＜技術解說＞

# 鐵鋼의 大氣腐蝕機構+

# Mechanism of Atmospheric Rusting

U. R. Evans and C. A. J. Taylor*

張 賢 球** 譯

**Abstract**

The present paper describes a research on Atmospheric Rusting, which has been in progress for 5 years in the Department of Metallurgy at Cambridge University. The discussion is designed to present the connection between the electrochemical mechanism of atmospheric corrosion with that of corrosion under immersed conditions.

## 1. 序 論

浸漬 條件下에서의 腐蝕 機構가 電氣化學的인 原理에 依한다는 사실은 일반적으로 公認되어 있다.

鐵板이 염화카리움 용액에 部分浸漬되어 있을 경우 陰極 및 陽極部 사이를 흐르는 電流는 測定 가능하며 그 量은 重量測定에 의하여 결정된 腐蝕率[1]과 同一하다고 알려져 있다.

電氣化學的 腐蝕이 急速度로 進行되는 原因은 또한 잘 알려진 事實이다.

直接的인 化學 侵蝕은 固體 薄膜을 形成하므로 侵蝕을 저지 시키지만, 電氣化學的 作用은 大部分 陽極 및 陰極에 可溶性 物質을 形成하며 不溶性 物質이 生成된다고 하더라도 表面으로부터 떨어져나가 金屬을 보호할 수 없게 되는 것이다.

水平으로 놓인 鐵表面 上에 놓여 있는 鹽溶液에 의하여 발생하는 腐蝕에 있어서 酸素가 쉽게 공급되는 외곽陰極部와 通氣가 잘 안되는 中心陽極部 사이를 흐르는 電流는 Blaha[2]에 의하여 이미 잘 實證되었다.

大氣腐蝕에 관하여 생각할 때 이와같은 사실은 잘 符合되지 않는다. 濕한 空氣는 泡和狀態일지라도 먼지나 公害가 없는 경우라면 鉄上에 거의 腐蝕을 초래하지 않는다. 밀폐된 容器 內에 한 달 정도 물에 잠긴 鉄板上에는 다만 몇 개의 작은 斑點의 녹이 생길 뿐이다.[3]

累積된 먼지가 鉄鋼表面上에 腐蝕을 초래하는 作用은 이미 오래 전부터 알려진 사실 이지만 Vermon은 모든 種類의 먼지가 다 그와같은 作用은 하지 않음을 처음 발표하였다[4].

즉 珪砂 粒子는 腐蝕을 초래하지 않지만, 황산암모니아는 대단히 빨리 부식을 일으켰다. 그는 또한 부식은 相對濕度가 어떤 값을 超過했을 때에만 심하게 발생한다는 사실을 알려주었다.

대부분의 鹽粒子들은 鹽에 따라 좀 다르지만 濕度가 임계치를 초과 하였을 때 鉄을 녹슬게 한다.

염화마그네슘, 염화아연 또는 염화리치움과 같은 吸濕性鹽(hydroscopic salts)은 대단히 낮은 濕度에서 부식을 일으킬 수 있다.

Bukowiecki[5]는 임계습도는 일반적으로 그 鹽의 포화용액의 分壓(vapour pressure)에 접근함을 보여 주었다.

이와같은 사실은 염용액이 완전히 건조되지 않고 固相鹽과 金屬 사이에 薄膜을 형성할 정도로 多濕해야 (먼지에 의하여 녹이 발생하는 경우와 마찬가지로) 腐蝕이 發生함을 의미한다.

이 경우에 鹽이나 먼지 粒子는 鹽液의 中心部에 酸素의 새로운 供給을 방해할 것이다. Blaha의 實證이 電氣化學的인 作用으로 부식이 진행된다는 사실임을 인정할때 腐蝕電流는 鹽粒子下에서 더 잘 흐르게 되어 粒子가 놓여있는 위치에 腐蝕 斑點이 나타나게 될 것이다.

그렇지만 郊外나 工場地帶의 大氣腐蝕을 일으키는 가장 큰 要因은 燃料의 燃燒에 의한 亞黃酸가스의 발생이다.

---

+ Corrosion science, 1972, Vol. 12, pp 227~246. Pergamon Press (Great Britain)

* Department of Metallurgy, Cambridge University, Pembroke street, Cambridge, England

** 成均館大學校 理工大學 金屬工學科 敎授

固體物質이 存在하지 않는 경우에도 이 가스가 吸着된 水分 薄膜中에 溶解하여 黃酸으로 酸化된다면, 주위의 大氣로 부터 水分을 빨아 들이게 된다. 이 酸은 鐵을 腐蝕시켜 黃酸第一鐵로 만들며 황산제일철은 酸化되어 黃酸第二鐵과 水化된 第二酸化鐵 또는 鹽基性 黃酸第二鐵을 만들게 된다.

腐蝕初期에 발견되는 갈색 物質의 흔적이 이와같은 方法으로 형성됨은 거의 의심의 여지가 없다.

世界 여러 場所에 對한 Hudson의 集中的인 調査[6]는 대기부식이 공기중 亞黃酸가스 含量이 높은 곳에서 가장 빨리 일어남을 시사하여 주었다. (이와같은 상관관계를 統系的으로 硏究한 경우도 있지만)[7] 반면 Schikorr[8]는 特定場所에 있어서 亞黃酸가스가 가장 많이 發生한 계절에 녹이 가장 많이 발생했음을 보여주었다. 그는 또한 少量의 亞黃酸가스가 比較的 많은 量의 녹을 發生시켜, 한 分子의 亞黃酸가스가 계절에 따라 15~40개 分子의 녹을 誘導함을 알아내었다.

이와같은 事實은 分明히 循環反應과정이 개재하여 있음을 보여주는 것으로 硫黃化合物이 녹을 발생시키며 反應과정중 再生成되어 다시 부식반응을 일으키는 것이다.

두가지 가능한 循環反應은 酸再生成周期(acid regeneration cycle) 및 電氣化學反應周期(electrochemical cycle)이다.

酸再生成周期는 Vernon[9]에 의하여 일찌기 제안되어 Schikorr와 그 외의 몇몇 연구원들에 의하여 상세하게 考察되었다.

表現은 좀 差異가 있었지만 根本槪念은 黃酸第一鐵이 第二鉄로 酸化한 후에 다시 水和된 第二酸化鉄(녹)과 黃酸으로 加水分解되어 이때 발생한 黃酸은 鉄을 腐蝕시켜 黃酸第一鉄을 또다시 만들어주어 酸化 및 加水分解反應의 반복으로 腐蝕이 進行된다는 사실이다.

加水分解로 全量이 다 酸이 되지 않고 一部는 不溶鹽基性黃酸第二鉄로 되리라고 생각되어 진다.

이와같은 事實은 一定量의 亞黃酸가스가 무한정으로가 아니고 限定된 量만의 녹을 생성한다는 Schikorr의 發見을 적절히 설명해 줄 수 있을지도 모른다.

다른 反應機構는 電氣化學反應周期이다. 아주 少量의 水和第二酸化鉄(녹)과 黃酸第一鉄이라도 鉄 表面에 存在한다면 다음과 같은 電池形成에 의하여 電氣化學反應이 잘 일어날 것이다.

Fe |$FeSO_4$| FeOOH

어떤 場所에선 陽極反應이 생겨

$Fe = Fe^{2+} + 2e$

이 되고, 반면 다른 場所에선 두 電子를 消耗하는 陰極還元反應이 進行되어 녹이 4-3酸化鉄로 된다.

$Fe^{2+} + 8FeOOH + 2e = 3Fe_3O_4 + 4H_2O$

이 4-3 酸化鉄은 大氣中 酸素에 의하여 즉시 녹으로 再轉換된다.

