

전기화학적 wet/dry 법을 이용한 탄소강의 대기부식에 미치는 상대습도의 영향에 관한 연구

연제원 · 변수일*† · 이우진* · 최인규 · 전관식

한국원자력연구소, *한국과학기술원 재료공학과

(1999년 8월 25일 접수 : 1999년 12월 10일 채택)

Effect of Relative Humidity on the Atmospheric Corrosion of Mild Steel Using the Electrochemical Wet/Dry Method

Jeon-Won Yeon, Su-Il Pyun*†, Woo-Jin Lee*, In-Kyu Choi and Kwan-Sik Chun

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-353, Korea

*Department of Material Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejeon 305-701, Korea

(Received August 25, 1999 : Accepted December 10, 1999)

초 록

가속화 대기부식방법인 전기화학적 wet/dry 측정법을 이용하여, 상대습도에 대한 탄소강의 부식율과 부식포텐셜을 동시에 측정하였다. 측정된 부식율 대 상대습도 곡선은 세 영역 즉, 상대습도가 증가함에 따라 일정한 부식율을 보이는 첫 번째 영역, 부식율의 대수값(logarithmic value) 이 상대습도와 비례관계를 보이는 두 번째 영역, 부식율이 오히려 급격히 감소하는 세 번째 영역으로 구분되었다. 일반적인 탄소강의 대기부식기구로부터, 다른 표시방법인 부식포텐셜 대 상대습도 곡선을 도입하였다. 여기서의 각 영역은, 부식생성물의 존재양상에 따라 lepidocrocite(γ -FeOOH) 단상영역, lepidocrocite와 magnetite(Fe_3O_4) 상이 공존하는 혼합상영역, 그리고 magnetite 단상영역으로 구분되었다. 두 종류의 표시방법에서의 각 영역이 서로 잘 일치하였으며 이는 실제 FT-IR 분석과 표면관찰을 통해서 명확히 확인되었다. 본 연구에서 도입한 상호보완적인 두 종류의 영역표시법은 탄소강의 대기부식을 총체적으로 평가하는데 유용하였다.

Abstract : In the present work, corrosion rate \dot{W} and corrosion potential ϵ_{corr} were simultaneously measured as a function of relative humidity RH employing the electrochemical wet and dry method as an accelerated atmospheric corrosion method. The \dot{W} versus (vs.) RH curve is classified into three regions, namely, the first \dot{W} plateau region, the second region of the linear relationship between logarithmic \dot{W} and RH, finally, followed by an abrupt decay region. Based upon the atmospheric corrosion mechanism of mild steel, we introduced another diagram of ϵ_{corr} vs. RH which is divided into three regions. In the first region, the corrosion scales are composed of single lepidocrocite-phase (γ -FeOOH); in the second region, γ -FeOOH-phase coexists with magnetite-phase (Fe_3O_4) in the scales and finally the oxide scales change into a single Fe_3O_4 -phase in the third region. The three distinct regions of both representations share almost each other, which is validated by FT-IR (Fourier transform infra-red) analysis and surface observation. Both representations prove to be convenient and complementary for surveying the spectrum of the atmospheric corrosion of mild steel.

Key words : Humidity, Atmospheric corrosion, Mild steel, Wet and dry, FT-IR

1. 서 론

대기에 노출된 환경에서의 재료의 부식은 대기의 온도와 습도가 변할 때, 재료의 표면에 wet/dry 순환과정이 자연스럽게 일어나면서 발생한다. 그러므로 대기에 노출된 금속이 일정기간 동안 어떤 환경에서, 어느 정도의 wet/dry 과정이 반복된다는 것을 산출할 수 있으면, 대상금속의 대기부식을 예측할 수 있다.

이러한 관점에서 대기부식측정법의 하나인 wet/dry 측정법은 필드테스트의 측정시간 문제를 보완하면서 실제와 동일한 부식형태와 특징적인 현상을 보여주므로,¹⁾ 대기부식을 정확하게 모사하는 적합한 측정법이다.

대기부식에 영향을 주는 외부적인 요인 중 습도는 금속표면에 존재하는 수막(water film)의 두께와 잔존시간에 영향을 주는 중요한 요인이다. 지금까지 이에 대한 연구로는 Mansfield와 Tsai²⁾가 ACM(atmospheric corrosion monitor)을 이용하여 습도와 수막의 건조에 영향을 주는 몇 가지 요인에 대하여

†E-mail: sipyun@sorak.kaist.ac.kr

galvanic 전류의 변화를 관찰하였다. 그리고 Stratmann^{3,4)} 등은 Kelvin probe를 이용하여 금속에 접촉 없이 Volta potential을 측정함으로써 wet/dry 천이 시 부식포텐셜을 유도하였고, 산소 소모량측정으로부터 부식율변화를 관찰하였다. Pyun⁵⁾ 등은 역시 coupled cell을 사용하여 수막의 두께에 따른 galvanic 전류로부터 알미늄합금의 대기부식을 평가하였다. 이상과 같은 방법은 환경변화에 대하여 부식생성물의 영향을 무시할 수 있는 대기부식의 초기상태를 상대적으로 평가하는데 큰 도움이 되지만, 재료 표면에 대기부식이 진행됨에 따라 형성되는 부식생성물의 영향을 고려한 실제 부식율을 측정하는 방법으로는 적합하지 않았다.

