

**研究論文**

## 산성비 분위기에서 교량용 강재 SWS400의 용접부 부식에 관한 연구

丁 垣 碩\* · 金 正 九\* · 徐 昌 濟\*\* · 李 炳 勳\*\*\*

### A study of corrosion of welded bridge steel SWS 400 in the acid-rain environment

W. S. Jeong\*, J. G. Kim\*, C. J. Suh\*\* and B. H. Lee\*\*\*

#### Abstract

Corrosion behavior of welded SWS 400 steel used for bridges was studied in a range of the acid-rain environment using immersion, potentiodynamic polarization, polarization resistance, and galvanic corrosion tests. The SWS 400 steel exhibited active corrosion behavior in the range of acid-rain environment, i. e. no passivation. As the results of immersion corrosion test, Tafel extrapolation method, and polarization resistance measurement, the average corrosion rates of the steels were 0.31-0.72 mm/year in the pH of 4-5, and 0.17 mm/year in the pH 6, respectively. The steel showed a resistance to corrosion in the pH 6. The observed active behavior of SWS 400 steel in chloride-containing environment indicated that the chloride ions exerts a detrimental influence on the formation of passive films. Galvanic corrosion was observed between the weld and the base metals because the weld is anodic to the base metal.

#### 1. 서 론

교량의 철재 구조물은 가장 부식되기 쉬운 환경 즉, 자동차 분진과 빗물, 염화칼슘 등의 복합적인 부식환경에 노출되어 있다. 대기중에 노출된 교량은 여러 부식원인 중 산성비에 의한 부식이 큰 비

중을 차지한다.<sup>1)</sup> 산성비는 보통 pH<5.6의 범위이며, 대기 중의 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>x</sub>이 산화하여 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 HNO<sub>3</sub>를 만들어서 강재를 부식시킨다.<sup>2)</sup>

우리나라 강우의 산성도를 조사한 결과 28개 지역이 정상비의 산성도(pH 5.6)보다 낮은 산성비가 내렸으며, 이중 서울 등 7개 지역은 pH 5.0 이하의 강한 산성비가 내린 것으로 나타났다. 7개 지역 외

\* 1997년 7월 15일 접수

\* 비회원, 성균관대학교 금속재료공학부

\*\* 정회원, 성균관대학교 금속재료공학부

\*\*\* 정회원, 한국기계연구원 용접기술연구부

에도 전주, 오산 등 21개 지역은 산도 5.1 ~ 5.5의 약산성비가 내리고 있으며, 그 외 정상으로 나타난 37개 지역도 산악지역인 강원도 평창(5.7)을 제외하곤 대부분 약 산성쪽으로 기울고 있는 것으로 나타났다.<sup>3,4)</sup>

따라서 본 연구는 성수대교 붕괴사고, 도시가스관 폭발사건 등을 미연에 방지하고, 주요 구조물의 안전성 진단을 위하여 재료의 부식특성을 연구하였다. 즉, 용접구조용강재인 SWS 400의 용접부 부식특성을 산성비 분위기에서 연구하였다. 침지시험, 분극시험, Tafel 외삽법과 직선분극저항법으로 부식속도 측정 및 부식거동 평가, 그리고 갈바닉시험으로 용접부의 갈바닉부식을 평가하였다. 침지시험으로 질량감소량을 측정하여 노출된 시간에 따른 전면 부식의 평균부식속도를 구하였다. 양극분극 시험은 활성 거동을 관찰하고 부식속도를 구하고 국부부식 민감성을 평가하였다. 음극분극 시험은 용존산소 환원반응, 물의 환원반응, 수소발생반응을 관찰하였다. 용접부의 용가재 (filler metal) 와 모재 (base metal) 와의 갈바닉 (galvanic) 전류를 측정하여 갈바닉부식 정도를 평가하였다.<sup>5~10)</sup>

## 2. 실험 방법

### 2.1 시편

본 연구에 사용된 SWS 400(KS D 3515)은 건축, 교량, 선박, 차량, 석유저장용기 등에 사용하는 열간압연강재이며, 모재의 화학조성 및 기계적 특성을 표 1에 나타내었다.

본 연구에 사용된 재료의 용접은 현장에서 많이 사용하고 있는 FCAW(flux cored arc welding)법으

**Table 1.** Chemical composition of SWS 400 (wt%) and mechanical property

C	Si	Mn	P	S	Fe
max 0.18	max 0.035	max 1.40	max 0.035	max 0.035	bal.
yield strength (N/mm <sup>2</sup> )		tensile strength (N/mm <sup>2</sup> )		elongation (%)	
min 245		400~510		min 18	

**Table 2.** Welding process standard (WPS)

wps number	GC BV F1 01
welding process	Flux code arc welding(FCAW)
base metal	SWS400
filler metal	spec. : AWS E 71T1 brand name : SF 71 shielding gas : CO <sub>2</sub> 99.9% gas flow : 20-25 l/min backup material : ceramic *

pass	welding process	electrode diameter	polarity	current (A)	voltage (V)	welding speed (cm/min)
first bead	FCAW	1.2	DCRP	190	25	17
other beads	FCAW	1.2	DCRP	210	28	18-20

