304 스테인레스 강의 부식 손상 중 발생하는 음향방출신호 분석

Detection of Acoustic Signal Emitted during Corrosion of 304 Stainless Steel

우카이거*, 최찬양*, 변재원*[†]

Kaige Wu*, Chan-Yang Choe* and Jai-Won Byeon*[†]

초 록 음향방출법을 이용하여 304 스테인레스 강의 부식 손상 과정을 평가하였다. 스테인레스 강의 가속 부식시험을 수행하면서 음향방출신호를 수집할 수 있는 측정 시스템을 구성하였다. 양극분극시험에서 공식부식(pitting corrosion)이 발생하는 시점 이후부터 음향방출(AE)신호가 검출되기 시작함을 확인하였다. 부식 실험 후 시편 표면을 광학현미경으로 관찰하여 다수의 공식부식이 발생하였음을 검증하였다. 부식 시간의 증가에 따른 AE 누적카운트 증가율과 AE 신호 진폭의 변화는 3단계로 구분되는 특징을 보였다. 이러한 AE 신호 발생 특징을 스테인레스 강의 부식 발생 과정의 단계별 변화와 관련하여 고찰하였다. AE 신호를 이용하여 금속 소재의 부식 손상 정도 및 부식 과정의 평가 가능성을 제시하였다.

주요용어: 음향방출, 부식, 스테인레스 강, 공식부식, 재료 손상

Abstract In this work, corrosion of 304 stainless steel was evaluated by using acoustic emission(AE) technique. AE measurement system was set for detecting acoustic signal during accelerated corrosion test of the specimen. AE signal started to be detected after the time of pitting corrosion initiation was evaluated by anodic polarization curve. Pitting corrosion damage was confirmed by optical microscopic observation of the surface morphology. AE cumulative counts and amplitude according to corrosion time could be divided into three stages. These trends were discussed in relation with changing pitting corrosion mechanism. Feasibilities of AE technique for evaluation of corrosion damage and mechanism were suggested.

Keywords: Acoustic Emission, Corrosion, Stainless Steel, Pitting Corrosion, Material Damage

1. 서 론

304 스테인레스 강은 기계적 특성 및 내식성이 우수하여 플랜트 부품, 배터리 전극 부품 등 다양한 산업 분야에서 구조 및 기능성 소재 부품으로 사용되고 있다. Cr 원소를 많이 함유하고 있는 스테인레스 강은 부식 저항성이 높은 부동태 피막이 표면에 비교적 쉽게 형성되기 때문에 대기 분위기에서 사용 시 내식성이 우수한 소재이다. 그러나 염화물 농도가 높거나 산성용액 등의 화학 반응이 일어나는 가혹한 환경에서 사용될

경우에는 부동태 피막의 국부적인 파괴가 발생하며 노출된 표면으로부터 표면 부식 피트(pit)가 형성되는 공식부식(pitting corrosion) 손상이 발생한다[1]. 공식부식은 스테인레스 강의 주된 부식 손상으로 알려져 있으며, 부식 분위기에서 장시간 노출될 경우 표면의 부식 손상으로 인해 표면 균열 생성, 액체 누설, 파손, 배터리 부품의 성능 저하 등과 같은 문제가 발생할 수 있다[2-4].

금속 소재의 부식 현상을 평가하기 위해 다양한 분석 방법이 사용되고 있는데, 가장 일반적인 방법은 동전위분극시험법(potentiodynamic polarization

[접수일: 2013. 9. 5, 수정일: 2013. 10. 18, 게재확정일: 2013. 10. 21] *서울과학기술대학교 신소재공학과, [†] Corresponding Author: Department of Materials Science & Engineering, Seoul National University of Science & Technology, Seoul 139-743, Korea (E-mail: byeonjw@seoultech.ac.kr)
© 2013, Korean Society for Nondestructive Testing

method)이다. 이는 인위적인 전위(potential)를 일정 속도로 증가시켜 인가한 후 이때의 부식전류밀도를 측정하여 얻은 전위-전류밀도 곡선으로부터 소재의 부식 저항성을 평가하는 방법이다. 이 데이터를 해석함으로써 소재의 공식부식 발생 시기 및 정도를 평가할 수 있다. 또 다른 부식 손상 평가 방법으로는 일정 시간 동안 부식실험 후 시험편을 꺼내 무게 변화를 측정하거나 부식 손상을 현미경으로 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 적용하는 것이 한계가 있다.

