

Micro Capillary Tube 방법을 이용한 430 스테인레스강 틈의 폭변화에 따른 틈부식의 전기화학적 평가

나 은 영[†]

한국해양대학교 대학원

(2003년 8월 25일 접수: 2003년 9월 24일 채택)

An Electrochemical Evaluation on the Crevice Corrosion of 430 Stainless Steel with Variation of Crevice Wide by Micro Capillary Tubing Method

Eun-Young, Na[†]

Korea Maritime University

(Received August 25, 2003 : Accepted September 24, 2003)

초 록

본 연구는 전기화학적 실험측정으로 페라이트계 430 스테인레스강 시험편에 인위적으로 틈을 형성시켰다. 부식용액은 1N H₂SO₄+0.1N NaCl 전해액을 사용하였고, 각 시험편의 틈의 크기를 달리하였다. 전기화학적 평가방법은 -600 mV/SCE에서 정방향으로 +1,200 mV/SCE까지 주사속도 600 mV/hr로 동전위 분극시험을 실시하여 부식전위, 부동태 전류밀도 등의 부식거동을 분석하였다. 그리고 정전위 분극시험을 실시하여 부동태 구간 전위 -200 mV/SCE를 일정하게 인가 한 후, 틈내에 부동태 전류밀도와 틈부식 발생시간을 계측하였다. 실험방법에 있어 Micro capillary tube(MCT)를 이용한 방법으로 틈내 각 지점의 전위를 틈 깊이에 따른 틈내부의 전위강하(IR Drop)에 주목하고, STS 430 스테인레스강 금속에 대한 분극특성과 연계하므로써 틈부식의 발생 원인을 '전위의 이동'의 관점에서 규명하였다.

Abstract : In this study, the IR drop theory was adopted to explain the initiation of crevice corrosion in the framework of IR drop in crevice electrolyte. Furthermore, the electrochemical polarization was measured to study the mechanism of crevice corrosion for type STS 430 stainless steel. Test method adopts under condition that the size of specimen is 10×20×5 mm, in 1N H₂SO₄+0.1N NaCl solution, and the artificial crevice gap sizes are three kinds, the Micro capillary tube size is inner diameter 0.04 mm, outer diameter 0.08 mm. Crevice corrosion is measured under the applied voltage of passivation potential -200 mV/SCE, resulted from anodic potentio-dynamic polarization to the external surface along the crevice. The potential difference was measured by depth profile by Micro capillary tube which inserted in the crevice. The obtained results of this study showed that 1) As artificial crevice gap size became narrow, the current density was increased, whereas no crevice corrosion was found in the crevice gap size 3×0.5×16 mm in 1N H₂SO₄+0.1N NaCl solution at 20°C 2) potential of the crevice was about from -220 to -358 mV, which is lower than that of external surface potential of -200 mV. The results so far confirms that the potential drop(so-called IR drop) in the crevice is one of the major mechanisms the process of crevice corrosion for 430 stainless steel.

Key words : IR Drop(Potential drop), Micro capillary tube, Current density, Ferrite stainless steel

1. 서 론

페라이트계 스테인레스강은 상온에서 열처리를 실시하여도 체심입방(Body centered cubic)구조를 지니며, 12~30% Cr을 함

유하는 Fe-Cr계 합금이다.¹⁾ 그리고 Cr량을 증가시키면 내식성, 가공성 및 용접성이 좋아지고 강도가 증가하며, 가격이 비싼 Ni를 사용하지 않으므로 소재가 저렴하다는 장점이 있다. 또한 오스테나이트계 스테인레스강은 고온의 염화물 환경하에서 응력부식균열(SSC)에 매우 민감하나 페라이트계 스테인레스강은 같은 환경에서의 SSC에 대해 저항성이 큰 것으로 알려져 있다.²⁻⁴⁾ 따라서 자동차부품, 가정용 전기기구 및 온수가열기 등에 이르기까지 그 소비량이 점점 증가하고 있다.

