

정전위법에 의한 해상풍력 타워 구조물용 강재의 음극방식을 위한 최적방식전위 결정

이정형¹ · 정광후² · 박재철³ · 김성종[†]

(Received December 19, 2016 ; Revised January 23, 2017 ; Accepted January 26, 2017)

Determination of optimum protection potential for cathodic protection of offshore wind-turbine-tower steel substructure by using potentiostatic method

Jung-Hyung Lee¹ · Kwang-hu Jung² · Jae-Cheul Park³ · Seong-Jong Kim[†]

요약: 본 연구에서는 해상풍력 타워 지지구조물용 강재인 S355ML 강에 대하여 전기화학적 기법으로 전기방식 설계에 필요한 최적 방식전위를 규명하고자 하였다. 동전위분극 실험 결과, 양극분극 곡선 상에서는 부동태 구간은 존재하지 않으며, 음극분극 곡선 상에는 용존산소환원반응에 의한 농도분극 구간과 수소가스 발생에 의한 활성화분극 구간이 관찰되었다. 음극방식 시 방식전위에 해당하는 농도분극 구간은 약 - 0.72 V ~ - 1.0 V의 전위 구간인 것으로 확인되었다. 다양한 전위에서 정전위 실험을 실시한 결과 전류밀도 변화는 시간에 따라 안정화되는 경향을 나타냈다. 1200초 동안 정전위 실험 후 주사전자현미경과 3D 분석 현미경을 이용한 시험편 표면 분석 결과, 양극분극 전위에 해당하는 0 V ~ - 0.50 V의 전위구간에서는 양극용해반응에 의한 부식손상이 관찰되었다. 이에 반해 음극분극 전위 영역에서는 대체적으로 손상이 없는 양호한 표면을 유지하였으며 석회질 피막 형성을 확인할 수 있었다. 연구결과, 농도분극 영역에 해당하는 - 0.8 V ~ - 1.0 V의 전위영역이 S355ML 강의 외부전원법에 의한 음극방식 적용 시 최적 방식 전위 구간으로 사료된다.
주제어: 방식전위, S355ML 강, 해상풍력 타워, 외부전원법

Abstract: In this study, electrochemical methods were used to determine the optimum protection potential of S355ML steel for the cathodic protection of offshore wind-turbine-tower substructures. The results of potentiodynamic polarization experiments indicated that the anodic polarization curve did not represent a passivation behavior, while under the cathodic polarization concentration, polarization was observed due to the reduction of dissolved oxygen, followed by activation polarization by hydrogen evolution as the potential shifted towards the active direction. The concentration polarization region was found to be located between approximately -0.72 V and -1.0 V, and this potential range is considered to be the potential range for cathodic protection using the impressed current cathodic protection method. The results of the potentiostatic experiments at various potentials revealed that varying current density tended to become stable with time. Surface characterization after the potentiostatic experiment for 1200 s, by using a scanning electron microscope and a 3D analysis microscope confirmed that corrosion damage occurred as a result of anodic dissolution under an anodic polarization potential range of 0 to -0.50 V, which corresponds to anodic polarization. Under potentials corresponding to cathodic polarization, however, a relatively intact surface was observed with the formation of calcareous deposits. As a result, the potential range between -0.8 V and -1.0 V, which corresponds to the concentration polarization region, was determined to be the optimum potential region for impressed current cathodic protection of S355ML steel.

Keywords: Protection potential, S355ML steel, Offshore wind turbine tower, Impressed current cathodic protection method

1. 서론

해상풍력 발전은 육상 풍력발전에 비해 대규모 풍력단지

건설이 용이하고, 풍황이 우수하여 발전의 안정성과 효율성 측면에서 유리하다. 이와 같은 이점으로 해양풍력 발전

[†] Corresponding Author (ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6356-3818>): Division of Marine Engineering, Mokpo National Maritime University, 91, Haeyangdaehak-ro, Mokpo-si, Jeollanam-do, 58628, Korea, E-mail: ksj@mmu.ac.kr, Tel: 061-240-7226

1 Dongnam Regional Division, Korea Institute of Industrial Technology, E-mail: jhl@kitech.re.kr, Tel: 051-974-9269

2 Division of Marine Engineering, Mokpo National Maritime University, E-mail: jungkwanghu@gmail.com, Tel: 061-240-7200

3 Machinery Technology Research Team, Korean Register E-mail: jchpark@krs.co.kr, Tel: 070-8799-8758

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

은 전세기적으로 주목을 받고 있으며[1], 국내에서도 정부 주도로 서남해 2.5GW 급 해상풍력 발전 단지 개발이 활발히 추진되고 있다[2]. 해상풍력 발전 설비는 주로 낮은 수심의 해저에 고정되거나 해상에 부유되는 형태로 설치되므로 해수에 의한 물리·화학적 작용 및 기상작용에 상시 노출되어 있을 뿐만 아니라 파랑에 의한 마모 및 충격에 의한 영향을 받기 쉽다. 특히 해상풍력발전 지지구조물은 가혹한 해양환경에 노출되어 부식에 의한 심각한 내구 성능 저하와 그에 따른 부식 관리 및 보수 비용이 필연적으로 발생하게 된다[3].

해양 강구조물의 부식 방지를 위해 도장과 함께 음극방식 도입을 고려하는 것이 가장 효율적이고 일반적인 방식대책이다[4]. 음극방식은 전기화학적 원리에 의해 금속 부식을 억제하는 방법으로 해양 구조물과 같이 해수 중 침적된 부위에 적용할 수 있다. 음극방식은 희생양극법과 외부전원법의 2가지로 구분할 수 있다. 희생양극법은 피방식 금속보다 갈바닉 계열 상에서 비한 전위를 가진 금속(희생양극)을 전기적으로 연결하여 두 금속 간 전지 작용에 의해 피방식체가 방식된다. 이에 반해 외부전원법에 의한 음극방식은 피방식체에 강제적으로 음극 전류를 흘려주어 음극분극 시키고 이에 따라 부식을 방지하는 방법이다. 해상풍력발전 설비의 경우 주로 희생양극법이 널리 적용되고 있으며, 최근에는 희생양극법과 외부전원법의 두가지 방식을 복합적으로 사용하는 복합 음극방식법의 활용이 증가하고 있는 추세이다.

