

무도장 내후성강의 장기 내식성 및 그 현장측시측정법

Long-term corrosion-resistance of an uncoated weathering steel and its on-line and in-situ measurements

박 정 렬¹⁾ · 김 규 영²⁾

Park, Jeong Real · Kim, Kyoo Young

요 약 : 옥외 강구조물의 중요 소재인 무도장 내후성강의 장기 내식성을 평가하기 위해 우선 9년 이상 산업대기와 전원대기에 폭로된 본 강판 및 비교재 일반강판 시편의 천향면에 대해 중성의 인공우수에 침적시켜 전기화학적 부식전위, 임피던스 및 동전위 양분극 곡선으로 측정 및 그 결과를 고찰하였다. 산업대기 및 전원대기에 천향면으로 폭로된 내후성강 표면에는 부동태적인 안정화 녹층이 발달하였으며, 산업대기 폭로 표면의 인공우수에서의 부식속도는 $3\mu\text{m}/\text{y}$ 로 측정되어 우수한 내후내식 녹층으로 덮혀 있었다. 지속적으로 인공우수에 침적시키면 모든 시편 녹층은 점진적으로 열화되어 모재 철분의 양극산화용해 율속의 부식으로 진전됨을 나타내었다. 내후성 합금성분은 이런 부식의 진전을 지연시키고 있었다. 장기 내식성을 잘 평가하기 위해서는 9년보다 훨씬 장기간 대기폭로된 강재표면과 해당 대기 응축수 모사 수용액을 이용한 전기화학적 측정이 필요하다. 특히 본 측정방법들은 강재 표면의 원하는 부위와 폭로시간대에 거의 비파괴적으로 부식상황과 녹층의 상태와 정량적인 부식속도를 직접 바로 측정할 수 있게 하므로 강재를 사용한 교량, 탑, 건축물 등의 강구조물의 표면에 전기화학적 cell을 구성하고 이동측정기를 사용하면 강구조물의 내후 내식성을 현장측시 측정 및 평가를 효과적으로 가능하게 할 수 있다.

ABSTRACT : To investigate the long-term corrosion resistance of an uncoated weathering steel, an important outdoor constructional steel material, skyward surfaces of the weathering steel and a control steel initially exposed to rural and industrial atmospheres for 9 years were electrochemically tested in neutral artificial rain in terms of electrochemical potentials, impedances, and anodic potentiodynamic polarization curves. Their results were then discussed. A quite passive and stable rust layer to the artificial rain was well formed on the skyward surface of the weathering steel exposed to the industrial and rural atmospheres, and its corrosion rate in the artificial rain was measured to be about a low $3\mu\text{m}/\text{y}$. Continuous immersion of all the weathered surfaces in the artificial rain revealed the gradual degradation of the weathered corrosion layers on the steel, resulting in a cathodically controlled corrosion of the substrate steel by the electrochemical measurements. Alloy components of the weathering steel were found to retard the degradation of the weathered corrosion layers on the steel in the artificial rain. For better corrosion evaluation of the weathering steel, more electrochemical measurements of surfaces that have been exposed for more than 9 years to more closely simulated atmospheric waters are needed. These measurements are almost non-destructive and can provide online and in situ information on the corrosion rate, the development of corrosion and the conditions of rust layers on any interested surface and at any exposure time of the steel, so they can be effectively applicable to the corrosion evaluation of steel structures such as bridges, towers, and architectures by forming an electrochemical cell on an interested structural surface and by using a portable electrochemical instrument.

핵심용어 : 무도장, 내후성강, 내식성, 대기, 전기화학, 부식전위, 분극곡선

KEYWORDS : uncoat, weathering steel, corrosion resistance, atmosphere, electrochemistry, corrosion potential, polarization curve

1. 서론

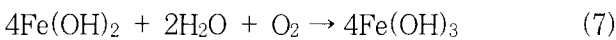
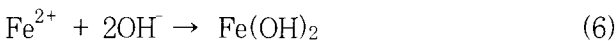
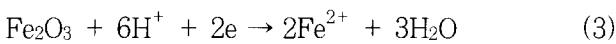
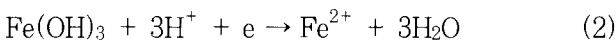
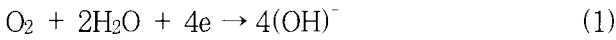
1.1 일반강의 대기부식

대기에는 수분, 산소 (분압 약 0.2기압), 공해물질 (SO_2 , NO_2 , CO_2), 먼지와 해안가의 경우 비래 염분 등이 있어 금

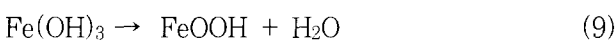
1) 정희원, 포항공대 철강대학원 부교수, 공학박사
(Tel. 054-279-4425, Fax. 054-279-4499, E-mail : jrpark@postech.ac.kr)
2) 포항공대 신소재공학과 교수, 공학박사

본 논문에 대한 토의를 2005년 2월 28일까지 학회로 보내주시면 토의 회답을 게재하겠습니다.

속표면에 비 또는 응축수 또는 안개에 의해 수분이 침적된다. 예를 들어 주간 상대습도가 75%일 경우 일교차가 5.5 내지 8.3°C 차이가 나면 금속표면에 응축수가 생기며(Coburn 등, 1998), 이런 수막 속에는 충분한 용존 산소 및 공해물질에 의한 산성 수소이온이 존재하게 되어 철의 경우 다음의 양극산화용해(주로 모재 Fe성분의 산화) 및 음극환원반응(주로 용존산소 환원 또는 SO₂에 의한 산성화로 수소이온의 환원)과 부가화학반응에 의해 부식물 즉 녹층이 생성된다(Preban, 1998).



