

페라이트 스테인리스강의 틈부식에 대한 연구

백 신 영*

*목포해양대학교 기관시스템공학부

A Study on the Crevice Corrosion for Ferritic Stainless Steel

Shin-Young, Baik*

*Division of Engineering System, Mokpo National Maritime University, Mokpo, 530-729, Korea

요 약 : 최근 양어 양식장은 증가하고 있으며 이러한 곳에 사용할 가열장치는 겨울 수온 조절을 위해 사용된다. 해수 가열장치는 부식성이 높고 압력이 높은 곳에 사용하기 위하여 고강도와 내식성이 요구된다. 만약 저장도와 저내식성을 갖게 되면 결국 누설 또는 파손되어 해수오염을 일으킬 수 있다. 대부분의 부식은 정체된 액과 틈이 형성된 부위에서 부식의 발생이 일어난다. 이 연구에서는 430 스테인레스재를 크기 15x20x3mm에 대하여 1N H₂SO₄ + 0.05N NaCl 용액을 사용하여 틈부식을 시험하였다. 틈의 크기는 0.24 x 3 x 15mmL로 하였으며 외부에 300mV 전위를 인가하였다. 실험 결과 틈 부식 유기 시간은 750초로 나타나고, 틈 전위 강화는 -320에서 -399mV로 나타나 부식의 주 원인이 전위강화 기구에 의해 발생하였다.

핵심용어 : 양식장, 가열장치, 스테인리스 강, 틈 부식, 전위강화

Abstract : In recently days, the breed fish farm is increased in the beach side for farming fish. In such a farm, the heater is requested for preventing freezing in cold season. The heating material are requested high corrosion resistance and strength for endurance high corrosive salt and pressure. In case of low corrosion resistance and/or strength, the heating element shall be broke down and eventually make spillage or leaking contaminated salt. In the most cases, crevice corrosion is localized form of corrosion usually associated with a stagnant solution on the micro-environmental level.

In this study, the crevice corrosion of Ferritic type 430 stainless steel is investigated. The size of specimen is 15x20x3mm. Test solution is 1N H₂SO₄ + 0.05N NaCl. The artificial crevice gap size is 0.24 x 3 x 15mmL. Crevice corrosion is measured under applied voltage 300mV(SCE) to the external surface. The result of this study showed that 1) the induced time for initiation of crevice is 750seconds, 2) potential is dropped in the crevice from the top of gap opening from -320 to -399mV. The result confirmed that the potential drop(IR mechanism) in the crevice is one of mechanism for crevice corrosion.

KEY WORDS : fish farm, heater, stainless steel, crevice corrosion potential drop

1. 서 론

식생활 패턴 변화에 따라서 최근 새우나 우럭, 돔 및 송어 등을 양식하는 양식장이 매년 상당히 증가하고 있으며 이런 양식장이 한냉 혹한기에는 얼거나 온도가 저하되어 양식어의 동사 등의 막대한 피해가 발생 할 수 있다. 이런 온도의 감소를 보상하기 위하여 가열장치가 많이 사용되고 있으며 이러한 장비의 열교환기 재료는 아주 높은 내식성과 강도가 요구되고 있다. 만약 가열장치가 부식이나 고압에 견디지 못하고 누설되거나 파손되면 오염된 양식장의 배출수가 양식장으로 유입되어 양식어의 폐사의 원인이 될 뿐만아니라 환경오손을 발생 시킬 수가 있다.

일반적으로 가열기 재료는 구리와 동의 합금인 큐프로니켈, 철과 크롬, 니켈의 합금인 스테인리스, 티탄합금, 니켈 합금 등이 사용될수 있다. 이 논문에서는 이러한 후보 재료의 내식성 연구의 일환으로서 먼저 스테인리스 재료 중 비교적 전열

성이 좋은 페라이트계에 대하여 가장 큰 문제점으로 알려진 틈부식에 대하여 연구하고자 한다. 틈부식이 발생하면 예측하지 못한 사고와 연결되어 인명, 경제적 손실에서 아주 위험할 수도 있다. 이러한 이유로 실험실에서 실시하는 실험 자료들이 어떤 특수한 환경에 국한되는 경우가 많다. 틈부식에 미치는 원인으로서는 용액, 온도, 합금성분, 유속, 재료의 열처리, 염화물의 농도, 음극/양극의 면적비, 틈의 형태, 시험기간, 시험재료의 표면상태 등으로 보고되고 있다.^{1,2,3,4)}

