⊙ 研究論文

3% NaCl용액중에 있어서 4340鋼의 腐蝕擧動과 過防蝕에 의한 水素胞化擧動에 미치는 인히비타의 影響

文慶萬* · 白泰実* · 李相泰*

The Effect of Inhibitors affecting to Corrosion Behaviors and Hydrogen Embrittlement Behaviors due to Over-protection of a 4340 steel in 3% NaCl solution

K.M.MOON, T.S.BAIK, S.T.LEE

Abstract

When some kinds of inhibitors, i.e. 1×10^{-3}mol/l arsenic trioxide, 0.2 mol/l 2-mercaptoethanol, 0.2mol/l thiourea were added to 3% NaCl solution, there were some considerabnle effects to decrease corrosion current density in natural potential condition and the effect of solution temperature increasing corrosion rate was smaller than that of no addition to 3% NaCl solution. However the susceptibility of hydrogen embrittlement due to over-protection in case of cathodic protection was much greater than that of no addition, especially was the greatest in case of addition of 2-mercaptoethanol. Therefore adding inhibitors for anti-corrosion effect, it is suggested that selection of the optimum protection potential is important from the view point of prevention against hydrogen embrittlement due to over-protection in case of cathodic protection.

I. 序 言

金屬構造物이 腐蝕環境中에 노출되는 경우 이것은 溶液의 成分, 濃度 및 pH의 增減에 따라서 水素發生 反應이나 酸素還元反應에 의해서 腐蝕하게 된다. 이러한 材料의 腐蝕에 있어서 이것을 抑制하는 데는 여러가지 方法이 있다. 例를 들면 材料面에 있어서는 合金成分의 變化, 熱處理 및 表面被覆등의 方法이 있으며 環境制御面으로서는 陰極防蝕 또는 溶液中에 인히비타(Inhibitor)를 添加하는 方法등이 있다.

黃酸溶液中에 있어서 水素發生型 腐蝕을 하는 경우의 腐蝕速度 및 水素脆化擧動에 미치는 인히비타의 影響은 이미 檢討[1]된 바 있다. 이에 의하면 0.5mol/l 黃酸溶液中에 여러 種類

*正會員, 韓國海洋大學

의 인히비타를 添加한 경우 4340鋼의 自然電位에서의 腐蝕速度는 減小하나 陰極分極할때의 水素脆化의 影響은 인히비타를 添加하지 않았을 경우보다 커졌다.

그러나 同種의 인히비타도 空氣開放狀態의 中性溶液中에 添加한 경우 腐蝕速度 및 水素脆化擧動에 미치는 인히비타의 影響에 대하여는 檢討된 바 없어 이 점에 대해서 考察할 必要가 있다고 생각된다.

따라서 本 硏究에서는 3% NaCl溶液中에 몇 種類의 인히비타를 添加한 경우에 있어서 分極曲線의 測定, 自然電位의 經時變化 및 溶液의 攪拌影響등에 따라서 腐蝕速度에 미치는 인히비타의 影響을 檢討했다. 한편 陰極分極에 있어서 過防蝕에 따른 水素脆化에 미치는 인히비타의 影響에 대해서도 引張强度의 變化와 走査電子顯微鏡에 의한 破面觀察등으로써 考察했다.

2. 實驗方法

2.1 試驗片

試料는 Table.1에 나타낸 組成의 4340鋼을 利用했다. 이 試料를 熱間壓延한 後 893°K에서 1時間 풀림처리를 하여 Fig.1에 圖示한 形狀으로 試驗片을 切削加工했다. 그 後 1123°K에서 1時間을 유지시킨 後 油冷괜칭시켰다. 그리고 試驗片의 表面은 샌드페이퍼 1000番까지 硏磨한 後 아세톤으로 脫脂했다. 다시금 試驗片의 中央部는 1cm²만 남기고 다른 部分은 絶緣被覆시켰다.

Table 1 Chemical composition of specimen (weight %)

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
AISI4340	0.379	0.28	0.68	0.003	0.004	2.04	0.79	0.27

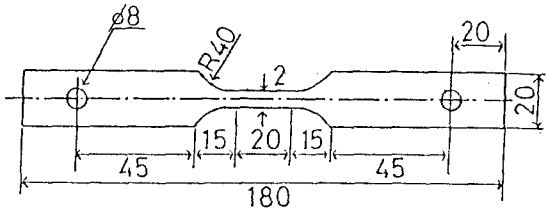

Fig.1. Dimension of specimen(mm)

2.2 試驗液

試驗液으로는 3% NaCl을 利用했으며 添加劑로서는 0.2mol/l 치오尿素(Thiourea), 0.2 mol/l 2-머캡토에탄올(2-Mercaptoethanol) 및 1×10^{-3}mol/l 亞砒酸(Arsenic Trioxide)을 利用했다. 溶液의 pH는 3% NaCl溶液의 경우 5.6치오尿素, 亞砒酸 및 2-머캡토에탄올을 添加했을 경우 각각 5.5, 5.5, 4.6이었다. 또한 試驗液의 液溫은 298±2°K로 했다.

