

窒酸과 黃酸 溶液中의 鐵鋼의 電氣防蝕圖에 關한 研究

田大熙* · 金鎮京*

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

D.H.Jeon · J.G.Kim

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.

* 正會員, 韓國海洋大學

- (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_{1a} : 제1차 부동태유지전위 (Primary Passive Potential)
 E_{2a} : 제2차 부동태유지전위 (Secondary Passive Potential)
 E_T : 부동태관통전위 (Break-through Potential)
 E_{1T} : 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_{1a} : 제1차 부동태유지전류 (Primary Passive Current)
 i_{2a} : 제2차 부동태유지전류 (Secondary Passive Current)
 i_T : 부동태관통전류 (Break-through Current)
 i_{1T} : 제1차 부동태관통전류 (Primary Break-through Current)
 '/' : ...와...(...and...). ex. : " E_{cor}/i_{cor} =부식전위와 부식전류 (Corrosion Potential and Corrosion Current)"

1. 序 論

金屬의 사용에는 항상 腐蝕 損失이 뒤따른다. 특히 그 使用 環境이 産業의 발전에 따라서 점점 더 가혹화되므로 새로운 金屬材料를 開發하고 새로운 防蝕法이 발명된다고 하더라도 腐蝕 損失은 여전히 증가될 것으로 예상된다. 金屬材料의 腐蝕 損失은 최근의 調査에 의하면 西歐工業國에서도 GNP의 무려 2~3%에 달하고, 1~3) 天然資源이 격감하고 있으므로 大型金屬構造物에 대한 適正防蝕對策은 경제적 입장과 자원활용의 입장에서 대단히 중요시되고 있다.

金屬의 防蝕法에는 環境處理法, 塗裝防蝕法 등 여러가지가 있으나 그 중에서도 金屬의 電氣防蝕法은 高腐蝕性 環境下에 있는 船舶, 熱交換器, 海洋構造物, 化工裝置 등에 널리 活用되고 있고, 이것이 가장 효과적이고 가장 경제적이란 定評⁴⁻⁶⁾을 받고 있다.

現今의 防蝕工學은 平衡論과 速度論의 두 方向에서 연구되고 있다. 前者는 Pourbaix 等에 의한 腐蝕圖(corrosion diagram)의 研究⁷⁾로서, 單純金屬-水系에서 pH와 電位에 따라서 金屬材料의 環境을 腐蝕領域, 安定態領域 및 不動態領域으로 구분하고, 이에 의해서 防蝕法을 模索하고 있는 것이다. 그러나 實用金屬은 대부분이 복잡한 合金이고 使用 環境이 다양하므로 이것으로는 대략적인 腐蝕傾向밖에 파악할 수 없다. 또 後者는 分極曲線에 의한 연구로서 Evans나 Wagner-Traud의 分極圖를 그리거나 Tafel 曲線에서 腐蝕速度(腐蝕電流)를 구하고^{8,9)}있으며, 近年에 들어와서는 Stern-Geary式을 이용하여 더 精度가 높은 腐蝕速度를 구하기 위해서 分極抵抗法^{10,11)}이나 쿨로스 타트法(Coulostatic method),^{12~14)} 交流임피던스法^{15~17)} 등이 등장하였다. 그러나 이들도 모두 自然腐蝕電位에서의 腐蝕速度만을 구할 수 있게 할 뿐이며 가장 중요한 電氣防蝕下에서의 腐蝕速度 및 그 適正防蝕電位는 알 수 없다.

그러나 최근에 實用에도 적합한 最適陰極防蝕電位를 交流임피던스¹⁵⁾나 分極抵抗^{18~21)}에 의해서 결정하는 방법이 開發됨으로써 適正防蝕電位의 문제를 쉽게 해결할 수 있게 되었다. 金屬 防蝕의 實用 資料는 陰極防蝕에 필요한 防蝕電位와 防蝕電流密度의 일부가 경험적으로 決定되고 있으며, ²²⁾ 無防蝕狀態下에서 사용할 수 있는 資料는 각종 工業藥品의 각 濃度와 溫度에서의 侵蝕度(corrosion data survey)²³⁾로 발표되어져 있다. 그러나 이들의 資料도 어떤 金屬을 임의의 環境에서 실제로 防蝕하는데 필요한 구체적인 防蝕設計資料를 제공하지는 못한다.

이 연구는 임의의 環境에서 金屬構造物을 建造하여 사용할 때, 그 조건에서는 어느 金屬에 무슨 防蝕法이 가장 효과적이고 경제적인가를 쉽게 판정할 수 있게 하는 電氣防蝕圖를 開發하려 한다. 그리고, 防蝕法이 決定되면 이 防蝕圖는 어느 정도 규모의 施設이 필요하며 그 施設로는 어느 범위까지 防蝕이 가능한가 등을 예상할 수 있게 한다. 그러므로 이 防蝕圖는 無防蝕下는 물론이고, 陰極防蝕이나 陽極防蝕을 할 때도 구체적인 實用 可能한 防蝕 資料를 提示하여 줄 것이다. 따라서 이 연구는 방대하므로 우선 가장 活用度가 높은 스테인레스鋼과 炭素鋼을 위주로 하여 需要가 많은 窒酸과 黃酸의 水溶液을 대상으로 해서 그 電氣防蝕圖를 연구하기로 하였다.

窒酸과 黃酸의 溶液은 工業적으로 많이 사용되고 있는 强酸이며, 그들 溶液中의 實用金屬의 腐蝕特性은 그 特定 濃度나 混合酸에 대해 연구 실적이 많다.^{24~34)} 이들에 의하면 窒酸溶液은 全濃度 領域에서 酸化性이나 黃酸溶液은 高濃度 領域에서만 酸化性이다. 또 이 두 酸 溶液에서 스테인레스鋼은 腐蝕速度가 낮은 반면 炭素鋼은 腐蝕速度가 대단히 크다.^{35,36)} 그러므로 스테인레스鋼은 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.³⁷⁾ 또 黃酸 溶液中的 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.^{38,39)} 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 $+0.5 \sim 0.6\text{V}(\text{SCE})$ 에서 나누어진다.^{38,39)}

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의 結果를 平衡論의 立場에서 分析 整理한 實用圖로서, 최근에 開發된 最適陰極防蝕電位の 決定法^{19~21)}과 이미 公知 事實로 되어 있는 陽極分極曲線의 特性,^{40,41)} 그리고 Tafel 外插法을 활용해서 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 分極電位の 走査速度는 可能한 한 低速으로 一定히 유지하여야 한다.

(1) 어떤 試料藥品の 數種(10種 內外)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과 그 腐蝕速度를 구한다. 後者는 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 最適陰極防蝕電位の 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는 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 等を 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.^{42,43)}

(6) 위의 (2), (4) 및 (5)에서 구한 電位와 電流를 試料藥品の 濃度에 대해서 表示하여 電氣防蝕圖를 그린다. 이 藥品の 濃度에 대한 電位の 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 領域이고, 最適陰極防蝕電位 以下の 區域은 그 金屬의 安定態領域이며, 그 中間 區域은 그 金屬의 腐蝕領域이다.^{42,43)}

2.2 電氣防蝕圖의 圖解

이 防蝕圖에는 일반적으로 濃度에 대한 腐蝕電位, 最適陰極防蝕電位, 不動態化電位, 腐蝕速度, 分極電流, 不動態維持電流 및 不動態化電流 等の 變化 曲線이 表示된다. 그러나 이 圖面에서 濃度-最適陰極防蝕電位 曲線이 나타나지 않은 경우는 陰極防蝕이 不可能하고, 濃度-不動態化電位 曲線이 나타나지 않은 경우는 충분히 陽分極시키도 不動態가 생기지 아니하므로 이 경우에는 陽極防蝕(不動態化劑에 의한 防蝕 包含)이 不可能하다는 것을 뜻한다. 또 防蝕圖에 濃度-最適陰極防蝕電位와 濃度-不動態化電位の 兩 曲線이 모두 다 나타나지 않은 경우는 그 環境에서 이 金屬은 陰極防蝕도 陽極防蝕도 不可能하므로 이 경우에는 그 藥品에 잘 견디는 金屬이나 고무, 樹脂 等を 그 金屬面에 內張(lining)해서 사용하는 제3의 防蝕法을 택하라는 것을 뜻한다. 그러므로 이 防蝕圖는 그 環境에서 이 金屬의 陰極防蝕 혹은 陽極防蝕의 可能 與否를 판정하여 줄 뿐만 아니라, 防蝕法이 決定되면 그 防蝕電位와 그 防蝕電源의 最小容量까지 지시하여 주며, 이 防蝕下에서의 腐蝕速度도 예상하게 한다.

