

電氣化學的 不動態化防蝕法과 그 活用

田 大 熙

韓國海洋大學 防蝕研究室

Electrochemical Passivation Protection and its Use

D. H. Jeon

Corrosion Laboratory
Korea Maritime University

1. 序 說

電氣化學的 不動態化防蝕法 (electrochemical passivation protection)은 電氣化學的 方法에 의해서 金屬表面에 安定한 不動態皮膜을 生成시키고 그것을 유지해서 防蝕하는 方法이다. 이것은 活性態나 不安定한 不動態의 金屬에 대해서는 陽分極으로, 過不動態의 金屬에 대해서는 陰分極으로 그 金屬을 不動態로 유지하는 方法이며, 前者가 典型的인 陽極防蝕法인데 대해서 後者は 電流의 方向으로 보아서 陰極防蝕法이다.

陽極防蝕法은 M. Pourbaix가 1949년에 電位-pH圖를 통해서 最初로 提案하였으며, 이 防蝕法에 대해서 1954년에 C. Edleuan가 最初로 陽極防蝕法 (anodic protection)이란 用語를 사용하였다. 이 防蝕法은 Edleuan가 黃酸을 순환시키는 小型의 스테인레스鋼製 모델裝置에서 防蝕效果를 實証함으로써 많은 사람의 注目を 받게 되었으며, 이와 N. D. Tomashov에 의해서 많은 基礎研究가 이루어졌고, 1959의 W. A. Mueller에 의한 最初의 實用化試驗에 있어서 1960年 以後에 Continental Oil Co. (美國)의

技術者에 의해서 많은 實用試驗의 結果가 發表되었다.

그러나 陽極防蝕法은 그 適用에 特殊한 條件이 必要하고 그것을 잘 못 抑制하면 이 防蝕法을 適用하지 않았을 때보다 腐蝕速度가 오히려 增大되는 欠陥이 있기 때문에 近年까지 活用이 많지 않았다. 그러나 지금은 이에 대한 技術이 많이 進歩하였고 그 實用資料도 많이 蓄積되었으므로 점차로 이 防蝕法을 많이 利用하는 추세에 있다. 따라서 이 防蝕法도 지금은 陽極防蝕法의 小域을 버서나서 不動態化 電氣防蝕法의 大域에서 活用하게 되었다.

電氣化學的 不動態化防蝕法은 主로 化學裝置의 金屬防蝕을 目的으로 하는 防蝕法이며, 이 裝置의 溶液中에 溶出하는 金屬이온의 濃度를 低減시켜서 그 化學製品의 純度를 向上시켜준다. 또한 化學工業의 進歩가 빠른 現今은 그 裝置壽命을 10年 以上으로 期待하는 경우가 적어졌으므로 이들 裝置는 값싼 材料로 만들고 그 壽命을 이 防蝕法으로 延長하려고 한다. 表 1은 特히 陽極防蝕法의 適用이 可能하다고 認定된 金屬과 環境의 代表的 組合例이다. 이에 의하면 對象金屬은 鐵, 스테인레스鋼, 티타늄 등이고

되기 어렵다.

不動態領域은 金屬의 溶出이 가장 적은 電位區間이며, 이 區間的 電流를 不動態維持電流라고 한다. 定常狀態의 不動態에서는 그 不動態皮膜의 두께를 一定히 유지하므로 이 때의 金屬溶解反應의 速度는 그 皮膜生成反應의 速度와 같다. 따라서 定常狀態下의 不動態維持電流는 그 全部를 金屬의 溶解速度로 볼 수 있으나 非定常狀態下에서는 不動態皮膜이 生成되는 過程이므로 이 때의 不動態維持電流는 全部를 金屬의 腐蝕電流로 보아서 안된다. 鐵은 定常不動態維持電流가 약 $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이므로 그 侵蝕度는 $7 \times 10^{-3} \text{mm}/\text{y}$ 에 不過하다.

過不動態域은 高電位에서 電流가 다시 急增되는 領域이다. 이 領域에서의 電流는 酸素등의 陰이온을 析出시키는 電流뿐만 아니라 Fe Cr Mn 등을 高原子價의 可溶性酸化物로 溶出시키는 電流 및 이들을 含有하는 不動態皮膜을 可溶性으로 變化시켜서 溶出되게 하는 電流등이다. 따라서 이 領域에서는 孔蝕, 隙間腐蝕, 粒界腐蝕 등이 생기기 쉬우므로 過不動態化電位를 不動態破壞電位 (breakdown potential) 혹은 孔蝕電位 (pitting potential)라 하기도 한다.

그러므로 어떤 金屬이 그 自然電位가 活性態域, 不完全不動態域 혹은 過不動態域에 있음으로 因해

서 심히 腐蝕할 때 그 金屬에 外部에서 陽極電流나 陰極電流를 供給해서 그 電位를 不動態域으로 移動시키면 그 金屬은 防蝕될 것이라는 것을 알 수 있다. 이것이 바로 不動態化電氣防蝕法 혹은 電氣化學的 不動態化防蝕法이다.

3. 不動態皮膜의 破壞와 再生

不動態化한 金屬의 電位를 그 過不動態化電位以上으로 貴化하면 不動態皮膜이 局部的으로 破壞되므로 그 金屬面에는 孔蝕 (pitting)이 생긴다. 이 皮膜破壞의 臨界電位가 孔蝕電位 (pitting potential)이다.

孔蝕은 塩素이온등에 의해서 不動態皮膜이 破壞되고 이로 因해서 蝕孔이 생기면 다음의 反應이 持續되므로 進行한다. 即, 蝕孔内部는 $M \rightarrow M^+ + e$ 의 陽極反應이 생기고 그 周緣의 넓은 部分에는 $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$ 의 陰極反應이 생긴다. 따라서 이 反應이 進행됨에 따라 蝕孔内部는 M^+ 의 陽이온量이 많아지므로 電氣의 中性을 유지하기 위해서 外部에서 크기가 작고 親和力이 강한 Cl^- 을 유인해서 M^+Cl^- 를 형성한다. 그리고 이 塩은 $MCl + H_2O \rightarrow MOH + HCl$ 의 反應으로 加水分解되어 HCl의 強酸을 형성하므로 蝕孔内部의 pH는 1.3~1.5 정도까지 낮아진다. 그러므로 이 孔蝕이 급속히 성장할 수가 있다.

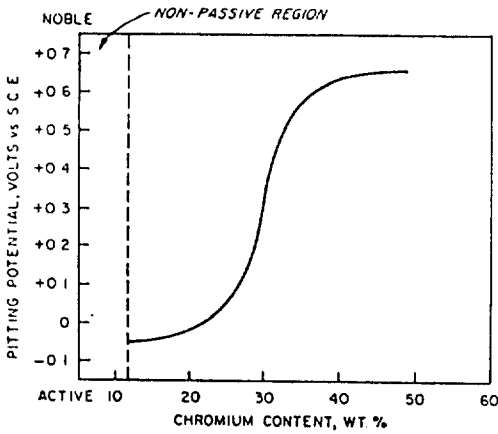
表 2A. 不動態化金屬의 孔蝕電位 (V vs NHE)

金屬 / 合金	0.1M NaCl	1M NaCl	金屬 / 合金	0.1M NaCl	1M NaCl
Iron	0.48*		Fe-18Cr-2Mo		0.40~0.56
Fe-12Cr	0.20		Fe-18Cr-5Mo		0.76~0.80
Fe-30Cr	0.64		18-8Stainless Steel	0.26	
Fe-18Cr		0.34~0.38	Aluminum	-0.37	
Fe-18Cr-1Mo		0.40~0.46	* in 0.5M SO_4^{2-}		

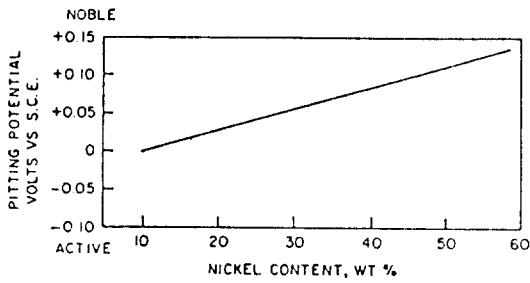
表 2B. (0.1M NaCl+0.1M NaHCO₃) 용액중의 스테인레스강의 공식전위 (V vs SCE)

