

## 탄소강의 대기 부식에 미치는 전해질 두께의 영향

정 경 우 · 김 광 범

연세대학교 금속공학과

### A Study on the Effect of Electrolyte Thickness on Atmospheric Corrosion of Carbon Steel

Kyeong-Woo Chung and Kwang-Bum Kim

*Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University*

Effect of electrolyte layer thickness and increase in concentration of electrolyte during electrolyte thinning on the atmospheric corrosion of carbon steel were investigated using EIS and cathodic polarization technique. The electrolyte layer thickness was controlled via two methods: one is mechanical method with microsyringe applying a different amount of electrolyte onto the metal surface to give different electrolyte thickness with the same electrolyte concentration. The other is drying method in which water layer thickness decreases through drying, causing increase in concentration of electrolyte during electrolyte thinning. In the region whose corrosion rate is controlled by cathodic reaction, corrosion rate for mechanical method is larger than that for drying method. However, for the electrolyte layers thinner than 20~30  $\mu\text{m}$ , increase in concentration of electrolyte cause a higher corrosion rate for the case of the mechanical method compared with that of drying method. For a carbon steel covered with 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , maximum corrosion rate is found at an electrolyte thickness of 45~55  $\mu\text{m}$  for mechanical method. However, maximum corrosion rate is found at an electrolyte thickness of 20~35  $\mu\text{m}$  for drying method. The limiting current is inversely proportional to electrolyte thickness for electrolyte thicker than 20~30  $\mu\text{m}$ . However, further decrease of the electrolyte thickness leads to an electrolyte thickness-independent limiting current region, where the oxygen rate is controlled by the solvation of oxygen at the electrolyte/gas interface. Diffusion limiting current for drying method is smaller compared with that for mechanical controll. This can be attributed to decreasing in  $\text{O}_2$  solubility caused by increase in concentration of electrolyte during electrolyte thinning.

*Keywords: atmospheric corrosion, concentration build-up, electrolyte thickness, oxygen solubility, drying.*

## 1. 서 론

금속의 부식은 전해질 내에 금속이 침적되어 있을 경우 뿐 아니라 매우 얇은 전해질 층이 금속 표면에 존재하는 경우에도 진행된다. 후자의 경우인 금속의 대기 부식(Atmospheric Corrosion)은 대기 중의 수분이 금속 표면에 흡착 혹은 응축되어 얇은 수막( $\sim 200\mu\text{m}$ )을 형성하고, 여기에 대기 중의 오염 가스( $\text{SO}_2$ , etc)가 용해되어 얇은 전해질 층을 형성함으로써 발생된다. 최근 산업화에 따른 대기중 오염 가스의 급격한 증가로 인하여 대기 환경에 의한 금속의 대기 부식 현상이 점차 심각해지고 있으며, 교량, 건축물 등의 구조물과 자동차, 선박 등에 철강의 사용이 확대됨에 따라 외국에서는 노출 시험과 함께 전기화학적인 방법을 사용하여 대기 부식에 관한 연구를 매우 활발히 진행하고 있다.

대기 부식의 환경은 금속 표면에 형성되는 얇은 수막층, 대기중에 존재하여 물에 용해되는 오염 가스, 그리고 대기중에 존재하여 금속의 표면에 부착되는 불용성 미세 입자에 의해서 조성되며, 이때 진행되는 대기 부식 반응은 전해질 내에 침적된 금속에서의 부식과는 반응 기구와 속도론적인 측면에서 상이한 양상을 나타낸다.<sup>1)</sup> 특히 상대 습도, 온도 변화에 따른 얇은 전해질층의 두께 변화는 전해질의 농도, 전해질층을 통과하는 산소 확산량, 전해질층에 용해되는 부식 산물의 용해도, 그리고 용해된 금속 이온의 수화 등에 영향을 미치므로,<sup>1)</sup> 대기 부식 반응은 전해질 두께에 크게 의존하게 되며,<sup>2)</sup> 전해질 내에서의 부식 반응보다 한층 더 복잡한 양상을 나타낸다.

최근 들어 Kelvin Probe(KP),<sup>3-7)</sup> Electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS)<sup>8-12)</sup> 그리고 Quartz Crystal Microbalance(QCM)<sup>13)</sup> 등을 이용하여 대기 부식의 반응 기구, 속도론 및 억제 방안에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있

다. 또한, Luggin capillary를 이용하여 대기 부식에 대한 분극 곡선 측정이 시도되고 있다.<sup>14)</sup> 특히, 금속의 대기 부식 거동에 영향을 미치는 가장 주요한 요소인 전해질 두께의 영향에 관해서는 여러 연구가 보고 되고 있다.

대기 부식 거동의 전해질 두께 의존성에 대한 연구는 1960년대 Tomashov가 처음 모델을 제안하였다.<sup>2)</sup> Tomashov의 모델에 따르면, 대기 부식 속도는 전해질층이 두꺼울때와 얇을 때 서로 다른 전해질 두께 의존성을 나타낸다. 전해질층이 두꺼울 경우에는 대기중에서 금속표면으로의 전해질을 통한  $\text{O}_2$ 의 확산과정이 대기 부식 반응의 율속 단계가 된다. 그러므로, 전해질이 얇아짐에 따라,  $\text{O}_2$ 의 확산량의 증가로 대기 부식 속도는 증가한다. 그러나, 전해질 두께가 더욱 감소하면, 대기 부식 반응의 율속 단계가  $\text{O}_2$ 의 확산 과정에서 금속의 용해 반응으로 변하여, 전해질 두께가 감소함에 따라 부식 속도는 감소하게 된다. 1960년대 이후 대기 부식 속도의 전해질 두께 의존성에 대한 많은 보고가 있었으며, 보고된 여러 문헌에서 이 모델은 정설로 받아들여지고 있다. 그러나,  $\text{O}_2$ 의 확산 과정에서 금속의 용해 반응으로 율속 단계가 바뀌는 전해질 두께, 각각의 전해질 두께에서의 부식 속도등의 정량적인 수치에 관하여서는 여러 문헌마다 다르게 보고되고 있다. 또한, 전해질 두께 감소가 대기 부식의 환원 반응에 미치는 영향, 전해질 두께 감소에 따른 농도 증가가 대기 부식 거동에 미치는 영향에 관해서는 그 연구가 미비한 상태이다.

그러므로, 본 연구에서는 전해질 층의 두께가 탄소강의 대기 부식 속도, 환원 반응에 미치는 영향을 조사하였다. 또한, 전해질 두께 감소시 발생하는 농도 증가가 대기 부식 거동에 미치는 영향을 조사하였다.