

<技術解説>

# $E_h$ -pH 평형도의 작성 및 이용

尹 勝 烈\*

## 1. 서 언

Pourbaix diagram 이라고 더 잘 알려져 있는  $E_h$ -pH 平衡圖는 마치 Fe-C 상태도가 강철의 열처리를 이해 하는데 큰 역할을 하는 것처럼 수용액내에서 부식문제를 이해하는 데 主要한 자료가 된다. 이 평형도는 금속 또는 비금속원소가 물과 평형을 이룰 때 형성할 가능성이 있는 반응생성물의 열역학적 안정범위를 표준수소전극에 대한 전극전위  $E_h$ 와 수용액의 pH의 함수로 나타낸 것으로서 Cebelcor (Center Belgian for the Study of Corrosion)의 Pourbaix 주관아래 광범위하게 조사되어 왔고 'Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions'<sup>1)</sup>에는 주기율표의 거의 모든 원소에 대한  $E_h$ -pH 평형도가 집약되어 있다.

Fe-C 상태도가 열처리문제에서 시간에 따르는 變化量과 같은 非平衡觀點에 해당하는 문제를 나타내지 못하는 것과 같이  $E_h$ -pH 평형도를 써서 금속의 부식속도와 같은 非平衡에 관한 문제를 취급할 수는 없지만 Pourbaix diagram 은 부식문제 연구자에게 간결하고 집약된 그림으로 금속이 수용액내에서 어떠한 부식반응을 일으킬 것인가를 열역학적 근거를 가지고 한 눈으로 要約해 준다. 그러나  $E_h$ -pH 평형도를 사용할 때는 몇가지 주의할 요하며 완전히 이해한 뒤에야만 그 이용이 가능할 것이다. 따라서 본 해설에서는 평형도의 작성 및 이용을 외국문헌<sup>1)~7)</sup>에서 발췌하여 먼저 Cu-H<sub>2</sub>O 시스템을 예로 하여 비교적 상세하게 평형도의 작성과정을 취급한 뒤 평형도의 일반적인 개념 및 그 이용을 약술하겠다.

## 2. 열역학적 고찰

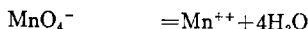
수용액 내에서 일어나는 금속의 부식반응은 용액의 수소이온농도 및 전극전위가 중요한 영향을 미친다. 따라서 수소이온(H<sup>+</sup>)과 전자(e)가 명백히 나타날 수 있는 반응식을 사용하는 것이 유익한데 이것은 아래 기술한 규칙으로 일반화 할 수 있다. 다음의 예는 산성용

액에서 과망간산이온(MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>)이 망간이온(Mn<sup>2+</sup>)으로 환원되는 반응이다.

① 먼저 두 물질을 '=' 표 양쪽에 각각 쓴다.



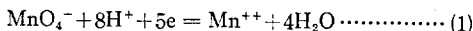
② 산소 원자 (O)는 물(H<sub>2</sub>O)로 balance 를 맞춘다.



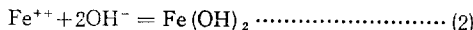
③ 수소 원자 (H)는 H<sup>+</sup>로 balance 를 맞춘다.



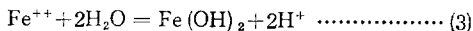
④ 전하는 전자 (e)로 balance 를 맞춘다.



위의 같이 산화된 상태의 물질(MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>)은 왼편에, 환원된 상태의 물질(Mn<sup>2+</sup>)은 오른편에 쓰므로서 언제나 전자의 위치가 '='표의 왼편에 오도록 한다. 이것은 소위 halfcell 반응의 유럽식 표기법에 따른 것이다. 수산화제일철(Fe(OH)<sub>2</sub>)의 침전 반응식은

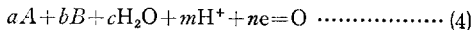


로 나타낼 수 있으나 위의 규칙을 사용하면



로 된다.

이렇게 하면 수용액내에서 어떤 물질 A가 다른 물질 B로 변하는 반응식을 쓸 때 생각하여야 할 것들은 A, B 이외에 H<sub>2</sub>O, H<sup>+</sup>, e 뿐이고 일반적인 반응식은 식(4)와 같은 형태를 갖게 된다.



식(4)에서 a, b, c, m 및 n은 반응에 참여하는 각 물질의 stoichiometric number를 나타내며 식(1)의 경우 각각 1, -1, -4, 8, 5가 되며 식(3)의 경우 1, -1, 2, -2, 0이 된다. 위의 규칙대로 쓰든 반응식을 식(4)와 같은 형태로 나타내면 반응의 열역학적 고찰로부터  $E_h$ 와 pH의 함수로 나타나는 식(4)의 평형조건을 얻을 수 있다.

### 평형조건

어떤 물질 i의 전기화학포텐셜(electrochemical pot-

\* 한양대학교 공과대학 재료공학과 교수

ential)  $\bar{\mu}_i$ 는 그 물질의 화학포텐셜 (chemical potential)  $\mu_i$  및 갈바니포텐셜 (Galvani potential)  $\phi_i$  로 나타낼 수 있고 식 (5) 와 같다.

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + zF\phi_i \dots\dots\dots (5)$$

여기에서  $z$ 는 물질의 전하,  $F$ 는 Faraday 상수로 23.06 kcal/mole-volt 이다. 금속원자, 물분자등 전하를 띄지 않은 중성물질인 경우에는 물질의 전기화학포텐셜은 화학포텐셜과 같게 된다. 따라서 화학반응도 전기화학반응의 특수한 예라고 생각할 수 있다. 반응이 평형에 도달했을 때 반응의 전기화학포텐셜 변화는 0 이 된다. 예를 들어 식 (1)이 평형에 이르면 반응식 왼편에 있는 물질들의 전기화학포텐셜의 총화는 반응식의 오른편에 있는 물질들의 전기화학포텐셜의 총화와 같아야 한다. 일반식 (4)에서는 평형에 도달하면 왼편에 쓰여진 물질들의 전기화학포텐셜의 총화는 0 이 된다.

$$\sum \bar{\mu}_i = 0 \dots\dots\dots (6)$$

전기화학반응은 거의 대부분 금속 또는 비금속 전극과 용액의 계면에서 일어나며 前者가 전자(e)의 공급원이 된다. 그리고 전극전위는 엄밀한 의미에서 전극 내부의 갈바니포텐셜  $\phi_M$  과 용액내부의 갈바니포텐셜  $\phi_S$ 의 차이이다. 관계에 의하여 전극과 용액의 계면에서 전위차  $\Delta\phi$ 는  $\phi_M$ 에서  $\phi_S$ 를 뺀 것이므로

$$\Delta\phi = \phi_M - \phi_S \dots\dots\dots (7)$$

이 된다.

單전극만으로는 위와같은 전극전위차의 측정이 불가능하다고 알려져 있으며 항상 전극전위차가 일정한 reference electrode의 값  $\Delta\phi_{ref}$ 에 대하여 상대값을 취한다. 이 값을  $E$ 라 하면

$$E = \Delta\phi - \Delta\phi_{ref} \dots\dots\dots (8)$$

이다. 표준수소전극의 전극전위차  $\Delta\phi_{H^+/H_2(1atm)}$ 는 관계에 의하여 0이며 따라서 표준수소전극에 대한 전극전위의 값  $E_h$ 는 식 (8)에서  $\Delta\phi$ 가 된다.

