

해수 온도에 따른 S355ML 강재의 부식 경향 평가

장 석 기¹ · 이 승 준² · 박 재 철³ · 김 성 종^{1,†}

¹목포해양대학교 기관시스템공학부

²군산대학교 동력기계시스템공학과

³한국선급 기술본부 기관기술연구팀

(2015년 6월 16일 접수, 2015년 10월 8일 수정, 2015년 10월 13일 채택)

Evaluation of Corrosion Tendency for S355ML Steel with Seawater Temperature

Seok Ki Jang¹, Seung Jun Lee², Jae Cheul Park³, and Seong Jong Kim^{1,†}

¹Division of Marine Engineering, Mokpo National Maritime University, Haeyangdaehak-ro 91, Mokpo-si, Jeonnam, Korea, 58628

²Department of Power System Engineering, Kunsan National University, Daehak-ro 558, Kunsan-si, Jeonbuk, Korea, 54150

³Machinery Technology Research Team, Korean Register, 36, Myeongji ocean city 9-ro, Gangseo-gu, Busan, Republic of Korea, 46762

(Received June 16, 2015; Revised October 08, 2015; Accepted October 13, 2015)

Corrosion is of greatest concern for metallic materials exposed to corrosive seawater or aggressive marine atmospheres. Marine structures and components made of metallic materials incur an initial cost and additional large costs for corrosion control and maintenance. There have been worldwide efforts to minimize marine corrosion and extend service life of the materials. It is believed that various factors are associated with corrosion of marine grade metallic materials, particularly the temperature of the solution affecting the corrosion rate by changing dissolved oxygen solubility and concentrations of chloride. In the present study, the electrochemical characteristics of S355ML steel are investigated to identify corrosion acceleration tendencies with changes in solution temperature under marine environments. It was found that increasing seawater temperature, promoted not only activation of chloride ion transfer, but also the formation of porous Fe(OH)₃ or Fe₂O₃, leading to the acceleration of corrosion.

Keywords : marine structure, corrosion, seawater temperature, S355ML steel

1. 서 론

세계 각국에서 안정적인 에너지 수급을 위해 해양에 관심을 갖게 되면서 선박 및 해양 구조물 산업은 가파른 성장세를 보이고 있다. 그러나 강관파일이나 시트파일을 부재로 하는 해양 및 항만 구조물의 경우 해수비말에 의해 형성되는 얇은 수막으로 산소가 충분히 공급되어 비말대의 부식손상이 크게 발생한다. 특히 수온은 용존산소와 염의 농도에 의해 부식속도에 영향을 미치는 중요한 인자 중 하나이며, 이는 날씨, 위도 등 태양으로부터 받아들이는 열량과 해류, 계절의 영향을 받는다. 또한 생화학적 분해과정, 자정작용 등에 영향을 미치는 용존산소를 비롯한 다른 기체의 수중포화도와 관계되고, 해양에 서식하는 식물 및 동물의 성장과 산란에 크게 영향을 주는 해양생태계의 중요한 인자이다.

개방계의 경우 용존산소는 온도의 상승과 함께 감소한다. 그러나 용액의 온도가 상승하면 양극반응과 음극반응이 활발하게 일어나게 되며, 80 °C를 통과하면 용존산소량의 절대치가 줄어들게 되어 음극반응속도가 감소하면서 부식속도는 줄어든다. 또한 밀폐계의 경우 온도가 증가할수록 용기 내의 용존산소는 계속해서 탈기되지 않으므로 부식속도는 증가하게 된다. 따라서 본 연구에서는 해수 환경 하에서 수온의 변화에 따른 부식 경향을 분석하기 위하여 S355ML 강에 대하여 전기화학적 특성을 평가하였다.

2. 시험편 및 실험 방법

2.1 시험편

해양 금속재료로 사용되는 S355ML 강은 -50 °C에 달하는 내충격성과 뛰어난 용접성으로 해상 구조물이나 다리화 같이 높은 응력이 발생하는 구조물의 강재로 사용되는 극저

[†] Corresponding author: ksj@mmu.ac.kr

Table 1. Mechanical properties of S355ML steel

Yield Strength	Tensile Strength	Elongation
355 MPa	470-630 MPa	22 %

Table 2. Chemical Composition of S355ML steel(Element Max %)

C	Si	Mn	P	S	Al	N
0.16	0.55	1.70	0.030	0.025	0.015	0.017
Nb	V	Ti	Cu	Cr	Ni	Mo
0.06	0.12	0.06	0.60	0.35	0.55	0.13

