

부식의 여러 가지 형태

강 성 균*

< 目 次 >

- | |
|-----------|
| 1. 부식의 형태 |
| 2. 균일부식 |
| 3. 전지부식 |
| 4. 틈부식 |
| 5. 공식 |
| 6. 입계부식 |
| 7. 선택적 침출 |

1. 부식의 형태

부식의 형태는 다음 세 가지 기준에 따라 분류된다.

(1) 부식 매질의 성질에 따라 -

습식(wet corrosion)과 건식(dry corrosion)으로 분류되며 습식은 수용액 내에서의 부식, 건식은 고온가스와의 반응에 의한 부식을 말한다.

(2) 부식기구에 따라 -

전기화학적 반응에 의한 부식과 직접적인 화학반응에 의한 부식으로 분류된다.

(3) 부식된 금속의 외양에 따라 -

금속의 전 표면에 걸쳐 균일하게 부식되는 균일부식과 금속의 일부분만 부식되는 국부부식(localized corrosion)으로 분류되며 국부부식은 Table 1에 나타난 바와 같이 거시적인 것과 미시적인 것이 있다. 여러 가지 형태의 부식을 Fig. 1에 개념도로 나타내었다.

본 강좌에서는 부식된 금속의 외양에 따른 몇가지 부식형태를 고찰하고자 한다.

2. 균일부식 (Uniform Corrosion)

가장 일반적인 부식의 형태로서 Fig. 1b에서와 같이 금속 표면 대부분에 걸쳐 부식이 균일하게 발생하는 경우이다. 이와 같은 균일부식은 습식이나 건식 또는 부식기구상 전기화학적이나 또는 화학적이 될 수 있다. 이미 이에 대한 내식성이 좋다고 알려진 재료의 선택이나 또는 페인팅 같은 부식방지책이 균일부식을 막는데 사용된다.

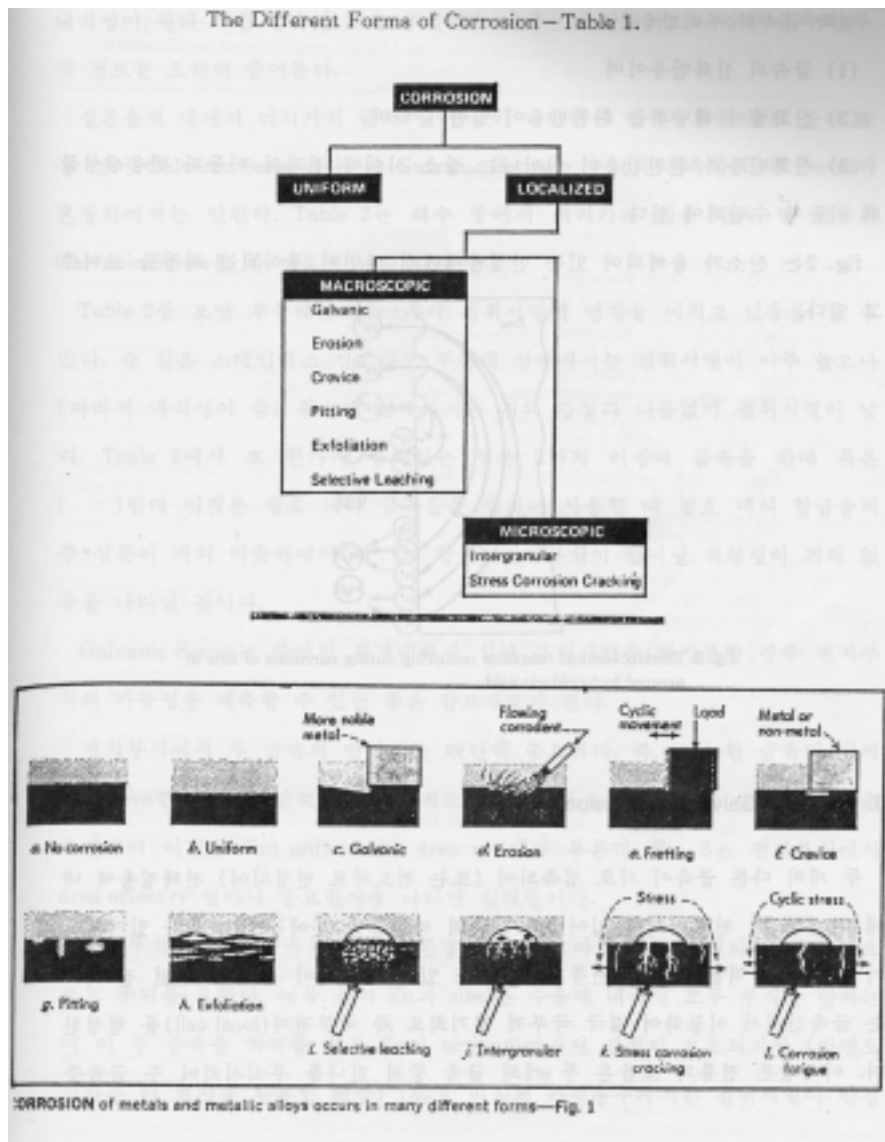
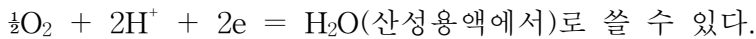
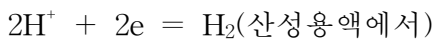
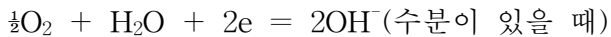
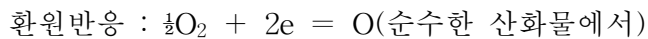
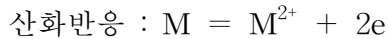
균일부식은 가장 측정하기 쉬운 부식형태이며 규칙적인 조사를 하므로써 예상밖의 파괴를 미연에 방지할 수 있다.

1) 금속의 부식반응

대부분의 금속은 대기중에서 열역학적으로 불안정하여 산화물로 되려고 한다.

그러나 $M + \frac{1}{2}O_2 = MO$ 반응의 속도는 고온이 아니라면 느리기 때문에 금속재료를 사용하는데 불편이 없다. 하지만 수분이 있으면 $M + H_2O + \frac{1}{2}O_2 = M(OH)_2$ 반응이나 $M + 2H^+ = M^{2+} + H_2$ 반응의 속도가 빨라 금속재료가 빨리 부식된다.

