

한국부식학회지

Journal of the Corrosion Science Society of Korea

Vol. 14, No. 4., Dec., 1985.

〈研究論文〉

TiCode-12의 腐蝕舉動에 미치는 pH와 염소이온의 영향

全慶洙·尹勝烈

漢陽大學校 工科大学 材料工學科

Effects of pH and Chloride Ion on the Corrosion Behavior of TiCode-12

Kyung-Soo Jeon and S. R. Yoon

*Dept. of Materials Eng., College of Engineering
Hanyang University*

ABSTRACT

Effects of pH and chloride ion on the corrosion behavior of TiCode-12 in deaerated 0.5M Na₂SO₄ supporting electrolyte have been studied by potentiodynamic anodic polarization and galvanostatic anodic oxidation techniques. In all tested chloride ion-free solutions, corrosion potential of the alloy specimens lay in the passive region of the polarization curve except in pH 0.37 solution where it was in the active region. Only in the latter solution was observed so-called active nose in the polarization curve. The potential of the TiCode-12 specimen increased linearly with time in the most part of the galvanostatic anodic oxidation curve, which was deviated from the linearity at the reversible oxygen evolution potential. The slope of the linear portion in the potential-time curve increased with increase in pH and applied current density. These behaviors in acidic solutions were explained in terms of the defect structure and non-stoichiometric nature of titanium oxides passive film formed on the alloy specimen. In pH 1.33, chloride ion-containing solutions, potentiodynamic anodic polarization measurements indicated that a critical chloride ion concentration exists below which the polarized currents at each potentials increase with its increment but beyond which the currents decrease on the contrary. In the potential decay curves examined after the galvanostatic anodic oxidation experiments in chloride ion-containing solutions, two potential arrests were observed, which indicates the passive film formed during anodic oxidation may be comprised of two stratifications: an oxide layer and a chloride layer. Auger electron spectroscopy was used to detect the existence of chloride layer in the passive film, but the expected chlorine peak appeared ambiguously.

1. 서 론

TiCode-12는 원자력발전소의 high-level 핵폐기물 저장용기 재료로 각광을 받고 있는 Ti-base 합금 (ASTM 12)인데¹⁻² 이 합금으로 만든 용기가 저장장소인 암염층에 매립될때 나타날 수 있는 부식 문제에 대하여 많은 관심이 집중되고 있다.³⁻⁵ Ti는 금속표면에 자발적으로 형성되는 견고한 산화물피막 때문에 균일부식이나 국부부식에 대해 뛰어난 내식성을 나타낸다. Ti-base 합금의 내식성도 산화물피막의 형성에 의존할 것이므로 부식환경 (pH, Cl⁻ 이온)이 산화물피막의 형성과 안정성에 어떠한 영향을 끼치는가에 따라 합금의 내식성이 좌우되리라 생각된다.

저자의 한 사람은 TiCode-12의 부식저동 연구의 일환으로 붕산염 완충용액 (pH=9.04) 내에서 산화물 피막의 형성과정을 정전류 양극산화법으로 연구한 바 있었는데, 본 연구는 앞서 수행한 연구⁶의 후속연구로서, 부식환경의 산성도와 염소이온 농도에 따라 TiCode-12의 부식저동이 어떻게 변하는지를 부식전위 측정, 동전위 양분극곡선 측정, 정전류 양극산화곡선 측정등으로 알아본 것이다.

2. 실험

전극시편은 mill-annealed된 합금 (ASTM 12, Table 1 조성 참조)을 제조원으로부터 공급받아 추가의 처리를 하지 않고 그대로 실험에 사용하였다. 시편의 형태는 납작한 원통형 (지름 5/8", 두께 1/8")이었고 에폭시 수지로 mounting 하여 단면적 (2cm²)만이 용액에 노출되도록 하였다. 한편 시편과 통전용 Cu 전선을 연결하기 위하여 용액에 노출될 단면의 반대쪽에 drill로 구멍을 내고 그 구멍에 silver paste를 채운 다음 전선을 꿰고 압력을 가하면서 다시 에폭시 수지로 mounting 하였다. 이렇게

하여 만든 전극은 여러번 실험에 사용하여도 시편과 전선의 접촉에 이상이 없었다. 통전용 Cu 전선을 연결한 뒤, 시편의 표면은 emery paper와 1 μ diamond paste로 연마하고, 실험 직전에 알코홀로 탈지, 증류수로 세척하였다.