본 연구에서는, 탄소강(mild steel) 시편에 대하여 염소함유용액을 사용한 해안환경 모사조건에서 실제 부식율을 예측이 가능한 wet/dry 측정법으로, 상대습도가 부식율에 미치는 영향을 실험으로 관찰하였고 부식율 변화에 따라 세 영역으로 구분하였다. 또한 부식율과 동시에 측정된 상대습도에 따른 부식포텐셜 변화 역시 부식생성물 존재양상에 따라 세 영역으로 구분되었는데, 각 영역이 부식율변화에 의한 영역구분과 일치하는 결과를 얻었다. 그리고 각 영역에 대하여 대기부식기구에서 예상되는 부식생성물과 동일한 성분의 산화물이 확인되었다. 이러한 두 종류의 영역구분법을 이용하여 철계합금에 대한 대기부식의 하한임계습도(부식율이 증가하기 시작하는 최저습도), 부식율증가영역, wet/dry 측정법이 적용되는 상한임계습도를 결정할 수 있었다. 이와 같은 결과는 실제 대기부식 진행 시 형성되는 부식생성물의 영향을 규명하는데 편리하고 유용하였다.

2. 실험

중저준위 방사성폐기물 포장용기재료로 사용하는 탄소강(SCP1)판을 가공하여 400°C에서 4시간 이상 열처리 후 사용하였다. X-ray spectrometer(Siemens SRS303)와 탄소분석기(Leybold-Heraeus CSA-301)로 분석된 시편의 화학적 조성을 Table 1에 나타내었다. 부식포텐셜측정을 위한 시편은 표면적이 약 2 cm² 노출되도록 예폭시로 mounting하였고, 무게감량법에 사용된 시편은 약 가로 2 cm 세로 3.8 cm 두께 0.1 cm, 탄소강판을 수직으로 세워 사용하였다. 각 시편은 emery paper로 grit #1000 까지 연마한 후, 최종적으로 에틸알콜로 세척하였다. 부식용액은 200 ppm(염소이온 기준) 수용액을 KCl로 제조하여 사용하였고, 이 용액내에서 wet/dry 실험시 시편표면에 형성되는 부식생성물 분석은 시편을 증류수로 씻어 염분을 제거하고 건조한 후 특별한 표면처리 없이, Nicolet 800 FT-IR(Fourier transform infrared spectroscopy)에 적외선의 입사각을 조절할 수 있는 variable angle specular reflectance 셀(Spectra Tech Model 500)을 장착하여 수행하였다. 깊이에 따른 부식생성물 조성비교를 위하여, 70° 입사각과 이보다 투과깊이가 큰 30° 입사각에서 얻어진 두 스펙트럼을 lepidocrocite 특성 wave를 기준으로 magnetite wave 크기를 비교하였다. 부식을 측정은 무게감량법을 이용하였고, 이를 위한 부식생성물의 제거는 철계합금의 금속에 많이 사용되는 Clark 용액⁶⁾으로 처리하였다. 정확한 측정을 위하여 산처리과정에서 손실된 양은 blank test를 통하여 보정하였다. 산처리 시간은 산화물의 양에 따라 5분과 10분 동안, 두 조건으로 나누어

Table 1. Chemical compositions of mild steel (SCP1) analyzed by X-ray spectrometer and carbon analyzer in wt %

C	Mo	Cu	Ni	Mn	Cr	V	S	P	Si	Al	Fe
0.03	0.10	0.04	-	0.21	<0.01	<0.01	0.04	0.02	0.12	0.06	bal.

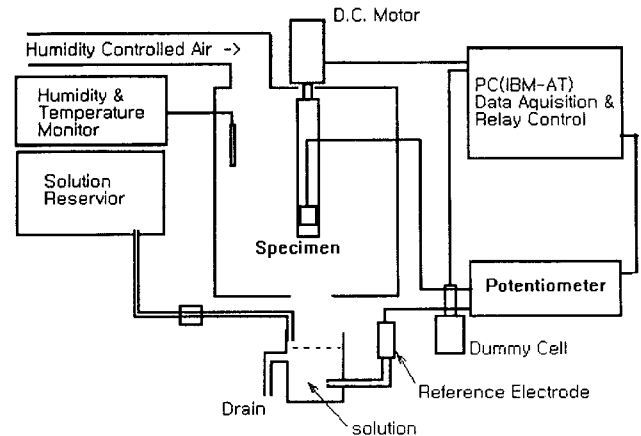


Fig. 1. A schematic diagram of the electrochemical wet and dry test system.

