

해양 구조물용 고장력강의 해수 내 정전위방식실험에 따른 전기화학적 거동 및 표면특성 연구

신동호¹ · 황현규² · 김성종^{3,†}

¹국립목포해양대학교, 전라남도 목포시 해양대학로 91

²한국과학기술원 원자력 및 양자공학과, 대전광역시 유성구 대학로 291

³국립목포해양대학교 기관시스템공학부, 전라남도 목포시 해양대학로 91
(2025년 11월 05일 접수, 2025년 11월 20일 수정, 2025년 12월 01일 채택)

Investigation on Electrochemical Behavior and Surface Characteristics of High-Strength Steel for Marine Structures Under Potentiostatic Protection Experiment in Seawater

Dong-Ho Shin¹, Hyun-Kyu Hwang², and Seong-Jong Kim^{3,†}

¹Mokpo national maritime university, 91, Haeyangdaehak-ro, Mokpo-si, Jeollanam-do, 58628, Republic of Korea

²Department of Nuclear and Quantum Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology,
291 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34141, Republic of Korea

³Division of marine system engineering, Mokpo national maritime university,
91, Haeyangdaehak-ro, Mokpo-si, Jeollanam-do, 58628, Republic of Korea

(Received November 05, 2025; Revised November 20, 2025; Accepted December 01, 2025)

High-strength steel used in marine structures is consistently subjected to harsh environments, influenced by factors such as salinity and flow velocity in seawater. To solve corrosion, impressed current cathodic protection systems are employed. This investigation compares and analyzes the electrochemical behavior and surface characteristics of AH32 high-strength steel under various corrosion protection conditions in a seawater environment. To achieve this, cathodic polarization and potentiostatic polarization experiments were conducted to assess the effects of applied potential on corrosion characteristics and surface conditions. When a potential between -0.80 V and -0.95 V (vs. Ag/AgCl, 3.3 M KCl) was applied, low current density is observed. In addition, concentration polarization by reduction reaction occurred without any observed surface damage. Thus, this potential range was determined to be an excellent protection condition. Conversely, at an applied potential of -1.1 V or lower, surface roughness increased significantly due to surface damage from excessive hydrogen generation. Notably, numerous interparticle peelings and microcracks were detected between -1.2 V and -1.3 V.

Keywords: Cathodic protection, High-strength steel, Electrochemical behavior, Hydrogen-induced degradation, Marine corrosion

1. 서론

해상풍력타워, 해저 송유관, 항만시설 및 부두 구조물 등과 같은 해양 구조물 재료는 고장력강이 널리 사용된다 [1-5]. 이는 기계적 강도, 경제성, 용접성 및 가공성 등이 우수하기 때문이다. 그러나 이러한 해양 구조물은

해수 내 염분, pH, 용존산소 및 유속 등에 의해 지속적으로 가혹한 부식환경에 노출된다 [6]. 이러한 부식을 방지하기 위해 다양한 방식기술이 적용되고 있으며, 대표적으로 도장(Painting), 희생양극식 음극방식(Sacrificial Anode Cathodic Protection, SACP) 및 외부전원식 음극방식(Impressed Current Cathodic Protection, ICCP)이 있다 [7-9]. 도장은 부식인자와 금속 간의 접촉을 차단하여 초기부식을 억제할 수 있다. 그러나, 장기간 해수환

[†]Corresponding author: ks@mmu.ac.kr

신동호: 연구원, 황현규: 연구원, 김성종: 교수

경에 노출 시, 파랑에 의한 침식과 충격으로 도장은 박리나 균열 등 물리적 손상에 취약하다 [7]. 특히 도장이 손상된 부위에서 해수에 의한 국부부식이 발생할 수 있다. 또한 해수환경에서 희생양극방식은 알루미늄과 아연 합금으로 철보다 낮은 전위의 금속을 구조물에 전기적으로 연결하여 사용하는 방식법이다 [8]. 이러한 희생양극은 구조물보다 먼저 산화되어 방식전류를 공급함으로써 구조물의 부식을 억제하는 원리이다. 이는 외부전원방식과 달리 자체적으로 방식전류를 공급할 수 있다. 이에 따라 장기간 해양환경에 노출되는 구조물에 널리 활용되고 있다. 그러나 희생양극은 시간 경과에 따라 지속적으로 소모되므로, 주기적인 교체가 불가피하다. 또한, 구조물의 면적이 넓은 경우 표면 전체에 균일한 방식전위를 유지해야 한다. 이에 따라 실무에서는 구조물의 규모, 해양 환경의 노출 조건, 설계 수명 등을 종합적으로 고려하여 설계한다. 한편, 외부전원방식법은 구조물에 외부전원으로 전류를 강제로 공급하여 부식을 억제하는 기술이다. 이 방식은 염분 농도, 온도 및 유속 등 다양한 해양환경에서도 안정적인 방식성능 확보가 가능하다 [10,11]. 그러나 초기 설치비용이 높고, 지속적인 고전류 공급에 따른 운용비용이 발생하는 단점이 있다. 결과적으로 도장과 희생양극방식 또는 외부전원방식법을 병합한 복합방식으로 적용하는 경우가 일반적이다 [9].

외부전원방식기술 적용 시, 부적절한 전위인가는 음극박리(cathodic disbonding)를 유발하여 도장손상이 발생할 수 있다 [12]. 이러한 손상은 방식전류의 불필요한 소모를 초래하며, 과방식 상태에서는 금속 내 수소취화(hydrogen embrittlement)를 유발한다 [13]. 이에 따라 해양구조물의 최적방식전위를 규명하기 위해 다양한 연구가 진행되었다 [14-18]. 포베 도표(Pourbaix diagram)를 이용한 고전적인 방식 이론에서는 철의 전위를 Fe^{2+}/Fe 평형전위 이하로 낮출 경우, 부식이 억제되는 것으로 간주한다 [14]. 그러나 포베 도표는 일반적으로 Fe^{2+} 이온 농도가 10^{-6} g ions/L를 기준으로 작성되나, 해수의 pH가 약 8인 환경에서는 Fe^{2+} 이온농도가 약 10^{-10} g ions/L로 훨씬 낮다. 또한 네른스트(Nernst) 방정식에 따르면 철이 방식상태에 도달하기 위한 전위는 약 -1060 mV

(Ag/AgCl sat. KCl)로 계산된다 [15]. 반면, 실제해역에서 해양구조물의 적용사례는 -800 mV 수준에서도 수십년간 충분한 방식효과가 확보된 것으로 보고되고 있다 [15]. 이와 관련하여, Moore, Knuckey 및 Dexter 등의 연구에서는 철강재를 해수에 장기간 노출시킨 후 전위변화에 따른 부식량을 측정하였다 [16-18]. 연구결과, 전위가 비방향으로 이행할수록 부식속도가 지수적으로 감소하는 경향을 나타낸다고 보고하였다. 이와 같이 기존 연구들은 방식전위에 대한 제안 값이 상이하며, 주로 전위변화에 따른 전류밀도나 부식속도와 관계 분석에 국한되어 있다. 그러나, 전위를 비방향으로 이행시키면, 분자성 수소의 축적에 따른 박리 및 균열이 발생할 수 있다. 또한, 수소유기박리(hydrogen-induced decohesion, HID)와 같은 열화 메커니즘도 형성될 수 있다 [19]. 이러한 표면분석과 전기화학적 반응을 복합적이고 체계적인 고찰은 아직 미미한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 해수환경용 구조물재료로 사용되는 AH32 고장력강에 정전위 인가에 따른 전기화학적 특성과 표면형상을 비교 분석하였다.

2. 실험방법

시험편은 해양구조물에 사용되는 AH32 고장력강을 선정하였으며, 자세한 화학성분과 기계적 특성은 Table 1에 나타내었다. AH32 고장력강의 경우, 선급인증 강으로, 우수한 인장강도와 항복강도를 나타내어 구조 안정성을 확보할 수 있는 재료이다 [20]. 시험편은 열변형을 최소화하기 위해 냉각수가 공급되는 미세절단기를 사용하여 2 cm × 2 cm의 크기로 가공하였다. 이후 가공된 시험편은 #600 SiC 연마지까지 단계적으로 연마하였다.

