<腐蝕講座>

Ⅲ. 분극 data로 부식속도 측정

Polarization Data Yield Corrosion Rates

전기화학적 부식이 발생할 때 양극과 음극사이에 흐르는 전류로 인하여 전극 전위의 변화가 생긴다. 이러한 전극전위의 변화를 분극(polarization)이라하며, 분극은 부식속도에 영향을 준다. 평형전위(equilibrium potential)인 부식전위(corrosion potential)와 그리고 이에 따르는 전류밀도는 측정될 수 있다.

만약 우리가 부식전류를 알고있다면 Faraday의 법칙을 사용하여 부식속도를 측정할 수 있다. 그런데 부식전류는 금속표면사이에 수많이 퍼져있는 작은양극면과 음극면사이를 흐르는 전류이므로, 부식전류를 직접 측정하기는 보통 쉬운일이 아니다.

그러므로 우리는 간접적으로 전류를 측정한다. 이와같이 간접적인 방법은 불활성 전극과 외부전기회로를 사용하여 금속시편위에 anodic 또는 cathodic 반응을 부과함으로써 행할 수 있다. 예를들면 만약 우리가 시편이 주로 양극과 같이 작용하기를 원한다면 외부회로를 써서 시편의 전위를 변화시켜 양극으로 만들며, 반면 불활성 전극은 음극으로 된다. 이러한 예를 양극분극(anodic polarization)이라 한다. 물론 이반대의 경우 음극분극(cathodic polarization)이라 한다.

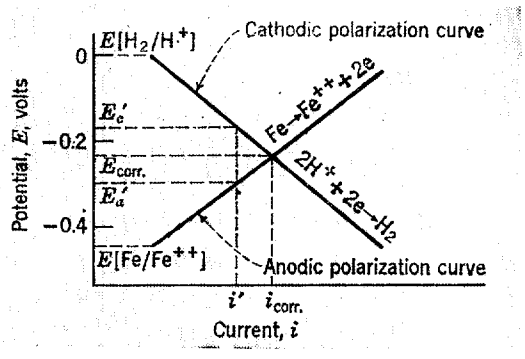

Fig. 1 Polarization for iron in acid solution.

Fig. 1을 참조하면 부식전류(따라서, 부식속도)를 얻기위하여는 다만 부식전위와 양극분극 또는 음극분극의 형태중 하나만을 알면 충분하다. 그러므로 우리가 지금 해야할 것은 분극형태를 측정하는 것이다. 분극형태를 측정하는데 필요한 장치가 **Fig. 2**에 圖式的으로 표시되어 있다. **Fig. 1**과 같이 염산속에서 철에 대한 분극형태를 고찰하기로 하자. 만약 우리가 자유롭게 부식당하는 철시편의 전위를 **Fig. 2**와 같은 회로를 사용하여 시편의 부식전위인 −0.2V 대신 −0.8V가 되게 한다면 시편과 보조 불활성전극 사이에는 전류가 흐를 것이다. 이 전류는 시편의 부식전위가 −0.8V일 때 금속표면의 양극으로부터 음극으로 흐르는 전류와 같다. 이와같은 전류는 철시편의 전위를 −0.8V로 하고 이때 흐르는 전류를 반복하여 측정하면 구할 수 있다.

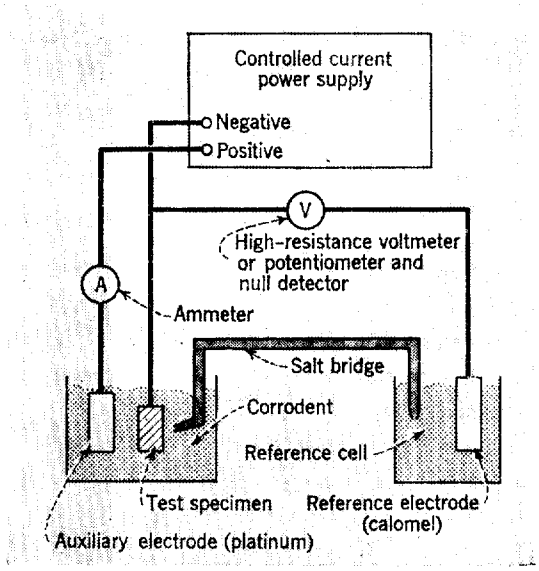

Fig. 2 Apparatus measures polarization.

