한국부식학회지
J. Corros Sci. Soc. of Korea
Vol. 27 No. 4, August, 1998
〈연구논문〉

탄소강의 대기 부식에 미치는 전해질 두께의 영향

정 경 우 · 김 광 범
연세대학교 금속공학과

A Study on the Effect of Electrolyte Thickness on Atmospheric Corrosion of Carbon Steel

Kyeong-Woo Chung and Kwang-Bum Kim
Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University

Effect of electrolyte layer thickness and increase in concentration of electrolyte during electrolyte thining on the atmospheric corrosion of carbon steel were investigated using EIS and cathodic polarization technique. The electrolyte layer thickness was controlled via two methods : one is mechanical method with microsyringe applying a different amount of electrolyte onto the metal surface to give different electrolyte thickness with the same electrolyte concentration. The other is drying method in which water layer thickness decreases through drying, causing increase in concentration of electrolyte during electrolyte thinning. In the region whose corrosion rate is controlled by cathodic reaction, corrosion rate for mechanical method is larger than that for drying method. However, for the electrolyte layers thinner than 20~30 m, increase in concentration of electrolyte cause a higher corrosion rate for the case of the mechanical method compared with that of drying method. For a carbon steel covered with 0.1M Na_2SO_4, maximum corrosion rate is found at an electrolyte thickness of 45~55μm for mechanical mathod. However, maximum corrosion rate is found at an electrolyte thickness of 20~35μm for drying method. The limiting current is inversely proportional to electrolyte thickness for electrolyte thicker than 20~30μm. However, further decrease of the electrolyte thickness leads to an electrolyte thickness-independent limiting current reagion, where the oxygen rate is controlled by the solvation of oxygen at the electrolyte/gas interface. Diffusion limiting current for drying method is smaller compared with that for mechanica controll. This can be attributed to decreasing in O_2 solubility caused by increase in concentration of electrolyte during electrolyte thining.

Keywords : atmospheric corrosion, concentration build-up, electrolyte thickness, oxygen solubility, drying.

1. 서 론

금속의 부식은 전해질 내에 금속이 침적되어 있을 경우 뿐 아니라 매우 얇은 전해질 층이 금속 표면에 존재하는 경우에도 진행된다. 후자의 경우인 금속의 대기 부식(Atmospheric Corrosion)은 대기 중의 수분이 금속 표면에 흡착 혹은 응축되어 얇은 수막(~200μm)을 형성하고, 여기에 대기 중의 오염 가스(SO_2, etc)가 용해되어 얇은 전해질 층을 형성함으로써 발생된다. 최근 산업화에 따른 대기중 오염 가스의 급격한 증가로 인하여 대기 환경에 의한 금속의 대기 부식 현상이 점차 심각해지고 있으며, 교량, 건축물 등의 구조물과 자동차, 선박 등에 철강의 사용이 확대됨에 따라 외국에서는 노출 시험과 함께 전기화학적인 방법을 사용하여 대기 부식에 관한 연구를 매우 활발히 진행하고 있다.

대기 부식의 환경은 금속 표면에 형성되는 얇은 수막층, 대기중에 존재하여 물에 용해되는 오염 가스, 그리고 대기중에 존재하여 금속의 표면에 부착되는 불용성 미세 입자에 의해서 조성되며, 이때 진행되는 대기 부식 반응은 전해질 내에 침적된 금속에서의 부식과는 반응 기구와 속도론적인 측면에서 상이한 양상을 나타낸다.[1] 특히 상대 습도, 온도 변화에 따른 얇은 전해질층의 두께 변화는 전해질의 농도, 전해질층을 통과하는 산소 확산량, 전해질층에 용해되는 부식 산물의 용해도, 그리고 용해된 금속 이온의 수화 등에 영향을 미치므로,[1] 대기 부식 반응은 전해질 두께에 크게 의존하게 되며,[2] 전해질 내에서의 부식 반응보다 한층 더 복잡한 양상을 나타낸다.

최근 들어 Kelvin Probe(KP),[3-7] Electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS)[8-12] 그리고 Quartz Crystal Microbalance(QCM)[13] 등을 이용하여 대기 부식의 반응 기구, 속도론 및 억제 방안에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 또한, Luggin capillary를 이용하여 대기 부식에 대한 분극 곡선 측정이 시도되고 있다.[14] 특히, 금속의 대기 부식 거동에 영향을 미치는 가장 주요한 요소인 전해질 두께의 영향에 관해서는 여러 연구가 보고 되고 있다.

대기 부식 거동의 전해질 두께 의존성에 대한 연구는 1960년대 Tomashov가 처음 모델을 제안하였다.[2] Tomashov의 모델에 따르면, 대기 부식 속도는 전해질층이 두꺼울때와 얇을 때 서로 다른 전해질 두께 의존성을 나타낸다. 전해질층이 두꺼울 경우에는 대기중에서 금속표면으로의 전해질을 통한 O_2의 확산과정이 대기 부식 반응의 율속 단계가 된다. 그러므로, 전해질이 얇아짐에 따라, O_2의 확산량의 증가로 대기 부식 속도는 증가한다. 그러나, 전해질 두께가 더욱 감소하면, 대기 부식 반응의 율속 단계가 O_2의 확산 과정에서 금속의 용해 반응으로 변하여, 전해질 두께가 감소함에 따라 부식 속도는 감소하게 된다. 1960년대 이후 대기 부식 속도의 전해질 두께 의존성에 대한 많은 보고가 있었으며, 보고된 여러 문헌에서 이 모델은 정설로 받아들여지고 있다. 그러나, O_2의 확산 과정에서 금속의 용해 반응으로 율속 단계가 바뀌는 전해질 두께, 각각의 전해질 두께에서의 부식 속도등의 정량적인 수치에 관하여서는 여러 문헌마다 다르게 보고되고 있다. 또한, 전해질 두께 감소가 대기 부식의 환원 반응에 미치는 영향, 전해질 두께 감소에 따른 농도 증가가 대기 부식 거동에 미치는 영향에 관해서는 그 연구가 미비한 상태이다.

