

土壌中の埋設物 및 탱크底板의 防蝕모니터링과 最適防蝕電位(電流)*

田 大 熙 訳

韓國海洋大學 防蝕研究室

Optimum Cathodic Protection Potential and Its Monitoring for Steel Structures Buried in Soil and Outside of Tank Bottom*

Translated by D. H. Jeon

Corrosion Laboratory, Korea Maritime University

1. 緒 言

腐蝕環境에 있는 金屬材料의 防蝕法으로서 陰極防蝕法은 많이 普及되고 있으며, 特히 大型構造物에 널리 利用되고 있다. 그러나 實際의 陰極防蝕에 있어서 防蝕電位(電流)의 決定法은 理論의 根拠가 희박하고, 經驗的인 값이 利用되고 있다¹⁾. 著者들은 이 以前에 이미 酸素의 還元反應이 主陰極反應인 腐蝕系에 대해서 그 파라데이 임피탄스의 理論的解析에 의해서 防蝕效率 및 印加電流의 防蝕寄與가 가장 큰 電位(最適防蝕電位)에서 임피탄스가 極大로 된다는 것을 確認하였고, 이것에 의해서 最適防蝕電位の 決定法과 防蝕모니터링法을 提案²⁾하였을 뿐만 아니라 水溶液環境에 대해서 實驗的妥當性을 確認해서 報告하였다³⁾.

本報는 土壌中에 埋設된 鋼構造物에 대해서 著者들이 提案한 方法의 適用性을 具體的測定으로서 檢

討한 것이다. 實際에 가까운 環境으로는 아스팔트 샌드 基礎매트리스 위에 設置한 모델탱크底板을 埋하였고, 이것에 本法을 適用하여 보았다.

2. 實驗方法

2-1. 實驗室試驗

試驗槽: Fig. 1과 같이 35cm×20cm×27cm의 水槽에 깊이 16cm까지 洗淨한 모래를 넣고 試料極(SS41 鋼板), 對照極(SSE), 對極(SUS 304)을 埋設하였다. 그리고 水分量의 影響을 조사하기 위해서 水位는 圖中の High, Low 및 半乾燥狀態로 하였다. 여기에서 High는 完全한 水沒의 狀態이고 Low는 砂粒間의 毛管現象에 의한 濕한 狀態이다. 또 溶存酸素量의 影響을 조사하기 위해서 試驗槽를 密閉하고 酸素가스 또는 窒素ガ스를 長時間 吹入하면서 에어 리프트로서 砂中の 물을 上下로 순환시켰다. 단, 後述하는 바와 같이 砂粒間에 滯留하는 溶液에 대해서 이 方法만으로는 ガ스의 飽和나 除去를 2日間정도로서 충분히 하기가 困難하였다.

*이것은 防食技術(日本) 36, 2, 67~73(1987)에 發表된 水島・杉村・須藤・春山の 共著論文이며, 訳者의 「分極抵抗에 의한 最適陰極防蝕電位の 決定法」을 實用化하는 研究論文이다. 韓國腐蝕學會誌, 14, 3(1985) 및 16, 1(1987)을 參照하라.

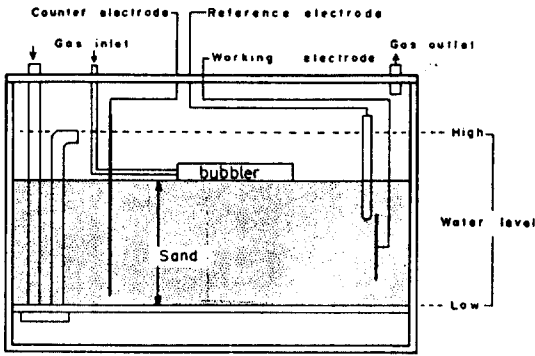


Fig. 1. Experimental cell for different oxygen pressures and water levels in sand.

測定方法: 갈바노스타트에 의해서 一定의 陰極電流를 흘리고 이것에 相對한 微小한 矩形波電流(周期 60sec의 反復波)에 의한 電位応答에서 分極抵抗을 求하였고 이것을 그 各 陰極電流에 대한 分極抵抗이라고 하였다.