위와같은 과정을 광범위한 전위에 걸쳐서 반복한다면 **Fig. 3**에 나타난 결과를 얻을 것이다. 그림에서 AB는 측정된 음극분극곡선이며 CD는 양극분극곡선이다. 부식전위에 가까운 전위에서는 시편표면위에 양극과 음극면 둘다 존재하기 때문에 측정된 곡선은 실제 양극분극곡선과 음극분극곡선을 함께 결합시킨 것이다. 즉 X에서 측정된 전류는 음극전류 Y와 양극전류 Z의 합인 것이다. 對數 눈금때문에 이와같은 차이는 그렇게 현저하게 나타나지 않고 있다.

예상했던 바와같이, 부식전위에서는 외부회로에 어

떠한 전류도 흐르지 않는다. 즉 이때에 외부회로는 어떠한 역할도 하지 않는다. 시편의 전위가 부식전위에서 점점 멀어지면 측정된 곡선은 실제 양극분극곡선과 음극분극곡선에 해당된다.

이와같이 함으로써 우리는 부식당하는 금속표면위에 많은 작은 양극면과 음극면에서 어떠한 일이 발생하고 있는가를 결정할 수 있게 되었다.

위의 예에서 우리는 양극분극곡선과 음극분극곡선을 모두 얻었는데 둘중 하나만 필요할 따름이다. 실제로는 부식전위에서 시작하여 양극 또는 음극방향으로 움직이는 것이 보통이다. 기술상에 있어서 위에서 언급한바와 같이 전위를 변화시켜 전류를 측정하는 방법외에 전류를 변화시켜 전위를 측정할 수도 있다.

부식속도계산

Fig. 3에서 AB와 CD와같이 실험적으로 측정된 곡선은 금속의 부식속도를 계산하는데 사용될 수 있다. 보통부식속도를 측정하는데 2가지 방법이 있다. 즉 Tafel 기울기(Tafel slope)의 外挿法과 선형분극(linear polarization)法이다.

Tafel외삽법은 시편의 전위가 부식전위부근에서 멀리떨어져 있을때 실험으로 측정된 분극곡선은 실제의 anodic 또는 cathodic 분극곡선을 나타낸다는 사실에 근거를 둔다. Fig. 3에서는 기울기 mn이 일정하다. 이것을 소위 Tafel region이라하며 기울기를 Tafel기울기라 한다. Tafel region을 나타내는 직선이 부식전위와 만나도록 외삽된다면 이때 부식전류(i_{corr})를 구할 수 있다. 보통 음극곡선이 사용되며 다음과 같은 식을 사용하여 부식전류로 부터 부식속도를 계산할 수 있다.

$$R_{mpy}=0.13ie/9$$

여기서 R_{mpy}는 부식속도로써 mil/yr; i는 전류밀도로 microam/sq. cm; e는 금속의 화학당량으로 g; ρ는 금속의 밀도로 g/cu. cm이다.

위와같은 방법은 실험장치가 구비되었다면 1시간이내에 곡선을 얻을정도로 빠르며 또 대부분의 경우에 있어서 정확하다. 그러나 한개 이상의 환원반응이 진행될 때 또는 농도분극(concentration polarization)이 매우 강하게 일어날 때는 이 방법을 사용하기가 곤란하다. 이들 두가지 제한은 Tafel region을 훨씬 적게 만들므로 외삽하기가 곤란하게 된다.

이러한 결점은 대개 선형분극방법에 의해서 해결된다. 여기에서는 시편의 전위가 부식전위에서 약간 벗어난 전위가 되도록 외부전류를 적용하여 주고 있다. 이러한 부분이 Fig. 3에 표시되었으며 Fig. 4에서 더 상세하게 나타나 있다. Fig. 4에서 전위對 부과전류곡선

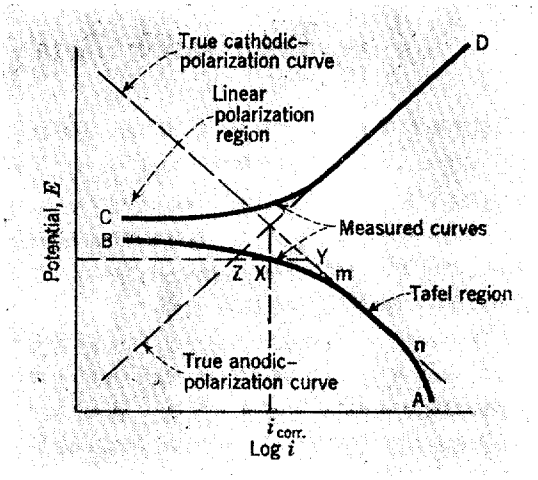

Fig. 3 Polarization curves:measured and true.