그러므로, 본 연구에서는 전해질 층의 두께가 탄소강의 대기 부식 속도, 환원 반응에 미치는 영향을 조사하였다. 또한, 전해질 두께 감소시 발생하는 농도 증가가 대기 부식 거동에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 Cell 구성

본 연구에서 사용된 셀(cell)의 모식도는 Fig. 1과 같다. 임피던스 측정시에는 2전극계 셀이 사용되었다. 동일 크기(0.2mm×10mm), 동일 금속을 1.5mm의 간격으로 평행하게 위치시킨 후 에폭시(epoxy) 수지(Struers EPOFI 4135 EPOFIX Small Kit)로 마운팅(mounting)하였다. 음극 분극 곡선 측정용 셀은 3전극계를 사용하였다. 0.08%C 탄소강(0.2mm×8mm)과 고밀도 탄소 상대 전극(1mm×10mm)을 1.5mm 간격으로 평행하게 위치시킨 후 epoxy 수지로 마운팅(mounting)하였으며, 작업 전극 근처에 기준 전극용 luggin probe을 위한 홈을 만들었다. luggin probe는 한천을 사용하여 만들어진 젤 상태의 포화 KCl로 채워졌으며, 기준 전극으로는 SCE를 사용하였다.

노출된 표면은 SiC paper #100, #600, #1,200, #2,000으로 폴리싱 후 아세톤으로 세척한 후 증류수로 세척하였다.

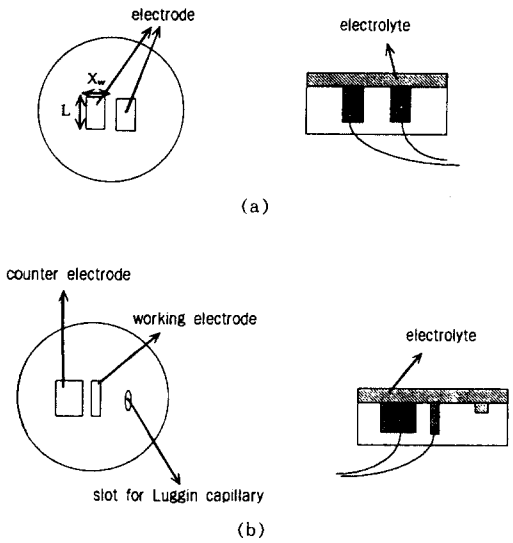


Fig. 1. Cells used for the EIS (a) and cathodic polarization curve (b).

2.2 전해질 형성 및 두께 측정

전해질로는 0.1M Na_2SO_4 용액을 사용하였으며, 전해질층은 10~1,100㎛사이의 두께로 조절하였다. 전해질층의 두께 조절은 건조법과 기계적인 방법의 두가지 방법을 사용하였다. 건조법은 셀위에 1,100㎛의 두꺼운 전해질을 형성시킨 후 건조에 의하여 전해질 두께를 조절하는 방법으로서 전해질의 두께 감소시 물의 증발로 인하여 전해질 농도 증가가 일어난다. 또한, 미세주사기를 이용하여 일정량의 전해질을 셀위에 가하여 줌으로써 원하는 두께의 전해질층을 기계적으로 형성하는 방법을 사용하였다. 미세주사기를 사용하여 전해질 두께를 조절할 시에는 각각의 전해질 두께에서 전해질의 농도는 일정한 값을 유지한다.

전해질 두께 측정은 마이크로 미터, 백금 침 그리고 Keithley 196 DMM으로 구성된 전해질 두께 측정 장치를 이용하여 측정하였다.(Fig. 2) 우선 Pt needle이 부착된 마이크로 미터를 시편과 일정 간격을 유지한 상태에서 시편에 수직하게 위치시킨 후 마이크로 미터를 천천히 돌려 Pt needle를 시편 방향으로 천천히 움직이면서 in-situ로 Pt needle과 시편 사이의 저항을 측정하였다. 백금 침이 전해질과 떨어져 있을 때는 무한대 값의 저항이 나타나나, 백금 침이 전해질에 닿는 순간 급격한 저항의 감소가 나타난다. 계속되는 Pt needle의 하강에 따라 저항은 계속적으로 감소하며, 백금 침이 시편과 닿는 순간 저항의 두번째 급격한 감소가 일어나 0에 가까운 저항 값을 나타낸다. Fig. 3은 AC 저항을 Pt needle과 작업 전극 사이의 거리에 대하여 나타낸 그래프이다. 첫 번째 전도성의 급격한 감소가 발생하는 지점의 값 7607과 두 번째 전도성의 급격한 증가가 일어나는 지점의 값 6981의 차가 전해질 두께가 된다.

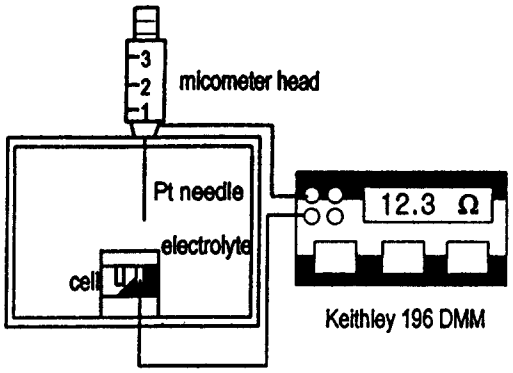


Fig. 2. Experimental arrangement used for the determination of electrolyte thickness.

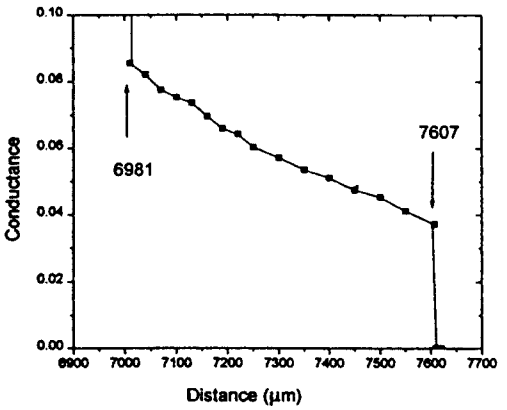


Fig. 3. Typical dependance of the conductance between Pt needle and sample with the distance between the two.

