

## ◁ 研究論文 ▷

## 動電位 陽極分極法에 의한 스테인레스鋼의 孔蝕에 관한 研究

張 賢 球\*

## A Potentiokinetic Anodic Polarization Study of Pitting Corrosion on Stainless Steels

Hyun K. Chang

## Abstract

The potentiokinetic anodic polarization method was applied to study the effects of some factors on pitting potential of stainless steel in 0.1N sulfuric acid solution containing chloride ion. Pitting potentials were varied with the potential scan rate and the surface roughness of specimen. The slow scan rate and the rough surface shifted the pitting potential to active direction. Increase in chloride ion concentration in 0.1N sulfuric acid solution reduced the pitting potential. Sensitizing treatment at 650°C lowered pitting potential and made pitting initiation easy.

## 抄 錄

動電位陽極分極法을 利用하여 鹽素이온을 含有한 N/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中 스테인레스鋼의 孔蝕電位에 미치는 몇가지 因子들의 影響을 調査하였다. 孔蝕電位는 電位스캔速度와 試片表面의 微細研磨度에 따라 크게 變하여 느린 速度로 스캐닝(scanning)할수록, 表面이 거칠수록 낮은 값을 갖는다. 鹽素이온濃度の 增加는 孔蝕電位를 현저하게 低下시키며 650°C에서의 敏感化處理는 또한 孔蝕電位를 活性方向으로 낮추어 孔蝕發生을 容易하게 하여준다.

## 1. 序 論

分極測定을 할려는 電極의 電位를 補助電極에 대하여 一定하게 維持시켜 줄 目的으로 1942年 Hickling<sup>1)</sup>이 最初로 設計하여 만들었던 Potentiostat는 1960年頃 이후로 腐蝕試驗에 자주 使用되어 왔다. Potentiostat를 使用하여 分極을 測定하는 方法은 電位를 變化시켜 주는 방식에 따라서 定電位法(potentiostatic method)과 動電位法(potentiokinetic method)의 두가지로 나눌 수 있다. 이들 方法들은 여러가지 金屬들의 孔蝕機構를 알아내는 데 利用되었으며 孔蝕에서 發生하는 特徵인 다음 두가지 電位值를 測定할 수 있었다. 즉 이들 電位라고하는것은 孔蝕이 發生하기 시작하는 孔蝕電位(pitting potential)<sup>2),3),4),5)</sup>와 成長을 防止할 수 있는 孔蝕防止電位(pitting protection potential)이다.

단계별로 電位를 손으로 制禦하였던 初期의 電位變化法은 最近 스캐닝裝置의 開發에 의하여 필요한 速度로 連續적으로 電位를 變化시킬 수 있는 動電位法으로 發

展하게 되었다.<sup>6),7),8),9)</sup>에 따라서 빠른 速度로 電位를 스캐닝함으로 짧은 시간동안에 金屬材料의 腐蝕特性을 알아내는 實驗이 가능하게 되었으며, 이를 適用하는데 대한 여러가지 長短點이 存在함을 몇몇 著者들은 比較研究를 통하여 論議하였다.<sup>10),11)</sup>

스테인레스鋼의 腐蝕에 있어서 孔蝕電位 또는 臨界孔蝕電位(critical pitting potential)의 存在는 Brenner<sup>12)</sup>에 의하여 처음 “break through potential”이라는 名稱으로 確認되었다. 그후 Potentiostat 및 Galvanostat와 같은 精密制禦裝置를 使用한 研究를 통하여 이 電位값은 점차로 明確한 意味를 갖게 되었다.<sup>13),14),15),16),17)</sup> 따라서 요즘에 있어서는 金屬材料의 孔蝕特性을 記述하는데 이 孔蝕電位의 概念이 定性的인 尺度로서 널리 通用되고 있다.

사실 孔蝕電位는 電位를 變化시키는 방식과 變化速度에 큰 影響을 받기 때문에 Uhlig etc.<sup>13)</sup>은 孔蝕電位를 어떤 材料의 어떤 雰圍氣中에서 一定值로 생각하지 않고 測定條件에 따라 決定되는 값으로 다루었다. 定電位分極測定에서나 動電位分極測定에 있어 모두, 電

\* 成均館大學校 理工大學 助敎授

위를 변화시키는 경우에는 完全平衡條件을 維持할 수 없기 때문에 測定에 의하여 얻은 臨界孔蝕電位값은 항상 眞臨界孔蝕電位(無限大 시간동안 維持시킨 후에 不動態가 破壞되어 孔蝕이 發生하기 시작하는 最少電位)보다 큰 값을 갖게 된다.

