

틈 내 미소 균열이 틈부식 개시 단계에 미치는 영향

장 현 영·박 용 수*·황 운 석**

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

Effect of Sub-cracks Inside Crevice on the Crevice Corrosion in the Initiation Stage

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

Power Engineering Research Institute, Korea Power Engineering Company, INC., Yongin 449-714, Korea

* Department of Material Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

** Department of Metallurgical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

Recently, there are two branches of most important initiation theory of crevice corrosion. One is the theory mainly based on the chemical changes in the crevice solution and the other is the theory that is more interested in the potential drop (IR drop) in the characteristic crevice geometry. In the model of this study, a micro-crack (or sub-crack) is introduced to crevice geometry that likely comes from the production process of materials or applying period in the field of it in the form of surface flaws, pitting and pores etc.. The model is established in 4-component stainless steels(316L) considering above two theories. The assumption of localized ion transfer resistance have been also applied to this model, which was previously suggested by the authors. The incubation time dramatically decreases when a sub-crack exists in the crevice, and pH profiles also shows that pH rapidly decreases near the sub-crack mouth wherever the it is located.

Keywords : crevice corrosion, initiation stage, sub-cracks, modeling, simulation, stainless steels

1. 서 론

지금까지 본 논문 저자들의 앞선 모델들과 여러 문헌상의 모델에서는 틈 내부의 표면이 균일한, 즉 아무런 표면상의 기복이나 미소 결함 등이 고려되지 않은 틈만을 고려하였다.¹⁻¹⁴⁾ 그러나 실제 틈 내부는 완전한 평면이라고 할 수 없고, 표면의 거칠기에 따라 국부적으로 틈 폭이 평균 틈 폭보다 좁거나 넓을 수 있으며, 특히 재료의 생산 과정 등에서 도입될 수 있는 미소 균열이나 재료 사용 중에 발

생할 수 있는 공식 등 많은 표면 결함들이 있을 수 있다.

분명 이러한 결함들의 존재는 틈부식 과정에서 영향을 미칠 수 있는데, 이는 실제로 틈 구조를 가진 해수 기기 중 틈 내부에서의 공식이나 균열이 다른 부위에서보다 훨씬 빨리 성장하는 것으로부터도 알 수 있다.

지금까지 이러한 표면 결함에 대해 문헌상에서 상세하게 검토한 자료는 매우 드물다. 단, Watson

과 Postlthewaite는 표면 결함에 대한 가장 기초적인 모델로서 국부적인 틈 폭의 변화에 따른 틈용액의 거동을 전산 모사하였다.¹⁵⁾ 그들은 문제의 재료에 PTFE(Polytetrafluorethylene) washer를 끼우고 bolt로 충분한 torque를 가해 썬 경우에 PTFE가 금속 표면의 기복 형태로 잘 변형되어 매우 좁은 폭의 틈이 생성된 경우를 가정하였다. 그리고 평균 틈 폭이 유지되는 틈 내의 입구, 중간, 그리고 바닥 부위에 좁은 틈 폭의 틈이 존재할 경우, 틈 내 이온들의 농도와 틈부식 개시 시간의 변화 등을 계산하였으며, 실험적으로 증명은 하지 못하였지만, 상당히 설득력 있는 결과들을 산출하였다.

본 연구에서는 틈 내부의 금속 표면에 미소 균열이나 공식 등의 결함이 존재할 경우, 틈용액의 거동과 이에 따른 틈부식 개시 시간 및 틈과 미소 결함 내부의 IR 강하 등을 계산하고, 이러한 표면 결함을 지닌 틈과 그렇지 않은 틈에서의 틈부식 개시 시간 등을 비교하고자 하였다. 아울러 본 연구에서의 모델은 지금까지 본 저자들에게 의해 제시되어 왔던 모델들의 종합적인 모델로서, 재료는 4원계인 316L 스테인리스강을 사용하였으며, 틈 내 용액의 화학 변화에 따른 국부적인 부동태 전류밀도와 이온 전도도 변화 등을 포함한 앞 선 여러 연구 모델에서 도입, 타당성을 검토하였던 여러 가정들을 모두 포함시켰다.^{5,6)}

2. 모델 설정

2.1 모델 구조(Model Structure)

본 연구에서 사용한 2차원 모델의 개략도를 Fig. 1에 도시하였다. 그림에서와 같이 금속의 틈에 미소 균열이 포함되어 있으며, 이 미소 균열은 상황에 따라 틈의 어떤 위치에도 존재할 수 있도록, 프로그램의 입력 변수에 미소 균열의 중심 절점 좌표가 입력되도록 하였다.

틈과 미소 균열은 각각이 1차원으로 묘사될 수 있으나, 이들이 서로 교차하는 경우는 절점 부위를 포함해서 성격상 2차원으로 묘사할 수밖에 없다. 또한 미소 균열이 틈 바닥부터 틈 입구까지 입력 변수에 따라 위치가 변할 수 있으므로, 틈 내부부터

틈 아래 금속부위는 모두 2차원 배열로 처리하였다. 경계 조건은 앞선 여러 1차원 모델과 거의 동일하나, 미소 균열 입구에서의 경계 조건은 미소 균열이 위치하고 있는 틈 위치에서의 이온 농도 및 pH 등이다.

