

지중 금속구조물 부식감시를 위한 영구매설용 기준전극 개발

Development of Permanent Reference Electrode for Corrosion Monitoring of Underground Metallic Structures

하운철*, 배정효**, 하태현***, 이현구*, 이재덕**, 김대경***
(Y.-C. Ha, J.-H. Bae, T.-H. Ha, H.-G. Lee, J.-D. Lee, D.-K. Kim)

Abstract - The advancement of electronics and telecommunication technologies has forced the risk management system for underground metallic structures to evolve into the remote monitoring and control system. Especially, facilities such as gas pipelines, oil pipelines and water distribution lines might make hazardous effect on human safety without continuous monitoring and control. As a result, pipeline engineers have applied cathodic protection system to prevent the degradation of their facilities by corrosion and carried out a periodic monitoring of the pipe-to-soil (P/S) potentials at numerous test boxes along their pipelines. The latter action on a road in downtowns, however, is so much dangerous that the inspectors should be ready to suffer the threatening of their lives and maintenance. In order to minimize these social costs and hazards, a stand-alone type corrosion monitoring equipment which can be installed in test box, store the P/S data for given period and send the data by wired/wireless telecommunications is under development. In order to obtain the exact P/S data, however, a reference electrode should be located as close to the pipeline as possible. Actually, the measured potential by a conventional portable reference electrode contain inevitably an IR drop portion caused by the current flow from the cathodic protection rectifier or the subway railroad. To minimize this error, it is recommended that the reference electrode should be buried within 10 cm from the pipeline. In this paper, we describe the design parameters for fabricating the permanent type reference electrode and the characteristics of the developed reference electrode.

Key Words : permanent reference electrode, pipe-to-soil potential, cathodic protection, remote monitoring system

1. 서론

전자통신 기술의 발달과 더불어 지하매설 금속시설물의 위험관리 시스템 (Risk Management System) 또한 원격감시 및 제어 시스템으로 발전하고 있다. 특히 가스배관, 송유관, 상하수도관 등의 시설물은 부식에 대한 감시와 제어가 지속적으로 수행되지 않을 경우 국민의 안전에 직접적인 위협을 끼칠 수 있어, 일찍이 막대한 예산을 들여 전기방식 (Cathodic Protection) 설비를 갖추고 정기적으로 시설물의 전위를 측정, 관리해 왔으나, 지금까지는 주로 도심지 도로 위에 설치되어 있는 측정단자함 (Text Box)에서 점검원들의 수작업으로 진행되고 있어 교통 혼잡을 초래하거나 야간 측정시에는 점검원들의 생명까지 위협해 왔다.

이러한 사회적 비용과 위협을 최소화하기 위해 최근 측정 단자함에 인입시켜 전위데이터를 취득하고 저장하였다가 유, 무선으로 데이터를 취득하고 저장하였다가 유,무선으로 데이터를 전송할 수 있는 인입형 소형 지하매설물 부식 감시장치

의 개발이 추진되고 있다.

이러한 시스템을 통한 시설물의 지속적인 감시 및 제어를 위해서는 정확한 전위 측정이 선결요건인데, 지하철에 의한 누설전류 (Stray Current)나 전기방식 설비에서의 전류로 인해 발생하는 전압강하 성분 때문에 지표면에서 설치하는 기존의 휴대용 기준전극 (Reference Electrode)으로는 시설물의 실제 전위를 측정하기 어렵다. 전압강하는 시설물로부터 멀어질수록 크게 나타나므로 시설물에 근접하여 매설할 수 있을 뿐만 아니라, 장기간 기준전극 특성이 유지되는 영구매설형 기준전극의 개발이 선행되어야 한다.

따라서 본 논문에서는 장기간 지속적으로 일정한 전위를 유지하기 위한 기준전극의 설계요건과 이를 고려하여 제작된 영구매설형 기준전극의 동작특성에 대해 기술한다.

