

## 濃度過電圧과 拡散限界電流密度에 대한 考察

文 慶 萬

韓國海洋大學 防蝕研究室

## A Review on the Concentration Overvoltage and Diffusion-Limited Current Density.

K. M. Moon.

Corrosion Laboratory, Korea Maritime University.

## 1. 서 론

지난호에서는 Butler-Volmer 式을 중심으로 고찰해 보았다. Butler-Volmer 式은 활성화과전압에 대해서 적용되는 이론식이므로 酸性溶液에서의 수소발생형 부식에서 분극곡선상의 타펠외삽법과 상호관계를 가지고 있음은 잘 알고 있는 사실이다.

그런데 中性溶液에서의 부식은 용존산소의 환원반응이 음극반응으로 작용하여 부식이 일어나게 된다. 즉 산소 소비형 부식이라 할 수 있다. 따라서 산성용액에서는 수소과전압이 부식속도를 지배하는데 비하여 중성용액에서는 용존산소의 환원이 부식속도를 지배하게 된다. 중성용액에서 용존산소의 환원이 부식속도를 지배한다는 개념이나 여기에 따른 농도과전압 및 확산한계 전류밀도와 부식전류밀도와의 관계등에 대해서는 여러종류의 문헌에서 설명은 하고 있으나 부식에 대해서 처음 공부하는 초보자로서 이들의 개념을 잡고 이해하기 위해서는 충분한 설명의 아쉬움을 느낀다. 특히 대부분의 부식 문제가 중성용액 혹은 대기중에서 일어난다고 생각할 때 이들의 개념에 대해서 확실히 알아둘 필요가 있을 것이다. 필자는 이러한 점에 착안하여 중성용액에서의 부식문제에 따른 기본적인 이론등에 대해서 쉽게 해석해 보았다.

## 2. 분극곡선상에 나타나는 과전압의 종류

어떤 시료의 부식특성을 알기위해 양음분극곡선을 구하게 되는데 이때 양극 또는 음극분극곡선에서 어떤 반응이 일어나고 있으며 이때의 반응은 어떤 과전압이 지배하고 있는지에 대해서 확실히 알아둘 필요가 있을 것이다.

분극곡선상의 과전압에는 활성화, 농도, 저항과전압으로 크게 나눌수가 있다. 활성화과전압은 지난호에서 언급했듯이 수소발생 반응이나 금속의 용해 반응에서 주로 지배하게 된다. 그러나 중성용액에서는 활성화과전압보다는 용존산소의 환원에 의해서 일어나는 농도과전압이 지배하게 된다. 그리고 스테레스강의 경우 양분극곡선에서 나타나는 부동태영역에서는 강한 절연성의 산화막이 형성되어 일종의 저항과전압으로 나타나고 있다.

즉 전체과전압  $\eta_i$

$$\eta_i = \eta_a + \eta_c + \eta_o$$

$$= a + b \log i + \frac{RT}{nF} \log \left(1 - \frac{i}{i_L}\right) + iR$$

여기에서

$$\eta_a : \frac{RT}{anF} \log i_{cor} + \frac{RT}{anF} \log i, \eta_o : \text{활성화과전압}$$

$$\eta_c : \frac{RT}{nF} \log \frac{C}{C_0} \quad (C : \text{용액농도}, C_0^* : \text{표면농도}),$$

$\eta_c$  : 농도과전압

$\eta_a : iR, \eta_o$  : 저항과전압

으로 나타낼 수 있다. 이때의 분극곡선의 대표적인 형태를 그림 1에 나타낸다. 그림 1에서 알 수 있듯이 중성용액의 경우 음극분극 곡선에서 초기에는 산소의 환원 반응에 따른 활성화과전압이 일어나다가 곧 농도과전압으로 바뀌며 이른바 확산한계 전류밀도로 나타나게 된다. 그리고 어느전위까지 내려가면 물의 분해반응에 따른 수소발생과 함께 활성화과전압으로 바뀐다. 수소발생 반응의 경우에는 초기에는 활성화과전압이 나타나다가 나중에는 수소이온의 금속표면에서의 농도차에 의해서 농도과전압도 포함되어 나타나게 된다. 그리고 양극분극곡선의 경우에는 초기에는 용해반응에 따른 활성화과전압이 일어나고 곧 강한 절연성의 산화막이 형성