상기 산산화철 부식물들은 탈수되어 FeO, Fe₃O₄ (FeO + Fe₂O₃) 및 Fe₂O₃ 형태의 부식물을 일반강 표면에 형성시키기도 한다. 또한 가수 및 탈수의 중간 형태인 철산수산화물이 생성된다.



본 산수산화물은 α형, β형, γ형, δ형의 결정질과 비정질형이 있다(Leygraaf 등, 2000).

햇빛을 많이 받아 건조가 잘 되고 또한 빗물을 많이 맞아 농축 염수분을 희석 및 흘려보낼 수 있는 천향성(skyward) 표면이 그렇지 못한 지향성(groundward) 표면보다 내후 내식성이 좋아서 부식이 적게 되고(지향성 표면의 부식은 천향성 표면의 부식의 약 1.7배) 부식피막이 비교적 균일하게 형성된다(Coburn 등, 1998). 건습의 반복에 의해 부식 생성물이 성장하게 되며, 이중층의 산화피막을 형성하게 된다. 즉 상층의 균일된 γ-FeOOH와 하층의 비정질의 FeOOH 또는

결정성의 철산화물로 이루어져 있다(Preban, 1998; Leygraaf 등, 2000). 내후화가 10년 이상 지속되면 하층은 용해도가 낮은 (10분의 1 정도) α-FeOOH가 생겨 하지 금속의 보호피막이 되어 약간의 내후 내식성을 지닌다. 그러나 내후성강에 형성되는 내후 산화피막의 하층의 치밀한 α-FeOOH보다는 공동이 많아 높은 내후 내식성은 기대하기 어렵다고 알려져 있다.

1.2 내후성강의 대기부식

일반강에 총 3%이하의 저합금 원소 (Cu, Cr, Ni, P, Si, Mn)를 첨가하면 15.5년의 내후 후에 조사한 부식침투 깊이는 대단히 작아서 3.1μm/y의 대단히 낮은 평균부식속도의 내식성을 나타낼 수 있으며, 또한 30년 동안 저합금강의 총부식량은 일반강의 17%수준이라고 보고된 바 있다(Leygraaf 등, 2000).

참고로 시간경과에 따라 부식속도가 일정해지는 정상상태에서의 부식깊이 침투속도(Leygraaf 등, 2000)는 일반강의 경우 전원분위기에서는 4~65μm/y, 도시분위기 23~71μm/y, 산업분위기 26~175μm/y, 해안분위기 26~104μm/y이지만 내후성강의 경우 도시분위기에서 4~10μm/y를 나타내어 약 1/6 수준으로 감소한다.

이와 같이 내후 내식성이 발달하는 내후성강의 산화층 형성은 알려진 바에 의하면(Leygraaf 등, 2000) 부식발생 초기에는 γ-FeOOH(lepdocrocite)가 주로 형성되나 본 부식피막은 많은 균열을 가지고 있어서 균열을 통한 수분흡수와 용존산소 및 오염물 및 산성이온이 이동해 들어가 상당한 부식이 진행된다. 건습 내후 후에는 산화피막이 이중층으로 이루어지며 상층은 균열성의 lepdocrocite이나 하층은 비정질의 FeOOH로서 초창기보다 내식성이 증가했으나 충분하지 못하다. 그러나 수십 년(예를 들어 56년)이 경과하면 하층의 비정질은 용해성이 낮은 goethite(α-FeOOH)로 nano 크기의 치밀하고 균일하게 형성되어 소지금속에 강하게 부착하여 소지금속을 외부 부식수분과 물리적으로 분리시켜 본격적으로 내식성을 확보할 수 있게 된다.

내후성강의 핵심성분인 Cu 성분은 부식피막 내의 기공에서 황산수산화물을 형성시켜 봉공기능을 하여 내후성을 증진시키고, Ni성분 역시 부식 피막내의 기공부에 산화물 또는 황산수산화물을 형성하여 봉공기능을 한다고 알려져 있다. Cr 성분은 부식피막 하층의 goethite의 Fe성분을 일부 대체해 들어가서(Fe_{1-x}Cr_x)OOH의 미세 조밀 결정층을 이루어 내식성을 높여준다고 알려져 있다.

본 근거에 따라 근래 국내 개발된 Cu, Cr, Ni를 포함한

저합금(총 약 1.0% 수준) 내후성강의 장기 내후화에 따른 내식성 조사가 필요하여 본 연구를 착수하게 되었다.

1.3 부식 측정법

무도장 내후성강 및 그 시설물의 내후성 평가는 시편무게 감량 조사법, 피막 저항 평가법, 피막 초음파탐상법, 녹층 두께 측정법, 녹 외관 육안 평가법, 전기화학법 등이 있다. 그 중 가장 일반적인 시편무게감량 조사법에 있어서는 장기간 측정 시간대별 무게감량 측정시편의 준비, 측정 및 평가가 필요한 간접적 방법이며, 현장즉시측정 방법이 못 되는 사후적 방법이다. 피막저항이나 초음파 탐상법은 평가기법으로 확립되지 않았고, 녹층 두께 측정기는 최근 일본 철강회사에서 사용하는 방법으로 가장 간단히 녹층 두께를 측정할 수 있지만 그 녹층의 건전성 내지는 내식성은 잘 알 수 없다. 녹 외관 육안 평가법은 최근 일본 “3자 공동법(일본교량건설협회, 2000; 일본철강연맹 등, 2000)”으로 외관의 색상과 녹형상을 기준으로 무도장 내후성강 교량의 관리보수 지침으로 활용되고 있는 거의 유일한 현장 평가 방법이다.

