

# 선박의 부식과 방식 대책(I)

김기준/한국해양대학교 교수

## 목 차

- I. 서 언
- II. 부식과 방식의 원리
  - 1. 부식이란?
  - 2. 부식의 발생원인
  - 3. 전위(potential)
  - 4. 전위-pH도
- III. 부식의 종류와 특성
  - 1. 균일 부식(uniform corrosion)
  - 2. 갈바닉 부식(galvanic corrosion)
  - 3. 틈 부식(crevice corrosion)
  - 4. 공식(pitting)
  - 5. 침식 부식(erosion corrosion)
  - 6. 응력 부식(stress corrosion)
  - 7. 기타 부식
- IV. 해양환경의 부식특성
  - 1. 해수의 화학적 성질
  - 2. 금속의 해수부식 특성
  - 3. 스테인레스강의 해수부식
  - 4. 해양 대기부식
  - 5. 기타 환경 중 부식
- V. 방식의 종류와 특성
  - 1. 금속의 재질 변화
  - 2. 부식 환경 변화
  - 3. 금속표면의 피복
  - 4. 금속의 전위 변화
  - 5. 방식설계
- VI. 선박의 방식과 방오
  - 1. 선체도장에 의한 방식과 방오
  - 2. 선박의 음극방식
  - 3. 추진기의 방식
  - 4. 해수 발라스트탱크의 방식
  - 5. 선박기관의 부식과 방식
- VII. 소형선박의 부식문제와 그 대책
- VIII. 결 언

## 1. 서 언

선박은 태어나면서부터 자연 환경 중 가장 부식성이 강하다고 하는 해수에서 수명을 다하는 날까지 산다. 그러므로 선체를 비롯한 선박 각 부분을 구성하는 여러 가지 금속들은 심한 부식 손상을

받게 되며 이러한 부식이 때로는 선박의 안전을 위협하기도 한다. 해양이라는 환경은 염분(NaCl)이 주성분이며 이온상태로 물에 녹아 있기 때문에 전도도가 높다. 전기를 잘 통하는 해수는 금속이 부식되는데 부식전류가 흐를 수 있는 매우 좋은 조건을 제공하기 때문에 강물이나 수돗물에 비해

수백에서 수십 배까지 부식속도가 높다. 따라서 관리를 잘못하면 선체 또는 각 기기의 수명은 현저히 짧아지게 되며 수리에 막대한 경비와 시간이 소요되기도 하고, 때로는 안전사고로 이어지기도 한다.

일반적으로 발생하는 부식사고는 방식에 대한 기초적인 이해 부족한 경우가 많다. 왜냐하면 부식사고는 단시간에 일어나는 갑작스런 문제가 아니고 대부분 장기간에 걸쳐 연속적으로 그 중요성이 간과됨으로써 일어나는 손상의 누적에 기인하기 때문이다. 이와 같이 장기간에 걸쳐 일어나는 부식은 초기의 적절한 조치 또는 관리 기회를 놓치면 돌이킬 수 없는 상황으로 이어지는 경우가 대부분이다.

그래서 본고에서는 먼저 금속의 부식에 대한 기초 지식과 함께 부식의 종류별 특성을 알아보고, 환경에 따른 부식특성과 각종 방식종류별 특성을 알아본다. 그리고 선박의 부식과 그 대책에 대해 기술한 다음, 마지막으로 소형 선박에서 발생하는 부식문제와 이에 대한 대책에 대해 언급한다. 내용의 기술에서 비전문가들에게 필요한 수준의 이론과 실용적인 측면에서 접근하고자 노력하였다.

## 2. 부식과 방식의 원리

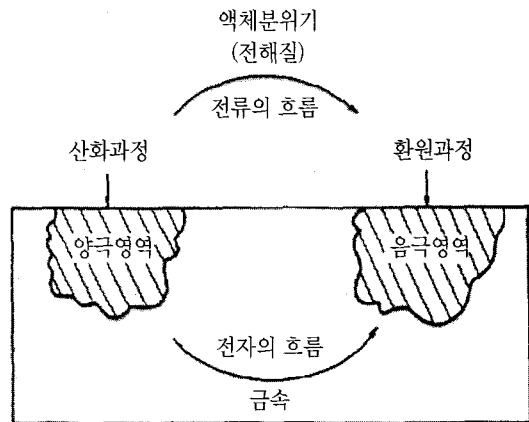
### 2.1 부식이란?

인간이 태어난 고향을 그리워하듯 모든 금속도 금속이 본래 있었던 철광석상태 즉, 산화물상태로 되돌아가려는 경향이 있다. 이것은 물이 위에서 아래로 흘러 에너지가 높은 위치에서 낮은 위치로 자연스럽게 이동해가는 것과 같은 원리로 제철소에서 철광석을 높은 온도로 가열하여 만들어진 철이 다시 에너지가 낮은 산화상태, 즉 부식상태로 돌아가려는 자연적인 성질 때문이다. 그래서 금속의 부식은 자연의 섭리이며 완전히 막을 수 있는 방법도 없다. 다만 우리 인간이 금속을 원하는 용도로 원하는 기간 동안 사용하기 위해 부식을 지연시키는 것뿐이다.

### 2.2 부식의 발생원인

금속이 부식되는 데는 3가지의 조건이 있어야 한다. <그림 1>은 이 3가지의 부식조건을 개괄적으로 보여주고 있다. 즉, 양극(anode)영역, 음극(cathode)영역, 액체분위기(전해질, electrolyte)이다. 금속을 미시적으로 보면 국부적인 에너지 상태가 다르다. 상대적으로 에너지가 높은 부분은 양극(anode)이 되며 에너지를 버리고 안정화 되려는 경향을 가지고 있는데 이것이 바로 산화(oxidation)반응, 즉 부식(corrosion)이다. 이와 반대로 에너지가 낮은 부분은 음극(cathode)이 되는데 이 부분은 양극에 비해 에너지가 낮은 상태이기 때문에 부식되지 않고, 다만 양극에서 일어나는 반응과 대응되는 반응을 일으키게 된다. 즉 환원(reduction)반응이 일어난다.

