

STS 316에서의 공식(Pit)의 형상에 따른 안정 성장 기준

노 재 수
POSCO 기술연구소

A modified pit stability criterion for a covered pit on type 316 stainless steel

Jaesoo Noh

POSCO, Technical Research Laboratories, Pohang, Korea

A modified pit stability criterion for a covered pit on stainless steel has been investigated by analyzing metastable and stable pit currents during the potentiodynamic tests in 1M NaCl solution. Almost all pits showed smaller pit diameters than those of calculated because of pit cover. There have been reported pit stability criteria only for an open hemispherical pit.^{1~7)} In contrast to an open hemispherical pit, a pit which has pit cover needs less metal dissolution rate to maintain aggressive pit solution because the pit cover protects metal ion diffusion from the pit. A new modified criterion for pit stability is suggested to adapt the pit cover, which allows less severe condition for pit growth than that for open hemispherical pit, by taking into account shape factor "S" which is affected by pit cover.

Keywords : pit, Stainless steel, stability.

1. 서 론

준안정상 공식(Pit)의 성장은 그 공식(Pit)이 안정상으로 되기 위한 어떤 특정한 조건을 충족하지 못하면 재 부동태에 의하여 소멸된다. 이러한 조건 즉, 준안정상에서 안정상 공식(Pit)으로 전이되기 위한 조건에 대해 많은 연구 결과가 발표되었다.^{1~7)} 스테인리스 강의 공식(Pit)이 계속적으로 성장하기 위한 가장 기본적인 조건으로는 공식(Pit) 내부의 금속 이온 농도가 특정 한도 이상으로 유지되어야 한다는 것이 최근 까지 연구자들 사이의 대체로 일치된 견해이다. 그 이유는 공식(Pit) 내부의 금속 이온 농도가 높아지면서 용액으로부터 Cl⁻ 이온이 유입되어 금속 염이 형성되고 이것이 가수 분

해 될 때 수소이온 농도가 증가하여 공식(Pit)내 용액의 산도가 강해지기 때문에 금속 용해에 적합한 부식 환경이 될 수 있는 반면, 금속 이온 농도가 특정 한도 이하일 경우는 공식(Pit)이 더 이상 성장하지 못하고 재부동태화 하여 소멸되기 때문이다. 금속 이온의 농도는 공식(Pit)내에서 용해되는 양과 밖으로 확산에 의해 유출되는 양의 균형에 의해서 정해지는데 공식(Pit)이 소멸되지 않고 계속 성장하기 위해 금속염 포화 농도(4 Mol)의 75 % (3 Mol)가 최소 값이며 최대 150 % (6 Mol)를 초과하지 못하는 것으로 발표되었다.^{1~5)} 이 이론에 근거하여 공식(Pit)이 소멸되지 않고 계속 성장하기 위한 기준을 Ficks의 확산 법칙으로부터 유도한 연구 결과를 발표하였는데 Galvele은 금속 이온이 생

성되는 속도는 전류 밀도에 비해하고 공식(Pit)으로부터 확산되어 나가는 속도는 공식(Pit)의 깊이(반지름)에 반비례하므로 공식(Pit) 표면에서 용해된 금속이온의 농도는 전류 밀도와 공식(Pit) 깊이(반지름)에 비례한다고 발표하였다.³⁾ 이를 토대로 Pistorius와 Burstein은 304 스테인리스 스틸에 대한 인공 시험 전극을 이용한 실험을 통하여 공식(Pit) 안정 성장 기준을 pit stability product로 명명하여, ia , 즉 전류 밀도 \times 공식(Pit) 깊이(반지름) 값이 3 mA/cm 이상 되어야 한다고 발표 하였다.⁵⁾

그러나, 위의 기준 값은 공식(Pit)의 형상을 개방형 반구로 가정했을 경우이다. 일반적으로 모든 공식(Pit)은 최소한 어느 정도의 성장 시점까지는 표면의 산화막 혹은 산화막+기지 금속으로 형성된 공식(Pit) cover를 지닌 채 성장하므로 금속 이온이 공식(Pit) 밖으로 확산, 유출되는 특성이 개방형 반구 경우와는 다르다. 즉, 공식(Pit) cover에 의해서 확산, 유출되는 양이 훨씬 감소되어 공식(Pit) 안정 성장 기준이 낮아질 것이다. 즉, 보다 쉽게 공식(Pit) 안정 성장 기준에 도달할 것이다. 따라서, 본 연구에서는 인공 시험편이 아닌 실제 시험편에서의 실험 결과를 토대로 공식(Pit) cover가 존재할 경우의 조정된 공식(Pit) 안정 성장 기준에 대해 조사한 결과를 기술하고자 한다.

