

한국부식학회지  
Journal of the Corrosion Science Society of Korea  
Vol. 14, No. 3, Sept., 1985.

〈연구자료〉

## 陰極防蝕한 金屬面의 交流임피탄스特性和 最適防蝕電位에 관한 研究\*

田 大 熙 譯

韓國海洋大學 防蝕研究室

### 1. 緒 言

陰極防蝕法은 腐蝕性環境下에 있는 金屬構造物의 防蝕法으로서 널리 利用되고 있다. 最近에는 特히 犧牲陽極法과 더불어 外部電源에 의한 防蝕法이 많이 普及되고 있다. 이들의 方法은 어느 것이나 그 原理가 많은 教科書에 記述되어 있으며, Evans 圖에 의해서 說明되고 있다.<sup>1)</sup> 그러나 가장 一般적인 腐蝕環境이라고 생각되는 中性溶液中的 金屬(特히 鐵鋼)의 陰極防蝕에 있어서도 明確한 理論的根據를 가진 防蝕電位나 그 決定法이 表示되어 있지 않고, 단지 經驗的인 값이나 方法만이 推獎되고 있다고 생각된다.

筆者들은 只今까지 研究發表된 많은 電極系, 特히 腐蝕의 交流임피탄스特性을 解析한 結果 大部分의 系에서 그 腐蝕速度를 交流임피탄스로 부터 求할 수 있다는 것을 確認할 수가 있었다.<sup>2)~4)</sup> 그러므로 中性溶液中에서 外部電源法에 의해서 陰極防蝕된 金屬에 대해서 그 交流임피탄스特性을 檢討함으로써 最適防蝕電位와 그 決定法 및 陰極防蝕의 모니터링의 可能性을 調査할 수가 있었다. 本報는 이들의 理論的檢討의 結果를 報告하고 續報에서는 實驗的 結果를 中心으로 해서 記述하고자 한다.

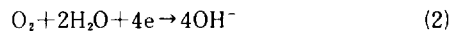
### 2. 임피탄스特性的 導出

本報에서는 中性溶液中的 鐵鋼의 陰極防蝕에 念頭를 두고 檢討하나 可能한 限 一般性を 잃지 않는 前提나 假定을 採用했다.

#### 2.1 前提 條件

陰極防蝕되는 金屬의 그 環境에서의 電氣化學反應에는 다음의 두 條件이 成立한다고 假定한다.

① 金屬面上的 陰極反應은 溶存酸素의 環元과 물의 陰極環元(水素이온의 放電을 생각해도 좋음)에 의한 水素의 發生反應이고, 陽極反應은 金屬의 溶解反應이다. 즉,



② 測定되는 電位範圍內에서 (1)과 (3)式的 反應은 放電律速이고, (2)式은 擴散限界電流로 된다. 또 (1)~(3)式的 逆反應은 無視할 수 있다.

以上の 條件下에서 파라데이 임피탄스를 먼저 求하고, 前提條件의 吟味는 뒤로 미룬다.

#### 2.2 파라데이 임피탄스의 導出

(1), (2) 및 (3)式的 反應의 部分電流는

$$i_a = i_m^0 \exp[\alpha_M z F (E - E_M^0) / RT] \quad (4)$$

$$-i_o = -i_{om} = n_o F D_o C_o^b / \delta \quad (5)$$

$$-i_H = -i_H^0 \exp[-(1 - \alpha_H) n_H F (E - E_H^0) / RT] \quad (6)$$

\*本報는 譯者가 東京工業大學에서 研究하여 같은 教室의 春山, 水流 兩教授와 共同으로 方蝕技術(日本) 34卷1號 (1985) p.36~41에 發表한 것임.

로表示된다. 여기에서  $E_M^0$ 와  $E_H^0$ 는 각각 (1)과 (3)式的平衡電位,  $i_M^0$ 와  $i_H^0$ 는 각각 交換電流密度,  $\alpha_M$ 와  $\alpha_H$ 는 각각 通過係數,  $z$ ,  $n_0$  및  $n_H$ 는 反應電子數,  $D_0$ ,  $C_0^b$  및  $\delta$ 는 각각 酸素의 擴散係數, 擴散層外部溶液濃度 및 擴散層두께이다.

