

<總 說>

腐蝕科學에서의 混合電位說

邊 秀 一

韓國科學技術院 材料工學科

A Review of Mixed Potential Theory in the Corrosion Science

Su-Il Pyun

Dept. of Materials Science, Korea Advanced
Institute of Science and Technology

1. 序論

混合電位說(mixed potential theory)는 비단 腐蝕分野 뿐만 아니라 一般的인 電氣化學 現象에서 이미 1900년대 이전에 잘 알려져 있었지만 1938년 獨逸 Darmstadt工大 근무중인 C. Wagner와 W. Traud¹⁾에 의하여 비로서 처음으로 體系化되었다. 어떤 腐蝕電極의 腐蝕電位(corrosion potential)는 두개의 동시에 일어나는 電氣化學的 反應에 對한 平衡 電位の 混合電位(mixed potential of electrochemical equilibrium potentials of two simultaneous electrode reactions or two redoxreactions)에 該當한다. 따라서 腐蝕電位 또는 混合電位도 各개의 酸化還元 電極反應의 平衡電位에 對하여 역시 平衡電位가 된다.

이런 意味에서 Zn/ZnSO₄와 같이 한개의 電極反應이 電極의 平衡電位로 決定하는 單極(single electrode)과 $Zn + 2H^+ \rightleftharpoons Zn^{2+} + H_2$ 와 같이 두개의 電極反應이 電極의 平衡電位를 決定하는 二重極(double electrode) 등으로 分類하여 생각할 수 있다. 二重極과 비슷한 方法으로 三重極, 四重極, …… 등을 생각할 수 있다. 二重極 以上을 多重極(multiple electrode) 또는 混合極(mixed electrode)라 한다. 따라서 한개의 電極이 陽極部分과 陰極部分으로 이루어지게 되며 소위 galvanic腐蝕電池(corrosion cells or corrosion elements)를 形成하게 된다. 陽極과 陰極이 肉眼으로 서로 區別할 수 있으면 巨視電池(macro-cells)라 하며 적어도 顯微鏡으로 區別할 수 있으면 微視電池(micro-cells; local cells;

local elements) 또는 顯微鏡으로 區別할 수 없으면 submicro-cells 또는 金屬表面에 陽極과 陰極이 統計的으로 무질서하게 分布되어 있는 狀態의 電池라 볼 수 있다. 따라서 submicro-cells은 腐蝕되는 金屬을 單極으로 看做할 때 適合한 表現方法이 된다.

金屬表面 全體에서 電極의 電位를 바꾸어줌에 따라 여러개의 腐蝕電池가 區別될 수 없으면 즉 金屬表面 全體에 腐蝕電位(混合電位)가 陽極電位, 陰極電位와 서로 같은 경우이면 一般的 電氣化學的 腐蝕(均一混合電極)이 되며 腐蝕反應이 金屬表面에 均一하게 일어난다. 이 경우에는 陽極과 陰極이 分離되어 있지 않고 金屬表面에 걸쳐 골고루 分布되어 있다. 이와 反對로 陽極과 陰極이 分離되어 있어서 陰極電位가 陽極電位에 比해서 훨씬 높을 때 腐蝕이 金屬表面에서 局部的으로 일어난다. 이 경우에는 局部的 電氣化學的 腐蝕(不均一混合電極)이 되며 金屬表面에서 陽極 또는 陰極反應이 局部的으로 優勢하게 나타난다. 酸性腐蝕, 酸素腐蝕과 같은 電解質腐蝕이 前者의 경우에 該當하고, pitting, 接觸腐蝕(contact corrosion), 選擇腐蝕(selective corrosion), 粒界腐蝕, 應力腐蝕, 腐蝕疲勞, crevice corrosion 등이 後者の 境遇에 屬한다.

위에서 살펴본 바와 같이 歷史적으로 보아 腐蝕이 일어나는 條件으로서 金屬表面에 短絡腐蝕電池(short circuit corrosion cell)가 作用한다고 생각한 것이다. 이와 같은 생각을 소위 局部電池說(local element theory)²⁾이라 한다. 이와 같은 境遇에 對한 例로써 적어도 肉眼으로 觀察할 때 金屬表面의 모든 部位에서