2.3 實驗方法

實驗裝置는 Fig.2와 같다. 그리고 여러 種類의 인히비타를 添加하여 각각의 陽極 및 陰極分極曲線을 求하고 溶存酸素, 擴散限界電流密度 및 分極抵抗을 求했다. 또 陰極分極曲線上의 陰極電流密度 10A/m²로부터 陰極分極시켜 나타나는 不動態電流密度를 求했다. 走査速度는 3.3×10^{-3} VS^{-1}이었다.

한편 自然電位의 經時變化에 미치는 溶液의 攪拌의 影響도 調査했다. 이때 溶液의 攪拌은 8mm의 스터링볼(stirring ball)이 1分間에 240

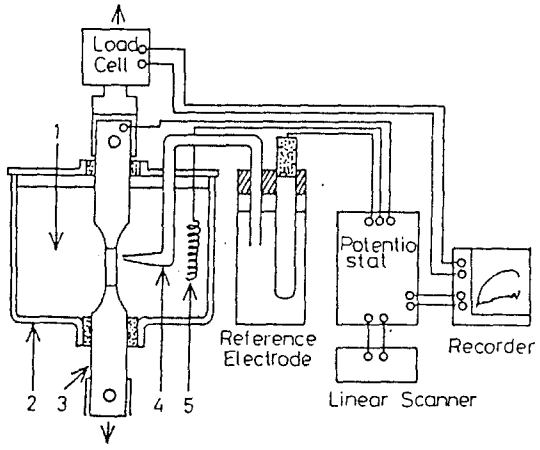

Fig.2. Experimental apparatus
1) solution 2) Electrolytic cell
3) test specimen 4) luggin capillay
5) Pt electrode

回轉하는 速度로 했다. 또 定電位SSRT法에 의해 引張强度를 求하고, 走査電子顯微鏡(SEM)에 의해 破面觀察을 行하여 過防蝕과 함께 水素脆化의 影響에 대하여도 考察했다.

3. 實驗結果 및 考察

3.1 腐蝕電流密度와 擴散限界電流密度

中性溶液中의 反應은 鉄의 溶解反應과 酸素還元反應이다. 이 경우 陰極反應의 酸素還元反應은 酸素의 金屬表面에로의 擴散速度 및 金屬表面에 도착한 酸素의 消費速度로써 區別할 수 있다.[2] 여기에서 酸素의 擴散에 따른 酸素擴散電流密度는 Fick의 第1法則에 의하여 다음 式으로 表示할 수 있다.

$$i_d = nFD_0(C_0^* - C_0)/\delta = nFK_1(C_0^* - C_0) \quad (1)$$

i_d : 酸素擴散電流密度
D_0 : 擴散係數
C_0^*, C_0 : 溶液 및 金屬表面의 酸素濃度
δ : 擴散層의 두께
K_1 : 速度定數(D_0/δ)

또 金屬表面에 도착한 酸素의 還元에 따른 還元電流密度는 다음 式과 같이 나타낼 수 있다.

$$i_0 = nFK_2[C_0] \quad (2)$$

K_2 : 速度定數
i_0 : 酸素還元電流密度

中性溶液中의 試料가 酸素還元反應에 따라서 腐蝕하는 경우 정상상태에서는 酸素擴散電流密度와 酸素還元電流密度는 같으므로 腐蝕電流密度는 다음과 같이 表示된다.

$$i_{cor} = i_d = i_0$$

여기에서 上記의 (1), (2)式을 整理하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$i_{cor} = nFC_0^* K_1 K_2/(K_1 + K_2) \quad (3)$$

(3)式에 의하면 腐蝕電流密度는 K_1, K_2의 매개변수가 關係하게 된다. 결국 溶液을 攪拌하면 K_1이 增加하기 때문에 腐蝕電流密度는 增加하지만 스텐레스鋼의 경우 3% NaCl溶液中에서는 不動態狀態에 있다. 따라서 K_2가 매우 작기때문에 攪拌에 의해서 K_1이 크게 되어도 腐蝕電流密度에 미치는 攪拌의 影響은 작다고 생각된다.[2]

本 實驗의 경우 試料는 4340鋼이기 때문에 陽極反應의 鉄溶解反應과 더불어 陰極反應의 酸素還元反應도 함께 促進된다. 결국 酸素擴散電流密度나 酸素還元電流密度는 커지게 되며 K_2는 스텐레스鋼에 比하여 매우 커지게 된다. 따라서 腐蝕電流密度에 미치는 攪拌의 影響은 커진다고 할 수 있다. 그런데 一般的으로 中性溶液中에 있어서 鉄의 活性溶解가 주로 일어나는 경우 거기에 따른 酸素還元反應은 빠르게 일어나게 된다. 이 경우 腐蝕電流密度는 (1)式을 變化시켜 다음 式과 같이 表示할 수 있다.[3][4]

$$i_{cor} = i_L = nFD_0C_0^*/\delta \quad (4)$$

단, i_L : 擴散限界電流密度

결국 4340鋼의 경우 3% NaCl溶液中에 있어서 陽極活性溶解가 主로 일어나기 때문에 (4)式에 따라서 分極曲線上의 擴散限界電流密度를 腐蝕電流密度로써 取扱해도 좋다고 생각된다.

