

## 〈研究論文〉

## 昇溫海水中 鐵鋼材의 陰極防蝕에 관한 基礎研究

張 賢 球

成均館大學校 理工大 金屬工學科

(1977. 10. 17 接授)

A Fundamental Study of Cathodic Protection of Steel in  
Seawater at Elevated Temperature

H. K. Chang

Department of Metallurgical Engineering, College of Science and Engineering  
Sung Kyun Kwan University, Seoul Korea.

(Received, Oct. 17, 1977)

## ABSTRACT

Cathodic protection of steel in seawater at elevated temperature was not obtained satisfactorily by using sacrificial anode such as zinc, because of high corrosion current density. Lead alloy anode containing more than 1% silver had increased current stability and that containing more than 2% silver had low anodic consumption rate i. e., below 0.4 lb/amp-yr. Application of cathodic protection using 2% silver-lead anode to steel structure that has surface area 5000 times larger than anode showed enough protection effects within 24 hours.

## 초 록

승온 해수중에 놓인 철강재의 음극방식은 높은 방식전류밀도를 필요로하므로 희생양극법으로서는 부적합 하였다. 은을 함유한 연합금은 불용성양극으로 좋은 성능을 지녀 1% 이상 은을 함유시키면 통전전류의 안정도가 증가하였으며, 2% 이상 은을 함유시키면 양극소모량이 0.4 lb/amp-yr 이하로 감소하였다. 2% 은-연합금양극으로 5000배의 표면적을 갖는 강구조물에 음극전류밀도 10.4  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 통과시켰을 때 24시간 이내에 충분한 방식효과를 얻을 수 있었다.

## 1. 서 론

음극방식법은 전기화학에 관한 이론이 발전되기 이전인 19세기초 영국의 H. Davy에 의하여 해군함정의 방식에 사용된 이래 계속 널리 응용되어왔다. 그리하여 최근에는 강의 부식을 제어하는 방안으로서 아마도 가장 많이 적용되는 중요한 방식법의 하나로 되었다.

외부에서 가해주는 전류에 의하여 부식은 거의 제로로 감소되고 금속의 표면은 무한정의 시간동안 훼손당하지 않은 채 부식성 분위기에서도 그대로 견딜수있게 된다. 즉 표면의 극부전지로서의 음극부와 양극부의 전위가 동일하게 되어 강표면에는 부식전류가 더 이상 흐르지 않게 되고 가해준 전류밀도가 충분히 높은 값

일 경우에는  $\oplus$ 의 전류가 강의 극부적인 양극표면을 포함하는 모든 표면에 흘러들어가 금속이온이 용액중으로 녹아들어갈려는 경향을 없애게 된다.

이와 같은 음극방식 처리를 하지 않았을 때에 온도가 높고 유속이 빠른 해수중에 놓인 철강재료는 심한 부식을 받게 되는데 그것은 이런 조건에 놓인 철강의 분극특성과 밀접한 관계가 있다. 수용액중에서의 철의 부식은 양극에서;  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$ 의 용해반응

음극에서; 산성용액중에서는  $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$ 의 수소환원, 중성 또는 알칼리성 용액중에서는  $\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{OH}^-$ 의 산소환원반응

을 통하여 진행된다. 중성해수중에서의 철강의 부식은 산소환원에 의하여 제어되는 음극반응과 관계 있으며,

염분의 존재에 의한 전도도의 변화 또한 이에 영향을 주게 된다.

소금물에서는 염화나트륨 3%까지 염분농도 증가에 따라 부식율은 증가하며 그 이상의 농도에서는 오히려 감소하는 것으로 알려져 있다. 그 이유는 3%까지는 염의 농도의 증가에 따라 용액의 비저항이 감소하여 부식율을 증대시키며, 그 이상에서는 농도가 증가할수록 염수중에 산소용해도가 감소하여 음극반응에 참여할 수 있는 용존산소량이 적어지기 때문이다.

해수중 철강의 부식율은 0.001~0.0077 ipy (inch per year=1000mpy) 범위에 들고 평균 0.0043 ipy 또는 25 mdd인 것으로 알려져 있다.<sup>2)</sup> 공식 (pitting)은 압연스케일 (mill scale)이 있는 경우와 없는 경우에 상당한 차이를 나타내는데, 10년 간 노출시킨 실험에서 스케일이 있는 경우에는 공식인자 (pitting factor)가 3.5로서 가장 깊은 부식공 (pit)이 0.020ipy였으며 스케일을 제거시킨 강에서는 공식인자가 2.5로서 가장 깊은 부식공이 0.015ipy였다.<sup>2)</sup>

해수중에 노출시킨 기간이 짧은 경우에는 초기부식율이 크기 때문에 이와같은 경향은 더욱 심하여 스케일을 제거시킨 강판에선 0.04ipy, 스케일이 있는 강판에선 0.1ipy의 공식속도를 보인다.

