

## 대기중에서 형성된 강의 부식 생성물

오 세 진, 이 성 수\*, 이 상 우\*\*, 김 인 수\*\*, 김 성 진\*\*, 조 경 식\*\*

주성대학 음향전자기기학과, \*서원대학교 정보통신공학과, \*\*금오공과대학교 재료금속공학부

### Corrosion Products formed on Steels under Atmospheric Environments

Sei Jin. Oh , Sung-Soo Lee\*, Sang Woo Lee, Insoo Kim, Sungjin Kim\*\*

*Department of Acoustics Electronics Engineering, Ju-Seong College.*

*\* Department of Information and Communication Engineering, Seo-Won University.*

*\*\*Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Kumoh National University of Technology*

The atmospheric corrosion products formed on the different types of steels at two different exposure conditions were investigated using Mossbauer, Raman spectroscopy and XRD. The corrosion products formed on all the coupons were composed of goethite and lepidocrocite. The existence of magnetic maghemite in the corrosion products on the carbon steel at the coastal site was a cause of the high corrosion rate. The inner layer, a protective layer, mainly composed of goethite. The larger fraction of superparamagnetic goethite with decreasing the mean particle size of goethite, in the corrosion products was closely related to reduction in corrosion rate in the marine and rural sites. The outer layer of the corrosion products on all the steel coupons was consisted of the interdispersed lepidocrocite and the small amount of goethite. The larger amounts of silicon in the steel were helpful to form superparamagnetic goethite.

*Key words : atmospheric corrosion products, superparamagnetic, goethite, a protective layer, magnetite, maghemite*

### 1. 서 론

강 구조물이 대기 중에 폭로되면 표면에 부식 생성물이 형성되어 구조물의 수명을 단축시킨다는 것은 잘 알려져 있는 사실이며, 따라서 강 표면에 발생한 부식 생성물의 형성 및 상변화에 대한 연구는 매우 중요하다고 말할 수 있다. 이에 대한 연구는 대기 중에서 강 구조물의 수명 연장이 가능하며, 비슷한 대기 환경 조건에서 강의 부식 과정들을 예상할 수 있다. 지속되는 부식 생성물의 형성은 많은 Fe의 손실을 수반하나, 내후성강에서 형성되는 보

호막은 Fe의 손실을 최소화할 수 있는데, 이는 완벽한 보호막 형성이 내후성강의 부식속도를 크게 감소시키기 때문인 것으로 알려져 있다.<sup>1-9)</sup> 이와 같이 강의 종류가 부식 생성물의 형성에 커다란 영향을 주는 것처럼, 대기 환경조건도 강의 부식에 영향을 줄 수 있는 중요한 요소가 된다.<sup>10)</sup> 이는 동일한 강종이 다른 환경조건에서 폭로되었을 때, 철의 부식 과정이 달라질 수 있기 때문이다. 또한, 일반적으로 대부분의 부식실험은 실험실에서 가상된 특별한 조건에 의해 수행되었기 때문에, 대기 중에서 일

어나는 부식 생성물의 형성 과정을 설명하는데 있어서 제한적일 수 있다.

따라서 대기 중에서 발생하는 강의 부식을 연구하기 위해서는 대기 중에서 형성된 부식 생성물이 좀 더 적합할 것으로 예상되므로, 본 연구에서는 강의 부식 생성물들에 대한 이해를 높이기 위하여, 다른 대기 환경조건을 갖는 해안 지역과 시골지역의 대기 중에서 부식된 철강에 형성된 부식 생성물들을 연구하였으며, 또한 내후성강에서 부식속도를 감소시키는 보호막의 형성에 관해서도 조사하였다.

## 2. 실험 방법

사용된 강종은 내후성강, Cu 함유강과 탄소강 등이었다. 여기에서 내후성강은 두 가지 종류(A588과 A242)로 나눌 수 있으며, A588 내후성강은 실리콘과 니켈의 함유량에 의해서 다시 세 종류로 분류되며, 이들 강종에 대한 합금성분을 표 1에 나타냈다. 시편들은 해안지역과 시골지역에서 폭로되었으며, 각 폭로지역의 정확한 지리적 위치와 대기 중의 Cl<sup>-</sup>와 SO<sub>2</sub>의 측정 양들이 표 2에 보여진다. 해안지역으로는 온화한 해안 환경조건으로 분류되는 대서양 해변으로부터 250m 떨어져 있는 North Carolina주의 한 해변이었으며, 시골지역으로는 반경 약 50km 이내에는 산업지역이 없는 Pennsylvania주의 Picono

Table 1. Chemical Composition of Specimens

(Unit : Wt.%)

