

금속 소재의 환경노출거동: 1주차
Degradation Behavior of Metals and Alloys
after Exposure to Elements: 1st Lecture

날짜: 2020년 9월 8일

■ 공지 사항

1. 강의 시간 (Lecture Hours): 90~120분/week (강의자료 파일에 근거한 녹화 동영상 강의)

2. 교수 연락처 (Instructor's cell phone number): 이-메일 sklee@ajou.ac.kr

3. 교재 (Texts): 특별히 수강생들의 다양한 backgrounds에 부합 할 수 있는 교재는 아직 없으나 편의상 교재를 다음과 같이 지정하여 수업을 진행 할 수 있도록 함. 또한 몇 가지 교재의 내용을 발췌하여 강의를 진행 함. (Considering various backgrounds of students, several books are listed below. Main text book will be consistently followed during the semester)

① 부식과 방식의 원리 (이의호, 이학렬, 황운석, 김광근 공역: 도서출판 동화기술 2004, ISBN 9788942581146)) This will be used as a first reference and textbook.

② D. A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, Prentice Hall
→ 지금은 출판되지 않으므로 참고할 필요가 있다면 도서관에서 열람. ①은 ②의 번역판임.

③ 금속 부식의 기초와 실제 (변수일: 청문각 2007년, ISBN 9788970888668)

4. 수강생의 전공과 개인적 background가 다양할 것 이므로 강의의 수준을

적절히 맞추고 학생들의 흥미를 유지 할 생각임. → 다만 부식 (corrosion) 도 전지의 개념과 관련되어 있으므로 처음 2주간 약 3~4 시간 동안 갈바닉 전지의 전기 화학적 원리도 cover 함.

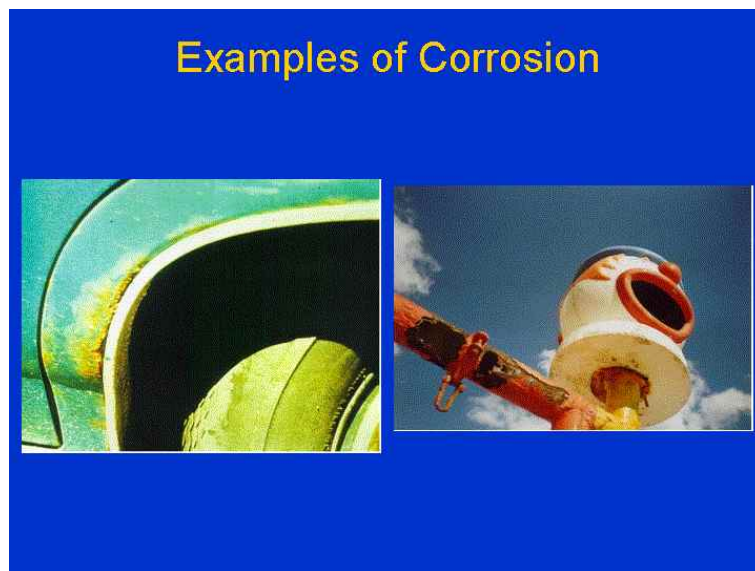
■ 강의 내용

① General

Common examples—tin cans, bridges, autos (mufflers): 반응물과 생성물의 온도와 농도

Common protection—paint (red/green) on steel frames for buildings and bridges under construction.

(출처:www.ecr6.ohio-state.edu/mse/mse205/lectures)



Developments in low alloy (weathering) steels (Fe-Cu) allow use without coatings.

- . 이상은 미관의 측면에서 부식이 주는 손실 및 이의 방지법을 알려 줌.

비행기 동체의 파손에서 보듯이 이러한 부식의 원인이 하나가 아닌 복합적인 경우 심각한 사고로 이어질 수 있다. safety 측면 (e.g. corrosion fatigue)

(출처:www.ecr6.ohio-state.edu/mse/mse205/lectures)

Safety

Corrosion can have catastrophic consequences

Aloha Airlines incident, in 1988, where one crew member was killed and many passengers were injured.



