

# 窒酸과 黃酸 溶液中의 鐵鋼의 電氣防蝕圖에 關한 研究

The Study on Electrochemical Protection Diagrams of  
Steel in Nitric and Sulfuric Acid Solutions

金 鎮 京



Abstract	
記號說明	
1. 序 論	
2. 電氣方式圖의 作成 理論	
2-1 電氣防蝕圖의 作圖	
2-2 電氣防蝕圖의 圖解	
3. 試驗片의 試驗方法	
3-1 試驗片 및 試驗溶液	
3-1-1 試驗材料	4-1-1 SUS 304L 스테인레스鋼의 경우
3-1-2 試驗溶液	4-1-2 SUS 316L 스테인레스鋼의 경우
3-1-3 試驗片	4-1-3 SM 50 高張力鋼의 경우
3-2 試驗方法	4-1-4 耐窒酸用 材料의 防蝕法
4. 測定結果의 考察	4-2 黃酸溶液中的 金屬의 電氣防蝕 圖
4-1 窒酸溶液中的 金屬의 電氣方式 圖	4-2-1 RA 32 高張力鋼의 경우
	4-2-2 SUS 316L 스테인레스鋼의 경우
	4-2-3 鉛의 경우
	4-2-4 耐黃酸用 材料의 防蝕法
	5. 結 論
	參考文獻

# The Study on Electrochemical Protection Diagrams of Steel in Nitric and Sulfuric Acid Solutions

Jin-Gyeong Kim

*Department of Maritime Engineering,  
Graduate School of Korea Maritime University*

## ABSTRACT

Various kinds of corrosion prevention methods have been developed. It is known that the method of electrochemical protection is more effective and economical than any other method on the large scale metal structures in corrosive solutions.

Strong acid solutions such as nitric and sulfuric acid solutions are often used in industries, and the expensive stainless steel is almost exclusively used for the equipment that comes in contact with such acid solutions. However, it is more reasonable that carbon steel is used rather than stainless steel depending upon concentration of those acid solutions from the economical viewpoint..

In this study, the typical strong acid solutions such as nitric and sulfuric acid solutions are chosen for the experiment and the selected materials of specimen are the stainless steels of SUS 304L and SUS 316L, the carbon

steels of SS 41, SM 50 and RA 32, and highly pure lead.

Electrochemical protection diagrams can be drawn with data from the external cathodic and anodic polarization curves of SUS 304L, SUS 316L and SM 50 steels in 5~60% nitric acid solutions and from those polarization curves of SS 41, RA 32, SM 50 and SUS 316L steels, and highly pure lead in 2.5~98% sulfuric acid solutions at the slow scanning rate. The data obtained with using the determination method of the optimum cathodic protection potential, the Tafel extrapolation method and the characteristics of anodic polarization curves.

The main results obtained from the diagrams are as follows:

1. In nitric acid solution:

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

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

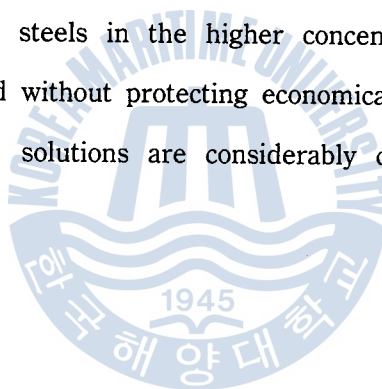
(3) The stainless steels in the lower concentration than 60% solutions and the high tensile strength steels in the higher concentration than 35% solutions can be used without protection, but the latter steels must be protected anodically in the lower concentration than about 30% solutions.

2. In sulfuric acid solution:

(1) The carbon steels can be self-passivated in the higher concentration than 45% solutions, and the SUS 316L steel in higher concentration than 75% solutions and the lead in all concentration solutions also gives rise to the same phenomenon.

(2) The lead in the lower concentration than 80% solutions and the SUS 316L steel in the higher concentration than 80% solutions can be used without protection.

(3) The carbon steels in the higher concentration than 50% solutions also can be used without protecting economically, but the SUS 316L steel in the 20~70% solutions are considerably corrosive without protecting anodically.



記號說明(Nomenclature)

- $E_{cor}$  : 부식전위, 자연전위 (Corrosion Potential)
- $E_c$  : 최적음극방식전위 (Optimum Cathodic Protection Potential)
- $E_1$  : 제1차 부동태화전위 (Primary Passivation Potential)
- $E_2$  : 제2차 부동태화전위 (Secondary Passivation Potential)
- $E_{i_1}$  : 제1차 부동태유지전위 (Primary Passive Potential)
- $E_{i_2}$  : 제2차 부동태유지전위 (Secondary Passive Potential)
- $E_T$  : 부동태관통전위 (Break-through Potential)
- $E_{i_T}$  : 제1차 부동태관통전위 (Primary Break-through Potential)
- $i_{cor}$  : 부식전류, 부식속도 (Corrosion Current, Corrosion Speed)
- $i_c$  : 최적음극방식전류 (Optimum Cathodic Protection Current)
- $i_1$  : 제1차 부동태화전류 (Primary Passivate Current)
- $i_2$  : 제2차 부동태화전류 (Secondary Passivate Current)
- $i_{i_1}$  : 제1차 부동태유지전류 (Primary Passive Current)
- $i_{i_2}$  : 제2차 부동태유지전류 (Secondary Passive Current)
- $i_T$  : 부동태관통전류 (Break-through Current)
- $i_{i_T}$  : 제1차 부동태관통전류 (Primary Break-through Current)
- · · : …와…(…and…), ex. : “ $E_{cor}/i_{cor}$  = 부식전위와 부식전류 (Corrosion Potential and Corrosion Current)”

스틸은 이들 酸의 全濃度 領域에서 많이 사용되고 있으나 炭素鋼은 高濃度 領域에서만 活用될 수 있다.

窒酸 溶液中의 Mo 첨가 스테인레스鋼은 低濃度 領域에서 이것을 첨가하지 않은 것에 비하면 耐蝕성이 높으나 高濃度 領域에서는 오히려 낮아진다.<sup>37)</sup> 또 黃酸 溶液中의 炭素鋼과 鉛은 黃酸鐵( $FeSO_4$ )과 黃酸鉛( $PbSO_4$ )에 의해서 耐蝕성을 나타내나, 高濃度 領域에서는 통상의 不動態 피막을 형성해서 防蝕된다.<sup>38,39)</sup> 이때 前者의 生成域을 黃酸鹽化領域(第1次 不動態領域)이라고 하고, 後者의 生成域을 不動態化領域(第2次 不動態領域)이라 하며, 이 兩 領域은 일반적으로  $+0.5\sim 0.6V(SCE)$ 에서 나누어 진다.<sup>38,39)</sup>

## 2. 電氣防蝕圖의 作成 理論

### 2.1 電氣防蝕圖의 作圖

본 연구에서 구하려는 電氣防蝕圖는 腐蝕의 速度論的 結果를 平衡論的 立場에서 分析 整理한 實用圖로서, 최근에 開發된 最適陰極防蝕電位의 決定法<sup>19~21)</sup> 과 이미 公知 事實로 되어 있는 陽極分極曲線의 特性,<sup>40,41)</sup> 그리고 Tafel 外插法을 活用해서 作圖한 것이다.

이 防蝕圖는 임의의 環境에서 特定 金屬의 陰陽極의 定電位 分極曲線을 그리고 그 曲線에서 얻은 資料에 의해서 다음과 같이 作圖하며, 이 때 分極電位의 走査速度는 可能한 한 低速으로 一定히 유지하여야 한다.

(1) 어떤 試料藥品의 數 種(10種 内外)의 濃度 溶液中에 각각 試驗片을

浸漬하고 一定 시간 安定시킨 후에 徐速으로 定電位下에서 陰極分極曲線과 陽極分極曲線을 구해서  $E-\log i$  分極圖로 表示한다.

- (2) 이 각 分極曲線에서 Tafel 外插法으로 腐蝕電位와 그 腐蝕速度를 구한다. 後者は 無防蝕 時의 이 金屬의 腐蝕速度이다.
- (3) 위의 각 分極曲線에서 分極抵抗을 구하고 分極電位—分極抵抗 曲線을 圖示한다.
- (4) 이미 언급한 最適陰極防蝕電位의 決定法에 따르거나 혹은 分極電位—分極抵抗 曲線에서 分極抵抗이 最大(無限大 包含)나 極大가 되는 電位에서 그 金屬의 最適陰極防蝕電位와 그 電位에서 防蝕電流를 구한다. 後者は 陰極防蝕에 필요한 電源容量의 決定指標가 된다.
- (5) 위의 각 陽極分極曲線에서 不動態化電位, 不動態化電流, 不動態維持電流 등을 구한다. 不動態化電流와 不動態維持電流는 陽極防蝕에 필요한 電源容量의 決定指標이고, 특히 이 後者의 電流는 陽極防蝕 時의 腐蝕速度에도 대응한다.<sup>42,43)</sup>
- (6) 위의 (2), (4) 및 (5)에서 구한 電位와 電流를 試料藥品의 濃度에 대해서 表示하여 電氣防蝕圖를 描한다. 이 藥品의 濃度에 대한 電位의 圖面에서 不動態化電位 以上の 區域은 그 環境에서 그 金屬이 不動態化하는 區域이고, 最適陰極防蝕電位 以下の 區域은 그 金屬의 安定態區域이며, 그 中間의 區域은 그 金屬의 容許 區域이다.<sup>44)</sup>

## 3.2 電氣防蝕圖의 圖解

3.2.1 窒酸과 黃酸 溶液中의 鐵鋼에 對한 防蝕圖의 最適陰極防蝕電位, 不動態化電位, 腐蝕電流, 分極電位, 不動態維持電流 및 不動態化電流 등의 變化 曲

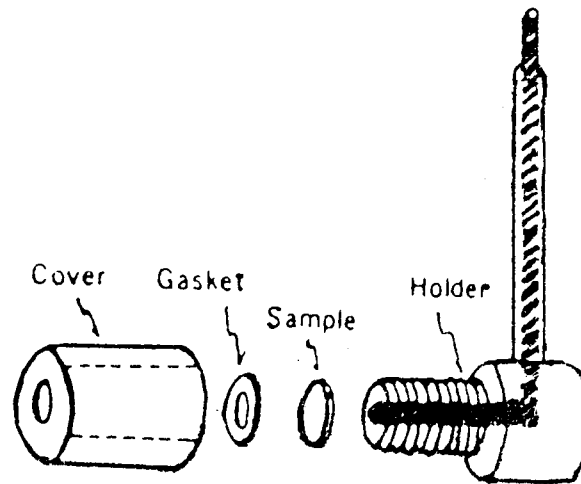


Fig. 1. Teflon Sample Holder.

### 3·2 試驗方法

試驗片의 陰陽極分極曲線은 Photo. 1의 Potentiostat set (V8-2010 LSR+



Photo. 1. General View of the Experimental Equipments.



