

내후성 강재의 산-염화이온 수용액에서 부식특성에 관한 연구

안 승 호 · 최 윤 석 · 김 정 구

성균관대학교 금속재료공학부

The Aqueous Corrosion Characteristics of a Weathering Steel in Acid-chloride Environment

Seung-Ho Ahn, Yoon-Seok Choi and Jung-Gu Kim

Department of Metals and Materials Engineering, Sungkyunkwan University

The aqueous corrosion characteristics of a weathering steel in aerated acid-chloride solutions were studied by using immersion corrosion tests, crevice corrosion tests, electrochemical measurements and analytical techniques. The average corrosion rates obtained by immersion, electrochemical methods(Tafel extrapolation, polarization resistance, and ac impedance) correlated with each other. Weathering steel did not show passive behavior in these acid-chloride solutions. The corrosion morphology was examined using scanning electron microscopy. Surface morphology showed uniform attack with some shallow pits. Weathering steel was not susceptible to crevice corrosion due to small potential difference between crevice and outer surface. Weathering steel was more resistant to acid-chloride solution than plain carbon steel. The better corrosion resistance of the weathering steel is attributed to protectiveness of the surface layer. XRD and XPS analyses revealed that the rust layer formed in acid-chloride solution was composed of Fe_2O_3 and Fe_3O_4 .

Keywords : weathering steel, AC impedance, acid-chloride, corrosion rate, rust layer, crevice corrosion.

1. 서 론

내후성강은 1930년대에 미국에서 개발되어 널리 사용되고 있다. 국내에서는 포항제철에서 1993년부터 보급하여 사용되고 있다. 내후성강은 일반강재의 화학조성에 소량의 Cu, Cr, Ni 등의 합금원소를 첨가하여 내식성을 향상시킨 강재이다. 내후성이란 대기중의 부식에 견디는 성질인데, 내후성강이 대기중에 노출되면 표면에 치밀하고 부착력 있는 보호피막이 형성되어 부식

을 방지한다. 내후성강은 가공성, 용접성이 일반 강재와 차이가 없고 가격도 비교적 저렴하여 무도장으로 교량, 건축물, 송전탑, 가드레일, 등 대기에 노출되는 강구조물에 활용되고 있다.¹⁻⁶⁾

그러나 내후성강은 수분, 염분, 공해에 노출되면 치밀한 보호피막의 형성이 어려워져서 부식이 가속화된다.⁷⁾ 특히, 최근에 날로 심화되고 있는 대기오염으로 인한 산성비와 자동차 분진, 그리고 염화칼슘 등에 의해 부식환경이 악화되고 있다. 따라서, 내후성강재의 폭넓은 적용과

향후 개발을 위해서는 이러한 환경에서의 부식특성 평가가 근원적, 체계적으로 이루어져야 한다.

본 연구에서는 산-염화이온 수용액에서 내후성강의 부식특성을 침지시험, 분극시험, 직선분극저항측정, 교류 임피던스 측정법, 틸부식시험, 갈바닉 부식시험, 조성분석을 통해 평가하였다.

2. 실험방법

Table 1에 내후성강 SMA41의 화학조성을 나타내었다. 시편은 시험 목적에 적합한 크기로 절단한 후, SiC 연마지로 #600까지 연마하였다.

부식환경은 산성비를 모사한 용액으로 염소이온농도 200, 600, 1000ppm, pH는 4, 5, 6의 범위로 적정하여 순수공기를 시험 중에 연속적으로 분당 10cc의 속도로 주입하였다.

침지시험은 50×20×10mm 크기의 시편을 사용하였으며, 상온에서 200시간 동안 실시하였다. 시험 전후에 무게는 오븐에서 60℃로 1시간 건조 후, 0.1mg까지 측정하였다.

분극시험은 Struers사의 Epofix resin을 사용하여 시편을 마운팅하였고, 시편과 마운팅한 틸새를 Ameron사의 Amercoat 90으로 페인팅 한 후 24시간 상온에서 건조하였다. 시편의 전기화학적 분극은 EG & G 273A potentiostat를 사용하였다. 주사속도는 0.166mV/s로 하였고, 상대전극은 탄소봉을, 기준전극으로는 포화감홍전극을 사용하였다.

직선분극저항측정은 시편상태와 측정장비는 분극시험과 동일하게 하였으며, 전위는 부식전위를 기준으로 -20mV에서 +20mV까지 인가하였으며, 주사속도는 0.166mV/s로 하였다.

