

한국부식학회지

Journal of the corrosion science Society of Korea
Vol. 7, No 1, April 1978

〈研究論文〉

고溫 鹽水溶液내에서 軟鋼의 腐蝕舉動

張道淵·尹勝烈

한양대학교 공과대학 재료공학과

(1977. 10. 20 接受)

Corrosion Behavior of Mild Steel in High Temperature Salt Solution

D.Y. Chang and S.R. Yoon

*Department of Materials Engineering, College of Engineering
Hanyang University, Seoul Korea.*

(Received, Oct. 20, 1977)

ABSTRACT

Corrosion behavior of 0.2% mild steel in 80°C stagnant acidic chloride solutions has been studied by potentiostatic polarization technique. pH of the solution was adjusted with hydrochloric acid, thus the concentration of chloride ion being fixed at constant value 0.5M. Anodic polarization curves showed a fairly well defined Tafel range, the slope of which approximated to $2/3(2.3RT/F)$ in the pH range 1 to 6. However, their relative positions in the potential axis were changed with pH. The shape of cathodic polarization curves was more complex than that of anodic ones. It was possible to analyze cathodic polarization curves by the mixed potential theory from which partial cathodic currents of $2H^+/H_2$, Fe^{2+}/Fe and H_2O/H_2 half cell reactions could be determined. Corrosion potentials were close to the reversible electrode potential for Fe^{2+}/Fe half cell reaction, but far below the corresponding value for the reversible $2H^+/H_2$ half cell reaction. Analyses of the polarization curves revealed that corrosion rate be controlled by the reduction rate of hydrogen ion. Corrosion potentials and rates could be expressed in a respective empirical equation as a function of pH with a certain theoretical evidence though. Several other electrochemical parameters are also presented.

초 록

80°C 산성 NaCl 용액내에서 0.2% C 연강의 부식거동을 정전위 분극측정을 통하여 알아 보았다. 용액의 pH는 HCl로 조절하여 Cl^- 이온농도가 항상 0.5M이 되도록 하였다. Anodic 분극곡선에는 비교적 뚜렷한 Tafel range가 나타나고 있었으며 pH에 따라 전위축에 대한 Tafel range의 위치는 변하였으나 Tafel 기울기는 $1 < pH < 6$ 범위에서 대체로 $2/3(2.3RT/F)$ 에 가까운 값을 갖고 있었다. Cathodic 분극곡선의 형태는 다소 복잡하였고 $2H^+/H_2$, Fe^{2+}/Fe , H_2O/H_2 전극반응의 환원속도 크기에 따라 그 형태가 결정되고 있었다. 이들 환원속도들은 혼성전위설에 따라 cathodic 분극곡선을 해석하므로써 분류해 낼 수 있었다. 부식전위는 Fe^{2+}/Fe 반쪽전지반응의 평형전극전위에 가까운 값을 나타내었고 $2H^+/H_2$ 평형전극전위 값보다 훨씬 active하였다. 또 분극곡선들을 분석하여 본 결과 부식속도는 주로 수소이온 환원속도에 좌우되었다. 부식전위와 부식전류는 각각 경험식을 써서 pH의 함수로 나타낼 수 있었고 이는 이론적으로 뒷받침되었다. 기타 몇가지 전기화학적 변수들도 또한 본문에 제시되어 있다.

I. 서 론

최근 각국에서는 해수를 증류하여 탈염하므로써 공업용이나 식용으로 쓸 인공수를 만드는 탈염공장이 많이 세워지고 있고^{1,2)} 이에 따라 금속재료의 고온해수 부식에 대한 연구가 문헌상에 점점 많이 나타나고 있다.²⁻¹²⁾

탈염공장 설비재료로는 연강, 스테인레스강, Monel, Aluminum-brass, Ti 합금등이 쓰이는데 이 중에서 연강은 다른합금재료에 비하여 부식도는 크지만 값이 싸다는 이점 때문에 탈염공장 설비에서 연강이 차지하는 비중은 대단히 크다.

그런데 상온 염수중에서의 연강의 부식 data는 많이 있으나 고온에서의 data는 아직까지 빈약한 편이어서 탈염공장 방식대책에 많은 애로점이 있는 것으로 알려져 있다.

여기에 발표하는것은 고온 염수중에서 연강의 부식 거동에 관한 이해를 돕고자 계획한 일련의 실험중 첫 단계의 실험으로서 80°C, NaCl 수용액을 기본용액으로 하면서 pH에 따르는 연강의 전기화학적분극특성을 조사한 것이다.

II. 실험

1. 시편 및 부식용액

본 연구에 사용된 재료는 인천제철의 제품으로 화학 조성은 Table 1.에 나타낸 바와 같다.

Table 1. Chemical composition of the specimen

Elements	C	Mn	P	S	Si	Cu
wt %	0.20	0.45	0.015	0.051	0.22	0.1

공장에서 나온 연강 후판을 1.05×0.55×0.5(cm) 크기로 절단하고 가공시 받은 시편내부의 잔류응력을 제거하기 위하여 600°C 불활성가스 분위기(N₂, He)에서 4시간 소둔시켰다. caliper를 사용하여 길이를 측정하면서 부식용액에 노출되는 길이기 면적(직육면체 모양의 시편의 일면)이 0.5cm² 되게 최종적으로 연마한 다음 시편위에 Cu lead를 납땀하고 국산 Homica (unsaturated polyester resin type)로 mounting 하였다. 용액에 노출되는 면은 1000 mesh까지 연마지로 연마하여 증류수로 닦고 ethyl alcohol로 탈지시켜 분극실험에서의 작용전극(working electrode)으로 사용하였다.

부식용액은 NaCl과 HCl을 사용하여 Cl⁻이온의 농도가 항상 일정하게 0.5M이 되도록 하므로써 pH의 변

화는 주었으나 용액의 ionic strength는 항상 0.5가 되도록 하였으며 나중에는 실험조건을 조절할 목적으로 소량(10⁻³M)의 2가 철이온을 부식용액에 첨가 하였다. 부식용액은 일제 일급시약과 재증류수를 사용하여 만들었다.

2. 실험장치 및 방법

사용된 실험장치는 Fig. 1과 같다. 부식용기(I)는 용량이 650cc정도 되도록 국산내열초자를 써서 만든 것이다. 부식용기 주위에는 銅 pipe(F)를 감아 외부 환온조에서 가열된 뜨거운 물을 이 동관내로 순환시킴으로서 부식용액의 온도를 80±1°C로 유지 시켰고 알콜 온도계(G)로 온도를 측정하였다. 용액내의 용존산소를 가능한 한 최소화도값이 되도록 하기 위하여 시편(A)를 부식용액내에 설치하기 전에 pyrogallol 용액층을 2차 통과시킨 정제된 수소가스를 2시간동안 bubbler(E)를

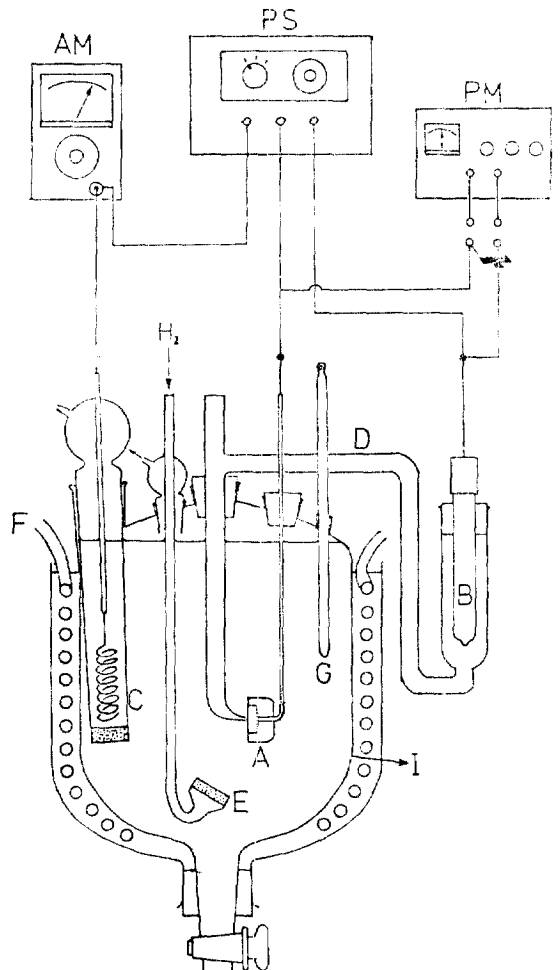


Fig. 1. A schematic drawing of the experimental set up.