외부전원법에 의한 음극방식을 해양 구조물에 적용 시에는 음극 박리(cathodic disbonding)에 의한 도장의 손상[5]과 이에 따른 불필요한 음극 전류 소모 및 과방식에 의한 소지금속의 수소취화 현상이 발생할 가능성이 존재한다[6]. 특히 해상풍력 지지구조물의 재료로 채용되는 고장력강은 수소취화에 취약하므로 과방식시 강재의 기계적 특성이 크게 저하될 수 있다[7]. 따라서 도장 및 소지금속의 내구 성능 저하가 최소화되도록 운전조건을 최적화하는 것은 대단히 중요한 과제이다. 그러나 현재 해상풍력발전 구조물 설계 기준에는 외부전원법에 의한 방식에 대한 명확한 규정이 마련되어 있지 않은 실정이다[8].

본 연구에서는 해상풍력 지지구조물용 강재인 S355ML 강에 대하여 전기화학적 외부전원법을 이용하여 최적 방식 전위를 규명함으로써, 음극방식 적용을 위한 기초자료를 제공하고자 한다.

2. 실험방법

전기화학적 실험에 사용된 소재는 해상풍력 지지구조물용으로 사용되는 S355ML 강으로 5mm 두께를 갖는 무도장 상태의 강판을 사용하였다. 시험편은 2 cm × 2 cm의 크기로 절단하여 사용하였으며, 시험편을 #600, #1000 및 #2000 번 SiC 연마지로 연마하였다. 연마된 시험편은 아세톤과 증류수로 세척 후 열풍에서 건조시켜 준비하였다.

전기화학적 실험을 위한 부식 셀은 천연해수를 전해질로 하여 3전극 방식(three electrode system)을 이용하였다. 작업 전극은 시험편(S355ML)으로 전용 홀더를 사용하여 1 cm²만 전해질에 노출되도록 하였으며, 상대전극은 백금망(Pt mesh)을, 기준전극은 은/염화은(Ag/AgCl) 전극을 사용하였다. 전기화학적 측정용 장비는 전위와 전류를 일정하게 변화시킬 수 있는 포텐쇼스타트(Potentiostat, Won-A Tech WMPG-1000)를 이용하였다. 동전위 양극분극 및 음극분극 실험은 작업 전극의 전위를 개로전위(open circuit potential, OCP)로부터 각각 2.0 V와 -2.0 V vs. Ag/AgCl까지 2 mV/s의 속도로 주사하여 전위에 따른 전류밀도의 변화를 측정하였다.

외부전원법에 의한 음극방식에서 적용할 수 있는 다양한 전위 조건에서 부식 손상 여부와 표면 상태를 확인하기 위하여 특정 전위에서 일정시간 동안 전위를 유지하는 정전위 실험을 실시하였다. 기준전극 기준으로 0 V ~ -2.0 V의 전위를 1200초 동안 인가하여 시간에 따른 전류밀도의 변화를 측정하였다. 정전위 시험 후 전위 인가에 따른 표면 변화를 분석하기 위해 시험편 표면을 디지털 카메라를 이용하여 관찰하였다. 또한 3D 분석 현미경을 이용하여 인가 전위의 크기에 따른 표면 모폴로지 변화와 손상깊이를 측정하였으며, 손상깊이는 측정된 횡단면 프로파일에서 고저차의 최대값으로 정의하였다. 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 이용하여 표면의 미시적 변화를 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Figure 1은 해상풍력 타워 재료인 S355ML 강에 대하여 천연 해수용액에서 측정한 동전위 양극분극 곡선을 나타낸 것이다. 개로전위(open circuit potential, OCP = -0.71 V)로부터 양극 분극이 증가함에 따라 전류밀도의 꾸준한 상승을 나타내었으며, 이에 따라 철의 활성화해반응($Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$)에 의한 강의 부식이 진행되었다. 이는 해수와 같은

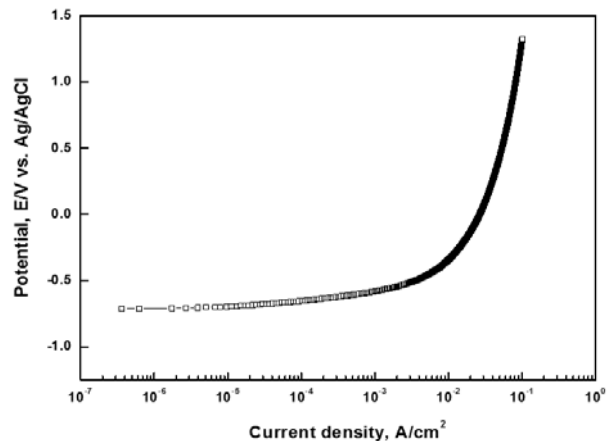


Figure 1: Potentiodynamic anodic polarization curve of S355ML steel in natural sea water

중성 용액에서의 강의 전형적인 분극 거동이라 할 수 있다 [9]. 이러한 전류밀도의 상승 경향은 약 - 0.65 V 부근에서부터 완만해지기 시작하였다. 이후 분극이 증가함에 따라 실험 종료 시까지 전류밀도의 증가 속도는 더욱 정체되는 부동태(passivity)와 유사한 경향이 관찰되었다[10]. 이러한 부동태 현상은 분극 곡선 상에서 전위 상승에 따라 전류밀도가 급속히 감소하여 정체되는 구간으로 표현된다. 일반적인 부동태는 양극분극곡선 상에서 1×10^{-6} A/cm² 이하의 낮은 전류밀도를 나타내는 것으로서 본 실험에서 얻어진 양극분극곡선에서는 1×10^{-2} A/cm² ~ 1×10^{-1} A/cm²의 높은 전류밀도 영역에서 정체가 이루어지고 있으므로 부동태 거동으로 보기 힘들다. 그러므로 분극 후반 부에 전류밀도의 상승이 정체되는 현상은 양극반응에 의해 용해된 금속 양이온들이 강 표면에서 부식생성물로 형성되어 부식작용에 대해 장벽층(barrier layer)으로 작용하였기 때문으로 사료된다. 실험 결과 해수 내에서의 S355ML 강의 양극분극곡선에서 부동태 구간이 존재하지 않으므로 양극방식의 적용은 어려울 것으로 판단된다.