스테인레스강 종류	공식전위	스테인레스강 종류	공식전위
410 Fe-12.5Cr*	-0.22	304 Fe-18Cr-10Ni***	-0.07
430 Fe-17.0Cr**	-0.12	315 Fe-17.5Cr-10.5Ni-1.5Mo***	0.00
431 Fe-16.5Cr-2.5Ni*	-0.12	316 Fe-17.5Cr-11.5Ni-2.7Mo***	+0.14
434 Fe-17Cr-1.1Mo**	-0.08	317 Fe-18.5Cr-13.5Ni-3.5Mo***	+0.30

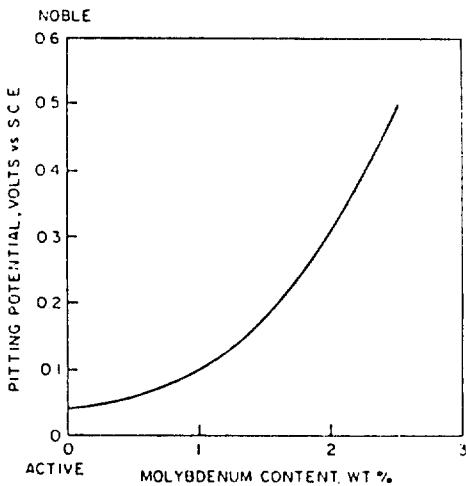
*Martensitic **Ferritic ***Austenitic Stainless Steel



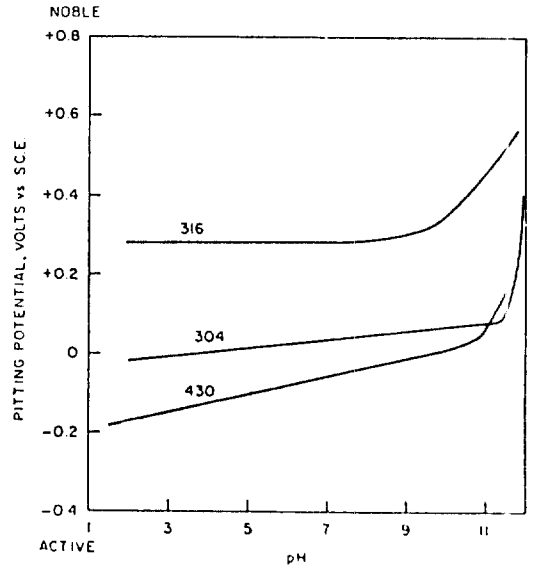
(a) 脱氣 0.1M NaCl(25°C) 中の Fe-Cr合金



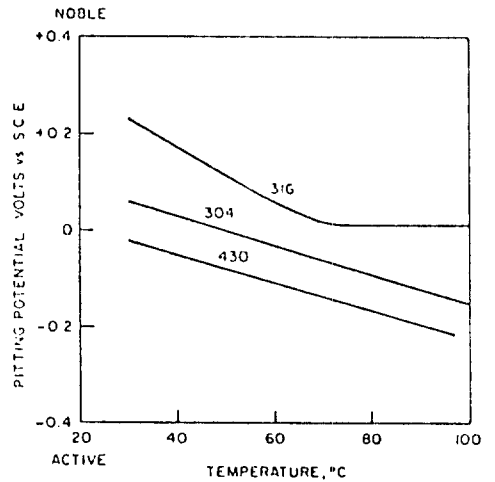
(b) 脱氣 0.1M NaCl(25°C) 中の Fe-15Cr合金



(c) 脱氣 0.1M NaCl(25°C) 中の Fe-15Cr-13Ni合金



(d) 3%NaCl 中の 스테인레스鋼



(e) 3%NaCl 中の 스테인레스鋼

圖 2. 食鹽水中의 스테인레스鋼의 孔蝕電位에 미치는 影響因子

不動態化金屬의 孔蝕電位는 合金元素와 그 量 및 環境에 따라 變한다. 合金元素의 影響은 圖 2(a)(b)(c)와 같이 Cr, Ni, Mo의 合金量이 많을수록 貴化하고 특히 Cr는 30% 이상, Mo은 1.5% 이상에서 影響이 크다. 또 環境의 影響은 同圖 (d)(e)와 같이 pH의 상승으로 약간씩 貴化하다가 pH 11부터 급변하고, 溫度의 상승으로 卑化하나 SUS 316은 70°C 이상에서 거의 一定하다. 表 2(A)(B)는 不動態化金屬의 孔蝕電位이다.

圖 3의 (I)은 孔蝕電位를 動電位法으로 定義한 것이다. 圖 3의 (II)는 不動態破壞電位(E_c) 이상으로 충분히 陽分極시킨 후에 다시 그 電位를 不動態域으로 掃引하였을 때의 電位掃引曲線이며, 히스테리시스現象을 보인다. 이 曲線에서 元不動態電流로 減少되는 電位(E_R)를 再不動態電位(repassiation potential) 혹은 保護電位(protective potential)라 한다. 이 曲線에서 E_R 와 E_c 間의 電位區間은 孔蝕이 傳播될 수는 있으나 새로 發生될 수는 없고, E_R 보다 낮은 電位區間에서는 孔蝕이 發生될 수도, 傳播될 수가 없으며, E_c 보다 높은 電位區間에서는 이 兩者가 다 일어날 수 있다.

試驗溶液중에 活性化陰이온과 不動態化陰이온이 共存할 때는 가령 NaNO_3 와 NaCl 의 混液中에서와 같이 不動態化金屬의 分極曲線에 不動態破壞電位(E_c)와 再不動態化電位(E_R)가 存在할 수 있다. 圖 3의 (III)은 그 例이며, 이 再不動態化電位를 抑制電位라 한다. 同圖에서 (A)는 活性化陰이온이 없

는 경우이므로 不動態破壞가 일어나지 않고, (B)는 이것이 아주 많아서 再不動態化 할 수 없으며, (C)는 그 中間이므로 不動態破壞와 再不動態의 兩者가 다 일어날 수 있음을 보여준다.

4. 不動態化防蝕의 防蝕電位

어떤 金屬을 電氣化學的으로 不動態化防蝕을 하려면 먼저 그 使用環境에서 그 金屬의 定電位陽極分極曲線을 구하여야 한다. 이 分極曲線은 動的定電位法에 의해서 구하는 것이 일반적이나 그 曲線은 電位移動速度에 따라서 달라지고, 특히 不動態域에서는 그 移動速度가 빠를 수록 測定電位가 커지므로 이와같이 구한 것을 非定常分極曲線이라고 한다. 이 定常分極曲線은 많은 設定電位에서 그 定常電流值를 구함으로써 그릴 수 있으나 不動態域에서 定常電流值를 구하는데는 1~7일이 필요할 때도 있다.

圖 4의 左側分極圖에서 實線 a_1 은 溶存酸素등의 酸化劑의 影響을 없앤 경우의 眞分極曲線이다. 그러나 同圖의 點線 c와 같이 溶液中에 還元特性을 가진 酸化還元系가 있는 경우는 그 陰極電流와 a_1 의 酸化電流가 測定電流에 代數合으로써 나타나므로 外部分極曲線은 그 眞分極曲線 a_1 과 判異한 a_2 와 같이 그려진다. 이 a_2 曲線의 點線部分은 陰極電流를 表示하며, 負루우프(negative loop)部라 한다. 이에 대해서 不動態化電流의 正루우프(positive loop)部라 한다.

