

분극저항에 의한 온라인 부식속도 측정 시스템에 관한 연구

문 전 수[†] · 이 재 근 · 이 재 봉 · 박 필 양

전력연구원 사업화기술개발실, 대전시 유성구 문지로 65번지
(2012년 6월 26일 접수, 2012년 8월 16일 수정, 2012년 8월 20일 채택)

Study on an On-line Measurement System of Corrosion Rate by Linear Polarization Resistance

Jeon Soo Moon[†], Jae Kun Lee, Jae Bong Lee, and Pyl Yang Park

Technology Commercialization Office, Korea Electric Power Research Institute
65 Munji-Ro, Yuseong-Gu, Daejeon 305-760, KOREA

(Received June 26, 2012; Revised August 16, 2012; Accepted August 20, 2012)

The linear polarization resistance method is one of the widely used techniques for the corrosion rate monitoring in the water circulating systems of plants. The measurement is simple and rapid, so that a continuous on-line monitoring is possible without any shutdown of plants. A 2-electrode polarization corrosion rate measurement system was installed in a laboratory using a data acquisition board and PC. The signal processing parameters were optimized for the accurate corrosion rate measurement, and the polarization resistance was compensated with the solution resistance measured by the high frequency sine wave signal of an output channel. The precision of corrosion rate data was greatly improved by removing the initial noise signals on measuring the polarization resistance.

Keywords : corrosion rate, linear polarization resistance, solution resistance, Stearn-Geary equation, data acquisition board

1. 서 론

산업체 보일러, 냉각설비 등 용수 순환계통에서 금속의 부식은 안전운전과 설비수명에 영향을 미치기 때문에 방식제 주입과 수질관리를 수행하여 예방하고 있다. 고전적인 부식 확인 방법은 설비 정지 후 금속표면 육안관찰, 시편 질량감소 측정, 금속이온 농도 분석법 등이 있으나 이러한 방법들은 결과 확인에 장시간이 소요되는 문제점이 있다. 설비를 정지하지 않고 가동중 부식속도 확인이 가능한 온라인 방법으로 전기저항 측정법, 분극저항 측정법이 있다.¹⁾ 분극저항 측정법이 간단하고 신속하여 용수계통에서 부식관리를 위해 자주 이용된다. 이 방법은 용수에 잠긴 두 전극 사이에 미소 전위($\pm 10 \sim 20$ mV)를 가한 상태에서 분극저항을 측정하여 부식속도를 산출하는 방법이다.²⁾ 전극에 가해진 전위와 회로에 흐르는 전류를 측정하면 분극저항의 연산이 가능하다. 용수 전기전도도가 낮은 경우 정확한 부식속도 측정을 위해 용액의 전기저항 보정이 필요하다. 이 방법으로 얻어진 부식속도는 전극의 부식속도로서 실제 설비 부

식속도와는 차이가 있기 때문에 주로 부식 경향 파악에 이용되며, 전극표면이 오염되지 않도록 하고 공정과 유사한 유속, 수온 등 시험조건을 유지하여야 한다.

본 연구에서는 실험실과 산업 현장에서 쉽게 구할 수 있는 범용 자료취득 보드와 PC를 이용하여 부식속도 측정 시스템을 구성하고, 자료취득 소프트웨어로 용액저항 보정과 분극저항 측정 과정을 자동화함으로써 정확하고 연속적인 부식속도 감시의 가능 여부를 검토하였다.

2. 이 론

2.1 분극저항 및 부식전류밀도

용액에 잠겨 있는 두 금속 사이에 외부에서 미소 전류를 가하면 부식율이 낮은 쪽이 분극 정도가 심하다.^{3),4)} 수 밀리볼트로 작은 전위 변화 범위 내에서는 분극 곡선 원점을 중심으로 겹보기 전위와 전위변화 사이에 선형관계가 존재하고, 부식속도가 분극곡선 기울기에 반비례한다는 것이 밝혀졌다. 분극저항(R_p)은 분극곡선 원점에서 겹보기 전류(i_{app})에 대한 전위 변화($\Delta \varepsilon$)의 직선 기울기로서 정의된다. Stearn과 Geary는 기존 관찰 결과와 실험 자료들을 기초로 하여 정량표현이 가능한 Stearn-Geary식을 개발하여

[†] Corresponding author: jsmoon@kepco.co.kr

다.^{5),6)}

$$R_p = \frac{\Delta\epsilon}{\Delta i_{app}} = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.3 \cdot i_{corr} \cdot (\beta_a + \beta_c)}$$

