



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월31일
(11) 등록번호 10-1477962
(24) 등록일자 2014년12월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 29/14 (2006.01) G01H 17/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0123833
(22) 출원일자 2014년09월17일
심사청구일자 2014년09월17일
(56) 선행기술조사문헌
JP2006090712 A
JP2006142476 A
KR1020100088029 A
KR1020110109827 A

(73) 특허권자
서울과학기술대학교 산학협력단
서울특별시 노원구 공릉로 232 (공릉동, 서울과학기술대학교)
(72) 발명자
변재원
서울 서초구 반포대로 275, 111동 1802호 (공릉동, 래미안퍼스티지)
우카이거
서울 노원구 공릉로 232, 프론티어관 803호 (공릉동, 서울과학기술대학교)
김혜영
서울 노원구 공릉로 232, 프론티어관 803호 (공릉동, 서울과학기술대학교)
(74) 대리인
김정현

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 박재우

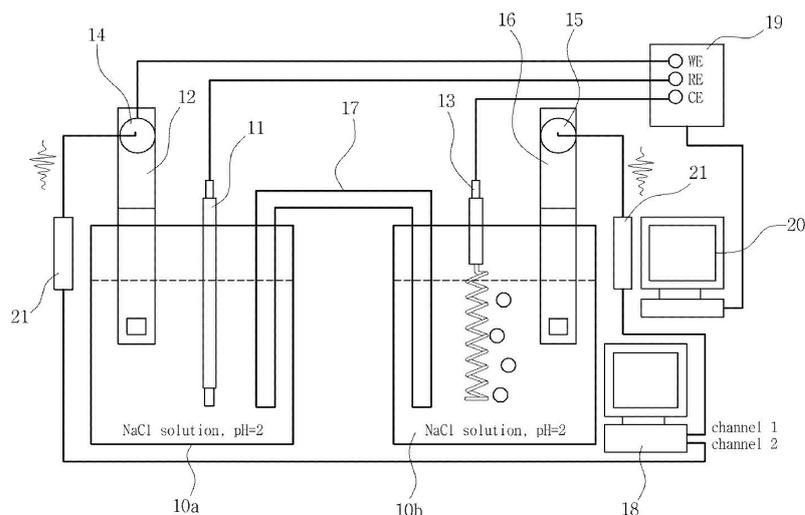
(54) 발명의 명칭 **음향 방출법을 이용한 금속의 공식부식 측정장치 및 방법**

(57) 요약

본 발명은 금속의 부식 측정장치 및 방법에 관한 것으로, 특히 동전위분극시험법에 적용된 음향 방출법을 이용하여 금속의 공식부식을 평가하는 기술에 관한 것이다.

본 발명은 음향 방출법을 이용한 동전위분극시험법에 의해 금속의 공식부식을 측정함에 있어서, 산화 과정에서 금속의 공식부식에 의해 발생하는 AE 신호 시간지연(Δt_1)과 환원 과정에서 기체 버블 전개에 의해 발생하는 AE 신호 시간지연(Δt_2)을 각각 획득하고, 산화 및 환원 과정에서 획득된 각 시간지연의 차이(Δt_3)를 이용하여 공식 전위(E_p) 및 개방전위(E_{cop})를 연산함으로써 금속의 공식부식 손상 정도를 손쉽게 평가할 수 있다.

대표도



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012R1A1A1012603

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국과학재단

연구사업명 일반연구자지원사업

연구과제명 AE/Flash-excited Thermography 융합기법에 의한 그린카용 전지 멀티스케일 열화손상의 비
과피평가

기 여 율 1/1

주관기관 서울과학기술대학교

연구기간 2012.05.01 ~ 2015.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

음향 방출법을 이용한 동전위분극시험법에 의해 금속의 공식부식을 측정하는 방법에 있어서,
 서로 다른 두 개의 AE 센서로부터 산화 과정에서 금속의 부식에 의해 발생하는 AE 신호 시간지연(Δt_1)과 환원 과정에서 기체 버블 전개에 의해 발생하는 AE 신호의 시간지연(Δt_2)을 각각 획득하는 단계; 및
 상기 산화 및 환원 과정에서 획득된 각 시간지연의 차이(Δt_3)를 이용하여 공식전위(E_p) 및 개방전위(E_{cop})를 연산하는 단계;
 를 포함하는 것을 특징으로 하는 음향 방출법을 이용한 금속의 공식부식 측정 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,
 상기 서로 다른 두 개의 AE 센서에서 제1 AE 센서는 금속시편으로 이용되는 작업전극에 설치되어 공식부식에 의해 발생하는 AE 신호를 검출하고, 제2 AE 센서는 상대전극 주변에 설치되는 것으로 상기 작업전극으로 사용되는 금속시편과 동일한 재질의 전달시편에 설치되어 기체 버블 전개에 의해 발생하는 전달시편의 AE 신호를 검출하는 것을 특징으로 음향 방출법을 이용한 금속의 공식부식 측정 방법.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,
 상기 산화 과정과 환원 과정은 서로 다른 반응조로 이루어진 산화 반응조와 환원 반응조에서 각각 발생되며, 상기 산화 반응조와 환원 반응조는 엇다리를 통해전자가 이동 가능하게 연결되며, 상기 서로 다른 두 개의 AE 센서는 산화 반응조와 환원 반응조에 각각 배속되어 금속 부식에 의해 발생하는 AE 신호와 기체 버블 전개에 의해 발생하는 AE 신호를 각각 검출하는 것을 특징으로 하는 음향 방출법을 이용한 금속의 공식부식 측정 방법.

청구항 4

청구항 2에 있어서,
 상기 작업전극으로 이용되는 금속시편과 상기 전달시편은 스테인레스 강 소재로 각각 제작된 것을 특징으로 하는 음향 방출법을 이용한 금속의 공식부식 측정 방법.

청구항 5

음향 방출법을 이용한 동전위분극시험법에 의해 금속의 공식부식을 측정하는 장치에 있어서,
 용액이 담긴 반응조;
 상기 반응조의 산화 영역에 설치되는 것으로 금속시편으로 사용되는 작업전극의 공식부식에 의해 발생하는 AE 신호를 검출하는 제1 AE 센서;
 상기 반응조의 환원 영역에 설치되어 환원 과정에서 발생하는 기체 버블 전개에 의해 발생하는 AE 신호를 검출하는 제2 AE 센서; 및
 상기 제1 AE 센서 및 제2 AE 센서와 전기적으로 연결되어 제1 AE 센서에서 보내지는 공식부식 시간지연(Δt_1)과

제2 AE 센서에서 보내지는 버블 전개 시간지연(Δt_2)의 차이(Δt_3)를 이용하여 공식전위(E_p) 및 개방전위(E_{cop})를 연산하는 연산하는 AE 계측장치;
 를 포함하는 것을 특징으로 하는 음향 방출법을 이용한 금속의 공식부식 측정 장치.