통하여 용액속에 불어 넣었고 부식전위측정과 분극실험시에는 용액위로 가스를 흘려보내 대기중의 산소가 침입될 우려가 없도록 하였다. 부식실험시 부식용액은 교반하지 않고 정제된 상태 그대로 두었다.

분극실험은 먼저 potentiometer (PM, Yokogawa, Type 2727)로 시간에 따라 부식전위를 측정하였고 정상상태의 부식전위에 도달하면 potentiostat (PS, TOA Model PGS-70A)를 사용하여 부식전위로 부터 anodic 또는 cathodic 방향으로 일정한 간격으로 전위를 변화시키면서 coil형 Pt선으로된 보조전극(C)와 연결된 전류계(AM, Keithley Electrometer 602)로 분극 1분후의 전류값을 측정하였는데 이러한 전류는 recorder를 사용하여 *i-t* 곡선을 그려본 결과 정상상태의 값임이 확인 되었다. salt bridge (D)는 부식용액과 동일한 용액으로 채웠으며 기준전극으로는 포화 calomel 전극(B)을 사용하였다. 전위값은 모두 25°C SCE에 대하여 읽은 것이며 기준전극과 작용전극의 온도차 때문에 발생될 thermal potential에 대한 보정은 apparatus constant로 보고 행하지 않았다. 분극시 IR의 영향을 없애기 위하여 salt bridge tip은 시편표면에 필수 있는대로 가까이 하였으며 bridge tip에는 glass fiber를 삽입하여 시편표면에서 가스의 발생이 심할때 이 가스가 bridge tip 속으로 들어가 전기회로가 차단되는 것을 방지하였다. 보조전극이 들어있는 칸(부식용액과 같은 용액으로 채움)은 용량이 작아서 분극량이 클 때에는 보조전극칸 용액내의 성분변화가 크기때문에 부식용액과 보조전극칸 사이에 sintered glass를 설치하여 두용액이 섞이는것을 방지 하였다.

$10^{-3}M$ 의 2가철이온을 포함하는 용액을 만들 때에는

수소가스 bubbling이 끝난 후 순철전극을 작용전극 위치에 설치하고 anodic분극 시키면서 $10^{-3}M(Fe^{+2})$ 에 해당하는 전기량을 통과시켜 철을 Fe^{+2} 상태로 부식용액에 용해시켰으며 용해량은 분극 전후의 철전극의 무게감량으로 확인하였다. 철용해를 위한 anodic분극후 보조전극칸에서는 물분해반응($2H_2O+2e \rightarrow 2OH^-+H_2 \uparrow$)으로 OH^- 가 생성되어서 보조전극칸의 pH가 11.5 정도로 되었으므로 보조전극칸의 용액을 새로운 용액으로 교환하였다. 부식용액의 초기 pH가 3.0 이상일 때에는 철용해를 위한 anodic분극후 부식용액에도 약간의 pH변화가 일어났는데 이때에는 HCl로 변화량을 보정하고 소량의 부식용액을 취하여 보정된 pH를 확인한후 시편을 설치 하였다.

분극곡선에서 구한 부식속도와 철용해량의 분석에 의한 부식속도를 비교하여 보기 위하여 별개의 부식용기에 같은 조건의 부식용액과 시편을 넣고 일정한 시간간격으로 용액을 채취하여 철분석을 행하였다. 철분석¹³⁾은 우선 채취한 용액에 질산을 넣고 끓여 Fe^{+2} 를 Fe^{+3} 로 산화처리 한후 KSCN으로 착색시켜 spectrophotometer(Spectronic 20, Bausch & Lomb)로 투과도를 측정하였고 시간에 따른 용해량을 환산 부식전류를 구하였다. 이때 pH가 3.5 이상은 부식속도가 작기 때문에 시편면적을 크게하고 부식시간도 8시간정도 하여야 비로서 측정할수 있는 양의 철이 용해 하였다.

III. 실험결과 및 검토

1. pH에 따르는 일반적인 분극곡선의 모양

Fig. 2는 pH에 따르는 연강시편의 분극거동을 한눈에 비교하기 위하여 각 pH에서 얻은 가장 전형적인

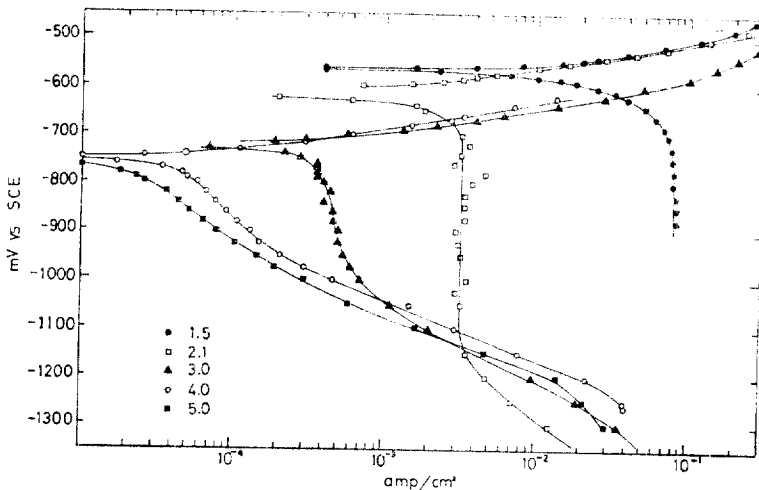


Fig. 2. Polarization behavior of 0.2% C mild steel in stagnant NaCl solutions. Effect of pH.

분극곡선들을 놓아놓은 것이다. 전위범위는 $-400\text{mV} \sim -1400\text{mV vs. SCE}$, pH범위는 $1.2 \sim 6.0$ 으로 하였다. 이 그림을 보면 anodic분극곡선에는 비교적 뚜렷한 Tafel range가 나타나고 있으며 pH가 변함에 따라 전위축에 대한 Tafel slope의 상대적 위치는 변하지만 그 기울기는 거의 비슷함을 알 수 있다. 본 실험조건과 같은 경우에서 생각할수 있는 anodic 반응은 오직 2가철 이온으로의 철의 산화반응($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 2\text{e}$) 뿐이므로(연강시편에 존재하는 소량의 불순물들의 산화반응량은 무시할 정도일 것임) pH에 따라 anodic Tafel slope의 기울기는 비슷하나 그 위치가 변하는 것은 철의 산화반응기구가 pH에는 무관하나 산화반응속도 자체는 pH에 좌우됨을 뜻하는 것이 된다. 철산화반응에 대한 총괄반응식($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 2\text{e}$)에는 pH에 관련된 항이 전혀 들어가 있지 않은데 이와같이 철용해반응이 pH에 따라 좌우 되려면 H^+ 또는 OH^- 이온이 철용해 素反應과정에 참여하고 있음을 알수 있다¹⁴⁾. 한편 cathodic 분극곡선에서는 뚜렷한 Tafel slope이 나타나 있지 않고 anodic분극곡선에 비하여 복잡한 형태를 갖고 있는데 부식전위로 부터의 분극정도가 대략 $50 \sim 100\text{mV}$ 정도 이상이 되면 곧 한계확산전류가 나타났다가 전극전위가 대체로 -1000mV vs. SCE 이상이 되면 전위가 감소함에 따라 전류는 다시 한계확산전류 이상의 값으로 증가하고 있다. 그림에서 볼 수 있는 바와같이 이 한계확산전류는 pH가 낮을때 아주 뚜렷하였으나 pH 3 이상의 분극곡선에서는 정확한 값을 나타내고 있지 않다. 뒤에 서술하는 방법에 따라 cathodic 분극곡선을 해석하고 이로부터 결정된 한계확산전류를 pH에 따라 도시해 본 결과(Fig. 3) data point들은 대체로 직선 log $i_{d,H} = -0.27 - 1.05\text{pH}$ 에 가까운 값을 나타내고 있었다. 따라서 이 한계확산전류는 수소환원 반응에 관련된 확산전류임을 알수 있었다. Fig. 3에서 pH 2 이하 일때 data point들이 직선에서 벗어나는 현

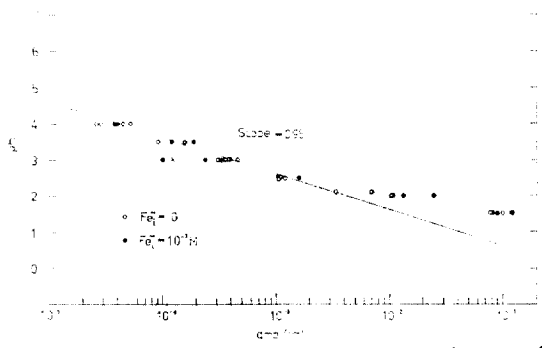


Fig. 3. A plot of pH vs. limiting current density of hydrogen ion.