2. 본론

2.1 전위 감시용 기준전극 현황

지중 금속시설물의 부식으로부터의 안전성을 평가하기 위한 보편적인 방법은 기준전극을 이용하여 금속의 부식전위를 측정하는 것이다. 이 때 사용되는 기준전극은 표 1에서 주어진 바와 같이 여러 종류가 있으며[1], 토양환경에서는 주로 포화황산동(Saturated Cu/CuSO₄) 기준전극을 사용한다. 이미 전기방식 산업의 발달로 선진국에서는 상용 기준전극이 판매

저자 소개

- * 正 會 員 : 韓國電氣研究院 研究員
- ** 正 會 員 : 韓國電氣研究院 責任研究員·工博
- *** 正 會 員 : 韓國電氣研究院 先任研究員
- + 正 會 員 : 韓國電氣研究院 先任研究員
- ++ 正 會 員 : 韓國電氣研究院 先任研究員
- +++ 正 會 員 : 韓國電氣研究院 責任研究員

되고 있고 휴대용 기준전극 외에 시설물들과 함께 영구 매설되는 영구매설용 기준전극들도 개발되어 현장에서 사용되고 있다. 국내의 경우, 간헐적으로 매설된 가스배관의 전위를 측정하기 위하여 휴대용 포화황산동 기준전극을 개발하여 사용하고 있지만 국외에서처럼 완전히 전기방식 산업에 활용되지 못하고 있다. 따라서 국내 대부분의 전기방식 업체들도 국외 제품을 수입하여 사용하고 있는 실정이다.

표 1. 전위감시용 기준전극의 종류

기준전극	전극반응	전해질	전위 (25℃)	용용분야
Cu/CuSO ₄	Cu/Cu ²⁺	포화 CuSO ₄	+0.32	토양, 담수
Ag/AgCl	Ag/Ag ⁺	포화 KCl	+0.20	해수, 담수
Sat. Calomel	Hg/Hg ₂ ²⁺	포화 KCl	+0.24	담수, 실험실
1M Calomel	Hg/Hg ₂ ²⁺	1M KCl	+0.29	실험실
Hg ₂ SO ₄	Hg/Hg ₂ ²⁺	포화 K ₂ SO ₄	+0.71	Cl ⁻ free
Mercuric Oxide	Hg/Hg ₂ ²⁺	0.1M NaOH	+0.17	붉은 가성소다
Mercuric Oxide	Hg/Hg ₂ ²⁺	35% NaOH	+0.05	강한 가성소다
Thalamid	Tl/Tl ⁺	3.5M KCl	-0.57	고온
Ag/saline	Ag		+0.25	해수
Pb/H ₂ O	Pb/Pb ²⁺		-0.28	황산
Zn/saline	Rest		-0.79	해수
Zn/soil	Rest		-0.8	토양
Fe/soil	Rest		-0.4	토양
Stainless steel/soil	Rest		-0.4	토양

2.2 토양환경용 기준전극의 개요

2.2.1 포화황산동 기준전극의 구성

토양환경에서 전기방식의 기준전극으로 주로 사용되고 있는 포화황산동 기준전극의 반쪽전지(half-cell) 반응은 다음과 같다.



이 반응에 대하여 Nernst 방정식을 이용하면 포화황산동 기준전극의 기준전위는 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} = E^0 + 0.0295 \log [\text{Cu}^{2+}] \quad (2)$$

$$= 0.337 + 0.0295 \log [\text{Cu}^{2+}]$$

구리의 환원반응을 기준반응으로 하는 포화황산동 기준전극은 전기화학적 기준반응이 일어나는 구리봉, 포화황산동 용액, 다공성 플러그로 구성할 수 있다. 이 기준전극은 빛이 전극 내의 용액으로 투과되지 않도록 감싼 상태에서 유지하며, 기준전극에 충전하는 포화황산동 용액은 시약급을 사용하여 증류수 25ml에 CuSO₄·5H₂O 40g을 넣어 만들어진다. 영구매설용 기준전극은 장시간동안 기준전극의 특성을 유지하기

위하여 포화황산동 용액을 gel 형태로 만들어 사용한다.

2.2.2 포화황산동 기준전극의 동작특성

(1) 온도효과

포화황산동 기준전극은 온도변화에 의존하여 기준전위가 변화하며, 변화율은 약 0.9 mV/℃로 알려져 있다[2]. 포화황산동 기준전극의 온도에 대한 전위변화는 가역변화를 보이며 포화황산동 기준전극이 주변 온도보다 높은 온도에서 동작했을 경우에도 온도가 주변온도로 변화했을 때 측정되는 전위는 이전 전위와 같은 값을 보인다.

