

Fig. 1-4 Specific Gravity of Aqueous NYBRINE Solution

# 鹽酸溶液中에서의 스테인레스鋼과 銀의 電氣防蝕에 관한 研究

A Study on the Electrochemical Protection of Stainless Steel and  
Silver in Hydrochloric Acid Solutions



< 目 次 >

Abstract

1. 序 論

2. 實驗方法

2.1 試驗材料和 試驗片

2.2 分極測定裝置 및 測定方法

3. 實驗結果 및 考察

3.1 鹽酸溶液中의 SUS 316L 스테  
인레스鋼板

3.2 鹽酸溶液中의 銀板

3.3 鹽酸溶液中의 스테인레스鋼板과  
銀板의 腐蝕·防蝕 特性

4. 最適陰極防蝕電位の 再吟味

5. 結 論

6. 參考文獻

A Study on the Electrochemical Protection  
of Stainless Steel and Silver in  
Hydrochloric Acid Solutions

Tae - Sil, Bek

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

Abstract

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.

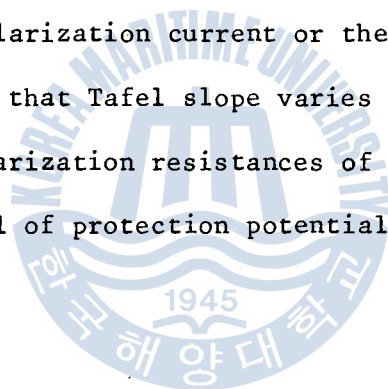
The main results obtained from the diagrams are as follows;

1. The silver can be used without protection but the steel prefers to be protected in the higher concentration than 20% solutions.
2. The silver can be under the passivation condition 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 it is considered

that these two metals prefer to be protected cathodically in all concentration of the solutions.

The published determination method of the optimum cathodic protection potentials is revised as follows;

The protection potential of a metal on the polarization curve is the potential which corresponded to the infimal polarization current in the range of constant Tafel slope and corresponded to the minimum 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.



## 1. 序 論

最近에 와서 各種 機械裝置의 金屬施設物들은 주어진 使用環境이 苛酷化됨으로써 심하게 腐蝕되고 있다. 따라서 이들의 腐蝕은 많은 經濟的 損失을 가져올 뿐만 아니라 그들의 信賴性, 安全性 및 壽命 等과도 密接히 關連되므로 그들의 防蝕은 現代産業에서 重要한 問題로 台頭되고 있다. 특히 腐蝕성이 강한 空圈氣에 놓여진 化學工業裝置에서는 腐蝕様相이 다른 工業裝置와 比較해서 複雜하고 苛酷하므로 그 環境에 맞는 裝置材料을 選定하는 동시에 그에 알맞는 防蝕技術을 確立하는 것이 必須不可決하다. 그러므로 이들을 適切히 防止하기 위해서는 使用環境의 基本的인 特性을 把握한 후에 그 곳에 알맞는 材料와 防蝕法을 찾아야 할 것이다.

金屬防蝕法에는 여러가지가 있다. 그러나 苛酷한 腐蝕環境의 大型金屬構造物의 防蝕에는 電氣防蝕法이 가장 效果的이고 가장 經濟的인 것으로 定評이 되어 있다. 이 防蝕法에서 防蝕效果는 簡單하게는 電位測定으로써 判定 可能인 한하여, 이것은 지금까지 蓄積된 研究資料를 통해서 腐蝕速度를 推定할 수 있기 때문이다.

鹽酸은 化學工業에서 많이 使用되고 있는 非酸化성의 強酸이나, 金屬에 대해서 腐蝕성이 대단히 강하다. 그러므로 實用金屬材料中에는 이것을 다루는 곳에 쓸 수 있는 것이 많지 않다. 하나하면 鹽酸은 非酸化性 強酸인데다가 鹽素이온에 의해서 不動態化가

妨害되므로 不動態化金屬에 있어서도 不動態領域이 전혀 생기지 않거나 생겨도 活用하기가 困難<sup>6-8)</sup> 하기 때문이다.

耐鹽酸의 金屬材料<sup>6)</sup>에는 Ta, Zr, Mo 등과 같이 強力한 不動態化被膜을 形成하는 特殊金屬이 있고, Ni, Mo, Cu 등을 베이스(Base)로 하는 熱力學的 貴金屬인 하스텔로이 시(Hastelloy C) 등의 合金이 있으며, 또한 熱力學的으로 貴金屬이고 不動態被膜도 잘 形成하는 金屬에는 銀이 있다. 그러나 이들은 高價이거나 또한 工作하기가 어려운 점이 있다.

