

金屬의 腐蝕 및 防蝕의 原理

廉 熙 澤*

1. 腐蝕(Corrosion)

1-1 定 義

腐蝕이라하면 物體의 表面에 接하는 環境 中の 物質과 不必要한 化學反應에 의해 物體가 消耗되어가는 現象을 말한다. 따라서 腐蝕에 의한 損失은 純全히 浪費라고 생각할 수가 있다.

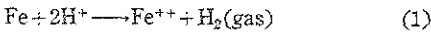
1-2 腐蝕의 種類

金屬의 腐蝕에는 다음의 3가지로 大體할 수가 있다. 卽

- (1) 直接 腐蝕(direct corrosion)
 - (2) 電氣化學的 腐蝕(electro-chemical or galvanic corrosion)
 - (3) 酸化(oxidation)
- 이들에 대해 간단히 說明하면 다음과 같다.

1-3 直接腐蝕(濕蝕의 一種)

이것은 一種의 濕蝕이며, 水溶液에 의한 化學的 侵蝕을 말한다. 例를 들면 鐵鋼을 酸洗(pickling)할 때 鐵鋼表面을 酸이 溶解하는 現象이 直接 腐蝕이거, 이때 이온의 授受는 化學反應이 일어나는 곳에서 일어난다.



化學的 侵蝕의 一般的인 性質을 보면 다음과 같다.

- ① 작은 分子나 이온은 가장 侵蝕, 卽 溶解가 잘 된다. 例를 들면 같은 溶劑에도 아스팔트를 잘 녹이지만 高重合物質인 프라스틱 같은 것은 잘 녹지 않는다.
- ② 溶質과 溶媒의 化學構造가 類似할 때는 侵蝕, 卽 溶解가 쉽게 일어난다. 例를 들면 有機物은 有機溶劑에 溶解가 잘 되고, 金屬은 金屬熔融體에 의해 溶解가 잘 되고, ceramic은 ceramic熔融體에, 卽 耐火物의 slag에 의해 쉽게 侵蝕당하는 것을 보면 알 수가 있다.
- ③ 두 種類의 溶質이 共存할 때는 한 種類의 溶質이 있을 때 보다는 侵蝕度, 卽 溶解度가 크다. 例를 들면 石灰石인 炭酸칼슘은 純水에는 거의 溶解하지 않는다. 그러나 CO₂가 물에 存在하면 이것이

炭酸으로 되어 顯著히 CaCO₃의 溶解度가 增加한다. 石灰石의 洞窟은 이러한 化學反應에 의해서 생긴 것을 우리는 알고 있다.

- ④ 濕度가 增加하면 浸蝕度, 卽 溶解度가 增加한다. 濕度가 增加하면 分子의 熱振動이 甚하게 되어 溶質의 擴散速度가 增加하여 溶解에 의한 浸蝕이 더 커지게 된다.

1-4 電氣化學的 腐蝕(局部電池에 의한 腐蝕)

이것도 濕蝕(wet corrosion)의 一種이며, 局部電池(local or galvanic cell)에 의해 腐蝕이 일어나는 現象을 말한다. 이것을 또한 大別하면 다음과 같다.

1-4-1 水溶液中에서 가장 一般的인 腐蝕

Fig. 1은 가장 典型的인 水溶液中에서의 鐵과 銅을 接觸시켰을 때의 電氣化學的으로 일어나는 腐蝕現象을 나타내고 있다. 이때 陽極에서의 化學反應을 보면 다음과 같다.

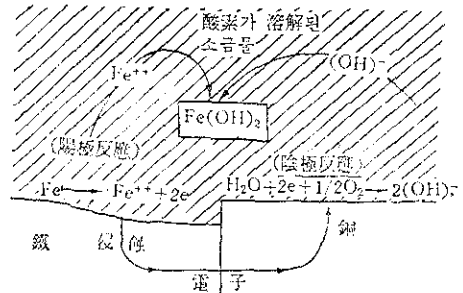
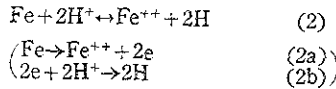
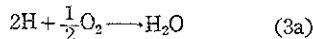


Fig. 1

이 때 생긴 水素는 다음의 두가지 反應에 의해서 除去된다.



또는 水素가스로 되어 除去된다.