Other components or structures susceptible to catastrophic corrosion failures:

- *boilers*
- *submarines*
- *pressure vessels*
- *waste containers*
- *bridges*
- *power plants*
- *turbine blades*
- *aircraft*

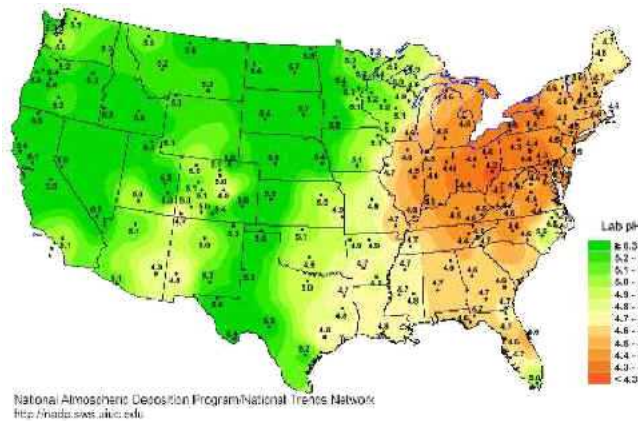
Water companies treat their water routinely for minimum corrosivity toward distribution lines

핵발전소나 화력 발전소의 냉각용수가 흐르는 장치와 증기 발생 장치의 부식을 최소화하기 위한 용수 처리 장치 ⇒ 용존 산소 제거

석유 화학 분야에서는 H_2S 가 유정 (oil well) 깊숙한 곳에 존재하고 있으므로 부식 문제가 심각함.

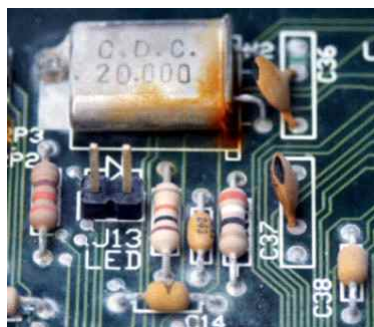
철근 콘크리트 내부의 철근의 부식 ⇒ 성수 대교 붕괴, 금문교의 부식, 도로 하부의 배관 구조를 이루는 철근의 부식 및 이로 인한 싱크 홀

- 대기 부식 관련한 산성비의 중요성: 미국의 경우를 예로 들어 설명, 공업 지대나 인구 밀집 지역에서 주로 발생 (low pH를 지도에 붉게 표시 함)



출처: <http://www.corrosion-doctors.org>

- 이러한 대기 부식의 또 다른 예로서 아주 중요한 부분이 전자 회로의 접점 및 전자 부품들의 부식인데 이의 원인 등은 아직 잘 알려져 있지 않다.



출처: <http://www.corrosion-doctors.org>

(출처: www.ecr6.ohio-state.edu/mse/mse205/lectures)

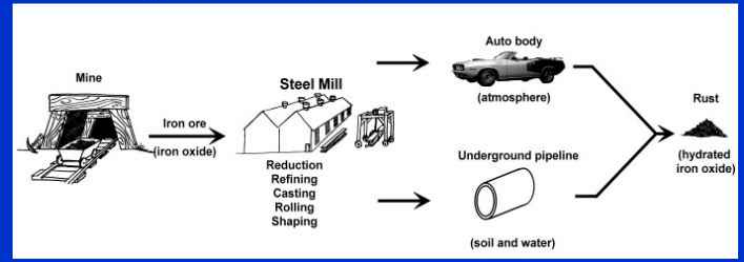
- 부식으로 인한 연 손실이 GNP의 몇 %라는 것은 0 corrosion이 가정되어 있는데 실제로 0 corrosion은 얻을 수 없으므로 어느 정도는

Conservation of Resources

The world's supply of metal and energy resources is limited.

Corrosion is simply extractive metallurgy in reverse

Energy is wasted by corrosion



부식이 필연적이라 보고 이의 방지 대책에 추가로 소요되는 비용이 미국의 경우 대체로 1년에 3500억 달러 정도로 보는 것이 타당 함.

Annual Cost of Metallic Corrosion in the US

(1995 update of the 1975 study by Battelle)

- \$350 billion/yr or 4.2% of the GNP (down from 4.9% in 1975)
- Avoidable corrosion, by application of corrosion resistant materials and best technical practices: 104 billion or 35% of total (down from 40% in 1975)
- Largest sector: automotive corrosion, \$94 billion

(출처:www.ecr6.ohio-state.edu/mse/mse205/lectures)

- 그러나 이러한 직접적인 비용 손실 이외에도 간접적으로 생겨나는 손실은 계산이나 평가가 어려움. (Plant downtime, Loss of Product, Loss of efficiency (관 내부의 부식 생성물 덮임으로 인한 열전달이나 펌프 효율의 감소), Contamination (비누, 염료, 의약품 등 생산품이

