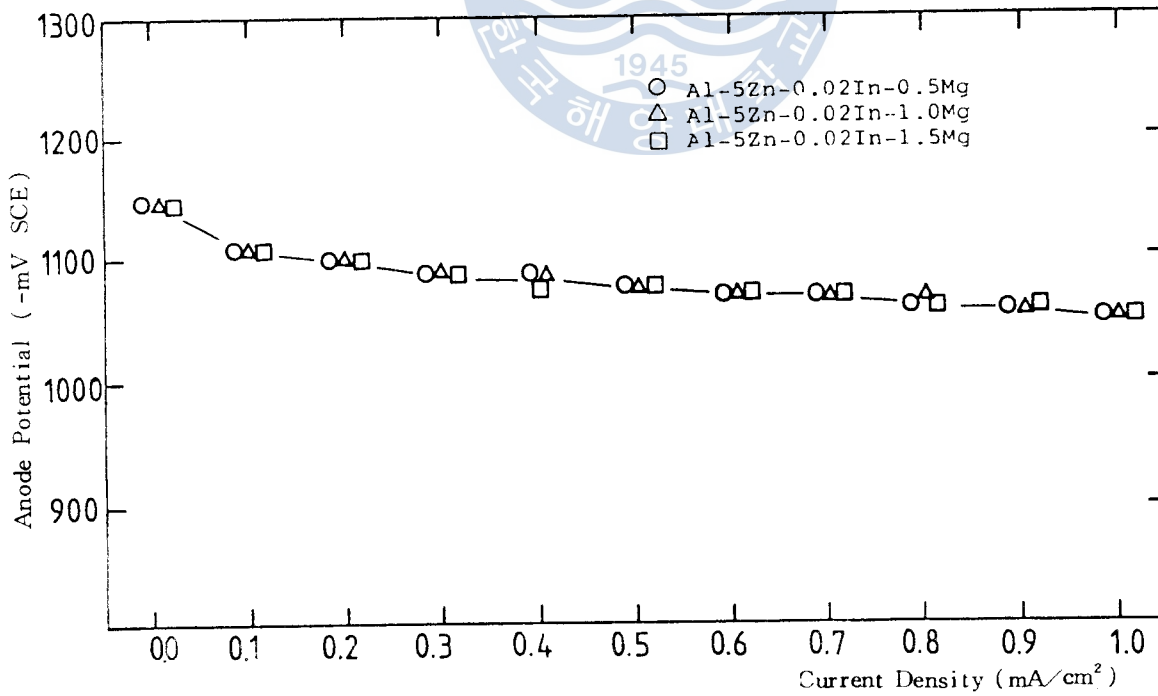


Fig.14 (b) Variation of Anode Potential vs. Current Density for Aluminium Alloy Anodes

3) Al-Zn-0.02In-Mg系 合金陽極의 特性

Fig. 12(a), (b)는 Al-2Zn-0.02In과 Al-2Zn-0.02In-(0.5~1.5)Mg 合金陽極에 대한 定電流試驗과 分極特性試驗의 結果를 보인 것이다. 어느것이든 定電流試驗에서 陽極電位는 -1200 mV(SCE) 内外를 나타내고 있으며 分極特性試驗에서는 -1100mV(SCE) 程度이고 電流密度가 0~0.1mA/cm²에서 電位가 약간 큰 變化를 나타낸 것을 除外하고는 거의 一定하게 나타나는 傾向을 보이고 있다. 이와같은 傾向은 Fig. 13(a), (b)와 Fig. 14(a), (b)에서 圖示된 바와 같이 Al-(3~5)Zn-0.02In-(0.5~1.5)Mg 合金陽極에서도 같은 傾向을 나타내었다.

Table. 6은 이들 陽極들에 대한 平均電位, 電流效率 및 溶解狀態를 나타낸 것이다. 여기에서는 各元素의 添加量에 따라 陽極性能이 不規則하게 나타났으며 이 중에서 Al-2Zn-0.02In-1.0Mg (No. 22)와 Al-3Zn-0.02In-1.0Mg (No. 25) 合金陽極이 특히 陽極電位 電流效率 및 溶解狀態가 改善되었음을 보여주고 있다.

Table. 6 Performance Test Results of Al-(2~5)Zn-(0.02)In-(0.5~1.5)Mg Anodes.

Anode No.	Kind of Anode	Anode Potential -mV(SCE)	Current Efficiency (%)	Corrosion Pattern
20	Al-2Zn-0.02In	1230	88.80	B ⁻
21	" " " -0.5Mg	1200	87.88	C
22	" " " -1.0Mg	1200	91.66	A
* 23	" " " -1.5Mg	-	-	-
* 24	" -3Zn " -0.5Mg	-	-	-
25	" " " -1.0Mg	1230	86.25	B ⁺
26	" " " -1.5Mg	1190	70.32	C
27	" -5Zn " -0.5Mg	1180	89.73	A
28	" " " -1.0Mg	1200	91.66	B ⁻
29	" " " -1.5Mg	1200	89.73	B ⁻

* The performance test result of No. 23 and No. 24 anodes were omitted because of specimen defects.

4) Al-Zn-0.03In-Mg系 合金陽極의 特性

Al-0.03In 合金에 Zn을 2%, 3% 및 5% 그리고 Mg을 0.5%, 1.0% 및 1.5% 添加한 四元合金과 Al-2Zn-0.03In의 三元合金 그리고 比較陽極인 Al-2Zn-0.03In-0.02Sn의 四元合金에 대하여 陽極性能을 試驗하였다.

Fig.15(a)와 Fig.15(b)는 Al-2Zn-0.03In 合金陽極과 Al-2Zn-0.03In-(0.5~1.5)Mg 合金陽極의 陽極性能試驗에 대한 結果이며 定電流試驗에서 Mg이 添加된 合金陽極은 Mg의 量 가되지 않은 Al-2Zn-0.03In 合金陽極에 비해 陽極電位가 安定되게 나타나고 있으며 分極特性試驗에서도 陽極電位가 50~100mV(SCE) 程度 改善되었고 電位勾配는 Mg의 添加에 의하여 安定 되었다.

Fig.16(a)와 Fig.16(b)는 Al-3Zn-0.03In-(0.5~1.5)Mg 合金陽極의 試驗結果이며 여기서 Al-2Zn-0.03In-(0.5~1.5)Mg 合金陽極과 거의 같은 結果를 보이고 있다.

Fig.17(a),(b)는 Al-5Zn-0.03In-(0.5~1.5)Mg 合金陽極의 試驗結果이다. 여기에서 定電流試驗에 의한 陽極電位는 Zn이 3%인 陽極보다 貴化되었으며 또한 不安定하게 되었다. 그러나 分極特性試驗에서 電位分布와 勾配가 安定되게 나타났다.

Table.7은 Al-Zn-0.03In-Mg系 및 比較陽極인 Al-2Zn-0.03In-0.02Sn 合金陽極의 平均電位, 電流效率 및 溶解狀態를 나타낸 것이다.

이들 合金陽極은 平均電位 -1190mV(SCE)이하, 電流效率84% 以上, 溶解狀態 B級 以上으로 全般的으로 우수한 性能을 나타내었다. 이와같은 性能은 比較陽極인 Al-2Zn-0.03In-0.02Sn 合金陽極의 性能과 거의 같은 程度이다.

Table.7 Performance Test Results of Al-(2~5)Zn-(0.03)In-(0.5~1.5)Mg Anodes.

