한국부식학회지
J. Corros. Sci. Soc. of Korea
Vol. 20, No. 2, June., 1991
〈研究隨想〉

나의 宿願, 最適陰極防蝕電位의 硏究

田 大 熙
韓國海洋大學 防蝕硏究室

Study Backgrounds of the Optimum Cathodic Protection Potential

Jeon Dae-Hi
Corrosion Laboratory, Korea Maritime University

1. 陰極防蝕電位와 電氣防蝕圖의 硏究結果

나는 防蝕工夫를 시작한지 35年만인 1990年에 宿願이던 다음과 같은 最適陰極防蝕電位 決定法의 理論을 定立하는데 成功하였다. 즉, 「最適陰極防蝕電位는 活性化支配腐蝕의 경우는 Tafel영역에서 分極電流가 最少인 分極電位(Case A)이고, 酸素擴散支配腐蝕의 경우에는 그 영역에서 防蝕電力이 最少인 分極電位(Case B)이며, 이 兩者가 共存하는 경우는 防蝕電力이 적은 쪽의 防蝕電位이다」.

이 防蝕電位決定法은 分極抵抗이 極大이거나 無限大인 分極電位를 最適防蝕電位로 決定하는 方法이므로 「分極抵抗에 의한 最適陰極防蝕電位의 決定法」이라고 하며, 外部陰分極曲線의 外形에 의해서도 決定할 수 있는 아주 簡單한 方法이나 測定精度가 높다. 또 이 決定法은 물의 還元反應을 無視할 수 있는 分極電位域에서 活用할 수 있으나 實用金屬의 陰極防蝕電位는 모두 이 電位域에 있으므로 그것이 問題로 되지 않으며, 環境의 比抵抗의 大小에도 無關하게 適用되고 中性溶液中 뿐만 아니라 稀薄한 酸溶液中에도 適用된다. 또 이 防蝕電位 決定法은 陰極防蝕에서 從來까지 間接的인 電位모니터링을 脫皮하여 直接的인 腐蝕速度모니터링을 간단히 適用하게 하므로 最適의 防蝕모니터링도 可能하게 한다(7항참조).

그리고 外部陰分極曲線의 形狀에 의해서 最適陰極防蝕電位를 決定하는 이 理論을 活用하면, 外部陽分極曲線의 形狀에 따른 旣知의 不動態特性과의 組合에 의해서 電氣防蝕圖을 作圖할 수 있다. 그러므로 腐蝕性 環境中의 實用金屬의 一聯의 電氣防蝕圖를 作成한다면 그 環境에서 어떤 金屬構造物은 經濟的面에서 陰極防蝕하여야 하는가 혹은 陽極防蝕하여야 하는가 뿐만 아니라 그 防蝕法을 適用할 때의 防蝕施設容量과 所要防蝕電力까지도 그 防蝕圖는 指示하여 준다(8항참조).

따라서 分極抵抗에 의한 最適陰極防蝕電位의 決定法은 防蝕工學 뿐만 아니라 防蝕技術의 發展에 크게 功獻할 것으로 期待한다. 또 이 決定法理論이 모든 防蝕關係의 敎材 및 參考書에 基本理論으로 登揭될 것을 생각하니 흐뭇하다.

2. 陰極防蝕電位와 그 硏究動機

金屬은 腐蝕에 의해서 많이 損失된다. 그 損失은 先進工業國에 있어서도 GNP의 2~3%에 達하므로 金屬腐蝕을 火炎이 없는 火災라고도 한다. 金屬의 防蝕法에는 여러가지가 있다. 그 中에서도 高腐蝕性 環境에 있는 海洋構造物, 地下埋設物, 船舶, 熱交換器, 機械機關裝置, 化工裝置 등의 大形金屬構造物에는 電氣防蝕(陰極防蝕)法이 널리 活用되고 있으

며, 이것이 가장 效果的이고 가장 經濟的인 防蝕法으로 定評되어 있다. 그리고 이 防蝕法을 活用할 때는 그 各 環境에 알맞는 最適防蝕電位를 選定하는 것이 防蝕電力을 節約하고 過防蝕을 豫防한다는 점에서 대단히 重要하다. 그러므로 陰極防蝕에서 最適防蝕電位를 決定하는 理論과 方法은 防蝕工學과 防蝕技術의 核心이 된다. 그러나 明確한 理論的 根據가 있는 防蝕電位가 이 以前에는 開發되지 않았으므로 實際防蝕에는 純經驗的 防蝕電位나 純經驗的 方法에 의해서 決定되는 防蝕電位가 使用되어 왔다.

나는 1973年에 防蝕工學의 博士學位請求論文을 提出하여 審査받는 過程에서 「鐵鋼은 왜 −0.77V (SCE)에서 防蝕되는가를 理論的으로 說明하라」는 質問을 받았다. 나는 이에 대해서 그 電位는 經驗的으로 決定된 防蝕電位이므로 理論的으로 說明할 수 없다고 對答하였다. 그러나 高腐蝕性 環境에서 가장 많이 活用되고 가장 經濟的인 防蝕法이라는 陰極防蝕에서 最適의 防蝕을 이루고, 最適의 防蝕모니터링을 하는 데는 最適防蝕電位의 決定法이 絶對로 必要하므로 그 電位決定法은 理論的으로 說明되고, 또한 理論的으로 求할 수 있어야 한다고 생각하게 되었다.