中性이나 알칼리水溶液에서는 (3a)의 反應이 主로 일어나고, 酸性水溶液에서는 (3b)의 反應이 主로 일어난다. (3) 따라서 中性이나 알칼리水溶液에서는 溶解된 酸

* 韓國金屬表面技術協會會長

素의 壓에 따라 鐵의 腐蝕은 比例的으로 增加한다는 것을 推測할 수 있으며, Fig. 2는 이것을 Walke氏와 Spelle⁽³⁾氏가 實測에 의해서 證明을 한 것이다.

Fig. 1에서 陰極인 銅 表面에서는 酸素가 存在할 때

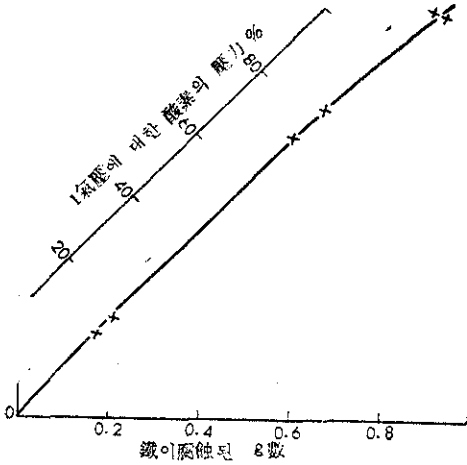
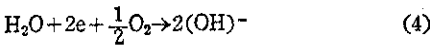
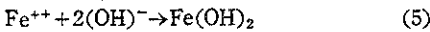


Fig. 2. 各 酸素壓力에 따른 蒸溜水 中에서의 鐵의 腐蝕⁽³⁾



綜合的으로

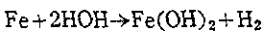


酸素가 없을 때는, 水中의 H^+ 에 의해서

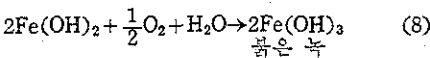


로 되나 $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$ 의 反應이 점점 緩慢하게 되어 鐵의 溶解는 漸次 減小한다.

또한 Fig. 1에서 銅과의 接觸이 없을 때는

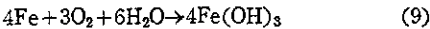


으로 되고, 이것이 水中 또는 空氣 中의 酸素에 의해서



붉은 녹

붉은 녹이 생긴다. 따라서 綜合的으로 붉은 녹이 생기는 過程을 보면



과 같다.

Fig. 1과 같이 두 金屬이 接觸 또는 混合이 되었을 때는 電氣化學的 系列(이온化 傾向)에 대해서 卑(base)한 쪽의 金屬이 陽極이 되어 溶解하고, 貴(noble)한 쪽의 金屬은 陰極이 되어 保護된다.

1-4-2 合金의 腐蝕

金屬材料는 大部分 合金일 경우가 많고, 萬一 單純一金屬일 때도 不純物의 存在하여 多相일 때도 있으나, 他金屬이 있는 없는 間에 單一相이 되어 있을 때도 있어 이 때는 다음에 分類하는 單一相에 屬하게 되

므로 純粹金屬은 單一相金屬에서 綜合的으로 論議하기로 한다.

(1) 多相組織(multiphase micro-structure)일 때 : 顯微境組織이 있어서 多相으로 存在할 때는 Fig. 3과 같이 化合物을 이룬 相(Fe_3C)은 陰極이 되고, 純金屬(Fe) 또는 固溶體(Fe 에 C 가 固溶된 것)를 이룬 相(α)는 陽極이 되어 溶解되어, 이곳이 腐蝕을 이루게 되니 顯微境的으로 α 相만 腐蝕되어, 所謂 micro-corrosion을 이

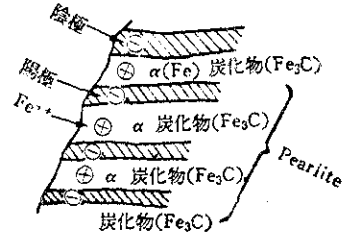
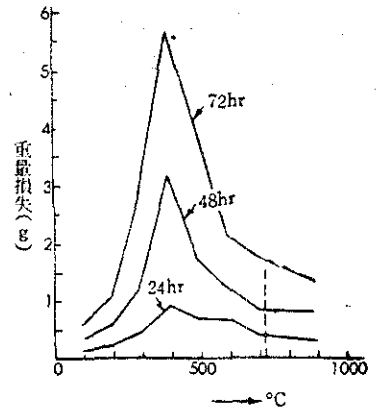


