

온도변화에 따른 AISI 304SS의 틈내 전위강하에 관한 연구

나 은 영†

(원고접수일 : 2003년 9월 8일, 심사완료일 : 2003년 10월 6일)

A Study on the IR Drop in Crevice of AISI 304 Stainless Steel by Temperature Variation

Eun-Young Na†

Key words : Austenitic stainless steel(오스테나이트계 스테인레스강), Current density(전류밀도), IR drop(전위 강하; potential drop), Micro capillary tube(미세 모세관)

Abstract

As the results of recent industrial development, many industrial plants and marine structures are exposed to severe corrosion environment than before. Especially, under the wet environment, crevice corrosion damage problems necessarily occur and encourage many interests to prevent them.

In this study, the electrochemical polarization test was carried out to study characteristics of crevice corrosion for AISI 304 stainless steel in various solution temperatures.

The results are as follows : 1) as the solution temperature increased in 1N H₂SO₄, the passive current density and critical current density were increased, whereas corrosion potential and break down potential were nearly constant. 2) as the solution temperature increased, the induced time for initiation of crevice corrosion was shortened. 3) The potential range in the crevice was -220mV/SCE to -380mV/SCE according to the distance from the crevice opening, which is lower than that of external surface of -200mV/SCE.

1. 서 론

오스테나이트계 스테인레스강은 일반적으로 우수한 내식성을 나타내나 해수분위기에서 사용될 경우 공식과 틈부식 및 응력부식 등의 국부적 손

상이 있다. 즉, 응력부식은 일반적으로 60°C 이상의 온도와 인장응력이 존재하는 곳에 한정되거나 공식이나 틈부식은 온도 또는 응력이 없는 곳에서 발생 할 수 있다는 점에서 사용상 문제가 되고 있다^{1,2)}. 이러한 손상 반응은 Gasket contact surfaces, 플

† 책임저자(목포해양대학교) E-mail:naey1004@empal.com, T : 061)279-9886

랜지, 열교환기의 Tube와 Tubesheet 틈사이 및 용접 스래그 등으로 인하여 발생하는 틈새 등에서 주로 발생한다³⁾. 특히, 이와 같은 부식 환경에 노출된 금속 표면이 유속의 흐름이 정체된 부분에서는 다른 노출부나 평면에 비하여 부식이 더욱 심해진다. 이때 유속이 정지 또는 속도가 아주 느린 부분은 양극반응이 일어나며 부식된다. 또한 이렇게 부식이 일어나는 양극의 면적이 총 노출 표면적에 비하여 적을 때에는 단위면적당의 전류밀도가 증가하게 되어 부식 속도가 급격히 증가하면서 심한 국부적인 부식이 발생한다.

그 원인으로는 부식용액의 할로겐이온 (Cl⁻, Br⁻, F⁻)과 산화제(Fe⁺⁺, Cu⁺⁺, Hg⁺⁺) 등이 부식 속도를 가속화시키고, 산소의 농도 차이로 틈내의 pH가 낮아지고, 농도차에 의한 Nernst equation 즉, $\Delta E = E_2 - E_1 = (RT/nF) \times \ln(k_2/k_1)$ 과 같은 유도 기전력의 발생에 의해 금속의 부동태 피막이 국부적으로 파괴되면 부식 속도는 더욱 증가된다⁴⁾. 최근에는 할로겐 원소가 없는 분위기에서도 틈새 부식의 진행이 보고 되고 있다. 그리고 틈부식이 발생하는 원인으로는 용액의 성분, 온도차이, 합금성분, 유속, 재료의 열처리, 염화물의 농도, 음극/양극의 면적비, 틈의 형태, 시험기간, 시험재료의 표면상태 등으로 보고되고 있다^{5~9)}. 한편, 틈용액의 화학적 변화에 의한 틈부식 진행 기구에서는 전위 강하(IR Drop)이론과 연계된 틈내의 전위강하 현상을 수치적 모델링과 실험적으로 증명해 보인 연구가 국내에서 Lee.J.B., Baik.S.Y. 등이 제안된 바는 있으나 가장 많이 사용되는 오스테나이트계 스테인레스강의 용액 온도 변화에 따른 틈부식의 전기화학적 평가에 관한 연구보고는 부족한 실정이다^{10,11)}.