EC+GT, Yanaco)를 이용하여 다음과 같이 구하였다. 이 때 窒酸 溶液에서는 SUS 304L鋼, SUS 316L鋼과 SM 50鋼을 10分間, 黃酸 溶液에서는 SS 41鋼, RA 32鋼, SM 50鋼, SUS 316L鋼과 Pb 等を 60分間씩 각각 浸漬해서 自然電位 (腐蝕電位)가 安定된 후에 溶液의 非流動狀態에서 電位走査速度를  $10\text{mV}/\text{min}$ . 로 낮게 유지하여 正常分極曲線에 가깝게 구하였다.

또 實測한 外部分極曲線에서 腐蝕電位와 電流는 Tafel 外插法에 의해서 구하였고, 陰極防蝕電位와 電流는 最適陰極防蝕電位의 決定法에 의해서, 그리고 不動形化電位와 電流, 不動態維持電位와 電流, 貫通電位와 電流 等은 Fig. 2와 같이 陰陽分極曲線의 特性에 의해서 決定하였다.

Fig. 2의 1~4는 대표적인 內部分極曲線에서 그 外部分極曲線이 어떻게 그려져 있는지의 內部分極曲線에서의  $E_{01}, E_{02}, E_{03}, E_{04}$  등이 外部分極曲線에서는 각각 어떤 위치를 차지하고 있는지를 나타내어 주고 있다. 여기서 1은 內部分極曲線, 2는 陰極極化 曲線, 3은 陽極極化 曲線, 4는 陰極極化 曲線의 極小點에서 貫通電位를 구하는 방법을 나타내어 주고 있다. 이 때 貫通電位를 구하는 방법은, 1과 2의 陰極極化 曲線의 極小點에서 貫通電位를 구하는 방법과, 3과 4의 陽極極化 曲線의 極大點에서 貫通電位를 구하는 방법이 있다. 이 때 貫通電位를 구하는 방법은, 1과 2의 陰極極化 曲線의 極小點에서 貫通電位를 구하는 방법과, 3과 4의 陽極極化 曲線의 極大點에서 貫通電位를 구하는 방법이 있다.

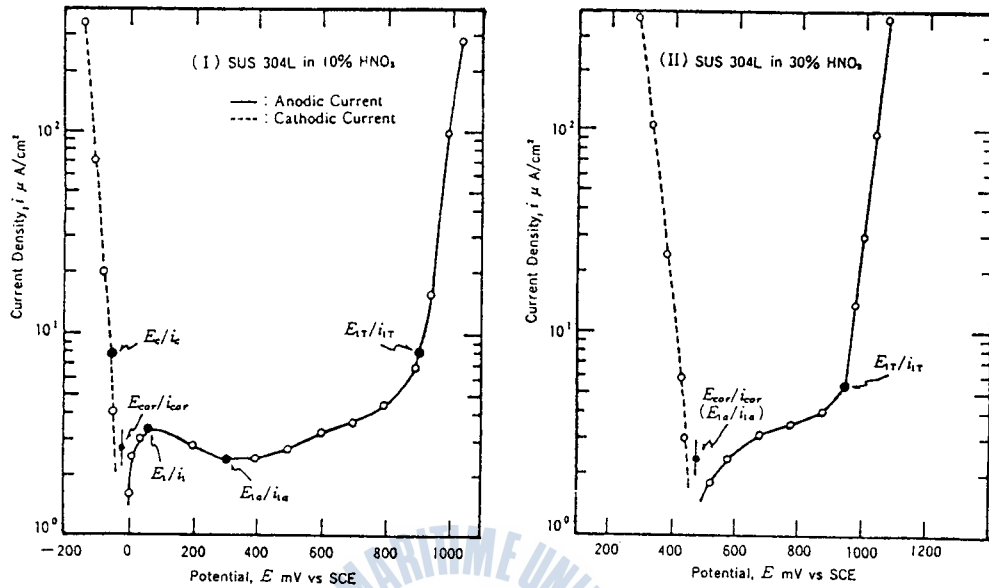


Fig. 3. Typical Potentiodynamic Polarization Curves of SUS 304L Stainless Steel in Nitric Acid Solutions.

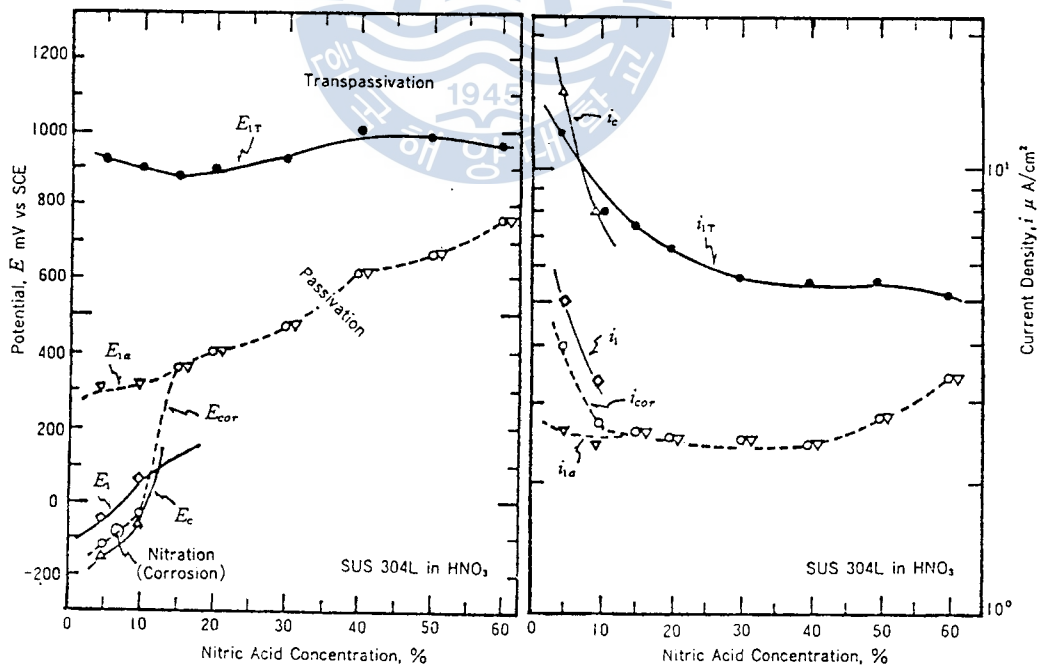


Fig. 4. Electrochemical Protection Diagram of SUS 304L Stainless Steel in Nitric Acid solutions.

貴化하고 약 12% 以上の 溶液中에서는  $E_{cor}$ 과 일치한다.

腐蝕電流  $i_{cor}$ 은 窒酸 濃度の 증가에 따라서 약 12% 以下の 溶液에서는 감소하고 40% 以上에서는 증가하나 그 값은 60% 以下の 全濃度 領域에서 약  $2.5 \sim 5 \mu A/cm^2 (0.029 \sim 0.058 mm/y)^*$ 의 범위내로서 腐蝕電流가 아주 적다. 이와 같이 窒酸 溶液中에서 형성되는 腐蝕領域(약 12% 以下 領域)에서도  $i_{cor}$ 이 적은 것은 이 腐蝕領域에서 溶解度가 아주 낮은 안정한 窒化物이나 酸化물이 생성되기 때문이라고 생각된다. 그리고 약 12% 以下の 溶液中에서 不動態化電流  $i_i$ 과 陰極防蝕電流  $i_c$ 는 濃度の 증가로 감소하나 前者는 後者보다 적다. 또 不動態電流  $i_{ia}$ 는 40% 以上の 溶液中에서 약간씩 증가하나 약 12% 以上の 溶液中에서는  $i_{cor}$ 과 일치한다.

따라서 60% 以下の 全窒酸 溶液中에서 SUS 304L鋼은 「高耐蝕性」이라고 평가<sup>47)</sup>되므로 無防蝕狀態로 사용하여도 좋으나, 특히 약 12% 以下の 溶液中에서는 陽極防蝕해서 사용하면 더욱 좋을 것으로 생각된다. 또 약 12% 以下の 溶液中에서는 陰極防蝕도 可能하나 陽極防蝕보다 불리할 것이고, 그 以上の 溶液中에서는 陽極防蝕과 陰極防蝕의 채용이 모두 불가능할 것으로 생각된다.

#### 4.1.2 SUS 316L 스테인레스鋼의 경우

Fig. 5는 대표적 濃度인 5%와 60% 溶液中에서 實測한 SUS 316L鋼의 動電位 外部分極曲線이고, Fig. 6은 이들의 分極曲線에서 구한 자료에 의해서 作圖한 이 鋼의 電氣防蝕圖이다. 이 두 그림을 Fig. 3 및 4와 對照하면 이 鋼의 腐蝕性과 防蝕性은 前述한 SUS 304L鋼과 아주 흡사하다.

구체적으로 그 유사성을 지적하면, 공통적으로 약 12% 以下の 溶液中에서는

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

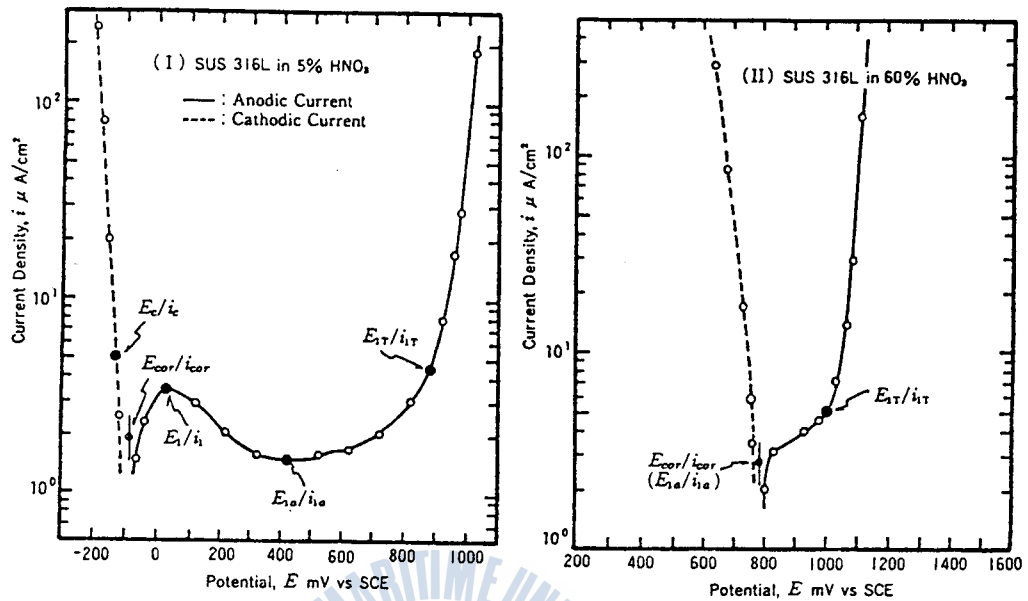


Fig. 5. Typical Potentiodynamic Polarization Curves of SUS 316L Stainless Steel in Nitric Acid Solutions.