교류 임피던스법은 원통형 시편을 사용하였으며, EG & G Model 1025 Frequency Response Detector를 이용하였다. 주파수는 10kHz에서 10mHz까지 인가하였으며, 교류 진폭은 5mV, 직류전위는 개방회로전위를 기준으로 측정하였다.

틸부식시험은 40×40×10mm의 시편에 mult-

Table 1. Chemical composition of SMA 41

Designation	Composition(wt.%)							
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni
SMA 41	0.15	0.40	1.35	0.027	0.01	0.40	0.60	0.15

iple crevice assembly를 양면에 0.28Nm의 일정한 토크로 볼트-너트 접합하였다. 시편과 볼트 사이의 갈바닉 부식을 방지하기 위하여 볼트를 코팅하였다. 시편의 틸면적과 완전노출면적의 비는 1 : 23.53 이다.⁸⁾

갈바닉 부식시험은 산소 주입 및 질소 주입한 두 부식셀을 염다리로 연결하고 두시편 사이에 흐르는 갈바닉전류를 zero resistance ammeter로 시간에 따라 연속적으로 측정하였다.

시편표면에 생성된 부식생성물은 주사전자현미경, X-선 회절분석법, X-선 광전자 분석법으로 화학조성 및 형상 등을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 침지시험

Faraday 법칙에 따라 200시간 동안 질량손실을 다음 식에 의하여 부식속도로 환산하였다.⁹⁾

$$\text{부식속도(mpy)} = \frac{3.45 \times 10^6 \times \text{질량감소(g)}}{\text{표면적(cm}^2\text{)} \times \text{밀도(g/cm}^3\text{)} \times \text{시간(h)}}$$

염소이온농도와 pH에 따른 부식속도변화를 Fig. 1에 나타내었다. 염소이온 및 수소이온농도의 증가에 따라 부식속도는 증가하였다. Fig. 1에서 pH가 낮아질수록 부식속도가 증가하는데 이것은 수소이온의 환원반응이(2H⁺ + 2e → H₂) 증가하기 때문이다. Fig. 2, 3은 200시간 동안 침지된 시편의 표면사진이다. 대부분 균일하게 부식되었으나 국부적으로 경미한 pitting이 관찰되었다.

3.2 전기화학적 시험

Fig. 4, 5, 6은 염소이온농도와 pH를 변화시

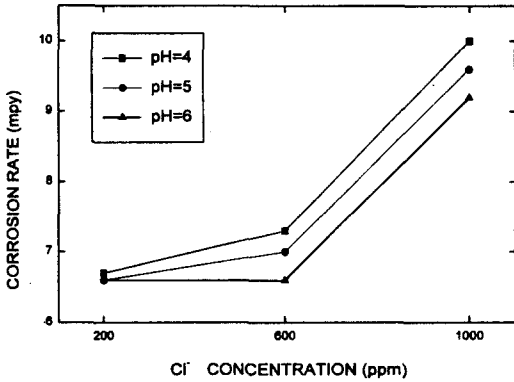


Fig. 1. Results of 200h immersion tests.

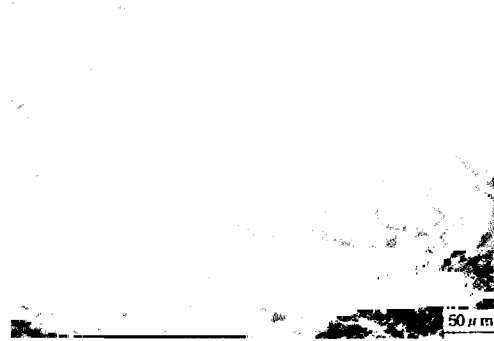


Fig. 3. Pitting in SMA41 after 200h immersion in 200ppm Cl⁻ (pH=4).

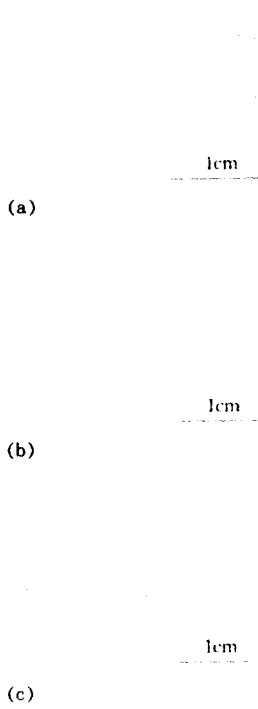


Fig. 2. Photograph of SMA41 after 200h immersion in 200ppm Cl⁻. (a) pH=4, (b) pH=5, (c) pH=6.

