

해양 금속재료의 부식속도와 방식전류에 미치는 유속의 영향

이 승 준¹ · 한 민 수² · 장 석 기² · 김 성 종^{2,†}

¹군산대학교 동력기계시스템공학과

²목포해양대학교 기관시스템공학부

(2015년 6월 16일 접수, 2015년 9월 25일 수정, 2015년 10월 8일 채택)

Effect of Flow Velocity on Corrosion Rate and Corrosion Protection Current of Marine Material

Seong Jong Lee¹, Min Su Han², Seok Ki Jang², and Seong Jong Kim^{2,†}

¹Department of Power System Engineering, Kunsan National University, Daehak-ro 558, Kunsan-si, Jeonbuk, Korea, 54150

²Division of Marine Engineering, Mokpo National Maritime University, Haeyangdaehak-ro 91, Mokpo-si, Jeonnam, Korea, 58628

(Received June 16, 2015; Revised September 25, 2015; Accepted October 08, 2015)

In spite of highly advanced paint coating techniques, corrosion damage of marine metal and alloys increase more and more due to inherent micro-cracks and porosities in coatings formed during the coating process. Furthermore, flowing seawater conditions promote the breakdown of the protective oxide of the materials introducing more oxygen into marine environments, leading to the acceleration of corrosion. Various corrosion protection methods are available to prevent steel from marine corrosion. Cathodic protection is one of the useful corrosion protection methods by which the potential of the corroded metal is intentionally lowered to an immune state having the advantage of providing additional protection barriers to steel exposed to aqueous corrosion or soil corrosion, in addition to the coating. In the present investigation, the effect of flow velocity was examined for the determination of the optimum corrosion protection current density in cathodic protection as well as the corrosion rate of the steel. It is demonstrated from the result that the material corrosion under dynamic flowing conditions seems more prone to corrosion than under static conditions.

Keywords : marine structure material, cathodic protection, flow velocity, corrosion rate

1. 서 론

기존 해양 금속재료의 방식법에는 여러 가지가 있으며, 크게 수상부와 수중부로 대별하여 적용하는 것이 일반적이다. 수상부의 방식은 피복방식법으로 물과 산소 공급을 차단하여 방식하게 된다. 또한 해양 금속의 수중부는 도장 결합에 대한 추가 방식법으로 희생양극 방식법과 외부전원법(Im impressed Current Cathodic Protection, ICCP)에 의한 음극방식 기술이 사용되고 있다¹⁾. 이러한 방식기법의 경우 방식면적에 대한 최적의 소요 방식전위와 방식전류밀도의 선정이 주요한 변수로 작용한다. 또한 해수 유속에 따라 부식 형태와 정도 역시 달라진다. 유속이 증가한다는 것

은 금속표면에서의 확산층이 더 얇아진다는 뜻으로 부식속도 증가를 예측할 수 있다. 따라서 해양환경에서 조석 차에 의한 해수의 흐름이나 지형적인 영향에 따라 발생하는 해류의 흐름 등으로 인하여 해상 재료의 부식과 방식에 영향을 미친다. 또한 해상 일기에 따른 저기압, 폭풍 또는 태풍 등의 영향으로 해상 철강구조물 표면상태에 영향을 미치므로 부식이 증가하거나 방식 시 방식전류를 증가시켜야 하는 경우가 발생 할 수 있다. 관련 연구로 김 등은 유속과 용존산소가 탄소강의 부식에 미치는 영향을 규명하기 위하여 회전원통전극과 수화학 조절장치를 제작하여 전기화학적 분석을 실시하였다. 그 결과 용존산소의 증가에 따라 부식전위가 증가하였으며, 분극 저항이 증가하여 부식률이 감소하는 것을 확인하였다²⁾. 또한 원 등은 각 합금들의 침식-부식 저항성에 미치는 반응 용액의 유속, 고체 부유물의 농도, 음극방식

