

염산용액중의 스테인레스강과 은의 전기방식

— 금속의 전기방식도(2) —

전대회 · 전중석* · 백태실

한국해양대학 방식연구소

* 삼성중공업 · 특수사업부

Electrochemical Protection of Stainless Steel and Silver in Hydrochloric Acid Solutions.

— Electrochemical Protection Diagrams of Metals (2) —

D. H. Jeon · J. S. Jeon* · T. S. Baek

Corrosion Laboratory, Korea Maritime University

**Special Project Div., Samsung S.H.I. Co.*

Electrochemical protection diagrams of SUS 316L stainless steel and a high pure silver can be drawn with the data from those cathodic and anodic polarization curves which are measured in 2.5 - 36% hydrochloric acid solutions on the slow scan rate. The main results obtained from the diagrams are as follows;

- (1) The silver can be used without protection but the steel prefers to be protected in the higher concentration of the solutions.
- (2) The silver can be under the passivation in all concentration of the solutions and the steel can be in the state of passive in the lower concentration than 7.5% solutions by means of anodic polarization, but these two metals prefer to be protected cathodically in all concentration of the solutions.

Author's determination method of optimum cathodic protection potentials is revised as follows; The protection potential of a metal is the potential on the polarization curve which corresponded to the infimal polarization current in the range of constant Tafel slope and corresponded to the minimal polarization current or the current of inflexion point in the case that Tafel slope varies with the polarization current. The polarization resistances of the points which corresponded to the all of protection potentials must be infinity or maximum.

(Received January 7, 1988)

1. 머리말

염산(鹽酸)은 공업적으로 대단히 많이 사용되고 있는 산이나 금속에 대해서 부식성이 가장 강한 산이므로 실용금속재료에는 이것을 다루는 곳에 쓸 수 있는 것이 많지 않다. 이 이유는 그 산이 최강산인데다가 염소이온에 의해서 방해되어 부동태역이 전혀 생기지 않거나 생겨도 너무 좁게 나타나므로 활용하기가 곤란하기 때문이다.

내염산 금속재료¹⁾에는 Tantalum (Ta), Zirconium (Zr), Molybdenum (Mo) 등과 같이 강력한 부동태피막을 형성하는 특수금속이 있고, Ni, Mo, Cu 등과 같은 열역학적 귀금속(貴金屬)을 베이스로 하는 Hastelloy C 등의 합금이 있으며, 또한 열역학적으로 귀금속이고 부동태피막도 형성하는 금속에는 은(銀)이 있다. 그러나 이들은 고가(高價)이고 또한 공작하기가 어려운 것이 많다.

본보에는 내식성이 강하고 가격면과 공작면에서도 무난한 SUS 316L 스테인레스강을 염산용액중에서 다루려 할 때 어떻게 방식해서 사용하여야 하는가를 조사하기 위해서 활용성이 높은 그 전기방식도(電氣防蝕圖)²⁾를 작성하려 한다. 또 은(銀)은 비교적 고가이나 내염산성이 강하므로 이것을 철강에 얹게 내장(內張)해서 활용하려 한다면 이것을 어떻게 다루어야 할것인가를 역시 전기방식도를 작성해서 검토하려 한다.

2. 실험방법

시료로는 염소이온에 대해서 강하고 용접열화가 적은 Mo함유의 저탄소제인 SUS 316L 스테인레스강판과 열역학적으로 귀금속이고 염산용액중에서 부동태피막을 형성하는 고순도은판(Ag99.0%)의 두 종류를 선정하였다.

시험용액은 36%의 1급염산을 탈염수(脫鹽水)로 희석한 2.5~36%의 8중이고, 시험환경은 공기개방하의 15~20℃의 상온이다.

시험편은 직경 15mm의 원판으로 만든 다음에 연마지 1000번까지로 닦고 아세톤으로 탈지하였다. 그리고 Fig. 1의 teflon holder에 고정해서 1cm²의 시

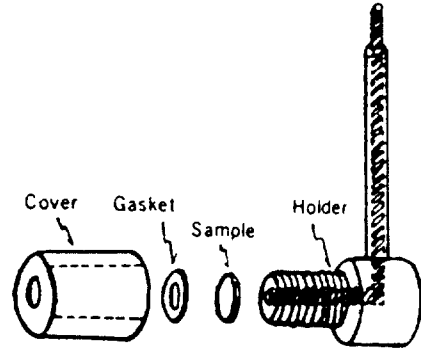


Fig. 1. Teflon Sample Holder

험면만 노출시켰으며, 특히 시험편 외주에 틈이 생기지 않도록 유의하였다.