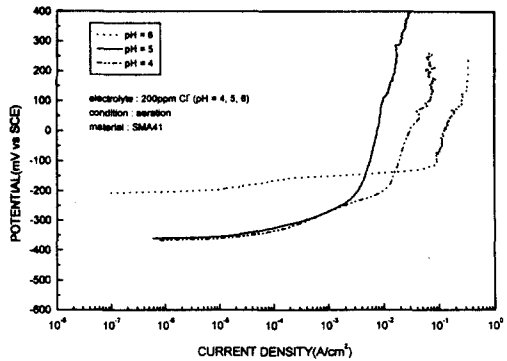


Fig. 4. Anodic polarization curves of SMA41 in aerated 200ppm Cl⁻ (pH=4, 5, 6).

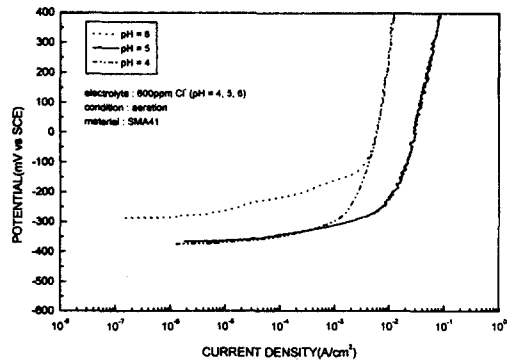


Fig. 5. Anodic polarization curves of SMA41 in aerated 600ppm Cl⁻ (pH=4, 5, 6).

킬 때 측정된 내후성강의 전위-전류 분극곡선이
 다. 모든 시험용액에서 내후성강은 부동태영역
 을 형성하지 않고 활성화 부식을 나타내었다.
 이것은 표면에 생성된 녹층이 대기 분위기와는
 달리 보호성이 약하기 때문이다.

부식속도는 세 가지 방법, 즉 Tafel 외삽법, 직
 선분극저항법 그리고 교류 임피던스법으로 측정

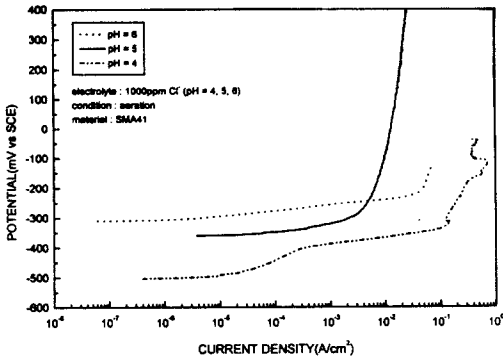


Fig. 6. Anodic polarization curves of SMA41 in aerated 1000ppm Cl⁻ (pH=4, 5, 6).

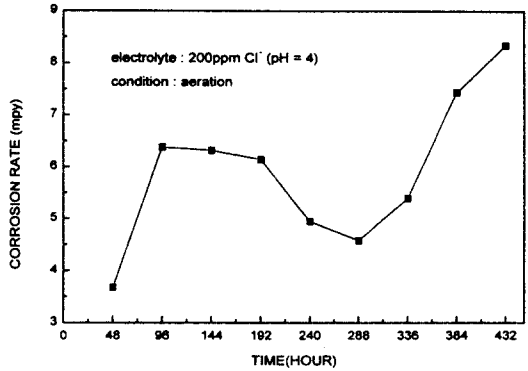


Fig. 8. Linear polarization resistance measurements with time.

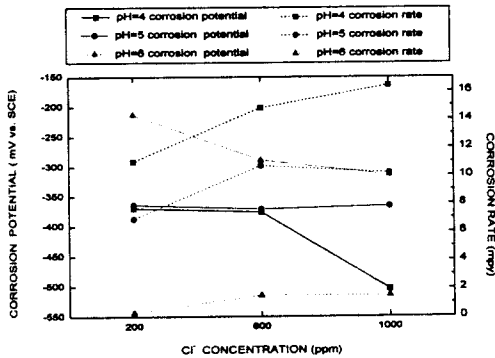


Fig. 7. Correlation between corrosion potential and corrosion rate in acid-chloride solutions.