	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Cu	Al	ASTM steel type
A35	0.09	0.65	0.11	0.032	0.29	0.66	0.52	0.27		Weathering Steel(A242)
A37	0.18	0.73	0.007	0.017	<0.01	<0.01	0.02	0.015	<0.005	Carbon Steel
A38	0.04	0.36	0.006	0.024	<0.01	0.01	0.01	0.26	<0.005	Cu Bearing Steel
A45	0.14	0.97	0.012	0.016	0.12	0.31	0.59	0.36	0.037	Weathering Steel(A588)
A50	0.12	1.06	0.006	0.013	0.77	0.01	0.59	0.33	0.038	Weathering Steel(A588)
A52	0.14	1.00	0.009	0.018	0.75	0.31	0.57	0.35	0.052	Weathering Steel(A588)

Table 2. Environmental condition of different exposure

Area	Exposure period (yr)	Site name exposed	Latitude/Longitude	Cl <sup>-</sup> (g/m <sup>2</sup> ·Yr)	SO <sub>2</sub> (g/m <sup>2</sup> ·Yr)
Coastal	16	Kure Beach, NC	34N/78W	39(1)	4.1(2)
Rural	16	Saylorsburg, PA	41N/75W	no data(3)	6.2(4)

- (1) : LaQue Center for Corrosion Technology, Kure Beach, NC에 의해 측정된 대기 중의 평균 chloride 함유량 (1962년부터 1995년까지).
- (2) : LaQue Center for Corrosion Technology, Kure Beach, NC에 의해 측정된 대기 중의 평균 SO<sub>2</sub> 함유량 (1994년부터 1995년까지).
- (3) : 측정되지 않았음
- (4) : Saylorsburg, PA에서 측정된 대기 중의 평균 SO<sub>2</sub> 함유량 (1978년부터 1982년까지).

산을 채택하였다. 또한 모든 시편들이 수평면으로부터 30°의 각도로 기울어진 상태로 16년 동안 폭로되었으며, 하늘로 향한 쪽의 표면에 형성된 부식 생성물을 조사의 기준 대상으로 채택하여 비교 검토하였다.

부식 생성물의 연구는 XRD, Mossbauer분석과 Raman 분석에 의해 수행되었으며, 투과 모스바우워 분석(Transmission Mossbauer Spectroscopy, TMS)을 위해서는 부식 생성물들은 시편의 표면 약 (1×2) cm<sup>2</sup>로부터 물리적인 방법에 의해 채취한 것을 사용하였다. 그러나 해안지역에서 폭로된 시편 A37은 거의 모든 시편이 부식되었기 때문에, 강의 표면에서 떨어져 나온 부식 생성물을 TMS분석에 사용하였다. 이 때 상온(300K)과 저온(77K)에서 얻어진 모스바우워 스펙트럼들을 transmission integral에 의해 fitting한 후, 각 부식 생성물 상(phase)들의 상대적 구성비율을 결정하였다. 여기서 모스바우워 면적에 의한 구성비율을 Fe 원자수에 의한 구성비율로 전환을 위하여, 각 부식 생성물의 relative recoilless fraction을 이용하였다.<sup>11)</sup>

또한, 시편에 형성되어 있는 부식 생성물은 XRD 분석과 라만 분석에 의하여 조사되었으며, 부식 생성물의 각 성분을 분리하기 위하여 10°~120° 사이의 XRD 회절상을 기록하였다. 그리고 부식 생성물 중에서 56.4°에서 높은 강도 피크를 갖는 아카가나

이트( $\beta$ -FeOOH)의 존재 여부를 좀 더 명확하게 규명하기 위하여  $50^\circ \sim 60^\circ$ 의 범위에서의 별도의 XRD 회절상도 조사하였다. 부식 생성물의 단면이 Raman 분석에 의해서 조사될 때, 레이저의 최대 출력(25mW)이 Raman 신호의 강도를 높이기 위하여 사용되었다. 그러나 레이저의 열로 인한 부식 생성물의 상변환을 방지하기 위하여, 필요에 따라 가끔 낮은 레이저 출력(6.25mW)을 사용하기도 하였으며, 이들 Raman 스펙트럼들을 한 상업용 fitting 프로그램(Peakfit)에 의해 fitting한 후 Raman 피크들의 위치들을 결정하였으며, 그 피크 위치들을 순수한 부식 생성물 성분들로부터 얻은 피크들의 위치들과 비교한 후 각각의 Raman 스펙트럼에 대한 부식 생성물의 성분을 결정하였다.

### 3. 결 과

#### 3.1 XRD 분석

모든 시편들에 형성된 부식 생성물에는 표 3에서 보여지는 바와 같이 게사이트( $\alpha$ -FeOOH)와 레피도크로사이트( $\gamma$ -FeOOH)의 존재가 확인되었으며, 두 생성물의 상대적인 강도 비율은 시편의 종류 및 폭로 환경에 의해 차이가 있음을 알 수 있었다. 또한  $10^\circ \sim 120^\circ$  XRD회절상에서 모든 시편에서 검출되는 페라이트( $\alpha$ -Fe) 피크는 부식 생성물의 두께가 균일하지 않음에 기인한 것으로 예측된다. 이들 부식 생성물에 대한 XRD 회절상은 시편의 종류 및 폭로 환경에 상관없이 비슷하였다.

