

논문

알루미늄의 내식성 평가를 위한 전기화학적 연구

류한진* · 이경황* · 이명훈**

An Electrochemical Investigation on Corrosion Resistance of Aluminum

Han-Chin, RYU* · Kyung-Hwang, LEE* · Myeong-Hoon, LEE**

〈목 차〉

Abstract	3-1. 침식시간에 따른 전위변화 및 중량감소 비교
1. 서론	3-2. 분극측정시험
2. 실험방법	4. 결론
3. 실험결과 및 고찰	※참고문헌

Key word : Aluminum, Corrosion-resistance, Cl⁻ ion, Pitting potential
Repassive potential, Immersion test, Electrochemical polarization curve

Abstract

To investigate the corrosion resistance against pitting corrosion of aluminum in passive metals, electrochemical cyclic polarization measurement and immersion test were carried out in the solution containing Cl⁻ ion at various temperatures.

Finally, the corrosion resistance of aluminum was estimated with the relation between natural potential range and repassive potential value in cyclic anode polarization measurement in deaerated 3.5% solution.

* 한국해양대학교 대학원

** 한국해양대학교 기관시스템 공학부

1. 서 론

일반적으로 알루미늄은 경량인 동시에 가공성, 내식성 및 기타 여러 가지 물리적 성질이 우수할 뿐만 아니라 용도에 따라 Cu, Mg, Si, Zn, Ni, Mn, Ag 등과 같은 원소를 적절히 합금화시키면 기계적성질이 향상되므로 철을 대신하여 자동차와 생활용품 등의 분야에서 점점 그 사용범위가 증가하고 있다¹⁾. 이러한 알루미늄은 전기화학적으로 활성인 금속이나 대기중에 노출되면 즉시 산화피막을 형성한다. 이 피막은 보통 10Å 두께로 무정형의 Al_2O_3 의 치밀한 구조를 이루고 있고 전자전도성이 낮으므로 부식발생을 억제시키는 역할을 한다. 그러므로 알루미늄은 실용상 더욱더 안정한 부동태 산화피막을 형성하는 중성환경에서 주로 사용되고 있다. 그러나 중성환경중이라도 Cl^- 등의 할로젠 이온이 존재하게 되면 그 치밀한 부동태피막도 파괴되고 국부적으로 부식되는 공식문제가 심각하게 된다²⁾.

한편 알루미늄과 같은 부동태금속에 대한 내식성을 판정하는 경우에는 공식발생을 의미하는 공식전위의 판점을 기준으로 검토하는 것이 일반적으로 되어있다. 그러나 부동태금속의 종류나 환경에 따라서는 실질적으로 공식이 발생하는 과정뿐만 아니라 공식성장이 지속되는 과정 및 재부동태화되는 경향이 각각 다르기 때문에 이러한 과정들을 종합적으로 검토하여 내식성검토를 파악하여야 한다고 생각된다.

본 연구에서는 할로젠이온이 함유되어 Al의 내식성에 문제가 되는 환경에서 그 전기화학적 특성을 공식전위는 물론 공식성장 및 재부동태화거동 등을 종합적으로 분석하므로써 Al의 실질적인 내식성평가에 대한 고찰을 시도하였다. 따라서 알루미늄에 대한 효율적인 사용은 물론 실질적인 설계지침에 도움을 주는 한 방안을 제시하고자 했다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 시험편은 Al의 함유량이 각각 99.7%와 99.5%인 1070, 1050(JIS)을 사용하였다. Table 1은 본 실험에서 사용된 시험편의 화학성분비를 나타내고 있다.

(mass %)

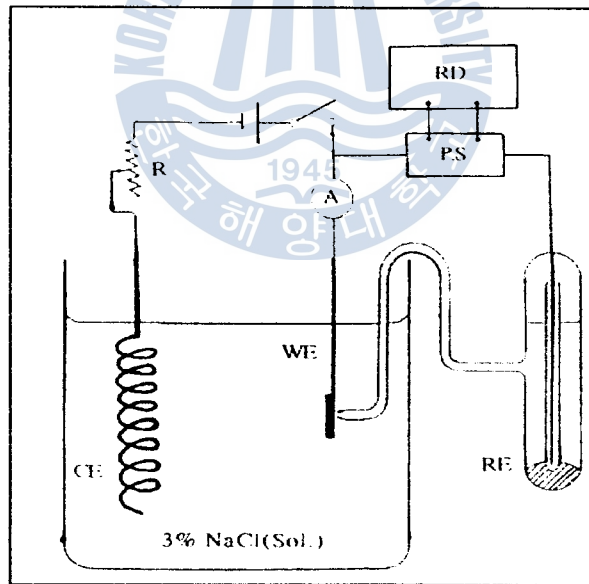
Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	기타 성분	비고
99.7	0.2	0.25	0.04	0.03	0.03	-	0.04	0.03	0.03	(JIS)1070
99.5	0.25	0.40	0.05	0.05	0.05	-	0.05	0.03	0.03	1050

Table.1 Chemical composition of specimen

이들 시험편은 약 5분동안 초음파 세척기를 이용하여 아세톤으로 세척한 후 탈기시킨 3.5%NaCl용액중 25℃와 40℃조건에서 각각 침적 및 분극측정실험을 하였다. 침적 및 분극 시험방법을 좀더 구체적으로 서술하면 다음과 같다.