Fig. 3. 炭素銅($\text{Fe}-\text{C}$ 의 合金)의 micro-corrosion

두게 된다. 이것의 例로서는, 上記의 炭素銅, Al-Si, Al-Cu 등의 合金에서 볼 수 있는 現象이다. 例外로서 Al-Mg 合金 中 Mg 2%까지는 Al에 Mg가 2.2%까지 溶解되어 固溶體를 만들기 때문에 全體가 單相이 되어 腐蝕이 일어나지 않으며, 18-8 stainless steel도 單相組織을 가지고 있게 되기 때문에 (理由는 後述) 腐蝕이 잘 되지 않는다.

上記와 같이 固溶體相과 化合物相이 共存된 合金金屬은 腐蝕이 잘 된다는 것을 立證하기 위해서 Fig. 4와 같이 炭素銅을 急冷한 組織(martensite, 單相)에서 여러가지 溫度와 時間에 熱處理(tempering)를 行했을



低溫組織 martensite 中溫組織 α +carbide
高溫組織 carbide의 球狀化(凝集)

Fig. 4. Quenching한 炭素銅의 tempering 溫度와 時間에 따르는 腐蝕量⁽⁴⁾⁽⁵⁾

때의 1% H_2SO_4 溶液에 侵蝕되어 損失되는 重量을 나타낸 것이다. 이때 400°C에서

CORROSION

SYMPOSIUM

30 min 以上 加熱한 것이 最高이며, 熱處理 溫度를 높일 수록, 時間을 끌수록 生成된 炭化物(Fe_3C)의 粒子는 커지며, $400^{\circ}C$ 以上에서는 점점 凝集되어 局部電池의 形成이 減少된다. 따라서 腐蝕量은 점점 減少되는 것이다.

Table 1. 一般合金의 電氣化學의 系列

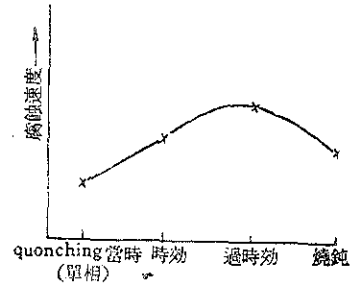
Anodic	Mg
	Mg 合金
	Zn
	Al
	Cd
	Al 合金
	炭素鋼
	錳 鐵
	4~30 % Cr 鋼—活性化
	7~20 % Ni, 17~25 % Cr 鋼—活性化
	Pb—Sn 鎔납
	Pb
	Sn
	Ni—活性化
	黃 銅
	銅
	洋白
	Ni—不動態化
7~20 % Ni, 14~30 % Cr 鋼—不動態化	
銀	
黑 鉛	
Cathodic	

以上은 合金에 있어서의 顯微鏡組織上의 各 組織(micro-structure)의 局部電池에 의한 腐蝕狀態를 나타냈으나, 서로 다른 合金이나 金屬이 混合組立 또는 接着되었을 때(macro-structure)는 Table 1과 같이 合金 自體間에 一定한 電氣化學의 系列을 이루게 된다. 따라서 soldreing, welding, riveting 또는 분트와 닛트로서 組立할때는 Table 1을 考慮에 두고 組立할 必要가 있다. 即 可能하면 Table 1의 電氣化學의 系列에서 서로 가까운 金屬끼리 組立하도록 하는 것이 서로 떨어져 있는 金屬끼리 組立하는 것보다 腐蝕을 減少시킬 수가 있다.

(2) 單相合金의 組 : (1)에서 說明한 바와 같이 多相 組織에서는 多相이 서로 다른 腐蝕電位를 가지고 있기 때문에 腐蝕電位가 높은 相은 陽極이 되어 腐蝕이 일어나고, 낮은 電位의 相은 陰極이 되어 保護된다. 따라서 單相인 경우는 이러한 電位差가 없기 때문에 腐蝕이 훨씬 減少된다. 例를 들면 18-8 stainless steel 中 austenite(高溫에서 얻는 Fe-Cr-Ni의 固溶體)의 組織

을 말하며, 急冷(quenching)을 하면 常溫에서도 이 相이 存在인 單相으로 되어 있는 것은 化學적으로 安定된 耐蝕性 있는 金屬材料이지만 炭化物 등이 析出되었을 때는 耐蝕性類이 顯著히 減少된다.