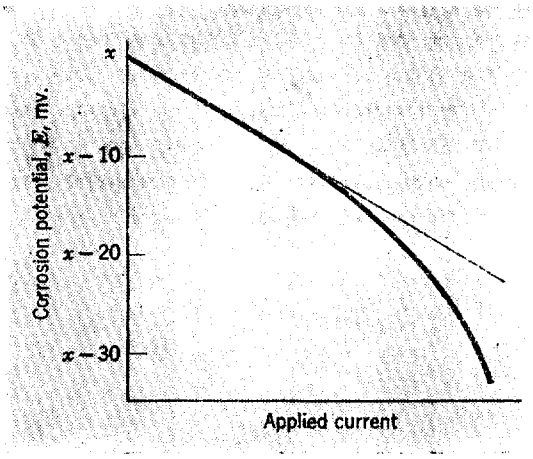

Fig 4. Linear polarization at cathodes.

의 기울기는 부식전위로부터 10mV의 작은 편차內에서는 일정하다. 이러한 기울기 $\Delta E/\Delta I$는 저항의 단위이며 그래서 종종 분극저항이라 불리운다. Fig. 4에서는 음극곡선이 직선형태인 것만을 보였지만 양극곡선도 또한 직선을 나타낸다.

기울기 $\Delta E/\Delta I$가 부식전류(즉 부식속도)에 관계가 있다는 것이 실험적, 이론적으로 결정되었고 관계식은 다음과 같다.

$$i_{corr}=K(\Delta I/\Delta E)$$

기울기 $\Delta I/\Delta E$는 수분내에 측정될 수 있다.

보통전위를 일정량 변화시키는데 필요한 전류로써 결정되기도 한다.

선형분극방법의 원리를 이용한 기구가 시판되어 있으며 공장에서 부식측정에 점점 더 응용되고 있다. 이러한 기구와 응용에 대해서는 다음 해설에서 논하게 될 것이다.

부식환경에 따르는 부동태 현황

어떤 금속이 열역학적으로 급속히 부식되리라고 예상됨에도 불구하고 어떤 환경에서 아주 낮은 부식속도를 나타낸다면 이때 금속은 passive되었다고 하며, 보통 주위환경의 미소한 변화에 의해서 이 금속은 급속히 부식될 수 있다(즉 passive상태에서 active상태로 변한다).

부동태를 나타내는 금속들을 예를들면, 철, 크롬, 티타니움, 니켈 및 이들 금속의 합금등이 있다. 부동태化(passivation)는 일반적으로 높은 positive전위를 갖고있는 산화대체와 관련되어 있고 얇은 보호산화피막을 형성한다.

농질산 용액중에서의 철의 부동태는 1백년에 걸쳐 연구되었다. 이렇게 오랜 세월에 걸쳐 부동태가 연구되어온 것은 passive금속은 동일한 환경에서 active상태에 있을때 보다 수천, 수백만분의 1의 속도로 부식되기 때문이다. 만약 부동태가 이용될 수 있다면 부식제어에 큰 도움이 될 것이다.

부동태의 실제적, 이론적인 면을 몇가지 고찰하기전에 용어의 잘못된 개념에 대해 논의하기로 한다. 어떤 환경에서 passive한 금속이 또 다른 환경에서도 반드시 passive하지는 않다. 부동태는 금속과 주위환경사이에 지속적인 반응의 결과이다. 비록 금속이 passive할지라도 아주 낮은 속도지만 그 금속은 계속 부식당하고 있는 것이다.

부동태는 많은 실제적 면에서 볼때 페인트 피막같은 것처럼 보이나 페인트의 피막같은 것은 아니다.

이점이 소위 "부동태화처리(passivation treatment)" 같은 것을 생각할 때 중요한 의미를 갖는다. 부동태화처리는 보통 스텐레스강에 사용되며, 강철을 질산같은 산화용액에 약 30분간 담그는 것이다. 이러한 처리의 주목적은(일반적으로 믿고 있는바와 같이) passive피막을 형성시키는 것이 아니고 다음처리에서 부식발생의 시점으로 작용할지도 모르는 표면함유물, 철입자등을 제거하기 위하여 강철표면을 깨끗하게 하는 것이다.