온강이다. 인장강도는 두께 3 ~ 100 mm일 때 440 ~ 630 MPa이며, 16 mm 이상의 두께에서는 345 MPa 이상의 항복강도를 나타낸다 (Table 1). 이러한 S355ML강의 화학 성분은 Ti ≤0.05 %, Nb ≤0.05 %, Mo ≤0.20 %이며, Cr, Cu, Mo의 첨가량은 0.6 %을 초과하지 않는다(Table 2). 또한 낮은 냉각 균열 경향성으로 인해 용접 전 예열은 필요하지 않으며, 수동 용접이나 알려진 모든 용접 공정은 자동 장치에 의해 완벽하게 용접될 수 있으나 가스 용접 적용은 불가능하다.

2.2 실험 방법

전기화학 실험용 시험편은 1 cm × 1 cm 시험편을 제작하여 실험 전 에머리페이퍼 #2000번까지 미세연마를 실시하였다. 이후 아세톤과 증류수로 세척하여 진공건조기에서 24시간 이상 수분 건조 후 사용하였다. 전기화학 실험은 모두 천연해수에서 실시하였으며, 온도 변화에 따른 부식 손상 거동 관찰을 위해 항온 순환 수조를 이용해 해수 온도를 5 °C, 15 °C, 25 °C, 35 °C로 일정하게 유지하였다. 또한 재료의 안정화 거동 및 부식 특성 파악을 위한 자연전위 측정은 12시간 동안 실시하여 시간 경과에 따른 전위 거동을 분석하였다. 분극실험은 부식특성을 전반적으로 파악함은 물론 환경에 따른 재료의 내식성을 단시간 내에 규명할 수 있는 매우 유용한 방법이다. 분극실험을 위한 장치는 일정한 면적을 가진 작업전극인 시험편과 이에 대응되어 전류를 공급하는 상대전극, 그리고 시험 중 전위 모니터링에 사용되는 기준전극으로 구성된다. 기준전극으로는 은/염화은 전극을, 상대전극은 백금전극을 사용하여 2 mV/s의 주사속도로 실시하였으며, 양극분극 실험은 개방회로전위에서 +3.0 V까지, 음극분극 실험은 개방회로전위에서 -2.0 V까지 인가하였다. 또한 GAMRY INSTRUMENTS사의 US/PCI4/ 750 모델을 사용하여 개방회로전위를 기준으로 ±250 mV 분극시켜 부식전위와 부식전류밀도 측정 후 부식 속도를 산출하였다. 실험 후 손상면을 미시적으로 분석/평가하기 위하여 주사전자현미경(SEM)으로 표면의 부식

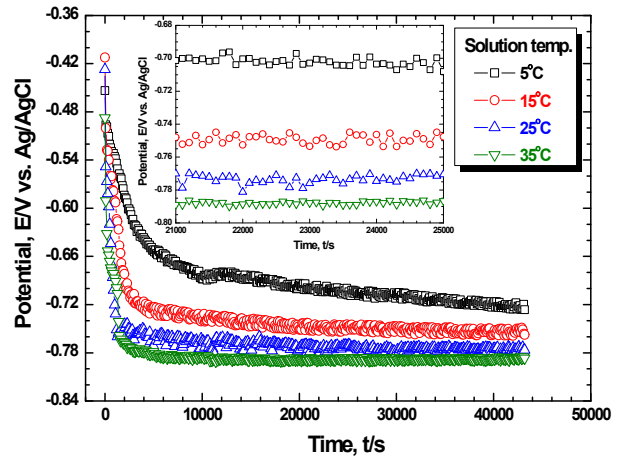


Fig. 1. Potential measurements of S355ML steel for marine material with sea water temperature.

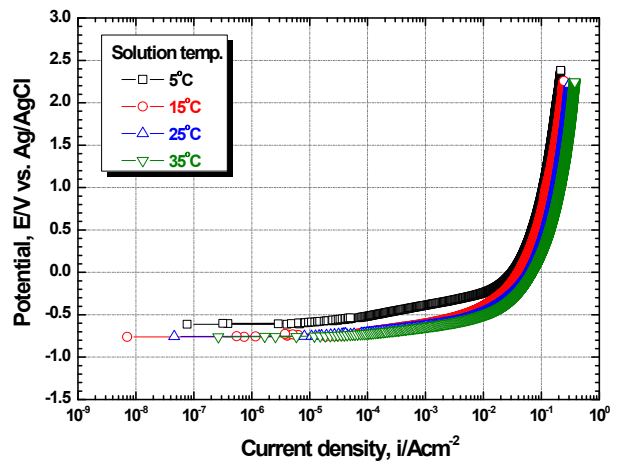


Fig. 2. Anodic polarization curves of S355ML steel for marine material with sea water temperature.