3. 試驗片과 試驗方法

3·1 試驗片 및 試驗溶液

3·1·1 試驗材料

試驗材料는 一般構造用 鋼인 SS 41, 船體用 高張力鋼인 RA 32,⁴⁾ 熔接用 高張力鋼인 SM 50, 耐蝕性 低炭素系 스테인레스鋼인 SUS 304L, SUS 316L 및 高耐黃酸性인 鉛 等 6種의 板材를 채용하였고 그 化學的 成分 및 機械的 性質은 Table 1과 같다.

3·1·2 試驗溶液

試驗溶液은 62%의 1級 窒酸과 98%의 1級 黃酸을 채용해서 脫鹽水로 희석하여 만든 것이며, 窒酸 溶液은 5~60%의 8種이고, 黃酸 溶液은 2.5~95% 및 98%의 12種이다. 試驗 環境은 25±1°C의 空氣開放 상태이다.

3·1·3 試驗片

試驗片은 試驗材料를 直徑 15mm의 圓판으로 만든 다음, 試驗할 面을 研磨紙 1000번까지로 닦고 아세톤으로 脫脂했다. 그리고 이것을 Fig.1의 형상으로 만든 테플론 홀더(teflon holder)에 고정하여 1cm²의 試驗面만 노출시켰으며, 특히 試驗面 外周에 틈이 생기지 않도록 유의하였다.

3·2 試驗方法

試驗片의 陰陽極分極曲線은 Potentiostat set(V8-2010 LSR+EC+GT, Yanaco)를 이용하

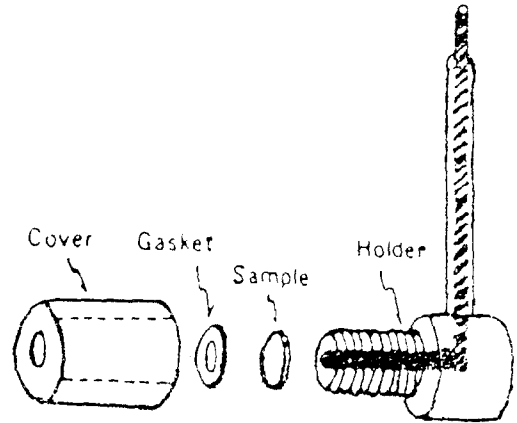


Fig. 1. Teflon Sample Holder.

여 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을 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 10mV/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 最適陰極防蝕電位の 決定法에 의해서, 그리고 不動態化電位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 代表性的인 內部分極曲線에

Table 1. Chemical Compositions (Wt. %) and Mechanical Properties.

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Pb	As	T. S.* (kg/mm ²)	Y. P.* (kg/mm ²)	E* (%)
SS 41	0.17	0.25	0.67	0.018	0.01						47.2	31.7	25.8
RA 32	0.18	0.14	1.13	0.012	0.01						52.2	35.0	30.0
SM 50	0.15	0.42	1.28	0.020	0.01						54.0	34.2	27.6
SUS 304L	0.030	0.68	1.05	0.023	0.014	18.47	10.38	0.28			58.8	36.7	50.0
SUS 316L	0.030	0.73	1.40	0.028	0.009	18.00	11.98	2.11			59.4	36.1	48.0
Pb									97.65	2.35	1.8	0.85	40.0

* T.S.: Tensile Strength * Y.P.: Yield Point * E: Elongation

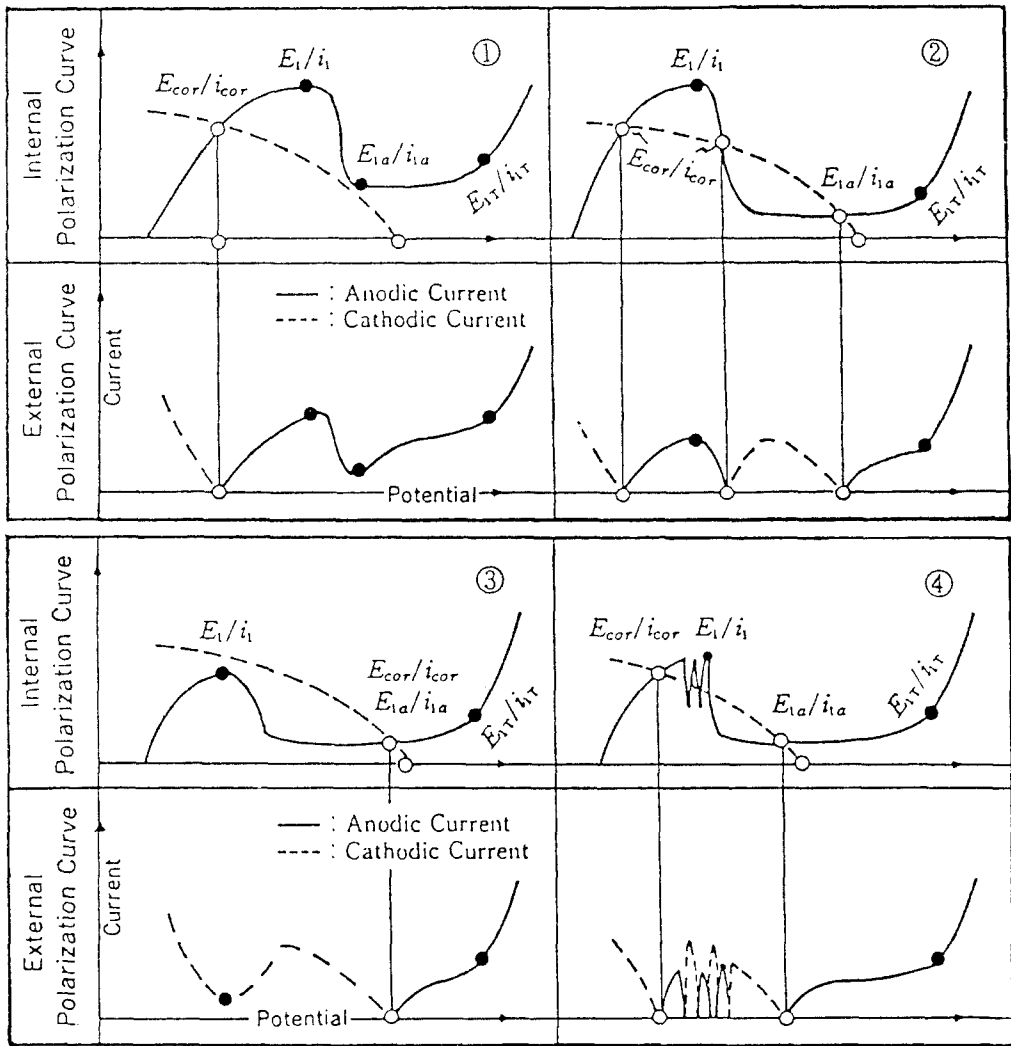


Fig. 2. Internal Polarization Curves and External Polarization Curves.