[†]E-mail: naey1004@empal.com

한편, 금속과 금속 또는 금속과 비금속 사이에 존재하는 틈에서 생기는 틈부식은 부식 발생시간, 장소 및 생성된 부식의 전파속도와 방향이 불규칙적이라는 특징 때문에 틈부식 현상을 연구하기가 매우 어려울 뿐만 아니라 많은 연구 노력에도 불구하고, 그 원인을 완전히 이해하지 못하고 있는 실정이다.⁵⁾ 더구나 페라이트계 스테인레스강의 경우 그 수효가 점점 증가하고 있는데도 불구하고, 틈부식 관련 연구는 거의 없는 실정이다.

일반적으로 틈부식은 틈내에서 용존산소의 환원이 부동태 전류와 관련된 산화반응과 균형을 이루어 진행된다. 확산에 의한 틈용액의 산소충전속도가 산소소모속도에 미치지 못하게 되면 산소고갈이 발생하는 탄소-산화기^{6,7)}로서 산소소모반응은 틈 내부에서 산성용액에서는 $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$, 중성이나 알칼리 용액에서 $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ 의 환원반응에 따라 산소가 소모되어 틈 내부에서는 산소가 희박하게 되고, pH가 증가되며 부동태 피막 형성을 방해하게 된다. 틈내의 산화반응은 $M \rightarrow Mn^{n+} + ne^-$ 으로 여기에서 M은 금속원소로서 Fe, Cr, Ni, Mo 등이다. 양 반응은 전체적으로 $Mn^{n+} + 2H_2O \rightarrow M(OH)^{(n-1)+} + H_3O^+$ 의 반응을 하게 된다. 이 반응이 진행되면 틈 내부에서는 양이온들의 농도가 증가되고 이러한 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 등이 보고한 바가 있다.⁸⁾ 이동한 Cl^- 이온이 H_3O^+ 와 결합하면 $H^+ + Cl^- \rightarrow HCl$ 의 반응으로 HCl이 생성되어 틈 내부의 용액은 점점 산성이 강하게 되며 이러한 반응으로 부동태 피막이 공격을 받으면 파괴된다. 이렇게 피막이 파괴되기 시작하는 기간이 틈부식 유기기간으로 알려지고 있다.^{9,10)} 한편 틈부식 시험 방법에 따라 항시 재현성이 문제가 되고 있어서 틈부식 진행 기구를 설명하는데 상당한 어려움을 갖고 있는 것이 현실이다. 특히, 현재까지 틈용액의 화학적 변화에 의한 틈부식 진행 기구에서는 전위 강하(IR Drop)이론과 연계된 틈내의 전위강하 현상을 수치해석방법과 실험적으로 증명해 보인 연구가 국내에서 Lee, J. B., Baik, S. Y.등이 제안된 바는 있으나 틈의 크기에 따른 틈부식의 전기화학적 평가에 관한 연구보고는 부족한 실정이다.^{11,12)}

전위강하 기구는 부동태화된 시험편의 외부 표면과 이미 존재하는 틈내부의 전위차에 관심을 두고 있다. 즉, 어떠한 조건 하에서 틈내부쪽으로 특정 거리만큼 이동한 위치에서는 활성 틈부식이 발생할 수 있고, 시험편의 외부 표면은 여전히 부동태 상태를 유지한다는 것이다.

따라서, 본 연구에서는 페라이트계 스테인레스강 중 최근 점점 그 응용이 확대되고 있는 가운데 틈부식 시험법의 재현성에 문제가 되고 있는 STS 430 스테인레스강을 연구 대상 재료로 하였다. 이때 시험편에 인위적으로 틈의 크기를 달리하여 형성시키고, 부식 환경적 주요 인자인 일정용액에서 부동태 틈 내부에서의 정전위 변화에 대한 전기화학적 기법을 이용하여 실험을 행하였다.

