

금속 소재의 환경노출거동: 3주차
Degradation Behavior of Metals and Alloys
after Exposure to Elements: 3rd Lecture

날짜: 2020년 9월 18일

■ 강의 내용

① 부식의 종류 : Forms of Corrosion (미국 Ohio State University의 Gerald Frankel 교수 강의자료 소개)

- 부식에는 보통 8가지 종류가 있는데 원인과 기구에 따라서 chemical, physical, and mechanical의 3가지 종류로 구분 함.

Forms of Corrosion

Different forms of corrosion can look very different

- Uniform Corrosion
- Galvanic Corrosion
- Selective Leaching (Dealloying)
- Intergranular Corrosion
- Pitting Corrosion
- Crevice Corrosion
- Environmentally Induced Cracking
 - Stress Corrosion Cracking
 - Corrosion Fatigue
 - Hydrogen Embrittlement

18-14

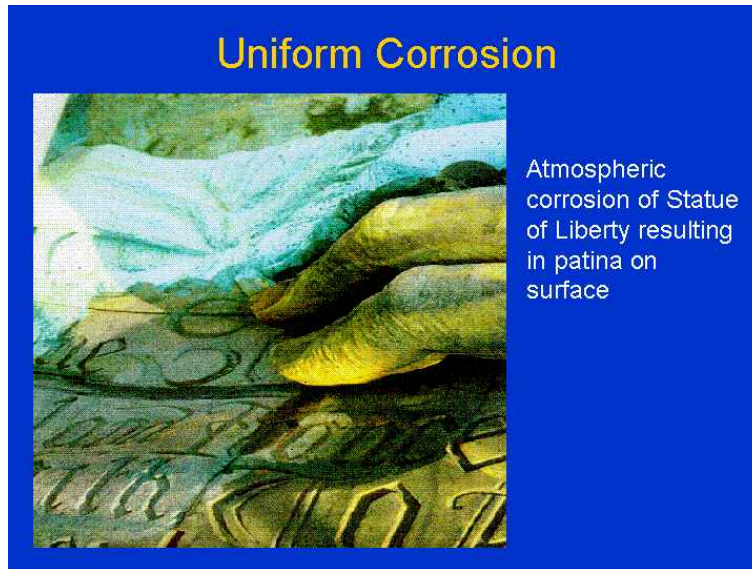
① Uniform corrosion ⇒



- 대기 부식, 산 용액 내에서의 강의 부식 등

- 이러한 uniform corrosion은 수명 예측이 가능하므로 재료의 설계 시 overdesign하면 대응 가능 → 좋은 예가 nuclear waste canister로 사용하는 Cu, Ni, Steel, Ti등의 대기 부식 (미국 Nevada 주 Yucca

Mountain repository)



- Uniform corrosion은 예측 가능하지만 localized corrosion은 예측 불가능하고 catastrophic failure and disaster (e.g. 틈 부식 (crevice corrosion), 공식 (pitting), etc)

② Galvanic or Two-Metal Corrosion

- 두 이종 금속이 전기적으로 접촉되고 부식 분위기에 놓이는 경우 발생 ⇒ 합금의 경우에도 특정 부식 분위기에 대한 galvanic series가 있다. ⇒ potential reversal도 발생 가능 (Ni, Cu, Ti)

Galvanic Corrosion

Requirements :

- 2 different metals
- Electrically connected
- In same electrolyte

More anodic metal corrodes faster.

Less anodic metal corrodes slower (is protected).

Galvanic Series predicts which metal will corrode faster or slower.



copper

steel

Carbon steel pipe soldered to copper pipe - steel is heavily attacked

18-16

⇒ small cathode, large anode (favorable area effect)

Galvanic Series

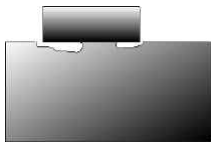
Similar to EMF series, but for real alloys in real environment

