

〈産學協同〉

부식에서의 표면과 착염

金 冕 燮

한양대학교 화학공학과

Surface and Complex in Corrosion Aspect

M. S. Kim

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea

금속의 부식은 금속의 표면이나 계면에서 주로 일어나므로 금속표면의 부식에 의한 성상의 연구는 고체표면의 화학과 밀접한 관계가 있다. 부식과 방식의 연구에서 새로운 전기를 마련하여 실제로 우리들이 경험하는 실제표면의 성상을 구체적으로 이해하고 해석할 수 있는 좋은 기회를 만든다는 것도 의의있다고 생각된다. 실제로 금속표면에서 일어나는 부식에서는 금속과 물과 산소가 주로 관여하는 반응이며 이 반응에 의한 현상들과 이 반응 자체에는 착체화학의 대단히 흥미있는 문제들이 많이 포함되어 있으나 아직까지 이 착체들에 관해서는 잘 알려지지 않은 점도 많이 있다. 한편 금속이온의 용출, 수화, 가수분해, 중합, 침전생성 등은 착체화학의 발전에 따라서 여러 각도로 검토되어 있다. 앞으로 표면화학과 착체화학이 부식의 새로운 국면을 잘 설명해 줄 수 있으리라 기대한다.

1. 금속의 표면

고체의 표면구조를 연구하는 새로운 방법이 많이 알려져 가고 있어 금속의 표면에 관한 새로운 지식이 많아져 기초연구로서의 표면화학이 새로이 주목되어 가고 있다. 새로운 연구방법에는 초고진공을 활용하여 표면에 산소등이 존재하지 않는 청결표면을 준비하고 표면에서 저에너지의 전자회절을 시키는 저압전자회절이나 표면원자의 전자분포를 확대관찰하는 장방사현미경과 양이온현미경, 또한 표면의 화학활성의 퍼 확실히 검증법이 되는 올소수소와 파라수소의 전환등이 있다. 이 중에서 저압전자회절에서 주어지는 결과는 대단히 훌륭하여 지금 표면구조나 촉매의 기초연구의 대단히 많은 부분이 이 방법에 의하고 있다.

한편 실제 표면의 성상의 연구가 순수한 표면을 알기 위해 대단히 중요시되어 가고 있다. 이 실제표면이란 공기 중에서 흡착산소 또는 산화물에 의해 덮여져 안정화되어 있는 표면을 의미한다. 말할 나위도 없이 우리들이 경험하는 것은 이 실제표면 쪽이다. 그런데도 실제표면의 성질이나 구조에 관한 지식은 오히려 빈약하여 미 개척의 분야로 유망한 연구분야로 남겨진

부분이라고 할 수 있다.

널리 사용되는 스텐레스강이 그 이름이 말하다 싶이 녹이 쓸지 않는 성질을 가지는 것은 왜 일까? 그것은 표면이 치밀하고 얽은 투명한 성질이 좋은 산화피막에 의해 보호되어 있기 때문이다. 철에서는 자연히 부동태가 실현되는 일은 없으나 산성액 중에서도 전위를 걸어주어 전기적으로 산화하면 전기화학적으로 부동태가 된다.

그림 1은 탈산소한 황산양충용액 중에서 스텐레스강양극으로 하고 백금을 대극으로 하여 전위를 걸었을 때의 전류밀도의 변화를 나타낸다. 처음에는 철이 용출되기 때문에 큰 전류가 흐르나 결국 급히 거의 영으로 된다. 이 영역이 부동태이다. 동일상태의 표면에서 광학적 방법으로 피막의 두께를 측정할 결과 부동태상태에서는 약 $10\sim 40\text{\AA}$ 의 두께의 피막이 성장되는 것을 알 수 있다. 수소를 트리튬으로 치환한 물을 사용하여 부동태피막을 만들고 다음 산에 녹여 방사능을 측정할 값으로 부터 막 중의 결합수를 구하면 결합수의 양은 피막의 두께에 비례하고 피막은 본질적으로 물을 포함하는 것을 알 수 있다. 표면을 완전히 회복하고 의제와 차단하는 역할을 하고 있는 것으로 인정될 수 있는

