

한국부식학회지
Journal of the Corrosion Science Society of Korea
Vol. 8, No. 2, June, 1979

< 研究論文 >

黃銅의 脫亞鉛現象에 미치는 添加元素의 影響

尹勝烈·李秀完·宋振泰
漢陽大學校 工科大学 材料工學科
(1979. 3. 17 接受)

Effect of Additive Alloying Element on the
Dezincification of Brass

S. R. Yoon · S. W. Lee · J. T. Song
Dep't of Materials Eng., College of Eng., Hanyang University.
(Received March 17, 1979)

Abstract

Dezincification phenomenon of 70% Cu-30% Zn brass containing small amounts of Sn (<1.7%) has been studied in 0.5M acidic chloride solutions. All the specimens used were prepared originally from electrolytic copper and zinc and chemical grade tin. Recording of potentiodynamic polarization curves and examination of the microstructure for the specimens in various conditions were main experimental techniques. Potentiodynamic polarization curves thus obtained revealed that 7/3 brass could initially be dezincified either by selective dissolution of zinc or by copper redeposition mechanism depending on the electrode potential. Experimental results showed that addition of small amount of tin (from 0.74% up to 1.76%) to 7/3 brass could inhibit dezincification in case the copper redeposition mechanism holds. This was found to be possible through that the added tin promotes hydrogen evolution reaction on the brass and this h. e. r. competes with copper redeposition retarding the latter. In other words, dezincification in 7/3 brass is replaced to general corrosion by the addition of small amounts of tin.

Microscopic examinations for the specimens which had been subjected to potentiostatic polarization at given potentials showed that the well-defined dezincified layer could only be developed at elevated temperature (90°C), and in case the dezincified copper layer had already formed on the electrode surface.

It was found through the microscopic examination of the dezincified specimen that the dezincification front occurred in 7/3 brass was protruding along the grain boundaries in the brass matrix, indicating the latter was serving as a diffusion channel for the outgoing zinc atom to the electrode/solution interface.

1. 서 론

황동은 기계적 熱의 성질이 condenser tube용으로 적합하여 海水 및 淡水를 사용하는 熱交換器에 널리 사용되고 있는데 한가지 단점은 表面에 多孔性 붉은 구

리층을 남기는 脫 아연현상이 일어나 장기간 방치되었을 때 마침내는 靑성을 잃게 되므로써 管内의 水壓이 변동될 경우 管壁이 쪼개지거나 구멍이 뚫리는 腐蝕事故가 적지않게 일어나고 있는 점이다.¹⁾
또 황동관을 생산하는 가공공장에서 最終酸洗時에

이러한 脫 아연 현상이 자주 발견되어 完製品이 생산되기 직전에 不良品이 나오게 되는 에로점도 경험되고 있다고 한다.

이러한 황동의 탈아연 현상은 ① 아연의 선택적 용해에 의한 구리의 잔류, ② 아연과 구리가 동시에 용해된 뒤 구리의 재석출, 이상 두가지 相衡되는 反應機構로 설명되어 왔으며 최근에 미국 NACE 연구장려금으로 체계적인 연구가 진행되어²⁾ 광범위한 문헌조사와 실험을 병행한 결과 탈아연층의 생성은 위의 두가지 메카니즘중 어느 하나로만 진행되는 것이 아니라 電極電位와 pH에 따라 事例別로 그 메카니즘이 달라질 수 있다는 사실이 밝혀진바 있다.

한편 황동제조과정 중 불순물로 들어가게 된 Sn, As 등이 탈아연 현상을 크게 억제하는 사실이 경험적으로 발견되어 admiralty metal, inhibited admiralty metal, Naval brass 등과 같은 새로운 합금재료가 이미 商品化되어 있는데 이들 소량의 첨가원소가 어떠한 원리에 의하여 탈아연 현상을 억제 시키는지에 관하여는 그렇게 자세히 밝혀져 있지 않으며¹⁾ 오직 As 첨가에 대한 Lucey의 연구³⁾가 특특할 뿐 아직도 金屬의 腐蝕問題 研究者들에게는 관심의 대상이 되고 있다.

본 연구는 위와 같은 배경하에 황동의 탈아연 현상에 미치는 Sn의 영향을 검토하고자 수행된 것이다. 현재 가장 많이 사용되는 황동의 종류는 공칭 7/3 황동과 6/4 황동인데 연구에 사용된 시편은 70% Cu-30% Zn 황동에 Sn 함량을 1.76% 이내에서 변화시킨 것으로 저자의 실험실에서 직접 제조하여 사용하였다. 위와 같은 7/3 조성을 택한 이유는 7/3 황동이 α 相만의 單一相으로 되어 있어서, 비록 더욱 많이 쓰이기는 하나 $\alpha + \beta$ 의 2相제료인 60% Cu-40% Zn 황동보다는, 소량의 첨가원소의 영향이 더욱 뚜렷하게 나타나지 않을까 생각되었기 때문이다. 또한 商品화된 admiralty metal이 7/3 황동에 Sn 함량이 1.2% 이내로 되어 있어서 研究의 活用性도 기대되었었다.

한편 실험은 海水의 주성분인 Cl^- 이온이 들어 있는 여러가지 부식환경 내에서 시편의 動電位 分極特性을 조사하고 탈아연층의 현미경 조직을 관찰하는 방향으로 계획하였다.

2 실험

2-1. 시편의 제조

시편은 전해동, 전해아연, 一級試藥用 Sn을 사용하여 제조하였으며 최종 電極用 시편이 만들어지기까지의 과정은 아래와 같다.

먼저 No. 2 흑연도가니에 所定量의 전해동을 넣고 1140°C로 유지된 muffle爐 내에서 일정시간 동안 용해한 후 爐 밖에서 鋼棒으로 熔湯을 저어주면서 전해아연을 가하였다. 1080°C에서 3분동안 均質化를 위한 가열을 계속한 후 역시 爐 밖에서 제일 마지막으로 Sn을 첨가하고 1100°C에서 1분동안 재가열한 뒤 600°C로 예열된 金型에 casting하여 棒型의 합금을 만들었다. 이때 용해 및 주입온도는 $\pm 20^\circ C$ 이내에서 항상 일정하도록 주의하였다. 이렇게 얻은 合金棒 棒頭를 선반으로 얇게 깎아내어 표면의 주조 scale을 제거한 뒤, 원통형 국산 경질 유리내에 진공처리하면서 封入하고 650°C에서 1주일간 annealing시켜 均質化처리한 다음 일정한 크기로 잘라 cold rolling \rightarrow hot rolling \rightarrow cold rolling의 단계를 거쳐 두께 약 3.45mm의 disc型 시편을 만들고 704°C에서 30분간 최종 annealing하여 grain size를 조절하였다. 위의 가공과정은 다수의 電極用 시편을 만들고자 한때에도 필요하였지만, 한편 시판 황동에 유사한 가공도를 부여한다는 점과, 後日의 研究를 위하여 加工度에 따르는 현미경 조직이 다른 시편을 한꺼번에 얻자는 목적하에서도 수행된 것이다.

이렇게 얻은 소형 전극용 시편에 파복된 결선을 남뺀 뒤 국산 homaica와 이에 따르는 경화제를 써서 mounting하고 결선이 용접된 면의 정반대 쪽을 鏡面이 되도록 1000Cw까지의 silicon carbide 연타지를 써서 연마한 뒤 부식용액에 노출될 겉보기 면적이 $0.5 \times 1cm$ 되도록 기타 부분은 위와같은 homaica로 絕緣하였다.

모든 시편의 노출면은 종류수와 에틸알콜의 순서로 세척하고 dessicator에 보관하였다가 사용하였다.

