

한국부식학회지  
Journal of the Corrosion Science Society of Korea  
Vol. 15, No. 1, March, 1986.

〈研究論文〉

## 分極抵抗에 의한 海水中の 炭素鋼과 스테인레스鋼의 最適陰極防蝕電位の 研究\*

— 實用金屬과 合金의 最適防蝕電位の 研究(2) —

田大熙 · 田重錫 · 李明勳  
韓國海洋大學 防蝕研究室

## A Study of the Optimum Cathodic Protection Potentials of Carbon Steels and Stainless Steels in Seawater by their Polarization Resistances

— Optimum Protection Potentials of Common Use Metals and Alloys (2) —

D. H. Jeon · J. S. Jeon · M. H. Lee  
Corrosion Laboratory, Korea Maritime University

### ABSTRACT

The optimum cathodic protection potentials of carbon steels and stainless steels in natural static seawater are discussed by their polarization resistances.

The main results obtained are as follows ;

1. The theoretical optimum cathodic protection potentials of carbon steels and stainless steels which are decided by their polarization resistances are coincided well with the experiential cathodic protection potentials in practice of those steels and are also coincided well the equilibrium potential of Fe corroding reaction.
2. The method based on experience that "the practical cathodic protection potential is the potential which corresponded to 1.0 ~ 1.3 times of the break point current on the potentiostatic polarization curve expressed in  $E - \log i$ " is reasonable theoretically and is applicable to carbon steels. But the experiential method of NACE that "the criterion cathodic protection potential is the potential which is polarized to -300mV from the corrosion potential" is unapplicable to carbon steels and stainless steels in seawater.

### 1. 序 論

海洋構造物, 地下埋設物, 船체 등의 鐵鋼構造物이  
數와 規模의 面에서 急增하고 있으므로 腐蝕環境에

서의 鐵鋼의 適正한 防蝕對策은 그 施設費를 節減  
하고 長壽命을 保障한다는 面에서 대단히 重要視하  
게 되었다. 이러한 大型鐵鋼構造物의 長期間의 防  
蝕에는 例外없이 陰極防蝕法이 利用되고 있으며,  
이 防蝕法은 가장 效果的이고 가장 經濟的이라고

\* 本 論文은 韓國腐蝕學會 1985年度 秋季學術發表會(11. 9.  
蔚山大學校)에 發表한 것임.

定評<sup>3), 4)</sup> 되고 있다.

鐵鋼은 強力하고 값싼 材料이고 全金屬材料 需要의 大部分을 占有하고 있으므로 그 陰極防蝕의 基準電位나 實用防蝕電位도 銅合金이나 알루미늄合金에 比해서 많이 研究<sup>3), 4)</sup> 되어 있다. 그러나 그들도 아직 經驗的方法에 머물고 있다.

鐵鋼의 防蝕基準電位<sup>4), 5), 6)</sup>는 많은 사람의 實驗室研究와 實地經驗을 통해서 天然水中, 地中 및 酸性液中에서 -770mV(以下 모든 電位는 SCE로 表示)이고, 嫌氣性的 黃酸塩還元菌이 繁殖하는 곳에서는 -870mV이며, 一般的으로 腐蝕電位( $E_{cor}$ )에서 300mV程度로 陰分極시킨 電位라고 한다. 또 스테인레스鋼의 防蝕電位<sup>5)</sup>는 普通鋼과 같고, 亜鉛鍍金鋼에 대해서는 -1000mV가 勸獎되고 있다. 그러나 實際防蝕에 있어서는 여유를 주어서 이들의 防蝕電位를 -850~-950mV의 範圍로 維持하는 것이 一般的이다(亜鉛鍍金鋼 除外).

또 鐵鋼의 實用防蝕電位の 經驗的決定法<sup>7), 8)</sup>으로  $E - \log i$ 의 定電位 分極曲線에서 그 折點 電流에 1.0~1.3倍한 電流에서의 電位로 잡고 있다.

筆者는 陰極防蝕의 最適防蝕電位를 그 分極抵抗에 의해서 理論적으로 決定하는 方法을 開發하고, 그것에 의해서 銅合金의 最適防蝕電位를 調査<sup>9)</sup>한 바가 있으며 劃期的인 成果를 올렸다. 그러므로 本報는 이 方法을 天然靜海水中的의 炭素鋼과 스테인레스鋼에 適用하려고 試圖하는 한편 既發表된 그들의 經驗的인 防蝕基準電位와 實用防蝕電位가 理論적으로도 妥當한가 如否를 檢討하려고 한다.