Fig. 5는 Fig. 4와 마찬가지로 單相(α)일 때와 熱處理(age-hardening)하도로서 β 相이 析出하여 $\alpha + \beta$ 의 兩相이 出存되었을 때의 腐蝕이 되는 速度를 曲線으로 나타낸 것이다.



高溫에서 急冷(quenching)한 當時..... α (單相) 時効 即 比較의 低溫에서 他相($CuAl_2$) 등이 析出하게 한 것..... $\alpha + \beta$ (多相) 過時効 $\alpha + \beta$ (粗大化) 燒鈍(annealing)한 것..... $\alpha + \beta$ (塊狀化)

Fig. 5. 時効硬化(age-hardening)을 行한 金屬 (Al-Cu, Al-Si-Mg 合金 등)의 腐蝕狀態⁶⁾

Fig. 5의 狀態를 圖示하면 Fig. 6과 같다. 即 Fig. 6의 (a)에서 X에서 急冷했을 때 생긴 單相인 α (固溶體) 即 $X \rightarrow A$ 가 T_2 인 比較의 低溫에서 長時間 維持했을 때 ($A \rightarrow B$)때 時効硬化(B; β 相이 析出에 의한)가 일어나고, 過時効(C)때는 均一하게 分布되었던 β 相이 서로 凝集한 狀態이며, 燒鈍(D) 때는 比較의 高溫에서 長時間 維持된 組織이기 때문에 結晶粒界에 크게 동쳐서 析出된 組織이다.

1-4-3 應力(stress)에 의한 腐蝕

應力을 받는 部分은 에너지가 높기 때문에 다른 元素와 化合하고자 하는 힘이 커서 陽極이 되어 腐蝕 消耗된다. Fig. 7은 micro-corrosion을 일으키는 現象을 나타낸 것이며, 結晶粒界는 溶體에서 結晶이 생길 때 應力을 받고 있기 때문에 内部金屬보다 높은 potential energy(free energy)를 가지고 있기 때문에 陽極이 되어 腐蝕이 되어 간다. 또한 微細한 結晶粒子를 가진 것은 粗大한 것보다 腐蝕速度가 크다. 이것은 前者는 陽極面積이 後者보다 크기 때문이다. 또한 Fig. 8은 冷間加工으로 内部應力이 큰 部分이 陽極이 되어 腐蝕되는 現象을 나타낸 것이다.