이 研究는 鹽酸溶液에 대해서 耐蝕性 및 耐酸性이 대체로 優秀하고 價格面과 工作面에서도 無難한 SUS 316L 스테인레스鋼을 選定해서 鹽酸溶液中에서 다루려 할 때 어떻게 防蝕해서 使用하여야 하는가를 알기 위해서 活用性이 높은 그 電氣防蝕圖<sup>9)</sup>를 作成했다. 또 銀은 比較的 高價이지만 耐鹽酸性이 대단히 강하므로 이것을 鐵鋼面에 얹게 內張해서 活用하려고 한다면 이것을 어떻게 다루어야 할 것인가도 역시 電氣防蝕圖를 作成해서 檢討하였다. 그리고 이 미 발표된 最適陰極防蝕電位 決定法<sup>10)</sup>의 一部를 補完하였다.

## 2. 實 驗 方 法

### 2.1 試 驗 材 料 와 試 驗 片

이 實 驗 에 使 用 한 試 驗 材 料 은 鹽 酸 이 온 에 대 해 서 강 하 고 熔 接 熱 化 가 적 은 Mo 含 有 低 炭 素 系 의 오 스테 나 이 트 스테 인 레 스 鋼 인 SUS 316 L 의 鋼 板 (工 業 用 市 販 級) 과 熱 力 學 的 으 로 貴 金 屬 이 고 鹽 酸 溶 液 中 에 서 不 動 態 被 膜 을 잘 形 成 하 는 高 純 度 (Ag > 99.0 %) 銀 板 의 두 種 類 를 選 定 하 였 다. Table 1 은 前 者 에 대 한 化 學 的 成 分 및 機 械 的 性 質 을 나 타 낸 다.

Table 1. Chemical compositions and mechanical properties.

SUS	chemical compositions (wt %)								mechanical properties		
	C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Mo	Y.P.* (kg/mm <sup>2</sup> )	T.S.* (kg/mm <sup>2</sup> )	E.* (%)
316L	0.03	1.40	0.73	0.028	0.009	11.98	18.00	2.11	> 18	> 47	> 35

\* Y.P.: Yield point, T.S.: Tensile strength, E.: Elongation

腐蝕 試 驗 溶 液 은 36 % 의 一 級 鹽 酸 을 脫 鹽 水 로 희석 해서 만든 2.5, 5.0, 7.5, 10.15, 20, 30, 36 % (N) 의 8 種 이 고, 試 驗 環 境 은 空 氣 開 放 下 의 15 ~ 20 °C (液 溫) 의 常 溫 이 다.

試 驗 片 은 直 徑 15 mm 의 円 板 이 며, 그 表 面 狀 態 의 影 響 을 되 도 록 줄 이 기 위 하 여 研 磨 紙 (emery paper) 1000 番 까 지 로 손 加 工 한 다 음 에

基準電極으로써 測定하였고, 試驗片을 分極시키는 補助電極으로는 白金對極을 使用하였으며, 이에 의해서 測定되는 試驗片의 陰陽分極 曲線은 X-Y recorder 에 記錄시켰다.

한편, 試驗片의 自然電位는 溶液中에 60 分間씩 浸漬시켜서 安定 시킨 후에 測定하였고, 陰陽分極曲線은 非流動狀態下에서 電位走査速度를 가능한 徐速으로 一定히 維持해서 實際의 定常分極曲線<sup>11,12)</sup>에 가깝게 測定하였다. 이 때의 電位走査速度는 스테인레스鋼板에 5mV/min, 銀板에 10mV/min 로 하였다.

陰陽分極曲線에서 腐蝕電流는 타펠外插法(Tafel extrapolation)의 交點에서 구하였고, 最適陰極防蝕電位 / 電流는 後述(4 參照)하는 決定法에 의해서, 不動態化電位 / 電流와 不動態電位 / 電流는 陽分極曲線의 特性<sup>13)</sup>에 의해서 구하였다.

그리고 陰陽分極曲線에서 구한 電位와 電流를 鹽酸溶液의 濃度에 대해서 圖示하여 電氣防蝕圖를 그렸다. 이 藥品濃度에 대한 電位를 表示한 圖面에서 不動態化電位以上の 區域은 그 環境에서 이 金屬이 不動態化하는 領域(Fig. 3 및 5 參照)이고, 最適陰極防蝕電位以下の 區域은 이 金屬의 安定態域이며 그 中間區域은 이 金屬의 腐蝕領域이라고 判定된다.



