

Mg 합금 유전양극에 의한 온수보일러의 음극방식거동에 관한 연구

임 우 조* · 정기철** · 이정우*** · 안석환**** · 윤 병 두*****

Study on the Cathodic Protection Behavior of Hot Water Boiler by Mg-Alloy Galvanic Anode

U. J. Lim*, G. C. Jung**, J. W. Lee***, S. H. Ahn**** and B. D. Yun*****

Abstract : As the development of industry, water quality of river is going to bad because of waste water of an industrial complex and general home, agricultural chemicals, exhaust of SO₃ and CO gas, acid rain and so on. Corrosion damage of boiler, factory equipment and so forth occur quickly due to using of the polluted water, resulting in increasing leak accident. Especially, working life of hot water boiler using the polluted water becomes more short, and energy loss increases.

The cathodic protection method is the most economical and reliable one to prevent corrosion damage of steel structures. Mg-base alloys galvanic anode protection of cathodic protection method is suitable for the application of hot water boiler using water with high specific resistance such as tap water.

This paper is studied on the cathodic protection characteristics of hot water boiler. In tap water and 0.001mol/ℓ NaCl solution, the characteristics of anodic polarization of Mg-base alloys galvanic anode and tube material is investigated, the measurement of cathodic protection potential according to the time elapsed is carried out.

Key Words : Galvanic Anode Protection(유전양극방식), Anodic Polarization(양극분극), Cathodic Protection Potential(음극방식전위), Specific Resistance(비저항)

1. 서 론

최근, 산업이 발전함에 따라 공업단지, 각 가정의 폐수 및 농약 등에 의해 하천이나 강의 환경오염화가 증가되는 추세에 있으며, 더욱이 화석에너지인 석유 및 천연가스의 사용이 증대함

으로써 아황산 가스 및 일산화탄소 등의 배출과 산성비 등에 의해 하천수나 강물 등은 산성화되고 있다. 이러한 오염된 용수를 사용하는 보일러를 비롯한 공장설비나 장치 등은 부식에 의한 손상이 더 빨리 발생하여 누설사고가 증가하는 경향이다. 특히 오염된 물의 사용으로 인한 온수보일러의 사용수명은 더욱 더 단축되는 경향이다.

온수보일러 수증에서 부식이 빨리 발생하는 부위는 연소관 용접부위, drawing 가공부위, 급속조직의 결합부나 간극부위 등이 있고, 이외에 보일러 관체와 급탕용 tube 사이의 이중금속간

* 부경대학교 기계공학부

** 동명대학 가스냉동과

*** 국립수산진흥원 남해수산연구소

**** 부경대학교 기계공학부

***** 부경대학교 기계공학과 대학원

galvanic corrosion이 발생한다¹⁾. 이러한 보일러의 부식손상방지에 가장 확실하고 경제적인 방법으로 음극방식법이 있으며, 이 음극방식법에는 Zn합금유전양극법, Mg합금유전양극법 및 Al합금유전양극법의 3종 합금유전양극방식법이 있다²⁻³⁾. 이들 양극법 중 Mg합금유전양극법은 주로 담수 중이나 토양 중과 같이 비저항이 큰 환경조건에 이용되고, Zn합금유전양극법과 Al합금유전양극법은 해수 중에서 철강구조물의 방식에 이용되고 있다.

현재 Mg합금유전양극은 각종 가스배관, 송유관, 담수 중 수문 및 온수탱크 등의 음극방식에 적용되고 있다⁴⁾. 그러나 비저항이 큰 담수나 수도수를 사용하는 대형보일러에서 Zn합금유전양극법을 이용하는 사례는 있으나, Mg합금유전양극법에 의한 온수보일러의 음극방식특성에 관한 연구는 거의 찾아보기 어렵다.

따라서 본 연구에서는 수도수 중에서 온수보일러 관재료와 Mg합금유전양극의 분극시험을 실시하였고, 수도수와 0.001mol/l NaCl용액⁵⁾ 중에서 시간의 경과에 따른 온수보일러의 음극방식거동에 관하여 고찰하였다.

2. 실험방법

2. 1 시험편

본 실험에 사용된 온수보일러는 주식회사 경동보일러에서 제작·시판되고 있는 연강재 온수보일러이고, 이 온수보일러 관체의 재료는 열간압연탄소강(HRS1)으로 그 화학적 성분과 기계적 성질을 Table 1에 나타내었다.