이 研究에서는 오스테나이트계 (18-8) 스테인레스鋼과 웨라이트계 (13Cr) 스테인레스鋼에 대하여 대기중 室溫에서의 陽極分極實驗을 통하여 스캔速度, 鹽素이온濃度, 電極表面粗度(roughness) 및 650°C에서의 敏感化處理가 孔蝕電位에 미치는 影響을 검토하여 보기로 한다.

### 2. 實 驗

이 研究에서는 오스테나이트계 (18-8) 스테인레스鋼 및 웨라이트계 (13Cr) 스테인레스鋼 試片을 測定陽極으로 使用하였다. 5mm정도 두께의 板材를 10mm×10mm 넓이로 절단하여 1,000°C에서 1시간동안 燒鈍處理한 후 물에 넣어 急冷시켰다. 敏感化處理의 影響을 調査할 試片은 650°C에서 30분, 60분 및 90분씩 각각 維持시킨 후 水冷시켰다. 表面을 研磨한 후 2mm 굵기의 銅線을 4cm로 잘라 測定하고자하는 試片에 Fig. 1과 같이 납땜한 다음 에폭시로 mounting 하였다. 銅線이 溶液에 닿지 않도록 리드線의 上端을 제외한 모든 부분은 에

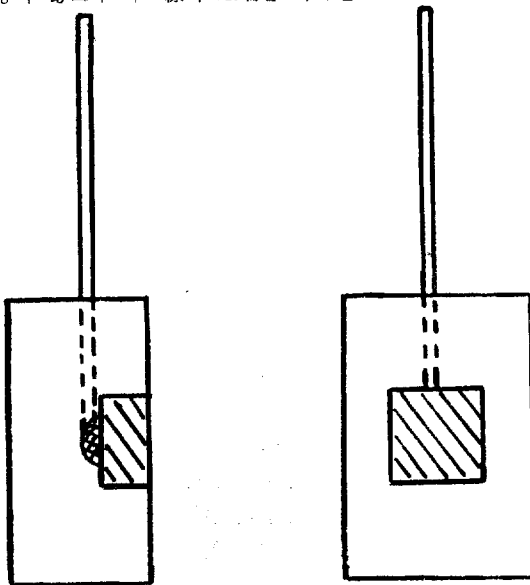
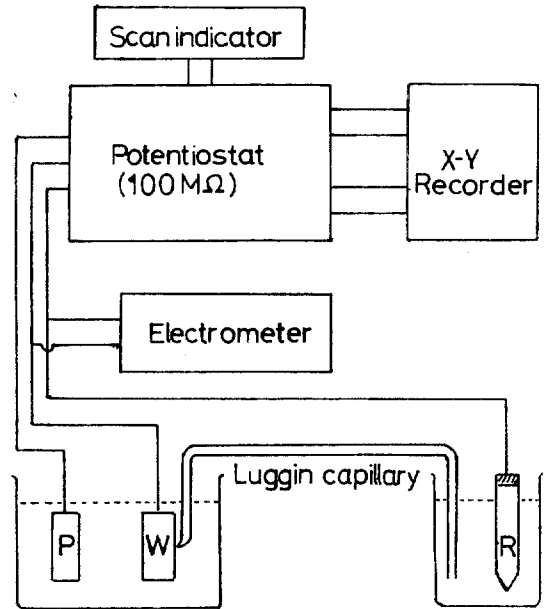


Fig. 1. Speciman mounting for working electrode.

폭시로 피복시켰다. 電極表面은 3/0에머리 研磨紙까지 갈아서 Working Electrode (陽極)로 使用하였으며 필요에 따라서는 더욱 微細한 研磨材로 機械研磨를 행하였다. 증류수로 N/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液, N/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+N/10 NaCl溶液을 만들어 測定溶液으로 제공하였다.

