

금속 소재의 환경노출거동: 9주차

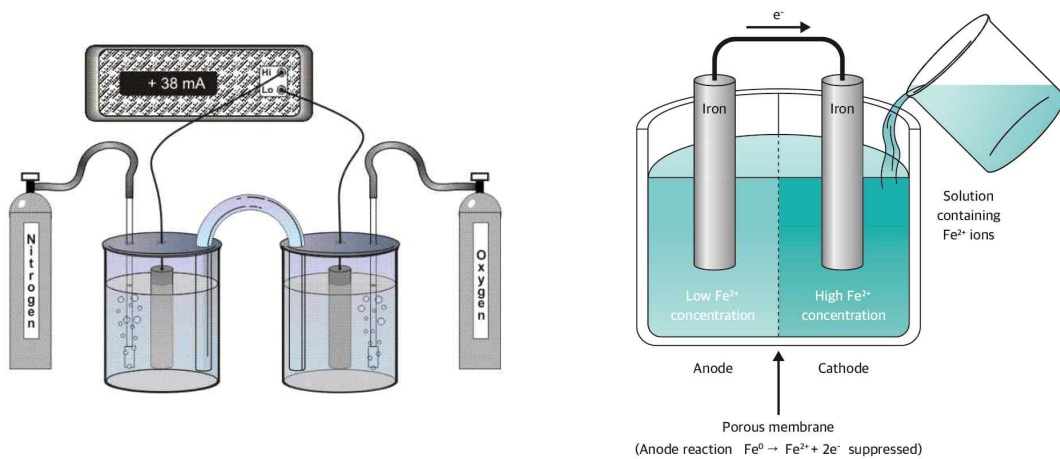
Degradation Behavior of Metals and Alloys after Exposure to Elements: 9th Lecture

날짜: 2020년 10월 30일

■ 강의 내용

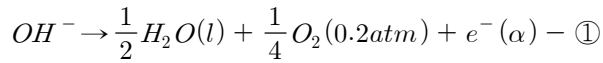
1. Nernst-Wagner method를 응용하여 전기 화학 전지의 캐소드를 결정하는 방법 ⇒ 다음의 그림들을 참조할 것.

- 보다 직관적으로 금속의 부식을 이해 할 목적으로 습한 분위기에 놓여 있는 철의 부식 거동을 밑의 그림을 참조하여 예측하고 이를 지중에 매설된 철 pipe의 부식 거동 예측에도 유사하게 적용한다.
- Nernst-Wagner 법의 다양한 응용 예를 숙지한다.

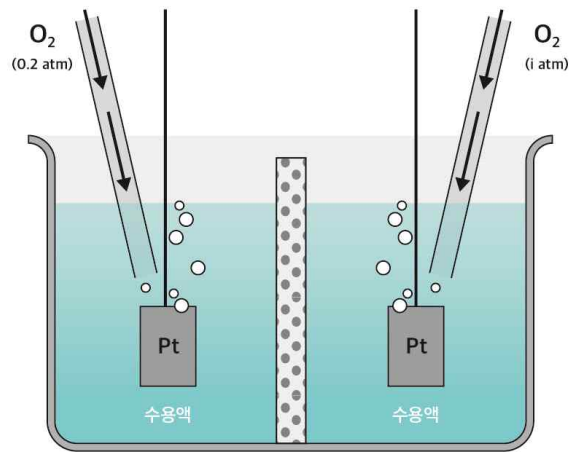
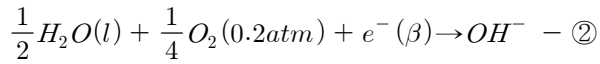


cf. p. 2 위의 그림과 같은 산소 농도차 전지의 경우 어느 쪽에서 금속(Fe)의 부식이 일어날까?

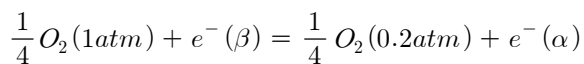
- 그림에서 0.2기압의 산소가 공급되는 백금 전극 표면에서 물이 산화된다고 가정 함