2. 실험 방법

시험편은 316 스테인리스 강 2mm 두께의 판재를 1cm \times 1cm으로 만들어 한쪽에 구리선을 접촉시켜 만든다. 본 시험에 사용된 316 스테인리스 강의 주요 성분을 Table 1에 나타내었다.

시험편은 Pyrex 튜브로 구리선을 감싸고 epoxy resin으로 고정, 접합 시킨다. 시험편의 옆면은 #4,000 SiC 연마지로 연마하고 시험편은 #600까지 연마하였다. 모든 시험에서 시험편은 시험액의 상부에서 용액과 접촉할 수 있도록 유지 시켰다. 시

험 용액은 1M NaCl을 사용하였고 시험 시작전 최소 1시간 이상 질소개스를 주입하여 산소를 제거하였다. 시험은 전통적인 3 전극 방법을 사용하였다. 참고 전극은 SCE, Counter 전극은 백금 전극을 이용하였다. 동전위 방식은 부식 전위보다 50mV 낮은 전위부터 0.02 mV/sec 속도로 전위를 증가시켰다.

3. 공식(Pit) 안정 성장 기준

개방형 반구핏의 안정 성장 기준값, " ia "는 Ficks 1st law로부터 유도 되었다. Ficks 1st law로부터 pit stability criterion이 다음과 같이 유도된다.

$$\text{Fick's 1}^{\text{st}} \text{ law : } \partial m / \partial t = -DA \partial c / \partial x \quad (1)$$

여기서, m 은 금속이온의 몰수, $\partial m / \partial t$ 은 확산 속도, D 는 금속 이온의 확산 계수, A 는 확산 단면적, $\partial c / \partial x$ 는 거리에 따른 농도 차이인데 이 식은 1차원에서의 식이다.

개방형 반구인 3차원적 확산 속도는 다음과 같다.

$$\partial m / \partial t = SD \Delta C \quad (2)$$

여기서, S 는 shape factor, ΔC 는 공식(Pit) 내부와 외부 용액간의 금속이온 농도차이 이다. 이식은 $\partial m / \partial t = I / zF$, $I = 2\pi a^2 i$ (a 는 pit radius), $S = 3a$ (개방형 반구 가정시)를 이용하여 식(3)으로 변환된다.

$$\Delta C = \frac{2\pi}{3zFD} \cdot ia \quad (3)$$

여기서, z 는 금속 이온의 평균 전자가수, F 는 Faraday 상수, 그리고 i 는 전류 밀도이다.

만약 공식(Pit) 외부 용액에서의 금속이온의 농도가 0이면 ΔC 는 공식(Pit) 표면에서의 농도가 된

Table 1. Composition of 316 stainless steel used in this work (wt %).

Cr	Ni	Mn	Si	C	P	S	Mo	Ti	Al	V	Cu	Nb	Fe
16.9	10.6	1.6	0.51	0.041	0.031	0.006	2.05	0.043	0.01	0.071	0.41	0.042	bal

다. 먼저 서술한대로 이 농도가 최소값인 3 M 이상이 되어야 계속적으로 공식(Pit)이 성장할 수 있다. 식(3) 에서 보면 최소 ΔC 가 3 M이 되기 위해서는 전류 밀도(i)와 공식(Pit) 반지름(a)의 곱한 값이 3mA/cm이 되어야 한다고 Galvele 등에 의해서 발표되었다.^{3,5)}

$\Delta C = 3 \text{ M}$, $z = 2.19$, $F = 96,485 \text{ C/mol}$, $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 을 이용하여 ia 값이 3mA/cm됨을 알 수 있다. ΔC 값은 또한 금속 염의 용해도 한계에 의해서 상한 값이 정해진다. 인공 시편에 의한 실험결과에서 이 한계는 포화 농도 4 M의 1.5배 임이 발표되었다.¹⁻³⁾ 따라서 개방형 반구형 공식(Pit)의 안정 성장을 위한 기준은 다음의 식(4)로 요약된다.

