

한국부식학회지

Journal of the Corrosion Science Society of Korea  
Vol. 16, No. 2, June, 1987

〈研究論文〉

## 高張力鋼의 水素脆化와 防蝕效果에 미치는 인히비타의 影響

文 廉 萬\*, 沖 猛 雄\*\*

\*韓國海洋大學 防蝕研究室

\*\*名古屋大學 工學部

## The effect of inhibitors affecting to hydrogen embrittlement and anticorrosion effect of a high tensile steel

K. M. Moon, Takeo Oki

\*Corrosion Laboratory, Korea Maritime University

\*\*Faculty of Engineering, Nagoya University, Japan

### ABSTRACT

When some kinds of inhibitors, i.e.  $1 \times 10^{-3}$  mol/l arsenic trioxide, 0.2mol/l 2-mercaptoethanol, 0.2mol/l thiourea were added to 0.5mol/l  $H_2SO_4$  solution, there were some considerable effects to decrease corrosion current density of 4340 high tensile steel, and the susceptibility of hydrogen embrittlement was much greater than that of no addition with increasing hydrogen overvoltage on the cathodic polarization curves. However there was a tendency to increase hydrogen embrittlement with increasing hydrogen overvoltage, which was not always proportional relation. SEM fractographs showed the change from dimple to intergranular fracture and to quasi cleavage fracture with increasing hydrogen embrittlement. Furthermore the amount of quasi cleavage fracture increased with increasing the susceptibility of hydrogen embrittlement.

### 1. 緒 論

高張力鋼의 水素脆化拳動은 破壞力學的手法에 의해 많은 研究가 행하여지고 있다<sup>1-5</sup>. 한편 電氣化學的立場에서의 연구도 있으며, 이 경우 水素Charging에 의한 鋼中의 水素의 拗散, 透過速度 및 吸收量 등을 求하는 手法이 採用되고 있다<sup>6</sup>. 最近, 告沢 등은 여러 종류의 인히비타와 水素吸收量과의 관계 및 腐蝕電位에서의 防蝕效果 등에 대해서 報告했다<sup>7,8</sup>. 그리고 亞砒酸이나 치오尿素등의 인히비타를 溶液中에 添加하면 金屬表面의 水素過電壓이 增加하고 그 結果, 水素흡수량이 增加하는 現象이 관찰되므로 電氣化學的 見地에서 水素의 金屬中으로의

확산이나 흡수수소량을 검토 할 경우, 인히비타를 용액중에 첨가하는 경우도 많다<sup>9-13</sup>. 그러나 이와 같은 인히비타를 溶液中에 첨가했을 때 水素脆化 및 防蝕效果에 미치는 영향에 대한 인히비타 상호간의 관계에 대해서 구체적으로 검토한 결과는 없다.

本研究에서는 이 점에 착안하여 몇 종류의 인히비타를 용액중에 첨가했을 때 방식효과 및 수소취화에 미치는 인히비타 상호간의 관계등을 定電流 SSRT法에 의해서 검토함과 동시에 전자 현미경에 의한 수소 취화의 과면사진도 함께 검토해 보았다.

SSRT法(Slow Strain Rate Technique)法: 일정한 풍속진위나 전류밀도에서 저속으로 인장시험을 하는 방법.

## 2. 試験片 및 実験方法

### 2-1. 試験片 및 試験液

試験片으로 써는 Table. 1에 나타내는 組成의 4340鋼을 利用했다. 이 試料를 热間圧延한 後, 893K에서 1時間 풀림 처리를 하여 Fig. 1에 도시한 형상으로 試験片을 加工했다. 그 後 1123K에서 1時間을 유지한 후 油冷렌칭을 하였다.

그리고, 시험편의 中央部에는 1cm<sup>2</sup>만을 남기고 다른 부분은 절연 피복을 행하였다. 시험편의 표면은 1500番 샌드페이퍼까지 연마한 후 아세톤으로 탈지했다.

Table 1. Chemical composition (weight %)

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
AISI4340	0.379	0.28	0.68	0.003	0.004	2.04	0.79	0.27

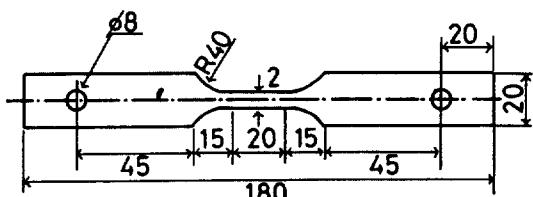


Fig. 1. Dimension of specimen (mm)

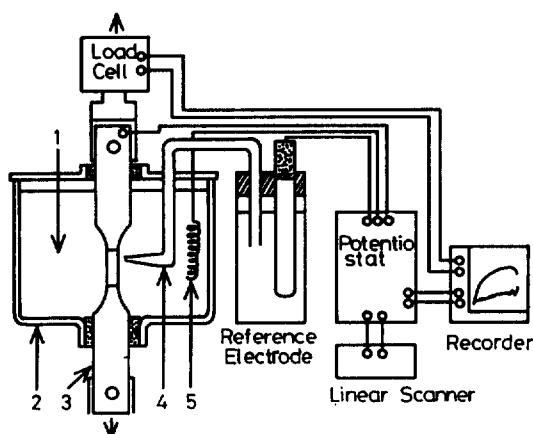


Fig. 2. Experimental apparatus.

