

철 구조물의 부식방지를 위한 Mg-Ca 희생양극의 전기화학적 특성과 제조에 관한 연구

A Study on the Electrochemical Properties Fabrication Process of Mg-Ca Sacrificial Anode for the Corrosion Protection of Steel Structures

박 강 근*
Park, Kang-Geun

김 혜 성**
Kim, Hye-Sung

요 약

본 논문은 지하매설 철 구조물의 전기적 부식방지를 위해 Mg 희생양극을 사용하는 부식방지 기술에 대한 연구 또한 활발히 진행되고 있다. Mg 희생양극은 지하에 매설되는 철 구조물(파이프, 탱크, 파일, 고정 앵커 등)을 부식으로부터 보호하기 위하여 사용되는 것이다. 본 연구에서는 종래의 산화소화용 표면 보호제로 이용되고 있는 비교적 값이 싼 CaCl₂ 염화물을 이용하여 마그네슘 합금제조 시 CaCl₂ 염화물의 표면보호 효과 및 제조된 Mg-Ca 합금들의 전기화학적 특성을 조사하였다. 금속 Ca가 아닌 산화방지 및 소화 용제로 이용되고 있는 염화물(CaCl₂)을 이용하여 자연부식 전위 값이 -1.695VSCE 이하, 사용효율도 59% 이상인 Mg-Mn-Ca 희생양극제의 제조기술을 확립하였다.

Abstract

It is an object of the present paper to investigate a electrochemical properties of Mg-based sacrificial anodes and the effect of calcium added from calcium chloride into magnesium on the melt protection during the melting. Electrochemical data will be correlated with processing control variables, and the microstructural change by the addition of CaCl₂. Small addition of calcium into magnesium from CaCl₂ imparts beneficial effect in electrochemical properties of Mg alloys, primarily, through microstructural modifications. In addition, the protection effect of the melts surface of Ca with low melting point modification is obtained by adding Ca not more than 0.6%.

키워드 : Mg-Ca 희생양극, 전기 화학적 특성, 폐회로전위, 부식방지

Keywords : Mg-Ca sacrificial anode, Electrochemical properties, Closed circuit potential, Corrosion protection

1. 서 론

1.1 연구의 배경

건설 분야에서 대형안전사고가 자주 발생한 이후에 국내에서는 지하매설 철 구조물의 부식방지가 사회적인 이슈가 되고 있다. 이에 따라 지하매설 철 구조물의 전기적 부식방지를 위해 Mg 희생양극을 사용하는 부식방지 기술에 대한 연구 또한 활발히 진행되고 있다. Mg 희생양극은 지하에 매설되는 철구조물(파이프, 탱크, 파일, 고정 앵커 등)을 부식으로부터

보호하기 위하여 사용되는 것으로, 2차 세계대전 전후 파이프라인의 방식을 목적으로 미국의 케미칼사가 각종 Mg-합금에 관한 연구를 수행하여 고순도 Mg로 된 선상양극 Gavoline, 방식효율이 우수한 AZ63합금, 저전위의 Galvomag(Mg-Mn합금)을 개발하고 현재 각국에서 이를 기본으로 한 Mg-희생양극이 규격화 되어 사용되고 있다. 순 Mg인 Galvoline은 Cu/CuSO₄ 기준전극으로 -1.57~-1.67V의 낮은 방식 전위값과 60%의 고효율 특성 등 우수한 전기화학적 특성을 보유하지만 고순도(99.95%)인 경우에 한해서 위의 특성이 관찰된다¹⁾. 특히, 고순도 Mg-합금은 제조단가가 매우 비싸고 용해 주조 시 대기 중 노출되면 쉽게 발화하는 특성 때문에 많은 양의 불순물

* 정회원, 부산대학교 산업건축과 교수

** 정회원, 부산대학교 나노정보소재학과 교수

Tel : 055-350-5345 E-mail : sampgk@pusan.ac.kr

(슬러지)과 악취가 발생하며 원료손실이 많이 발생하는 등의 문제점이 도출된다. 따라서 마그네슘 희생양극의 제조기술은 제조단가를 낮추면서도 용해 시 발화를 억제할 수 있고 동시에 전기화학특성이 우수한 합금개발을 목표로 연구되어 왔다. 특히 용해 시 보호가스로 SF₆ + CO₂의 혼합가스를 일반적으로 사용하고 있는데 이중 SF₆ 가스는 이미 선진국에서 환경오염원으로 인식되어 규제품목으로 묶이고 있는 실정 이어서 이에 대한 대체제의 개발이 끊임없이 요구되어 왔다. 이런 취지에서 Be, Ca등의 합금설계 기술을 통해 발화온도를 향상시키려는 연구가 최근에 행해져 왔으며, 동 원소를 이용하여 발화억제 효과뿐만 아니라 기존의 Mg 희생양극과 유사하거나 그 이상의 특성을 갖는 Mg-Ca 합금개발이 본 연구를 통해 이루어졌다. (개로전위 : $\geq -1.55V$, 효율 : $\leq 55\%$).^{2,3)} 그러나 Be은 독성이 강하여 자칫 잘못하여 작업 시 작업자에 노출되면 암 등을 유발할 수 있는 작업 위험도가 높고, 금속갈슘도 발화 위험과 원료단가가 높아 마그네슘 합금의 생산단가를 낮추는 것이 용의치 않다.

