

중량감소법에 의한 해수중의 상용금속의
 최적음극방식전위의 연구
 - (1) 해수중의 탄소강 -

전대회 · 문경만 · 전중석 · 백태실
 한국해양대학 방식연구실

A Study of the Optimum Cathodic Protection Potentials
 of Common Use Metals in Seawater by the Corrosion Loss Method

D.H. Jeon · K.M. Moon · J.S. Jeon · T.S. Bek
Corrosion Laboratory, Korea Maritime University

The selection of an optimum protection potential value for cathodic protection is vital to the achievement of maximum corrosion suppression at minimum energy cost. In spite of the importance of the appropriate value choice of the cathodic protection potential for each specific case, the selection is usually made empirically, without a firm theoretical base.

The authors have recently indicated that the optimum cathodic protection potential should coincide with the potential value at which the polarization resistance is maximum or infinite on the cathodic polarization curve. This work is to verify experimentally the validity of the above predictions by means of the corrosion-loss measurement for carbon steel (SM 50) in natural seawater.

The potential of maximum polarization resistance which appeared at -0.75V/SCE on the cathodic polarization curve, was coincided with the optimum cathodic protection potential which determined by the corrosion-loss measurement.

The result supports the authors prediction that the optimum cathodic protection potential showed at the potential of the maximum polarization resistance, and the optimum potential (-0.75V/SCE) of SM 50 steel in natural seawater is a little nobler than -0.77V/SCE which is the empirical cathodic protection potential in general.

Key Words:

optimum cathodic protection potential

polarization curve

polarization resistance

corrosion rate

corrosion-loss measurement

maximum or infinite

1. 서 설

금속구조물의 방식법에는 여러가지가 있다. 이 중에서 음극방식법(陰極防蝕法)은 부식성이 강한 환경에 있는 선박, 해양구조물, 열교환기, 지하매설물 등의 방식에 널리 활용되고 있고, 이것이 가장 효과적이고 가장 경제적 방식법으로 평가^{1, 2)}되고 있다.

이 음극방식법을 이용할 때는 적당한 음극방식전위를 선정하는 것이 대단히 중요하다. 왜냐하면 이것은 부식을 억제한다는 면에서 뿐만 아니라 방식전력의 절약이나 과방식(過防蝕)의 장애를 예방하여야 한다는 면에서도 대단히 중요하기 때문이다. 그러나 실제의 음극방식에 있어서 그 방식전위는³⁻⁸⁾ 가장 많이 사용되고 있는 철강(鐵鋼)에 있어서도 실제 경험에 의해서 중성환경에서 $-0.77V(SCE)$ 혹은 자연전위(부식전위)에서 $0.3V$ 를 음분극(陰分極)한 전위가 사용되고 있다. 그리고 이들의 방식전위는 이론적 근거가 아주 희박한 순경험적 전위이므로 여러가지 부식환경에 일률적으로 적용할 수 없다. 또 외부음분극곡선에서 절점(折點) 전류밀도에 의해서 방식전위를 결정하는 방법이³⁻⁶⁾ 있으나 이것도 이론적 근거가 없는 경험적 방법이다.

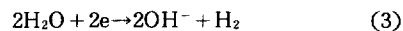
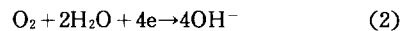
그러므로 필자들은 임의의 부식환경의 적정 방식전위를 단시간에 결정할 수 있도록 외부음분극곡선상에서 구한 분극저항(分極抵抗)에 의해서 최적음극방식전위를 결정하는 이론적 방법⁹⁻¹⁰⁾을 개발하였다(2항 참조). 따라서 이 방법으로 결정되는 방식전위가 실제방식에 잘 적용된다면 장시간이 요하는 중량감소법은 이용하지 않아도 될 뿐만 아니라, 이 방식전위 결정법은 종래의 설정전위(設定電位) 감시법인 간접적 방식모니터링을 탈피해서 직접적인 방식모니터링을 가능하게 한다. 이와같은 직접적인 방식모니터링은 부식환경과 방식재료가 특이하거나 부식환경이 변하는 경우 등에 특히 필요하다. 또 이 분극저항에 의한 최적음극방식전위 결정법은 필자들이 개발한 교류임피던스에 의한 결정법¹²⁻¹⁴⁾보다 소요장치가 훨씬 간단하고 측정시간이 아주 짧은

장점이 있다. 심지어 어떤 환경에서 외부 분극곡선만 구하면 그 외형(外形)에 의해서 최적음극방식전위를 알 수 있다.

