# 금속 소재의 환경노출거동: 7주차
# Degradation Behavior of Metals and Alloys after Exposure to Elements: 7th Lecture

**날짜: 2020년 10월 16일**

■ 강의 내용

1. 부식 반응은 화학적일 뿐 아니라 대부분 전기화학현상이므로 화학열역학뿐만 아니라 경우에 따라 전극 열역학의 원리를 적용해야 한다. 푸르베 다이어그램 (Pourbaix diagram)은 금속/수용액계에서 부식가능성을 나타내는 상태도라고 할 수 있다.

2. 화학계의 상태는 온도, 압력, 조성 (활동도: activity)에 의하여 완전히 유일무이하게 결정된다. 이에 대하여 전기 화학계의 상태는 온도, 압력, 조성뿐만 아니라 추가적인 변수인 전극 포텐셜 $\phi$에 의해서 완전히 기술된다.

3. 여기에서는 전기 화학적 부식 반응에서 산화-환원 평형의 지표가 되는 e.m.f. ($\varepsilon$)를 표준 환원 전위와 표준 산화 전위의 관점에서 설명 함. $\varepsilon$와 pH 변수가 금속/$H_2O$계에 나타나는 여러 가지 상들의 안정성을 결정한다. 이것이 바로 Pourbaix 도표에 나타난다.

■ 강의 순서

1. 전극 전위와 기전력

- 두 가지 경우의 수를 고려한다.

① 측정하고자 하는 전극의 환원성이 수소 전극보다 큰 경우 : $Cu$의 경우

$Cu^{2+}+2e^{-}=Cu$ $\qquad$ $H_2(g)=2H^{+}+2e^{-}$

이와 반대의 경우

$M \rightarrow M^{n+}+$ ne$^{-}$ $\qquad$ (e.g. $Zn \rightarrow Zn^{2+}+2e^{-}$)

즉 전자를 남에게서 잘 빼앗아올수록 환원성이 크고 전자를 남에게 잘 줄수

록 산화성이 크다.

$Zn$와 표준수소전극을 연결시 수소전극이 전자의 sink가 됨

$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$ $\qquad$ $2H^{+} + 2e \rightarrow H_2(g)$

이제 반쪽 전위의 의미를 조금 더 자세히 알아보도록 하자.

표준수소전극과 $Cu$전극을 연결해보니 전위가 +0.337V (+0.34V)가 읽히더라.

이렇게 읽힌 0.34V의 의미를 정확히 해석하여야 한다.

실제로 관찰해보니 $Cu^{2+}$가 $Cu$위에 전착 되어 있는 것이 관찰된다.

→ $Cu^{2+}$가 $Cu$로 환원된다

→ $Cu$의 환원전위가 수소 전극의 환원전위 (임의로 0으로 놓음)보다 높다.

$\therefore \varepsilon^{\circ}_{cell} = \varepsilon^{\circ}_{Cu} - \varepsilon^{\circ}_{H_2}(=0) = 0.34 - 0$

$$= \varepsilon^{\circ}_{cell} = 0.34\,V$$

이와 반대로 $Zn$전극을 수소전극과 연결 시 $Zn$전극이 점차로 용해되는 것이 관찰된다 → 수소전극에서 환원반응이 일어난다.

$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$

$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2(g)$

수소전극의 환원전위가 더 낮으나 실제로 읽히는 값은 +0.76V이다.

높은 전극의 전위에서 낮은 전극의 전위를 빼면 cell의 표준 전지 전위가 계산된다.

$\varepsilon^{\circ}_{cell} = \varepsilon^{\circ}_{H_2} - \varepsilon^{\circ}_{Zn} = 0 - 0.76\,V$

$$= -0.76\,V$$

이런 식으로 정의를 해 놓으면

$\varepsilon^{\circ}_{cell} = \varepsilon^{\circ}_{Cu}$(높은 환원전위) - $\varepsilon^{\circ}_{Zn}$(낮은 환원전위)

$= 0.34\,V - (-0.76\,V) = 1.1\,V$

이 값이 (보통은 Daniell 전지라고 부르는) $Zn - Cu$ cell의 기전력이 된다.