청구항 6

음향 방출법을 이용한 동전위분극시험법에 의해 금속의 공식부식을 측정하는 장치에 있어서,
 산화 과정이 발생하는 산화 반응조와 환원 과정이 발생하는 환원 반응조가 서로 분리되어 염다리를 통해 전자 이동이 가능하게 연계되는 반응조;
 상기 산화 반응조에 설치되는 것으로 금속시편으로 이루어진 작업전극의 공식부식에 의해 발생하는 AE 신호를 검출하는 제1 AE 센서;
 상기 환원 반응조에 설치되어 환원 과정에서 발생하는 기체 버블 전개에 의해 발생하는 AE 신호를 검출하는 제2 AE 센서; 및
 상기 제1 AE 센서 및 제2 AE 센서와 전기적으로 연결되어 제1 AE 센서에서 보내지는 공식부식의 시간지연(Δt_1)과 제2 AE 센서에서 보내지는 버블 전개의 시간지연(Δt_2)의 차이(Δt_3)를 이용하여 공식전위(E_p) 및 개방전위(E_{cop})를 연산하는 연산하는 AE 계측장치;
 를 포함하는 것을 특징으로 하는 음향 방출법을 이용한 금속의 공식부식 측정 장치.

청구항 7

청구항 6에 있어서,
 상기 산화 반응조에는 작업전극과, 기준전극이 용액에 침지되게 설치되고, 상기 환원 반응조에는 상대전극과 버블 전개 신호를 제2 AE 센서로 전달하는 전달시편이 용액에 침지되게 설치되며, 상기 제1 AE 센서는 용액에 침지되지 않은 작업전극의 상부에 설치되고, 상기 제2 AE 센서는 용액에 침지되지 않은 제2시편의 상부에 설치되는 것을 특징으로 하는 음향 방출법을 이용한 금속의 공식부식 측정 장치.

청구항 8

청구항 7에 있어서,
 상기 작업전극으로 이용되는 금속시편과 상기 전달시편은 스테인레스 강 소재로 제작된 것을 특징으로 하는 음향 방출법을 이용한 금속의 공식부식 측정장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 금속의 부식 측정장치 및 방법에 관한 것으로, 특히 동전위분극시험법에 적용된 음향 방출법을 이용하여 금속의 공식부식을 측정하는 기술에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 스테인레스와 같은 금속은 염화물 농도가 높거나 산성 용액 등의 화학 반응이 일어나는 가혹한 환경에서 사용될 경우에는 부동태 피막의 국부적인 파괴가 발생하며 노출된 표면으로부터 표면 부식 피트(pit)가 형성되는 공식 부식 손상이 일어난다.

- [0003] 이러한 공식부식(pitting corrosion)은 금속의 주된 부식 손상으로 알려져 있으며, 부식 분위기에서 장시간 노출될 경우 표면의 부식 손상으로 인해 표면 균열 생성, 액체 누설, 파손, 전지 부품의 성능 저하 등의 문제가 발생할 수 있다.
- [0004] 금속 소재의 부식 현상을 평가하기 위해 다양한 분석 방법이 사용되고 있는데, 가장 일반적인 방법은 동전위분극시험법(Potentiodynamic polarization method)이다. 이는 인위적인 전위(potential)를 일정 속도로 증가시켜 인가한 후 이때의 부식전류밀도를 측정하여 얻은 전위-전류밀도의 결과 곡선을 통해 소재의 부식저항성을 평가하는 방법이다. 이 데이터를 해석함으로써 소재의 공식부식 발생 시기 및 정도를 평가할 수 있다.
- [0005] 또 다른 부식 손상 평가 방법으로는 일정 시간 동안 부식실험 후 시험편을 꺼내 무게 변화를 측정하거나 부식손상을 현미경을 통해 관찰하는 방법도 많이 사용되고 있다. 그러나 부식실험 후 시험편의 부동태 피막을 관찰하는 것은 공기 중에 노출로 인한 2차 손상으로 인해 어려움이 있다. 또한 실제 사용 중인 금속 부품에 대해서는 이런 방법의 적용의 한계가 있다.
- [0006] 한편, 최근에는 금속의 부식에 의해 생성된 마이크로 부식 피트를 음향방출법을 이용하여 검출하는 연구가 보고되고 있다.
- [0007] 이와 관련하여, 본 발명자들은 비특허문헌 1에 기재된 바와 같이 304 스테인레스 강의 부식 과정에서 발생하는 음향방출 신호(AE 신호) 파라미터의 특징을 이용하여 공식부식의 발생시점, 부식 진행 정도를 측정할 수 있는 방법을 제안하였다.
- [0008] 이러한 비특허문헌 1의 음향방출법을 이용한 금속 공식부식 측정 기술은 AE 신호자체를 분석하여 공식부식을 측정하는 것이다. 그런데 AE 신호자체, 즉 AE 누적 카운트 변화 또는 AE 신호 진폭 등의 분석을 통해 공식부식을 측정하는 것은 실제로 매우 복잡하고 어려운 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 한국공개특허공보 공개번호 10-2012-0087927(2012.08.07. 공개)
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 한국공개특허공보 공개번호 10-2004-0044753(2004.05.21. 공개)

