

〈技術報告〉

# “부식율 측정에 영향을 미치는 요인”

朴 榮 祖\*

“Variables affecting corrosion rate measurement”

Y. J. Park

## Abstract

Correlation between weight loss method and linear polarization method in corrosion rate measurement was obtained. Velocity, finishing, insulation, exposure time, temperature, inhibitor type and concentration and corrosivity of environment can be considered as variables affecting corrosion rate of carbon steel in the receiver water of refinery overhead condenser.

## 1. 서 론

부식을 측정에 있어서 오래전 부터 사용해 오던 weight loss method 혹은 coupon test method 와 최근에 전기화학적 원리를 이용하여 개발된 linear polarization method 사이의 상호관계를 파악하고, 또 부식율에 영향을 미치는 요인을 알므로써 장치의 부식상태를 알기 위하여 행한 부식측정 결과가 어떤 신뢰성을 갖는가를 알 수 있을 것이다.

정확성을 기하기 위하여 실험결과는 duplicate test 의 평균치를 취하였으며, 또 부식율에 영향을 미치는 각 요인에 대해서는 가능한 한 현장실험과 실험실에서 얻은 결과를 비교하였다.

시편은 탄소강(A 53 Gr. A)과 Monel (B-163)을 2.5 × 5.0 × 0.16 cm (실험실용)과 1.3 × 10.2 × 0.2 cm (현장 실험용)의 두가지로 제작하여 사용하였으며, 부식환경으로는 당 공장 상압증류장치의 receiver water 를 이용하였는데, 그 성분은 실험결과 밑에 표시하였다.

## 2. 부식율 측정방법

### (1) Weight loss method

ASTM D 935-49 에 있는바와 같이 일정한 크기의 시편을 준비하여 무게를 잰 다음, 일정한 기간동안 부식 환경에 노출시킨후 꺼집어 내어 부식물을 제거하고 다시 무게를 달아 그 차를 계산한다. 이 무게차를 노출 시간과 시편의 밀도로서 나누어 MPY(mils per year) 와 같은 penetration 단위로 바꾸어 부식율을 나타내며 다음식으로 표시한다.

$$MPY = \frac{534 W}{DAT}$$

여기서, MPY; 부식율

W ; 무게차 (mg)

D ; 시편의 밀도 (g/cm<sup>3</sup>)

A ; 시편의 표면적 (in<sup>2</sup>)

T ; 노출시간 (hr.)

### (2) Linear polarization method

어떤 금속의 freely corroding potential 을 10 mV 내지 20 mV 이동시키는데 필요한 전류밀도는 local anode 와 cathode cell 사이에 흐르는 전류에 비례한다. 이와 같은 corroding potential 의 이동에서 전류밀도와 polarization 사이에는 linearity 가 있음을 알 수 있으며 다음식으로 부터 부식율을 계산할 수 있다.

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(I_{corr})(\beta_a + \beta_c)}$$

여기서,  $\frac{\Delta E}{\Delta I}$ ; polarization resistance(volt/amp.)

$\Delta E$  ; 이동시킨 polarization 의 크기(volt)

$\Delta I$  ;  $\Delta E$  를 일으키는데 필요한 전류량 (amp)

$I_{corr}$  ; 부식전류 (amp)

$\beta_a$  ; anodic reaction 의 Tafel slope

$\beta_c$  ; cathodic reaction 의 Tafel slope

linear polarization method 에는 백금전극, reference 전극 및 working 전극의 3가지로 구성되는 제태식과 같은 재질의 working 전극 두개만으로 이루어지는 개량식 그리고 PAIR(polarization admittance instantaneous rate) technique 를 이용한 상용화된 corrosion

\* 대한석유공사 울산정유공장 생산부

rate meter가 있는데, 이 3가지 방법으로 측정할 탄소강의 receiver water에 대한 부식율은 표 1과 같다.