여기서, β_a 와 β_c 는 양극 및 음극 Tafel slope (V)이고 i_{corr} 는 부식전류 밀도(A/m²)이다. β_a 와 β_c 를 0.12 V로 가정하면 Stearn-Geary식은 다음과 같이 간략화 된다.

$$R_p = \frac{\Delta\epsilon}{\Delta i_{app}} = \frac{0.026}{i_{corr}}$$

겉보기 전위변화($\Delta\epsilon$)가 10 mV를 초과하지 않는 범위에서 상기 Stearn-Geary식을 적용할 수 있다. 주어진 부식 시험에서 분극저항이 측정되면 상기 식을 이용하여 부식전류 밀도(i_{corr})를 연산할 수 있고, 이어서 Faraday's law에 의해 금속 부식속도(mmpy)를 바로 얻을 수 있다.⁷⁾

$$\text{부식속도(mmpy)} = 3.17 \times 10^4 \times Mw \times 1 / (F \times n \times D) \times i_{corr}$$

여기서, Mw는 분자량(g/mole), F는 Faraday상수(96,500 Coulombs/equivalent), n은 산화상태에 있는 금속의 하전수, D는 금속의 밀도(g/cm³)이다.

2.2 분극저항 보정

오차가 없는 부식속도 값을 얻기 위해서는 정확한 분극저항 측정 값을 사용하여야 한다.⁸⁾ 수용액에 잠긴 두 전극 사이의 총저항(R)은 용액저항(R_s)과 분극저항(R_p)의 합으로 표현된다.

$$R = 2 R_p + R_s$$

$$R_p = (R - R_s) / 2$$

보통 용액의 저항은 분극저항에 비해 상대적으로 작아 무시할 수 있지만, 순수처럼 용액의 전기전도도가 매우 낮은 경우 용액 저항을 무시할 수 없기 때문에 분극저항 측정시 총 저항에서 용액 저항을 감하여 보정된 분극저항을 부식전류밀도 연산시 사용하여야 한다. 두 전극 사이의 용액저항은 고주파이고 진폭이 작은 전위 신호를 가하면 측정할 수 있다.

2.3 부식속도 연산

부식 시험대상 전극 재료가 철(iron)이고 전극 면적이 5 cm²이라면 Stearn-Geary식으로부터 부식전류밀도 연산식 및 Faraday's law로 부터 부식속도 연산식은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$i_{corr} \text{ (A/m}^2\text{)} = 104 / (R - R_s)$$

$$\begin{aligned} \text{부식속도 (mmpy)} &= 1.167 \times \text{부식전류밀도 (}i_{corr}\text{)} \\ &= 121.4 / (R - R_s) \end{aligned}$$

2.4 공식지수(Pitting Factor) 연산

두 전극 사이를 단락(Short)시키면 불균일 전류밀도(Imbalance Current Density) 측정이 가능하다. 외부에서 전위를 가하지 않은 상태에서 동일한 크기와 재질로 만들어진 두 전극사이에 흐르는 전류밀도는 측정대상 시스템의 국부부식 발생에 대한 귀중한 판단 정보로써 이용이 가능하다. 측정된 부식전류밀도에 대한 불균일 전류밀도 표준편차의 비로써 공식지수(Pitting Factor)를 정의할 수 있다. PF가 0.1보다 크면 심한 국부부식이 발생되는 조건이고, 0.1~0.01 범위이면 국부부식, 0.01미만 이면 균일부식 발생조건이라고 할 수 있다.^{9),10)}

$$\text{Pitting Factor} = \frac{\text{불균일 전류밀도의 표준편차}(\mu A/cm^2)}{\text{부식전류밀도}(\mu A/cm^2)}$$

3. 실험방법 및 장치

3.1 부식속도 측정 시스템

본 실험에 사용한 2개 전극 방식의 부식속도 측정 시스템 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 부식 가속 시험을 위해 비이커(폴리에틸렌, 500 ml)에 NaCl 수용액(200 ppm, 300 ml)을 조제해 준비하고 여기에 부식전극(탄소강, 표면적 5 cm²)이 장착된 부식센서(7022 LPR Probe, Rohrbach Cosasco Systems사)를 담근다. 입력단과 출력단의 재현성이 12비트 이상이고 자료 처리속도가 300 kS/sec 이상인 자료취득보드(PCI-6052, National Instruments사)를 PC(P4, Windows XP)의 PCI 슬롯에 장착하여 부식 신호 측정에 사용한다. 자료취득보드의 출력단 1개와 입력단 1개를 Fig. 1과 같이 연결하고, 출력단을 통해 교류 또는 직류 전압 등을 PC와 자료취득 프로그램(LabView 8.2, National Instruments사)으로 조절하여 인가한다. 회로에 저항(500 Ω)을 연결하여 전류를 전압으로 변환시켜 자료취득 보드의 입력단으로 측정한다.