**Table 3.** Chemical composition of filler metal (wt%) and mechanical property

C	Si	Mn	P	S	Fe
0.04%	0.61%	1.27%	0.015%	0.010%	Bal.
yield strength (N/mm <sup>2</sup> )		tensile strength (N/mm <sup>2</sup> )		elongation	
520		580		29	

로 용접하였다. 용접조건 및 방법은 표 2에 나타내었다. 용접와이어는 YFW 24(KS D 7104)에 해당하는 티타니아계 플럭스코드 와이어 1.2 mmφ를 사용하여 DCRP, 아래보기, 맞대기 용접을 하였다. 표 3은 용접와이어 (filler metal)의 화학조성 및 기계적 특성을 나타내었다. 용접에 사용된 초충비드에서 용접전류는 190 A, 전압은 25 V, 속도는 17 cm/min이었으며 2층 비드부터는 전류 210 A, 전압 28 V, 속도는 19 cm/min이었으며 완전용입용접을 위하여 뒷받침체는 세라믹받침체를 사용하였다. 용접에 사용된 시험편의 V홈은 두께가 10mm인 것을 사용하였다.

용접 전에 모재표면을 brush를 사용하여 오염 물질을 제거하였고, 시편 제작은 먼저 그림 1과 같이 groove를 만든 후 모재를 고정시키고 맞대기 용접을 하였다.

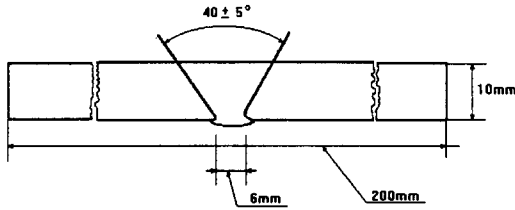


Fig. 1 Welded specimen geometry

### 2.2 산성비

국내 산성비의 pH는 대략 4~6 정도이고 염소이온 농도는 수십ppm 부터 수백ppm 이다. 그래서 본 연구에서는 pH 4, 5, 6이고 염소이온 농도 200, 400, 600ppm인 산성비를 인공 제조하였다. 표 4는 제조한 산성비의 특성을 나타내었다.

Table 4. Property of experimental acid rain

pH	dissolved oxygen concentration (ppm)	conductivity (mS/cm)	Cl <sup>-</sup> concentration	redox potential
4.021	7.05	0.74	200 ppm	360.5 mV

### 2.3 침지시험

침지부식시험<sup>6)</sup>은 금속시편을 시험기간동안 부식분위기 하에서 노출시켜 질량감소량을 측정하는 것이다. 적절한 결과분석을 위해 용액의 조성, 온도, 산소주입유무, 부피, 시편표면상태, 시편의 침지방법, 시험기간, 시험후 시편 세척방법 등을 고려해야 한다. 본 실험에서의 조건은 다음과 같다.

- ① 시편 상태 - 표면 연마한 시편 (600 grit SiC), 세정액 (1000ml HCl + 20g SbCl<sub>3</sub> + 50g SnCl<sub>2</sub>) 을 사용하여 산화 피막만이 제거된 시편
- ② 기간 - 연속 200 시간
- ③ 시편 크기 - 50 × 20 × 10 (t) mm
- ④ 분위기 - 공기주입
- ⑤ 무게 측정 - 0.001 g까지 측정하였다

### 2.4 분극시험<sup>7)</sup>

용접부 시편은 Epofix resin을 사용하여 마운팅하였고, 시편과 마운팅한 틈새를 Ameron사의 Amercoat 90으로 페인팅한 후 24시간 상온에서 건조하였다. 시편표면은 600-grit 연마지로 연마하였다. 시편의 전기화학적 분극은 EG&G 273A을 사용하였다. Potentiostat는 EG&G 2-liter cell과 연결하였고 동전극, 대전극, 참고전극, gas inlet & outlet를 cell에 장착하였다.

각 시편과 용액반응에서 전위가 1분에 1mV 보다 작은 변화를 할 때를 재료의 자연전위로 정한 후 분극시험을 시작하였다. Scan speed는 10mV/min로 하였고, 용존산소량은 공기 (air) 를 주입하여 6~7 ppm이 유지되도록 하였다.

부식전류밀도는 Tafel 외삽법과 직선 분극법으로 측정할 수 있다. Tafel 외삽법은 전위, 전류 분극곡선에서 Tafel 관계식,

$$E = E' \pm (\beta_{ox}, \beta_{red}) \log (i_{ox}, i_{red}/i_0)$$

$E'$  : 평형전위,  $\beta$  : Tafel상수,  
 $i_0$  : 교환전류밀도

으로부터 준수하는 부분을 외삽법으로 찾아서 부식전위와 교차하는 점을 부식전류밀도라 한다. 직선 분극법은 Tafel외삽법에 비해 신속하게 측정할 수 있을 뿐만 아니라 작은 전위를 이용하기 때문에 시편표면에 거의 영향을 주지 않는 장점이 있다.

