

부식의 기초이론과 전기화학

윤 경석

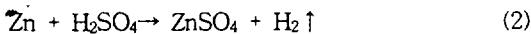
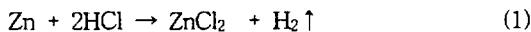
(한국과학기술연구원 책임연구원)

1. 서 언

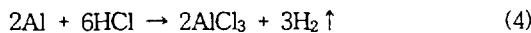
부식은 자연현상이다. 그러나 이로 인한 손실은 매년 전 세계적으로 총생산량의 3~5%에 이른다고 추정하고 있다. 부식학은 이러한 막대한 손실을 가져오는 자연현상을 이해하고 이를 막기 위한 방법론을 추구하는 학문이다. 따라서 본고에서는 부식현상을 유발하는 핵심원리를 알아보고 이에 따른 몇몇 주요 terminology를 정리해 본다.

2. 화학적 부식현상

일견 금속의 부식현상은 보다 복합적인 과정에 기인하는 것처럼 보일 수 있으나 그 근저에는 단순한 기초화학적 원리가 적용된다. 실험실에서 수소 발생현상을 관찰하려면 회색시킨 염산이나 황산에 아연을 넣어 보면, 곧 격렬한 가스 발생과 함께 아연이 부식되는 과정을 볼 수 있다.



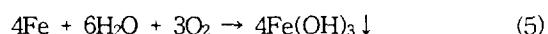
반응식 (1)과 (2)에 나타냈듯이 부식반응이 일어나며 수소가스와 염화아연이나 황산아연과 같은 가용성 염이 만들어진다. 다른종류의 금속들도 산과 접촉하면 이와 유사하게 수소가스와 가용성염을 형성하는 화학반응이 일어난다.



이와 같이 금속이 산과 접촉하여 화학반응을 일으키는 현상을 산에 의한 금속의 부식으로 통칭한다.

금속의 부식은 산에 의해서만 발생하는 것이 아니고, 담수나 해수, 알카리성 용액에서도 가능하다. 이런 경우에는

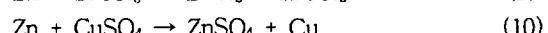
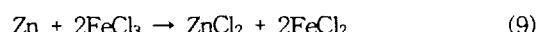
산소의 존재가 필요하다. 수용액에는 대기중의 산소가 비교적 쉽게 용해되며, 이 용존산소가 부식의 원인이되고 있다. 이런 형태의 부식은 대기중에 노출되었거나 물과 접촉한 철소재에서 흔히 관찰된다.



반응식(5)와 같이 철은 물 및 산소와 반응하여 불용성의 수산화철을 만들어 적갈색으로 변한다. 대기중의 부식에서는 부식표면이 건조되면서 수산화철이 탈수화되어 비슷한 적갈색의 산화철을 만든다.



금속은 산이나 산소가 없는 용액에서도 부식된다. 이런 유의 부식은 용액내에 염화철이나 황산동과 같이 산화력이 있는 염이 존재할 경우 일어난다.

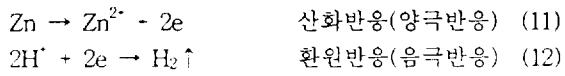


반응식(9)에서는 3가 염화철이 2가 염화철로 환원되면서 아연을 부식시키는 경우이고, 반응식(10)은 황산동이 황산아연으로 변하면서 아연표면에 스폰지형상의 동을 석출하고 있다. 반응식(10)은 용액에서 동을 석출하는 제련기술로도 활용되고 있다.

상술한 바와 같이 금속이 부식되면 부식산물이 생성되는데, 염화물과 같이 용액에 용해되어 그 실체를 볼 수 없는 경우가 있는가 하면 수산화물이나 산화물과 같이 불용성 물질이 생기기도 한다. 그러나 알루미늄과 같은 금속은 그 표면에 육안으로 확인할 수 없는 얇은 산화막이 생성되는 경우도 있다. 이러한 산화막은 금속의 고유한 표면을 유지하면서 부식으로부터 보호해주는 좋은 기능도 한다.

3. 전기화학적 부식현상

전기화학적 부식은 화학적 부식반응에 전자의 교환반응이 추가된 부식반응으로 정의한다. 즉, 산화와 환원반응이 동시에 일어나는 반응이다. 예를 들어 반응식(1)을 전기화학반응으로 표현하면 다음과 같다.