양상을 조사하였으며, 3D 현미경으로 표면 거칠기와 손상 깊이 등을 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 해양 금속재료인 S355ML 강 of 해수 온도 변화에 따른 자연전위 측정 결과를 나타낸 그래프이다. 전체적으로 모든 조건에서 침지 초기 귀전위를 나타내었으나, 단 시간에 급격히 비방향으로 이행하면서 시간 경과에 따라 안정되는 경향이 관찰되었다. 이는 실험 초기 염소 이온에 의한 부식으로 전위가 급격히 비방향으로 이행하였으나, 후반부에는 화학적으로 안정된 부식 생성물 발생에 따라 반응하는 표면적 감소로 안정된 전위 거동을 나타낸 것으로 판단된다. 또한 미시적인 관점에서 전위의 상승과 하강이 반복

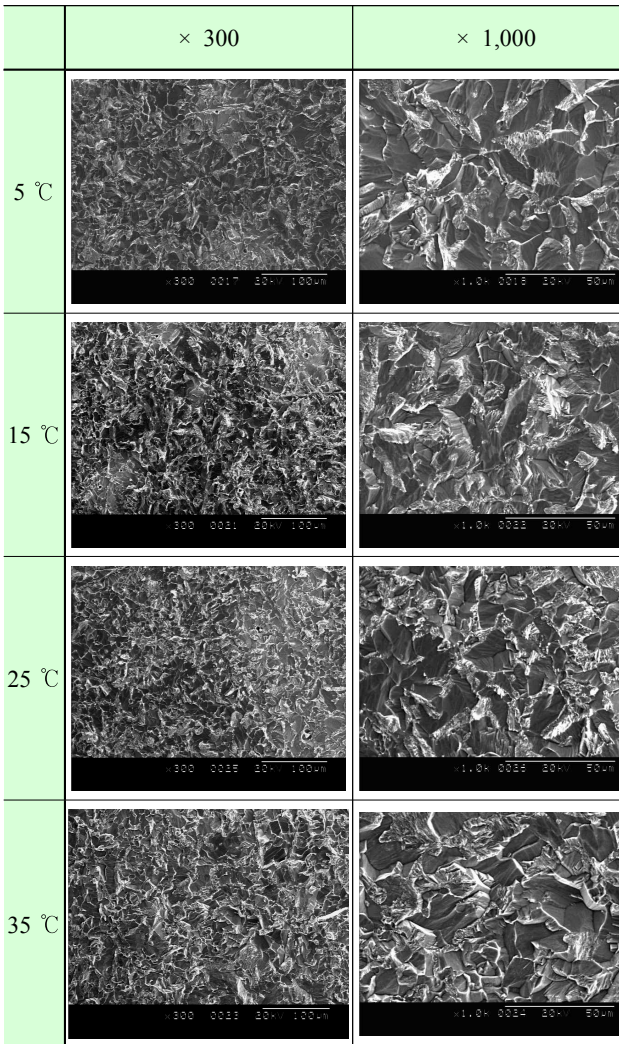


Fig. 3. SEM morphologies of S355ML steel for offshore wind power tower after anodic polarization experiment with sea water temperature.

되었는데, 이는 시편 표면에 형성된 보호피막의 생성과 파괴가 꾸준히 이루어지고 있음을 의미한다. 해수를 구성하는 10여개의 주요 원소 중 부식 특성에 가장 큰 영향을 미치는 것은 염소 이온으로, 이는 다른 이온에 비해 산화물 피막 내의 기공이나 결함 등을 통해 더욱 쉽게 소지금속으로 흡착되어 금속의 양극용해에 대한 교환전류밀도를 증가시키고 과전압을 감소시킨다¹⁾. 따라서 상당한 양의 염소 이온을 포함하고 있는 해수에서는 Fe 등이 쉽게 부동태화 되지 못하고 활성 전위에서와 마찬가지로 매우 큰 용해속도를 나타낸다. 또한 해수 온도가 높을수록 비한 전위를 나타내었으며, 실험 종료 시 5°C에서 가장 귀한 -0.726 V를, 그리고 35 °C에서 가장 비한 -0.786 V의 전위가 관찰되었다. 용액의 온도를 변화시킨 경우 액체의 성질, 용존산소량, 재료의 성질 등도 변하기 때문에 손상에 미치는 온도의 영향을 단순

