

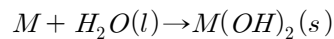
금속 소재의 환경노출거동: 6주차  
Degradation Behavior of Metals and Alloys  
after Exposure to Elements: 6<sup>th</sup> Lecture

날짜: 2020년 10월 9일

■ 강의 내용

1. 부식의 전기화학이론: Fundamentals of Electrochemical Theory of Wet Corrosion ⇒ 5주차 강의에서 계속

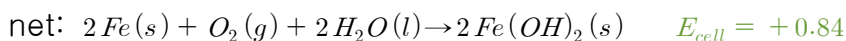
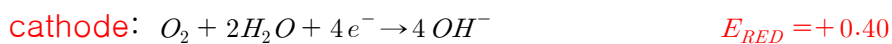
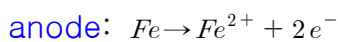
- ① As with dry corrosion, wet corrosion reactions are only possible if the free energy of the products of reaction is lower than the free energy of the reactants. This is the case, however, for the reaction of nearly all metals with water and oxygen to give metal hydroxides:



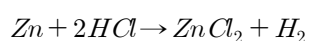
, for example.

우리가 지금까지 알고 있는 지식을 활용하여 산에 담겨 있는 금속의 부식거동을 예측 가능: Zn, Fe, Cu

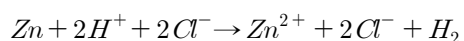
Electrochemical or redox reactions are tremendously damaging to modern society, e.g.-rusting of cars, etc:



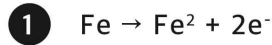
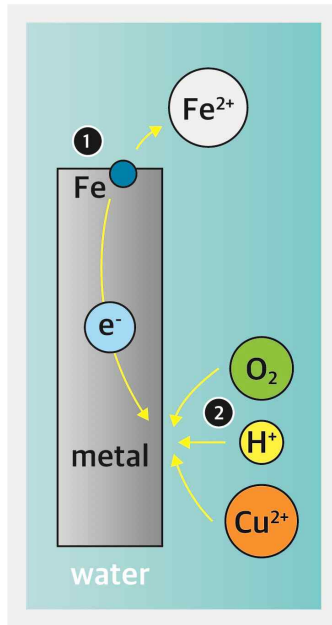
- ② p. 2 위의 그림을 참조하여 수용액 부식의 전기 화학적 특성을 알아본다.  
염산에서 발생하는 아연의 부식반응의 총괄반응식은



이를 이온의 형태로 나타내면



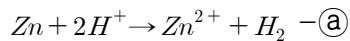
## CORROSION IS A TWO-STEP PROCESS



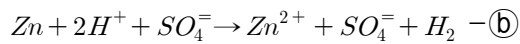
Fe atom at metal surface dissolves into moisture film, leaving negative charge in metal.

- 2** Corrosion continues as a depolarizer removes electrons from metal.  
Common depolarizers are :

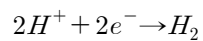
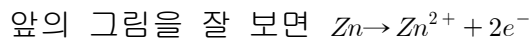
|  |
|--|
| oxygen                                     |
| $O_2 + 4H_2O \rightarrow 4e^{-} + 4OH^{-}$ |
| acid                                       |
| $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$          |
| cation of more-noble metal                 |
| $Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$          |



황산 용액의 경우는 어떻게 될 것인가?



㉑반응도 ㉒와 유사할 것이다.



그러면 수용액 부식이라고 했는데 물은 어디에 있는가?

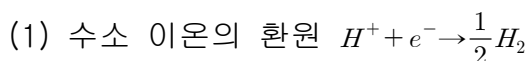
물은  $Zn^{2+}$  와  $H^{+}$  이온의 운반체이며 이를 부식반응에서의 전해질이라고 한다.

