

부식억제제의 성능 평가 방법들에 대한 비교 연구

원 덕 수 · 김 영 근 · 이 성 민 · 고 영 태 · 김 형 준* · 박 용 수**

한국가스공사 연구개발원, *포항제철(주) 기술연구소, **연세대학교 금속공학과

Comparison of Various Techniques Evaluating the Performance of Corrosion Inhibitors

D. S. Won, Y. G. Kim, S. M. Lee, Y. T. Kho, H. J. Kim*, Y. S. Park**

R&D Center/KOGAS 277-1, Il-dong, Ansan, Kyunggi 425-150, Korea

*Technical Research Laboratories, POSCO, 1, Koedong-dong, Nam-ku, Pchang, Kyungbuk 790-785, Korea

**Yonsei Univ., Dept. of Metallurgical Eng. 134, Shinchon-dong Seodaimoon-ku Seoul 120-749, Korea

In order to choose the optimum corrosion inhibitor, the proper test methods should be required to represent its performance in service environment. Most of inhibitors are mixture of inhibitors which suppress anodic and cathodic corrosion reactions and the informations of inhibitor types and mechanism are needed to evaluate corrosion inhibitor performance. From this point of view, many kinds of test method have been challenged to evaluate the corrosion inhibitor performance. The electrochemical test can be a powerful method if its composition and inhibition mechanism is known. But generally, the composition of commercial corrosion inhibitor is not released, and the application of electrochemical test methods is limited. The modified multiple crevice assembly (MCA) test was established to simulate the crevice corrosion in this study. Though good agreements were found between the lab and field results, this method is limited to a lab test. For monitoring crevice corrosion in the field, a thin film sensor was applied. The corrosion process was successfully monitored by measuring electrical properties of thin film sensor designed and fabricated at laboratory. Thus, this sensor is expected to be extensively used in the industrial facilities, especially, in the system which requires delicate corrosion control with extremely low corrosion rate.

Keywords : corrosion, inhibitor, test method, multiple crevice assembly, thin film sensor.

1. 서 론

부식억제제는 주어진 환경에서 금속 자체만으로는 내식성이 부족한 경우 부식 매질에 소량 첨가하여 부식을 억제하는 화학물질을 말한다.¹⁾ 부식

반응은 금속이 산화되는 산화 반응과 용존 산소의 환원이나 수소 발생과 같은 환원반응이 반드시 짝을 이루어 일어나게 된다. 이러한 양쪽반응 중 어느 하나만 억제하여도 금속은 부식되지 않는다. 따라서 부식억제제는 크게 음극 부식 억제제(cathod-

ic inhibitor)와 양극 부식 억제제(anodic inhibitor)로 나눌 수 있으며, 이 두 가지를 혼합하여 사용하는 경우도 있다. 각각의 이름이 의미하는 바와 같이 전자는 음극반응을 억제하는 형태이고 후자는 금속의 산화 반응을 억제하는 형태이다.²⁾

이와 같은 부식억제제에 대한 성능의 평가는 다음과 같은 이유에서 중요한 의미를 갖는다. 부식억제제의 성능 시험은 새로운 부식억제제를 개발하는 과정에서 혹은 기존 시스템에 적용되고 있는 경우 성능 확인에 있어서, 각 성분의 영향을 조사하고, 한 시스템과 다른 시스템간의 우열을 비교하기 위해서 필요하게 된다. 최적의 시스템을 선정하는데 있어서 평가법이 달라지면 그 결과도 달라지게 될 수 있으므로, 정확한 평가법은 투입된 부식억제제 시간이 경과함에 따라 발생하는 부식억제 성능의 감소를 감시하기 위해서도 반드시 필요하다.

이에 본 연구에서는 부식억제제에 대한 성분함량 등에 대한 사전 정보가 미약한 상태에서 4가지의 서로 다른 부식억제제가 함유된 용액에 대하여 무게감량 시험법, 부식전위(E_{corr}) 측정, 분극저항(R_p) 측정법 등의 다양한 실험법을 적용하여 부식억제제의 평가 방법의 관점에서 그 결과를 비교, 분석하였다.

또한, 본 연구에서는 부식억제 피막이 부동태 피막과 유사한 부식 거동을 보인다는 점에 착안하여 새로운 틸부식 시험법을 도입, 적용하였다. 즉, 스테인리스강 등의 틸부식 저항성 평가법으로 사용되는 ASTM G78을 응용한 부식억제제 함유 용액 중에서의 금속 틸부식 저항성 측정법⁵⁾ 및 틸부식 발생 여부 상시 감시 기법으로써 본 연구팀에서 개발한 박막형 전기 저항 센서에 대한 적용 가능성에 대하여 고찰하였다.

2. 이론적 배경

부식속도를 측정하는 방법은 크게 무게감량 측정법에 의한 실험 전후의 금속의 감소량을 측정하는 것과 전기 화학적인 방법이 있다.³⁾ 무게감량 측정법은 부식기구에 대한 어떤 가정 없이 직접적인 측정을 하는 것이며, 전기화학적 방법은 부식속

도에 대한 어떤 기구를 가정하고 측정하는데 차이가 있다.

