

〈研究資料〉

## 陰極防蝕된 炭素鋼의 交流 임피탄스 특성과 最適防蝕電位\*

田 大 熙 譯

韓國海洋大學 防蝕研究室

### 1. 緒 言

陰極防蝕에 있어서 最適의 防蝕電位를 選定한다는 것은 腐蝕의 抑制는 물론이고 에너지의 節約이나 過防蝕에 의한 障害를 予防하는데도 重要하다. 이러한에도 불구하고 實用되고 있는 陰極防蝕電位는 經驗的인 값, 예를 들면 中性溶液中的 軟鋼<sup>2-4</sup>의  $-0.77V/SCE$ , 腐蝕電位부터  $-0.3V$ 를 分極시키는 등, 理論的根拠가 稀薄한 경우가 많다.

筆者들은 前報<sup>1</sup>에서 最適陰極防蝕電位는 파라데이 임피탄스가 極大로 되는 電位와 一致한다는 것을 理論解析에 의해서 發見하고 파라데이 임피탄스의 電位依存性을 測定함으로써 最適한 陰極防蝕電位를 決定하는 것이 理論的으로 可能하다고 報告하였다. 또 이 方法의 다른 한 利點은 防蝕의 모니터링이 可能하게 된다는 것이다. 特히 腐蝕環境이 變할 可能性이 있는 경우 防蝕效果를 모니터링한다는 것은 대단히 重要함에도 불구하고 現段階로는 被防蝕體의 電位를 測定하는 데에 不過하다. 그러므로 本報는 3.5% 食塩水中의 炭素鋼의 例를 들어서 前報의 理論解析結果를 實際의 系에서 檢討하는 동시에 陰極防蝕모니터링의 具體的인 方法에 대해서 檢討하였다.

### 2. 實驗方法

#### 2.1 實驗槽

試料極은 直徑 13mm의 炭素鋼(S40C)의 円棒을 約 10mm 길이로 切取하여 熱間硬化樹脂에 埋込한 後에 一端을 砂布로 1,000번까지 研磨하였고 他端은 導線을 取付한 것이며, 試驗에는 트리클로에틸렌과 메틸알코올로 超音波洗淨한 後에 사용하였다. 따라서 이 電極의 面積은 約 1.3cm<sup>2</sup>이다. Bode線圖 測定用電極은 約 100cm<sup>2</sup>의 電極面積을 가진 板이며, 試料極과 同一하게 處理해서 사용하였다.

電解液은 海水를 想定해서 3.5% 食塩水를 自然通氣狀態로 사용하였다. 測定槽는 試料極과 10mm × 10mm의 白金板對極을 對向시켜서 電解液에 浸漬하였고, 基準電極으로는 KCl飽和의 銀·塩化銀電極을 사용하였으며, 電位는 모두 이 電極基準으로 表示하였다.

#### 2.2. 測定方法

分極曲線의 測定은 浸漬電位가 安定한 後에 1mV/sec의 電位走査速度로 浸漬電位에서  $-0.2V$ 까지 陽分極하고, 다시 다른 試料로서 同一하게 浸漬電位에서  $-1.3V$ 까지 陰分極시켰다. 또 IR drop은 自動液抵抗測定補正裝置(IR Compensator 2024, 東方技研)에 의해서 補正하였다. 임피탄스測定도 同一한 試驗槽를 사용해서 自然腐蝕狀態와 陰極防蝕狀態에서  $10^{-3} \sim 10^4$  Hz의 周波數範圍에서 周波數応答

\*本報는 前報(防食技術 34, 1, 36~41—韓國腐蝕學會誌, 14, 3, 40~46, 1985)의 理論解析에 대한 實驗的研究이며, 譯者가 東京工業大學 春山研究室에서 研究하던 것을 中國의 侯保榮(Hou Bao-Rong)이 實測하고 同研究室의 西方篤가 整理하여 防食技術 36卷 | 1号 23~26面(1987)에 共同發表한 것임.

解析器(FRA : NF回路 S5720)에 의해서 測定하였다.