금속의 대부분 습기 하의 부식은 전기화학적 반응에 의해 일어난다. 그러므로 부식은 전기화학적 방법(Fontana, 1986; Jones, 1996)으로 조사되어야 정확하다. 즉 혼성전위론에 의해 금속의 표면부에서의 양극전극 반응량의 합과 음극전극 반응량의 합이 같아지도록 소지금속 내에 부식전류가 흐르게 되며 동일한 의미인 부식전위(Ecorr) 또는 자연전위 또는 개회로전위(OCP)가 형성된다. 본 OCP에서의 각 종 분극기법을 적용해 부식전류를 바로 측정하여 부식속도(CR)로 환산할 수 있다. 철의 경우 Faraday의 법칙으로부터 부식전류밀도(icorr, $\mu A/cm^2$)와 CR은 다음과 같은 정비례관계가 성립된다(Fontana, 1986; Jones, 1996).

$$CR(mm/y) = 0.0116 \cdot icorr \quad (10)$$

한편 부식계면에서 양극반응과 음극반응이 활발히 발생하여 부식이 진행되면 그 부식전위에서의 부식계면의 저항 즉 단위면적당의 분극저항($R_p, \Omega \cdot cm^2$)은 부식전류밀도 즉 CR과 반비례 관계가 있으며 철의 경우(Fontana, 1986)

$$CR (mm/y) = 301/R_p \quad (11)$$

인 관계가 성립한다.

전극계면의 AC임피던스는 계면과 녹층의 전기적 및 전기화학적 성질을 나타내므로 녹층의 성질과 모재 강판 부식에

관한 많은 자료를 제공하므로 훌륭한 측정대상이 된다.

그 외 부식전위에서 각종 타 교란전위를 보내어 부식전류 즉 내부전류를 얻을 수 있는 방법이 있어 CR로 환산해 낼 수 있다(Jones, 1996).

현재까지 대부분의 내후성강을 비롯한 강재의 대기부식 연구는 주로 폭로시간대별 시편을 이용한 적분적, 간접적인 무게감량 방법으로서 on-line 및 in-situ 방법이 못 되고 사후적이었다. 전기화학적 방법이 이런 결점을 보완해 줄 수 있으나, 내후성강에 대해서는 연구된 자료가 거의 없다. 그리고 전기화학적 방법은 대기부식의 진행에 있어 수분의 효과 즉 침적시간에 따른 부식속도를 in-situ로 측정할 수 있으므로 부식기구를 이해하는데 대단히 유용하다. 또한 전기화학적 방법은 현재 사용 중인 강구조물 표면에도 적합한 cell을 구성하면 거의 비파괴적으로 on-line 및 in-situ로 부식속도와 녹층의 상태를 측정 및 평가할 수 있는 대단히 활용적인 기법이므로 우선 본 연구의 9년 대기폭로 강재 시편의 부식 조사 및 부식기구 규명에 활용하였다.

2. 실험방법

2.1. 부식시편 및 폭로 분위기

본 연구에서는 내후성강 1종과 비교재 일반강종 1종을 9년간 전원 대기와 산업 대기에 남향으로 지면대비 75~150cm 높이에서 30도 경사배열된 표면에 대해 전기화학적 부식측정 실험을 실시하였다.

폭로강종은 표 1과 같으며, 두께 9.5mm의 내후성 용접구조 열연강판 SMA50BW(약칭 W강: “-W-”로 표시)과 비교재로 두께 16mm의 일반 용접구조 열연강판 SM50B(약칭 G강: “-G-”로 표시)을 사용하였으며, 화학성분은 표1과 같다. W강은 내후성 합금성분인 Cu, Cr, Ni의 함량 합은 약 1.0wt% 이었다.

표 1. 대기폭로 한 내후성강(W강) 및 일반강(G강) 화학성분(wt %)

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Nb	Fe
SM50B (G강)	0.141	0.38	1.43	0.018	0.007	0.02	0.02	-	-	bal
SMA50W (W강)	0.088	0.31	1.12	0.016	0.006	0.31	0.52	0.19	0.014	bal

9년간 폭로 대기로는 포항지역의 숲속(SO2 0.5ppb 이하) 전원 대기 (“R-”로 표기)와 포항지역의 공단지역(SO2 2.0~2.5ppb) 산업 대기 (“I-”로 표기)이었다. 폭로 시편의 천향면 (“-S”로 표시)에 대해서 우선 부식측정실험 하였다. 또한 9년

간 산업대기 폭로된 표면의 녹층을 직경 0.2mm hard ball로 shot blasting하여 벗겨낸 나금속 표면도 비교표면으로 부식 실험에 사용하였다. 나금속 표면은 폭로대기와 무관하므로 산업대기 폭로시편만을 선택하여 대표하였다. 실험표면의 9년간 폭로 환경과 조건을 부호로 정리하면 표 2와 같다.

표 2. 대기폭로한 시편표면의 기호분류

환경 및 조건	G강	W강
전원 대기(R) 천향(S)	RGS	RWS
산업 대기(I) 천향(S)	IGS	IWS
9년 폭로 후 0.2mm shot blast 표면(SB)	GSB	WSB

2.2 전기화학적 부식측정

9년간 대기폭로된 시편을 잘라서 통전선으로 연결한 후 시험용액 중에 폭로될 면적(0.5~0.9cm²)을 제외하고는 에폭시로 밀봉처리하였다. 측정된 임피던스와 분극전류는 최종적으로 단위면적당으로 환산되었다($\Omega \cdot \text{cm}^2$ 또는 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

부식측정용 수용액은 일종의 우수를 모사한 수용액으로 pH 7, 농도 0.5M Na₂SO₄, 공기포 포화된 실온의 "인공우수(주용용 등, 1994)"이었다.

모든 전기화학적 부식조사 및 측정은 3전극 즉 시편을 작용전극(WE), 포화감홍전극 SCE를 기준전극(RE), 통전탄소막대 또는 백금망을 대전극(CE)으로 하여 전기화학적 cell을 구성한 후 그림 1과 같이 "IM6" 하드웨어와 "Thales" 소프트웨어로 이루어진 전기화학적 일 상용측정기인 Zahner system을 사용하여 수행되었다.