2.3 대기 분위기 조절용 상자(atmospheric chamber)

Fig. 4는 본 연구에서 사용한 대기 분위기 조절용 상자(atmospheric chamber)이다. 상자(Chamber)내의 셀 홀더(holder)에 셀을 수평이 되도록 장착하였다. Chamber내의 습도는 가스 주입구를 통하여 건조한 가스를 주입함으로써 조절하였다. 또한, Chambr내에 전구를 장착하여 chamber내의 온도를 조절하였다.

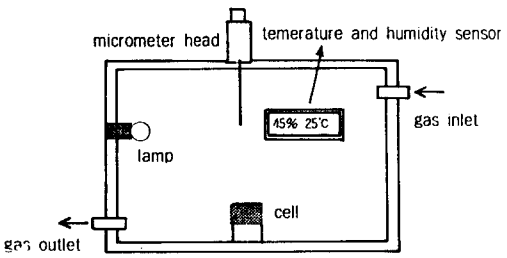


Fig. 4. Atmospheric chamber used for controlling atmosphere.

2.4 임피던스 및 음 극 분극 곡선 측정

임피던스는 OCP 상태에서 100K~10mHz사이의 주파수 영역에서 측정하였으며, 진폭은 10mV로 하였다. 음극 분극 거동은 OCP~-1.5V (vs. SCE)사이의 전위 영역에서 30mV의 전위 간격으로 측정하였으며, 전류는 전류대 시간비가 1nA/s이하일 때의 값으로 결정하였다. 음극 분극 곡선 측정시에는 얇은 전해질층의 저하에 기인한 매우 큰 값의 iR-drop이 문제시되는데, 본 연구에서는 이를 배제하기 위하여, 음극 분극 곡선 측정에 앞서 고주파수 영역에서의 교류 임피던스 측정을 실시하여 용액 저항을 구하고, 이를 이용하여 음극 분극 곡선 측정시 iR-drop을 보상하였다.

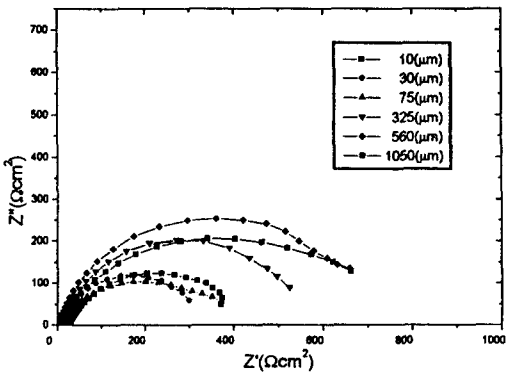
임피던스 및 음극 분극 곡선 측정시에는 증발에 의한 전해질 두께의 변화를 억제하기 위하여 실험에 사용되는 증류수를 분위기 조절용 상자(chamber)의 하부에 위치시켜 상자(chamber)내의 상대 습도를 100%에 가깝게 유지 시켰으며, 온도는 25℃로 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

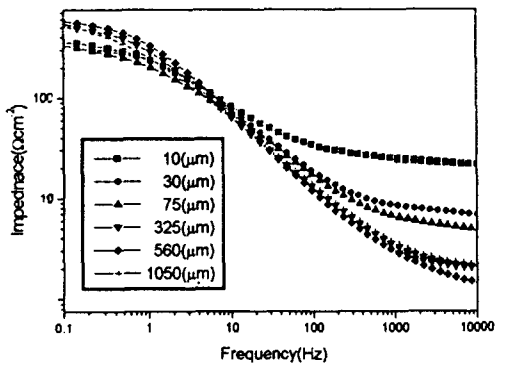
3.1 전해질 두께가 저탄소강의 대기 부식 거동에 미치는 영향

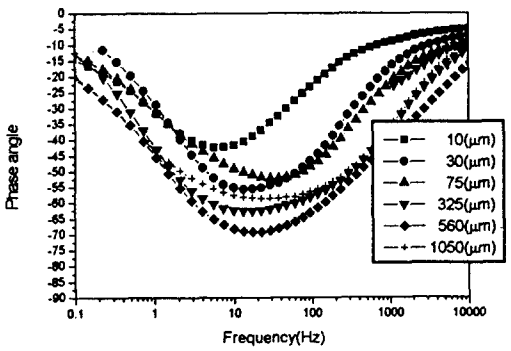
3.1.1 전해질 두께 감소시 농도 증가가 유발되는 상황

Fig. 5는 0.1M Na_2SO_4용액으로 피복된 저탄



(a)





(b)

Fig. 5. Nyquist diagram (a) and bode diagram (b) for carbon steel covered with 0.1M Na_2SO_4 electrolyte thickness adjusted by drying.

소강의 임피던스 측정 결과를 나타낸 그래프이다. 전해질 두께는 1050~10㎛로 조절하였으며, 조절 방법은 전해질 두께 감소시 농도 증가를 유발하기 위하여 건조법을 사용하였다. 얇은 전해질로 덮힌 금속의 임피던스 측정시에는 작업 전극위에서의 전류 분포의 균일성에 대한 고려가 필수적이다. 작업 전극위에서의 전류 분포가 불균일할때는 저주파수 영역에서 실제 분극 저항과는 상이한 값이 나타나게 된다. 그러므로, 이와 같은 상황에서는 측정 임피던스 해석시 일반적인 Randle 회로의 사용이 불가능하여 얇은 전해질로 덮힌 금속의 등가회로인 Tramsmission line 모델을 사용해야 한다. 문헌에 보고된 바에 의하면, 측정 임피던스 데이터의 Bode plot에서 위상각 의 최고값이 -45°를 넘어서면 작업 전극위에서의 전류 분포가 균일하다고 판단할 수 있으며, 이때는 Randle 회로를 이용한 임피던스의 해석이 가능하다.[1)] Fig. 5(b)의 Bode plot을 살펴보면 위상각 θ의 최고값이 모든 전해질 두께에서 -45°이상의 값을 나타낸다. 그러므로, Fig. 5에 나타난 측정 임피던스의 해석은 일반적인 Randle회로를 사용하여 실시하였다.