이런 식으로 표준 환원 전위표가 정의된다.

$\frac{100 \times 99}{2} = 4950$회 측정할 것이 99개 측정하는 것으로 줄어든다.

cf. 이와는 반대로 반쪽 전극전위를 표준 수소전극에 대하여 측정 시

$Cu = Cu^{2+} + 2e^-$ $Zn = Zn^{2+} + 2e^-$의 표준산화전위는

$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$반응의 표준 환원 전위는 +0.34V

$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$반응의 표준 환원 전위는 -0.76V

이상의 원리는 이미 설명하였다.

② 관찰된 사실로부터 표준 환원 전위와 유사하게 설명하면

$Zn$와 표준 수소전극을 연결시

$Zn = Zn^{2+} + 2e^-$ $Zn$가 전자를 수소전극에 다음과 같이 빼앗기는 것이 관찰된다. $2H^+ + 2e^- = H_2(g)$

→ 표준 산화전위는 $Zn$가 수소전극보다 높다

③ 이와 반대로 $Cu$와 표준수소전극을 연결시

$H_2(g) = 2H^+ + 2e^-$ 수소전극이 전자를 $Cu$에 빼앗기는 것이 관찰된다.

$Cu^{++} + 2e^- = Cu$

앞의 ②과 같은 논리에 의하여 표준 산화 전위는 수소전극이 더 높다.

표준 수소전극의 산화 전위 또한 임의로 0으로 놓는다.

④ 표준 수소 전극과 $Zn$ 전극을 연결시 표준 산화 전위는 $Zn$가 높으나 언제나 $2H^+ + 2e^- = H_2(g)$ 반응이 일어나고

$Zn = Zn^{2+} + 2e^-$ 반응이 관찰된다.

$\varepsilon^\circ_{cell} = \varepsilon^\circ_{Zn} - \varepsilon^\circ_{H_2}(=0) = 0.76\,V$ $Zn = Zn^{2+} + 2e^-$

⑤ ④과 같은 식으로 표준 수소 전극과 $Cu$ 연결 시

$Cu^{++} + 2e^- = Cu$가 관찰되므로 표준 산화 전위는 표준 수소 전극이 더 높다.

$\varepsilon^\circ_{cell} = \varepsilon^\circ_{H_2}(=0) - \varepsilon^\circ_{cu} = -0.34\,V$

어느 경우든 표준 수소 전극과 연결 시 읽히는 전위의 실제 값은 +인 점을 염두에 두어야 한다.

이제 $Zn-Cu$ $cell$의 총괄전지 반응에 대한 $\varepsilon^\circ_{cell}$을 표준 산화전지의 개념을 써서 계산해 보면 수소 전극보다 산화가 잘되는 $Zn$의 경우

$\varepsilon^{\circ}_{zn} = \varepsilon^{\circ}_{zn} - \varepsilon^{\circ}_{H_2}(=0) = 0.76\,V$
$\varepsilon^{\circ}_{cu} = \varepsilon^{\circ}_{H_2} - \varepsilon^{\circ}_{cu} = -0.34\,V$

약속에 따라 이렇게 되나 $Cu = Cu^{2+} + ze \qquad -0.34\,V$
$Zn = Zn^{2+} + ze \qquad 0.76\,V$

Daniell 전지의 구성 시 관찰되는 총괄전지 반응은 $Cu^{++}$가 전착되고 $Zn$가 용해되는 것이므로

$Zn + Cu^{2+} = Cu + Zn^{2+} \qquad \varepsilon^{\circ}_{cell} = 1.1\,V$가 되어 (표준 환원 전위의 원리를 응용한) 앞의 경우와 같아진다.