Anode No.	Kind of Anode	Anode Potential -mV(SCE)	Current Efficiency (%)	Corrosion Pattern
30	Al-2Zn-0.03In	1200	84.09	A
31	" " " -0.5Mg	1240	89.18	A
32	" " " -1.0Mg	1240	90.14	B ⁻
33	" " " -1.5Mg	1250	84.99	B ⁻
34	" -3Zn " -0.5Mg	1240	86.76	A
35	" " " -1.0Mg	1240	89.18	A
36	" " " -1.5Mg	1240	84.99	A
37	" -5Zn " -0.5Mg	1190	87.67	A
38	" " " -1.0Mg	1190	85.86	B ⁻
39	" " " 1.5Mg	1190	86.76	B ⁻
40	" -2Zn " -0.02Sn	1200	88.60	A

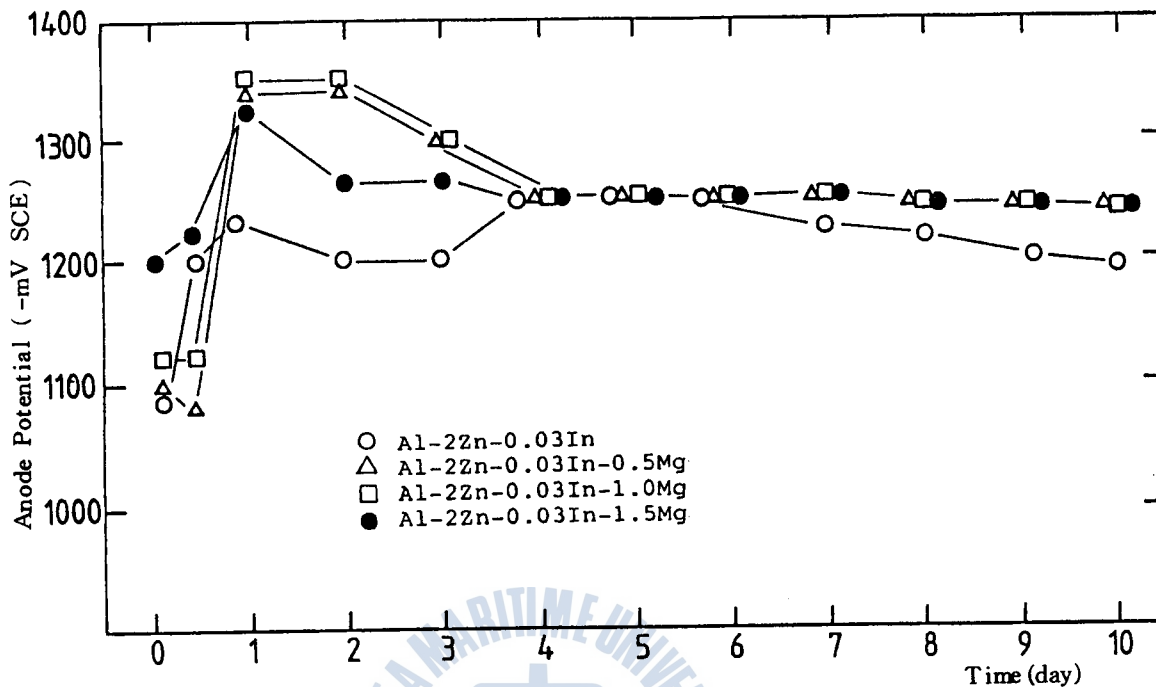


Fig. 15 (a) Variation of Anode Potential vs. Time, for Aluminium Alloy Anodes

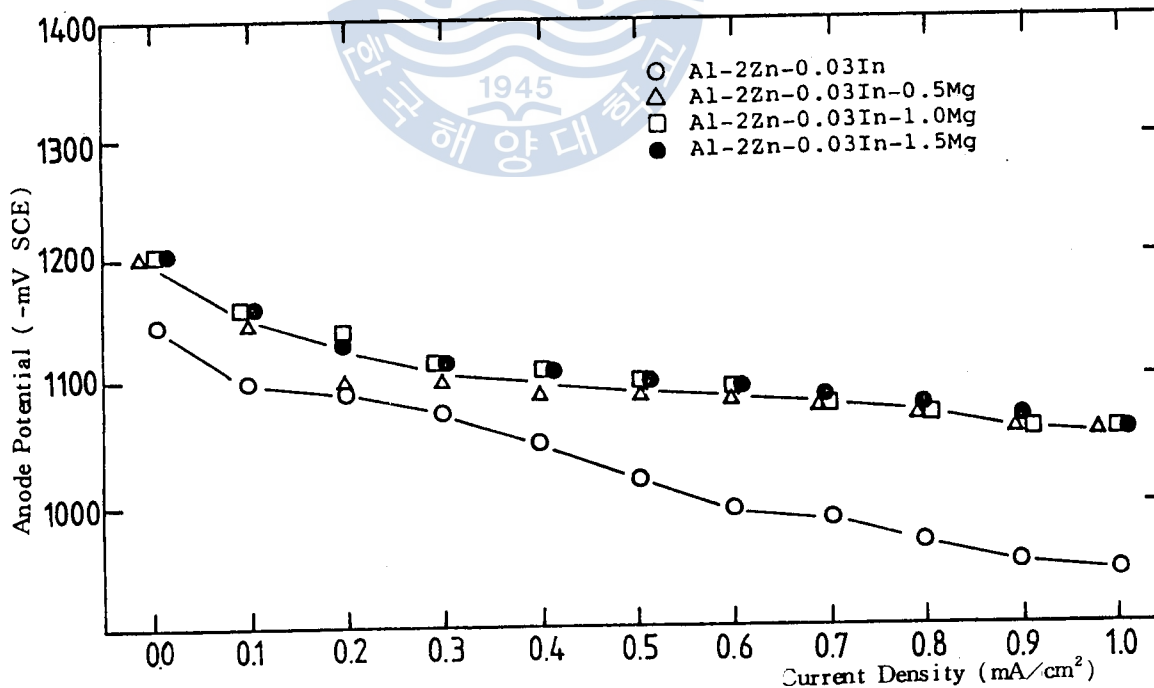


Fig. 15 (b) Variation of Anode Potential vs. Current Density for Aluminium Alloy Anodes