상은 다른곳¹⁵⁾에서도 찾아볼수 있었는데 전극표면에서의 수소가스 발생량이 많아서 일종의 교반효과를 일으킨 결과 전극/수용액 계면에 밀착되어 있는 확산층의 두께가 감소되었기 때문이라고 해석된다. 뒤에 나타난 식(29)에 따라 확산층의 두께를 $0.05\text{cm}^{15)}$ 로 하고 구한 수소이온의 확산계수는 $1.66 \times 10^{-4}\text{cm}^2/\text{sec}$ 이었는데 상온 4% NaCl 용액에서의 값 $7.39 \times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{sec}^{15)}$ 와 비교하여 약 2.2배가 되었다.

아주 active한 전위에서 전류가 다시 한계확산전류 이상의 값으로 증가한 것은 새로운 전극반응이 전극계면에서 일어나고 있음을 알려주는 것으로서 이때에 전극표면에서 가스발생이 더욱 현저하게 눈에 띄이었는데 이러한 사실로 미루어보아 새로운 전극반응은 물분해반응($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$)이라고 생각하였다.

뒤에 Fig. 7에서 볼수 있는 바와같이 10^{-3}M Fe^{+2} 가 첨가된 용액에서는 용액의 pH가 3 이상일때 cathodic 분극곡선은 좀 더 복잡한 모양을 나타내었으며 Fig. 7을 예로하여 설명하던 Fe^{+2} 를 미리 첨가하지 않았던 용액에서는 나타나지 않았던 제 2의 한계확산 전류가 $-920 \sim -1050\text{mV vs. SCE}$ 사이의 분극곡선에 숨겨져 있음을 알수 있었다. 그러니까 cathodic분극시에는 수소환원($2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$) 이외에 물분해반응 및 철이온 환원반응($\text{Fe}^{+2} + 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}$)이 동시에 일어나며 따라서 cathodic 분극곡선의 형태는 이 환원반응들의 환원속도 크기에 따라 결정되는 것임을 알 수 있다.

2. 분극곡선의 해석

어떤 전극반응 $J^{+z} + ze = J$ 가 활성화 분극에 의하여 좌우된다면 이 전극반응에 대한 전위-전류 관계는 Bockris¹⁶⁾, Stern¹⁷⁾등에 따라 식(1)(2)로 나타낼 수 있다.

$$E = E_{rev} + \frac{2.3RT}{\alpha_{a,j}F} \log(i_{a,j}/i_{o,j}) \quad (1)$$

$$E = E_{rev} + \frac{2.3RT}{\alpha_{c,j}F} \log(i_{c,j}/i_{o,j}) \quad (2)$$

식(1)은 산화반응에 대한 것이고 식(2)는 환원반응에 대한 것이다. 여기에서 E_{rev} 은 평형전극전위, $\alpha_{a,j}$ 와 $\alpha_{c,j}$ 는 산화반응 및 환원반응에 대한 transference number, $i_{o,j}$ 는 교환전류밀도이며 $i_{a,j}$ 와 $i_{c,j}$ 는 각각 산화반응속도(partial anodic current density) 및 환원반응속도(partial cathodic current density)에 해당하는 전류밀도이고 $\frac{2.3RT}{\alpha_{a,j}F}$ 와 $\frac{2.3RT}{\alpha_{c,j}F}$ 는 J^{+z}/J 전극반응의 partial anodic 및 partial cathodic 분극곡선의 Tafel slope 값이 된다. 앞으로 anodic Tafel slope 값은 간단히 $\beta_{a,j}$ 로 cathodic Tafel slope 값은 $\beta_{c,j}$ 로 표시 하기로 한다.

전극/수용액 계면에서의 활성화 분극에 의한 전극 반응속도가 아주 빠르면 전극/수용액 계면과 체용액에서의 농도가 틀려지고 농도차 분극현상이 나타나게 된다. 농도차 분극의 크기는 cathodic 분극의 경우 식(3)과 같다¹⁵⁾.

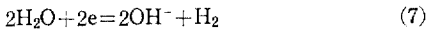
$$E = \frac{2.3RT}{zF} \log \left(\frac{i_{L,j} - i_{c,j}}{i_{L,j}} \right) \quad (3)$$

여기에서 $i_{L,j}$ 는 j 성분의 한계확산전류밀도, z 는 j 성분의 원자이다. 따라서 cathodic 분극과정중 농도차 분극이 개입될 때에는 식(2)와 (3)으로부터 다음 관계가 성립된다.

$$E = E_{rev} + \frac{2.3RT}{\alpha_{c,j}F} \log (i_{c,j}/i_{o,j}) + \frac{2.3RT}{zF} \log \left(\frac{i_{L,j} - i_{c,j}}{i_{L,j}} \right) \quad (4)$$

IR에 대한 효과도 식(4)에서 고려되어야 하나 본 실험 조건에서와 같이 전해질의 농도가 크고 고온인 경우 대단히 큰 전류(10^{-1} amp/cm² 이상)가 아니면 IR에 의한 전위강하는 아주 작다고 보고 고려하지 않았다.

Fig. 2에서 알아본 바와같이 본 실험조건에서는 다음과 같은 3개의 전극반응이 관련되어 있다.



이제 $i_{a,Fe}$, $i_{a,H}$, i_{a,H_2O} 를 각각 위의 세 전극반응의 산화반응속도에 해당하는 전류밀도들이라 하고 $i_{c,Fe}$, $i_{c,H}$, i_{c,H_2O} 를 각각 위의 세 전극반응의 환원반응속도에 해당하는 전류밀도들이라 하면 혼성전위설¹⁸⁾에 따라 부식전위는 식(8)이 성립할때 나타나며 부식전위로부터 anodic 분극시와 cathodic 분극시에 전류계에 나타나는 anodic current density, i_a 와 cathodic current density, i_c 는 각각 식(9) 및 (10)으로 표시된다.

$$\sum i_{a,j} = \sum |i_{c,j}| \quad (8)$$

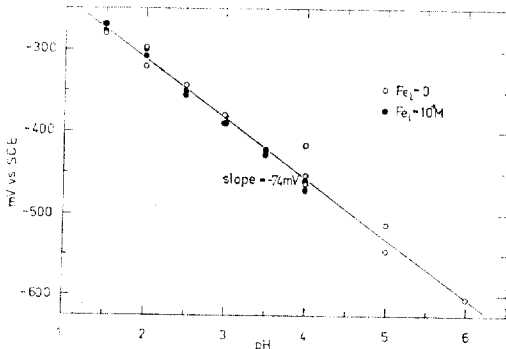


Fig. 4. Variation of Pt electrode potential with pH immersed in corroding solution.

$$i_a = \sum i_{a,j} - \sum |i_{c,j}| \quad (9)$$

$$|i_c| = \sum |i_{c,j}| - \sum i_{a,j} \quad (10)$$

여기서 하첨자 j 는 Fe, H, H₂O를 대신하는 것이다.

Fig. 4는 부식용액내에 넣은 백금판(0.8×0.7×0.1 cm)의 전위를 pH에 따라 도시한 것이다. 백금전극 전위측정은 연강시편의 부식전위 측정과 동시에 행하였다. 이 측정을 한 이유는 식(6) 및 (7)반응의 평형전극전위값이 본 실험조건에서 대략 어느정도인까 알아 보기 위하여 수행하였는데(수소이온 환원반응과 물분해 반응의 평형전극전위는 동일한 값임¹⁹⁾을 주목하기 바란다.) 그림에서 보는 바와같이 백금판의 전위값은 pH가 증가함에 따라 약 -74mV(≅ - $\frac{2.3RT}{F}$)의 기울기를 나타내며 감소하였으며 2가철이온의 농도에 따라 그 값이 별로 변하지 않는 것으로 보아 소기의 목적대로 hydrogen electrode의 기능을 발휘하고 있는 것으로 간주하였다. Fig. 2와 Fig. 4를 비교하여 볼 때 각 pH에서 백금판의 전위값은 Fig. 2의 전위범위 상한보다 200~300mV noble한 값을 나타내므로 본 실험조건에서는 식(6)(7)의 산화전류밀도 $i_{a,H}$ 및 i_{a,H_2O} 는 고려할 필요가 없겠다.