부식환경은 0.5M Na₂SO₄ 수용액을 지지전해질로 하여 H₂SO₄로 pH를 조절하였으며 NaCl로 염소이온 농도를 변화시켰다. 또, 다른 언급이 없는 한, 용액내의 용존산소는 질소가스를 bubbling시켜 최소로 하여 주었고 실험도중에도 용액위로 질소가스를 흘려 보내 주어 공기중의 산소침입을 방지하였다.

분극실험용 cell로는 일반적인 H형 용기를 사용하였고 기준전극으로 쓴 표준참용전극(SCE)은 별개의 용기에 담아 시편이 들어있는 칸에 4% K₂SO₄ Agar-agar 염다리로 연결하였다. 앞으로 나오는 전위값은 모두 이 SCE에 대하여 읽은 것이다. 이상 언급한 전극시편의 제작방법 및 실험장치는 前報⁶에 자세히 실려 있다.

실험은 먼저 pH와 염소이온 농도가 다른 여러가지 부식환경에서 부식전위 및 동전위 양분극곡선 측정을 통하여 TiCode-12의 분극특성을 총괄적으로 알아본 다음, 前報⁶에서와 같이 붕산염 완충용액 내에서 정전위 분극방법으로 -300mV에서 시편을 미리 전처리 예비산화시켜 시편 표면의 상태를 일정하게 만들어준 뒤, 각 부식환경에서 정전류 양극산화거동을 측정하였다. 한편 Scanning Auger Electron Spectrometer로 시편의 표면성분 분석도 수행하였다.

3. 실험결과 및 검토

가. pH의 영향

Fig. 1과 2는 pH 0.37~7.10 범위에서 TiCode-12의 부식전위 및 동전위 양분극 곡선을 측정된 결과이다. 부식전위측정은 시편을 용액에 담근후 30

Table 1. Chemical composition of the TiCode-12.

	C	Fe	N	H	O	Mo	Ni	Ti
TiCode-12	0.013	0.13	0.012	0.008	0.13	0.31	0.7	bal.

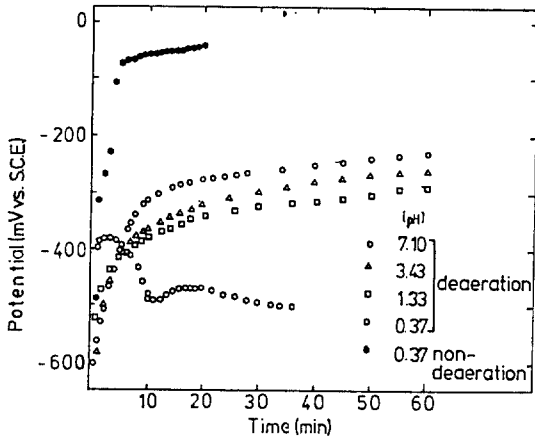


Fig. 1. Open-circuit potential versus time curves for TiCode-12 in 0.5M Na₂SO₄ solutions at 25°C. Experimental conditions are given in the Figure.

분 이상 경과하여 전위의 변화율이 1 mV/min 이내 에 도달할때까지 측정하였고 곧 이어서 전위주사속 도 1 mV/sec로 양분극 곡선을 측정하였다.

Fig. 1 에 보인 바와 같이 부식전위는 용존산소를 제거한 pH 0.37인 용액 이외의 모든 용액에서, 시간에 따라 상승하였고 그 상승속도는 처음에 빨랐다가 약 10분이 경과한 후에는 비교적 느린 경향을 보이었으며 최종부식전위는 pH가 높을수록 더 높은 값을 나타내었다. 그러나 인 pH가 0.37 용액에서의 부식전위 經時變化는 전혀 다른 거동을 나타내었는데 즉, 초기 부식전위 -400mV에서 약간 상승하는 경향을 보이다가 곧 하강하여 -500mV 근처에서 정류상태에 도달하였다.

