

430 스테인리스강의 틈부식 발생기구에 대한 연구

백 신 영[†] · 나 은 영^{*}

(원고접수일 : 2003년 3월 5일, 심사완료일 : 2003년 5월 1일)

A Study on the Mechanism of Crevice Corrosion for 430 Stainless Steel

Shin-Young Baik[†] · Eun-Young Na^{*}

Key words : Stainless Steel(스테인리스강), Potentio-dynamic Polarization(동전위분극), Crevice Corrosion(틈부식), Passivity(부동태), IR drop Mechanism(전위강하기구)

Abstract

Crevice corrosion is localized form of corrosion usually associated with a stagnant solution on the micro-environmental level. Such stagnant micro environments tend to occur in crevices (shielded areas) such as those formed under gaskets, washers, insulation material, fastener heads, surface deposits, disbanded coatings, threads, lap joints and clamps. Crevice corrosion is initiated by changes in located electrochemical reaction within the crevice such as a) depletion of inhibitor in the crevice b) depletion of oxygen in the crevice c) a shift to acid conditions in the crevice and d) build-up of aggressive ion species (e.g. chloride) in the crevice.

In this study, the mechanism of crevice corrosion for Type 430 stainless steel is investigated under condition that the size of specimen is $15 \times 20 \times 3$ mm, in 1N H_2SO_4 + 0.05N NaCl solution, and the artificial crevice gap size of $3 \times 0.2 \times 15$ mm. Crevice corrosion is measured under applied potential -300mV(SCE) to the external surface. The obtained result of this study showed that 1) the induced time for initiation of crevice is 750seconds, 2) potential of the crevice was about from -320mV to -399mV, which is lower than that of external surface potential of -300mV. It is considered that potential drop in the crevice is one of mechanisms for the crevice corrosion

1. 서 론

틈부식은 일반산업용의 장비나 구조물에서 가장 많이 발생하는 국부부식의 일종으로서 초기발생이나 전파에 여러가지 요소들이 복합적으로 관여하므로 예방하거나 방지하기 어려운 형태의 부식이다.

[†] 책임저자(목포해양대학교 기관시스템공학부), E-mail : baiksy@mmu.ac.kr, T : 061) 240-7097

^{*} 한국해양대학교 대학원 기관공학과(naey1004@hanmail.net)

틈부식이 발생하면 예측하지 못한 사고와 연결되어 인명, 경제적 손실에서 아주 위험 할 수도 있다. 틈부식이 발생하는 원인으로는 용액의 성분, 온도차이, 합금성분, 유속, 재료의 열처리 상태, 염화물의 농도, 음극/양극의 면적비, 틈의 형태, 시험기간, 시험재료의 표면상태 등으로 보고되고 있다.^{1,2,3,4)}

이 형태의 부식 발생기구는 그 원인이 명확히 알려져 있지 않고 있으나 일반적으로 스테인리스강, 티타늄, 알루미늄과 같은 부동태 피막에 의한 내식성을 갖는 재료에서 많이 발생하는 것으로 알려져 있다. 복잡하고 큰 구조물에서 리벳, 용접, 볼팅, 확관, 등으로 조립하고 이들의 연결부에서 틈의 형성은 불가피하므로 틈부식이 발생할 가능성이 매우 높게 된다. 틈부식을 방지하기 위해서는 설계 초기단계부터 균열부 등의 틈을 최소로 감소시키고, 또 발생한 틈부식의 속도를 제어하기 위해서는 주어진 환경에 적절한 재료를 선택하여야 한다. 최근 공업이나 산업의 발전으로 해수를 냉각수로 사용하거나 바다와 인접한 지역에 공단이 위치하는 경우가 많다. 해수는 부식성이 심한 매질중의 하나이며 내식성 때문에 스테인리스강(Stainless Steel :이하 SS)을 많이 사용하며 이 재료에서 틈부식은 심각한 문제가 된다.