음향방출(AE, acoustic emission)법은 재료 손상 시 방출되는 탄성파를 검출하여 손상을 평가하는 방법으로 손상의 진행 과정을 실시간으로 모니터링 할 수 있는 장점이 있다. 이러한 장점으로 고압탱크, 플랜트 파이프, 풍력발전기 블레이드 등 대형 구조용 설비의 동적 손상을 평가하는 기법으로 연구되고 있다[5,6]. 첨단소재의 마이크로 손상을 평가하기 위한 연구로서 치과용 세라믹 소재의 균열 손상[7], 플라즈마 코팅 층의 열적 손상[8], 이차전지 전극의 기계적/화학적 손상[9]을 음향방출기법으로 평가하는 연구들도 보고되고 있다. 또한 최근에는 금속의 부식에 의해 생성된 마이크로 부식 피트를 음향방출법을 이용하여 검출하는 연구가 보고되고 있다[10-12].

본 연구에서는 304 스테인레스 강의 부식 과정에서 발생할 수 있는 음향방출신호를 검출하고자 하였으며, 소재의 전기화학 분극시험 결과와 수집된 AE 신호 파라미터의 특징을 재료 손상 관점에서 비교 고찰하였다. 또한 부식실험 후 금속 시험편의 표면에서 손상을 관찰하여, 음향방출시험 결과를 검증하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시험편 및 가속 부식 손상 모사

본 연구에서는 부식에 의한 음향방출신호를 검출하기 위해 판상의 상용 304 스테인레스 강 시험편을 구입하여 #2000까지 표면을 연마하여 사용하였다. 부식시험 전에 표면에 균일한 부동태 산화 피막을 입히기 위해 60°C의 20% HNO₃ 용

액에 30분간 시험편을 침적하여 부동태화(passivation) 처리한 후 아세톤으로 세척하였다. 부식시험 시 시험편의 부식용액 노출 면적을 제어하기 위하여 일정한 면적(6 cm²) 이외의 부분은 부식되지 않는 고분자 물질로 코팅하였다.

Fig. 1은 부식시험에 사용된 분극시험장치와 음향방출신호 검출 시스템의 구성을 나타내었다. 시험편의 공식부식 손상을 모사하기 위해 동전위 분극시험법(potentiodynamic polarization method)에 따라 분극시험을 하였다. 정전위기(potentiostat, WPG100e, WonAtech사)를 이용하여 스캔속도 0.4 mV/sec로 -0.5 V부터 1 V까지 전압을 증가시키면서 전류 값의 변화를 측정하였으며, 측정된 전류 값은 시험편의 노출 면적으로 나누어 전류 밀도 값을 얻었다. 시험편에 걸리는 내부전압은 기준전극 대비 시험편에 걸리는 전위차(E_{ref})로 나타내었다. 부식시험은 공식부식 손상을 가속하여 모사할 수 있는 조건을 사용하였으며, 부식시험에 사용된 전극의 소재 및 전해액 성분은 Table 1에 종합하여 나타내었다[1]. 또한 부식 손상을

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus: (a) reference electrode, (b) working electrode (i.e., specimen), (c) counter electrode, (d) AE sensor, and (e) solution

Table 1 Conditions for potentiodynamic corrosion test in this investigation

Size of specimen	7 × 1.5 × 2 cm
Corrosion area	6 cm ²
Reference electrode	Ag/AgCl/NaCl
Counter Electrode	Pt wire
Working Electrode	STS304
Electrolyte	3% NaCl solution + HCl(2 PH)

확인하기 위해 부식시험 전후의 시험편의 표면을 광학현미경을 사용하여 관찰하였다.

2.2. 음향방출신호 계측

AE계측 시스템은 Physical Acoustics Corporation (PAC) 사의 모델 PCI-2를 사용하였으며, 부식 열화시험과 동시에 AE 신호 수집이 가능하도록 Fig. 2와 같은 지그를 설계·제작하여 사용하였다. 부식 과정 중 발생하는 AE 신호의 안정적 계측을 위해 센서와 시험편을 아크릴 지그를 이용하여 압착·고정하였으며, 시험편과 AE 센서 사이의 신호 감쇠를 최소화하기 위해 점성이 높은 그리스를 접촉매질로 사용하였다. 수신 센서는 50~200 kHz 주파수 대역의 공진형 센서 (R-15)를 사용하였다. AE 센서에서 수신된 신호는 프리앰프 (preamplifier)를 통해 40 dB 증폭시켰다. 전류가 인가된 실험 환경에서 측정한 음향방출신호 노이즈를 확인한 후 문턱전압값(threshold)을 25 dB로 설정하여 계측 과정에서 발생할 수 있는 노이즈를 제거하였다. 수집된 AE 신호로부터 누적 카운트 및 진폭(amplitude)을 추출하여 분석하였다.