또 實際의 大型構造物에서의 適用을 考慮해서 後述하는 바와 같이 本体에 近接해서 設置한 프로브電極(probe electrode)을 이용해서 2電極法에 의한 測定도 하였다. 또 이들의 測定에 使用된 對照電極은 銀塩化銀電極(SSE)이며, 本報中の 電位는 모두 이 電極基準이다.

2-2. 모델 탱크에 의한 試驗

大型構造物에 대한 첫 適用段階로서 火力發電所(新蕩市)內에 設置한 直徑 2m, 높이 2m의 모델 탱크에서 試驗을 하였다. 탱크는 Fig. 2에 表示된 바와 같이 아스팔트 샌드의 基礎 매트리스 위에 設置하였고, 各 프로브는 탱크底板과 同材質의 10cm×10cm의 鋼板이며, 탱크底板에 對向하는 面 以外에는 絶緣하였다. 두개의 프로브는 2~5cm 距離를 두고 一對로 하였으며, 4組의 프로브를 탱크底板/프로브面의 距離를 약 5mm가 되게 埋設하였다. 또 前報⁵⁾와는 달리 탱크底板外周의 犬走部는 防水시일을 해서 底板/아스팔트 샌드界面에 雨水가 直接浸入하는 것을 防止하였다.

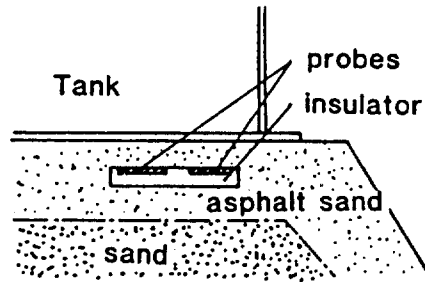


Fig. 2. Scheme of probes buried in asphalt sand mat to determine the optimum protection current of model tank.

2-3. 腐蝕減量試驗

Fig. 1과 같은 裝置에 試料를 埋設하고, 相異한 水準의 陰極防蝕電流를 계속 흘린 後에 腐蝕減量을 求하였으며, 이것에 의해서 파라데이 임피탄스(分極抵抗)法으로 決定된 最適陰極電流의 妥當性을 調査하였다.

3. 結果와 考察

먼저 最適防蝕電位(電流)의 決定法에 대해서 簡單히 說明한다⁶⁾.

보통의 土壤과 水中의 環境에 있는 鐵鋼材料의 分極曲線은 Fig. 3의 i_{ex} 와 같이 酸素消耗型 腐蝕이고, 金屬의 陽極電流 i_a , 酸素의 擴散限界電流 i_{lim} 및 水素發生電流 i_H 로 構成된다. 이와 같은 中性環境에서의 腐蝕電流 i_{cor} 은 i_{lim} 와 같다. 그러므로 水素發生에 따르는 弊害가 가장 적고 效果의인 防蝕을 시키기 위해서는 防蝕電位를 i_a 와 i_H 로 形成되는 假想的인 腐蝕電位 E'_{cor} 으로 하거나 혹은 防蝕電流를 i_{lim} 와 같도록 하여야 한다.

Fig. 3의 分極曲線에 있어서 파라데이 임피탄스 Z_F 를 求하면 破線과 같이 E'_{cor} 에서 極大로 된다. 그러므로 ①定電位法에 의해서 Z_F 가 最大로 되는 電位를 求하거나 혹은 ②定電流法에 의해서 Z_F 가 最大로 되는 電流를 求하면 그것이 最適防蝕電位(電流)이다.

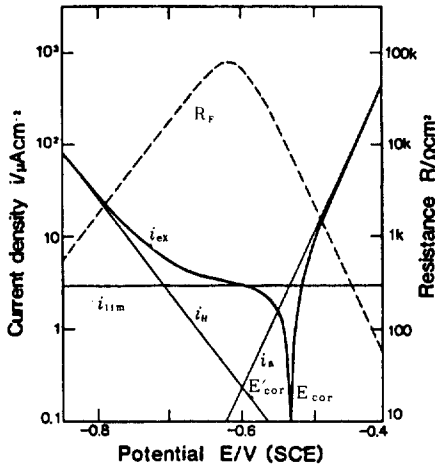


Fig. 3. Calculated polarization curves and faradaic impedance for a steel³⁾. Cathodic process mainly controlled by the limiting current of oxygen diffusion at the corrosion potential. i_{ex} : external current will be measured, i_{lim} : limiting current of oxygen diffusion, i_a and i_H : anodic and hydrogen evolution current, and E'_{cor} : virtual corrosion potential.

