

海上用 遠心펌프 임펠러의 浸蝕抑制法으로 陰極防蝕 및 材料開發에 關한 基礎研究(1)

이 진 열* · 임 우 조**

Fundamental Study on Cathodic Protection and Material Development
as Erosion - Control Methods of Oceanic Centrifugal Pump(1)

J. Y. Lee · U. J. Lim

Key words : Saturated calomel electrode(飽和카로멜電極), Impressed current method(外部電源法), Incubation period(潛伏期), Electrode potential(電極傳位), Cathode(陰極部), Electrode current density(電極電流密度), Anode(陽極部), Protective efficiencies(抑制率), Reference electrode(基準電極), Corrosion fatigue strength(腐蝕疲勞強度), Specific gravity(比重)

Abstract

Recently, with the rapid advancement in the oceanology such an ocean - going vessel and oceanic structures, there is a need to study the cavitation erosion - corrosion control of pump impeller, the partial element of ocean machinery, for more effective operation.

Especially, the cathodic protection(impressed current method & Al - sacrificial anode method) was applied to sea water, and Cu - alloy material mixed Zn & Al was used as a control method of cavitation erosion - corrosion.

In this study, used the piezoelectric vibrator with 20KHz, 24 μ m to cavity generation apparatus, and investigated the weight loss, weight loss rate, electrode potential & current density etc. under this condition. According to test result, this describes how to indentify an influence of the cathodic protection and Al & Zn addition in material development for the control of cavitation erosion - corrosion, and those will serve as fundamental data on the cavitation erosion - corrosion control of oceanic centrifugal pump.

* 정희원, 한국해양대학교 선박운항시스템공학과

** 정희원, 부산수산대학교 기계공학과

1. 서 론

최근 國際競爭力의 強化 및 海洋開發 關心度의 增大側面에서 海上 運送手段인 船舶은 大型化, 高速化 추세에 있고, 海洋探査나 地下資源 開發의 必要性에 부응한 다양한 海洋 構造物이 大洋에 설치됨으로써, 이들의 주요 構成要素인 펌프의 維持·保守延長은 構造物의 長期的인 運轉性能 效率에 中대한 영향을 미친다¹⁾. 특히 船舶 및 海洋 構造物에 미치는 各種 펌프 事故被害中 腐蝕성이 강한 電解質인 海水에서의 浸蝕損傷이 큰 위치를 점유하고 있다.

이러한 펌프의 事故中 임펠러(Impeller), 밸브(Valve), 配管(Pipe), 軸支持 베어링 등에서 的인 캐비테이션 浸蝕-腐蝕(Cavitation erosion-corrosion)에 의한 被害가 약 12%이고, 그 중에서 펌프 임펠러의 浸蝕損傷이 약 9% 정도를 占有하고 있다^{2,3)}. 또한 大部分의 機械的인 캐비테이션 浸蝕은 電氣化學的인 腐蝕性 環境에서 일어나는 傾向이 많은 데, 이와 같이 金屬材料에 浸蝕-腐蝕(Erosion-corrosion)이 중첩하여 발생하는 경우에는 浸蝕과 腐蝕이 상호간에 가속하는 上昇效果때문에 機械壽命에 치명적인 惡影響을 미친다^{4,5,6)}. 더욱이, 이러한 펌프 事故는 船舶(特殊船舶, 海底 試錐船, 海洋 探査船等) 및 海洋 構造物(原子爐 冷却水 펌프, 石油 探査塔, 砂吐 分離機)의 機能低下, 出力減少, 維持保守 費의 增大等を 誘發하고 있다^{7,8)}. 특히 海上은 孤立的이고 技能이 制限되어 신속한 保守·修理에 대한 對處能力이 陸上보다 부족하기 때문에 機械 構造物의 막대한 財産上의 被害와 더 나아가서는 人命損傷까지 發生될 수 있는 要因이 된다. 따라서 未然에 防止하는 對策 研究가 急先務라고 하겠다.

本 研究에서 銅金屬(Cu-metal)을 試驗片으로 하고, 캐비티(cavity) 發生裝置로는 20KHz, 24 μ m 加速振動機를 이용하여 強電解質인 海水溶液에서의 浸蝕舉動을 究明하였다^{9,10)}. 또한 浸蝕抑制策으로는 陰極防蝕(外部 電源法과 Al-合金 犧牲陽極法)을 環境制御용으로 적용하고^{11,12)}, 耐浸蝕-腐蝕 材料로서 陽性金屬인 알루미늄(Al)과 亞鉛(Zn)를 銅金屬에 첨가한 銅合金材를 試驗片으로 사용하여 무게 減少量, 무게 減少率, 浸蝕抑制率, 電流密度 및 潛伏期等を 求하였다. 이러한 실험결과를 토대로 하여 海上用 펌프 임펠러의 浸蝕抑制法으로 陰極防蝕法의 實用性 및 耐-浸蝕性 材料開發에 대한 基礎資料로 活用하는 데 目的이 있다.

2. 시료 및 실험방법

2.1 試驗材料 및 實驗裝置

本 실험에 사용한 試驗片은 船舶 및 海洋構造物과 같이 電氣化學的인 腐蝕성이 강한 海水環境에서 주로 耐浸蝕材料로 잘 알려진 銅金屬(Cu-metal)을 基本 試驗片으로 選擇하였는데, 銅金屬은 化學的 造成에서 銅(Cu)의 成分이 99.0%이상의 純度を 가졌고, Mn, Fe, Ni등은 無視할 정도로 함유되어 있다. 또한 材料開發을 위한 試驗片으로는 銅金屬에 海水環境에서 陰極防蝕法中 犧牲陽極材로 가장 많이 應用되는 陽性金屬인 亞鉛(Zn)과 알루미늄(Al)을 일정비율(1.0%~15.0%)로 첨가하여 鑄造한 銅合金材로 하고^{13,14)}, 특히 固溶體化 處理過程에서 偏晶되지 않도록 주의하였으며, 研磨 및 오일랩핑(Oil lapping)중에서도 가능한 材料表面이 硬化되지 않도록 低速으로 加工하였다. 이들 各 試驗片의 化學的 成分 및 特性은 Table 1과 같다.

