

탄소강에서의 틈부식 전파단계 모델링

장 현 영 · 박 용 수 · 황 운 석* · 김 재 철**

연세대학교 금속공학과, * 인하대학교 금속공학과, ** 한국전력공사 전력연구원

A Modelling Study on the Propagation Stage of Crevice Corrosion in Carbon Steels

H. Y. Chang, Y. S. Park, W. S. Hwang*, and J. C. Kim**

Dept. of Metallurgical Engineering, Yonsei Univ. Seoul. 120-749

**Dept. of Metallurgical Engineering, Inha Univ. Incheon. 402-751*

***Korea Electric Power Research Institute, Yuseong, Taejeon. 305-380*

Localized corrosion appears to be characterized by an intrinsic unpredictability, in the time and site of initiation of the process and in the rate and direction of the propagation of established cavities. This unpredictability has made localized corrosion a very difficult phenomenon to analyze.

Crevice corrosion involves a number of simultaneous and interaction operations, including mass transfer processes, production of metal ions within the crevice and hydrolysis reactions making isolated sites more active.

The aim of this work is to develop a mechanistic model of the propagation stage of an established crevice, based on the Sharland's model but with a modified chemical equilibrium calculation methods. It is applied to crevice corrosion in carbon steel and demonstrated by testing some predictions being compared with experimental data.

1. 서 론

부식환경에 노출된 금속표면의 수 많은 고립 부위에서는 가속화된 부식 현상이 나타난다. 이들 고립 부위의 면적이 총 노출 표면적에 비해 매우 적을 때 이러한 현상을 금속의 국부 부식 현상이라 한다.¹⁾ 국부 부식은 부식 과정 개시의 시간과 장소 및 생성된 cavity의 전파 속도와 방향에서 불확실성을 갖는 특성을 가진다. 따라서 이러한 불확실성 때문에 국부 부식 현상을 연구하기가 매우 어렵고 많은 노력에도 불구하고 아직 적절히 이해되지 못하고 있다. 또한 연

구실 조건 하에서 국부 부식을 제어하는 것과 실험 결과를 측정하고 해석하는 것이 어렵기 때문에 국부 부식 현상 과정의 많은 모델들이 개발되어 왔다.¹⁻¹⁷⁾

둘 이상의 표면이 친밀성을 유지하여 국부적으로 고립 지역을 생성시켜 이 부위 내에서 금속의 용해를 조장하는 틈부식은 노출 표면에 많은 수의 작고, 거친 반구형의 공동(cavity)의 형태로 나타나는 공식과 기구적으로 매우 유사한 특징들을 지니고 있어 같은 유형의 국부 부식으로 분류된다.^{1,4)}

Pickering 등의 Type 409 혹은 Type 430 계열

스테인리스강에 대한 틈부식 실험에서 틈부식에 대한 가장 중요한 인자는 국부 전위가 틈내 전해질 분극 곡선의 활성루프를 이동해 가는 것이라는 것을 밝혀냈다. 즉 Fig. 1에서 보는 바와 같이 틈 내부에서의 전극 전위와 틈부식의 출현 사이에 완벽한 대응 관계가 있다. 틈부식이 시작되는 곳은, $E(x)$ 가 외부 표면 전극으로부터 약 -100mV 전위, 즉 부동태 영역을 지난 곳에 인접한 위치부터이다. 또한 틈입구(crevice mouth) 인접부의 공식 위치에서 피트(pit)들이 출현함을 알 수 있다.^{18,19)}

본 연구에서는 비교적 조성이 단순한 탄소강에 대하여 Sharland 모델을 기초로 컴퓨터 프로그램을 작성하여, 탄소강내 틈부식의 전과 단계에서의 계의 거동을 모사(simulation)하고, 실험 cell을 제작하여 비교실험을 통해 계산치와 실측치를 비교함으로써 실험 결과들을 물리적, 화학적 기구와 연관하여 해석하며, 또한 그 실험 시간이 짧은 수학적 모델과 실험 결과에 의한 분석을 통해 훨씬 장시간의 현장 결과를 외삽 등의 방법에 의한 부식 수명 예측 기술로의 응용 가능성을 검토하고자 하였다.

2. 틈부식 전과 단계의 수학적 모델링

2.1 탄소강에서의 Sharland Model

본 연구에 설정된 모델은 틈부식 전과 단계의 수학적 모델로서 Sharland 모델에 기초하였다.¹⁻⁵⁾

Fig. 2에서와 같이 희석 용액 이론(dilute solution theory)을 가정하여 틈내부에서 이온종들은 확산, 전기적 이동, 화학 반응의 지배를 받게 된다. 이 때 계를 기술함에 있어 다음과 같은 가정을 하였다.

(1) 공동(cavity) 외부 금속 표면은 부동태 피막으로 덮여있고, 활성화제어(activation control)를 가정하여 국부 부식을 생성시킬 만큼의 충분한 음극 전위가 발생한다.

