

고온 및 고압조건에서 아세트산과 아세토나이트릴의 성분비에 따른 부식저항성 금속의 부식특성

황현규¹ · 신동호¹ · 이승준² · 김성종^{3,†}

¹국립목포해양대학교 대학원, 기관시스템공학과, 전라남도 목포시 해양대학교 91

²군산대학교 ONS대학 기관공학전공, 전북 군산시 대학로 558

³국립목포해양대학교 기관시스템공학부, 전라남도 목포시 해양대학교 91

(2024년 1월 12일 접수, 2024년 1월 12일 수정, 2024년 2월 7일 채택)

Corrosion Characteristics of Corrosion-Resistant Metal with Different Composition Ratios of Acetic Acid and Acetonitrile at High Temperature and Pressure

Hyun-Kyu Hwang¹, Dong-Ho Shin¹, Seung-Jun Lee², and Seong-Jong Kim^{3,†}

¹Department of marine engineering, Graduate school, Mokpo national maritime university,

91, Haeryangdaehak-ro, Mokpo-si, Jeollanam-do, 58628, Republic of Korea

²Department of marine engineering, Kunsan national university,

558 Daehak-ro, Gunsan-si, Jeollabuk-do, 54150, 58628, Republic of Korea

³Division of marine system engineering, Mokpo national maritime university,

91, Haeryangdaehak-ro, Mokpo-si, Jeollanam-do, 58628, Republic of Korea

(Received January 12, 2024; Revised January 12, 2024; Accepted February 07, 2024)

Acetic acid and acetonitrile produced in the chemical process of petrochemical plants are used at high temperatures and pressures. They are exposed to harsh corrosive environments. The present investigation aimed to evaluate corrosion characteristics of metals with excellent corrosion resistance by performing immersion and electrochemical experiments with different composition ratios of acetic acid and acetonitrile in a high-temperature and high-pressure environment. Results of immersion experiment revealed that as acetic acid concentration increased, surface damage and corrosion also increased. In immersion experiments under all conditions, super austenitic stainless steel (UNS N08367) had the best corrosion resistance among various metals. The maximum damage depth under the most severe immersion conditions was observed to be 4.19 μm , which was approximately 25.25 μm smaller than that of highly damaged stainless steel (UNS S31804). As a result of electrochemical experiments, electrochemical characteristics of various metals presented some differences with different composition ratios of acetic acid and acetonitrile. However, super austenitic stainless steel (UNS N08367) had the best corrosion resistance at a high pressure condition with a high concentration of acetic acid.

Keywords: Stainless steel, Acetic acid, Acetonitrile, Petrochemical plants, High temperature and pressure

1. 서론

스테인리스강은 부식환경에서 우수한 내식성과 기계적 특성으로 다양한 산업분야에 널리 사용된다 [1]. 특히, 우수한 내식성은 해양산업, 발전플랜트 및 석유화학 플랜트 산업 등 중요한 핵심요인 중 하나이다 [2]. 이에 따라 많은 연구자들은 스테인리스강의 원소함량, 미세조

직 그리고 열처리조건 등을 조정하여 우수한 경제성과 내식성을 갖는 스테인리스강을 개발하고 있다 [3-5]. 일반적으로 스테인리스강은 크롬, 몰리브데넘, 니켈 등의 합금원소함량을 조절하여 공식저항지수(Pitting resistance equivalent number, PREN)를 증가시킨다. 대표적으로 공식저항지수를 향상시킨 스테인리스강은 슈퍼오스테나이트 스테인리스강과 슈퍼듀플렉스 스테인리스강이 있다. 이러한 스테인리스강의 공식저항지수가 40이상이며, 부식에 기인한 인명 및 환경에 막대한 피해를 유발할 수

[†]Corresponding author: ks@mmu.ac.kr

있는 석유가스플랜트에 사용되고 있다 [6].

석유화학플랜트에서 제품 생산 시 부산물로 아세트산(CH₃COOH)과 아세토나이트릴(CH₃CN)이 생성되며, 아세트산은 재사용을 위해 99.9% 이상 고순도를 만들기 위한 공정을 추가로 실시한다. 아세트산은 약산성으로 분류되나, 석유화학플랜트에서는 고온고압 환경에서 고농도로 취급하기 때문에 부식이 촉진될 수 있다 [7]. 따라서 연구자들은 고온 또는 고압 환경에서 다양한 금속에 대하여 부식특성 연구를 실시하고 있다 [8-10].

Invernizzi *et al.*은 20에서 100 °C까지의 80% 아세트산과 1% 황산 혼합용액에서 부식특성을 연구하였으며, 공식저항지수가 37인 듀플렉스 스테인리스강은 약 80 °C까지, 45.5인 슈퍼듀플렉스 스테인리스강은 약 90 °C까지 무게 손실이 발생하지 않았다 [8]. Tran *et al.*은 일반오스테나이트 스테인리스강에 대하여 아세트산에서의 부식메커니즘 연구를 실시하였다 [9]. Turnbull *et al.*은 고농도와 고온의 아세트산에서 UNS S31603의 전기화학적 거동 및 부식특성에 대하여 연구하였다 [10].

본 연구에서는 다양한 금속에 대하여 고온 및 고압의 아세트산과 아세토나이트릴 성분비에 따른 부식특성을 연구하였다.

2. 실험방법

2.1 시험편

시험편은 오스테나이트 스테인리스강인 UNS S31603 (316L), UNS N08367(6Mo), 듀플렉스 스테인리스강인 UNS S31804(329J3L), UNS S32506(329J4L), 그리고 니켈합금인 UNS N06600(Inconel 600)으로 선정하였다. 화학적 조성은 Table 1에 나타내었다. 실험은 7 wt% 아세트산(CH₃COOH, AcOH)과 93 wt% 아세토나이트릴(CH₃CN, ACN)을 혼합한 용액과 100 wt% 아세트산 용액에서 실시하였다.

Table 1. Chemical composition of specimen

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N	Fe
UNS S31603 (316L)	0.0232	0.603	1.05	0.034	0.0028	16.70	10.19	2.03	0.282	0.012	Bal.
UNS N08367 (6 Moly)	0.0150	0.270	0.72	0.017	0.0010	20.62	24.62	6.44	0.530	0.232	Bal.
UNS S31804 (329J3L)	0.0255	0.483	1.64	0.026	0.0005	22.40	5.69	3.03	0.189	0.173	Bal.
UNS S32506 (329J4L)	0.0228	0.482	0.75	0.027	0.0006	25.30	7.33	3.14	0.155	0.191	Bal.
UNS N06600 (Inconel 600)	0.0160	0.002	0.14	-	0.0040	16.2	Bal.	-	0.006	-	-

2.2 침지실험

시험편 가공 시 열변형을 최소화하기 위해 냉각수가 공급되는 미세절단기를 사용하여 1 cm × 6 cm로 절단하였다. 가공한 시험편은 에머리 페이더 #2000까지 기계연마를 실시하였다. 각 시험편 상단에 가압챔버 내 시험편 고정용을 위해 3 mm의 직경 홀을 가공하였다. 가공한 시험편은 아세톤과 증류수로 초음파 세척하였으며, 완전건조 후 실험을 실시하였다. 가압챔버 내 침지실험은 승압(15bar)과 승온(200 °C)조건에서 하루 10시간씩 주 5일동안 3주에 걸쳐 총 150시간동안 실시하였으며, 도중 휴지기간은 상온의 대기압상태로 유지하였다. 실험 후 시험편 표면은 3D 레이저 현미경과 주사전자현미경으로 분석하였다.