2. Cell Diagram의 설명

Daniell 전지를 간략한 기호로 표시하고자 한다.

① 수직 실선은 phase boundary를 나타낸다.
② 수직 점선 or 2중 실선은 두 용액 상이 서로 접촉하는 지역을 나타낸다.
③ 전자를 잘 잃는 전극을 왼쪽에, 더 noble한 전극을 오른쪽에 기술한다.
④ 이렇게 기술된 cell e.m.f.의 계산과 그 의미는 추후에 설명한다.

$Zn(s)\,|\,Zn^{2+}(aq), m_1 \,\|\, Cu^{2+}(aq), m_2\,|\,Cu(s)$
$Zn \rightarrow Zn^{2+}(aq), m_1 + 2e^- - ⓐ$
$+\text{ㄴ}\; Cu^{2+}(aq, m_2) + 2e^- \rightarrow Cu - ⓑ$
$Zn + Cu^{2}(aq, m_2) = Cu + Zn^{2+}(aq, m_1)$
ㄴ ⓒ

ⓒ 반응에 대한 $\triangle G^{\circ}$ 값과 $\varepsilon^{\circ}$ 값을 구하는 것이 필요하다.

결론은

case ( i ) $Zn^{2+}(aq, m_1) + 2e^- = Zn \qquad \varepsilon^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = -0.763\,V$
$-\text{ㄴ}\; Cu^{2+}(aq, m_2) + 2e^- = Cu \qquad \varepsilon^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} = 0.34\,V$
$Zn^{2+}(aq, m_1) + Cu = Zn + Cu^{2+}(aq, m_2)$
$\varepsilon^{\circ}_{cell} = \varepsilon^{\circ}_{Zn} - \varepsilon^{\circ}_{Cu}$
$\triangle G^{\circ}_{cell} = -nF\varepsilon^{\circ}_{cell} = -2 \times F \times (-1.1) = -1.1\,V$
$> 0$(비자발적)

case ( ii ) $Cu^{2+}(aq, m_2) + 2e^- = Cu$

$-\llcorner Zn^{2+}(aq, m_1) + 2e^- = Zn$

$Zn + Cu^{2+}(aq, m_2) = Cu + Zn^{2+}(aq, m_1)$

$\varepsilon_{cell}^{\circ} = \varepsilon_{Cu}^{\circ} - \varepsilon_{Zn}^{\circ} = 1.1\,V$

$\triangle G_{cell}^{\circ} = -nF\varepsilon_{cell}^{\circ} = -2 \times F \times \varepsilon_{cell}^{\circ} =$

$-Z \times F \times 1.1 < 0$

∴ case ( ii )에 기술된 반응이 자발적으로 일어난다.

## 3. Potential/pH (Pourbaix) Diagrams

○ Uses and Limitations

-. 수용액 전해질에서의 금속의 부식에 있어서 용액의 산화성 (부식성)과 여러 상들에 대한 산성 및 알칼리성 (pH) 조건을 보여주는 일종의 지도라고 할 수 있다.

-. Diagram상의 boundary는 여러 가지 의미가 있는데 Nernst equation에 의해서 주어진다.

-. Pourbaix diagram의 응용 범위는 넓은데 부식공학, 습식 야금 제조학, 습식 반도체 공정, 연료 전지, 전지, 도금, 제련 등의 기초가 되어 여러 분야에 걸쳐서 쓰인다.