外部에서 分極시킬 때 測定되는 電流  $i_{ex}$ 는 다음式으로 表示된다.

$$i_{ex} = i_a - i_0 - i_H \quad (7)$$

$$E = E_{cor} \text{에서는 } i_{ex} = 0 \text{ 이므로}$$

$$i_{cor} = i_a = i_0 + i_H \quad (8)$$

(4)와 (6)式을  $E_{cor}$ 으로 表示하면

$$i_a = i_{cor} \exp[\alpha_M z F (E - E_{cor}) / RT] \quad (9)$$

$$-i_H = -i_{H,cor} \exp[-(1 - \alpha_H) n_H F (E - E_{cor}) / RT] \quad (10)$$

로 表示된다. 여기에서

$$i_{cor} = i_M^0 \exp[\alpha_M z F (E_{cor} - E_M^0) / RT]$$

$$i_{H,cor} = i_H^0 \exp[-(1 - \alpha_H) n_H F (E_{cor} - E_H^0) / RT]$$

이고,  $i_{H,cor}$ 은 腐蝕電位  $E_{cor}$ 下的 水素發生電流이다.

電位  $E$ 에서 振幅  $\Delta\eta$ 의 交流電位變動을 加할 때 直流 및 交流電流  $\Delta i$ 는

$$\begin{aligned} i_{ex} + \Delta i &= i_{cor} \exp\left[\frac{\alpha_M z F}{RT} (E - E_{cor} + \Delta\eta)\right] - i_{H,cor} \exp\left[\frac{-(1 - \alpha_H) n_H F}{RT} (E - E_{cor} + \Delta\eta)\right] \\ &= i_a \exp\left[\frac{\alpha_M z F \Delta\eta}{RT}\right] - i_{H,lim} \exp\left[\frac{-(1 - \alpha_H) n_H F \Delta\eta}{RT}\right] \end{aligned} \quad (11)$$

指數項을 展開하여 2次以上の 項을 無視하면

$$\Delta i = \alpha_M z F i_a \Delta\eta / RT + (1 - \alpha_H) n_H F i_H \Delta\eta / RT \quad (12)$$

(12)式에서 파라데이 임피탄스  $R_F$  혹은 分極콘다탄스  $K_F$ 는

$$\frac{1}{R_F} = \frac{\Delta i}{\Delta\eta} = \frac{1}{R_a} + \frac{1}{R_H} \quad (13)$$

$$K_F = K_a + K_H \quad (14)$$

여기에서

$$R_a = \frac{1}{K_a} = \frac{RT}{\alpha_M z F} \times \frac{1}{i_a},$$

$$R_H = \frac{1}{K_H} = \frac{RT}{(1 - \alpha_H) n_H F} \times \frac{1}{i_H} \quad (14-a, b)$$

로 表示할 수 있다.

### 2.3 等價回路的 檢討

(13)과 (14)式的 結果는 파라데이 임피탄스  $R_F$ 가 (1)과 (2)式的 反應抵抗  $R_a$ 와  $R_H$ 의 竝列回路로 表示된다는 것을 나타낸다.

一般的으로  $n$ 個의 竝列反應에 대한 等價回路는 그 각각의 反應抵抗의 合으로 表示<sup>5)</sup>되므로 前記의 反應은 Fig. 1-a로 表示된다. 그러나 前提條件에 따라서 (2)式이 完全한 擴散限界電流  $i_{lim}$ 로 表示되므로  $R_0 \rightarrow \infty (K_0 \rightarrow 0)$ 이기 때문에 (13)과 (14)式的 임피탄스表示에는 酸素에 관한 項이 없다. 그러나 後述의 計算例와 같이 (2)式的 酸素還元電流가 電位依存性을 가질 때는 Fig. 1-a의  $R_0$ 는 有限值로 되고  $R_F$ 는 이에 따라서 減少하게 될 것이다.

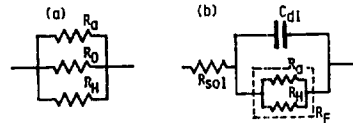


Fig. 1 (a) Equivalent circuit of faradaic impedance  $R_F$  consisted of impedance of metal dissolution  $R_a$ , that of oxygen reduction  $R_0$  and that of hydrogen evolution  $R_H$ , and (b) Equivalent circuit of the corroding electrode with diffusion limiting current of oxygen.