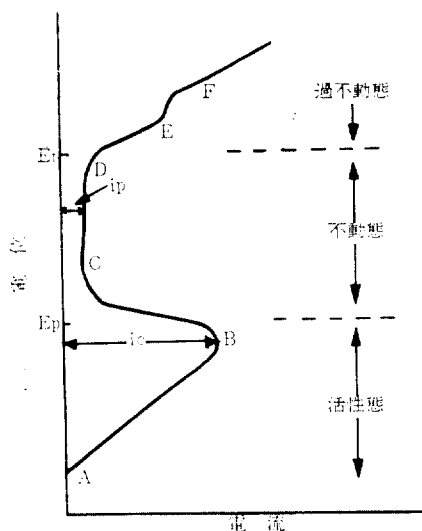


그림 1. 부동태금속의 분극곡선

부동태피막은 아마 함수산화물에 상당하는 것으로 생각될 수 있다. 물 분자의 존재하에서만 안정한 산화피막을 만든다고 생각되고 있는 금속에는 철, 티타늄등이 있다.

2. 용출된 이온의 수화

금속표면의 산화피막은 산소만의 흡착층이 아니고 금속원소, 산소 및 수소를 함유하는 복잡한 화합물이다. 표면산화피막이 형성되는 처음에는 반드시 표면으로부터의 금속의 용출이 있다. 용출되려면 물 분자가 존재해야 한다. 비록 시료가 수중이 아니드래도 상온에서 공기중에 있는 고체표면은 흡착된 물분자에 의해 둘러 싸여 있으므로 금속은 그 중에서 이온으로서 용출된다. 용출된 이온에는 일정수의 물분자가 배위하여 수화이온으로 된다. Fe, Al, Zn, Cu 등에서는 $M(H_2O)_6^{2+}$ 의 형의 6 배위입이 H_2O^{18} 을 사용한 실험에 의해 환립되었다. 용출과 수화는 각각 유한한 속도상수를 가진다. 또 이 역반응은 금속의 석출이고 전기적으로 이것을 행하는 것이 작중 도금이다. 그림 2(A)는 이온이 용출하여 수화하고 표면과 결합하여 피막을 만드는 과정을 그림으로 모형화한 것이다.

3. 이온의 가수분해와 중합

수화이온에서 이온과 물분자는 반응하지 않고 있다고 볼 수 있다. Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} 등의 다가이온에서는 용액은 가수분해에 의해 강한 산성을 나타낸다. 가수분해반응은 꽤 빠른 속도로 진행되며 다음과 같이 연

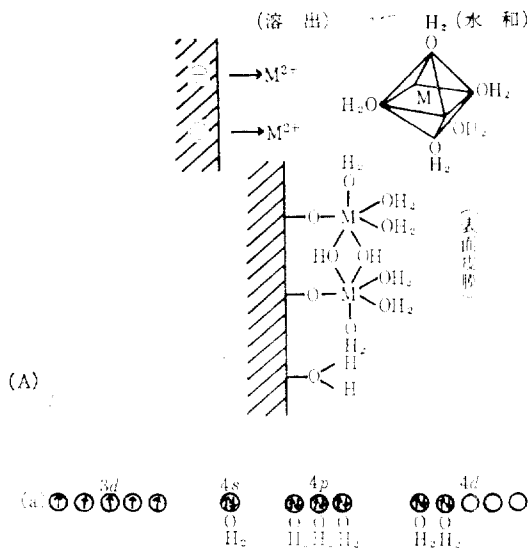
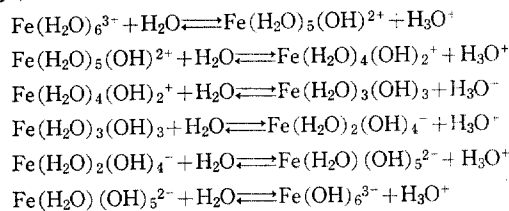
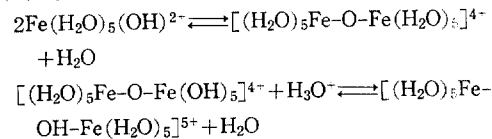