Table 1은 실험실에서 제조한 위의 시편들의 화학분석결과를 나타낸 것이다. 시편의 화학분석은 Kolthoff 등⁴⁾에 따라 Cu는 Iodometry 방법으로, Sn은 重量法을 사용하여 SnO_2 로 측정하였고 Zn은 분석하지 않은채 잔여분으로 취급하였다.

2-2. 실험방법

Fig. 1은 분극곡선 측정을 위하여 사용된 실험장치

Table 1. Chemical analyses for the specimens used

Group	Cu(w/o)	Sn(w/o)	Zn(w/o)
1	68.91	0	remainder
2	69.61	0.358	"
3	68.83	0.523	"
4	68.76	0.744	"
5	68.34	1.043	"
6	69.62	1.760	"

이다. Pyrex 유리로 만든 H型 cell(A)는 좌우 원통형 용기의 용량이 약 750cc 및 150cc인 것으로 가운데 sintered glass를 부착하여 작용전극(시편, B)이 들어갈 칸의 용액과 coil형 Pt 보조전극(C)이 들어갈 칸의 용액이 실험도중 섞이는 것을 방지한 것이다. H型 cell의 작용전극 칸에는 시편과 salt bridge (D)가 tapered joint를 통하여 들어가게 정리하고 salt bridge 끝은 될수록 시편에 가깝게 설치하였다.

실험은 부식용액을 교반하지 않은채 용액내의 용존 산소를 제거한 상태에서 수행하거나 필요에 따라 대기 분위기하에서 수행하였는데 용액내의 용존산소를 최소한도로 조절하고자 할 때에는 시편을 부식용액내에 설치하기 전에 pyrogallol 용액층을 2차 통과시킨 정제된 N₂ 가스를 1시간 동안 bubbler (E)를 통하여 용액속에 넣어 넣었고 부식전위 측정과 분극실험시에는 용액위로 가스를 흘려보내 대기중의 산소가 침입될 우려가 없도록 하였다. 전위측정에 쓰일 기준전극 (F)는 표준 Calomel 전극이고 salt bridge 및 기준전극이 들어간 용기는 모두 부식용액과 동일한 용액으로 채웠다. 앞으로 나타나는 전위값은 모두 이 표준 Calomel 전극 (SCE)에 대하여 읽은 값이다.

다른 언급이 없는한 초자계 용기들은 모두 항온조 (G)내에 설치하여 원하는 일정온도로 유지시켰다.

분극실험은 먼저 potentiometer (PM)로 시간에 따라 부식전위를 측정한 뒤 시편을 부식용액에 담근 후 1시간이 되면 Fig.1의 전기회로와 같이 potentiostat (PS), low frequency oscillator (LO), XY recorder

(XYR)를 사용하여 원하는 電位走査速度에서 동전위 분극곡선을 측정하였다. Fig. 1의 외부전기회로에 나타난 Keithly Electrometer (KM)는 XY recorder에 나타나는 전류값을 점검해 보기 위하여 설치하였는데 이때 meter의 내부저항은 항상 10Ω인 상태로 고정시켰다.

한편 탈아연 현상을 금속현미경으로 확인하기 위하여 potentiostat로 시편의 전위를 일정한 값에 고정시켜 놓고 탈아연층의 형성여부를 조사하였다. 이때는 Fig. 1과 유사한 별개의 cell에서 용액의 온도를 90±2°C로 높이고 magnetic stirrer로 용액을 교반하면서 장시간 반응을 시켜야만 탈아연 여부를 측정할 수 있을 정도의 탈아연층이 생성되곤 하였다.

별다른 언급이 없는한 모든 부식용액은 NaCl과 HCl을 기본시약으로 사용하여 Cl⁻ 이온이 0.5M, 용액의 이온강도(ionic strength)가 0.5되게 고정시킨 것을 사용하였고 용액은 一級試藥과 증류수를 써서 만들었다.

3. 실험결과 및 검토

Fig. 2는 용존산소를 제거한 0.5M NaCl(pH=4) 용액내에서 Sn 함량에 따라 측정된 전형적인 동전위 분극곡선의 모양을 몇가지 나타낸 것이다. Table 2에는 이들의 electrochemical parameter들을 모아 놓았다.

電位走査는 낮은(active) 전위로부터 높은(noble) 쪽(이하 정방향이라 약칭함)으로 시작하였다가 +1000mV 근처에서 다시 낮은 전위 쪽(이하 역방향이라 약칭함)으로 逆이동시킨 것이며 電位走査速度는 250mV/min이었다. 이러한 측정은 본 연구실에서 제조한 황동시편의 개괄적인 분극 특성을 문헌에 나타난 예와 비교해 보며 이로부터 연구의 방향을 설정하기 위하여 시도되었었는데 기대하였던 바대로 흥미있는 사실이 많이 나타났다. Sn 함량이 0%인 경우를 예로하여 검토해 보면 정방향으로 전위주사를 하였을때 전위가 아주 낮은 범위에서는 극소량의 전류가 흐르다가 -200mV 근처에서 산화전류(anodic current)가 급격히 증가하기 시작하여 +20mV 근처에서 제 1차 不動態化 현상이 일어나고 있으며, 전위가 높아짐에 따라 +100mV 근처에서 다시 산화전류의 증가를 보이며 이 1차 부동태화 피막이 계속 발달하지 못하고 새로운 산화반응이 전극표면에서 일어나고 있음을 알려주고 있다.

그러나 +100mV~+170mV에서의 전류 크기로 보아 이 새로운 산화반응의 속도는 그렇게 빠르지 않다는 것을 알 수 있으며 +170mV에서 제 2차 부동태화 현상이 일어나고 전위가 더욱 높아짐에 따라 +370mV 근처에서 다시 완전한 anodic peak가 나타나고 있다.

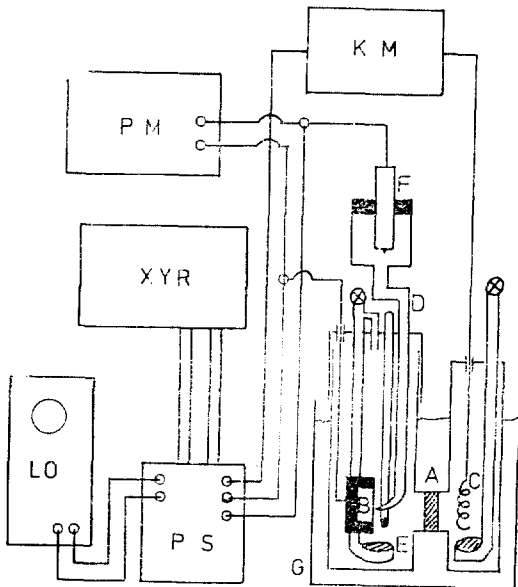


Fig. 1. A schematic drawing of experintal set-up.