AISI 430 SS은 주로 Fe에 Cr을 합금한 재료로서 용접성, 내식성이 뛰어나고 가공성이 좋을 뿐만 아니라 오스테나이트계 SS에 비하여 열전도율이 높고 가격이 저렴하기 때문에 최근에 가정용보일러, 온수가열기 등으로 소비량이 점차로 증가하는 추세에 있다. 그러나 용접이나 확관으로 조립하게 되면 틈이 형성되어 유속이 떨어지거나 정체될 수가 있다. 이러한 재료에서 발생하는 틈부식에 대한 연구가 거의 없을 뿐만 아니라 틈부식 발생 원인을 규명한 논문은 없는 실정이다. 따라서 본 논문에서는 430SS 재료에서 발생하는 틈부식 발생기구를 고찰하기 위하여 인공적으로 틈을 형성시키고, 표면을 부동태화 구역이 되도록 1N H₂SO₄ 용액을 사용하고 부동태 피막을 파괴하는 성분으로 알려진 0.05N NaCl을 첨가한 후 혼합용액에서 발생하는 분극곡선, 틈부식의 형태 및 그 발생기구를 규명하고자 한다.

2. 실험재료 및 실험방법

본 실험에 사용한 재료는 가로 15, 세로 20, 두께 3mm의 AISI 430 페라이트 SS로서 그 화학적 성분은 Table 1과 같다.

Table 1 Chemical Compositions of Specimen.

Element	Cr	C	Mn	Mo	N	Ni	P	S	Si	Fe
wt(%)	16.46	0.055	0.50	0.024	0.017	0.32	0.035	0.004	0.36	Balance

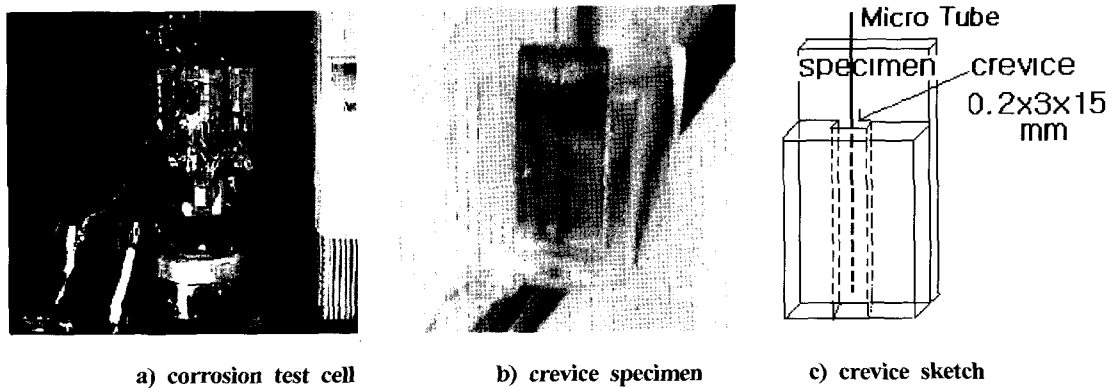


Fig. 1 Experimental Apparatus of Polarization Vessel.

이 실험의 Corrosion Cell의 외관은 Fig. 1의 a)와 같고 틈부식 시편의 형상은 Fig. 1의 b, c)와 같다. 실험 재료에 인공적으로 가로 3, 세로 15, 두께 0.2mm의 인공틈을 조립하였다. 실험에 사용된 재료의 부식전위, 부동태구간 및 파괴전위를 측정하기 위하여 1N H₂SO₄+0.05N NaCl 용액에서 -600mV(SCE)에서 정방향으로 +1,500mV까지 주사속도 600mV/hr(0.167mV/s)로 분극을 측정하였다. 틈부식시험은 틈외부에 -300mV의 전위(시험재료에서 부동태구간)를 인가한 후 시간이 경과함에 따른 전류의 변화를 측정하고, 시험재료의 틈내에서 발생하는 전위차이를 외경 0.12mm, 내경 0.04mm의 Micro Capillary Tube를 삽입하여 측정하였다. 분극과 틈부식 시험을 완료한 후 재료표면의 부식상태를 현미경으로 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

