

<技術 解説>

전기화학적 분극⁺

Electrochemical Polarization

III. Further Aspect of the Shape of Polarization Curves

Milton Stern

尹 勝 烈* 譯

Abstract

The shape of electrochemical polarization curves is discussed for ideal systems containing more than two oxidation-reduction reactions. Situations are described where measured Tafel parameters have no direct relationship to the parameters of any of the oxidation-reduction reactions. The analysis, while containing several simplifying assumptions, shows the complexity of polarization measurements and indicates the care which must be taken if such measurements are to be interpreted quantitatively.

1. 서 론

분극측정은 부식현상, 전착 (electrodeposition), 및 전지의 성능등의 연구에 다년간 사용되어 왔다. 그럼에도 불구하고 측정결과를 불확실하게 해석하는 예가 아직도 상당히 많이 있는듯 하다.

Stern과 Geary¹⁾는 가역반응이 진행되고 있는 전극 (reversible electrode)과 부식반응이 진행되고 있는 전극 (corroding electrode)에서 얻을 수 있는 분극곡선의 형태를 이론적으로 해석하여 소개하였고, Tafel behavior에서 벗어나는 현상이 관찰되는 이유를 몇가지 기술하였다. Stern과 Geary는 분극측정에서, 분별없이, 분극곡선에 'break'가 일어난다는 생각을 갖는 것에 반대하였으며, 'break'현상이 존재한다고 해석하도록 유인하는 몇가지 요인을 열거하였다. Stern과 Geary가 제시한 분극곡선에 대한 이론식²⁾은 실험적으로 증명되었고³⁾, 그들이 설명한 실험방법은 stainless steel에서 pit 전파에 대한 연구³⁾와 철의 양극분극작용 (anodic polarization)의 연구⁴⁾에서 그 유용함이 증명되었다.

본 해설은 Stern과 Geary의 분극곡선의 이론적 고찰²⁾에 대한 연장으로, 세계의 산화-환원 반응이 진행되고 있는系를 포함하여 좀더 복잡한系에 대하여

설명하려고 한다. 농도분극작용 (concentration polarization)이 定常狀態의 전극전위를 결정하는 몇가지 예도 본 해설에 나타나 있다.

2. 분극곡선 해석방법의 기본 원칙

Stern과 Geary¹⁾가 설명한 방법의 기본원칙에 의하면 定常狀態의 전극전위는 모든 산화반응 속도들의 합이 모든 환원반응 속도들의 합과 같을 때의 전극전위라는 것이다. 이 때의 전극전위값은 부식전위 또는 mixed potential이라고 불리우며 식 (1)이 성립할 때 나타난다.

$$\sum \overleftarrow{i}_m, \overleftarrow{i}_y, \overleftarrow{i}_z \dots = \sum \overrightarrow{i}_m, \overrightarrow{i}_y, \overrightarrow{i}_z \dots \dots \dots (1)$$

$\overleftarrow{i}_m, \overleftarrow{i}_y, \overleftarrow{i}_z$ 는 M, Y 및 Z라는 산화-환원반응들의 산화반응속도에 해당하는 전류들이고 $\overrightarrow{i}_m, \overrightarrow{i}_y, \overrightarrow{i}_z$ 는 환원반응속도에 해당하는 전류들이다.

이제 전류가 외부전원으로부터 부과되면 음극에 부과된 전류, \overrightarrow{i}_x (cathodic current)는 모든 환원반응 속도들의 총화에 해당하는 전류와 모든 산화반응 속도들의 총화에 해당하는 전류간의 차이와 같다.

$$\overrightarrow{i}_x = \sum \overrightarrow{i}_m, \overrightarrow{i}_y, \overrightarrow{i}_z \dots - \sum \overleftarrow{i}_m, \overleftarrow{i}_y, \overleftarrow{i}_z \dots \dots \dots (2)$$

식 (2)와 비슷한 표현을 양극분극작용 (anodic polarization)에도 나타낼 수 있는데 여기서는 앞으로 음극분극작용 (cathodic polarization)만 논의하고자 한다.

⁺ J. of Electrochem. Soc., 104, pp 645~650(1957)
 * 한양대학교 공과대학 재료공학과 교수

系の 전극전위의 변화를 부과전류의 함수로 나타낼 수 있는 관계식은 앞서 기술한 각 반응들의 산화 및 환원전류와 系の 전극전위 사이에 관계를 나타내는 식들을 얻을 수 있다면 유도될 수 있다.