### 3. 實驗結果와 考察

#### 3.1 鹽酸溶液中의 SUS 316L 스테인레스 鋼板

Fig. 2의 (I)~(IV)는 代表的 鹽酸濃度인 2.5%, 5.0%, 10%, 30%의 鹽酸溶液中에서 實測한 그 스테인레스 鋼의 陰陽分極曲線圖이다.

Fig. 3는 이들의 分極曲線上에서 구한 腐蝕電位 / 電流 ( $E_{cor}/I_{cor}$ ), 最適陰極防蝕電位 / 電流 ( $E_c/I_c$ ), 不動態化 電位 / 電流 ( $E_1/I_1$ ), 不動態 電位 / 電流 ( $E_{1a}/I_{1a}$ ) 등을 鹽酸溶液的 濃도에 對해서 圖示한 SUS 316 L 鋼의 電氣防蝕圖이다.

한편, 鹽酸溶液中에서 일어나는 이 스테인레스 鋼의 腐蝕은 水素이온 ( $H^+$ )의 還元에 의한 活性化支配이므로 그들의 分極曲線上에 Tafel 直線部가 顯著히 나타났다. 그리고 Fig. 2의 陰陽分極曲線上에서 實線과 點線의 交點은 再不動態電位 (不動態維持電位와 一致)이며, 이 電位以下の 不動態領域에서는 孔蝕이 生기지 않은 電位領域<sup>15,16)</sup>으로 알려져 있다.

또 Fig. 2의 陰陽分極曲線을 보면 溶液濃도가 7.5%以下の 鹽酸溶液中에서는 鹽素이온 ( $Cl^-$ )의 濃도가 낮아서 이 스테인레스 鋼이 不動態로 되나 그 濃도가 10%以上の 溶液中에서는 不動態化하지 못한다. 그 理由は 鹽素이온이 金屬의 陽極溶解에 對한 交換電流密度를 增加시키고 過電壓은 減少시키기 때문이라고 생각된다.<sup>15,16)</sup>

屬이 腐蝕으로부터 侵害를 받지 않는 安定한 安定態領域,  $E_1$ 線以上の 區域은 不動態領域이고, 이 兩者의 中間帶는 腐蝕領域으로 된다. 그리고 이 그림에 의하면 스테인레스鋼의 最適陰極防蝕電位는 그들의 自然腐蝕電位에서 約 50mV씩을 陰極分極한 電位에 該當하고, 이 두 電位의 曲線에서 電位는 鹽酸濃度の 增加에 따라서 거의 直線的으로 緩慢하게 卑化한다. 그러나 不動態化電位曲線과 不動態維持電位曲線은 그 濃度增加에 따라서 거의 直線的으로 急激하게 貴化한다.

또 Fig.3의 右圖는 濃度變化에 대한 腐蝕電流등을 圖示한 것으로서 鹽酸濃도가 增加함에 따라서 自然腐蝕電流 ( $i_{cor}$ ), 陰極防蝕電流 ( $i_c$ ), 不動態維持電流 ( $i_{1a}$ ) 및 不動態化電流 ( $i_1$ )는 거의 모두 對數的으로 增加하나, 前2者는 比較的 緩慢하게 變하고 後2者는 아주 急激하게 變한다. 그리고 3.5% 以下の 鹽酸溶液中에서는 前述한 바와 같이 陽極防蝕이 可能하나 不動態化電流가 陰極防蝕電流보다 훨씬 크므로 이 濃度領域에서도 陰極防蝕이 더 有利하다고 생각된다. 따라서 SUS 316 L 스테인레스鋼의 電氣防蝕은 全濃度の 鹽酸溶液中에서 陰極防蝕하여야 함을 알 수 있다.