한편 용존산소를 제거하지 않은 pH 0.37인 용액에서는 부식전위가 시간에 따라 상승하였고 초기 상승속도도 pH 1.33~7.10 경우에서보다 더 빨라서 용액의 pH뿐만 아니라 용존산소가 부식전위 결정에 중요한 영향을 끼침을 알 수 있었다.

일반적으로 부식전위의 경시변화가 높은 전위쪽으로 이동하는 것은 금속표면에 산화물피막이 형성되는 과정을 나타내는 것이며 낮은 전위쪽으로 이동하는 것은 산화물피막의 용해과정을 나타내는 것으로 알려져 있다.⁷⁾ 따라서 Fig. 1에서 용존산소를 제거한 pH 0.37인 용액에서는 산화물피막이 용해

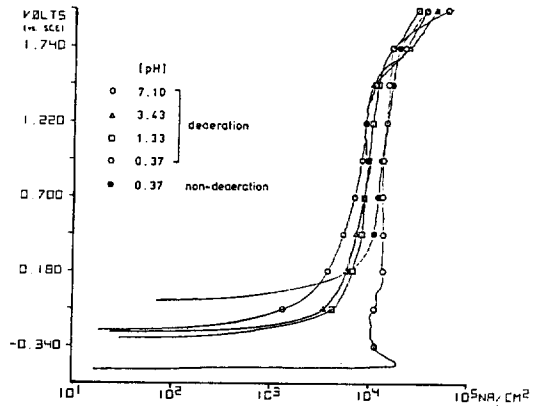


Fig. 2. Potentiodynamic anodic polarization curves for TiCode-12 showing the effect of pH. Supporting electrolyte: 0.5M Na₂SO₄ solutions at 25°C, Scan rate: 1 mV/sec.

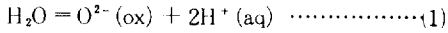
되며 이밖의 경우에는 모두 시편표면에 산화물피막이 형성되는 것으로 일단 생각할 수 있다.

Ti의 산화물로는 TiO, Ti₂O₃, Ti₃O₅, TiO₂ 등이 있는데⁸⁾ 이중 가장 안정한 화학종은 TiO₂이고, Ti가 수용액 내에서 부식될때 금속/산화물 계면쪽에는 흔히 anatase 구조를 가진 치밀한 TiO₂가 형성되며 피막의 두께가 증가함에 따라 산화물/용액 계면쪽에는 rutile 구조를 가진 덜 치밀한 TiO₂가 형성된다고 한다.⁹⁾ 이 rutile 구조를 가진 TiO₂는 TiO, Ti₂O₃, Ti₃O₅가 더욱 산화됨에 따라 생기는 oxygen vacancy를 가진 非化學量論的의 화합물이라고 간주할 수도 있다.

따라서 TiCode-12가 나타내는 전극전위는 ① 금속/산화물 계면에서의 전위차, ② 산화물층 내에서의 전위차, ③ 산화물/용액 계면에서의 전위차 이상 3가지로 구성되어 있다고 생각할 수 있고 이들 3가지 전위차의 경시변화가 곧 부식전위의 경시변화가 될 것이다. 또 위의 3가지 전위차중 pH와 용존산소의 영향에 가장 민감한 것은 아마도 용액에 직접 접한 경우인 ③ 항의 전위차일 것이므로 TiCode-12의 부식전위 경시변화는 산화물/용액 계면에서의 전위차에 따라 결정되리라 판단된다.

Vetter¹⁰⁾의 주장에 따르면 산화물/용액 계면에서의 전위차는 식 (1)의 전기화학반응형에 의하여

결정된다고 한다.



여기서 $O^{2-}(ox)$ 는 산화물피막 내에서의 산소이온, $H^+(aq)$ 는 수용액 내에서의 수소이온을 나타낸 것이다. 따라서 Ti산화물이 수용액 내에서 형성될 경우에는 $H^+(aq)$ 농도에 따라 식(1)의 평형을 만족시키는 방향으로 Ti산화물내의 $O^{2-}(ox)$ 의 농도가 변할 것이다. 즉, 주어진 산소분압하에서 Ti산화물의 화학종 및 구조는 어떤 임계 pH를 기준으로 하여 변할 것이 예상된다.

