



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

알칼리 수가 鋼의 부식 특성에 미치는 영향에 관한 연구

A Study on the Corrosion Characteristics of Steel
by Alkaline Water

지도교수 문 경 만

2018 년 2 월

한국해양대학교 대학원

재료공학과
류 해 전

알칼리
수가
鋼의 부식
특성에
미치는
영향에
관한
연구

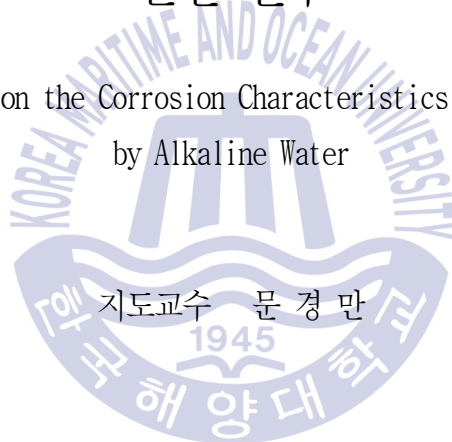
2018년
2월

일
류
해
전

공학석사 학위논문

알칼리 수가 鋼의 부식 특성에 미치는 영향에 관한 연구

A Study on the Corrosion Characteristics of steel
by Alkaline Water



지도교수 문 경 만

2018 년 2 월

한국해양대학교 대학원

재료공학과

류 해 전

본 논문을 류해전의 공학석사 학위논문으로 인준함



위원장 : 이 성열 인

위 원 : 문 경만 인

위 원 : 김 진경 인

2018 년 2 월 일

한국해양대학교 대학원

목 차

List of tables	v
List of Figures	vi
Abstract	ix
제 1 장 머 리 말	1
제 2 장 강(鋼)의 부식(腐蝕)에 대한 이론적 고찰	3
2.1 부식의 발생 원인	3
2.2 부식의 전기화학적 이론	3
2.3 부식의 전기화학적 설명	4
2.4 금속 표면에 양극과 음극이 존재하는 원인	6
2.4.1 금속 성분의 불균일	6
2.4.2 조직의 불균일	7
2.4.3 응력의 불균일	7
2.4.4 표면의 오목, 볼록	7
2.4.5 환경의 불균일	7
2.5 부식의 발생 조건	8
2.6 선박의 부식과 방식	9
2.6.1 선박의 부식 유형	9
2.6.2 선박의 방식	10
2.7 전자 전도체와 전해질 용액	17
2.7.1 전자 전도체는 전자가 쉽게 이동 할 수 있는 금속체이다.	17
2.7.2 전해질 용액은 전류가 통할 수 있는 용액이다.	17
2.7.3 전해질 용액에서 이온 농도, 이동속도, 이온가가 클수록 전류는 잘 흐른다.	18
2.7.4 부식 전류	18
2.8 평형전위(平衡電位, Equilibrium), 부식전위(腐蝕電位, Corrosion Potential), 기준 전극(基準電極, R.E: Reference Electrode)	18

2.8.1	평형 전위	18
2.8.2	부식 전위	19
2.8.3	표준 전극 전위	20
2.8.4	기준 전극(Reference Electrode)	20
2.9	금속의 기전력 계열과 갈바닉 계열의 정의	22
2.9.1	기전력 계열	22
2.9.2	갈바닉 계열(Galvanic series)	23
2.10	금속의 부식 전지의 종류	25
2.10.1	이종금속전극전지(異種金屬電極電池: dissimilar metal electrode cell)	25
2.10.2	농담전지(濃淡電池: concentration cell)	25
2.11	가역 상태와 비가역 상태의 정의	27
2.12	분극의 정의, 분극의 원인 및 분극의 종류	28
2.12.1	분극의 정의	28
2.12.2	분극의 원인	29
2.12.3	분극의 종류	30
2.13	전기 이중층	30
2.13.1	전기 이중층의 정의	30
2.13.2	전기 이중층의 종류	31
2.14	부식의 종류	31
2.14.1	전면 부식(全面 腐蝕 또는 균일 부식)	31
2.14.2	국부(局部) 부식	32
2.14.3	입계(粒界) 부식(intergranular corrosion)	32
2.14.4	Galvanic 부식	33
2.14.5	공식(孔蝕, pitting corrosion)	34
2.14.6	틈새 부식(crevice corrosion)	34
2.14.7	침식(浸蝕, erosion)	34
2.14.8	응력 부식 균열(stress corrosion cracking, SCC)	35
2.15	교류 임피던스(Impedance)	36
2.16	부식으로 인한 경제적 손실	39
2.16.1	미국: GNP의 4~5%	39
2.16.2	일본: GDP의 1~4%	40

제 3 장	실험장치 제작, 이론적 고찰 및 실험 방법	41
3.1	실험장치 제작	41
3.2	측정기구 및 시험편	42

3.2.1 알칼리 수(水) 측정 기구	42
3.2.2 시험편(test specimens)	43
3.2.3 Test beaker	44
3.2.4 진동식 순환 시험기(Vibratory rotation corrosion tester)	45
3.2.5 전기화학 측정 장치(Electrochemical apparatus: 분극곡선, 임피던스 및 사이클릭 볼타모그램)	48
3.3 이론적 고찰	50
3.4 실험 방법	52
3.5 실험결과 및 고찰	53
 제 4 장 맺음말	 70
 감사의 글	 71
 참 고 문 헌	 72



List of tables

Table 1	Corrosion potential of various metals in seawater	16
Table 2	Main components of seawater(g/L)	17
Table 3	Comparison of ionization energy level for various metals	19
Table 4	Standard potential for various metal - ion, gas or redox electrodes vs. SHE at 25°C	21
Table 5	Electromotive force series of various metals	23
Table 6	The galvanic series of various metals in seawater	24

List of Figures

Fig. 1 Electrochemical corrosion mechanism	4
Fig. 2 Conceptual diagram of corrosion by anodic and cathodic reaction in seawater electrolyte	4
Fig. 3 Schematic diagram of electrochemical corrosion on the metal in electrolyte (HCl solution)	6
Fig. 4 Corrosion conceptual diagram by anode and cathodic reaction	8
Fig. 5 Schematic diagram by factors for corrosion occurrence	9
Fig. 6 Conception diagram of coating protection method	12
Fig. 7 Cathodic protection of hull by sacrificial anode	13
Fig. 8 Ship's rudder attached with zinc anode	14
Fig. 9 Zinc anode attached on keel plate of hull	15
Fig. 10 Schematic diagram of salt concentration cell	26
Fig. 11 Schematic diagram of oxygen concentration cell	26
Fig. 12 Schematic diagram of oxygen concentration cell formed by rust	27
Fig. 13 Schematic diagram of intergranular corrosion	33
Fig. 14 Erosion of propeller(cavitation)	35
Fig. 15 Occurrence requirements of SCC	36
Fig. 16 Schematic diagram of equivalent circuit in boundary face	37
Fig. 17 Schematic diagram of AC impedance Cole-Cole plot	38
Fig. 18 Generating equipment for alkaline water	42
Fig. 19 Alkaline water pH tester	42
Fig. 20 Test specimens for electrochemical measurement	43

Fig. 21	Test beakers for immersion test	44
Fig. 22	Empty test breaker	45
Fig. 23	pHotographH of corrosion test by test specimen submerged in alkaline water ..	46
Fig. 24	Vibratory rotation corrosion tester	47
Fig. 25	Experimental apparatus with test specimen, working electrode and counter electrode.	48
Fig. 26	Computer for electrochemical measurement of corrosion potential, polarization potential, cyclic voltammogram and impedance	49
Fig. 27	Schematic diagram of experimental apparatus for production of alkaline water	51
Fig. 28	Variation of corrosion potentials with immersion time in each solution as a function of pH	53
Fig. 29	Comparison of Cole-Cole plots with various pH solution	54
Fig. 30	Equivalent circuit diagram by parallel circuit of polarization resistance and electric double layer capacity	56
Fig. 31	Schematic diagram of AC impedance Cole-Cole plots	57
Fig. 32	Variation of impedance with frequency in various pH solutions	59
Fig. 33	Variation of 1st cyclic voltammogram curves with various pH solutions	60
Fig. 34	Variation of 10th cyclic voltammogram curves with various pH solutions ...	62
Fig. 35	Comparison of corroded surfaces after 3 days immersed in various pH solutions	63
Fig. 36	Comparison of corroded surfaces(A, B) with flow and non flow after 10 days immersed in various pH solutions	65
Fig. 37	Comparison of base surfaces removed rust oxide from A area after 10 days immersed in various pH solutions in case of non-flow condition	66
Fig. 38	Comparison of base surfaces of B area after 10 days immersed in various pH solutions with non-flow condition	67

Fig. 39 Comparison of base surfaces of B area after 10 days immersed in
various pH solutions with non-flow condition 69



A Study on the Corrosion Characteristics of Steel by Alkaline Water

Ryoo, haejeon

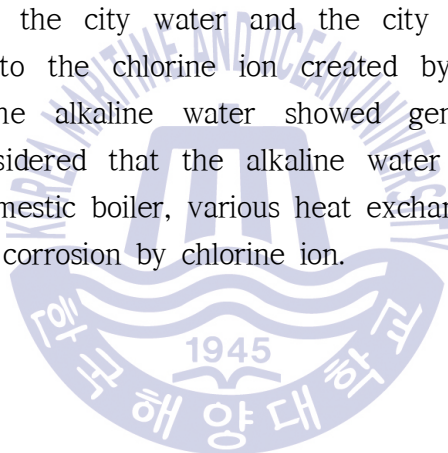
Department of Material Engineering
Graduate School of
Korea Maritime and Ocean University

Abstract

River and sea have been increasingly contaminated due to environmental contamination. Therefore a city water has been performed with high level purification treatment for safe drinking water. However, in order to do its high level purification treatment, a large amount chlorine have to be inserted to the city water for sterilization. The inserted chlorine reacts chemically with water and forms hypochlorous acid and chlorine ion. And the hypochlorous acid ionizes with hypochlorous ion and hydrogen. As a result, the city water contains large amount chlorine ion. When the city water is used to the domestic boiler, many kind of heat exchangers, engine of vehicle and ships, the corrosion problems of these machineries have been often occurred due to the chlorine ion contained in the city water. In this study a alkaline water was electrochemically made by electrolysis of the city water,

and corrosion properties between alkaline and city water were investigated with electrochemical method.

Most of chlorine ion is thought to be not contained in the alkaline water because the alkaline water was made in the cathodic chamber with electrolysis process, that is, the chlorine ion can be nearly removed by its migration from cathodic chamber to anodic chamber. Moreover the alkaline water also contained large hydroxide ion. The alkaline water indicated relatively a good corrosion resistance compared to the city water and the city water exhibited a local corrosion pattern due to the chlorine ion created by high level purification treatment, however, the alkaline water showed general corrosion pattern. Consequently it is considered that the alkaline water can be used with the cooling water of the domestic boiler, various heat exchangers and engine for the ship to inhibit the local corrosion by chlorine ion.



제 1 장 머 리 말

산업사회의 급격한 발달과 함께 육상과 해상의 환경오염은 날로 증가하고 있다. 이러한 환경오염의 증가는 육상의 하천수의 오염을 가중시키고 나아가서 해양을 오염시켜 바다에서 적조를 발생시켜 막대한 양식장의 피해를 가져오고 있다. 그리고 식수원을 오염시켜 아프리카 등지의 개발도상 국가는 오염된 식수원의 식수 음용에 의해 각종 질병에 시달리고 있는 실정에 있다. 우리나라의 경우에도 환경오염의 증대에 의해 옛날에 비하여 하천수의 오염은 피할 수 없는 현실이라 할 수 있을 것이다. 따라서 안전한 수돗물의 공급을 위하여 고도 정수 처리를 하고 있다. 즉 수돗물의 정제과정을 보면 1차적으로 취수장에서 취수한 물에 염소를 투입하여 살균한 다음 정수장으로 보내고 정수장에서는 전술한 고도 정수처리 과정의 일환으로 살균을 목적으로 다시 다량의 염소를 투입한다. 투입된 다량의 염소는 물과 반응하여 차아염소산을 생성하고 동시에 전리하여 차아염소산 이온을 생성하게 된다. 그리고 이들의 차아염소산과 차아염소산이온은 우수한 살균력을 발휘하지만 부차적으로 생성된 염소이온은 수도관 내부의 산화피막을 파괴하여 국부 부식을 가속화 시키게 된다.

일반적으로 염소이온이 다량 함유된 해양환경 혹은 다른 부식 환경 하에서 다양한 종류의 부식의 발생과 여기에 따른 방식법에 대한 많은 연구가 보고되고 있다.

그러나 전술한 바와 같이 치아염소산과 치아염소산이온이 다량 함유된 수돗물을 가정용 보일러와 자동차, 선박의 엔진 냉각수 및 각종 열교환기에 사용할 경우 부식으로 인한 누수 사고가 자주 발생하지만 여기에 대한 연구는 거의 없는 것으로 알고 있다.

본 연구에서는 수돗물을 전기화학적으로 전기분해하여 알칼리 물 즉 알칼리수(alkaline water)를 생성시켜 이 알칼리 수와 일반 수돗물의 부식 특성의 상관관계를 비교 고찰하였다. 예를 들면 수돗물을 전기분해하여 염소이온을 전기화학적으로 제거하고 얻어진 알칼리 수를 기준으로 몇 종류의 pH를 가지는 시험용액을 제조하여 이들 용액에 침지(浸漬, immersion)된 시험편(SS400)의 부식 특성을 전기화학적인 방법으로 비교 고찰하였다. 뿐만 아니라 알칼리 수의 지속적인 음용은 사람의 숙취제거는 물론 암을 비롯한 성인병예방과 아토피성 피부염에도 효과적이라는 보고가 있다.

따라서 본 연구의 결과는 알칼리 수가 가지는 내식(耐蝕)특성을 이용하여 각종 엔진(특히 선박용)과 열교환기(선박용) 등에 수돗물을 전기분해하여 정제된 알칼리 수의 적용 가능성을 검토할 수 있는 유익한 참고자료가 되기를 기대한다.

제 2 장 강(鋼의) 부식(腐蝕)에 대한 이론적 고찰

2.1 부식의 발생 원인

금속은 제련 과정에서 많은 양의 에너지가 투입되어 불안정하게 되므로 부식하여 에너지를 버리고 자연 상태로 회귀하려는 즉 안정한 상태(stable status)로 돌아가려는 경향이 있다.

2.2 부식의 전기화학적 이론

금속 표면은 여러 가지 원인으로 양극과 음극이 존재하게 되고 이들 금속이 중성의 전해질용액에 침지(浸漬)되어 있을 때

양극에서 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ 의 산화 반응과 음극에서 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ 의 환원 반응이 일어나면서 양극과 음극의 전위차에 의해서 부식전류가 흐르면서 양극에서 부식한다.

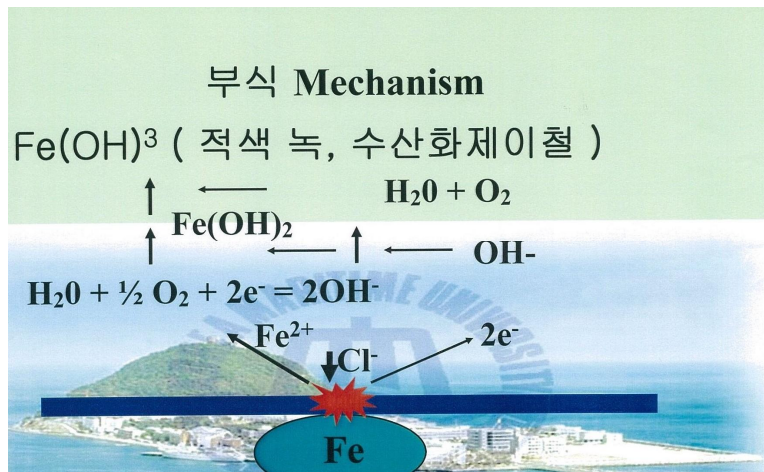


Fig. 1 Electrochemical corrosion mechanism

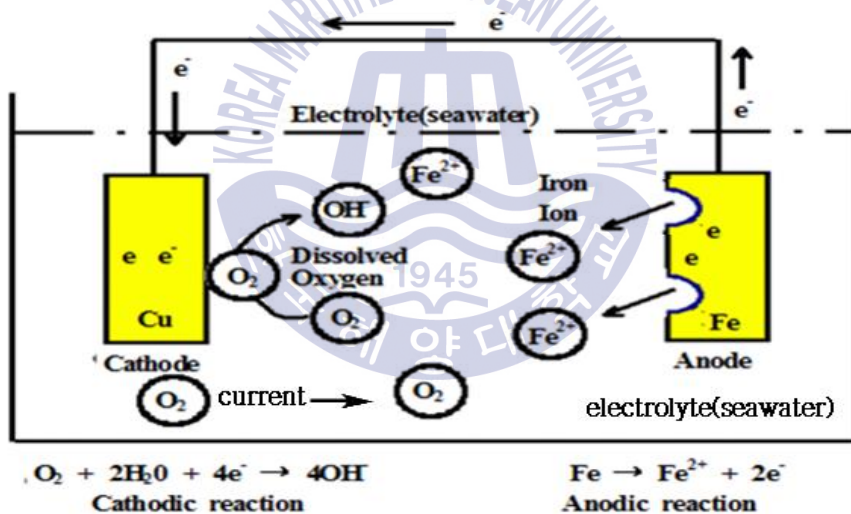


Fig. 2 Conceptual diagram of corrosion by anodic and cathodic reaction in seawater electrolyte

2.3 부식의 전기화학적 설명

부식은 환경과의 상호작용에 의한 금속의 열화 현상이다. 이러한 상호작용은 전기적 전하(charge)의 이동이 수반하는 전기화학적 (electrochemical) 관점에서

이해할 수 있다. 부식을 전기화학적 과정으로 이해하기 시작한 것은 1815년 영국의 Wollaston이 제안한 이후부터이다.