하게 설명할 수는 없다. 그러나 물과 반응하여 강제 표면에 생성되는 보호피막은 수산화 제1철로 ($Fe + H_2O + 1/2O_2 \rightarrow Fe(OH)_2$), 용액 내 용존산소가 존재하면 보호피막이 파괴되며 온도가 높을수록 다공성의 수산화 제2철 ($Fe(OH)_2 + 1/2H_2O + 1/4O_2 \rightarrow Fe(OH)_3$ 또는 Fe_2O_3)을 생성하여 부식을 촉진시킨다. 또한 저온에서는 점도와 표면장력이 높기 때문에 낮은 손상속도를 나타내는 것으로 알려져 있으며²⁾, 온도가 높아질수록 전하 이동이 활성화되기 때문에 용액 내 부식성 인자인 염소 이온의 이동이 활발해져 전위가 비방향으로 이행한 것으로 판단된다³⁾.

Fig. 2는 해양 금속재료인 S355ML 강 of 해수 온도 변화에 따른 양극분극 곡선을 나타낸 그래프이다. 전체적으로 해수 온도와 무관하게 전위 증가에 따라 전류밀도가 증가하는 경향을 나타냈는데^{4,5)}, 이는 금속 표면에 흡착된 Cl^- 이온이 양극용해에 대한 교환전류밀도를 증가시키고 과전압을 감소시키면서 활성용해반응을 촉진시키기 때문이다¹⁾. 자연전위 측정에서 온도조건에 따른 개방회로전위 차이가 관찰되었으나, 양극분극 실험의 15 ~ 35 °C 조건에서는 짧은 안정화 시간으로 인해 거의 유사한 값을 나타냈다. 또한 온도가 증가할수록 높은 전류밀도가 관찰되어 열악한 특성을 나타냈으며, 특히 5 °C의 경우 초기에는 다른 조건에 비해 낮은 전류밀도를 나타냈으나 활성용해반응이 진행됨에 따라 그 차이가 감소하였다. 해수 환경에서 알루미늄 합금은 Al_2O_3 나 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 와 같은 부동태 피막이 형성된 후 해수에 포함된 염소 이온에 의해 파괴되거나 다시 생성되는 재부동태화 현상이 나타나 어느 정도의 내식성을 유지하기도 한다⁶⁾. 그러나 본 재료의 경우 부동태 현상에 의한 전류밀도 저하 특성은 관찰되지 않았다. 일반적으로 온도가 증가하면 전류밀도와 부식속도는 증가하는데⁷⁾, 이는 부식 반응정도를 결정짓는 자유에너지를 변화시켜 반응에 참여하는 이온의 활동도가 증가하기 때문으로 판단된다.

Fig. 3은 해양 금속재료인 S355ML 강 of 해수 온도 변화에 따른 양극분극 실험 후 주사전자현미경으로 손상면을 관찰한 것이다. 전체적으로 활성용해반응으로 인한 손상이 관찰되었다. 기존 연구에서 용액의 온도가 상승함에 따라 부식성이 민감해지는 것으로 알려져 있으나⁸⁾, 본 실험에서는 온도차가 크지 않아 거의 유사한 결과를 나타낸 것으로 판단된다. 또한 일부 영역에서 우선적으로 부식이 발생한 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 고망간강의 경우 Mn의 첨가로 인해 침지 실험에서는 내식성 향상이 관찰되나⁹⁾, 분극 실험에서는 Fe에 비해 전기화학적으로 비한 Mn이 우선적으로 용해되면서 손상이 발생한 것으로 판단된다. 결과적으로 양극분극 실험 후 온도변화에 따른 손상량의 차이는 크지 않으며 분극 곡선상의 전류밀도 차이는 짧은 시간에 이루어진 동전위 분극실험으로, 온도에 따른 부식성 인자인 염소 이온의 활성화 반응 정도의 차이인 것으로 판단된다.