전기화학적 실험은 30 °C의 천연해수에서 3-전극 셀을 구성하여 실시하였다. 천연해수의 화학조성과 특성은 Table 2에 나타내었다. 작동전극은 시험편으로 전기화학용 전용 홀더를 사용하여 1 cm²만 전해질에 노출시켰다. 상대전극과 기준전극은 각각 백금망과 은/염화은(Ag/AgCl, 3.3 M KCl) 전극을 사용하였다. 한 전기화학적 실험은 전위차계/전류차계(Gamry, Reference 3000)를

Table 1. Chemical composition and mechanical properties of AH32 high-strength steel

(a) Chemical composition					
C	Si	Mn	Cr	P	S
0.15	0.33	1.07	0.01	0.103	0.004
(b) Mechanical properties					
Yield Strength		Tensile Strength		Elongation	Absorbed Energy
382 MPa		505 MPa		25 %	230 J

Table 2. Chemical composition and properties of seawater

Main component (mg/L)						pH	Dissolved oxygen (mg/L)	Electric conductivity (mS/cm)
SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺			
1746	15721	8401	344	1121	357	7.9	16.1	45.3

이용하여 음극분극실험과 정전위분극실험을 수행하였다. 음극분극실험은 개로전위 기준 0 V부터 -3.0 V까지 1 mV/s의 주사속도로 전위를 인가하였다. 또한, 음극분극곡선을 토대로, 다양한 적용전위에 따른 정전위분극실험을 수행하였다. 또한 정전위분극실험 후 3D 레이저 현미경과 주사전자현미경을 이용하여 표면을 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 AH32 고장력강에 대하여 30 °C 천연해수에서의 음극분극실험 결과이다. 음극분극곡선에서 전위가 비방향으로 이행함에 따라 전류밀도가 증가하는 영역(개로전위 ~ -0.80 V)과 지연되는 구간(-0.80 V ~ -0.95 V)이 관찰되었다. 먼저 전위감소에 따른 전류밀도 증가현상은 활성화분극이 지배하는 구간이다. 이는 금속표면에서의 산소소비 속도가 확산속도를 초과하지 않아 확산층이 얇으므로 농도구배가 형성되지 않는다 [21]. 이후 전위를 더욱 비방향으로 이행한 경우, 용존산소환원반응이 가속화되어 금속표면에서의 용존산소 소모량이 공급속도를 초과한다 [22]. 이때, 산소농도가 감소하여 농도구배가 형성되므로 전류밀도가 일정하게 유지되는 농도분극이 발생한다. -0.8 V에서 -0.95 V까지, 용존

산소환원반응에 의한 농도분극의 영향으로 수산화이온이 생성되며, 이는 equation (1)과 같다 [23].



이후 -0.95 V 이하에서 전위감소에 따라 전류밀도가 다시 증가하는 현상이 관찰되었다. 이는 작동전극에서 용존산소가 모두 소모되거나, 전위가 물의 환원전위보다 낮아질 경우, 반응할 수 있는 물질이 물분자만 존재하게 된다 [24]. 이때 전기화학적 반응은 equation (2)와 같다 [25].



이는 물분자가 전자를 받아 수소기체와 수산화이온을 생성하며, 이를 수소발생반응(Hydrogen evolution reaction)이라고 한다. 또한 이는 수소에 의한 수소취성을 유발할 수 있어, 과방식된 적용전위로 여겨진다. 따라서 음극분극에 따라 전류밀도가 지연되는 구간인 -0.80 V ~ -0.95 V의 경우, 방식전위가 형성될 것으로 판단된다.

Fig. 2는 다양한 적용전위에서 정전위(-0.8 V ~ -1.3 V vs. Ag/AgCl, 3.3 M KCl)를 3600초 동안 인가한 경우,

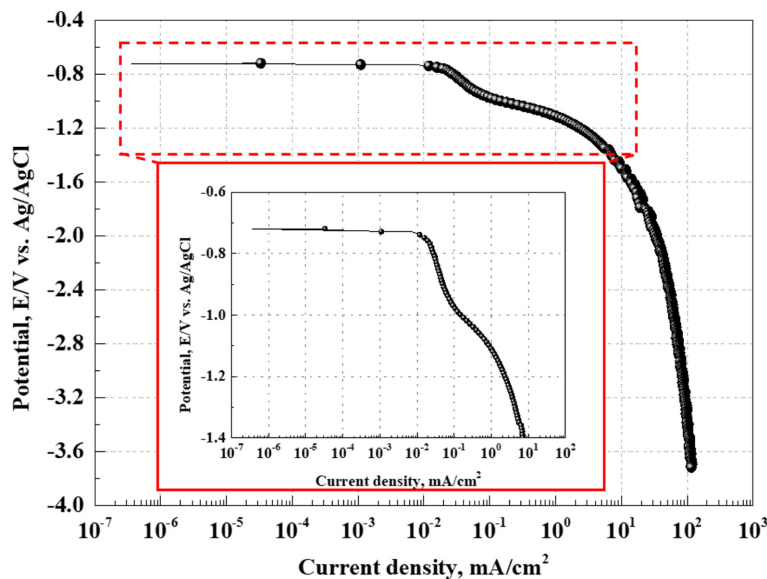


Fig. 1. Cathodic polarization curve of AH32 high-strength steel in seawater

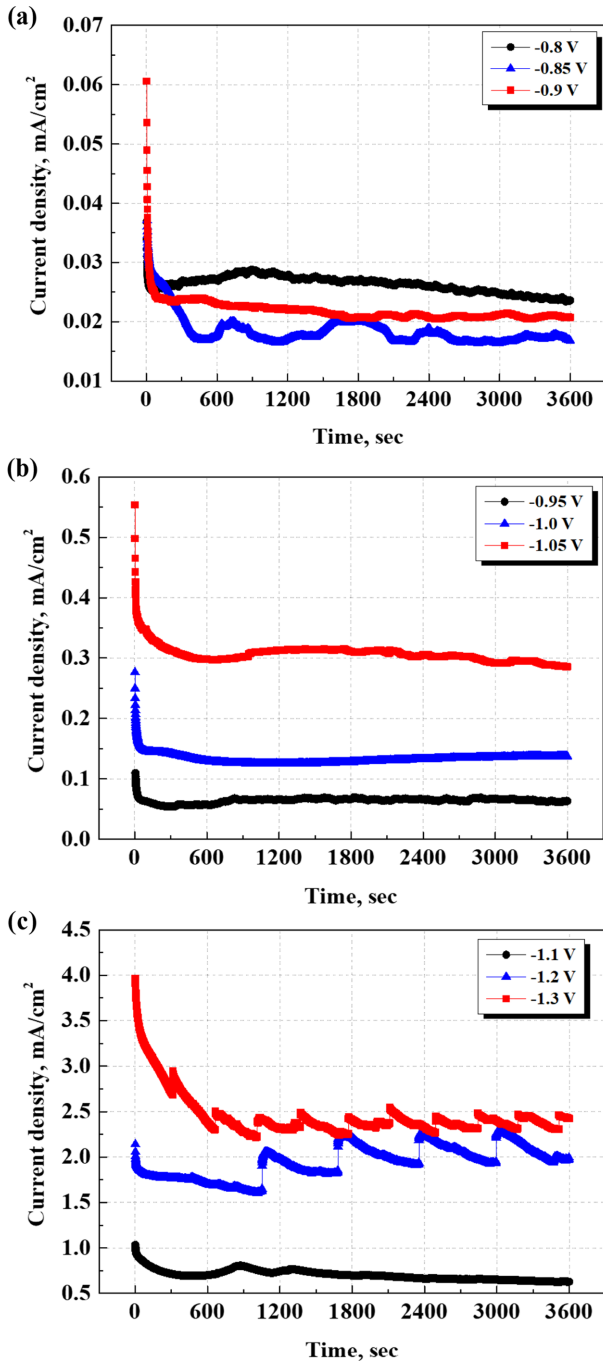


Fig. 2. Time-current density curves of AH32 high-strength steel at various applied potentials in seawater