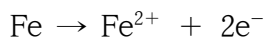
염산용액에서 아연이 부식하는 과정을 예로서 설명한다. 염산용액 속에서 아연은 거품을 발생하면서 녹는 것을 볼 수 있는데 이때 아연(Zn)은 가용성의 ZnCl_2 로 되고 표면에서는 거품이 발생한다.

화학식으로는 $\text{Zn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$ 로 표시할 수 있다. 그리고 이 반응은 전하의 전달이 수반되는 두 개의 전기화학적 반응으로 나누게 된다. 즉 양극 부위에서의 반응(anode reaction)과 음극부위에서의 반응(cathodic reaction)으로 나누어 생각해 볼 수 있다.



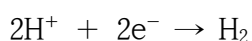
양극 반응은 금속이 산화(oxidation) 되는 반응으로서 전자를 생성시키는 반응이고 음극반응은 환원(reduction) 반응으로서 양극반응에 의해 생성된 전자를 받아서 소모하는 반응이다. 이 두 개의 반응은 아연표면에서 동시에 그리고 같은 속도로 발생한다. 이러한 반응들을 식으로 표현하면 다음과 표현할 수 있다.

●양극반응(산화반응)

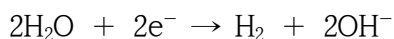


●음극반응(환원반응)

①수소 발생 반응



pH≤5 이하의 산성 용액



pH≥6 이상의 용액

② 산소 환원 반응



● 금속 이온의 환원 반응

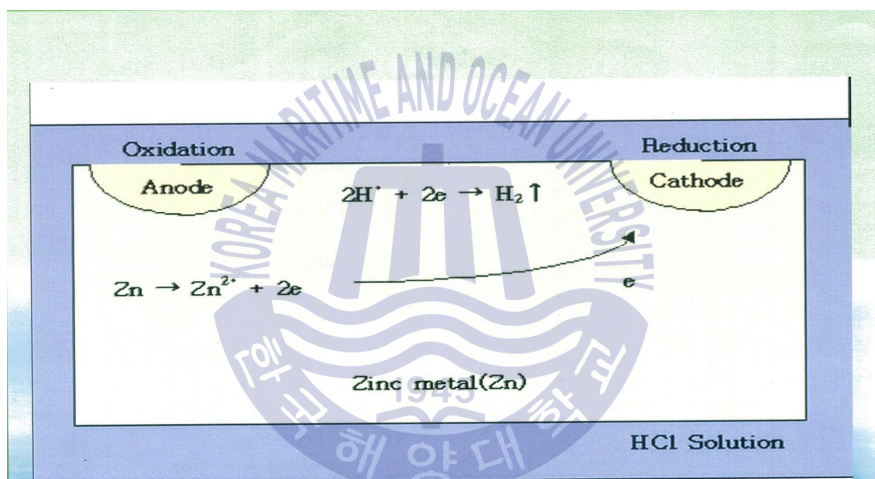
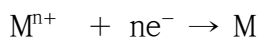


Fig. 3 Schematic diagram of electrochemical corrosion on the metal in electrolyte(HCl solution)

2.4 금속 표면에 양극과 음극이 존재하는 원인

2.4.1 금속 성분의 불균일

금속은 Fe와 C외에 여러 가지 종류의 성분이 포함되어 있는데 이들 성분이 불균일할 때 양극과 음극이 존재 할 수 있다.

2.4.2 조직의 불균일

금속표면에는 열처리, 성분에 따라 조직이 달라지고 이들 조직이 혼재 할 때 양극, 음극이 존재한다.

2.4.3 응력의 불균일

인장 또는 압축응력이 불균일하게 분포할 때 응력 집중 부위는 양극, 응력 집중이 없는 곳은 음극이 된다.

2.4.4 표면의 오목, 볼록

금속 표면은 아무리 가공을 잘해도 오목, 볼록(waviness)이 발생하고 roughness가 존재하게 되며 볼록 부분이 음극, 오목 부분이 양극이 되어 부식한다.

2.4.5 환경의 불균일

2.4.5.1 이종 금속이 동일 용액에서 접촉 할 경우

두 종류의 금속이 부식 용액에서 서로 접촉하고 있을 때 이온화 에너지가 적은 금속(이온화되기 쉬운 금속, 이온화 경향이 큰 금속)은 양극이 되어 부식하고, 이온화 에너지가 큰 금속(이온화되기 어려운 금속, 환원되기 쉬운 금속)은 음극이 되어 방식한다.

2.4.5.2 동일 금속이 용액의 온도가 다른 곳에 접촉되어 있을 경우

같은 금속물이 한 쪽에는 온도가 높고 다른 쪽에는 온도가 낮은 용액에 접촉되어 있을 때 금속의 종류 합금성분과 열처리에 따라 온도가 높은 쪽이 양극 또는 음극이 된다. 10%의 식염수 25℃와 70℃ 용액의 온도차가 있을 경우

고온에서 양극인 금속은 Al, Cu, Zn, Cd, Hg, Ni, Fe, 18Cr-8Ni stainless steel 이며 부식되고

저온에서 양극이 되어 부식하는 금속은 Pb, Ag 등이다.

2.4.5.3 동일금속이 동일온도에서 농도가 다른 용액에 침지되어 있을 경우

농도가 높은 쪽이 음극이 되고 낮은 쪽이 양극이 되어 부식한다.

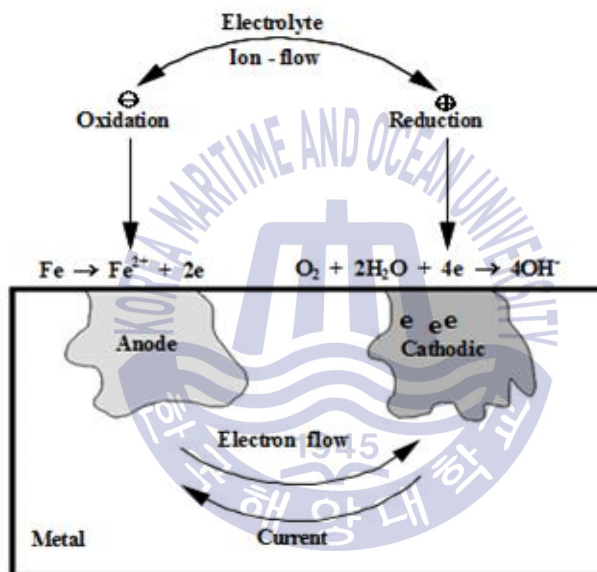


Fig. 4 Corrosion conceptual diagram by Anode and Cathodic reaction

2.5 부식의 발생 조건

2.4에서 금속표면에 왜 양극과 음극이 존재하는지 설명하였다.

양극과 음극이 존재 할지라도 항상 부식하는 것이 아니고 다음 조건을 만족해야 부식이 발생한다.

1) 양극과 음극이 우선 존재해야한다.

- 2) 양극과 음극은 전자전도체로서 서로 전기적 접촉이 되어 있어야한다.
- 3) 양극과 음극이 용액 속에 침지되어 있을 때 그 용액은 전해질이어야 한다.

양극과 음극이 존재하고 전기적으로 전자가 흘러가도록 하더라도 용액이 전기를 통하지 않는 비전해질이면(양이온과 음이온이 존재하지 않는 용액)

부식은 발생하지 않는다.

4) 상기 1), 2), 3) 이들이 하나의 폐쇄 회로를 형성할 때 비로써 부식이 발생한다. 즉 5가지 요인들(factors) ①양극 반응 ②음극 반응 ③전자전도체 ④전해질 용액 ⑤폐쇄 회로(closed circuit)가 동시(同時, simultaneous)에 존재 할 때 부식이 발생 할 수 있다.

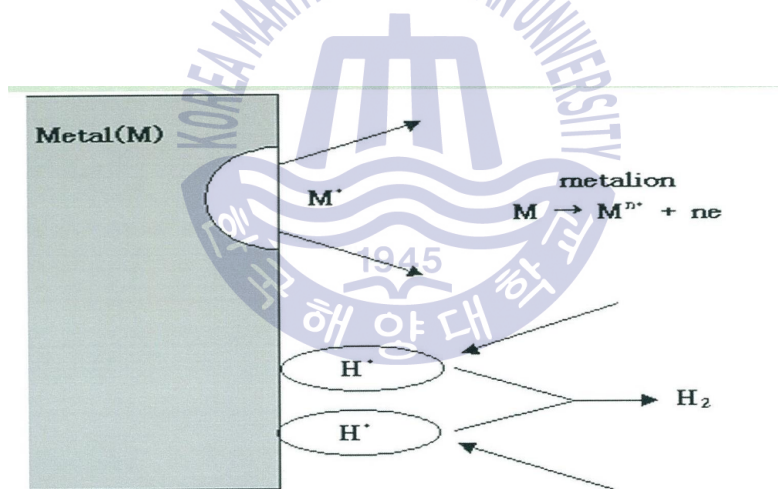


Fig. 5 Schematic diagram by factors for corrosion occurrence

2.6 선박의 부식과 방식

2.6.1 선박의 부식 유형

- 1) 선박은 약 2/3가 해수에 잠겨있다. 따라서 해수에 의한 부식
- 2) 또한 rolling과 pitching, twisting에 의한 hogging과 sagging과 같은 stress를 항상 받고 있다. 이로 인한 stress 및 피로부식
- 3) 외부 충격에 의한 부식
 cargo(화물)의 선적(船積, loading) 및 양륙(揚陸, unloading, discharge)시 선체 접촉에 의한 선체 손상, anchor의 투묘(投錨) 및 양묘(揚錨)시 선체와의 접촉에 의한 선체 손상, 이안(離岸, unberthing) 및 접안(接岸, alongside)시 부두와 접촉에 의한 선체 손상, 기타 부유물(원목, 얼음 등) 등과의 접촉으로 인한 선체손상 등으로 선체가 부식한다.
- 4) Ballast tank의 부식
 Ballast tank 내 방오 도료의 부실로 인한 탱크 표면의 해수에 의한 부식
- 5) Propeller cavitation(空洞現象)에 의한 침식
 추진기 날개의 원주 속도(圓周速度)가 어떤 한계를 넘으면 날개 배면의 압력이 낮게 되고 물은 날개 배면에 따라서 흐를 수 없게 되어 수증기와 기포로 채워지는 공동이 날개 면에 생기는 공동현상이 나타나 이 기포가 깨어지는 부분에 생긴 손상된 곳에 발생하는 부식이다.

2.6.2 선박의 방식

선박방식은 크게 도료에 의한 피복 방식법과 음극 방식법을 적용한다.

2.6.2.1 도료피복방식(주된 선박 방식)

선체 내외부 및 ballast tank 내부의 도료 coating

선박은 상기 2.6.1의 손상에 대하여 전통적으로 paint로 coating하여왔다.

선체 외판(hull plate); 최근에는 paint 기술의 발달에 따라 선체 외판 bottom(flat bottom and side bottom) plate 부분에는 self polishing paint를 사용하여 dry dock 때 50 μ m X 5coating 하면 다음 dry dock 때 까지 paint가 조금씩 조금씩 마멸되어 가다가 약 2.5년 후 새로이 입거(入渠, dry docking) 시에는 외판이 보이지 않을 상태로 될 정도의 도장 두께의 막(film thickness)이 된다.

Boot top 부분은 full loading 시에는 선체가 해수에 잠겼다가 ballast trim(공선, 空船) 때는 공기 중에 나오므로 여기에 맞는 paint를 coating 한다.



피복방식법의 원리

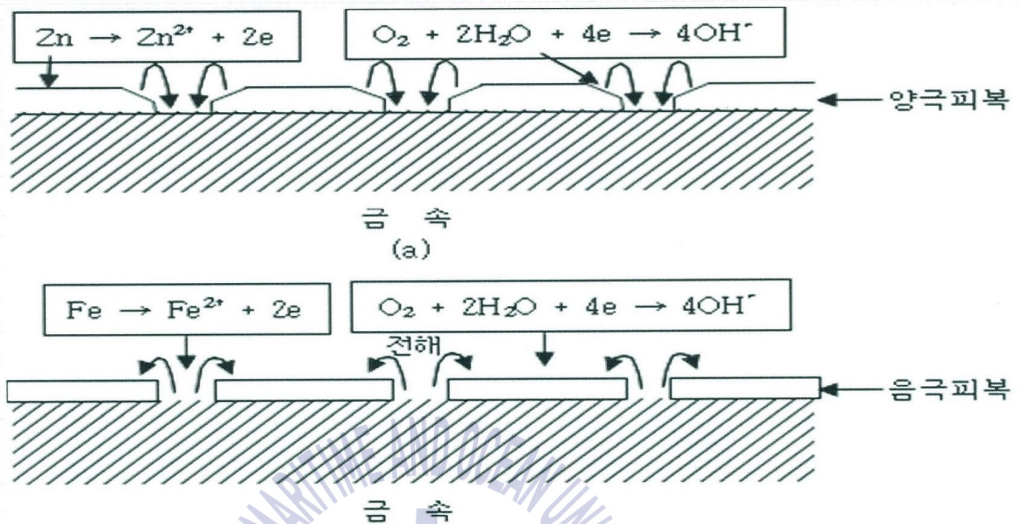


Fig. 6 Conception diagram of coating protection method

Fig. 6 위의 그림은 양극피복(陽極被覆; anodic or sacrificial coating)을 나타낸다.

양극피복에서는 전해액을 통한 갈바닉전류(galvanic action)가 피복에서 소지금속 속으로 흐른다. 피복이 소지금속에 대해서 더 낮은 전위금속을 가지고 있으며 따라서 양극으로 작용하기 때문이다. 그리하여 소지금속은 음극보호(陰極保護)된다.

Fig. 6 아래 그림은 음극피복(陰極被覆; cathodic or nobel coating)을 나타낸다.

음극피복에서는 피복금속이 소지금속에 대해서 비해서 더 귀전위(貴電位)를 가지고 있다. 따라서 기공이나 scratch가 생길 경우 갈바닉 전류는 소지금속의 부식을 오히려 촉진시키게 되며 결국은 피복의 밀을 파고 들어가게 된다.

2.6.2.2 희생 양극(sacrificial anode)에 음극 방식법

paint 도장 외 대표적인 방법이 희생 양극에 의한 음극방식법이며 상기 2.5 4)의 대표적인 적용 방법이다. 즉, 양극, 음극이 존재하고, 전자 전도체, 전해질

용액, 또 이것들이 폐쇄회로를 이루어 방식하는 방법이다. 여기서

양극; Zinc anode, 전위가 낮아 양극으로 작용

음극; 선체(船體, hull) 전위가 높아 음극으로 작용

전자전도체; 선체에 Zinc anode를 고정시키는 anchor bolt

전해질용액; 해수(seawater), 해수의 전기전도도가 높다.

상기 4 요소가 폐쇄 회로를 이루어 양극 즉 zinc anode가 선체가 부식하는 것을 대신 희생, 즉 부식하여 선체를 방식한다.



Fig. 7 Cathodic protection of Hull by sacrificial anode

Fig. 7은 선체 후미(後尾) 외판(外板)과 rudder에 부착된 zinc anode를 나타낸다.