動電位陽極分極測定에 使用된 裝置의 回路圖는 다음 Fig. 2와 같다. 動電位는 Linear scan indicator (Anotrol model 4510)를 Magna Research Potentiostat (Anotrol model 4700M)와 함께 連結하여 얻었으며 X-Y Recorder (Honeywell Model 550)를 使用하여 電位電流變化를 同時에 自動記錄하였다.



Polarization cell Reference cell

Fig. 2. Schematic wiring diagram for potentiokinetic anodic polarization measurement. (P : power electrode, W : working electrode, R : reference electrode)

電位の 스캔速度(scan rate)는 Scan Indicator에 있는 Time Selector Switch로 조절하였으며 Electrometer (Keithley Model 601)를 使用하여 測定值들을 補正하였다.

溶液을 500ml容량의 分極槽에 채우고 白金電極, 陽極試片 및 Luggin Capillary를 設置하였다. Luggin Capillary는 補助電極으로 使用된 甘汞電極과 連結하였다. 電極設置후 5분정도 지나고 나서 스캔電位領域 및 스캔시간을 필요한 스캔速度가 되도록 設定한 다음 活性領域에서 貴電位方向으로 連續적으로 陽極電位를 스캔닝시킴에 따른 電流의 變化를 X-Y Recorder에 의하여 記錄하였다.

### 3. 結果 및 檢討

대기중에 노출된 N/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液중 室溫에서 스캔速

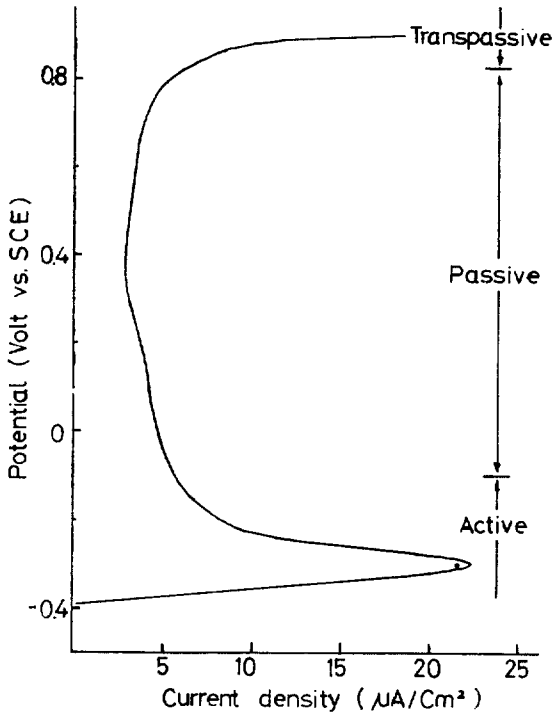


Fig. 3. Potentiokinetic anodic polarization curve of austenitic stainless steel in N/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution (scan rate, 150mv/min.)

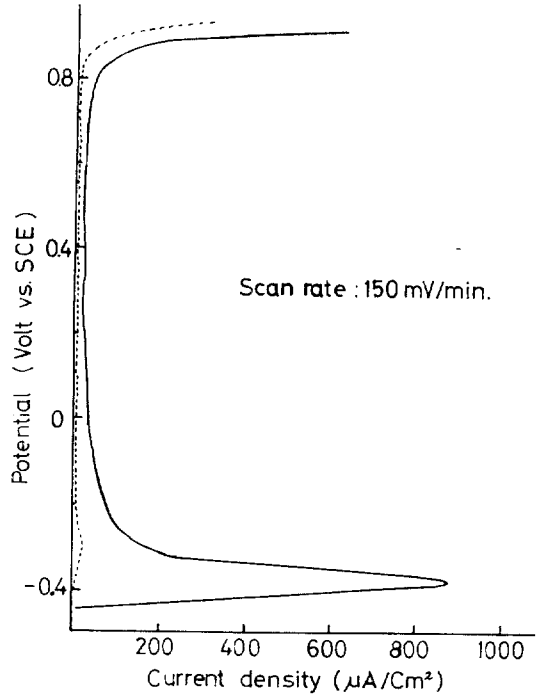


Fig. 4 Potentiokinetic anodic polarization curve of ferritic stainless steel in N/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution.