3.2 腐蝕速度에 미치는 인히비타의 効果

3% NaCl溶液中에 여러 種類의 인히비타를 添加한 경우 測定한 分極曲線 및 그 實驗結果를 Fig.3 및 Table.2에 각각 나타내었다. 分極曲線上의 擴散限界電流密度는 3% NaCl만의 溶液보다도 인히비타를 添加한 경우가 작게 되는 傾向을 나타내고 있다. 특히 2-머캡토에탄올을 添加한 경우에 擴散限界電流密度는 가장 적었다. 그러나 陰極分極曲線上의 10A/m²에서 陽極分極시켰을 경우 分極曲線上의 不動態電流密度는 3% NaCl만의 경우가 인히비타를 添加한 경우보다 적었다. 한편 2-머캡토에탄올을 添加한 경우에는 不動態電流密度는 알 수 없었다. 또 陽極分極曲線上의 分極抵抗은 인히비타

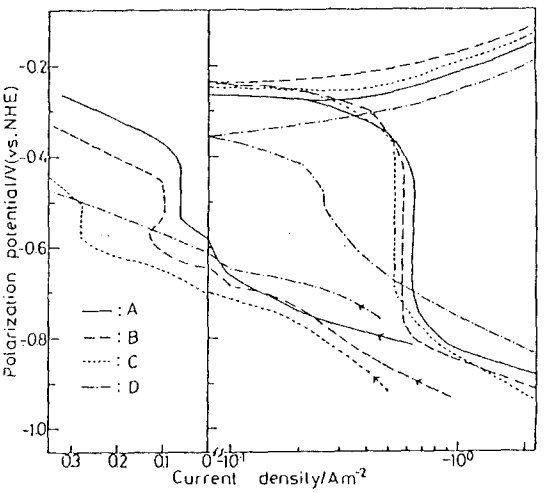

Fig.3. Change of polarization curves of 4340 steel in 3% NaCl solutuon with addition of inhibitors
A : No add.
B : 1×10^{-3}(mol/l) arsenic trioxide
C : 0.2(mol/l) thiourea
D : 0.2(mol/l) 2-mercaptoethanol

Table 2 Experimental data from results of Fig.3
i_p : Diffusion limited current density
i_L : Passive current density
R_p : Polarization resistance

Inhibitors	E_{cor}(V)	pH	i_P(A/m²)	i_L(A/m²)	R_P(Ω·m²)
No add	−0.27	5.6	0.06	0.64	35×10^{-3}
Arsenic.	−0.24	5.5	0.10	0.59	47×10^{-3}
Thio.	−0.25	5.5	0.28	0.54	58×10^{-3}
2-Merc.	−0.36	4.6		0.25	85×10^{-3}

의 添加에 따라 增加하였다. Pillai[5]에 의하면 3% NaCl溶液中에 치오尿素等을 添加하면 分極抵抗은 增加한다고 報告하고 있다. 결국 3% NaCl溶液中에 인히비타를 添加함에 따라서 擴散限界電流密度의 減少 및 分極抵抗의 增加는 腐蝕速度의 低下를 示唆하고 있다고 생각되어진다. 本 實驗의 結果에 따르면 Table.2에서 알 수 있듯이 2-머캡토에탄올을 添加할 경우에 自然電位에서의 防蝕效果가 가장 크다는 것을 알 수 있다. 吉澤[6]은 인히비타는 金屬의 種類 및 溶液의 種類에 따라 防蝕效果의 程度가 다르다고 報告하고 있는데 이것은 上記의 結果와 對應하고 있다고 생각된다.

한편 인히비타의 添加에 따라 i_L가 減少하는 것에 대하여 (4)式으로 考察해 볼 必要가 있다. (4)式에 따르면 $i_L=f(D_o, C_o^*, \delta)$의 關係가 成立한다. 결국 인히비타의 添加에 따라서 i_L가 減少한 것은 溶液中의 인히비타가 溶存酸素(C_o^*)를 吸着[7]했기 때문이라고 생각된다. 그리고 앞에서 記述했듯이 인히비타를 添加한 쪽이 3% NaCl만의 溶液보다 擴散限界電流密度는 작은 것으로 나타나고 陰極分極曲線上의 10A/m²에서 陽極分極시켰을 경우에 發生하는 不動態電流密度는 逆으로 3% NaCl만의 溶液보다 커졌다는 것은 인히비타를 添加하면 溶存酸素가 인히비타에 吸着消費되어 陽極分極때에 두꺼운 酸素被膜의 生成이 일어나지 않았기 때문이라고 推定된다. 그러나 西村[8][9]는 鉄의 酸素被膜을 barrier層과 沈澱層으로써 區別하고 인히비타의 添加에 따라서 酸化被膜은 陰이온 혹은 陽이온의 選擇性을 가지고 있고 그 選擇性이 酸化被膜의 破壞 및 生成에 影響을 준다고 報告하고 있다. 이 點에 있어서는 앞으로의 檢討가 要望된다.

