

## 틈부식에서 틈내 전위측정을 통한 양극전류밀도 분포 계산

이 재 봉

국민대학교 공과대학 금속·재료공학부

### Estimation of Anodic Current Density Distributions in Crevice Corrosion by Potential Measurements

Jae Bong Lee

Department of Metallurgy and Materials Eng., Kookmin Univ. Seoul, 136-702, Korea

The crevice walls were actively corroded when the external steel surface polarized at +600mV(SCE) was in the passive state, resulting in a large potential drop exceeding 1volt between inside and outside the crevice. Based on the results of experimentally measured potentials, the potential gradients along the crevice as well as the quantitative current distributions were calculated, using a double numerical differentiation method. Qualitative resemblance was observed between the current density distributions along actively corroding crevice walls and current densities measured in the corresponding anodic polarization plots. The calculated current density distributions were found to be comparable with those of the independent anodic polarization tests of the free metal surface.

#### 1. 서 론

금속의 틈(crevice)이 전해액에 노출되어 틈내에서 국부적으로 발생하는 부식을 틈부식(crevice corrosion)이라고 한다. 틈내부에서 부식반응이 일어나면 틈내에서는 물질이동의 어려움이 따르므로 틈내부에서는 전위(potential)의 이동(shift)이 생기게 된다. 틈외부의 금속표면을 양극분극(anodic polarization)시켜 부동태(passivation) 상태를 유지한다고 하더라도 틈내부에서는 전위의 이동으로 인하여 부동태가 형성되지 않고 틈내의 어떤 위치에서는 부식이 활성화 되는 전위를 가지게 되어 국부적인 부식이 집중적으로 일어나게 되며<sup>1-5)</sup> 또 이 지점에서의

전류가 전체 셀(cell)전류의 대부분을 차지하게 된다. 틈내부에서의 부식조건은 매우 가는 Luggin capillary를 사용하여 틈내 각 지점의 전위를 틈깊이(crevice depth)에 따라 측정하므로 틈깊이에 따른 틈내부 벽면의 부식 여부를 판단할 수 있다. 틈내부에서의 양극전류분포(anodic current distribution)의 직접측정은 실험적으로 많은 어려움이 따르므로 먼저 틈깊이에 따른 전위분포를 측정 후 측정된 전위값들로부터 이에 상응하는 전류값들을 계산하여 간접적으로 구할 수 있다. 틈의 폭(width;  $w$ )과 틈간격(thickness;  $t$ )이 일정하다고 가정하고 Fig. 1에서 알 수 있듯이 간격이 폭에 비해 매우 작고 틈내 용액의 전기전도도(conductivity)도 일정하

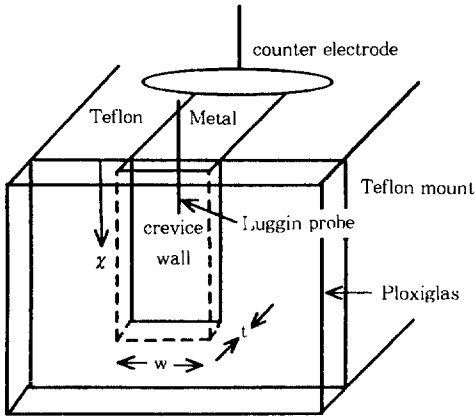


Fig. 1. Schematic diagram of the crevice arrangement used to obtain a crevice potential profile.<sup>1)</sup>

다고 가정한다면 전류와 전위간에는 다음의 관계식이 성립한다.

$$I(x) = \sigma t w \frac{dE}{dx} \quad (1)$$

여기서 전류  $I(x)$ 는 틈내 전해용액에서 틈의 깊이 방향으로 흐르는 전류이며  $dE/dx$ 는 틈내 전해용액에서의 電場(electric field; volt/cm)이고  $\sigma$ 는 용액의 전기전도도( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )를 의미한다. 틈깊이에 따른 전류  $I(x)$ 의 변화는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$dI(x) = \sigma t w \left( \frac{dE}{dx} \Big|_{x+dx} - \frac{dE}{dx} \Big|_x \right) \quad (2)$$

따라서 틈깊이의 변화  $dx$ 에서의 전류의 변화  $dI(x)$ , 즉 틈벽에서의 전류의 분포  $I_s$ (sink current)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{I_s}{dx} = \frac{dI(x)}{dx} = \sigma t w \frac{\left( \frac{dE}{dx} \Big|_{x+dx} - \frac{dE}{dx} \Big|_x \right)}{dx} \quad (3)$$

식 (3)을 다시 틈의 폭을 함께 고려하여 전류 밀도(current density)의 식으로 표시하면 다음

과 같다.

$$\frac{I_s}{w dx} = \frac{dI(x)}{w dx} = \sigma t x \frac{\left( \frac{dE}{dx} \Big|_{x+dx} - \frac{dE}{dx} \Big|_x \right)}{dx} \quad (4)$$

식 (4)를 간단히 하면 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$i_o(x) = \sigma t \frac{d^2E}{dx^2} \quad (5)$$

여기서  $i_o(x)$ 는 틈벽에서의 양극전류밀도( $A/cm^2$ )이다.