이 연구는 지금까지 연구하여 온 필자들의 분극저항에 의한 최적음극방식전위의 결정법이 실제의 음극방식에도 잘 적용되는가등을 중량감소법으로 확인하려는 것이다. 그 첫번째 연구에는 천연해수중의 탄소강(炭素鋼)에 대해서 조사하였다.

2. 분극저항에 의한 최적음극방식전위 결정법 이론

해수와 같은 중성용액중의 철(鐵)의 부식반응은 양극계에서 (1)식의 철 용해반응이고, 그 음극계에는 (2)식의 용존산소 환원반응과 (3)식의 물의 환원반응이다.



또 이러한 전극계의 등가회로(等價回路)는 Fig. 1과 같은 순반응저항인 파라데이 임피던스 R_F , 전기 이중층용량 C_{dl} 및 용액저항 R_S 로 구성되는 단순회로로 되고, 그 회로에서 측정되는 임피던스 Z^* 는 다음과 같다.¹¹⁾

주파수 $f \rightarrow \infty$ 에서

$$Z = R_S \quad (4)$$

주파수 $f \rightarrow 0$ 에서

$$Z = R_F + R_S \quad (5)$$

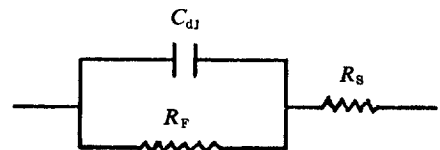


Fig. 1 Simple Electric Equivalent Circuit of Corrosion Cell

$$*Z = R_S + R_F / (1 + j\omega C_{dl}R_F), \quad \omega = 2\pi f$$

그러므로 임의의 전위에서 고주파수측과 저주파수측의 임피던스 Z_h 와 Z_l 를 측정해서 각 분극전위에서의 파라데이 임피던스 R_F 를 $(Z_l - Z_h)$ 로 구할 수 있다. 따라서 해수중과 같이 $R_s \ll R_F$ 인 경우는 $Z_l = R_F$ 로서 순반응저항을 구할 수 있다.

다음에는 해수중의 전극반응계에서 교류저항인 임피던스 R_F 대신에 직류저항인 분극저항 R_p 를 생각해 보자. 직류(直流)는 $f \rightarrow 0$ 의 경우이고 해수저항 R_s 는 반응저항에 비해서 대단히 적다. 그러므로 해수중에서 측정된 분극저항 R_p 는 순반응저항을 표시한다.

그리고 (1)~(3)식의 각 내부분극전류밀도를 i_a , i_o 및 i_H 라 하면 이 전극계의 외부전류밀도 i_{ex} 는 다음 (6)식으로 표시된다.

$$i_{ex} = i_a - i_o - i_H \quad (6)$$

그 반응저항 즉 분극저항 R_p 는 (1)과 (3)식의 반응이 활성반응지배이고, (2)식의 반응이 확산지배라고 하면⁹⁾

$$1/R_p = \Delta i / \Delta E = 1/R_a + 1/R_H \quad (7)$$

즉, 이 전극반응계의 반응저항(분극저항)은 (2)식의 반응저항이 없으므로 (1)과 (3)식의 반응저항의 병렬회로 합성저항이다. 따라서 외부분극곡선에서 측정된 분극저항 R_p 는 전극반응이 물의 환원반응(수소발생반응)을 무시할 수 있는 분극전위영역이라면 순 양극의 분극저항 R_a 를 표시하게 되고, 수소발생 영역에서는 R_p 를 R_a 로 보기에 R_H 만큼의 차가 생긴다. 따라서 물의 환원반응을 무시할 수 있는 분극전위의 범위에서 양극의 부식속도 i 는 그 전위에서의 분극저항 R_p 에 반비례하게 된다.

