



ISSN 1225-8024(Print)
ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지
J. Korean Inst. Surf. Eng.
Vol. 49, No. 2, 2016.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2016.49.2.166>

<연구논문>

해양환경 중 음극전류 프로세스에 의해 강판에 형성된 석회질 피막의 특성 분석

박준무^a, 강재욱^a, 최인혜^a, 이승효^a, 문경만^b, 이명훈^{a,*}

^a한국해양대학교 해사대학 기관공학부

^b한국해양대학교 공과대학 조선기자재공학과

The Characteristic Analysis of Calcareous Deposit Films Formed on Steel Plate by Cathodic Current Process in Marine Environment

Jun-Mu Park^a, Jae Wook Kang^a, In-Hye Choi^a, Seung-Hyo Lee^a,
Kyung-Man Moon^b, Myeong-Hoon Lee^{a,*}

^aDivision of Marine Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Busan, 49112, Korea

^bDept. of Marine Equipment Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Busan 49112, Korea

(Received April 18, 2016 ; revised April 28, 2016 ; accepted April 29, 2016)

Abstract

Cathodic protection is widely recognized as the most cost effective and technically appropriate corrosion prevention methodology for the port, offshore structures, ships. When applying the cathodic protection method to metal facilities in seawater, on the surface of the metal facilities a compound of calcium carbonate(CaCO₃) or magnesium hydroxide(Mg(OH)₂) films are formed by Ca²⁺ and Mg²⁺ ions among the many ionic components dissolving in the seawater. And calcareous deposit films such as CaCO₃ and Mg(OH)₂ etc. are formed by the surface of the steel product. These calcareous deposit film functions as a barrier against the corrosive environment, leading to a decrease in current demand. On the other hand, the general calcareous deposit film is a compound like ceramics. Therefore, there may be some problems such as weaker adhesive power and the longer time of film formation uniting with the base metal. In this study, we tried to determine and control the optimal condition through applying the principle of cathodic current process to form calcareous deposit film of uniform and compact on steel plate. The quantity of precipitates was analyzed, and both the morphology, component and crystal structure were analyzed as well through SEM, EDS and XRD. And based on the previous analysis, it was elucidated mechanism of calcareous deposit film formed in the sacrificial anode type (Al, Zn) and current density (1, 3, 5 A/m²) conditions. In addition, the taping test was performed to evaluate the adhesion.

Keywords : Cathodic current process, Calcareous deposit films, Current density, Sacrificial anode

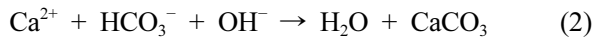
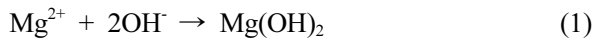
1. 서 론

산업 전반에 걸쳐 부식으로 인한 손상과 그에 따

른 재산 상의 손실이 증가하고 있으며, 이 중에서도 상당 부분이 해양 부식에 의한 것으로 알려져 있다. 항만 및 해양구조물은 가장 가혹한 해양 환경에서 사용되기 때문에 구조물의 장수명화를 위한 내구성 확보를 위해서는 해양 부식환경에 대한 이해를 바탕으로 각 구조물에 적합한 방식 대책이 필수적이다[1, 2]. 한편, 항만, 조선, 해양산업 등에 사용되는 강구조물은 일반적으로 도장 및 음극방식이

*Corresponding Author: Myeong-Hoon Lee
Division of Marine Engineering, Korea Maritime and Ocean University
Tel: +82-51-410-4264 ; Fax: +82-51-404-3985
E-mail: leemh@kmou.ac.kr

사용되고 있다. 특히 강구조물의 해중부 부식에 대해 음극방식은 가장 효과적인 방식법이다. 음극방식이 항만 및 해양구조물에 적용된 것은 1960년대이며, 이후 경제 성장과 더불어 구조물의 신설 및 대형화에 의해 급속히 보급되었다. 음극방식은 피방식체를 일정 전위로 음극 분극 하는 원리로서 외부전원을 인가하거나 비전위의 금속을 희생양극으로 연결하여 방식하는 방법이다. 이와 같이 해수 중 음극방식을 실시할 경우, 해수에 용존 하는 많은 이온 성분들 중에서 Ca^{2+} , Mg^{2+} 이온이 탄산칼슘이나 수산화마그네슘을 주성분으로 하는 화합물로 다음과 같은 반응식에 의해 형성된다.