- ① : unstable passivity ②, ④ : quasi-stable passivity
 ③ : stable passivity

서 그 外部分極曲線이 어떻게 그려지고, 그들의 內部分極曲線上에 있는 E_{cor} , E_1 , E_{1a} , E_{1T} 등이 外部分極曲線에서는 어떠한 곳에 나타나는가를 보여 준다.^{45,46)} 이 그림에서 각 上圖는 內部分極曲線, 각 下圖는 外部分極曲線이고, 각 上下圖의 實線은 陽極分極曲線, 破線은 陰

極分極曲線이다. 또 ①은 不安定不動態, ②와 ④는 準安定不動態, ③은 安定不動態의 경우이고, 특히 ③의 경우는 自己不動態로 되나. 그 외의 경우는 陽分極시켜야만 不動態로 될 수 있으며, ①은 外部電流를 차단하면 不動態保持力이 없는 경우이다.

4. 測定結果와 考察

4.1 窒酸 溶液中의 金屬의 電氣防蝕圖

4.1.1 SUS 304L 스테인레스鋼의 경우
 Fig. 3은 대표적 濃度인 10%와 30%의 窒酸 溶液中에서 각각 實測한 SUS 304L鋼의 陰陽極의 動電位 外部分極曲線이고, 이 그림에서 (I)은 Fig. 2의 ①, (II)는 Fig. 2의 ③의 경우이라는 것을 알 수 있다. 또 Fig. 4는 이들의 分極曲線에서 구한 E_{cor}/i_{cor} (부식전위와 부식전류, 전 논문의 내용과 그림에 걸쳐서 이와 같은 형태로 표시했음), E_c/i_c , E_1/i_1 등을 窒酸 濃度에 대해서 圖示한 이 鋼의 電氣防蝕圖이다. 그러므로 이 防蝕圖에서 각각 E_1 線 以下는 腐蝕領域(窒化領域), E_1 線과 E_{IT} 線間은 不動態領域 그리고 E_{IT} 線 以上은 過不動態領域으로 됨을 알 수 있다.

Fig. 3과 4에 의하면 약 12% 濃度의 溶液을 경계로 해서 分極曲線이 (I)형태에서 (II)형태로 급변하며, 이 以下 濃度의 溶液中에서는

自然電位 E_{cor} 이 腐蝕領域에 있으나 그 以上 濃度의 溶液中에서는 이 電位가 不動態領域에 있다. 따라서 이 鋼은 약 12% 以上의 溶液에 浸漬하면 곧 自己不動態로 되고, E_{cor}/i_{cor} 점은 E_{1a}/i_{1a} 점과 중첩하게 된다. 그리고 E_{cor} 은 窒酸 溶液中에서 濃度의 증가에 따라 점차로 貴化되나 약 12% 濃度의 溶液을 경계로 해서 그 以下에서는 급변하고 그 以上에서는 완만하게 직선적으로 변한다. 그러나 貫通電位 E_{IT} 는 溶液의 濃度에 관계없이 약 950mV (SCE)로 거의 一定值를 유지한다. 또 陰極防蝕電位 E_c 와 不動態化電位 E_1 은 약 12% 以下의 溶液中에서 그 濃度의 증가에 따라 급증하고, 不動態電位 E_{1a} 는 全濃度 領域에서 완만하게 직선적으로 貴化하고 약 12% 以上의 溶液中에서는 E_{cor} 과 일치한다.

腐蝕電流 i_{cor} 은 窒酸 濃度의 증가에 따라서 약 12% 以下의 溶液에서는 감소하고 40% 以上에서는 증가하나 그 값은 60% 以下의 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

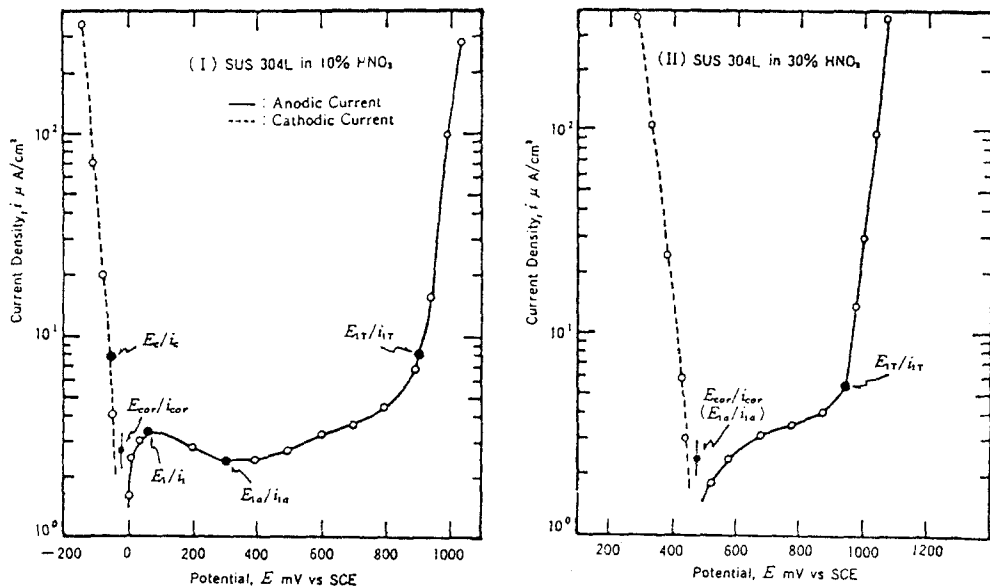


Fig. 3. Typical Potentiodynamic Polarization Curves of SUS 304L Stainless Steel in Nitric Acid Solutions.

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

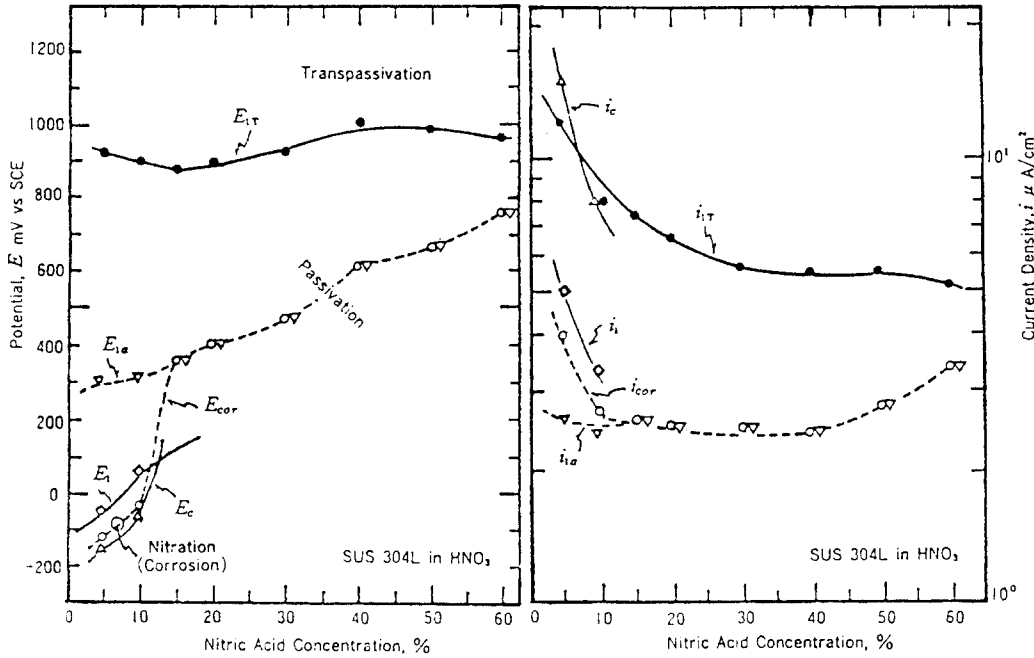


Fig. 4. Electrochemical Protection Diagram of SUS 304L Stainless Steel in Nitric Acid Solutions.