- 1) solution
- 2) Electrolytic cell
- 3) test specimen
- 4) luggin capillary
- 5) pt electrode

인하비타로서는 치오尿素(Thiourea, 0.2mol/l), 2-메캡토에탄올(2-Mercaptoethanol 0.2mol/l) 및 亞砒酸(Arsenic Trioxide,  $1 \times 10^{-3}$ mol/l)을 利用했으며 각각을 黃酸溶液中에 첨가했다.

### 2-2. 実験方法

Fig. 2는 実験装置를 나타낸다. 일정한 陰極電流密度에서 引張試験(引張速度:  $8.33 \times 10^{-4}$ m/s)을 행함으로써 最大引張応力, 연신율, 破断時間 및 水素過電圧의 变化 등을 測定했다. 그리고 破断한 시험편의 破面을 走査電子顯微鏡(SEM)에 의해서 관찰했다.

또한 별도의 試験片(5cm × 2cm × 0.2cm)을 利用하여 陰極電流密度 100/m<sup>2</sup>에서 2時間 電氣分解를 하여 水素 Charging을 한 후 글리세린置換法에 의해서 扩散性 水素量을 측정하였다. 扩散性 水素量의 測定에는 24時間이 消費되었다. 基準電極으로 Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(Sat, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)極을 使用했다.

## 3. 実験結果 및 考察

### 3-1. 分極拳動과 水素脆化拳動에 미치는 인하비타의 效果

Fig. 3에는 0.5mol/l 黃酸溶液中에 몇 종류의 인하비타를 첨가해서 구한 陰極分極曲線을 나타낸다. 인하비타를 첨가하면 黃酸溶液만의 경우에 비해서 모두 水素過電圧이 上昇하고 특히, 亞砒酸을 첨가한 경우, 水素過電圧이 가장 큰 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 大氣中, 腐蝕電位 및 陰極電流密度 100A/m<sup>2</sup>를 供給하고 각각의 조건에서 引張試験을 한 결과 最大引張応力과 연신율에 미치는 인하비타의 효과를 나타내고 있다. 大氣中에서는 완전히 機械的延性破壞이므로 最大引張応力( $19.8 \times 10^2$ Mpa)과 연신율은 함께 높은 값을 나타내고 있으나, 0.5mol/l 黃酸溶液中의 腐食電位에서는 最大引張応力과 연신율이 현저하게 낮음을 알 수 있다.

그런데, 黃酸溶液中에 인하비타를 첨가하면 황산용액만의 경우에 비해서 最大引張応力과 연신율은 함께增加하고 특히, 치오尿素를 첨가했을 때 가장效果가 있음을 알 수 있다. 예를들면 황산용액만의 경우 最大引張応力은 約  $8.7 \times 10^2$ Mpa에 대해서 치

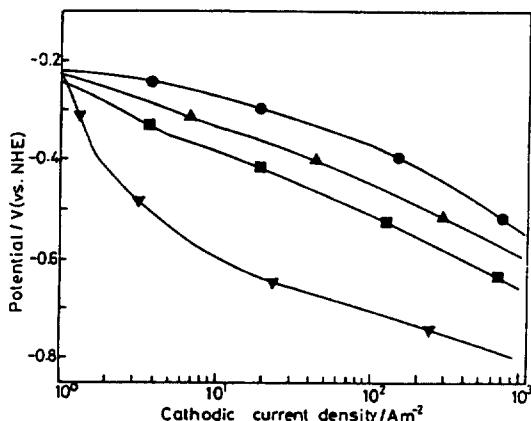


Fig. 3. Cathodic polarization curves in  $0.5\text{mol/l}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ , with addition of inhibitors. ● : Free, ▲ :  $0.2\text{mol/l}$  2-mercaptoethanol, ▽ :  $1 \times 10^{-3}\text{mol/l}$  arsenic trioxide, ■ :  $0.2\text{mol/l}$  thiourea.

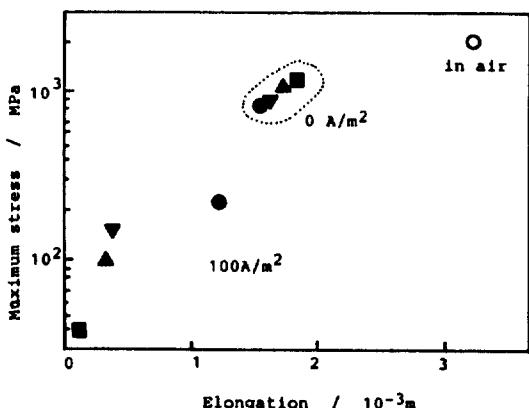


Fig. 4. Effects of inhibitors to maximum stress and elongation of tensile tests in  $0.5\text{mol/l}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ , under applied cathodic current density of  $0\text{A}/\text{m}^2$  and  $100\text{A}/\text{m}^2$ . ● : Free, ▲ :  $0.2\text{mol/l}$  2-mercaptoethanol, ▽ :  $1 \times 10^{-3}\text{mol/l}$  arsenic trioxide, ■ :  $0.2\text{mol/l}$  thiourea.

오尿素첨가의 경우에는  $約 14.8 \times 10^2 \text{ MPa}$ 라는 높은 값을 나타내었다.