2.3 전기화학적 실험

작동전극(Working electrode)은 1 cm × 1 cm로 절단하여 도선을 연결한 후 콜드 마운팅하여 가공하였다. 또한 시험 중 전위 모니터링에 사용되는 기준전극(Reference electrode)으로는 Ag wire, 대응전극(Counter electrode)은 Pt mesh를 사용하여 3-전극 셀을 구성하였다.

전위는 개로전위기준 ±250 mV로, 1 mV의 주사속도로 분극시켰으며, 실험 후 타겟외삽법을 이용해 측정된



Fig. 1. High pressure chamber for electrochemical experiments

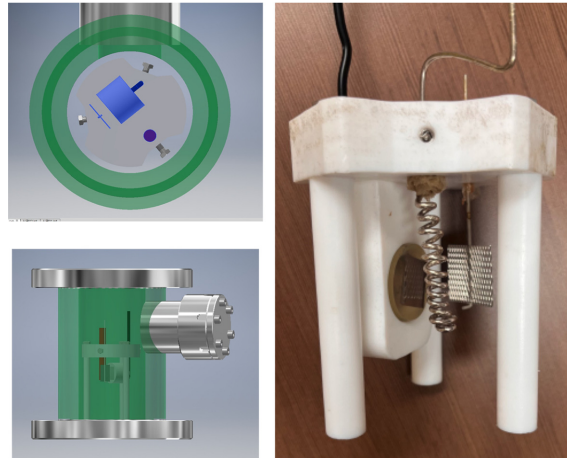


Fig. 2. Jigs and arrangements for electrochemical experiments

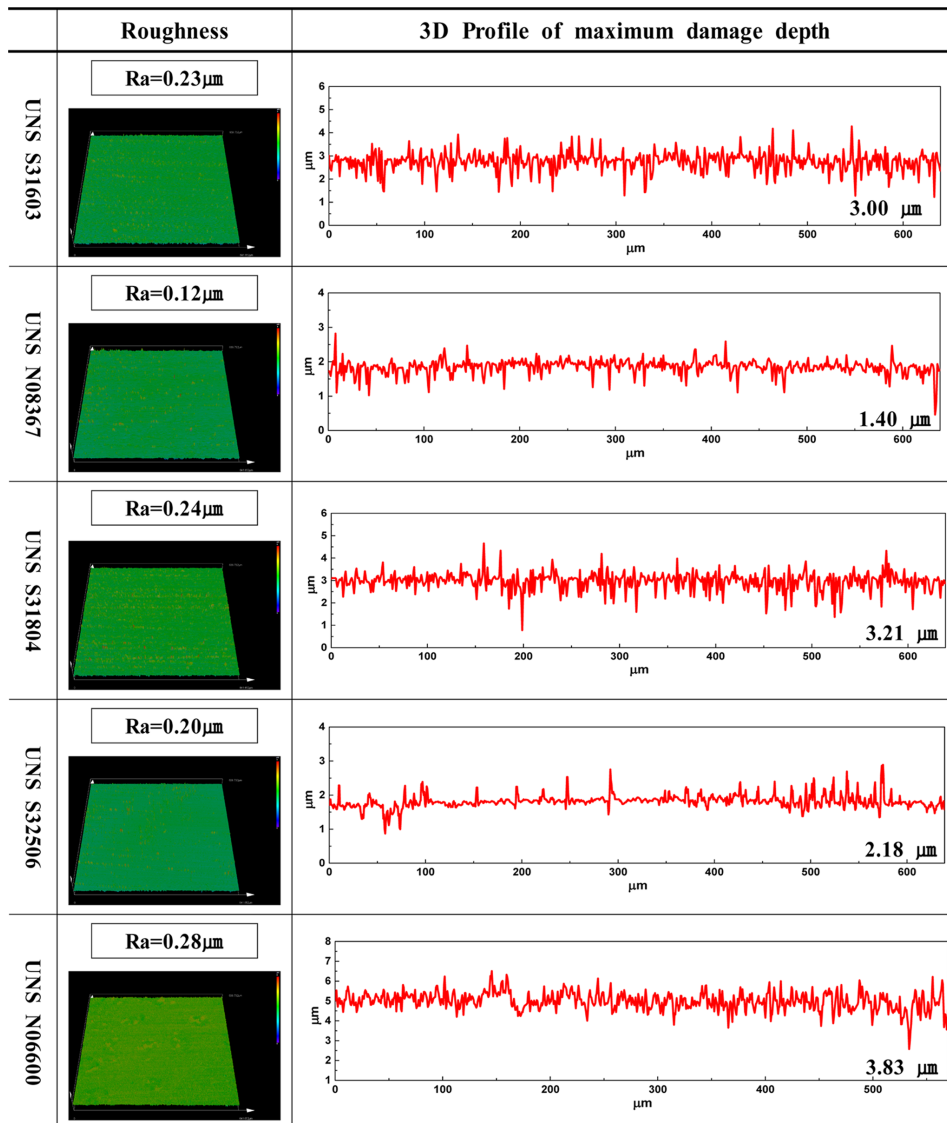


Fig. 3. 3D image, roughness and maximum damage depth measurement after immersion experiment in 7 wt% acetic acid and 93 wt% acetonitrile solution

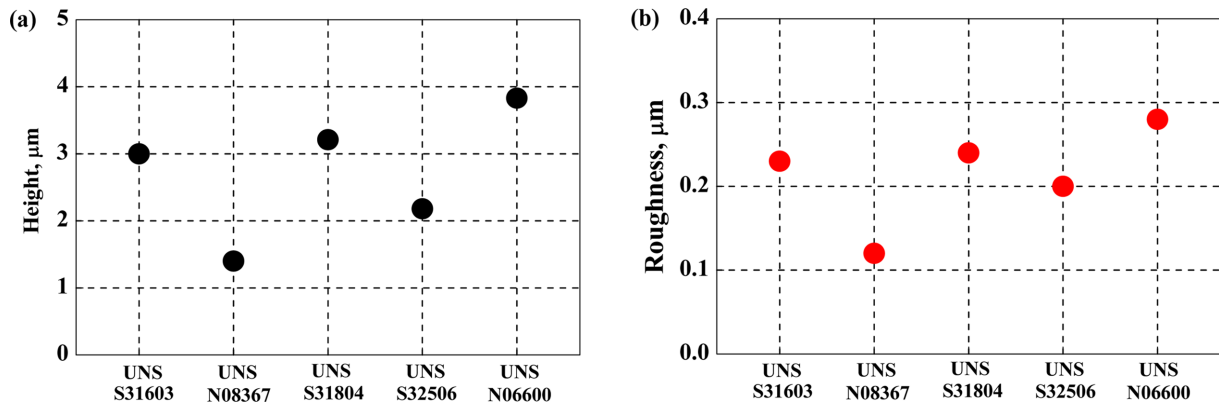


Fig. 4. Comparison of height (a) and roughness (b) after immersion experiment in 7 wt% acetic acid and 93 wt% acetonitrile solution

부식전류밀도를 부식속도 mpy (mils per year)로 변환하였다. 전기화학실험을 위한 포텐쇼스타트는 ZIVE MP 1 임피던스 측정기(원아테크 사)를 사용하였다.

실험의 압력조건은 1 bar와 80 bar이며, 고압 환경에서의 분극실험을 위해 자체 제작한 압력챔버를 사용하였으며 이는 Fig. 1과 같다. 실험장비는 고압환경에서 안전한 실험을 위해 기밀유지 및 재료두께를 특히 주의 깊게 고려하여 설계 및 제작하였다. 또한 Fig. 2와 같이 챔버 내 시험편, 기준전극 및 대응전극을 거치하고 도선을 연결할 수 있도록 지그(jig)를 자체 제작하였다. 이와 같이 고압환경에서 안전한 전기화학실험 수행을 위해 실험장비 설계에 많은 노력을 기울였다.