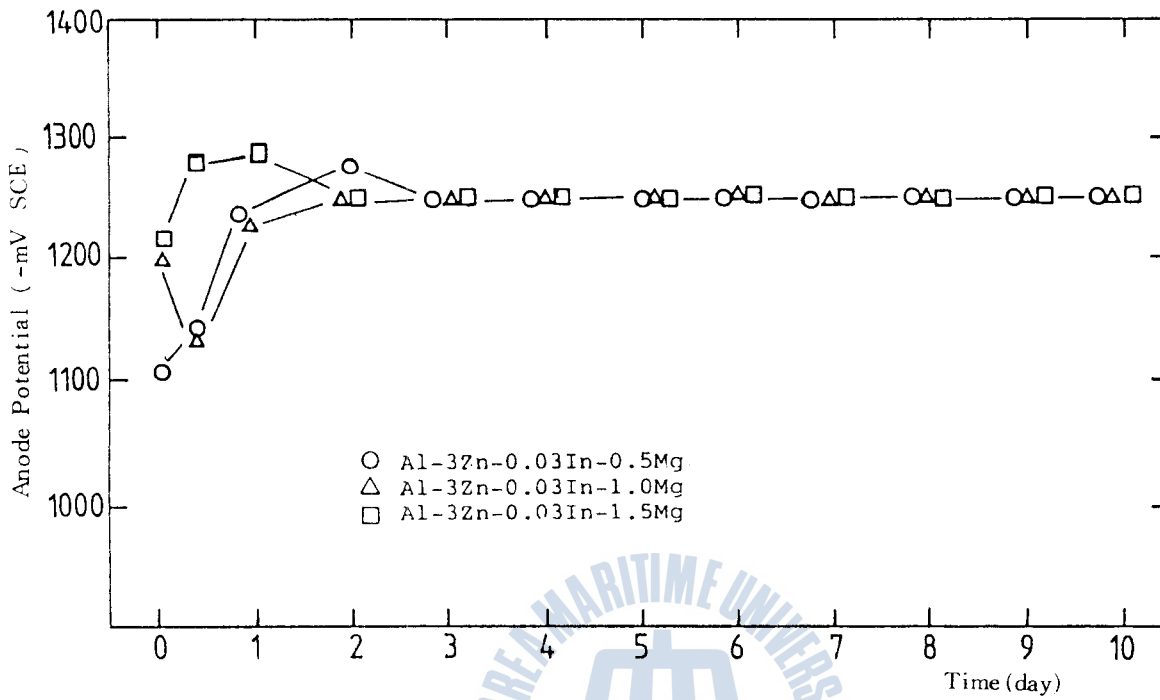


Fig.16 (a) Variation of Anode Potential vs. Time for Aluminium Alloy Anodes

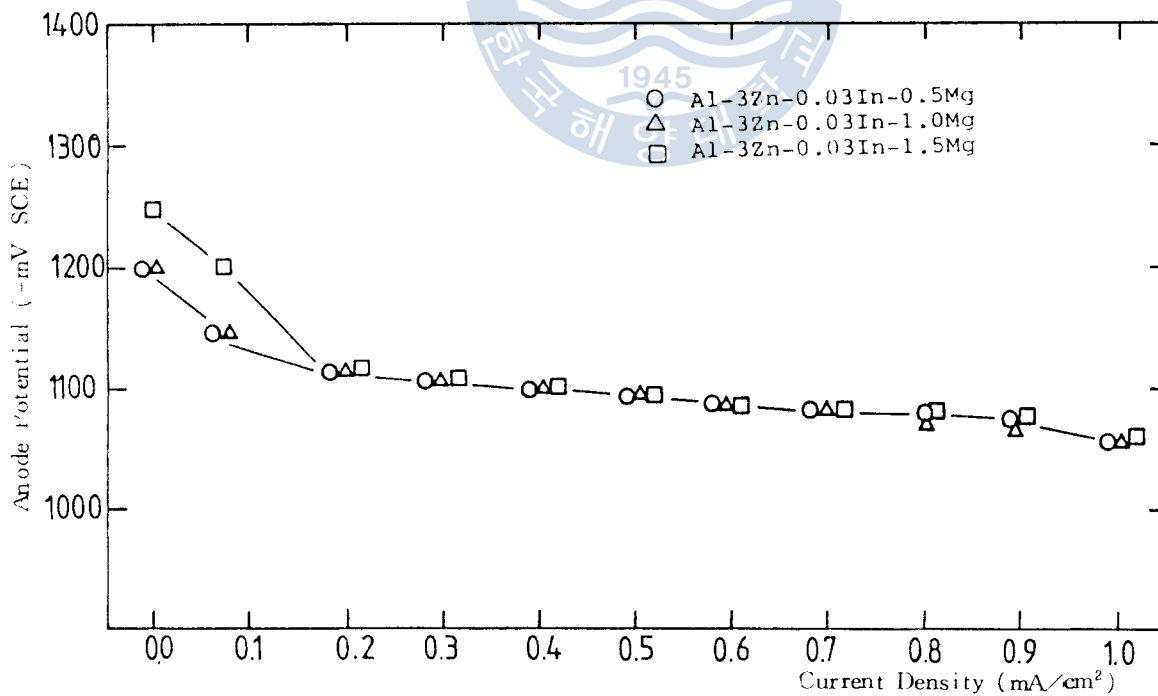


Fig.16 (b) Variation of Anode Potential vs. Current Density for Aluminium Alloy Anodes

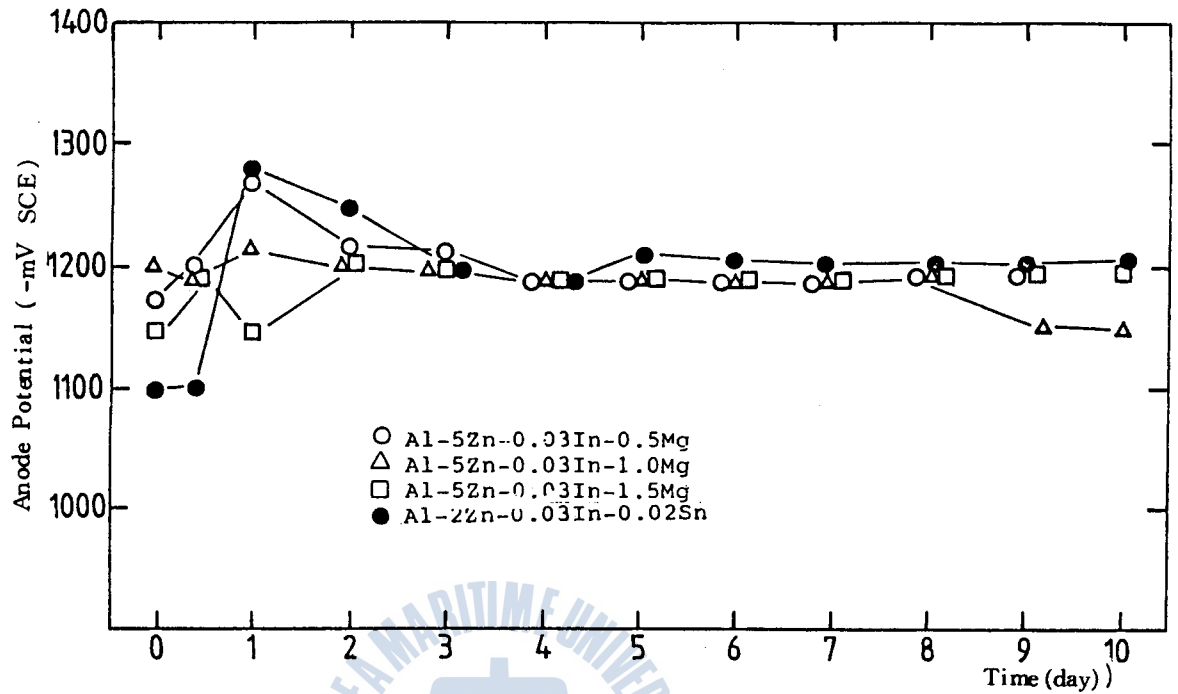


Fig. 17 (a) Variation of Anode Potential vs. Time for Aluminium Alloy Anodes

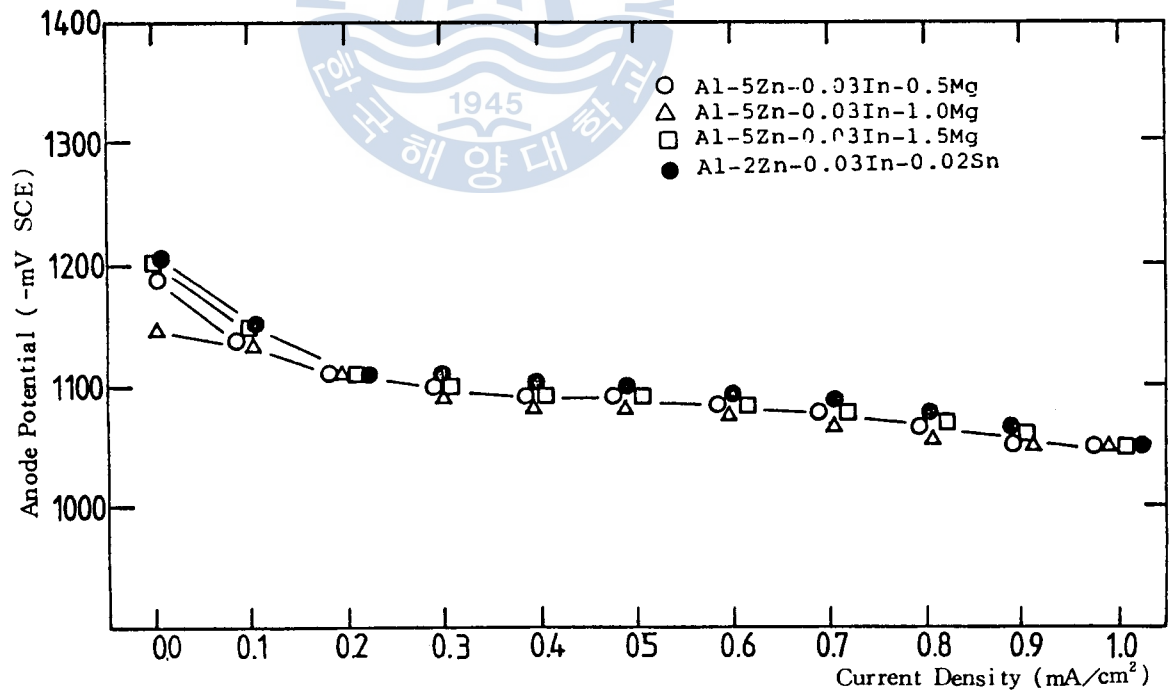


Fig. 17 (b) Variation of Anode Potential vs. Current Density for Aluminium Alloy Anode.