무게감량법은 금속이 노출되는 부식 환경에 부식억제제를 첨가하여 부식시험 전후의 무게변화를 측정하는 것이다. 그 성능을 나타내는 척도인 방식 효율(Protection efficiency or percent protection)은 부식억제제가 첨가된 것과 그렇지 않은 경우의 부식속도 비를 의미하며 다음 식으로 구해진다.

$$\text{percent protection} = 100 \times \frac{\text{uninhibited corrosion rate} - \text{inhibited corrosion rate}}{\text{uninhibited corrosion rate}}$$

이 방법은 금속의 부식이 전면부식으로 진행되는 경우에 부식억제제의 성능을 비교할 때 편리할 수 있으나, 부식억제제가 첨가되었을 때의 실제 시스템에서 부식 상황을 효과적으로 나타내지 않는 문제가 있다. 왜냐하면 대부분의 부식억제제는 양극반응을 억제하여 금속을 보호하는 양극부식억제제가 주류를 이루고 있는데, 양극 부식억제제의 경우 부식억제 효과가 미치지 못하는 곳은 양극반응이 국부적으로 진행되고 부식억제 성능이 유지되는 곳은 양극반응이 억제되어 전체적인 무게감량은 적을지라도 국부부식이 심각하게 진행되는 것을 감지하지 못하기 때문이다. 이와 같이 국부부식이 진행되는 부식억제 시스템의 경우 방식 효율이 90% 혹은 95%이므로 효과적이라고 하는 것은 무리가 있다.

한편, 열전달매체액을 사용하는 열교환기의 경우 설비의 부식방지를 위하여 열전달매체액 내에 부식억제제를 첨가 사용하고 있다. 이들 부식억제제가 첨가된 열전달매체액은 사용기간이 증가함에 따라 첨가 화합물이 열분해 등으로 소진되어 부식억제 성능의 저하가 발생하는데, 부식억제 성능이 소진된 용액을 계속 사용할 경우 설비 부식에 의한 문제가 발생한다. 이에 자동차용 부동액 관리 규격인 KS M 2142의 부식성 시험법 등과 같은 무게감량 측정법을 주로 사용하여 부식억제 성능을 평가, 관리하고 있다. 그러나, 이 평가법은 전술한 바와 같이 국부부식이 발생할 경우 효과적인 데이터를 제시하지 못하는 등의 문제가 있다.

전기화학적 시험법은 수용액계에서만 적용되고

기상에서는 적용하기가 곤란한 면이 없지 않으나 전극전위(부식전위) 측정, 선형분극법 및 AC 임피던스법에 의한 분극저항 측정, 양극 및 음극 분극 곡선 측정 등의 여러 가지 방법이 있다.

이들 전기화학적 측정방법은 양극, 음극 혹은 혼합 부식억제제 등의 부식억제 작용 기구에 대한 분석과 실험실적 분석 면에서 매우 유용한 실험 방법이다.⁴⁾ 부식전위 측정법의 경우 부식억제제의 형태에 따라 나타나는 부식전위변화를 관찰함으로써, 금속표면에서의 부동태 피막 거동을 유추하는데 유용하다. 그리고 선형분극법 및 AC 임피던스에 의한 분극저항 측정법은 주어진 실험 조건에서 부식속도를 정확하게 측정할 수 있는 방법 중의 하나이며, 양극 및 음극 분극 거동 측정은 대상 금속표면에서의 부식반응 등을 확인할 수 있다. 따라서 이러한 전기화학적 실험 방법들은 대상 부식억제제의 정확한 부식억제 작용기구 및 상대적인 구별 등에 매우 유용한 실험방법이다. 그러나, 이와 같은 전기화학적 실험 방법은 상업용 부식억제제와 같이 여러 화학물질이 혼합되어 있고 그 함량정보가 부족한 경우 부식억제제간의 상대적인 평가는 가능하지만, 현장에서의 실제 부식 진행상태 등의 예측은 어렵다.

3. 실험 방법

본 연구에서 사용한 부식억제제 함유 용액은 제조회사, 구성 성분 그리고 제조회사 등이 모두 다른 것으로 총 4가지 용액에 대하여 실험하였다. 먼저 용액 A는 A사에서 제조하여 3년 동안 사용된 에틸렌글리콜(ethylene glycol : EG)계 부식억제제, 용액 B는 제조 후 5년 동안 설비에 사용된 EG계 부식억제제이다. 그리고, 용액 C는 부식억제제 사용 추천 농도가 1.5%이나 1.0%로 규정농도 이하로 투입된 수용액 그리고 용액 D는 부식억제 성능이 최상으로 유지되고 있는 신규 유기산계 부식억제제 용액이다.

3.1 무게감량시험(KS M2142)

무게감량 시험법은 KS M2142에 규정된 시험편

들(알루미늄, 주철, 탄소강, 황동, 뿔납, 구리)을 #320번 연마지로 연마하고, 아세톤 및 에틸알콜로 씻고 건조하여, 실온에서 데시케이터 속에 1시간 이상 방치한 후, 각 시험편의 무게를 0.1mg까지 측정 후 조립하였다. 그리고 시험용액은 상기 4개의 용액 중 A, B 용액을 선택하여, 가속실험을 위하여 각각의 용액에 Na_2SO_4 , NaCl , NaHCO_3 을 각각 100ppm 첨가하였으며, 시험 용액 750mL 속에 시험편을 침지하고 건조공기를 분당 100mL의 유량으로 불어넣으면서 온도를 88°C로 336시간 유지하였다. 이때 시험 중 용액의 증발 손실량은 증류수로 보충하였다. 무게감량 측정은 실험 후 시험편의 부식생성물을 제거한 후 무게를 0.1mg까지 측정하였다.