또한 고압형성을 위해 기밀은 지그를 챔버 안에 거치하고 상부 덮개를 단단히 체결하여 유지하였다. 이후 챔버내부는 진공펌프로 진공상태 유지 후 진공도에 이상이 없으면 실험용액의 밸브를 열어 압력차에 의해 챔버 내부에 용액을 채웠다. 그 다음 80 bar로 가압하여 전기화학적 실험을 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 침지실험

Fig. 3은 가압챔버 내 7 wt% 아세트산(AcOH)과 93 wt% 아세토니트릴(ACN)을 혼합한 용액에서 침지실험 후 3D 레이저 현미경 분석결과이다. UNS S31603, UNS N08367, UNS S31804, UNS S32506, 그리고 UNS N06600의 표면거칠기는 각각 0.23 μm, 0.12 μm, 0.24 μm, 0.20 μm, 그리고 0.28 μm이며, 최대손상깊이는 각각 3.00 μm, 1.40 μm, 3.21 μm, 2.18 μm, 3.83 μm으로 산출되었다.

Fig. 4는 Fig. 3에서의 최대손상깊이와 거칠기를 비교한 것이다. 시험편의 최대손상깊이와 거칠기 변동은 유사한 경향을 나타내었다. 시험편의 거칠기와 최대손상깊이가 작을수록 내식성이 우수한 것이므로 내식성은 UNS N08367 > UNS S32506 > UNS S31603 > UNS S31804

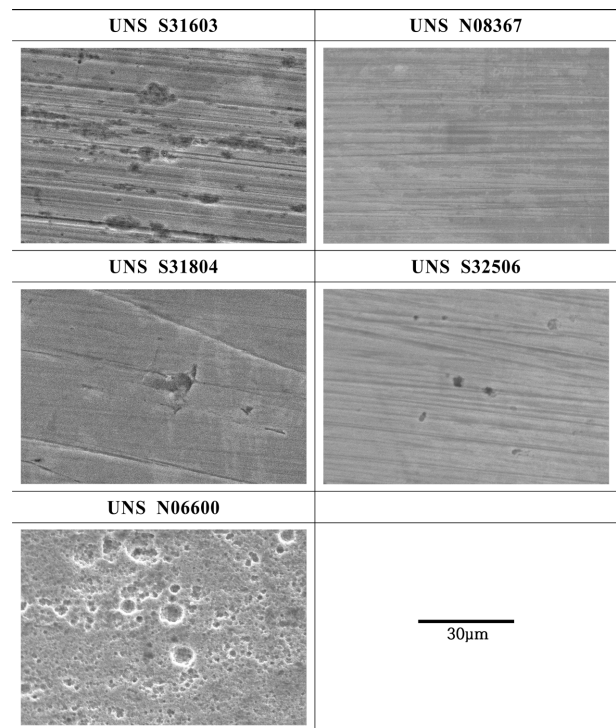


Fig. 5. Surface morphology after immersion experiment in 7 wt% acetic acid and 93 wt% acetonitrile solution

> UNS N06600 순으로 우수하게 관찰되었다. 그러나 모든 종류의 시험편 손상은 미미하여 거칠기와 최대손상 깊이차이가 뚜렷하게 나타나지 않았다. 특히, 최대손상 깊이가 가장 깊고, 낮은 시편의 차이는 2.43 μm으로 매우 작게 나타났다. 이에 따라 미시적인 표면관찰을 위해 주사전자현미경 분석을 실시하였다.

Fig. 5는 가장 손상이 심한 영역을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. UNS S31603의 표면은 국부손상과 함께 기계연마 흔적이 관찰되었으나, UNS N08367의 경우, 표면손상은 관찰되지 않았다. UNS S31804는 상대적으로 큰 약 15 μm 크기의 국부부식의 형상이 관찰되

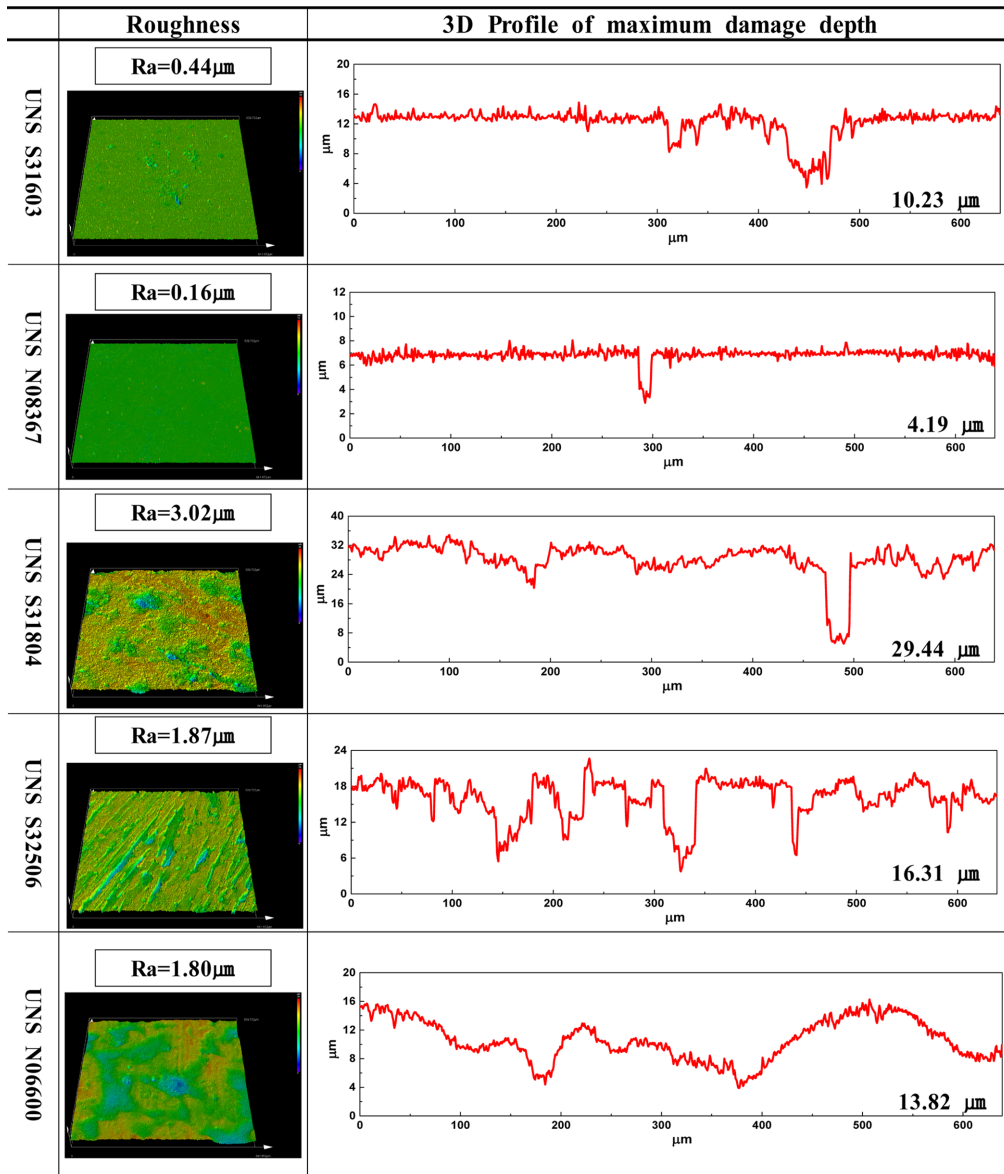


Fig. 6. 3D image, roughness and maximum damage depth measurement after immersion experiment in 100 wt% acetic acid solution