똑같은 정도로 腐蝕되는 境遇를 들 수 있다. 이와같이 均一하게 腐蝕이 일어나려면 소위 局部電池(local element)라고 불리우는 아주 작은 面積의 短絡腐蝕電池가 存在하여야 할 것이다. 局部電池의 面積이 아주 微小하기 때문에 보통 肉眼으로서 觀察될 수 없으며, 獨逸工業規格(DIN 50900)의 定義에 의하면 電極의 有效面積이 1 mm²의 約 1~10%에 該當하는 短絡腐蝕電池를 意味한다. 不均一한 合金의 경우에 金屬表面에 組成이 서로 다른 相이 共存하므로 電氣化學적으로 陽極과 陰極部分이 區別된다. 例를 들면 Zn에서의 不純物 金屬(inclusion), 灰鑄鐵(grey cast iron)에서의 흑연相(graphite), 白鑄鐵(white cast iron)과 炭素鋼에서의 시멘타이트相(cementite)과 같은 析出物(第二相)은 各 各 H₂의 過電壓(overvoltage)을 낮게 하므로 一般적으로 第二相은 母體相에 對하여 陰極으로 作用하게 된다. 純粹한 金屬과 均一한 合金이라도 粒界部分(grain boundaries)은 粒內와 다른 組成 또는 粒內 보다 높은 格子에너지를 갖고 있으므로 粒內와 다른 材料(materials)로 看做할 수 있다. 一般적으로 粒界는 粒內보다 電氣化學적으로 卑賤하기(more active, less noble) 때문에 보다 強하게 腐蝕하게 된다. (intergranular or intercrystalline corrosion). 以上과 같이 局部電池 理論은 實際腐蝕問題를 定性的으로 잘 說明할 수 있으나 粒界가 없는 單結晶의 純粹한 金屬 또는 均一한 合金의 一般의 電氣化學的 腐蝕과 같은 現象을 만족스럽게 說明할 수 없다. 이에 C. Wagner와 W. Traud¹⁾가 Zn-amalgam 電極表面에 陽極과 陰極이 서로 分離되어 存在하는게 아니라 時間적으로와 空間적으로, 統計적으로 무질서하게 된 分布가 항상 차례대로 變化하는 狀態로 存在한다고 생각한 것이다(Kathodische und anodische Teilvorgänge folgen an der Grenzfläche Metall/Lösung in ständigem Wechsel mit statistisch ungeordneter Verteilung von Ort und Zeitpunkt des Einzelvorganges aufeinander). 즉 Zn-amalgam 全體表面이 同時에 陽極과 陰極이 될 수 있다. 이와는 달리 溶液中으로 溶解되는 Zn 계계의 原子가 局部陽極으로 作用한다는 것이 잘못된 생각이다.

그러면 本稿에서 C. Wagner의 混合電位說이 腐蝕科學에서 어떠한 意味를 갖는지 살펴보기로 한다.

2. 混合電位說의 概要

腐蝕科學에서의 E-PH 圖(Pourbaix diagram)는 熱力 *註釋: 線型的(또는 算術的이라 命名) 表示法(E-i plott)와 半對數的 表示法(또는 Evans diagram 이라 命名) (E-log i plott)의 2 가지 表示方法이 있다.

學과 相平衡에 基礎를 둔 일종의 相態圖라 볼 수 있다. 이것은 金屬學(Metallkunde; theory of metals)에서 흔히 말하는 相態圖(phase diagram)에 該當한다. 즉 金屬學에서 溫度, 壓力 또는 組成이 平衡狀態를 결정하고, 濕式化學(wet chemistry)에서 PH가 acid-base에 對한 平衡狀態를 결정하듯이 Pourbaix diagram에서는 電極포텐셜이 酸化-還元에 對한 平衡狀態를 결정하여 준다. 위의 비슷한 생각을 하면 腐蝕科學에서의 分極曲線(polarization curve)*은 反應速度論(kinetics)에 基礎를 두고 있으며 金屬學에서 말하는 소위 時間-溫度-變態圖(Time-Temperature-Transformation diagram)에 該當시킬 수 있다.

C. Wagner 등¹⁾은 酸中에서의 Zn-amalgam의 腐蝕에 對한 電氣化學的 解釋을 電氣化學 全般에 一般화하였다 여기서의 考察은 腐蝕學의 範圍內에 限定하기로 한다. Fig. 1은 酸中에서의 金屬의 腐蝕에 對한 分極曲線을 나타낸다. 部分分極曲線, E-i'와 E-i'', 과 E軸과의 交點은 各各 各의 電極反應에 對한 平衡電位, E₀'와 E₀'', 를 나타낸다. 全分極曲線, E-i, 과

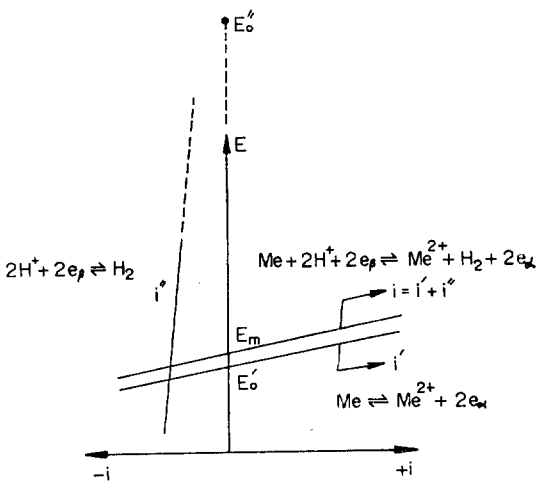


Fig. 1 Schematic representation of E-i curve for metal dissolution in acid. E₀'=metal-dissolution equilibrium potential, E_m=mixed potential, E₀''=hydrogen equilibrium potential, partial E-i' curve for metal dissolution partial E-i'' curve for 2H⁺+2e_β⇌H₂, i=i'+i''=total current density, (+) current density in anodic direction³⁾**, (-) current density in cathodic direction³⁾**, increasing potential in more noble direction³⁾**, decreasing potential in more active direction³⁾**, **see appendix.