한편 隅極電流密度  $100\text{A}/\text{m}^2$ 를 供給하면서 引張試験을 행한 경우, 인히비타를 첨가한 경우가 無添加보다 모두 最大引張応力과 연신율이 減少하고 있으며 특히 치오尿素의 영향이 가장 커음을 알 수 있다. 치오尿素는 腐蝕電位에서의 防蝕效果는 가장 커음에도 불구하고  $100\text{A}/\text{m}^2$ 의 階極電流密度에서는 逆

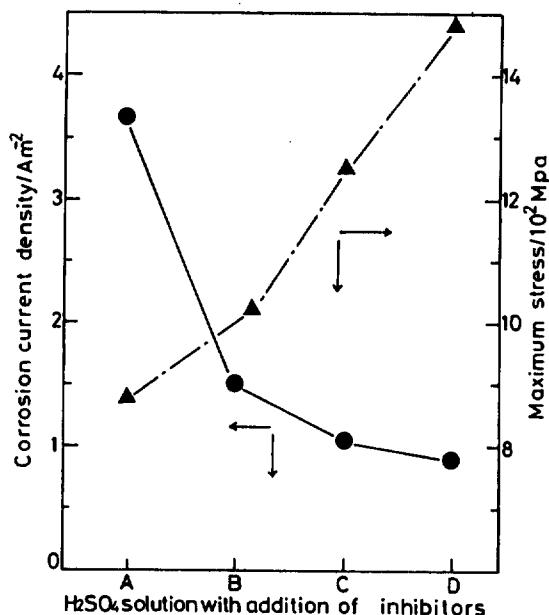


Fig. 5. Relation between corrosion current density and maximum stress of tensile tests in  $0.5\text{mol/l}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ , with addition of inhibitors, A : Free, B :  $1 \times 10^{-3}\text{mol/l}$  arsenic trioxide, C :  $0.2\text{mol/l}$  2-mercaptoethanol, D :  $0.2\text{mol/l}$  thiourea.

으로 最大引張応力의 저하가 가장 두드러지게 나타나고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 5는 Tafel外揮法에 의해서 구한 腐蝕電流密度와 最大引張応力과의 관계를 나타내고 있는데 인히비타의 첨가에 의하여 부식전류밀도는 감소하고 最大引張応力은 증가하는 경향을 보이고 있다.

Fig. 6은 부식전위에서 引張試験을 행한 경우 破斷까지의 電位의 經時變化를 나타내고 있다. 2-mercaptopeto에 타놀의 첨가는 다른 인히비타에 비해서 腐蝕電位가 현저하게 貴한 상태이고, Fig. 3의 分極曲線에서는 黃酸溶液만의 경우보다 水素過電圧은 역시 높은 값을 보였다. 이들의 結果에서 미루어 볼 때 2-mercaptopeto에 타놀은 階極 및 陽極인히비타의役割을 함께 하고 있는 것으로 料된다.

그리고, 亜硫酸과 치오尿素첨가의 경우는 破斷까지 卑方向으로 腐蝕電位가 移動하고 無添加의 경우에는 初期  $-0.235\text{V}$  (Vs. NHE) 근방에서 시간의 흐름에 따라 貴方向으로 移行하고 있음을 알 수 있다. 이것은 시간의 흐름에 따라 陽極活性溶解에 의한 水

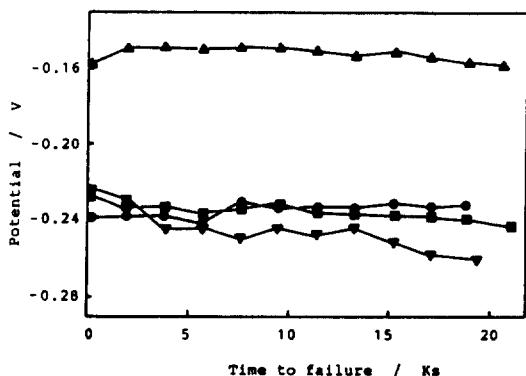


Fig. 6. Relation between transient corrosion potential and time to failure in  $0.5\text{mol/l H}_2\text{SO}_4$  with addition of inhibitors, ●:Free, ▲:0.2mol/l 2-mercaptoethanol, ▽: $1\times 10^{-3}\text{mol/l}$  arsenic trioxide, ■:0.2mol/l thiourea.

素過電圧의 減少에 의해 腐蝕電位는 貴方向으로 移行하나 인히비타를 첨가하면 水素過電圧이 增加하므로 腐蝕電位는 卑方向으로 移行하는 것으로 생각되어 진다.

Fig. 3, 4, 5, 6의 結果로 부터 인히비타를 첨가하면 水素過電圧을 增加시켜 腐蝕電位에서의 腐蝕速度를 抑制하는 效果가 있으므로<sup>7)</sup> 黃酸溶液만의 경우에 비해서 最大引張応力은 높은 값을 나타내고  $100\text{A/m}^2$ 의 陰極電流密度에서는 逆으로 最大引張応力은 낮은 값을 나타내고 있음을 알 수 있다.

### 3-2. 水素脆化에 미치는 陰極電流密度 및 水素過電圧의 影響

Fig. 7은 陰極電流密度 ( $0\sim 100\text{A/m}^2$ ) 와 最大引張応力과의 관계를 나타내고 있다. 陰極電流密度가  $0\text{A/m}^2$  즉 腐蝕電位에서는 앞에서 討論한 바와 같이 인히비타의 첨가에 의해서 最大引張応力은 커지고  $10\text{A/m}^2$  以上的 陰極電流密度에서는 역시 最大引張応力은 낮아짐을 알 수 있다.

