

# Chapter 16. Corrosion & Degradation (부식 및 열화)

Metals ~ Corrosion (부식)

Polymers ~ Degradation (열화)

Ceramics ~ 부식 or 열화에 강함

## Corrosion of Metals (금속의 부식)

the destructive electrochemical attack of a material  
보통 표면에서부터 발생

**Cost:** about 5% of the Gross National Product (GNP)

**예:** 자동차 body panel, radiator & exhaust components  
부품이 녹스는 현상

**유용한 점:** 에칭 공정, 건전지 등

## Electrochemistry in Corrosion (부식에서의 전기화학)

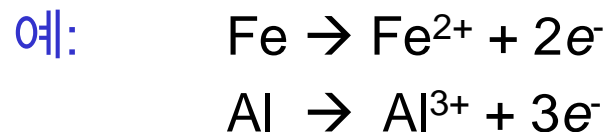
금속재료의 부식 ~ 한 원소에서 다른 원소로 전자가 이동하는  
화학반응에 의해 일어남

→ 전기화학적 반응

Oxidation reaction (산화반응) for metal M:



$n$  개의 가전자를 소유하는 M은  $n$ 개의 가전자를 잃어버리고  
 $n+$  양전하를 띤 이온으로 됨



Anode (양극): oxidation (산화)가 일어나는 지역  
→ 산화를 anodic reaction (양극 반응)이라고 함

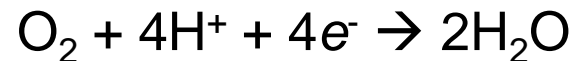
Cathode (음극): reduction (환원)이 일어나는 지역  
→ 환원을 cathodic reaction (음극 반응)이라고 함

Reduction (환원) reaction:

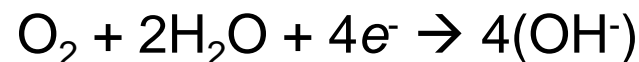
Reduction of H<sup>+</sup> ions in acid solution:



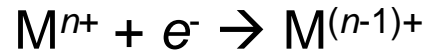
Reduction in acid solution containing O<sub>2</sub>:



Reduction in neutral or basic solution containing O<sub>2</sub>:



Reduction of a metal ion:



전기화학 반응은 적어도 하나의 산화와 환원 반응으로 구성됨  
산화 반응, 환원 반응 각각을 **반쪽 반응 (half-reaction)**이라 함

전체 반응에서 전자와 이온에 의해 전하의 순수한 축적은 없음  
산화에 의해 생성되는 모든 전자는 환원에 의해 소모됨  
(→ Total rate of oxidation = total rate of reduction)

예) Zn metal immersed in an acid solution containing  $H^{+}$  ions  
(→ Fig. 16.1)

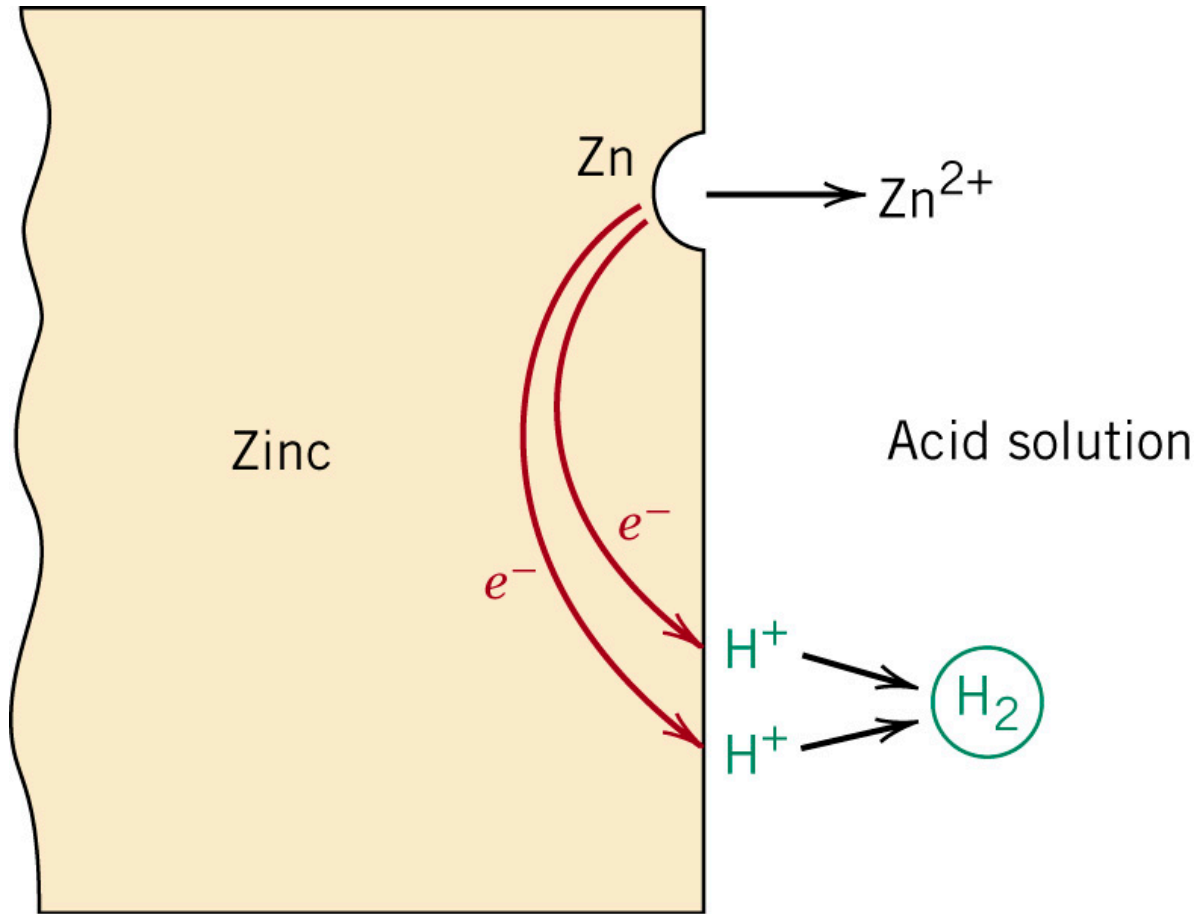


Fig. 16.1 산 용액 내에서 아연의 부식에 관한 전기화학반응.

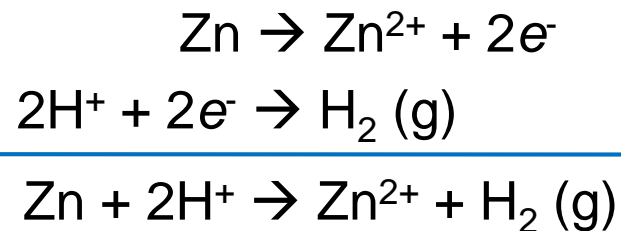
아연 표면에서의 산화반응:



인접한 지역에 있는  $\text{H}^{+}$  이온의 환원반응:

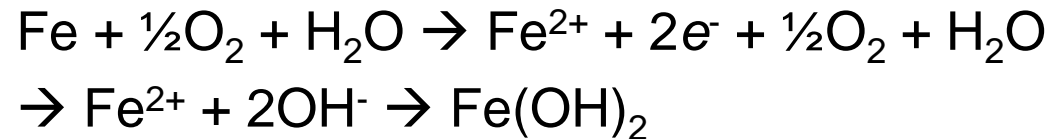


→ 전체 전기화학 반응:

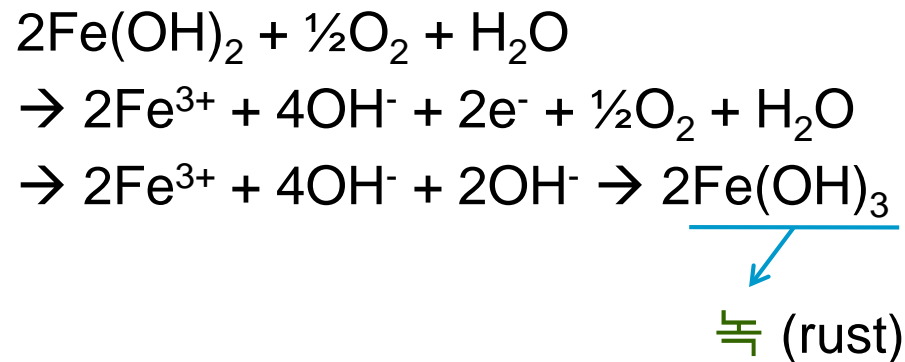


예) Oxidation or rusting of iron in water containing O<sub>2</sub>

First step:



Second step:



## Electrode Potentials (전극 전위)

~ 금속 종류에 따라 산화력의 정도가 다름 → 전위가 다름

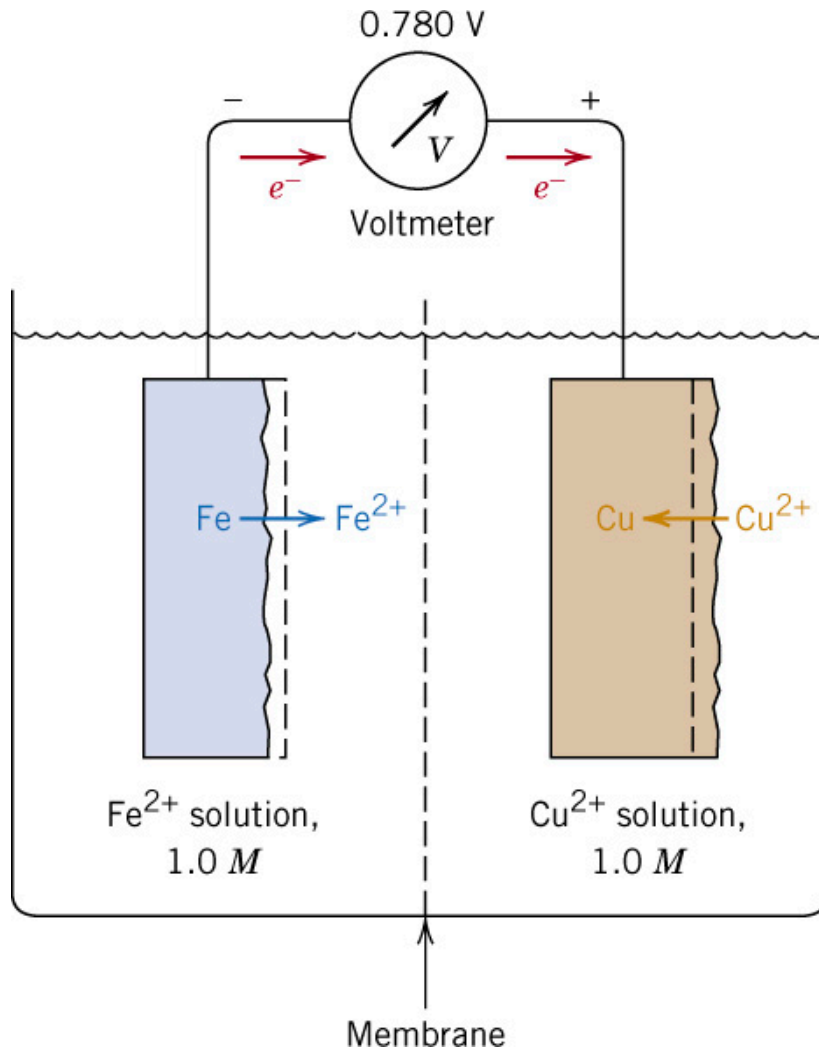


Fig. 16.2 각 이온 1M 용액  
속에서 Fe와 Cu 전극으로  
구성된 electrochemical  
cell (전기화학전지).



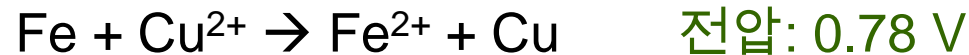
철의 산화반응:



구리의 환원반응:



→ 전체 반응 (net reaction, 알짜반응):



(철의 산화에서 생성된 전자는 구리로 이동)

→ Galvanic couple (직류전지 결합)

철(Fe)과 아연(Zn)으로 구성된 전지의 경우:

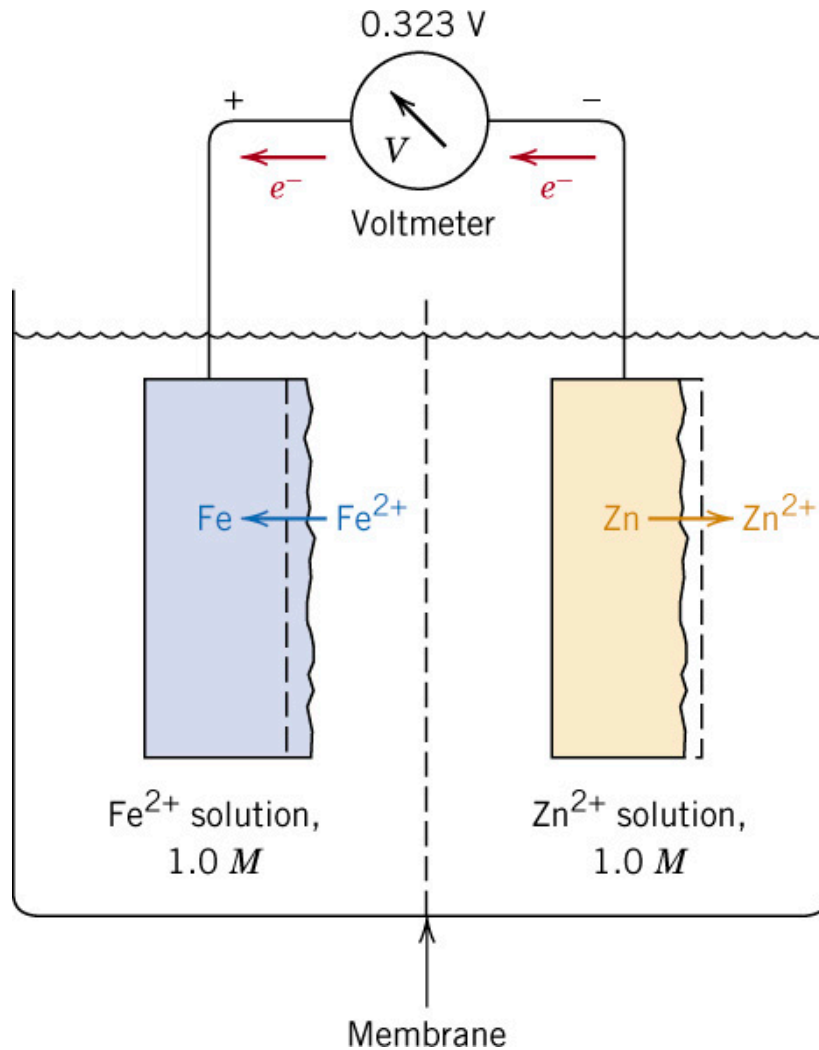
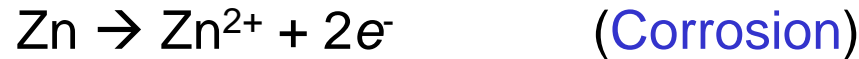


Fig. 16.3 각 이온 1M 용액 속에 Fe와 Zn 전극으로 구성된 전기화학전지 .