以上과 같이 추론해 보면, Fig. 1에서 TiCode-12의 부식전위가 pH와 용존산소 제거여부에 따라 서로 다른 경향을 보이는 것이 이해가 된다. pH 0.37인 용액을 예로 삼아 설명하면, 산성용액 일수록 $O^{2-}(ox)$ 의 평형농도는 낮아지겠는데 평형으로 가는 과정은 Ti산화물내의 oxygen vacancy가 형성되는 과정으로 간주할 수 있으며 이 oxygen vacancy 형성의 極大化는 결국 산화물층이 용해되는 것과 같은 효과를 나타내는 것으로 볼 수 있다. 용존산소를 제거한 pH 0.37 용액내에서 부식전위 경시변화가 낮은 전위쪽으로 이동하는 것은 이와 같은 산화피막의 용해현상을 나타내는 것이라 생각되었다.

한편, 용존산소를 제거하지 않은 pH 0.37 용액내에서 부식전위 경시변화가 높은 전위쪽으로 이동하는 것은, 이 경우의 산소분압하에서 $O^{2-}(ox)$ 값이 용존산소를 제거하였을 때의 $O^{2-}(ox)$ 보다 크기 때문에 생성되는 산화피막의 화학종과 구조도 다를 것이 예상되고, pH 0.37이 이러한 산화피막의 용해를 유발할 수 있는 임계 pH가 되지 못하였기 때문인 것으로 생각되었다.

TiCode-12의 양분극곡선(Fig. 2)도 pH에 따라 특이한 모양을 나타내었는데, pH 1.33~7.10 범위의 용액에서는 나타나지 않았던 소위 active peak가 pH 0.37인 용액에서는 나타났으며 이 경우 부식전위는 분극곡선의 활성화 영역에 놓여 있다. 또 분극곡선은 대략 -340~-80mV 사이에서 1차 부동태 현상을 보이다가 전위가 상승함에 따라 부동태 전류가 약간 증가하여 0mV 이상에서 다시 2차

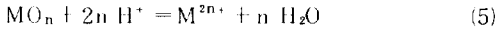
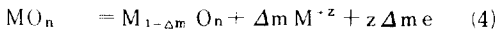
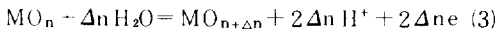
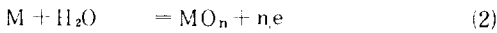
부동태현상을 나타내고 있다. 한편 pH 1.33~7.10 범위에서는, active peak가 나타나지 않았으나 그림에서 뚜렷이 볼 수 있는바와 같이, 전위상승에 따라 전류값의 변화가 거의 없는 부동태영역이 있고 부식전위는 부동태 영역에 놓여 있으며, 이 부동태 영역은 pH 0.37인 경우에서의 2차 부동태영역과 일치하고 있고, 부동태전류는 대체로 pH가 낮아짐에 따라 감소하는 경향을 보이고 있다. 또 용존산소를 제거하지 않은 0.37인 용액에서 얻은 분극곡선에서는 훨씬 높은 전위에서 1개의 부동태영역만을 보였는데 이 부동태 영역도 용존산소를 제거한 용액에서의 2차 부동태영역과 거의 일치하였다.

이상으로부터 용존산소를 제거한 pH 0.37인 용액에서의 1차 부동태 영역은 전술한 바와 같이 산화물피막이 용해된 효과를 나타내는 활성화상태로부터 다소 변하여 산화물피막이 복원되기는 하였으나 그 산화상태가 낮고 구조결함이 많은 산화물피막에 기인된 부동태영역으로 생각되며 2차 부동태영역은 pH에 따라 다소 안정도에 차이는 있으나 거의 같은 산화상태를 가진 부동태영역으로 생각되었다.

