

고농도 황산 용액에서 구리 함유 오스테나이트 스테인리스강의 내식성에 미치는 황 첨가의 영향

김 순 태 · 박 용 수 · 김 형 준*

연세대학교 금속공학과, *포항종합제철 기술연구소

Effect of Sulfur Addition on Corrosion Resistance of Copper Containing Austenitic Stainless Steel in highly Concentrated Sulfuric Acid Solution

Soon Tae Kim, Yong Soo Park and Hyung Joon Kim*

Dept of Metallurgical Engineering, Yonsei University

*POSCO Technical Research Laboratories

Effect of S addition on corrosion resistance of Cu containing austenitic stainless steel in 18.4N H_2SO_4 at 80~120°C was investigated through polarization test, immersion test, metallographic examination, Scanning Auger Multi-probe and X-ray Photoelectron Spectroscopy analysis.

The addition of 0.091% S in the experimental Cu containing alloy tended to decrease the general and pitting corrosion resistance in highly concentrated sulfuric acid due to a small increase in corrosion current density, current density of hydrogen evolution, critical current density, passivation current density and immersion corrosion rate. However, this addition of S had no critical effect on decrease in corrosion resistance.

The experimental Cu containing alloys maintained high corrosion resistance despite the addition of S. It was suggested as the primary reason of this result that the protective surface film was heavily enriched by the noble metallic Cu and CuO from the selective dissolution of the active metallic Fe, Ni, Cr and the active FeS, NiS, $FeSO_4$, $NiSO_4$ produced by S adsorption. In addition, the corrosion resistance seemed to be enhanced by NiO, MoO_2 , WO_3 , $MoO(OH)_2$, MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} and CrO_4^{2-} contained in the protective surface film.

Keywords : austenitic stainless steel, corrosion resistance, S adsorption, Cu enrichment, selective dissolution.

1. 서 론

304L 및 316L형과 같은 상용 오스테나이트 스테인리스강에 S를 첨가하여 Mn, Cr, Fe 등을 고용시킨 황화물계 개재물을 의도적으로 형성시켜 기

계가공성을 향상시키고 있으나, 이들 개재물에서 공식이 발생하여 내식성이 현저히 감소되는 문제점이 있다.¹⁻⁴⁾

상기의 문제점으로 지적되고 있는 내식성 개선을 위해, S가 함유된 연강(mild steel)에 Cu를 첨

가하여 S의 해로운 영향을 상쇄시켰다는 보고⁵⁾가 있는 반면에, S가 첨가된 스테인리스강에 Cu를 첨가하였을 경우 Cu 및 S가 첨가되지 않은 기본 조성의 합금보다 내식성이 크게 개선되지 못했다는 상반된 보고⁶⁾도 있으며, 그 기구 또한 명확하지 못한 점이 많다.

이와 함께 최근에 상용 스테인리스강의 부식 거동에 미치는 S 기구에 대해, 첫째, 기지 금속보다 내식성이 열악한 황화물계 개재물이 갈바닉 부식에 의해 용해될 때 생성된 $S_2O_3^{2-}$ 가 S로 산화되어 구멍 인접 기지 금속에 흡착됨으로써 부동태 피막의 특성이 저하되어 양극 용해를 촉진시키는 것으로 보고되고 있으며,⁷⁻⁹⁾ 둘째, 용존 산소가 존재하는 산성 용액에서 황화물이 용해될 때 생성된 H_2S 가 시편 표면에 흡착되어 양극 용해와 수소 방출 속도를 증가시키는 촉매 역할을 하여 내식성이 저하되는 것으로 보고되고 있다.¹⁰⁾ 이들 연구는 주로 부식 강도가 낮은 Cl^- 와 같은 염화물 환경에서 상용 스테인리스강에 대한 공식 기구 규명에 주력하여 왔으나, 고온의 고농도 황산 용액에서 Cu를 함유한 고합금 스테인리스강의 공식 및 전면 부식 저항성에 미치는 S 기구에 대해서는 깊이 있는 연구가 이루어지지 않고 있는 실정이다.

이번 연구에서는 Fe-18%Cr-21%Ni-3.2%Mo-1.6%W-0.2%N-3.1%Cu를 기본 조성으로 하는 오스테나이트 스테인리스강에 S 첨가량을 변화시켰을 때 내식성에 미치는 S의 해로운 영향을 Cu에 의해 어느 정도까지 상쇄시킬 수 있는지를 규명하기 위해 고온의 18.4N 황산 용액에서 침지 부식 시험, 양극 및 음극 분극 시험, 활성화에너지 측정, 용액 분석과 피막 표면 및 깊이 방향으로의 성분 분석을 행하였다.

2. 실험 방법

2.1 실험 합금의 제조

순수한 상업용 품위를 갖는 순철, 규소, 망간, 니켈, Fe-60.9%Mo, Fe-60.17%Cr, Fe-75%W, 순동, Fe-50%S 순으로 고주파 유도로를 이용하여 용해한 후 Ca-Si로 탈산한 다음, 57.5%Cr-35.9%Fe-

6.47%N 모합금을 최종 용해하였다. 그 다음 적정 산소량 (80~100 ppm) 및 황화물을 구상화하기 위하여 희토류 금속 (REM: Rare Earth Metal)들을 함유한 미취메탈 (53%Ce-26%La-17%Nd-4%Pr)를 최종 투입하고 난 후 질소 분위기하에서 세라믹 몰드에 용탕을 주입하여 중량 30 kg의 가로 80 × 세로 80 × 높이 320 mm의 사각 기둥 형태의 잉고트 (Ingot)와 직경 17 × 길이 140 mm의 환봉을 제작하였다. 이때 용해 온도는 1,650°C, 주입 온도는 1,550°C이었다. 그 후 산소를 포함한 제반 성분들을 분석하였다.

N 및 Mo 함유 오스테나이트 스테인리스강의 주조 조직은 Ni, N, Cu가 농축된 오스테나이트상 (dendrite)과 Cr, Mo, Si 등이 농축된 페라이트 (interdendrite)상으로 이루어진 혼합 주조 조직을 갖게 된다. 이들 조직은 이종 금속간의 전위차에 의한 갈바닉 부식을 야기시키기 때문에 환봉 주조재를 직경 17 × 두께 7 (mm)로 절단 후 두께 1 mm당 최소 5분 이상 1,150°C에서 고용화 열처리를 행하여 실험에 필요한 시편을 제작하였다. 비교재료로서는 상용 스테인리스강인 AISI 316L, 고가의 슈퍼 오스테나이트 스테인리스강인 UR B66, 654SMO 및 Ni 기지 합금인 CW12MW 주물재를 사용하였다.

Table 1은 실험 합금의 화학조성을 나타낸 것이다.

2.2 부식 시험

2.2.1 분극 시험

합금의 부식 특성을 살펴보기 위하여 분극 시험을 행하였다. 고용화 열처리된 시편을 직경 17 × 두께 7 (mm)의 크기로 절단한 다음, 시편의 한면에 경납을 이용하여 고무 튜브가 피복된 구리봉을 연결하였다. 그 뒤 시편을 호마이카로 고정하고 반대편을 SiC 언마지로 600번까지 연마하여 표면상태를 균일하게 하였다. 호마이카로 0.5 cm²의 면적만이 용액에 노출되도록 덮어 주었으며 시험 전까지 데시케이터에 보관하였다.

시험을 행하기 전에 80, 90, 100°C의 18.4N H₂SO₄

Table 1. Chemical compositions of the experimental and commercial alloys

Alloy	(unit : wt.%)													
	Fe	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	N	Cu	S	Al	O	Cu/S
Base*	Bal.	0.036	0.85	1.44	21.2	18.3	3.23	1.64	0.23	0.06	0.005	0.033	0.011	12
3Cu*	Bal.	0.034	0.98	1.50	21.1	18.2	3.21	1.61	0.21	3.2	0.007	0.028	0.009	458.6
3Cu4S*	Bal.	0.033	1.19	1.50	21.6	18.6	3.11	1.65	0.22	3.2	0.041	0.031	0.008	77.3
3Cu9S*	Bal.	0.034	1.05	1.59	21.2	18.1	3.03	1.63	0.23	3.1	0.091	0.029	0.009	33.5
B*	Bal.	0.033	0.81	1.52	20.8	22.3	6.2	-	0.24	0.03	0.006	-	-	-
C*	Bal.	0.032	0.84	1.48	21.6	23.8	6.63	-	0.32	0.03	0.005	-	-	-
AISI 316L**	Bal.	0.02	0.35	1.21	14.1	17.2	2.6	-	-	0.02	0.002	-	-	-
UR B66**	Bal.	0.02	0.32	1.23	22.0	24.0	6.0	2.0	0.4	1.5	0.002	-	-	-
654SMO**	Bal.	0.02	0.36	1.31	22.0	24.0	7.3	-	0.5	0.5	0.002	-	-	-
CW12MW**	7.61	0.061	0.93	1.46	Bal.	14.4	16.7	4.83	-	-	0.012	-	-	-

* : experimental alloys, ** : commercial alloys

용액에 30분 동안 150 ml/min의 속도로 질소 가스를 주입하여 용존 산소를 제거하였으며, Potentiostat (EG & G, Model 263A)를 이용하여 1 mV/SEC의 주사 속도로 분극 시험을 행하였다. 이때 보조 전극은 고밀도 흑연봉, 기준 전극은 포화 감홍 전극 (SCE : Saturated Calomel Electrode)을 사용하였으며, 10분 동안 -500 mV_{SEC}의 음극전위를 가하여 표면 산화 막을 제거한 후 개방회로 상태로 10분간 유지한 뒤 부식 전위를 측정하고 난 다음 부식 전위보다 -250 mV 낮은 전위로부터 분극 시험을 행하여 음극 분극 및 양극 분극 거동을 관찰하였다. 80℃ 이상의 용액에 노출된 포화 감홍 전극의 손상을 방지하기 위하여, 염다리에 냉각수를 순환시킬 수 있는 콘덴서 (water condenser)를 설치하였다.