온수보일러의 음극방식실험에 사용된 Mg합금유전양극의 화학적 성분은 Table 2에 나타내었다.

Table 2와 같은 화학적 성분을 가진 Mg합금유전양극의 형상과 크기는 Fig. 1과 같고, 유효노출면적은 41.3cm²를 제외한 부분과 도선은 테프론 테이프 및 에폭시 수지로 절연하였다. 음극방식 실험에서는 Mg합금유전양극의 노출표면은 에머리 페이퍼를 사용하여 1200번까지 연마하고, 수도수 및 아세톤으로 세척한 후 탈지하였다.

Table 1 Chemical compositions and mechanical properties of used material (HRS1)

Chemical composition (wt %)	C	Si	Mn	P	S	Fe
	0.10	0.35	0.50	0.040	0.040	Balance
Mechanical properties	Tensile Test		Bendig Test			
	Tensile Strength MPa		Elongation (%)		Bending angle	
	274		32		180°	

Table 2 Chemical compositions of Mg-base alloys galvanic anode (wt %)

Element	Al	Zn	Cu	Mn	Fe	Ni	Mg
Composition	5.5-6.5	2.5-3.5	0.15	0.06	0.003	0.001	Balance

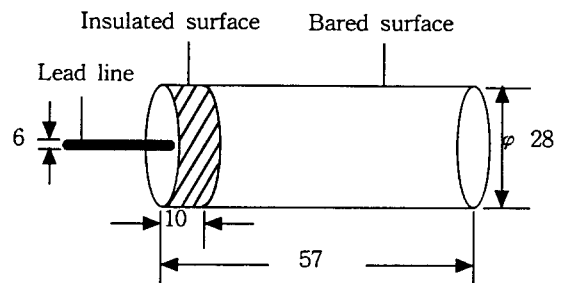


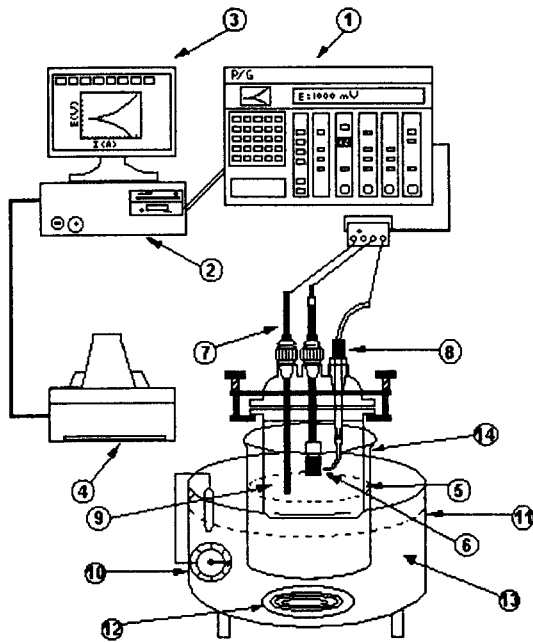
Fig. 1 Shape and dimension of Mg-base alloys galvanic anode(unit: mm)

2. 2 양극분극시험

전기화학적 분극시험은 타의 부식평가법보다 실험시간이 짧고, 비파괴적으로 실시할 수 있는 분극시험을 실시하였다. 이 양극분극실험장치의 전체계통도는 Fig. 2와 같다.

이 실험장치는 EG&G의 273 potentiostat와 PC를 연결하여, M352 corrosion software를 이용하여 분극특성실험을 실시하였다. 여기서, 기준전극은 포화카로멜전극(saturated calomel electrode), 보조전극(counter electrode)은 고밀도 탄소봉으로 하였다.