전기화학적 방법으로 부식속도를 구하는 것의 장점은 짧은 시간에 측정이 가능하다는 것이다. 부식속도를 구하는 방법은 Stern and Geary의 이론에 기초를 두고 있다.<sup>16)</sup> 분극 저항값 ( $R_p$ ) 을 구하면 Stern-Geary식에 의해서 부식전류밀도를 구할 수 있다.

$$i_{cor} (\mu A/cm^2) = \frac{\beta_{ox,M} \times \beta_{red,C}}{2.3 \times R_p \times A \times (\beta_{ox,M} + \beta_{red,C})}$$

$\beta_{ox,M}$  : 양극 Tafel 상수  
 $\beta_{red,C}$  : 음극 Tafel 상수  
 $A$  : 면적 (cm<sup>2</sup>),  $R_p$  : 분극저항

### 2.5 갈바닉 부식시험

시편을 연마지로 600번까지 연마하였으며, 용접 시편의 용착부에서 채취한 시편과 모재시편과 일정한 거리를 두고 고정시켰다. 두 시편이 전기적으로 연결되었을 때 흐르는 갈바닉 전류를 potentiostat에 내장된 Zero Resistance Ammeter를 이용하여 측정하고 컴퓨터로 기록하였다(그림 2). 또한 갈바닉 쌍을 이룰 때 면적비 영향을 고찰하기 위해서 용접시편의 용착부와 모재와의 면적비를 1 : 1 과 1 : 6 으로 하여 140시간 동안 각각 비교 분석하였다. 이때 시편의 질량을 시험전후에 측정하여 질량감소에 의한 부식속도를 계산하였다.

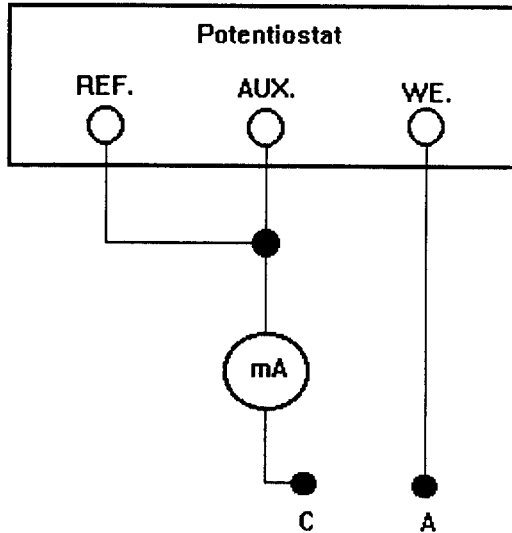


Fig. 2 Zero resistance ammeter for measurement of galvanic current at short circuit

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 모재와 용접부의 조직

그림 3은 모재와 용접부의 단면 조직을 (a) 용접 시편 전체의 단면, (b) 용착부, (c) 열영향부, (d) 기지조직으로 각각 구분하여 나타내었다.<sup>11,12)</sup>

(b)는 용접부의 미세조직으로 침상의 입계페라이트가 관찰된다. (c)는 열영향부로 냉각속도에

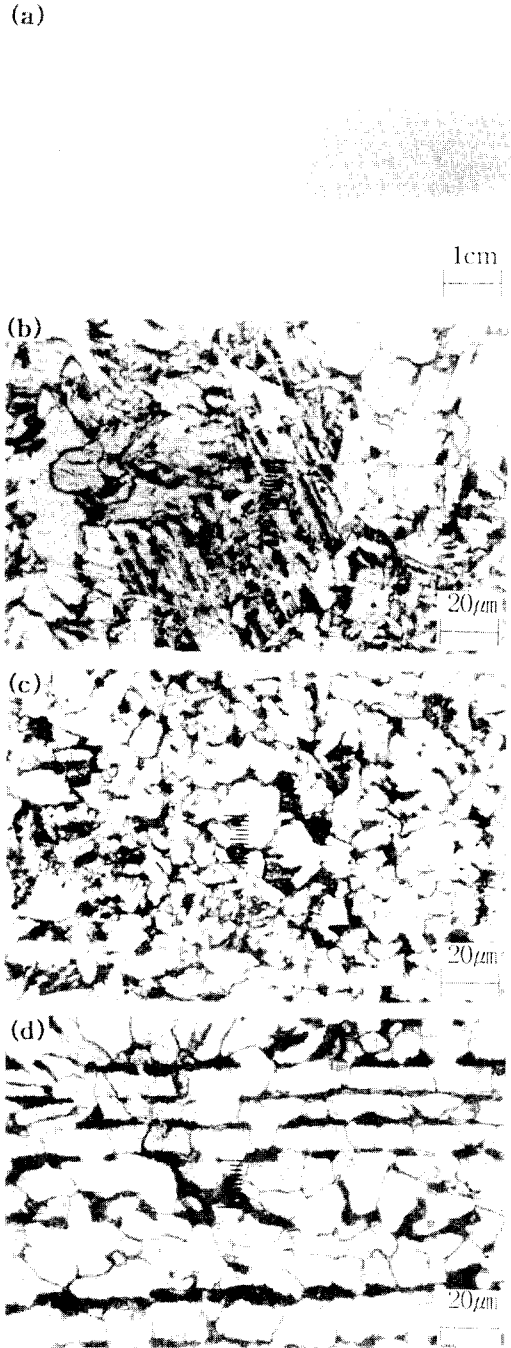
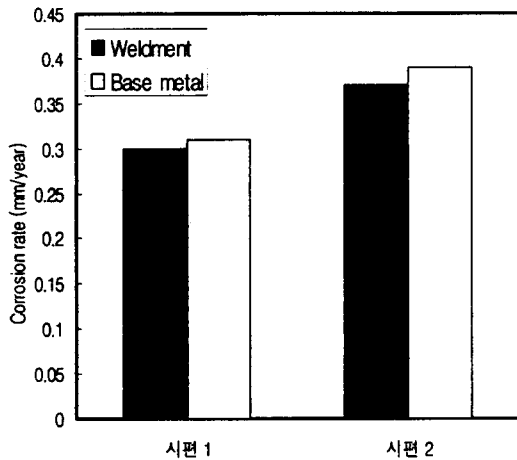