그러므로 외부음분극곡선에서 분극저항이 최대 혹은 무한대로 되는 전위를 구하면 그 전위가 물의 환원반응을 무시할 수 있는 분극전위영역에 있다면 그 전위에서 부식속도가 최소 혹은 무한소가 되므로 그 전위는 최적 음극방식전위로 될 것이다.

분극저항 R_p 는 어떤 분극전위에서 최대 혹은 무한대로 될까? ¹⁰⁾ 전위분극값과 분극전류밀도의 관계식을 $\eta = \beta \ln(i/i_{cor})$ 의 타펠식형으로 일반화하고,

그 식을 미분해서 R_p 를 구하면 $\beta = C$, 즉 타펠관계가 성립하는 경우는

$$R_p = d\eta/di = \beta/i \quad (8)$$

$\beta = f(i)$, 즉 비타펠관계의 경우는

$$R_p = d\eta/di = \beta/i + \ln(i/i_{cor}) \times d\beta/di \quad (9)$$

위식에서 η 는 E_{cor} 에서 E 까지의 전위분극값이고, β 는 분극곡선의 반대수구배(半對數勾配), i 는 E 에서의 분극전류밀도이다. 따라서 외부분극곡선에서 R_p 가 최대 혹은 무한대로 되는 분극전위 즉, 최적방식전위는 수소발생을 무시할 수 있는 분극전위범위에서 (1) 타펠영역에서는 그 영역에서 분극전류가 최소인 전위이고(Case A라 함), (2) 비타펠영역에서는 β 가 무한대일때 $d\beta/di$ 도 무한대가 되므로 β 가 무한대이고 i 가 최소인 전위이다*(Case B라 함).⁴⁾

그러므로 최적음극방식전위는 부식이 양극활성분극지배일 경우에 Case A로 결정되는 전위이고, 산소확산지배일 경우는 Case B로 결정되는 전위이다. 또 Case A와 Case B의 양자등이 나타나는 경우의 최적음극방식전위는 방식전력(전위분극값 × 분극전류밀도)이 최소인 쪽의 방식전위이고, β 가 무한대인 부분이 길게 나타나는 경우는 그 영역에서 분극전위가 가장 높은 전위(E_{cor} 에서 가장 적게 음분극된 전위)가 최적음극방식전위이다. 따라서 최적음극방식전위는 그 외부음극분극곡선의 외형(外形)에 의해서도 측척에서 판별할 수 있다.

다음에는 담수(淡水)중이나 지중과 같이 R_s 가 R_p 에 비해서 무시할 수 없는 경우를 생각하자. 이 경우는 $R_p = R_a + R_s$ 로 되므로 R_p 가 R_a 만을 나타내지 못하나 R_s 가 E 나 i 의 함수(函數)가 아니고 정수(C)이므로 $R_p = R_a + C$ 에 따라서 R_p 가 R_a 와 평행(동행)으로 변한다. 따라서 이 경우의 최적음극방식전위도 전술한 방법과 동일하게 결정된다. 그러므로 필자들의 최적음극방식전위의 결정이론은 수소발생을 무시할 수 있는 전위영역이라면 부식환경의 비저항의 고저(高低)에 무관하게 적용된다.

* 실용범위에서 i 가 큰 경우에도 수십 $\mu A/\text{cm}^2$ 정도이다.

또 산성용액중에서는 다음의 (3)식에 의해서 수소가스가 많이 생길 수 있다.



그러나 이 경우에도 희박산용액에서와 같이 수소 발생을 무시할 수 있거나 그 발생이 경미한 전위영역이라면 필자들의 최적음극방식전위의 결정법은 그대로 적용된다.

