한국부식학회지
J. Corros. Sci. Soc. of Korea
Vol. 17, No. 2, June, 1988.

〈研究論文〉

질산용액중의 철강의 전기방식 연구*
- 금속의 전기방식도(3) -

전대희 · 김진경 · 백태실

한국해양대학 방식연구실

A Study of Electrochemical Protection of Steels in Nitric Acid Solutions *

-Electrochemical Protection Diagrams of Metals (3)-

D. H. Jeon · J. K. Kim · T. S. Baek

* *Corrosion Laboratory, Korea Maritime University*

Electrochemical protection diagrams of SUS 304L and 316L stainless steels and SM 50 high tensile strength steel can be drawn with the data from those external cathodic and anodic polarization curves which are measured in 5 ~ 60% nitric acid solutions on the slow scan rate. The main results obtained from the diagrams are as follows;

(1) Corrosion potentials exist in each of those corrosion zones on the stainless steels in the lower concentration than about 12% solutons and on the high tensile strength steel in the lower concentration than about 30% solutions, but the corrosion current (density) in each zone is small on the former steels and large on the latter one.

(2) The stainless steels can be self-passivated in the higher concentration than 15% solutions and the high tensile strength steel gives rise to the same phenomenon in the higher than 35% solutions.

(3) The stainless steels in the lower concentration than 60% solutions and the high tensile strength steel in the higher than 35% solutions can be used without protection, but the latter steel must be protected anodically in the lower than about 30% solutions.

1. 서 론

질산(窒酸)용액은 공업적으로 많이 사용되고 있는 강산이며, 산농도 영역에서 산화성이다. 그러므로 부동태형의 금속인 스테인레스강은 이 용액중에서 내식성이 좋으나 탄소강과 같이 부동태화능(不動態化能)이 약한 금속은 그 저농도 영역에서 부식속도가 대단히 크다. 후자는 질산의 고농도 영역에서 안정한 부동태로 되나 그 저농도 영역에서는 탄소강의 용해속도가 질산이온의 환원속도를 웃돌므

* 한국부식학회 1988년도 춘계학술발표회(4. 30. 포항공대)에서 발표

로 탄소강이 부동태화하지 못하고 단순히 양분극될 뿐이기 때문이라고 한다.[1]

그러므로 질산용액을 다루는 용기에는 고가인 스테인레스강이 많이 이용되고 있다. 그러나 스테인레스강도 70%이상의 열농질산(熱濃窒酸) 용액중에서는 그 부식전위(자연전위)가 그 주 부동태형성원소인 크롬이 용해(Cr^{6+})하는 과부동태 영역에 있으므로 부식속도가 높으며, 몰리브덴을 함유한 스테인레스강은 이것을 함유하지 않은 것보다 일반적으로 내식성이 떨어진다.[1] 따라서 경제적인 입장에서 질산용액을 다루는 용기재료는 그 농도에 따라서 값싼 탄소강이 유리할 때가 있고 고가인 스테인레스강이 부적당 할 경우도 있을 수 있다.

본보는 62%이하의 보통의 질산용액을 다루려 할 때 그 용기재료는 경제적인 입장에서 어떤 재료를 선택하여 어떻게 방식해서 사용하는 것이 좋겠는가를 전보들에[2][3] 이어서 전기방식도를 그려서 알아보려고 한다.

2. 시료와 실험방법

시료로는 SUS 304L과 SUS 316L의 두 다수요 스테인레스강과 SM50의 고장력강을 채용하였다. 전 2자는 용접가공성이 좋은 저탄소계이고, SUS316L강은 특히 Mo가 함유된 고급재료로서 SUS 304L강과의 부동태화능과 과부동태부식성 등을 비교하기 위한 것이다. 또 SM50강은 고급용접구조물강이며, 전술한 스테인레스강을 대체해서 사용하려는 탄소강이다.

시험용액은 62%의 1급질산을 채용해서 탈염수로 희석해서 만든 5~60%의 8종이고, 시험환경은 항온조를 이용해서 25±1℃로 유지된 공기개방상태이다.

시험편은 직경 15mm의 원판으로 만든 다음에 연마지 1000번까지로 닦고 아세톤으로 탈지하였으며, teflon holder(전보[2][3] 참조)에 고정해서 $1cm^2$의 시험면만 노출시켰으며, 특히 시험편 외주에 틈이 생기지 않도록 유의하였다.

시험편의 음양극 분극곡선은 그 시험편을 각 질산시험용액중에 10분간 침지해서 자연전위가 안정된 후에 용액의 비유동상태에서 전위주사속도 10 mV/min로 낮게 유지해서 정상분극곡선에 가깝게 측정하였다.