3.2 鹽酸溶液中的 銀板

Fig.4의 (I) 및 (II)는 代表的 鹽酸濃度인 5%와 20%의 溶液中에서 實測한 銀板의  $E-\log i$  分極圖이며, 鹽酸濃度가 增加됨에 따라 그 分極曲線이 점차로 (I)型에서 (II)型으로 變化한다. 이들의 分極曲線上에서  $E_{cor.}/i_{cor.}$ ,  $E_c/i_c$ ,  $E_1/i_1$  ... 등은 前述한 스테인레스 鋼板 (3.1 參照) 에서와 같은 要領으로 求하였다. Fig.5은 Fig.4의 實測分極曲線에서 求한 資料에 의해서 作圖한 鹽酸溶液中的 銀板의 電氣防蝕圖이다. 여기에서 最適陰極防蝕電位 ( $E_c$ ) 는  $Ag + Cl \rightleftharpoons AgCl + e^-$  의 電氣化學反應이 일어나는 電位라고 해석되므로  $E_c$  線以下域은 銀의 安定態域,  $E_c$  線과  $E_1$  線間의 區域은 鹽化物領域 (腐蝕領域),

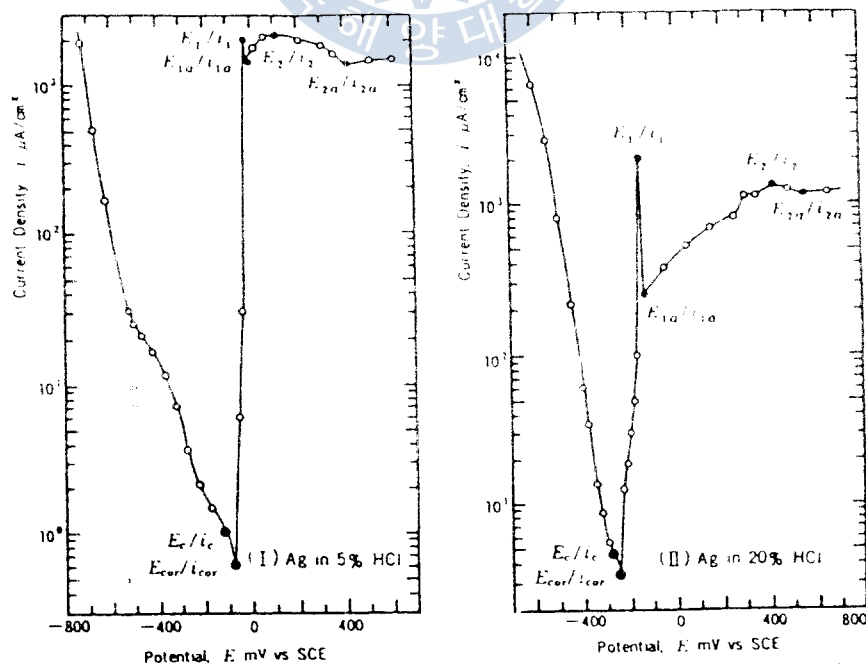


Fig.4. Typical Potentiodynamic Polarization Curves of Silver in Hydrochloric Acid Solution.

29 ~ 1950  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  (0.34 ~ 2.26  $\text{mm}/\text{y}$ )<sup>\*</sup>의 아주 큰 값이나 銀板의 경우는 불과 0.25 ~ 12  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  (0.01 ~ 0.45  $\text{mm}/\text{y}$ )<sup>\*\*</sup>의 작은 값이다. 그러므로 銀板은 全濃度에 걸쳐서 無防蝕狀態로 充分히 使用可能하나 SUS 316L 鋼板은 特히 20%以上の 高濃度의 鹽酸溶液中에서는 陰極防蝕해서 使用하는 것이 바람직하다.

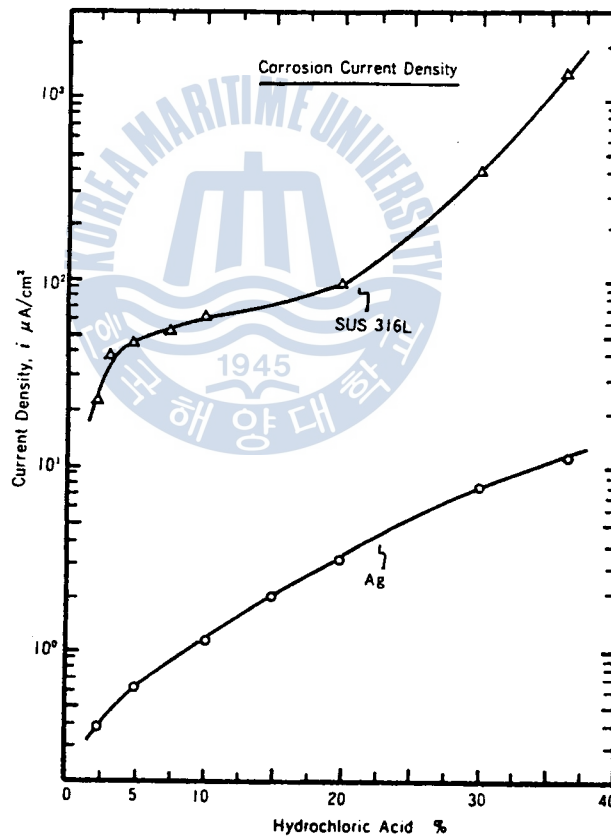


Fig. 6 Comparison of Corrosion Current Densities to the Metals.

