

## 황산용액중의 철강과 연의 전기방식 연구 - 금속의 전기방식도(4) -

전대희 · 김진경 · 백태실  
 한국해양대학 방식연구실

### A Study of Electrochemical Protection of Steels and Lead in Sulfuric Acid Solutions -Electrochemical Protection Diagrams of Metals(4) -

D. H. Jeon · J. K. Kim · T. S. Bek

*Corrosion Laboratory, Korea Maritime University*

Electrochemical protection diagrams of RA 32 high tensile strength steel (for hull structure), SUS 316L stainless steel and high pure lead (Pb) can be drawn with the data from those external cathodic and anodic polarization curves which are measured in 5 ~ 98% sulfuric acid solutions in the slow scan rate. The main results obtained from the diagrams are as follows:

1. The RA 32 steel can be self-passivated in the solutions of concentration higher than 45%, and the SUS 316L steel in the solutions of higher than 75% and the lead in the solutions of all concentration also give rise to the same phenomenon.
2. The lead in the solutions of concentration lower than 80% and the SUS 316L steel in the solutions of higher than 80% can be used without protection.
3. The RA 32 steel in the solutions of higher than 50% also can be used without protection on the economical view, but the SUS 316L steel in the 20 ~ 70% solutions are corrosive considerably to use without protection anodically.

#### 1. 머리말

황산(黃酸) 용액은 공업적으로 가장 많이 사용되고 있는 강산이다. 그러나 이것은 저농도에서 비산화성이고 고농도에서는 산화성이다. 따라서 철강을 황산용액중에 침지하면 저농도에서는 활성부식을하나 고농도에서는 부동태화하므로 후자에서는 내식성이다. 내황산용 재료로는 철강과 연(鉛)이 널리 사용되고 있다.

황산용액중에서 철강과 연이 내식성을 나타내는 것은 그 표면에  $FeSO_4$ ,  $PbSO_4$ 와 같은 밀착성의 황산염 보호피막이 생성되기 때문이라고 하며, 강산화성 환경에서는 다시 이들의 황산염피막이 통상의 부동태 산화피막으로 변한다고 한다.<sup>1)</sup> 또 이 때 전자의 생성역을 황산화영역(黃酸化領域) 혹은 제 1차부동태영역이라 하고, 후자의 생성역을 부동태화영역 혹은 제 2차부동태영역이라고 하며, 이 양영역은 일반적으로 +0.5~0.6V(SCE)에서 나누어

진다고 한다.<sup>1)</sup>

철강은 고강도이고 값싸고 가장 많이 사용되고 있는 재료이다. 그러므로 이것을 황산용액을 다루는 용기재료로 채용한다면 황산용액의 농도에 따라서 부식속도가 얼마나 되고, 이 재료를 전기방식해서 사용한다면 방식전력은 어느 정도가 필요하고 부식속도는 얼마나 낮아질까? 또 납(鉛)은 강도가 약하나 값싸고 내식적이므로 이것을 철강면에 내장(內張)해서 사용한다면 부식속도는 얼마이고 전기방식을 적용하면 어떠할까?

본보는 황산용액을 다루려 할 때 금속재료로는 어떤 것을 선택해서, 어떻게 방식해서 사용하는 것이 가장 합리적인가를 전보들<sup>2-4)</sup>에 있어서 철강과 연의 전기방식도를 그려서 검토하려고 한다.

## 2. 시료와 실험방법

시료로는 선체용 압연고장력강 RA 32 (KR-301)<sup>5)</sup>, 내식성 스테인레스강인 SUS 316L 및 고내황산성인 고순도연(PbP, Pb > 99.9%)의 3종의 판재를 채