즉, 분극측정에 의해 틈부식 발생 시간 및 전류 밀도의 변화값을 측정하고, 틈내부에 Micro capillary tube (MCT)를 삽입하는 방법을 통하여 틈내의 전위차를 계속하므로써 전위강하와 연계된 틈부식의 발생기구를 고찰하고자 한다.

2. 시험편 제작 및 실험방법

본 실험에 사용한 시험편은 가로 10, 세로 20, 두께 5 mm의 페라이트계 STS 430 스테인레스강으로서 그 화학적 성분과 기계적 성질은 Table 1과 Table 2에 각각 나타낸다.

시험편은 ASTM G 5-87에 의한 분극시험용으로 시험편 뒷면에 분극시험용 연결선인 구리선을 경납 접합시킨 후 에폭시로 절연 피복하였다.¹³⁾ 시험편 표면은 사포 #1,200까지 연마하고 최종 산화알루미늄(Al_2O_3) 분말로 경면 연마하였으며 시험직 전 알코올로 세척하여 유지분을 제거하였다. 그리고 시험편에 인위적으로 플렉시글라스(Plexiglass)를 사용해 제작된 틈을 부착하였고, 틈 깊이에 따른 전위 측정을 위하여 내경 0.04 mm, 외경 0.08 mm의 MCT를 시험편 틈내에 삽입하였다. 이때 틈의 크기 가로 3 mm, 깊이 16 mm는 일정히 하고 폭을 0.1 mm, 0.2 mm 및 0.5 mm 세 종류로 다르게 하였다.

전기화학적 평가방법은 -600 mV/SCE에서 정 방향으로 +1,200 mV/SCE까지 주사속도 600 mV/hr로 동전위 분극시험을 실시하여 부식전위, 부동태 전류밀도 등의 부식거동을 분석한 후, 정전위 분극시험을 실시하여 틈내에 부동태 전류밀도와 틈부식 발생 시간을 측정하였다. 이때 부식용액은 표면의 부동태화를 위해 1N H_2SO_4 를 사용하였고, 부동태피막을 파괴하는 할로젠이온 중 Cl^- 이온이 첨가된 0.1N NaCl 농도를 혼합하였다. 그리고 용존산소의 유무에 따른 부식의 발생변화를 실험하기 위해 대기 중에 노출상태와 N_2 (질소)가스를 150 cm^3/min 속도로 시험 30분전부터 공급하여 거의 탈기된 상태에서 실험을 실시하였다. 실험장치는 Gamry사의 Potentiostat CMS-100 전기화학적 부식측정시스템을 사용하여 실시하였는데 기준전극으로 포화칼로멜전극(Saturated calomel electrode, SCE)을 사용하였고, 대극으로는 탄소봉(Carbon electrode)을 사용하였다.¹⁴⁾ Photo 1은 틈부식 시험장치와 시험편의 외형도 사진이다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 동전위 분극시험

STS 430스테인레스강을 1N H_2SO_4 +0.1N NaCl 용액에서 탈기상태와 비탈기상태로 분극시험결과 동전위 분극곡선은 Fig. 1과 같다. 그 결과를 정리하여 Table 3에 나타낸다. 즉, 탈기하지 않은 상태가 탈기된 용액에 비해 임계전류밀도(i_{crit})값과 부동태 전류밀도(i_p)값은 감소하였으나, 부식전위(E_{cor})값과 공식전위(E_b)값 및 부동태 전위 시작 구간은 탈기와 탈기하지 않은 상태에서 큰 차이가 없었다. 이때 용존산소 농도는 용존산소측정기로 측정한 결과 대기 중에 노출된 용액 중에는 용존산소농

Table 1. Chemical composition of specimen.

Chemical composition	Cr	C	Mn	N	Ni	Mo	P	S	Si	Fe
STS 430	16.46	0.055	0.50	0.017	0.32	0.0024	0.035	0.004	0.36	Balance

Table 2. Mechanical properties of specimen.