그럼에도 불구하고 현재까지 Mg-Ca합금들의 연구는 금속 Ca을 Mg 용체 내에 혼입하여 제조하는 방식으로 이루어졌다. 따라서 본 연구에서는 원료가격이 금속 Ca보다 1/5정도로 저렴할 뿐만 아니라 용점이 비교적 낮은 발화 억제제로서의 특성이 우수한 염화칼슘을 이용한 Mg-희생양극 제조방법을 검토하고, 고전위·고효율 특성을 갖는 희생양극을 제조하고 특성을 평가해 보고자 한다.

2. 실험방법 및 제조

2.1 합금의 제조

본 연구에서는 종래의 산화소화용 표면 보호재로 이용되고 있는 비교적 값이 싼 CaCl₂ 염화물을 이용하여 마그네슘 합금제조 시 CaCl₂ 염화물의 표면 보호 효과 및 제조된 Mg-Ca 합금들의 전기화학적 특성을 조사하였다. 합금 제조를 위해서는 CaCl₂의 반응에 따른 분해반응의 타당성 검토 및 최적의 물성(발화억제, 전기화학적 특성)을 얻기 위한 용해온도 선정, Ca의 첨가량, CaCl₂의 분해반응을 위한 조

건 및 정치시간 등의 제조공정 특성변수에 대한 체계적인 연구가 수행되었다.

용량 20kg의 전기 가열식 용해로(철 도가니)에서 먼저 순수 Mg 지금을 SF₆와 CO₂ 가스를 이용하여 용해한 후 0.17~0.26% 범위의 Mn과 0.05~0.14% 범위의 Ca 조성으로 칭량된 MnCl₂와 CaCl₂ 등의 합금원소를 Mg 블록의 내부를 제거하여 빈 공동부에 넣은 후 뚜껑을 덮고 Mg-용탕 속에 삽입하여 용해하였다. 본 연구에서는 CaCl₂의 표면보호 효과가 뛰어나서 교반을 위해 스테어링하는 시간을 제외하고는 SF₆+CO₂ 보호가스는 사용하지 않았다. 염화물을 넣고 30분경과 후 100rpm 이하의 속도로 연강 재질로 이루어진 교반기를 이용하여 교반 후 용탕 내의 염화물 반응과 반응 안정화를 위해 요구되는 정치시간을 조사하였다. 정치 후 드로스와 반응 생성물을 제거하고, ladle을 이용하여 예열된 금형(150×두께 60×높이 50mm의 사각 몰드)에 주입하였다. 상기의 방법으로 Mg-(0.17~0.26%)Mn- (0.06~0.14%)Ca 합금을 준비하였으며, 합금의 제조와 실험방법을 <그림 1>에 나타내었다.

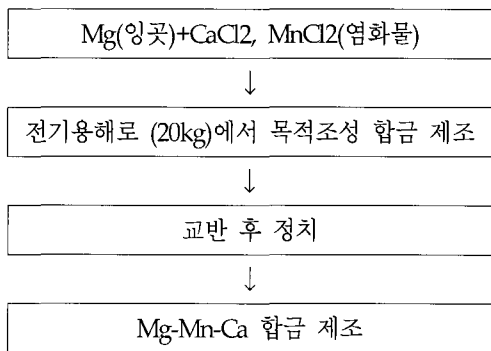
3. 이론적 배경 및 해석

3.1 합금의 제조

본 연구에서는 종래의 산화소화용 표면 보호재로 이용되고 있는 비교적 값이 싼 CaCl₂ 염화물을 이용하여 마그네슘 합금제조 시 CaCl₂ 염화물의 표면 보호 효과 및 제조된 Mg-Ca 합금들의 전기화학적 특성을 조사하였다. 합금 제조를 위해서는 CaCl₂의 반응에 따른 분해반응의 타당성 검토 및 최적의 물성(발화억제, 전기화학적 특성)을 얻기 위한 용해온도 선정, Ca의 첨가량, CaCl₂의 분해반응을 위한 조건 및 정치시간 등의 제조공정 특성변수에 대한 체계적인 연구가 수행되었다.

