

## 지하 매설 구조물의 부식과 방식 VII. 외부전원에 의한 음극방식(I)

고 영 태

경기도 안산시 일동 277-1, 한국가스공사/연구개발원

### Corrosion and Protection of Underground Structures VII. Cathodic Protection by Impressed Current(I)

Y. T. Kho

Korea Gas Corporation/R&D Center 277-1 Il-dong, Ansan Kyunggi-do, 425-150, Korea

Cathodic protection utilizing impressed current(IC) is reviewed. Most of large-scale metallic structures need corrosion protection are protected by IC due to its reliability and efficiency compared to sacrificial anode protection. It is particularly suitable for structures which requires a considerable amount of protection current. Uniform distribution of current, therefore, becomes essential in IC method in order to avoid problems like under- or over-protection and interference. It is an appropriate selection and installation of anode and power supply unit that determines the reliability of IC system. Details on various types and shapes of IC anodes are described emphasizing those for underground application. The effects of backfill on current output and anode consumption are also described.

*Keywords : impressed current, cathodic protection, insoluble anode, backfill material.*

#### 1. 서 론

음극방식에 의한 부식방지 기술로서는 희생양극법, 외부전원법, 배류법 등이 있는데 이들의 개략적인 특성과 적용대상에 대해서는 전편(V. 음극방식 개론)에서 설명하였다. 본 란에서는 대형 구조물의 방식에 많이 적용되고 있는 외부전원에 의한 음극방식에 대해서 자세히 살펴보고자 한다.

외부전원법은 Fig. 1에 보이듯이 땅속에 매설한 통전용전극(불용성양극)에서 방식대상 구조

물로 직류전원장치에 의해 적당한 직류 전압을 주고, 임의로 설정한 방식전류를 유입시켜 부식을 방지하는 방법이다(본 강좌의 “V. 음극방식 개론” 참조). 이 방법은 희생양극법과 비교하여 큰 방식전류를 보낼 수 있어서 대형 구조물이나 배관의 방식에 효과적이다. 희생양극에 의한 방식의 경우에는 방식에 필요한 전류가 양극과 방식대상이 되는 구조물 사이의 전위차에 의한 전지작용으로 공급되지만, 외부전원법에서는 외부에서 인가되는 직류전원에 의해 전류 공급이 이루어진다. 따라서 외부전원용 양극은 불용성으

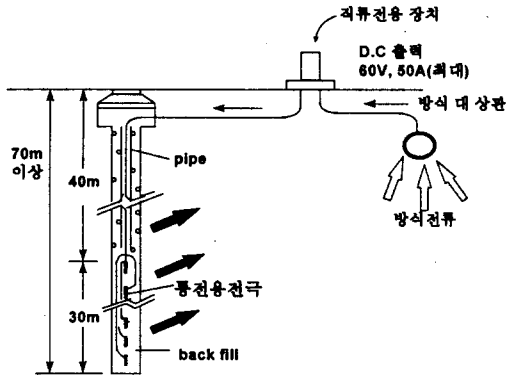


Fig. 1. Cathodic protection by impressed current.

로서 내구성을 충분히 확보하는 것이어야 하며 반응에 필요한 구동력은 외부에서 공급되어야 한다. 외부에서 인가되는 구동력에 의해 양극표면에서 전자가 생성되는 반응이 진행되고, 생성된 전자에 의해 방식하고자 하는 구조물을 음극화하게 되는 것이다.

외부전원법은 매설 구조물이나 콘크리트 구조물에 가장 일반적으로 적용되고 있는 방식법으로서 대형 플랜트의 지하배관이나 접지시설, 매설상태의 가스관이나 송유관, 대형 저장탱크 등에 이 방법이 적용되고 있다.<sup>1)</sup> 특히 우리나라의 경우 콘크리트 구조물의 부식이 사회적인 문제로 부각되고 있는데 외부전원에 의한 음극방식은 가장 합리적인 콘크리트 방식기술로 인식되고 있다.

## 2. 외부전원법의 장점과 단점

희생양극법과 비교할 때 외부전원법의 최대의 장점은 방식전류를 발생시키는 구동력에 거의 제한이 없다는 점이다. 다시 말해서 희생양극법의 구동력은 양극과 방식대상이 되는 금속의 자연전위 차이로서 수 volt 이하의 크기이나, 외부전원법에서는 구동력 자체를 60volt 이하의 범위에서 임의로 조정할 수 있게 된다. 따라서 외부전원법에서는 상황에 따라 출력조절이 가능하

며 희생양극으로는 방식효과를 달성하기 힘든 비저항이 큰 전해질 분위기에도 적용이 가능하다. 이 뿐만 아니라, 설계단계에서도 간섭을 최소화하면서도 적절한 전류분포가 이루어 질 수 있도록 양극의 위치를 조정할 수 있게 된다.

외부전원법을 사용할 때 주의하여야 할 사항은 인접한 다른 시설물에 영향을 미칠 수 있다는 점이다. 외부전원용 양극 혹은 방식되는 구조물(음극) 주변의 전위분포 양상에 따라 인접한 시설물의 전위가 영향을 받을 수 있으며, 음극간섭인 경우에는 부식이 발생할 수도 있다. 간섭현상에 대해서는 별도의 강좌에서 자세히 다루게 될 것이다. 또한 외부에서 공급되는 방식전류가 클 때는 피복의 박리나 과방식의 문제가 발생할 수 있다. 특히 폴리에틸렌 이외의 피복에서는 박리나 과방식에 따른 문제가 보고되고 있으므로 주의하여야 한다.<sup>2)</sup> 이 밖에도 외부전원법을 적용하기 위해서는 반드시 외부의 전원이 필요하며, 전원 역시 필요에 따라서는 방폭형이어야 하는 등 상황을 고려한 설계 및 관리가 반드시 필요하다.