상기 부식 측정 시스템의 정확도와 정밀도를 검증하기 위해 저항과 콘덴서 소자로 구성된 0.02~0.54 mmpy 범위의 메타 프루브(Meta Probe) 5종을 제작하여 기존 상용기기(9030 LPR Corrosion Rate Instrument, Rohrbach Cosasco Systems사)의 측정 결과들과 비교 평가하였다. 본 연구에 사용한 메타 프루브는 Fig. 2와 같다.

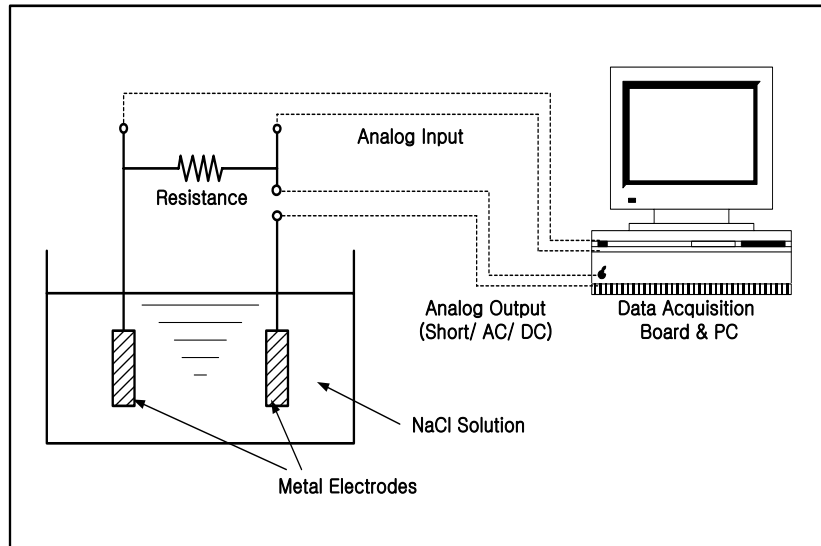


Fig. 1. Schematic Diagram of Corrosion Measurement System.

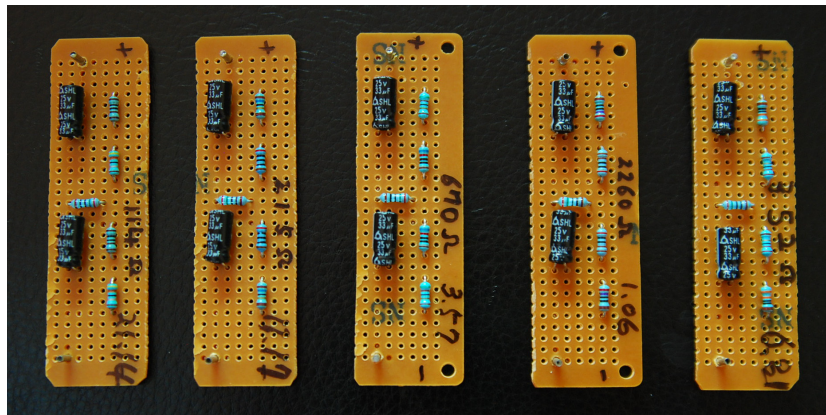


Fig. 2. Meta Probes for The Qualification Test of Corrosion Measurement System (0.02, 0.03, 0.09, 0.28, 0.54 mmpy).