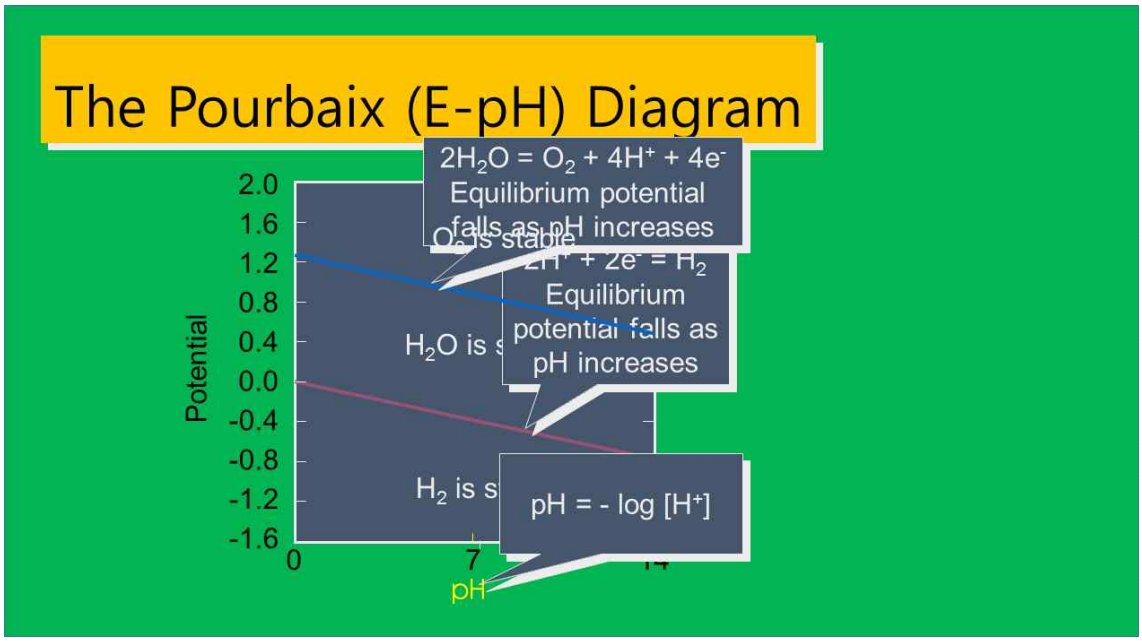
-. Pourbaix 도표를 써서 전기 화학 반응과 반응 생성물을 보여주려면 일어날 수 있는 모든 chemical and electrochemical reactions가 포함 되어야 한다.

-. Pourbaix 도표는 해당 부식 반응이 일어날 수 있는지 가능성을 알려줄 수는 있지만 부식 속도는 알려주지 않는다. 다만 정성적으로 양극 반응과 음극 반응 전위 사이의 차가 크면 부식 반응이 일어날 수 있는 경향성이 크고 반대의 경우 작다는 것을 알려 주지만 이러한 "경향성"을 부식 속도의 어떤 눈대중 식 (rule of thumb)의 척도로 여길 수 있다.

