

〈腐蝕講座〉

II. 전기화학적 부식

Electrochemical Corrosion

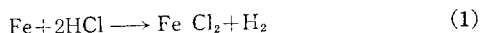
부식매질은 금속을 부식시켜 금속표면에 많은 극부 전지를 생성시킨다. 부식속도는 금속과 부식매질의 성질 및 전위 (electrical potential)의 크기에 의존된다.

흔히 부식이 어떤방법으로 일어나는가 보다는 왜 부식이 일어나는가를 이해하기가 쉽다. 대부분의 금속들은 보통 열역학적으로 안정한 상태인 산화물, 황화물 등의 화합물의 형태로 자연에 존재한다. 우리는 이들 화합물을 지하에서 채취하여, 금속을 추출, 인간생활에 유용한 제품을 만든다.

만약 우리가 금속을(합금과 같은 방법에 의해) 실질적으로 변화시키지 않는다면 열역학적인 면에서 불평 불안정하고 따라서 가공품인 순수금속제품이 대기중에 아무런 보호없이 노출되면 부식되어 원래의 자연상태인 화합물로 변화될 것이다.

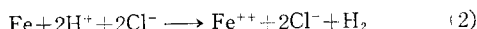
물론, 금과같은 몇몇 금속들은 자연에 순수한 원소로 존재하고 이들은 대기중에서 탁월한 내식성을 갖고 있다. 위에서 언급한 열역학은 모든 매질에서의 부식에 적용된다. 부식이 일어나기 위해서는 부식생성물이 반응물보다 안정해야 한다. 그러나 열역학적으로 가능한 반응이 모두 일어난다는 것은 아니다. 이점 때문에 우리는 부식이 어떻게 일어나는가를 생각하게 된다. 대부분의 부식반응은 전기화학적 반응이며, 우선 여기에서는 전기화학적 반응에 대해서만 검토하기로 한다.

철은 공업재료로서 가장 많이 사용하므로 전기화학적 부식의 이론을 철의 경우를 예로들어 설명하기로 한다. 먼저 염산에서의 철의 성질을 고찰한다. 철은 염산과 격렬하게 반응하여 수소가 발생되면서 점차 녹아 용액으로 변한다. 이 반응을 식으로 표시하면 다음과 같다.

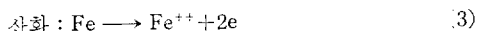


이 반응에서 철이 점점 용해되면서 가스가 발생되는 것을 육안으로 볼 수 있다. 위 반응에서 용액은 +, -로 하전된 이온으로 이온화 된다. 염산은 수소이온 (H⁺)과 염소이온(Cl⁻)으로 되어있고 염산 한방울은 수백만개의 이와같은 이온을 함유한다. 다량가지로 염화제일철 용액은 철이온(Fe⁺⁺)과 염소이온(Cl⁻)으로 생각할 수 있다. 그러므로 식(1)은 다음과 같이 나타낼

수 있다.



위 식에서 철이 +2가의 전하를 가진 철이온으로 전환된 것을 알 수 있다. 정의에 의하면 철은 산화(전자의 상실)되었다고 하고, 반면에 수소이온들은 전자 한 개씩을 얻어서, 환원되었다고 한다. 전체 반응은 다음과 같이 두개의 식으로 나타낼 수 있다.



식(3)과 식(4)의 반응은 모두 금속의 표면에서 일어난다. 산화가 일어나는 면을 “양극(anodes),”, 환원이 일어나는 면을 “음극(cathodes)”이라 정의한다. 양극면(anode area)과 음극면(cathode area) 간에는 전위차가 있게 된다. 식(3)의 반응에서 발생된 전자는 금속 내부를 통하여 음극면으로 흐르고 식(4)의 반응에서 소모된다. 양극면 근처의 수소이온들은 식(3)의 반응에는 관계가 없고, 전위차의 영향을 받아서 환원반응을 지속하기 위해 음극면으로 이동한다. 따라서 완전한 전기회로가 형성되어 양극에서 음극으로 전류가 흐른다. 철 금속이 철이온으로의 변화는 속도가 타르면 빠를수록(즉 부식이 크면 클수록) 이 “부식전지(corrosion cell)”에서 흐르는 전류는 더욱 커진다.