Figure 2는 천연 해수용액에서 측정된 동전위 음극분극 곡선을 나타낸 것이다. 해수와 같이 대기에 노출된 중성용액에서 관찰되는 음극 반응은 주로 용존 산소의 환원 반응식 (1)이며, 용존산소가 존재하지 않는 경우 수소가스 발생에 의한 활성화 분극이 발생한다(식 (2)).



본 실험에서는 음극분극곡선 상에서 개로전위로부터 분극이 증가함에 따라 용존산소환원반응에 의한 농도분극(concentration polarization) 경향이 먼저 나타난 후 활성화 방향으로 음극분극이 증가함에 따라 수소가스가 발생하는 활성화 분극(activation polarization) 경향이 관찰되었다. 변곡점은 대략적으로 약 - 1.0 V 전위 부근에서 형성됨을 알 수

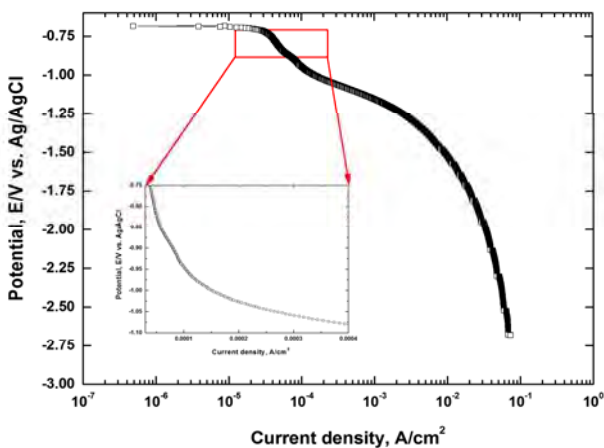


Figure 2: Potentiodynamic cathodic polarization curve of S355ML steel in natural sea water

있으며, 이는 수소발생이 시작되는 전위로서 음극 방식 적용 시 한계 전위로 사료된다. 농도분극 구간은 음극분극 곡선 상에서 비교적 낮은 전류밀도를 나타내는 구간으로 방식 구간에 해당되며, 본 실험에서는 약 - 0.72 V ~ - 1.0 V의 전위 영역에서 관찰되었다.

Figure 3(a) ~ (d)는 다양한 크기의 정전위(0 V ~ - 2.0 V vs. Ag/AgCl)를 인가하여 1200초 동안 측정된 전류밀도의 변화를 나타낸 곡선이다. Figure 3(a)는 양극분극에 해당되는 전위(0 V, - 0.25 V 및 - 0.50 V)와 개로전위에 가까운 전위(- 0.75 V)로 분극 시켜 얻은 전류밀도의 변화를 나타낸다. 0V의 전위 인가 초기에는 1.61×10^{-2} A/cm²의 전류밀도를 나타내었으며 시간 경과에 따라 완만하게 상승하였다. 이후 약 100초에서부터 상승이 정체되어 실험 종료 시까지 안정된 전류밀도 값을 나타내었으며, 1200초 후에는 2.63×10^{-2} A/cm²의 전류밀도를 나타냈다. - 0.25 V의 정전위에서 실험을 실시한 경우 전위 인가 초기 2.3×10^{-3} A/cm²을 나타내었으며, 시간 경과에 따라 0V보다 완만한 속도로 전류밀도가 안정화되는 경향을 나타냈다. 전위 인가 약 300초 후부터 안정된 전류밀도가 관찰되기 시작하여 실험 종료 시에는 1.36×10^{-2} A/cm²의 전류밀도를 나타냈다. - 0.50 V의 정전위 인가 시 전류밀도는 0에 가까운 낮은 전류밀도를 나타낸 후 0 V와 - 0.25 V의 전류밀도 상승 속도보다 현저히 느린 속도로 상승하였으며 1200초 후에는 2.22×10^{-3} A/cm²의 전류밀도를 나타냈다. 0 V ~ - 0.50 V에서 정전위 실험을 실시하였을 경우 전류밀도는 모두 양(positive)의 값을 나타내었으며, 일정시간 경과 후 안정된 전류밀도 크기를 나타내고 있음을 알 수 있다. 이는 비교적 균일한 속도로 양극 용해 반응(부식)이 진행되고 있음을 의미한다. 또한 양극 분극, 즉 부식에 대한 구동력이 감소함에 따라 낮은 전류밀도를 나타내었다. 한편, 시험편의 부식전위에 가까운 - 0.75 V의 전위를 인가한 경우 부(negative)의 전류밀도를 나타내었으며, 초기부터 시험 종료 시까지 비교적 안정된 전류밀도를 나타냈다. 1200초 후 전류밀도는 $- 1.02 \times 10^{-5}$ A/cm²를 나타내었다. - 0.75 V는 앞서 동전위 음극분극 곡선으로부터 음극분극 구간에 해당함을 알 수 있다. Figure 3(b)는 용존산소환원반응에 의한 농도분극 구간에 해당하는 전위로 음극분극시켰을 경우의 시간-전류밀도 그래프이다. 전반적으로 전위 인가 초기 높은 전류밀도를 보이다가 급격히 감소한 후 안정화되는 경향을 나타냈다. 인가 전위 - 0.80 V, - 0.85 V, - 0.90 V 및 - 0.95 V에 대한 1200초 경과 후 전류밀도 값은 각각 $- 1.35 \times 10^{-5}$ A/cm², $- 1.69 \times 10^{-5}$ A/cm², $- 2.14 \times 10^{-5}$ A/cm² 및 $- 2.74 \times 10^{-5}$ A/cm²으로 측정되어 인가 전위 별로 큰 차이를 나타내지는 않았다. Figure 3(c)와 Figure 3(d)는 농도분극과 활성화 분극의 변곡점에 해당하는 전위 이하(- 1.0 V ~ - 2.0 V)로 음극 분극시켰을 경우의 시간-전류밀도 그래프이다. 전반적으로 인가