시험편의 음양극 분극곡선은 그 시험편을 염산용액중에서 60분간씩 침지해서 자연전위(自然電位)를 안정시킨 후에 비유동상태에서 전위주사속도(走査速度)를 스테인레스강판의 경우에 5mV/min., 은판의 경우에 10mV/min.로 낮게 유지해서 정상분극곡선(定常分極曲線)³⁾⁴⁾에 가깝게 측정하였다.

3. 실험결과와 고찰

3.1 염산용액중의 SUS 316L 스테인레스강판

Fig. 2의 (I)~(IV)는 대표적농도인 2.5%, 5%, 10% 및 30%의 염산용액중에서 실측한 그 스테인레스강의 $E-\log i$ 분극도이다. 이들의 분극곡선에서 부식전위/전류 (E_{cor}/i_{cor})는 Tafel외삽법에 의해서 구하였고, 최적음극방식전위/전류 (E_c/i_c)는 전의 결정법(田의 決定法)⁵⁾⁶⁾에 의해서, 부동태화전위/전류 (E_1/i_1)와 부동태유지전위/전류 (E_{1a}/i_{1a})는 양극분극곡선의 부동태특성에 의해서 각각 구하였다. 이때 이들의 용액중의 부식은 활성화지배이므로 그들의 분극곡선에 Tafel직선부가 길게 나타났다. 그리고 (I)과 (II)의 양극분극곡선에서 실선과 점선의 교점은 재부동태전위(부동태유지전위와 일치)이며, 이 전위이하의 부동태역에서는 식공이 생기지도 않고 공식이 진행되지도 않은 전위역이다.⁷⁾⁸⁾

또 이들의 분극도를 보면 Fig. 2의 (I)과 (II)와 같이 7.5%이하 염산용액중에서는 부동태가 형성되

나 10% 이상의 용액 중에서는 이것이 형성되지 않는다. 그리고 3.5~7.5%의 염산용액 중에서는 부동태역이 너무 좁을 뿐만 아니라 부동태유지전류(i_{1a})가 자연부식전류(i_{cor})보다 크므로 양극방식은 3.5% ($i_{1a} = i_{cor}$) 이하의 염산용액 중에서만 적용이 가능하다.

Fig. 3은 Fig. 2 등에서 결정된 자료에 의해서 작도한 전기방식도이다. 이 그림의 좌도에서 최적음극방식전위(E_c) 선 이하역은 안정태역, 부동태화전위(E_i) 선 이상역은 부동태역, 그리고 이 양자간의 중간대가 부식역이다. 이에 의하면 최적음극방식전위