철의 환원반응:



아연의 산화반응:



→ 알짜반응:



즉, 산화와 환원은 상대적이며, 전압의 크기는 금속원소의 전기화학적 산화-환원반응의 경향에 따라 결정됨

표준반쪽전지(standard half-cell): 25 °C에서 이온 농도 1M 용액 속에 있는 순수 금속 전극으로 된 반쪽 전지

## Standard Electromotive Force (emf) Series (표준 기전력 계열)

emf ~ 단위 전하당 해 줄 수 있는 일의 양

(예) 기전력이 1.5 V인 전지는 이를 통과하는 1 C의 전하에  
1.5 J의 일을 해 줌

기전력의 단위: V (볼트) = J/C

전지 전압은 상대적 전위차만 나타내므로 기준을 정할 필요가 있음  
→ 기준 전지를 **standard hydrogen electrode**으로 선정

**Standard hydrogen electrode** (표준 수소 전극)

~ 25 °C에서 1 atm의 H<sub>2</sub> 기체가 포화되어 공급되는

H<sup>+</sup> ion 1 M 용액 속에 설치된 불활성 Pt 전극으로 구성

→ 이 전극을 기준으로 H<sub>2</sub>가 산화되거나 H<sup>+</sup>가 환원됨

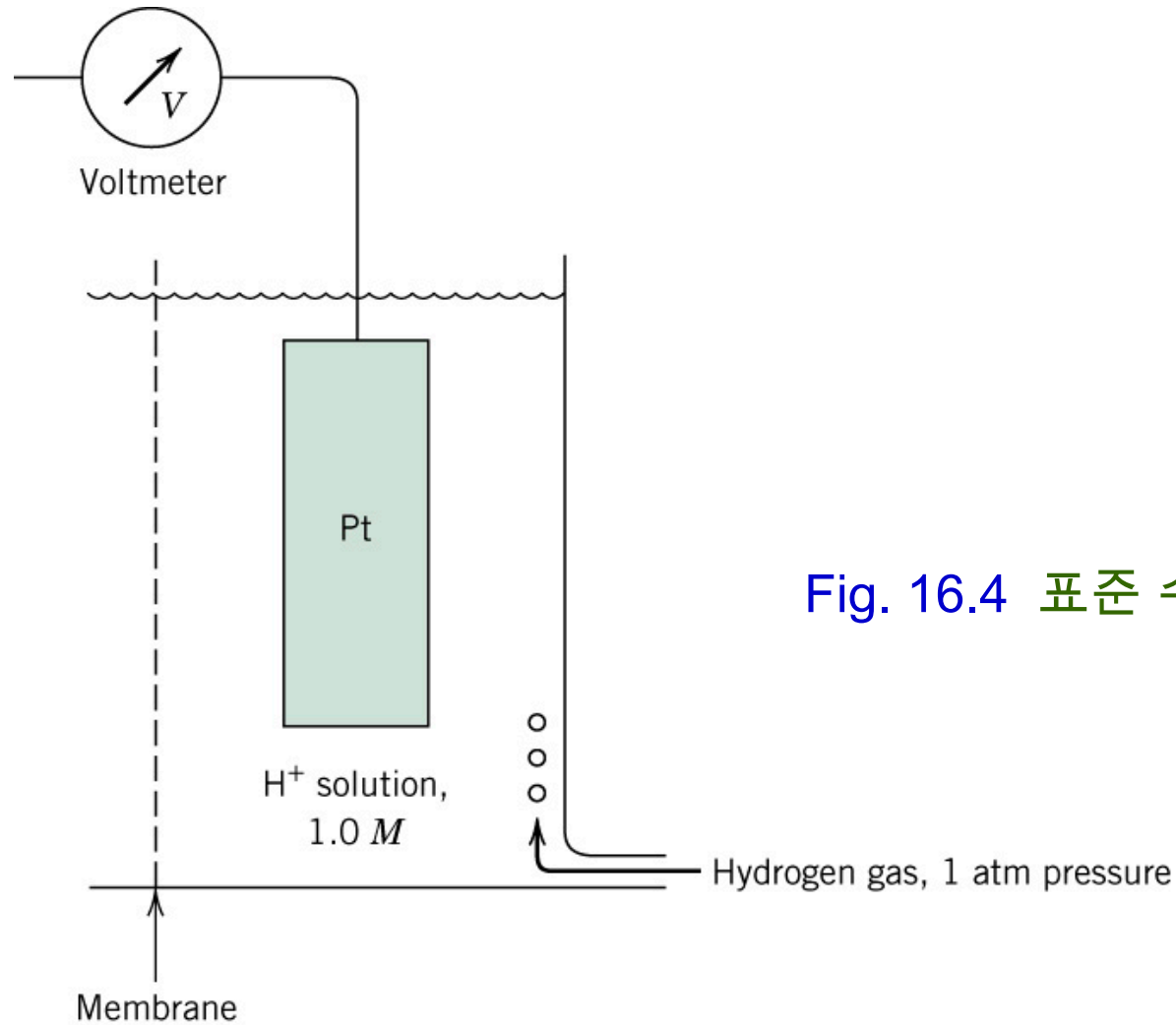


Fig. 16.4 표준 수소 반쪽 전지.

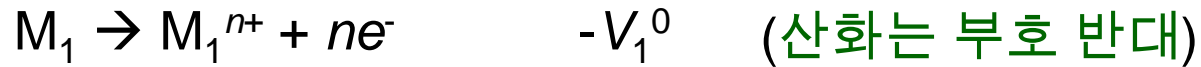
**Table 16.1** The Standard emf Series (환원 반응의 형태로 표현된 반쪽 반응)

	<i>Electrode Reaction</i>	<i>Standard Electrode Potential, <math>V^0</math> (V)</i>
	$\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Au}$	+1.420
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229
	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pt}$	~+1.2
	$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$	+0.800
	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.771
	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4(\text{OH}^-)$	+0.401
	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.340
	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	0.000
	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$	-0.126
	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}$	-0.136
	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.250
	$\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Co}$	-0.277
	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}$	-0.403
	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.440
	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.744
	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.763
	$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$	-1.662
	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.363
	$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$	-2.714
	$\text{K}^+ + e^- \rightarrow \text{K}$	-2.924

↑  
Increasingly inert  
(cathodic)  
환원력 증가

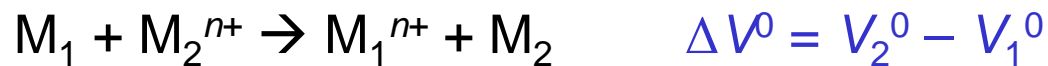
산화력 증가  
Increasingly active  
(anodic)  
↓

Oxidation of metal  $M_1$  & Reduction of metal  $M_2$ :



$V^0$ : standard potential (표준 전위) ← Table 16.1

→ 전체반응 (알짜반응):



본 반응이 자발적으로 일어나기 위해서는  $\Delta V^0 > 0$

Table 16.1의 아래 금속은 산화되고 위 금속은 환원됨

## Influence of Concentration & Temperature on Cell Potential

(농도 및 온도가 전지 전위에 미치는 영향)

표준 기전력은 25 °C, 1 M 용액에서 설정된 전위

Nernst equation:

~ 온도와 농도를 고려한 전지 전위에 대한 방정식

$$\Delta V = (V_2^0 - V_1^0) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]}$$

$F$  : Faraday constant (96,500 C/mol)

온도가 25 °C인 경우  $\rightarrow \Delta V = (V_2^0 - V_1^0) - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]}$



Ex. 16.1) 전기화학전지의 반쪽은  $\text{Ni}^{2+}$  이온 용액 속의 Ni 전극,  
다른 반쪽은  $\text{Cd}^{2+}$  이온 용액 속의 Cd 전극으로 이루어짐

(a) Standard cell (표준 전지)인 경우 전체 반응과 전압 ?