용량 20kg의 전기 가열식 용해로(철 도가니)에서 먼저 순수 Mg 지금을 SF₆와 CO₂ 가스를 이용하여 용해한 후 0.17~0.26% 범위의 Mn과 0.05~0.14% 범위의 Ca 조성으로 칭량된 MnCl₂와 CaCl₂ 등의 합금원소를 Mg 블록의 내부를 제거하여 빈 공동부에 넣은

후 뚜껑을 덮고 Mg-용탕 속에 삽입하여 용해하였다. 본 연구에서는 CaCl₂의 표면보호 효과가 뛰어나서 교반을 위해 스테어링하는 시간을 제외하고는 SF₆+CO₂ 보호가스는 사용하지 않았다. 염화물을 넣고 30분경과 후 100rpm 이하의 속도로 연강 재질로 이루어진 교반기를 이용하여 교반 후 용탕 내의 염화물 반응과 반응 안정화를 위해 요구되는 정치시간을 조사하였다. 정치 후 드로스와 반응 생성물을 제거하고, ladle을 이용하여 예열된 금형(150×두께 60×높이 50mm의 사각 모듈드)에 주입하였다. 상기의 방법으로 Mg-(0.17~0.26%) Mn-(0.06~ 0.14%)Ca 합금을 준비하였으며, 합금의 제조와 실험방법을 <그림 1>에 나타내었다.



<그림 1> Mg-Ca 합금 공정 개략도

시편의 미세조직을 관찰하기 위하여 SiC 연마지를 이용하고 윤활제로는 에탄올을 사용하여 물에 의해 산화되는 표면을 방지하였고 알루미늄을 이용하여 0.05μm까지 연마한 후 초음파로 표면을 깨끗이 세척한 뒤 5% Nital 용액에 수초간 부식시켰다. 미세조직은 광학현미경(Zeiss Axioscope)으로 관찰하였다. 입내와 입계에 형성된 2차상과 개재물들을 더 자세히 관찰하기 위해 주사전자현미경(Hitachi S-4100)을 이용하였고, EPMA (Cameca SX-51)을 사용하여 입내와 입계에 형성된 화합물들을 정성 분석하였다. 또한 X-선 회절기(Rigaku CN2013)을 이용하여 각 시편에 생성된 석출물과 화합물들을 분석하였다. 합금원소의 성분분석은 분광법을 실시하였다. Fe, Mn, Zn, Ni은 원자흡광법(AAS-Laboratory Instrument사)로, Ca은 ICP (Inductively Coupled Plasma-Perkin Elmer사)로, Si은 SP(Spectro Photometer)로 분석하였다.

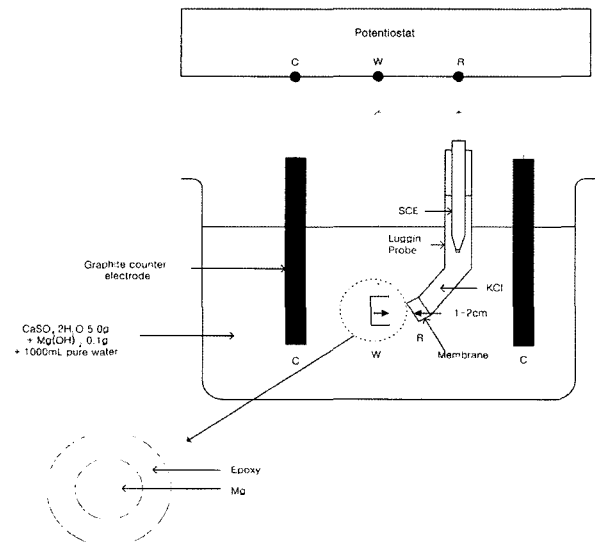
3.2 전기화학 실험방법

시편의 미세조직을 관찰하기 위하여 SiC 연마지를 이용하고 윤활제로는 에탄올을 사용하여 물에 의해 산화되는 표면을 방지하였고 알루미늄을 이용하여 0.05μm까지 연마한 후 초음파로 표면을 깨끗이 세척한 뒤 5% Nital 용액에 수초간 부식시켰다. 미세조직은 광학현미경(Zeiss Axioscope)으로 관찰하였다. 입내와 입계에 형성된 2차상과 개재물들을 더 자세히 관찰하기 위해 주사전자현미경(Hitachi S-4100)을 이용하였고, EPMA (Cameca SX-51)을 사용하여 입내와 입계에 형성된 화합물들을 정성 분석하였다. 또한 X-선 회절기(Rigaku CN2013)을 이용하여 각 시편에 생성된 석출물과 화합물들을 분석하였다. 합금원소의 성분분석은 분광법을 실시하였다. Fe, Mn, Zn, Ni은 원자흡광법(AAS-Laboratory instrument사)로, Ca은 ICP(Inductively Coupled Plasma-Perkin Elmer사)로, Si은 SP(Spectro Photometer)로 분석하였다.