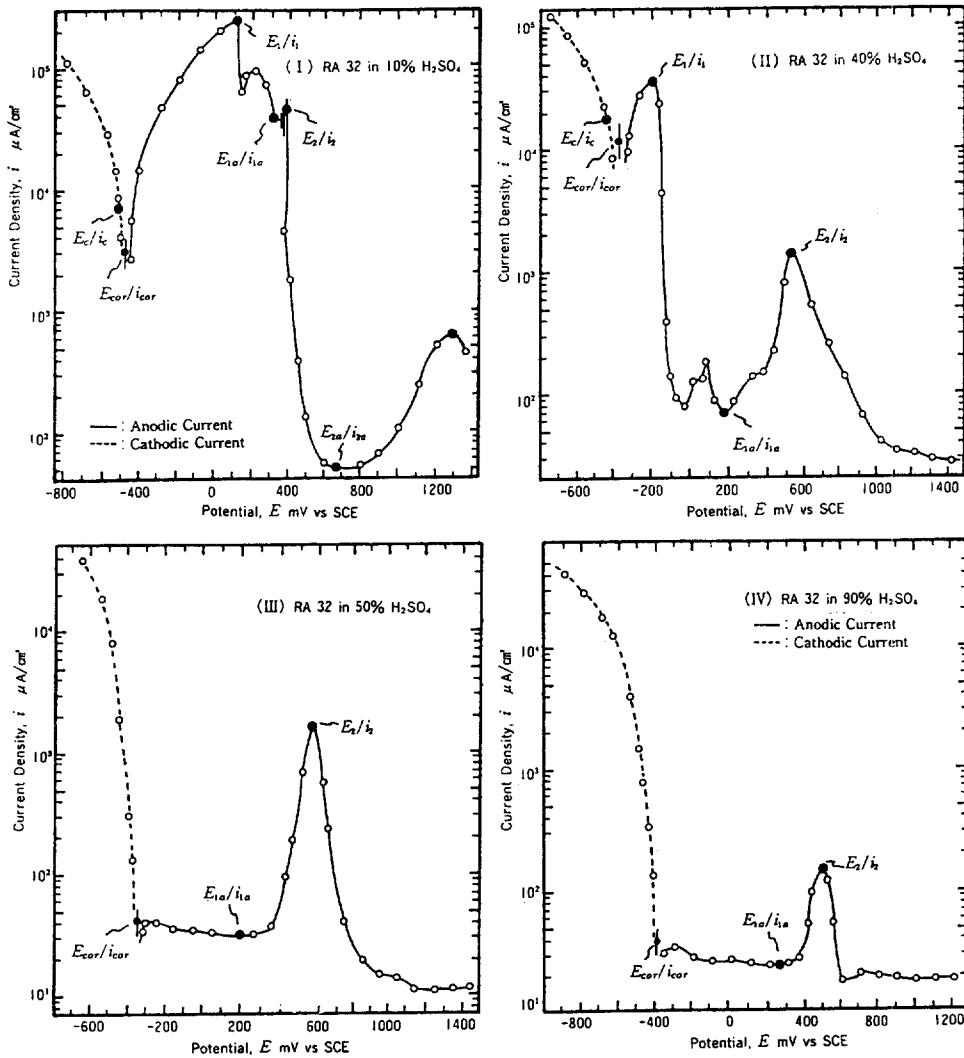


Fig. 1. Typical Potentiodynamic Polarization Curves of RA 32 High Tensile Strength Steel in Sulfuric Acid Solutions

용하였다.

시험용액은 98%의 1급 황산을 탈염수로 희석해서 만든 5~95%와 98%의 12종이고, 시험환경은 공기 개방하의 18~22°C(액온)의 상온이다.

시험편은 직경 15mm의 원판으로 만든 다음에 연마지 1000번까지로 닦고, 아세톤으로 탈지하였다. 그리고 이것을 teflon holder(전보<sup>2-3)</sup> 참조)에 고정해서 1cm<sup>2</sup>의 시험면만 노출시켰으며, 특히 시험편 외주에 틈이 생기지 않도록 유의 하였다.

시험편의 음극극 분극곡선은 그 시험편을 각 황산시험용액중에 60분간씩 침지해서 자연전위가 안정한 후에 용액의 비유동상태에서 전위주사속도를 10mV/min로 낮게 유지해서 정상분극곡선에 가깝게 측정하였다.

또 실측한 외부분극곡선에서 부식전위/전류 ( $E_{cor}$

/ $i_{cor}$ )는 Tafel의삽법에 의해서 구하였고, 음극방식전위/전류( $E_c/i_c$ )는 필자들의 최적음극방식전위의 결정법(Case A)<sup>6-7)</sup>에 의해서, 그리고 부동태화전위/전류( $E_i/i_i$ ), 부동태전위/전류( $E_{ia}/i_{ia}$ ), 관통전위/전류( $E_r/i_r$ ) 등은 양극 분극곡선의 부동태 특성(전보<sup>4)</sup>의 Fig. 1 참조)에 의해서 결정하였다.