그림 2. 표면피막 형성(A)과 Fe^{3+} 수화물의 전자배치(B)

속적으로 진행되어 평형을 이루고 있다. Fe^{3+} 이온의 경우는



와 같은 프로토리시스반응을 일으키는데 이 반응이 어느 정도까지 진행되는지는 용액의 pH에 따라서 정해진다. 가수분해가 이와 같이 복잡하며 생성이온은 또한 서로 중합반응을 일으켜 예를 들면 이량체가 다음과 같이 생긴다.



각각 O와 OH에 의한 가교반응이고 첫반응이 oxolation 이고 다음 반응이 ololation으로 단순한 가수분해보다는 훨씬 반응속도는 느리다. 이 중합체는 착체화학에서의 다핵착체로 여러 방법으로 구조와 물성이 연구되어 있다.

3M NaClO₄ 중의 0.015~0.06M 의 Fe(ClO₄)₃ 용액의 자화율은 5.82BM 로 Fe³⁺ 이 5 개의 3d 의 부대전자를 가지고 있다고 하고 계산한 값 5.92BM 에 근사하다. 따라서 Fe(H₂O)₆³⁺ 이온은 외부케도 sp³d² 혼성으로 H₂O 가 배위되어 있다. 즉 그림 2 의 (B)(a)와 작은 전자 배치로 되고 Fe³⁺ 이온주위에 물분자가 8면체 배위를 하고 있는 모양이며 전체로서는 상자성이다. pH 값을 크게하면 위에 말한 중합이 진행될 것이므로 자화율의 값은 떨어진다. 콜로이드수산화물의 침전에서는 2~3BM 로 된다. 중합에 수반하여 부대전자가 적어진다 고 생각되므로 내부피도 혼성으로 옮겨간다고 생각된다. 이량체에서는 그 한쪽에 관해 d²sp³ 으로 그림 2 (B)(b)와 각이 부대전자 1개당 Fe 1개이므로 이량체 전체는 반자성이다. 실제중합물은 여러 중합도를 가진 혼합물로 되어 있어 평균중합도에 대응하는 2~3BM 정도의 값으로 된다. 그림 3 은 과상의 중합체로서 그린 모형이나 구부러져 결합되면 중합물은 과상의 입자로 형성된다고 생각된다. 실제로 Fe(NO₃)₃ 용액에 알칼리를 가한 액에서는 구상의 반강자성의 중합체를 함유하고 있다.

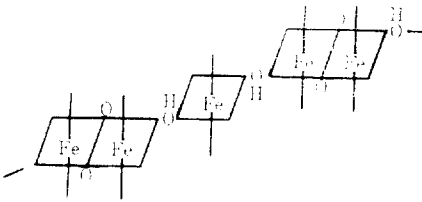


그림 3. 중합체의 모형

이와 작은 중합물은 용액으로부터 분리되었을 때에는 금속수산화물 또는 합수산화물로 존재하는 데 가끔 FeOOH 의 꼴로 쪼여진다. 광물로서 확실히 결정화되어 있는 α-FeOOH(goethite)나 γ-FeOOH(lipidocrite)의 경우를 제외하고는 H₂O, OH, O 등을 함유한다. 즉 성분이 정해 있지 않은 중합체이다.