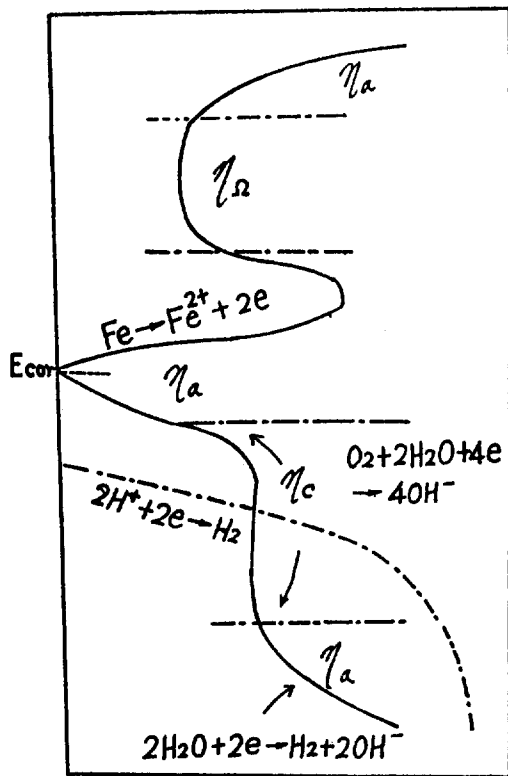


그림 1. 분극곡선에 나타나는 과전압의 종류

되어 일종의 저항과전압으로 되어 부동태 영역으로 된다. 다시 어느 전위까지 상승하면 피막의 파괴와 함께 활성화과전압으로 변하게 된다. 여기에서 활성화과전압과 저항과전압은 그렇게 생소한 편은 아니다. 단지, 농도과전압에 대해서 즉 분극곡선상의 형태나 이론식의 개념에 대해서 초보자가 공부할 경우 구체적인 설명의 부족으로 이해하는데 어려움을 겪는 수가 있다.

### 3. 농도과전압의 종류

그림 2는 철시편을 농도가 다른  $FeSO_4$  용액속에 침지했을때 각각의 평형전위는 다음과 같다.

$$E_A = E_{Fe}^0 + 0.0295 \log [0.1]$$

$$E_B = E_{Fe}^0 + 0.0295 \log [0.01]$$

그리고 고저항전압계로 양쪽의 전위차를 측정하면 그 값은 다음과 같이 된다.

$$V = E_A - E_B = E_{Fe}^0 + 0.0295 \log (0.1) - \left\{ E_{Fe}^0 + 0.0295 \log (0.01) \right\} = 0.0295 V$$

이때 양쪽을 도선으로 연결하면 낮은 농도 측에서는 산화반응이 ( $Fe_B \rightarrow Fe_B^{2+} + 2e$ ) 높은 농도 측에서는 ( $Fe_A^{2+} + 2e \rightarrow Fe_A$ ) 환원반응이 일어나게 된다. 이와 같은 전위차 V에 의해서 산화, 환원반응이 일어날 경우, 부식의 원인별 형태로 구분해서 이야기하는 이른바 농도차전지 (concentration cell) 라고 할 수 있다. 그리고 이때의 전위차 V는 양쪽의 농도차에

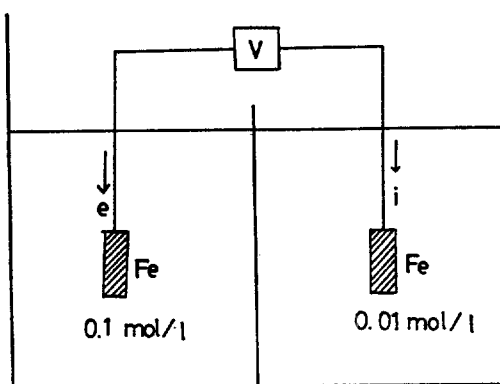


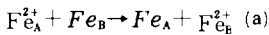
그림 2. 농도차電池와 농도過電壓의 說明을 위한 概念圖

의한 값이며 과전압으로 생각하면 일종의 농도과전압으로 생각할 수 있다.

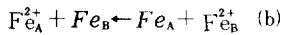
만약 외부에서 전압을 걸어 역으로 전류를 통하여 주면(그림 2의 전류방향과 반대)

낮은 농도 측에서는 환원반응이 높은 농도 측에서는 산화반응이 일어나게 된다.

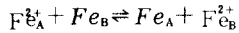
즉 자연상태에서는



그리고 역으로 전류를 통하여 주면



따라서 (a), (b) 식을 합하면



로 되어 가역상태가 된다. 그러므로 활성화과전압은 비가역과전압, 농도과전압을 가역과전압이라 하기도 한다.

#### 4. 농도과전압의 이론식

농도과전압에 대한 이론식을 검토하기전에 먼저 중성용액에서 산소소비형 부식이 일어날 경우 금속 표면에서의 산소의 농도는 어떻게 변하고 있는가를 알아볼 필요가 있다. 그림 3은 용존산소가 금속표면에서 환원반응을 일으키며 소비될 경우 시간의 변화에 따른 용존산소 농도의 거리에 따른 변화를 보여주고 있다.

중성용액중에 녹아있는 산소의 양은 여러조건에 따라 틀리겠지만 상온에서 보통 8ppm전후라고 생각할 수 있다. 이것을 물농도로 환산하면 (8ppm = 8mg/l =  $8 \times 10^{-3} \text{g}/32 \text{g} / l = 2.54 \times 10^{-4} \text{mol}/l$ )

$2.54 \times 10^{-4} \text{mol}/l$ 이다. 이처럼 적은 양의 산소는 용액중의 금속의 용해반응과 함께 소비되어 없어진다. 따라서 금속표면 가까이에 있는 산소는 환원반응에 의해서 소비되어 없어지므로 금속표면으로부터 먼곳에 있는 용액중의 산소농도보다 낮은값임을 생각할 수 있다. 그림 3에서 알 수 있듯이 시간  $t=0$ 에서의 경우 금속표면의 용존산소 농도는 금속표면으로부터 먼거리 즉  $l_1, l_2, l_3$ 의 위치와 똑같은  $C_0^*$  농도이나 시간  $t_1, t_2, t_3$ 가 됨에 따라 금속표면의 용존산소는 계속 소비되어  $C_1', C_2', C_3'$ 로 변함을 알 수 있다. 그리고 먼거리에 있는 산소는 확산하여 금속