식 (4)에 나타난 각 물질에 대하여 식 (5)를 적용시키면 아래와 같다.

$$a\bar{\mu}_A = a(\mu_A + z_A F\phi_S) \dots\dots\dots (9)$$

$$b\bar{\mu}_B = b(\mu_B + z_B F\phi_S) \dots\dots\dots (10)$$

$$c\bar{\mu}_{H_2O} = c\mu_{H_2O} \dots\dots\dots (11)$$

$$m\bar{\mu}_{H^+} = m(\mu_{H^+} + F\phi_S) \dots\dots\dots (12)$$

$$n\bar{\mu}_e = n(\mu_e - F\phi_M) \dots\dots\dots (13)$$

그런데 反應系는 전기적으로 중성이 되어야 하므로 식

(4)의 전하의 balance는 0이 된다.

$$az_A + bz_B + m - n = 0 \dots\dots\dots (14)$$

식 (9)부터 (13)까지를 평형조건 식 (6)에 대입하고 식 (14)를 적용하면 식 (15)를 얻고 식 (7) 및 (8)에 의하여

$$a\mu_A + b\mu_B + c\mu_{H_2O} + m\mu_{H^+} + n\mu_e + nF(\phi_S - \phi_M) = 0 \dots (15)$$

여  $(\phi_S - \phi_M)$  값을  $E_h$ 로 나타내면 식 (16)이 된다.

$$a\mu_A + b\mu_B + c\mu_{H_2O} + m\mu_{H^+} + n\mu_e - nFE_h = 0 \dots (16)$$

어떤 물질  $i$ 의 화학포텐셜  $\mu_i$ 는 그 물질의 activity  $a_i$ 와 다음 관계가 있다.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \dots\dots\dots (17)$$

$\mu_i^0$ 는 어떤 물질  $i$ 가 표준상태 ( $a_i=1$ )에 있을 때의 화학포텐셜의 값이고  $R$ 는 기체상수,  $T$ 는 절대온도이다. 식 (17)을 (16)에 대입하고 정리하면 식 (18)이 된다. 이때  $\mu_e^0$  및  $\mu_{H^+}^0$ 는 관계에 의하여 0으로 취하고, 또 전자  $e$ 는 언제나 표준상태에 있다고 볼 수 있으므로  $a_e=1$ , 또 수용액내에 부식반응처럼 비교적 묽은 용액을 취급할 때 물은 거의 그의 표준상태에 있다고 볼 수 있으므로  $a_{H_2O}=1$ 로 취하였다.

$$E_h = -\frac{1}{nF} (a\mu_A^0 + b\mu_B^0 + c\mu_{H_2O}^0) + \frac{RT}{nF} \ln a_A^a a_B^b a_{H^+}^m \dots\dots\dots (18)$$

이제 식 (18)의 오른편 첫항을 표준상태에서의 halfcell electrode의 전극전위  $E_h^0$ 라 하고  $pH = -\log a_{H^+}$ 의 관계를 써서 식 (18)을 정리하면 아래와 같다.

$$E_h^0 = -\frac{1}{nF} (a\mu_A^0 + b\mu_B^0 + c\mu_{H_2O}^0) \dots\dots\dots (19)$$

$$E_h = E_h^0 + \frac{2,303RT}{nF} \log a_A^a a_B^b - \frac{m}{n} \frac{2,303RT}{F} pH \dots\dots\dots (20)$$

25°C에서 식 (20)은 식 (21)로 되고 따라서 식 (4)의 평형조건은 지금까지 과정에 의하여 activity 및  $E_h$ 와 pH로 나타낼 수 있다.

$$E_h = E_h^0 + \frac{0.0591}{n} \log a_A^a a_B^b - \frac{m}{n} 0.0591 pH \dots (21)$$

전자의授受가 없는  $n=0$ 과 같은 특수한 경우(화학반응인 경우)에는 식 (15) 및 (17)로부터 식 (22)가 되며

$$a\mu_A^0 + b\mu_B^0 + c\mu_{H_2O}^0 = -2,303RT \log a_A^a a_B^b a_{H^+}^m \dots (22)$$

수소이온의 activity 를 pH로 바꾸고 25°C에서의 T의 값 298°K, R= 1.987×10<sup>-3</sup> kcal/mole°K를 취하면 식 (23)으로 된다.

$$pH = \frac{1}{1.363m} (a\mu_A^0 + b\mu_B^0 + c\mu_{H_2O}^0 + 1.363 \log a_A^b a_B^b) \dots\dots\dots (23)$$

앞으로 취급할 묶은 용액 및 抵壓에서 activity는 농도 및 가스분압과 거의 같으므로 앞으로는 식 (21)과 (23)을 적용하는데 다른 言及없이 activity 대신 농도함과 가스분압을 사용한다.

3. E<sub>h</sub>-pH 평형도의 작성

식 (21)로 나타난 E<sub>h</sub>는 여러가지 요소의 함수로 되어 있으므로 一見에 圖示하기 어려운듯 하지만 E<sub>h</sub><sup>0</sup>의 값은 열역학 함수의 表에서 쉽게 계산되고, 또 activity 항 a<sub>A</sub><sup>a</sup>a<sub>B</sub><sup>b</sup>의 값을 임의의 값으로 고정시킨다면 E<sub>h</sub>는 pH의 함수만이 되며 E<sub>h</sub>-pH의 二次元圖를 작성할 수 있다.

식 (4)에 나타난 계수에 따라서 식 (21)은 다음 세 가지 특수한 경우로 대별할 수 있다.

(i) m과 n이 모두 0이 아닐 때, E<sub>h</sub>를 pH의 함수로 도시하면 -0.0591m/n의 기울기를 가진 직선으로 나타난다.

(ii) m=0; n≠0인 때, pH축에 수평한 직선이며 pH에 무관한 전극반응을 나타낸다.

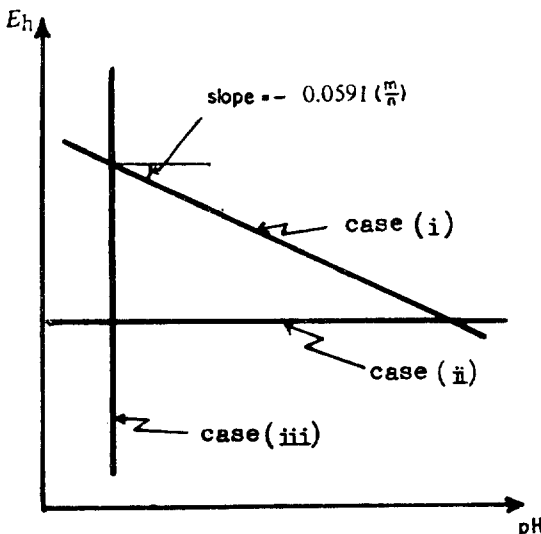


Fig. 1. Schematic plot of equation (21) depending on the magnitude and the sign of m and n.

(iii) m≠0; n=0인 때, E<sub>h</sub>축에 수평한 직선이며 식 (23)으로 나타나는 전극전위에 무관한 반응을 나타낸다.

위의 세 경우는 Fig. 1에 나타냈다.

물의 안정 범위

E<sub>h</sub>-pH 평형도에서 취급하는 반응들은 모두 수용액 내에서 일어나는 것이므로 먼저 물의 열역학적 안정 범위를 E<sub>h</sub>-pH 평형도에 나타낸다.

수용액의 안정 범위는 물의 산화 반응,



및 수소이온의 환원 반응,



로 한계를 지을 수 있다.