以上の 實驗結果에서 平均電位가 -1180 mV (SCE) 以下이고 電流效率이 85%以上이며 溶解狀態가 B⁺ 級 以上으로 그性能이 우수했던 陽極은 다음의 8種이었다.

Al-2Zn-0.02In-1.0Mg(No.22), Al-3Zn-0.02In-1.0Mg(No.25),
 Al-5Zn-0.02In-0.5Mg(No.27), Al-2Zn-0.03In-0.5Mg(No.31),
 Al-3Zn-0.03In-0.5Mg(No.34), Al-3Zn-0.03In-1.0Mg(No.35),
 Al-3Zn-0.03In-1.5Mg(No.36), Al-5Zn-0.03In-0.5Mg(No.37).

3-2. 50日間の 長期性能試驗

10日間の 短期實驗結果에서 陽極의 平均電位와 電流效率 및 溶解狀態의 面에서 陽極의 性能이 우수했던 8種과 Al-2Zn-0.01In, Al-2Zn-0.02In, Al-2Zn-0.03In 및 Al-2Zn-0.03In-0.02Sn의 比較陽極 4種을 追加하여 都合 12種의 陽極試驗片에 대하여 長期間의 試驗에서도 短期性能試驗과 같은 結果가 얻어지는지 확인하기 위하여 50日간의 長期性能試驗을 하였다.

Fig.18(a),(b) 및 Fig.19(a),(b)는 그 結果를 圖示한 것이다. 定電流試驗에서 陽極電位는 時間의 經過에 따라 貴化되는 傾向을 나타내고 있으며, 分極特性試驗에서는 거의 一定한 電位勾配를 나타내는 傾向을 보이고 있다.

Table.8은 이들 合金陽極의 50日간의 平均電位, 電流效率 및 溶解狀態를 나타낸 것이다. 短期性能試驗에서 B⁺ 級以上이었던 陽極溶解狀態가 長期性能試驗에서는 B⁻ 級以下로 低下되었는데 Fig.20은 이들의 表面溶解狀態를 보인 것이다.

특히 C 級以下로 孔蝕狀의 集中溶解가 發生한 試驗片도 있었는데 이것은 微量元素들에 의한 自己腐蝕 또는 腐蝕生成物의 影響으로 判斷된다.