Fig. 6은 Fig. 5에서 계산된 분극 저항의 역수를 전해질 두께에 대하여 나타낸 그래프이다. 분극 저항의 역수는 수용액에서의 금속 부식속도에 반비례한다고 알려져 있다.[15)] 그러므로 본 연구에서는 분극 저항의 역수를 이용하여 부식속도의 전해질 두께 의존성을 조사하였다. 탄소강의 대기 부식 속도의 두께 의존성은 임계 전해질층 두께를 기준으로 서로 다른 양상을 나타낸다. 전해질 두께가 1050㎛에서 감소함에 따라 부식 속도는 증가한다. 그러나 최대 부식 속도가 나타나는 약 30㎛두께의 전해질층을 지나면서 전해질층이 얇아질수록 부식 속도는 감소하는 모습을 나타내고 있다. 즉, 탄소강의 대기 부식 속도의 두께 의존성은 Tomashov등에 의해 제안된 모델과 유사한 거동을 나타낸다. 그러나, 최대 부식 속도가 관찰되는 전해질 두께가 약 30㎛ 근처로 Tomashov 모델에서 제안된 1㎛보다 훨씬 큰값의 전해질 두께에서 관찰된다.

Fig. 7은 각각의 전해질 두께 하에서 음극 분

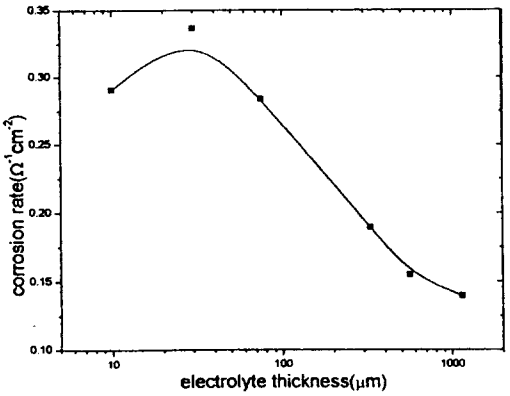


Fig. 6. Plot of corrosin rate of carbon steel covered with 0.1M Na_2SO_4 vs. electrolyte thickness ; electrolyte thickness adjusted by drying.

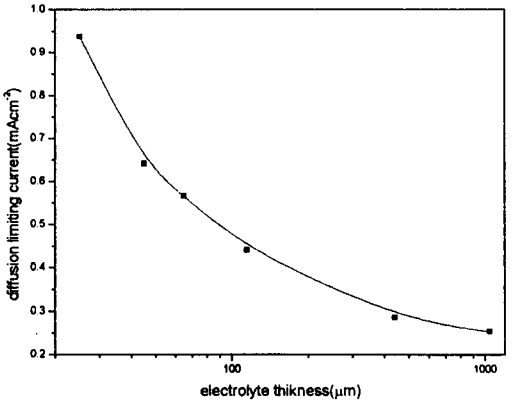


Fig. 8. Diffusion limiting current on carbon steel covered with 0.1M Na_2SO_4 ; electrolyte thickness adjusted by drying.

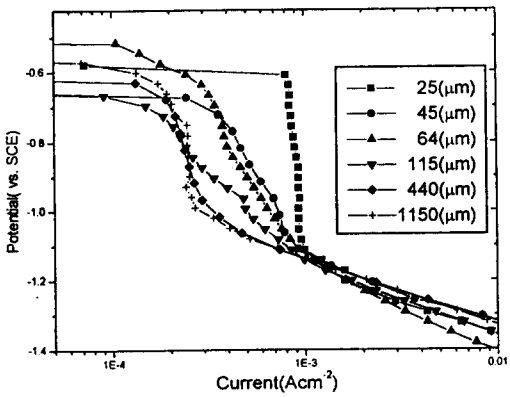


Fig. 7. Cathodic polarization curves on carbon steel covered with 0.1M Na_2SO_4 ; electrolyte thickness adjusted by drying.

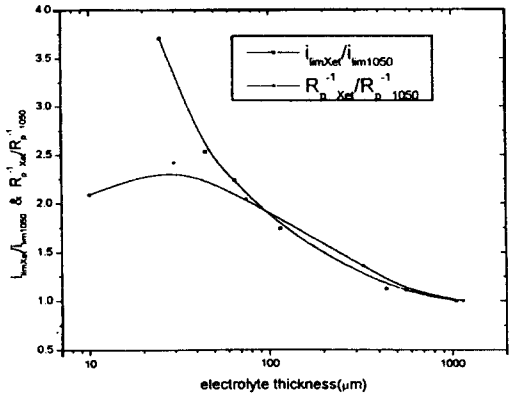


Fig. 9. Plot of $Rp^{-1}{}_{Xet}/Rp^{-1}{}_{1050}$ and $i_{limXet}/i_{lim1050}$ vs. electrolyte thickness ; electrolyte thickness adjusted by drying.

극 거동을 나타내는 그래프이다. OCP~-1.0V 전극 전위 영역에서 O_2의 환원 반응에 의해 나타나는 뚜렷한 확산 제한 전류가 관찰되며, 계속해서 전극 전위가 -1.0V이하로 내려감에 따라 H^+의 환원 반응에 의한 급격한 전류의 증가가 관찰된다. 이는 중성 전해질하의 저탄소강의 대기 부식시 음극 환원 반응은 O_2의 환원 반응임을 증명해주고 있다. 각각의 전해질 두께에서 측정된 O_2의 확산 제한 전류는 전해질층의 두께가 감소함에 따라 점점 감소하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 8은 확산 제한 전류(i_{lim} at -950mV)를 전해질 두께에 대해서 나타낸 그래프이다. 전해질 두께가 감소함에 따라 확산 제한 전류가 증가하는 양상을 보여주고 있다. Fig. 9는 각각의 전해질 두께에 대한 부식 속도 및 확산 제한 전류를 전해질 두께 1050μm일 때의 부식 속도 및 확산 제한 전류에 대한 비로 표시하여 이를 전해질 두께에 대하여 함께 나타낸 그림이다. 전해질층의 두께가 최대 부식 속도를 나타내는 임