[†] Corresponding author: ksj@mmu.ac.kr

및 이중금속의 효과를 연구하였다. 그 결과, 유속이 증가할수록 용액과 금속간의 반응성이 증대되어 침식-부식 저항성은 감소하였으며, 한계전류밀도 역시 증가하면서 고체 부유물에 의한 기계적인 효과에 의해 분극 저항성이 감소한다고 보고하였다³⁾. 한편 임 등은 유속 변화에 따른 Al 황동의 부식 특성을 연구하기 위하여, 3.5 % NaCl + 0.1 % NaOH 수용액의 유속 변화에 따른 전기화학적 실험으로 부식거동 및 표면 양상 등을 연구하였다. 이와 같이 유속에 따른 부식 손상에 관한 연구는 활발하게 이루어지고 있으나, 이에 따른 방식전류밀도의 최적화에 관한 연구는 전무한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 해양 금속재료의 부식속도와 음극방식법을 이용한 최적 방식전류밀도 선정에 미치는 유속의 영향을 관찰하고자 하였다.

2. 시험편 및 실험 방법

해양 금속재료로 사용되는 S355ML 강은 뛰어난 내충격성과 용접성으로 해상 구조물이나 다리과 같이 높은 응력이 발생하는 구조물의 강재로 사용된다. 여기서 S는 구조용강을, 그리고 355는 최소 항복강도(Mpa)을 나타낸다. M은 TMCP를 의미하며 Thermo Mechanical Control Process의 약자로 가공열처리 또는 열가공 제어법이라고 한다. 이는 후판을 압연 생산 시 온도를 제어하는 제어압연을 기본으로 하고 냉각시 공냉, 수냉의 방법으로 강재의 기계적 성질을 확보하는 방법이다. 또한 L은 샤르피 V-notch 테스트 온도를 말하며, $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지의 Joule 에너지 값이 요구된다. 또한 열기계적으로 압연된 미세립 구조강으로 취성 균열에 강한 특징을 가지고 있다. 그러나 $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상의 열처리는 적절하지 않으며, 응력제거 어닐링($530\sim 580\text{ }^{\circ}\text{C}$)은 규정에서 요구되거나 제조 과정에서 용접 잔류 응력의 저감이 필요하다고 판단될 때 요구된다. 또한 해수(목포 인근 해상 채취) 유속 변화에 따른 S355ML 강의 전기화학적 특성 및 성능에 미치는 영향을 조사하기 위하여 Fig. 1과 같은 해수 순환장치를 사용하였다. 이는 유체의 균일한 흐름을 발생시키는 것으로, 수중 물체의 유동장 변화에 따른 특성을 연구하기 위한 장비이다. 수중 펌프로 유체에 압력을 가하여 유동을 발생시키며, 인버터를 이용한 모터 회전수 조정으로 유속을 변화시켰다. 또한 실험 중 온도상승을 방지하기 위하여 냉각기를 설치하여 일정 온도를 유지하였다. 이때 해수는 탈기시키지 않고 그대로 사용하였으며, 순환장치는 실험 시 전기화학적 영향을 고려하여 아크릴 재질로 자체 제작하였다. 유속 측정은 유속계를 설치하여 실험 전 0.3, 0.7 그리고 1.2 m/s의 일정 유속을 확인하였으며, 해수 온도는 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 일정하게 유지하였다. 또한 시험편 주위에 기준전극(Ag/AgCl)과 상대전극(Pt)을 설치한 후 GAMRY INSTRUMENTS사의 US/PCI4/750 모델을 사용하여 개방전위를 기준으로 1 mV/s