시간-전류밀도 곡선이다. Fig. 2a는 개로전위에서 가까운 -0.80, -0.85 그리고 -0.9 V의 적용전위에 따른 전류밀도 변화를 비교한 것이다. -0.80 V 인가 시, 전류밀도는 초기 41초에 0.025 mA/cm²까지 급격히 감소하였다. 이후 855초까지 전류밀도는 0.0281 mA/cm²으로 완만히 증가한 후 점차 감소하여 실험종료 시, 0.0234 mA/cm²를 나타냈다. -0.85 V에서는 433초까지 전류밀도가 빠

르게 감소하여 0.0171 mA/cm²에 도달하였다. 이후 2650초까지는 0.0168 ~ 0.0202 mA/cm² 범위에서 변동을 나타내었으며, 최종적으로 0.0166 mA/cm²로 수렴하였다. 그리고 -0.9 V 인가 시, 전류밀도는 94초까지 0.0240 mA/cm²으로 급격히 감소한 후 1800초까지 서서히 감소하는 경향을 나타내었다. 이후 실험종료 시까지 0.0210 mA/cm² 정도로 안정적인 값을 유지하였다. Fig. 2a의 적용전위 모두 초기 수백초 이내에 급격하게 전류밀도가 감소하였으며, 이후 타 적용전위에 비해 단시간에 안정된 상태에 도달하였다. 이는 초기단계에서 전기화학적 반응이 확산 및 표면반응속도에 의해 빠르게 지배된 것으로 사료된다 [26]. 그리고 일정시간 경과 후 금속표면과 전해질 사이의 농도구배에 따라 계면상태가 평형에 도달된 것으로 판단된다. 이러한 현상은 용존산소의 확산 한계에 도달하였거나, 계면에서의 탄산칼슘(CaCO₃)과 수산화마그네슘Mg(OH)₂과 같은 석회질 피막(Calcareous Deposit) 생성으로 인해 금속표면에서의 반응이 억제된 것으로 여겨진다 [27]. 석회질 피막은 음극방식이 적용된 금속표면에서 전해질 내 칼슘이온(Ca²⁺) 또는 마그네슘(Mg²⁺)이온이 pH 상승에 따라 각각 탄산이온(CO₃²⁻)과 반응하여 형성된 CaCO₃, MgCO₃ 및 Mg(OH)₂ 등의 불용성 석회질 피막이다. Fig. 2b의 적용전위에서도 유사한 전기화학적 거동이 관찰되었다. -0.95, -1.0 및 -1.05 V 모두 초기 수백초 이내 전류밀도가 급격히 감소 후, 다소 전위의 변동을 나타내었으나, 각각 0.0662, 0.1355 및 0.2929 mA/cm² 정도의 값을 유지하였다. 적용전위가 비방향으로 이행함에 따라 수렴되는 전류밀도 값은 증가하는 경향이 관찰되었다 그 이유는 표면에서의 반응 메커니즘이 산소환원에서 수소발생반응으로 전환되어 확산 지배영역에서 활성화 지배영역으로의 변화가 발생하기 때문으로 사료된다 [28]. 이러한 반응은 적용전위 설정 시, 과방식에 따라 수소취화와 같은 부작용을 초래할 수 있다. Fig. 2c의 -1.1 V에서는 초기 1300초까지 전류밀도는 1.0335 ~ 0.6937 mA/cm² 범위 내에서 변동한 후, 서서히 감소하면서 안정되어 0.6316 mA/cm²에 도달하였다. 그러나 -1.2와 1.3 V의 경우, 계단식의 반복적인 전류변동이 관찰되었다. 이는 수소기포 형성 및 탈착 주기 때문에 발생한 것으로 사료된다. 상대적으로 높은 전류밀도에서의 수소발생은 금속표면에 기포를 형성하고, 이 기포가 축적되면 금속표면의 유효반응 면적을 감소시켜 일시적으로 전류가 감소한다. 이후 기포가 표면에서 떨어지면, 금속표면이 다시 노출되어 전류가 증가하는 사이클이 반복되기 때문으로 사료된다 [29].

Fig. 3은 해수환경에서 다양한 적용전위 인가 시, AH32 고장력강에서 나타난 전류밀도 값을 막대그래프로 비교한 것이다. -0.80 ~ -0.95 V 범위에서는 0.0161

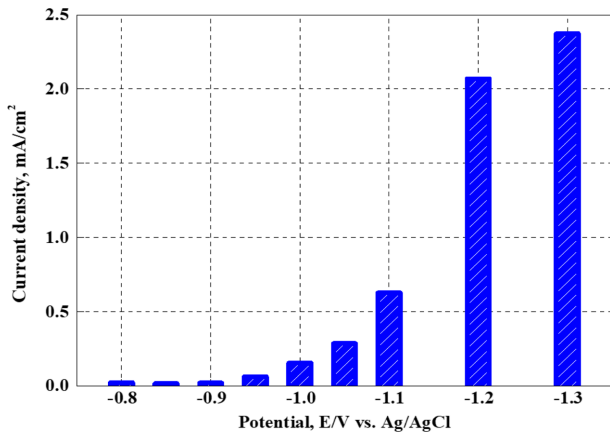
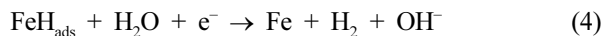


Fig. 3. Comparison of current density after 3600 sec of AH32 high-strength steel at various applied potentials in seawater

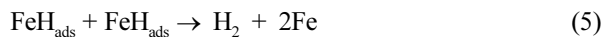
~0.0662 mA/cm²으로 비교적 낮은 값을 나타냈다. 반면, -1.00 V ~ -1.30 V에서의 전류밀도는 큰 폭으로 증가하는 경향이 관찰되었다. 특히, -1.1 V ~ 1.3 V의 적용전위의 경우, 전류밀도가 급격하게 상승하였다. 이는 수소발생반응이 볼머(Volmer)-헤이로프스키(Heyrovsky)-타펠(Tafel) 단계로 진행된 것으로 사료된다 [30-32]. 먼저 볼머는 물 분자가 전자를 받아 금속표면에 수소원자가 흡착되는 단계이며, equation (3)과 같다. 이때 H_{ads}는 흡착된 수소를 나타낸다 [30].



이후 헤이로프스키 단계를 통해 흡착된 원자성 수소가 물과 전자를 받아 분자성 수소가 생성되며, equation (4)와 같다 [31].



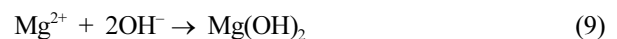
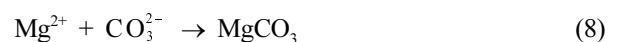
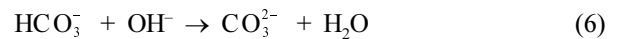
이후 타펠 단계인 화학적 탈착으로 흡착성 수소가 반응하여 분자성 수소기체가 되며 이는 equation (5)와 같다 [32].