$3Fe_3O_4 + 3/4\ O_2 + 9/2\ H_2O = 9FeOOH$

결국 한개의 $Fe^{2+}$ 이온으로 부터 하나의 FeOOH分子가 發生하며 $Fe^{2+}$는 陽極反應에 의하여 계속적으로 生成될 수 있다.

鐵은 어떤 場所에서 液中의 이온으로 酸化한 다음, 다른 場所로 이동해가서 음극반응을 하게되므로 새로 生成된 녹은 保護皮膜으로 作用할 수 없어 腐蝕反應은 계속된다.

이와같은 반응과정은 10년 전에 이미 實驗的으로 證明되었다[10]. 그 反應電池는

Fe |$FeSO_4$ 용액| 녹(銅上에 固着)

으로 鐵이 陽極이되어 電流가 發生함을 발견하였다. 그러나 이 電流의 세기는 점차적으로 줄어 들었으며 녹이 지닌 갈색은 검은색(4-3 酸化鐵의)으로 변하였다. 그 黑色의 4-3 酸化鐵은 濕氣中에 노출되면 다시 갈색으로 변하였다.

그리하여 녹 쪽은 다시 陰極으로 작용하여 처음과 같은 量의 電流를 生成시킨다. 이 機構가 빨리 승인되지 않은 理由중의 하나는 아마도(科學者들이 새로운 槪念을 承認하는데 通常 늦장을 부려왔지만)* 4-3酸化鐵이 대단히 安定한 物質이라는 信念때문이었을 것이다. 分明 4-3 酸化鐵의 完全結晶은 濕氣中에서 酸化의 進行을 防止하지만 새로 生成된 酸化鐵은 (例를 들면 $Fe^{2+}$ 및 $Fe^{3+}$을 함유한 溶液에서 鹽氣에 의한 作用으로 發生하는 경우처럼) 空氣를 過剩으로 함유한 水中에 노출되었을 때에는 곧 그 磁性을 잃고 갈색으로 變하게 된다.

어떤 機構가 以上의 現象을 설명하는데 적절한 것인가를 發見하기 위한 客觀的인 연구가 너무 늦은 감이 들지만 이 點은 本 硏究의 동기인 것이다.

測定前에 定性的인 面을 一瞥하는것이 타당하게 보인다[11].

試片은 密閉된 管內에서 濕度 및 亞黃酸가스量을 조절한 空氣에 노출시켰다. 一次的인 變化는 表面上에 희미한 水分層의 形成으로 나타나며 여과지로 닦아내고 分析하여 본 결과 第一酸化鐵을 含有함을 알 수 있다.

시간이 경과함에 따라 黑色斑點이 나타나며 이것은 점차적으로 全 表面上에 퍼져간다. 그리하여 생긴 固

---

* 液中에서의 腐蝕이 電氣化學的 機構에 의한다는 사실은 장시간의 懷疑를 거쳐 承認되었다. 그러나 承認이 늦은 더 좋은 例는 아마도 生物學에 있어서의 Mendel의 原理의 경우일 것이다. Mendel의 발견 이후 35年이 지나서야 비로서 認定되었으니까

體物質은 처음에는 灰色이지만 나중에는 갈색으로 된다. 이 物質은 黃酸第一鐵과 水和 第二酸化鐵을 含有하고 있으며 後者의 含量은 시간이 지남에 따라 증가한다.

水和第二酸化鐵 및 黃酸第一鐵을 함유한 層이 形成되자마자 試片을 亞黃酸가스 없는 濕氣를 지닌 새 管中에 옮겨 放置했을 때 녹의 形成은 계속 進行되었다.

이 實驗은 不溶性녹이 나타나기 前에 可溶性化合物(이 경우에는 黃酸第一鐵)이 形成되며, 亞黃酸가스는 다만 黃酸第一鐵生成의 源泉으로 必要하여 한번 形成되기만하면 더 이상의 亞黃酸가스가 없어도 녹이 계속될 수 있음을 보여준다.

黃酸第一鐵로 부터 녹이 계속 진행됨은 酸再生成周期로도 電氣化學的 反應 機構로도 설명될 수 있을 것이다.

前者의 경우에는 試片의 表面上에 상당량의 酸과 可溶性 黃酸第二鐵이 존재하리라고 기대되나 試驗결과는 그렇지 않았다. 可溶性成分의 量은 時間이 경과함에 따라 감소하였으며 微量의 可溶性도 三價鐵이 검출될 정도였다.

이와같은 결과는 結定的인 事實은 아니지만 電氣化學的 機構를 反應機構로 내세우도록 하여준다.

最近 電氣化學的 설명을 한층 용이하게 할 수 있는 연구가 진행되었다. 大氣腐蝕의 電氣化學的 견해는 Schwarz [12]에 의하여 提言되었고, Schikorr 는 自身의 理論을 電氣化學的인 形態로 편리하게 再表現하였다[13].

반면 Barton 은 大氣腐蝕을 主題로 하여 새로운 電氣化學的 槪念을 소개하였다[14].

거의 모든 大家들은 한가지 點 즉 黃酸第一鐵이 중요한 역할을 담당한다는 點에 意見을 일치하고 있다.

표外에 노출된 鐵表面에 發生한 녹중 黃酸第一鐵의 分布 및 組成은 많은 연구의 대상이 되었으며, 그것은 종전에 생각되었던 $FeSO_4—7H_2O$가 아니라 $FeSO_4—4H_2O$ 임이 알려졌다[15],[16].

물론 녹 皮膜의 상태는 계절에 따라, 지방에 따라 다르게 된다[17],[18].

## 2. 實 驗

### 1) 試料準備

Set A에서 H까지의 실험은 0.006 C, 0.001 Si, <0.005 Mn, 0.0066 S, 0.0017 O, 0.0016 N, 0.004 Al을 含有한 鐵板을 가지고 실시하였다.

그 이후의 실험은 0.065 C, 0.34 Mn, 0.032 S, 0.015 P, 0.08 Cu, 0.08 Ni을 含有한 鋼板으로 實行하였으며 大部分의 反復試驗은 黃酸第一鐵(主要 金屬不純物이 < 0.001 Cu, <0.003 Pb, 0.025 Mn, 0.01 Zn인) 鍍金液中에서 上記 鋼板上에 鐵을 鍍金하여 行하였다. Set O에서는 鐵板 및 鋼板을 함께 사용하였다. 試片은 硏磨前後에 키실렌(Xylene) 및 아세톤으로 脫脂하였다.

硏磨劑는 輕石粉(pumice powder)으로, 可溶鹽의 混入을 막기 위하여 再蒸溜水中에서 反復 끓인 후 漂白안된 린넨(linen)上에 발라 使用하였다.

Set L, M, N 및 Q實驗에서는 녹層의 부착이 필요하였다. 녹層은 M/10 黃酸第一鐵 용액에 적신 長方形의 고무板으로 문대어, 腐蝕시킬 表面上에 溶液을 묻힌 후, 건조시켜 다시 水中에서 定溫度(25°C)로 하루 또는 몇일간 設置하여 놓으므로서 充分한 量을 얻을 수 있다.

### 2) 管內實驗

實驗結果에 영향을 미치는 獨立變數가 많기 때문에 實驗回數가 커질 우려가 있으므로, 간단한 過程이 필수적으로 요청된다. 實驗 A~H는 **Fig. 1 (a)** 과 같은 내경 2.7 cm, 길이 18 cm인 유리관 내에서 수행되었다.