식 (24)와 식 (4)를 비교하면 a=1, A=O<sub>2</sub>, b=-2, B=H<sub>2</sub>O, c=0, m=4, n=4이므로 식 (19) 및 식 (21)에서

$$E_h^0 = \frac{\mu_{O_2} - 2\mu_{H_2O}}{4} = \frac{0 - 2(-56.69)}{4} = 1.229$$

$$E_h = 1.229 + \frac{0.0591}{4} \log P_{O_2} - 0.0591pH \dots\dots (26)$$

가 되고 산소가스의 분압, P<sub>O<sub>2</sub></sub>에 따라 E<sub>h</sub>의 값이 달라진다. P<sub>O<sub>2</sub></sub>=1atm인때 식 (26)은 식 (27)로 된다.

$$E_h = 1.229 - 0.0591pH \dots\dots\dots (27)$$

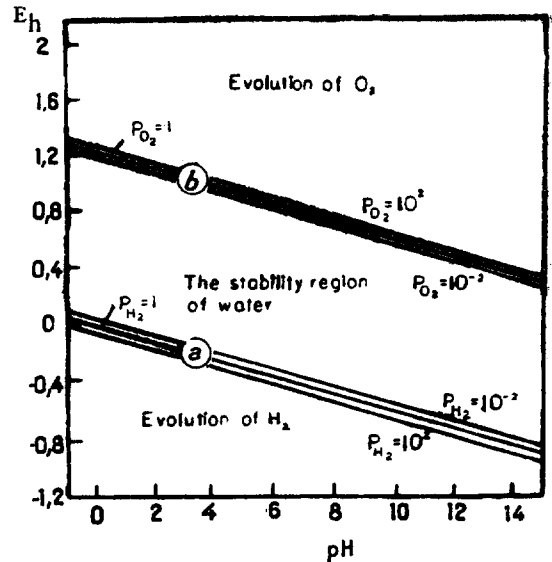


Fig. 2. The stability region of water shown in E<sub>h</sub>-pH diagram at 25°C

마찬가지로 식 (25)에서 수소가스 분압이 1atm 인 때 식 (28)이 된다.

$$E_h = -0.0591 \text{ pH} \dots\dots\dots (28)$$

Fig. 2에는 기체 분압의 영향도 고려하여 식 (27)과 (28)을 直線群 ㉑와 ㉒로 나타내었다. 직선 a의 아래 부분의  $E_h$ , pH, 가스분압 조건에서는 물은 불안정하여 수소이온이 수소가스로 환원되면서 분해되고, 직선 b의 위 부분의  $E_h$ , pH, 가스분압조건에서는  $O_2$ 를 발생하면서 분해되므로, 따라서 두 직선 ㉑, ㉒사이의 영역은 수용액의 열역학적 안정 범위를 나타내나 실제로는 안정 영역이 Fig. 2에 비하여 상당히 넓은데 이는 위의 산화 및 환원 반응이 평형에 도달하는 반응속도가 느리기 때문이다.

앞으로는 평형도에 常壓(기체분압 1atm)만을 고려하여 a, b로 나타내겠다.

**Cu-H<sub>2</sub>O 系**

$E_h$ -pH 평형도의 작성과정을 설명하는데는 Cu-H<sub>2</sub>O 系를 선택하는 것이 편리하다. 이 系에서는 평형도의 흥미있는 점을 많이 나타낼 수 있는 이점이 있고 또 비교적 간단하다. 일단 Cu-H<sub>2</sub>O 系의 작성과정을 알고 나면 좀 더 복잡한 금속-H<sub>2</sub>O 系도 이해 할 수 있다.

Table 1에는 Cu-H<sub>2</sub>O 系에 관련된 물질들의 표준 화학포텐셜의 값  $\mu^0$ 를 뒀다. 여기에 나타나듯이 수용액내의 구리이온들은  $Cu^+$ ,  $Cu^{++}$ ,  $HCuO_2^-$ ,  $CuO_2^{--}$  들인데 앞에 두이온들은 산성용액에서 안정하고 뒤의 두

**Table 1.** Thermodynamic Data of the Substances involved in Cu-H<sub>2</sub>O system at 25°C<sup>1)</sup>

Substances	Oxidation Number	$\mu^0$ (Kcal)	Name, Colour, Crystalline System
Cu (s)	0	0	copper, red, cubic
Cu <sub>2</sub> O (s)	1	-34.98	cuprous oxide, red, cubic
Cu(OH) <sub>2</sub> (s)	2	-85.30**	cupric hydroxide, light blue
Cu <sup>+</sup> (aq)	1	11.857*	cuprous ion, colourless
Cu <sup>++</sup> (aq)	2	15.53	cupric ion, light blue
HCuO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (aq)	2	-61.42	Bicuprite ion, blue
CuO <sub>2</sub> <sup>--</sup> (aq)	2	-43.50	cuprite ion, blue

\* Calculated from Fenwick's constant<sup>8)</sup> and  $\mu^0$  of Cu<sup>++</sup> following Latimer's suggestion<sup>9)</sup>.

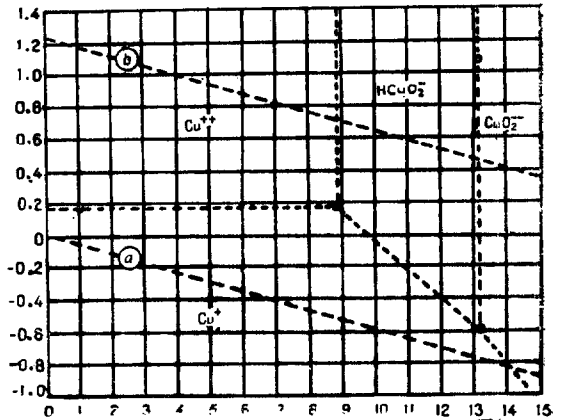
\*\* A value chosen from 'Oxidation Potentials'<sup>9)</sup>

이온들은 염기성용액에서 안정하다.

二價구리의 산화물로서는 CuO 대신 Cu(OH)<sub>2</sub>를 택했는데 이는 수산화제이구리가 산화제이구리보다 약간 불안정한 화합물이나 수용액 내에서 CuO로의 부식속도는 Cu(OH)<sub>2</sub>로의 부식속도보다 느려서 실제 부식 생성물은 Cu(OH)<sub>2</sub>이기 때문이다.

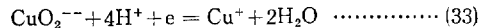
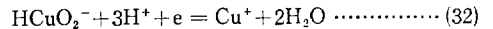
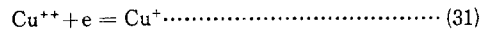
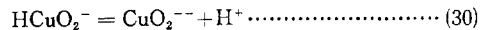
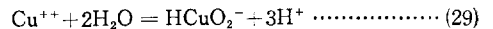
$E_h$ 와 pH가 정하는 조건에서 어떤 이온이 다른 이온보다 지배적으로 존재할 수 있는 범위는 Fig. 3과 같다.