매설물의 방식을 위해 음극방식을 시행하고자 할 때는 희생양극법이나 외부전원법 중의 하나를 선택하게 된다. 선택의 기준은 방식 성능과 비용이다. 비용의 측면에서는 설비(양극)의 수명 및 교체비용, 운전 비용, 유지보수 비용 등을 고려하게 된다. 일반적으로 외부전원법은 희생양극법에 비해 초기 투자비용은 크지만 수명이 거의 반영구적이어서 유지보수 비용은 작다고 할 수 있다. 방식성능의 측면에서는 필요한 방식전류량이 작을 때는(100m 당 1.5A 이하) 희생양극법이 유리하고, 피복상태의 불량으로 필요한 방식전류량이 크거나, 100m 당 1.5A 이하 이더라도 시간에 따라 변화하는 경우에는 외부전원법이 유리하다고 할 수 있다. 또한 전해질의 비저항이 커서 양극의 출력이 제한되는 경우에는 반드시 외부전원에 의한 음극방식이 적용되어야 한다. 참고로 피복되지 않은 강과, 피복

Table 1. Current requirements for cathodic protection of bare steel in various environments

Environment	mA/m <sup>2</sup> (mA/ft <sup>2</sup> )
Soil(resistivity <1,000 $\Omega$ -cm)	64.6(6.0)~269.0(25.0)
Soil(resistivity 1,000 - 10,000 $\Omega$ -cm)	32.3(3.0)~64.6(6.0)
Soil(resistivity 10,000 - 30,000 $\Omega$ -cm)	21.5(2.0)~32.3(3.0)
Soil(resistivity >30,000 $\Omega$ -cm)	10.8(1.0)~21.5(2.0)
Highly aggressive soil with canaerobic bacteria	161.4(15.0)~430.6(40.0)
Still fresh water	21.5(2.0)~43.0(4.0)
Moving fresh water	43.1(4.0)~64.6(6.0)
Turbulent fresh water	53.8(5.0)~161.5(15.0)
Hot fresh water	53.8(5.0)~161.5(15.0)
Still sea water	10.8(1.0)~32.3(3.0)
Moving sea water	32.3(3.0)~269.0(25.0)
Concrete	5.4(0.5)~16.1(1.5)

Table 2. Current Requirements for cathodic protection of coated steel

Environment	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$
Pipeline, epoxy or other high performance coating	0.001~0.005
Pipeline, reinforced coal tar coating	0.005~0.025
Pipeline, grease coating with wrapper	0.05~0.161
Pipeline, asphalt mastic 1/2" thick	0.001~0.005
Pipeline, old asphalt or other deteriorated coating	0.05~0.377
Pipeline, old painting coating	0.10~0.322
Tank bottoms	0.05~2.15
Tanks for cold portable water	0.05~2.15
Tanks for cold sea water	0.05~4.30
Tubulenr cold water or hot portable water tanks	0.322~3.22
Steel sheet piling, fresh water side	0.10~1.614
Steel sheet piling, sea water side	0.10~2.152
Steel sheet piling, soil side	0.05~1.076

상태에 따른 강 구조물에 대한 소요방식전류의 대략적인 크기를 Table 1과 2에 정리하였다.

### 3. 외부전원용 양극

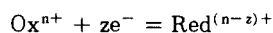
#### 3.1 외부전원용 양극으로서 요구되는 특성

어떠한 물질이라도 전기전도성만 있으면 외부 전원용 양극으로 사용할 수는 있지만 현실적으로는 전류에 의해 소모되는 속도가 작고 기계적으로 내구성이 충분한 재료만이 양극으로 사용 가능하다. 다시 말해서 희생양극과는 달리 외부

전원용 양극은 불용성(insoluble) 양극으로서 내구성을 충분히 확보하여야만 한다. 실제로 더 이상 사용하지 않은채 방치된 배관이나 레일과 같은 강구조물을 양극으로 사용하여 방지하는 경우도 있기는 하나 소모속도가 10kg/Ayr 정도로서 크기 때문에 일반적인 양극이라고 할 수는 없다.<sup>3)</sup>

외부전원용 양극은 전기화학적으로 안정한 금속(예 ; 귀금속류)과 전도성의 산화물층을 형성하여 부동태화하는 것의 두가지로 분류해 볼 수 있다. 어떠한 경우든 양극에서의 산화반응은 양극의 부식이 발생하는 전위보다 훨씬 낮은 전위에서 일어난다. 다시 말해서 양극자체의 소모에 의해 방식전류를 공급하는 것이 아니라 양극에서의 산화환원반응에 의해 전류가 공급되는 것이다. 즉, 양극은 반응에 참여하지는 않고 반응의 촉매로서 작용하게 된다.<sup>4)</sup>

따라서 희생양극의 자연전위는 충분히 낮아야(sufficiently negative) 할 뿐 아니라 분극정도가 가능한 작고(low polarizability), 전류효율은 가능한 높아야(high current efficiency) 한다. 그러나 외부전원법의 양극 자체는 반응에 참여하는 것이 아니므로 이러한 특성이 요구되지는 않는다. 일반적으로 사용되는 외부전원용 양극의 전위는 오히려 구조물의 전위보다 높다. 외부전원의 양극으로서 필요한 특성은 용해도가 낮고, 충격이나 진동에 의한 파손 가능성이 작으며 전도도가 크고 전류발생량이 커지더라도 양극손실이 무시할 수 있을 정도여야 한다는 점 등이다. 양극손실이 최소화되면서도 발생전류를 증가시킬 수 있기 위해서는 양극에서의 산화환원반응이 다음과 같은 반응이어야 한다.