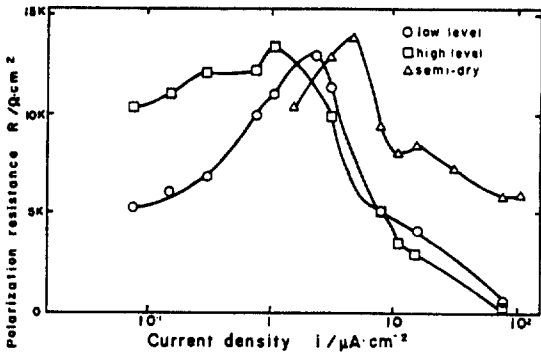


Fig. 4. Polarization resistance at various cathodic currents affected by the water level in sand.

3 - 1. 모래의 水分含有量과 酸素濃度の 영향

Fig. 1에 表示된 試驗槽에 蒸溜水를 넣고 水位를 그림과 같이 High, Low 및 半乾燥狀態로 하고 各直 流電流의 供給下에서 分極抵抗을 測定한 結果가 Fig 4와 같다. 이에 依하면 分極抵抗이 極大로 되는 電 流密度 i_{max} 는 各 各 High에서 $1.1\mu A/cm^2$, Low 에서 $2.3\mu A/cm^2$ 그리고 半乾燥狀態에서 $4.6\mu A/cm^2$ 이며, 水

分含有量이 적어질수록 電流密度가 增加됨을 알 수 있다. Fig. 3에 表示된 解析에 依하면 그 電流值 i_{max} 는 酸素의 擴散限界電流에 對應하기 때문에 試驗槽 內의 溶液量(液面높이)에 따라서 그 擴散限界電流 가 變한다고 予想된다. 예를 들면, 溶液量의 減少 에 따라서 砂粒間의 空隙에 含有되는 空氣量이 增加하여 溶液과 空氣와의 接觸面積이 增大하고, 試 料極面의 液膜이 얇어지는 등으로 酸素의 擴散限界 電流가 相對的으로 增加된다고 생각된다.

그러므로 密閉試驗槽의 溶液에 酸素 또는 窒素를 2日間씩 通해서 溶存酸素濃度 및 擴散限界電流를 變 化시키고 各電流密度下에서 分極抵抗을 測定하였다. Fig. 5는 그 測定結果이고, Table 1은 同圖에서 求 한 分極抵抗이 極大로 되는 電流值 i_{max} 를 表示한 다. 이들에 依하면 i_{max} 는 氣相의 酸素分壓, 即 酸 素의 擴散限界電流에 對應해서 增減한다는 것을 알 수 있다. 氣相과 液相의 平衡이 成立되었을 때는 嚴 密하게 말해서 擴散限界電流는 酸素分壓에 比例 할

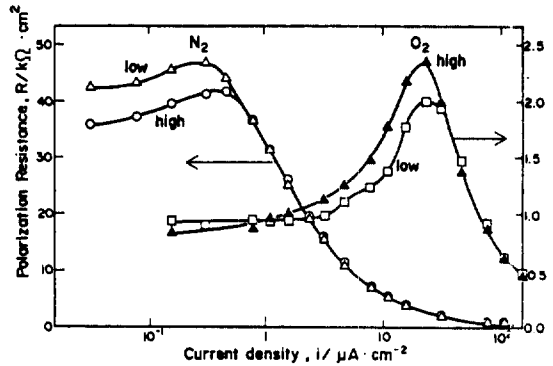


Fig. 5. Polarization resistance at various cathodic currents affected by the oxygen partial pressure in atmosphere.

Table 1. Dependence of the current at the maximum of polarization resistance on the oxygen partial pressure and water level in sand.

