

해수 중 음극방식 프로세스에 의한 강관의 석회질 피막 형성 및 특성 분석

Formation of calcareous deposit films on steel pipe by cathodic protection process in natural seawater and their properties

박준무^{a*}, 최인혜^a, 강제옥^a, 강준^a, 이찬식^b, 이명훈^a

^a한국해양대학교 기관공학부(E-mail:leemh@kmou.ac.kr), ^b한국선급협회

초 록: 음극방식은 피방식체를 일정 전위로 음극분극 하는 원리로서 외부전원을 인가하거나 비전위의 금속을 희생양극으로 연결하여 방식하는 방법이다. 해수 중에서 음극방식을 실시할 경우 음극 표면에 용존산소 환원반응과 수소발생반응이 일어나 OH^- 이온이 발생하게 된다. 이러한 반응에 의해 생성되는 석회질 피막 (Calcareous deposit)은 강구조물의 부식방지를 위한 물리적인 방호벽 역할을 하면서 용존산소의 확산 및 이동을 억제하며, 전류밀도를 감소시킨다. Potentiostat 및 rectifier를 이용하여 정전위 및 정전류 조건에서 형성된 석회질 피막을 SEM, EDS, XRD를 통해 분석하고 이를 바탕으로 양극의 종류(Al, Zn) 및 1, 5, 10 mA/m^2 의 전류밀도 조건에서 실제 강관에 형성된 석회질 피막의 메커니즘을 해명하였다. 또한 석회질 피막 형성 시 Steel Wire Mesh를 설치하여 그 영향에 대해서도 분석하였다. 석회질 피막의 내구성은 침지-자연전위 및 밀착성 테스트를 통해 평가되었다.

1. 서론

현재 수중의 항만 및 해양구조물에 사용되는 방식법으로 음극방식법이 많이 사용되고 있다. 이와 같이 해수 중에서 음극 방식을 택할 경우, 해수 중에 용존 하는 많은 이온 성분들 중에서 Ca^{2+} , Mg^{2+} 이온은 탄산칼슘(CaCO_3)이나 수산화마그네슘(Mg(OH)_2)을 주성분으로 하는 화합물로 형성되고, 이러한 석출물은 음극금속표면에 전착된다.[1] 한편, 해수 중에서 음극방식을 통해 전류가 흐르게 되면, 음극의 표면에서는 용존산소 환원반응과 수소발생반응이 일어난다. 반응을 통해 OH^- 이온이 발생하게 되면 음극표면과 접해있는 용액에서는 pH가 증가하고 H^+ 이온은 감소하게 된다. 금속과 용액계면에서의 pH는 OH^- 이온의 생성과 확산에 따라서 지배된다. 또한 대기 중의 이산화탄소(CO_2)가 물에 용해된 후 물분자와 결합하여 H_2CO_3 를 형성한다. 형성된 H_2CO_3 는 물분자보다 약한 결합으로 연결되어 있으므로 H^+ , HCO_3^- 이온으로 해리되고, 때로는 2H^+ , CO_3^{2-} 로 해리된다. 이렇게 생성된 석회질 피막 (Calcareous deposit)은 강구조물의 부식방지를 위한 물리적인 방호벽 역할을 하면서 용존산소의 확산 및 이동을 억제한다. 또한 전류밀도를 감소시켜 부식 방지를 위한 좋은 방어기제가 될 수 있다.[2] 따라서 본 연구에서는 해수 중 시간에 따른 피방식체의 전위 및 외관 변화 분석, 전위차 및 통전량에 따른 전착두께 및 균일·치밀도 분석, 피방식체의 내구성 비교 및 평가를 통해 최적조건결정-제어 및 상관관계 해명하고자 하였다.

2. 본론

본 연구에서는 방식 전위에 따른 석회질 피막 형성의 메커니즘을 분석하기 위한 기초연구를 진행하였고, 실제 해수 환경에서 실험하기 위한 강관은 $\phi 114.3 \times 633.2 \text{ mm} \times 4.5 \text{ t}$ 로 제작하였다. 실내시험을 위한 시험편은 $50 \text{ mm} \times 70 \text{ mm} \times 2.0 \text{ t}$, $200 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 2.0 \text{ t}$ 의 형상으로 제작하였고 전착물을 석출하기 위해 Potentiostat 및 rectifier를 이용하여 진행하였다. 전위차 및 통전량에 따른 피방식체의 외관, 전착두께, 균일·치밀도 분석을 진행하고 내구성 평가를 위해 SEM을 이용한 Morphology 관찰, EDS, XRD를 이용한 성분구조분석, 침지-자연전위, 밀착력 시험을 실시하였다. 이렇게 분석된 메커니즘을 바탕으로 SACP(Sacrificial Anode Cathodic Protection), ICCP(Impressed Current Cathodic Protection) 원리를 응용하여 해수 환경에서 강관에 형성되는 석회질 피막의 성분구조 및 방식효과를 분석하였다.

3. 결론

음극전류를 인가하면 금속표면과 용액 계면 사이의 확산층에서 OH^- 발생하여 pH가 증가한다. 확산층의 pH가 9.5이상이 되면 Mg(OH)_2 가 우선적으로 석출하고, 석출된 Mg(OH)_2 에 의해 상대적으로 pH가 9.5이하로 낮아지게 되면 CaCO_3 가 석출된다. 비전위에서는 심한 수소의 발생으로 인해 결정핵 성분이 성장 발전되어 판상으로 되기보다는 결정핵들이 서로 증착되어 있는 상태로 존재한다. 또한 해수중의 Mg^{2+} 이온이 CaCO_3 결정의 측면성장을 억제하는 효과를 가지는 반면, 연직축 성장은 촉진하는 역할을 갖는 것으로 사료된다. 전위에 관계없이 CaCO_3 성분의 Aragonite가 형성되고 있으며, 부분적으로는 Calcite도 석출되고 있는 것을 확인할 수 있다. 한편, Mesh를 부착하지 않은 것은 일정시간까지는 Mg(OH)_2 성분의 Brucite가 나타났으나 그 이후에는 CaCO_3 성분의 Aragonite가 석출되었다. Mesh를 부착한 전착시험편은 평활하지 않게 형성된 미세한 굴곡구조 및 표면적 증가로 인하여 단계적으로 피복하는데 필요한 시간이 지연되면서 CaCO_3 에 비해 Mg(OH)_2 화합물의 코팅막이 상대적으로 증가함을 확인하였다. 장시간 전착을 실시하여 석회질 피막의 두께를 증가시킨다면, 자연전위 및 부식전류밀도가 감소하기 때문에 우수한 방식효과를 얻을 것으로 기대된다. 밀착성 시험을 실시한 결과 $1 \approx 5 > 10 \text{ A/m}^2$ 순으로 밀착성이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. Lee, M. H. Ryu, H. J., “Surface Coating Method of Environment-Friendly Calcareous Deposit formed in Natural Seawater” , Fourth International Symposium on Biomimetic Materials Processing, vol. 4, 2004, p.94.
2. Iretthewey, K. R., Chamberlain, J., Corrosion for Science and Engineering, Longman Scientific & Technical, 1995, pp.375-388.

- 본 연구는 2015년도 산업통상부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다.(No.20143010021820)