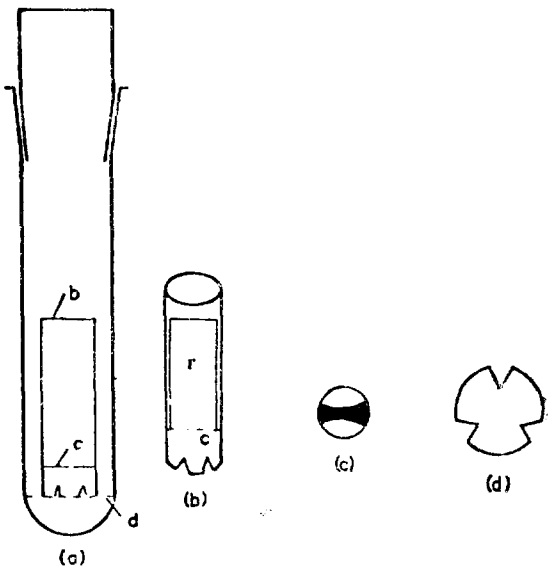


**Fig. 1** *Experimental vessel.* The specimen (r) is wedged into the waxed-paper tube (b), being supported by false bottom (c); the waxed-paper tube is itself placed in a glass tube (a), being supported by false bottom (d). A small amount of dilute $H_2SO_4$, usually containing $K_2S_2O_5$, is placed at the bottom of (a) but does not wet (b).

試片 (r)은 3.0×1.6 cm 長方形으로 圓桶形 蠟紙 (b)에 끼워 假底 (false bottom c)에 의하여 지지되었다.

必要한 濕度를 유지하기 위하여 黃酸溶液을 선택된 濃度로 만들어 유리관에 少量넣고 원통형 蠟紙를 넣었

다. (대부분의 경우 亞黃酸가스를 放出시키기 爲하여 適當量의 potassium metabisulphite 를 酸에 가하였다)

두번째 假底(d)는 원통형 蠟紙로 液이 들어가는 것을 방지하여 주었다.

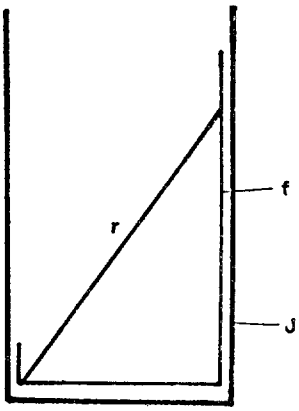


**Fig. 2.** *Derusting vessel.* The glass jar (J), fitted with a large steel frame (f) is filled with dilute HCl. The specimen (r) makes electrical contact with the frame-a plan which prevents serious attack on the iron substrate of the specimen.

원통을 넣은 다음, 管을 마개를 씌우고 磁石으로 試片을 설치한 원통을 假底上에 가만히 올려놓는다. 이와같은 方法은 수증기와 亞黃酸가스가 氣體相으로 作用하도록 설계한 것으로 3번씩 반복하였다. 管은 恒溫 25°C 로 必要한 시간 동안 定溫시켰다.

일단계 實驗(Set A 및 B)에서는, 試片은 同一한 管內에서 實驗時間동안 유지하여 腐蝕시킨 후 포화 염화마그네슘 용액 분위기에서 24시간 동안 放置하여 건조시킨다음 부착된 녹과 함께 무게를 달고 또 녹을 除去한 다음 다시 秤量하였다. 염화마그네슘은 Schikorr가 사용했던 것처럼 FeOOH 로 부터 $Fe_2O_3$ 로의 脫水作用없이 水分을 제거해주는 분위기를 만들어 준다.

脫錆은 2.5 N 염산용액을 사용하여 **Fig. 2**에서 보는 바와같은 槽에서 수행했다. 염화제일철로 되는 還元溶解는 Pryor [19]가 보여준 바와같이 염화제이철로의 直接溶解보다 훨씬 빠른 反應이지만 第二酸化鐵이 第一酸化鐵로 되는 陰極還元反應 때문에 金屬素地에 陽極侵蝕을 받게된다.

이와같은 誤差는 脫錆 抑制劑를 使用하든가 鋼 frame

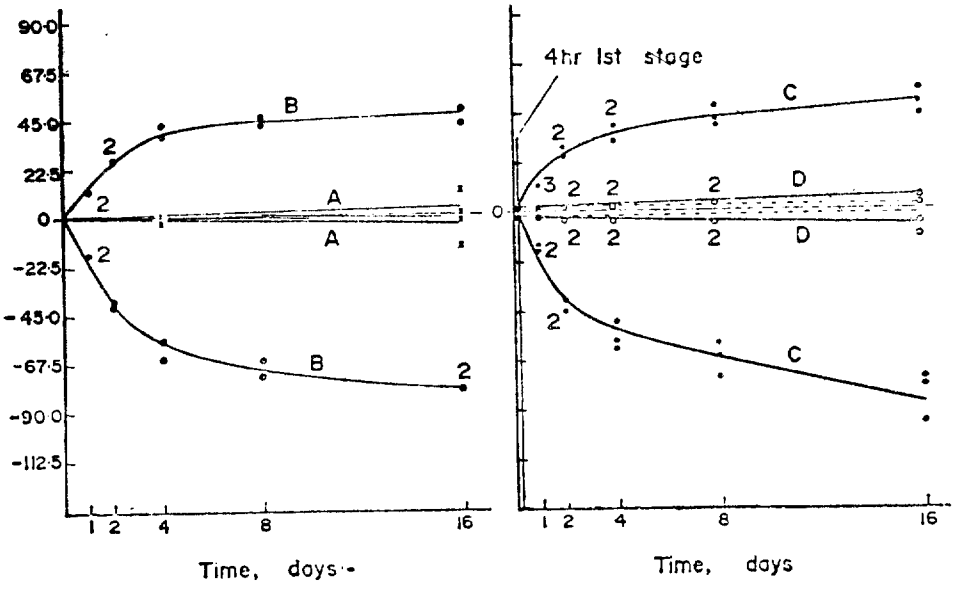


**Fig. 3.** *Experiments showing influence of* $SO_2$. Curves A relate to iron exposed to moist air without $SO_2$, and curves B to iron in moist air with $SO_2$; both gain and loss of weight are much greater when $SO_2$ is present. Curves C represent two-stage experiments; after 4h in moist air containing $SO_2$, the specimens were moved to moist air without $SO_2$; yet the weight-change is similar to B, showing that when once $FeSO_4$ has been formed, $SO_2$ in the gas-phase is not necessary. Curve D represents three-stage experiments; after 4 h in moist air with $SO_2$, the specimens are placed in water for 1d and then in moist air without $SO_2$; the weight-change is small, because the $FeSO_4$ has been removed.

을 큰 陽極이 되도록 만들어 주어 작게 할 수 있다.

實驗 C~H는 二段階 以上으로 實施하였다. 우선 試片을 短期間 4시간 동안 標準分圍氣(2.5M $H_2SO_4$로 상대습도 95%를 만들고, 酸 1 ml당 0.06M $K_2S_2O_5$ 0.1 ml를 가하여 $SO_2$를 발생시킨)에 노출시켰다. 第二段階에서는 95% 상대습도를 지니며 亞黃酸가스가 없는 濕氣中에서 必要한 시간동안 시편을 노출시켰다.

一段階 및 二段階實驗 모두 腐蝕量—時間 曲線(**Fig. 3** 및 4에서와 같은)을 얻기 위하여 試片을 각각 다른 期間동안 노출시켰다.

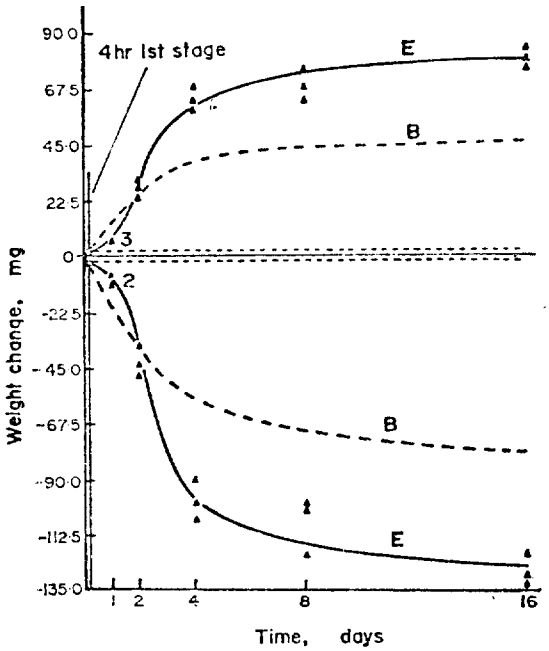


**Fig. 4.** *Experiments with replenishment of* $SO_2$. Curves E represent specimens exposed for 4 h to moist air with $SO_2$, and then moved to a tube containing fresh moist air with $SO_2$; thus they receive a double ration of $SO_2$. Curve B, in which the specimen receives a single ration, is reproduced for comparison. The final effect of the double ration is nearly to double the weight-change, although the initial effect of the extra $SO_2$ is a slight retardation.