처리하였다.

Wet/dry 측정시스템의 전체 구성도를 Fig. 1에 도시하였다. 이 시스템의 작동원리는 다음과 같다. 부식포텐셜측정을 위한 시편은 직류 모터에 의해 볼스크류를 따라 상하로 서서히 이동하여, 용액에 13분 wet된 후, 상대습도가 조절되는 건조챔버에서 20분간 dry 과정을 300회 순환 반복되었다. 부식포텐셜은 시편이 용액에 wet 상태에서 포화카로멜기준전극(SCE)에 대하여 측정되었으며, 연속적으로 측정된 wet 상태의 부식포텐셜을 평균하여 40초 간격으로 컴퓨터(PC-AT)에 저장하였다. 구성장비로는 부식포텐셜측정을 위하여 측정범위가 ± 6 V, 출력전압이 ± 5 V 인 Tacussel Minisis 6000 포텐셜측정기를, 12 bit analog to digital convertor(Advantec Model PCL712, 입력전압은 ± 5 V)에 연결하였고, 시편의 이동을 위하여, 범용 직류모터를 장착한 볼 스크류를 릴레이제어 카드(Advantec Model PCL725)로 제어하였다. 전체시스템의 제어 및 data수집은 자체 개발한 프로그램이 내장된 개인용 컴퓨터를 사용하였다. 연속적으로 저장된 부식포텐셜 data 중에서 시편이 wet 단계로 천이한 초기 40초 후에 측정된 부식포텐셜 값을 선택하여 이 값을 편의상 dry 상태에서 생성된 부식생성물의 부식포텐셜로 간주하였다. 그리고, 저장된 data 중에서 dry 단계로 천이하기 직전, 즉 wet 상태로 13분 지난 후에 측정된 부식포텐셜 값을 취하여, 이 값을 바로 wet 단계에서의 부식생성물의 부식포텐셜로 정하였다. 모든 실험은 상온(22~26°C)에서 수행되었다.

3. 결과 및 고찰

순환 주기 300회의 wet/dry 실험 후 무게감량법을 통해 측정된 탄소강의 부식율 대수값(logarithmic value)을 상대습도의 함수로 Fig. 2에 표시하였다. 여기서 상대습도에 따른 부식율의 변화는 세 영역으로 나눌 수 있었다. 즉, 첫 번째(I) 영역은 약 50%의 상대습도까지 일정한 부식율을 보이는 영역이고, 두 번째(II) 영역은 상대습도가 50%에서 약 75% 사이에서, 부식율의 대수값이 상대습도와 비례관계를 보이는 영역이다. 상대습도가 증가하여 75% 이상이 되면, 부식율은 더 이상 증가하지 않고, 상대습도가 극단적으로 높아질 경우(94% RH) 오히려 부식율이 감소하는 세 번째(III) 영역이 나타난다. 또한, Fig. 2에서 상대습도가 100%일 때의 부식율(●)은 전체 wet/dry 실험시간(168 시간)과 동일한 기간동안 시편을 용액에 담그어 놓은 후의 무게감량으로 측정된 것이다. 두 번째 영역(II)의 부식율 대 상대습도의 관계가 세미로그관계를 가지는 것은 여러 연구자에 의

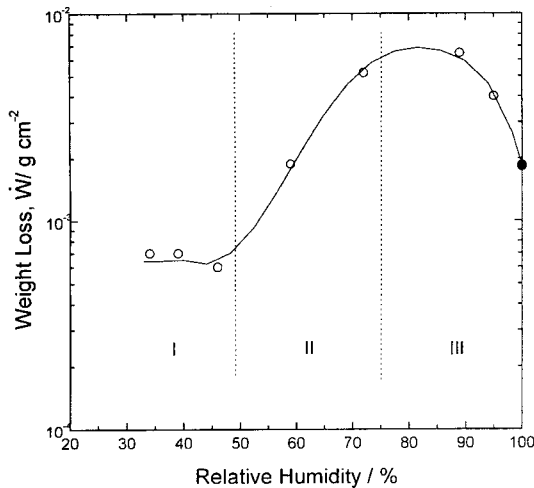
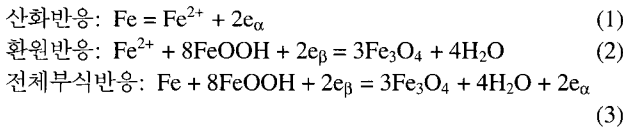


Fig. 2. Relative humidity dependence of the weight loss of mild steel after wet/dry test on semilogarithmic scale : 300 wet/dry cycles (○) and 168 h immersion in 200 ppm Cl⁻ solution (●).