또 실측한 외부분극곡선에서 부식전위/전류(E_{cor}/i_{cor})는 Tafel외삽법에 의해서 구하였고, 음극방식전위/전류(E_c/i_c)는 필자들의 최적음극방식전위의 결정법[3-5]에 의해서, 그리고 부동태화전위/전류(E_1/i_1), 부동태전위/전류(E_{1a}/i_{1a}), 관통전위/전류(E_{1T}/i_{1T}) 등은 Fig. 1과 같이 음양극분극곡선의 특성에 의해서 결정하였다.

Fig. 1의 ①~④는 대표적인 내부분극곡선에서 그 외부분극곡선이 어떻게 그려지고, 그들의 내부분극곡선상의 E_{cor}, E_1, E_{1a}, E_{1T} 등이 외부분극곡선상에는 어떠한 곳에 나타나는가를 보여준다. 이 그림에서 각 상도(上図)는 내부분극곡선, 각 하도(下図)는 외부분극곡선이고, 각 상도의 실선(実線)은 내부양극분극곡선, 파선(破線)은 내부음극 분극곡선이며, 각 하도의 실선은 외부양극전류선, 파선은 외부음극전류선이다. 또 ①은 불안정태, ②와 ④는 준안정태, ③은 안정태의 경우이며, 특히 ③의 경우는 자기부동태(自己不動態)로 되나 그 외의 경우는 양분극시켜야 부동태로 될 수 있고, ①은 외부전류를 차단하면 부동태보지력이 없는 경우이다.

3. 실험결과와 고찰

3.1. 질산용액중의 SUS 304L 스테인레스강

Fig. 2는 대표적 농도인 10%와 30%의 질산용액중에서 실측한 SUS 304L강의 음양극의 동전위 외부분극곡선이고, 이 그림에서 (Ⅰ)은 Fig. 1의 ①, (Ⅱ)는 ③의 경우라는 것을 알 수 있다. 또 Fig. 3은 이들의 분극곡선에서 구한 E_{cor}/i_{cor}, E_c/i_c, E_1/i_1 등을 질산농도에 대해서 도시한 이 강의 전기방식도(電気防蝕図)이다. 그러므로 이 방식도에서 E_1선이하는 부식영역(질화영역), E_1선과 E_{1T}선 사이는 부동태영역 그리고 E_{1T}이상은 과부동태영역으로 된다.

Fig. 2와 3에 의하면 약12%농도용액을 경계로 해서 분극곡선이 (Ⅰ)형에서 (Ⅱ)형으로 급변하며, 이

이하의 농도용액중에서는 자연전위(부식전위) E_{cor}이 부식영역에 있으나 15%이상의 농도용액중에서는 그 전위가 부동태영역에 있다. 그러므로 이 강은 그 15%이상의 용액중에 침지하면 곧 자기부동태로 되고, E_{cor}/i_{cor}점은 E_{1a}/i_{1a}점과 중첩하게 된다. 그리고 E_{cor}은 질산용액의 농도증가에 따라서 점차로 귀화(貴化)되나 약12%농도용액을 경계로 해서 그 이하에서는 급변하고 그 이상에서는 완만하게 직선적으로 변한다. 그러나 관통전위 E_{1T}는 용액농도에 관계없이 약950mV(SCE)의 거의 일정치를 유지한다. 또 음극방식전위 E_c와 부동태화전위 E_1은 약12%이하의 용액중에서 급증하고, 부동태전위 E_{1a}는 전농도역에서 완만하게 직선적으로 귀화하나 약12%이상의 용액중에서는 E_{cor}과 일치한다.