3.2 피막재생능 평가 실험

3.2.1 분극저항(R_p) 및 부식전위(E_{corr}) 측정

금속의 부식억제는 금속표면에 형성되는 부식억제피막의 안정성 및 재생능력에 의하여 결정된다는 점에 착안하여 부식억제제의 피막재생능을 평가하는 실험으로 부식전위 및 분극 저항을 측정하였다. 시험편을 12×12mm 크기로 절단한 후, 뿔납을 이용 전선연결을 하였으며, 에폭시수지로 mounting한 후, 연마지 #600까지 연마하였다. 탈지를 위하여 에틸알콜 중에서 초음파세척 후, 증류수 세척 및 건조 후, 피라미드사의 Micro-stop 락커를 이용 노출면적을 1 cm²로 조정하였다. 이후 시험편을 주어진 50°C의 실험 용액에 1시간 동안 침지하여 부식억제 피막을 형성시킨 후, 3.5wt% NaCl 용액 중에서 10mA/cm²의 양극전류를 10분간 인가하여 부식억제 피막을 인위적으로 파괴하였다. 그리고 시험편 표면을 증류수로 세척한 다음 원래의 부식억제 용액에 침지한 후 10분 간격으로 부식전위(E_{corr}) 및 선형분극법에 의한 분극저항(R_p)을 측정하였다. 이 방법은 부식전위의 회복시간으로부터 피막의 복구속도를 평가 할 수 있으며, 분극저항(R_p)으로부터 각 시간마다의 부식속도를 확인할 수 있는 방법이다. 본 연구에서 사용한 모든 전위값은 S.C.E.(Saturated Calomel Electrode)에 대한 상대적인

값이다.

3.2.2 Cyclic polarization 시험

분극시험 시편은 분극저항 측정 시험법과 같은 방법으로 준비하였으며, 273 Potentiostat(EG&G사) 및 CMS100(Gamry사)을 이용하여 분극시험을 실시하였다. 이 때 용액의 온도는 50℃로 유지하였으며, 실험은 시편을 -1.2V(vs. S.C.E.)에서 1,000초간 유지시켜 공기 중에 형성된 표면산화물을 제거한 후 실시하였다. 양극분극실험을 위하여 10mA/cm²의 전류밀도까지 전위를 인가하였으며, 주사속도는 0.5mV/sec이었다. 전류밀도가 10mA/cm²에 도달하면 -0.5mV/sec의 속도로 전위를 감소시켜 부동태 피막의 회복 거동을 보았다. 용액중의 용존 산소는 99.999%의 고순도 질소를 100cc/min의 속도로 10~30분간 불어넣어 제거하였다.

3.3 틈부식 실험

3.3.1 MCA 실험

Stainless steel의 틈부식 저항성 측정 실험방법인 ASTM G78의 Multiple Crevice Assembly (MCA, Fig. 1. 참조)를 응용하여 부식억제제가 함유된 용액 중에서 탄소강의 틈부식 저항성을 측정하였다. MCA는 테프론을 가공 제작하였으며, 시험편의 크기는 70×100×2mm 이며 중앙에 Ø12의 구멍을 내어 MCA를 stainless steel bolt로 체결할 수 있도록 하였다. 이때 조이는 힘을 일정하게 유지시키기 위하여 토크렌치를 이용, 토크를 2.0N·m로 일정하게 유지하였다. 시험용액은 부식성 부어를 위하여 2.1절에서 기술한 바와 같이 공격성 이온 NaSO₄, NaCl, NaHCO₃을 각각 100ppm 첨가한 후 88℃에서 5일간 실험한 후 결합부의 부식 진행 여부를 관찰하였다.

3.3.2 박막센서 적용

철박막을 Corning사의 슬라이드 글라스 위에 DC magnetron sputtering을 이용하여 제작하였다. 이때 기압(압력)은 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-6}$ torr.이었으며, 공정가스는 아르곤(Ar)이고 공정압

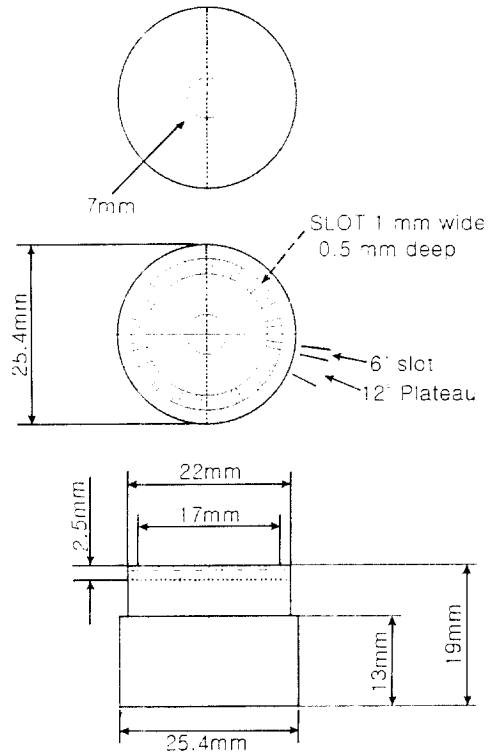


Fig. 1. Details of Multiple Crevice Assembly (MCA)⁵⁾. The test specimen places between serrated parts of MCA washer to form crevice.

력은 1~8 mtorr이었다. 박막 증착장치의 개념도를 Fig. 2에 나타내었다. 이렇게 제작된 철박막은 실크스크린법을 이용하여 Fig. 3과 같이 patterning 및 FeCl₃ 용액을 이용한 에칭(etching) 그리고 thinner(thinner)를 이용한 잉크제거 과정을 통하여 최종 철박막을 제작하였다.⁶⁾ 이렇게 제작된 박막에 틈부식 조건 부여를 위하여 Holder를 Fig. 4와 같이 제작하였다. Test pin은 박막 센서와의 전기적 접촉을 위한 스프링 pin이고 O-ring은 용액과의 접촉을 차단하는 역할을 한다. 또한 틈의 조성은 그림의 insert block을 이용하였으며, 조이는 힘은 joint bolt를 이용 조절하였다. 틈부식 진행 여부를 감지는 10분 간격으로 +10mV의 전위를 인가하여 이 때의 전류를 측정하여 전류량의 감소로서 부식의 진행 여부를 판단하였다.