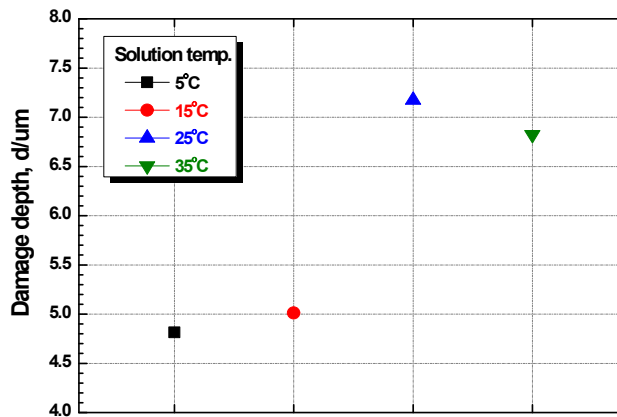
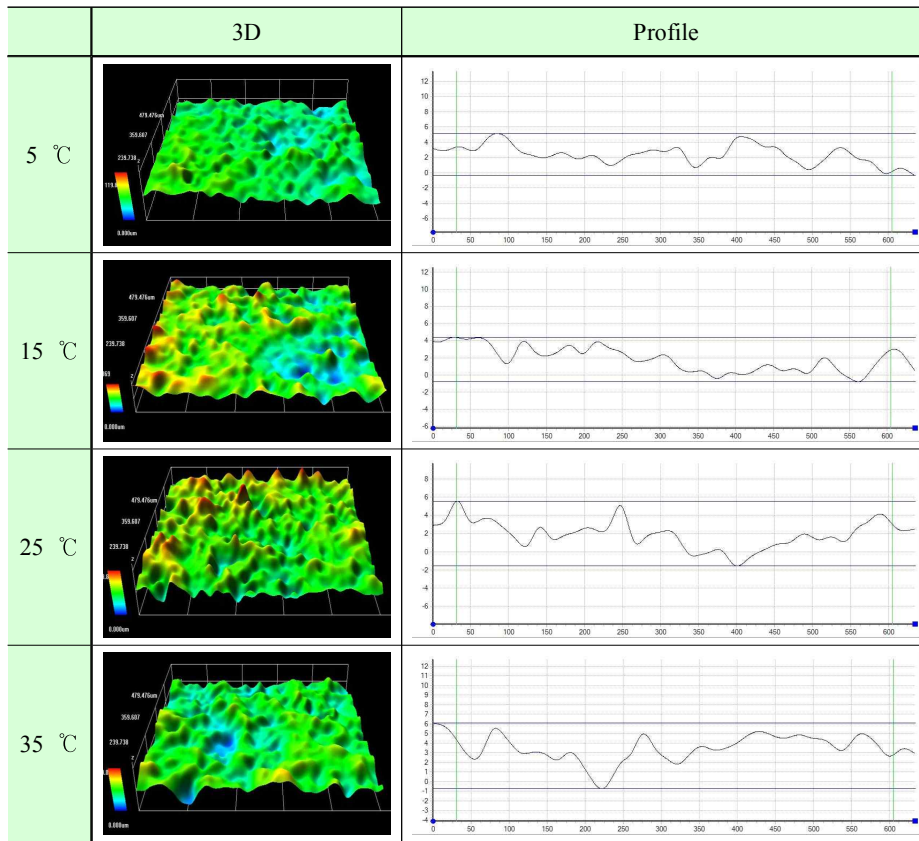
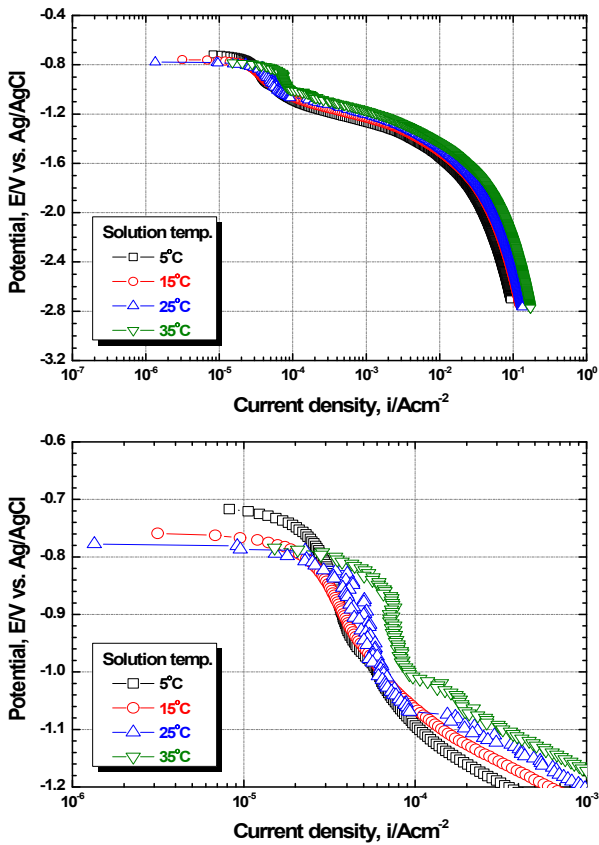


Fig. 4. 3D analysis of S355ML steel for marine material after anodic polarization experiment with sea water temperature.