$$3\text{mA/cm} \leq ia \leq 6\text{mA/cm} \quad (4)$$

4. 결과 및 고찰

4.1 공식(Pit) 형상 및 크기

공식(Pit)의 형상은 공식(Pit)내의 환경에 따라 크게 변화된다. 공식(Pit)의 모양은 시간이 지남에 따른 양극 전류의 분포를 나타내므로 공식(Pit) 모양을 통하여 부식 속도를 제어하는 인자에 대한 정보를 얻을 수 있다. Fig. 1에 전형적인 준안정상 공식(Pit) 전류(a)와 안정상 공식(Pit) 전류(b)를 나타내었다. 각 공식(Pit) 전류는 잘 알려진 바와 같이 성장시에는 느리게 상승하고 소멸될 때는 급격히 부동태 전류로 감소되는 양상을 볼 수 있다. 특히, 안정상 공식(Pit) 으로부터 발생된 공식(Pit) 전류는 일정하게 증가하는 것이 아니라 수차례의 단계적으로 증가함을 볼 수 있다. 그리고 공식(Pit)이 소멸될 때의 급속한 전류 감소는 모든 준안정상 공식(Pit)에서 볼 수 있는데 이것은 공식(Pit) cover의 완전한 함몰로 외부로부터의 용액이 일시적으로 유입되면서 공식(Pit) 내부 용액이 완전히 희석되어 더 이상 금속 용해가 이루어지지 못함을 의미한다. 공식(Pit) 발생 및 성장으로부터 측정된 전류는 Faraday 법칙에 의하여 전류로부터 양극 전기량을 계산하고 그 전기량으로 용해되는 금속량

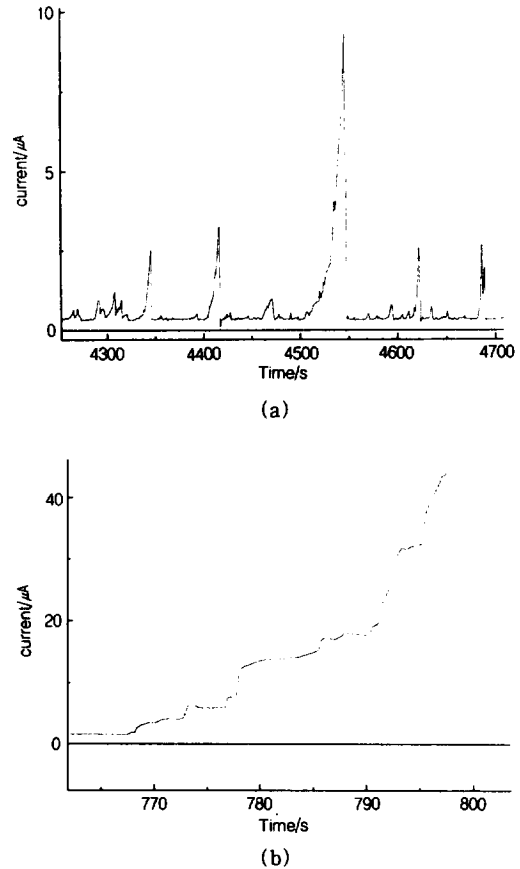


Fig. 1. Typical current transients of (a) metastable pits and (b) a stable pit.

을 정하여 공식(Pit)의 크기를 계산한다. 즉, 용해되는 금속의 부피, $V = QV_m/zF$ 가 된다. 여기서, Q 는 반응에 흐른 전하량(coulombs), V_m 은 몰 부피 (cm^3/mole), zF 는 1 mole의 금속이 용해 되는데 필요한 전하량(coulombs)이다. 이 부피를 이용하여 반구형상 공식(Pit)의 반지름을 계산하여 알 수 있다.

Fig. 2은 70℃에서 17초간 성장하여 공식(Pit) 전류가 55 μA까지 도달한 전형적인 공식(Pit)을 보여주는데 가장자리에 cover가 남아 있는 것을 볼 수 있다. 이 공식(Pit)에서 공식(Pit) 전류로부터 계산된 공식(Pit) 크기는 직경 35 μm인데 측정치는 22.3 μm 정도이다. 그러나 이 시험편을 공식(Pit) cover만 제거할 정도로 연마한 후 재측정한 결과

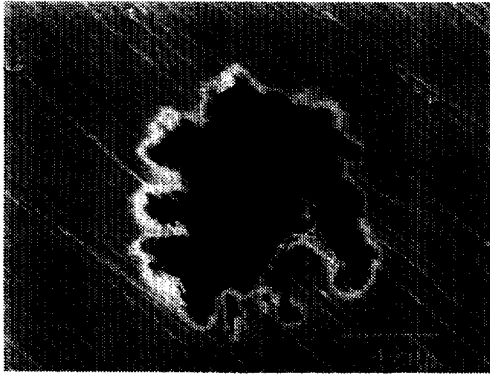


Fig. 2. Typical pit morphology on 316 stainless steel.