전체 반응식(13)은 산화반응(11)과 환원반응(12)의 쌍으로 구성되어 있다. 산화반응은 금속이 이온화하면서 전자를 방출하는 것이고, 환원반응은 방출된 전자를 흡수하는 반응이다. 부식반응은 실제 이와 같이 기본적으로 산화와 환원반응이 맞물려 일어나게 되어 있다.

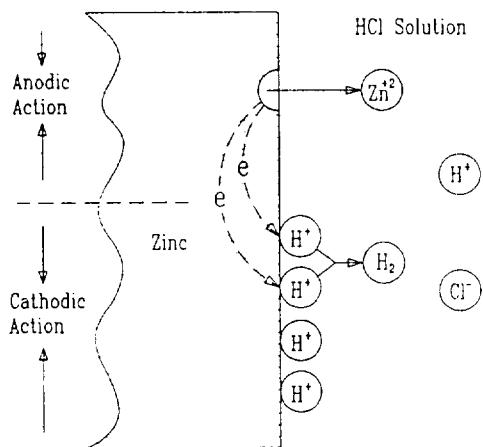
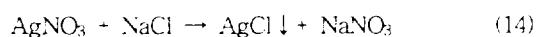


그림 1 Electrochemical reactions occurring during the corrosion of zinc in air-free hydrochloric acid.

이와 같은 현상을 그림 1에 잘 나타내었다. 이것은 아연조각을 염산에 침적하면 아연은 부식되고, 한편으로는 수소가스가 발생하는 현상을 도식적으로 표현한 것이다. 아연표면의 어떤 부위는 산화반응(11)이 일어나 금속의 이온화가 진행되고, 이때 생성되는 전자는 아연금속을 매개로 어느 부위로 흘러 표면에 흡착된 수소이온을 환원하여 수소가스를 발생시키게 된다(반응식 12).

화학반응과 전기화학 반응을 비교하기 위해 다음과 같은 예를 들어보자. AgNO_3 용액에 NaCl 용액을 섞으면 AgCl 의 하얀 침전물이 생긴다.



반응식(14)를 용해된 상태로 풀어쓴다면 식(15)과 같다.



여기서 보듯이 Na^+ 와 NO_3^- 의 이온들은 AgCl 형성에 직접 참여하지 않고 있으므로 식(15)는 식(16)과 같이 약식으로 표시할 수 있다.

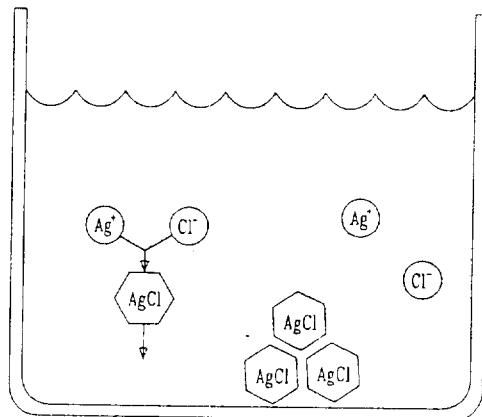


그림 2 A chemical reaction which is not electrochemical in nature (precipitation of AgCl)

이와 같은 경우를 그림 2에 그림으로 표시하였는데 여기서는 전술한 바와 같은 산화, 환원반응이나 전자의 생성 및 소비와 같은 반응이 보이지 않고 있다. 즉, 반응물질인 Ag^+ 이온이나 Cl^- 이온들이 원자가의 변화를 수반하지 않고 있다. 이러한 반응은 순수 화학반응으로서 부식반응과는 구별된다. 이를 요약하면 부식반응은 일견 화학반응처럼 보이지만 그 본질은 전기화학반응에 기인하고 반드시 양극반응(산화)과 음극반응(환원)의 조합으로 이루어지고 있음을 알 수 있다.

4. 분극 현상(Polarization Phenomena)

전술한 바와 같이 부식현상은 양극반응과 음극반응으로 분류해서 관찰할 수 있다. 부식학적 측면에서 보면 이러한 반응들이 어떻게 일어나는가 하는 열역학적 현상도 큰 관심의 대상이 되지만 이러한 현상들이 얼마나 빨리 진행되는가, 즉 부식현상의 진행속도에 영향을 주는 동역학적 요인들에 대한 관심도 크다. 이 요인들은 화학반응에서와 같이 물리적 또는 화학적 현상에 근거한다.