In Seawater

More noble or cathodic	↑	Graphite Pt Ti Stainless Steel Ni-Cu alloys Ag Ni alloys Cu-Ni Bronze Brass Pb-Sn solder Cu Sn	Will be protected and corrode less when connected to less-noble metal
More active or anodic	↓	Low alloys steel Low carbon steel Al alloys Al Be Zn Mg	Will preferentially corrode when connected to more- noble metal

18-17

© Crevice Corrosion ⇒



- Source of crevice: mud, sand, insoluble solid
- Crevice corrosion of stainless steel in aerated hot salt solution
- 이종 금속 간 전기적 접촉 수반 시 galvanic corrosion effect도 부가되어 부식이 가속화 됨

Crevice Corrosion

Crevice Corrosion occurs at shielded areas that contain a small volume of aqueous solution. Chlorides enhance crevice corrosion, but are not required.

Crevice corrosion of Type 316 stainless steel in acid condensate under a PTFE spacer. (Photograph by R. M. Kain, LaQue Center for Corrosion Technology)

Typical schematic morphology with attack greatest at the mouth of the crevice. (From R. M. Kain, Metals Handbook, Corrosion, Vol. 13, 9th ed., ASM, Metals Park, OH, p. 109, 1987.)

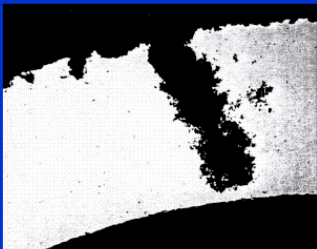
D. A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, 2nd Ed., Simon & Shuster, Upper Saddle River, NJ (1996).

㉔ Pitting Corrosion ⇒



- . Passive film이 국부적 손상 시 발생하고 crevice corrosion과 유사: stagnant solution and autocatalytic (self-serving) nature of pitting → p. 15 of the Denny A. Jones book (원서: 번역판 p. 32)

Pitting Corrosion



- Tubing from transmission case machining line that carried lubricating oil to machine tools
- Periodic perforation of tubing resulted in mixing of oil and cutting fluid, necessitating repeated shutdown of line for separation of fluids.

Local breakdown of protective passive film.

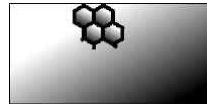
Accelerated dissolution at point of breakdown.

Difficult to see - can lead to unexpected failure.

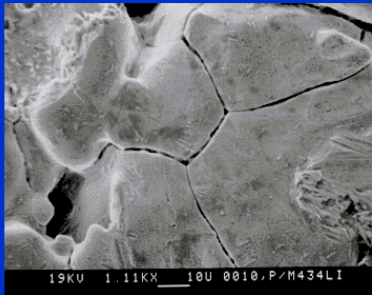
Almost always involves presence of chloride ions (Cl⁻).

㉕ Intergranular Corrosion ⇒

소재의 입계가 부식



Intergranular Corrosion



Corrosion along grain boundaries because of difference in composition

Sensitization - depletion of Cr near GB in stainless steel because of Cr carbide precipitation.

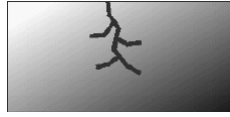
Sensitization can occur near welds in stainless steel.

19KV 1.11KV 10U 0010.P/M434LI

cf. Exfoliation of Al alloys ⇒
in the direction of rolling



Ⓣ Stress Corrosion ⇒



STRESS CORROSION

Combination of corrosive medium and mechanical stress
(usually tensile)

Main characteristic – no corrosion!

Instead – very localised crack growth – where crack front has been
weakened by corrosion
- very difficult to see

top surface = top side
= very little to see

but inside...



very dangerous form of corrosion – very little on surface as a clue
+ causes failure at loads well below the design threshold

- . 응력 부식 (stress corrosion cracking) 또는 환경 기인 균열이라고 함.
- . Stress Corrosion Cracking (SCC): static tensile stress에 놓인 재료와 부식 분위기의 짝이 있다. - . Hydrogen-induced cracking: 재료의 표면에 생성된 수소 원자가 재료의 격자 내부로 확산되어 발생 함.
- . Hydrogen Damage: Hydrogen attack (수소가 철 속의 탄화물과 반응하여 탄화수소 형성 (CH_4), hydrogen crack, hydride formation (brittleness))