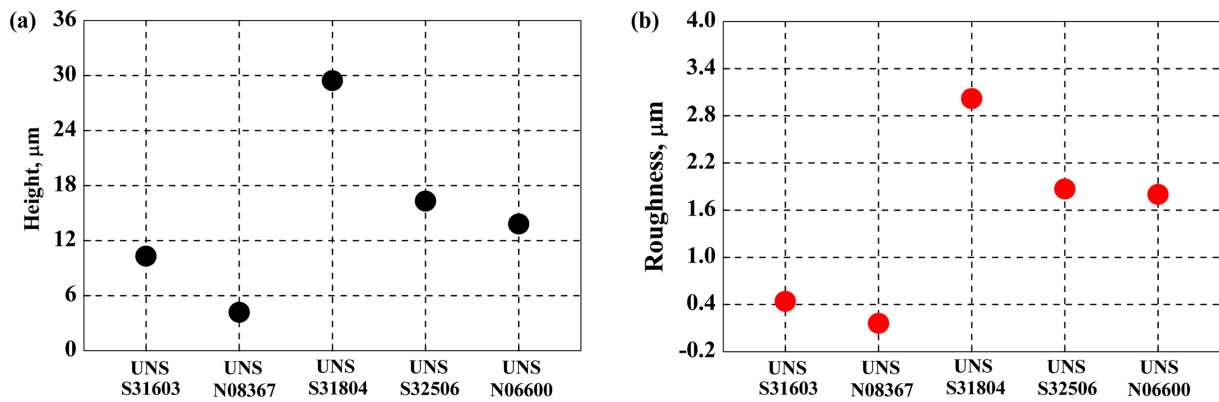


Fig. 7. Comparison of height (a) and roughness (b) after immersion experiment in 100 wt% acetic acid solution

었으나, 이외의 영역에서 손상은 관찰되지 않았다. 그리고 UNS S32506의 경우 미미한 손상이 확인되었다. 마지막으로 UNS N06600은 다양한 크기의 공식이 표면에 관찰되었다. 따라서 부식저항성은 UNS N08367이 가장 우수하였고, UNS N06600이 가장 열악한 부식특성을 나타냈다. UNS N08367은 내식성을 향상시키는 몰리브덴, 크롬 그리고 질소함량이 상대적으로 많아 내식성이 가장 우수한 것으로 사료된다 [11]. 듀플렉스강의 경우, UNS S32506의 크롬함량이 UNS S31804보다 많으므로 내식성이 우수하게 나타난 것으로 판단된다. UNS N06600은 일반적으로 니켈함량이 많아 고온부식환경에서 응력부식균열 저항성이 우수하며, 크롬 함량이 약 16.2% 포함되어 내식성 또한 우수한 것으로 알려져 있다 [12]. 반면, 최대손상깊이의 경우, 큰 손상은 아니나 다량의 공식손상이 발생하였기 때문에 타 금속에 비해 민감한 부식경향을 나타내었다.

따라서 3D 레이저 현미경으로 내식성 비교는 다소 무리가 있었으나, 주사현미경 관찰에 따른 부식저항성은 UNS N08367 > UNS S32506 > UNS S31804 > UNS S31603 > UNS N06600 순으로 우수하게 관찰되었다.

Fig. 6은 가압챔버 내 100 wt% 아세트산 용액에서 침지실험 후 3D 레이저 현미경 분석결과이다. UNS S31603, UNS N08367, UNS S31804, UNS S32506, 그리고 UNS N06600의 표면거칠기는 각각 0.44 μm , 0.16 μm , 3.02 μm , 1.87 μm , 그리고 1.80 μm 이며, 최대손상깊이는 각각 10.23 μm , 4.19 μm , 29.44 μm , 16.31 μm , 13.82 μm 으로 산출되었다.

Fig. 7은 Fig. 6에서의 최대손상깊이와 거칠기를 비교한 것이다. 시험편의 최대손상깊이와 거칠기는 유사한 경향을 나타내었다. 시험편의 거칠기와 최대손상깊이에 따른 내식성은 UNS N08367 > UNS S31603 > UNS N06600 > UNS S32506 > UNS S31804 순으로 우수하게 관찰되었다. 표면거칠기와 최대손상깊이 비교결과, UNS N08367의 부식저항성 가장 우수하였으며, UNS S31804의 내식성이 가장 열악하였다. 특히, UNS S31804의 최대손상깊이는 UNS N08367에 비해 25.25 μm 정도 크게 관찰되었다. 또한 3D 프로파일을 형상 분석결과, 오스테나이트(UNS S31603, UNS N08367) 및 듀플렉스 스테인리스강(UNS S32506)은 공식과 같은 국부부식의 경향이 강하게 관찰되었으나, 니켈합금(UNS N06600)의 경우, 전체적으로 손상되었으며, 다수의 공식이 관찰되었다.

Fig. 8은 100 wt% 아세트산 용액에서 침지실험 후 주사전자현미경 관찰 결과이다. UNS S31603의 표면은 공식손상이 넓은 영역에서 관찰되었다. 타 연구자의 연구결과에 따르면, 염화물의 농도는 공식깊이와 관계가 있으며, 아세트산의 경우, 공식의 개수에 영향을 미친다고 보고하였다 [13]. 본 연구결과는 아세트산의 영향으로

공식이 깊이방향보다 상대적으로 넓은 영역에서 관찰되어 타연구자와 상응한 결과를 나타내었다. UNS N08367의 경우, 입계부식과 국부적인 공식 손상이 뚜렷하게 관찰되었다. A. J. Invernizzi *et al.*은 아세트산 용액에서 일반 크롬강과 몰리브데넘, 크롬, 니켈이 포함된 강에 대하여 내식성을 연구하였으며, 후자의 내식성이 전자보다 현저히 우수하였다 [8]. 본 연구결과도 이와 같이 UNS N08367의 내식성이 가장 우수하게 관찰되었으며, 아세트산의 영향으로 상대적으로 불안정한 입계에서 부식이 지배적으로 나타내었다. UNS S31804는 입계부식으로 결정입자의 탈리에 따른 손상이 뚜렷하게 관찰되었다. 듀플렉스 스테인리스강의 미세조직은 오스테나이트와 페라이트 조직으로 형성되어 있다 [14]. 약산성 환경에서 페라이트 조직이 오스테나이트보다 부식전위가 낮기 때문에 주로 용해된다고 보고하였다 [15]. 본 연구도 약산성인 아세트산에서의 침지실험이므로 페라이트 조직이 많이 손상된 것으로 사료되며, 부식에 따라 미세조직이 선택적으로 손상되었음을 나타내었다. UNS S32506은 UNS S31804와 유사한 형태로 부식되었으나, 손상은 더 적게 관찰되었다. 이는 7 wt% 아세트산과 93 wt% 아세토니트릴 환경과 유사하게 크롬의 함량이 많은 UNS S32506의 내식성이 더 우수한 것으로 판단된다 [8]. UNS N06600은 미세한 입계부식과 공식손상이 관찰되었다. 고온의 약산성환경에서 니켈합금의 화학반