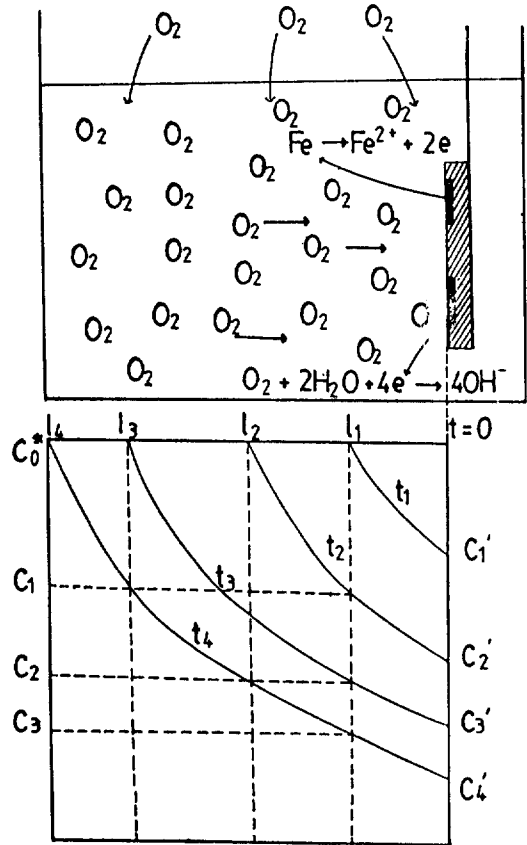


그림 3. 時間的 變化에 따라 溶液의 酸素濃度變化에 대한 概念圖

표면 가까이에 접근하게 되며 또한 농도의 기울기는 달라지고 있음을 알 수 있다. 예를들면 시간  $t_1$ 의 경우 거리  $l_1$ 에서의 용존산소농도는  $C_0^*$  시간  $t_2$ 에서  $l_1$ 에서의 농도는  $C_1$ ,  $t_3$ 에서의 농도는  $C_2$ 로 변한다고 할 수 있다. 상기에서 언급한 바와같이 용존산소는 적은양이므로 금속표면에서 소비되면 될수록 금속표면으로부터 거리에 따른 산소농도차가 생기게 된다.

한편, 농도과전압은 앞에서 언급한 바와같이 농도차전지에서의 개념을 도입해서 설명하였다. 이 경우 용액중의 용존산소의 농도차에 대해서도 같은 개념으로 적용할 수 있을 것이다. 용액중의 용존산소의 평형전위를  $E_A$ , 금속표면상의 평형전위를  $E_B$ 라 하자. 중성용액중에 시편을 침지했을 경우 초기에는  $E_A = E_B$ 이다. 그러나 시편표면상의 산소는 환원

반응과 함께 소비되어 부식이 일어날 경우 혹은 음극분극곡선을 구할때 시편표면의 산소는 환원되어 없어질 경우  $E_A \neq E_B$ 가 된다.

이때 각각의 평형전위는

$$E_A = E_o + \frac{RT}{nF} \log C_o^* \quad C_o^* : \text{용액중의 산소농도}$$

$$E_B = E_o + \frac{RT}{nF} \log C_o \quad C_o : \text{용액중의 산소농도}$$

$$E_B = E_o + \frac{RT}{nF} \log C \quad C : \text{시편표면의 용존산소농도}$$

가 된다. 따라서 농도과전압은 용액과 금속표면의 평형전위의 차로써 생각할 수 있다. 농도과전압  $\eta_c$

$$\eta_c = E_B - E_A = \frac{RT}{nF} \log \frac{C}{C_o^*} \quad \dots\dots\dots(1)$$

여기에서 농도  $C$  및  $C_o^*$ 를 전류로 환산하기 위해 Fick의 확산법칙을 이용할 수 있다.

$$V = D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (V = \frac{dN}{dt}, N = \frac{Q}{nF}) \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$\frac{dN}{dt} = \frac{d}{dt} \frac{Q}{nF} = \frac{I}{nF}, \frac{I}{nFA} = \frac{i}{nF} \quad \dots\dots\dots(3)$$

(2)와 (3)식에서

$$i = nFD \frac{\partial C}{\partial x} \quad \dots(4) \quad D : \text{확산계수}$$

여기에서  $\frac{\partial C}{\partial x}$ 는 그림 3에서 알 수 있듯이 금속 표면상의 산소농도와 용액중의 산소농도와의  $\delta$ 에 대한 기울기이다.

$$\approx \frac{\partial C}{\partial x}$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C_o^* - C}{\delta} \quad \dots(5) \quad \delta : \text{확산층(diffusion layer)}$$

(4)와 (5)식에서

$$i = nFD \frac{C_o^* - C}{\delta} \quad \dots(6)$$

그러나 금속표면에서의 용존산소는 최후에는  $C=0$ 이 된다고 생각할 수 있다. 이때의 전류를 확산한계전류밀도(diffusion limiting current density)라 한다. 즉,

$$i_L = nFD \frac{C_o^*}{\delta} \quad \dots(7)$$

(6)과 (7)식에서

$$\frac{i}{i_L} = 1 - \frac{C}{C_o^*}$$

$$\therefore \frac{C}{C_o^*} = 1 - \frac{i}{i_L} \quad \dots(8)$$

(8)식을 (1)식에 대입하면

$$\eta_c = \frac{RT}{nF} \log \frac{C}{C_o^*} = \frac{RT}{nF} \log \left( 1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad \dots(9)$$

(9)식에서  $i \rightarrow i_L$ 에 접근할때  $\eta_c \rightarrow \infty$ 로 된다<sup>2),3)</sup>.