Environmentally Induced Cracking

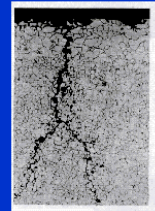
Stress Corrosion Cracking
Hydrogen Embrittlement
Corrosion Fatigue

- Combined effect of environment and stress
- Normally ductile metal can be very brittle
- Specific metal/environment combinations produce SCC:
 - Stainless steel/ chloride
 - Brass/ ammonia
 - steel/ caustics
- Fatigue life can be severely reduced

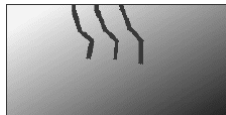
Transgranular SCC
of brass



Intergranular SCC
of carbon steel



-. Corrosion Fatigue ⇒



dynamic and repeated stress에 놓인 재료의 피로 파괴에 대한 저항력이 부식 분위기에 노출 되었을 때 감소 함. (1 주차 강의 내용 중 비행기 사고의 원인이었음: Aloha Airline Flight 243 (April 28, 1988))

cf. “Corrosion” of Plastics ⇒
Not only metals suffer “corrosion” effects. This dished end of a vessel is made of glass fiber reinforced PVC. Due to internal stresses and an aggressive environment, it has suffered “environmental stress cracking.” 우측 사진과 같은 접시 모양의 강화 유리섬유 PVC 소재도 내부 응력과 가혹한 환경 조건하에서 “환경 응력 균열”을 일으키는 것을 예시 함.



⑨ Erosion (마모 부식, erosion corrosion)

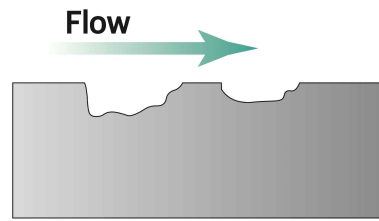
⇒ Physical causes

- 부식 액체의 급격한 이동으로 보호성 부식 생성물이 마모되어 제거 됨.

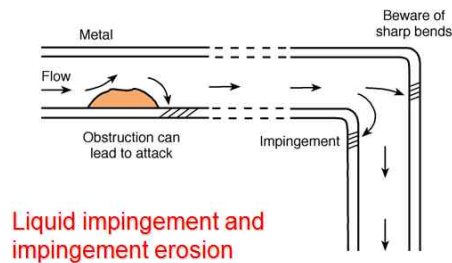
⇒ Acceleration of corrosion due to movement of fluid against surface also involves mechanical wear effects

Sometimes fluid movement is beneficial, e.g. removal of stagnant zones

Erosion-corrosion leaves corrosion 'patterns' on surface, e.g. grooves, gullies, holes etc. and usually, a directional pattern ⇒ 밑의 그림



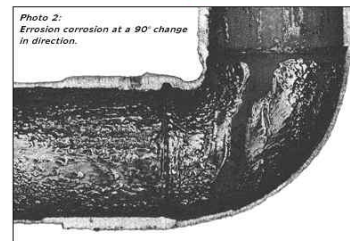
Erosion ⇒



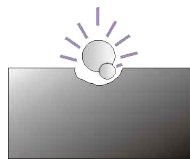
Solid erosion corrosion of impellers in slurry media



Erosion corrosion at pipeline elbow

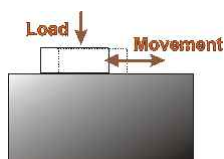


⑨ Cavitation Damage ⇒



- 금속의 표면에 고속의 유체가 흐르고 유체내의 압력 변화가 있는 경우 발생하여 내식성 산화물의 피막과 금속 소재를 손상 시켜서 부식을 가속화 함. ⇒ Cavitation Damage

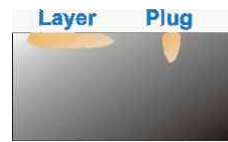
⑩ Fretting ⇒



- 진동이나 마찰 하중을 받고 있는 계면에서 발생함. 먼저 마찰면의 금속이 산화되고 계속되는 마모로 이렇게 생겨난 산화물이 벗겨짐. 이러한 산화물 입자들이 연마제의 역할을 하여 부식이 가속 됨.