→ Ni에 비해 Cd의 기전력이 낮기 때문에 Cd는 산화됨



(Table 16.1의 기전력 값으로부터)

$$\Delta V = V_{\text{Ni}}^0 - V_{\text{Cd}}^0 = -0.250 \text{ V} - (-0.403 \text{ V}) = +0.153 \text{ V}$$

(b)  $\text{Ni}^{2+}$  이온 농도가  $10^{-3}$  M이고  $\text{Cd}^{2+}$  이온 농도가 0.5 M인 경우  
25 °C에서의 전지 전위는 ?

→ 용액 속의 이온 농도가 1 M이 아닌 경우는 Nernst 식을 이용  
또한 계산에서 얻어진  $\Delta V$ 의 부호로 산화와 환원 여부 결정

우선, Ni은 산화되고 Cd는 환원된다고 가정해 보면



즉, 
$$\Delta V = (V_2^0 - V_1^0) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]}$$

을 이용해 계산하면,  $\Delta V = -0.073$  V

부호가 음수이므로 전지 반응은  $\text{Ni}^{2+} + \text{Cd} \rightarrow \text{Ni} + \text{Cd}^{2+}$

즉, Cd는 산화되고 Ni는 환원되며  $\Delta V = 0.073$  V

**Table 16.2 The Galvanic Series**

Ranking of the reactivity of  
metals/alloys in seawater  
(바닷물에서의 전지 서열)

↑  
Increasingly inert (cathodic)

↓  
Increasingly active (anodic)

Platinum
Gold
Graphite
Titanium
Silver
[ 316 Stainless steel (passive)
[ 304 Stainless steel (passive)
[ Inconel (80Ni-13Cr-7Fe) (passive)
[ Nickel (passive)
[ Monel (70Ni-30Cu)
[ Copper-nickel alloys
[ Bronzes (Cu-Sn alloys)
[ Copper
[ Brasses (Cu-Zn alloys)
[ Inconel (active)
[ Nickel (active)
Tin
Lead
[ 316 Stainless steel (active)
[ 304 Stainless steel (active)
[ Cast iron
[ Iron and steel
Aluminum alloys
Cadmium
Commercially pure aluminum
Zinc
Magnesium and magnesium alloys

**Source:** M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd edition. Copyright 1986 by McGraw-Hill Book Company. Reprinted with permission.

## Corrosion Rates (부식률)

### Corrosion penetration rate (CPR, 부식 침투율)

: 부식의 결과로 재료의 두께가 제거되는 속도  
(보통 0.5 mm/yr 이하의 CPR은 허용됨)

$$\text{CPR} = \frac{KW}{\rho At}$$

→ 감소된 무게 (mg)

(mm/yr)

밀도 (g/cm<sup>3</sup>)    면적 (cm<sup>2</sup>)    노출시간 (hr)

$K$ : 상수 (87.6)

## Forms of Corrosion (부식의 형태)

### Metal corrosion의 분류

~ 8 forms of corrosion

Uniform attack (균일 부식)

Galvanic corrosion (전지 부식)

Crevice corrosion (틈새 부식)

Pitting (피팅)

Intergranular corrosion (입계 부식)

Selective leaching (선택적 침출)

Erosion-corrosion (마모 부식)

Stress corrosion (응력 부식)

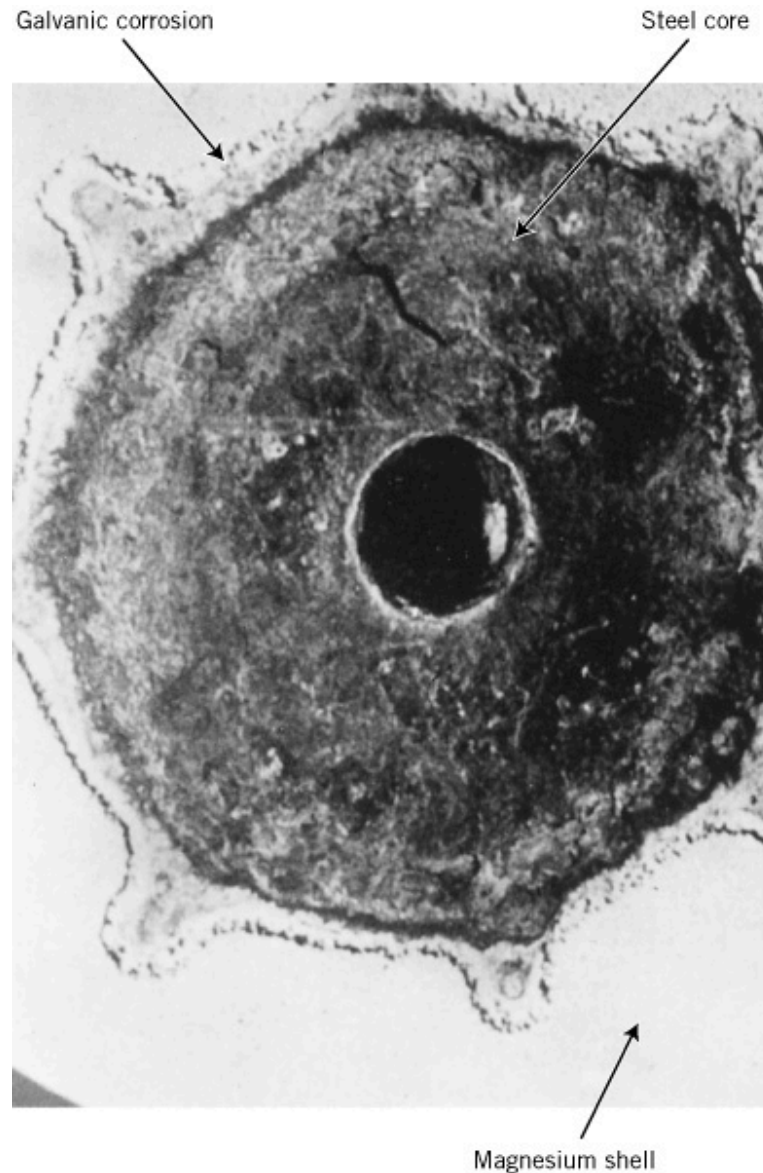


Fig. 16.14 어선 바닥의 오수 펌프 입구 주위의 전지 부식: Steel core 주위에 주조 제작된 Mg shell에서 일어난 부식.

