

〈技術解説〉

鹽化物 溶液中에서의 鋼의 孔蝕에 대한 小考

張 賢 球*

Review on Pitting Corrosion of Steels
in Chloride Solution

Hyun K. Chang

1. 序 論

腐蝕의 여러가지 形態中에서 孔蝕(pitting corrosion)은 水溶液中에서 金屬材料를 훼손시킬 수 있는 危險하고도 一般의인 腐蝕形態이다. 孔蝕이 일어나는가 일어나지 않는가 하는 放感度(susceptibility)를 試驗할 때 가장 重要한 配慮는 腐蝕率이 아니고 孔蝕이 發生할 수 있는가 없는가 하는 條件이다. 孔蝕이 發生하는 條件에서는 全體의인 腐蝕率이 낮다고 하더라도 材料는 蝕孔(pit)에 의하여 貫通되어 못쓰게 되고 만다.

鐵鋼 특히 耐蝕用的 크롬鋼이나 스텐레스鋼은 酸化性 霧圍氣中에서 不働態를 形成하여 材料의 耐蝕性을 向上한다. 그러나 어떤 條件下에서 이 不働態가 局部的으로 破壞(breakdown) 될 때, 大部分의 不働態 皮膜은 陰極의 役割을 하고 皮膜이 破壞되어 노출된 局部基點(local site)은 陽極으로 作用하여 一種의 不働態—活性電池(passive-active cell)를 形成하기 때문에 陽極部의 集中的인 侵蝕을 받게 된다. 金屬 및 스텐레스鋼의 孔蝕에 對한 綜合的인 考察은 Kolotyrkin¹⁾, Schwenk²⁾, Uhlig³⁾, Szklarska⁴⁾ 및 梶野⁵⁾ 등에 의하여 發表되었다. 1960年 이래 耐蝕用으로 사용되는 鋼의 孔蝕에 關한 研究는 상당히 많이 進行되었으며 좋은 成果들을 얻고 있다. 最近까지 얻어진 여러 研究結果를 綜合하여 봄으로써 孔蝕의 特性을 把握할 수 있고 그 防止策을 誘導해 낼 수 있다.

鋼에 있어서 孔蝕이 發生하는 條件은 不働態(皮膜)의 破壞라는 觀點에서 材料內的 因子와 材料가 놓이는 霧圍氣因子로 나누어 볼 수 있다. 材料內的 因子는 金屬組織의 不均質性(heterogeneity)과 熱力學的 特性이

不働態의 脆弱性에 影響을 미치는 것을 말하며 霧圍氣因子는 水溶液을 形成하는 陰이온 및 陽이온濃度, 溶存酸素, 溫度 및 pH 등의 影響을 말한다.

陰이온中에서 鐵鋼不働態에 가장 侵透性이 있으며 鐵鋼의 使用霧圍氣에 存在하여 問題가 되는 것이 鹽素이온이다,

本考에서는 鹽素이온에 의한 孔蝕理論, 不働態 破壞에 대한 感應時間, 臨界電位 및 孔蝕發生基點(site) 등에 대하여 살펴 보기로 한다.

2. 孔蝕의 理論

表面에 安定한 不働態를 形成할 수 있는 鐵鋼의 電氣化學的 狀態는 液中에서의 電極電位 領域에 따라 活性, 不働態 및 過不働態의 3가지로 區分된다. 活性領域에서는 均一腐蝕이 發生하고 不働態領域에서는 腐蝕率의 거의 零으로 된다, 그러나 鹽素이온과 같은 侵透力이 강한 이온이 存在할 경우에는 Fig. 1과 같이 不働態領域은 좁아지며 더욱 낮은 電位에서 過不働態가 나타나기 시작한다.

이 경우 過不働態가 시작되면서 孔蝕現象이 나타나므로 過不働態로 되기 시작하는 電位를 不働態의 破壞電位(breakdown potential) 또는 臨界電位(critical potential)라고 부른다.

즉 臨界電位 以上에서 不働態는 局部的으로 破壞되어 陽極基點을 形成하며 주위의 넓은 陰極部가 存在하므로 一種의 電氣化學的 電池가 形成된다. 蝕孔內的 活性金屬과 그 外則의 不働態와의 電位差는 0.5V 정도 되므로 높은 電流密度로 陽極溶解가 進行된다. 孔蝕은 核生成과 成長過程을 통하여 進行되는데 陽極點 發生이 核生成段階이고 溶解과정이 成長段階이다.

* 成均館大學校 理工大學 金屬工學科 助教

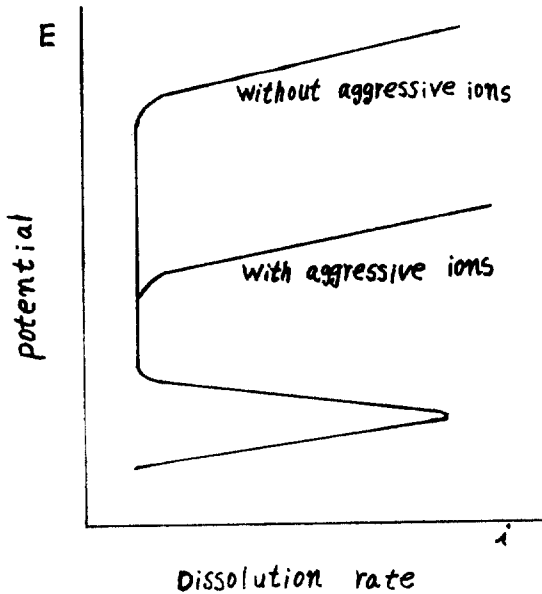


Fig. 1. Schematic Curves showing dependence, of dissolution rate on potential. (Kolotyrkin)

鹽素이온에 의한 不働態의 破壞(孔蝕의 核生成)는 第一段階로 不働態화된 金屬表面上에 鹽素이온이 吸着됨에 起因한다고 할 수 있다.