AISI 430 스테인리스는 Fe에 Cr을 주로 합금한 재료로서 용접성, 내식성이 뛰어나고 가공성이 좋을 뿐만아니라 오스테나이트계 SS에 비하여 열전도율이 높기 때문에 최근에 가정용 보일러, 온수가열기 등으로 소비량이 점차로 증가하는 추세에 있다. 그러나 용접이나 확관으로 조립하게 되면 유속이 떨어지거나 정체되는 틈이 형성될 수 있다. 이러한 부식에 대해서 연구가 별로 없으며 또 발생하는 부식의 원인을 규명한 논문은 거의 없다. 따라서 본 논문에서는 인공적으로 틈을 형성시키고, 1N H₂SO₄ + 0.05N NaCl 용액에서 발생하는 분

* 대표저자 : 정희원, baiksy@mmu.ac.kr, 061)240-7282

페라이트 스테인리스강의 틈부식에 대한 연구

백 신 영*

*목포해양대학교 기관시스템공학부

A Study on the Crevice Corrosion for Ferritic Stainless Steel

Shin-Young, Baik*

*Division of Engineering System, Mokpo National Maritime University, Mokpo, 530-729, Korea

요 약 : 최근 양어 양식장은 증가하고 있으며 이러한 곳에 사용할 가열장치는 겨울 수온 조절을 위해 사용된다. 해수 가열장치는 부식성이 높고 압력이 높은 곳에 사용하기 위하여 고강도와 내식성이 요구된다. 만약 저항도와 저내식성을 갖게 되면 결국 누설 또는 파손되어 해수오염을 일으킬 수 있다. 대부분의 부식은 정체된 액과 틈이 형성된 부위에서 부식의 발생이 일어난다. 이 연구에서는 430 스테인레스재를 크기 15x20x3mm에 대하여 1N H₂SO₄ + 0.05N NaCl 용액을 사용하여 틈부식을 시험하였다. 틈의 크기는 0.24 x 3 x 15mmL로 하였으며 외부에 300mV 전위를 인가하였다. 실험 결과 틈 부식 유기 시간은 750초로 나타나고, 틈 전위 강화는 -320에서 -399mV로 나타나 부식의 주 원인이 전위강화 기구에 의해 발생하였다.

핵심용어 : 양식장, 가열장치, 스테인리스 강, 크롬 부식, 전위강화

Abstract : In recently days, the breed fish farm is increased in the beach side for farming fish. In such a farm, the heater is requested for preventing freezing in cold season. The heating material are requested high corrosion resistance and strength for endurance high corrosive salt and pressure. In case of low corrosion resistance and/or strength, the heating element shall be broke down and eventually make spillage or leaking contaminated salt. In the most cases, crevice corrosion is localized form of corrosion usually associated with a stagnant solution on the micro-environmental level.

In this study, the crevice corrosion of Ferritic type 430 stainless steel is investigated. The size of specimen is 15x20x3mm. Test solution is 1N H₂SO₄ + 0.05N NaCl. The artificial crevice gap size is 0.24 x 3 x 15mmL. Crevice corrosion is measured under applied voltage 300mV(SCE) to the external surface. The result of this study showed that 1) the induced time for initiation of crevice is 750seconds, 2) potential is dropped in the crevice from the top of gap opening from -320 to -399mV. The result confirmed that the potential drop(IR mechanism) in the crevice is one of mechanism for crevice corrosion.

KEY WORDS : fish farm, heater, stainless steel, crevice corrosion potential drop

1. 서 론

식생활 패턴 변화에 따라서 최근 새우나 우럭, 돔 및 송어 등을 양식하는 양식장이 매년 상당히 증가하고 있으며 이런 양식장이 한냉 혹한기에는 얼거나 온도가 저하되어 양식어의 동사 등의 막대한 피해가 발생 할 수 있다. 이런 온도의 감소를 보상하기 위하여 가열장치가 많이 사용되고 있으며 이러한 장비의 열교환기 재료는 아주 높은 내식성과 강도가 요구되고 있다. 만약 가열장치가 부식이나 고압에 견디지 못하고 누설되거나 파손되면 오염된 양식장의 배출수가 양식장으로 유입되어 양식어의 폐사의 원인이 될 뿐만아니라 환경오손을 발생 시킬 수가 있다.