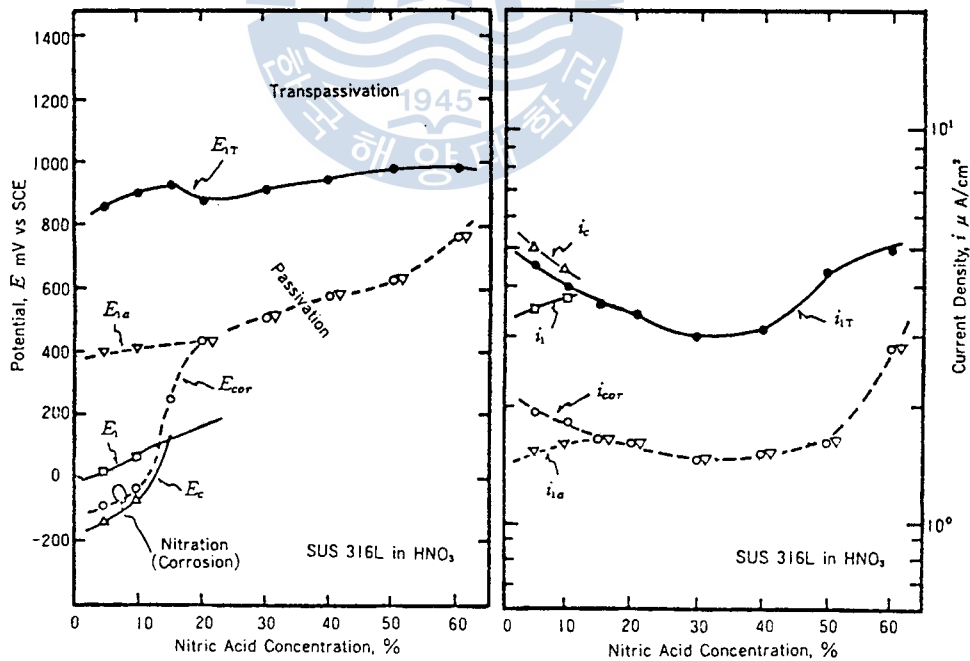


Fig. 6. Electrochemical Protection Diagram of SUS 316L Stainless Steel in Nitric Acid Solutions.

自然電位가 腐蝕領域에 있으나 이 때 腐蝕電流가 아주 적고, 그 以上の 溶液中에서는 自己不動態로 되며, 濃度의 증가에 따른  $E_{cor}$ ,  $i_{cor}$  등의 變化 傾向도 모두 SUS 304L鋼과 유사하다. 그러나 60% 以下の 全濃度 領域에서  $i_{cor}$ 은  $1.5 \sim 3 \mu A/cm^2$  ( $0.0174 \sim 0.0348 mm/y$ )의 범위라는 등 그 質에 상응하게 SUS 304L鋼보다 더 耐蝕性이고, 12% 以下の 溶液中에서 不動態化電流  $i_i$ 도 陰極防蝕電流  $i_c$ 보다 적다. 그러나  $i_{cor}$ 의 變化 傾向으로 보아서 60% 以上の 高濃度 溶液中에서는 SUS 304L鋼보다 불리할 것으로 생각된다.

그러므로 SUS 316L鋼도 60% 以下の 全窒酸 溶液中에서 無防蝕狀態로 사용하여도 좋으나, 약 12% 以下の 溶液中에서는 陽極防蝕해서 사용하면 더욱 좋을 것으로 생각된다.

#### 4.1.3 SM 50 高張力鋼의 경우

Fig. 7의 (I)~(IV)는 窒酸 溶液中에서 각각 實測한 대표적인 SM 50鋼의 動電位 外部分極曲線들이고, 그 濃度의 증가에 따른 分極特性을 나타낸 것이다. 즉, 5% 溶液中에서는 Fig. 2의 ㉠과 같은 分極曲線이 그려지며, 그 酸의 酸化力이 약하므로  $E_{cor}$ 에서 750mV 정도를 陽分極시켜야만 不動態로 된다. 10~30% 溶液中에서는 그 酸化力이 상당히 강하나 自己不動態로 될 만큼 강하지 않으므로 陽分極시키면  $E_{cor}$ 에서 不動態로 될 때까지는 Fig. 7의 (II)와 같이 分極電流가 不動態와 活性態間을 심하게 진동한 후에 비로소 不動態化한다. 따라서 이것은 Fig. 2의 ㉡와 같은 分極曲線이 그려지는 경우이다. 그러나 35% 以上の 高濃度 溶液中에서는 그 酸化力이 강하므로 自然浸漬狀態에서 곧 自己不動態로 된다. 특히 35% 濃度 溶液中에서는 (III)과 같이 自己不動態로 되나 그 自然電位  $E_{cor}$ 에서 陰分極시킬 때는 그 電位走査速度가 비교적 빠르므로 ( $10mV/min.$ ) 不動態化電流  $i_i$ 의 山을 넘을 때 電流의 振動상태가 나타난다. 그러나 40% 以上の 溶液中에서는 전형적인 Fig. 2의 ㉢형으로 된다.

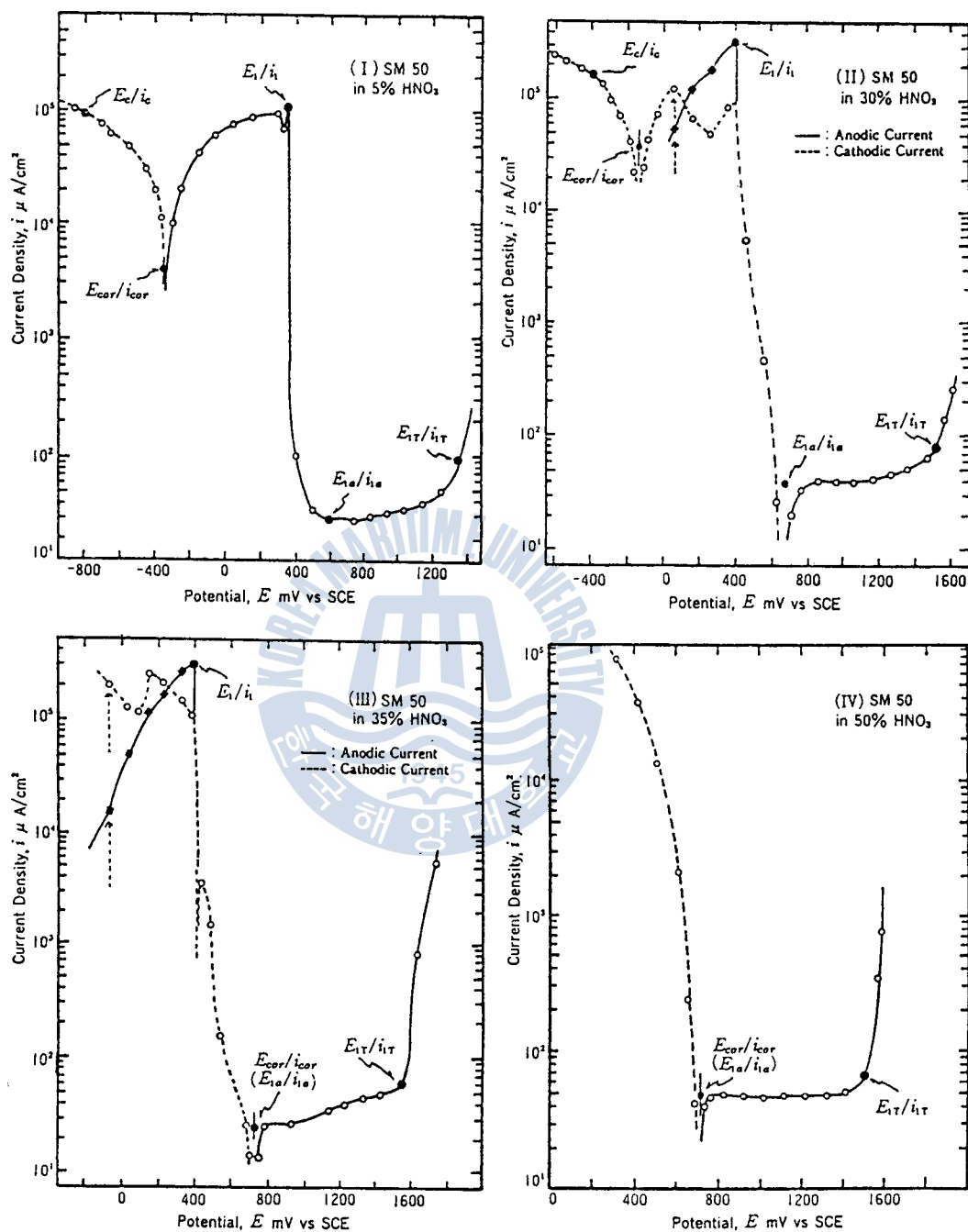


Fig. 7. Typical Potentiodynamic Polarization Curves of SM 50 High Tensile Strength Steel in Nitric Acid Solutions.

Fig. 8은 Fig. 7의 分極曲線들에서 구한 자료에 의해서 作圖한 SM 50鋼의 電氣防蝕圖이다. 이 그림은 Fig. 4 및 6과 對照하면 窒酸 溶液中에서 이 鋼의 分極特性은 前述한 스테인레스鋼들과 대체로 같은 傾向으로 변하나 그 數值面에서 다음과 같이 相異하다. 즉 SM 50鋼은 약 30% 以下の 溶液中에서는 自然電位가 腐蝕領域에 있고, 이 腐蝕領域에서는 防蝕性이 없는 高溶解性의 窒酸鐵이 생기기 때문에 腐蝕性이 강한 것으로 생각된다. 이 領域에서 腐蝕電流는 거의 그 濃度에 비례해서 크지며, 最高腐蝕電流는 30% 溶液中에서 무려  $4 \times 10^4 \mu A/cm^2 (464mm/y)$  정도에 달한다. 그러나 35% 以上の 高濃度 溶液中에서는 그 酸化力이 이 鋼을 不動態시키기에 충분하므로 自然 浸漬

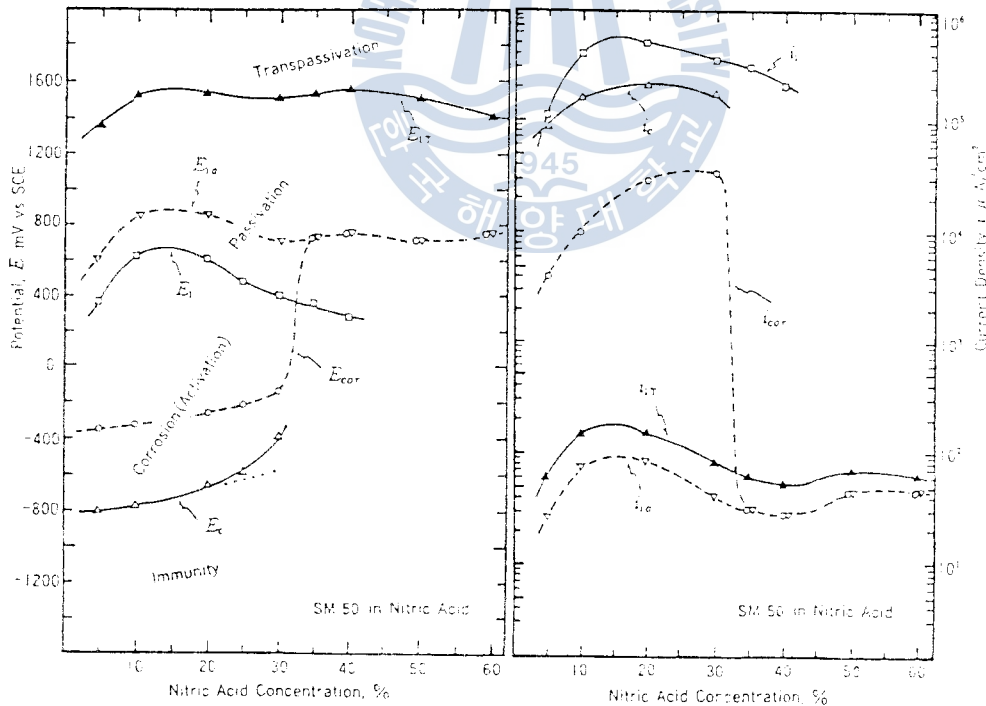


Fig. 8. Electrochemical Protection Diagram of SM 50 High Tensile Strength Steel in Nitric Acid Solutions.