지금까지는 電極反應에 따르는 파라데이 임피탄스  $R_F$ 만을 생각하였으나 電極임피탄스에는  $R_F$ 以外에 電氣2重層容量  $C_{dl}$ 과 溶液抵抗  $R_{sol}$ 을 考慮한 Fig. 1-b의 等價回路를 생각하여야 한다.<sup>2)</sup> 또 實際의 系에서는 電極面이 腐蝕生成物膜으로 덮여 있으므로 그 皮膜容量 혹은 그 膜에서 일어나는 酸化/環元反應에 關聯된 擬似容量 등을 考慮하여야 할 경우가 있다. 그러나 續報에 表示된 바와 같이 임피탄스의 測定結果는 대부분의 경우의 等價回路가 Fig. 1-b와 같으므로 이 경우에도 同圖를 等價回路라고 看做해서 解析하기로 한다. 단, 이 경우의 容量成分이 電氣2重層容量인가 혹은 아닌가는 여기에서 생각하지 않기로 한다.

### 3. 分極曲線과 임피탄스의 電位依存性

3.1 分極曲線의 計算

2.1節의 條件이 成立하는 경우의 分極曲線은 (4) ~ (6)式에 의해서 計算한 部分分極曲線에 따라 作圖할 수 있다.

Fig. 2와 3은 酸素의 擴散限界電流密度  $i_{lim}$ 을 각각  $30 \mu A/cm^2$  및  $3 \mu A/cm^2$ 로 하고 다른 條件은 同一하게 잡아서 計算해서 그린 것이며,  $E_M^0 = -0.68V$ ,  $i_M^0 = 10^{-4} A/cm^2$ ,  $E_H^0 = -0.66V$ ,  $i_H^0 = 10^{-4} A/cm^2$ , 타펠勾配  $b_a = 60$ ,  $b_c = -100mV/dec$ .로 잡았다.\* 그리고 圖面의 太實線은 測定되는 電流  $i_{ex}$ 이고 細實線은 각각의 部分分極曲線이다. 이 두 그림은 中性溶液(가령 食鹽水)中에서 一般적으로 얻어지는 鐵鋼의 分極曲線의 特徵이 잘 表示되어 있다.

또 Fig. 4는 2.3節에서 言及한 바와 같이 酸素의 還元電流가 電位依存할 경우이며, 腐蝕電位  $E_{cor}$ 에서의 陰極電流를  $30 \mu A/cm^2$ , 酸素의 陰極還元の 擬似的타펠勾配를  $-1500mV/dec$ 로 잡아서 求한 것이다. 이 경우에 電位依存性의 物理的 뜻은 不明確

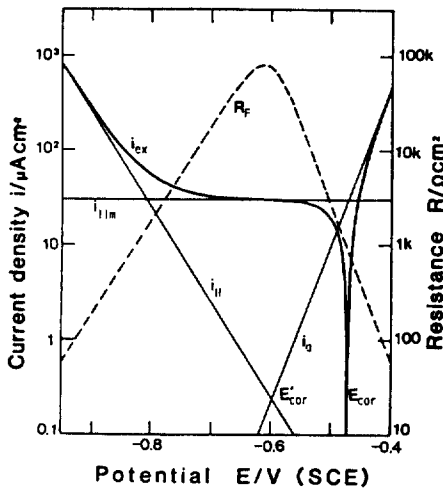


Fig. 2 Polarization curves and faradaic impedance  $R_F$  calculated. Diffusion limiting current of oxygen  $i_{lim} = 30 \mu A/cm^2$ .  $E_{cor}$ ; virtual corrosion potential.

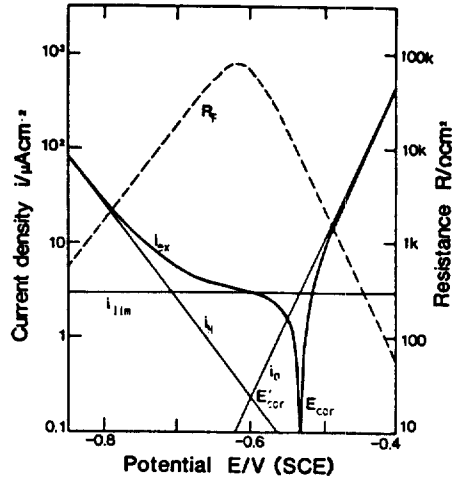


Fig. 3 Polarization curves and faradaic impedance  $R_F$  calculated. Diffusion limiting current of oxygen  $i_{lim} = 3 \mu A/cm^2$ .