Fig. 5는 Fig. 3에 실린 pH 1.5때의 분극곡선을 재현한 것이다. 분극전에 실측한 정상상태의 부식전위는 -566.5mV vs. SCE이었다. Fig. 5와 같은 분극형태는 pH 2와 2.5인 때에도 간혹 나타나기는 하였으나 특히 pH < 2일때 현저하였었는데 이와같이 수소이온 농도가 비교적 크고 용해된 Fe⁺²의 농도가 작을 때에는 i_{c,H_2O} 및 $i_{c,Fe}$ 는 $i_{c,H}$ 에 비하여 무시할 정도일 것이므로 분극형태를 결정하는 전류는 $i_{a,Fe}$ 및 $i_{c,H}$ 뿐임을 알 수 있다. 이러한 경우 부식전위는 $i_{a,Fe} = i_{c,H}$ 일때 나타날 것이며 i_a 및 i_c 는 식(9)와 (10)에 따라 다음과 같이 된다.

$$i_a = i_{a,Fe} - |i_{c,H}| \quad (11)$$

$$|i_c| = |i_{c,H}| - i_{a,Fe} \quad (12)$$

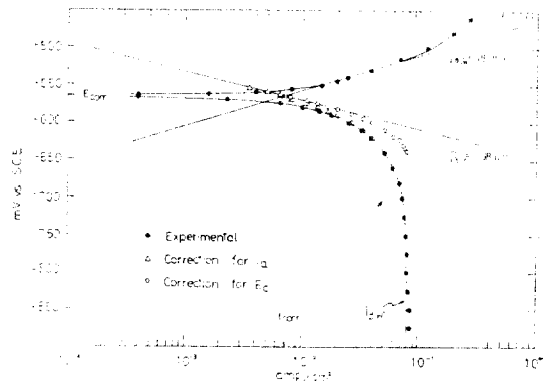


Fig. 5. Analysis of the polarization curve obtained in the pH 1.5 solution.

식 (1), (2)는 E_{rev} 와 $i_{o,j}$ 대신에 부식전위 E_{corr} 및 부식전류, i_{corr} 를 써서 나타낼 수 있고 식 (13) (14)로 된다.

$$E = E_{corr} + \beta_{a,j} \log \left(\frac{i_{a,j}}{i_{corr}} \right) \quad (13)$$

$$E = E_{corr} + \beta_{c,j} \log \left(\frac{i_{c,j}}{i_{corr}} \right) \quad (14)$$

식 (13) (14)에 따라 $i_{a,Fe}$ 와 $i_{c,H}$ 를 나타내면

$$i_{a,Fe} = i_{corr} 10^{(E - E_{corr}) / \beta_{a,Fe}} \quad (15)$$

$$i_{c,H} = i_{corr} 10^{(E - E_{corr}) / \beta_{c,H}} \quad (16)$$

식 (11) (12) (15) (16) 으로부터

$$i_a = i_{corr} (10^{(E - E_{corr}) / \beta_{a,Fe}} - 10^{(E - E_{corr}) / \beta_{c,H}}) \quad (17)$$

$$i_c = i_{corr} (10^{(E - E_{corr}) / \beta_{c,H}} - 10^{(E - E_{corr}) / \beta_{a,Fe}}) \quad (18)$$

분극량이 E_{corr} 으로부터 대략 $\pm 30mV$ 이상일 때 식 (17) (18)에서 [] 내의 두번째 항들은 모두 무시할 정도가 되고 따라서 anodic Tafel slope은 $\beta_{a,Fe}$ 를 나타내며 cathodic Tafel slope은 $\beta_{c,H}$ 와 같음을 알 수 있다. Fig. 5를 보면 anodic 분극곡선에는 약 48mV 기울기를 가진 Tafel range가 있음에 비하여 cathodic 분극곡선에는 뚜렷한 Tafel range가 없고 더욱 전위가 cathodic 방향으로 분극됨에 따라 수소이온의 한계확산전류, $i_{d,H}$ 가 나타나고 있다. 여기서 cathodic Tafel slope을 구하려면 anodic Tafel 직선을 E_{corr} 이하까지 연장하여 식 (12)에 따라 $i_{c,H}$ 를 구한 다음 식 (3)에 따라 농도 차 분극량을 보정하여 주면 되며 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 식 (4)로 표시되는 E vs. $\log i_{c,H}$ 곡선을 얻을 수 있었는데 이 보정된 전위-전류곡선의 직선부분으로부터 구한 $\beta_{c,H}$ 는 $-38mV$ 이었다. 이렇게 구한 cathodic Tafel 직선과 anodic Tafel 직선의 교차점으로부터 E_{corr} 과 i_{corr} 을 구하면 각각 $-565mV$ vs. SCE 및 $7.5 \times 10^{-3} \text{ amp/cm}^2$ 이었는데 이와같이 분극곡선으로부터 결정된 E_{corr} 및 i_{Borr} 값들은 E_{corr} 의 실측치 및 철분석

을 통하여 얻은 부식속도를 전류밀도로 환산한 i_{corr} 값들과 실험오차내에서 거의 일치 하였다 (Fig. 9 참조). 이상으로부터 $pH \leq 2$ 때에는 철의 산화, 수소의 환원 모두가 활성화 분극에 의하여 지배되는 부식반응이 일어나고 있음을 알 수 있다.

Fig. 6은 Fig. 3에 실린 pH 3매의 분극곡선을 재현한 것이다. Fig. 6과 같은 분극형태는 pH 2.5 이상에서 나타났었다. 이와 같이 수소이온 농도가 작은 경우에는 부식반응이 진행됨에 따라 전극/수용액 계면에서 곧 수소이온 결핍현상이 일어나게 될 것이고 부식반응은 전극/수용액 계면으로의 수소이온 확산속도 즉 수소이온의 한계확산전류밀도 $i_{d,H}$ 에 의해서만 좌우 될 것이다. 따라서 부식전위는 $i_{c,Fe} = i_{d,H}$ 일때 나타날 것이고 $i_{corr} = i_{d,H}$ 가 된다. Fig. 6을 보면 anodic 분극곡선에는 뚜렷한 Tafel range가 있고 Tafel 기울기는 52mV 이었다. anodic Tafel 직선을 연장하여 E_{corr} 과 만나는 전류값을 읽으면 $i_{corr} = i_{d,H} = 4 \times 10^{-4} \text{ amp/cm}^2$ 이 구해진다. Fig. 5와 Fig. 6을 비교하여 보면 Fig. 6의 cathodic 분극곡선에는 뚜렷한 $i_{d,H}$ 의 형태가 나타나지 않고 있다. 이는 수소이온 농도가 작을 때에는 i_{c,H_2O} 도 $i_{d,H}$ 에 비하여 적지 않을 것이므로 전위가 $-800mV$ vs. SCE 정도만 되어도 i_{c,H_2O} 가 i_c 에 개입되었기 때문이라고 해석된다. 식 (10)에 따라 $i_c \approx i_{c,H} + i_{c,H_2O}$ 라 놓고 i_{c,H_2O} 를 구하면 Fig. 6에 보인바와 같이 H_2O 분해반응의 E vs. $\log i_{c,H_2O}$ 관계를 구할 수 있었는데 Tafel slope은 $-140mV$ 정도, 이었다. 이와같은 방법으로 구한 β_{c,H_2O} 들이 뒤에 나오는 Fig. 10에 도시 되어있다. β_{c,H_2O} 는 pH에 따라 대체로 일정한 값 $2 \left(\frac{2.3RT}{F} \right)$ 을 나타내었는데 이는 Bockris²⁰⁾와 Stern¹⁵⁾이 각각 상온 산성 $FeSO_4$ 용액내에서 純鐵전극을 사용했을 때의 값 $-140mV$ 및 상온 산성 NaCl 용액내에서 순철전극을 사용하였을 때의 값 $-174mV$ 와 근사하였다.