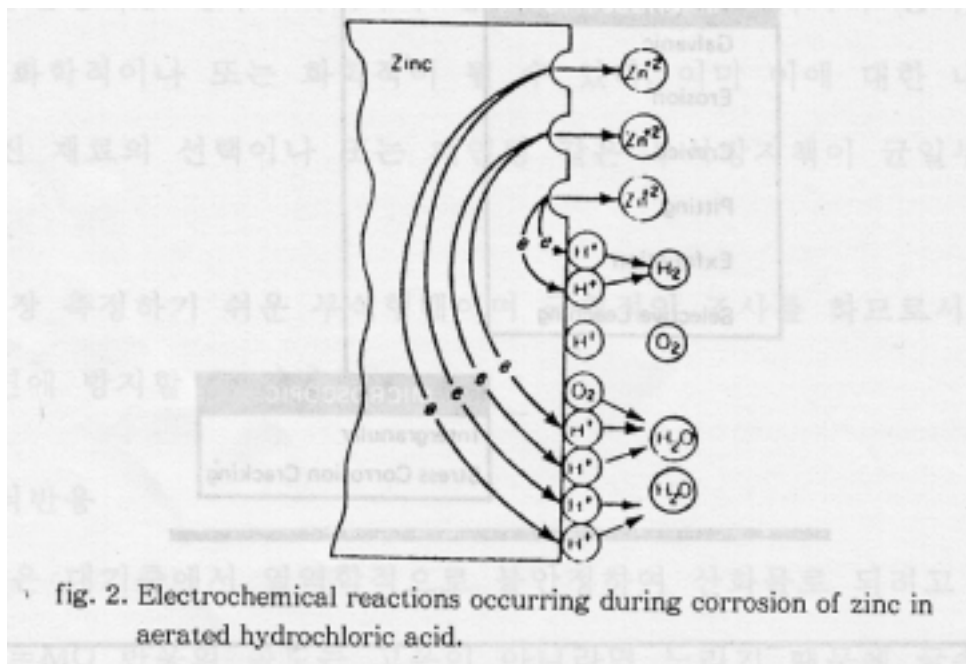
이 반응을 산화반응과 환원반응으로 나누어 생각하면



결국 금속의 부식반응은

- (1) 금속의 산화반응이며
- (2) 산화량에 해당하는 환원반응이 있어야 하며
- (3) 산화반응과 환원반응이 일어나는 장소 사이에 전자의 이동과 반응생성물의 이동이 수월해야 한다.

Fig. 2는 산소가 용해되어 있는 산성용액에서 아연이 부식되는 과정을 보여주고 있다.



3. 전지부식(Galvanic Corrosion)

두 개의 다른 금속이 서로 접촉되어 (또는 전도체로 연결되어) 전해질 용액 내에 존재할 때 전지부식이 일어난다. 이 때 이질금속 간에는 전위차가 있게 되기 때문에 용액을 통하여 전류가 흐를 수 있는 구동력이 생긴다. 한편 전자(e^-)는 금속간에서 이동하여 결국 국부적 전기회로 즉 국부전지(local cell)를 형성한다. 이와같은 전류의 흐름은 두 개의 금속 중의 하나를 부식시키며 두 금속 중 내식성이 원래 약한 금속이 더욱 부식되고 내식성이 상대적으로 강한 금속의 부식 정도는 오히려 줄어든다.

실존용액 내에서 여러 가지 금속 및 합금이 나타내는 전극전위를 표로 모아 놓은 것이 Galvanic Series이다. Galvanic Series는 우리와 친숙한 EMF Series와 혼동하여서는 안된다. Table 2는 해수 중에서 여러 가지 상용 금속 및 합금의 Galvanic Series를 한 예로서 나타낸 것이다.

Table 2를 보면 부동태(passivity)가 전위서열에 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 즉 같은 스테인레스 강이라도 부동태 상태에서는 전위서열이 아주 높으나(따라서 내식성이 큼) 활성화 상태에서는 거의 강철과 다름없이 전위서열이 낮다. Table 2에서

또 한가지 흥미 있는 점은 2가지 이상의 금속을 한데 묶은 [] 인데 이것은 괄호 내의 금속들을 짝지어 사용할 때 괄호 내의 합금들의 주 성분이 거의 비슷하여서 (예 : Cu 합금) 전지부식이 일어날 위험성이 거의 없음을 나타낸 것이다.

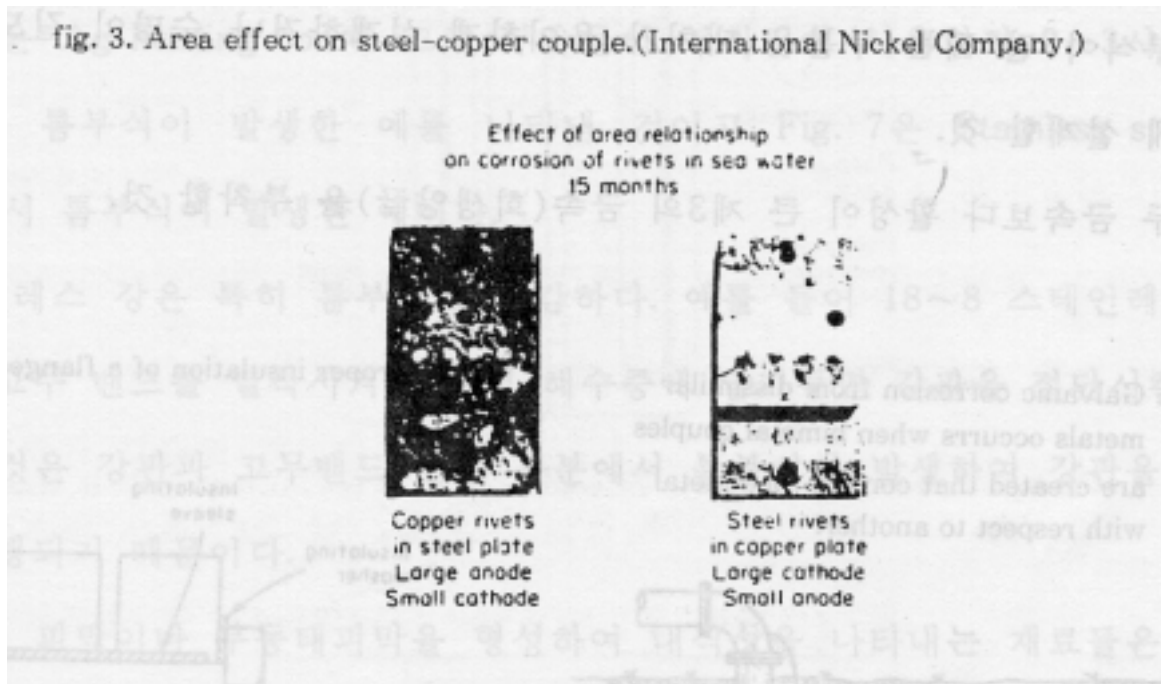
Galvanic Series는 주어진 환경내에서 실제 부식시험을 하지 못할 경우 전지부식의 가능성을 예측할 수 있는 좋은 참고 자료가 된다.

전지부식에서 두 금속의 면적비는 대단히 중요하다. 즉, noble한 금속의 면적이 active한 금속의 면적보다 상대적으로 크면 클수록 active한 금속의 부식은 촉진되며 이것을 “an unfavorable area ratio”라 부른다. Fig. 3은 전지부식에서 area effect가 얼마나 중요한지를 나타낸 실례들이다.