Fig. 3은 식 (29)~(33)으로 나타낸 이온간의 평



**Fig. 3.** Limit of the domains of relative predominance of the dissolved substances.

형반응식을 식 (21)과 (23)을 사용하여 식 (34)~(38)로 나타내어진 평형조건을 계산한 뒤 얻은 것이나.



$$\log \frac{[HCuO_2^-]}{[Cu^{++}]} = -26.72 - 3 \text{ pH} \dots\dots\dots (34)$$

$$\log \frac{[CuO_2^{--}]}{[HCuO_2^-]} = -13.15 + \text{pH} \dots\dots\dots (35)$$

$$E_h = 0.159 + 0.0591 \log \frac{[Cu^{++}]}{[Cu^+]} \dots\dots\dots (36)$$

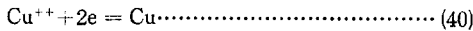
$$E_h = 1.731 - 0.1773 \text{ pH} + 0.0591 \log \frac{[HCuO_2^-]}{[Cu^+]} \dots\dots\dots (37)$$

$$E_h = 2.512 - 0.2364 \text{ pH} + 0.0591 \log \frac{[CuO_2^{--}]}{[Cu^+]} \dots\dots\dots (38)$$

Cu<sup>+</sup>와 HCuO<sub>2</sub>의 지배적 존재범위를 경계짓는 한계는 [Cu<sup>+</sup>] = [HCuO<sub>2</sub><sup>-</sup>] 일때 이고 식 (34)에서 pH=8.91이다. 마찬가지로 식 (35)~(38)에 대하여 위와같이 생각하면 HCuO<sub>2</sub><sup>-</sup>/CuO<sub>2</sub><sup>2-</sup> 경계선은 pH=13.15에서, Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup> 경계선은 E<sub>k</sub>=0.159에서, Cu<sup>+</sup>/HCuO<sub>2</sub><sup>-</sup>는 E<sub>k</sub>=1.731-0.1773 pH에서 Cu<sup>+</sup>/CuO<sub>2</sub><sup>2-</sup>는 E<sub>k</sub>=2.512-0.2364 pH에서 각각 존재하며, Fig. 3에 점선으로 나타낸 바와 같다. E<sub>k</sub>=0.159 volt, pH=8.91에서는 세직선이 만나게 되고 同量の Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> 및 HCuO<sub>2</sub><sup>-</sup>가 공존하는 조건이 되며, E<sub>k</sub>=-0.600, pH=13.15인 점에서는 동량의 Cu<sup>+</sup>, HCuO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CuO<sub>2</sub><sup>2-</sup>가 공존한다. 이제 완전한 평형도의 작성에 앞서 한가지 지적할것은 평형도에서 취급하는 금속 및 물은 순수한 상태의 것, 즉 금속은 합금원소와 같은 불순물이 전혀 들어있지 않은 것으로, 물도 염소이온을 포함하고 있는 바닷물과 같이 실제 부식매질이 아니며 또 금속이온과 착이온을 형성하는 물질도 전혀 포함하고 있지 않은 것으로 생각한다.

산성용액내에서의 반응들

구리의 용해반응은 식 (39)와 (40)으로 나타낼 수 있다.

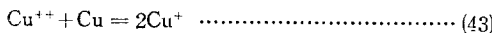


여기에 식 (21)의 평형조건을 적용하면 각각 식 (41) 및 (42)로 나타낸다.

$$E_k = 0.485 + 0.0591 \log [\text{Cu}^+] \dots\dots\dots (41)$$

$$E_k = 0.337 + 0.0295 \log [\text{Cu}^{++}] \dots\dots\dots (42)$$

용해된 구리이온들이 금속구리와 접촉해 있을 때 평형반응은 식 (39) 및 (40)에서



이고 반응의 평형정수 K는 Fenwick<sup>8)</sup>에 의하면 25°C에서 K=10<sup>-6</sup>이다.

$$K = \frac{[\text{Cu}^+]^2}{[\text{Cu}^{++}]} = 10^{-6} \text{ (25°C에서)} \dots\dots\dots (44)$$

식 (44)에 의하면 [Cu<sup>+</sup>]가 10<sup>-6</sup> mole/l 일때 [Cu<sup>2+</sup>]도 10<sup>-6</sup> mole/l이며 용해된 구리 이온의 총량은 2×10<sup>-6</sup> mole/l가 된다. 실제로 용해된 구리이온의 총량이 2K 값보다 적을 때는 Cu<sup>+</sup>가 더 많이 존재하고 2K 값 이상일 때에는 Cu<sup>2+</sup>가 지배적이어서 용해된 구리이온의 농도가 10<sup>-4</sup> mole/l 이상이면 Cu<sup>2+</sup>는 거의 90% 이상

이다.

어떤 E<sub>k</sub> 값에서 계가 평형에 있을 때, Cu<sup>+</sup> 및 Cu<sup>2+</sup>의 양은 식 (41) 및 (42)에서 구할 수 있고, [Cu<sup>+</sup>]와 [Cu<sup>2+</sup>]의 비는 식 (36)으로 결정된다.

이제 평형상태에서 용해된 구리이온들의 총량이 10<sup>-6</sup> mole/l인 농도를 한계농도로 정의하여 E<sub>k</sub>와 pH가 정하는 조건에서 Table 1에 나타난 각 물질이 E<sub>k</sub>-pH 평형도에 존재하는 범위를 고찰해 보면 아래와 같다.

구리이온량이 위의 한계농도에 있을 때 [Cu<sup>+</sup>] 및 [Cu<sup>2+</sup>]의 값은 식 (44)를 사용하여 계산할 수 있다.

이렇게 하여 얻은 [Cu<sup>2+</sup>]=0.382×10<sup>-6</sup> mole/l의 값을 식 (42)에 적용하면,

$$E_k = 0.148 \text{ volt} \dots\dots\dots (45)$$

가 되며 Fig. 4에 Cu<sup>2+</sup> 영역과 Cu 영역을 區分하는 직선으로 圖示되었다.

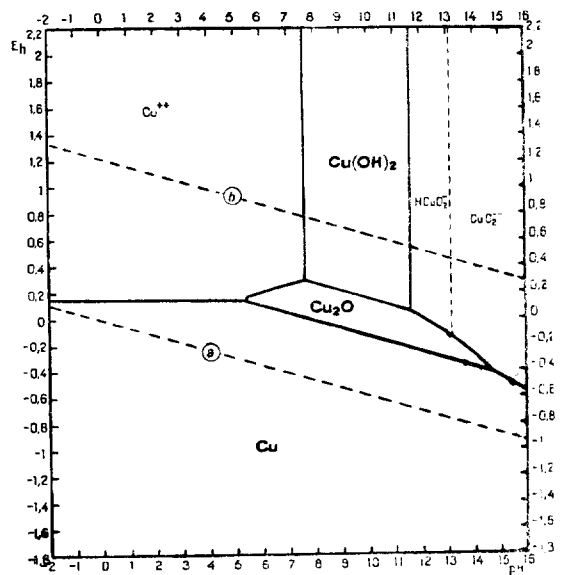
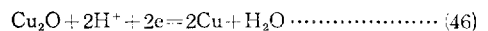


Fig. 4. E<sub>k</sub>-pH equilibrium diagram for the system Cu-H<sub>2</sub>O at 25°C with total dissolve copper 10<sup>-6</sup> mole/l.

E<sub>k</sub>가 0.148보다 큰 값을 갖게 되면 구리는 구리이온들의 총화가 한계농도 이상으로 부식될 가능성이 있으며, E<sub>k</sub>가 보다 작은 값을 가질 때에는 한계농도보다 적은 구리이온들이 평형상태에서 수용액내에 존재하게 된다.

구리가 산화제일구리 (Cu<sub>2</sub>O)로 부식되는 반응은



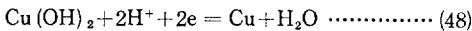
가 되고 식 (21)에 따라

$$E_k = 0.471 - 0.0591 \text{ pH} \dots\dots\dots (47)$$

이며 Fig. 4에 Cu<sub>2</sub>O 영역과 Cu 영역을 區分하는 직선으로 나타났다.

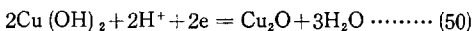
식 (45)와 식 (47)의 두 직선은 pH=5.47에서 만나게 된다. 그런데 지금까지 halfcell electrode의 방정식과 並記한 E<sub>k</sub>의 값은 환원전극전위를 나타내므로 어떤 반응식의 E<sub>k</sub> 값이 다른 반응식의 값보다 크면 전자의 반응은 후자보다 더욱 더 환원될 가능성이 많으므로 후자의 반응에 의한 생성물이 열역학적으로 안정된 상태를 갖는다. 위의 사실은 E<sub>k</sub>-PH 평형도를 작성하는데 언제나 적용되는 것이다. 따라서 식 (45)는 pH가 5.47보다 클 때 식(47)에 비하여 정의 될 수 없으며 마찬가지로 식 (47)은 pH가 5.47보다 작을 때 식 (45)에 비하여 정의될 수 없으므로 Fig. 4에 나타난 모양을 갖게 된다.