일반적으로 가열기 재료는 구리와 동의 합금인 니켈로니켈, 철과 크롬, 니켈의 합금인 스테인리스, 티탄합금, 니켈 합금 등이 사용될수 있다. 이 논문에서는 이러한 후보 재료의 내식성 연구의 일환으로서 먼저 스테인리스 재료 중 비교적 전열

성이 좋은 페라이트계에 대하여 가장 큰 문제점으로 알려진 틈부식에 대하여 연구하고자 한다. 틈부식이 발생하면 예측하지 못한 사고와 연결되어 인명, 경제적 손실에서 아주 위험할 수도 있다. 이러한 이유로 실험실에서 실시하는 실험 자료들이 어떤 특수한 환경에 국한되는 경우가 많다. 틈부식에 미치는 원인으로서는 용액, 온도, 합금성분, 유속, 재료의 열처리, 염화물의 농도, 음극/양극의 면적비, 틈의 형태, 시험기간, 시험재료의 표면상태 등으로 보고되고 있다.^{1,2,3,4)}

AISI 430 스테인리스는 Fe에 Cr을 주로 합금한 재료로서 용접성, 내식성이 뛰어나고 가공성이 좋을 뿐만아니라 오스테나이트계 SS에 비하여 열전도율이 높기 때문에 최근에 가정용 보일러, 온수가열기 등으로 소비량이 점차로 증가하는 추세에 있다. 그러나 용접이나 확관으로 조립하게 되면 유속이 떨어지거나 정체되는 틈이 형성될 수 있다. 이러한 부식에 대해서 연구가 별로 없으며 또 발생하는 부식의 원인을 규명한 논문은 거의 없다. 따라서 본 논문에서는 인공적으로 틈을 형성시키고, 1N H₂SO₄ + 0.05N NaCl 용액에서 발생하는 분

* 대표저자 : 정희원, baiksy@mmu.ac.kr, 061)240-7282

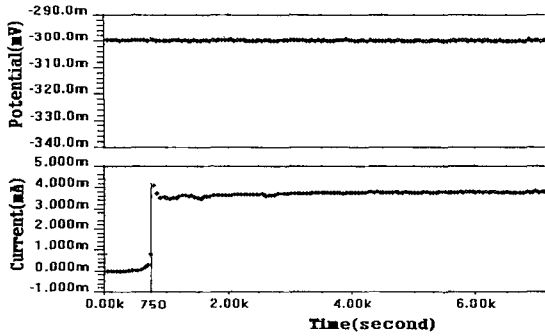


fig. 3 Current-Time Curve for Crevice Corrosion.

틈의 깊이에 따른 전위변화를 Fig. 4에 나타낸다. Fig. 4에서 시료 표면에 -300mV를 인가한 경우 틈내의 전위는 틈 깊이에 관계없이 -350mV 정도로 나타나나 Fig. 3에서와 같이 일단 틈내에서 부식이 발생하면 전위가 급격하게 변화하며 깊이에 따른 전위 변화는 Table 2와 같다. Table 2에서 표면은 -300, 1mm -320, 2mm -350, 3mm -367, 4mm -378, 5mm -387, 6mm -393, 7mm -399 10mm -399 이하 13mm 까지 거의 399mV를 나타내었다. 시간이 750초에서 1500초로 경과한 후 전위 측정에서 앞에서 측정한 750초와 같게 나타났다. 이 경우 최대 전위 차이는 -99mV로 측정되며 이 전위 강하는 Fig. 2의 분극곡선에서 활성화 구간 전위에 해당한다.

Table 2 Potential(SCE, mV) Distribution in a Crevice

Distance(mm)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Potential (mV), 750 sec	-300	-320	-330	-367	-378	-378	-383	-387	-388	-388	-388	-388	-388	-388
Potential (mV), 1500 sec	-300	-320	-330	-367	-378	-378	-383	-387	-388	-388	-388	-388	-388	-388