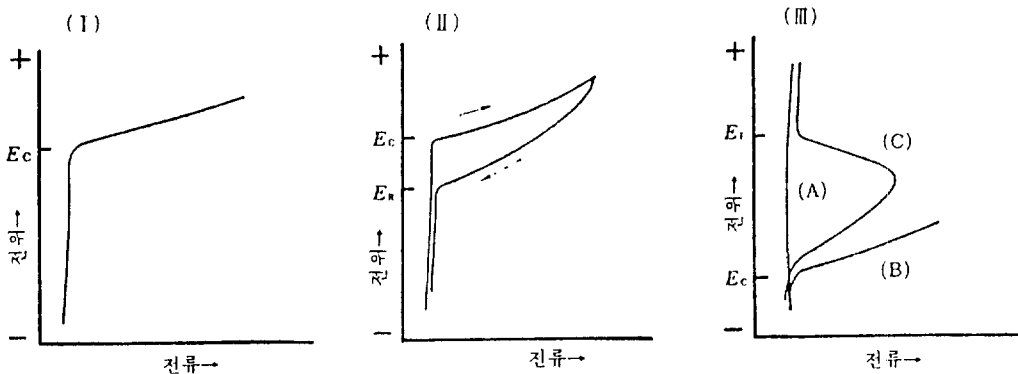


圖 3. 不動態皮膜의 破壞와 再生

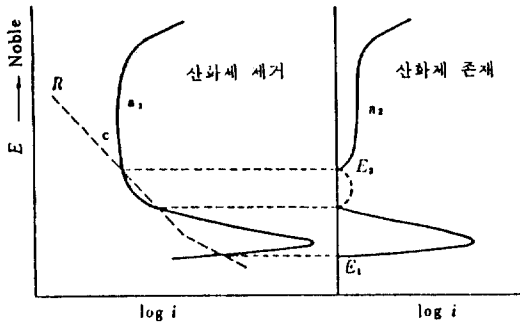


圖 4. 酸化劑의 有無에 따른 陽極分極曲線의 差異

電氣化學的 不動態化防蝕法の 通常操作은 活性狀態에 있는 金屬에 電位制御器를 통해서 防蝕電流를 供給하여 그 電極電位를 빨리 不動態域內에 있는 設定防蝕電位로 移動시켜서 長久間 유지하는 것이다. 그러므로 이 防蝕을 實施하려면 먼저 非定常分極曲線에 의해서 概略的인 不動態特性을 把握한 후에 活性→不動態化의 段階는 빠른 電位移動速度로 不動態化電流(臨界電流)를 測定하고, 不動態維持段階에서는 定電位長期設定에 의해서 定常電流를 測定함으로써 實用에 適合한 資料를 얻을 수 있다. 그러나 電位의 測定値는 圖4와 같이 液중에 酸化劑가 있나 如否에 따라서 현저하게 달라지므로 不動態化電氣防蝕을 目的으로 해서 分極曲線을 測定하려 한다면 酸化劑를 除去할 수 있는 경우와 없는 경우로 나누어서 생각하는 것이 便利하다.

1) 液中の 酸化劑를 除去할 수 있는 경우

(1) 酸化劑를 除去한 液中에서 動的定電位法으로 眞에 가까운 非定常陽極分極曲線을 測定한다.

(2) 酸化劑를 含有한 實際의 液中에서 動的定電位法으로 陽極分極曲線을 測定한 후에 (1)의 分極曲線과 重疊해서 陰極併發反應이 생기는 電位域과 그各 電位에서의 陰極反應의 相對速度를 求한다. 그리고 活性態域, 活性態/不動態過渡域, 不動態域 및 過不動態域 그리고 不動態化電位(E_p), 完全不動態化電位(E_{pi})를 求한다. 이들은 水素가스發生의 陰極電流에 의해서 判然하지 않을 때가 있다.

(3) 酸化劑를 除去한 液中에서 不動態域內의 定常

分極曲線을 求하는 同時에 金屬試片의 溶出量의 測定値와 通電電氣量을 比較해서 이 兩者의 相關性을 確認한다. 이와 같이 求한 定常分極曲線에서 最低電流値에 대응하는 電位를 防蝕電位로 設定한다.

(4) 酸化劑를 함유한 實際의 液中에서 (3)으로 設定한 防蝕電位의 二三의 候補電位에 金屬試片을 長時間維持해서 實際의 防蝕維持電流를 求하는 한편 (3)의 電流値와 比較해서 併發陰極反應의 定常速度를 구한다.

2) 液中の 酸化劑를 除去할 수 없는 경우

(1) 動的定電位法으로 陽極分極曲線을 測定하여서 各電位域과 特性電位를 求한다. 이들은 그 分極曲線이 酸化還元系의 陰極反應에 의해서 妨害되기 때문에 判然하지 않을 때가 많다.

(2) 위의 分極曲線에서 不動態域이라고 생각되는 범위를 정하고 그 범위에서 定常分極曲線을 구해서 防蝕維持電流를 결정한다. 또 이와 同時에 그 범위內의 各設定電位에서의 金屬의 溶出量을 구하고 그것을 電流로 換算해서 眞의 定常陽極分極曲線을 求한다. 그리고 이 曲線에 의해서 不動態域을 再確認하는 한편 腐蝕速度가 最少로 되는 電位를 防蝕電位로 決定한다. 또 이 兩者의 定常分極曲線의 差에서 併發陰極反應의 速度를 구한다.

不動態化電氣防蝕法에서 防蝕電位를 결정할 때는 다음과 같은 점도 고려하여야 한다. 即, 탱크등의 防蝕에서는 그에 連結된 管系의 內面도 防蝕하여야 한다. 이 경우에 防蝕電位가 높을수록 管內의 電流의 throwing power가 커지므로 不動態로 防蝕되는 管長이 길어진다.

5. 陽極防蝕法の 適用可能性

陽極防蝕法이 어떤系의 어떤 金屬에 適用될 수 있는지의 如否는 主로 그 系에서 그 金屬이 不動態化하는 데에 필요한 初期最大電流인 不動態化電流密度, 그 不動態가 維持되는 電位範圍의 너비와 그 不動態維持에 필요한 最低電流密度의 3者에 의해서 결정된다.

不動態化에 필요한 初期最大電流는 Flade部을 넘

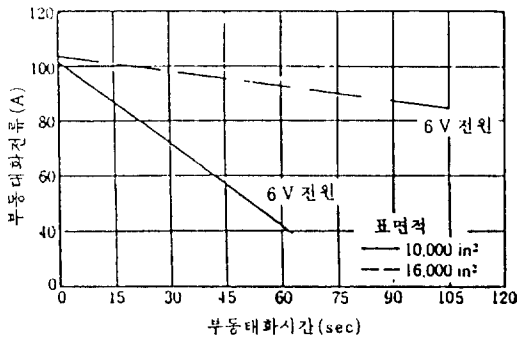


圖 5. 不動態化電流에 미치는 時間影響

는 時間이 일반적으로 너무 짧기 때문에 (때로는 1/1000秒單位라함) 그 絶對值를 결정하기가 어렵다. 그러나 그 所要電流와 不動態生成間에는 時間的關係가 있으므로 表面을 빨리 不動態시키는 데는 大電流가 필요하나 小電流라도 長時間 공급하면 不動態化할 것으로 期待된다. 圖 4는 表面積이 다른 두 개의 SUS 304스테인레스鋼의 試片을 67%黃酸中에서 不動態시킬 때 所要電流와 時間의 關係를 표시하며, 單位面積當의 所要電力値는 주어진 系에서 一定하다. 그러므로 單位面積當의 所要電流를 研究室實驗에서 決定하고 이에 따라서 實際防蝕裝置를 設計한다. 또 被防蝕面은 특별한 洗淨이나 處理를 하지 않아도 좋으나 미일스케일 (mill scale)이 있거

나 더러우면 不動態化가 늦어진다.

不動態維持電位範圍는 最少限 50mV가 필요하다. 金屬-電解質系가 이와 같이 넓은 不動態域을 갖지 않으면 自動的 不動態化가 어렵다. 또한 限界는 不動態域에서 最小電流에 도달하는 時間이 짧아야 한다.

經濟的으로 보면 陽極防蝕의 適用可能限界는 不動態을 유지하는 데에 필요한 所要最小電流密度이다. 이 값은 金屬, 電解質 및 液温의 組合에 의해서 결정되며 表 3은 67%黃酸中의 各種合金에 대해서 조사된 것이다.

또 이 表 3에는 陽極과 陰極間의 電位와 不動態部分의 電流密度에 의해서 計算된 皮相의인 皮膜抵抗이 표시되어 있다. 이 抵抗은 電極을 被防蝕體에서 얼마나 떨어지게 할 수 있는냐의 距離關係를 표시하므로 複雜한 形의 裝置를 防蝕하려 할 때에 重要項目이다. SUS 304 스테인레스鋼의 不動態層은 67%黃酸中의 3/4 인치 配管에서 throwing power가 그 曲管部까지 합쳐서 60ft나 된다고 한다.