Fig.4는 溶液溫度의 變化에 따른 擴散限界電流密度의 變化를 나타낸다. 3% NaCl 溶液만의 경우 擴散限界電流密度에 미치는 溶液溫度의 影響은 크고 겉보기상의 活性化 에너지는 約 2.7Kcal/mol로 되지만 2-머캡토에탄올添加의 경우 溶液溫度의 影響은 제일 작게 되어 겉보기상의 活性化 에너지는 約 0.39Kcal/mol인 작은 값이 된다. 결국 인히비타의 添加에 따라 擴散限界電流密度에 미치는 溶液溫度의 影響은 적어짐을 알 수 있었다.

Fig.5는 여러 種類의 인히비타를 添加한 경우의 自然電位의 經時變化를 나타낸다. 自然電位는 時間에 따라서 모두 卑方向으로 移動하였다. 특히 3% NaCl만의 溶液에서는 時間에 따라 自然電位가 가장 卑方向으로 移動하였고 인히비타를 添加함에 따라서 3% NaCl만의 溶液보다 그 傾向이 적어짐을 알 수 있다. 결국 溶

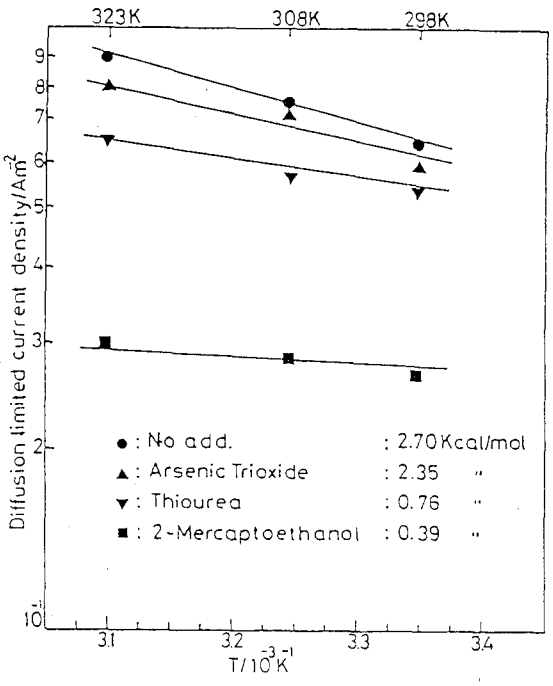

Fig.4. Effects of solution temperature and inhibitors affecting to diffusion limited current density

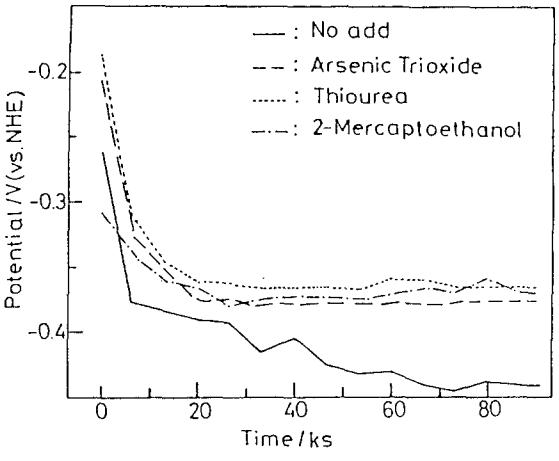

Fig.5. Variations of natural potentials as a function of submerged time in static solution condition

存酸素에 의한 腐蝕은 陰極支配型으로 되기 때문에 自然電位는 時間에 따라서 卑方向으로 移動한다고 생각되어 진다. 前報[1]에서 黃酸溶液中의 自然電位는 時間에 따라서 貴方向으로 移動되며 인히비타의 添加에 따라 卑方向으로 移動되는 傾向과는 對照的이다. 결국 腐蝕의 支配形式에 依存한다고 생각되어 진다.

Fig.6은 溶液의 攪拌에 따른 自然電位의 經時變化를 나타낸다. 溶液中에 試驗片을 담근 後 0.3KS(5分) 後에 攪拌을 시작했다. 自然電位는 浸漬初期에서 0.3KS(5分)까지는 인히비타의 添加有無에 關係없이 卑方向으로 移動하지만 A點(0.3KS(5分) 後)에서 攪拌을 始作하면 급격히 貴方向으로 移動하였다.((B)領域) 그러나 時間에 따라서 自然電位는 서서히 卑方向으로 移動하기 始作하여 一定時間 經過後(約10KS(2.8時間) 後)安定되었다.((C)領域) 또한 K點(70KS(19.4時間) 後)에서 攪拌을 中止하면 自然電位는 급격히 卑方向으로 移動하여 (D)領域으로 되었다.