(2) 시편의 두께 방향(Fig. 2의 z방향)으로의

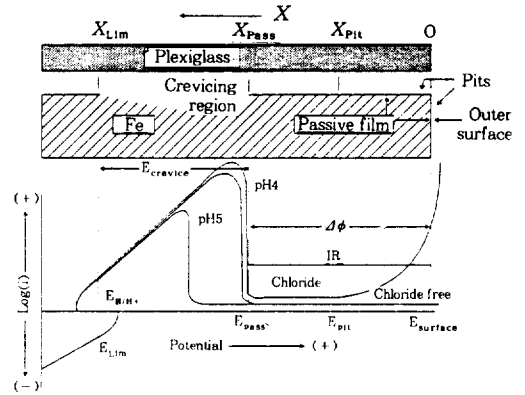


Fig. 1. Schematic diagram of the potential shift mechanism of crevice corrosion.^{6) 18) 19)}

물질 이동은 무시하고, 틈의 깊이와 폭방향으로의 변화만을 고려하며, 또한 기본식들은 부동태 피막을 가진 내벽으로 가정하여 1차원으로 축퇴하였다.

(3) 전해질은 정체되어 있으며, 유동 전해질에 의한 대류의 영향은 없다.

(4) 주된 반응 효과는 전적으로 국부적인 것이며, 공동내의 화학적, 전기화학적인 어떠한 변화도 전체 시편의 전위에는 영향을 주지 않는다.

(5) 틈내부는 탈기된 상태이며, 희석 용액 이론을 적용하였으므로 물의 활동도는 특별히 고려하지 않았다.

(6) 해수와 같은 저농도 염화물 환경에 응용될 수 있는, 가장 단순한 6개의 수용액 화학종들만을 계산에서 고려하였다. 이들은 Fe^{2+} , FeOH^+ , Na^+ , Cl^- , H^+ , OH^- 이다.

2.2 전기화학 반응 및 속도식

틈바닥(crevice bottom)의 전기 화학 반응으로서 금속 용해 반응은 다음과 같다.



$$i_1 = i_{01} \exp[\alpha_1 FE/R_g T] \quad (2)$$

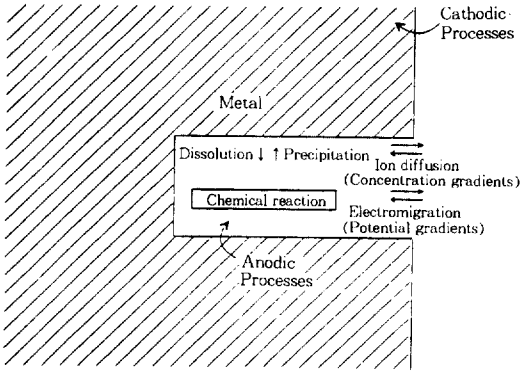


Fig. 2. Schematic illustration of the processes included in the cavity propagation model.

Turnbull과 Gardner²⁰⁾는 pH 3과 8.5 사이에서, $i_{01}=2.7 \times 10^{11} \text{ Am}^{-2}$ 과 $\alpha_1=1$ 로서 전류를 상당히 정확하게 묘사하였다. E는 포화칼로멜전극(SCE)을 기준하여 측정된 전극 전위이다.

물의 환원반응은,



$$i_2 = i_{02} \exp[\alpha_2 FE / R_g T] \quad (4)$$

으로 나타낼 수 있으며, 이때 i_{02} 와 α_2 는 pH 10 이하에서는 pH에 관계없이 각각 $-8 \times 10^{-10} \text{ Am}^{-2}$ 와 -0.5 를 갖는다.²¹⁾

다음과 같은 수소 발생 반응에서는

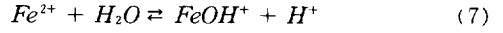


Turnbull과 Thomas²¹⁾에 의해 수소이온농도에 1차로 의존한다는 것이 밝혀졌는데 그 관계는,

$$i_3 = i_{03} [H^+] \exp[\alpha_3 FE / R_g T] \quad (6)$$

과 같고, $i_{03}=2 \times 10^{-4} \text{ A mol}^{-2} \text{ dm}^3 \text{ m}^{-2}$ 이며, $\alpha_3=-0.5$ 이다.

기본적으로 본 모델에서는 2가지의 화학반응을 고려하였다.



위 반응들의 평형상수 K_1 과 K_2 는 Gibbs free energy²⁾를 이용하였으며, 그 계산값은 $K_1=1.24 \times 10^{-7}$, $K_2=1.74 \times 10^{-14}$ 이다.

2.3 Mass-transport equations

희석 용액 이론에 의하여 수용액종 i 의 이동은 농도 구배하에서의 확산, 전위 구배 하에서의 이온이동, 그리고 화학반응을 기술하는 다음과 같은 물질 균형식(mass balance eq.)에 의해 지배된다.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i + z_i U_i F \nabla (C_i \nabla \phi) + R_i \quad (A1)$$

C_i : 화학종 i 의 농도

R_i : 화학반응에 의한 화학종 i 의 생성 및 고갈속도

U_i : 이동도(mobility), 이때

$$U_i = \frac{D_i}{RT}$$

$\nabla \phi$: crevice 내의 전위구배

수용액내의 여러 화학종들의 농도는 다음과 같이 간략히 표시한다.

$$[Fe^{2+}] = C_1, [FeOH^+] = C_2, [Cl^-] = C_3, [Na^+] = C_4, [H^+] = C_5, [OH^-] = C_6$$