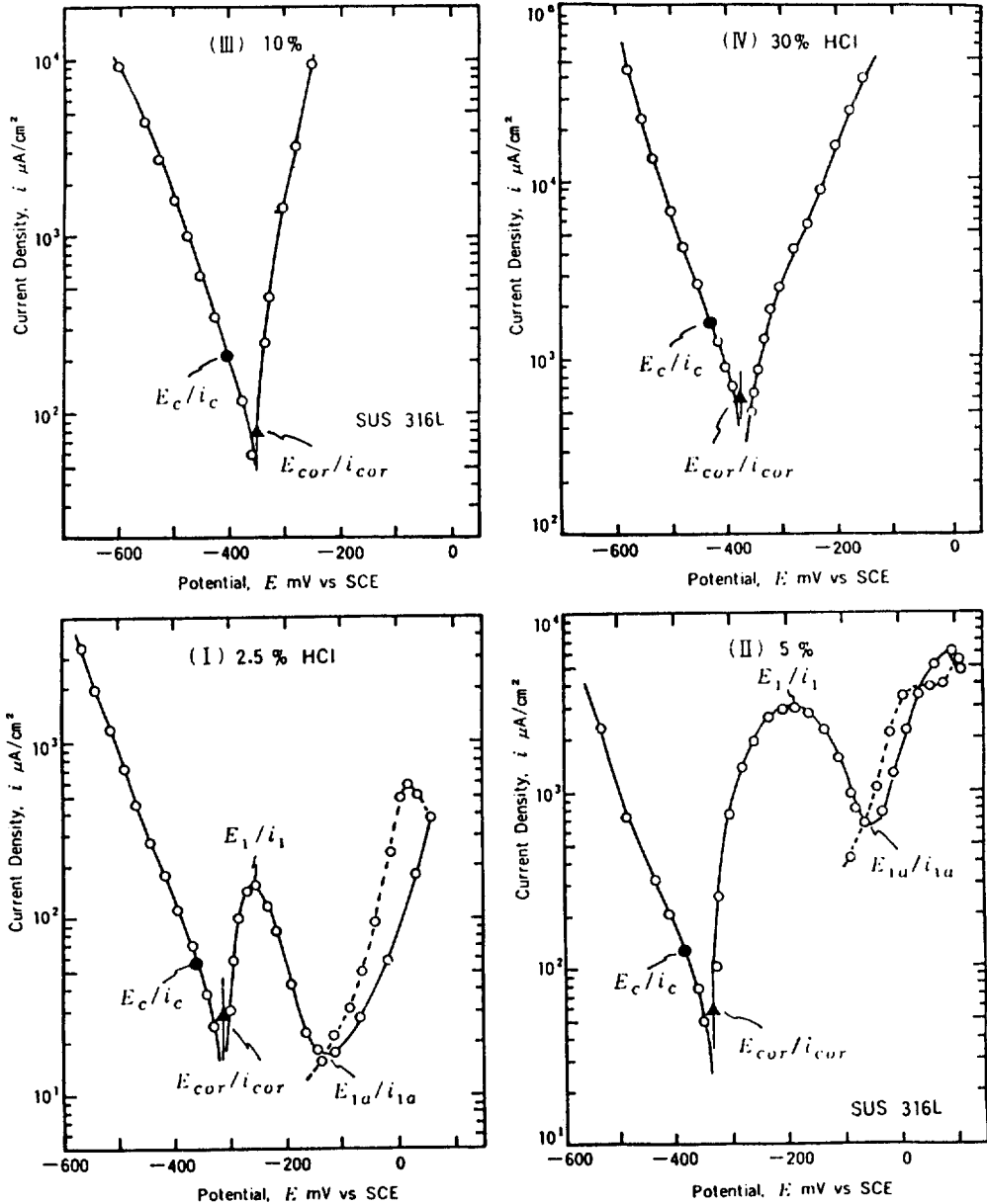
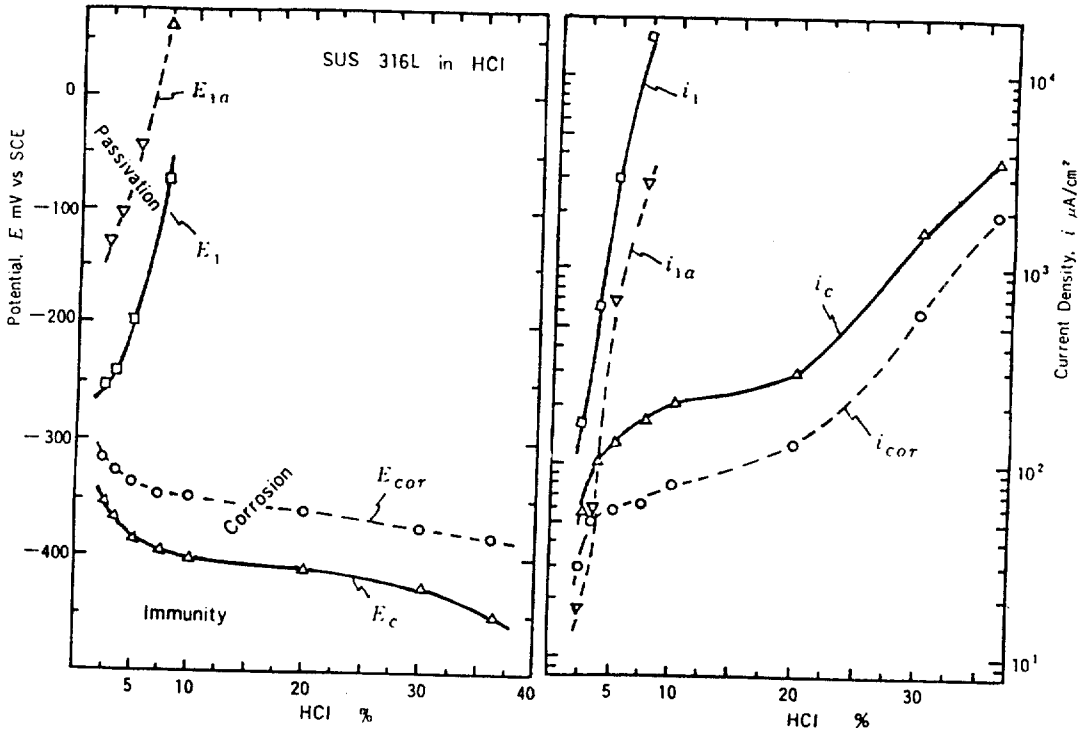