그러나 해안지역에서 폭로된 시편 A37의 XRD회절상은 다른 모든 시편에서 얻은 XRD회절상과 차이가 있었는데, 그 것은 해안지역에 노출된 시편 A37의 경우에만 부식 생성물에 마게마이트( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 또는 마그네타이트(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)가 존재하였기 때문이다. 즉,  $50^\circ \sim 60^\circ$ 에서 기록된 XRD회절상에서 A37 시편이외의 모든 다른 시편에서는 아카가나이트 성분에 해당하는  $56.4^\circ$ 에서의 피크가 명확하게 나타나지 않았으며, 이는 각 시편들에 형성된 부식 생성물에 아카가나이트가 존재하지 않는다는 것을 의미한다. 그러나 해안 지역에서 노출된 A37 시편에 형성된 부식 생성물의 XRD회절상에서  $56.4^\circ$ 에 전기적 noise처럼 보이는 매우 작은 피크가 존재하였으며,

Table 3. Chemical analysis data of different corrosion products using XRD.

Area	Specimen	XRD analysis			
		$\alpha$ -FeOOH	$\gamma$ -FeOOH	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\beta$ -FeOOH
Coastal	A35	yes	yes	no	no
	A37	yes	yes	yes	possible*
	A38	yes	yes	no	no
	A45	yes	yes	no	no
	A50	no	no	no	no
	A52	no	no	no	no
Rural	A35	yes	yes	no	no
	A38	yes	yes	no	no
	A45	yes	yes	no	no
	A50	yes	yes	no	no

\* : exist possible

이 피크로 볼 때 시편 A37의 부식 생성물에 아카가나이트의 존재 가능성을 완전히 배제할 수는 없었다.

#### 3.2 Mossbauer 분석

그림 1은 시골지역에서 폭로되어진 시편 A45의 부식 생성물에 대한 모스바우어 스펙트럼이며, 그림 1(a)는 상온에서 기록된 모스바우어 스펙트럼으로 게사이트( $\alpha$ -FeOOH(m))로부터 기인된 6개의 피크 세트(sextet)와 아카가나이트( $\beta$ -FeOOH), 레피도크로사이트( $\gamma$ -FeOOH), 작은 입자들의 게사이트( $\alpha$ -FeOOH(S1과 S2))와 마게마이트( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(S))로부터 기인된 중첩의 피크(doublet)로 구성되었다. 여기에서 게사이트(m)는 상온에서 자기적 성질을 갖는 게사이트(>15nm)이며, 게사이트(S1)는 상온에서는 초상자성(superparamagnetism)을 지나고 저온에서 자기적 성질을 갖는 작은 입자의 게사이트(10~15nm), 게사이트(S2)는 상온과 저온에서 모두 초상자성을 갖는 보다 작은 입자의 게사이트(<10nm)이며, 마게마이트(S)는 상온에서 초상자성을 지나고 저온에서 자기적 성질을 갖는 매우 작은 입자의 마게마이트를 의미한다. 게사이트(m)을 fitting하기 위하여 초미세자기장분포가 사용되었으며, 이 때 최대 초미세자기장은 300 kOe이었다. 이 최대 초미세자기장은 게사이트(m)의 평균 입자크기

가 약 20~30nm에 해당되고, 계사이트(S1과 S2)가 doublet속에 존재함을 의미한다.<sup>12)</sup> Doublet속에 아카가나이트, 레피도크로사이트, 마게마이트(S)들이 부식 생성물속에 계사이트(S1과 S2)와 함께 존재할 수 있다고 가정하는 이유는 아카가나이트, 레피도크로사이트, 마게마이트(S)의 모스바우워 파라메타들이 계사이트(S1과 S2)과 거의 같아서 그들 사이의 완벽한 분리가 불가능하기 때문이다.<sup>13)</sup> 그러나 아카가나이트가 존재할 수 있는 가능성은 표 3의 XRD분석 데이터에 의해 배제된 바 있으며, 이 doublet으로 특징지어지는 부식 생성물의 구성비율은 전체 부식 생성물의 58%에 해당된다.

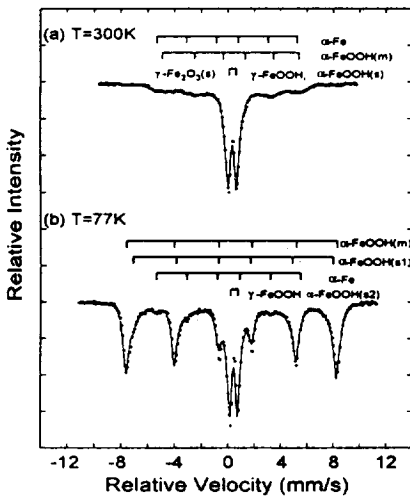


Fig. 1. Mossbauer spectrum of corrosion products of specimen A45 exposed at rural area.