위의 화학반응식 (7), (8) 만을 고려하여, 각 지배 방정식(governing eq.) (A1)으로 부터 각 이온종에 대한 정상상태 물질전달 방정식(steady-state mass transfer equation)²⁾으로 나타내면,

$$D_1 \left[\frac{d^2 C_1}{dx^2} + \frac{2F}{R_g T} \frac{d}{dx} (C_1 \frac{d\phi}{dx}) \right] - k_{7r} C_1 + k_{7b} C_2 C_5 = 0 \quad (A2)$$

$$D_2\left[\frac{d^2C_2}{dx^2} + \frac{F}{R_gT} \frac{d}{dx}\left(C_2 \frac{d\phi}{dx}\right)\right] + k_{7F}C_1 - k_{7B}C_2C_5 = 0 \quad (A3)$$

$$D_3\left[\frac{d^2C_3}{dx^2} - \frac{F}{R_gT} \frac{d}{dx}\left(C_3 \frac{d\phi}{dx}\right)\right] = 0 \quad (A4)$$

$$D_4\left[\frac{d^2C_4}{dx^2} + \frac{F}{R_gT} \frac{d}{dx}\left(C_4 \frac{d\phi}{dx}\right)\right] = 0 \quad (A5)$$

$$D_5\left[\frac{d^2C_5}{dx^2} + \frac{F}{R_gT} \frac{d}{dx}\left(C_5 \frac{d\phi}{dx}\right)\right] + k_{8B} - k_{8F}C_5C_6 + k_{7F}C_1 - k_{7B}C_2C_5 = 0 \quad (A6)$$

$$D_6\left[\frac{d^2C_6}{dx^2} + \frac{F}{R_gT} \frac{d}{dx}\left(C_6 \frac{d\phi}{dx}\right)\right] + k_{8B} - k_{8F}C_5C_6 = 0 \quad (A7)$$

이 때,

$$K_1 = \frac{k_{7F}}{k_{7B}}, \quad K_2 = \frac{k_{8F}}{k_{8B}} \quad (A8)$$

여기서 k_{7F} , k_{7B} 은 (7)의 반응에 대한, k_{8F} , k_{8B} 은 (8)의 반응에 대한 각각 정반응(forward reaction), 역반응(backward reaction) 속도이다.

또한 계의 정전위 ϕ 는 Poisson's 식의 지배를 받는다.

$$\nabla^2 \phi = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (A9)$$

σ : 전하밀도

ϵ : 전해질의 침투성(permittivity)(물에서 약 80)

따라서 ϵ^{-1} 의 값이 충분히 크므로 전기중성도(electro-neutrality)로부터의 약간의 이탈도 매우 큰 전기적 복원력의 구동력으로 작용한다. 그러므로 이 복원력은 확산 구배에서 보다 훨씬 빠른 시간 단위로 전위구배를 제거하려는 경향을 가지므로 틈내의 임의의 위치 x 에 대하여

(A9) 식은

$$\sum_i z_i C_i(x) = 0 \quad (A10)$$

로 대체할 수 있다.

위의 식들에 대한 경계 조건은 다음과 같다. 틈입구, $x=1$ 에 대해서는 부식 위치 외부의 용액(bulk solution) 농도와 동일하다.

$$C_1 = C_2 = 0$$

$$C_3 = C_3^\infty$$

$$C_4 = C_4^\infty$$

$$C_5 = C_5^\infty$$

$$C_6 = C_6^\infty = K_2 / C_5^\infty$$

$$\text{(여기서 } C_i^\infty \text{는 화학종 } i \text{의 외부 용액 농도)} \quad (A11)$$

전기중성도를 만족시키기 위해,

$$C_3^\infty - C_4^\infty - C_5^\infty + K_2 / C_5^\infty = 0 \quad (A12)$$

틈바닥, $x=0$ 에 대해서는, 전극 과정에 관련된 화학종(즉, Fe^{2+} , H^+ , OH^-)의 유속(flux)이 이에 상응하는 전류량에 비례하고, 그 이외의 종에 대한 유속은 0으로 하여,

$$D_1\left[\frac{dC_1}{dx} + \frac{2F}{R_gT}\left(C_1 \frac{d\phi}{dx}\right)\right] = \frac{i_{01}}{2F} \exp[\alpha_1 F(\phi_M - \phi(0))/R_gT] \quad (A13)$$

$$D_2\left[\frac{dC_2}{dx} + \frac{F}{R_gT}\left(C_2 \frac{d\phi}{dx}\right)\right] = 0 \quad (A14)$$

$$D_3\left[\frac{dC_3}{dx} - \frac{F}{R_gT}\left(C_3 \frac{d\phi}{dx}\right)\right] = 0 \quad (A15)$$

$$D_4 \left[\frac{dC_4}{dx} + \frac{F}{R_g T} (C_4 \frac{d\phi}{dx}) \right] = 0 \quad (A16)$$

$$D_5 \left[\frac{dC_5}{dx} + \frac{F}{R_g T} (C_5 \frac{d\phi}{dx}) \right] = \frac{i_{03}}{F} C_5(0) \exp[\alpha_3 F (\phi_M - \phi(0)) / R_g T] \quad (A17)$$

$$D_6 \left[\frac{dC_6}{dx} - \frac{F}{R_g T} (C_6 \frac{d\phi}{dx}) \right] = -\frac{i_{02}}{F} \exp[\alpha_2 F (\phi_M - \phi(0)) / R_g T] \quad (A18)$$

여기서 i_{01} , i_{02} , i_{03} 은 각각 식 (2), (5), (4)의 식으로 부터 구한 상수이며, ϕ_M 은 금속전위 (metal potential), $\phi(x)$ 는 틈입구 ($x=1$)와 깊이 x 사이의 전위차이다.