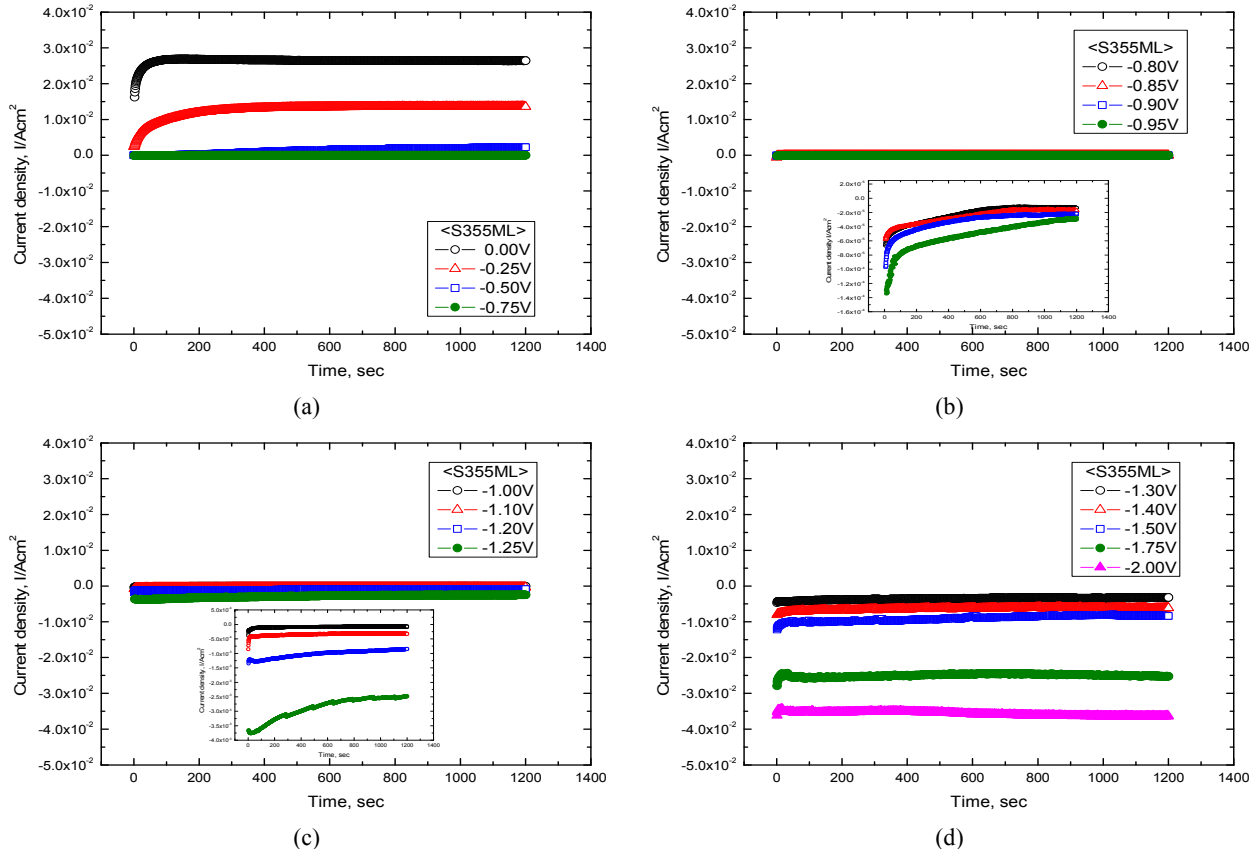


Figure 3: Potentiostatic current-time curves for S355ML steel in natural seawater at various applied potentials (a) 0 ~ -0.75 V (b) -0.8 ~ -0.95 V (c) -1.0 ~ -1.25V (d) -1.3 ~ -2.0 V

전위가 비한 방향으로 이동할수록 전류밀도의 크기는 (-) 쪽으로 증가하는 경향을 나타냈다. 이는 앞서 동전위 음극 분극에서 관찰한 바와 같이 전위가 비한 방향으로 이동할수록 수소 가스 발생에 의한 활성화 분극 반응($2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$)이 강하게 작용하여 전류밀도가 선형적으로 상승한 것으로부터 확인할 수 있다. 이 전위영역에서는 수소가스 발생에 의한 활성화 분극 구간으로 원자성 수소의 발생($H^+ + e^- \rightarrow H$)이 촉진되거나 분자성 수소($H^+ + e^- + H \rightarrow H_2$, $H + H \rightarrow H_2$)가 생성되는 반응이 발생한다. 농도분극과 활성화 분극의 변곡점 근처의 전위에서는 주로 원자성 수소 반응이 주된 반응으로 사료되며, 음극분극이 증가할수록 분자성 수소 생성 반응이 지배적으로 작용한 것으로 판단된다.

Figure 4는 다양한 전위에서 정전위 실험 1200초 후의 전류밀도를 종합적으로 비교한 그래프이다. 먼저 0 V ~ -0.50 V의 전위 영역은 양의 전류밀도를 나타내는 구간으로 양극 분극 구간에 해당한다. 적용 전위가 귀한 방향으로 이동할수록 전류밀도는 선형적으로 증가하는 경향이 관찰되었다. 동전위 양극분극 실험 결과와 마찬가지로 전류밀도 상승이 정체되는 구간은 확인되지 않았다. -0.75 V ~ -1.0 V의 전위 영역은 용존산소환원반응에 의한 농도분극에 해당하는 구간으로 동전위 음극분극 실험 결과와 대체적으로 일치하는 경향을 나타냈다. 이 구간에서는 $-1.02 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2 \sim$

$-2.74 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 의 비교적 낮은 전류밀도가 관찰되었다. 앞서 언급한 바와 같이 이 구간은 음극방식 적용 시 방식전위에 해당하는 구간이다. -1.1 V 이후의 전위부터는 전위가 비방향으로 이동할수록 전류밀도가 (-)쪽으로 완만하게 상승하다가 -1.50 V부터는 전류밀도가 급격히 상승하는 경향이 나타났다. -1.0 V ~ -1.50 V의 전위 영역에서는 원자성 수소와 분자성 수소 생성 반응이 복합적 작용한 것으로 판단되나, 비방향으로 전위가 이동할수록 분자성 수소 생성