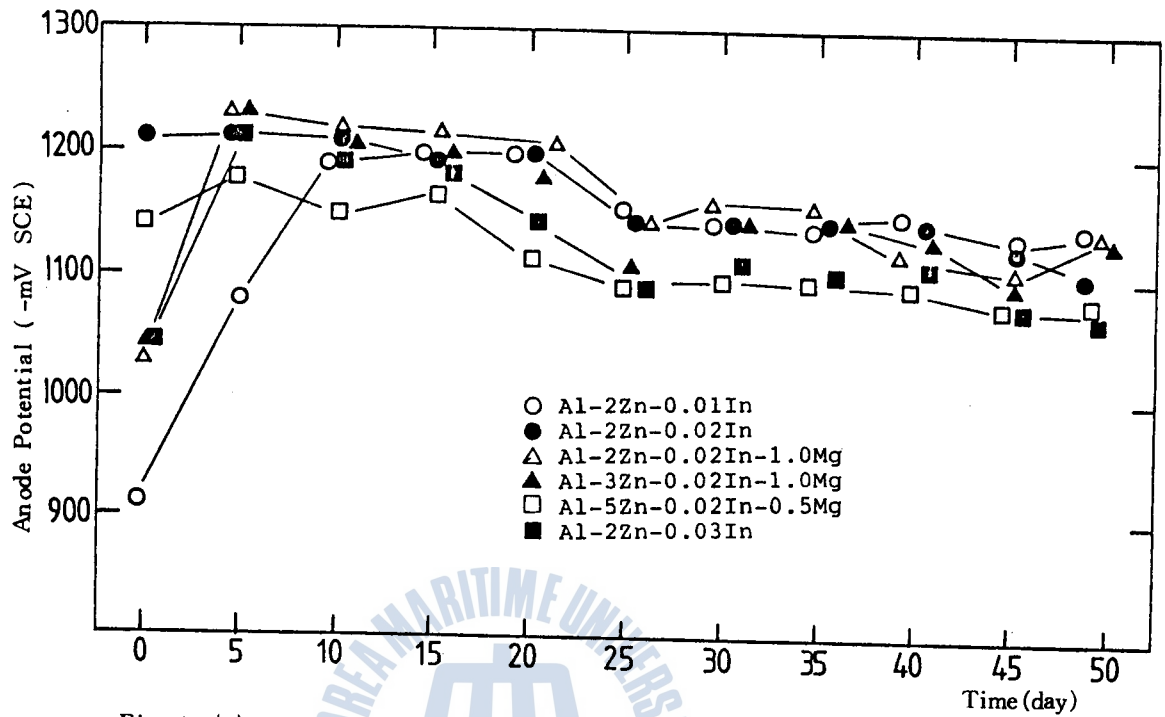


Fig. 18 (a) Variation of Anode Potential vs. Time for Aluminium Alloy Anodes

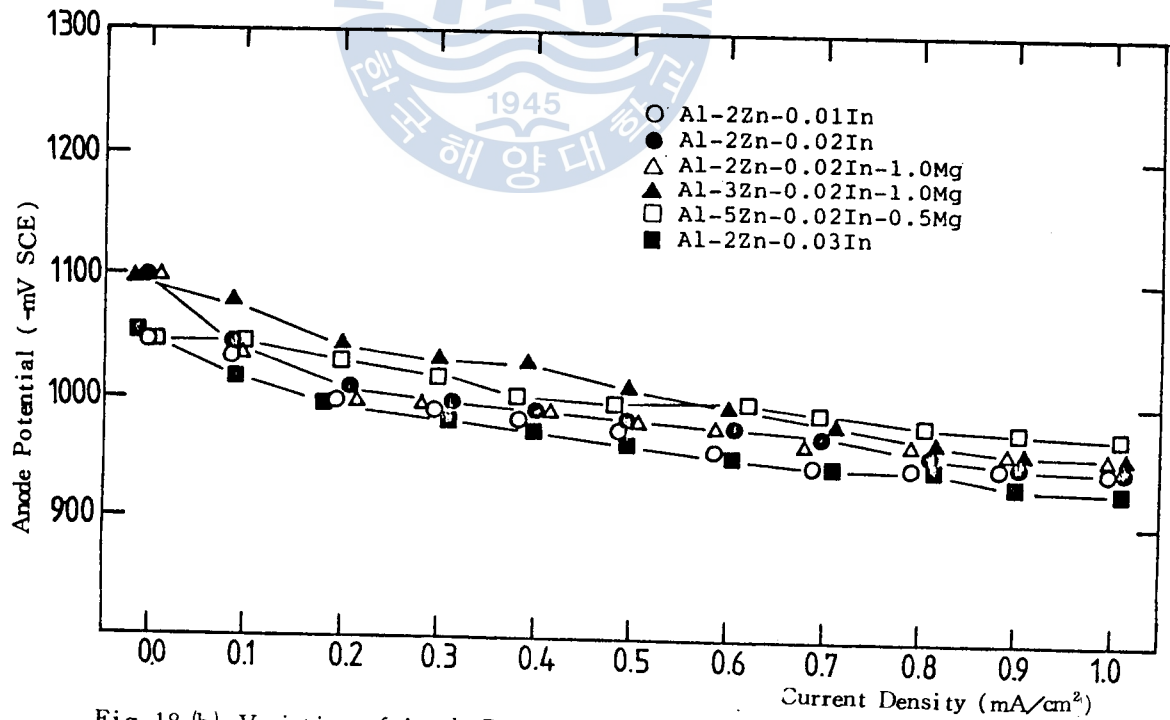


Fig. 18 (b) Variation of Anode Potential vs. Current Density for Aluminium Alloy Anodes

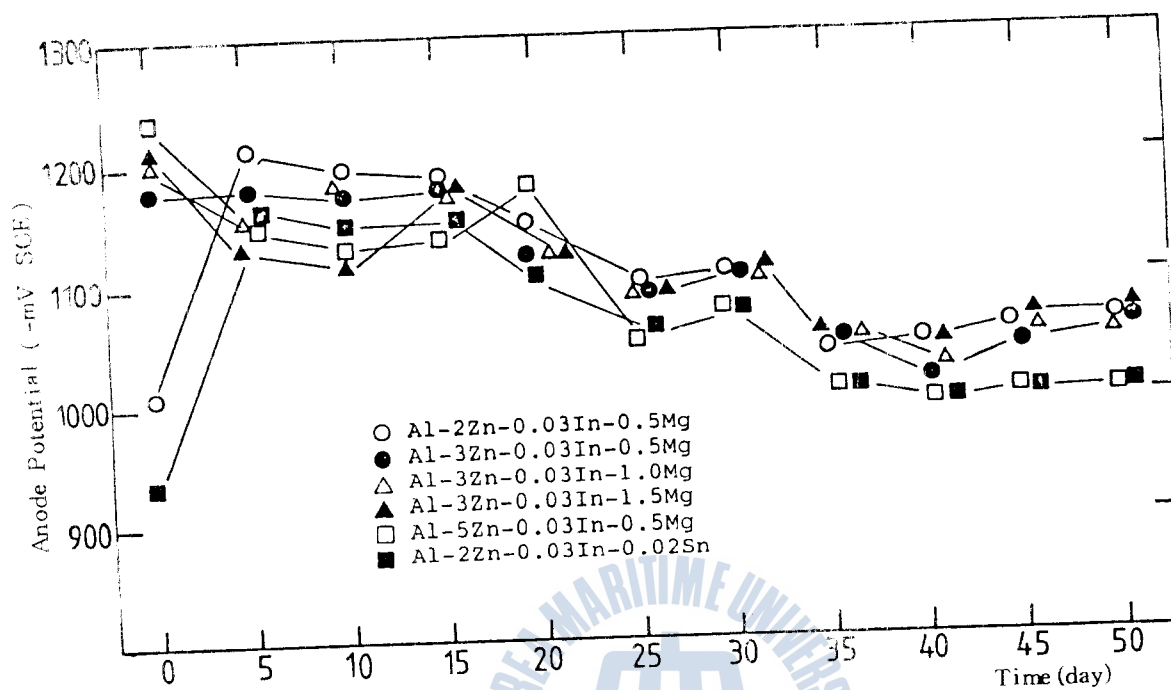


Fig.19 (a) Variation of Anode Potential vs. Time for Aluminium Alloy Anodes

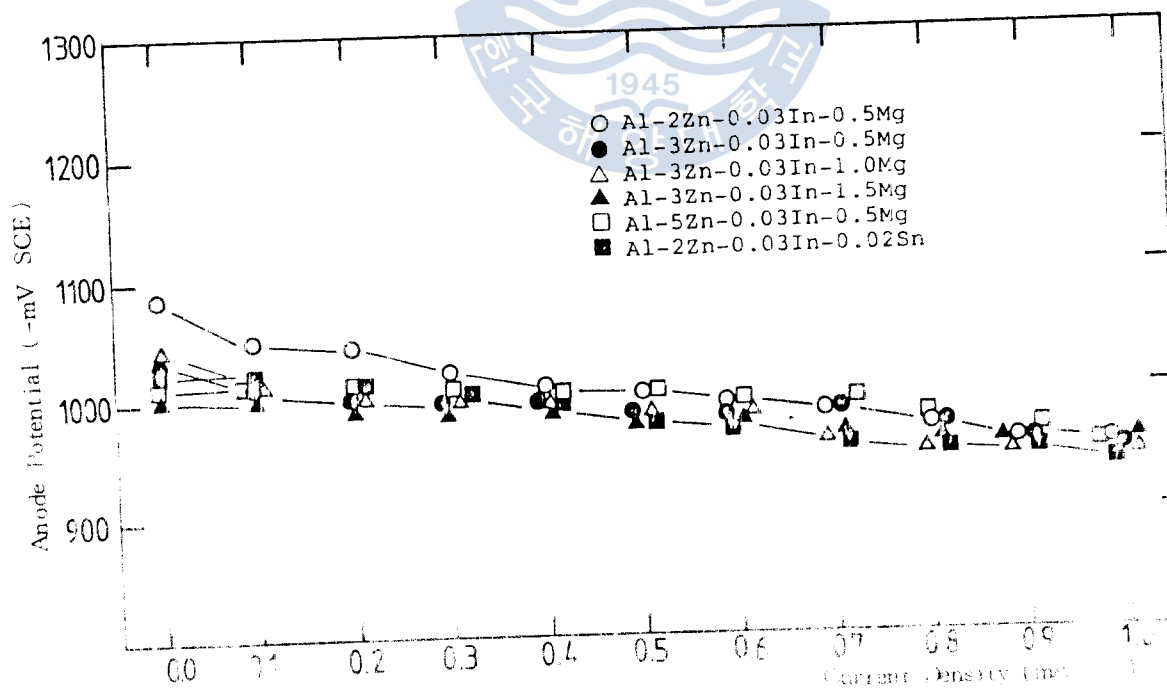


Fig.19 (b) Variation of Anode Potential vs. Current Density for Aluminium Alloy Anodes

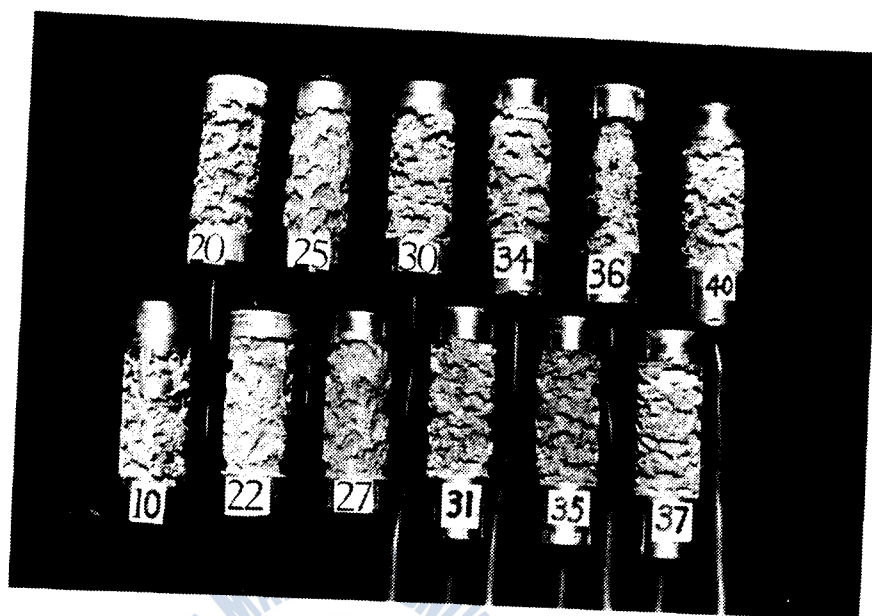


Fig.20 Corrosion Pattern of Al Alloy Anodes (after 50 days)

Table. 8 Performance Test Results of Aluminium Alloy Anodes.