양극 분극 곡선으로부터¹¹⁾ 임계 전류 밀도 (I_c : Critical Current Density), 초기 부동태화 전위 (E_{pp} : Primary Passivation Potential) 및 부동태 전류 밀도 (I_p : Passive Current Density)를 구하여 부식 저항성을 비교 분석하였다. 그리고 음극 분극 곡선으로부터¹²⁾ 부식 전류 밀도 (I_{corr} : Corrosion Current Density) 및 수소 발생 전류 밀도 (I_o : Current Density of Hydrogen Evolution)를 구하였다. I_{corr} 및 I_o 값이 작을수록 음극 분극 저항성 즉, 부식 저항성은 우수하다는 평가가 가능하다.

2.2.2. 침지 시험 및 용액 분석 시험

80℃에서 120℃까지 10℃ 간격 및 24시간 주기

로 동일 시편을 침지한 후 무게 감량을 측정하여 실험 합금에 대한 부식 속도를 구한 후 내식성을 비교 분석하였다.

$$\text{mpy} = \frac{534 \cdot \Delta W}{A \rho H} \quad (1)$$

여기서, ΔW 는 무게 감량 (mg)을 A는 표면적 (in²)을, ρ 는 밀도 (g/cm³)를, H는 침지시간 (hour)를 나타낸다.

시험 시편을 80℃에서 24 시간 동안 침지한 후의 용액을 ICP에 의해 용출된 각종 이온들을 ppm 단위로 분석하였다.

2.3 활성화 에너지 측정 시험

80, 90, 100℃의 온도별로 음극 타펠선을 부식 전위에 외삽하여 구한 부식 전류 밀도를 log I_{corr} vs. 1/T 도표를 작성한 뒤 아래의 Arrhenius 관계식을 이용하여 부식 반응에 대한 활성화 에너지를 구하였다.

그리고 양극 분극 곡선으로부터 온도별로 구한 임계 전류 밀도를 이용하여 위와 같이 양극 반응에 대한 활성화 에너지를 구하였다. 부식 전류 밀도 및 임계 전류 밀도에 대한 활성화 에너지가 클수록 내식성은 우수하다고 평가할 수 있다.

$$\text{Kr} = A \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

여기서, Kr은 속도 상수를, Q는 활성화 에너지를, T는 절대 온도를, A는 진동 인자 상수를, R은

기체 상수를 나타낸다.

2.4 미세 조직 및 표면 분석

1,150°C에서 150분 동안 고용화 열처리된 시험 시편을 LECO사의 2001 Image Analyzer를 이용하여 개재물의 형상, 갯수 및 면적을 추정하였으며, Shimadzu사의 1600 EPMA를 이용하여 개재물을 정성 및 정량 분석하였다.

표면 분석에 사용된 시편은 SiC 연마지로 2,000번까지 연마한 후 다이아몬드 페이스트로 폴리싱한 다음 아세톤으로 세정하였다. 그 후 실험 시편을 80°C의 18.4N 황산 용액에서 1시간 동안 침지한 후 증류수로 세정하였다. 분석에 들어가기 전까지 시편을 질소 분위기에서 보관하였다.

XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 표면 분석에 사용된 장비는 Perkin-Elmer사의 PHI 5700 ESCA System 이었다. 에너지원으로 Al-K α (1,486.6 eV) X-선을 이용하였으며, 얻어진 스펙트럼은 C 1s (284.5 eV)의 결합에너지로 보정하였다. 분석시의 기본 압력은 5×10^{-10} torr, take-off angle은 45°였다.

깊이에 따른 스펙트럼 (depth profile)은 Perkin-Elmer사의 PHI 610 SAM (Scanning Auger Multiprobe)을 이용하였으며, Ar sputtering을 하여 구하였다. Sputtering 조건은 5 KeV, 500 nA였으며, Tilt angle은 60°였다. Sputtering 속도는 약 10 Å/min이었다.

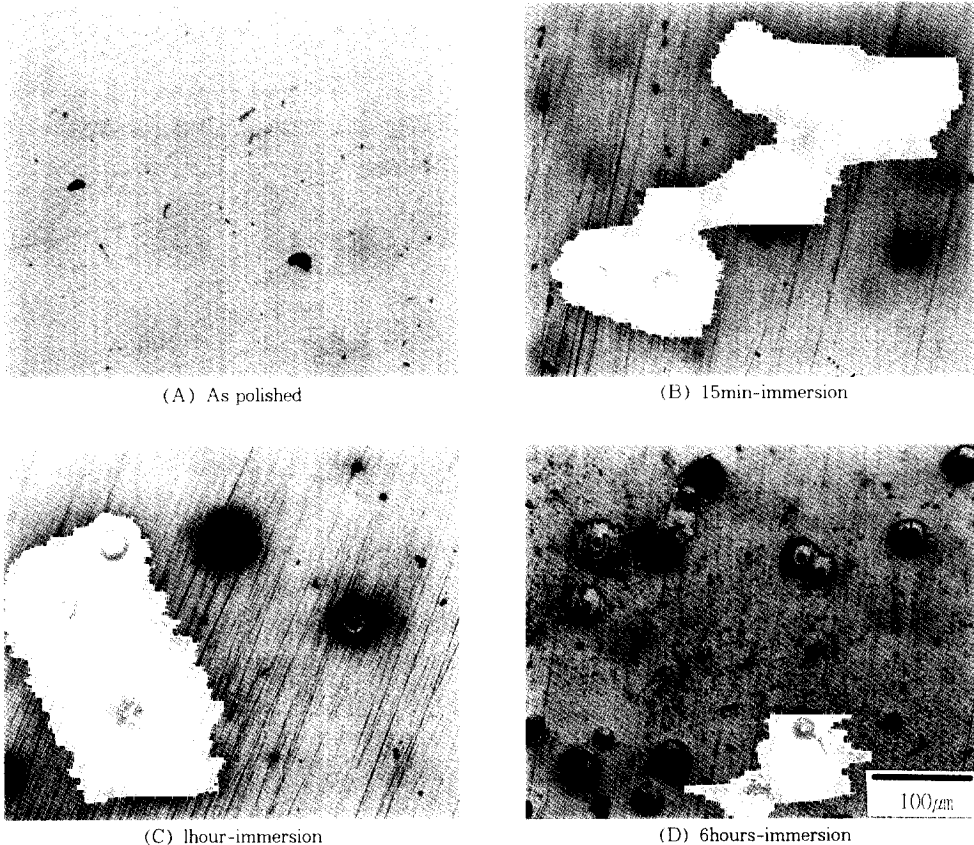


Fig. 1. Optical micrographs of the corrosion progression of the experimental alloy 3Cu9S in 18.4N H₂SO₄ at 80°C.

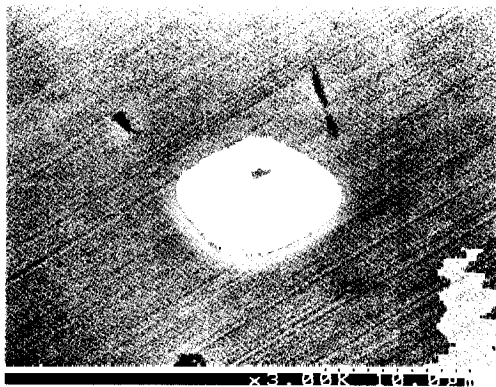
3. 결과 및 고찰

3.1 미세 조직 특성이 침지 부식 거동에 미치는 영향

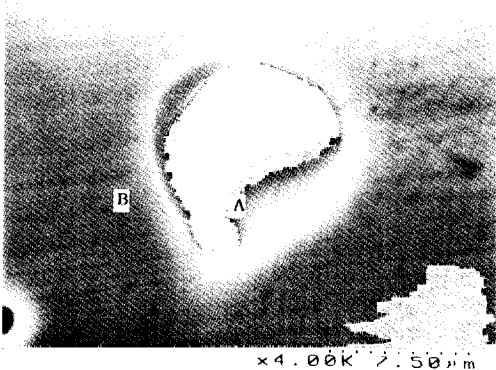
Fig. 1은 80℃의 18.4N 황산 용액에서 3.1% Cu + 0.091%S를 함유한 실험 합금 3Cu9S를 침지 시간별로 나타낸 미세 조직 사진이다. Fig. 1의 (A)는 연마된 상태의 광학 현미경 미세 조직으로서, 오스테나이트 단상을 이루고 있으나 실험 합금중 S함량이 가장 많이 함유되어 있어 (Mn, Cr)S계 황화물이 증가하고 있으며, (REM, Al) oxysulfide를 Mn계 황화물이 둘러싼 소량의 복합 개재물이 관찰되었다. EDS 분석 결과 Mn계 황화물의 화학

조성은 55.8%Mn-37.0%S-7.2%Cr이었으며, (REM, Al) oxysulfide는 50.6%Ce-14.2%La-10%Nd-14.6%Al-8.63%O-1.95%S로 나타났다. 한편, Fig. 1의 (B)에서 알 수 있듯이, 부식 초기 단계에서는 기지 금속보다 내식성이 열악한 (Mn, Cr)S계 황화물이 양극으로 작용하여 갈바닉 부식을 일으켜 구멍 (Pit)이 발생되기 시작하고, 침지 시간이 증가할수록 (Fig. 1의 (C),(D)) 황화물은 완전히 부식되며, 구멍 인접 기지 금속에서 부식이 심하게 발생되었다.