되었다. Faraday 법칙에 의거하여 부식전류밀도로부터 부식속도를 다음과 같이 구할 수 있다.¹⁰⁾

$$\text{부식속도 (mpy)} = \frac{0.13 \times \text{부식전류밀도} (\mu\text{A}/\text{cm}^2) \times \text{E.W.}}{\text{밀도} (\text{g}/\text{cm}^2)}$$

$$\text{E.W. (equivalent weight)} = \sum f_i \cdot M_i / n_i,$$

f_i : 원자분율, M_i : 원자량, n_i : 원자가

Fig. 7은 염소이온농도 및 pH 변화에 따른 부식전위와 부식속도(Tafel외삽법)와의 관계를 나타내었다. 염소이온농도가 증가함에 따라 부식전위는 낮아지고 부식속도는 증가한다. pH가 감소할수록 부식전위는 낮아지고 부식속도는 증가한다.

부식속도의 시간 의존성을 밝히기 위해서 직선분극저항법으로 48시간 간격으로 부식속도를 측정하였다. Fig. 8에서 보면 부식속도가 시간에 따라 최소 4mpy, 최대 8mpy로 변화폭이 크을 알 수 있다. 이것은 표면에 생성된 부식층이 불안정하여 보호성 있는 막으로 정착하지 못하기 때문이다.

교류 임피던스법에서 분극저항은 다음식에서와 같이 저주파수와 고주파수에서의 교류저항의 차이로부터 구할 수 있다.¹¹⁾

$$R_p = \lim_{f \rightarrow 0} |Z| - \lim_{f \rightarrow \infty} |Z|$$

Fig. 9, 10은 임피던스 결과를 Bode plot으로 나타낸 것이다. 임피던스법을 통한 분극저항을 구하여 다음의 식으로 부식전류밀도가 구해진다.¹²⁻¹⁴⁾

$$i_{\text{corr}} = \frac{\beta_{\text{ox}, M} \times \beta_{\text{red}, C}}{2.3 \times R_p \times (\beta_{\text{ox}, M} + \beta_{\text{red}, C})}$$

$i_{\text{corr}} = I_{\text{corr}}/A$, $\beta_{\text{ox}, M}$: the anodic Tafel constant in mV/decade
 $\beta_{\text{red}, C}$: the cathodic Tafel constant in mV/decade, A : area

Table 2에 침지실험과 세가지 전기화학적 방

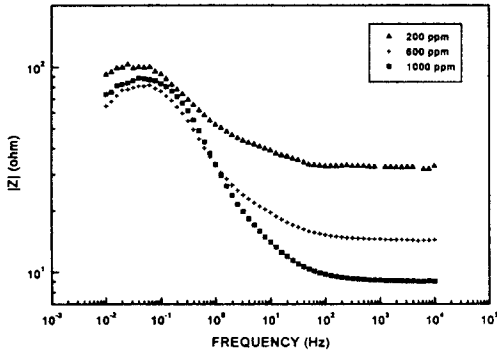


Fig. 9. Bode plots of SMA41 in aerated pH 4 ($Cl^- = 200, 600, 1000 ppm$).

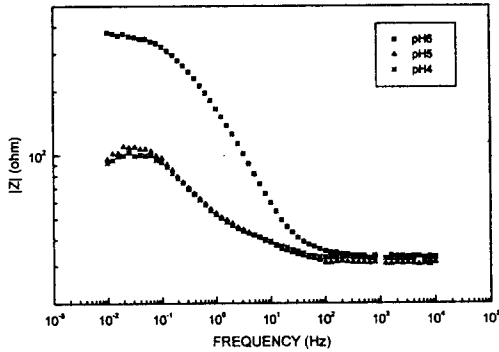


Fig. 10. Bode plots of SMA41 in aerated 200ppm Cl^- (pH=4, 5, 6).

법으로 측정된 부식속도를 나타내었다. 교류 임피던스법으로 구한 값이 가장 큰 값을 나타내는데, 이는 임피던스로 구한 분극저항의 경우에는 용액저항을 보정해 주기 때문에 나타나는 현상이라고 사료된다. 또한 표면에 형성되는 부식생성물의 물리적, 화학적 특성이 불안정하여 reaction kinetics가 가변적이기 때문에 세 가지 부식속도 측정법의 결과에 차이가 생기게 된다고 사료된다.