12% 以下 領域)에서도 i_{cor} 이 적은 것은 이 腐蝕 領域에서 溶解度가 아주 낮은 安定한 窒化物 이나 酸氧化物이 生成되기 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의 증가로 감소 하나 前者는 後者보다 적다. 또 不動態電流 i_{i_a} 는 40% 以上の 溶液中에서 약간씩 증가하 나 약 12% 以上の 溶液中에서는 i_{cor} 과 일치한 다.

따라서 60% 以下の 全窒酸 溶液中에서 SUS 304L鋼은 「高耐蝕性」이라고 평가⁴⁷⁾되므 로 無防蝕狀態로 사용하여도 좋으나, 특히 약 12% 以下の 溶液中에서는 陽極防蝕해서 사용 하면 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 불 가능할 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이 다. 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, 공통적으 로 약 12% 以下の 溶液中에서는 自然電位가 腐蝕 領域에 있으나 이 때 腐蝕電流가 아주 적 고, 그 以上の 溶液中에서는 自己不動態로 되 며, 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 1.5~3 μ A/cm²(0.0174~0.0348mm/y)의 범위라는 등 該 質에 상응하게 SUS 304L鋼보다 더 耐蝕性이 고, 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 316鋼도 60% 以下の 全窒酸

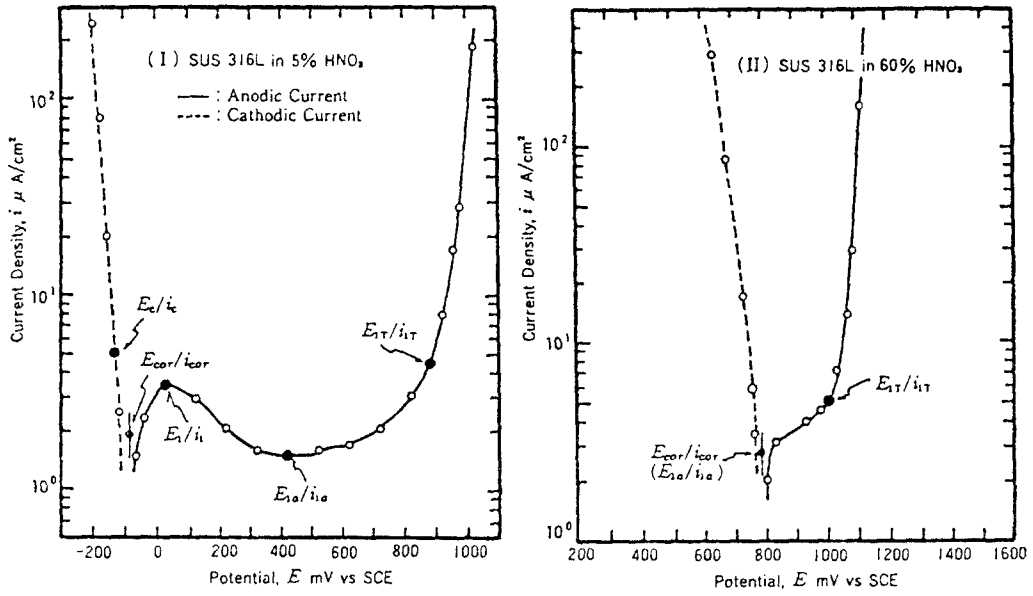


Fig. 5. Typical Potentiodynamic Polarization Curves of SUS 316L Stainless Steel in Nitric Acid Solutions.

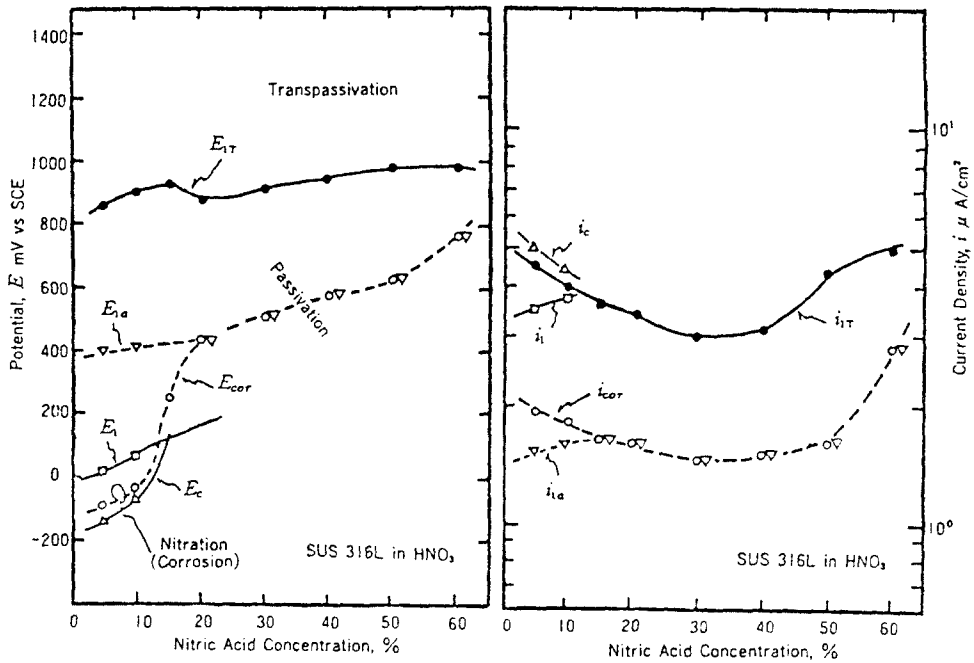


Fig. 6. Electrochemical Protection Diagram of SUS 316L Stainless Steel in Nitric Acid Solutions.