Fig. 2. Typical Potentiodynamic Polarization curves of SUS 316L Stainless Steel in Hydrochloric Acid Solutions



E_{cor}/i_{cor} : Corrosion Potential/Current
 E_c/i_c : Optimum Cathodic Protection Potential/Current
 E_1/i_1 : Passivation Potential/Current
 E_{1a}/i_{1a} : Passive Potential/Current

Fig. 3. Electrochemical Protection Diagram of SUS 316L Stainless Steel in Hydrochloric Acid Solutions

는 각각 그들의 자연부식전위에서 약 50mV 씩를 음분극한 전위이고, 이 두종의 전위는 염산농도의 증가에 따라서 거의 직선적으로 완만하게 비화(卑化)한다. 그러나 부동태화전위와 부동태유지전위는 그 농도증가에 따라서 거의 직선적으로 급격하게 귀화(貴化)한다.

또 Fig. 3의 우도를 보면 산농도가 증가함에 따라서 자연부식전류(i_{cor}), 음극방식전류(i_c), 부동태유지전류(i_{1a}) 및 부동태화전류(i_1)는 모두 거의 대수적(對數的)으로 증가하나 전2자는 비교적 완만하게 변하고 후2자는 아주 급격히 변한다. 그리고 3.5%이하의 염산용액중에서는 전술한 바와 같이 양극방식이 가능하나 부동태화전류가 음극방식전류보다 훨씬 크므로 이 농도역에서도 음극방식이 더 유리하다. 따라서 SUS 316L스테인레스강의 전기방식은 전농도의 염산용액중에서 음극방식하여야 함을 알 수 있다.

3. 2 염산용액중의 은판(銀板)

Fig. 4의 (I) (II)는 대표적 염산농도인 5%와 20%의 용액중에서 실측한 은판의 E - $\log i$ 분극도이며, 염산농도가 증가됨에 따라서 그 분극곡선이 점차로 (I)형에서 (II)형으로 변한다. 이들의 분극곡선에서 E_{cor}/i_{cor} , E_c/i_c , E_1/i_1 , ... 등은 전술한 스테인레스강판(3.1 참조)에서와 같은 요령으로 구하였다.

Fig. 5는 Fig. 4 등의 실측분극곡선에서 구한 자료에 의해서 작도한 염산용액중의 은판의 전기방식도이다. 여기에서 최적음극방식전위(E_c)는 $Ag+Cl^- \rightleftharpoons AgCl+e$ 의 반응이 일어나는 전위라고 해석이 되므로 E_c 선이하역은 은의 안정태역, E_c 선과 E_1 선간의 영역은 염화물역(부식역), 그리고 E_1 선이상역은 부동태역(1차와 2차)이다.