Fig. 7은 2가철이온이 $10^{-3}M$ 첨가된 용액에서 얻은 전형적인 분극곡선의 하나이다. 용액의 pH는 3이었다. 여기에서도 anodic 분극곡선에는 뚜렷한 Tafel range가 나타나고 있으며 anodic Tafel slope은 48mV로서 2가철이온을 넣지 않았을 때의 값과 별차이가 없었다. 그러나 cathodic 분극곡선은 2가철이온을 넣지 않았을 때보다 좀 더 복잡한 형태를 갖고 있었으며 Fig. 6과 비교해 볼때 $-900mV$ vs. SCE 근처부터 분극곡선에는 제 2의 한계확산전류가 숨겨져 있음을 알 수 있었다. 즉 2가철이온이 $10^{-3}M$ 정도 첨가되면 pH 3 이상에서는 $i_{c,H}$, i_{c,H_2O} 이외에 $i_{c,Fe}$ 도 또한 cathodic 전류의 크기를 결정하는 인자가 될 것이므로

$$i_c = i_{c,H} + i_{c,H_2O} + i_{c,Fe} \quad (19)$$

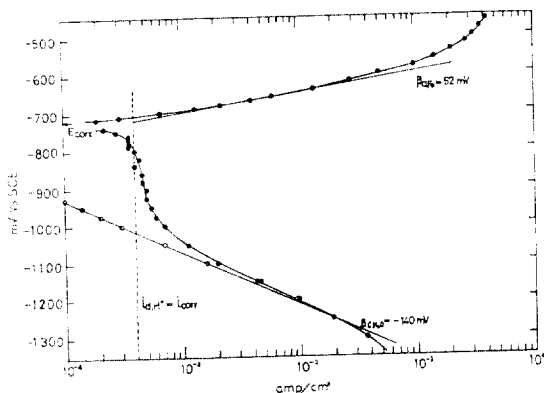


Fig. 6. Analysis of the polarization curve obtained in the pH 3.0 solution.

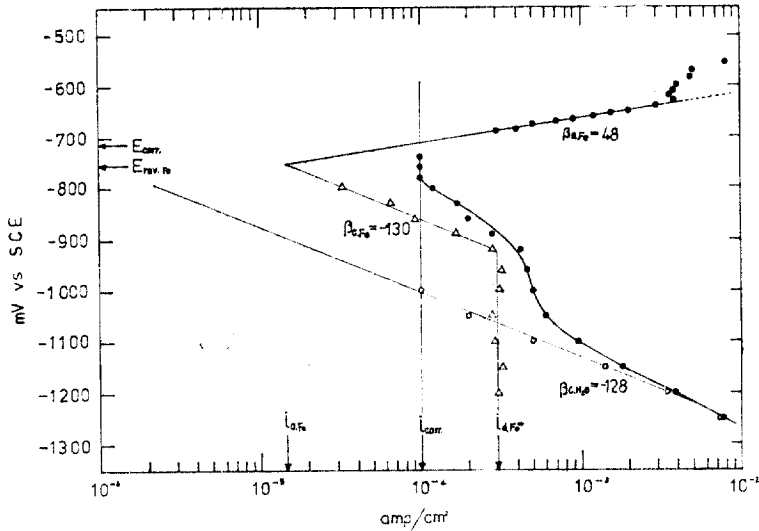


Fig. 7, Analysis of the polarization curve obtained in the pH 3.0 solution containing $10^{-3}M Fe^{+2}$.

가 되며 앞서와 마찬가지로 방법으로 anodic Tafel 직선을 연장하여 E_{corr} (-712mV vs. SCE)과 만나는 점으로부터 $i_{d,H} = i_{corr} = 1.0 \times 10^{-4} \text{amp/cm}^2$ 을 구하고 제 2의 한계 확산전류, $i_{d,Fe}$ 값을 가정하며 시행착오 방법으로 식(19)를 가장 잘 만족하는 i_{c,H_2O} 와 $i_{c,Fe}$ 를 구하여 본 결과 그림에 나타낸 바와같이 $i_{d,Fe} = 3 \times 10^{-4} \text{amp/cm}^2$, $\beta_{c,Fe} = -130\text{mV}$, $\beta_{c,H_2O} = -128\text{mV}$ 를 얻을수 있었다. 이렇게 구한 $Fe^{+2} + 2e \rightarrow Fe$ 반응의 Tafel 직선과 anodic Tafel 직선의 교점으로 부터 Fe^{+2}/Fe 전극반응의 평형전극위 및 교환전류밀도를 결정할 수 있었고 그림에 나타낸바와 같이 $i_{o,Fe} = 1.45 \times 10^{-5} \text{amp/cm}^2$, $E_{rev} = -753\text{mV vs. SCE}$ 의 값을 얻었다.

80°C에서의 Fe^{+2}/Fe 전극반응의 표준전위는 Biernat와 Robins²¹⁾에 따라 Fe^{+2}/Fe 전극반응의 표준자유에너지 변화를 식(20)으로부터 계산하여 $\Delta G_T^0 = -zFE_T^0$ 를 적용하면 구할 수 있다.

$$\Delta G_T^0 = \Delta G_{298}^0 - (T-298)\Delta S_{298}^0 + (T-298)\Delta C_p^0 \Big|_{298} - T \cdot \Delta C_p^0 \Big|_{298} \ln\left(\frac{T}{298}\right) \quad (20)$$

여기에 필요한 열역학 data는 Biernat와 Robins²¹⁾가 놓아 놓은것을 사용 하였고 Fe^{+2} 의 열용량값만은 Criss와 Cobble²²⁾의 corresponding principle을 사용하여 구하였다. 이렇게 하여 계산한 80°C에서의 Fe^{+2}/Fe 표준전위는 -368mV vs. SHE이었는데 Fe^{+2}/Fe 의 평형전극전위는 Fe^{+2} 의 activity coefficient를 알지 못하므로 정확히 계산할 수는 없었으나 Fe^{+2} 의 농도 $10^{-3}M$ 을 Nernst 식의 activity항에 대입하면 -714mV vs. SCE(25°C)

가 된다. 본 실험조건에서와 같이 ionic strength가 0.5가 되는 용액내에서는 이온의 activity coefficient가 1 이하가 될 것이므로 실제 평형전극전위는 이보다 더 낮은값을 나타낼 것이다. 따라서 Fig. 9에서 얻은 -753 mV vs. SCE는 실제값에 근사한 값이라고 생각되었다 Table 2에는 위의 분석방법으로 결정된 몇가지 대표적인 실험결과가 요약되어 있다.

Table 2. Some electrochemical parameters for Fe^{+2}/Fe electrode ($[Fe^{+2}] = 10^{-3}M$)

No	pH	E_{rev}	$i_{o,Fe}$	$i_{d,Fe}$	$\beta_{a,Fe}$	$\beta_{c,Fe}$
56	3.0	775	8×10^{-6}	1.4×10^{-4}	65	-110
104	3.0	753	1.45×10^{-5}	3×10^{-4}	48	-130
55	3.5	775	1.7×10^{-5}	2×10^{-4}	50	—
64	3.5	797	7×10^{-6}	2.5×10^{-4}	50	—
58	4.0	787	8×10^{-7}	2.6×10^{-4}	30	—
66	4.0	783	2.85×10^{-6}	1.65×10^{-4}	42	—

3. 부식전위

Fig. 8은 각 실험조건 하에서 측정된 부식전위를 pH에 따라 도시한 것이다. 검은 동그라미로 표시된 data point들은 2가철이온을 $10^{-3}M$ 첨가한 용액에서 측정된 값이고 흰 동그라미로 표시된 것들은 2가철이온을 첨가하지 않은 용액에서 얻은 값들인데 전자의 경우가 약간 noble 한 값을 나타내는 경향이 있기는 하나 대체로 두 경우의 값이 실험오차내에서 일치하고 있다.

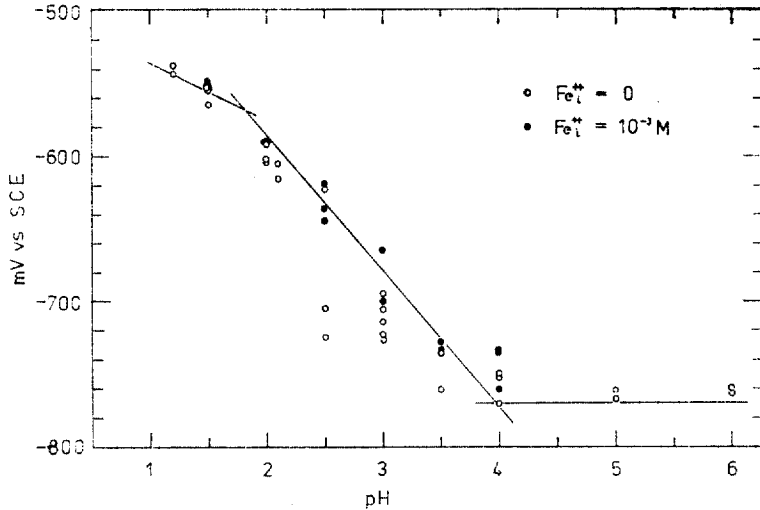


Fig. 8. Variation of E_{corr} . with pH.

pH가 증가함에 따라 부식전위는 점점 active한 전위로 이동하고 있으며 그림위에 data point가 가장 잘 지나가도록 실선으로 나타낸 바와같이 pH < 2에서는 $\partial E_{corr} / \partial pH$ 가 -40mV, $2 < pH < 4$ 에서는 -93mV 정도이며 pH > 4에서는 거의 수평기울기를 나타내고 있다.