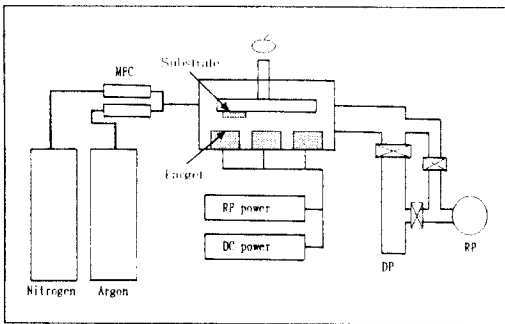


Fig. 2. Schematics of magnetron sputtering system. MFC : Mass Flow Controller, RF power : Radio Frequency Power, DP : Diffusion Pump, R_p : Rotary Pump.

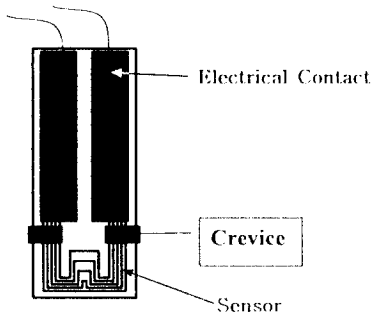


Fig. 3. Schematics of the pattern for thin film crevice sensor.

4. 실험결과

4.1 무게감량시험(KS M2142)

Table 1은 각각의 시편에 대해 14일 동안 부식억제제가 함유된 용액에 대한 무게감량시험 결과 및 무게감량 표준 한계치를 나타내었다. 여기에서는 실제 현장에 투입 운영중인 EG계 부식억제제 용액인, 용액 A 및 용액 B에 대한 실험 결과를 나타내었다. 이 시험법은 자동차용 부동액의 평가 기법으로 사용되고 있는 방법으로 열교환기의 재질이 탄소강으로 이루어졌음에도 불구하고 Al, Cu 등과 같은 이종 금속에 대한 실험 결과를 함께 제공하고 있다. 본 무게감량 실험에서 관심 있는 탄소강의 경우 기준 값은 $\pm 0.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 이나, 용액 A는 $0.004\text{mg}/$

Table 1. Results of weight loss measurement for solutions A and B

	Al	Cast Iron	Steel	Brass	Solder	Cu
Weight Loss limit(mg/cm^2)	± 0.2	± 0.2	± 0.2	± 0.1	± 0.2	± 0.1
Solution A	-0.10	+0.01	+0.004	-0.04	-0.12	-0.03
Solution B	+0.02	-1.69	+0.01	+0.01	+0.04	-0.01

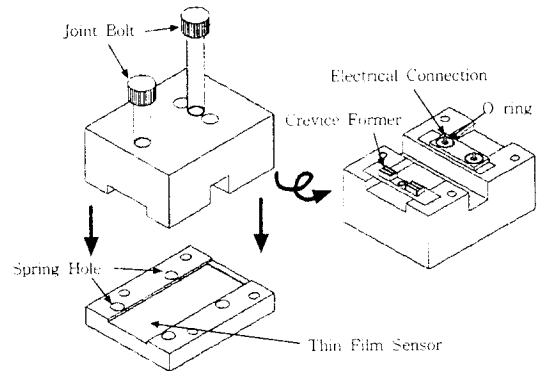


Fig. 4. Schematics of the holder for thin film crevice sensor.

cm^2 가 증가하였고, 용액 B는 $0.01\text{mg}/\text{cm}^2$ 가 증가하였다. 즉, 무게 감량이 발생하지 않고 오히려 증가하였다. 이는 부식생성물의 제거가 충분히 이루어지지 않았기 때문으로 보이나, 결국 분석 대상인 탄소강은 부식되지 않았음을 의미한다. 그러나 용액 B의 경우는 주철의 무게감량 값이 기준치를 벗어난 $1.69\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 무게 감소가 발생하여 주철에 대한 부식억제 기능은 저하되고 있음을 간접적으로 보여 주고 있다.

그러나, 상기와 같은 무게 감량 시험 결과 양호한 부식억제 기능을 유지하고 있는 것으로 평가된 열교환기의 내부를 직접 확인한 결과 Photo. 1와 같이 부식이 진행되고 있는 것을 확인할 수 있었다. 전술한 바와 같이 용액 A는 사용기간이 3년, 용액 B는 사용 기간이 5년이다. 따라서 이들의 부식억제 성능이 저하되어 부식이 발생한 것으로 보인다. 여기에서 주목해야된 사항은 부식이 틈부위에서 집중적으로 발생하고 있다는 점이며, 결국 무게감량 시험은 국부부식이 발생하는 경우 그 평가 지표로서의 의미를 크게 상실할 수 있다는 것을 알