### 3. 실험결과와 고찰

#### 3.1. 황산용액중의 RA 32 고장력강판

Fig. 1의 (I)~(IV)는 대표적 농도인 10, 40, 50 및 90%의 황산용액중에서 실측한 이 강의 동전위 외부분극곡선이다. 여기에서 (I)과 (II)는 양분극시켜야만 부동태로 되는 불안정태의 경우이고, (III)과 (IV)는 자연침지상태에서 자기부동태(自己不動

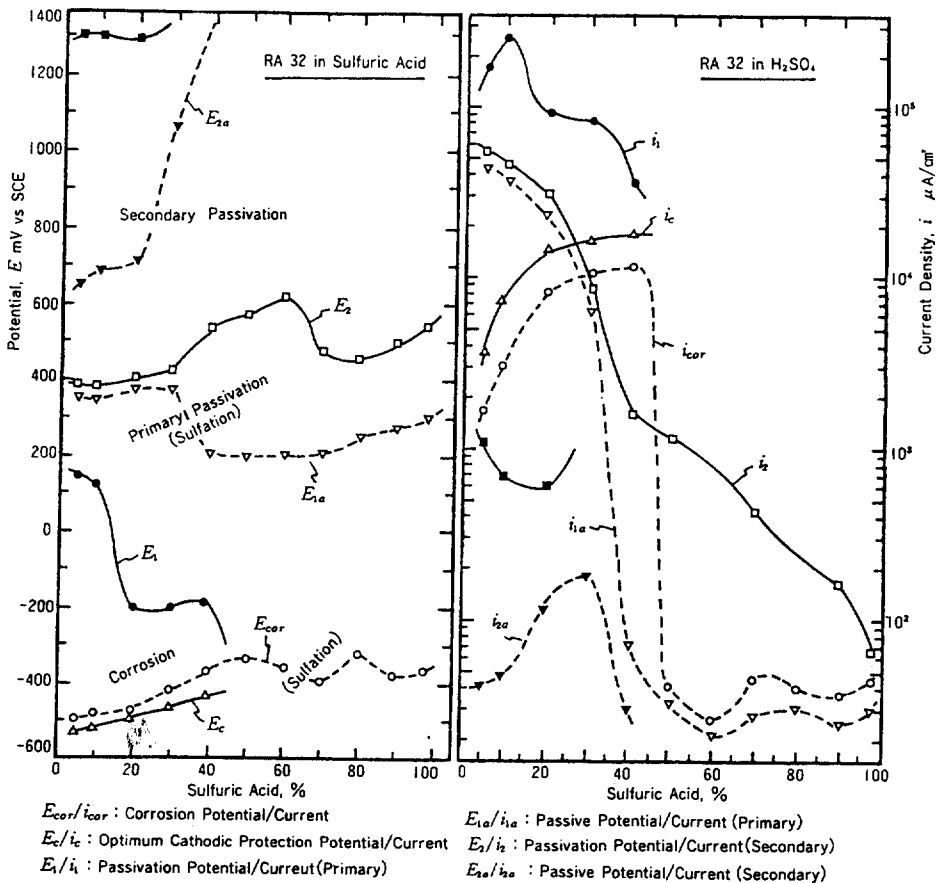


Fig. 2. Electrochemical Protection Diagram of RA 32 High Tensile Strength Steel in Sulfuric Acid Solutions

態)로 되는 안정태의 경우이다(전보<sup>4)</sup>의 Fig. 1 참조). 또 이들의 그림에서  $E_1$ 이하의 전위구역은 부식영역,  $E_1 \sim E_2$ 의 전위구간은 황산화영역(黃酸化領域-sulfation zone), 즉 제 1차부동태영역이고,  $E_2$ 이상의 전위구간에서는 통상의 부동태인 제 2차

부동태가 일어나고 있다.

Fig.2는 Fig. 1의 분극곡선 등에서 구한  $E_{cor}/i_{cor}$ ,  $E_c/i_c$ ,  $E_1/i_1$  등을 황산용액의 농도에 대해서 도시한 이 강의 전기방식도이다. 그러므로 이 그림에서  $E_1$ 선 이하의 저전위구간은 부식영역,  $E_1$