Fe(NO₃)₃ 용액에 KHCO₃ 를 가하여 염기당량을 0.5~2.5로 변화시켜 수용액을 만들어 초원심분리하여 회전속도에 따르는 미투과량의 변화를 그림으로 그려보면 예리한 피크가 항상 일정한 범위의 회전속도에서 나타난다. 또 염기당량이 클수록 피크가 높아진다. 이것은 일정한 화합물이 생성되는 것을 의미한다. 또 이들 용액을 켈여과하면 탈수 후에 갈색의 분말의 중합체로 분리된다. 이것은 물에 비교적 잘 녹으며 녹아서 당분간 안정하다. 이의 분자량은 초원심분리법으로 15만으로 된다. 전자현미경사진으로 보면 구형의 입자

가 인정되며 크기는 평균 약 70Å 이다. 밀도를 2.5로 보면 분자량은 24만이다. 그러나 이 중합체는 연속적으로 크기가 다른 혼합물이 아니고 꼭 일정한 크기의 것이라 생각할 수 있다. 화학분석에 의하면 대략 [Fe(OH)_{2.5}(NO₃)_{0.5}]₉₀₀ 이다.

위의 중합체를 함유하는 용액의 점성계수를 시료 제작후 18시간 후에 비교하면 만든 직전보다 커진다. 이것은 일정한 중합체의 양이 많아졌기 때문이라 생각된다.

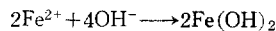
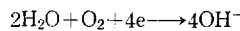
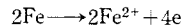
이와 작은 중합체를 함유하고 있어도 의견상으로는 역시 적갈색으로 투명한 용액이다. pH 가 더욱더 커지면 수산화물의 침전이 생긴다. 침전 생성량의 시간적 변화와 가수분해에 의한 중합물량은 시간적 변화는 무관계하고 또 중합물의 생성은 알칼리 첨가후 즉시 시작하지만 침전이 시작되는 것은 어느정도 시간이 경과된 후이다. 이와 작은 사실로부터 수산화침전은 중합체와는 무관계하게 적은 분자량의 부분으로부터 생긴다고 생각될 수 있다.

4. 표면반응과 부식

표면에서 이온이 용출되고 물과 산소가 관여하여 다핵착체를 만들고 더욱이 이것으로 부터 구조전이가 일어나 여러가지 화합물로 되는 가장 좋은 예가 부식반응이다. 금속에 녹이 쓰는 현상은 그 실제적 중요성이 일반적으로 인정되어 있음에도 불구하고 물질변화로서의 연구가 비교적 늦은 분야의 하나이다.

산성의 물과 Fe, Zn 등의 금속이 반응하면 수소를 발생하는 용액반응을 일으킨다. 용출이온의 거동은 위에서 말한 바와 각고 비록 상당한 산성에서도 다핵착체를 형성한다. 알칼리성으로 되면 수산화물로서 침전한다고 하나 침전을 생성하는 pH는 Fe²⁺ 에서는 8.5, Fe³⁺ 에서는 2.4이다.

한편 표면에 접하고 있는 액의 평균 pH가 중성부근에서도 금속표면은 전기화학적으로 음양의 부분이 공존한다고 생각되므로 다음과 같이 전기화학적반응에 의해 수산화물이 된다고 예측된다.



강 알칼리성에서 실험적으로 만든 Fe(OH)₂는 백색 콜로이드상물질이고 이것을 전자현미경으로 보면 6각 판상의 잘 결정화된 미입자이다. 물론 다핵착체이겠지만 Fe(OH)₃ 보다는 용해도가 크다. 용해되는 부분은 중합도가 낮은 부분이다. Fe(OH)₂는 산소에 대해 대단히 활성이며 용이하게 Fe³⁺ 의 화합물로 산화된다.

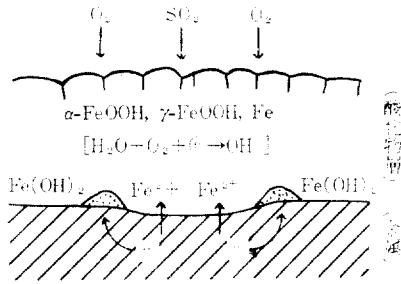


그림 4. SO_2^{2-} 환경에서의 부식

이때 생기는 산화물 중 보통 녹으로 생각되는 것은 $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$, Fe_3O_4 및 Fe_2O_3 이다. 최근의 여러 연구로는 FeOOH 는 용해된 성분으로 부터 생기고 Fe_3O_4 나 Fe_2O_3 는 고상의 Fe(OH)_2 , Fe(OH)_3 또는 이 양자사이의 고체반응으로 생김이 알려졌다.