질산중에서 강표면에 존재하는 passive-film상태는 다른 환경에 옮겨졌을때 지속되지 못한다. (Fig. 5참조) 부동태化처리는 단지 강을 다음 처리에서 좀더 부동태화 하기 쉽게 하기위한 표면상태를 생성시키는데 유용할 뿐이다. 부동태가 되는가 안되는가 하는것은 후자(부동태化 처리 후의 처리)에 달려있다. 깨끗한 스텐레스강 표면은 부동태화처리에 무관하게 깨끗한 공기중에서 그자신 부동태化 될 것이다.

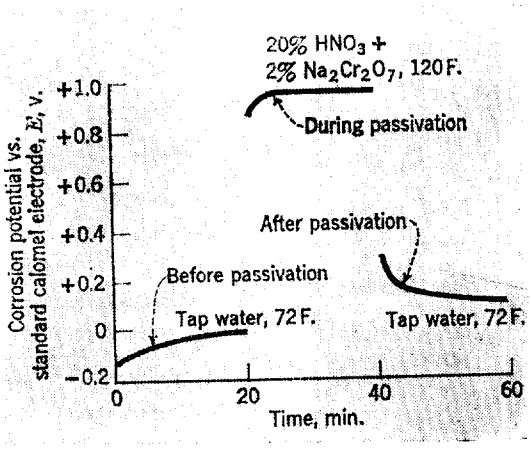

Fig. 5 Potentials for Type 304 stainless.

부동태기구는 잘 알려져 있지 않으나 얇은(30Å) 산화피막으로서 생각하는 것이 편리하다. 부동태 결과는 쉽사리 측정할 수 있으며 이들의 측정은 가능한 합금의 개발과 평가에 유용한 기술을 제공한다. (부식반응의 진행은 양극과 음극에서의 분극에 의존한다.) 부동태化 경향은 일종의 양극특성이며 양극분극곡선에서 나타난다. 부동태가 이루어지는가 아닌가는 또한 음극반응에 크게 의존된다.

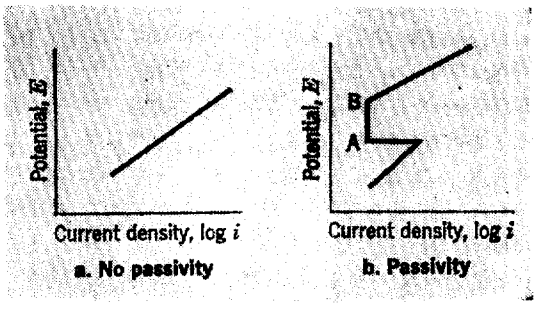

Fig. 6 Passivity alters anodic polarization.

주어진 매질에서 부동태를 나타내지 않는 금속은 Fig. 6에서와 같은 양극분극곡선을 나타낼 것이다. 만약 어떤 물질이 이 매질에서 부동태를 나타내면 이 물질은 Fig. 6과 같은 곡선을 나타낼 것이다. Fig. 6에서 양극이 매우 크게 분극된 전위구역(AB)을 볼 수 있는

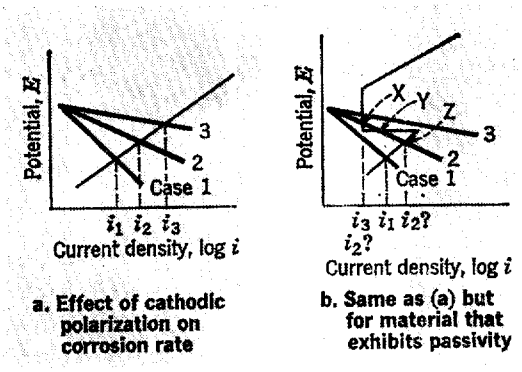

Fig. 7 Cathodic polarization and passivity affect corrosion-current density (i.e., the corrosion rate).

데 이것이 바로 passive 구역이다.

부동태경향이 전혀없는 상태(**Fig. 1**)에서 부식전류 즉, 부식속도는 양극과 음극분극곡선에 모두 의존하는 것을 알았다.

Fig. 7a에는 **Fig. 6a**와 동일한 양극분극곡선과 3개의 다른 분극정도를 가진 음극분극곡선이 부가되어 있다. 음극에서의 분극정도가 부식전류를 결정한다.

