

스테인리스강의 틸부식 개시단계 모델링에 관한 연구(I)

장 현 영 · 박 용 수* · 황 운 석**

한국전력기술(주) 전력기술개발연구소, *연세대학교 금속공학과, **인하대학교 금속공학과

A Study on the Initiation Modelling of Crevice Corrosion in Stainless Steels (I)

Hyun-Young Chang, Yong-Soo Park*, Woon-Suk Hwang**

Power Engineering Research Institute, Korea Power Engineering Company, INC., Yongin. 449-910

*Department of Metallurgical Engineering, Yonsei Univ. Seoul. 120-749

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

The evolution of the solution chemistry and electrostatic potential within a passive crevice in a metal was calculated using an advanced mathematical model of the incubation period of crevice corrosion. The model uses a newly constructed governing differential equation of transport processes, which includes both ionic migration and diffusion. An explicit finite-difference technique was applied to a uni-dimensional crevice along the crevice depth, with appropriate boundary conditions at both the crevice tip and bulk solutions. It is used to simulate various experiments and other modelling results reported in the literature, both for use in a predictive role. Many models including Sharland's have quantitative disagreements with experimental results of same conditions. This paper aims to approach to the reasons of these disagreements establishing various assumptions and comparing with experimental data.

1. 서 론

틈부식은 금속의 수용액 부식의 형태중 가장 위험한 부식의 하나로 알려져 있으며, 그 발생 과정은 비교적 잘 정의되어 있다. 즉, 일차적으로 틸내에서 용존 산소의 환원이 부동태 전류와 관련된 산화반응과 균형을 이루어 진행된다. 확산에 의한 틸용액의 산소충전속도가 산소소모속도에 미치지 못하게 되면 산소고갈이 발생하며 그 속도는 틸의 기하학적 형상과 부동태 전류에 의존한다. 일단 틸 전체 또는 일부가 탈산소화 되면 산소환원반응은 금속의 외부 표면에서 주

로 진행되고, 틸 내부의 용출된 금속이온들의 가수분해 반응에 의해 pH강하가 일어나며 또한 틸 내부로 이동해 오는 염화물 이온에 의해 가속화된다. 틸 내부의 용액이 어떤 임계조건에도달하게 되면 부동태피막이 파괴되고 부식이 진행된다. 그밖에 현재 논의되고 있는 틸부식에 관련된 이론은 다음과 같다.

① 활성 틸 내의 전해질 조성이 틸 외부와는 다르다. 즉 외부 용액의 pH가 가수분해반응을 위한 평형 pH보다 클 경우에는 틸 내부는 음이온과 용출된 양이온, 그리고 수소이온이 증가하고, 외부 용액의 pH가 가수분해반응 평형 pH보

다 작을 경우에는 환원성 이온종(산화제)들이 감소하는 경향을 나타낸다. ② 특정 공격성 음이온, 특히 Cl^- 와 H^+ 이온이 틈부식을 가속화시킨다. 그러나 반드시 이들 이온에 의해 틈 내의 부동태 피막이 파괴되는 것은 아니다. ③ 외부 표면 전위를 부동태 구간의 한 전위로 유지하는 경우 산소의 부재하에서도 틈부식이 발생하는 현상을 관찰할 수 있다.¹⁾

이와 같이 다른 국부부식과는 달리 부동태금속의 틈부식 개시단계의 기구가 이해됨을 배경으로하여, 최근 틈 내부에서의 화학조성 변화양상을 수학적으로 모델링하여 틈부식의 발생과정을 모사하고자 하는 연구가 많이 수행되고 있다.²⁻⁸⁾ 이들은 대부분 특정 합금 성분, 틈의 기하학적 형상조건, 외부 용액 조성등을 변수로 틈용액의 부동태파괴의 임계조건에 도달 여부를 찾는 방법으로 수행되고 있다. 무한희석용액이론을 적용하여 틈을 하나의 cell로 단순화한 Oldfield와 Sutton의 모델³⁾이 실험 데이터와 비교적 일치하는 결과를 보인 첫 시도라고 할 수 있으나, 이 모델은 질량보존식을 다루는데 있어 너무 단순화되어 있다. 현재까지 제시되고 있는 대부분의 모델들은 무한희석용액을 기본 가정으로 하고 있으며, 계산을 용이하게 하기 위하여 추가적으로 몇가지 가정들을 도입하고 있다. 한 예로 Alkire는 좀 더 수학적인 모델을 제안하였으나 반응종의 이동은 모두 확산에만 의한 것으로 가정하여 이와 같은 가정은 2성분계 이상의 용액에서는 오차가 크게되는 문제점이 존재한다. 그밖에도 Poisson항을 도입하고 유한요소법을 적용한 Watson등의 모델,⁸⁾ Sharland의 모델^{2,4)} 등이 제안되어 있으며, 이들 모델의 특징은 본 모델과 비교하여 2절에서 상세하게 다루었다.

본 연구에서는 기존의 모델링보다 좀 더 실제 틈부식현상에 가까운 시뮬레이션이 가능하도록 부동태 틈 내부에서의 용액 화학과 정전기 전위의 변화에 대한 새로운 모델을 제시하였다. 본

보는 그 제1보로서 304 스테인리스강을 대상으로하여 틈 내부 용액의 pH변화와 Cl^- 이온의 변화를 중심으로하여 Sharland등이 제시한 모델과 각종 문헌상의 실험 데이터와의 비교를 통해 본 연구에서 제안한 모델의 타당성 여부를 판단하였다. 또한 Sharland등의 여타 모델링에서 발생한 실험결과와의 차이에 대한 원인을 틈부식 기구에 대한 새로운 가설을 설정하여 분석하고, 이로부터 모델을 수정하여 모의실험을 수행하였으며 그 결과는 실험 데이터와 매우 잘 일치하였다.