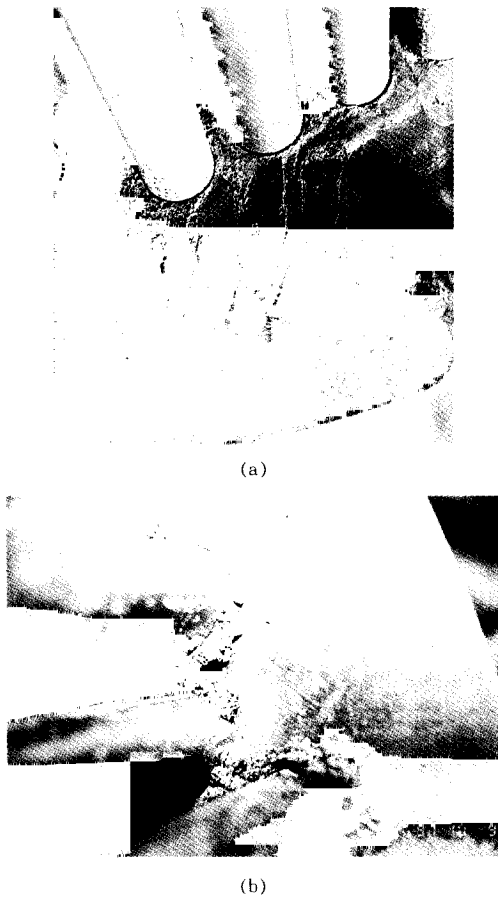


Photo. 1. Corrosion behaviors near the boundaries between pipes and support plate. (a) exposed to solution A. (b) exposed to solution B.

수 있으며 이에 대한 대체 평가법이 요구되어진다.

4.2 피막재생능 평가

4.2.1 분극저항(R_p) 및 부식전위($E_{corr.}$) 측정

이 실험법은 부식억제제에 의하여 금속표면에 부동태 피막이 형성되고 이 피막의 건전성에 의하여 부식억제 성능이 좌우되는 점에 착안한 실험법이다. 즉, 부식억제제 용액 중에 시편을 일정시간 침지시켜 부식억제 피막을 형성시킨 다음, 부식성 용액 중에서 시편에 양극 전류를 인위적으로 인가하여 피막을 파괴시킨 후, 다시 부식억제 용액에 침지시켰을 때, 손상된 피막의 회복능력을 측정하

는 실험방법이다. 실험 결과는 피막 파괴 후 시간에 따른 부식전위의 변화 및 선형분극법에 의한 분극저항 값의 변화로 나타난다. 부식억제제의 성능이 우수할 경우, 분극저항 값은 매우 큰 값을 나타낼 것이고 또한 큰 값으로 이동하는 속도도 매우 빠르게 나타날 것이다. 그러나 그렇지 못할 경우에는 분극저항 값이 작거나, 회복속도가 매우 느릴 것이다. 그리고 이와 같은 경향은 분극저항 측정이 아닌 부식전위 측정으로도 평가는 하는데,⁷⁾ 이는 대부분의 부식억제제가 양극부식억제제로 부동태 피막형성에 따라 부식전위가 양극방향으로 이동한다는 이론에 근거한 것이다.

이에 대한 실험 결과를 Fig. 5와 6에 나타내었다. 우선 Fig. 5의 분극저항값 측정 결과를 살펴보면, 용액 A는 피막 파괴 후, 시간에 따라 부식억제 피막의 재생에 의하여 분극저항값이 약 1시간에 걸쳐 상승하고 그 후 약 30k Ω 에서 안정화됨을 보인다. 그러나 용액 B의 경우는 침지시간이 경과하여도 10k Ω 이하의 낮은 값에서 안정화되고 있다. 그리고 규정농도 이하로 투입된 용액 C의 경우에는 분극 저항 값이 시간이 경과함에 따라 60k Ω 부근까지 지속적으로 증가하고 있는데 이는 지속적인 부식억제 피막의 보강이 이루어지고 있는 것으로 보인다. 그리고 신규 부식억제제의 경우 약 1시간 후에 100k Ω 대의 안정한 분극 저항 값을 보인다. 즉 분극저항 값의 비교에 의한 전면부식은 용액 B에서 가장 심하게 일어날 것으로 예상되고, 용액 A, 용액 C, 용액 D의 순서로 부식이 잘 일어나는 것으로 평가되었다. Fig. 6의 부식전위가 안정화된 후의 측정값을 살펴보면, 용액 B의 부식전위가 -240mV대로 가장 낮은 전위 값을 보이고, 나머지 용액들은 -160~-180mV 범위의 전위 분포를 보이고 있다. 그러나 전위의 안정화에 소요되는 시간은 용액 D, C, A, B의 순서로 길어지고 있음을 보이고 있다. 즉, 이 순서로 측정된 분극 저항과 같은 경향으로 부식억제 피막의 안정화가 이루어짐을 보여준다.

4.2.2 Cyclic polarization 시험

Fig. 7은 상기의 부식억제 용액들에 대한 Cyclic

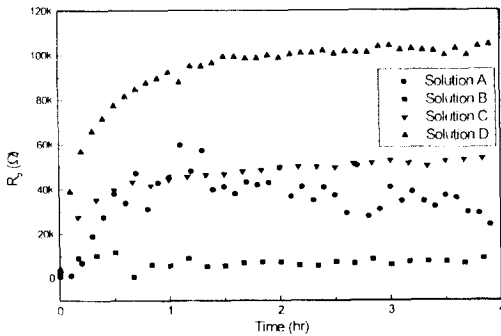


Fig. 5. Variation of polarization resistance with time at 50 °C.