부식전류 i_{cor}은 질산농도의 증가에 따라서 약12

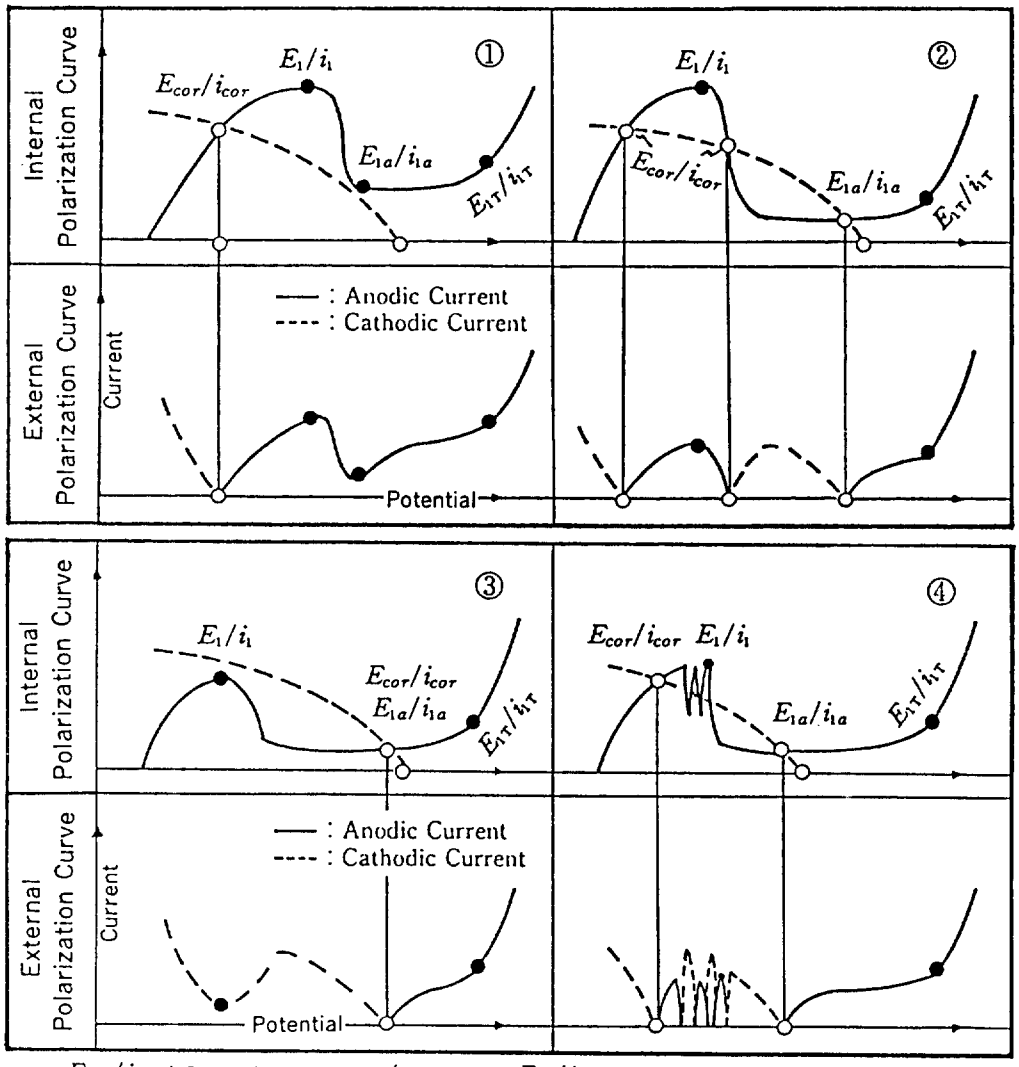


Fig. 1. Internal Polarization Curves and External Polarization Curves

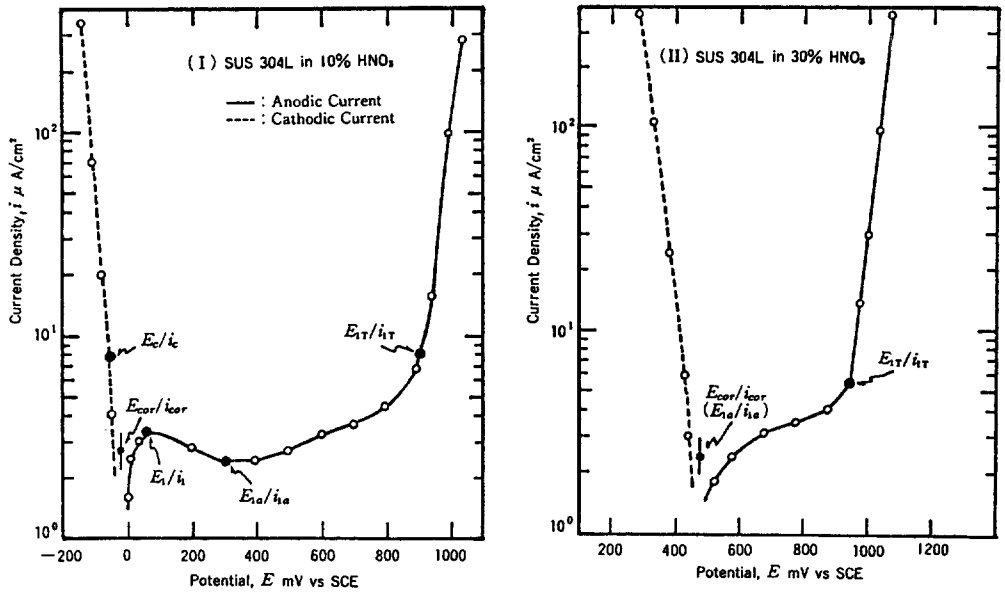
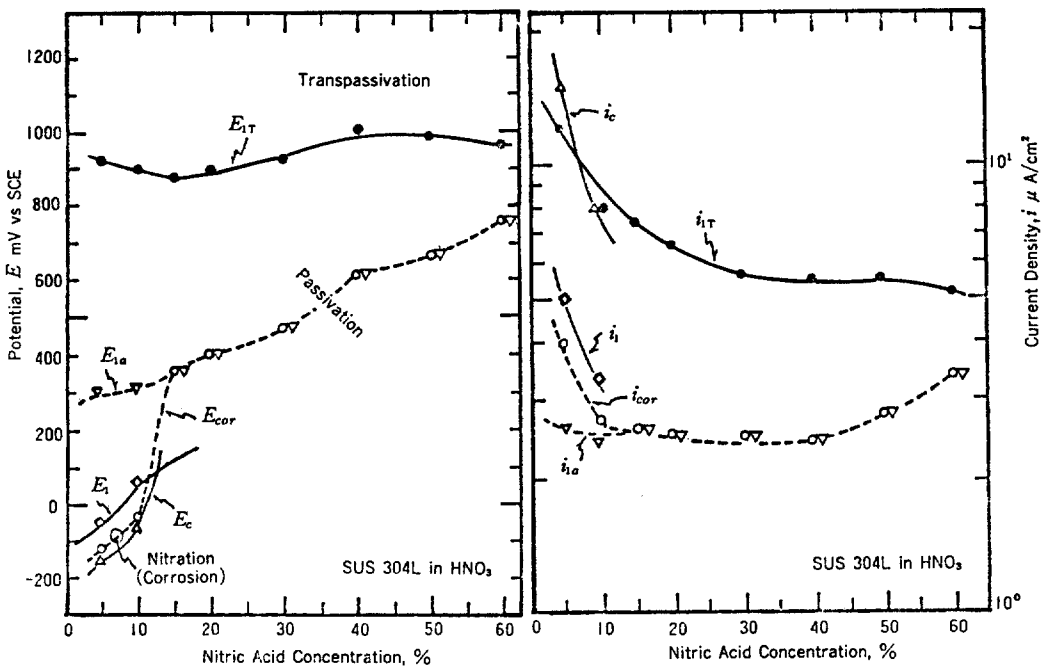