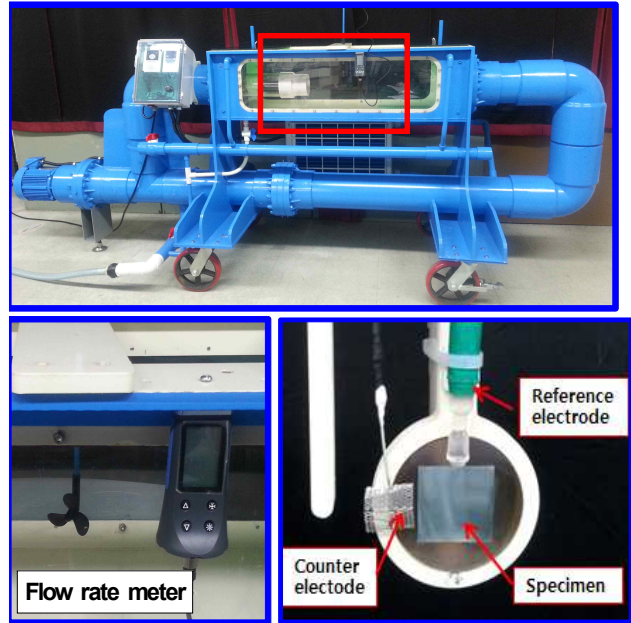


Fig. 1. Photo of circulating water channel.

의 주사속도로 $\pm 250\text{ mV}$ 분극시켜 부식전위와 부식전류밀도 측정 후 부식 속도를 산출하였다. 실험 시 전위 안정화 시간은 3,600초로 하였으며, 표면 산화막 제거를 위하여 15초 동안 컨디셔닝 조건을 인가하였다. 또한 소요방식 전류밀도 측정 실험은 음극 방식 중 외부전원법을 이용한 것으로, 일정 전류를 피방식체에 공급하여 이때의 전위 거동과 표면의 녹 발생 정도를 관찰하였다. 이는 해수 중에 침지된 불활성 전극(pt)과 피방식체(S355ML)에 외부에서 전원을 공급하여 방식전류가 피방식체로 유입되면서 표면의 부식을 저지시켜 방식시키는 원리이다. 이때 시험편은 $4\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ (16 cm^2)로 제작하여 실험 전 에머리페이퍼 #600 번까지 연마 후 아세톤과 증류수로 세척하여 진공건조기에서 24시간 이상 완전 건조시켜 사용하였으며, 유속 변화를 고려하여 21,600초 동안 다양한 인가 전류밀도 변수로 실험을 실시하였다. 실험 후에는 주사전자현미경(SEM)으로 표면 손상도 및 손상깊이를 분석하여 최적 방식 조건을 규명하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 타펠분석

Fig. 2는 해양 금속재료인 S355ML 강의 유속 변화에 따른 타펠 분석결과를 나타낸 것이다. 모든 조건의 양극분극구간에서는 개로전위 이후 부동태 현상과 공식발생에 의한 급격한 전류밀도의 변화는 관찰되지 않았으며, 음극분극곡선에서는 용존 산소 환원 반응에 의한 농도 분극 현상이