나는 그 때부터 다시 文獻을 調査하였다. 그 結果로서 더 많은 經驗的 防蝕電位를 찾았고, 또한 많은 著名學者들의 研究에 의해서 「分極曲線의 折點電流에 의해서 防蝕電位를 經驗的으로 決定하는 方法」이 開發되었다는 것을 알았다. 그러나 防蝕電位의 決定法을 理論的으로 說明한 것은 한件도 찾지 못하였을 뿐만 아니라, 그에 더해서 折點電流에 의한 經驗的 決定法도 1960年代까지 主로 研究되었고, 그 後로는 그 決定法의 活用에 관한 것이 한두件이 있을 뿐이였다. 나는 이 調査結果에 따라서 世界的으로 有名한 防蝕研究者들도 防蝕電位 決定法의 理論的解析만은 抛棄한 것으로 判斷하게 되었다. 따라서 나는 이 防蝕電位 決定法의 理論的解析을 내가 하여야 하겠다고 생각하게 되었다. 그러므로 그 以後부터 나는 짬이 날 때마다 자주 이 問題를 어떻게 풀것인가에 골몰하였으나 몇年이 지나도록 그 研究의 실마리를 풀지 못하였다.

이 때까지만 하더라도 나의 研究室은 實驗器機로는 겨우 高抵抗電壓計 한台와 몇개의 基準電極 밖에 없었으므로 測定할 때 모자라는 器具는 다른 研究室에서 빌려써야 하였다. 따라서, 나의 研究는 恒時 80%까지 머리로 研究하고 나머지 20%만을 器機에 依存하는 수밖에 없었다. 그러나 그 間에 용하게도 몇사람의 博士와 碩士를 排出할 수 있었다. 腐蝕과 防蝕의 研究에 必須的이고 가장 基本計器인 分極曲線을 測定하는 포텐쇼스타트는 1982年에 와서 겨우 나의 研究室에 들어왔다. 나는 이것을 活用해서 여러가지 腐蝕과 防蝕의 現象을 研究하려 하였다. 그러나 1983年 5月 우연히도 外國에서 1年間 研究할 수 있는 機會를 얻었다. 나는 日本 東京工業大學의 春山研究室이 腐蝕問題를 交流임피단스에 의해서 研究하는 世界的인 權威機關임을 알고 있었다. 나는 直感的으로 이 機會에 나의 宿願인 防蝕電位問題를 交流임피단스에 의해서 解決하여 보자는 생각이 들었다. 나는 곧 春山教授에 便紙를 해서 그곳에 가서 研究할 수 있도록 許可를 받았다.

3. 春山研究室과 「하면 된다」는 自信感

나는 1983年 9月에 東京에 갔다. 春山教授는 自己實驗室을 한바퀴 돌면서 學生들이 只今 研究하고 있는 것을 說明하여 주었다. 그리고 各測定計器에는 보다시피 碩·博士過程 學生들 뿐만 아니라 많은 學部四年生들이 붙어서 卒業研究를 하고있으므로 計器에 짬이 생기지 않을 것이니, 圖書館에 가서 文獻調査를 하면서 쉬라고 하였다. 심지어 내가 利用하려는 임피단스測定裝置에는 研究하는 學生들이 많아서 利用豫定者의 이름이 밤낮할 것 없이 카렌다위에 빽빽히 記入되어 있었다. 나는 이것을 보고 어찌할 수 없었다. 나는 하는 수 없이 圖書館에 가서 그 間에 보고싶던 腐蝕防蝕關係의 文獻을 찾아서 많이 複寫를 하였다.

東工大의 圖書館에는 그 歷史를 자랑하듯 100余

年前부터의 歐美 主要學術雜誌(論文)까지 고르게 수집해서 잘 保管하고 있으며, 全藏書의 90%以上이 그들의 雜誌이고, 나머지는 便覽, 辭典 및 統計資料이며, 單行本은 敎授의 要求에 따라서 購入하여 停年退任때까지 貸出한다고 하였다.

나는 學生, 助手, 硏究生 그리고 敎授들까지 同參해서 發表會를 갖는 腐蝕세미나에는 꼭 參加하였다. 이 세미나는 水曜日午後에 3時間씩 계속되며, 參席者가 輪番으로 自己가 硏究한 것이나 工夫한 것을 發表하고, 같이 討論하는 것이였다. 내가 東工大에 간지 두달되는 11月 첫週日에는 날보고 發表하여 달라고 要請이 왔다. 나는 무엇을 發表할 것인가를 망설였으나 곧 「電氣防蝕과 나」라는 主題[1]에 「나는 어떻게 工夫하였는가?」를 副題로 붙여서, 油印物까지 만들어서 다음 要目으로 發表하기로 하였다. 즉, ① 나의 基礎學習背景, ② 腐蝕防蝕學習의 迷路, ③ 電氣防蝕 效果와 보일러 防蝕, ④ 防蝕硏究의 成果의 4個項目으로 나누어서 약 두時間 發表하였다. 그 發表要旨는 다음과 같았다. 나는 英語·數學과 物理·化學을 적게 工夫하는 農林學校에 在學하였으나 最一流大學에 進學하기 위해서 그들 課目을 獨習하였으며, 特히 배우지 않았던 高等數學까지도 獨學하였다. 그 德分으로 大學2學年 때 實施된 全學生數學實力試驗에 應試해서 나 혼자 滿點1等賞을 받았다. 이 受賞德分으로 「나는 하면 된다」는 自信感을 갖게 되었고, 卒業後 1955年부터 海軍士官學校에서 보일러敎官을 하다가 보일러 腐蝕에서 果敢하게 當時까지 體系도 잡히지 않았던 防蝕工學을 獨學해서 硏究하기로 하였으며, 只今도 그 일을 계속하고 있다. 그 間 腐蝕防蝕의 基礎理論의 迷路에 빠져서 몇年間씩 허우적거리기도 하였고, 硏究文獻과 測定計器의 求得에 대단한 어려움을 겪기도 하였으나 끝내 참고 견디면서 硏究를 계속하였다. 그 德分으로 1970年代의 韓國工業化期에 나의 防蝕技術의 威力이 奏效해서 國內最初最大工事였던 浦鐵原料埠頭의 電氣防蝕工事(延長 1000m 4年間工事)를 無難히 自力으로 成就시키는등 當時의 腐蝕防蝕의 많은 難問題를 解決하였다. 따라서 우리 政府는 이와같은 防蝕技術의 振興功勞를 認定하여 1983年의 「科學의 날」에 나에게 國民勳章 冬栢章을 授與하였다고 하였다. 이 말이 떨어지자 마자 座中의 全員이 일어서서 拍手喝采를 보내주었다. 그 瞬間 나는 나도 모르게 눈물을 글썽이었다.