3. 두개의 산화-환원반응으로 된 系

두개의 산화-환원반응, Z와 M이 일어날 수 있는 系를 고찰해 보자. 이제 Z반응 및 M반응의 반응속도들은 활성화분극작용(activation polarization)에 의하여 지배되고, 따라서 Z 반응의 가역전위(reversible potential)에서는 $Z^+ + e \rightleftharpoons Z$ 의 평형이 존재하며, M 반응의 가역전위에서는 $M^+ + e \rightleftharpoons M$ 의 평형이 일어난다고 생각한다. 반응이 평형에 있을 때, 각 반응의 산화 및 환원반응속도는 같게 되고 $\vec{i}_z = \overleftarrow{i}_z = i_{0z}$, $\vec{i}_m = \overleftarrow{i}_m = i_{0m}$ 이다. i_{0z} 와 i_{0m} 은 각각 Z 반응 및 M반응의 교환전류(exchange current)를 나타낸다. 각 산화반응 및 환원반응의 반응속도에 해당하는 전류는 Tafel식을 써서 나타낼 수 있으며, 예를 들어 \vec{i}_z 에 대하여는 식(3)과 같다.

$$\vec{i}_z = -\beta_z \log \frac{\vec{i}_z}{i_{0z}} \quad (3)$$

β_z 는 상수(Tafel slope)이고 η 는 과전압, 즉 Z반응에서 Z가 환원될 때의 전극 전위와 평형에 있을 때의 전극전위의 차이이다. \vec{i}_z , \overleftarrow{i}_z 및 \overleftarrow{i}_m 에 대하여도 식(3)과 비슷한 식들을 쓸 수 있다.

이와같은 복합전극계(mixed electrode system)에서 실험을 통하여 얻게 될 분극곡선의 형태가 어떤 모양을 가지고 있는가를 한 눈으로 볼 수 있게 하려면, 각 산화-환원반응들의 Tafel 상수 값을 정하여 주고 이들 parameter의 변화에 따르는 영향을 보이는 것이 편리하다. 여러가지 산화-환원반응의 전극전위를 같은 scale 위에 표시하기 위하여 Z 산화-환원반응의 평형 전극전위를 표준으로 하여 M 산화-환원반응의 평형 전극전위가 Z 산화-환원반응의 가역전위보다 0.160V 더 active한 값을 갖는 것으로 나타내면서, 다음 세가지 경우를 고찰하여 보겠다.

- 첫째(Case I), i_{0m} 이 i_{0z} 보다 적을 때.
- 둘째(Case II), i_{0m} 이 i_{0z} 와 같을 때.
- 셋째(Case III), i_{0m} 이 i_{0z} 보다 클 때.

각 반응의 parameter 들은 $\beta_z = 0.100V$, $\beta_m = 0.060V$, $i_{0z} = 1.0 \mu a$ 로 고정하고 i_{0m} 은 Case I에서 $0.1 \mu a$, Case II에서 $1.0 \mu a$, Case III에서 $10 \mu a$ 로 값을 정한다.

Fig. 1은 위의 세 경우를 그림으로 나타낸 것인데 동그라미를 그린 곳은 각 경우의 mixed potential 즉 부

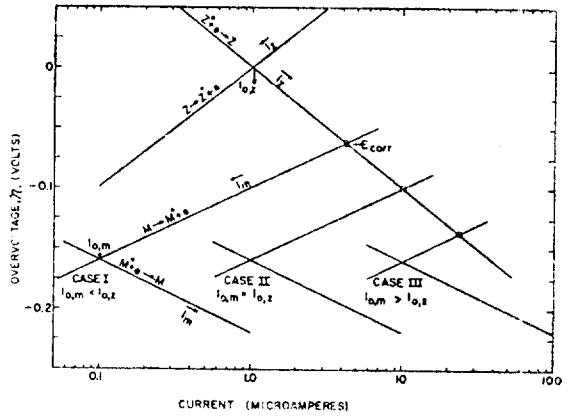


Fig. 1. Electrochemical system with two oxidation-reduction reactions. Illustration of cases I, II and III

식전위를 나타낸다.

Case I—이 경우는 본 해설에서 사용한 값과 똑같은 polarization parameter를 써서 이미 정량적으로 설명되었다¹⁾. 부과한 cathodic current, \overleftarrow{i}_z 의 함수로 나타낸 과전압은 식(4)와 같다.

$$\eta = -\beta_z \log \frac{\vec{i}_z + \overleftarrow{i}_z + \overleftarrow{i}_m - \overleftarrow{i}_m}{i_{0z}} \dots \dots \dots (4)$$

식(4)는 식(2)를 식(3)에 대입하면 유도된다. η vs. \overleftarrow{i}_z 를 圖示하여 보면 \overleftarrow{i}_z 의 값이 작을 때 분극곡선이 Tafel behavior로부터 벗어나는 것을 알 수 있다. 부과전류의 값이 커지면, \overleftarrow{i}_z 는 i_{0z} 에 접근하며 이 때, 분극곡선에서 β 값은 β_z 와 같은 Tafel behavior를 나타낸다. 또 Tafel 직선을 $\eta = 0$ 로 외삽하여 보면 교환전류는 i_{0z} 와 같다. 따라서 Case I의 조건에서는 실험으로 Z 반응의 Tafel 상수 값을 구할 수 있다.