$\partial E_{corr} / \partial pH$ 가 바뀌는것은 부식반응기구가 변하는 것을 뜻하며 다음과 같이 설명할 수 있다. Fe^{2+}/Fe 평형 전극전위가 pH에 따라 크게 변하지 않는다고 가정하면 (Table 2 참조) 전 pH범위에서 Fe^{2+}/Fe 의 평형전극 전위는 대체로 Fig. 7에서 구한 -753mV vs. SCE 근처의 값을 가질것이 예상된다. 이 전위값과 Fig. 3의 백금전위값 즉 $2H^{+}/H_2$ 의 평형전극전위 및 E_{corr} 들을 서로 비교해 보면 E_{corr} 은 Fe^{2+}/Fe 의 평형전극전위에

가까이 위치하고 있음을 알수 있다. 이는 일반적으로 부식반응이 cathodic reaction 경로에 좌우될 때 나타나는 현상으로 비록 Fe^{2+}/Fe 전극반응 자체의 산화반응 속도가 pH에 좌우되기는 하나 전체부식반응 속도를 제어하는 요소는 $2H^{+}/H_2$ 환원반응속도라고 말할 수 있다. 앞서 분극곡선해석에서 알아 보았던 바와같이 pH ≤ 2 에서는 수소이온 환원반응이 활성화분극에 의하여 진행되며 pH > 2.5에서는 전극/수용액 계면으로의 수소이온 확산속도에 좌우 되므로 $\partial E_{corr} / \partial pH$ 는 pH 2.5 근처에서는 격이게 된 것이라 해석된다.

4. 부식속도

Fig. 9는 분극곡선으로 부터 구한 부식전류를 pH에

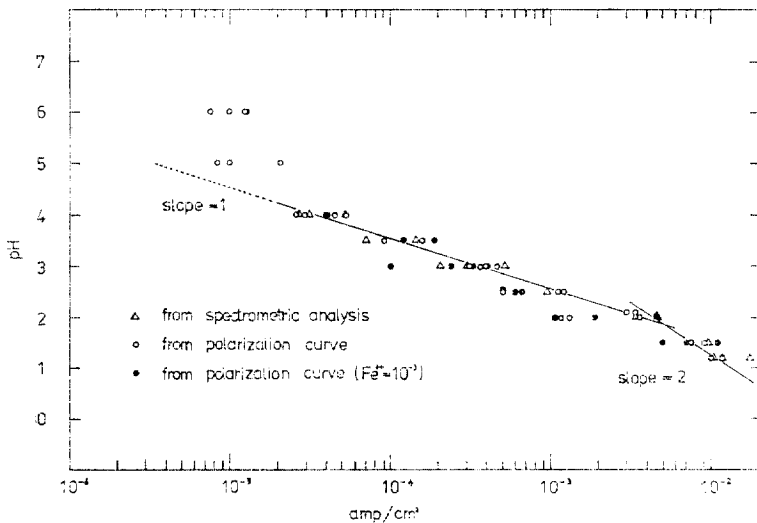


Fig. 9. A plot of i_{corr} vs. pH.

따라 도시한 것이다. 여기에는 앞에서 언급한 바와같은 철이온분석방법을 통하여 구한 부식속도를 부식전류로 환산한 값도 함께 실었다. 이상 두가지 방법에 의하여 구한 부식전류는 그림에서 볼수 있는 바와같이 실험오차내에서 같은 order에 있었는데 이러한 점으로부터 보아 분극곡선으로부터 구한 부식속도가 신뢰할 수 있는 것임을 알 수 있다. 2가철이온을 $10^{-3}M$ 첨가하였을 때의 부식전류도 이를 첨가하지 않았을 때의 부식전류와 비교하여 볼때 실험오차내에서 일치하고 있음을 볼수 있는데 이와같은 소량의 2가철이온농도는 연강시편의 부식속도에 영향을 주지못하는것 같다. Fig. 9의 실선은 분극곡선으로부터 구한값에 기준을 두면서 data point들을 가장 잘 지나가도록 임의로 그려넣은 것이다. pH 2.5~4 범위에서는 $\partial pH/\partial \log i_{corr}$ 가 -1인 경향을 보이고 있고 pH 2 이하에서는 -2에 가까운 경향을 나타내고 있는데 이와같이 $\partial pH/\partial \log i_{corr}$ 가 변하는 이유는 앞서 Fig. 8에서도 알아 보았던 바와같이 pH 2.5 이상에서는 부식전류가 수소이온의 한계확산전류에 따라 결정되며 $pH \leq 2$ 에서는 부식전류가 수소이온의 활성화 분극작용에 의하여 결정되기 때문인 것으로 설명할 수 있다. 상온 NaCl 용액에서도 pH 4.5 근처에서 이러한 경계가 있다고 보고된²³⁾ 것이 있다. 이제 pH에 따르는 부식전류를 Fig. 9에 그린 실선의 방정식을 써서 나타내면 80°C 교반하지 않은 NaCl 용액내에서 0.2%C 연강의 부식전류 및 부식속도는 다음과 같이 된다. $2 < pH < 4$ 에서는

$$\log i_{corr} = -0.43 - pH$$

$$\log ipy = 2.05 - pH$$

$1 < pH < 2$ 에서는

$$\log i_{corr} = -2.45 - \frac{1}{2}pH$$

$$\log ipy = 2.25 - \frac{1}{2}pH$$

pH 5와 pH 6에서 얻은 부식전류값은 위의 식에 의한 값보다 큰값을 갖고 있으며 pH에 관련없이 대략 $1 \times 10^{-5} \text{amp/cm}^2$ 의 order에 있었는데 이와같이 높은 pH 범위에서 부식전류값이 위의 식으로부터 벗어난 원인은 산소환원전류가 도입되었기 때문인것 같다. 즉 수소가스 flashing을 통하여 용존산소를 최소한도가 되도록 하였으나 실험도중 백금전극칸으로부터 소량의 산소가 부식용액내로 확산하여 들어와 이 산소확산전류가 부식반응을 control 한것 같다. pH가 높을 때에는 이러한 산소확산전류가 부식전류를 결정하는 요인이 될것이므로 이렇게 해석하면 앞서 Fig. 8의 pH 4 이상에서 부식전류가 pH에 따라 일정한 값을 나타내는것도 이해가 된다.

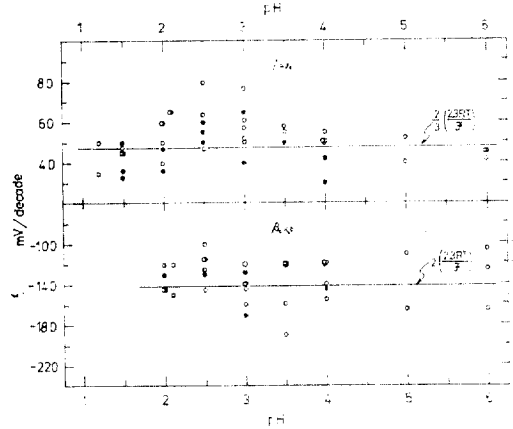


Fig. 10. A plot of $\beta_{a, Fe}$ and β_{c, H_2O} vs. pH.

5. Anodic Tafel Slope

Fig. 10은 각 실험조건에서 구한 anodic Tafel slope를 pH에 따라 도시한 것이다. $\beta_{a, Fe}$ 값은 65mV에서 30mV까지 편차가심하였지만(특히 $1 < pH < 3$ 범위에서) 대체로 pH에 따라 특별한 변화가 없고 전 pH범위에서 $\frac{2}{3} \left(\frac{2.3RT}{F} \right)$ 에 가까운 값을 갖고 있었다. 또 2가철이온을 $10^{-3}M$ 첨가 하였을 때와 하지 않았을 때의 차이점도 뚜렷하지 않았다. 이제 Tafel slope이 pH에 무관하다고 보면 철의 산화반응은 전 pH범위에서 일정한 mechanism으로 진행됨을 알수 있다.