따라서 본 연구의 목적은 틈깊이에 따라 측정된 전위의 변화를 식 (5)에 적용하여 실험적으로 측정하기 매우 어려운 틈내부 벽에서의 양극전류밀도 분포를 구하고자 하는 것과 틈부식에 중요한 인자로 알려진 염소이온과 같은 공격적인 이온이 없는 용액에서도 틈내부의 IR drop에 기인한 전위이동 만으로 틈내부에서 국부부식이 일어날 수 있는지를 확인해 보고자 하는 것이다.

## 2. 실험

Fig. 1은 본 연구에서 사용한 틈부식실험을 위하여 인위적으로 고안한 틈의 개략도를 나타내며 Fig. 2는 틈부식실험 장치의 개략도를 나타낸다. 실험에 사용된 시편은 Table 1에서 알 수 있듯이 ASTM A615-86을 만족시키는 화학조성을 가진 rebar(reinforcing bar) 강(steel)을 사용하였으며 틈부식실험을 위한 틈의 기하학적 형태는 10mm(틈깊이)×5mm(틈의 폭)×0.5mm(틈간격)의 크기를 가진 틈을 가공하여 사용하였다. 틈부식실험 장치는 플렉시글라스(plexiglass)를 통하여 틈벽에서 발생하는 부식상황을 직접 관찰할 수 있도록 특별히 제작된 테프론 마운트(mount)를 사용하였고 시편의 위쪽면(틈외부강표면)은 전해액에 노출되어 있으나 테프론 마

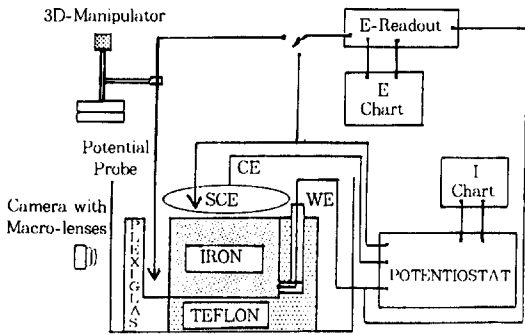


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental set-up used to obtain a crevice potential profile.<sup>5)</sup>

Table 1. Chemical composition of the steel specimen(weight percent)

C	0.33	Mn	0.97	P	0.01	S	0.02	V	0.003	Si	0.19
Cr	0.11	Cu	0.027	Ni	0.10	Sn	0.001	Fe	bal.		

은트내에 위치한 직육면체 시편의 나머지 네 면은 용액이 접촉하지 않도록 “microstop”을 사용하여 용액과 분리하였으며 시편을 분극시킬 수 있도록 적절한 전기적인 연결을 하였다. 시편과 전기적으로 연결된 지점은 “microstop”을 철저히 도포하여 갈바닉 쌍에 의한 갈바닉부식의 가능성을 방지하였다. 전해액에 노출되는 면인 시편의 위쪽면은 부동태가 형성될 수 있도록 Wenking Model 70 HP10 potentiostat를 사용하여 양극전위(anodic potential)을 인가하였고 셀에 흐르는 전류는 전류계(ammeter)를 타이타늄(titanium) 보조전극(counter electrode)에 연결하여 측정하였으며 2.5 $\mu$ m의 해상도(resolution)를 가진 micrometric guage를 사용하여 틈내에서 틈의 開口部(opening)로부터 틈 바닥, 즉 틈의 깊이 방향을 따라 매우 가는 Luggin capillary(tip직경 : 0.05mm)를 0.25mm 간격으로 이동시키면서 각 지점의 전위들을 차례로 측정하였다. Capillary내의 전위강하(IR drop)로 인한 오차를 방지하기 위하여 충분히 큰 input impedance(>10<sup>12</sup> $\Omega$ )를 가진 voltage follower를 사용하였고 모든 전극전위(electrode

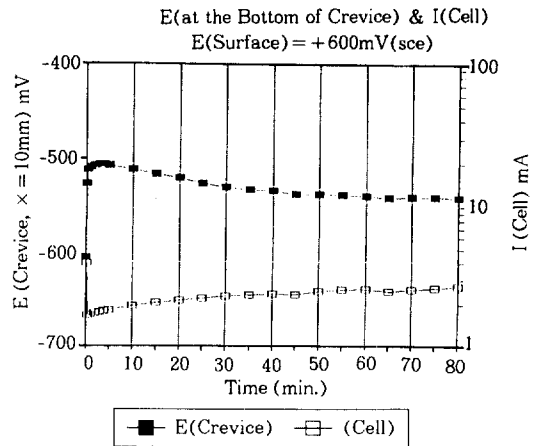


Fig. 3. Potential at the bottom of crevice and total cell current as functions of time when the exterior surface was polarized at +600mV(SCE).