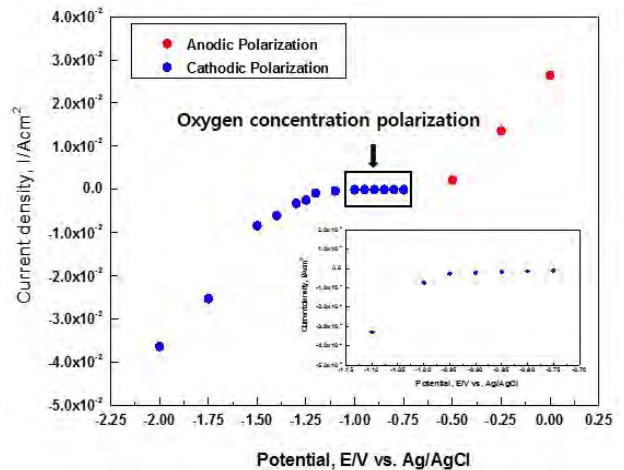


Figure 4: Comparison of the current densities for S355ML steel at various applied potentials in seawater

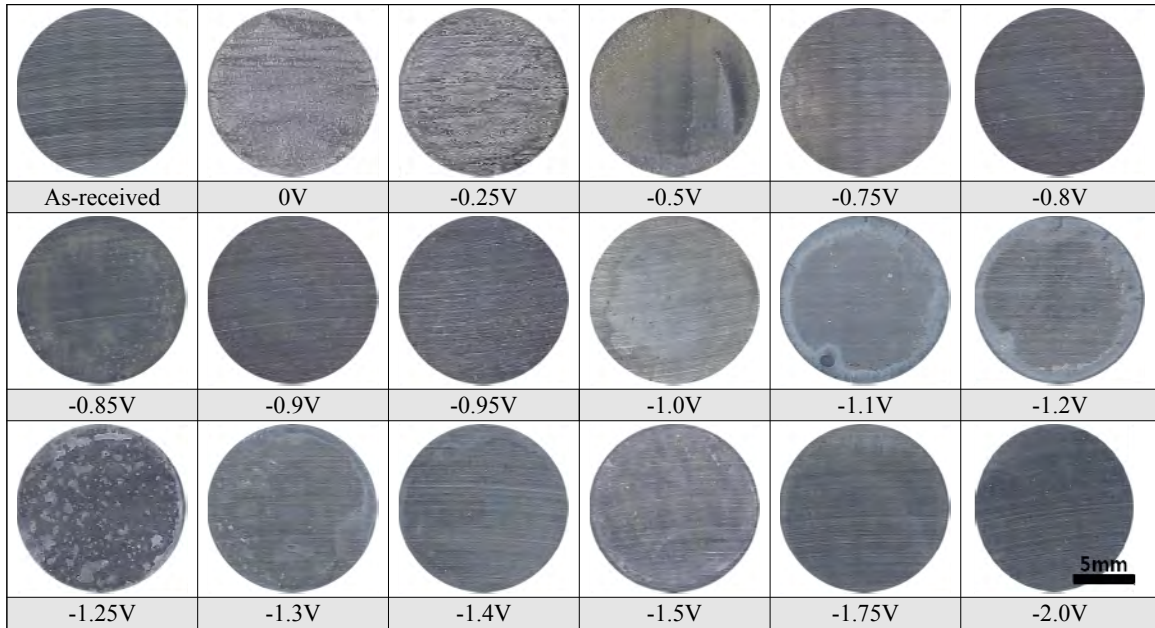


Figure 5: Macro-observation for surface of S355ML steel after potentiostatic experiment at various applied potentials for 1200s in natural seawater

반응이 지배적인 것으로 사료된다. - 1.50 V 이하의 전위에서 나타나는 급격한 전류밀도의 상승 경향은 주로 분자성 수소 생성 반응에 의한 것으로 판단된다.

Figure 5는 천연 해수용액에서 다양한 전위를 1200초 동안 인가한 정전 위 실험 후 표면을 디지털 카메라를 이용하여 촬영한 것이다. 관찰결과, 적용 전위별로 표면 상태의 차이를 육안으로도 뚜렷하게 식별할 수 있었다. 0 V ~ - 0.50 V의 전위를 인가한 경우에는 시험편 표면의 부식 손상이 관찰되었으며, 이로 인해 시험 전의 연마흔이 더 이상 관찰되지 않을 정도의 손상으로 전개되었다. 개로전위로부터 귀한 방향의 전위를 인가할수록 더 큰 손상이 확인되었다. 이 전위 영역은 앞서 시간-전류밀도 곡선 상에서 양의 전류밀도를 나타낸 구간이므로, 양극 용해반응에 의해 강의 부식이 발생한 것이다. 적용전위 - 0.50 V에서는 0 V와 - 0.25 V에 비해 상대적으로 적은 부식 손상과 제거되지 않은 부식생성물이 남아 있음을 확인할 수 있었다. 개로전위에 가까운 - 0.75 V의 전위에서 정전위 실험을 실시한 경우 비교적 깨끗한 표면이 관찰되었다. 용존산소환원반응에 의한 농도분극 전위 영역에 해당하는 - 0.8 V ~ - 0.95 V의 전위를 적용할 경우 - 0.75 V와 마찬가지로 손상이 거의 없는 양호한 표면이 관찰되었다. 또한 농도분극과 활성화분극의 변곡점에 해당하는 - 1.0 V의 전위부터는 시험편 표면 전면으로 백색의 전착물(electrodeposition)이 관찰되었다. 이는 해수 내 존재하는 Ca와 Mg와 같은 양이온이 음극분극된 금속 표면에서 CaCO_3 와 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 와 같은 무기화합물로 석출되는 현상이며, 석회질 피막(Calcareous deposits)이라고 한다[11]. 강 표면에 형성되는 석회질 피막은 산소환원을 억제하는 장벽으로 부식을 어느 정도 방지하는 작용

을 할 뿐만 아니라, 방식전위 유지를 위해 필요한 소요 전류밀도를 감소시키는 역할을 하기도 한다[12]. 정전위 실험 시 석회질 피막은 적용전위 - 1.0 V부터 관찰되기 시작하여 - 1.25 V에서 가장 많은 양이 관찰되었다. 이후 - 1.3 V부터 그 양이 다소 감소하기 시작하여, - 1.75 V와 - 2.0 V에서는 육안으로 석회질 피막의 형성 여부를 판단하기 어려웠다. 이는 과도한 수소 가스 발생으로 인하여 석회질 피막 형성을 저지하기 때문으로 판단된다.