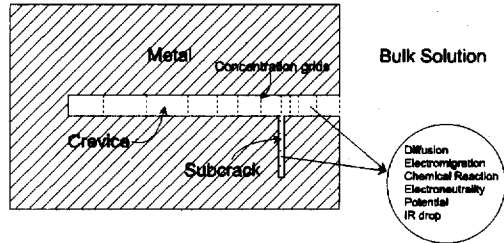


Fig. 1. Schematic diagram of the model used in the simulation for corrosion of inner sub-crack in the crevice.

이렇게 묘사된 틈의 기하학적 조건하에서 틈용액의 화학적 변화 및 전위 변화를 계산하기 위해, 틈과 미소 균열에서의 금속 이온 용출, 확산, 전기적 이동, 화학 반응, 전기 중성도 조건, 틈 내 화학 변화에 의한 전위 변화, 그리고 IR 강하 등을 계산하였다.

2.2 지배 방정식(Governing Equation)

무한 희석 용액 이론이 적용된 상태에서 틈 내부의 천이 상태(transient state) 물질 전달을 묘사하는 식으로서 Walton은 다음과 같은 지배방정식을 제안하였다.¹⁶⁾ 이 식의 상세에 대하여는 전보¹⁾를 참고하기 바란다.

주요 물질전달 과정으로서 확산과 전기적 이동항이 포함되어 있고, 틈 내부 벽의 이온 용출과 화학반응식을 지배방정식에 포함시켰다. 또한 미세한 틈 내부의 용액 계에서 전기중성도(electro-neutrality)와 Poisson식을 만족한다고 가정하였다.

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

$$N_i = \sum_{j=1}^m \frac{\nu_{ij} j}{n_j F} \quad (2)$$

$$\sum_{j=1}^n z_j C_j = 0 \quad (3)$$

$$\nabla^2 \phi = -\frac{F}{\epsilon} \sum_{j=1}^n z_j C_j \quad (4)$$

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 변환하였으며, 각 절점에 대해 앞선 본 연구진에 의해 제안되었고, 적용 검토되었던 국부적 이온 전달 저항에 대한 가정을 각 이온 종의 한계 당량 전도도(Limiting Equivalent Conductivities, $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{eq}^{-2}$)를 인용하여 도입하였다.¹⁾

2.3 화학 평형(Chemical Equilibrium)

계산에 적용된 용액의 전기화학적 변수들은 문헌 상에서 조사된 총 27개의 화학 반응과 이로부터 파생되는 Table 2의 총 33종의 화학종에 대한 농도분포와 pH, 전위분포 등이며, 316L 스테인리스강에 대해 앞선 연구에서 적용하였던, Crolet 등의 기준에 의해 활성태 개시 pH를 1.7로 정하였고, 이를 기준으로 미소 균열의 위치에 따른 틈부식 개시 시간을 산출하였다.¹⁷⁻²¹⁾ 또한 미소 균열이 없을 경우에 대한 틈부식 개시 시간을 산출하기 위해, 틈 내 미소 균열 절점을 모두 비활성으로(deactivated) 하여 계산하였다.

틈 내부 용액에 금속 염화물이 존재할 경우, 틈용액의 H^+ 이온의 활동도가 크게 증가하게 되는데, 본 연구에서는 Mankowski와 Szlarska - Smialowska 등의 데이터를 사용하여 이러한 효과를 보정하여 모델에 적용하였다.²²⁾

$$\text{pH} = \text{pH} - 0.33(\text{CrCl}_3) - 0.22(\text{FeCl}_2 + \text{NiCl}_2) \quad (5)$$

다른 이온들에 대해서는 틈용액의 농축시 활동도의 이탈 현상을 보정하기 위하여, 특정치 이상의 이온세기(I)에서 아래 (6)의 Davies 식을 사용하여 활동도를 보정하였다.

Table 1. Diffusion Coefficients used in simulations¹⁸⁻²¹⁾

Chemical Species	Diffusion Coefficient (cm ² /s)	Limiting Equivalent Conductivities ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{eq}^{-2}$)
H^+	9.31	349.8
OH^-	5.30	198.6
Na^+	1.33	50.10
Cl^-	2.03	76.35
Fe^{2+}	0.71	106.7
FeOH^+	0.75	28.2
$\text{Fe}(\text{OH})_2\langle \text{aq} \rangle$	0.78	-
FeCl^+	1.00	37.6
Ni^+	0.72	27.0
NiOH^+	0.73	27.4
$\text{Ni}(\text{OH})_2\langle \text{aq} \rangle$	0.78	-
Cr^+	0.59	22.2
CrOH^{2+}	0.73	109.7
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+$	0.78	28.9
$\text{Cr}(\text{OH})_3\langle \text{aq} \rangle$	0.59	-
$\text{Cr}(\text{OH})_4^-$	0.73	37.6
$\text{Cr}_2(\text{OH})_4^{2+}$	0.77	600.9
$\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$	0.82	938.9
CrCl^{2+}	1.00 <est.>	150.2 <est.>
CrCl_2^+	1.00 <est.>	37.6 <est.>
CrO_4^{2-}	1.00 <est.>	150.2 <est.>
HCrO_4^-	1.00 <est.>	37.6 <est.>
$\text{H}_2\text{CrO}_4\langle \text{aq} \rangle$	1.00 <est.>	-
Mo^{6+}	0.70	-
MoO_4^{2-}	0.1	-
HMoO_4^-	0.1	-
H_2MoO_4	0.1	-
O_2	1.40	-
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	0.00 <est.>	-
FeCl_2	0.00 <est.>	-
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	0.00 <est.>	-
CrCl_3	0.00 <est.>	-
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	0.00 <est.>	-
NiCl_2	0.00 <est.>	-