2.4 Numerical Solution

위 식들에 대한 해석적 해법은 식들의 큰 비선형성(non-linear)에 기인하여 해를 구하기가 매우 어렵다. 본 연구에서는 위의 (A2)~(A11) 식들을 차분법(FDM)에 의해 Fig. 3과 같은 알고리즘(algorithm)으로 컴퓨터 프로그램을 작성하여 그 해를 구하였다.

Sharland^{1)~5),22)}등 과는 달리 본 프로그램에서는 무차원 좌표(dimensionless coordinates)를 사용하지 않고, 계산 시간을 줄이기위해 화학 반응 항이 제외된 식(A1)을 이용하여, 각 화학종의 농도와 전위(potential)가 천이 상태 루틴(transient state routine)을 선회하여 국부적으로 준정상상태(quasi-steady state)에 도달하면, 여기서 산출된 값이 화학 평형 루틴(chemical equilibrium routine)을 통해 화학 평형에 도달하도록 하였다. 화학 평형 루틴에서는 유속을 모니터링(monitoring)하여 각 화학반응에 맞도록 가중 인자(weighting factor)가 자동 조절되어 화학 평형치에 수렴하도록 하였고,²³⁾ K_1 , K_2 에 의해서도 농도가 조절되도록 하였다. 그리고

Table 1. Parameters used in the model of corrosion-cavity propagation in Carbon Steel

Bulk solution concentration	10^{-3} M NaCl
Metal Potential	-0.2V(vs. literature data), -0.5V(vs. Experimental data)
Bulk solution pH	7.0
Temperature	298K
Composition of materials	Commercial Carbon Steel composition
Crevice depth	20mm
Crevice width	2mm(vs. literature data), 0.2mm~0.3mm(vs. experimental data)
Diffusivity, D(i)	$D(Fe^{2+})=0.71 \times 10^{-9}$, $D(FeOH^{-})=0.75 \times 10^{-9}$, $D(Cl^{-})=2.03 \times 10^{-9}$, $D(Na^{+})=1.0 \times 10^{-9}$, $D(H^{+})=9.3 \times 10^{-9}$, $D(OH^{-})=5.3 \times 10^{-9}$
Solid	No Ferrous hydroxide precipitation assumed
i_{01} , α_1	$i_{01}=2.7 \times 10^{11}$, $\alpha_1=1.00$ (vs. literature data) $i_{01}=6.4 \times 10^6$, $\alpha_1=0.92$ (vs. experimental data)

화학 평형 루틴내에 전기적 중성 부루틴(electroneutrality subroutine)이 있어 전기중성도도 만족하도록 하였고, 이렇게 계산된 값이 식 (A11)~(A18)을 Gauss-Jordan²³⁾ 법으로 계산하게 되는 경계 조건 루틴(boundary condition routine)을 통해 틈바닥 부분의 농도 구배와 전위 구배가 경계조건과 일치하도록 재조정된 후, 다시 위와 같은 계산을 반복 수행하여 시간에 따른 농도 변화(DC)가 최종한계값에 도달되면 정상 상태(steady-state)를 만족하는 것으로 하고 계산을 종료하게 된다.²⁴⁾

초기 조건은 문헌상의 결과 및 실제 비교 실험상의 결과와 비교하기 위해 Table 1과 같은 물리적 환경조건을 이용하였다. 프로그램은 FORTRAN 77과 C-언어로 코드화(coding)하였다.