두번째의 세미나에서는 「陰極防蝕法의 基礎와 應用」이라는 題目[2]으로 發表하였다.

4. 交流임피단스에 의한 最適陰極防蝕電位의 決定

1984年 2月이 되었다. 今年 3月에 卒業할 學生實驗은 거의 끝났으나 來年과 來後年에 卒業할 學生들이 거의 모든 計器를 如前이 붙들고 있었다. 그러나 이 때부터는 새벽 한時부터 아침 9時까지 만은 計器를 아무도 쓰지않는 다는 것을 알았다. 나는 이 硏究室 가까이의 學校後門近處에 房을 얻어서 이사하고, 그 한밤중에 가서 實驗을 하기로 하였다. 그러나 한밤중에는 그 後門을 잠근다는 것을 몰랐기 때문에 1㎞程度를 돌아서 正門으로 들어갈 수 밖에 없었다. 街路燈만 반짝이는 고요한 한밤중에 小路를 걷는 것은 愉快하지 않았다. 特히 비라도 오는 밤에는 더욱 그러하였다.

東工大는 긴 歷史답게 樹木이 울창하고, 各實驗室은 新古品의 大小 計器와 實驗이 끝난 많은 裝置까지가 通路를 除外하고는 빽빽히 들어서 있었다. 그러므로 한밤중에 혼자서 實驗하기에는 너무나 陰散하고, 쥐라도 뛰어다니면 鬼神이 나온것만 같았다. 그리고 試驗片을 만들때도 우리大學 같으면 機工室에 부탁만 하면 單時間에 正確한 치수로 만들수 있지마는 이 곳에는 支援部署가 없으므로 하나하나를 내 손수 만드는 수 밖에 없었으며, 實驗初期에는 複雜한 計器의 取扱에 未熟하였으므로 한밤중의 測定에서 計器에 若干만 異常이 생겨도 그 計器가 故障날까봐(다른 利用者에 被害를 줄까봐) 測定을 中斷하고 歸家하였다가 모두가 出勤한 후에 그 原因과 對策을 물어보기도 여러번 하였다.

나는 實驗을 하기 前에 防蝕電位의 理論的 解析

을 먼저 하였다. 水中의 金屬腐蝕에서 交流임피단스와 腐蝕速度의 關係를 腐蝕電位近處로 局限시킨 春山·水流의 理論을 나는 果敢하게 獨自的으로 全陰分極電位域으로 擴大 適用하였다. 그 理論分析結果에 의하면 低周波數側 交流임피단스(R_l)은 파라데이 임피단스와 溶液抵抗의 合이고, 高周波數側 交流임피단스(R_h)는 溶液抵抗이 測定되므로 파라데이 임피단스(R_F)는 ($R_l - R_h$)로 求해지고, R_F는 陽極反應抵抗과 水素發生抵抗의 並列合成이나 陽極反應抵抗만이라고 假定해서 腐蝕速度는 R_F의 逆數에 比例한다고 하였다. 그러므로 R_F가 極大로되는 陰分極電位를 最適陰極防蝕電位로 잡았다.

따라서 나의 實驗은 3.5% 食鹽水中의 炭素鋼을 對象으로 해서, 任意의 7~8個의 一定分極電位에서 10^4 사이클交流부터 점차로 周波數를 줄여서 1사이클交流까지를 加해서 보드(Bode)線圖를 測定하고, 그 線圖에서 ($R_l - R_h$)의 計算에 의해서 각각의 R_F를 구하였다. 그리고 그들의 陰分極電位에 對해서 구한 R_F를 圖示하여 R_F가 極大로 되는 電位를 最適陰極防蝕電位로 잡았다. 이 測定結果는 多幸히도 그 防蝕電位가 經驗的 實際防蝕電位와 거의 一致하고 防蝕實效率이 最大로 되는 電位와도 거의 一致하였다. 그러므로 파라데이 임피단스 (R_F)가 極大로 되는 電位를 最適陰極防蝕電位라고 命名하였다.

나는 이 實驗硏究를 하는 데 꼭 6個月이 걸렸다. 이 實驗에서 가장 어려웠던 點은 測定裝置가 複雜해서 若干의 異常도 그 原因을 찾기가 어려웠고, 特히 低周波數側에서 交流임피단스를 測定할 때는 노이스(noise)가 介入해서 보드線圖가 同一하게 測定되지 않아서, 몇번씩이고 反復測定을 하여야 하였다. 따라서 이 實驗에는 長期間이 所要될 수 밖에 없었다. 나는 이 實驗이 끝나자 歸國日字가 가까워졌고, 이 結果가 春山硏究室에서 이루어졌으므로 이 實驗結果는 共同名儀로 發表하자고 하고, 論文整理는 水流助敎授에게 一任하고 歸國하였다.

그 硏究結果는 그 해 가을의 日本腐食防食協會의 秋季討論會에 發表되었고, 그 論文은 그 다음해(1985年) 1月號의 日本 防食技術誌[3]에 發表되었다. 그리고 이 硏究結果는 長期間이 要하나 가장 確實한 防蝕電位決定法인 重量減少法에 의해서, 3.5% 食鹽水中의 炭素鋼에 對해서 求한 防蝕電位와도 잘 一致한다는 繼續硏究結果로서 再確認하여 1987年 1月號 防食技術誌[6]에 發表되었고, 그것은 英語로 번역되어 美國의 Corrosion Engineering誌[7]에 揭載되었으며, 美國電氣化學會에도 報告[10]되었다. 또 우리의 첫 硏究結果는 1986年에 「金屬의 電氣防蝕에 있어서의 防蝕電位의 設定法」으로서 日本特許[8]를 받았고, 그 論文은 1987年度 日本腐食防食協會 論文賞[1]까지 받았다.