분극시험을 통하여 부식전위(E_{corr}), 부식전류밀도(i_{corr}) 등을 측정한다. 부식속도는 아래의 파라데이(Faraday) 법칙에 의거하여 부식전류밀도로부터 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\text{부식속도} = \frac{0.1288 \times i_{\text{corr}} (\mu\text{A}/\text{cm}^2) \times E.W. (\text{g})}{\text{밀도} (\text{g}/\text{cm}^3)} \quad (1)$$

$$E.W. (\text{Equivalent Weight}) = \frac{1}{\sum \frac{f_i n_i}{a_i}} \quad (2)$$



<그림 2> Potentiodynamic 분극시험 장치

f_i 는 원자분율을 말하고 a_i 는 원자량, n_i 는 원자가를 나타낸다. 부식전류밀도는 Tafel 외삽법과 직선분극저항법으로 측정할 수 있는데, Tafel 외삽법은 전위-전류 분극곡선에서 Tafel 관계식,

$$E = E^{\circ} \pm (\beta_{ox}, \beta_{red}) \log(i_{ox}, i_{red}/i_o) \quad (3)$$

E° : 평형전위, β : Tafel 상수, i_o : 교환전류밀도를 준수하는 부분을 외삽법으로 찾아서 부식전위와 교차하는 점이 부식전류밀도이다.

부식속도를 구하기 위해 다음과 같은 조건으로 i_{corr} 및 부식속도(mpy)를 구한다.

Initial E(V) : -0.25 vs. E_{oc}
 Final E(V) : 1 vs. E_{oc}
 Scan Rate(mV/s) : 0.166

이때 그래프 범위는 -0.25V ~ 0.25V로 한다. 자연부식전위 측정(E_{corr})은 전위를 인가하지 않은 상태에서 30분간 E_{corr} 의 변화를 측정한다. 각각의 시편에 대해서 위의 과정을 반복한다.

마그네슘 희생양극 평가시험은 ASTM G97-89에 의거하여 미리 계량된 12.7φ×152mm 크기의 마그네슘 시편을 백필 분위기에서 0.039mA/cm²의 전류밀도를 14일간 인가하여 총 전류량, 질량감소량 등을 측정하여 14일 동안의 폐회로전위, 14일후의 부식전위, 효율 등을 측정하였다.

양극의 효율은 아래의 식에 의하여 계산하였다.

$$\begin{aligned} \text{이론적전기량}(Ah/g) &= \frac{n \times F(= 96500) \times \frac{1}{3600}}{\text{atomic wt.}(g)} \quad (4) \\ &= \frac{26.80}{\text{e.w}(g)} \end{aligned}$$

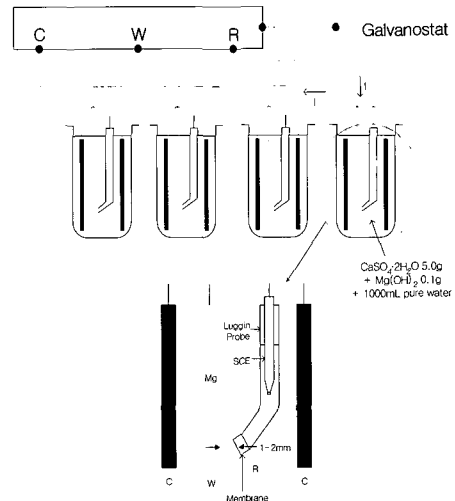
$$\text{유효 전기량}(Ah/g) = \frac{\text{인가전류}(A) \times \text{시간}(h)}{\text{weight loss}(g)} \quad (5)$$

$$\text{효율}(\%) = \frac{\text{유효전기량}}{\text{이론전기량}} \times 100 \quad (6)$$

갈바닉 시험은 제조한 시편들을 세 번 테스트하여

평균을 내었다. 14일간 동안 각 시편의 폐회로전위(CCP: Closed circuit potential)는 24시간마다 한턴씩 총 14번 측정되었으며 실험이 끝난 시편의 표면에 생긴 부식생성물을 제거하기 위해 250g CrO₃+1000ml type IV water의 세척용액에 10분간 침지한 후 증류수로 여러 번 세척하였다. 이 시편들을 105°C의 오븐에서 30분간 건조한 후 10⁻⁴g까지 질량을 측정하고 질량감소량을 계산한 후 앞서 언급한 식(4,5,6)들에 의거하여 효율을 측정하였다.

