

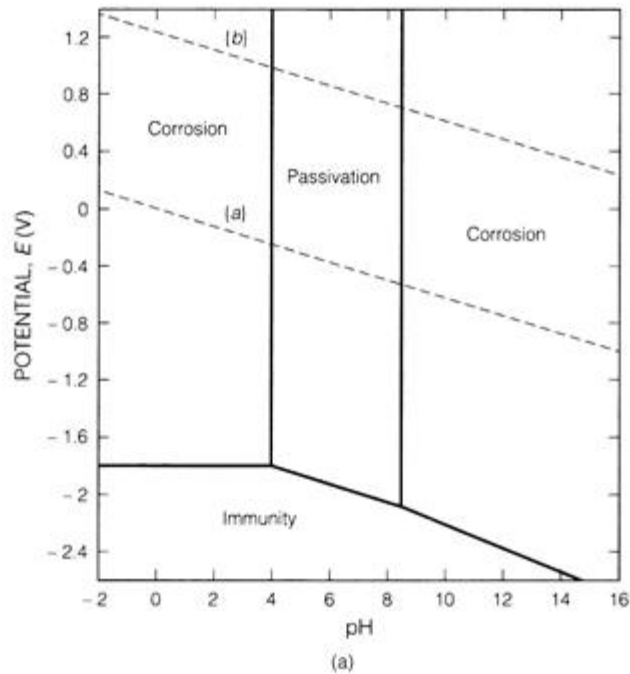
금속 소재의 환경노출거동: 8주차
Degradation Behavior of Metals and Alloys
after Exposure to Elements: 8th Lecture