산화환원반응은 크게 가스가 소모되거나( $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ) 생성되는( $\text{H}_2$ ) 반응과, 금속이온이 환원되는 반응으로 구분할 수 있다. 실제의 음극방식에서는

Table 3. Standard potential and conversion factors for electrochemical redox reactions

	EH (25 °C) (Volt)	f <sub>v</sub> (Lm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> /mAcm <sup>-2</sup> )
2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> = H <sub>2</sub>	0.00	4.18
O <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O + 4e <sup>-</sup> = 4OH <sup>-</sup>	+0.40	2.09
Cl <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> = 2Cl <sup>-</sup>	+1.36	4.18
Fe <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> = Fe <sup>2+</sup>	+0.77	
Cu <sup>2+</sup> + e <sup>-</sup> = Cu <sup>+</sup>	+0.16	
Cr <sup>2+</sup> + e <sup>-</sup> = Cr <sup>+</sup>	-0.41	

가스가 소모되거나 생성되는 양이 문제가 되는 경우가 있는데 이는 다음의 식으로 구할 수 있다.

$$j_v = \frac{V}{St} = f_v J$$

$$f_v = \frac{V_m}{zF} = \frac{0.373}{z} \left( \frac{V_m}{L \text{ mol}^{-1}} \right) \frac{L m^{-2} h^{-1}}{mA cm^{-2}}$$

이 식에서  $j_v$ 는 가스가 소모되거나 생성되는 속도,  $S$ 는 면적,  $t$ 는 시간,  $V$ 와  $V_m$ 은 각각 가스의 체적과 표준상태에서의 1mole의 체적을 의미한다.  $V_m = 22.4L$ 이면 위 식은 아래와 같이 된다.

$$f_v = \frac{8.36}{z} \frac{L m^{-2} h^{-1}}{mA cm^{-2}}$$

양극에서 발생할 수 있는 산화환원반응의 종류와 표준전위 및 환산계수를 Table 3에 정리하였다. 이러한 반응이 진행되는 양극 주변의 pH는 감소하게 된다.

이상에서 언급한 바와 같이, 어떠한 물질이라도 전기전도성만 있으면 외부전원용 양극으로 사용할 수는 있지만 실제 양극으로 사용될 수 있는 금속의 수는 제한적이다. 현재 사용되고 있는 양극으로는 흑연(graphite), 산화철(magnetite), 고규소주철(high silicon iron), 연-은 합금(lead-silver alloy), valve metal이 피복된 것 등이다. Valve metal 이란 높은 전위에서 안정한 부동태막(비전자전도성)을 형성하는 것들로서 titanium, niobium, tantalum, tungsten 등이

Table 4. Composition and properties of impressed current anodes

Type	Composition (wt %)	Density (g cm <sup>-3</sup> )	Anode current density (A m <sup>-2</sup> )		Anode consumption (g A <sup>-1</sup> yr <sup>-1</sup> )
			max.	min.	
Graphite		1.6~2.1	51~150	10~50	300~1000
High Si iron	14 Si, 1 C, (5 Cr or 1 Mn or 1 to 3 Mo)	7.0~7.2	300	10~50	90~250
Magnetite	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + additions	5.2	-	90~100	1.5~2.5
Lead-silver alloy 1	1 Ag, 6 Sb remainder Pb	11.0~11.2	300	50~200	45~90
Lead-silver alloy 2	1 Ag, 5 Sb remainder Pb	11.0~11.2	300	100~250	30~80
Lead platinum	Lead + Pt pins	11.0~11.2	300	100~250	2~60

다. 가장 알려진 예로서는 platinized titanium anode가 있다. 최근에는 전자전도성을 갖는 세라믹재료를 피복한 양극이 개발되었는데 소모속도가 작고, 산소투과가 없는 등 매우 우수한 특성을 보이는 것으로 평가되고 있다. Table 4에 여러가지 외부전원용 양극의 특성을 개략적으로 정리하였다.

외부전원용 양극을 제작하거나 사용함에 있어서 특별히 주의할 점은 양극에 연결된 cable과 관련된 문제이다. 양극 cable의 절연상태는 반드시 확인되어야 하는데 이것은 cable의 절연에 문제가 있을 경우에는 cable이 마치 희생양극과 같은 작용으로 용해되어 버리기 때문이다. 또한 cable은 양극의 끝부분에 연결하는 것보다는 중심부에 연결하는 것이 좋다. 이것은 양극의 끝부분이 중심부에 비해 1~11/2배의 속도로 소모되는 end-effect를 고려한 것이다. Fig. 2에 흑연양극의 cable 연결상태를 예로 제시하였다. Fig. 3은 외부전원과의 연결방식이 상이한 두가지의 양극의 실물 사진을 보여주고 있다. 이 하에서는 여러가지의 외부전원용 양극에 대해서 살펴보고자 한다.