한 가지 주목할 것은, β_z 와 i_{0z} 의 값이 결정되면 부식전위 근처에서 \overleftarrow{i}_m 을 전극 전위의 함수로 계산할 수 있는 것이다. 부식전위 근처에서 \overleftarrow{i}_m 은 부식반응이 일어나고 있는 계에서 국부양극분극작용(local anodic polarization)의 척도를 나타낸다. 따라서 Case I의 조건하에서는 음극분극작용을 측정하면 정상상태의 부식전위보다 더 active한 전위에서 系の 국부양극분극곡선을 결정할 수 있다. Fig. 2에는 Case I에서 예상되는 음극분극곡선의 모양을 圖示하였다. 식(4)를 쓸 수 있는 전위범위 내에서 계산된 국부양극분극곡선도 또한 Fig. 2에 나타나 있다.

Case II— i_{0m} 값이 증가함에 따라 분극될 전위의 크기도 증가하여, \overleftarrow{i}_m 이 \overleftarrow{i}_z 에 비하여 무시할 수 없는 정도가

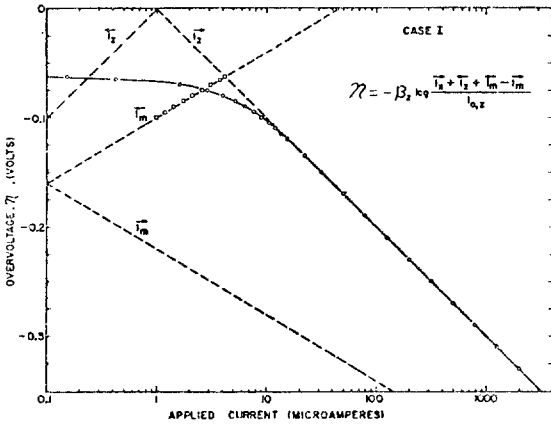


Fig. 2. Overvoltage as a function of applied cathodic current for case I ($i_{0m} < i_{0z}$) showing region where anodic curve can be calculated from cathodic data.

되는 곳에 분극전위가 도달하는 경우에는, 측정된 분극곡선은 진정한 의미의 Tafel behavior 를 나타내지 않는다.

이 경우가 Fig. 3 에 도시되어 있다. 과전압대 부과전류를 plot 한 곡선은 좁은 전위영역내에서 i_z 값과 일치하나 이 영역을 지나면 직선관계를 나타내지 않는다. 따라서 Case II 의 조건하에서 실현하여 관측된 분극곡선은 일반적으로 생각해서 만족할 정도로 Tafel behavior 비슷한 모양 ('Tafel-like')을 나타내지 못한다. 이와같이 하여 얻은 data 는 실측한 값이 정확한 값보다 약간 낮은 부정확한 β_2 와 i_{0z} 의 값을 나타낼 것이다.

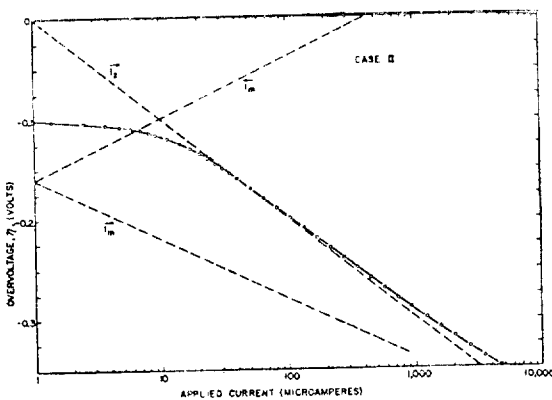


Fig. 3. Overvoltage as a function of applied cathodic current for case II ($i_{0m} = i_{0z}$)

Case III — i_{0m} 이 i_{0z} 보다 상당히 클 때 과전압 대 부과전류를 plot 한 분극곡선은 몇가지 흥미있는 특징을 나타낸다. Fig. 4 를 보면 알 수 있듯이 'Tafel-like' 영역이 Case III 의 경우에서도 관측된다. 그러나 이와 같은 data 에서 결정된 Tafel 상수는 전혀 부정확한 것이며 어떠한 산화—환원계의 Tafel 상수와도 직접 관련된 것이 아니다. 즉, Case III 에서는 음극분극곡선의 측정값으로는 β_2 와 i_{0z} 를 결정하는 것이 불가능하다. 이 상수들의 값을 간접적으로 얻을 수 있는 방법은 세가지 있는데 Case I 에서 例證한 바와 같은 직접적인 방법보다 측정하기에 지루하고 부정확하다.