表面 吸着된 鹽素이온이 어떤 過程을 通하여 不働態를 破壞하는가는 不働態自體의 特性을 보는 見解에 따라서 두가지로 大別할 수 있다. 즉 Hoar는 不働態를 酸化皮膜으로 보아 皮膜破壞의 原理를 貫通說⁶⁾로 說明하였으며 Uhlig는 不働態를 酸素吸着層으로 보아 不働態의 破壞模型을 競爭吸着說⁷⁾로 다루었다. 위 두가지說에 대하여 간단히 살펴 보자.

1) 貫通說(ponetration theory) 또는 機械的 破壞說(mechanical breakdown theory)

Hoar는 酸化皮膜의 破壞에 對한 自身의 理論을 여러번 補充 修正하였다. Hoar, Mears 및 Rothwell⁸⁾은 孔蝕發生은 酸化皮膜表面上에 吸着된 鹽素이온과 같은 侵透性 陰이온이 電場에 자극되어 皮膜을 通하여 移動해 들어간다고 생각하였다. 皮膜內로 뚫고 들어간 陰이온은 "汚染된 酸化物"을 형성하고 이 酸化物은 큰 이온傳導度를 갖기 때문에 높은 電流密度의 基點을 形成한다. 그러므로 어떤 臨界電位值 以上에서는 汚染된 酸化物 皮膜部에서 孔蝕이 發生한다. 鹽素이온이 不働態를 防禦하고 皮膜破壞를 促進시키는 影響을 調査하기 위하여 Hoar⁹⁾는 金屬/溶液 및 酸化物/溶液界面에서 陰이온 및 水分子의 相對的인 吸着이 陰이온 濃度

와 電位에 影響받는 項으로 다루었다. 즉 強하게 吸着된 陰이온들은 吸着된 채 서로 斥力이 作用하므로 酸化物에 슬립(slip)을 일으켜 龜裂을 形成하여 蝕孔의 核이 된다. 이것이 所謂 機械的 破壞過程이다. 孔蝕이 發生하기 以前의 感應時間은 酸化皮膜을 通하여 鹽素이온이 貫通하여 들어가는데 必要한 時間과 관계되는 것으로 다루었다.

2) 競爭吸着說(competitive adsorption theory)

不働態의 破壞에 관한 競爭吸着說의 아이디어는 Kabanov etc⁹⁾와 Kolotyrkin¹⁰⁾에 의하여 提案되었는데 그후 Uhlig etc^{7), 11), 12)}. 이 具體的으로 研究論議하였다.

金屬表面에 接觸한 鹽素이온은 金屬이온의 水和(hydration)를 도와 주어 金屬이온이 溶液中에 쉽게 溶解하도록 하여 주는데 이것은 吸着된 酸素가 金屬의 溶解속도를 減少시켜 주는 것과는 相反되는 效果이다. 吸着鹽素이온에 依하여 交換電流密度(exchange current density)는 增加하고 金屬溶解의 過電壓은 減少한다.

Kolotyrkin¹⁰⁾은 鹽素이온濃度가 어느 限界值 以上으로 되면 不働態皮膜의 缺陷部에서 皮膜을 構成하는 酸素와 置換하여 化學吸着하므로 金屬은 쉽게 鹽素錯이온으로 되어 溶解하므로 孔蝕을 生成한다고 主張하였다.

Uhlig etc⁷⁾은 鹽素이온을 含有하는 溶液에서 OH⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ 및 ClO₄⁻ 이온들이 孔蝕을 抑制하는 作用을 觀測하고 Kabanov와 Kolotyrkin의 置換理論을 適用하여 이들 陰이온들이 鹽素이온의 吸着을 妨害한다고 생각하였다. 즉 OH⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ 이온들은 不働態皮膜을 破壞하거나 孔蝕을 發生시키지 않는다. 이들 이온들은 不働態皮膜上的 基點을 놓고 鹽素이온과 競爭的으로 吸着하기 때문에 鹽素이온 單獨으로 存在할 때에 比하여 吸着된 酸素와 鹽素이온의 相互交換을 成功시키는데 妨害 또는 抑制하는 役割을 하는 것이다. 이들 抑制이온들이 存在할 경우 不働態의 破壞는 表面의 鹽素이온濃度를 增加시켜 주어야 되기 때문에 電極電位를 한층 貴한 값(noble value)으로 變化시켜 주어야 發生한다. 다시 말하면 높은 臨界電位를 갖게 된다. 臨界電位 이하에서는 鹽素 이온은 吸着된 酸素와 置換 할 수 없으므로 不働態 皮膜은 그대로 남아 孔蝕은 일어나지 않는다.