그리고 오른쪽 백금전극에서 물이 환원된다고 가정



① + ② 하면 양변에서 OH^- 와 $\frac{1}{2}H_2O$ 가 소거

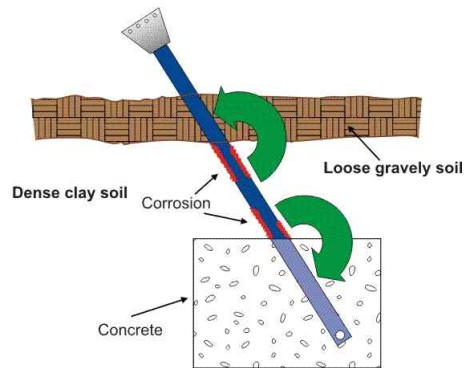
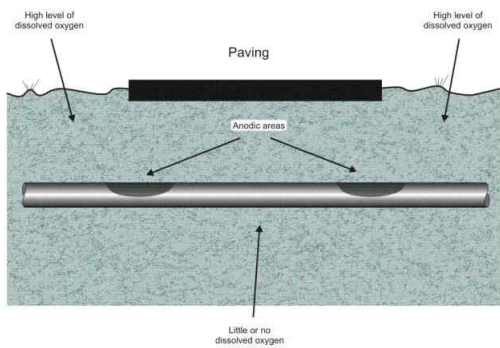


$$-F(\Phi^\beta - \Phi^\alpha) = \frac{1}{4}RT \ln \frac{0.2}{1} = \frac{1}{4}RT \ln 0.2$$

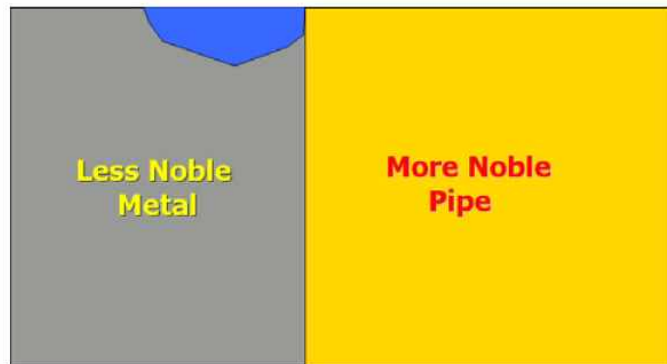
$$\Phi^\beta - \Phi^\alpha = -\frac{RT}{4F} \ln 0.2 > 0 (\because -부호)$$

→ 금속의 부식과 관련된 아주 중요한 결론으로 땅에 쇠파이프를 묻으면 산소의 농도가 희박한 흠속에 묻힌 부분이 밖에 노출된 부분보다 anodic → 부식된다. p. 1의 그림에서 보면 질소가 공급되는 철 전극에서, Fe^{2+} 이온 농도가 낮은 용액에 담겨있는 철 전극에서 산화 반응이 일어난다. → p. 3 맨 위의 그림도 참조 함.

2. 갈바닉 부식 및 갈바닉 부식에 미치는 실험변수의 영향

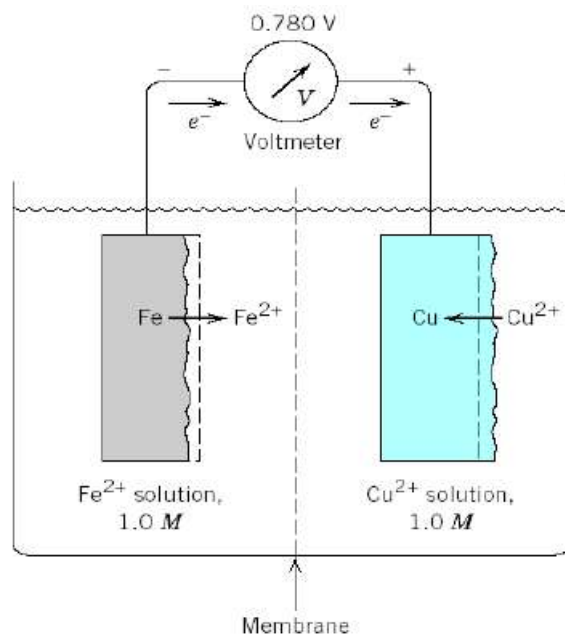


① 갈바닉 부식의 정의: 두 이종 금속이 밑의 그림과 같이 전기화학적으로 짝을 이루고 있음



- 갈바닉 부식을 일으키는 전기화학 전지의 구성 요소:
 anode, cathode,
 conductive path,
 electrolyte

- 일단 전기 화학 전지를 고려 함. → 철 전극과 구리 전극을 각각 자신의 이온 1 M이 들어있는 용액에 담그면 철은 부식되고 구리는 전착 됨.