날짜: 2020년 10월 23일

■ 강의 내용

● 부식의 열역학 (Pourbaix diagram) ⇒ 7주차 강의에서 계속

1. Al Pourbaix 도표의 의미



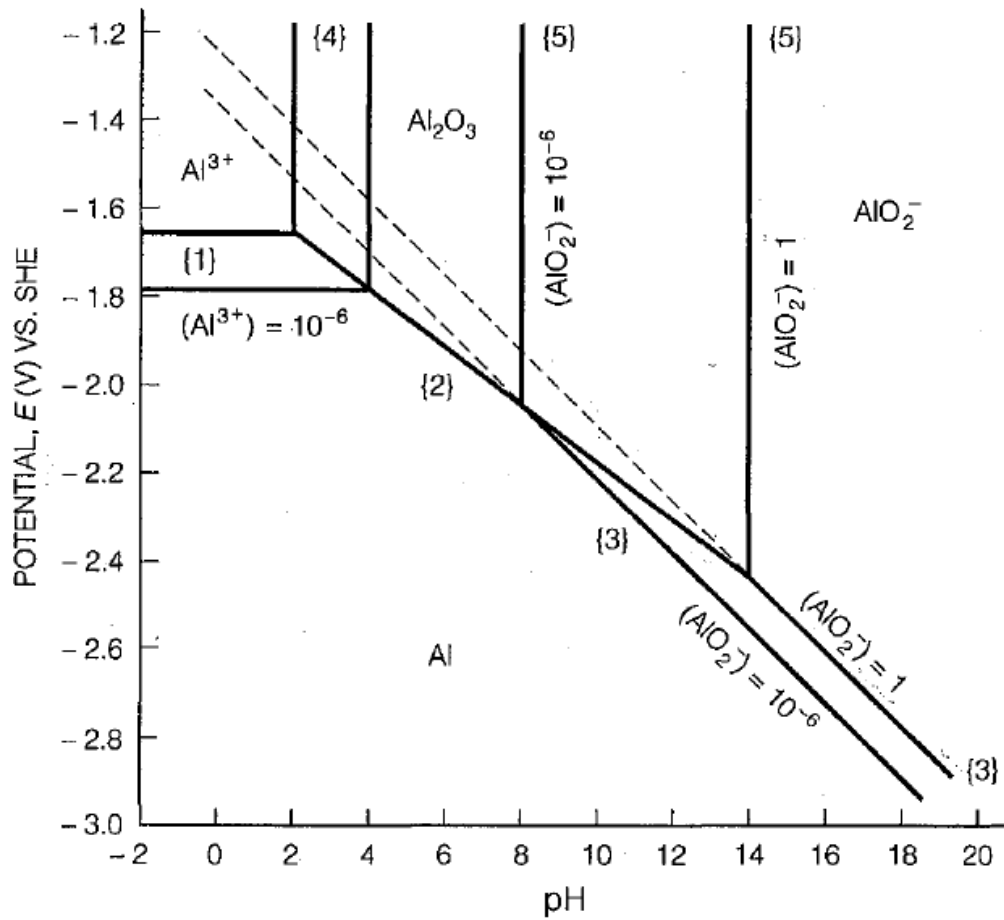
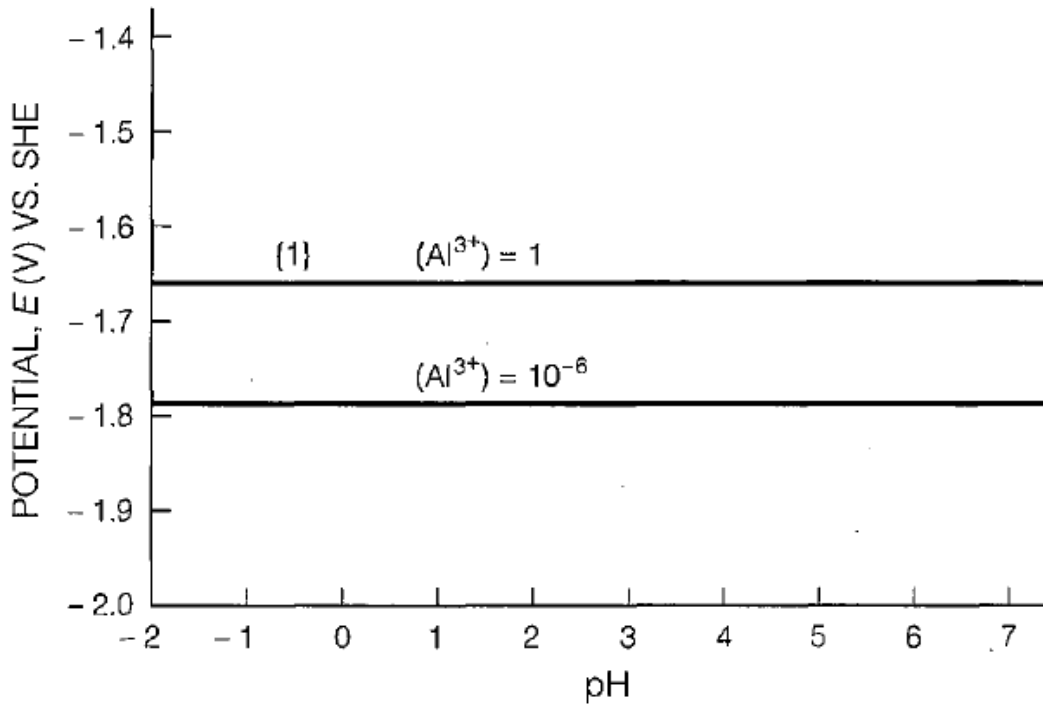
- PD 상의 구역을 Corrosion, Passivity, Immunity로 나눌 수 있다.