이와같이 농도과전압에 대한 이론식(1)은 확산법칙을 이용해서 (9)식으로 표현할 수 있게 되었다. 그림 4는 이론식(9)를 이용해서 농도과전압의 전형적인 곡선을 나타낸 것이다<sup>4)</sup>. 그러나 중성용액에서 시편이 부식될때 용존산소의 확산에 의한 농도과전압이 지배한다 하더라도 그림 4와 같은 이상적인 분극곡선은 나타나지 않는다. 다시 말해서 활성화과전압과 농도과전압이 함께 일어나는 경우가 많다. 그리고 이들 두과전압의 비율은 시편의 종류나 용액의 종류에 따라서 달라질 것이다. 그림 5는 중성용액에서 부식이 잘 되지않는 시편의 경우에 나타나는 음극분극곡선이다. 그림에서 알 수 있듯이 초기에는 용존산소의 환원반응에 의한 활성화과전압이 지배하고 어느 일정전류밀도 이상에서는 농도과전압이 지배하고 있음을 알 수 있다.

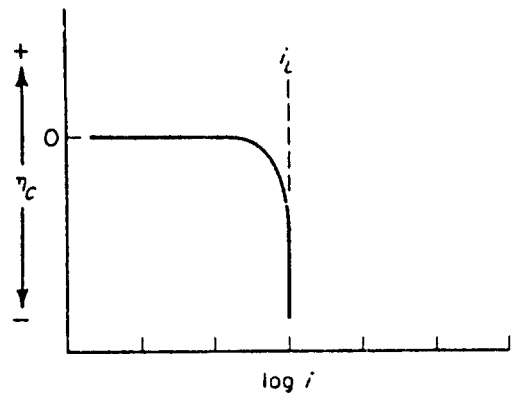


그림 4. 농도과전압만의 분극곡선

5. 부식전류밀도와 확산한계전류밀도

중성용액에서 음극반응이 용존산소의 환원반응에

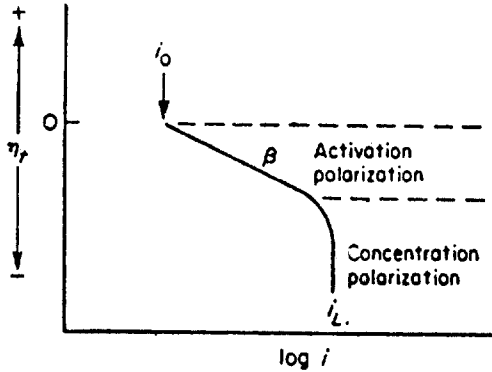
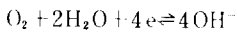


그림 5. 活性化 過電壓과 濃度過電壓을 含有한 分極曲線

의해서 부식이 일어나고 있을때 분극곡선상의 확산 한계전류밀도를 부식전류밀도로 간주하고 있다. 그런데 이점에 대해서 구체적인 설명이 없어 때때로 의혹을 사는수가 있다.

먼저 중성용액중 (NaCl용액)에 SS41강을 침지했을때의 부식전위는  $-0.32V(NHE)$ 이다. 부식전위는 양극과 음극의 평형전위로 부터 각각 분극되어 부식전위를 형성하게 된다. 그러므로 음극의 평형상태와 그때의 평형전위는 다음과 같이 나타낼 수 있다. 즉



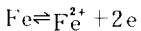
$$E = 1.228 - 0.0591 pH + 0.0148 \log P_{O_2}$$