Fig. 3과 4는 앞서 "실험"에서 언급한 바와 같이 붕산염 완충용액내에서 전처리 예비산화시킨 시편을 pH 7.10 및 1.33에서 전류밀도를 달리하며 정전류 양극산화시켰을 때의 전위-시간 거동을 나타낸 것이며, Fig. 5는 전류밀도를 2.7 및 12 $\mu A/cm^2$ 로 고정하고 pH 변화에 따른 정전류 양극산화거동을 측정된 결과이다. 전위-시간 곡선의 형태는 각 실험조건에서 모두 같은 경향을 나타내었는데 즉, 양극산화 초기에는 시편의 전위가 급격히 상승하다가 곧 시간에 따라 뚜렷한 직선관계를 나타내며 변화였고 높은 전위에 도달하면 서서히 직선구간에서 벗어나 수평한 전위경시변화를 나타내었다. 또 Fig. 3~5에서 볼 수 있듯이 직선구간에서의 전위-시간 곡선 기울기 값은 pH가 일정한 경우(Fig. 3과 4), 전류밀도가 증가함에 따라 증가하며, 일정 전류밀도에서는(Fig. 5) pH가 증가할수록 그 값이 커지고 있다. 한편 전위-시간 곡선이 직선구간에서 벗어나는 전위는 주로 pH에 의존함을 알 수 있었는

데 각 pH에서의 산소발생반응($O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$)의 가역전위와 비교해본 결과 그 값이 거의 일치하였다. Fig. 3 ~ 5에 실린 화살표는 이 가역전위를 나타낸 것이며 이것으로 미루어보아 전위-시간 곡선이 직선구간에서 벗어나는 것은 산소발생에 기인된 것으로 판단되었다.

정전류 양극산화시 시편표면에서는 해당전류값에 상응하는 산화반응이 일어나야만 한다. 이때의 산화반응으로는 아래에 열거한 바와 같은 산화물층의 형성반응(식 2), 산화물층/용액 계면에서 용액으로 금속이온의 이동(식 3) 또는 산화물층으로 산소이온의 이동(식 4)에 의한 산화물층 내의 조성변화반응(금속의 산화상태 변화로도 간주할 수 있음) 및 산화물층의 용해반응(식 5)들이 일어날 수 있겠다.



여기서 금속자체가 수용액 내로 용해되는 반응은 고려하지 않았는데 왜냐하면 前述한 전처리 예비산화시킨 시편의 표면에는 이미 일정 두께의 예비산화층이 금속표면위에 형성되어 있기 때문이다. 이

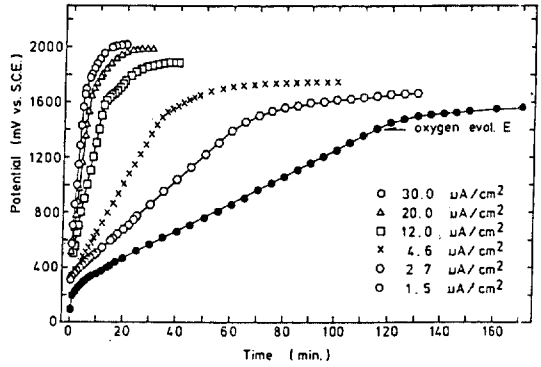


Fig. 4. Galvanostatic anodic oxidation curves for TiCode-12 measured in 0.5M Na_2SO_4 solutions at 25°C (pH=1.33) with variation of the applied current density.

제 식(2)에 쓰인 전류를 i_f , 식(3) 및 (4)에 쓰인 전류를 i_s , 식(5)에 쓰인 전류를 i_c 라 하면 외부 전원에서 공급되는 정전류 i_a 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$i_a = i_f + i_s + i_c \quad \dots\dots\dots(6)$$

pH가 i_a 에 미치는 영향은 식(3)과 (5)를 통하여 곧 알 수 있다. 즉 pH가 낮아질수록(산성도가 증가할수록), 식(3)의 역반응이 우세해지므로 피각 내 금속의 산화상태는 낮아질 것이 예상되며 또 식

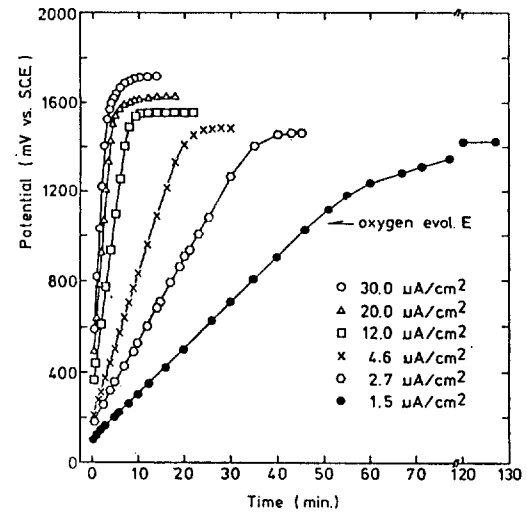


Fig. 3. Galvanostatic anodic oxidation curves for TiCode-12 measured in 0.5M Na_2SO_4 solutions at 25°C (pH=7.10) with variation of the applied current density.