度 150mv/min. 로 測定한 오스테나이트계 스테인레스鋼의 動電位陽極分極曲線은 Fig. 3과 같다. 自然電極電位인 낮은 電位領域에서부터 貴한 電位領域으로 陽極電位가 變함에 따라 活性態, 不動態, 및 過不動態의 세가지 陽極狀態가 存在한다. 마찬가지로 위와 同一한 溶液 및 스캔速度에서 페라이트계 스테인레스鋼의 動電位陽極 分極을 그려보면 Fig. 4와 같은 結果를 얻었다. Fig. 3의 오스테나이트계 스테인레스鋼의 分極曲線을 페라이트鋼과 비교하기 위하여 Fig. 4 위에 点線으로 表示하였다. 이 그림은 오스테나이트鋼의 電流密度가 活性 및 不動態領域에서 대략 페라이트鋼의 1/10정도의 낮은 값이 됨을 보여주고 있다. 이제부터 스캔速度, 鹽素이온濃度, 試片表面의 研磨度 및 敏感化處理등이 孔蝕電位에 미치는 影響에 대하여 項目別로 살펴보기로 한다.

1) 스캔速度의 影響

다음 Fig. 5는 N/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液중에서 스캔速度를 50, 150 및 500mv/min 로 다르게 해주었을 때 오스테나이트鋼 陽極의 動電位分極曲線을 보여준 것이다. 스캔速度가 느릴수록 Active peak 및 Passive minimum

의 電流密度가 減少하며 過不動態電位値는 약간 貴한 값으로 된다.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液중에서의 過不動態電位는 酸素發生에 起因된 것이며 스캔速度에 따라 그 값의 變動이 있다고 하더라도 孔蝕은 發生하지 않는다. 반면 鹽素이온이 共存할 경우 過不動態電位는 현저히 낮아지면서 孔蝕이 發生하기 때문에 이 電位値를 孔蝕電位라고 한다. N/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+N/10NaCl 溶液중에서 페라이트鋼의 孔蝕電位에 미치는 스캔速度의 影響을 보면 Table 1 과 같다.

Table 1. Effect of scan rate on pitting potential in ferritic stainless steel in N/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+N/10 NaCl solution.

Scan Rate (mv/min)	Pitting Potential (V vs SCE)
25	0.25
50	0.30
150	0.35

孔蝕電位는 스캔速度가 빨라짐에 따라 貴電位쪽으로

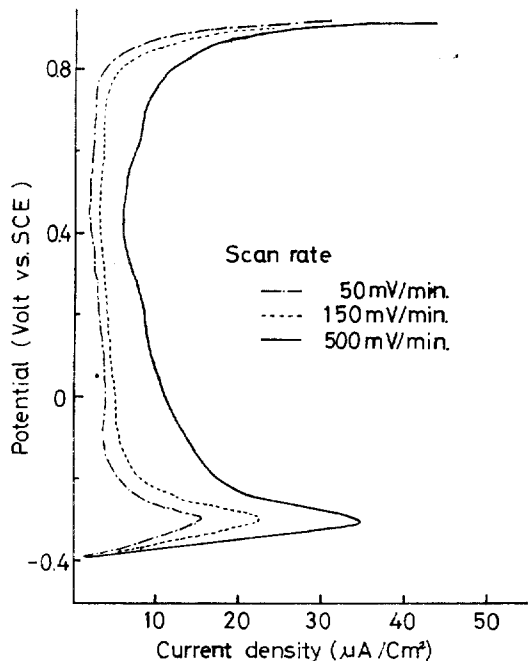


Fig. 5. Effect of scan rate on anodic polarization curve in N/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

移動함을 볼수 있다.

2) 염소이온濃도의影響

卑電位에서부터 過不動態領域까지 오스테나이트鋼을 分極시킬 때 鹽素이온이 存在하지않는 溶液과 存在하는 溶液의 分極曲線을 比較하여 보면 Fig. 6과 같다.

Fig. 6에서는 過不動態電位를 지나고나서 스캔方向을 反對로 계속 스캔링시의 分極曲線도 나타내주었다. 鹽素이온이 存在하는 溶液중에서의 分極曲線의 特徵은 다음 두가지로 要約할 수 있다.

- (1) 過不動態電位값이 卑電位 方向으로 變하면서 孔蝕이 發生함. (孔蝕電位)
- (2) 電位反轉시에 히스테리시스(Hysteresis) 特性의 出現

Fig. 7 (a) (b)는 N/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+N/10 NaCl 溶液中에서 50mv/min의 스캔速度로 分極시켰을 때 發生한 孔蝕의 모양을 보여주는 것이다.