① Selective Leaching

(Dealloying and dezincification) ⇒



- Brass and gray cast iron

- 합금의 성분중 보다 부식이 잘되는 active한 성분이 부식 분위기에서 우선적으로 부식되어 구조물에서 제거 됨.

Ⓚ Motor Vehicle

Corrosion and Safety:

(i) 겨울에 제설제로 도로에 살포되는 염화칼슘과 눈 (얼음)과 같은 수분이 마치 거즈로 이들 성분을 묻혀서 우편의 자동차 휘발유 탱크와 연료관의 연결 부위가 부식되어 휘발유 누출이 우려됨



(ii) Aluminum Corrosion:

최근 자동차 차체의 경량화/연비 증가 목적의 알루미늄 차체 부품이 역시 겨울에 살포하는 제설제와 수분의 복합적 영향으로 심각하게 부식 ⇒ 해안이나 해변 지역에서



특히 심각 함 (공기 중 NaCl 성분 (Cl⁻ 이온)과 수분의 결합)

② Electrochemical Nature of Aqueous Corrosion (수용액에서 일어나는 금속 부식의 전기 화학적 특성)

㉞ 이종 금속을 전기적으로 접속 시키되 전해질을 통한 이온의 전도도 일으킬 수 있어야 함 ⇒ 2주차 강의 자료의 Daniell 전지의 원리 및 아래의 미국 Ohio State University 자료 참조

Requirements for Corrosion

- 1) anode or anodic sites on a metal surface
- 2) cathode or cathodic sites on a metal surface
- 3) electrolyte in contact with anode and cathode (provides path for ionic conduction)
- 4) an electrical connection between anode and cathode(allows electrons to flow between anode and cathode)

Single metal

Coupled metals

- 위와 같이 구성된 galvanic cell의 자발적 전지 반응이 어떻게 일어나는지 알아보는 방법은 ? (i) 전해질 용액의 표준 상태에서는 e.m.f. series의 전위의 차를 구했을 때 (ii) 비표준 상태에서는 Nernst equation을 기술해서 차를 구했을 때 E°가 (+)가 되는 방향으로 일어난다.

- 단 전극 반응의 방향을 기술하는데 있어서 일관성이 있어야만 한다. 우편의 표준 전극 전위표를 기준으로 4주차 강의, “전극 열역학”에서 상세히 설명함.

Thermodynamics Drive Corrosion

Standard Electromotive Series ← For metals and ions in their standard states (1 mole/liter ion concentration)

reaction	standard electrode potential
Au ³⁺ + 3e ⁻ → Au	+1.420
O ₂ + 4H ⁺ + e ⁻ → 2H ₂ O	+1.420
Pt ²⁺ + 2e ⁻ → Pt	+1.2
Ag ⁺ + e ⁻ → Ag	+0.800
Cu ²⁺ + 2e ⁻ → Cu	+0.340
2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂	0.000
Pb ²⁺ + 2e ⁻ → Pb	-0.126
Sn ²⁺ + 2e ⁻ → Sn	-0.136
Ni ²⁺ + 2e ⁻ → Ni	-0.250
Co ²⁺ + 2e ⁻ → Co	-0.277
Cd ²⁺ + 2e ⁻ → Cd	-0.403
Fe ²⁺ + 2e ⁻ → Fe	-0.440
Cr ³⁺ + 3e ⁻ → Cr	-0.744
Zn ²⁺ + 2e ⁻ → Zn	-0.763
Al ³⁺ + 3e ⁻ → Al	-1.662
Mg ²⁺ + 2e ⁻ → Mg	-2.363
Na ⁺ + e ⁻ → Na	-2.714
K ⁺ + e ⁻ → K	-2.924

ΔV = 0.153 V

Electrochemical Cell Voltage
 $\Delta V = V_{Ni}^0 - V_{Cd}^0 = 0.153 \text{ V}$
 Since ΔV > 0, Cd corrodes:
 $Cd + Ni^{2+} \rightarrow Cd^{2+} + Ni$