전지부식에서 두 금속의 전위가 환경의 변화에 따라 가끔 반전되는 예가 있으므로 주의를 요한다. 예를 들어 Zn과 steel은 수용액 내에서 모두 부식을 당하는데 이 두 금속을 짝지을 경우 Zn이 active하여져서 강철이 보호되지만(아연도 강판은 이 현상을 활용한 예임) 180°F 이상의 가정용수에서는 전위서열이 반전되어 강철이 오히려 부식된다. 이것은 Zn 위에 생긴 부식생성물 때문에 Zn 표면이 강철보다 noble해졌기 때문으로 해석되고 있다.

Table 2. Galvanic Series of Some Commercial Metals and Alloys in Seawater

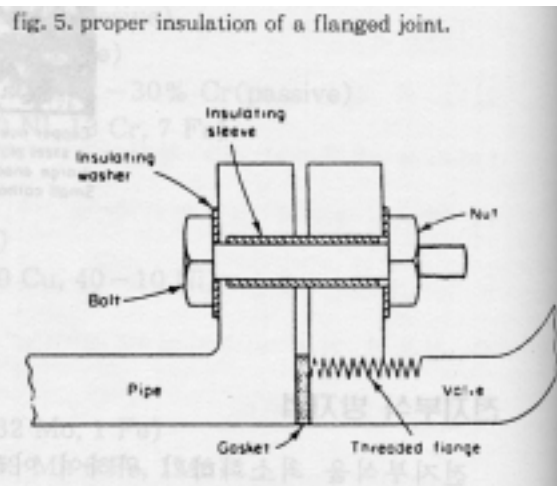
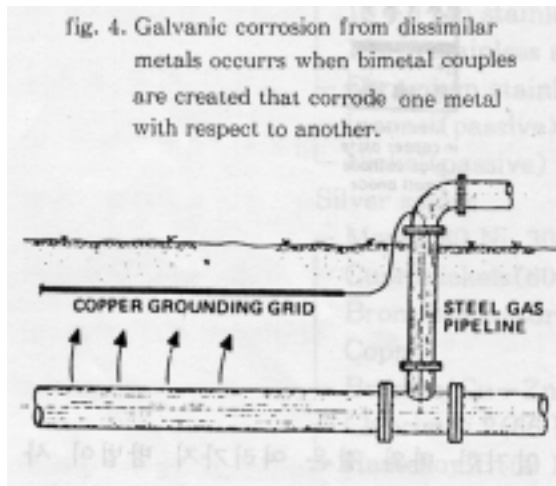
↑	Platinum
	Gold
Noble or cathodic	Graphite
	Titanium
	Silver
	Chlorimet 3(62Ni, 18Cr, 18Mo)
	Hastelloy C(62Ni, 17Cr, 15Mo)
	18-8 Mo stainless steel(passive)
	18-8 stainless steel(passive)
	Chromium stainless steel 11-30% Cr(passive)
	Inconel(passive) (80 Ni, 13 Cr, 7 Fe)
	Nickel(passive)
Active or anodic	Silver solder
	Monel(80 Ni, 30 Cu)
	Cupronickels(60-90 Cu, 40-10 Ni)
	Bronzes(Cu-Sn)
	Copper
	Brasses(Cu-Zn)
	Chlorimer 2(66 Ni, 32 Mo, 1 Fe)
	Hastelloy B(60 Ni, 30 Mo, 6 Fe, 1Mn)
	Inconel(active)
	Nickel(active)
	Tin
	Lead
	Lead-tin solders
	18-8 Mo stainless steel(active)
	18-8 stainless steel(active)
	Ni-Resist(high Ni castiron)
	Chromium stainless steel, 13% Cr(active)
	Castiron
	Steel or iron
	2024 aluminum(4.5 Cu, 1.5 Mg, 0.6 Mn)
	Cadmium
	Commercially pure aluminum(1100)
	Zinc
	Magnesium and magnesium alloys
↓	



전지부식 방지법

전지부식을 최소화하기 위하여 아래에 열거한 바와 같은 여러 가지 방법이 사용되고 있다. 어떤 경우에는 한 가지 방법만으로도 충분하지만 2가지 이상의 조합이 요구될 때도 있다.

- (1) Galvanic Series에서 가능한한 서로 접근된 금속들을 선택할 것.
(Fig. 4 사고 예 참고)
- (2) Unfavorable area ratio를 피할 것.
- (3) 실시 가능한 곳은 어디에나 이질 금속은 절연체로 절연할 것. 절연시 주의사항 Fig. 5 참조.
- (4) 코팅할 때 주의할 것(특히 활성이 큰 금속쪽은 더욱 주의하여야 함).
- (5) 가능하다면 부식억제제를 사용하여 부식환경의 부식성을 줄일 것.
- (6) Threaded joint를 피하고, 적어도 두 금속의 하나보다 더 nob brazing alloy를 사용하여 brazed joint 할 것. 같은 합금으로 용접하는 것은 더욱 좋음.
- (7) 부식이 잘 되는 부분은 대치가 용이하게 설계하거나 수명이 길도록 두껍게 설계할 것.
- (8) 두 금속보다 활성이 큰 제3의 금속(희생양극)을 부착할 것.



4. 틈부식(Crevice Corrosion)

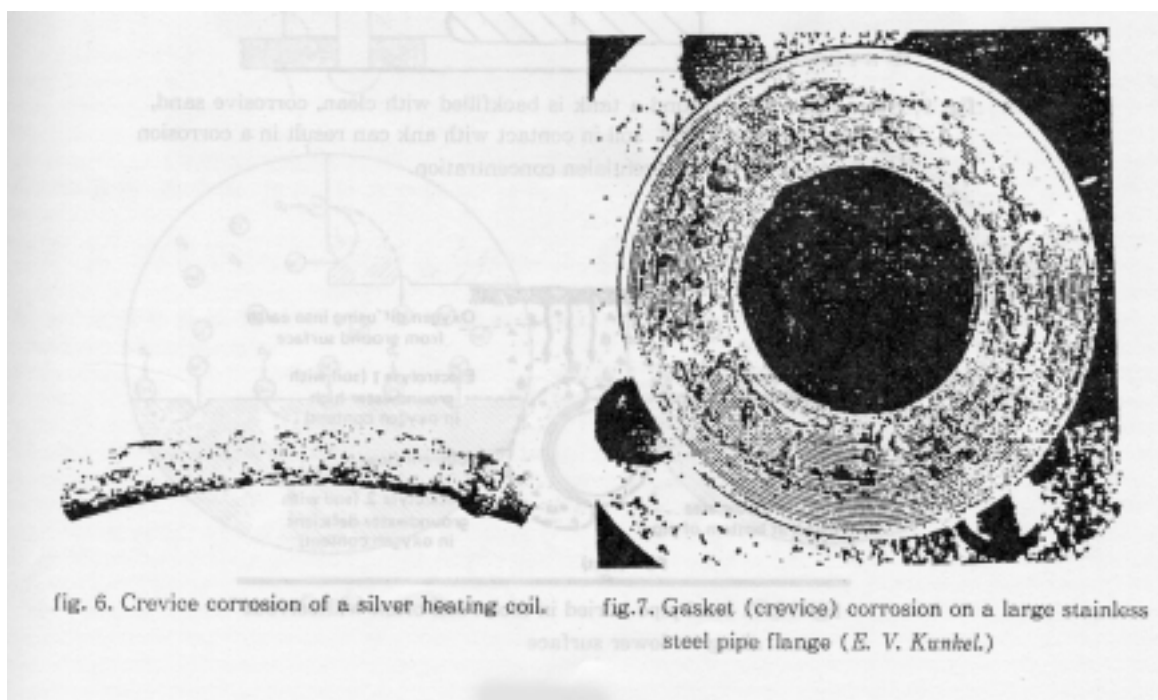
틈 부식이란 구멍이나 gasket 표면, lab joint, surface deposit, bolt나 rivet head 밑의 틈에 소량의 수용액이 정체되어 있을 때 이 틈에서 발생하는 부식의 형태를 말한다. 따라서 deposit corrosion 또는 gasket corrosion이라고 부르기도 한다.