### 2. 最適陰極防蝕電位の 決定理論<sup>9)</sup> 要点

全分極電位範圍에서 分極抵抗의 逆數가 腐蝕速度에 比例한다고 看做할 수 있으므로 定電位分極曲線에서 分極抵抗이 極大(無限大)로 되는 電位가 最適防蝕電位이고 그 電位領域이 最適防蝕電位區間이라는 것을 밝힌바가 있다. 그리고  $E - \log i$ 의 定電位分極曲線을 實測하면 이 曲線에서 分極抵抗이 極大(無限大)로 되는 電位는  $\eta = \beta \log i / i_{cor}$ 의 Tafel式에서 다음과 같이 求할 수 있다.

$\beta = C$ 일 경우에 分極抵抗  $R_p$ 는, 이것이 正值라야 하므로

$$|R_p| = |d\eta/di| = |\beta/i| \dots \dots \dots (1)$$

이 경우는  $|\beta|$ 가 一定한 電位範圍에서  $i$ 가 最小일 때  $|R_p|$ 가 極大로 되며, Case A라 한다.

또  $\beta = f(i)$ 일 경우에  $R_p$ 는, 分極抵抗成分도 正值라야 하므로

$$|R_p| = |d\eta/di| = |\beta/i| + \log i / i_{cor} \times |d\beta/di| \dots (2)$$

이 경우는  $|\beta|$ 가 無限大일 때  $|d\beta/di|$ 도 無限大이고 当然히  $i > i_{cor}$ 이므로  $|R_p|$ 의 極大(無限大)는  $|\beta|$ 가 無限大인 電位에서 생긴다. 그러나  $|\beta|$ 가 無限大로 되는 電位는  $i$ 가 極小인 경우와 極大인 경우가 있으므로 前者를 Case B, 後者를 Case C라 한다.

그러므로 어떤 金屬의 定電位分極曲線에서 分極抵抗의 極大(無限大)點이 Case A, B 및 C와 같이 3 경우에 생긴다면 그 金屬의 適正防蝕電位는 세 곳에 있으나 最適防蝕電位는 그 각 곳에서의 腐蝕速度와 所要防蝕電力 등에 따라 決定될 것이다. 그러나 Case C는 分極電流가 極大로 되는 電位이며  $|R_p|$ 의 無限大領域이 대단히 좁거나 合金成分이 選擇腐蝕될 念慮가 있는 등으로 不適當하다고 생각된다.

### 3. 試驗片과 測定條件

鐵鋼의 試料로는 Table 1과 같이 4種의 炭素鋼材와 2種의 스테인레스鋼材를 選擇하였고, 測定環境은 天然靜海水(試驗水溫: 25~28°C, 水溫 25°C에서  $\rho$ : 24.5Ωcm, pH: 7.6)중이다.

이 試驗片은 測定端子를 붙인 後에 試驗面으로 1cm만 남기고 에폭시樹脂로 絶緣被覆하였으며, 試驗片과 測定端子間的 接統抵抗이 0.2Ω以下되는 것만을 用하였다. 그리고 試驗面을 研磨(砂布 #1000까지)하고 脫脂(아세톤)하였다. 또 이들의 試驗片을 각각 두 個씩 準備하였다가 炭素鋼種은 24時間, 스테인레스鋼種은 72時間 海水中에 浸漬해서 충분히 安定시켜서 腐蝕電位( $E_{cor}$ )을 測定하고, 각각의 試驗片으로 定電位の 陰分極曲線과 陽分極曲線을 走査速度 100mV/min로 測定하였다. 이와 같은 測定을 同一條件에서 五回 以上씩 反復하고 그 중에서 代表的인 分極曲線을 選定하였으며, 陰陽極의 試驗片에서 腐蝕電位가 10mV以內的 差異가 있을 때는 腐蝕電位를 그 平均値에 가까운 端數 0 혹은 5의 電位로 잡았다.