해수에서처럼 강의 부식이 용존산소에 의하여 제어되는 경우에는 일반적으로 부식율은 온도 30°C 상승시마다 2 배로 상승하는 경향을 보이며 80°C까지는 계속 증가하고, 그 이상에서는 산소용해도의 감소에 의하여 부식율은 오히려 줄어드는 추세를 보이게 된다. 더우기 유속의 증가는 일반적으로 강의 부식을 촉진시키는 것으로 알려져 있으며, 6~7m/sec 이상에서는 거의 일정값에 접근하여 더이상 상승시키지 않는 경향을 보인다.

음극방식은 피보호철강구조물에 전자를 공급시켜 주므로써 구조물 표면에서의 양극용해반응을 억제시켜서 달성하게 된다. 반대로 철강구조물의 표면으로부터 양극용해반응에 의하여 생성된 전자를 외부로 통하여 쉽게 제거시켜 준다면 강의 부식은 오히려 가속될 것이다. 강구조물을 음극으로 만들어 방식시키는데에는 두가지 방법이 있다. 즉 적절한 유전쌍 (galvanic couple)을 연결시키는 희생 양극법과 외부전원에 의한 강제배류법이다. 어떤 방법을 사용하는 경우에 있어서도 해수중 강구조물을 음극방식시키기 위한 전위는 이론치로  $-0.83V$  vs SCE, 경험치로  $-0.77V$  vs SCE 이하로 알려져 있고, 이와같은 전위로 분극시키는데 필요한 방식전류밀도는 초기에  $16.6\mu A/cm^2$ , 종국엔  $3.3\mu A/cm^2$ 이다.<sup>1)</sup>

이상과 같은 사실을 기초로 하여 일반 해수중에서

강 구조물에 널리 사용되고 있는 희생양극법을 송은조건에서도 그대로 적용할 수 있는가를 판단하기 위하여 이 연구에서는 강의 분극곡선을 측정 고찰하여 보기로 한다. 희생양극법에 대한 대안(代案)으로 은을 함유한 연양극(鉛陽極)에 대하여 그 성능을 검토하여 본다.

## 2. 실험 방법

이 실험에서는 분극측정법으로 정전류법 (galvanostatic method)을 택하였다. 장치들을 Fig. 1과 같이 배열하여 강시편에 흐르는 전류밀도를 저항회로를 통하여 조절하여 주면서 준안정상태의 전위값을 측정하였다. 각 전류밀도에서 유지시켜주는 시간은 1분간씩 일정하게 하였으며, 전위는 포화감홍전극(SCE)에 대하여 측정하였다.

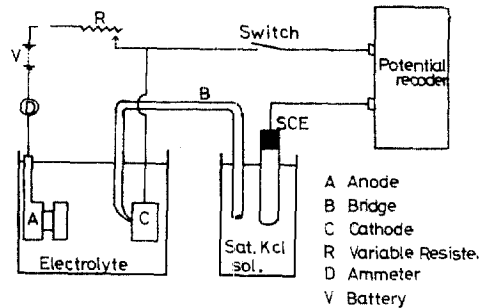


Fig. 1. Schematic diagram for cathodic polarization measurement.

전해질용액으로는 천연 또는 인공해수를, 시편으로는 시편의 연강판을 절단·연마하여 사용하였다. 측정용 전해조에는 온도조절장치와 교반기를 설치하였으

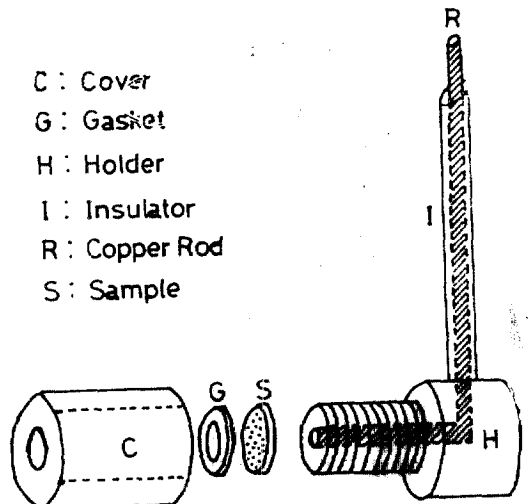


Fig. 2. Teflon anode assembly.