3. 비교 실험 방법

실험 cell은 Fig. 4(b)와 같이 EG & G社의

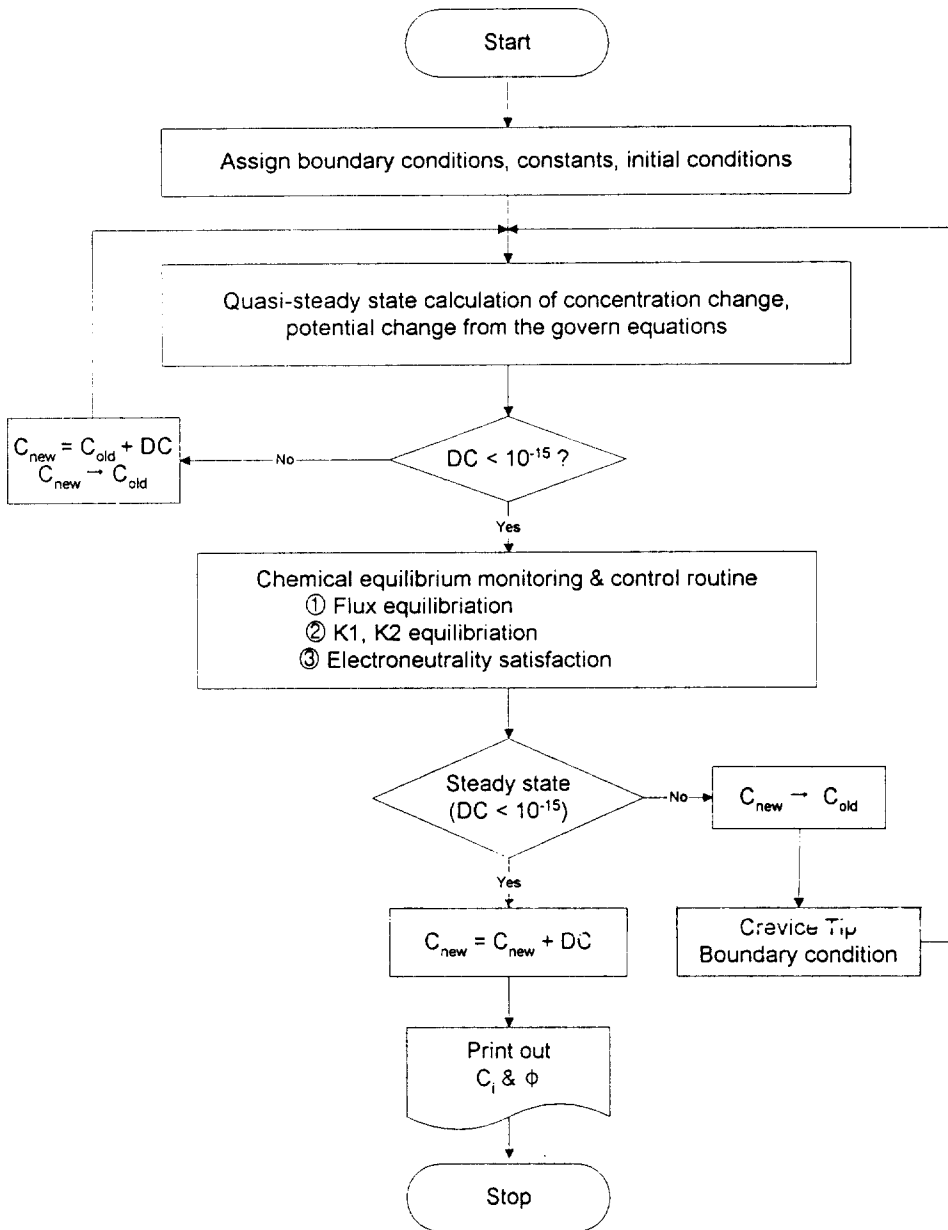


Fig. 3. Flowchart of the crevice corrosion propagation modelling program.

flat cell을 개조하여 측면 부위에 인공 틈을 만든 시편을 고정시킬 수 있도록 하고, 보조 전극으로 백금 전극을 사용하였다. 인공 틈은 깊이 20mm, 너비 40mm, 그리고 폭은 0.2mm~0.3mm로 하였다. 인공 틈 간극(crevice gap)은

Fig. 4(a)에서와 같이 가공하여 틈바닥과 한쪽 내벽만을 틈용액에 노출시키고, 다른 한 면에 테플론(teflon) 판을 접착제(araldite)로 접착하여 고정하였다.¹⁸⁾ 그리고 틈바닥부터 틈입구까지 4mm간격으로 테플론 판에 4개의 미세한 구

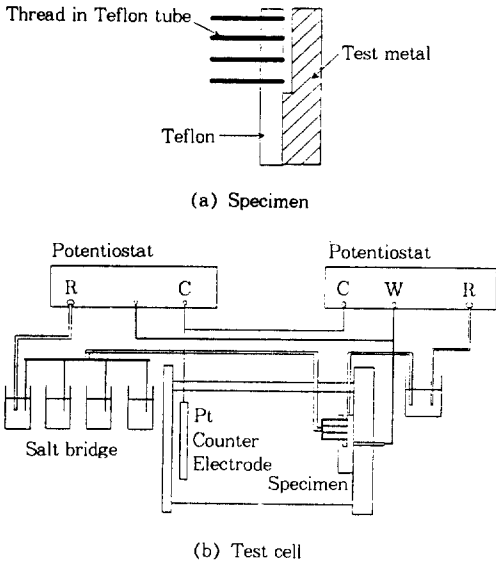
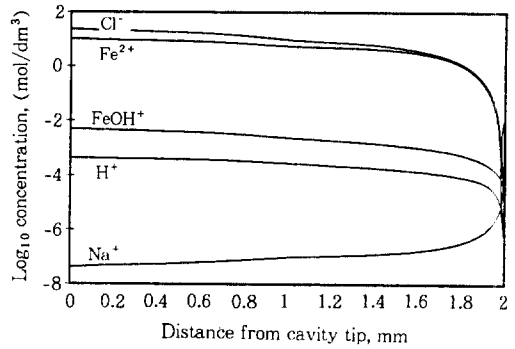


Fig. 4. The Schematic diagram of (a) specimen (b) test cell used in the experiment.