Atmosphere	Water level	
	High	Low
N ₂	0.41 μA / cm ²	0.27 μA / cm ²
Air	0.89 μA / cm ²	2.30 μA / cm ²
O ₂	21.5 μA / cm ²	23.1 μA / cm ²

것이다. 그러나 砂粒間隙中的 溶液과 氣相과 주어진 氣分壓이 반드시 平衡으로 되어 있지 않고 또 擴散經路의 障害가 되는 砂粒이 大量으로 存在하는 狀態에서의 擴散이므로 주어진 氣分壓과 正確히 對應하는 關係를 期待할 수 있는가는 不明이다. 如何하든間에 擴散限界電流가 酸素分壓에 의해서 支配된다는 것은 위의 結果에서 충분히 알 수 있다. 또 理論的解析에서 나타난 바와 같이 分極抵抗 Z_f 가 極大로 되는 電流가 이 腐蝕系의 酸素擴散限界電流 即 最適防蝕電流에 對應하고 있다는 것을 알 수 있다.

이들의 測定結果에서, 測定된 分極抵抗 Z_f 와 電位의 關係를 求하면 Fig. 6과 같다. 이에 의하면 어느 酸素分壓의 狀態에서도 -750~-800mV(-800~-850mV vs SCE)에서 分極抵抗이 極大로 나타난다는 것을 알 수 있으며, 이 電位는 Fig. 3에 表示된 바와 같이 酸素의 還元反應과 獨立해서 決定되는 電位, 即 前述한 假想的 腐蝕電位 E'_{cor} 으로서 뒤 받침된다. 또 이 電位는 電位走査法으로서 測定되는 分極曲線에서 外插法으로 求해지는 最適防蝕電位와도 一致한다.

以上の 結果에서, 分極抵抗法 또는 交流임피던스法으로 Z_f 가 極大로 되는 電位 또는 陰極電流를 求하면 이것에 의해서 土壤中的 鋼의 最適防蝕電位 또는 電流가 決定된다는 것과 이 系에서 最適防蝕電位가 -750~-800mV라는 것이 確認된다.

3 - 2. 프로브에 의한 測定法

前節까지에 說明한 方法은 '實際의 鋼構造物에 應用하려고 하면, 對照電極을 사용하는 3電極法에 의한 測定困難이 있기도 하고, 巨大한 被測定物(被防蝕體)에 대해서 大電流를 脈動(脈動)狀으로 變化시키기가 實用上 또는 裝置上 困難할 때도 많다.

그러므로, 巨大한 鋼構造物의 分極抵抗을 通常의 포텐쇼-갈바노스타트와 프로브(probe)를 사용해서 測定하려고 試圖하였다. 이것은 Fig. 7과 같이 試料極과 同一材料의 2個의 프로브를 試料極(working electrode)에 近接해서 對向시키고 兩프로브를 될수 있는데로 멀리 埋設하였다. 그리고 그 프로브間에 印加한 電流의 經路는 圖中の 화살표와 같이 프로

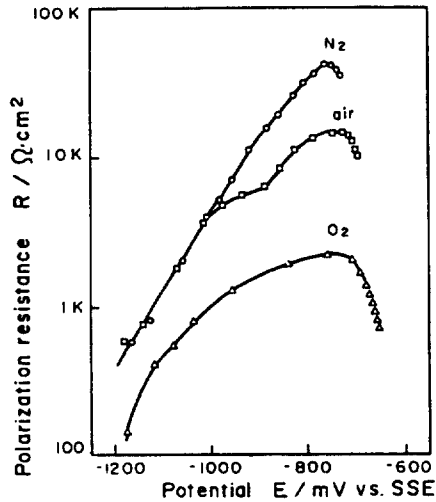


Fig. 6. Potential dependence of polarization resistance under different atmosphere.

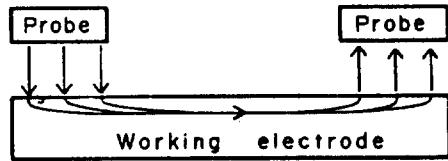


Fig. 7. Scheme of current path for polarization resistance measurement using probes.