위 두가지 理論 以外에도 U. R. Evans etc¹³⁾은 酸化皮膜의 氣孔(pore)을 通하여 鹽素이온이 侵透하여 들어간다고 하였고 Sato¹⁴⁾는 皮膜에 作用하는 電場應力과 皮膜의 表面張力의 相互作用에 依하여 不働態 皮膜이 破壞된다고 하였고 Vetter¹⁵⁾는 金屬의 酸化物皮膜과 할로겐化合物 皮膜의 熱力學的 安定性을 比較하여 孔

蝕의 發生을 論하였다.

3. 孔蝕의 感應時間(induction time)

定電位分極(potentiostatic polarization) 測定에서 不働態皮膜이 安定한 溶液 및 電位域에서 定電位를 維持하면서 適正量의 鹽素이온을 液中에 加하여 주면 얼마 동안의 時間이 지나고 나서 電流密度가 急擊히 上昇한다. 이때 鹽素이온을 添加한 후 電流密度가 增加하기 始作할 때까지의 時間을 孔蝕의 感應時間이라고 한다. Hoar 및 Jacob¹⁶⁾은 18-8 스테인레스鋼을 脫氣된 0.01M H₂SO₄ (pH≈2) 水溶液中에서 標準水素電極에 對한 電位(Eh)로 800mV에서 鹽素이온의 添加濃度를 變化시키면서 感應時間을 調査한 결과 Fig. 2를 얻었다. 이들은 1/τ (τ는 感應時間)을 不働態破壞過程의 速度로 推측하여 log τ vs log Cl⁻ 曲線의 기울기가 鹽素이온 濃度의 n 乘에 비례함을 보였다. 즉 破壞過程의 遷移狀態는 2.5~4.5개의 鹽素이온을 含有하며 약 60k cal/mole의 대단히 높은 活性化 에너지를 가지므로 酸化皮膜의 느린 汚染이 進行된다고 說明하였다.

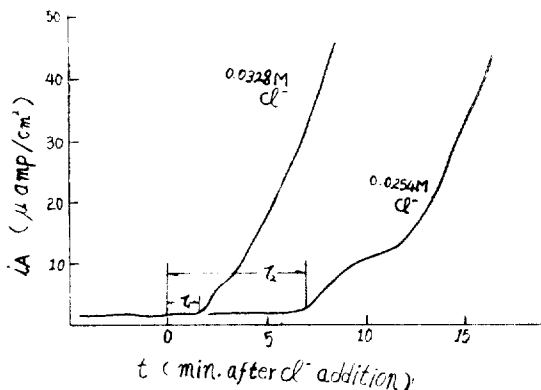


Fig. 2 Typical current density/time curves, 18-8 stainless steel in sulphuric acid, showing effect of chloride addition, 25°C. (Hoar & Jacob)

Schwenk²⁾은 空氣中에서 不働態化시킨 스테인레스鋼 皮膜에 對하여 K₃[Fe(CN)₆] 溶液中 測定 결과 感應時間이 鹽素이온濃度에 反比例함을 確認하였다.

定電流分極(galvanostatic polarization) 實驗에 있어서는 感應時間동안 電位の 變動이 없으나 感應時間 이후에는 皮膜의 破壞가 發生하여 電位가 점차 降下한다. 純鐵을 1N H₂SO₄ 溶液中에서 1mA/cm²의 電流密度로 不働態化시킨 다음 3×10⁻³N Cl⁻ 이온을 添加후 電位 變化를 測定한 Stolica의 實驗¹⁷⁾ 結果는 Fig. 3과 같다.

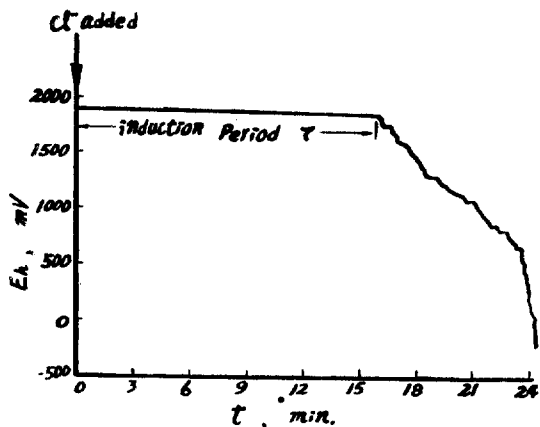


Fig. 3. Potential-time curve for pure iron in 1N H₂SO₄+3×10⁻³N Cl⁻, 1mA/cm². (Stolica)

添加해 주는 鹽素이온 濃度를 增加시키면서 感應時間을 測定하여 본 結果 1/τ=k [(Cl⁻)-a] 關係가 成立됨을 考察하고 1/τ vs (Cl⁻) 線의 外挿에 依하여 感應時間이 無限大로 되는 鹽素이온濃度를 決定하였다. (Fig. 4 참조)

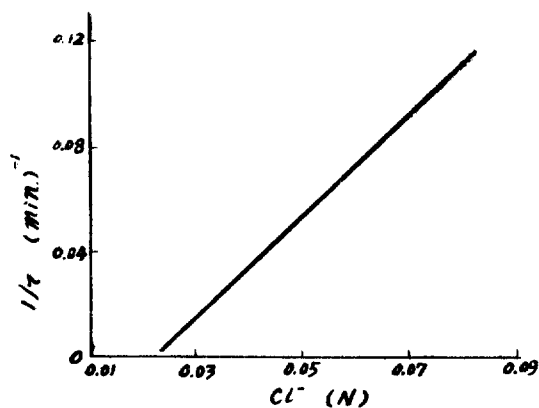


Fig. 4. Variation of the reciprocal induction time with Cl⁻ concentration of 5.6 Cr-Fe in 1N H₂SO₄, 1mA/cm². (Stolica)

이 濃度以上에서는 孔蝕이 發生하고 以下에서는 孔蝕이 일어나지 않기 때문에 이 最少 이온濃度를 孔蝕의 臨界濃度라고 한다. 크롬鋼에 있어서 크롬含量의 增加에 따른 臨界 鹽素이온濃度는 Stolica의 測定¹⁸⁾에 依하여 Table 1과 같다.