틈 부식이 일어나려면 틈은 용액이 침입할 정도로 넓어야 하나 용액이 틈 안에 정체될 정도로 충분히 좁아야 한다. 이 때문에 틈부식은 2~3mm 정도 폭의 틈이 있는데서 흔히 일어나며 틈 입구가 1/8" 정도 넓은 경우에는 틈 부식이 일어나지 않는다. 섬유질 gasket을 사용한 flange 자리는 섬유질의 침식작용 때문에 이상적인 틈 부식 자리가 된다고 하여도 과언이 아니다.

Fig. 6은 Ag heating coil에 고체 부유물이 부착되어 사용한지 2~3시간 밖에 안되어서 틈부식이 발생한 예를 나타낸 것이고 Fig. 7은 Stainless steel pipe flange에서 틈부식이 발생한 예이다.

스테인레스 강은 특히 틈부식에 민감하다. 예를 들어 18~8 스테인레스 강관 주위에 고무밴드를 밀착시켜 감아서 해수중에 담가두면 강관을 절단시킬 수 있는데 이것은 강관과 고무밴드 접촉 부분에서 틈부식이 발생하여 강관을 찢을 정도로 진행되기 때문이다.

산화물 피막이나 부동태 피막을 형성하여 내식성을 나타내는 재료들은 일반적으로, Cl⁻이온이 들어 있는 용액 내에서, 틈부식을 잘 일으킨다. 그 이유는 이러한 피막들이 고농도의 염소이온에 의하여 국부적으로 파괴되고, 피막이 파괴된 부분의 금속과 피막사이에 틈이 형성되어 틈부식을 촉진시키기 때문이다.



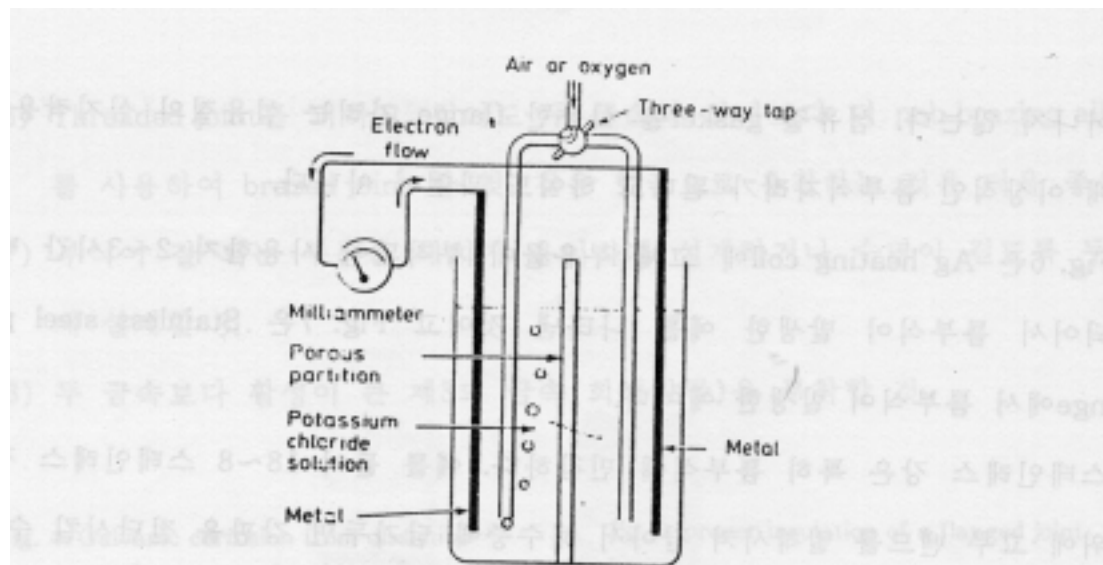


fig. 8. Early form of the Evans 'differential aeration cell'. (Courtesy U. R. Evans)

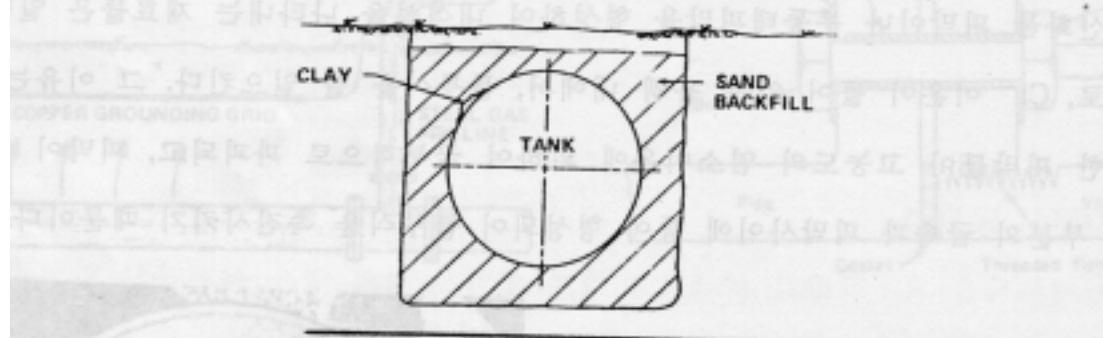


fig. 9. Even if the area around a tank is backfilled with clean, corrosive sand, one lump of native clay soil in contact with tank can result in a corrosion leak because of the differential concentration.