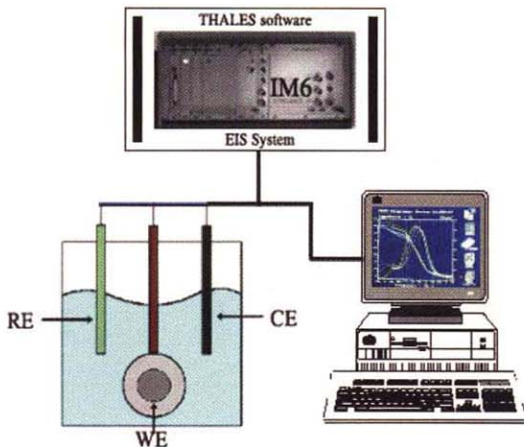


그림 1. 전기화학적 부식측정을 위한 3극 cell 구성. WE 작용전극(부식표면); RE 참고전극(SCE 포화감홍전극); CE 대전극(통전탄소 막대).

9년간 대기부식된 무도장 내후성장 표면과 비교재 표면들의 부식면을 수용액에 폭로하자마자 경과 시간별 자연전위(개회로전위: OCP) 즉 부식전위(E_{corr})를 측정하고 일정시간 경과 후에 전기화학적 임피던스(Z)를 측정하였다. Z는 개회로정전류(I = 0) 조건에서 주파수영역 10kHz~10mHz에 걸쳐 신호 전위(peak-to-peak) 10mV 교류를 사용하여 측정하였다. 본 임피던스 측정결과는 다음 기회에 발표예정이다.

또한 매 측정 마지막에 동전위 분극곡선을 측정하여 부식표면의 분극거동으로부터 부식상태를 조사하고 외삽법으로 부식전류를 측정하였다(Fontana, 1986; Jones, 1996). 동전위 분극곡선은 부식피막의 건전성과 상태를 파악하기 위해 우선 OCP를 기준으로 양극방향으로 200mV 과전위로 scan rate 1.0mV/s로 양분극화 시켰으며, 그 후 연속하여 본래OCP로 back scan 시켰으며, 부식피막의 음극거동을 보기 위해 연속하여 본래OCP에 대해 음극방향으로 300mV 과전위 scan 한 후 본래OCP로 다시 back scan하여 되돌아 오는 하나의 전위 cycle 동전위 분극곡선을 구하였다(OCP → +200mV vs OCP → OCP → -300mV vs OCP → OCP; scan rate 1.0mV/s; 총 측정소요시간 1,000초). 매 동전위 분극곡선 시험마다 새롭게 침적된 시편을 사용하였다.

동전위 분극곡선으로부터의 부식속도를 결정하는 방법은 측정된 양분극곡선이 Tafel 지역이나 부동태 지역이나 혼합전류 지역 중 어디에 있는 관계없이 Tafel 외삽법(Fontana, 1986; Jones, 1996) 지역설정 방법인 OCP로부터 과전압 +50mV점과 +150mV점 사이의 전위 대 log전류 그래프에서 직선화하여 OCP로 외삽하여 부식전류밀도 i_{corr}($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)를 정하여 식 (10)에 의해 부식속도 CR(mm/y)로 환산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 부식전위 측정결과

그림 2 및 그림 3은 9년간 전원대기 및 산업대기에 폭로된 일반강 및 내후성장 시편의 천향면 표면에 대해 인공우수에 각각 8시간 및 200시간 동안 침적시간에 따른 부식전위(E_{corr}: mV vs SCE)를 측정된 결과이다.

8시간 침적동안 내후성장의 부식전위가 +200~-120mV로서 일반강의 부식전위 -250~-550mV보다 대단히 높았고, 산업대기 내후 표면의 부식전위가 전원대기 내후 표면의 부식전위보다 높았지만 침적시간이 오래되면 즉 40시간 이상 경과하면 이런 경향은 사라지고 상호간 -600mV 부근으로 비슷해진다. 그러나 인공우수에 침적직전에 녹층을 shot blast로 벗겨내고 침적하면 부식전위가 급격히 -650mV으로 감소하여 장시

간 경과하면 -750mV로 수렴한다.

이런 부식전위의 형성과 부식의 진행을 해석하기 위해 대기 부식 내후표면을 개념상 우선 수산화철 및 산화철 녹층으로 덮힌 철표면으로 단순화하였다.

강의 내후 녹층의 주성분인 철산수산화물에 대한 열역학적 자료가 없어 본 물질이 직접 관여하는 전기화학반응 대신 우선 반응식 (2) 및 (3)과 같은 수산화물 및 산화물 형태로의 전기화학반응 참여를 고려하여 측정된 부식전위와 부식의 진행을 고찰하고자 한다.

Fig. 2(a) Rural Atmosphere (mins)

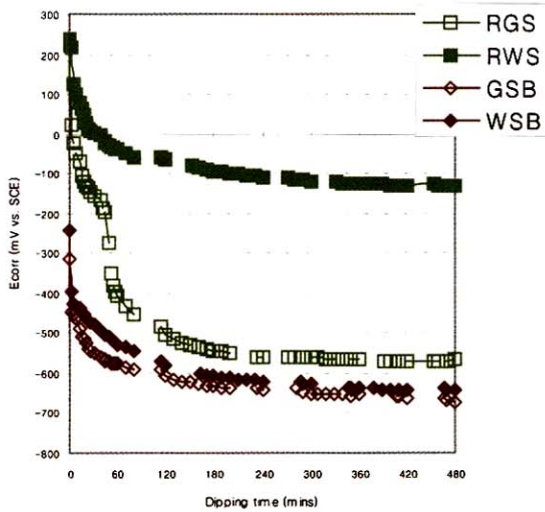


Fig. 2(b) Industrial Atmosphere (mins)