Fig. 2는 실험 합금 3Cu9S를 80℃의 황산 용액에서 1시간 침지 후의 SEM 사진으로서, (Mn, Cr)S계 단독 황화물은 침지 후 완전히 부식되어 구멍



(A) Before immersion

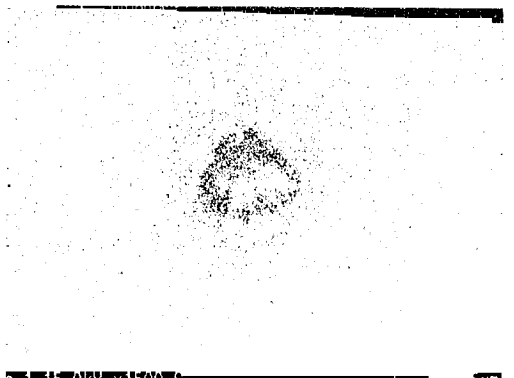


(B) After 1 hour immersion

Fig. 2. SEM micrographs of (Mn, Cr)S sulfide of the experimental alloy 3Cu9S before and after 1 hour immersion in 18.4N H₂SO₄ at 80°C.



(A) Pit morphology



(B) Sulfur dot mapping

Fig. 3. SEM micrographs on sulfur dot mapping around pit of the experimental alloy 3Cu9S after 1 hour immersion in 18.4N H₂SO₄ at 80°C.

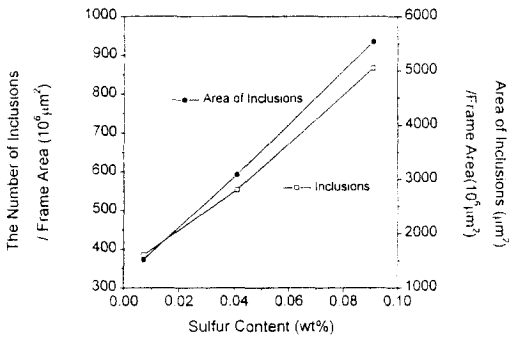


Fig. 4. Effect of sulfur content on the number of inclusions and the area of inclusions in the experimental alloys containing copper.

이 형성되었음을 알 수 있다.

Fig. 3의 (B)는 실험 합금 3Cu9S를 80℃의 황산 용액에서 1시간 침지 후의 S에 대한 dot mapping을 나타낸 SEM 사진으로서, (Mn, Cr)S계 황화물의 용해에 기인하여 구멍 인접 기지 금속에 S가 상당량 흡착되어 있음을 알 수 있다. 이는 다수의 연구자들에 의해 보고된 연구 결과와 일치한다.⁷⁻⁹⁾

Fig. 4는 1,150℃에서 150분 동안 고용화 열처리 후 수냉된 실험 합금들에 대한 개재물의 갯수 및 면적을 나타낸 것이다. Cu를 함유한 실험 합금들은 S 함량이 증가할수록 개재물의 갯수가 증가하며, 면적 또한 증가하고 있음을 알 수 있다. 결국 Cu를 함유한 실험 합금들의 내식성은 첨가된 S 함

량의 증가에 따른 (Mn, Cr)S계 황화물의 갯수 및 면적에 의존하는 것으로 판단된다.

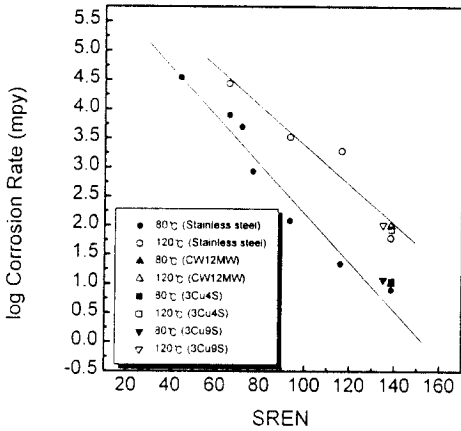
황산 용액에서 스테인리스강의 전면 부식 저항성은 표면에 형성되는 피막의 특성에 크게 의존하며, 이들 합금 원소 첨가량에 따라서 제안된¹³⁾ 황산 저항 당량 지수 (SREN : Sulfuric-acid Resistance Equivalent Number)의 크기를 보면 어느 정도 부식 저항성을 예측할 수 있다. 기존의 SREN 관계식에서 W의 내식성에 미치는 효과는 Mo과 같은 것으로 간주하여 아래와 같이 표시할 수 있다.

$$SREN = \%Cr + 1.5\%Ni + 0.5\%Cu + 2\%Mo + 2\%W + 20\%N \quad (3)$$

그러나, 표에서 알 수 있듯이, SREN 값이 65.3인 실험 합금 3Cu9S (3.1%Cu + 0.091%S)의 부식 속도가 이 합금보다 SREN 값이 훨씬 큰 Ni 기지 합금인 CW12MW와 대등하게 나타났다. 따라서 기존 SREN 관계식에서의 Cu의 인자 (factor)값을 80℃ 및 120℃에서의 CW12MW의 부식속도를 토대로 하여 기존 0.5에서 23.3으로 보정할 수 있다. Fig. 5는 이렇게 보정된 Cu의 인자에 의한 합금별 SREN값 대 부식 속도를 나타낸 그림으로서, SREN 값이 클수록 부식 속도는 대체적으로 직선으로 감소하고 있는 것을 알 수 있다.

Table 2. SREN (Sulfuric-acid Resistance Equivalent Number) vs. corrosion rate of the experimental and commercial alloys in 18.4N H₂SO₄ at elevated temperatures

Alloy	SREN		Corrosion Rate (unit : mpy)				
	0.5 (Cu factor)	23.3 (Cu factor corrected)	80℃	90℃	100℃	110℃	120℃
Base	64.5	65.8	7,907	12,507	17,572	22,482	27,694
3Cu	65.3	138.5	7.9	14.0	23.0	38.7	61.1
3Cu4S	66.5	138.8	11.0	17.3	29.0	49.7	85.5
3Cu9S	65.3	134.9	11.8	18.2	32.1	50.5	102
B	70.7	71.4	4,957	-	-	-	-
C	75.9	76.6	851	-	-	-	-
AISI 316L	43.6	44.0	34,680	-	-	-	-
UR B66	81.8	116.0	21.9	61.4	286	1,679	1,924
654SMO	81.9	93.3	121	178	811	2,086	3,303
CW12MW	138.5	138.5	10.2	19.3	34.2	51.5	98.5



(%Cr+1.5%Ni+23.3%Cu+2%Mo+2%W+20%N)

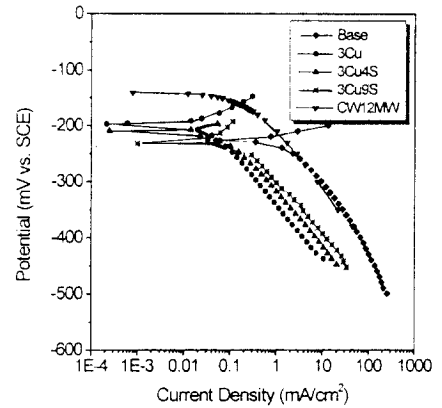
Fig. 5. Sulfuric acid resistance equivalent number vs. corrosion rate of the experimental alloys and the commercial alloys in 18.4N H₂SO₄ at elevated temperatures.

3.2 음극 분극 거동에 미치는 S 첨가 및 부식 용액 온도의 영향

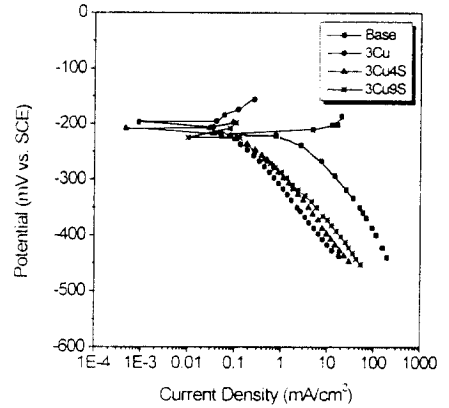
Fig. 6은 80, 90, 100°C의 온도별로 탈기된 18.4N 황산 용액에서의 실험 합금들에 대한 음극 분극 곡선을 나타낸 것이다. 이들 음극 분극 곡선으로부터 부식 전류 밀도 및 수소 발생 전류 밀도를 측정하여 S 첨가에 따른 음극 분극 거동을 비교 분석하여 실험 합금들에 대한 내식성을 평가할 수 있다.

80°C의 음극 분극 곡선으로부터 3.1% Cu와 0.091% S가 함유된 실험 합금이 Ni 기지 합금인 CW12MW 보다 부식 전위가 낮으나, 부식 전류 밀도 및 수소 발생 전류 밀도가 작기 때문에 내식성이 우수함을 알 수 있다.

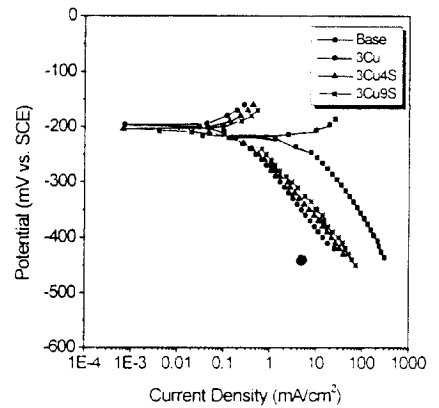
Fig. 7의 (A)는 음극 타펠선을 부식 전위에 외삽하여 측정된 부식 전류 밀도에 미치는 Cu/S의 비율 및 시험 용액 온도의 영향을 나타낸 것이다. 시험 용액의 온도가 증가할수록 부식 전류 밀도는 증가하고 있으며, Cu/S의 비율이 12에서 33.5로 증가할때에는 부식 전류 밀도가 급격히 감소하고 있으나, 33.5 이상에서는 완만하게 감소하고 있다. 여기서 Cu/S 비율이 33.5인 실험 합금 3Cu9S, 즉 3.1% Cu 및 0.091% S를 함유한 시험 시편은 Cu/



(A) 80°C

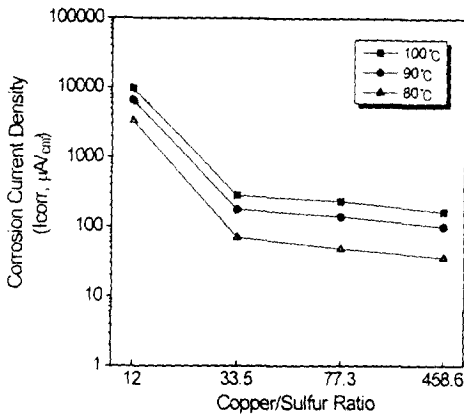


(B) 90°C

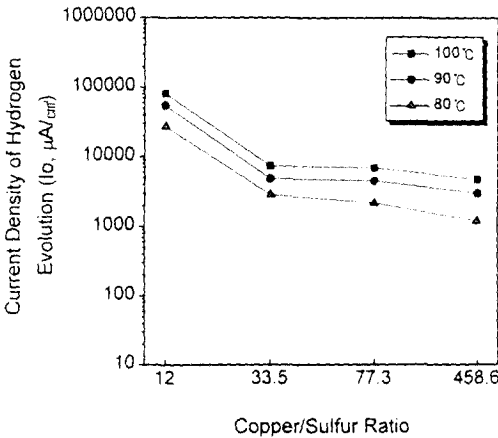


(C) 100°C

Fig. 6. Potentiodynamic cathodic polarization curves of the experimental alloys in deaerated 18.4N H₂SO₄ at elevated temperatures.