Fig. 2. Typical Potentiodynamic Polarization Curves of SUS 304L Stainless Steel in Nitric Acid Solutions



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
E_{1T}/i_{1T} : Break-through Potential/Current (Primary)

Fig. 3. Electrochemical Protection Diagram of SUS 304L Stainless Steel in Nitric Acid Solutions

%이하의 용액에서는 감소하고 40%이상에서는 증가하나 그 값은 60%이하의 전농도영역에서 약2.5~5μA/cm^2 (0.029~0.058mm/y)의 범위내로서 부식전류가 아주 적다. 이와같이 질산용액중에서 형성되는 부식영역(약12%이하역)에서도 i_{cor}이 적은 것은 이 부식영역에서 용해도가 아주 낮은 안정한 질화물이나 산화물이 생성되기 때문이라고 생각된다. 그리고 약12%이하의 용액중에서 부동태화전류 i_1과 음극방식전류 i_c는 농도증가로 감소하나 전자는 후자보다 적다. 또 부동태전류 i_{1a}는 40%이상의 용액중에서 약간씩 증가하나 약12%이상의 용액중에서는 i_{cor}과 일치한다.

따라서 60%이하의 전질산용액중에서 SUS 304L강은 「고내식성」이라고 평가[6]되므로 무방식상태로 사용하여도 좋으나 특히 약12%이하의 용액중에서는 양극방식해서 사용하면 더욱 좋겠다. 또 약12%이하의 용액중에서는 음극방식도 가능하나 양극방식보다 불리할 것 같고, 15%이상의 용액중에서는 양극방식도 음극방식도 모두 채용이 불가능할 것 같다.

3.2. 질산용액중의 SUS 316L 스테인레스강

Fig. 4는 대표적 농도인 5%와 60%용액중에서 실측한 SUS 316L강의 동전위 외부분극곡선이고, Fig. 5는 이들의 분극곡선에서 구한 자료에 의해서 작도한 이 강의 전기방식도이다. 이 두 그림을 Fig. 2 및 3과 대조하면 이 강의 부식성과 방식성은 전술한 SUS 304L강과 아주 흡사하다.

구체적으로 그 유사성을 지적하면 공통적으로 약12%이하의 용액중에서는 자연전위가 부식영역에 있으나 그 부식전류가 아주 적고, 15%이상의 용액중에서는 자기부동태로 되며, 농도증가에 따른 E_{cor}, i_{cor} 등의 변화경향도 모두 SUS 304L강과 유사하다. 그러나 60%이하의전농도영역에서 i_{cor}은 1.5~3 μA/cm^2 (0.0174~0.0348mm/y)의 범위라는 등 그 질에 상응하게 SUS 304L강보다 더 내식성이고, 12%이하의 용액중에서 부동태화전류 i_1도 음극방식전류 i_c보다 적다. 그러나 i_{cor}의 변화경향으로 보아서 60%이상의 고농도용액중에서는 SUS 304L강보다 불리할 것 같다.