여기에서  $pH=6$ ,  $P_{O_2}=0.2$ 를 대입해서 계산하면,

$$E = 0.86 V$$

그리고 양극의 평형상태와 그때의 평형전위는,

즉



$$E = 0.44 + 0.0295 \log [Fe^{2+}] \quad 0.0295$$

$Fe^{2+}$  이온의 농도를  $10^{-6} mol/l$ 라 생각하면,

$$E = 0.61 V$$

그리고 부식전위로부터 각각의 평형전위까지의 분극치를 계산하면

$$\eta_{O_2} = -0.32 - 0.86 = -1.18 V$$

$$\eta_{Fe} = -0.32 - (-0.61) = 0.29 V$$

상기의 분극치에서 알 수 있듯이 용존산소의 환원반응에 의한 음분극치는 철의 용해반응에 의한 양분극치보다 약 4배의 분극치이다. 이와같이, 형성

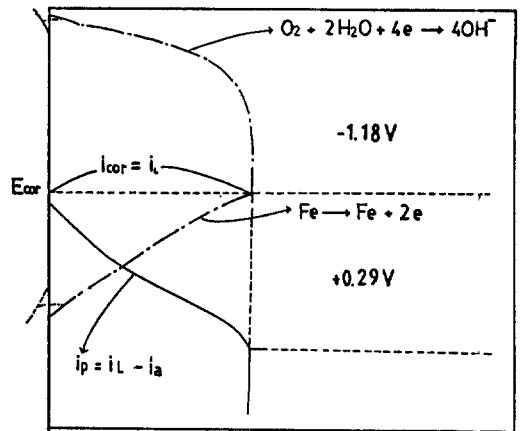


그림 6. 腐蝕電流密度와 擴散限界電流密度의 說明을 위한 內·外部 分極曲線

된 부식전위가 음극지배형으로 일어날 정도의 많은 음분극치는 활성화과전압 뿐만아니라 그림 4에서 나타나는 농도과전압이 함께 포함된 상태에서 부식전위가 형성되었음을 추정할 수 있다. 이들의 관계를 그림 6에 나타낸다. 그림 6에서 알 수 있듯이 형성된 부식전위는 산소환원반응의 농도과전압과 양극반응의 활성화과전압으로 되어있다. 그러므로 그림 6에서 확산한계전류밀도를 부식전류밀도로 보아도 무방할 것이다. 그림 6은 대개의 부식관계문헌에서 자주 나오는 이상적인 모델이다. 그런데 여기에서 확실히 알아야 할 점이 있다. 즉 비록 중성용액이라 해도 용액의 종류나 시편의 종류에 따라서는 형성된 부식전위가 용존산소의 농도과전압만으로 되지 않는 경우도 있을 것이다. 다시말해서 산소의 환원반응이 활성화과전압만으로 형성된 부식전위도 배제할 수 없을 것이다. 그림 7에서는 이들의 관계를 설명하고 있다. 그림에서  $E_s$ 의 부식전위는 농도과전압이 포함된 상태에서의 부식전위이므로 확산한계전류밀도가 바로 부식전류밀도이다. 그러나 용존산소의 활성화과전압으로 이루어져  $E_s$ ,  $E_0$ 의 부식전위는 분극곡선상의 확산한계전류밀도를 부식전류밀도로 볼 수 없을 것이다. 이 경우에는 산성용액에서와 마찬가지로 타펠외삽법에 의해서 부식전류밀도를 구하는 것이 바람직하다고 생각되어진다.

이들의 관계를 반응식으로 생각해서 쉽게 생각하

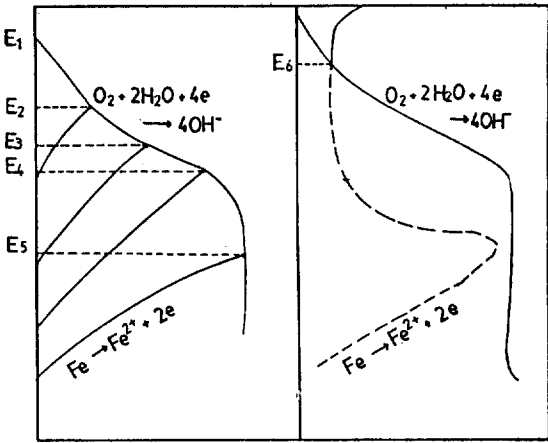
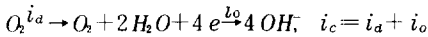
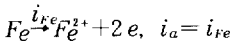


그림 7. 腐蝕電位와 分極曲線에 대한 概念圖

여 보자. 먼저 양극반응으로 철의 용해반응과 음극 반응으로 산소의 환원반응을 생각한다면 다음과 같이 나타낼 수 있다.



$$i_a = nFD(C_o^* - C) / \delta = nFK_1(C_o^* - C) \dots\dots (a)$$

$i_a$ : 확산전류,  $K_1 = D/\delta$

$$i_o = nFK_2[C] \dots\dots (b) \quad K_2: \text{속도정수}, i_o: \text{활성화 전류}$$

상기식에서 음극반응이 산소의 환원반응일 경우 용액중의 산소가 시편표면까지 오는 확산전류( $i_a$ )와 시편표면에 도달한 산소의 환원반응에 따른 활성화 전류( $i_o$ )로 나누어 생각할 수 있다. 그리고 부식전류( $i_{cor}$ )는,

$i_{cor} = i_a = i_c$  이므로 상기에서 언급한 바와같이 그림 7에서의 부식전위  $E_2, E_3$ 의 경우에는 산소의 환원반응에 따른 확산전류는 무시할 수 있으므로  $i_{cor} = i_{Fe} = i_o$ 이다. 그리고 그림 7의  $E_3$ 의 부식전위의 경우에는 농도과전압만으로 형성된 부식전위이므로 이 경우에는  $i_o \approx 0, i_a = i_c$ 이므로  $i_{cor} = i_{Fe} = i_o$ 로 나타낼 수 있을 것이다. 그런데  $E_4$ 의 경우처럼 활성화전류와 확산전류를 다같이 무시할 수 없을 경우도 있을 것이다. 예를 들어 확산전류와 활성화전류가 같다고 가정한다면 다음식으로 나타낼 수 있다.  $i_d = i_o$ 에서

$$\eta FK_1(C_o^* - C) = nFK_2[C]$$

여기에서  $[C]$ 를 구하면

$$[C] = \frac{K_1}{K_1 + K_2} [C_o^*] \dots\dots (C)$$

(C) 식을 (a) 식에 대입하면

$$i_a = \eta FK_1(C_o^* - C) \\ = \frac{\eta FK_1 K_2}{K_1 + K_2} [C_o^*] \dots\dots (d)$$