비특허문헌

- [0010] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1(논문): 304 스테인레스 강의 부식 손상 중 발생하는 음향방출신호 분석 (Journal of the Korean Society for Nondestructive Testing, Vol. 33, No. 5: 409-414, 2013.10.21.학회지 게재)
- (비특허문헌 0002) 비특허문헌 2(논문) : 한국해양공학회지 제22권 5호, pp 100-105, 2008년10월(ISSN 1225-0767)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위해 창출된 것으로, 음향 방출법을 이용한 동전위분극시험법에 의해 금속의 공식부식을 측정함에 있어서, AE 신호 자체를 분석하는 것이 아니라, 두 개의 AE 센서에서 발생하는 AE 신호의 시간차를 이용하여 금속의 공식부식을 측정하는 새로운 시스템을 적용하여, 손쉽게 금속의 공식부식을 용이하게 측정할 수 있는 음향 방출법을 이용한 금속의 공식부식 측정장치 및 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명은 상술한 목적을 달성하기 위해서 다음과 해결 수단을 제시한 한다.
- [0013] 먼저, 음향 방출법을 이용한 동전위분극시험법에 의해 금속의 공식부식을 측정하는 방법에 있어서, 산화 과정에서 금속의 공식부식에 의해 발생하는 AE 신호 시간지연(Δt_1)과 환원 과정에서 기체 버블 전개에 의해 발생하는 AE 신호 시간지연(Δt_2)을 각각 획득하는 단계와, 상기 산화 및 환원 과정에서 획득된 각 시간지연의 차이(Δt_3)를 이용하여 공식전위(E_p) 및 개방전위(E_{cop})를 연산하는 단계를 포함한다.
- [0014] 다음으로, 음향 방출법이 적용된 동전위분극시험법에 의해 금속의 공식부식을 측정하는 장치에 있어서, 산화 영역에 설치되는 것으로 작업전극으로 사용되는 제1시편의 공식부식에 의해 발생하는 AE 신호를 검출하는 제1 AE 센서와, 환원 영역에 설치되어 환원 과정에서 발생하는 기체 버블 전개에 의해 발생하는 AE 신호를 검출하는 제2 AE 센서와, 상기 제1 AE 센서 및 제2 AE 센서와 전기적으로 연결되어 제1 AE 센서에서 보내지는 공식부식 시간지연(Δt_1)과 제2 AE 센서에서 보내지는 버블 전개 시간지연(Δt_2)의 차이(Δt_3)를 이용하여 공식전위(E_p) 및 개방전위(E_{cop})를 연산하는 신호분석기를 포함한다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위해 창출된 것으로, 음향 방출법을 이용한 동전위분극시험법에 의해 금속의 공식부식을 측정함에 있어서, 금속의 공식부식을 용이하게 측정할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 음향 방출법을 이용한 금속의 공식부식 측정장치를 개념적으로 도시한 개념도.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 의한 음향 방출법을 이용한 금속의 공식부식 측정장치에 의해 공식부식이 발생하는 산화 과정과 기체 버블 전개가 일어나는 환원 과정을 설명하기 설명도.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 의한 음향 방출법을 이용한 금속의 공식부식 측정장치 및 방법에 적용된 시편을 도시한 사시도.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 의한 음향 방출법을 이용한 금속의 공식부식 측정장치를 통해 pH2의 NaCl 농도의 차이에 따른 304 SS 동전위 양극 분극 곡선을 측정한 그래프.
- 도 5 및 도 6은 본 발명의 일 실시예에 의한 음향 방출법을 이용한 금속의 공식부식 측정장치에서 실험된 NaCl 농도에 대응하는 공식전위(E_{pit})와 개방전위(E_{cop})를 측정한 그래프.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 의한 음향 방출법을 이용한 금속의 공식부식 측정장치를 통해 pH 2의 NaCl 용액의 다양한 농도에서 양극 분극에 의한 304 SS 시편의 전체 표면 형태에 대한 SEM 이미지 사진.
- 도 8(a) 내지 8(e)는 본 발명의 일 실시예에 의한 음향 방출법을 이용한 금속의 공식부식 측정장치를 통해 NaCl 용액의 다양한 농도에서 양극 분극 과정 동안에 시간의 증가에 따라 시험편에 흐르는 전류밀도 값의 변화와 두 개의 AE 센서를 통해 얻은 음향방출의 신호를 도시한 그래프.
- 도 9는 본 발명의 일 실시예에 의한 음향 방출법을 이용한 금속의 공식부식 측정장치를 통해 NaCl 다양한 용액의 농도에서 304 SS 시편의 공식부식 시간지연(Δt_1)과 버블 시간지연(Δt_2)과 NaCl 농도의 관계를 도시한 그래프.
- 도 10은 본 발명의 일 실시예에 의한 음향 방출법을 이용한 금속의 공식부식 측정장치를 통해 NaCl 용액의 다양한 농도에서 304 SS 시편의 시간지연 차이(Δt_3)와 NaCl 농도의 관계를 도시한 그래프.
- 도 11 및 도 12는 본 발명의 일 실시예에 의한 음향 방출법을 이용한 금속의 공식부식 측정장치를 통해 NaCl 용액의 다양한 농도에서 304 SS 시편에서 개방전위(E_{cop}) 및 공식전위(E_p)와 시간 지연(Δt)이 관계를 도시한 그

래프.

도 13 및 도 14는 본 발명의 일 실시예에 의한 음향 방출법을 이용한 금속의 공식부식 측정장치를 통해 다양한 농도의 NaCl 용액에서 304 SS 시편의 차이(Δt_3)와 개방전위(E_{COR}) 및 공식전위(E_p) 관계를 나타낸 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 본 발명은 음향 방출법을 이용한 동전위분극시험법에서 금속 소재의 부식손상 정도 및 부식 기구를 평가하기 위한 것으로, 금속의 부식 평가를 위해 음향 방출 신호(AE 신호) 자체를 분석하는 것이 아니라, 산화와 환원 과정에서 각각 발생하는 두 개의 AE 신호의 시간지연을 이용한 것이다.
- [0018] 구체적으로 산화 과정에서 작업전극(금속 시편)의 공식부식에 의한 AE 신호의 시간지연과 환원 과정에서 기체 버블 전개에 의한 AE 신호의 시간지연을 각각 얻고, 이들 시간지연의 차이를 통해 공식전위와 개방전위를 연산함으로써 금속의 공식부식 손상 정도를 평가하는 것이다.
- [0019] 이하, 도면을 참조하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하기로 한다.
- [0020] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 음향 방출법을 이용한 금속의 공식부식 측정장치를 개념적으로 도시한 것이고, 도 2는 도 1의 장치에서 공식 부식이 발생하는 산화 과정과 기체 버블 전개가 발생하는 환원 과정을 설명하기 위한 도면이다.
- [0021] 도 1을 참조하면, 산화 과정이 일어나는 산화 영역과 환원 과정이 일어나는 환원 영역에는 금속시편으로 이용되는 작업전극(12)의 공식부식에 의한 AE 신호를 검출하기 위한 제1 AE 센서(14)가 설치되고, 환원 과정이 일어나는 환원 영역에는 기체 버블 전개에 의한 AE 신호 검출하기 위한 제2 AE 센서(15)가 설치된다. 두 개의 AE 센서(14)(15)는 서로 다른 채널을 통해 AE 신호를 분석하는 신호분석기(18)에 각각 연결된다.
- [0022] 신호분석기(18)는 용액의 농도에 대한 전위값과 전류밀도 등의 분석과 이들 분석 데이터를 화면에 표시한다. 그리고 신호분석기(18)는 제1 AE 센서(14)에서 보내지는 AE 신호의 시간지연(공식부식 시간지연, Δt_1)과 제2 AE 센서(15)에서 보내지는 AE 신호의 시간지연(버블 전개 시간지연, Δt_2)을 얻어서, 이들 시간지연의 차이(Δt_3)를 이용하여 후술하는 [실시예 1]에서 도출된 식(1) 및 (2)를 통해 공식전위(E_p)와 개방전위(E_{COR})를 연산한다.
- [0023] 한편, 산화 영역과 환원 영역은 하나의 반응조에 조성될 수도 있지만, 보다 정밀한 측정값을 얻기 위해서 서로 다른 반응조로 조성되는 것이 바람직하다. 구체적으로 반응조는 산화 반응조(10a)와 환원 반응조(10b)로 서로 구획되게 분리되고, 각 반응조(10a)(10b)는 염다리(17, salt bridge)를 통해서 전자의 이동이 가능하게 연계된다.
- [0024] 산화 반응조(10a)에는 기준전극(11), 작업전극(12)과 제1 AE 센서(14)가 설치되고, 환원 반응조(10b)에는 상대전극(13)과 제2 AE 센서(15)가 설치된다. 이때, 제1 AE 센서(14)는 작업전극(12)의 상부에 설치된다.
- [0025] 한편, 제2 AE센서(15)는 환원 반응조(10b)에서 기체 버블 전개에 의한 신호를 정밀하게 측정할 수 있는 설치 구조라면 모두 적용이 가능한 물론이다. 이와 관련하여, 본 발명의 일 실시예에서는 제2 AE 센서(15)가 작업전극(12)으로 이용된 금속시편과 동일한 재질 및 형상을 갖는 전달시편(16)에 설치되는 것을 제시하였다. 이때 전달시편(16)은 환원 반응조(10b)에서 발생하는 기체 버블 전개에 의한 신호를 제2 AE 센서에 전달해주는 역할을 한다. 이를 위해 전달시편(16)은 환원 반응조에 하측 일부가 침지되게 설치된다. 제2 AE 센서(15)는 침지되지 않은 전달시편(16)의 상부 영역에 설치된다.
- [0026] 여기서, 기준전극(11)과 상대전극(13)은 금속시편으로 이용되는 작업전극(12)과 함께 정전위기(19)에 연결된다.
- [0027] 정전위기(19)를 통해 각 전극에 전위를 인가하면 산화 반응조(산화 영역)에서는 작업전극(13)으로 이용되는 금속시편에서는 전자가 방출되면서 공식부식이 발생되고, 방출된 전자는 염다리(17)를 통해 환원 반응조(환원 영역)로 이동한 후에 상대전극(13)으로 유입되면서 H_2 버블이 발생한다.
- [0028] 한편, 신호분석기(18)로 연결되는 각 AE 센서(14)(15)의 채널 라인에는 프리앰프(21)가 각각 설치된다. 이에 따라 각 AE 센서(14)(15)에 수신된 AE 신호는 프리앰프(21)를 통해 증폭된 후에 신호분석기(18)로 전달된다.
- [0029] 컨트롤러(20)는 컴퓨터 장치로 정전위기(19)에 연결되어 각 전극의 전압 증가 등과 같은 장치의 전체적인 동작을 제어한다.