(2) 농도효과

황산동 용액의 농도에 따른 기준전위의 변화는 약 18 mV/decade이다[2]. 포화황산동 기준전극이 해수와 가까운 지역 또는 염화물들이 많은 토양지역에서 사용될 경우 역확산에 의해 용액이 염화물에 의해 오염될 가능성이 높아진다. 염소이온이 충전액에 용해되어 있을 경우, 기준전극의 전위에 영향을 끼칠 수 있으며 이러한 영향은 NaCl을 충전액에 인위적으로 용해시킴으로써 평가되었다. 충전액이 포화황산동 용액일 경우 염소이온의 농도가 10,000~20,000ppm이 되어야 15mV의 전위변화를 나타내었지만 기준전극의 용액이 황산동으로 포화되지 않았을 경우 염소이온의 영향은 점점 더 커지는 것으로 알려져 있다.

염소이온과 황산이온의 비가 약 0.3 또는 0.4를 초과할 경우 기준전극의 전위 안정성을 잃어버리게 되지만 긴 시간이 경과되면 전위가 안정되며, 이를 포화황산동 기준전위로 환산할 수 있다면 전위 측정에 사용이 가능하지만 용액의 교체가 바람직하다.

황이나 철 이온등과 같은 다른 이온들의 영향은 크지 않으며, 염기도의 변화 역시 기준전위에 미치는 영향은 거의 없는 것으로 나타나고 있다. 그러나 겨울에 충전액에 첨가되는 부동액의 경우 안정화된 후 기준전위가 약 15mV 상승하는 효과를 나타낸다.

(3) 구리봉에 형성되는 산화막

포화황산동 기준전극의 구리봉에 형성되는 산화막들이 기준전위에 영향을 줄 수 있지만 산화막들을 제거하면 즉시 원래의 기준전위로 복귀하게 된다. 즉 기준전극을 사용하기 전에 구리봉의 상태를 점검하면 산화막 형성에 의한 기준전위의 편향으로 발생하는 측정오류를 예방할 수 있다.

(4) 다공성 플러그

기준전극의 다공성 플러그가 막혔을 경우 저항이 크게 증가하기 때문에 기준전극으로 역할을 수행할 수 없다. 보통 다공성 플러그가 막히는 경우는 플러그가 건조되어 황산동이 플러그 내에서 결정으로 석출되었을 때 발생하며 이러한 경우, 증류수에 기준전극을 충분한 시간동안 담가두어 원 상태로 회복된 후 사용해야 한다. 토양 환경에서 사용했을 경우 이물질들이 다공성 플러그로 침투하여 막는 경우도 있기 때문에 사용 후 충분히 세척하고 건조되지 않도록 보관한다면 다공성 플러그의 저항 증가로 기준전극의 오동작이 발생하는 원인을 제거할 수 있다.

2.2.3 다공성 플러그

포화황산동 기준전극은 상당히 낮은 저항을 가지기 때문에 기준전극 자체가 IR효과를 가지지는 않는다. 그러나 환경과 기준전극 사이의 경계인 다공성 플러그에 이상이 있을 경우 매우 높은 저항을 가지게 되어 의도하지 않았던 IR효과가 나타나고, 이러한 문제를 인식하지 못했을 경우 전기방식의 효과에 대한 판단에 악영향을 미칠 수 있다. 포화황산동 기준전극의 다공성 플러그로 많이 사용되었던 재질들은 나무 플러그나 세라믹 팁들이었으며 이러한 플러그가 포화황산동의 결정체에 의해 기공이 막히거나 할 경우 저항이 갑자기 증가하여 문제를 유발하며, 이를 예방하기 위하여 다공성 플러그는 습도가 높게 유지되는 환경에서 보관되어야 한다.

최근 다공성 플러그로 많이 사용되고 있는 재료는 다공성 세라믹이다. 특히 세라믹으로 제작된 다공성 플러그들은 거친 환경에서 주로 사용되는 기준전극을 위하여 개발되어 왔다. 기준전극의 경계로 사용되는 다공성 플러그의 분석방법으로 Mercury Intrusion Prosimetry와 SEM을 이용한다. Mercury Intrusion Porosimetry를 이용하면 기공의 크기, 기공의 크기분포, porosity를 측정할 수 있다. SEM은 다공성 플러그가 균일한 구조를 가지는지 분석하기 위하여 이용한다. 이러한 물리적 특성을 분석하는 외에 다공성 플러그의 동작특성을 조사하기 위하여 다공성 플러그를 통과하는 유량 측정, 다공성 플러그에 의한 전기저항 측정을 측정하여 최적의 조건을 가지는 다공성 플러그의 제작조건을 설정한다. 일반적으로 지금까지의 경험에 따르면 기공의 크기가 작고 공극률(porosity)이 큰 다공성 플러그가 기준전극의 제작에 적합하다.