(A) Corrosion current density



(B) Current density of hydrogen evolution at -350 mV_{SEC}

Fig. 7. Effect of copper/sulfur ratio on parameters obtained from the potentiodynamic cathodic polarization curves of the experimental alloys in deaerated 18.4N H₂SO₄ at elevated temperatures.

S 비율이 12인 실험 합금 Base 보다 80°C에서 47 배, 90°C에서 37배, 100°C에서 34배 정도 부식 전류 밀도가 크게 감소되어 부식 저항성이 대폭 향상되었음을 알 수 있다. 그리고 Cu/S 비율이 458.6인 실험 합금 3Cu 즉, 3.2% Cu 및 0.007% S를 함유한 시험 시편에 비해 80°C에서 2배, 90°C에서 0.75배, 100°C에서 0.64배 정도 부식 전류 밀도가 약간 증가되어 Cu 함유강에 있어서 부식 저항성에 미치는 S의 해로운 영향은 크지 않은 것으로 나타났다.

Fig. 7의 (B)는 -350 mV_{SEC}에서 수소 발생 전류 밀도에 미치는 Cu/S 비율 및 시험 용액 온도의 영향을 나타낸 것으로, 온도가 증가할수록 수소 발생 전류 밀도는 증가하고 있다. Cu/S 비율이 12에서 33.5로 증가할 경우 수소 발생 전류 밀도는 10배 이상 감소되고 있으나, 33.5 이상에서는, 즉 Cu 함유강에서 S가 감소할수록 80°C에서 2.4배, 90°C에서 1.6배, 100°C에서 1.5배 이하의 수소 발생 전류 밀도가 감소되어, Cu를 함유한 실험 합금들에 있어서 음극 분극 저항성에 미치는 S의 해로운 영향은 크지 않음을 판단할 수 있다.

한편 Fig. 6의 80°C의 음극 분극 곡선에 있어서 60 μA/cm₃ 이하의 전류밀도에서는 Cu 함유강에 S 첨가량이 증가할수록 순간적으로 수소 발생 과전압이 증가하나, 60 μA/cm₃ 이상에서는 바로 역전되어 수소 발생 과전압이 감소하여 음극 분극 저항성이 저하하게 된다. 그러나, 수소 발생 과전압의 감소 정도는 미미하여 음극 분극 저항성에 미치는 S의 해로운 영향은 그다지 크지 않음을 알 수 있다.

3.3 양극 분극 거동에 미치는 S 첨가 및 부식 용액 온도의 영향

Fig. 8은 80, 90, 100°C의 온도별로 탈기된 18.4N 황산 용액에서의 실험 합금들에 대한 양극 분극 곡선을 나타낸 것이다. 이들 양극 분극 곡선으로부터 임계 전류 밀도, 부동태화 전류 밀도 및 초기 부동태화 전위를 측정하여 S 첨가에 따른 양극 분극 거동을 비교 분석하여 실험 합금들에 대한 부식 저항성을 평가할 수 있다.

80°C의 양극 분극 곡선으로부터 3.1% Cu 및 0.091% S가 첨가된 실험 합금은 Ni 기지 합금인 CW12MW보다 활성 영역에서 임계 전류 밀도가 크고 초기 부동태화 전위가 높기 때문에 내식성이 떨어지나, 부동태 영역에서는 부동태화 전류 밀도가 매우 낮기 때문에 부식저항성이 우수하다.

Fig. 9의 (A)는 임계 전류 밀도에 미치는 Cu/S 비율 및 시험 용액 온도의 영향을 나타낸 것이다. 시험 용액의 온도가 증가할수록 임계 전류 밀도는 증가하고 있으며, Cu/S 비율이 12에서 33.5로 증

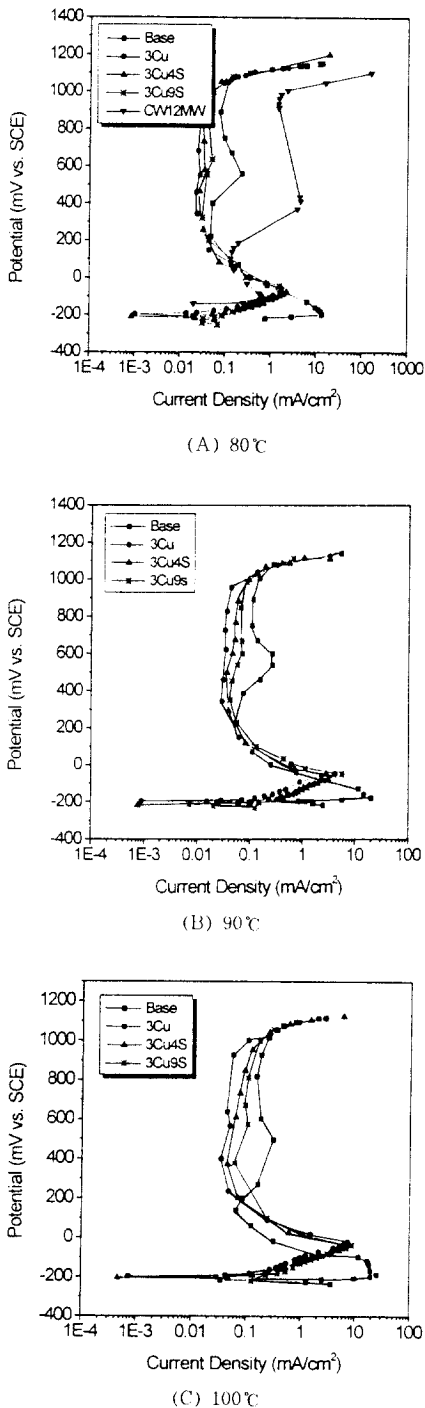
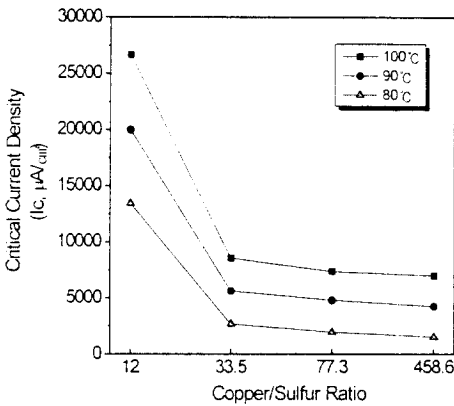


Fig. 8. Potentiodynamic anodic polarization curves of the experimental alloys in deaerated 18.4N H_2SO_4 at elevated temperatures.

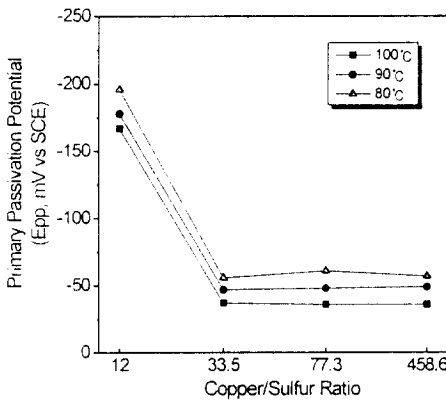
가할 때에는 임계 전류 밀도가 급격히 감소하고 있으나, 33.5 이상에서는 완만하게 감소하고 있다. 여기서 Cu/S 비율이 33.5인 실험 합금 3Cu9S, 즉 3.1% Cu 및 0.091% S를 함유한 시험 시편은 Cu/S 비율이 12인 실험 합금 Base 보다 80°C에서 5배, 90°C에서 3.5배, 100°C에서 3배 정도 임계 전류 밀도가 감소되어 부식 저항성이 향상되었음을 알 수 있으며, Cu/S 비율이 458.6인 실험 합금 3Cu 즉, 3.2% Cu 및 0.007% S를 함유한 시험 시편에 비해 80°C에서 1.8배, 90°C에서 1.3배, 100°C에서 1.2배 정도 임계 전류 밀도가 증가된 것으로 미루어 보아 시험 용액의 온도가 증가할수록 Cu 함유량에 S 첨가량이 증가되더라도 부식 저항성에 미치는 S의 해로운 영향은 미미함을 판단할 수 있다.