430 SS 재료를 온도 25°C, 1N H₂SO₄ + 0.05N NaCl 용액에서 분극 실험한 동전위 분극 곡선은 Fig. 2와 같다. 그림에서 알 수 있듯이 부식전위는 -457mV(SCE), Active Peak 전위 -458mV(SCE), Flade 전위 -320mV(SCE), 파괴전위 +860mV(SCE), 부식전류밀도 0.16mA/cm², 부동태전류 밀도가 0.06mA/cm²로 계측되었다.

Fig. 2에서 부동태 구간은 -320 ~ +860mV이며 이 구간에서 Flade Potential보다 약간 높은 전위인 -300mV를 시편 표면에 전위를 가하면서 3×0.2×15mm의 틈내에서 발생하는 부식을 시험하였으며 Fig. 3은 시간의 변화에 따른 전류의 변화를 나타낸다. Fig. 3에서 -300mV를 인가하면 시편 표면의 전위가 부동태 구간에 해당하므로 전류밀도는 0.06mA/cm² 정도로 아주 적은량이 흐

Table 2 Potential(mV/SCE) Distribution in a Crevice.

Distance(mm)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Potential(mV), at 750sec.	-300	-320	-350	-367	-378	-387	-393	-397	-399	-399	-399	-399	-399	-399
Potential(mV), at 1500sec	-300	-320	-350	-367	-378	-387	-393	-397	-399	-399	-399	-399	-399	-399

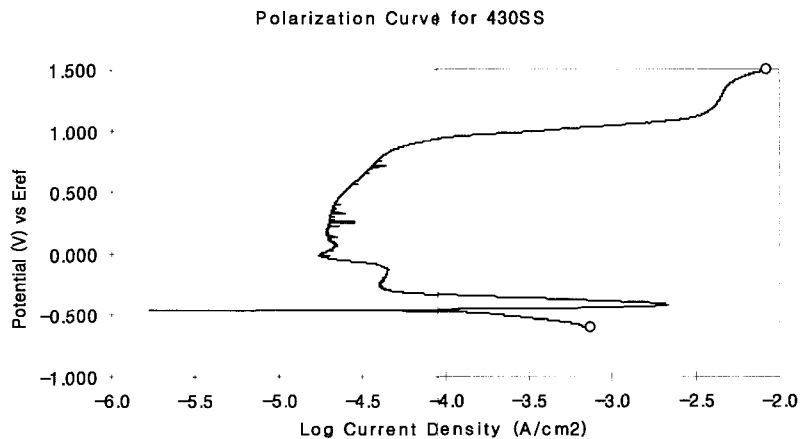


Fig. 2 Polarization Curve for 430SS in 1N H₂SO₄ + 0.05N NaCl.

르나 시간이 점차로 경과되어 750초에 이르르면 전류가 $4\text{mA}/\text{cm}^2$ 정도로 급격하게 증가한다. 본 실험에 사용된 재료의 틈부식 발생 유기 시간 즉 부동태피막이 파괴되는 소요시간은 750초로 예측된다. 일단 틈부식이 발생하면 계속해서 약 $3.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 전류가 흐른다.