전기 화학반응은 외부요건에 따라 반응속도가 감속되는 분극현상이 일어난다. 전기화학반응을 제어하는 분극현상은

활성분극 (activation polarization) 과 농도분극 (concentration polarization) 으로 크게 분류할 수 있다. 활성분극은 그 반응자체에서 감속요인을 찾을 수 있다. 반응식(12)와 그림 1의 수소발생반응에 있어서 금속표면에 흡착된 수소이온이 수소가스로 환원되는 반응속도는 여러가지 요인에 영향을 받는다. 가장 큰 영향은 금속종류, 수소이온농도 및 온도 등에 좌우된다. 실제로 금속종류에 따른 수소발생의 속도는 10^{-2} (Pt)에서 10^{-12} (Hg)에 이르는 넓은 범위가 관찰되고 있다. 즉, 수은은 수소발생을 억제하는 특성을 갖고 있다. 농도분극현상은 금속표면에서의 반응에 참가하는 이온농도변화에 따라 나타난다. 그럼 3에서와 같이 수소발생 반응이 빠른속도로 진행될 경우 금속표면에는 수소이온의 농도결핍현상이 일어나고, 이때에는 수소이온의 확산속도에 따라 반응속도가 결정된다. 따라서 이 경우 수소이온의 확산을 촉진하는, 예를 들면 용액의 교반과 같은 물리적인 변화도 부식속도에 큰 영향을 주게된다.

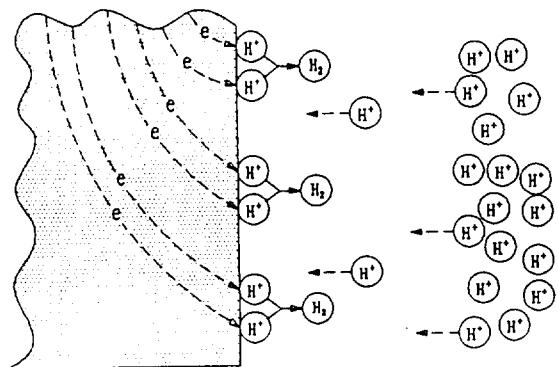


그림 3 Concentration polarization during the cathodic reduction of hydrogen ions

5. 산화-환원 전위(Oxidation-Reduction Potential)

산화-환원전위는 전기화학반응의 평형상태, 즉 반응전류가 제로인 상태에서의 전극전위를 상대적인 수치로 표시하는 전위이다. 전위는 특별한 전기화학적 기법을 이용하여 측정한다. 표 1에 주요 전기화학반응의 전위를 나열하였다. 전위는 상술한 바와 같이 반응이 동일한 속도로 진행되는 상태이다. 이러한 전위는 redox전위, 반전지전위 (half cell potential), 기전력 (electro-motive force), 또는 EMF 등으로 표시되고 있다.

이러한 redox전위는 주어진 조건에서 어떤 금속의 부식이 발생할지의 여부를 판정하는 기준으로 사용된다. 이 표를 이용하는 일반적인 법칙은 기준전위를 중심으로하여 '+' 전위쪽은 환원반응의 경향이 강하고 '-' 전위쪽은 산화반응의 경향이 강하다는 단순화된 규칙이다. 예를 들면, 앞서

표 1 Standard Redox Potentials at 25 °C (Volts)

$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{+3} + 3\text{e}$	1.498	Noble
$\text{Pt} \rightleftharpoons \text{Pt}^{+2} + 2\text{e}$	1.2	
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.23	↑
$\text{Pd} \rightleftharpoons \text{Pd}^{+2} + 2\text{e}$	0.83	
$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}$	0.799	
$2\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{+2} + 2\text{e}$	0.798	
$\text{Fe}^{+3} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{+2}$	0.771	
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	0.401	
$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{+2} + 2\text{e}$	0.34	
$\text{Sn}^{+4} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{+2}$	0.154	
$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.000	Reference
$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{+2} + 2\text{e}$	-0.126	
$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{+2} + 2\text{e}$	-0.140	
$\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{+2} + 2\text{e}$	-0.23	
$\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}^{+2} + 2\text{e}$	-0.27	
$\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Cd}^{+2} + 2\text{e}$	-0.402	
$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{+2} + 2\text{e}$	-0.44	
$\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{+3} + 3\text{e}$	-0.71	
$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}$	-0.763	
$\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{+3} + 3\text{e}$	-1.66	
$\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Mg}^{+2} + 2\text{e}$	-2.38	↓
$\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{e}$	-2.71	
$\text{K} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{e}$	-2.92	Active

예시한 산성용액에서의 아연(Zn)반전지는 표준전위가 -0.763 V로서 기준전위인 수소발생전위에 비해 - 전위에 위치하므로 산화반응, 즉 부식현상이 일어나고 환원반응으로는 수소가 발생할 것이라고 예측할 수 있다. 실제 산성용액에서 수소발생의 반전지전위보다 -영역에 있는 금속들은 (Pb, Sn, Ni, Fe, Cr, Al 등) 대부분 부식된다고 볼 수 있다.