2. 틈부식 개시 단계의 수학적 모델링

2.1 틈부식 개시 단계의 수학적 모델 설정

Fig. 1에서와 같이 틈부식의 유도기간을 묘사하기 위해 본 연구에서 설정한 수학적 모델은 여러 화학종 사이의 화학 평형, 물질 전달, 이온의 전기적 이동, 틈 벽으로부터의 이온 용출등을 모두 포함하고 있다. 또한 Fig. 2의 모델에 적용된 틈은 2차원적 구조이며, 단지 틈 벽과 틈 벽사이의 물질이동은 틈의 폭이 매우 좁기 때문에 없는 것으로 가정하였다. 농도 절점과 전위 절점이 일치하지 않는 이유는 각 이온종의 농도 구배에 의한 물질전달 유속(flux)으로부터 각 cell에서의 전위가 계산되기 때문이다.

다른 전류 천이 모델^{2,8)} 과 마찬가지로 본 연구의 모델도 기본 가정으로서 무한희석용액 이론(Infinite dilution theory)을 사용한다. 물론 각 이온종의 활동도 변화와 용액의 점성 변화를 고려하면 더욱 세밀하게 계를 묘사할 수 있으나, 이는 엄청난 계산시간에 비해 모델링 결과에 그다지 큰 영향은 주지 않으므로 해수 혹은 그에 상응하는 NaCl용액을 그 전해질로 사용하는 모델에서는 적절한 가정이라고 할 수 있다. 또한 틈부식은 본질적으로 고립된 좁은 틈(수십 μm 이하)에서 발생하는 부식이므로 외부 용액의 대류에 의한 영향과 농도 구배에 따른 틈

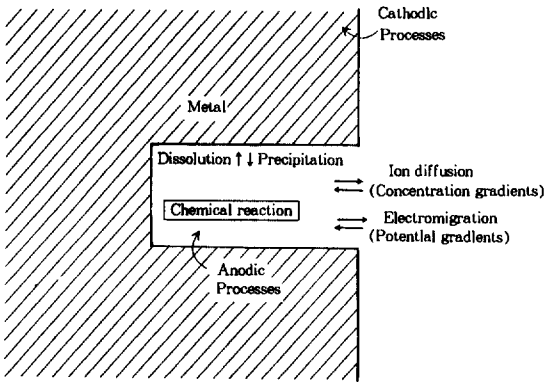


Fig. 1. Schematic diagram of a crevice.

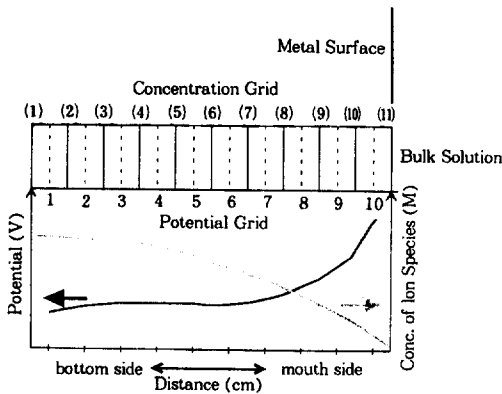


Fig. 2. Model grids used in the simulation.

내부의 대류현상도 미비하여 대류 현상은 계산에서 제외하였다. 이 외에도 화학반응은 다른 물질전달에 비해 순간적인 것으로 가정하였는데, 이는 화학반응 속도론적으로 8~10 차수(order) 정도의 차이를 의미하므로,⁵⁾ 가정을 도입하는데 큰 무리가 없는 것으로 판단된다.

2.2 틈부식의 물질전달 이론

무한회석용액 이론이 적용된 상태에서 틈 내부의 천이상태(transient state) 물질전달을 묘사하는 식으로서 Walton⁷⁾은 다음과 같은 지배방정식을 제안하였다.

주요 물질전달 과정으로서 확산과 전기적 이동향이 포함되어 있고, 틈 내부벽의 이온 용출

과 화학반응식을 지배방정식에 포함시켰다.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{z_i D_i F}{RT} \frac{\partial}{\partial x} \left(C_i \frac{\partial \Phi_s}{\partial x} \right) + \frac{N_i}{n_i w} + z_i u_i C_i + \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} \right) + R_i \quad (1)$$

C_i : Molar concentration of chemical species i (moles dm^{-3})

t : Elapse time

D_i : Diffusion constant of chemical species i

z_i : Charge number

F : Faraday constant

R : Gas law constant

T : Absolute temperature

Φ_s : Electrostatic potential on the surface (Volt)

Φ : Electrostatic potential in solution (Volt)

w : Width of the crevice (cm)

u_i : Mobility of chemical species i

R_i : All of included chemical reaction of species i

N_i : The flux of species i at metal-solution interface (moles $\text{dm}^{-2} \text{s}$)

$$N_i = \sum_{j=1}^{j_{\max}} \frac{\nu_{ij} i_j}{n_i F}$$

ν_{ij} : Stoichiometric coefficient of species i in reaction j

n_j : Stoichiometric coefficient of species i in reaction j

Watson과 Postlethwaite⁸⁾은 그들의 모델에서 확산 및 전위구배에 의한 전기적 이동에 의해 하전된 이온 입자의 움직임이 전류(i_p)를 유발시키고, 이 전류에 의해 전기적 이동항에 추가로 영향을 주는 것으로 파악하였다. 또한 거시적으로 금속표면 근처 전기 이중층 바깥쪽에는 극성에 따라 이온을 금속상으로 끌거나 배척하는 전기 이중층이 존재하며, 미세한 틈 내부에