potential)는 포화카로멜전극(saturated calomel electrode : SCE)을 기준으로 표시하였다. 전해용액의 전기전도도 측정치는 30.0 $\times 10^{-3}$   $\Omega^{-1}cm^{-1}$ 이 있으며 전해용액으로는 pH가 4.7인 아세트산 완충용액(acetic acid buffer solution : 0.5 M CH<sub>3</sub>COOH+0.5 M CH<sub>3</sub>COONa)을 사용하여 실험하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 틈바닥에서의 전위 및 전체 셀전류의 변화

Fig. 3은 용액과 접촉하는 틈외부의 강표면표면에 +600mV(SCE)의 전위를 인가하여 양극분극을 시키므로서 강표면을 부동태상태(passive state)로 유지하게 한 다음 틈내부 바닥에서의 전위변화와 전체 셀전류의 변화를 시간에 따라 측정한 결과를 나타낸다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 비록 강표면이 부동태를 이루고 있다고 하더라도 만약 틈이 강표면에 존재한다면 틈내부에서는 부식이 발생할 수 있다는 가능성을 보여준다. 틈외부 강표면의 인가전위는 +600mV인데 비하여 틈바닥(x=10mm)에서의 전위는 약 -500mV로서 표면에서 틈바닥으로의 전위강하는

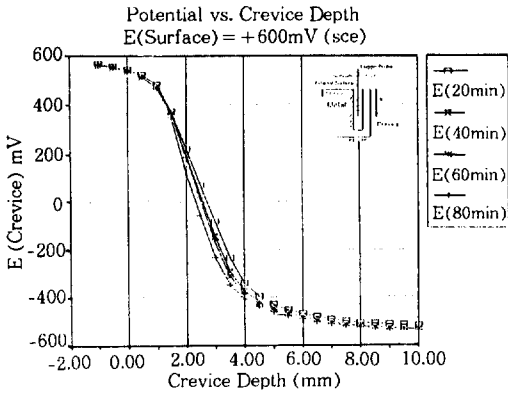


Fig. 4. Measured crevice potentials for various time intervals(20, 40, 60, 80min.) as a function of distance into the crevice when the external metal surface was polarized at +600mV(SCE).

약 1volt 이상이나 된다는 것을 알 수 있으며 틈내부 부식에 따른 전체 셀전류는 약 2mA를 나타내었다.

### 3.2 틈내부에서 틈깊이에 따른 양극전류밀도계산

Fig. 4는 경과시간과 틈깊이에 따른 틈내부의 전위변화를 나타낸다. 틈의 開口部 부근에서는 끝단 효과(end effect)로 인하여 틈내부 전위가 linear 관계에서 다소 벗어나 있지만 약 3mm 깊이까지는 틈깊이에 따라 전위가 linear 관계를 유지한 다음 점차 linear 관계를 벗어나다가 다시 안정화되는 경향을 나타낸다. 틈내 양극전류 밀도는 Fig. 4의 전위값들에 식 (5)를 적용하므로 틈깊이에 따른 전류밀도의 변화를 계산할 수 있다. 틈깊이에 따른 전위의 이차도함수(second derivative)는 five-point 도함수 수치해석법<sup>6)</sup>을 이용하여 틈내의 電場(electric field : V/cm)값인 일차도함수를 먼저 구한 후 이 방법을 반복적으로 사용하므로써 이차도함수의 값을 계산할 수 있다. 일차도함수값은 수치해석방법을 적용하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dE}{dx} \Big|_{x=ix} = \frac{2(E_{i+2} - E_{i-2}) + (E_{i+1} - E_{i-1})}{10 \Delta x} \quad (6)$$

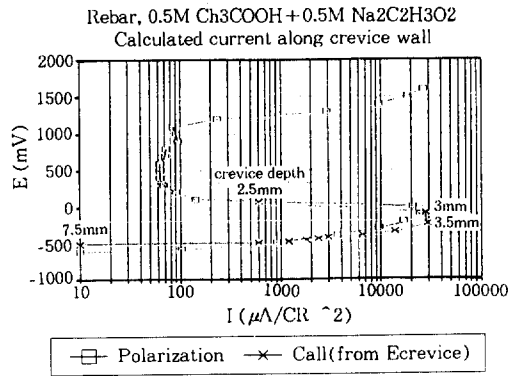


Fig. 5. Calculated crevice current distribution superimposed on the anodic polarization curve for the reinforcing bar steel.(Deaerated pH 4.7 acetic acid buffer solution was used at a scan rate 0.3mV/sec.).