Fig. 3 Optical micrographs of welded joint of SWS 400: (a) cross section of weldment (b) weld metal (c) heat affected zone (d) base metal

다른 불규칙한 입자크기를 보여준다. (d)는 사용된 모재의 조직을 나타낸 것이며 압연조직에 의한 펄라이트 층상조직이 뚜렷하게 보인다.

### 3.2 침지시험

시편크기를 20×50×10mm으로 하여 산성비 분위기하에서 200시간 침지시험한 결과를 그림 4에 나타내었다 시편1은 시편의 모든 면을 연마지로 600-grit까지 연마 후 시험하였고, 시편2는 기계적 연마를 하지 않고 용접된 표면을 그대로 시험하였다. 침지시험 결과, 모재의 부식속도는 용접시편의 경우보다 약간 증가하였으며, 연마처리재에 비해 as-received재의 부식속도가 모재 및 용접시편 어느 경우든 증가하였다. 이것은 표면상태가 거친 경우에 염소이온의 침투가 더 용이하기 때문인 것으로 사료된다. 시험 후 용액의 pH변화를 측정한 결과 pH 5~7으로 변화였다. 이는 금속의 산화반응에 대한 환원반응 ( $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ )으로 수소이온 농도가 감소되었기 때문이라고 사료된다. 평균 부식속도는 0.30~0.36 mm/year이다.



Condition : aeration  
Electrolyte : pH 4 (200ppm Cl)

시편 1 : 600-grit polishing  
시편 2 : As-received

Fig. 4 Results of immersion test

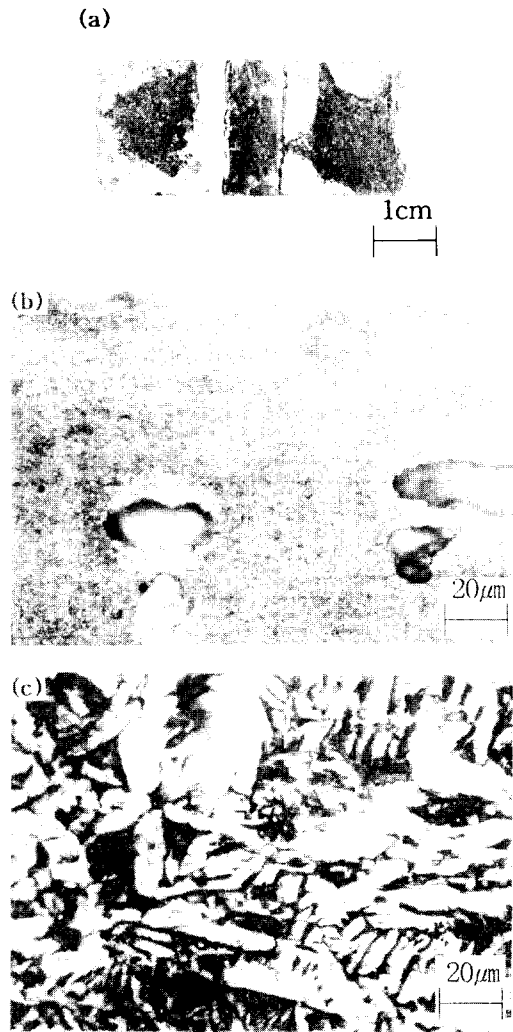
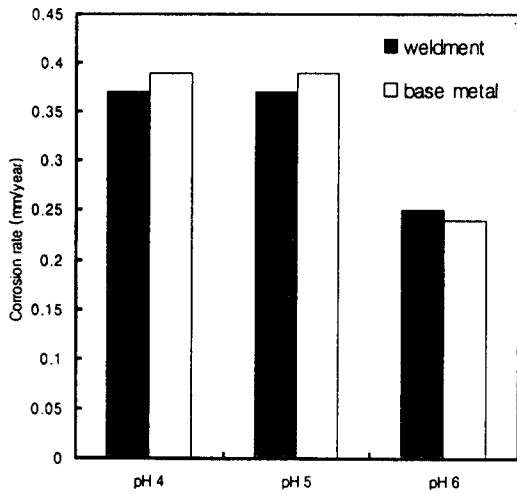


Fig. 5 Optical micrographs after immersion test: (a) weldment (b) pitting of base metal (c) weld metal

그림 5는 침지시험 후의 시편의 표면 사진이다. 부식의 형태는 전면부식이라 할 수 있으나, 국부적으로 부식이 진행된 상태도 관찰되었다.