Table 1. Corrosion rates of receiver waters

Sample	pH	redox-potential (mV)	Corrosion rate (linear. pol. method)			
			*1 PAIR. (MPY)	*2 early ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	*3 modified ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	(MPY)
A	5.6	-220	12.0	23.1	29.5	11.4
"	6.7	-305	6.5	24.8	23.0	10.9
"	7.2	-350	6.5	31.0	22.4	10.2
"	7.4	-350	7.0	23.0	27.5	12.5
B	3.8	-150	12.5	26.0	28.8	13.1
"	3.9	-160	11.0	26.0	28.2	12.8
"	6.3	-310	5.0	29.5	29.5	13.4
"	7.2	-370	7.0	11.6	24.6	11.2

\* 1. Estimated from corrosion rate vs. Redox potential curve

\* 2. 
$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{0.026}{I_{corr}}$$

\* 3. 
$$\left( \begin{matrix} MPY = 0.32 \Delta I \\ I_{corr} = 0.7 \Delta I \end{matrix} \right)$$

재래식과 개량식으로 얻은 부식전류들 사이는 물론, PAIR technique의 부식율과 개량식의 부식율 사이에도 큰 차이를 나타내고 있는데 이것은 receiver water의 pH에 따라 음극 또는 양극반응의 Tafel slope 값을 보정하지 않았기 때문인 것이다.

다음 weight loss method와 corrosion rate meter로 얻은 부식율사이의 상호관계는 receiver water A에 coupon 14개와 corrosion rate meter의 test probe를 노출시키고 산소오염을 방지하기 위하여 질소를 일주일 동안 purging 하면서, 하루에 한번 coupon 2개를 끄집어내어 부식율을 계산하고 동시에 corrosion rate meter로 얻은 부식율과 비교하여 얻었는데 결과는 그림 1과 같다. (표 1 참조)

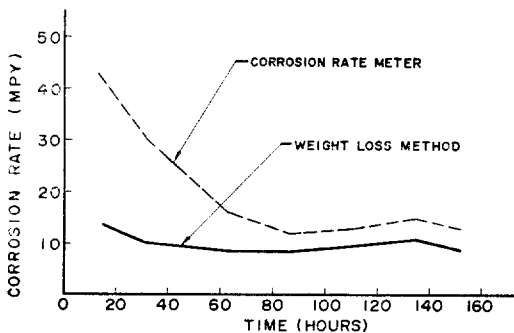


Fig. 1 Corrosion rate vs. time

corrosion rate meter의 부식율이 weight loss method의 부식율보다 크며, 또 시간에 따른 변화가 심했는데

이것은 corrosion rate meter의 test probe를 측정할때마다 부식환경에 노출시킨 것이 아니라 weight loss method에서와 마찬가지로 일주일동안 계속 노출시키면서 하루에 한번 선을 연결하여 측정하였기 때문에 test probe의 총표면적이 측정할때마다 달랐기 때문인 것으로 생각된다.

### 3. 부식율 측정에 영향을 미치는 요인

실험방법은 ASTM D-665 "Rust preventive test method for turbine oil"을 이용하였으며, 여기서 얻은 결과를 corrosion rate meter로 읽은 결과와 비교하였다.

#### (1) 속도

속도의 영향이란 실험실에서의 agitation: 그리고 현장에서의 coupon 설치장소 및 방법등의 효과를 말하는데, 현장에서의 coupon 설치장소의 영향을 그 장소에 따라 overhead product의 liquid/vapor ratio가 달라지므로서 생기는 차이를 말하며, 또 설치방법에 따른 차이란 coupon이 stream에 대하여 수직방향이냐? 수평방향이냐?에 따라 일어나는 부식율의 변화를 말하는 것이다.

실험실에서 행한 3가지 agitation 값에 대한 부식율은 표 2에서 보는바와 같이 weight loss method와 corrosion rate meter 모두 속도가 빠를수록 부식율이 높다는 것을 알 수 있었다.

그리고 현장에서의 coupon 설치장소에 따른 부식율의 차이는 표 3에서와 같이 inlet nozzle 보다 middle nozzle 이나 outlet nozzle 에서 부식율이 항상 큰 값을

나타내었다.

**Table 2.** Effect of agitation at laboratory

RPM	Corrosion rate in MPY	
	Wt. loss method	Corr. rate meter
0 (no agitation)	12.2	(7.5)
40 (gentle " )	16.8	(18.0)
85 (vigorous " )	17.3	(21.9)

Conditions: Environment, Rec. water A (pH=6.4, Cl=224 ppm and Fe=2.3 ppm); coupon, carbon steel; exposure time, 25hr; Temp., 125°F.

**Table 3.** Effect of location at field

Location	Corr. rate in MPY(wt. loss method)	
	Test pt. A	Test pt. B
Inlet nozzle	—	23.1
Middle nozzle	104.3	98.5
Outlet nozzle	—	62.4

Coupon, carbon steel; Exposure time, 48 hr.