이렇게 생성된 석회질 피막은 소요전류밀도 감소로 인한 희생양극의 수명연장뿐만 아니라 부식방지를 위한 물리적인 방호벽 역할을 하면서 용존 산소의 확산 및 이동을 억제 한다[3-7]. 그러나 석회질 피막은 음극표면에 부분적으로 형성되기 때문에 음극방식 시 설계에 반영되기가 곤란하며 소요전류밀도감소 등의 보조적인 수단으로 이용되어왔다. 최근 해양 강 구조물 및 콘크리트구조물에 부분적으로 적용하려고 하는 검토가 보고되고 있으나 석회질 피막의 강도, 균일한 밀착성, 장기적인 방식효과 및 효율성 등이 아직 충분히 입증되어 있지 않은 실정에 있다[8-9]. 따라서 본 연구에서는 해양환경 중 음극전류 프로세스를 응용하여 강판에 석회질 피막을 균일-치밀하게 형성시키기 위한 최적의 조건을 찾고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 강판(Steel Plate)은 일반구조용강(KS D 3503, SS400)으로 100 mm × 300 mm × 1.0 t의 형상으로 제작하였다. 강판은 외부전원인가(1, 3 및 5 A/m²) 및 희생양극(Al 및 Zn)과의 전기적 연결을 위해 강판 상부에 도선을 연결하고 절연 피복 하였다. 실험은 음극전류 프로세스(CCP, Cathodic Current Protection)를 이용하여 40일 동안 진행하였으며, Steel Wire Mesh의 영향을 알아보기 위해 Mesh를 설치하여 실험을 진행하였다. Mesh는 사용된 강판과 동질의 재료에 아연도금 된 제품을 사용하였으며 강판과의 전위차는 약 -380 mV_{SCE} 였다. 실험 모식도와 실험 조건은 그림 1과 표 1에 각각 나타내었고 희생양극의 화학적 조성은 표 2에 나타내었다.

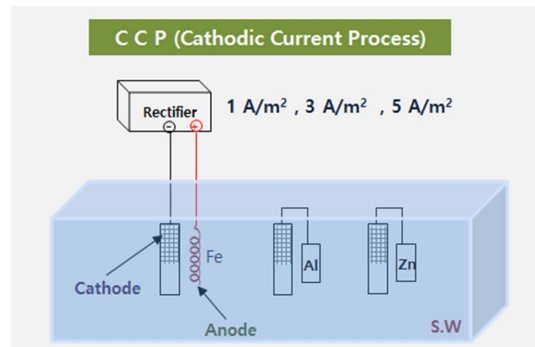


Fig. 1. Experimental schematic diagram in accordance with the principle of cathodic current process.

Table 1. Experimental conditions according to CCP.

Cathodic Current Process		Solution	Deposits time
Current Density	1 A/m ²	Sea Water	40 days
	3 A/m ²		
	5 A/m ²		
Anode	Al		
	Zn		

Table 2. Standard components of Al alloy anode and Zn alloy anode.

Al alloy anode		Zn alloy anode	
Fe	0.1 max	Fe	0.005 max
Si	0.1 max	Cd	0.025 - 0.07
Cu	0.01 max	Pb	0.006 max
Zn	2.5 - 5.0	Cu	0.005 max
In	0.01 - 0.05	Al	0.1 - 0.5
Mg	0.5 - 2.0	Zn	Remainder
Ga	0.005 - 0.05	-	-
Al	Remainder	-	-