3. 실험방법

3-1 분극곡선 측정

이 시험편은 직경 15mm, 두께 1mm의 SM50강의 원판이며, 테프론 홀더에 끼워서 1.0cm²의 표면만 노출시켰고, 원판과 홀더간에 틈이 생기지 않도록 유의하였다.

이 강시험편은 표면을 1,000번까지의 연마지로 다듬질한 후 아세톤으로 탈지(脫脂)하고 홀더에 끼웠으며, 상온(22~26°C)의 천연해수중에 24시간 침지시켜서 자연전위를 안정시킨 후에 주사속도(走査速度) 30mV/min로서 동전위 외부분극곡선(動電位外部分極曲線)을 측정하였다.

3-2 부식감량 측정

이 시험편은 50×100×1(mm)의 SM 50강이고, 한 각부(角部)에 측정단자를 납땀한 후 그 부분을 에폭시 수지로서 절연하고, 그 표면을 청정한 후 건조해서 중량을 측정하였다. 그리고 이 시험편을 상온의 천연해수중에 침지해서 자연전위(-0.58V/SCE), -0.65V, -0.70V, -0.75V, -0.85V 및 -1.0V/SCE의 일정 분극전위에 각각 8일간씩 유지하였고, 시험편의 녹을 10%염산에 10%의 방식제(유티라이트 AC-51)를 첨가한 40°C의 용액중에 침지해서 청정한 후 부식감량을 측정하였다. 그리고 이 부식감량을 부랑크(blank) 시험편에 의해서 보정하였다.

이 시험은 시험편이 양면이고 100cm²(1d²)의 대면

적이므로 두개의 동형 백금대극을 양측에 배치해서 시험편 양면이 균일하게 분극되도록 하였다.

4. 측정결과와 고찰

4-1 외부음분극곡선상의 방식전위

Fig. 2의 실선은 상온하의 천연해수중에서 측정된 SM 50강의 동전위 외부음분극곡선($E - \log i$ 곡선)이다. 이 곡선에는 -0.75~-0.95V(SCE: 이하의 전극전위는 SCE기준임) 근처에서 타펠직선부가 나타나고, -1.05V이하의 분극전위영역에는 수소가스가 발생하면서 분극전류밀도가 급격히 상승한다. 그리고 자연전위(E_{cor})는 -0.58V이고, 그 자연부식속도(i_{cr})는 타펠직선의 연장선상에서 약 24 μ A/cm²으로 나타난다.

Fig. 2의 점선은 실측한 위의 동전위 외부음분극곡선($E - i$ 곡선) 상에서 분극전류밀도의 변화에 대해서 분극전위의 변화의 비율인 분극저항($R_p = \Delta E / \Delta i$)을 구해서 도시한 것이다. 이 곡선은 분극저항이 -0.75V 근처의 전위에서 최대로 되고 그 전후의 전위에서는 급격히 낮아지는 단순한 곡선이다. 그러므로 이 해수중의 SM 50강의 최적음극방식전위는 선술한 분극저항에 의한 방식전위 결정법에 따라 최대분극저항의 전위인 -0.75V이고, 이 방식전위는 필자들의 결정법의 Case A의 경우이다. 또 이 최적음극방식전위는 경험적 방식전위인 -0.77V보다 0.02V가 높고, 자연전위에서 0.3V 음분극을 시킨 경험적 방식전위에 비해서는 0.13V가 높은 전위이다.

4-2 부식도곡선상의 방식전위

Fig. 3은 상온의 천연해수중에서 6점의 분극전위에서 8일간씩 각각 음극방식하였을 때 실측한 SM50강의 부식감량을 부식도(腐蝕度)로 환산해서 표시한 곡선이다. 이 곡선을 보면 무방식시의 부식도(자

* Fe : 1mdd = 0.00464mm/y = 0.403 μ A/cm²

연부식속도)는 $33.41\text{mdd} \cdot (\text{mg}/\text{d.m}^2 \cdot \text{day})$ 인데 대해서 이 전위에서 0.07V와 0.12V를 음분극시켜서 방식하면 부식도가 9.05mdd와 2.48mdd로 급격히 낮아지고, 0.17V정도를 음분극하였을 때는 최저값인 1.29mdd로 낮아지며, 0.20V이상을 음분극시켜도 부식도는 더 낮아지지 않는다. 그러므로 이 중량감소법으로 실측되는 최적음극방식전위는 -0.75V이며, 분극저항에 의해서 결정되는 최적음극방식전위와 일치하고, 이 때의 방식효율은 약 96%이다.