3.2 부식속도 측정을 위한 신호처리

전해질 수용액 속에 있는 두 전극의 주변은 Fig. 3과 같이 전기회로로 표현할 수 있다. 부식 전극 표면에 수중 이온들이 부착하여 전기 이중층(Cdl)을 형성한다. 두 전극사이에 미소 직류 전압을 가하면 분극저항(R_p)와 용액저항(R_s)에 의한 전기 흐름을 방해하는 효과가 나타나고, 고주파 교류 전압을 가하면 전기이중층(Cdl)에 의한 저항이 "0"이 되면서 용액저항에 의해서만 전기 흐름 방해 효과가 나타난다. 따라서, 직류전압 인가 조건에서는 총저항이 분극저항과 용액저항의 합과 같고, 고주파 교류전압 인가 조건에서는 총저항이 용액저항과 같다. 회로 출력단에 직류 전압과 고주파 교류 전압을 교대로 인가하여 전기적 신호를 측정하면 부식속도(부식전류밀도) 연산에 필요한 분극저항 정보를 얻을 수 있다. 본 연구에서는 회로의 출력단에 20 mV의 직류

전압을 인가하여 총저항을 측정하고, 진폭이 20 mV이고 주파수가 5 kHz인 정현파 교류 전압을 인가하여 용액저항을 측정하여 보정된 분극저항(R_p)을 연산하였다. 또한, 회로의 출력단을 단락시켜 동일한 재질과 크기의 두 전극 사이의 불균일 전류밀도를 측정하였다. 일정 시간 측정된 불균일 전류밀도의 표준편차와 분극저항으로 얻어진 부식전류밀도를 이용하여 공식지수를 연산하였다.

3.3 부식속도 측정의 자동화 프로그램

PC와 자료취득 프로그램을 이용하면 일련의 부식속도 측정과정을 자동화할 수 있다. Fig. 4는 자료취득 프로그램에 의한 자동화 부식속도 측정 과정을 나타낸 것이다. 시험명(파일이름), 부식전극 정보(금속재료, 표면적), 측정주기, 용액저항 보정여부 입력 후 부식측정 프로그램을 실행하면

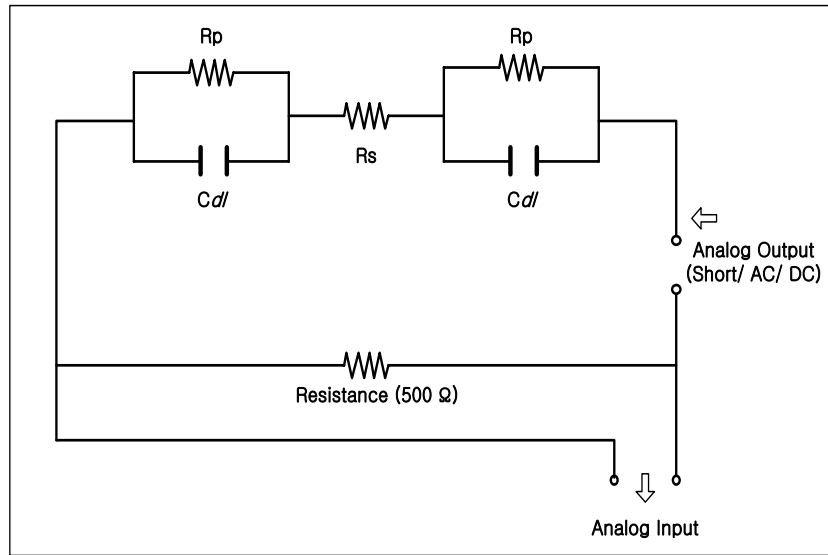


Fig. 3. Electrical Circuit of 2-electrode Polarization Resistance Corrosion Measurement.

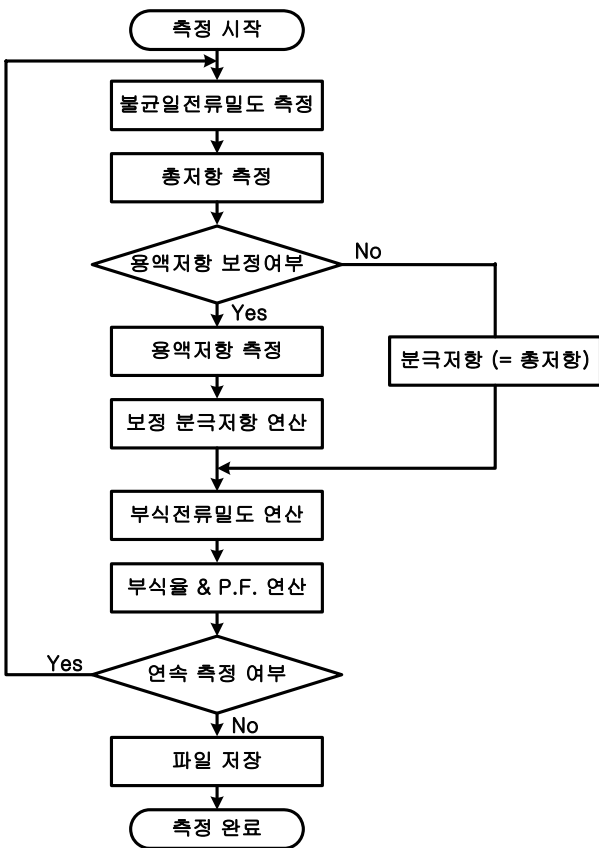


Fig. 4. Procedure of Automatic Corrosion Rate Measurement.