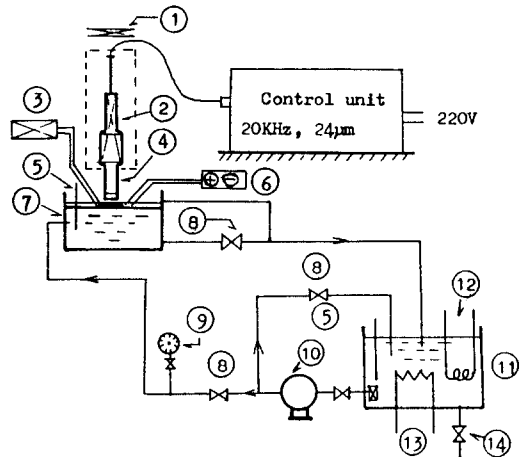
Table 1. Chemical compositions and properties of specimens used as erosion - corrosion experiment for oceanic pump impeller.

Wt(%)	Cu	Zn	Mn	Al	Fe	Ni	Sn	C.F.S (Kgf/mm ²)	S.G (60/60°F)	E.P (-mV/SCE)
Cu - Metal	90.0	-	0.3	-	0.3	0.3	0.1	7	8.8	220
Cu - Zn	80.3	5.0	0.7	-	5.0	5.0	4.0	10	8.2	620
Cu - Al	80.3	-	0.7	9.0	5.0	5.0	-	18	7.6	550

** C.F.S : Corrosion fatigue strength, S.G : Specific gravity, E.P : Electrode potential

Table 2. Chemical composition of Al - alloy sacrificial anode.

Composition	Zn	In	Fe	Si	Ca	Al
Weight(%)	4.2	0.027	0.053	0.072	0.005	balance



- 1. Cooling fan
- 2. Transducer
- 3. Potentiometer
- 4. Horn skirt
- 5. Temp. gauge
- 6. DC power
- 7. Water tank
- 8. Valve
- 9. Pressure gauge
- 10. Recycle pump
- 11. Drain tank
- 12. Heating coil
- 13. Cooling coil
- 14. Drain line

Fig.1 Schematic diagram of cavitation erosion apparatus.

그리고, 陰極防蝕法中 外部電源法(Im impressed Current Method : ICM)에서 基準電極(RE)은 飽和 카로멜電極(SCE)을 사용하고, 犧牲陽極法에서 陽極은 Al-合金陽極을 사용하였으며, Table 2는 犧牲陽極으로 사용된 Al-合金의 化學的 成分을 보이고 있다.

Fig. 1은 20KHz의 共振 周波數와 24μm의 振幅을 가진 振動子(Transducer)에 의해 캐비티(Cavity)를 발생시키는 對向二面式의 加速振動試驗機의 系統圖이다. 그리고, 試驗片은 振動子の horn(Horn)과 對向하도록 아크릴 板에 固定하고, 試驗片과 horn과의 間隔(Distance)은 0.4mm로 일정하게 하였다.

또한 環境溶液의 溫度는 25±2℃ 되도록 하고 펌프에 의해 循環하였으며, 沈澱物에 의한 電氣化學的 變動을 抑制하기 위해서 絶緣性 필터(Filter)를 사용하였다. 試驗片인 銅金屬 및 銅合金材는 直徑 15mm, 높이 5mm로 加工하였으며, 有效露出

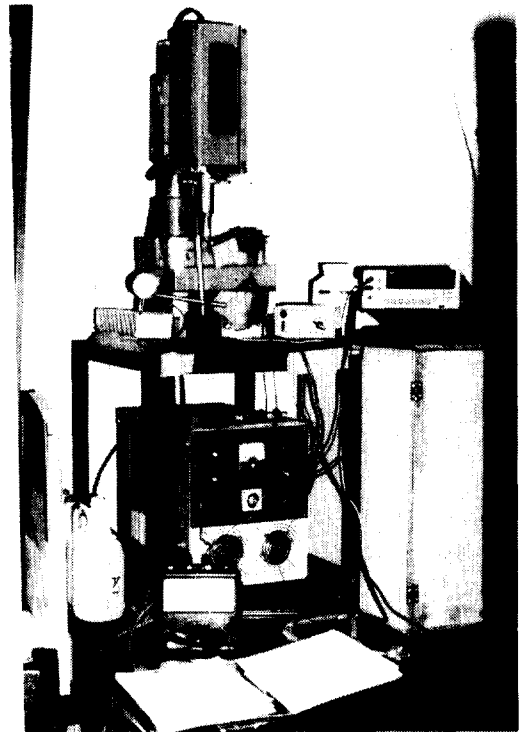


Photo. 1 Appearance of cavitation erosion test.

表面은 저속밀링 및 미세사포(Emery cloth)로 精密研磨한 後 아세톤으로 脫脂하고, 나머지 부분은 電氣絶緣을 위해 에폭시 樹脂(Epoxy resin)로 塗裝하였다. 그리고, Photo. 1은 海水中에서의 銅金屬 및 銅合金材인 試驗片에 대한 캐비테이션 浸蝕-腐蝕實驗의 實裝置를 나타낸 것이다.

2.2 實驗方法

環境溶液으로는 天然海水(SW, 比抵抗이 25 Ω.cm)로 하고, 溶液의 濃度 및 電氣傳導度의 變化를 방지하기 위하여 플라스틱材인 循環水펌프로 每分當 2.8 리터의 量으로 循環하였다. 그리고 試驗片의 무게 減少量은 1/1000mg 用인 디지털 저울(digital scale)을 使用하여 自動停止 timer에 의해 試驗時間을 調整하여 試驗片을 蒸溜水로 洗淨, 乾燥한 後 測定하였다.

또한 陰極防蝕法에서 白金電極(Pt electrode) 및 Al 犧牲陽極은 교환없이 연속적으로 使用하였으며, 飽和 카로멜 電極(SCE)은 蒸溜水에 洗淨하면서 使用하였다. 그리고 電位印加 및 電流는 0.5

mm直徑의 被服電線을 試驗片의 모서리에 接續하여 電位差計(Potentiometer) 및 電流計(Ammeter)로 測定하고, 試驗片과 혼(Horn)과의 間隔(0.4mm)은 다이얼 게이지(Dial gage)로 連續, 測定하였다.

특히, 陽極인 各 試驗片과 對極인 혼과의 電氣化學的인 腐蝕影響은 캐비테이션 發生에 의한 浸蝕-腐蝕作用에 比하여 微小함으로 無視하였다¹⁵⁾.

3. 결과 및 고찰

3.1 外部電源法 適用下의 캐비테이션 浸蝕-腐蝕抑制特性

Fig. 2는 海水(SW, 開路電位: $E_c = -220\text{mV/SCE}$) 및 防蝕電位(-450mV/SCE , -650mV/SCE , -850mV/SCE , -1050mV/SCE 및 -1300mV/SCE)適用下의 캐비테이션 浸蝕-腐蝕에 의한 銅金屬(Cu-metal)의 무게 減少量(Wt)을 實驗時間(t)에 따라 整理한 것이다.