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 各 實測한 대표적인 SM 50鋼의 動電位 外部

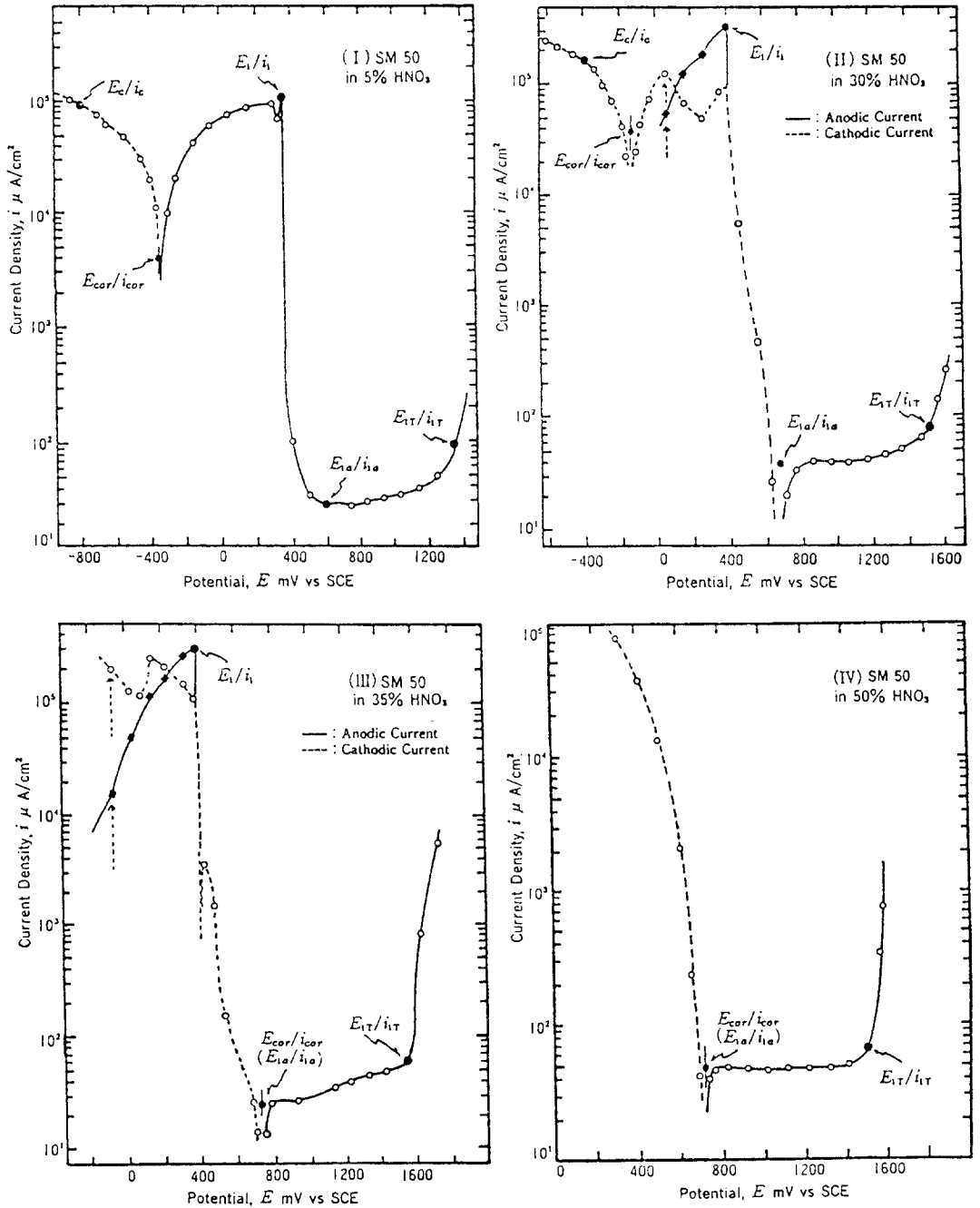


Fig. 7. Typical Potentiodynamic Polarization Curves of SM 50 High Tensile Strength Steel in Nitric Acid Solutions.

分極曲線들이고, 그 濃度の 증가에 따른 分極特性을 나타낸 것이다. 즉, 5% 溶液中에서는 Fig. 2의 ①과 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 ④와 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_c 의 山을 넘을 때 電流의 진동상태가 나타난다. 그러나 40% 以上の 溶

液中에서는 전형적인 Fig. 2의 ③형으로 된다.

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 高溶解性的인 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 自然浸漬狀態에서 自己不動態로 되고, 이 濃度 領域에서 i_{cor} 은 약 $40 \mu A/cm^2$ (0.464mm/y) 내외로서 「상당한 耐蝕性」으로 평가⁴⁷⁾된다.

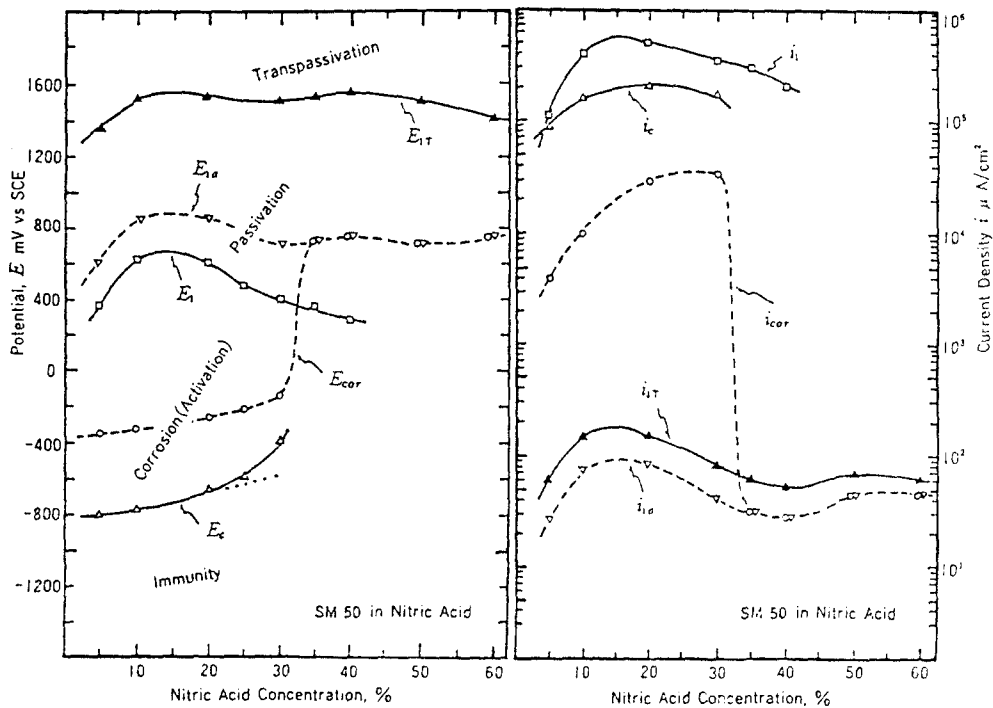


Fig. 8. Electrochemical Protection Diagram of SM 50 High Tensile Strength Steel in Nitric Acid Solutions.

또 Fig. 8의 E_c 線 (-800mV/SCE 내외)을 보면 약 20% 以下の 溶液中에서는 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e$ 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_1 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 사용한 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.

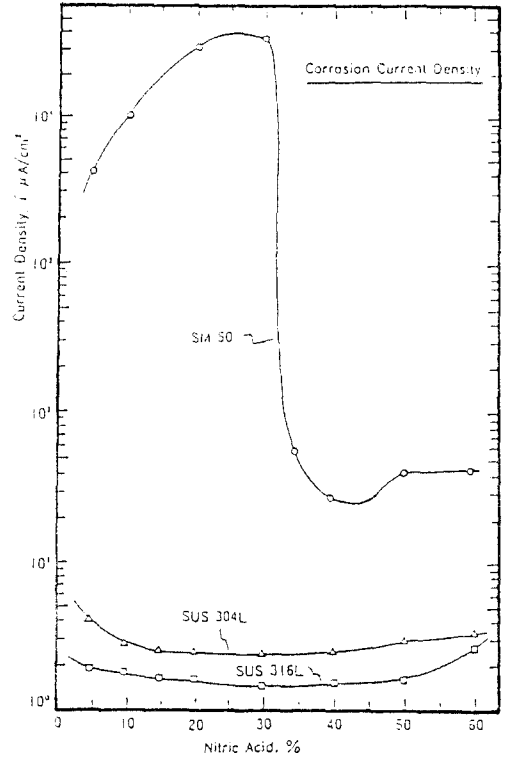


Fig. 9. Comparison of Corrosion Current Densities of Metals in Nitric Acid Solutions.