- [0030] 상술한 구성으로 이루어진 금속의 공식부식 측정장치를 통해 공식부식을 평가하는 방법을 설명하면 다음과 같다.
- [0031] 먼저, 제1 AE 센서(14)를 통해 산화 과정에서 금속시편(12, 작업전극)의 공식부식에 의해 발생하는 AE 신호 시간지연(Δt_1)이 신호분석기(18)로 전달되고, 이와 동시에 제2 센서(15)를 통해 환원 과정에서 H_2 버블 전개에 의해 전달시편(16)에서 발생하는 AE 신호 시간지연(Δt_2)도 신호분석기(18)에 전달된다.
- [0032] 이후, 신호분석기(18)는 산화 및 환원 과정에서 획득된 각 시간지연의 차이(Δt_3)를 구하고, 이 시간지연 차이 (Δt_3)를 후술하는 식(1) 및 (2)을 이용하여 공식전위(E_p) 및 개방전위(E_{cop})를 연산한다.
- [0033] 이와 같이, 본 발명은 음향 방출법을 이용한 동전위분극시험법에서 금속 소재의 부식손상 정도 및 부식 기구를 평가함에 있어, 종래와 같이 AE 신호 자체를 분석하는 것이 아니라 두 개의 AE 센서에서 발생하는 AE 신호의 시간차(시간지연의 차)를 이용하여 금속의 공식부식을 측정함으로써 손쉽게 금속의 공식부식을 용이하게 평가할 수 있다.

실시예 1

- [0034] 1. 시편 준비
- [0035] 도 3을 참조하여 시편을 설명하기로 한다. 시편(금속시편 및 전달시편)은 판상의 상용 304 스테인레스 강 시편을 #1500까지 표면을 연마하고, 6 μ m와 1 μ m 다이아몬드 젤을 사용하여 연마하였다. 부식 시험시 시편의 부식 용액 노출 면적을 제어하기 위하여 일정한 면적(1.2x1.2cm², 'A'부분) 이외의 부분은 부식되지 않는 테이프(3M Electroplating/anodizing Tape 484L, Industrial Adhesives and Tapes Division (USA))을 사용하여 마운팅하였다.
- [0036] 그리고 노출면적('B' 부분)을 10cm² 으로 균일하게 하기 위하여 테이프 윗부분 2mm를 고분자 물질로 코팅하였다.
- [0037] 2. 부식측정장치
- [0038] 시편의 공식부식 손상을 모사하기 위해 동전위분극시험법(potentiodynamic polarization method)에 따라 분극시험을 하였다. 정전위기(19, potentiostat, WPG100e, WonAtech사)를 이용하여 스캔속도 0.4 mV/sec로 전압을 증가시키면서 전류 값의 변화를 측정하였다.
- [0039] 신호분석기(AE계측장치)는 Physical Acoustics Corporation(PAC) 사의 모델 PCI-2를 사용하였다. 부식 과정 중 발생하는 AE 신호의 안정적 계측을 위해 AE 센서와 시편(금속시편 및 전달시편)을 아크릴 지그를 이용하여 압착·고정하였으며, 시편과 AE 센서 사이의 신호 감쇠를 최소화하기 위해 점성이 높은 그리스를 접촉매질로 사용하였다.
- [0040] 산화과정과 환원과정에서 추출되는 AE 센서 신호를 각각 분리하기 위하여 산화 반응조와 환원 반응조를 서로 분리하고 이들을 엮다리로 연계하여 각 반응조 용액의 전자를 중성으로 유지시켰다.
- [0041] 산화 및 환원 반응조에 설치된 각 AE 센서는 100~900 kHz 주파수 대역의 WS α 센서를 사용하였다. 각 AE 센서에서 수신된 신호는 프리앰프를 통해 40 dB 증폭시켰다.
- [0042] 그리고 전류가 인가된 실험 환경에서 측정된 음향방출신호 노이즈를 확인한 후 문턱전 압값(threshold)을 27 dB로 설정하여 계측 과정에서 발생할 수 있는 노이즈를 제거하였다. 그리고 수집된 AE 신호로부터 누적 카운트 및 진폭(amplitude)을 추출하여 분석하였다.
- [0043] 공식부식과정은 3개의 전극으로 구성된 전기화학 시스템에서 동전위 방법에 의한 양극 분극을 적용하여 상온에서 조절하였다. 이때, 기준전극과 작업전극은 산화 반응조에 설치를 하였으며, 상대전극은 환원 반응조에 설치를 하였다.
- [0044] 기준전극은 산화된 Ag/AgCl/NaCl(3M) 전극(SSE, RE-5B, Bioanalytical System Inc. USA)을 사용하였고, 상대전극은 코일형의 백금 와이어 보조 전극(MW-1033, Bioanalytical System Inc. USA)를 이용하였으며, 작업전극은

시편으로 이용된다.

[0045] 산화 및 환원 반응조(10a)(10b)에서는 농도에 따른 부식경향을 살펴보기 위해, pH2의 염산용액에 NaCl 농도를 0.5%, 1.5%, 2.5% 3.5%, 4.5%로 조절하여 실험하였다.

[0046] **3. 측정결과**

[0047] **(1) 분극 곡선**

[0048] 도 4는 pH2의 NaCl 농도의 차이에 따른 304 SS 동전위 양극부위 분극 곡선을 측정한 그래프이다. 도 5 및 도 6은 실험된 NaCl 농도에 대응하는 공식전위(E_{pit})와 개방전위(E_{ocp})를 측정한 그래프이다.

[0049] 도 4를 참조하면, 인가 전위가 어느 한 값을 초과할 때 급격한 전류밀도가 증가함을 알 수 있다. 이는 시편의 부동태 피막이 파손되면서 공식부식 손상이 생성되어 성장하고 있음을 의미하는 것이다. 이 임계값으로부터 소재의 부식 저항성을 나타내는 공식전위(E_{pit})를 알 수 있다.

표 1

Potential (V_{SSE})	0.5% NaCl pH 2.	1.5% NaCl pH 2.	2.5% NaCl pH 2.	3.5% NaCl pH 2.	4.5% NaCl pH 2.
E_{OCP}	-0.218	-0.243	-0.268	-0.279	-0.281
E_p	0.163	0.093	0.078	0.041	0.014

[0050]

[0051]

[0052] [표 1]에서 알 수 있는 바와 같이, 공식전위(E_p)는 NaCl 농도의 증가에 따라 감소하고, 개방전위(E_{ocp}) 역시 NaCl 농도의 증가에 따라 감소한다.