腐蝕重量減少量은 40mm×125mm×0.2mm의 炭素鋼板을 各 陰極防蝕電位로 3日間 維持한 後에 이비트(朝日化学工業)에 의해서 表面스케일을 除去하고 超音波洗淨한 後에 重量變化를 測定함으로써 求하였다.

### 3. 測定結果와 考察

#### 3.1. 炭素鋼의 分極曲線과 임피던스舉動

##### 3.1.1. 分極舉動

Fig. 1은 測定된 炭素鋼의 分極曲線이다. 腐蝕電位  $E_{cor}$ 은 浸漬한 後에 卑方向으로 이동해서 약 1時間 後에 -0.53V에 도달하고 약 1日후에는 -0.55V에서 安定되었다. 一般의 中性溶液中의 鐵에서 陽極側의 反應은 (1)식으로 表示된다. 이것은 鐵의 溶解反應이며, 本實驗에서 그 Tafel勾配가 약 75mV/decade이다. 또 陰極側은 溶存酸素의 還元反應<(2)式>과 물의 還元反應<(3)式>이며, 本實驗의 結果에서는 完전한 溶存酸素의 擴散律速으로 되지 않고 多少의 電位依存性을 보인다. 後者は 약138

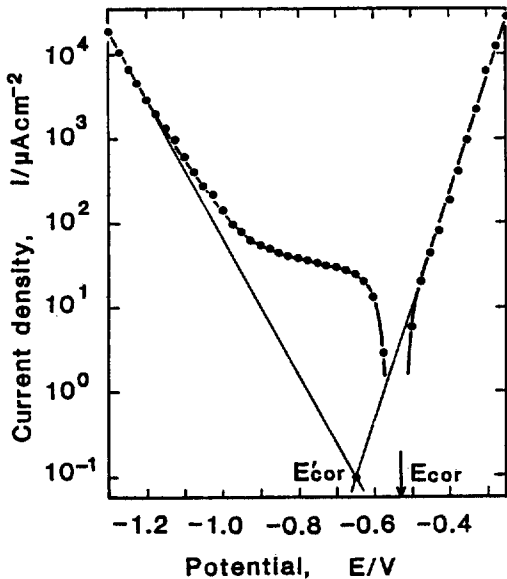
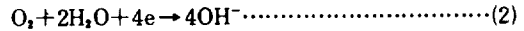
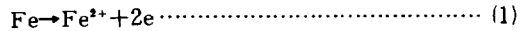


Fig. 1. Polarization curve of carbon steel in 3.5% NaCl solution. sweep rate:1 mV/sec

mV/decade의 Tafel勾配를 보인다.



##### 3.1.2. 임피던스舉動

Fig. 2는 自然電位(-0.53V)와 各 防蝕電位(-0.60, -0.70, -0.80, -1.00V)에서 測定된 임피던스 |Z|와 位相差  $\theta$ 의 周波數依存性을 나타내는 Bode線圖이다.

이 Bode線圖부터는 腐蝕生成物에 의한 皮膜容量이나 皮膜의 酸化還元등에 의한 擬似容量이 觀察되지 않았으므로 이 電極系는 Fig. 2의 圖中에 表示한 바와 같이 파라데이 임피던스  $R_F$ , 電氣二重層容量  $C_{dl}$  및 溶液抵抗  $R_s$ 로 이루어진 單純한 等価回路로 表示된다. 이 等価回路에 의하면 測定되는 임피던스 |Z|는 周波數  $f \rightarrow \infty$ 에서  $Z = R_s$ ,  $f \rightarrow 0$ 에서  $Z = R_F + R_s$ 로 되므로 Fig. 2의 高周波數側에서 溶液抵抗  $R_s$ 를, 低周波數側에서 그 각각의 除