E 軸과의 交點, E_m , 은 E_0' 와 E_0'' 사이에 있게 된다. 이 포텐셜을 混合電位라 하며, 이 때 部分 電流密度의 絕對値는 같고 符號는 서로 다르다 ($i'(E_m) = |i''(E_m)|$). 全體의으로 보아 電流가 흐르지 않은 狀態이며 따라서 電氣的으로 보아 孤立된 金屬의 상태라 볼 수 있다. 이런 狀態(E_m)에서 金屬이 녹는 當量과 H_2 gas가 發生되는 當量이 같아야 한다는 것이다. 換言하면 E_m 에서 電氣化學的 平衡狀態를 意味하며 定常 狀態에서의 電荷保存의 法則 ($\text{div } i=0$; 電荷의 source도 sink도 없다는 뜻)이 成立된다는 뜻이다. Fig. 1에서 처럼 金屬의 溶解를 나타내는 $E-i'$ 部分曲線이 거의 水平線을(즉 거의 分極이 없는 경우) 나타내고, 水素發生을 나타내는 $E-i''$ 部分曲線이 거의 垂直線을 나타내면 E_m 이 $E-i'$ 系의 平衡電位, E_0' ,에 가까이 놓이게 된다.

3. 全分極曲線, $E-i$, 의 기울기로 부터의 腐蝕速度 計算

混合電極에서 全分極曲線, $E-i$,는 potentiostat를 利用하여 實驗的으로 決定할 수 있고 또한 $E=E_m$ 과 $i=0$ 의 點에서 기울기 $\left(\frac{\partial E}{\partial i}\right)_{E=E_m}$ 를 구할 수 있다. 다음과 같은 特殊한 條件에서 腐蝕速度를 생각하여 보자.

1. 다음 3가지 條件을 假定하여 보자.

(a) Fig 1에서 混合電位, E_m ,이 平衡電位, E_0' ,에 가까이 있고, E_0'' 에 멀리 떨어져 있다고 假定하자. 여기서 $E_0'' > E_0'$, 즉 酸化還元系'가 系''보다 電氣化學的으로 卑賤하다(more active)고 하자:

$$E_0'' \gg E_m \approx E_0'$$

(b) E_m 부근에서 $E-i'$ 曲線이 $E-i''$ 曲線보다 훨씬 緩慢하다고 假定하자:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial i}\right)_{i'} \gg \left(\frac{\partial E}{\partial i}\right)_{i''} \text{ 또는 } \left(\frac{\partial i}{\partial E}\right)_{i'} \ll \left(\frac{\partial i}{\partial E}\right)_{i''}$$

(c) E_m 과 E_0' 사이의 작은 영역에서 部分分極曲線, $E-i'$, 이 直線이라 假定하자:

$$E - E_0' = \left(\frac{\partial E}{\partial i}\right)_{i'} \cdot i'$$

$$\left(\frac{\partial i}{\partial E}\right)_{i'} = \left(\frac{\partial(i'+i'')}{\partial E}\right)_{i'} \cong \left(\frac{\partial i}{\partial E}\right)_{i'}$$

$$\therefore i' = \left(\frac{\partial i}{\partial E}\right)_{i'} (E - E_0')$$

$$i'(E_m) = |i''(E_m)| \cong (E_m - E_0') \left(\frac{\partial i}{\partial E}\right)_{i'} \quad (1)$$

混合電位, E_m , 平衡電位, E_0' ,와 全分極曲線, $E-i$,의 기울기를 測定함으로써 混合電極에서 全體電流를 測定하지 않고 部分電流密度, $i'(E_m) = |i''(E_m)|$ 를 計算할 수 있다. 直接 反應된 量을 測定하여 위의 計算值, $i'(E_m)$,과 比較함으로써 $E_m \cong E_0'$ 라는 條件下에서의 反應은 순전히 電氣化學的 部分反應'에 의하여 생긴다

는 假定的 眞僞를 調査할 수 있을 것이다. 여기에 對한 實驗 data는 아직 없다. $E_m \cong E_0''$ 이고 $\left(\frac{\partial i}{\partial E}\right)_{i''} \gg \left(\frac{\partial i}{\partial E}\right)_{i'}$ 인 條件의 境遇에도 위의 똑같은 論理가 適用된다.