저온에서 기록된 모스바우워 스펙트럼(그림 1(b))의 분석에 의하면, 부식 생성물이 계사이트(S1+S2), 레피도크로사이트, 마게마이트(S)들로 구성되어 있음을 보여준다. 특히 doublet은 레피도크로사이트와 계사이트(S2) 성분으로 구성되었다. 상온에서보다 doublet의 구성비율은 27% 감소한 반면에, sextet의 구성비율 73% 증가하였다. 그 원인은 계사이트(S1)과 마게마이트(S)들이 온도가 낮아짐에 의해 완화시간이 증가하여 초미세자기장(hyperfine field)을 갖기 때문이다. 계사이트(m+S1, >10nm)의 구성비율은 상온에서의 구성비율에

비하여 증가하였다. 그리고 저온에서도 초상자성 성질을 갖는 계사이트(S2, <10nm)의 구성비율은 8%로 결정되었다. 따라서 부식 생성물 내에서 전체 계사이트(m+S1+S2)의 구성은 76%정도이며, 24%의 계사이트가 상온에서의 doublet으로부터 기인되었음을 보여준다. 이 때 doublet의 구성비율은 27%로서, 19%의 레피도크로사이트와 8%의 계사이트(S2)가 더해진 비율이다. 그리고 마게마이트(S) 성분은 계사이트(S1)의 스펙트럼 성분 안에서 분리되지 못하였으나, 라만 분석에 의해 약 5% 정도로 추정되었다. 표 4에는 저온에서 분석된 각 성분들의 구성비율을 보여주고 있다. 여기서 각 성분의 구성비율은 모스바우워 스펙트럼 안에 존재하는 페라이트( $\alpha$ -Fe)의 기여를 제외한 상대적 비율이다.

해안지역에서 시편 A37에 형성된 부식 생성물의 모스바우워 스펙트럼은 그림 2에 나타났다. 이 모스바우워 스펙트럼은 시골지역에서 시편 A45에 형성된 부식 생성물의 모스바우워 스펙트럼과 다르다. 왜냐하면 해안에서 노출된 시편 A37에 형성된 부식 생성물속에 마게마이트(m)가 존재하는 반면에, 페라이트( $\alpha$ -Fe)의 성분이 존재하지 않기 때문이다. 이 때 마게마이트(m)는 자기적 성질을 갖는

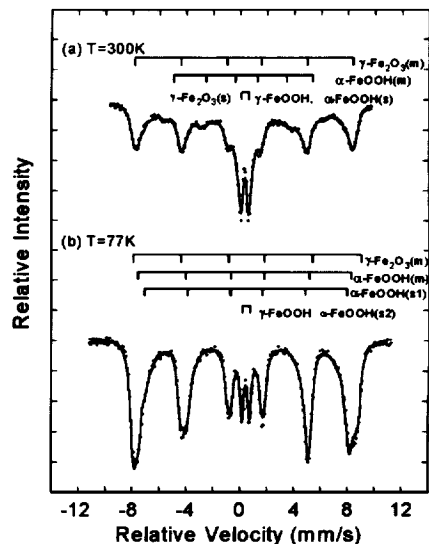


Fig. 2. Mossbauer spectrum of corrosion products of specimen A37 exposed at coastal area.

bulk 입자크기의 마게마이트를 의미한다.

상온에서 초미세자기장분포(512kOe~430kOe)에 의해 fitting된 마게마이트(m)( $>50\text{nm}$ )의 구성비율은 전체 부식 생성물의 44%로 주어졌다. 상온에서 게사이트(m)의 최대 초미세자기장은 373kOe이었으며, 이 최대 초미세자기장은 게사이트(m)의 평균 입자크기가 50nm보다 크다는 것을 보여준다.<sup>14)</sup> 이 게사이트(m)의 평균 입자크기는 시골지역에서 시편 A45에 형성된 게사이트(m)의 평균 입자크기(20~30nm)보다 크다는 것을 알 수 있다.

마게마이트(m)가 해안지역에서 폭로된 시편 A37에서만 형성된 이유를 두 가지로 설명할 수 있다. 첫번째는 탄소강중에 마게마이트(m)의 형성을 방해할 수 있는 합금성분이 존재하지 않기 때문인 것으로 생각할 수 있다. 그 이유는 해안지역에서 폭로된 다른 시편들은 합금강 중에 첨가된 Cu에 의해 비정질의 레피도크로사이트 생성의 촉진<sup>7)</sup>에 의해 조대한 마게마이트의 형성을 억제했기 때문이라고 생각된다. 두 번째는 해안지역의 대기환경(예를 들면  $\text{Cl}^-$  이온의 영향)이 탄소강에는 마게마이트(m)의 형성을 촉진하였기 때문이라고 생각된다.