Mechanical property	Yield strength (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation(%)	Hardness(Hv)
STS 430	280	560	38	195

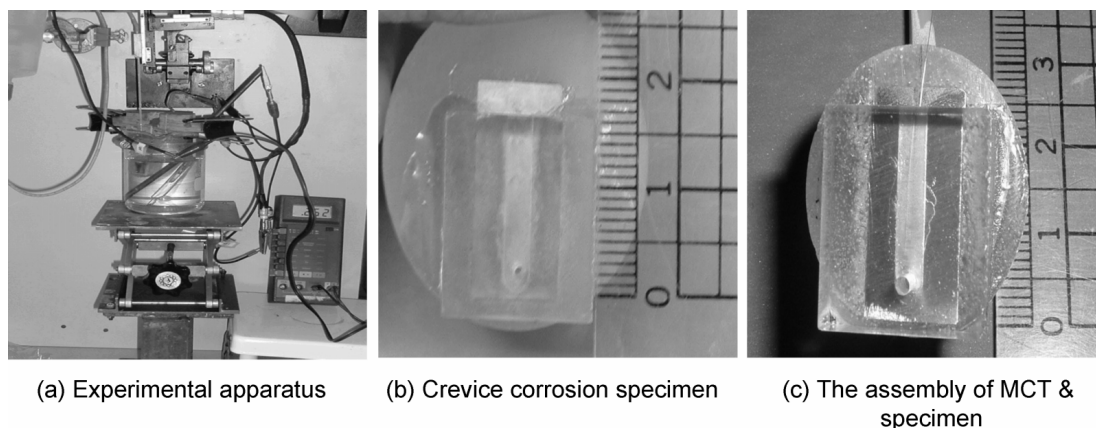


Photo 1. Experimental apparatus and specimen mounted of crevice corrosion test.

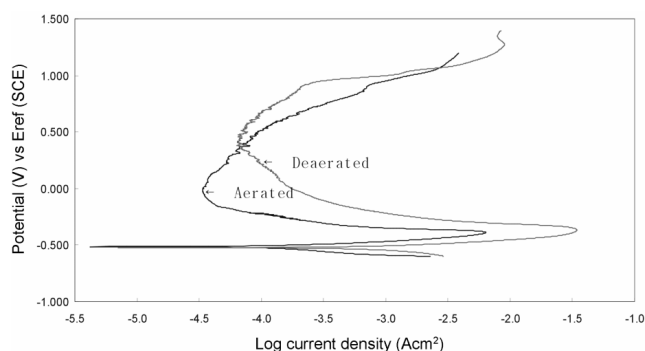


Fig. 1. Comparison between aerated & deaerated conditions for STS 430 in 1N H₂SO₄+0.1N NaCl.

도가 7.89 ppm이었으며, 탈기상태에서는 2.33 ppm으로 측정되었다.

3.2. 정전위 분극시험

부식용액 1N H₂SO₄+0.1N NaCl의 탈기유무에 관계없이 부동태 구간의 전위인 일정전위 -200mV/SCE를 인가한 후, 틈의 크기를 가로 3 mm, 깊이 16 mm로 일정히 유지하고, 폭을 0.1 mm, 0.2 mm 및 0.5 mm로 변화시키면서 정전위 분극시험을 실시하여 시간변화에 따른 틈내의 전류 변화를 측정하였다. 그리고 정전위 분극시험시 부식용액은 대기 중에 노출된 탈기하지 않은 상태이다. 따라서 틈의 크기에 따른 정전위 분극시험 결과는 Fig. 2와 같다. 이러한 틈의 크기에 따른 틈부식 발생시간과 틈내에서 발생하는 최대 전류밀도 값을 조사하여 Table 4에 나타낸다.

Table 3. Anodic polarization data for aerated & deaerated conditions in 1N H₂SO₄+0.1N NaCl for STS 430.

Condition	Corrosion potential (mV/SCE)	Critical current density (mA/cm ²)	Passivation current density (mA/cm ²)	Break downpotential (mV/SCE)
Aerated	-531	6.31	0.03	924
Deaerated	-539	25.12	0.06	921

Table 4. Potentiostatic test data for current density-time of STS 430 in 1N H₂SO₄+0.1N NaCl with variation of crevice size.