멍을 만들어 이 구멍들을 통해 미세한 테플론 관(teflon tube)(직경 1.0mm)를 꽂았다. 이 테플론 관 속에는 면실을 삽입하여 틈 내부로 연결시켰으며 다른쪽 단자는 염다리를 구성하여 potentiostat의 참조 전극 단자와 연결하였다.²⁴⁾ 본 실험에 들어가기 앞서 실험 cell 내부 용액을 20분간 질소로 탈기시켰다. Potentiostat는 2대를 사용하였는데, 1대(Model 173, 276 interfaced)로는 일정전위를 인가해주고, 또 1대(Model 263A)로는 틈내부의 전위를 측정하였다. 용액은 25℃, 10⁻³M NaCl용액을 사용하였고, 인가전위는 -200mV(SCE)였다. 그리고 컴퓨터에 의한 모의 실험에서 사용할 시편의 전기화학적 거동을 검토하고, α₁, i₀₁을 Tafel 식으로부터 산출하기 위해 위와 똑같은 용액 조건에서 시험 조성의 탄소강 시편에 대해 양극 분극 시험을 행하였다.

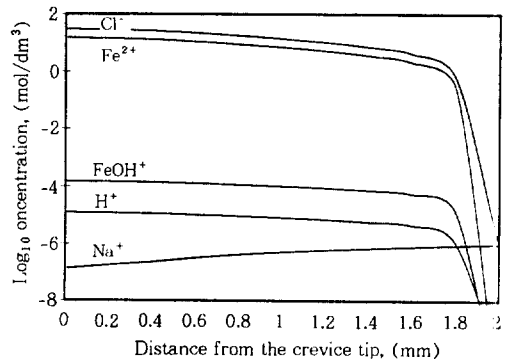
4. 결과 및 고찰

Fig. 5는 Sharland등¹⁾이 탄소강의 금속 전



(Metal potential = -0.2V, crevice length = 2mm, [Cl] = 10⁻³)

Fig. 5. Concentration profiles along the cavity length for a crevice with passive wall from the Sharland model¹⁾.

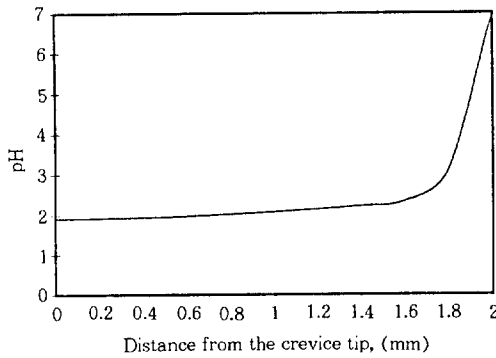


(Metal potential = -0.2V, crevice length = 2mm, [Cl] = 10⁻³)

Fig. 6. Concentration profiles along the cavity length for a crevice with passive wall from the modelling performed.

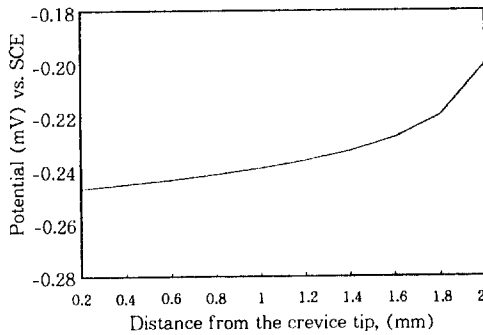
위 -0.2V, 틈 길이(crevice length) 2mm, Cl⁻이온농도 10⁻³M 조건하에서 틈부식 전과 단계를 컴퓨터 모의 실험(computer simulation)을 행한 틈 내의 거리에 따른 각 화학종의 농도 곡선(concentration profile)로서, 단위는 mol/dm³이다. 또한 본 연구의 같은 조건하에서 모의 실험한 결과를 Fig. 6에 도시하였다.

두 결과에서 볼 수 있듯이, 국부전위에 큰 영향을 주는 이온종인 Cl⁻, Fe²⁺, Na⁺등은 거의 유사한 값들을 나타내고 있다. 하지만, FeOH⁺, H⁺ 이온종에 대해서는 본 연구의 결과값이 1차



(Metal potential = -0.2V, crevice length = 2mm, [Cl] = 10⁻³)

Fig. 7. Predicted steady-state pH distribution in a crevice from the modelling performed.



(Metal potential = -0.2V, crevice length = 2mm, [Cl] = 10⁻³)

Fig. 8. Predicted steady-state potential in a crevice from the modelling performed.

수(order)정도 낮게 나타났다. 이들 이온들은 틈 내의 국부 전위 값에는 큰 영향을 주지않으나, Sharland등¹⁾에 따르면, 틈바닥 부위에서의 pH 값이 약 1미만까지 떨어지는 것으로 보고한 반면, 본 연구의 결과에 의하면, Fig. 7에서와 같이 틈바닥 부위의 pH는 약 1.9 정도까지 떨어지는 것으로 나타났다. 이렇게 두 모델 사이에서 발생한 약간의 차이는 두 모델에서 도입한 화학 평형 계산 방법에서의 차이인 것으로 생각된다.