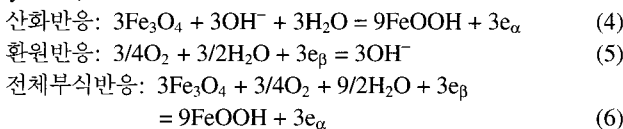
해 보고된 바 있다.^{1,7)}

Fig. 2에서 wet/dry 법에 의해서 얻어진 부식율이 상대습도에 따라 세 영역으로 구별되는 것을 설명하기 위하여, Evans와 Taylor,⁸⁾ Stratmann⁹⁾ 등에 의해서 연구된 철(Fe)의 대기부식기구를 도입하였다. 이들에 따르면 일반적으로 wet/dry 반복에 의한 대기부식반응은 다음과 같다고 알려져 있다.

(wet 상태)



(dry 상태)



여기서, 반응 (1)은 wet 과정에서 철 표면에 두꺼운 수막(water film)이 형성되어 있을 때 진행되는 철의 산화반응이며, 반응 (2)는 산화반응 (1)의 짝반응으로 철 표면에 형성된 lepidocrocite(γ -FeOOH)가 magnetite(Fe_3O_4)로 환원되는 반응이다. Kelvin probe 방법을 이용하여, Stratmann⁴⁾ 등은 반응 (2)가 약 $-0.34 \text{ V}_{\text{SCE}}$ 의 평형포텐셜에서 일어난다고 측정된 바 있다. 여기서 Fe^{2+} 의 활동도는 약 4.6 M로 계산되었다. 전체부식반응은 반응 (3)에 나타내었다.

반응 (4)는 dry 상태에서 magnetite가 lepidocrocite로 재산화(re-oxidation)되는 반응이고, 이 반응의 짝반응은 대기중의 산소 환원반응(반응 (5))으로 알려져 있다. 반응 (6)은 전체부식반응을 보여준다. 이 반응은 시편표면에 산소의 확산이 충분히 빠른 Nernst layer(약 100 μm) 이하의 얇은 수막이 존재할 때만 발생한다. 이것은 거의 dry 상태에 해당하는 것으로 이러한 조건 하에서 lepidocrocite로 재산화되면 다음 wet 상태의 반응 (2)와 짝반응인 철의 산화반응을 촉진하게 되므로 부식율이 상당히 증가하게 된다. 만약 철 표면에 얇은 수막이 형성되지 않아 magnetite가 lepidocrocite로의 재산화반응이 진행되지 않는다면, 표면에 lepidocrocite가 존재하지 않으므로, 반응 (1)에 대응하는

환원반응은 다음과 같이 철/용액 경계에서 일어나는 산소의 환원반응이다.



이 반응의 속도는 용액내 산소의 확산에 의해 제한되므로 낮은 부식율이 관찰된다. 따라서 wet/dry 과정이 반복되는 대기부식하에서의 부식율은, 상대습도에 좌우되는 수막의 두께와 그에 따라 특정 포텐셜에서 형성되는 부식생성물 즉, lepidocrocite 혹은 magnetite의 분율에 좌우될 것이라 사료된다. 그리고, 이러한 wet/dry 실험 시 wet 단계와 dry 단계의 각 단계에 대한 부식생성물이 대기부식에 미치는 영향을 부식포텐셜로부터 알 수 있었다.

Fig. 3은 탄소강시편이 wet 상태에 있을 때 측정된 부식포텐셜을 상대습도의 함수로 나타낸 그림이다. 그림에서 (Δ)는, dry 상태에 존재하는 부식생성물 시편의 부식포텐셜($\epsilon_{\text{corr},i}$)을 표시하고, (\circ)는 wet 상태에 존재하는 부식생성물 시편의 부식포텐셜($\epsilon_{\text{corr},f}$)을 의미한다. 두 종류의 부식포텐셜이 상대습도가 증가함에 따라 선형관계를 가지며 감소하고 있음을 알 수 있다. 여기서 상대습도에 따른 탄소강의 표면에 형성되는 부식생성물의 존재양상을 파악하기 위하여 lepidocrocite/magnetite의 평형포텐셜인 $\epsilon_{\text{eq}} = -0.34 \text{ V}_{\text{SCE}}$ 의 직선과 두 종류 부식포텐셜-상대습도 직선이 만나는 교점을 기준으로 세 영역으로 분리하여 도시하였다. 각 교점은 하한임계습도(55% RH)와 상한임계습도(78% RH)를 나타낸다. 측정된 두 종류 부식포텐셜 모두 Fe/Fe^{2+} 의 평형포텐셜인 $-0.66 \text{ V}_{\text{SCE}}(a_{\text{Fe}^{2+}} = 4.6 \text{ M})$ 이상의 포텐셜값을 가지므로, wet/dry 실험시 전 영역에 대해서 표면에는 항상 철이 산화상태로 존재한다.