Fig. 2의 양극분극실험장치를 이용하여 부식용액의 비저항이 $\rho = 5000\Omega \cdot \text{cm}$ 인 수도수에서, 연강재 온수보일러 관재료 및 Mg합금유전



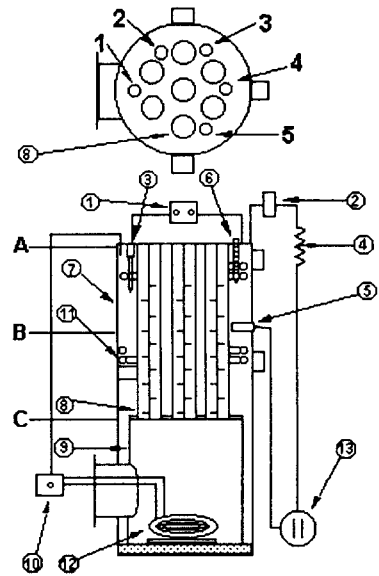
- ① Potentiostat/Galvanostat
- ② Personal computer
- ③ Monitor
- ④ Printer
- ⑤ Corrosion cell
- ⑥ Specimen
- ⑦ Counter electrode
- ⑧ Reference electrode
- ⑨ Electrolyte
- ⑩ Temperature controller
- ⑪ Heater body
- ⑫ Heating coil
- ⑬ Oil bath
- ⑭ Heating beaker

Fig. 2 Schematic diagram of potentiodynamic polarization equipment

양극에 대한 양극분극실험을 실시하였다. 실험 온도는 23℃로 일정하게 유지하였다.

2. 3 음극방식시험

본 실험에 사용된 연강재 온수보일러 음극방식실험장치의 전체 계통도는 Fig. 3과 같다. 이 음극방식실험장치는 실제 사용되고 있는 연강재 온수보일러에 Mg합금유전양극을 측면에 부착하였다. 또 실제 사용되고 있는 조건과 유사하게 설정하기 위하여, 연소실내에 전기히터를 설치하여 자동온도조절기로 부식용액인 보일러수의 온도를 60 ± 3 °C로 일정하게 유지하였다.



- ① Potentiometer
- ② Ammeter
- ③ Reference
- ④ Variable resistor
- ⑤ Mg anode
- ⑥ Thermometer
- ⑦ Outer shell
- ⑧ Smoke tube
- ⑨ Combustion chamber
- ⑩ Temperature regulator
- ⑪ Water supply tube
- ⑫ Heating coil
- ⑬ Electrometer

Fig. 3 Schematic diagram of cathodic protection apparatus for mild steel hot water boiler

본 실험에서는 60℃의 수도수 및 0.001mol/ℓ NaCl용액 중에서 연강재 온수보일러의 음극방식전위와 방식전류를 Fig. 3과 같은 회로에 연결된 전위차계와 마이크로 전류계를 통하여 다음과 같이 측정하였다.

- (1) Smoke tube 주위의 1, 2, 3, 4 및 5의 측정구를 통하여 포화카로멜전극을 침지하여 Mg합금유전양극에 의한 연강재 온수보일러의 음극방식전위를 측정하였고, 이러한 측정구를 통하여 높이에 따라 A, B 및 C로 3등분하여 음극방식전위를 측정하였다.
- (2) 경시변화에 따른 음극방식전위의 거동은 48시간마다 측정하고, 14일간 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 온수보일러의 관재료 및 Mg합금 유전양극의 분극특성

Fig. 4는 23°C인 수도수 중에서 연강재 온수보일러 재료인 HRS1의 모재와 용접부위에 대한 양극분극곡선을 나타내고 있다.

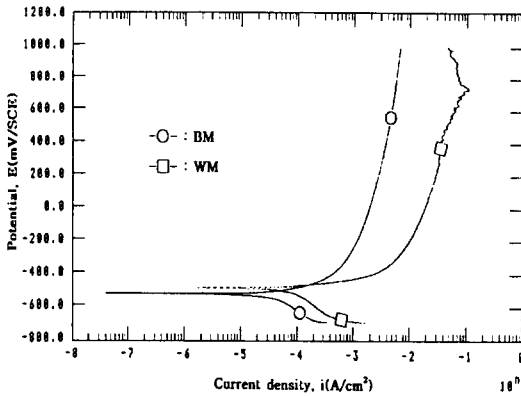


Fig. 4 Anodic polarization curve of base metal and weld metal for HRS1 in tap water (T=23°C)

이 결과에 의하면 연강재 온수보일러 관재료인 HRS1 모재의 개로전위는 용접부위의 개로전위보다 더 비전위화되고, 또 모재의 부식전류밀도는 용접부위의 부식전류밀도보다 더 적게 배류되고 있다.