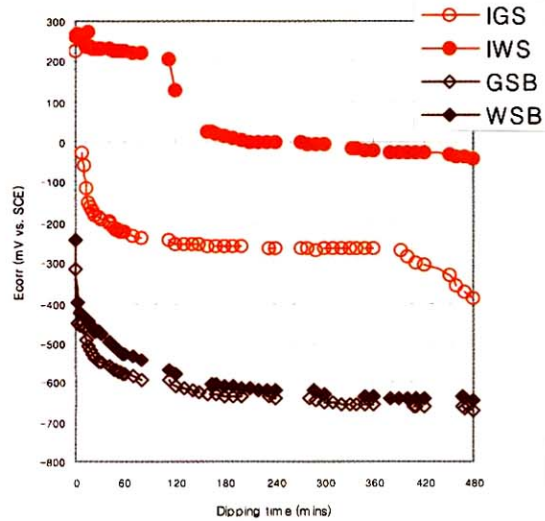


Fig. 3(a) Rural Atmosphere (hrs)

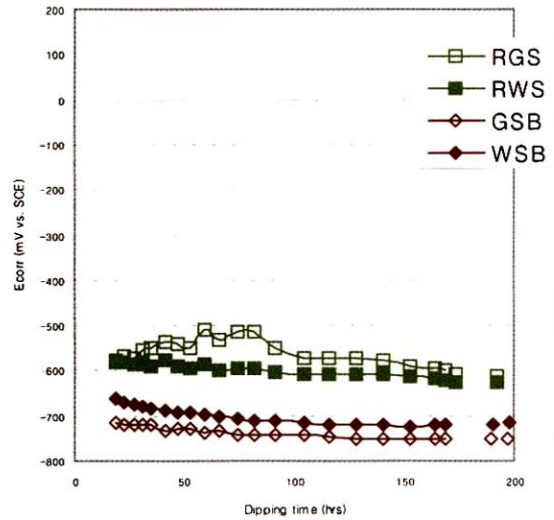


Fig. 3(b) Industrial Atmosphere (hrs)

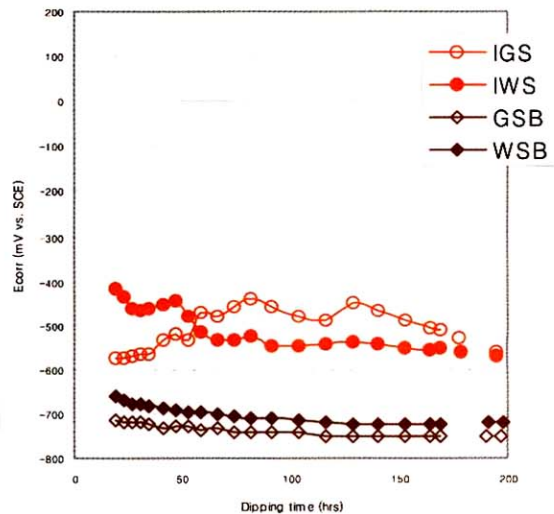


그림 2. 9년간 전원대기 및 산업대기 폭로 시편의 천향면에 대해 인공우수의 침적시간(8시간)에 따른 부식전위(mV vs SCE)의 변화

인공우수에 침적될 때 나타날 수 있는 표면부 전기화학적 부분 반응들은 우선 앞 절에서 언급한 반응식 (1)~(5)로 구성될 수 있으며, 해당 산화환원 전위의 계산치는 전위-pH 관계로부터 표 3과 같다(Pourbaix, 1974). 내후성강이나 일반

그림 3. 9년간 전원대기 및 산업대기 폭로 시편 천향면에 대해 인공우수의 침적시간(200시간)에 따른 부식전위(mV vs SCE)의 변화

중성 용액에서는 수소이온의 환원효과는 무시하고 주로 용존 산소의 환원에 의해 철표면부가 산화부식 된다고 볼 수 있다. 8시간 부식전위 측정시 부식전위가 표 3의 -71mV보다 높

은 침적시키는 용존산소의 환원반응 (1)과 산화반응 (2) 및 (3) 및 (5)에 의해 부식전위가 결정될 것이다. 전자 반도체인 녹층을 통해 전자가 녹층표면에 전달되면 녹층표면으로 확산해 온 산소가 녹층표면에서 전자를 받아 환원된다. 녹층은 산화반응 (2) 및 (3)에 의해 안전할 것이고, 9년간의 내후화 녹층은 아직 완전한 내식피막을 형성하지 못 해 녹층 결합이나 틈새가 있을 수 있으며, 이를 통해 수분이 침투하여 모재 Fe 성분이 산화용출 부식되는 (5)반응에 의해 미소하게 부식이 진행될 것이나 녹층이 안정한 전위영역이므로 녹층의 용해손상은 발생하지 않으므로 우수한 내후 내식성은 유지될 것이다. 그러나 전원대기에서 내후화한 일반강 표면의 침적시 잠시 후의 부식전위 또는 내후성강의 내후 내식 녹층이 장기간 침적시의 부식전위와 같이 -401mV보다 낮아지면 환원반응 (1), (2) 및 (3)과 산화반응 (5)에 의해 부식전위가 결정될 것이다. 본 경우 역시 용존산소가 녹층 표면부로 확산하여 와서 환원되고, 산화물 및 수산화물의 상당 부분이 환원에 의해 녹층이 용출되어 모재 표면부가 상당히 노출될 것이고, 이런 확대된 결합부를 통해 모재 계면부에서 Fe의 부식은 많이 진행되어 결국 내후 내식성은 소멸될 것이다. 부식전위가 -71mV와 -401mV 사이이면 내후 내식성이 보존되지도 않고 소멸되지도 않는 중간 상태를 유지하면서, 특히 수산화물 성분의 환원용출에 따라 노출되는 모재부의 부식이 진행될 것이다.