틈부식 발생 기구는 재료의 화학적 성분, 환원반응 경로, 인가전위, 접촉환경, 틈의 형태에 따라 변화하며 이러한 요인들이 복합적으로 작용하는 경우가 많다. 일반적으로 폭넓게 인식되고 있는 틈부식 기구는 탈산소-산성화 기구로서 이 반응은 초기 단계를 산소의 탈기, 산성화와 활성화 단계로 구분 할 수 있다.^{5,6)} 산소소모반응은 틈 내부에서 산성용액에서는 $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, 중성이나 알칼리 용액에서 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ 의 환원반응에 따라 산소가 소모되어 틈 내부에서는 산소가 희박하게 되고 pH가 증가되며 부동태 피막 형성을 방해하게 된다. 틈내의 산화반응은 $\text{M} \rightarrow \text{Mn}^+ + \text{ne}^-$ 으로 여기에서 M은 금속 원소로서 Fe, Cr, Ni, Mo 등이다. 양 반응은 전체적으로 $\text{M}^{n+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M}(\text{OH})^{(n-1)+} + \text{H}_3\text{O}^+$ 의 반응을 하게 된다. 이 반응이 진행되면 틈 내부에서는 양이온들의 농도가 증가되고 이러

한 양이온을 중화하기 위해서 틈 외부에서 틈 내부로 음이온이 이동하게 된다. 만약 용액내부에 Cl^- 이 존재하면 음이온 중에서 일반적으로 Mobility가 큰 Cl^- 이온이 가장 빨리 이동하게 된다. 피막의 파괴는 Cl^- 농도의 1.5-2.0배의 지수적으로 증가한다고 Rangel 등⁹⁾이 보고한 바가 있다. 이동한 Cl^- 이온이 H_3O^+ 와 결합하면 $\text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{HCl}$ 의 반응으로 HCl이 생성되어 틈 내부의 용액은 점점 산성이 강하게 되며 이러한 반응으로 부동태 피막이 공격을 받으면 파괴된다. 이렇게 피막이 파괴되기 시작하는 기간이 틈부식 유기 시간으로 알려지고 있다.^{7,8)}

틈의 깊이에 따른 전위변화를 측정된 결과 시료 표면에 -300mV 를 인가한 경우 초기에는 틈 내부의 전류 밀도가 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$, 전위는 틈 깊이에 관계없이 -300mV 정도로 나타나나 Fig. 3에서와 같이 750초가 경과하면서 일단 틈 내부에서 부식이 발생하면 전류밀도가 $3.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 급격히 증가하고 전위도 급격하게 낮아진다. 틈 내부의 깊이에 따른 전위 변화는 Table 2와 같다. Table 2에서 표면은 -300 , 표면에서부터 1mm 깊이 -320 , 2mm -350 , 3mm -367 , 4mm -378 , 5mm -387 , 6mm -393 , 7mm -399 및 10mm

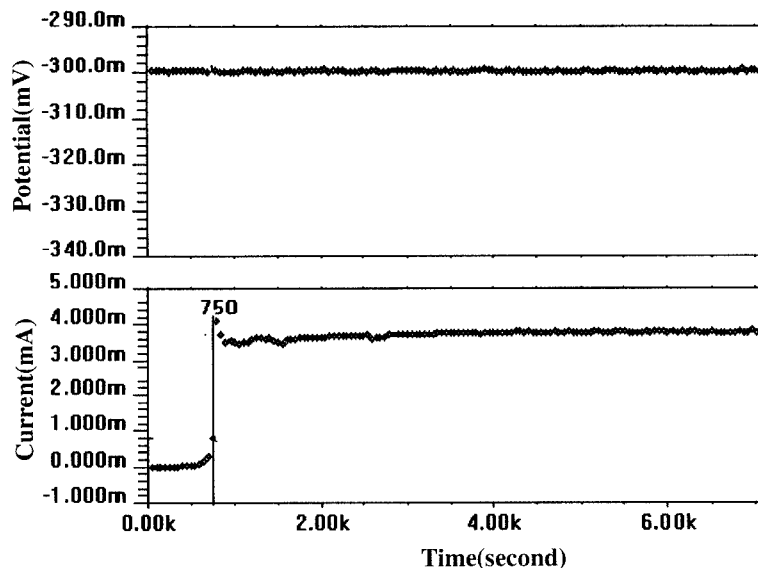


Fig. 4 Current-Time Curve for Crevice Corrosion.