보통 금속의 수용액 부식에서

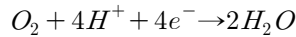
양극 반응은  $M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$  ( $M = Fe, Ni, Al$ )로 기술되고

이의 짝이 되는 음극 반응에 의해서 위 반응에 의해 생겨난 전자가 소모 됨

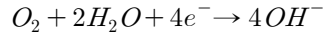
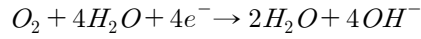
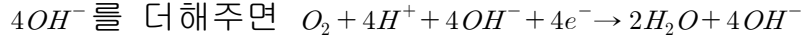
음극 반응에는 크게 세가지가 있다.



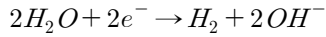
(2) 용존 산소의 환원 (a) 산성 용액에 산소 용존 시



(b) 중성 or 알칼리성 용액에 산소가 용존 시 위 반응의 양변에



(c) 다른 환원 반응 짝이 존재하지 않으면 물이 환원



(cf. 위 식의 양변에서  $2OH^-$  를 빼면 어떤 반응이 되겠는가?)

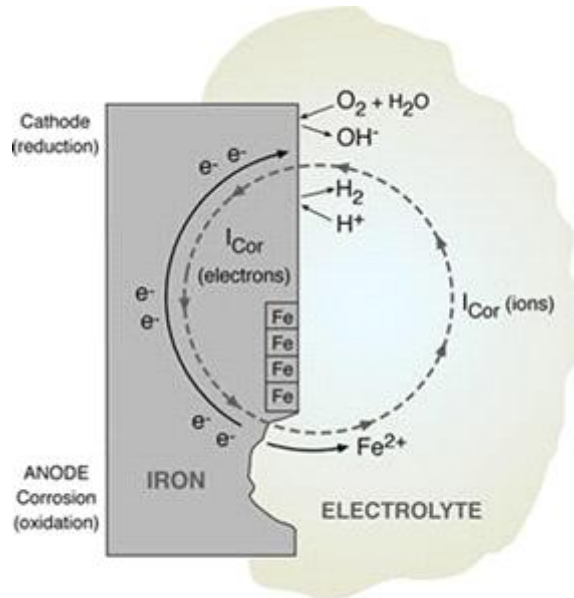
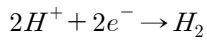
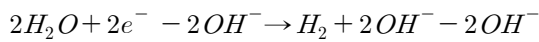
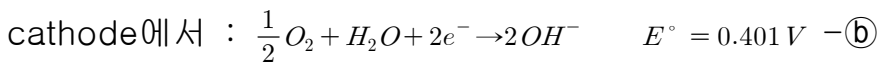
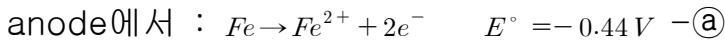


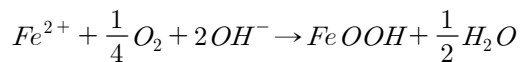
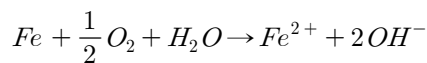
Figure 2

이제 중성 용액에서의 강 (鋼, mild steel)의 부식을 공부해보자.



㉑와 ㉒반응을 조합시키면 위의 그림과 같이 국부 전지 반응이 자발적으로 진행되겠는가?