이에 의하면 開路電位(E_c)에서의 무게 減少량이 各 防蝕電位에서 보다 큰 데, 특히 안정된 120分 實驗時間에서는 防蝕電位가 $-450\text{mV/SCE} < -650\text{mV/SCE} < -1050\text{mV/SCE} < -1300\text{mV/SCE} < -850\text{mV/SCE}$ 順으로 무게 減少량이 커진다. 이와 같이 $-450\text{mV/SCE} \sim -650\text{mV/SCE}$ 에서 무게 減少량이 적게 되는 것은 防蝕電位印加에

따라 陽極인 試驗片에서의 腐蝕電流가 억제되기 때문이고, 또한 過防蝕인 -1050mV/SCE 및 -1300mV/SCE 의 경우에 무게 減少량이 -850mV/SCE 에서 보다 감소하는 이유는 수화작용에 따라 OH^- 이온과 동시에 化學的인 陰極腐蝕(알카리부식)도 進行되지만, 陰極電流에 의해 發生한 수소가스(H_2 gas)에 의한 緩衝作用이 더욱 강하여 캐비테이션에 의한 氣泡의 衝擊力이 緩和되기 때문이라 추정된다¹⁶⁾.

그러나, -850mV/SCE 인 防蝕電位印加에서 무게 減少량이 크게 增加하는 이유는 陰極腐蝕이 촉진되어 試驗片의 浸蝕에 腐蝕이 상승하여 浸蝕-腐蝕作用이 促進되어서 浸蝕小孔 內部的 水素胞 弱화에 의한 微小龜裂(micro-crack)이 加速되기 때문이라 思料된다. Fig. 3은 캐비테이션 浸蝕-腐蝕에 의한 初期段階의 舉動을 정확히 파악하기 위해서, Fig. 2의 40분까지의 무게 減少량을 整理한 것인데, -450mV/SCE , -650mV/SCE 에서의 무게 減少량이 過防蝕 電位인 -850mV/SCE , -1050mV/SCE , -1300mV/SCE 보다 적으며, 특히 實驗時間이 10분 정도에서는 開路電位에서 보다 오히려 過防蝕 電位에서가 무게 減少량이 증가하는 현상을 보이고 있다. 그리고 實驗時間 40분에서의 -450mV/SCE 에서의 무게 減少량은 腐蝕性이 거의 없는 蒸溜水 溶液에서 보다 오히려 적다.

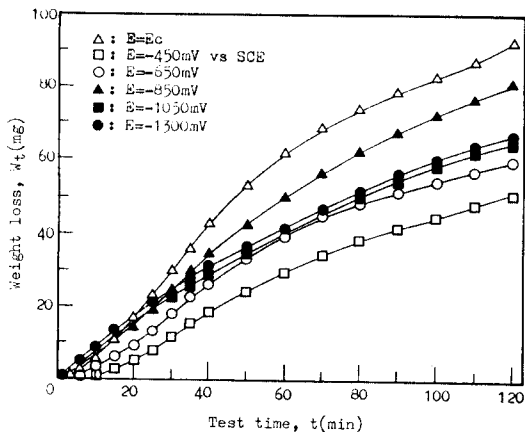


Fig.2 Weight loss vs test time under various electrode potential at SW for Cu-metal. ($E_c = -220\text{mV/SCE}$, distance : 0.4mm)

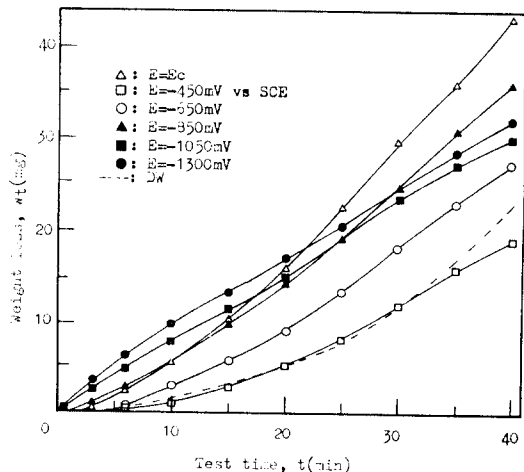


Fig. 3 Weight loss vs test time in initial stage under electrode potential at SW for Cu-metal.

이와 같이 실험시간 20분 정도에서 -850mV/SCE 에서가 -1050mV/SCE , -1300mV/SCE 에서 過防蝕 電位인 -1050mV/SCE , -1300mV/SCE 에서 보다 무게 減少量이 적은 것은 캐비테이션에 의한 浸蝕小孔의 형성이 미약하여 수소가스의 緩衝作用이 없기 때문이고, 銅金屬에 대한 海水에서의 最適防蝕電位라고 할 수 있는 -450mV/SCE 에서의 무게 減少量이 蒸溜水中에서 보다 적은 現象은 용액중에 포함된 溶存酸素가 浸蝕-腐蝕作用에 上昇效果를 미치게 하는데, Cl^- 이온에 의한 酸化皮膜의 형성이 존재하기 때문으로 생각된다. 따라서, Photo. 2는 Fig. 3의 現象을 좀더 精確히 究明하기 위해서, 開路電位 및 各 防蝕電位에 따른 浸

蝕損傷面을 實驗時間 120분후에 나타낸 것이다.

이에 의하면 防蝕效果가 가장 우수한 -450mV/SCE 下的 浸蝕損傷面의 小孔은 稠密하면서 微小龜裂이 없는 凹溝(Dimple)모양이다. 반면, 防蝕效果가 미약한 -850mV/SCE 에서의 浸蝕損傷面은 水素集積에 의한 微細龜裂이 있으며 小孔은 크고 그 形態가 均一하지 못하다. 그리고 가스의 緩衝作用때문에 浸蝕-腐蝕이 抑制된 -1050mV/SCE 이나 -1300mV/SCE 에서는 小孔이 얕으면서 多少 큰 것으로 보아진다.