설정된 조건으로 실험을 진행한 후 강판의 외관 관찰, 석출물의 두께 측정, SEM, EDS 및 XRD를 통해 막의 모폴로지, 조성원소 및 결정구조를 분석 하였다. 두께 측정은 도막두께측정기를 사용하여 임의의 세 점을 측정하여 평균값을 나타내었다. 또한 석회질 피막의 밀착성을 평가하기 위해 테이핑 테스트(Taping Test, JIS K 5600-5-6)를 실시하였다. 마지막으로 석회질 피막의 영향을 확인하기 위해 음극전류 프로세스를 통해 40일 동안 피막을 형성시킨 강판에 희생양극을 연결하여 희생양극 소모효율 측정 시험을 진행하였다. 1, 3 및 5 A/m²의 전류밀도 조건에서 피막을 형성시킨 강판에 저항을 설치하고 데이터 로거(Data Logger)를 통해 측정된 전압값을 계산하여 전류를 측정하였으며, 이 때의 내식 특성을 평가하기 위해 자연 전위 변화 거동을 측정-평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기간별 외관 관찰 및 피막두께 측정 결과

그림 2는 해수 중 강판의 기간별 외관관찰 결과를 나타낸 것이다. 인가 전류를 증가함에 따라 상대적으로 석회질 피막이 형성되는 양이 비례적으로 증가하였다. 특히 3 및 5 A/m²의 전류밀도로 실험을 진행한 경우에는 Mesh 부분까지 석회질 피막이 두텁게 형성됨을 육안으로 확인하였다. 또한 Mesh를 부착한 부위에 석출량이 증가한 것은 평활하지 않는 구조의 Mesh가 강판과 석회질 피막 사이에서 부착을 위한 표면적 및 두께를 증가시켰기 때문으로 사료된다. Al 및 Zn 합금 양극을 전기적으로 연결하여 석회질 피막을 형성시킨 경우는 외부전원을 인가한 경우와 비교하여 낮은 양극 전류 출력으로 인해 동일한 시간 동안 형성되는 석회질 피막의 양이 비교적 적었던 것으로 판단된다. 576 h 경과 후 석회질 피막의 두께측정 결과는 그림 3에 나타내었다.

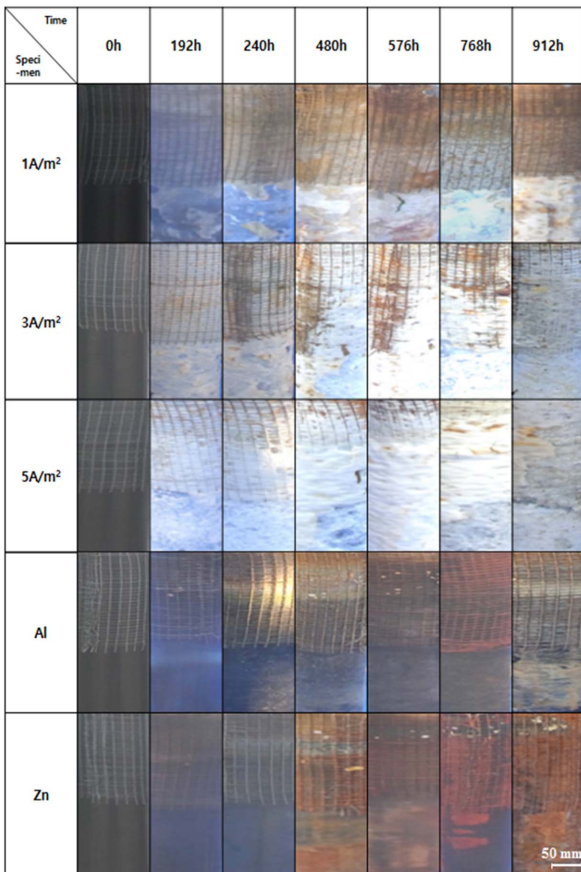


Fig. 2. Observation appearance of steel plate as the time passed.