\* Fe :  $1\mu\text{A}/\text{cm}^2 = 0.0116 \text{ mm}/\text{y}$

\*\* Ag :  $1\mu\text{A}/\text{cm}^2 = 0.0375 \text{ mm}/\text{y}$

## 4. 最適陰極防蝕電位 決定法의 再吟味

最適陰極防蝕電位 決定法<sup>10,17)</sup>은 「陰分極曲線上에서 最適陰極防蝕電位는 Tafel 勾配가 一定한 電位範圍內에서는 分極電流가 最小로 되는 電位 (Case A) 이고, Tafel 勾配가 分極電流에 따라서 變하는 경우는 그 分極電流가 極小로 되는 電位 (Case B) 이며, 이들의 電位가 두개以上으로 나타날 경우는 그들의 各電位에서의 腐蝕速度와 防蝕電力等에 따라서 決定된다」고 要約表現하였다.

이 決定法은 陰分極曲線上에서 分極抵抗 ( $R_p$ ) 가 가장 큰 電位에서 腐蝕速度 ( $i_{cor}$ ) 가 가장 작아진다는 觀點에서 Tafel 式을 微分해서 分極抵抗이 가장 크게 되는 條件을 구해 주었다. 實際로 이 決定法은 腐蝕速度가 큰 天然海水中의 많은 實用金屬과 合金에 適用하여 그 陰極防蝕電位를 구하여 보되, 大部分의 경우에는 Case A의 最適陰極防蝕電位로 구하여지고, 스테인레스 鋼과 銅合金 等의 경우에는 分極電流가 極小로 되는 電位에서 (Case B)의 低電位 陰極防蝕電位가 나오게 되어 있다. 此와 같은 結果가 나오게 되면 이 方法은 此의 陰極防蝕電位는 現在使用되는 實際의 陰極防蝕電位와 一致<sup>10,17,18,19)</sup> 하였던 是의 腐蝕速度가 큰 前述한 鹽酸溶液中에서의 SUS-316 L 鋼板의 最適陰極防蝕電位는 Case A의 結果로 明確히 決定되었으나 腐蝕速度가 낮은 20% 以下の 鹽酸溶液中의 銀板의 경우는 最適陰極防蝕電位가 確然히 나타나지 않는다.

이고, Tafel 勾配가 分極電流에 따라서 變하는 경우는 分極電流가 極小인 電位 (Case B) 이거나 變曲點의 電位 (Case AB) 이며, 그들의 電位에서의 分極抵抗은 반드시 極大이거나 無限大가 되어야 한다. 그리고 이들의 電位가 두개以上으로 나타날 경우는 그들의 各 電位에서의 腐蝕速度와 防蝕電力 등에 따라서 決定된다」.

따라서 陰極分極曲線上에서 最適陰極防蝕電位가 確然하게 나타나지 않을 때는 Fig.7와 같이 그 分極曲線에서 分極抵抗曲線을 구해서 判斷하여야 한다. Fig.8는 分極曲線上에 A,P,AB 및 S와 같은 점이 나타날 때 그것이 最適陰極防蝕電位로 되는 경우 (o)와 안되는 경우(X)를 例示 (S는  $R_p$ 의 極小點) 한다.

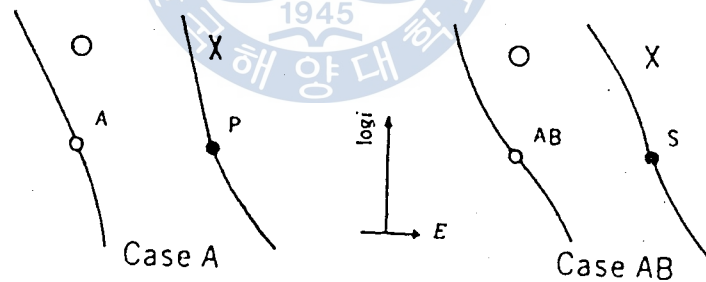


Fig. 8 Optimum Cathodic Protection Potentials of Case A and AB on Potentiodynamic Polarization Curves

## 5 . 結 論

鹽酸溶液中의 SUS 316 L 스테인레스鋼板과 高純度銀板의 防蝕研究에서 그들의 電氣防蝕圖를 作圖할 수 있으며, 이들에게 다음과 같은 結果를 얻었다.