해안지역에서 폭로된 시편 A37을 제외한 다른 시편들에 형성된 부식 생성물들의 모스바우어 스펙트럼은 매우 유사하였다. 이것은 부식 생성물이 게사이트, 레피도크로사이트, 마게마이트(S) 성분들로 이루어졌음을 의미한다. 강의 종류 및 폭로 환경에 따른 각 부식 생성물 성분의 구성비율을 표 4에 나타냈다. 표 4에서 보는 바와 같이 강종에 관계없이 모두 부식생성물이 형성된 것을 알 수 있으며, 특히 표 3에서 해안지역에 노출된 A45, A50 시편과 같이 XRD분석에서는 검출되지 않은 게사이트, 레피도크로사이트의 검출은 주목할 만하며 이는 모스바우어 분석이 XRD분석에 비해 분석능이 더 우수한 것으로 볼 수 있다. 모스바우어분석의 상온 스펙트럼에서 게사이트(m)가 fitting된 후, 그들의 최대 초미세자기장이 시편 A45에 형성된 게사이트(m)의 최대 초미세자기장과 매우 유사하였다. 이것은 게사이트(m)의 평균 입자크기가 20~30nm에 해당하며, 게사이트(S1과 S2)가 존재한다는 것을 의미한다. 레피도크로사이트의 구성비율은 9%~21%, 전체 게사이트(m+S1+S2)의 구성비율은 74%~86%로 주어졌다. 그리고 게사이트(m+S1+S2)의

Table 4. Chemical ratio of the corrosion products formed on the specimen.(77K)

Area	Specimen	Chemical ratio(%)							Corrosion rate** ( $\mu\text{ m/yr.}$ )
		$\alpha$ - FeOOH(m)	$\alpha$ - FeOOH(s1)	$\alpha$ - FeOOH(s2)	Subtotal $\alpha$ -FeOOH (s1 + s2)	Total $\alpha$ -FeOOH (m + s1 + s2)	$\gamma$ - FeOOH	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	
Coastal	A35	25	49	8	57	82	13	5	7.00
	A37	29	24	5	29	58	3	*39	>50
	A38	41	30	8	38	79	16	5	19.17
	A45	25	47	8	55	80	15	5	10.11
	A50	21	51	8	59	80	15	5	6.33
	A52	20	53	8	61	81	14	5	5.57
rural	A35	32	35	8	43	75	20	5	1.52
	A38	47	23	8	31	78	17	5	6.48
	A45	37	31	8	39	76	19	5	2.62
	A50	31	36	7	43	74	21	5	1.85

\* : 39 = 34 (마게마이트(m)) + 5 (마그네사이트(s))

\*\* : 시편이 11년간 폭로되어진 후, 시편제공자인 Townsend에 의해 측정된 부식속도

구성비율에 비하여 게사이트(S1+S2)의 구성비율(29%~61%)이 강의 종류 및 폭로조건에 의해 더 차이가 있음을 표 4에서 알 수 있다.

### 3.3 Raman 분석

표 5에서 보여지는 것처럼, 모든 시편의 부식 생성물들은 강의 종류나 대기 환경조건에 무관하게 게사이트, 레피도크로사이트, 마게마이트(S)들로 이루어져 있었다. 그리고 일부의 시편들에 형성된 부식 생성물로부터 작은 양의 마그네타이트( $Fe_3O_4$ )가 발견되었다. 이 부식 생성물들은 일반적으로 두개의 층(안쪽층과 바깥층)으로 형성되었다. 여기서 철의 표면에 가까운 부식 생성물 층을 의미하는 안쪽층은 게사이트와 소량의 마게마이트로 이루어진 반면에, 공기와 접하고 있는 부식 생성물의 표면에 가까운 층을 의미하는 바깥층은 레피도크로사이트와 소량의 게사이트로 이루어져 있었다. 그리고 시편에 형성된 부식 생성물의 두께는 노출 환경에 거의 차이가 없이 평균  $80\mu m$  정도이었다.

한 예로써, 시골지역에 폭로된 시편A38의 부식 생성물을 이루는 안쪽층과 바깥층들이 그림 3에 보여진다. 그림 3에서 a는 안쪽층, b는 바깥층, c는 안쪽층 안에 형성된 마게마이트(S)를 각각 의미한다. 그림 3의 a, b, c들은 그림 4에서 보여지는 라만 스펙트럼들의 a, b, c에 각각 대응된다. 그림

