

〈技術 解説〉

臨界孔蝕電位の 適用性에 關한 寄稿

張 賢 球* 譯

A Contribution to the Applicability of Critical Pitting Potentials

H. P. Leckie**

1. 序 論

監化物 水溶液中에서 많은 金屬들은 臨界孔蝕電位 (critical pitting potential) V_c 에 對한 開回路腐蝕電位 (open circuit corrosion potential)의 相對的인 位置에 따라 不動態를 나타내거나 심한 局部 腐蝕을 당한다. 여러 오스테나이트계 및 페라이트계 스테인레스鋼을 포함하여 티탄, 알루미늄, 질코니움, 니켈 및 몇몇 이들 合金들은 이範疇에 속한다. 局部電位 作用이나 外部電源에 依하여 電位를 V_c 보다 더 活性으로 유지되도록 調節한다면, 이들 不動態金屬 및 合金들의 孔蝕은 抑制된다. 金屬溶液間 電位가 V_c 보다 더욱 貴하게 된다면 局部的 侵蝕이 發生할 수 있으며 때때로 周邊에 濃度變化를 초래하여 V_c 를 한층 活性值(active value)로 이동시킨다.

孔蝕過程을 통하여 일어나는, 이와같은 濃度變化는 Pourbaix 등 (1)에 의하여 記述된 히스테리시스 效果 (hysteresis effects)를 설명할 수 있게 하여 준다. 卽, Pourbaix 등은 監化物中 스테인레스鋼의 孔蝕電位와 약간 더 活性值에서 일어나는 再不動態化電位 (repassivation potential)를 觀測하였다.

臨界電位の 概念은 새로운 것이 아니며 1937年으로 거슬러 올라가 Brennert (2)에 依하여 breakthrough potential 이라는 項으로 처음 보고되었다. 그 후 1947年 mahla 및 Neilson (3)의 研究外에는 5~6年 前까지 거의 없었으며 그 후 상당량이 文獻(4~9)에 나타나고 있다. Leckie 및 Uhlig의 研究(8)와 Horvath 및 Uhlig의 調査(9)로 부터 18~8 스테인레스鋼 및 알루미늄

의 臨界孔蝕電位에 미치는 環境因子들의 영향에 關한 상당량의 情報가 얻어졌다. 다른 不動態金屬들에 對한 研究는 限定되었다.

構造材料上에 局部侵蝕이 自然的으로 發生하는 環境에서 孔蝕의 發生 傾向을 빨리 豫言할 수 있는 一般的인 方法으로 臨界電位測定이 利用되지 않았다는 것은 약간 놀라운 事實이다. 가끔, 臨界電位測定에 對한 批評이 提起되는 이유는, 이와같은 測定이 單期間의 動的條件(dynamic conditions) 下에서 이루어지며, 이것은 長期間 浸漬時의 暴動과는 어울리지 않았다는 것 때문이다.

이 解説의 目的은 1) 臨界孔蝕電位가 참말로 不動態 皮膜의 安定度를 결정하는 貴중한 準測을 마련해 준다는 점을 보이고, 2) 等溫變態曲線과 PH—電位(Pourbaix) 狀態圖(10) (물론 이들 둘은 모두 實際的이 아닌 條件을 나타내지만)가 金屬 및 合金들의 熱的 및 環境的 影響에 對한 情報를 제공해 주는 것과 다한가지로 臨界電位가 設計를 위한 材料評價의 有用한 道具로써 사용될 수 있다는 점을 보이는데 있다.

2. 實 驗

모든 實驗은 AISI 304형 스테인레스鋼에 對하여 려하여 졌으며, 이 鋼은 Table 1에 보이는 組成을 갖는다.

鋼棒으로 부터 잘라낸 圓柱形 試片들은 3/0에 이리 研磨紙까지 갈아 體積으로 15% HNO_3 , 2% HF , 5% HCl 를 含有한 $60^\circ C$ 의 溶液에서 5分間 洗滌했다. 試片은 스테인레스鋼단이 環境에 노출되도록 文獻(8)에서 記述된 方式으로 設置하였다.

유리槽에 白金黑을 입힌 白金 (platinized platinum) 電極을 對極으로 設置하고 Luggin capillary로 飽和甘汞 補助電極과 연결하였으며 가스 攪拌 및 脫氣를 爲하여 入口를 마련하였다. 電解液은 精製된 靑銅를 使

* 成均館大學校 理工大學 助教授

** Inland Steel Research Lab. Coated Products Division, East Chicago, Indiana 46312.

J. Electrochem. Soc., 117, 1152(1970)

用하여 4時間 以上 脫氣되었다. 모든 電解液은 再蒸溜水和 試藥用 化學藥品으로 만들었다.

Table 1. Composition of AISI type stainless steel.

Composition	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo
Percent	0.05	0.75	0.018	0.015	0.56	18.7	8.8	0.15

分極測定은 Wenking 電極 프로그램을 연결한 Wenking Potentiostat 를 사용하여 행하였다. 前者는 스캔 속도(scan rate)를 대단히 넓은 範圍로 바꿀수 있게 하여 주었다.