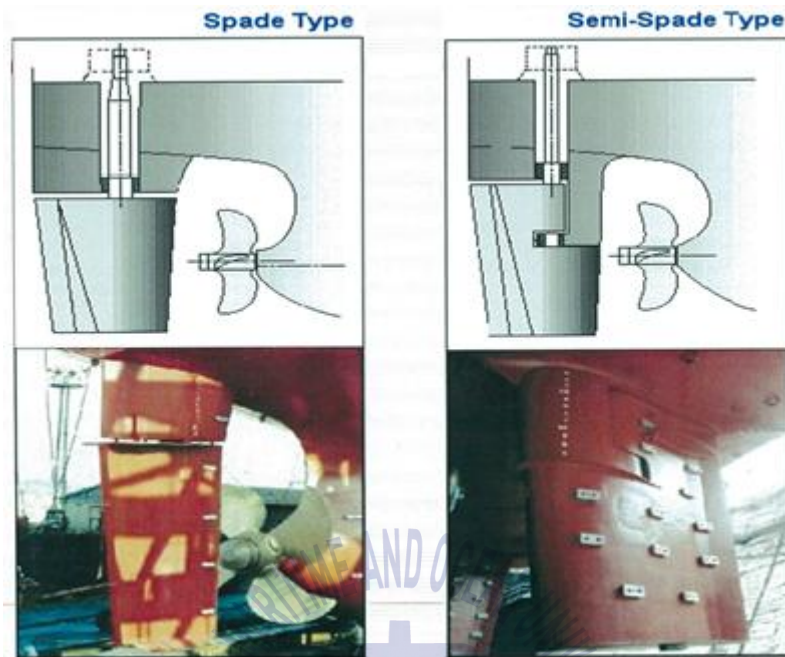


Fig. 8 Ship's rudder attached with zinc anode

Fig. 8은 선박의 선미(船尾)와 rudder에 부착된 zinc anode를 보여주고 있다.

2.6.2.3 선체에 anode를 부착할 때 필요한 anode 양의 공식

$$\text{Anode} = \frac{W.S.A(m^2) \times \text{Current density} \times \text{Year} \times 8760(\text{Time/year})}{\text{Anode output} \times 1000} = \text{kg}$$

W.S.A(watted surface area); 침수 면적

Current density; 평균 전류 밀도: 16mA/m^2

Year; Docking interval; 사용 연수 평균 2.5년

Anode output; Sacrificial anode material current capacity

Zn=780A.HR/kg

Al=2300A.HR/kg

Anode 부착 시 anode와 선체가 직접 닿지 않도록 한다. 즉, 양극과 음극이 직접 붙지 않고 떨어지도록 선체와 anode 사이에 고무판(rubber plate)을 부착하여 전자가 anode에서 선체로 흐르도록 즉 폐쇄 회로가 되도록 주의하여 부착한다.



Fig. 9 Zinc anode attached on keel plate of hull

Fig. 9는 선체외판 keel plate와 zinc anode 사이에 검은색 고무판이 보이고, 그 위에 부착된 zinc anode를 보여준다.

가운데 동그란 것은 anchor bolt 위에 bolt의 부식 방지를 위한 cement이다.

2.6.2.4 해수 중에 포함되어 있는 각종 금속의 부식 전위

Table 1 Corrosion potential of various metals in seawater

금 속		전위 V (NHE)
비 (卑) · · · · · 귀 (貴)	Mg	-1.45
	Zn	-0.80
	Al(99.95%)	-0.53
	Cd	-0.52
	탄소강	-0.40
	Pb	-0.30
	Sn	-0.25
	Ni(활성태)	-0.12
	황동(30 Zn)	-0.11
	Cu	-0.08
	Ag	+0.12
	Stainless steel(18Cr-9Ni, 부동태)	+0.17
	Monel	+0.17
	Pt	+0.40

* 전위와 순위는 해수의 조성, 금속의 순도와 표면 상태에 따라 다소 달라짐.

Table 2 Main components of seawater(g/L)

Chloride(Cl)	18.9799
Sulphate(SO_4^{2-})	2.6486
Bicarbonate(HCO_3^-)	0.1397
Bromide(Br)	0.6460
Fluoride(F^-)	0.0013
Boric acid(H_3BO_3)	0.0260
Sodium(Na^+)	10.5561
Magnesium(Mg^{2+})	1.2720
Calcium(Ca^{2+})	0.4001
Potassium(K^+)	0.3800
Strontium(Sr^{2+})	0.0133

2.7 전자 전도체와 전해질 용액

2.7.1 전자 전도체는 전자가 쉽게 이동 할 수 있는 금속체이다.

양극과 음극 사이에 전선의 연결. 전자 전도체로서 전기가 가장 잘 통하는 금속은 은(Ag)이고 다음은 구리(Cu)이다. 전자 전도체인 금속에서 전자는 양극에서 음극으로, 전류는 음극에서 양극으로 흐른다.

2.7.2 전해질 용액은 전류가 통할 수 있는 용액이다.

전해질 용액은 이온(양이온과 음이온)이 존재하는 용액이다. 전해질 용액에서 양이온은 음극으로 음이온은 양극으로 이동하며 이들 이온의 흐름이 전류의 흐름이다.

2.7.3 전해질 용액에서 이온 농도, 이동속도, 이온가가 클수록 전류는 잘 흐른다.

용액속의 이온 중에서 이동속도가 가장 빠른 양이온은 수소이온(H^+)이고, 음이온은 수산이온(OH^-)이다.

2.7.4 부식 전류

양극에서 음극으로 도선을 통하여 흐르는 전자 흐름의 역방향 즉 음극에서 양극으로 도선을 통하여 전류가 흐른다. 이 전류가 부식전류이다. 부식이 잘 되기 위해서는 전자 전도체에 회로 저항을 적게 하여 전자가 잘 흐르고, 용액 속에 양이온과 음이온이 많고 잘 이동하며 그리고 이온가가 크면 좋다. 반대로 부식을 억제하기 위해서는 즉 부식전류를 적게 흐르게 하기 위하여 전자전도체에서 전자흐름의 방해, 즉 전선의 회로 저항을 크게 하거나 양극과 음극의 차단, 절연하거나 용액의 전해질 용액을 비전해질 용액으로 하면 된다.

2.8 평형전위(平衡電位, Equilibrium), 부식전위(腐蝕電位, Corrosion Potential), 기준전극(基準電極, R.E: Reference Electrode)

2.8.1 평형 전위

① 평형전위란 어떤 금속이 그 금속이온을 포함한 용액에 침지되어 있을 때 금속과 용액 사이에는 동적 평형이 형성된다. 예를 들면 순수 Fe가 $FeSO_4$ 용액에 침지되어 있을 경우 $FeSO_4$ 용액은 전리되어

$FeSO_4 \rightleftharpoons Fe^{2+} + SO_4^{2-}$ 로 된다.

따라서 용액에는 Fe^{2+} 가 존재하게 되며 Fe 금속의 계면에는

$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^-$ 의 평형상태가 된다.

이 상태에서 금속을 기준전극으로 측정한 전위 값이 그 금속의 평형전위이다.

② 평형전위 중에 침지된 금속과 같은 금속 이온의 농도가 1mol/l 일 때 측정된 전위 값을 표준전극전위(E_0)라 한다.

③ 평형전위는 표면에 양극과 음극이 존재하지 않고 금속이 원자와 용액의 금속 이온이 서로 산화 환원 반응을 반복하고 있는 상태에 있으므로 산화환원 전위, 또는 가역전위라고도 한다.

Table 3 Comparison of ionization energy level for various metals

K<Ca<Na<Mg<Al<Zn<Fe<Ni<Sn<Pb< {H} <Cu<Hg<Ag<Pt<C<Au		
-	◀-----{0}-----▶	+

표 3은 각종 금속의 이온화 에너지 level의 비교표이다.

Fe가 Zn, Al, Mg보다 이온화 에너지가 크므로 음극이 되고 아래 3가지 금속은 철에 비하여 에너지가 작으므로 양극으로 작용한다.

2.8.2 부식 전위

① 금속이 전해질 용액에 침지되어 있을 경우 금속의 표면에 양극과 음극이 형성되어 양극에서는 산화 반응이 음극에서는 환원 반응이 일어나고 있는 이 금속은 부식하고 있는 상태에 있다고 할 수 있다.

② 이 금속의 전위를 기준전극으로 측정한 값이 부식전위이다.

③ 부식전위는 양극과 음극이 존재하고 부식이 일어나고 있기 때문에 비평형전위, 비가역전위, 또는 개로전위라고 한다.

④ 부식전위는 양극과 음극의 평형전위 상태에서 각각 양분극 또는 음분극되어 형성된 전위이므로 양극의 평형전위보다는 높고 음극의 평형전위 보다는 낮은 중간의 전위 값이라 할 수 있다.

2.8.3 표준 전극 전위

평형전위는 금속염의 농도, 금속이온의 농도에 따라서 달라질 수 있다. 이때 순수 금속의 활동도가 1이므로 금속이온의 농도가 1mol/l 일 때 활동도 역시 1이다. 금속이온의 농도가 1mol/l일 때의 평형전위를 표준전극전위라 한다(E_0).

2.8.4 기준 전극(Reference Electrode)

① 기준전극은 동적 평형상태에 있는 금속의 전위 값을 알기 위해서 또는 비가역 상태에 있는 부식전위 값을 알기 위해서 그리고 양분극 또는 음분극의 전위 측정을 위해서 사용되는 전극이다.

② 기준전극이 갖추어야 할 조건

a. 기준전극은 가역전극전위(가역상태에 있는 전극)로서 Nernst 평형이론식을 따라야한다.

b. 기준전극은 웬만큼 전류가 전극표면에 유출 또는 유입해도 자기 자신은 항상 일정한 전위 값을 유지하는 비분극 특성을 가져야 하며 일정한 온도에서 일정한 전위 값을 나타내어야 한다.

c. 평형에 도달하는 시간이 짧고 제작이 용이하고 취급이 편리해야 한다.

③ 기준전극의 종류

a. 표준수소전극(SHE: Standard Hydrogen Electrode) 또는

(NHE: Normal Hydrogen Electrode)

b. 보조기준전극

- 포화카드멜전극(SCE: Saturated Calomel Electrode)
- 은염화은전극
- 황산수은전극

Table 4 Standard potential for various metal – ion, gas or redox electrodes
vs. SHE at 25°C

Electrodes	Electrode reaction	E°/V
Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ +3e ⇌ Au	+ 1.50
Cl ⁻ /Cl ₂	Cl ₂ +2e ⇌ 2Cl ⁻	+ 1.3595
O ₂ /H ₂ O	O ₂ +4H ⁺ +4e ⇌ 2H ₂ O	+ 1.229
O ₂ /OH ⁻	O ₂ +2H ₂ O+4e ⇌ 4OH ⁻	+ 0.401
Pt ²⁺ /Pt	Pt ²⁺ +2e ⇌ Pt	+ 1.20
Pd ²⁺ /Pd	Pd ²⁺ +2e ⇌ Pd	+ 0.987
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ +e ⇌ Ag	+ 0.799
PbO ₂ /PbSO ₄	PbO ₂ +SO ₄ ²⁻ +2H ⁺ +2e ⇌ PbSO ₄ +2H ₂ O	+ 1.685
Hg ₂ ²⁺ /Hg	Hg ₂ ²⁺ +2e ⇌ 2Hg	+ 0.789
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	Fe ³⁺ +e ⇌ Fe ²⁺	+ 0.77
Cu ⁺ /Cu	Cu ⁺ +e ⇌ Cu	+ 0.521
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ +2e ⇌ Cu	+ 0.337
Sn ⁴⁺ /Sn ²⁺	Sn ⁴⁺ +2e ⇌ Sn ²⁺	+ 0.15
Pt/H ₂ /H ⁺	2H ⁺ +2e ⇌ H ₂	0.0
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ +2e ⇌ Pb	- 0.126
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ +2e ⇌ Sn	- 0.136
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ +2e ⇌ Ni	- 0.250
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ +2e ⇌ Co	- 0.277
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ +2e ⇌ Cd	- 0.403
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ +2e ⇌ Fe	- 0.44
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ +3e ⇌ Cr	- 0.74
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ +2e ⇌ Zn	- 0.76
Nb ³⁺ /Nb	Nb ³⁺ +3e ⇌ Nb	- 1.10
Ti ²⁺ /Ti	Ti ²⁺ +2e ⇌ Ti	- 1.63
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ +3e ⇌ Al	- 1.662
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ +2e ⇌ Mg	- 2.363
Na ⁺ /Na	Na ⁺ +e ⇌ Na	- 2.714
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ +2e ⇌ Ca	- 2.870
K ⁺ /K	K ⁺ +e ⇌ K	- 2.925
Li ⁺ /Li	Li ⁺ +e ⇌ Li	- 3.045

2.9 금속의 기전력 계열과 갈바닉 계열의 정의

2.9.1 기전력 계열

전해질용액(금속이온을 함유한 용액, 예를 들면 FeSO_4 용액에 Fe 를 침지하였을 경우) 속에 침지된 금속은 그 이온과 평형상태 ($\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$, 산화반응과 환원반응의 속도가 같음)를 이루게 되고 그 금속 특유의 전위 값을 가진다. 이 전위를 기전력(起電力, EMF: electromotive force)이라 한다. 기전력은 반전지 전위(half cell potential) 혹은 산화/환원전위(redox potential) 혹은 평형전위라고도 하는데 부식은 물론 전지(battery) 작용을 이해하는데 매우 중요하다.

이상에서 설명한 기전력을 표준상태에서 그 크기 순서를 나열한 것을 기전력 계열(EMF series)이라고 한다. 이 계열에서 하단에 위치한 것은 상단에 위치한 금속보다 이온화 경향 즉 부식 경향이 크다.

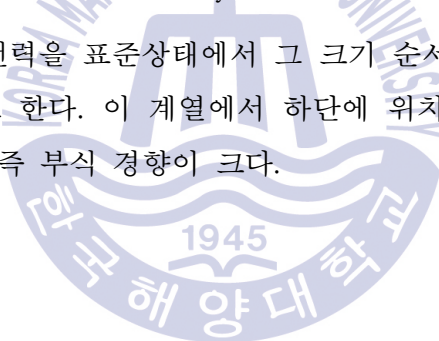


Table 5 Electromotive force series of various metals

metal/metal ion librium	electrode potential (V) vs normal hydrogen electrode	metal/metal ion librium	electrode potential (V) vs normal hydrogen electrode
Pd/Pd ²	+ 0.987	Fe/Fe ²⁺	— 0.440
Ag/Ag ⁺	+ 0.799	Fe/Fe ³⁺	— 0.036
Hg/Hg ²⁺	+ 0.788	Cr/Cr ³⁺	— 0.744
Cu/Cu ²⁺	+ 0.337	Zn/Zn ²⁺	— 0.763
Cu/Cu ⁺	+ 0.522	Mn/Mn ²⁺	— 1.029
H ₂ /H ²⁺	0.000	Ti/Ti ²⁺	— 1.630
Pb/Pb ²⁺	— 0.126	Al/Al ³⁺	— 1.662
Sn/Sn ²⁺	— 0.136	Mg/Mg ²⁺	— 2.363
Ni/Ni ²⁺	— 0.250	Na/Na ⁺	— 2.714
Co/Co ²⁺	— 0.277	K/K ⁺	— 2.925
Cd/Cd ²⁺	— 0.403	Li/Li ⁺	— 3.045

2.9.2 갈바닉 계열(Galvanic series)

기전력 계열은 순수한 금속만 적용 가능한 반면에 실용재료는 여러 가지의 금속이 적절하게 섞인 합금형태로 사용되는 것이 보통이다. 갈바닉 계열은 주어진 환경에서 실제 측정된 전위(부식전위)에 따라 금속과 합금을 차례대로 배열한 것이다. 주의할 점은 이 계열이 주어진 환경에서의 전위 계열로서 부식 환경이 달라지면 전위계열이 크게 달라질 수 있다는 점이다.

Table 6 The galvanic series of various metals in seawater

Noble or cathodic	Platinum Gold Graphite Titanium Silver Hastelloy(62Ni, 18Cr, 18Ni) 18-8stainless steel (passive) Inconel (passive) (80Ni, 13Cr, 7Fe) Nickel (passive) Monel (70Ni, 30Cu) Cupronickels (60-90Cu, 40-10Ni) Bronze (Cu-Zn) Copper Brass (Cu-Zn) Hastelloy b(62Ni, 18Cr, 18Ni) Inconel (passive) (80Ni, 13Cr, 7Fe) Nickel (passive) Tin Lead 18-8 stainless steel (active) cast iron
Active or anodic	Steel or iron 2024 aluminum (4.5Cu, 1.5Mg, 0.6Mn) Cadmium Zinc Magnesium and Magnesium alloy

2.10 금속의 부식전지의 종류

2.10.1 이종금속전극전지(異種金屬電極電池: dissimilar metal electrode cell)

두 종류의 금속 즉 기전력 계열이 다른 금속이 서로 접촉하였을 때 전위가 낮은 금속은 양극이 되고 전위가 높은 금속은 음극이 되어 전위가 낮은 금속은 산화하여 부식하게 된다.

2.10.2 농담전지(濃淡電池: concentration cell)

동일한 금속으로 만들어진 똑같은 두 전극이 서로 다른 조성을 가진 용액 속에 있으면서 전기적 접촉을 가지는 경우 농담전지가 형성된다.

① 염농담전지(鹽濃淡電池: salt concentration cell)

물은 용액 속의 구리전극에서 구리가 분해되면서 양극이 되고 진한 용액 속의 구리 전극은 음극이 된다. 이리하여 두 용액의 농도는 평형상태로 향한다.