Fig. 2 Setup to detect acoustic signal during corrosion test

3. 결과 및 고찰

3.1. 부식시험 및 표면 손상 관찰

Fig. 3은 부식시험 시간의 증가(즉, 인가전압의 증가)에 따라 시험편에 흐르는 전류밀도 값의 변화를 나타낸 것이다. 부식시험 약 1200초까지는 시간이 증가하여도 시험편의 전류밀도 값은 0으로 변화가 없었으며, 1200초($E_{ref} = 0.06V$) 이후부터 전류밀도가 급격하게 증가하였다. 초기에 전

Fig. 3 Anodic polarization curve of 304 stainless steel in 3% NaCl solution of pH 2

Fig. 4 Surface morphology observed by optical microscope; (a) before and (b) after corrosion test

류밀도 값이 0으로 변화가 없는 것은 시험편 표면에 부동태 피막이 형성되고 있음을 의미하는 것이며, 이후의 급격한 전류밀도의 증가는 부동태 피막이 파손되면서 공식부식 손상이 생성되어 성장하고 있음을 의미하는 것이다. 전류밀도가 급격히 증가하기 시작하는 공식부식 전압(E_{pit})은 소재의 부식 저항성을 나타내는 것으로 본 실험 조건에서는 0.06 V로 측정되었다.

부식 열화 후 시험편 표면을 광학현미경으로 확대하여 관찰한 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 부식시험 전 시험편 표면은 #2000 연마지로 표면 연마된 상태로 표면 손상이 관찰되지 않았으나, 부식시험 종료 후에는 시험편 표면에서 다수의 공식부식 손상을 확인할 수 있었다.

3.2. 부식시험에서 AE 신호 검출

부식 조건에 노출된 시험편에 부착한 AE 센서를 통해 부식 과정에서 발생된 신호를 성공적으로 수집할 수 있었다(Fig. 5). 수신된 신호들은 금속의 부식 손상 동안 발생한 탄성파가 시험편을 통해 상부에 부착된 센서까지 전달된 것으로, 26 dB부터 50 dB의 다양한 진폭을 나타내었다.

부식 조건에 노출된 시간이 증가함에 따른 AE 신호 발생 경향을 파악하기 위해, 부식시험 시간에 따른 AE 누적카운트 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 초기에는 시험편이 부식 환경에 노출되어 있음에도 불구하고 AE 신호는 검출되지 않았으며, 약 1200초 이후부터 AE 신호가 검출되기 시작하였다. 1200초 이후에는 노출시간이 증가함에 따라 AE 신호 발생이 급격히 증가하였다. 또한 부

Fig. 5 AE signal detected during the corrosion test

식 노출 시간이 증가함에 따른 AE 누적카운트 증가 경향은 3개의 구간으로 나누어지는 것으로 보인다. 첫 번째 구간(1200초~1900초)에서 AE 누적카운트는 비교적 급격히 증가하였으며, 두 번째 구간(1900초~2500초)에서는 완만하게 증가하다가 세 번째 구간(2500초~3300초)에서 매우 급격하게 증가하는 경향을 나타내었다. 이전의 연구들[10-12]에서는 부식 과정에서 발생한 AE 신호 검출 및 부식의 종류(공식부식, 균일부식, 틈새부식)에 따른 신호 특성 차이를 보고한 바 있다. 본 연구에서는 공식부식 진행에 따른 AE 신호 특성이 3단계로 나누어지는 현상을 재현성 있게 관찰할 수 있었다.

Fig. 7은 부식 노출시간에 따른 AE 신호의 진폭(amplitude) 분석 결과를 나타낸 것으로, 부식 시간에 따른 누적카운트 결과(Fig. 6)에서 구분한 3 단계의 구간을 같이 비교하여 표시하였다. AE 신호의 진폭 파라미터는 부식 시간에 따라 3단계의 구간으로 나누어 질 수 있음을 보여준다. 부식시험 시간 약 1200초 이전에는 AE 신호가 검출되지 않았으며 첫 번째 AE 발생 구간에서는 주로 진폭이 큰 신호가 검출되었다. 두 번째 구간은 주로 진폭이 작은 신호들이 수집되었으며, 세 번째 구간에서는 많은 수의 진폭이 큰 신호가 검출되었다.