이 그림(Fig. 5)에 의하면 은판의 최적음극방식전

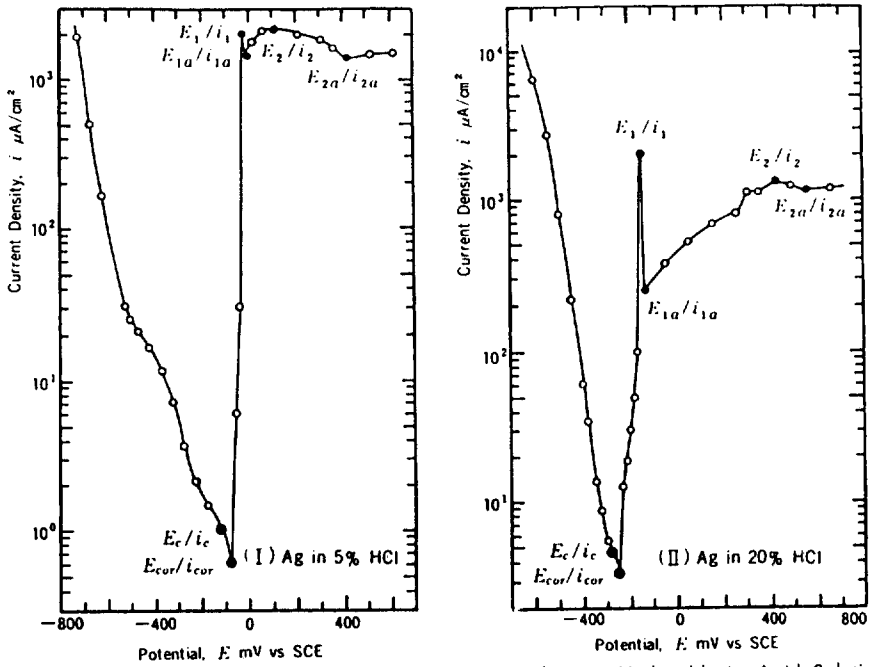
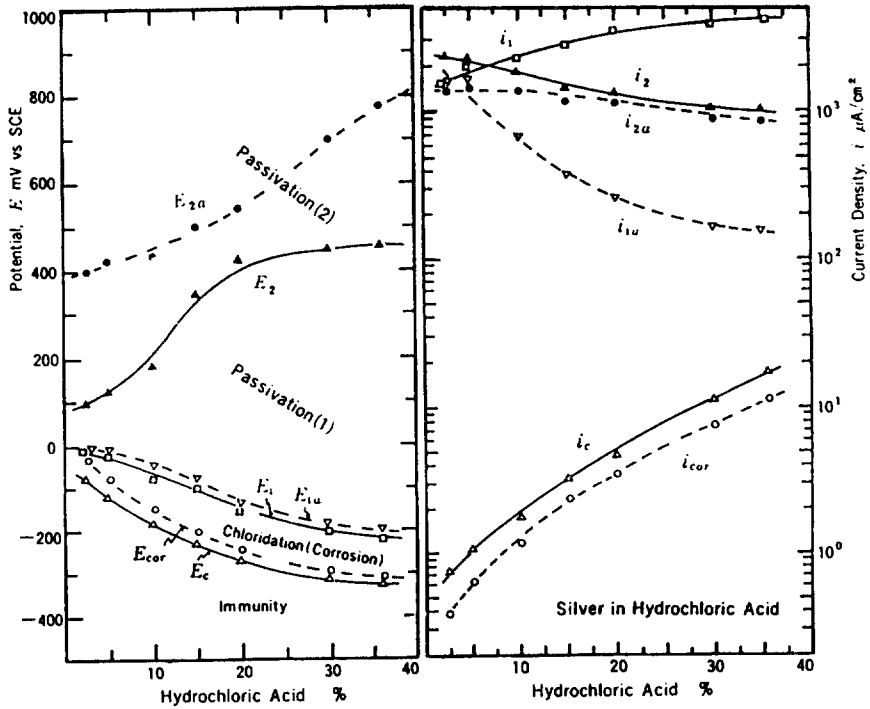


Fig. 4. Typical Potentiodynamic Polarization Curves of Silver in Hydrochloric Acid Solution.



E_{cor}/i_{cor} : Corrosion Potential/Current
 E_c/i_c : Optimum Cathodic Protection Potential/Current
 E_1/i_1 : Passivation Potential/Current (1)
 E_{1a}/i_{1a} : Passive Potential/Current (1)

Fig. 5. Electrochemical Protection Diagrams of Silver in Hydrochloric Acid Solution.