X-Y recorder 로 電位 및 電流의 同時測定이 가능하였다.

모든 경우에 있어서 스테인레스鋼 試片은 -1.5V SCE 의 電位에서 5分동안 維持하여 活性化시켰다. 그리고 나서, 電位는 10V/hr 의 스캔 속도로 貴한 方向으로 變化시켰으며 -0.3V SCE 에 이르르면 다시 15分間 이 電位에서 維持시켜 均一한 不動態 皮膜이 形成되도록 하였다. 다시 이 電位에서 여러가지 스캔 속도로 貴한 方向으로 電位를 變化시켜 臨界電位를 測定하였다.

3. 結果 및 檢討

0.1M NaCl 溶液中 304 型 스테인레스鋼의 臨界孔蝕電位에 미치는 電位 스캔速度的 影響은 Fig 1 에서 보는 바와 같다. 스캔速도를 세 段階로 올림에 따라 測定된 臨界電位는 280mV 만큼 變하였다. 스캔速度的 增加는 臨界電位를 貴한 方向으로 變化시키는 結果를 가져 왔다. 낮은 스캔速度에서 臨界電位는 어떤 極限值에 接近한다. 無限大 時間동안 기다려 臨界電位의 絕對值를 測定할 수는 없지만 0.1M NaCl 中 -0.1V SCE 에 유지시킨 304 型 스테인레스鋼에는 14週 2350 Hrs 동안 아무런 不動態의 破壞도 일어나지 않았다.

이와같은 資料는 이 材料의 實際的인 臨界孔蝕電位值는 -0.1~-0.01V 사이에 놓임을 암시하여 준다. 後者는 가장 느린 스캔速度(18mV/hr)로 測定한 값이다. 鹽素이온의 신속한 効力으로 보아 限定된 實驗槽內에서 14週보다 긴 잠복기(incubation period)가 存在하리라고는 생각되지 않는다.

實際 條件으로 주어진 環境中에서의 孔蝕의 傾向은 臨界孔蝕電位에 對한 腐蝕電位值를 測定하므로 決定된다. 만일 開回路 腐蝕電位가 臨界孔蝕電位 보다 더 活性인 값(安全因子로 50mV 를 허용하여)에 놓으면 그 不動態 材料는 孔蝕을 당하지 않는다고 생각할 수 있다. 이런 方式으로 鹽化물을 含有하는 環境에서 自然히 發

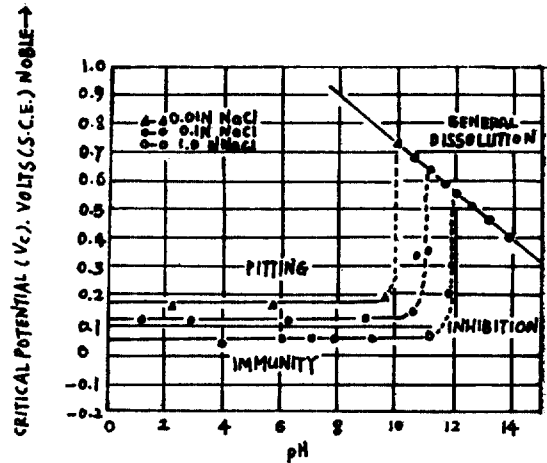


Fig. 1 Effect of Potential Scan Rate on the Value of Vc for Type 304 Stainless steel in 0.1M NaCl

生하는 孔蝕特性을 決定할 수 있다.

合金을 시키던지 腐蝕 抑制劑를 使用하던지 하여 臨界電位를 貴한 方向으로 變化시킨다면 孔蝕傾向은 減少하게 된다. 平衡酸素還元 電位에 해당하는 電位까지 孔蝕이 생기지 않는다면 局部 電池 作用으로 發生하는 腐蝕電位는 이 값보다 더 貴하게 될 수 없기 때문에 孔蝕은 抑制될 것이다. 이 때문에 臨界腐蝕電位 ~+12V 인 티탄(11)은 室溫中 外部 電位를 加하지 않은 鹽化物 溶液內에서 自電的으로 孔蝕을 當하지 않는다. 그러므로 臨界電位值는 合金의 孔蝕 抵抗力을 評價할 수 있는 파라미터를 제공해 준다. 完全한 實驗計劃 및 資料分析을 위한 多重回歸分析法 (multiple regression analysis techniques)의 併用과 함께 臨界電位 測定은 孔蝕에 抵抗이 큰 合金을 開發하는데 하나의 道具로 使用될 수 있다.