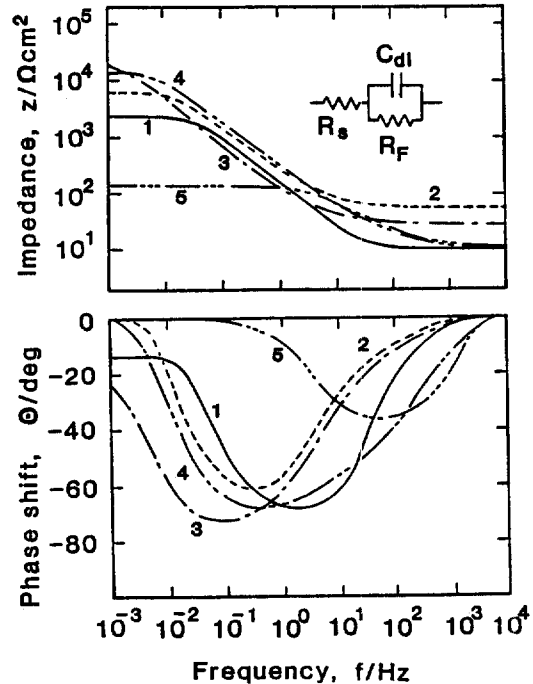


Fig. 2. Bode Diagram of carbon steel in 3.5% NaCl solution at rest potential (1), -0.60V (2), -0.70V (3), -0.80V (4) and -1.00V (5).

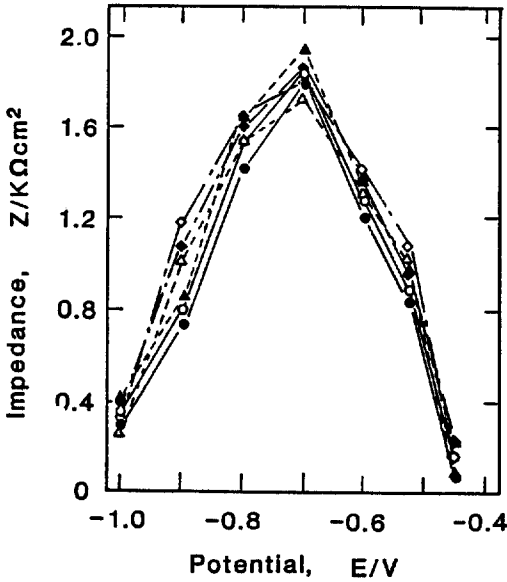


Fig. 3. Potential dependence of the faradaic impedance of carbon steel at different times in 3.5% NaCl solution.  
 ● 3. 6ks, ○ 7. 2ks, ▲ 10. 8ks, △ 86. 4ks, ◆ 173ks, ◇ 260ks

極防蝕電位에서의 파라데이 임피던스  $R_f$ 를 얻을 수 있다. 그러나 본 실험에서는 각防蝕電位에서의 파라데이 임피던스를 周波數 10mHz에서 測定하였고 그 周波數에서 位相差  $\theta$ 가 零으로 되지 않는 것은 (4)式에 의해서  $\theta \rightarrow 0$ 로 外插한 값을 파라데이 임피던스로 하였다.

$$R_f = |Z| / \cos\theta \dots\dots\dots(4)$$

Fig. 3은 위 方法에 의해서 測定한 파라데이 임피던스  $R_f$ 의 電位依存性을 表示한다.  $R_f$ 는 -0.7 V 近方에서 極大值를 나타내며, 3日間の 測定時間內에서 時間에 따른 變化는 別로 크지 않았다. 또 이 파라데이 임피던스가 極大로 되는 電位는 Fig. 1의 分極曲線上的 鐵의 溶解에 의한 陽極反應 (1)과 물의 還元에 의한 陰極反應 (3)의 兩者에 의해서 이루어지는 腐蝕電位  $E_{cor} = -0.65V$ 에 가깝다. 또 前報<sup>1)</sup>에서 行한 理論計算에 의하면 이 兩者의 相違는 30mV以內로 될것이라고 予想하였으며 本實驗의 結果와 거의 一致하고 있다.