Fig. 4는 해양 금속재료인 S355ML 강 의 해수 온도 변화에 따른 양극분극 실험 후 3D 현미경으로 손상면을 관찰한 것이다. Fig. 3의 SEM 관찰과 마찬가지로 용해반응으로 인해 표면 전반에 걸쳐 균일한 손상이 관찰되었으며, 온도에 따른 표면 거칠기 차이가 관찰되었다. 손상깊이 관찰 결과 5 °C에서 가장 작은 4.8 μm를, 그리고 25 °C에서 가장 큰 7.1 μm를 나타냈다. 이는 온도 상승에 따라 손상깊이가 커지다가 35 °C에서는 더욱 활발해진 용해반응의 진전으로

평탄해진 모습을 확인할 수 있다. 그러나 그 차이가 2.3 μm로 극히 작아 사실상 손상정도는 거의 유사하다고 할 수 있다.

Fig. 5는 해양 금속재료인 S355ML 강 의 해수 온도 변화에 따른 음극분극 곡선을 나타낸 그래프이다. 전체적으로 용존산소 환원반응($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$)에 의한 농도분극과 수소가스 발생($2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$)에 의한 활성화 분극 경향을 나타냈다¹⁰⁾. 본 재료의 경우 부동태 경향



	Open circuit potential	Turning point	Range of concentration polarization
5 °C	-0.717 V	-1.083 V	0.366 V
15 °C	-0.758 V	-1.06 V	0.302 V
25 °C	-0.777 V	-1.068 V	0.291 V
35 °C	-0.783 V	-1.016 V	0.233 V

Fig. 5. Cathodic polarization curves of S355ML steel for marine material with sea water temperature.

을 나타내지 않아 양극 방식을 적용할 수 없으나, 낮은 전류 밀도를 나타내는 농도분극 구간이 존재하므로 음극방식이 가능하다고 할 수 있다. 농도분극은 용액에서 확산에 의해 지배되는 전기화학적 반응으로, 전극표면과 전해액 내부에서의 농도차이에 의해 야기되는 분극현상이다¹¹⁾. 이 구간에서는 전극표면에서 산소의 환원속도가 증가하여 금속 표면에 인접한 영역의 산소 이온이 빠르게 소비되면서 전류밀도가 증가가 정체된다. 결과적으로 해수 온도 상승에 따라 개방회로 전위는 낮아졌으며, 또한 용존산소량의 감소로 농도분극 구간이 좁아지는 결과를 나타냈다. 따라서 음극방식 적용 시 외부 환경적인 요소를 배제한 조건에서 방식에 필요한