2. 2개의 部分分極曲線이 순전히 濃度分極(concentration polarization)에 의하여 決定되는 경우를 생각하자(M. Bodenstein⁴; K. Bennwitz und W. Neumann⁴). 腐蝕反應이 일어나는 동안에 混合電極에서 消費된 물질에(Red'라 表示되는 卑賤한 酸化-還元系'의 還元劑와 Ox''라 表示되는 貴한 系''의 酸化劑) 對하여 局部의 濃度不足이 있다고 생각한다. 다른 물질 Ox'와 Red''는 처음부터 충분히 있어서(無關係 電解質의 過剩), 그들의 濃度變化가 실제로 아무런 영향을 주지 않는다. 荷電되지 않은 分子 Red'와 Ox''와 一般的으로 無關係 電解質의 過剩의 경우에 對하여 다음과 같은 部分分極曲線의 式이 成立된다:

$$\frac{i'}{F} = \frac{q}{A\xi} \cdot D_{\text{Red}'} \cdot \nu_{\text{Red}'} \cdot c_{\text{Red}'} \cdot \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\nu_{\text{Red}'} \cdot [E - E_0']}{\varepsilon}\right) \right\} \quad (2)$$

$$\frac{i''}{F} = -\frac{q}{A\xi} \cdot D_{\text{Ox}''} \cdot \nu_{\text{Ox}''} \cdot c_{\text{Ox}''} \cdot \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\nu_{\text{Ox}''} \cdot [E_0'' - E]}{\varepsilon}\right) \right\} \quad (3)$$

여기서 $A\xi$ 는 電極에서 擴散層의 두께, q 는 電極의 斷面積, $D_{\text{Red}'}$ 및 $D_{\text{Ox}''}$ 는 擴散係數, $\nu_{\text{Red}'}$ 및 $\nu_{\text{Ox}''}$ 는 一分子의 Red'를 酸化할때 또는 一分子의 Ox''를 還元할때 참여하는 基本 荷電數, $c_{\text{Red}'}$ 및 $c_{\text{Ox}''}$ 는 溶液內部에서의 濃度(mole/cm³), $\varepsilon = \frac{RT}{F}$ 는 Nernst의 포텐셜式의 log 앞에 붙은 因子를 各各 意味한다. 平衡電位, E_0' 와 E_0'' ,가 서로 멀리 떨어져 있다고 假定한다. 즉 $E_0'' - E_0' \gg \varepsilon$. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 部分分極曲線과 全體分極曲線이 모두 긴 垂直部分(=飽和 電流密度)를 나타낸다. 이 垂直의 部分은 擴散速度의 크기에 의하여 決定된다. $E - E_0' \gg \varepsilon$ 인 경우에 바로 電極近處에서 Red'의 濃도가 溶液의 內部에 比해서 아주 적어서 濃度差, ($c_{\text{Red}'} - 0$),가 擴散速度의 크기, 따라서 Red'물질의 酸化에 該當하는 飽和 電流密度, i'_{max} ,의 크기(또는 腐蝕速度)를 決定한다. 똑같은 생각이 $E_0'' - E \gg \varepsilon$ 의 경우에서 Ox''물질의 還元에 該當하는 飽和 電流密度, i''_{max} ,의 크기를 決定한다.

混合電位, E_m ,가 E_0' 近處 또는 E_0'' 近處에 있게 된다(Fig. 2 參照). E_m 이 中間의 위치에 있는 경우는 不可能하다. 왜냐하면 두 部分分極曲線의 飽和 電流가 나타나는 곳에서 全分極曲線이 電流密度軸, i , (X軸)으로 부터 멀리 떨어져 있어서 $i=0$ 가 되는 混合電位,

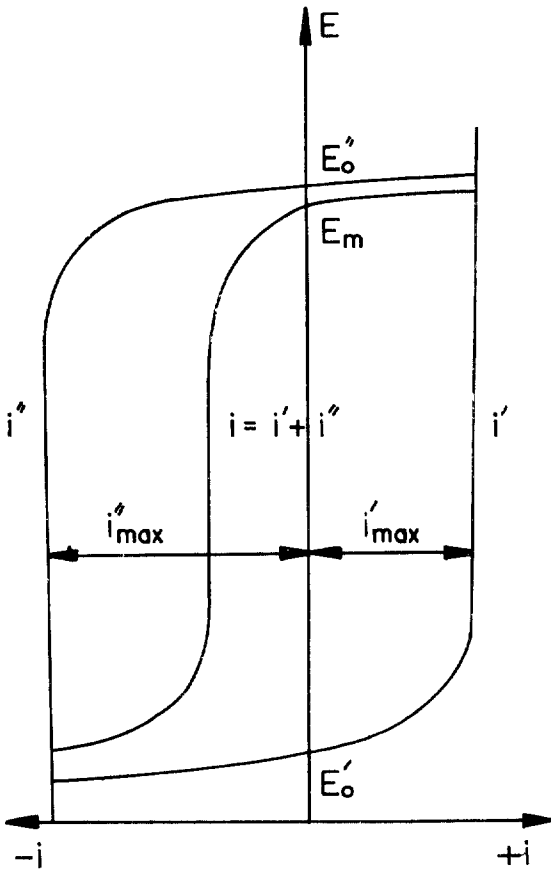


Fig. 2 Schematic representation of E-i curve for concentration polarization.