狀態에서 自己不動態로 되고, 이 濃度 領域에서  $i_{cor}$ 은 약  $40\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ( $0.464\text{m m}/\text{y}$ ) 내외로서 「상당한 耐蝕性」으로 평가<sup>47)</sup>된다.

또 Fig. 8의  $E_c$ 線( $-800\text{mV}/\text{SCE}$  내외)을 보면 약 20% 以下の 溶液中에서는  $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$ 의 반응에 의해서  $E_c$ 線 以下에 安定態領域이 생기는 것으로 생각되고, Fig. 7의 (Ⅲ)과 (Ⅳ)의 分極曲線을 보면 自己不動態가 생길 때는  $E_i$ 이  $E_{cor}$ 보다 卑電位에 나타나며, 後者의 관계는 前述한 SUS 304L鋼과 SUS 316L鋼에도 나타난다.

그러므로 窒酸 溶液을 사용하는 容器 材料로서 SM 50鋼을 생각하면, 약 30% 以下の 低濃度 溶液中에서는 腐蝕電流가 대단히 크므로 無防蝕狀態로 사용하려 할 때는 前述한 스테인레스鋼으로 바꾸어 사용하여야 하고, 이 高張力鋼을 채용해서 電氣防蝕을 하려 한다면 防蝕電流面에서 陰極防蝕이 유리하나 이 때 陰極防蝕의 電流가 매우 큰 값이므로 水素脆化의 문제가 있기 때문에 오히려 陽極防蝕이 유리할 것으로 생각된다. 또 35% 以上の 高濃度 溶液中에서는 이 鋼의 腐蝕電流가 상당히 적으므로 값싼 이 材料를 채용해서 無防蝕狀態로 사용할 수 있으나, 이 경우에 陰極防蝕이나 陽極防蝕의 채용은 모두 불가능할 것으로 생각된다.

#### 4.1.4 耐窒酸用 材料와 防蝕法

Fig. 9는 Fig. 4, 6 및 8의 電氣防蝕圖에서 발췌한 3종의 耐蝕性 材料에 대해서 自然浸漬狀態의 腐蝕速度를 비교한 것이다. 이에 의하면 窒酸 溶液 全濃度에 걸쳐서 SUS 316L鋼을 사용하는 것이 바람직하나 35% 以上の 高濃度 溶液中에서는 SM 50鋼도 自然浸漬狀態에서 스테인레스鋼 보다는 腐蝕速度가 약간 크지만 自己不動態로 되므로 경제적 형편에 따라서 사용할 수 있다는 것을 알 수 있다. 그러나 약 30% 以下の 窒酸 溶液을 사용하는 容器의 材料에서 SM 50鋼을 사용하려 한다면 이것은 腐蝕速度가 대단히 크므로 스테인레스鋼,



특히 SUS 316L鋼을 사용하는 것이 바람직하며, SM 50鋼을 채용해서 電氣防蝕을 하려 한다면 前述한 바와 같이 陽極防蝕이 유리할 것으로 생각된다.

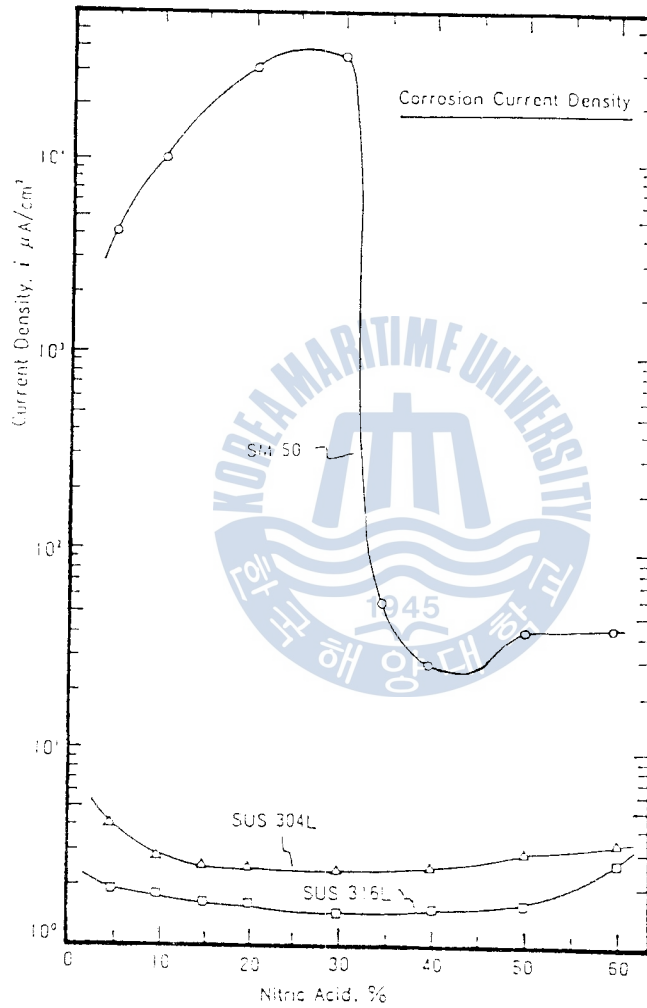


Fig. 9. Comparison of Corrosion Current Densitis of Metals in Nitric Acid solutions.

## 4.2 黃酸 溶液中의 金屬의 電氣防蝕圖

### 4.2.1 RA 32 高張力鋼의 경우

Fig. 10의 (I)~(IV)는 대표적 濃度인 10, 40, 50 및 90%의 黃酸 溶液中에서 각각 實測한 이 鋼의 動電位 外部分極曲線들이다. 여기에서 Fig. 10의 (I)과 (II)는 陽分極시켜야만 不動態로 되는 不安定態의 경우이고, (III)과 (IV)는 自然浸漬狀態에서 自己不動態로 되는 安定態의 경우이다. 또 이들의 그림에서  $E_1$  以下の 電位 區間은 腐蝕領域,  $E_1 \sim E_2$ 의 電位 區間은 黃酸鹽化領域 즉 第1次 不動態領域이며,  $E_2$  以上の 電位 區間에서는 통상의 不動態인 第2次 不動態가 일어나고 있다.

Fig. 11은 Fig. 10의 分極曲線 등에서 구한  $E_{cor}/i_{cor}$ ,  $E_c/i_c$ ,  $E_1/i_1$  등을 黃酸 溶液의 濃度에 대해 圖示한 이 鋼의 電氣防蝕圖이다. 그러므로 이 그림에서  $E_1$ 線 以下の 低電位 區間은 腐蝕領域,  $E_1$ 線과  $E_2$ 線間은 黃酸鹽化領域이고,  $E_2$ 線 以上은 不動態化領域이 된다.

Fig. 11에서 自然電位線을 보면  $E_{cor}$ 은 黃酸 溶液의 濃度가 증가됨에 따라 5% 溶液中의  $-490\text{mV(SCE)}$ 에서 50% 溶液中의  $-340\text{mV}$ 까지 점차로 貴化한 후에 그 以上の 高濃度 溶液中에서는  $-360\text{mV}$  内外로 변하고 있고, 腐蝕 電流線을 보면  $i_{cor}$ 은 약 40% 以下の 低濃度 溶液中에서는 活性腐蝕되므로 濃度가 증가함에 따라 점차로 증가하여 약 40% 溶液中에서 최고값인 약  $11 \times 10^3 \mu\text{A}/\text{cm}^2 (127\text{mm}/\text{y})$ 를 나타내지만, 50% 以上の 高濃度 溶液中에서는 自己不動態化되므로  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2 (0.58\text{mm}/\text{y})$  以下로 急減되는 것을 알 수 있다. 또 最適陰極防蝕電流線과 不動態化電流線을 비교해 보면 40% 以下の 低濃度 溶液中에서  $i_1$ 이  $i_c$ 보다는 크지만  $i_c$ 가 상당히 큰 값이므로 陰極防蝕 時에 水素脆化 등의 염려 때문에 陽極防蝕이 유리할 것이고, 이 경우에 있어서