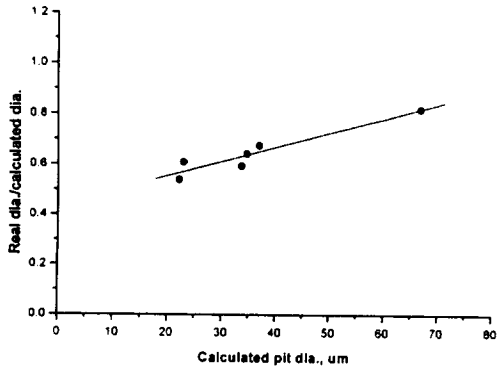


Fig. 3. A comparison of the real and calculated pit diameter.

계산값과 거의 일치하였다. 즉, 공식(Pit) 상부에 cover를 갖고 있는 반구 형상 형태로 공식(Pit)이 성장한다고 할 수 있다. 어떤 경우는 공식(Pit) cover의 일부가 공식(Pit) 밑면에 떨어져 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 공식(Pit) 성장 형태는 다른 연구자들의 발표와 일치한다.^{4,5,8,9)} 몇 개의 공식(Pit)에서 계산된 값과 실제 측정된 값과의 비교를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 2의 예와 같이 실제 측정된 공식(Pit)의 직경은 공식(Pit) cover 때문에 계산된 값보다 작게 나타났다. 특히, 공식(Pit)이 작을수록 이러한 경향은 더 크다. 예를 들어, 직경 20 μm로 계산된 공식(Pit)의 경우 실제 측정된 값은 계산값의 약 60% 밖에 안된다. 그러나 이러한 경향은 공식(Pit)의 크기가 커질수록 줄어들는데 그것은 공식(Pit)이 커

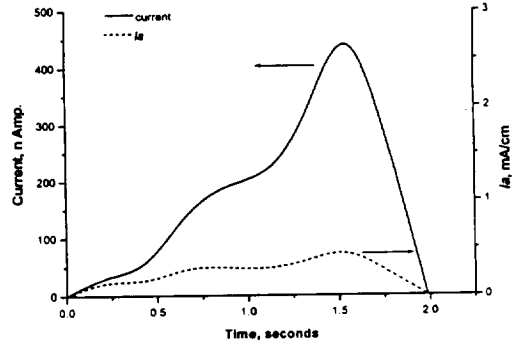


Fig. 4. Pit stability product, i_a value in a typical metastable pit for type 316 stainless steel in 1 M NaCl solution at 70°C.

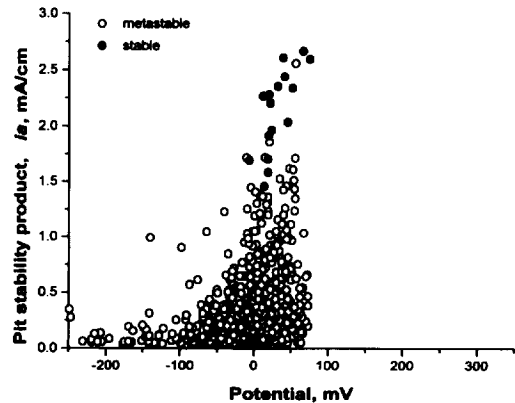


Fig. 5. i_a values vary with applied potentials for the pits formed during the potentiodynamic test on type 316 stainless steel in 1 M NaCl solution at 70°C.

질수록 공식(Pit) cover가 유실되어져 공식(Pit)이 보다 개방된 상태로 됨을 의미한다.

4.2 실험결과에 대한 공식(Pit) 안정 성장 기준의 적용

위에서 살펴본 공식(Pit) 안정 성장 기준을 실제 실험 결과에 적용하여 본 결과를 Fig. 4, 5에 나타내 보였다. Fig. 4에서는 하나의 준안정상 공식(Pit)에서 공식(Pit) 성장시 발생하는 전류와 i_a 값을 나타내었는데, 공식(Pit)이 소멸 되기까지 i_a 값이 식(4)에 나타난 최소 기준값에 크게 미치지 못함을

볼 수 있다. 실제, 본 실험에서 분석한 모든 준안정상 공식(Pit) 은(약, 2,500여개) 어느 것도 이 최소 기준값에 미치지 못하였다.