이제 **Fig. 7a**와 동일한 3개의 음극곡선이 부동태경향을 나타내는 양극과 결합된 상태를 고찰하여 보자. **Fig. 7b**에 결과가 나타나 있다. 부식전류(즉, 속도)는 음극분극곡선들의 모양과 위치에 크게 의존됨을 알 수 있다. Case 1에서는 부식전류밀도, i_1에 해당하는 부식이 활발하게 일어나고 있으며 **Fig. 7a**의 Case 1과 동일한 경우가 된다. 그러나 Case 3에서는 부식전류, i_3가 크게 감소되고 있으며 이때 물질은 passive상태에 있다.

Fig. 7b의 Case 2는 한층 더 복잡하다. 양극과 음극분극곡선들은 세점, 즉 XYZ에서 교점을 갖는다. 점 Y는 전기적으로 불안정해서 고려할 필요가 없다. 그러나 X 또는 Z에 상응하는 부식은 존재한다. 이 경우의 부식은 매우 낮거나(X) 또는 높다(Z). 이점이 passive물질의 단점중의 하나이다. 이들은 주위상황의 미소한 변화로 거동에 있어 극렬한 변화를 나타낸다. 예를들면, 질산중에서 passive한 철은 침으로 조그만 흠을 내어도 활발하게 부식된다(이것은 **Fig. 7b**의 점 X의 위치에서 점 Z의 위치로 이동하는 것이다).

Fig. 7b의 Case 2는 바람직하지 못하다. Case 3는 가장 바람직하다. Case 1은, 비록 높지만 예측할 수 있는 부식속도를 나타낸다. 그러므로, 이상적인 합금은 Case 3이 일어나는 가능성을 증가시키는 것이 될 것이다. 이것은 음극의 분극속도를 조정하거나 음극반응이 passive구역에서 교점을 갖고 active peak를 지나지 않는 곡선이 되겠금 하므로서 행할 수 있다.

부동태 가능성을 증가시키는 더욱 신뢰할만한 방법은 양극분극거동을 변환하는 것이다. **Fig. 7b**에서 주어진 음극반응에 대해 부동태에 도달하는 가능성(Case 3)은 **Fig. 8**에서 보는바와 같이 곡선을 변환하므로써 증진될 수 있음을 알 수 있다. 이들 변환은 금속의 합금원소를 조절하거나 첨가하므로써 이루어 질수 있다.

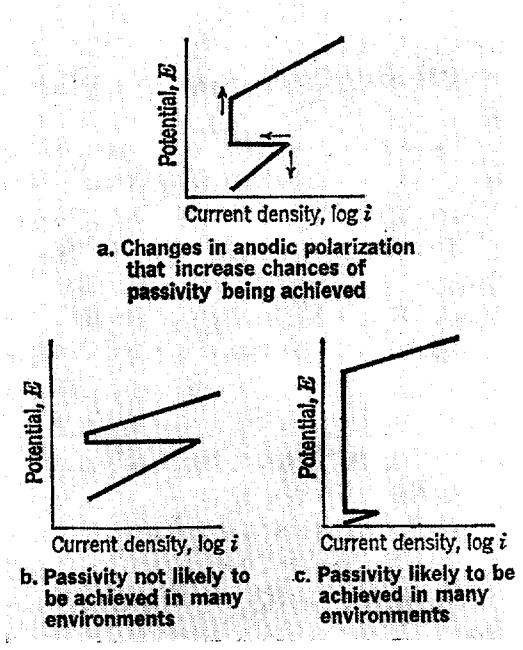

Fig. 8 Anodic polarization influences the ability to achieve passivity in different media (low corrosion).

앞에서(**Fig. 3**) 논의한 바와같이 금속의 양극분극거동은 실험으로 측정할 수 있다. 위에서 논의한 부동태경우에 대해 얻어진 결과가 **Fig. 9**에 나타나 있다. 측정된 곡선들은 양극과 음극의 분극곡선들의 조합인 것을 알 수 있다. 측정된 양극분극곡선은 일반적으로(반드시 그렇지는 않지만) 순수한 양극거동의 좋은 척도가 된다. 양극분극곡선들을 논의할때 사용되는 용어들이 **Fig. 9**의 Case 1에 나타나 있다. 이 단계에서 부동태 현상을 나타내는 양극분극곡선을 어떻게 측정하는가를 간단히 논의 하겠다.