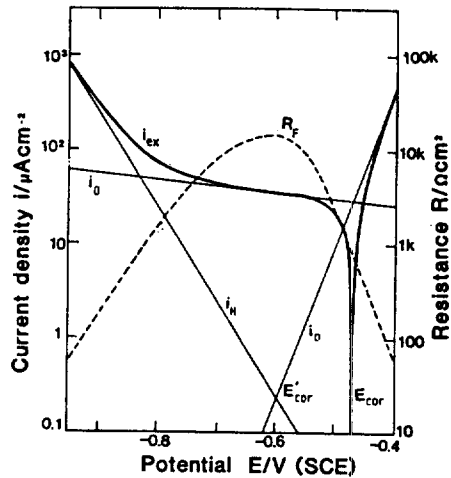


Fig. 4 Polarization curves and faradaic impedance  $R_F$  calculated. Oxygen reduction current slightly depends upon potential.

하나 종종 實測되는 分極曲線에서 나타나는 現象이다.

3.2 임피던스의 電位依存性

(12)式에서  $i_a$ 와  $i_H$ 가 電位에 依存하므로 파라데이 임피던스  $R_F$ 도 電位에 依存한다.  $R_F$ 의 電位依存性은 그 定義에 의해서 파라데이電流  $i_{ex}$ 를 電位로 微分함으로써 求할 수 있으며, Fig. 2 ~ 4에 破線으로 表示된 것은 이 方法에 의해서 求한 것이다. 이

\* 이들의 定數中에서  $E_M^0$ 와  $E_H^0$ 는  $Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e$ 에서  $Fe^{2+}$ 濃度  $1 mol/l$ ,  $pH=6$ 으로 잡아서 求하였고,  $i_M^0$ 와  $i_H^0$ ,  $b_a$ 와  $b_c$ 는 一般報告值를 擇하였다. 여기에서 平衡電位와 交換電流密度는 分極曲線의 位置를 決定하기 위한 定數이며, 條件 ②의 假定과 같이 平衡이나 逆反應은 생각하지 않고 있다.

들의 그림에 의하면  $R_f$ 는 어느 경우에도 腐蝕電位  $E_{cor}$ 보다 卑電位에서 極大를 나타내고 있으며, 그 電位는 (1)과 (3)式的 反應으로 形成되는 腐蝕電位  $E'_{cor}$ 에 가깝다는 것을 알 수 있다.

여기에서 (1)과 (3)式的 反應만으로 構成되는 腐蝕系의 腐蝕電位와 腐蝕電流를 각각  $E'_{cor}$ 와  $i'_{cor}$  라 하면 (4)와 (6)식은

$$i_a = i'_{cor} \exp[\alpha_{Mz} F (E - E'_{cor}) / RT] \quad (15)$$

$$-i_H = -i'_{cor} \exp[-(1 - \alpha_H) n_H F (E - E'_{cor}) / RT] \quad (16)$$

로 表示된다. 計算의 簡單化를 위해서 分極곡단탄스를 利用하면 Fig. 2 ~ 4의  $R_f$ 의 極大値는  $K_f$ 의 極小値에 對應하게 된다. (14)~(16)式에서

$$\frac{dK_f}{dE} = \frac{\alpha_{Mz} F}{RT} \left( \frac{di_a}{dE} \right) + \frac{(1 - \alpha_H) n_H F}{RT} \left( \frac{di_H}{dE} \right)$$

$$= \left( \frac{\alpha_{Mz} F}{RT} \right)^2 i_a - \left\{ \frac{(1 - \alpha_H) n_H F}{RT} \right\}^2 i_H \quad (12)$$

極値에서  $dK_f/dE = 0$ 로 되므로

$$\left\{ \frac{(1 - \alpha_H) n_H}{\alpha_{Mz}} \right\}^2 = \frac{i_a}{i_H}$$

$$= \exp \left[ \alpha_{Mz} + (1 - \alpha_H) n_H \left\{ \frac{F}{RT} (E - E'_{cor}) \right\} \right]$$

$$E = E'_{cor} + \frac{2RT/F}{\alpha_{Mz} + (1 - \alpha_H) n_H} \ln \frac{(1 - \alpha_H) n_H}{\alpha_{Mz}} \quad (18)$$

의 電位에서 極小値로 된다.\* 一般的으로 (18)式的 對數項內는 0.5~2 程度의 값이므로  $K_f$ 의 極小値는  $E'_{cor}$ 의 前後 約 30mV以內의 電位라는 것을 알 수 있다. 또  $dK_f/dE = d^2 i_{ex}/dE^2$ 이므로 이 電位는 測定되는 電流-電位曲線(分極曲線)의 變曲點에 對應한다.