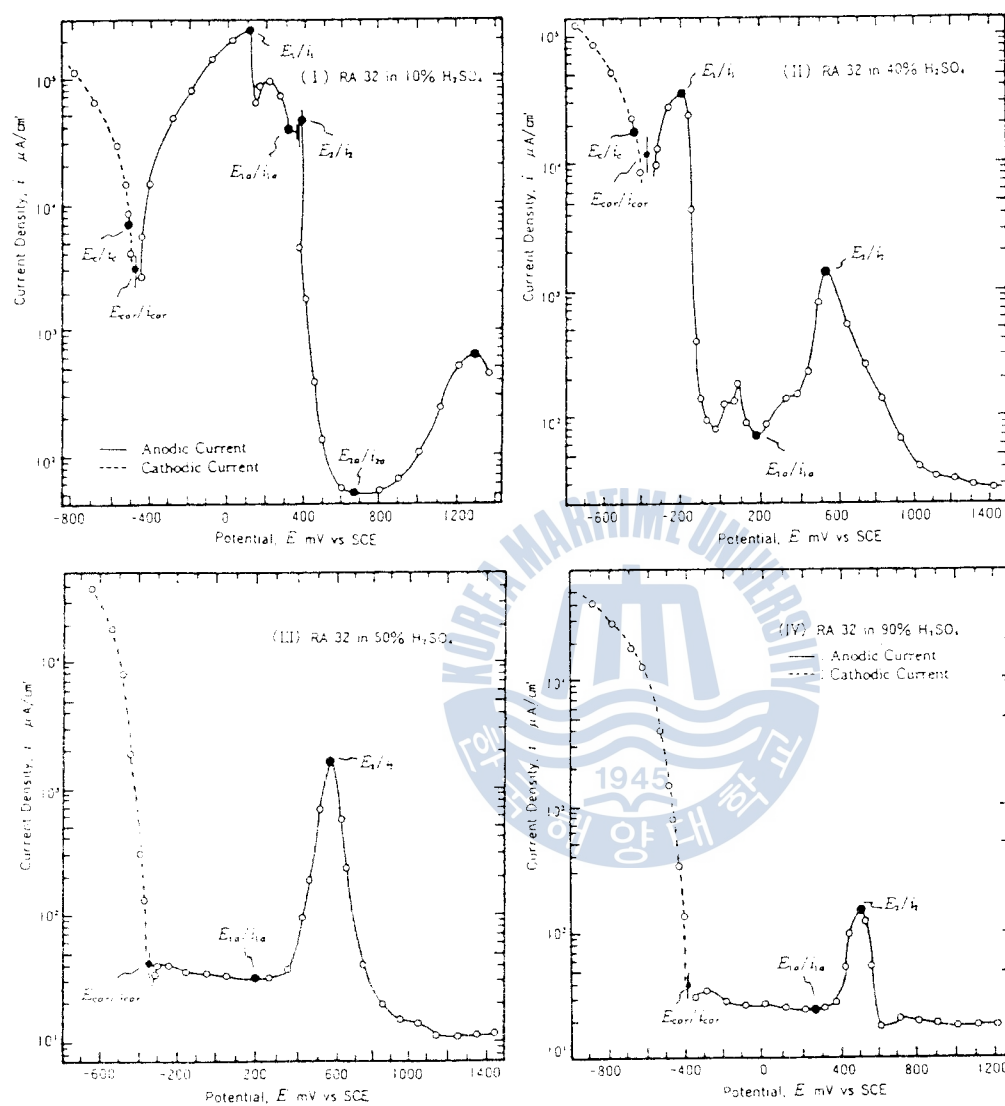


Fig. 10. Typical Potentiodynamic Polarization Curves of RA 32 High Tensile Strength Steel in Sulfuric Acid Solutions.

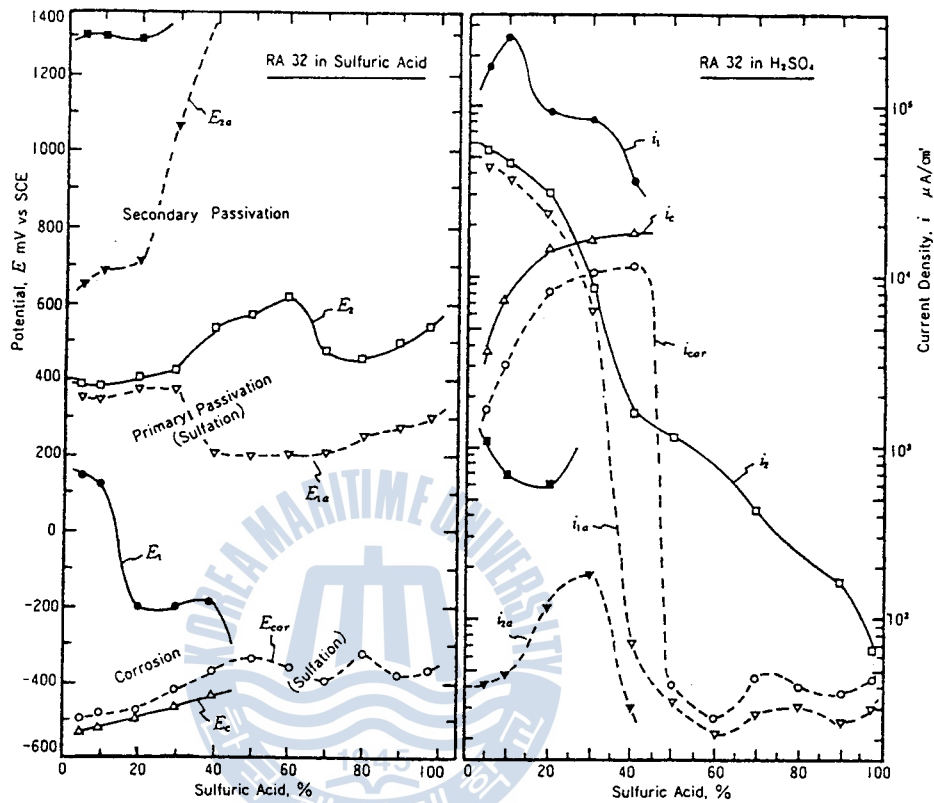


Fig. 11. Electrochemical Protection Diagram of RA 32 High Tensile Strength Steel in Sulfuric Acid Solutions.

2次 不動態를 계속 유지한다고 하면 그 不動態電流( $i_{2a}$ )는  $180\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ( $2.1\text{m m}/\text{y}$ ) 以下로 감소하게 될 것이다.

그러므로 이 鋼을 黃酸 溶液中에서 사용하고자 한다면 약 45% 以下の 低濃度 溶液中에서는 陽極防蝕함으로서 第2次 不動態를 유지하여야 하고, 그 以上の 高濃度 溶液中에서는 無防蝕狀態로 사용하여도 무방하나 陽分極해서 第1次 不動態電位  $E_{1a}$ 를 유지하면 더욱 좋겠다.

#### 4.2.2 SUS 316L 스테인레스鋼의 경우

Fig. 12의 (I)~(IV)는 대표적 濃度인 10, 50, 80 및 90%의 黃酸 溶液中에서 각각 實測한 SUS 316L鋼의 動電位 外部分極曲線이다. 이 그림들을 보면 黃酸 溶液中의 RA 32鋼과 같이 Fig. 12의 (I)과 (II)는 陽極分極시켜야만 不動態로 될 수 있는 불안정한 경우이고, (III)과 (IV)는 自然浸漬狀態에서 自己不動態로 되는 안정한 경우이다.

Fig. 13은 Fig. 12의 分極曲線 등에서 구한  $E_{cor}/i_{cor}$ ,  $E_c/i_c$ ,  $E_l/i_l$  등을 黃酸 溶液 濃度에 대해 圖示한 이 鋼의 電氣防蝕圖이다. 따라서 이 그림에서  $E_1$ 線 以下の 電位 區間은 腐蝕領域,  $E_1$ 線과  $E_2$ 線間은 黃酸鹽化領域(第1次 不動態),  $E_2$ 線과  $E_3$ 線間은 第2次 不動態領域, 그리고  $E_3$ 線 以上の 電位 區間은 過不動態領域으로 각각 표시할 수 있다. 또  $E_{cor}$ 線과  $E_1$ 線을 보면 약 75% 以下の 低濃度 溶液中에서는 불안정한 不動態이나, 그 以上の 高濃度 溶液中에서는 自己不動態로 변화하는 것을 알 수 있다.

Fig. 13에서 自然電位線을 보면  $E_{cor}$ 은 10%까지의 黃酸 溶液中에서 점차로 貴化하여  $-50\text{mV(SCE)}$ 까지 상승하지만, 20~70% 濃度 범위의 溶液中에서는 急昇化되어서  $-300\text{mV}$  内外로 거의 一定한 電位를 유지하고 있고, 70% 以上の 高濃度 溶液中에서는 다시 急貴化하여 98% 溶液中에서는  $+320\text{mV}$  까지 올라간다. 그리고 腐蝕電流線을 보면  $i_{cor}$ 은 10% 濃度까지의 溶液中에서는  $1\mu\text{A}/\text{cm}^2(0.012\text{mm}/\text{y})$  内外로 낮아지나, 그 以上の 高濃度 溶液中에서는 그것이 濃度 증가에 따라 急增하여 약 30% 溶液中에서는 최고값인 약  $300\mu\text{A}/\text{cm}^2(3.5\text{mm}/\text{y})$ 까지 상승하고 있고, 약 30% 以上の 高濃度 溶液中에서는 다시 急減하며, 80% 以上에서는  $2\mu\text{A}/\text{cm}^2$  以下로 낮아지고 있음을 알 수 있다.

또 最適陰極防蝕電流線과 不動態化電流線을 비교하면  $i_c$ 는 약 30% 濃度の

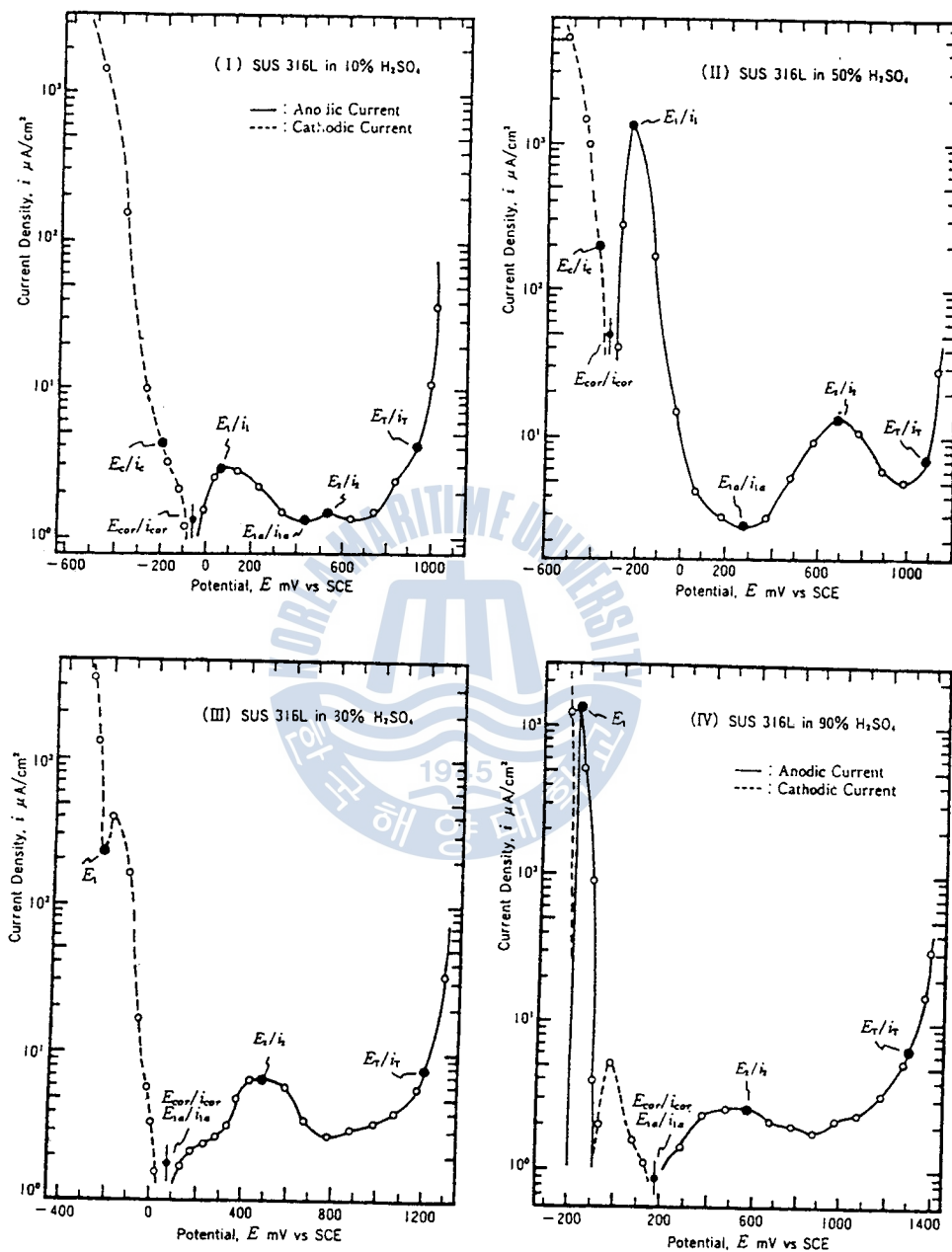


Fig. 12. Typical Potentiodynamic Polarization Curves of SUS 316L Stainless Steel in Sulfuric Acid Solutions.