6. 일정전류에서 pH에 따른 전위, $\left(\frac{\partial E}{\partial pH} \right)_{a_{Fe^{2+}}, i}$

철의 산화반응이 pH에 따라 어떻게 변화하는가를 좀 더 확인해 보기 위하여 2가철이온 $10^{-3}M$ 을 부식용액에 첨가하고 주로 anodic 분극곡선에 치중하여 얻은 실험결과의 일부분 Fig. 11에 나타내었다. 만일 철의 산화반응이 pH에 무관하다면 비록 E_{corr} 및 i_{corr}

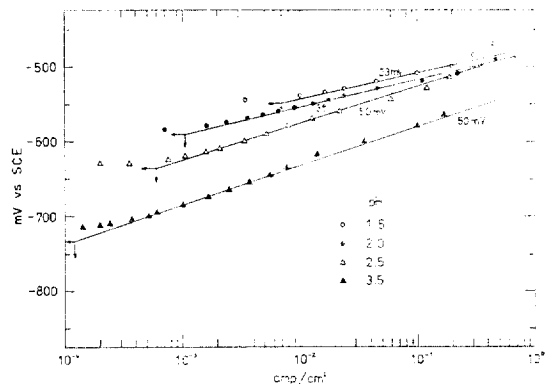


Fig. 11. Anodic polarization behavior of 0.2%C mild steel in stagnant NaCl solution containing $10^{-3}M Fe^{2+}$. Effect of pH.

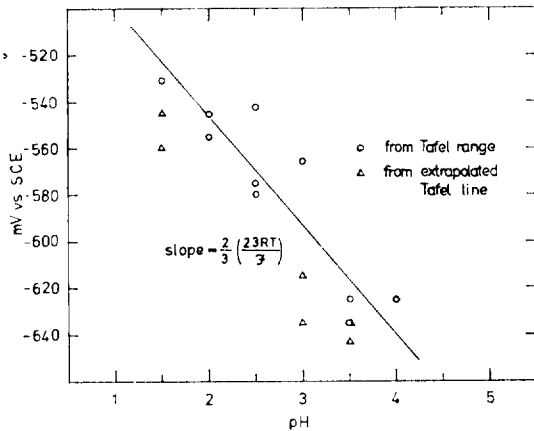


Fig. 12. A plot of $\partial E/\partial pH$ at $i_a=10^{-2}$ amp/cm², concentration of ferrous ion 10^{-3} M.

온도를지라도 각 anodic 분극곡선의 Tafel range는 일치할 것이다. 그러나 일정한 전류, 10^{-2} amp/cm² 값에서 $(\partial E/\partial pH)_{a_{Fe}, i}$ 를 구하여 보면 Fig. 12에 나타낸 바와같이 대략 $\frac{2}{3} \left(\frac{2.3RT}{F} \right)$ 에 가까운 값을 나타내었다.

7. 부식반응 data의 해석

산성용액내에서 철의 부식반응은 전기화학적기구에 의하여 진행되며²⁴⁾ 총괄반응식은 잘 알려진 바와같이 $Fe+2H^+ \rightarrow Fe^{2+}+H_2$ 로 표시된다. 즉 anodic 반응은 철의 산화, cathodic 반응은 수소의 환원이다. 물론 앞의 분극곡선의 해석과정에서 물의 환원반응이 존재한다고 설명하였지만 i_{c, H_2O} 전류는 전극전위가 아주 active한 상태에서서만 중요성이 있으며 철의 부식전위 근처에서는 항상 $i_{c, H}$ 보다 작으므로 부식반응에 참여하는 화학종은 약산성용액에서도 오직 H^+ 이온 뿐임을 알수 있다. 이제 철의 산화과정 및 수소이온의 환원과정이 모두 활성화 분극에 의하여 제어될 때 두과정에 대한 일관적인 속도방정식은 그 mechanism에 관계없이 다음과 같이 나타낼수 있다²⁰⁾.

$$i_a = k_{a, Fe} a_{OH^-} \exp(\alpha_{a, Fe} EF/RT) \quad (21)$$

$$i_c = k_{c, H} a_{H^+} \exp(-\alpha_{c, H} EF/RT) \quad (22)$$

식(21)에서 a_{OH^-} 는 철의 산화과정이 pH에 좌우되는 이유가 OH^- 이온이 素반응에 참여하기 때문이라고 가정하여 도입되었다. $pH \leq 2$ 에서 부식전위는 $i_{a, Fe} = i_{c, H}$ 일 때 나타나므로 식(21)과 (22)로부터

$$E_{corr} = E_o - \frac{n+1}{\alpha_{a, Fe} + \alpha_{c, H}} \left(\frac{2.3RT}{F} \right) pH \quad (23)$$

여기에서 E_o 는 water constant k_a 등이 포함된 계산과정에서 나오게 되는 상수이다. 따라서

$$\frac{\partial E_{corr}}{\partial pH} = - \frac{n+1}{\alpha_{a, Fe} + \alpha_{c, H}} \left(\frac{2.3RT}{F} \right) \quad (24)$$

또 식(21)과 (23)으로 부터 식(25)가 얻어진다.

$$i_{corr} = I_o k_{a, Fe} a_{OH^-} \exp \left[- \frac{(n+1)\alpha_{a, Fe} (2.3) pH}{\alpha_{a, Fe} + \alpha_{c, H}} \right] \quad (25)$$

여기에서 I_o 는 계산과정중 나타나는 상수항들을 대신한 상수이다. 따라서

$$\frac{\partial \log i_{corr}}{\partial pH} = n - (n-1) \frac{\alpha_{a, Fe}}{\alpha_{a, Fe} + \alpha_{c, H}} \quad (26)$$

한편 식(21)로 부터

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \log i_{a, Fe}} \right)_{pH, a_{Fe}, i} = \frac{2.3RT}{\alpha_{a, Fe} F} \quad (27)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pH} \right)_{a_{Fe}, i} = - \frac{2.3nRT}{\alpha_{a, Fe} F} \quad (28)$$

이제 식(24)(26)(27)(28)을 Fig. 8~12의 실험결과와 비교하면서 electrochemical parameter들을 구하여 보면 다음과 같다. 식(27)과 Fig. 10으로부터 $\alpha_{a, Fe}$ 는 대체로 $\frac{3}{2}$ 에 가까운 값이 됨을 알수 있고 따라서 식(28)과 Fig. 12로부터 $n=1$ 이 결정된다. 즉 철산화반응의 율속단계에서 OH^- 가 1분자 참여한다. 식(24)와 Fig. 8을 비교해 보면 $\alpha_{c, H}$ 가 결정되는데 $pH \leq 2$ 에서의 $\partial E_{corr}/\partial pH$ 값은 $pH 1$ 이하에서의 실험결과가 없어서 약간 정확성이 부족하지만 $-40mV$ 라고 간주하면 $\alpha_{a, Fe} = \frac{3}{2}$, $n=1$ 일때 $\alpha_{c, H}$ 는 2가 된다. $\alpha_{c, H}=2$ 일때 $\beta_{c, H}$ 는 $\frac{1}{2} \left(\frac{2.3RT}{F} \right)$ 이므로 $80^\circ C$ 에서의 값은 $35mV$ 가 되는데 이는 Fig. 5에서 구한 $38mV$ 와 거의 일치하고 있다. 여기에는 실라지 않았지만 온도변화에 따르는 연강의 분극특성도 본 연구에 이어서 별개의 series로 조사 하였을 때 상온에서 얻은 $\beta_{c, H}$ 값은 대체로 $120mV$ ($\alpha_{c, H} = \frac{1}{2}$)에 가까운 값을 나타내었다. $\alpha_{c, H}=2$ 인 mechanism으로 진행되는 수소환원 반응의 율속단계는 전극표면에 흡착된 수소원자의 재결합($H+H \rightarrow H_2$) 과정이며 $\alpha_{c, H} = \frac{1}{2}$ 인 경우에는 electron transfer 과정이 율속단계임을 잘 알려져 있다²⁵⁾. 이로 미루어 보아 활성화 분극에 의한 수소이온 환원기구는 온도가 변함에 따라 그 mechanism이 변하는것 같다.

$\alpha_{a, Fe} = 3/2$, $\alpha_{c, H} = 1/2$, $n=1$ 이면 식(26)에서 $\partial \log i_{corr} / \partial pH = -0.5$ 가 되는데 Fig. 9에서 $pH \leq 2$ 인 조지에서 기울기가 2인곳과 일치하는 경향을 보이고 있다.