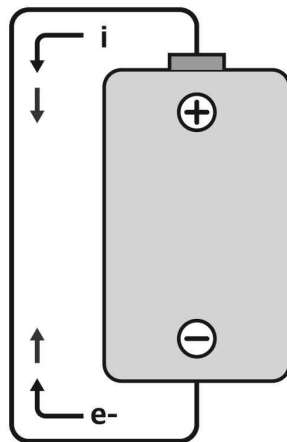
부식으로 인해서 오염, 납으로 만든 수도 파이프 사용 금지 됨), Overdesign (부식 속도에 대한 정량적 정보가 없는 경우 이를 감안한 치수의 overdesign을 해서 적절한 수명을 확보할 필요가 있다., e.g. Nuclear waste canister design)).

② Electrochemical Corrosion of Metals

- 기전력과 전극 전위 (Electromotive Force and Electrode Potential)

먼저 전위와 전하 사이의 관계를 우리의 경험에 비추어 보다 직관적인 물리학적 관점에서 그림을 통해 알아보자. 이는 부식의 전기 화학적 반응기구뿐만 아니라 갈바닉전지의 전기 화학 반응을 이해하는 기초도 된다. 갈바닉 전지는 전극 활물질에 들어있는 화학 에너지를 전기화학적 산화-환원 반응 (redox reaction)에 의하여 전기에너지로 변환시키는 기구이다. 이러한 갈바닉 전지를 이용해서 직류전기를 생산해 낼 수 있다. 오늘날 현대 문명 사회에서 그린에너지로서 battery의 중요성은 이루 말할 수 없으므로 battery와 전기화학적 산화-환원 반응 사이의 관계를 연구하는 에너지 저장 소재 공학을 공부하는 것은 시의적절하다.

전류와 전자의 흐름은 반대 방향으로 일어나며 전기 화학 전지 내에서 닫힌 고리 (closed loop)를 형성하며 흐른다. 그림에서 i 는 전류의 흐름이고 e^- 는 전자의 흐름을 의미한다. “+” 전하는 전위가 높은 곳에서 낮은 곳으로, “-” 전하 (전자)는 그 반대로 이동한다.



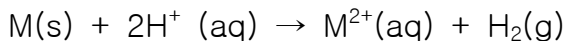
- + 전하가 모여 있으면 전위가 높아져서 불안정해지고
- 전하가 모여 있어도 전위가 낮아져서 불안정해진다.

⇒ 이는 다소 가상적 상황이나 이해의 편리를 도모할 목적으로 알아둔다. 위의 그림은 복잡한 도형의 문제를 해결할 목적으로 보조선을 긋거나 미분 방정식을 수월하게 해결할 목적으로 매개 변수를 도입할 때의 보조선이나 매개 변수의 개념이라고 이해해 두면 편리하다.

⇒ 요컨대 전기화학적 개념의 전개 과정에서 이해를 쉽게 할 목적으로 도입한 개념이다.

- . 금속의 산화 환원 반응의 기초 (Spontaneous electrochemical redox reactions in Galvanic cells)

수소와 몇몇 금속들의 Activity Series를 이해하면 우리가 잘 이해하고 있는 산의 일반적 성질을 통해서 배터리의 기초를 이해하는데 필요한 “산화제들 사이의 전자 획득 경쟁” 구도를 쉽게 이해할 수 있다. 산은 특정 금속들과 다음과 같이 반응해서 수소를 발생시킨다:



CHEMICAL CHANGE → ELECTRIC CURRENT

- **Zn is oxidized** and is the reducing agent

$$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$$

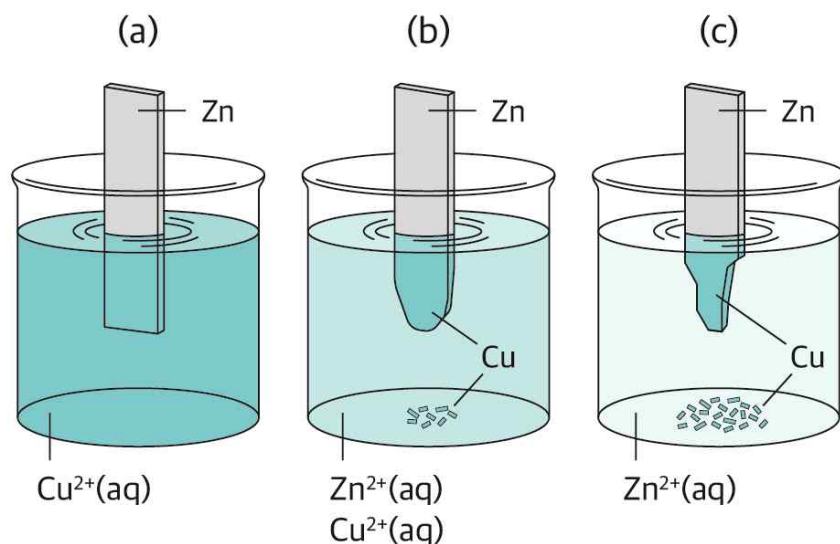
- **Cu²⁺ is reduced** and is the oxidizing agent

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$$

모든 금속들이 앞에 기술한 것처럼 반응하지는 않는데 예를 들자면 구리는 산과 반응하지 않는다.

METAL ACTIVITY SERIES		
Metal	Metal Icon	Reactivity
Lithium	Li ⁺	
Potassium	K ⁺	
Calcium	Ca ²⁺	
Sodium	Na ⁺	
Magnesium	Mg ²⁺	
Aluminum	Al ³⁺	
Manganese	Mn ²⁺	
Zinc	Zn ²⁺	
Chromium	Cr ²⁺ , Cr ³⁺	
Iron	Fe ²⁺ , Fe ³⁺	
Lead	Pb ²⁺	
Copper	Cu ²⁺	
Mercury	Hg ²⁺	
Silver	Ag ⁺	
Platinum	Pt ²⁺	
Gold	Au ⁺ , Au ³⁺	

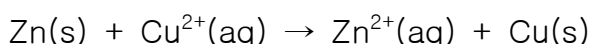
특정 금속이 산과 반응해서 자신은 산화되고 수소를 잘 발생 시키는지 여부를 보다 정량적으로 이해하기 위한 전 단계로 위의 Metal Activity Series 표에 의한 서로 다른 원소들 (예를 들어 앞 페이지에 수록된 Cu와 Zn) 사이의



정성적인 반응 경향을 보충해서 설명하고자 한다. (참고로 수소는 납과 구리 사이에 있음)

아연 조각을 Cu^{2+} 수용액에 담갔을 때 어떠한 현상이 일어나는지 앞 페이지의 그림으로 보충해서 설명한다.

⇒ CuSO_4 용액의 색이 묽어짐에 따라 (with time) 구리 이온들이 아연의 (수용액에 담긴 부분의 표면에) 구리 원자로 환원되어 석출된다.



이러한 아연 표면에 구리 원자들이 석출되는 현상을 앞 페이지의 그림과 Activity Series를 이용하여 부연 설명한다면 Activity Series는 ‘금속 원소들을 정성적으로 (qualitatively) 산화되기 쉬운 것 부터 나열’시킨 것으로 맨 위의 금속원소들이 가장 쉽게 산화되며 따라서 이러한 금속 이온들은 가장 환원시키기 어렵다 ⇒ 그러나 금속 원소를 산성 용액에 담갔을 때 실제로 용해가 되는 과정은 온도와 pH에도 좌우된다. 예를 들어 Na, Ca, K를 H^+ 이온 농도가 낮은 물에 담갔을 때는 Activity Series의 맨 위에 있는 Na, Ca, K와 같은 금속들이 빠르게 이온으로 용해되면서 산화 된다. 반면 스팀에 노출 시 Na, Ca, K, Zn, Al, Mg만 빠르게 반응 한다. 수소 보다 위에 위치한 다른 모든 금속 원소들을 1 M H^+ 수용액에 담갔을 때는 이들 금속 원소들 모두 산화되어 각각의 이온으로 용해된다.

Example 위의 표를 이용하여 Zn^{2+} 와 Cu^{2+} 이온들이 공존하고 있는 수용액에 백금 전극을 담그고 전자를 공급하는 경우 어느 이온이 금속으로 환원될 것인가? 아울러 다음의 전기 화학 반응이 일어날 것인지? 일어난다면 어떤 방향으로 일어날 것인지 예측해 보아라. (a) $\text{Zn(s)} + \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ (b) $\text{Sn(s)} + \text{Ni}^{2+}(\text{aq})$