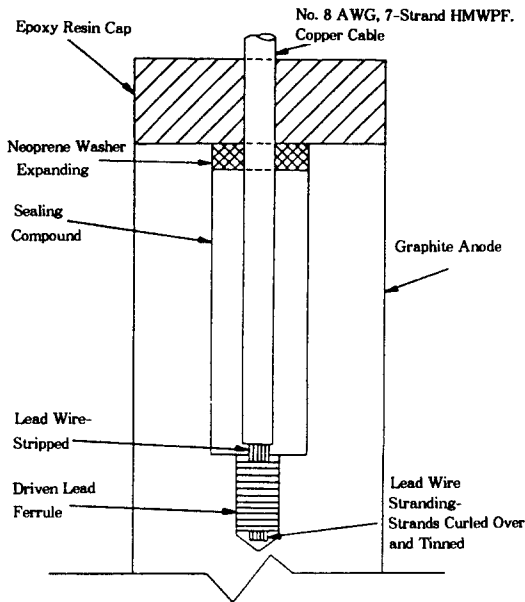


Fig. 2. Example of anode-to-cable connection.

### 3.2 여러가지 외부전원용 양극

#### 3.2.1 흑연 (graphite)

매설양극으로 가장 일반적으로 사용되는 양극이다. 흑연 양극은 coke나 carbon을 고온에서 용해하여 제조하는데 고분자수지나 wax 또는 oil을 주입하여 기공을 줄임으로서 수분침투를 막고 산화저항성을 높게 된다. 흑연양극의 비중은  $1.6 \sim 2.1 \text{ gcm}^{-3}$ , 전기전도도는  $200 \sim 700 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  정도이며 가격이 비교적 싸다. 그러나 기계적 충격에 약하고, 소모속도를 줄이기 위해 인가할 수 있는 전류밀도의 크기가 제한된다는 단점이 있다. 흑연양극의 소모속도는 인가 전류밀도가 증가함에 따라 증가하여 토양분위기에서는  $20 \text{ Am}^{-2}$ 에서  $1.5 \text{ kg A}^{-1} \text{ yr}^{-1}$  정도가 된다. 일반적으로 수용액중에서의 소모속도는 토양에서의 그것에 비해 작으며 특히 해수중에서는 담수나 brackish water의 경우보다도 작아진다.<sup>5)</sup> 해수에서  $10 \sim 50 \text{ Am}^{-2}$ 의 전류밀도이면 소모속도는  $300 \sim 1000 \text{ g A}^{-1} \text{ yr}^{-1}$  정도이다. Graphite 양극은

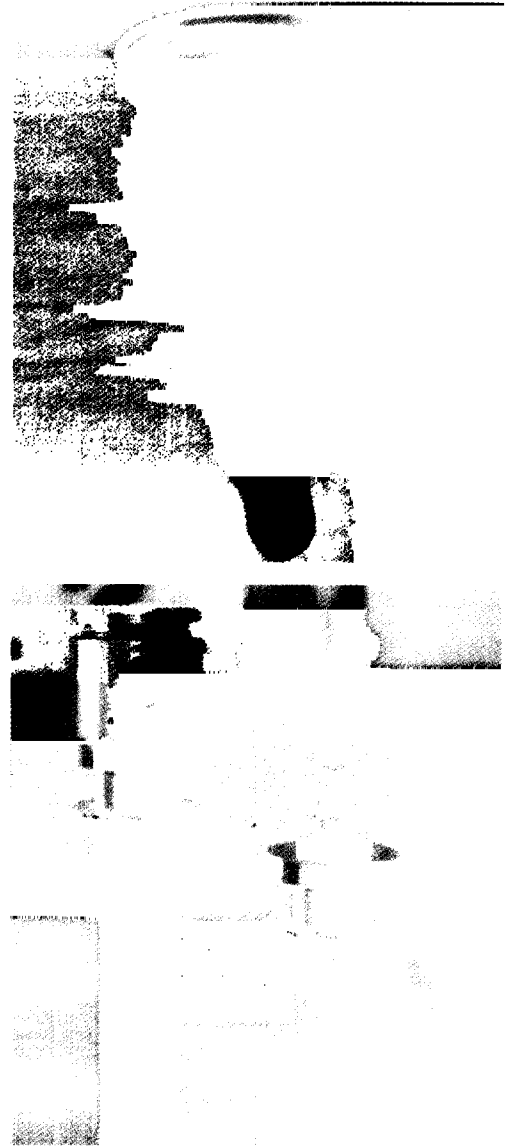


Fig. 3. Impressed current cathodic protection anodes. left : HSCBCI, cable connection, right : Pb-Ag, plug-in type.

backfill 없이도 사용이 가능하지만 소모속도가 문제가 되는 경우에는 backfill에 의해 소모속도를 1/5 정도로 줄일 수 있다.<sup>6)</sup>

흑연양극에서 생성되는 반응생성물은 모두 gas 상이다. 토양이나 담수중에서는  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ 가

**Table 5. Recommended maximum current density for graphite anodes**

	Sea water	Fresh water	Soil
Maximum current density(A/m <sup>2</sup> )	40.4	2.69	10.8
Equivalent current <sup>a</sup> on 3"×60" anode(A)	15	1	4
Equivalent current <sup>a</sup> on 4"×80" anode(A)	36.6	1.7	7.1

<sup>a</sup> 시판되고 있는 원통형 표준양극 규격 (지름×길이).