3.3. AE 신호 발생과 부식 손상의 상관관계

부식 시간에 따른 전류밀도 변화(Fig. 3)와 AE 누적카운트 변화(Fig. 6)의 상관관계를 확인하기 위해 두 결과를 비교하여 Fig. 8 나타내었다. 두

Fig. 6 Evolution of AE cumulative counts according to time of 304 stainless steel in 3% NaCl solution of pH 2

Fig. 7 Amplitude of AE signals detected with exposure time in 3% NaCl solution of pH 2

그래프를 비교하여 보면 양극분극시험에서 전류밀도가 급격히 증가하는 공식부식 손상 시작 시점과 AE 신호의 발생 시작 시점이 일치하였으며, 부식 손상이 시작된 이후 시편의 전류밀도가 급격히 증가함에 따라 (즉, 부식 손상 증가) AE 신호 발생도 급격하게 증가하는 경향을 보였다. 이는 누적카운트 증가의 원인이 되는 AE 신호의 발생원과 전류밀도 증가의 원인이 되는 부식 손상 사이에 상관성이 있음을 의미하는 것으로, 검출된 음향방출신호는 부식 손상에 의한 것으로 판단하였다.

양극분극시험에서는 부식 시간이 증가함에 따라 전류밀도가 일정하게 증가하는 경향을 보였으나, AE 누적카운트 증가율은 부식 시간에 따라 3 단계로 구분되는 변화 경향을 나타내었다. 일반적으로 스테인레스 강의 공식부식은 3 단계의 부식 기구에 의해 일어나는 것으로 알려져 있으며, 부식 반응 과정에서 동시에 H_2 가스 버블이 발생하게 된다[10]. 첫 번째 단계(I)에서는 표면에 생성된 부동태 피막이 파괴되며, 두 번째 단계(II)에서는 부동태 막의 파괴에 의해 노출되어진 표면에 부식 피트(corrosion pit)가 발생하며 일부 부동태 피막이 재 생성된다. 세 번째 단계(III)에서는 부동태 막이 더 이상 생성되지 않으며, 부식피트가 급격히 성장한다[10]. 이러한 3단계의 부식 손상 기구 변화(I: 초기 부동태 피막의 파괴, II: 부식 피트 생성, III: 재생성된 부동태 피막의 파괴 및 부식 피트의 급격한 성장)는 AE 누적카운트 증가율(Fig. 6)과 진폭 변화(Fig. 7)가 3단계로 구분되는 결과와 상관관계가 있는 것으로 보인다.

Fig. 8 Comparison of AE cumulative counts with anodic polarization curve of 304 stainless steel in 3% NaCl solution of pH 2

검출된 AE 신호의 직접적 원인은 금속 부식 자체(즉, 금속 원자의 이온화)가 아니라, 부식 반응에 의해 동시에 발생하는 H_2 가스 버블링에 의한 것으로 보인다. 금속 부식 과정에서 발생한 H_2 가스 버블의 발생 특성(양, 크기, 형태 등)은 부식의 단계에 따라 다르기 때문에, 검출된 AE 신호 특성 또한 단계별로 구분되는 특징을 보이고 있는 것으로 생각된다. 현상학적으로 관찰된 AE 신호 특성(Fig. 6, 7)에 대한 물리적 의미 분석이 향후에 추가적으로 이루어져야 될 것으로 생각된다.

일반적 재료분석법인 동전위분극시험법을 통해 얻은 부식 손상 평가 결과(Fig. 3)에서는 공식부식의 생성 시점과 부식의 진행 정도만을 알 수 있었다. 그러나 AE 신호 분석 결과(Fig. 7, 8)를 통해서는 금속 공식부식의 발생 시점과 진행 정도뿐만 아니라 진행 단계의 변화(즉, 부식 손상 기구 변화)를 모니터링 할 수 있었다. 이러한 결과로부터 AE 기법을 응용하여 금속 소재의 부식 손상 및 재료적 부식 기구를 실시간으로 모니터링 할 수 있는 가능성을 보여주었다.