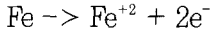
이와 같은 양극과 음극반응이 일어나기 위해서는 양극과 음극사이를 환경적으로 포함하는 전해질이 있어야 하며 금속 내부는 전기적으로 연결되어 있어야 한다. 따라서 부식방지를 위한 방식(corrosion control)에는 이들 회로중 어느 하나를 차단하거나 억제함으로써 가능하게 된다.



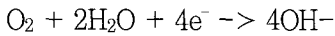
※ 부식의 발생 조건: (1) 양극(anode), (2) 음극(cathode), (3) 전해질(electrolyte)

<그림 1> 금속의 부식 과정

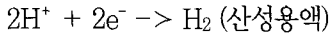
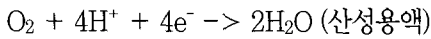
철의 대표적 양극과 음극반응을 보면 다음과 같다. 양극에서는 철이 표면으로부터 떨어져 나와 이온( $Fe^{2+}$ )이 되는 산화반응(부식), 즉 전자발생반응이 일어나고,



음극에서는 이에 대응되는 환원반응, 즉 전자소모반응이 일어나는데, 대표적 음극반응은 환경에 따라 다음과 같은 3가지가 있다.

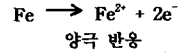
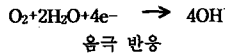
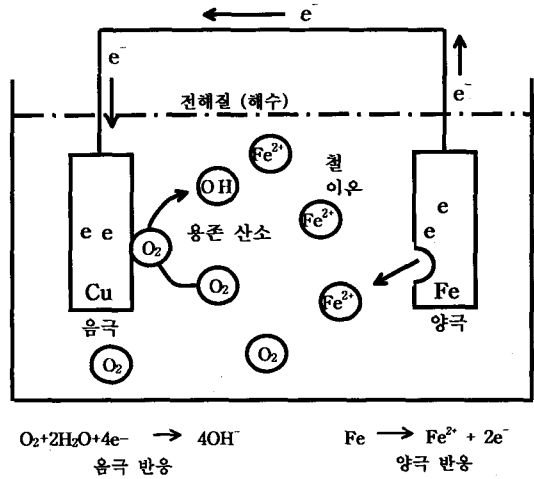


(중성, 알칼리성 용액) - 해수



즉, 용존산소가 있는 중성이나 알칼리 용액인 수돗물, 강물, 바닷물에서는 첫 번째 반응이 주로 일어나고, 산성용액에서는 용존산소의 유무에 따라 두 번째 또는 세 번째 반응이 일어난다. 해수 중 선체부식은 첫 번째 반응이 대부분이나, 선미관과 같이 틈이나 갇힌 부분에서의 부식은 두 번째나 세 번째 반응으로 변해 가면서 가속화되기도 한다.

〈그림 2〉는 철선 선박의 선미부에서 발생하는 양극( $Fe$ , 선체)과 음극( $Cu$ , 프로펠러)의 관계이다. 선체인 철( $Fe$ )은 양극으로 철 이온( $Fe^{2+}$ )이 되면서 부식하며, 음극인 프로펠러( $Cu$ )는 부식하는 대신 철 쪽에서 도선을 따라 이동하여 온 전자가 표면에서 해수 중의 용존산소( $O_2$ )와 물( $H_2O$ )과 반응하여 전자를 소모하면서 수산이온( $OH^{-}$ )을 만든다. 이때 자연해수의 경우 용존산소와 물이 풍부하기 때문에 이 반응은 끊임없이 일어나며, 적절한 방식을 하지 않는다면 철 선체는 계속하여 부식하게 된다. 따라서 선체의 경우 이 부식반응을 막기 위해 선체에 페인팅을 하며 또한 전기방식이라 알려진 음극방식(cathodic protection)을 병행하고 있다. (후술함)



〈그림 2〉 해수 중 철선 선미부 선체( $Fe$ , 양극)와 프로펠러( $Cu$ , 음극)의 반응

### 2.3 전위(potential)

금속의 에너지 상태를 판단하는 기준을 전위(potential)라고 한다. 이 전위는 에너지의 소모량에 역 비례하는 것으로 정의되기 때문에 전위가 낮을수록 에너지 소모량은 많아지는 경향을 갖게 된다. 즉 금속이 부식될 때 에너지 변화식은 다음과 같이 표현된다.

$$G = -nFE$$

여기에서 G: 에너지변화량, n: 전자의 몰수, F: 파라데이 상수, E: 전위(potential)이다. 전위(potential)는 전기의 전압(voltage)과 같은 개념이다. 부식에서 전위는 매우 적은 전압(IV 이하)이기 때문에 전압이라는 말보다는 전기적인 위치 에너지라는 전위를 사용한다. 상기 식에서 에너지가 높을수록 전위(E)는 낮아지는데 이것은 전위가 낮을수록 에너지치가 커 에너지를 버리려는 경향, 즉 부식경향이 커진다는 것을 의미한다.