따라서 본 연구에서는 해양 환경에서 스테인레

스강 사용량이 많아짐에 대비하여 오스테나이트계 스테인레스강 부식용액의 온도조건을 달리하여 인위적으로 제조한 틈에서 발생하는 틈부식의 거동을 분극시험을 실시하여 전기화학적으로 평가하였다. 그리고 틈부식 발생 후 새롭게 시도한 실험방법으로 미세한 Micro capillary tube(MCT)를 틈내에 삽입하여, 틈내 길이 1mm간격의 전위를 정밀 계측하므로써 틈부식 발생원인을 틈내부와 틈외부와 의 서로 다른 전위차이로 해석하였다.

2. 실험방법

시험에 사용한 시험편은 오스테나이트계 AISI 304 스테인레스강으로 그 화학적 성분과 기계적 성질은 Tabel 1과 같다.

틈부식에 사용한 시험편은 가로 10mm, 세로 20mm, 두께 5mm로 절단한 후 표면을 사포지로 No. 1200까지 습식 연마하고, 틈의 크기는 가로 3mm, 깊이 16mm, 폭을 0.2mm로 인위적으로 제작하였으며 틈의 재료는 플렉시글라스(Plexiglass)를 사용하였다. 그리고 틈이 부착된 시험편에 틈 깊이에 따른 전위 측정을 위해 사용되는 MCT(Micro capillary tube)를 틈내에 삽입시켰다. 틈부식 시험조건중 부식용액은 부동태 형성을 위해 1N H₂SO₄ 전해질을 사용하였고, 용액의 온도는 온도 가열기와 조절기를 사용하여 20℃, 30℃ 및 50℃로 달리하였다.

분극실험 장치는 CMS-100 software와 Gamry사의 Potentiostat를 이용하여 실시하였다. 여기서 기준전극은 포화카로멜전극(Saturated calomel electrode, SCE)을, 대극은 고밀도 탄소봉을 사용하였다. 이때 동전위 분극시험의 인가 전위는 -600mV/SCE에서 +1,000mV/SCE까지 0.167

Table 1 Chemical compositions and mechanical properties of AISI 304 specimen.

| Chemical composition (wt.%) | C | Mn | Si | Ni | Cr | P | S | Fe |
|-----------------------------|----------------------|------|------------------------|------|------|----------------|-------|---------------|
| | 0.07 | 1.10 | 0.52 | 8.02 | 18.2 | 0.029 | 0.004 | Balance |
| Mechanical property | Yield strength (MPa) | | Tensile strength (MPa) | | | Elongation (%) | | Hardness (Hv) |
| | 620 | | 294 | | | 58 | | 225 |

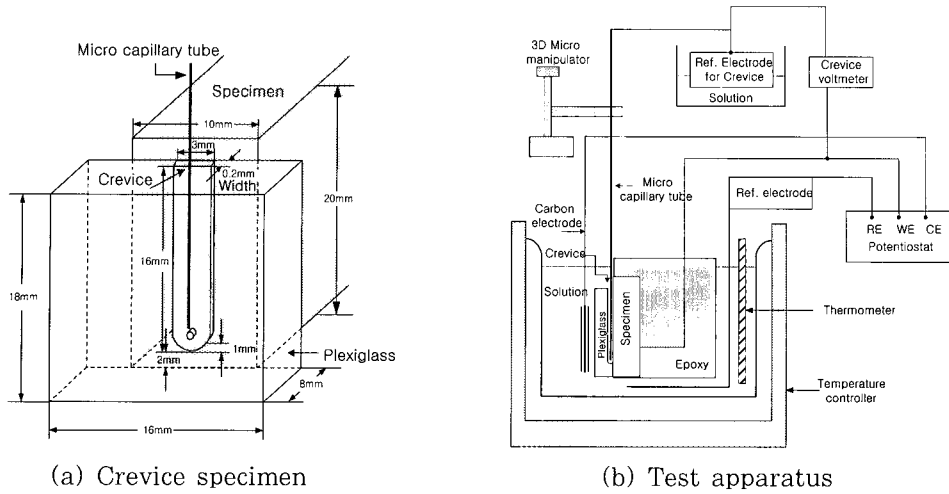


Fig. 1 Schematic diagram of crevice corrosion test apparatus and specimen.

mV/sec 주사속도로 양극분극을 측정하였다. 그 후 부동태 구간의 일정전위를 인가하는 정전위 분극시험을 실시하여 틈부식 발생시간과 전류밀도값을 측정하였다. 그리고 틈부식 발생 시험편 틈내에 MCT를 삽입하여 틈내의 서로 다른 전위 값을 측정하였다. 이때 MCT 크기는 내경 0.04mm, 외경 0.08mm였다. Fig. 1은 시험편과 실험장치의 개략도이다.