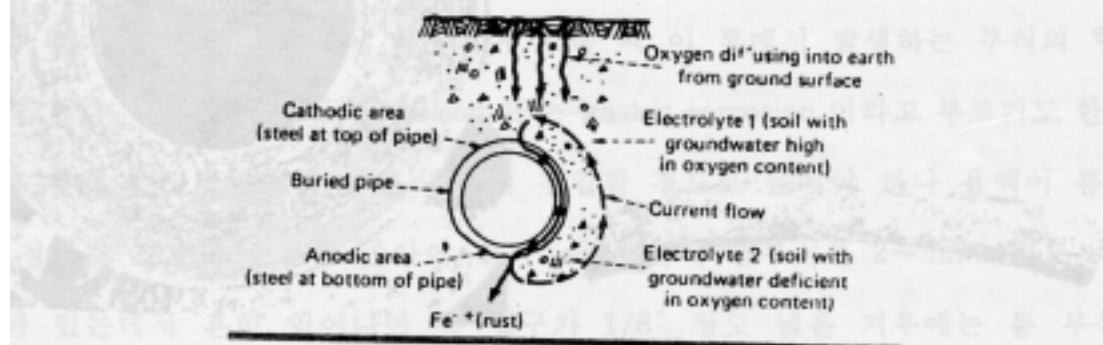


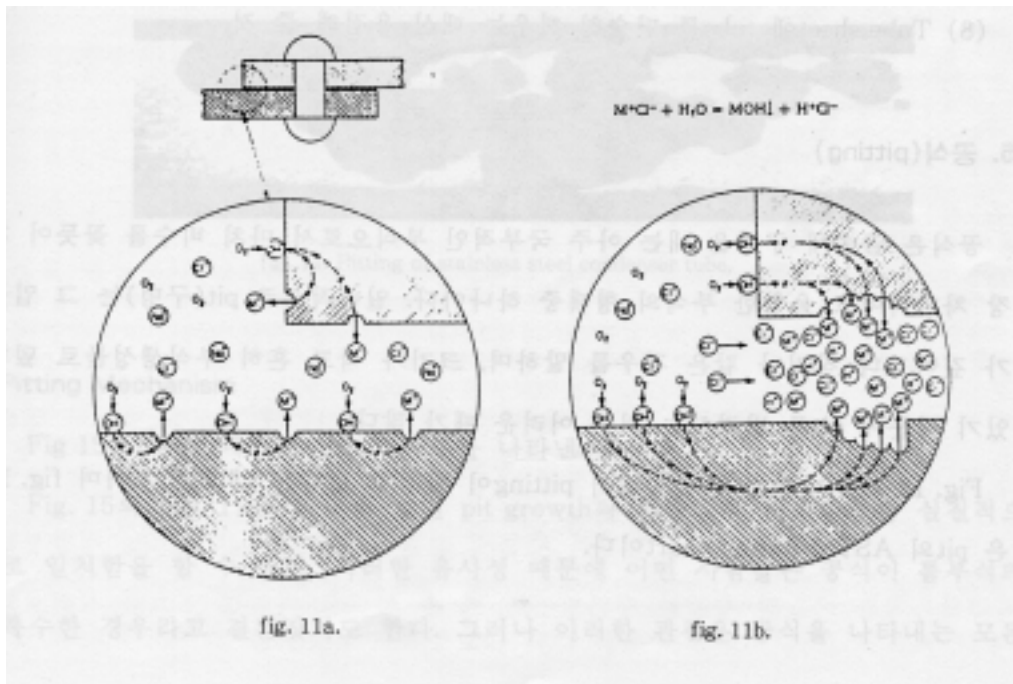
fig. 10. A steel pipe buried in moist soil often will corrode along its lower surface.

틈부식은 보통 다음 중 하나 또는 둘 이상 때문에 일어난다.

- a) 틈에서의 산소의 부족
- b) 틈에서의 산성도 변화
- c) 틈에서 부식성이 강한 이온이 축적될 때
- d) 틈에서 부식억제제가 결핍될 때

틈 부식의 메카니즘은 한 때 단순히 통기차전지(differential aeration cell)의 형성 때문이라고 생각되었으나 (Fig. 8~10) 이러한 해석은 염수용액 내에서 틈부식의 autocatalytic한 특성을 설명하기에는 부족하다. 지금까지 여러 사람들에게 인정받고 있는 틈 부식의 메카니즘을 Fig. 11에 나타내었다. 아래 반응식들은 이 그림과 관련된 것이다.

- (1) 금속의 산화 : $M \rightarrow M^+ + e$ (틈 안에서)
- (2) 환원반응 짝 : $O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$ (틈 밖에서)
- (3) 틈 안의 전기적 중성을 유지하기 위한 Cl^- 이온의 틈 안으로의 이동
- (4) 가수분해 : $M^+Cl^- + H_2O = MOH \downarrow + H^+Cl^-$ (틈 안에서)



틈 부식 방지법

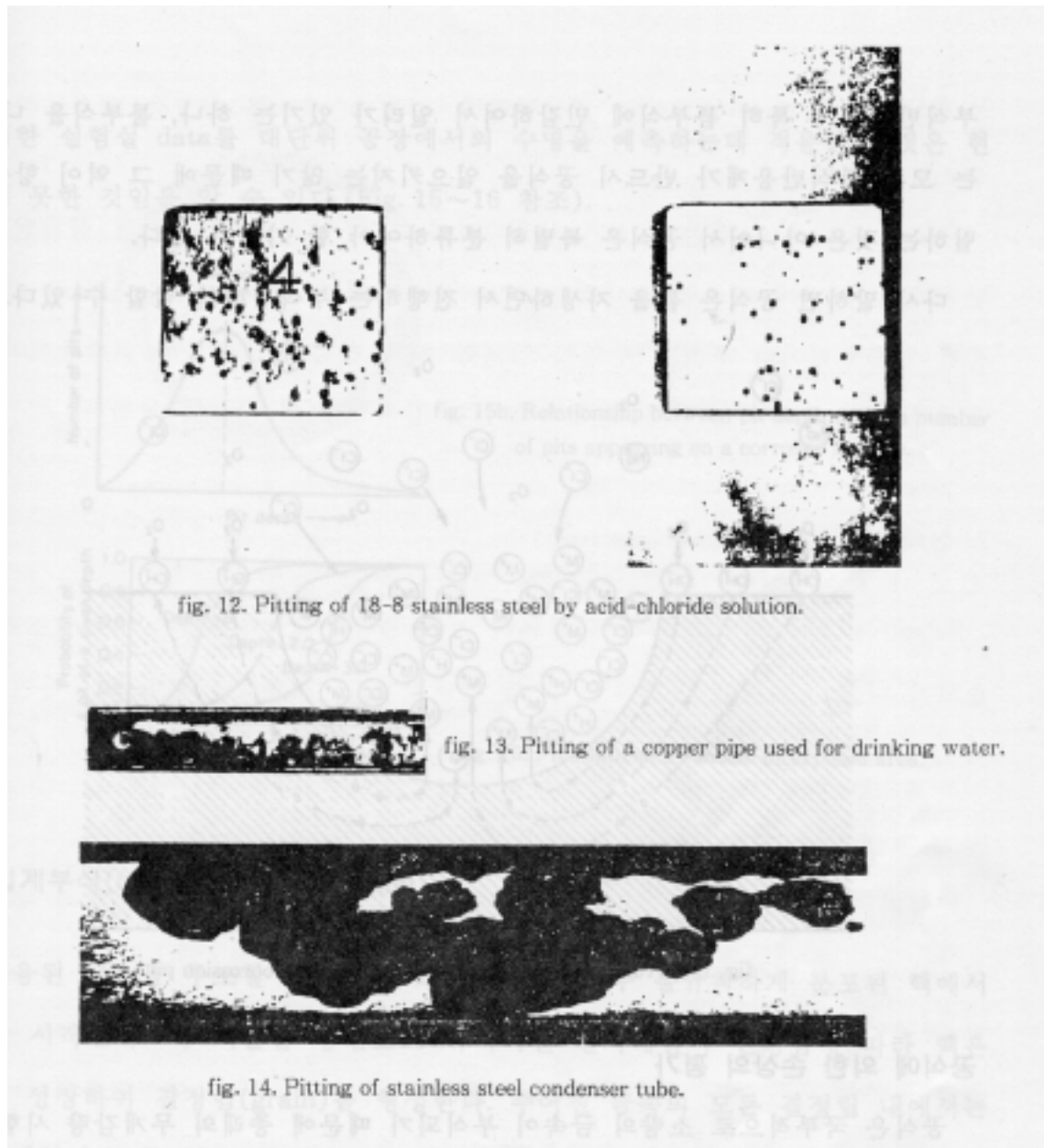
틈 부식에 대처하는 방법에는 다음과 같은 것들이 있다.