定電位 및 定電流分極 測定 모두 鹽素이온濃度와 感應時間 사이에는 反比例 關係가 成立하므로 鋼에 있어

Table 1. Minimum Cl⁻ concentration necessary for attack on Fe-Cr alloys at hydrogen ion concentration=1N.

Alloy	Cl ⁻ (N)
Fe	0.0003
5.6% Cr-Fe	0.017
4.6% Cr-Fe	0.069
20.0% Cr-Fe	0.1
24.5% Cr-Fe	1.0
29.4% Cr-Fe	1.0
18.6% Cr-9.9% Ni-Fe	0.1

서 臨界濃度の 크기는 鹽素이온에 의한 孔蝕에 對한 敏
感度를 評價할 수 있는 尺度라고 할 수 있다.

4. 臨界電位(critical potential)

鐵鋼은 一般的으로 鹽素이온보다 酸素와 더 큰 親化
力을 갖는다. 그러나 鐵鋼表面의 電位가 점차 貴하게
됨에 따라 靜電氣的인 引力에 依하여 材料表面에서의
鹽素이온濃度は 增加하게 되고 또더어 吸着된 酸素와

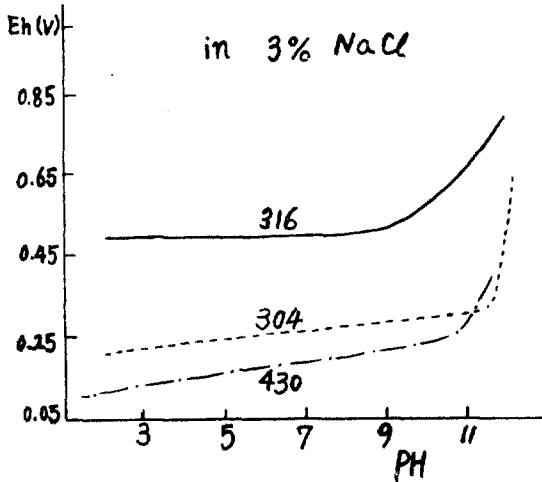


Fig. 5 Dependence of the critical Potential upon pH (Z. Szklarska)

置換할 수 있는 값에 도달한다. 觀測된 感應時間은 材
料表面의 바람직스런 (또는 가장 敏感한) 基點에서 競
爭吸着을 成功시키는데 必要한 時間이다. 酸素와 置換
吸着된 鹽素이온은 잘 溶解될 수 있는 鹽化物을 形成
하므로 金屬의 陽極過電壓을 減少시켜 基點의 不働態
를 破壞하게 된다.

不働態 皮膜의 破壞가 시작되는 電位는 孔蝕에 對한

材料의 耐蝕性을 말하여 주는 것으로 腐蝕性 雰囲気中
에서 여러가지 合金들의 孔蝕敏感度를 表示해 줄 수
있는 한가지 尺度라고 할 수 있다. 즉 臨界電位 以下
에서는 安定한 不働態를 保存하고 이 電位 以上에서는
活性基點과 不働態가 共存하여 活性 基點에 孔蝕을 誘
生시키므로 同一한 腐蝕性 環境에서 臨界電位值가 貴
은 材料일수록 孔蝕抵抗이 큰 材料인 것이다.

18-8 스텐레스鋼을 Leckie¹⁹⁾는 0.1N NaCl 中 臨界
電位值보다 0.1V 낮은 一定電位에서 14 週日間 分極
시켰으나 孔蝕이 일어나지 않았다. 스텐레스鋼에서 臨界
電位는 鹽素이온 濃度の 增加에 따라 貶貴한 方向
으로 移動하고 pH 增加 및 溫度降下에 따라 貴한 方向
으로 移動한다(Fig. 5 and 6), 여러 가지 金屬 및 合金
들의 臨界電位는 Table 2와 같다.

安定한 不働態皮膜을 갖는 크롬이나 티탄은 높은 臨
界電位를 가진다. 鐵鋼中 合金元素의 添加나 熱處理
에 依하여 臨界電位值는 많은 영향을 받는다.

크롬 및 니켈含量的 增加는 Fig. 7²⁰⁾, Fig. 8에서
같이 臨界電位를 向上시킨다.