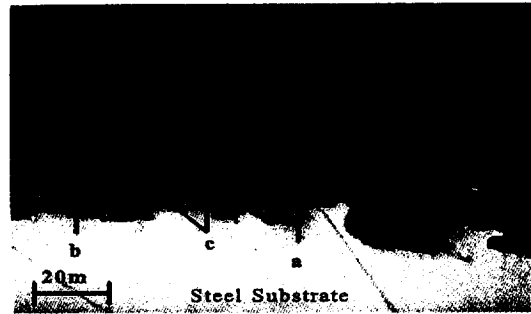


Fig. 3. Layers of corrosion products of specimen A38 exposed at rural area. (a : Inner layer, b : Outer layer and, c : Maghemite formed at inner layer)

4(a)는 부식 생성물 중에서 순수한 게사이트이며, 초상자성을 보여주는 작은 입자로 구성된 게사이트(S1+S2)이 포함되어 있을 가능성을 완전히 배제할 수 없다. 그 이유는 작은 입자로 구성된 게사이트(S1+S2)의 라만 피크 위치들이 게사이트(m)의 피크 위치들과 매우 비슷하기 때문이다. 그림 3(c)와 그림 4(c)들은 부식 생성물 중에서 마게마이트(S)와 작은 양의 게사이트가 혼합되어 있는 경우이다. 그림 4에 나타나 있지는 않지만, 게사이트와 혼합되지 않은 순수한 마게마이트(S)의 형성이 가끔 확인되었다. 이러한 마게마이트(S)들은 바깥층에 형성되지 않고, 안쪽층의 작은 영역(island cluster shape)의 형태로 형성되었음을 볼 수 있었으며, 구성비율은 전체 부식 생성물의 약 5% 정도로 추정되었다. 그림 4(b)는 부식 생성물 중에서 바깥층에만 형성된 순수한 레피도크로사이트에 해당된다. 비록 그림 4에 소량의 게사이트와 레피도크로사이트가 혼합된 스펙트럼이 포함되지는 않았으나, 그들이 혼합된 부식 생성물이 바깥층에 존재하였다.

해안지역에 폭로되어진 시편A37에 형성된 부식 생성물은 대부분이 게사이트와 마게마이트(S)로만 이루어진 안쪽층이었다. 여기에서 작은 덩어리 형태로 형성된 마게마이트(S)의 구성비율은 약 5%로 추정되었다. 벌크 크기를 가진 마게마이트(m)와 레피도크로사이트들은 시편의 표면에 존재하는 부식 생성물속에서 존재하지 않았다. 그러나 시편으로부터 떨어져 나온 부식 생성물을 이용한 모스바우어

Table 5. Chemical analysis data of different corrosion products using Raman spectroscopy.

Area	Specimen	Raman analysis			
		$\alpha$ - FeOOH	$\gamma$ - FeOOH	$\gamma$ - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Coastal	A35	yes	yes	yes	no
	A37	yes	yes	yes	no
	A38	yes	yes	yes	no
	A45	yes	yes	yes	yes
	A50	no	no	no	no
	A52	no	no	no	no
Rural	A35	yes	yes	yes	yes
	A38	yes	yes	yes	no
	A45	yes	yes	yes	yes
	A50	yes	yes	yes	yes

분석에 의해, 이들 각각의 구성비율은 34%와 3%로 측정된 바 있다. 따라서 벌크 크기를 가진 마게마이트와 레피도크로사이트가 시편에 남아있는 부식 생성물에 존재하지 않는 가능한 이유를 다음과 같이 설명할 수 있다. 상기 마게마이트와 레피도크로사이트는 공기와 접촉하는 부식 생성물의 바깥층을 이루고 있다가 안쪽층으로부터 분리되어 없어졌다고 할 수 있다. 왜냐하면 그 부식 생성물의 평균 두께는 20  $\mu\text{m}$ 로서 다른 시편들에 형성된 부식 생성물의 평균 두께(80  $\mu\text{m}$ )보다 매우 적고, 시편으로부터 떨어져 나온 부식 생성물을 사용한 모스바우어 분석에 의해 마게마이트(m)와 레피도크로사이트들의 존재가 확인되었기 때문이다.

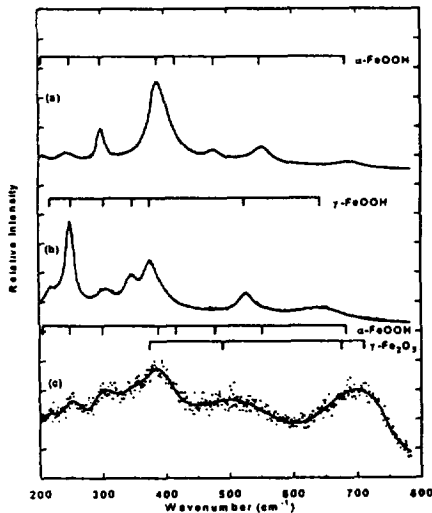


Fig. 4. Raman spectrum of corrosion products of specimen A38 exposed at rural area.