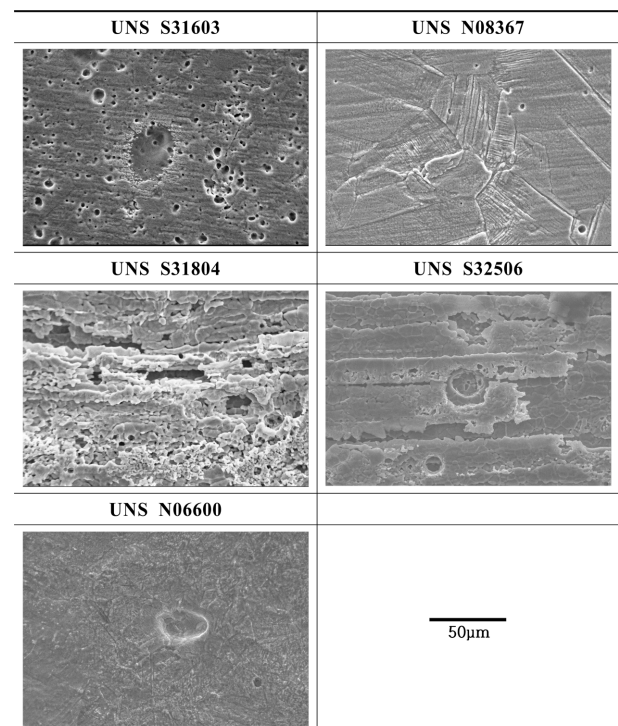


Fig. 8. Surface morphology after immersion experiment in 100 wt% acetic acid solution

응이 철보다 안정하여 내식성이 우수한 것으로 여겨졌다 [16]. 그러나 본 연구에서 UNS N06600의 손상이 UNS S31603과 큰 차이가 관찰되지 않은 이유는 몰리브데넘과 크롬이 내식성 향상에 영향을 미치는 원소이기 때문으로 사료된다.

따라서 주사전자현미경 관찰에 따른 내식성은 UNS N08367 > UNS S31603 > UNS N06600 > UNS S32506 > UNS S31804 순으로 우수하게 관찰되었다. 그리고 UNS S31603과 UNS N06600의 내식성은 비교하기 어려우나, UNS S31603은 국부적인 공식이 관찰된

반면, UNS N06600은 국부적인 공식과 더불어 전체적으로 산과 골의 높이차가 관찰되기 때문에 UNS S31603의 내식성이 다소 우수한 것으로 사료된다. 아세트산과 같은 유기물에서의 부식거동은 니켈, 크롬, 몰리브데넘의 원소뿐만 아니라 미세조직의 영향도 있는 것으로 사료된다 [10].

전체적으로 100 wt% 아세트산 용액에 침지시킨 시험편은 7 wt% 아세트산과 93 wt% 아세토니트릴 혼합용액보다 손상이 현저히 크게 관찰되었다. 일반적으로 산 농도가 높은 경우, 전기화학적 임피던스 실험에서 유도

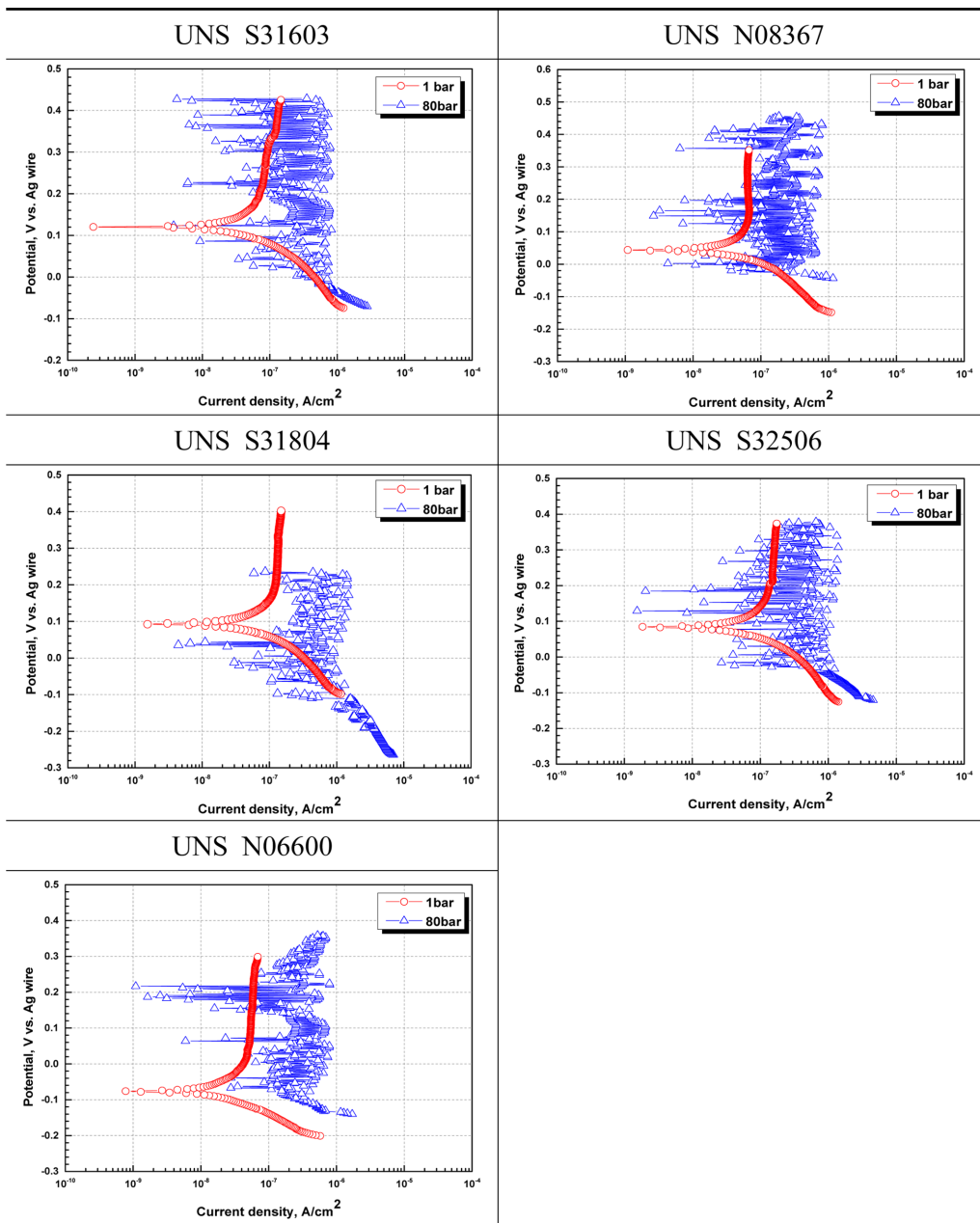


Fig. 9. Potentiodynamic polarization curves in 7 wt% acetic acid and 93 wt% acetonitrile solution

루프가 관찰되며, 이는 이온의 흡착반응에 따른 전자전달 반응이 촉진되었음을 나타낸다 [17]. 본 연구에서도 산 농도가 높은 경우, 금속표면에서 흡착반응과 전자전달 반응이 촉진되어 손상이 가속화 된 것으로 사료된다. 또한 아세트산의 농도가 높을수록 친수성 경향이 크다 [18]. 일반적으로 친수성일수록 부식속도가 증가하므로 아세트산 농도는 부식속도에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

3.2 전기화학적 실험

Fig. 9는 7 wt% AcOH + 93 wt% ACN 혼합 수용액

에서 타펠분석을 위한 동전위분극곡선이다. 1 bar (대기압) 조건에서 모든 시험편은 유사한 경향이 관찰되었다. 개로전위 기준으로 전위가 비방향으로 이행하면서 전류밀도가 완만하게 상승하는 경향이 나타났으며, 농도분극 현상은 관찰되지 않았다 [19]. 또한, 전위가 귀방향으로 이행 시 전류밀도 상승이 정체되는 경향이 관찰되었다. 일반적으로 금속은 분극실험 시 부식으로 인한 공식 발생으로 전류밀도가 급격히 증가하나, 본 실험에 사용된 재료는 Cr과 Ni을 다량 함유한 고내식 재료이므로 급격한 전류밀도의 상승은 관찰되지 않았다. 또한, 80