또한 본 연구의 모델링에서 나온 농도 곡선이 틈입구 부위에서는 Sharland model에 비해 정확한 묘사를 하지 못하고 있다. 이를 보정하기

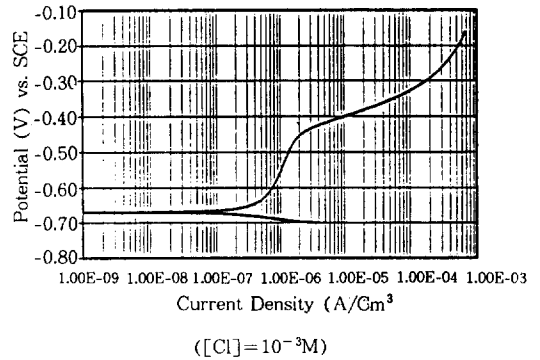


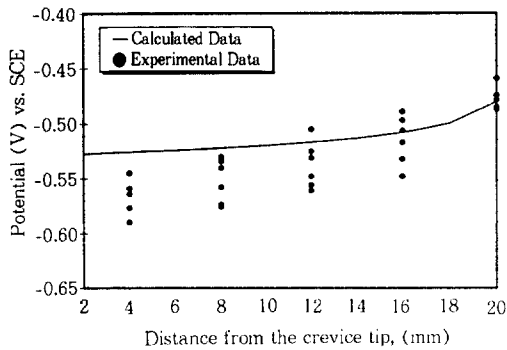
Fig. 9. Anodic Polarization Curve for the commercial carbon steel.

위해서는, 틈입구 근처에서의 FDM grid의 간격과 그 수를 특정량의 변화양상에 비례하여 자동적으로 제어할 수 있는 계산 루틴을 도입해야 할 것으로 보인다.

위의 조건하에서 계산된 틈 거리에 따른 국부 전위를 Fig. 8에 도시하였다. 틈입구 부위와 틈바닥사이의 전위 강하값(potential drop)이 약 50mV 정도인 것으로 나타났다. 이런 식으로 계산된 틈내의 전위 분포를 실제 실험값과 비교하기 위해 비교 실험을 행하였다.

틈내의 전위 분포 측정 실험에 앞서 같은 탄소강 시편에 대해 25°C, 10⁻³M NaCl 용액에서 주사속도 1mV/sec로 행한 양극분극시험 결과를 Fig. 9에 도시하였다. 시험결과 -650mV와 -450mV 구간에서 부동태가 나타나는 것을 확인하였다. 따라서 틈 외부를 자연 전위 상태에서 혹은 전위를 인가하여, 금속전위(ϕ_M)을 이 구간에 고정시켜, 모델링 조건과 마찬가지로 시편을 부동태화 시킨 상태에서 전위 측정을 행하였다. 또한 프로그램 입력값 중에서 i_{0M} 과 α_1 값은 위의 양극분극곡선의 Tafel line으로 부터 구하였는데, 그 값은 각각 6.362×10^{16} , 0.917 이었다.

이렇게 하여 얻은 값들과 함께 전위를 인가지 않은 상태에서 측정된 ϕ_M 을 입력값으로 주어 계산한 전위분포를 비교실험 데이터와 함께 Fig. 10에 도시하였다. 이때 ϕ_M 는 -0.48V이었던



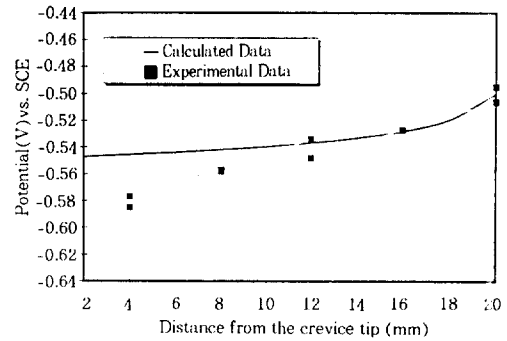
(Metal potential = -0.48V, crevice length = 20mm, $[Cl^-] = 10^{-3}$)

Fig. 10. Comparison of predicted potential along the crevice with passive walls and experimental data.

으며, $[Cl^-]$ 는 $10^{-3}M$, 그리고 틈길이는 20mm이었다. 또한 전위를 인가하여 ϕ_M 을 -0.5V로 하여 행한 실험결과를 Fig. 11에 도시하였다.

두 결과에서 알 수 있듯이, 틈의 환경에 대한 화학적인 묘사에서 도입된 많은 단순화에도 불구하고, 본 연구의 모델이 거의 특정 양상을 어느 정도는 잘 예측하고 있음을 보여주고 있다. 하지만 틈바닥 부위로 갈수록 두 결과 간의 차이가 증가하고 있는데, 이는 틈바닥 부위의 경계조건에서 고려하지 않은 활성벽(active wall) 조건, 그리고 $Fe(OH)_2$, $FeCl_2$ 등의 고체 부식 생성물 석출 반응등에 기인된 오차로 생각되며, 추후에 이에 대한 보완 작업이 행해져야 할 것으로 생각된다.

그러나 Sharland model^{1)~5)}에 사용된 화학평형 계산법은 비록 그 계산 오차가 적은 FEM(Finite Element Method)을 이용하긴 하였으나 반응화학종이 한 두개만 더 늘어나도 전체적인 반응식의 수정이 불가피할 뿐만 아니라, 반응식을 재구성함에 있어 그 계산 과정이 매우 복잡한 데 비해, 본 연구에 사용된 FDM(Finite Differential Method) 화학평형 루틴에서는 이를 손쉽게 추가하여 계산과정에 도입 가능하므로 스테인리스강과 같은 매우 복잡한 조성의 재료에 대한 부식 과정 모델링에 적합할 것으로 생각된다.



(Metal potential = -0.5V, crevice length = 20mm, $[Cl^-] = 10^{-3}$)

Fig. 11. Comparison of predicted potential along the crevice with passive walls and experimental data.