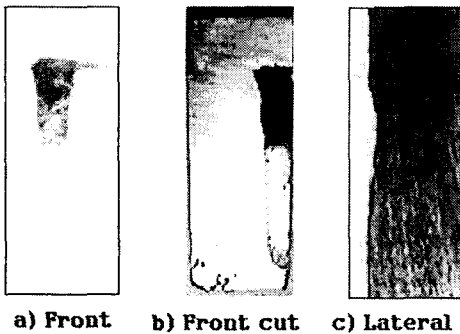


Fig. 4 The Facet of Corrosion Part

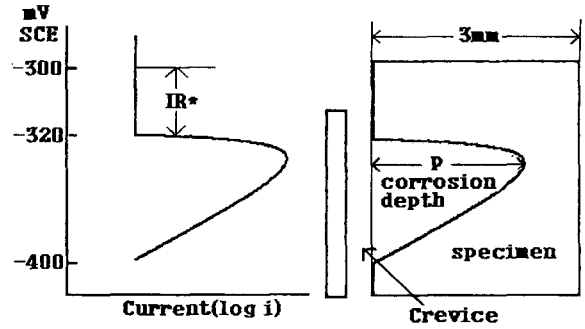


Fig. 5 The Schematic Polarization Curve and Shape of Crevice Corrosion

틈내에서 발생한 부식으로 인한 깊이(p)는 Fig. 4와 같은 현상으로 a)는 앞면 전체, b)는 절단한 앞면, c)는 절단한 옆면 사진이다. 부식 깊이는 최대 1mm 정도로 측정되었다. Fig. 4에서 시료 표면에 가한 전위가 -300mV이며 Flade Potential이 -320mV이므로 전위차이는 약 20mV이다. 따라서 외부인가 전위가 300mV이면 부식이 발생 할 수 있는 임계전위(IR*)는 Pickering 등이(10,11) 밝힌 바와 같이 20mV 정도가 되는 것을 알 수 있다. 경향을 도시하면 Fig. 5와 같다. Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 전위가 임계전위(IR*) 이하로 강하하면 활성화 구간에 놓이며 전류는 급격히 증가하여 부식은 많아진다.(12) 전위강하를 측정한 Table 2에서 1mm를 지나는 깊이에서부터 전위 강하가 20mV 이상이 되고, 재료가 활성화로 되며 부식은 전위강하 때문에 더욱 가속적으로 발생하게 된다.

4. 결론

양식장용 가열기 재료의 생산 전 부식의 발생여부와 발생 기구를 조사하기 위하여 페라이트계 430 스테인리스강에 가로 3, 세로 0.24 높이15mm의 인공 틈을 만들고 1N H₂SO₄ + 0.05N NaCl 용액에서 분극곡선 및 틈부식을 실험한 결과는 다음과 같았다.

1) 분극곡선에서 부식전위는 -457mV(SCE), Active Peak -458mV(SCE), Flade 전위 -320mV(SCE), 파괴전위+860mV(SCE), 부식전류 0.5mA 및 부동태전류 0.06mA로 나타났다.

2) 틈부식이 처음으로 발생하는 시작시간은 750초였으며 틈부식이 발생하고 흐르는 전류는 약 3.5mA로 측정되었다.

3) 시료표면에 페라이트계가 안정한, 부동태 구간의 전위 -300mV(SCE)의 전위를 인가하고 틈부식이 발생한 후 전위 측정에서, 틈이 깊어질수록 전위강하는 증가하며, 이때 발생하는 최대 전위강하는 -99mV(SCE)에 달하였으며, 시간이 증가하여도 전위는 거의 일정하며 변화가 없었다.

4) 틈내에서 전위강하가 발생하고, 전위가 임계전위 이하로

강하하면 틈내 재료에는 환원 상태에서 활성태 구간으로 변하면서 부식은 급격히 증가하였다.

이러한 전위 강하의 원인에 대해서는 틈내에서 환원 반응에 의해 수소가스가 발생하기 때문으로 알려지고 있으나 더욱 많은 연구가 노력된다.

참 고 문 헌

- [1] A.J.Betts, L.H.Boulton, Br. Corrosion Jr.(1993), vol. 28, no. 4, pp.279~295.
- [2] B.G.Ateya, H.W.Pickering(1993), Electrochemical Society Proceeding, vol. 99, no. 7, pp.599~608.
- [3] F.P.Ijsseling(1980), Br. Corrosion Jr. vol. 15, no. 2, pp.51~69.
- [4] J.C.Walton et al(1996), Corrosion Science, vol. 38, no. 1, pp.1~18.
- [5] J.W.Oldfield and W.H.sutton, Br. Corrosion Jr. (1978), vol. 13, no. 1, pp.13~22.
- [6] J.W.Oldfield and W.H.Sutton, Br. Corrosion Jr. (1978), vol. 13, no. 1, pp.13~22.
- [7] J.W.Oldfield and W.H.Sutton, Br. Corrosion Jr. (1978), vol. 13, no. 3, pp.104~111.
- [8] K.Cho and H.W.Pickering(1990), J.Electrochem. Soc. vol. 137, no. 10, pp.3313~3314.
- [9] M.S De SA, C.M.Rangel, Br.Corrosion Jr.(1988), vol. 23, no. 3, pp.186~189.
- [10] R.D.Klassen et al(2001), Electrochimica Acta, vol. 46, pp.3705~3713.
- [11] S.P.Trasatti, F.Mazza, Br. Corrosion Jr.(1996), vol. 31, no. 2, pp.105~111.
- [12] William K. and Howard W.Pickering(1993), J.Electrochem. Soc. vol. 140, no. 11, pp.3134~3139.

원고접수일 : 2004년 03월 30일

원고채택일 : 2004년 06월 14일