서는 이온 이동이 이러한 정전기력에 영향을 받으므로 전기중성도(electroneutrality)(2)와 함께 이를 묘사하는 Poisson 식 (3)을 포함시켰다.

$$\sum_{j=1}^m z_j C_j = 0 \tag{2}$$

$$\nabla^2 \phi = -\frac{F}{\epsilon} \sum_{j=1}^m z_j C_j \tag{3}$$

본 연구에서는 상기의 지배방정식을 종합하여, 되도록 실제 계에 더욱 가깝게 묘사할 수 있도록 재구성하였으며, 또한 본 연구의 모델에 설정한 농도 절점 및 전위 절점에 적용될 수 있도록 변환하였는데, 이에 대한 변환 차분식은 아래와 같다.

$$\frac{C_m^{i,t+1} - C_m^{i,t}}{\Delta t} = D_i \left[\frac{C_{m+1}^{i,t} - 2C_m^{i,t} + C_{m-1}^{i,t}}{(\Delta x)^2} \right]$$

: Diffusion Term

$$+ \frac{\sum_{j=1}^m z_j D_j \left[\frac{C_{m+1}^{j,t} - C_m^{j,t}}{\Delta x} \right] z_j \mu_j C_m^{i,t}}{\sum_{j=1}^m z_j \mu_j C_m^{i,t}} - \frac{\sum_{j=1}^m z_j D_j \left[\frac{C_m^{j,t} - C_{m-1}^{j,t}}{\Delta x} \right] z_j \mu_j C_m^{i,t}}{\sum_{j=1}^m z_j \mu_j C_m^{i,t}}$$

: Second Migration Term

$$+ \left(\frac{z_i \mu_i \left[\frac{C_{m+1}^{i,t} - C_m^{i,t}}{\Delta x} \right]}{wF \sum_{j=1}^m z_j^2 \mu_j C_m^{j,t}} - \frac{z_i \mu_i \left[\frac{C_m^{i,t} - C_{m-1}^{i,t}}{\Delta x} \right]}{wF \sum_{j=1}^m z_j^2 \mu_j C_m^{j,t}} \right) i_p$$

$$\left(= \sum_{j=1}^{j_{\max}} \frac{\nu_{ij} j_i}{nF} \right) : \text{First Migration Term}$$

$$- \frac{z_i \mu_i F^2 C_i}{\epsilon} \sum_{j=1}^m z_j C_m^{j,t} : \text{Poisson's Term}$$

$$+ \sum_i R_i : \text{Chemical Reaction Term} \tag{4}$$

그리고 사용된 1차원 틸 모델의 물질전달에 대한 경계 조건은 다음과 같다.

$$\partial C_j / \partial x = 0 \text{ at } x = 0 \tag{5}$$

$$C_{i+1} = C_{\text{bulk}} \text{ at } x = L \tag{6}$$

여기서 m은 절점의 위치, i는 이온종을 나타내며, m⁺는 m+1과 m의, 또한 m⁻는 m과 m-1 위치에서 농도의 평균을 의미하며, w는 틸의 폭을 나타내는 상수이다. 그리고 z와 ε는 각각 전자가수와 유전상수(dielectric constant)를 나타내고 있다. 또한 확산계수 D와 이온 이동도(mobility) μ사이의 관계는 다음의 식으로 표현된다.⁹⁾

$$\mu = \frac{D}{RT} \tag{7}$$

그리고 Table 1에 모델링에 사용된 각 이온종의 확산계수를 정리하였다.^{2,8)}

2.3 화학반응 평형

본 연구의 모델에 사용된 화학반응(Table 2)은 대부분 단핵반응(mononuclear reaction)이다. 이들 반응의 대부분은 용액을 산성 분위기로 만든다. 비록 이들 반응이 식 (4)에 포함되어 있으나, 반응속도상수를 문헌상에서 모두 찾는 것은 불가능하다. 그러나 현재 알려진 바에 의하면, 이들 가수분해 반응은 매우 빠르기(10¹⁰/s order) 때문에,^{5,10)} 이들 반응은 물질전달 과정에 비해 순간적이라고 판단할 수 있다. 따라서 화학반응을 물질전달과는 분리해서 계산할 수 있다. 반응에 기인된 모든 농도 변화는 문헌상의 화학평형 데이터로부터 계산된다. Sharland^{2,11)}가 사용한 열역학 데이터 베이스(PHREEQE)에서는 니켈 이온종의 영향이 철 이온종의 거동과 유사하고, 크롬 이온종에 비해 매우 작기 때문에 니켈 이온종을 포함시키지 않았으나, 본 모델에서는 계산의 정확성을 위해 포함시켰다. 그리고