Fig. 9의 (B)는 초기 부동태화 전위에 미치는 Cu/S 비율 및 시험 용액 온도의 영향을 나타낸 것으로서, 시험 용액의 온도가 증가할수록 초기 부동태화 전위는 크게 증가하지 않고 있다. Cu/S 비율이 12에서 33.5로 증가할 경우 온도에 관계 없이 약 120 mV 정도 초기 부동태화 전위가 증가하였는데, 이는 활성 영역에서 Fe, Ni 및 Cr의 선택적 용해에 기인한 것으로 볼 수 있다. Cu/S 비율이 33.5에서 458.6으로 증가할 경우, 즉 Cu 함유량에 S 첨가량이 감소할 경우 초기 부동태화 전위는 거의 비슷한 값을 나타내고 있어 S가 0.091%로 증가하더라도 초기 부동태화 전위에는 거의 영향을 미치고 있지 않음을 알 수 있다.

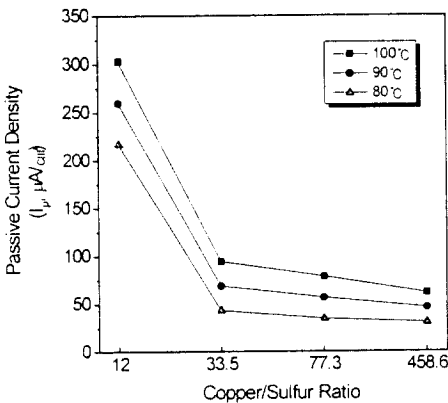
Fig. 9의 (C)는 600 mV_{SCE}에서 부동태화 전류 밀도에 미치는 Cu/S 비율 및 부식 용액 온도의 영향을 나타낸 것으로서, 시험 용액의 온도가 증가할수록 부동태화 전류 밀도는 증가하고 있다. Cu/S 비율이 12에서 33.5로 증가할 때에는 부동태화 전류 밀도가 급격히 감소되고 있으나, 33.5 이상에서는 완만하게 감소하고 있다. 여기서 Cu/S 비율이 33.5인 실험합금 3Cu9S는 그 비율이 12인 실험 합금 Base보다 80°C에서 5배, 90°C에서 3.8배, 100°C에서 3.2배 정도 부동태화 전류 밀도가 감소되어 부식 저항성이 향상되었음을 알 수 있으며, Cu/S 비율이 458.6인 실험 합금 3Cu에 비해 80°C에서 1.4배, 90°C에서 1.5배, 100°C에서 1.5배 정도 부동



(A) Critical current density



(B) Primary passivation potential



(C) Passive current density at 600 mV_{SCE}

Fig. 9. Effect of copper/sulfur ratio on parameters obtained from the potentiodynamic anodic polarization curves of the experimental alloys in deaerated 18.4N H₂SO₄ at elevated temperatures.

Table 3. Activation energies determined by corrosion current density and critical current density of the experimental alloys in deaerated 18.4N H₂SO₄ from 80 °C to 100 °C

(Unit : Kcal/mole)

Alloy	Cu/S Ratio	Q (I _{corr})	Q (I _c)
Base (0.06%Cu + 0.005%S)	12	15.90 ±2.62	9.94 ±0.82
3Cu9S (3.1%Cu + 0.091%S)	33.5	18.63 ±2.58	14.61 ±0.87
3Cu4S (3.2%Cu + 0.041%S)	77.3	20.92 ±2.33	16.88 ±0.85
3Cu (3.2%Cu + 0.007%S)	458.6	20.84 ±2.63	18.07 ±0.92

*I_{corr} : corrosion current density

*I_c : critical current density

태화 전류 밀도가 증가되어 Cu 함유강에 S 첨가량이 증가되더라도 부동태 피막의 안정성에 크게 영향을 미치지 않음을 판단할 수 있다.

Table 3은 18.4N 황산 용액에서 80, 90, 100 °C의 온도별로 음극 분극 시험 후 타펠 외삽법에 의한 부식 전류 밀도 및 양극 분극 시험 후 임계 전류 밀도를 측정 한 다음 Arrhenius 식을 이용하여 부식 반응에 대한 활성화 에너지를 구해 놓은 표이다. Cu 함유강에서 S 첨가량이 증가할수록 활성화 에너지가 감소하고 있으므로 S는 음극 및 양극의 활성 영역에서 부식 저항성을 저하시키고 있음을 알 수 있다.

3.4 분극 저항성에 미치는 S 첨가 및 부식 용액 온도의 영향

분극 저항 (R_p : Polarization Resistance, Ω)은 양극 타펠 기울기 (β_a), 음극 타펠 기울기 (β_c) 및 부식 전류 밀도등이 아래 (6)식과 같은 관계로서 나타내 질 수 있으며, 이 식에 실험값을 대입하여 실험 합금들에 대한 내식성을 비교 분석하였다. 부식 저항성은 R_p 값에 의해 크게 의존하며, R_p 값이 클수록 부식 저항성은 향상된다.

$$R_p = \frac{B}{I_{corr}} (\Omega) \tag{4}$$

$$B = \frac{\beta a \times \beta c}{2.303(\beta a + \beta c)} \quad (5)$$

(5)식을 (4)식에 대입하면

$$R_p = \frac{\beta a \times \beta c}{2.303 \times I_{corr} \times (\beta a + \beta c)} \quad (6)$$

Fig. 10은 분극 저항에 미치는 Cu/S 비율 및 시험 용액 온도의 영향을 나타낸 것이다. 시험 용액의 온도가 증가할수록 분극 저항은 감소하고 있다. Cu/S 비율이 12에서 33.5로 증가할 경우 분극 저항은 급격히 증가하나, 33.5 이상에서는 완만하게 증가하고 있다. 여기서 Cu/S 비율이 33.5인 실험 합금 3Cu9S, 즉 3.1% Cu 및 0.091% S를 함유한 시험 시편은 Cu/S 비율이 12인 실험 합금 Base보다 80℃에서 98배, 90℃에서 80배, 100℃에서 74배 정도 분극 저항이 크게 증가하여 부식 저항성이 대폭 향상되었음을 알 수 있으며, Cu/S 비율이 458.6인 실험 합금 3Cu 즉, 3.2% Cu 및 0.007% S를 함유한 시험 시편에 비해 80℃에서 1.5배, 90℃에서 1.8배, 100℃에서 2배 정도 분극 저항이 감소되어 Cu 함유강에서 S 첨가량이 증가되더라도 부식 저항성에 미치는 S의 해로운 영향은 그다지 크지 않음을 알 수 있다.

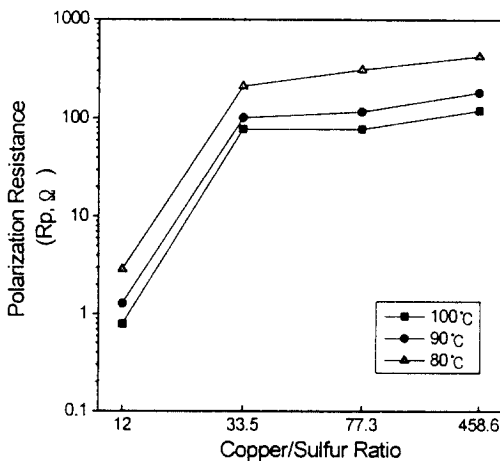
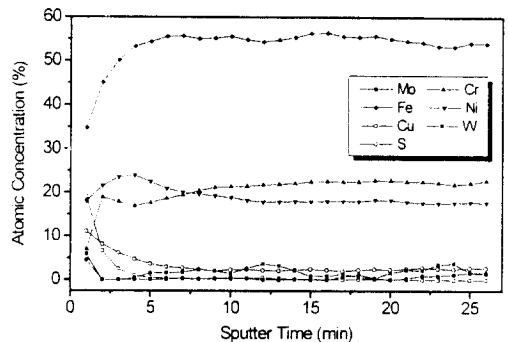


Fig. 10. Effect of copper/sulfur ratio and temperature on polarization resistance of the experimental alloys in deaerated 18.4N H₂SO₄.

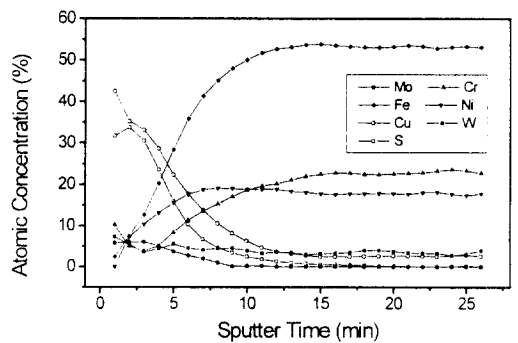
3.5 부식 저항성에 미치는 S 기구

Fig. 11의 (A)와 (B)는 각각 3.2% Cu와 0.007% S를 함유한 실험 합금 3Cu 및 3.1% Cu와 0.091% S를 함유한 실험 합금 3Cu9S를 80℃의 18.4N 황산 용액에서 1시간 침지한 후의 피막에 대한 Auger 분석 결과로서, 깊이에 따른 농도 분포이다.

Fig. 12에서 알 수 있듯이, 실험 합금에 첨가된 S 함량이 증가할수록 황화물계 개재물의 갯수 및 면적의 증가에 기인하여 이들 개재물이 고농도 황산 용액에서 우선적으로 용해되어 구멍 (Pit)을 형성시키고 개재물이 용해될 때 생성된 S가 구멍 인접 기지 금속에 흡착되어 부동태 피막의 특성을 저하시킴으로써 합금내의 구성 원소들 중에 비한 (卑, Active) Fe 및 Ni이 가속 용해되어 상대적으로



(A) 3Cu (3.2%Cu + 0.007%S)



(B) 3Cu9S (3.1%Cu + 0.091%S)

Fig. 11. Auger depth profile of the experimental alloys 3Cu and 3Cu9S after 1 hour immersion in 18.4N H₂SO₄ at 80℃.