상대습도가 하한임계습도 55% 보다 낮은 (I) 영역에서는, 두 종류의 부식포텐셜 값이 lepidocrocite/magnetite의 평형포텐셜인 $-0.34 \text{ V}_{\text{SCE}}$ 이상의 값을 가지므로, wet과 dry 상태에서 항상 초기 부식생성물인 lepidocrocite만 안정하게 존재한다고 사료된다. 따라서, Fig. 2의 첫 번째(I) 영역에서의 낮은 부식율은 탄소강 표면에 형성된 lepidocrocite의 부동태(passivity)에 기인한다. 또, 상대습도가 약 55%에서 78%까지의 (II) 영역에서, $\epsilon_{\text{corr},i}$ 는 $-0.34 \text{ V}_{\text{SCE}}$ 보다 높은 값을, $\epsilon_{\text{corr},f}$ 는 낮은 값을 각각 나타내므로, 이때 wet 상태에서 dry 상태로 천이하게 되면 (\uparrow) 위의 반응 (6)에 의해 magnetite가 lepidocrocite로 재산화되고, 반대

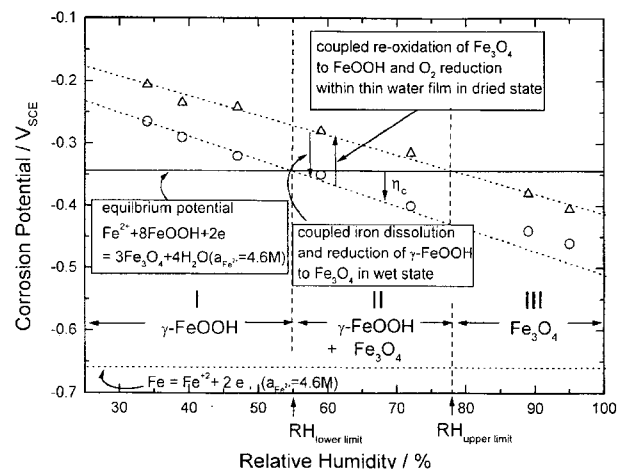


Fig. 3. Plot of corrosion potentials of mild steel obtained by wet/dry test against relative humidity: in the initial stage (Δ) and at the final point (\circ) of each wet step. The $\epsilon_{\text{corr},i}$ and $\epsilon_{\text{corr},f}$ values are regarded as ϵ_{corr} values in dried state and wet state, respectively.

로 dry 상태에서 wet 상태로 천이하면 (\downarrow) 반응 (3)에 의해 lepidocrocite가 magnetite로 환원됨을 알 수 있게 한다. 상대습도가 증가함에 따라 lepidocrocite \rightarrow magnetite로의 상변태에 대한 구동력 즉, 캐소딕 분극 η_c 가 증가하므로, 대기부식율이 증가하는 것으로 이해할 수 있다. 따라서 Fig. 2의 (II) 영역의 설명이 가능하다.

상대습도가 상한임계습도 78% 이상의 (III) 영역에서는 두 종류 부식포텐셜 모두 lepidocrocite와 magnetite의 평형포텐셜인 $-0.34 V_{SCE}$ 이하의 값을 가지므로, 탄소강 표면의 부식생성물은 wet과 dry 단계에서 항상 magnetite 상으로 존재함을 알 수 있다. 이는 높은 습도로 인하여, dry 단계에서 초기의 두껍게 형성된 수막이 그대로 유지되면, magnetite가 lepidocrocite로 재산화되지 못하고, lepidocrocite의 환원반응 (2)도 일어나지 못하므로 짝반응인 반응 (1)도 억제되어 부식율은 감소하게 된다. 그러므로 이 영역은 Fig. 2의 (III) 영역과 정확히 대응된다. 이 영역과 같이 시편건조에 오랜시간이 소요되거나, 완전히 건조되지 않는 높은 습도조건에 대해서는 wet/dry 측정법으로 대기부식을 모사하기 어렵다. 따라서, 이러한 경우는 용액부식 측정법의 적용이 재료의 부식율 및 부식특성 예측에 도움이 될 것이다.