14일간의 테스트가 끝난 후 전류를 끊고 1시간 동안 자연부식전위(E_{corr})를 측정하여 전위를 인가하기전의 자연부식전위와 비교하였다.⁴⁻⁷⁾



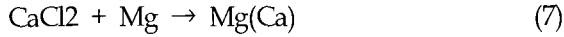
〈그림 3〉 정전류 시험장치의 개략도

4. 실험결과 및 고찰

4.1 정치시간에 따른 미세구조 변화

본 연구의 목표는 Ca을 금속형태로 첨가하는 것이 아니라 값 싸고 발화억제능이 뛰어나면서도 용점이 비교적 낮은 CaCl₂를 첨가하여 기존 특허 기술과 유사하거나 보다 우수한 전기화학적 특성을 얻도록 합금 설계하는 것이다. 본 합금의 제조온도 부근(675°C)에서 CaCl₂의 표준자유에너지는 -110kcal/g·mol이어서 MgCl₂의 -120kcal/g·mol 보다 높다.⁸⁾ 따라서 아래의 식 (7)과 같은 반응경로를 통하여 이온화 경향이 크고, 활성화원소로 알려져 있는 금속기가 Mg 내로 유입되어 원하는 목적조성의 Mg-Mn-Ca 조성의 희생양극을

제조할 수 있다. 즉,



혹은 $\text{Mg} + \text{Mg}_2\text{Ca} + \text{MgCl}_2$ 의 정반응이 일어나서 마그네슘 내에 칼슘이 혼입되는 합금화 반응이 일어난다. 마찬가지로, MnCl_2 의 경우도 합금 제조 온도에서 표준자유에너지가 -87kcal 로서 MgCl_2 보다 높아서 정반응이 일어나기 쉽다. 본 실험에서는 균일한 반응을 유도하여 미세구조가 양호한 합금제조를 위하여 내부가 빈 블록 속에 MnCl_2 와 CaCl_2 를 첨가하여 30분유지 후 스텔링 하여 균일 반응시킨 후 정치시간에 따른 미세구조 변화를 관찰하였다. Mg-Mn-Ca 합금화 반응 여부는 미세구조 관찰 및 화학성분 검사를 통해 조사하였다. 매 10분마다 정치시간 후 1kg 내외의 용탕을 퍼서 주형에 고형화시켰다. <그림 4>는 고형화 된 주조재에서 채취한 합금의 미세구조로서 내부에 twin이 발달해 있는 것을 관찰할 수 있으며, 정치시간이 충분하지 못한 시료(*20분 이내의 정치시간 시료)에서는 MgCl_2 가 채 제거되지 못하여 결정립계(grain boundary)부근에 MgCl_2 가 매우 넓은 띠 형태로 분포하고 있음을 관찰할 수 있다. 반면 정치시간이 30분이 경과된 시료에서는 반응 부산물이 없는 비교적 깨끗한 미세구조를 갖는 합금 제조가 가능하였다. 본 실험에서 준비된 세 종류의 시편에 대한 성분 분석치를 <표 1>에 나타내었다. 화학조성 분석 결과에 의하면 제조된 Mg-Mn-Ca 합금은 대체로 부식특성을 좌우하는 불순물 원소(Fe, Ni, Cu)의 화학조성이 의미 있게 제어된 것을 확인할 수 있다.

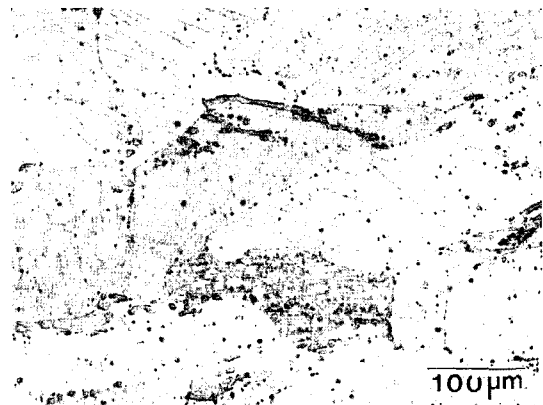
CaCl_2 의 첨가 공정은 위의 분해공정에서 알 수 있듯이 적절한 용해온도 및 Mg 용탕 내에서 금속 Ca 으로의 분해 반응시간 및 분해반응 후의 정치시간 등이 매우 중요한 변수임을 알 수 있다. 반응온도가

너무 낮으면 분해반응이 일어나지 못하며, 반응온도가 높으면 분해반응이 일어나지만 Mg 용탕의 적절한 조절(발화억제 및 미세구조 조절 등)이 불가능하기 때문에 반응온도의 선정이 무엇보다도 중요하다.