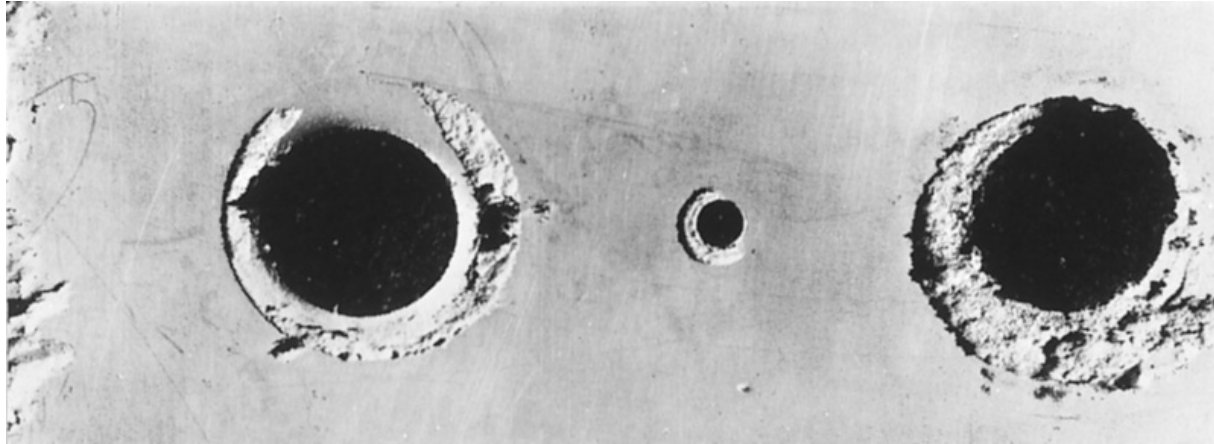


Fig. 16.15 바닷물 속에서 와셔에 덮힌 부분에서 발생한 틈새 부식.

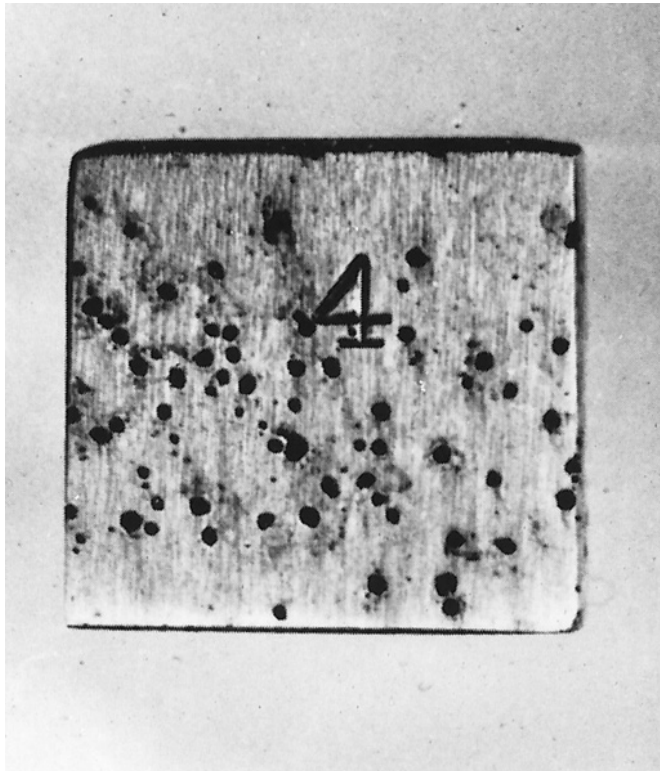


Fig. 16.17 염산 용액에 의해 발생한 강판(steel plate)의 피팅.



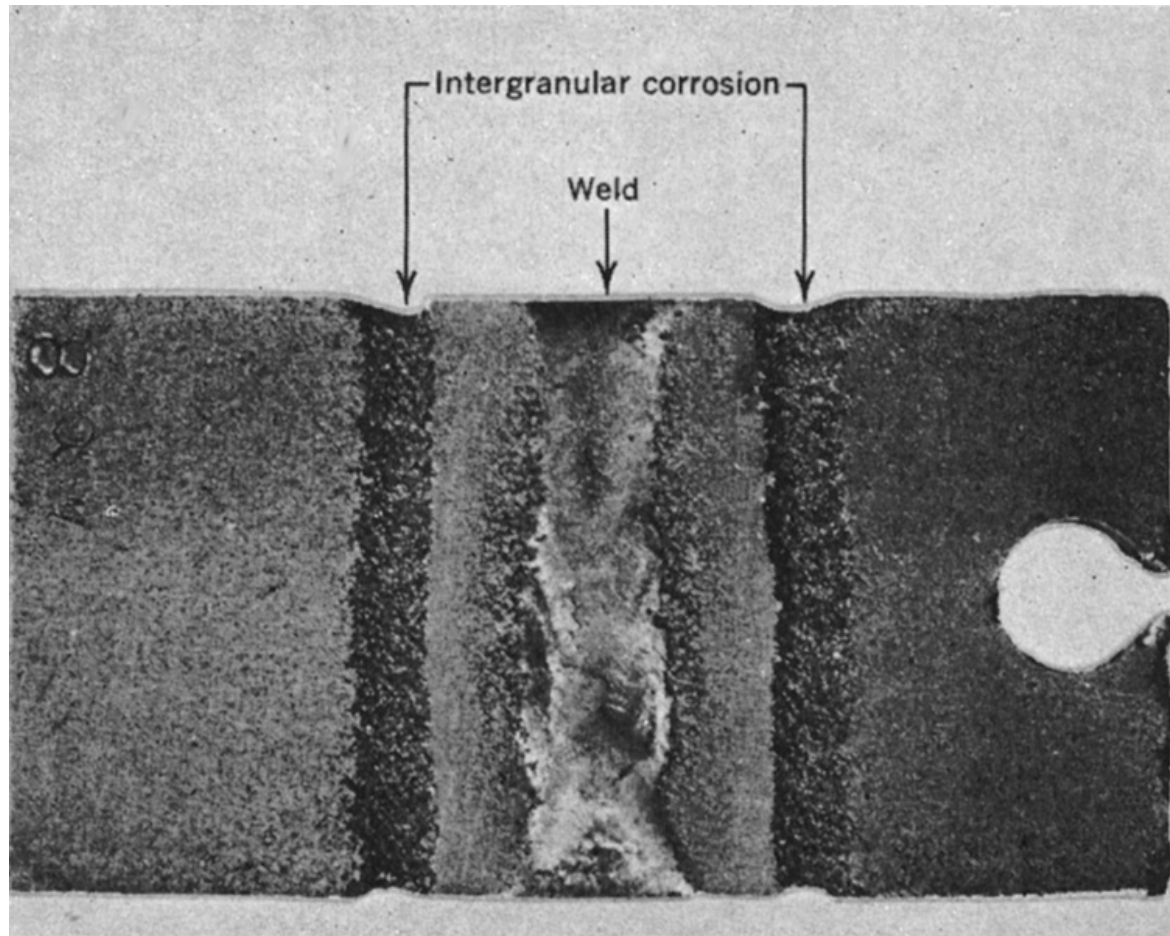


Fig. 16.19 Stainless steel 용접 부위에서 발생한 입계 부식.





Fig. 16.20 수증기 응축관의 연결 부품인 elbow에서 발생한 파손(마모부식).