내후성강과 일반구조용 탄소강(SWS 400)의 부식특성을 비교하기 위해서, pH=4, 5, 6(200ppm Cl^-) 용액에서 침지시험, Tafel 외삽법, 분극저항법으로 측정된 평균부식속도를 Fig. 11에 비교하였다.¹⁵⁾ pH 4, 5에서 내후성강은 탄소강보

Table 2. Average corrosion rates(mpy) by immersion test, Tafel extrapolation, linear polarization resistance and AC impedance methods

pH	Cl^-	200ppm	600ppm	1000ppm
4	Immersion	6.7	7.3	10.0
	Tafel	11.0	14.8	16.4
	LPR	6.5	7.6	8.8
	AC	34.2	34.4	29.6
5	Immersion	6.6	7.0	9.6
	Tafel	6.9	10.7	10.2
	LPR	6.1	6.6	12.9
6	AC	28.2	35.3	28.8
	Immersion	6.6	6.6	9.2
	Tafel	0.3	1.5	1.5
	LPR	6.1	6.6	8.2
	AC	7.2	21.1	12.2

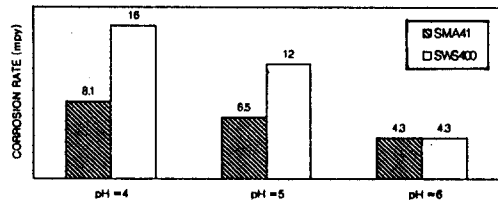


Fig. 11. Comparison of average corrosion rates between weathering steel and carbon steel in 200ppm Cl^- (pH=4, 5, 6) solutions.

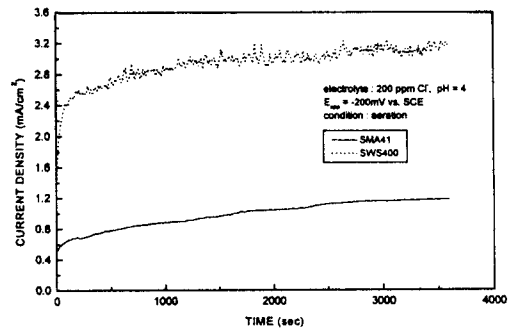


Fig. 12. Variation of anodic current density as a function of time at $E_{app} = -200mV$ (SCE).

다 낮은 부식속도를 보인다.

Fig. 12는 내후성강과 일반구조용 탄소강에 양극전위 $-200mV$ (SCE)를 인가하는 정전위시험 결과를 나타내었다. 초기에는 양극전류밀도가

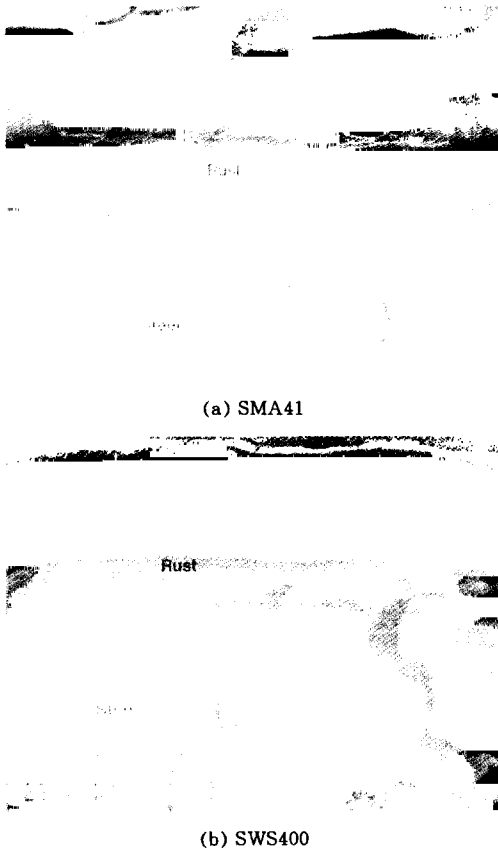


Fig. 13. SEM micrographs after potentiostatic test. (a) SMA41 and (b) SWS400

빠른 속도로 증가하다가, 일정한 시간에 이르면 전류의 증가속도가 느려지면서 안정화된다. 전체적으로 탄소강의 양극전류밀도가 내후성강보다 약 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 정도 큰 값을 보이고 있다. 정전위분극시험을 1시간 행한 후에 단면과 표면을 주사전자현미경으로 관찰하였다(Fig. 13, 14). 내후성강의 표면에 생성된 녹층은 균일한 두께로 밀착성 있게 부착되어 있으나, 탄소강의 녹층은 불연속적이며 박리되어 있다. 그리고 표면의 부식상태도 탄소강의 경우에 더 조밀한 국부 부식이 나타난다.