위(E_c)는 그 부식전위(E_{cor})에서 불과 30mV내외로 음분극시킨 전위이며, 그들의 전위가 염산농도의 증가에 따라서 점차로 비화(卑化)된다. 또 최적음극방식전류(i_c)는 부식전류(i_{cor})에 비해서 과히 크지 않으며, 이 양자는 염산의 농도증가에 따라서 대수적(對數的)으로 증가한다. 그러나 은판의 i_{cor} 은 36%용액에서 최고값인 $12\mu A/cm^2$ (0.45mm/y로 환산됨) 정도에 불과하므로 염산용액중의 은판은 무방식상태로 사용할 수 있으나 음극방식의 소요전력 [$i_c(E_c - E_{cor})$]이 적으므로 음극방식 시켜서 사용하는 것도 좋겠다.

또 은판의 부동태화전위(E_1)는 E_{cor} 에 비해서 과히 높지 않고 그들은 염산용액의 농도증가에 따라서 점차로 비화하며, 부동태화전류(i_1)는 i_{cor} 이나 i_c 와 같이 염산의 농도증가에 따라서 대수적으로 증가하나 특히 전자(i_1)는 후2자에 비해서 수백배의 큰값이다. 따라서 염산용액중의 은판은 양극분극에 의해서 부동태화가 가능하나 그에 소요되는 전력이 스테인레스강의 경우와 같이 음극방식에 소요되는 전력보다 대단히 크다. 그러므로 염산용액중의 은판의 양극방식은 그 음극방식보다 훨씬 불리하므로 실용성이 거의 없었다.

3.3 염산용액중의 스테인레스강판과 은판의 부식·방식특성

Fig. 3과 Fig. 5의 두 전기방식도를 비교하면 다음과 같은 유사점과 상이점이 나타난다.

(1) 염산용액중의 SUS 316L강판과 은판은 E_{cor} , E_c 의 전위와 i_{cor} , i_c 의 전류가 각각 그 농도증가에 따라서 거의 같은 경향으로 증감되나 그 강판의 전위는 은판에 비해서 비(卑)하고 그 전류는 은판의 경우보다 훨씬 더 크다. 특히 전염산농도(2.5~36%)에 걸쳐서 i_{cor} 은 강판의 경우에 약 $29\sim 1950\mu A/cm^2$ (0.34~2.26mm/y)의 아주 큰 값이나 은판의 경우는 불과 $0.25\sim 12\mu A/cm^2$ (0.01~0.45mm/y)의 작은 값이므로 은판은 무방식상태로 충분히 쓸 수 있으나 SUS 316L강판은 고농도 용액중에서 방식해서 사용함이 바람직 하다.

(2) 염산용액중의 은판은 전농도역에서 부동태화가 가능하나 SUS 316L강판은 7.5%이하의 농도용

액중에서만 가능하고 10%이상의 용액중에서는 거의 불가능하다. 또 전염산용액중에서 은판은 30mV내외를, SUS 316L강판은 50mV내외를 음분극시킴으로써 최적의 음극방식이 이루어지다. 그러나 이 음극방식에 소요되는 전력은 양극방식의 경우보다 훨씬 더 작으므로 염산용액중의 이들의 방식은 음극방식이 바람직 하다.

4. 최적음극방식전위 결정법의 재음미(再吟味)

필자들이 개발한 최적음극방식전위의 결정법은 「음극분극곡선상에서 최적음극방식전위는 Tafel 구배가 일정한 전위범위내에서는 분극전류가 최소로 되는 전위(Case A)이고, Tafel구배가 분극전류에 따라서 변하는 경우는 그 분극전류가 극소로 되는 전위(Case B)이며, 이들의 전위가 두개이상으로 나타날 경우는 그들의 각전위에서의 부식속도와 방식전력 등에 따라서 결정된다」고 요약표현⁵⁾하였다.