한편, Stratmann³⁾의 실험결과에 따르면, dry 단계에서 부식율의 급격한 증가가 관찰되었는데, 이는 철의 산화에 대한 짝반응이 용존산소의 환원반응에 의하여 일어나는 영역에 대한 것이므로, 부식생성물의 영향은 고려하지 않은 결과였다. 하지만 표면에 부식생성물이 존재하게 되어, 용존산소환원이외에 다른 환원반응이 기여한다면 부식생성물의 존재여부에 따라 실제 대기부식율은 달라지게 될 것이다. 즉, 본 연구결과에 따르면 탄소강 표면에 항상 단상의 부식생성물이 존재하는 (I)과 (III) 영역의 경우는 상대습도가 변하더라도 wet/dry 시 철의 용해반응의 짝반응이 용존산소의 환원반응에 의해서만 일어나므로 부식율에 크게 변하지 않음이 관찰되었다. 그러나, 부식생성물이 두 종류의 상으로 공존하는 (II) 영역에서는 철의 용해반응에 대한 짝반응이 dry 단계에서 산소환원반응 뿐만 아니라 wet 단계에서 형성된 lepidocrocite의 magnetite로의 환원반응도 존재함을 알 수 있었다. 대기부식기구에 따르면, lepidocrocite의 magnetite로의 환원반응 즉, Fe의 산화수의 변화에 의한 대기부식 기여분이 용존산소에 의한 대기부식 기여분에 비해 현저하게 크므로, (II) 영역의 부식율이 (I)과 (II) 영역에 비해서 훨씬 크게 나타나는 것이다.

Fig. 4는 세 영역의 대표적인 습도조건에서, 탄소강표면에 형성된 부식생성물의 FT-IR 흡수스펙트럼을 나타낸 것이다. Lepidocrocite 상은 $1020, 743 \text{ cm}^{-1}$, magnetite 상은 568 cm^{-1} 에

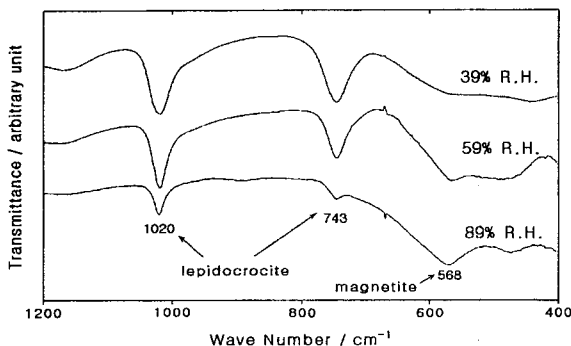


Fig. 4. Infrared absorption spectra of mild steel scales obtained at various relative humidities as indicated in the figure. Incident angle was 70° .

서 특성흡수피크를 가지고 있다.^{10,11)} Fig. 2와 3에서의 첫 번째 영역에 해당하는 상대습도 39%의 경우, 주된 부식생성물은 lepidocrocite 로 이루어져 있다. 두 번째 영역의 상대습도 59%는 lepidocrocite와 일부 magnetite가 확인되었으며, 세 번째 영역의 상대습도 89%는 magnetite가 주성분이 확인되었다. 그리고 극단적인 고습환경을 모사한 용액부식에서 시편부식표면에 존재하는 부식생성물은 magnetite임을 확인되었다(Fig. 5(a)). Fig. 5(b)는 용액부식에서, 시편으로부터 이탈하여 침전형태로 용액에 존재하는 부식생성물로 lepidocrocite, magnetite, 및 철의 oxyhydroxide 형태의 화합물이 관찰되었다. 한편, Fig. 6은 89%의 상대습도에서 형성된 부식생성물의 FT-IR 스펙트럼으로, 투과깊이가 큰 30° 입사각으로 측정된 결과가 70° 결과보다 magnetite 분율이 커졌음을 볼 수 있다. 각 영역별로 비교한 부식생성물 조성분석결과는 대기부식기구로 예상되는 부식생성물의 조성과 정확히 일치하므로, 부식포텐셜에 의한 영역구분방법에 신뢰성을 높여주었다.

Fig. 7은 각 상대습도에 따라 wet/dry 순환 주기 300회 동안 측정된 $\epsilon_{corr, r}$ 를 도시한 그림이다. 순환 주기가 증가됨에 따라 각 상대습도에서 측정된 $\epsilon_{corr, r}$ 는 약간의 요동을 가지면서 정상상태의 값에 도달하고 동시에 상대습도가 증가함에 따라 각 정상상태의 값은 감소하는 경향을 보인다. 그러나, 상대습도가 59%와 72%의 경우는 wet/dry 주기가 100회 이상 진행된 이후에야 정상상태에 도달함이 관찰되는데, 이는 100회 이내의 실험시 형성되는 부식생성물의 불안정성에 기인한다. 따라서 wet/dry 측

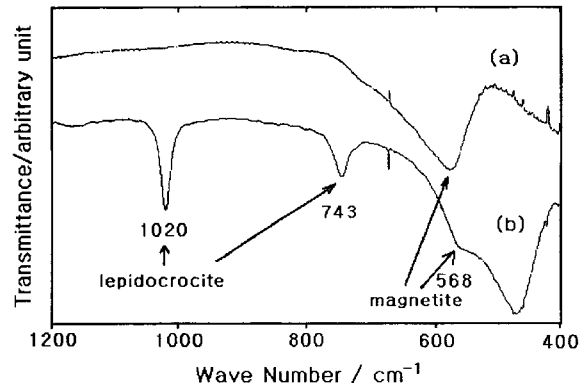


Fig. 5. Infrared absorption spectra obtained from the corrosion scales (a) attached on and (b) detached from the surface of the mild steel in 200 ppm Cl^- solution for 168 h. Detached scale was measured by normal KBr pallet method.