被防蝕系의 溫度는 陽極防蝕에 큰 制限을 加하므로 상술한 設計上의 3重要點을 심히 變化시킨다. 圖 6은 67%黃酸中의 SUS 304스테인레스鋼에 대해서 세가지의 溫度에서 調查한 陽極不動態化曲線이며, 溫度의 上昇으로 初期不動化電流와 不動態維持

表 3. 67%黃酸中의 各種金屬의 不動態維持電流 및 皮相被膜抵抗

合金	主要成分	電流密度 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	全皮膜抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
302	18Cr-8Ni	2.2	500,000
304	19Cr-10Ni	3.8	244,000
310	25Cr-20Ni	0.5	2,100,000
316	17Cr-12Ni-2.5Mo	0.1	17,500,000
405	13Cr	2.7	333,330
410	12.5Cr	10.9	100,900
446	25Cr	0.7	1,786,000
軟鋼	(SAE 1020)	15.0	26,000
티타늄		0.08	17,500,000
Hastelloy B	64Ni-28Mo-5Fe	0.5	180,000
Carpenter 20	20Cr-29Ni-2.5Mo-3.5Cu	0.03	46,000,000

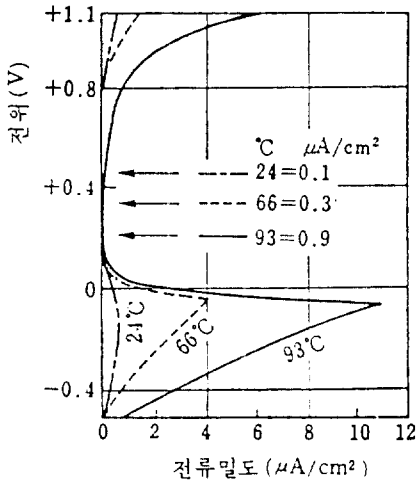


圖 6. 17Cr-12Ni-2.5Mo 스테인레스鋼의 67% H₂SO₄ 中의 陽極分極曲線의 溫度 영향

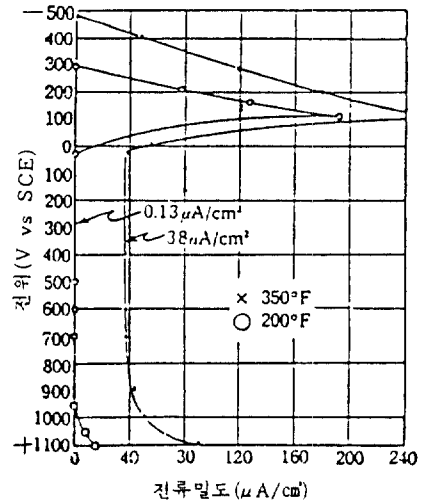


圖 7. 115% H₃PO₄ 中의 316 스테인레스鋼의 陽分極曲線

電流가 많이 증가됐고 不動態維持電位範圍가 많이 좁아졌다.

그러므로 陽極防蝕法의 適用可能性을 조사하기 위해서는 첫째로 實際의 操作溫度下의 腐蝕環境에서 陽極分極曲線을 측정하고 그것에서 얻어지는 資料(4. 參照)와 被防蝕面積에서 不動態의 生成과 維持에 필요한 全電流를 결정한다. 이 때 初期不動態化電流가 數百A에 達하여도 不動態維持電位範圍가 50mV 이상이고 不動態維持電流가 적다면 그 陽極防蝕法은 適用이 可能하다. 왜냐하면 不動態化電流가 현저하게 큰 경우라도 그것은 初期만의 問題이고 또한 그것은 技術的으로 해결할 수 있기 때문이다.

다음은 重要化工藥品中에서 스테인레스鋼의 陽極防蝕可能性을 그 陽分極曲線에 의해서 조사한 것이다.

1) 強酸(H₂SO₄, H₃PO₄, HNO₃)

黃酸中의 18-8系의 스테인레스鋼은 이미 발표된 많은 資料와 같이 어떤 濃度에서도 陽極防蝕이 可能하고, 95% 이상의 黃酸中에서는 炭素鋼도 實用할 수 있다. 또 發煙黃酸은 鐵鋼을 不動態化해서 完全防蝕하므로 그 酸中에서는 鐵分을 檢知할 수 없다.

磷酸은 스테인레스鋼을 腐蝕시키나 陽極防蝕으로서 防止할 수 있다. 圖 7은 94°C와 176°C의 H₃PO₄ 中에서 구한 SUS 316 스테인레스鋼의 陽分極曲線

이다. 이에 의하면 不動態化電流值가 약간 크나 不動態維持電流가 적고 不動態維持電位範圍도 상당히 넓으므로 陽極防蝕이 可能하다고 판단된다.

窒酸은 쉽게 不動態化하므로 研究實積이 적으나 이것의 單獨경우는 陽極防蝕에 別問題가 없다.

2) 알카리類(NaOH, LiOH)

알카리性域에서 生成되는 不動態皮膜은 충분히 研究되지 않았으나 酸性性域에서 生成된 것과는 다른 것으로 생각된다. 圖 8과 圖 9는 각각 20% NaOH

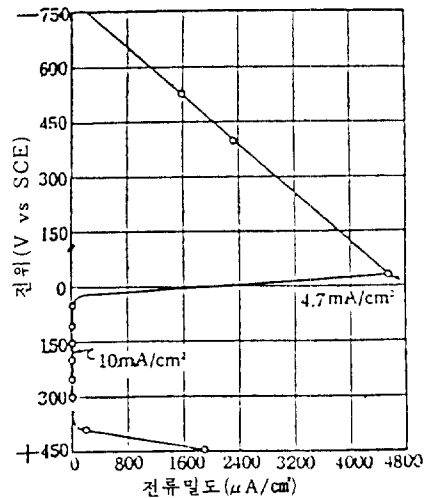


圖 8. 20% NaOH (75°F) 中의 304 스테인레스鋼의 陽分極曲線

中과 pH 9.5의 LiOH中의 SUS 304스테인레스鋼의 陽分極曲線이다. 後者의 不動態電位範圍는 最小 50 mV의 制限値를 크게 넘지 않았으나 陽極防蝕은 가능하다고 생각한다.

3) 鹽類 ($Al_2(SO_4)_3$, NH_4NO_3)

黃酸알루미늄과 窒酸암모늄은 實用上 重要한 腐

蝕性鹽類이다. 이들은 圖 10와 圖 11의 陽分極曲線으로 보아서 陽極防蝕의 적용에 문제 없다.

表 4는 상술한 各系에서 SUS 304스테인레스鋼을 陽分極하였을 때의 資料를 정리한 것이다. 이것에서 67% H_2SO_4 와 20% $NaOH$ 는 不動態化에 상당히 苛酷한 系과는 것을 알 수 있다.

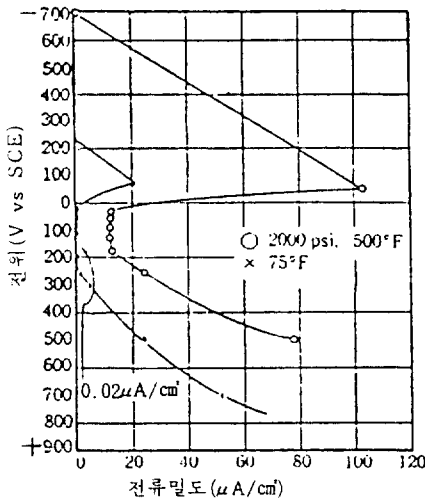


圖 9. LiOH (pH 9.5) 中의 304스테인레스鋼의 陽分極曲線

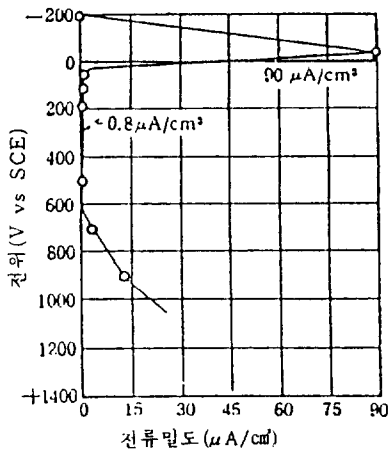


圖 10. $Al_2(SO_4)_3$ 飽和水溶液 (75°F) 中의 304스테인레스鋼의 陽分極曲線

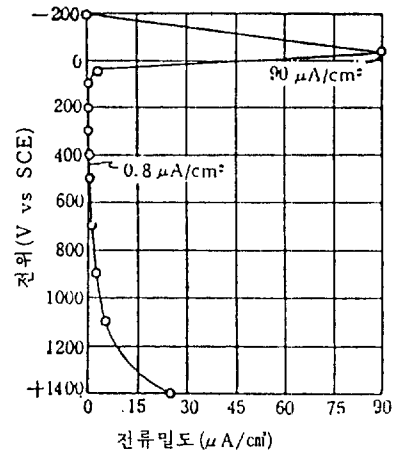


圖 11. NH_4NO_3 飽和水溶液 (75°F) 中의 304스테인레스鋼의 陽分極曲線

表 4. 여러가지 環境中의 304스테인레스鋼의 不動態所要電流

環 境	電流密度 ($\mu A/cm^2$)		
	生長電流	維持電流	
LiOH (pH 9.5)	516	0.14	
NaOH (20%)	30,000	64	
H_2O_2	64	1.3	
NH_4NO_3	580	5.1	
$Al_2(SO_4)_3$	580	5.2	
H_2SO_4 67%	75°F	3,300	0.6
	180°F	30	1.9
H_3PO_4 115%	75°F	0.1	0.001
	180°F	0.2	0.001
	350°F	416	14.0
HNO_3 80%	75°F	16	0.2
	180°F	75	0.7

6. 陽極防蝕裝置

이 裝置의 重要부분에는 直流電源, 對極, 基準電極, 高抵抗電壓計 및 電流計가 있다. 이 중에서 前 3者의 選擇과 設計에는 특히 被防蝕金屬-液-對極金屬의 電氣化學的性質에 따라서 慎重한 배려가 필요하다.