-399mV 이하 13mm 까지 거의 -399mV를 나타내었다. 시간이 750초에서 1500초로 경과한 후 전위는 앞에서 측정된 750초와 같은 분포가 나타났다. 이 경우 최대 전위 차이는 -99mV로 측정되며 이렇게 전위가 강하되면 Fig. 2의 분극곡선에서 알 수 있는 바와 같이 활성화 구간에 놓여지게 된다.

본 실험에서 인위적으로 제작된 시편 틈(3×0.2×16mm) 내부에서 발생한 부식상태를 촬영하면 Fig. 4와 같으며 a)는 앞면 전체, b)는 절단한 앞면, c)는 절단한 옆면의 부식사진이다. 부식의 최대 깊이는 1mm 정도로 측정되었다. Fig. 2의 분극곡선에서 알 수 있는 바와 같이 시료 표면에 인가한 전위가 -300mV인 경우 Flade Potential이 -320mV/SCE이므로 전위차이는 20mV이고 이 전위차 이상이 되면 시편은 활성화 상태가 된다. Table 2에서 살펴보면 전위강하가 깊이 1mm 이상이면 20mV이상이 되므로 틈 내부는 활성화가 되는 것을 알 수 있다. 따라서 틈내의 부식은 전위강하(IR Drop)에 의하여 재료 표면이 활성화 상태가 되므로 부식이 증가되는 것을 알 수 있다. 이와 같은 전위강하기구는 Pickering 등이^{10,11)} 이론적으로 제안된 바는 있으나 실험으로 측정하지 못하였으나 본 실험을 통하여 실증되었다. 즉 외부인가 전위가 300mV이면 부식이 발생 할 수 있는 임계 전위차(IR*)는 위에서 살펴 본 바와 같이 20mV 정도가 되는 것을 알 수 있다. 즉 20mV이상의 전위 강하가 발생하면 이론적으로 활성화가 되면서 부식은 증가하게 된다.

Fig.4의 부식 경향을 도식적으로 표시하면 Fig. 5와 같다. Fig. 5의 a)에서 알 수 있는 바와 같이 전위가 임계전위차(IR*) 이하로 강하하면 활성화 구간에 놓이게 되고, 이때 전류밀도는 급격히 증가하며 부식이 많아진다.¹²⁾ b)는 틈에서 발생한 부식 깊이를 측면에서 측정한 것으로 부식의 발생 형태가 a)의 분극곡선과 거의 일치하는 것을 알 수 있다. 즉 틈부식은 틈내부의 전위가 틈 입구보다 전위가 강하하고, 이 강하된 전위 구간이 활성화 구간에 놓이게 되어 부식이 발생하게 된다. 본 논문에서 실험한 조건에서 활성화가 되는 전위강

하 즉 임계전위는 20mV이며 실험으로 측정된 전위강하가 120mV이므로 틈부식이 발생하는 기구가 전위강하라고 판단된다.

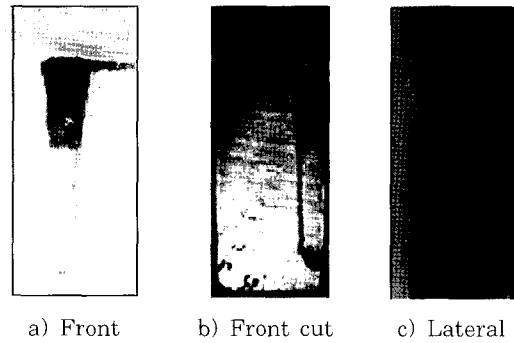


Fig. 4 The Facet of Corrosion Part (×2).