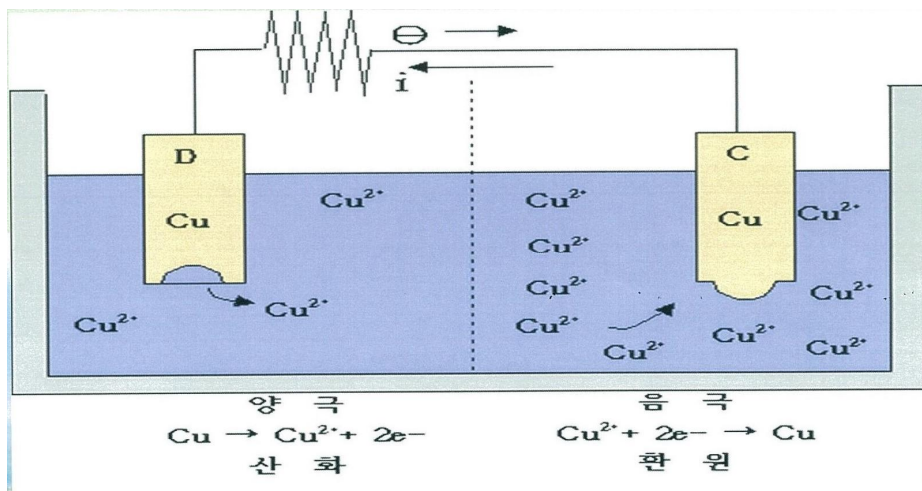


Fig. 10 Schematic diagram of salt concentration cell

② 산소농담전지(酸素濃淡電池: oxygen concentration cell differential aeration cell)

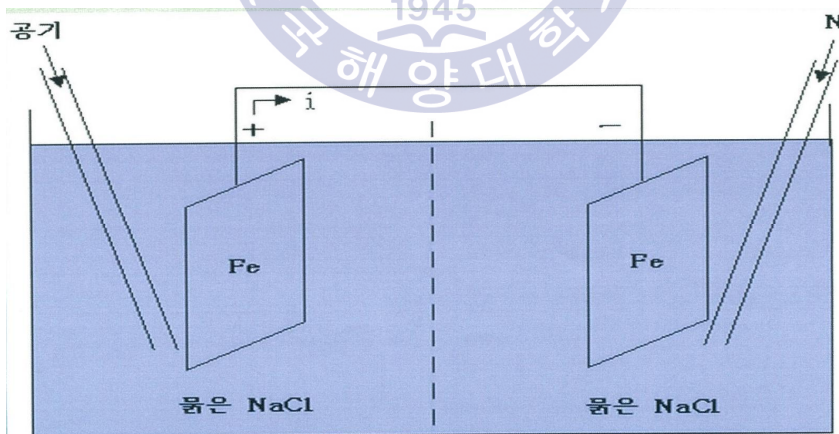


Fig. 11 Schematic diagram of oxygen concentration cell

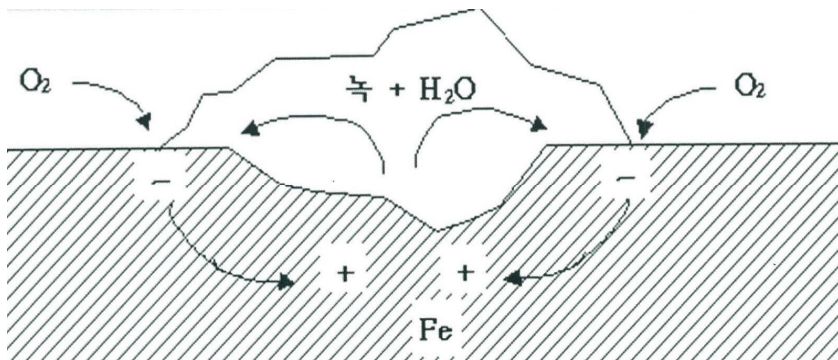


Fig. 12 Schematic diagram of oxygen concentration cell
formed by rust

실제 부식 환경에서 이 전지가 많이 형성 된다. 예를 들면 철이 묽은 염화나트륨 용액 속에 노출되어 있다고 하자. 한쪽 용액에는 산소를 계속 공급하고 다른 쪽 용액에는 질소를 공급함으로써 산소의 농도 차이가 생길 경우 산소농도가 높은 쪽의 철 전극은 음극이 되어 부식 속도가 느리고 낮은 쪽은 양극이 되어 부식속도가 훨씬 빠르다.

③ 온도차전지(溫度差電池: differential temperature cell)

동일한 금속으로 만들어진 똑같은 두 전극이 같은 조성의 전해액 중에 있을 때 온도 차이에 의해서 생기는 전지이다. 예를 들면, 구리전극이 황산구리 용액에 담가 있을 경우 고온측의 구리전극은 음극이 되고 저온측 구리전극은 양극이 된다.

2.11 가역 상태와 비가역 상태의 정의

어떤 금속의 표면에서 동일계열의 산화, 환원 반응이 일어나지 않고 이질계의 산화반응과 환원반응이 일어나는 경우이다.

즉 철판이 해수 용액 중에 침지되어 있는 경우

$\oplus : \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$ 의 산화반응

$\ominus : \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ 의 환원반응이

일어나고 이들의 산화 및 환원반응 속도는 같다.

이때 흐르는 전류는 부식전류이다. 이 경우 금속의 표면에는 이질계의 두 반응속도가 평형을 이루고 있으나, 철판을 양극으로 하여 외부에서 전류를 공급하면 철판 표면에서는 철의 이온이 용출하는 산화반응이 일어나며 음극으로 하였을 경우에는 용존산소의 환원반응이 일어난다. 즉 이질계의 산화반응과 환원반응이 일어나게 되어 가역 상태가 아닌 비가역상태에 있게 된다. 열역학적인 측면에서 비가역상태란 아무런 변화 없이 원래의 상태로 되돌아 갈 수 없을 때를 비가역상태라 한다.

2.12 분극의 정의, 분극의 원인 및 분극의 종류

2.12.1 분극의 정의

① 평형상태에 있는 가역전위(평형전위)에서 그 전극을 양극 또는 음극으로 하여 외부에서 전류의 공급이 있는 경우, 그 전극이 양극으로 작용하고 있는 경우 평형전위 보다 귀(貴)한 전위 값으로 변하게 되고 음극으로 작용하게 되었을 경우에는 비(卑)한 전위 값으로 변하게 된다. 이처럼 전위가 변하는 것을 분극(分極, polarization)되었다고 하며 변화된 전위 값을 분극 전위(polarization potential)라 한다. 이때 평형전위와 귀한 전위 값, 또는 비한 전위 값의 차이를 과전압(over voltage)이라 한다.

a. 양극으로 작용하였을 경우

$$\eta_a = E_A - E_{rev}$$

b. 음극으로 작용하였을 경우

$$\eta_c = E_c - R_{rev}$$

여기서

η_a : 양극 과전압(+)

E_A : 양극으로 작용하여 변화된 전위 값(양극분극전위)

η_c : 음극 과전압(-)

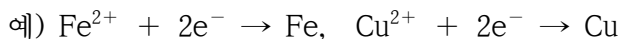
E_c : 음극으로 작용하여 변화된 전위 값(음극분극전위)이다.

② 평형전위에서 변화된 전위는 분극전위이며 분극전위는 비가역상태에 있으므로 비가역전위이다.

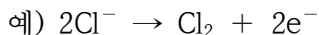
③ 부식전위는 양극의 산화반응과 음극의 환원 반응이 분극되어 형성된 전위이므로 비가역 전위이다.

2.12.2 분극의 원인

① 전극이 음극으로 작용할 경우 용액중의 양이온은 확산하여 음극으로 이동하게 되며 전극 표면에 도달한 양이온은 전자와 결합하여 원자로 환원 석출하게 된다.



② 전극이 양극으로 작용할 경우 용액중의 음이온은 양극을 향해 확산 이동하게 된다. 그리고 음이온은 양극에서 전자를 잃고 가스(염소가스 혹은 산소가스)를 발생하게 된다.



③ 양극의 전극이 불용성 양극이 아닌 용해전극인 경우, 양극은 양이온과 전자를 방출하게 된다.

2.12.3 분극의 종류

① 농도분극(濃度分極, Concentration polarization)

용액 중에서 전극 가까운 곳에서는 양이온의 농도가 희박하게 되고 전극에서 용액 중으로 거리가 멀어질수록 양이온의 농도가 커지게 된다. 이와 같이 양이온의 농도 차에 의해서 형성되는 분극을 농도분극 또는 농도과전압이라 한다.

② 저항분극(Resistance Polarization)

음극에서 양이온이 환원석출하게 되면 시간의 경과 함께 표면에 산화 피막을 형성하게 된다. 이렇게 산화피막을 형성하게 되면 전도체가 되어 전자의 수수(授受)반응이 일어나며 동시에 저항이 걸리게 된다. 이때 저항분극이 걸리게 된다.

③ 활성화분극(Activation Polarization)

음극에 도달한 양이온은 탈수하여 전자와 결합, 석출하게 되는데 이때 전자와 결합하여 석출하기 위해서는 일정한 활성화 에너지 장벽을 넘지 않으면 안 된다. 즉 과전압이 걸리게 된다. 금속의 종류에 따라 수소이온의 방전에 과전압의 대소가 있다.

2.13 전기 2중층

2.13.1 전기 2중층의 정의

전극과 용액사이에 콘덴서(condenser)와 같은 전기적 구조를 나타내는 것을 전기 2중층이라 하는데 전극이 용액 중에 침지되면 전극과 용액 사이에는 콘덴서($10\sim 100\mu\text{F}/\text{cm}^2$)와 같은 (+)와 (-)로 대전되는 현상이 일어난다. 전극이 (-)로 대전되면 용액 측에서는 (+)로 대전되고 전극이 (+)로 대전되면 용액은 (-)로 대전된다.

2.13.2 전기 이중층의 종류

2.13.2.1 헬름홀츠 층(Helmholtz plane)

용액의 유동에 대하여 전혀 영향을 받지 않는 특이 흡착 분자 층이 금속표면에 일어나는데 두께는 약 $10\text{\AA}$ 내외이다. 이 층에서 전극에 가해지는 활성화 분극이 일어난다. 2종류가 있다.

내부 헬름홀츠 층(Inner Helmholtz plane); 계면으로부터 $1\text{\AA}$ 의 두께 층을 가지며 양자역학적 교환력에 의해 결합하는 층

외부 헬름홀츠 층(Outer Helmholtz plane); $3\text{\AA}$ 의 두께를 가지며 쿨롱의 힘에 의해 형성되어 있다.

2.13.2.2 확산 이중층(D.D.L Diffusion Double Layer)

외부 헬름홀츠층 밖에 형성되어 있는 층이며 이 층에서 농도분극이 일어난다. 층의 두께는 $0.01\sim 0.1\mu\text{m}$ 이다. 용액 층의 유동에 따라 확산 층 두께와 용존 이온의 농도가 영향을 받는다.

2.14 부식의 종류

2.14.1 전면 부식(全面 腐蝕 또는 균일 부식)

전면 부식은 금속 표면이 균일하게 감소되는 것이다. 금속 표면이 균일하게 부식 감소한다면 강구조물(鋼構造物, steel structure)에 있어서 그

금속의 부식율 $\times$ 구조물의 강도 $\times$ 사용 연한 $\times$ margin = 금속의 두께

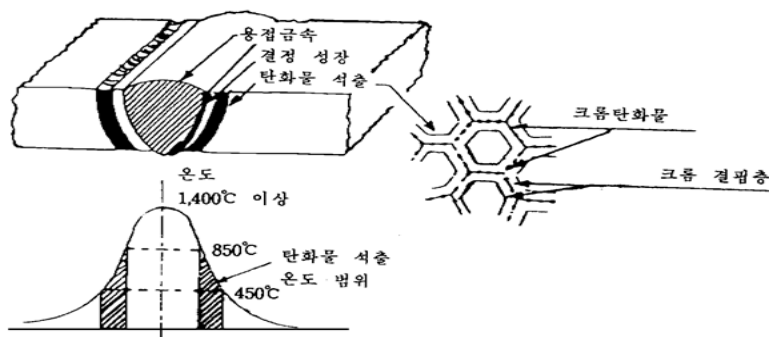
의 계산 및 설계가 가능할 것이다. 그러나 전면(균일)부식은 거의 일어나지 않고 항상 국부 부식이 문제가 된다.

2.14.2 국부(局部) 부식

환경의 불균일에 의해 발생하는 부식이며 대표적인 예는 조개 등의 부착에 의해 금속 표면에 산소 공급량이 다른 경우 발생하는 부식(통기차 부식)과 모재부와 용접금속의 화학성분 및 조직이 달라 금속에 불균일하게 발생하는 용접 부위가 그 대표적인 예라 할 수 있다. 부동태 피막을 가진 금속의 경우 표면에 염소이온이 접촉한다면 이 표면에 급속히 국부 부식(local corrosion)이 진행하여 공식(孔蝕, pitting)이 된다.

2.14.3 입계(粒界) 부식(intergranular corrosion)

Fig. 13은 Austenite stainless steel에서 낮은 용점의 물질과 불순물 등이 많은 결정 입계(grain boundary)에 450~850℃로 가열된 부분이나, 용접열영향부(HAZ)에서 일어나는 국부 부식을 설명한다. 이 그림은 스테인리스강 용접열영향부에 대한 결정립(grain)과 입계(粒界, boundary)에서 나타내는 Cr의 석출 과정을 보여주고 있다. 즉 예민화 온도 450~850℃ 사이에서 장시간 유지될 때 탄소가 Cr과 결합하여 크롬탄화물(Cr_{23}C_6)을 형성하여 입계에 크롬 결핍영역이 형성되고 이들의 크롬 결핍영역이 양극으로 작용하여 국부 부식이 발생하게 된다. 주로 STS 304, STS 316과 같은 스테인리스강 용접 부위에 발생한다.



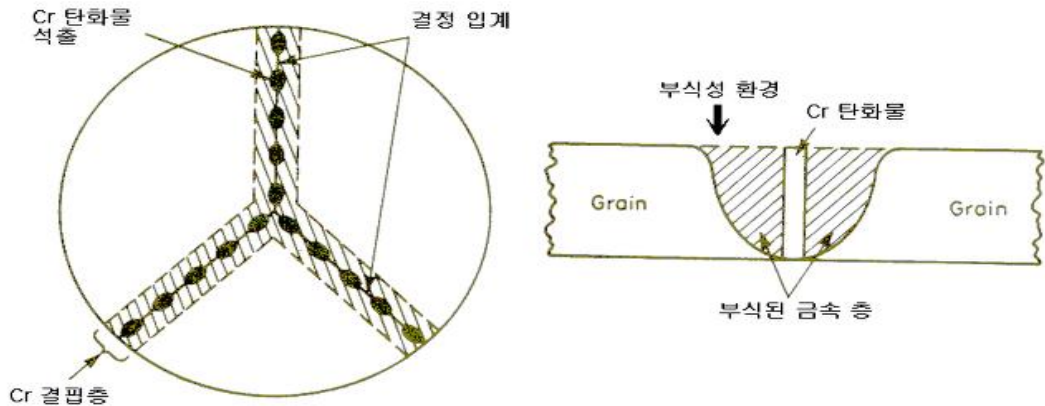


Fig. 13 Schematic diagram of intergranular corrosion

austenite stainless steel의 입계부식을 방지하기 위해서는

① 스테인리스강 중의 탄소 함유량을 0.03% 이하로 줄이면 되는데. 이러한 경우 기호 뒤에 L가 붙은 즉 304L, 316L로 표기하고 이와 같은 강종(鋼種)을 사용한다.

② 탄소가 Cr보다 결합하기 쉬운 Ti나 Nb을 강에 첨가한다. 즉 Cr_{23}C_6 가 형성하지 못하도록 TiC 혹은 NbC가 미리 만들어 지도록 제작한다. KS와 KR 규격에는 STS 321은 Ti를 $\text{Ti} \geq 5 \times \text{C}$, STS 347은 Nb를 $\text{Nb} \geq 10 \times \text{C}$ 함유하도록 규정하고 있다.

③ 고온 1050℃에서 고용화 열처리를 한다.

2.14.4 Galvanic 부식

두 개의 금속 혹은 같은 금속이라 할지라도 부식 환경 조건이 국부적으로 다름으로 인하여 두 지점 간 전위차가 있을 때 전자(電子)의 흐름에 의하여 산화 환원 반응계를 형성하여 금속이 부식되는 현상으로

평형전위 $\text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}$ 와 같이

부식전위 양극과 음극존재 산화, 환원 반응이 일어난다.

STS 금속을 용접할 때는 철분이 STS에 부착하지 않도록 철저히 격리 폐쇄된 곳에서 용접토록 하는 것이 이 부식을 방지하는 방법이기도 하다.

2.14.5 공식(孔蝕, pitting corrosion)

부동태 피막을 파괴시킬 수 있는 높은 염소이온 농도가 존재하는 분위기 하에서 스테인리스강이 놓일 때 부동태 피막이 국부적으로 파괴되어 그 부분이 우선적으로 용해됨으로서 발생하는 부식현상이 대표적인 예이다.