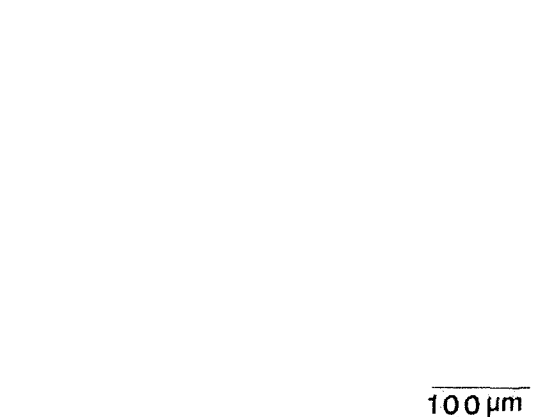
본 실험온도(675°C)에서는 ΔG 곡선에서 예상대로 식(1)과 같은 분해반응이 일어나서 일정시간 정치 후에는 미세구조가 양호한 <그림 4>의 (b)와 같은 미세구조가 얻어질 수 있음이 확인되었다. 반응 후 생성물이 침전할 수 있는 정치시간이 충분치 못하면 <그림 4>의 a)와 같이 반응공정 제어가 제대로 이루어지지 못하여 기지 내 특히, 입계 부근에 형성된 MgCl_2 가 제거되지 못하는 결과를 초래한다. 본 실험 결과에 의하면 Mg-Ca 합금의 반응 형성 및 용탕 안정화를 위한 최소 정치시간은 30분으로 측정되었다.

4.2 희생양극의 전기화학적 특성

3 종류(Mg-1, Mg-2, Mg-3)의 Mg-Mn-Ca 합금을



(a) 20분 경과



(b) 30분 경과

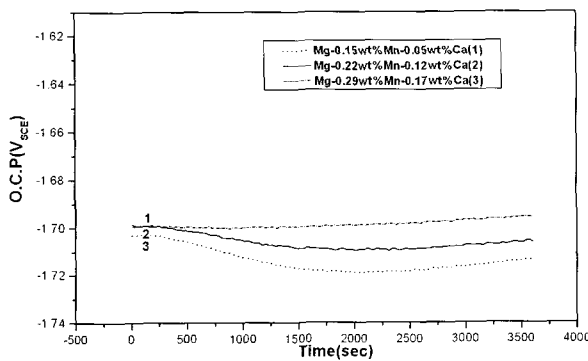
<그림 4> Mg-3 합금의 공정제어 사진

<표 1> 제조된 합금의 화학조성(wt.%)

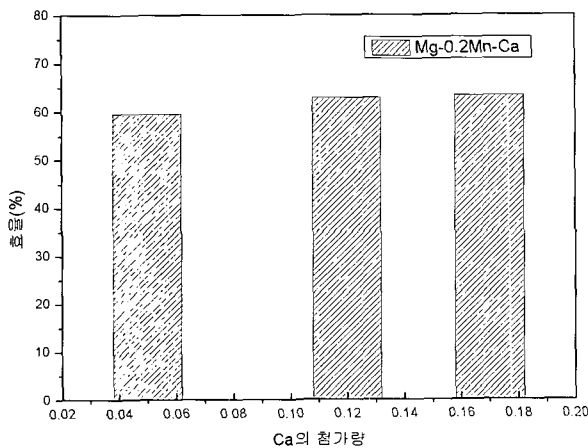
시료	Mn	Ca	Al	Zn	Fe	Ni	Si	Cu	Mg
Mg-1	0.15	0.050	0.0092	0.0044	0.0015	0.015	<0.0005	0.0013	bal.
Mg-2	0.22	0.120	0.0089	0.0043	0.0016	0.015	<0.0005	0.0013	bal.
Mg-3	0.29	0.170	0.0091	0.0044	0.0019	0.017	<0.0005	0.0013	bal.

제조하여 전기 화학적 성질에 미치는 Ca의 영향을 조사하였다. <그림 5>는 전위를 인가하지 않은 상태에서의 자연부식전위(Open circuit potential, O.C.P.) 측정 결과이다. 그림에서 보듯 시간변화와 무관하게 일정한 자연부식전위 값을 나타내었고, 그 값은 Mg-1, Mg-2, Mg-3 순으로 부식전위 값이 감소함을 보여주었다 (-1.697, -1.710, -1.715V_{SCE}). 위 결과는 CaCl₂을 이용하여 Mg-Ca 희생양극을 제조함과 동시에 기존의 금속 Ca을 이용한 Mg-Ca 합금에 필적하는 부식전위 특성을 갖는 합금 제조가 가능함을 확인하는 결과이다. 즉 Ca의 함량이 0.17% 이내의 합금에서의 자연부식전위는 Ca 함량의 증가에 따라 부식전위 값이 감소하며, 제조된 3종류의 Mg-Mn-Ca 희생양극제의 부식전위 값은 순 마그네슘(모재)보다 크게 감소함이 관찰되었다 (참고로 모재는 -1.575V_{SCE}).