Data	0.1 mm	0.2 mm	0.5 mm
Crevice corrosion initiation time (sec)	905	1,408	-
Maximum current density (mA/cm ²)	5.50	1.87	Passivation condition

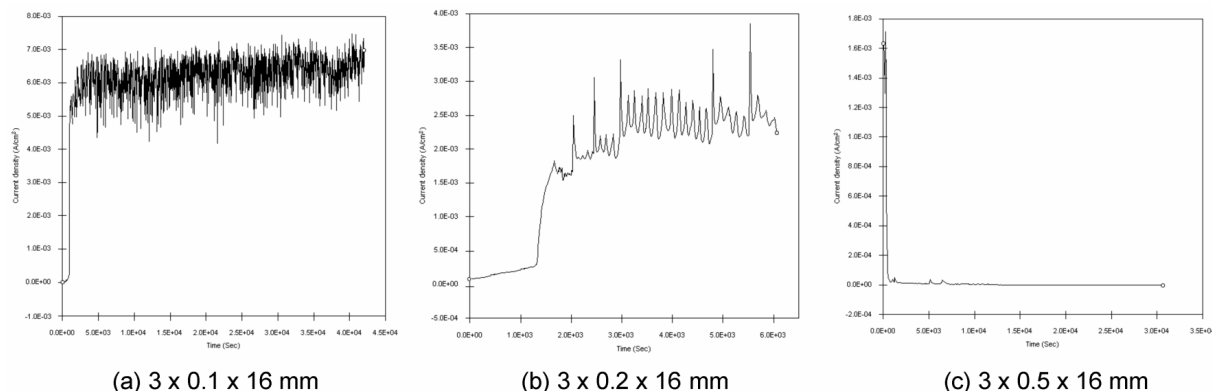


Fig. 2. Current density-time curve for crevice corrosion of STS 430 in 1N H₂SO₄+0.1N NaCl at 20°C with various crevice sizes.

Table 4에서 틈부식 발생시간을 살펴보면 0.1 mm, 0.2 mm의 경우 각 905초(15분), 1,408초(23분)에서 틈부식이 발생하였다. 반면, 0.5 mm의 경우시험기간 32,000초(9시간)내에 전류의 급격한 변화가 발생하지 않았다. 즉, 틈부식이 발생하는 임계 틈 크기 값은 0.2~0.5 mm 사이임을 알 수 있었다. 그리고, 틈내에서 발생하는 최대 전류밀도값을 살펴보면 0.1 mm, 0.2 mm의 경우 각 5.50, 1.87 mA/cm²였으나 0.5 mm에서는 부동태 전류밀도값을 유지하였다.

이와 같이 틈의 크기가 적을 경우 틈내부와 틈외부는 Cl⁻ 이온농도차, 용존산소농도차 등의 농도전위가 형성되어 틈부식이 발생한 것이다.^{6,7)} 반면, 틈이 어느 정도 증가하는 경우 틈내부와 틈외부가 용액의 이온이나 산소 등이 잘 이동하여 농도차이가 감소함에 따라 틈부식이 발생하지 않는 것으로 사료된다.

3.3. Micro capillary tube 방법에 의한 틈내 전위측정

틈부식이 발생한 틈의 크기 0.1 mm, 0.2 mm에서 틈부식 발생원인을 규명하고자 미세한 Micro capillary tube를 이용해 틈내에 삽입하는 방법으로, 틈 상부로부터 틈 깊이에 따른 전위변화를 측정하였다. 그 측정한 결과값을 Table 5에 나타낸다. Table 5의 결과값을 검토하면 틈의 깊이에 따른 전위강하를 측정할 수 있었다. 실험 결과 중 최대 전위차이를 보인 틈의 크기 가로 3 mm, 폭 0.1 mm 및 깊이 16 mm의 경우를 살펴보면, 틈 최상부는 인가전위인 -200 mV/SCE가 시험편 표면으로부터 1 mm인 경우 -225 mV/SCE로 전위가 강하되기 시작하였고, 9 mm인 경우 -358 mV/SCE까지 전위강하가 일어났다. 반면 9 mm 이하 13 mm까지 거의 -358 mV/SCE를 나타나 최대 158mV 전위가 낮아졌다.