표 3. 철의 부식표면부가 25°C 공기포화 중성 수용액 내 침적시 참여하는 주요 전기화학반응의 산화환원 전위 (산소 분압 0.2기압, pH 7, Fe²⁺농도 1.0 ppm)

전기화학 반응식	산화환원 전위	
	SHE (V)	SCE (mV)
(1) 용존산소 산화환원	0.804	+562
(2) Fe(OH) ₃ 산화환원	0.171	-71
(3) Fe ₂ O ₃ 산화환원	-0.159	-401
(4) 수소 산화환원	-0.413 이상	-655 이상
(5) Fe 산화환원	-0.617	-859

본 9년간 대기폭로된 내후성강의 내후성 저합금 성분들 (Cu, Cr, Ni의 총합량 약 1.0wt%)은 산업대기 및 전원대기 내후 녹층을 충분치는 않지만 상당히 안정화시켜 (2) 및 (3)의 녹층의 환원 용해반응을 지연시켜 결국 모재 철계면의 침적수 폭로를 지연시켜 Fe의 부식을 줄여서 적어도 침적 초창기에는 -71mV 이상의 높은 부식전위를 유지하게 하는 기능을 나타낸다. 또한 내후성강(및 일반강)이 전원대기보다는 산성인 산업대기에 폭로시 초기에는 산성수분에 의해 부식이 많을 수 있으나 본 연구의 조직관찰결과(추후발표 예정) 9년간 형

성된 녹층은 전원대기 하의 형성 녹층보다 더 치밀하였다. 이런 치밀녹은 본 중성의 인공우수에 침적폭로시 환원용해가 적어 모재 Fe성분을 보호하여 부식을 줄여주어 전원대기 형성 녹층 강판보다 침적 초창기에 비교적 높은 부식전위를 유지하는 것으로 판단된다. 그러나 이런 합금성분과 조직에 의한 내후성강의 내식효과도 시편이 16시간이 넘게 연속적으로 침적되면 소멸되어 부식전위가 -401mV 이하가 된다. 물론 일반강의 전원대기 형성 내후 녹층에는 이런 내식효과가 없어 침적 초기부터 부식전위가 급히 -401mV 이하로 감소한다.

한편 내후성강 및 일반강에 9년간 형성된 내후 녹층을 shot blast로 벗겨내고 인공우수에 침적하면 내후 녹층의 내식효과가 전혀 없으므로 용존산소 환원반응(1)과 철 성분 산화용해반응(5)이 표면 전체에 걸쳐 많이 발생하므로 부식전위가 즉시 -401mV이하인 -650~-750mV로 감소하고 부식속도가 클 것이다.

3.2. 부식속도 측정결과

그림 4는 9년간 전원대기 및 산업대기에 폭로된 일반강 및 내후성강 시편의 천향면과 내후 녹층을 shot blast로 벗겨낸 표면에 대해 인공우수에 장기간 연속침적 시간별 매 시편에 대해 측정된 동전위 양분극 곡선들로부터 추출한 부식속도 (CR: mm/y) 결과자료이다.

전원대기 및 산업대기에서 형성된 내후 녹층의 내식성은 일반강이든 내후성강이든 인공우수에 연속적 침적시간에 따라 열화되어 부식속도가 침적시간에 비례하여 증가하는 자동가속 (autocatalytic) 현상을 나타낸다. 내후성강의 내후 녹층을 통한 부식속도가 일반강 경우보다 항상 낮은 상태에 있고, 산업대기에 의한 내후 녹층을 통한 강판의 부식속도가 전원대기의 경우보다 낮다. 즉 저합금 내후성강의 표면에 산업대기에서 형성된 내후 녹층에 의한 인공우수에 대한 내식성이 가장 크다. 이런 내식성도 침적시간이 길어짐에 따라 (2) 및 (3)의 환원반응에 의해 내후 녹층은 점진적으로 환원용해되어 조직상 결합이 많이 생겨나서 모재의 침적수 노출 면적이 많아져 Fe 성분의 산화부식이 늘어나서 부식속도가 증가하고 부식전위도 앞절에서 고찰한 바와 같이 감소하여 Fe 산화환원 전위 쪽으로 가까워진다. 결국 침적하면 내후내식성을 상실하고 부식속도가 내후 녹층을 shot blast하여 없앤 표면의 부식속도에 점점 수렴한다. 그러나 이런 장기간의 수용액 침적에 의한 내식성 열화도 내후성강의 특성상 차후 건조대기에 폭로되면 다시 내후화가 재생될 것이다.

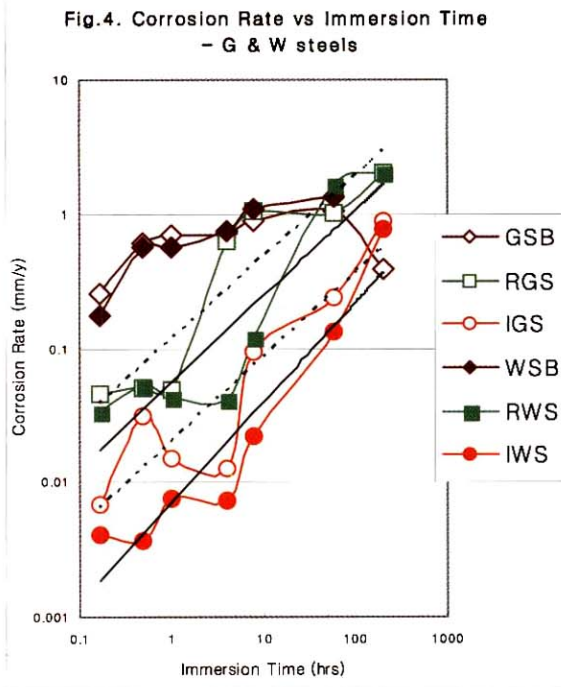


그림 4. 9년간 전원대기 및 산업대기에 폭로된 일반강 및 내후성강 시편의 천향면에 대해 인공우수에 침적시간에 따른 부식속도(mm/y)의 변화

그림 4의 인공우수 침적시간에 따른 부식속도 추세선에 의하면 9년간 산업대기 및 전원대기에 폭로된 본 저합금 내후성강은 인공우수에 30분간 침적시 부식속도가 각각 3 $\mu\text{m}/\text{y}$ 및 30 $\mu\text{m}/\text{y}$ 를 나타낸다. 이는 동일조건의 일반강의 부식속도의 약 1/3 및 1/2에 해당한다. 침적시간이 길지 않고 대기의 건습이 반복된다면 내후 내식성은 심하게 열화되지 않고 빠르게 회복되어 누적적인 내후내식성을 발전시킬 수 있을 것이다.