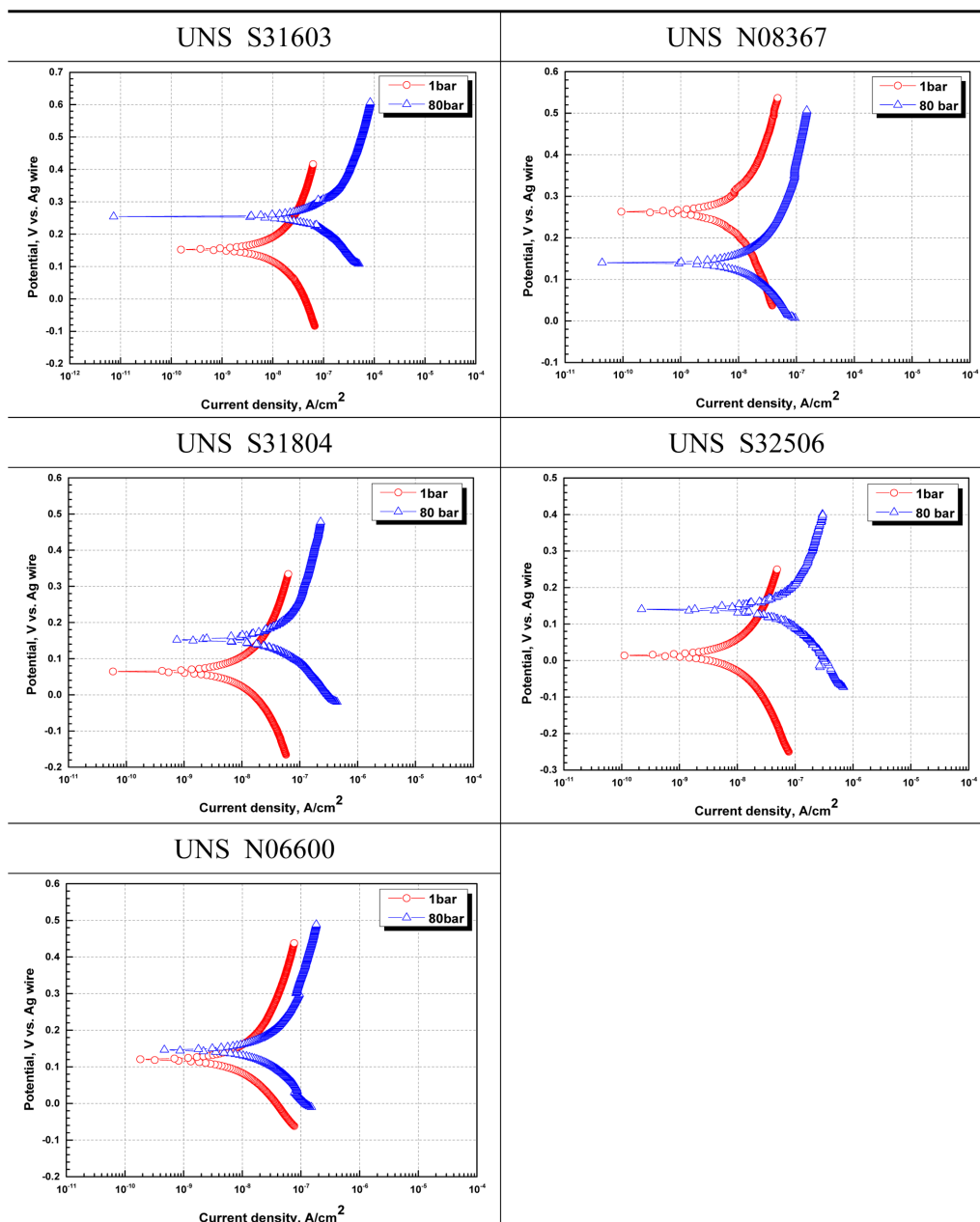


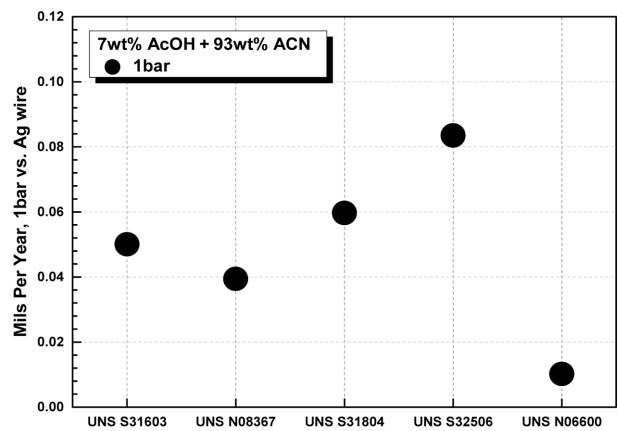
Fig. 10. Potentiodynamic polarization curves in 100 wt% acetic acid solution

bar 조건에서는 전위 변화에 따른 급격한 전류밀도의 변동이 관찰되었으며, 수차례 실시해도 유사한 경향을 나타내어 유의미한 값을 얻지 못하였으나, 1 bar에 비해 부식전류밀도는 대략 5배 전후 증가한 것으로 사료된다. 일반적으로 수용액의 압력이 증가하면 온도는 비례하여 증가한다. 이때, 수용액에 함유된 이온들의 에너지가 전체적으로 증가하여 활성화 에너지 이상의 에너지를 가지는 이온들이 증가하며, 확산속도는 증가한다 [20]. 활성화 이온과 금속 표면의 흡착력이 증가하여 금속과 이온의 전기화학적 반응을 가속화시켜 부식속도를 증가시킨다. 결과적으로 금속의 부식손상은 압력에 영향을 받는 것으로 사료된다.

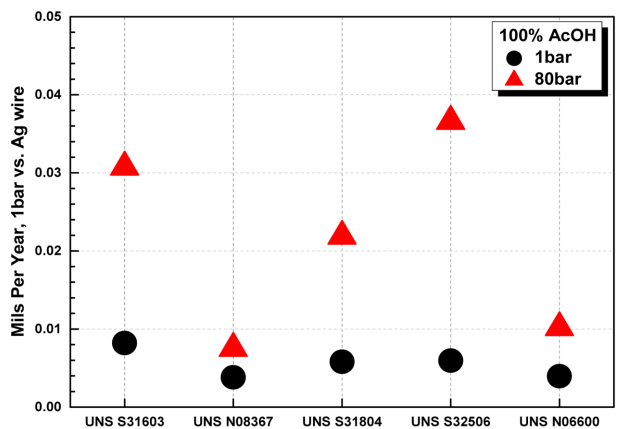
Fig. 10은 100 wt% AcOH 수용액에서 타겟분석을 위한 동전위분극곡선이다. 시편종류와 압력 조건에 무관하게 전위가 개로전위에서 각각 비방향과 귀방향으로 이행하면서 전류밀도가 완만하게 상승하는 경향이 관찰되었다. 특히, 7 wt% AcOH + 93 wt% ACN 혼합 수용액에서의 실험과 비교하면, 귀방향의 전류밀도 증가율은 상대적으로 크게 나타났다. 전류밀도의 증가율이 높아지는 이유는 금속입자의 산화반응을 촉진시키는 산 함량이 증가하기 때문이며, 부식속도는 응축된 산 농도에 의존하기 때문이다. 특히, AcOH 수용액은 수소이온(H⁺)과 아세트산이온(CH₃·COO⁻)이 부분적으로 해리되어 있다 [9]. 이때 수소이온이 금속표면과 반응하여 산화반응(금속의 산화반응, $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$)과 환원반응(수소의 환원반응, $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$)을 일으킨다 [9]. 결과적으로 아세트산은 금속의 산화반응으로 부식손상을 야기시키며, 그 농도 증가에 따라 부식속도는 가속화된다. 그러나 부식전류밀도와 부식속도는 7 wt% AcOH + 93 wt% ACN 혼합 수용액 실험 조건에서 더 높게 나타났다. 일반적으로 산농도 증가에 따라 부식전류밀도와 부식속도는 증가한다. 그러나 본 연구에서는 매우 짧은 시간의 분극 실험으로 타겟 곡선이 부식손상보다 산화피막 형성의 영향을 더 크게 받았기 때문으로 사료된다. 일반적으로 분극실험은 안정적인 자연전위(부식전위) 획득을 위해 일정시간 수용액에 침지 후 수행한다. 이때, 금속 표면은 수용액에 함유된 산소와 반응하여 금속산화피막을 형성시킨다. 특히, 본 연구에 사용된 스테인리스강과 니켈합금은 Cr을 다량 함유하고 있어 산성 수용액 환경에서 상대적으로 균일하고 견고한 크롬산화피막(Cr₂O₃)을 표면에 형성시켜 우수한 내식성을 나타낸다. 또한, 크롬산화피막의 안정성은 Cr과 Fe 비율 및 산농도에 의존한다는 것을 확인한 연구 결과도 있다 [21,22]. 즉, Cr 함량과 산 농도 증가에 따라 상대적으로 우수한 안정적인 크롬산화피막이 형성된다. 결과적으로, 본 연구에서 아세트산 농도 증가에 따른 부식전류밀도와 부식속도의 감소는 크롬산화피막의 안정성 증가에 의한 것으로 사료된다.