그러므로 SUS 316L강도 60%이하의 전질산용액중에서 무방식상태로 사용하여도 좋으나 약 12%이하의 용액중에서는 양극방식해서 사용하면 더욱 좋겠다.

3.3. 질산용액중의 SM50 고장력강

Fig. 6의 (Ⅰ)~(Ⅳ)는 질산용액중의 SM 50 강에서 실측한 대표적인 동전위 외부분극곡선이고, 그 농도증가에 따라서 분극특성이 어떻게 변하는가를 보여준다. 즉, 5%용액중에서는 Fig. 1의 ①과 같은 분극곡선이 그려지며, 그 산의 산화력이 약하므로 E_{cor}에서 750mV정도를 양분극시켜야 부동태로 된다. 10~30%용액중에서는 그 산화력이 상당히 강하나 자기부동태로 될만큼 강하지 않으므로 양극분극시키면 E_{cor}에서 안정한 부동태로 될 때까지는 Fig. 6의 (Ⅱ)와 같이 분극전류가 부동태와 활성태간을 심히 진동한 후에 비로서 부동태화한다. 따라서 이것은 Fig. 1의 ④와 같은 분극곡선이 그려지는 경우이다. 그러나 35%이상의 고농도용액중에서는 그 산화력이 강하므로 자연침지상태에서 곧 자기부동태로 된다. 특히 35%농도용액중에서는 Fig. 6의 (Ⅲ)과 같이 자기부동태로 되나 그 자연전위 E_{cor}에서 음분극시킬 때는 그 전위주사속도가 비교적 빠르므로(10mV/min) 부동태화전류 i_1의 산을 넘을 때 전류의 진동상태가 나타난다. 그러나 40%이상의 용액중에서는 전형적인 Fig. 1의 ③형으로 된다.

Fig. 7은 Fig. 6등의 분극곡선에서 구한 자료에 의해서 작도한 SM 50강의 전기방식도이다. 이 그림은 Fig. 3 및 5와 대조하면 질산용액중의 이 강의 분극특성은 전술한 스테인레스강들과 대체로 같은 경향으로 변하나 그 수치(數値)면에서 다음과 같이 상이하다. 즉 SM50강은 약30%이하의 용액중에서는 자연전위가 부식영역에 있고, 이 부식영역에서는 방식성이 없는 고용해성의 질산철이 생기기 때문에 부식성이 강한 것으로 생각된다. 이 영역에서 부식전류는 거의 그 농도에 비례해서 커지며, 최고부식전류는 30%용액중에서 무려 4×10^4 μA/cm^2 (464mm/y) 정도에 달한다. 그러나 35%이상의 고농도용액중에서는 그 산화력이 이 강을 부동태시키기에 충분하므로 자연침지상태에서 자기부동태로 되고, 이 농도영역에서 i_{cor}은 약40 μA/cm^2 (0.464mm/y) 내외로서 「상당한 내식성」으로 평가[6]된다.