Anode No.	Kind of Anode	Anode Potential -mV(SCE)	Current efficiency (%)	Corrosion Pattern
10	Al-2Zn-0.01In	1130	87.59	C
20	" " -0.02In	1150	87.59	C
22	" " " -1.0Mg	1150	87.59	B ⁻
25	" -3Zn " -1.0Mg	1140	88.16	B ⁻
27	" -5Zn " -0.5Mg	1120	90.32	C
30	" -2Zn-0.03In	1100	83.27	C
31	" " " -0.5Mg	1060	84.84	C
34	" -3Zn " -0.5Mg	1070	91.34	B ⁻
35	" " " -1.0Mg	1070	85.31	B ⁻
36	" " " -1.5Mg	1070	27.31	E
37	" -5Zn " -0.5Mg	1050	90.12	C
40	" -2Zn " -0.02Sn	1050	82.60	B ⁺

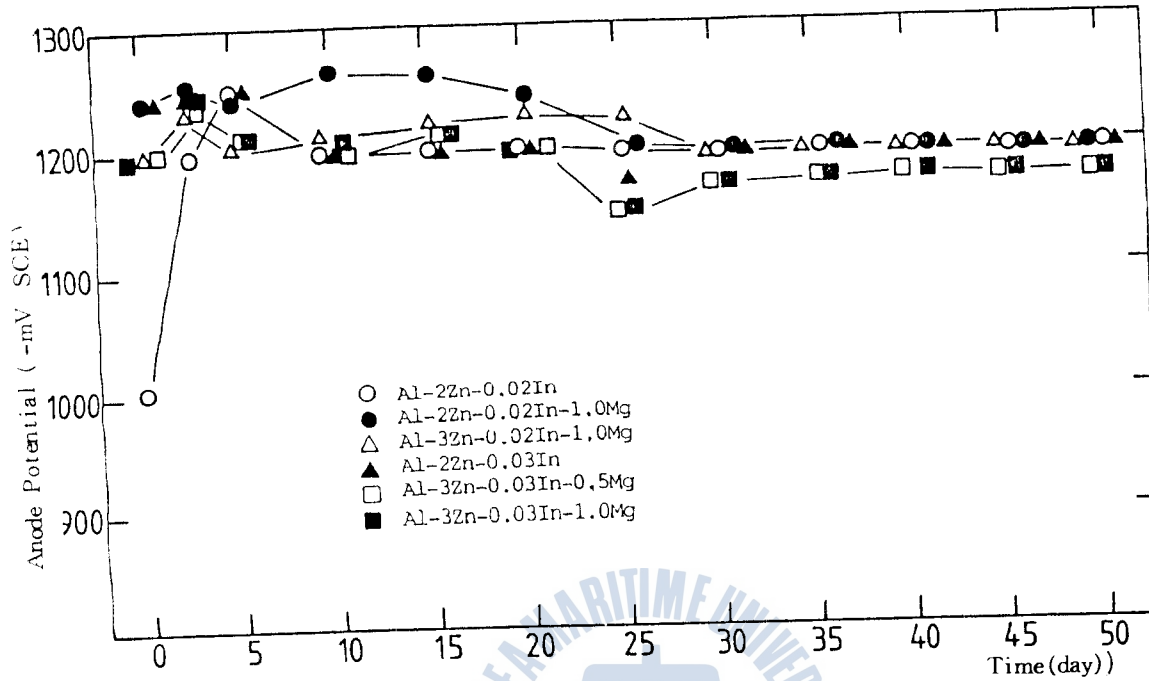


Fig. 21 (a) Variation of Anode Potential vs. Time for Aluminium Alloy Anodes

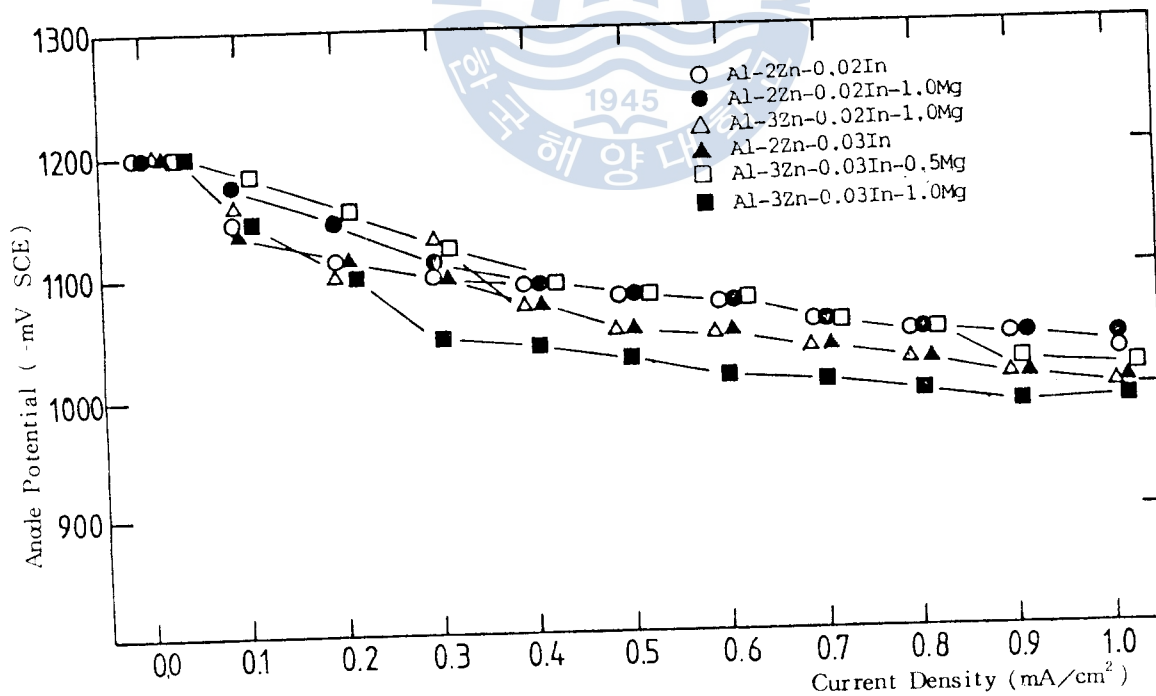


Fig. 21 (b) Variation of Anode Potential vs. Current Density for Aluminium Alloy Anodes

여기서 平均電位가 -1070mV(SCE) 以下이고 電流效率이 85% 以上이며 그리고 溶解狀態 B⁻級 以上으로 그 性能이 우수했던 Al-2Zn-0.02In-1.0Mg, Al-3Zn-0.02In-1.0Mg, Al-3Zn-0.03In-0.5Mg 및 Al-3Zn-0.03In-1.0Mg의 4種과 比較陽極 Al-2Zn-0.02In과 Al-2Zn-0.03In의 2種의 陽極을 발체하여 500 ~ 550°C에서 1시간 풀림熱處理한 後 50日 間의 長期性能試驗을 實施하였다.