해수중에서는 이 밖에도 Cl<sub>2</sub>가 생성된다. 이러한 gas들은 적절히 제거되지 않으면 양극주변의 수분을 제거하여 저항을 증가시키는 원인이 되므로 적절히 배기될 수 있도록 하여야 한다. 이러한 gas 들은 양극수명에도 영향을 미치게 되는데 최적의 수명을 보장하기 위해서는 Table 5에 표시된 전류밀도를 초과하여서는 안된다. Table 6에 범용으로 많이 사용되는 흑연양극의 규격을 요약하였다.

### 3.2.2 고규소주철 양극(high silicon cast iron)

현재 우리나라에서 가장 많이 사용되고 있는 양극중의 하나로서 14~15%의 Si와 1% C 및 미량의 Mn, Mo를 함유하는 철합금이다. 이 합금은 양극전류에 의해 SiO<sub>2</sub>의 피막을 형성하게 되는데, 이 피막은 염소이온이 존재하지 않는한 매우 안정하여 양극의 소모속도를 일방강의 1/20 수준으로(450gr A<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>) 줄여주므로 불용성 양극의 특징을 갖게된다. 그러나 이 양극은 염소이온이 존재하는 해수등의 분위기에서는 사용이 불가능하다. 따라서 이 양극은 토양이나 담수분위기에서 사용된다. 근래에는 염소이온에 대한 저항성을 부여할 목적으로 5% Cr, 1% Mn, 또는 1~3% Mo이 첨가된 양극이 개발되었다. 이 양극은 HSCBCI (high silicon chromium bearing cast iron)로 불리고 있으며, 실제로 현장에서 사용되고 있는 고규소주철 양극의 대부분을 차지하고 있다. HSCBCI의 표준규격(ASTM Spec A518-Gr.2)을 Table 7에 정리하

**Table 6. Specifications for commercially available graphite anodes**

Composition	
Impregrant( 합성수지, oil, wax)	6.5wt% max
Ash	1.5wt% max
Moisture and volatile matter	0.5wt% max
Water soluble matter	1.0wt% max
Graphite	remainder
Physical properties	
Density	1.60g cm <sup>-3</sup> max
Resistivity	0.0011Ω-cm max
Mechanical requirement	
Leadwire connection strength	238kg minimum

**Table 7. Specifications for commercially available high silicon cast iron anode(ASTM Specification A518-GR.2)**

Composition		
Silicon	14.5%	Chromium 4.50%
Carbon	0.95%	Manganese 0.75%
Iron	remainder	
Mechanical/Physical properties		
Tensile strength	15,000psi	
Compressive strength	100,000psi	
Hardness	520 Brinell	
Specific gravity	7.0g cm <sup>-3</sup>	
Melting point	2,300°F	
Specific resistance	72μΩ/cm <sup>-3</sup>	
Coefficient of expansion	7.33μin/in/°F	

였다. 이 양극은 금속이므로 비금속인 흑연양극과 비교하여 기계적인 특성은 우수하나 연신율이 작고 열팽창에 민감하므로 기계적 충격이나 열충격에 주의하여야 한다.

이 양극은 매우 광범위하게 사용되고 있으며 다양한 형태와 크기의 양극으로 제작되고 있다. 양극선택에 있어서는 다른 외부전원용 양극과 마찬가지로 cable과 양극의 연결상태를 세밀히 점검하여야 한다. Cable과 양극의 연결방법으로는 epoxy seal, teflon seal 및 center connection 등의 방법이 사용되는데 necking 문제를 최소화할 수 있는 center connection 방법이 선호되고 있는 추세이다. 이 양극은 흔히 backfill 없이 적

용되기도 하는데 가능하면 backfill을 시행하여 접지저항을 줄이는 것이 좋다. 이 양극의 backfill 재료는 petroleum coke가 많이 사용된다.

### 3.2.3 자성산화철 양극(magnetite anode)

Magnetite( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )는 결정결합 특성으로 인해 전자전도성을 갖게되는데 비저항은  $5.2 \times 10^{-3} \sim 10 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 의 범위이다. 자연산의 magnetite는 철강의 원료로서 매우 풍부한 매장량이 확보되어 있다. 양극으로 사용되는 magnetite는 소량의 다른 광물을 첨가하여 용융점을 낮추어 주물의 형태로 제조된다. 이 양극의 소모속도는  $90 \sim 100 \text{ Am}^{-2}$ 의 전류밀도에서  $1.5 \text{ g A}^{-1} \text{ yr}^{-1}$  정도로서 매우 작다. Magnetite는 토양이나 수용액 분위기에서 모두 사용할 수 있고, 고전압 조건에서도 안정한 특성이 있으나 제작이 어렵고 brittle한 특성 때문에 근래에는 거의 사용되지 않는 경우가 없다.

### 3.2.4 연-은 합금 양극(lead-silver alloy anodes)

해수나 고농도의 염소분위기에서 주로 사용되는 양극으로서 선박이나 해양구조물에 적용되었다. 초창기의 pb-Ag 양극의 조성은 1% Ag, 6% Sb였으나 근래에 많이 사용되는 양극은 1% Ag, 5% Sb, 1% Sn의 조성이다. Sb는 연한 Pb의 기계적 강도를 증가시키며, Ag와 Sn은 전도성이 양호한 두꺼운 산화납층( $\text{PbO}_2$ )을 형성하게 한다. Pt-pin이 첨가된 합금양극이 사용되기도 한다. 이 양극은 최근에는 널리 사용되지 않으나 고농도의 염소분위기에서는 다른 양극보다 우수한 특성을 보이므로 고려해 볼 만한 양극이다. 일단 형성된  $\text{PbO}_2$  층은 전류가 차단되면 모재로부터 분리되는 특성이 있으므로 연속적으로 전류가 공급되어야 함에 주의하여야 한다.