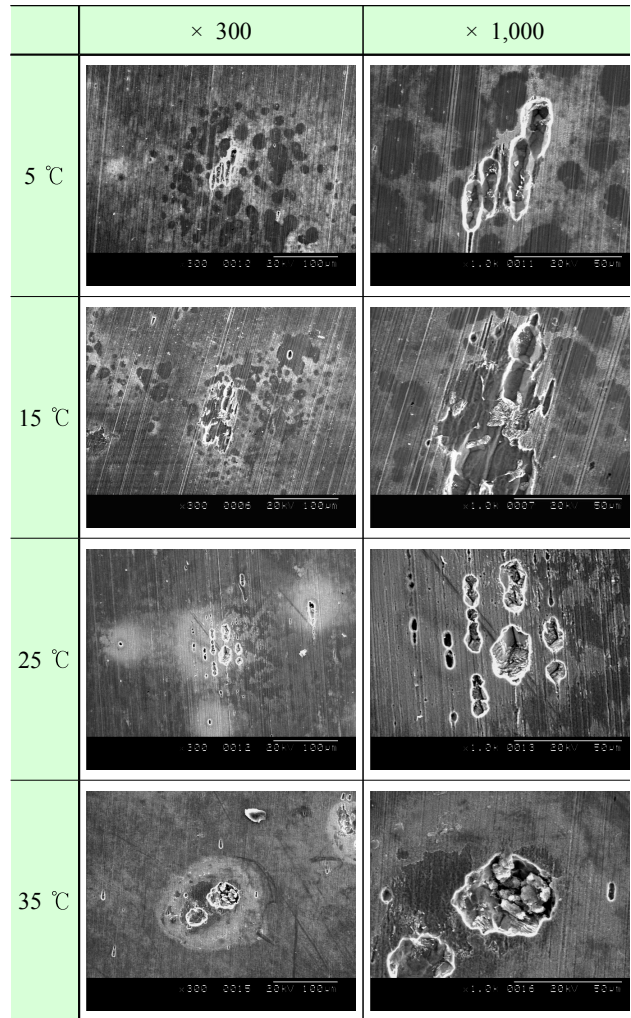


Fig. 6. SEM morphologies of S355ML steel for offshore wind power tower after cathodic polarization experiment with sea water temperature.

소요 전류량은 35 °C가 가장 클 것으로 판단된다.

Fig. 6은 해양 금속재료인 S355ML 강의 해수 온도 변화에 따른 음극분극 실험 후 주사전자현미경으로 손상면을 관찰한 것이다. 전체적으로 수소가스 발생으로 인한 표면 손상이 관찰되었으나 그 차이는 크지 않았다. 음극분극 초기에는 표면에서의 산소 환원속도가 증가하여 산소 이온이 빠르게 소비되면서 전류밀도 증가가 정체되는 용존산소 환원반응이 발생하였다. 이 구간은 낮은 전류밀도를 나타내어 방식구간에 해당되나, 지속적인 인가전압에 의해 수소가스 발생에 의한 활성화 분극 구간을 거치면서 손상된 것으로 판단된다. 또한 온도 증가에 따라 염소 및 산소 이온이 활성화되면서 분극곡선 상 전류밀도의 차이가 관찰되었다. 그러나 짧은 시간의 동전위 실험으로 인해 손상거동의 큰 차이는 나타나지 않았다.

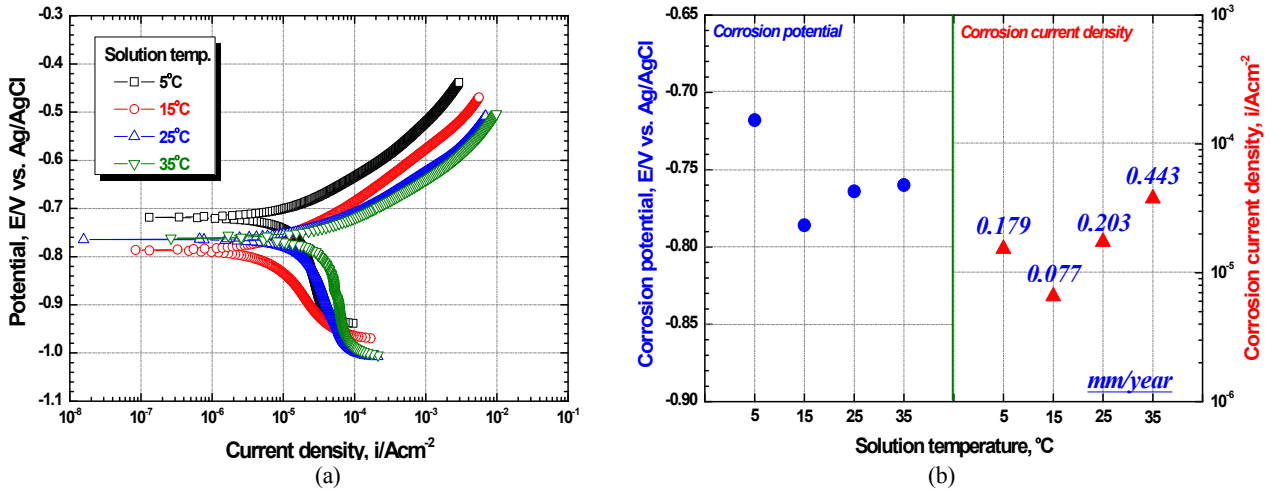


Fig. 7. Tafel analysis results of S355ML steel for marine material with sea water temperature. (a) Polarization curves, and (b) Corrosion potential and corrosion current density