<est.> estimated or assumed values

Table 2. Thermodynamic data for dominant reaction involving metal ions in chloride solution used in simulations at 25°C¹⁸⁻²⁰⁾

Reaction	Log K
$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$	-14
$Fe^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)^+ + H^+$	-8.3
$Fe(OH)^+ + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_{2(aq)} + H^+$	-11.0
$Fe^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_{2(s)}$	15.0
$Fe^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons FeCl_{2(s)}$	-6.88
$Fe^{2+} + Cl^- \rightleftharpoons FeCl^+$	0.78
$Cr^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Cr(OH)^{2+} + H^+$	-3.8
$Cr^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Cr(OH)_2^+ + 2H^+$	-10.7
$Cr^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Cr(OH)_{3(aq)} + 3H^+$	-18.0
$Cr^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Cr(OH)_{3(s)} + 3H^+$	-12.2
$Cr^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons Cr(OH)_4^- + 4H^+$	-27.0
$Cr^{3+} + 3OH^- \rightleftharpoons Cr(OH)_{3(s)}$	30.0
$2Cr^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Cr_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$	-5.1
$3Cr^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons Cr_3(OH)_4^{5+} + 4H^+$	-8.2
$Cr^{3+} + Cl^- \rightleftharpoons CrCl^{2+}$	-0.7
$Cr^{3+} + 2Cl^- \rightleftharpoons CrCl_2^+$	-1.7
$Cr^{3+} + 3Cl^- \rightleftharpoons CrCl_{3(s)}$	-12.2
$Cr^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^-$	-67.1
$Cr^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons HCrO_4^- + 7H^+ + 3e^-$	-60.6
$Cr^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons H_2CrO_4 + 6H^+ + 3e^-$	-60.8
$2Cr^{3+} + 7H_2O \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^-$	-119.7
$Ni^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Ni(OH)^+ + H^+$	-9.5
$Ni(OH)^+ + H_2O \rightleftharpoons Ni(OH)_{2(aq)} + H^+$	-9.1
$Ni^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Ni(OH)_{2(s)}$	14.9
$Mo^{6+} + 4H_2O \rightleftharpoons MoO_4^{2-} + 8H^+$	-25.7
$MoO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HMoO_4^-$	3.9
$HMoO_4^- + H^+ \rightleftharpoons H_2MoO_4$	3.5

$$\log \gamma_{\pm} = -0.510 \cdot z_+ |z_-| \cdot \left[\frac{(I/m^\circ)^{1/2}}{1 + (I/m^\circ)^{1/2}} - 0.30 \cdot \frac{I}{m^\circ} \right] \quad (6)$$

여기서, γ_{\pm} = activity coefficient of a certain ion
 z = charge number
 I = ionic strength
 m° = 1 mole/equiv.

틈 벽 및 미소 균열 벽에서의 이온 용출에 있어, 앞서 본 저자들에 의해 타당성이 검토되었던, 틈 내 용액 pH에 따른 국부적 부동태 전류밀도의 변화를 적용하였는데, 이 때 적용한 1.0M NaCl 용액에서의 316L 스테인리스강의 pH 범위별 부동태 전류밀도를 앞 선 연구 논문을 인용하여 Table 3에 정리하였다.⁵⁻⁶⁾

Table 3. Passive current densities of 316L stainless steel with the range of pH in 1.0M NaCl solution

pH range	Passive current density ($\mu A/cm^2$)
1.5~2.0	5.21
2.0~2.5	3.49
2.5~3.5	3.0
3.5~4.5	4.36
4.5~5.5	3.3
5.5~6.5	3.03
6.5~7.0	2.21

물론 이들 양극 분극 곡선의 결과가 완벽한 재현성을 갖는 것은 아니나, 실제 경험 데이터를 사용함으로써 모델링 결과의 신빙성을 다소 향상시키는 것이 그 목적이며, NaCl 용액의 농도 변화에 따른 부동태 전류밀도 값의 변화는 pH 변화에 의한 영향보다 약하고, 농축 농도에서 데이터의 부족으로 적용하지 않았다.