며 전해질은 공기중에 그대로 노출시켜 사용하였다. 온도변화에 따른 부식전위값을 결정하기 위하여 강의 음극 및 양극분극곡선을 조사하여 보았고, 그 다음 음극의 설치방법 및 염 농도에 따른 분극곡선의 변화를 살펴보았다.

충분한 방식효과를 얻기 위하여 연에 여러가지 조성으로 은을 함유시켜 제조한 함은연양극(含銀鉛陽極)의 전류밀도—시간곡선, 소모율 및 철강에 대한 방식효과를 조사하였다. Fig.2에서 보인 바와같은 시편고정기<sup>3)</sup>를 사용하여 대부분의 전위측정용 전극으로 삼아 측정기에 연결하였다.

### 3. 실험 결과

연강시편을 시편고정기에 설치하여 해수중에 담그면 -450mV vs SCE 정도의 순간전위값을 나타내지만 시간이 지남에 따라 표면전위는 점차 비(非)한 방향으로 변하게 되어 3시간정도 지나면 일정치에 머물게 되는데, 이와 같은 전위위치에서 부식반응이 거의 일정한 속도로 계속된다. Fig.3은 25°C와 85°C에서 부식전위로부터 양극 및 음극으로 분극시킨 경우의 분극곡선들을 보인 것이다. 이들 분극곡선들을 살펴보면 양극곡선은 전류밀도증가에 따라 거의 일정한 기울기로 상승하는데 반하여, 음극곡선은 온도에 따라 기울기가 급변(急變)하는 전류밀도 위치가 상이함을 알 수 있다. 즉 온도상승에 따라 음극곡선의 기울기가 심하게 변하는 위치는 고전류밀도 쪽으로 이동함을 알 수 있으며 이것은 부식전류가 용액의 온도상승에 따라서 증가함을 의미하는 것이다. Table.1은 이와 같은 분극곡선에서 구한 부식전위가 용액의 온도에 따라 받는 영향을 나타낸 것이다.

Table 1. Change of Active Corrosion Potential with Temperature.

Temperature (°C)	E <sub>corr.</sub> (mV vs SCE)
25	-742
40	-755
55	-785
70	-789
85	-790

부식전위는 해수의 온도가 상승함에 따라 강하하며 55°C 이상에서는 거의 변하지 않는 것을 알 수 있다.

또 부식전류밀도도 상온에서 10μA/cm<sup>2</sup> 정도로 부터 85°C에서는 100μA/cm<sup>2</sup> 수준으로 증가되었음을 알 수 있다.

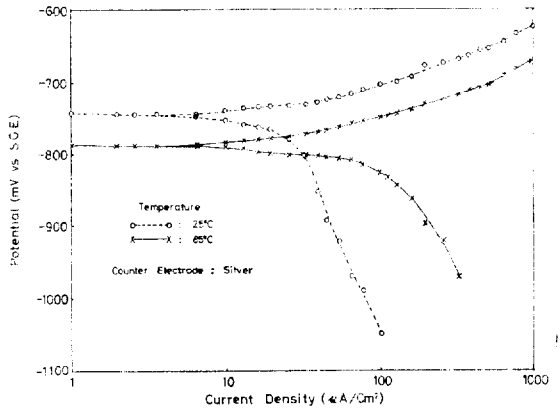


Fig. 3. Anodic and cathodic polarization curves of mild steel in sea water (after 3Hrs immersion)

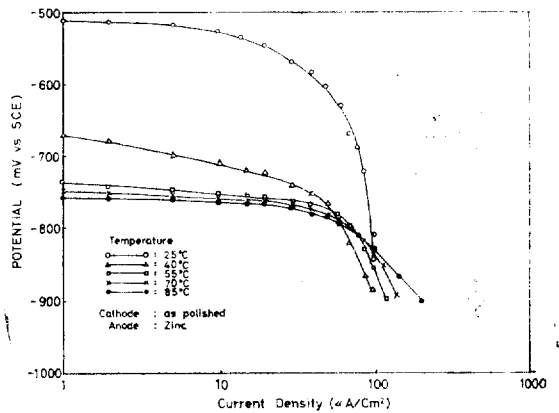


Fig. 4. Effect of temperature on cathodic polarization curves of mild steel in sea water.