이 硏究論文에는 水素發生抵抗을 無視하는 등의 欠陷이 있다. 그러나 이 論文이 世界最初로 陰極防蝕電位를 決定하는 理論解析을 하였다는 點과 이 理論에 의해서 求한 最適陰極防蝕電位가 實用陰極電位와 一致하고, 重量減少法으로 求한 防蝕電位와도 잘 一致한다는 點에서 그들의 欠陷*이 가려져서 이 論文은 實用面 뿐만 아니라 理論面에서도 크게 評價를 받는 것으로 생각된다.

그 間 나는 最適陰極防蝕電位의 決定法硏究로 많은 苦生을 하였으나, 이 硏究結果를 通해서 「나는 하면 된다」는 것을 다시 한번 立證한 셈이 된다.

5. 分極抵抗에 의한 最適陰極防蝕電位의 決定

나는 1984年 9月에 歸國하였다. 나의 硏究室에는 交流임피단스를 測定할 수 있는 裝置가 없다. 또 나는 이 測定裝置가 高價이고 複雜할 뿐만 아니라 그 測定에서 가장 重要한 低周波數側 交流임피단스 測定에는 노이스가 介入해서 正確한 값을 求하기 어렵다는 것을 알고 있다. 따라서 나는 내 硏究室에 있는 포텐쇼스타트를 活用하여 分極曲線을 測定해서 最適陰極防蝕電位를 決定하는 方法을 開發하기로 하였다.

나는 1939年 Wagner와 Traud가 混成電位에서

* 그들 假定은 海水中의 陰極防蝕電位 決定에는 充分히 妥當하므로 欠陷이 아니였으며, 단지 그 當時까지는 充分히 說明할 수 없었을 뿐이였다(6項參照).

分極曲線의 勾配 $\partial E/\partial i$는 反應速度에 反比例한다고 밝혔고, 1951年에 Langer, Bonhoeffer 등이 이 勾配를 分極抵抗이라고 定義하였으며, 1957年에 Stern과 Geary는 腐蝕電位近處에서 $\partial E/\partial i = \triangle E/\triangle i$의 關가 있다고 밝힌 點을 想起했다. 그러므로 나는 이와 같이 反應速度가 腐蝕電位近處에서 分極抵抗에 反比例한다는 것을 腐蝕速度는 全分極電位域에서 그 分極抵抗에 反比例한다고 果敢하게 獨自的으로 擴大解析을 하였다.

그리고 金屬의 腐蝕系에서 一般通念과 같이 陽極酸化反應과 물의 還元反應은 活性化支配이고 酸素還元反應은 擴散支配라고 보고, 電極反應을 理論解析하니 分極抵抗은 陽極反應抵抗과 물의 還元反應抵抗(水素發生抵抗)의 並列合成이라는 것을 알았다. 그러나 나는 前述한 交流임피단스에 의한 決定法에서와 같이 果敢하게 分極抵抗은 陽極反應抵抗이라고 생각해서 腐蝕速度는 全分極電位域에서 分極抵抗의 逆數에 比例한다고 하고, 그 分極抵抗이 極大나 無限大로 되는 分極電位를 最適防蝕電位라고 하였다.

또 分極抵抗이 極大나 無限大로 되는 分極電位를 찾기 위해서 分極電位와 分極電流의 一般關係式을 찾아보았다. 그러나 그것을 文獻에서 찾지 못하였고 또한 自力으로써 그 式을 定立할 수도 없었다. 따라서 活性化支配時에만 쓰이는 Tafel式을 擇해서 Tafel勾配가 一定한 경우와 一定하지 않는 경우로 나누어서 微分하여 分極抵抗을 求하였다. 그 結果는 뜻밖에도 分極抵抗은 Tafel勾配가 一定할 경우인 Tafel域에서는 分極電流가 最少일 때 極大가 되고(Case A), Tafel勾配가 分極電流의 函數일 경우는 Tafel勾配가 無限大일 때 無限大로 된다(Case B)는 것을 알게 하였다. 따라서 陰極防蝕電位에는 Case A와 Case B의 두 경우의 것이 있을 수 있으나 最適陰極防蝕電位에는 經濟的面까지 考慮하여야 하므로 두 경우가 共存한다면 當然히 所要防蝕電力이 적은 쪽으로 決定하여야 한다.

나는 이 實驗에서 試料는 鐵鋼 6種, 銅合金 6種, Al合金 5種 그리고 鉛合金 2種의 合計 19種의 實用金屬을 選擇하였고, 그 모든 試料에 대해서 動電位分極曲線을 測定하였다. 그리고 그들의 分極曲線의 要点勾配를 求해서 分極抵抗曲線을 그리고 그 曲線에 의해서 最適陰極防蝕電位를 決定하였다. 그 結果는 多幸히도 나의 理論에 의해서 決定한 防蝕電位가 各金屬의 固有한 實用防蝕電位와 잘 一致하였다. 이와같이 나는 나의 理論의 妥當性을 實用防蝕電位와 對照해서 說明하였으며, 두 사람의 助力을 받아서 이 研究는 約2年이 걸렸다.

이 分極抵抗에 의한 最適陰極防蝕電位의 決定法은 前述한 交流임피단스에 의한 方法보다 아주 簡單하고 迅速하며, 測定精度가 높고 測定裝置도 훨씬 簡單하다. 그러므로 나의 이번 實驗研究는 大成功인 것 같았다.