Table 1. Chemical Compositions of Steels Specimens

No.	Kinds of Steels	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Ni%	Cr%	Mo%	JIS No.
1	Rolled Steel for Welded Structure (SM 41)	<0.18	<0.35	<1.40	<0.04	<0.04	-	-	-	G 3106
2	" (SM 50)	<0.18	<0.55	<1.50	<0.04	<0.04	-	-	-	"
3	Carbon Steel for Machine Structure Use (S40C)	0.37 ~0.43	0.15 ~0.35	0.60 ~0.90	<0.03	<0.035	-	-	-	G 4051
4	Carbon Steel for Pressure Vessels for LT Service	<0.18	0.15 ~0.55	0.8 ~1.6	<0.035	<0.035	-	-	-	G 3126
5	Austenite Stainless Steel (SUS 304)	<0.08	<1.00	<2.00	<0.04	<0.03	8.0 ~10.5	18.0 ~20.0	-	G 4304 (5)
6	" (SUS 316)	<0.08	<1.00	<2.00	<0.04	<0.03	10.0 ~14.0	16.0 ~18.0	2.0 ~3.0	"

4. 測定結果와 考察

Fig. 1 의 (1), (2), (3) 및 (4)는 SM41鋼, SM50鋼, S40C鋼 및 SLA37鋼에 대한 實測定電位分極曲線과 이들에서 求한 分極抵抗曲線이다. 이들의 炭素鋼은 그 分極抵抗曲線에 極大點이 한개 밖에 없으며, 이것은  $E-\log i$ 의 分極曲線에서 Tafel 勾配가 一定한 電位範圍에서 最小電流의 電位附近에서 생기므로 이 極大點은 Case A의 경우이다.

試料鋼의 安定된 腐蝕電位 ( $E_{cor}$ )는 天然靜海水中에서 Table 2와 같이 각각 위 順序대로 -750, -730, -740 및 -750mV(SCE)이고 Tafel 外插法으로 求해지는 이들 鋼의 近似的 腐蝕速度는 각각 56, 24, 15 및 18  $\mu A/cm^2$ 이다. 또 이들 鋼은 分極抵抗이 極大로 되는 電位가 한개 밖에 없으므로 그 電位가 最適防蝕電位이며 그 값은 각각 -830, -820, -815 및 -820mV이고 그 最適防蝕區間은 각각 -815~-875, -780~-875, -775~-865 및 -795~-875mV로 判斷된다.

既發表된 鐵鋼의 防蝕基準電位는 많은 研究者에 의해서 -770mV이므로 그 實用防蝕電位는 이 電位以下로 하고 있으며, 많이 實用되고 있는 實際防蝕電位는 前述한 바와 같이 -850~-950mV이다. 이 實用防蝕電位는 分極抵抗曲線에서 求한 本最適防蝕電位區間과 잘 一致하므로 現在 實用하고 있는

實際防蝕電位는 理論的으로도 妥當하다는 것을 알 수 있다.

그리고 鐵의 腐蝕反應  $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$ 에서 그 平衡電位를 求하면 25°C에서 鐵이온濃度가  $10^{-5}$  몰/ℓ일때 Nernst式에서 -830mV(SCE)로 計算<sup>10</sup>되므로 本法에 의한 鐵鋼의 最適防蝕電位는 鐵의 腐蝕反應의 平衡電位와 잘 一致한다는 것을 알 수 있다.

또  $E-\log i$ 의 分極曲線에서 折點電流를  $i_p$ , Tafel 勾配가 一定한 電位範圍에서의 最小電流를  $i_a$ , 그 電位를  $E_0$ 라 하고 分極抵抗이 極大인 電位를  $E_t$ (最適防蝕電位)라 하면 이들의 값은 각 試料에 대해서 Table 3과 같이 求하여 진다.

Table 3에 의하면 鐵鋼의 實用防蝕電位를  $E-\log i$ 의 分極曲線에서 그 折點電流의 1.0~1.3倍한 電流에서의 電位로 잡는 經驗的決定法은 그 防蝕電位가 SM41鋼에  $i_p/i_a$ 를 1.16, 其他鋼에 1.3으로 잡았을때 本法에 의한 最適防蝕電位와 完全히 一致하므로 理論的으로도 妥當하다.