- (1) Butt welding joint를 사용할 것(즉, Bolted, riveted, lap joint를 가능한한 피할 것).
- (2) 설계할 때 용액이 정체되는 부분이 없도록 주의할 것(예:complete drainage).
- (3) 장치들을 수시로 점검하고 부유물의 퇴적은 제거해 줄 것.
- (4) 고체 부유물들은 가능하면 공정의 시작단계에서 제거할 것.
- (5) 공장을 장기간 운휴할 때 wet packing material을 제거할 것.
- (6) pipe line trench를 back filling 하는 등 가능하다면 균일한 환경을 만들어 줄 것.
- (7) 가능한한 비 흡수형 고체 gasket(예 : Teflon)을 사용할 것.
- (8)Tube sheet에 tube를 단순히 끼우는 대신 용접해 줄 것.

5. 공식(Pitting)

공식은 금속에 구멍을 내는 아주 국부적인 부식으로서 마치 비수를 콧듯이 가장 파괴적이고 음험한 부식의 형태 중 하나이다. 일반적으로 pit(구멍)은 그 입구가 깊이보다 작거나 같은 경우를 말하며, 크기가 작고 흔히 부식생성물로 덮혀 있기 때문에 pit를 발견하는 것은 어려운 때가 많다.

Fig. 12~14은 몇가지 금속에서 pitting이 발생한 모양을 나타낸 것이며 Fig. 18은 pit의 ASTM Rating chart이다.

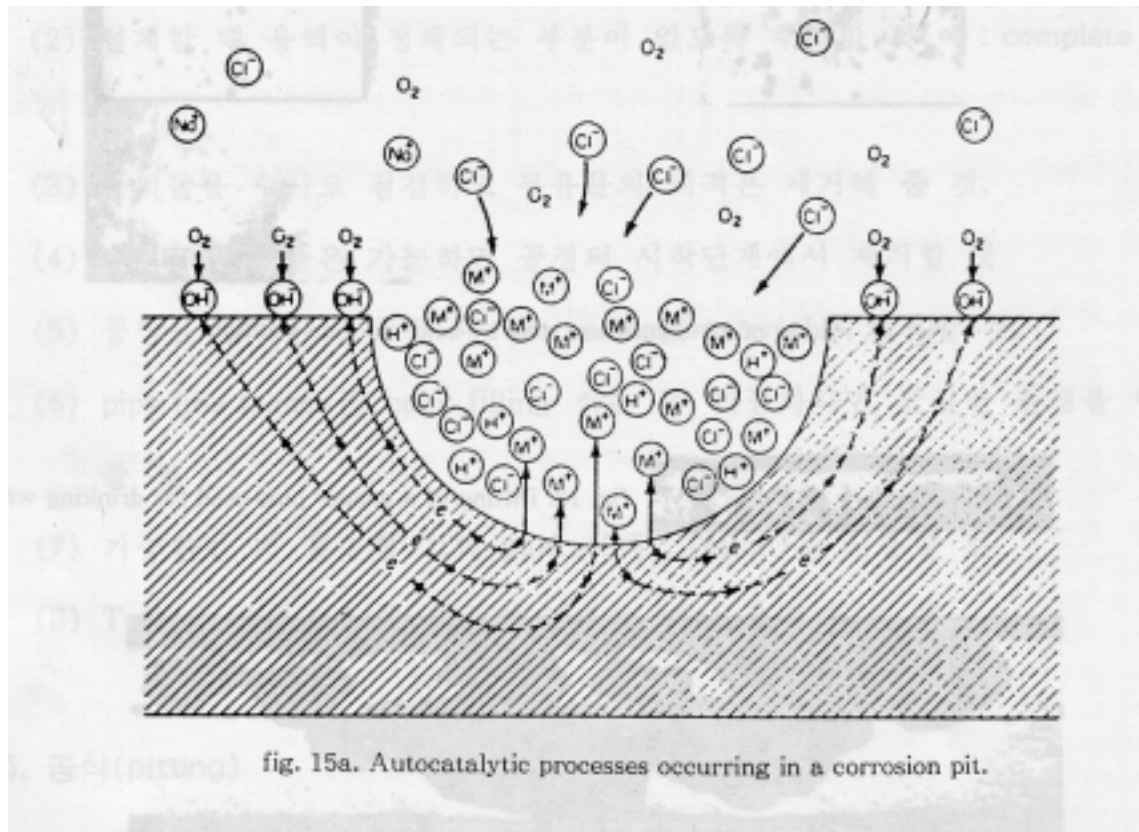


Pitting Mechanism

Fig. 15는 공식 메카니즘의 개략도를 나타낸 것이다.