3. 실험 결과 및 고찰

AISI 304 스테인레스강 시험편을 1N H₂SO₄ 용액에서 온도를 20℃, 30℃ 및 50℃로 변화시킨 분극시험결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이에 따른 결과 값은 Table 2와 같다. Table 2에서 용액 온도가 20℃, 30℃ 및 50℃로 상승할수록 임계 전류밀도(*i_{crit}*)값은 0.009, 0.03 및 0.05mA/cm²로 증가하였고, 부동태 전류밀도(*i_p*)값도 0.003, 0.012 및 0.022mA/cm²로 증가하였으나 부식전위 (*E_{corr}*)와 공식전위 (*E_b*)는 큰 차이가 없었다. 부식용액의 온도가 증가하면 화학 반응속도 즉, 부식속도는 온도에 대하여 지수적으로 증가한다¹²⁾. 반응속도에 따른 Arrhenius 반응식에 의해

$$v = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{1}$$

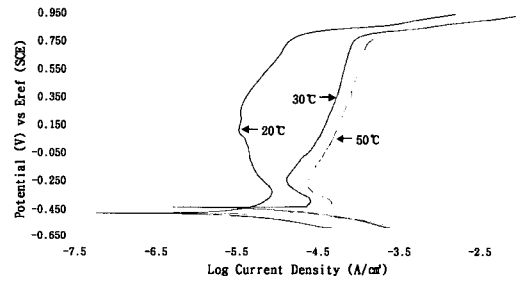


Fig. 2 Effect of solution temperature on the anodic polarization behavior for AISI 304SS in 1N H₂SO₄ under aerated condition.

Table 2 The results of polarization in 1N H₂SO₄ with various solution temperature for AISI 304SS.

| Data Temp. | Corrosion potential (mV/SCE) | Critical current density (mA/cm ²) | Passivation current density (mA/cm ²) | Break down potential (mV/SCE) |
|---------------|------------------------------|--|---|-------------------------------|
| 20℃ | -478 | 0.009 | 0.003 | 794 |
| 30℃ | -462 | 0.03 | 0.012 | 750 |
| 50℃ | -481 | 0.05 | 0.022 | 732 |

$$\ln v = \ln A - \frac{Q}{RT} \tag{2}$$

여기서, *v* : 반응속도(rate)
A : 상수(constant)

- Q : 활성화에너지(activation energy)
- R : 기체상수(universal gas constant, 0.082 l atm/mol · °K)
- T : 절대온도(absolute temperature)

즉, 반응속도율의 대수값은 절대온도의 역수 (1/T)의 함수로 나타낼 수 있다. 그러므로 어느 임의의 두 온도에서의 반응속도를 알면 활성화에너지(Q) 및 절편 ln A 값도 알 수 있고, 다른 온도에서의 반응속도도 알 수 있다. 또한 부식속도 (v)는 전류밀도(i)와 비례하므로

$$\ln i = \ln A - \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (3)$$

로 표시할 수 있다.

Table 2의 값을 (3)식에 대입하면 Fig. 3과 같다. Fig. 3에서 온도가 상승할수록 부동태전류밀도(ip)값, 임계전류밀도(icrit)값 및 부동태 구간인 -200mV/SCE의 전류밀도값은 (3)식과 같이 일정한 변화를 하게 되어 부식속도(v)가 빨라지는 것을 알 수 있다.

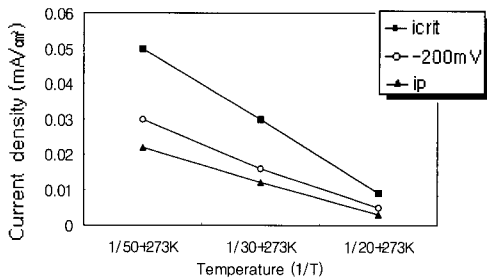


Fig. 3 Current density vs. temperature curve for AISI 304SS in 1N H₂SO₄ solution.