(1) Water and Dissolved Oxygen

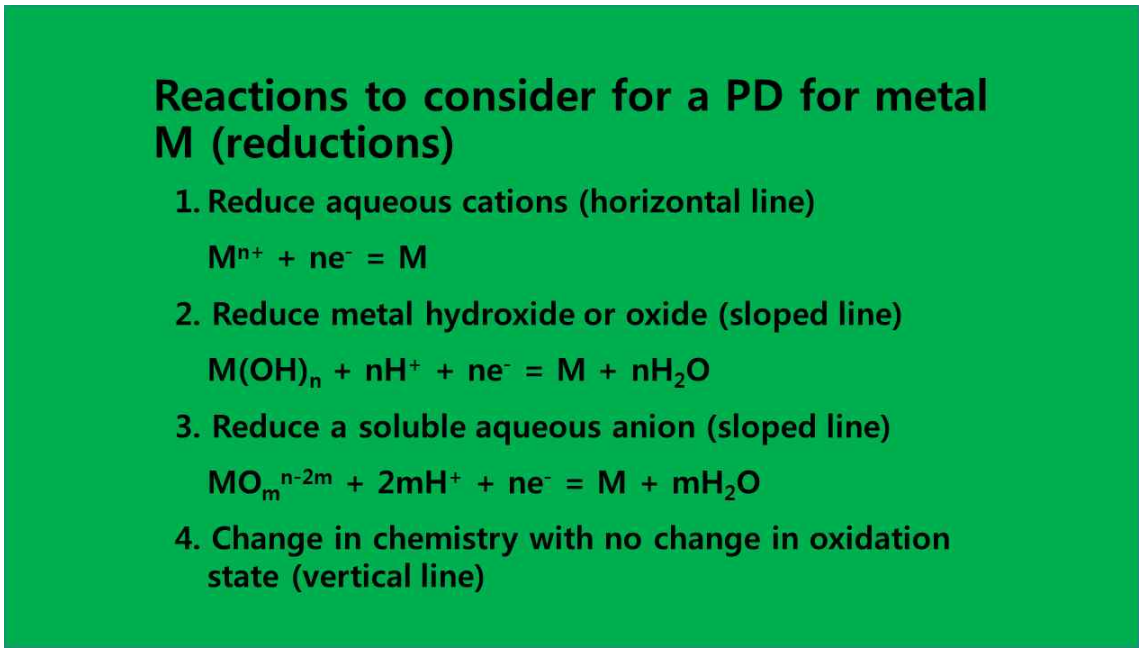
-. 수소 기체와 산성 용액 사이의 평형을 고려 함. $2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$ 보다 전위가 더 높아지는 경우 물이 불안정해지고 $O_2$로 산화된다. 이 potential 이하에서는 용존 산소가 물로 환원된다. Pourbaix 도표와 관련하여 중요한 의미는 어느

전위에서 금속이 부식되느냐에 따라서 부식 반응에 의해서 수소가 발생하거나 용존 산소가 환원되는 cathode reaction이 달라진다는 것이다.




(2) Construction for Aluminum

-. 알루미늄은 수소, 산소 발생 반응 전위와 산화, 부식 전위 사이의 차가 크지만 (large driving force) 부식 속도가 비교적 낮은데 (kinetically limited) 그 이유는 안정한 산화물 피막이 형성되어 있기 때문이다.



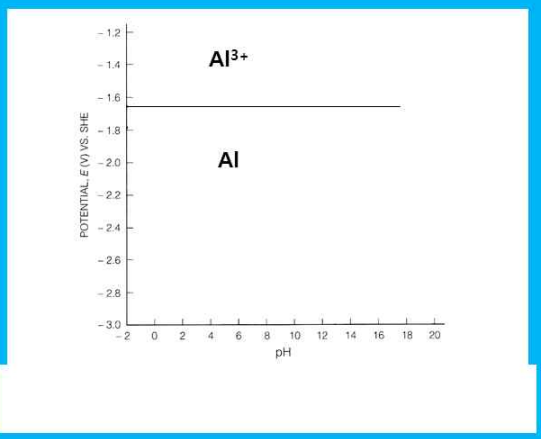
-. Pourbaix 도표상의 boundary는 용해된 화학종의 임의로 정의된 (이온의) 농도에 따라 좌우된다.

-. 금속 M의 수용액에서의 반응은 p. 6의 밑에 나타나 있는 세 가지가 있는데

이러한 세 반응을 써서 Al과 Fe의 Pourbaix 도표를 작성하는데 사용된다.