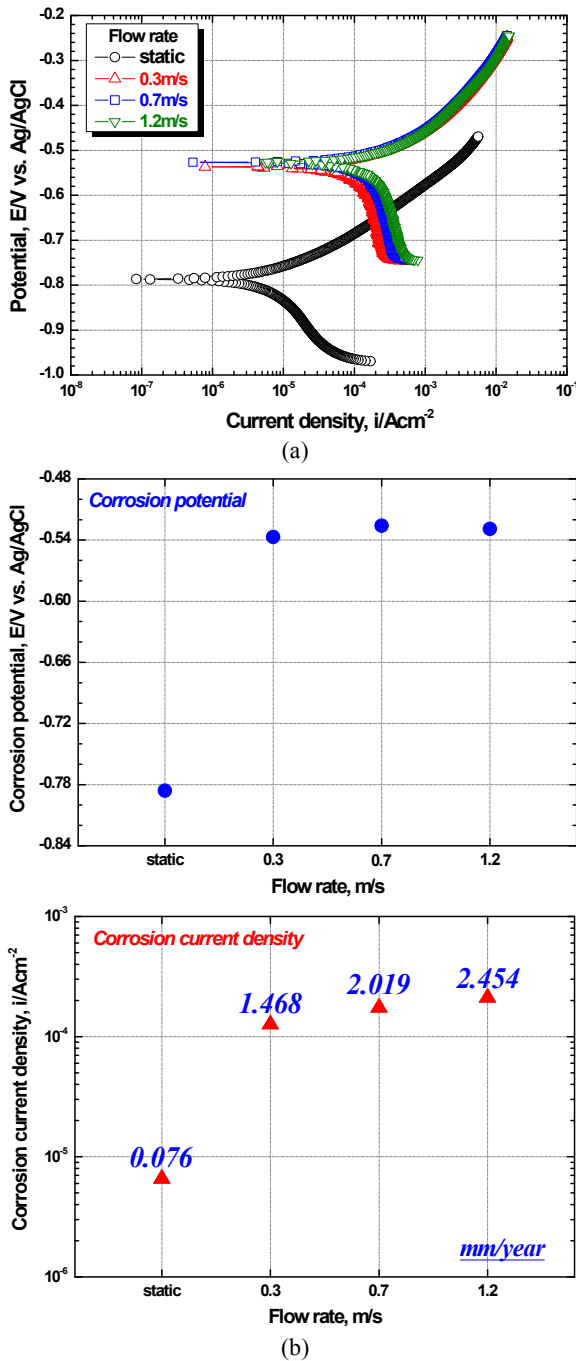


Fig. 2. Tafel analysis results of S355 steel for marine material with flow rate (a) Polarization curves, (b) Corrosion potential and corrosion current density.

관찰되었다. 부식전위 측정 결과, 정적인 조건이 -0.786 V의 비한 값을 나타낸 반면, 유속이 적용된 경우에는 -0.537 V ~ -0.526 V의 귀한 값을 나타내면서 유속에 따른 큰 차이는 관찰되지 않았다. 일반적으로 유속의 증가는 금속 표면으로의 확산에 의한 산소 이동을 촉진시켜 부식 전위의

상승을 가져온다⁴⁾. 이는 부식에 의해 금속 표면에 산화물이 덮이게 되고, 이러한 산화물은 열역학적으로 안정하여 전체 부식전위의 상승을 야기하였으나, 반응에 참여하는 산화제의 농도가 제한된 상태이므로 유속에 따른 부식전위 증가 기여도가 낮은 것으로 판단된다. 또한 타겟 외삽법을 이용한 부식전류밀도 측정에서는 유속이 커짐에 따라 점차 증가하는 경향을 나타냈다. 유체 흐름은 물질전달 경계층 (mass transfer boundary layer)의 두께를 감소시키고 Fe²⁺와 같은 반응기들의 농도 구배차를 작게 한다. 이에 따라 부식 반응에 참여하는 Fe²⁺ 이온과 부식 생성물들의 확산을 용이하게 하여 반응속도를 증가시킨다⁵⁾. 이는 Denpo의 연구 결과와 일치하는 것으로, 부동태 피막이 형성되지 않는 탄소강에서는 회전속도 증가에 따라 부식속도가 크게 증가하였다⁶⁾. 또한 식 1과 같이 부식전류밀도를 바탕으로 부식속도 산출 결과⁷⁾, 1.2 m/s에서 가장 높은 2.454 mm/year를, 그리고 정적인 조건에서 가장 낮은 0.076 mm/year를 나타내어 유속 변화에 따라 최대 32배 이상의 부식 속도 차이가 관찰되었다. 전체적으로 정적인 조건에 비해 유동 발생으로 부식전류밀도가 급격히 증가하는 경향을 나타냈으나, 유속 증가에 따른 영향은 상대적으로 적게 관찰되었다.

$$C.R.(mpy) = \frac{0.13I_{corr}(E.W.)}{d} \quad (1)$$

mpy = milli-inches per year = 0.0254mm/year

I_{corr} = corrosion current density (μA/cm²)

E.W. = equivalent weight of the corroding species, (g)

d = density of the corroding species, (g/cm³)

이는 시편 표면의 해수가 유동하면서 물질전달 경계층의 두께를 감소시키고, 부식반응에 참여하는 이온들이 용액으로 쉽게 확산되게 하여 반응속도를 증가시키기 때문으로 판단된다. 결과적으로 유속이 빨라질수록 부식전류밀도는 증가하는 경향을 나타내어 정적인 상태에 비해 부식에 취약할 것으로 판단된다.