틈 내 IR 강하 계산에 있어서도 상기의 부동태 전류밀도 조건을 반영하였으며, 이에 추가하여, 앞 선 연구에서 적용하였던, 국부적 NaCl 용액 농도에 따른 이온 전도도의 변화도 추가로 반영하였다.⁵⁻⁶⁾

이렇게 구성한 모델은 앞서 본 연구진에 의해 수행되었던 것과 같은 구조의 프로그램에 미소 균열 계산 부프로그램(subroutine)을 추가하여, 최종 틈 부식 발생 시간까지 계산을 수행하였는데, 이때, 틈 부식 발생 조건은 미소 균열이 아닌 틈 내에서 활성 틈부식이 발생하여야만 프로그램이 종료하는 것으로 하였다.¹⁻⁶⁾ 따라서 미소 균열 내에서 부동태 피막이 파괴되어, 틈 내부에 영향을 주더라도 틈용액이 임계 틈용액 조건에 도달하지 않으면, 계산은 계속 수행된다. 균열 내부의 부동태 피막 파괴 이후

에 전류밀도는 앞 선 연구의 1M NaCl 용액중의 316L 스테인리스강 양극분극 곡선에서 활성 최대 전류(활성 피크)의 값($i_a = 9.0 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$)으로 하였다. 본 모델링 연구에서 사용한 여러 주요 변수들을 아래 Table 4에 정리하였다.⁵⁻⁶⁾

Table 4. Parameters used in simulation runs

Subcrack gap	1.0~4.0 μm
Subcrack depth	1.0cm
Crevice gap	20.0 μm
Crevice depth	5.0cm
Solution	1.0M NaCl
Passive current density	Ranging from APT data
Anodic current density	$i_a = 9.0 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$
Initial O concentration	0.0002M
Initial pH	7.0
Metal potential	0.0V
Ionic conductivity of solution	Interpolation of APT data

IR drop 계산은 앞 서 본 연구진에 의해 수행된 모델링과 마찬가지로 PHOENIX code를 사용하여 틈과 미소 균열 내 용액에 대해 동시에 계산하였으며, 이때 적용한 기하 조건과 경계조건 모두 앞선 모델링과 유사하다.⁵⁻⁶⁾ 단 상기의 화학 변화 모델링과는 달리 틈과 미소 균열은 모두 부동태화된 상태에서 정상상태를 유지하는 것으로 가정하여, IR 강하를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 틈 내부의 미소 균열 폭의 변수로서 틈 부식 개시 시간을 계산한 결과이다. 또한 미소 균열이 틈 내에서의 위치별로 틈 바닥, 틈 중간, 틈 입구의 세 영역에 위치할 경우, 각각 틈부식 개시 시간도 함께 나타내고 있다. 그림에서와 같이 미소 균열의 폭이 증가할수록 개시 시간은 증가함을 알 수 있다. 틈 내에 1 μm 의 폭과 1cm 깊이의 균열이 존재할 때, 틈부식 개시 시간은 약 22시간으로, 미소 균열이 존재하지 않는 균일 틈에서의 개시 시간(약 29시간)에 비해 약 7시간 빠른 것으로 나타났다.

이는 틈 폭의 1/20에 불과한 폭을 가진 미소 균열도 틈부식 개시 시간에 상당한 영향을 주는 것으로, 이보다 더 작은 틈 폭에서는 그 영향이 훨씬 클 것이라고 예상할 수 있다. 5cm 깊이의 틈 내에서 미소 균열 위치에 따른 틈부식 개시 시간은 그 차가 최대 1시간 정도로 미소 균열의 폭에 비해 영향이 그다지 크지 않은 것으로 보인다.

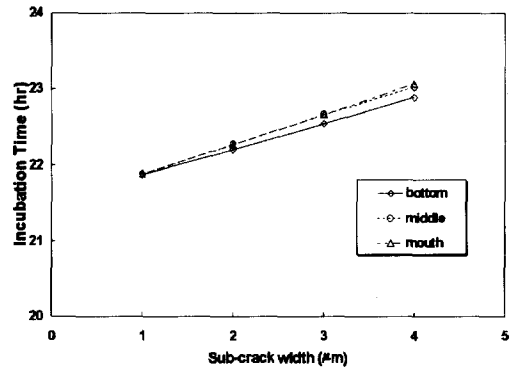


Fig. 2. The influence of the sub-crack size within the main crevice on the incubation time.

틈 내의 pH 분포는 Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 미소 균열의 위치에 관계없이, 미소 균열 근처에서 급격히 감소하는 경향을 보인다. 또한 미소 균열 내의 pH도 틈 가까이, 즉 미소 균열 입구 근처에서 갑자기 감소하는데(Fig. 4), 이는 미소 균열 내의 평균 pH가 틈에 비해 훨씬 낮은데다, 틈과 미

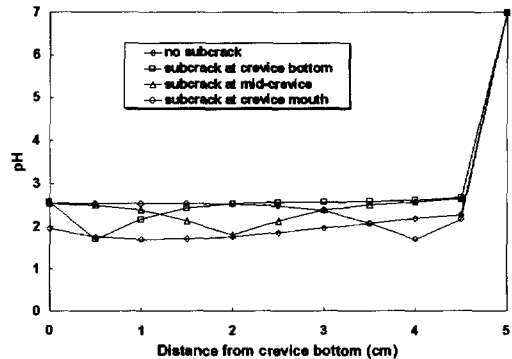


Fig. 3. The influence of the sub-crack(4 μm gap) on the crevice solution pH at the time of passivity breakdown (\diamond , 29h; \square , 22.9h; \triangle , 23.02h; \circ , 23.07h).