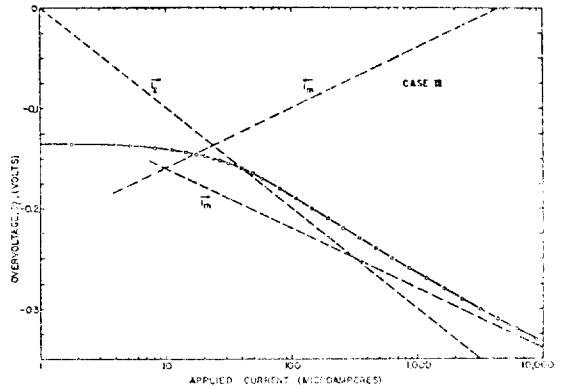


Fig. 4. Overvoltage as a function of applied cathodic current for case III ($i_{0m} > i_{0z}$)

첫째 방법은 음극분극 과정중에 여러가지 전극전위에서 Z^- 가 환원되는 속도를 화학분석으로 측정하는 것이다. 예를들어 Z^- 의 환원반응이, H^+ 이온이 환원됨이 수소가스를 형성하는 것이 라면, 음극분극과정중 수소가스가 발생하는 속도를 여러가지 과전압에서 측정하므로써 Tafel 상수가 계산될 수 있는 data 를 얻을 수 있다.

둘째 방법도 간접적인 것인데, Case III 에서 규정한 조건하에서는 양극분극작용을 측정하면 정확한 β_m 및 i_{0m} 의 값을 얻는다.

그런데 양극분극작용에서도 식 (4) 와 비슷한 식을 유도할 수 있고, 여기에 실험으로 얻은 β_m 및 i_{0m} 을 대입하면, 부식전위보다 noble 한 전위에서 과전압에 따라 변하는 i_z 의 값을 계산할 수 있다. 이 방법은 Fig. 2 에서 음극분극실험에서 얻은 data로부터 극부양극분극곡선을 계산하였던 방법의 역이 된다.

셋째 방법은 부식전위 근처에서 분극작용을 측정하는 데 기초를 둔 것이다. 이렇게 하여 얻은 data 는 과

전압이 부과전류의 일차함수로 나타난다¹⁾. 부과전류에 따르는 전극전위의 변화를 나타내는 관계식은 다음과 같다.

$$\frac{d\epsilon}{di_x} \Big|_{\epsilon=0} = \frac{\beta_x \beta_m}{(2.3) (i_{corr}) (\beta_m + \beta_x)} \quad (5)$$

여기에서 ϵ 는 분극전위 (polarization potential)와 부식 전위의 차이이다. i_{corr} 은 부식전위에서의 \vec{i}_m 에 해당된다. ϵ vs. i_x 그림에서 직선부분의 기울기, $d\epsilon/di_x$ 는 음극분극 및 양극분극 양쪽에서 똑 같다. 이와같이 양극분극 측정에서는 $d\epsilon/di_x$, β_m , 및 i_{corr} 의 값을 얻을 수 있고 식 (5)를 써서 β_x 의 계산을 가능하게 한다. 위에 말한 둘째 및 셋째 방법은 HCl 용액내에서 Fe의 양극분극 곡선을 구하는 데 사용되었는 데²⁾, 이는 전에 간접적 측정⁶⁾으로부터 가정된 上記 系の 분극곡선 기울기가 그렇게 급한 경사를 나타내지 않음을 보이코자 한 것이다.

4. 세 개의 산화-환원 반응으로 된 계

앞에서 설명한(부과전류의 함수로서 전극전위를 결정하는) 방법은 세 개의 산화-환원반응을 포함하는 계에서도 사용될 수 있다. M, Z 및 Y, 세 개의 산화-환원반응을 포함하는 계에 대하여 세 가지 예를 생각해 보겠다. 세 개의 산화-환원반응들의 Tafel parameter 들은 각각 일정한 값을 취하고 Y반응의 환원과정에는 한계확산전류 (limiting diffusion current)를 導入한다. 이제 $\beta_m = 0.06V$, $\beta_z = 0.100V$, $\beta_y = 0.120V$, $i_{om} = 0.1 \mu a$, $i_{oz} = 1.0 \mu a$, $i_{oy} = 0.1 \mu a$ 이라 하고 M 산화-환원반응의 가역전위값이 Z 산화-환원반응의 값보다 0.160V 더 active 하고 Y 산화-환원반응에서는 Z에서 보다 0.200V 더 noble 하다고 책정하자. 앞으로 고찰할 세가지 경우는 Y의 환원과정에서 導入한 한계 확산전류, I_{Ly} 의 값에 따라 다음과 같다.

Case IV, I_{Ly} 의 값이 무한대 일 때.

Case V, I_{Ly} 의 값이 $50 \mu a$ 일 때.