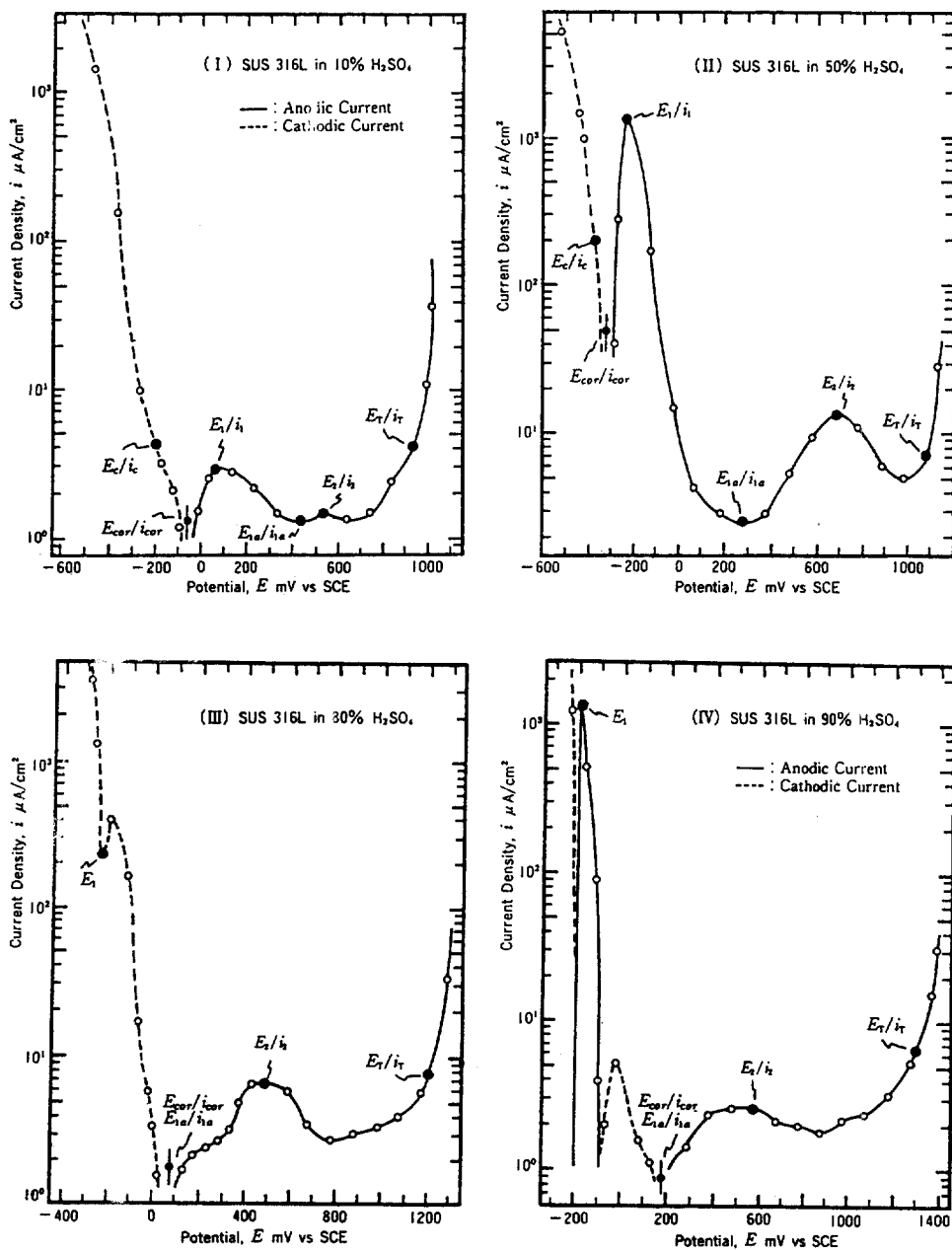


Fig. 3. Typical Potentiodynamic Polarization Curves of SUS 316L Stainless Steel in Sulfuric Acid Solutions

선과  $E_2$  선간은 황산화영역, 그리고  $E_2$  선이상은 부동태화영역으로 된다.

Fig. 2에서 자연전위 ( $E_{cor}$ ) 선을 보면  $E_{cor}$ 은 황산용액의 농도가 증가됨에 따라서 5%용액중의 -490 mV(SCE)에서 50%용액중의 -340mV까지 점차로 귀화한 후에 그 이상의 고농도용액중에서는 -360 mV내외에서 변하고, 부식전류 ( $i_{cor}$ ) 선을 보면  $i_{cor}$ 은 약40%이하의 저농도용액중에서는 활성화부식을 하므로 농도증가에 따라서 점차로 증가해서 약40%용액중에서 최고값 약  $11 \times 10^3 \mu A/cm^2$  (127mm/y) \* 를 나타내나 50%이상의 고농도용액중에서는 자기부동태화하므로  $50 \mu A/cm^2$  (0.58mm/y) 이하로 급감된다. 또 최적음극방식전류 ( $i_c$ ) 선과 부동태화전류 ( $i_1$ ) 선을 비교하면 40%이하의 저농도용액중에서  $i_1$ 이  $i_c$ 보다 크나  $i_c$ 가 상당히 큰 값이므로 수

소취화 등의 염려 때문에 양극방식이 유리할 것이고, 이 경우에 2차부동태를 유지한다면 그 부동태전류 ( $i_{2a}$ )는  $180 \mu A/cm^2$  (2.1mm/y)이하로 감소된다. 그러므로 이 강을 황산용액중에서 사용하려면 약45%이하의 저농도용액중에서는 양극방식해서 제 2차부동태를 유지하여야 하겠고, 그 이상의 고농도용액중에서는 무방식상태로 사용하여도 좋겠으나 양분극해서 제 1차부동태전위  $E_{1a}$ 를 유지하는 것도 좋겠다 ( $i_{1a} < 30 \mu A/cm^2$ ).