3.2 방식정전류 실험

Fig. 3은 해양 금속재료인 S355ML 강의 유속 변화에 따른 방식 정전류 실험 후 표면을 관찰한 결과이다. 전체적으로 방식 전류밀도가 증가할수록 부식된 부위의 면적이 감소하는 경향을 나타냈으며, 동일 전류밀도에서는 유속이 증가할수록 손상이 커지는 결과가 관찰되었다. 강은 해수 내에서 양극 반응(산화반응, Fe → Fe²⁺ + 2e⁻)과 음극반응(환원반응, O₂ + H₂O + 4e⁻ → 4OH⁻)이 동시에 발생하여 수산화 제2철(Fe(OH)₂)이 생성되고, 물분자를 잃으면서 적색의 녹인 FeOOH로 관찰된다. 그러나 이 녹은 다공질로써 부식을 억제하는 효과가 적어 손상이 계속 진행된

| mA/m ² | 0.3 m/s | 0.7 m/s | 1.2 m/s |
|-------------------|---------|---------|---------|
| 1000 | | | |
| 1100 | | | |
| 1150 | | | |
| 1200 | | | |
| 1250 | | | |
| 1300 | | | |
| 1350 | | | |
| 1400 | | | |

Fig. 3. Comparison of surface morphologies after galvanostatic experiment with applied corrosion protection current density.

다.^[8] 또한 해수중에서 형성되는 녹층은 염류의 영향으로 많은 결함을 포함하고 있으나, 강표면으로의 용존산소 확산을 물리적으로 차단하는 역할을 하기도 한다. 특히 유체 흐름이 있으면 확산층 두께가 감소하면서 산소 공급량이 증가하므로 강의 부식속도는 유속이 증가함에 따라 증대된다.

또한 해수에는 다량의 Cl^- 이온을 함유하고 있어 공식을 일으키며, 강재의 부동태화를 방해하므로 유속이 증가해도 강은 부동태화 되기 어렵다. 특히 일정 유속 이상에서는 물리적 침식을 동반하는 부식이 발생하며, 기포 등을 포함한 난류의 충격에 의해 금속 표면의 보호피막을 제거한다. 이후 그 부분이 양극으로 작용하여 국부부식을 발생시키게 된다. 본 실험에서는 0.3 m/s와 0.7 m/s의 경우 1000 mA/m², 그리고 1.2 m/s의 유속에서는 1150 mA/m²의 방식 전류밀도까지 녹층이 관찰되었다. 이는 각 유속별로 방식에 필요한 전류밀도가 충분히 공급되지 않았기 때문이다. 이후 방식 전류밀도가 증가하면서 표면에 녹은 관찰되지 않았으나, 발생된 녹이 유체 흐름에 의해 제거된 것으로 판단되며, 표면의 부식생성물 제거와 함께 유속에 의한 물리적 침식이 작용하면서 국소부위에서 손상이 관찰되었다. 따라서 유속이 커지면서 부식과 물리적 침식의 시너지 효과로 손상이 꾸준히 증가하면서 방식전류밀도 역시 커지는 경향을 나타냈다. 결과적으로 유체의 흐름이 있는 곳에 사용되는 재료들은 각 부재들 사이의 전지작용에 의한 부식뿐만 아니라 유속에 의한 물리적 침식 작용으로 부식속도가 일반적인 환경에서보다 현저히 증가될 수 있다^[6]. 본 연구에서 0.3 m/s, 0.7 m/s, 1.2 m/s 유속에서의 최적 소요 방식전류밀도는 각각 1200 mA/m², 1250 mA/m², 1400 mA/m² 이상으로, 유속이 증가할수록 방식에 필요한 전류량 역시 상승하는 경향을 나타냈다. 일반적으로 다양한 환경 조건에서의 최적 방식 전류밀도를 보면 본 연구결과와 달리 현저히 낮은 전류밀도 값을 나타낸다. 이는 대체적으로 일반 구조용 탄소강을 이용한 것으로, 본 연구에 사용된 S355ML 강은 이에 비해 Mn 함량이 20배 이상 높다. 일반적으로 강에는 Mn이 0.35 ~ 1.0 %가 함유되어 있는데, 그 중 일부는 강 속에 고용되고 일부는 강중에 고용된 황과 결합하여 비금속계재물인 MnS를 형성한다. 그러나 MnS의 형성으로 강 속에 있는 황성분이 감소하면서 결정립이 취약해지는 단점이 있다. 또한 Mn은 강의 내산성과 내산화성을 저해하지만, 펄라이트가 미세해지고 페라이트를 고용강화시킴으로써 항복강도를 향상시킨다. 이와 같은 Mn 첨가물의 영향으로 인해 내충격성이 -50 °C에 달하고 용접성이 뛰어나지만, 내식성이 저하되는 단점을 가지고 있다. 따라서 일반 구조용 강에 비해 높은 방식전류밀도를 필요로 하지만, 모든 구조물에 도장을 포함한 코팅이 적용되어 방식해야 할 면적이 현저히 줄어들기 때문에 실제 적용에는 큰 문제가 없을 것으로 판단된다.