소 균열이 만나는 위치에서는 물질 전달에 의해 마치 강물처럼 틈 내의 H^+ 이온과 미소 균열의 H^+ 이온이 서로 만나, 큰 농도를 이루는 것으로 판단할 수 있다.

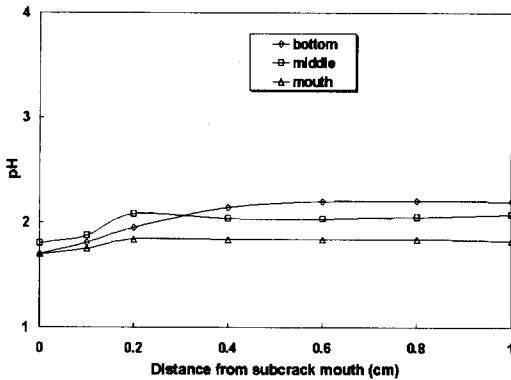


Fig. 4. pH profiles in the sub-crack at three locations in the crevice at the time of passivity breakdown (gap : 4 μ m, depth : 1cm).

틈 내부에 미소 균열이 존재할 때의 Cl^- 농도 분포도 균일 틈 내부와는 상당히 다르다(Fig. 5). 균일 틈에서의 농도 분포는 틈 전체에서 거의 균일하며 틈 입구에서 감소하나, 미소 균열을 지닌 틈 내부에서는 미소 균열 근처에서 급격하게 농도가 증가한다. 미소 균열의 위치에 따라서도 미소 균열 주위의 농도에서 차이를 보이는데, 틈 바닥보다는

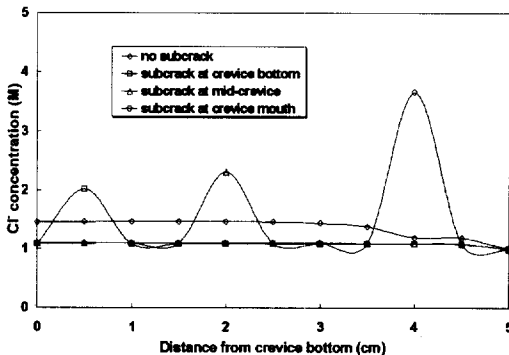


Fig. 5. The influence of the sub-crack(4 μ m gap) on Cl^- profiles of the crevice solution at the time of passivity breakdown (\diamond , 29h; \square , 22.9h; \triangle , 23.02h; \circ , 23.07h).

틈 입구 쪽에 미소 균열이 존재할 때, 훨씬 높은 농도가 나타났다. 이러한 틈 내 Cl^- 농도 분포를 나타내는 경우에, 틈과 연결된 미소 균열의 Cl^- 농도 분포를 Fig. 6에 도시하였다. 그림에서와 같이 미소 균열 내부의 Cl^- 농도도 미소 균열의 위치에 따라 큰 차이를 보이고 있으나, 공통적으로 미소 균열 입구에서 Cl^- 의 농도가 급격하게 감소한다.

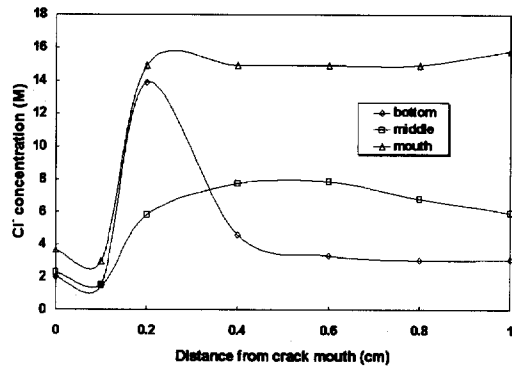


Fig. 6. Cl^- concentration profiles in the sub-crack at three locations in the crevice at the time of passivity breakdown (gap: 4 μ m, depth: 1cm).

따라서 Fig. 5와 Fig. 6을 종합적으로 분석해보면, 틈 내 미소 균열 부근에서의 Cl^- 농도 급상승은 Cl^- 이온이 전기적 이동과 전기 중성도 조건에 의해, 틈 내부에 비해 훨씬 높은 농도의 미소 균열로부터 빠져 나와 미소 균열 입구 근처에서 농축되기 때문인 것으로 보인다. 또한 틈 내부의 용액에서도 전체적으로는 틈 바닥에서의 Cl^- 농도가 크지만 입구 쪽으로 빠져나가는 Cl^- 이온들이 있어, 이들이 미소 균열 입구 근처에서 미소 균열로부터 빠져 나온 Cl^- 이온들과 만나 큰 농도를 이루는 것으로 판단된다. 또한 미소 균열 주위에서의 pH 급강하와 Cl^- 이온의 급상승이 이 부위에서의 부동태 피막을 매우 취약하게 할 것으로 예상된다.