금속은 종류에 따라 금속고유의 성질이 있다. 부식의 경향을 판단하는 전위도 마찬가지로 금속마다 모두 다르다. 이러한 부식의 경향을 비교하기

위해 사용하는 수치가 바로 전위이다. <표 1>은 여러 금속에 대한 고유의 전위를 비교한 표준 기전력계열(Electro-motive Force series, EMF series)이다. 각 금속이 가지고 있는 고유의 부식 경향을 표준전위(환원전위)로 표시하고 전위가 높은(noble) 금속으로부터 낮은(active) 금속까지 차례로 비교한 표이다. 이 표에서 전위가 높은 금속은 에너지가 낮은 안정된 금속을 의미하며 전위가 낮은 금속은 에너지가 높은, 즉 부식 경향이 큰 금속을 말한다. 따라서 전위가 높은 금속은 음극(cathode)이 되어 부식되지 않으나, 전위가 낮은 금속은 양극(anode)이 되어 부식된다. 이 전위는 수소반응(전위=0.000V)을 기준으로 +와 -가 나뉘어져 있으며 서로 전위차가 클수록 부식 경향이 크다고 간주된다.

<표 1> 표준 기전력 계열 (환전전위 기준)

|                   | Reaction   | Standard Potential, e° (volts vs. SHE) |
|-------------------|--|--|
| Noble             | $Au^{3+} + 3e^- = Au$                            | +1.498                                 |
|                   | $Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$                            | +1.358                                 |
|                   | $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ (pH 0)               | +1.229                                 |
|                   | $Pt^{2+} + 3e^- = Pt$                            | +1.118                                 |
|                   | $NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O$              | +0.957                                 |
|                   | $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$ (pH 7) <sup>a</sup> | +0.82                                  |
|                   | $Ag^+ + e^- = Ag$                                | +0.799                                 |
|                   | $Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$                         | +0.799                                 |
|                   | $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$                        | +0.771                                 |
|                   | $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$ (pH 14)             | +0.401                                 |
|                   | $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$                            | +0.342                                 |
|                   | $Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$                       | +0.15                                  |
|                   | $2H^+ + 2e^- = H_2$                              | 0.0000                                 |
|                   | $Pb^{2+} + 2e^- = Pb$                            | -0.126                                 |
|                   | $Sn^{2+} + 2e^- = Sn$                            | -0.138                                 |
|                   | $Ni^{2+} + 2e^- = Ni$                            | -0.250                                 |
|                   | $Co^{3+} + 2e^- = Co$                            | -0.277                                 |
|                   | $Cd^{2+} + 2e^- = Cd$                            | -0.403                                 |
|                   | $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$ (pH 7) <sup>a</sup> | -0.413                                 |
|                   | $Fe^{2+} + e^- = Fe$                             | -0.447                                 |
|                   | $Cr^{3+} + 3e^- = Cr$                            | -0.744                                 |
|                   | $Zn^{2+} + 2e^- = Zn$                            | -0.762                                 |
|                   | $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$ (pH 14)             | -0.828                                 |
|                   | $Al^{3+} + 3e^- = Al$                            | -1.662                                 |
|                   | $Mg^{2+} + 2e^- = Mg$                            | -2.372                                 |
| $Na^+ + e^- = Na$ | -2.71  |  |
| Active            | $K^+ + e^- = K$                                  | -2.931                                 |

한 예를 들어 선체인 철(Fe)과 프로펠러(Cu)가 만난 경우, 철의 전위는 -0.447V이고 Cu의 전위는 +0.342V이므로 철이 양극이 되고 구리는 음극이 되며 이때의 전위차는 0.789V가 된다. 따라서 이러한 전위차로 양극인 철이 부식하게 된다. 이 기전력계열은 표준상태(25°C, 1기압)에서 측정된 값이며 이때 측정에 사용한 기준전극(reference electrode)은 표준수소전극(saturated hydrogen electrode, SHE)이다. 이 기전력계열에 있는 금속은 합금이 아닌 순금속만 있기 때문에 실용성이 떨어진다. 따라서 해양환경에서의 선박과 같이 특수한 환경에서 금속의 내식성을 비교하기 위해서는 합금을 포함한 다양한 금속에 대해 실제 사용 환경에서의 실용적인 데이터가 필요하게 된다. 이러한 필요에 의해 만들어진 것이 갈바닉 계열(Galvanic Series)이다. <표 2>는 해수 중 각종 금속에 대한 갈바닉 계열표이다. 이 표에서 한 예를 들면 철(Fe)에 비해 대부분의 스테인리스강은 전위가 높으며, 그 중 가장 일반적으로 사용되는 304(18Cr-9Ni, 부동태상태)의 경우 전위가 +0.17V이므로 철의 -0.50V와 전위차가 0.67V나 되기 때문에 스테인리스강과 접촉하고 있는 철은 부식되게 된다. 다른 금속들에 대해서도 어느 금속이든 두 금속이 해수 중에서 만났을 때 그 중 전위가 낮은 쪽이 양극(anode)이 되어 부식되는 경향을 갖게 된다. 따라서 이 표로서 해수 중 어느 금속이 부식될 것인가를 미리 예측할 수 있으며 설계단계에서 가능하면 이러한 갈바닉 현상이 발생하지 않도록 재료를 선정하는 것이 필요하고 부득이 두 금속을 사용해야 하는 경우에는 전위차가 크지 않은 금속들을 선택함으로써 부식문제를 줄일 수 있다.