Table 1. Diffusion Coefficients^{2,8,10)}

Chemical Species	Diffusion Coefficient (10 ⁻⁵ cm ² /s)
H ⁺	9.31
OH ⁻	5.30
Na ⁺	1.33
Cl ⁻	2.03
Fe ²⁺	0.71
FeOH ⁺	0.75
Fe(OH) ₂ (aq)	0.78
FeCl ⁺	1.00
Ni ⁺	0.72
NiOH ⁺	0.73
Ni(OH) ₂ (aq.)	0.78
Cr ⁺	0.59
CrOH ²⁺	0.73
Cr(OH) ₂ ⁺	0.78
Cr(OH) ₃ (aq)	0.59
Cr(OH) ₄ ⁻	0.73
Cr ₂ (OH) ₄ ²⁺	0.77
Cr ₃ (OH) ₄ ⁵⁺	0.82
CrCl ²⁺	1.00 (est.)
CrCl ₂ ⁺	1.00 (est.)
CrO ₄ ²⁻	1.00 (est.)
HCrO ₄ ⁻	1.00 (est.)
H ₂ CrO ₄ (aq.)	1.00 (est.)
O ₂	1.40
Fe(OH) ₂	0.00 (est.)
FeCl ₂	0.00 (est.)
Cr(OH) ₃	0.00 (est.)
CrCl ₃	0.00 (est.)
Ni(OH) ₂	0.00 (est.)
NiCl ₂	0.00 (est.)

(est.) estimated or assumed values.

무한희석용액 이론의 가정과 컴퓨터의 처리능력을 고려하여 H₂O의 활동도는 변하지 않는 것으로 하였다.

또한 많은 연구자들에 의해 틈 내부 용액에 금속 염화물이 존재할 경우, 틈 용액의 H⁺ 이온의 활동도가 크게 증가하는 것으로 보고되고 있다. 본 연구에서는 Mankowski 와 Szlarska-Smialowska 등의 데이터¹²⁾를 사용하여 이러한 효과를 보정하여 모델에 적용하였다.

$$pH = pH - 0.33(CrCl_3) - 0.22(FeCl_2 + NiCl_2) \quad (8)$$

Table 2. Thermodynamic data for dominant reactions involving metal ions in chloride solution used in simulation at 25°C^{2,8,10)}

Reaction	Log K
H ⁺ + OH ⁻ ⇌ H ₂ O	-14
Fe ²⁺ + H ₂ O ⇌ Fe(OH) ⁺ + H ⁺	-8.3
Fe(OH) + H ₂ O ⇌ Fe(OH) _{2<aq>} + H ⁺	-11.0
Fe ²⁺ + 2OH ⁻ ⇌ Fe(OH) _{2<s>}	15.0
Fe ²⁺ + 2Cl ⁻ ⇌ FeCl _{2<s>}	-6.88
Fe ²⁺ + Cl ⁻ ⇌ FeCl ⁺	0.78
Cr ³⁺ + H ₂ O ⇌ Cr(OH) ²⁺ + H ⁺	-3.8
Cr ³⁺ + 2H ₂ O ⇌ Cr(OH) ₂ ⁺ + 2H ⁺	-10.7
Cr ³⁺ + 3H ₂ O ⇌ Cr(OH) _{3<aq>} + 3H ⁺	-18.0
Cr ³⁺ + 3H ₂ O ⇌ Cr(OH) _{3<s>} + H ⁺	-12.2
Cr ³⁺ + 4H ₂ O ⇌ Cr(OH) ₄ ⁻ + 4H ⁺	-27.0
Cr ³⁺ + 3OH ⁻ ⇌ Cr(OH) _{3<s>}	30.0
2Cr ³⁺ + 2H ₂ O ⇌ Cr ₂ (OH) ₂ ⁴⁺ + 2H ⁺	-5.1
3Cr ³⁺ + 4H ₂ O ⇌ Cr ₃ (OH) ₄ ⁵⁺ + H ⁺	-8.2
Cr ³⁺ + Cl ⁻ ⇌ CrCl ²⁺	-0.7
Cr ³⁺ + 2Cl ⁻ ⇌ CrCl ₂ ⁺	-1.7
Cr ³⁺ + 3Cl ⁻ ⇌ CrCl _{3<s>}	-12.2
Cr ³⁺ + 4H ₂ O ⇌ CrO ₄ ²⁻ + 8H ⁺ + 3e ⁻	-67.1
Cr ³⁺ + 4H ₂ O ⇌ HCrO ₄ ⁻ + 7H ⁺ + 3e ⁻	-60.6
Cr ³⁺ + 4H ₂ O ⇌ H ₂ CrO ₄ + 6H ⁺ + 3e ⁻	-60.8
2Cr ³⁺ + 7H ₂ O ⇌ Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6e ⁻	-119.7
Ni ²⁺ + H ₂ O ⇌ Ni(OH) ⁺ + H ⁺	-9.5
Ni(OH) ⁺ + H ₂ O ⇌ Ni(OH) ₂ ⁺ + H ⁺	-9.1
Ni ²⁺ + 2OH ⁻ ⇌ Ni(OH) _{2<s>}	14.9

오래 전부터 Fontana¹³⁾이 정리한 바와 같이, 틈부식의 기본 기구 이론으로서 틈 내의 산소 고갈이 제시되어 왔다. 이는 실제 과정의 단순화로서, O₂는 틈 내부에서 항상 소비되고, 틈 내에서 확산되어 나간다. 따라서 틈 용액에서 산소의 용해와 고갈이 어떤 불연속적인 현상이라기 보다는 틈바닥(bottom)에서 틈입구(mouth)까지 O₂의 농도가 연속성을 갖게 된다. 틈부식은 틈의 산소가 완전히 고갈되기까지는 발생하지 않으므로 틈부식 개시단계 모델에서 그 첫번째 단계의 시간 산출에는 식 (9)를 사용하였다.