나는 이 研究結果를 論文으로 整理해서 日本의 春山研究室에 보내면서, 그 內容을 檢討修正하고 日本語表現을 校正해서 共同名儀로 防食技術誌에 投稿하자고 提案하였다. 그러나 내가 原稿를 보낸 後 2個月이 지나도록 아무 消息이 없어서 國際電話를 通해서 어떻게 되었느냐고 問議를 하였다. 그 應答에 春山教授는 바빠서 아직 檢討하지 못하였다고 하고, 水流助教授는 그 內容이 理解하기 어렵다고 하였다. 또 한달이 지나도 아무 消息이 없어서 이번에는 便紙를 썼으나 역시 回答이 없었다. 이와같이 한달 간격으로 國際電話 두번, 便紙 두번을 하였으나 回答이 없기에 原稿를 보낸 後 半年이 지나자 나는 화가 났다. 나는 日本人의 習慣을 잘 모르나 韓國人의 常識으로는 그와같이 할 수 없으니 率直히 그 內容檢討結果를 알려달라고 最終通牒을 보냈다. 그에 대해서도 回答을 받지 못하였다. 따라서 나는 이 研究가 交流임피단스에 의한 研究의 評價를 格下시킨다고 그들이 念慮하고 있는지도 모른다고 생각하기로 하였다.

6. 日本論文賞의 受賞과 防食技術誌의 直接投稿

1987年 4月이 되었다. 水流助教授부터 便紙가 왔

다. 무슨 內容인가 하고 開封하여 보니, 1985年 1月號의 防食技術誌에 發表한 「交流임피단스에 의한 最適陰極防蝕電位의 硏究」의 우리 論文[3]이 1987年度 日本腐食防食協會 論文賞을 받게 되었다고 하고, 受賞式 招請狀은 當協會에서 直送할 것이라고 하였다. 또 그에 附言해서 우리들의 硏究結果로 春山敎授가 日本特許廳에 特許[5]를 申請하고 있으며, 그 內容이 入手되는 대로 나에게 보내주겠다고 하였다.

나는 內子와 같이 論文賞受賞式에 參席하기 위해서 5月 18日에 東京에 갔다. 5月 19日 午前 10時부터 12時까지 東工大 金屬學科는 나에게 招請學術發表의 機會를 주었다. 나는 많은 敎授와 學生들이 參席한 자리에서 「分極抵抗에 의한 最適陰極防蝕電位의 決定」이란 題目으로 準備해서 가지고 간 OHP 필름에 의해서 講演하였다. 이 講演後의 質問에는 事前에 油印物을 配布하지 않았던 탓인가 核心이 빠져있는 點으로 보아서 모두들 잘 理解하지 못하고 있는 것 같았다.

論文賞受賞式은 東京中心街의 農林年金會館에서 5月 21日 擧行되었다. 日本의 著名한 腐蝕防蝕關係者가 많이 參加해서 祝賀하여 주었고, 東京에서 工夫하고 있는 우리大學의 몇名의 敎授도 參席하여 주었다. 나는 韓國에서 國民動章 冬栢章을 受章할 때의 기쁨을 이 東京에서 다시 한번 맛보았다.

나는 歸國의 길에 京都에 들러서, 日本에서 노벨賞 受賞者를 몇사람이나 輩出한 有名한 京都大學에 가서, 同工學部의 駒井敎授의 配慮에 의해서 東工大에서와 같은 內容의 特講을 하였다. 여기에서도 별다른 反響을 받지 못하였다.

나는 그 間 4回에 걸쳐서 나의 硏究結果을 韓國腐蝕學會誌에[1~18] 發表하였고, 그 內容 一部를 補完修正하고 綜合해서 1987年 3月에 日本의 防食技術誌에 直接投稿하였다. 그 投稿에 對한 第1審의 結果[15]는 6月 25日에 왔다. 이 審査評은 이 論文이 獨創的이란 點은 認定되나 그 內容이 理解하기 어렵고, 不適合한 用語가 使用되고 있으며, 說明이 不足하다고 指摘하고, 總評으로는 ③(揭載不適合)에 가까운 ②(指摘한 곳을 訂定할 必要가 있다)라고 하였다. 그리고 10切紙로 無慮 6枚나 되는 訂定指摘과 質問[15]을 하였다.

나의 論文의 訂正指摘과 質問에는 納得할 만한 것도 많았지만은 納得할 수 없는 것도 많았다. 例를 들면 심지어 음은 陰, 속은 屬으로 正字로 써야 한다고 하고, 鐵鋼의 防蝕電位에 대해서는 「腐蝕電位에서 0.3V以上 陰分極한 電位」의 表現을 原書 대로 「腐蝕電位에서 0.3V以上 陰極的으로 變化시킨 電位」로 써야 한다고 하였다. 또 指摘內容에는 Stern과 Geary의 式은 넓은 分極電位域에 擴大適用할 수 없기 때문에 分極電位에 대한 分極抵抗의 曲線은 各分極電位에서의 腐蝕速度의 大小關係를 表示할 수 없다고 나의 理論의 根幹을 흔들어 놓은 것이 있었다. 나는 이에 대해서, 分極抵抗이란 用語는 元來가 腐蝕電位近處에서 微小分極하였을 때를 適用해서 狹意로 定義된 것이기 때문에 當然한 指摘이다. 그러나 分極抵抗을 自然腐蝕電位域에 限定해서 適用한다고 하더라도 이것은 單純한 陽極反應抵抗만이 아니고 나의 理論解析에 의하면 水素發生反應抵抗과의 並列合成이므로 이 경우도 近似計算이며 이 用語를 擴大適用하여도 그 結果는 實際防蝕電位와 잘 一致하므로 近似計算의 立場에서는 充分히 擴大適用할 수 있다고 主張하였다(그 후에 알고보니 1986年度 ISO用語定義에서 이미 擴大適用이 可能하도록 되어 있었다).