비슷한 방법으로 구리가 Cu(OH)<sub>2</sub>로 부식되는 과정에 대하여는



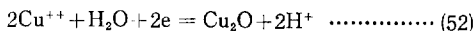
$$E_k = 0.609 - 0.0591\text{pH} \dots\dots\dots (49)$$

이다. 식 (47)과 식 (49)를 비교하여 볼 때 식 (49)로 나타난 E<sub>k</sub>는 식 (47)의 값보다 전 pH 범위에서 항상 크기 때문에 위에 말한 이유에 의하여 식(47)로 나타난 Cu<sub>2</sub>O/Cu의 반응이 식 (29)로 나타난 Cu(OH)<sub>2</sub>/Cu의 반응보다 열역학적 전지에서 우선적이며 Cu(OH)<sub>2</sub>는 CuO가 일단 형성된 후 이차적으로 Cu(OH)<sub>2</sub>로 됨을 알 수 있겠다. 이 반응식 및 E<sub>k</sub>는 아래와 같으며 식(51)은 Cu(OH)<sub>2</sub> 영역과 Cu<sub>2</sub>O 영역을 구분하는 직선이 된다.



$$E_k = 0.747 - 0.0591 \text{ pH} \dots\dots\dots (51)$$

산화제일구리가 용해하는 반응에 대하여는 식 (52)와 (53)이 적용되며 [Cu<sup>++</sup>]의 값이 일정할 때 pH가 증가함에 따라 E<sub>k</sub>도 증가한다. E<sub>k</sub>의 값에 따라 식(36)

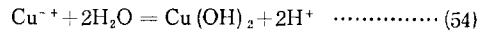


$$E_k = 0.203 + 0.0591\text{pH} + 0.0591 \log[\text{Cu}^{++}] \dots\dots\dots (53)$$

에 나타난 [Cu<sup>++</sup>]/[Cu<sup>+</sup>]의 비가 결정되고, 앞서 말한 한계농도가 10<sup>-6</sup> mole/l 이므로 E<sub>k</sub>에 따르는 [Cu<sup>++</sup>]가 결정되고, 다음에 식 (53)에서 E<sub>k</sub>가 결정된다. 이렇게하여 한계농도에서 每 E<sub>k</sub>에 대한 pH를 결정한 것은 Fig. 4에 Cu<sub>2</sub>O 영역과 Cu<sup>++</sup> 영역을 구분하는 직

선으로 나타난다. 비교적 높은 E<sub>k</sub> 값에서는 식 (36)에 따라 용해된 이온의 대부분이 Cu<sup>++</sup>이므로 [Cu<sup>++</sup>]≈10<sup>-6</sup> mole/l 이고 E<sub>k</sub>는 거의 pH의 일차함수이나 E<sub>k</sub>=0.159 volt 근처에서는 [Cu<sup>++</sup>]/[Cu<sup>+</sup>]비가 거의 1이므로 [Cu<sup>++</sup>]가 10<sup>-6</sup> mole/l 보다 작게 되고 Fig. 4에 나타나듯이 굴곡진 곡선이 되며, 결국 한점에서 식 (45) 및 (47)로 나타낸 직선과 만나게 된다.

산성영역에서 각 물질의 안정영역을 구분하는 과정을 완성하려면 수산화제이구리의 용해반응인



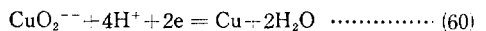
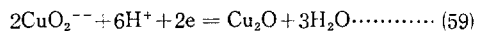
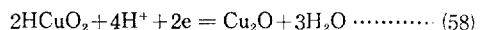
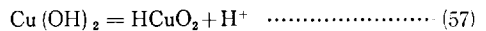
를 생각해야 하며 식 (23)에 따라

$$\log [\text{Cu}^{++}] = 9.21 - 2 \text{ pH} \dots\dots\dots (55)$$

가 된다. Cu(OH)<sub>2</sub>는 E<sub>k</sub>가 비교적 높은 영역에 존재하므로 한계농도에서 [Cu<sup>++</sup>]≈10<sup>-6</sup> mole/l 이다. 이때 식 (55)에서 pH=7.61이 되고 이 수직선은 Fig. 4에서 Cu<sup>+</sup> 영역과 Cu(OH)<sub>2</sub> 영역을 구분하고 있다. 이 직선의 오른쪽 pH 값에서는 10<sup>-6</sup> mole/l 보다 크지 않은 양의 구리이온들(대부분이 Cu<sup>+</sup>)이 protective coating 이라고 가정한 부식생성물인 Cu(OH)<sub>2</sub>와 평형에 있음을 나타낸다.

염기성 용액내에서의 반응들

염기성 용액에서 각 물질의 안정범위를 정하는 것은 산성용액에서 다른 방법과 마찬가지로 수행할 수 있다. 아래 네가지 반응식 (57)~(60)을 고려하여야 하며 식 (21) 및 (23)에 따라 식 (61)~(64)를 얻는다.



$$\log [\text{HCuO}_2^-] = -17.52 + \text{pH} \dots\dots\dots (61)$$

$$E_k = 1.783 - 0.1182 \text{ pH} - 0.0591 \log [\text{HCuO}_2^-] \dots\dots\dots (62)$$

$$E_k = 2.560 - 0.1773\text{pH} + 0.0591 \log [\text{CuO}_2^{--}] \dots\dots\dots (63)$$

$$E_k = 1.515 - 0.1182\text{pH} + 0.0295 \log [\text{CuO}_2^{--}] \dots\dots\dots (64)$$

용해된 구리이온의 한계농도를 10<sup>-6</sup> mole/l 이라 할 때 [HCuO<sub>2</sub><sup>-</sup>]와 [CuO<sub>2</sub><sup>--</sup>]의 합은 10<sup>-6</sup> mole/l 이고 각 이온이 지배적으로 존재하는 한계는 식 (35) 및 Fig. 3. 에서 pH=13.15 이다. 염기성용액에서 pH가 13.15 보다 훨씬 적을 때 용해된 구리이온은 대부분이 HCuO<sub>2</sub><sup>-</sup>이

고  $[HCuO_2^-] \approx 10^{-6}$  mole/l 라 생각 할 수 있으며, pH 값이 13.15 보다 클 때는  $[CuO_2^{2-}] \approx 10^{-6}$  mole/l 라 생각할 수 있다. pH=13.15 근처에서는 우선 일정한 pH 를 정한뒤 식 (35)에 의하여  $[CuO_2^{2-}]/[HCuO_2^-]$ 의 비를 구하고 한계농도  $10^{-6}$  mole/l 의 값을 고려하여 두 이온의 양을 구하여야 한다.

Fig. 3 을 참고로 하면서 위에 서술한 바를 따라 각 물질의 안정범위를 정하면 아래와 같다.

$Cu(OH)_2$  영역과  $HCuO_2^-$  영역을 구분하는 직선의 식은 식 (61) 에  $[HCuO_2^-] = 10^{-6}$  mole/l 를 대입하여 식 (65)를 얻는다.

$$pH = 11.52 \dots\dots\dots (65)$$

$Cu_2O$  의 용해반응 결과 생성되는 이온은 pH=13.15 를 기준으로 좌우에서  $HCuO_2^-$  및  $CuO_2^{2-}$  가 각각 지배적인 이온이기 때문에 pH 에 따라 다르며 식 (62) 및 (63) 을 모두 사용하여야 한다.