Table 2. Electrochemical Parameters for the Potentiodynamic polarization curves in Fig. 2

w/o	Corrosion Potential*	Forward Sweep				Backward Sweep	
		1st Peak		2nd Peak		Potential	Current density
		Potential	Current density	Potential	Current density		
0	-280	+20	36	+170	15	-180	-27
0.36	-332	-10	63			-190	-50
0.52	-343	-50	52			-180	-71
0.74	-288	-50	60			-185	-65
1	-282	-40	62	+90	50	-210	-49

* after 1hr immersion. All the potential values in mV vs. SCE and current density in mA/cm²

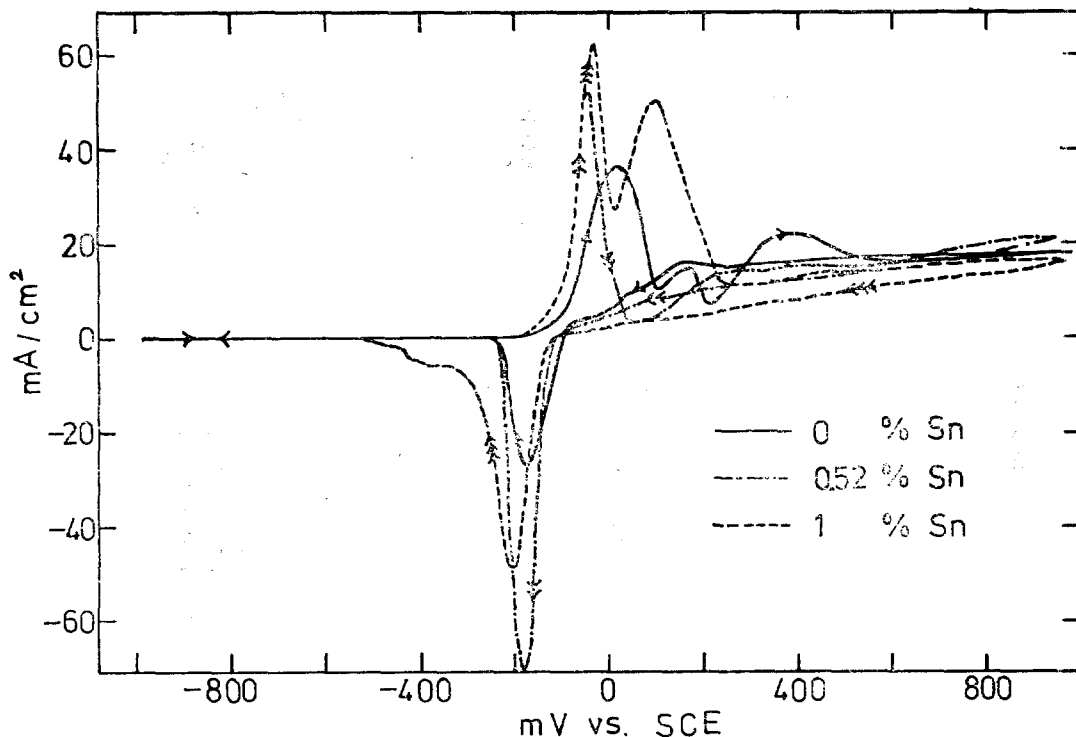


Fig. 2. Potentiodynamic polarization curves for 70Cu-30Zn brass containing various amounts of Sn in 0.5M NaCl solutions, pH of which 4, with scan rate 250mV/min. Arrow marks indicate the direction of potential sweep.

역방향으로 전위주사를 하였을 때에는 정방향 때의 경우보다 분극특성의 변화가 별로 없고, +150mV 정도까지는 정방향 전위주사시에 생성되었던 부동태화 피막에서의 산화반응임을 뜻하는 산화 전류가 완만하게 감소를 보이며 흐르다가, +150mV부터는 어떠한 환원반응 속도가 급격히 우세하게 되기 시작하여 이 환원전류의 상쇄효과에 의한 산화전류의 다소 급격한 감소가 일어나고 있는듯 하며 환원반응속도(환원전류)는 -180mV에서 peak를 이루었다가 전위가 낮아짐에 따

라 곧 감소하여 -300mV부터는 다시 극소량의 전류만을 나타내고 있다.

이상과 같이 1 cycle의 전위주사를 끝낸 시편을 부식용액에서 꺼내어 보면, 0% Sn의 시편이나 Sn이 첨가된 시편 모두, 시편 표면은 붉은 구리색 층으로 완전히 덮혀 있었는데 이 물질이 Cu 이외에 다른 물질이라고는 생각할 이유가 없어서 정밀한 X-선 분석등은 하지 않았다. 소량의 Sn이 첨가된 경우에는 Fig. 2와 Table 2에서 볼 수 있는 바와같이 제 1차 부동태화 전

위가 낮은 전위 방향으로 이동하고 있으며 해당 peak 전류밀도도 1.5배 이상 증가 현상을 보이고 있다. 또 역방향 전위주사시의 환원 peak 전위는 Sn 첨가에 따라 별 변동이 없으나 전류밀도는 역시 거의 2배 이상에 달하고 있다.

특히 현저한 사항은 1% Sn을 첨가한 경우를 제외하고는 2차 부동태화 peak가 나타나지 않고 3차 peak는 Sn이 들어있는 시편에서 전혀 나타나지 않는 것으로서 현재로서는 그 이유를 알 수 없지만 이는 7/3 황동에 가하여진 소량의 Sn이 황동의 산화반응 및 부동태화 형성에 중요한 역할을 하고 있음을 뜻한다.

한편 부식전위는 0.36 및 0.52% Sn group의 시편에서 시편에 따라 다소 낮은 전위 쪽으로 이동하는 경향을 보인 것이 있었으나 대체로 Sn이 첨가되어도 7/3 황동에 비하여 큰 변화가 없었고(Table 2 참조) Fig. 2에서 볼 수 있는 바와같이 정방향 전위주사시 산화전류가 최초로 증가하기 시작하는 전위에 가까이 위치하고는 있으나 아직도 극소전류가 측정되는 범위에 있었다.

여기에서 덧붙일 사실은 그림으로는 나타내지는 않았으나 정방향으로의 전위주사를 산화전류가 급격히 증가하기 시작하는 전위보다 낮은 곳에서(예를 들어 0% Sn 곡선에서 환원전류의 peak 전위에 해당하는 -180mV) 중지하고 곧 역방향으로 전위주사를 계속할 경우 -180mV에 나타났었던 환원 peak는 거의 사라져 버리는 것을 관찰할 수 있었다. 또 정방향 전위주사를 이제 산화전류가 급격히 증가하는 전위 범위 내까지 도달하였다가 역방향으로 전위주사시킨 시편에서는 환원전류가 나타나기 시작하는 -100mV부터 표면에 붉은 구리층이 석출되는 것을 확인할 수 있었고 환원전류의 peak가 나타나는 전위에서는 시편 표면의 붉은 구리층이 더욱 뚜렷하였다.

이러한 현상은 Sn이 들어간 황동에서도 공통적으로 관찰된 사실인데 이로 미루어 보아 역방향 전위주사에 나오는 환원 peak는 정방향 전위주사시에 제 1차 부동태화 전위 이전에서 생성되었던 산화반응 생성물의 Cu로의 환원에 해당되는 것이라고 생각할 수 있겠다.

황동/0.5M Cl⁻系에서 생각할 수 있는 주요한 전극반응들 및 이들의 평형전극 전위는 Pourbaix⁵⁻⁶⁾의 Eh-pH 도표를 참고로 할 때 Table 3과 같다. 여기에서 평형전극전위 값은 SCE에 대하여 환산한 것이며 SCE의 값은 +241mV(vs. SHE)로 취하였다.

기타 모든 기호들은 常用의 의미로 쓴 것이다.

이상의 전극반응들을 참고로 하여 Fig. 2의 분극특성

Table 3. Electrode reactions and their equilibria involved in Cu-Zn/0.5M Cl⁻ system. All Potentials are expressed with respect to SCE.