Fig. 2의 부동태 구간 전위인 -200mV/SCE를 인가하여 정전위 분극시험을 실시하였고, 그 결과 용액의 온도변화에 따른 정전위 분극곡선을 Fig 4에 나타내었다. Fig 4의 용액온도 변화에 따른 틈부식 발생시간과 틈내에서 발생하는 최대 전류밀도 값을 조사하면 Table 3과 같다.

Table 3 The results of potentiostatic curve for current-time of AISI 304SS in 1N H₂SO₄ with different solution temperature.

| Data \ Solution temp. | 20°C | 30°C | 50°C |
|---|-------|-------|------|
| Crevice corrosion initiation time(sec) | 3,870 | 2,520 | 560 |
| Maximum current density (mA/cm ²) | 1.91 | 2.59 | 4.42 |

Table 3에서 용액 온도가 20°C, 30°C 및 50°C로 상승할 경우 틈부식 발생시간은 각각 3,870초(1시간 9분), 2,520초(42분) 및 560초(9분)로 측정되었다. 그리고 틈내에서 발생하는 최대 전류밀도 값은 각각 1.91, 2.59, 및 4.42mA/cm²로 측정되었다. 따라서 온도가 증가할수록 틈내의 부식 발생시간이 빨라지면서 부식량은 증가하는 것을 알 수 있었다. 틈부식 발생원인을 규명하기 위하여 틈내의 전위를 틈 상부로부터 틈 깊이에 따른 전위 변화를 측정하여 결과값을 Table 4에 나타내었고, Fig. 5에 도시하였다.

Table 4에서 틈의 깊이에 따른 전위 강하를 산출할 수 있다. 용액의 온도 20°C, 30°C 및 50°C로 변화시켜 틈내 전위를 측정된 결과 최대 전위강하

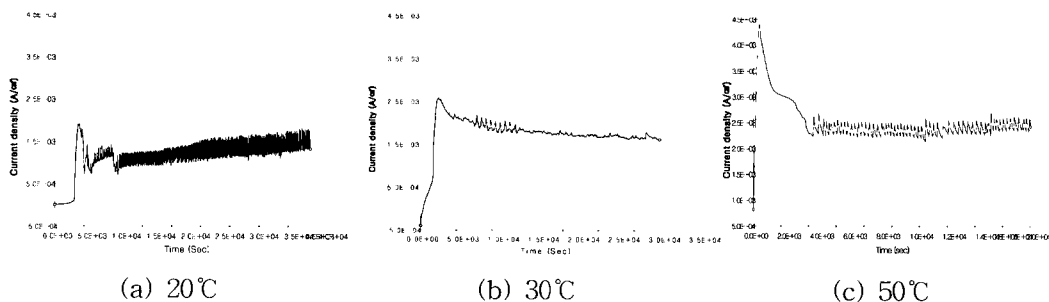


Fig. 4 Current density-time curve for crevice corrosion in 1N H₂SO₄ with temperature variation.

Table 4 Potential distribution with crevice depth from the opening of crevice for AISI 304SS in 1N H₂SO₄ at various temperatures.

| Depth (mm) \ Temp. (°C) | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | Max. IR Drop |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|--------------|
| 20 | -200 | -220 | -238 | -250 | -261 | -280 | -295 | -311 | -320 | -328 | -328 | -328 | -328 | -328 | 128mV |
| 30 | -200 | -221 | -236 | -248 | -265 | -288 | -305 | -321 | -333 | -345 | -345 | -345 | -345 | -345 | 145mV |
| 50 | -200 | -225 | -242 | -262 | -284 | -311 | -332 | -350 | -369 | -380 | -380 | -380 | -380 | -380 | 180mV |

값은 각각 128mV, 145mV 및 180mV로 나타났다. 즉, 틈내 전위는 틈 최상부의 인가전위인 -200mV/SCE가 시험편 표면으로부터 1mm인 경우 -220mV/SCE로 저하되기 시작하여 9mm인 경우 -380mV/SCE까지 저하되었다.