Set A~D의 결과는 다른 곳[20]에서 보고된 바 있지만 이 결과는 說明에 必要하기 때문에 **Fig. 3**으로 수록한다.

管內 實驗의 8개 Set는 다음과 같다.

**Set A**, $SO_2$ 없는 濕氣中 一段階實驗 (**Fig. 3**의 A曲線)

**Set B**, 標準條件下에서의 一段階實驗 (**Fig. 3**의 B曲線)

**Set C**, 標準條件下에서의 4시간 一段유지후 $SO_2$ 없는 濕氣中 第二段階로 유지시킨 二段階實驗 (**Fig. 3**의 C曲線)

**Set D**, 標準條件下에서 4시간, 水中에서 20시간 담근 후 $SO_2$ 없는 濕氣中에서 最終단계 實驗한 三段階實驗 (**Fig. 3**의 D曲線)

**Set E**, 첫단계는 標準條件에서 第二단계는 첫단계와 同一量의 $K_2S_2O_5$를 새로 공급한 管內에서 行한 二段階實驗 (**Fig. 4**의 E曲線 : 點線은 Set B의 결과)

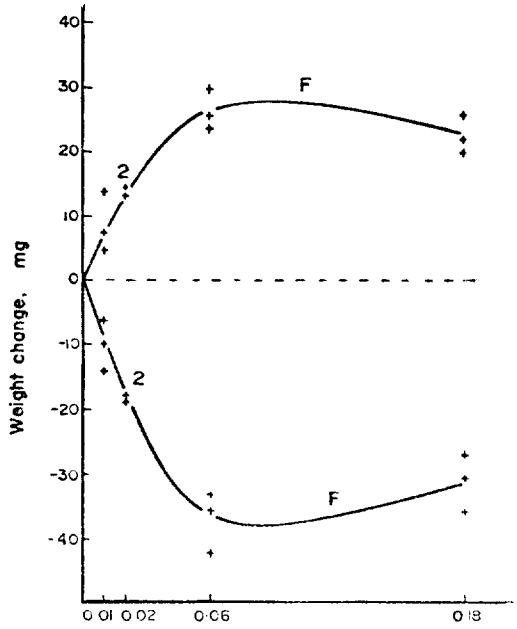


**Fig. 5** *Experiments with variation of the amount of* $SO_2$. Curves F represent specimens exposed to moist air containing different quantities of $SO_2$ for 4 h, and then to moist air without $SO_2$ for 44 h. The final weight-change increases with increasing $SO_2$ up to a point, and then decreases, confirming Fig. 4.

**Set F**, 첫단계 4시간을 $K_2S_2O_5$量을 변화시킨 분위기에서 유지시킨 후 第二단계를 $SO_2$ 없는 濕氣中 44시간 유지한 二段階實驗 (**Fig. 5**의 F曲線)

**Set G**, 첫단계를 $K_2S_2O_5$ 標準量에서 相異한 시간동안 유지시킨후 第二단계를 $SO_2$ 없는 濕氣中 실시한 二段階實驗 (**Fig. 6**의 G曲線)

**Set H.** 第一단계는 標準條件下에서 第二단계는 $SO_2$ 없이 $H_2SO_4$의 농도를 변화시켜 상대습도를 相異하게 만든 二段階實驗 (**Fig. 7**의 H曲線)

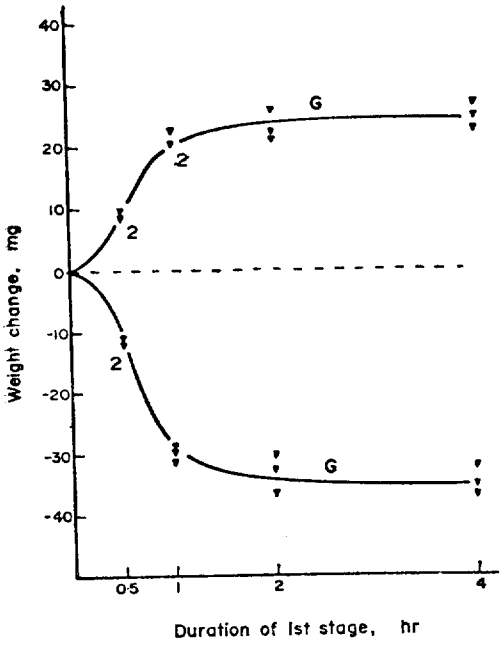


Fig. 6. *Experiments with variation of time in moist air containing* $SO_2$. Curves G represent specimens exposed for different times to moist air containing a standard quantity of $SO_2$, and then to moist air without $SO_2$ for a period making a total of 48 h. The weight-change becomes constant when the first stage exceeds about 2h-presumably the time needed to use up the $SO_2$ in forming $FeSO_4$.

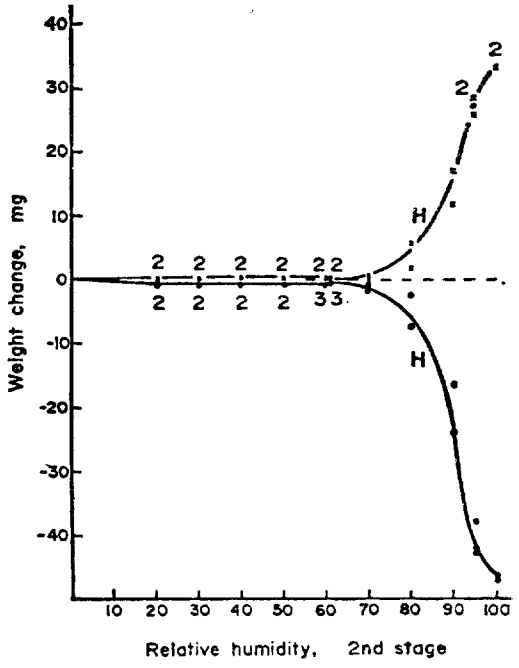


Fig. 7. *Experiments with variation of relative humidity.* Curves H represent specimens exposed to moist air with $SO_2$ for 4 h, and then to air without $SO_2$ but at different humidities. The weight-change rises abruptly about r. h. 70%.

Table 1. Ratio of weight-changes in set C

| Duration of second stage d | Weight-gain (mg) | Weight-loss (mg) | Ratio | |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 11.3 | 14.5 | 1.28 | 1.33 |
| | 12.0 | 16.0 | 1.33 | |
| | 12.7 | 17.5 | 1.38 | |
| 2 | 27.2 | 39.2 | 1.44 | 1.46 |
| | 29.5 | 43.3 | 1.47 | |
| | 29.8 | 43.8 | 1.47 | |
| 4 | 40.2 | 61.0 | 1.52 | 1.53 |
| | 32.5 | 50.0 | 1.54 | |
| | 38.8 | 59.1 | 1.52 | |
| 8 | 39.7 | 59.4 | 1.49 | 1.53 |
| | 48.4 | 73.8 | 1.52 | |
| | 41.8 | 65.8 | 1.57 | |
| 16 | 55.8 | 95.7 | 1.71 | 1.68 |
| | 43.6 | 75.4 | 1.73 | |
| | 49.0 | 78.8 | 1.61 | |

Set C에서 얻은 重量損失 및 獲得의 比는 **Table. 1**에 계산된 바와같다.