1-4-4 濃度分極에 의한 腐蝕

(1) 金屬이온 濃度の 差異에 의한 腐蝕 : 電極電位가 溶液의 濃도에 따라 左右되는 것은 우리는 잘 알고 있

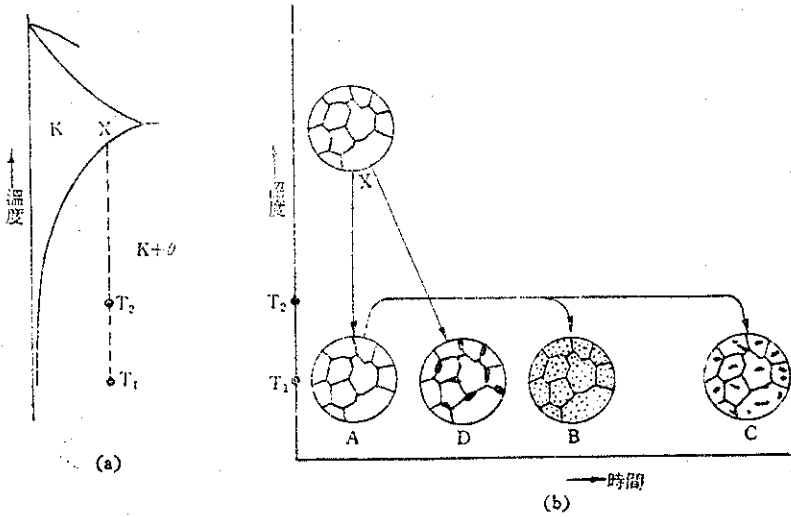


Fig. 6. 時効硬化(95.5% Al-4.5% Cu 合金)의 說明圖⁽⁵⁾

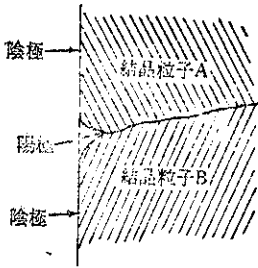


Fig. 7. 結晶粒界의 腐蝕⁽⁵⁾

는 事實이며, Fig. 9는 濃淡電池의 代表的인 例를 나타낸 것이다. 即 腐蝕金屬의 이온의 濃度가 낮은 곳, 即 Fig. 9의 左邊은 Cu^{++} 이 溶解되어 나오게 하는 힘이 크기 때문에 陽極이 되어 腐蝕을 일으키게 된다. 그러나 Fig. 1에서와 같이 金屬이온의 濃度가 아니고 酸素(腐蝕劑)의 濃度가 크면 溶解(腐蝕)가 그 濃度에 따라 잘 되는 것과 混同하지 않기 바란다. 이 濃淡電池는 腐蝕하고자 하는 金屬이온의 濃度에 關한 濃淡을 말하는 것이다.

(2) 酸素濃度 差異에 의한 腐蝕(oxidation type concentration cell): (1)의 金屬이온의 濃淡에 의한 것보

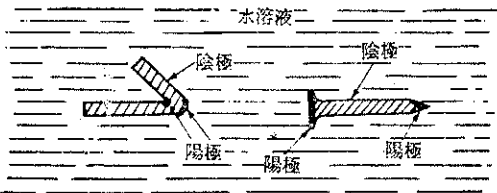


Fig. 8. 冷間加工을 받은 金屬의 腐蝕⁽⁵⁾

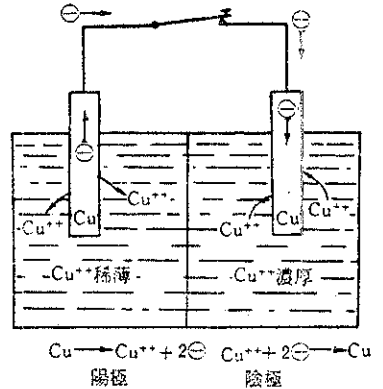


Fig. 9. 濃淡電池, 稀薄한 銅이온을 가진 溶液内에서는 銅은 陽極이 되어 溶解하고 濃厚한 이온이 있는 溶液内에서는 析出한다.

다 酸素型濃淡電池에 의한 것이 훨씬 重要한 位置에 있으며, 空氣中의 酸素가 金屬表面에 있는 濕氣에 溶解 또는 接觸하여 腐蝕을 促進시킨다. 더군다나, 酸素의 濃度의 差가 甚한 것일 수록 腐蝕은 顯著히 促進된다. 酸素의 役割은 Fig. 1과 (4)式에서 보는 바와 같이 $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 4(\text{OH})^-$

로 되므로, 陰極反應은 酸素가 必要하게 되며, 陰極金屬面에서 電子를 除去해 준다. 이와 같이 酸素가 적은 곳은 電子의 供給源이 되므로 陽極이 된다. Fig. 10과 11은 酸素의 濃淡에 의한 腐蝕狀態를 나타낸 것이다.

이것으로 보아 酸素의 濃度가 적은 곳이 恒常 陽極이 되어 腐蝕하는 것을 알 수가

CORROSION

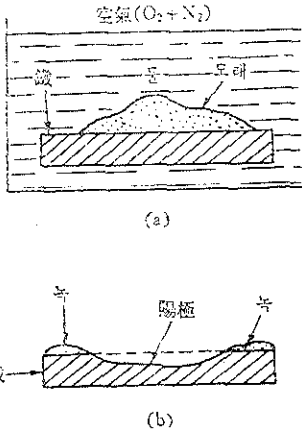


Fig. 10. 酸素 濃淡에 의한 腐蝕, 酸素의 濃度가 낮은 모래 속이 陽極이 되어 腐蝕되고 녹(rust)은 酸素가 많은 鐵面에 생긴다.