그림 5는 산업대기 및 전원대기에서 9년간 내후화된 표면의 인공우수에 장시간 연속 침적시 침적시간에 따른 부식전위(그림 2 및 3)와 부식속도(그림 4) 측정결과를 부식전위와 부식속도의 관계를 나타낸 것이다.

강중에 관계없이 산업대기에서 형성된 내후 내식 표면이 전원대기 경우보다 인공우수에 대해 내식성이 크다. 본 현상은 앞 절에서 언급한 바와 같이 산성의 산업대기에 9년간 폭로하여 형성된 내후 녹층은 조직이 비교적 치밀하여 인공우수에 침적시 느리게 열화되어 내식성이 약간 증가하는 것으로 해석된다.

전체적으로 침적시간이 경과함에 따라 부식전위가 감소하면서 부식속도는 증가한다. 본 현상은 내후 표면이 연속적인 인공우수 침적에 의한 경시에 따라 전형적인 양극산화반응을 촉진하는 과정에 의해 부식이 조정 및 진행되고 있는 부식기구를 나타내고 있다.

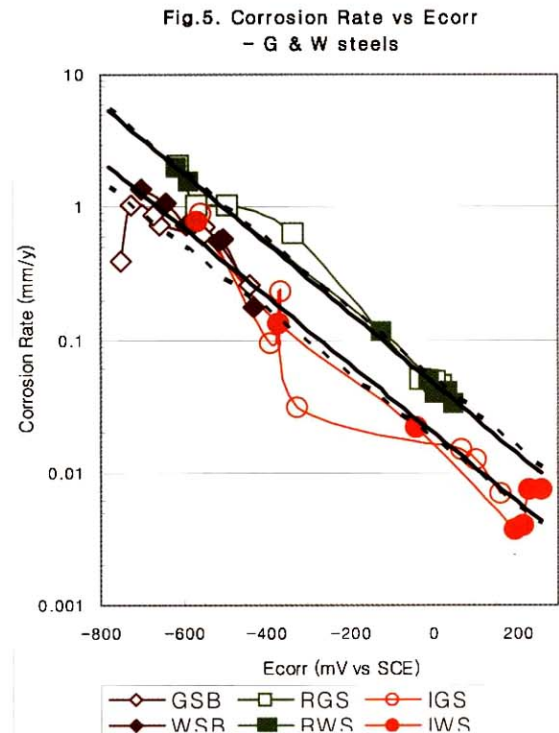


그림 5. 9년간 전원대기 및 산업대기 폭로 시편의 천향면에 대해 인공우수에 침적시 부식전위에 따른 부식속도

즉 본 인공우수 침적부식에 있어 초기부터 주된 음극반응으로는 반응식 (1)과 같은 용존 산소가 전자 반도체인 녹층을 통해 전달된 전자에 의해 녹층 표면부에서 환원될 것이다. 주된 양극반응은 반응식 (5)와 같이 모재 Fe성분의 산화용해인데, 본 반응은 모재 Fe성분이 모재에서 고체 녹층을 통한 녹 표면으로의 확산 후 표면부에서의 산화용해하는 과정은 상온 고체확산을 수반하므로 대단히 느릴 것이므로 적절치 않고, 녹층의 결함부를 통해 침투해 오는 수용액에 모재가 노출되어 Fe성분이 산화용해하여 결함부 수분을 확산 및 전기적 척력에 의해 침적수 쪽으로 이동해 나갈 것이다. 이런 부식 가능한 결함부 면적은 침적초기에는 적을 것이고 내후화가 잘 되어 있을수록 적을 것이다. 즉 충분한 음극반응 (1)에 대해 양극반응(5)량이 제한되어 혼성전위론에 의해 침적초기에는 부식전위가 높고 부식속도는 작다. 그러나 내후 녹층은 장기간 침적에 따라 반응식 (2) 및 (3)에 따라 일부 환원용해되어 녹층이 용해되어 외부 수용액이 쉽게 모재계면으로 들어오고 또한 이런 수용액 폭로 결함부 모재계면 면적도 점진적으로 증가하여 반응식(5)에 의해 모재 Fe성분의 용해량이 증가하게 되어 역시 혼성전위론에 의해 부식전위가 Fe 산화환원 전위쪽으로 낮아지고 부식속도도 커진다. 이와 같이 본 내후표면의 인공우수 침적 가속부식은 녹층 결함부 발생에 따른 모재 Fe성분의 양극산화 반응(5)에 의해 가속된다.

일반강도 대기부식에 의해 내후 내식성을 약간 나타내지만 내후 녹층은 안정하지 못하고 치밀하지 못하여 침적수에 의해 환원용해 반응식 (2) 및 (3)에 의해 쉽게 결합을 만들어 내후 성이 소멸되지만, 내후성강은 내후 합금성분들(본 경우 Cu, Cr, Ni의 총합량 약 1.0wt%)은 앞에서 언급하였듯이 녹층의 열화를 지연시키고 또한 비교적 치밀한 녹층을 형성하여 역시 녹층의 열화를 지연시킨다. 강력한 내후성강의 개발을 위해서는 본 내후녹층의 장기적 안정화 및 치밀화 개선에 대한 연구가 필요하다.