N. D. Tomashov etc²¹⁾는 18 Cr-14Ni 스텐레스鋼에
여러가지의 合金元素 含量을 增加시켜 熱處理 前後의

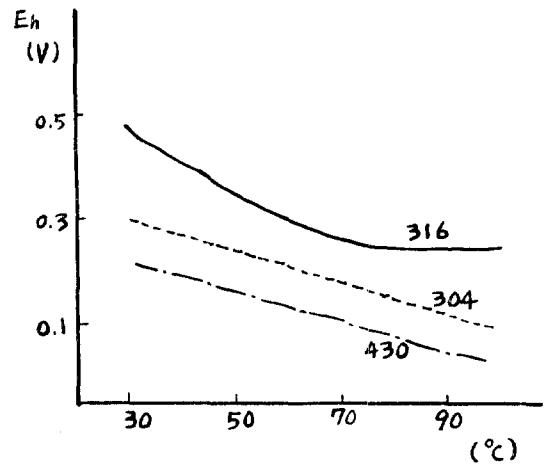


Fig. 6. Effect of temperature on the critical potential of 316, 304 and 316 steels in 3% NaCl solution. (Z. Szklarska)

臨界電位值의 變化를 調査하였다. Fig. 9는 그들에 依
하여 밝혀진 合金元素들의 含量이 臨界電位에 미치는
影響을 보여 준다.

Mo, V 및 Si는 5% 添加시 耐孔蝕性에 현저한 增
加를 보이며 Re는 1% 以下에서도 대단히 効果的이다.

Leckie와 Uhlig²²⁾는 18-8 스텐레스鋼에서 孔蝕의 臨
界電位에 미치는 여러 환경인자들에 대하여 研究하였

Table 2. Critical pitting potential.

Metal or Alloy	Critical potential (Volt vs NHE)	Solution	Other Conditions	Reference
Mg	-1.419	1N NaCl	---	1
Al	-0.509	1N NaCl	---	1
"	-0.37	0.1N NaCl	25°C	12
Zr	0.38	1N NaCl	---	1
"	0.45	0.1N NaCl	---	1
Ni	0.28	0.1N NaCl	25°C	20
Cr	>1.0	"	"	21
Ti	>1.0	"	"	22
	>1.0	"	"	22
13 Cr-Fe	0.32	0.1N NaCl	---	1
17 Cr-Fe	0.36	"	---	1
28 Cr-Fe	0.75	"	---	1
22 Cr-0.5Ti-Fe	0.36	"	---	1
22 Cr-2Ni-Fe	0.42	"	---	1
22 Cr-12Ni-Fe	0.47	"	---	1
26 Cr-0.1Mo-Fe	0.70	1N NaCl+0.1NHCl	25°C, 621°C 2Hr annealed	23
26Cr-1.0Mo-Fe	0.77	"	" , "	"
26 Cr-1.8Mo-Fe	1.01	"	" , "	"
26 Cr-2.6Mo-Fe	1.13	"	" , "	"
18 Cr-14Ni-Fe	0.659	0.1N NaCl	20°C, 650°C 2Hr annealed	24
"	0.644	"	" , 1150°C water quenched	"
18 Cr-14Ni-5Mo-Fe	0.810	"	" , 650°C 2Hr annealed	"
"	1.20	"	" , 1150°C water quenched	"
18 Cr-14Ni-5V-Fe	0.744	"	" , 650°C 2Hr annealed	"
"	>1.50	"	" , 1150°C water quenched	"
18 Cr-14Ni-5Si-Fe	0.629	"	" , 650°C 2Hr annealed	"
"	>1.50	"	" , 1150°C water quenched	"
18Cr-9Ni-1.24Mn-Fe (AISI 304)	0.928	0.1N KHCO ₃ + 0.1N KCl	22°C, scan rate 500mV/Hr	25
"	0.892	"	" , " 250mV/Hr	"
"	0.886	"	" , " 166mV/Hr	"
"	0.864	"	" , " 41.6mV/Hr	"

다. Fig. 10 은 0.5N NaCl 용액중에서 Na₂SO₄ 농도를 증가시킬때 臨界孔蝕電位の 變化를 보이는 것으로 SO₄²⁻ 이온濃度の 增加와 더불어 臨界電位는 貴電位로 移動한다. 0.15M Na₂SO₄ 以上에서는 臨界電位는 나타나지 않으며 따라서 孔蝕도 發生하지 않는다. 즉 SO₄²⁻ 이온은 鹽素이온에 의한 孔蝕에 抑制作用을 하는 것이다. 이와같은 孔蝕抑制 效果를 보이는 陰이온으로서는 SO₄²⁻ 이외에 OH⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, acetate⁻ 등을 들 수 있다. 鹽素이온에 의한 孔蝕을 抑制하는데에 必要한 다른 陰이온 濃度는 Uhlig 와 Gilman⁽¹¹⁾이 Freundlich 吸着等溫式을 使用하여 誘導한 關係式에 의하여 다룰

수 있다. 不働態表面上에 陰이온들이 競争吸着時에 어떤 鹽素이온 活動度에 抑制效果를 나타낼 수 있는 最小抑制이온 活動度는 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
 \log(\text{Cl}^-) &= 1.62 \log(\text{OH}^-) + 1.84 \\
 &= 1.88 \log(\text{NO}_3^-) + 1.18 \\
 &= 0.85 \log(\text{SO}_4^{2-}) - 0.05 \\
 &= 0.83 \log(\text{ClO}_4^-) - 0.44 \\
 &= 1.13 \log(\text{Acetate}^-) + 0.06
 \end{aligned}$$

抑制效果는 다음과 같은 順位로 減少한다.