또 納得할 수 없는 것의 例는, 스테인레스鋼의 防蝕電位는 鈴本·北村의 硏究(防蝕技術, 17, 157)結果를 들면서 炭素鋼과 다르다고 主張하였다. 이에 對해서 나는, 그들의 硏究는 常溫의 自然水中의 것이 아니라 70℃의 2%NaCl과 구루다민酸소다의 混液中의 것이므로 그 防蝕電位도 妥當할 것이라고 하고, 그들이 測定한 分極曲線에서 直線部를 求해서 Case A의 最適防蝕電位를 決定하면 그들과 같이 苦生하지 않아도 당장에 −0.4~−0.6V(SCE)를 求할 수 있다고 그들의 原圖를 複寫해서 朱書하여 答書에 붙여 주었다. 또 鉛의 防蝕電位에 있어서는 나와 같은 文獻(Compton : Corrosion, 12, 553t)을 引用하면서도 電位換算을 잘 못해서 不當한 主張을

한 것을 나는 그 原文을 複寫해서 答書에 붙여서 解明하였다. 또 다른 例는, 分極曲線의 折点電流에 의한 經驗的 防蝕電位決定法은 나의 理論의 Case A에 의해서 그 妥當性이 立證된다는 것에 대해서는 다시 電氣化學的 考察을 더해서 兩者關係를 明確히 하라고 要求하기도 하였다.

이와같이 指摘과 質問에 대해서, 不當한 것에는 果敢히 對應하고, 納得이 가는 것은 指摘한 대로 充分히 修正해서 解明書와 修正論文을 다시 提出하였다. 그러나 그에 대한 回答은 2個月余後에, 審査委員을 交代해서 再審하였으나 역시 揭載不適으로 最終決定이 났다고 하고, 조금 더 研究해서 다음 機會에 投稿하라고 하였다.

7. 再檢討한 分極抵抗에 의한 防蝕電位의 研究論文

나는 防食技術誌에 投稿한 論文이 揭載不適當으로 判定되자, 나는 나의 防蝕電位의 決定法理論과 그 測定結果를 根本的으로 再檢討하였다. 첫째로 나는 그 決定法 理論解析이 어느 点에서 未備하고, 그 理論이 未備하였다면 그 測定結果는 왜 實用防蝕電位와 잘 符合되었을까를 생각하면서 그 理論解析을 다시 하기로 하였다. 또 나의 測定結果와 實用防蝕電位의 比較만이 나의 決定法理論의 妥當性을 立證하는데 充分하였나와 分極曲線은 防蝕하였을 때의 實際分極狀態와 가깝게 測定되었는가도 생각하였다.

나는 먼저 防蝕電位의 決定法 理論解析에서 ① 廣電位域으로의 分極抵抗 擴大適用 問題, ② 파라데이 임피단스와 分極抵抗의 關係, ③ 腐蝕電池系의 直流抵抗과 分極抵抗의 關係, ④ 分極抵抗과 陽極反應抵抗의 關係 및 ⑤ Tafel式에서 그 勾配를 變數로 본 点 등을 問題로 될만한 것으로 抽出하였다. 그러나 이 中에서 ①은 이미 1986年度 ISO의 腐蝕用語定義에서 「分極抵抗은 電極電位의 增分을 分極電流의 增分으로 나눈 값」의 廣義로 定義되었으므로 이 問題가 自然解消되었고, ②는 直流가 周波數 0일때의 交流이므로 周波數 0일 때의 파라데이 임피단스는 바로 分極抵抗이며, ③은 電池系의 等價回路에서 直流抵抗이 分極抵抗과 溶液抵抗의 合이나, 海水와 같은 低比抵抗溶液*에서는 그 抵抗이 分極抵抗보다 대단히 적기 때문에 直流抵抗은 分極抵抗으로 보아도 좋고, ④는 分極抵抗이 陽極反應抵抗과 水素發生反應抵抗의 並列合成이나 大槪의 防蝕電位는 水素發生을 無視할 수 있는 電位域에 있으므로 分極抵抗은 純陽極反應抵抗으로 볼 수 있다. 따라서 關心의 電池系에서 直流抵抗은 分極抵抗이고 또한 그것은 陽極反應抵抗이라고 보아도 좋기 때문에 再檢討하기 前의 防蝕電位 舊決定法은 理論上 問題가 있었으나 그것에 의해서 決定된 防蝕電位는 實際防蝕電位와 잘 一致하였다는 것을 알 수 있었다. 또 ⑤는 Tafel式에서 勾配는 變數가 아니므로 이것은 Tafel式型의 一般式으로 表現을 바꿈으로써 그 不合理를 解消하였다. 그러므로 나의 防蝕電位 決定法의 新理論은 나의 舊理論에 以上의 ①~⑤의 解析結果를 反映함으로써 理論上의 未備點을 完全히 除去할 수 있었다. 이 問題点 解決에는 나의 長男(田重錫)의 助言이 奏效하였다.

그리고 나의 防蝕電位 決定法의 新理論의 實驗的 妥當性 確認은, 分極走査速度를 可能한 限 낮추어서 分極曲線을 測定함으로써 實際 防蝕時와 거의 같은 狀態로 分極을 시켜서 防蝕電位를 求하였고, 陰極防蝕電位의 對照確認에는 實用防蝕電位와의 比較는 勿論이고, 그에 더해서 長時間이 要하나 가장 確實한 方法이라는 重量減少法으로 決定한 防蝕電位와도 比較함으로써 그 妥當性 確認의 信賴度를 높히기로 하였다.

나는 이 防蝕電位 決定法新理論에 의해서 天然海水中의 炭素鋼과 黃銅에 대하여 實驗을 하였다. 그 結果는 新理論에 의한 最適陰極防蝕電位가 重量減小法에 의해서 決定된 防蝕電位와 잘 一致할 뿐만

*淡水中이나 地中과 같이 高比抵抗의 環境에서는 그 比抵抗이 一定하기 때문에, 이 경우의 直流抵抗은 分極抵抗과 平行하게 변한다. 따라서 이 경우에도 同一方法에 의해서 防蝕電位가 決定된다.

아니라 實用防蝕電位와도 잘 一致하고, 分極曲線의 折点電流에 의해서 決定되는 防蝕電位와도 一致한다는 것을 確認시켜 주었다. 그러므로 나는 이 硏究結果를 새 論文으로 整理하였다.