이와 유사하게 수소발생전위보다 +영역에 있는 금속들은 (Cu, Hg, Ag, Pb등) 산성용액에서 부식이 일어나지 않는다. 그러나 산성용액에 용존산소가 있을 경우 이들 금속들도 부식이 될 수 있다. 그것은 산소발생전위(1.23 V)보다 이를 금속이 -전위쪽에 위치하기 때문이다. 같은 원리로 Au, Pt 등은 산성용액에서 용존산소가 있어도 부식이 일어나지 않는다.

이러한 금속의 EMF시리즈는 서로 다른 환경에서의 부식여부를 예측할 수 있어서 실제 장치설계시에 긴히 이용되고 있다.

6. 부동태(Passivity)

금속의 부동태는 어떤 특수한 외부환경에 의해 금속표면

에서의 화학적 활성도가 없어지는 현상으로 정의된다. 예를 들면 Cr, Fe, Ni, Ti 및 이들 금속이 포함된 합금 등 원래 활성도가 높은 금속들도 일정한 조건에서는 Pt, Au 등과 같은 귀금속특성을 나타낸다. 이러한 금속의 부동태특성은 오랜 연구에도 불구하고 아직도 그 본질이나 원인이 정확히 밝혀지지 않고 있다.

그 주된 이유는 금속표면에 형성되는 부동태막의 조성과 이에 따른 특성을 잘 알 수 없기 때문이다. 일부 학자들은 금속표면에 형성되는 얇은 산화막이 금속소지와 전해질과의 접촉을 차단하기 때문이라는 ‘보호피막설’을 주장하고, 다른 일부에서는 금속표면에 산소나 또는 다른 이온들이 흡착하여 부동태화 한다는 ‘흡착설’을 주장한다. 이처럼 부동태본질에 대한 엉갈린 주장들이 나올 수 있는 것은 이부동태막이 30A 정도의 매우 얕고 손상되기 쉬우며 다수의 물분자도 포함되어 있는 등 그 조성과 특성이 일정하지 않기 때문이다.

부동태특성이 없거나 적은 금속, 특히 Zn, Pb, Cu 나 그 합금들은 용존산소가 없는 용액에서 Cu^2+ , NO_3^- 과 같은 산화력을 갖는 이온들이 존재하면 부식이 가속된다. 이러한

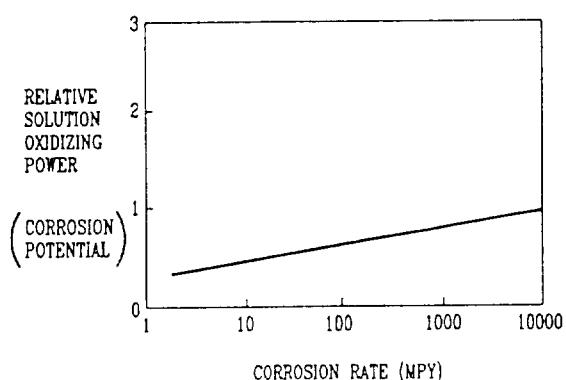


그림 4 Corrosion rate of a nonpassivating metal as a function of solution oxidizing power (corrosion potential)

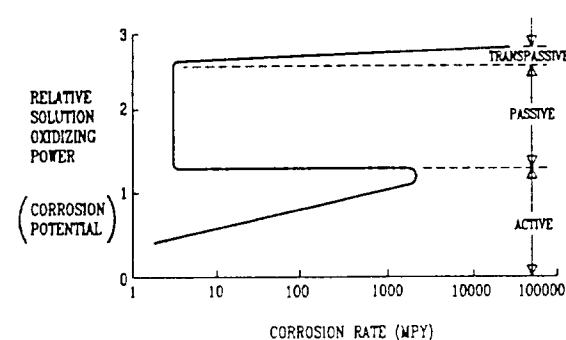


그림 5 Corrosion rate of a passivating metal as a function of solution oxidizing power (corrosion potential)

산화제의 농도가 증가하면 부식속도도 이에 따라 증가하게 되는데, 이는 전술한 바와 같이 금속으로부터 공급되는 전자를 소비하는 음극반응을 촉진시켜, 결과적으로 부식현상이 가속화되기 때문이다. 그림 4는 산화제의 존재와 비 부동태 특성의 금속과의 부식관계를 도식적으로 표시한 것이다.