Reactions and Equilibria	Equation No.
$Cu^{+2} + 2e = (Cu-Zn)$	
$E = 0.096 - 0.0295 \log(a_{Cu}/a_{Cu^{+2}})$	(1)
$Cu_2O + 2H^+ + 2e = 2(Cu-Zn) + H_2O$	
$E = 0.230 - 0.0591pH - 0.0591 \log a_{Cu}$	(2)
$CuCl + e = (Cu-Zn) + Cl^-$	
$E = -0.117 - 0.0591 \log(a_{Cu} \cdot a_{Cl^-})$	(3)
$2CuCl + H_2O = Cu_2O + 2Cl^- + 2H^+$	
$\log a_{Cl^-} = -5.82 + pH$	(4)
$CuCl + Cl^- = CuCl_2^-$	
$\log a_{CuCl_2^-} = -1.19 + \log a_{Cl^-}$	(5)
$Cu^{+2} + 2Cl^- + e = CuCl_2^-$	
$E = 0.254 - 0.0591 \log(a_{CuCl_2^-}/a_{Cu^{+2}} \cdot a_{Cl^-})$	(6)
$Cu^{+2} + Cl^- + e = CuCl$	
$E = 0.325 - 0.051 \log(1/a_{Cu^{+2}} \cdot a_{Cl^-})$	(7)
$Zn^{+2} + 2e = (Cu-Zn)$	
$E = -1.004 - 0.0295 \log(a_{Zn}/a_{Zn^{+2}})$	(8)
$2H^+ + 2e = H_2$	
$E = -0.241 - 0.0591pH - 0.0295 \log P_{H_2}$	(9)
$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	
$E = 0.987 - 0.0591pH - 0.0147 \log(1/P_{O_2})$	(10)

을 음미해 보면 다음과 같다.

Fig. 2의 실험조건에서는 용액이 N₂ 분위기 하에 있으므로 식 (10)의 산소환원 반응은 무시할 정도이다.

또 pH=4이므로 a_{H⁺} ≈ 10⁻⁴로 놓고 계산하면 실험용 기내의 初期 P_{H₂} < 1atm임을 고려할 때 식 (9)의 수소이온 환원은 -241mV 보다 다소 높은 전위까지에서도 가능하다고 볼 수 있다.

한편 부식용액 내의 전극/용액 界面에는 부식전위를 측정하는 동안 용해되었을 Zn⁺² 이온이 소량 포함되어 있을 것이 예상되는 데 이 Zn⁺²의 활동도 및 황동 내에서의 Zn의 활동도가 평형 전극전위값에 큰 영향을 미치지 않는다고 가정한다면 식 (8)로부터 Fig. 2의 全電位 범위에서 Zn의 용해가 일어날 것이라고 생각할 수 있다.

식 (1) 또는 식 (1)과 (6)이 결합된 표현으로부터 황동 내에서의 a_{Cu}가 1보다 클 경우 동일한 Cu⁺² 또는 CuCl₂⁻ 농도에서는 Cu⁺²/Cu-Zn의 평형전극전위가 Cu⁺²/Cu의 평형전극전위보다 낮을 (active) 것이 예상된다. 따라서 황동에서 용해된 Cu는, 試片의 전위가 같을 때에는, 곧 금속 Cu로 석출될 가능성이 있다.

Cu에 관련된 전극반응들에 대하여는 이미 Sugawara와 Shimodaira⁷⁻⁹⁾가 많은 연구를 하여 놓았다. 이들은 공기로 포화된 NaCl 용액 내에서 Cu 및 Cu-Zn 합금의 동전위 분극곡선을 측정하고 E_h -pH 도표와 전자회절 방법을 이용하여 분극특성의 물리적 의미를 고찰한 바 있다. 이들의 결론에 의하면 α 황동의 양극(anodic) 분극곡선은 Cu와 유사한 거동을 나타내며 Cu의 산화로 생성된 CuCl이 H_2O 와 반응하여 Cu_2O 를 형성하고 모든 부동태화는 이렇게 형성된 Cu_2O 에 기인하는 것이라고 주장하고 있다. Sugawara 등의 data와 Fig. 2의 분극특성을 비교해 보면 실험조건의 차이에 의한 peak 전위의 위치와 전류밀도의 크기등이 차이가 있기는 하나 양극(anodic) 분극곡선의 형태는 거의 비슷한 모양을 나타내고 있었다. 따라서 Sugawara 등의 해석을 참고로 하며 Fig. 2의 양극분극특성의 물리적 의미를 검토해보면 정방향 주사시 처음으로 산화전류가 증가하기 시작하는 부분에서는 식 (3)과 (1)의 산화반응이 관련되어 있다고 생각할 수 있고(따라서 식 (5)와 (7)도) 1차 부동태의 형성은 식 (4)로 대표할 수 있으며, 정방향 주사시 전위가 높은 방향으로 증가함에 따라 생기는 산화전류의 변화는 CuCl과 Cu_2O 의 안정도가 전극 표면에서의 전위, pH, Cl^- 이온농도에 따라 달라지게 되어 (식 (3)~(7) 참조) 나오게 된 결과이라고 생각할 수 있다.

이상으로부터 Fig. 2의 낮은 전위 범위에서 나타나는 작은 전류는 Zn의 용해에 관한 전류, i_{Zn} 과 수소이온의 환원에 관한 전류, i_H 가 복합된 것이고 정방향 전위주사시 산화전류가 최초로 증가하기 시작하는 전위 범위에서는 Cu의 산화에 관련된 전류, i_{Cu} 는 물론 i_{Zn} 도 포함되어 있을 것으로 판단된다. 본 연구에서는 i_{Cu} 가 무엇에 해당되는지 실험으로 확인하려고 하지는 않았다. 이상과 같은 추론은 Pickering과 Byrne¹⁰⁾의 실험결과를 참조하고 더욱 心證이 굳어졌는데 이들은 pH 5의 Na_2SO_4 용액내에서 황동합금의 정전위 용해실험을 하고 용해되어 나오는 Zn^{+2} 와 Cu^{+2} 를 atomic absorption spectrophotometer로 분석한 결과 α 황동의 경우 낮은 (active) 전위에서는 Zn이 선택적으로 용해되는 전위범위가 있고 어떤 임계전위 E_c 이상에서는 Cu가 Zn의 거의 2 배의 속도로 동시에 용해된다는 사실을 발견하였다.

탈아연 현상의 촉진은 아연과 구리의 용해 정도에 좌우될 것이고 이들의 용해속도는 용액의 pH에 크게 좌우될 것이 예상되어서 용액의 수소이온 농도를 증가시키며 동전위 분극특성을 조사하였다.

Fig. 3은 이러한 뜻에서 얻은 pH 변화에 따르는 0%

Sn의 전형적인 동전위 분극특성을 나타낸 것이다. pH는 Cl^- 이온농도를 0.5M로 고정한 상태에서 HCl을 가하여 조절하였고 용존산소도 전과같이 제거하였다. Fig. 3을 검토해 보면 pH가 1.4까지 증가함에 따라 1차 부동태화 peak 전위의 위치 및 역방향 주사시의 환원 peak의 전위는 별 변동이 없고 해당 전류의 증가만을 약간 보이고 있으며 pH가 0.85로 증가할 경우 1차 부동태화 전위는 낮은 전위방향, 환원 peak의 전위는 높은 전위방향으로 이동하고 전류의 크기는 대폭 증가를 보이고 있다.