그림 6은 용액의 pH를 변화시킨 결과이다. pH 6에서 부식속도가 급격히 감소한다.



Electrolyte : 200ppm Cl  
Condition : aeration

Fig. 6 The effect of pH on corrosion rates

### 3.3 동전위 분극시험

그림 7은 용접시편과 모재의 양극분극 거동을 나타내었다.<sup>13-15)</sup> 두 시편 모두 전위가 증가함에 따라 전류밀도도 급격히 증가하는 활성화거동을 보인다. 모재의 부식전위,  $E_{corr}$ 는  $-365\text{mV}$  이고 부식전류밀도,  $i_{corr}$ 는  $5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이다. 용접시편의  $E_{corr}$ 는  $-339\text{mV}$ 이고  $i_{corr}$ 는  $8.9\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이다. 침지시험결과(그림 6)에서는 pH 4에서 용접재의 부식속도가 모재의 부식속도보다 약간 낮은 수치를 보이고 있으나, 전기화학적 분극시험결과는 용접재의 부식속도가 높게 나타나고 있다. 이것은 화학적 침지시험과 전기화학적 가속화 시험의 근본적인 차이 때문에 발생하는 결과이다.

그림 8은 용접시편과 모재의 음극분극 거동을 나타내었다. 산소환원반응은  $-1000\text{mV}$ 까지며, 이는 음극반응의 대부분을 차지한다. 즉, 이 재료의 부식거동은 용존산소에 의해 결정된다.  $\text{O}_2$ 의 환원반응에서, 모재 및 용접시편의 한계전류밀도는 별로 차이가 없으나 수소환원 반응에서는 전위가 낮아질수록 한계전류밀도의 차가 커진다. 이것은 같은 음극인가전위가 가해졌을 때 용접시편에서 보다 많은 수소가 발생하여 수소취화에 노출될 확률이

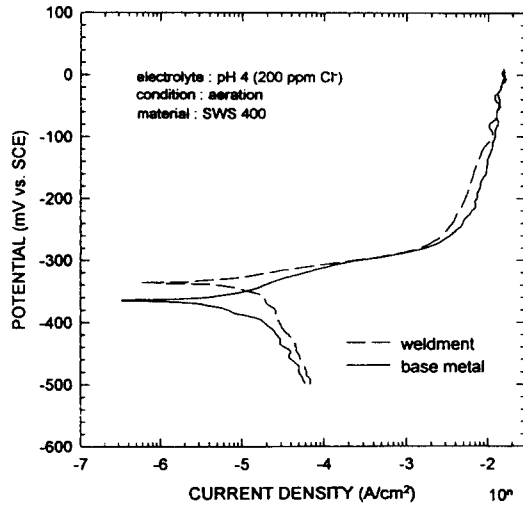


Fig. 7 Base vs. weldment polarization curves

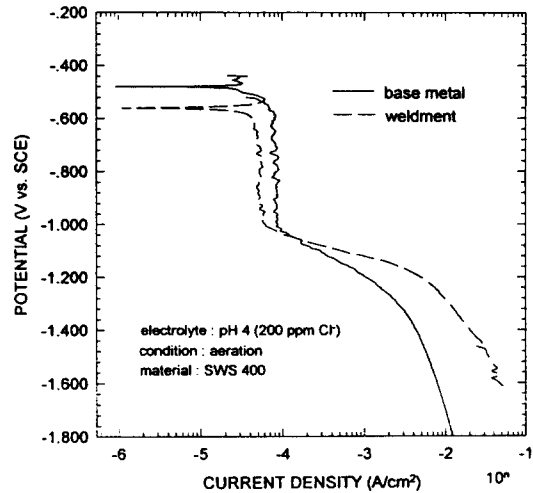


Fig. 8 Cathodic curves of base vs. weldment

큰 것을 의미한다.

그림 9는 염소이온이 부식거동에 미치는 영향을 고찰하였다. 시편A는 염소이온을 제거한 pH 4 산성 분위기에서의 분극거동을 나타내었고, 시편B, C는 200 ppm, 400 ppm의 염소이온을 포함한 산성비 분위기에서 실시하였다. 즉, 금속부식의 주요 변수인 염소이온이 증가함에 따라 부식전위( $E_{corr}$ )가 낮아지고 부식전류밀도( $i_{corr}$ )도 증가한 결과를 보여주고 있다. 부식전위가 낮아지는 이유는 염소

이온이 금속의 산화반응을 활성화시키기 때문이다.<sup>17)</sup> 그림 10은 염소이온농도에 따른 Tafel외삽법으로 계산한 부식속도를 나타내었다. 직선회귀분석 결과, 염소이온이 100 ppm 증가함에 따라 부식속도는 0.05 mm/year 증가한다.