그러나 산 농도 증가에 따른 귀방향의 전류밀도 증가율이 상대적으로 크게 나타났기 때문에 실험 또는 침지 시간 증가에 따라 부식전류밀도와 부식속도는 급격히 증가하여 역전할 것으로 사료된다. 또한 대기압 조건과 비교해 압력 증가 시 소재에 따라 부식전위가 높아지거나 낮아지는 등 다양한 경향을 나타냈다. 그러나 모든 시험편에서 고압 조건이 대기압 조건과 비교하여 분극곡선이 우측으로 이행하면서 전류밀도가 증가하는 경향이 일관되게 관찰되었다. 이는 앞서 언급한 바와 같이, 수용액 압력 증가에 따라 온도, 이온의 확산속도 및 금속 표면의 흡착력이 증가한다. 또한, 온도에 따라 활성화 에너지 이상의 에너지를 가지는 이온 증가로 금속과의 전기화학적 반응을 가속화시켜 부식속도를 증가시킨다. 이는 7 wt% AcOH + 93 wt% ACN 혼합 수용액 실험과 동일한 경향을 나타냈다.

Fig. 11은 각 금속재료별 수용액과 압력에 따른 부식



(a) 7wt% AcOH + 93wt% ACN



(b) 100wt% AcOH

Fig. 11. Comparison of corrosion rate (mpy) with pressure and solution composition

Table 2. Comparison of corrosion resistance using scanning electron microscopy and electrochemical experiments

			High	Corrosion resistance			Low
	SEM	7% AcOH	200 °C, 15bar	UNS N08367	UNS S32506	UNS S31804	UNS S31603
100% AcOH		200 °C, 15bar	UNS N08367	UNS S31603	UNS N06600	UNS S32506	UNS S31804
electrochemical experiment	7% AcOH	1 bar	UNS N06600	UNS N08367	UNS S31603	UNS S31804	UNS S32506
	100% AcOH	1 bar	UNS N08367	UNS N06600	UNS S31804	UNS S32506	UNS S31603
		80 bar	UNS N08367	UNS N06600	UNS S31804	UNS S31603	UNS S32506

속도 mpy (mils per year)를 나타낸 것이다. 이는 동전 위 분극곡선에서 타펠 분석으로 측정된 부식전류밀도를 아래 equation (1)으로 계산하였다.

$$Corrosion\ rate(mpy) = \frac{0.13 \times i_{corr.} \times E.W}{Density} \quad (1)$$

(mpy: mils per year, E.W: Equivalent weight)

7 wt% AcOH + 93 wt% ACN 혼합 수용액의 1 bar 조건에서는 UNS N06600이 가장 낮은 부식속도를 나타냈으며, UNS S32506이 가장 높은 부식속도를 나타내었다. 1 bar에서 모든 금속의 부식속도를 순서대로 나열하면 UNS N06600 < UNS N08367 < UNS S31603 < UNS S31804 < UNS S32506으로 나타났다.

100 wt% AcOH 수용액의 1 bar와 80 bar 조건을 비교한 결과, 모든 금속은 압력 증가에 따라 높은 부식속도를 나타내었다. 1 bar 조건에서는 UNS N08367이 가장 낮은 부식속도를 나타냈으며, UNS S31603이 가장 높은 부식속도를 나타냈다. 또한, 80 bar 조건에서는 UNS N08367이 가장 낮은 부식속도를 나타냈으며, UNS S32506이 가장 높게 관찰되었다. 결과적으로 UNS S32506과 UNS S31603은 1 bar와 80 bar 실험 조건에서 부식속도 경향이 다르게 관찰되었는데, 이는 금속 표면에 생성된 산화피막의 형성정도에 따른 영향인 것으로 사료된다. 결과적으로 두 압력조건에서 모든 금속의 부식속도를 순서대로 나열하면 1 bar의 경우, UNS N08367 < UNS N06600 < UNS S31804 < UNS S32506 < UNS S31603이며, 80 bar인 경우는 UNS N08367 < UNS N06600 < UNS S31804 < UNS S31603 < UNS S32506으로 나타났다.

따라서 부식은 금속 또는 다른 물질이 환경과 상호 작용하여 발생하는 과정이며, 압력은 이러한 부식 반응에 영향을 미친다. 대기압에 비해 고압 환경에서는 더 많은 산소가 용액에 용해될 수 있으며, 이는 부식 속도를 증가시킬 수 있다. 또한 액체 내의 가스 포화도는 압력에 의존하는데 가스 포화도가 높을수록 해당 액체 내에서 가스의 용해도가 높아지며, 이 가스가 금속 표면 흡착되면 부식 속도가 증가할 수 있다.

다른 관점에서는 일반적으로 AcOH 농도가 높을수록 부식 속도가 빨라진다. 높은 AcOH 농도는 수소 이온 (H⁺) 농도를 증가시키며, 이는 금속 표면의 더 많은 금속 이온을 부식시킨다. 이와 같이 각각의 인자가 부식 속도에 미치는 영향은 이미 잘 알려져 있으나, 대부분의 부식에는 복수의 인자가 영향을 미치므로 이러한 경향성은 경우에 따라 일관되지 않게 나타날 수 있다.

본 실험 역시 7 wt% AcOH + 93 wt% ACN 용액보다 100% wt% AcOH 용액의 전기전도도가 높아 부식속도가 더 빠르고, 대기압보다 고압에서의 부식속도가 더 빠를 것으로 예상했으며 뚜렷한 경향성에 차이를 보였다. 이는 타펠 실험 자체가 표면에 손상을 크게 일으키지 않는 미소 범위에서의 전기화학적 반응을 측정하는 방법이며, 실험 과정에서 발생한 산화피막이 영향을 미친 것으로 판단된다.