### 3.2 防蝕電力과 防蝕率

陰極防蝕을 함에 있어서, 金屬材料의 陽極溶解를 抑制하는 立場에서는 可能한 限 防蝕電位를 낮은 電位로 할 必要가 있다. 그러나 防蝕電位가 너무 낮으면 (3)式의 水素發生反應이 增大하고 電流效率의 低下나 塗裝의 劣化, 水素脆化 등의 過防蝕에 의한 障害가 생긴다. 그러므로 筆者들은 前報에서 最適防蝕電位를 決定하기 위해서 (5), (6) 및 (7)式으로 表示되는 防蝕率  $p$  防蝕電流利用率  $q$  및 防蝕實效率  $\gamma$ 를 定義하였다. 여기에서 防蝕率  $\gamma$ 가 最大로 되는 電位가 最適防蝕電位로 생각된다. 但, 腐蝕速度와 溶出速度는 電流로 表示한다.

$$p = \frac{\text{自然腐蝕速度} - \text{防蝕時의 溶出速度}}{\text{自然腐蝕速度}} \dots\dots\dots(5)$$

$$q = \frac{\text{自然腐蝕速度} - \text{防蝕時의 溶出速度}}{\text{印加防蝕電流}} \dots\dots\dots(6)$$

$$\gamma = p \times q \dots\dots\dots(7)$$

그러므로 이들을 計算하기 위해서 自然電位 및 各陰極防蝕電位에서의 腐蝕速度를 3日間の 腐蝕重量減量으로 求하였으며, 그것이 Fig. 4이다. 또 이들

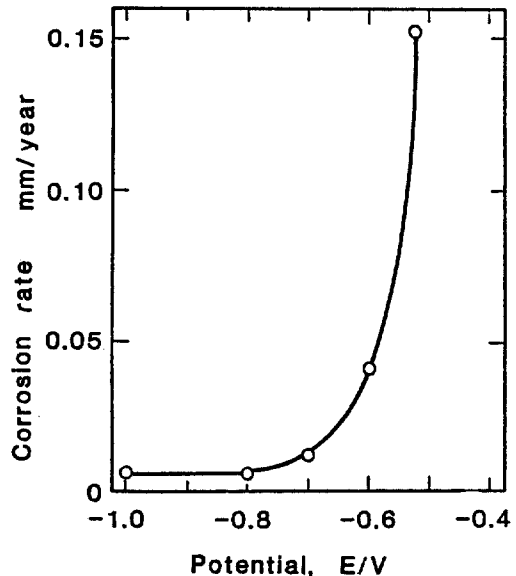


Fig. 4. Corrosion rate of carbon steel obtained from weight loss in 3.5% NaCl solution.

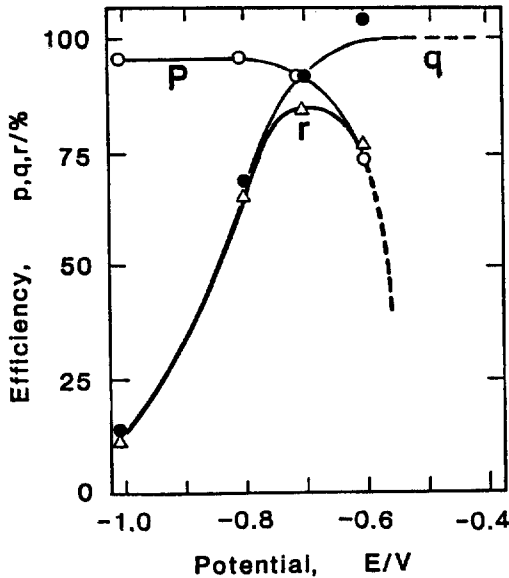


Fig. 5. Potential dependence of the efficiencies  $p$ ,  $q$  and  $r$  obtained from Fig. 4.  $p$ : protection efficiency,  $q$ : ratio of current utilized for protection,  $r$ : rational protection efficiency  $\gamma = p \cdot q$