Fig. 4는 해양 금속재료인 S355ML 강의 유속 변화에 따른 방식 정전류 실험 후 표면을 SEM으로 관찰한 결과이다. 900 mA/m²인 경우, 표면에 발생한 녹이 박리된 곳에서 크레이터형의 손상이 관찰되었다. 이와 같이 표면에 치밀하지 못하게 형성된 녹층과 모재 간에 틈부식이 발생할 경우,

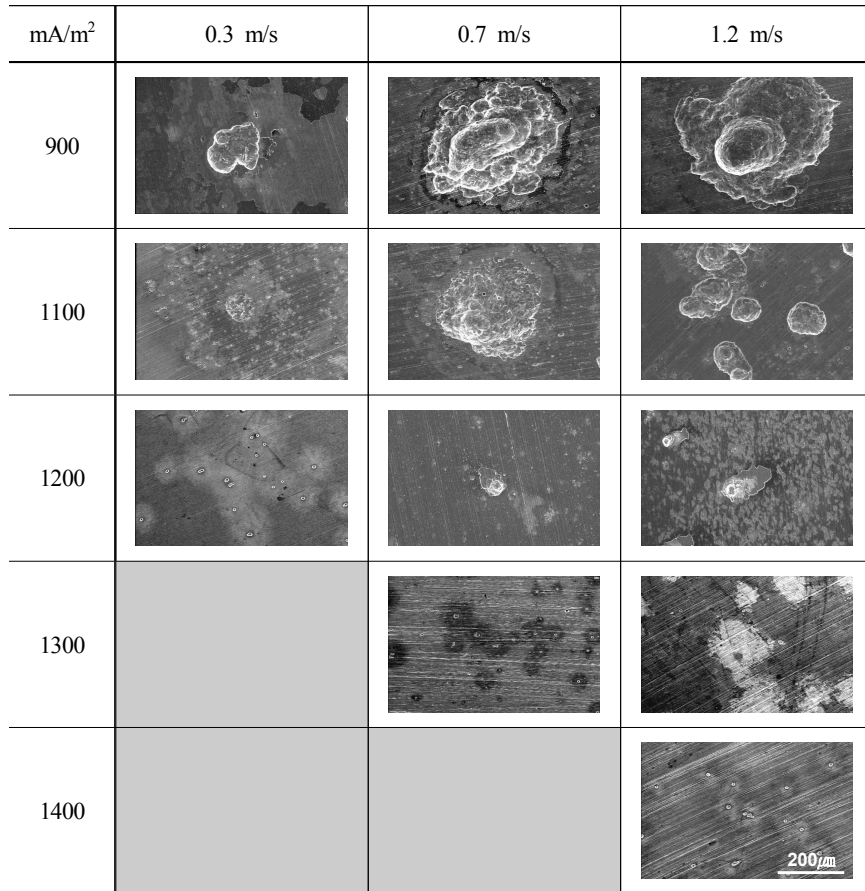
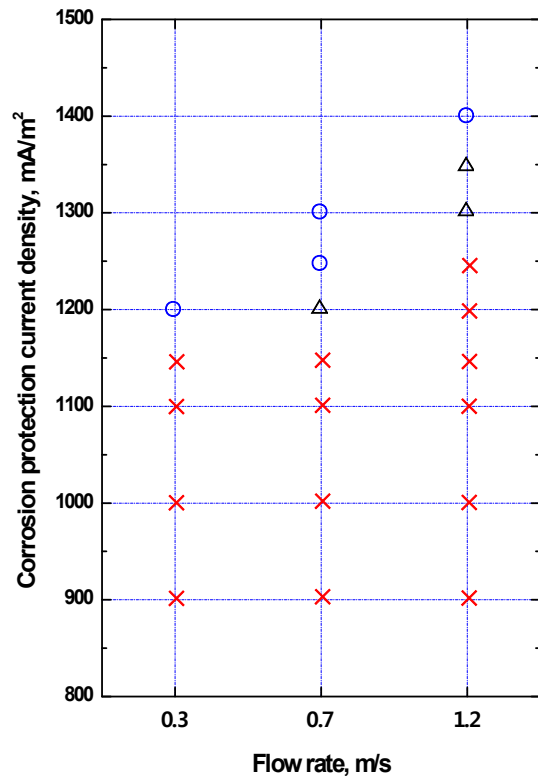


