

금속 소재의 환경노출거동: 2주차
Degradation Behavior of Metals and Alloys
after Exposure to Elements: 2nd Lecture

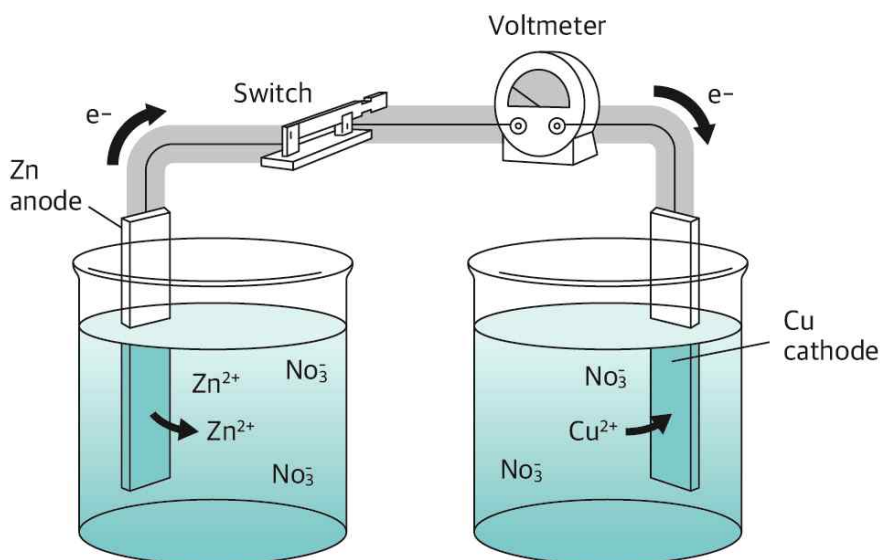
날짜: 2020년 9월 14일

■ 강의 내용

① 전기 화학 시스템: 갈바닉전지 (Electrochemical systems:
Galvanic cell)

다음 그림은 맞는가? 전자를 얻는 반응과 잃는 반응을 분리시켰다는 점은 맞으나 위와 같은 전자의 흐름 지속 시 왼쪽의 Zn 전극의 표면에는 $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ 반응의 지속에 의한 Zn^{2+} 이온이 축적되고 오른쪽 Cu 전극의 표면에는 $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ 반응이 진행으로 인한 SO_4^{2-} 이온의 축적이 일어난다.

Ex 1)

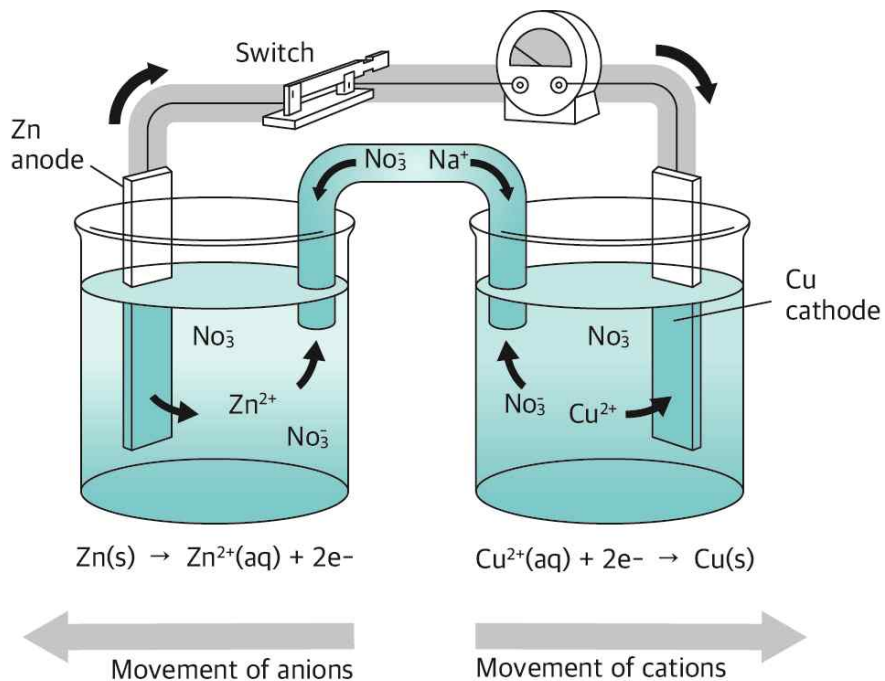


An incomplete voltaic cell. Movement of zinc into solution as Zn^{2+} ,

movement of the resultant electrons through the external circuit, and their use in reducing Cu^{2+} are shown. However, such electron movement does not occur, because the half-cells would become charged. A device to permit ions to migrate from one compartment to the other is needed to complete the electrical circuit.