이와 같이 외부인가 전위가 부동태구간 전위 -200 mV/SCE이면 부식이 발생할 수 있는 임계전위차(IR*)는 최소 20 mV 이상이 되어야 하는 것을 알 수 있다. 또한 틈내부의 전위가 틈 입구보다 강하되었고, 이 강하된 전위 구간이 분극곡선의 활성태 구간에 놓이게 되어 부식이 발생하게 된 것으로 판단된다.

이러한 틈내 전위강하 원인은 용액 내에서 특정 공격성 이온(주로 Cl⁻과 H⁺)의 이동을 조장하여 국부적인 틈내 화학을 변화시켜, 부동태 피막이 파괴되었고, 이런 이온들의 이동에 따른 틈내부와 틈외부와의 전위차이가 발생하여, 틈내부 용액에서의 전위가 틈외부보다 강하됨으로써 일어난 것으로 사료된다.

또한 부식 환경적 인자인 부식용액과 온도는 일정히 하고, 틈의 크기만을 달리하여 실험한 결과, 틈의 크기에 따른 전위강하 값은 틈의 크기가 적을수록, 틈의 깊이가 깊을수록 전위강하 값은 커지는 경향을 보였다. 따라서 틈부식 발생에 있어 중요한 인자는 틈의 기하 조건인 틈의 폭과 깊이인 것으로 판단된다. 그리고 틈 크기에 따라 틈부식 발생 시간이 민감하게 영향을 받는 것을 알 수 있었다.

한편 전위강하에 의한 부동태 파괴기구는 Pickering과 Frankenthal 등에 의해 틈내부에서 이온종(Fe²⁺, FeOH⁺, H⁺, OH⁻, Na⁺ 그리고 Cl⁻ 등)은 확산, 전기적 이동, 화학반응에 지배를 받게 되어 틈 입구와 틈 바닥에서 전위차가 발생하여 부동태 피막은 파괴되고, 틈부식이 발생 할 것이라고 이론적, 수학적 모델링으로 전위강하 기구를 제안하고 하였다.¹⁵⁾ 또한 Pickering은 철계합금의 전위가 임계전위차 이상(IR > Δφ*)으로 강하되면 전류밀도는 급격히 증가하여 틈을 지닌 금속은 부식이 많아진다고 이론적으로 보고하였다.¹⁶⁾ 그러나 본 연구는 틈 용액의 화학적 변화에 의한 틈부식 발생이론에서는 설명하기 곤란하였던, 틈 바닥과 틈 입구 사이의 높은 전위차를 MCT를 이용한 새로운 방법으로 틈내의 전위강하를 직접 측정한 후 틈부식 발생 원인을 정성·정량적인 전기화학적 방법으로 이론을 실증할 수 있었고, 틈의 크기에 따른 틈부식 발생 기구를 틈내부와 틈외부와의 '전위차이(IR Drop)'로 규명하였다.

3.4. 틈부식 시험 후 표면형태 관찰

430 스테인레스강 틈내에서 발생한 부식상태를 틈의 크기에 따라 Photo 2에 나타낸다. 이때 틈의 크기 0.1 mm와 0.2 mm의 경우 틈부식 발생표면의 형태는 틈 입구가 틈 바닥보다 부식이