E_m 가 존재하지 않기 때문이다. 一般적으로 混合電位는 어떤 종류의 이온이 빨리 擴散되는 酸化—還元系의 平衡電位 近處에 있게 된다. 따라서 混合電極에서 超過로 現存하는 그런 酸化—還元系의 平衡電位 近處에 該當한다.

$$E_m \cong E_0' \text{ for } D_{Red'} \cdot \nu_{Red'} \cdot c_{Red'} > D_{Ox''} \cdot \nu_{Ox''} \cdot c_{Ox''} \quad (4).$$

$$E_m \cong E_0'' \text{ for } D_{Red'} \cdot \nu_{Red'} \cdot c_{Red'} < D_{Ox''} \cdot \nu_{Ox''} \cdot c_{Ox''} \quad (5).$$

Red'와 Ox''의 濃度比率이 連續的으로 變化함에 따라 (4)와 (5)式에 依하여 $D_{Red'} \cdot \nu_{Red'} \cdot c_{Red'} = D_{Ox''} \cdot \nu_{Ox''} \cdot c_{Ox''}$ 의 境界를 넘으면, $E_m \cong E_0'$ 에서 $E_m \cong E_0''$ 로 갑작스러이 轉移하게 된다.

前述한 경우는 쉽게 理解가 될 수 있고 明確한 斷定을 내릴 수 있다. 그러나 擴散速度 하나만이 律速段階

(rate controlling step)라면, 混合電極에서의 腐蝕反應이 一般적으로 여러 개의 電氣化學的 部分反應의 連續에 依하여 일어나는 것인지 또는 直接的 化學的 反應의 結果인지 分明하게 말할 수 없다.

3. 두개의 酸化—還元系의 部分分極曲線이 電極에서의 電荷交換過程(charge exchange processes)와 放電過程(discharge processes)에 依하여 決定되는 경우를 생각하자(소위 activation polarization). 이 경우에 擴散에 依하여 決定되는 濃度分極이 일어나지 않는다고 생각한다(T. Erdey-Grusz und M. Volmer⁵⁾). 이 경우에 다음 式이 成立된다:

$$i' = C' \left\{ \exp\left(\beta' \cdot \frac{E - E_0'}{\epsilon}\right) - \exp\left(-\alpha' \cdot \frac{E - E_0'}{\epsilon}\right) \right\} \quad (6).$$

$$i'' = C'' \left\{ \exp\left(\beta'' \cdot \frac{E - E_0''}{\epsilon}\right) - \exp\left(-\alpha'' \cdot \frac{E - E_0''}{\epsilon}\right) \right\} \quad (7).$$

여기서 C' 및 C'' = 電流密度的 物理的 次元(dimension)을 갖는 常數, $\epsilon = \frac{RT}{F}$ = Nernst 포텐셜式의 log 값

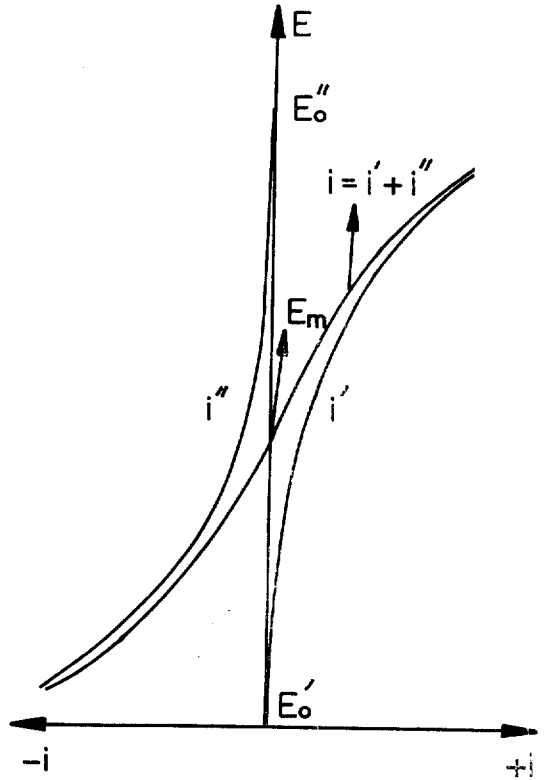


Fig. 3 Schematic representation of E-i curve for activation polarization (linear representation method).