3.2. 황산용액중의 SUS 316L 스테인레스강판

Fig. 3의 (I)~(IV)는 대표적 농도인 10, 50, 80 및 90%의 황산용액중에서 실측한 이 강의 동전위외부분극곡선이다. 이들의 그림을 보면 황산용액중의 RA-32강과 같이 (I)과 (II)는 양극분극시켜야

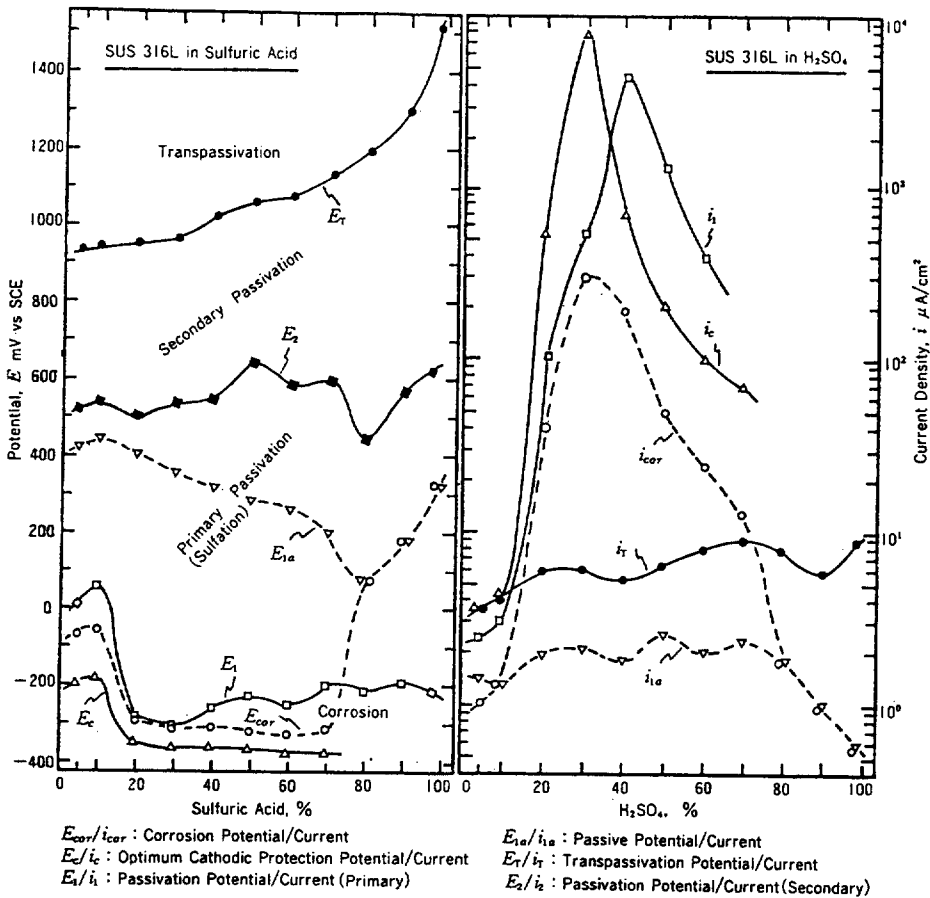


Fig. 4. Electrochemical Protection Diagram of SUS 316L Stainless Steel in Sulfuric Acid Solutions

\*Fe :  $1mA/cm^2 = 11.59mm/y$

부동태로 되는 불안정한 경우이고, (Ⅲ)과 (Ⅳ)는 자연침지상태에서 자기부동태로 되는 안정한 경우이다.

Fig. 4는 Fig. 3의 분극곡선 등에서 구한  $E_{cor}/i_{cor}$ ,  $E_c/i_c$ ,  $E_1/i_1$  등을 황산용액농도에 대해서 도시한 이 강의 전기방식도이다. 그러므로 이 그림에서  $E_1$ 선이하의 전위구간은 부식영역,  $E_1$ 선과  $E_2$ 선간의 구간은 황산화영역(제 1차부동태영역),  $E_2$ 선과  $E_T$ 선간은 제 2차부동태영역, 그리고  $E_T$ 선 이상의 전위구간은 과부동태영역으로 된다. 또  $E_{cor}$ 선과  $E_1$ 선을 보면 약 75%이하의 저농도용액중에서

는 불안정한 부동태이나 그 이상의 고농도용액중에서는 자기부동태로 됨을 알 수 있다.