Fig. 4는 海水(SW)中에서 캐비테이션 浸蝕-腐蝕에 의한 銅金屬(Cu-metal)의 무게 減少量(W_p)을 電極電位(E_p) 變化에 따라 整理한 것으로 實驗時

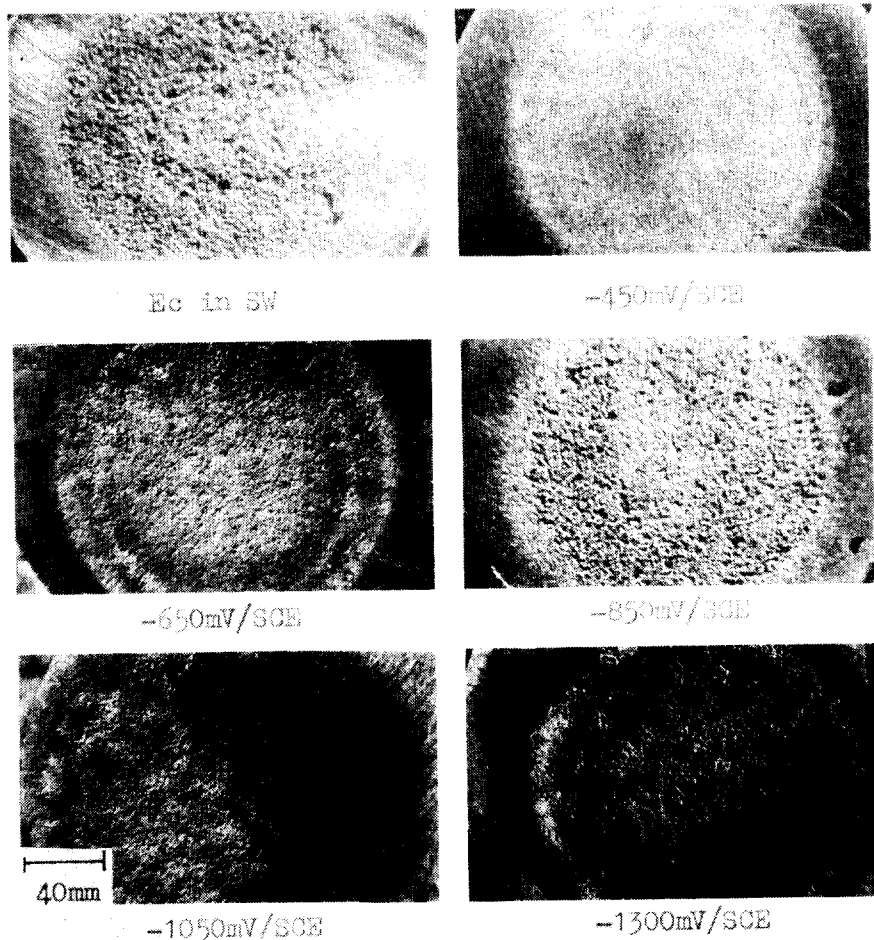


Photo. 2 Damaged surfaces under various cathodic protection (ICM) in SW by cavitation erosion test. (test duration : 120 min, distance : 0.4 mm)

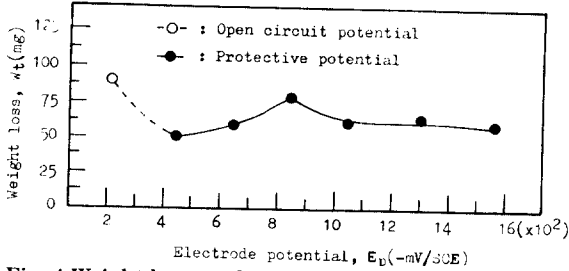


Fig. 4 Weight loss vs electrode potential at SW for Cu - metal.
(test duration : 120min, distance : 0.4mm)

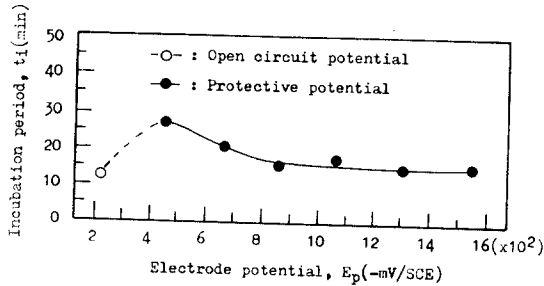


Fig. 5 Incubation period vs electrode potential at SW for Cu - metal.
(distance : 0.4mm)

間(t)은 120분이고, 間隔(Distance)은 0.4mm이다.

이에 의하면 開路電位(E_c)보다 防蝕電位印加下에서 무게 減少量이 억제되고, 특히 防蝕電位가 -450mV/SCE에서 무게 減少量이 가장 적으나, -850mV/SCE에서는 크게 증가하고 있다. 이와 같이 開路電位에서 보다 防蝕電位에서 무게 減少量이 억제되는데 -450mV/SCE에서 크게 감소하는 이유는 防蝕電流의 供給으로 음극분극에 의한 試驗片인 陽極에서의 腐蝕電流가 상쇄되기 때문이고, 過防蝕 電位인 -1050mV/SCE, -1300mV/SCE, -1600mV/SCE에서 가 -450mV/SCE에서 보다 防蝕效果가 미약한 것은 수소가스(H_2 gas)의 緩衝作用도 있지만, 水素脆弱化로 試驗片의 溶解作用이 더욱 강하기 때문이라고 생각된다¹⁸⁾.

Fig. 5는 銅金屬에 대해 海水中에서 電極電位(E_p)變化에 따른 潛伏期間(t_i , 시험편의 노출면에 소공형성이 없는 무게 減少量이 10mg일 때로 정의함.)을 整理한 것이다.

이에 의하면 電極電位를 卑電位化시킴으로써 試驗片에서의 潛伏期間은 開路電位(E_c)에서 부터

증가한 후 감소하는 형태인 데, 특히 最大값은 -450mV/SCE이고, 더욱 卑電位化되어 -1600mV/SCE에 까지 감소하고 있다.

이와 같이 潛伏期間이 電極電位에 따라 最大값을 보이는 것은 最適 陰極防蝕電位에 따라 試驗片의 腐蝕電流가 相殺되어 浸蝕-腐蝕作用이 抑制되기 때문이고, 電極電位의 卑電位化에 따라 감소하는 것은 試驗片에 保護皮膜이 形成되지 않아 金屬表面이 固相으로 存在함으로써 反復된 氣泡의 衝擊力에 의해 쉽게 金屬表面이 疲勞를 받아 塑性變形으로 되어 金屬粒子的 脫落이 加速되기 때문으로 추정된다¹⁹⁾. 그러나 -850mV/SCE ~ -1600mV/SCE 防蝕電位인 過防蝕에서 潛伏期間이 짧아지는 것은 陰極電流에 따라 發生한 수소가스에 의한 緩衝作用으로 氣泡의 衝擊力은 緩和되지만, 陰極腐蝕 및 水素脆弱화가 더욱 촉진되어 試驗片에서의 酸化皮膜(또는 保護皮膜)이 脫落되기 때문이라고 생각된다.