### 3.2.5 귀금속피복 양극(anodes with noble metal coating)

이상에서 설명한 양극들의 소모속도는 수십 ~

수백  $\text{g A}^{-1} \text{ yr}^{-1}$  정도로서 큰 방식전류가 필요하거나, 장기간에 걸쳐 보수없이 사용하기에는 부적합하다. 이러한 경우에 생각할 수 있는 양극이 귀금속이나 금속산화물이 피복된 양극이다 (Table 8 참조).

귀금속 양극은 약 40여년 전에 J.B.Cotton이 백금을 외부전원용 양극으로 사용할 수 있다고 제안함으로써 관심을 끌기 시작하였다. 백금양극을 사용할 경우 인가전압에는 거의 제한이 없으며 양극손실이 극히 작은 상태에서  $10^4 \text{ Am}^{-2}$ 까지의 전류를 발생시킬 수 있다. 그러나 백금양극은 무거울 뿐 아니라 매우 실용화하기에는 고가라는 점이 단점으로 지적되었다. 백금양극의 특성을 살리고 단점을 살리기 위한 양극개발이 추진되었다.

이러한 개발노력으로 처음 소개된 양극은 Ti에 백금이 피복된 것이었다(Ti/Pt). Titanium은 비중  $4.5 \text{ gcm}^{-3}$ 의 경금속으로서 흔히 “valve metal”이라고 불리는 금속이다. Ti는 전위상승에 의해 부동태 피막을 형성하게 되는데<sup>7)</sup> 백금피복을 위해서는 etching에 의해 완전히 제거되어야 한다. 산화피막을 제거한 후에 전기화학적(plating), 열적(deposition) 혹은 기계적(cladding) 방법으로 백금을 피복하게 된다. 전기화학적이나 열적인 방법으로 피복된 백금층은 다공성이고 피복두께는  $2.5 \sim 10 \mu\text{m}$  정도이나, cladding하였을 경우는 pore가 없는 두꺼운 피복을 얻을 수 있어서 양극으로서는 우수한 특성을 나타낸다. 그러나 후자의 방법을 위해서는 다량의 백금을 소모하게 되므로 전자의 방법이 주로 이용된다. 다공성의 얇은 백금피복이라 하더라도 대부분의 경우에 양극으로서의 백금의 특성을 그대로 유지하게 된다. 그러나 pore 내의  $\text{TiO}_2$ 가 안정하지 못하게 되는 조건(고전압)에서는 백금피복층이 박리되어 Ti와 분리되므로 주의하여야 한다.

일반적으로 외부전원용 양극에 공급되는 직류 전기의 품질은 문제시 되지 않으나 백금피복 양

Table 8. Composition and properties of noble metals with metal oxide coatings

Substrate metal	Density (gcm <sup>-3</sup> )	Coating	Density (gcm <sup>-3</sup> )	Coating thickness (μm)	Anode current density(Am <sup>-2</sup> )		Allowable maximum driving voltage(Volt)	Consumption rate (mgA <sup>-1</sup> yr <sup>-1</sup> )
					max.	avg.		
Platinum	21.45	platinum	21.45	solid	>10 <sup>4</sup>			<2
Titanium	4.5	-	-	-			12 to 14	
Niobium	8.4	-	-	-			about 50(<100)	
Tantalum	16.6	-	-	-			>100	
Ti, Nb, Ta		platinum	21.45	2.5 to 10	>10 <sup>3</sup>	600~800		4~10
Ti, Nb, Ta		lithium ferrite	6~12	<25	>10 <sup>3</sup>	100~600		1~6

극의 경우에는 그렇지 않다. 외부전원법에서는 정류기에 의해 교류를 직류로 변환시켜 양극과 구조물 사이에 직류를 인가하게 되는데, 교류로부터 변환된 직류에는 잔류파형(residual ripple)이 남게된다.<sup>8)</sup> 연구결과에 의하면 이러한 잔류파는 다른 양극에는 거의 영향을 주지 않으나, 백금피복 양극에 대해서는 백금의 손실을 초래한다고 한다. 특히 잔류파의 주파수가 낮을수록 소모속도가 증가되는 것으로 알려져 있으므로 정류기 선택에 신중하여야 한다.

Titanium 산화피막이 안정한 전위영역(<6V)이 문제시 될 때는 다른 valve metal을 하지금속으로 사용하게 된다. 다시 말해서 전도성이 양호한 전해질 분위기에서는 고전류가 필요한 경우에도 양극의 전위를 크게 높힐 필요가 없으므로 문제시되지 않으나, 담수와 같이 전도성이 좋지 못한 경우에는 높은 전위가 필요하게 되어 Ti/Pt 전극을 사용할 수 없게 된다. 특히 Ti 산화피막의 파괴전위는 온도 증가에 따라 낮아져서 90℃에서는 2.4V 정도로 낮아지고, 전해질에 염화수소, 불화수소 등이 존재할 때도 산화피막이 안정하지 못하므로 다른 양극을 선택하는 것이 바람직하다. 이러한 분위기에서는 Pt 대신에 iridium(Ir)을 피복한 전극이나, Ti 대신에 Ti와 유사한 특성을 지니나 훨씬 안정한 niobium(Nb)이나 tantalum(Ta)을 하지금속으로 하는 전극들을 사용하여야 할 것이다. 실제로는 경제적으로 유리한 Nb/Pt, Ta/Pt 전극이 많이 사용된다. 이 전극들은 불화물(fluoride) 분위기만

아니라면 거의 아무런 제한없이 안심하고 사용할 수 있는 우수한 전극이다.