$$t_d = \frac{nFc}{I_p} x, \text{ sec} \quad (9)$$

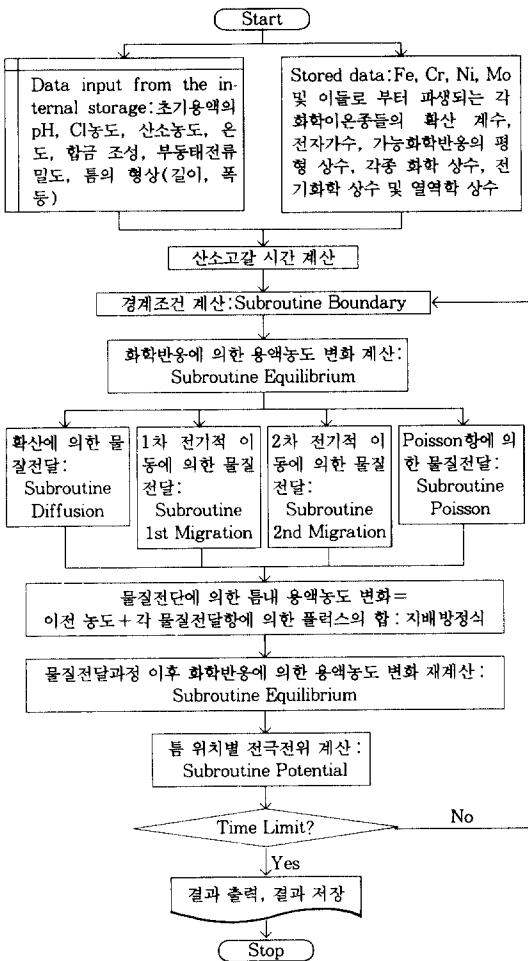


Fig. 3. Flowsheet of crevice corrosion initiation model.

일단 산소고갈 시간이 계산되어진 후, 틈 용액의 변화를 모니터링하는 계산과정으로 들어가게 된다.

3. 프로그램의 구조

본 연구를 위해 작성된 프로그램의 흐름도를 Fig. 3에 도시하였다. 식 (4)는 시간간극법 (Time-splitting method)을 사용하여, 유한차분법 (Finite Differential Method) 중 양적해법 (Explicit method)을 적용하기 위한 차분식이다. 이

러한 경우 각 항으로부터 파생되는 안정조건을 반드시 만족시켜야 한다. 또한 안정조건을 만족시키면서 CPU 사용시간을 줄이는 것도 중요하다. 특히 식 (4)의 Poisson 항은 다른 항에 비해 매우 작은 시간간극(10^{-10} sec)을 요하므로, 이 항에 대해서는 전기중성도 만족조건과 더불어 선택적인 시간간극을 취할 수 있도록 하였다.

다른 문헌상의 결과와 비교를 위해, 문헌상의 계산 및 실험 실시시간을 제한 시간으로 하여 프로그램이 종료하는 것으로 하였다.

4. 모의실험 결과 및 고찰

본 모의실험에서는 Sharland의 모의실험 결과²⁾ 및 Alavi & Cottis의 실험 결과¹⁴⁾와의 비교를 위해 이들이 사용한 실험 조건을 입력 변수로 하였고, 이를 Table 3에 도시하였다.

Alavi & Cottis는 0.6M NaCl 용액에서 304 스테인리스강의 인공 틈을 제작하여, 틈 내부의 화학적 조건을 연구하였다. 인공 틈은 304 강판 사이에 perspex electrode holder로 고정하여 구성하여, 그 틈의 체적을 $8\text{cm} \times 2.5\text{cm} \times 90\mu\text{m}$ 이 되도록 하였다. 그리고 전극의 위치를 틈 입구로부터 일렬로 0.35, 1, 2, 4, 7.5cm에 배치하고, 이들 위치에서 pH, Cl^- 농도, 전극 전위등을 시간의 함수로서 측정하였다.¹⁴⁾

Alavi & Cottis의 실험결과에서 분석한 중요한 사항은 다음과 같다.

(1) 실험 초기 단계에서는 틈내의 전위 강도가 50mV 정도였으나, 실험 종료시(약 160시간)에는 9mV 정도까지로 줄어들었다. pH의 정상 상태(steady state)는 약 20시간 후에 도달하였고, 최종 pH는 1.7~2.7이었다. 그리고 틈 입구로부터 약 2cm 정도의 위치에서 가장 pH가 낮았는데, 이는 외부 용액중의 높은 pH와 틈 입구 부위의 증가된 전류밀도가 상호 경쟁하여 나타난 현상으로 제안하였다.

(2) 측정된 pH값이 문헌상의 여러 값들보다

Table 3. Parameters used in the simulation of the experiment of Alavi and Cottis¹⁴⁾

Material	Type 304(74Fe, 18Cr, 8Ni)
Crevice width	90 μm
Crevice depth	8cm
Bulk Cl ⁻	0.6 M
Bulk pH	7.0
Corrosion-current density	10 ⁻⁷ , 10 ⁻⁶ , 10 ⁻⁵ A/cm ²
Temperature	25℃
Initial O ₂ concentration	0.0002 M

높은 것으로 나타났는데, 이는 이 실험에서 사용한 틈 폭이 상대적으로 컸기때문인 것으로 판단하였다.