용액저항, LPR 부식속도, 공식지수 등이 자동 측정되어 엑셀호환 파일로 PC에 저장된다. Fig. 5는 자료취득 프로그램을 이용한 부식측정 시스템의 감시화면을 나타낸 것이다.

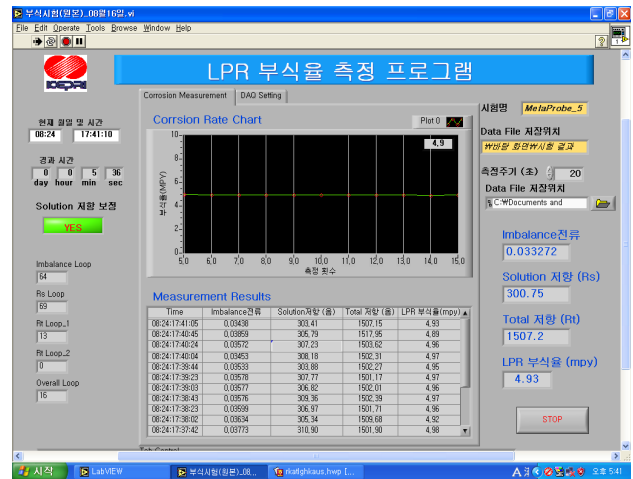


Fig. 5. Monitoring Screen of Automatic Corrosion Measurement System.

4. 연구결과 및 고찰

4.1 자료취득보드 정밀도의 영향

자료취득 보드의 정밀도가 부식속도 측정에 미치는 영향을 조사하기 위하여 2개 보드(NI PCI-6110, PCI-6052)를 사용하였다. PCI-6110은 입·출력 채널이 12 bit 정밀도를 갖는 자료취득 보드이고, PCI-6052는 정밀도가 16 bit이다. 시험조건으로 0.127 mpy의 표준 부식속도(메타프루브)를 사용하고, 자료취득 보드의 출력채널 정현파 주파수는 5.0 kHz, 입력 전압 범위는 0.1 V, 그리고 부식속도 측정 주기는 2분마다 수행하도록 하였으며 총 50회를 측정

하여 통계 처리하였다. 시험 결과로써 PCI-6110의 경우는 0.127 mpy 표준부식속도에 대해 0.109 ± 0.0048 mmpy의 부식속도 측정값을 보여주었고, PCI-6052 보드는 0.140 ± 0.0013 mmpy의 측정 값을 보여주었다. 12 bit의 PCI-6110 보드 대신 16 bit의 PCI-6052 보드를 사용함으로써 부식속도 측정 값의 편차를 0.0048 mmpy에서 0.0013 mmpy로 줄일 수 있었다.

4.2 자료취득보드 입력채널의 전압측정 범위 영향

PCI-6052 보드와 0.127 mmpy 표준 부식속도를 사용하고, 출력채널 정현파 주파수 5.0 kHz에서 입력채널 전압 범위 설정의 영향을 비교하였다. Table 1은 입력채널의 전압 범위 설정 조건에 대한 시험 결과로써 자료취득보드의 입력전압 범위가 1.0 V일 때 가장 작은 편차를 보여 주었다.

4.3 자료취득보드 출력채널의 정현파 주파수 영향

PCI-6052 보드와 0.127 mmpy 표준 부식속도를 사용하고, 입력채널의 전압범위를 1.0 V로 하였을 때, 출력채널 정현파 주파수 영향을 비교하였다. 용액저항을 측정하기 위해 고주파 교류전압의 인가가 필요하나, 낮은 주파수에서는 전극표면에 전기 이중층의 영향이 나타나 부식속도 측정 값에 오차가 발생할 수 있다. Table 2는 출력채널 주파수 설정 조건에 따른 부식속도 측정 시험결과로써 자료취득보드 출력채널의 정현파 주파수가 1.0 kHz와 5.0 kHz일 때 작은 편차를 보여 주었다.