Fig. 4에서 자연전위( $E_{cor}$ )선을 보면  $E_{cor}$ 은 10%까지의 황산용액중에서 점차로 귀화해서 -50mV (SCE) 까지 올라가나 20~70% 농도범위의 용액중에서는 급비화해서 -300mV내외의 거의 일정전위를 유지하고, 70%이상의 고농도용액중에서는 다시 급귀화해서 98%용액중에서 +320mV까지 올라간다. 그리고 부식전류( $i_{cor}$ )선을 보면  $i_{cor}$ 은 10%농도까지의 용액중에서는  $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$  (0.012mm/y) 내외로 낮으나 그 이상의 고농도용액중에서는 농도증가

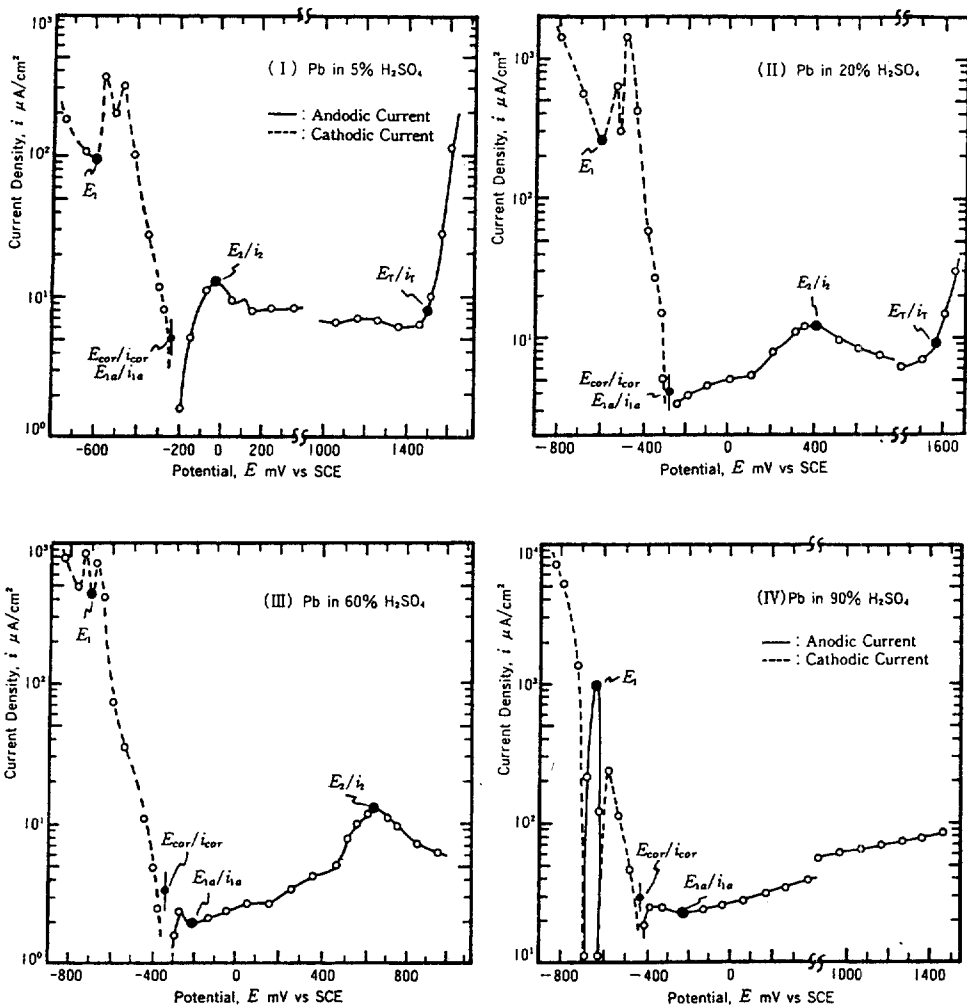


Fig. 5. Typical Potentiodynamic Polarization Curves of Lead in Sulfuric Acid Solutions

에 따라서 급증해서 약30%용액중에서 최고값인 약  $300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (3.5mm/y) 까지 올라가고, 약 30%이상의 고농도용액중에서는 다시 급감해서 80%이상에서는  $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  이하로 낮아진다.

또 최적음극방식전류 ( $i_c$ ) 선과 부동태화전류 ( $i_1$ ) 선을 비교하면  $i_c$ 는 약30%농도의 용액중에서,  $i_1$ 은 약40%농도의 용액중에서 최고값이 되므로 약30%이상의 고농도용액중에서는  $i_1 > i_c$  이나  $i_{1a}$ 가 상당히 적고  $i_c$ 가 상당히 크므로 수소취화 등을 생각하면 10~70%농도범위의 용액중에서는 음극방식보다 양극방식이 유리할것 같다. 그러므로 10%이하와 75%이상의 황산용액중에서 SUS 316L 스테인레스강은 무방식상태로 사용하여도 좋으나 10~75% 농도범위의 황산용액중에서는 양극방식해서 사용하여야 하겠다.