-0.80 ~ -0.95 V에서는 과전압이 낮아, 수소이온의 전자전달이 활발히 일어나지 않으므로 전기화학반응 속도가 낮게 유지된다. 이에 따라 수소발생반응 중 초기 단계인 볼머 반응이 우세하게 나타나 금속표면에 수소가 흡착된다. 결과적으로 흡착형 수소(H_{ads})가 주로 생성되어 전류밀도는 낮게 유지된다. -1.00 V ~ -1.10 V 구간에서는 과전압 증가로 전자공급이 충분해지며, 흡착된

수소가 물과 전자를 받아 분자성 수소로 전환되는 헤이로프스키 반응이 활발해진 것으로 판단된다. 이는 Fig. 1에서 활성화분극 영역으로 수소발생구간이기 때문이다. 또한, Fig. 2c에서 관찰된 정전위분극에 따른 전류밀도 곡선에서 계단 형태의 전류변동이 관찰되지 않아, 수소기체의 영향 뚜렷하게 관찰되지 않았다. 이에 따라 볼머와 타펠의 중간 단계인 헤이로프스키 반응으로 사료된다. 마지막으로 -1.2 V 이하에서는 흡착성 수소의 표면 농도가 포화에 이르며, 인접한 흡착성 수소간의 결합으로 타펠 반응이 지배적으로 작용한 것으로 판단된다. 이 구간에서는 헤이로프스키와 타펠 반응이 병행되어 전류밀도가 급격히 증가한 것으로 해석된다. 따라서 Fig. 2와 3의 종합분석한 결과, 전류밀도 값이 비교적 낮고, 분자성 수소가 발생하지는 않는 -0.80 ~ -0.95 V 구간이 방식전위인 것으로 판단된다.

Fig. 4는 해수환경에서 다양한 적용전위 인가 시, AH32 고장력강의 표면 관찰 결과이다. -0.80 V ~ -0.95 V의 적용전위에서는 실험 전 기계연마 흔적이 관찰되었다. 이에 따라 표면에서의 변화는 발생하지 않은 것으로 사료된다. 이는 수소발생반응이 발생하지 않은 것으로 판단된다. 따라서 이 범위로 전위를 인가할 경우, 표면손상이 없는 이상적인 방식전위 조건으로 해석할 수 있다. 반면, -1.00 V ~ -1.10 V 구간에서 표면은 옅은 백색 계열로 변화했으며, 기계연마 흔적이 관찰되지 않았다. 이러한 현상은 수소발생과 기형성된 수산화이온(OH⁻)으로 인해 석회질 피막CaCO₃, MgCO₃, Mg(OH)₂ 발생 가능성이 높다 [33]. 특히, 더욱 비방향의 전위 인가 시, 수산화이온 형성에 따라 계면 pH의 증가로 중탄산이온(HCO₃⁻)이 탄산이온(CO₃²⁻)으로 전이되며, equation (6) ~ (9)의 반응이 지배적으로 발생하였을 것으로 사료된다 [34,35].



그리고 -1.2 V 이하의 전위에서는 기존에 형성된 석회질 피막의 물리적 변형이 관찰되었으며, 특히 -1.3 V에서는 석회질 피막이 옅은 황색을 띠는 것으로 관찰되었다. 일반적으로 황색빛을 띠는 피막은 Fe(OH)₃(수산화제삼철)로 보고되고 있다 [36]. 그러나 -1.3 V 인가 조건에서는 농도분극 이하의 활성화분극 영역에 해당되며,

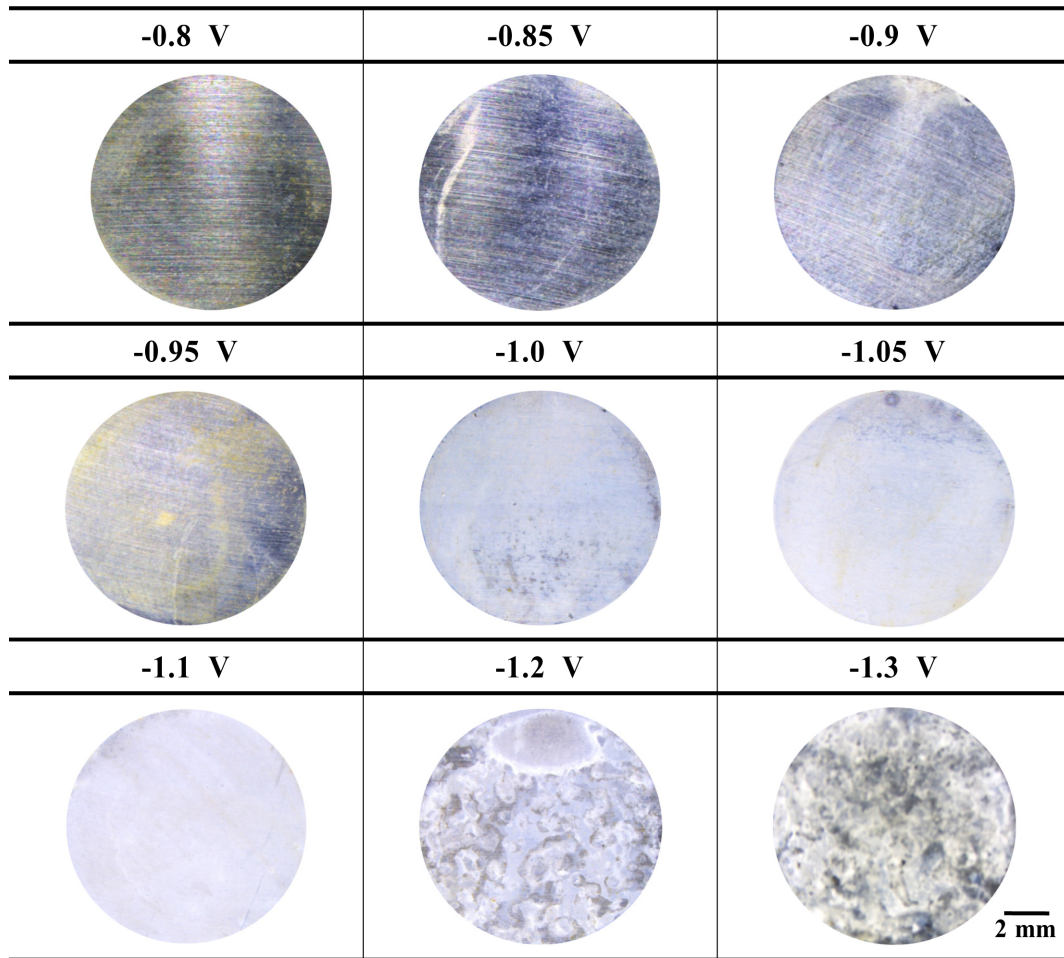


Fig. 4. Optical surface morphologies of AH32 high-strength steel after potentiostatic experiment during 3600 sec at various applied potentials in seawater

음극반응이 우세한 조건에서는 철이 직접적으로 산화되기 어렵다. 이에 따라 관찰된 황색 피막은 시험편이 공기 중에 노출되는 과정에서 고농도의 석회질 피막 내 일부 철 성분이 산화되며 형성되었을 가능성이 높다. 석회질 피막 형성은 표면 불균형을 초래하여, 국부부식을 유발할 수 있어, 방식전위로 판단하기 어렵다.

Fig. 5는 해수환경에서 다양한 음극전위 인가 시, AH32 고장력강 표면에서 관찰된 3D 레이저 현미경에 의한 표면거칠기(Sa)와 2D 프로파일을 나타낸 것이다. 또한 -0.80 V ~ -0.95 V 구간에서는 2D 프로파일의 높이차가 모두 5 μm 미만으로 나타났다. 이는 초기 표면상태가 거의 유지된 것으로 판단된다. 이러한 현상은 Fig. 4와 같이, 용존산소환원반응에 의한 농도분극의 지배를 받기 때문으로 사료된다. 특히, 이 구간에서 환원반응속도가 확산에 의해 제한되어 전류밀도 값이 일정하게 유지되었다 [26]. 그 결과, 석회질 피막 형성이 억제되어 표면 변화가 발생하지 않은 것으로 해석된다. -1.00 V ~

-1.10 V 범위에서는 약간의 석회질 피막 형성에 따라 표면거칠기와 높이차가 다소 증가하였다. 그러나 -1.20 V 이후부터는 표면거칠기와 높이차는 급격히 증가하였다. 이는 단순히 석회질 피막 형성이 아닌 피막의 박리 및 전기화학적 손상이 동반되었기 때문으로 사료된다 [37].