Fig. 8은  $100\text{A/m}^2$ 의 陰極電流密度를 供給하면서 引張試験을 실시했을 때, 水素過電圧과 破斷時間과의 관계를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 破斷時의 水素過電圧이 클수록 破斷時間도 짧아지는 경향을 보이고 있다. 그러나 塼砒酸첨가의 경우는 破斷時의 水素過電圧이 가장 크지만 破斷時間은 오히려 치오尿素보다 긴 경향을 보인다.

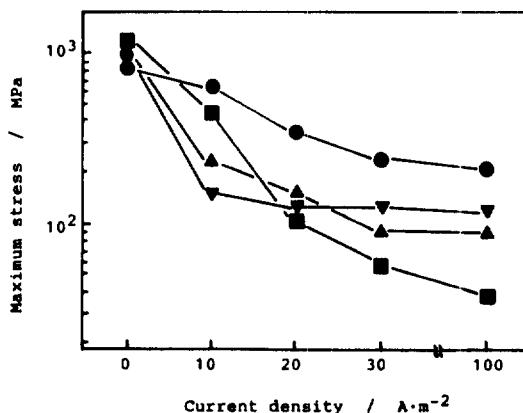


Fig. 7. Effects of inhibitors to maximum stress of tensile tests in  $0.5\text{mol/l H}_2\text{SO}_4$  under various cathodic current densities, ●:Free, ▲:0.2mol/l 2-mercaptoethanol, ▽: $1\times 10^{-3}\text{mol/l}$  arsenic trioxide, ■:0.2mol/l thiourea.

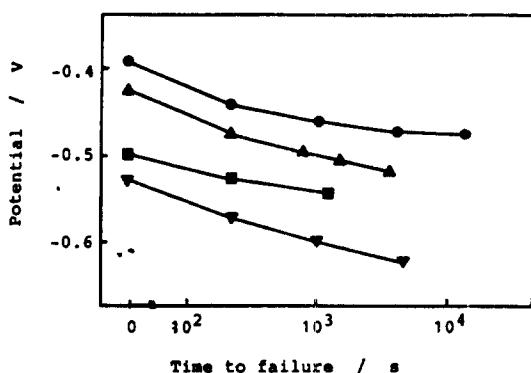


Fig. 8. Relation between transient potential and time to failure under applied cathodic current density of  $100\text{A/m}^2$  in  $0.5\text{mol/l H}_2\text{SO}_4$  with addition of inhibitors, ●:Free, ▲:0.2mol/l 2-mercaptoethanol, ▽: $1\times 10^{-3}\text{mol/l}$  arsenic trioxide, ■:0.2mol/l thiourea.

Fig. 9의 (A)에는 화산성수소량과 수소과전압과의 관계를 나타내고 (B)는 最大引張応力を 나타내고 있다.

(A)에서 알 수 있듯이 인히비타를 첨가하면 拡散性水素量은 増加하고 (B)에서는 最大引張応力은 감소함을 알 수 있다. 그리고 (A)에서는 水素過電圧의 变化가 클수록 拡散性水素量은 増加하는 傾向을 나타내고 있으나, 塼砒酸과 치오尿素의 경우 반드시 비례하지는 않았다. 즉 塼砒酸의 경우는 水素過

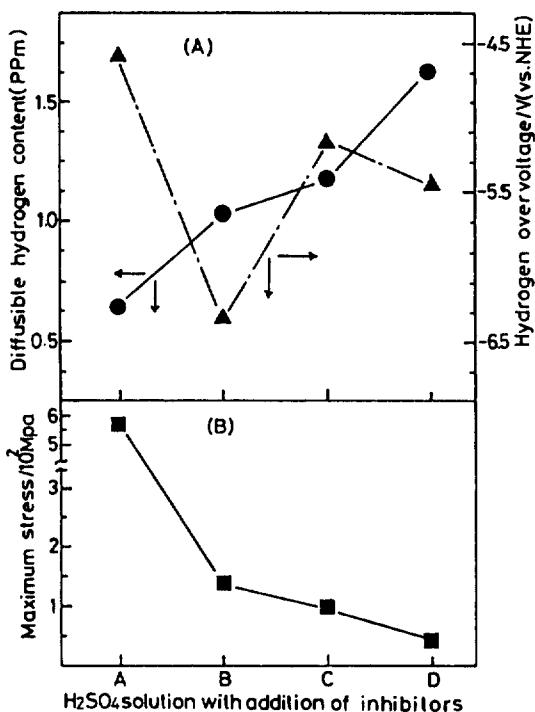


Fig. 9. (A) ; Effects of inhibitors on diffusible hydrogen content and hydrogen overvoltage under applied cathodic current density of 100A/m<sup>2</sup>  
 (B) : Effects of inhibitors on maximum stress of tensile tests under applied cathodic current density of 100A/m<sup>2</sup>,

電圧은 가장 높지만 拡散性水素量은 치오尿素보다 오히려 적은 양임을 알 수 있다.

Fig. 7, 8, 9의 結果로부터 일정한 陰極電流密度에서 인히비타를 添加한 경우가 無添加의 경우보다 水素過電压의 上昇과 함께 吸收水素量은增加하고 그 결과 水素脆化가 促進되어 最大引張応力은 감소함을 알 수 있었다. 그러나 수소과전압과 수소취하의 관계가 반드시 비례하는 것은 아니었다.