이 論文은 舊論文과 比較하면 防蝕電位 決定法理論을 몇 部分 補完되었고, 그 理論的 妥當性은 重量減少法으로 求한 結果에 의해서 強力하게 뒷받침한 것 뿐이며, 防蝕電位의 決定手法도 完全同一하다. 나의 決定法에서 最適陰極防蝕電位는 다음과 같이 決定된다. 즉, 最適陰極防蝕電位는 陽極活性化支配의 境遇(分極抵抗이 極大-Case A)는 그 領域에서 分極電流가 最少인 分極電位이고, 酸素擴散支配의 경우(分極抵抗이 無限大-Case B)는 그 領域에서 防蝕電力이 最少인 分極電位이며, Case A와 B가 共存하는 경우는 防蝕電力이 적은 쪽의 防蝕電位가 最適陰極防蝕電位로 된다. 따라서 나의 防蝕電位決定法은 分極曲線의 外形에 의해서도 決定할 수 있는 아주 簡單한 方法이며, 環境의 比抵抗의 高低에 無關하게 적용되고 희박한 산용액중에도 적용되며, 交流임피단스法에 比하면 前述한 바와 같이 아주 簡單迅速하고 測定精度가 높으며 測定裝置도 아주 簡單하다.

따라서 나는 새論文을 곧 韓國腐蝕學會誌와 日本의 「材料와 環境」(舊防食技術)誌에 投稿하였다. 前者는 1990年 6月號[16]와 12月號[17]에 揭載되었고, 後者는 1991年 3月號[18]에 發表되었다. 이번에 投稿한 「材料와 環境」誌의 原稿審査는 그 文章의 表現問題로 若干 苦生되게 하였으나 防蝕電位의 決定法理論과 實驗結果의 考察에는 質問이 거의 없었다. 또 이 「材料와 環境」誌에 發表된 나의 論文은 美國에서 英語로 그대로 번역되어 Corrosion Engineering 誌[19]에 揭載發表되었다.

따라서 나는 世界的인 碩學들도 풀지 못한 防蝕工學의 核心問題였던 最適陰極防蝕電位의 決定法을 定立하여 論文으로서 그들에게 配布한 셈이 되었다. 또 防蝕工學과 電氣化學 등을 正常으로 工夫하지 못한 내가 「나는 하면 된다」는 信條 하나만을 가지고 이 難題를 풀었다는 것은 奇蹟에 가까운 일이다. 그러므로 나는 그間의 苦生을 잊고 가슴이 후련하였다.

또 이 硏究에서 春山와 水流의 두 敎授와 一時的으로 摩擦을 빚기는 하였으나 이 難題의 실마리를 그들의 硏究室에서 풀었으니 그들에게 感謝한다. 또 나의 分極抵抗에 의한 舊論文이 前述한 審査評의 理由에 의해서 防食技術誌에 揭載가 不可能하게 되었을 때 몹시 섭섭하였다. 그러나 그러한 未備한 論文이 그때 揭載되어있더라면 이 新論文에서와 같이 明快한 最適陰極防蝕電位의 決定法理論을 開發하지 못하였을 것이다. 따라서 그것은 轉禍爲福으로 된 셈이다. 나는 이 硏究論文(1990年 6月號)에

8. 陰極防蝕電位 決定法의 電氣防蝕圖 作成上 活用

Pourbaix의 腐蝕圖는 防蝕工學理論의 한 核心을 이루고 있다. 그러나 이것은 陰極防蝕法, 陽極防蝕法 및 酸化劑添加防蝕法의 可能性을 示唆하였을 뿐이고, 그것이 純電氣化學的 資料에 의해서 作圖되었기 때문에 實際防蝕에는 별다른 도움을 주지 못한다. 또 陽分極曲線은 그 外形에 의해서 어떤 金屬이 어떤 環境에서 腐蝕할 것인가, 不動態化할 것인가 혹은 過不動態되는가를 어느 程度까지 判別할 수 있으나 陰分極曲線은 從來까지 그 外形에 의해서 어떤 分極電位에서 防蝕이 이루어지는지를 判別할 수가 없었다. 그러므로 나는 陰分極曲線의 外形에 의해서 最適陰極防蝕電位를 決定할 수 있는 나의 理論을 活用해서 實際防蝕에 直接 利用할 수 있는 電氣防蝕圖를 作成하기로 하였다.

나는 1987~1988年의 2年間에 걸쳐서 電氣防蝕圖의 作成을 硏究하였다. 나는 黃酸, 窒酸 및 鹽酸의 溶液中의 炭素鋼, 스테인레스鋼, 鉛 및 銀을 대상으로 하고, 그 溶液濃度를 多樣하게 變化시켜서, 그들의 각각의 溶液中에서 各金屬의 陽分極曲線과 陰分極曲線을 測定하기로 하였다. 그리고 그들의 分極曲線의 外形에 의해서 그들 金屬의 腐蝕域, 不動態域, 不活性態域 및 過不動態域을 求하기로 하였다.

그러나 포텐쇼스타트에 의해서 測定되는 分極曲線은 內部分極曲線이 아니라 그 外部分極曲線이므로 特殊한 境遇가 아니면 그 外形에 의해서 直接 求하려는 電位와 電流를 求할 수가 없었다. 그러므로 나는 먼저 내가 測定한 많은 外部分極曲線을 類型別로 分類하고, 그 代表的인 4種의 外部分極曲線에 대해서 그 內部分極曲線을 그려서 求하려는 電位와 電流를 判別할 수 있는 標準을 만들었다. 그리고 그것에 對照해서 測定한 많은 外部分極曲線에서 그 目的의 電位와 電流를 判讀하고, 그 酸溶液의 濃度에 對해서 이 判讀한 電位와 電流를 圖示하여 酸溶液中의 各金屬의 電氣防蝕圖를 作成하였다.