- 부식은 금속 이온이 안정한 영역에서 발생

- 부동태는 금속의 산화물이 안정한 영역에서 발생

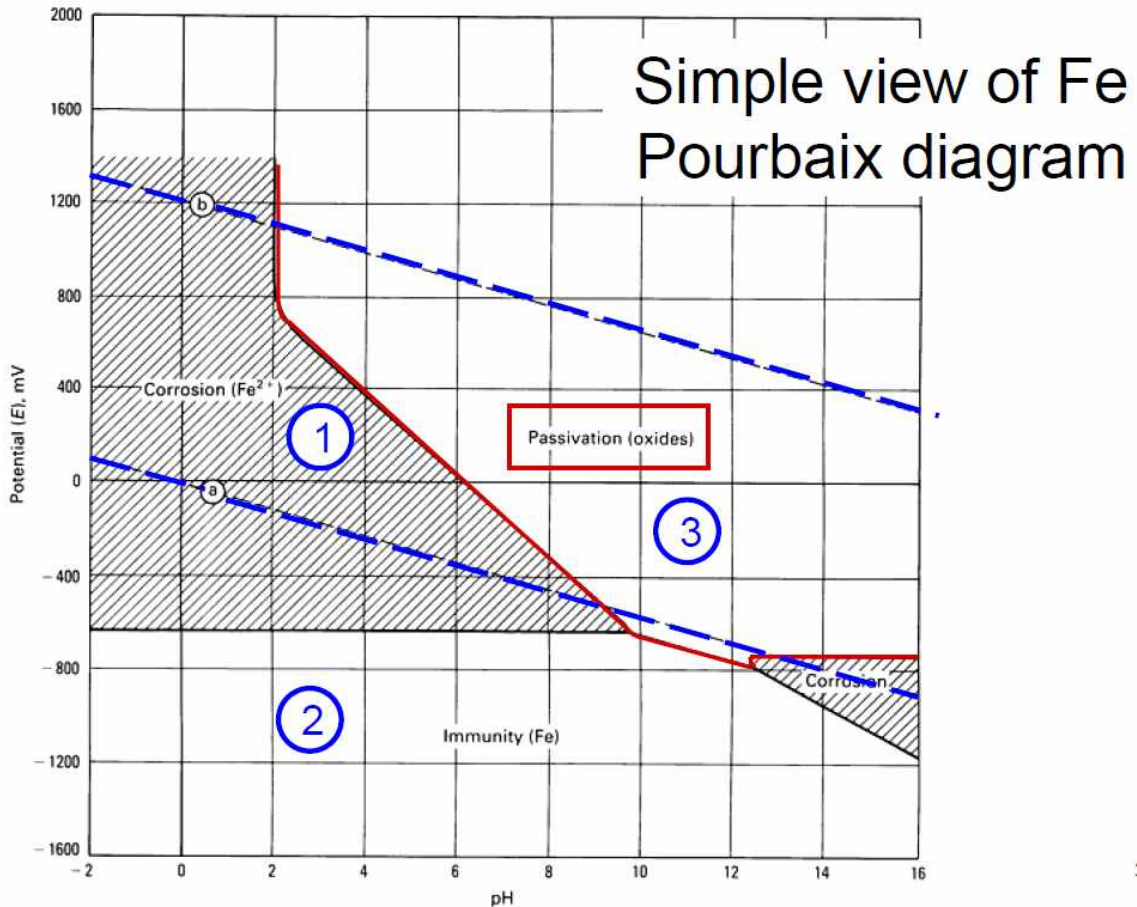
- 불활성 (Immunity) 구역: 금속이 환원된 상태로 안정 ⇒ 음극 방식으로 금속에 전자를 공급 해 주면 금속의 전위가 낮아져서 불활성이 됨

- Al의 PD에서 boundary line은 이온의 농도 (1 mol/L, 10^{-6} mol/L)로 결정 됨



- Al은 양쪽성 원소로 산성 용액에서는 Al^{3+} , 알칼리성 용액에서는 AlO_2^- , 중간 정도의 pH에서는 Al_2O_3 로 안정 \Rightarrow Al의 경우 열역학적 driving force for corrosion은 아주 높으나 부식 반응 속도는 kinetic limitation에 의하여 아주 낮음

※ 부동태화: 열역학적으로 부식이 선호되지만 보호성 피막에 의한 내식성이 부여되는 경우



2. Construction for Iron

- 중요한 구조 재료인 steel의 주성분이 되는 철의 푸르베 도표를 Al의 푸르베 도표와 비교 해 보면 Fe의 경우 pH가 증가 시 부동태 피막의 안정 구간이 현저하게 넓다. 그 결과 Fe는 Al에 비해서 훨씬 더 알칼리 수용액에 대한 저항성이 크다. 그 이유는? anodic dissolution에 대한 반쪽 전극 전위가 더 noble하기 때문에 부식에 대한 driving force가 보다 작음.

- 그러나 철의 경우 용액의 농도가 $[Fe^{2+}] = 10^{-6}$ 인 경우 $Fe(OH)_2$ 의 안정 영역이 축소 됨: $Fe(OH)_2 = Fe^{2+} + 2OH^-$ 양변에 $2H^+$ 를 더하면 $Fe^{2+} + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2H^+$ 가 됨. $Fe(OH)_2 = Fe^{2+} + 2OH^-$ 반응은 이온 평형 반응이므로

$$K_{\text{Fe(OH)}_2} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 10^{-14.71}$$

$$\begin{aligned} \log[\text{Fe}^{2+}] &= -14.71 - 2 \log[\text{OH}^-] = -14.71 + 2 \log\{1/[\text{OH}^-]\} \\ &= 13.29 - 2 \text{ pH} \end{aligned}$$

- 그러나 산성 용액이 될수록 철이 Fe^{2+} 로 부식 될 driving force가 더 커짐.