이 낮은 전위는 용액의 온도변화에 따른 동전위 분극곡선 Fig. 2에서 살펴보면 이 전위 구역은 활성화 구역에 놓이게 된다. 즉, 부동태 피막이 활성화 상태에 접하게 되어 부동태 피막 형성이 방해되면서 부식이 심하게 된 것으로 사료된다. 그리고 이러한 부동태화된 시험편의 외부 표면과 틈내부의 전위차 발생은 틈부식 생성을 유도하는 전위강

하에 따른 전해성 틈부식(electrolytic crevice corrosion)이 발생한 것으로 볼 수 있다^{13,14)}.

따라서 전위강하에 의해 활성화영역으로 도달하면서 틈내에서 부식이 발생하게 된다. 즉, 틈외부의 금속표면을 양극분극시켜 부동태상태를 유지하여도 틈내부에서는 전위가 강하되어 활성화되는 전위구간에 놓이게 되므로써, 부식이 집중적으로 일어난 것이다. 용액의 온도 변화에 따른 틈부식 발생 후 시험편 표면 Morphology 사진을 Photo. 1에 나타내었다.

Photo. 1에서와 같이 틈외부는 부동태 상태를 유지하였으나 틈내부는 부동태 피막이 파괴되어

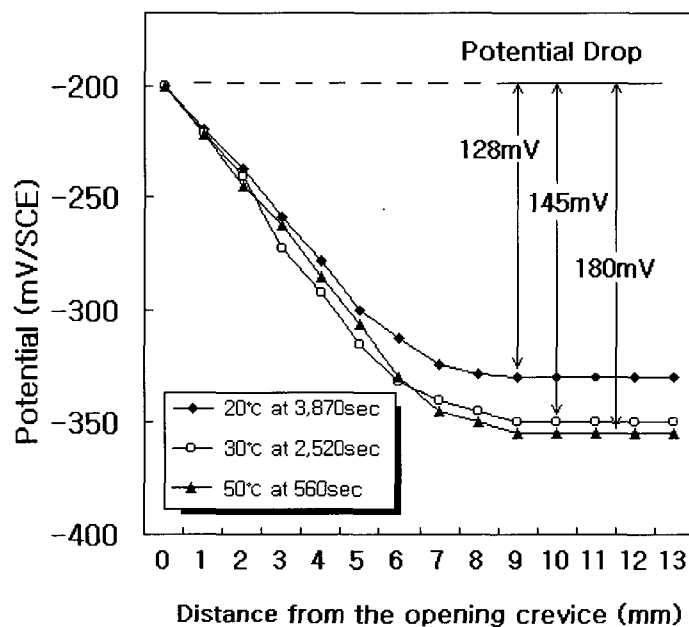


Fig. 5 Potential drop with crevice depth in AISI 304SS at various temperatures.

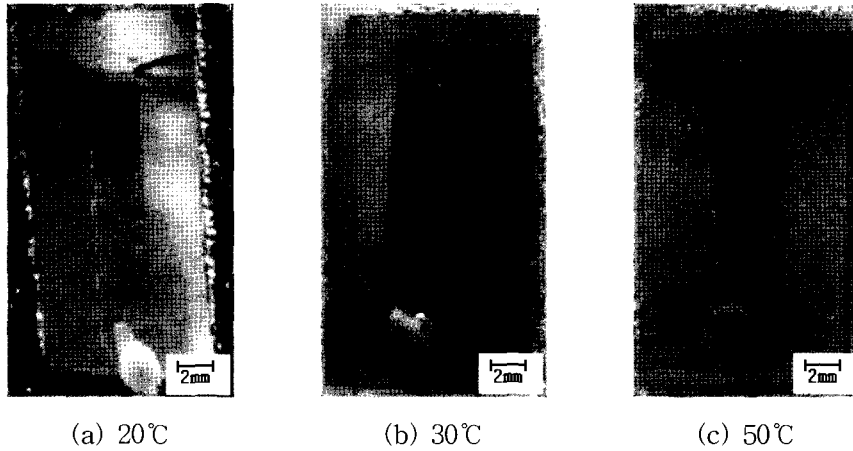


Photo. 1 Photography of crevice corrosion specimen in 1N H_2SO_4 with different temperature for AISI 304SS.

부식이 심하게 발생하였다. 부식 발생 부위를 관찰하면 틈 바닥에 비해 상대적으로 틈 입구에서 틈 부식이 심하게 나타났다.