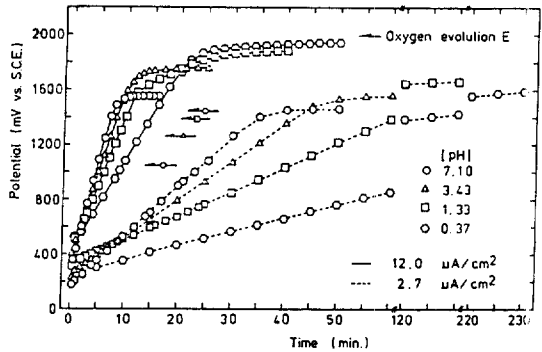


Fig. 5. Galvanostatic anodic oxidation curves for TiCode-12 measured in 0.5M Na_2SO_4 solutions at 25°C with variation of pH. Applied current densities are given in the Figure.

(5)에 따라 피막의 용해는 촉진될 것이 예상된다.

만일 주어진 부식환경 내에서 $i_r + i_s$ 가 i_c 보다 크면 산화물피막은 금속표면에 계속 형성되며 산화물 피막의 두께가 증가함에 따라 시편의 전위는 일정 전류값을 유지하기 위하여 상승될 것이 예상된다. 이때 정전류 값이 크면 클수록 산화물피막의 성장속도가 증대되어 전위값의 상승속도도 빨라질 것이다. 일정 pH에서 전위-시간 곡선의 직선구간 기울기가 전류값에 따라 증가하는 것은 이와 같은 설명을 지지해 주는 거동이라 볼 수 있다. 한편 주어진 부식환경에서 i_c 가 $i_r + i_s$ 에 비하여 작기는 하나 무시하지 못할 정도이라면 정전류 양극산화시의 정전류 일부는 피막의 용해에 쓰이게 되어 피막의 형성과 용해가 병행되므로서 피막의 두께가 증가하는 속도는 상대적으로 느려질 것이 예상되며 이에 따라 전위의 상승속도도 느려질 것이다. 식 (5)에 의하면 용액의 산성도가 높을수록 산화물피막의 용해는 촉진되리라 생각된다. 따라서 Fig. 5의 일정 전류밀도에서 pH가 낮아짐에 따라 전위-시간 곡선의 직선구간 기울기가 감소하는 것은 이와 같은 설명을 지지해 주는 거동이라 볼 수 있다.

Fig. 6은 0.5M Na_2SO_4 용액을 지지전해질로 하여 NaCl의 농도를 0, 0.6, 1.2, 5.4 M (포화용액)로 변화시킨 용액내에서 TiCode-12의 동전위 양분극곡선을 측정된 결과이다. 용액의 pH는 H_2SO_4 를 사용하여 1.33으로 조절하였는데 이 pH값을 택한 이유는 일반적으로 NaCl 용액내에서 금속에 孔蝕이나 틈부식이 일어나는 경우 금속/수용액 계면에서의 국부 pH가 1 내지 2 값으로 떨어지는 경우가 흔히 있기 때문이었다.¹¹⁾

분극측정은 시간에 따라 증가하는 부식전위의 경시변화가 1mV/min 이내에 도달한 뒤 시작하였고 전위주사속도는 1mV/sec이었다.

Fig. 6을 보면 염소이온을 포함한 용액내에서의 TiCode-12의 양분극곡선은 대체로 염소이온을 포함하지 않은 용액내에서의 양분극곡선과 언뜻 보아 유사한 형태를 나타내고 있는데, 대략 80~1520mV의 넓은 전위범위에 걸쳐 부동태영역이 있고, 낮은 전류밀도의 전위값에서 볼 수 있는 바와 같이 정류상태의 부식전위가 염소이온을 포함한 용액에서 약간 낮은 값을 나타내는 특징을 보이고 있다.