[0053] 구체적으로, 도 5 및 도 6에 도시된 바와 같이, 공식전위(E_p)와 개방전위(E_{ocp})는 NaCl 용액에서 염화물 벌크 농도의 로그값에 대해 선형적으로 전위값이 감소하는 방향으로 변화한다.

[0054]

[0055] **(2) 시편의 표면 형태**

[0056] 도 7은 pH 2의 NaCl 용액의 다양한 농도에서 동전위 양극 분극에 의한 304 SS 시편의 전체 표면 형태에 대한 SEM 이미지이다. (a)는 양극분극 이전의 시편의 표면 상태이고, (b) 내지 (f)는 NaCl 농도의 변화에 대한 0.5%(b), 1.5%(c), 2.5%(d), 3.5%(e) 및 4.5%(f)의 시편 표면 상태이다.

[0057] 도 7를 참조하면, 염화물의 농도의 증가에 따라 시편의 부동태 피막이 파손되, 즉 공식부식 손상이 크게 증가하는 것을 알 수 있다.

[0058] **(3)AE activity**

[0059] 도 8(a) 내지 (8(e))는 NaCl 용액의 다양한 농도에서 동전위 양극부위 분극 과정 동안에 시간의 증가에 따라 시험편에 흐르는 전류밀도 값의 변화를 도시한 그래프이다. (a) 내지 (e)는 NaCl 농도의 변화에 대한 0.5%(a), 1.5%(b), 2.5%(c), 3.5%(d) 및 4.5%(e)에서 AE 신호를 도시한 것이다.

[0060] 도 8(a) 내지 도 8(e)에서 붉은색은 각 농도의 분극 곡선을 도시한 것이고, 검은색은 산화 영역의 제1 AE 센서에서 측정된 신호 값이고, 파란색은 환원 영역의 제2 AE 센서에서 측정된 신호 값이다.

[0061] 도 8(a) 내지 도 8(e)에서, Δt_1 는 산화 과정에서 시편의 공식부식으로부터 나오는 AE 신호의 시간지연('time

delay' 또는 'time lag'), 즉 공식부식 시간지연이다. Δt_2 는 환원 과정에서 환원 반응조에서 발생하는 H_2 버블 전개에 의한 AE 신호의 시간지연('time delay' 또는 'time lag'), 즉 버블 시간지연이다.

[0062] 여기서, 공식부식 시간지연(Δt_1)과 버블 시간지연(Δt_2)은 일정 시간 경과 후에 공식전위가 발생하는 시점이다.

[0063] Δt_3 는 공식부식으로부터 나오는 AE 신호의 시간지연(Δt_1)과 버블 전개에 의한 AE 신호의 시간지연(Δt_2) 차이로 정의된다.

[0064] **4. AE 신호와 관계된 시간지연 차이(Δt_3)와 염화나트륨 농도의 관계**

[0065] 도 9는 NaCl 용액의 다양한 농도에서 304 SS 시편의 공식부식 시간지연(Δt_1)과 버블 시간지연(Δt_2)과 NaCl 농도의 관계를 도시한 그래프이고, 도 10은 NaCl 용액의 다양한 농도에서 304 SS 시편의 시간지연 차이(Δt_3)와 NaCl 농도의 관계를 도시한 그래프이다.

[0066] 도 9를 참조하면, 공식부식 시간지연(Δt_1)과 버블 시간지연(Δt_2)은 NaCl 농도의 증가에 따라 감소한다.

[0067] 도 10을 참조하면, 공식부식 시간지연(Δt_1)과 버블 시간지연(Δt_2)의 시간지연 차이(Δt_3)는 NaCl 농도의 감소에 따라 증가한다.

표 2

Δt (s)	0.5% NaCl pH 2.	1.5% NaCl pH 2.	2.5% NaCl pH 2.	3.5% NaCl pH 2.	3.5% NaCl pH 2.
Δt_1	1104	892	714	884	696
Δt_2	1540	1276	1073	1217	978
Δt_3	436	384	359	333	282

[0068]

[0069]

[0070] [표 2]는 NaCl 농도에 따른 공식부식 시간지연(Δt_1)과 버블 시간지연(Δt_2)과 이들 시간지연이 차이(Δt_3)를 나타낸 것이다.

[0071] **5. AE 신호에 종속되는 시간지연 차이(Δt_3)와 공식부식과 관계**

[0072] 도 11은 NaCl 용액의 다양한 농도에서 304 SS 시편에서 개방전위(E_{COR})와 시간 지연(Δt)이 관계를 도시한 그래프이다. 도 12는 NaCl 용액의 다양한 농도에서 304 SS 시편에서 공식전위(E_p)와 시간 지연(Δt)이 관계를 도시한 그래프이다.

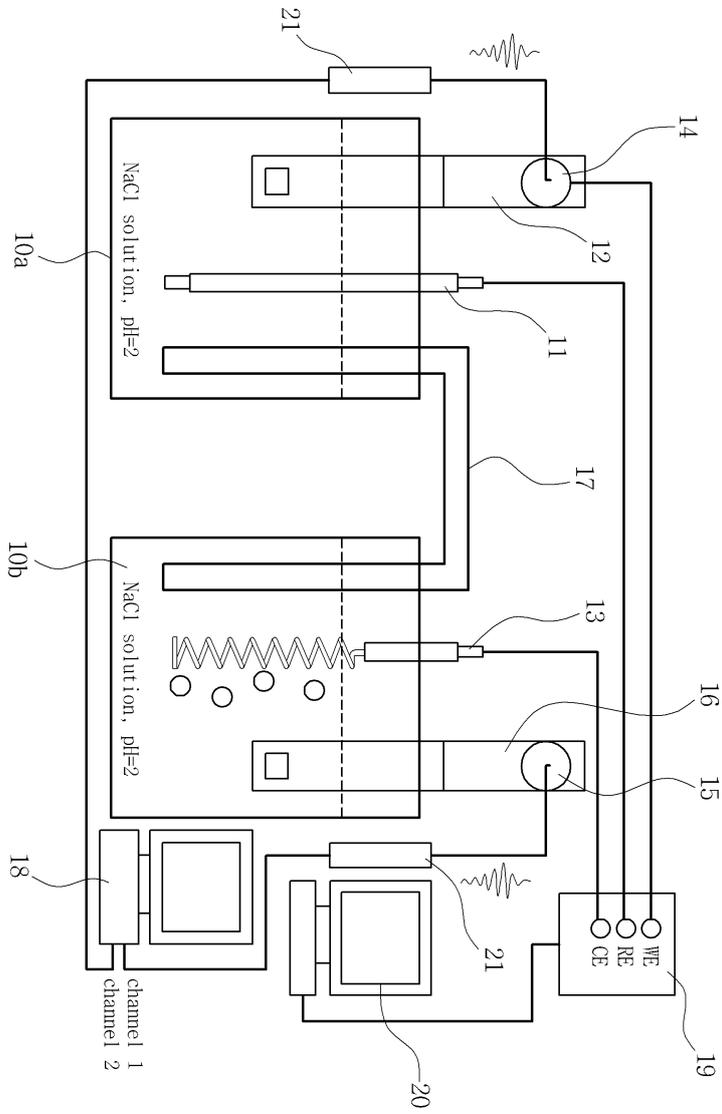
[0073] 도 11 및 도 12에와 같이, 공식전위(E_p)와 개방전위(E_{COR})는 산화 과정에서 금속시편(작업전극)의 공식부식으로부터 나오는 AE 신호의 시간지연(Δt_1)과 환원 과정에서 H_2 버블 전개에 의한 AE 신호의 시간지연(Δt_2) 및 이들 시간지연의 차이(Δt_3)의 증가에 따라 양전위(전위가 큰 값)쪽으로 이동하는 것으로 측정된다.