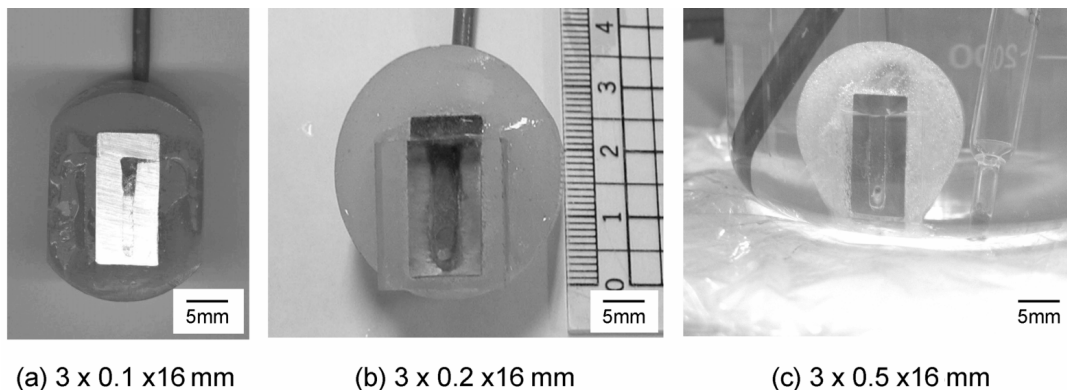


Photo 2. Surface of crevice corrosion specimen in 1N H₂SO₄+0.1N NaCl for STS 430 with various crevice size.

Table 5. Potential(mV/SCE) distribution with crevice depth from the opening of crevice for STS 430 in 1N H₂SO₄+0.1N NaCl with various crevice sizes.

Size (mm)	Depth (mm)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Max.IR Drop
0.1		-200	-225	-242	-260	-284	-302	-319	-340	-355	-358	-358	-358	-358	-358	158mV
0.2		-200	-220	-237	-259	-278	-300	-312	-324	-328	-330	-330	-330	-330	-330	130mV

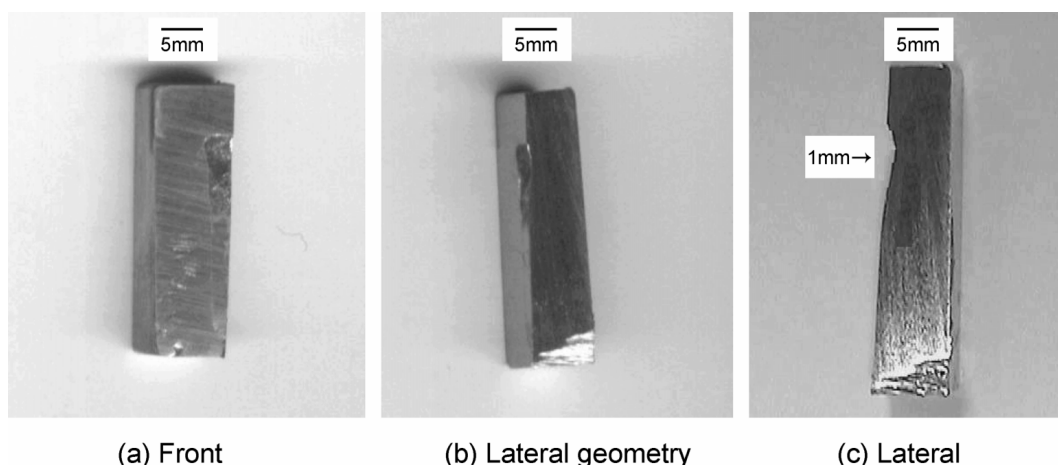


Photo 3. The front and lateral facet of crevice corrosion in 1N H_2SO_4 +0.1N NaCl at 20°C for STS 430 with, crevice size $3 \times 0.1 \times 16$ mm.

심한 경향을 보였다. 반면 틈의 크기 0.5 mm의 경우 부식이 발생되지 않았다. Photo 3은 틈 크기 0.1 mm인 시험편 사진으로 (a)는 절반으로 절단된 시험편의 앞면 (b)는 틈부식 부위를 입체감 있는 형상으로 측면에서 촬영 (c)는 시험편의 틈부식된 깊이 측정을 위해 측면에서 촬영한 사진이다. 따라서 틈부식된 시험편의 최대 깊이는 틈입구 표면으로부터 1 mm 정도로 계측되었다.