Fig. 6은 海水中에서 外部電源法(ICM)에 의해 印加된 電極電位(E_p)變化에 따른 電流密度(i_p)값을 계산에 의해 整理한 것이고, 이 때의 電流密度값은 潛伏期間(t_i)直後에 측정하였다.

이에 의하면 開路電位에서 陰極防蝕電位를 卑電位化시키면 防蝕電流密度는 그에 따라 上昇하고, 또한 Fig. 5에 의하면 潛伏期間은 分極電位값에 따라 차이가 있지만, 電流密度값은 上昇하고 있다²⁰⁾. 이와 같이 分極電位印加의 增加에 따라 電流密度값이 上昇하는 것은 試驗片인 陽極에서 陰極으로 흐르는 腐蝕電流(I_c)와 같은 값의 防蝕電流(I_p)을 外部에서 계속 供給하여 腐蝕電流를 相殺시

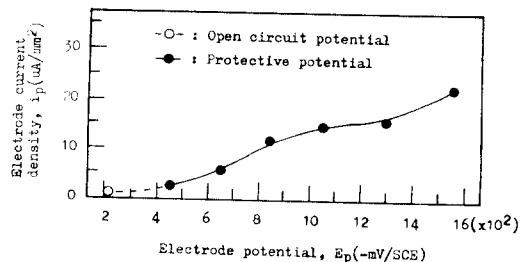


Fig. 6 Electrode current density vs electrode potential at SW for Cu - metal.
(test duration : after incubation period, distance : 0.4mm)

킬 때 까지 I_p 는 增加하고, 특히 過防蝕인 경우에도 電流密度가 增加하는 것은 腐蝕電流을 相殺시켜 完全防蝕이 可能한 電流密度以上으로 供給하여 수소가스에 의한 緩衝作用(Cushion action)으로 氣泡의 衝擊力을 緩和시켜 防蝕의 效果을 얻기 때문이라 생각된다. 그리고 Fig. 5, Fig. 6에 의하면 過防蝕에 의해 電流密度가 增加하여도 潛伏期間이 짧아지는 이유는 最適防蝕電位인 -450mV/SCE 에서 적은 $2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 電流密度에도 불구하고 試驗片의 腐蝕電流가 억제되는 데, 過防蝕電位인 -1300mV/SCE 에서는 과대한 $16.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 電流密度에 의해 發生한 수소가스가 캐비테이션 浸蝕小孔에서의 수소집적에 의한 緩衝作用이 없기 때문이라고 사료된다.

3.2 Al-合金 犧牲陽極法 適用下의 캐비테이션 浸蝕抑制特性

Fig. 7은 銅金屬(Cu-metal)에 대해 海水($E_c : -220\text{mV/SCE}$), 外部電源法(ICM : -450mV/SCE 印加電位) 및 Al-合金 犧牲陽極(Al-anode : -780mV/SCE)에서 10時間 陰極分極한 後 캐비테이션 浸蝕-腐蝕抑制에 의한 무게 減少量을 整理한 것으로 實驗時間은 120分동안이고, 間隔은 0.4mm 이다.

이에 의하면 開路電位(E_c)에서 보다 陰極防蝕法(外部電源法 및 Al-合金 犧牲陽極法을 의미함.)

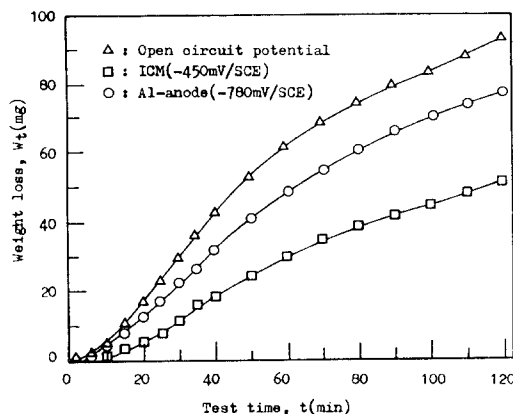


Fig. 7 Weight loss vs test time at SW under various environments for Cu-metal. (ICM : impressed current method, distance : 0.4mm)

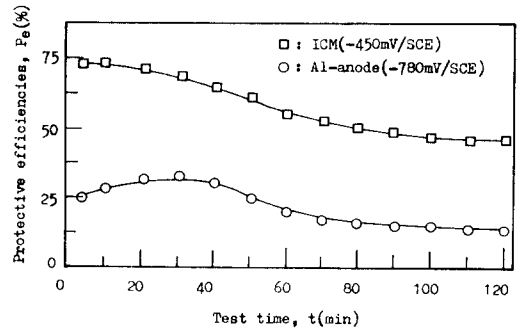


Fig. 8 Protective efficiencies vs test time at SW for cathodic protection of Cu-metal.

下에서의 무게 減少量이 적으며, 특히 Al-合金 犧牲陽極法에서 보다 外部電源法에서가 더욱 減少하고 있다. 이와 같이 開路電位에서 보다 陰極防蝕法에서 무게 減少量이 적어지는 現象은 試驗片 陽極에서의 腐蝕電流가 감소하며, 酸化皮膜의 脫落作用이 적기 때문으로 생각된다. 또한 陰極防蝕法中 外部電源法에서가 Al-合金 犧牲陽極法에서 보다 무게 減少量이 감소하는 것은 외부전원법에 의한 -450mV/SCE 分極의 電位에 의한 시험편의 음극분극이 강하고, -780mV/SCE 의 Al-희생양극법에 의한 과방식으로 분극작용이 미약 때문으로 사료된다. 이러한 현상을 定量的으로 평가하기 위해서 Fig. 8은 무게 減少量에 의한 浸蝕抑制率(Pe%)을 Fig. 7을 基準으로 계산하여 정리한 것으로, 浸蝕抑制率은 다음 식(1)과 같다.

$$Pe(\%) = (1 - W_2/W_1) \times 100 \quad (1)$$

여기서,

- Pe(%) : 浸蝕抑制率(Protective efficiency)
- W_1 : 無防蝕인 海水中에서의 무게 減少量
- W_2 : 陰極防蝕適用下에서의 무게 減少量

이에 의하면 初期 實驗時間에서는 陰極防蝕效果가 우수하지만 實驗時間이 경과함에 따라서 減少하고, 實驗時間 40분 정도에서는 外部電源法과 Al-合金 犧牲陽極法の 防蝕率의 下降幅이 거의 일정하다. 이와 같이 Al-合金 犧牲陽極法에서 보다 ICM에서 防蝕率이 우수한 이유는 Al-anode(1.57cm^3)에서의 陰極電位가 동금속에서 요하는 최적방식전위보다 過防蝕電位이므로 수화작

용이 촉진되어 ICM에서 보다 크게 防蝕率이 떨어지고, 實驗時間의 경과와 더불어 防蝕率이 감소하는 것은 不溶性陽極인 Pt電極과 犧牲陽極인 Al-合金의 防蝕電流 供給이 안정되기 때문이라고 생각된다. 그리고 實驗時間 40분 정도에서 ICM과 Al-合金 犧牲陽極法에서의 防蝕率의 減少比率이 거의 일정한 것은 Al-陽極의 소모에 따른 防蝕電流의 減少現象과 Pt電極의 防蝕電流의 공급이 증가하여 서로 飽和되기 때문으로 사료된다.