여기에서 주목할 점은 생성물이 부식반응에서의 환경 특히 음이온에 의해 지배되는 사실이다. 보통 오염된 공기 중에서는 혼돈하는 SO_2 의 영향을 받는다. SO_2 는 금속표면의 접촉작용으로 공기 중의 산소에 의해 SO_3 로 된 다음 SO_4^{2-} 를 함유하는 환경을 형성하고 위와 같은 $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$, Fe_2O_3 등을 만든다. 또 해안지대와 같이 Cl^- 이 많을 경우에는 $\beta\text{-FeOOH}$ 가 주성분으로 된다. 그림 4는 SO_2 환경에서의 부식 반응의 모형이다. 표면에는 점차산화물층이 생겨 산화 반응의 속도가 억제되어 기능이 변한다. 이것은 부식 반응을 생각할 때 유의해야할 점으로 실현실적으로 예를 들면 Fe(OH)_2 의 산화저동을 추적할 때에서 억제된 산화를 일으키지 않으면 실제에 가까운 생성물이 생기지 않는다.

금속을 부식하는 용액 중에 소량 첨가하여 부식작용을 억제하는 물질 즉 부식억제제 중에서 광산중에 1~50g/l 정도의 소량을 가하면 유효한 유기물로서는 아민류등이 알려져 있다. 이와 같은 유기분자의 작용은 금속표면에 대한 화학흡착에 의한다면 해석이 가능한 것이 보통이다. 한편 화학흡착능이 큰 유기화합물이 널리 알려져 그의 원리를 명백히 하기 위해서는 표면의 전기이중층의 구조가 전기화학적 방법으로 연구된다.

아민류를 철의 산세 부식억제제로 쓸 경우에는 염산 중에서는 유효하나 황산 중에서는 그렇게 효력이 좋지 않고 파염소산 중에서는 거의 효력이 없다. 또 일반적으로 산용액에 할로이젠이온 특히 Cl^- 을 첨가하면 아민의 부식억제효과가 증대한다. 즉 부식억제제와 음이온 사이에 특유한 결합이 이루어진다. Cl^- 와 같은 음

이온은 정전하인 아민분자 층의 질소원자의 비결합 전자대에 의한 흡착력을 증강시킨다. 여러 사실을 종합하면 표면에서 아민분자, H_2O 및 Cl^- 사이에 교환흡착이 일어난다고 생각된다. 용출하는 Fe 이온은 즉시 수산화되고 만약 Cl^- 와 같은 배위력이 큰 음이온이 있으면 Fe 의 용출이 촉진될 것이다. 양이온이 용출된 위치는 금속표면의 음성부르 되어 있어 정전하를 가진 아민분자사이에 비가역 화학흡착이 일어나 부식억제효과가 나타난다고 생각할 수 있다.

부식작용과 용력이 동시에 작용될 때 작은 응력에 의해 깨어지는 현상인 응력부식구멍이 특히 화학공업용 재료에 관하여 실제적으로 중요성이 크기 때문에 많이 연구된다.

응력부식구멍 증에는 강재의 산세적이나 도금등에서와 같이 수소발생을 수반할 때 일어나는 수소구멍이 원인인되는 것도 포함된다. 액화가스탱크의 구멍이 문제된 것은 혼재한 미량의 황화수소에 의해 발생하는 수소가 강제중에 침입되어 일어난 것이었다. 그러나 스텔레스강과 같이 구멍현상이 여전히 큰 문제도 되어 있는 것이 있다. 간단히 말하면 스텔레스강은 Cl^- 의 존재하에서 Cu-Zn 합금은 NH_4^+ 의 존재하에서 응력이 걸리면 구멍되는 일이 있다.