4. 결 론

AISI 304 오스테나이트계 스테인레스강에 인위적으로 틈을 형성시킨 후 부식용액의 온도조건을 달리하여 틈부식 거동을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 1N H_2SO_4 용액에서 동전위 분극시험 결과 온도가 상승할수록 임계 전류밀도(i_{crit})값과 부동태 전류밀도(i_p)는 증가하였다. 그리고 화학 반응속도론의 Arrhenius 반응식에 의한 부식속도는 온도에 대하여 지수적으로 증가하는 경향과 일치하였다.
2. 1N H_2SO_4 용액에서 온도를 20°C, 30°C 및 50°C로 변화시키며 정전위 분극시험을 행한 결과, 틈부식 발생시간은 각각 3,870초(1시간 9분), 2,520초(42분) 및 560초(9분)이었고, 전류밀도 값은 각각 1.91, 2.59, 및 4.42mA/cm²로 나타났다. 따라서 온도가 상승할수록 틈부식 발생시간이 짧아지고, 전류밀도 값은 증가하였다.

3. 틈부식이 발생한 부분의 틈내 전위를 측정된 결과 온도 20°C, 30°C 및 50°C에서 최대 전위강하 값은 각각 128mV, 145mV 및 180mV로 나타났으며, 전위가 강하된 틈내는 활성태 구간에 놓이게 되어 틈부식이 발생하였다.
4. 틈부식 시험결과 틈내에서의 시간별, 전류밀도 변화시점과 틈내깊이 위치별 전위차 변화시점이 일치하였다. 이러한 상관관계는 틈부식 발생기구를 규명하는데 유효한 자료로 사료된다. 최근 가격이 저렴한 페라이트계 스테인레스강의 수요의 증가추세로 오스테나이트계 스테인레스강과의 비교 및 틈내에 공식이나 균열 등의 결함 존재와 같이 더욱 복잡한 상황에 대하여 틈용액의 화학적 거동과 틈부식 발생에 미치는 영향을 해석하는 등 상호 연관성에 대한 연구가 이루어져야 할 것으로 사료된다.

참고문헌

- [1] Mars G. Fontana and Nobert D. Greene, "Corrosion Engineer", McGraw Hill International, N.Y. pp. 39-44, 1982.
- [2] Z. Szklarska-Smialowska, "Pitting Corrosion of Metals" NACE, Houston, p. 90, 1996.

- [3] D.A.Jones, "Principles and prevention of corrosion", Macmillan publishing Co., pp. 198-208, 1992.
- [4] K. R. Trechewey and J. Chamberlain, "Corrosion for Science and Engineering", Longman Scientific & Technical, 2nd edition. pp. 165~168, 1995.
- [5] R. D. Klassen et al, Electrochimica Acta, Vol. 46, pp. 3705~3713, 2001.
- [6] J. C. Walton et al, Corrosion Science, Vol. 38, pp. 1~18, 1996.
- [7] F. P. Ijsseling, Br. Corrosion Jr., Vol. 15, No. 2, pp. 51~69, 1980.
- [8] J. W. Oldfield and W. H. Sutton, Br. Corrosion Jr., Vol. 13, No. 1, pp. 13-22, 1978.
- [9] N. Stolica, Corrosion. Sci., Vol. 9, p. 205, 1969.
- [10] J. B. Lee, "The corrosion science society of korea" Jr., Vol. 26, No. 1, p. 26-30, 1997.
- [11] S. Y. Baik and E. Y. Na, "Korean society of Marine engineers" Vol. 27, No. 3, p. 447-452, 2003.
- [12] H. E. Avery, "Basic Reaction Kinetics and Mechanisms", The Macmillan Press, London, p. 47, 1981.
- [13] J. P. Clay, and A. W. Thomas, J. Amer. Chem. Soc., Vol. 60, p. 2384, 1988.
- [14] A. Valdes and H. W. Pickering in "Advances in localized corrosion", H. S. Isaacs, U. Bertocci, J. Ruger, and S. Smialowska, eds., NACE, Houston, TX, pp. 393-401, 1990.

저 자 소 개



나은영 (羅恩英)

1975년 6월생, 1997년 목포해양대학교 기관공학부 졸업, 1999년 목포해양대학교 대학원 기관공학(석사), 2003년 한국해양대학교 대학원 기관공학졸업(박사), 현재 목포해양대학교 기관시스템공학부 시간강사