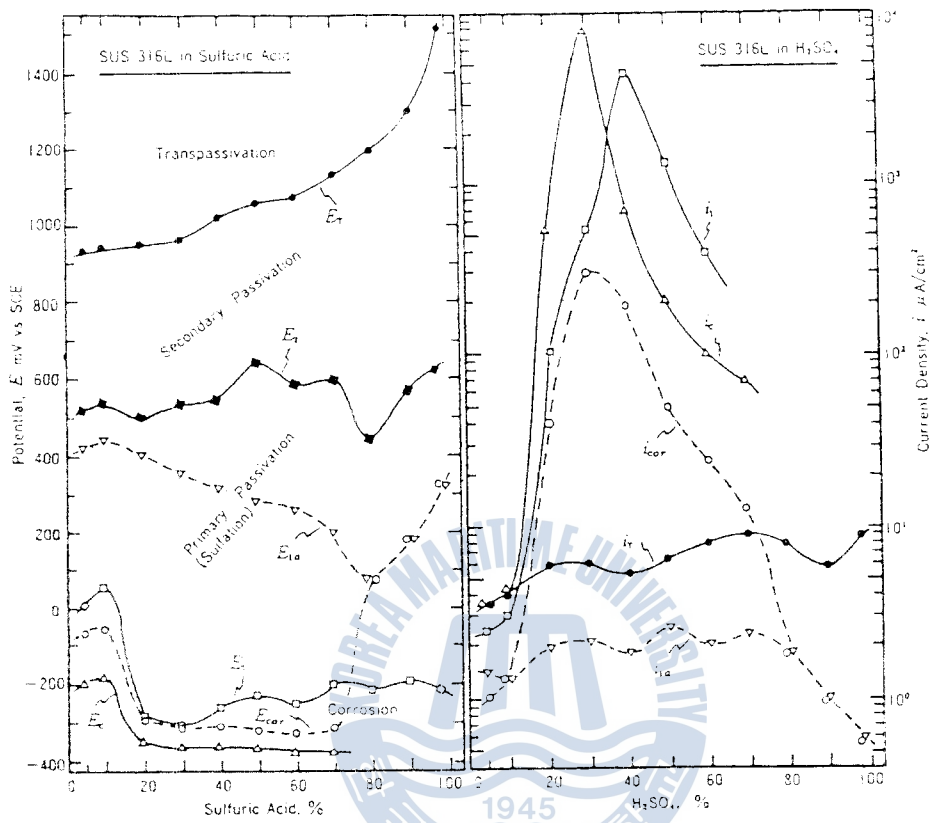


Fig. 13. Electrochemical Protection Diagram of SUS 316L Stainless Steel in Sulfuric Acid Solutions.

농도에서 10% ~ 40% 濃度의 溶液中에서 最も 腐蝕이 된다. 그러므로 10% 以下의 濃度의 溶液中에서는 腐蝕이 少하다. 또다  $i_c$ 가 腐蝕의 速度 である 것이므로  $i_c$ 가 少한 時에 腐蝕의 速度가 慢하다. 腐蝕의 速度가 慢하다 故에 腐蝕이 少하다. 10~70% 濃度 以下의 硫酸 溶液中에서는 陽極防蝕에 注意하는 것이 必要하다.

## 4.2.3 鉛의 경우

Fig. 14의 (I)~(IV)는 5, 20, 60 및 90%의 黃酸 溶液中에서 각각 實測한 鉛板의 外部 分極曲線이고, Fig. 15는 이들의 分極曲線에서 구한 電位와 電流의 자료에 의해서 作圖한 그 鉛板의 電氣防蝕圖이다. 이 그림들을 보면, 黃酸 溶液中에 浸漬한 鉛板이 全濃度 領域에서 黃酸鹽化해서 自己不動態로 되고 있음을 알 수 있다. 다시 말하면, 黃酸 溶液中의 鉛板은 그것들의 각 電位로 봐서  $E_1$ 線에서는  $Pb + SO_4^{2-} \rightleftharpoons PbSO_4 + 2e^-$ 의 반응에 따라서 黃酸鹽化, 즉 第1次 不動態化하고,  $E_2$ 線에서는 이 黃酸鹽 皮막이  $PbO_2$ 의 정상적 不動態 皮막으로 변해 第2次 不動態化하는 것으로 해석<sup>51,52)</sup>된다. 그러므로  $E_1$ 線과  $E_2$ 線間은 第1次 不動態領域이고,  $E_2$ 線과  $E_7$ 線間은 第2次 不動態領域으로 된다.

Fig. 15를 보면,  $E_{cor}$ 은 10% 以下와 80% 以上の 溶液中에서 약간 변하나 그 중간 濃度의 溶液中에서는  $-300 \sim -370mV$ 間을 아주 완만히 卑化되는 것을 알 수 있다. 그러나  $i_{cor}$ 은 10%까지는 약  $7\mu A/cm^2(0.21mm/y)^*$ 까지 증가하지만, 약 30% 溶液中에서는  $2.4\mu A/cm^2(0.072mm/y)$ 까지 감소된 후 다시 증가하여 80% 溶液中에서는 약  $18.5\mu A/cm^2(0.552mm/y)$ , 그리고 98% 溶液中에서는 약  $52\mu A/cm^2(1.55mm/y)$ 까지 急增한다.

따라서 黃酸 溶液中의 鉛板은 80% 以下の 溶液中에서는 「충분한 耐蝕性」 내지 「상당한 耐蝕性」으로 평가할 수 있어 無防蝕狀態로 사용할 수 있고, 80% 以上の 高濃度 溶液中에서는 耐蝕性은 다소 不足하지만 陽極防蝕해서  $E_{ia}$ 를 유지한다고 해도 큰 效果가 없으므로 無防蝕狀態로 사용하거나 혹은 다른 耐蝕性 材料를 선정해야 할 것으로 생각된다.

---

\*Pb :  $1mA/cm^2 = 29.85mm/y$



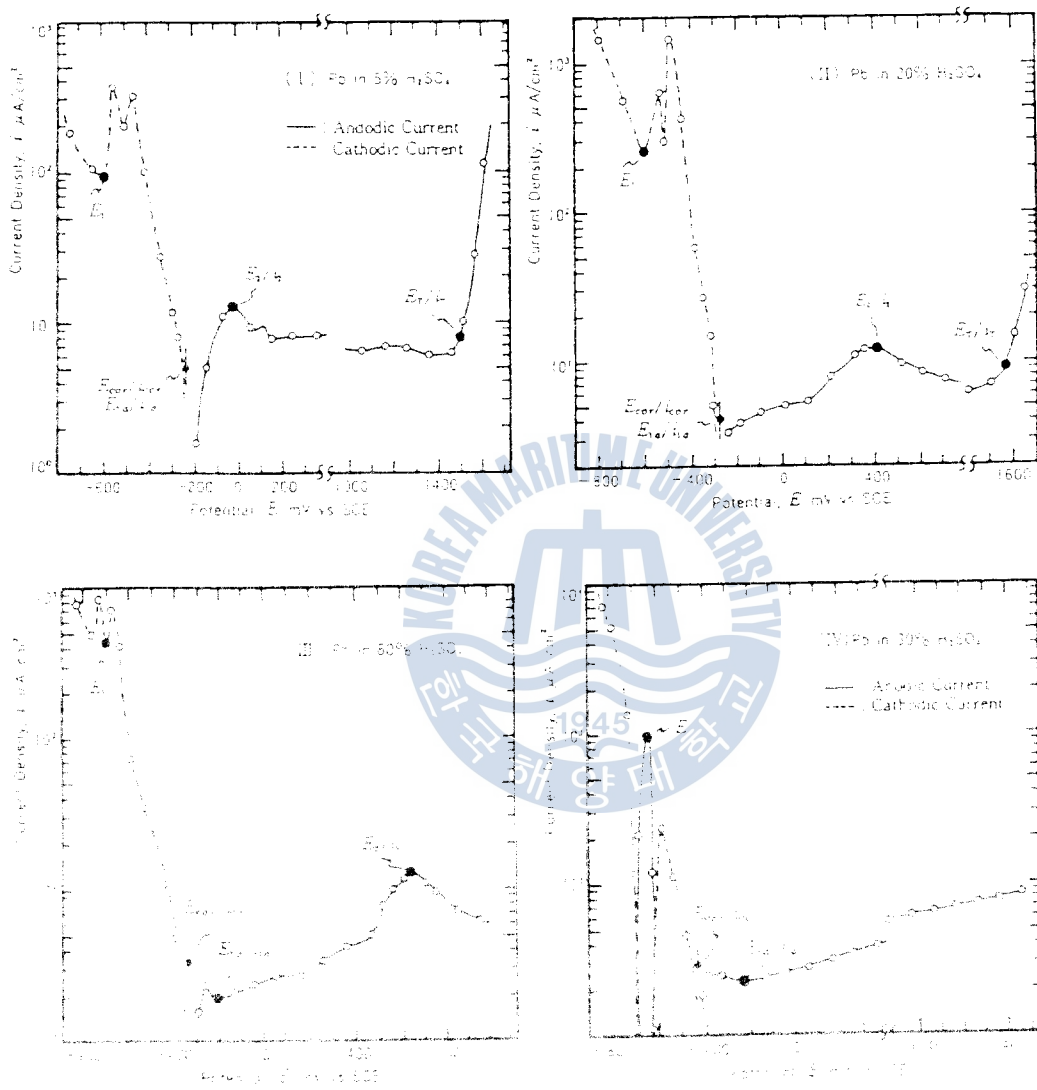


Fig. 14. Typical Potentiodynamic Polarization Curves of Fe in Sulfuric Acid Solutions