4.4 분극저항 측정시 노이즈 신호 보정 여부의 영향

분극저항 측정 초기에 부식전극에 붙어 있는 반대하전 이온들이 떨어져 나와 겉보기 부식전류밀도를 일시적으로 증

Table 1. The Effect of Input Channel Voltage Range

Voltage Range of Input Channel	Measured Corrosion Rate (mmpy)
± 0.05 V	0.140 ± 0.0015
± 0.5 V	0.140 ± 0.0013
± 1.0 V	0.140 ± 0.0008
± 5.0 V	0.140 ± 0.0020

Table 2. The Effect of Sine Wave Frequency of Output Channel

Frequency of Output Channel (kHz)	Measured Corrosion Rate (mmpy)
0.1	0.140 ± 0.0020
0.5	0.140 ± 0.0010
1.0	0.140 ± 0.0005
5.0	0.140 ± 0.0008

Table 3. The Effect of Polarization Resistance Noise Signal

Standard Corrosion Rate* (mmpy)	Measured Corrosion Rate (mmpy)	
	with Noise Signal	without Noise Signal
0.025	0.033	0.028
0.127	0.140	0.127
0.282	0.417	0.284
0.533	0.772	0.536

*: Measured Corrosion Rates of Meta Probes Using Corrater Model 9030

가시킴으로써 부식 측정값의 오차를 발생시킬 수 있다. 분극저항 측정 초기의 노이즈 신호 제거 효과를 부식속도 측정 시험을 통해 확인하였다. PCI-6052 보드와 0.127 mmpy 표준 부식속도를 사용하고, 출력채널 정현파 주파수 5.0 kHz에서 노이즈 신호를 제거하기 전과 후의 부식속도 시험 결과를 Table 3에 나타내었다. 분극저항 측정 단계의 초기 1/2 시간동안 노이즈 신호를 제거하고 나머지 1/2 시간동안의 신호를 이용하여 부식속도를 산출함으로써 표준 부식속도에 근사한 측정 값을 얻을 수 있었다. 따라서 분극저항 측정 초기의 노이즈 신호를 제거함으로써 부식속도 측정의 정확도가 크게 개선됨을 알 수 있다.

5. 결 론

산업체 증기발생기 또는 냉각설비 등 용수계통에서 부식 관리를 위해 분극저항에 의한 온라인 부식감시기술이 자주 이용된다. 본 연구는 현장이나 실험실에서 쉽게 구할 수 있는 자료취득 보드와 PC를 이용하여 부식속도 측정 시스템을 설치하고 자동화 부식속도 측정 프로그램을 개발하여 평가함으로써 온라인 부식속도 측정 기술로써 적용이 가능함을 확인할 수 있었다. 부식속도 측정시 정밀도에 영향을 미치는 자료취득 보드의 신호처리 변수들을 검토하여 최적화하였고, 고주파 교류 전압으로 용액저항을 측정하여 분극저항을 보정하였다. 특히, 분극저항 측정 단계의 총저항 측정시 초기 노이즈 신호를 버리고 나머지 시간에 취득한 신호를 이용하여 부식 속도를 산출함으로써 부식 속도 측정값의 정확도를 크게 개선할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Reference Manual for On-line Monitoring of Water Chemistry And Corrosion, EPRI, Palo Alto, CA April 1999, TR-112024.
2. D. A. Jones, *Principals and Prevention of Corrosion*, 2nd ed., Prentice Hall, p. 153 (1992).
3. E. I. Simmons, *Corrosion*, **11**, 255t (1955).
4. R. V. Skold and T. E. Larsen, *Corrosion*, **13**, 139t (1957).

5. M. Stearn, *Corrosion*, **13**, 755 (1957).
6. M. Stearn and A. I. Geary, *J. Electrochem Soc.*, **104**, 546 (1957).
7. N. G. Thompson, J. H. Payer, *DC Electrochemical Test Methods*, NACE International, p. 64 (1998).
8. D. A. Jones, *Principals and Prevention of Corrosion*, 2nd ed., Prentice Hall, p. 157 (1992).
9. D. A. Eden, B. Breene, *Corrosion/2003*, Paper 361, NACE (2003).
10. K. Hladky and J. L. Dawson, *Corros. Sci.*, **21**, 317 (1981).