이 電氣防蝕圖는 電位圖와 電流圖의 두個가 한 組를 이루나 그들에는 그 合金의 腐蝕域, 不活性態域, 不動態域 및 過不動態域이 明示된다. 따라서 이와같이 電氣防蝕圖를 作成해서 活用한다면 어떤 金屬을 어떤 環境에 使用할 때는 ① 그 金屬은 防蝕하지 않아도 좋은가, 防蝕하여야 한다면 ② 陽極防蝕하는 것이 좋은가 혹은 ③ 陰極防蝕하는 것이 좋은가를 判別하여 줄뿐만 아니라 防蝕할 때는 ④ 防蝕費(防蝕電力)가 얼마나 必要하고 ⑤ 그 防蝕施設費(施設容量)는 얼마나 되나의 設計資料까지도 提供하여 준다. 이와같은 電氣防蝕圖는 그 外部陰分極曲線의 外形에 의해서 그 最適陰極防蝕電位를 決定할 수 있는 方法을 開發하였기 때문에 作圖가 可能하였다.

나는 이 研究結果를 1987～1988年에 4回에 걸쳐서 韓國腐蝕學會誌[21~23]에 發表하였고, 그들을 綜合한 論文을 1989年에 韓國舶用機關學會誌에 揭載하였다. 그 結果 後者의 學會에 發表한 綜合論文[24]이 1989年 10月의 秋季學術發表會에서 論文賞을 받았다.

나는 길게는 18年間, 짧게는 8年間에 걸쳐서 最適陰極防蝕電位의 決定法을 研究하였다. 그 間 이 研究에 直接的으로나 間接的으로 도움을 준 여러분에게 感謝드리고, 研究費를 주신 文敎部와 韓國科學財團의 關係者 여러분에게도 謝意를 表한다. 또 나의 研究結果에 대해서 論文賞과 學術賞을 주신 日本腐食防食協會, 韓國舶用機關學會 및 韓國腐蝕學會 여러분에게도 敬意를 表한다.

參 考 文 獻

1. 電氣防食と私, 私は如何に勉強したか? 講演豫稿錄(1983)
2. 陰極防食の基礎と實用, 講演豫稿錄(1984)

Ⅰ. 交流임피다스에 의한 最適陰極防蝕電位 研究

3. 陰極防食された金屬の交流インピーダンス特性と防食電位, 防食技術, **34**, 1, 36～41(1985)－論文賞受賞
4. 金屬の電氣防食における防食電位の設定方法, 日本公開特許公報(A), 昭61－235580(1986)
5. 昭和62年度 腐食防食協會 表彰, 防食技術, **36**, 341－344(1987)
6. 陰極防食された炭素鋼の交流インピーダンス特性と最適防食電位, 防食技術, **36**, 23～26(1987)
7. Impedance Characteristics of Mild Steel under Cathodic Potential and Determination of an Optimum Protection Potential, Corrosion Engineering, **36**, 29～33(1987, Allerton Press Inc.)
8. 陰極防蝕한 金屬面의 交流임피단스特性과 防蝕電位, 韓國腐蝕學會誌, **14**, 3 40～46(1985)
9. 陰極防蝕한 炭素鋼의 交流임피단스特性과 最適防蝕電位, 韓國腐蝕學會誌, **16**, 1, 36～39(1987)
10. Determination of the Optimum Cathodic Protection Potential based on Faradaic Impedance, The America Electrochemical Society, 172nd Society Meeting, Vol. 87－2, 254(1987)

Ⅱ. 分極抵抗에 의한 最適陰極防蝕電位의 舊研究

11. 分極抵抗에 의한 海水中의 銅과 銅合金의 最適陰極防蝕電位의 研究, 韓國腐蝕學會誌, **14**, 4, 11～19(1985)
12. 分極抵抗에 의한 海水中의 炭素鋼과 스테인레스鋼의 最適陰極防蝕電位의 研究, 韓國腐蝕學會誌, **15**, 1, 3～7(1986)

13. 分極抵抗에 의한 海水中의 알루미늄과 그 合金의 最適陰極防蝕電位의 研究, 韓國腐蝕學會誌, **15**, 3, 3～7(1986)
14. 分極抵抗에 의한 海水中의 鉛合金의 最適陰極防蝕電位의 研究, 韓國腐蝕學會誌, **16**, 1, 14～17(1987)
15. 防食技術誌의 原稿審査評, 修正指摘과 質問書 및 同解明書(1987)

Ⅲ. 分極抵抗에 의한 最適陰極防蝕電位의 新研究

16. 重量減少法에 의한 海水中의 常用金屬의 最適陰極防蝕電位의 研究(① 海水中의 炭素鋼), 韓國腐蝕學會誌, **19**, 2, 69～74(1990)－**學術賞 受賞**
17. 重量減少法에 의한 海水中의 常用金屬의 最適陰極防蝕電位의 研究(② 海水中의 黃銅), 韓國腐蝕學會誌, **19**, 4, 169～174(1990)
18. 分極抵抗による海水中の實用金屬の最適陰極防食電位の決定, 材料と環境, **40**, 3, 177～182(1991)
19. Determination of the Optimum Cathodic Protection Potentials of Common Use Metals in Seawater by their Polarization Resistance, Corrosion Engineering, **40**, 3, 167～172(1991)

Ⅳ. 電氣防蝕圖의 研究(應用)

20. 黃酸溶液中의 炭素鋼의 電氣防蝕研究, 韓國腐蝕學會誌, **16**, 3, 11～18(1987)
21. 鹽酸溶液中의 스테인레스鋼과 銀의 電氣防蝕研究, 韓國腐蝕學會誌, **17**, 1, 27～34(1988)
22. 窒酸溶液中의 鐵鋼의 電氣防蝕研究, 韓國腐蝕學會誌, **17**, 2, 73～81(1988)
23. 黃酸溶液中의 鐵鋼과 鉛의 電氣防蝕研究, 韓國腐蝕學會誌, **17**, 3, 146～154(1988)
24. 窒酸과 黃酸溶液中의 鐵鋼의 電氣防蝕圖의 研究, 韓國舶用機關學會誌, **13**, 2, 139～159(1989)－**論文賞 受賞**