$[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mol/L}$ 이면 $\text{pH} = 6.65$

$[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol/L}$ 이면 $\text{pH} = 9.65$

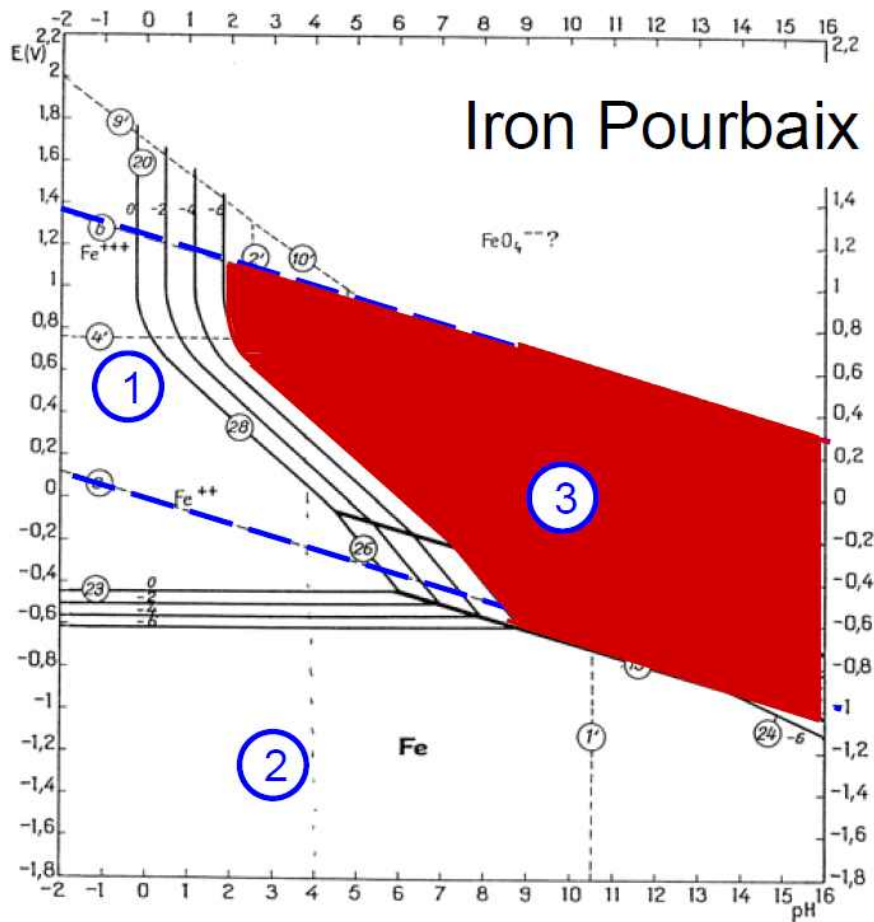


FIG. 4. Potential-pH equilibrium diagram for the system iron-water, at 25°C (considering as solid substances only Fe, Fe₃O₄ and Fe₂O₃).