管內實驗이 相異한 여러 要因의 영향에 관한 實質的인 情報를 주는 반면 機構를 결정하는데 있어서는 중요한 역할을 해주지 못한다. 腐蝕機構를 결정하기 위하여 板實驗이 수행되었다.

### 3) 板 및 其他 實驗

板實驗에서는 **Fig. 8**과 같은 장치가 사용되었다. 모든 경우에 있어서 4.0×6.5 cm 인 鋼試片의 무게를 달고 증발접시에 수평으로 놓은 후 M/10 黃酸第一鐵에 침적시킨 여과지로 덮었다.

Set J에서는 공기를 배제시키기 위하여 플라스틱으로 덮었지만 Set I 및 Set K에서는 공기에 노출시켰다.

Set K에서는 매 10분마다 여과지를 뒤집어 놓아 反轉前 10분 동안 酸化性加水分解 (oxidative hydrolysis) 작용에 의하여 생성된 黃酸이 있다면 그 다음 10분 동안 鋼과 作用할 기회를 주도록 하였다.

Set L, M 및 N 에서는 여과지상에 다시 녹슨 鋼板을 덮었다. Set L은 下部의 녹 안슨 鋼과 연결시키지 않았고 Set M 및 N은 연결시킨 경우이다.

또 Set N에서는 上部 녹슨 鋼板을 10분마다 反轉시

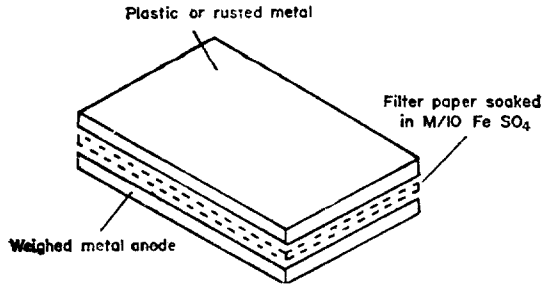


**Fig. 8.** *Plate experiments.* A weighed metal specimen is covered with filter-paper soaked in M/10 Fe $SO_4$ and in most experiments this is covered with plastic or rusted metal; the latter in some cases is joined electrically to the lower specimen, either directly or through a milliammeter The specimen loses or gains weight in different cases as explained in the text. The results favour the Elecetrochemical Mechanism and not the Acid Regeneration Cycle.

커 第二酸化鐵 녹이 陰極反應에 의하여 4-3 酸化鐵로 還元된 후 주기적으로 외부공기와 접하여 다시 第二酸化鐵로 酸化되도록 하였다.

Set I~N 實驗은 鋼에 對하여서는 3回 반복, 鐵에 대하여는 한번씩 하였는데 再現性은 별로 좋지 않았다.

**Table 2.** Weight-changes in mg in plate experiments lasting 1 hour

| | Steel | Iron electrodeposited on steel basis |
|---|---|---|
| Set | I +1.46, +0.83, +0.50 | +0.3, +1.0, +0.7 |
| | J +0.08, +0.31, +0.20 | +0.1, nil, +0.3 |
| | K +2.29, +1.00, +1.70 | +1.1, +1.9, +1.5 |
| | L +0.24, +0.23, +0.11 | +0.2, +0.2, +0.2 |
| | M −0.48, −1.59, −0.84 | −0.8, −0.4, −0.3 |
| | N −4.00, −1.20, −1.18 | −1.0, −0.4, −1.0 |

그 測定値는 **Table. 2**에서 보는 바와같다. Set I~L의 24번 실험중에서 23개가 重量 增加를 보이며 다른 하나는 중량 변화가 없었다. 반면 Set M 및 N의 모든 實驗結果는 重量減少를 나타내었다.

Set O에서는 下部 녹안슨 試片을 秤量하고 밀리암메터를 통하여 兩쪽을 연결, 매 30초마다 電流를 측정하였다.

上部 녹슨 電極을 5분마다 反轉시키면 下降하였던 電流가 다시 처음대로 回復됨을 볼 수 있었다. 그 결과는 **Fig. 9**와 같다. 그 zig-zag curve의 下部 面積을 測定하여 miliampere-hours를 얻을 수 있는데 그 결

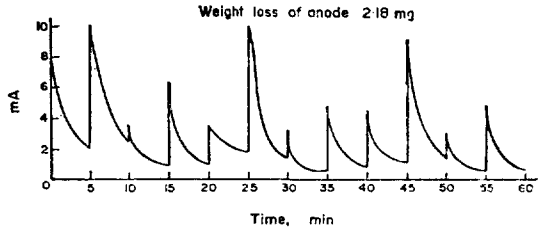


**Fig. 9.** *Current passing between rusted iron above and weighed specimen below.* In this experiment, the upper specimen is inverted every 5 min, so that the magnetite formed by cathodic reduction of the ferric rust is re-oxidized by air to the ferric state. The milliampere-hours are roughly equivalent to the weight-loss of the lower specimen in the sense of Faraday's Law—as shown in **Table 3**.

과는 **Table 3**과 같다.

實驗結果들을 설명하는데 대단히 重要한 3가지 의문점이 해명을 요구하는데 그들은 다음과 같다.

(1) 黃酸第一鐵 溶液이 방금 만든 경우와 이미 만들어 공기중에 노출시킨 경우 鐵과 어떤 作用을 하겠는가?

(2) 酸化性 加水分解 作用시 생긴 生成物의 性質은 어떠한가?

**Table 3.** Comparison between electrochemical measurement and weight-losses

| Experiment number | (1) | (2) | (3) | (4) |
|---|---|---|---|---|
| Material | Iron | Iron | Steel | Steel |
| Milliampere-hours | 2.35 | 1.95 | 5.0 | 5.1 |
| Theoretical weight-loss* (mg) | 2.44 | 2.02 | 5.2 | 5.3 |
| Actual weight-loss (mg) | 2.18 | 1.97 | 7.0 | 7.0 |

* Assuming that only $Fe^{2+}$ ions are formed.

(3) 黃酸第一鐵을 包含한 여러 種類의 溶液中에서 녹슨 鐵은 어떤 作用을 하겠는가?

이들의 해명을 위하여 두 Set의 실험이 필요하다.

**Set P**

M/10 黃酸第一鐵溶液 28 ml을 直徑 8.5 cm 정도되는 증발접시에 부어 제조한 후 8, 4, 2, 1 및 0 일간 25°C에서 물과 접한 空氣中 노출시킨다.

이 溶液들을 여과한 후 管內에서 秤量된 鐵試片과 反應시킨다. 그때 다음과 같은 變化를 관찰 기록한다.

(1) 수소가스의 放出

(2) 70分 및 5시간 후 外觀의 變化

(3) 70分 및 5시간 후 重量의 變化

공기중에 노출시켰던 溶液은 몇分 지나서 수소 氣泡를 發生시킴을 관측하였다. 이때 試料는 감지할 정도로 부식되어 重量損失을 가져왔다. 그 侵蝕量은 當初 空氣中 노출 시간이 짧으면 짧을수록 減少하여, 1일간 노출시켰던 溶液에서는 重量 및 外觀의 變化가 거의 없음을 알 수 있다.

금방 만든 溶液은 실제로 外觀上 變化가 없었으며 重量은 오히려 약간 增加하였다.

증발점시에는 녹 같은 密着性 浸積物이 생겼는데 이것은 분명 酸化性 加水分解의 결과이다.

이 浸積物을 $Fe^{2+}$나 $Fe^{3+}$가 洗滌水中에 나타나지 않을 때까지 洗滌하여 稀鹽酸中에 溶解시켜 分析한 결과 $SO_4^{2-}$ 이온을 함유 함을 발견하였다. 이는 분명 酸化性 加水分解反應의 生成物이 모두 FeOOH가 아니고 鹽基性 黃酸鹽을 함유하고 있음을 의미한다.