#### 4. 防蝕電位, 防蝕率 및 防蝕모니터링

##### 4.1 防蝕電位 $E_p$ 와 防蝕率

從來의 陰極防蝕法에서는 防蝕基準電位로서 所謂 經驗的인 값이 使用되어 왔다.<sup>1)6)7)</sup> 假令 中性溶液中의 軟鋼에 -0.77V, 腐蝕電位에서 -0.2V 陰分極,

혹은 陰分極曲線의 屈曲點을 利用하는 등<sup>6,7)</sup>이 있으나 그 어느 方法도 理論的인 根據가 薄弱하다.

以下의 考察은 中性溶液中의 鐵鋼의 分極曲線에 가깝다고 생각되는 Fig. 2에 의해서 進行시킨다.

陰極防蝕에 있어서는 ①陽極反應을 抑制하기 위해서  $E_p$ 를 可能한 限 低電位로 하여야 한다. 그러나 ②  $E_p$ 를 너무 낮게 하면 (3)式的 水素發生反應이 活發하게 되므로 塗裝의 劣化나 水素脆化 등의 過防蝕의 障害가 發生한다. 또 ③ 防蝕所要電流에 대해서는 防蝕率이 가장 높을 것이 要望된다.

이들의 條件은 Fig. 2에 의해서도 다음과 같이 說明할 수 있다. 假令 ①에 대해서는  $E_{cor}$ 보다 低電位일수록 陽極의 溶解電流  $i_a$ 가 減少하고,  $E'_{cor}$ 以下의 電位域에서는 溶解電流가  $i_{cor}$ 의 1/100 以下로 된다. 또 ②와 ③에 대해서는  $E'_{cor}$ 보다 低電位에서 水素發生電流가 增加하고 -800mV에서는 印加電流의 約 半이 水素發生에 消費되는 셈이다. 그러므로 上記의 3條件을 可能한 限 滿足하기 위해서는 防蝕電位  $E_p$ 를  $E'_{cor}$  또는 이보다 若干 낮은 電位를 擇하여야 한다는 것을 直觀的으로 理解할 수 있다. 換言하면 中性溶液中의 腐蝕에 대해서 酸素還元에 의한 陰極電流를 陰極防蝕電流로 補償하여 주면, 그 腐蝕速度는 酸素가 全혀 없는 狀態(完全脫氣狀態)下에서의 水素發生型腐蝕의 速度까지 抑制되며, 大量의 水素發生에 따르는 障害도 없이 防蝕됨을 알 수 있다.

以上의 推論은 防蝕率 등을 利用하면 다음과 같이 說明된다. 一般的으로 防蝕의 效率을 나타내는 防蝕率  $p$ 는

$$p = \frac{\text{自然腐蝕速度} - \text{防蝕時的 溶出速度}}{\text{自然腐蝕速度}} \quad (19)$$

로 表示된다. 여기에서 印加電流中에서 防蝕에 有效하게 利用된 電流의 比率인 防蝕電流利用率  $q$ 는

$$q = \frac{\text{自然腐蝕速度} - \text{防蝕時的 溶出速度}}{\text{印加防蝕電流}} \quad (20)$$

但, 腐蝕速度와 溶出速度는 電流로 表示한다.

$p$ 와  $q$ 를 利用하면 防蝕率과 防蝕電流利用率을 總合한 指標인 防蝕實效率  $r$ 은

$$r = p \times q \quad (21)$$

로 定義된다. 즉  $r$ 가 最大로 되는 電位가 가장 效

\*  $K_f$ 가 極小로 된다는 것은 2次微分

$$\frac{d^2 K_f}{dE^2} = \left[ \frac{\alpha_{Mz} F}{RT} \right]^2 i_a + \left[ \frac{(1 - \alpha_H) n_H F}{RT} \right]^2 i_H$$

가  $i_a > 0, i_H > 0$ 임으로 반드시 正이기 때문에 明確하다.

率이 높은 防蝕電位, 即 最適防蝕電位라고 말할 수 있으며,  $p$ 가 어떤 값 이상이고  $r$ 가 가장 큰 電位를 잡으면 되겠다.