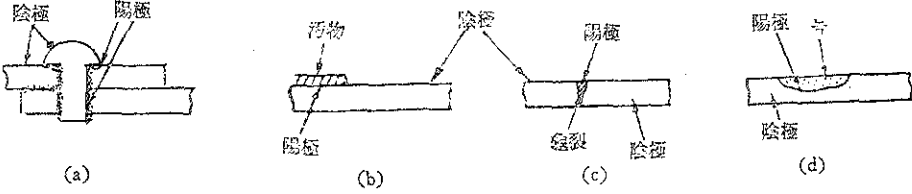


Fig. 11

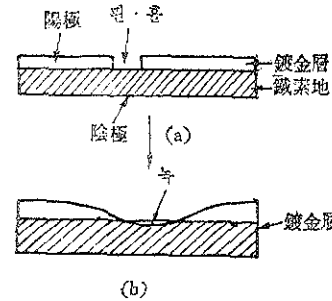


Fig. 12

와 같은 鍍金層을 이룬다. 이 때에 Ni나 Ni-Cr의 二重 또는 Cu-Ni-Cr의 三重의 鍍金을 行하였을 때의 腐蝕狀況은 Fig. 14와 같이 된다. 即 (a)와 같이 scratch가 생겼을 때, (b)

기서 勿論 陽極이 되는 部分이 腐蝕되어 간다는 것은 主할 것도 없다.

Table 2. 電氣化學的 腐蝕一覽表

例	陽 極	陰 極
	Basar Phase	Nobler Phase
Fe 對 Ni	Fe	Ni
Zn 對 Fe	Zn	Fe
Fe 對 H ₂	Fe	H ₂
H ₂ 對 Cu	H ₂	Cu
Pearlite	α	Carbide
	높은 energy	낮은 energy
結晶粒界	結晶粒界	結晶內部
結晶粒子的 크기	微細한 粒子	粗大한 粒子
應 力	冷間加工部分	燒鈍部分
應力에 의한 腐蝕	應力을 받은 部分	받지 않은 部分
	低濃度	高濃度
電解質	묽은 液	진한 液
酸 化	低 O ₂	高 C ₂
汚物 또는 녹	被痕된 部分	깨끗한 部分

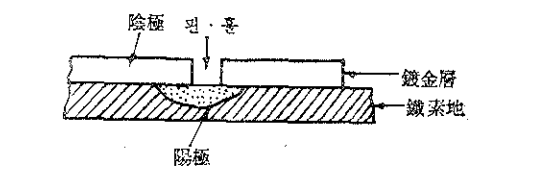


Fig. 13. 素地金屬보다 貴한 金屬으로 鍍金한 경우⁽⁷⁾와 같이 亞鉛層이 先 腐蝕을 始作하고, 다음에 (c)와 같이 素地金屬이 腐蝕되어 간다.

以上的 여러 가지 腐蝕의 경우를 綜合하여 보면 Table 2와 같이 陽極 및 陰極을 分類할 수 있으며, 여

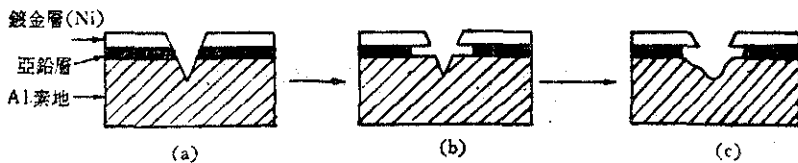


Fig. 14

1-5 金屬의 高溫 酸化(乾蝕)

空氣 中の 酸素은 金屬表面에 作用하여, 酸化物을 만들어 주자면, 물이 없을 때는 200°C 以下에서는 安定한 化合物로 되어, 金屬體를 不動態化시키기 때문에 腐蝕이 그 以上 進行되지 않는다. 이때 酸化物層은 大端히 열기 때문에, 光澤度의 低下는 別로 없다. 200°C 以上이 되면 金屬體 內에서의 酸素나 金屬 自體의 擴散現象이 활발해져서 化合物層이 成長되므로 金屬의 腐蝕이 進行되어 消耗된다. 例를 들면 鐵鋼의 경우는 250~400°C에서 temper color라고 해서 0.001~0.0005 mm의 Fe₃O₄의 緻密한 酸化皮膜이 되어, 着色이 되고 이것은 耐蝕皮膜으로서 工業의으로도 使用하고 있다. 750°C 以上이 되면, 두꺼운 黑色酸化膜(scale)이 생기며, Fig 15와 같이 腐蝕이 進行된다. 이때의 scale의 生成速度 dx/dt는 無孔 scale에서는 x(두께)에 反比例하기 때문에

$$\frac{dx}{dt} = f\left(\frac{1}{x}\right) \quad \text{即 } x^2 = kt \text{가 된다.}$$