다음엔 연마직후의 깨끗한 강의 표면에 음극전류밀도를 증가시켜가며 표면전위의 변화를 측정하여 Fig.4에 실어 놓았다. 이때 사용한 양극은 아연희생양극이며, 고전류밀도부에서 곡선의 기울기는 온도에 따라 완만하게 됨을 볼 수 있다. 이것은 온도상승에 따라 용액중의 용존산소의 이동도(易動度)가 증가하여 음극반응물질이 강표면에 쉽게 공급될 수 있음에 연유한다고 생각된다.

25°C에서 NaCl 농도에 따른 강의 분극곡선의 변화를 보면 Fig.5와 같다. NaCl 농도 증가에 따라 분극곡선은 대체로 낮은 전위쪽으로 이행(移行)함을 알 수 있다.

음극의 배열은 용액의 표면에 대하여 수직인 방향으로 설치하여 놓는 경우와 수평으로 설치하는 두가지 방법으로 양극과 마주 보도록 하였다. Fig.6은 두가

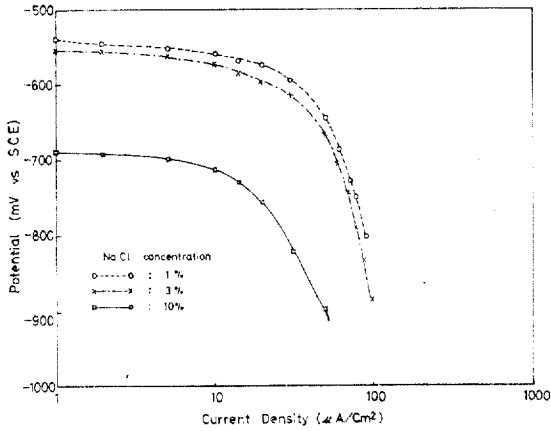


Fig. 5. Change of cathodic polarization curves with NaCl concentration at 25°C

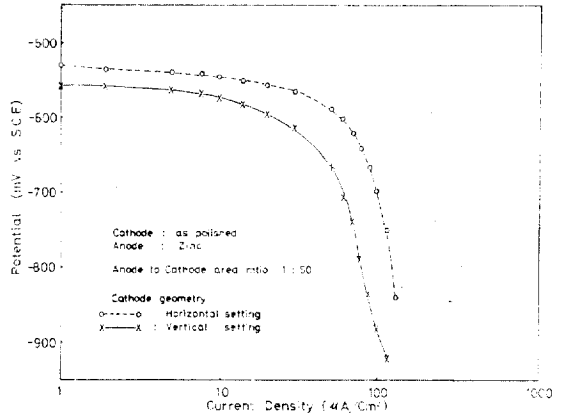


Fig. 6. Cathodic polarization curves with two cathode geometry.

지 설치위치에 따른 음극분극곡선의 차이를 보인 것이다. 수직으로 배열시킨 경우가 수평의 경우보다 낮은 전위역(電位域)으로 분극되는 거동을 보여주고 있다.

불용성 양극(inert anode)으로서 납에 은을 함유시킨 Ag-Pb 합금 양극에 대하여 몇 가지 성능을 실험하였다. 이 양극들의 화학조성은 분석에 의하여 결정된 것이 아니고 합금제조시의 각성분의 첨가조성으로 표시한 것이다. Fig. 7(a~f)는 순납, 0.5% Ag-Pb, 1% Ag-Pb, 2% Ag-Pb, 3% Ag-Pb 및 4% Ag-Pb 합금에 대하여 15°C~95°C 온도범위에서 시간 경과에 따른 양극전류밀도의 변화를 보인 것이다. 순납의 경우에

는 55°C에서 시간경과에 따라 현저하게 감소하였고 Ag 함량이 증가함에 따라 작온도에서의 전류밀도의 변화는 감소되었다. 1% 이상 은을 함유한 Ag-Pb 합금 양극에서는 대개 전류밀도의 변화가 크지 않았다.

