

<技術解説>

黃酸溶液中에 있어서의 SUS 32의 腐蝕學動

寺 前 章*

全 應 相**譯

1. 緒 言

SUS 32의 耐蝕性試驗의 하나로서 沸騰5%黃酸試驗 (JIS G4301)이 있는데, 이것은 腐蝕度 $5.5 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$ 以下の 것이 合格으로 되어 있다. 그러나 純粹한 溶解原料를 使用해서 製作한 Mo를 含有한 Cr-Ni 오스테나이트鋼에 對하여 沸騰 5%黃酸試驗을 하던 $10 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$ 以上の 높은 腐蝕度를 나타낸다.

이와같이 市販 SUS 32의 腐蝕도와 差가 심한 것은 Cr-Ni-Mo 이외에 含有되는 微量元素의 效果에 따른 것 이라고 생각되고 있다. SUS 32의 耐蝕性에 미치는 微量元素의 影響에 對해서는 比較的 잘 알려져 있으나 그 作用에 對해서는 아직 밝혀지지 않은 點이 많고 그에 對한 報告도 적다. Cu, Sn, Sb, As 등의 微量元素를 添

加한 Mo 含有, 오스테나이트鋼을 溶製하여 沸騰 5%黃酸試驗과 黃酸溶液中에 있어서의 cathode, anode 分極特性을 測定한 結果, 微量元素添加의 效果와 分極測定結果사이에 흥미있는 相關關係가 있다는 것이 발견 되어 이를 報告하고자 한다.

2. 供 試 材

Cr-Ni-Mn鋼을 base로 하여 여기에 微量元素로서 Sn, Sb, As를 0.02~0.60% 添加한 供試材의 化學成分은 Table 1과 같다. 모든 供試材는 10 kg 高周波誘導爐에서 溶解後, 鍛造, 壓延, $1100^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$ 의 熱處理를 해서 機械研磨를 한 後 에머리(emery)紙로 마지막 손질을 하였다.

Table 1. 供試材의 化學成分 및 腐蝕度

No.	試 料 名	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	Sn	Sb	As	腐蝕度
1	베 이 스 鋼	0.0318	0.85	1.07	17.56	11.81	2.33	—	—	—	—	12.9
2	0.1 Cu	0.0439	0.85	1.03	17.13	11.96	2.44	0.12	—	—	—	7.0
3	0.3 Cu	0.0275	0.78	1.04	17.81	11.89	2.43	0.34	—	—	—	6.4
4	0.6 Cu	0.0254	0.88	1.05	17.64	11.85	2.46	0.60	—	—	—	6.1
5	0.03 Sn	0.0259	0.87	1.11	17.81	12.11	2.38	—	0.026	—	—	10.4
6	0.05 Sn	0.0317	0.83	1.08	17.42	11.89	2.38	—	0.050	—	—	8.6
7	0.10 Sn	0.0286	0.85	1.07	17.42	12.00	2.38	—	0.10	—	—	8.2
8	3Sn-Cu	0.0275	0.88	1.08	17.91	11.96	2.48	0.34	0.030	—	—	5.3
9	6Sn-Cu	0.0286	0.88	1.11	17.74	11.58	2.47	0.34	0.058	—	—	4.5
10	11Sn-Cu	0.0286	0.91	1.02	17.39	11.75	2.33	0.35	0.116	—	—	3.1
11	2As-Cu	0.0275	0.83	1.08	17.66	11.89	2.35	0.34	—	—	0.019	5.8
12	4As-Cu	0.0281	0.90	1.08	17.67	11.78	2.40	0.34	—	—	0.037	5.7
13	3Sb-Cu	0.0286	0.91	1.06	17.59	11.86	2.42	0.34	—	0.023	—	4.5
14	5Sb-Cu	0.0281	0.88	1.04	17.67	11.89	2.39	0.34	—	0.055	—	4.5
15	市 販 品	0.072	0.68	1.62	17.05	11.72	2.20	0.24	0.010	—	—	5.4

腐蝕度單位: $\text{g/m}^2 \cdot \text{hr}$

3. 實驗方法

沸騰 5%黃酸試驗法: $30 \times 30 \times 3\text{mm}$ 의 上記 試驗片의 全表面을 0.4 에머리紙로 研磨하여 벤젠으로 脫脂한

後, 還流콘덴사가 달린 丸底플라스크에 넣고 沸騰시킨 後 5%黃酸液중에 6時間동안 浸漬하였다. 試驗片은 各 3枚를 使用하고, 試驗液量은 試驗片의 單位面積當 30 ml로 하였다.