3.3 Zn, Al인 陽性金屬의 添加比에 따른 銅合金의 浸蝕抑制特性

Fig. 9는 Zn, Al의 陽性金屬을 各各 1(W%)~15(W%)로 銅金屬에 첨가하여 鑄造한 銅合金(Cu-alloy) 試驗片에 대한 海水(SW)中에서의 캐비테이션 浸蝕에 의한 무게 減少量(W_t)을 120분 實驗時間 후에 측정하여 Zn, Al의 添加比(%)에 따라 정리한 것이다.

이에 의하면 Zn-陽性金屬의 添加比를 1(W%)에서 15(W%)로 증가하면서 무게 減少量을 측정할 결과, 5(W%) 添加比인 銅合金 試驗片에서 무게 減少량이 크게 감소하는 현상을 보이고 있으며, Al-陽性金屬의 添加比에서는 9(W%)인 銅合金 試驗片에서의 무게 減少량이 크게 적어지는 傾向을 보이고 있다. 이와 같은 현상을 좀더 구체적으로 관찰하기 위해서, 式(1)에 의한 浸蝕抑制率을 Fig. 9에 의한 무게 減少量 曲線에 適用, 計算하여 Fig. 10에 나타내고 있다.

이에 의하면 浸蝕抑制率(P_0 %)은 Zn-陽性金屬

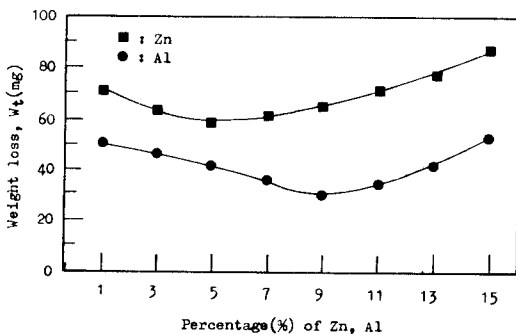


Fig. 9 Weight loss vs percentage(%) of Zn, Al added in Cu-alloy at SW by cavitation erosion test. (test duration : 120min)

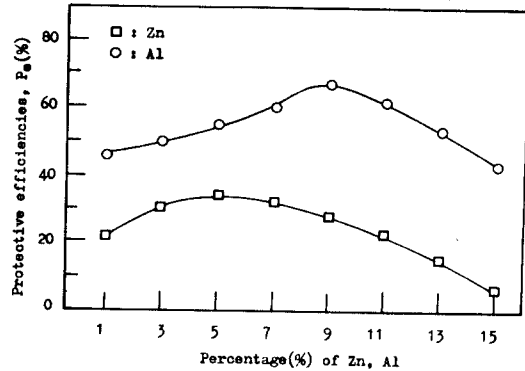
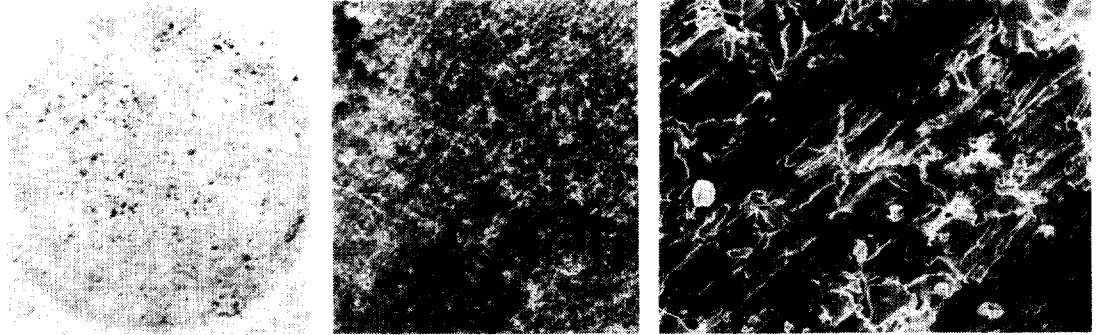


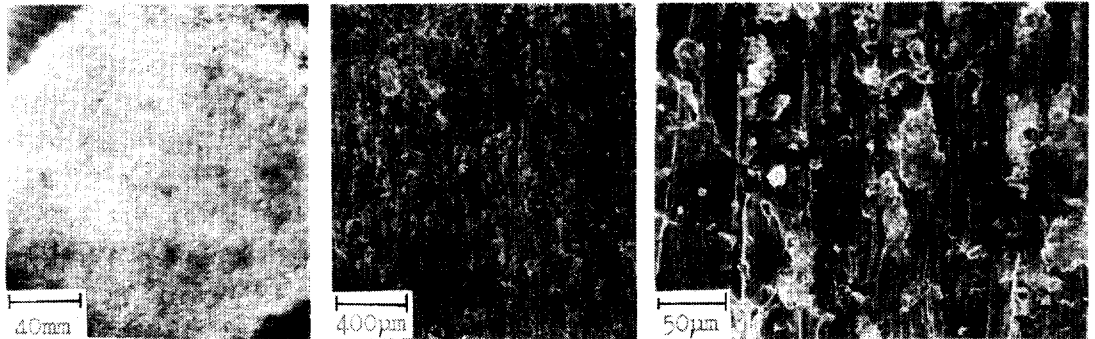
Fig. 10 Protective efficiencies vs percentage(%) of Zn, Al added in Cu-alloy at SW by cavitation erosion test. (test duration : 120min)

의 添加比를 1~15(W%)로 증가시키면 5(W%) 정도에서 最大값인 35(%)이고, Al-陽性金屬의 添加比를 1~15(W%)로 증가시키면 9(W%) 정도에서 最大값인 68(%)을 보이고 있다. 이와 같이 Zn-陽性金屬의 添加比를 증가시키면 5(W%)에서 최대의 浸蝕抑制效果를 나타낸 후 減少하는 傾向을 보이는데, 이러한 傾向은 Zn 添加比가 적으면 Zn 擴散層이 결여된 固溶體로서 電氣化學的인 流電作用이 부족하여 自己 腐蝕量에 의한 保護皮膜形成이 결여되기 때문이고, 반면 添加比를 5(W%)로 증가시키면 酸化 Zn 保護皮膜이 材料表面에 吸着되어 電解質과의 접촉이 차단되고 캐비테이션에 의한 Zn-銅合金의 磨耗粉이 犧牲陽極으로 작용하기 때문이다. 또한 첨가비를 7(W%)~15(W%)로 증가시키면 選擇腐蝕으로 인하여 陽極部가 형성되어 銅合金材에 대한 電氣의 電位가 높으므로 粒界腐蝕이 심하고²²⁾, 材料表面에서 Zn이 溶解하여 脫亞鉛作用(Dezincification)으로²³⁾ 凹凸形狀이 발생하기 때문이다.