한편 水素過電压과 吸收水素量과의 관계에 대해서는 여러가지 説이 있다. 예를들면 As와 Sb는 水素過電压를 增加시킴으로써, Se와 S는 減少시킴으로써 吸收水素量을 增加시킨다고 하는 결과가 報告되고 있다<sup>13)</sup>. 水素過電压이 큰 경우에는 原子狀水素의 分子化反應( $2H \rightarrow H_2$ )이 빨리 때문에 金屬表面의 原子狀水素가 增大해서 그 결과 金屬中으로 侵入量이 많아진다는 説<sup>7)</sup>도 있으며, 水素過電压이 적은 경우

에는 水素이온의 原子化反應( $H^+ + e \rightarrow H$ )이 빠르게 일어나므로 金屬表面의 原子狀水素가 多量 生成되어 金屬中에 쉽게 侵入한다는 説도 있다<sup>14)</sup>. 어는 説도 定量的으로나 理論的으로 充分한 事實을 證明할 수 있는 説이라고 볼 수 없으나 本 実驗의 結果에 대해서 이들의 説을 引用하면 定性的으로나마 説明을 할 수가 있을 것으로 料된다. 단지 垂硫酸鉄의 경우, 水素過電压이 가장 커음에도 불구하고 水素吸收量은 오히려 치오尿素보다 적은 것은 水素이온의 原子化反應( $H^+ + e \rightarrow H$ )이 빨리 때문에 水素過電压이 커도 吸收水素量은 적은 것으로 説明할 수 있을 것이다.

한편 山川<sup>15)</sup>등은 水素發生反應의 段階的 律速機構에 대해서 구체적인 例를 提示하고 水素過電压과 吸收水素量에 대해서 理論的으로 檢計하고 있다.

그런데 筆者들<sup>16)</sup>의 '實驗結果에 의하면 水素過電压의 變化가 적어도 吸收水素量은 增加하는 傾向이 있었다. 이처럼 水素脆化에 미치는 因子는 環境的因素뿐만 아니라 金屬의 構造的因素 등이 복雜하게 관계하고 있으므로 이들의 結果에 대응하는 水素發生의 律速기구, 水素吸收기구 및 水素過電压 등에 대한 구체적인 理論式 및 定量的인 解석은 今後의 研究課題라고 생각되어 진다.

### 3 - 3. 水素過電压中の 抵抗過電压과 濃度過電压

인히비타를 添加함으로써 水素過電压은 增加하고 동시에 水素脆化를 促進시키는 傾向은 분명해졌으나 앞에서 討論한 바와 같이 垂硫酸의 경우에는 一致하지 않는 結果가 나왔다.

筆者들은 垂硫酸을 添加한 경우 생기는 큰 過電压의 가운데에는 活性化過電压뿐만 아니라 다른 종류의 과전압 즉 抵抗過電压이나 濃度過電压가 포함되어 있을 可能성이 있다고 가정하고 다음과 같은 実驗과 考察을 행하였다.

分極曲線上的 水素過電压이 活性化過電压과 濃度過電压으로 되어 있다면 다음의 式이 성립한다<sup>17)</sup>.

$$i/i_o = (1 - i/i_L) \exp(-\alpha n f \eta) \dots \dots (1)$$

단,  $i$ : 陰極電流密度,  $i_o$ : 交換電流密度

$i_L$ : 拡散限界電流密度,  $f$ :  $F/RT$ ,  $\eta = E - E_{eg}$

$E_{eq}$ : 水素平衡電位,  $\eta$ : 水素過電压,  $\alpha$ : 遷移係数

(1) 式의 両변을 対数로 취하고 整理하면 다음과 같이 된다.

$$\eta = RT/\alpha nF \log i_o/i + RT/\alpha nF \log(1-i/i_L) \cdots (2)$$

上記의 (2)式은 활성화 과전압과 농도과전압이 함께 포함되어 있을 경우에 적용할 수 있다. 그런데 저항과전압이 포함되어 있을 경우에는 다음 式으로 나타내어야 할 것이다.

$$\eta = \eta_a + \eta_c + \eta_d = RT/\alpha nF \log i_o/i + RT/\alpha nF \log(1-i/i_L) + iR \cdots (3)$$

단,  $\eta_a$ : 활성화과전압,  $\eta_c$ : 농도과전압,  $\eta_d$ : 저항과전압, R: 金属表面의 析出物 등에 의한 抵抗과 溶液抵抗의 합이다.

上記 (3)式에 있어서 각각의 과전압을 구한 결과는 다음과 같다. 즉, 分極曲線上의 水素過電壓과 陰極電流密度(log i)와의 관계에서 拡散界限電流密度의 近似值는 인히비타의 添加有無에 관계없이 約  $2 \times 10^4 A/m^2$  (液溫: 298K)라는 큰 값이었다. 따라서 陰極電流密度가  $1 \times 10^3 A/m^2$ 인 경우 (3)式에 의해서 구한 濃度過電壓은 2.6mV라는 적은 값이 구하여진다. 이 결과로부터 分極曲線上의 水素過電壓에 있어서 濃度過電壓의 影響은 적은 것으로 생각되어진다.