2.14.6 틈새 부식(crevice corrosion)

스테인리스 강 위에 이물질이 부착한 경우나 구조상 틈새가 발생하여 이 틈새가 부식 환경에 놓일 때 즉 틈새에 염분 등이 침투할 경우 부식이 집중 발생한다. Flange와 flange 사이, Flange와 bolt 사이에서 많이 발생한다.

2.14.7 침식(浸蝕, erosion)

익형(翼型)의 표면에서 액체가 고속으로 흐를 경우 압력 면과 배면(背面)의 유속이 다름으로 배면의 수중에서 기포가 발생하여 이 기포가 유속을 감소시키고 수축하여 큰 충격력을 일으키는 cavitation(공동, 空洞)을 만들어 낸다.

또한 유속의 차이로 국부전지를 구성하여 양극부위 부식을 일으킨다.

Propeller cavitation(空洞現象); 추진기 날개의 원주 속도(圓周 速度)가 어떤 한계를 넘으면 날개 배면의 압력이 낮게 되어 진공인 공동이 만들어져 수압이 증가하여 포화증기압력 이상으로 되면, 물은 날개의 배면을 따라서 흐를 수 없게 되어 수증기와 수포로 채워지는 공동이 순간적으로 소멸되면서 붕괴하는데 그 때 큰 압력을 일으켜 충격파가 발생하게 되어 금속 표면에 손상을 일으키게

된다.

날개 배면; 부압(負壓)

전면; 정압(正壓)

날개의 0.7~0.9R의 위치에서 시작한다.

프로펠러의 침식(캐비테이션)

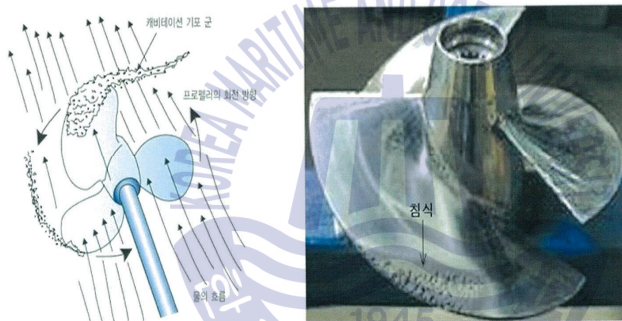


Fig. 14 Erosion of propeller(cavitation)

Fig. 14는 전형적인 Propeller blade의 Erosion 즉 cavitation을 나타낸다.

Propeller가 물을 차는 blade 전면이 아닌 후면에서의 침식을 보여준다.

2.14.8 응력 부식 균열(stress corrosion cracking, SCC)

금속이 부식 환경에 놓였을 때 인장응력이 가해졌을 경우 즉 재료, 응력, 환경 3요소가 얹혀 일어난다. Austenite stainless steel에서 일어나는 특유 현상이며 주로 인장 응력의 90도 방향에서 발생하고 환경 면에서는 염소이온 접촉이

대부분이다.

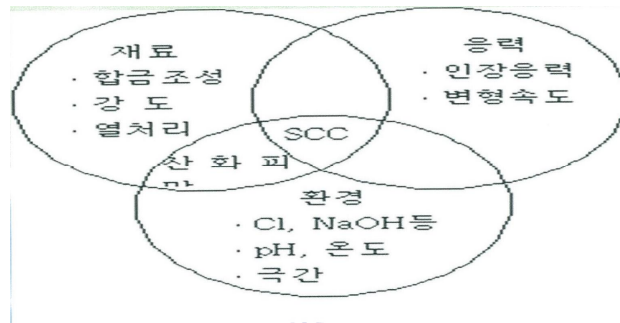


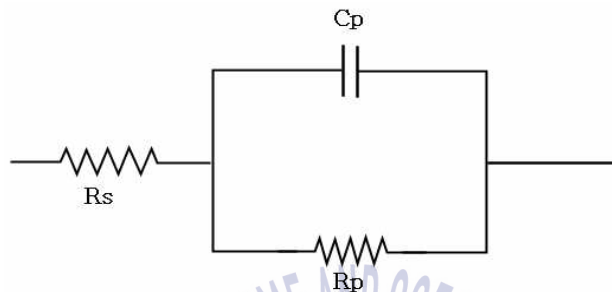
Fig. 15 Occurrence requirements of SCC

Fig. 15는 응력 부식 균열(SCC)의 3가지 요소 즉 재료, 응력, 환경이 복합적으로 얹혀 발생함을 나타낸다.

2.15 교류 임피던스(Impedance)

교류신호에 있어서 저항성분, 즉 교류에 대한 전류의 흐름을 방해하는 힘이다. 아래 그림과 같은 회로도에 교류 전원을 넣으면 어떻게 될까? 특정 주파수에 대해 코일은 특정 저항을 가지는데 코일에 의한 교류의 저항성분을 유도 리액턴스(inductive reactance)라 한다. 특정 주파수에 대해 커패시터(capacitor)에 생기는 교류에 대한 저항 성분을 용량 리액턴스(capacitor reactance)라고 한다. 교류에 있어서 이 회로에 걸리는 저항, 유도 리액턴스(inductive reactance),

커패시터 리액턴스(capacitor reactance)의 합, 즉 교류의 흐름을 방해하는 전체 저항 이것을 임피던스(impedance)라 한다.



Rs: Solution resistance, Rp: Polarization resistance, Cp: Electric double layer capacity

Fig. 16 Schematic diagram of equivalent circuit in boundary face

Fig. 16은 전극계면에서의 용액저항, 분극저항, 전기2중층 용량을 나타내는 등가회로이다.

- 용액 속에 침지 되어 있는 금속의 표면에는 전기 2중층이 형성되어 있다. 이 금속을 음극으로 하여 전류를 공급하면 금속 표면에는 전기 2중층의 콘덴서 j 용량과 분극저항(임피던스)의 병렬회로에 전류가 공급된다. 합성저항 Z는 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
 Z &= R_s + \frac{R_p}{1 + W^2 C_p^2 R_p^2} - j \frac{W C_p R_p^2}{1 + W^2 C_p^2 R_p^2} \\
 (1) \quad &= R - jX \quad |Z| = \sqrt{R^2 + X^2} \\
 &= |Z| (\cos \phi - j \sin \phi)
 \end{aligned}$$

상기의 (1)식에 의해서 복소평면에 plotting하면 다음과 같이 된다. 그림에서 $W \rightarrow \infty$ 가 되면 (1)식에서 알 수 있듯이 $Z=R_s$ 가 된다. 그리고 $W \rightarrow 0$ 가 되면 $Z = R_s + R_p$ 가 되어 복소평면 위에 표시된다. $-W_0$ 는 반원의 정점에 있으므로 이 경우 실수부와 허수부의 값이 같게 된다.

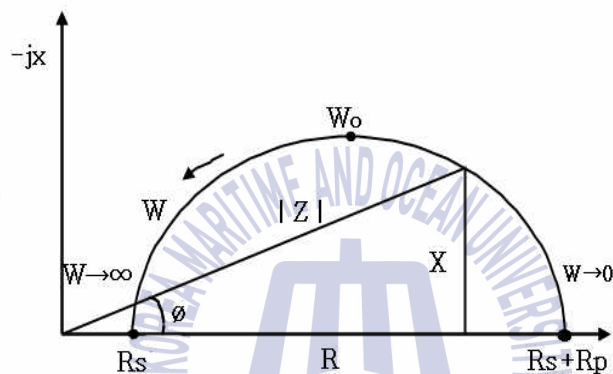


Fig. 17 Schematic diagram of AC impedance Cole-Cole plot

$$\frac{R_p}{1 + W^2 C_p^2 R_p^2} = \frac{W C_p R_p^2}{1 + W^2 C_p^2 R_p^2} \quad W C_p R_p^2 = R_p \quad W_0 = \frac{1}{R_p C_p} \quad (2)$$

- Fig. 17은 교류 임피던스 측정기에서 주파수 $W(2\pi f)$ 를 변화시킬 경우, 다시 말해 어떤 주파수에서 실수부와 허수부의 임피던스 값이 구해지면 이들 값을 복소 평면위에 plotting하면 반원 형태가 됨을 나타낸다.

- 이 반원에서 용액저항과 분극저항의 크기를 구할 수 있고 이 분극저항의 크기에 의해 금속재료의 부식을 평가할 수 있다.

- 임피던스 측정은 용액저항이 큰 경우 분극저항과 R_s 를 구하는 유익한 방법이다.

- 이 R_s 를 이용하여 교류전류밀도(i_o)와 부식전류밀도(i_{corr})를 정확하게 구할 수 있다.

2.16 부식으로 인한 경제적 손실

부식으로 인한 경제적 손실에 관한 광범위한 조사에서 각각의 상태를 어떠한 기준에 근거를 두고 부식이 되지 않는 상태를 설정하는 것이 생산·제조 측면에서 추정하는 방법(Uhlig 방식) 및 개별의 사용 분야 측면에서 보는 방법(Hoar방식)에 따라 부식 손실을 추정하므로 어느 방법에 따라 하느냐에 따라 경제적 손실에는 차이가 있을 수 있기 때문에 매우 어려우므로 이러한 수치는 어느 정도 오차를 가지게 마련이다. 부식을 방지하거나 줄이기 위한 방안들이 다양하지만, 어쨌든 부식으로 인한 경제적 손실은 실로 엄청나다고 할 수 있다. 부식으로 인한 직접적인 손실만을 생각할 수 있지만, 조업 중지, 제품 손실, 효율 저하, 오염, 지나친 여유를 둔 설계 등을 인한 간접적인 경제적 손실을 평가하고 추정하기 더욱 힘들며 그 손실액은 훨씬 더 클 것이다.

2.16.1 미국, GNP의 4-5%

미국 내의 부식으로 인한 경제적 손실에 광범위한 범위로 조사하여 추정하고 있으며, 미국 상무성 국립 표준국(NBS, National Bureau of Standards, 후에 NIST로 조직 개편)의 조사에 따르면, 미국에서 연간 부식 대책 비용은 700억 달러의 거액에 도달하고 있으며, 1975년도 국민총생산(GNP)의 4.2%에 해당한다고 하나, 전 에너지 소비량의 약 3.5%는 부식에 의해서 발생한다고 추산하고 있다.

1995년도 공표하였던 미국의 바텔연구소 (Battelle Institute) 의 추산한 계산에 따르면, 금속의 부식으로 인한 미국이 입은 경제적 손실은 직접 및 간접 금액을 모두 합쳐서 매년 약 3,000억 달러로서 국민총생산(GNP)의 약 4%에 도달하고 있지만, 적절한 부식 방지를 위한 방식 대책을 채용한다면 그 손실의 1/3 정도는 줄일 수 있을 것이라고 보고하고도 있다.

2.16.2 일본; GDP의 1~4%

일본 방청기술협회가 조사한 부식손실손상보고서에 의하면, 1974년에 있어서 부식으로 인한 직접 손실액은 약 2조 5000억엔(円)으로서, 국민총생산(GNP)의 약 2%에 도달한다고 하는 추산을 하고 있다. 이러한 자료는 직접 손실만 추산하였기 때문에 조업 정지 등의 간접 손실을 추가한다면 이 손실액보다 꽤 많아질 수밖에 없다. 1974년에 일본에서 부식방식협회의 부식 코스트(cost) 조사 위원회의 자료에 따르면 조사 모델에 의한 변동이 있지만 직접 손실과 간접 손실은 15조~21조엔(円)으로 국내총생산(GDP)의 3~4%에 해당된다고 추정하고도 있다.

제 3 장 실험장치 제작, 이론적 고찰 및 실험 방법

3.1 실험장치 제작

수돗물을 전기분해하여 알칼리 수를 만들기 위해 두께 7mm의 아크릴판을 사용하여 가로 330mm, 세로 144mm, 높이 197mm의 직육면체의 큰 수조를 제작하였다. 그리고 이 큰 수조를 동일크기로 3등분하기 위해서 2개의 분리 막을 설치하여 3개의 같은 용량의 작은 수조를 만들었고, 이 3개의 작은 수조 하부에 구멍을 뚫어 각각 취수 밸브를 부착시켰다. 또한 3개의 작은 수조 중에서 왼쪽의 수조(양극실)에는 불용성양극(길이 100mm, 직경 14mm의 티탄 봉에 백금도금 5mm)을 그리고 오른쪽의 수조(음극실)에는 길이 100mm, 직경 13mm의 스테인리스(316)봉을 음극으로 하여 직류 정류기의 양극과 음극의 단자에 각각 연결하였다. 수조에 수돗물을 135mm의 높이 까지 채운 후에 직류 정류기를 이용하여 음극전류밀도 $0.285\text{mA}/\text{cm}^2$ (이때의 인가전압 48.09V)의 공급에 의한 전기분해로 왼쪽의 양극실에는 산성수를 오른쪽의 음극 실에는 알칼리 수를 생성시켰다. 이때 전기분해에 적용된 시간은 약 24시간이 소비되었으며 24시간 후의 음극에서 생성된 알칼리 수의 pH는 10.5였다. Fig. 18은 본 실험에 사용된 알칼리 수의 실험 장치의 실물 생성 장치를 보여주고 있다.



Fig. 18 Generating equipment for Alkaline water

3.2 측정기구 및 시험편

3.2.1 알칼리 수(水) 측정 기구



Fig. 19 alkaline water pH tester

Fig. 19는 본 실험에서 사용된 pH 측정기이다.

Maker; Lutron, Type; pH-222, Range; 0~14 pH

3.2.2 시험편(test specimens)

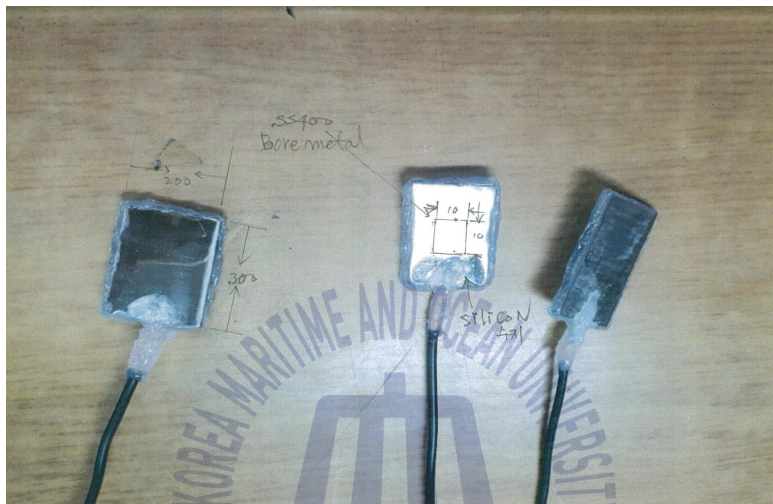


Fig. 20 Test specimens for electrochemical measurement

Fig. 20은 시험에 사용한 저탄소강인 SS400 시험편들을 보여주고 있다.

가로 25mm×세로 30mm 시험편을 만들어서 구리선에 연결하여 전기를 잘 통하게 하였다.

시험편을 사포(sand paper) 100, 320, 600, 1000, 2000번순으로 나강판(裸鋼板 bare metal)이 될 때 까지 문질러 한 가운데 10mm×10mm를 남기고 나머지 부분은 silicon 수지로 coating하였다. 즉 10mm×10mm 부분이 어떻게 부식 하는 지 조사하기 위함이다.

3.2.3 Test beaker



Fig. 21 Empty test breaker

Fig. 21은 실험에 사용된 용량 1000ml test beaker이다.

3.2.4 진동식 순환 시험기(Vibratory rotation corrosion tester)



Fig. 22 Vibratory rotation corrosion tester

Fig. 22는 test beaker를 올려놓고 진동 및 회전을 주기 위한 장치이다.

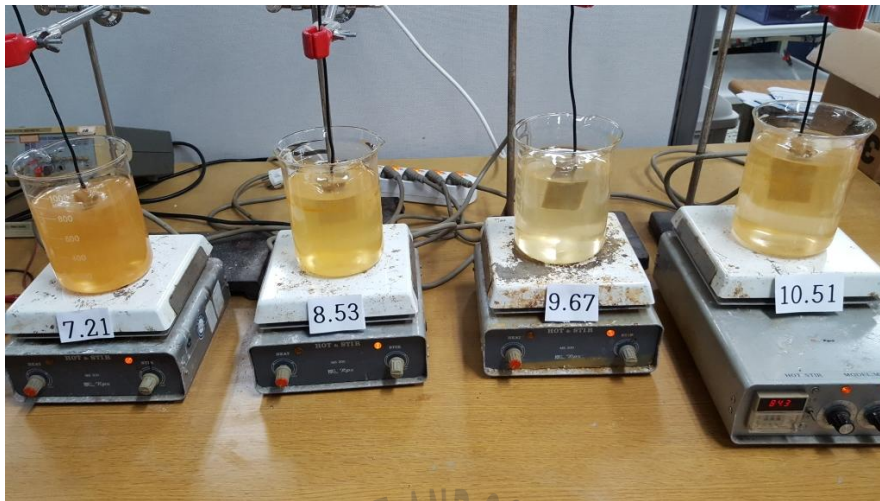


Fig. 23 Test beakers for immersion test

Fig. 23은 각 알칼리 수의 pH 농도별(7.21, 8.53, 9.67, 10.51) 부식 과정을 나타낸다. 1000ml 크기 test beaker 안에 Fig. 20의 test specimens를 침지한 후 유동을 주기 위하여 Fig. 22과 같은 진동식 순환 시험기(Vibratory rotation corrosion tester)를 이용하여 beaker를 그 위에 올려놓고 beaker안에 fly ball을 넣어 용액을 회전시켰다. 색깔이 누렇게 나타나는 것은 시험편이 부식하고 있음을 나타낸다.