응력에 의해 격자의 의곡 또는 전위가 생겨 그 부분은 다른 부분에 비하여 활성이며 금속이온의 용출의 가능성은 여기에 집중된다. 스텔레스강에서 구멍이 일어나는 이유는 위에 말한 바와같이 표면이 부동태화되어 비활성으로 되어 있기 때문에 활성부분과의 차이가 크기 때문이다. Cl^- 와 같은 배위성이 큰 음이온은 이 부분에 집중하고 금속이온의 극부적용출을 촉진하고 만약 이온의 가수분해가 진행되면 Cl^- 을 재생하여 그의 작용을 되풀이한다. 미세한 결합이 응력하에서 표면자유에너지의 감소를 계속하여 결국은 구멍과 발달하는 것으로 생각된다.

금속에 깊은 구멍을 뚫는 공식은 가장 나쁜 부식이라 하겠다. 재료의 고급화 도금이나 도장등의 진보에 의해 더욱더 그 가능성이 증가될 위험이 있다. 그 이유는 표면을 인위적으로 완전히 회복하면 다시 부분적으로 결합이 생겼을 때 소부분에 부식반응이 집중되어 딱 용의 하게 구멍이 생기기 때문이다. 이 경우에도 몇가지 정해진 모형이 있다. 첫째로는 특정한 음이온 특히 Cl^- 이 있는 농도 예를들면 황산중의 Fe 에 관하여 약 10^{-4}M 이상 존재할 것 둘째로는 산화제로서 산소가 존재할 것 단 NO_3^- , CrO_4^{2-} 등 산화성이온은 공식반응을 일으키지 않는다. 셋째로 역으로 Cl^- 가 존재하면 OH^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} 은 공식을 일으키지 않는다.

그리고 무엇보다 중요하다고 생각되는 것은 공식이 실험실적으로 부동태화 조건하에서 일어나는 것이다. 이와 같은 것들을 생각하면 특정 유해이온의 흡착설이나 극부산화설이 제창되어 있다.

얇은 산화물층에 싸여 부동태화된 표면에는 결합부분이 반드시 있다. 그 부분에 Cl^- 가 끌려간다. 대단히 큰 결합이 있을 때를 제외하고는 표면피막의 한부분을 파괴하고 금속이온이 용출되어 Cl^- 와 배위된다. 따라서 어떤 농도 이상의 Cl^- 을 필요로 한다. Cl^- 이 집중한 공식개시부에서는 pH가 극부적으로 작아지고 금속의 용출이 빨라진다. 또한 Cl^- 의 재생이 생각된다. 이 사정은 용력부식구벌의 경우와 유사하고 현상의 출발점이 다르다.

이와 같이 몇가지 중요한 현상을 살펴보면 표면피막의 형성과 어떠한 의미에서 관계하고 있는 것을 알 수 있다. 그리하여 다시 부동태의 안정성에 관한 지식을 다시 생각할 필요가 있다. 먼저 부동태를 전기화학적으로 실현하려할 때 Cl^- 이 있으면 생성되기 어렵고 Cl^- 의 동도가 크면 부동태로 되지 않는다. 또 한번 부동태로 되어 있는 시료를 음이온을 함유하는 액에 넣으면 부동태가 파괴되어 공식되는 일이 있다. 그 유해도는 경현에 의해 $Cl^- > Br^- > I^- > F^- > SO_4^{2-} > NO_3^-$ 의 순이다. 이것이 배위의 강도의 순과 관계가 있는 것은 주목할 만하다.

지금까지는 충분한 물 분자가 존재하는 조건하에서의 물질의 변화를 생각하여 왔으나 물이 적든가 또는 없을 때를 생각한다면 변화는 대단히 복잡하다. 생성되는 물질의 종류는 결정화도가 다르다는 것까지 고려한다면 대단히 다양하다. 관계가 있는 조건을 대략 적어보더라도 원용액의 농도, 공존하는 음양이온의 종류와 농도, pH, 산화제의 종류, 산화의 속도, 가열온도 등 많은 것들이 생각된다. 이와 같은 조건이 달라지면 생기는 물질이 하나하나 다르다. 조건과 생성물의 복

잡성 때문에 소외되기 쉬운분야이지만 문제의 중요성은 대단히 크다.