因子, α' , α'' , β' 및 β'' =物理的 次元이 없는 0에서 1까지의 값을 갖는 數; H^+ 을 放電할 때는 特殊한 경우으로써 $\frac{1}{2}$ 값을 나타낸다. E_m 이 E_0' 와 E_0'' 로부터 멀리 떨어져 있으면: 즉

$$E_m - E_0' \gg \epsilon \quad (8).$$

$$E_0'' - E_m \gg \epsilon \quad (9)$$

이고 $E_0'' > E_0'$, 즉 酸化-還元系가 다른系''보다 더卑賤하다고 생각한다. 이와 같은 條件下에서 $E = E_m$ 부근에서 실제 (6)式的 第2 指數函數와 (7)式的 第1 指數函數가 0가 된다. 이것을 Fig. 3에 그림으로 表示하였다. 全分極曲線은

$$i = C' \exp\left(\beta' \cdot \frac{E - E_0'}{\epsilon}\right) - C'' \exp\left(-\alpha'' \cdot \frac{E - E_0''}{\epsilon}\right) \quad (10)$$

으로 表示된다. $E - E_0'$ =陽極分極(anodic polarization), $E - E_0''$ =陰極分極(cathodic polarization)이라 하고 이들 分極, η ,가 比較的 큰 경우($\eta > 0.12V$)와 아주 작은 경우($\eta \rightarrow 0$)의 두개의 極限 경우로 나누어 생각하자.

a. Tafel 外挿法(Tafel extrapolation method) ($\eta > 0.12V$)

(10)式에 $i=0$, $E=E_m$ 을 넣으면 混合電位, E_m 을 決定하는 式이 된다. 이 式은 腐蝕反應에 참가하는 물질의 濃도에 거의 無關係하게 混合電位가 決定된다는 것이다. 즉 上述한 2의 경우와 전혀 反對되는 경우라 볼 수 있다.

腐蝕反應을 熱活性化段階(thermally activated processes)라 생각하여 (6)과 (7)式에 該當하는 陽極電流와 陰極電流의 表現을 얻을 수 있다⁶⁾. (8)과 (9)式的 條件下에 다음과 같은 表現을 얻을 수 있으며 이것은 (10)式과 同價의 式이다. :

$$i = i_0 \left\{ \exp \frac{\alpha z F \cdot (E - E_0')}{RT} - \exp - \frac{(1-\alpha) z F \cdot (E - E_0'')}{RT} \right\} \quad (11).$$

여기서 i_0 =平衡狀態에서의 電流密度(交換 電流密度); $i'(E_m) = |i''(E_m)|$, α =transfer coefficient
 = 活性化 狀態와 格子에너지 準位사이의 反應거리 / 格子와 溶液에너지 準位사이의 反應거리
 = 混合電極에서 全反應에 대한 陽極反應의 分率, $(1-\alpha)$ =全反應에 대한 陰極反應의 分率, F =Faraday 常數를 各各 意味한다. 混合電極을 (+) 電流가 흐르도록 陽極의으로 分極시키면 (anodically polarized) 즉 E 를 E_0'' 에 충분히 가까우게 올려주면 (Fig. 3 參照), i 는 (11)式的 第二項은 無視되고 第一項에 依하여 決定된다. (Tafel 方程式) :

$$E - E_0' = \beta_a (\log i - \log i_0).$$

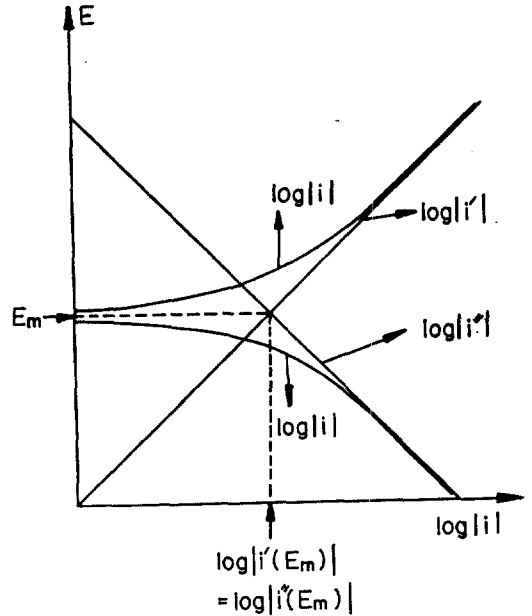


Fig. 4 Semi-logarithmic representation of E-i curve for activation polarization (Evans diagram).

여기서 $\beta_a \equiv \frac{2.303RT}{|\alpha z F|} = \frac{dE}{d \log i}$ = Tafel 直線의 陽極部分에 대한 기울기를 나타낸다.

이와 反對로 陰極的으로 分極시키면 (cathodically polarized) 즉 E 를 E_0' 에 충분히 接近시키면 (Fig. 3 參照), i 는 (11)式的 第二項에 依하여 決定된다(Tafel 方程式) :

$$-(E - E_0'') = \beta_c (\log |i| - \log i_0).$$

여기서 $\beta_c \equiv \frac{2.303RT}{|(1-\alpha) z F|} = \frac{dE}{d \log |i|}$ = Tafel 直線의 陰極部分에 對한 기울기를 나타낸다.

上述한 內容을 Fig. 4와 같이 半對數 表示法으로 表示할 수 있다(Fig. 3과 比較).