[0074] 즉 공식전위(E_p)와 개방전위(E_{COR})는 Δt_1 , Δt_2 , 및 Δt_3 클수록 큰 값을 갖는다.

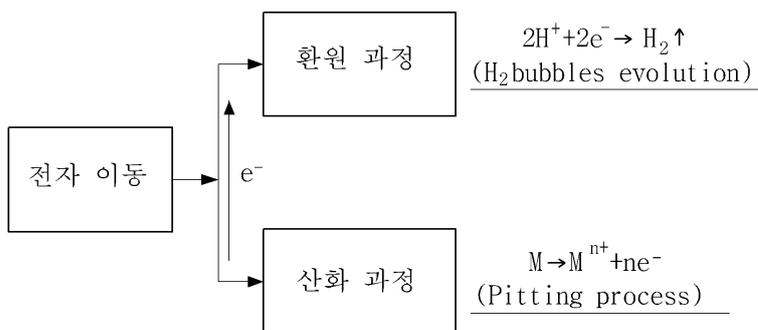
[0075] 정리하면, 공식전위(E_p)와 개방전위(E_{COR})는 공식부식 시간지연(Δt_1)과 버블 시간지연(Δt_2)의 차이(Δt_3)에 종속되는 것을 알 수 있다.

도면

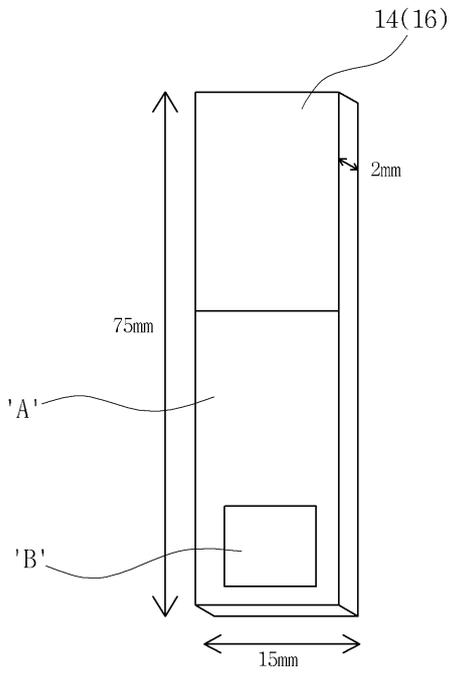
도면1



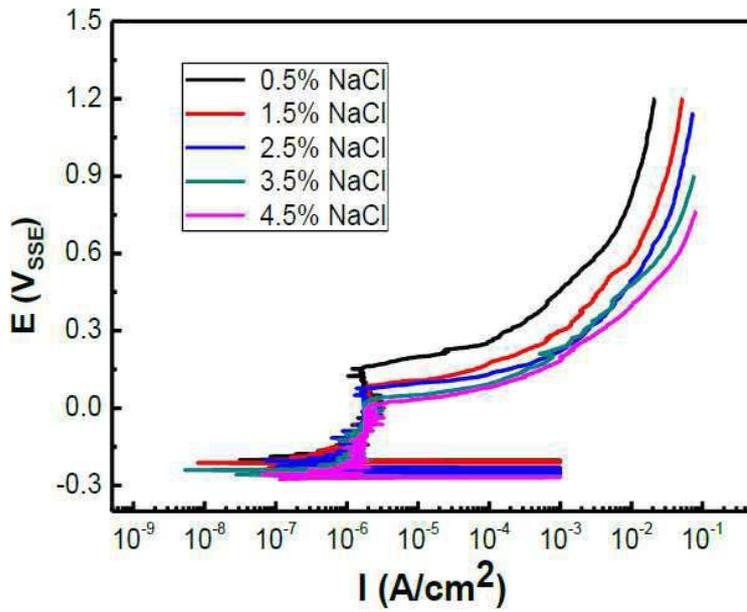
도면2



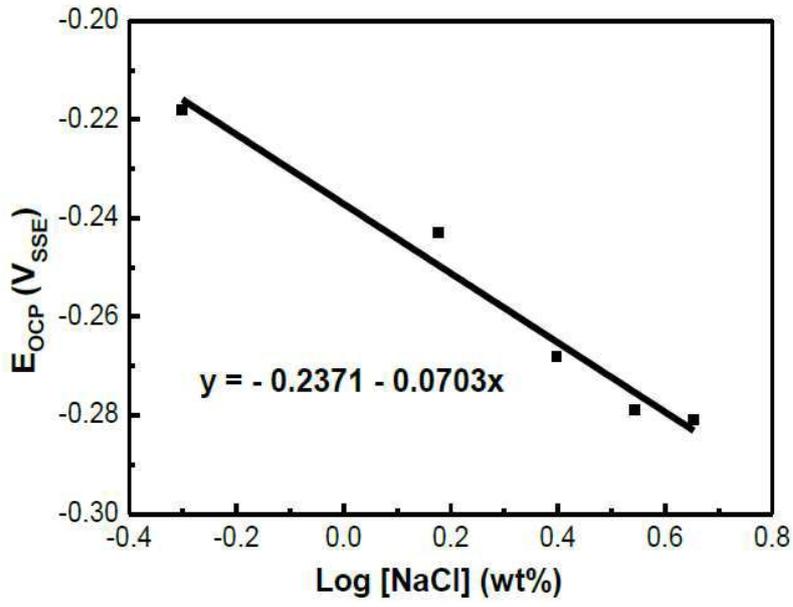