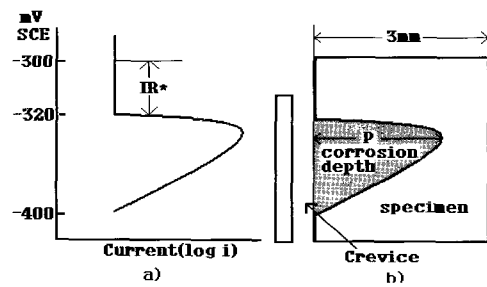


Fig. 6 The Schematic Polarization Curve and Shape of Crevice Corrosion.

4. 결 론

430 스테인리스강에 가로 3, 세로 0.2 높이 15mm의 인공틈을 제작하고 1N H₂SO₄ + 0.05N NaCl 용액에서 분극곡선 및 틈부식을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 분극곡선에서 부식전위는 -457mV(SCE), Active Peak 전위 -458mV(SCE), Flade 전위 -320mV(SCE), 파괴전위 +860mV(SCE), 부식전류밀도 0.5mA/cm² 및 부동태전류 밀도가 0.06mA/cm²로 나타났다.
- 2) 틈부식이 발생하는 유기시간은 750초였으며, 전류밀도는 틈부식이 발생하기 전 0.5mA/cm²

- 에서 발생후 약 $3.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 계측되어 부식 속도가 7배정도 증가하였다.
- 3) 시료표면에 부동태 구간인 $-300\text{mV}(\text{SCE})$ 의 전위를 인가하고 틈부식이 발생한 후 틈의 깊이에 따른 전위 측정에서, 틈 깊이가 1mm부터 전위강하가 발생하다가 틈 깊이가 8mm부터는 일정한 값 -399mV 를 유지하였다. 이때 최대 전위강하는 $-99\text{mV}(\text{SCE})$ 에 달하였으며 이 상태에서 시간이 경과하여도 전위는 거의 일정하였다.
- 4) 틈 내부에서 발생하는 틈부식 발생기구는 전위강하 때문이며 이 전위강하가 임계전위 20mV 이상이 되면 틈 내부는 활성태 구간에 놓여지게 되어 전류밀도가 증가하면서 부식이 급격히 증가하였다.

참고문헌

- [1] R.D.Klassen et al, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 3705-3713
- [2] J.C.Walton et al, *Corrosion Science*, 38 1 (1996) 1-18
- [3] F.P.Ijsseling, *Br. Corrosion Jr.*, 15, 2 (1980) 51-69
- [4] J.W.Oldfield and W.H.sutton, *Br. Corrosion Jr.* 13, 1 (1978) pp13-22
- [5] A.J.Betts, L.H.Boulton, *Br. Corrosion Jr.*, 28 4 (1993) 279-295
- [6] S.P.Trasatti, F.Mazza, *Br. Corrosion Jr.*, 31 2 (1996) pp 105-111
- [7] J.W.Oldfield and W.H.Sutton, *Br. Corrosion Jr.*, 13 1 (1978) pp13-22
- [8] J.W.Oldfield and W.H.Sutton, *Br. Corrosion Jr.*, 13 3 (1978) pp104-111
- [9] M.S De SA, C.M.Rangel, *Br. Corrosion Jr.*, 23 3 (1988) pp 186-189
- [10] William K. and Howard W.Pickering, *J.Electrochem.Soc.*, 140, 11 (1993) pp3134-3139
- [11] K.Cho and H.W.Pickering, *J.Electrochem. Soc.*, 137, 10 (1990) 3313-3314
- [12] B.G.Ateya, H.W.Pickering, *Electrochemical Society Proceeding* 99-27 (1993) pp 599-608

저자소개



백신영 (白新榮)

1951년 4월생, 1975년 한국해양대학교 기관학과 졸업, 1982년 연세대학교 대학원 금속공학(석사), 1991년 전남대학교 대학원 금속공학졸업(박사), 1985년-현재 목포해양대학교 교수



나은영 (羅恩英)

1975년 7월생, 1997년 목포해양대학교 기관공학부 졸업, 1999년 목포해양대학교 대학원 기관공학(석사), 1999년-현재 한국해양대학교 대학원생 기관공학(박사과정)