Fig. 5와 6은 Fig. 2와 3에 대응해서  $p$ ,  $q$  및  $r$ 를 百分率로 計算해서 表示하고 同時에  $R_F$ 의 값도 表示한 것이다. 當然히 防蝕率  $p$ 는 電位가 낮을 수록 커지며, Fig. 5에서는  $E'_{cor}$ 에서 99%를 넘는 값으로 되고 溶存酸素量이 적은 Fig. 6에서는  $E'_{cor}$ 에서 95%정도로 된다. 한편 防蝕電流利用率  $q$ 는 Fig. 5의 경우에 酸素還元이 主要한 陰極反應인 電位域에서 거의 100%이나, 水素發生電流가 커지면 低下된다. 또 Fig. 6과 같이 酸素의 限界電流가 적은 경우는  $E'_{cor}$ 에서의 防蝕電流利用率  $q$ 도 Fig. 5에 比해서 若干 적다. 그러므로 防蝕實效率  $r$ 은 極大值를 갖는 曲線으로 되며, 그 값은 酸素還元電流  $i_c$ 과  $i_{cor}$ 에 依存한다. 또 앞에서 말한 ③의 條件에서는  $r$ 의 極大值의 電位가 가장 效率 좋은 防蝕電位라고 하였으나 이들 圖面에서  $r$ 와  $R_F$ 의 極大電位는 서로 상당히 가깝고  $R_F$ 가 極大로 되는 電位에서  $r$ 도 그 極大值에서 거의 적어지지 않는다는 것을 알 수 있다. 따라서  $R_F$ 가 極大로 되는 電位를 最適防蝕電位  $E_p$ 로 잡아도 合理的이라고 말할 수 있다.

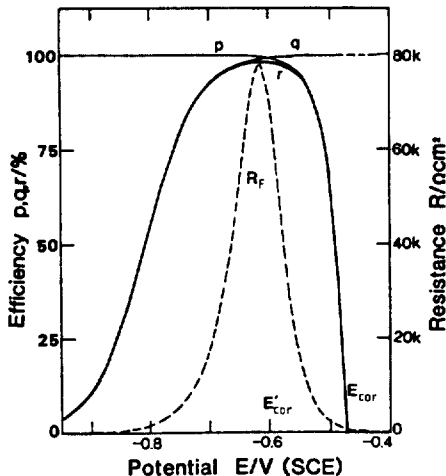


Fig. 5 Potential dependence of the efficiencies  $p$ ,  $q$  and  $r$  from Fig. 2.  $p$ ; protection efficiency,  $q$ ; ratio of current utilized for protection,  $r$ ; rational protection efficiency  $r=p \cdot q$

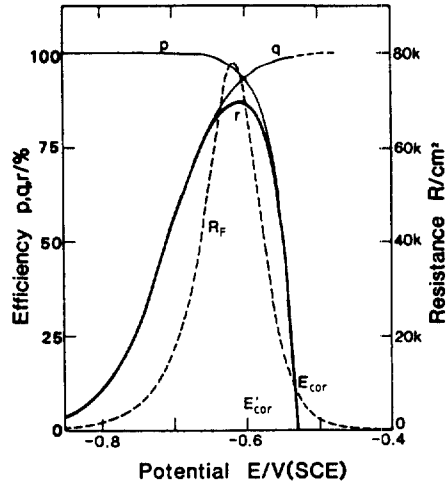


Fig. 6 Potential dependence of the efficiencies  $p$ ,  $q$  and  $r$  from Fig. 3.  $p$ ; protection efficiency,  $q$ ; ratio of current utilized for protection,  $r$ ; rational protection efficiency  $r=p \cdot q$ .

#### 4·2 交流임피탄스法과 防蝕모니터링

Fig. 5와 6의 結果는 防蝕率  $r$ 의 極大와 파라데이 임피탄스  $R_F$ 의 極大가 거의 같은 電位에 나타나므로,  $R_F$ 의 極大를 찾아서 그 電位를  $E_p$ 로 잡을 수 있다는 것을 表示하고 있다. 그러므로 以下에서는 交流임피탄스法에 의해서 最適 防蝕電位  $E_p$ 의 決定과 防蝕모니터링에 대해서 檢討한다.

$E_p$ 의 決定:  $E_p$ 는  $R_F$ 가 最大로 되는 電位이므로 各電位로 分極한 狀態에서  $R_F$ 를 測定하면  $E_p$ 를 決定할 수 있다. 交流임피탄스  $Z$ 는 高周波數에서 低周波數까지의 全周波數域에서 測定하면 보다 正確한  $R_F$ 가 評價되나 容量成分과 溶液抵抗이 많이 變化하지 않는 경우는 低周波數(假令 10mHz)의 1點에서만 測定하여도 評價할 수 있다. 또 水流 등이 報告한 푸우리에積分法(Fourie integration)<sup>8)</sup>을 利用하면 直流電流成分과 容量成分의 影響을 除去한  $R_F$ 를 容易하게 求할 수도 있다.