Case VI, I_{Ly} 의 값이 $5 \mu a$ 일 때.

Case IV, V 및 VI은 Fig. 5에 그림으로 설명되어

있다. 동그라미를 그린 곳은 각 경우의 부식전위와 부식 전류를 나타내준다. 앞에서, 과전압과 부과전류간의 관계를 결정하기 위하여, 각 산화-환원반응에 책정된 Tafel 상수들에 관련지어 식 (2)를 사용하였는 데 M, Z 및 Y로 된 계에서는 다음과 같이 된다.

$$\vec{i}_x = \vec{i}_z + \vec{i}_y + \vec{i}_m - \vec{i}_x - \vec{i}_y - \vec{i}_m \dots \dots \dots (6)$$

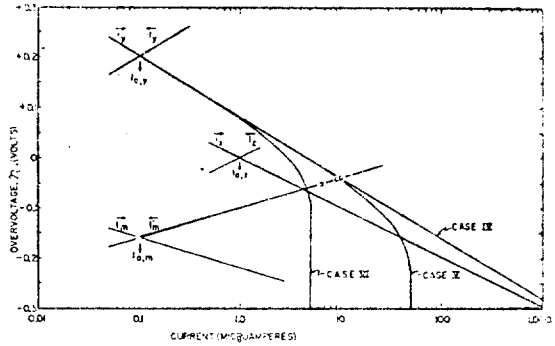


Fig. 5. Electrochemical system with three oxidation reduction reactions. Illustration of cases IV, V, and VI.

각 산화 또는 환원반응에 해당하는 전류는 식 (3)과 비슷한 Tafel 식을 써서 전위의 함수로 나타낼 수 있으므로 식 (6)의 \vec{i}_x 도 전위의 함수로 계산될 수 있다. Y 반응에서 처럼 한계 확산 전류가 존재하는 경우에는 임의의 과전압에서 \vec{i}_y 의 값은 다음의 관계식으로 결정된다.

$$\eta = 0.200 - \beta_y \log \frac{\vec{i}_y}{i_{oy}} + 0.059 \log \frac{I_{Ly} - \vec{i}_y}{I_{Ly}} \dots \dots (7)$$

Case IV—Case VI의 조건에서 전극전위를 부과전류의 함수로 나타낸 것은 Fig. 6과 같다.

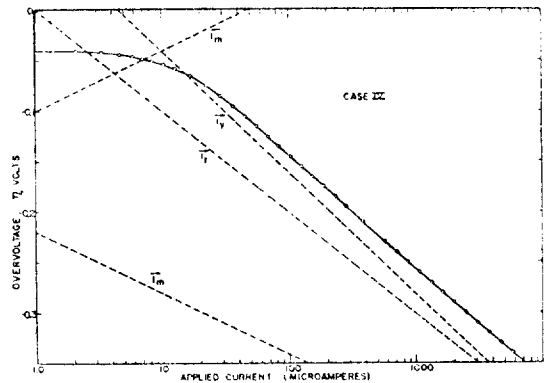


Fig. 6. Overvoltage as a function of applied cathodic current for case IV

여기서는 Case III 때와 같이 'Tafel-like' 관계가 나타나는데 이와같은 곡선에서 계산된 β 는 β_z 와 β_y 사이의

어떤 값을 갖는다. 이와같은 data에서 얻은 교환전류는 실제 i_{0y} 값과 현저히 다르다는 것을 알 수 있다.

Case V— I_{Ly} 가 $50 \mu a$ 일 때 전극전위대 부과전류를 plot 한 곡선은 Fig. 7에 나타냈는데 뚜렷한 diffusion

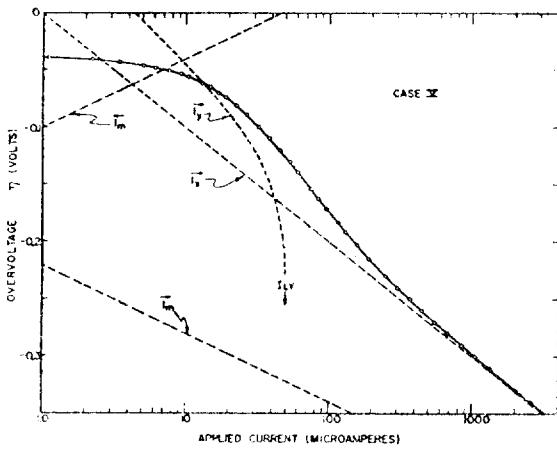


Fig. 7. Overvoltage as a function of applied cathodic current for case V

wave를 보이지 않고 있다. 그대신 두개의 'Tafel-like' 구간이 있음을 볼 수 있다. 첫번째 구간에서 (-0.08부터 -0.22 V 사이) 기울기는 M, Z, Y 반응의 Tafel parameter 중 어떤 것에도 전혀 가까운 값을 나타내지 않고 있으나 두번째 'Tafel like' 구간에서는 X산화환원반응의 Tafel parameter에 아주 근사하게 가까워지고 있다.