Fig. 2 의 (5), (6)은 각각 SUS 304와 SUS 316의 오스테나이트系 스테인레스鋼에 대한 實測定電位分極曲線과 이에서 求한 分極抵抗曲線이다. 이들의 스테인레스鋼은 그 分極抵抗曲線에 極大(無限大)點이 세곳에 있으며, 分極曲線으로 보아서 高電位側 極大點은 本最適防蝕電位 決定理論의 Case A

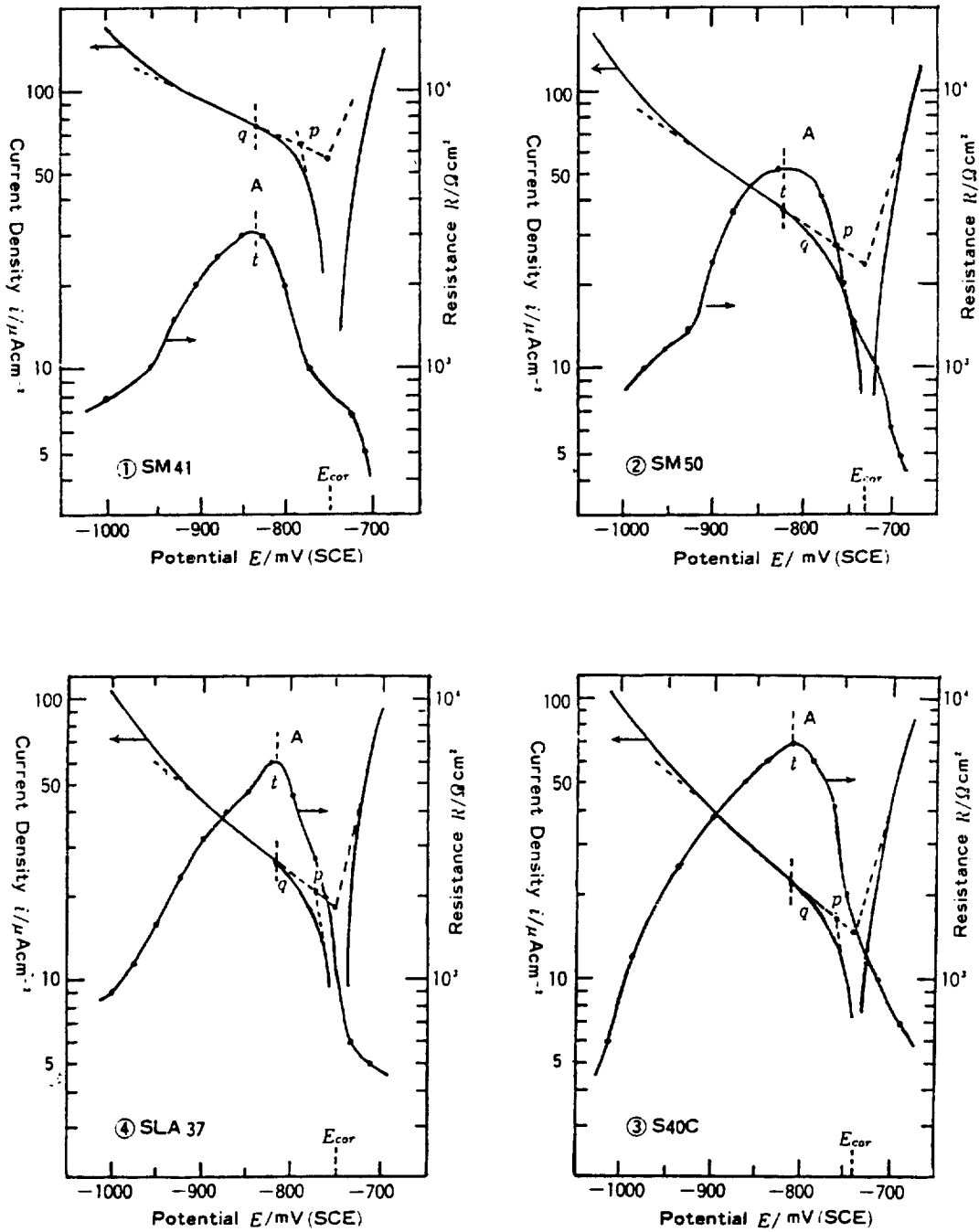


Fig. 1 Potentiostatic Polarization Curves Measured and Polarization Resistance Curves Calculated for Carbon Steels in Natural Static Seawater