Fig. 6은 적용전위에 따른 표면거칠기와 높이차를 비교한 것이다. 표면거칠기와 높이차 모두 적용전위가 낮아짐에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 특히 -1.10 V ~ -1.30 V 구간에서는 변화의 기울기가 급격히 증가하였다. -0.80 V ~ -1.05 V 구간에서는 표면거칠기와 높이차가 각각 2 μm 및 8 μm 이하로 관찰되어, 금속의 표면형상 변화가 상대적으로 적었다. 이는 상대적으로 수소발생반응보다 용존산소환원반응이 지배적임을 알 수 있다. 반면, -1.10 V ~ -1.30 V에서는 두 지표가 큰 폭으로 증가하였으며, -1.30 V에서 Sa 값은 5 μm를, 높이차는 35 μm를 초과하였다. 이러한 변화는 수소발생반응이 본격적으로 개시된 것으로 여겨진다. 이에 따라 금속표

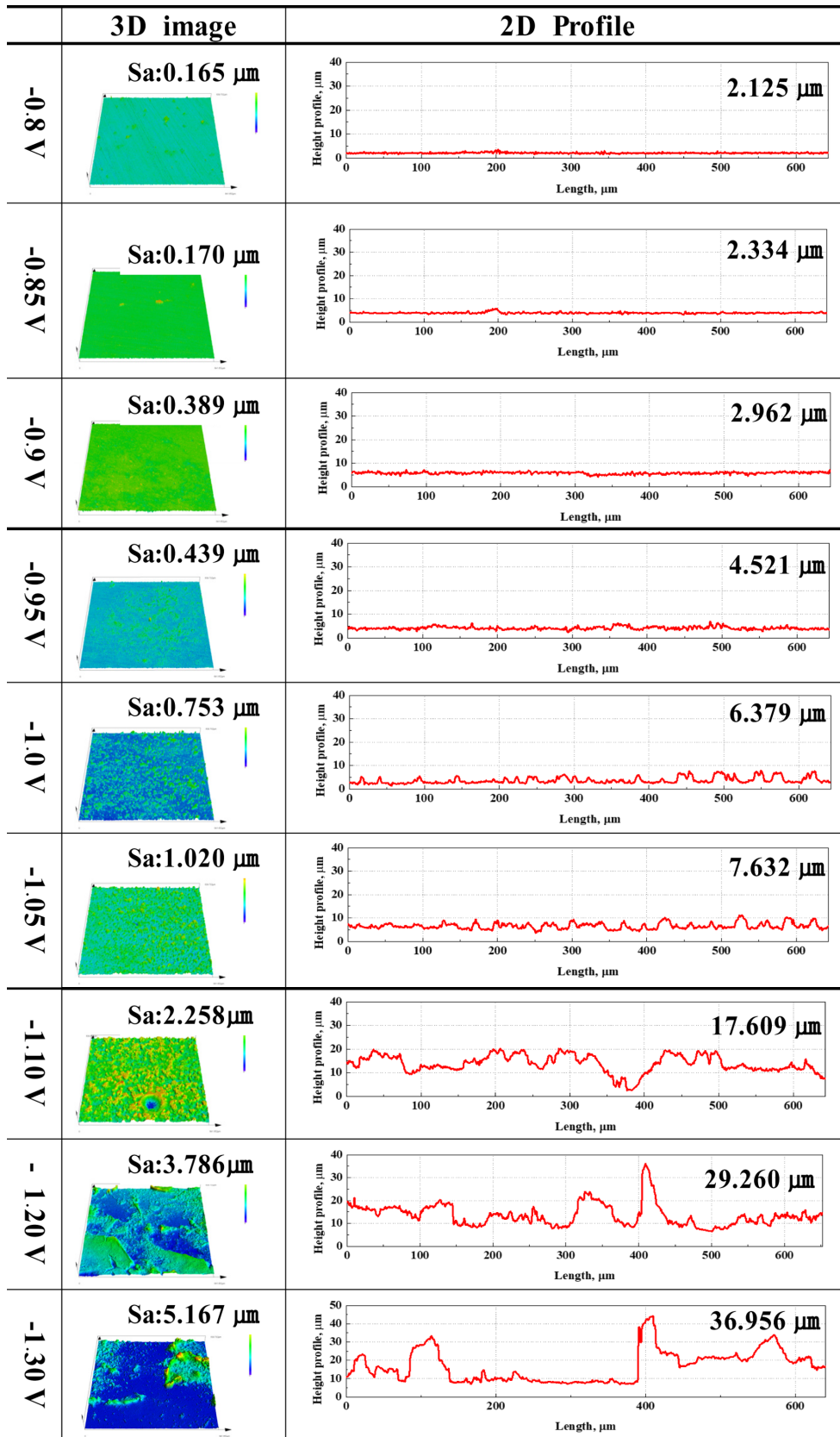


Fig. 5. 3D surface roughness images and 2D damage depth profiles of AH32 high-strength steel after potentiostatic experiment during 3600 sec at various applied potentials in seawater

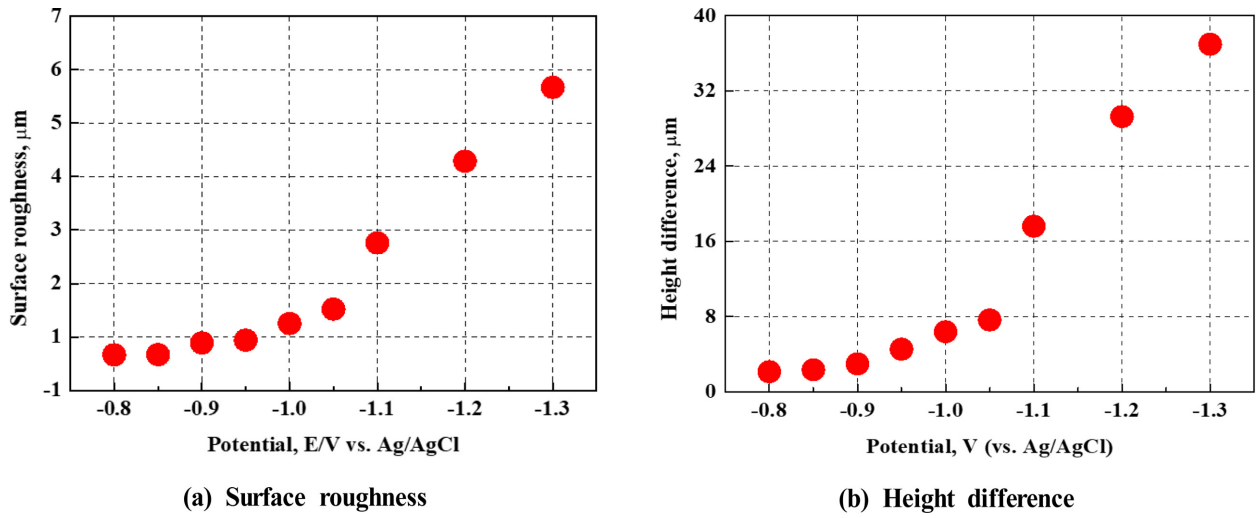


Fig. 6. Surface roughness and height difference of AH32 high-strength steel after potentiostatic experiment during 3600 sec at various applied potentials in seawater