## 2.4 전위-pH도

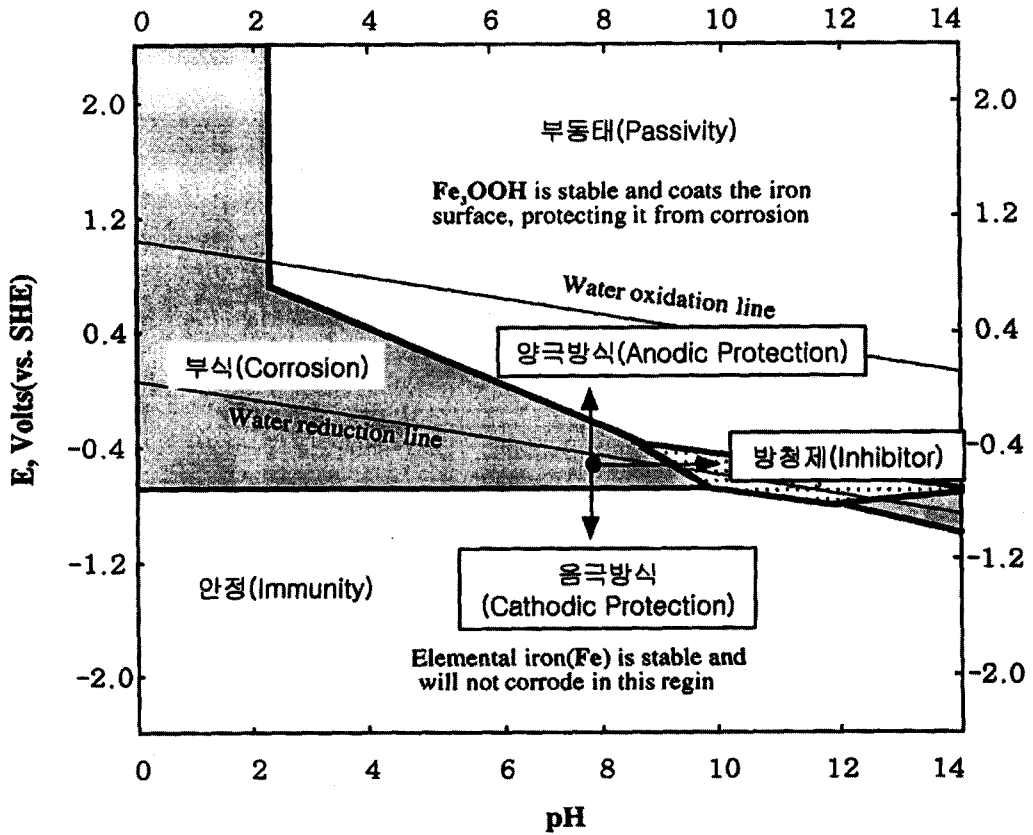
금속의 부식은 환경에 따라 달라진다. 즉 같은 금속이라도 환경에 따라 부식되기도 하고 내식성을 나타내기도 하며 금속의 종류에 따라 이러한

〈표 2〉 해수 중 갈바닉 계열(Galvanic series)

| 금속 재료                     | V (SHE) | 금속 재료                    | V (SHE) |
|---------------------------|---------|--------------------------|---------|
| Mg                        | -1.45   | (Ni활성)                   | -0.12   |
| Mg합금(6Al-3Zn-0.5Mn)       | -1.2    | 황동(30Zn)                 | -0.11   |
| Zn                        | -0.80   | 청동(5~10Al)               | -0.10   |
| Al합금(10Mg)                | -0.74   | 툼바크(5~10Zn)              | -0.10   |
| Al합금(10Zn)                | -0.70   | 동(Cu)                    | -0.08   |
| Al                        | -0.53   | 큐프로니켈(30Ni)              | -0.02   |
| Cd                        | -0.52   | 스테인레스강(3Cr, 부동)          | +0.03   |
| 듀랄루민                      | -0.50   | Ni(부동)                   | +0.05   |
| Fe                        | -0.50   | 인코넬(11~14Cr-1Mn-1Fe)     | +0.08   |
| 탄소강                       | -0.40   | 스테인레스강(17Cr부동)           | +0.10   |
| 회주철                       | -0.36   | Ti(commercial)           | +0.10   |
| 스테인레스강(3Cr, 17Cr, 활성)     | -0.32   | Ag                       | +0.12   |
| 12~15Ni-2~7Cu주철           | -0.30   | Ti(iodide)               | +0.15   |
| 스테인레스강(18Cr-9Ni, 활성)      | -       | 스테인레스강(18Cr-9Ni, 부동)     | +0.17   |
| 스테인레스강(18Cr-12Ni-2Ti, 활성) | -       | 하스텔로이(20Mo-18Cr-6W-7Fe)  | +0.17   |
| Pb                        | -       | 모넬                       | +0.17   |
| Sn                        | -0.30   | 스테인레스강(18Cr-12Mo-Ti, 부동) | +0.20   |
| 황동(40Zn)                  | -0.25   | 흑연                       | -       |
| Mn 청동(5Mn)                | -       | 백금                       | +0.40   |

경향은 또한 달라진다. 따라서 설계단계에서부터 환경에 대한 부식경향을 미리 알 수 있도록 제작된 것이 전위-pH도이다. 〈그림 3〉은 철에 대한 전위-pH도이다. 철선이 바다에 있을 때 철의 전위가 약 -0.44V/SHE 정도이고 해수의 pH가 약 8정도이므로 검은 점의 위치에 있게 된다. 그러므로 해수 중 철은 전위-pH도 상의 부식(corrosion) 영역속에 있으므로 자연 상태에서는 부식된다. 따라서 적절한 방지조치를 하지 않는다면 계속되는 부식으로 수명이 현저히 단축될 것이다. 해수

중 철의 부식방지 방법에는 같은 〈그림 3〉에 화살표로 표시되어 있는 세 가지 방법이 있다. 즉 양극방식(anodic protection)으로 전위를 올려 부동태화(passivation)하는 방법과 알카리 성 방청제(inhibitor)를 첨가하여 pH를 높이는 방법, 그리고 전위를 낮추어 안정역(immunity)으로 가져가는 음극방식(cathodic protection)법이다. 선박의 크기를 막론하고 철선의 경우는 선체의 피복과 함께 음극방식법을 모두 채용하고 있다. 이에 대한 내용은 후술한다.