Case VI— I_{Ly} 가 $5 \mu a$ 인 때, 한 가지 흥미있는 현상이 일어난다 (Fig. 8). 이러한 조건에서는 mixed pot-

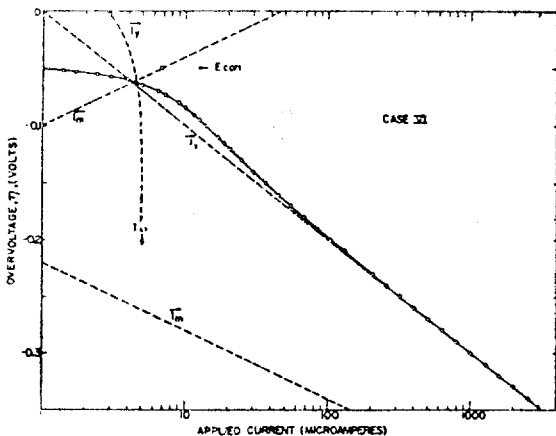


Fig. 8. Overvoltage as a function of applied cathodic current for case VI.

ential 즉 부식전위는 Tafel 직선들중 어떤 것들의 교차점과도 가까운 값을 갖지 않고, 식 (1)에서 정하였던 조건, 즉 식 (8)에 의하여 결정된다.

$$\vec{i}_m + \vec{i}_z + \vec{i}_y = \overleftarrow{i}_m + \overleftarrow{i}_z + \overleftarrow{i}_y \dots \dots \dots (8)$$

Fig. 8의 부식전위에서 \vec{i}_m , \vec{i}_z 와 \vec{i}_y 는 무시할 정도로 적으므로 식 (8)은 $\vec{i}_z + \vec{i}_y = \overleftarrow{i}_m$ 으로 된다. 앞서 圖示된 예들에서는 (Fig. 6 및 7), \vec{i}_z 도 역시 mixed potential에서 무시할 정도이였으므로 $\vec{i}_y = \overleftarrow{i}_m$ 이 만족될 때의 전위가 mixed potential에 아주 가까운 값을 나타내며 \vec{i}_y 및 \overleftarrow{i}_m 에 대한 Tafel 직선이 교차하는 점에서의 전위가 된다.

Case VI도 두개의 'Tafel-like' 구간을 나타내는데 하나는 적당한 값이 아닌 다른 하나는 Z반응에 타당한 parameter가 되겠다.

Fig. 7과 8에서 한계환산전류의 정조가 나타나지 않은 것은 주목할 만하다. 그러나 만약 I_{Ly} 의 값이 더 증가하거나 또는 Y반응의 가역전위를 좀 더 noble하게 만들면 과전압 대 부과전류의 plot에서 한계환산전류가 명백히 나타나게 된다.

이제 Case IV, V 및 VI에서 지적된 조건을 바꾸어 Y반응의 가역전위가 Z반응의 것보다 0.45V 더 noble하도록 잡고, I_{Ly} 가 $1,000 \mu a$ 및 $80 \mu a$ 인 경우를 생각하면서, 한계환산전류가 명백히 나타나는 계에 대하여 설명해 나가겠다.

Case VII과 VIII을 Fig. 9에 圖示하였는데 동그라미는 각 경우에 부식전위를 나타내고 있다.

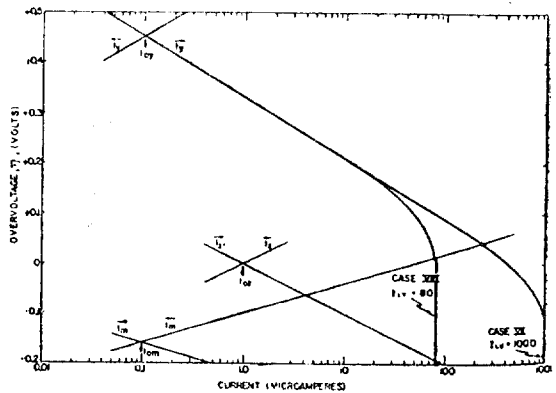


Fig. 9. Electrochemical system with three oxidation-reduction reactions. Illustration of cases VII and VIII.

Case VII—Fig. 10 은 Case VII 에서 얻어질 분극곡선을 그린 것이다. activation overvoltage parameter 들은 측정될 수 없고 분극곡선의 모양은 흔히 관찰되는 전형적인 농도분극곡선을 의미하고 있다.