**Set Q**

密着性 3가酸化鐵녹을 지닌 鋼을 여러가지 溶液으로 完全히 채워진 管內에 넣어 反應을 관찰하였다.

사용된 溶液은 M/10 黃酸第一鐵, M/10 黃酸소다, M/10 鹽化암모늄 및 증류수였다.

黃酸第一鐵은 2분후 녹을 黑化(darkening) 시키기 시작하였으며 20분 후에는 全 表面을 검게 하였다. 20분 정도로는 다른 소다鹽 溶液 및 증류수에서 黑化가 일어나지 않았으며 몇시간 지나서야 서서히 黑化가 발생하였다.

이것은 이 溶液들이 鐵을 侵蝕하여 二價鐵化合物이 서서히 形成함에 기인한다고 생각된다. 이 설명은 소다鹽보다 鐵과 빨리 反應한다고 알려진 鹽化암모늄이 30분 후에 감지할 정도의 黑化를 생성하는 사실에 의하여 입증될 수 있다.

## 3. 說　明

### 2) 重量增加 및 減少

**Fig. 3**~**7**에 나타난 曲線들은 反射像이 아니다. 만약 腐蝕生成物이 FeOOH로만 구성된다면 重量減少는 항상 重量增加의 1.69배 (Fe/OOH 값)가 될것이다. **Table 1**에서 짧은 기간 동안의 실험으로는 그 比가 적은 값을 갖지만 16일 후에는 理論値에 접근함을 보여준다 短期間에서의 不一致는 쉽게 이해 할 수 있는데 그것은 初期 生成物이 많은 黃酸第一鐵을 함유하기 때문이다. 終局에 있어서의 一致는 인상적이지만, 사실에 있어서는 FeOOH 이외의 化合物이 微量씩은 存在하므로 16일이 지난 경우에도 그 比는 약간 높든지 낮든지하여 理論値에 접근할 뿐이다.

### 2) 腐蝕의 連續發生에 대한 黃酸第二鐵의 重要性

한번 黃酸第一鐵이 形成되기만 하면 계속 腐蝕이 進行되기 위하여 氣體相 亞黃酸가스의 存在는 더 이상 필요로 하지 않는다는 初期 觀測을 **Fig. 3**은 證明하여 주고있다.

曲線 C의 試片을 4시간 후 亞黃酸가스가 없는 濕氣中으로 옮겨 놓을 경우에는 실질적으로 本來의 분위기에서의 曲線 B에서와 同一한 成果가 발생한다.

그러나 하루동안 水中에 넣어 黃酸第一鐵을 試片으로부터 除去해 낸 경우(曲線 D)에는 마치 亞黃酸가스가 없는 濕氣中에서의 結果(曲線 A)와 같이 별로 腐蝕을 당하지 않는다.

이와같은 解析은 亞黃酸가스中 事前 노출(preliminary exposure) 시간을 變化 시킨 **Fig. 6**의 曲線 G에 의하여 確證되는데 노출시간을 어떤값 이상 초과시킨 경우(모든 亞黃酸가스가 黃酸第一鐵로 轉換하는데 필요한 충분한 시간 이후)에는 더 이상 지속시켜 주어도 48시간 동안 형성된 녹의 量에는 별 영향을 미치지 않는다

만약 亞黃酸가스 標準量을 含有한 濕氣中 標準時間 동안 노출후 두번째 標準量을 供給한다면 **Fig. 4**의 曲線 E에서 처럼 最終效果는 거의 倍로 나타날 것이다.

이것은 形成된 黃酸第一鐵의 量이 二倍이기 때문에 쉽게 이해된다. 그러나 亞黃酸가스를 두번째 添加할때 卽時效果는 腐蝕率을 약간 減少시킨다. 이와같은 變化는 微少하지만 重大한 의미를 지닌다. 즉 **Fig. 5**의 曲線 F는 二段階 實驗의 첫 段階에서 亞黃酸가스의 量을 變化시킬 때 전체 48시간 동안의 腐蝕量은 처음엔 亞黃酸가스의 量에 따라 增加하지만 大量일 때에는 腐蝕量을 약간 떨어 뜨리는 現象을 보여준다. 그 理由는 아마도 亞黃酸가스가 過量 存在할 때에는 $SO_3^{2-}$가 $SO_4^{2-}$로 酸化하는 두번째 陽極反應이 主 陽極反應($Fe \rightarrow Fe^{2+}$)과 경쟁하여 侵蝕된 鐵의 量이 酸素의 陰極還元當量 보다 적게 되기 때문이다.

**Fig. 3** 및 **4**의 모든 曲線들은 時間軸에 平行한 線에 거의 漸近함을 보여 주고 있는데 이와같은 사실은 주어진 黃酸第一鐵 量은 일정량의 녹만을 형성함을 示唆하며 한개의 $SO_2$ 분자가 여러분자의 녹을 형성한다는 Schikorr의 觀測[8]을 實證하여준다.

이것은 酸再生成周期에 모순 되지 않는다. 電氣化學反應周期의 機構로서만 反應이 進行된다면 단 한개의 $FeSO_4$가 無限大數의 FeOOH를 형성 할 수 있을 것이다.

다음에 보여주는 바와같이 加水分解作用은 $Fe^{2+}$ 및 $SO_4^{2-}$를 鹽基性 黃酸鹽으로 除去시키기 때문에 녹 형성은 일정량에 그치게 해준다.

### 3) 두 機構사이의 差異點

Set I~O의 板實驗은 酸再生成과 電氣化學反應周期의 어느쪽이 反應에서 가장 重要한 役割을 담당하는가를 결정하기 위하여 考案되었다.

Set K는 酸再生成機構에 의한 腐蝕이 가장 잘 일어날 수 있도록 條件을 구비하여 준것이다. 空氣中에 노출된 여과지의 上側에 있는 黃酸第一鐵은 酸化 및 加水分解되어 黃酸을 形成하고, 여과지를 轉倒시켰을 때 鐵과 接屬하여 다시 새로운 黃酸第一鐵을 생성할 것이다.

여과지를 다시 한번 轉倒시킬때 黃酸第一鐵은 10분후에 FeOOH로 轉換될 것이며, 이 FeOOH는 金屬과 接觸안된 外側에서 형성되므로 아무런 保護作用도 할 수 없다. 鐵上에는 아무런 密着性生成物을 기대 할 수 없으며 重量損失이 있을 것이다. Set J 및 Set L 처럼 金屬에 酸素接近이 없을 경우에는 위와같은 일은 發生하지 않으며 아무런 重量變化도 기대되지 않는다. Set I에서는 여과지를 通하여 酸素擴散이 가능하므로 金屬表面에 어떤 變化를 가져올 수 있으며 密着性生成物도 기대할 수 있기 때문에 重量이 增加 할지 減少할지는 예측 할 수 없다.

그렇지만 實驗結果는 **Table 2**에서 볼수있는 바와같이 4개의 Set 모두 重量增加를 보여주며, 그 중에서 Set K의 경우 가장 큰 增加를 가져왔다. 만일 酸再生成에 의하여 腐蝕이 진행된다면 重量減少가 단호히 豫想되었는데 이와같은 결과를 나타낸 사실로 미루어보아 酸再生成理論은 적당하지 않다.

重量增加는 아마도 板實驗에서처럼 酸素가 排除되는 경우 發生할 수 있는 水素 發生 反應과 완전히 무관한 것은 아니지만 平常條件下에서 일어나는 大氣腐蝕에 있어서는 중요한 역할을 하지 않는다.

Set M 및 N은 電氣化學反應이 잘 일어날 수 있도록 條件을 만들어준 것이다.