4·2 黃酸 溶液中的 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. 그러

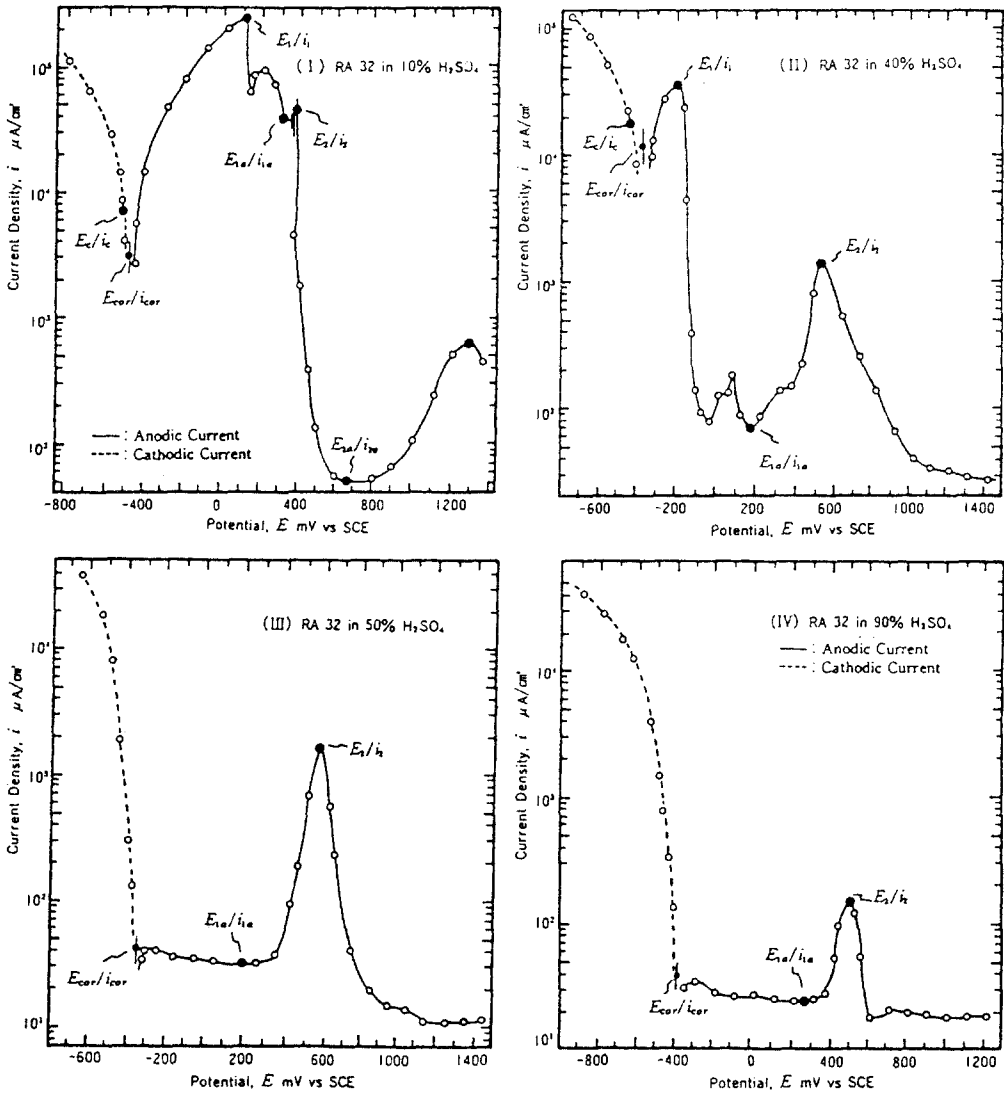


Fig. 10. Typical Potentiodynamic Polarization Curves of RA 32 High Tensile Strength Steel in Sulfuric Acid Solutions.

므로 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 黃酸溶液的 濃度가 증가됨에 따라 5% 溶液中의 -490mV(SCE) 에서 50% 溶液中의 -340mV 까지 점차로 貴化한 후에 그 以上の 高濃度 溶液中에서는 -360mV 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 $11 \times 10^3 \mu\text{A/cm}^2 (127\text{mm/y})$ 를 나타내지만, 50% 以上の 高濃度 溶液中에서는 自己不動態化되므로 $50 \mu\text{A/cm}^2 (0.58\text{mm/y})$ 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

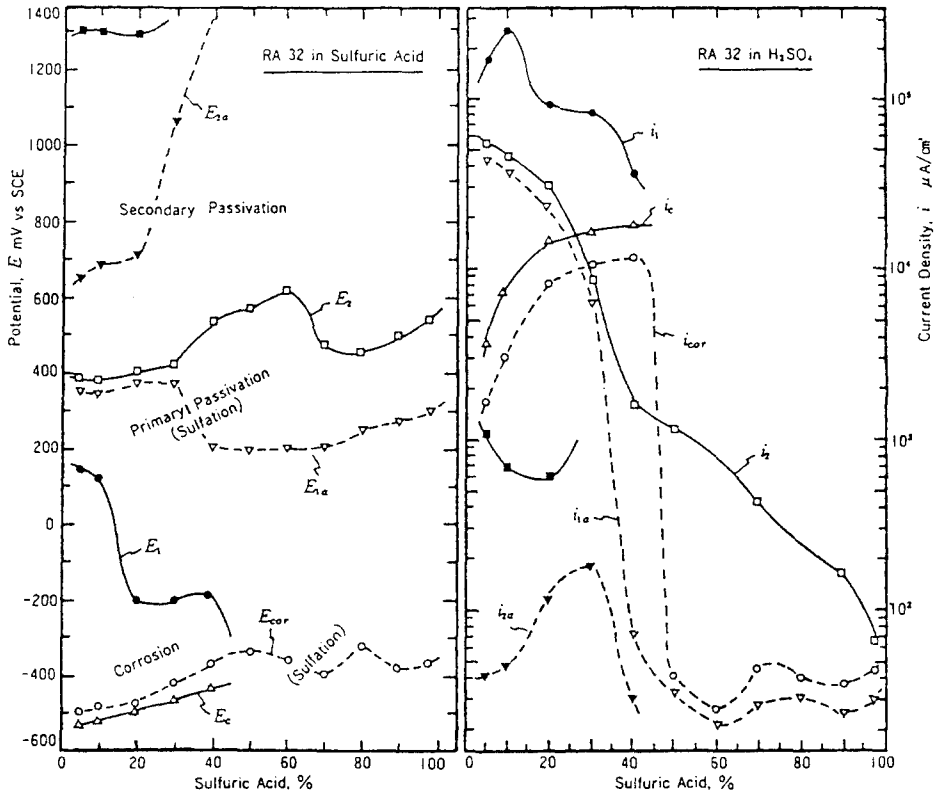


Fig. 11. Electrochemical Protection Diagram of RA 32 High Tensile Strength Steel in Sulfuric Acid Solutions.

下的 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 等の 염려 때문에 陽極防蝕이 유리할 것 이고, 이 경우에 있어서 2次 不動態를 계속 유 지한다고 하면 그 不動態電流(i_{2a})는 $180 \mu A/cm^2$ ($2.1mm/y$) 以下로 감소하게 될 것이다.

그러므로 이 鋼을 黃酸 溶液中에서 사용하고 자 한다면 약 45% 以下の 低濃度 溶液中에서 는 陽極防蝕함으로서 第2次 不動態를 유지하 여 야 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 같 이 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 되 는 안정한 경우이다.

Fig. 13은 Fig. 12의 分極曲線 등에서 구한 E_{cor}/i_{cor} E_c/i_c E_1/i_1 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_T 線間은 第2次 不動態領域, 그리고 E_T 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에서 는 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