〈그림 3〉 철의 전위-pH도

### 3. 부식의 종류와 특성

부식은 금속의 종류와 환경 그리고 부식시간에 따라 여러 가지 종류로 나누어진다. 여기에서는 대표적인 부식의 종류를 소개하고 선박과 관련된 내용에 대해 간단히 언급한다.

#### 3.1 균일부식(uniform corrosion)

금속부식의 가장 일반적인 형태이다. 금속표면 전체가 균일하게 부식되는 현상으로 일반부식(general corrosion)이라고도 한다. 균일부식이 발생하면 금속의 두께가 점차 감소하게 되고 어느

한계 이상이 되면 구조적으로 사용불능에 이르게 된다. 그러나 이 부식의 형태는 전면에 걸쳐 균일하게 일어나므로 구조물의 수명이나 보수보강 등의 시기 예측이 가능하기 때문에 위험사고로 이어지는 경우는 드물다. 균일부식과 대응되는 부식이 국부부식(localized corrosion)이다. 이어서 설명하는 갈바닉 부식, 틈 부식, 공식 등이 이에 속하는데 이 국부부식은 부식량이 많지 않으면서도 집중적으로 발생하기 때문에 그 발생과정이 매우 복잡하고 예측하기도 힘들며 갑작스러운 사고를 일으키는 등 위험성이 높다.

균일부식을 방지하기 위해서는 내식재료의 선택, 피복, 음극방식법, 부식억제제의 사용 등이

있는데 선박의 경우 피복과 음극방식법을 겸해서 적용하고 있다.

### 3.2 갈바닉부식(galvanic corrosion)

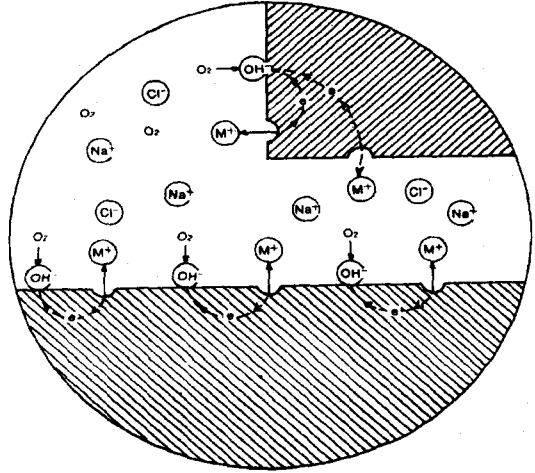
두 가지 서로 다른 금속이 전해 용액 중에서 접촉하게 되면 금속의 전위차에 의해 양극과 음극으로 나누어지게 되며, 이들 사이에 전자 이동이 발생하면서 전위가 낮은 양극이 부식된다. 전위에 의한 부식의 경향은 앞 절의 EMF Series와 Galvanic Series에서 설명한 것과 같다. 갈바닉 부식으로 특히 문제가 되는 것은 부식되는 양극의 면적이 음극에 비해 상대적으로 작을 때, 양극의 부식이 급속도로 빨라지는데 이를 '소양극·대음극 (small anode large cathode)의 위험'이라 한다.

따라서 갈바닉 부식을 방지하기 위해서는 1차적으로 전위차가 적은 금속이 쌍을 이루도록 재료선택을 해야 하며, 부득이 갈바닉 부식을 피할 수 없는 경우라면 양극의 면적이 음극보다 상대적으로 넓도록 설계하여 부식이 넓은 범위에서 일어나게 함으로써 위험한 집중 부식을 줄일 수 있다. 또 하나의 갈바닉 부식을 막는 방법은 두 금속간의 절연이다. 이때 완전한 절연이 되도록 세심한 주의를 기울여야 한다.

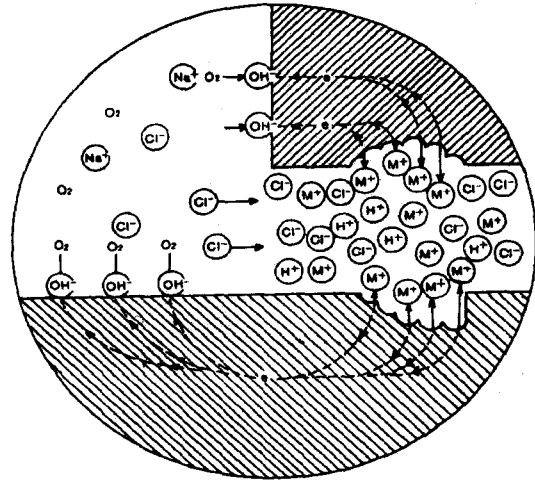
### 3.3 틈 부식(crevice corrosion)

부식 환경에 노출된 금속표면이 틈(crevice)이나 가려진 부분에서 국부적으로 심한 부식이 발생하는 현상을 틈 부식(crevice corrosion)이라 한다. 이 틈 부식은 작은 구멍, 가스켓 표면, 겹쳐진 부분, 침전물 아래, 볼트와 리벳헤드 밑 등 용액이 정체되는 곳에서 주로 발생한다. 그 원인은 틈 내부와 외부의 환경적인 차이에서 기인하는데 특히 용액 속에 녹아 있는 용존산소량( $O_2$ )의 차가 가장 주된 원인이다. 이와 같이 산소의 농도 차에 의해 틈 부식이 발생한다는 의미로 농담전지부식(concentration cell corrosion)이라 부르기도

하는데 이 틈 부식은 염소이온이 있는 환경의 스테인리스강에서 많이 발생한다. <그림 4>는 해수 중금속(M)의 틈 부식 진행과정에 대한 모식도이다.