그러나 부동태금속들은 이와는 대조적으로 산화제가 존재하면 그림 5에 나타냈듯이 부동태특성을 보여준다. 산화제의 증가에 따라 처음에는 부식속도도 증가하지만 어느 한계에 도달하면 부식속도가 갑자기 멎어서 일정한 값을 유지하는 전형적 부동태영역을 보여주다가 농도가 더 증가하면 다시 부식속도가 증가한다. 이와 같이 부동태금속은 산화제의 농도가 증가함에 따라 활성영역, 부동태영역, 재활성영역 등 여러 형태의 부식현상을 보여주고 있다.

부동태영역에서의 부식속도는 활성영역에서보다 대체로 10,000분의 1 정도로 감소되어 실제 이 영역에서는 금속의 부식이 거의 일어나지 않는다. Cr이나 Cr-Ni 등을 함유하는 스테인리스강은 이러한 금속의 부동태현상을 효과적으로 이용하는 합금이다.

앞서 그림 5에서 보듯이 방식효과를 극대화하기 위해서는 용액내의 산화제의 농도를 적절히 조절해야 한다는 것을 알 수 있다. 실제, 산소를 완전히 제거한 산성용액에서나 산화성이 강한 100%의 고온질산용액에서는 스테인리스 강도 부식이 된다. 따라서 부동태특성이 있는 금속이나 합금이라 해도 그 사용에 있어서는 적절한 조건을 유지해 주어야 한다.

전술한 바와 같이 부동태현상은 적절한 산화제를 부식매체인 용액에 첨가함으로서 제어할 수 있다는 사실을 알았다. 이와 같은 원리로 금속자체에 적당한 합금원소를 첨가함으로서 부동태특성을 강화할 수 있다. 철에 18%의 크롬을 첨가한 스테인리스강은 용액내의 산화제의 역할을 대폭 감소시키며 부식속도도 더욱 줄어든다.

7. 갈바니 시리즈(Galvanic Series)

갈바니시리즈는 일련의 금속과 그 합금이 일정한 외부환경 하에서 나타내는 부식진위를 순서로하여 나열하는 일종의 EMF시리즈와 같은 부식데이터이다. 표 2는 해수에서 각종 금속과 합금의 부식전위를 측정하여 활성과 불활성의 특성을 순위별로 나열하였다. 부식전위는 상황에 따라 매우 유동적이므로 정확한 측정치의 제시는 큰 의미가 없고 활성과 불활성 정도를 상대적으로 비교하는데 이용된다.

실제 구조물이나 시설물에서는 각종 금속이나 합금이 사용되고, 이들은 전기적으로 접촉되어 있는 상태이다. 이와 같이 특성이 다른 이종의 금속들이 전기적으로 접촉되어 있을 경우 상술한 부식전위의 차이로 인해 부식이 촉진될 수 있다. 이와 같은 부식을 갈바니부식이라고 정의한다.

예를 들어 Pt과 Zn가 해수에서 접촉된 상태에 있다면 표 2에 의해 Zn의 부식전위는 -, 즉 활성금속이고 Pt는 +,

표 2 Galvanic Series of Some Commercial Metals and Alloys in Sea Water

Active or Anodic ↑	Magnesium and Magnesium Alloys Zinc Galvanized Steel
	Aluminium 1100 Cadmium Aluminium 2024(4.5Cu, 1.5Mg, 0.6Mn)
	Mild Steel Wrought Iron Cast Iron
	13% Chromium Stainless Steel Type 410(Active) Ni-Resist(High Ni Cast Iron) 18-8 Stainless Steel Type 304(Active) 18-8 Mo Stainless Steel(Active)
	Lead-Tin Solders Lead Tin
	Muntz Metal Manganese Bronze Naval Brass
	Nickel(Active) 76Ni-16Cr-7Fe Alloy(Active) Hastelloy B(60Ni-30Mo-6Fe-1Mn) Chlorimet 2(66Ni-32Mo-1Fe)
	Yellow Brass Admiralty Brass
	Red Brass Copper Silicon Bronze
	Monel(70:30 Cupro Nickel) G-Bronze Silver Solder Nickel(Passive)
	Inconel(76Ni-16Cr-7Fe)(Passive)
	13% Chromium Stainless Steel Type 410(Passive) Titanium
	18-8 Stainless Steel Type 304(Passive) 18-8 Mo Stainless Steel (Passive)
↓ Noble or Cathodic	Silver Graphite Gold Platinum

비활성금속으로 분류됨을 알 수 있다. 이 경우를 그림 6에 나타냈다. 양금속의 부식전위차이로 전자가 Zn에서 Pt으로 흘러 산소의 음극환원반응이 일어나고 Zn는 양극산화되어 부식된다.