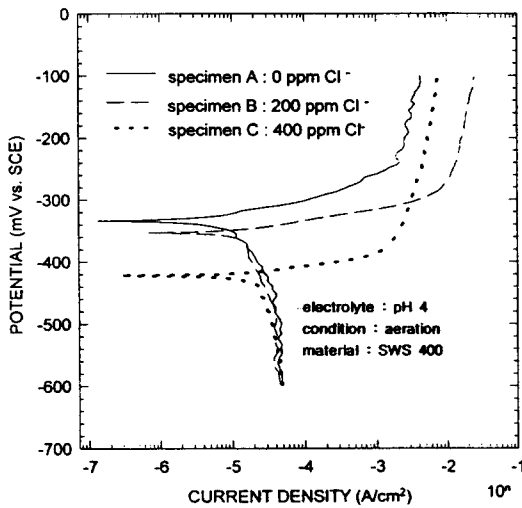


Fig. 9 Effect of Cl<sup>-</sup> on the anodic polarization behavior

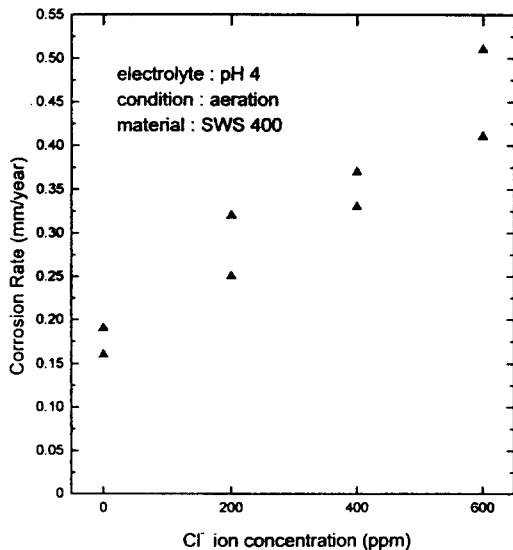


Fig. 10 The effect of Cl<sup>-</sup> concentration on the corrosion rates

그림 11은 용존산소량에 따른 부식거동을 알아보기 위해 실시한 재료의 음극분극곡선이다. 여기서 용존산소량을 감소시키면 E<sub>corr</sub>이 감소하였는데 이것은 용존산소량 부족으로 인하여 농도분극이 빨리 시작하였기 때문이다. 그러나 부식전위가 낮아졌지만, 부식전류밀도(i<sub>corr</sub>)는 감소하였기 때문에 deaeration 분위기에서는 부식속도가 감소한다. 또한 약 -1000mV이하에서 수소가스 발생 환원반응이 일어나는 전위는 용존산소와 무관하며 용액의 pH에만 의존한다.

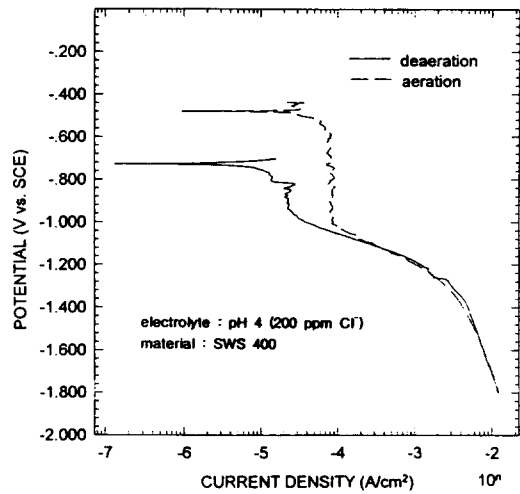


Fig. 11 Cathodic polarization curves of aerated and deaerated conditions

그림 12는 pH를 변화시켰을 때 분극거동을 나타내었다. 양극분극 곡선에서 pH 4, 5, 6 각각의 E<sub>corr</sub>은 -319 mV, -338mV, -494mV로 나타났다. 그림 13은 pH에 따른 부식속도를 나타내고 있다. pH 6에서는 부식속도가 급격히 감소함을 알 수 있다.

그림 14는 음극분극 곡선에서 pH 영향을 나타냈다. E<sub>corr</sub> 값은 pH에 상관없이 비슷한 값을 갖지만, 수소가스 발생 환원반응(2H<sup>+</sup> + 2e = H<sub>2</sub>)에서는 pH가 높을수록 수소이온의 양이 적기 때문에 농도분극이 급히 시작되었다. 즉 한계전류밀도가 감소한다. 이 결과는 부식속도에 미치는 pH의 영향은 음극환원반응에 의해서가 아니라 금속의 양극산화반응에 의존한다. 표 5는 pH 4, 5, 6, (200 ppm

Cl)에서 부식속도를 침지시험, Tafel의삽법, 직선분극저항법으로 측정한 결과이다. 앞에선 pH가 증가함에 따라 부식속도는 감소하여 화학적 침지시험에서는 용접금속과 모재의 부식속도가 별로 차이가 없으나 전기화학적 Tafel의삽법 및 직선분극저항법에서는 용접금속의 부식속도가 모재보다 크게 나타난다.