특히 뚜렷한 사항은 pH=4에서는 미미하였던 H_2 가스의 발생이 pH 1.4 이상의 경우에서는 크게 일어나고 있으며(active 전위에서의 환원전류 증가) 정방향 주사시 산화전류가 증가하기 시작하는 전위도 낮은 전위방향으로 이동하여 이 결과 극소전류가 나타나는 전위범위가 줄어들고 있다. 또 pH=0.85의 경우에서 역방향주사시 시편 표면의 붉은 구리층은 +80mV부터 눈에 띄기 시작하여 역방향 주사시 산화전류의 감소가 급속 Cu로의 환원에 기인되는 것임을 재확인할 수 있었으며, 환원 peak를 지나 -160mV 근처에서 전류 크기의 수평부분이 약간 나타난 곳에서는 전극 표면에서 가스의 발생이 일어나고 있는 것을 관찰할 수 있었는데 이로 미루어 보아 이때의 환원전류의 증가는 H_2 가스의 발생에 기인된 것임을 추측할 수 있었다. (식 9 참조)

또한 아주 낮은 전위에서 정방향 주사시의 환원전류가 역방향 주사시의 환원 전류보다 작은 것은 가장 주목할만한 현상이었다.

이 환원전류는 오직 H_2 발생에 관련된 것이라고 밖에는 생각할 수 없는데, 앞서 언급한 바와같이 1 cycle 전위주사 후에는 시편 표면이 Cu로 덮여 있으므로, 7/3 황동에서의 수소과전압이 Cu에서의 수소과전압보다 크다는 결론이 나오게 된다. Zn 첨가에 따르는 수소과전압의 증가는 탈아연 현상을 이해하는데 중요한 현상이라고 생각되는바 만일 탈아연 현상이 序論部에서 언급한 용해된 Cu의 재석출로 일어나는 경우라면 전극표면에서의 pH가 그렇게 높지 않을 경우 Cu의 전착과 H_2 의 발생반응이 경쟁적으로 일어날 것이고 황동에서의 수소과전압이 클 경우에는 작을때보다 Cu의 석출이 용이해 질 것이기 때문이다. Zn은 수소과전압이 큰 급속으로 널리 알려져 있다. 이러한 사실과 탈아연 현상이 α 황동에서보다 Zn 함량이 많은 β 황동에서 더욱 뚜렷하다는 사실²⁾을 연관지어 생각해 보면 β 황동에서의 탈아연 촉진이 이러한 수소과전압 증가로 설명될 수 있지 않나 생각되었다. 앞으로 제시

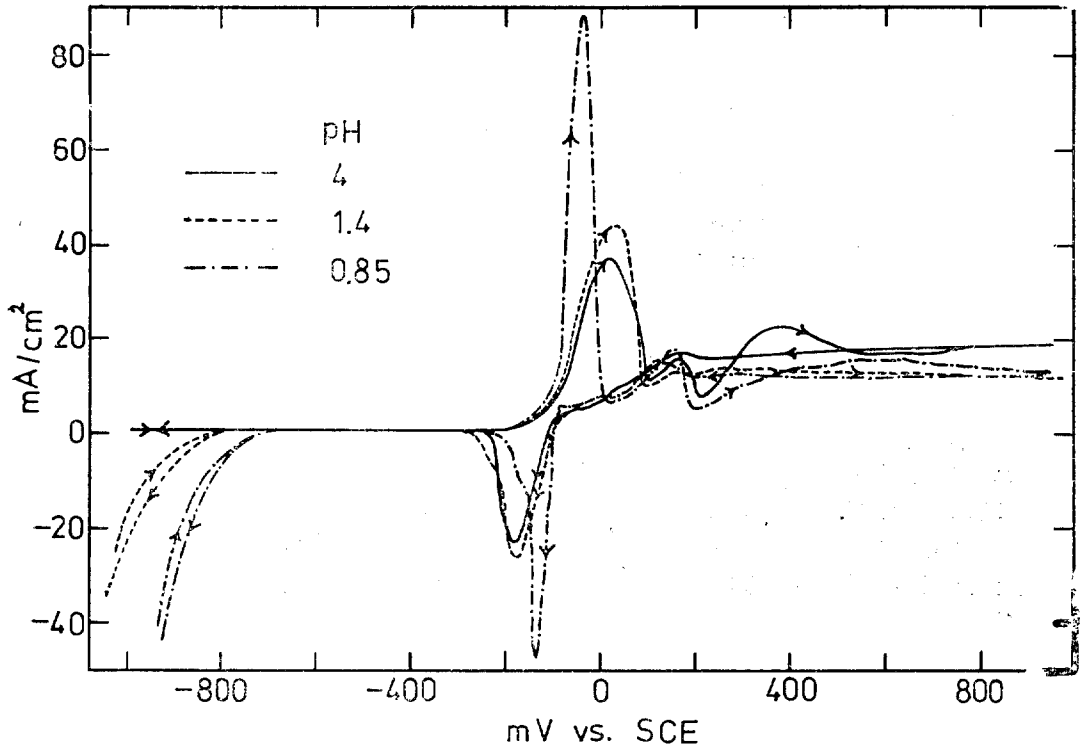


Fig. 3. Potentiodynamic polarization curves of 70Cu-30Zn brasses in 0.5M chloride solutions. pH of which was adjusted with HCl. Arrow marks indicate the direction of potential sweep. Scan rate 250mV/min.

할 Sn 첨가에 따른 탈아연 현상의 변화는 이러한 수소 과전압에 주안점을 두고 연구한 것이다.

Fig. 4는 pH=1.4의 Cl⁻ 용액 내에서 Sn 함량에 따라 측정된 동전위 분극곡선을 나타낸 것이다. 전위주사는 모두 정방향으로 하였고 주사속도는 190mV/min 이었다. Fig. 4를 검토하여 보면 Sn의 함량이 증가함에 따라 환원전류에서 산화전류로 바뀌는 전위인 transition potential은 점점 높은 전위쪽으로 이동하고 있으며 -600mV 이하 전위에서의 i_H 도 Sn의 함량에 따라 증가하여 전체적으로 Sn 함량이 증가함에 따라 산화전류는 감소하고 환원전류는 증가된 경향을 나타내고 있다.

앞서 언급한 바와같이 황동/0.5M Cl⁻系에서 나타나게 되는 전류 i 는 다음과 같이 i_{Zn} , i_H , i_{Cu} 세 가지 성분으로 구성되어 있다. 즉 $i = i_{Zn} + i_{Cu} - |i_H|$ 따라서 Sn이 첨가됨에 따라 환원전류가 커지며 산화전류가 작아

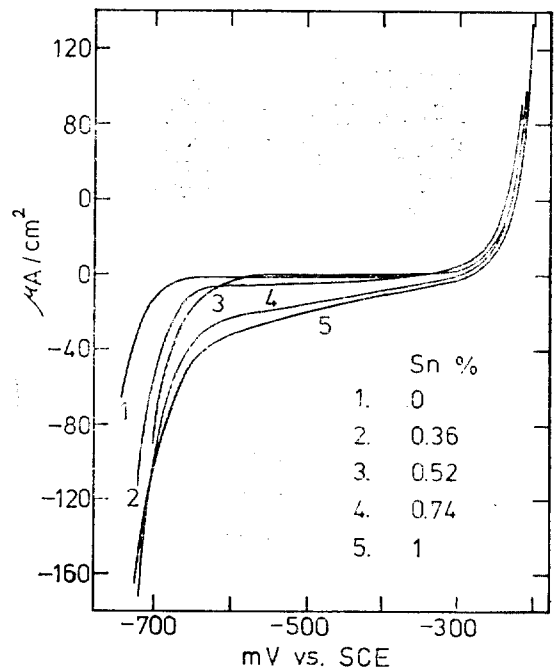


Fig. 4. Potentiodynamic polarization curves of 70Cu-30Zn brass containing various amounts of Sn in 0.5M chloride solutions. pH of which 1.4, with scan rate 190mV/min. →