3.2. 석회질 피막의 밀착성 시험 분석 결과

석회질 피막의 내구성을 평가하기 위해 JIS K 5600-5-6 규격을 참고하여 Taping Test를 진행하였고 밀착성 시험 결과를 그림 4에 나타내었다. 912 시간 경과 후 석회질 피막의 밀착성 시험 결과 1 및 3 A/m² > 5 A/m² > Al 및 Zn anode 순으로 밀착성이 우수한 것을 확인할 수 있었다. 표면상태를 통한 박리정도를 살펴보면 1 및 3 A/m²의 전류를 인가하여 제작한 석회질 피막은 대략 등급 1과 2의 중간정도, 5 A/m²로 제작한 석회질 피막의 경우 등급 2와 3의 중간정도의 박리율을 나타내었다. 전반적으로 낮은 전류를 인가한 경우에 우수한 밀착성을 나타내었다. 밀착성 시험을 통해 석회질 피막의 내구성을 평가하였고 결과의 원인을 분석하기 위해 EDS 성분 분석, XRD 결정구조 분석 및 SEM을 통한 표면 모폴로지 관찰을 실시하였다.

3.3. 표면 모폴로지, 성분 및 결정구조 분석 결과

EDS 성분분석 결과 전반적으로 Mg, Ca, O, Na, Cl 등이 검출되었고 그림 5에 성분 분석 결과를 나타내었다. 전류밀도에 따른 성분분석 결과를 살펴

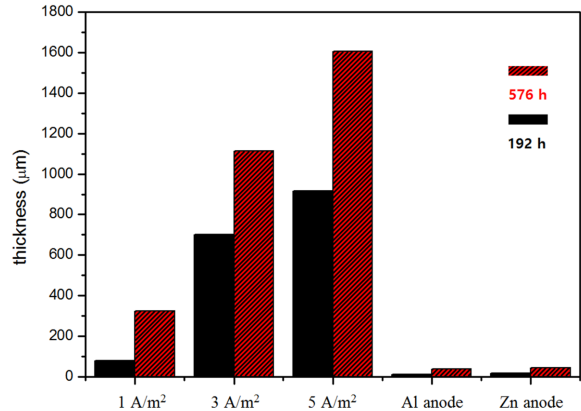
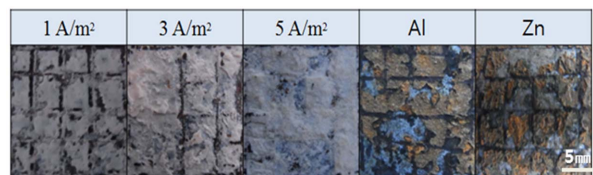


Fig. 3. Variation of thickness with time on calcareous deposit films.



JIS K 5600 5-6

0	1	2	3	4	5
0% Flake	5% Flake	5-15% Flake	15-35% Flake	35-65% Flake	65-

Fig. 4. Taping test for adhesion properties after 912 h.

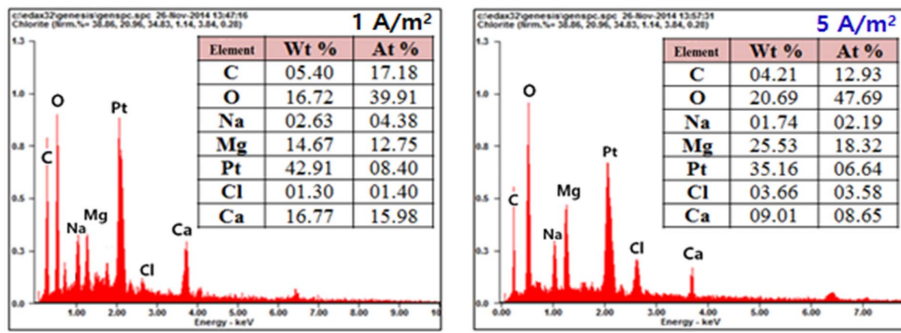


Fig. 5. Elemental composition analysis of calcareous deposit films.