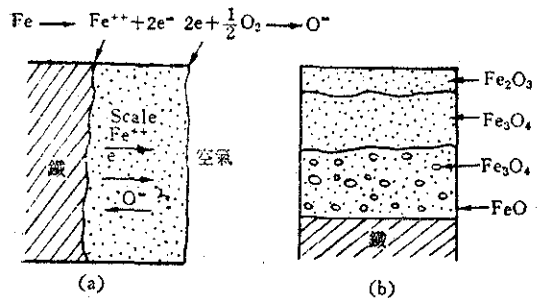
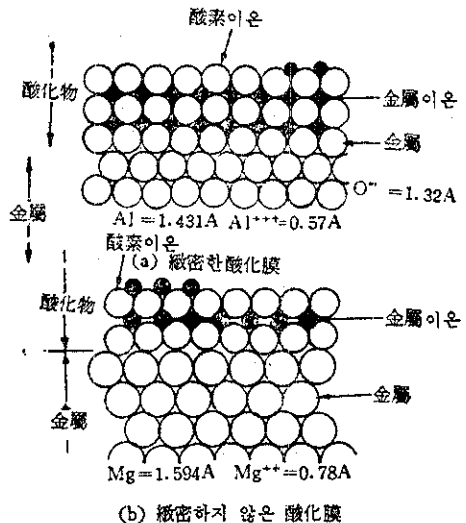


Fig. 15

여기서 k는 溫度와 擴散係數에 左右되는 恒數다. Fig. 15에서 Fe²⁺과 e⁻은 O²⁻보다 擴散速度가 다르므로 (b)圖와 같은 皮膜을 이룬다. 大概의 金屬의 酸化速度는 위의 式에 따르며, 拋物線形의 曲線을 이루게 된다. 그러나 Mg, Li, K 및 Na와 같이 酸化物의 容積이 그 金屬 自體의 容積보다 작은 金屬은 위의 式을 따르지 않는다. 이들 金屬은 金屬體보다 离子體가 比較的 적은 半徑을 가지고 있고, 酸化物이 되어도 容積이 減少되고, 有孔의 酸化皮膜이 되어, 素地金屬과 空氣 中の 酸素와 自由롭게 接觸이 되므로, 酸化速度는 酸化皮膜의 生成과 더불어 減少되는 않는다.

緻密한 酸化皮膜이 그 以上の 酸化의 保護作用을 하

는 效果를 Al의 酸化速度를 例를 들어 說明해 보기로 한다. Al가 酸化하고자 하는 傾向, 即 Al와 酸素와의 親和力은 Fe 보다 強하다. 그러나 Al에 생긴 酸化膜의 壁은 極히 緻密하게 密着되어 擴散이 저어 되지 않기 때문에, 酸化速度는 急速히 減少된다. 이 保護力의 原因은 두 가지로 생각할 수 있다. 即 (1) 다른 金屬과는 달리, Al와 酸素가 大端히 強力하게 結合되어 있기 때문에, Al의 离子이 이 酸化膜을 뚫고 酸素가 있는 表面으로 擴散할 수 없다는 것과 (2) 酸化알루미늄과 Al의 結晶構造가 Fig. 16의 (a)와 같이 金屬 Al의 原子半徑이 1.431Å이고, 酸素이온은 1.32Å이니까, 저이 같으므로, 密着된 構造를 가져서, 한 個의 相에서 다른 相으로 完全히 連續인 結晶을 이루고 있다고 生覺된 경우이다. 따라서 이 때는 酸化알루미늄과 Al金屬과의 強力한 結合力이 作用하고 있다. 따라서 Al의 酸化膜은 (a)의 型이고, Mg(Mg는 1.594Å이고, O²⁻는 1.32Å 이니까, 크기가 다르므로) 등의 酸化膜은



(b) 緻密하지 않은 酸化膜

Fig. 16. 金屬酸化膜의 致密度 (a)에서는 서로 原子一部를 共有하고 있다.

(b)의 型이다. 高溫酸化의 溫度의 影響을 보면, 높은 溫度에서는 擴散速度가 增加하기 때문에, (11)式에서 k의 값은 다음과 같은 關係를 가지게 된다.

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (12)$$

$$\text{即 } \ln k = \ln A - e/rt \quad (13)$$

여기서 A와 E의 값은 相에 따라 變化되는 常數이므로, 溫度의 增加에 따라 急速度로 酸化膜의 生成速度가 커지는 것을 알 수가 있다.

CORROSION