STANDARD EMF SERIES

• EMF series

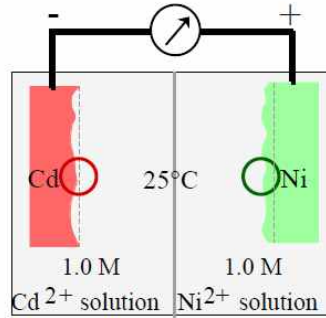
metal	V_{metal}°
Au	+1.420 V
Cu	+0.340
Pb	-0.126
Sn	-0.136
Ni	-0.250
Co	-0.277
Cd	-0.403
Fe	-0.440
Cr	-0.744
Zn	-0.763
Al	-1.662
Mg	-2.262
Na	-2.714
K	-2.924

more cathodic ↑
more anodic ↓

$\Delta V^{\circ} = 0.153V$

Data based on Table 17.1, Callister 6e.

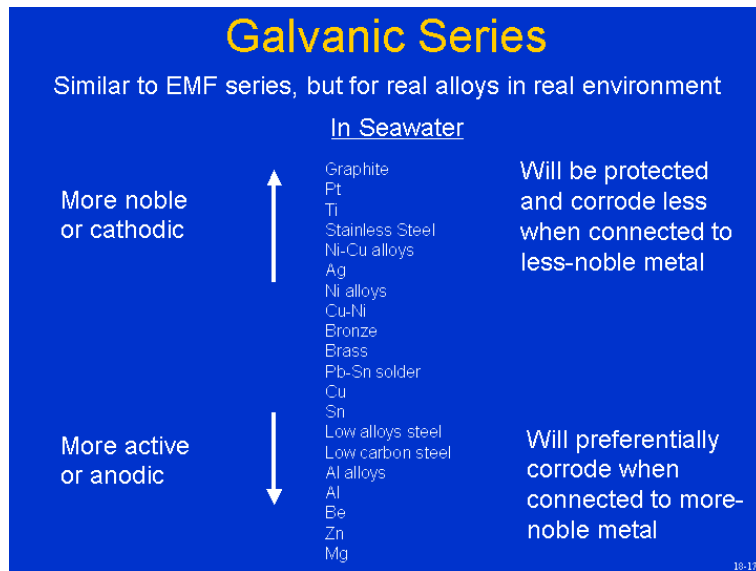
- Metal with smaller V_{metal}° corrodes.
- Ex: Cd-Ni cell



- . 여기서도 Cd는 부식되고 Ni은 전착 됨

- . 이제 실제로 관찰되는 갈바닉 부식의 예와 예방책을 설명 함.

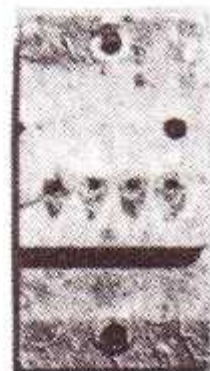
↑ Noble or cathodic	
	Platinum
	Gold
	Graphite
	Titanium
	Silver
	Chlorimet 3 (62 Ni, 18 Cr, 18 Mo)
	Hastelloy C (62 Ni, 17 Cr, 15 Mo)
	18-8 Mo stainless steel (passive)
	18-8 stainless steel (passive)
	Chromium stainless steel 11-30% Cr (passive)
	Inconel (passive) (80 Ni, 13 Cr, 7 Fe)
	Nickel (passive)
	Silver solder
	Monel (70 Ni, 30 Cu)
	Cupronickels (60-90 Cu, 40-10 Ni)
	Bronzes (Cu-Sn)
	Copper
	Brasses (Cu-Zn)
	Chlorimet 2 (66 Ni, 32 Mo, 1 Fe)
	Hastelloy B (60 Ni, 30 Mo, 6 Fe, 1 Mn)
	Inconel (active)
	Nickel (active)
	Tin
	Lead
	Lead-tin solders
	18-8 Mo stainless steel (active)
	18-8 stainless steel (active)
	Ni-Resist (high Ni cast iron)
	Chromium stainless steel, 13% Cr (active)
	Cast iron
	Steel or iron
	2024 aluminum (4.5 Cu, 1.5 Mg, 0.6 Mn)
	Cadmium
	Commercially pure aluminum (1100)
	Zinc
	Magnesium and magnesium alloys
↓ Active or anodic	



㉠ 구리/steel 접합



Copper rivets
in steel plate
Large anode
Small cathode



Steel rivets
in copper plate
Large cathode
Small anode

- 원편의 경우 small cathode, large anode; 전반적으로 부식되었으나 접합은 단단히 유지 됨

- 오른편의 경우 large cathode, small anode로 전체적으로 구조물의 부식은 거의 없지만 접합부가 부식되어 구조물이 분해 됨.

cf. 갈바닉 접촉을 이루는 두 이종 금속 중 하나를 페인트로 도포하려면 cathodic metal (noble one)을 도포해야 함. Why?