갈바니부식은 접촉된 이종금속이 모두 활성금속일 경우에도 발생한다. 그림 7에 예시했듯이 활성금속인 Fe 과 Zn가 해수에서 접촉되어 있다면 이 조건에서 Zn의 부식전위가 Fe보다 더 - 쪽에 위치하며 양극특성을 지니고 Fe는 비록 해수에서 부식되는 금속이지만 이 경우 음극으로 작용하여 산소환원반응을 한다. 그러나 Zn-Fe 시스템의 전위차가 Zn-Pt 보다 훨씬 적기 때문에 Zn의 부식속도는 전자

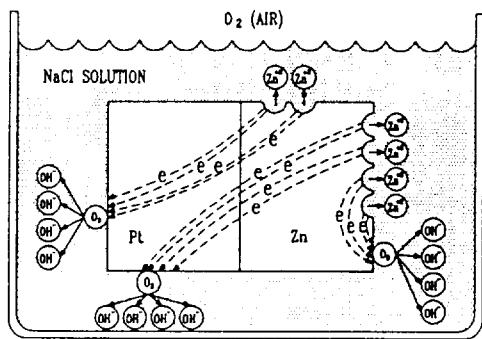


그림 6 Electrochemical behavior of a zinc-platinum galvanic couple immersed in aerated sea water. Zinc is very heavily attacked.

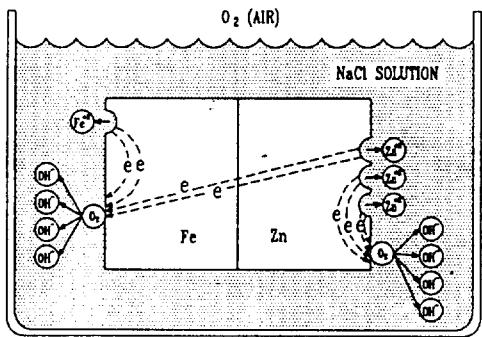


그림 7 Electrochemical reactions occurring on a Fe-Zn galvanic couple exposed to aerated sea water.

가 후자보다 훨씬 약하다.

이상의 예제에서 갈바니부식에 대한 두 가지의 일반적 규칙을 정의할 수 있다.

① 이종의 금속이 접촉되었을 경우 보다 활성인 금속이 양극으로 작용하여 부식되고 비활성금속은 음극으로 작용하여 방식된다.

② 이종금속의 부식전위차가 클수록 부식속도는 커진다.

표 2에는 합금이나 금속을 그룹별로 나누어 표시하고 있는데, 이것은 이들 금속간에는 부식전위차가 작아서 비록 이들이 접촉되어 있다고 해도 그 부식속도는 매우 미미할 것으로 예측할 수 있다. 갈바니부식은 실제 일상생활에서 흔히 관찰되는 현상이고 공장설비의 부식으로 인해 막대한 재산상의 손해는 물론 경우에 따라서는 매우 위험한 사태를 유발할 수 있다. 예를 들어 알루미늄관과 강관을 같이 사용하면 알루미늄관이 극히 심한 부식을 당하는 경우나 동관을 접속시킨 철제 열교환기가 사용한지 얼마 되지 않아 부식이 되는 경우를 흔히 접하게 된다. 실제 공장설비는 다양한 종류의 금속을 사용해야 하므로 이 갈바니부식을 완전히 배제할 수는 없지만 적당한 설계로 이를 최소화할 수는 있다.

갈바니부식은 이처럼 부정적인 면만 있는 것은 아니다. 이 갈바니부식현상을 극대화하여 이용하는 것이 전지시스템이다. 전형적인 건전지 시스템을 그림 8에 나타냈다. 전술한 바와 같이 Zn전극(실제는 전지캔)은 양극이고 음극은 graphite 또는 탄소전극을 사용한다. 전해질로는 부식성이 강한 NH_4Cl 또는 ZnCl_2 를 사용한다. 이 두전극을 전동이나 전기모터를 통해 연결하면 Zn가 완전히 부식될 때까지 부식전류를 이용할 수 있다. 그러나 이런 캔형태의 Zn전극은 캔의 부식으로 전해질이 새어 나올 수도 있고, 또한 부식성이 강한 전해질로 인해 전지를 사용하지 않는 동안에도 부