$E_p$ 에서의 腐蝕速度: (18)式에서 說明한 바와 같이 많은 경우에  $E_p$ 는 거의  $E'_{cor}$ 에 가까운 값이며, 이 電位에서 金屬의 溶出速度는 거의  $i_{cor}$ 에 가깝다. 이 때,

$$i'_{cor} = \frac{RT/F}{\alpha_M z + (1 - \alpha_H)/n_H} \cdot \frac{1}{R_F} \quad (22)$$

이므로  $E_p$ 의 電位에서 防蝕하였을 때의 金屬의 溶出速度(腐蝕速度)를 計算할 수가 있다. 이 값을 求할 수 있다는 것은 防蝕管理上 상당히 重要하다. 또 防蝕率을 求하기 위해서는 腐蝕電位  $E_{cor}$ 에서  $R_{F,cor}$ 를 測定하면 (13)式에서  $R_H \rightarrow \infty$ 로 看做할 수 있으므로

$$i_{cor} = \frac{RT}{\alpha_M z F} \cdot \frac{1}{R_{F,cor}} \quad (23)$$

에 의해서 自然腐蝕狀態下的 金屬의 溶出速度를 求할 수 있다. 그러므로 (22), (23)式과 (19)式에 의해서 防蝕率을 求할 수 있다. 또 電位가  $E_p$ 에서 많이 떨어져 있는 경우는 同一한  $R_F$  값에 두 電位와 溶出速度가 對應한다. Fig. 2~4에서 알 수 있는 바와 같이  $E_p$ 보다 低電位側에서는 溶出速度가  $E_p$ 에서의 速度보다 상당히 적기 때문에 實質的으로 問題가 없다. 그리고  $E_p$ 보다 高電位側에서는

$$i_a = \frac{RT}{\alpha_M z F} \cdot \frac{1}{R_F} \quad (24)$$

에 의해서 溶出速度의 近似值를 推定할 수 있다.

$R_F$ 의 測定法과 防蝕모니터링:  $E_p$ 의 決定法의 項에서 說明한 바와 같이  $R_F$ 를 求하기 위해서는 반드시 全周波數域의 임피던스를 測定할 必要는 없고, 春山 등은 以前에 提案한 2周波數(10kHz와 10m-Hz)의 交流法腐蝕모니터<sup>3)</sup>와 같은 方法으로도 充分하다고 한다. 또 通常의 임피던스測定에 利用되고 있는 바와 같이 電位變動에 대한 電流應答의 測定에 限定될 必要는 없고, 假令 電流制禦型의 陰極防蝕의 경우라면 交流電流를 陰極防蝕電流에 重疊시켜서 交流電壓應答을 測定하여도 좋다. 또 海中構造物과 같이 溶液抵抗이 적고 重塗覆裝되지 않은 경우는 印加電壓(電流)信號가 正弦波가 아니더라도 충분히 긴 周期의 信號라면 矩形波 등이라도  $R_F$ 가 極大로 되는 電位  $E_p$ 를 求할 수 있다.

그리고 이 方法은 防蝕모니터링의 觀點에서 보면 防蝕電位의 設定에 利用할 수 있을 뿐만 아니라  $R_F$ 가 恒時 最大로 되도록 電位 또는 電流를 制禦하고 監視할 수가 있으며, 防蝕狀態下的 腐蝕速度의 近似值도 前項의 (22)와 (23)式의 計算에 의해서 求할 수 있다. 따라서 交流임피던스法에 의해서  $R_F$ 를 求해

서 陰極防蝕의 모니터링을 할 수 있다는 것을 알 수 있다.

#### 4.3 몇가지 問題點의 檢討

前提條件으로서의 放電律速: 只今까지의 議論에서는 (1)과 (3)式의 反應이 放電律速이라고 假定하여 왔다. 그러나 實際의 腐蝕系에서 防蝕對象物은 腐蝕生成物 등으로 덮여 있으므로 타펠關係가 分極曲線에 명확하게 나타나지 않는 경우가 있다. 本報에서 가장 重要한 點은 Fig. 2~4의 實測電流  $i_{ex}$ 線(圖中の 太實線)에 타펠關係가 나타났느냐 如否보다는 陰極防蝕된  $E'_{cor}$  近傍의 電位의 部分分極曲線에 이 關係가 成立하여야 한다는 것이다. 이 觀點에서 보면 陽極反應은 (1)式에 限定되지 않고 酸化物이나 水酸化物의 生成이 있어도 그 陽極反應과 (3)式의 陰極反應의 어느 것도  $E'_{cor}$  近傍의 電位에서 타펠關係를 滿足한다고 하면 2·1에서 說明한 前提條件은 成立하는 셈이다.