다음 corrosion rate meter의 test probe 설치방향과 flow rate에 따른 변화는 두개의 test probe를 stream에 대하여 수직방향과 수평방향으로 같은 line에 설치한 후 valve의 열림정도를 조정하여 flow rate를 변화시키면서 부식율을 측정한 결과 表 4와 같이 수평방향이 수직방향보다 약 20배 내지 60배의 큰 값을 나타내었으며, 또 수직방향에선 속도가 증가 할수록 부식율이 상승하다가 나중에는 reading이 불가능 하였다.

한편 수평방향에선 속도의 증가에 따라 부식율이 오히려 감소하였는데 이것은 그 상태에서 liquid/vapor

**Table 4.** Effect of flow rate and direction

Degree of valve open	Corr. rate in MPY(Corr. rate meter)	
	horizontal	perpendicular
closed	312	5
1	303	5
2	290	7
3	288	13
4	275	—
5	278	—
opened	270	—

Conditions: crude chg., 54, 3 MB; Salt cont., 1.9 PTB; inhibitor, 10 ppm; NH<sub>3</sub>, 0.08 NM<sup>3</sup>/hr; environment, Rec. water A(pH=7.4, Cl=58 ppm and Fe=0.35 ppm)

ratio가 달라졌기 때문인 것으로 생각된다.

(2) 표면처리

탄소강 시편의 표면처리 상태에 대한 부식율의 변화는, 표면을 거칠게 처리한 것과 부드러운 것을 실험실과 현장에서 실험한 결과 표면이 거친 coupon이 부드러운 것보다 부식율이 높다는 것을 表 5에서 알수 있다.

**Table 5.** Finishing effect

Finishing	Corr. rate in MPY(wt. loss method)	
	Lab.	Field
fine	13.5	62.4
coarse	15.5	63.6

Conditions

1. Field: Crude chg., 36.4 MB; Inhibitor, 16~17 ppm; pH, 7.1~7.3; coupon, carbon steel.
2. Lab: Environment, Rec. water A (pH=6.4, Cl=224 ppm and Fe=2.3 ppm); coupon, carbon steel; Exp. time, 25 hr; Temp., 125°F; agitation, 88 rpm.

(3) 절 연

Bimetal corrosion을 확인하기 위하여, 탄소강과 Monel 시편을 전기적으로 절연 시킨것과 연결 시킨것을 실험한 결과 절연시켰을 때의 탄소강 부식율이 表 6에서 보는 바와 같이 연결되었을 때의 부식율보다 실험실에서 약 100% 그리고 현장에서는 약 15% 낮았다.

**Table 6.** Insulating effect

Insulation	Corr. rate in MPY (wt. loss method)		
	Lab.	Field A	Field B
insulated	15.6	60.6	62.4
uninsulated	30.2	69.4	71.7

Conditions

1. Field: Coupon, carbon steel; Exp. time, 24~48 hr.
2. Lab.: environment, Rec. water A(pH=6.4, Cl=224 ppm and Fe=2.3 ppm); coupon, carbon steel and Monel; Exp. time, 25 hr; Temp., 125°F; agitation, 88 RPM; finishing, fine.

(4) 노출시간

표 7과 그림 1에서 보는바와 같이, weight loss method와 corrosion rate meter로 측정한 부식율은 노출시간이 경과함에 따라 감소하였는데, 이것은 부식한

경의 부식성감소로 coupon의 weight loss가 시간에 비례하여 커지지 않았기 때문인 것으로 생각된다.

Table 7. Effect of exposure time

Exp. time (hr)	Corr. rate in MPY	
	Wt. loss method	Corr. rate meter
13	13.5	30
32	10.3	43
63	8.6	16
87	8.5	12
111	9.8	13
135	10.8	15
152	8.7	13

Conditions: environment, Rec. water A (pH=6.9 ~\*7.2, Cl=185~\*195 ppm and Fe=0.62~\*61.4 ppm); Temp., 33±1°C  
\*Underline, Results after 152 hrs exposure time.

Table 8. Effect of temperature

Temp. (°F)	Corr. rate (MPY)
76	17.5
125	17.3
212	80.4

Conditions: environment, Rec. water A; coupon, carbon steel; Exp. time, 25hr; agitation, 88 rpm.