식 (62) 에  $[HCuO_2^-] = 10^{-6}$  mole/l 를 대입하면  $Cu_2O$  영역과  $HCuO_2^-$  영역을 구분하는 직선을 나타내는 식 (66)을 얻는다.

$$E_h = 1.428 - 0.1182 pH \dots\dots\dots (66)$$

또 식 (63) 에  $[CuO_2^{2-}] = 10^{-6}$  mole/l 를 대입하면  $Cu_2O$  영역과  $CuO_2^{2-}$  영역을 구분하는 식 (67) 을 얻으며 식 (64) 에도  $[CuO_2^{2-}] = 10^{-6}$  mole/l 를 대입하여 Cu 영역과  $CuO_2^{2-}$  영역을 구분하는 식 (68) 을 얻는다.

$$E_h = 2.205 - 0.1773 pH \dots\dots\dots (67)$$

$$E_h = 1.338 - 0.1182 pH \dots\dots\dots (68)$$

pH=13.15 부근에서  $Cu_2O$  영역과 두 이온영역을 구분하는 선은 약간 굽은 곡선으로 나타나는데 이는 공존하는 두 이온의 양이 거의 같기 때문이다.

Fig. 4 는 각물질의 안정영역을 구분하는 한계농도를  $10^{-6}$  mole/l 로 정한 것이나 필요에 따라 한계농도는 임의로 정할 수 있고 각 물질의 안정영역도 상대적으로 증감된다.

예를 들어 한계농도가  $10^{-2}$  mole/l 인 Cu-H<sub>2</sub>O 系에서는 식 (42), (53) 및 (55)에서  $[Cu^-]$ 의 값이  $10^{-2}$  mole/l 로 증가하므로  $Cu^+$  의 영역은 Fig. 5 에서와 같이 줄어들며 상대적으로  $Cu_2O$ ,  $Cu(OH)_2$  의 영역은 증가한다. 염기성 용액에서도 마찬가지로 이온의 영역이 줄어들고 固相물질들의 안정범위가 늘어난다. 한계농도는 그 지수값을 취하여, 예를 들어  $10^{-2}$  mole/l 인 때 -2로 나타낸다.

Fig. 5 에서는 여러 한계농도에 따라서 산성영역이 변

하는 모습을 나타냈고 Fig. 2(기체분압이 1atm 인 때)와 Fig. 3 을 점선으로 나타내어 증첩시켰다.

Fig. 5 는 완성된 형태의  $E_h$ -pH 평형도라 할 수 있다.

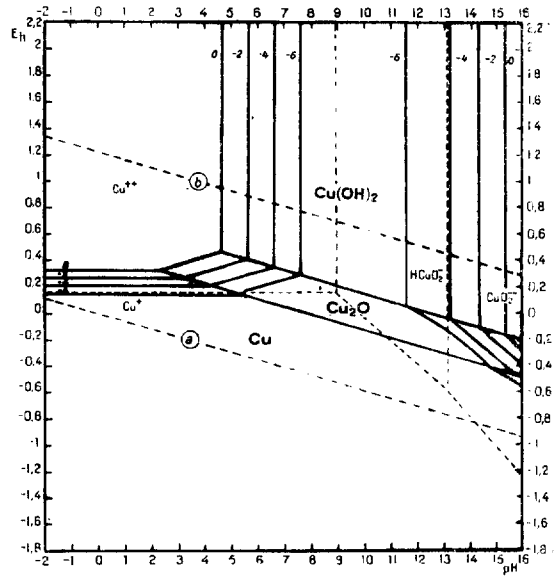


Fig. 5. System Cu-H<sub>2</sub>O, combined diagram.

#### 4. $E_h$ -pH 평형도의이용

##### 이론적 corrosion, immunity, 및 passivation 조건

Pourbaix 는  $10^{-6}$  mole/l 와 같이 아주 작은 부식량 (Fig. 4 에서 한계농도와 같음)을 취하여 Fig. 6과 같이 이론적으로 부식이 가능한 영역과 가능하지 않은 영역을 구분하였다. Fig. 6D 는 Fig. 4 에서 유도된 것이다. 부식이 가능한 영역에서는 수용액내에 용해된 금속의 양이  $10^{-6}$  mole/l 이상이 되도록 부식반응이 진행되며 'corrosion' 영역이라고 정의된다. 부식반응은 진행될 가능성이 있으나 부식량이  $10^{-6}$  mole/l 를 초과할 수 없을 때는 'immunity' 영역에 있다고 한다. 부식이 불가능한 조건에 있을 때, 금속은 금속자체가 수용액과 접촉해 있을 수도 있으나 (immunity 영역에 있는 경우), Fig. 4 의  $Cu_2O$  및  $Cu(OH)_2$  영역에서와 같이 금속의 산화물, 수산화물, 또는 금속염등의 피막이 금속표면에 형성되기 때문에 소지금속과 수용액의 직접적인 접촉을 막게 되어 속의 금속의 계속적인 부식반응이 억제되는 경우도 있다. 이와같은 영역을 'passivation' 으로 나타낸다. 후자의 경우 부식반응은 피막의 성립에

따라 크게 달라진다.

다공성 피막일 경우는 pitting 현상을 일으키며 속의 금속이 계속 부식될 것이나 피막이 견고하고 금속표면을 균일하게 덮을 때는 더 이상의 부식이 불가능할 것

이다. 여기에서 정의한 passivation은 진한 질산용액내에서 철이 나타내는 不動態현상과 어떤 관점에서 보면 좀 틀리다.

Evans<sup>7)</sup>는 corrosion 영역에서는 부식의 진행 (loes), immunity 영역에서는 부식의 불가능 (can't), passivation 영역에서는 부식의 정지 (doesn't)와 같이 엄격한 말로 그 뜻을 명백히 하였다.

Fig. 6 에는 여러가지 다른 금속의 평형도도 같은 형태로 나타냈다. 언제나 '이론적 corrosion passivation 및 immunity'를 구분하는 선은 용액농도  $10^{-6}$  mole/l. 가스분압  $10^{-6}$  atm의 조건에 있다. Fig. 6를 보면 우리가 경험으로 알았던 실제 사실과 정량적으로 많이 일치함을 보인다. Tantalum은 비교적 불활성이며 Titanium은 광범위한 조건에서 부식에 대한 저항이 있고 알루미늄은 兩性이며 마그네슘은 아주 활성이 강한 금속이라는 것을 나타내 주고 있다.

대체로 25°C 순수한 물에서 부식에 대한 저항성이 큰 금속은 평형도에 pH=7에서 수직선을 그릴 때  $E_h$ 가 -0.8부터 +0.7 범위내에서 immunity나 passivation 영역만을 지나야 한다. 이러한 점에서 볼 때 Al, Ta, Cr, Ti은 부식에 대한 저항성이 크다. Ag, Cu는 부식당할 가능성이 많으나 immunity 영역이 넓어서 부식에 대한 저항성을 나타내며, Ti은 아주 낮은  $E_h$ 에서 부식가능성이 나타나 있는데 환원작용이 있는 물질은 피하는 것이 요긴하다.