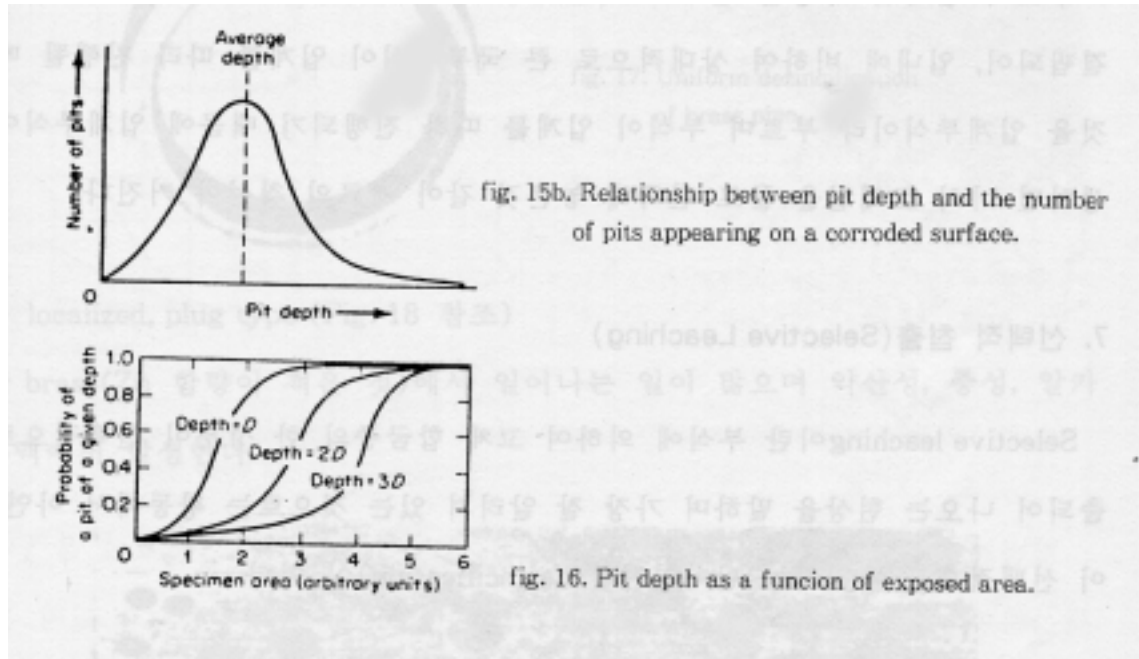
Fig. 15와 Fig. 11을 비교해 보면 pit growth와 틈부식의 메카니즘은 실질적으로 일치함을 알 수 있다. 이러한 유사성 때문에 어떤 사람들은 공식이 틈부식의 특수한 경우라고 결론짓기도 한다. 그러나 이러한 관점은 공식을 나타내는 모든 부식반응계가 특히 틈부식에 민감하여서 일리가 있기는 하나, 틈부식을 나타내는 모든 부식반응계가 반드시 공식을 일으키지는 않기 때문에 그 역이 항상 성립하는 것이 아니어서 공식은 특별히 분류하여야 할 가치가 있다.

다시 말하면 공식은 틈을 자생하면서 진행되는 부식형태라 말할 수 있다.



공식에 의한 손상의 평가

공식은 국부적으로 소량의 금속이 부식되기 때문에 종래의 무게감량 시험법은 거의 사용될 수 없고 또 수 많은 pit 중 해를 입은 것은 깊이가 가장 깊은 pit이기 때문에 평균 pit 깊이도 공식에 의한 손상을 평가하는데 적절한 방법이 못된다. 따라서 maximum pit depth가 공식을 평가하는데 가장 신뢰성이 있는데 이것도 또한 sample size의 함수가 되기 때문에 실험실에서 재료의 pitting 저항성을 비교하는데는 비교적 정확한 평가방법이 될 수 있다 하더라도 조그만 시편으로 측정 한 실험실 data를 대단위 공장에서의 수명을 예측하는데 적용하는 것은 현명치 못한 것임을 알 수 있다(Fig. 15~16 참조).



6. 입계부식(Intergranular Corrosion)

용융된 금속을 주조할 때 액체 금속의 응고는 아주 불규칙하게 분포된 핵에서 부터 시작된다. 이 핵들을 중심으로 규칙적인 원자배열이 진행됨에 따라 핵은 점점성장하여 결정립(grain)을 형성한다. 주어진 금속의 모든 결정립 내에서는 원자배열이 모두 같은 방식으로 규칙적인 배열을 하고 있다. 그러나 핵성장 방향이 불규칙하기 때문에 이웃하는 결정립 사이에서 결정면들은 서로 어긋나며 불연속적이 된다. 이와 같이 되어 결정립 사이에 생긴 면적을 입계(grain boundary)라 부른다. 즉 입계는 재료 내부에 있는 표면이라 생각할 수 있다.

입계에 위치한 원자들은 배위수(coordination number), 즉 가장 인접한 원자수는 입내에 위치한 원자들의 배위수보다 작기 때문에 활성이 크고 따라서 입계는 부식용매에 의해 우선적으로 침식당한다. 그러나 이러한 현상은 입계부식이라 부르지 않는다.

주조시 입계에 특정한 원소가 석출되거나 또는 입계를 따라 특정 합금원소가 결핍되어, 입내에 비하여 상대적으로 큰 국부부식이 입계를 따라 진행될 때 이것을 입계부식이라 부르며 부식이 입계를 따라 진행되기 때문에 입계부식이 발생하면 마치 모래알을 물로 반죽해 놓은 것 같이 재료의 취성이 커진다.

7. 선택적 침출(Selective Leaching)

Selective leaching이란 부식에 의하여 고체 합금 중의 한 성분이 선택적으로 침출되어 나오는 현상을 말하며 가장 잘 알려져 있는 것으로는 황동에서 아연성분이 선택