1) 直流電源

이 電源으로는 表 5와 같은 것이 있다. 여기에서 (1)의 定電位式은 基準電極에 대한 被防蝕金屬의 電位가 不動態域內의 一定值(防蝕電位)에 유지되도록 電流를 自動制御하는 것이고, (2)의 定電源定電壓式은 被防蝕金屬과 對極金屬間의 電壓를 一定히 유지함으로써 被防蝕金屬의 電位를 不動態域內에 유지하려는 것이다. 그러나 後者의 방법은 對極의 分極電位가 변동함에 따라서 被防蝕金屬의 電位가 변하고, 이것이 변해서 그 不動態域에서 어느 方向으

로 버서나도 심한 腐蝕이 일어나기 때문에 前者가 바람직하다. 그러나 後者의 방식은 裝置가 간단하고 또한 故障이 잘 생기지 않으므로 對極의 分極에 의한 電位變動을 어느 범위내로 유지할 수 있다면 不動態域이 넓은 경우에는 이용할만한 방식법이다. 圖 12는 이 두 방식에 의한 基本防蝕回路이다.

定電位式中에서 (1-a)의 포텐쇼스타트 방식은 全電子式으로서 實驗室用포텐쇼스타트와 同一하다. 이것은 被防蝕金屬의 電位를 入力로 넣어서 미리 定하여 둔 設定電位(防蝕電位)와의 差 ΔE 를 구해서 增幅하고 이것에 의해서 出力電流를 제한하게 함으로써 $\Delta E=0$ 로 되게하여 被防蝕金屬의 電位를 一定한 防蝕電位로 유지하는 것이다. 그러므로 이 방식은 엄밀한 電位維持가 필요한 金屬-液系에 적합하다.

(1-b)의 交流電壓制御方式은 被防蝕金屬의 電位를 入力로 넣고 設定電位와의 差 ΔE 를 구하여 增幅해서 磁氣增幅器나 스어비스모우터에 伝하여

表 5. 陽極防蝕裝置의 直流電源

1) 定電位式	1-a: 포텐쇼스타트方式 1-b: 交流電壓制御方式 1-c: ON-OFF方式
2) 定電源電壓式	Si 制御整流素子를 이용한 全波整流電源

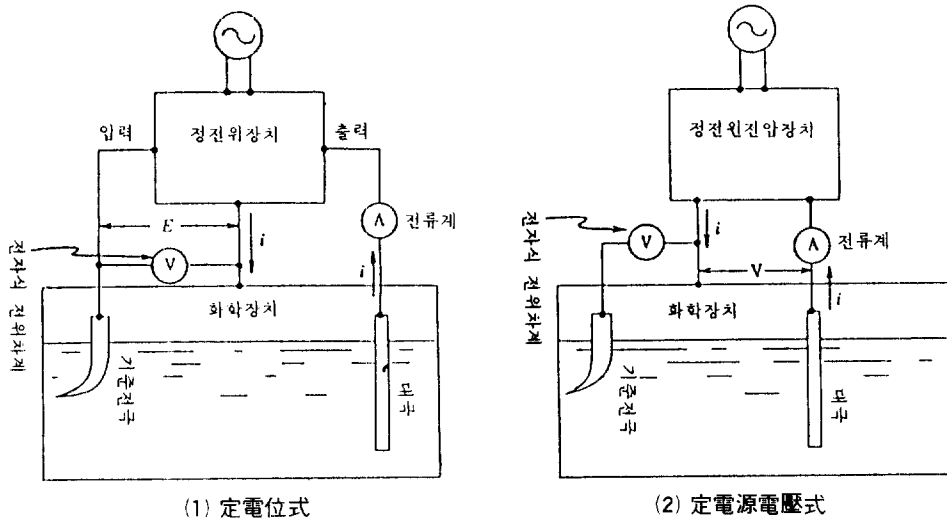


圖 12. 陽極防蝕裝置의 基本回路

交流電壓을 변화시키고 整流回路를 거쳐서 出力電流를 制御해서 $\Delta E = 0$ 로 되게 하는 방식이다. 이것은 (1-a)에 비해서 應答速度가 상당히 늦다.

(1-c)의 ON-OFF方式은 被防蝕金屬의 電位를 入力으로 넣고 이 電位가 設定電位를 中心으로 해서 一定幅以上으로 변할 때 直流電源를 斷接(ON-OFF)하는 것이다. 이 방식은 不動態가 비교적 安정한 계에 쓸 수 있다. 圖 13은 81m³의 鋼製탱크에 ON-OFF方式의 定電位裝置를 설치하고 30m³의 100%黃酸을 充填하였을 때의 電流 ON의 時間比率를 표시한다. 이에 의하면 充填完了까지는 그 率이 커지나 그 후에 점차로 작아지고, 12시간후에는 0.1까지 떨어져서 거의 一定值로 유지되었다고 한다.

在來의 定電位式은 대부분이 ON-OFF方式이었다. 그것은 對象의 대부분이 鋼-濃黃酸系였고 그 不動態가 安定하고 그 維持域이 넓기 때문이다.

2) 對 極

陽極防蝕裝置의 對極은 보통의 陰極과 같이 作用한다. 그러나 일반적으로 그것에 陰極防蝕의 條件을 부여하기가 어렵고 또 그 조건을 부여 하였다고 하더라도 定電位裝置가 ON-OFF方式인 경우라면 OFF期에 防蝕效果가 없다. 그러므로 이 對極은 化學製品의 汚染防止의 見地에서 不溶性電極을 사용하는 것이 좋다.

陽極防蝕의 不溶性陽極에는 白金clad(10~20 μ),

白金鍍金(數 μ), 不滲透性炭素 등의 電極이 있다.

Continental Anotrol 社는 黃銅에 白金을 clad한 電極을 實用하였다. 그러나 陰極이 腐蝕해서 液이다소 汚染되어도 別문제가 없는 경우는 값싼 鋼管 등을 사용할 수도 있다.

對極의 形狀과 設置場所는 極間電壓 및 不動態의 過渡狀態와 定常狀態下의 陰極電流密度와 관련시켜서 결정하여야 한다. 特히 白金系電極에서는 費用上 表面積을 적게 하려하나 그것을 너무 적게 하면 陰極電流密度가 너무 높아지므로 液間抵抗이 너무 높아진다. 그러므로 對極의 크기, 形狀 및 設置場所는 對象液中에서 그 材料의 陰極分極性을 조사해서 有害反應이 생기지 않게 하고 極間抵抗이 적도록 결정하여야 한다.

3) 基準電極

종래의 보고에 의하면 陽極防蝕裝置의 基準電極(reference electrode)에는 飽和칼로멜電極이 많이 사용되었고 一部에는 飽和鹽化銀電極도 이용되었다. 그러나 그들의 實例는 黃酸環境에 많았고, 〇 때는 液間電位差가 클 뿐만 아니라 電極液이 鹽化物溶液이므로 金屬의 不動態에 有害한 鹼素이온의 혼입을 막기가 어렵다.

黃酸中에 적당한 基準電極으로는 黃酸第一水銀電極(Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄)이 알려져 있고, 液間電位差의 견지에서 中性溶液中에 칼로멜電極, 암카리溶液中에서는 酸化水銀電極(Hg/HgO/NaOH)이 적당하다. 또 固体電極은 電解液을 다루지 않아서 取扱이 간편하므로 實用電極으로 개발됨이 要項되며, Locker는 濃黃酸輸送用 탱크로리車의 鋼製 탱크에 酸化白金電極을 사용하였다.