브 1→試料極→프로브 2 또는 그 逆方向으로 되므로 電流는 프로브 / 土壤界面을 두번 열지르게 된다. 그러므로 이 測定되는 分極抵抗에는 試料極(被防蝕體)와 프로브의 兩者의 界面의 情報가 포함된다. 또 이 '實驗에서는 對照電極을 使用하지 않고 試料極과 프로브間 또는 두개의 프로브間의 電壓을 利用하는 2電極法으로서 解析을 하였다.

測定은 '實際의 系에 대한 適用性을 考慮해서 다음의 두 종류의 分極測定法으로 試驗하였다.

第1의 測定方法은 그 兩프로브間에 一定한 直流電流를 通하고 이에 矩形波를 重疊시켜서 兩프로브間 또는 프로브와 試料極間의 電壓變化를 測定하였다. 그리고 이 電壓變化에서 오옴降下(Ohmic drop)를 補正해서 分極抵抗을 求하였다. 그 測定結果는 Fig. 8과 같으며, 그 값(i_{max})은 3電極法에 의한 結果(Fig. 4)와 거의 一致한다. 또 圖中에 表示된 바와 같이 電位測定端을 프로브 / 프로브로 한 경우나

프로브 / 試料極으로 한 경우도 모두 오염降下를 適正히 補償하면 거의 같은 結果가 얻어진다는 것을 알 수 있다.

第2의 測定方法은 試料極과 對極(陽極)間을 一定電流로 直流分極시키고 그 兩프로브間에 矩形波電流(電壓)을 印加하여 프로브間의 電壓(電流)變化를 測定하는 方法이다. 이것은 實用的인 方法이며, 이미 陰極防蝕이 實施되고 있는 狀態에서의 簡便한 測定方法을 想定한 것이다. 이 方法으로 分極抵抗을 求한 경우도 Fig.8과 거의 같은 結果가 얻어졌다.

以上の 結果는 다음과 같이 생각할 수 있다. 첫째로 電流의 分布, 即 試料極의 어느 範圍까지가 測定對象으로 되는가에 대해서는 土壤의 比抵抗이 높고 試料極과 프로브와의 距離가 가까울수록 電流는 프로브에 對向하는 部分에 集中된다. 또 電流가 흐르는 범위를 알 수 없는 경우에도 프로브間에 直接 흐르는 電流가 어느 程度까지 抑制되어 있으므로 Z_F 의 相對值의 變化를 알면 最適防蝕電位(電流)의 決定은 충분히 可能하다.

그리고 測定되는 分極抵抗 Z_F 는 Fig.9와 같이 네 개의 金屬 / 土壤界面의 임피던스가 4개의 直列合(프로브 / 프로브間의 電位測定) 또는 2개의 直列合(프로브 / 試料極間의 電位測定)으로서 구할 수 있으나 그 각 界面임피던스의 內容은 直流分極의 方法에 따라 달라진다. 第1의 測定方法에서는 電流가 옆지르는 4개의 金屬 / 土壤界面中에서 두개는 直流電流에 의해서 陽分極되고 다른 두개는 陰分極된 狀態이다. 그러나 本測定에서 求하고 싶은 것은 陰分極狀態下의 Z_F 이다. 여기에서 陽分極된 試料極과 프로브에서는 鐵의 陽極溶解가 進行되나 그 分極曲線은 Fig.3에서와 같이 問題의 陰分極狀態와 比較해서 急激히 變하고 있다. 即 電流-電位曲線의 勾配의 逆數가 分極抵抗 Z_F 에 對應하므로 陽極側의 Z_F 는 陰極側에 比해서 極히 적다는 것을 알 수 있다. 그러므로 測定된 Z_F 에는 거의 全部가 陰極側의 分極抵抗으로 反映되어 있다고 말할 수 있다.