3.3. 황산용액중의 연판

Fig. 5의 (I)~(IV)는 5, 20, 60 및 90%의 황산용액중에서 실측한 고순도 연판의 동전위 외부분극곡선이고, Fig. 6은 이들의 분극곡선에서 구한 전

위와 전류의 자료에 의해서 작도한 그 연판의 전기방식도이다. 이들의 그림을 보면 황산용액중에 침지한 연판은 전농도영역에서 황산화해서 자기부동태로 된다. 상연하면 황산용액중의 연판은 그들의 전위로 보아서  $E_1$ 선에서  $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2e$ 의 반응에 따라서 황산화, 즉 제 1차부동태화하고  $E_2$ 선에 따라서 이 황산염피막이  $\text{PbO}_2$ 의 정상적 부동태피막으로 변해서 제 2차부동태화 하는 것으로 해석된다.<sup>8,9)</sup> 그러므로  $E_1$ 선이하의 전위구간은 안정태영역,  $E_1$ 선과  $E_2$ 선간은 제 1차부동태영역,  $E_2$ 선과  $E_T$ 선간은 제 2차부동태영역으로 된다.

Fig. 6을 보면  $E_{cor}$ 은 10%이하와 80%이상의 용액중에서 약간 변하나 그 중간농도의 용액중에서는  $-300 \sim -370\text{mV}$  간을 아주 완만히 비화한다. 그러나  $i_{cor}$ 은 10%까지는 약  $7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (0.21mm/y) \* 까지 증가하나 약 30%용액중에서  $2.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (0.072mm/y) 까지 감소된 후에 다시 증가해서 80%용액중에서 약  $18.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (0.552mm/y), 95%용액중에서는 약  $52 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (1.55mm/y) 까지 급증한다.

그러므로 황산용액중의 연판은 80%이하의 용액

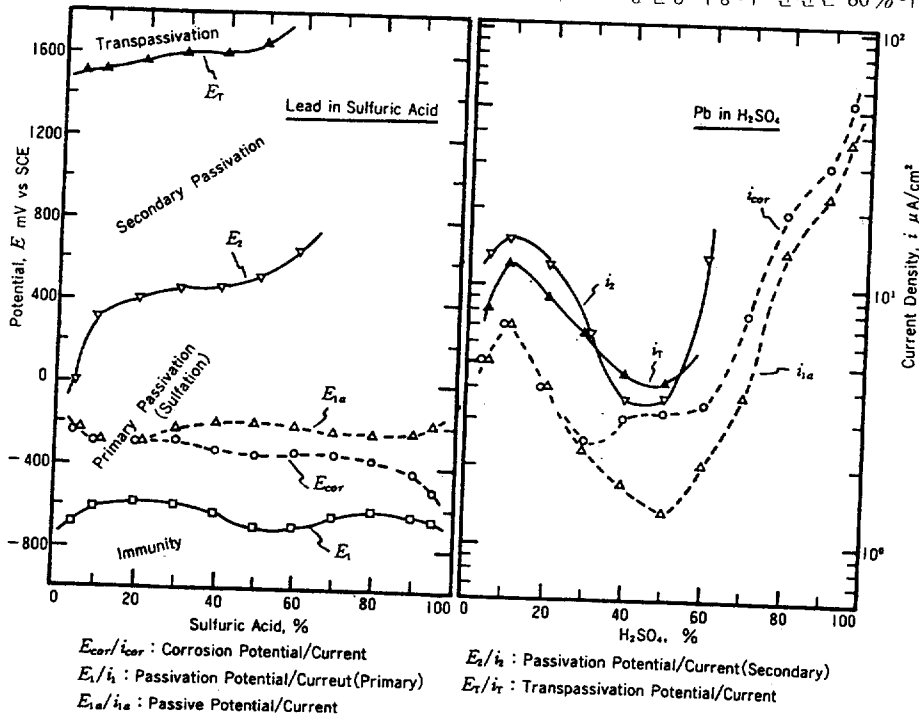


Fig. 6. Electrochemical Protection Diagram of Lead in Sulfuric Acid Solutions

Pb :  $1\text{mA}/\text{cm}^2 = 29.85\text{mm}/\text{y}$

중에서는 「충분한 내식성」 내지 「상당한 내식성」이라고 평가되므로 무방식상태로 사용할 수 있고, 80% 이상의 고농도용액중에서는 내식성이 부족하나 양극방식해서  $E_{ia}$ 를 유지해도 큰 효과가 없으므로 무방식상태로 사용하거나 혹은 다른 내식성 재료를 선정하여야 하겠다.