그 결과 Zn 에서 발생한 전자로 인해서 Zn^{2+} 가 전극을 떠나지 못하게 되고 Cu 쪽에서는 SO_4^{2-} 이온들이 전자가 오른쪽으로 이동하지 못하도록 배척한다. 그러므로 외부 전기 회로를 통해서 지속적으로 전류 (전자)가 흐르지 못하게 된다.

그러므로 이러한 현상을 방지하고 외부 전기 회로를 통해서 지속적으로 전류가 흘러서 battery의 기전력을 일정하게 유지시킬 수 있는 방법은 무엇인가?

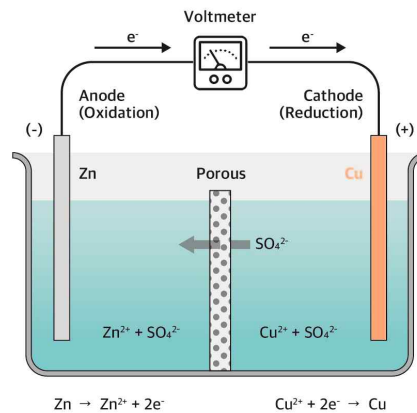


Ex 2) 위 그림과 같이 젤라틴에 KNO_3 나 KCl 과 같은 전해질을 넣은 U자 형상의 salt bridge를 놓거나 다공성 격막(diaphragm)을 놓아서 이온의 균형을 이룰 수 있게 해 준다. → 전자의 흐름 이외에 위와 같이 전해질 내부를 통과하는 이온의 흐름이 있어야 한다. (왜냐하면 회로가 구성되어야 함.) ⇒ 그 결과 이온 농도차가 생기지 않는다.

그러므로 배터리 (Galvanic cell)가 구성되려면 전자의 전도와 이온의 전도가 동시에 이루어져야 한다. ⇒ 전자가 이동하는 외부 전기 회로와 이온이 전도 되는 염다리가 있어야 한다.

이상의 사실로부터 배터리의 기전력이 한쪽 방향으로만 유지될 수 있는 방법은 무엇인가 ? ⇒ 전자의 흐름 이외에 이온이 전해질에서 염다리를 통해서 이동 해 주어야 한다. (왜냐하면 전자 전도 회로와 이온 전도 회로가 연속되어 구성되어야 함.)

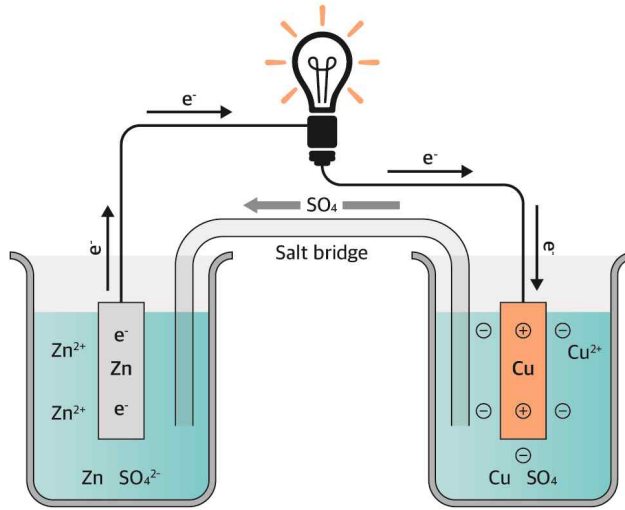
② Daniell 전지의 총괄 반응식의 재조명



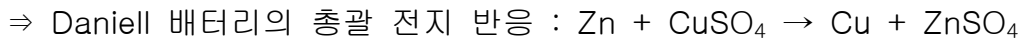
위의 그림을 보면 이온 화학종을 써서 Daniell 전지의 총괄 전지 반응식을 기술하였는데 이제 중성 화학종을 써서 기술하는 방법을 설명하고자 한다.