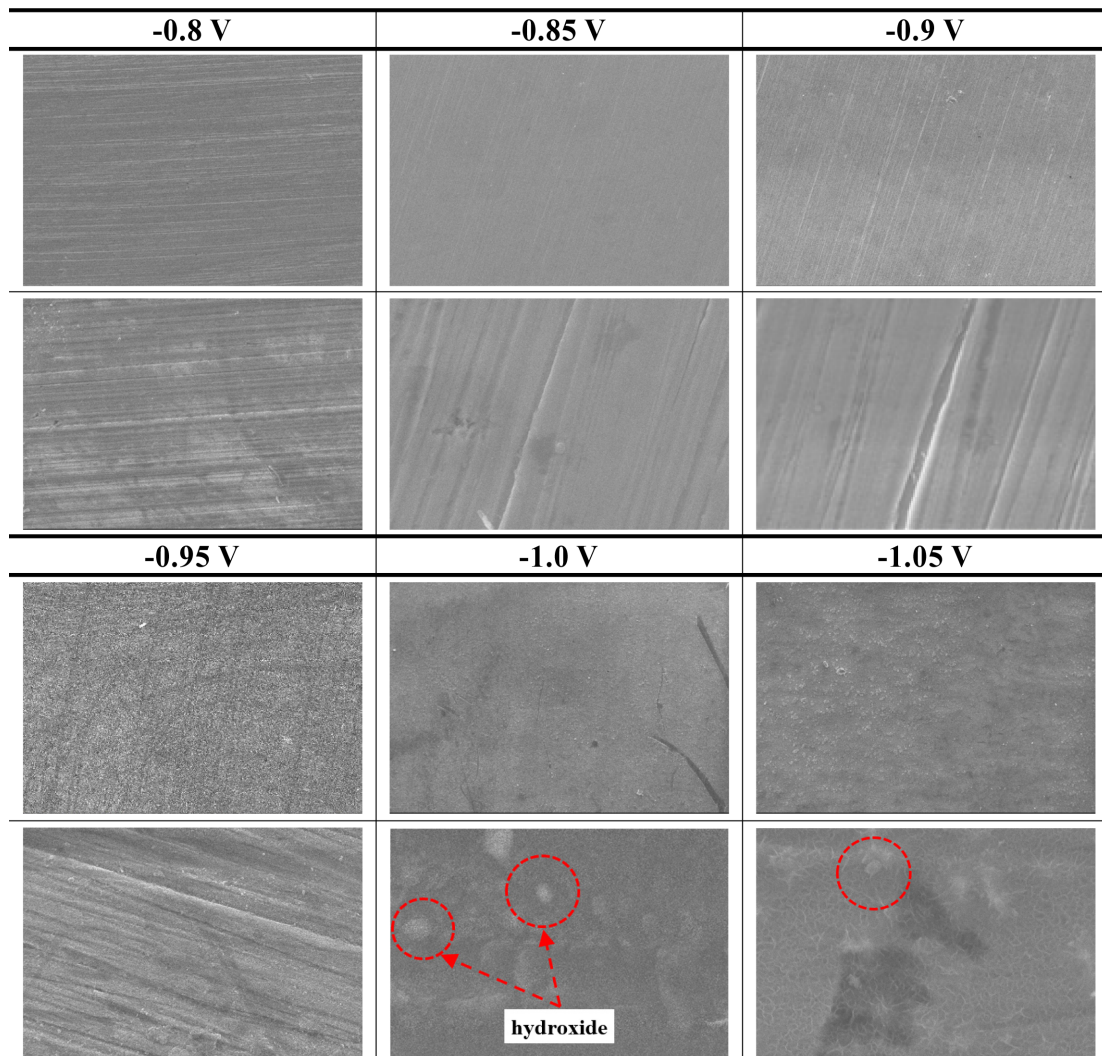


Fig. 7. SEM images of AH32 high-strength steel after potentiostatic experiment during 3600 sec at various applied potentials in seawater (Red circle : hydroxide)

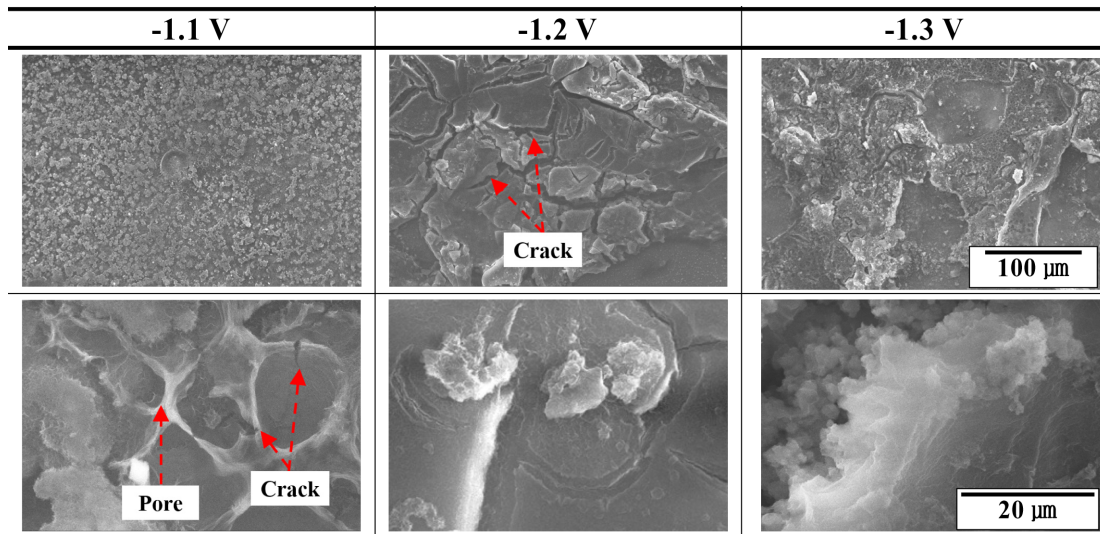


Fig. 7. (Continued) SEM images of AH32 high-strength steel after potentiostatic experiment during 3600 sec at various applied potentials in seawater (Red circle : hydroxide)

면에서 생성된 석회질 피막의 형성, 균열, 국부적 탈락 등과 같은 형상 불균일성에 기인한 것으로 판단된다.

Fig. 7은 적용전위에 따라 AH32 고장력강 표면에서 발생한 미세조직을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. $-0.80\text{ V} \sim -0.95\text{ V}$ 구간에서는 초기 형성된 연마흔이 유지되고, 표면손상이 관찰되지 않아 전기화학적 반응의 영향이 없는 것으로 판단된다. Lee et al.은 해수에서의 음극분극에 따라 형성되는 석회질 피막의 주성분이 탄산염(CaCO_3)이며, 주로 칼사이트(Calcite) 또는 아라고나이트(aragonite) 형태의 결정으로 존재한다고 보고하였다 [38]. 본 연구에서의 $-1.00 \sim -1.05\text{ V}$ 구간에서는 작은 입자형태가 관찰되었다. 반면 -1.1 V 이하에서는 뚜렷한 표면형상 변화가 관찰되었으며, 이는 석회질 피막 형성 메커니즘으로 해석할 수 있다. 특히 -1.2 V 부터는 석회질 피막의 입자 간 박리 및 미세균열이 다수 관찰되었다. 이는 수소기체 발생 및 축적에 따른 미세기공 내 팽창압력 증가로 인한 수소유기박리(hydrogen-induced decohesion, HID) 메커니즘과 유사하다 [39]. 수소유기박리는 수소원자가 금속 결정립계나 결합부위에 축적되어 원자간 결합력이 감소하여 금속표면에 미세균열을 일으키는 기구로 보고되어 왔다. 본 연구에서 수소유기박리와 유사한 형태로 금속/석회질 피막 계면에서 수소기체의 축적 및 팽창 압력에 의해 석회질 피막이 손상된 것으로 사료된다. -1.3 V 에서는 다공성의 석회질 피막이 형성되었는데, 이는 석회질 피막의 결합력 저하와 수소기체의 누적으로 인한 박리 손상결과로 판단된다. 이와 같은 결과는 단순한 전류밀도 증가에 따른 석회질 피막 생성이 아니라, 형상의 불연속성과 기공 성장이라

는 요소가 병행된 결과로 사료된다. SEM 분석 결과, 방식전위는 $-0.80\text{ V} \sim -1.05\text{ V}$ 로 판단된다. 그 이유는 $-0.80\text{ V} \sim -0.95\text{ V}$ 구간에서는 초기표면상태를 유지하였기 때문이다. 또한 $-1.00\text{ V} \sim -1.05\text{ V}$ 의 경우, 작은 입자형태의 석회질 피막이 관찰되었으나, 표면손상이 관찰되지 않았기 때문이다.