N/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液중에서 NaCl의 含量을 점차 增加시켰을 때 韋라이트鋼에 孔蝕이 發生하는 電位와 히스테리시스曲線을 보면 Fig. 8과 같다. 이 曲線들에 의하면 鹽素이온濃도가 增加함에 따라서 孔蝕電位는 점차 낮

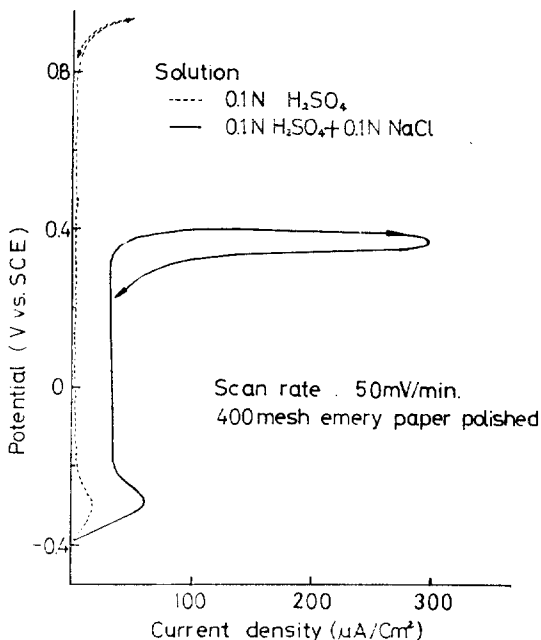


Fig. 6. Cyclic E-I diagram of austenitic stainless steel—: in N/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>···: in N/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + N/10 NaCl (Scan rate; 50mv/min 400 mesh emery paper polished)

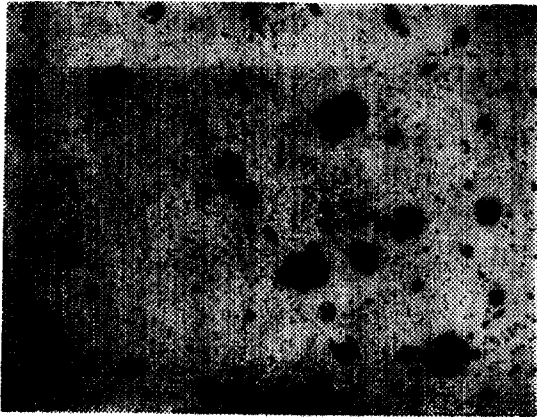
은 값을 갖게되고 히스테리시스 特性은 더욱더 顕著하게 나타난다.

Table 2.는 오스테나이트 및 웨라이트鋼의 孔蝕電位가 N/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液중 NaCl 濃度增加에 따라 150mv/min.의 스캔速度에서 어떻게 變하는가를 보여준 것이다.

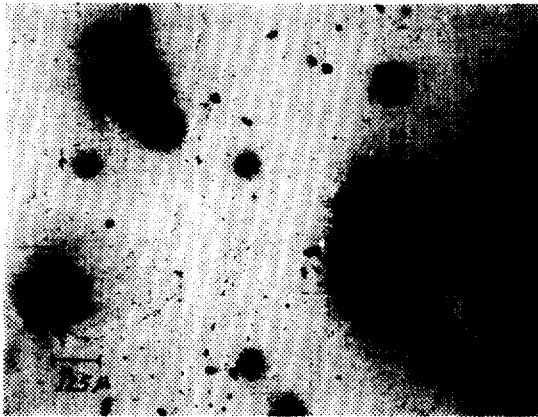
Table 2. Pitting potential of stainless steels in various chloride concentration in N/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sol.

(scan rate 150mv/min, V vs. SCE)

concentration of NaCl	0	N/10 NaCl	N/2 NaCl	1N NaCl
kind of steel				
Austenitic stainless steel	0.84V	0.66V	0.26V	0.17V
Ferritic stainless steel	0.76V	0.35V	0.06V	-0.09V



(a) Austenitic stainless steel.



(b) Ferritic stainless steel.