### 3. 4. 내황산용 재료와 방식법

Fig. 7은 본보의 Fig. 2, 4 및 6, 그리고 전보<sup>2)</sup>의 Fig. 3 및 5의 전기방식도에서 발취한 5종의 내식성재료에 대해서 자연침지상태의 부식속도( $i_{cor}$ )를 비교한 것이다. 이에 의하면 무방식상태로 사용하는 경우는 황산농도 80%이하의 용액중에서 연판을 사용하고 그 이상의 고농도용액중에서는 SUS 316L 스테인레스강관을 사용하는 것이 가장 바람직하다. 또 50% 이상의 고농도용액중에서는 경제적 형편에 따라서 탄소강들도 무방식상태에서 사용할 수 있겠

으나 20~70%의 저농도용액중에서는 고가인 SUS 316L 스테인레스강관도 무방식상태로는 내식성이 부족하다는 것을 알 수 있다.

또 고부식성인 50%이하의 저농도용액중에서 전기방식해서 사용하려 한다면 전술한 바와 같이 스테인레스강관이나 탄소강관을 채용하고 양극방식하면 되겠으나 이 경우에 전자를 채용하는 것이 부동태화전류( $i_1$ )와 부동태전류( $i_{ia}$ )가 훨씬 적으므로 더 경제적인 것 같다.

## 4. 맺는 말

황산용액중의 RA 32 고장력강관, SUS 316L 스테인레스강관 및 고순도연(Pb)관의 각 전기방식도 연구에서 다음의 결과를 얻었다.

(1) RA 32강관은 45%이상, SUS 316L강은 75% 이상, 그리고 고순도연판은 전농도의 황산용액중에서 자기부동태로 되나 그 이하의 저농도용액중에서는 양분극시켜야 부동태로 된다.

(2) 황산용액중에서 무방식상태로 사용하려한다면 80%이하의 용액중에는 연판, 그 이상의 농도용액중에는 SUS 316L강관을 사용하는 것이 좋다.

(3) 50% 이상의 용액중에는 경제적 견지에서 RA 32고장력강을 무방식상태로 사용할 수 있으나 20~70%의 용액중에는 SUS 316L강관도 무방식상태로 사용하기에는 내식성이 부족하다.

(4) 50%이하의 고부식성용액중에서 철강을 사용하려할 때는 SUS 316L강관을 채용하고 양극방식하여야 한다.

### <참고 문헌>

1. 腐食防食協會：防食技術便覽，日刊工業新聞社，P. 266(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. 전대회·전중석·백태실：한국부식학회지，17, 1, 27(1988)
4. 전대회·김진경·백태실：한국부식학회지，17, 2, 73(1988)

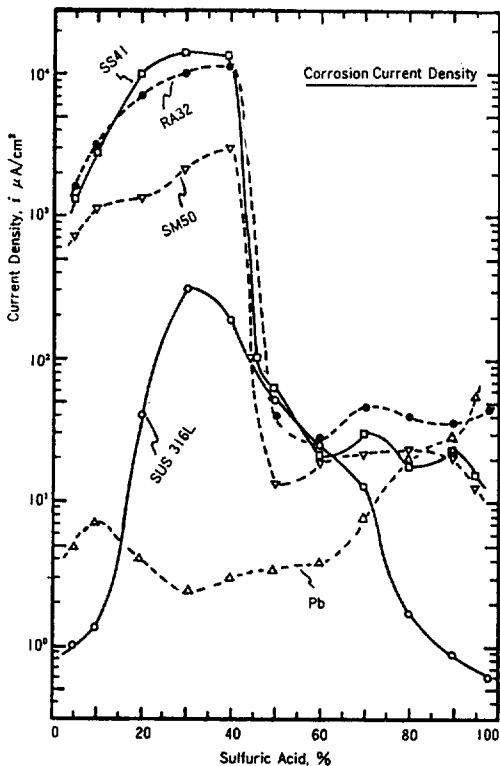


Fig. 7. Comparison of Corrosion Current Densities of Metals in Sulfuric Acid Solutions



5. 한국선금협회: 선급 및 강선규칙, 제 301조, 선  
체용압연강재, P. 50 (1981)
6. 田大熙·田重錫·李明勳: 韓國腐蝕學會誌, 14,  
4, 11 (1985)
7. 田大熙·田重錫·李明勳: 韓國腐蝕學會誌, 15,  
1, 4 (1986)
8. 伊藤伍郎: 腐食科學と 防食技術, コロナ社, P. 69  
(1968)
9. M. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equi-  
libria, NACE, P. 489 (1974)

### 〈사 례〉

이 연구를 지원하여 주신 한국과학재단에 심심한 사의를 표한다.