또한, Fig. 5에서 보면 모든 준안정상 공식(Pit) 은 물론이고 안정상 공식(Pit) 까지도 최소 기준값인 $ia=3\text{mA/cm}$ 에 미치지 못함을 보여준다. 즉, 최소 기준값 이하에서도 공식(Pit)의 성장이 가능하다는 것이다. 그러면 어떻게 준안정상 공식(Pit)이 성장하여 소멸하기 까지 수초에서 수십 초 동안 최소 기준값인 $ia=3\text{mA/cm}$ 이하 에서, 또한 안정상 공식(Pit)에서 기준값 도달전에 성장을 계속할 수 있는 지에 대해서 의문이 남는다. 공식(Pit) 깊이 만으로는 용액의 회석을 막는 충분한 도구가 되지 못함을 생각할 수 있다. 즉, 또 하나의 확산 방지 역할을 하는 기구가 필요한 데 공식(Pit) 위에 존재하는 공식(Pit) cover가 그 역할을 한다고 생각된다. 공식(Pit) cover는 공식(Pit) 내부의 용액을 외부로 확산, 유출되지 않게 막는 역할을 함으로써 공식(Pit)의 성장에 도움을 줄 수 있다.⁸⁻¹²⁾ 이러한 공식(Pit) cover로 인해 안정 성장의 최소 기준값인 $ia=3\text{mA/cm}$ 값이 작아지게 된다. 만약 공식(Pit) cover가 어느 한도 이상 파괴된다면 공식(Pit)내 용액이 외부 용액과 혼합되어 회석된다. 이렇게 되면 금속 용해에 필요한 최소 조건을 만족치 못하므로 공식(Pit)은 소멸되어 재 부동태 된다. 그러나 ia 값이 식 (4)에 나타난 기준 조건에 부합되면 공식(Pit)은 cover가 없이도 계속 성장 할 수 있다. 즉, 안정 성장성을 확보한 것이다.

또한, 전위가 증가할 수록 보다 큰 ia 값을 갖는 공식(Pit)이 증가하는데 이것은 보다 고 전위에서 보다 개방된 공식(Pit)이 생성할 수 있음을 간접적으로 말해준다.

각 전위에서의 최대 ia 값의 변화를 살펴보면, 약 -50mV 이하에서는 최대 ia 값이 0.5mA/cm 였는데 -50mV 이상에서는 크게 증가하였다. 이 때의 전위값은 안정상 공식(Pit)이 최초로 생성되는 전위값과 대체적으로 일치한다. 이 전위를 E_{crit} 로 정의하면 이 값 이하에서는 아무리 많은 준 안정상 공식(Pit)이 생성되더라도 안정상 공식(Pit)으로 전이될 수 없으므로 E_{crit} 은 공식(Pit) 전위를 평가하

는 보수적인 값으로 사용할 수 있다.

4.3 공식(Pit) cover를 감안하여 조정된 pit stability criterion

Fig. 2, 3, 및 5에서 본 것과 같이, 실제 형성된 공식(Pit)들은 완전히 개방되어있지 않으며 안정상 공식(Pit)에서 조차 안정 성장 기준 값인 $ia=3\text{mA/cm}$ 에 도달하지 못함을 볼 수 있다. 발표된 공식(Pit) 안정 성장 기준은 완전히 개방된 형태의 반구형 공식(Pit)을 가정한 것이므로 본 실험 결과와 같이 공식(Pit) cover를 가지고 성장하는 공식(Pit)에 대해서는 조정이 되어야 한다. 확산에 영향을 주는 형상 인자를 감안하여야 하는데 이 형상 인자는 길이 단위를 가지고 있으면서 형상을 반영한다. 개방형 공식(Pit)에서는 이 형상인자를 $3a$ 로 감안하였다.¹³⁾ 그러나 cover가 있는 공식(Pit)에서는 달라져야 한다. 반지름이 D (깊이) 이며 중앙에 구멍 반지름이 d 인 얇은 cover로 덮혀 있는 공식(Pit)을 가정하면, 이것의 형상 인자(S)는 다음 식 (5)에 의해 결정된다.:

$$S = \frac{2d}{1 - \frac{d}{\pi D}} \quad (5)^{13)}$$

이 형상인자에 대한 타당성은 다른 연구자들에 의해 검증되었다.¹⁴⁾

식(4)로부터 최소 공식(Pit) 안정 성장 기준값인 3mA/cm 이 도출되었는데, 식(2)와 (3)으로부터 ΔC 값이 S 에 따라 변함을 알 수 있다. 그런데 이 S 값은 공식(Pit) cover의 개방 정도에 따라 변하게 된다. 즉, d/D 분율에 따라 변하게 된다. 이 d/D 분율에 따라 계산된 최소 공식(Pit) 안정 성장 기준값을 Fig. 6에 나타내었다. 여기서 보면 60% 개방된 공식(Pit)에서는 1.5mA/cm 가 안정 성장 기준값이 된다. 이 값은 Fig. 5의 실제 실험결과와 잘 일치한다. Fig. 3에 나타난 것 같이 실제 측정된 공식(Pit)의 크기가 계산된 값의 약 60%인 것을 감안하면 본 실험에서 발생한 공식(Pit)의 ia 값이 안정 성장 기준값보다 매우 작은 이유를 설명할 수 있다. 또한, 공식(Pit)이 성장하면서 cover가 점점

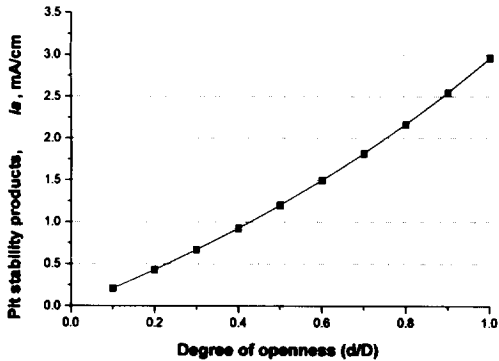


Fig. 6. Calculated minimum criteria for pit stability as the degree of openness (d/D) varies.

소멸되어 보다 개방 상태로 되면 공식(Pit)은 요구 되는 안정 성장 기준값인 $i_a=3\text{mA/cm}$ 을 초과하여야 소멸되지 않고 계속적인 성장을 할 수 있음을 알 수 있다.

5. 결 론

(1) 316스테인리스 강을 동전위 방법에 의한 공식(Pit) 실험 결과, 실제 측정된 공식(Pit)의 직경은 계산된 값보다 작는데 그 것은 공식(Pit) cover의 존재 때문이다. 이러한 경향은 작은 공식(Pit)의 경우에 더욱 두드러지고 공식(Pit)이 성장하여 커질수록 보다 개방된 공식(Pit)이 형성된다.

(2) 준안정상 뿐 아니라 대부분의 안정상 공식(Pit)도 i_a 값이 안정 성장 기준값인 3mA/cm 이 하인 채로 성장하는데 이것은 cover의 존재로 인해 공식(Pit) 용액의 외부 확산, 유출이 방지되었기 때문에 가능한 것으로 사료된다.

(3) 공식(Pit) cover 존재시의 형상 인자 "S"를 고려하여, 조정된 공식(Pit) 안정 성장 기준값이 제안되었으며 이 것은 실제 실험 결과를 설명하기에 적합하였다.

References

1. G.T. Gaudet, W.T. Mo, T.A. Hatton, J.W. Tester, J. Tilly, H.S. Isaacs and R.C. Newman, *AIChE Journal*, **32**, 949 (1986).
2. T. Hakkarainen, in *Advances in Localized Corrosion*, eds H.S. Isaacs, U. Bertocci, J. Krunger and S. Smialowska, p 277, NACE, Houston (1987).
3. J.R. Galvele, *Corros. Sci.*, **21**, 551 (1981).
4. L. Stockert, F. Hunkeler and H. Boehni, *Corrosion*, **41**, 676 (1985)
5. P.C. Pistorius and G.T. Burstein, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **341**, 531 (1992).
6. H.C. Kuo and D. Landolt, *Corro. Sci.*, **16**, 915 (1976).
7. N. Sato, *Corros. Sci.*, **37**, 1947 (1995).
8. G.S. Frankel, L. Stockert, F. Hunkeler and H. Boehni, *Corrosion*, **43**, 429 (1987).
9. P. Ernst, M.H. Moayed and R.C. Newman, *Corrosion'98 abstract*, NACE, 81 (1998)
10. G.S. Frankel, *The Electrochemical Society meeting abstracts*, Montreal, Canada, vol. **97-1**, 175 (1997).
11. N.J. Laycock, S.P. White, J.S. Noh, P.T. Wilson and R.C. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1101 (1998).
12. W. Schwenk, *Corrosion*, **20**, 129t (1964).
13. J.P. Holman, *Heat transfer*, sixth edition. Singapore: Macgraw-Hill Book company (1986).
14. P.C. Pistorius, *Ph D Thesis*, Univ. of Cambridge (1991).