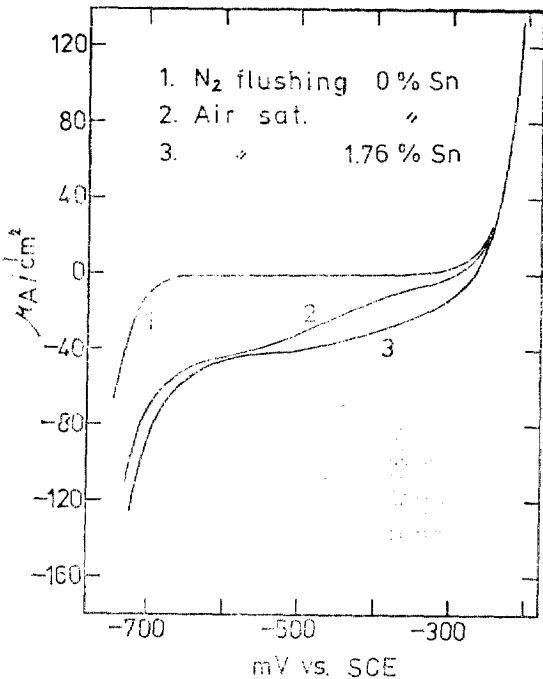


Fig. 5. Effect of oxygen on the potentiodynamic polarization curve in otherwise the same experimental conditions as in Fig. 4.

기는 것은 Sn의 함량의 증가에 따라 $|i_{H_2}|$ 가 증가하였기 때문이라고 볼 수 있다. 즉 황동에 첨가된 Sn은 황동에서의 수소과전압을 낮추어 수소가스 발생을 촉진시키는 것 같으며 그 원리에 관한 것은 앞으로 연구의 대상이 된다. 이렇게 될 경우, H₂ 발생 이외에 다른 환원반응이 존재하지 않는다면, $i_{Cu} \approx 0$ 인 낮은 전위에서 자연부식(즉 $i=0$)이 일어날 때에는 i_{Zn} 이 오히려 증가될 가능성을 보이는 것이며(탈아연촉진?) $i_{Cu} \approx i_{Zn}$ 인 E_{C10} 이상에서 자연부식이 일어날 때에는 H₂ 발생이 용이하기 때문에 황동에서 용해된 Cu의 재석출 가능성을 저하시켜서 탈아연이 아닌 全面 均일 부식을 일으킬 것이다. 이러한 추정들은 後述할 탈아연 확인 실험에서 實證되었다.

Fig. 5는 용존산소를 제거하지 않은 pH 1.4의 Cl⁻ 용액내에서 Fig. 4와 유사한 실험으로부터 얻은 등전위 분극곡선을 나타낸 것이다. 예상했던 바와같이 환원전류의 크기는 식 (10)으로 나타낸 산소환원반응이 개입되어 증가를 보이고 있는데 같은 용존산소하의 조건에서도 1.76% Sn이 첨가된 황동시편에서는 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 환원전류의 추가증가를 보이고 있었다.

이로 미루어보아 7/3 황동에 첨가된 Sn은 공기로

포화된 수용액 내에서도 수소가스 발생을 촉진시킬 수 있다.

탈아연 현상을 직접 확인하기 위하여 Fig. 1과 유사한 별개의 cell에서 potentiostat로 0% Sn 및 1% Sn 시편의 전극전위를 각각 -30mV 및 -300mV로 고정하고 12시간동안 정전위 분극시켰다. 기타 다른 실험조건은 용액을 magnetic stirrer로 교반하여 준 것 이외에는 모두 Fig. 2의 경우와 같았다. 따라서 이때의 분극 조건은 Fig. 2를 참고로 할때 0% Sn의 경우는 제 1차 부동대화가 일어나기 전의 산화전류가 증가하는 전위 범위에 있고 후자의 경우는 극소전류가 측정된 전위 범위에 있다. 정전위 분극을 마친뒤 시편을 조사해 보니 두 시편 모두 시편 표면에 붉은 구리층이 아주 얇게 드문드문 덮여 있음을 육안으로 확인할 수 있었다. 그러나 이 표면의 구리층은 현미경 조사를 관찰하기 위하여 시편을 전극표면에 수직으로 연마하고 etching하는 과정에서 소멸될 정도로 부착력이 약하고 두께가 미미한 정도였었다.

탈아연 현상을 확인하기 위하여 이번에는 Fig. 3의 deta를 근거로 pH=0.85에서 0% Sn 시편의 전위를 -100mV로 고정시키고 정전위분극 시켰다. 전위를 이렇게 설정한 이유는 다음과 같은 근거에서 탈아연 층이 일어질 것이라 기대하였기 때문이다. 즉 Sugawara²⁷⁾에 의하면 Cu/3% NaCl 수용액系에서 용액내의 NaCl의 平均活動度係數를 0.683으로 놓고 계산했을 때 -100mV에서 열역학적으로 안정한 固體相은 Cu이고 열역학적으로 안정한 용액내의 Cu 이온은 CuCl₂⁻임을 보인바 있다. 이제 0.5M HCl (pH=0.85)에서의 Cl⁻의 활동도계수가 3% NaCl 수용액에서의 경우와 큰 차이가 없다고 가정하면 탈아연 현상이 나타날 것이 예상된다.

6시간 동안 上記 실험조건에서 정전위 분극을 마친후 시편을 검사해보니 표면에는 붉은 구리층이 비교적 치밀하게 형성되어 있었으나 절단면에서 본 탈아연층의 두께는 앞서 pH 4의 경우와 마찬가지로 아주 미미하였다. 이때의 전류밀도는 전위를 -100mV로 고정시킨 후 15초 지나서 14mA/cm²이었는데 시간이 지남에 따라 계단식으로 增減을 계속하다가 2시간이 지나서는 4.6mA/cm²으로 유지되었었다. 이 전류는 앞서 말한 바에 따르면 i_{Cu} 와 i_{Zn} 의 합이 될 것이다. 간단한 계산에 의하면, 만일 7/3 황동에서의 탈아연이 전혀 Zn의 선택적 용해로 일어날 경우, 4.6mA/cm²의 전류로도 6시간 동안에 약 0.12mm 정도의 탈아연층이 형성될 것인데 배율 100×의 금속 현미경으로도 현저한 탈아연층을 확인할 수 없었다. 따라서 전극표면에 생겼던 구리층은 Zn의 선택적 용해에 의하여 생긴 것이

아니고 정전위 분극 초기에 용해되었던 구리의 석출과 재용해과정이 반복된 결과 어떤 평형점에 도달되어 나타나게 된 것이라 생각할 수 있다. 표면에 얇은 구리층이 일단 형성된 뒤 탈아연층이 계속 두껍게 발달하려면 이제는 시편 내부의 Zn이 표면의 Cu층 통하여 전극/용액 界面으로 확산하여 나와야 될 것이다. 그런데 탈아연층이 두껍게 발달하지 못한것을 보면 25°C와 같이 낮은 온도에서는 과연 이러한 Zn의 확산속도가 대단히 느림을 알 수 있다.

과거에 탈아연 현상을 아연의 선택적 용해가 아닌 Cu의 석출에 의한다고 주장하였던 사람들이 제시한 주된 반대자료의 하나는 이러한 Zn의 확산문제이었다. 그러나 지금까지 논증하여 온 바에 의하면 Zn 확산문제는 탈아연현상 초기에 Cu층이 일단 생성된 후에야만 비로소 논의의 대상이 될 수 있는 것임을 깨닫게 된다.