Fig. 8은 위 여섯가지 조성의 양극들의 15°~95°C의 각각의 온도에서의 양극소모율과 소모량을 측정하여 도식(圖示)한 것이다. 소모율은 이론적인 양극용해 감량(陽極溶解減量)에 대한 실제감량의 비이며, 소모량은 1 amp로 1년간 통과시킨 전기량에 대한 무게 감량을 파운드 단위로 표시하였다. 순납은 저온에서 소모량이 컸으며 온도 상승에 따라 소모량은 급격히 감소

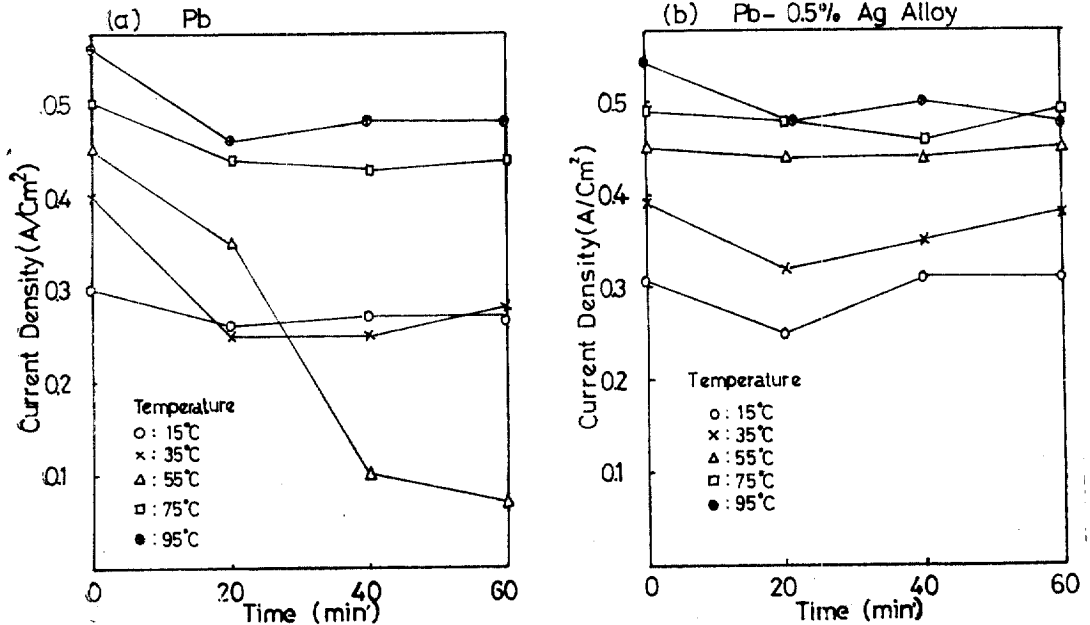


Fig. 7. (a~f). Variation of anodic current densities with time at various temperature