(1) 鹽酸溶液中의 銀板은 腐蝕速度가 낮으므로 無防蝕狀態로 使用할 수 있으나 SUS 316 L鋼板은 腐蝕速度가 상당히 크므로 특히 20% 이상의 高濃度溶液中에서는 防蝕해서 使用하는 것이 바람직하다.

(2) 鹽酸溶液中의 銀板은 全濃度溶液中에서, SUS 316 L鋼板은 7.5% 이하의 溶液中에서 不動態化가 可能하나 이 兩者는 電氣防蝕한다면 陰極防蝕해서 使用하는 것이 바람직하다.

또 最適陰極防蝕電位の 決定法은 다음과 같이 補完·擴張하는 것이 좋을 것 같다. 즉, 「陰極分極曲線에서 最適陰極防蝕電位는 Tafel 勾配가 一定한 경우는 그것이 成立하는 電位範圍에서 分極電流가 最小인 電位이고, Tafel 勾配가 分極電流에 따라서 變하는 경우는 分極電流가 極小인 電位이거나 變曲點의 電位이며, 그들의 電位에서의 分極抵抗은 반드시 極大이거나 無限大가 되어야 한다. 그리고 이들의 電位가 두개이상으로 나타날 경우에는 그들의 各電位에서의 腐蝕速度와 防蝕電力 등에 따라서 決定된다」.

## 參 考 文 獻

1. H.H. Uhlig and R.W. Revie: Corrosion and Corrosion Control, John Wiley and Son Inc., pp. 229~230(1985).
2. 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).
3. 田大熙・金恒寧: 陰極防蝕時의 鋼配管의 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, 第16輯, p.83(1981).
4. G. Wranglen: An Introduction to Corrosion and Protection of Metals, Butler and Tanner Ltd., pp. 164~167(1972).
5. 前掲書(1), pp.226~228.
6. 日本腐食防食協會: 防食技術便覽, 日刊工業新聞社, pp.268~269 (1986).
7. 荒木透・金子季夫・三本木貢治・橋口隆吉・盛利貞: 鐵鋼腐食科學, 朝倉書店, pp.106~120(1976).
8. 加藤正義・黒田孝一, 山本太輔: 金屬腐食防食技術, 槓書店, pp.247~248(1969).
9. 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, p.11(1987).
10. 田大熙・田重錫・李明勳: 分極抵抗에 의한 海水中的의 銅과 銅合金의 最適陰極防蝕電位의 研究, 韓國腐蝕學會誌, Vol.14, No.4, p.12(1985)



11. 田大熙：電氣化學的 不動態化防蝕法과 그 活用, 韓國腐蝕學會誌, Vol.15, No.4, pp.34 ~ 39(1986).
12. 梶野秀夫：防食技術, Vol.17, No.2, p.53(1968).
13. 田大熙·金鎮京·白泰實：鹽酸溶液中의 鐵鋼의 電氣防蝕研究, 韓國腐蝕學會誌, Vol.17, No.2, p.75(1988)
14. Z.A. Foroulis：第4回亞細亞太平洋 橋食會議基調演說(1985), 防食技術, Vol.35, No.3, p.176(1986).
15. 孫雲澤：金屬腐蝕學, 南榮文化社, p.81(1981).
16. 前掲書(1)：pp.74~75.
17. 田大熙·田重錫·李明勳：分極抵抗에 의한 海水中的의 炭素鋼과 스테인레스鋼의 最適陰極防蝕電位의 研究, 韓國腐蝕學會誌, Vol.15, No.1, p.4(1986).
18. 田大熙·田重錫·李明勳：分極抵抗에 의한 海水中的의 알루미늄과 알루미늄合金의 最適陰極防蝕電位의 研究, 韓國腐蝕學會誌, Vol.15, No.3, p.3(1986).
19. 田大熙·田重錫·李明勳：分極抵抗에 의한 海水中的의 最適陰極防蝕電位의 研究, 韓國腐蝕學會誌, Vol.16, No.1, p.14(1987).