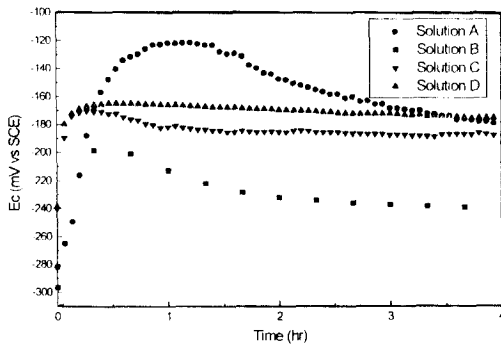


Fig. 6. Variation of corrosion potential with time at 50 °C.

polarization 시험결과이다. 이 실험법은 부동태 피막 파괴 전위 이상으로 전위를 상승시킨 후, 역방향으로 주사할 경우 피막의 회복 전위를 나타내는 실험법이다. 실험결과를 살펴보면, 규정농도 이하의 부식억제제가 함유된 용액 C의 경우는 약 500mV에서 부동태 피막의 파괴가 시작되고 -60mV에서 파괴된 부동태 피막의 재생이 시작된다. 따라서 대부분의 전위 영역에서 파괴된 부동태 피막의 재생이 어려운 것을 보여준다. 그러나 나머지 용액 A, B, D의 경우는 부동태 피막 파괴 전위가 800mV 이상으로 높은 값을 보이고, 10^{-2}A/cm^2 의 전류밀도까지 전위가 인가된 후의 역방향 주사에서도 높은 전류밀도는 바로 감소하여 피막의 복구가 신속히 이루어짐을 알 수 있다. 즉, cyclic polarization 실험 결과에서는 용액 C의 경우를 제외

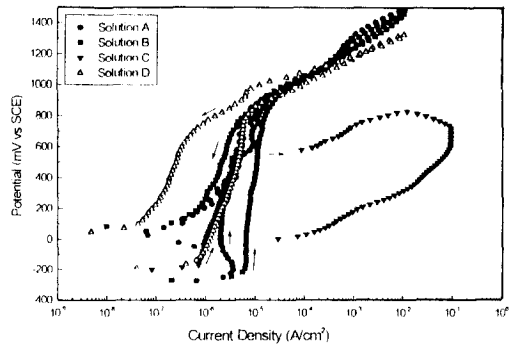


Fig. 7. Results of Cyclic polarization curves.(scan rate : 0.5mV/sec, 50 °C, deaerated).

하고는 양호한 부식억제 성능을 유지하고 있음을 보여주고 있다.

4.3 틈부식 실험

4.3.1 MCA

Photo. 2는 Stainless steel의 틈부식 저항성 측정 실험방법인 ASTM G78의 Multiple Crevice Assembly(MCA, Fig. 1. 참조)를 응용하여 상기 부식억제제가 함유된 용액 중에서의 틈부식 저항성 실험 결과이다. 본 실험은 KS M2142의 무게 감량 실험법이 틈부식을 효과적으로 평가하지 못하는 단점을 갖는 것에 착안하여 KS M 2142와 유사한 조건에서 다만 인위적인 틈의 조성만 변화시킨 것이다. 그리고 실험 결과를 살펴보면, 용액 A의 경우 MCA와의 접촉부에 약간의 틈부식이 감지되고 있고 그 정도는 용액 B, 용액 C의 순서로 심해짐을 보이고 있다. 특히 용액 C의 경우 틈 내부 전체에서 심한 부식이 진행되고 있는 것 보여준다. 반면에 최상의 부식억제 성능을 유지하고있는 용액 D의 경우는 접촉부에서 전혀 부식이 발생하지 않았다. 이상의 MCA를 이용한 틈부식 실험 결과, 부식억제제의 성능저하에 의한 틈부식의 진행여부를 판단할 수 있었으며, 현상 확인 결과와 유사한 경향을 보여준다.

4.3.2 박막센서 적용

상기의 MCA법이 부식억제제의 종류에 관계없

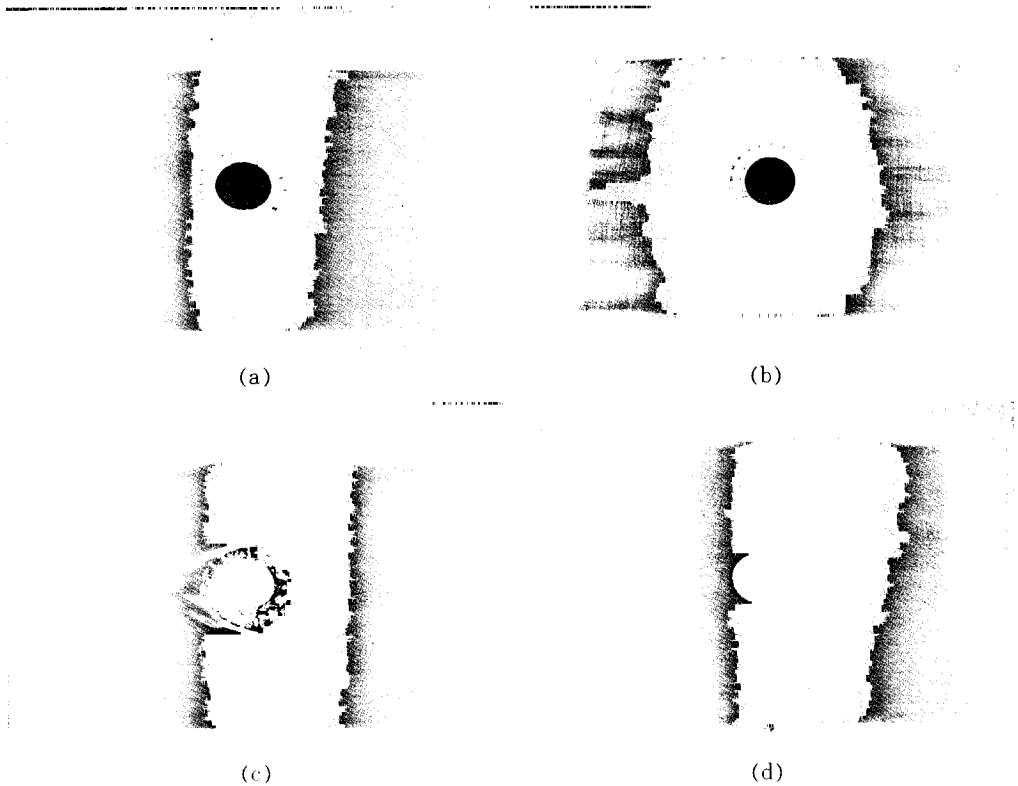


Photo. 2. MCA results of crevice corrosion. (a) Solution A (b) Solution B, (c) Solution C (d) Solution D.