Fig. 2는 세가지 서로 다른 鹽素이온 濃度の 函數로서 PH가 臨界孔蝕電位에 미치는 影響을 보여 준다. 이 資料는 500mV/Hr 의 스캔速도를 使用하여 이미 記述한 方式으로 얻은 것이다. 이 그림은 孔蝕 一般腐蝕抑制 및 安全域에 對한 PH-電位範圍를 分明하게 묘사한다. 이 스캔速度에서 臨界電位는 鹽素이온 濃도를 열배 減少시킴에 따라 70mV 씩 貴한 方向으로 變化하였다. 電位階段法(potential step technique)을 使用하여 Leckie 및 Uhlig (8)는 同一量 鹽素이온 濃度變化에 對하여 90mV 씩 變한다고 報告하였다. 세 가지 鹽化物 溶液에서 18~8 스테인레스鋼의 酸性 領域에서의 臨界孔蝕 電位는 모두 PH에 無關하였다.

알칼리 領域에서의 어떤 臨界 PH에서 Vc는 貴한

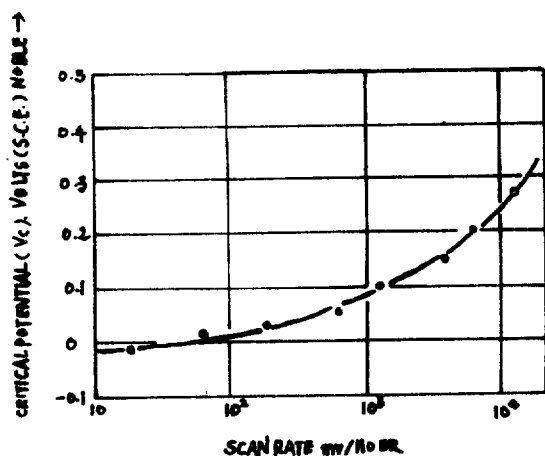


Fig. 2 Effect of pH on Vc for Type 304 Stainless steel in 0.01M, 0.1M, and 1.0M NaCl.

方向으로 변화한다. 點線으로 表示한 部分은 대단히 좁은 PH 範圍에서 不規則한 孔蝕과 一般의 溶解가 일어난 것을 보인 것으로 이 遷移域(transition region)에서 實際臨界電位가 測定될 수 있다고 하더라도 再現性이 없기 때문이다. 그리하여 水酸이온의 添加는 溶解舉動을 活性電位에서의 孔蝕으로 부터 貴電位에서의 一般腐蝕 및 다음 反應에 依한 크롬酸 形成으로 變化시킨다.

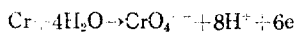


Fig. 2는 이 反應의 電位對 PH의 기울기가 鹽素이온 濃도에 無關하게 單位 PH當 --0.082V의 값임을 보여 준다. 위 反應式에 依한 기울기의 計算値는 --0.079V/PH이다. 다른 腐蝕抑制 이온들도 또한 抑制效果에 따라서 어떤 臨界濃度值에서 Vc를 貴方向으로 變化시킨 것을 보여 주었다. Leckie 및 Uhlig(8)는 鹽化物中 18-8 스테인레스鋼의 孔蝕을 抑制하는데 있어서 레가지 이온들의 效果는 다음 順으로 減少함을 알아 내었다.



Fig. 2에서 보인 바와 같은 圖形은 다른 不動態 金

屬들의 腐蝕舉動은 鹽素이온 및 抑制劑 이온 濃度の 函數로서 나타내기 위하여 作成될 수 있다.

4. 結 論

著者の 見解로는 臨界孔蝕電位 Vc는 原理面에서 確固不動한 根據를, 實用面에서는 넓은 適用性을 갖는다.

Vc의 測定은 鹽化物 含有 雰圍氣에서 局部侵蝕의 傾向을 빨리 豫報할 수 있는 方法을 제공하며 耐孔蝕 合金 開發에 定量的으로 使用될 수 있는 孔蝕傾向의 파라미터 役割을 담당한다.

REFERENCES

1. M. Pourbaix, L. Klimzack-Mathieu, Ch. Mertens, J. Meunier, Cl. Vanleughenaghe, L. De Munch, Laureys, L. Neelemans and M. Warzu, *Corrosion Sci.*, **3**, 75 (1963)
2. S. Brenner, *J. Iron and Steel Inst.*, **135**, 101 (1973)
3. E. M. Mahla and N. A. Neilson, *Trans. Electrochem. Soc.*, **89**, 167 (1946)
4. E. Brauns and W. Schwenk, *Archiv. Eisenhüttenw.*, **32**, 387 (1961)
5. G. Herbsleb, *Werkstoffe Korrosion*, **16**, 929 (1965)
6. N. Tomashov, G. Chernova and O. Marcova, *corrosion*, **20**, 166t (1964)
7. Ya. Kolotyркиn, *ibid.*, **19**, 261 t (1963)
8. H. P. Leckie and H. H. Uhlig, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1262 (1966)
9. J. Horvath and H. H. Uhlig, *ibid.*, **115**, 791 (1968)
10. M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria Aqueous Solutions." Pergamon Press, Cebelcor.
11. A. Piggott, H. P. Leckie and L. L. Shreir, *Corrosion Sci.*, **5**, 165 (1965)