여기서  $E_i$ 는 틈의 開口部에서  $i\Delta x$  만큼 틈깊이 방향으로 떨어져 있는 지점의 전위를 말하며  $\Delta x$ 는 0.25mm이다. 따라서 이차도함수값은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \frac{d^2E}{dx^2} \Big|_{x=ix} \\ = \frac{2\left(\frac{dE}{dx} \Big|_{i+2} - \frac{dE}{dx} \Big|_{i-2}\right) + \left(\frac{dE}{dx} \Big|_{i+1} - \frac{dE}{dx} \Big|_{i-1}\right)}{10 \Delta x} \quad (7) \end{aligned}$$

Fig. 5는 용액과 접촉하고 있는 틈외부의 강표면을 +600mV로 양극분극시켜 부동태화시킨 다음 20분 경과 후 틈내부 각 지점에서 측정된 전위값들(Fig. 4)에 식 (7)을 적용하여 계산한 전류밀도의 값들과, 같은 조성의 시편을 양극분극시켜 독립적으로 얻은 분극곡선을 서로 중첩시켜 함께 나타낸 것이다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 틈내부의 각 지점에서 계산한 전류밀도의 값들과 독립적으로 양극분극실험을하여 측정된 곡선이 비교적 잘 일치함을 보여주고 있으며 두 곡선 사이에 나타나는 다소의 불일치는 틈내 물질이동의 어려움에 따른 틈내와 bulk용액 간의 조성의 차이에 기인하는 것으로 판단된다. 또한

수치해석시 포함되는 오차, 정확한 틈크기 측정  
에 따른 오차와 틈내부식이 진행됨에 따라 국부  
적으로 변할 것으로 생각되는 전도도의 변화에  
기인한 오차도 틈내 전류밀도의 계산값의 오차  
에 영향을 미쳤으리라고 생각된다. 그러나 단순  
히 double derivative 수치해석계산을 통하여 실  
험적으로 측정하기가 매우 어려운 틈내부의 양  
극전류밀도의 분포를 구할 수 있다는 것은 매우  
유용할 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

깊이10mm, 폭5mm, 간격0.5mm의 틈을 인위  
적으로 가공한 rebar 강시편을 전해액(0.5 M  
 $\text{CH}_3\text{COOH} + 0.5\text{M CH}_3\text{COONa}$ ) 속에 담근 후 틈  
외부 강표면에 +600mV(SCE)의 양극전위를 인  
가하여 부동태를 형성시킨 다음 매우 가는  
Luggin capillary를 사용하여 틈내부의 전위를  
측정하였다. 측정된 틈내부 전위를 이용하여 틈  
내부의 전류밀도를 계산한 후, 다음과 같은 결  
론을 얻었다.

1) 틈이 강표면에 존재한다면 강표면은 부동  
태를 유지하더라도 틈내부에서는 부식이 발생할  
수 있다. 강표면을 +600mV로 양극분극시킨 경  
우 틈내부는 약 -500mV로서 전위강하는 1volt  
이상이었다.

2) 실험적으로 측정하기가 매우 어려운 틈내  
부 각지점의 전류밀도분포를 틈내부에서 측정한  
전위의 이차도함수값에 수치해석적 기법을 적용  
하여 계산한 전류밀도의 값은 독립적으로 얻은

양극분극곡선과 비교적 잘 일치하였다.

3) 강표면을 +600mV로 양극분극 시킨 경우  
전류밀도는 틈의 開口部로부터 약 3mm 틈깊이  
에서 최대값을 보였으며 이 값은 양극분극곡선  
의 최대전류밀도값과 비슷하였다.

4) 염소이온과 같은 공격적인 이온이 없더라  
도 틈내부에서는 IR drop에 기인한 전위이동 때  
문에 틈내부에서 국부부식이 일어날 수 있다.

#### 5. 참 고 문 헌

1. E. A. Nystrom, J. B. Lee, A.A. Sagues, and  
H.W. Pickering : J. Electrochem. Soc., **141**  
(1994) 358.
2. A. Valdes and H. W. Pickering : "Advances  
in Localized Corrosion", H. S. Isaacs, U.  
Bertocci, J. Kruger, and S. Smialowska,  
eds., NACE, Houston, TX, (1990) 393.
3. H. W. Pickering : *ibid.*, 77.
4. H. W. Pickering : Corros. Sci., **29**, (1989)  
325.
5. K. Cho and H. W. Pickering : "Critical Fac-  
tors in Localized Corrosion", G. S. Frankel  
and R. C. Newman, eds, The Electrochemi-  
cal Society Proceedings Series, Pennington,  
NJ, **PV 92-9**, (1992) 407.
6. G. Dahlquist and A. Bjorck : "Numerical  
Methods", Prentice-Hall, Inc., Englewood  
Cliffs, NJ (1974) 269.