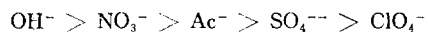


Fig. 11 은 鹽素이온活動度와 孔蝕抑制에 必要한 最

小 SO_4^{2-} 및 ClO_4^- 이온活動度와의 關係를 보인 것이다.

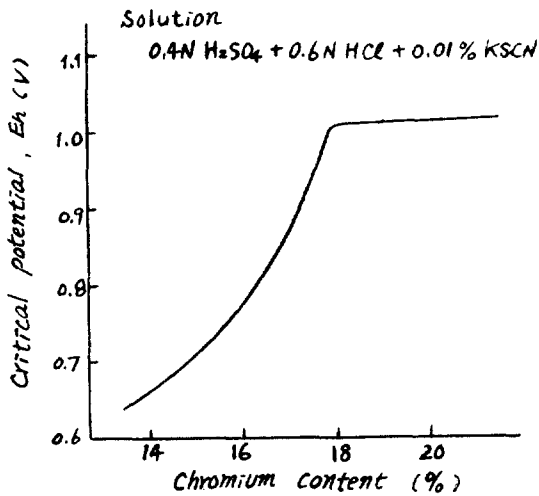


Fig 7. Effect of Cr content on critical potential in Fe-Cr-12Ni-1Mo steel. (Tousek)

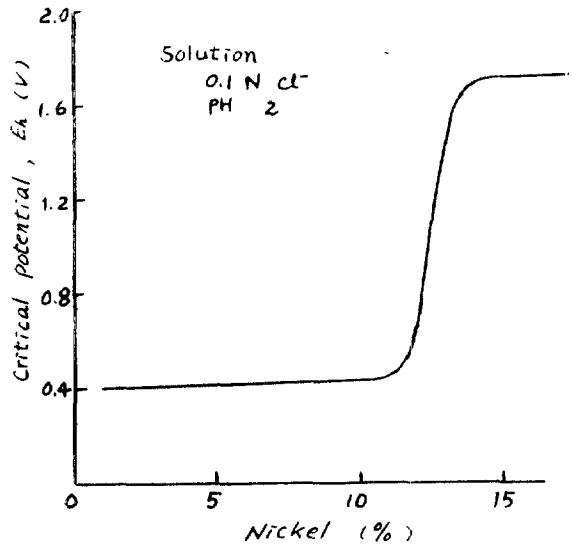


Fig 8. Dependence of critical potential on Ni content of Fe-22Cr-Ni alloys. (Kolotyarkin)

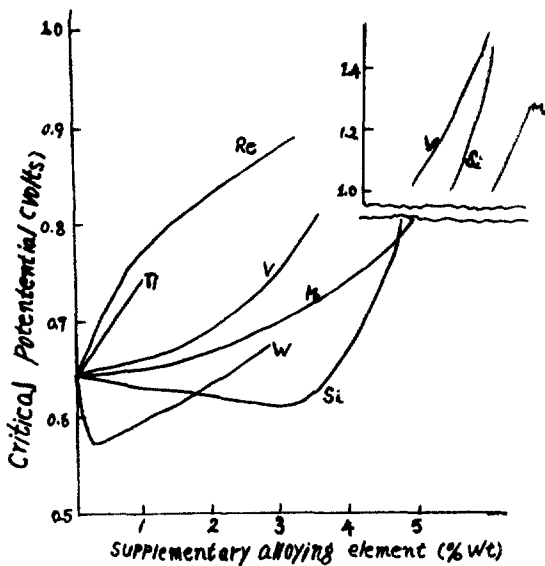


Fig 9. Effect of alloying elements on the critical potential of 18Cr-14Ni Steel in 0.1N NaCl at 25°C. (Tomashovetc.)

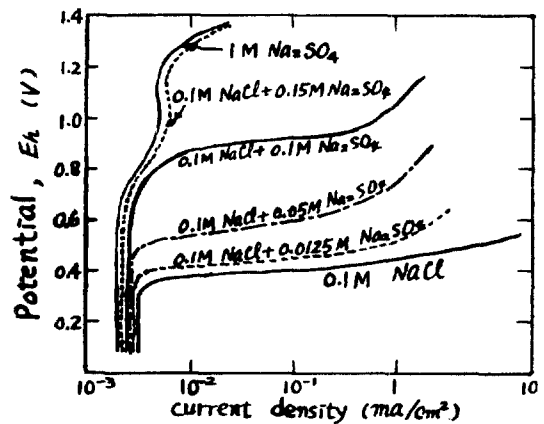


Fig 10. Potentiostatic polarization curves in 0.1M NaCl showing increasing noble values of the Critical potential with additions of Na_2SO_4 . (Leckie and Uhlig)

Szklarska etc²⁷⁾는 13Cr-Fe 및 16Cr-Fe 合金의 定電流分極 實驗에서 孔蝕進行時 電位の 週期的인 오실

레이션 (oscillation)을 觀測하였다. 이것은 鹽素이온에 의한 蝕孔의 核生成過程時 SO_4^{2-} 이온의 抑制作用이 순간적으로 再不働態시킬려는 傾向으로 일어나기 때문이라고 解釋된다.