#### 4. 고 찰

모스바우어 분석은 해안지역에서 폭로된 시편 A37을 제외한 모든 시편에 형성된 부식 생성물이 주로 계사이트와 레피도크로사이트들로 이루어져 있다는 것을 보여 주었다. 그러나 모스바우어 분석으로는 시편 A45시편에 형성된 마그네타이트의 존재는 발견되지 못하였다. 그 이유는 마그네타이트가 부식 생성물속에 형성된 양이 매우 적었기 때문인

것으로 사료된다. 반면에 소량의 마그네타이트가 부식 생성물속에 매우 작은 면적 단위로 존재한다는 것이 라만분석에 의해 확인되었다. 그 이유는 라만 분석기가 1  $\mu\text{m}$  정도의 면적 단위로 부식 생성물을 조사하기 때문에 가능했던 것으로 예상되며, 이 마그네타이트의 전체 부식 생성물에 대한 구성비율은 1% 이하로 추정되었다.

상온에서의 모스바우어 분석에서 부식 생성물의 계사이트 스펙트럼 성분이 초미세자기장분포와 초상자성에 의해 fitting되었다. 이들 계사이트의 초미세자기장분포와 초상자성은 매우 작은 입자들에 의해 기인된다. 즉 초미세자기장분포의 특성을 보이는 계사이트 입자의 크기는 15 nm(계사이트(m))보다 크며, 8~15 nm의 크기를 갖는 계사이트(S1)는 상온에서 초상자성을 보이는 반면에 저온에서는 초미세자기장분포의 특성을 보이고, 8nm(계사이트(S2)) 이하의 크기에서는 상온과 저온에서 초상자성의 특성을 보이고 있다.<sup>13)</sup>

라만 분석에서 부식생성물속에 존재하는 마게마이트(S)의 스펙트럼 성분이 초상자성 특성을 보여주는 순수한 마게마이트(<10nm)의 스펙트럼과 일치한다. 따라서 부식 생성물속에 존재하는 마게마이트의 입자 크기는 10nm보다 작다고 할 수 있다. 매우 작은 입자로 이루어진 계사이트(S1+S2)와 마게마이트(S)들이 부식 생성물의 안쪽층을 이루고 있는 것이 라만 분석을 이용하여 설명되어진 바 있으며, 이는 작은 입자로 이루어진 계사이트(S1+S2)와 마게마이트(S)들로 구성된 치밀성을 갖는 부식생성물이 산소 이온등의 물질이동을 차단하는 안쪽층이 강의 지속적인 부식을 최소화하는 보호막의 역할을 하기 때문이라고 생각된다.

해안지역의 시편 A37을 제외한 새가지 시편들이 같은 대기환경에 폭로되었을 때, 시편 A38의 부식 속도가 가장 높은 반면에, 표 4에서 보는 바와 같이 시편 A52(해안지역) 또는 A45(시골지역)의 부식 속도가 가장 낮게 나타났으며, 계사이트(m), 마게마이트, 레피도크로사이트들의 구성 비율은 매우 비슷하다. 그러나 초상자성의 특성을 보이는 계사이트(S1+S2)의 비율은 강의 종류 및 폭로조건에 따라 차이가 났으며, 시편들의 부식속도와 계사이트(S1+S2)의 전체 부식 생성물에 대한 구성비율 사이의

관계를 조사한 결과, 탄소강을 제외한 합금강들에 대한 결과를 비교하면, 노출지역에 관계없이 전체의 계사이트에 대한 작은 입자인 계사이트(S1+S2)의 구성비율이 큰 강종일 수록 부식 속도가 작은 것을 알 수 있었다. 또한, 유사한 계사이트 구성비율을 갖는 예를 상호 비교하면 해안지역의 경우가 시골 지역의 경우에 비해, 강종에 따라 약간씩의 차이는 있지만, 해안지역에서의 부식속도가 시골지역에 비해 훨씬 큰 것으로 나타났다. 동일 강종의 경우를 상호 비교하면 해안지역의 경우가 시골지역에 비해 계사이트의 구성비율( $S1+S2/m+S1+S2$ )이 20~30%정도 큰 것으로 나타났다. 위와 같은 결과를 정리해 보면 동일 노출 조건의 경우 계사이트의 구성비율에 따라 부식속도는 영향을 크게 받고 있었으며, 또한, 노출환경과 부식 속도와의 관계를 동일 강종만을 비교해보면 계사이트의 구성비율은 20~30%로 크게 차이가 나지는 않았지만 부식 속도는 해안 및 시골의 노출조건의 차이 따라 300~400%의 큰 폭의 차이점을 나타냄을 알 수 있었다. 따라서 해안의 경우에는 상기한 작은 입자인 계사이트(S1+S2)의 구성비율의 증가에 함따라 내식성은 증가하지만  $Cl^-$ 이온 등의 영향에 의해 계사이트(S1+S2)의 보호막기능이 시골의 노출에 비해 크게 감소하기 때문이라고 생각된다.