만일 이 機構가 進行된다면 重量減少가 기대되며 실제에도 그와같이 觀測되었다.

Set O는 $Fe|FeSO_4|FeOOH$ 電池에 의하여 發生하는 電流가 시간이 지남에 따라 FeOOH가 使用되어 없어지므로 곧 弱化됨을 보여준다. 그러나 上部試片을 轉倒시켜(먼저 周期에서 形成된 $Fe_3O_4$의 酸化에 의하여 生成된) FeOOH를 새로 供給하여주면 强한 電流가 다시 한번 발생한다.

**Fig. 9**는 FeOOH가 $Fe_3O_4$로 되는 陰極還元과 그다음 空氣中 노출에 의하여 FeOOH로 再轉換되는 反應周期를 11回 反復시킨 것이다.

다른 實驗에서는 再發生電流를 아무런 減少 경향도 없이 15回나 얻을 수 있었다.

Faraday 法則에 의하여 1 miliampere-hour는 陽極反應 $Fe=Fe^{2+}+2e$만 일어난다면 鐵 1.04 mg에 해당한다.

그러나 매 $Fe^{2+}$ 이온이 金屬表面으로부터 移脫하기 前에 $Fe^{2+}=Fe^{3+}+e$에 의하여 $Fe^{3+}$로 陽極的으로 酸化한다면 그 量은 2/3로 줄어든다.

鹽溶液中에 수직으로 담가놓은 鐵의 腐蝕에 있어서는 完全 移脫이 가능할 것이다. Hoar[1]는 $Fe^{2+}$만 형성된다는 假定(그의 實驗에서는 三價鐵로의 化學的 酸化는 金屬과 접촉되지 않는 곳에서 發生한다는)하에서 계산된 重量減少와 잘 일치함을 확인하였다.

여과지로 덮인 수평표면이나 녹층이 있는 실제 大氣腐蝕에 있어서는 移脫은 쉽지않을 것이고 적어도 $Fe^{2+}$의 일부는 電氣化學的으로 $Fe^{3+}$로 轉換되리라고 생각할 수 있다. 그리하여 Thornhill[21]은 含浸된 여과지로 덮인 表面上에 있어서 腐蝕生成物의 量은 $Fe^{2+}$ 및 $Fe^{3+}$만이라는 假定하에서 계산된 값들의 중간에 속하는 結果를 얻었다.

**Table 3**에 수록된 결과도 그와 마찬가지이다. 鐵을 가지고 행한 두 實驗에서 測定된 重量減少는 陽極生成物이 $Fe^{2+}$만이라는 가정하에서 계산된 값보다 적게 나타난다. 이것은 아마도 電氣化學的으로 $Fe^{3+}$가 어느정도 生成된다고 볼 수 있다. 鋼의 경우에는 測定된 重量減少는 電氣化學的인 觀測결과로 계산된 결과보다 더 크게 나타났다. 그것은 cementite와 같은 第二相이 存在하여 第二相과의 粒界부근에 있는 鐵原子에 陽極侵蝕이 集中되어 電流發生과 無關하게 第二相粒이 腐蝕되지 않은채 떨어져 나와 重量變化를 초래하는 사실에 기인하는것 같다.

電氣化學的 測定과 重量測定과는 正確한 一致를 얻을 수 없다.

**Table 2**의 측정치가 分散된 값을 보이고 있는데 여러가지 복잡한 因子들 때문에 正確한 一致는 기대할 수 없다. 그러나 電流 測定値는 그 크기에 있어서 次數가 맞으며 이와같은 결과는 電氣化學的 機構 이외의 다른 어떤 反應機構로도 설명할 수 없다. 이 論文의 序論에 제시된 模型은 너무 단순하게 表現되었다. 이온의 형성 및 未腐蝕 粒子의 剝離라는 두 가지 복잡한 因子에 부가하여 4-3 酸化鐵을 포함한 세가지 酸化物의 組成이 어떤 범위에서 변할 수 있다는 점도 고려하여야 한다. Pfeil[22]이 보인 바에 의하면 4-3 酸化鐵은 分子式 $Fe_3O_4$로 正確히 表示되는 組成을 항상 갖지는 않는다고 한다.

여과지를 주기적으로 轉倒시킨 Set K 실험이 空氣를 排除시킨 Set J 및 L에서 보다 더 큰 重量增加를 가져온 사실은 쉽게 설명할 수 있다. 매 轉倒 후 溶存酸素는 金屬表面에 도달하여 密着性生成物을 만들므로 重量을 獲得하게 된다. 反應이 鐵과 酸素의 直接化學結合을 하는 경우에도 이와같은 것은 기대될 수 있다. 녹이 電氣化學的 反應周期에 의하여 형성된다면 陰極 및 陽極反應은 同一한 試片上에서 각각 다른 위치點에서 발생하기 때문에 重量獲得은 기대될 수 있다. Set N 및 O에서는 陽極 및 陰極反應은 다른 試片에서 각각 발생하므로 陽極試片의 重量減少는 기대한 바와 같다. 全般的인 實驗結果는 酸再生成周期가 아니라 電氣化學反應周期임을 立證한다. 前者가 아님을 確證하기 위하여 Set P 실험을 수행하였다. 여기서 黃酸第一鐵溶液을 증발접시에서 25°C로 공기중에 여러종류의 시간동안 노출시켜 여과후 여과액과 鐵을 管內에서 反應시켰다.

空氣中에 8日간 노출시킨 溶液은 水素가스를 放出시키면서 鐵을 侵蝕시켜 重量減少를 가져왔다. 反面 즉시 제조한 黃酸第一鐵溶液은 별 큰 변화를 가져오지 않았으며 重量에 약간 增加를 가져왔다.

만일 空氣中 노출시간을 꼭 하루만 허용했을 때에는 別로 변화가 발생하지 않았고 重量減少는 8日 노출시킨 경우보다 작게 발생하였다.

이와같은 사실은 酸再生成周期의 支持者들에 의하여 가정된 酸을 分離하여 液을 腐蝕性으로 만들어준다는 酸化性 加水分解作用이 실제로 발생하지만 대단히 느리다는 것을 분명하게 하여준다.

酸再生成周期는 完了하는데 몇일이 소요된다. 그러므로 이 주기는 大氣腐蝕에 있어서 다만 무시할 정도의 正效果 (positive effect) 를 줄 뿐이다.

그런 반면에 酸再生成周期는 중요한 負效果 (negative effect) 를 보여 주기도 한다.

黃酸第一鐵 溶液을 空氣中에 노출 시킨후 증발접시에 남은 녹층을 $Fe^{2+}$ 및 $Fe^{3+}$ 가 없을 때까지 洗滌하여 염산에 녹인 후 염화바리움으로 試驗한 결과 많은 $SO^{2+}$ 이 발견되었다. 이것은 분명 酸化性加水分解로 형성한 녹이 FeOOH 뿐만 아니라 鹽基性 黃酸鹽도 함유하고 있음을 말하는 것이다. 이리하여 $Fe^{2+}$ 및 $SO_4^{2-}$ 이온이 溶液으로부터 점차로 除去되면 陽極 및 陰極部 사이를 연결하고 있는 液의 電導度를 減少시키기 때문에 電氣化學反應은 늦추어 진다. 이것은 一定量의 黃酸第一鐵이 無限量의 녹을 形成하지 않는 理由를 설명하여 준다.

그러므로 腐蝕에 있어 重要한 因子로 간주되었던 酸再生成過程은 電氣化學反應周期로 生成될 수 있는 腐蝕量을 制限한는데에 實質的인 重要性이 있는 것이다.