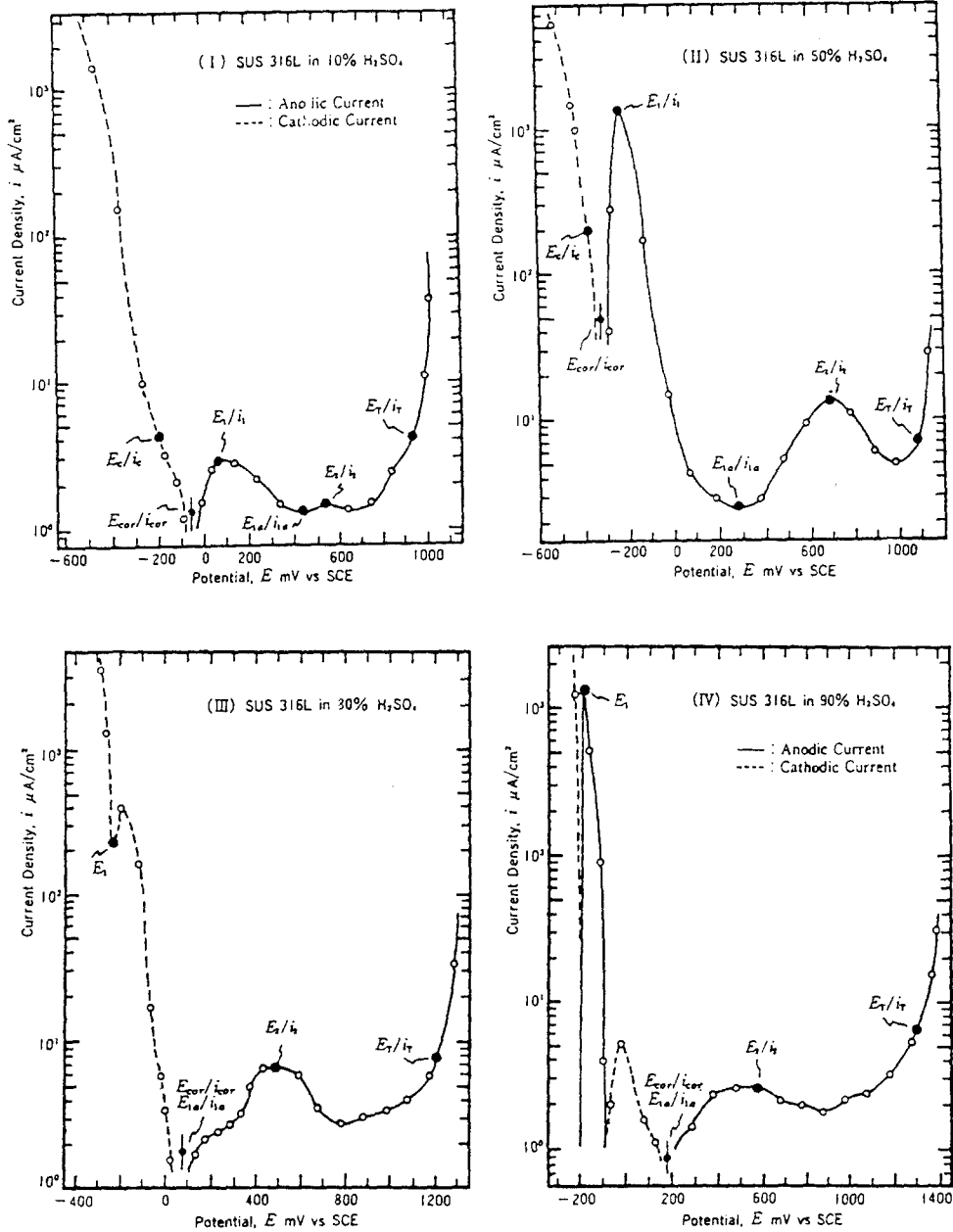


Fig. 12. Typical Potentiodynamic Polarization Curves of SUS 316L Stainless Steel in Sulfuric Acid Solutions.

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 mV(SCE)까지 상승하지만, 20~70% 濃度 범

위의 溶液中에서는 急卑化되어서 -300mV 內外로 거의 一定한 電位를 유지하고 있고, 70% 以上의 高濃度 溶液中에서는 다시 急貴化하여 98% 溶液中에서는 +320mV까지 올라간다.

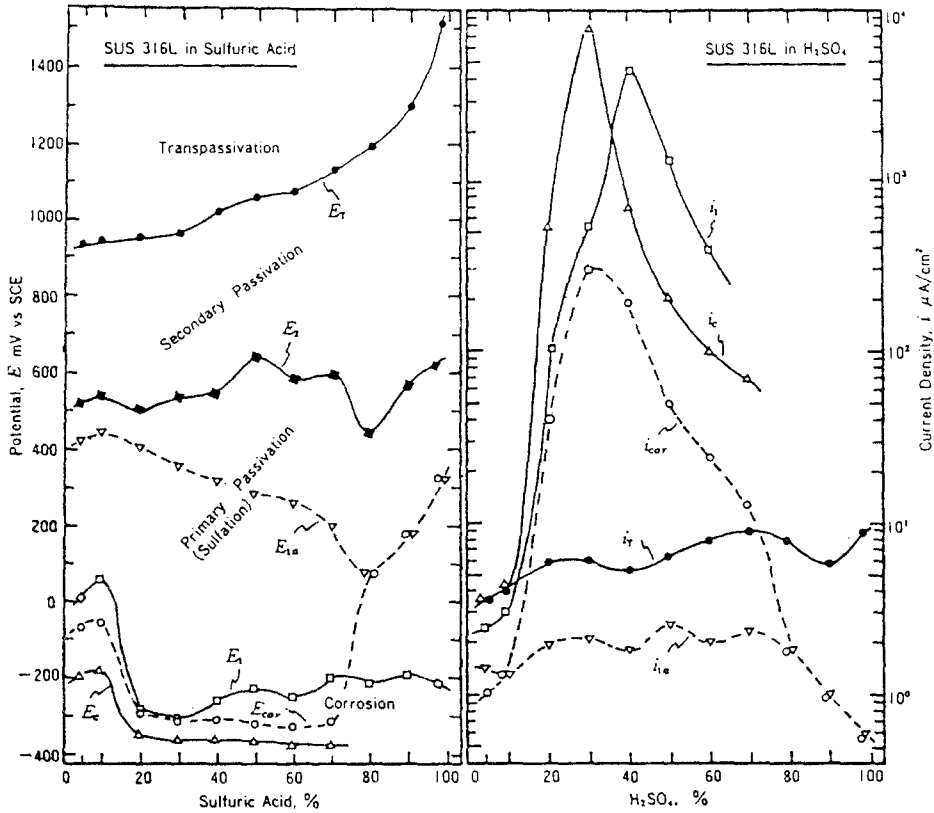


Fig. 13. Electrochemical Protection Diagram of SUS 316L Stainless Steel in Sulfuric Acid Solutions.

그리고 腐蝕電流線을 보면 i_{cor} 은 10% 濃度까지의 溶液中에서는 $1\mu A/cm^2$ (0.012mm/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 $300\mu A/cm^2$ (3.5mm/y)까지 상승하고 있고, 약 30% 以上の 高濃度 溶液中에서는 다시 急減하며, 80% 以上에서는 $2\mu A/cm^2$ 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 溶液中에서, i_a 는 약 40% 濃度の 溶液中에서 각각 최고값이 된다. 그러므로 약 30% 以上の 高濃度 溶液中에서는 i_a 이 i_c 보다 크나 i_a 가 상당히 적고 상대적으로 i_c 가 대단히 크기 때문에 陰極防蝕時의 水素脆化⁴⁸⁻⁵⁰ 등을 고려해 보면 10~70

% 濃度 범위의 溶液中에서는 陰極防蝕보다는 陽極防蝕이 유리할 것으로 생각된다. 그러므로 10% 以下와 75% 以上の 黃酸 溶液中에서 SUS 316L 스테인레스鋼은 無防蝕狀態로 사용 하여도 좋으나, 10~75% 濃度 범위의 黃酸 溶液中에서는 陽極防蝕해서 사용하는 것이 바람 직하다.