그리고 (C) 식을 다시 (b) 식에 대입하면

$$i_o = \eta FK_2[C] \\ = \frac{\eta FK_1 K_2 [C] [C_o^*]}{K_1 + K_2} \dots\dots (e)$$

여기에서 앞에서 언급한 바와같이 확산전류와 활성화전류가 함께 포함된 상태에서 부식전위가 형성되었다면 음극전류  $i_c = i_o + i_a$ 이다. 즉 (d), (e) 식을 합하면

$$i_c = i_o + i_a = \frac{\eta FK_1 K_2 [C_o^*]}{K_1 + K_2} (1 + [C])$$

그러므로 부식전류  $i_{cor} = i_a = i_c$ 에서

$$i_{cor} = i_{Fe} = i_o + i_a \\ = \frac{\eta FK_1 K_2 [C_o^*]}{K_1 + K_2} (1 + [C])$$

로 나타낼 수 있다.

지금까지 용존산소의 환원반응에 의하여 부식이 일어나는 중성용액에서 확산한계전류밀도를 부식전류밀도로 간주하는 이론적근거와 또한 경우에 따라서는 부식전류밀도가 활성화전류만으로 또는 활성화전류와 확산전류의 합으로 나타낼 수 있다는 점에 대해서 토론했다. 그리고 대개의 부식관계 문헌에서는 확산한계전류밀도를 부식전류밀도로 나타내는 이상적인 모델(그림 6)을 제시하고 있으나 우리는 상기의 사항에 대해서 확실히 알아둘 필요가 있을 것이다.

## 6. 용존산소의 확산에 의한 부식속도의 지배의미

산성용액에서는 수소발생형부식으므로 수소발생에 따른 활성화과전압이 부식속도를 지배한다고 할 수 있다. 결국 활성화과전압이 적을수록 수소발생이 쉽게 일어나므로 부식속도는 증가하게 되는 것

이다. 그런데 중성용액에서는 용존산소의 환원 즉 용존산소의 소비에 의해서 부식이 일어나게 된다. 이 경우 산성용액과 같이 용존산소의 환원반응이 빠르게 일어나면 부식속도는 증가하게 될 것이다. 그런데 앞에서 언급했듯이 중성용액의 용존산소는 8ppm 정도의 극히 적은 양이므로 시편표면에 있는 산소는 빠른 속도로 소비되어 없어진다. 따라서 먼곳에 있는 산소가 확산해서 시편표면까지 빨리 오지 않으면 안된다. 다시 말해서 먼곳에 있는 산소가 확산해서 빠른 속도로 시편표면까지 확산해서 오는 것이 문제이고 시편표면에 도달한 산소가 환원반응을 일으키는 데는 별로 어려움이 없다는 뜻이다. 즉 그림 8에서와 같이 산소가 확산해서 시편표면까지 오는 데는 많은 과전압이 걸리나 시편에 도달한 산소가 환원반응을 하는데 걸리는 활성화과전압은 적은 값을 알 수 있다. 산성용액에서 수소발생의 경우에는 많은 양의 수소이온이 시편주위에 있으므로 수소이온이 환원반응을 하는데 걸리는 활성화과전압이 문제이고 수소이온의 확산은 문제되지 않음을 보여주고 있다. 그러므로 중성용액의 부식속도는 용존산소의 확산이 부식속도를 지배한다고 이야기하며 산성용액에서는 수소의 발생에 따른 활성화과전압이 부식속도를 지배한다고 설명하고 있는 것이다.