$pH 2.5$ 이상에서는 부식전류가 수소이온의 한계확산전류에 좌우되므로 식(22)는 식(29)로 표시 되어야겠다¹⁵⁾.

$$i_{c, H} = i_{d, H} = \frac{zFD}{\delta} a_{H^+} \quad (29)$$

여기서 δ 는 double layer의 두께, D 는 수소이온의 확산계수, a_{H^+} 는 체용액에서의 수소이온 activity이다. 식

(21)과 (29)로 부터

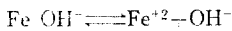
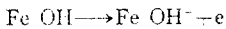
$$E_{corr} = E_o' - \frac{n+1}{\alpha_{a, Fe}} \left(\frac{2.3RT}{F} \right) \text{pH} \quad (30)$$

여기에서 E_o' 은 앞의 경우와 마찬가지로 상수이다. 따라서

$$\frac{\partial E_{corr}}{\partial \text{pH}} = - \frac{n+1}{\alpha_{a, Fe}} \left(\frac{2.3RT}{F} \right) \text{pH} \quad (31)$$

$n=1$, $\alpha_{a, Fe} = \frac{3}{2}$, $T=353^\circ\text{K}$ 일때 식 (31)에 따라 $\partial E_{corr} / \partial \text{pH} = -93\text{mV}$ 가 되며 Fig. 8과 실험오차 범위내에서 일치하고 있다. 식 (29)로부터 $\partial \log i_{corr} / \partial \text{pH} = -1$ 이며 이는 Fig. 9의 $\text{pH} > 2.5$ 범위에서 일치하고 있다.

Bockris, Drazic, Despic²⁰⁾들은 그들의 실험결과 및 여러사람들이 발표한 문헌을 참고로하여 산성용액에서의 Fe^{2+}/Fe 전극반응기구를 광범위하게 조사하였는데 이들은 $\partial E / \partial \log i_{a, Fe} = \frac{2}{3} \left(\frac{2.3RT}{F} \right)$, $\partial E_{corr} / \partial \text{pH} = \frac{2}{3} \left(\frac{2.3RT}{F} \right)$, $\partial \log i_{corr} / \partial \text{pH} = -0.5$, $(\partial E / \partial \text{pH})_{a_{Fe^{2+}}} = \frac{2}{3} \left(\frac{2.3RT}{F} \right)$ 일때 철의 산화반응은 다음과 같은 소반응단계를 밟으며 진행될 것이라 제안하였다.



본 연구에서 얻은 결과를 이와 비교해 볼때 80°C , Cl^- 농도가 0.5M인 교반하지 않은 산성용액내에서의 0.2% C 연강의 산화반응도 위의 기구를 따르는것 같다.

IV. 결 론

80°C , Cl^- 농도가 0.5M인 산성용액(용액은 교반하지 않았음) 내에서의 0.2% C 연강의 부식거동 및 이에 관련된 사항을 요약하면 다음과 같다.

1. 부식전위로 부터 anodic 방향으로 분극시에는 Tafel range가 뚜렷하게 나타났으나 cathodic 방향으로의 분극시에는 H^+ , Fe^{2+} , H_2O 의 환원반응이 복합되어 cathodic 분극곡선의 형태가 복잡하였다. 그러나 혼성 전위설을 적용하면 각 환원반응의 partial current를 결정할 수 있었다.

2. 연강의 부식속도는 주로 수소이온의 환원속도에 좌우 되었으며 $\text{pH} < 2$ 일 때에는 수소이온의 환원속도가 환성화 분극작용에 의해 제어되었고 $\text{pH} > 2$ 에서는 수소이온의 환원속도가 전극/수용액 계면으로의 수소이온 확산속도에 좌우 되었다.

3. 분극곡선으로부터 얻은 부식속도는 화학분석을 통하여 얻은 부식속도와 실험오차 내에서 일치하였으며 $2 < \text{pH} < 4$ 범위에서는 $\log i_{corr} = -0.43 - \text{pH}$, $1 < \text{pH} < 2$ 범위에서는 $\log i_{corr} = -2.45 - \frac{1}{2}\text{pH}$ 로 표시할 수

있었다.

4. 연강의 부식전위는 pH 가 증가함에 따라 active방향으로 이동했고 $1 < \text{pH} < 2$ 범위에서는 $E_{corr} = -0.503 - 0.04\text{pH}$, $2 < \text{pH} < 4$ 범위에서는 $E_{corr} = -0.401 - 0.93 \text{pH}$ 로 나타낼 수 있었다.

5. $\text{pH}=3$ 에서 Fe^{2+}/Fe 의 평형전극전위는 -753mV vs. SCE (25°C) 근처의 값을 가지고 있었으며 교환전류밀도는 $1.45 \times 10^{-5} \text{ amp/cm}^2$ 정도가 되었다. 여기서 Fe^{2+} 의 농도는 10^{-3}M 이었다.

6. 연강의 산화반응에 관한 Tafel slope은 $1 < \text{pH} < 6$ 범위에서 대체로 $-\frac{2}{3} \left(\frac{2.3RT}{F} \right)$ 의 값을 나타내고 있었으며 산화속도는 pH 에 따라 변하였다.

8. 수소이온의 환원반응에 관한 Tafel slope은 대략 $\frac{1}{2} \left(\frac{2.3RT}{F} \right)$ 의 값을 나타내고 있었으며 환원에서의 Tafel slope값과 일치하지 않았다.

9. 수소이온의 한계 확산전류는 $\log i_{lim} = -0.27 - 1.05\text{pH}$ 로 나타낼수 있었고 double layer의 두께를 0.05 cm로 가정하였을 때 수소이온의 확산계수는 80°C 에서 $1.66 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ order에 있었다.

10. 연강의 산화반응 mechanism은 산성 FeSO_4 용액 내에서 純鐵의 산화반응 기구로 제안된 Bockris 및 그의 공동연구자들이 발표한 가설²⁰⁾을 따르는 것 같았다.

後 記

본 연구는 1976년도 한국부식학회 연구장려금으로 수행된 것이며 이러한 연구비를 마련하여 주신 부식학회 여러분께 감사드립니다.

References

- 1) H. Togano, Corrosion Engineering (Boshoku Gijutsu), vol. 25, No. 5, p. 283(1976)
- 2) B. D. Oakes, "Corrosion Inhibitors." ed. by C. C. Nathan, NACE, 1973, p. 148
- 3) H. Togano, H. Sasaki and Y. Kanda, Presented at "The 5th International Congress on Metallic Corrosion.", Tokyo, Japan, 1972, p. 341
- 4) G. Butler and H. C. K. Ison, Paper from "The 1st International Congress on Metallic Corrosion.," 1962, p. 409
- 5) Corrosion Engineering(Boshoku Gijutsu), vol. 25, No. 5, (1976) 海水 淡水化 特集號.
- 6) C. A. Smith and K. G. Compton, Corrosion, vol.

31. No. 9, p. 320(1975)
- 7) N. Pessal and J. I. Nurminer, Corrosion, vol. 30, No. 11, p. 381(1974)
- 8) E. H. Phelps, R. T. Jones and H. P. Leckie, J. Electrochem. Soc., vol. 116, No. 6, p. 213C(1969)
- 9) J. M. Turnbull, Corrosion, vol. 16, p. 11(1960)
- 10) A. H. Tayler and F. H. Cocks, J. British Corrosion, vol. 4, p. 287(1969)
- 11) G. Butler and J. G. Baynon, Corrosion Science, vol. 7, p. 385(1967)
- 12) G. Butler and E. G. Stroud, J. British Corrosion, vol. 1 p. 110(1965)
- 13) E. B. Sandel, "Colorimetric Determination of Traces of Metals." 2nd ed. Interscience Publishers Inc., New York, 1950, p. 362
- 14) J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, "Modern Electrochemistry," Plenum Press, New York, 1970, p. 1082
- 15) M. Stern, J. Electrochem. Soc., vol. 102, p. 609 (1955)
- 16) Ref. 14 p. 1007
- 17) M. Stern, J. Electrochem. Soc., vol. 104, No. 11, p. 645 (1957)
- 18) C. Wagner and W. Traud, Z. Elektrochem., vol. 44, p. 391(1938)
- 19) W. M. Latimer, "Oxidation Potentials." Prentice-Hall Inc., 1952, p. 32.
- 20) J. O'M. Bockris, D. Drazic and A. R. Despic, Electrochimica Acta, vol. 4, p. 323(1961)
- 21) R. J. Biernat and R. G. Robbins, Electrochimica Acta, vol. 17, p. 1261(1972)
- 22) C. M. Criss and J. W. Cobble, J. Am. Chem. Soc., vol. 86, p. 5390 (1964)
- 23) D. W. Townsend, M. S. Thesis, Dept. of Met., M. I. T. (1966)
- 24) A. C. Makrides, J. Electrochem. Soc., vol. 107, p. 869(1960)
- 25) Ref. 14 p. 1242