(5) 온도

부식율에 미치는 온도의 영향은 表 8에서 보느냐와 같이 76°F와 125°F 사이에서는 부식율이 0.2 감소하였으나 212°F에서는 약 4배의 증가를 보인것으로 이 온도 범위내에서는 온도상승에 따라 부식율도 증가한다고 생각된다.

(6) 부식억제제 종류 및 농도

부식억제제의 종류와 농도에 대한 부식율의 변화에 대해서는 별도의 제목으로 발표할 예정으로 여기서는 생략한다.

(7) 부식환경

1. pH와 redox potential

Receiver water의 여러가지 pH에 대한 Redox potential과 corrosion rate meter에 의한 부식율을 측정 하였더니, pH와 redox potential 사이에는 그림 2와 같이 직선울 얻었으나, redox potential과 부식율 사이에는 그림 3과 같은 곡선울 얻었다. single redox sy-

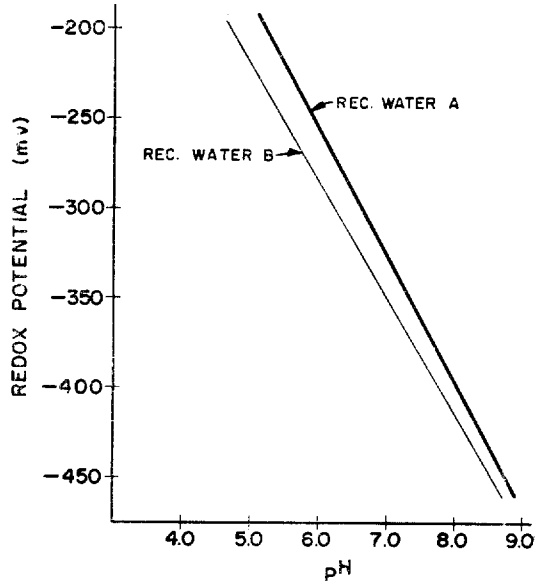


Fig. 2. Redox potential vs. pH

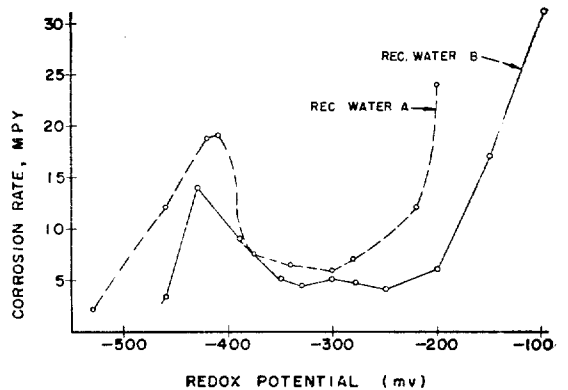


Fig. 3. Redox potential vs. corrosion rate

stem의 경우 -200 mV와 -320 mV의 redox potential range에서 부식율이 가장 낮았다고 했는데, receiver water B에서는 이 사실과 일치하였으나, receiver water A의 경우는 일치하지 않았는데 이것은 system내에 존재하는 bimetal couple이 산화제와 같은 역할을 함으로서 single redox system이 되지 못하였기 때문인 것이다.

다음 산소오염의 영향에 대해서는 receiver water를 air로 purging한후 pH, redox potential 및 부식율을 측정한 결과 表 9에서 보느냐와 같이 시간이 경과함에 따라 pH와 redox potential은 각각 감소하였으나 반대로 부식율은 증가하였다.

Table 9. Effect of oxygen contamination

Air purging (min)	Dissolved oxygen (ppm)	pH	Redox potential (mV)	Corr. rate (MPY)
0	0	6.5	-350	5.5
5	1.5	6.3	-330	5.5
10	3.4	6.1	-300	6.0
30	15.4	5.8	-110	17.0
60	15.6	5.8	-110	18.0

Conditions: environment, Rec. water B; Temp. room temp.; air flow rate, 1000 cc/1000 ml/min.

2. 제이철 이온

산화제인 제이철이온( $Fe^{+++}$ )의 존재가 부식율에 미치는 영향을 알기 위하여 receiver water에 ferric ammonium sulfate ( $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ )를 첨가하여,  $Fe^{+++}$ 의 농도를 변화시켰을때 부식율을 측정 한 결과 그림 4에서 보는바와 같이 ferrous ammonium sulfate를 첨가했을때 보다 급격한 상승을 나타내었는데 이것은  $Fe^{+++}$ 이온의 산화력 때문이다.