또한 모재의 개로전위는 용접부위의 개로전위보다 약간 비전위화되지만, 모재의 부식전류밀도가 용접부위의 부식전류밀도보다 더 적게 배류됨으로써 모재보다 용접부위가 부식에 더 민감할 것으로 생각된다.

그리고 연강재 온수보일러 관재료인 HRS1의 전위가 -478 mV/SCE보다 더 높은 전위의 범위에서는 모재보다 용접부위의 전류밀도가 더 높게 배류됨으로써 용존산소, 염소이온, 이종금속 및 응력 등에 의해 전위가 상승되는 요인이 발생한다면 모재보다 용접부위가 부식에 더 민감하여 부식파손이 쉽게 일어날 것으로 판단된다.

Fig. 5는 23°C인 수도수 중에서 주조된 표면 그대로의 Mg합금유전양극에 대한 분극곡선과 주조된 표면을 사포 #1200으로 연마한 상태의 Mg합금유전양극에 대한 분극곡선을 나타내고 있다.

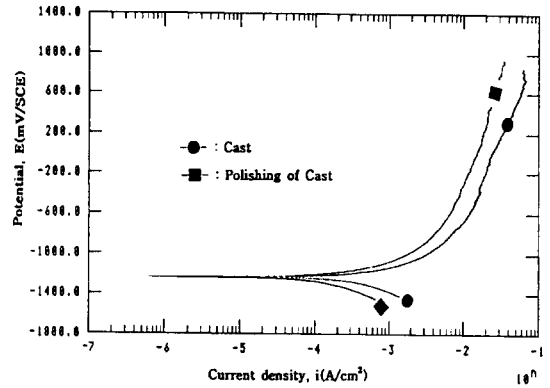


Fig. 5 Anodic polarization curve of Mg-base alloys galvanic anode in tap water (T=23°C)

된 표면을 사포 #1200으로 연마한 상태의 Mg합금유전양극에 대한 분극곡선을 나타내고 있다.

분극시험중의 주조된 표면 그대로의 Mg합금유전양극에 대한 개로전위는 $E_{corr} = -1235$ mV/SCE, 전류밀도는 $i_{corr} = 15.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이고, 주조된 표면을 사포 #1200으로 연마한 상태의 Mg합금유전양극에 대한 개로전위는 $E_{corr} = -1244$ mV/SCE, 전류밀도는 $i_{corr} = 18 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 나타나고 있다. 또 Mg합금유전양극은 전위가 상승함에 따라 양극분극에 의한 부동태역을 형성시키지 않고 양극전류밀도가 계속적으로 배류됨으로써 보일러 관체를 방식시킬 수 있을 것으로 생각된다. 그리고 주조된 표면 그대로의 Mg합금유전양극의 양극전류밀도는 주조된 표면을 사포 #1200으로 연마한 상태의 Mg합금유전양극의 양극전류밀도보다 더 많이 배류되는 양상을 나타내고 있다. 이러한 양상을 나타냄으로써 주조된 표면 그대로의 Mg합금유전양극을 보일러에 부착하는 것보다 주조된 표면을 사포 #1200으로 연마한 상태의 Mg합금유전양극을 보일러에 부착하는 것이 Mg합금유전양극의 소모량이 적을 것으로 생각된다.

3.2 수도수중에서 온수보일러의 음극방식특성

Fig. 6은 60°C의 수도수 중에서 Mg합금유전양극방식을 적용한 연강재 온수보일러의 상부

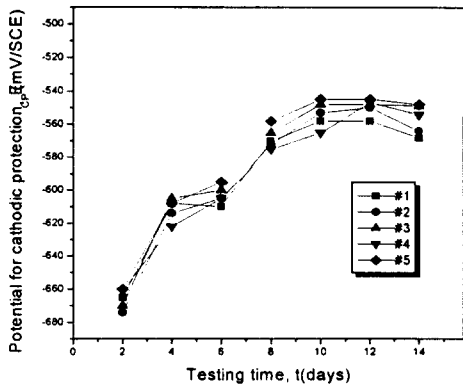


Fig. 6 Cathodic protection potential for A position of mild steel hot water boiler in tap water (T=60°C)

로부터 5cm(Mg합금유전양극으로부터 23cm 거리) 위치인 A부위에서의 음극방식전위 거동을 시험시간의 경과에 따라 나타낸 것이다.