4. 결 론

Micro capillary tube 방법을 이용한 틈의 크기에 따른 패라이트계 스테인레스강 틈부식을 정전위 분극시험과 MCT방법에 의해 전기화학적 측면에서 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 용액의 탈기여부에 따른 결과 탈기된 경우가 탈기하지 않은 경우에 비해 i_{crit} (임계 전류밀도)값과 i_p (부동태 전류밀도)값은 증가하였으나, E_{cor} (부식전위)값과 E_b (공식전위)값 및 부동태 전위 시작 구간 값은 큰 차이가 없었다.

2. 틈이 좁을수록 틈부식이 발생하는 시간이 단축되고, 전류밀도값은 증가하였다. 그러나 틈의 크기 0.5 mm 경우 틈부식이 발생되지 않았다. 즉, 틈부식이 발생하는 임계 틈 크기는 0.2~0.5 mm 사이임을 알 수 있었다.

3. 시험편 표면에 부동태 구간인 -200 mV/SCE 전위를 인가하여도 일정 시간 후 틈내에서 부동태피막이 파괴되었다. 이러한 틈부식 발생에 대하여 틈외부로부터 틈깊이에 따른 전위 변화를 측정한 결과, 임계전위차 20 mV 이상이 되면 틈내부는 활성상태 구간에 놓이게 되어 전류밀도가 증가하면서 부식이 급격히 증가하였다. 따라서 틈내 금속의 부식부위는 전위강하에 의해 활성영역에 놓이게 되어 부식이 증가되는 것을 알 수 있었다.

4. 틈내 최대 전위강하 값은 틈의 크기 0.1 mm, 0.2 mm인 경우 각 158 mV, 130 mV로 나타났으며, 틈이 좁을수록 전위강하 값은 증가하였다. 또한, 정전위 분극시험결과 틈내에서 시간별, 전류밀도 변화시점과 틈내 깊이 위치별 전위차 변화시점은 일치하였다.

참고문헌

- W. F. Smith, Principles of Materials Science and Engineering", McGraw-Hill, pp. 55-93 (1990).
- Metal hand book, "Properties and selection of Stainless Steel", ASTM, 3, 5 (1980).
- J. L. Lu, Y. C. Lou and M. B. Lves, *Mater. Perform*, **31**(10), 44 (1992).
- M. Watson and J. Postlethwaite, "Corrosion", **46**(7), 522 (1990).
- N. Stolica, *Corrosion. Sci.*, **9**, 205 (1969).
- A. J. Betts, L. H. Boulton, *Br. Corrosion Jr.*, **28**(4), 279 (1993).
- S. P. Trasatti, F. Mazza, *Br. Corrosion Jr.*, **31**(2), 105 (1996).
- M. S. De SA, C. M. Rangel, *Br. Corrosion Jr.*, **23**(3), 186 (1988).
- J. W. Oldfield and W. H. Sutton, *Br. Corrosion Jr.*, **13**(1), 13 (1978).
- J. W. Oldfield and W. H. Sutton, *Br. Corrosion Jr.*, **13**(3), 104 (1978).
- S. Y. Baik and E. Y. Na, "Korean society of Marine engineers" **27**(3), 447 (2003).
- J. B. Lee, "The corrosion science society of korea" Jr., **26**(1), 26 (1997).
- Standard Test G 5-87, Annual Book of ASTM Standards, **3**(2), 79 (1989).
- Operator's Manual, "CMS-100 Framework Software", The Gamry Instruments, Inc., 1994.
- H. W. Pickering and R. P. Frankenthal, *J. Electrochem. Soc.*, **119**(10), 1297 (1972).
- B. G. Ateya, H. W. Pickering, *Electrochemical Society Proceeding* 99-27, 599-608 (1993).