계값 이상일 경우에는 전해질 두께의 감소에 따른 부식 속도의 증가 정도와 확산 제한 전류의 증가 정도가 일치함이 관찰된다. 이는 전해질층이 두꺼울 경우에는 탄소강의 대기 부식 반응에 대한 율속 단계는 O_2의 확산 과정임을 말해준다. 그러나, 임계값이하의 영역에서는 전해질 두께가 감소함에 따라 확산 제한 전류는 계속적으로 증가하나, 부식 속도는 오히려 감소하여 두 값 사이에는 큰 차이를 나타낸다. 즉, 임계값 이하의 전해질 두께에서는 더 이상 O_2의 확산 과정이 대기 부식 반응의 율속 단계가 아님을 알 수 있다. 임계값 이하로의 두께 감소 즉, 임계값 이하로 전해질량의 감소되면, 부식 산물의 용해도 감소, 용해된 이온의 수화에 필요한 수분의 부족등으로 인하여 금속의 용해 반응이 점점 억제된다. 그러므로, 이와 같은 상황에서는 대기 부식 반응의 율속 단계가 O_2의 확산 과정에서 금속의 용해 반응으로 바뀌게 된다.

3.1.2 전해질 두께 감소시 일정 농도가 유지되는 상황

전해질 두께 감소시 농도 증가 효과를 배제하기 위하여 미세주사기를 사용하여 전해질 두께를 기계적으로 조절하며 각기 전해질 두께에서 일정 농도의 전해질로 덮인 탄소강의 임피던스를 측정하였다.(Fig. 10) 용액으로는 0.1M Na_2SO_4를 사용하였으며, 전해질 두께는 1050~10μm두께로 조절하였다. 모든 전해질 두께에서 위상각 θ의 최고값이 -45°이상의 값이 나타나므로, Fig. 10의 측정 임피던스 데이터는 일반적인 Randle 회로를 사용하여 해석하였다. Fig. 11은 임피던스 측정을 통하여 얻은 분극 저항의 역수를 전해질 두께에 대하여 나타낸 그래프이다. 예상한 바와 같이 전해질 두께가 감소함에 따라 부식 속도가 증가하다가 임계치를 지나면서 감소하는 Fig. 6과 유사한 거동을 나타낸다. 그러나, 최대 부식 속도를 나타내는 전해질 두께가 50μm로 Tomashov가 제안한 1μm는 물론, 건조법에 의

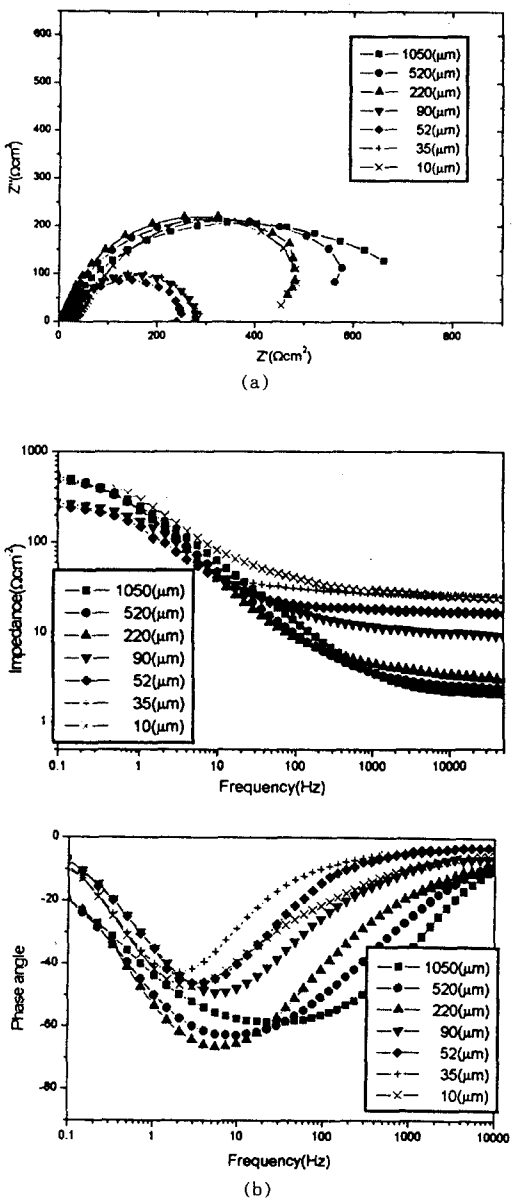


Fig. 10. Nyquist diagram (a) and Bode diagram (b) for carbon steel covered with 0,1M Na_2SO_4 electrolyte thickness adjusted mechanically.

해 전해질 두께를 조절할 때 관찰된 30μm보다도 큰 값의 전해질 두께에서 나타나고 있다.

Fig. 12는 0.1M Na_2SO_4로 피복된 탄소강의 음극 분극 거동을 나타내는 그래프로, 전해질

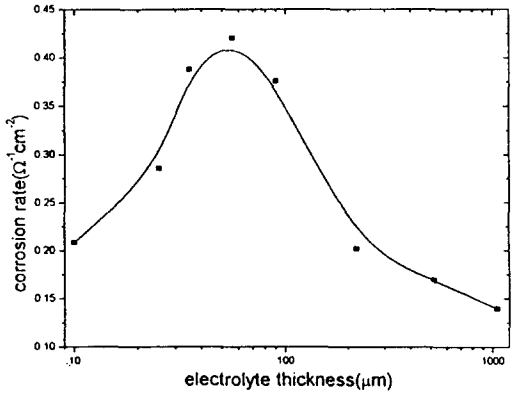


Fig. 11. Plot of corrosion rate of carbon steel covered with 0.1M Na_2SO_4 ; electrolyte thickness adjusted mechanically.