4-3 외부음극극선의 절점전류에 의한 방식전위

$E - \log i$ 의 외부음분극극선상에서 음극방식전위는 많은 실측결과에 의하면 그 절점(折点)의 전류밀도에 1.0~1.3배한 분극전류밀도일 때의 전위와 일치

한다고 한다.^{5, 7)} 그러므로 이 방법을 Fig. 2의 실측 음분극곡선에 적용하니 그 곡선의 절점전류밀도에 대해서 앞에서 구한 최적음극방식전위 -0.75V에서의 분극전류밀도는 약 1.06배(Fig. 2 참조)로 된다. 따라서 이 방법에 의해서 결정되는 음극방식전위도 대략 필자들의 최적음극방식전위와 일치한다.

또 이 외부음분극극선의 절점전류에 의한 방식전위 결정법은 필자들의 분극저항에 의한 방식전위의 결정법의 Case A와 내용면에서 같으므로 이 결정법은 이론적으로 타당하며, 그것은 필자들의 이론으로 뒷받침된다. 그러나 이 방법은 분극곡선에서 선택하는 전류밀도비율에 따라서 정도(精度)가 달라진다.

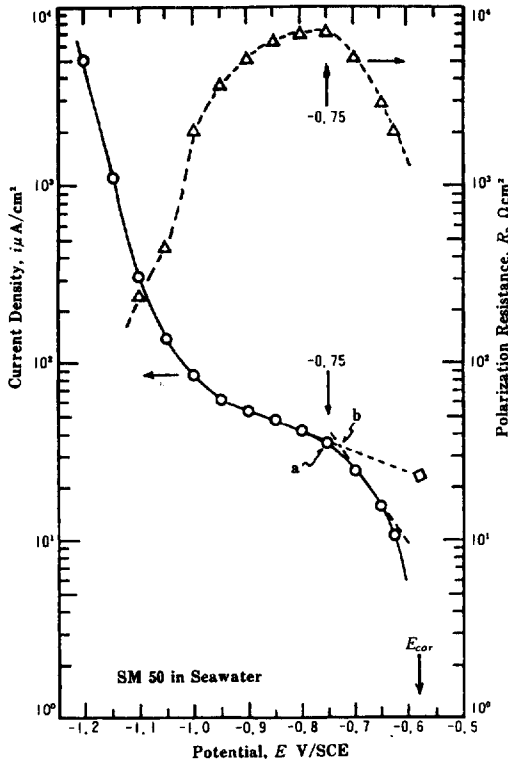


Fig. 2 Cathodic Polarization Curve and Polarization Resistance Curve of SM50 Steel in Natural Seawater

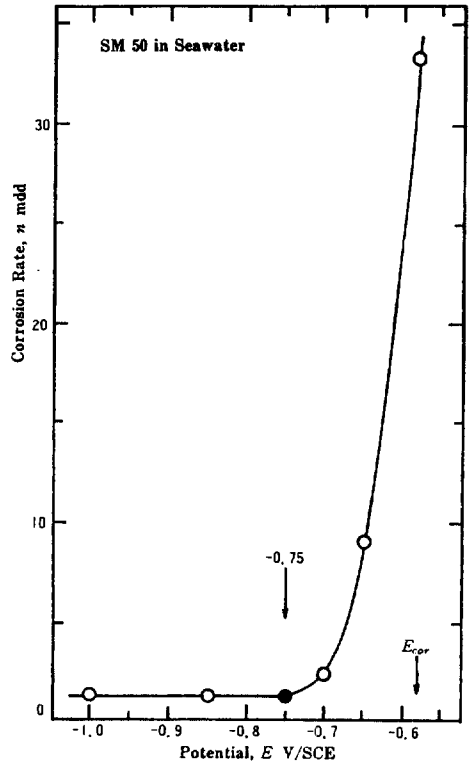


Fig. 3 Corrosion Rate of SM 50 Steel obtained from Corrosion Loss in Natural Seawater.