Figure 6은 천연 해수용액에서 다양한 전위에서 1200초 동안 정전위 실험 후 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 양극분극에 해당하는 전위 영역인 0 V ~ - 0.50 V에서는 **Figure 5**에서 관찰한 바와 같이 활성용해반응에 의한 부식 손상이 관찰되었다. 전위가 비한 방향으로 이동할수록 즉, 양극분극이 감소할수록 부식에 대한 구동력이 약화되어 손상정도가 더 적은 것으로 판단된다. 0 V와 - 0.25 V의 경우 부식에 의해 결정립 단위의 탈락이 관찰되었으며, - 0.5 V에서는 공식과 같은 부분적인 부식이 확인되었으나 0 V와 - 0.25 V에 비해 적은 손상을 나타냈다. 개로전위에 가까운 - 0.75 V의 적용 전위에서는 이전 적용 전위에 비해 손상이 비교적 적은 양호한 표면을 보이고 있으나, 일부 영역에서 공식에 의한 손상이 관찰되었다. - 0.8 V ~ - 0.95 V는 용존산소환원에 의한 농도분극 구간에 해당하는 전위 영역으로 적용된 전위 중 가장 양호한 표면 상태를 나타냈다. 해수에서 음극분극에 의해 생성되는 석회질 피막의 주성분은 탄산염(CaCO_3)이며, 이는 주로 칼사이트(calcite) 또는 아라곤나이트(aragonite) 등의 결정질의 형태로 존재한다. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 는 석회질 피막에 보호성을 부여할 수 있지만 대개의 pH에서 CaCO_3 에 비해 열역학적으로 안

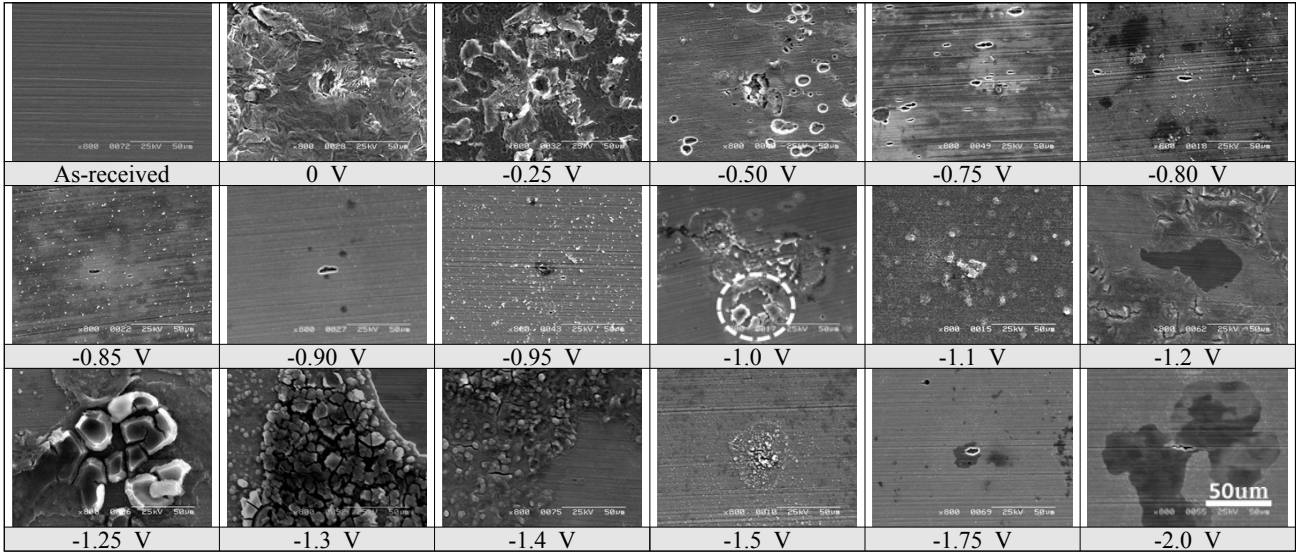


Figure 6: SEM images of surface morphology for S355ML steel after potentiostatic experiment at various applied potentials for 1200s in natural seawater

정하지 않다[11]. 석회질 전착물의 성분이나 두께와 같은 특성은 전해질 조성, 온도, pH, 음극분극의 크기(전류밀도) 등과 같은 다양한 인자에 의해 영향을 받는다[13]. 본 실험에서 관찰되는 석회질 전착물은 농도분극 구간에 해당하는 - 0.8 V ~ - 0.95 V의 전위 영역에서는 작은 입자의 형태로 존재하였다. - 1.0 V의 전위에서는 생성된 석회질 피막 일부분의 박리가 관찰되었다. - 1.1 V의 전위를 적용하였을 때는 시험편 전면으로 균일한 피막이 형성되었으며, - 1.2 V에서는 피막의 두께가 성장하여 균열된 부분도 관찰되었다. 더욱 비한 전위를 인가함에 따라 입자의 크기는 이전보다 더 크게 성장하였다. - 1.4 V의 전위 적용 시에는 입자의 크기와 전착량이 감소하기 시작하였으며, - 1.5 V보다 비한 전위 영역에서는 국부적인 영역에서 석회질 전착물 형성이 관찰되었고 전착량은 이전 전위에 비해 크게 감소하였다. 특히 - 1.75 V와 - 2.0 V에서는 모재의 일부 영역에서 공식과 같은 손상이 관찰되었다.