결과적으로 부식으로 인한 소재의 내식성 및 건전성 평가 시 재료 자체의 합금 성분뿐만 아니라 환경 조건에 따라 경향이 많이 달라지므로 정확한 판단을 위해서는 해당 소재가 사용되는 환경을 모사한 후 보다 다양한 실험 및 분석이 필요할 것으로 여겨진다. 본 연구 결과만을 토대로 내식성을 판단한 경우 Table 2와 같이 정리할 수 있다. 종합적으로 분석한 결과, UNS N08367이 가장 우수한 부식저항성을 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서는 다양한 금속에 대하여 고온 및 고압 환경에서의 아세트산과 아세토나이트릴 성분비에 따른 부식특성 연구결과는 다음과 같다.

1. 200 °C, 15bar 침지 실험 결과, 7 wt% AcOH + 93 wt% ACN 용액에서 손상이 매우 미미하여 내식성을 비교하기 어려웠으나, 주사전자현미경 관찰결과, UNS N08367이 가장 우수하게 관찰되었다. 100 wt% AcOH 용액의 경우, 모든 시험편은 손상이 뚜렷하게 관찰되었으며, 부식저항성은 UNS N08367 > UNS S31603 > UNS N06600 > UNS S32506 > UNS S31804으로 나타났다.

2. 전기화학적 실험 결과, 1 bar의 7 wt% AcOH + 93 wt% ACN 용액에서의 부식저항성은 UNS N06600 > UNS N08367 > UNS S31603 > UNS S31804 > UNS S32506이었다. 한편, 100 wt% AcOH 용액에서의 부식저항성은 UNS N08367 > UNS N06600 > UNS S31804 > UNS S32506 > UNS S31603을 나타냈다. 80 bar의 100 wt% AcOH 용액에서의 부식저항성은 UNS N08367 > UNS N06600 > UNS S31804 > UNS S31603 > UNS S32506으로 규명되었다.

3. 주사전자현미경과 전기화학실험에 대한 종합 분석 결과, 고온 고압의 환경에서 동일하게 UNS N08367의 내식성이 가장 우수한 특성을 나타냈다. 결과적으로 모든 조건에서 시험편의 내식성 우열순위는 다소 차이를 보였다.

일반적으로 아세트산의 농도와 압력이 높을수록 부식 속도가 빨라지므로, 추후 고온고압에서 사용할 재료 선정 시 크롬, 몰리브데넘, 니켈함량이 높은 것으로 선정하는 것을 권장한다.

감사의글

이 논문은 (주)금호석유화학의 연구비 지원으로 수행된 연구임.

References

1. M. J. Choi, E. B. Jo, D. J. Kim, Corrosion Behavior of Super Duplex Stainless Steel (STS 329J4L) Tubes and Fin-Tubes Used in Thermal Power Plant Applications, *Corrosion Science and Technology*, **22**, 457 (2023). Doi: <https://doi.org/10.14773/CST.2023.22.6.457>
2. B. Zhang, S. I. Hao, J. Wu, X. Li, C. Li, X. Di, Y. Huang, Direct evidence of passive film growth on 316 stainless steel in alkaline solution, *Materials Characterization*, **131**, 168 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.05.013>
3. F. A. P. Fernandes, S. C. Heck, R. G. Pereira, C. A. Picon, P. A. P. Nascente, and L. C. Casteletti, Ion nitriding of a superaustenitic stainless steel: Wear and corrosion characterization, *Surface and Coatings Technology*, **204**, 3087 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.02.064>
4. C. O. A. Olsson and D. Landolt, Passive films on stainless steels-chemistry, structure and growth, *Electrochimica Acta*, **48**, 1093 (2003). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00841-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00841-1)
5. A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, and E. Matykina, Pitting corrosion behavior of austenitic stainless steels – combining effects of Mn and Mo additions, *Corrosion Science*, **50**, 1796 (2008). Doi: <http://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.04.005>
6. NORSOK M-630, *Material Data Sheets for Piping*, 5th ed., Standards Norway: Oslo, Norway (2010).
7. A. Groysman, Corrosion problems and solutions in oil, gas, refining and petrochemical industry, *KOM-Corrosion and Material Protection Journal*, **61**, 100 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1515/kom-2017-0013>
8. A. J. Invernizzi, E. Sivieri, S. P. Trasatti, Corrosion behaviour of Duplex stainless steels in organic acid aqueous solutions, *Materials Science and Engineering: A*, **485**, 234 (2008). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.08.036>
9. Thu Tran, Bruce Brown, Srdjan Nešić, Bernard Tribollet, Investigation of the Electrochemical Mechanisms for Acetic Acid Corrosion of Mild Steel, *CORROSION*, **70**, 223 (2014). Doi: <https://doi.org/10.5006/0933>
10. Alan Turnbull, Mary Ryan, Anthony Willetts, Shengqi Zhou, Corrosion and electrochemical behaviour of 316L stainless steel in acetic acid solutions, *Corrosion Science*, **45**, 1051 (2003). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00149-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00149-X)
11. J. S. Park, Y. H. Kim, S. G. Hong, Sung Jin Kim, Corrosion Behavior of Super Duplex Stainless Steel (STS 329J4L) Tubes and Fin-Tubes Used in Thermal Power Plant Applications, *Corrosion Science and Technology*, **22**, 435 (2023). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2023.22.6.435>
12. R.B. Rebak, 7-Stress corrosion cracking (SCC) of nickel-based alloys, *Stress Corrosion Cracking*, 273 (2011). Doi: <https://doi.org/10.1533/9780857093769.3.273>
13. Jörg Abel, Sannakaisa Virtanen, Corrosion of martensitic stainless steel in ethanol-containing gasoline: Influence of contamination by chloride, H₂O and acetic acid, *Corrosion Science*, **98**, 318-326 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.05.027>
14. D. Hwangbo, Y. R. Yoo, S. H. Choi, S. J. Choi, Y. S. Kim, Effect of Cu Addition on the Properties of Duplex Stainless Steels, *Corrosion Science and Technology*, **21**, 273 (2022). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2022.21.4.273>
15. E. Symnietis, Galvanic effects on the active dissolution of duplex stainless steels, *Corrosion*, **46**, 2 (1990). Doi: <https://doi.org/10.5006/1.3585062>
16. J. Adamiec, High temperature corrosion of power boiler components clad with nickel alloys, *Materials Characterization*, **60**, 1093 (2009). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2009.03.017>
17. G. A. Zhang, Y.F. Cheng, Corrosion of X65 steel in CO₂-saturated oilfield formation water in the absence and

- presence of acetic acid, *Corrosion Science*, **51**, 1589 (2009). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.04.004>
18. Anusuya Talukdar, Prasanna Venkatesh Rajaraman, Effect of acetic acid in CO₂-H₂S corrosion of carbon steel at elevated temperature, *Materials Today: Proceedings*, **57**, 1842-1845 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.01.036>
 19. H. K. Hwang, D. H. Shin, S. J. Kim, Hydrogen Embrittlement Characteristics by Slow Strain Rate Test of Aluminum Alloy for Hydrogen Valve of Hydrogen Fuel Cell Vehicle, *Corrosion Science and Technology*, **21**, 503 (2022). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2022.21.6.503>
 20. L. G. Longworth, Temperature Dependence of Diffusion in Aqueous Solutions, *The Journal of Physical Chemistry*, **58**, 770 (1954). Doi: <https://doi.org/10.1021/j150519a017>
 21. J. S. Noh, N. J. Laycock, W. Gao, and D.B. Wells, Effects of nitric acid passivation on the pitting resistance of 316 stainless steel, *Corrosion Science*, **42**, 2069 (2000). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00052-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00052-4)
 22. R. T. Loto and C. A. Loto, Potentiodynamic Polarization Behavior and Pitting Corrosion Analysis of 2101 Duplex and 301 Austenitic Stainless Steel in Sulfuric Acid Concentrations, *Journal of Failure Analysis and Prevention*, **17**, 672 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1007/s11668-017-0291-6>