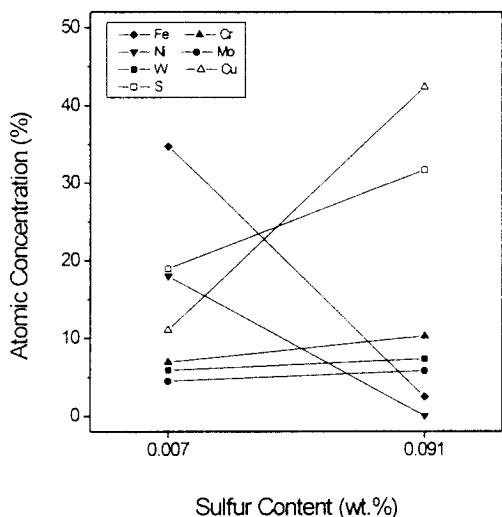


Fig. 12. Auger surface analysis of the experimental alloys 3Cu and 3Cu9S after 1 hour immersion in 18.4N H₂SO₄ at 80°C.

로 귀 (貴, Noble)한 Cu를 피막 최외층에 농축시키게 된다. 따라서 합금에 S 함량이 증가되더라도 귀한 Cu가 크게 농축되기 때문에 내식성이 유지된 것으로 생각할 수 있다. 아울러 본 연구팀은 Fig. 2 (B)의 구멍 안쪽에 대한 Auger 표면 분석을 행한 결과 기지 금속에 비해 Cu가 약간 감소되었으나, 귀한 Cu가 상당량 농축되어 있어 내식성 유지에 기여하고 있음을 확인한 바 있다. 그러나, S 첨

가량이 작은 실험 합금 3Cu는 황화물계 개재물이 적게 분포되어 있어 이들 개재물의 우선 용해에 기인하여 흡착된 S에 의해 비한 금속인 Fe 및 Ni의 선택적 용해량이 감소하기 때문에 Cu 농축이 상대적으로 적게 나타났음을 알 수 있다. 이로부터 실험 합금 3Cu는 Cu 및 Ni에 의해 내식성이 유지된 것으로 사료된다.

그리고 S 첨가량에 관계 없이 70~90Å까지의 피막 내층에서 Ni이 Cr보다 더 농축되어 있어 Ni이 내식성 유지에 기여함을 알 수 있으며, 그 정도는 S 첨가량이 적은 실험 합금 3Cu에서 Ni 및 Cr 농축 정도가 더 크게 나타나고 있어 내식성에 미치는 S의 해로운 영향을 덜 받고 있다는 것을 의미한다.

한편 Fig. 13은 3.1% Cu와 0.091% S를 함유한 실험 합금 3Cu9S를 80°C의 18.4N 황산 용액에서 1시간 침지후의 표면에 대해 XPS 분석 (Take-off angle : 45°)를 행한 결과이다. XPS 분석에 사용한 각 화학종들의 결합 에너지는 Table 4와 같다.

그림과 표에서 알 수 있는 바와 같이, S 첨가량이 0.091%로 증가된 실험 합금 3Cu9S의 피막층의 Fe는 Fe(M), FeS, Fe²⁺, Fe³⁺, FeSO₄ 상태로, Cr은 Cr(M), Cr₂O₃, Cr(OH)₃, CrO₃, CrO₄²⁻ 상태로, Ni은 Ni(M), NiO, NiS, NiSO₄ 상태로, Mo은 Mo(M), MoO₂, MoO(OH)₂, MoO₄²⁻, 상태로, W은

Table 4. Binding energies of some chemical species for XPS analysis

Species	Binding energies (eV)	Species	Binding energies (eV)	Species	Binding energies (eV)
Fe(M)	707.0	Cr(M)	573.8	Ni(M)	852.3
FeS	708.7	Cr ₂ O ₃	575.9	NiO	854.0
Fe ²⁺	710.0	Cr(OH) ₃	577.2	NiS	855.4
Fe ³⁺	711.1	CrO ₃	578.1	NiSO ₄	856.6
FeSO ₄	712.8	CrO ₄ ²⁻	579.3		
Mo(M) 3d _{5/2}	227.9	Cu(M) 2p _{3/2}	932.6	FeS	161.4
MoO ₂ 3d _{5/2}	230.0	CuO 2p _{3/2}	933.3	NiS	162.4
MoO(OH) ₂ 3d _{5/2}	230.5	Cu(M) 2p _{1/2}	952.2	Fe ₂ S	163.1
Mo(M) 3d _{3/2}	230.9	CuO 2p _{1/2}	954.0	S	167.3
MoO ₄ ²⁻ 3d _{5/2}	231.4			FeSO ₄	168.3
MoO ₂ 3d _{3/2}	232.4	WS ₂ 4f _{7/2}	33.7	NiSO ₄	169.2
MoO(OH) ₂ 3d _{3/2}	233.7	WO ₃ +WO ₄ ²⁻ 4f _{7/2}	35.4	CuSO ₄	170.0
MoO ₄ ²⁻ 3d _{3/2}	235.1	WO ₃ +WO ₄ ²⁻ 4f _{5/2}	37.4		

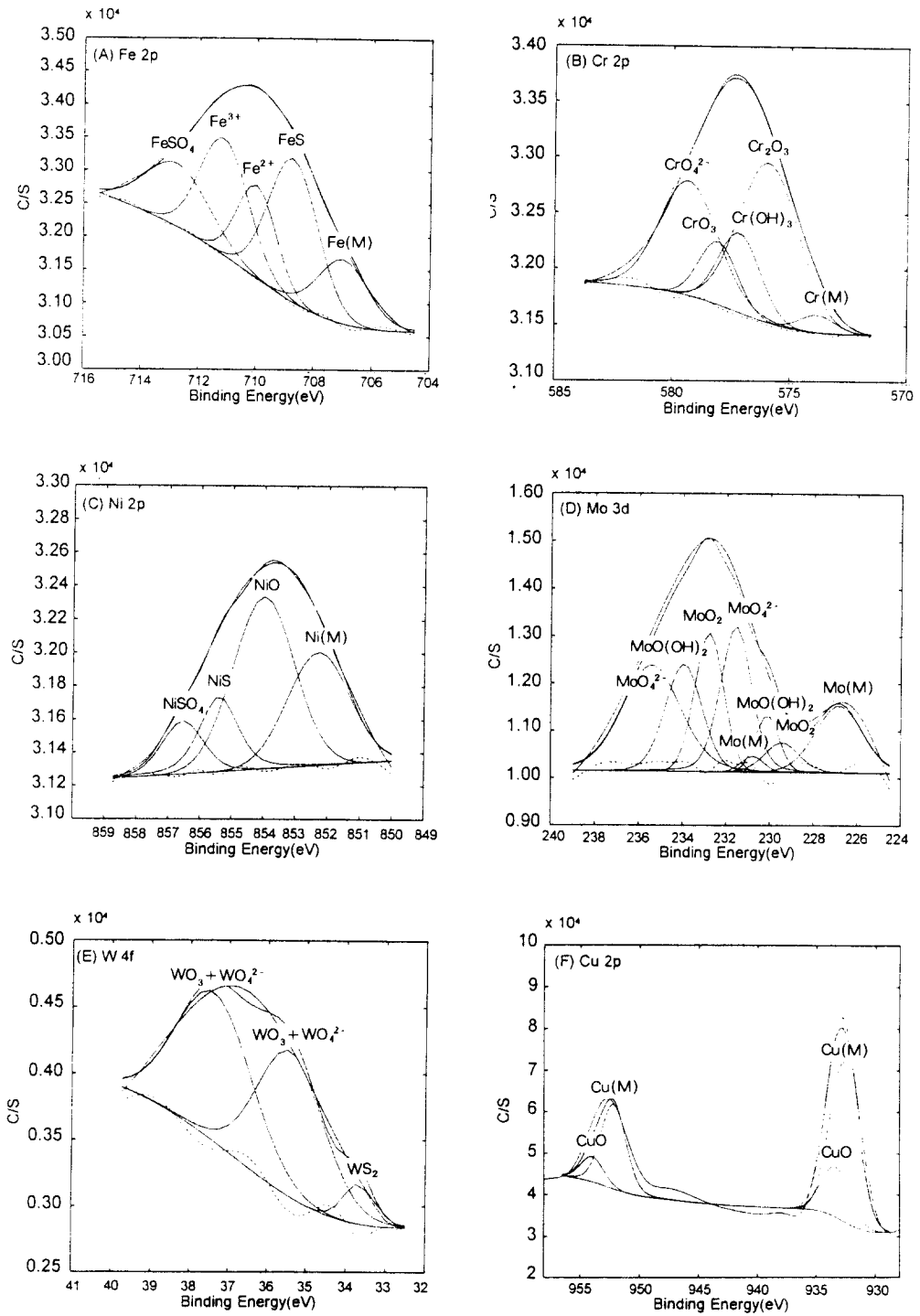


Fig. 13. Deconvolution of chemical species by XPS (Take-off angle : 45°) in the outermost surface film formed on the experimental alloy 3Cu9S after 1 hour immersion in 18.4N H₂SO₄ at 80 °C.