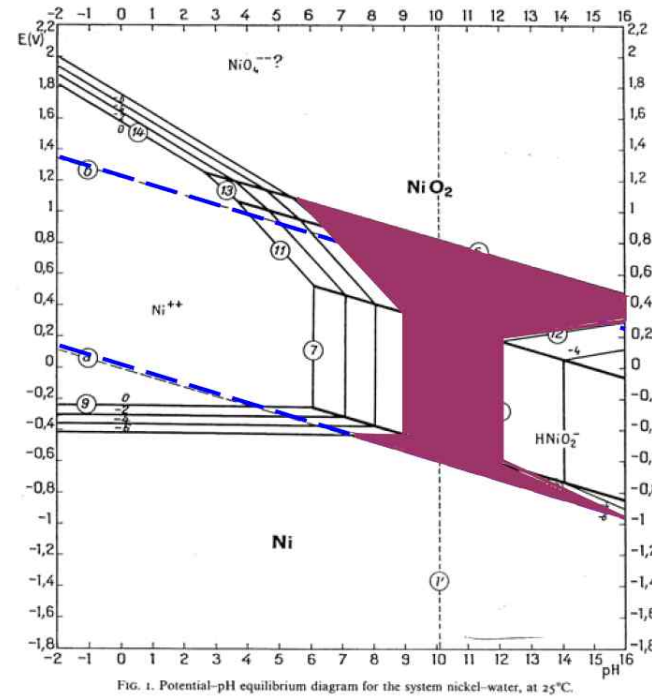
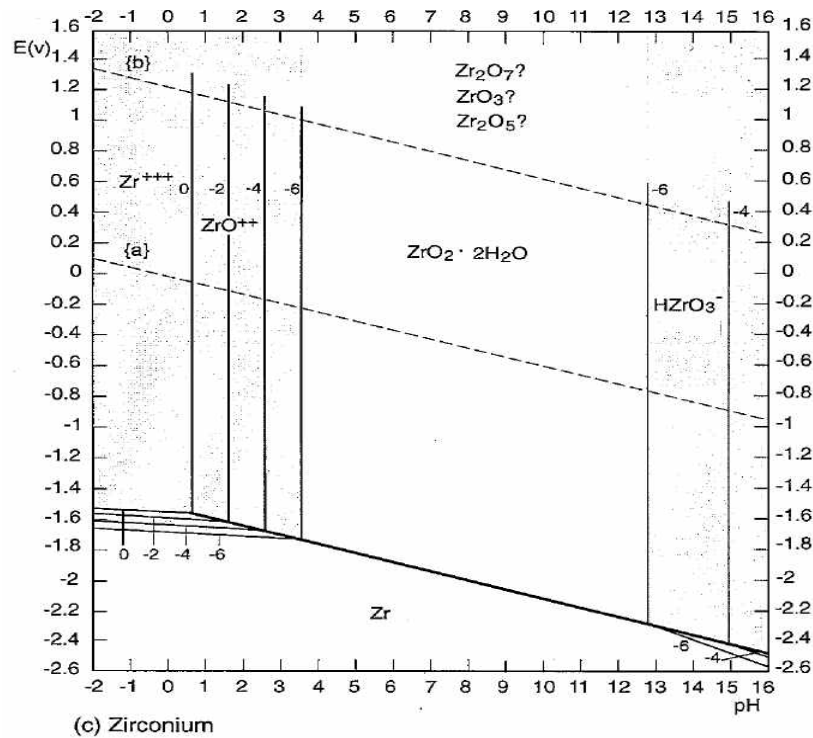
3. Pourbaix Diagrams for Other Metals