Fig. 7은 해양 금속재료인 S355ML 강의 타펠 분석결과를 나타낸 것이다. 양극분극 구간에서는 개방회로전위 이후 부동태 현상과 공식발생에 의한 급격한 전류밀도의 변화는 관찰되지 않았으며, 음극분극 곡선에서는 용존 산소 환원 반응에 의한 농도 분극 현상이 관찰되었다. 타펠 외삽법 (Tafel's extrapolation method)을 이용한 부식전위와 부식전류밀도 측정에서 온도가 낮아짐에 따라 그 값은 감소하였으나, 5 °C에서는 다시 증가하는 경향을 나타냈다. 온도가 부식속도에 미치는 영향은 매우 복잡적이며, 이는 여러 가지 요인들이 온도와 상호 의존성을 가지기 때문이다. 본 실험에서는 온도와 용존산소량이 주된 요인으로 판단된다. 일반적으로 상온의 해수는 8~13 ppm의 용존산소를 포함하고 있으며 온도가 증가하면 산소의 분압 또한 증가하여 용존산소량은 작아지게 된다. 따라서 부식이 억제될 것으로 여겨지지만 용존산소의 감소에도 불구하고 확산속도가 더 빨라지면서 금속 표면에 도달하는 용존산소의 양이 증가하는 것과 같은 효과가 나타난다. 이로 인해 15 ~ 35 °C 범위에서 온도가 감소할수록 낮은 부식전류밀도를 나타냈으나, 5 °C에서는 다른 조건에 비해 확산속도는 느리나 가장 많은 용존산소를 포함하고 있어 다시 증가한 것으로 판단된다. 부식전류밀도를 바탕으로 부식속도 산출 결과¹²⁾, 식 1과 같이 15 °C에서 가장 낮은 0.077 mm/year를, 그리고 35 °C에서 가장 높은 0.443 mm/year를 나타내 온도 조건에 따라 최대 5.7배 이상의 속도 차이가 관찰되었다. 또한 부식에 의해 작동전극 표면에 산화물이 덮이게 되고, 이러한 산화물은 열역학적으로 부식전위가 높아 전체 부식전위의 상승을 초래하는 것으로 판단된다.

$$C.R. (mpy) = \frac{0.13 I_{corr} (E.W.)}{d} \quad (1)$$

mpy = milli-inches per year = 0.0254mm/year

I_{corr} = corrosion current density ($\mu A/cm^2$)

E.W. = equivalent weight of the corroding species, (g)

d = density of the corroding species, (g/cm³)

4. 결론

해수 온도가 높을수록 부식성 인자인 염소 이온의 이동이 활발해지고 다공성의 수산화 제2철 (Fe(OH)₃ 또는 Fe₂O₃)을 생성하여 부식을 촉진시키는 것으로 판단된다. 또한 분극실험 결과 온도 증가에 따른 염소 이온의 활성화 차이로 분극 곡선 상 차이가 관찰되었으나 거의 유사한 손상을 나타냈다. 용존산소의 확산속도 차이로 15 ~ 35 °C까지 온도가 감소할수록 낮은 부식전류밀도를 나타냈으나, 5 °C에서는 가장 많은 용존산소를 포함하고 있어 다시 증가한 것으로 판단된다.

감사의 글

본 논문은 2014년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제 (Project No. 20143010021820)이며, 참여기관인 한국선급 연구용역의 결과로 작성되었음.

References

1. H. R. Lee, Corrosion of Metals, p. 166, Yeunkyoung, Pusan (2004).
2. S. J. Kim, Metals and Materials Test Methods, p. 258, DaeJin, Pusan (2011).
3. T. N. Kim, C. H. Kim, *J. Corros. Sci. Soc. of Kor.*, **9**, 7 (1980).
4. G. Bregliozzi, A. D. Schino, S. I. U. Ahmed, J. M. Kenny, and H. Haefke, *Wear*, **258**, 503 (2005).
5. Y. Zheng, S. Luo and W. Ke, *Wear*, **262**, 1308 (2007).
6. M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, p. 384, NACE, Houston, TX (1974).
7. D. A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, 2nd ed. p. 119, Prentice-Hall, Reno (1996).
8. K. J. Kim, *Corros. Sci. Tech.*, **17**, 82 (1988).
9. H. S. Kim, Y. M. Hyun, and S. K. Lee, *Proceedings of Spring Conference*, p. 39, The Korean Inst. of Surf. Eng., Goyang (2013).
10. S. J. Kim, S. J. Lee, *Corros. Sci. Tech.*, **10**, 101 (2011).
11. H. R. Lee, Corrosion of Metals, p. 40, Yeunkyoung, Pusan (2004).
12. G. Sahoo, A. Deva, B. Singh, and A. Sexena, *J. Met. Mater. Miner.*, **24**, 1 (2014).