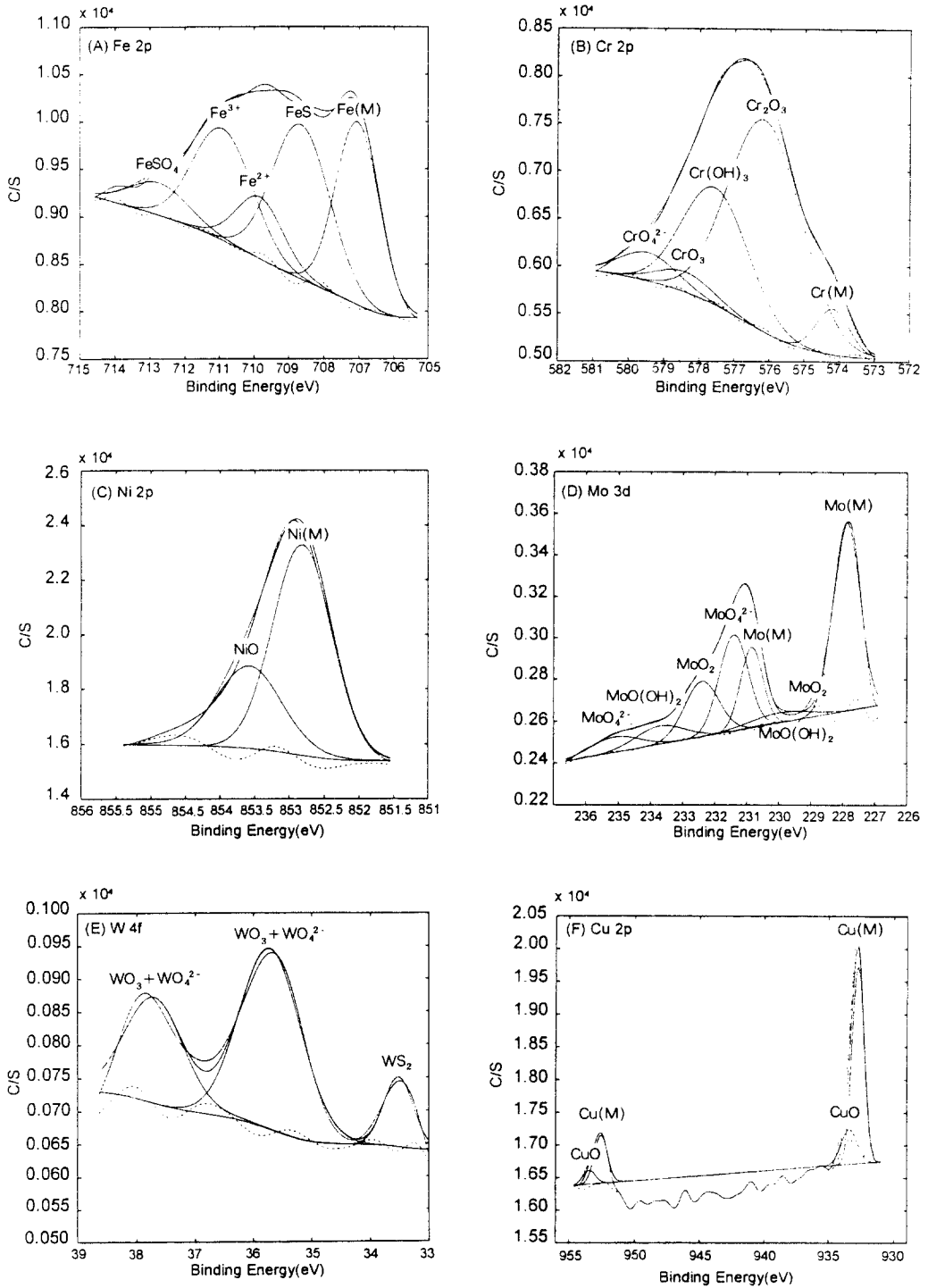


Fig. 14. Deconvolution of chemical species by XPS (Take-off angle : 45°) in the outermost surface film formed on the experimental alloy 3Cu after 1 hour immersion in 18.4N H₂SO₄ at 80°C.

WS₂, WO₃, WO₄²⁻ 상태로, Cu는 Cu(M) 및 CuO로 존재함을 알 수 있다. 이에 비해 S 첨가량이 0.007%로 감소된 실험 합금 3Cu의 피막층의 Fe는 Fig. 14에 나타난 바와 같이 Fe(M), FeS, Fe²⁺, Fe³⁺, FeSO₄ 상태로, Cr은 Cr(M), Cr₂O₃, Cr(OH)₃, CrO₃, CrO₄²⁻ 상태로, Ni은 Ni 황화물 및 황산염이 없는 Ni(M), NiO 상태로, Mo은 Mo(M), MoO₂, MoO(OH)₂, MoO₄²⁻ 상태로, W은 WS₂, WO₃, WO₄²⁻ 상태로, Cu는 Cu(M) 및 CuO로 존재함을 알 수 있다.

이들 두 합금에 대한 WPS 분석 결과를 토대로 하여 Cu를 함유한 실험 합금들에 있어서 S 함량이 증가되더라도 왜 내식성이 유지되는지 그 이유를 설명하면 다음과 같다.

즉 실험 합금에 S 첨가량이 증가할수록, 첫째, S 함량의 변화에 따른 각종 화학종의 면적 분율을 나타낸 Fig. 15에서 알 수 있듯이, 금속 상태의 Fe, Cr, Ni 및 Mo들 중에 특히 Fe, Cr 및 Ni이 감소하고 있는 반면에 Fe 및 Ni의 황화물과 황산염이 증가하고 있다는 것이다. 이는 Fig. 16의 S 2p 피크에서 검증된 바와 같이 S 첨가량이 증가된 실험 합금 3Cu9S에서 황화물계 개재물이 용해될 때 생성된 S 흡착에 기인하여 비(卑, Active)한 FeS, Fe₂S 및 NiS 황화물과 FeSO₄ 및 NiSO₄ 황산염이

증가하고 있는 것으로 보아 이들 화학종이 고온의 고농도 황산 환경에서 가속 용해되고, 비한 금속 상태의 Fe, Ni 및 Cr의 용해에 의해 내식성이 저하될 수 있으나, 상대적으로 귀한(貴, Noble) 금속 상태의 Cu와 산화물 상태의 CuO가 상당량 농축됨으로써 내식성이 유지되는 것으로 판단된다.

이와 함께 실험 합금에 S 첨가량이 증가하면 내식성을 향상시키는 산화물 상태의 NiO, MoO₂,

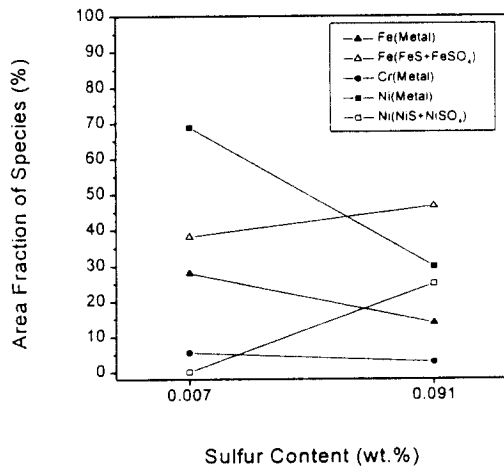
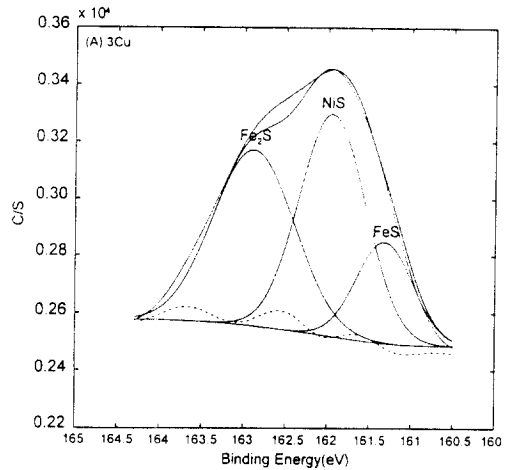
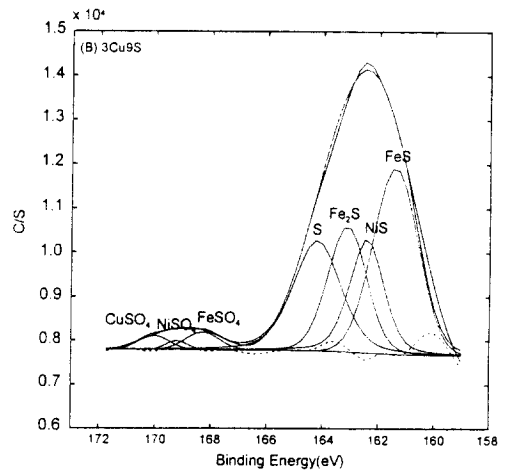


Fig. 15. Area fraction of various chemical species with S content.



(A) 3Cu (3.2%Cu + 0.007%S)



(B) 3Cu9S (3.1%Cu + 0.091%S)

Fig. 16. XPS Spectrum of S 2p of the outermost surface film formed on the experimental alloys after 1 hour immersion in 18.4N H₂SO₄ at 80 °C. (Take-off angle : 45°)

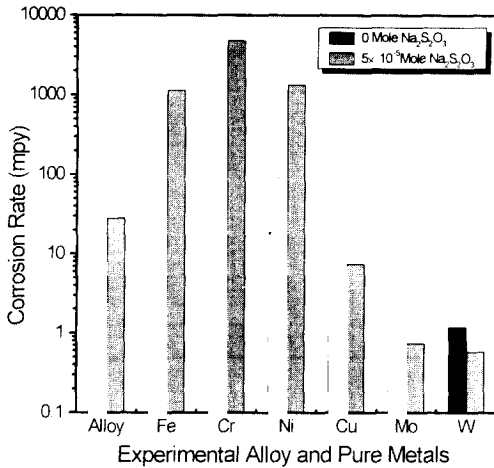


Fig. 17. Effect of sodium thiosulfate content on corrosion rate of the experimental alloy 3Cu and the pure metals in 18.4N H₂SO₄ at 80 °C.

WO₃¹⁴⁾ 수화물 상태의 MoO(OH)₂, 부식 억제제로서의 이온 상태의 MoO₄²⁻,^{15,16)} WO₄²⁻,^{15,16)} CrO₄²⁻¹⁷⁾ 등이 증가하고 있어서 이들 화학종들이 부차적으로 내식성 유지에 기여하고 있는 것으로 사료된다.

한편 고농도 황산 용액에서 스테인리스강의 내식성에 미치는 활성 영역에서의 S의 역할에 대해 합금을 구성하고 있는 각종 순금속들의 내식성과 연관지어 설명할 수 있겠다.