Fig.7은 Fig.6의 自然電位의 攪拌에 따른 經時變化를 內部分極曲線에 의거한 槪念圖로써 나타낸 것이다. 試驗片을 溶液中에 浸漬하고 0.3KS(5分) 後의 自然電位를 E_A, 그때의 擴散限界電流密度를 i_a로 하면 攪拌에 의한 自然電位는 E_B로 되고 擴散限界電流密度는 i_b로 된다고 생각된다. 결국 攪拌에 의해서 溶存酸素의 擴散速度의 增加에 따라서 擴散限界電流密度가 크게 되었기 때문이라고 생각된다. 그런데 Fig.6의 (B)領域의 높은 電位는 時間에 따라 서서히 낮게 되어 (C)領域의 電位로 되었다. 결국 Fig.7의 E_C電位 및 i_c의 擴散限界電流密度에 對應한다고 생각되어 진다. 요컨데 높은 電位 E_B는 時間에 따라 塩素이온에 의한 酸化被膜의 破壞가 促進됨과 同時에 陽極活性溶解의 增加에 따른 陽極分極에 의해 自然電位는 다시 E_C의 낮은 電位로 되어 擴散限界電流密度는 i_b보다 큰 i_c로 된다고 推定된다. 또한 K點(70KS(19.4時間) 後)에서 攪拌을 中止하면 酸素의 擴散速度는 減少되어 自然電位는 E_D, 擴散限界電流密度는 i_d로 된다고 생각된다.

한편 攪拌狀態에서의 (C)領域의 自然電位는 인히비타를 添加한 경우가 3% NaCl만의 溶液보다 貴電位를 나타내고 있음을 알 수 있다. 例를 들면 2-머캡토에탄올 添加의 경우 3%

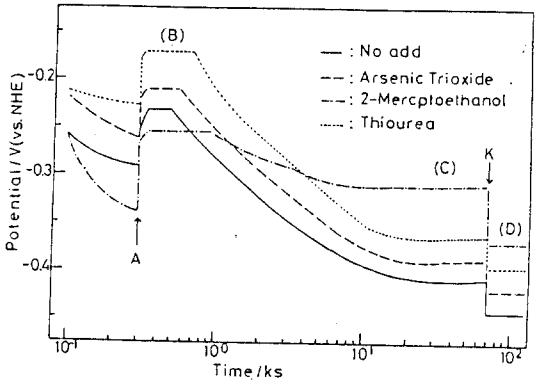

Fig.6. Variations of natural potentals as a function of submerged time in dynamic solution condition

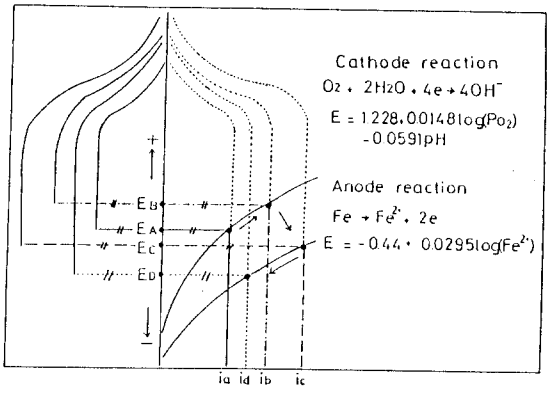

Fig.7. Schematic diagram of internal polarization curves with corresponding to variation of natural potentials

NaCl 溶液만의 −0.41V(vs. NHE)에 비하여 −0.311V(vs. NHE)정도로 높은 電位를 나타내고 있다. 手塚[10]은 溶液中의 인히비타는 分子狀態에서 金屬表面에 吸着하여 金屬表面과 腐蝕種과의 接觸을 妨害하는 것에 따라서 金屬의 腐蝕을 抑制한다고 報告하고 있다. 결국 本實驗의 結果 인히비타의 添加에 따라서 自然電位가 3% NaCl만의 溶液보다 높게 된 것은 溶液中의 인히비타가 溶存酸素를 吸着 消費하는 것 뿐만 아니라 塩素이온이 金屬表面에 吸着하는 것을 抑制하여 塩素이온에 의한 酸化被膜의 破壞를 防止하는 役割도 함께 하기때문이라고 생각된다. 따라서 앞에서 記述했던 인히비타를 添加한 경우의 不動態電流密度가 3% NaCl만의 溶液보다 크게 된 것은 酸化被膜의 이온과의 親和力 즉, 塩素이온이 選擇的으로 酸化被膜에 吸着해서 酸化被膜이 破壞되기 때문이 아니고 인히비타가 溶存酸素를 吸着消費하기 때문에 酸化被膜의 生成이 쉽게 일어나기 어렵기 때문인 것으로 思料된다.