의測定結果로부터上式에 따라計算한  $p$ ,  $q$  및  $\gamma$ 의 값을電位에 대해서圖示한 것이 Fig. 5이다. 이들에 의하면 그圖面에서도明確한 것과 같이防蝕率  $p$ 는低電位側에서 100%에 가깝게 되고, 反대로防蝕電流利用率  $q$ 는高電位에서 100%에 가깝게 된다. 그리고 이들의積으로定義되는防蝕實効率  $\gamma$ 은 0.7V 近方에서最大로 되고最適防蝕電位는  $-0.70 \sim -0.75V (-0.75 \sim -0.80V/SCE)$  라는 것을 알 수 있다. 따라서腐蝕重量減量에서求한最適防蝕電位는 Fig. 3에서 파라데이 임피던스가最大로 되는電位와一致하므로前報의理論的計算結果에서提案한「파라데이 임피던스가最大로 되는電位가最適防蝕電位이다」라는 것이確認되었다.

### 3.3. 陰極防蝕의 모니터링에 대하여

現在實施되고 있는外部電源方式의陰極防蝕에 있어서,被防蝕體의電位는 계속적 혹은 정기적으로測定되고 있으며, 이것에 의해서設定防蝕電位로부터의偏差를監視하는 경우가 많다. 그러나

本報에記述한方法을適用하면單純한電位管理에 머물지 않고防蝕條件의時間的變化에對應한 보다適實한防蝕管理를 할 수 있다.具體的으로는 다음과 같은方法을 생각할 수 있다.

定電位 혹은定電流에 의한方法이라면,各陰極防蝕電位(혹은電流)에矩形波 등의變動을 주고 그에 대응하는電流(혹은電壓)의變化를 파라데이 임피던스  $Z_f$ 로 구한다.實際의系에서는裝置의簡便面에서印加電壓을制御하는 경우가 많을 것으로 생각되며, 이와 같은系에서는 주어진電壓變動에 대응하는電位와電流의變化를測定해서  $Z_f$ 를 구한다. 이 경우에溶液抵抗이 커거나基準電極의位置에 따라서 ohm降下가 클 때는 그것을補正할 필요가 있다. 또 주어진變動의周期는 긴 쪽이 바람직하다.但,本報의結果에서도 나타난 바와 같이 10mHz에서도位相差가零에收檢하지 않을 때가 있으므로最適防蝕電位만을決定하려 한다면特定周波數에서의相對的大小關係만을 구하면充分하다.

以上的方法에 따라서防蝕하기 위해서는印加電壓(또는電流)를順次로增加 혹은減少시켜서  $Z_f$ 가最大로 되는電位를 구하면 좋다. 또被防蝕體가 크고數個의基準電極이設置되어 있는 경우는 그各各의基準電極에 의한測定值에서  $Z_f$ 를 구하고,全電極에서  $Z_f$ 의極大值를 넘게하는電位로設定할 필요가 있다.

## 4. 結 論

3.5%食鹽水中의炭素鋼에 대해서 파라데이 임피던스의電位依存性을交流法으로測定해서,  $-0.7V/SSCE$ 의電位에서 그 임피던스의極大值를 얻었다. 이電位는腐蝕重量減量에서 결정되는最適防蝕電位 ( $-0.70 \sim -0.75V/SSCE$ )와一致하므로實際의腐蝕系에서前報의理論解析이成立한다는 것이立證되었다. 또 파라데이 임피던스는迅速測定이可能하며, 이것에 의해서陰極防蝕의 모니터링의具體的方法을檢討하였다.

文 献

1. 水流 徹・田 大熙・春山志郎：防食技術, 34,36 (1985)
2. H. H. コーリック (松田・松島訳)：腐食反応とその制御(第2版), p. 198, 産業図書(1979); J. C. Scully: The Fundamentals of Corrosion, 2nd Ed., p. 133, Pergamon(1975); 木島 茂：防食工学, p. 271, 日刊工業新聞社(1982)
3. 重野準太・福谷英二・花田政明：防食技術, 9, 159(1960)
4. A. W. Peabody: NACE Basic Corrosion Course, Chapter 5, p. 5-35, NACE (1970).