(a) 틈 부식 초기의 부식과정

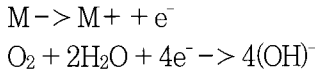


(b) 틈 부식 후기의 부식과정

<그림 4> 틈 부식 진행과정 모식도 틈 내

(a)의 틈 부식 초기에는 틈 내부와 외부의 부식 환경이 같다. 즉, 해수 중에 함유되어 있는 용존산

소량이 같아 금속 M은  $M^+$ 이온이 되면서 양극반응(부식)을 일으켜 전자를 발생하고, 이에 대응되는 음극부에서는 용존산소와 물과 반응하여 전자를 소모하면서 수산화기를 만든다.

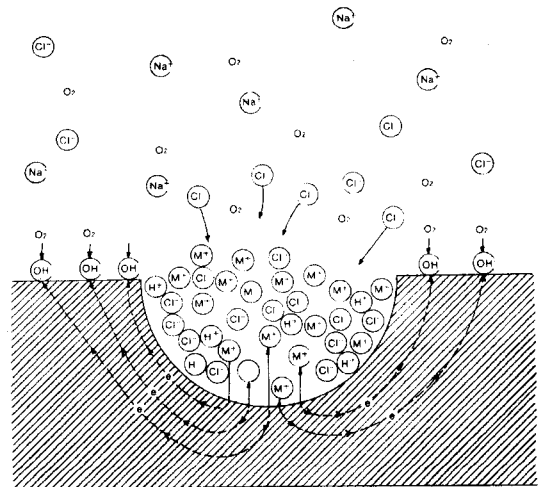


이와 같은 반응이 계속되어 틈 내부의 용존산소가 소모되고 나면 반응에 필요한 용존산소가 틈 외부로부터 확산되어 와야 하는데 틈 입구가 좁기 때문에 용이하게 이동하지 못한다. 따라서 (b)와 같이 틈 내부에서는 금속의 용해반응인 부식이 계속해서 일어나고, 이에 대응되는 용존산소의 소모반응은 틈 외부로 이동하여 발생하게 된다. 이 반응이 시작되면 틈 내부는 금속이온( $M^+$ )의 농도가 현저히 증가하게 되며 양이온인 금속이온의 농도가 증가하면서 외부로부터 음이온을 끌어당기는 힘이 강해진다. 그러므로 해수 중 음이온인 염소이온( $Cl^-$ )이 틈 내부로 유입되는데 틈 내부로 들어온 염소이온은 부식과정에서 발생한 수소이온( $H^+$ )과 반응하여 염산(HCl)을 생성하면서 틈 내부의 pH는 현저히 감소한다. 산성 환경에서 금속의 부식은 더욱 촉진되며, 스테인리스강과 같은 표면에 산화피막(부동태 피막, passive film)이 있는 경우  $Cl^-$ 이온에 의해 쉽게 파괴되기 때문에 pH가 감소하면서 틈 내부에서의 부식은 더욱 촉진된다. 이러한 부식의 가속화 현상을 자기증식(self-propagating) 또는 자동촉매(autocatalytic)과정이라 한다. 중성인 해수의 pH가 약 8정도인데 비해 틈 내부는 pH가 2~3정도까지 산성화될 수 있으며, 이때  $Cl^-$ 이온의 농도는 틈 외부에 비해 3~10까지 많아진다.

최근 보고된 FRP 소형선박의 스테인레스 축계 표면의 이상 부식도 이 틈 부식과 밀접한 관계가 있는 것으로 판단되며 이에 대한 조사와 연구가 진행 중이다.

### 3.4 공식(pitting)

금속표면이 국부적으로 집중하여 부식되는 현상을 공식(pitting)이라 한다. 이 공식은 진행속도가 대단히 빠르기 때문에 짧은 시간에 금속내부로 뚫고 들어가 기계장치를 못 쓰게 한다. 공식은 스테인레스 강이나 알루미늄과 같이 표면에 부동태 피막을 가지고 있는 금속에서 주로 일어난다. 따라서 앞에서 설명한 틈 부식과 매우 유사한 부식 발생 과정을 가지고 있는데 <그림 5>는 공식발생 과정을 설명하는 모식도이다.



<그림 5> 공식(pitting) 발생 과정의 모식도

공식이 시작되는 원인은 여러 가지가 될 수 있으나 어떤 이유로든 일단 공식이 시작되면 그 공식이 진행되어 가는 과정은 틈 부식과 같이 자기증식(self-propagating) 또는 자동촉매(autocatalytic)작용으로 발전하여 가속화된다. <그림 5>와 같이 금속표면의 어느 부분이 부식되어 핏(pit, 공식 공)이 발생하면 그 핏의 내부와 외부의 환경차가 틈 부식과 유사하게 된다. 따라서 핏 내부의 용존산소가 먼저 소모되고 나면, 핏 내부와 외부의 용존산소차로 인해 핏 내부에서는 양극반응인 금속 용해반응(부식)이 일어나고, 핏 외