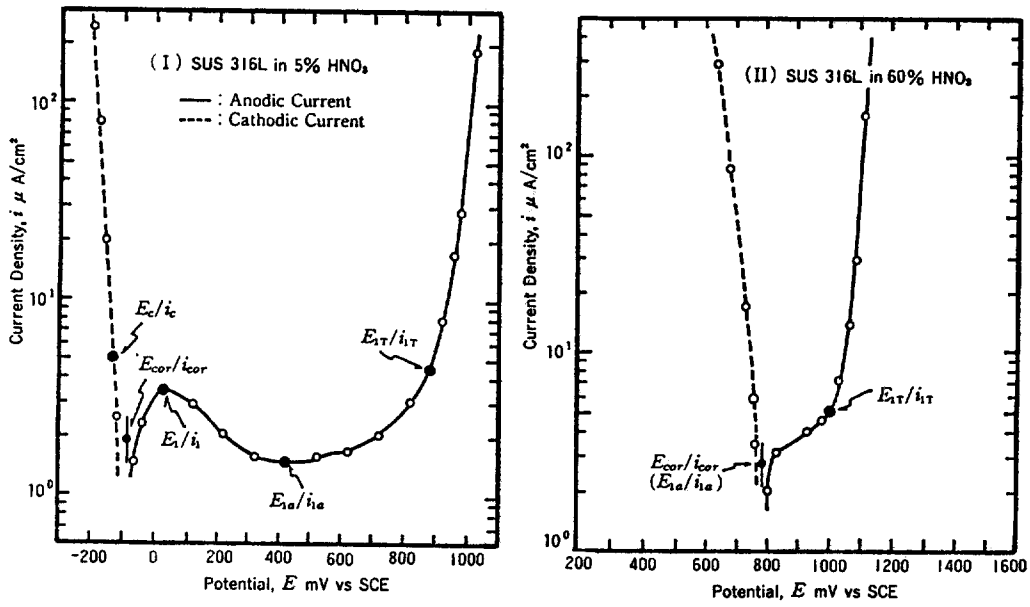
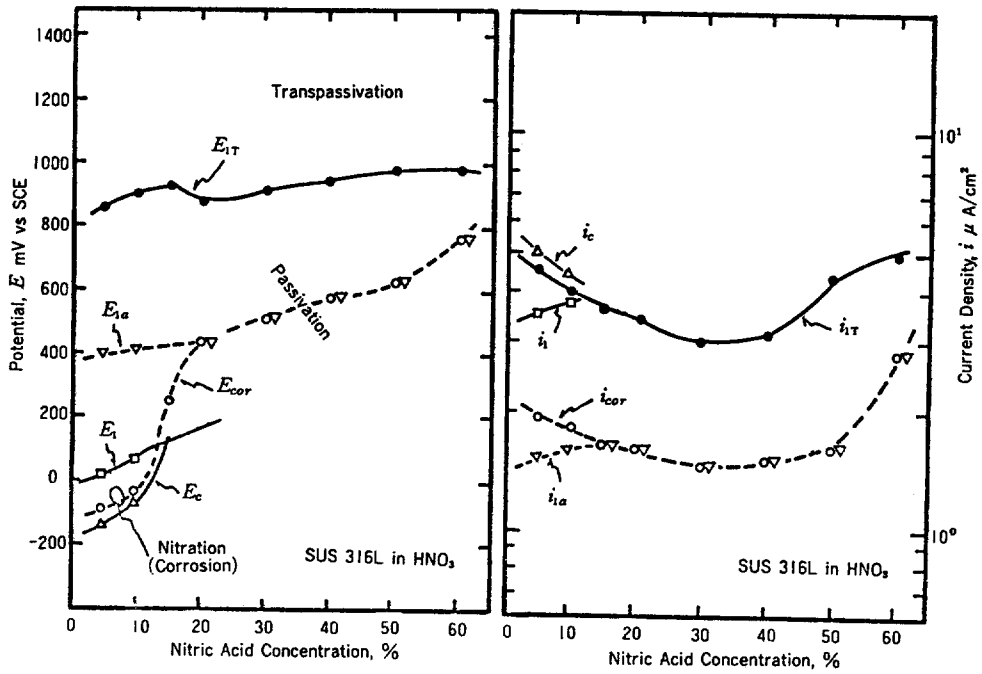


Fig. 4. Typical Potentiodynamic Polarization Curves of SUS 316L Stainless Steel in Nitric Acid Solutions



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
E_{1T}/i_{1T} : Break-through Potential/Current (Primary)

Fig. 5. Electrochemical Protection Diagram of SUS 316L Stainless Steel in Nitric Acid Solutions