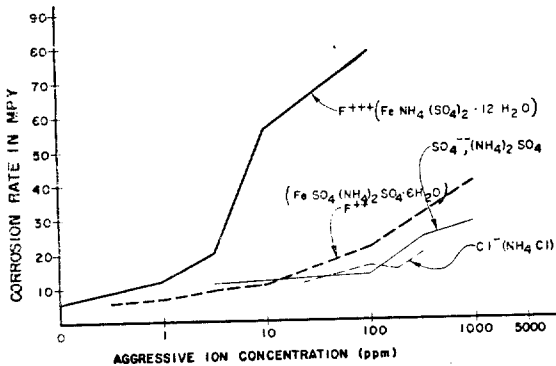


Fig. 4. Corrosion rate vs. ion concentration

한편 ferrous ammonium sulfate 농도에 대한 부식율의 변화는 어디까지나 sulfate 이온에 기인하는 것으로  $Fe^{++}$  이온에는 무관하며,  $(NH_4)_2SO_4$ 를 첨가했을때 얻은 부식율의 증가로서 확인할 수 있었다.

3. Chloride 이온

Receiver water의 chloride 이온농도에 대한 탄소강의 부식율은  $Cl^-$  이온의 농도 증가에 따라 상승하였으며, 증가추세는 그림 4에서 보는바와 같이 ammonium sulfate나 ferrous ammonium sulfate 첨가때와 비슷하였다. (표 10 참조)

Table 10. Effect of chloride contents

Cl <sup>-</sup> cont. (ppm)	pH	Redox potential (mV)	Corr. rate (MPY)
*1 25	8.2	-350	11.0
50	8.2	-410	12.8
*2 100	8.0	-400	16.0
*2 250	8.0	-390	15.0
*2 500	7.9	-390	19.5

environment, Rec. water B contained 50 ppm chloride

\*1. diluted with distilled water

\*2. obtained by adding ammonium chloride.

4. 결 론

어떤 부식율 측정에서 얻어진 결과란 어디까지나 상대적 의미가 더 큰 것으로 가능한한 부식율 측정이 영향을 미치는 인위적 요인을 같게 한다는 측정용 하이드로미터를 상호 비교함으로써 그 부식상태를 파악하여야 하는 것이다. 그리고 이 연구의 결론으로 다음 4가지를 말하고자 한다.

(1) 부식율측정에서 weight loss method와 corrosion rate meter 사이에는 많은 차이가 있었다.

(2) 부식율 측정에 영향을 미치는 요인으로 속도, 노출시간, 온도, 부식억제제의 종류및 농도, 부식 환경 표면처리상태 그리고 절연상태등을 들 수 있다.

(3) receiver water의 pH와 redox potential의 측정에 산소의 오염이 미치는 영향이 크다.

(4) receiver water A의 경우, single redox system의 effective redox potential range인  $-200 mV$ 와  $-320 mV$  사이에서 낮은 부식율을 나타내지 못한 것은 bimetal couple 자체가 하나의 산화제 역할을 하였기 때문인 것이다.

끝으로 이 연구에 수고해 주신 관계자들에게 심심한 사의를 표한다.

<참 고 문 헌>

- L. A. McDougall, *Corrosion Inhibitors in High Temperature Acid Applications, Material Protection* 8, 31-32 (1969) August.
- D. P. Doyle and H. P. Godard, *Influence of Temperature on Galvanic Corrosion, Material Protection* 8, 40(1969) August.
- R. T. Foley, *Role of the Chloride Ion in Iron Corrosion, Corrosion*, 26, No. 2, 58-70 (1970) February.
- Fontana and Greene, *Corrosion Engineering*

- (1967)
5. R.A. Legault, S. Mori and H.P. Leckie, *An Electrochemical Statistical Study of the effect of Chemical Environment on Corrosion Behavior of Mild Steel*, *Corrosion*, **28**, No.6, 121—128, (1970) June.
  6. R. Paul and W.L. Shirley, *Determination of Refinery Corrosion Rate using PAIR Tech*, *Material Protection*, **8** (1969) January.
  7. Herbert Feitler, *Instantaneous Corrosion Rate Measurement*, *Material Protection*, **9**, 37-41 (1970) October.