Set Q의 결과는 水和된 第二酸化鐵이 4-3 酸化鐵로의 轉換은 FeOOH에 $Fe^{2+}$ 이온의 참여가 있는 陰極反應에 의한다는 槪念을 지지하여 준다. 이것은 液中에서 $Fe^{2+}$ 를 必要로 하지않는 다른 機構를 除外시키는 것같이 보이나 $OH^-$를 過剩으로 남기는 $H^+$ 이온의 放電을 가정할때 $Fe(OH)_2$를 침전시켜 $Fe(OH)_2$와 FeOOH의 相互反應으로 4-3 酸化鐵을 生成하게 된다. 만일 이런 경우라면 反應은 $Fe^{2+}$를 포함하는 陰極反應에서 보다 훨씬 느리게 발생한다.

#### 4) 室內 및 室外 條件

電氣化學反應周期에 있어서의 二段階가 侵蝕에 기여하는 樣相은 鐵이 놓이는 條件들에 따라 다르게 될 것이다.

鐵이 室外에서 雨期에 노출되었다가 乾燥하게 된다면 갈색의 녹은 雨期中 Set Q에서 처럼 黑色 4-3 酸化鐵로 還元된 다음 乾燥期에는 다시 갈색녹으로 再酸化될 것이다. 이리하여 두 段階의 反應過程은 Set N의 實驗에서 처럼 교대로 일어나게 된다. 그렇지만 鐵이 室內에 노출되면 **Fig. 10** 에서 제시한 모양의 steady state가 成立될 것이다.

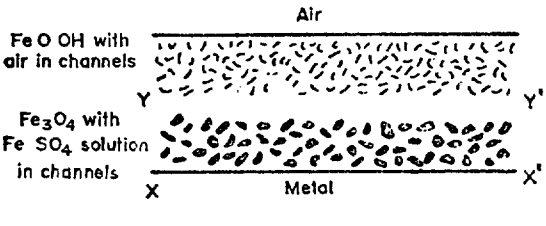


**Fig. 10.** *Probable situation of iron developing rust in moist air but protected from rain.* Anodic attack on the iron at XX′ is balanced by cathodic reduction of the rust at YY′ to magnetite which, however, is quickly re-oxidized by air to the ferric state. (Note: The situation will vary with conditions. A rust-coat on specimens exposed out-of-doors will become largely converted to black magnetite during rain-spells, but this will be largely re-oxidized to brown ferric rust during intervening dry weather)

鐵上의 陽極侵蝕은 XX′ 線上에서 발생하여 $Fe^{2+}$을 생성하지만 同量의 $Fe^{2+}$ 이온은 YY′ 線上으로 이동하여 녹중에 들어가 陰極反應에 의하여 $Fe_3O_4$로 還元된다. 이것은 空氣에 노출되면 FeOOH로 再酸化 될 것이다.

$Fe^{2+}$는 한 장소에서 형성되어 다른 장소로 液을 통

하여 除去되므로 生成된 固體는 保護性 皮膜을 形成하지 못한다.

이것은 合金成分이 없는 鐵에서 왜 녹이 거의 일정한 속도로[4] 계속되는가 하는 이유를 설명해준다.

腐蝕을 지속시킬려면 腐蝕電池는 (1) 電子電導體인 4-3 酸化鐵과 (2) 電解電導體인 黃酸第一鐵溶液을 필요로 한다.

이들중 어느쪽의 저항이 높다면 腐蝕은 느리게 진행될 것이다. 鐵의 경우에 있어서는 電子電導度는 4-3 酸化鐵에 의하여 주어지지만 다른 대부분의 金屬은 좋은 電子電導性을 지닌 中間酸化物을 형성하지 않는다. 때문에 亞鉛은 산화물로 되는데 에너지의 變化가 鐵보다 큼에도 불구하고 보통 大氣條件下에서 鐵보다 훨씬 느린 腐蝕을 당한다.

그러므로 亞鉛層은 일반적으로 鐵을 保護하는데 사용된다.

다만 높은 酸性分圍氣에서는 亞鉛은 鐵보다 심한 侵蝕을 받는다. Hudson[6]은 철도탄넬 內에서 亞鉛은 鐵보다 빨리 侵蝕됨을 알았다.

浸漬條件下에서는 中性溶液이라 하더라도 마찬가지 결과를 가져오며, 鹽化物 溶液中에서 一部浸漬시킨 板의 實驗결과[22]는 鐵보다 亞鉛이 큰 腐蝕速度를 보여주었다. 이들은 쉽게 이해 될 수 있다.

工場分圍氣에서는 電解電導體는 黃酸第一鐵溶液으로 供與된다. 相對濕度가 임계값 이하로 내려간다면 溶液은 심히 乾燥되어 電流는 거의 흐르지 않게되고 腐蝕은 대단히 느리게 될 것이다.

이 硏究에서는 合金鋼에 對한 일은 수행되지 않았다.

스텐레스鋼 上에 存在하는 보이지 않는 薄膜의 保護作用은 몇년 전에 연구된바[24)25)]있다.

低合金鋼 上에 서서히 形成된 녹층의 保護作用은 일본[26)27)] 및 다른 곳[28)]에서 신중히 연구되었다.

## <참 고 문 헌>


1) U. R. Evans and T. P. Hoar, Boc. R. Soc., **137** (A), 343 (1932)
2) F. Blaha, Nature, Lond **166**, 607 (1950)
3) U. R. Evans, Trans. Faraday Soc., **19**, 201 (1923) **19**, 886 (1924), **23** (1927)
4) W. H. J. Vermon, Trans. Faraday Soc., **31**, 1668 (1935)
5) A. Bukowiecki, Schweizer Archiv Wiss. Tech, **23**, 97 (1957), **32**, 42 (1966)
6) J. C. Hudson, report to the Iron and steel Institute Corrosion Committee. from 1930.
J. C. Hudson and J. F. Stanners, J. Appl. Chem., **3**, 86 (1953)
7) K. A. Chandler and M. B. Kilcullen, Br. Corros. Jnl, **3**, 80 (1968)
8) G. Schikorr, werkstoffe Korros., **14**, 69 (1963), **15** 457 (1964), **18**, 514 (1967)
9) W. H. J. Vermon, Chem. Ind, **62**, 325 (1943)
J. Roy. Soc. Arts, **97**, 589 (1949)
10) U. R. Evans Trans. Inst. Met. Finishing, **37**, 1 (1960)
11) U. R. Evans, Nature, Lond, **206**, 980 (1965).
12) H. Schwarz, Werkstoffe Corros, **16**, 93, 208 (1965)
13) G. Schikorr, Private Commuication about 1965.
14) K. Barton and Z. Bartonova, Werkstoffe Korros, **20**, 216 (1969)
15) R. S. Thornhill, Private Communication (1952)
16) A. G. Tanner, Chem. Ind., p. 1027 (1964)
17) T. K. Ross and B. G. Callaghan, Corros Sci, **6**, 377 (1966)
18) D. Fyfe, C. E. Shanahan and L. L. Shreir, Corros. Sci., **8**, 349 (1968)
19) M. J. Pryor and U. R. Evans, J. Chem. Soc., p. 3330 (1949) 1259, 1266, 1274 (1950)
20) U. R. Evans, Corros. Sci., **9**, 813 (1969)
21) R. S. Thornhill and U. R. Evans, J. Chem. Soc., p 614 (1938)
22) L. B. Pfeil, J. Iron Steel Inst., 119, 501 (1929) 123, 237 (1931)
23) U. R. Evans, J. Chem. Soc., p111 (1929), esp. Fig. I, p124
24) I. D. G. Berwick and U. R. Evans, J. Appl. Chem., **2**, 576 (1952)
25) U. R. Evans, Chem. Ind., p1779 (1962)
26) I. Matsushima and T. Ueno, Corros. Sci, **11**, 129 (1971)
27) T. Misawa, T. Kyuno, W. Suetaka and S. Shimodaira Corros. Sci, **11**, 35 (1971)
28) D. Fyfe, C. E. Shanahan and L. L. Shreir, Corros. Sci, **10**, 817 (1970)