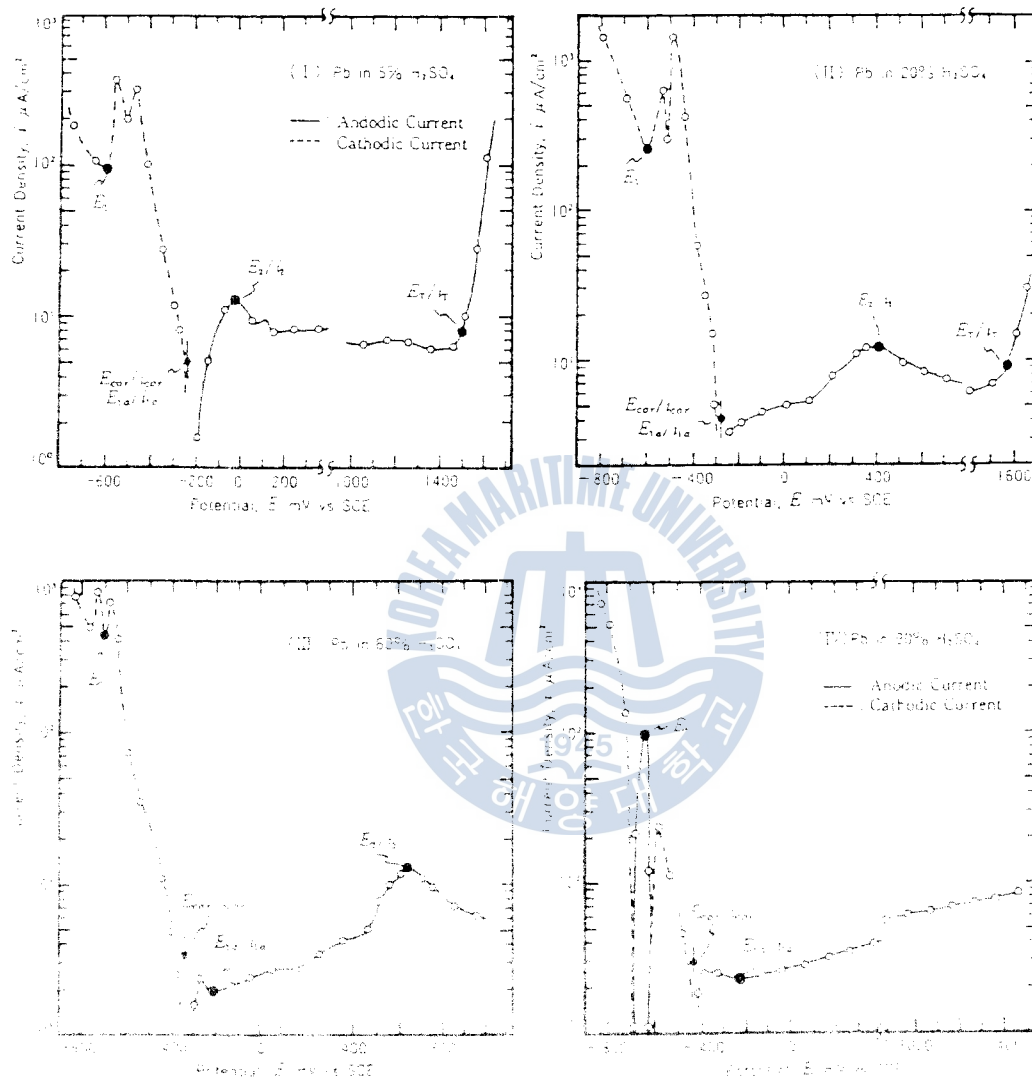


Fig. 14 Typical Potentiodynamic Polarization Curves of Lead in Sulfuric Acid Solutions.

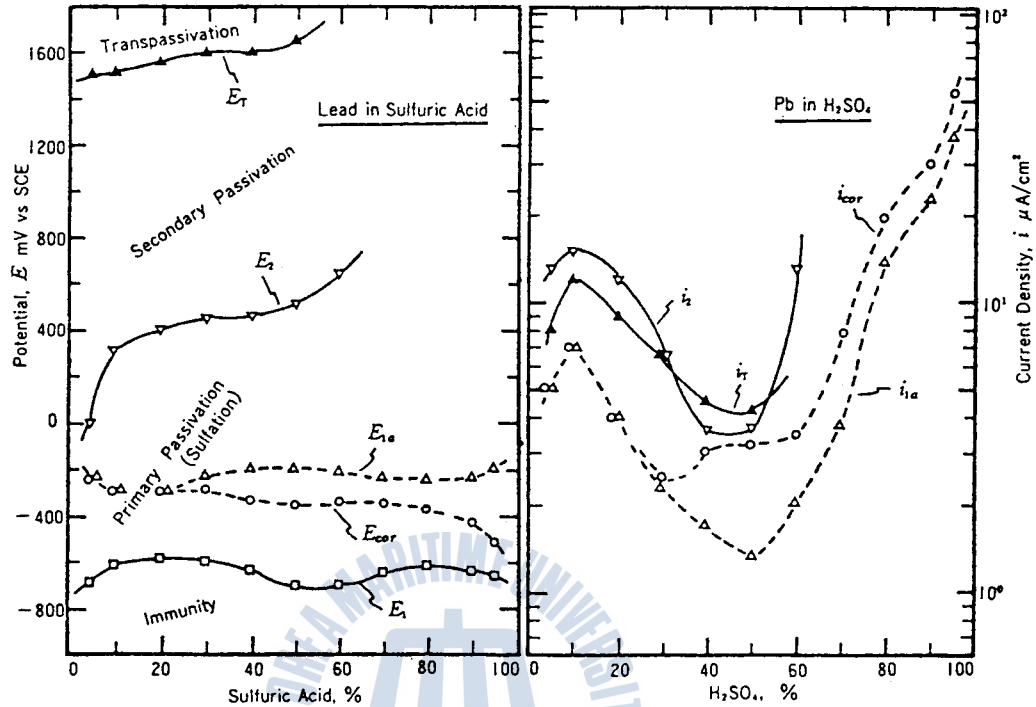


Fig. 15. Electrochemical Protection Diagram of Lead in Sulfuric Acid Solutions.

#### 4.2.4 耐黃酸用 材料와 防蝕法

Fig. 16은 本 論文의 Fig. 11, 13 및 15 그리고 이미 발표된 論文<sup>53)</sup>의 電氣 防蝕圖에서 발췌한 5種의 耐蝕性 材料에 대해서 自然浸漬狀態의 腐蝕速度만을 比較한 것이다. 이것에 따르면, 無防蝕狀態로 사용하는 경우는 黃酸 濃度 80% 以下の 溶液中에서 鉛板을, 그리고 그 以上の 高濃度 溶液中에서는 SUS 316L 스테인레스鋼板을 각각 사용하는 것이 가장 바람직한 것으로 판단된다. 또 50% 以上の 高濃度 溶液中에서는 經濟적 形편에 따라서 炭素鋼들도 無防蝕狀態에서는 사용할 수 있겠으나, 20~70%의 低濃度 溶液中에서는 高價인

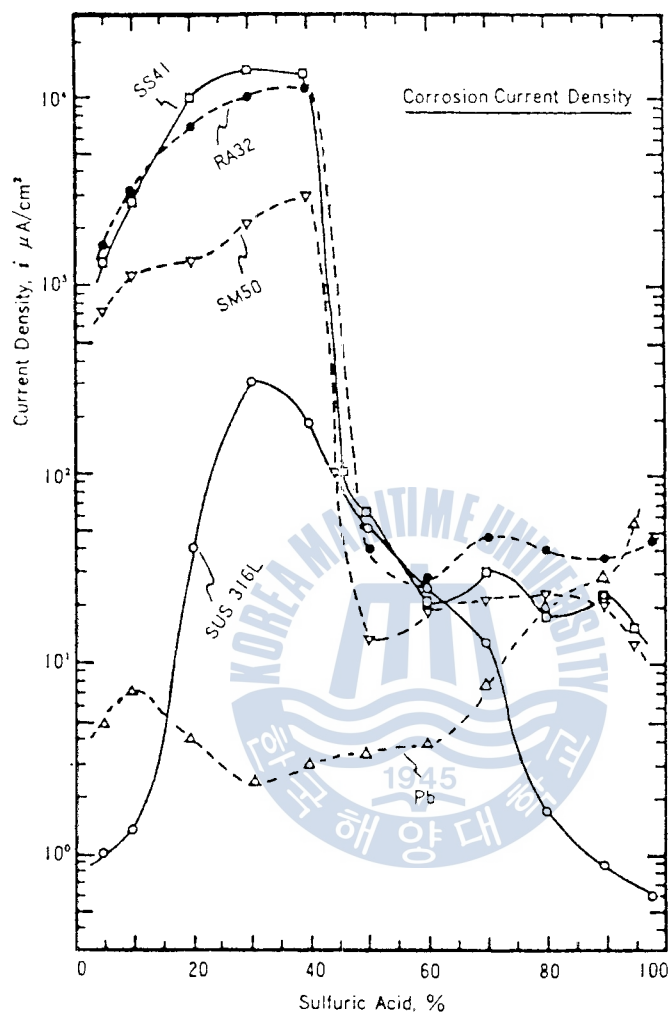


Fig. 16. Comparison of Corrosion Current Densities of Metals in Sulfuric Acid Solutions.

SUS 316L 스테인레스鋼板이라고 해도 無防蝕狀態로 사용하기에는 耐蝕性이 不足하다는 것을 알 수 있다. 또 高腐蝕性인 50% 以下의 低濃度 溶液中에서 그것을 電氣防蝕해서 사용하고자 한다면, 前述한 바와 같이 스테인레스鋼板

이나 炭素鋼板을 채용하여 陽極防蝕하면 될 것이다. 그러나 이 경우에는 前者를 채용하는 것이 더 경제적일 것이다. 왜냐 하면 不動態化電流와 不動態電流가 後者에 비해 훨씬 적기 때문이다.

## 5. 結 論

窒酸 溶液中에서 低炭素系 스테인레스鋼인 SUS 304L, SUS 316L와 熔接用 高張力鋼 SM 50 및 黃酸 溶液中에서 一般構造用 鋼 SS 41, 熔接用 高張力鋼 SM 50, 船體用 高張力鋼 RA 32, 低炭素系 스테인레스鋼 SUS 316L와 高純度 鉛의 電氣防蝕圖들은 그들의 分極曲線에서 얻은 資料에 의해서 作圖할 수 있었으며, 그 資料는 Tafel 外插法, 最適陰極防蝕電位 決定法 및 不動態 特性을 活用해서 얻었다. 이들의 防蝕圖에 의한 연구에서 얻은 重要 結果는 다음과 같다.