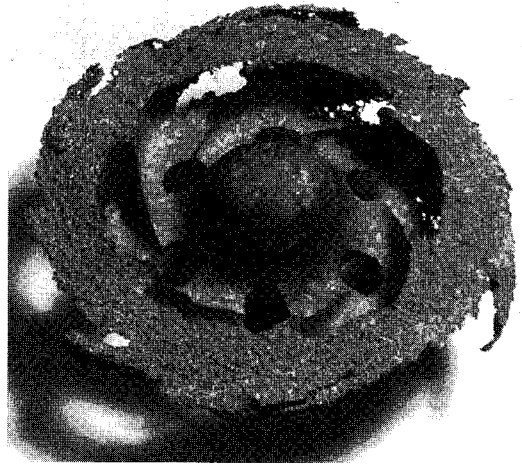
부에서는 용존산소와 물과 반응하여 전자를 소모하는 반응이 일어난다. 핏 외부에서의 전자소모반응과 핏 내부의 부식반응이 계속되면, 핏 내부는 금속이온(양이온) 농도가 높아져 외부에서 유입해온 염소이온(음이온)과 반응하면서 pH가 저하한다. 그러므로 핏 내부의 부식은 더욱 가속화되면서 핏의 깊이가 깊어져 가게 되며 핏의 깊이가 깊어질수록 핏 내부와 외부의 환경적(용존산소량) 차는 더 커져 공식속도는 더욱 가속된다.

부식되는 금속 중량의 관점에서 공식에 의한 부식량은 균일부식에 비해 아주 미량이나, 깊이 방향으로 가속해서 발생하기 때문에 구조물 또는 기계를 천공하여 사용불능 상태가 되게 한다. 따라서 부식의 종류 중 가장 치명적인 부식의 하나이다. 공식이 주로 발생하는 금속은 틈 부식과 마찬가지로 스테인레스 강이나 알루미늄과 같이 표면에 부동태피막이 있는 금속이다. 특히 해수와 같이 염분이 있는 환경에서 염소이온은 부동태를 파괴하는 주된 역할을 하기 때문에 그 피해가 크다. 스테인레스 강의 경우 크롬(Cr)과 니켈(Ni)의 함량이 많아질수록 내식성이 커지므로 해수 중 304 스테인레스 강보다 Ni 함량이 많은 316강이 공식에 대한 저항성이 더 크나 이것으로 근본적인 공식문제를 해결하기는 어렵다.

### 3.5 침식부식(erosion corrosion)

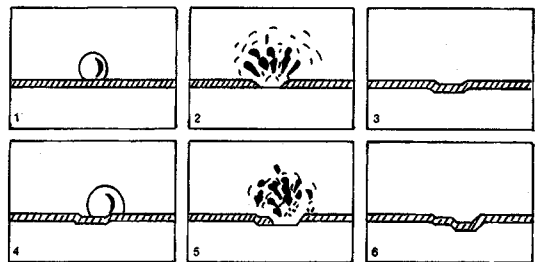
침식부식이란 유체의 운동에 의해 금속의 부식속도가 증가하는 현상이다. 선박의 프로펠러(propeller), 펌프의 임펠러(impeller) 등 유체 내에서 운전되는 기계는 빠른 유체의 영향으로 표면 피막이 손상을 입게 되며 새로 노출된 표면은 유해성분에 의해 부식피막을 형성한다. 그런데 이렇게 생긴 피막은 다시 유체흐름에 의해 손상되어 제거되는데, 이렇게 유체에 의한 기계적 피막제거와 새로운 피막 형성 과정이 반복되면서 손상의 정도는 더해 간다. 이러한 침식부식이 주로 발생하는 장소는 앞에서 언급한 프로펠러와 임펠러 이

외에도 교반기, 열교환기 배관 및 굴곡된 파이프 등이 있으며 재료의 종류, 구조, 유속의 세기, 충격 정도에 따라 영향을 받는다. <그림 6>은 침식부식된 펌프의 임펠러를 보여주고 있다.



<그림 6> 펌프의 임펠러 침식부식 손상

선박의 프로펠러나 임펠러에 발생하는 캐비테이션(cavitation)도 이 침식부식의 한 형태인데 그 발생 메카니즘을 소개하면 <그림 7>과 같이 6단계로 나누어 설명할 수 있다.



<그림 7> 캐비테이션 부식의 6단계

1단계: 캐비테이션으로 금속 표면에 기포(증기포) 발생

2단계: 압력이 낮은 기포가 소멸되면서 금속표면에 충격을 주어 피막 파괴

- 3단계: 파괴된 금속표면이 부식되면서 새로운 피막 형성
- 4단계: 캐비테이션에 의해 기포가 다시 발생
- 5단계: 기포가 파괴되면서 금속표면의 피막을 다시 파괴
- 6단계: 노출된 금속표면이 다시 부식되면서 새로운 피막 형성

이러한 과정이 반복되면서 금속표면의 손상은 깊어져 가며, 심한 경우 프로펠러나 임펠러의 블레이드(blade)가 절단되는 손상을 일으키기도 한다. 캐비테이션 부식을 막기 위해서는 금속표면에 압력차가 크게 발생되지 않도록 설계하거나, 내식성이 높은 재료를 선정하며, 금속 표면이 거칠어지지 않도록 연마(기포발생장소 제거)하기도 하며, 또는 음극방식 방법도 있다.

### 3.6 응력부식(stress corrosion)

응력부식이란 부식환경에서 금속이 응력을 받아 그 손상이 가속화되는 현상을 말하며, 특히 이렇게 해서 발생한 균열을 응력부식균열(stress corrosion cracking)이라 한다. 이 응력부식이 중요한 이유는 부식손상이 응력에 의해 가속화되기 때문이다. 부식환경이 아닌 공기중에서는 손상을 전혀 일으키지 않는 정도의 작은 힘이라도 부식환경에서는 금속 부식을 가속화할 수 있다.