(3) 틈 내부와 외부 용액사이에 Cl⁻이온 농도는 큰 차이가 없었다. Alavi등은 이 현상을 틈 내부에서 Cl⁻가 상당량 착화(Complexation)되어, Cl⁻이온 농도는 증가하지만 실제 측정치는 낮을 것이라고 제안하였다.¹⁴⁾

이러한 Alavi & Cottis의 실험에 중점을 두고, Sharland등¹⁵⁾은 CHEQMATE (CHEMical EQUilibrium with Migration And Transport Equations)라는 컴퓨터 프로그램을 사용하여 Alavi & Cottis의 실험을 모델링하였다. 이 프로그램에서 사용한 모델과 grid는 Fig. 1 및 Fig. 2와 거의 유사하며, geochemical code인 PHREEQE를 통해 화학평형을 계산하여 이온 확산 및 전기적 이동을 계산하였다.¹⁶⁾ 이 프로그램에 사용된 지배방정식은 다음과 같다.²⁾

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + z_i U_i \left(C_i \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + R_i \quad (10)$$

Fig. 4는 세가지 부동태 전류밀도에 대해 90 시간 이후 틈 내부에서 측정된, 그리고 본 연구의 예측된 결과 및 Sharland의 예측 결과중 pH 분포를 도시한 그림이다. Sharland 및 본 연구의 예측 결과는 다른 지배방정식과 다른 화학평형 루틴에도 불구하고 매우 흡사한 결과를 보여주고 있다. 두 예측 결과 모두 10⁻⁷A/cm²에서 실험값보다 pH가 1.5정도 높고, 틈 입구 근처에

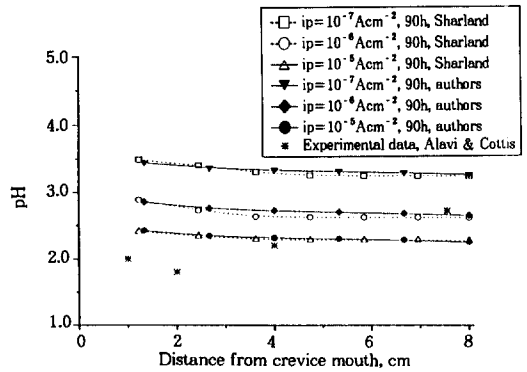


Fig. 4. Comparison of predicted and measured pH profiles at 90h along an artificial crevice in the experiment of Alavi & Cottis, for three values of passive current density.

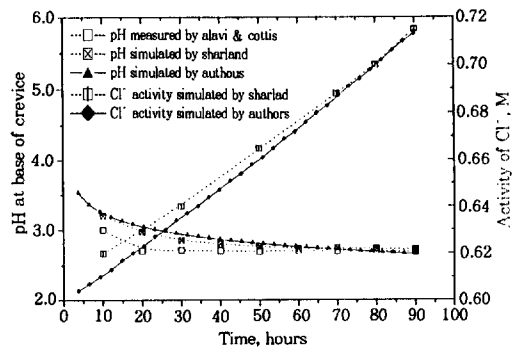


Fig. 5. Comparison of predicted and measured pH at the base of the crevice in experiment of Alavi & Cottis and the predicted chloride activity, with passive current density 10⁻⁶A/cm².

서의 최소값은 나타나지 않고 있다. 하지만 B. Mazza등과 S. Brennet등¹⁷⁾은 틈 내부 및 외부의 측정 전위(-1.75 및 -75mV)로부터 틈 내부는 전 기간동안 부동태 상태를 유지하고 있는 것으로 판단하였다. 따라서 입구부위의 pH강하는 두 모델링의 예측값으로부터는 설명하기가 불가능하다.

Fig. 5는 부동태 전류밀도가 10⁻⁶A/cm²에서 시간에 따른 틈 바닥의 pH 변화 및 Cl⁻ 활동도를 보여주고 있다. 두 모델 모두 pH의 감소 경향을 상당히 실제 상황에 가깝게 묘사하고 있

Table 4. Summary of predictions from simulation of Alavi & Cottis experiment

	Predicted $i_p=10^{-7}A/cm^2$		Predicted $i_p=10^{-7}A/cm^2$		Predicted $i_p=10^{-7}A/cm^2$		Measured
	Sharland	authors	Sharland	authors	Sharland	authors	
pH at crevice base	3.2	3.26	2.7	2.65	2.3	2.20	2.7
[Cl ⁻] at base/M	0.62	0.61	0.69	0.71	1.1	1.65	-
Potential drop/mV	8.4	0.03	68	5	380	78	6~9

Dominent metal species : FeCl⁺, Fe²⁺, Cr³⁺, Cr₃OH₄⁵⁺, CrCl₂²⁺

다. 또 두 모델은 틈 내부의 총 Cl⁻농도의 약 10%만이 금속 이온과 착화되는 것으로 예측하고 있다. 따라서 실제 실험에 사용된 것과 같은 큰 틈 폭에서는 상대적으로 Cl⁻이온의 부족이 예상된다.

90시간 이후, 세 부동태 전류밀도에 대한 틈 바닥에서의 pH, Cl⁻이온 농도, 틈 내부의 전위 강하등을 상호 비교하여 Table 4에 나타내었다. Alavi & Cottis¹⁴⁾가 측정된 pH는 2.7로서 이를 기준으로 두 모델링 결과중 10⁻⁶A/cm²의 전류밀도와 비교할 때, 모두 상당히 근접한 예측값을 나타내고 있으나, Sharland의 전위강하 예측치는 68mV로서 Alavi 등의 실험치인 6~9mV와는 상당한 차이를 보이는 반면, 본 연구의 모델링 결과는 약 5mV로 매우 근접한 값을 보이고 있다. 그리고 Sharland의 예측값은 IR 강하값이 배제되고, Cl⁻이온이 틈 내부에 이번 실험과 같이 많이 농축되지 않은 상태에서는 이해하기 힘들 정도로 높은 값이라고 생각되며, 재검토의 여지가 있다고 판단된다.