- Zr (Al과 유사), Ni (Fe와 유사), Cu, Cr, Ti, Ta

- Cu의 부식 전위가 수소 발생 전위보다 높음 ⇒ Noble metal

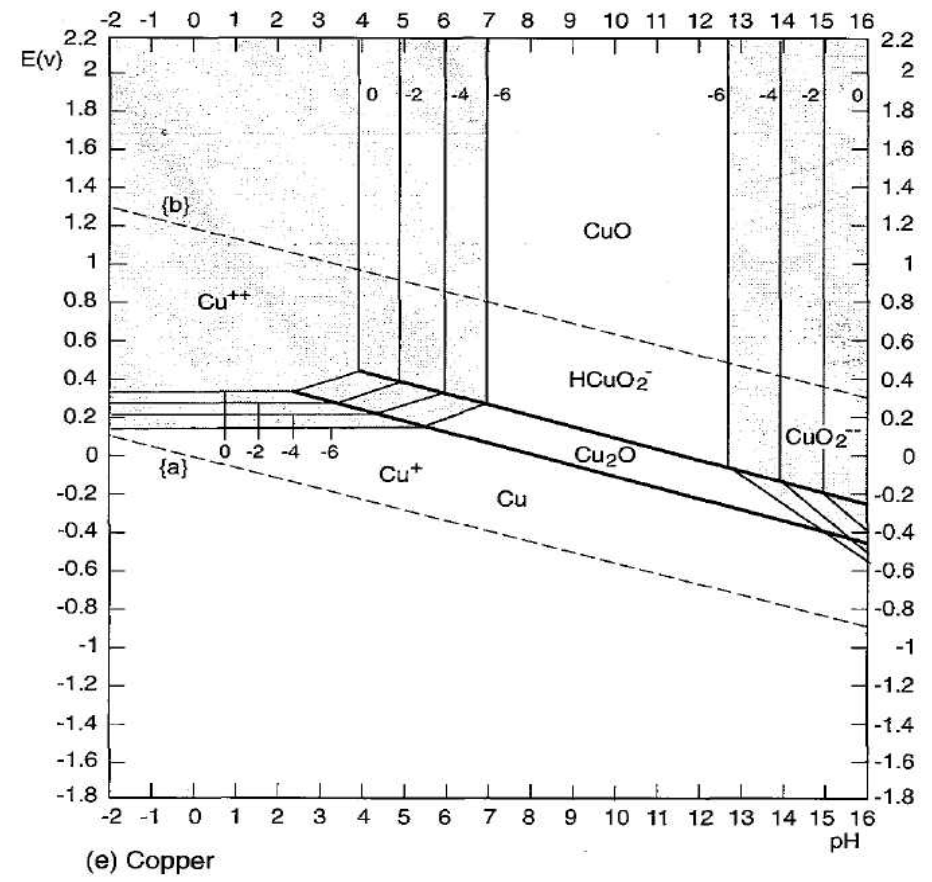
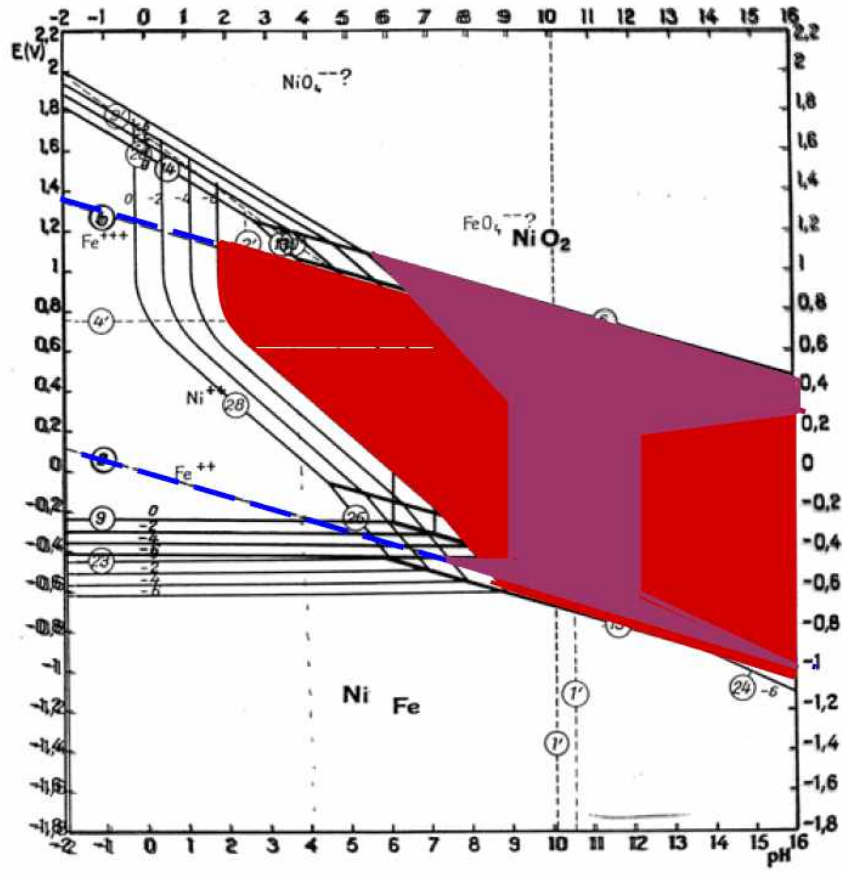
- Cr은 부동태 거동을 보여 주지만 자체로는 취성이 강해서 철이나 니켈과 합금 원소가 되어야 한다.