Fig. 7. Pitting of stainless

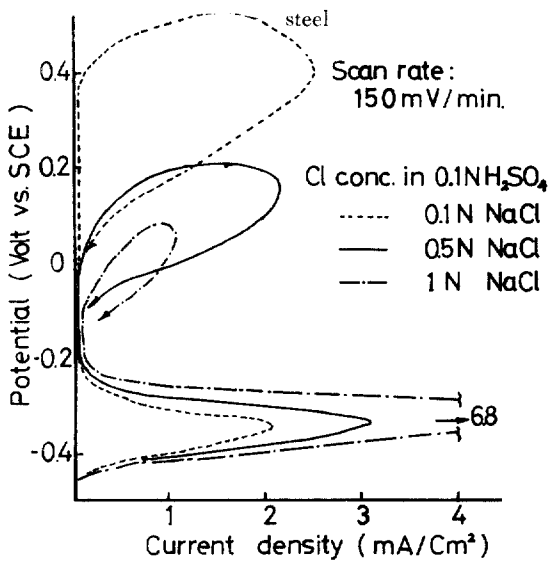


Fig. 8. The effect of chloride concentration on potentiokinetic E-I diagram

오스테나이트鋼에 있어서도 濃度を 增加시켜줌에 따라 孔蝕電位는 계속 떨어지게 된다.

3) 敏感化處理에 의한 影響

燒鈍하여 使用한 試片중의 一部는 650°C에 加熱하여 敏感化處理를 行하였다. Fig. 9는 30분동안 敏感化處理된 靑라이트鋼의 금속현 微鏡사진이다.



Fig. 9. Microstructure of sensitized ferritic stainless steel

이 사진에서 粒界에 크롬炭化物이 析出된 것을 알 수 있다.

N/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+N/10 NaCl溶液중에서 150mv/min의 스캔速度로 分極시킬 때 孔蝕電位는 敏感化處理時間에 따라 다음 Table 3.과 같이 變하였다.

Table 3. Effect of sensitizing time on pitting potential (scan rate 150mv/min, V vs. SCE)

kind of steel	sensitizing time (min)			
	0	30	60	90
Austenitic	0.66V	0.48V	0.43V	0.33V
Ferritic	0.35V	0.11V	-0.05V	-0.07V

오스테나이트 및 靑라이트鋼 모두 敏感化處理에 의하여 孔蝕電位는 活性域으로 變함을 알 수 있다. 이들 鋼들은 또한 Fig. 10에서 보는 바와같이 敏感化에 의하여 增加된 分極電流密度를 갖는다.

4) 表面研磨度의 影響.

오스테나이트鋼의 表面研磨狀態를 다르게 研磨하여 주었을 때 N/10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+N/10 NaCl 溶液中 스캔速度 50mv/min로 分極시켜 얻은 孔蝕電位값을 Table 4.에

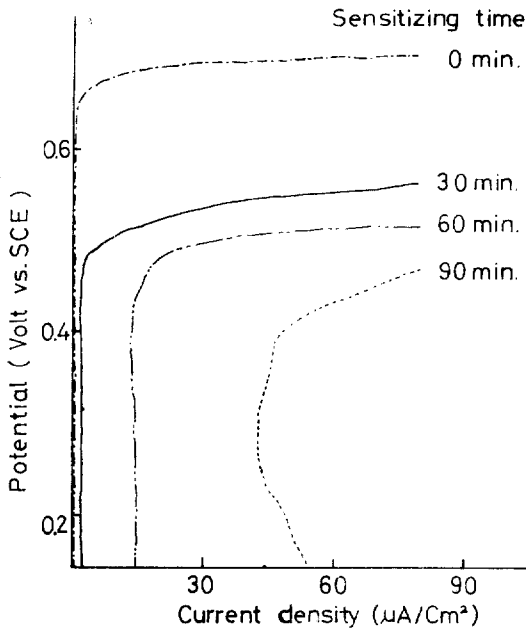


Fig. 10 Effect of sensitizing on potentiokinetic E-i curve.

보였다.

Table 4. Effect of surface roughness on pitting potential

Degree of polishing	pitting potential (V vs SCE)
0.03µ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> polishing	0.59
0.5µ Diamond dust polishing	0.53
10µ Diamond dust polishing	0.44
400mesh emery paper grinding	0.36

試片의 表面研磨度가 微細할수록 孔蝕電位는 높은 값을 보이며 表面이 거칠수록 孔蝕電位는 낮아져서 孔蝕의 發生이 容易하게 된다.