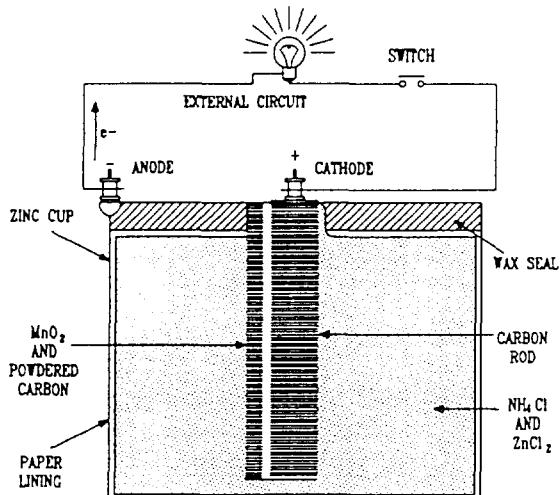


그림 8 Cross sectional view of a typical dry cell

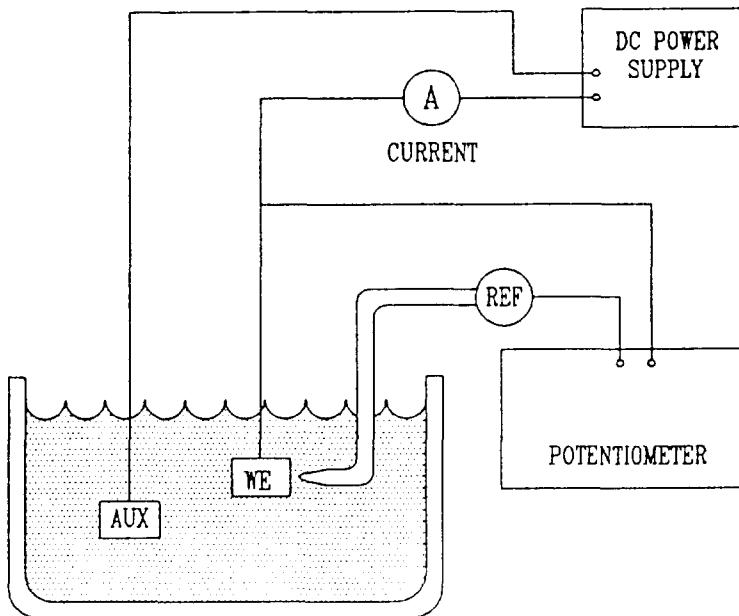


그림 9 Circuit for conducting linear polarization measurements.

식이 일어나는 자기방전현상도 문제점으로 나타나고 있다. 이러한 문제점을 보완하기 위해 Zn캔을 steel캔으로 대체하고 전해질도 부식성이 낮은 알카리전해질로 대체한 알카리건전지가 인기를 끌고 있다. 특히 Zn의 부식으로 인한 자기방전을 최소화하기 위해 수소발생의 음극반응을 억제하는 Hg를 첨가하는 것이 보편화되었으나 최근에는 공해방지대책으로 수은첨가를 억제하고 있다.

상술한 갈바니부식을 막지하는 방법은 일반적으로 다음과 같다.

- ① 가능한한 이종의 금속을 접합사용하는 것을 피해야 한다. 만일 이것이 불가능할 경우 갈바니시리즈를 참고하여 동질의 그룹에서 선택해야 한다.
- ② 양극으로 작용할 수 있는 활성금속의 면적을 가능한 한 크게 설계해야 한다.
- ③ 이종금속의 전기적 접촉을 차단한다.

이상에서 갈바니부식에 대한 일반적 사항을 검토해 보았다. 실제 공장설계에 갈바니시리즈가 훌륭한 참고자료가 될 수 있다. 갈바니시리즈가 앞서 기술한 EMF시리즈와 다른 점은 EMF가 어떤 금속이 주어진 조건에서 부식이 되는지의 여부를 판정하는 기준이 된다면 갈바니시리즈는 이종의 금속이 접촉되었을 때 어느 금속이 부식되는지를 예측하게 해준다. 따라서 이들 표들은 전위를 근거로 하여 나열하는 방법은 같지만 그 사용에 있어서는 매우 다르다.

8. 전기화학기법을 이용한 부식속도 측정

부식전위를 측정하는 데는 2전극시스템, 즉 일전극(working electrode, WE) 기준전극(reference electrode, REF)이 필요하고 기준적극에 대한 일전극의 전위를 potentiometer로 측정하기 위해서는 보조전극(auxiliary electrode, AUX)이 하나 더 필요해 전체로는 3전극시스템이 된다. 즉, 부식전류와 전극전위와의 관계를 측정하기 위해서는 그림 9와 같이 DC전원과 potentiometer 그리고 상술한 3전극이 필요하다. DC전원으로 일전극과 보조전극사이에 일정한 전류를 흘려주고 일전극의 전위변화를 기준전극에 준하여 측정하는 방식이다.