앞서 모델링의 예측값으로부터는 설명할 수 없었던 틈 입구 부위의 pH 강하 현상을 설명하기 위해 여러 가지 가정을 도입하여 계산하여 보았다. 우선 틈 입구 1~3 grid 정도의 부위만 부동태 전류밀도를 변화시켜가며 관찰한 결과, 틈 입구 부위의 전류밀도가 활성화 부식 전류밀도 정도까지 높아져도 위와 같은 현상은 나타나지 않으며 시간이 갈수록 오히려 틈 내부 전체의 pH가 낮아졌다.

두 번째로 도입한 가정은 전기중성도 (electroneutrality)에 관한 가정이다. Sharland는

그의 모델에서, 틈 내부에 수소 이온을 비롯한 각종 양이온들이 축적됨에 따라 외부 용액중의 Cl⁻이온이 전기 중성도를 만족시키기 위해 유입된다는 매우 단순한 가정을 세웠다. 이 가정에 더하여 본 연구에서는 지배방정식에 Poisson항을 추가하였으나, 모델링한 틈 폭이 상대적으로 매우 큰 관계로 결과는 그다지 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 따라서 화학평형 부프로그램(subroutine)에 국부 전기중성도를 유지할 수 있도록 프로그램을 추가하였는데, 이는 각 이웃한 grid간에도 모든 양이온 및 음이온의 정전기적 이동을 국부적으로 계산하도록 한 루틴이다. 또한 이온들의 순간적 이동에도 일방적인 음이온만의 이동이 아닌 상호 상대적 이동으로서 그 상대적 이동량을 한계 당량 전도도(Limiting equivalent conductivities, $\Omega^{-1}cm^2eq^{-2}$, Na⁺=50.10, Cl⁻=76.35, H⁺=349.8, OH⁻=198.6, 기타 대부분의 이온은 50~80의 범위의 값을 가짐^{5,18)})로 가중인자(weighting factor)화하여 모든 grid에서 화학평형 루틴을 계산할 때마다 이웃한 grid와 연계하여 계산하였다. 그 결과로 Fig. 6에서와 같이 90h 이후, 틈 입구 부위에서의 현저한 pH 강하가 나타남을 볼 수 있다. 이는 시간이 지날수록 틈 내부, 특히 틈 바닥에서 축적되는 금속 이온들과 이들의 화학반응 이온종에 의해 틈 내부로 Cl⁻이온이 이동하지만, 이들 양이온들도 일부 이웃한 grid들로 이동하면서, 결국 양이온, 음이온들간의 상호 경쟁에 의해 외부로 점차 이동해오다가 양이온간의 척력이 약해지는 틈 입구근처에서 상당량 평형상태로 유지되어, 양이온 뿐만 아니라, 가수분해 반응생성물, 부식 침전물, 그리고 수소 이온들도 다량

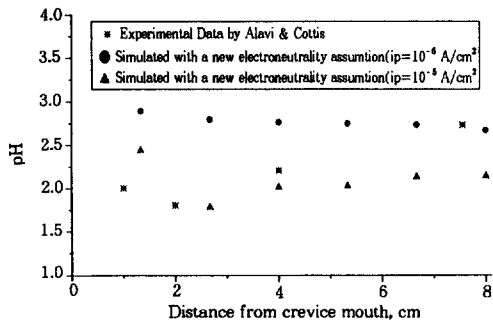


Fig. 6. Comparison of predicted pH profiles along the crevice assuming the new localized electroneutrality with measured pH profile of Alavi & Cottis at 90h, for two values of passive current densities.

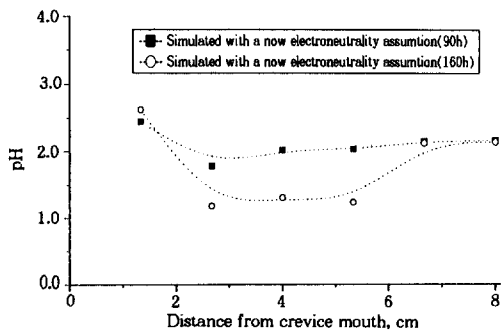


Fig. 7. The predicted evolution of pH profiles along the crevice with time assuming the new localized electroneutrality for $i_p = 10^{-5} \text{A/cm}^2$.

간류하는 것으로 판단된다. 이러한 현상이 틈의 기하적 조건에 어떤 영향을 받을 지는 더 연구가 필요할 것으로 판단되나, Fig. 7에서와 같이 상당히 큰 폭의 틈에서는 시간이 갈수록 이러한 최저 pH의 위치가 점차 내부로 확대되어 오는 것으로 보아, 틈 입구 근처에서 시작된 부동태 파괴 가능 지역이 점차 내부로 국자 모양을 유지하며 확대된다고 판단할 수 있다. 또한 Fig. 6에서 보듯이 이러한 현상이 부동태 전류밀도에 영향을 받는 것으로 보인다. 즉 10^{-6}A/cm^2 의 전류밀도에서는 앞서의 두 모델링 결과와 거의 비슷하나, 10^{-5}A/cm^2 에서 틈 입구 pH강하가 나타남을 알 수 있다.