한편 抵抗過電壓에 대해서는 다음과 같이 考察해 보았다. 즉,  $0.5 mol/l$  黃酸溶液中에 인히비타를 添加하고 腐蝕電位 및  $100 A/m^2$ 의 陰極電流密度에서 抵抗(溶液抵抗+皮膜抵抗)을 交流임피던스法에 의해 구했다. 이들의 結果를 Table. 2에 나타냈다. Table. 2에서 알 수 있듯이 腐蝕電位의 경우보다  $100 A/m^2$ 의 陰極電流密度가 供給된 경우가 抵抗值 R이 큰 경향을 보이고 있다. 게다가 陰極電流密度  $100 A/m^2$ 를 供給한 경우 抵抗過電壓은 噻砒酸을 添加한 경우 約 6mV이며, 치오尿素을 添加한 경우 5.6mV,

Table 2. Total resistance of solution and film on the specimen measured by alternating impedance method in  $0.5 mol/l H_2SO_4$  with addition of inhibitors.

Inhibitors	$R(\Omega \cdot m^2) : E_{cor}$	$R(\Omega \cdot m^2) : 100 A/m^2$
Free.	$4.1 \times 10^{-5}$	$6.5 \times 10^{-5}$
Arsenic.	$5.0 \times 10^{-5}$	$6.0 \times 10^{-5}$
2-Merc.	$4.2 \times 10^{-5}$	$6.9 \times 10^{-5}$
Thio.	$3.9 \times 10^{-5}$	$5.6 \times 10^{-5}$

그리고 黃酸溶液만의 경우 및 2-머캡토에타놀을 첨가한 경우에는 각각  $6.5 mV$  및  $6.9 mV$ 였다. 結局 인히비타의 添加有無에 관계없이 抵抗過電壓의 크기는 거의 같은 값이며 全體 과전압에 비추어 극히 적은 값이라고 할 수 있다. 예를 들면 噻砒酸을 첨가한 경우 陰極電流密度  $100 A/m^2$ 에 있어서 分極曲線上의 全體過電壓은 約  $710 mV$ 인데 반하여 抵抗過電壓은  $6 mV$ 라는 적은 값임을 알 수 있다.

以上의 結果에서 인히비타의 添加有無에 관계없이 分極曲線上의 水素過電壓에 포함되어 있는 濃度過電壓이나 抵抗過電壓은 活性化過電壓에 비해서 극히 적은 값을 나타내고 있음을 알았다. 그러므로 噻砒酸을 添加한 경우 나타나는 큰 과전압은 주로 活性化過電壓이라고 推察되어 진다.

羽木<sup>[10]</sup>등은 As가 金属表面에 析出하기 때문에 水素이온이 As의 面으로부터 放出하는 데에는 큰 水素過電壓이 생긴다고 報告하고 있다. 이와 같이 噻砒酸을 첨가한 경우 큰 수소과전압이 발생함에도 불구하고 水素脆化는 다른 인히비타에 비해서 적다는事實에 대해서는 앞으로의 구체적인 檢討가 要望된다.

### 3 - 4. 破面觀察

인히비타를 첨가함으로써 水素脆化現象을 增大시켰다는 사실은 最大引張応力의 低下나 拡散性水素量의 增加에 의해서도 분명한 사실로 받아들일 수 있겠지만 破面寫眞을 檢討해 봄으로써 더욱 확실해 질 수도 있을 것이다.

Fig. 10은 大氣中에서 引張試驗을 행한 경우의 破斷面을 보여주고 있다. 大氣中에서는 典型的인 험과 콘型의 延性破壞를 보인다. 中央部(a)에서는比較的 dimple이 큰, 소위 fibrous의 領域이고 外側(b)는 dimple이 적은, 소위 shear lip의 領域이었다. 그리고 腐蝕電位에서의 破面寫眞을 Fig. 11에 보여주고 있다. (A)의 (a), (B)의 (b), (C)의 (c) 및 (D)의 (d)는 모두 粒界균열이고 각각의 (a)'(b)'(c)'(d)'는 機械的強制破面의 dimple을 보여주고 있다. 그런데 3% NaCl溶液中의 腐蝕電位에서는 破面이 dimple과 機械的強制破面이었음에 비추어 생각하여 볼 때 黃酸溶液中의 腐蝕電位에서는 水素의 發生과 함께 鋼中

의 水素의 侵入에 의해서 粒界균열이 생겼다고 생각되어진다.

Fig. 12는 陰極電流密度  $100\text{A/m}^2$ 에서 引張試驗을 실시했을 때의 破面寫眞이다. 黃酸溶液만의 경우(A)에는 粒界균열과 機械的 強制破面의 dimple(a)'이었다.

그러나 咪硫酸(B), 2-머캡토에타놀(C), 치오尿素

(D) 등을 添加했을 경우에는 機械的 強制破面의 dimple은 보이지 않고 주로 粒界균열임을 알 수 있다. 그리고 水素脆化가 클수록 擬劈開균열이 발생하고 그 양은 증가함을 알 수 있다. 또한 이들의結果는 다른 研究結果<sup>19)-23)</sup>와도 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다.