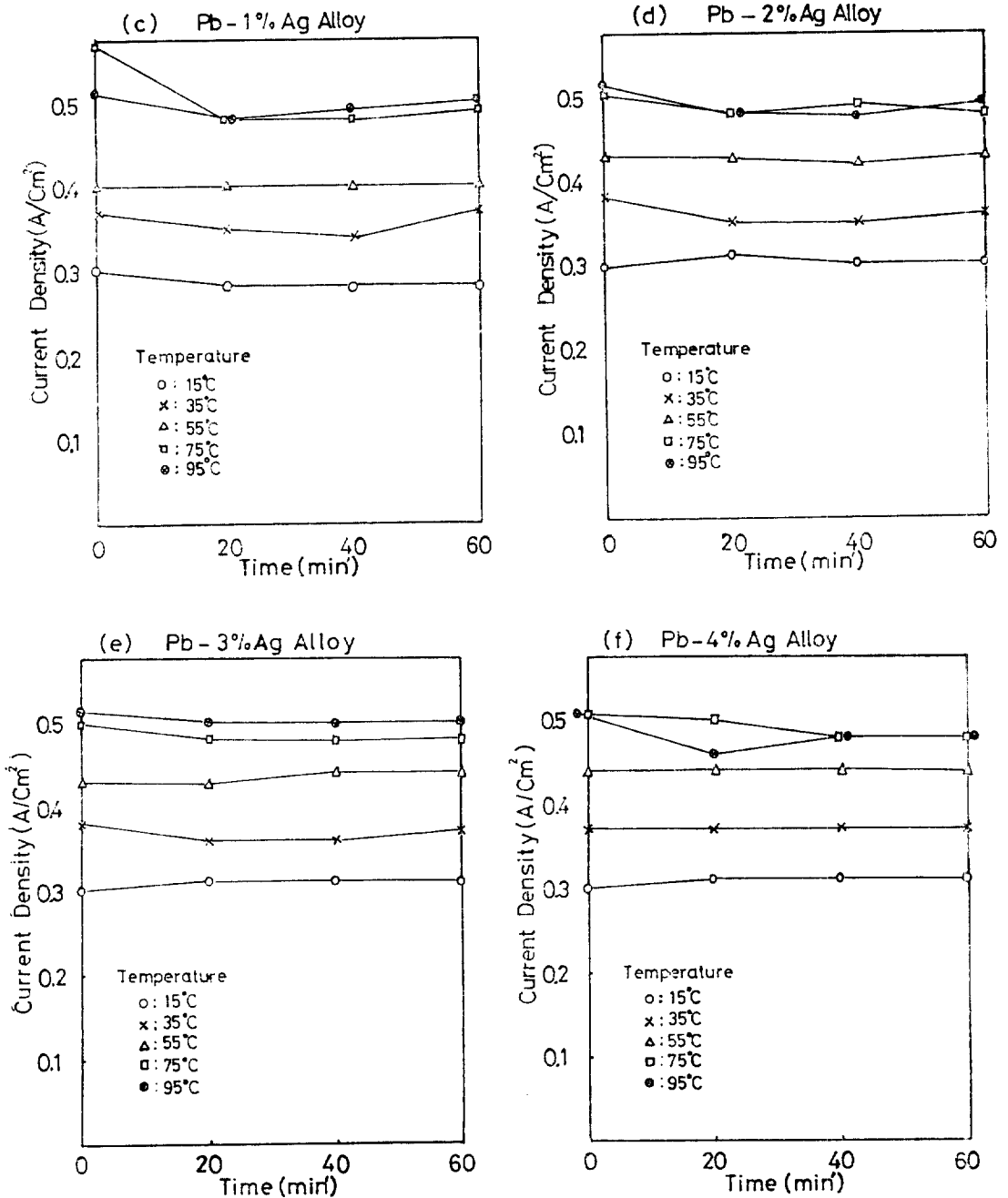


Fig. 7. continued.

하였다. Ag를 합금시킴에 따라 저온쪽에서의 소모량은 현저하게 감소되었다.

모든 실험온도 범위에서 소모량 0.4lb/amp-yr 이하로 되는 2% 이상의 은을 함유하고 있는 연합금 양극들이 실용성 있는 재료들로 생각 된다.

2% Ag-Pb 합금양극을 사용하여 인공해수중에서 양극면적보다 5000배 표면적을 갖는 강판과 전기적으로 연결하여 음극전류밀도 10.4 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>로 유지시켜 시간 경과에 따른 음극표면의 전위변화를 측정하여 Fig.9에 그려 보았다. 강판표면의 전위는 차차 낮은 값으로 변

4. 검 토

Fig. 3의 양극 및 음극 분극 곡선은 저전류 밀도부에 선형분극(linear polarization)인 Tafel 영역이 존재함을 보여주고 있으며 이 영역에서는

$$E_a = a_a + b_a \log i_a$$

$$E_c = a_c + b_c \log i_c$$

인 관계가 성립한다. Tafel 이래 직선성이 유지되는 위 두 분극곡선의 연장에 의하여 만나는 교차점으로 부식 전위와 부식전류밀도를 구하여야겠다. 전류밀도를 더욱 크게하여 주면 음극부에서는 농도분극에 도달하여 한계전류밀도(limiting current density)에 이르게 된다. 온도에 따른 농도분극의 변화는 Fig. 4의 음극분극 곡선에서 분명하게 알 수 있는데, 25°C에서는 100μA/cm<sup>2</sup> 정도로 한계전류밀도에 도달하였으나 40°C 이상에서는 그 보다 훨씬 더 큰 전류밀도 위치에 한계전류밀도 값이 있음을 시사하여준다.

이것은 온도상승에 따라 음극반응에 참여할 수 있는 용존산소의 용해도가 증가하고 염수중의 산소자체의 이동도(mobility)가 커지기 때문이라고 생각된다.

Fig. 5는 인공염수중의 소금농도를 변화시켜주면서 음극분극곡선의 변화를 본 것인데 소금농도의 증가에 따라 분극곡선은 낮은 전위역으로 이동하여, 동일한 전위에서 음극반응에 참여하는 용존산소 농도가 감소 되었음을 암시하여 주고 있다.