이 결정법^{5,6)}은 음극분극곡선에서 분극저항(R_p)이 가장 큰 전위에서 부식속도(i_{cor})가 가장 작아진다는 점에서 착안하고 Tafel식을 미분해서 분극저항이 가장 크게 되는 조건을 구해서 얻었다. 실제로 이 결정법은 부식속도가 큰 천연해수중의 많은 실용금속과 합금에 대해서 적용하여 그 음극방식전위를 구하여보니, 대부분의 경우에 Case A의 최적방식전위로 구하여지고, 스테인레스강과 동합금 등의 경우에는 분극전류가 극소로 되는 전위에서 Case B의 저전위 음극방식전위가 또 하나씩 더 나타났다. 또한 이 방법에 의해서 구하여지는 그들의 음극방식전위는 현용되는 실제의 음극방식전위와 잘 일치^{5,6,7)}하였다. 또 부식속도가 큰 전술한 염산용액중의 SUS 316L강판의 최적음극방식전위도 Case A의 경우로 명확히 결정되었으나 부식속도가 낮은 20%이하의 염산용액중의 은판의 경우는 최적음극방식전위가 확연히 나타나지 않는다.

Fig. 6의 (I) (II)는 5%와 20%의 염산용액중에서 실측한 은판의 음극분극곡선과 이들에게서 구한 분극저항($E-i$ 곡선에서 $|dE/di| = R_p$ 로 구함)을 전위에 대해서 표시한 것이다. 먼저 (I)의 분극곡선에는 분극저항이 무한대나 극대로 되는 전위가 A,

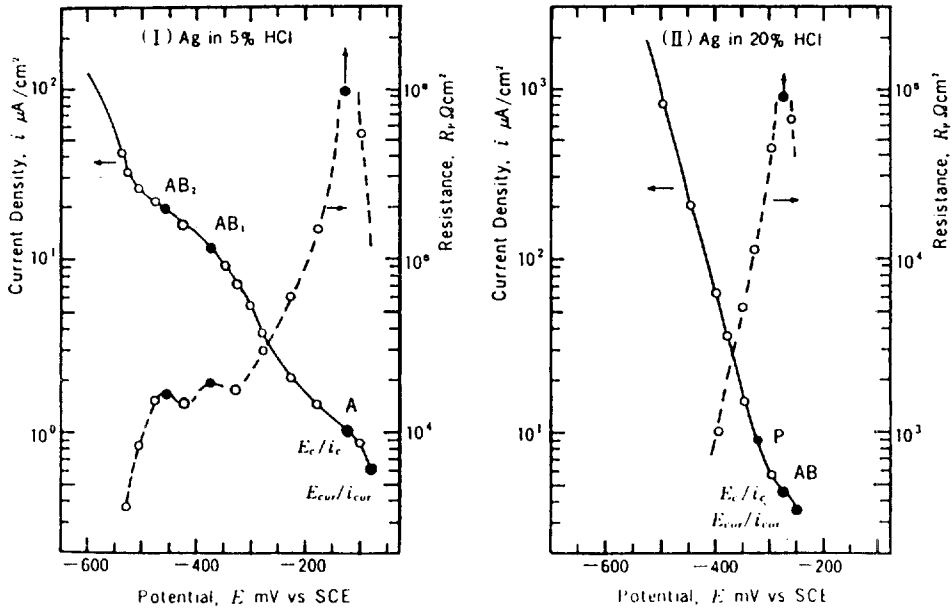


Fig. 6. Relations of Potentiodynamic Polarization Curves and Polarization Resistance Curves of Silver in Hydrochloric Acid Solutions.

AB₁ 및 AB₂로 세전위에서 나타나나 AB₁과 AB₂는 R_p가 적을 뿐만 아니라 E_{cor}부터의 분극량이 크므로 최적음극방식전위는 역시 A점이라는 것을 알 수 있다. 그러나 이 A점은 그 이하의 전위역에서 Tafel 구배가 일정한 부분이 짧으므로 극소점과 극대점이 중복된 변곡점(變曲點)인 Case B의 변형(Case AB 라 함)인지 Case A의 경우인지 확실하지 않으나 후자에 가까운 경우라고 생각된다. 또 (II)의 음극분극곡선에는 분극저항이 무한대인 전위가 AB점의 하나 밖에 없고 그것이 Case A인지 Case B의 변형(Case AB)인지 불명확하나 후자에 가까운 경우라고 생각된다. 또 이 음극분극곡선에서 Tafel구배(E-log*i* 곡선에서의 구배가 Tafel 구배)가 일정한 전위범위에서 분극전류가 최소인 P점의 전위에서는 Case A의 최적음극방식전위가 나타날 것 같으나 실제로는 그 전위에서 분극저항이 극대나 무한대로 되지 않으므로 최적음극방식전위로 되지 않는다.