이 각 평가대상 용액의 부식억제 성능을 실제 상황과 유사하게 평가하고 있으나, 이 방법은 실험실에서의 가속 조건에 의한 실험법으로서 주기적인 평가에 의해서만이 용액의 부식억제 상태를 파악할 수 있는 단점이 있다. 이에 본 연구에서는 실험실에서의 주기적인 평가가 아닌, 현장에서의 부식 발생 monitoring 기법으로서 전기저항형 박막 틈부식센서를 적용 실험하여 보았다.

Fig. 8은 전기 저항형 박막센서를 이용한 실험결과인데, 진술한 DC magnetron sputtering을 이용하여 슬라이드 글라스 위에 600nm로 증착, patterning한 박막 시편을 50℃의 각 실험용액 중에 침지시킨다. 이 때, 부식이 진행되면, 박막센서의 세션 단면적이 감소하거나, 단락되어 전기 저항이 증가하는 원리를 이용 부식의 진행 여부를 측정한다. 전기 저항의 측정은 전위를 박막 센서의 양단에 +10mV의 10분 간격으로 2초간 인가하고, 이

때 흐르는 전류를 측정하여 센서선의 단락 여부를 측정한다. 그리고 본 실험에서는 부식억제제 함유 용액에서의 부식이 대부분 틈부식에 의하여 진행된다는 점에 착안하여, 센서선의 노출부 중 일부를 Fig. 3과 같이 인위적인 틈을 조성하여, 이곳에서 틈부식이 발생하도록 하였으며, 실험 후의 표면 관찰 결과, 부식에 의하여 단락된 곳은 모두 인위적으로 조성된 틈새 부위였으므로, 틈부식 조건이 어느 정도 보사 되었음을 확인하였다.

용액 C의 규성농도 이하로 투입된 경우에는 실험 시작 2시간만에 틈부식에 의하여 센서 line이 모두 절단되어 전류가 급격히 감소한 것을 알 수 있다. 그리고 용액 B는 20시간 경과 후에, 용액 A는 65시간 경과 후에 센서 선이 모두 부식에 의하여 절단된 결과를 보여 주고 있다. 그러나 신규 부식억제제가 적용되어 양호한 부식억제 성능을 발휘하는 용액 D의 경우에는 실험 기간동안 일정한

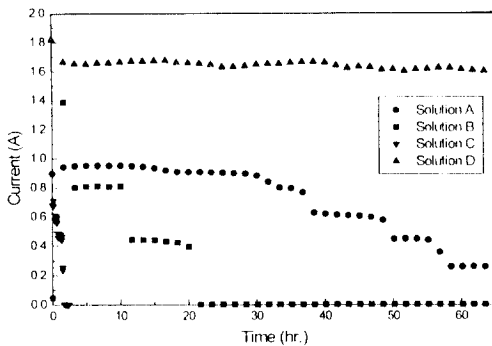


Fig. 8. Change in current of the thin film crevice sensors with time at the potential of 10mV (50°C).

Table 2. Comparison of various test methods used in this study

	Weight loss	E_{corr} , R_p	Cyclic polarization	MCA	Thin film sensor
Corrosion rate quantification	○	△	×	×	△
Uniform corrosion measurement	○	○	○	○	○
Crevice corrosion sensitivity	×	△	△	○	○
Corrosion monitoring	×	○	×	×	○
Understanding mechanism	×	○	○	×	×

전류 값을 보임으로써, 틈부식의 진행이 없음을 알 수 있다. 따라서 본 박막센서를 이용한 틈부식 저항성 실험을 통하여, 실제 설비 중에서의 틈부식 상황과 일치하는 경향을 확인할 수 있었다.

5. 고 찰

이상의 실험 결과 실제 열교환기의 열매체액으로 장기간 사용되어 부식억제제의 성능 저하가 확인된 용액과 규정농도 이하의 부식억제제가 첨가된 용액 등을 대상으로 각종 실험 방법으로 측정된 실험결과를 Table 2와 같이 고찰하여 보았다.

통상적으로 부식억제제의 성능 평가법으로 널리

이용되고 있는 무게감량 실험법은 부식억제제의 고갈 등에 의한 부식의 발생이 전면적으로 발생할 경우에는 부식속도의 정량화 측면에서 유리하나, 대부분의 경우에는 틈새와 같은 취약부에서 집중적으로 부식이 진행되어 효과적인 판단 기준을 제공하지 못하는 것을 본 실험을 통하여 확인할 수 있었다.

피막재생능 측정법인 분극저항(R_p) 및 부식전위(E_{corr}) 측정법은 균일 부식에 의하여 부식이 진행될 경우 부식속도의 정량화가 가능하고, 부식억제제의 작용 기구, 부동태 피막의 파괴 및 복구 거동 연구 등에 유용한 분석 자료를 제공할 수 있다. 그러나, 이들 결과를 정확하게 해석하기 위해서는 대상 부식억제제의 구성 성분 및 작용 기구 등에 대한 정보가 필요하다, 대부분의 상용 부식억제제는 그 구성 성분이 know-how로 알려져 있지 않은 실정이다. 따라서 전기화학적 실험을 통한 사용 부식억제제의 노후화 정도를 정확히 평가하고, 교체 시기 등의 제시 등에는 어려운 면이 있다.