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 있

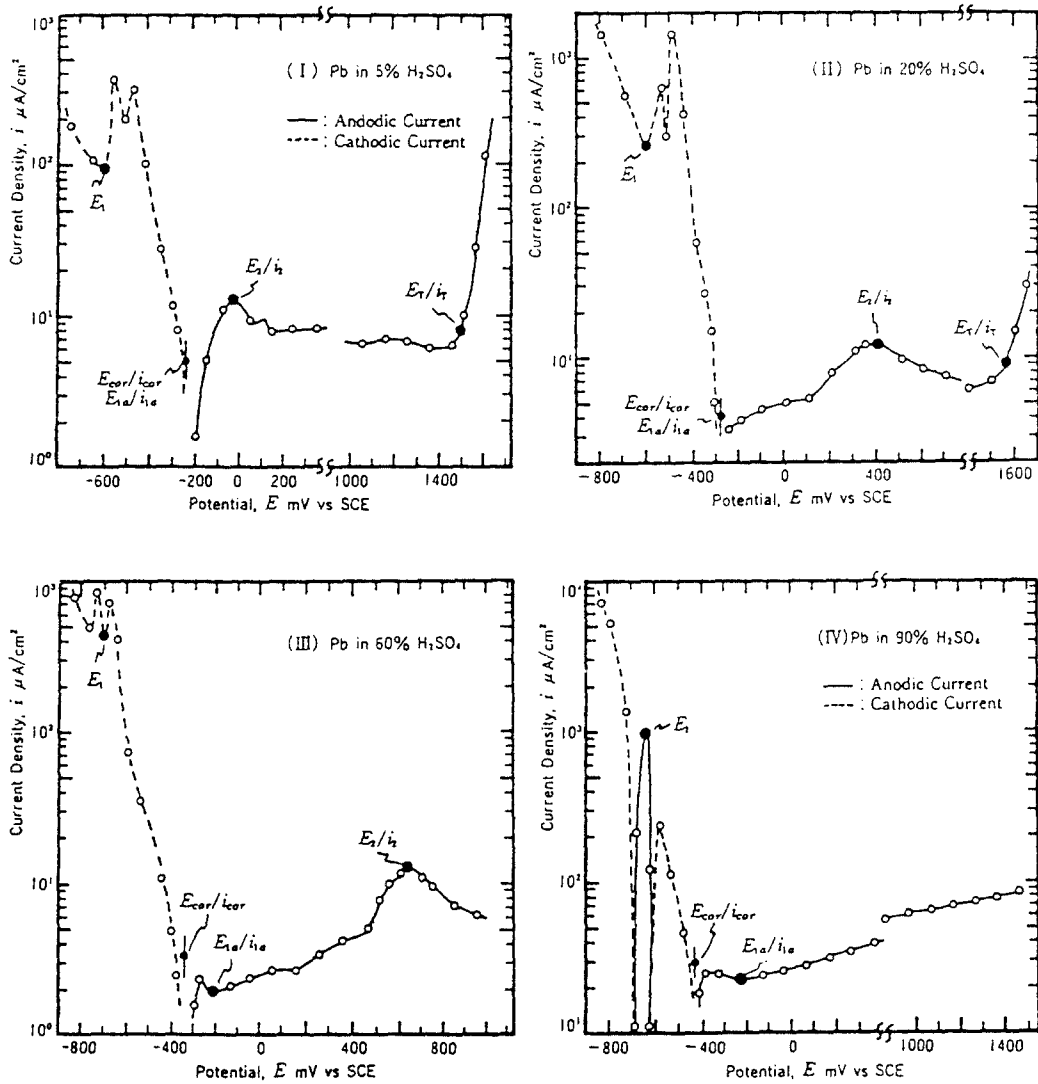


Fig. 14. Typical Potentiodynamic Polarization Curves of Lead in Sulfuric Acid Solutions.

다. 다시 말하면, 黃酸 溶液中의 鉛板은 그것들의 각 電位로 봐서 E_1 線에서는 $Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e$ 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^{51,52)}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_1 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

上的 溶液中에서 약간 변하나 그 중간 濃度の 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.

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

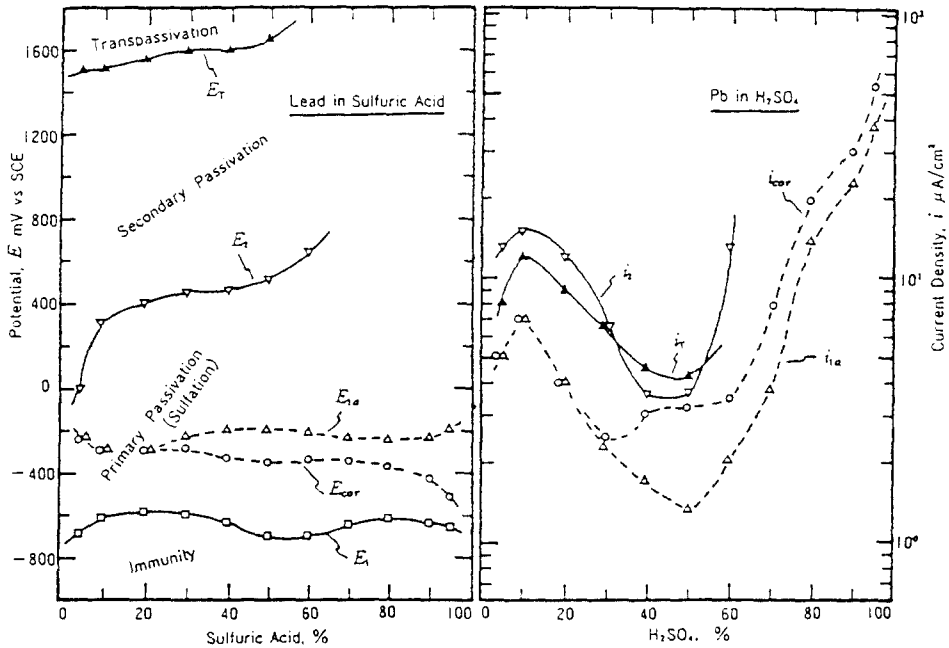


Fig. 15. Electrochemical Protection Diagram of Lead in Sulfuric Acid Solutions.

따라서 황산 溶液中の 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 $E_{i,a}$ 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.

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⁵³⁾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 비교한 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 경제적 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 SUS 316L 스

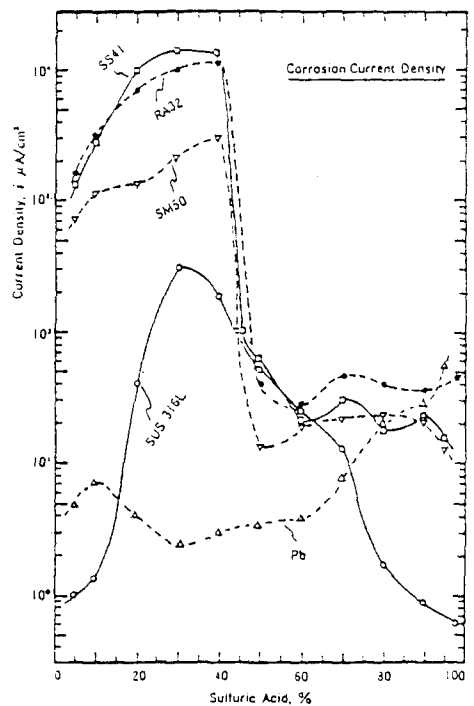


Fig. 16. Comparison of Corrosion Current Densities of Metals in Sulfuric Acid Solutions.

테인레스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% 以下の 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 경제적인 것이다. 왜냐 하면 不動態化電流과 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 外挿法, 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 研究에서 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의 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; アシヤ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. 佐佐木英次; 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, 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; クーロスタ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・菅野・石倉・宮崎; クーロスタッ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 of SB 46, in IN H₂SO₄ 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 海水中的 알루미눔과 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 海水中的의 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 H₂SO₄ Contaminatd with HCl and HNO₃, Corrosion Prvention & 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 HNO₃, 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 H₂SO₄ 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; Determaination of the Activites of H₂SO₄ and its Constituent Ions in Concentrated

- Sulfuric Acid Solutions, DENKI KAGAKU, Vol. 51, No. 3, pp. 302~309(1983).
32. 上出・菅原；H₂SO₄-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舉動, 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剤の影響, 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과 그 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. 梶野秀夫；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.Reinoehl・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, 제301조, 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, 防蝕技術, Vol. 24, pp. 641~649(1975).
49. 稻垣博己 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).