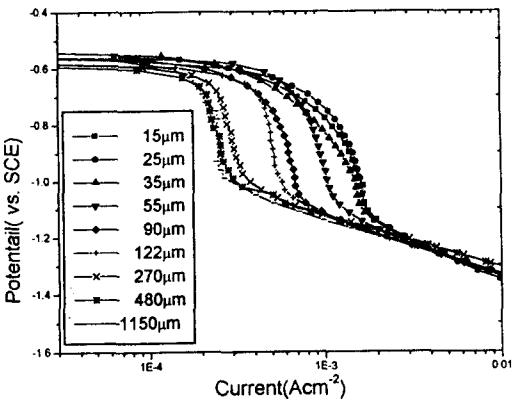


Fig. 12. Cathodic polarization curves on a low carbon steel under 0.1M Na_2SO_4 ; electrolyte thickness adjusted by mechanically.

두께는 1050~10μm 사이의 값으로 기계적인 방법에 의해 조절하였다. Fig. 7과 같이 전위가 낮아짐에 따라 O_2의 환원 반응에 의한 확산 제한 전류가 나타나며, 전위가 -1.0V이하의 값이 되면 H^+의 환원 반응에 의한 전류의 증가가 관찰된다. Fig. 13은 확산 제한 전류(i at -9590mV)를 전해질 두께에 대해서 나타낸 그래프이다. 확산 제한 전류의 전해질 두께 의존성이 전해질 두께 25~30μm를 기준으로 하여 두가지 양상을 나타내고 있다. 전해질 두께가 25μm보다 두꺼

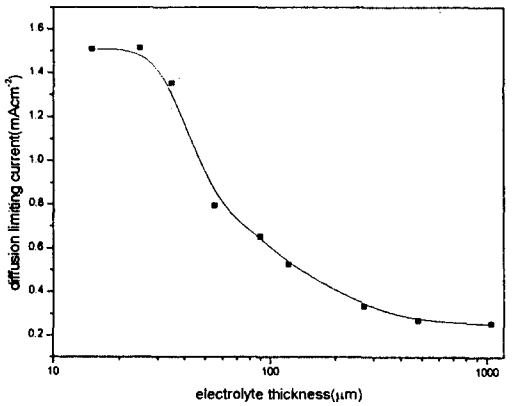


Fig. 13. Diffusion limiting current on carbon steel covered with 0.1M Na_2SO_4 ; electrolyte thickness adjusted mechanically.

울 때는 예상한 바와 같이 전해질 두께가 감소함에 따라 확산 제한 전류가 증가하는 양상을 나타내고 있지만, 전해질 두께 25μm이하일 때는 전해질 두께에 무관하게 거의 일정한 값을 나타내고 있다. 이는 전해질 두께가 25μm 이하의 얇은 전해질 하에서의 O_2의 환원 반응은 O_2의 확산 과정이 아닌 다른 과정에 의해서 율속되기 때문인 것으로 생각된다. O_2의 환원 반응은 다음의 4단계로 나누어진다.

(i) 대기 중에서 전해질내로의 O_2의 수화
(ii) 금속 표면으로의 O_2 확산
(iii) 금속/전해질 계면에서 전하 전이 반응
(iv) 반응 생성물(OH_2^-)의 전해질로의 확산

이들 4단계 중에서 가장 느린 단계가 O_2 환원 반응의 율속 단계가 될 것이다. O_2 환원 속도가 전해질 두께에 무관한 상수임을 고려하면, (ii)와 (iv) 단계는 제외된다. 또한, 확산 제한 전류가 인가된 전위에 무관하다는 사실을 고려한다면, (iii) 단계도 역시 제외된다. 결과적으로 (i) 단계가 O_2 환원 반응의 율속 단계라고 유추할 수 있다. 즉, 전해질 두께가 30μm일 경우에는 O_2 환원 반응의 율속 단계는 전해질두께가

감소함에 따라 O_2의 확산 과정에서 대기 중에서 전해질로의 O_2 수화 과정으로 변한다고 말할 수 있다. 산소의 수용액으로의 수화 속도는 $(2.6\sim4.5)\times10^{-9}$ mol·s^{-1}cm^{-2}으로 보고되고 있는데, 이를 환원 전류로 환산하면 약 1.0~1.73mAcm^{-2}가 된다. 본 실험에서 전해질층이 25㎛이하일 때 측정된 확산 제한 전류는 1.51mAcm^{-2}으로서 이론적인 값과 매우 일치함을 알 수 있다.

Fig. 14는 각기 전해질 두께에서 부식 속도 및 확산 제한 전류를 전해질 두께 1050㎛에서의 부식 속도와 확산 제한 전류의 비로 표시하여, 이를 전해질 두께에 대하여 함께 나타낸 그래프이다. 최대 전류 값을 보이는 두께 50㎛이상의 전해질에서는 전해질 두께 감소시 확산 제한 전류의 증가 정도와 부식 속도 증가 정도가 서로 일치하며 증가하는 현상을 나타내고 있다. 반면에 50㎛이하로 감소할 때는 확산 제한 전류는 증가하고 있는 반면 부식 속도는 감소하여 확산 제한 전류에 비해 작은 값을 보이고 있다. 전해질 두께 50㎛를 기점으로 전해질 두께가 감소함에 따라 대기 부식 반응의 율속 단계가 O_2의 확산에서 금속의 용해반응으로 바뀜을 알 수 있다.

3.2 전해질 두께 감소시 발생하는 농도 증가가 대기 부식 거동에 미치는 영향

전해질 두께를 건조법과 미세주사기를 이용하여 조절할 때 각각 측정된 임피던스와 음극 분극 곡선으로부터 예측되는 대기 부식 거동은 서로 거시적인 면에서는 유사한 양상을 나타내고 있으나, 부식 속도의 크기, 최대 부식 속도를 나타내는 전해질층의 두께, 그리고 확산 제한 전류들은 서로 상이한 값을 나타내고 있다.