浸漬試驗後의 試驗片을 水洗, 乾燥한 後, 秤量하여 重量變化量을 平均腐蝕度로 算出하였다.

分極特性的 測定: $10 \times 20 \times 3 \text{ mm}$ 의 上記試驗片의 全

* 新日本製鍊腐蝕研究室

** 대한석유공사

表面을 0.4 에머리紙로 研磨, 벤젠脫脂後, 銅線을 남뎀하고, 이 部分을 에폭시樹脂로 被覆한 後, 硝子管에 封入하여 試驗電極으로 하고 空氣開放下에 400 ml, 98°C의 黃酸溶液中에서 Wenking 社製 1A 容量의 potentiostat를 使用하여 測定하였다.

試驗溶液으로서는 5% H₂SO₄ 溶液을 사용했으며, reference 電極에는 飽和甘汞電極(SCE)을 使用하여 potentiostat의 電位의 שלי프는 手動으로 50 mV, 또는 100 mV의 間隔으로 設定하여 各已의 電位에다 1分間 유지하고 그때의 電流值를 測定하였다.

4. 實驗結果

4.1. 沸騰 5%黃酸試驗結果

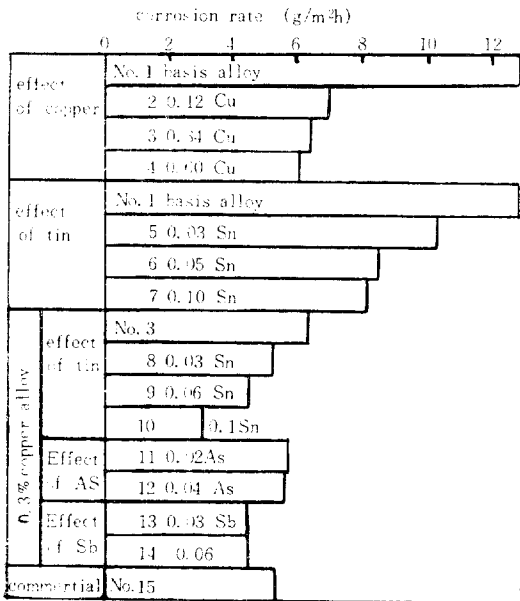


Fig. 1 沸騰 5% 黃酸試驗結果

했다.

4.2. 自然電位測定 結果

98°C, 5% H₂SO₄ 溶液中에서 測定한 各種 合金電極의 自然電位의 值를 腐蝕도와 같이 Table 2에 表示하였다.

앞에서 보는바와 같이 base 鋼에 Sn을 添加하면 自然電位는 더 低下된 值가 되고, Cu의 添加에 따라 自然電位는 增加한 方向으로 變化하여 腐蝕도가 적을수록 더 增加된 值로 됨을 알았다.

沸騰 5%黃酸試驗에 依하여 얻은 結果는 Table 1의 最右欄과 Fig. 1과 같다. 여기에서 base 鋼(base steel)의 腐蝕度는 12.9 g/m²·hr로서 대단히 크나 Sn, Cu의 添加에 依하여 腐蝕度는 顯著히 低下하는 것을 알 수 있다. 그러나 base 鋼 0.1% Sn, 또는 0.6% Cu를 添加하는 것으로는 腐蝕度 5.5 g/m²·hr 以下로 되지 않는다故로 Fig. 1에서 보는바와 같이 Cu의 添加가 無效가 있다고 생각되어, Cr-Ni-Mo-Cu를 一定하게 하고 Sn, As, Sb를 添加한 後, Cu와 이들 元素의 複合添加에 依한 效果를 檢討하기로 하였다. 이들의 結果도 Table 1, Fig. 1에 같이 나타내고 있으나 Cu-Sn 또는 Cu-Sb의 複合添加에 依하여 腐蝕度 5.5 g/m²·hr 以下の 合金 鋼을 얻을 수가 있다는 것이 明確히 되었다. As의 添加는 약간 腐蝕度를 低下시키나 甚한 效果는 보지 못