포텐시오스타트(Potentiostat)

활발히 부식되고 있는 금속은 금속과 용액중의 그

금속의 이온사이에 전위를 갖게된다. 외부회로에 의해 이 전위는 변화될 수 있으며 이것은 금속의 부식정도를 변하게 된다. Potentiostat는 전위를 원하는 값으로 고정하거나 또는 전위를 원하는 방향으로 변환하기 위하여 외부회로에 사용되는 機器이다. **Fig. 10**에 이 기기의 설치방법이 도해되어 있다.

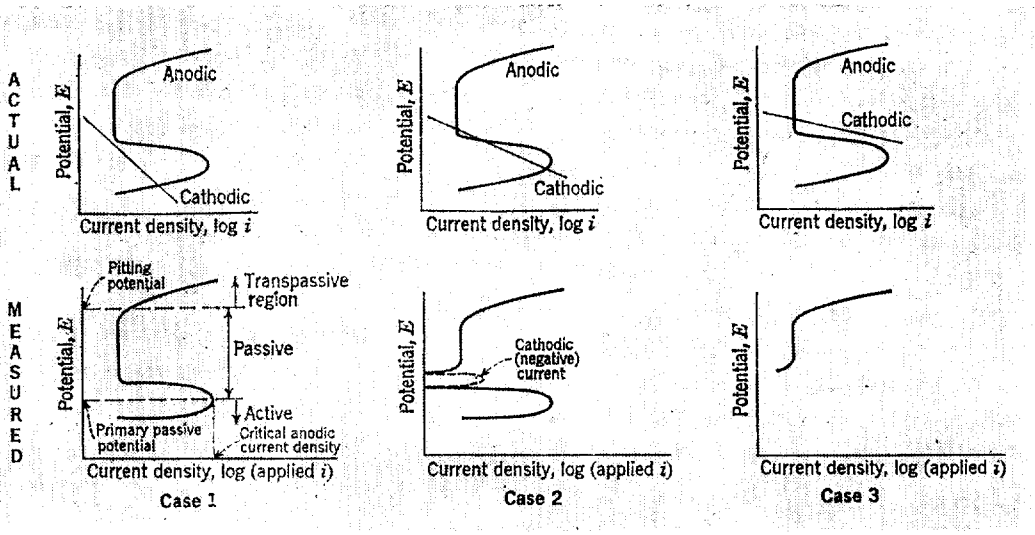

Fig. 9 Comparing measured to actual anodic polarization curves for passive materials.

Potentiostat는 또 다른 기능도가지고 있으나 흔히 양극분극거동을 결정하는데 사용된다. 양극분극곡선은 보통 다음과 같이 측정된다.

1. 깨끗한 금속을 ASTM G 5-69에 기술된 바와같은 분극槽(polarization cell)에 넣는다.
2. 금속이 자연적으로, 자유로히 부식 당하게 놓아둔다. 이것은 수분 또는 수 시간이 걸릴때도 있다.
3. 외부회로를 사용해서 전위를 noble(+)방향으로 약 50mV 변하게 한다. 이 전위에서 평형상태에 도달하도록 충분한 시간동안 유지한다(보통 5분).
4. 외부회로에 흐르는 전류를 측정한다.
5. 측정하려는 전위범내에서 3과 4를 되풀이 한다.

또 다른 방법은 전위를 noble방향으로 계속 변화시키고 (보통 1V/hr정도로 느리게) 전류를 주기적으로 또는 계속하여 기록하는 것이다.

앞의 1에서 5까지 서술한 stepwise과정을 potentiostatic technique라 부르며 반면에 연속적인 전위 변화법은 potentiodynamic technique라 부른다.

때때로 음극분극곡선의 일부분을 얻기도 하는데 이때는 부식전위보다 더 negative한 전위에서 실험이 시작된다. 양극분극곡선의 정확한 모양은 실험조건(예를들어 전위변화율)에 의존된다.

부식연구에 사용되는 형의 potentiostat의 값은 약 1,000불내지 2,000불이다. 여기에 보조장치(예를들어 전압계, log converters, X-Y recorders, potential scanning devices)를 첨가하면 3~5배의 비용이 증가될 것이다. 이와같은 보조기구는 보다 정밀한 data를 얻는데 이용되며 **Fig. 9**에서 보는 바와같은 data를 얻는데는 potentiostat와 약간의 보조장치로서 충분하다.