Fig. 4. SEM morphologies after galvanostatic experiment with applied corrosion protection current density.

금속 양이온이 용해되고 해수 내 Cl⁻ 이온을 끌어당기면서 계면에서의 염화물 농도는 지속적으로 증가한다. 이로 인해 녹층/모재 계면에서의 pH는 감소하고 갈바닉 부식을 촉진 시킴으로써 내식성이 열악해진다. 이후 전류밀도가 증가할 수록 표면 손상은 감소하여 1200 mA/m²에서는 유속에 의해 표면의 약한 부분이 탈리되었을 뿐, 대체적으로 녹이 없는 깨끗한 표면을 나타내어 방식조건에 해당하는 것으로 판단된다. 이후 유속에 따른 방식구간에 차이는 있으나 유사한 손상 거동을 나타냈다. 전체적으로 동일 전류밀도에서 유속이 증가할수록 큰 손상이 관찰되었으며, 특히 고유속의 낮은 전류밀도에서는 부식과 물리적 침식작용이 복합적으로 발생하여 크레이터형 손상이 관찰되었다. 이로 인해 고 유속에서 방식에 소요되는 전류밀도 역시 큰 값을 나타냈다. 또한 일부 조건에서 표면에 생성된 녹이 제거되면서 양극으로 작용하여 국부적 손상이 발생했음을 알 수 있다⁴⁾. 수중에 설치되는 구조물의 1차적인 방식효과는 도장층을 통해서 얻게 된다. 이는 구조물 외부로부터 방식전류를 인가하면 저항이 적은 도장 결합부를 통하여 금속 구조물로 유입되고, 전류의 유입에 따라 전위가 낮아지게 되어 방식 효과가 나타

나는 것이다. 일반적으로 저탄소강은 Fe₂O₃ 및 Fe₃O₄로 구성된 산화물이 녹층의 주성분을 이루게 되며, 유속으로 인해 모재와 녹층의 계면에서 생성되는 Fe 산화물의 양보다 녹층과 용액 계면 사이에서 용해되는 양이 더 많아 유속이 없는 경우에 비해 부식 저항성이 감소하게 된다. 이로 인해 동일 전류밀도를 인가하더라도 고유속에서 큰 손상이 관찰되었으며, 다양한 미세조직으로 이루어진 합금 조직의 특성상 전기화학적 특성과 침식 저항성이 열악한 부위에서 우선적으로 손상이 발생하였다. 결과적으로 유체의 흐름에 의해 일부 약한 조직에서 극히 미세한 손상이 관찰되었으나, 음극방식을 통하여 부식으로 인한 손상이 거의 없이 강재를 보호할 수 있음이 관찰되었으며, 부식전위보다 낮은 값을 인가함으로써 양극반응을 억제하여 금속상태로 안정된 거동을 보이기 때문으로 판단된다⁹⁾.