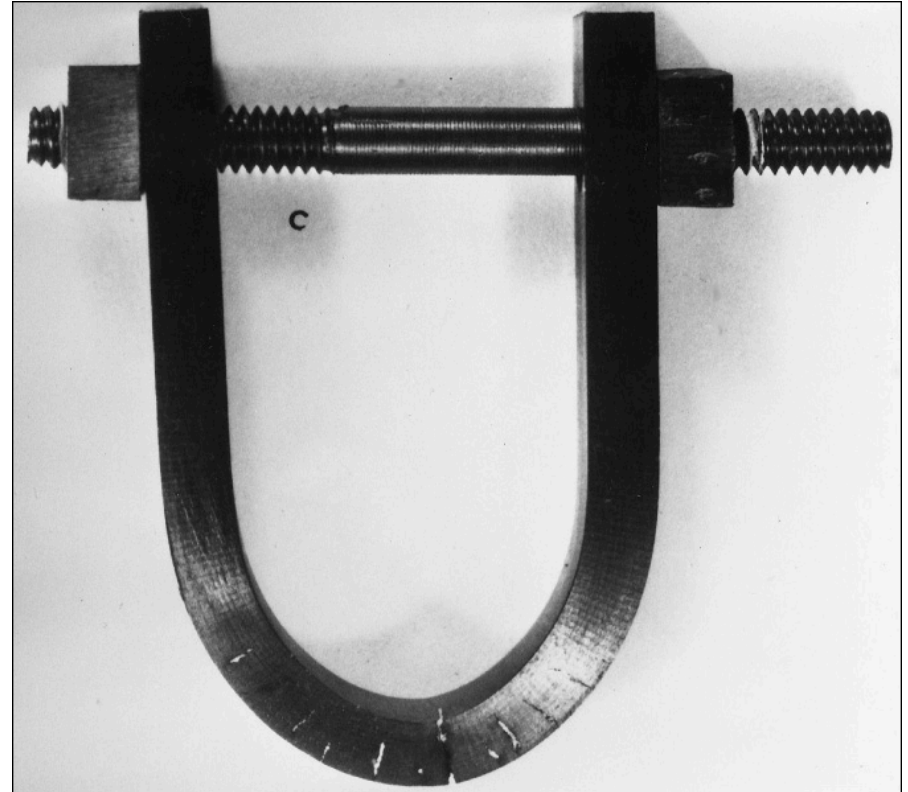


Fig. 16.21 바닷물 속에서 인장 응력이 큰 지역을 따라 형성된 응력 부식.

## Corrosion Prevention (부식 방지)

일반적 방지 방법:

Material selection (재료 선택)

Environmental alteration (환경 변경)

Use of inhibitors (억제제 사용)

Design changes (설계 교체)

Application of coatings (코팅 활용)

Cathodic protection (음극 보호)

**Inhibitors** ~ 약간의 첨가로 부식을 감소시키는 물질

**역할:** 활성 원소 제거, 산화나 환원 반응 방해,  
보호막 형성

## Cathodic Protection (음극 보호)

~ 보호받을 금속을 외부 전원으로부터 전자를 공급하여 음극으로 변환시켜 보호하는 방법

금속 M에 대한 산화 반응 → 다음의 반응으로 부식됨



산화력 높은 금속(sacrificial anode: 희생 양극)을 전기적으로 연결  
→ 산화되어 발생된 전자를 금속 M에 공급 → 부식 방지

희생 양극 ~ Mg, Zn을 많이 사용

Galvanizing process: steel을 molten Zn에 함침시켜 코팅하는 과정

음극 보호 예: 물 히터, 지하 탱크 및 배관, 해양 장비 등

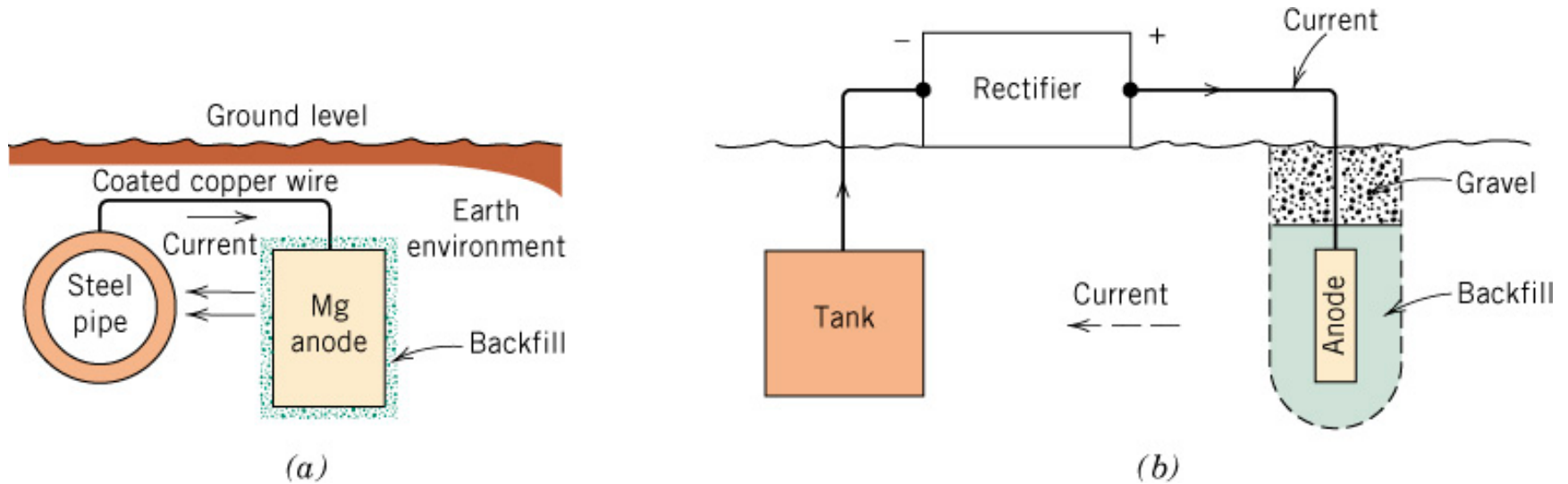


Fig. 16.23 (a) 희생 양극을 사용한 지하 강관의 음극 보호,  
 (b) 외부 공급 전류를 이용한 지하 탱크의 음극 보호.