또한 Al-陽性金屬을 1(W%)~15(W%)로 증가시키면 9(W%) 정도의 비율로 첨가한 Al-銅合金材 試驗片에서의 浸蝕抑制率이 크게 높은 후 감소하는 傾向을 보이고 있는데, 이러한 傾向은 Al 添加比가 9(W%)까지 증가함으로써 陽陰極部의 形成에 의한 兩金屬成分의 溶解作用에 의한 흡착으로 保護皮膜形成이 용이하고, Al 材料의 첨가로서 固溶體化에 의해 銅合金의 硬度가 강하기 때문이다. 그러나 너무 많은 Al재료를 첨가하게 되면 비



(1) Damaged surfaces of Cu-Zn alloy added 5% Zn.



(2) Damaged surfaces of Cu-Al alloy added 9% Al.

Photo. 3 Damaged surfaces of Cu-Zn, Cu-Al alloy at SW by cavitation erosion test.
(test duration : 120min, distance : 0.4mm)

重이 적어지고, 自己腐蝕量이 증가하여 Al脫離作用이 가속되기 때문이다²⁴⁾.

Photo. 3은 浸蝕抑制率이 가장 우수한 Zn, Al-陽性金屬의 添加比는 Zn이 5(W%)이고, Al을 9(W%)로 하였고, 첨가에 따른 銅合金에서의 캐비테이션에 의한 浸蝕損傷表面을 各各 4倍 寫眞, 25倍 SEM 寫眞 및 200倍 SEM 寫眞으로 나타낸 것이다. 이 때의 실험시간은 120분이고, 間隔은 0.4mm로 하였다.

이에 의하면 (1)에서가 (2)에 比하여 浸蝕小孔이 많으며 小孔內이 크고, 小孔內에 龜裂現象이 심한 陥坑형태를 이루고 있다. 반면 (2)에서는 浸蝕小孔이 얇으며 주로 樹枝狀을 이루고 있다. 이와 같은 現象은 陽性金屬들에 의한 不動態皮膜의 形成, 脫離作用에 따라 小孔 周邊壁의 陽性金屬의 剝離作用 및 小孔內의 粒界腐蝕의 정도 차이에 크게 影響을 받기 때문에 추정된다. 그리고 Zn-銅合金材

에서 보다 Al-銅合金材에서의 固溶體化한 表面組織이 미세하고, 脫亞鉛現象보다 脫알루미늄 現象이 적어 硬化性이 크므로써 浸蝕小孔數가 적고 小孔이 稠密하다.

3.4 陰極防蝕法에 의한 防蝕電流供給에 대한 等價回路

Fig. 11은 캐비테이션 浸蝕抑制法中 陰極防蝕에 의한 等價回路의 개략적인 機構로서 防蝕電流供給時의 電池回路(Cell circuit)를 나타내고 있다.

즉, 그림(A)에서 C는 陰極部(Cathode)인 振動子 horn(Transducer horn) 및 電解液(Electrolyte)을 나타내며, A는 陽極部(Anode)로 試驗片을 意味하고, P는 卑電位인 陰極電流의 供給原이다. 이 때 振動子는 試驗片과 일정한 間隔을 두고 上下로 振動하면서 캐비테이션 氣泡를 발생하고 있다. 그리고, 그림(B)의 等價回路을 보면, 防蝕電流를 供給하지

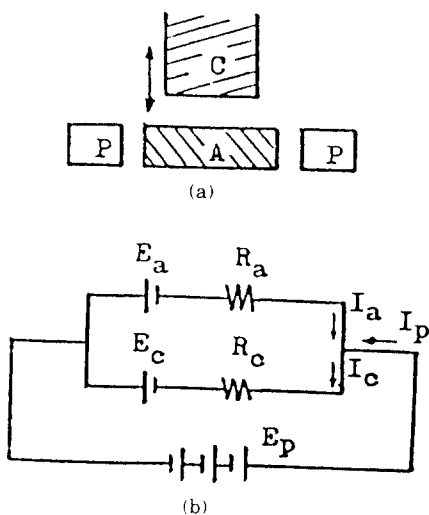


Fig. 11 The modeling of equivalent circuit under cathodic protection method for erosion test.

양을 때의 電池回路는 다음 式(2)와 같다.

$$E_c - E_a - I_c R_c - I_a R_a = 0 \quad (2)$$

여기서,

E_c, E_a : 分極電位을 포함한 陰陽極部의 開路電位

R_c, R_a : 陰陽極部의 皮膜과 溶液內의 抵抗

I_c, I_p : 各各 腐蝕電流과 防蝕電流

E_p : 外部에서 供給하는 防蝕電流原

또한, 外部에서 防蝕電流을 供給할 때에는 다음 式(3)이 成立된다.

$$I_c = I_a + I_p \quad (3)$$

따라서, 式(3)을 式(2)에 代入하면, 式(4)와 같이 된다.

$$E_c - E_a = I_a R_c + I_p R_c + I_a R_a \quad (4)$$

여기서 完全防蝕이 된다고 가정하면, $I_a = 0$ 이고, $I_c = I_p$ 가 成立되어야 한다.

따라서 式(4)을 다시 整理하면 다음 式(5)와 같다.

$$E_c - E_a = I_p R_c, \quad I_p = \frac{E_c - E_a}{R_c} \quad (5)$$

위의 式(5)는 完全防蝕의 條件을 電氣化學的인 浸蝕-腐蝕抑制作用으로 나타낸 공식이라 할 수 있겠다. 여기서 R_c 는 캐비테이션에 의한 氣泡의 衝擊에 대한 金屬皮膜과 溶液의 耐-浸蝕性을 의미한다. 따라서, 陰極部의 電位 E_c 가 陽極部의 開路電位 E_a 까지 分極되게 卑電位化시킬 수 있는 음극방식법에 의해 防蝕電流 I_p 을 供給할 수 있으면 最適의 浸蝕-腐蝕抑制가 可能할 수 있다²⁵⁾.