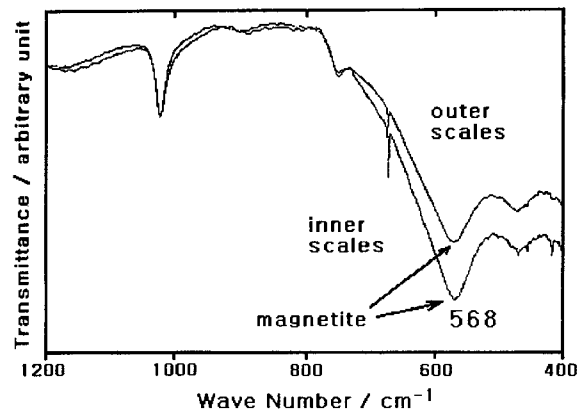


Fig. 6. Infrared absorption spectra of inner and outer corrosion scales formed on the mild steel at 89% relative humidity.

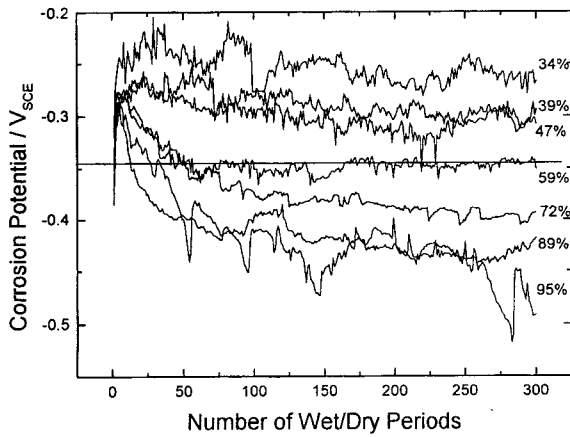


Fig. 7. Change in corrosion potentials of mild steel measured at the final point of wet steps of wet/dry test with number of wet/dry periods. The numerals in the figure represent the relative humidities. The solid line (—) represents the equilibrium potential of lepidocrocite/magnetite ($-0.34 V_{SCE}$, $a_{Fe^{2+}} = 4.6 M$).

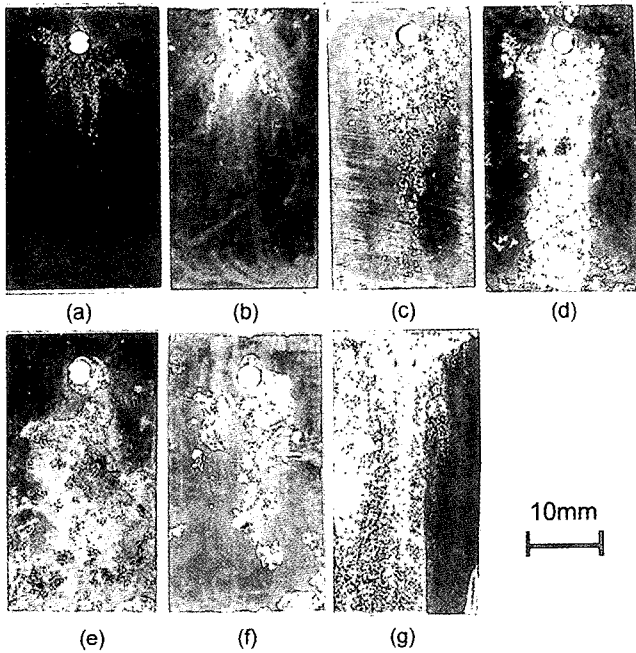


Fig. 8. Surface morphology of mild steel specimens exposed to environment at various relative humidities of: (a) 34%, (b) 39%, (c) 59%, (d) 72%, (e) 89%, (f) 95% and (g) 100% (in solution) RH.

정법으로 신뢰성있는 data를 얻기 위해서는 100회 이상의 wet/dry 단계가 반복되어야 할 것이다.