3.3 틈부식시험

Fig. 15는 틈부식시험 결과를 나타내었다. 틈

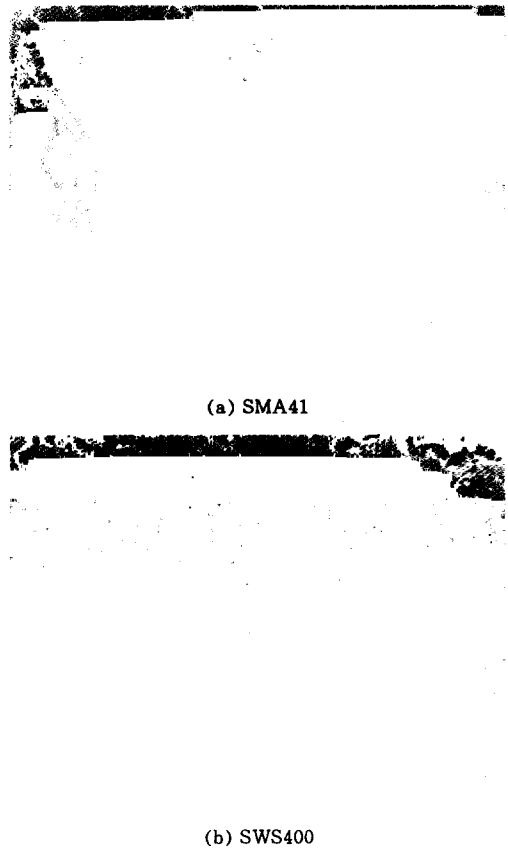


Fig. 14. SEM micrographs after potentiostatic test. (a) SMA41 (b) SWS400.

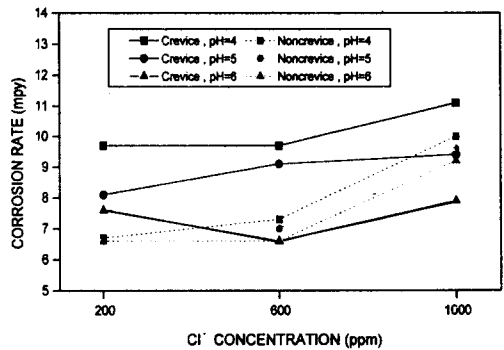


Fig. 15. Comparison of corrosion rates under crevice and noncrevice conditions.

부식은 염소이온농도 보다 pH의 영향이 크다. pH 5, 6에서는 틈부식의 영향이 미소하나, pH 4

1cm

Fig. 16. Photograph of SMA41 after 200h crevice corrosion test in 1000ppm Cl⁻ (pH=4).

에서 뚜렷이 나타난다. 스테인레스강의 경우에서도 염소이온농도보다 pH가 틈부식에 더 큰 영향을 미친다.¹⁶⁾

Fig. 16은 틈부식 시험 후, 틈부식 면의 표면 사진이다. 틈부분에서는 검게 나타난 부식 생성물이 관찰되며, 틈부식의 정도는 경미하였다. 일반적으로 틈부식은 산소농도차에 의해 발생한다.^{17,18)} 따라서, 산소의 존재 유무에 따른 부식 특성을 평가하기 위해 1000ppm Cl⁻ (pH=6) 용액에서 공기를 주입한 경우와 질소를 주입한 경우로 나누어서 1시간동안 정전위 분극시험을 행하였다(Fig. 17). 질소를 주입한 경우에 산소농도는 0.1ppm이고 공기의 경우에는 6ppm 정도가 되어 틈내부와 틈외부의 산소 농도차를 생기게 하였다. 산소농도가 0.1ppm인 경우에는 양극전류밀도가 초기에 안정된 거동을 보이나, 산소농도가 6ppm으로 증가한 경우에 전류밀도는 계속 증가한다. 일반적인 갈바닉 부식에서, 보다 귀한 전위값을 가지는 것은 음극이 되며, 전위값이 천한 것은 양극이 된다. 이 경우 전위값이 높은 틈외부는 음극이 되고, 전위값이 낮은 틈내부는 양극이 된다. 이러한 갈바닉 부식효과를 보기 위해 산소농도가 높은 경우(틈외부)의 음