도면3



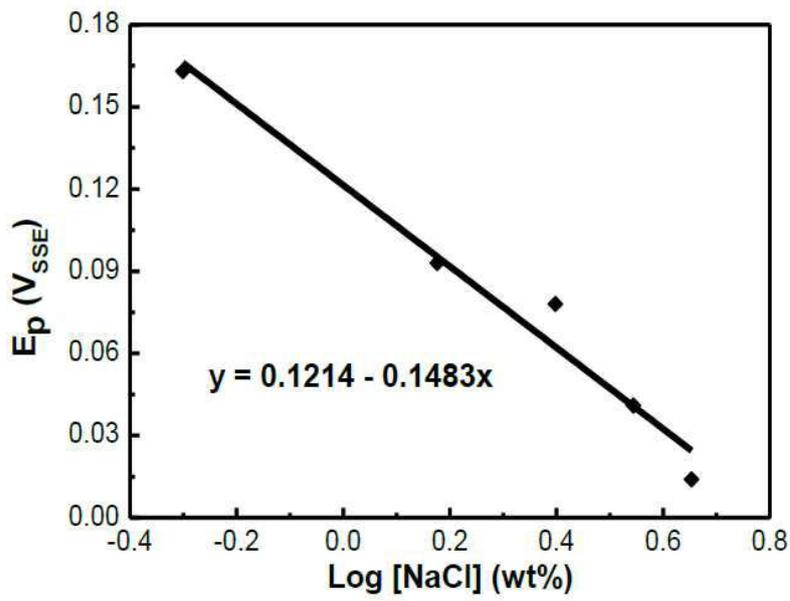
도면4



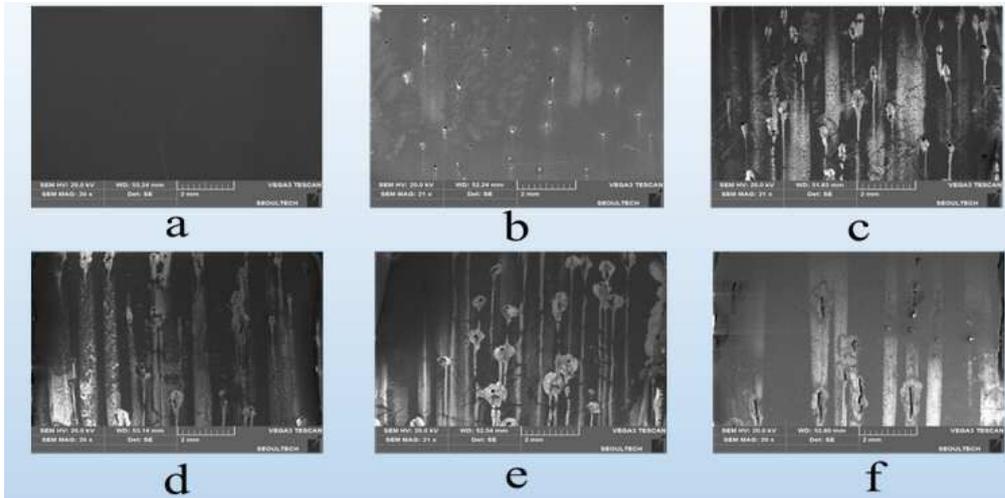
도면5



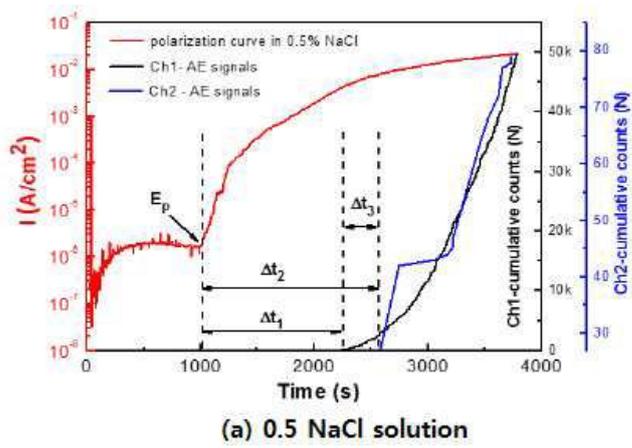
도면6



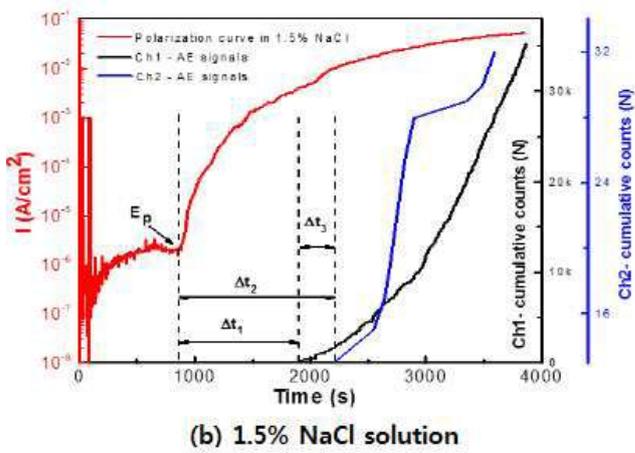
도면7



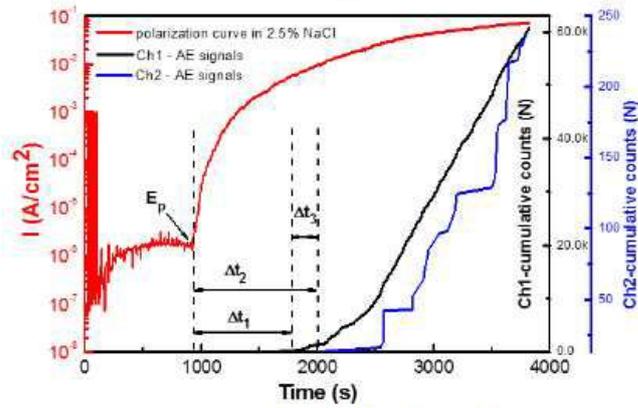
도면8a



도면8b

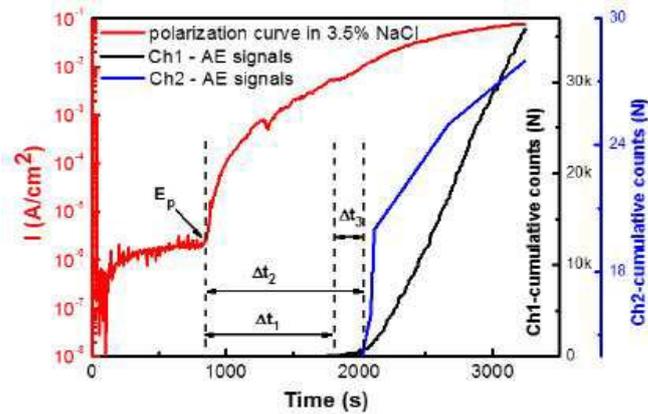


도면8c



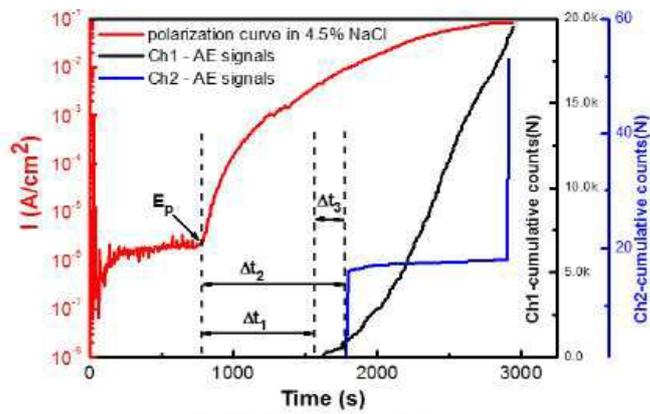