Fig. 15는 Fig. 7과 Fig. 12에서 구한 확산 제한 전류를 전해질 두께와 전해질 두께의 역수에 대하여 나타낸 그림이다. 전해질 두께를 건조법에 의해 조절할 때 측정된 확산 제한 전류가 미세주사기를 이용하여 기계적으로 조절할 때 측

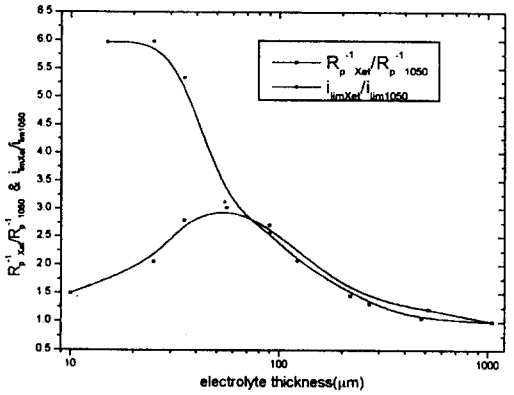
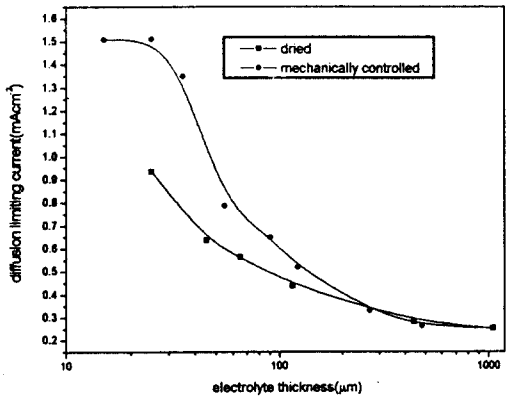
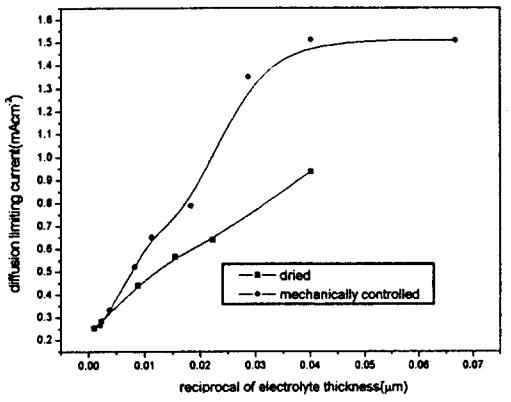


Fig. 14. Plot of $Rp^{-1}{}_{Xet}/Rp^{-1}{}_{1050}$ and $i_{limXet}/i_{lim1050}$ vs. electrolyte thickness ; electrolyte thickness adjusted mechanically.

정된 값보다 큰 값을 나타내고 있으며, 전해질 두께가 감소함에 따라 그 차이는 점점 커지고 있음을 알 수 있다. O_2의 확산 제한 전류의 크기는 전해질층 두께와 전해질내의 O_2의 용해도에 의해 결정된다. 문헌에 의하면, 용액 내 O_2의 용해도는 용액중 염의 농도에 의존하며, 농도가 증가할수록 O_2의 용해도는 감소한다고 보고되고 있다.[16] 이를 고려하여 금속/전해질 계면에서의 O_2의 농도 구배를 살펴보면, 전해질 두께 감소시 일정 농도가 유지되는 경우에는, 금속/전해질 계면와 전해질/대기 계면에서의 농도차가 일정한 값을 유지한다. 이에 반하여, 전해질 두께 감소시 농도 증가가 발생할 경우에는 농도 증가로 인한 전해질내의 O_2의 용해도의 감소에 의하여 전해질/대기 계면에서의 농도가 감소하게 되어 금속/전해질 계면과 전해질/대기 계면의 농도차는 감소하게 된다. 즉, 같은 두께의 전해질에 대한 금속/전해질 계면에서의 O_2의 농도 구배는 전해질의 농도가 커질수록 작은 값을 갖게 된다. 그러므로, 전해질 두께 감소시 농도 증가가 발생할 경우에는 O_2의 농도 구배는 그러하지 않을 경우와 비교시 작은 값을 갖게 되며, 용매의 증발이 많을수록 전해질의 농도 증가는 더욱 심하게 발생하므로 금속/전해질 계면에서의 O_2



(a)



(b)

Fig. 15. Diffusion limiting current on carbon steel covered with 0.1M Na_2SO_4 vs. electrolyte thickness (a) and reciprocal of electrolyte layer thickness (b).

의 농도 구배는 더욱 감소하게 된다. 그러므로, 건조법에 의해 전해질 두께를 측정할 때 측정된 확산 제한 전류값이 기계적으로 전해질 두께를 조절할 때 측정된 값에 비해 적은 값을 나타내게 되며, 전해질 두께가 감소함에 따라 그 차이는 점점 증가하는 거동을 보이게 된다.

Fig. 16은 Fig. 9과 Fig. 14을 함께 나타낸 그림이다. 전해질층 두께를 건조법에 의해 조절할 경우 얻어진 곡선과 기계적인 방법에 의해 조절할 경우 얻어진 곡선의 차이가 곧 농도 증가가

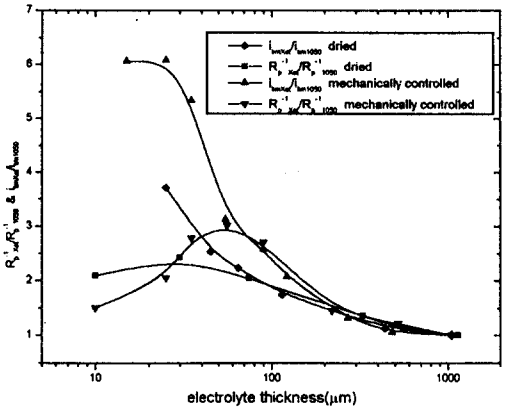


Fig. 16. Plot of $Rp^{-1}{}_{Xet}/Rp^{-1}{}_{1050}$ and $i_{limXet}/i_{lim1050}$ vs. electrolyte thickness.