Nickel Pourbaix Diagram

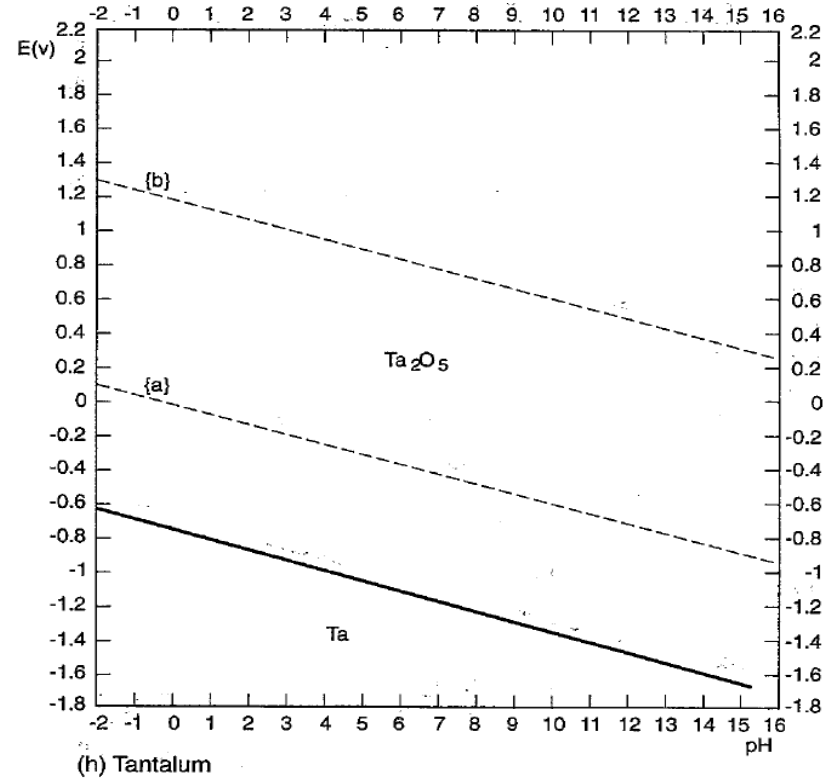
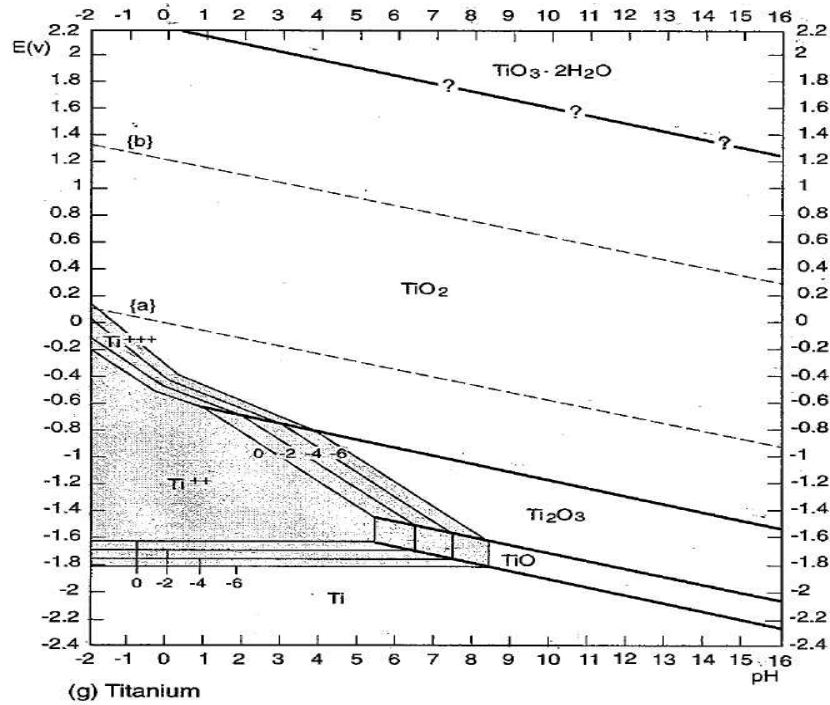


17

- Zr의 푸르베 도표는 Al과 유사하나 산화물이 안정한 영역이 Al보다 넓다.
- Ni은 Fe와 유사하나 Fe보다 Ni의 불활성 영역이 더 넓다 ⇒ also kinetically favorable
- Cr과 Ni이 내식성 소재로 stainless steel에 첨가 됨. Cr은 산화성 분위기에서 보호성 내식 산화물 피막을 형성 ⇒ Fe의 부동태 영역을 확대시켜 줌 (12~16% minimum Cr required in stainless steel). Ni은 Fe의 내식성을 현저하게 향상시켜 주지는 않으나 연성을 증가시켜주고 가공성 향상 (25% 이상 첨가 시)



- Cu는 noble metal에 속함 ⇒ 금속의 산화 반응 전위가 수소의 발생 전위보다 높은 영역에서 이러한 거동이 관찰 됨. 산성 수용액에서 Cu는 부식되지 않고 내식성을 유지하지만 예외적으로 산화성 분위기의 산성 용액에서는 부식 됨



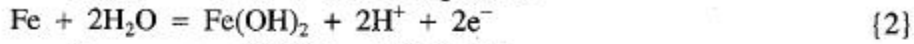
- Ti는 Al과 마찬가지로 부식 전위가 굉장히 낮지만 (active) 산화성 분위기에서 아주 안정한 부동태 피막에 의해서 pH가 낮은 분위기에서도 산화성 분위기에서는 내식성을 보인다. 그러나 pH가 아주 낮고 부식 전위가 낮아지면 부식 됨

- Ta는 전 potential과 pH 구간에서 내식성을 보인다. Ta은 전혀 부식되지 않음 ⇒ passive oxide film이 모든 pH와 potential에서 안정 함.