7. 電氣化學的 不動態化防蝕의 實例

7.1. 鹽化物溶液中的 스테인레스鋼의 孔蝕防止

圖 13은 70℃의 2%NaCl+30%구루다민酸소오다(C₅H₈NNaO₄)溶液中에서 液을 교반하면서 定常值에 가까운 電流值를 얻기 위해서 5mV/min의 아주 느린 走査速度로 SUS 316L의 試驗片에서 측정

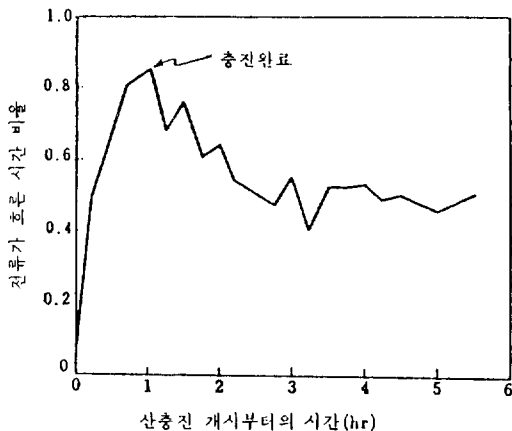


圖 13. 100% H₂SO₄ 鋼製탱크의 ON-OFF方式 定電位裝置의 作動狀態

* 調味料 製造工程

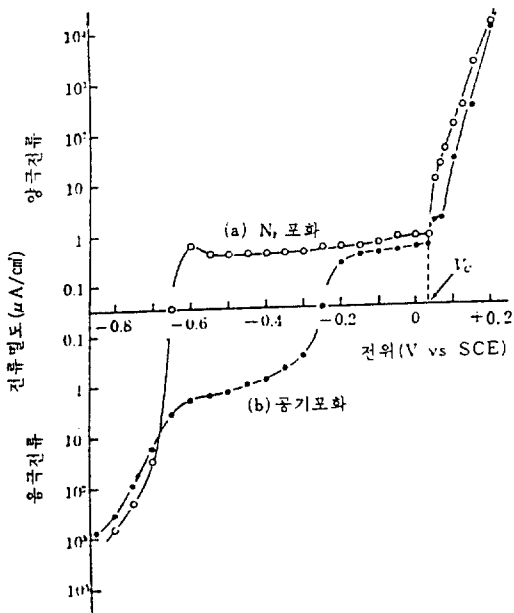


圖 14. N₂飽和時와 空氣飽和時의 外部分極曲線

한 外部分極曲線이다. 여기에서 白點은 (a)의 N₂ 飽和時이고 黑點은 (b)의 空氣飽和時이다.

實裝置의 環境인 (b)의 경우는 自然電位가 -0.25 V/SCE 부근이고 이에서 陽分極시키면 +0.035V 부터 孔蝕의 發生으로 溶解電流가 급증되며, 陰極分極曲線에서는 溶存酸素의 還元電流가 관찰되고 -0.6V 이하에서는 H₂의 발생으로 電流가 급증된다.

N₂ 飽和의 경우는 自然電位가 水素電位 부근이며, 여기에서 陽分極시키면 직접 不動態維持電流가 관찰되고 +0.035V 부근에 (b)의 경우와 같이 孔蝕電位가 나타난다.

또 이 實環境에서 S.U.S 316L의 Flade電位는 溶液이 中性이라 水素電位보다 약간 낮으므로 그 positive loop가 判然하지 않다.

그러므로 위의 두 外部分極曲線에서 그 內部分極曲線은 圖 15와 같이 想像되며, 그 防蝕電位는 그 鋼의 不動態域內에 있고 그 孔蝕電位부터 많이 떨어져야 하므로 -0.6 ~ -0.4V/SCE가 적당할 것 같다. 이 때 不動態維持電流로는 약 8 μA/cm²의 陰極電流가 필요하므로 이 防蝕은 電流方向에서 보아서 陰極防蝕이다.

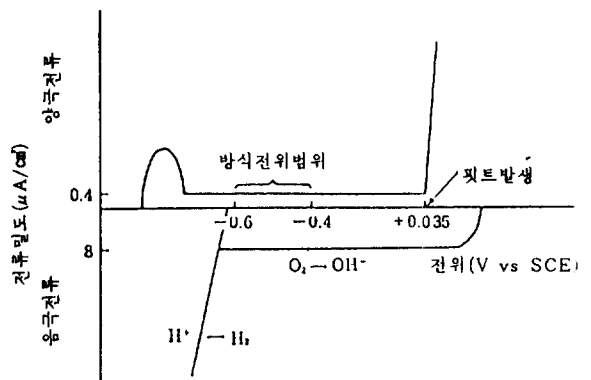


圖 15. 實內部分極曲線의 모델

孔蝕電位의 確認은 0.035V/SEC 前後의 一定電位로서 0.00V와 0.05V를 잡고 長時間의 定電位電解를 하여 電流變化를 측정하고 實驗後의 試驗片의 顯微鏡觀察도 하였다. 圖 16은 그 定電位電流-時間曲線이다.

以上の 實驗에서 얻은 資料는 圖 17의 實裝置에 活用하였다. 이 陽極에는 環境의 溫度가 상당히 높고 陽極溶解에 의한 系의 汚染을 막기 위해서 白金을 사용하였으며, 表面積이 4.7cm²의 것을 圓周方向으로 4個 설치하였다. 基準電極으로는 Zn電極을 사용하였으며, 그 表面이 液에 직접 노출되지 않도록 多孔性物質로 被覆하였으나 그 腐蝕電位는 圖 17와 같이 그로 인해서 변하지 않았다.

圖 19는 陰極電流 8 μA/cm²로서 圖 17의 實裝置

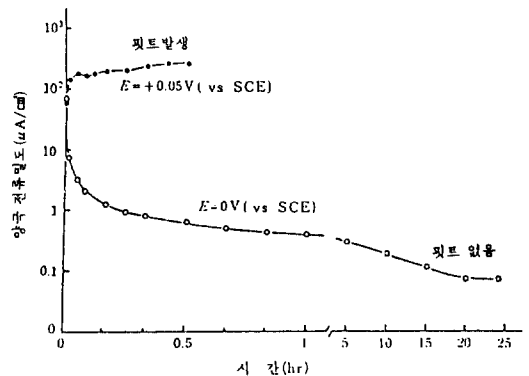


圖 16. 孔蝕發生電位 前後의 定電位電流-時間曲線

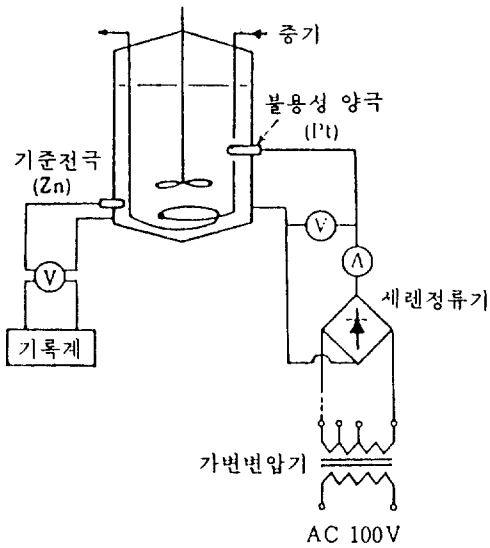


圖 17. 不動態電氣防蝕을 適用한 實裝置의 概略圖

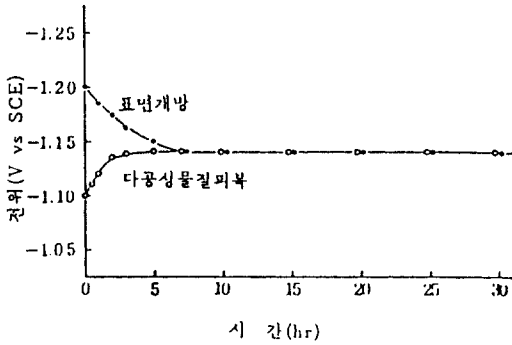


圖 18. Zn電極電位の 經時變化

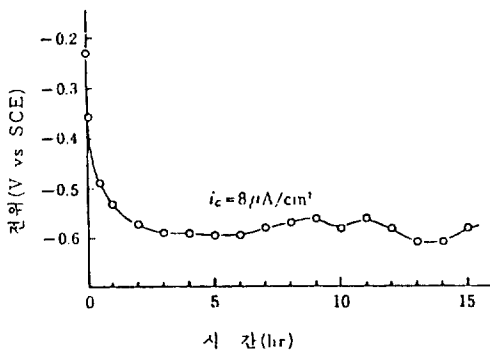


圖 19. 實裝置에서의 防蝕電位 經時變化

를 不動態化防蝕을 하였을 때의 被防蝕面의 電位變化를 표시한다. 이 裝置는 操業中에 液面의 變動, 溫度의 變化등이 있었으나 거의 設定電位의 범위내로 유지되었고, 이 防蝕에 의해서 孔蝕이 심하던 本環境에서 孔蝕이 완전히 방지되었다.