다. 또한 본 연구에 사용된 프로그램은 천이상태를 거쳐 최종 평형 상태에 도달하는 구조를 지니고 있으므로, 틈부식이나 공식의 개시단계(initiation)의 모델링으로의 응용 전환도 매우 용이할 것으로 판단된다.

5. 결 론

1. 탄소강의 틈부식 전과 단계를 모의 실험한 틈 내부의 농도 분포에서는 Sharland등이 계산한 결과와 거의 일치하고 있으나, $FeOH^+$ 와 H^+ 의 농도에서 차이를 보이고 있다. 즉 틈바닥 부위의 pH 값이 Sharland 모델에서는 1미만으로 떨어지나, 본 연구의 계산 결과는 약 1.9 정도까지 떨어지는 것으로 나타났다. 이는 두 모델간의 화학평형 계산 방식의 차이에 의한 것으로 생각된다. 또한 틈바닥에서의 전위 강화와 pH강하는 틈의 형태(geometry), 특히 틈의 간극에 대한 깊이의 비에 매우 민감한데, 본 연구에서 설정된 틈 간극과 깊이에서는 실제로 어느 정도 pH가 강해질 것인지에 대한 pH 측정 실험을 행하여 Sharland 모델(공식을 주 모델로 하였음.)과 비교할 필요가 있을 것으로 판단된다.

2. 틈 내부의 전위 분포는 Sharland 모델과 매우 잘 일치하였으며, 실제 비교 실험 결과와

도 만족할 만큼의 일치율을 보여주고 있다. 하지만 틈 바닥 부위에서 전위 오차가 심화되는데, 이는 모델링에 도입된 여러가지 단순화에 기인된 결과로 생각되며 앞으로 이에 대한 보완 수정 작업이 필요할 것으로 판단된다.

3. 컴퓨터 프로그램에 의한 계산값이 틈부식의 환경에 대한 화학적 묘사에서 도입된 많은 단순화에도 불구하고, 계의 특정 양상을 어느 정도는 잘 예측할 수 있다는 것을 알 수 있었으며, 이를 토대로 더욱 세밀한 연구와 작업을 통해, 모델링에 의한 재료의 국부 부식 수명 예측 기술로의 도입 가능성을 확인할 수 있었다.

4. 본 모델링에 사용된 화학평형 루틴은 Sharland의 계산법에 비해 그 재료의 용용범위가 넓고 용용이 용이하여 조성이 더욱 복잡한 스테인리스강등에 도입이 적합할 뿐만 아니라, 국부부식 개시단계의 모의 실험을 통한 틈부식 유도 시간(incubation time) 산출등에도 그 사용범위가 확대될 수 있을 것으로 기대된다.

5. 참 고 문 헌

- S.M.Sharland and P.W.Tasker, Corros. Sci., **28**(6), 603 (1988)
- S.M.Sharland, Corros. Sci., **28**(6), 621 (1988)
- S.M.Sharland, Corros. Sci., **27**(3), 289 (1987)
- S.M.Sharland, C.P.Jackson and A.J.Diver, Corros. Sci., **29**(9), 1149 (1989)
- S.M.Sharland, Corros. Sci., **33**(2), 183 (1992)
- A.J.Betts and L.H.Boulton, Brit. Corros. J., **28**(4), 279 (1993)
- R.S.Lillard and J.R.Scully, J. Electrochem. Soc., **141**(11), 3006 (1994)
- John C. Walton, Corros. Sci., **30**(8/9), 915 (1990)
- Stephen E. Lott and Richard C. Alkire, Corros. Sci., **28**(5), 479 (1988)
- H. W. Pickering, Corros. Sci., **29**(2/3), 325 (1989)
- Jose R. Galvele, J. Electrochem. Soc., **123**(4), 464 (1976)
- Jose R. Galvele, Corros. Sci., **21**(8), 551 (1981)
- Paul Meakin, The American Physical Society, **48**(4), 2906 (1993)
- S.Fusimoto, T.Shibata, M.Minamida and S. Udaka, Corros. Sci., **36**(9), 1575 (1994)
- M.Watson and J.Postlethwaite, Corrosion, **46**(7), 522 (1990)
- M.Watson and J.Postlethwaite, Corros. Sci., **32**(11), 1253 (1991)
- Yuan Xu and H.W.Pickering, J.Electrochem. Soc., **140**(3), 658 (1993)
- Howard W. Pickering, Kyehyun Cho and Eric Nystrom, Corros. Sci., **35**(14), 775 (1993)
- K.Cho, H.W.Pickering, J.Electrochem. Soc., **138**(10), L56 (1991)
- A.Turnbull, Br. Corros. J. **15**, **162** (1980)
- A.Turnbull and J.G.N.Thomas, NPL DMA Report(A), 23 (1980)
- A.Haworth, S.M.Sharland, P.W.Tasker and C.J.Tweed, Harwell Laboratory Report, HL88/1255 (1988)
- W.H.Press, B.P.Flannery, S.A.Teukolsky and W.T.Vetterling, Numerical Recipes-The Art of Scientific Computing, Cambridge University Press, New York (1989)
- 박용수, 황운석, 송요승, 김재철, 기초전력공학공동연구소, 한국전력공사 기술연구원 "해수부식 설비의 장수명화 기술적용연구" 2차년도 2차 보고서 (1995)