### 1. 窒酸 溶液中의 경우

- (1) 이들 스테인레스鋼은 약 12% 以下 溶液中에서 自然電位가 腐蝕領域에 있으며, 高張力鋼은 약 30% 以下 溶液中에서 腐蝕領域에 있으나 前者의 腐蝕領域에서는 腐蝕電流가 아주 적은데 비해서 後者の 腐蝕領域에서는 腐蝕電流가 대단히 크다.
- (2) 이들 스테인레스鋼은 약 12% 以上の 溶液中에서 自己不動態로 되지만 高張力鋼은 35% 以上の 溶液中에서 自己不動態로 된다.
- (3) 이들 스테인레스鋼은 60% 以下の 溶液中에서 無防蝕狀態로 사용하여도 좋고, 약 12% 以下の 溶液中에서는 陽極防蝕해서 사용하면 더욱 좋다. 그러나 高張力鋼은 약 30% 以下の 低濃度 溶液中에서는 반드시

陽極防蝕해서 사용하여야 하고, 35% 以上の 高濃度 溶液中에서는 無防蝕狀態로 사용할 수 있으나 陰極防蝕이나 陽極防蝕의 채용은 不可能할 것으로 생각된다.

- (4) SUS 316L鋼은 SUS 304L鋼보다 60% 以下の 溶液中에서 더 耐蝕性이고 陽極防蝕電流도 더 적으나 60% 以上の 高濃度 溶液中에서는 오히려 불리할 것으로 생각된다.

## 2. 黃酸 溶液中의 경우

- (1) RA 32鋼板은 45% 以上, SUS 316L 鋼板은 75% 以上, 그리고 高純度 鉛板은 全濃度の 黃酸 溶液中에서 自己不動態로 되지만, 그 以下の 低濃度 溶液中에서는 陽分極시켜야만 不動態로 된다.
- (2) 黃酸 溶液中에서 無防蝕狀態로 사용하고자 한다면, 80% 以下の 溶液中에는 鉛板, 그 以上の 濃度 溶液中에는 SUS 316L鋼板을 사용하는 것이 바람직하다.
- (3) 50% 以上の 黃酸 溶液中에는 경제적 견지에서 炭素鋼을 無防蝕狀態로 사용해도 무방하나, 20~70%의 溶液中에는 SUS 316L鋼板이라고 해도 無防蝕狀態로 사용하기에는 耐蝕性이 不足하다.
- (4) 50% 以下の 高腐蝕性 溶液中에서 鐵鋼을 사용하려 할 때는 SUS 316L鋼板을 채용하고 陽極防蝕하는 것이 바람직하다.

## 參 考 文 獻

1. 石原只雄；アジャ地域における本協會の役割, 防食技術, Vol.33, No.3, p. 139(1984).
2. 田大熙；韓國における腐食・防食の事情, 防食技術, Vol.34, No.5, p.305(1985).
3. 佐々木英次；腐食防食データベースの構築を, 防食技術, Vol.34, No.12, p. 655(1985).
4. H.H. Uhlig ; Corrosion and Corrosion Control, John Wiley and Son Inc., p.195(1965).
5. 木村朝夫；船體の腐食と防食の問題, 船體外板の腐食量と電氣防食の經濟性, 造船技術, Vol.7, No.10, pp.65 ~ 66(1974).
6. 田大熙・金垣寧；陰極防蝕時の鋼配管の分極電位, 所要防蝕電力 및 最適防蝕條件, 韓國海洋大學論文集, Vol.16, p.83(1981).
7. M. Pourbaix ; Atlas of Electrochemical Equilibria, NACE, pp.1 ~ 639(1974).
8. 田大熙；腐蝕과 防蝕의 管理 (補訂版), pp.196 ~ 204(1985).
9. 永山政一；分極測定における腐食速度の推定, 電氣化學, Vol.42, No.8, pp. 382 ~ 389(1974).
10. Callow・Richardson・Dawson ; Corrosion Monitoring using Polarization Resistance Measurement, Br. Corrosion, Vol. 11, No.3, pp.123 ~ 131(1976).
11. A. Tamba ; Corrosion Rate Monitoring of Cu Alloy Tubing in Flowing NaCl Solution by Linear Polarization Resistance Technique, Br. Corrosion, Vol.17, No.1, pp.29 ~ 33(1982).
12. 菅野・鈴木・佐藤；ターロスット法の金屬腐食の迅速評價への適用, 日本腐食

防食協會 第26回 討論會予稿集(79/11), p.6.

13. 長谷部・鈴木・佐藤・管野・石倉・宮崎; ターロスト法による高純度流水系での炭素鋼腐食速度の自動解析, 防食技術, Vol.30, No.10, pp.565 ~ 573(1981).
14. Kanno・Suzuki・Sato; Coulostatic Method for Rapid Estimation of Corrosion Rate; Application to SB 46, in 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and SS 41 in Distilled Water, Boshoku Gijutsu, Vol.26, pp.697 ~ 701(1977).
15. 田大熙・水流・春山; 陰極防食された金屬の交流インピーダンス特生と防食電位, 防食技術, Vol.34, No.1, pp.36 ~ 41(1985).
16. 大野・水流・春山; コンクリート中の鉄の腐食速度, 防食技術, Vol.29, No.7, pp.337 ~ 342(1980).
17. 春山・水流; 化學プラントにおける腐食モニタリング, 配管技術, Vol.25, No.5, pp.51 ~ 57(1983).
18. 田大熙・田重錫・李明勳; 分極抵抗에 의한 海水中の 銅과 銅合金의 最適陰極防蝕電位の 研究, 韓國腐蝕學會誌, Vol.14, No.4, pp.11 ~ 19(1985).
19. 田大熙・田重錫・李明勳; 分極抵抗에 의한 海水中の 炭素鋼과 스테인레스鋼의 最適陰極防蝕電位の 研究, 韓國腐蝕學會誌, Vol.15, No.1, pp.3 ~ 8(1986).
20. 田大熙・田重錫・李明勳; 分極抵抗에 의한 海水中の 알루미늄과 그 合金의 最適陰極防蝕電位の 研究, 韓國腐蝕學會誌, Vol.15, No.3, pp.3 ~ 7(1986).
21. 田大熙・田重錫・李明勳; 分極抵抗에 의한 海水中の 鉛의 最適陰極防蝕電位の 研究, 韓國腐蝕學會誌, Vol.16, No.1, pp.14 ~ 17(1987).
22. 前掲書(8); pp.316 ~ 317, p.576.
23. Shell Development Co-NACE; Corrosion Data Survey, NACE (1965).
24. D.D.N. Singh・C.V. Agarwal; Controlling Alumimum Corrosion



- in Nitric Acid, Corrosion Prevention & Control, Vol.29, August, pp.11 ~ 16(1982)
25. Lj. Krstulovic · B.Kulusic · M. Karsulin : The Influence of the Polarization Time on the Passivation of Iron in Sulfuric Acid, Corrosion Science, Vol.21, No.2, pp.95 ~ 100(1981).
26. M. Vajpeyi · S. Gupta · Ohirendra · G.N. Pandey : Corrosion of Stainless Steel(AISI 304) in  $H_2SO_4$  Contaminated with HCl and  $HNO_3$ , Corrosion Prevention & Control, Vol.32, October, pp.102 ~ 104(1985).
27. S.M. Abd El Haleem · M.G. Khedr · A.M. El Kot : The Dissolution of Tin in  $HNO_3$ , Corrosion Prevention & Control, Vol. 28, April(1981).
28. M.A. Barbosa : The Pitting Resistance of AISI 316 Stainless Steel Passivated in Diluted Nitric Acid, Corrosion Science, Vol.23, No.12, pp.1293 ~ 1305(1983).
29. D.Itzhak · E.Aghion : Corrosion Behaviour of Hot-Pressed Austenitic Stainless Steel in  $H_2SO_4$  Solution at Room Temperature, Corrosion Science, Vol.23, No.10, pp.1085 ~ 1094(1983).
30. B. Eremias · M.Prazak : Polarization Resistance Measurements of High Alloyed Austenitic Steel with Low Carbon Content in Boiling Solutions of Concentrated Nitric Acid, Corrosion, Vol.35, No.5, May, pp.216 ~ 218(1979).
31. Awakura · Michimoto · Takeshima · Magima : Determination of the Activities of  $H_2SO_4$  and its Constituent Ions in Concentrated Sulfuric Acid Solutions, DENKI KAGAKU, Vol.51,

- No.3, pp.302 ~ 309(1983).
32. 上出・菅原：H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl 溶液中における 18-8 ステンレス鋼の動および 靜ひずみ下のアノード電流學動，防食技術，Vol.26, pp.361 ~ 366(1977).
33. 佐藤・上窪・下部・福塚：硝酸溶液中におけるチタンの耐食性に及ぼす酸化劑 の影響，防食技術，Vol.31, pp.769 ~ 775(1982).
34. Tokunaga・Sakitani：Thin Oxide Film on Stainless Steel in 30% Nitric Acid Solution, Boshoku Gijutsu, Vol.32, pp. 221~224(1983).
35. 日本學術振興會：金屬防食技術便覽（新版），日本工業新聞社，pp.188~195 (1972).
36. 腐食防食協會：防食技術便覽，日刊工業新聞社，pp.266~276(1986).
37. 前掲書(37)，p.271.
38. 前掲書(36)，pp.188~189.
39. 前掲書(37)，pp.266~267.
40. 田大熙：電氣化學的 不動態化 防蝕法에 活用，韓國腐蝕學會誌，Vol.15, No.4, pp.34~50(1986).
41. R.F. Steigerwald：腐食の電氣化學，防蝕技術，Vol.17, No.10/11, pp.43~50(1968).
42. 榎野秀夫：アノード防食法について，防蝕技術，Vol.17, No.2, pp.1~9(1968).
43. J.E. Reinohl・F.H. Beck：不動態とアノード防食，防蝕技術，Vol.19, No.2, pp.95~101(1970).
44. 韓國船級協會：船級 및 鋼船規則，제 301 조, 선체용 압연 강재，p.50 (1981).
45. 前掲書(44)，pp.96~98.

46. 前掲書(8), pp.77~79.
47. 前掲書(8), p.194.
48. 蒲地・峠：オーステナイト系ステンレス鋼の水素誘起現象, 防食技術, Vol. 24, pp.641~649(1975).
49. 稲垣博己 譯：オーステナイト系ステンレス鋼の水素脆化 (M.B. Whiteman & A.R. Troiano), 防蝕技術, Vol.14, No.12, p.550(1965).
50. 三澤・能町・菅原：オーステナイト・ステンレス鋼の繰返し荷重下におけるき裂進展に及ぼすカソード的水素チャージの影響, 防食技術, Vol.30, No.4, pp.227~229(1981).
51. 伊藤伍郎：腐食科學と防食技術, コロナ社, p.69(1968).
52. 前掲書(7), p.489.
53. 田大熙・田重錫・金鎮京・白泰實：黃酸溶液中의 炭素鋼의 電氣防蝕의 研究, 韓國腐蝕學會誌, Vol.16, No.3, pp.11~18(1987).