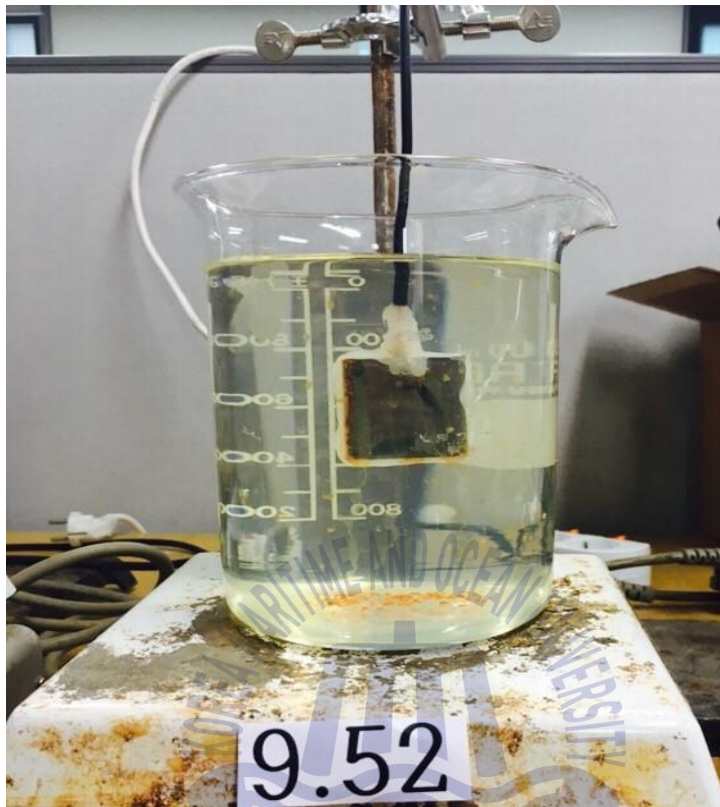


Fig. 24 Photograph of corrosion test by test specimen submerged in alkaline water

Fig. 24는 알칼리 수 pH 농도 9.52에서의 부식이 일어난 시편을 나타낸다.
beaker 안 밑 부분의 금(金)가루처럼 보이는 것은 부식 부산물이다.

3.2.5 전기화학 측정장치(Electrochemical apparatus: 분극곡선, 임피던스 및 사이클릭 볼타모그램)



Fig. 25 Experimental apparatus with test specimen, working electrode and counter electrode

Fig. 25는 test beaker 안에 작업전극과 시험편, 대향전극을 넣고 Fig. 25 computer에 연결하여 부식전위, 분극저항, impedance, cyclic voltammogram을 측정 및 변화를 살피는 장치이다.

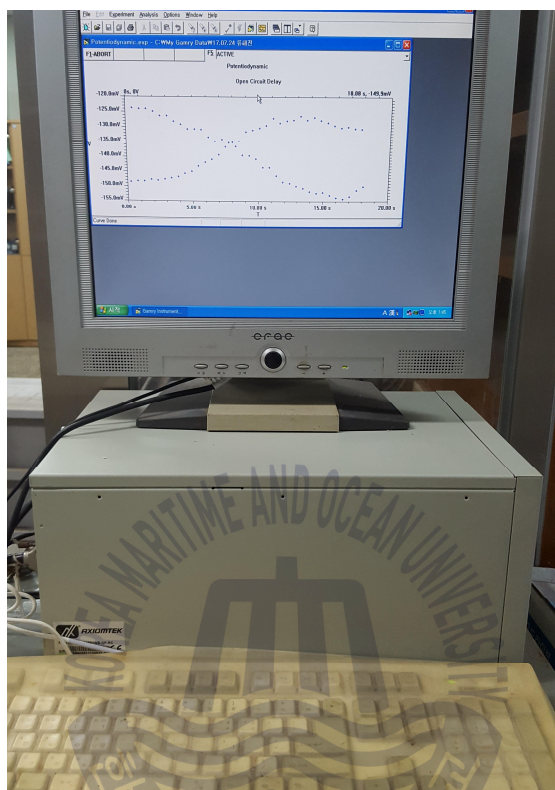


Fig. 26 Computer for electrochemical measurement of corrosion potential, polarization potential, cyclic voltammogram and impedance

Fig. 26은 분극저항, 부식전위, impedance, cyclic voltammogram 측정 값을 graphic으로 전환하여 변화를 관찰하기 위한 computerized system이다.

부식전위, 임피던스 및 사이클릭볼타모그램 등의 전기화학적 측정은 Fig. 25와 같이 beaker 안에 시험편과 불용성 전극 등을 집어넣어 각 전선을 통하여 실험 자료를 Fig. 26과 같이 관련된 프로그램이 내장된 컴퓨터로 출력하여 활용하였다.

3.3 이론적 고찰

수돗물은 고도 정수처리 과정을 통하여 과량의 염소를 투입하게 되며 이 경우 투입된 염소는 다음의 (3) 식과 같이 물과 반응하여 차아염소산과 염산을 생성하게 된다. 즉,



그리고 (3)식에 의해서 생성된 차아염소산은 다음의 (4) 식과 같이 반응하여 수소이온과 차아염소산이온으로 전리하게 된다.



그리고 동시에 (3)식의 염산은 다음의 (5)식과 같이 전리하게 된다.



결과적으로 고도 정수처리에 의해 생성된 최근의 수돗물에는 상기와 같이 차아염소산, 차아염소산이온, 염소이온 및 수소이온이 존재하게 되며 그리고 다량의 염소이온에 의해서 수도 배관의 내부 표면의 산화피막을 파괴하고 또한 전도도를 상승시켜 부식을 촉진하게 된다.

이러한 수돗물을 직류 정류기에 의해서 전기화학적으로 전기분해를 하게 되면 Fig. 27에서 알 수 있듯이 양극실에서는 다음의 (6)식과 같이 반응하여 산성수를 생성하게 된다. 즉,



그리고 음극 실에서는 다음의 (7)식 및 (8)식과 같이 반응하여 수산화 이온을 생성함으로써 알칼리 수가 만들어진다.



그리고 음극실의 수돗물에 함유되어 있는 염소이온 등의 음이온은 중성 실을 통하여 양극실로 이동하게 되며 양극실의 양이온 등은 음극실로 이동하게 된다. 따라서 음극실의 알칼리 수는 음이온이 제거된 그리고 수산화이온이 다량 함유된 부식성이 적은 전해질이 되는 것으로 생각된다.

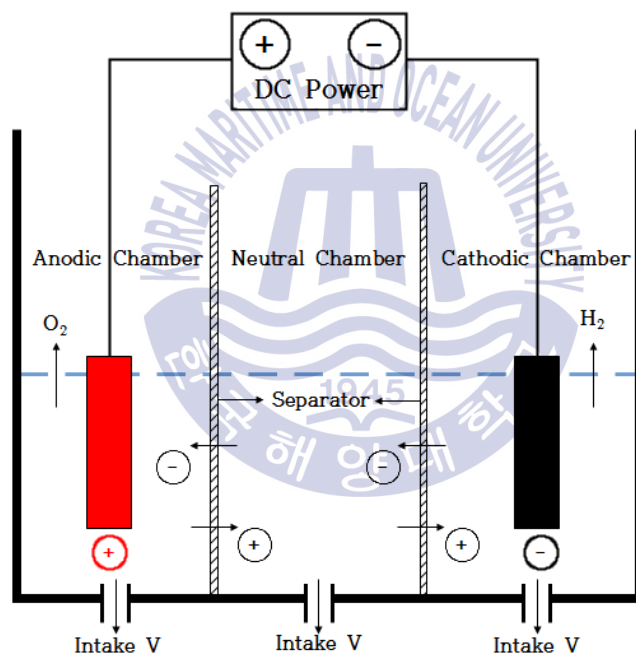


Fig. 27 Schematic diagram of experimental apparatus for production of alkaline water

Fig. 27은 Fig. 18에서 설명한 본 실험에 사용된 알칼리 수 생성 장치의 개요도이다. 왼쪽에 양극실에 백금봉, 오른쪽에 음극실 STS 316봉을 침지하여 전기 화학 작용으로 음극실에서 알칼리 수를 생성하였다.

3.4 실험 방법

두께 2mm의 SS400강(鋼)을 폭 20mm × 길이 30mm로 절단하여 사포 100번에서 시작하여 단계적으로 2000번까지 순서대로 연마한 후 즉 bare metal이 되도록 하여 가장 자리에 구멍을 뚫고 동선을 연결한 다음 중앙부에 10mm×10mm의 노출 면적을 남기고 나머지는 실리콘 수지로 절연시켜 시험편을 제작하였다.

시험 용액은 pH 10.5의 알칼리 수와 수돗물을 배합하여 10.5, 9.6, 8.5, 및 7.2(수돗물)의 4종류의 액을 만들어 사용하였다. 먼저 각각의 시험 용액에서 부식전위 변화를 측정하였다. 그 후 사이클릭(cyclic)전도 변화와 임피던스(impedance)를 측정하였다. 또한 각각의 시험용액에서 비유동(非流動)과 3cm/s의 속도로 용액을 유동시킨 유동상태(유동속도는 PIV<Particle image Velocimetry>로 측정)에서 침지 일수의 변화에 따른 표면의 부식상태를 각각 비교 관찰하였다. 특히 침지 10일 후에 부식된 표면의 상태가 붉은 녹으로 덮여 있는 부위와 외관상 흰 바탕으로 되어있는 부위를 각각 A와 B 영역으로 구분하여 아세톤으로 탈지한 후에 비교 관찰하였다.

부식된 표면 사진 관찰은 멀티미디어 영상 현미경(Sometech사, Model SV35)으로 관찰하였다. 그리고 전기화학적 측정 장치는 원 테크사(전기화학기기 수입 전문 업체, Won. A. Tech)가 수입 판매하는 분극측정(CMS-100) 프로그램이며 대극으로 백금을 사용하고 SCE(Saturated calomel electrode) 전극을 기준전극으로 사용하였다. 분극곡선을 측정할 경우의 주사속도는 1mV/s, 사이클릭전도변화를 측정할 경우의 주사속도는 30mV/S로 하였다.

3.5 실험결과 및 고찰

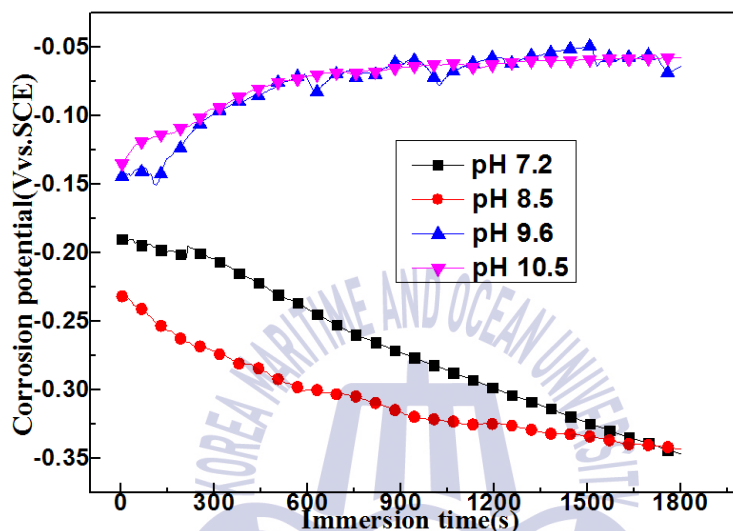


Fig. 28 Variation of corrosion potentials with immersion time in each solution as a function of pH

Fig. 28은 각각의 pH 용액에서 측정된 부식전위의 변화를 보여주고 있다. pH가 10.5 및 9.6의 용액에서는 침지시간의 증가와 함께 부식전위는 상승하였으며 pH가 8.5와 7.2의 경우에는 침지시간의 변화와 함께 부식전위는 낮은 방향으로 이행하는 경향을 알 수 있다. 전술한 바와 같이 최근의 수돗물은 고도정수 처리과정을 위하여 과량의 염소를 투입함에 따라 전술한 이론적 고찰에서 언급한 바와 같이 차아염소산이온과 염소이온이 수돗물에 많이 존재하게 된다.

따라서 pH가 낮은 용액의 경우 시험용액에 존재하는 차아염소산이온과 염소이온에 의한 산화피막의 파괴에 의해서 혹은 염소이온 등의 음이온이 시험편 표면에 흡착하여 부식전위는 낮은 방향으로 이행하는 것으로 생각된다.

그리고 전기분해에 의해서 pH가 높은 알칼리 수를 음극실에서 생성할 경우 음극실에 있는 음이온 즉 차아염소산이온과 염소이온이 중성질을 통하여 양극실로 이동함으로써 음극실에서 생성된 알칼리 수에는 음이온이 적게 함유되어 염소이온과 같은 음이온에 의한 표면의 산화피막파괴가 억제되고 또한 알칼리 수에 많이 함유되어 있는 수산화이온에 의한 산화 막의 생성에 의해서 부식전위는 침지시간의 변화와 함께 높은 방향으로 이행하는 것으로 생각된다.

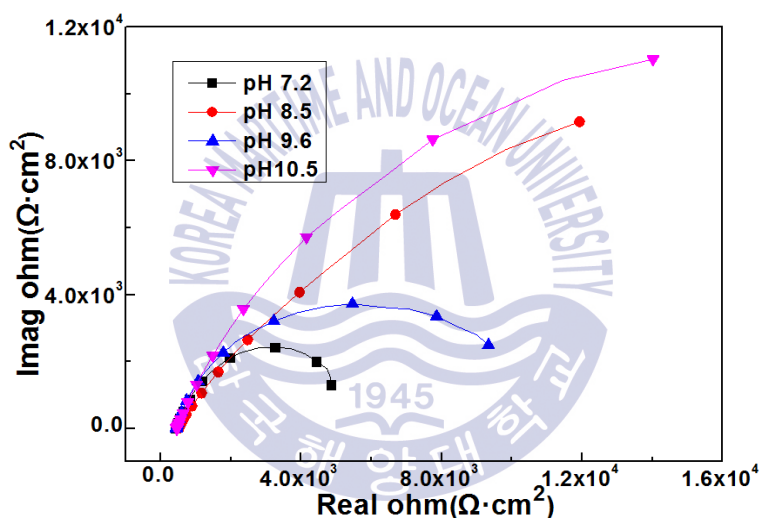


Fig. 29 Comparison of Cole-Cole plots with various pH solution

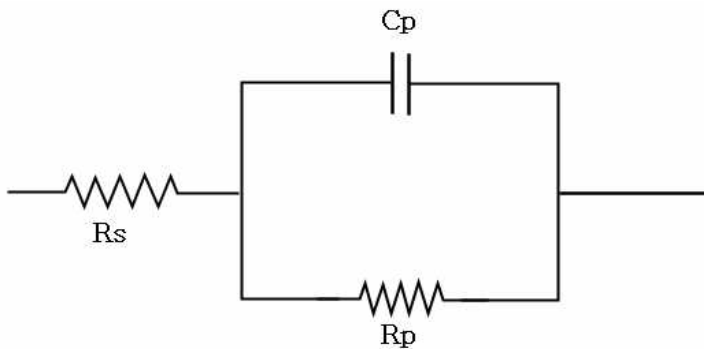
Fig. 29는 교류 임피던스 측정에 의한 실수부와 허수부에 의한 임피던스의 변화 선도(Cole-Cole plots)를 나타내고 있다. 그런데 용액 중에 침지되어 있는 시험편의 경우 용액과 시험편의 계면에는 임피던스와 전기 2중층이 존재하며 시험편의 표면 상태에 따라서 임피던스와 전기 2중층이 직렬과 병렬회로 혹은 더욱 복잡한 병렬회로 및 확산 등의 등가회로 등으로 구성되는 것으로 보고되고

있다.

그리고 이러한 등가회로의 추측은 임의의 등가회로를 가정하고 임피던스와 전기 2중층의 임의의 적당한 값을 대입하여 시뮬레이션에 의한 실수부와 허수부의 임피던스의 값에 따른 다양한 형태의 변화선도(Cole-Cole plots)를 구한 후 실제의 실험을 통하여 주파수에 따른 실수부와 허수부 값에 따른 선도(Cole-Cole plots)를 측정하고 이 선도와 시뮬레이션에 의해서 구한 가상의 선도와 동일한 형태의 선도가 나타날 경우 임의의 등가회로를 실제의 용액과 계면에 존재하는 등가회로로 추측할 수 있게 된다.