4-4 분극저항에 의한 음극방식전위 결정법의 타당성

이상과 같이 해수중의 SM50강에 대하여 분극저항에 의한 방식전위 결정법으로 구한 최적음극방식전위는 부식감량법으로 구한 최적음극방식전위와 잘 일치할 뿐만 아니라 외부분극곡선의 절점전류에 의한 방식전위 결정법으로 구한 음극방식전위와도 일치하므로 필자들의 분극저항에 의한 최적음극방식전위 결정법은 실제방식에도 잘 적용되고 이론적으로도 타당하다고 생각한다.

그러므로 역으로는 이 최적음극방식전위 결정법을 적립하는 과정에서 ① 파라데이 임피던스를 분극저항으로 대체하였고, ② 분극저항을 분극전위영역까지 확대적용 하였으며, ③ 전위분극값과 분극전류밀도의 관계식을 타펠식형으로 일반화하였으나 이들은 이론적으로 타당하고 무리가 없는 것으로 해석된다.

5. 결 론

상온의 천연해수중의 SM50강에 대하여 외부음분극곡선을 측정하고, 필자들의 분극저항에 의한 결정법에 의해서 그 음극방식전위를 구해서 중량감소법에 의해서 구한 음극방식전위와 비교하여 연구하였다. 이 연구의 중요결과는 다음과 같다.

1) 외부음분극곡선에서 분극저항이 최대값으로 되는 전위를 최적음극방식전위로 결정하면 그 방식전위는 중량감소법으로 구한 최적음극방식전위와 잘 일치한다. 그러므로 필자들의 분극저항에 의한 최적음극방식전위 결정법은 해수중의 SM50강의 실제방식에 잘 적용된다.

2) 해수중의 SM50강의 최적음극방식전위는 -0.75 V(SCE)이다. 이 전위는 경험적으로 결정된 방식전

위 -0.77 V보다 약간 높고, 자연전위부터 0.3V를 음분극시키는 경험적 방식전위보다는 0.13V가 높다.

후 기

이 연구는 1989년도 한국과학재단연구비의 지원에 의한 결과이며, 사의를 포함합니다.

참 고 문 헌

1. H. H. Uhlig : Corrosion and Corrosion Control. John Wiley and Son, 195(1966)
2. 田大熙·金垣寧 : 韓國海洋大學論文集(自然科學篇) 16, 83(1981)
3. 田大熙 : 實用防蝕工學, 太和出版社, 104~107(1990)
4. 重野·福谷·花田 : 防蝕技術, 9, 4, 156~157(1960)
5. 福谷英二 : 防食技術, 28, 9, 503~511(1979)
6. Schwerdtfeger·McDorman : Corrosion - NACE, 8, 11, 391~399(1952)
7. M. H. Peterson : Corrosion - NACE, 15, 9, 51~55(1959)
8. Schaschl·Marsh : Corrosion - NACE, 13, 4, 35~43(1957)
9. 田大熙·田重錫·李明勳 : 韓國腐蝕學會誌, 14, 4, 11~19(1985)
10. 田大熙·田重錫·李明勳 : 韓國腐蝕學會誌, 15, 1, 3~8(1986)
11. 水流·春山 : 防食技術, 28, 136(1979)
12. 田大熙·水流·春山 : 防食技術, 34, 1, 36~40(1985)
13. D. H. Jeon·Nishikata·B. R. Hou·Tsuru·Haruyama : Corrosion Engineering, 36, 1, 29~33 (1987)
14. 田大熙·春山·水流 : 日本公開特許公報(A), 1986-235580