7.2. 슬폰화裝置의 陽極防蝕

圖 20은 슬폰화裝置 (sulfonation plant)*의 陽極防蝕의 接續圖이다. 이것은 슬폰酸이 苛性소오다에 의해서 中和되는 系와 그에 부설된 發煙黃酸의 저장탱크 및 슬폰화裝置로의 酸押上器의 腐蝕까지도 防止하도록 되어있다. 特히 後二者는 切換裝置에 의해서 1台의 定電位裝置로서 交互로 防蝕하도록 되어 있다.

위 裝置에서 中和槽는 pH의 多重變化로 孔蝕이 심하나 陽極防蝕으로 방지됐고, 이 防蝕에 의해서 操作上問題가 됐고 있는 cuff formation도 거의 완전히 방지됐다. 이 cuff formation은 鉄비누의 형성으로 생기는 대단히 安정한 유탁액이므로, 부식이

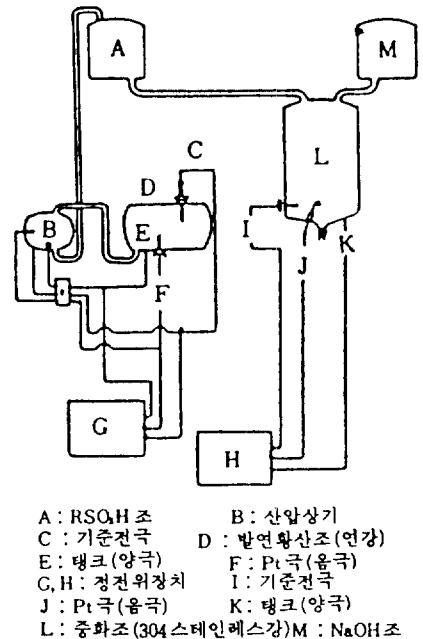


圖 20. 슬폰화裝置의 陽極防蝕 接續圖

* 染料, 表面活性劑 등의 製造工程

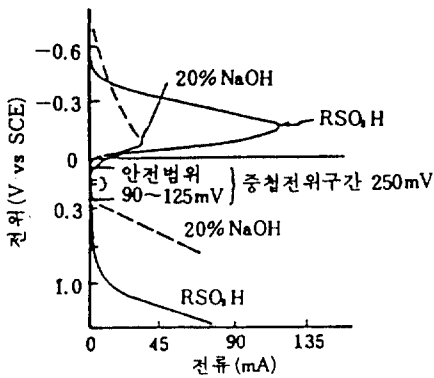


圖 21. 20%苛性소오다와 슬폰酸中의 SUS 304鋼의 陽極防蝕曲線

일어나지 않으면 鐵비누의 형성에 필요한 鐵分이 없으므로 방지된다. 發煙黃酸은 軟鋼에 대해서 거의 腐蝕性이 없으나 濕氣의 응축등에 의해서 水分이 침입하면 腐蝕性이 나타난다. 그러나 이것도 陽極防蝕으로 쉬 해결된다.

圖 21은 苛性소오다와 슬폰酸中에서 각각 구한 SUS 304스테인레스鋼의 陽極分極曲線이다. 이 두 분極曲線의 不動態域에서 서로 중첩되는 電位域은 250 mV이고 이 두 환경에서 동시에 陽極防蝕이 가능한 安정한 전위범위는 90~125mV (SCE) 이다.

圖 22는 슬 폰酸中和反應時에 100mV (SCE)로 陽極防蝕하였을 때의 陽極防蝕電流-時間曲線이다. 20% 苛性소오다中에서 304鋼을 不動態시키는 데에 必要한 電流는 26mA이고, 그 후로는 3mA로서 不動

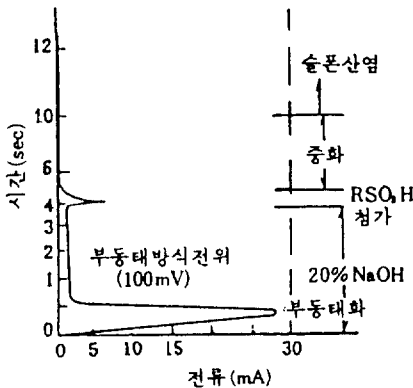


圖 22. 슬 폰酸 中和反應時의 304 鋼 陽分極電流

態가 유지된다. 그러나 슬폰酸을 첨가함과 동시에 不動態維持電流는 약 10mA까지 急增하나 0.5秒이내에 1mV이하로 감소되고 더 中和反應이 進行됨에 따라서 더 감소된다. 여기에서 中和槽의 陽極防蝕은 中和反應이 끝난 生成物을 배출할 때 液面이 전극에 닿을 때까지 계속되었고 다음의 中和가 시작될 때까지 정지상태로 두었다. 이와같은 防蝕을 통해서 中和生成物은 鐵分과 cuss formation이 현저히 감소되었고 製品과 炭化水素의 分離도 迅速化되었다. 따라서 이 防蝕을 통해서 製品의 品質과 製置之 生産性이 많이 向上되었다.

發煙黃酸槽는 鐵分濃度가 초기에 최고로 1273ppm 였으나 통상의 10日稼動-4日間休止의 반복조작으로 500~600ppm의 평균치를 보였다. 또 陽極防蝕을 개시할 때 鐵分은 空탱크에서 600ppm, 滿槽 때 400ppm이고, 注入하는 發煙黃酸에도 30~50ppm가 함유되었다. 그러나 陽極防蝕을 실시한 후는 1週日內에 鐵分이 最小值 39~41ppm까지 감소되었으며, 이 값은 圖 23과 같이 그 후로도 지속되었다.

또 酸押上器에는 防蝕前에 550ppm의 鐵分이 함유되었으나 防蝕實施후에는 3日後에 125ppm 까지 감소되었고 10日後에는 59ppm, 2週日後에는 50ppm 까지 감소되었으며 그 이상으로는 증가되지 않았다.

7.3. 탱크트레일러의 連轉中の 陽極防蝕

圖 24는 탱크트레일러 (tank trailer) 와 그 陽極防蝕裝置이다. 이것은 스테인레스鋼製 탱크에 93~95%

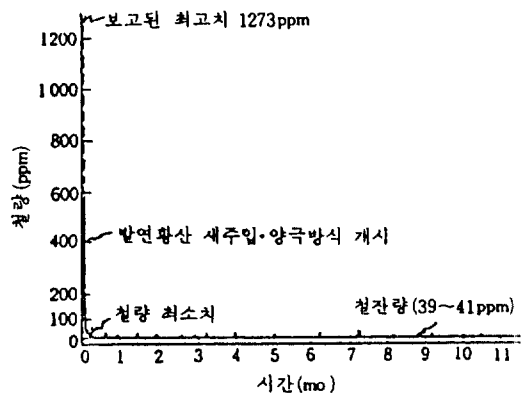


圖 23. 發煙黃酸槽의 陽極防蝕效果

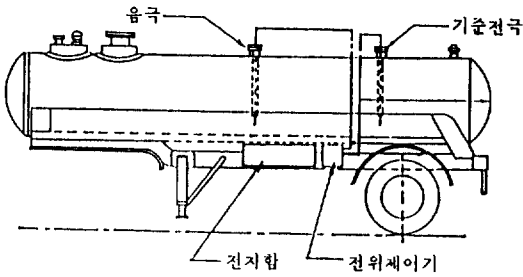


圖 24. 탱크트레일러의 陽極防蝕裝置

의 黃酸을 운반하는 것이며, 輸送中에 黃酸에 鐵分이 10~15ppm 정도 증가하였으나 陽極防蝕을 한 후로는 그 量의 80~90%를 감소시킬 수 있었다.

이 移動式 陽極防蝕裝置는 顧客에게 鐵分含量이 적은 黃酸을 공급하기 위한 것이며, 電位制御器, 陰極, 基準電極 및 電池函으로 구성되어 있다. 이 電位制御器는 쇼터란지스터식이며 그 動力이 12V의 蓄電池에서 공급된다. 이 制御器는 接斷(ON-OFF)식이며, 탱크의 電位를 設定電位에 대해서 ±100mV의 범위내로 유지할 수 있도록 되어 있다. 陰極은 黃銅에 白金을 클래드한 것을 사용하였고, 基準電極은 칼로멜電極이나 塩化銀電極를 사용하는 例가 많으나 白金 / 酸化白金電極을 사용하였다. 電極은 파이프에 取付한 후 탱크위의 구멍에 용접된 取付壁에 설치하였고, 이들을 연결하는 電線은 耐酸性 電線管에 넣어서 取付하였으며, 電池는 12V 200Ah의 것을 사용하였다.