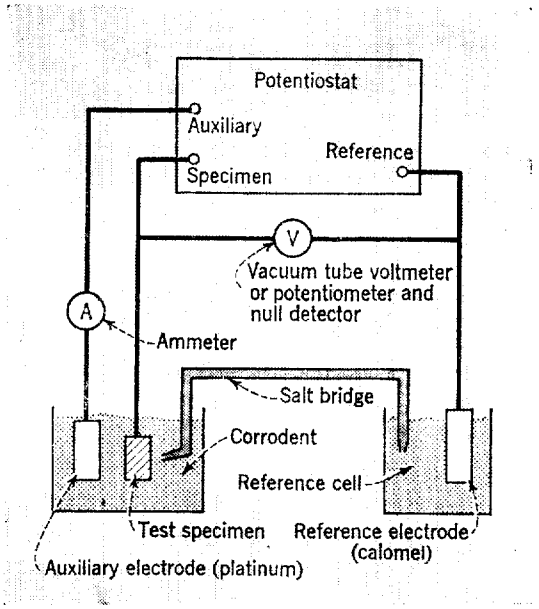

Fig. 10 Potentiostat measures polarization.

양극분극 data의 적용

부식제어에 관한 이 강좌를 통하여, 제어방법원리와 어떤 경우, 제어필요 이유를 논증하기 위하여, 우리는 분극도표를 사용하게 된다. 여기서는 몇개의 예를들어 양극분극도표의 유용성을 명확히 설명하기로 한다.

Fig. 11은 황산중에서의 여러가지 스텐레스강에 대한 양극분극 data를 나타낸다. 곡선들은 앞에서 약술한 stepwise과정을 사용해서 얻은 것이다. No. 20 Cb-3 alloy에서 positive한 부식전위와 작은 임계양극전류밀도(critical anodic current density)를 나타내는 것은 이 합금이 황산에 가장 내식성이 좋다는 것을 나타낸다. 마찬가지로, Type 316 Stainless는 Type 304 보다 우수하다는 것을 예측할 수 있을 것이다. 무게감량법에 의해 측정된 이들 강에 대한 부식속도도 **Fig. 11**에 나타나 있다. 전기화학적 data, 무게감량 부식시험 data와 실제 작업현황 사이에는 훌륭한 상호연관성이 있음

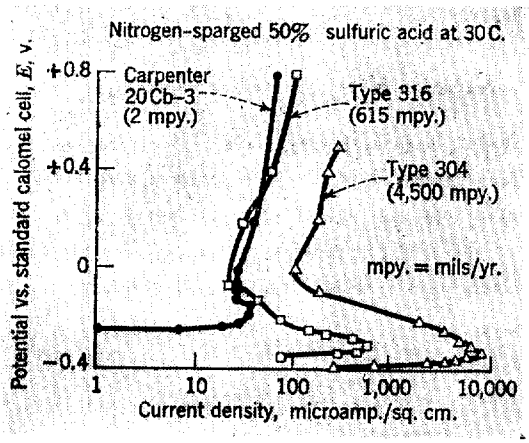

Fig. 11 Anodic polarization curves for stainless steels undergoing passivation in a given environment.

을 알 수 있다.

보통 핏팅되기 쉬운 금속은 거의 표면 전부가 passive하더라도 완전무결하게 passive하지 않으면 마찬가지로 pitting되기 쉽다. 이러한 경우는 passive로부터 transpassive구역으로 이동될때 존재한다. 일반적인 규칙으로서 부동태의 파괴가 일어나는 전위가(때때로 pitting전위라 이른다.) positive하면 할수록 핏팅에 대한 저항은 더 크게 된다. 이것은 합금의 핏팅저항을 비교평가하는데 유용한 방법이 된다. 양극분극곡선은 이러한 data를 얻기위한 장치가 되어있는 실험실에서 2~3시간이면 충분히 얻을 수 있다. 반면에 핏팅부식시험은 시간이 훨씬 오래 걸리고 얻은 결과도 훨씬 더 정량적이 못된다. 실험실에서 하는 어떠한 실험과 마찬가지로 potentiostat에 의한 연구결과는 주의해서 사용해야 한다. **Fig. 12**는 Mo가 어떻게 스텐레스강의 핏팅전위를 증가시키는가를 나타낸다. 더욱 noble한 핏팅전위가 어떤유리한 효과를 갖는가 하는것은 시험과 실제경험에서 증명된다. 예를들어, 316 stainless(Fe−18Cr−12Ni− 2 $\frac{1}{2}$Mo)는 type 304(Fe−18Cr−9Ni)에 pit를 발생하는 어떤 염화물 환경에서 핏팅저항성이 보다 크다. 또 434(Fe−17Cr−1Mo)강은 430(Fe−17Cr)강보다 핏팅저항이 다소 우수하다.