답은 yes : 총괄 부식 반응은

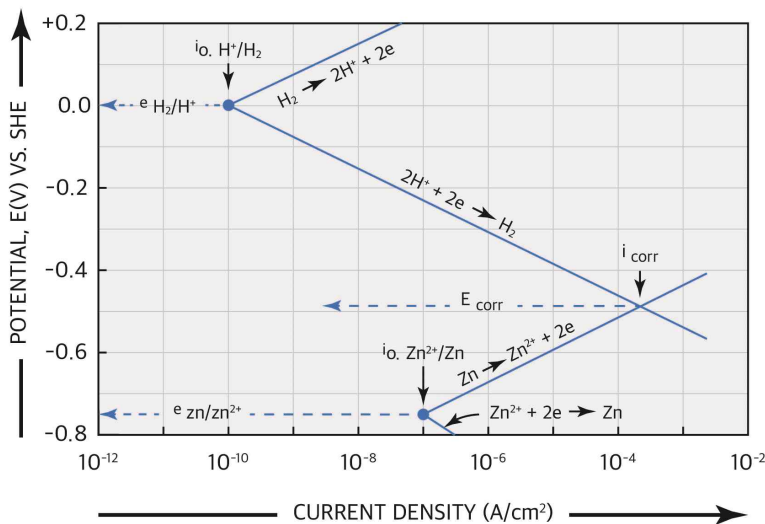


## 2. 혼합 전위 이론: Evans 도표 (Mixed Potential Theory: Evans Diagram)

① 5주차 강의록에서 부식반응은 전기화학반응이고 부식 속도는 전자의 흐름, 즉 전류의 세기로 측정 가능함을 알 수 있었다. 부식을 배우는 궁극적 목적은 부식 속도를 측정하는 것이고 이의 측정을 어떻게 하는가를 알아야 한다.

② 마지막으로 부식 공학의 요점에 해당하는 Zn, Fe의 산 용액에서의 부식 거동을 Evans diagram (or Wagner–Traud diagram:  $E$  vs  $\log i/i_0$ ) 도표를 이용하여 설명한다.

Zn를 산성 용액에 담그면 부식된다. 도대체 어떤 전위에서 부식되는가?



㉠ 위의 도표를 Evans diagram ( $E$  vs.  $\log i$  diagram, 또는 Wagner–Traud diagram)이라고 함  $\Rightarrow i/nF = \text{mole/sec}$ 로 (산화 (부식) 및 환원) 반응 속도를 나타내고 이는 mg/hr, etc로 변환 가능함.

㉢ 위의 도표에 나와 있는 두 점의 좌표는 어떻게 구하는가? y-좌표는 반쪽 전극 전위값이고 x-좌표는 교환 전류 밀도로 모두 값이 구해져 있고 인용해서 사용하면 됨  $\Rightarrow$  이것으로 위의 도표가 모두 그려질 수 있다.

이제 위 도표의 의미를 해석한다.

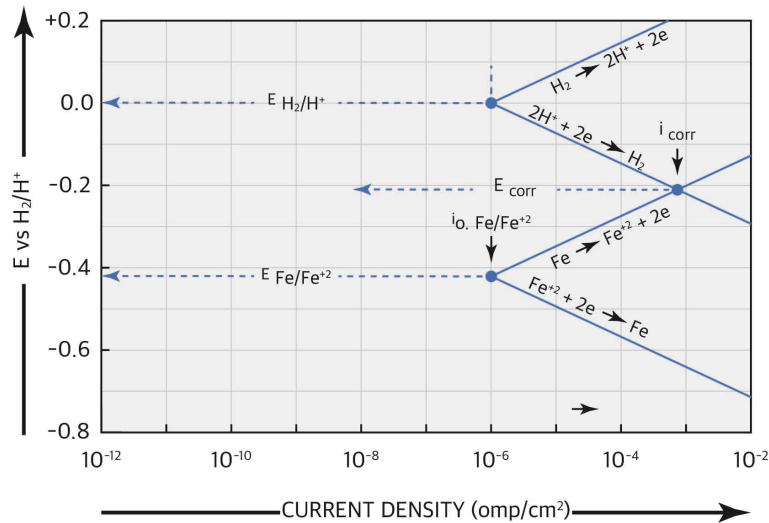
$\Rightarrow$  금속이 부식되는 경우 산화 반응과 환원 반응이 한 시편에서 일어나

고 금속은 도체이므로 ① 어느 경우든 부식되는 금속의 전위는 하나이다. (위 도표에서 0 Volt와 -0.763 Volt 사이의 어떤 값을 갖는데 Mixed potential theory를 적용해서 찾을 수 있다.

$$\Rightarrow \sum i_a \text{ (산화전류 (밀도))} = \sum i_c \text{ (환원전류 (밀도))}$$

다시 말해서 전자가 발생하는 속도와 소모되는 속도가 같다. 그렇지 않으면 금속이 부식되면서 전위가 변할 것이다.