본 실험에서 임피던스 측정은 임피던스 측정 장치에 의해서 측정한 실수부와 허수부의 결과로서 Fig. 29에서 알 수 있듯이 정석적으로 반원형의 모습을 보여 주고 있다. 그러나 확실한 등가회로를 추측하기 위해서는 주파수가 제로에 근접하는 값까지 측정하는 것이 바람직하나 이 경우 무한대의 시간이 소요되는 실험상의 어려움 때문에 본 실험에서는 0.01Hz 까지 측정한 결과를 Fig. 29에서 보여주고 있다. 일반적으로 나(裸) 강판의 시험편이 해수용액에 침지되어 있을 경우 실수부와 허수부의 교류 임피던스의 측정 결과는 반원형을 나타내는 경우가 많다. 그런데 본 실험의 경우 해수가 아닌 수돗물의 경우 각각의 pH를 달리하는 경우에도 해수에서 측정한 결과와 유사한 결과를 얻을 수 있었다.

따라서 이 경우 등가회로는 다음의 Fig. 30의 병렬 등가회로를 예상하게 된다.



R_s : Solution resistance, R_p : Polarization resistance, C_p : Electric double layer capacity

Fig. 30 Equivalent circuit diagram by parallel circuit of polarization resistance and electric double layer capacity

그리고 이 등가회로에 의한 임피던스를 구하는 이론식은 다음과 같다. 즉 임피던스 Z 는 다음 식으로 표시된다.

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + W^2 C_p^2 R_p^2} - j \frac{W C_p R_p^2}{1 + W^2 C_p^2 R_p^2} \quad (9)$$

상기 (9) 식에서 주파수와 전기2중층 용량 및 분극저항을 적당한 값으로 시뮬레이션 하면 Fig. 31의 반원형으로 나타나게 된다. 그리고 상기 (9) 식에서 주파수($W = 2\pi f$)가 무한대로 되면 실수부와 허수부가 제로 값이 되며 Fig. 31에서도 알 수 있듯이 주파수가 무한대로 클 경우 임피던스 Z 는 R_s 로 되며 즉 용액저항만을 나타내게 된다.

그리고 주파수가 제로에 가까워지면 상기 (8) 식에서 알 수 있듯이 허수부는 제로가 되며 실수부의 분극저항만 남게 된다.

따라서 임피던스 Z 는 $R_s + R_p$ 가 된다. 그러나 실제의 실험에서 임피던스를 측정할 경우 시험편 혹은 시험용액에 대한 상대평가이므로 용액저항(R_s)의 값은 적으므로 크게 문제 되지 않으며 주파수가 제로인 경우의 임피던스 즉 용액저항(R_s)과 분극저항(R_p)을 합한 임피던스(Z)에 대해서 상대평가를 주로 많이 하게 된다.

결국 Fig. 30의 등가회로를 예상하고 시뮬레이션 할 경우 Fig. 31의 전형적인 반원형이 나타나게 된다.

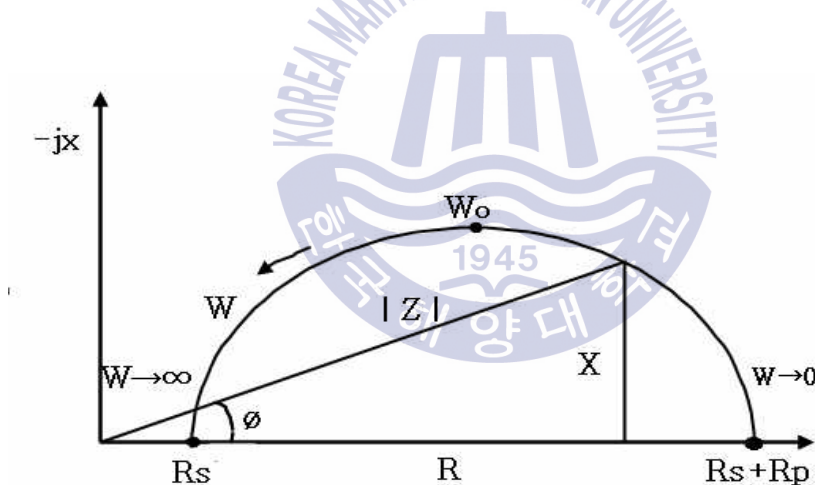


Fig. 31 Schematic diagram of AC impedance Cole-Cole plots

본 실험의 경우에도 실제로 측정한 결과는 즉 Fig. 29에서 알 수 있듯이 정석적으로 Fig. 31과 유사한 반원형의 모습을 보여주고 있으므로 결국 본 실험의 시험편과 용액계면 사이에는 전기2중층과 분극저항이 병렬회로 상태로 존재하고 있음을 추측 할 수 있다.그리고 Fig. 31에서 알 수 있듯이 주파수가 제로

값에 근접할 경우의 임피던스 값은 용액저항과 분극저항을 포함한 임피던스($Z = R_s + R_p$)이므로 10^{-2}Hz 에서의 임피던스 값은 비록 주파수가 제로 값은 아니지만 제로에 근접한다고 할 수 있으므로 Fig. 32의 10^{-2}Hz 에서 측정된 임피던스 값을 pH 종류에 따른 시험편 계면에서의 분극저항의 상대적인 대소 값으로 평가 할 수 있다고 생각된다.



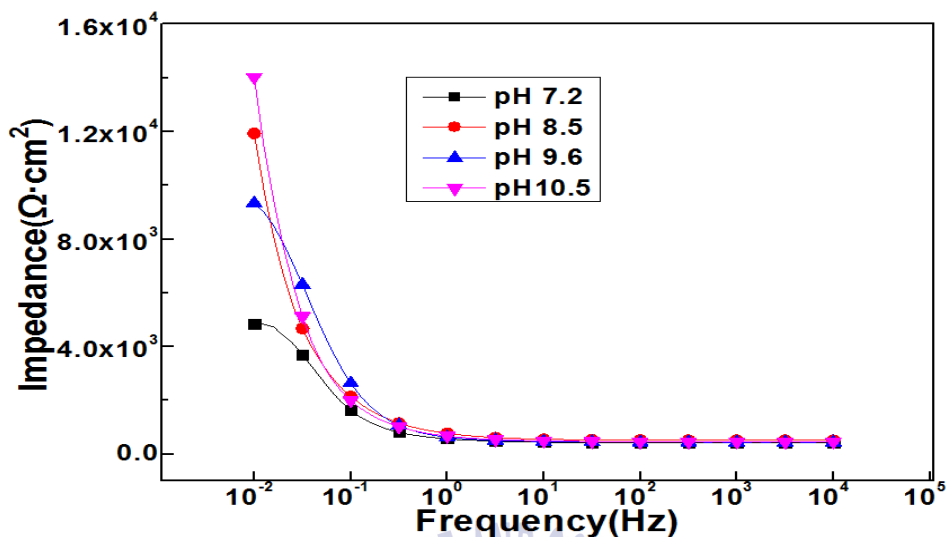


Fig. 32 Variation of impedance with frequency in various pH solutions

Fig. 32은 각각의 pH용액에서 측정된 주파수 변화에 따른 임피던스 값의 변화를 보여 주고 있다. 10^1 에서 10^4 Hz까지의 임피던스 값은 pH에 관계없이 거의 같은 일정한 값을 보여주고 있음을 알 수 있다. 그리고 Fig. 31에서 주파수가 무한대로 될 경우의 임피던스는 용액저항(R_s)을 나타냄으로 Fig. 32에서 비록 10^4 Hz가 무한대의 주파수는 아니지만 용액저항의 근사 값으로 볼 수 있다. 그리고 Fig. 31에서 알 수 있듯이 주파수가 제로 값에 근접할 경우의 임피던스 값은 용액저항과 분극저항을 포함한 임피던스($Z = R_s + R_p$)이므로 10^{-2} Hz에서의 임피던스 값은 비록 주파수가 제로 값은 아니지만 제로에 근접한다고 할 수 있으므로 Fig. 32의 10^{-2} Hz에서 측정된 임피던스 값을 pH 종류에 따른 시험편 계면에서의 분극저항의 상대적인 대소 값으로 평가 할 수 있다고 생각된다. 따라서 Fig. 32에서 알 수 있듯이 pH가 7.2인 용액에서 분극저항이 가장 적으며 pH가 10.5인 용액에서 분극저항이 가장 높은 값을 나타내고 있음을 알 수 있다.

pH가 낮은 7.2의 용액은 수돗물이므로 전술한 바와 같이 차아염소산이온과 염소이온이 많이 함유되어 있어 시험편 표면의 피막을 파괴하여 임피던스가 가장 낮은 값을 나타내는 것으로 생각되며 그리고 전기분해에 의해서 pH가 높은

알칼리 수를 음극실에서 생성할 경우 음극실에 있는 음이온 즉 차아염소산이온과 염소이온이 중성질을 통하여 양극실로 이동하여 음극실에서 생성된 알칼리 수에는 음이온이 적게 함유되어 염소이온과 같은 음이온에 의한 표면의 산화피막 파괴가 억제되고 또한 알칼리 수에 많이 함유되어 있는 수산화이온에 의한 산화피막의 생성으로 분극저항이 가장 높은 값을 나타내는 것으로 생각된다.

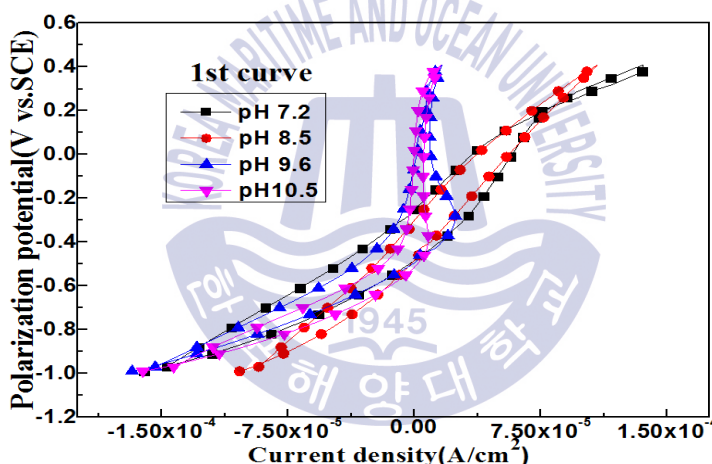


Fig. 33 Variation of 1st cyclic voltammogram curves with various pH solutions

Fig. 33은 각각의 pH 용액에서 측정한 첫 번째 사이클릭선도를 보여주고 있다. Fig. 33에서 알 수 있듯이 pH 7.2와 8.5 용액의 사이클릭선도 형상은 공급 전류밀도가 제로(0)인 점을 중심으로 양극전류밀도(플러스 값) 영역에서는 오른쪽 방향으로 그리고 음극 전류밀도(마이너스 값) 영역에서는 왼쪽방향으로

기울고 있음을 알 수 있다. 그러나 pH 9.6 및 10.5의 용액에서는 음극전류밀도 영역에서 pH 7.2와 8.5 용액과 거의 유사한 형태로 기울고 있으나 공급전류밀도 값이 약 제로 값에 근접하는 양극 전류밀도 영역에서는 사이클릭전도는 수직의 형태로 나타내고 있다. 이것은 시험편의 계면에서 양극분극이 일어날 경우 알칼리 수의 경우에는 즉 pH 9.6과 10.5의 용액에서는 염소산이온과 염소이온 등의 음이온이 적어 계면에서 음이온에 의한 산화피막 파괴가 억제되어 부동태피막과 유사한 산화피막 형성에 의한 저항분극의 증가로 사이클릭전도가 수직의 형태를 나타내는 것으로 생각된다. 그리고 pH 7.2와 8.5 용액의 경우에는 용액 중에 잔존하고 있는 음이온이 양극분극 시에 시험편 계면에서 산화피막을 파괴하여 즉 활성화되어 사이클릭전도는 오른쪽으로 기울는 것으로 생각된다.

그리고 음극전류밀도 영역에서는 음이온의 영향을 받지 않는 환원반응 즉 용존산소 등에 의한 환원반응에 의한 전도변화이므로 pH 값의 변화에 따른 용액에 상관없이 비슷한 형태의 전도변화를 나타내는 것으로 생각된다.

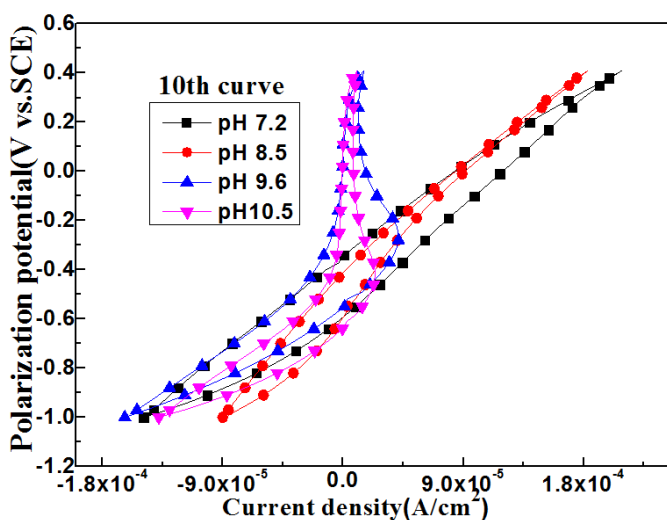


Fig. 34 Variation of 10th cyclic voltammogram curves with various pH solutions

Fig. 34는 10번째 사이클릭선도 변화를 보여주고 있다. Fig. 33의 첫 번째 사이클릭선도 변화와 거의 유사한 양상을 나타내고 있음을 알 수 있다. Fig. 33에서 관찰한 바와 같이 Fig. 34에서도 양극분극 영역에서 알칼리 수의 경우 즉 pH 9.6과 10.5의 용액에서는 염소이온 등의 음이온에 의한 피막의 파괴영향이 적어치밀한 산화피막의 형성에 의해 수직형태의 선도변화를 보여주고 있으며 반면에 수돗물과 같은 중성의 용액 즉 pH 7.2 및 8.5의 용액에서는 음이온이 많이 함유되어 있어 이들 음이온에 의해 산화피막이 파괴되어 오른쪽으로 기울어진 활성태의 선도변화를 보여주는 결과를 재확인 할 수 있었다.

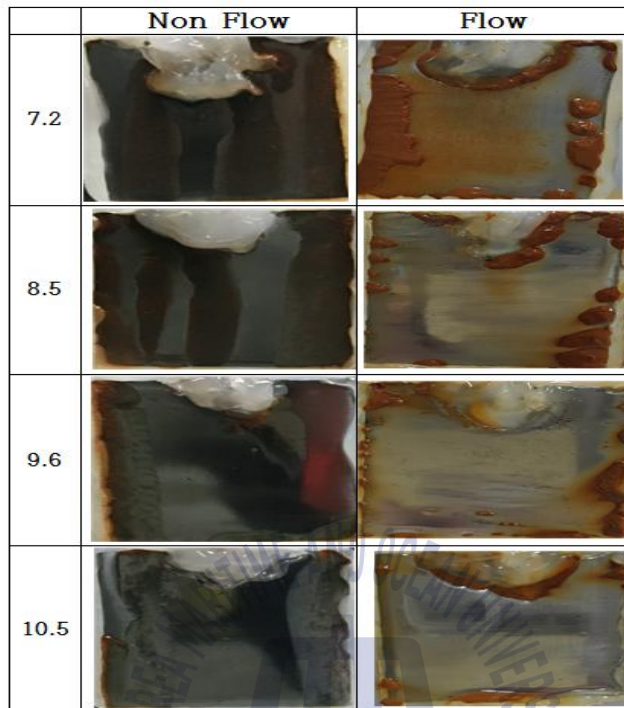


Fig. 35 Comparison of corroded surfaces after

3 days immersed in various pH solutions

Fig. 35은 시험편을 각각의 pH 용액에 침지한 후에 유동과 비유동 상태로 하여 3일이 경과한 후의 부식된 표면상태를 보여주고 있다. 유동과 비유동에 관계없이 pH 10.5의 알칼리 수가 부식이 가장 적고 pH 7.2의 수돗물이 가장 부식이 큰 경향을 알 수 있다. 그리고 유동의 경우가 비유동에 비해서 외관상 붉은 녹이 뚜렷하게 많이 나타나는 경향도 알 수 있었다. 알칼리 수는 전술한 바와 같이 수돗물에 비하여 음이온의 함량이 적어 음이온에 의한 산화피막의 파괴에 따른 양극반응이 억제되고 또한 수산화이온(OH^-)의 함량이 많아 음극의 환원 반응 즉 용존산소의 환원반응($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$)도 억제되어 부식속도의 감소에 의해 녹의 형성이 적은 것으로 생각된다.

그리고 수돗물은 알칼리 수와는 반대로 많은 양의 음이온과 적은 양의 수산화이온(OH^-)에 의해서 부식속도는 알칼리 수에 비해서 크고 결과적으로 붉은 녹의 형성도 심한 경향을 나타내는 것으로 생각된다.