위의 반응기구는 Fig. 1에 나타나 있다. 부식당하는 금속표면에는 이러한 부식전지가 많이 발생한다. 양극과 음극 site는 양극으로 작용하였던 부분이 음극으로 될 수 있고, 또 음극으로 작용하였던 부분이 양

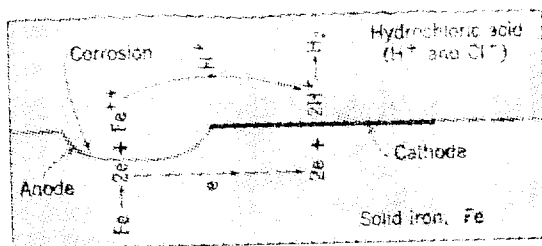
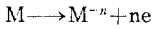


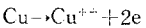
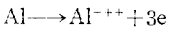
Fig. 1 Corrosion of iron in hydrochloric acid.

극으로 될 수 있어서 균일부식이 일어날 수 있다. 식(3)과 식(4)의 반응은 금속의 전기적 중성을 유지할 수 있도록 똑같은 속도로 일어나야 한다. 만약 식(3)의 반응이 중단되면 식(4)의 반응 역시 중단되어야 하며 그 역도 마찬가지이다. 이것이 부식제어에 매우 중요하다하는 것은 후에 알게 될 것이다.

이제 철이외의 금속과 부식매질에 대해서 살펴보기로 한다. 이때에도 철의 경우와 큰 차이가 없다. 모든 전기화학적 부식의 경우, 양극반응(anodic reaction)은 고체금속이 용액중에서 그 금속의 이온으로 변하는 산화반응이다. 즉,



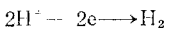
합금이 부식될때 여러개의 양극반응이 동시에 일어날 수 있다. 예를들면, Al-Cu 합금에서의 양극반응은 다음과 같다.



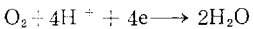
그러므로, 어떤 환 시스템에서의 가능한 양극반응은 비교적 예측하기 쉽다.

음극반응(cathodic reaction)에서는 가능한 반응이 훨씬 더 많이 있어서 여러가지 형태의 환원반응이 일어날 수 있으며 예를들면 아래와 같다.

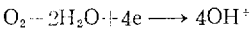
산성용액중에서 수소발생반응 :



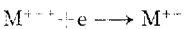
산성용액중에서 산소의 환원반응 :



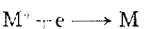
중성 또는 알칼리성 용액중에서 산소의 환원반응 :



금속이온의 환원반응 :



금속의 석출반응 :



수소발생반응과 산소의 환원반응은 가장 일반적인 음극반응이다. 여러가지 음극반응이 부식당하는 금속 표면에서 동시에 일어날 수 있다.

이상을 요약하면, 전기화학적 의미에서의 부식은 고체금속이 용액중에서 +로 하전된 금속이온으로 산화됨에 따라 일어난다. 이것은 양극(anode)이라 부르는 면에서 일어난다. 위 결과로 발생하는 파잉의 전자들은 음극(cathode)이라 부르는 표면에 금속을 통해 흐르고 환원반응에 의해 전자들이 제거된다. 부식매질은 음극에서 환원될 수 있는 물질과 양극과 음극면 사이의 전기회로를 이룰수 있도록 이온들을 함유하고 있어야 한다. (즉 부식 매질은 반드시 전해질용액이어야 한다.) 전류는 양극에서 음극으로 용액을 통해 흐른다.

이제 이 전류를 흐르게 하는 추진력(전위차)에 대해 논의하기로 한다.

부식의 가능성 (Can Corrosion Happen?)