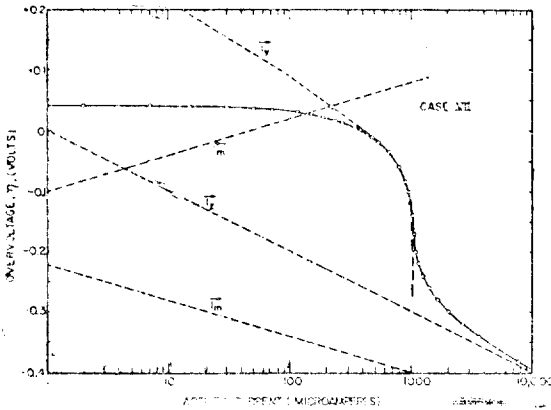


Fig. 10. Overvoltage as a function of applied cathodic current for case VII

Case VIII—이 조건에서 부식속도는 한계확산전류, I_{L_1} 에 의하여 결정된다. Case VII에서는 Case VIII과는 달리 Y의 환원반응이 활성화분극작용을 일으키는 구간에서 부식전위를 가졌었다. Case VIII에서 한계확산전류를 증가시키는 系內的 물리적 변화(예를들어 교반효과)는 현저하게 부식전위와 부식속도에 영향을 주나 Case VII에서는 Fig. 10 에서 diffusion wave 의 위치를 더 오른쪽으로 이동시키는 것 이외에는 아무런 영향이 없다.

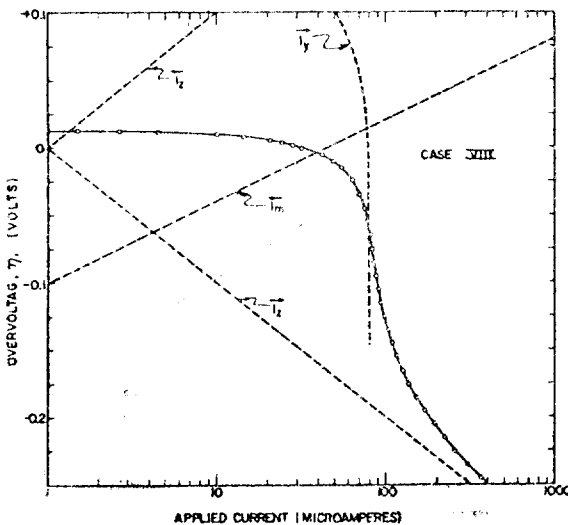


Fig. 11. Overvoltage as a function of applied cathodic current for case VIII

Fig. 11 은 Case VIII에서 얻은 분극곡선을 나타내고 있다.

5. 논 의

비록 몇가지 단순화하는 가정이 취해 졌지만 지금까지의 분석을 통하여 분극곡선 측정의 복잡성과, 이러한 측정을 정량적으로 해석할 때 주의하지 않으면 안 되는 점을 나타내었다. 系에 관련된 화학을 이해하고 있어야 하며 분극작용중 일어나는 산화 또는 환원반응 속도의 수와 크기도 알아야만 한다.

본 해설에서 취급한 主要한 가정은 Tafel parameter 들이 분극작용도중 일정한 값을 유지한다고 생각하는 것이다. 실험적으로 Tafel 상수를 측정하는 것은 이와 같은 가정에 바탕을 둔 것이기 때문에 몇가지 실제 系에서도 의심할 바 없는 사실이다. 그러나, 不動態현상에서 전형적으로 나타나듯이 이와같은 가정이 타당하지 않은 경우도 많이 있다는 것을 기억해 두는 것이 중요하다. Tafel parameter 가 변하는 系를 연구하고 이해하기 위한 한가지 명확한 방법은 parameter 들이 일정하게 유지될 때 어떻게 작용하는가를 먼저 인식하고 다음에 이러한 행동에서 어긋나는 점을 관찰하는 것이다.

본 해설에서는 분극곡선 형태에 영향을 끼치는 몇가지 다른 복잡한 요소들을 생각하지 않고 있다. 이러한 요소들을 포함하는 系는 다음과 같다.

전극표면이 불균일하여 같은 반응에 대한 overvoltage parameter 가 전극표면에 따라 다른 값을 나타내는 系; 양극-음극 면적비가 전극전위에 따라 변하는 系; 부식생성물인 피막이 분극작용 도중 형성되어 표면의 성질이 변하는 系; 양극-음극 면적비의 변화나 피막형성은 분극작용 도중 time effect 를 일으키는데 이러한 time effect 또 여기서는 고려되지 않았다.

지금까지, 해석하기 어려운 분극작용 data 가 理想系에서 나타나는 것을 보여 왔으므로, 위에서 말한 것과 같은 복잡한 요소들은 현재 알려진 전극반응과정에 대한 지식으로는 정량적으로 설명을 하기가 불가능한 系를 초래할는지 모른다. 그러나, 이상系를 취급할 때 얻은 개념은 중요한 실제系를 이해하는데 도움이 된다. 아래에 기술하는 것은 그 예를 든 것이다.