Table 2. Optimum Cathodic Protection Potentials and their Potential Ranges of Carbon Steels in Natural Static Seawater

No.	Kinds of Steels	$E_{cor}$ mV/SCE	$i_{cor}$ $\mu A/cm^2$	Optimum $E$ mV/SCE	Optimum $E$ Range mV/SCE
1	SM 41	-750	56	-830	-815~-875
2	SM 50	-730	24	-820	-780~-875
3	S 40C	-740	15	-815	-775~-865
4	SLA 37	-750	18	-820	-795~-875

Table 3. Cathodic Protection Potential-Current Characteristics of Carbon Steels in Natural Static Seawater

No.	Carbon Steel	$i_p$ $\mu A/cm^2$	$i_q$ $\mu A/cm^2$	$i_q/i_p$	$E_q$ mV/SCE	$E_t - E_q$ mV
1	SM 41	64.0	74.0	1.16	-830	0
2	SM 50	28.5	37.0	1.30	-820	0
3	S 40 C	17.7	23.0	1.30	-815	0
4	SLA 37	21.0	27.1	1.29	-820	0

$i_p$ :  $i$  at Break point,  $i_q$ : Min  $i$  at const tafel slope,  $E_q$ :  $E$  at  $i_q$   $E_t$ : optimum protection potential.

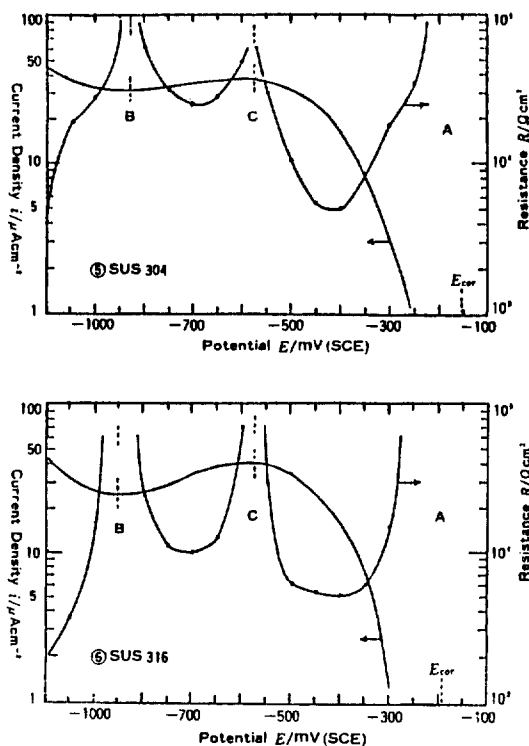


Fig. 2 Potentiostatic Polarization Curves Measured and Polarization Resistance Curves Calculated for Stainless Steels in Natural Static Seawater

이고 中電位の 것은 Case C, 低電位側の 것은 Case B의 경우다.

이들의 스테인레스鋼의 安定된 腐蝕電位( $E_{cor}$ ) \* 는 SUS 304鋼과 SUS 316鋼의 順으로 -155와 -190mV(SCE)이고 腐蝕速度( $i_{cor}$ )은 이 兩者에서 거의 0이다. 그리고 Case A의 極大點領域은 이들 鋼의 不動態域, Case C\*\*의 極大點(-575mV/SCE)領域은 Ni의 安定態域, Case B의 極大點領域은 Fe와 Ni의 共通 安定態域이라고 생각된다. 그러므로 이 두種의 스테인레스鋼은 無防蝕狀態에서 使用하는 것이 좋겠고, 炭素鋼과 組合된 構造物의 경우라면 Case B의 極大點電位가 最適防蝕電位이고 그 電位領域이 最適防蝕電位區間이다. 따라서 SUS 304鋼과 SUS 316鋼의 最適防蝕電位는 그 順에 따라 -825mV와 -850mV이고 그들의 最適防

\* 이들 鋼의 腐蝕電位는 測定時마다 상당히 變한다. 이것은 腐蝕電位近處의 넓은 領域에서 腐蝕速度가 거의 0이기 때문이라고 생각된다.