3.3 부식관리방안

일반강은 물론 내후성강일지라도 지속적으로 수분에 침적되면 상기와 같이 가속부식이 발생하므로 강구조물의 설계 및 건설시 지속적 체수부위가 발생되지 않도록 절대 주의할 필요가 있으며, 응축수 및 우수 및 안개에 의한 수분이 강구조물과 접촉이 되더라도 외면의 경우 대기의 건조에 따라 쉽게 건조될 수 있도록 조성할 필요가 있다. 내면의 경우 내후의 주요소인 태양과 우수의 효과가 없고 온도와 습도변화에 따른 수분의 응축 및 증발이 반복되므로 수분접촉이 많지 않도록 적절한 대책을 세워 실행할 필요가 있다.

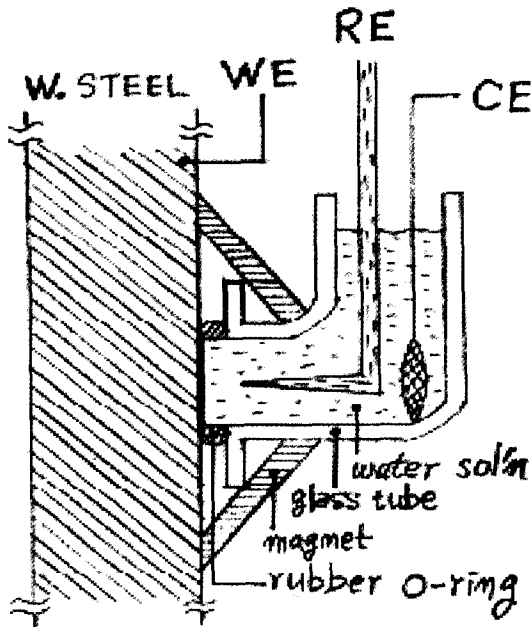


그림 6. 강구조물 표면의 on-line 및 in-situ 부식측정을 위해 구성된 전기화학적 cell 측면 단면. WE 작용전극(부식표면); RE 참고전극(SCE 포화감홍전극); CE 대전극(백금 그물망).

3.4 현장즉시측정법

9년간 대기폭로된 시편강재 표면에 대해 on-line 및 in-situ 부식속도 측정 및 녹층 평가방법인 전기화학적 방법을 성공적으로 적용할 수 있었다. 현장 구조물의 무도장 강재표면의 원하는 부위와 원하는 폭로시간대에 비파괴적으로 직접 on-line 및 in-situ로 상기와 동일한 부식조사를 하기 위해서는 원하는 부위에 전기화학적 부착 cell을 그림 6과 같이 구성하고 이 동사용 가능한 전기화학 측정기기를 사용하면 가능하므로 본 방법을 강구조물 현장즉시측정 방법으로 제안하고자 한다.

4. 결 론

9년간 전원대기 및 산업대기에 폭로된 일반 용접구조용 열연강판과 무도장 용접구조용 열연강판(SMA50W) 시편표면을 일종의 우수 모사수에 침적하여 침적시간에 따른 전기화학적 전위와 동전위 분극곡선을 측정 및 평가하여 내후 녹층과 이를 통한 하부 모재의 내식성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

침적시간이 경과함에 따라 부식전위는 감소하고 부식속도가 증가하는 양극산화반응 율속현상을 나타내었다. 내후 녹층이 점진적으로 환원용해 열화되어 하부모재 계면이 점진적으로 많이 수분에 폭로시켜 Fe성분의 양극산화가 많아져 부식이 가속 증가한다. 내후성강의 내식 합금성분들은 내후 녹층의 열화를 지연시키며 또한 녹층 조직이 치밀한 경우 지연효과가 더 있었다. 이런 수분 침적에 의한 내식 감소는 건조에 의해 회복될 것이며, 건조의 반복에 의해 내후성강의 내후 녹층의 안정성이 증가하여 모재의 내후내식성은 증가할 것이다. 9년 보다는 훨씬 장기간 대기 폭로하여 내후화된 내후성강을 해당 대기에 적절한 모사시험수에 침적하여 본 전기화학적 방법을 적용하여 내후내식성의 증가를 조사할 필요가 있으며, 그로부터 개선방안 도출도 기대할 수 있을 것이다.

또한 본 전기화학적 부식측정 및 평가방법을 무도장 강구조물 표면의 원하는 폭로시간대에 원하는 부위에 전기화학적 부착cell을 간단히 구성하여 적용하면 비파괴적으로 현장즉시 측정이 가능할 것이다.

참 고 문 헌

- 주용용, 유장용, 홍순택, 이광승 (1994) 교량용 내후성강의 장기 대기폭로 시험에 의한 내식성평가. RIST 보고서 (과제code 3055A).
- (사) 일본교량건설협회 (2000). 무도장교량.

(사) 일본철강연맹, (사) 일본교량건설협회 (2000) 내후성강의 교량에의 적용.

Coburn S.K. and Kim Yong-Wu (1998) Weathering Steels. *ASM HANDBOOK*, 9th ed. Vol. 13 pp.515-521.

Fontana M.G. (1986) *Corrosion Engineering*, 3rd ed.. McGraw-Hill. New York. p.501.

Jones D.A. (1996) *Principles and Prevention of CORROSION*, 2nd ed. Prentice Hall. New Jersey.

Leygraf C.L. and Graedel T.E. (2000) *Atmospheric Corrosion*. John Wiley and Sons. New York.

Pourbaix M. (1974) *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. NACE. Texas. pp.307-321.

Preban A.G. (1998) Carbon Steels. *ASM HANDBOOK*, 9th ed. Vol.13, pp.509-515.

(접수일자 : 2004. 5. 13 / 심사일 2004. 5. 24 / 심사완료일 2004. 7. 13)