昇溫 定電位下에서 탈아연 현상을 확인할 設定電位를 결정하기 위하여 정전위 분극곡선을 구하였다(Fig. 6). 이때 용액의 pH는 0.85, 온도는 90±2°C, 용액은 magnetic stirrer로 서서히 교반하여 주었고 용존산소를 제거하려고 시도하지 않았다. 이러한 실험을 수행하였던 이유는 바로 위에서 짐작되는 바와같이 동전위 분극실험이 빠른 시간내에 넓은 전위범위에 걸쳐 개괄적인 분극 특성을 알려주는는 하나 전위주사 속도가 비교적 빠른 경우 Cu 층의 생성같은 전극표면 상태변화에 따르는 정상상태의 전류는 알려주지 않기 때문이었다. 또 높은 온도에서는 전극표면에서의 반응이 촉진된 탓인지 동전위법으로 분극곡선을 측정하면 recorder와 potentiostat간의 time lag가 문제점으로 나타나기도 하였다. 그런데 다행하게도 정전위 실험시에는 전위설정 후 1분이 되면 전류값은 偏流하지 않고 일정 전류를 기준으로 소폭의 변화만을 보였다.

Fig. 6에서 부식전위, E_{corr} 는 시편을 용액에 침적시킨 후 1시간 후에 읽은 값이며(-375mV) 분극은 이 E_{corr} 을 읽은 후 시작하였다. 시편의 自然電位는 시편을 용액에 침적시킨 후 30분경부터는 비교적 steady한 값을 나타내었다. 반복하여 말하는 것이지만 Fig. 6에서 모든 전위는 25°C의 SCE에 대하여 읽은 값이다.

Fig. 7은 Fig. 6을 근거로 설정전위를 -182mV에 고정하고 Sn 함량에 따르는 탈아연층의 형성여부를 관찰한 결과이다. 각 사진들은 정전위 분극 후의 시편들의 절단면 현미경 조직을 보인 것이며 정전위 분극시간은 4시간이었다. 0% Sn 시편의 경우 설정전위를 걸어주면 곧 표면에 붉은 구리층이 형성되었고 4시간 후에는 육안으로도 구분할 수 있을 정도의 비교적 두꺼운 탈아연층이 나타났다(Fig. 7a에서 윗 부분). 또한 사

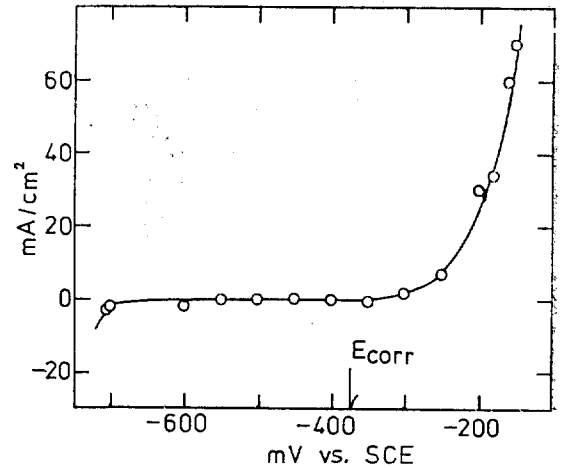


Fig. 6. Potentiostatic polarization curve for 0% Sn 70Cu-30Zn brass in air saturated, mildly stirred 0.5M HCl solution at 90C.

진에서 볼 수 있듯이 탈아연 進行線은 거의 수평을 이루고 있으며 탈아연층 내의 탈아연 進行선 가까이에서 twin과 유사한 조직(사진에서 더 검게 보이는 부분)이 보이는 것도 주목할만한 현상이다. Sn의 함량이 증가됨에 따라 0.52% Sn 시편까지에서는 0% Sn의 경우에서와 같이 처음에는 전극표면에 구리층이 형성되었으나 그 일부는 표면으로부터 떨어져 나와 재용해하는 현상을 보였다.

Fig. 7b의 0.52% Sn 시편에 대한 사진은 잔류한 얇은 탈아연층을 보인 것이다(사진의 중앙부 황동 matrix 끝에 붙은 多孔性 층). 이러한 재용해 현상은 앞서 언급한 바와같이 Sn 첨가에 따라 황동표면에서의 수소가스 발생이 촉진되어, 용해된 Cu의 재석출이 저지되거나 또는 이미 얇은 구리층이 재석출되었다해도 Fig. 7b에서 볼 수 있듯이 이때의 Cu 층은 多孔性이므로 이 多孔(pore)내 황동/용액 계면에서 H₂ 발생이 일어나 이미 형성되었던 다공성 Cu 층을 황동 matrix로부터 기계적으로 분리시키기 때문에 일어나는 것 같았다.

한편 0.74% Sn 이상의 시편에서는 표면의 구리층마저 처음부터 형성되지 않았고 계속 황동색을 나타내며 시편의 용해가 일어나고 있었다. 즉 탈아연 현상은 전혀 나타나지 않고 전극표면의 bright etching 현상을 보이며 완전히 全面 均일부식으로 代置되어 있었다(Fig. 7c).

여기에서 한가지 부연할 사실은, Sn의 함량이 작을 때는 물론이고 0.74% Sn 이상의 시편에서도, 결보기 면적을 조절하기 위하여 시편 표면을 호마이카로 절연할 부분 밑(이하 절연부라고 약칭함)에는 Fig. 8에 나



Fig. 7. Microstructures(100X) obtained after 4 hr. period of potentiostatic dezincification experiments for 70Cu-30Zn-Sn alloy in the air saturated, mildly stirred 0.5M HCl solutions at 90C. Set potential -182mV. From up to down (a) 0% Sn, (b) 0.52% Sn, (c) 1% Sn.

타낸 바와같이 다공성 붉은 구리층이 형성되어 있었다는 것이다. 이 구리층은 Fig. 7a의 0% Sn 시편에서 볼 수 있는 치밀한 탈아연층과 전혀 다르며 Fig. 7b의 경우와는 유사한 현미경 조직을 나타내고 있었다. 이와 유사한 현상은 Heidersbach²⁾도 報告한 바있는데 호마이카 절연부 밑에서만 구리층이 형성되었다는 사실은 아래에 설명한 바와같이 -182mV에서의 初期 탈아연 현상이 용해된 구리의 재석출에 기인하는 것이라는



Fig. 8. Microstructure (100X) of 7/3 brass containing 1 % Sn showing dezincification due to the redeposition of dissolved copper under the stop-off Ho-maica masking(left up in the photo). The unmasked region (right in the photo) underwent general corrosion. The specimen was held at -182mV for 4 hrs. in mildly stirred 0.5M HCl solution at 90C.

說을 뒷받침하는 說이다. 즉 호마이카는 고온에서 시편과의 접착력이 약화되기 때문에 시편의 부식이 어느 정도 두께까지 진행되면(Fig.8 참조) 호마이카 절연부 밑으로도 용액이 침투되어 이곳에서도 부식이 진행될 것이 예상된다. 그런데 본 실험에서와 같이 용액이 교환되고 있는 상태에서는 시편 중앙부에서 용해된 구리는 전극/용액 계면에서 쉽사리 밖으로 이동되어 나올 수 있으나²⁾ 절연부 바로 밑에서 용해된 구리는 그 자리에 정체될 가능성이 많다. 따라서 Table 3의 식 (1)이나 식(1)과 (6)이 결합된 반응의 평형전극전위는 절연부 바로 밑에서 극부적으로 용해된 구리가 축적됨에 따라 높은(noble) 전위로 변화할 것인데 설정전위는 일정하였으므로 축적된 구리의 재석출이 가능하였을 것이고 따라서 탈아연층이 형성된다.