Fig.21(a)와 Fig.21(b)는 定電流試驗과 分極特性試驗의 結果이다. 陽極電位는 約 100mV 程度 改善되었으며 分極特性試驗에서도 分極電位가 같은 程度로 改善됨을 보여주고 있다.

Table.9는 熱處理된 試驗片 6種에 대한 平均電位, 電流效率 및 溶解狀態를 나타낸 것이다. 平均電位는 50 ~ 130mV程度 改善되었으며 電流效率은 熱處理에 의한 影響이 거의 나타나지 않았으나 溶解狀態는 B⁺級以上으로 向上되었다.

Fig.22는 이들의 溶解狀態를 보인 것이다. 이들로 부터 Al-Zn-In-Mg系 合金陽極은 500 ~ 550°C에서 1時間 풀림熱處理하면 陽極性能이 改善되어 짐을 알 수 있다.

Table.9 Performance Test Results of Aluminium Alloy Anodes (Heat Treatment).

Anode No.	Kind of Anode	Anode Potential -mV(SCE)	Current Efficiency (%)	Corrosion Pattern
20	Al-2Zn-0.02In	1200	86.97	B ⁺
22	" " " -1.0Mg	1200	90.28	A
25	" -3Zn " -1.0Mg	1200	90.74	A
30	" -2Zn-0.03In	1200	84.89	B ⁺
34	" -3Zn " -0.5Mg	1180	88.04	B ⁺
35	" " " -1.0Mg	1180	86.33	B ⁺

이것은 풀림熱處理에 의하여 加工殘留應力과 擴散에 의한 局部的 偏折이 除去되어 均質組織이 되므로 陽極性能이 改善되어 지는 것으로 생각되어진다.

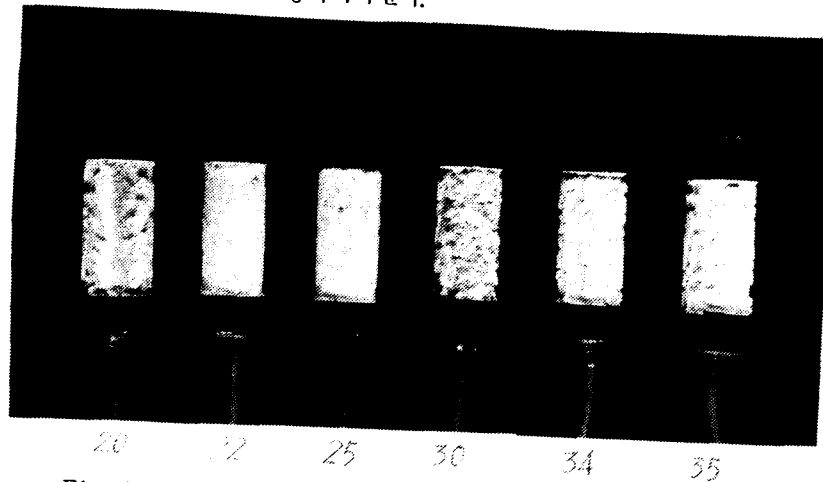


Fig.22 Corrosion Pattern of Al Alloy Anodes after 50 days. (Heat Treatment)

3-3. 平均電位와 電流效率의 關係

Fig. 23은 10日間の 短期性能試驗과 50日間の 長期性能試驗, 그리고 熱處理된 陽極의 50日間の 長期性能試驗을 實施한 總 58種에 대한 平均電位變化와 電流效率의 關係를 圖示한 것이다. Al-Zn-Mg系는 電流效率이 75%以下이고 平均電位는 -950mV(SCE) 보다 貴電位를 나타내고 있다.

또한 Al-Zn-In系와 Al-Zn-In-Mg系는 83%以上の 電流效率과 平均電位가 -1150mV(SCE) 以下の 良好한 分布를 나타내고 있다. 여기에서 몇 種의 Al-Zn-In-Mg系의 陽極은 80%以下の 電流效率과 -1000mV(SCE) 以上の 貴電位를 나타내고 있는데 이것은 In이 0.01% 添加된 合金陽極에서 나타나고 있다.

Al-Zn-In-Mg系 合金陽極中 50日間の 長期性能試驗한 試驗片에서는 電流效率은 10日間の 短期性能試驗과 같은 程度이나 平均電位가 $-1050 \sim -1180\text{mV(SEC)}$ 로 貴化하는 傾向을 보였다.

以上の 試驗片에서는 平均電位가 낮을수록 電流效率이 向上되고 平均電位가 높을수록 電流效率이 低下하는 傾向을 보였다.

이와 같이 陽極性能에 影響을 미치는 Zn, In, Mg의 元素는 陽極電位改善과 함께 電流效率을 向上시키는 有效元素임을 알 수 있다.

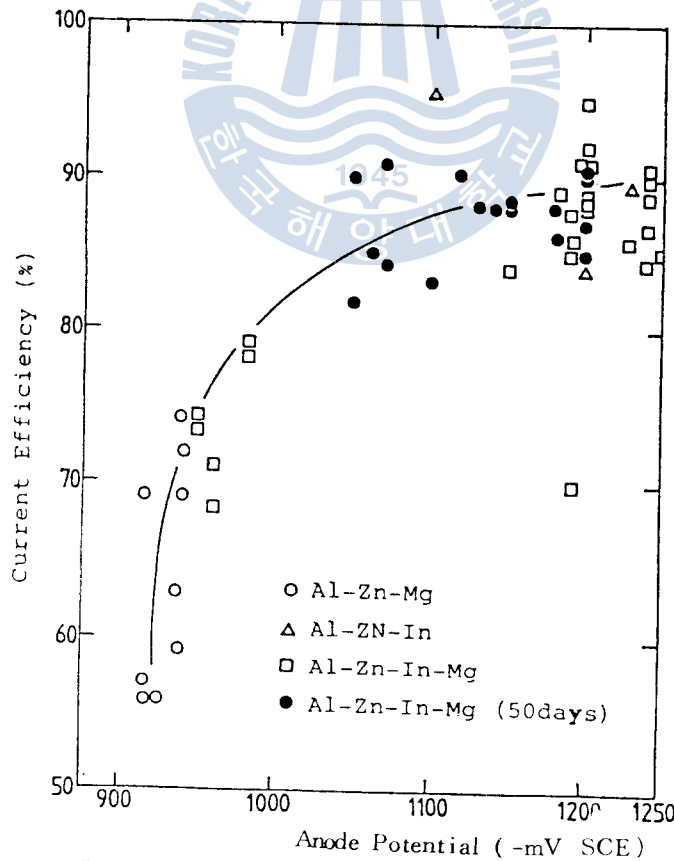


Fig. 23 Relation between Current Efficiency and Anode Potential

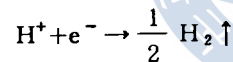
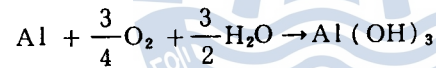
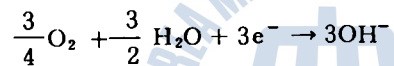
3 - 4. 溶解狀態와 電流效率의 關係

Fig.24는 本 實驗에 使用한 58種의 全試驗片에 對한 溶解狀態와 電流效率의 關係를 圖示한 것이다.

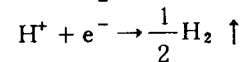
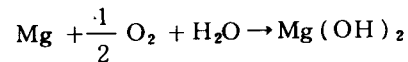
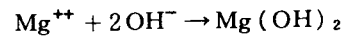
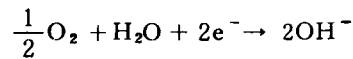
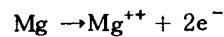
Al-Zn-Mg系와 0.01% In을 添加한 一部 Al-Zn-In-Mg系의 陽極은 79%以下의 電流效率과 C級以下의 溶解狀態를 나타내고 있다. 그리고 Al-Zn-In系와 Al-Zn-In-Mg系의 나머지 陽極들은 83% 以上의 높은 電流效率과 C級以上의 比較的 좋은 溶解狀態를 보이고 있다. 이와같은 事實에 의하면 In과 Mg은 陽極表面에 作用하여 溶解狀態를 改善하는 有效한 作用을 하는 元素라고 判단된다. 그런데 여기서 陽極表面溶解狀態에 對한 電流效率의 範圍가 넓게 나타나는 것은 陽極溶解時 發生하는 水素가스와 腐蝕生成物이 電流의 흐름을 妨害함으로 基因되는 影響(金屬의 水酸化物)으로 思料된다.