Fig. 7과 Fig. 8은 각각 틈 내부와 미소 균열 내부의 Cr^{3+} 의 농도 분포를 보여주고 있으며, 앞서 pH 분포와 대응된다. 즉 틈 내 미소 균열 입구 근처에서의 높은 Cr^{3+} 농도 분포는 역시 이들의 가

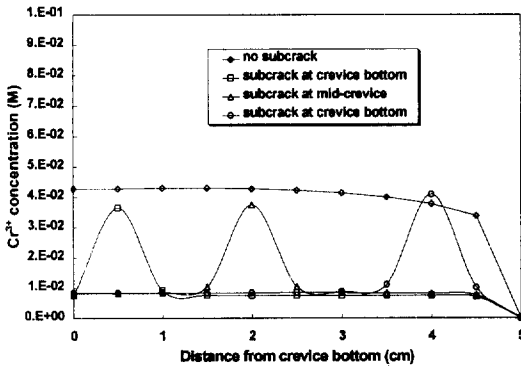


Fig. 7. The influence of the sub-crack(4 μ m gap) on Cr^{3+} profiles of the crevice solution at the time of passivity breakdown (\diamond , 29h; \square , 22.9h; \triangle , 23.02h; \circ , 23.07h).

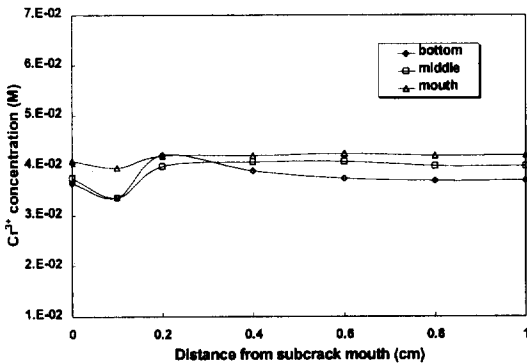


Fig. 8. Cr^{3+} concentration profiles in the sub-crack at three locations in the crevice at the time of passivity breakdown(gap: 4 μ m, depth: 1cm).

수분해에 의한 H^+ 이온의 증가도 수반하게 될 것이기 때문이다. 미소 균열 내부에서의 Cr^{3+} 는 틈 내부에서의 농도보다 훨씬 크고, 미소 균열 입구에서는 급속하게 감소한다. Cr^{3+} 의 거동은 Fe^{2+} , Ni^{2+} 의 거동과 유사하나 그 영향이 훨씬 크기 때문에 주로 Cr 종에 대한 결과만을 도시하였다.

Fig. 9의 틈 내 $Cr(OH)^{2+}$ 농도 분포에서는 재미있는 경향을 찾을 수 있는데, 미소 균열이 없는 균일 틈에서는 앞선 모델링 결과와 마찬가지로 틈 입구 근처에서 $Cr(OH)^{2+}$ 농도를 포함한 수산화물의 농도가 증가하나, 틈 내부에 미소 균열이 존재할 때는 틈 입구 근처에서의 이들 농도가 매우 감소하

여 틈 내부에 비해 약간 높거나, 특히 미소 균열이 틈 입구 근처에 있을 경우에는 틈 내부보다 낮아지는 경향을 관찰할 수 있다. Fig. 10의 미소 균열 내부 농도에서는 이러한 경향에 대해 설명이 가능한 단서는 찾을 수 없고 Cr^{3+} 의 거동과 유사하게 나타났다. 어떤 이유에서인지는 정확하게 알 수 없으나, 틈 내에 미소 균열이 존재함으로써 틈 입구에서 $Cr(OH)^{2+}$ 의 생성이나 틈 입구로의 전달이 미소 균열에 의해 차단되는 효과가 있는 것으로 보인다. 따라서 틈 입구에서의 부식 생성물(산화물)의 축적 가능성도 훨씬 줄어들게 되어, 균일 틈에서의 부식 거동과는 다소 다른 양상이 나타날 것으로 예측된다.

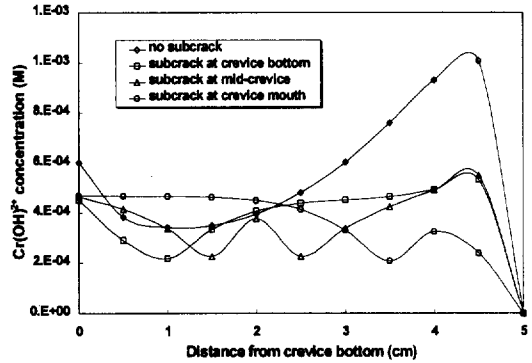


Fig. 9. The influence of the sub-crack(4 μ m gap) on $Cr(OH)^{2+}$ profiles of the crevice solution at the time of passivity breakdown (\diamond , 29h; \square , 22.9h; \triangle , 23.02h; \circ , 23.07h).

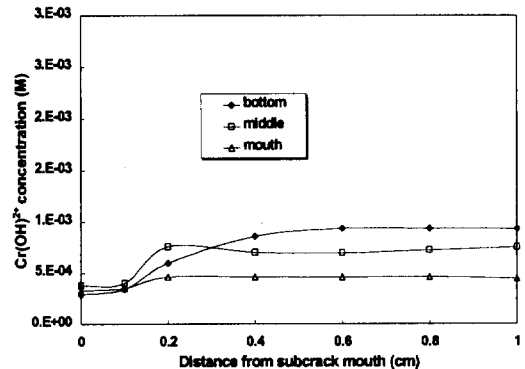


Fig. 10. $Cr(OH)^{2+}$ concentration profiles in the sub-crack at three locations in the crevice at the time of passivity breakdown.