그림 5는 철산화물 생성과정의 계통도이다. 제일 상단의 수화이온이 환경조건에 따라서 여러 경로를 통하여 만약 조건이 허락되면 최하단의 산화물로 되어 안정화된다. 그러나 금속표면에서는 $FeOOH$ 나 Fe_3O_4 의 혼합물로서 준안정상태로 있다는 점은 충분히 유의할 점이다.

지금까지 말한 여러 예를 통하여 실제표면의 성능을 지배하는 기본조건은 표면에 생기는 산화피막이 완전한 구조의 것인 즉 그 치밀성의 정도에 달했다는 것을 알 수 있다. 표면피막을 만들고 있는 할수산화물, 산화물 및 부정형 다핵착체가 어떤 경우에 치밀한 구조를 형성하는가 하는 것이 큰 문제점이다. 이와 같은 이차구조와 구성물질인 일차구조와의 관계를 명백하게 하는 것이 중요하다. Fe에 대해 Cu 등의 약간의 원소를 첨가한 재료는 특히 대기 중에서 안정한 표면피막을 만드는 것이 알려져 있다. 개량된 내후성강(Cu 0.2~0.55%, Cr 0.3~1.25%)은 대기환경오염의 진행에 따라서 더욱더 주목된다. Cu가 왜 그런 효과를 가지는 가하는 이유에는 몇가지 설이 있다. 실제로 이런 종류의 강 표면에 형성되어 있는 안정하고 치밀한 산화물층은 비교적 결정성이 나쁘다 고 생각된다. 가해진 Cu가 부정형화의 역할을 하고 그러나 부정형화가 즉시 산화물의 이차구조의 치밀함에 관련된다고는 할 수 없다. 일차입자의 크기, 결정성, 집합상태, 산화물의 전기적 자기적 성질, SO_2 에 대한 활성, 산화물층 중의 기체확산등 많은 성질을 검토할 필요가 있다. Cu의 효과의 내용은 복잡하다고는 하나 다핵착체 또는 중합체를 만들 때 Cu이온이 배위화합물을 이끄러지게 하는 Jahn-Teller 효과가 관계된다고 볼 수 있다.

여러가지 형을 취하는 표면생성물로서의 산화물이 외적조건에 대하여 어떤 활성을 표시하는가는 또 하나의 중요한 문제점이다. 활성을 생각할 때에는 각각의 화합물 될 수 있는 한 순수하게 만들어 일차구조를 정하고 함유하는 물이 본질적으로 중요하므로 전처리온도 등을 규정하고 활성을 비교하고 또 필요에 따라서 흡착측정이나 전자현미경관찰에 의해 이차구조와의 관계를 조사하지 않으면 안된다.

인 용 문 헌

K. Inouye, Chem. and Chem. Ind. 24 (5), 438(1971)
 K. Inouye, J. Colloid & Interface Sci. 21, 171(1968)
 A. L. Mackay, "Reactivity of Solids," p. 582, Elsevier (1961)

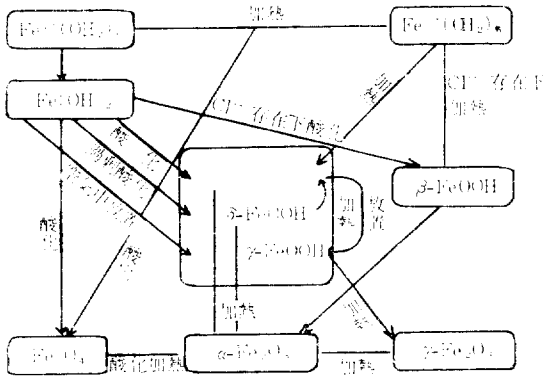


그림 5. 철산화물의 생성