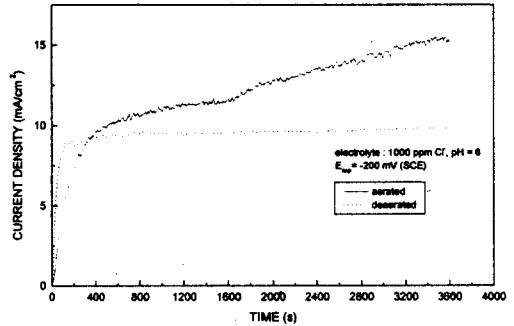


Fig. 17. Variation of anodic current density as a function of time under aerated and deaerated conditions at E_{app} = -200mV (SCE).

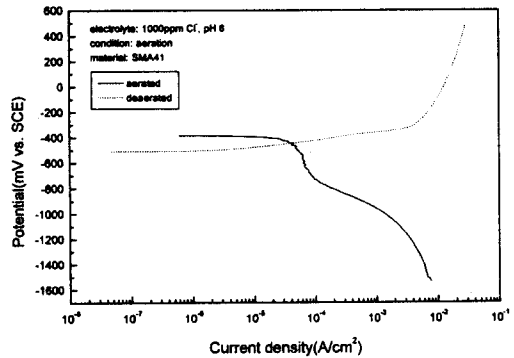


Fig. 18. Anodic polarization curve in deaerated and cathodic polarization curve in deaerated 1000ppm Cl⁻ (pH=6).

극곡선과 산소농도가 낮은 경우(틈내부)의 양극곡선을 Fig. 18에 나타내었다. 산소농도가 높은 틈외부는 부식전류밀도가 34.4 μA/cm², 부식전위는 -386.8mV를 나타내며, 산소농도가 낮은 틈내부는 부식전류밀도가 1.4 μA/cm², 부식전위는 -513.6mV를 나타내었다. 두 곡선이 만나는 점은 갈바닉 부식 전위와(-447mV) 갈바닉 부식전류밀도가(41.8 μA/cm²)되며, 양극의 부식속도는 갈바닉쌍을 형성하기 전보다 증가하고 음극의 부식속도는 감소한다(Fig. 19). Fig. 20에는 산소농도차로 인한 갈바닉 부식을 정량적으로 평가하기 위하여 시간에 따라 연속적으로 갈바닉 전류밀도를 나타내었다. 그러나, 산소농도

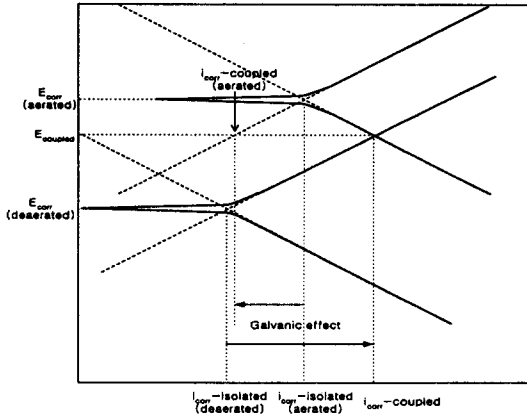


Fig. 19. Analysis of galvanic-coupling effects.

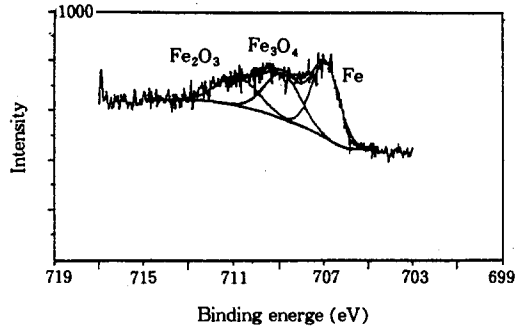


Fig. 22. XPS spectra of Fe 2p_{3/2} peaks in 200ppm Cl⁻ (pH=4) solution for 200h.

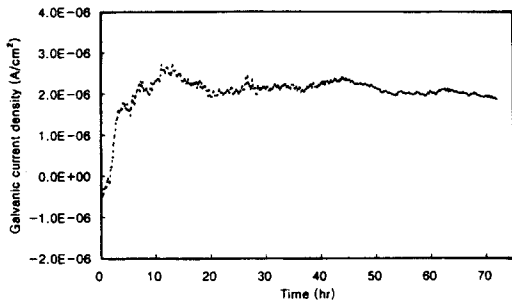


Fig. 20. Galvanic current density vs. time between aerated and deaerated electrodes.