⇒ 방전이 지속되려면 ① Zn 전극 표면의 Zn^{++} ion들의 인력에 의한 전자들의 Cu 전극 방향으로의 이동이 불가능해지지 않아야하므로 $CuSO_4$ 의 SO_4^- ion들이 다공성 격막(porous diaphragm)을 따라 Zn 전극 방향으로 이동한다. ② Cu 전극 표면으로 밀려나 있는 전자들이 Cu^{++} ion들을 환원시키는데 소모되어야 한다. ①의 SO_4^- ion들은 $CuSO_4$ 의 용해반응으로부터 발생하고 ②의 Cu^{++} ion들도 $CuSO_4$ 에서 생성되므로 총괄 전지 반응의 결과 $CuSO_4$ 가 반응물로 소모되는 것으로 간주할 수 있다.

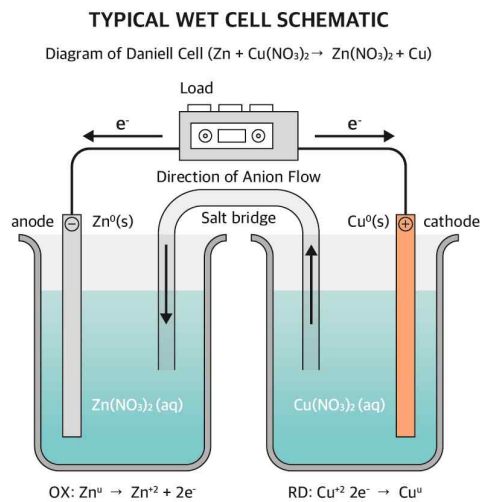
이를 별도의 그림을 통해서 이해하도록 한다.



위에 기술된 이온 화학종을 써서 작성한 Daniell 배터리의 총괄 전지 반응이 다음과 같이 중성 화학종을 써서도 기술할 수 있는 이유를 구체적으로 설명하려면 Daniell 전지를 그려서 지속적으로 방전이 이루어지는데 필요한 조건을 이해하면 된다.



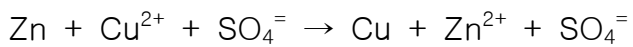
이제 sulfate 대신 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 와 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 를 전해질로 사용한 Daniell 전지의 총괄 전지 반응도 위의 논리에 의하여 다음과 같이 기술한다. (아래의 그림)

$$\text{Zn} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$$


이상의 내용을 조금 더 보완한다면 $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Cu + Zn^{2+}$ 반응이 중성 화학종들을 써서도 기술할 수 있음을 고려할 수 있다.

⇒ 관찰된 현상은 SO_4^- ion이 Zn 전해질로 이동하여 Zn^{2+} 와 결합하여 $ZnSO_4$ 를 형성한다.

Mass and Charge 발란스 유지를 위하여 양변에 SO_4^- 를 똑같이 더해 주면 된다.



이 식은 결과적으로 $Zn + CuSO_4 \rightarrow Cu + ZnSO_4$ 와 동일하다.

cf. $Zn + Cu(NO_3)_2 \rightarrow Cu + Zn(NO_3)_2$ 반응식도 $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Cu + Zn^{2+}$ 반응식과 동일하다.

③ Battery와 Corrosion의 차이

지금까지 설명한 Daniell 전지의 경우 “산화 반응이 일어나는 곳”과 “환원 반응이 일어나는 곳”을 각각 애노드 (anode)와 캐소드 (cathode)로 정의를 하였다.

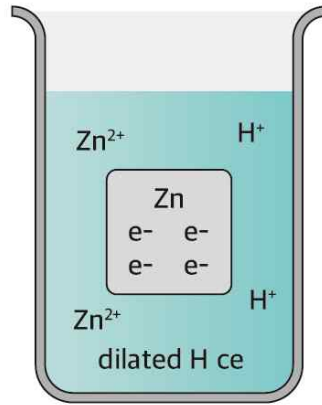
⇒ 하나의 전극에서 산화 반응과 환원 반응이 동시에 일어나고 전해질도 하나인 부식반응과 달리 갈바닉 전지의 경우 반드시 2개의 전극과 하나 이상의 전해질이 존재한다는 것이 Battery와 Corrosion의 차이이다.