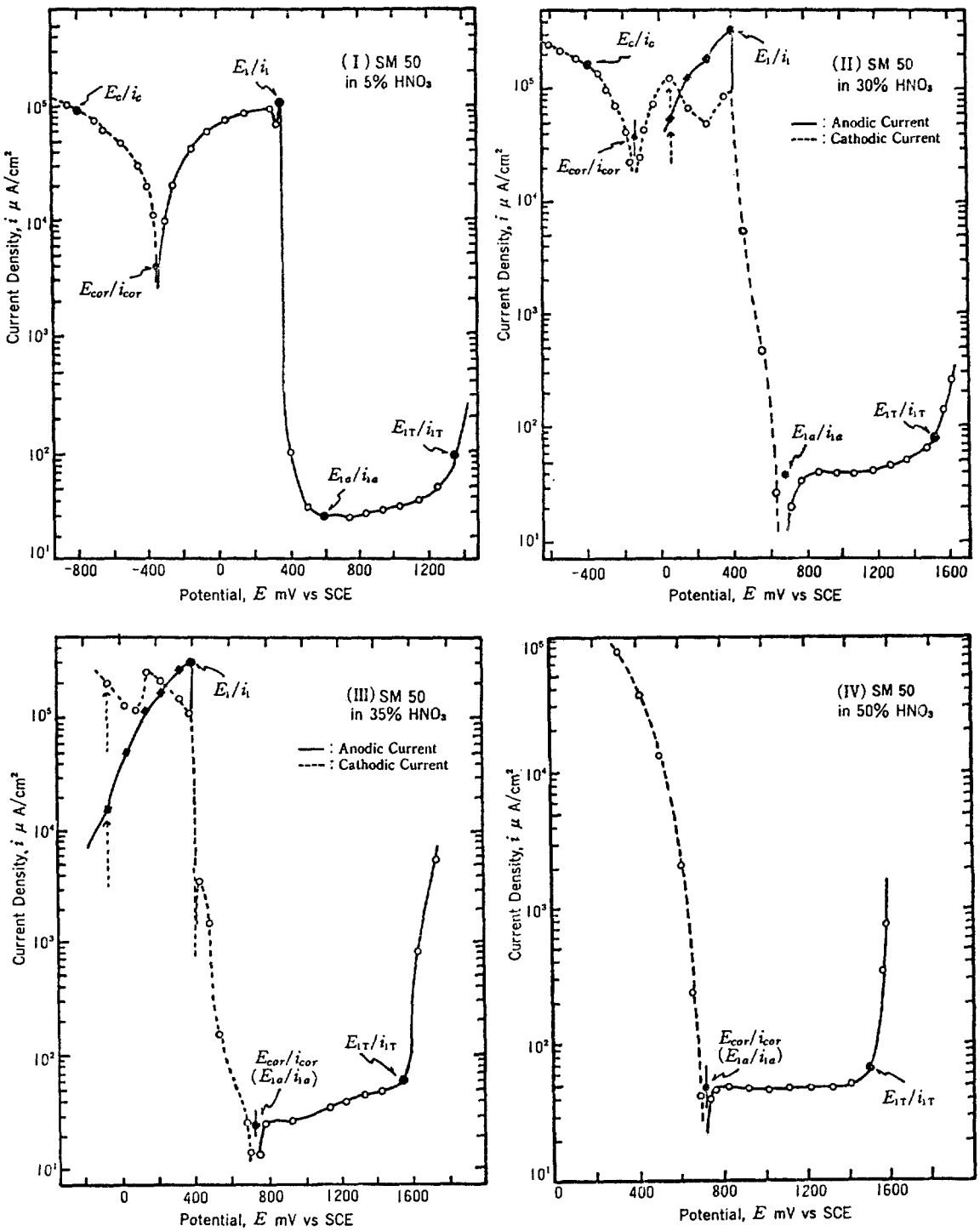
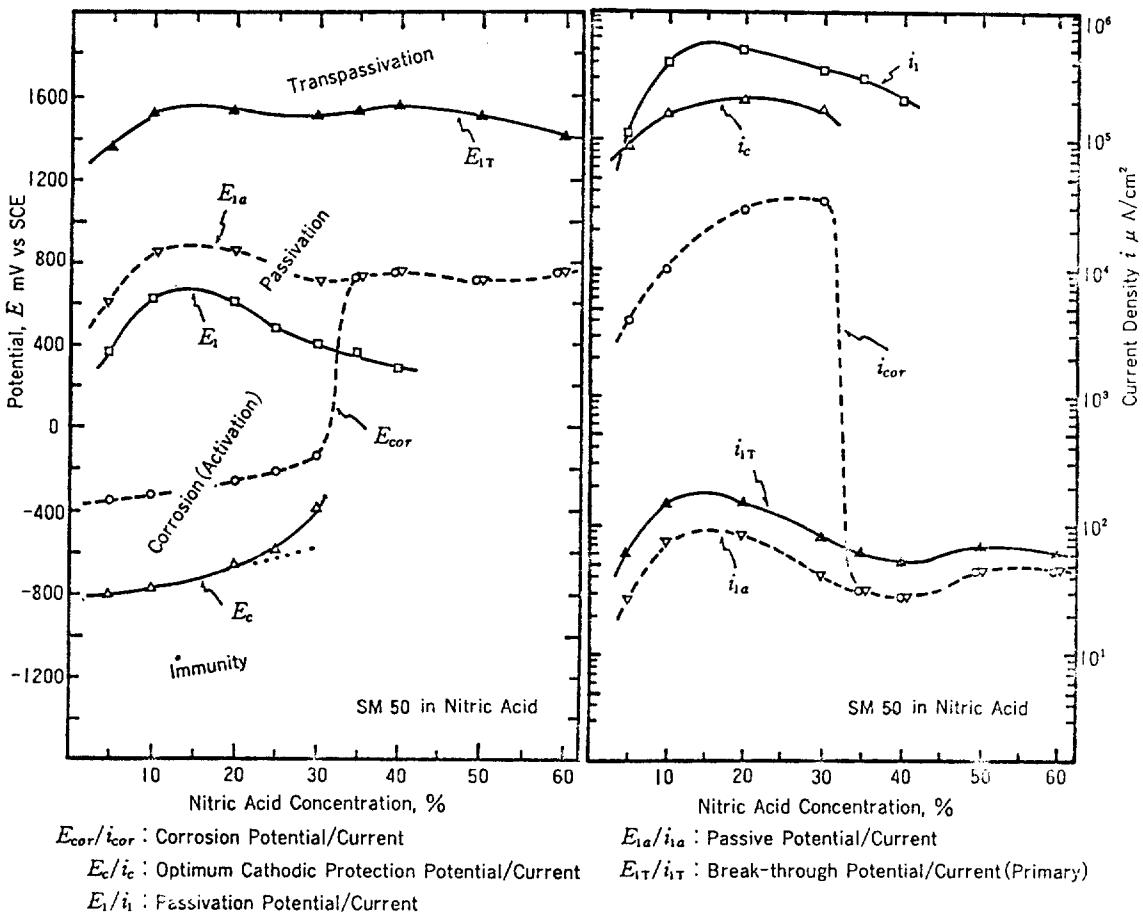