4. 結 論

超音波 振動裝置에 의한 海水中에서의 캐비테이션 浸蝕實驗을 銅金屬 및 銅合金에 적용하고, 無防蝕과 陰極防蝕에 따른 浸蝕-腐蝕抑制 實驗을 실행한 結果, 다음과 같은 結論을 얻었다.

1) 銅金屬에 대한 陰極防蝕에 의한 캐비테이션 浸蝕抑制效果는 開路電位보다 -230mV/SCE 卑電位化에서 우수하고, 특히 過防蝕에서도 浸蝕抑制效果가 상당히 있다.

2) 優秀한 防蝕電位下에서의 浸蝕小孔은 緻密하고 적은 반면, 不完全한 防蝕電位下의 浸蝕小孔은 크고 깊으며 粗大하다.

3) 음극방식법에 의한 浸蝕抑制率이 개로전위에서 보다 더욱 우수하고, 實驗時間이 경과함에 따라 減少하고 있다.

4) Zn, Al-陽性金屬을 첨가한 銅合金에서의 캐비테이션 浸蝕抑制率은 Zn 5(W%) 및 Al 9(W%) 첨가인 銅合金材에서 가장 우수한 데, Al-銅合金에서 보다 Zn-銅合金材에서가 미약하다.

5) Zn 5(W%) 銅合金材에서가 Al 9(W%) 比하여 浸蝕小孔이 많으며 小孔面이 크고, 小孔內에 龜裂現象이 심한 덩플형태를 이루고 있다. 반면 Al 9(W%) 銅合金材에서는 浸蝕小孔이 얇으며 주로 樹枝狀을 이루고 있다.

후 기

이 논문은 1994년도 한국학술진흥재단의 공모 과제 연구비에 의하여 연구되었으며, 재단 및 관계자 연구분께 감사드립니다.

참고문헌

- 1) Herbert H. Uhlig and R. Winston Revie, "Corrosion and Corrosion Control", John Wiley & Sons, pp. 217 - 221, 1985.
- 2) 小若正倫, "金屬の腐食損傷と防食技術", 新日本印刷, pp. 10 - 11, 1983.
- 3) 日本機械學會, "腐食と破壊", 日本工業出版社, pp. 67 - 73, 1986.
- 4) Kenneth R. Tretheway and John Chamberlain, "Corrosion(for students of science and engineering)", Longman Scientific & Technical, pp. 153 - 156, 1988.
- 5) 松村倉信, 岡良則, "腐蝕に及ぼすエロジョンの影響", 防蝕技術, 13卷, 國際文獻印刷社, pp. 67 - 72, 1982.
- 6) M. G. Talk and G. Moreton, "Proc. ASME Symp. Cavitation Erosion Fluid System", pp. 139, 1981 - 6.
- 7) 吉野達治, "エロジョン, コロジョン(流體による材料の侵食)", 眞興社, pp. 83 - 90, 131 - 137, 1987.
- 8) 日本腐蝕防蝕協會, "金屬防蝕技術便覽", 機電研究社, pp. 138 - 154, 1988.
- 9) 關根 功, 湯淺 眞 外 6 人, "流動水條件下における銅合金のエロジョン - コロジョン 舉動", 材料と環境, 40卷, pp. 527 - 532, 1991.
- 10) Yoshinori Oka and Ian Michael Hutchings, "Dependence of Material Hardness on Erosion by Solid Particle Impact", Boshoku Gijutsu, Vol. 39, pp. 610 - 616, 1990.
- 11) 田大熙, 春山志郎, 水流徹, "金屬の電氣防食における防食と電位の設定方法", 公開特許公報(A), 日本國特許廳, 1986.
- 12) Tooru Tsuru and Shiro Haruyama, "Optimum Cathodic Protection Potential and its monitoring for steel structures buried in soil and outside of tank bottom", Boshoku Gijutsu, Vol. 36, No. 2, pp. 67 - 73, 1987.
- 13) A. Karimi, "Cavitation Erosion of Duplex Stainless Steel", Materials Science and Engineering(86), pp. 192 - 200, 1987.
- 14) Toshinori Ozaki and Tsutomu Onuma, "Development of Cavitation Erosion Resistant Stainless Steels for Water hydraulic Machines", Boshoku - Gijutsu, Vol. 36 - 2, pp. 87 - 88, 1987.
- 15) 山本洋一, "さびを 防ぐ 事典", 産業調査會, pp. 74 - 79, 1984.
- 16) L.L. Shreir, "CORROSION(Corrosion Control, Vol No 1)", Newnes - Butterworth, Boston, pp. 8 : 24 - 8 : 128, 1979.
- 17) 吳世旭, 許正元, 金榮範, 朴元祚, "高周波表面硬化한 SM45C鋼에서 有效硬化層 깊이가 疲勞舉動에 미치는 영향", 韓國海洋工學會誌, 5卷, 1號, pp.73 - 78, 1991.
- 18) 板垣昌辛, 水流 徹 外3人, "炭酸鹽および鹽化物溶液中における銅のアノード溶解", 防食技術, 39卷, 1號, pp. 10 - 11, 1990.
- 19) 梅村文夫, 松創伸二, 川本輝明, "炭素鋼とステンレス鋼のエロジョン, コロジョンに關する電氣化學的考察", 防食技術, 36卷, 10號, pp. 628 - 634, 1987.
- 20) 遠藤吉郎, 驅井謙治郎, "キャビテーション, エロジョンに對するカソード防食の效果", 防食技術, 26卷, 3號, pp. 133 - 138, 1977.
- 21) Shoji Tsuyuki, Takafumi Enari and Takahiko Sasaki, "Evaluating the cavitation damage inhibition of aqueous antifreeze solution", Boshoku - Gijutsu, Vol. 34, No. 9, pp. 512 - 513, 1985.
- 22) 長崎相正, "金屬材料の基礎", 成山堂, pp. 181 - 200, 1981.
- 23) 伊藤五郎, "機械工學全書 第6卷(腐食と防食)" コロナ社, pp. 260 - 263, 1982.
- 24) 前掲書(22), PP 213 - 214.
- 25) 水流 徹, 春山志郎・田大熙, "陰極防食さした金屬の交流インピーダンス特性と防食電位", 防食技術, 34卷, 1號, pp. 36 - 41, 1985.