본 실험에서 적용 전위 별로 전착량의 차이를 보이는 것은 전위가 비방향으로 이행할수록 OH⁻ 이온 생성량이 증가하고 이에 따라 전극/전해질 계면에 인접한 pH가 증가하기 때문으로 판단된다. - 0.8 V ~ - 0.95 V의 전위 영역에서 석회질의 전착량이 적고 입자 상태로 존재하는 것은 용존 산소환원 반응에 의한 OH⁻ 이온 생성량이 적을 뿐만 아니라 전착에 소요되는 시간이 상대적으로 짧기 때문인 것으로 판단된다. 이에 비해 - 1.0 V ~ - 1.4 V의 전위영역에서는 전착량이 현저히 증가함을 알 수 있다. 또한 - 1.5 V보다 비한 전위영역에서 전착량의 감소를 보인 것은 전위가 비한 방향으로 이동할수록 용존산소 환원보다 물의 환원에 의한 수소가스 발생이 우세해지기 때문인 것으로 사료되며, 적용전위가 비할수록 격렬한 수소가스 발생 반응에 의해 석회질 생성 반응이 제한된 것으로 판단된다.

Figure 7은 다양한 전위를 1200초 동안 인가한 정전위 실험 후 표면을 촬영한 3D 표면 형상과 손상깊이를 나타낸

것이다. 전반적으로 3D 분석 현미경에 의한 분석 결과는 앞서 SEM과 유사한 경향을 나타내었다. 0 V ~ - 0.5 V의 양극분극에 해당하는 전위 영역에서는 다른 적용 전위에 비해 상대적으로 큰 손상깊이와 거칠기를 나타내었으며, 손상깊이는 전위가 비방향으로 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. - 0.75 V의 전위에서는 이전의 양극분극 전위 영역과 비교하여 손상깊이가 감소하였으며, 그 값은 2.028 μm 로 측정되었다. - 0.8 V ~ - 1.1 V의 전위 영역에서 정전위 실험을 실시할 경우 2 μm 이하의 적은 손상깊이를 나타내었다. - 1.2 V, - 1.25V 및 - 1.3 V의 전위를 인가할 경우 손상깊이는 각각 3.625 μm , 6.067 μm 및 6.130 μm 로 측정되었으며, 다른 적용 전위에 비해 거친면을 나타내고 있다. 이는 실제 손상이 아니라 앞서 주사현미경 관찰 결과에서와 같이 조대한 석회질 입자 형성에 의해 다소 큰 손상깊이의 측정값으로 표현된 것이다. - 1.4 V ~ - 2.0 V의 전위 영역에서는 이전 전위 영역에 비해 손상깊이가 다시 감소하여 3 μm 이하의 손상깊이를 나타냈다.

Figure 8은 앞서 Figure 7의 3D 분석 현미경 분석 결과로부터 측정된 최대 손상 깊이를 각 전위별로 종합적으로 비교한 것이다. 정전위 시험 적용 전위별 최대 손상깊이는 양극분극 구간에 해당하는 0 V와 - 0.25 V에서 가장 큰 손상깊이를 나타내었으며, 이보다 양극분극이 감소한 - 0.5V에서는 손상깊이가 현저히 감소하였다. 용존산소환원반응에 의한 농도분극 구간이 포함된 - 0.8 V ~ - 1.2 V의 전위영역은 적용전위 중 가장 낮은 손상깊이를 나타낸 구간이다. 또한 - 1.2 V ~ - 1.3 V의 전위영역에서는 음극분극 구간 중 대체적으로 큰 손상깊이를 나타낸 구간으로, 이는 앞서 언급 한바와 같이 조대한 석회질 입자가 손상깊이 측정결과로 나타난 것으로 볼 수 있다. 이후 전위가 비방향으로 증가함에 따라 석회질 전착량은 다소 감소하여 손상깊이가 다시 감소한 것을 확인할 수 있었다.

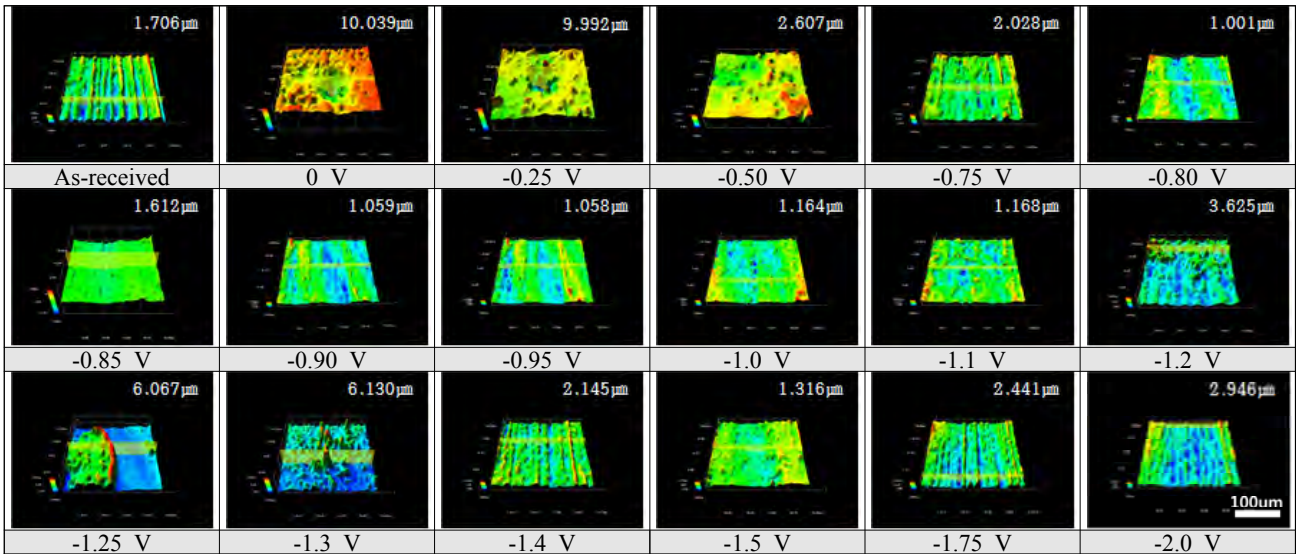


Figure 7: 3D microscopic image analysis for S355ML steel after potentiostatic experiment at various applied potentials for 1200s in natural seawater