주위환경 및 재료의 성분변화가 부식에 미치는 영향은 양극분극곡선을 사용하여 효과적으로 연구될 수 있다. **Fig. 12**에 이에대한 예를 나타냈다.

Fig. 12에 나타난 바와같은 data를 얻기 위해서는 조정이 잘된 실험장치와 숙련된 기술자가 필요하다. Data의 해석에는 깊은 지식과 주의가 요구된다.

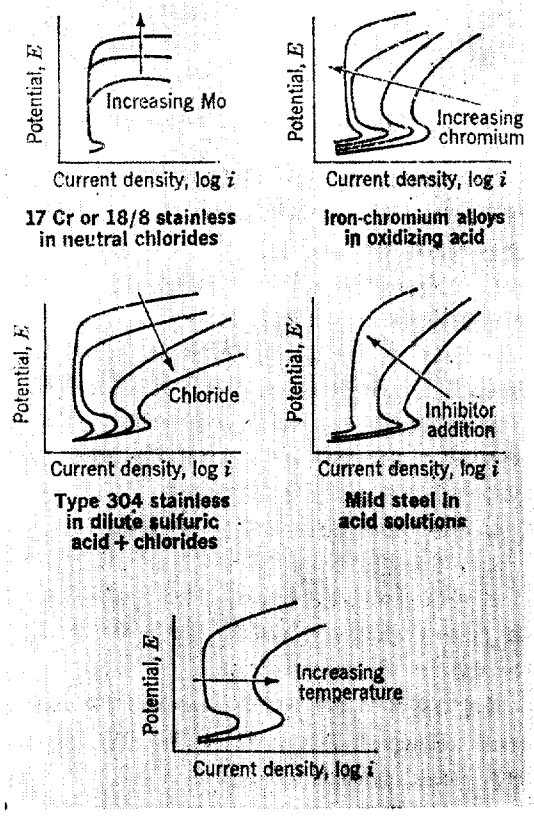

Fig. 12 Materials and environment effect changes in the behavior of anodic polarization.

본 강좌에서는 부식기사가 전기화학 data를 적절하게 얻는방법 및 또 그것을 완전히 해석하는 방법에 대하여 말하지 않았다. 그러나 본 강좌는 앞으로의 계속

적인 연구에 기초를 마련해 주고 있으며 부식기사가 부식전문가에 의하여 문헌에 발표된 견해를 이해하는데 도움이 될 것이다.

참 고 문 헌

1. Fontana, M. G., and Greene, N. D., "Corrosion Engineering," McGraw-Hill, New York, 1967
2. Uhlig, H. H., "Corrosion and Corrosion Control," Wiley, New York, 1963.
3. Tomashov, N. D., "Theory of Corrosion and Protection of Metals," English translation, MacMillan, New York, 1966.
4. Steigerwald, R. F., Electrochemistry of Corrosion, *Corrosion*, 24, 1-10(1968).
5. Greene, N. D., The Classical Potentiostat: Its Application to the Study of Passivity, *Corrosion*, 15, 369t-372t (1959).
6. West, J. M., Applications of Potentiostats in Corrosion Studies, *Brit. CorrosionJ.*, 5, 65-71 (1970).
7. Prazak, M., Evaluation of Corrosion-Resistant Steels Using Potentiostatic Polarization Curves. *Corrosion*, 19, 75t-80t(1963).
8. Greene, N. D., Predicting Behaviour of Corrosion-Resistant Alloys by Potentiostatic Polarization methods, *Corrosion*, 18, 136t-142t (1962)
9. Lizlovs, E. A., and Bond, A. P., Anodic Polarization of Some Ferritic Stainless Steels in Chloride Media, *J, Electrochem. Soc.*, 116, 574~579 (1969).
10. Wilde, B. E. and Williams E., On the Correspondence Between Electrochemical and Chemical Accelerated Pitting Corrosion Tests, *J. Electrochem. Soc.*, 117. 775-779 (1970)
11. Recommended Practice fom Conventions Applicable to Electrical Measurements in Corrosion Testing," ASTM G3-67; Am Soc. Testing., Philadelphia.
12. "Recommended Practice for Standard Reference Method for Making for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements," ASTM G5-69, Am. Soc. Testing Mater., Philadelphia.