한편 3% NaCl溶液만의 경우 靜止溶液中의 自然電位(Fig.5, 浸漬 70KS(19.4時間) 後)는 約 −0.442V(vs. NHE)로 되는 것에 비해 攪拌한 경우의 自然電位(Fig.6의 (C)領域, 浸漬 70KS(19.4時間) 後)는 約 −0.411V(vs NHE)의 높은 電位였다. 그러나 인히비타를 添加한 경우 즉, 치오尿素를 添加한 경우에 靜止溶液에서는 約 −0.36V(vs. NHE)로 되는 것에 비해 攪拌의 경우 約 −0.388V(vs NHE)라는 낮은 電位로 되고 2-머캡토에탄올의 添加時는 치오尿素와는 反對로 攪拌한 경우가 靜止溶液의 경우보다 自然電位는 높게 되었다. 金子[11]는 3.5% NaCl溶液中의 스텐레스鋼의 自然電位는 流速의 增加에 따라 −0.15V (vs. SCE)에서 +0.15V(vs.NHE)까지 높게 된다고 報告하고 있다. Fig.5 및 Fig.6에서 알 수 있듯이 靜止溶液과 攪拌溶液中의 自然電位는 인히비타의 種類에 따라서 變化양상이 달라짐을 알 수있다. 그렇지만 Fig.6의 (C)領域의 自然電位의 變化와 Table.2와 擴散限界電流密度 및 分極抵抗과의 關係는 잘 對應하고 있다고 생각되어 진다. 결국 Fig.6의 (C)領域의 自然電位가 높게 됨에 따라서 擴散限界電流密度는 낮게 되고 分極抵抗은 크게 되는 傾向을 나타내고 있음을 알 수있다.

3.3 水素脆化에 미치는 인히비타의 効果

Fig.8은 3% NaCl溶液中에 여러種類의 인히비타를 添加한 경우의 引張强度와 分極電位와의 關係를 나타내고 있다. 自然電位에서의 引張强度는 인히비타를 添加함에 따라서 增加하고 特히 2-머캡토에탄올을 添加한 경우가 가장 크게 되었다. 앞의 Table.2의 擴散限界電流密度 및 分極抵抗과의 關係도 잘 對應하고 있다고 생각된다. 결국 인히비타를 添加함에 따라

서 自然電位에서의 腐蝕電流密度의 減少에 의해 應力腐蝕龜裂이 抑制되고 引張强度는 크게 된다고 생각된다. $MgCl_2$ 溶液中의 스텐레스鋼의 경우에도 인히비타를 添加함에 따라서 自然電位에서의 應力腐蝕龜裂은 抑制된다는 報告[12)~15)]가 있으며 本 實驗의 結果와 잘 對應하고 있다.

한편 陰極分極電位 −0.62V(vs. NHE)에서는 2-머캡토에탄올을 添加한 경우 引張强度는 제일 낮고 3% NaCl溶液만의 경우가 引張强度는 가장 크게 되었다. Fig.3의 分極曲線에 따르면 2-머캡토에탄올을 添加한 경우 −0.62V (vs. NHE)는 水素發生電位에 있다. 따라서 水素의 侵入에 따른 水素脆化에 의해서 引張强度는 낮게 된다고 思料된다. 다른 인히비타의 添加 및 3% NaCl溶液만의 경우 −0.62V(vs. NHE)에서의 引張强度는 自然電位보다 크다. 결국 酸素還元反應에 따라 陰極防蝕에서 應力腐蝕龜裂이 抑制되기 때문이라고 생각된다. 그러나 이 以下의 電位 즉, −0.92V(vs. NHE)에서는 역시 水素의 發生에 따른 水素侵入으로 水素脆化가 일어나므로써 引張强度는 낮아짐을 알 수있다. 그런데 −0.62V(vs. NHE)에서의 引張强度는 3% NaCl溶液만의 경우가 치오尿素나 亞硫酸을 添加한 경우보다 높게 된다는 것을 알 수있다. 이것은 치오尿素나 亞硫酸을 添加하면 前述했듯이 溶存酸素가 吸着消費되어 酸素의 還元反應에 따른 두꺼운 酸化被膜의 生成이 3% NaCl만의 溶液보다 容易하지 않기 때문이라고 생각할 수 있다. 따라서 −0.62V (vs. NHE)에서의 引張强度는 3% NaCl溶液만의 경우가 치오尿素나 亞硫酸을 添加한 경우보다 크게 되었다고 推定된다. 以上의 結果를 綜合하면 인히비타를 添加함에 따라서 自然電位에서의 引張强度는 3% NaCl溶液만의 경우보다 크게 되는 傾向을 나타내고 있지만 陰極分極電位 −0.62V(vs. NHE)以下에서는 3% NaCl溶液만의 경우가 인히비타를 添加한 경우보다 오히려 引張强度는 크게 된다는 것을 알 수있다. 결국 高張力鋼에 있어서는 溶液中에 腐蝕을 抑制하기 위하여 인히비타를 添加하는 경우 陰極防蝕때에 過防蝕으로 인한 水素脆化의 感受性이 커짐을 알 수 있고 이것은 인히비타의 種類에 따라서 다름을 알 수 있다. 따라서 인히비타를 添加한 경우 陰極防蝕때의 最適防蝕電位의 設定은 正確한 實驗結果를 토대로 檢討되어야 될 것으로 思料된다.