### 3.2.6 금속산화물 피복 양극(metal oxide coated anodes)

최근에 개발노력이 집중되고 있는 양극은 valve metal에 전도성의 세라믹인 금속산화물(p-conducting spinel ferrite : 예 cobalt, nickel, lithium ferrites)을 피복한 양극이다. 특히 lithium ferrite는 하지금속인 Ti, Nb 등과 밀착력이 우수하고, Li<sup>+</sup> 이온을 갖는 perovskite 구조 물질을 첨가하면 전기전도도까지 개선할 수 있어서 각광받는 양극이다. Lithium ferrite 양극의 소모속도는 해수에서는 10<sup>-3</sup>g A<sup>-1</sup>yr<sup>-1</sup>, 담수에서는 6×10<sup>-3</sup>g A<sup>-1</sup>yr<sup>-1</sup>, 토양에서는(backfill 있을 경우) 10<sup>-3</sup>g A<sup>-1</sup>yr<sup>-1</sup> 정도로 매우 낮다. 더우기 경도가 높아서 마모에 의한 손상의 위험이 작으므로 매설배관이나 콘크리트 구조물 등에 적합한 양극이다. 매설배관의 경우 우리나라에서는 아직까지 고규소주철 양극이 대부분 사용되고 있으나, 장기적인 측면에서 이러한 양극의 개발 및 적용을 고려해 보아야 할 것이다.

### 3.2.7 고분자 양극(polymer anode)

고분자에 흑연분말을 섞어 전도성을 부여한 plastic을 이용한 양극이다. 이 양극은 동선에 이러한 고분자를 피복하여 cable 형태로 제작하고 자체적으로 유연성이 있으므로 복잡한 형태의 시설물을 방식할 수 있다.



### 3.3 외부전원용 양극의 형태 및 설치

다양한 형태와 크기의 양극이 시판되고 있거나 제작될 수 있으므로 사용환경에 따라 적절한 것을 고를 수 있다. 토양에 매설되는 고규소주철 양극은 보통 원통형으로서 직경 3~11cm, 길이 25~150cm 정도이다. 이 양극은 cable 접속부분이 조금 두터운 원추형으로서 cable은 brazing이나 wedging에 의해 양극과 연결된다. 현장에서 사용되고 있는 양극을 조사해 보면 설계수명 이전에 이상을 보인 양극의 90%가 cable과 양극의 접속부에서의 문제가 원인인 것으로 밝혀지고 있다. 접속부의 절연에 대해서는 다음의 강좌에서 살펴보게 될 것이다. 양극의 무게가 무거워지면 설치시에도 carrying rope를 사용하여 cable을 지지하여 접속부를 최대한 보호하여야 한다.

외부전원용 양극의 매설시에도 backfill을 사용하는 것이 여러가지 면에서 유리하다. 입자크기 2~15mm의 탄소함량이 80~90% 정도인 blast furnace coke가 많이 사용되는데 이것의 비저항은 0.2~0.5 $\Omega$ m이다. Backfill에 의해 양극 반응 생성물인 gas( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $Cl_2$ )가 쉽게 배출되어 gas lock에 의해 부분적으로 저항이 증가되는 문제를 예방할 수 있다. Coke는 전자전도성 물질이므로 양극 표면적이 확장되는 효과도 함께 얻게된다. Backfill 없이 매설된 양극의 접지저항은 시간에 따라 증가하여 2년 후에는 거의 2배 정도의 저항값을 보인다. 그러나 coke backfill을 사용한 양극의 접지저항은 수년이 지난 후에도 일정하게 유지되고 있음을 알 수 있다. 이상에서 열거한 이유들로 인하여 backfill은 양극의 성능을 유지해 주고 특히 소모속도를 낮추어 준다.<sup>9)</sup> 양극반응에 의해 과량의 산(acid)이 생성되는 것을 방지하기 위하여 lime이 첨가되는 경우도 있다.

매설용 금속산화물 피복 양극 역시 원통형이 (16~25mm dia  $\times$  250~1,000mm length) 보통이

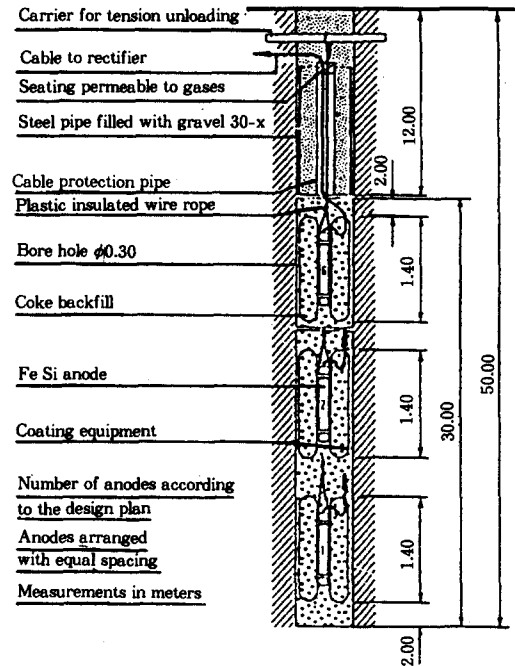


Fig. 4. Construction of deep-well anode bed.