보면, 높은 전류밀도에서 Mg 성분이 높게 검출되었고 상대적으로 전류밀도가 낮은 경우에는 Ca 성분이 높게 검출되었다. 성분분석 결과를 바탕으로 XRD 결정구조 분석을 진행한 결과를 그림 6에 나타내었다. 결정구조 분석 결과를 통해 Mg(OH)₂ 성분의 브루사이트(Brucite) 및 CaCO₃ 성분의 칼사이트(Calcite), 아라고나이트(Aragonite) 구조를 확인하였다. 5 A/m²의 전류를 인가한 경우 브루사이트 구조가 칼사이트 및 아라고나이트 구조에 비해서 상

대적으로 많이 검출되었고, 1 및 3 A/m²의 경우 브루사이트 구조는 감소하고 아라고나이트 구조가 비교적 많이 검출되었다. 이는 전류분포의 영향으로 상대적으로 전류가 많이 흐르게 되면 산소환원 및 수소용출 반응이 활발해져 OH⁻ 이온이 많이 생성되고, 생성된 OH⁻ 이온이 해수 중 Mg²⁺ 이온과 우선적으로 결합하여 Mg(OH)₂ 화합물이 많이 형성되는 것으로 판단된다[10]. 또한 아라고나이트의 경우 견고한 피막으로 치밀하고 화학적 친화력이 높으며, 브루사이트는 판상형태의 부드러운 피막으로 아라고나이트에 비해 밀착성이 떨어지는 특징을 갖는 것도 영향을 미친 것으로 보인다[11]. 결과적으로 5 A/m²의 전류를 인가한 경우보다 1 및 3 A/m²의 경우에 밀착성이 더 우수했던 것으로 사료된다.

912 시간 경과 후의 석회질 피막의 표면 모폴로지 관찰 결과를 그림 7에 나타내었다. 인가전류의 증가와 함께 강판 표면과 해수 계면 사이의 확산층에서 pH의 증가로 인해 CaCO₃ 보다 Mg(OH)₂ 를 석출하기 용이한 조건이 되어 Mg(OH)₂ 화합물이 성장한 것을 확인할 수 있었다. 또한 비교적 높은 전류밀도를 인가한 3 및 5 A/m²에서는 수소용출 반응으로 인해 부분적으로 Crack이 발생한 것을 확인할 수 있었다.

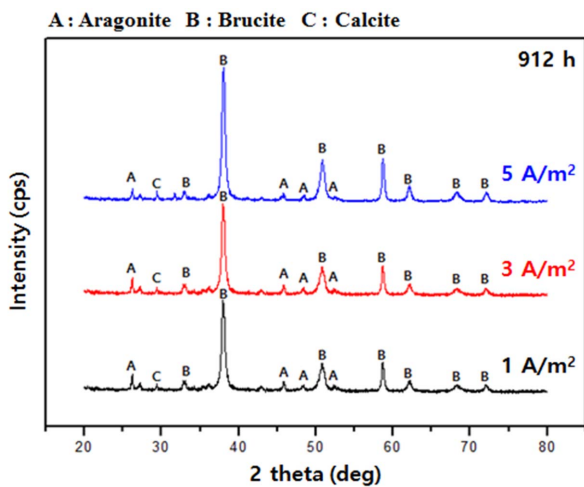


Fig. 6. Crystal structure analysis of the calcareous deposit films.

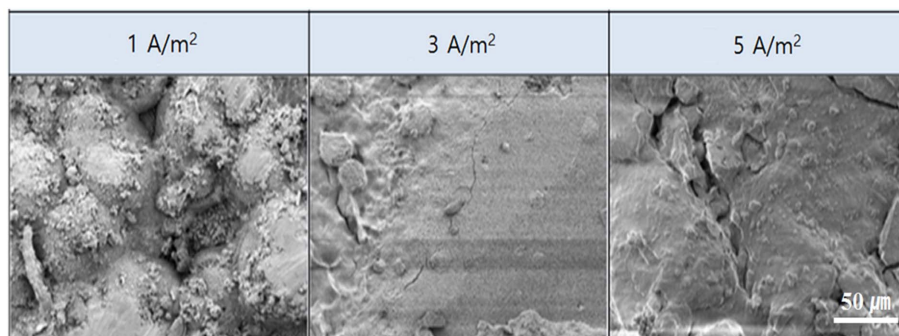


Fig. 7. Surface morphology observation in accordance with the current density (after 912 hours).