몇몇 금속은 어떤 분위기에서 부식되고 또 어떤 금속은 부식되지 않는 이유는 무엇인가? 열역학법칙에 의하면 반응이 진행하기 위해서는 자유에너지 변화 (ΔG)가 -의 부호를 가져야 한다. 전기화학적 반응에서는

$$\Delta G = -nFE \tag{5}$$

이고 여기서 n은 반응에 관여한 전자의 수, F는 Faraday 상수, E는 전지전위(cell potential)이다. 반응이 일어나기 위해서는 (ΔG 가 -이기 위해서는), 전지전위 E가 +이어야 한다.

전지전위란 무엇인가? 먼저, 양극반응과 음극반응을 각각 생각해 보자. 만약 철편을 철이온을 함유하는 용액에 넣는다면 철편의 철원자와 용액중의 철이온 사이에 전위차, $E(Fe/Fe^{2+})$,가 존재할 것이다. 이 전위는 용액속에 불활성 보조전극을 넣어서 철전극과 보조전극을 전압계와 연결하여 측정할 수 있다. (여기서 우리는 부식을 논하는 것이 아니라 금속과 용액중의 금속이온 사이에 존재하는 평형전위(equilibrium potential)에 대해 논한다는 것을 주의하라) 이 전위는 부식전지의 반을 형성하는 환전극(즉 양극)에 대한 것이므로 "반전지전위(half cell potential)"라고 부른다. 마찬가지로, 음극반응에서도 반전지 전위가 존재한다.

반전지전위는 용액중의 이온농도에 따른다. 만약 금속이온이 1gram-atom/l 존재하면 (즉 activity가 1) 이때의 반전지전위는 "표준반전지전위"(standard half cell potential)라 부른다. 표준반전지전위를 알면 어떤 농도에서의 반전지전위도 Nernst 식으로 부터 계산할 수 있다.

관례에 따라 수소반응, $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$,의 표준반전지전위는 0 volt이다. 다른 모든 반전지전위는 수소의 반전지전위에 대해 상대적으로 측정된다. 이들 측정된 전위의 값이 Table 1에 소위 말하는 Europe 식으로 나타나 있다.

이들 전위는 쓰여진 방향에 따라 산화 또는 환원반응을 나타내기 때문에 산화-환원전위(redox potential)라 부른다. 예를들면, $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ 는 환원반응이고 $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$ 는 산화반응이다. 이들 반응이 산화반응으로 쓰여졌거나 환원반응으로 쓰여졌거나 간에 전극전위의 절대값은 같다.

자유에너지 변환식 (5)에서 사용된 전지전위 E는 음

Table 1 Standard oxidation-reduction potentials

	Volts*
$Au = Au^{+++} + 3e$	+1.498
$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	+1.229
$Ag = Ag^+ + e$	+0.799
$Fe^{++} + e = Fe^{+}$	+0.771
$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$	+0.401
$Cu = Cu^{++} + 2e$	+0.337
$2H^+ + 2e = H_2$	+0.000
$Ni = Ni^{++} + 2e$	-0.250
$Fe = Fe^{++} + 2e$	-0.440
$Cr = Cr^{+++} + 3e$	-0.744
$Zn = Zn^{++} + 2e$	-0.763
$Al = Al^{+++} + 3e$	-1.662
$Na = Na^+ + e$	-2.714

*Volts versus normal hydrogen electrode at 25°C

극과 양극의 반전지 사이의 전위차로서 정의된다. 산성 용액중의 철의 경우 :

$$E = E(H^+/H_2) - E(Fe/Fe^{++})$$

$$E = 0 - (-0.440) = +0.440v$$

E는 +이므로, ΔG는 -이다. 따라서 반응이 일어날 수 있다. 마찬가지로, 중성의 H₂O중의 철에 대해서는

$$E = E(O_2/OH^-) - E(Fe/Fe^{++})$$

$$E = +0.401 - (-0.440) = +0.841v$$

식(5)에서 ΔG는 -이므로 반응이 일어날 수 있다. 이것은 실제로 철이 습한 공기중에서 녹스는 반응이다.