Table 3은 각 분석에 따른 방식전위를 종합비교한 것이다. 각 분석결과는 독립적으로 해석하였다. 먼저, 음극분극곡선(Fig. 1)에서는 -0.80 V 부터 -0.95 V 구간에서 전류밀도가 낮고 안정적인 값을 유지하였다. 이는 용존 산소환원 반응이 지배적으로 발생한 것으로 여겨지며, 이를 적정 방식전위로 해석하였다. 정전위분극실험(Fig. 2,3)에서도 $-0.80\text{ V} \sim -0.95\text{ V}$ 구간이 전류밀도 값이 낮고, 시간경과에 따른 전류밀도의 변동이 없어 수소발생 반응의 영향이 없는 것으로 여겨진다. 그리고 광학현미경 분석(Fig. 4) 결과, $-0.80\text{ V} \sim -0.95\text{ V}$ 에서는 석회질 피막이 관찰되지 않아, 표면상태가 초기상태를 유지된 것으로 판단하였다. 또한 표면거칠기와 높이차 분석(Figs. 5, 6)에서 $-0.80\text{ V} \sim -0.95\text{ V}$ 구간은 뚜렷한 3D 형상 변화가 관찰되지 않았으며, 전위가 비방향으로 이행함에 따라 표면거칠기 및 높이차의 변화 기울기가 상대적으로 낮았다. 마지막으로, SEM 관찰결과(Fig. 7)에서는 -1.05 V 까지는 표면이 비교적 초기상태를 유지하였으며, 미세한 입자 형태의 석회질 피막만이 일부 관찰되었을 뿐 뚜렷한 손상은 관찰되지 않았다.

따라서 모든 분석을 종합 비교한 결과, 음극분극에 따라 전류밀도 값이 가장 낮고 표면손상이 없는 $-0.80 \sim -0.95\text{ V}$ 구간이 AH32 고장력강의 해수환경 내 최적방

Table 3. Comprehensive comparison of protection potentials with each analysis

Figure	Main analysis content	Basis for determining protection potential	Determined protection potential range
1	Cathodic polarization experiment : Identifying the dissolved oxygen reduction reaction range through polarization curves	-0.80 to -0.95 V : Low current density, Dissolved oxygen reduction reaction	-0.80 to -0.95 V
2-3	Potentiostatic experiment : Time-current density behavior and hydrogen evolution analysis	-0.80 to -0.95 V : Low current density, No hydrogen gas evolution	-0.80 to -0.95 V
4	Optical microscopy : Damage degree	-0.80 to -0.95 V : No observable damage	-0.80 to -0.95 V
5-6	Quantitative analysis : 3D surface roughness and 2D surface profiles	-0.80 to -0.95 V : Low roughness and height difference	-0.80 to -0.95 V
7	SEM analysis : Surface morphology and localized damage	-0.80 to -1.05 V : No surface damage observed	-0.80 to -1.05 V

식전위로 판단된다. 해당 전위범위는 용존산소환원반응에 의해 낮은 전류밀도를 나타냈다. 따라서, 향후 본 연구는 실제 해양 구조물 적용 시, 음극방식전위 설정에 있어 중요한 참고자료가 될 것으로 여겨진다. 또한 본 연구는 정지 상태의 천연 해수를 기준으로 하였으며, 실제 해양의 유속 조건에서는 피막의 성장 및 안정성이 달라질 수 있으므로 향후 유속 효과에 대한 추가 검토가 필요하다.

4. 결론

본 연구는 해수환경에서 AH32 고장력강에 대하여 다양한 적용전위 인가에 따른 전기화학적 특성과 표면형상을 비교·분석하였다.

- 1) 음극분극실험 결과, -0.80 V ~ -0.95 V의 전위에서는 용존산소환원반응에 의한 농도분극이 지배적인 구간으로 확인되었다. -0.95 V보다 비방향의 전위에서는 수소발생반응에 의해 전류밀도 값이 증가하였다.
- 2) 정전위분극실험 결과, -0.80 V ~ -0.95 V 구간에서의 전류밀도는 낮은 값을 나타내어 적절한 방식전위로 해석된다.
- 3) 표면관찰 결과, -1.0 V 이하에서 전해질 내 Ca²⁺ 또는 Mg²⁺이온이 pH 상승에 따라 각각 CO₃²⁻이온과 반응하여 형성되는 백색의 석회질 피막이 형성되었다. 또한 -1.3 V에서 황색빛의 표면이 관찰되었다. 이는 시험편이 공기에 노출 시, 고농도의 석회질 피막 내 철 성분이 산화되어 색이 변한 것으로 사료된다.
- 4) 주사전자현미경 관찰 결과, -1.1 V 이하에서 손상이 나타났으며, 이는 수소기체 축적에 의한 기공 및 미세균열이 형성되는 수소유기박리 메커니즘에 의한 것으로 사료된다.

5) 모든 분석을 종합 비교한 결과, -0.80 ~ -0.95 V 구간이 전기화학적 안정성과 손상을 억제할 수 있는 최적 방식전위로 판단된다.

감사의 글

본 논문은 교육부와 전라남도의 재원으로 지원을 받아 수행된 지역혁신중심 대학지원체계(RISE)의 연구결과입니다(2025-RISE-14-002).

References

1. Y. R. Yoo, S. H. Choi, Y. S. Kim, Atmospheric corrosion behavior of carbon steel by the outdoor exposure test for 10 years in Korea, *Corrosion Science and Technology*, **21**, 184 (2022). Doi: <https://doi.org/10.14773/CST.2022.21.3.184>
2. S. S. Hwang, D. J. Kim, Ni plating technology for PWR reactor vessel cladding repair, *Corrosion Science and Technology*, **18**, 190 (2019). Doi: <https://doi.org/10.14773/CST.2019.18.5.190>
3. D. Pérez Escobar, C. Miñambres, L. Duprez, K. Verbeke, M. Verhaege, Internal and surface damage of multiphase steels and pure iron after electrochemical hydrogen charging, *Corrosion Science*, **53**, 3166 (2011). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.060>
4. T. W. Montemarano, B. P. Sack, J. P. Gudas, M. G. Vassilaros, H. H. Vanderveldt, High strength low alloy steels in naval construction, *Journal of Ship Production*, **2**, 145 (1986). Doi: <https://doi.org/10.5957/jsp.1986.2.3.145>
5. J. V. Sharp, J. Wintle, Steel material types in offshore structures, *Assessment of Materials in Ageing Offshore Structures*, pp. 23-63, Springer, Cham (2025). Doi: https://doi.org/10.1007/978-94-007-7888-8_2