酸性溶液中的 腐蝕: 本報에서는 中性溶液環境下的 鐵鋼의 陰極防蝕을 念頭에 두고 檢討하여 왔으나 環境의 pH가 低下하면 陰極反應은 酸素의 還元(消費)에서 水素發生으로 그 比率이 變한다. pH가 低下된 경우의 分極曲線은  $i_H$ 에 대해서 酸素의 還元電流  $i_{im}$ 가 過히 크지 않은 Fig. 3과 6에 對應한다고 볼 수 있다. 이러한 경우에 pH의 低下에 따라서  $i_H$ 가 增加함으로써  $i'_{cor}$ 이 增加되기 때문에  $E'_{cor}$ 는  $E_{cor}$ 에 接近된다. 그러므로  $E'_{cor}$  近傍을 防蝕電位  $E_p$ 로 잡으면 防蝕率  $p$ 는 낮아진다. 換言하면 低pH溶液에서는 元來 水素發生型의 腐蝕速度가 크므로  $E_p$ 를  $E'_{cor}$ 에 設定해서 酸素消費型의 腐蝕을 抑制해도 全腐蝕速度는 충분히 적어지지 않음을 뜻한다. 이와 같은 까닭에서 本方法을 直接 利用할 수 있는 것은  $i'_{cor}$ 가  $i_{im}$ 의 1/10정도까지, 具體的으로는 pH 4 정도까지로 豫想된다. 그러므로 pH가 낮을수록 防蝕電位  $E_p$ 를  $R_F$ 가 極大를 表示하는 電位보다 낮게 함이 바람직하다.

#### 5. 結 言

外部電源法에 의해서 陰極防蝕되는 金屬의 交流

임피탄스特性和 그것을 利用한 防蝕電位의 決定法, 및 防蝕모니터링에 대해서, 中性溶液中の 鐵鋼을念頭에 두고 理論적으로 檢討하였다.

腐蝕狀態下에서 酸素의 陰極還元電流가 擴散限界電流에 到達된 경우의 파라데이 임피탄스  $R_p$ 는 酸素가 없다고 생각되는 경우에 形成되는 水素發生反應과의 混成電位  $E'_{cor}$  近傍에서 最大値로 된다. 또 이  $E'_{cor}$  附近에서 防蝕率과 防蝕電流利用率의 積인 防蝕實効率이 最大로 되므로 이 電位를 最適防蝕電位  $E_p$ 로 定하면 좋다.

그러므로 交流임피탄스法에 의해서  $R_p$ 를 求하면 그 電位依存性에 따라서  $E_p$ 를 決定할 수 있고, 그  $E_p$ 下에서 金屬의 溶出速度와 防蝕率을 計算할 수 있으며, 最適防蝕電位  $E_p$ 를 계속 감시함으로써 陰極防蝕모니터링도 可能하다는 것을 알 수 있다.

## 文 獻

- 1) H. H. 유어릭 (松田, 松島訳): “腐食反應とその制御(第2版),” p. 198, 産業図書(1979); J. C. Scully: “The Fundamentals of Corrosion, 2nd Ed.”, p. 133, Pergamon, (1975); 木島 茂: “防食工学”, p. 271, 日刊工業新聞社(1982).
- 2) 春山志郎, 水流 徹, 阿南正治: 防食技術, 27, 449 (1978).
- 3) 水流 徹, 春山志郎: 防食技術, 27, 573(1978).
- 4) 水流 徹, 春山志郎: 日本金属学会誌, 41, 306 (1977); S. Haruyama & T. Tsuru: in “Passivity of Metals”, ed. by R. P. Frankenthal & J. Kruger, p. 564, The Electrochemical Society(1978); N. Krithivasan, T. Tsuru & Haruyama: *Boshoku Gijutsu*, 29, 275(1980).
- 5) 水流 徹: “腐食計測技術の最近の進歩”, 第31回腐食防食シンポジウムテキスト, p. 28(1980).
- 6) 重野隼太, 福谷英二, 花田政明: 防蝕技術, 9, 156 (1960).
- 7) A. W. Peabody: “NACE Basic Corrosion Course”, Chap. 5, p. 5-35, NACE(1970).
- 8) 水流 徹, 春山志郎: 防食技術, 33, 579(1984).
- 9) 田大熙・水流・春山: 陰極防食した軟鋼の交流インピーダンス特性和防食モニタリング, 第31回腐食防食討論会予稿集, C-306, 腐食防食協会(1984)