Fig. 11은 틈과 틈 입구 근처에 존재하는 미소 균열의 내부 pH 분포를 2차원적으로 도시한 그림이다. 여기서 틈의 폭은 $20\ \mu\text{m}$, 길이는 $5\ \text{cm}$ 이고, 미소 균열의 폭은 $3\ \mu\text{m}$, 길이는 $1\ \text{cm}$ 이다. 그러나 실제 크기 비율로 pH 분포를 표시하면 틈과 미소 균열이 선으로 표시되어 분포를 나타낼 수 없어, 각각의 폭 방향으로는 비율에 관계없이 확대하여 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이, 물질전달 및 전기 중성도 조건 등의 영향으로 H^+ 는 미소 균열 입구 근처의 틈 내부에서 강력하게 농축되는 것을 볼 수 있다. 따라서 입계 pH 기준으로 판단하자면, 미소 균열 바닥에서의 부동태 피막 파괴로 인해 균열이 전파하기보다는 미소 균열 입구 근처의 틈 부위 부동태 피막의 파괴로 인해 미소 균열 입구가 넓어지는, 즉 사발 형태의 공동으로 형성되어 갈 가능성이 클 것으로 판단된다.

Fig. 12는 틈과 틈 입구 근처에 존재하는 미소 균열 내부 IR 강하를 2차원적으로 도시한 그림으로서, 앞서 pH 분포와 마찬가지로 틈과 미소 균열의 폭은 비율에 관계없이 과장하여 나타내었다. 실제 계산에 적용한 틈의 폭은 $20\ \mu\text{m}$, 길이는 $5\ \text{cm}$ 이고, 미소 균열의 폭은 $4\ \mu\text{m}$, 길이는 $1\ \text{cm}$ 이다. 그림으로부터 미소 균열의 폭이 매우 적음에도 불구하고 미소 균열의 바닥보다 틈 바닥에서의 전위 강하가 훨씬 큼을 알 수 있다. 이는 앞서 연구 결과로부터 유추할 수 있듯이 IR 강하는 틈의 폭보다는 틈의 길이에 더 큰 영향을 받기 때문이며, IR 강하에 의한 틈부식 발생 이론과 1M NaCl 용액에서의 316L 스테인리스강의 APT 데이터에 의하면, pH 기준과는 상반적으로 미소 균열 근처에서보다 틈 바닥에서 활성 부식 개시의 가능성이 큰 것으로 판단된다.⁵⁻⁶⁾ 이에 대해서는 앞으로 미소 균열을 포함한 틈부식 실험을 행하여 확인할 수 있을 것으로 생각된다. 그리고 미소 균열 내의 IR 강하는 미소 균열 입구 경계의 전위 조건이 중요한 역할을 함으로, 틈 내 미소 균열의 위치에 큰 영향을 받으며, 틈 바닥에 미소 균열이 위치할 때는 틈 내부보다 미소 균열의 바닥에서 전위 강하가 더 클 것이라는 것은 쉽게 예상할 수 있다.

Fig. 11. 2-dimensional pH profiles in the crevice including inner sub-crack at the time of passivity breakdown (gaps of crevice and sub-crack are exaggerated).

Fig. 12. 2-dimensional IR drop profiles in the crevice including inner sub-crack at the time of passivity breakdown (gaps of crevice and sub-crack are exaggerated).

4. 결 론

틈 내 미소 균열 존재시 틈용액의 화학적 거동과 IR 강하 등을 조사하기 위해 행한 모델링에서는 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 틈 내부의 미소 균열 폭과 위치의 변수로서 틈부식 개시 시간을 계산한 결과 틈의 위치에는 큰 영향을 받지 않는 것으로 보이며, 미소 균열의 폭에 따라서는 폭이 커질수록 틈부식 개시 시간이 상당히 증가하는 것으로 나타났다. 특히 미소 균열이 존재하는 틈과 존재하지 않는 균일한 폭의 틈에서 개시 시간은 상당한 차이를 보이며, $20\ \mu\text{m}$ 폭의 틈에 $4\ \mu\text{m}$ 의 폭을 가진 미소 균열이 존재할 때, 균일한 틈에 비해 7시간 이상 빨리 틈부식이 개시되는 것

으로 나타났다.

2. 미소 균열의 위치에 관계없이, 틈 내 pH 분포는 미소 균열 근처에서 급격히 감소하는 경향을 보이는데, 이는 틈과 미소 균열이 만나는 위치에서는 물질전달에 의해 마치 강물처럼 틈 내의 H^+ 이온과 미소 균열의 H^+ 이온이 서로 만나, 큰 농도를 이루는 것으로 판단할 수 있다.