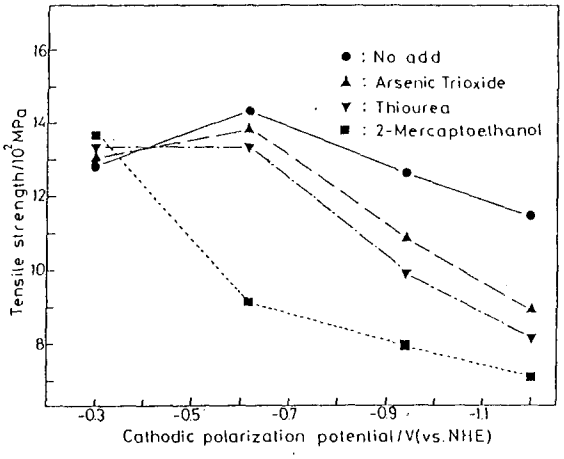

Fig.8. Relation between tensile strength and cathodic polarization potenials in of specimen 3% NaCl solution with addition of inhibitors

3.4 破面觀察

Photo.1은 引張試驗에 따른 破斷面의 SEM 破面寫眞이다. (A)는 3% NaCl溶液만의 경우 分極電位 −0.62V(vs. NHE)에서 引張試驗을 행한 경우의 破面寫眞이다. 破面패턴은 全般的으로 dimple을 나타내고 있다. 또한 3% NaCl溶液에서는 인히비타의 有無에 關係없이 自然電位에서의 破面패턴은 全般的으로 dimple을 나타내고 −0.62V(vs. NHE)에서의 破面패턴은 2-머캡토에탄올의 添加의 경우에는 粒界龜裂을 나타내었지만 다른 인히비타의 경우에는 모두 dimple을 나타내었다. (B)는 3% NaCl溶液만의 −0.94V(vs. NHE)에서 引張試驗을 행한 경우의 破面寫眞이다. (C) 및 (D)는 (B)의 동그라미部分의 擴大寫眞이며 또한 화살표는 水素의 侵入에 따른 破斷方向을 나타낸다. Fig.3의 分極曲線에 따르면 3% NaCl溶液만의 경우 −0.94V(vs. NHE)에서는 水素發生電位이고 그리고 Fig.8의 引張强度는 −0.62

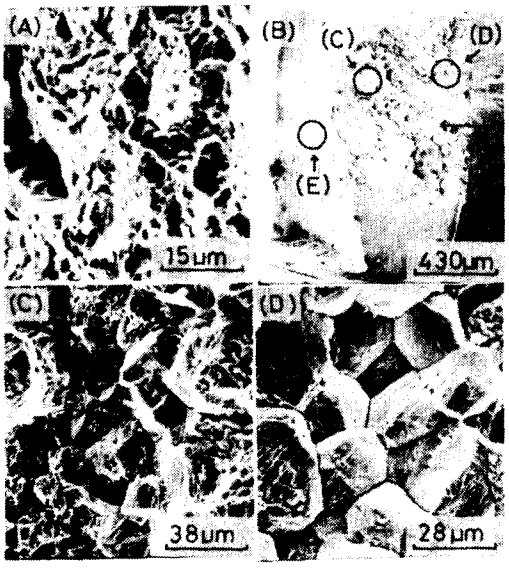

Photo.1. SEM fractographs of specimen fractured under constant potential in 3% NaCl solution
(A) : −0.62〔V〕 (vs. NHE)
(B) : −0.94〔V〕 (vs. NHE)
(C)&(D) : Enlarged potographs of circlet parts in(B)

V(vs. NHE)보다 작게 되었다. 결국 3%NaCl 溶液만의 경우 −0.94V(vs. NHE)에서의 破面패턴이 初期에 粒界龜裂을 나타낸 것은 水素脆化에 기인한다고 생각된다. 그리고 인히비타를 添加한 경우 역시 −0.94V(vs. NHE)에서는 水素發生領域이었고 水素脆化에 의해서 引張强度는 3% NaCl溶液만의 경우보다 현저하게 낮아졌음을 알 수 있다.