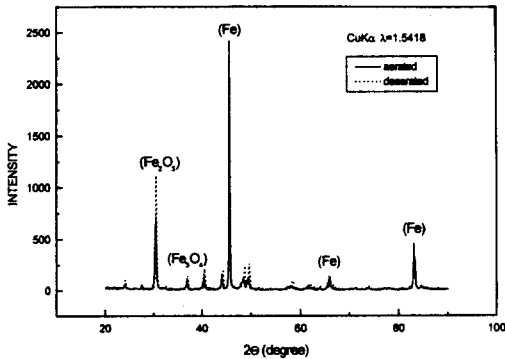


Fig. 21. XRD patterns of rust layer after potentiostatic test.

차로 인한 양극과 음극의 부식전위차가 작아서 갈바닉전류밀도는 2~3μA/cm²로 낮게 나타나고

있다. 표면에 생성된 부식층의 화학조성을 조사하기 위해 X-선 회절 pattern을 비교하였다. (Fig. 21) 산소농도에 상관없이 표면의 부식층은 Fe₂O₃와 Fe₃O₄로 구성되어 있다. 그리고 Fig. 22에서는 내후성강을 200ppm Cl⁻ (pH=4) 용액에 200시간 침지후에 XPS 분석결과를 나타내었다. X-선 회절분석 결과와 마찬가지로 부식생성물의 화학조성은 Fe₂O₃와 Fe₃O₄임을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 침지시험, Tafel 외삽법, 분극저항, 교류 임피던스법으로 측정된 부식속도는 상호보완적 관계가 있으며, 특히 침지시험과 분극저항시험 결과는 잘 일치하였다.
2. 내후성강은 산-염화이온 수용액에서 활성화 거동을 보이며 부동태피막을 형성하지 않는다.
3. 내후성강은 산소농도차로 인한 틈내, 외부의 갈바닉효과가 작아서 틈부식에 민감하지 않다.
4. 내후성강의 표면에 형성된 녹층은 Fe₂O₃와 Fe₃O₄으로 구성되어 있다.
5. 내후성강은 일반구조용강에 비하여 다소 균일하며, 연속적이며, 부착성 있는 부식층을 형성하여 내식성이 향상되었다.

후 기

본 연구는 1996년도 교육부 학술연구조성비 (신소재분야)에 의하여 연구되었음.

References

1. P. Albrecht, A. H. Naeemi, "Performance of Weathering Steel in Bridges, p. 11, National Cooperative Highway Research Program Report 272 (1984).
2. J. H. Wang, F. I. Wei, and H. C. Shih, *Corrosion*, **52**, p. 900 (1996).
3. H. Okada, Y. Hosoi, *Corrosion*, **26**, p. 429 (1970).
4. M. Stratman, K. Bohnenkamp, *Corrosion Science*, **27**, p. 905 (1987).
5. A. Raman, B. Kuban, *Corrosion*, **44**, p. 483 (1988).
6. J. C. Hudson, J. F. Stanners, *J. Ion St. Inst.* **180**, p. 271 (1955).
7. H. E. Townsend, T. C. Simpson, *Corrosion*, **50**, 546 (1994).
8. ASTM G78-89, 03.02, p. 322, ASTM, Philadelphia (1992).
9. ASTM G31, 03.02, p. 102, ASTM, Philadelphia (1992).
10. S. W. Dean, "Handbook on Corrosion Testing and evaluation", John Wiley, p. 171 (1971).
11. F. Mansfeld, *Corrosion*, **37**, 301 (1981).
12. ASTM G102-89, 03.02, p. 406, ASTM, Philadelphia (1992).
13. A. Orden, Electrochemical Measurement of Corrosion Rate, Paper No. 140, Corrosion 91, Cincinnati, OH.
14. ASTM G39-91, 03.02, p. 223, ASTM, Philadelphia (1992).
15. J. G. Kim, B. H. Lee, *J. of Korean Welding Society*, **15**, p. 498 (1997).
16. G. Karlberg, G. Wrangler, *Corrosion Science*, **11**, p. 499 (1971).
17. J. W. Oldfield, W. H. Sutton, *British Corrosion J.* **13**, p. 13 (1978).
18. I. L. Rosenfeld, I. K. Marshakov, *Corrosion*, **120**, p. 115 (1964).