3. 미소 균열을 지닌 틈 내부에서는 미소 균열 근처에서 급격하게 Cl^- 농도가 증가하며, 미소 균열의 위치에 따라서도 미소 균열 주위의 농도에서 차이를 보이는데, 틈 바닥보다는 틈 입구 쪽에 미소 균열이 존재할 때, 훨씬 높은 농도가 나타났다. 이는 Cl^- 이온이 전기적 이동과 전기 중성도 조건에 의해 틈 내부에 비해 훨씬 높은 농도의 미소 균열로부터 빠져 나와 미소 균열 입구 근처에서 농축되고, 틈 내부에서도 입구 쪽으로 빠져나가는 Cl^- 이온들이 있어, 이들이 미소 균열 입구 근처에서 미소 균열로부터 빠져 나온 Cl^- 이온들과 만나 큰 농도를 이루는 것으로 판단된다. 또한 미소 균열 주위에서의 pH 급강하와 Cl^- 이온의 급상승이 이 부위에서의 부동태 피막을 매우 취약하게 할 것으로 예상된다.

4. 균일 내벽의 틈에서는 틈 입구 근처에서 $Cr(OH)^{2+}$ 농도를 포함한 수산화물의 농도가 증가하나, 틈 내부에 미소 균열이 존재할 때는 틈 입구 근처에서의 이들 농도가 매우 감소하여 틈 내부에 비해 약간 높거나, 특히 미소 균열이 틈 입구 근처에 있을 경우에는 틈 내부보다 낮아지는 경향을 관찰할 수 있는데, 그 원인은 아직 불분명하나, 틈 내에 미소 균열이 존재함으로써 틈 입구에서 $Cr(OH)^{2+}$ 의 생성이나 틈 입구로의 전달이 미소 균열에 의해 차단되는 효과가 있는 것으로 보인다. 따라서 틈 입구에서의 부식 생성물(산화물)의 축적 가능성도 훨씬 줄어들게 될 것으로 예측할 수 있다.

5. 틈과 미소균열의 pH 및 IR 강하 분포의 2차원적 분포로부터, 임계 pH 관점에서는 미소균열의 입구부위에서, IR 강하에 의한 틈부식 발생 이론과 1M NaCl 용액에서의 316L 스테인리스강의 APT 데이터에 의하면 틈바닥 부위에서 가장 큰 부식속도가 예상되며, 이러한 두 이론의 상황적 우열에 대

한 검증은 실험에 의해 확인될 수 있을 것으로 판단된다.

References

1. H. Y. Chang, Y. S. Park and W. S. Hwang, *This Journal*, **26**, 381 (1997).
2. H. Y. Chang, Y. S. Park and W. S. Hwang, *This Journal*, **26**, 391 (1997).
3. H. Y. Chang, Y. S. Park and W. S. Hwang, *Metals and Materials*, **4**(6), 1199 (1998).
4. H. Y. Chang, Y. S. Park and W. S. Hwang, "Initiation Modeling of Crevice Corrosion in 316L Stainless Steels", *J of Mat. Proc. Tech.*, in press.
5. H. Y. Chang, Y. S. Park and W. S. Hwang, "A Study on the Modeling of Parameters Affecting IR Drop Mechanism in the Initiation Stage of Crevice Corrosion", *Metals and Materials*, in press.
6. H. Y. Chang, "Modeling on the Crevice Corrosion of Fe Based Alloys in NaCl Solution", Ph.D. Thesis, Yonsei Univ., Seoul (1999).
7. S. M. Sharland, *Corros. Sci.*, **27**(3), 289 (1987).
8. R. Alkire and D. Siitari, *J. electrochem. Soc.*, **126**, 458 (1979).
9. B. G. Ateya and H. W. Pickering, *J. appl. Electrochem.*, **11** 453 (1981).
10. A. Turnbull, *Br. Corros. J.*, **15**, 162 (1980).
11. S. M. Gravano and J. R. Galvele, *Corros. Sci.*, **24**, 517 (1984).
12. J. W. Oldfield and W. H. Sutton, *Br. Corros. J.*, **13**, 13 (1978).
13. J. W. Fu and S. Chan, *Corrosion*, **40**(10), 540 (1984).
14. S. M. Sharland and P. W. Tasker, *Corros. Sci.*, **28**(6) 603 (1988).
15. M. Watson and J. Postlethwaite, *Corros. Sci.*, **32**(11), 1253 (1991).

16. J. C. Walton, *Corros. Sci.*, **915**(8/9), 915 (1990).
17. J. L. Crolet, J. M. Defranoux, L. Saraphin and R. Tricot, *Memoirs Scientifique Revue Metallurgique*, **71**(12), 291 (1980).
18. M. Watson and J. Postlethwaite, *Corrosion*, **46**(7), 522 (1990).
19. S. M. Sharland, *Corros. Sci.*, **33**(2), 183 (1992).
20. C. F. Base Jr. and R. E. Mesmer, 'The hydrolysis of Cations', John Wiley & Sons, Inc., N.Y. (1976).
21. James A. Plambeck, *Chemical Sciences Data Tables*, The server of University of Alberta Edmonton, Alberta, Canada T6G 2G2, <http://www.chem.ualberta.ca/~plambeck/che/data/>
22. J. Mankowski and Z. Szklarska-Smialowska : *Corros. Sci.*, **15**, 493 (1975).
23. E. A. M. F. Dahmen, *Electroanalysis*, p.40, Elsevier, Amsterdam (1986).