臨界電位에 미치는 pH의 影響은 Fig. 5에서와 같이 酸性領域에서는 別變化가 없지만 알카리領域 pH 11 以上에서 급격히 上昇한다. 이것은 (水素이온 濃도가 臨界電位에 큰 영향을 주지 않는 대신) OH^- 이온은

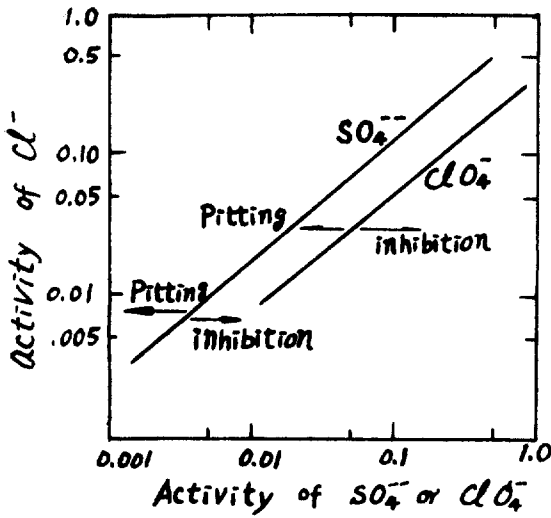


Fig 11. Activity of SO_4^{2-} or ClO_4^- required to inhibit pitting as a function of Cl^- activity at 25°C. (Leckie and Uhlig)

鹽素이온에 음이온抑制作用을 하여 臨界電位를 높이는 것으로 생각된다.

溶液的 溫度가 臨界電位에 미치는 影響은 Fig. 6 와 같다. 溫度의 上昇은 이온易動度(mobility)를 增加시켜 臨界電位를 낮추므로 孔蝕發生이 容易하게 된다. Brigham 과 Tozer²⁸⁾는 오스테나이트계 스텐레스鋼에 Mo 含量을 增加시킨 試片들에 있어서 溫度를 變化시키면서 $10\mu A/cm^2$ 의 電流密度를 보이는 電位值를 定電位分極曲線에서 調査하여 孔蝕이 發生하는 條件으로 삼고 각각의 合金에 대하여 $10\mu A/cm^2$, 500mV 를 나타내는 溫度를 決定하여 Mo 含量과의 關係를 調査하였는데 500mV 에서 $10\mu A/cm^2$ 의 電流密度를 지나는 溫度를 臨界孔蝕溫度(CPT; Critical pitting temperature)라고 하면 Mo 含量과는 다음과 같은 關係가 成立하였다.

$$CPT (^{\circ}C) = 10 + 7 \times \% Mo$$

이것은 Mo 을 合金元素로 넣어 주면 昇溫溶液中 오스테나이트계 스텐레스鋼의 耐孔蝕特性이 向上됨을 意味한다.

5. 孔蝕發生 基點

孔蝕의 核이 어느 곳에서 生成되겠는가는 興味있는 問題이다. 孔蝕發生의 機構가 不働態의 破壞라는 面模를 지니고 있기 때문에 孔蝕核生成 場所도 不働態皮膜이 不安定한 位置라고 생각된다. 不安定한 不働態皮膜은 金屬表面上에 存在하는 여러가지 物理化學의 不均

質(Heterogeneity) 또는 缺陷들에 起因한다고 보는 것이 妥當하다. 金屬素材의 表面에는 粒界, 非金屬介在物, 슬립밴드(slip band) 및 轉位 등의 缺陷이 存在한다. 孔蝕發生基點과 이들 缺陷과의 相互關係에 대하여는 아직 確定된 理論이 없지만 孔蝕의 發生基點을 表面上의 不均質성과 關連시켜 考察한 研究가 많이 進行되었다. Streicher²⁹⁾는 18-8 스텐레스鋼이 浸漬試驗이나 電解促進試驗에서 모두 粒界에 孔蝕을 形成함을 觀測하였다. Tomashov etc²⁴⁾도 18-Cr-14Ni 스텐레스鋼에 Mo, V 및 Si 등을 添加元素로 合金시켜 孔蝕을 研究했는데 孔蝕의 主基點은 粒界임을 確認하였다.

粒界는 第二相의 析出, 不純物の 集積 및 原子配列의 misfit 등에 의하여 不働態의 弱脆基點으로 思慮된다. 敏感化 處理된 스텐레스鋼의 경우에는 粒界는 Cr 缺乏뿐 아니라 複炭化物의 析出에 의하여 不働態를 安定化시키는 合金元素의 化學的 不均質성이 增加하기 때문에 Table 2 에서 보는 바와 같이 이와같은 合金은 낮은 臨界電位를 갖게 되고 孔蝕이 잘 일어난다. 또 Cr-Ni 鋼에 있어서 結晶粒 크기의 增加는 臨界電位를 높이는 데 이것은 粗大한 結晶粒 일수록 不均質 介在物을 含有하고 있는 粒界面積을 줄이기 때문에 孔蝕의 敏感度를 減少시키기 때문이다.

Rarey etc²³⁾과 Szklarska etc³⁰⁾도 크롬鋼에서 粒界에 孔蝕을 觀察했는데 특히 後者は 粒界에서 發生한 孔蝕의 周圍 粒內로의 成長速度가 서로 不同을 說明하였다.

黃化物 介在物이 鋼의 腐蝕에 미치는 影響을 考察한 Wranglen³¹⁾은 FeS 는 낮은 水素過電壓을 갖는 좋은 電子傳導體이므로 鋼에 局部的 腐蝕電池를 形成한다고 主張하였다. 反面 낮은 Fe 含量을 지닌 MnS 는 나쁜 傳導體이므로 위와 같은 腐蝕電池를 形成하지 않으나 MnS 는 酸에 잘 녹는 特性을 갖는다.