그러므로 필자들의 최적음극방식전위의 결정법은 위의 특별한 경우까지 포함시켜서 다음과 같이 보완하고 확장하는 것이 좋겠다. 즉 음극분극곡선에서 최적음극방식전위는 Tafel구배가 일정한 경우에는

그것이 성립하는 전위범위에서 분극전류가 최소인 전위(Case A)이고, Tafel구배가 분극전류에 따라서 변하는 경우에는 분극전류가 극소인 전위(Case B)이거나 변곡점의 전위(Case AB)이며, 그들의 전위에서의 분극저항은 반드시 극대이거나 무한대가 되어야 한다. 그리고 이들의 전위가 두개이상으로 나타날 경우는 그들의 각 전위에서는 부식속도와 방식전력 등에 따라서 결정된다.

따라서 음극분극곡선상에 최적음극방식전위가 확연하게 나타나지 않을 때는 Fig. 6과 같이 그 분극곡선에서 분극저항곡선을 구해서 판단하여야 한다. Fig. 7은 분극곡선상에 Case A와 Case AB가 나타날 때 그것이 최적음극방식전위로 되는 경우(○)와 안되는 경우(×)의 예시(S는 R_p의 극소점)이다.

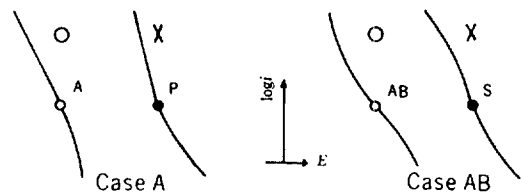


Fig. 7. Optimum Cathodic Protection Potentials of Case A and AB on Potentiodynamic Polarization Curves.

5. 맺는 말

염산용액중의 SUS 316L 스테인레스강판과 고순도 은판의 방식연구에서 그들의 전기방식도는 작도할 수 있으며, 그들에서 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 염산용액중의 은판은 부식속도가 낮으므로 무방식상태를 사용할 수 있으나 SUS 316L 강판은 부식속도가 상당히 크므로 특히 고농도 용액중에서는 방식해서 사용하는 것이 좋겠다.

(2) 염산용액중의 은판은 전농도용액중에서, SUS 316L 강판은 7.5% 이하의 용액중에서 부동태화가 가능하나 이 양자는 경제적인 견지에서 양극방식보다는 음극방식해서 사용하는 것이 좋겠다.

또 필자들의 최적음극방식전위의 결정법은 다음과 같이 보완·확장하는 것이 좋겠다. 즉, 「음극분극곡선에서 최적음극방식전위는 Tafel구배가 일정한 경우는 그것이 성립하는 전위범위에서 분극전류가 최소인 전위이고, Tafel구배가 분극전류에 따라서 변하는 경우는 분극전류가 극소인 전위이거나 변곡점의 점위이며, 그들의 전위에서의 분극저항은 반드시 극대이거나 무한대가 되어야 한다. 그리고 이들의 전위가 두개이상으로 나타날 경우에는 그들의 각 전위에서의 부식속도와 방식전력 등에 따라서 결정된다.」

참 고 문 헌

1. 日本腐食防食協會：防食技術便覽，日刊工業新聞社，269 (1986)
2. 田大熙·田重錫·金鎮京·白泰実：韓國腐蝕學會誌 16, 3, 11 (1987)
3. 田大熙：韓國腐蝕學會誌, 15, 4, 39 (1986)
4. 梶野秀夫：防蝕技術, 17, 2, 53 (1968)
5. 田大熙·田重錫·李明勳：韓國腐蝕學會誌, 14, 4, 12 (1985)
6. 田大熙·田重錫·李明勳：韓國腐蝕學會誌, 15, 1, 4 (1986)
7. Z. A. Foroulis：第4回亜細亜太平洋腐蝕會議基調演說 (1985), 防食技術, 35, 3, 176 (1986)
8. 田大熙·田重錫·李明勳：韓國腐蝕學會誌, 15, 3, 3 (1986)
9. 田大熙·田重錫·李明勳：韓國腐蝕學會誌, 16, 1, 14 (1987)

〈사 례〉

이 연구를 지원하여 주신 한국과학재단에 심심한 사의를 표한다.