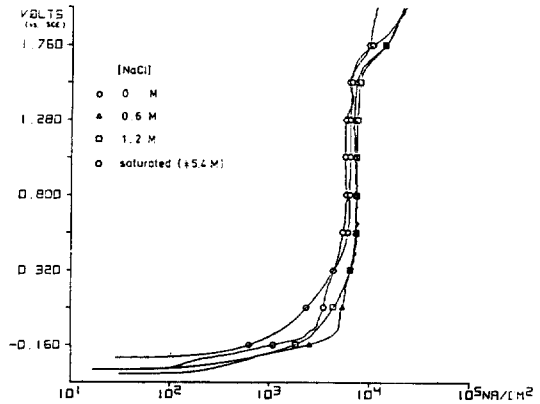


Fig. 6. Potentiodynamic anodic polarization curves for TiCode-12 showing the effect of chloride ion concentration. Supporting electrolyte: 0.5M Na_2SO_4 solution at 25°C, Scan rate: 1 mV/sec.

그러나 좀더 자세히 분극곡선을 분석해 보면 정류상태의 부식전위는 염소이온이 0.6M 첨가됨에 따라 대략 80mV 정도 낮아졌다가 염소이온이 더 첨가됨에 따라 다시 높아지는 경향을 보이고 있으며 부동태영역에서의 전류밀도 값도 염소이온 첨가에 따라 차이를 보이고 있는데 80mV에서의 전류값을 기준으로 분석해 보면 염소이온의 농도가 0.6M 까지 증가함에 따라 분극전류가 증가하다가 그 값이 1.2M로 더욱 증가하였을 때에는 분극전류 값이 감소하고 포화용액까지 증가할수록 전류값이 감소되는 경향을 보이고 있어 TiCode-12의 분극거동에 미치는 염소이온 농도의 임계값이 있다는 결론을 얻게 된다. 이 임계값에 대한 정밀한 측정은 현재 진행중에 있다.

Fig. 7은 Fig. 6에서와 같은 염소이온을 포함한 용액내에서 TiCode-12의 정전류 양극산화 거동을 측정된 결과이다. 시편은 전술한 바와 같이 봉산염 원충용액내에서 전처리 예비산화시킨 것이었고 전류밀도 값은 2.7 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이었다.

Fig. 7을 보면, 염소 이온을 포함한 용액내에서의 전위-시간 곡선의 형태는 염소이온을 포함하지 않았을때의 경우와 유사함을 알 수 있는데, 前者의 경우 정전류를 걸어주면 시편의 전위는 곧 시간에 따라 뚜렷한 직선관계를 나타내며 변하였고 염소이온의 농도가 증가할수록 직선의 기울기 값이 커지는 성향을 나타내었다. 또 염소이온이 포함되지

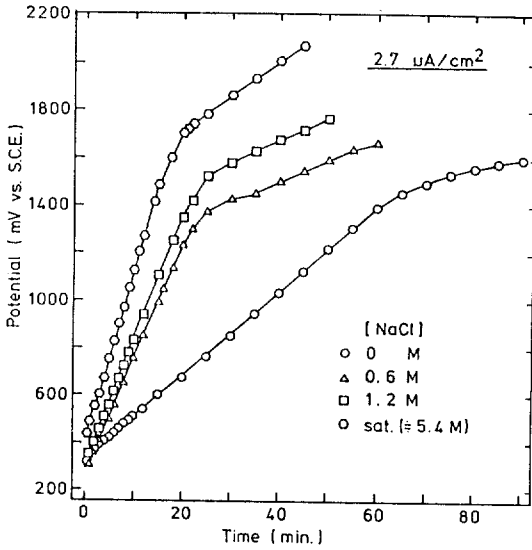


Fig. 7. Galvanostatic anodic oxidation curves for TiCode-12 measured in 0.5M Na₂SO₄ solution at 25°C (pH=1.33) with variation of chloride ion concentration.

많은 용액에서의 양극산화곡선은 직선구간에서 벗어나면 비교적 빨리 전위값이 수평전위 값에 도달되었는데 염소 이온이 포함된 용액에서는 그와 같이 빠른 전위의 수평화거동을 볼 수 없었다.