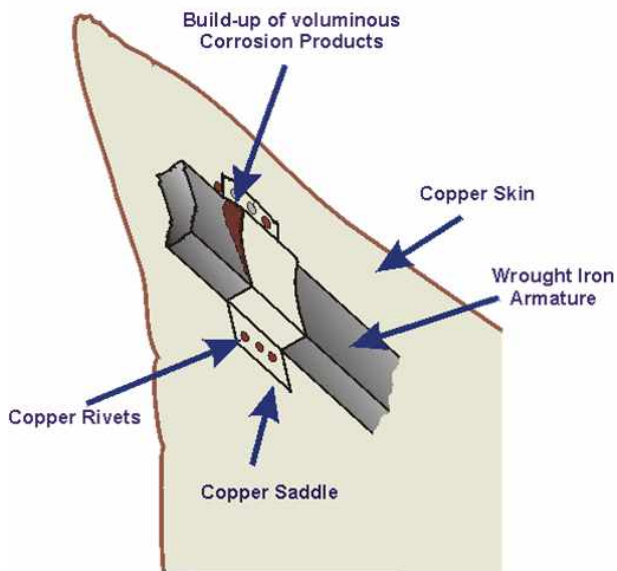
reason = all paints/coating etc. are permeable to some degree and often contain inhomogeneities (cracks, scratches etc.)

If the anodic metal is coated – breaking of the coating results in small anodes forming cf. the large metal cathodes

∴ corrosion = very rapid and severe

㉞ 자유의 여신상의 갈바닉 부식 손상 보수 (1986)

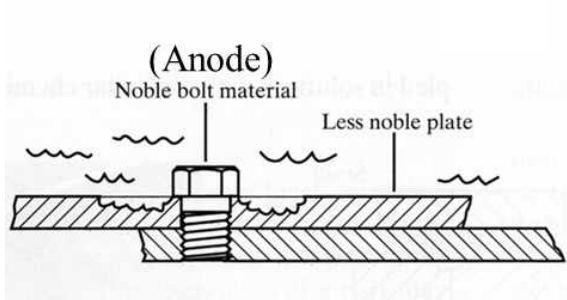
Restoration of the Statue of Liberty in 1986, due to galvanic corrosion damage



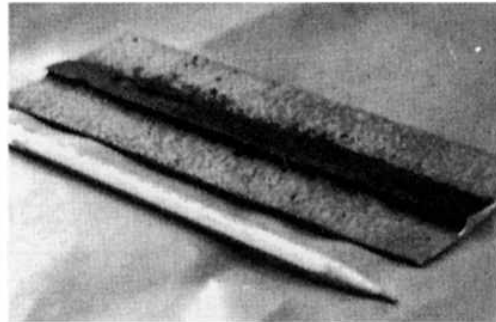
㉟ Galvanic Series: 해수에 갈바닉 쌍이 담겨있고 두 금속이 전기적으로 접촉 시 어느 금속이 우선적으로 부식되고 어느 금속이 보호되는지 갈바닉 배열순서 (Galvanic Series, p. 4의 우편, p. 5의 위에 수록)로 부식 거동을 예측 가능 함.