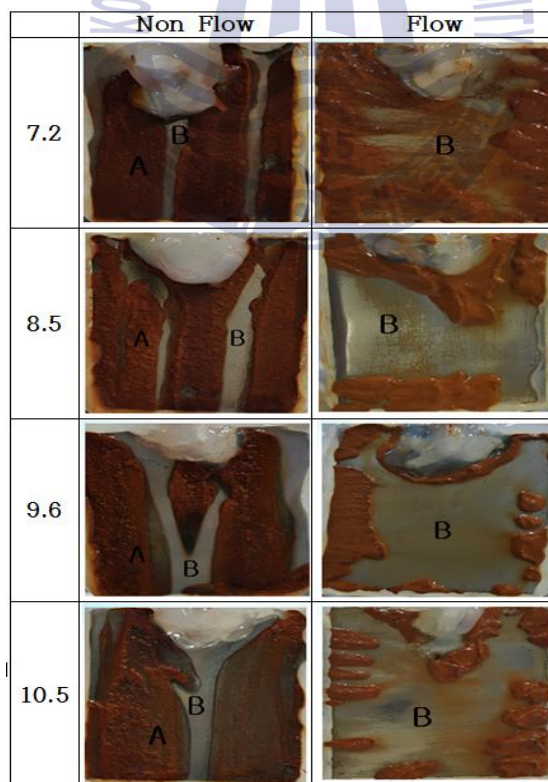


Fig. 36 Comparison of corroded surfaces(A, B) with flow and non flow after 10 days immersed in various pH solutions

Fig. 36은 유동과 비유동 상태에서 침지 10일 후의 부식된 시험편의 표면상태를 보여 주고 있다. 침지 3일 후에 비해서 유동과 비유동에 관계없이 전체적으로 붉은 녹의 생성이 뚜렷하고 그 양도 훨씬 많은 경향을 나타내었다. 그리고 비유동의 경우가 유동에 비해서 시험편 표면에 덮여 있는 붉은 녹의 크기가 유동에 비해서 훨씬 큰 경향을 나타내었다.

일반적으로 시험편에서의 녹의 발생은 시험편 표면에 무수히 존재하는 양극과 음극의 전위차에 의해서 발생하게 되므로 부식발생 초기에는 미세한 크기의 양극에서 붉은 반점의 녹이 형성되고 시간의 경과와 함께 점진적으로 붉은 녹은 시험편 전체로 확대되어 어느 일정 기간이 지나면 시험편 전체가 붉은 녹으로 덮히게 된다.

그러나 전해질 용액이 유동할 경우 표면의 산화피막이 유실되어 Fig. 36에서 보여 주듯이 시험편 표면에서의 녹의 형성 양상이 비유동과 유동에서 상당한 차이를 나타내고 있음을 알 수 있다. 그리고 Fig. 36에서 붉은 녹으로 덮여 있는 부위를 A, 외관상 붉은 녹이 없는 흰 바탕 부위를 B로 표시하였다.

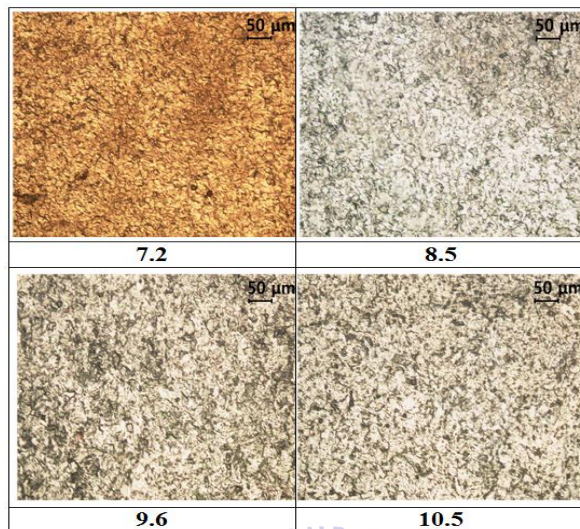


Fig. 37 Comparison of base surfaces removed rust oxide from A area after 10 days immersed in various pH solutions in case of non flow condition.

Fig. 37는 Fig. 36의 비유동 상태에서 붉은 녹으로 덮여 있는 A 부위의 녹을 제거하고 아세톤으로 세척한 후에 관찰한 표면상태를 보여 주고 있다.

pH 값에 관계없이 모든 용액에서의 표면은 거의 같은 평활한 양상을 보여 주고 있음을 알 수 있다. 결과적으로 붉은 녹의 산화물로 덮여 있는 A 부위의 하부 바탕의 표면은 전면부식이 발생하고 있음을 알 수 있다. 이것은 붉은 산화물로 덮여 있을 경우 용액에 있는 음이온이 붉은 녹물의 수산화 제2철($\text{Fe}(\text{OH})_2$)이 전리하여 생성된 3가 이온의 철과 반응하여 염화 제2철(FeCl_2)을

형성하여 소비되며 또한 녹의 생성물이 염소이온과 같은 음이온이 녹의 표면에서 내부까지 침투하는 것을 막는 장벽 역할을 하여 내부 표면은 염소이온에 의한 국부 부식이 발생하지 않고 전면부식이 발생하는 것으로 생각된다.

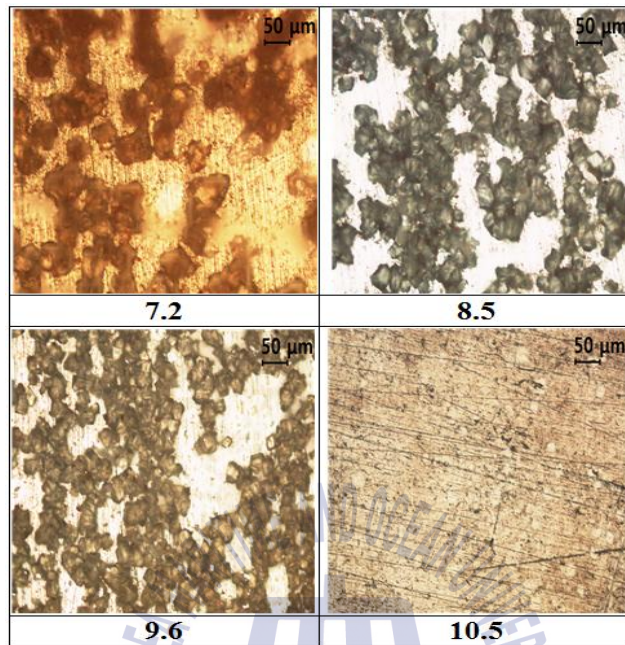


Fig. 38 Comparison of base surfaces of B area after 10 days immersed in various pH solutions with non flow condition

Fig. 38은 비유동 상태에서 Fig. 36의 외관상 붉은 녹이 없는 흰 바탕의 B 부위를 아세톤으로 세척한 후에 관찰한 하부의 표면 상태를 보여 주고 있다. Fig. 36에서 알 수 있듯이 흰 바탕의 B 부위는 녹의 산화물로 덮여 있지 않는 다시 말해서 육안으로 보아 전혀 부식되지 않고 있는 것으로 착각할 수 있었으나 실제의 현미경 관찰에서는 Fig. 38에서 보여 주듯이 pH 10.5의 알칼리 수의 경우에는 표면이 전체적으로 평활한 형태를 보여주고 있으나 pH 7.2의 수돗물과

pH 8.5 및 9.6이 용액의 경우에는 표면에 공식(孔蝕)과 같은 반점형태의 국부

부식이 발생하고 있음을 알 수 있다.

결국 붉은 녹의 산화물로 덮여 있지 않는 B 부위의 경우에는 용액의 염소이온이 시험편 표면에 쉽게 도달하여 먼저 염화제1철($\text{FeCl}_2 : \text{Fe}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{FeCl}_2$)을 형성하고 이들 염화 제1철은 물과의 반응 즉 가수분해 반응($\text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$)에 의해 수산화 제2철($\text{Fe}(\text{OH})_2$)과 염산(HCl)을 생성하여 시험편 표면의 오목위의 pH를 저하시켜 국부 부식을 발생시키는 것으로 생각된다. 다만 pH 10.5의 알칼리 수의 경우에는 알칼리 수의 생성과정 중 염소이온은 Fig. 27에서 알 수 있듯이 중성실과 양극실로 이동하여 음극실의 알칼리 수에는 염소이온의 함량이 적어 전술한 염화 제1철의 형성과 가수분해 반응이 억제되어 시험편 표면에서 국부 부식이 발생하지 않는 것으로 생각된다.



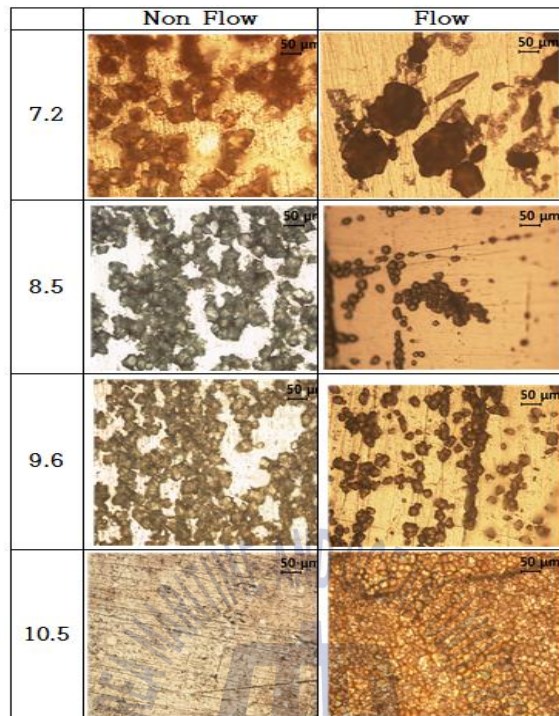


Fig. 39 Comparison of corroded surfaces(B) after 10 days immersed in various pH solutions in case of flow and non flow condition

Fig. 39는 Fig. 36에서 표시한 비유동의 경우 흰 바탕의 B 부위와 유동의 경우 흰 바탕의 B 부위에 대한 현미경 관찰 결과를 보여주고 있다. pH 10.5의 알칼리 수의 경우에는 비유동과 유동에 관계없이 표면에는 국부 부식은 발생하지 않고 전면부식의 형태를 나타내었으나 그 외의 다른 용액에서는 국부 부식의 형태가 발견되었음을 알 수 있다. 그리고 특이한 점은 pH 7.2의 수돗물의 경우 유동의 경우가 비유동에 비해서 국부 부식의 반점이 큰 경향을 알 수 있다. 용액의 유동은 염소이온과 용존산소의 시험편 표면의 접근을 더욱 용이하게 하여 국부 부식을 가속화 시키는 것으로 생각된다.

제 4 장 맺 음 말

지금까지 수돗물을 전기화학적으로 전기분해하여 알칼리 수(alkaline water)를 생성시키고 생성된 알칼리 수와 기존의 수돗물을 혼합하여 4 종류의 pH가 다른 시험용액을 만든 후 이들 용액의 부식 특성을 전기화학적으로 비교 관찰하였다. 비교 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

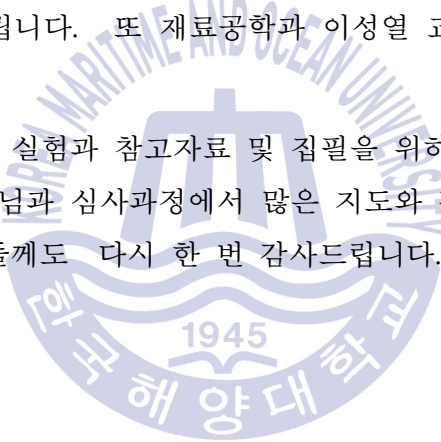
1. 수돗물을 전기분해하여 생성된 알칼리 수(alkaline water)에 침지된 시험편의 부식전위는 상승 하였고 기존의 수돗물에서는 하강하는 경향을 보였다.
2. 알칼리 수에서 측정된 시험편 표면의 임피던스 값은 수돗물에 비하여 높은 값을 나타내었다.
3. 사이클릭선도에서 알칼리 수는 양극 분극 시에 부동태 형태를 나타내었으나 수돗물의 경우에는 활성태 양상을 나타내었다.
4. 수돗물에 침지된 시험편 표면에서는 국부 부식이 발생되었으나 알칼리 수에서는 전면부식이 발생되었다.
5. 결과적으로 수돗물을 전기분해하여 생성된 알칼리 수는 염소이온과 같은 음이온이 제거되고 수산화이온이 많이 함유되어 있어 수돗물에 비하여 우수한 내식성을 나타내는 것을 알 수 있었다.

감 사 의 글

제가 공부를 할 수 있게 만학도(晩學徒)에게 길을 열어주신 지도교수 문경만 교수님께 진심으로 마음 깊이 감사드립니다.

그리고 본 대학교를 졸업 후 42년 만에 석사 과정에 입학하여 모든 것이 낯설고 모르는 상황에서 언제나 친절히 멘토 역할을 해 주신 전기전자공학과 김윤식 교수님께도 감사드립니다. 또 재료공학과 이성열 교수님, 김윤해 교수님께도 감사드립니다.

아울러 본 논문을 위한 실험과 참고자료 및 집필을 위하여 아낌없는 관심과 지도를 해주신 지도 교수님과 심사과정에서 많은 지도와 편달을 해주신 김진경 교수님과 실험실 학부생들께도 다시 한 번 감사드립니다.



참 고 문 헌

- [1] Allen, j.b., Harry, R.F., 1980a. Electrochemical Method, Fundamentals and applications, 323~324
- [2] Allen, j.b., harry, R.F., 1980b. Electrochemical Method, Fundamentals and applications, 351~352
- [3] Bilmes, P.D., Liorente, C.L., Saire Huaman, Gassa L.M., Gervasi, C.A.,2006. Microstructure and pitting Corrosion of 13Cr Ni Mo Weld metal. Corrosion Science, 48(10), 3261~3270
- [4] Cicognami, P., 1990. Application of the Boundary-Element Method to offshore Cathodic Protection Modeling, J. electrochem Soc., 137(6), 1689~1695.
- [5] Compton, K.G., 1961. Factor Involved in Corrosion of Lead cable Sheat, CORROSION, 17(2) 115~118.
- [6] Gartland, P.O., Bardel, E. Anderson, R.E. and Johnson, R. 1984. Effect of Flow on the Cathodic Protection of a Steel Cylinder in seawater, CORROSION 40(3), 127~133.
- [7] Grahame, D.C., 1952. J. Electrochem. Soc., 9e, 370
- [8] Hiramatsi, M., Hino, M., and Omi, T., 1996. Current Trend in Development of corrosion Protective Plating Zairo-to-Kankyo 45(1),33~41.

- [9] Jeon, D.H., 1985. Control of the Corrosion and Anti-corrosion Iljoongsha, 39
- [10] Jones, D.A., and Nair, N.R., 1985 Electrochemical Corrosion Studies on Zinc-coated Steel, CORROSION, 41(6), 357~362
- [11] Min, S.K., Lee, S.G., 1999a. Introduction of Environmental Engineering, Hwackmunsa, 203.
- [12] Min, S.K., Lee, S.G., 1999b. Introduction of Environmental Engineering, Hwackmunsa, 192.
- [13] Moon, K.M., 2010 Anti-corrosion engineering for ocean material, pp.129~155, p.214, pp.241~245, pp.253~255, pp.272~278
- [14] Moon. K.M., 1999. Practical electrochemical, pp.185~188
- [15] Moon, K.M., Lee, M.H., Kim, K.J., Kim, J.G., Kim, S.J., 2003. A Study on the Post-weld Heat Treatment Effect to Mechanical Properties and Hydrogen Embrittlement for Heating Affected Zone of a RE36 Steel. Corrosion Science and Technology, 2(6), 283~288.
- [16] Newman, J., 1991. Cathodic Protection with Parrel Cylinders, J. Electrochem., Soc., 13(12), 3554-3559.
- [17] Tsay, L.W., Lin, W.L., Chenct, S.W., Leu, G.S., 1997. Hydrogen Sulphate Stress Corrosion Cracking of 2.25 Cr-Mo Steel Weldments Corrosion Science, 39(7), 1165-1176.
- [18] Hiflux.blog.me, Hiflux. ristory. comm, Blog. daum. net, 하이플러스 기술 자료, 스테인리스 강의 부식유형
- [19] Starletzzang. blog. me, 스테인리스강의 부식 유형
- [20] 김진경, 이명훈, 2014 <선박의 금속재료와 운용 관리> 다솜출판사

- [21] 문경만, 류해전, 김윤희, 정재현, 백태실 논문, 2017/6/30 (수도물의 전기 분해에 의해서 생성된 알칼리 수의 pH가 SS400의 부식 특성에 미치는 영향)
- [22] 일본해사협회, Rule
- [23] 방식기술 편람 1997
- [24] 小林, 금속의 부식과 방식 - 경제적 손실