Szklarska³²⁾는 鹽素이온中 스텐레스鋼 및 軟鋼의 腐蝕을 調査하였으며 孔蝕核生成이 가장 敏感한 基點은 마이크로프로브(microprobe) 分析에 의하여 MnS 介在物임을 確認하였다. 스텐레스鋼에서는 孔蝕은 주로 알루미늄 및 크롬酸化物 粒子를 둘러 싸고 있는 망간 및 鐵의 混合黃化物에서 發生하고 軟鋼에서는 주로 分散되어 있는 MnS 粒子에서 形成됨을 알았다.

黃化物 介在物은 아마도 孔蝕核生成의 가장 活性的인 基點으로 생각되지만 黃化物이 없는 材料의 活性이 약한 位置에서도 孔蝕이 發生할 수 있음도 考慮되어야 한다.

6. 孔蝕對策

以上の 考察을 通하여 孔蝕을 피하기 위한 一般의인 몇 가지 對策을 綜合하면 다음과 같다.

- 1) 材料가 사용되는 분위기에서 臨界電位 以下로 維持하도록 陰極防蝕을 실시한다.
- 2) 물리브덴과 같은 不動態를 安定化시키는 合金元素를 18-8 스테인레스鋼에 添加한다.
- 3) 鹽素이온의 孔蝕에 抑制作用을 하는 陰이온(OH⁻, NO₃⁻ 등)을 溶液에 添加한다.
- 4) 鋼材料內의 孔蝕發生基點 역할을 하는 非金屬介在物 含量을 減少시킨다.
- 5) 酸素나 酸化劑濃度를 減少시키거나 均一하게 維持시킨다.
- 6) 可能하면 낮은 溫度에서 材料를 使用한다.
- 7) 材料表面을 精密 研磨하여 使用한다.

後 記

本 小考는 韓國腐蝕學會 1973年 研究獎勵金에 依한 腐蝕研究의 文獻調査를 通하여 이루어 졌음을 밝히며 이와같은 뒷바침을 하여 준 韓國腐蝕學會 任員들께 깊은 謝意를 드린다.

引 用 文 獻

- 1) J. M. Kolotyrkin, Corrosion, **19**, 261 t (1963)
- 2) W. Schwenk, *ibid.*, **20**, 129t (1964)
- 3) H. H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control, p 309, John Wiley & sons Inc, 2nd edition (1971)
- 4) Z. Szklarska-smialowska, Corrosion, **27**, 223 (1971)
- 5) 梶野秀夫, 防蝕技術, **18**, 1 (1969)
- 6) T. P. Hoar, Corrosion Science, **7**, 341(1967)
- 7) H. P. Leckie and H. H. Uhlig, J. Electrochem. Soc., **113**, 1262(1966)
- 8) T. P. Hoar, D. C. Mears and G. P. Rothwell, Corrosion Science, **5**, 279(1965)
- 9) B. Kabanov, R. Burstein and A. Frumkin, Discussions Faraday Soc., **1**, 259(1947)
- 10) J. M. Kolotyrkin, J. Electrochem. Soc., **108**, 209(1961)
- 11) H. H. Uhlig and J. R. Gilman, Corrosion, **20**, 289t(1964)
- 12) H. Böhni and H. H. Uhlig, J. Electrochem. Soc., **116**, 906(1969)
- 13) U. R. Evans, L. C. Bannister and S. C. Britton, Proc. Roy. Soc., A, **131**, 367(1931)
- 14) N. Sato, J. Japan Institute of metals, **34**, 615 (1970)
- 15) K. J. Vetter, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **69**, 683(1965)
- 16) T. P. Hoar and W. R. Jacob, Nature, **216**, 1299 (1967)
- 17) N. Stolica, Corrosion Science, **9**, 205(1969)
- 18) N. Stolica, *ibid.*, **9**, 455(1969)
- 19) H. P. Leckie, J. Electrochem. Soc., **117**, 1152 (1970)
- 20) J. Horvath and H. Uhlig, *ibid.*, **115**, 791(1968)
- 21) N. Greene, C. Bishop, and M. Stern, *ibid.*, **108**, 836(1961)
- 22) C. Hall, and N. Hackerman, J. Phys. Chem., **57**, 262(1953)
- 23) C. R. Rarey and A. H. Aronson, Corrosion, **28**, 255(1972)
- 24) N. D. Tomashov, G. P. Chernova and O. N. Marcova, *ibid.*, **20**, 166t(1964)
- 25) A. A. Seys and A. A. van Haute, *ibid.*, **29**, 329 (1973)
- 26) J. Tousek, Corrosion Science, **6**, 105(1966)
- 27) Z. Szklarska-Smialowska and Janik-Czachor, B. Corros. J., **4**, 138(1969)
- 28) R. J. Brigham and E. W. Tozer, Corrosion, **29**, 33(1973)
- 29) M. A. Streicher, J. Electrochem. Soc., **103**, 375(1956)
- 30) Z. Szklarska-Smialowska and Janik-Czachor, Corrosion Science, **7**, 65(1967)
- 31) G. Wranglen, *ibid.*, **9**, 585(1969)
- 32) Z. Szklarska-Smialowska, Corrosion, **28**, 388(1972)