음극방식분야에서 일하는 사람들은 항상 완전방식에 요하는 최소전류; 방식에 필요한 전위; 그리고 분극곡선에서 'break'와 금속의 평형전위간의 상관관계 등에 관심을 갖고 있다. 그런데 분극곡선에서 'break'는 평형양극전위와 직접관련을 가질 수 없다고 예상되는 것이 이미 앞에 나타나 있다. 금속의 양극분극이 활성화

작용에 의하여 지배되면 (activation controlled), 부식 속도는 전극전위가 더 active 해짐에 따라 대수형으로 감소한다.

Case VIII은 Fe가 海水에서 自然對流條件下에 부식될 때 존재하는 경우와 비슷하다. 이 경우 Fe 부식속도는 산소의 환계확산전류에 의하여 결정된다. 철의 용해는 \vec{i}_m 으로 나타내지고, 수소가스 발생은 \vec{i}_z 로, 산소의 환원은 \vec{i}_y 로 나타내진다. Case VIII에서 전극전위와 부과전류에 따라 부식속도가 변하는율이 Fig. 12에 圖示되었다. 전극전위가 더 cathodic하게 됨에 따라 부식속도가 급격히 감소하는 것이 주목된다. 부식속도가

1/10의 부식속도를 얻기 위하여 금속은 더욱 더 cathodic 한 전극전위로 분극될 것이 요구된다. Fig. 12에서 또한 주목할만한 것은 부과한 음극전류의 값이 증가하여 부식전류의 값에 비슷하게 될 때까지 부식속도의 감소는 부과한 음극전류에 직접 비례한다는 것이다. 이와같은 경우는 부식전류가 음극한계확산전류 (cathodic limiting diffusion current)에 의하여 결정되는 상황에서만 일어난다 (Case VIII). 이 때 식 (2)는 식 (9)로된다.

$$\vec{i}_x = \vec{i}_y + \vec{i}_z + i_m \left(\frac{\vec{i}_y}{i_m} - \frac{\vec{i}_z}{i_m} - \dots \right) \dots \dots \dots (9)$$

현재 고찰하고 있는 전극전위 부근에서는 \vec{i}_z , \vec{i}_m , \vec{i}_y 와 \vec{i}_x 는 무시할만 하다고 생각될 수 있고 \vec{i}_y 는 대략 상수인 L_y 와 같으므로 식 (9)에서 $\vec{i}_x = K \vec{i}_m$ 이 된다. 그러므로 부식속도, \vec{i}_m 은 대략 부과한 음극전류, \vec{i}_z 의 일차함수가 되겠다.

비록 본 해결에서는 계산으로 얻은 분극곡선을 취급하였지만 여러가지 변수들이 전극반응에 주는 영향을 좀더 명백히 이해하기 위하여 실제로 많이 발견되는 현상에 가까운 조건을 선택하려고 노력하였다.

참 고 문 헌

1. M. Stern and A.L. Geary, J. Electrochem. Soc., **104**, 56 (1957)
2. M. Stern, *ibid.*, **104**, 559 (1957)
3. M. Stern, *ibid.*, **104**, 600 (1957)
4. M. Stern and R.M. Roth, *ibid.*, **104**, 390 (1957)
5. J. O'M Bockris, "Modern Aspects of Electrochemistry", Academic Press Inc., New York (1954).
6. M. Stern, J. Electrochem. Soc., **102**, 609 (1955).

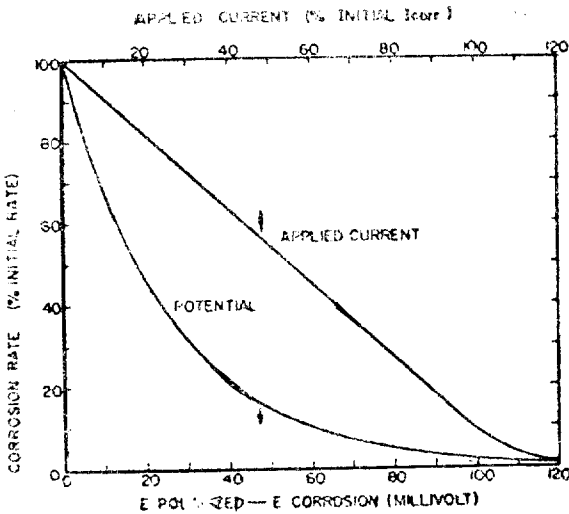


Fig. 12. Percent change in corrosion rate as a function of potential and applied current for case VIII

감소하는 율은 실제로 β_m 의 함수이다. β_m 의 값이 크면 클수록 정상상태 값 (부식전위에서의 부식속도)의