염소이온농도의 증가에 따라 전위-시간 곡선의 기울기 값이 커지는 것은 염소이온 성분이 피막형성 과정에 어떤 기여를 하고 있음을 나타내는 것으로서, 아마도 염소이온이 전극표면에 흡착되어 양극시 용출되어 나오는 Ti 이온과 결합하여 어떤 Ti 염화물을 전극표면에 형성하기 때문인 것으로 추정되었다.

이러한 현상은 Fe-base 공업재료 등에서는 관찰되지 않았던 특이한 성질인데 일반적으로 염소이온 성분은 아주 유해하여 틈부식이나 공식을 유발시키는 원인물질로 알려져 있기 때문이다. TiCode-12 합금에서 염소이온이 보호피막 형성에 도움이 된다는 사실은 이 합금이 핵 폐기를 저장용기재료로 암염층 내에서 사용될 때 다른 종류의 합금에서와는 달리 오히려 내식성 피막형성을 촉진하는 효능이 있는 것을 뜻한다.

Fig. 8은 Fig. 7의 정전류 양극산화실험을 완료한 후 open-circuit 상태에서의 시간에 따른 시편전

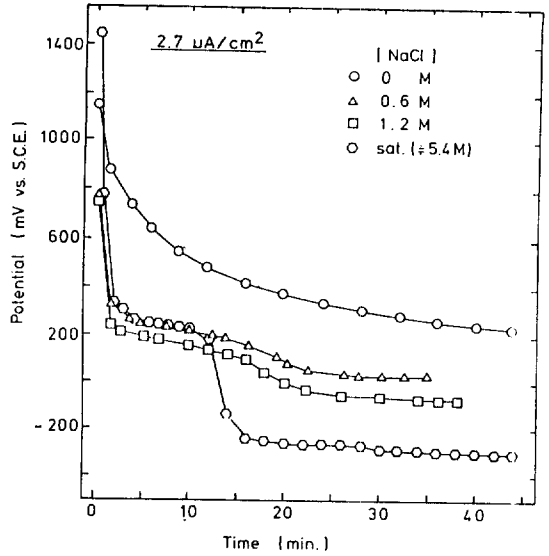


Fig. 8. Potential decay curves for TiCode-12 measured soon after the galvanostatic anodic oxidation experiments shown in Fig. 7.

위의 변화를 기록한 결과이다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이 염소이온을 포함하지 않은 용액에서의 potential decay curve는 약 45분 경과후 +200mV에서 정체되는 거동을 보이고 있는데 염소이온을 포함한 용액에서는 약 10분이 경과하면 거의 같은 전위계도달하여 전위정체현상을 보이다가 시간이 경과함에 따라 시편의 전위값은 하강을 계속하여 염소이온 농도에 따라 또 다른 전위정체현상을 나타내고 있다. 이와 같이 2개의 전위정체현상이 나타나는 것은 정전류 양극산화시 TiCode-12 표면에 형성된 피막이 2개의 층으로 구성되어 있었다는 것을 알려주는 현상이라 해석된다. 첫번째 전위정체 값을 Fig. 6의 양분극곡선과 비교해보면 부동태 영역의 낮은 전위범위에 놓여 있는데, 양극산화시 높은 전위까지 분극되어 산화피막이 안정한 TiO₂로 되었다가 이것이 용해되면서 자연부식전위로 되돌아 가는 과정에서 나타나는 전위정체라 생각되며, 염소이온이 포함된 용액에서만 나타나는 낮은 전위에서의 전위 정체현상은 어떤 염화물 피막의 용해에 관련된 과정을 나타내는 것이라 생각되었다.

Fig. 9는 이 염화물피막의 존재여부를 검출해 보기 위하여 포화 NaCl 용액 내에서 정전류 양극산화

5. Y. K. Hong, A paper presented at Nuclear Materials Conference, Salt Lake City, June, 1983.
6. 金兌燁·尹勝烈, 本誌, 제14권, 제 3 호, 21 (1985).
7. J. M. West, "Electrodeposition and Corrosion Processes," Van Nostrand, London, 1970, p98.
8. M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria," Pergamon Press, Oxford, 1966, p 213.
9. Private communication with Y. J. Kim at Corrosion Center, University of Minnesota.
10. K. J. Vetter, *Electrochimica Acta*, Vol. 16, 1923 (1971).
11. J. C. Griess, Jr., *Corrosion*, Vol. 24, No. 4, 96 (1968).