Al과 Mg에 對한 水素와 腐蝕生成物의 發生機構는 다음과 같다.

Aluminium ;



Magnesium ;



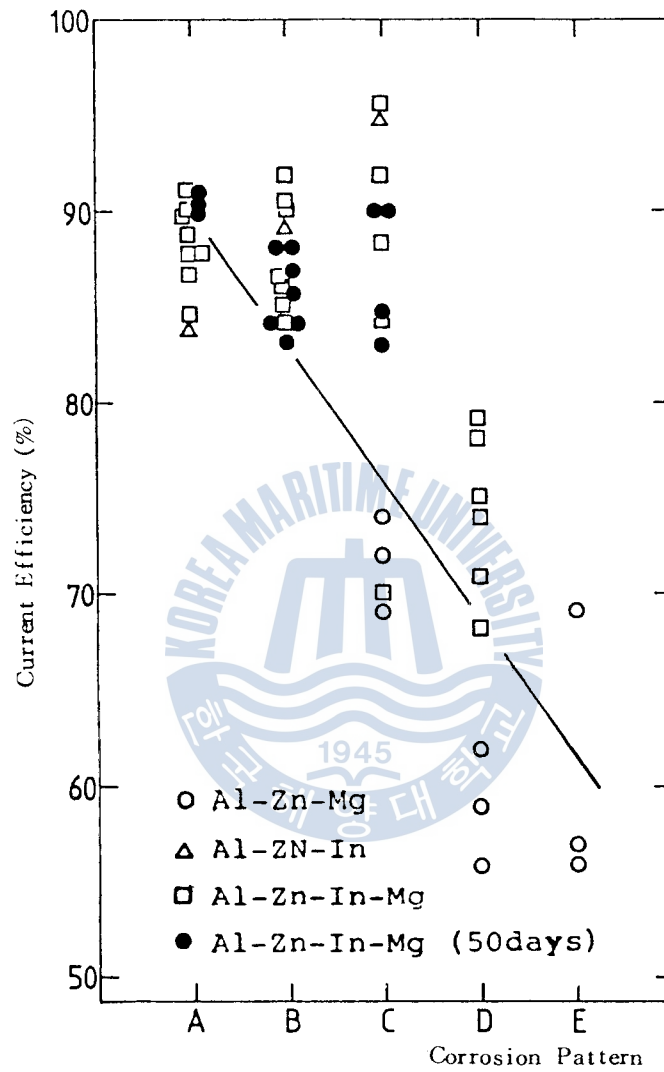


Fig.24 Relation between Current Efficiency and Corrosion Pattern of Alloy Anodes

4 . 結 論

99.5%級 Al 地金으로 만든 Al-Zn-Mg 系 및 Al-Zn-In-Mg 系 流電陽極에 관한 定電流試驗과 分極特性試驗을 實施한 結果 다음의 結論을 얻었다.

1. Zn, In, Mg 은 Al 合金陽極性能을 改善하는 有效元素이다.
2. Al-Zn-Mg 系 流電陽極은 Zn의 含量이 2%~5%範圍에서 그 量이 增加할수록 陽極性能이 向上된다.
3. Al-Zn-In-Mg 系에서 陽極性能을 判斷하는 데는 50日以上の 長期性能試驗이 要求된다.
4. Al-Zn-In-Mg 系 陽極에서 가장 優秀한 性能을 나타낸것은 Al-(2~3%)Zn-0.02%In-1.0%Mg이다.
5. Al-Zn-In-Mg 系 陽極은 500~550℃에서 1시간 플림 熱處理하면 陽極性能이 向上된다.
6. Al-Zn-Mg 系, Al-Zn-In 系, Al-Zn-In-Mg 系에서 平均電位가 낮을수록 그리고 溶解 狀態가 좋아질수록 電流效率은 向上된다.

參 考 文 獻

- 1) 田大熙: 腐蝕과 防蝕의 管理, 太和出版社, p.286~374, 1979.
- 2) R.A. Hine & M.W. Wei: How effective are Aluminium Anode in Sea Water, Materials Protection, vol.3 No:11, p.49~52, 1964.
- 3) J.T. Reading & J.J. Newport: The Influence of Alloying Elements on Aluminium Anodes in Sea Water, Materials protection, Vol.5, No.12, p.15~18, 1966.
- 4) 福谷英二: 金屬の防食規程·防食基準ならびに關連規格について, 防食技術, 28, p.503~511, 1979.
- 5) S.N. Smith, J.T. Reading, and R.L. Riley, JR: Development of a Broad Application Saline Water Aluminium Anode - "Galvalum III", Materials Performance, Vol.3, No.11, p.32~36, 1978.
- 6) T.J. Lenox, Jr. M.H. Peterson and R.E. Groover: A Study of Electrochemical Efficiencies of Aluminium Galvanic Anodes in Sea Water, Materials Protection, Vol.7, No.2, p.33~37, 1968.
- 7) L.L. Shreir: Sacrificial Anode, Corrosion, Vol.2, p.11:21, 1976.

- 8) T.Sakano, K.Toda & M.Hanada: Tests on the Effects of Indium for High Performance Aluminium Anodes, Materials Protection, Vol.5, No.12, p.45, 1966.
- 9) E.G. Haney, G.W.Kurr: Sea Water Efficiency Tests on Aluminium Alloy Anodes Containing Zinc, Indium and Cadmium, Materials performance, Vol.15, No.5, p.27, 1976.
- 10) 日本學術振興會: 金屬防蝕技術便覽, 日刊工業新聞社, p.589, 1975.
- 11) 電氣學會: 新版電食土讓腐食ハントブック, コロナ社, p.220, 1977.
- 12) 村井東助, 三浦周敏, 田村祐一: アルミニウム流電陽極の研究(第一報), 防食技術, Vol.23, p.191, 1974.
- 13) 田大熙, 金基俊: 國産 Al 地金에 의한 Al-Zn-In系와 Al-Zn-In-Sn系의 Al合金陽極의 性能에 관한 研究, 韓國海洋大學 論文集 第16輯, p.141 ~ 167, 1981.
- 14) 田大熙: 流電陽極 試驗法과 同解説, 韓國腐蝕學會誌, Vol.7, No.2, p.9 ~ 17, 1978.

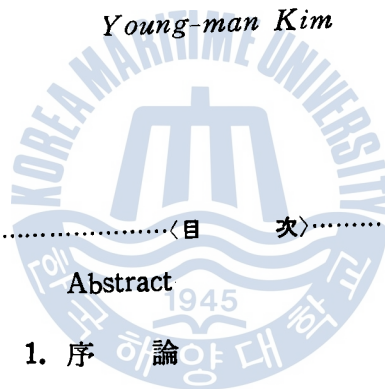


디젤機關 推進軸系 設計를 위한 電算프로그램 開發에 關한 研究

金 榮 滿

Developing a Computer Program for the Design
of Marine Diesel Engine Shafting

Young-man Kim



.....〈目 次〉.....

Abstract

1. 序 論
2. 電算프로그램의 使用範圍
3. 軸系의 設計 基準
4. 軸系振動 및 最適配置의 檢討
5. 軸系 設計 프로그램의 플로우차아트
6. 實際値와 計算値와의 比較檢討
7. 結 論

參考文獻