이 결과에 의하면 측정위치 #1로부터 # 2, 3, 4, 5로 갈수록 방식전위가 높게 나타나는 경향이이며, 이와 같이 방식전위가 높게 나타나는 이유는 측정위치 #1로부터 2, 3, 4, 5로 갈수록 측면에 부착된 Mg합금유전양극으로부터 거리가 멀어지기 때문인 것으로 생각된다.

그리고 Mg합금유전양극방식 초기에는 음극방식전위가 약 -675~-660mV/SCE로 낮게 나타나다가 시간이 경과하면서 점차 전위가 상승하는 양상을 보이지만, 약 10일 이후부터는 음극방식전위가 -570~-550mV/SCE 범위 내로 안정되는 경향을 나타내고 있다.

Fig. 7은 60°C의 수도수 중에서 Mg합금유전양극방식을 적용한 연강재 온수보일러에서 상부로부터 18cm(Mg합금유전양극으로부터 10cm 거리)위치인 B부위에서의 음극방식전위 거동을 시험시간의 경과에 따라 나타낸 것이다.

이 결과에 의하면 측정위치 #1로부터 2, 3, 4, 5로 갈수록 방식전위가 높게 나타나는 경향이 면, 이와 같은 경향은 Fig. 6에서와 같이 측정위치 #1로부터 2, 3, 4, 5로 갈수록 측면에 부착된 Mg합금유전양극으로부터 거리가 멀어지기 때문인 것으로 생각된다.

또한 Mg합금유전양극방식 초기에는 음극방식전위가 약 -720~-690 mV/SCE로 낮게 나

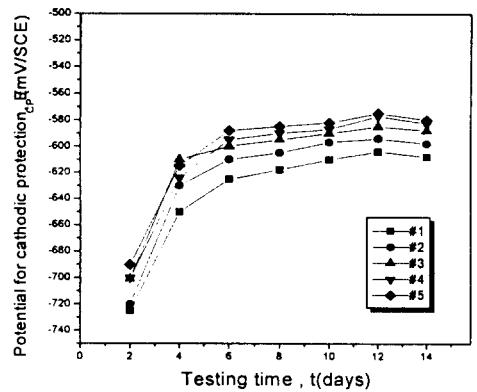


Fig. 7 Cathodic protection potential for B position of mild steel hot water boiler in tap water (T=60°C)

타나다가 시간이 경과하면서 점차 전위가 상승하는 양상을 보이지만, 약 6일 이후부터는 음극방식전위가 약 -610~-580 mV/SCE 범위 내로 안정되는 경향을 나타내고 있다.

Fig. 8은 60°C의 수도수 중에서 Mg합금유전양극에 의한 연강재 온수보일러의 상부로부터 36cm (Mg합금유전양극으로부터 8cm거리)위치인 C부위의 음극방식전위 거동을 시험시간의 경과에 따라 정리하여 나타낸 것이다.

이 결과에 의하면 측정위치 #1로부터 2, 3, 4, 5로 갈수록 방식전위가 대개 높게 나타나는 양상으로 Fig. 6과 Fig. 7과 유사한 양상을 나타내고 있다.

또 Mg합금유전양극방식 초기에는 음극방식

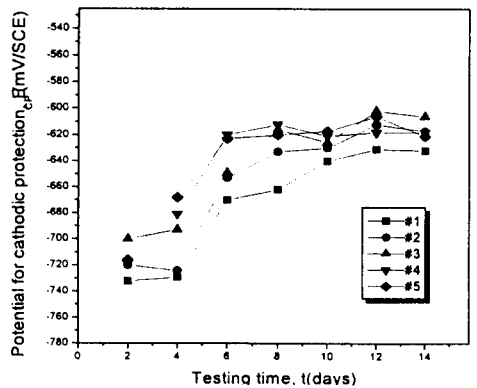


Fig. 8 Cathodic protection potential for C position of mild steel hot water boiler in tap water (T=60°C)

전위가 약 $-730 \sim -700$ mV/SCE로 낮게 나타나다가 시간이 경과하면서 점차 전위가 상승하는 양상을 보이지만, 약 6일 이후부터는 음극방식전위가 약 $-640 \sim -610$ mV/SCE 범위 내로 안정되는 경향을 나타내고 있다.