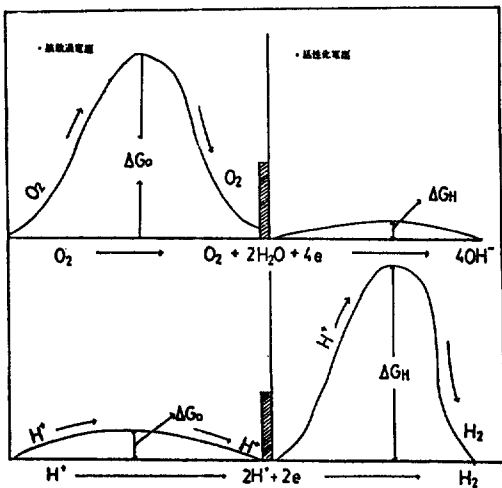


그림 8. 擴散過電壓과 活性化 過電壓과의 關係를 說明하는 概念圖

7. 용존산소와 부식속도와의 관계<sup>(6),7),8)</sup>

중성용액에서 용존산소의 확산에 의해서 부식이 지배되고 있을 때 부식속도에 미치는 여러가지 경우를 생각할 수 있다. 그림 9는 부식속도에 미치는 여러가지 원인과 그때의 부식전위의 변화에 대해서 설명하고 있다. 확산한계전류밀도를 부식전류밀도로 가정했을 때 그림에서 알 수 있듯이  $i_c$ 에 미치는 변수는 확산계수(D), 용존산소농도( $C_0^*$ ) 및 확산층(δ)이다. 여기에서 확산계수는 온도가 상승함에 따라 크지게 되므로 중성용액에서 온도가 상승하면 부식속도는 크지게 된다. 그리고 용존산소농도가 높아도 마찬가지로 부식속도는 크게된다. 또한 확산층은 용액을 각반하면 적어지므로 부식속도는 용액을 각반할 수록 크지는 것이다. 이와같은 경우에 부식전위는 대개  $E_1$ 에서  $E_3$ 로 변하면서 貴방향으로 이동하게 된다. 여기에서 분명히 알아둘 사항은 용존산소의 확산에 의해서 부식속도가 지배된다는 이야기는 음극반응을 중심으로 설명한 것이다. 따라서 음극반응에 대한 조건을 일정하게 했을 경우 양극반응에 미치는 변수도 있을 것이다. 예를 들면 중성용액에서 염소이온의 농도를 증가했을 경우 염소이온에 의한 피막의 파괴와 함께 부식속도는 증가하게 되는데 이때의 부식전위는 그림에서  $E_1$ 에서  $E_3$ 로 卑방향으로 이동하게 된다. 그리고 용존산소

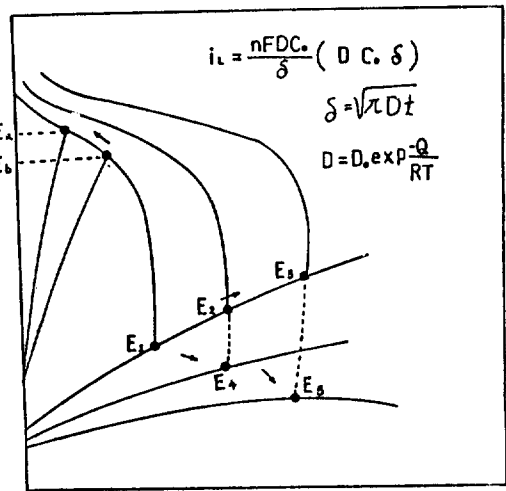


그림 9. 腐蝕速度變化에 대한 腐蝕電位의 變化

가 너무 많으면 오히려 표면에 산화막을 형성하여 부식전위는 그림의  $E_b$ 에서  $E_a$ 로 변하면서 부식속도는 감소하는 경우도 있다. 이처럼 중성용액에서, 부식속도에 미치는 여러가지 변수가 있으며 부식전위의 변화만으로도 그때의 내부분극곡선을 추측할 수 있는 다시 말해서 부식속도를 추측할 수 있어야 할 것이다.

### 8. 결 론

지금까지 중성용액에서 용존산소의 확산에 의해서 부식이 일어날 경우 농도과전압과 확산한계전류 밀도등에 대해서 검토해 보았다. 내용이 극히 평범하고 단순하다고 생각된다. 다만 내용의 성질상 부식을 처음 공부하는 분들을 위해 공식처럼 되어있는 부식관계문헌에서 탈피하여 인용위주보다 필자의 설명을 다각적으로 삽입하였다. 그리고 이들의 내용이 조금이라도 처음 공부하는 분들에게 도움이 되었으면 하는 마음 간절하다.

#### 〈부 록〉

농도과전압에 대한 이론식을 Fick의 1법칙에 의해서 검토하였다. 참고적으로 시간에 따른 확산층의 변화를 고려할 때 Fick의 2법칙에 대해서 알아둘 필요가 있을 것이다. 다음은 Fick의 2법칙에 대해서 풀이 하였다.

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D_o \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \dots\dots (1)$$

경계조건으로서

1.  $C(x, 0) = C_o^*$  (용액중의 초기 용존산소 농도는  $C_o^*$ )
  2.  $\lim_{x \rightarrow \infty} C(x, t) = C_o^*$
  3.  $C(0, t) = 0$  (일정시간이 경과후 전극표면의 용존산소 농도는 0)
- (1)식을 라플라스 변환하면

$$\mathcal{L}\left\{\frac{\partial C(x, t)}{\partial t}\right\} = S\bar{C}(x, s) - C(x, 0)$$

$$\mathcal{L}\left\{\frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2}\right\} = D_o \frac{d^2 \bar{C}(x, s)}{dx^2}$$

$$\therefore S\bar{C}(x, s) - C(x, 0) = D_o \frac{d^2 \bar{C}(x, s)}{dx^2}$$

경계조건 1. 에서

$$S\bar{C}(x, s) - C_o^* = D_o K^2 \bar{C}(x, s) \quad (K = \frac{d}{dx})$$

$$K^2 \bar{C}(x, s) - \frac{S}{D_o} \bar{C}(x, s) = \frac{-C_o^*}{D_o}$$

$$\bar{C}(x, s) (K^2 - \frac{S}{D_o}) = \frac{-C_o^*}{D_o} \dots\dots\dots (2)$$

(2)식의 一般解와 特殊解를 구하여 정리하면

$$\bar{C}(x, s) = C_1 e^{\sqrt{\frac{S}{D_o}} x} + C_2 e^{-\sqrt{\frac{S}{D_o}} x} + \frac{C_o^*}{S}$$