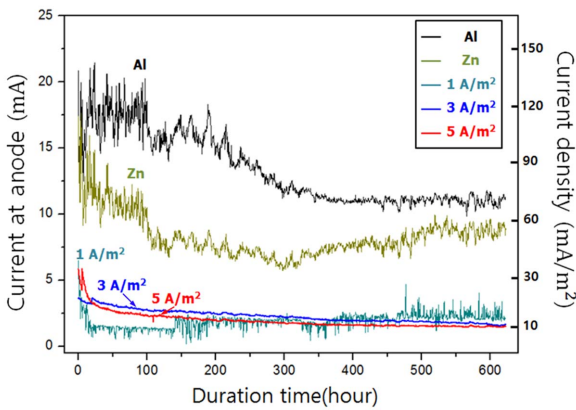


Fig. 8. Variation of anode output current and current density.

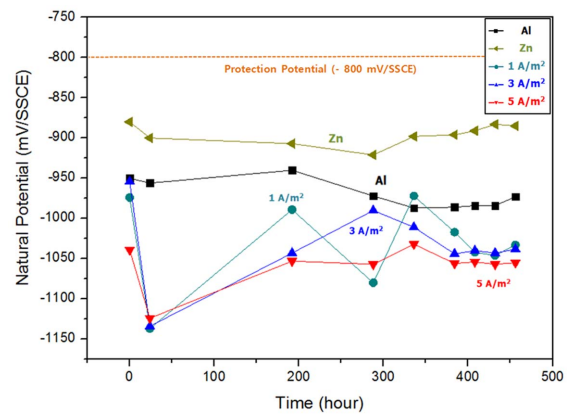


Fig. 9. Natural potential behavior of steel plate according to the time.

3.4. 희생양극 소모효율 시험 및 자연전위 측정결과

희생양극 소모효율 측정 시 석회질 피막의 영향을 분석하기 위해 음극전류 프로세스를 이용하여 40일 동안 석회질 피막을 형성시킨 후 희생양극을 설치하여 실험을 진행하였다. 시간에 따른 양극전류 및 전류밀도 변화를 그림 8에 나타내었다.

전반적으로 경과시간에 따라 양극전류 및 전류밀도가 감소하는 경향을 보였다. 음극전류(1, 3 및 5 A/m²)를 인가하여 40일 동안 석회질 피막을 형성시킨 강판의 경우 600 h 경과 후 해수에서 일반적으로 적용되는 방식전류밀도(120 mA/m²)를 기준으로 전류밀도가 88.1, 90.8, 91.4% 감소하였다. 비교군으로 나강(Bare Steel)상태에 Al 희생양극을 연결한 강판의 경우, 600 h 경과 후 석회질 피막 형성으로 전류밀도가 37% 감소하였다. 본 연구 결과를 통해 석회질 피막의 영향으로 감소된 양극전류 및 전류밀도로 인해 방식전류 절감효과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 또한 이때의 강판의 내식성을 판단하기 위해 자연전위를 측정하였다. 그림 9는 해수 중 침지-자연전위 측정 결과를 나타낸다. 실험을 진행한 모든 강판이 방식전위(-800 mV/SSCE) 범위 안에서 측정 되고 있음을 확인하였다. 음극전류(1, 3 및 5 A/m²)를 인가하여 40일 동안 석회질 피막을 형성시킨 강판의 경우 감소된 전류밀도로도 충분한 방식효과를 보이는 것을 확인하였다.

4. 결 론

해양환경 중 음극전류 프로세스에 의해 형성된 석회질 피막의 특성에 관한 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 인가 전류를 증가함에 따라 상대적으로 석회

질 피막이 형성되는 양이 비례적으로 증가하였고, 특히 3 및 5 A/m²의 경우에는 Mesh 부분까지 석회질 피막이 두텁게 형성됨을 육안으로 확인하였다. 또한 Mesh 부착 부위에는 평활하지 않는 구조의 Mesh가 표면적 및 두께를 증가시켜 석회질 피막의 석출량이 증가하였다.