Fig. 11은 오스테나이트鋼에 發生한 孔蝕의 모양을 더욱 확대시켜 본 것이다. 이와같은 형상의 핏트(Pit) 形態가 가장 典型的인 것으로 中央部가 깊숙히 侵蝕되어 있고 그 주위에 鮮명한 表面 그리고 가장 外側에는 거스름직한 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 酸化皮膜이 存在한다.

#### 4. 結 論

動電位 陽極分極法을 이용하여 鹽素이온을 含有한 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中에서 스테인레스鋼의 孔蝕電位에 미치는

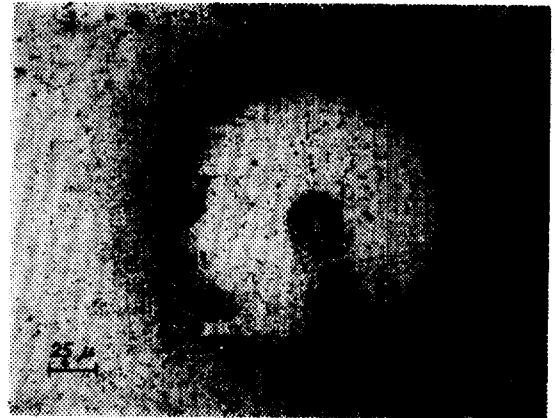


Fig. 11 Pitting morphology of austenitic stainless steel.

몇가지 因子들의 影響을 調査하여 본 결과 다음과 같은 結論을 얻었다.

- 1) 黃酸水溶液중 鹽素이온濃度의 增加는 스테인레스鋼의 孔蝕電位를 活性值(낮은 값)로 變化시킨다.
- 2) 電位의 스캔速度는 孔蝕電位에 큰 影響을 주며 스캔速度가 빠를수록 測定된 孔蝕電位는 貴한 값으로 移動한다.
- 3) 650°C에서의 敏感化處理는 孔蝕電位를 活性方向으로 낮추어준다.
- 4) 表面研磨狀態가 微細할수록 孔蝕電位는 貴한 값을 갖는다.

#### 後 記

이 研究는 1973年度 韓國腐蝕學會 研究獎勵金에 의하여 이루어진 것입니다. 이와같은 後援을 하여주시는 學會 會長團任員들께 感謝드립니다. 또 이 研究를 遂行하는데 여러가지로 協助하여주시는 韓國科學技術研究所 金屬材料研究室 및 材料試驗室의 여러분에게 아울러 謝意를 表하는 바입니다.

#### 參 考 文 獻

- 1) A. Hickling, Trans. Faraday Soc., **38**, 29(1942)
- 2) W. Schwenk, Corrosion Science, **5**, 245(1965)
- 3) J. Horvath and H. H. Uhlig, J. Electrochem. Soc., **115**, 791(1968)
- 4) M. Pourbaix, Corrosion, **26**, 431(1970)
- 5) H. P. Leckie, J. Electrochem. Soc., **117**, 1152

- (1970)
- 6) M. S. Walker and I. C. Rowe, *Corrosion*, **25**, 47 (1969)
- 7) J. E. Reinhoehl, F. H. Beck and M. G. Fontana, *ibid.*, **26**, 141(1970)
- 8) B. E. Wilde. *ibid.*, **28**, 283(1972)
- 9) P. E. Morris and R. C. Scarberry, *ibid.*, **28**, 444 (1972)
- 10) N. D. Greene and R. B. Leonard, *Electrochim. Acta*, **8**, 173(1973)
- 11) A. Broli, H. Holtan and M. Midgo, *Br. Corros. J.*, **8**, 173(1973)
- 12) S. Brenner, *J. Iron and Steel Inst.*, **135**, 101 (1973)
- 13) H. P. Leckie and H. H. Uhlig, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1262(1966)
- 14) M. Prazak, *Corrosion*, **19**, 75t(1963)
- 15) N. D. Tomashov, G. P. Chernova and O. N. Marcova, *ibid.*, **20**, 166t(1964)
- 16) Z. Szklarska-Smialowska and M. Janik-Czachor, *Br. Corros. J.*, **4**, 138(1969)
- 17) T. Suzuki and Y. Kitamura, *Corrosion*, **28**, 1 (1972)