만약 염산중에 금속을 넣으면 어떻게 되나? 이 경우는 다음과 같다.

$$E = 0 - 1.498 = -1.498v$$

이므로 식(5)에서 ΔG가 +가 되며 반응은 일어날 가능성이 없다. 이 결론은 수소의 redox potential 보다 더 positive한 redox potential을 이루는 모든 금속/금속이온에 대해서 적용된다.

부식반응 속도(How Fast will Corrosion Happen)

어떤 부식반응의 열역학적 가능성을 결정하기 위해 음극과 양극 사이에 어떠한 전류도 흐르지 않는 독립적으로 작용하는 양극과 음극에 대해 생각하여 보았다. 전해용액에서 부식되는 금속표면에 양극과 음극이 합쳐 있어 완전한 전기회로를 형성하였을때(short-circuited 되었을때)는 어떻게 될까?

만약 용액중에서 음극과 양극사이의 전기저항이 무한하다면 양극과 음극의 전위는 각각 그들의 반전지

전위와 같을 것이다. 이러한 조건에서는 전류의 흐름은 0일 것이며(Ohm의 법칙: $I = E/R$ 에 의해)부식은 일어나지 않을 것이다. 반대로, 저항이 0이라면 전류는 무한으로 되어 급속히 전체적인 부식이 일어날 것이다. 실제로는 저항이 0에 접근함에 따라 최대유한전류가 흐르게 된다.

양극과 음극사이에서 전류가 흐르면 양쪽의 전위가 변화한다. 이 변화를 분극(polarization)이라 부른다. 분극은 양극과 음극면 사이의 전위차를 감소시킨다. (즉 반응을 위한 기전력은 감소한다). 이러한 관계는 Fig. 2에 나타나 있다.

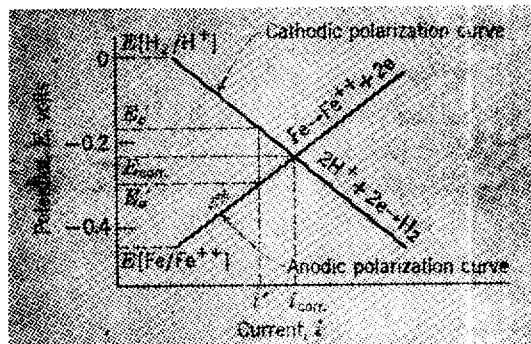


Fig. 2 Polarization for iron in acid solution.

Fig. 2의 분극곡선상의 임의의 점에서 양극과 음극사이에서 흐르는 전류는 다음과 같이 주어진다.

$$i' = (E_1 - E_2)/R \tag{6}$$

여기서 R은 회로(금속, 용액, 표면피막)의 저항, E'와 E₀는 각각 음극과 양극의 전위이다.

양극과 음극은 보통 매우 가까이 근접해 있으므로 R은 작다. 그러므로, 유한최대전류값을 가지려면 E₁ - E₂는 작아야 하고, Fig. 2에 나타난 교점은 부식이 진행되고 있는 상태의 좋은 척도가 된다. 실제의 부식 상태는 회로를 통해 전류가 흐르는데 원동력이 되는 음극과 양극면사이의 작은 전위차를 유지할 수 있도록 교점의 약간 왼쪽에 위치하는 조건을 가진다.

일단 금속이 그 금속의 부식매질에서 평형에 도달하여 부식반응이 정상상태로 되면 금속은 부식전위 E_{corr}과 음극과 양극면 사이의 부식전류밀도 i_{corr}을 갖게 된다.

부식전위(E_{corr})는 Fig. 3과 같은 장치를 써서 쉽게 측정할 수 있다. 이때 우리는 부식당하는 금속과 용액중의 그 금속의 이온사이의 전위차를 측정하는 것이다. 부식전위를 앞에서 논의된 열역학적인 cell potential과 혼동해서는 안된다.