- /doi.org/10.1007/978-3-031-84489-8_3
6. K. M. Hwang, S. K. Park, Cause analysis for a lining damage in sea water system piping installed in a Korean industrial plant, *Corrosion Science and Technology*, **20**, 1 (2021). Doi: <https://doi.org/10.14773/CST.2021.20.1.1>
 7. F. Manuhutu, W. N. W. M. Norsani, C. W. M. Noor, The influence of seawater velocity to the corrosion rate and paint degradation at mild steel plate immersed in sea water, *Applied Mechanics and Materials*, **554**, 218 (2014). Doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.554.218>
 8. J. A. Jeong, K. J. Kim, Study on the influence of stray current between sacrificial anode cathodic protection and impressed current cathodic protection in marine environment, *Corrosion Science and Technology*, **11**, 77 (2012). Doi: <https://koreascience.kr/article/JAKO201221161934220.page>
 9. P. Deshpande, A. Kolekar, A. Bhopale, A. Kalendova, M. Kohl, Impressed current cathodic protection (ICCP) of mild steel in association with zinc based paint coating, *MaterialsToday: Proceedings*, **50**, 1660 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.145>
 10. K. Wilson, M. Jawed, V. Ngala, The selection and use of cathodic protection systems for the repair of reinforced concrete structures, *Construction and Building Materials*, **39**, 19 (2013). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.05.037>
 11. Jin-A Jeong, Characteristics of Cathodic Protection with ICCP Anode in Reinforced Concrete, *Corrosion Science and Technology*, **11**, 112 (2012). https://www.j-cst.org/open-source/pdfjs/web/pdf_viewer.htm?code=C00110400112
 12. S. Touzain, Q. Le Thu, G. Bonnet, Evaluation of thick organic coatings degradation in seawater using cathodic protection and thermally accelerated tests, *Progress in Organic Coatings*, **52**, 311 (2005). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2004.09.007>
 13. D. I. Seo, J. B. Lee, Comparison of hydrogen embrittlement resistance between 2205 duplex stainless steels and type 316L austenitic stainless steels under the cathodic applied potential, *Corrosion Science and Technology*, **15**, 237 (2016). Doi: <https://doi.org/10.14773/CST.2016.15.5.237>
 14. J. E. Reinhoehl, F. H. Beck, M. G. Fontana, Corrosion, immunity and passivation from an engineering viewpoint, *Corrosion*, **21**, 379 (1965). Doi: <https://doi.org/10.5006/0010-9312-21.12.379>
 15. C. Googan, The cathodic protection potential criteria: Evaluation of the evidence, *Materials and Corrosion*, **72**, 446 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1002/maco.202011978>
 16. A. Mazilu, L. Benea, E. R. Axente, Monitoring and evaluation of the corrosion behavior in seawater of the low-alloy steels BVDH36 and LRAH36, *International Journal of Molecular Sciences*, **25**, 6405 (2024). Doi: <https://doi.org/10.3390/ijms25126405>
 17. R. E. Melchers, The changing character of long term marine corrosion of mild steel, Open Research Newcastle, Report (2010). <https://hdl.handle.net/1959.13/802368>
 18. C. Dexter, L. N. Moettus, K. E. Lucas, On the mechanism of cathodic protection, *Corrosion*, **41**, 598 (1985). Doi: <https://doi.org/10.5006/1.3582990>
 19. Y. Liang, P. Sofronis, On hydrogen-induced void nucleation and grain boundary decohesion in nickel-base alloys, *Journal of Engineering Materials and Technology*, **126**, 368 (2004). Doi: <https://doi.org/10.1115/1.1789954>
 20. D. Wang, P. Zhang, X. Peng, L. Yan, G. Li, Comparison of microstructure and mechanical properties of high strength and toughness ship plate steel, *Materials*, **14**, 5886 (2021). Doi: <https://doi.org/10.3390/ma14195886>
 21. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd ed.*, Wiley, New York (2001).
 22. C. Shuai, S. Zhong, Y. Shuai, W. Yang, S. Peng, C. He, Accelerated anode and cathode reaction due to direct electron uptake and consumption by manganese dioxide and titanium dioxide composite cathode in degradation of iron composite, *Journal of Colloid and Interface Science*, **632**, 95 (2023). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.11.055>
 23. J. Alcántara, D. de la Fuente, B. Chico, J. Simancas, I. Díaz, M. Morcillo, Marine atmospheric corrosion of carbon steel: A review, *Materials*, **10**, 406 (2017). Doi: <https://doi.org/10.3390/ma10040406>
 24. Y. Li, D. Zhang, J. Wu, Study on kinetics of cathodic reduction of dissolved oxygen in 3.5% sodium chloride solution, *Journal of Ocean University of China*, **9**, 239 (2010). Doi: <https://doi.org/10.1007/s11802-010-1709-x>
 25. A. Davydov, K. V. Rybalka, L. A. Beketaeva, G. R. Engelhardt, P. Jayaweera, D. D. Macdonald, The kinetics of hydrogen evolution and oxygen reduction on Alloy 22, *Corrosion Science*, **47**, 195 (2005). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.05.005>
 26. A. Benedetti, L. Magagnin, F. Passaretti, E. Chelossi, M. Faimali, G. Montesperelli, Cathodic protection of carbon steel in natural seawater: Effect of sunlight radiation, *Electrochimica Acta*, **54**, 6472 (2009). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.06.022>

27. R. U. Lee, J. R. Ambrose, Influence of cathodic protection parameters on calcareous deposit formation, *Corrosion*, **44**, 887 (1988). Doi: <https://doi.org/10.5006/1.3584961>
28. V. Vij, S. Sultan, A. M. Harzandi, A. Meena, J. N. Tiwari, W.-G. Lee, T. Yoon, K. S. Kim, Nickel-based electrocatalysts for energy-related applications: Oxygen reduction, oxygen evolution, and hydrogen evolution reactions, *ACS Catalysis*, **7**, 7196 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01800>
29. S. Park, A. Bashkatov, J. J. J. Eggebeen, S. Lee, D. Lohse, D. Krug, M. T. M. Koper, Combined effects of electrode morphology and electrolyte composition on single H₂ gas bubble detachment during hydrogen evolution reaction, *Nanoscale*, **17**, 10020 (2025). Doi: <https://doi.org/10.1039/d5nr00234f>
30. M. R. Gennero de Chialvo, A. C. Chialvo, Hydrogen evolution reaction: Analysis of the Volmer–Heyrovsky–Tafel mechanism with a generalized adsorption model, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **372**, 209 (1994). Doi: [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)03043-O](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)03043-O)
31. M. R. Gennero de Chialvo, A. C. Chialvo, Kinetics of hydrogen evolution reaction with Frumkin adsorption: Re-examination of the Volmer–Heyrovsky and Volmer–Tafel routes, *Electrochimica Acta*, **44**, 841 (1998). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00233-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00233-3)
32. M. R. Gennero de Chialvo, A. C. Chialvo, The Tafel–Heyrovsky route in the kinetic mechanism of the hydrogen evolution reaction, *Electrochemistry Communications*, **1**, 379 (1999). Doi: [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(99\)00078-8](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(99)00078-8)
33. M. Piri, R. Arefinia, Investigation of the hydrogen evolution phenomenon on CaCO₃ precipitation in artificial seawater, *Desalination*, **444**, 142 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.05.018>
34. C. J. Li, M. Du, The growth mechanism of calcareous deposits under various hydrostatic pressures during the cathodic protection of carbon steel in seawater, *RSC Advances*, **7**, 28819 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1039/C7RA03709K>
35. E. J. Swanson, K. J. Fricker, M. Sun, A.-H. A. Park, Directed precipitation of hydrated and anhydrous magnesium carbonates for carbon storage, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16**, 23440 (2014). Doi: <https://doi.org/10.1039/C4CP03491K>
36. H. Tamura, The role of rusts in corrosion and corrosion protection of iron and steel, *Corrosion Science*, **50**, 1872 (2008). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.03.008>
37. W. R. Smith, S. Paul, Natural deposit coatings on steel during cathodic protection and hydrogen ingress, *Coatings*, **5**, 816 (2015). Doi: <https://doi.org/10.3390/coatings5040816>
38. J. H. Lee, K. Jung, J. C. Park, S. J. Kim, Determination of optimum protection potential for cathodic protection of offshore wind-turbine-tower steel substructure by using potentiostatic method, *Journal of Advanced Marine Engineering and Technology*, **41**, 230 (2017). Doi: <https://doi.org/10.5916/jkosme.2017.41.3.230>
39. D. Pérez Escobar, C. Miñambres, L. Duprez, K. Verbeke, M. Verhaege, Internal and surface damage of multiphase steels and pure iron after electrochemical hydrogen charging, *Corrosion Science*, **53**, 3166 (2011). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.060>