배터리는 앞서 설명한 Daniell 전지의 경우에서 설명했듯이 애노드(anode)와 캐소드(cathode)가 분리되어 있으나 금속의 부식(corrosion)은 다음 그림과 같이 하나의 금속에서 전자의 생성과 소멸이 동시에 일어난다.

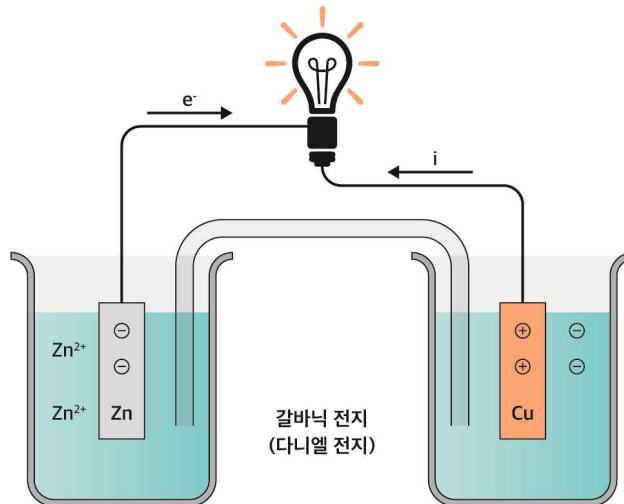


다음 페이지의 그림과 같은 부식 시스템의 경우 산화 반응과 환원 반응, 두 반응이 동일한 금속 전극에서 일어남 ⇒ 단 금속 전극내부의 전위차는

존재하지 않더라도 부식전류는 흐름.



마지막으로 갈바닉 전지의 ① 전극의 명칭 ② 전극의 대전상태 ③ 전극 전위의 높고 낮음을 *Zn - Cu cell* (Daniell 전지)을 예로 들어 설명하면서 정리한다.



전자가 발생하는 전극(*Zn*)의 전위가 낮음 → 전자를 잡아당기는 전극의 전위가 높음(*Cu*)

Zn: anode $Zn(s) = Zn^{2+} + 2e^{-}$ 반응의 생성물인 전자는 *Zn* 내부에, Zn^{2+} 는 *Zn*와 전해질 계면에 축적 됨. 금속은 (-)로 대전됨

Cu: cathode $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ 반응에 필요한 전자는 (환원제) Zn에 의해서 공급됨. 그 결과 Zn에 의해서 생성된 전자가 Cu 전극 내부로 이동하면서 원래 구리 전극 내부에 있던 전자들을 Cu와 전해질 계면으로 이동시킴. 그 결과 구리 금속 내부는 (+)로 대전 됨.

④ 아연의 산 용액에서의 부식 반응

Zn의 HCl 내에서의 부식을 이온 형태로 쓰면 모든 종류의 산에서 부식이 일어나는 것을 산화수의 증감으로 기술 가능 (e.g., 황산에 담긴 Zn의 부식은 $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$ 이 식의 양변에서 SO_4^{2-} 를 빼어주면 HCl에 담긴 경우에 Zn의 부식을 이온 화학종을 써서 기술한 아래의 미국 오하이오 주립대 자료와 동일하게 됨)

Metallic Corrosion is an Electrochemical Process

Chemical reaction involving the transfer of electrons at the metal surface

e.g. Zn in HCl

$$\text{Zn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$$

in simplified form

$$\text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$$

which can be conveniently divided into 2 reactions:

$$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \quad (\text{oxidation reaction, anode})$$

$$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \quad (\text{reduction reaction, cathode})$$

○ 마지막으로 전자가 부식반응에 관여하고 있음을 실험적으로 증명 가능
 함 ⇒ 부식되는 금속에 negative potential을 가해주면 항상 부식 속도가 감소 함 ⇒ basis of cathodic protection