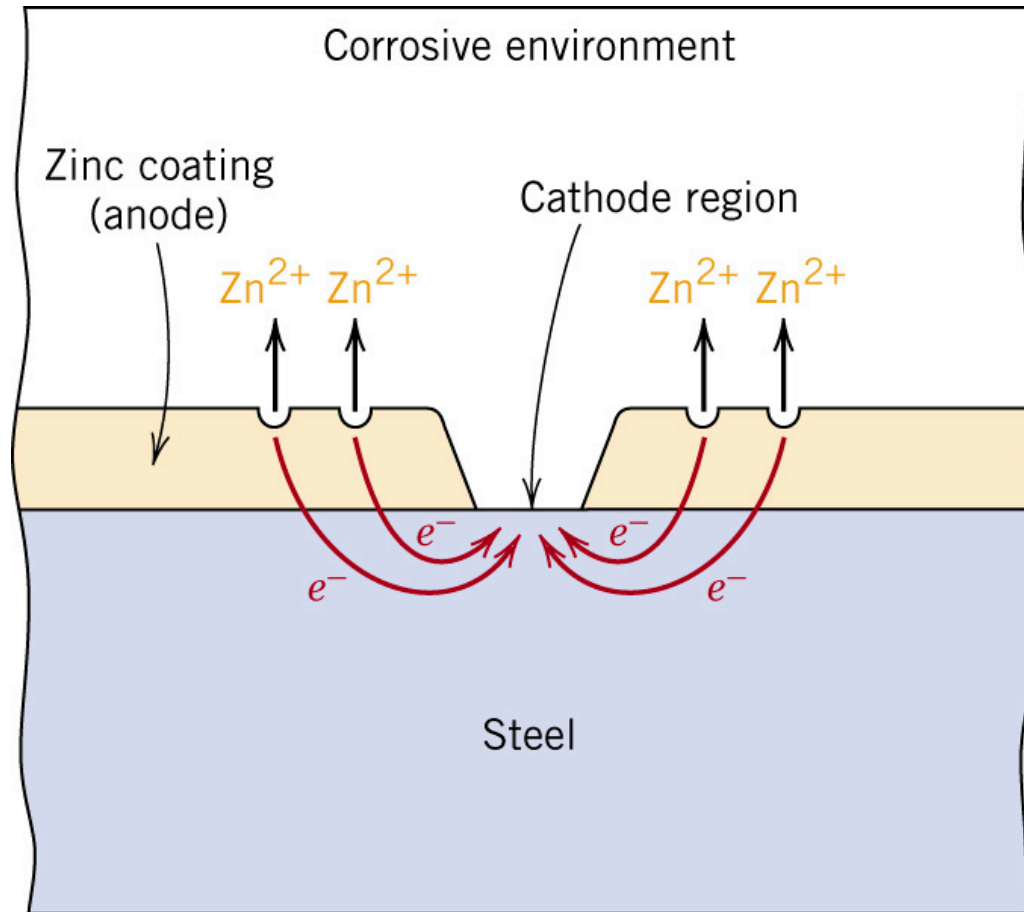


Fig. 16.24 아연 코팅에 의한 강의 보호 (음극 보호).

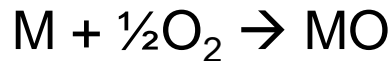
## Oxidation of Metals

금속 표면 위에 형성된 산화 층

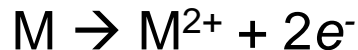
~ scaling (녹), tarnishing (변색), dry corrosion (건식)

### Mechanisms

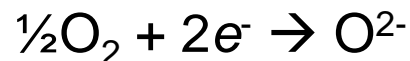
2가 금속 M의 산화막 형성 과정 (전체 반응)



산화 반쪽 반응 (metal-scale interface):



환원 반쪽 반응 (scale-gas interface):



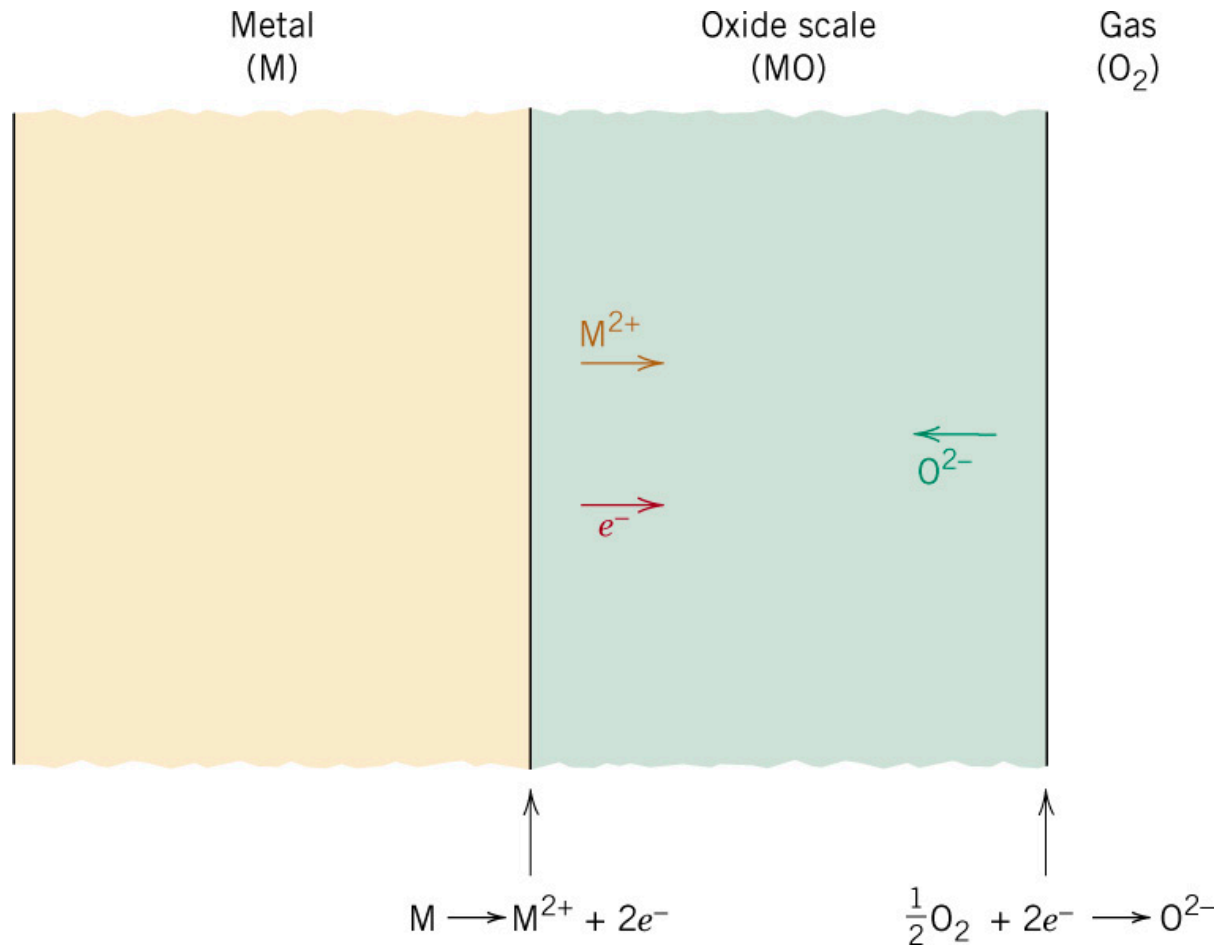


Fig. 16.25 금속 표면에서 기체에 의한 산화과정 개요.

산화막 두께는 이온의 전도에 의존

금속-녹 계면으로부터  $M^{2+}$  확산

금속-녹 계면 쪽으로  $O^{2-}$  확산

녹이 이온 확산과 전기 전도도를 막으면 금속의 산화 방지 역할

대부분의 금속 산화물 ~ 부도체

## Scale Types

산화 속도와 산화막이 금속을 보호하려는 경향

~ 산화막과 금속의 상대적인 부피비에 의존

→ **Pilling-Bedworth ratio**: metal에 대한 oxide의 상대 부피비



Pilling-Bedworth ratio,

$$P-B \text{ ratio} = \frac{A_O \rho_M}{A_M \rho_O}$$

산화물의 분자량  
 금속의 밀도  
 금속의 원자량  
 산화물의 밀도

P-B 비 < 1 → 산화막은 다공성, 보호막 역할 못함

P-B 비 > 1 → 산화막에 압축 응력 형성

P-B 비 > 2~3 → 산화막에 균열 형성, 금속 표면 노출

즉, 이상적인 P-B 비: 1~2 사이의 값을 가질 경우

**Table 16.3** Pilling–Bedworth Ratios for a Number of Metals

<i>Protective</i>		<i>Nonprotective</i>	
Ce	1.16	K	0.45
Al	1.28	Li	0.57
Pb	1.40	Na	0.57
Ni	1.52	Cd	1.21
Be	1.59	Ag	1.59
Pd	1.60	Ti	1.95
Cu	1.68	Ta	2.33
Fe	1.77	Sb	2.35
Mn	1.79	Nb	2.61
Co	1.99	U	3.05
Cr	1.99	Mo	3.40
Si	2.27	W	3.40