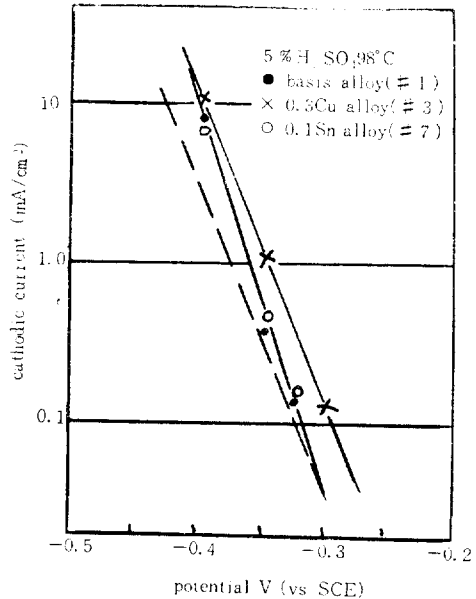


Fig. 2 Cathode 分極에 미치는 微量元素의 영향

4.3. Cathode 分極曲線의 測定結果

base 鋼(No. 1) 및 Cu(No. 3), Sn(No. 7)을 添加한 電極을 使用하여 cathode 分極曲線을 測定한 結果를 Fig. 2에 表示하였다.

여기에서 cathode 分極曲線은 Cu의 添加에 의하여 영향을 받아, Cu는 分極抵抗을 약간 增大시키나 Sn의 添加는 cathode 分極特性에 거의 影響을 주지 않음을 발견하였다. 또한 Cu-Sn, Cu-Sb, Cu-As 등을 複合添加 電極의 cathode 分極曲線은 Cu 單獨의 添加제와 같이

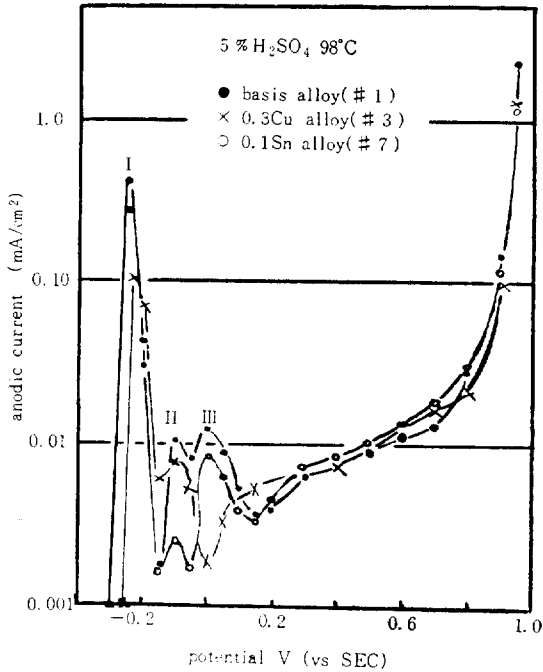


Fig. 3 Anode 分極에 미치는 微量元素添加의 영향(1)

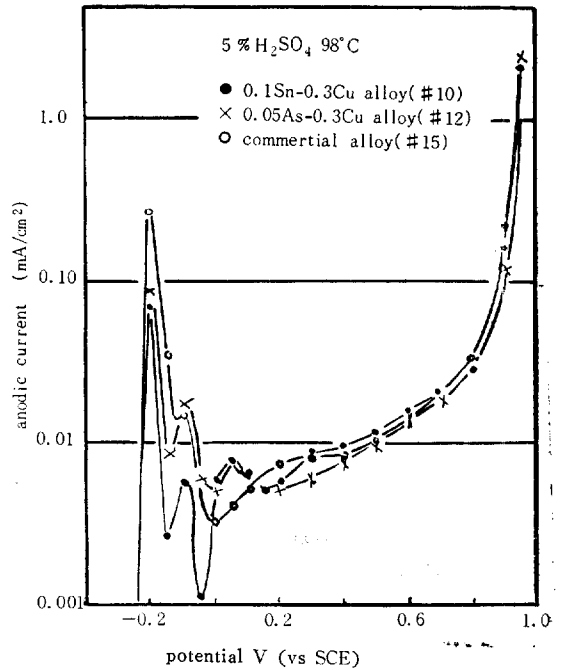


Fig. 4 Anode 分極에 미치는 微量元素의 영향(2)