Fig. 6. Typical Potentiodynamic Polarization Curves of SM 50 High Tensile Strength Steel in Nitric Acid Solutions

또 Fig. 7의 E_c선 (-800mV/SCE내외)을 보면 약 20%이하의 용액중에서는 $Fe \rightleftarrows Fe^{2+}+2e$의 반응에 의해서 E_c선이하에 안정태영역이 생기는 것으로 생각되고, Fig. 6의 (Ⅲ) (Ⅳ)의 분극곡선을 보면 자기부동태가 생길 때는 E_1이 E_{cor}보다 비전위에 나타나며, 후자의 관계는 전술한 SUS 304L강과 SUS 316L강에도 나타난다.

그러므로 질산용액을 다루는 용기재료로서 SM50강을 생각하면 약30%이하의 저농도용액중에서는 부식전류가 대단히 크므로 무방식상태로 사용하려 한다면 전술한 스테인레스강으로 바꾸어 사용하여야 하고, 이 고장력강을 채용해서 전기방식을 하려 한다면 방식전류면에서 음극방식이 유리하나 이것은 수소취화의 문제가 있으므로 오히려 양극방식이 유리할 것 같다. 또 35%이상의 고농도 용액중에서는 이 강의 부식전류가 상당히 적으므로 값싼 이 재료를 채용해서 무방식상태로 사용할 수 있으나, 이 경우에 음극방식이나 양극방식의 채용은 불가능할 것 같다.



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
E_{1T}/i_{1T} : Break-through Potential/Current (Primary)

Fig. 7. Electrochemical Protection Diagram of SM 50 High Tensile Strength Steel in Nitric Acid Solutions

4. 결 론

질산용액중의 SUS 304L및 SUS 316L의 스테인레스강과 SM50 고장력강의 전가방식도 연구에서 다음의 결과를 얻었다.

(1) 두 스테인레스강은 약12%이하 용액중에서 자연전위가 부식영역에 있고, 고장력강은 약30%이하 용액중에서 부식영역에 있으나 전자의 부식영역에서는 부식전류가 아주 적고 후자의 부식영역에서는 부식전류가 대단히 크다.

(2) 두 스테인레스강은 15%이상의 용액중에서 자기부동태로 되나 고장력강은 35%이상의 용액중에서 자기부동태로 된다.

(3) 두 스테인레스강은 60%이하의 용액중에서 무방식상태로 사용하여도 좋고, 약12%이하의 용액중에서는 양극방식해서 사용하는 것도 좋다. 그러나 고장력강은 약30%이하의 저농도용액중에서는 반드시 양극방식해서 사용하여야 하고, 35%이상의 고농도용액중에서는 무방식상태로 사용할 수 있으나 음극방식이나 양극방식의 채용은 불가능할 것 같다.

(4) SUS 316L강은 SUS304L강보다 60%이하의 용액중에서 더 내식성이고 양극방식전류도 더 적으나 60%이상의 고농도용액중에서는 오히려 불리할 것 같다.

참 고 문 헌

1. 腐食防食協會 : 防食技術便覽, 日刊工業新聞社, P. 271 (1986)
2. 田大熙 · 田重錫 · 金鎭京 · 白泰実 : 韓國腐蝕學會誌, **16**, 3, 11~18 (1987)
3. 전대희 · 전중석 · 백태실 : 한국부식학회지, **17**, 1, 27 (1988)
4. 田大熙 · 田重錫 · 李明勳 : 韓國腐蝕學會誌, **14**, 4, 11 (1985)
5. 田大熙 · 田重錫 · 李明勳 : 韓國腐蝕學會誌, **15**, 1, 4 (1986)
6. 田大熙 : 腐蝕과 防蝕의 管理(補訂版), 一中社, P. 194 (1985)

〈사 례〉

이 연구를 지원하여 주신 한국과학재단에 심심한 사의를 표합니다.