④ Graphical examples of galvanic corrosion

Galvanic Corrosion

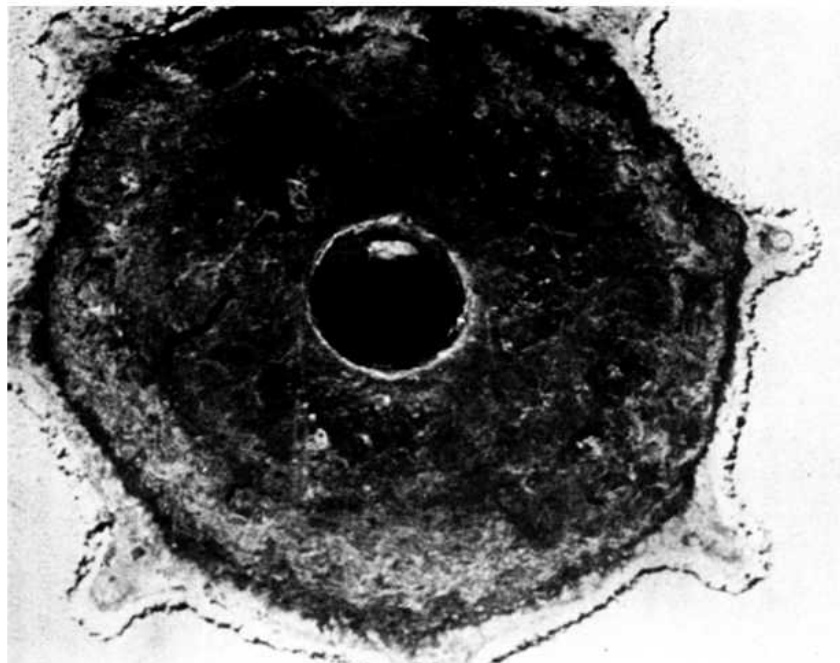


Dissimilar Metal
Bolted connection



Silver Brazed Copper Joint

Galvanic corrosion of Magnesium insert in Iron shell



㉔ 갈바닉 부식의 예방책과 실제 응용 예

Prevention Techniques

- selecting metals of similar electrode potentials to minimise the driving force of the process
- protection against moisture condensation to eliminate the chance of forming an electrolyte
- insulation between dissimilar metals to avoid electrical connection
- coating for electrical insulation or isolation of metal from electrolyte
- installing a third metal which is anodic to both metals
- designing for easy replacement of the anode metal or thicker section for longer service life

Beneficial Applications of Galvanic Corrosion

- Cathodic protection, sacrificial anode protection
Galvanised steels: Zn coating is anodic to steel, act as a sacrificial metal
- Cleaning silver
blackened surfaces: silver sulphide
rubbing with an abrasive? bad for silver plates
Ag in Al pan: soda solution:
cathodic reaction reduces silver sulphide to Ag

㉕ 갈바닉 부식에 미치는 실험변수의 영향

e.g. sometimes – cathode/anode combination can reverse

㉖ 환경 요인

(매우 중요함)

e.g. steel and zinc in galvanic combination

- zinc will corrode and steel remains inert
(basis of sacrificial anodes)

BUT/

if temperature is greater than 83°C
or if nitrates/carbonates are present in water:
- steel will corrode and the zinc passivates

Atmospheric galvanic corrosion? Depends on moisture content

e.g. 2 cars- 1 parked in Canberra
1 parked in coastal Sydney

Coastal car corrodes much faster a) more humid
b) salt in the air

If the atmosphere is completely dry – galvanic corrosion doesn't occur

② 접합으로부터의 거리

Effect of distance

corrosion effects are greatest nearest 'junction'
– where 2 metals meet

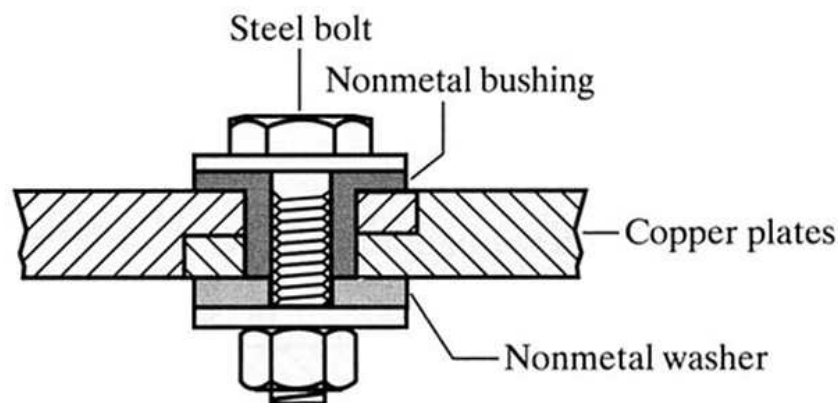
breadth of corrosion – increases with increasing solution conductivity
could also be a sharp groove at the intersection....

why?

because of corrosion rates and mass removal
i.e. current density effects

③ 예방책: 두 이종금속을 전기적으로 절연시킴

Corrosion Prevention - Dissimilar Metal Joint



Galvanic insulation of a bolt

④ Area Effect의 정량적 계산

–. Cu–Zn corrosion couple: p. 736 of “The Science and Engineering of Materials” by Donald R. Askeland, Third Ed.