Table 2. 微量元素와 自然電位の 관계

No.	試料名	自然電位	腐蝕度
1	베이스鋼	-0.292	12.9
3	0.3 Cu	-0.265	6.4
4	0.6 Cu	-0.264	6.1
6	0.05 Sn	-0.300	8.6
7	0.10 Sn	-0.324	8.2
10	11 Sn-Cu	-0.258	3.1
12	4 As-Cu	-0.260	5.7
14	5 Sb-Cu	-0.250	4.5
15	市販品	-0.247	5.4

거의 같은 傾向을 나타냈다.

4.4. Anode 分極曲線의 測定結果

Anode 分極特性에 미치는 添加元素의 영향에 對해서 測定한 結果의 1例를 Fig. 3에 나타내었다. 圖表에서 보는바와 같이 anode 分極曲線은 3個의 極大值를 가지며 이들의 値는 添加元素의 影響을 받고 있다. 여기서 3個의 極大值의 電位가 낮은 方向부터 各己 I, II, III이라고 呼稱하면 I의 値는 base鋼에 비해 Sn의 添加에 따라 거의 變化하지 않으나 Cu의 添加에 따라 그 電流値는 顯著하게 적어진다. II의 値에 對해서

는 Sn의 添加效果가 特히 크고, 그 添加에 따라 電流値는 적어진다. III에 對하여 보던 Cu, Sn의 添加에 따라 그 値는 적어지는 傾向을 보인다. 또한 Cu의 添加에 따라 III의 電位는 50 mV 程度의 增加된 方向으로 옮기는 것을 알았다. 그리고 III의 電位域에 있어서는 Anode 分極曲線은 어느 電極에 있어서도 대체로 같은 모양을 나타내고 있다.

다음에 Cu-Sn, Cu-As를 複合添加한 電極 및 市販品에 關해서 Anode 分極曲線을 測定한 結果를 Fig. 4에 적었다. Fig. 3의 경우와 같은 曲線이 나타났으나 base鋼에 比해서 I, II,의 値가 한층 적어져 있어 異色的이다.

5. 結 論

(1) 沸騰 5% 黃酸試驗의 結果, Cr-Ni-Mo base鋼의 腐蝕度는 12.9 g/m²·hr로서 높은 便이나 여기에 Cu, Sn을 添加 함으로써 腐蝕度는 적어지는 傾向을 보이고 Cu-Sn, Cu-Sb의 複合添加에 依한 效果는 顯著하다. 例를 들면 0.3%Cu-0.06%Sn의 添加에 依하여 腐蝕度를 5以下로 할 수 있음을 알았다.

(2) 空氣開放下 98°C, 5% H₂SO₄ 溶液中에서 各種 合

金電極의 自然電位를 測定한 結果, base 鋼에 比해 Cu를 添加했을때, 自然電位는 增加하는 경향을 나타내고 腐蝕度가 적은 것일수록 더 增加된 電位를 나타내었다. Sn의 添加에 依한 自然電位의 變化는 대단히 적고 약간 低下하는 傾向을 보였다.

(3) 98°C, 5% H₂SO₄ 溶液中에서 cathode 分極曲線을 測定한 結果, Cu의 添加에 依하여 cathode 分極抵抗이 높아짐을 알았다. Sn 添加의 영향은 거의 볼 수 없다.

(4) Anode 分極曲線의 測定結果 分極曲線에 3개의 極大值(낮은 方向부터 I, II, III)를 볼 수 있으며, 이

들 値는 添加元素의 種類에 따라 영향을 받고, 또한沸騰5% 黃酸試驗에 의하여 求하여진 腐蝕度와 關係가 있음이 나타났다. 즉, 腐蝕度를 적게 하는 微量元素의 添加에 따라 I의 電流値가 적어지는 境遇(Cu 添加)또는 III의 電流値가 적어지는 境遇(Cu, Sn 添加)가 있음을 알 수 있었다.

< 參 考 文 獻 >

1) 渥澤, 深瀬, 橫田: 防蝕技術, 20, 69(1971)