Fig. 6에서도 표면에 가까이 수직배열시킨 음극보다 어느 정도 깊이 수평으로 배열시킨 음극에, 동일한 전위에서 더 큰 전류밀도로 분극됨을 볼 수 있으며 한계전류밀도는 25°C에서 모두 100μA/cm<sup>2</sup> 정도임을 알 수 있다. 이상의 분극곡선을 검토하여 볼 때 승온해수 중에서는 부식전류가 고전류밀도위치로 옮겨가고 있기 때문에 방식전위를 얻기 위한 방식전류밀도도 그만큼 커야 된다. 따라서 희생양극을 사용하는 음극방식법은 고전류밀도문제 때문에 경제적인 방법이 되지 못한다.

이와 같은 경우에는 불용성양극을 사용하여 강제배류시켜 음극방식효과를 얻을 수 있다. 강제배류법은

Table 2. 몇 가지 강제배류용 양극들의 소모량

재 료	용 도	소모량 (lb/amp-yr)
스크랩 강	토양, 선수 및 해수	20
흑 연	토양 및 선수	0.25~5.0
고규소철과 규소-크롬철	토양, 선수 및 해수	0.25~1.0
연 합 금	해 수	0.1~0.25
백금 입힌 티탄	해 수	nil.

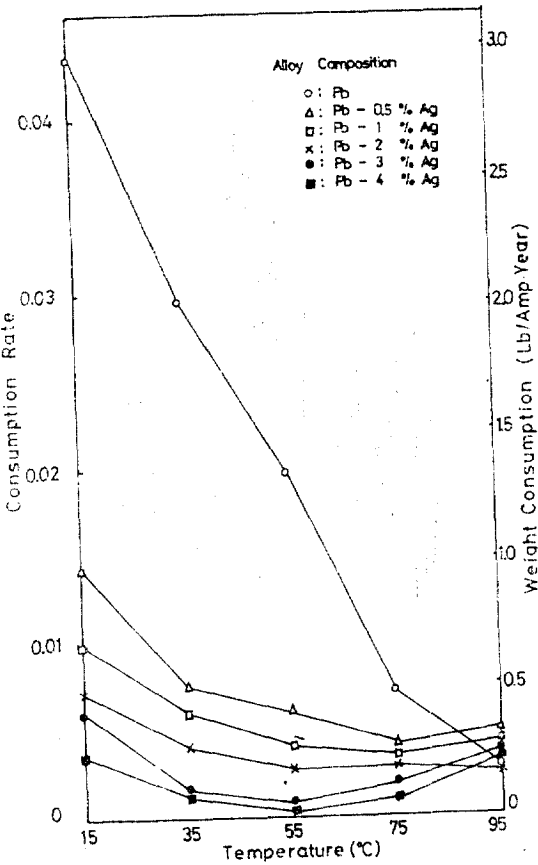


Fig. 8. Consumption rate of various pb-Ag alloys.

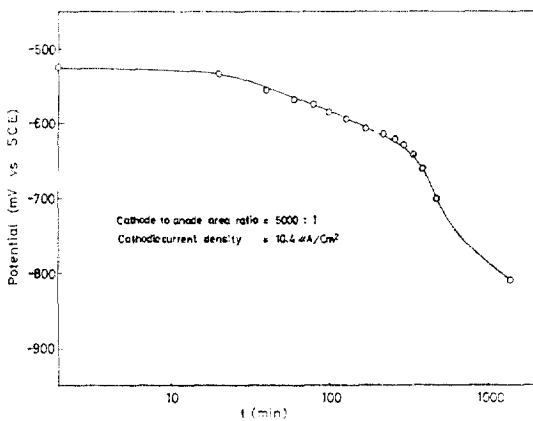


Fig. 9. Cathodic protection of steel plate by pb-2% Ag alloy anode in artificial sea water.

하여 방식영역으로 들어갔으며, 실험종료후에는 전표면이 녹이 없는 깨끗한 면을 그대로 유지하고 있었다.

지하매설관의 방식에서 출발하여 널리 사용되고 있다. 양극에는 저렴한 스크랩강에서부터 비싸고 효율 좋은 불활성의 백금입힌 티탄재료까지 여러가지가 있다. 흑연<sup>4)</sup>, 규소철<sup>5,6)</sup>, 연합금<sup>7,8,9,10,11)</sup> 및 백금도금한 티탄양극<sup>12,13)</sup> 등이 연구되어 실용되고 있다. 이들 강제배류용 양극들의 용도별 소모량은 Table 2와 같다.<sup>14)</sup>