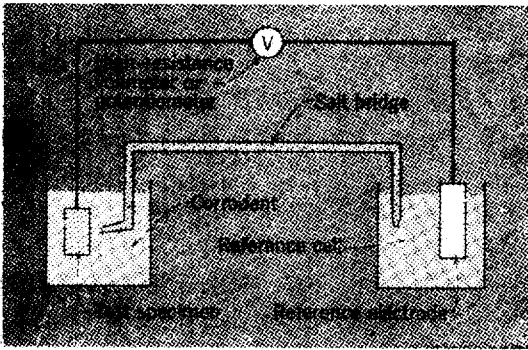


Fig. 3 Apparatus measures corrosion potential.

부식전류밀도는 Faraday 법칙에 의해 부식속도로 식(7)에 의해 변환할 수 있다.

$$R_{mpy} = 0.13 I e / \rho \quad (7)$$

여기서 R_{mpy} 는 mils/yr로 나타낸 부식속도, I 는 micro-amp/sq.cm로 나타낸 전류밀도, e 는 금속의 화학당량(g)이며 ρ 는 금속의 밀도, g/cu.cm이다.

전류밀도를 측정하는 방법은 다음항목에서 설명하겠다.

분극 (Polarization)

분극의 의미를 이해한다는 것은 매우 중요하다. Fig. 2에 나타낸 분극곡선의 형태는 이 부식강좌가 끝날때까지 사용될 것이다.

분극은 전극으로 또는 전극으로 부터 전류가 흐를때 전극의 전위변화로써 정의하였다. 주어진 전류가 흐르기 위해서 이 전극전위의 변화는 Fig. 4a에서 보는 바와 같이 작거나 또는 클 수도 있다. 분극의 정도가 증가함에 따라 부식속도는 감소한다. 양극에서의 분극은 Fig. 4b와 4c에서 보는바와 같이 음극에서의 분극보다 더 작거나 클 수도 있다. 간단히 하기 위해서 앞으로는 대부분 Fig. 4a에서 나타난 mixed polarization의 경우가 예로서 사용될 것이다. (실제 곡선은 그림에 나타난 것처럼 반드시 직선이 되는 것은 아니다.)

여러 형태의 분극을 설명하기 전에 특수한 예를 생각해 보자. 철이 염산중에서 부식될때 수소이온은 음극에서 환원되어 수소가스를 형성한다. 수소분자는 부식반응에 더 이상 필요가 없다. 사실상 수소분자가 음극면에 남으면 다른 수소이온이 금속표면에 와서 반응하는 것을 막기 때문에 전체반응에 방해가 된다. 그러므로 수소가스는 음극에서의 반응을 지연시킨다. 즉, 음극작용을 분극시킨다. 이 현상은 Fig. 5에 나타나 있다. 이때 부식은 계속될 것이나 만약 수소가스분자가

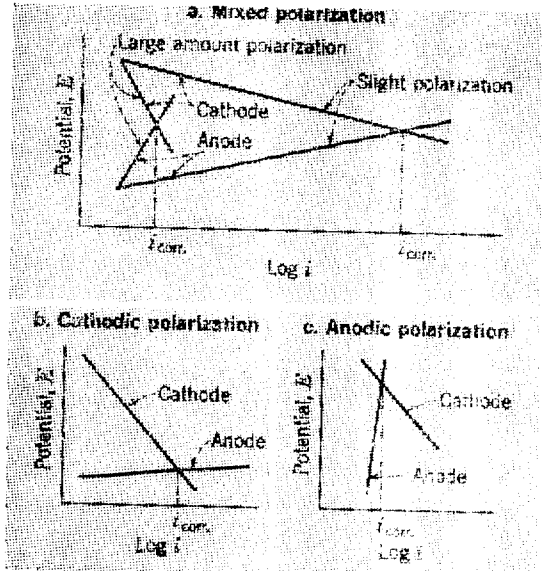


Fig. 4 Effects of polarization at electrodes.