③ 산 용액에서 Fe가 Zn 보다 잘 부식 됨: 이 현상을 p. 4와 다음에 도해진 Zn와 Fe의 Evans 도표를 이용해서 설명한다.  $\Rightarrow$  산성 용액에서 철이 아연보다 더 빨리 부식되는 이유는? 수소 과전압으로 설명되지만 pp. 4~5의 Zn, Fe 에반스 도표로 즉시 설명가능하다.



● Corrosion 분야의 선구자는 전기 화학 (Tafel equation, Evans-Hoar (영국, 1936) or Wagner-Traud (독일, 1938) diagram)을 이용한 부식 반응 속도 측정법을 창안한 영국의 Ulick R. Evans (1889-1980, 사진 오른 쪽, Cambridge University)이다.



3. 다음에 공부할 부식의 열역학 (Pourbaix diagram)은 벨기에의 Marcel Pourbaix (1904–1998, p. 5의 사진 왼쪽, Cebelcor, Belgian Center for Corrosion Study)가 체계적으로 정리하였음.

## POURBAIX DIAGRAMS

---

**Phase diagrams for corrosion scientists!**

**Nernst equation again... (different notation)**

**The Pourbaix version**

$$e = e^0 + \frac{0.059}{n} \ln \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]} \text{ at } 25^\circ\text{C (standard)}$$

**Now pH is defined as  $\text{pH} = -\log(\text{H}^+)$**

**∴ for the hydrogen half-cell**

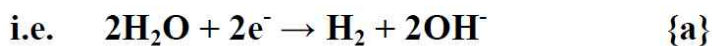
**- relationship between pH and electropotential**

**(corrosion susceptibility of a system):**

$$e_{\text{H}^+/\text{H}_2} = e_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - 0.059 \text{pH}$$

**- a simple linear relationship**

**The basic electrochemical reaction  $- 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$  is only valid for low pH values. For wider pH range – need  $\text{OH}^-$  to balance it:**



**However,  $e_{\text{H}^+/\text{H}_2} = e_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - 0.059 \text{pH}$  still holds as nothing has**

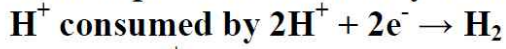
**formally inbalanced the electrochemical reaction**

**so – simple linear relationship for hydrogen production v. pH at all pH values**

**From {a} – electrochemical evolution of  $\text{H}_2$  requires decomposition of  $\text{H}_2\text{O}$  i.e. for water to be thermodynamically unstable**

**Mechanism:**

**In an acidic aqueous corrosion system (low pH)**



**$\therefore \text{H}^+$  is used up thus increasing pH  
increases until {a} is invoked and water consumed**

---

**Now, as potential becomes more noble (positive)**

**Then**

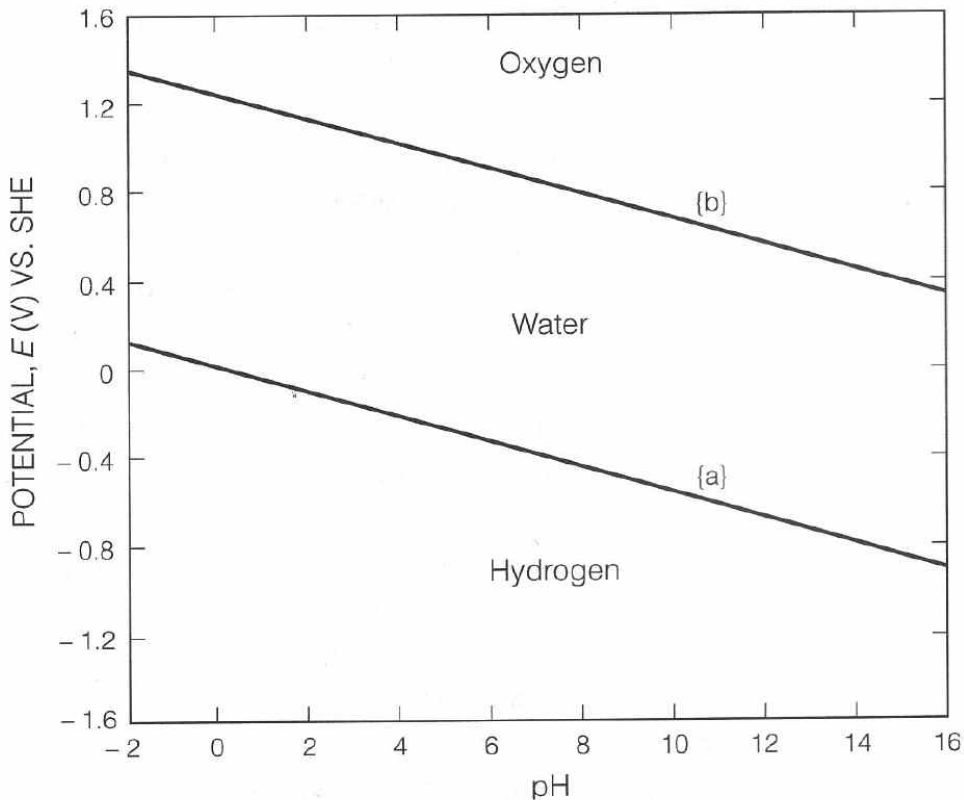
**$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  becomes thermodynamically more stable**