탄소강의 대기 부식 거동에 미치는 영향을 나타낸다. 전해질 두께 감소시 농도 증가가 일어나는 상황에서는 최대 전류값이 약 30μm일 때 관찰되지만, 전해질 두께 감소시 농도 증가가 일어나지 않을 때는 약 50μm로 두꺼운 전해질 두께에서 관찰된다. 또한, 최대 전류값의 크기는 전해질 두께 감소시 일정 농도를 유지할 때 측정된 값이 전해질 두께 감소시 농도 증가가 수반될 경우의 측정된 값과 비교시 큰 값을 나타내고 있음을 알고 있다. 각각의 율속 단계에서 부식 속도를 비교하여 보면, 전해질 두께가 두꺼울 경우에는 전해질 두께 감소시 일정농도를 유지할 때 측정된 부식 속도가 크게 나타나며, 이에 반하여, 전해질 두께가 얇을 때는 전해질 두께 감소시 농도 증가를 수반할 경우에 측정된 부식 속도가 큰 값을 나타낸다. Fig. 16에서 전해질층 두께를 건조법에 의해 조절할 때 얻어진 곡선과 기계적으로 조절할 때 얻어진 곡선의 차이가 전해질층 두께 감소 효과를 배제한 농도 증가 효과라고 말할 수 있다. 전해질 두께 감소시 발생하는 농도 증가가 탄소강의 대기 부식 속도에 미치는 영향만을 살펴보면, 전해질층 두께에 따라 서로 상반된 효과를 나타낸다. 전해질층 두께가 임계값 이상일 경우에는 농도 증가

가 탄소강의 대기 부식 속도를 감소시키지만, 임계값 이하일 경우에는 부식 속도를 증가시킨다. 또한, 전해질의 농도 증가는 율속 단계가 O_2의 확산 과정에서 금속의 용해 반응으로 변하는 전해질층의 임계 두께를 감소시킨다.

4. 결 론

본 연구는 0.1M Na_2SO_4로 피복된 0.08%C 탄소강의 대기 부식에서 전해질층의 두께 변화(10~1150μm) 및 두께 변화시 발생하는 농도 변화가 나타내는 대기 부식 거동의 변화를 임피던스 및 음극 분극 곡선 측정을 통하여 조사하였으며 그 결론은 다음과 같다.

1. 상기 금속의 대기 부식 속도는 전해질층의 두께 감소에 따라 증가 하며 최대 부식속도를 나타내다가 임계값 이하의 두께에서는 감소하였다. 임계값 이상의 전해질층 두께 영역에서는 확산 제한 전류의 증가율과 부식 속도의 증가율은 일치하였다. 이는 임계값 이상의 두꺼운 전해질층의 경우 O_2의 확산 과정이 대기 부식의 율속 단계임을 말해 준다.

2. 전해질층의 두께 감소시 수반되는 농도 증가는 최대 부식 속도가 나타나는 임계값의 변화를 유발시킨다. 일정 농도를 유지하면서 전해질 두께를 감소시킬 경우에는 약 두께 50μm의 전해질층에서 탄소강의 최대 대기 부식 속도가 관찰되었으나, 농도 증가가 수반될 경우에는 약 30μm에서 최대값이 관찰되었다.

3. 건조법에 의해 전해질층 두께를 조절할 경우 얻은 확산 제한 전류값은 기계적인 방법으로 전해질층 두께를 조절할 경우의 값과 비교시 큰 값을 나타낸다. 이는 전해질층의 두께 감소시 나타나는 농도 증가가 전해질 내의 O_2의 용해도 감소를 유발하여 대기에서 금속으로의 O_2 확산량 감소하기 때문이다.

4. 전해질층 두께 감소시 발생하는 농도 증가가 탄소강의 대기 부식 속도에 미치는 영향은 전해질층 두께에 따라 두가지 상반되는 효과를 나타낸다. 임계값 이상의 전해질층 두께 영역에서는 농도 증가량이 많을수록 부식 속도는 감소하나, 임계값 이하의 두께에서는 농도 증가가 심화될수록 부식 속도는 증가한다.

5. 확산 제한 전류의 전해질층 두께 의존성은 그 크기에 따라 두가지 거동 양상을 나타낸다. 25μm이상의 전해질층 두께에서는 두께가 감소함에 따라 확산 제한 전류가 증가하나, 25μm이하 영역에서는 전해질 두께에 무관한 상수를 나타낸다. 이는 두께 25μm이하의 전해질층영역에서는 O_2 환원 반응의 율속 단계가 O_2의 확산 과정에서 O_2의 수화 과정으로 변하기 때문이다.

후 기

본 연구는 1997년 포항제철(주)의 대학연구비 지원하에 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. A. Nishikata, Y. Ichihara and T. Tsuru, *Corros. Sci.*, **37**, 897 (1995).
2. N. D. Tomashov, *Corrosion*, **20**, 76 (1964).
3. M. Stratmann and H. Streckel, *Corros. Sci.*, **30**, 681 (1990).
4. M. Stratmann and H. Streckel, *Corros. Sci.*, **30**, 697 (1990).
5. M. Stratmann H. Streckel, K. T. Kim and S. Crockett, *Corros. Sci.*, **30**, 715 (1990).
6. M. Stratmann, *Corros. Sci.*, **27**, 869 (1987).
7. S. Yee, R. A. Oriani and M. Stratmann, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 55 (1991).
8. M. J. Juto and M. G. S. Ferreira, *Corros. Sci.*, **29**, 1353 (1989).
9. M. J. Juto and M. G. S. Ferreira, *Corros. Sci.*, **33**, 533 (1993).
10. T. Tsuru, A. Nishikata and J. Wang, *Mat. Sci. Eng.*, **A198**, 161 (1995).
11. A. Nishikata, Y. Ichihara and T. Tsuru, *Corros.*

Sci., **37**, 2059 (1995).
12. A. Nishikata, Y. Ichihara and T. Tsuru, *Electrochim. Acta*, **41**, 1057 (1996).
13. S. Zakipour, C. Leygraf and G. Portnoff, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 873 (1986).
14. S. H. Zhang and S. B. Lyon, *Corros. Sci.*, **35**, 713 (1993).
15. M. Stern and A. L. Geary, *J. Electrochem. Soc.* **104**, 56 (1957).
16. A. Yasunishi, J. Chem. *Eng. Eng. Jpn.*, **10**, 89 (1977).