Fig. 8은 wet/dry 실험과 용액부식실험 후의 시편표면을 비교한 사진이다. Wet/dry 실험의 부식형태는 국부부식(localized corrosion)으로 진행하였으며 해당 습도에서의 부식율에 비교적 잘 부합되는 부식정도가 관찰되었다. 반면에 용액부식의 경우는 균일부식으로 진행하였다. 지금까지 상대습도에 따라 wet/dry 실험을 통해 얻어진 대기부식측정과 부식포텐셜의 측정을 통해 구분한 세 영역에 대하여 고찰하였고, 두 결과에서 얻어진 각 영역이 서로 잘 일치하는 결과를 얻을 수 있었다. 부식포텐셜은 무게감량법에 의한 부식율측정보다 손쉽게 구할 수 있고, 탄소강의 대기부식에서 성립하는 부식포텐셜과 상대습도와의 선형관계로부터 부식율이 습도에 크게 변하지 않는 하한임계습도(II)

과 (II) 영역의 경계)와 부식율이 급격히 증가하는 (II) 영역을 예상하여 표면에 형성되는 부식생성물이 대기부식에 미치는 영향을 규명할 수 있었다. 또한, 본 영역구분결과를 이용하면, 시편이 완전히 건조되지 못하여 wet/dry 측정법을 적용시킬 수 없는, 상한임계습도(III)와 (III) 영역의 경계)를 결정할 수 있을 것이다.

4. 결 론

탄소강의 대기부식에 미치는 상대습도의 영향을 고찰하기 위해서 전기화학적 wet/dry 측정법으로, 대기부식율을 측정하였다. 이 결과와 wet/dry 단계시 상대습도에 따라 측정된 부식포텐셜을 비교하여, wet과 dry 각 단계에서 형성되는 부식생성물이 대기부식에 미치는 영향을 규명하였다. 이 결과에 의하면, 상대습도가 낮은 영역에서는 protective한 lepidocrocite의 형성에 의해서 낮은 부식율이 측정되었고, 상대습도가 증가함에 따라 탄소강표면의 부식포텐셜이 lepidocrocite의 환원반응이 일어나기 시작하는 포텐셜 $-0.34 V_{SCE}$ 이하로 감소되면 부식생성물 내에 magnetite가 형성되면서 lepidocrocite와 공존하게 된다. 이때 wet 상태에서 dry 상태로 천이하게 되면 magnetite의 산화, 역전하면 lepidocrocite의 환원의 순환과정이 반복적으로 일어나므로 부식율이 현저하게 증가함을 알 수 있었다. 상대습도가 78% 이상의 고습영역이 되면 부식생성물은 항상 magnetite상으로만 존재하므로, lepidocrocite 환원에 의한 추가적인 부식율증가는 관찰되지 않았다.

또한 본 연구결과에서는 wet/dry 시 부식포텐셜의 측정만으로 여러 가지 상대습도하에서 탄소강의 대기부식 시 형성되는 부식생성물인 lepidocrocite, lepidocrocite와 magnetite 혼합물, 그리고 magnetite 등의 안정한 영역을 도출할 수 있었다. 실제적으로 FT-IR을 통하여 각 상의 존재 및 상대적인 양을 측정하여 매우 일치하는 결과를 얻었고, 무게감량법에 의한 직접적인 부식율측정으로부터 각 상의 안정영역에 대한 신뢰성을 얻을 수 있었다. 상대습도에 따른 부식포텐셜은 무게감량법에 의한 부식율보다 쉽게 측정할 수 있고, 최소의 실험으로도 부식포텐셜과 상대습도와의 선형관계를 내삽함으로써, 전 습도영역에 대해서 부식율이 습도에 크게 변하지 않는 하한임계습도, 부식율이 급격히 증가하는 영역, 시편이 완전히 건조되지 못하여 wet/dry 측정법을 적용시킬 수 없는, 상한임계습도까지도 결정할 수 있는 장점을 가지고 있다. 본 연구결과는 탄소강이외에 다른 철계합금의 대기부식을 평가하는데 적용시킬 수 있을 것이라 사료된다.

후 기

본 연구는 과학기술부 원자력연구개발사업의 지원을 받았으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. M. Pourbaix, J. Van Muylder, A. Poubaix, and J. Kissel, "Atmospheric corrosion", 167, John Wiley and Sons, New York (1982).
2. F. Mansfeld and S. Tsai, *Corros. Sci.*, **20**, 853 (1980).
3. M. Stratmann and H. Streckel, *Corros. Sci.*, **30**, 681 (1990).
4. M. Stratmann and H. Streckel, *Corros. Sci.*, **30**, 697 (1990).
5. S. I. Pyun, S. M. Moon, and E. J. Lee, *Br. Corros. J.*, **29**, 190 (1994).
6. "Annual Book of ASTM Standards", Vol. 03.02, 61, ASTM (1988).
7. F. Mansfeld, "Atmospheric Corrosion", 139, John Wiley and Sons,

- New York (1982).
8. U. R. Evans and C. A. J. Taylor, *Corros. Sci.*, **12**, 227 (1972).
 9. M. Stratmann, K. Bohnekamp, and H.-J. Engell, *Corros. Sci.*, **23**, 969 (1983).
 10. A. Raman. B. Kuban, and A. Razvan, *Corros. Sci.*, **32**, 1295 (1991).
 11. T. Misawa, K. Asami, K. Hashimoto, and S. Shimodaira, *Corros. Sci.*, **14**, 279 (1974).