이 연구에서는 4% 은까지 연중에 은을 함유시킨 여러가지 조성의 합은연양극(含銀鉛陽極)들에 대하여 몇가지 성질을 측정하여 보았다. 불용성양극으로서의 특징은 소모율이 작을 뿐만아니라 통전전류의 안정성 또한 중요하다. 시간이 경과함에 따라 양극표면에 통과하는 전류의 변화가 심하다면 강제배류시에 여러가지 문제가 야기 된다. Fig. 7(a~f)는 여러 온도에서 양극표면에 흐르는 통전전류의 안정도를 보기위한 자료로서 은의 함량이 많은 합금양극일수록 전류밀도는 시간이 경과하여도 안정한 값을 그대로 유지하는 거동을 보인다. 1% 이상 은을 함유한 은-연 합금은 비교적 안정한 전류밀도를 나타내었다.

불용성 양극으로서의 소모율은 Fig. 8에 나타냈는데 대략 2% 이상의 은을 함유한 합금이면 비교적 낮은 소모율을 나타내고 있다. 이 2% 은을 함유한 연합금양극의 방식성과는 Fig. 9와 같으며, 철강재료가 놓인 온도가 높으면 그만큼 큰 방식전류밀도를 공급하여 음극표면을 방식전위이하로 분극시키면 쉽게 방식효과를 얻을 수 있을 것이다.

## 5. 결 론

승온해수중 철강재의 음극방식에 대한 기초연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 해수중에서의 철강재의 부식은 음극반응에 의하여 제어되는 특징을 보여 주며 용존산소의 확산이 부극을 지배한다.
- 2) 승온해수중에서는 철강재의 방식전류밀도가 100  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  정도까지 올라가기 때문에 희생양극을 사용하는 것은 비경제적이다.
- 3) 은을 함유한 연합금중에서 2% 이상의 은을 함유한 합금양극은 좋은 전류안정도와 0.5lb/amp-yr 이하의 낮은 소모량을 보여주었다.
- 4) 2% 은-연 합금양극을 5000배 크기의 표면적을 갖는 강 구조물과 연결시켜 10.4  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 음극방식시켰을 때 24시간 이내에 충분한 방식효과를 얻을 수 있었다.

## 후 기

이 연구는 1976년 한국부식 학회 연구 장려금에 의

하여 수행된 것으로 부식학회의 회장단에 깊은 감사를 드립니다.

또 이 연구를 위하여 많은 수고를 아끼지 않은 성균관대학교 대학원 금속공학과 허수준에게 사의를 표하는 바입니다.

## REFERENCES

- 1) H.H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control, p. 220, John Wiley and Sons Inc., New York, 2nd ed., 1971
- 2) F.L. LaQue, Behavior of Metals and Alloys in Sea Water (in Corrosion Handbook), p. 383, John Wiley and Sons Inc., New York, 1948.
- 3) J.R. Myers *et al.*, Improved Working Electrode Assembly for Electrochemical Measurements, Corrosion, **24**(10), 352(1968)
- 4) K.N. Barnard *et al.*, Cathodic Protection of Active Ships in Sea Water with Graphite Anodes, *ibid*, **9**(8), 246(1953)
- 5) W.A. Luce, High-Silicon Cast Iron Tested for use with Impressed Currents, *ibid*, **10**(9), 267(1954)
- 6) Results reported on over 2000 high silicon Anodes, *ibid*, **11**(8), 62(1955)
- 7) J.H. Morgan, Lead Alloy Anode Tested up to 20 amp/sq. ft, *ibid*, **13**(7), 128(1957)
- 8) K.N. Barnard *et al.*, Lead-Silver Alloy Anodes in Cathodic Protection of Ships, *ibid*, **15**(11), 581t(1959)
- 9) G.E. Moller *et al.*, Solving Refinery Corrosion Problems with Cathodic Protection, Materials Protection, **1**(2), 46(1962)
- 10) S. Tudor *et al.*, Lead Alloy Anodes for Cathodic Protection in various Electrolytes, *ibid*, **3**(1), 52(1964)
- 11) L.P. Sudrablin *et al.*, Cathodic Protection Saves Staten Island's Ferry Terminal, *ibid*, **4**(2), 53(1965)
- 12) R.A. Lowe, Platinized Titanium as Anode Material, *ibid*, **5**(4), 23(1966)
- 13) J.B. Cotton, Further Aspects of Anodic Polarization of Titanium, Chem. and Ind., p. 493(1958)
- 14) M.G. Fontana and N.D. Greene, Corrosion Engineering, p. 209, McGraw-Hill Book Inc., New York, 1967