(c) 3.5% NaCl solution

도면8d



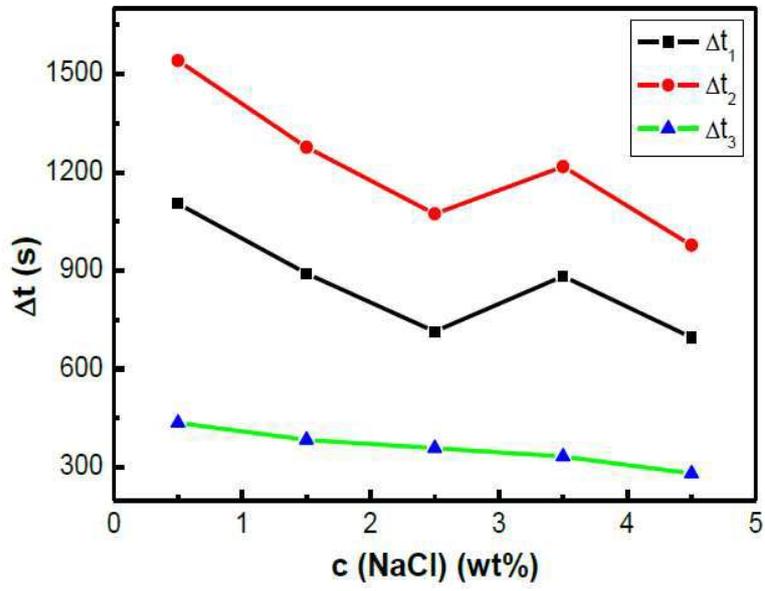
(d) 3.5% NaCl solution

도면8e

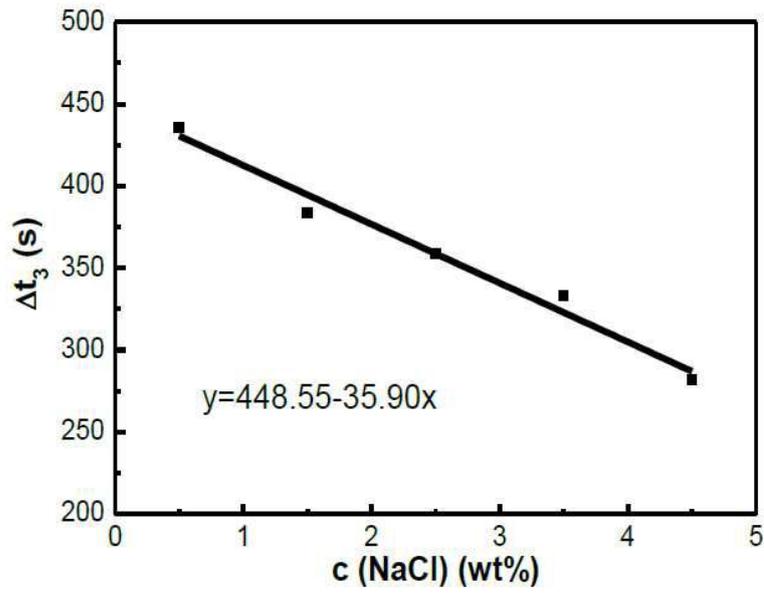


(e) 4.5% NaCl solution

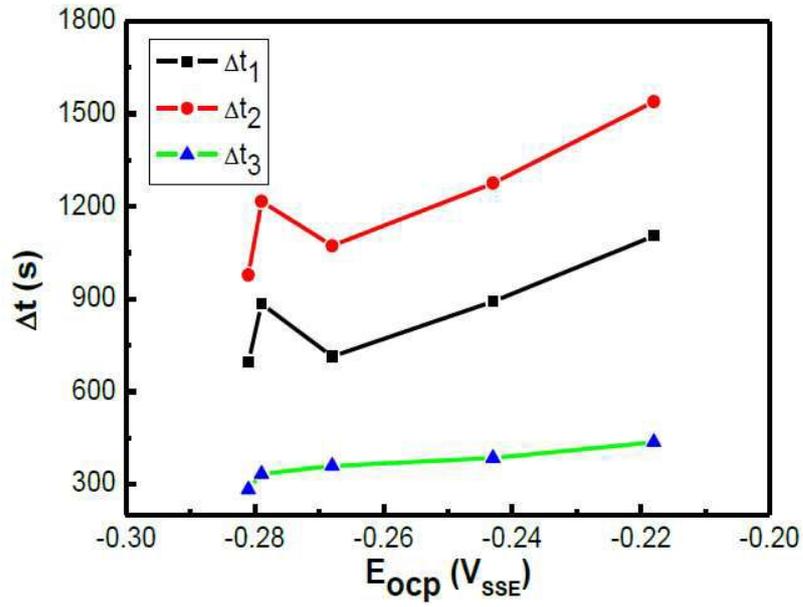
도면9



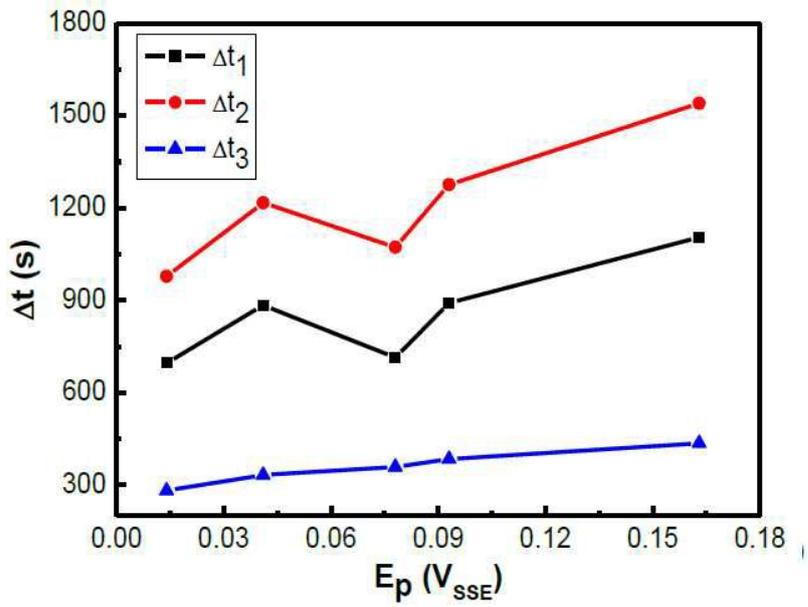
도면10



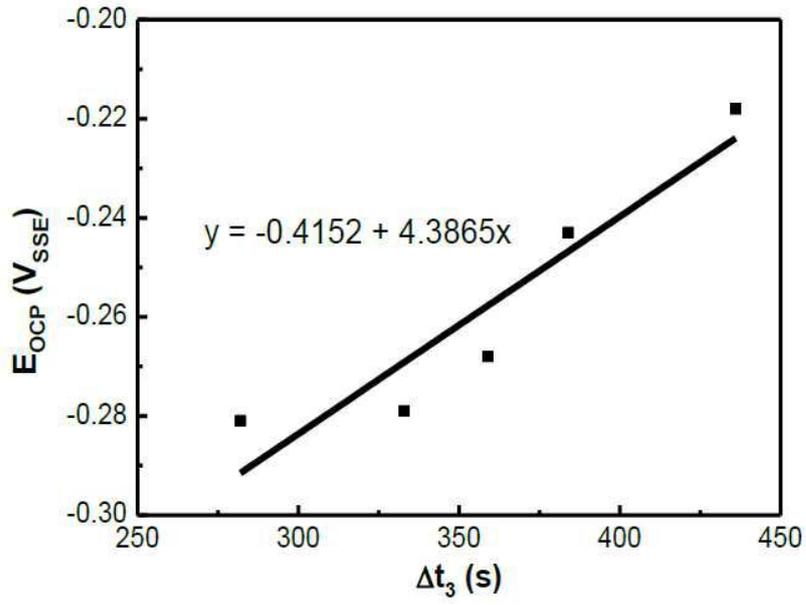
도면11



도면12



도면13



도면14