전술한 바와 같이 Ca의 자연부식전위는 Mg 및



(a) Mg-Mn-Ca 합금의 자연부식전위

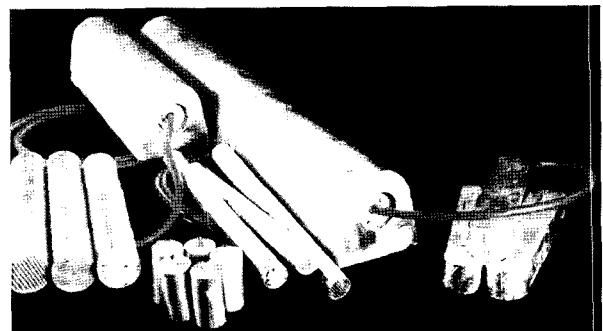


(b) 양극효율

<그림 5>합금의 자연부식전위와 양극효율

Mn의 자연부식전위보다 낮기 때문에 전체적인 자연부식전위는 감소하게 된다. 이러한 현상은 Ca이 Mg 기지 내에 고용되는 경우의 미세구조를 갖는 경우 확인하다. 즉, 고용한 미만의 Ca이 함유한 Mg-Ca 희생양극의 경우 (본 연구팀의 이전 결과에 의하면 0.22% 이하의 첨가 시 대부분 고용조직을 얻을 수 있었음³⁾) 자연부식전위가 Ca이 존재하지 않을 때보다 급격히 감소하게 된다. 반면에 고용한 이상의 Ca이 첨가되면 여분의 Ca은 화합물을 형성하면서 입계에 석출하게 된다. 이러한 화합물의 전기화학적 특성에 따라 자연부식전위 및 양극효율도 크게 변한다. Ca의 첨가량이 높은 경우 일반적으로 Mg₂Ca 화합물이 생성되는데, 이 화합물(Mg₂Ca)의 자연부식전위 값이 -1.58V_{SCE}로 높아서 Ca의 함량이 증가함에 따라 자연부식전위는 증가 한다.³⁾

<그림 5>의 (b)는 Mg-1, Mg-2, Mg-3의 양극효율 측정 결과이다. Ca의 함량이 증가함에 따라 양극사용효율이 62% 이상까지 증가함을 알 수 있다. 위의 결과를 요약하면 MnCl₂와 CaCl₂를 이용하여 제조된 Mg-Mn-Ca계 희생양극의 경우 고용한도 이내의 Ca이 첨가되면 자연부식전위를 대략 -1.695V_{SCE} 이하로 낮추며, 사용효율도 59% 이상으로 증가시킬 수 있음이 확인되었다. 위의 결과는 초기 목표와 같이 값싼 MnCl₂와 CaCl₂를 이용하여 기존의 희생양극을 대체할 수 있는 수준의 전기화학특성과 발화 억제 효과를 부가적으로 얻을 수 있는 신 합금설계가 가능함을 확인하는 결과이다. 또한, Mg 용융은 도 근처에서 CaCl₂ 이외의 NaCl 및 KCl과 같은 유사 균의 염화물을 사용하여 용탕의 안정화는 물론 고전위·고효율을 갖는 Mg-합금 제조에 활용할 수



<그림 6> 염화물을 이용하여 제조한 Mg-Mn-Ca 지하구조물 부식방지제의 사진

<표 2> 기존 제품들의 화학조성 및 부식특성

성분(wt%)	고순도 Mg 양극	AZ63합금	Mg-Mn합금(Galvomag)
Al	0.01이하	5.3-6.7	0.01이하
Zn	0.03이하	2.5-3.5	-
Mn	0.01이하	0.15이상	0.5-1.3
Fe	0.003이하	0.003이하	0.03이하
Ni	0.001이하	0.05이하	0.02이하
Cu	0.001이하	0.05이하	0.02이하
Si	0.01이하	0.3이하	-
Mg	99.95이상	잔여분	잔여분
기타	-	0.3이하	각각 0.05이하-최대 0.3이하
개로전위(V)	-1.5	-1.55	-1.75
기준전극	Cu/CuSO ₄	Cu/CuSO ₄	Cu/CuSO ₄
분위기	백필분위기	백필분위기	백필분위기
유효전기량(Ah/g)	1.1-1.21	-	1.21
효율(%)	약 60	약 55-60	약 50
형태	주조	주조	주조

주) Mg희생양극 평가시험은 ASTM G97에 따라 미리 계량된 12.7φ×152mm 크기의 마그네슘 시편을 백필분위기(75% gypsum + 20% bentonite + 5% sodium sulfate)에서 0.039mA/cm²의 전류밀도를 14일 인가하여 충전량, 질량감소량, 자연부식전위를 측정하여 양극의 출력 및 효율을 평가하였음.