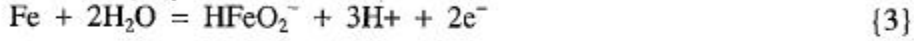
● Fe의 푸르베 도표 작성에 필요한 반응식들



$$e_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} = -0.440 + 0.0295 \log (\text{Fe}^{2+})$$



$$e_{\text{Fe}/\text{Fe}(\text{OH})_2} = -0.0470 - 0.0591 \text{ pH}$$



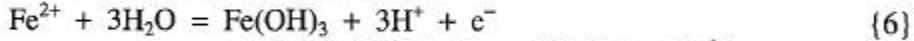
$$e_{\text{Fe}/\text{HFeO}_2^-} = 0.493 - 0.0886 \text{ pH} + 0.0295 \log (\text{HFeO}_2^-)$$



$$\text{pH} = 6.65 - 0.5 \log (\text{Fe}^{2+})$$



$$\text{pH} = 14.30 + \log (\text{HFeO}_2^-)$$



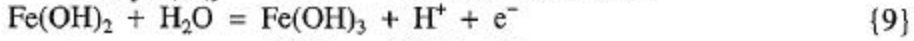
$$e_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{OH})_3} = 1.057 - 0.1773 \text{ pH} - 0.0591 \log (\text{Fe}^{2+})$$



$$\text{pH} = 1.613 - (1/3) \log (\text{Fe}^{3+})$$



$$e_{\text{HFeO}_2^-/\text{Fe}(\text{OH})_3} = -0.810 - 0.0591 \log (\text{HFeO}_2^-)$$



$$e_{\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3} = 0.271 - 0.0591 \text{ pH}$$

● 위의 반응식들 {1}–{9}를 이용해서 도해한 Fe-H₂O 도표

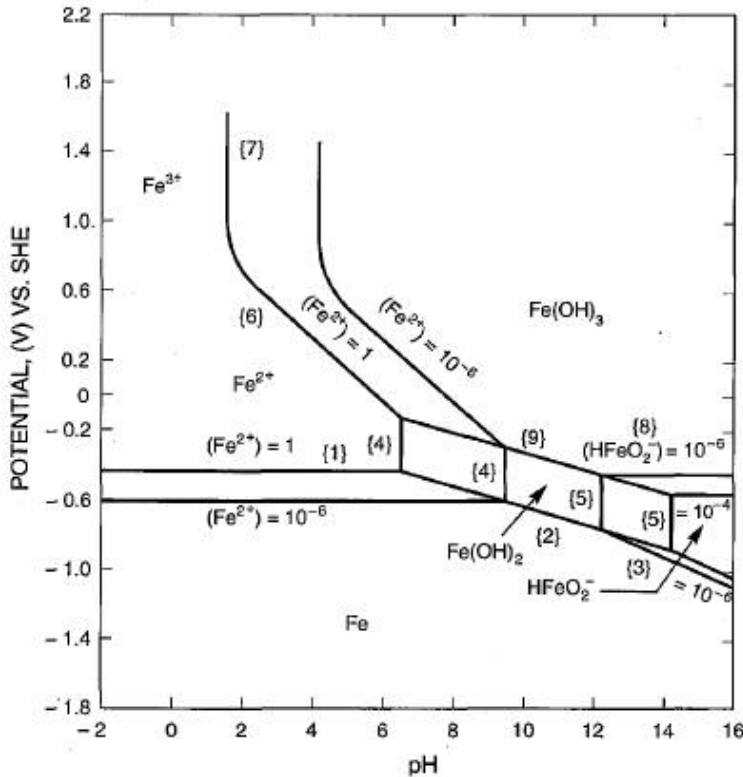


FIGURE 2.10 Pourbaix diagram for iron. (From M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE, Houston, 1974. Reprinted by permission, National Association of Corrosion Engineers.)