이 防蝕裝置의 操作은 酸을 塔載하기 전에 기동해서 酸이 注入되면 곧 自動的으로 不動態皮膜이 형성되도록 하였고, 酸이 放出될 때까지 防蝕되도록 하였다. 이 때 裝置는 1~2秒間 通電되고 5~10分間 斷電되었으며, 通電되는 電流는 酸의 溫度에 따라 25~30A였다. 이와같이 防蝕될 때 黃酸中的 鐵分增加量은 93% 黃酸에 대해서 평균 2.5 ppm였고 99%의 경우는 평균 1.6ppm였다.

7.4. 肥料溶液中的 炭素鋼의 陽極防蝕

一般的으로 窒素肥料溶液은 스테인레스鋼이나 알루미늄을 腐蝕시키지 못하나 炭素鋼은 腐蝕시킨다.

또 炭素鋼은 窒酸암모늄溶液中에서 應力腐蝕龜裂을 일으키며, 30°C의 窒酸암모늄-암모니아-水系에서 腐蝕速度는 30,000mdd에 달한다. 또 지오시안酸암모늄은 窒素肥料溶液에서 有効한 腐蝕抑制劑로 알려져 있으나 그 濃度가 낮으며 不確實하거나 危險하다.

그러나 여러가지 肥料溶液中에서 炭素鋼의 腐蝕性和 陽極分極特性을 조사하여 보면 이러한 환경에서 軟鋼의 腐蝕防止에는 陽極防蝕이 効果的이라는 것을 알 수 있다. 그러므로 肥料溶液中에서 長期間 사용하는 곳에는 스테인레스鋼이나 알루미늄을 채용하여야 하나 數年間 사용하는 경우에는 軟鋼製도 충분하다.

表 6은 여러가지 肥料溶液中에 1020 軟鋼板에 대해서 조사한 腐蝕速度와 陽極防蝕한 效果를 보여준다. 여기에서 電位는 모두 27°C (80°F)의 飽和 칼로멜電極(SCE)基準으로 측정하였고, 試驗片의 接續部는 테프론製 試片保持器로서 용액에서 절연시켰으며, 試驗片의 電位는 基準電極에 대해서 一定電位가 유지되도록 電位制御器로 電流를 조절하였다. 試驗片의 陽極分極曲線은 먼저 試驗片을 陰極으로 해서 약간 分極시킨 후에 陽極으로 極性을 바꾸어서 貴方向으로 100mV씩 分極시켜가면서 電流를 측정하여서 구하였으며, 電流值는 各電位에서 3分後에 기록하였다. 그리고 防蝕하지 않은 試驗片의 氣相에서의 腐蝕速度는 그것을 試驗液에 잠시 浸漬한 후에 그 液上의 蒸氣相中에 懸垂하는 방법으로 구하였다. 또 市販純度의 肥料를 제외한 全溶液은 試驗級 化學藥品과 蒸溜水로서 조제하였고 濃度는 모두 중량%이다.

表 6에 의하면 陽極防蝕은 93°C (200°F)의 高溫에서도 效果가 있으며, 不動態維持電流는 1mA/ft²以下이다. 또 濃窒酸암모늄溶液中的 軟鋼의 陽極防蝕效果는 溶液의 pH와 溫度에 따라 변한다. 즉, 溫度上昇에 따른 腐蝕速度와 電流密度는 酸性窒酸암모늄溶液中에서 많이 증가되었으나 中性내지 塩基性일 경우는 거의 영향이 없다.

그리고 대부분의 肥料溶液中에서 電位減衰期間은 아주 短時間의 不動態化後에 얻어졌으며, 皮膜壽命이 길므로 이 電位制御器에는 ON-OFF식의 採用

表 6. 肥料溶液中의 炭素鋼의 腐蝕性和 陽極分極特性

肥料溶液	溶液 pH	溫度 °F	液相腐蝕速度 (24h) mpy		分極電位* mV SCE	陽分極維持電流** mA/ft ²	蒸氣相腐蝕速度 mpy
			無防蝕	陽極防蝕			
			28~30%NH ₃	13~14			
67%NH ₄ NO ₃	4.5	80	100	0.5	+500	0.7	66
67%NH ₄ NO ₃ 와 NH ₄ OH	7~8	80	0.3, 50	0.0	+500	0.6	0.85
83%NH ₄ NO ₃ 와 0.25%NH ₄ OH	7	165	1.3	0.10	+600	0.5	—
	7	200	1.3	0.0	+600	0.5	0.3~20
83%NH ₄ NO ₃	7	200	—	35,000	+800	95,000	—
	6.5	200	—	0.3	+800	8.0	—
市販 (25.6%NH ₃ , 68.5%NH ₄ NO ₃ , 5.9%H ₂ O) 溶液	11	80	101	0.0	+100	1.0	11
市販 (19.0%NH ₃ , 65.6%NH ₄ NO ₃ , 6.0%尿素, 9.4%H ₂ O) 溶液	11	80	59	0.0	-100	0.4	9.6

* SCE (80°F) ** 試驗終期

이 가능하다. 또 이 陽極防蝕法은 鉄分增加에 따른 溶液의 變色을 防止할 수 있었고, 蒸氣相에서 腐蝕速度가 높은 肥料溶液에서 腐蝕速度는 表 7과 같이 소량의 암모니아를 첨가함으로써 낮출 수 있었다.

表 7. 蒸氣相의 1020軟鋼片의 腐蝕速度 (80°F 67%飽和窒酸암모늄溶液上)

溶液	腐蝕速度 mpy
飽和NH ₄ NO ₃ (pH 4~5)	66
" 와 NH ₄ OH (pH 7~8)	0.85
" 와 乾燥N ₂	4.0
" 와 乾燥空氣	70

〈參考文獻〉

1. 梅野秀夫: アノード防蝕法について, 防蝕技術, 17, 2, 51~59 (1968)
2. Reinhoehl-Beck: Passivity and Anodic Protection, Corrosion, 25, 6, 233~242 (1969)
3. Z. A. Foroulis: Passivity and Localized Corrosion, Boshoku Gijutsh, 35, 3, 171~180 (1986)
4. R. P. Frankenthal: On Passivity of Iron and its Alloys, Boshoku Gijutsh, 24, 10, 537~545 (1975)
5. Shock-Rigg-uSudbury: Application of Anodic Protection in the Chemical Industry, Corrosion, 16, 2, 55~58 (1960)
6. C. E. Locke: Tank Trailer Gets Anodic Protection on the Move, Mater. Prot. 4, 3, 59~60 (1965)
7. Sudbury-Banks-Locker: Anodic Protection of Carbon Steel in Fertilizer Solution, Mater. Prot. 4, 6, 81~82 (1965)
- 8.鈴木·北村: 電氣防食によるステンレス鋼의 孔蝕防止, 防蝕技術, 17, 4, 154~157 (1968)

9. 梅野・島田・齊藤・高瀬：ステンレス鋼の硫黄に対する陽極防蝕における初期操作法について，防蝕技術，**13**，10 / 11, 461~466(1964)
10. 齊藤・橘・岡本：ステンレス鋼の孔食発生に及ぼす不動態化処理電位の効果，防蝕技術，**22**，1，18~21(1973)
11. 金子・佐藤・栗本：傳熱条件にあるステンレス鋼の3.5%NaCl溶液中における孔食電位，防食技術，**34**，5，271~276(1985)
12. 辻川・久松：すきま腐食における再不動態化電位について，防食技術，**29**，1，37~40(1980)
13. France・Greene：Interpretation of Passive Current Maxima During Polarization of Stainless Steels, Corrosion, **24**，12，403~406(1968)
14. 中内 博二：ステンレス鋼のアノード分極曲線の再現性，防食技術，**32**，12，711~712(1984)
15. 根本・藤原：高濃度硫酸中におけるステンレス鋼の腐食挙動，防食技術，**34**，12，708~709(1985)
16. 明石正恒：海水中におけるステンレス鋼の腐食電位，防食技術，**32**，4，239~240(1983)
17. W. A. Mueller：The Polarization Curve and Anodic Protection, Corrosion, **18**，10，359~367t(1962)
18. W. P. Banks・J. D. Sudbury：Anodic Protection of Carbon Steel in Sulfuric Acid, Corrosion, **19**，9，300~307t(1963)
19. S. J. Acello・N. D. Greene：Anodic Protection of Austenitic Stainless Steel in Sulfuric Acid-Chloride Media, Corrosion, **18**，8，286~290(1962)
20. Riggs・Hutchison・Conger：Anodic Control of Corrosion in a Sulfonation Plant, Corrosion, **16**，2，58~62t(1960)