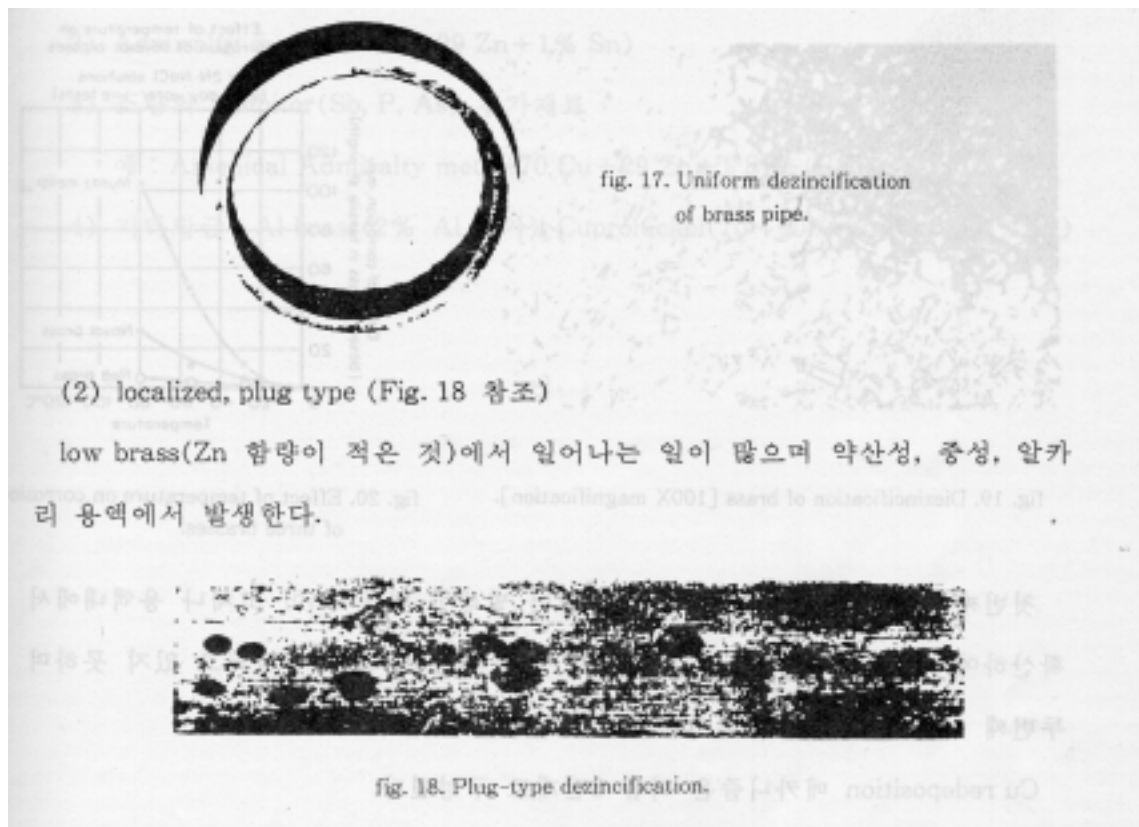
적으로 제거되는 탈아연현상(dezincification)이 있다.

탈 아연 현상

황동의 탈 아연 현상은 육안으로도 쉽게 관찰할 수 있는데 Zn 성분이 빠져나와 Cu 성분만 남게되므로 황동의 노란색이 구리의 붉은 색으로 변하게 된다. 한편 잔류된 구리층(용액중에 용존된 산소량에 따라 구리산화물이 혼입되어 있음)은 다공성이 되어 원래 합금의 기계적 성질은 크게 저하되며 탈아연층의 두께에 따라 취성이 커지고 약간의 수압에도 파괴되어 버리는 위험성이 있다. 탈아연 현상은 다음과 같은 2가지 형태로 분류된다.

(1) Localized, plug type(Fig. 17 참조)

High brass(Zn 함량이 적은 것)에서 일어나는 일이 많으며 산성용액에서만 발생한다.



(2) Localized, plug type(Fig. 18 참조)

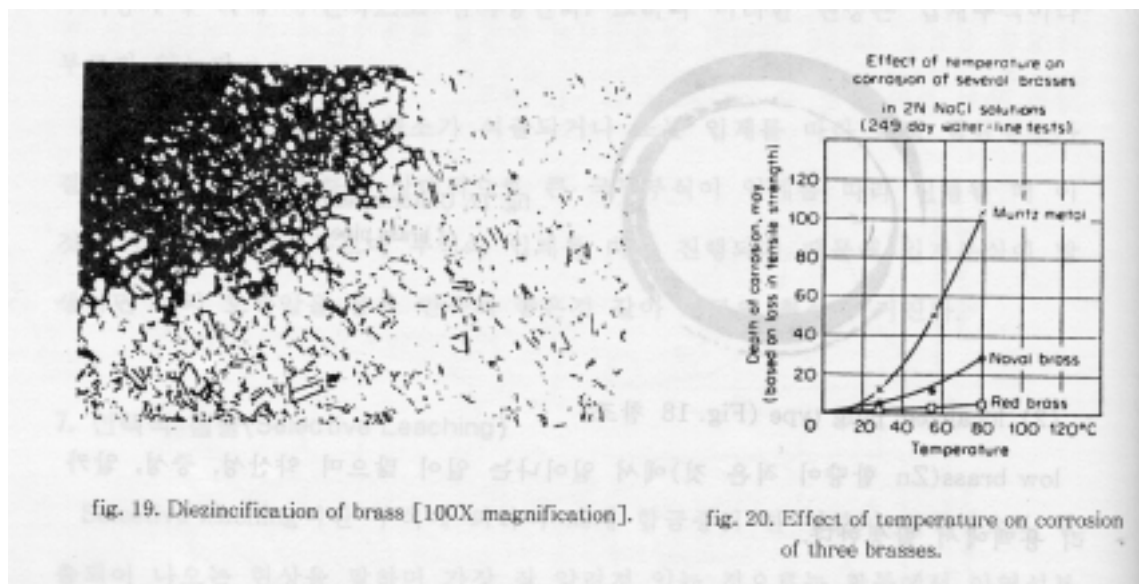
Low brass(Zn 함량이 적은 것)에서 일어나는 일이 많으며 약산성, 중성, 알칼리 용액에서 발생한다.

Fig. 19은 탈아연층의 현미경 조직사진을 참고로 실은 것이고, Fig. 20은 탈아연 현상에 미치는 온도의 영향을 나타낸 것이다. Fig. 20에서 Zn 함량이 적은 황동일 수록(Red brass 15%, Naval brass 37%, Muntz metal 40%) 탈아연 속도가 작음을 주목하기 바란다.

탈아연현상 메카니즘 및 방지법

탈아연현상 메카니즘에 관하여 두가지 이론이 제안되어 있다.

- 1) Zn의 선택적 침출, 2) Cu Redeposition mechanism



첫번째 이론은 탈아연층이 상당히 깊이 발생한 경우 Zn이 고체나 용액내에서 확산하여 나오기가 불가능할 것이라는 이유 때문에 널리 인정되고 있지 못하며 두번째 이론이 대체로 여러 사람들에게 인정받고 있다.

Cu redeposition 메카니즘은 다음 3단계로 구성된다.

- 1) 황동의 용해, 2) Zn 이온은 용액내에 머문다. 3) Cu이온은 다시 석출된다.

탈아연현상은 용존산소가 없더라도 진행될 수 있는데 그 이유는 Zn이 순수한 물 속에서도 H_2O 의 환원작용 짝 역할 때문에($2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$) 용해가 가능하기 때문이다.

탈아연현상을 최소화하려면 용존산소를 제거한다든다 음극방식을 사용할 수 있으나 좀 더 경제적인 방법은 탈아연 감수성이 적은 재료를 사용하는 것이다. 이러한 재료들은 다음과 같다.

- 1) Zn함량이 적은 황동(예 : Red brass)
- 2) Admiralty metal (70% Cu + 29% Zn + 1% Sn)
- 3) 소량의 inhibitor(Sb, P, As) 첨가재료

예 : Arsenical Admiralty metal (70% Cu + 29% Zn + 1% Sn + 0.04% As)

4) 기타합금 : Al brass(2% Al 첨가), Cuproinickel(70~90% Cu+10~30% Ni)