응력부식의 정도와 종류는 금속의 종류와 부식환경에 따라 다양하게 나타나기 때문에 일률적으로 설명하기는 어렵다. 같은 환경이라도 응력부식이 심한 금속이 있는가 하면 그렇지 않은 금속이 있으며, 모든 금속에 대해 응력부식을 일으키는 환경은 존재하지 않는다. 또한 응력부식은 순금속에는 거의 나타나지 않으며 주로 합금에 발생한다. 응력부식의 예로는 보일러에서 발생하는 가성취화(caustic embrittlement), 황동에 발생하는 계절균열(season cracking) 등이 있으나, 일반적으로 응력부식이 균열에 이르지 않는다

해도 응력받는 부분은 그렇지 않은 부분보다 부식속도가 빨라진다.

응력부식에 의한 손상을 세분하면 세가지로 나눌 수 있다. 그것은 응력부식균열(stress corrosion cracking), 부식피로(corrosion fatigue) 및 수소취화(hydrogen embrittlement)이다. 응력부식균열은 인장응력 등 정적인 응력을 받는 금속이 부식환경에서 파손되는 것이며, 부식피로는 반복하중을 받는 금속이 부식환경에서 부식과 균열 등으로 성장하여 파괴에 이르는 것이다. 성수대교 사고나 선박의 선체 파손사고와 같은 것들이 이에 속한다. 교량의 경우 운행하는 차량에 의해 오랫동안 반복하중을 받으며 빗물 등 부식환경에 의해 손상을 입게 되며, 선체의 경우 선박자체의 중량과 파도 등에 의해 작용하는 응력이 운항 중 장기간 반복됨으로써 선체 파괴에 이를 수 있다. 그리고 수소취화는 수소가 발생하는 환경에서 금속내부로 침투한 수소로 인해 균열되는 현상으로 고장력강 등 강도가 높은 금속에 많이 발생한다.

이 세가지중 우리 주변에서 가장 빈번이 일어나는 것은 부식피로(corrosion fatigue)이다. 설계강도상으로는 전혀 손상이 일어나지 않는 낮은 응력(힘)에서도 반복적인 하중에 의해 서서히 금속이 손상되어 가는데 이때 또 하나의 문제점은 이러한 부식피로 파괴는 진행과정에서 외관상으로 발견하기 어렵다는 것이다. 손상의 기미가 전혀 보이지 않다가 전체가 갑자기 파손되기 때문에 대형 사고로 이어지는 경우가 있다. 또한 우리 사회에서 일어나는 크고 작은 고장이나 파손사고의 많은 부분이 바로 이 피로파괴로 인한 것이므로 이러한 사고가 발생하지 않도록 재료의 선정이나 설계상의 주의가 필요하며, 특히 적절한 방식은 매우 중요하다. 해수 중에서의 피로파괴는 공기중과 비교하여 대략 10배정도 빠른 것으로 알려져 있으므로 선박에서는 선체뿐만 아니라 선내의 각종 펌프나 기계를 사용할 때 해수에 의한 부식피로 현상을 고려하여 설계와 운전을 해야 할 것이다.

### 3.7 기타 부식

그 외에 여러 가지 형태의 부식이 있으나 그 중에서 선택부식(selective leaching)과 입계부식(intergranular corrosion)의 두가지에 대해서만 간단히 설명을 붙인다.

선택부식(selective leaching)이란 합금 중의 한 성분이 선택적으로 부식되는 현상이다. 가장 자주 볼 수 있는 것으로는 황동(Cu-Zn 합금)에 있어서 Zn의 부식이다(dezincification). 황동은 약 70%의 동과 30%의 아연으로 구성되어 있는데 이 두 금속 중 전위가 낮은(부식성이 강한) 아연이 갈바닉현상에 의해 선택적으로 부식된다. 이러한 선택부식에는 부식되는 모양에 따라 층형(균일 탈아연부식)과 플러스형(국부 탈아연부식)이 있다. 선택부식은 갈바닉부식과 매우 유사한 부식이나 합금원소간의 미시적인 갈바닉 현상이라는 점이 다르다.

금속을 미시적으로 관찰하면 수많은 결정립들로 이루어져 있다. 이러한 결정립들은 처음 금속이 만들어질 때 형성되며 그 후 가공이나 열처리 과정을 거치면서 변형되어 최종 결정립이 된다. 금속의 결정립은 그 금속의 강도를 포함한 기계적

성질과 전기화학적 성질인 내식성 등 사용 목적에 따라 다르게 만들어 진다. 이러한 결정립들 사이의 경계를 입계(grain boundary)라 하는데 입계부식(intergranular corrosion)이란 이 입계를 따라 발생하는 부식을 말한다. 입계부식의 원인은 입계가 국부적으로 금속원자의 불연속 부분이므로 에너지가 높은 불안정한 상태이며 또한 금속제조 과정에서 불순물 등이 모이기도 하고, 열처리 과정에서 입계를 따라 변형이 생기기도 한다. 대표적인 입계부식의 하나는 304 스테인레스강(18Cr-8Ni)에서 발생하는 크롬 결핍에 의한 부식이다. 용접이나 열처리 등 400-800°C의 온도 구간에서 스테인레스강은 입계부식이 발생하기 쉬운 상태로 예민해 지는데 이것은 이 온도 구간에서 Cr이 입계를 따라 석출되면서 그 주위에 있는 Cr이 그 역할을 못하게 하므로 내식성이 떨어져 부식을 일으킨다. 용접할 때도 이러한 부식이 발생할 수 있는데 이것을 용접부식(weld corrosion)이라 한다. 따라서 이러한 부식을 막기 위해서는 용접 등 재료에 열을 가했을 때에는 후열처리를 하거나 입계부식에 대한 내식성이 있는 재료를 선정하는 것이 필요하다.

〈다음 호에 계속〉