이는 실제 틈 내부의 모든 부위가 일정한 부동태 전류밀도를 나타내는 것이 아니라 부분마다, 예를 들어 틈 입구부터 상당 부분의 틈 내부는 10^{-5}A/cm^2 , 틈 바닥에 가까운 쪽은 10^{-6}A/cm^2 의 전류밀도를 가진다면 설명이 가능할 것으로 보이고, 틈 내부의 위치에 따른 전류밀도의 변화는 Pickering등을 비롯한 많은 연구자들이 보고하고 있는 국부 전극 전위의 이동과 틈부식 출현에 관한 이론으로 일부 설명이 가능할 것으로 판단된다.

5. 결 론

1. 25℃, NaCl 용액조건에서 수행한 틈부식 개시 단계의 모델링의 결과, 90h 이후 틈 내부의 pH 변화 및 Cl^- 이온 농도 모두 계산 과정상의 많은 상이점에도 불구하고, Sharland의 모델링 결과와 매우 유사하게 나타났다. 틈 바닥에서의 pH 최소값은 부동태 전류밀도가 10^{-6}A/cm^2 일 경우 약 2.7, 10^{-5}A/cm^2 일 경우 약 2.3 정도로 나타났다. 그러나, Alavi등이 행한 실험결과와는 많은 차이를 보이고 있으며, 특히 틈 입구쪽에서의 틈 용액 최저 pH 현상은 설명이 불가능하였다.

2. Alavi등의 실험 결과의 틈 내 최저 pH 2.7을 기준으로 볼 때, Alavi등의 실제 틈 내 전위 강하는 6~9mV 정도이고, 본 연구의 모델링 결과도 5mV 정도로 매우 가까운 값을 보이나, Sharland의 모델링 결과에서는 68mV로 매우 크게 나타났다. 틈의 폭이 상대적으로 매우 큰($90 \mu\text{m}$) 이와 같은 경우에 IR drop을 고려하였다고 하더라도, Cl^- 의 틈 내 축적량이 미미하기 때문에 이와 같이 큰 전위 강하는 실제적으로 나타나기 어려운 것으로 판단된다.

3. Alavi등의 실험 결과에서 나타난 틈 입구 근처에서의 최저 pH 현상을 설명하기 위하여 틈 내 전 부위에서의 국부적인 전기중성도가 만족되도록 모델링을 수정한 결과 Alavi등의 실험결과와 잘 일치하였다. 이는 틈 내부로의 음이온 이동과 동시에 일부 양이온들이 이웃한 위치로 이동

해 나오고, 이러한 현상의 연속적 전달로 양이온 간의 척력이 약해지는 틸 입구의 어떤 위치에서 많은 양이온들이 평형상태로 유지되면서, 수소 이온의 증가와 더불어 부식 생성물의 축적 현상도 나타나는 것으로 판단된다.

4. 틸 입구 pH 강하현상을 위와 같은 가설로 정확히 설명할 수는 없겠으나, 어느 정도는 정전 기력에 관련이 있을 것으로 보이며, 이러한 가설에 바탕을 둔다면, Pickering 등의 국부 전극 전위 이동과 이에 상응하는 전류밀도의 변화 및 틸 부식 출현과의 대응에 관한 이론에 비추어 설명할 수 있을 것으로 판단된다. 또한 시간에 따른 최저 pH 영역의 틸 바닥부위로의 이동도 이를 임계 틸용액 도달 영역(혹은 부동태 파괴가능 영역)으로 해석하면 설득력이 있는 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. H. W. Pickering, Kyehyun Cho and Eric Nystrom, *Corros. Sci.*, **35**(14), 775 (1993).
2. S. M. Sharland, *Corros. Sci.*, **33**(2), 183 (1992).
3. J. W. Oldfield and W. H. Sutton, *Br. Corr. J.* **13** (1), 13 (1978).
4. S. M. Sharland, *Corros. Sci.*, **27**(3), 289 (1987).
5. Gilbert W. Castellan, *Physical Chemistry, Univ. of Maryland*, (1982).
6. S. Feldberg, *Electrochemical Chemistry*, Ed. A. J. Bard, vol. **3**, 507 (1969).
7. John C. Walton, *Corros. Sci.*, **30**(8,9), 915 (1990).
8. M. Watson and J. Postlethwaite, *Corrosion*, **47** (7), 522 (1990).
9. J. S. Newman, *Electrochemical System*, Englewood, Cliffs, NJ : Prentice-Hall, Inc., (1973).
10. Charles F. Base Jr., Robert E. Mesmer, *The hydrolysis of Cations*, John Wiley & Sons, Inc., (1976).
11. D.L.Parkhurst, D.C.Thorstenson and L.N. Plummer, U.S. Geological Survey, *Water Resources Investigation*, 80 (1985).
12. J.Mankowski and Z.Szlarska-Smlalowska, *Corros. Sci.*, **15**, 493 (1975).
13. M.G.Fontana and N.D.Greena, *Corrosion Engineering*, New York, NY : McGraw-Hill Book Co., (1967).
14. A.Alavi and R.A.Cottis, *Corros. Sci.*, **27**, 443 (1987).
15. A.Haworth, S.M.Sharland, P.W.Tasker and C.J. Tweed, Harwell Laboratory Report, NSS-R113, (1988).
16. C.J.Tweed, 'A Guide to PICKER-a data selection tool for program PHREEQE', Harwell Laboratory Report, AERE-R 12515, (1988).
17. B.Mazza, P.Pedefferri, D.Sinigaglia, A.Cigada, G. A.Mondora, G.Re, G.Taccani and D.Wegner, *J. electrochem. Soc.*, **126**, 2075 (1979).
18. J.Th.G.Overbeek, 'Electrochemistry-self study course', Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, Vol. 1, (1981).