이 方法을 쓰면 腐蝕電位, E_m ,과 腐蝕速度, $i'(E_m) = |i''(E_m)|$ 를 直接 決定할 수 있다. 즉 全分極曲線의 陽極分極과 陰極分極의 直線部分을 연장하여 交點을 구하면 된다. 이 交點에서 $\log i' = \log |i''|$, $i' = |i''|$ 이고 $E = E_m$ 이 된다.

實際 使用에 있어서 陰極分極 data 하나만 가지고 $i(E_m)$ 과 E_m 을 決定할 수 있다⁷⁾: $(E - E_0') = \eta$ (陽極過電壓), $(E - E_0'') = \eta$ (陰極過電壓)이라 두고 (11)式을 變形하면

$$i = i_0 \left(\exp \frac{2.303\eta}{\beta_a} - \exp - \frac{2.303\eta}{\beta_c} \right) \quad (12).$$

(12)式的 $i = f(\eta)$ 에서 陰極曲線하나만 가지고 i_0 , β_a ,

β_c 의 因子를 試行錯誤法(trial and error method)으로 決定할 수 있다. 그러나 이 方法이 몹시 까다롭기 때문에 例를 들면 $i_0=1 \text{ mA/cm}^2$ 로 固定하고, 여러 set의 β_a 와 β_c 의 값에 대하여 semilog graph로 $i-\eta$ 曲線을 그린다(nomogram 作圖*). 實驗으로 決定된 陰極曲線을 nomogram에 겹쳐 올려놓고 i -軸을 左右로 움직이면서 特定한 β_a 와 β_c 의 曲線을 찾고 nomogram에서의 $i_0=1 \text{ mA/cm}^2$ 에 該當하는 陰極曲線의 電流密度값을 i_0 로 定한다.

b. 線型分極方法 (linear polarization method 또는 polarization resistance method) ($\eta \rightarrow 0$)

Tafel 外插法의 短點을 없애기 위하여 $E_m \pm 10 \text{ mV}$ 영역에서 $i \propto \eta$ 이라 두고 分極抵抗(polarization resistance; η/i)를 測定하여 i_0 를 決定한다. 이 때 勿論 腐蝕이 Tafel 外插法에서와 마찬가지로 活性化分極(activation polarization)에 依하여 決定된다.

(12)式에서 $\eta \rightarrow 0$ 로 두면 近似式으로서

$$i_0 = \frac{1}{2.303} \cdot \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{(\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{i}{\eta} \text{ (Stern-Geary 方程式).}^{8)}$$

여기서 i/η =腐蝕度 또는 分極傳導度(corrodance 또는 polarization conductance)를 意味한다.

4. $E=E_m$ 부근에서 全分極曲線의 기울기를 구할 수 있으면 (10)式을 近似的으로 풀 수 있다. (10)式을 微分하면

$$\left(\frac{\partial i}{\partial E}\right)_{E=E_m} = \frac{C' \cdot \beta'}{\varepsilon} \cdot \exp\left(\beta' \cdot \frac{E_m - E_0'}{\varepsilon}\right) + \frac{C'' \cdot \alpha''}{\varepsilon} \cdot \exp\left(-\alpha'' \cdot \frac{E_m - E_0''}{\varepsilon}\right) \quad (13).$$

(10)式에 $i=0$, $E=E_m$ 을 놓고 이것을 (13)式과 聯立시키면서 C' 와 C'' 를 풀면 E_m 과 $\left(\frac{\partial i}{\partial E}\right)_{E=E_m}$ 의 函數로 나타낼 수 있다. 이렇게 얻어진 C' 와 C'' 의 값을 (6)과 (7)式에 代入하면

$$i'(E_m) = |i''(E_m)| = \frac{\varepsilon \cdot \frac{\partial i}{\partial E}}{\beta' + \alpha''} \quad (14).$$

$\beta' = \frac{1}{2}$, $\alpha'' = \frac{1}{2}$ 을 假定하면 (14)式은

$$\frac{dn}{dt} \cong \frac{\varepsilon}{F} \frac{\partial i}{\partial E} \quad (15)$$

으로 표시된다. 여기서 n =單位時間동안에 腐蝕되는 當量數를 意味한다. E_m 이 (8)과 (9)式的 假定과 같이 E_0' 와 E_0'' 에서 멀리 떨어져 있을 때 위의 (15)式的 腐蝕速度는 대략 order 程度 맞아 들어간다. (15)式을 利用할 때 分明히 注意할 것은 同時에 $\beta' \ll 1$, $\alpha'' \ll 1$ 이면 (15)式的 分母가 1보다 훨씬 작기 때문에 (15)式

* $i_0 = \dots, 1 \text{ mA/cm}^2, \dots$ 에 該當하는 여러개의 nomogram을 만들 필요는 없고 代表值 1 mA/cm^2 하나만으로 충분하다.