해안지역에서 폭로된 시편 A37은 본래의 시편 형태를 찾아 볼 수 없을 정도로 거의 부식되었으므로 즉 시편 37의 부식속도는 다른 시편들의 부식속도에 비하여 높다고 볼 수 있다. 그 이유는 부식생성물속에 마게마이트( $m$ ) $>50nm$ 와 계사이트( $m$ ) $>50nm$ 의 형성으로부터 비롯되었다고 할 수 있다. 왜냐하면 마게마이트( $m$ )와 계사이트( $m$ )가 커다란 크기( $>50nm$ )를 가진 입자들로 구성되었으므로, 지속되는 강의 부식을 최소화하는 보호막이 완벽하게 형성되지 못하기 때문이며, 이는 대기중의 산소 및 염소이온등의 지속적인 물질이동을 억제하는 보호막의 역할을 제대로 할 수 없게 되기 때문이다.

해안지역에 폭로된 시편 A45와 A52의 부식 생성물들에 들어있는 계사이트, 마게마이트, 레피도크로사이트들의 구성 비율은 매우 비슷하지만, 이들 부식 생성물에 들어있는 계사이트(S1+S2)의 구성 비율은 다르게 나타나고 있다. 실리콘의 함유량이

높은 시편 A52에 형성된 계사이트(S1+S2)의 구성비율이 낮은 실리콘의 함유량을 가진 시편 A52에서의 계사이트(S1+S2) 구성비율보다 6% 높았다. 따라서 높은 실리콘의 함유량은 계사이트의 평균 입자크기를 감소시켜 부식 속도를 감소시킨 것으로 볼 수 있다.

## 5. 결 론

해안지역과 시골지역에서 노출시켜 부식된 여러 가지 강들에 생성된 부식생성물에 대한 XRD, Mossbauer 및 Raman분석을 통해 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 부식생성물은 모두 계사이트와 레피도크로사이트, 소량의 마게마이트와 마그네사이트로 구성되어 있었다.

2. 부식 생성물은 두개의 층상구조를 가지며, 안쪽층은 주로 계사이트와 마게마이트로 형성된 반면에 바깥층은 계사이트와 레피도크로사이트들로 이루어졌으며, 작은 입자의 계사이트(S1+S2)와 마게마이트(S)로 구성된 안쪽층은 보호막의 역할을 하였다.

3. 강종의 실리콘 함유량이 높은 경우가 계사이트(S1+S2)의 구성비율이 높았으며, 그 높아진 구성비율은 계사이트의 평균 입자크기를 감소시킴으로써 부식속도의 감소를 가져왔다.

4. 해안지방에 노출된 시편 A37에 형성된 마게마이트( $m$ )는 완벽한 보호막의 형성을 방해하는 것으로 예측되었으며, 그 외의 합금강에서는 레피도크로사이트의 구성비율이 높게 나타났으며, 이것이 물질이동을 억제하여 내식성을 높여주는 역할을 하는 것으로 예측된다.

## References

1. M. Yamashita, H. Miyuki, Y. Matsuda, H. Nahano and T. Misawa, *Corr. Sci.* **36**, 283 (1994)
2. T. Misawa, K. Asami, K. Hashimoto and S. Shimodaira, *Corr. Sci.* **14**, 279 (1974)
3. M. Yamashita, H. Nagano, T. Misawa and



- H.E. Townsend, in Proc. 13th Int. Congress on Corrosion, Clayton, Australia, (1996)
4. H. Kihira, S. Ito and T. Murata, *Corr. Sci.* 31, 383 (1990)
  5. T. Misawa, T. Kyuno, W. Suetaka and S. Shimodaira, *Corr. Sci.* 11, 35 (1971)
  6. J.T. Keiser, C.W. Brown and R.H. Heidersbach, *Corr. Sci.* 23, 251 (1983)
  7. D. Thierry, et al., *Corr. Sci.* 32 273 (1991)
  8. C.R. Shastry, J.J. Friel and H.E. Townsend, ASTM STP 965, Philadelphia, PA ASTM, 5 (1988)
  9. H.E. Townsend, and J.C. Zoccola, ASTM STP 767, Philadelphia, PA ASTM, 45 (1982)
  10. D.A. Jones, 매뉴스크립트, Macmillan, New York, p. 398 (1992)
  11. S.J. Oh, D.C. Cook and H.E. Townsend, *Hyperfine Interactions*, 3C, 84 (1998)
  12. C. Janot, H. Gibert and C. Tobias, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* 96, 281 (1973)
  13. L.H. Bowen, E.De Grave and R.E. Vandenberghe, in *Mossbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science* Vol. 1, ed. G.J. Long, Plenum Press, New York, p.115. (1993)
  14. E. Murad and J. H. Johnson, *Mossbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry* Vol. 2, ed. G.J. Long, Plenum Press, New York, p.507 (1987)