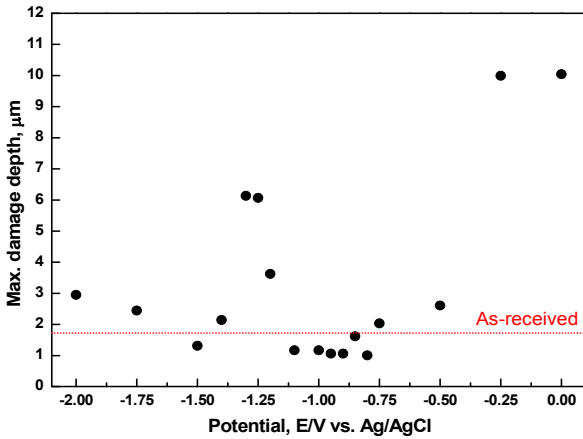


Figure 8: Comparison of maximum damage depth analysis after potentiostatic experiment at various applied potentials for 1200 s in natural seawater

4. 결 론

본 연구에서는 해상풍력 지지구조물용 강재인 S355ML 강에 대하여 천연 해수 용액에서 전기화학적 실험과 그에 따른 시험편 표면 특성 분석을 통하여 외부전원법에 의한 음극방식 시 최적 방식전위영역을 규명하고자 하였다. 동전위 분극 실험 결과, 양극분극 시에는 활성용해반응에 의한 강의 부식 반응만 관찰되며 부동태 경향을 나타내지 않았다. 음극분극 곡선에서는 용존산소 환원반응에 의한 농도분극 구간이 약 -0.72 V ~ -1.0 V의 전위영역에서 관찰되며 이후 수소가스 발생에 의한 활성화분극 구간이 확인되었다. 다양한 전위에서 정전위 실험 결과, 시간에 따른 전류밀도의 변화는 양극분극 시에는 전위 인가 초기 낮은 전류밀도를 나타내었으며 시간 경과에 따라 서서히 증가하다가 안정화되는 경향을 관찰되었다. 반면 음극분극 시에는 초기에 비교적 큰 전류밀도를 보였으며 시간에 따라 감

소하여 안정화되는 경향을 나타냈다. 정전위 실험 후 표면 분석 결과로부터 적용 전위 별로 상이한 표면 상태가 확인되었다. 양극분극 전위에 해당하는 0 V ~ -0.50 V에서는 양극용해반응에 의한 부식손상이 관찰되었다. 이에 비해 음극분극 전위 영역에서는 대체적으로 손상이 없는 양호한 표면을 나타내었으며, 석회질 피막 생성이 확인되었다. 석회질 전착물은 적용 전위 별로 그 양과 형태에서 차이를 나타냈다. 결론적으로 전기화학적 실험결과와 전위 인가에 따른 표면 손상 경향을 고려할 때 최적방식전위 구간은 -0.8 ~ -1.0 V로 사료된다.

후 기

본 연구는 2014년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제 "해상 풍력 구조물의 설계수명 확보를 위한 최적 부식관리기술 개발(Project No. 20143010021820)"의 연구결과로 수행되었으며, 참여기관인 한국선급 연구용역의 결과로 작성되었음.

이 논문은 2016년도 한국마린엔지니어링학회 후기학술대회에서 발표된 논문을 개선한 것입니다.

References

- [1] S. P. Breton and G. Moe, "Status, plans and technologies for offshore wind turbines in Europe and North America," *Renewable Energy*, vol. 34, no. 3, pp. 646-654, 2009.
- [2] B. S. Hwang, J. H. Lee, and D. T. Yoo, "The development status of offshore wind farm in Korea," *Journal of Korean Society of Steel Construction*, vol. 23, no. 1, pp. 7-11, 2011 (in Korean).
- [3] C. Pérez-Collazo, D. Greaves, and G. Iglesias, "A re-

view of combined wave and offshore wind energy,” *Renewable Sustainable Energy Reviews*, vol. 42, pp. 141-153, 2015.

- [4] K. K. Baek, “Corrosion and protection of ship hull and marine structure(I),” *Corrosion and Protection*, vol. 3, no. 1, pp. 28-42, 2004 (in Korean).
- [5] S. Touzain, Q. Le Thu, and G. Bonnet, “Evaluation of thick organic coatings degradation in seawater using cathodic protection and thermally accelerated tests,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 52, no. 4, pp. 311-319, 2005.
- [6] M. S. Han, S. Ko, S. H. Kim, S. K. Jang, and S. J. Kim, “Optimization of corrosion protection potential for stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of 5083-H112 alloy in seawater,” *Metals and Materials International*, vol. 14, no. 2, pp. 203-211, 2008.
- [7] M. Cabrini, S. Lorenzi, P. Marcassoli, and T. Pastore, “Hydrogen embrittlement behavior of HSLA line pipe steel under cathodic protection,” *Corrosion Reviews*, vol. 29, no. 5-6, pp. 261-274, 2011.
- [8] Det Norske Veritas AS, *Design of Offshore Wind Turbine Structures*, Norway, DNV-OS-J101, May, 2014.
- [9] S. C. Dexter, “Role of microfouling organisms in marine corrosion,” *Biofouling*, vol. 7, pp. 97-127, 1993.
- [10] D. A. Jones, *Passivity, Principles and Prevention of Corrosion*, 2nd Edition, Prentice Hall, 1996.
- [11] W. H. Hartt, C. H. Culberson, and S. W. Smith, “Calcareous deposits on metal surfaces in seawater—a critical review,” *Corrosion*, vol. 40, no. 11, pp. 609-618, 1984.
- [12] C. S. Lee, J. Kang, and M. H. Lee, “Properties analysis of environment friendly calcareous deposit films electrodeposited at various temperature conditions in natural seawater,” *Journal of the Korean Society of Marine Engineering*, vol. 39, no. 7, pp. 779-785, 2015 (in Korean).
- [13] C. Deslouis, D. Festy, O. Gil, G. Rius, S. Touzain, and B. Tribollet, “Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance techniques—I. Deposit of CaCO_3 without Mg(OH)_2 ,” *Electrochimica Acta*, vol. 43, no. 12, pp. 1891-1901, 1998.