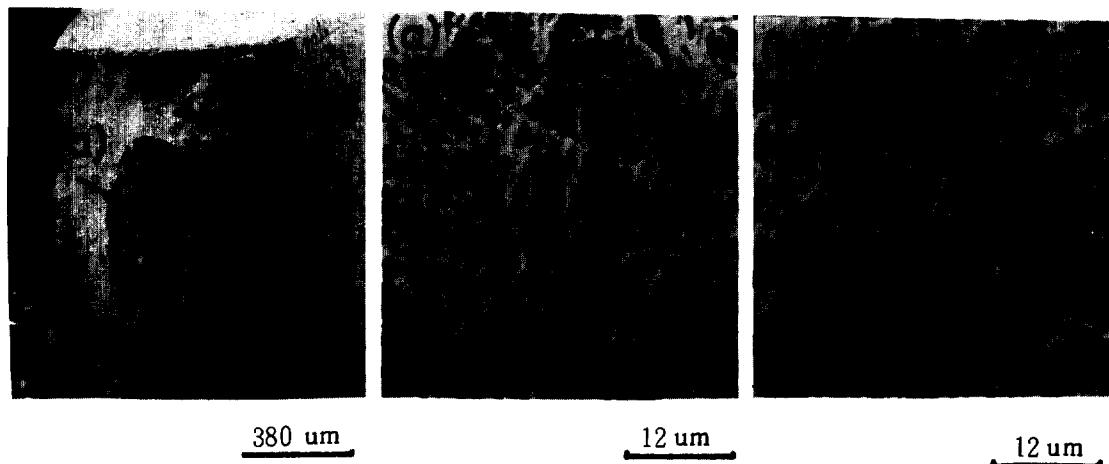


Fig. 10. SEM fractographs of the specimen fractured in air.

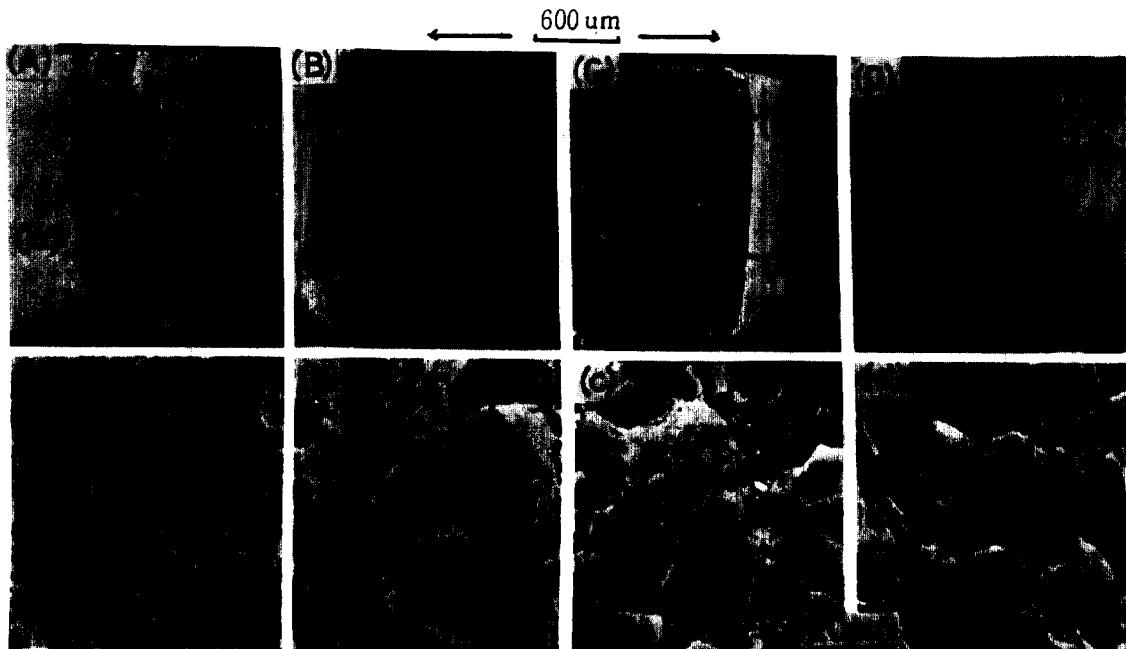


Fig. 11. SEM fractographs of the specimen fractured in  $0.5\text{mol/l H}_2\text{SO}_4$  under cathodic current density of  $0\text{A/m}^2$ . The arrow indicates fractured direction. (A) : Free, (B) :  $1 \times 10^{-3}\text{mol/l}$  arsenic trioxide, (C) :  $0.2\text{mol/l}$  2-mercaptopropanoic acid, (D) :  $0.2\text{mol/l}$  thiourea.