그리고 cyclic polarization에 의한 실험 방법 역시 부식억제 피막의 파괴와 생성 거동이 공식 부식의 형태로 진행할 경우에는 효과적일 것으로 예상되나, 본 실험 대상의 부식억제제 용액들과 같이 공식 부식의 형태가 아닌, 틈부식의 형태로 진행될 경우에는 변별력이 없음을 확인하였다. 그러나 실제 설비의 구조가 틈새부위를 완전히 제거하여, 틈부식이 발생할 소지를 충분히 제거할 수 있다면, 부식억제 피막의 파괴 및 회복거동 등의 부식억제 기구 규명 등에 사용될 수 있다. 이상의 실험에 의한 각종 결과로부터 전기화학적 평가법은 실험 대상 부식억제제간의 상대적인 비교 우열을 참고하는데에는 적절한 것으로 확인되었다.

MCA를 이용한 틈부식 실험법의 경우, 부식속도의 정량적인 측정이나, 부식의 작용 기구 규명 등에는 사용이 어려우나, 부식억제제의 사용기간, 조성, 제조사 등의 차이에도 불구하고 실질적으로 설비의 부식 진행 여부를 실험실적으로 판단하는데 매우 유용함을 보여주고 있다. 그러나, 이 실험법 역시 실험실적 조건에서 어느 정도의 가속 조건에서의 단기간 실험 결과이므로 실제 사용 조건과는

다소 다른 결과를 나타낼 수 있는 문제점이 있으므로, 적용 설비별 정확한 사용 환경 모사가 필요하다.

한편, 전기저항형 박막 센서의 경우, 부식억제제의 작용 기구 규명에는 적용이 어렵지만, 균일 부식 및 틈부식의 발생 여부를 계속적으로 monitoring할 수 있었다. 부식억제제의 성능이 완전하게 유지될 경우에는 부식에 의한 손상이 발생하지 않지만, 부식억제 성분 농도의 저하 및 공격성 이온의 축적에 의한 틈부식이 발생할 경우, 박막센서의 두께가 600nm로 매우 얇기 때문에 부식 발생 초기에 센서선의 단락이 발생하고, 이에 따른 저항의 증가로 이상 징후를 쉽게 발견할 수 있다. 또한 부식의 진행 여부를 육안 확인이 아닌 저항 증가 여부로 판단하기 때문에 설비 내부의 관찰 없이 외부에서 저항 점검만으로 부식진행 여부를 판단할 수 있다. 따라서 이 기술은 극히 낮은 부식 속도를 요구하는 시스템에 적용할 경우, 매우 유용한 부식 감시법으로 사용될 수 있는 것으로 판단된다.

6. 결 론

구성 부식억제제의 종류 및 상태가 상이한 4가지 부식억제제 함유 용액에 대한 부식억제 성능 평가 방법을 비교 조사하기 위하여, 박막센서를 이용한 다양한 실험 및 현장 확인 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 무게감량 측정법에 의한 실험은 전면부식에 의해 부식이 진행될 경우에는 효과적일 수 있으나, 틈부식과 같은 국부부식이 발생할 경우의 평가법으로는 부적절하고 이는 실제 현장 적용 결과에서도 확인할 수 있었다.

2. 부식전위(E_{corr}) 및 분극저항(R_p) 측정에 의한 피막재생능 평가 실험은 부식억제 피막의 건전성 평가에는 유용하였으나, 실질적인 부식의 진행 여부 판단에는 불명확하였다. 따라서 전기화학적 실험에 의한 부식억제제의 평가는 부식억제제의 작용 기구 및 구성 성분 등에 대한 기초지식이 반드시 필요하다고 판단된다.

3. MCA를 이용한 틈부식 실험법은 부식억제제의 성능저하에 의한 틈부식 발생을 실험실적으로 매우 잘 묘사하고 있으며, 실제 현장 결과와도 잘 일치하는 결과를 보였다.

4. 박막센서를 이용한 틈부식 실험법은 육안 확인이 어려운 설비 내부의 틈부식 진행 여부를 설비의 가동 중단 없이 틈부식의 발생 여부를 판단할 수 있는 현장 monitoring법으로 그 적용가능성을 확인 할 수 있었다.

후 기

본 연구 논문의 일부는 한국가스공사의 연구비 지원으로 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

References

1. Norman Hackerman, Paper presented at the CORROSION/89 symposium by NACE, "Reviews on Corrosion Inhibition Science" edited by A. Raman and P. Labine, p. I-1-1 (1993).
2. I. L. Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, p. 79, McGraw-Hill Inc., U.S.A. (1981).
3. A. D. Mercer, European Federation of Corrosion Publications, Number 11, Corrosion Inhibitors, p. 145, the Institute of Materials, Great Britain (1994).
4. A. M. Shams El Din, M. N. H. Moussa, E. A. El Sum, *Proc. 11th Int. Corrosion. Cong.*, vol. 3, p. 3155, Florence Italy (1990).
5. ASTM G78-95 Standard Guide for Crevice Corrosion Testing of Iron-Base and Nickel-Base Stainless Alloys in Sea Water and Other Chloride-Containing Aqueous Environments, American Society for Testing and Materials (1998).
6. Young-Geun Kim, Deok-Soo Won, Hong-Seok Song, Seong-Min Lee, Young-Tai Kho, Il-Hwan Bang, Jiyoung Kim, *The 194th Meeting of the Electrochemical Society*, Abstract No. 320 (1998).
7. J. M. Abd El Kader, A. A. El Warraky, A. M. Abd El Aziz, *British Corrosion Journal*, 33, 139 (1998).