다른 한편으로 第2의 測定方法에서는 試料極의 두개의 金屬 / 土壤界面은 目的으로 하는 陰極狀態로 分極되어 있다. 이에 대해서 프로브는 直接 分極되어 있지 않으므로 腐蝕電位에 있고, 그 狀態에

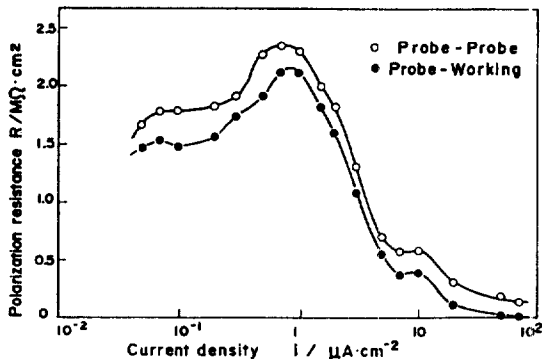


Fig. 8. Polarization resistance at various cathodic currents. Methods of potential measurement showed no significant difference.

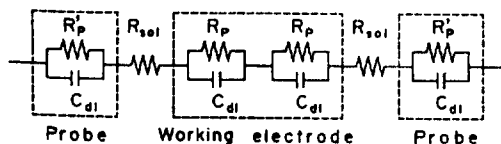


Fig. 9. Equivalent circuit of probes and working electrode system. R_{s01} : solution resistance, C_{dl} : double layer capacitance, R_p and R_p' : polarization resistances at working electrode/sand and probe/sand interfaces.

서의 Z_F 는 Fig.3의 破線으로 表示된 바와 같이 陽分極되었을 때보다 크나 目的으로 하는 陰分極狀態 때보다는 상당히 적으므로 測定值의 大部分은 目的으로 하는 陰極側의 것을 表示한다고 말할 수 있다. 또 試料極과 對極間의 直流電流가 變하여도 프로브의 電位는 基本的으로 變하지 않으므로 問題로 하는 Z_F 의 相對的變化에는 寄與하지 않을 것이다.

以上の 結果에 의해서, 實際의 大型鋼構造物에 대해서 本方法을 適用하면 프로브를 이용한 測定法에 의해서 最適防蝕電位(電流)를 決定할 수 있다는 것이 確認되었다.

3-3. 모델 탱크에 의한 試驗

實驗室의 試驗槽實驗에서 本方法은 鋼構造物에 대해서 使用可能하다는 것을 알았으므로 모델 탱크에 대해서 同一한 測定을 하였다. 이 測定에 使用된 모델 탱크는 아스팔트샌드의 基礎매트리스 위에 設置하였으며, 그 아스팔트 샌드中에 프로브가 埋設되어 있다.

測定은 탱크底板과 對極(陽極)間에 直流와 矩形波電流를 흘리고 탱크底板과 프로브間的 電壓을 測定하는 方法 혹은 1對의 프로브間에 電流를 흘리고 電壓을 測定하는 方法으로 하였으나 어느 것이나 같은 結果를 얻었다. Fig. 10은 同一 탱크의 다른 位置에 埋設된 프로브의 分極抵抗 Z_F 를 直流分極電流에 대해서 圖示한 것이며, A에서는 $0.02\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에서, C에서는 $0.07\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 Z_F 가 極大로 되어 있다. 이들의 最適防蝕電流 i_{max} 는 半乾燥狀態의 모래(Fig. 4)의 경우의 1/100정도이고 대단히 적다. 따라서 아스팔트 샌드와 底板의 密着性이 높고 雨水의 浸入 등을 충분히 防止한 良好한 管理狀態⁵⁾이며, 또한 長期間이 경과하지 않은 아스팔트 샌드中에서는 酸素의 擴散이 대단히 늦고 腐蝕速度가 상당히 적다는 것을 알 수 있다.

또 프로브位置에 따르는 最適防蝕電流(腐蝕電流)의 差는 A가 탱크底板의 外緣에서 10cm內側에, C가 50cm內側에 位置하고 있으며, 酸素濃度가 높을 것으로 생각되는^{5), 6)} A쪽이 큰 限界電流를 나타내고 있다. 勿論 40cm의 距離差로서 限界電流에 약 3倍의 差異가 生길 수 있는가는 今後의 檢討課題라고 생각한다.

以上으로서 實際 탱크에 있어서도 本方法에 의해서 最適防蝕電流(腐蝕電流)의 決定이 可能하다는 것을 알았고, 또 本方法이 너른 腐蝕速度範圍에 대해서도 適用될 수 있다는 것을 알았다.