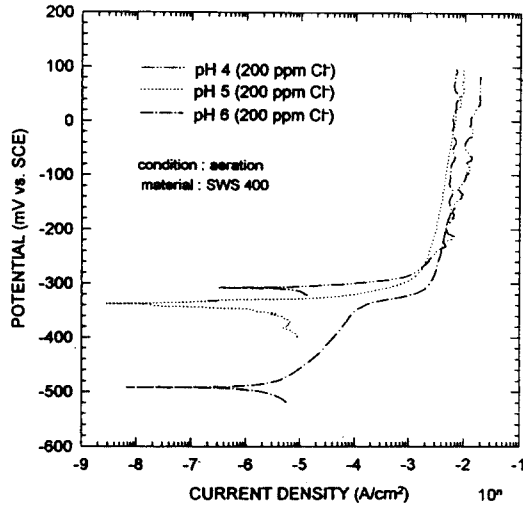


Fig. 12 The effect of pH on the anodic polarization behavior

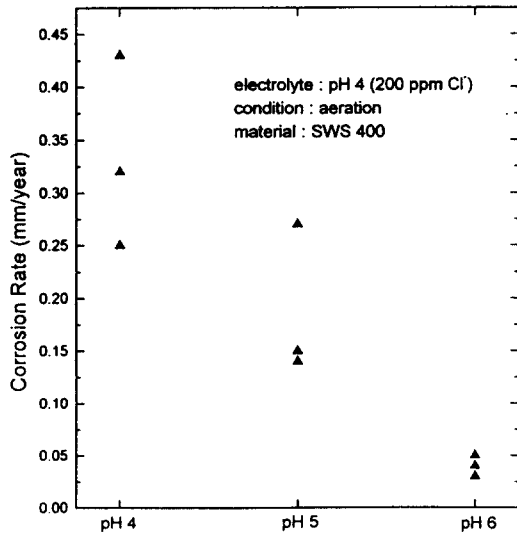


Fig. 13 The effect of pH on the corrosion rates

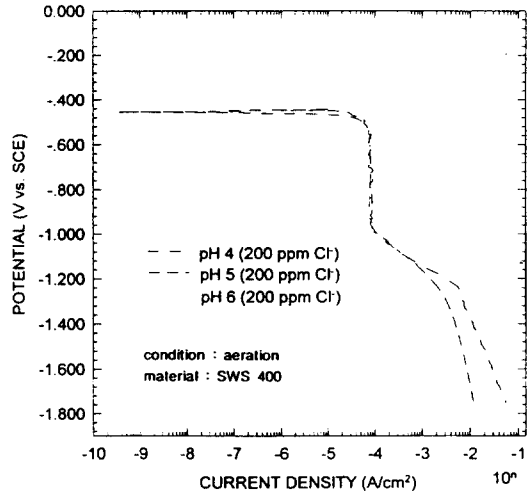


Fig. 14 The effect of pH on the cathodic polarization behavior

Table 5. Results of corrosion rate measurements in pH 4, 5, 6 (200 ppm Cl)

specimen		average penetration rates(mm/year)		
		immersion test	Tafel extrapolation	polarization resistance
weldment	pH 4	0.37	0.50	1.29
	pH 5	0.37	0.37	1.02
	pH 6	0.26	0.20	0.20
base metal	pH 4	0.39	0.35	0.49
	pH 5	0.39	0.21	0.32
	pH 6	0.24	0.05	0.04

### 3.4 용접부의 갈바닉부식

그림 15는 모재부와 용착부의 분극거동을 나타내었다. 모재부의  $E_{corr}$ 은  $-343mV$  이고  $i_{corr}$ 은  $0.87\mu A/cm^2$ 이다. 반면에 용착부의  $E_{corr}$ 은  $-407mV$ 이고  $i_{corr}$ 은  $5.2\mu A/cm^2$ 이다. 이와 같이 용착부는 양극으로, 모재는 음극으로 작용한다.