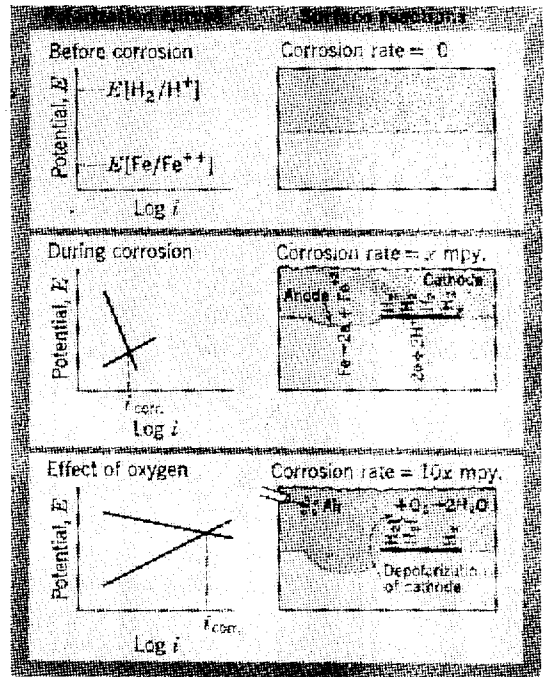


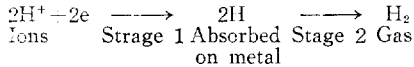
Fig. 5 Aeration depolarizes hydrogen at cathode.

급속히 제거되는 경우에서 보다는 훨씬 천천히 일어난다.

위 경우와 같은 예에서, 만약 산성용액에 공기를 불어넣어 주면 무슨 현상이 일어날 것인가를 생각해 보자. 산소는 금속표면에서 수소와 결합, 수소를 제거한다. 이것은 음극에서의 환원반응을 촉진시킨다. 그러나 산소는 단지 부식반응을 방해하는 부산물을 제거하는 역할을 할뿐 전기화학적 반응에 직접 참여하지는 않는다. 이러한 경우가 또한 Fig. 5에 나타나 있다. 이 경우 산소는 반응을 소극(depolarize)시켰다고 말한다. 위에서 설명한 산소의 역할은 엄격히 말해서 정확하다고 할 수 없다. 산소는 또한 다른 음극반응에 영향을 줄 수 있기 때문이다. Fig. 5는 poarlization diagram의 용도를 보여준다.

이제 분극이 일어나는 이유 몇가지를 간단히 고찰하여 보자. 분극에는 기본적으로 활성화(activation)분극, 농도(concentration)분극, 및 전압강하(IR-drop)의 3가지가 있다.

활성화분극은 음극 또는 양극에서의 전극반응의 율속단계(slow step)때문에 야기된다. 예를들면, 음극에서 수소가 발생될때, 반응은 다음과 같이 생각할 수 있다.



1 단계(Stage 1)는 급속히 일어나는 반면, 2단계

(Stage 2)는 일반적으로 느리고 rate-controlling step 이다.

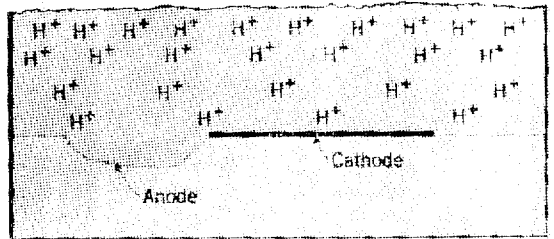


Fig. 6 Concentration polarization-hydrogen ions diffuse to cathode slower than reduction reaction

농도분극은 전극표면에서 반응물질의 결핍 또는 반응에 필요없는 물질의 과잉으로 인해 반응이 둔화되는 것이다. 이것은 확산속도에 다르므로 용액을 저거수드로써 감소시킬 수 있다. 음극에서 수소발생과 관계있는 문제가 Fig. 6에 나타나 있다.

분극측정을 할때는 항상 IR-drop이라는 전압강하가 동반되며 IR-drop은 전해질 용액 및 부식생성물(예를 들어 표면피막)에 걸쳐서 이들의 저항때문에 생기는 전압강하와 같다.