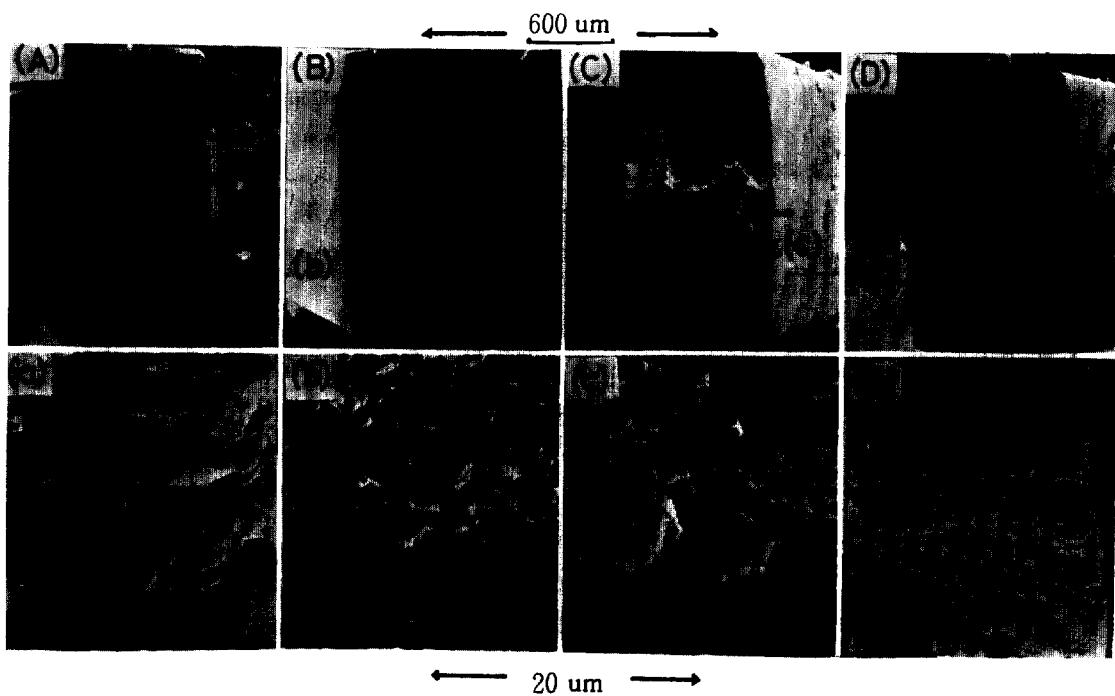


Fig. 12. SEM fractographs of the specimen fractured in  $0.5\text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$  under cathodic current density of  $100\text{ A/m}^2$ . The arrow indicates fractured direction. (A) : Free, (B) :  $1 \times 10^{-3}\text{ mol/l arsenic trioxide}$ , (C) :  $0.2\text{ mol 2-mercaptoethanol}$ , (D) :  $0.2\text{ mol/l thiourea}$ .

#### 4. 結論

$0.5\text{ mol/l}$ 의 黃酸溶液中에 몇종류의 인히비타를添加한 경우 4340鋼의 分極拳動과 水素脆化拳動에 미치는 인히비타의 效果에 대해서 다음과 같은結果를 얻었다.

1) 腐蝕電位狀態에서는 인히비타의 첨가에 의해서 防蝕效果가 있으며 따라서 腐蝕電流密度는 減少하고 引張試驗에 의한 最大引張応力은 增加했다.

2) 陰極電流密度의 增加에 의해서 水素脆化現象은 增大했으며, 인히비타의 添加는 無添加의 경우보다 吸收水素量의 增加와 함께 水素脆化現象은 더욱 두드러지게 나타났다.

3) 인히비타를 添加하면 分極曲線上의 水素過電壓은 上昇하고 게다가 吸收水素量도 增加하는 傾向은 있으나 각각의 인히비타에 대한 量的關係는 반드시 一致하지는 않았다.

4) 分極曲線上의 水素過電壓中에서 抵抗過電壓과濃度過電壓은 活性化過電壓에 비해서 极히 적은 값

임을 알았다.

5) 水素脆化에 의한 破面形態는 dimple로부터 粒界균열 및 擬劈開균열로 변하였다. 그리고 水素脆化가 클수록 擬劈開균열의 量은 增加했다.

#### 5. 參考文献

1. C. W. Austen: J. Iron and Steel Inst., 58, 173 (1936)
2. K. F. Orrelle and A. C. Quarrell: J. Iron and Steel Inst., 202, 1002 (1964)
3. N. Band, Yapadhyay, Junkaneda and J. Mc mahan, Jr: Met. Trans., 14A, 884 (1983)
4. 福井彰一, 淺田千秋: 鉄と鋼, 54, 1290 (1968)
5. M. Gao, M. Lu and R. Pwer: Met. Trans., 15A, 744 (1984)
6. A. J. Kuminick and H. H. Johnson: Met. Trans., 6A, 1089 (1975)
7. 德広, 斎藤, 告沢, 山川, 中尾: 防食技術, 26, 557 (1977)

8. ibid., 621(1977)
9. 日野, 寺崎, 高橋: 鉄と鋼, 64, 904(1978)
10. 田端, H. K. Birrbuum, 井垣: 日本金属学会春期講演概要, 94, 212(1984)
11. 木村: 日本金属学会春期講演概要, 94, 213(1984)
12. S. S. Chatterjee, B. G. Ayeya and H. W. Pickering: Met. Trans., 5A, 392(1978)
13. R. M. Latanison and M. Kurrela: Corrosion, 39, 177(1983)
14. P. W. Bolmer: Corrosion, 21, 69(1965)
15. 山川, 渡辺, 吉沢: 材料, 30, 836(1981)
16. 文慶萬, 興戸, 沖: 防食技術, 34, 663(1985)
17. A. J. Bard, L. R. Fauekner: "Electro-Chemical methods, Fundamentals and Application," Ed. by John wiley & Sons. Inc, p. 108(1980)
18. 羽木, 大谷: 日本金属学会誌, 48, 397(1984)
19. 戸塚, 中井: 鉄と鋼, 春期講演概要, 105, 113(1983)
20. L. Banard: J. Iron and Steel Inst., 203, 1035(1965)
21. 南雲: 日本金属学会誌, 21, 674(1982)
22. 日野, 寺山奇, 高橋: 鉄と鋼, 64, 103(1978)
23. John. A. Wert: Corrosion, 39, 73(1983)