의 腐蝕速度는 實際보다 훨씬 낮은 값을 나타낸다. 이와 같은 문제는 放電分極과 濃度分極이 同時에 律速段階일때 항상 생겨난다. 放電分極에서 $\beta'=0$ 로 둔 (6)式과 濃度分極에서 $\nu_{\text{Red}}=1$ 로 둔 (2)式이 同一하고 또한 $\alpha''=0$ 로 둔 (7)式과 $\nu_{\text{Ox}}=1$ 로 둔 (3)式이 同等하게 된다는 것을 알 수 있다.

(6)과 (7)式에서 指數函數項을 처음부터 無視하지 않고 上述한 計算過程과 비슷하게 整理하면,

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\frac{\varepsilon}{F} \cdot \frac{\partial i}{\partial E}}{\alpha'' + \beta' + \frac{\exp\left[-(\alpha' + \beta') \frac{E_m - E_0'}{\varepsilon}\right]}{1 - \exp\left[-(\alpha' + \beta') \frac{E_m - E_0'}{\varepsilon}\right]} + \frac{\exp\left[-(\alpha'' + \beta'') \frac{E_0'' - E_m}{\varepsilon}\right]}{1 - \exp\left[-(\alpha'' + \beta'') \frac{E_0'' - E_m}{\varepsilon}\right]} \quad (16)$$

을 얻을 수 있다. (8)과 (9)式을 假定하면 (16)式이 간단한 모양의 (14)式이 되고, $E_m - E_0' \ll \varepsilon$ 과 $E_0'' - E_m \gg \varepsilon$ 을 假定하면 간단한 모양의 (1)式이 된다.

4. 結 論

混合電位說은 “局部電池論”에 根據를 두고 있는 古典 腐蝕理論을 補完해 주고, 一部 代置시켜 주고 있다.

Appendix

Sign of Potential, E, and Current Density, i ³⁾

With respect to Fig. 1 electrons, e_a and e_b , at both electrodes, α can β , can not be eliminated each other, because chemical potential of species e_a and e_b , $\mu(e_a)$ and $\mu(e_b)$, i. e., Fermi energies of anode α and cathode β , will be equal at thermodynamic equilibrium, while electrical potential of anode α differs from that of cathode β . Moreover mass of electron, e_a , is, of course, equal to be that of electron, e_b .

The terms anode and cathode for current density are connected with the direction of the reaction (oxidation and reduction) at the electrode, i. e., with the nature of kinetics and not with its polarity, i. e., not with its thermodynamic property.

The terms higher and lower potential are related to the driving force (tendency) for the reaction at the electrode, and not to the direction of the reaction. When a self-driving electrochemical system or a galvanic cell (energy producer), is considered, the electrode with the

higher potential (i. e., more positive) from which electron acceptors in the solution accept electrons is termed the electron-source electrode, thus will spontaneously undergo reduction (cathode with respect to electron acceptors in the solution) and the electrode with the lower potential (i. e., more negative) which receives electrons from electron donors in the solution is termed the electron-sink electrode, thus will spontaneously undergo oxidation (anode with respect to electron donors in the solution). Thus, in the self-driven cell, a potential difference is generated by the current driven through the external load; this is a current-produced potential. On the other hand, if the system is an externally driven electrochemical system or an electrolysis cell (substance producer), an electrode must be connected to the positive terminal of the power supply to make the electrode function as an electron sink in an oxidation at the electrode (anode). Similarly, an electrode must be connected with the negative terminal of the power supply to ensure that the electrode functions as an electron source in a reduction at the electrode (cathode). Thus, in the externally driven cell, a situation which is precisely the opposite of that which obtains in a self-driven cell. The potential difference drives the current; this is the current-producing potential.

References

- 1) C. Wagner und W. Traud, *Z. Elektrochem. Ang. Phys. Chem.*, **44** (7) (1938) 391/402.
- 2) W. Palmaer, *Korrosion und Metallschutz*, **2** (1926) 3, 33, 57; *Ingeniörs Vetenskaps Akademien (Stockholm)*, **93** (1929); **108** (1931), cited in Ref. 1.
- 3) J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, "Modern Electrochemistry, Vol. 2, Chap. 8 Electrodictics; Chap. 9 Electrodictics: More Fundamentals", Plenum Press, New York (1977).
- 4) M. Bodenstein, *Ann. Chemie*, **440** (1924) 177 cited in Ref. 1; K. Bennewitz und W. Neumann, *Z. Phys. Chem.*, **A164**(1933) 277, cited in Ref. 1.
- 5) T. Erdey-Grusz und M. Volmer, *Z. phys. Chem. (A)* **150** (1930) 203, cited in Ref. 1.
- 6) J. C. Scully, "The Fundamentals of Corrosion, Chap. 2 Aqueous Corrosion", Pergamon Press, Oxford (1975).
- 7) S. K. Roy and S. C. Sircar, *Br. Corros. J.*, **13**(4) (1978) 193/194.
- 8) M. Stern and A. L. Geary, *J. Electrochem. Soc.*, **104** (1957) 56/63; 559/563; 645/650; M. Stern and E. D. Weisert, *Proc. Am. Soc. Testing Materials*, **59** (1959) 1280/1291.