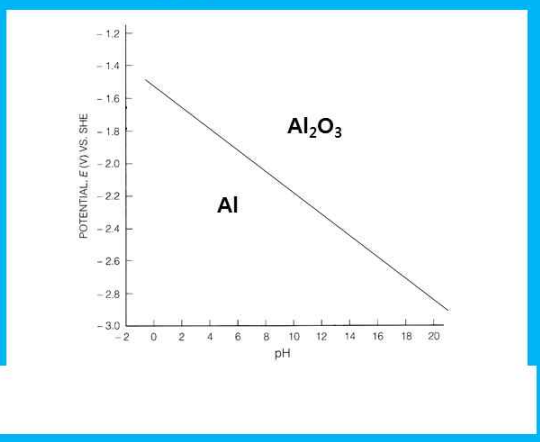
$$Al^{3+} + 3e^- = Al$$

$$E^\circ_{Al^{3+}/Al} = -1.662\ V\ (SHE)$$




$$Al_2O_3 + 6H^+ + 6e^- = 2Al + 3H_2O$$

$$E^\circ_{Al_2O_3/Al} = -1.55\ V\ (SHE)$$




※ p. 8에 예시된 Fig. 2.7에서 점선의 의미는 무엇인가 ? ⇒

$Al^{3+}$ 영역의 점선으로 표시된 전위-pH구간에서는 해당 반응의 물리적 의미가 없음을 나타내고 있음.

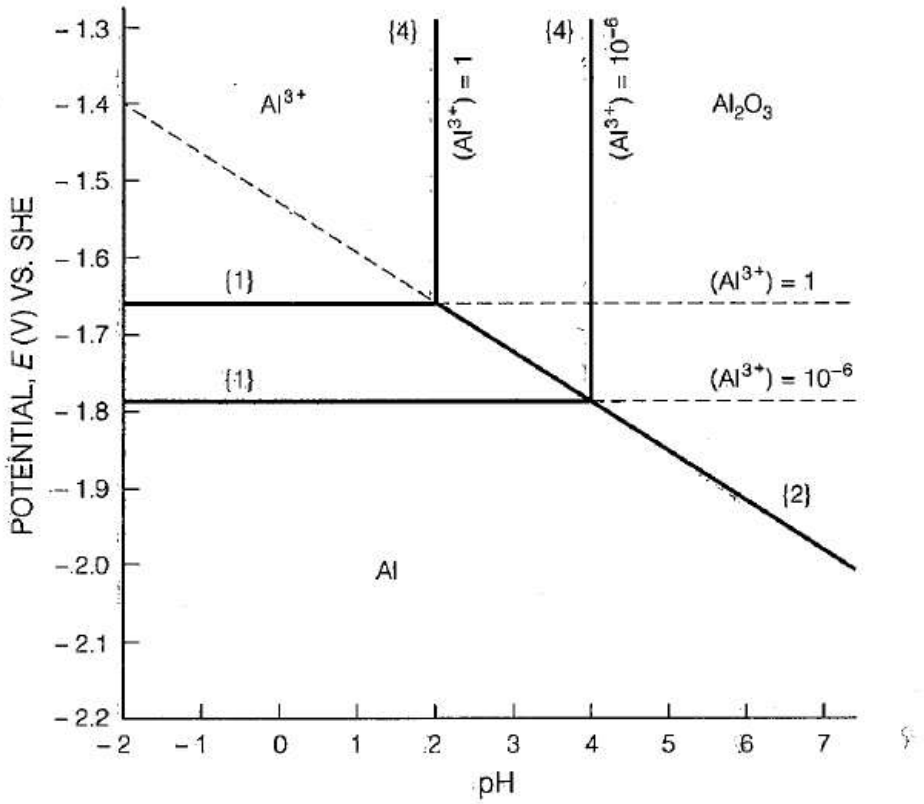



**FIGURE 2.7** Potential/pH diagram showing equilibrium for the reaction $Al + 3H_2O = Al_2O_3 + 6H^+ + 6e^-$, {2}, superimposed on Figure 2.6.

Al의 Pourbaix 도표에서 수직선은 potential에 무관한데 이는 반응전과 반응 후의 전자수가 같은 경우에 발생 함. 이러한 수직선의 pH value를 구하는데 용해도 적 data를 알면 직접 구하는 것도 가능하다.

-. Al의 Pourbaix 도표 작성법은 8주차에 ppt. 보충자료를 이용하여 부연 설명 함.