3. 3 NaCl용액 중에서 온수보일러의 음극방식특성

Fig. 9는 60°C 의 0.001 mol/l NaCl용액 중에서 Mg합금유전양극방식을 적용한 연강재 온수보일러의 상부로부터 5cm(Mg합금유전양극으로부터 23cm 거리)위치인 A부위의 음극방식전위 거동을 시험시간의 경과에 따라 정리하여 나타낸 것이다.

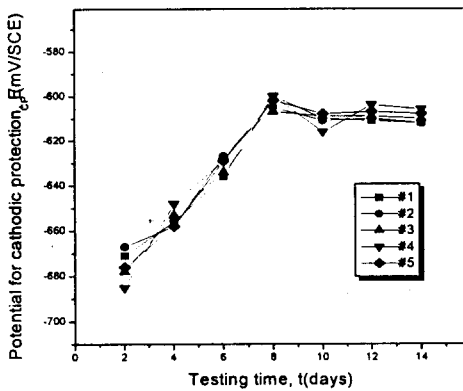


Fig. 9 Cathodic protection potential for A position of mild steel hot water boiler in 0.001 mol/l NaCl solution ($T=60^\circ\text{C}$)

이 결과에 의하면 측정위치에 따른 음극방식전위는 Fig. 6의 수도수 중에서도 유사한 경향을 나타내고, 시간경과에 따른 방식전위는 수도수 중에서도 비전위화되며, 약 8일 이후부터는 음극방식전위가 안정되는 경향을 나타내고 있다.

Fig. 10은 60°C 의 0.001 mol/l NaCl용액 중에서 Mg합금유전양극방식을 적용한 연강재 온수보일러의 상부로부터 18cm(Mg합금유전양극으로부터 10cm 거리)위치인 B부위의 음극방식전위 거동을 시험시간의 경과에 따라 정리하여 나타낸 것이다.

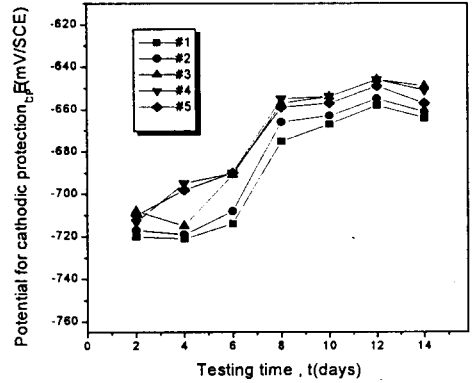


Fig. 10 Cathodic protection potential for B position of mild steel hot water boiler in 0.001 mol/l NaCl solution ($T=60^\circ\text{C}$)

이 결과에 의하면 음극방식전위 거동은 Fig. 7의 수도수 중에서도 유사한 경향을 나타내고, 역시 시간경과에 따른 방식전위는 수도수 중에서도 비전위화되고 있다. 또한 시험초기부터 종료까지 방식전위의 변화는 수도수 중에서도 더 적게 나타난다.

Fig. 11은 60°C 0.001 mol/l NaCl용액 중에서 Mg합금유전양극방식을 적용한 연강재 온수보일러의 상부로부터 36cm(Mg합금유전양극으로부터 8cm 거리)위치인 C부위의 음극방식전위 거동을 시험시간의 경과에 따라 정리하여 나타낸 것이다.

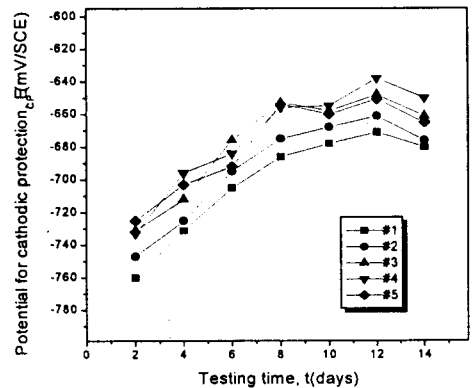


Fig. 11 Cathodic protection potential for C position of mild steel hot water boiler in 0.001 mol/l NaCl solution ($T=60^\circ\text{C}$)