있음을 간접적으로 확인한 결과로 해석할 수 있다. 비교를 위해 <표 2>에 기존에 지하구조물의 부식방지제로 사용되고 있는 Mg-합금의 부식특성을 본 연구결과를 삽입하였으며, <그림 6>에 본 연구를 통하여 제조한 지하구조물 부식방지제의 사진을 제시하였다.

5. 결 론

본 논문에서는 지하 철구조물의 부식방지를 위한 Mg-Ca 희생양극의 전기화학적 특성과 Mg-Ca 제조 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) 정치시간이 충분치 못하면 반응공정 제어가 제대로 이루어지지 못하여 기지 내 특히, 입계 부근에 형성된 MgCl₂가 제거되지 못하는 결과를 초래한다. 본 실험결과에 의하면 Mg-Ca 합금의 반응 형성 및 용탕 안정화를 위한 최소 정치시간은 30분으로 측정되었다.
- 2) 금속 Ca이 아닌 산화방지 및 소화 용제로 이용되고 있는 염화물(CaCl₂)을 이용하여 자연 부식전위 값이 -1.695VSCE 이하, 사용효율도 59% 이상인 Mg-Mn-Ca 희생양극제의 제조기

술을 확립하였다.

- 3) Mg 용융온도 근처에서 CaCl₂ 이외의 NaCl 및 KCl과 같은 유사 균의 염화물을 사용하여 용탕의 안정화는 물론 고전위-고효율을 갖는 Mg-합금 제조에 활용할 수 있음을 간접적으로 확인한 결과로 해석된다.
- 4) 지하매설 철 구조물의 전기적 부식방지를 위해 Mg 희생양극을 사용하는 부식방지 기술에 대한 연구로서 Mg 희생양극은 지하에 매설되는 철 구조물을 부식으로부터 보호하기 위하여 사용되는 것으로, 값싼 MnCl₂와 CaCl₂를 이용하여 기존의 희생양극을 대체할 수 있는 수준의 전기화학특성과 발화억제 효과를 부가적으로 얻을 수 있는 신 합금설계가 가능함을 확인하였다. 그러나 위의 결과가 실제 토양조건에 따른 미세구조 및 상 변태 등을 고려한 결과가 아닌 점을 고려하여 추후 실제 희생양극이 지하 철 구조물이 매설될 토양 조건에서 실지 테스트를 통한 검증이 반드시 요구된다.

감사의 글

본 연구는 건설교통부 대공간 건축물 건설 기술 개

발사업의 연구비지원(C106A1030001-06A050300510)에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. 대한건축학회, 강구조한계상태설계 기준(안) 및 해설 작성에 관한 연구, 대한건축학회, 1995
2. 한국강구조학회, 강구조 한계상태설계법, 한국강구조학회, 1997
3. 한국강구조학회, 강구조의 설계, 구미서관, 2000
4. 한국강구조학회, 콘크리트 충전 강관구조 설계 및 시공지침, 한국강구조학회, 2001
5. Joseph Zicherman, Fire Safety in Tall Buildings.
6. American Institute Steel Construction, Manual of Steel Construction, Second Edition, 1994
7. American Concrete Institute, Building Code Requirements for Structural Concrete(ACI 318-395) and Commentary(ACI 318R-395), 1995
8. N.J. Gardner & R. Jacobson, "Structural Behavior of Concrete Filled Steel Tubes", ACI, July 1967
9. AISC, Manual of Steel Construction-Allowable Stress Design, Ninth Edition, 1989
10. AISC, "Manual of Steel Construction - Load Resistance Factor Design", Second Edition, 1994.
11. AISC, "Manual of Steel Construction - Load and Resistance Factor Design", 1986
12. Grotmann, D., Sedlacek, G., "Stability Aspects for Hollow Section Columns, Beams and Beam- columns, Tubular Structures VI, Proceedings Sixth International Symposium on Tubular Structures", Australia, December 1994
13. Denny A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion," Prentice Hall, 2nd ed., p.439-449.
14. M. Sakamoto, S. Akiyama, K. Ogi, J. of Materials Science Letter, p.1048, 1997
15. H.S. Kim, T. G. Kim and S. H. Kwon, Practical Metallography, 42(10) , p.499, 2005
16. ASTM Design G5-87, 1992
17. ASTM Design G59-91, 1992
18. ASTM Design G102-89, 1992
19. ASTM Design G97-89, 1992
20. C. J. Osborn, J. Met. Trans. AIME, 188 1950, p.600, 1950