\*\* 특히 Case C領域에서 Ni은 安定態이고 Cr은 安定한 酸化皮膜을 形成하나 Fe는 活性態이므로 이 領域에서는 Fe가 選択腐蝕될 可能性이 있다. 成分金屬의 平衡電位는 Nernst式(25℃,  $a_{Fe^{2+}} = 10^{-5}$  몰/l)에서 각각 Fe: -830mV, Ni: -640mV, Cr: -1302mV(SCE)이다.

蝕電位區間은  $-775 \sim -875\text{mV}$  와  $-800 \sim -900\text{mV}$  이다. 이 두 鋼의 電位特性을 整理하면 Table 4 와 같이 된다.

既發表된 스테인레스鋼의 防蝕基準電位는 炭素鋼과 同一한  $-770\text{mV}(\text{SCE})$  이고 그 實用防蝕電位도 同一한  $-850 \sim -950\text{mV}$  이므로 本決定法에 의한 最

適防蝕電位와 잘 一致한다. 그러므로 本決定 理論은 實際와 잘 符合되고 妥當한 理論이라 判斷된다. 그러나 腐蝕電位에서  $300\text{mV}$  陰分極시킨 電位를 防蝕基準電位로 잡는 經驗的決定法은 Table 2 및 4 로 보아서 海水中の 炭素鋼과 스테인레스鋼에는 適用되지 않는다는 것을 알 수 있다.

Table 4. Optimum Cathodic Protection Potentials and their Potential Ranges of Stainless Steels in Natural Static Seawater

No.	Kinds of Steels	$E_{cor}$ mV/SCE	$i_{cor}$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Optimum $E$ mV/SCE	Optimum $E$ Range mV/SCE
5	SUS 304	-155	0	-825	$-775 \sim -875$
6	SUS 316	-190	0	-850	$-800 \sim -900$

### 5. 結 論

分極抵抗에 의한 海水中の 炭素鋼과 스테인레스鋼의 最適陰極防蝕電位에 관한 研究에서 다음과 같은 結果를 얻었다.

- 1) 本 最適防蝕電位 決定法으로 求한 炭素鋼과 스테인레스鋼의 理論的 最適陰極防蝕電位는 既發表된 그들의 經驗的 實用防蝕電位와 잘 一致하므로 本法은 炭素鋼과 스테인레스鋼에 잘 適用된다.
- (2) “電位 - 对数電流 分極曲線에서 折点電流의 1.0~1.3倍한 電流에서의 電位를 實用防蝕電位로 잡는 經驗的 決定法”은 理論적으로 妥當하고 炭素鋼에 잘 適用된다. 그러나 “腐蝕電位에서  $300\text{mV}$  陰分極시킨 電位를 防蝕基準電位로 잡는 經驗的 方法”은 海水中の 炭素鋼과 스테인레스鋼에 適用되지 않는다.
- (3) 本法에 의한 炭素鋼과 스테인레스鋼의 理論的 最適陰極防蝕電位는 鐵의 腐蝕反應의 平衡電位와 잘 一致한다.

### 6. 參考文獻

- 1) H. H. Uhlig: Corrosion and Corrosion Control, John-Wiley and Son Inc., 195 (1966).
- 2) 田大熙·金垣寧: 韓國海洋大學論文集(自然科學) **16**, 83 (1981).
- 3) 田大熙: 腐蝕과 防蝕의 管理(補訂版), 一中社, 316 (1985).
- 4) 重野準太: 金屬防蝕技術便覽(新版), 日刊工業新聞社, 578 (1972).
- 5) W. J. Schwerdtfeger · O. N. McDorman: Corrosion (NACE), **8**, Nov., 391~399 (1952).
- 6) M. H. Peterson: Corrosion (NACE), **15**, Sept., 51~55 (1959).
- 7) E. Schaschl · G. A. March: Corrosion (NACE) **13**, April, 35~43 (1957).
- 8) 福谷英二: 防蝕技術, **9**, 4, 157~159 (1960).
- 9) 田大熙·田重錫·李明勳: 分極抵抗法에 의한 鋼과 銅合金의 最適防蝕電位の 研究, 韓國腐蝕學會誌, **14**, 4, 11~19 (1985)
- 10) 蜂谷 実: 防食技術, **34**, 11, 635~637 (1985).