경계조건 2에서

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C(x, t) = C_o^*$$

$$\therefore \mathcal{L}\{C(x, t)\} = \alpha\{C_o^*\} = \frac{C_o^*}{S} \dots\dots\dots (3)$$

(3)식을 (4)식에 代入하면

$$C_1 e^\infty + C_2 e^{-\infty} + \frac{C_o^*}{S} = \frac{C_o^*}{S}$$

$$\therefore C_1 = 0$$

$$\bar{C}(x, s) = C_2 e^{-\sqrt{\frac{S}{D_o}} x} + \frac{C_o^*}{S} \dots\dots\dots (4)$$

경계조건 3. 에서

$$C(0, t) = 0, \mathcal{L}\{C(0, t)\} = 0 = 0$$

이것을 (4)식에 代入하면

$$C_2 = -\frac{C_o^*}{S}$$

$$\therefore \bar{C}(x, s) = \frac{C_o^*}{S} - \frac{C_o^*}{S} e^{-\sqrt{\frac{S}{D_o}} x} \dots\dots\dots (5)$$

$$\mathcal{L}^{-1}[\bar{C}(x, s)] = C(x, t)$$

$$C(x, t) = C_o^* - C_o^* \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_o t}}\right)$$

$$= C_o^* \left\{1 - \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_o t}}\right)\right\}$$



$$= C_o^* \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_o t}} \right) \right\}$$

$$= C_o^* \operatorname{erf} \left\{ \frac{x}{2\sqrt{D_o t}} \right\} \dots\dots\dots (6)$$

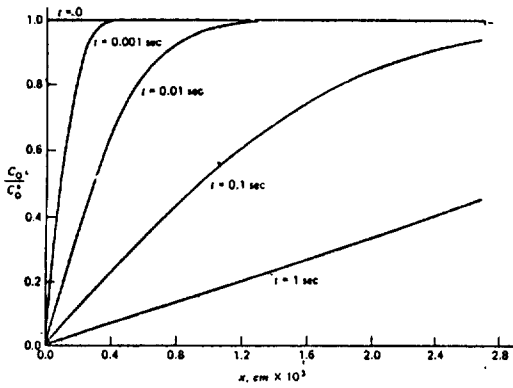


그림 10. 理論式에 의한 濃度變化와 時間과의 關係

(6) 式의 關係를 그림 10에 나타낸다.<sup>9)</sup> 즉, 시간의 변화에 따라서 용존산소농도가 전극표면으로 부터의 거리에 따라서 변화하고 있음을 알 수 있다.

다시 Fick의 1법칙에서

$$i(t) = nFAD_o \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0}$$

이식을 라플라스 변환하면

$$i(s) = nFAD_o \frac{\partial \bar{C}(x, s)}{\partial x} \Big|_{x=0} \dots\dots\dots (7)$$

앞의 (5) 식을  $x$ 에 대해서 미분하여 정리하면

$$\frac{\partial \bar{C}(x, s)}{\partial x} \Big|_{x=0} = -\frac{C_o^*}{S} \cdot \frac{-S^{1/2}}{D_o^{1/2}} = \frac{C_o^*}{S^{1/2} D_o^{1/2}} \dots\dots\dots (8)$$

(7) 식을 (8) 식에 대입하면

$$i(S) = \frac{\eta FAD_o^{1/2} C_o^*}{S^{1/2}} \dots\dots\dots (9)$$

(9) 式을 라플라스 역변환하면

$$i(t) = \frac{\eta FAD_o^{1/2} C_o^*}{\pi^{1/2} t^{1/2}}$$

여기에서  $\delta = \sqrt{\pi D_o t}$  로 하면

$$i(t) = \frac{\eta FAD_o C_o^*}{\delta} \dots\dots\dots (10)$$

(10) 式에서 알 수 있듯이 확산층이 시간의 함수로서 변하고 있음을 알 수 있다. 이것은 (6) 式에 의한 용존산소농도의 시간적변화와 같은 뜻으로 생각할 수 있다.

### 참 고 문 헌

1. 沖猛雄：金屬電氣化学，共立出版社，p. 51 (1981)
2. 日根文男：防蝕工學の概要，化学同人，p. 44 (197)
3. 加藤平義：現代電氣化学概論，オム社，p. 69 (1981)
4. M. G. Fontana, N. D. Greene：“Corrosion Engineering,” McGRAW-HILL COMPANY, United Publishing & Promotion Co., LTD. P. 312 (1978)
5. 柴田俊夫：腐蝕と酸化，産業図書，P. 106 (1983)
6. 岡本剛：腐蝕反応と速度制御，産業図書 P. 88 (1980)
7. *ibid.*, P. 91 (1980)
8. 田大熙：腐蝕과 防蝕의 管理，P. 232 (1979)
9. A. J. Bard, L. R. Faulkner：“Electro Chemical methods, Fundamentals and Application,” Ed., d Eb., by John Wiley & sons, Inc, P. 142 (1975)