Fig. 5는 해양 금속재료인 S355ML 강의 유속에 따른 방식 정전류 실험 후 표면 관찰을 통한 손상도를 종합 분석한 결과이다. 전체적으로 유속이 증가함에 따라 방식 가능한 최소 전류밀도는 높아지는 경향을 나타냈는데, 유동으로 인해 산소공급이 원활해지면서 부식손상이 커지고, 고유속



(X : Erosion + Corrosion, Δ : Erosion or Corrosion, O : Corrosion protection)

Fig. 5. Comparison of results after galvanostatic experiment for S355ML steel with applied corrosion protection current density.

에서는 부식 손상과 더불어 과도한 유동으로 물리적 침식이 가해지면서 손상이 커진 것으로 판단된다. 일반적으로 유속이 느린 경우 금속 표면과 접촉하는 수용액의 조건을 균일하게 하여 부식을 감소시키지만, 유속 증가와 함께 부식 속도는 증가한다. 결과적으로 표면에 녹과 침식이 발생하지 않는 최소 방식전류밀도는 0.3 m/s에서 1200 mA/m², 0.7 m/s에서 1250 mA/m², 그리고 1.2 m/s에서는 1400 mA/m²으로 나타났다.

4. 결론

유속이 증가할수록 물질전달 경계층의 두께 감소로 부식 속도는 증가하는 경향을 나타냈다. 결과적으로 유동에 따른 액체의 성질, 용존산소량, 재료의 성질 등의 변화로 단순히 설명할 수는 없으나, 정적인 상태에 비해 유속이 빠른 경우가 부식에 취약할 것으로 판단된다. 또한 방식 정전류 실험 결과, 해양 금속재료 방식에 음극방식법이 효과적인 것을 확인할 수 있었다. 그러나 최근 들어 과거와는 달라진 해양 조건에 따라 방식 설계 시 개선할 점이 지적되고 있다. 특히 본 연구에서는 유속 증가에 따라 손상량 역시 증대되는 것이 관찰되었으므로, 해수의 성분과 온도의 영향뿐만 아니라 구조물이 설치된 지역의 유속까지 고려하여 방식 설계가 되어야 할 것으로 판단된다. 결과적으로 0.3 m/s, 0.7 m/s, 1.2 m/s 유속에서의 최소 소요 방식전류밀도는 각각 1200 mA/m², 1250 mA/m², 1400 mA/m² 이상으로 판단된다.

감사의 글

본 논문은 2014년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제(Project No. 20143010021820)이며, 참여기관인 한국선급 연구용역 결과로 작성되었음.

References

1. Y. T. Kho, *J. Corros. Sci. Soc. of Kor.*, **27**, 563 (1998).
2. S. H. Kim and I. S. Lim, *Kor. J. Met. Mater.*, **44**, 108 (2006).
3. D. S. Won, C. H. Hwang, Y. S. Park and J. C. Kim, *Corros. Sci. Tech.*, **13**, 24 (1990).
4. H. H. Huang and T. H. Chuang, *Mater. Sci. Eng. A*, **292**, 90 (2000).
5. S. Giddey, B. Cherry, F. Lawson and M. Forsyth, *Corros. Sci.*, **43**, 1497 (2001).
6. K. Denpo and H. Ogawa, *Corrosion*, **49**, 442 (1993).
7. G. Sahoo, A. Deva, B. Singh and A. Sexena, *J. Met. Mater. Miner.*, **24**, 1 (2014).
8. Y. S. Kim, S. H. Hong, S. Y. Park, H. Y. Chang, K. C. Sohn and Y. R. Yu, *Corros. Sci. Tech.*, **30**, 196 (2001).
9. D. A. Jones, *Corrosion*, **42**, 430 (1986).