대체로 산화에 의하여 passivation化되고 환원에 의하여 活性化되는 금속은 低價이온의 산화물보다 高價이온의 산화물의 용해도가 적고 따라서 평형도에 삼각형의 부식영역을 나타낸다. 이 삼각형의 꼭지점이 아래에 있으면 있을수록 산화에 의하여 금속은 더 쉽게 passivation化 될 수 있다. 예를들어 Fig. 6에서 Ti, Cr, Fe, Ag 등이며, 쓰여진 순서대로 passivation化되기 힘들음을 알 수 있다. Ti, Cr은 광범위한 pH범위에서 passivation 영역이 물의 안정영역 下部에 있는데, 이러한 경우 passivation化는 매우 쉬우며 심층 광구 산화제가 없어도 자발적으로 일어난다. 철의 passivation化 경우 pH 9~13 이의의 범위에서는 강력한 산화제가 있어서  $E_h$ 의 변화가 부식영역을 지나 passivation 영역에 도달할 때까지 계속되어야 한다.

금속이 그 이온들중에 하나로 용해하는 반응의  $E_h$  값 (activity=1 일 때)에 따라 금속의 貴卑를 나타내어 nobility 순서를 정한 열역학적 nobility는 실현적으로 결정된 실제 nobility와 틀릴 때가 많은데 그 이유는 다음과 같다. 첫째, 금속은 한가지 이온만으로 용해하지 않고 예를 들어  $Cu^+$ ,  $Cu^{2+}$ , 나 산소이온  $CuO_2^{2-}$ ,

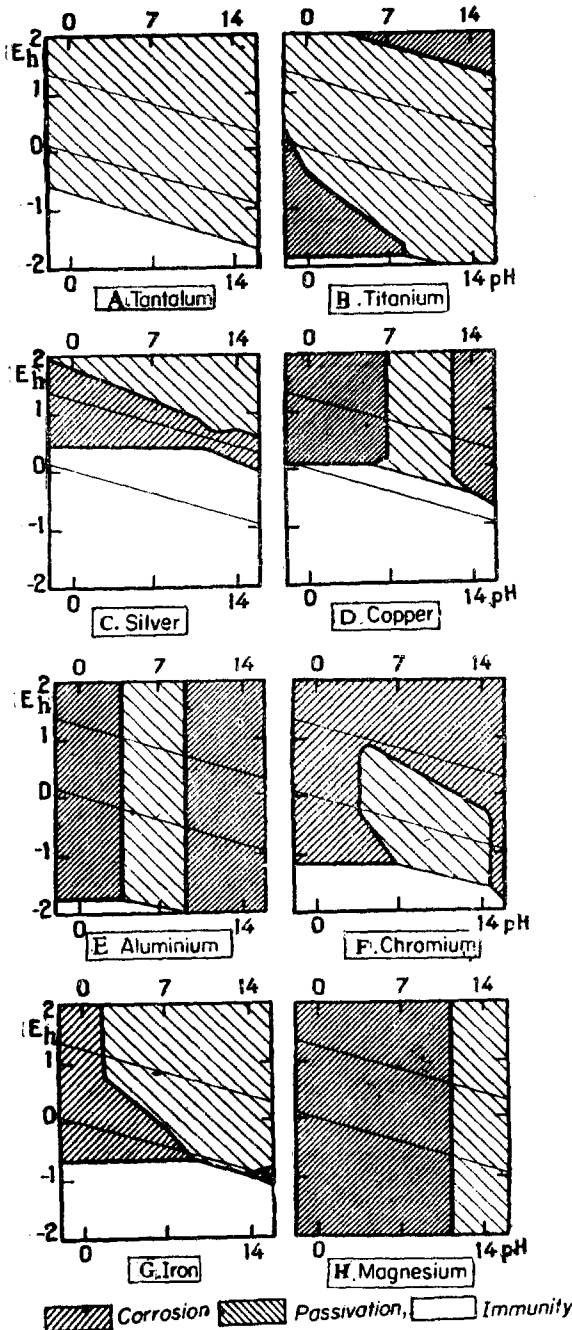


Fig. 6 Domains of corrosion, immunity and passivation of various metals at 25°C



작이온  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{CuCl}_2^-$  등으로 용해하며 따라서 단지 식 (42)에  $[\text{Cu}^{++}]=1$ 을 대입하여 나타낸  $E_h$  값 0.337 volt는 실제적이 아니다. 둘째, 용액의 pH에 따라 금속이 passivation 化되어 피막으로 덮히면 금속의 용해는 거의 중단되며 전극전위도 금속/용액 계면의 것이 아니다. 셋째, 니켈(Ni)과 같이 용해반응이 비가역적이거나  $E_h$ 가 가역반응의 값에서보다 훨씬 증가한 뒤에야만 용해반응이 효과적으로 일어날 경우가 있다. 이제 평형도에서 가능한 모든 이온들을 생각하여 정한 immunity 영역과 완전한 보호피막을 형성하였다고 가정하고 정한 passivation 영역의 총화가 물의 열역학적 안정영역과 어느정도 공통영역을 가졌느냐에 따라 nobility의 범주를 정한다면 거의 실제사실과 잘 부합됨을 볼 수 있다. 공통영역이 크면 클수록 nobility가 크다고 생각한다. 공통영역이 비슷할 때는 immunity와 passivation의 영역이, 실제 부식문제에 많이 관련된 pH 4~10 사이에서 얼마나 많이 중첩되었느냐에 따라 정할 수 있고 또 물의 안정영역 밖으로 어느정도 확대되었는가에 따라 정한다. 비금속의 nobility 순서는 immunity 영역과 물의 안정영역 사이의 면적이 크면 클수록 더욱 비금속이라고 생각한다. 이와같이 하면 Fig. 6에서 열역학적 nobility 순서인 Ag, Cu, Fe, Ta, Cr, Al, Ti, Mg는 실제 nobility 순서로서 Ta, Ti, Ag, Cu, Al, Cr, Fe, Mg가 되며 Fig. 6에는 후자의 순서대로 나타낸 것이다. Ta, Ti, Al, Cr에서는 passivation 영역때문에 nobility가 증가되었음을 알 수 있다.

Fig. 6과 같은 그림은 corrosion control을 어떻게 하여야 할 것인가 한 눈으로 보여준다. Fe-H<sub>2</sub>O 계에서 철이 부식되기 쉬운 것은 평형도의 중앙에 위치한 커다란 삼각형('dangerous triangle')의 부식영역 때문이다. 이제 중성용액에서  $E_h$ 가 -0.4 volt인 철을 예로 들어 본다. 이 조건은 Fig. 7에서 ×로 나타나 있다. 이제 철의 전극전위를  $E_h = -0.8$  volt 이하로 변화시키면 immunity 영역 즉  $10^{-6}$  mole/l 이상의 부식량을 초과할 수 없는 조건에 있게 된다. 이것은 외부 전원을 사용하여 철을 음극방식(cathodic protection)시키거나 또는 Mg 같은 활성이 강한 금속에 연결시켜 철의 전극 전위를 낮출 수도 있다. Fig. 6에서 Fe와 Mg의 평형도를 비교하면 Mg는 훨씬 더 活性이 강하며 희생양극(sacrifice anode)으로 사용할 수 있음을 보여준다.

철의 전극전위를  $E_h = 0$  volt 이상으로 올리거나(anodic protection의 경우) 알칼리를 가하여 pH를 증가시키므로서(neutralization 의 경우) passivation 化에 의하여 부식속도를 현저하게 감소시킬 수도 있으나 이

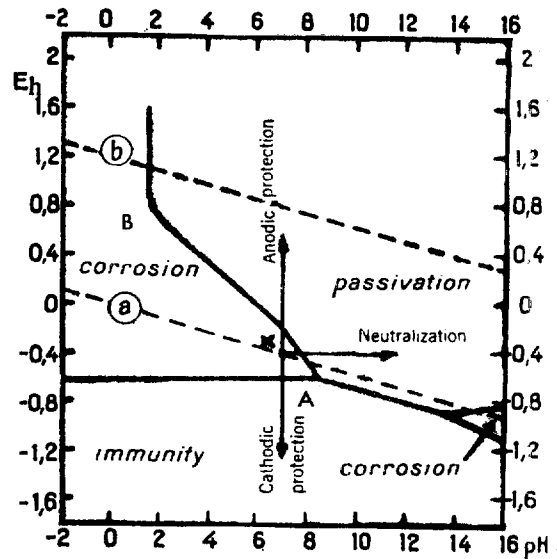


Fig. 7 Demonstration in Fe-H<sub>2</sub>O system of iron in neutral water at 25°C

와 같은 방법들은 防蝕방법으로는 위험한 것으로 주의할 요하는데, 그 이유는 Fig. 7에서 알 수 있듯이 점 ×로부터 선 AB를 통과하여 passivation 영역으로 이 끌자면 부식량이 증가하는 과정을 거쳐야 하기 때문이다.