Fig. 9는 기타 실험조건은 Fig. 7a의 경우와 같게 하고 정전위 설정시간만을 12시간으로 연장하였을때 얻은 0% Sn 시편에서의 탈아연 進行線을 보인 것이다. 이때 탈아연 두께는 물론 늘어났으며, 탈아연층의 현미경 조직은 Fig. 7a와 별차이 없음을 볼 수 있다. 그러나 전위설정시간이 짧았을 때에 비하여(Fig. 7a 탈아연 進行선 참조) Fig. 9의 탈아연 進行선에는 돌출부들이 나타나고 있으며 자세히 살펴보면 이 돌출부들은 황동시편의 grain boundary를 따라 진행하고 있음을 찾아낼 수 있다. 탈아연층이 두꺼워 짐에 따라 탈아연 進行선이 grain boundary를 따라 돌출하고 있다는 것은 아주 흥미있는 사실로서 왜 상온에서는 탈아연층이



Fig. 9. A microstructure (100X) of 7/3 brass showing dezincification front, several portions of which were protruding along the grain boundary in the brass matrix. Experimental conditions were the same as in the case of Fig.7(a) except longer potential holding period of 12 hrs.

발달되지 못하며 昇溫조건에서는 치밀하게 잘 형성되었는지를 설명할 수 있는 자료라 할 수 있다. 즉 지금까지 검토하여 온바에 의하면 탈아연현상 초기에는 용해된 Cu의 재석출로 시편 표면에 多孔性 구리층이 급격히 형성되고 다음 단계로서 이러한 多孔을 통한 Cu와 Zn의 용해 및 Cu의 재석출이 일어날 것이 예상되며 어느 시간이 지나서는 구멍(pore)도 수용액이 침투하기 어려울 정도로 막혀버릴 것 같다. 이러한 단계에 도달하면 전극표면의 구리층과 전극내면의 황동 사이에는 Cu와 Zn의 농도차가 형성될 것이고 전극 내면으로의 Cu의 확산과 전극표면으로의 Zn의 확산이 일어날 수 있겠다. 그런데 grain boundary는 일반적으로 고체재료 내부의 擴散通路로 잘 알려져 있다.

한편 Pickering과 Wagner¹³⁾는 상온에서도 divacancy mechanism에 의한 Zn의 확산이 이루어질 수 있다고 주장한 바 있는데 90°C의 온도에서는 이러한 확산이 더욱 용이해질 것이지만 탈아연층이 두꺼워져서 확산거리가 증가할 경우 더욱 용이한 확산경로가 필요하게 될지도 모른다. Fig.9에서 탈아연 진행선의 돌출부가 grain boundary를 향하고 있는 것을 보면 본 실험조건에서 확산거리가 증가할 경우 grain boundary는 主要한 확산경로가 되는 듯 하며, 따라서 0% Sn 시편의 경우 얻어진 치밀한 탈아연층은 시편 내부로부터 시편/용액 계면으로 Zn이 확산하여 나와 용해되므로서 형성된 것이라 설명할 수 있겠다. 이렇게 되면 앞서 언급한 Fig.7a의 twin과 유사한 조직도 원래의 황동시편에서 잔류된 것이라 말할 수 있겠다.

7. 결 론

산성 0.5M Cl⁻ 용액내에서 Sn이 소량 첨가된 70% Cu-30% Zn 황동의 탈아연 부식현상을 연구하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1) 7/3 황동의 初期 탈아연현상은 동일한 시편이라도 전극전위에 따라서 아연의 선택적 용해로 이루어질 수도 있고 용해된 구리의 재석출로 이루어질 수도 있다. 이러한 전위범위는 동전위 분극곡선과 E_h-pH도를 연관시키면 예측할 수 있다.

2) 황동에 첨가된 소량의 Sn은 용존산소를 제거하였거나 공기로 포화된 용액내에서 황동표면에서의 수소 가스 발생을 촉진하므로써 황동에서 용해된 Cu의 재석출을 어렵게 만든다. 즉 황동에 Sn이 소량(0.74~1.0%) 첨가됨에 따라 용해된 Cu의 재석출에 의한 초기 탈아연 현상은 Cu와 Zn이 동시에 용해되는 전면 균일 부식으로 대체된다.

3) 동전위 분극곡선으로부터 7/3 황동/0.5M Cl⁻系에는 오직 극소 전류만이 흐르는 약 300mV 간격의 active한 전위범위가 있음을 알 수 있었으며 부식전위들은 대부분 이 극소전류가 흐르는 전위범위에 있었다. 이 전위범위에서는 전류가 極小이므로 탈아연 현상이 지연될 것이라 생각되며, 또 이 전위범위는 Cu의 용해가 일어날 수 없는 active한 전위이므로 자연부식이 일어날 때의 초기 탈아연 현상은 아연의 선택적 용해에 기인될 가능성이 많다.

4) 탈아연 초기에 7/3 황동 표면에 안정한 Cu층이 생기지 않으면 탈아연 층은 계속 발달할 수 없다. 즉 Sn이 0.74~1.0% 첨가되면 Cu의 재석출에 의하여 형성되는 초기 탈아연층은 계속 발달하지 못한다. 이는 황동표면에 안정한 Cu층이 생길 경우에만 이 Cu층과 황동 내부사이에 Zn과 Cu에 대한 농도기울기가 생기고 이 표면의 Cu층을 통하여 황동내부로부터 전극 표면으로 Zn이 확산해 나와 용해되어야만 치밀한 탈아연층이 얻어지기 때문이다.

5) Sn이 들어있지 않은 7/3 황동에서 치밀한 탈아연층의 발달은 昇溫(90°C) 條件에서만 잘 이루어진다. 이는 황동내에서의 Zn의 확산이 어렵기 때문이라 생각된다.

6) 昇溫 조건에서 치밀한 탈아연층 내의 탈아연 진행선은 황동시편내의 grain boundary를 따라 우선적으로 진행하고 있었다. 이로 미루어보아 황동시편내의 grain boundary는 上記한 Zn의 확산통로로 이용되고 있는 것 같다.

7) 1% 이내의 Sn이 7/3 황동에 첨가되면 황동의 동

전위 양극 분극특성은 변화한다. 이로 더부어보아 황동에 첨가된 소량의 Sn은 황동의 산화반응 및 부동태화 형성에 적지않은 영향을 미치고 있는 것 같다.

후 기

본 연구는 1978년도 문교부 기초학문 학술연구 조성비로 이루어진 것이다. 또 실험에 애써준 한양대학교 공과대학 재료공학과 김승철, 이호성 양군에게 감사드린다.

References

1. H. H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control, 2nd ed., Wiley, N. Y., 1971, pp. 327-329
2. R. H. Heidersbach, Jr. and E. D. Verink, Jr., Corrosion, Vol 28, No. 11, 397(1972)
3. V. F. Lucey, Brit. Corrosion J., 1, (2), 53 (1965)
4. I. M. Kolthoff, et al., Quantitative Chemical Analysis, 4th ed., Macmillan, London, 1969, pp. 1109-1117
5. M. J. N. Pourbaix, Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions, Arnold, London, 1949, pp. 68-81.
6. M. J. N. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon, Press, N. Y., 1966, p. 384 and p. 406.
7. H. Sugawara and S. Shimodaira, Journal of the Japanese Institute of Metals, Vol. 30, No. 7, 626 (1966). in Japanese.
8. H. Sugawara and S. Shimodaira, ibid., Vol. 30, No. 7, 631 (1966). in Japanese.
9. H. Sugawara and S. Shimodaira, ibid., Vol. 30, No. 8, 765(1966). in Japanese.
10. H. W. Pickering and P. J. Byrne, J. Electrochem. Soc., Vol. 116, No. 11, 1942 (1969).
11. H. W. Pickering and C. Wagner, ibid., Vol. 114, No. 7 698(1967)