이렇게 해서 얻어지는 전형적인 부극곡선은 그림 10과 같다. 전류를 인가하지 않은 평형조건에서는 부식전류, I 와 부식전위차, E_{corr} 는 제로이다. 여기서부터 전류를 mA 단위로 인가하면 부식전위도 mV단위로 변한다. 평형상태로부터 부식전위의 변화가

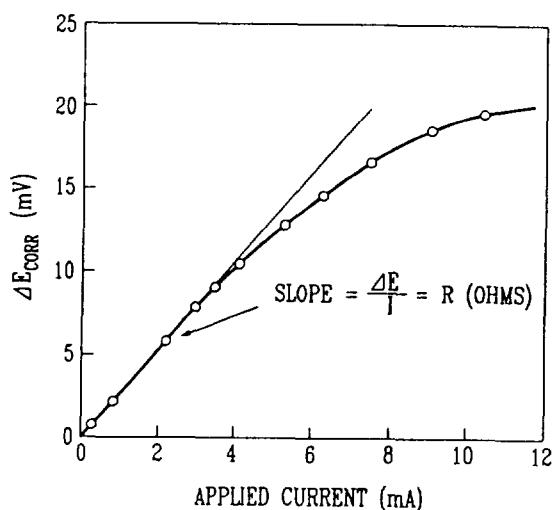


그림 10 Typical data obtained during linear polarization experiment.

10 mV이내에서는 I와 E_{corr} 의 관계는 직선으로 나타나고, 그 이상에서는 곡선형태를 취한다. 이때의 최초 직선으로 나타나는 부분을 직선분극영역이라고 칭하며 이 직선의 경사도, 즉 $\Delta E/I$ 는 부식속도를 나타내는 중요한 인자로 활용된다.

대부분의 부식시험은 시편을 부식성 용매에 침적하여 일정기간이 지난 후 무게감량을 측정하는 방식을 택하고 있으나 상술한 전기화학적으로 부식속도를 측정하는 방법은 몇 가지의 중요한 장점을 갖고 있다. 그 첫째로 전기화학적 측정방법은 단시간 내에 실행할 수 있다. 대부분 1-2분이면 충분하나 길어야 10분이내이다. 또다른 장점은 원거리 측정이 가능하고 시편을 있는 그대로 두고도 부식속도를 측정할 수 있다. 따라서 이 방법은 재래식 무게감량법으로는 도저히 측정할 수 없는 통조립내부, 원자로 노심부근, 생체내에 있는 금속 등, 외부로 꺼내 볼 수 없는 경우 등에는 이 방법 이외에는 부식속도를 측정할 수 없다.

9. 결 언

부식반응의 기본은 전기 화학반응이다. 모든 부식반응에는 전자의 이동을 수반하므로 양극과 음극반응으로 구별할

수 있다. 산화-환원전위로 금속의 부식여부를 예측할 수 있고 갈바니전위로 이종금속간의 부식원리를 알 수 있었다. 전기화학의 기본적 지식은 부식을 방지하거나 감소시키는데 크게 기여할 것이며 금속의 부식현상을 연구하는 데에도 중요한 수단이 될 것이다.

참 고 문 헌

- [1] NACE Basic Corrosion Course, 6th Printing, National Association of Corrosion Engineers, 1975
- [2] Fontana & Greene, Corrosion Engineering, 2nd edition McGraw-Hill, 1978

저 자 소 개



윤경석(尹景錫)

1939년 6월 28일생. 1973년 독일 Clausthal 공대 화학과 졸업(학, 석사). 1977년 동 대학원 재료공학과 (전기화학부문) 졸업(공박). 1977년-78년 미국 Rice 대학 Post Doc. 1980년-81년 미국 Argonne National Laboratory, 객원연구원. 1981년-87년 한국과학기술원 겸무 부교수, 교수. 1991년-92년 고려대 공대 객원교수. 1978년-현재 한국과학기술연구원 책임연구원. 1992년-현재 한국공업화학회 전기화학분과회 회장. 1993년-현재 한국수소에너지학회 부회장, 한국화학공학회 공업화학부문위원회 위원장. 1994년-현재 한국과학기술한림원 정회원, 한국부식학회 회장.