**Source:** B. Chalmers, *Physical Metallurgy*. Copyright © 1959 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.

## Kinetics

1. 산화막이 비다공성이고 표면에 잘 부착되어 있는 경우: Fe, Cu, Co  
(산화막 성장률은 이온 확산에 의해 결정)

$$W^2 = K_1 t + K_2 \quad (\text{parabolic relationship})$$

$W^2$  → weight gain/area       $t$  → time       $K_1, K_2$ : constant

2. 산화막이 다공성이거나 벗겨지는 경우: Na, K, Ta

$$W = K_3 t \quad (\text{linear relationship})$$

3. 낮은 온도에서 형성되는 얇은 (<100 nm) 산화막인 경우: Al, Fe, Cu

$$W = K_4 \log(K_5 t + K_6) \quad (\text{logarithmic relationship})$$

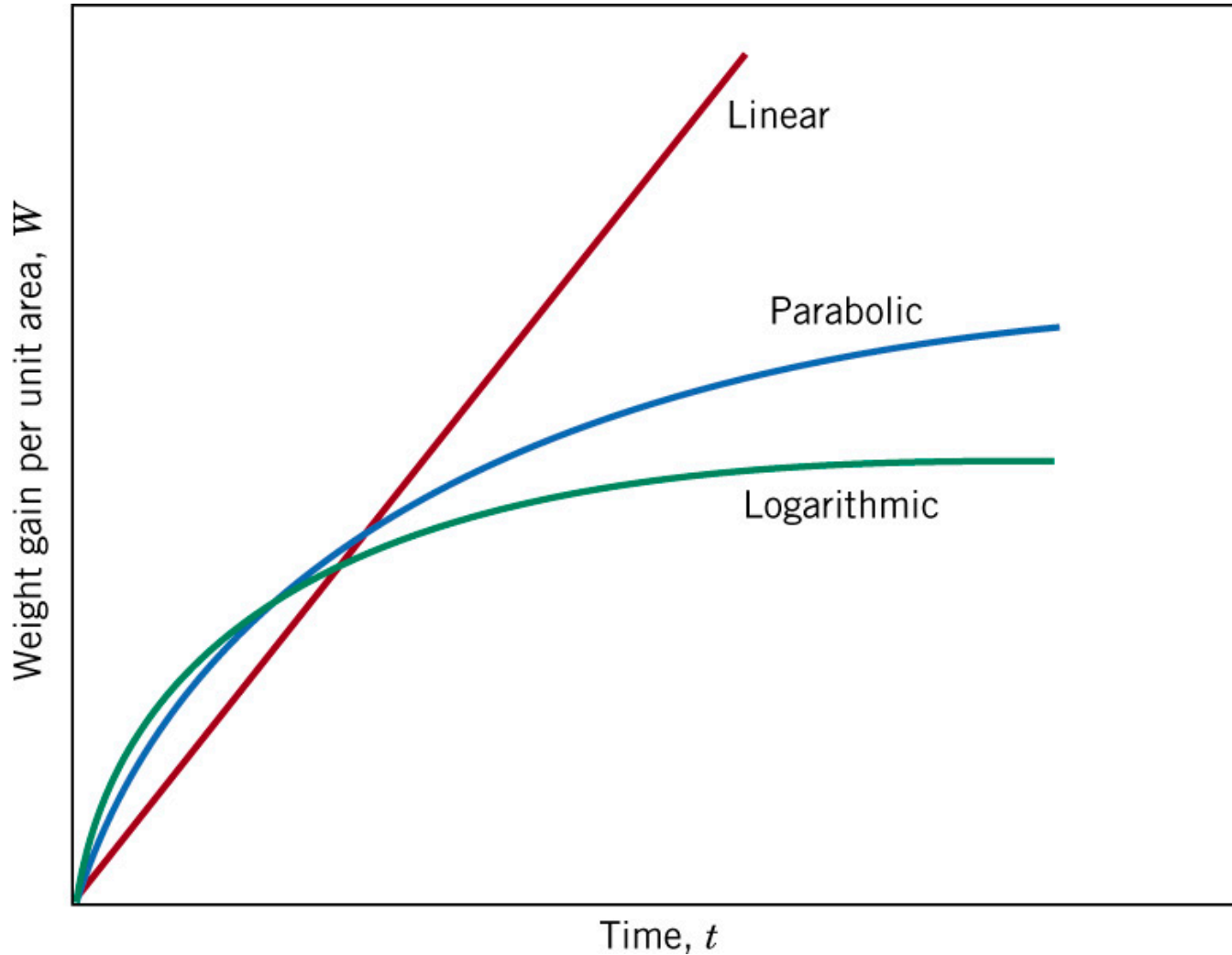


Fig. 16.26 선형, 포물선형, 로그함수형 속도 법칙에 대한 산화막 성장 곡선.

## Degradation of Polymers (고분자의 분해)

Deterioration (열화): 고분자 재료에서 환경과의 상호작용에 의한 물성 저하

### Swelling and Dissolution (팽윤과 용해)

~ 고분자가 액체에 노출되었을 때의 주요 열화 형태

“The greater the similarity of chemical structure between the solvent and polymer, the greater is the likelihood of swelling and/or dissolution.” → “Like dissolves like.”

팽윤 → 사슬간 2차 결합 ↓,  $T_g$  ↓, soft & ductile

MW, crosslinking, crystallinity ↑ & T ↓ → deterioration ↓

**Table 16.4 Resistance to Degradation by Various Environments for Selected Plastic Materials<sup>a</sup>**

<i>Material</i>	<i>Nonoxidizing Acids (20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)</i>	<i>Oxidizing Acids (10% HNO<sub>3</sub>)</i>	<i>Aqueous Salt Solutions (NaCl)</i>	<i>Aqueous Alkalis (NaOH)</i>	<i>Polar Solvents (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)</i>	<i>Nonpolar Solvents (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)</i>	<i>Water</i>
Polytetrafluoroethylene	S	S	S	S	S	S	S
Nylon 6,6	U	U	S	S	Q	S	S
Polycarbonate	Q	U	S	U	S	U	S
Polyester	Q	Q	S	Q	Q	U	S
Polyetheretherketone	S	S	S	S	S	S	S
Low-density polyethylene	S	Q	S	—	S	Q	S
High-density polyethylene	S	Q	S	—	S	Q	S
Poly(ethylene terephthalate)	S	Q	S	S	S	S	S
Poly(phenylene oxide)	S	Q	S	S	S	U	S
Polypropylene	S	Q	S	S	S	Q	S
Polystyrene	S	Q	S	S	S	U	S
Polyurethane	Q	U	S	Q	U	Q	S
Epoxy	S	U	S	S	S	S	S
Silicone	Q	U	S	S	S	Q	S

<sup>a</sup> S = satisfactory; Q = questionable; U = unsatisfactory.

**Source:** Adapted from R. B. Seymour, *Polymers for Engineering Applications*, ASM International, Materials Park, OH, 1987.

## Bond Rupture (결합 파열)

고분자는 chain scission에 의해 degradation 될 수 있음

→ Chain segment의 분리, MW의 감소

Bond rupture의 발생 요인:

### - Radiation Effects

~ E-beam, X-ray,  $\beta$ -ray,  $\gamma$ -ray, UV에 노출시 특정 공유결합이 깨지고 scission or crosslinking이 일어남

### - Chemical Reaction Effects

~ O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>는 고분자와 화학반응에 의해 사슬 절단을 일으킴  
Stabilizer는 O<sub>3</sub> & free radical과 먼저 반응해 고분자 보호

### - Thermal Effects

~ 고온에서는 열분해 일어남 (C-F 결합은 열 안정성 우수)

(Probs.)

16.4, 16.6, 16.7, 16.8, 16.12, 16.28 & 16.30.