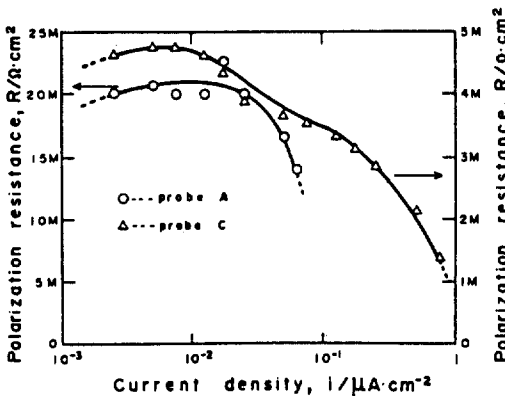


Fig. 10. Polarization resistance of the outside of the model tank bottom at various cathodic current.

3-4. 腐蝕減量試驗

一般的으로 土壤(砂)中의 鋼構造物에 대해서 사용되고 있는 防蝕電流(腐蝕電流)는 그 土壤의 比抵抗에 따라서 다르나 $0.5\sim 50\text{mA}/\text{m}^2$ ($0.05\sim 5\mu\text{A}/\text{cm}^2$) 정도이다⁷⁾. 그러나 本實驗의 結果는 半乾燥狀態에서 $5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이므로 土壤比抵抗을 고려하면 通常적으로 사용되고 있는 電流로는 不充分한 경우도 있다는 것을 表示한다. 그러므로 0.5 와 $5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 陰極防蝕과 無防蝕의 試料에 대해서 腐蝕重量의 減少量(49日間)을 測定하고 Table 2에 整理하였다. 이에 의하면 無防蝕時의 腐蝕速度(電流)가 $4.5\sim 14\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이므로 $5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 防蝕電流로도 完全한 防蝕이 이루어지지 않는다. 이것은 試驗槽가 적으므로 乾燥狀態나 溫度등이 變하기 쉽고 長期間에 環境條件도 變動하였기 때문이라고 생각된다. 그러므로 陰極防蝕電流에 어느 정도의 安全率을 두거나 變動하는 環境條件에 맞추어서 防蝕電流의 設定과 監視를 할 필요가 있음을 나타낸다.

Table 2. Corrosion loss under different cathodic protection currents.

Sample No.	Protection current ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Weight loss (mg)	Corrosion rate ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
4	0	247	14.2
5		76.7	4.46
6	0.5	91.7	11.9
7		94.0	11.7
8	5.0	7.10	0.91
9		23.4	2.93

4. 結 言

土壤中에 埋設된 鋼構造物의 陰極防蝕 最適電位(電流)에 대해서, 前에 報告한 理論의 解析을 實驗적으로 確認하는 同時에 測定法의 實用化에 있어서의 問題點을 檢討하였다.

그 結果에 의하면 파라데이 임피던스(分極抵抗) Z_F 를 極大로 되게 하는 防蝕電流(腐蝕電流)와 腐蝕의 主陰極反應의 酸素擴散限界電流間에 좋은 相關關係가 나타났다. 또 大型構造物의 경우에 프로브

과 모델 탱크에 의한 試驗으로서 明確히 되었다. 電極을 사용하면 被防蝕體를 直接分極시킨 경우와 거의 같은 結果를 얻을 수 있다는 것을 實驗室試驗 今後에 보다 實用에 가까운 規模에서 試驗을 할 予定이다.

5. 參考文獻

1. 伊藤伍郎：腐食科学と防食技術，コロナ社，p. 438(1969)
2. さびを防ぐ事典編集委員会：さびを防ぐ事典，産業調査会，p. 221(1981)
3. 水流 徹，田 大熙，春山志郎：防食技術，34, 36 (1985)
4. 西方 篤，候 保榮，田 大熙，水流 徹，春山志郎：防食技術，36, 23(1987)
5. 淺利滿頼，須藤 皓，水流 徹，春山志郎：防食技術，36, 17(1987)
6. 角田知己，秋葉徹郎，水流 徹，春山志郎：腐食防食 '86, B-106(1986)
7. 増子 昇編：防錆防食技術マニュアル，日本規格協会，p. 92, 1984.