2.3 영구매설용 기준전극의 설계

전기방식의 관대지 전위를 측정하기 위하여 휴대용 기준전극이 일반적으로 사용되고 있으나 배관이 매설될 때 배관과 인접하여 매설되어 IR효과를 줄이면서 긴 시간동안 동작하도록 하는 영구기준전극이 개발되어 활용되고 있다. 영구기준전극은 보통 20년 정도의 수명을 보장하는 기준전극으로 수명동안 측정전위의 안정성, 정확성, 기준전극에 결함이 없는 상태로 유지되어야 한다.

기준전극 전위의 정확성은 구리봉의 표면이 항상 깨끗한 상태로 유지되고 있어야 하며, 황산동 용액의 농도가 항상 일정한 상태를 유지하고 있어 구리이온의 농도에 변화가 없어야 한다. 20년 정도의 수명 동안 기준전위가 일정한 값을 유지하기 위해서는 기준전극 충전액에서 구리이온의 농도가 수명동안 변화하지 않아야 한다. 보통, 휴대용 기준전극에서 사용하는 포화황산동 용액은 다공성 플러그를 통과하는 물 및 이온의 이동으로 장시간 사용을 할 경우 구리 이온의 농도가 변화하여 전위의 편향이 일어나게 될 수 있다. 이 현상을 예방하기 위하여 gel 형태의 전해질을 만들어 기준전극 반응에 참여하는 구리이온의 농도를 일정하게 만들어 주는 설계를 채택하였다. 본 연구에서는 Methyl-cellulose로 만들어진 gel을 사용하였다.

gel 전해질을 사용함에 따라 기준전극과 환경과의 저항중

가 문제가 발생할 수 있다. 저항 증가를 예방하기 위하여 다공성 플러그의 표면적을 최대로 할 수 있는 설계를 사용하였다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 다공성 플러그를 원통형으로 만들어 환경과의 접촉면을 크게 만들었다. 다공성 플러그를 한쪽이 막힌 모양으로 제작할 경우 표면적을 보다 크게 만들 수 있지만 본 연구에서는 시험용 전극의 제작이기에 때문에 제작이 쉬운 원통형 다공성 플러그로 설계하였다.

2.4 영구매설용 기준전극의 제작 및 시험

영구기준전극 제작을 위한 다공성 플러그는 알루미늄을 사용하여 제작하였으며, 휴대용 기준전극의 다공성 플러그와 마찬가지로 공극률은 약 35%이고 기공의 크기는 0.1 μ m이다. 다공성 플러그는 원통형으로 제작되었으며, 길이는 100 mm이고 외경은 25 mm 두께는 5 mm인 구조를 가진다.

다공성 플러그의 양단에 나일론 플라스틱을 가공하여 실리콘으로 접착하여 밀봉하였다. 나일론 플라스틱의 한쪽 끝을 통하여 직경 6 mm의 구리 봉을 삽입하고 역시 실리콘 접착제를 사용하여 밀봉하였다. 제작된 전극의 모양은 그림 3-8에서 볼 수 있는 바와 같다. 전극의 전해질은 황산동이 포화된 Methyl-cellulose gel을 사용하였다.

영구기준전극의 기준전위를 측정하기 위하여 기 제작된 휴대용 기준전극을 이용하였다. 휴대용 기준전극과 영구기준전극은 같은 포화황산동 용액을 사용하고 있기 때문에 전위차가 없어야 한다. 영구기준전극을 제작한 후 상용 기준전극과 전위차를 측정해 본 결과 3 mV이하의 전위차를 나타내었다.

3. 결론

포화황산동 기준전극으로 영구매설용 기준전극을 개발하였다. 두 전극 모두 다공성 플러그로 0.1 μ m 기공크기와 35%의 공극률을 가지는 알루미늄을 사용하였으며, 충전 용액의 전해질로 황산동으로 포화된 methyl cellulose gel을 사용하였다.

기준전극을 제작할 때 발생할 수 있는 제작 방법상의 오류를 확인하기 위하여 상용 기준전극과의 전위차를 측정하였으며 3 mV이하에서 유지됨을 관찰하였다. 이는 제작된 전극의 성능이 양호함 나타내는 근거가 된다.

참 고 문 헌

- [1] NACE Corrosion Engineer's Reference Book, NACE International, 2002.
- [2] S.J. Pawel, R.J. Lopez, E. Ondak, "Chemical and Environmental Influences on Copper/Copper Sulfate Reference Electrode Half Cell Potential", Materials Performance, Vol. 36, no. 5, pp. 24-29, May 1998.