즉 Fig. 17에서 알 수 있듯이, 80°C의 18.4N 황산 용액에 부식 촉진제로 알려진 5 × 10⁻⁵ mole의 Na₂S₂O₃를 첨가한 혼합 용액에서 24시간 동안 침지 후의 Fe, Cr 및 Ni 순금속의 부식 속도는 Na₂S₂O₃를 첨가하지 않았을 경우 보다 각각 15, 30 및 20% 정도 증가하고 있으나, Cu, Mo 및 W의 부식속도는 Na₂S₂O₃의 첨가 유무에 관계 없이 거의 비슷할 뿐만 아니라 Fe, Cr 및 Ni 순금속에 비해 상당히 낮게 나타났다. 아울러 황산 용액에 Na₂S₂O₃가 첨가된 혼합 용액에서의 3.2%Cu와 0.007%S를 함유한 실험 합금 3Cu의 부식 속도는 Na₂S₂O₃가 첨가되지 않았을 경우보다 부식 속도가 증가하고 있는데, 이는 S₂O₃²⁻가 분해되면서 생성된 S 흡착에 의해 내식성이 저하된 것으로 사료되며, 그 정도는 크지 않음을 알 수 있다. 이들 결과로부터 Cu를 함유한 실험 합금에 S 첨가량이 증가할 경우 S 흡

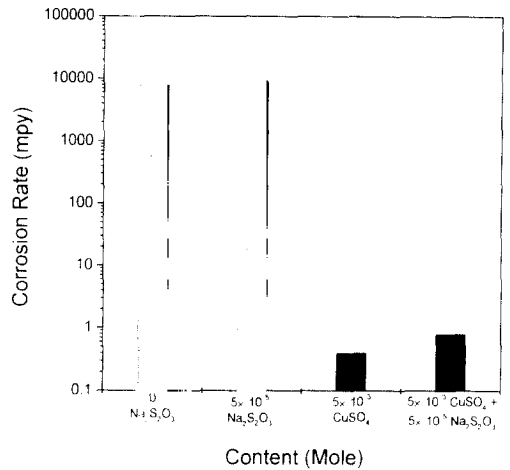


Fig. 18. Effect of sodium thiosulfate and copper sulfate content on corrosion rate of the experimental alloy Base after a 24-hour immersion in 18.4N H₂SO₄ at 80 °C.

착에 기인하여 Fe 및 Ni이 가속 용해됨에 따라 Cu가 상당량 농축되어 내식성이 유지되었음을 입증할 수 있다. 한편 Fig. 18에서 알 수 있는 바와 같이, Cu를 함유하고 있지 않은 실험 합금 Base는 5 × 10⁻⁵ mole의 Na₂S₂O₃를 18.4N 황산 용액에 첨가할 경우 부식 속도가 20% 정도 상승되었으며, 내식성이 현저하게 감소되었다. 그러나 5 × 10⁻³ mole의 CuSO₄를 5 × 10⁻⁵ mole Na₂S₂O₃ + 18.4N H₂SO₄에 첨가할 경우 부식 속도의 변화는 미미하였으며, 내식성은 월등히 향상되었다. 이로부터 황산 용액에 CuSO₄와 Na₂S₂O₃를 복합 첨가할 경우 강력한 부식 억제제인 Cu²⁺ 이온이 금속으로 환원 후 표면에 흡착 석출되어 내식성을 대폭 향상시키며, 부식 촉진제인 S₂O₃²⁻의 분해에 따라 생성된 S 흡착에 기인한 내식성 저하가 그다지 크지 않은 것을 미루어 보아 부식 억제제인 CuSO₄의 영향이 지배적인 것을 판단할 수 있다.

Fig. 19는 80°C의 18.4N 황산 용액에서 실험 합금들을 24시간 동안 침지 부식시킨 용액을 ICP 분석한 결과로서, 실험 합금의 Cu/S 비율에 따라 합금 원소별로 용해량을 나타낸 것이다. Cu/S 비율이 12에서 33.5로 증가할 때에는 모든 합금 원소의 용해량이 대폭 감소되고 있으며, 그 용해량은

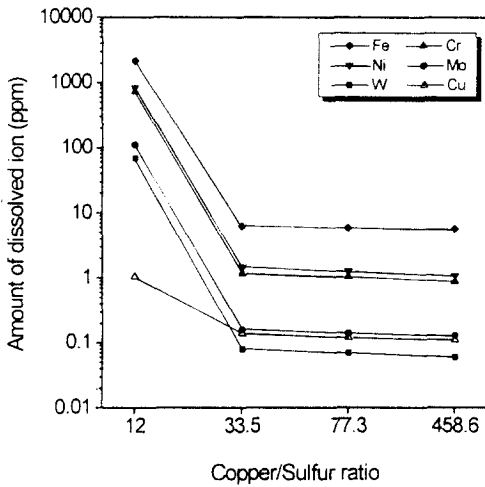


Fig. 19. ICP solution analysis of dissolved ions for the experimental alloy after a 24-hour immersion in 18.4N H₂SO₄ at 80 °C.

Fe ≫ Ni > Cr > Mo ≃ Cu > W 순위로 작아지고 있고, 실험 합금들에 있어서 S 첨가량이 증가되더라도 상기 합금 원소들의 용해량이 적게 나타나고 있어서, 내식성에 미치는 S의 해로운 영향은 Cu에 의해 크게 상쇄되었음을 판단할 수 있다.

4. 결 론

Fe-18%Cr-21%Ni-3.2%Mo-1.6%W-0.2%N-3.1%Cu를 기본 조성으로 하는 오스테나이트계 스테인리스강에 S 첨가량을 변화시켰을 때 내식성에 미치는 S의 해로운 영향을 Cu에 의해 어느 정도까지 상쇄시킬 수 있는지를 규명하기 위해 고온의 18.4N 황산 용액에서 침지 부식 시험, 양극 및 음극 분극 시험, 활성화에너지 측정, 용액 분석과 피막 표면 및 깊이 방향으로의 성분 분석을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Cu가 함유된 오스테나이트계 스테인리스강에 S 첨가량이 증가하면 18.4N 황산 용액에서 부식 전류 밀도 및 수소 발생 전류 밀도의 증가와 수소 발생 과전압의 감소 정도가 미미하여 음극 분극 저항성이 약간 저하하고, 임계 전류 밀도 및 부동태화 전류 밀도 증가 정도가 역시 미미하여 양극 분극 저항성이 조금 떨어진다. 또한 120 °C의 황산

용액에서의 침지 시험에서도 부식 속도가 1.7배 정도 약간 증가되어 부식 저항성에 미치는 S의 해로운 영향은 그다지 크지 않는 것으로 나타났다.

2. 3.1% Cu와 0.091% S를 함유한 오스테나이트계 스테인리스강의 피막중의 Fe는 Fe(M), FeS, Fe²⁺, Fe³⁺, FeSO₄ 상태로, Cr은 Cr(M), Cr₂O₃, Cr(OH)₃, CrO₃, CrO₄²⁻ 상태로, Ni은 Ni(M), NiO, NiS, NiSO₄ 상태로, Mo은 Mo(M), MoO₂, MoO(OH)₂, MoO₄²⁻ 상태로, W은 WS₂, WO₃, WO₄²⁻ 상태로, Cu는 Cu(M) 및 CuO 상태로 존재한다. 이에 비해 S 함량이 0.007%로 감소될 경우 위와 동일한 화학종들이 존재하고 있으나, 특히 내식성을 저하시키는 Ni 황화물 및 황산염이 존재하지 않았다.

3. Cu를 함유한 실험 합금들에 있어서 S 함량이 증가되더라도 내식성을 유지하는 주된 이유는 첫째, 황화물계 개재물이 용해될 때 생성된 S 흡착에 기인하여 비한 Fe 및 Ni의 황화물과 황산염이 가속 용해 되고, 비한 금속 상태의 Fe, Ni 및 Cr의 용해에 의해 상대적으로 귀한(貴, Noble) 금속 상태의 Cu와 산화물 상태의 CuO가 상당량 농축되었기 때문이다. 그 다음으로는 내식성을 향상시키는 산화물 상태의 NiO, MoO₂, WO₃, 수화물 상태의 MoO(OH)₂ 및 이온 상태의 MoO₄²⁻, WO₄²⁻, CrO₄²⁻들이 증가하기 때문인 것으로 판단된다.

References

1. B. E. Wilde and J. S. Armijo, *Corrosion*, **23**, 203 (1967).
2. G. Wranglen, *Corros. Sci.*, **14**, 331 (1974).
3. G. Karlberg, *Scand. J. Met.*, **3**, 46 (1974).
4. K. Takaizawa K. Takaizawa, Y. Shimizu, E. Yoneda, H. Shoji and I. Tamura, *Proceedings of 10th World Congress on Metal Finishing*, p. 453 (1980).
5. H. J. Cleary and N. D. Greene, *Corros. Sci.*, **7**, 821 (1967).
6. Kiyoo Ono and Tomio Kohno, *Tetsu-to-Hagane*, S811 (1977).
7. Anthony R. J. Kucernak, Robert Peat and David E. Williams, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2337 (1992).

8. J. E. Castle and Ruoru Ke, *Corros. Sci.*, **30**, 409 (1990).
9. R. C. Alkire and S. E. Lott, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 973 and 3256 (1989).
10. P. Sury, *Corros. Sci.*, **16**, 879(1976).
11. N. D. Green, C. R. Bishop, and M. Stern, *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 836 (1961).
12. M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, McGraw-Hill International Edition, p. 501 (1973).
13. CLI Brochure, FGD Equipments Metallic Solutions, p. 35 (1994).
14. N. Bui, A. Irhzo, F. Dabois, and Y. Limouzin-Maire, *Corrosion*, **39**, 491 (1983).
15. Y. S. Kim and Y. S. Park, *This Journal* **18**, 67 (1989).
16. C. R. Clayton and Y. C. Lu, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 2465 (1986).
17. A. R. Brooks, C. R. Clayton, K. Doss, and Y. C. Lu, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 2459 (1986).