**which, at higher pH becomes  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$**

**Under standard conditions:  $e_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = e_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 - 0.059\text{pH}$  {b}**

**again – linear and simple**

**This gives enough information for a simple Pourbaix diagram**



- below line {a} – water is unstable and must decompose to  $H_2$
- above line {a} – water is stable and any  $H_2$  present is oxidised to  $H^+$  or  $H_2O$
- above line {b} – water is unstable and must oxidize to give  $O_2$
- below line {b} – water is stable and any dissolved  $O_2$  is reduced to  $H_2O$

**3 regions:**

**upper: -  $H_2O$  electrolysed anodically to  $O_2$**

**lower: -  $H_2O$  electrolysed cathodically to  $H_2$**

**middle: -  $H_2O$  stable and won't decompose**

**This example – basic oxidation/reduction reactions for aqueous systems**

**Can be superimposed on a metal one to give a corrosion system!**

**- will show under what conditions, a metal will corrode**



# O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> evolution regions in Pourbaix diagram – PD for H<sub>2</sub>O

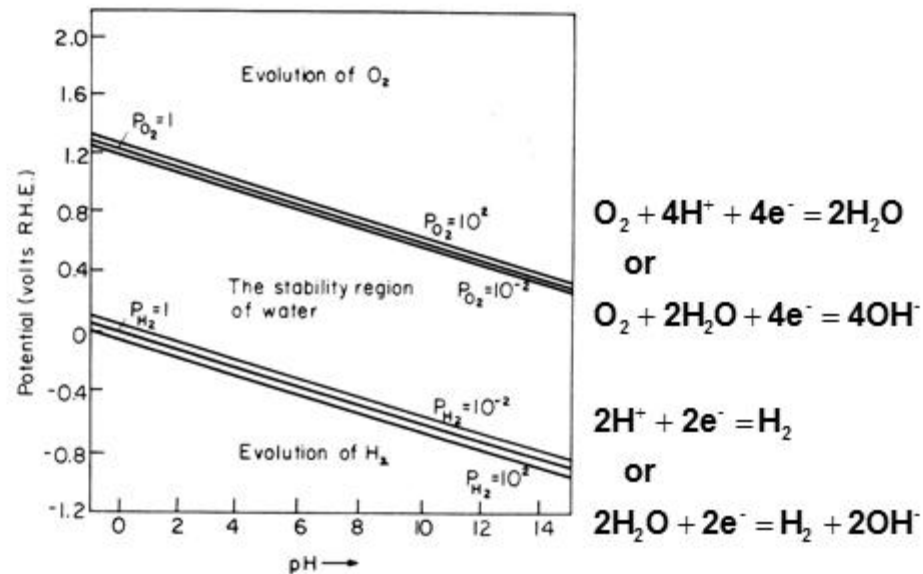


Fig. 9.47. The equilibrium potential difference of an oxygen–hydrogen cell does not depend on the pH and can be obtained at any pH as a difference between the two lines in the figure.