4. 요약 및 결론

304 스테인레스 강의 부식 과정에서 발생하는 음향방출신호를 검출하여 부식 열화 평가 가능성을 확인하기 위한 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 부식 과정에서 발생하는 다수의 음향방출신호를 성공적으로 검출하였다. 동전위분극곡선에

서 얻어진 공식부식 시작 시점과 AE 신호의 발생 시작 시점이 일치하였으며, 검출된 음향 방출신호가 부식 손상에 의한 것으로 판단하였다.

- 2) 가속 부식된 시험편 표면을 광학현미경으로 관찰한 결과 다수의 공식부식을 확인함으로써 AE 방출원으로서의 가능성을 검증하였다.
- 3) AE 누적카운트의 증가율 및 AE 신호 진폭은 부식 시간 증가에 따라 3단계로 구분되는 특징을 나타내었다. 3단계로 구분된 AE 누적카운트 변화는 스테인레스 강 소재의 공식부식 기구 변화와 연관지어 고찰하였다.
- 4) 음향방출기법을 이용하여 304 스테인레스 강의 공식부식 발생 시점, 부식 진행 정도, 및 부식 기구 변화를 평가할 수 있는 가능성을 제안하였으며, 이러한 결과는 부식 분위기에서 사용되는 다양한 금속 소재 부품의 부식손상 모니터링 및 금속 신소재 평가 기법으로 응용될 수 있을 것으로 보인다.

후 기

"이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 12012012603)."

참고 문헌

- [1] P. Pohjanne, L. Carpen, T. Hakkarainen and P. Kinnunen, "A method to predict pitting corrosion of stainless steels in evaporative conditions," *J. Constructional Steel Research*, Vol. 64, pp. 1325-1331 (2008)
- [2] T. Hong and M. Nagumo, "The effect of chloride concentration on early stages of pitting for type 304 stainless steel revealed by the ac impedance method," *Corrosion Science*, Vol. 39, pp. 28S-293 (1997)
- [3] H. S. Klapper, J. Goellner, A. Burkert and A. Heyn, "Environmental factors affecting pitting corrosion of type 304 stainless steel investigated by electrochemical noise measurements under potentiostatic control," *Corrosion Science*, Vol. 75, pp. 239-247 (2013)
- [4] C. Garcia, F. Martin, P. Tiedra, Y. Blanco and M. Lopez, "Pitting corrosion of welded joints of austenitic stainless steels studied by using an electrochemical minicell," *Corrosion Science*, Vol. 50, pp. 1184-1194 (2008)
- [5] B.-H. Han and D.-J. Yoon, "Damage Detection Method of Wind Turbine Blade Using Acoustic Emission Signal Mapping", *Journal of the KSNT*, Vol. 31, pp. 68-76 (2011)
- [6] Y.-H. Kim, J.-H. Kim, B.-M. Song, J.-H. Lee and Y. Cho, "A Study on the Leakage Characteristic Evaluation of High Temperature and Pressure Pipeline at Nuclear Power Plants Using the Acoustic Emission Technique," *Journal of the KSNT*, Vol. 29, pp. 466-472 (2009)
- [7] K. Wu, C. Y. Choe, S. M. Lee and J. W. Byeon, "Real-time monitoring of low temperature degradation of zirconia ceramic in air by acoustic emission method," *Applied Mechanics and Materials*, Vol. 45, pp. 345-350 (2013)
- [8] Z. Y. Piao, B. S. Xu, H. D. Wang and D. H. Wen, "Investigation of acoustic emission source of Fe-based sprayed coating under rolling contact," *Int. J. Fatigue*, Vol. 47, pp. 184-188 (2013)
- [9] C. Y. Choi and J.-W. Byeon, "Detection of Acoustic Signal Emitted during Degradation of Lithium Ion Battery", *Journal of the KSNT*, Vol. 33, Vol. 2, pp. 198-204 (2013)
- [10] C. Jirarungsatien and A. Prateepasen, "Pitting and uniform corrosion source recognition using acoustic emission parameters," *Corrosion Science*, Vol. 52, pp. 187-197 (2010)
- [11] J. Xu, X. Wu and E. H. Han, "Acoustic emission during pitting corrosion of 304 stainless steel," *Corrosion Science*, Vol. 53, pp. 1537-1546 (2011)
- [12] L. Djeddi, R. Khelif, S. Benmedakhene and J. Favergeon, "Reliability of acoustic emission as a technique to detect corrosion and stress corrosion cracking on prestressing steel strands," *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 8, pp. 8356-8370 (2013)