그림 16은 용착부와 모재 간의 갈바닉전류를 측정된 결과이다. 두 금속이 갈바닉쌍을 이룰 때 시간에 따라 갈바닉전류가 증가하였으나 다시 감소



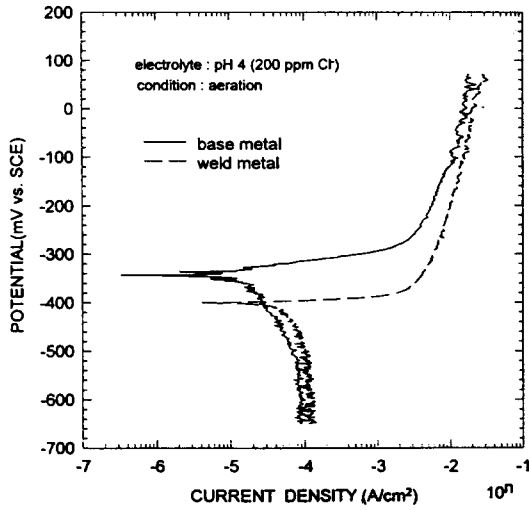


Fig. 15 Polarization curves for base metal and weld metal for prediction of galvanic corrosion

하는 경향을 나타낸다. 표 6은 140시간 갈바닉쌍을 이룬 후 무게감량에 의한 부식속도이다. 양극과 음극의 면적비가 커짐에 따라 갈바닉부식은 가속화한다. 침지실험의 용접부 시편의 면적비(용착부:모재부)는 1 : 6 정도였고, 이와 같은 갈바닉쌍을 만들었을 때 부식속도의 평균값은 서로 같게 나타났다.

Table 6. Results of galvanic corrosion measurements in pH=4 (200 ppm Cl)

	average penetration rates (mm/year)	
	area ratio (1:1)	area ratio (1:6)
weld metal	0.25	0.45
base metal	0.08	0.20

#### 4. 결 론

교량강재로 사용되고 있는 SWS 400 용접압연강재를 산성비 분위기에서 침지시험, 분극시험, 갈바닉 부식시험을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 화학적, 전기화학적 시험결과에서 산성비의

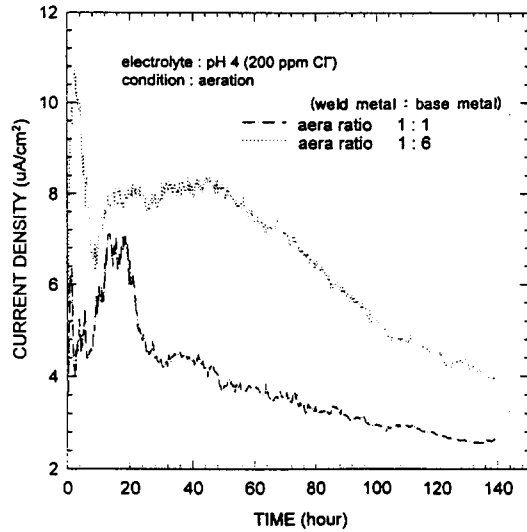


Fig. 16 Galvanic couple currents between base metal and weld metal

pH가 4~5 범위일 때의 부식속도는 0.31~0.72 mm/year였고, pH 6에서는 0.17 mm/year였다. 즉, 산성비의 pH가 6 이하로 되면 부식이 가속화되었다.

2. 산성비 pH 4~6 범위에서 SWS 400은 전면부식을 하고, 부동태피막을 만들지 않는 활성화부식을 나타내었다.
3. 산성비에 포함된 염소이온 농도가 100 ppm 증가함에 따라 부식속도는 선형적으로 0.05 mm/year 증가하였다.
4. 모재 (base metal)와 용접재(weld metal)가 갈바닉쌍을 이룰 때 모재는 음극으로, 용접재는 양극으로 작용하여 용접된 강재는 갈바닉부식이 발생되어 부식속도가 증가하였다.

#### 후 기

본 연구는 1995년도 포항종합제철주식회사의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 깊이 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. F.H. Haynie : Materials Degradation Caused by Acid Rain, American Chemical Society Symposium Series 318, Washington, D. C. (1986) 163
2. W.J. Russell : The Chemistry of Acid Rain, American Chemical Society Symposium Series 349, Washington, D. C. (1987) 37
3. 정상립, 임근욱 편 : 산성비, 원탑문화, (1992) 47
4. 조선일보 (1994. 10. 27, 1994. 10. 29)
5. 정상립, 임근욱 : 산성비, 원탑문화 (1992) 336
6. ASTM Designation G31-72, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 3.02, ASTM, Philadelphia (1990)
7. ASTM Designation G5-87, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 3.02, ASTM, Philadelphia (1990)
8. J.G. Kim : Ph.D Dissertation, Univ. of Tennessee, Knoxville (1992)
9. D.A. Jones : Corrosion, Macmillan, New York (1992) 167
10. ASTM Designation G71, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 3.02, ASTM, Philadelphia (1990)
11. R.L. O'Brien : Welding Handbook, Vol. 2, American Welding Society (1991) 157
12. G.E. Linnert : Welding Metallurgy, Vol. 2, American Welding Society (1967) 167
13. M.G. Fontana : Corrosion Engineering, 3rd ed., McGraw-Hill, New York (1986) 48
14. Herbert H. Uhlig et al : The Corrosion Handbook (1948) 486
15. H. Kaesche : Metallic Corrosion, NACE, Houston (1985) 299
16. M. Stern : J. Electrochem. Soc., 104 (1957) 645
17. J.G. Kim : J. of Metals and Materials, 1 (1995) 133