일반적으로 염소이온(Cl<sup>-</sup>)이 없는 용액내에서 철의 산화피막은 효과적인 방지효과를 나타내므로 산화력이 있는 부식 억제제(oxidizing inhibitor)를 용액내에 도입하여 철표면의 전극전위를 passivation 영역까지 높이면 부식은 억제될 것이다. 철의 corrosion 영역에 해당하는  $E_h$  및 pH 조건에서 위의 산화력이 있는 부식 억제제가 환원될 때 固相의 生成物을 형성하고 철표면이 산화피막의 약한 부분위에 沈着된다면 산화피막이 철의 철을 방지하는 효과는 증대할 것이다. 평형도를 사용하면 이와 같은 산화제가 어떤 것인가 예측할 수 있다. 철의 평형도에 산화제의 환원으로 형성되는 固體 生成物의 안정영역을 나타내는 평형도를 중첩시켜서 그 결과를 고찰해 보면 Fig. 8과 같다. 이때 산화제로서는 0.01 mole/l 용액의 chromate를 쓴 것이다. Fig. 8에 나타난 굵은 선은 이선 이하에서 산화제가 환원될 수 있음을 나타낸다. 사선을 그린 부분은 산화제의 환원 생성물이 固相이 아니기 때문에 철의 부식영역의 일부가 그대로 나타나게 된 것이나 철의 부식영역은 산화제의 첨가로 대폭 감소되었음을 알 수 있다. 이때 산화제의 환원반응은 자발적이고 환원생성물은 보호피

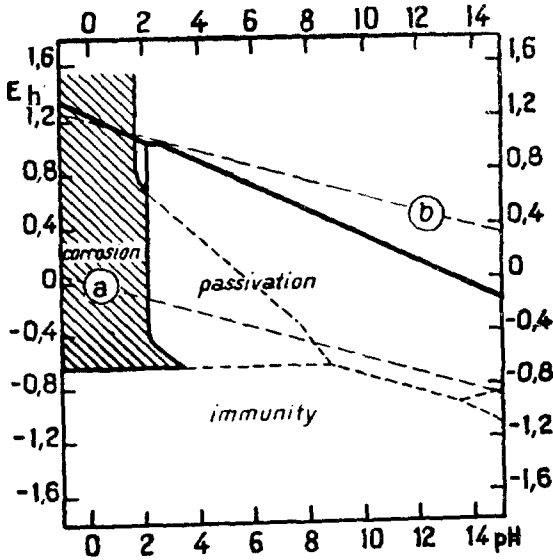


Fig. 8. Theoretical domains of corrosion, immunity and passivation of iron at 25°C in the presence of solution containing 0.01 mole/l  $K_2CrO_4$ .

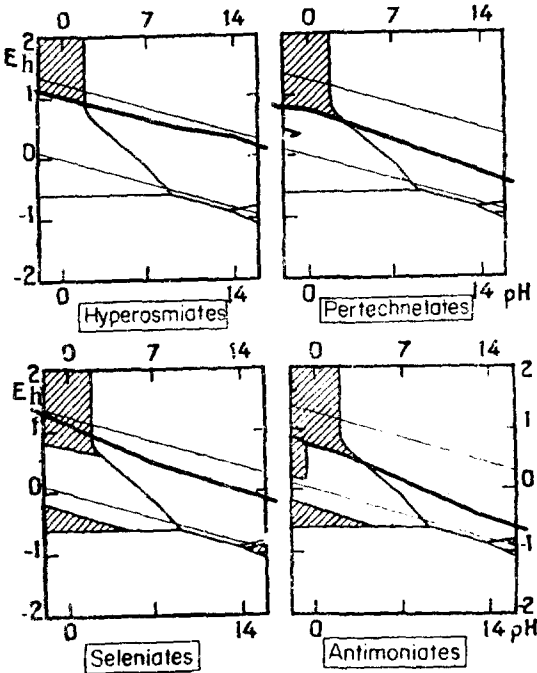


Fig. 9. Oxidizing corrosion inhibitors. The hatched regions indicate theoretical corrosion domains in the presence of 0.01mole/l solutions of inhibitor.

막을 형성하여 방식을 돕는다고 가정하였는데 실제로 chromate는 크게 효과적인 아니나 좋은 부식억제제로 알려지고 있다. Fig. 9에는 몇가지 다른 산화에 의한 부식억제제 (oxidizing corrosion inhibitor)에 대하여 나타내었는데 hyperosmate, pertechnetate 들은 이면에서 아주 좋은 철의 부식억제제이고 selenate, antimonate 등도 효과적임을 나타내 주고 있다.

이용할때 한계

앞서 말한 바와 같이  $E_h$ -pH 평형도는 열역학적 근거를 가지고 수용액내에서 금속의 부식 상태를 간접하게 그림으로 요약하고 있으나 사용할 때 다음 몇가지 주의점을 요한다 .

- ① 평형도에 나타난 pH값은 금속과 직접 접촉하고 있는 용액의 pH, 즉 금속과 용액 界面의 pH값으로 반드시 용액 전체의 pH값을 나타내지는 않는다.
- ② 평형도는 금속, 용액내에 이온들, 또 금속위에 피막 상호간에 관련된 반응이 주어진 조건에서 가능한 불가능한가를 나타낸 것이지 그러한 부식 반응의 속도는 제시하지 않는다. 평형도에서 가능한 반응의 부식속도는 실험에 의해서만 알 수 있다.
- ③ passivation에 관련된 반응 생성피막이 속의 금속을 보호하여 부식을 중지시키는 정도는 피막의 물리적, 화학적 성질에 따라 크게 변할 수 있다.
- ④ 평형도 자체는 순수한 금속 및 물에 대한 것이다. 그러나 합금 재질에 따르는  $E_h$ -pH 평형도의 작성 및 용액내에 다른 이온 및 화합물의 영향을 고려하는 평형도의 작성은 가능하며 장차 연구의 대상이 된다.

<참 고 문 헌>

1. M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, New York, 1966.
2. M. J. N. Pourbaix, Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions, Edward Arnold & Co., London, 1949.
3. M. Pourbaix, Corrosion, Vol 6, 395 (1950)
4. A. G. Guy and F. N. Rhines, Engineering Progress at the University of Florida, Vol 18, No. 1., Technical Paper No. 277 Jan. 1964.
5. J. M. West, Electrodeposition and Corrosion Process, D. Van Nostrand Co. Ltd., London, 1965. p. 74

6. J. O. M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1970 p.1277.
7. U. R. Evans, *The Corrosion and Oxidation of Metals*, Edward Arnold Ltd., London 1960, p. 900.
8. F. Fenwick, *J. Am. Chem. Soc.* Vol 48, 860 (1926)
9. W. M. Latimer, *Oxidation Potentials*, 2nd Ed., Prentice-Hall, New York, 1952, p.185