최근 應力腐蝕龜裂中의 水素脆化說[16)~18)]이 나오고 있으며 局部的 活性溶解에 따른 pH의 低下로 水素化物이 形成되고 이 水素化物의 選擇的 腐蝕이 促進되어 應力腐蝕龜裂을 促進한다는 報告[18)19)]도 있다. 그러나 T.P.Hoar[20)~22)]는 局部的 活性溶解에 따라 pH가 낮게 되어도 水素過電壓의 影響으로 水素發生은 어렵다고 主張하고 應力腐蝕龜裂의 主役은 메카노케미칼(Mechanochemical)說에 基礎한 陽極活性溶解에 있다고 報告하고 있다. 本 硏究에서는 3% NaCl만의 溶液에 있어서 自然電位 및 −0.62V(vs. NHE)에서의 破面패턴을 考察한 結果 浸漬時間이 길게 됨에 따라 塩素이온 等에 의한 局部的 活性溶解가 進展해도 全體의 경우에 있어서 破面패턴은 dimple을 나타내었다. 결국 粒界龜裂이 나타나지 않았던 것은 自然電位 및 −0.62V(vs. NHE)에서는 水素의 侵入에 따른 水素脆化의 影響이 없었기 때문인 것으로 思料된다. 한편 -0.94V(vs.NHE)에서는 水素의 發生電位에 있기 때문에 水素는 화살표의 方向으로 侵入하여 (D)領域의 粒界龜裂이 發生했다. 또한 水素의 侵入이 작게 된 (C)領域은 粒界龜裂과 dimple이 함께 나타났다. 마지막에는 機械的 破斷面의 dimple(E領域)이 나타남을 알 수 있었다.

4. 結 言

3% NaCl溶液中에 여러 種類의 인히비타를 添加해서 4340鋼의 腐蝕擧動 및 水素脆化擧動에 미치는 인히비타의 影響을 考察했다. 그 硏究結果는 다음과 같다.

1) 인히비타를 添加함에 따라서 自然電位에서의 腐蝕電流密度는 減少했다. 또한 溶液의 溫度가 上昇함과 더불어 腐蝕電流密度가 增大하는 傾向은 無添加보다 적었다.

2) 인히비타를 添加하면 自然電位에서의 最大引張强度는 인히비타를 添加하지 않은 경우보다 크게 되지만 −0.62V(vs. NHE)以下의 分極電位에서는 3% NaCl溶液만의 경우보다 引張强度가 低下하는 傾向을 나타내었다. 즉 인히비타를 添加하면 自然電位에서의 防蝕效果는 있지만 陰極過防蝕에 따른 水素脆化의 感受性은 인히비타를 添加하지 않은 경우보다 강하게 나타났다. 따라서 高張力鋼에 있어서는 防蝕效果를 目的으로 溶液中에 인히비타를 添加하는 경우에는 陰極防蝕때의 過防蝕으로 水素脆化에 미치는 인히비타의 種類나 最適防蝕電位의 設定이 重要하다고 思料된다.

3) 인히비타의 添加有無에 關係없이 自然電位에서의 破面패턴은 dimple을 나타내었고 −0.62V(vs. NHE)에서는 2-머캡토에탄올의 添

加時 粒界龜裂을 나타내었으나 다른 경우는 전부 dimple을 나타내었다. 즉, 應力腐蝕龜裂에 따른 破面패턴은 dimple을 나타내고 水素의 侵入에 의한 水素脆化의 경우 破面패턴은 dimple에서 粒界龜裂로 變化함을 알 수 있었다.

參考文獻

1) 文慶萬, 冲猛雄 : 韓國腐蝕學會誌, 16, 2, 10(1987)
2) J.M. ウスト著, 柴田俊夫譯 : 腐食と酸化, 産業圖書, p. 106(1983)
3) Mars G. Fontana, Norbert D.Greene : "Corrosion Engineering" 2nd ed., Mc Graw-Hill, 319(1986)
4) 北村義治 : 防蝕技術の 實際, 11(1978)
5) K. Chandrasekara, pillai & R.Narayan : Corrosion Sci., 23, 151(1983)
6) 德廣裕之輔, 齋藤明夫, 吉澤四郎, 山川宏二, 中尾和敏 : 防食技術, 26, 621(1977)
7) J.M.ウスト著, 柴田俊夫譯 : 腐食と酸化, 産業圖書, p.114(1983)
8) 西村六郎, 工藤淸勝, 佐藤敎男 : 日本金屬學會, 45, 581(1981)
9) Rokurou Nishimura, Michiaraki and Kiyakatsu Kudo : Corrosion, 40, 465(1984)
10) 手塚眞知子, 巴保義 : 防食技術, 34, 297(1985)
11) 金子智, 佐藤義和, 票本昭仁 : 防食技術, 34, 271(1985)
12) Henry Leidreiser Jr, and Martin Wending : Corrosion, 32, 69(1976)
13) H.H. Lee and H.H. Uhlig : J.Electrochem soc., 117, 18(1970)
14) H.H. Uhlig and E.W. Cook, Jr : J.Electroche m. soc., 116, 173(1969)
15) M.Smialowski and M.Rychik : Corrosion, 23, 218(1967)
16) G. Sandoz : Met. Trans, 3, 1169(1972)
17) R.M.Latanison and H.Opperhuvser, Jr : Met Trans., 5, 485(1974)
18) D.A. Vaughan, D.I.Phalen, C.I.Pterson and W. K.Bayd : Corrosion, 19, 315t(1963)
19) P.R. Phodes : Corrosion, 25, 462(1969)
20) T.P. Hoar : Corrosion, 19, 331(1963)
21) T.P. Hoar and J.M. West : Proc. Royal soc, 268, 304(1962)
22) T.P. Hoar and J.C. Sculley : J.Electrochem soc., 111, 348(1964)