(2) 성분 및 결정구조 분석 결과 5 A/m²에서는 브루사이트, 1 및 3 A/m²에서는 아라고나이트 및 칼사이트 구조가 많이 검출되었다. 이는 전류분포의 영향으로 상대적으로 전류가 많이 흐르게 되면 산소환원 및 수소용출 반응이 활발해져 생성된 OH⁻이온이 해수 중 Mg²⁺ 이온과 우선적으로 결합하여 Mg(OH)₂ 화합물이 많이 형성되는 것으로 사료된다.

(3) 석회질 피막의 내구성 평가를 위한 Taping Test 결과 1 및 3 A/m²의 비교적 낮은 음극전류를 인가한 강판에서 가장 우수한 밀착성을 나타내었다. 또한 낮은 전류를 인가하였을 때 많이 검출된 Aragonite 구조의 경우 견고한 피막으로 치밀하고 화학적 친화력이 높기 때문에 우수한 밀착성을 나타낸 것으로 사료된다.

(4) 석회질 피막의 영향을 분석하기 위해 양극전류 및 전류밀도 변화를 측정하고 경과시간에 따라 양극전류 및 전류밀도가 감소하는 경향을 보였다. 600 h 경과 후에는 최소 방식전류밀도(120 mA/m²)를 기준으로 88.1, 90.8, 91.4%의 전류밀도 감소율을 보였다. 또한 자연전위 측정을 통해 감소된 전류밀도로도 충분한 방식효과를 보이는 것을 확인하였다.

(5) 이상의 연구를 통해 석회질 피막을 균일하고 치밀하게 형성시키기 위한 최적의 조건을 제시하였다. 한편 이와 관련한 다양한 조건의 추가 연구를 통해 도장 및 콘크리트 구조물의 열화부에 대한 보수·보강 등 그 응용범위가 확대 될 수 있을 것으로 사료된다.

후 기

본 연구는 2016년도 산업통상부의 재원으로 한국 에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No.20143010021820).

References

- [1] Kwang-Ki Beak, Corrosion and protection of ship hull and marine structure(I), Corros. and Protect., 3 (2004) 28.
- [2] Corrosion, Metals Handbook, 9th, Ed, 13 (2003) 855-861.
- [3] C. Barchiche, C. Deslouis, D. Festy, O. Gil, V. Maillot, S. Touzain, B. Tribollet, Characterization of Calcareous Deposits in Artificial Sea Water by Impedances Techniques : 3-deposit of CaCO_3 in the Presence Mg^{2+} , Electrochimica Acta, 48 (2003) 1645.
- [4] S. H. Lin, S. C. Dexter, Effects of Temperature and Magnesium Ions on Calcareous Deposition, Corrosion, 44 (9) (1988), 615.
- [5] Seung-Hyo Lee, Myeong-Hoon Lee, Kor. Inst. Surf. Eng., 46 (2013) 1-8.
- [6] Myeong-Hoon Lee, Brucite- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ Films Formed by Electro-deposition Method in Nature Seawater, BMMP-12, (2012) 68.
- [7] Jun Kang, Formation of Brucite- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ Films by Electrodeposition Technique in Seawater and Their Corrosion Resistance and Adhesion Properties HyMaP2011, (2011) 1648.
- [8] D. F. Haddonand, C. R. Crowe, Materials for Marine System and Structures, Academic Press, 28 (1998) 46.
- [9] Denny. A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, 2nd edition (1996) 357.
- [10] J. S. Luo, Adhesion of calcareous deposits formed on steel surfaces under cathodic polarization, F.A.U (1991) 4-27.
- [11] W. H. Hartt, Calcareous Deposits on Metal Surfaces in Seawater-A Critical Review, Corrosion, 40(11) (1984) 609-661.