다. 이 양극은 하나의 일체형이나 여러개의 양극이 연결고리에 부착된 chain의 형태로 제작된다. 금속산화물 피복 양극은 가볍기 때문에 deep well 양극으로 적합하다. 이 양극 역시 backfill 시공이 권장되고 있으며 backfill 재료로는 비저항 0.1~0.5 $\Omega$ m의 petroleum coke가 많이 사용된다. Deep well 시공에서는 특히 backfill 재의 충전에 주의하여야 하는데 충전시 비눗물을 뿌려주면 빠른 시간내에 고르게 충전되는 효과를 얻을 수 있다. 또한 이 경우에는 가스의 배출을 위한 별도의 pipe를 매설하여야 한다. Fig. 4는 deep well 양극이 설치된 예를 보여주고 있다.

전극의 수량 및 설치방법에 대해서는 소요방식전류, 토양 비저항, 내용 년수, 부근 타매설물의 영향 등을 고려하여 결정해야 한다. 또한 전극의 매설위치는 매설판에서 될 수 있는 한 멀리 떨어지고 토양 비저항이 낮은 장소가 좋은데, 일반적으로는 소요방식전류의 크기에 따라 천매

식, 심매식의 방법이 있다. 천매식의 경우에도 GL-75cm 이상의 깊이로 묻어야 한다. 또한 심매식의 경우 통상 GL-수10m 이상의 깊이로 하고, 통전용 전극에 통전 불능의 전극이 생긴 경우의 보정을 고려한 전극재생방식을 채용하는 경우도 있다. 전극설치에 대한 자세한 내용은 방식설계편에서 다루게 될 것이다.

수용액에서는 토양에서 사용되는 흑연이나 고규소주철 양극과 함께 Pb-Ag 합금, 산하물피복 양극등이 사용된다. 양극의 형태는 원통형, tube형, disc형, ingot형, rod형 등으로 다양하다. 여러개의 disc나 rod형 양극이 한 묶음으로되는 양극의 경우에는 양극접지저항 계산시에 인접한 양극에 의한 간섭효과를 고려해 주어야 한다. Pipe나 tank의 내면을 방식할 경우에는 rod형 양극을 사용할 수 있다.

## References

1. 선진 외국에서는 활발한 기술개발이 이루어지고 있으며 향후 우리나라에서도 음극방식의 주된 방법이 될 것이다. 그러나 희생양극법과 비교해 볼 때 외부전원법과 관련된 우리나라의 기술수준은 다소 낙후되어 있는 실정인 바 방식설계, 양극개발, 정류기개발 등에 대한 관심이 필요하다고 하겠다.
2. 과방식에 대한 기준은 아직 세계적으로 정립되어 있지 않은 상태이다. 이것은 과방식에 의한 문제(피복의 음극부식 및 금속의 수소취화)가 피복 및 금속의 종류에 따라 매우 달라지기 때문이다. 최근 우리나라에서는 과방식에 대한 기준을 제정하여야 한다는 주장이 제기되고 있으며, 그 논거로서 역청계 피복의 탄소강에 대한 경험적 수치들이 제시되고 있다. 과방식기준은 반드시 피복과 재료라는 적용대상이 명시되지 않고서는 의미가 없음을 밝혀두고자 한다.
3. 철은 거의 100%의 전류효율로 용해되어  $Fe(II)$  이온으로 되므로 1kg의 철은 약 960Ah의 전류를 발생시킨다. 이처럼 철은 용해속도가 커서 소요방식전류가 10A인 구조물을 20년간 방식하기 위해서는 최소한 2 ton의 철이 필요하게 된다. 주의할 점은 철을 지하매설 상태로 이용할 때는 반드시 coke breeze로 backfill 해 주어야 한다는 점이다.
4. 예외적으로 "Cathelco process"라고 하는 공정에서는 양극으로서 알루미늄 이외에 구리가 사용된다. 이 공정의 목적은 방식이외에 용출된 구리에 의해 독성의 구리화합물이 생성되게하여 해조류(algal)의 번식을 억제하기 위한 것이다.
5. 흑연양극에서는 양극반응의 결과 gas 상태의 생성물이 만들어진다. 양극소모의 주된 원인은 양극반응이 산소환원보다는 탄소의 산화반응( $C + O_2 = CO_2$  또는  $C + 2HCl = CO_2 + 2HCl$ )이 진행되기 때문이다.
6. 매설되는 양극에 backfill을 사용하지 않을 경우에는 특정한 부위의 저항이 다른 부위와 크게 달라져 양극의 소모가 집중되는 현상이 발생하기도 한다. 특히 양극 상부의 비저항이 낮아져 발생하는 necking 현상이 자주 관찰된다. 따라서 토양중에 매설되는 양극에는 backfill을 채워주는 것이 합리적이라 하겠다.
7. Ti의 부동태 피막은 전기전도성이 거의 없으며 6V까지는 매우 안정하다. 이 피막은 초기에는 orthorhombic 구조를 갖는 brookite이나 두께가 증가함에 따라 tetragonal 구조를 갖는 anatase로 변화된다.
8. 정류되지 않은 교류성분을 의미한다. 잔류파의 정도는 ac 전원, 정류기의 종류 및 성능에 따라 달라지게 되는데, bridge형에서는 50~100Hz의 저주파수가, three-phase형에서는 300Hz의 고주파 잔류파가 남게된다.
9. 사용조건에 따라 다르나 backfill이 없을 때의 소모속도는 backfill한 경우에 비해 고규소주철 양극은 2.5배, 흑연양극은 5~10배의 소모속도를 보인다.