침적시험은 노출표면적을 8cm²으로 하여 침적시간에 따른 자연전위의 변화 및 표면의 변화에 대한 관찰을 하였다. 또한 일정시간 경과후에는 초음파 세척기를 이용하여 표면피막을 제거하여 중량감소를 측정하였고, 부식된 형상을 현미경으로 관찰하였다.

전기화학적 분극측정에 사용한 시험편은 측정단자를 취부한 후에 시험면으로 1cm²만을 남기고 나머지 부분을 에폭시수지로 절연피복을 하였다. 이 시험편을 1시간 동안 침적하여 전위를 안정시킨 후 0.5mv/sec의 Scan rate로 분극측정을 하였다. 이때 기준전극은 SCE(saturated calomel electrode)을 사용하였고 대전극으로는 백금전극을 사용하였다. Fig. 1은 전기화학적 분극시험의 모식도를 나타내고 있다. 한편, 침적 및 전기화학적 분극측정 시험을 하기 전후에는 시험편의 표면 및 단면에 대한 사진관찰을 통하여 본 내식성분석평가를 비교-확인했다.



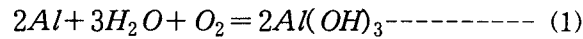
WE : Working Electrode
 CE : Counter Electrode
 RE : Reference Electrode
 P.S : Potentiostat
 RD : X-Y Recorder

Fig.1 Schematic drawing of electrochemical test

3. 실험결과 및 고찰

3.1 침적시간에 따른 전위변화 및 중량감소비교

Fig.2은 침적시간에 따른 자연전위의 변화를 나타내었다. 1050, 1070모두 침적초기에는 전위가 급격하게 귀한 쪽으로 이동하여 -675mV 근방에서 전위는 급격하게 비한쪽으로 이동하여 50hrs 이후 자연전위상태에 수렴하여 진동하는 현상을 보인다. 침적초기에는 1050, 1070의 전위의 차는 없으나 -675mV 이후 같은 침적시간에 대한 전위값을 보면 1050이 1070 보다 귀한 전위를 나타내고 있다. 이 원인은 화학성분비에 의하여 1050이 1070보다 Si, Cu, Fe성분의 영향으로 판단된다. 침적초기에 전위가 귀한 쪽으로 이행하는 것은 침적즉시



(1)과 같은 반응에 의하여 다공성의 수산화피막이 형성되어지기 때문인 것으로 생각된다. 일반적으로 다공성의 수산화피막의 형성의 유도주기는 온도에 의존하는 경향이 있어서 보통 온도가 증가할수록 주기는 감소한다.

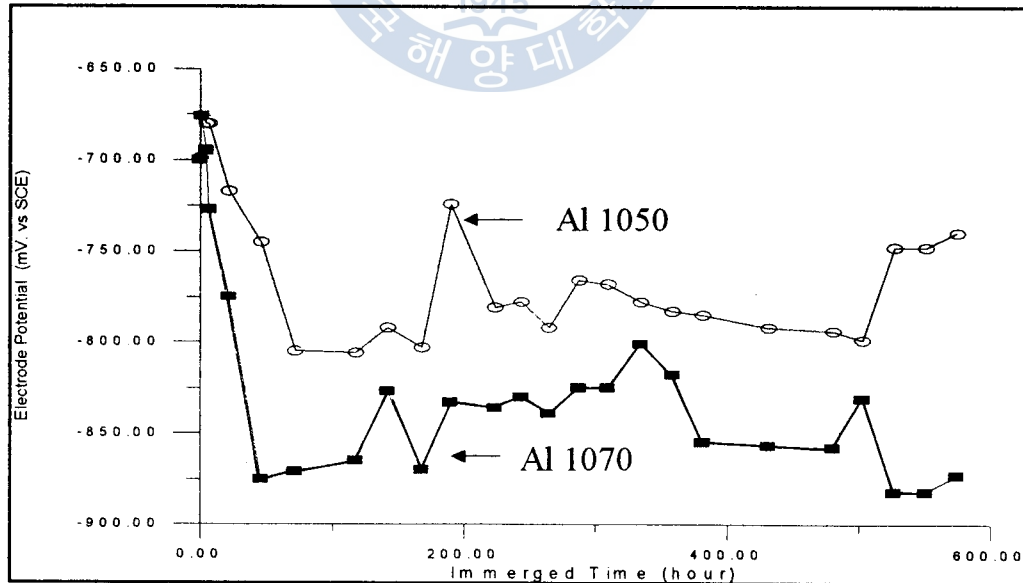


Fig. 2 Variation of natural potential with time in deaerated 3.5%NaCl Solutions at 25°C

이후 전위가 급격하게 비한쪽으로 떨어지는 이유는 Cl^- 이온에 의하여 공식유도기간부터 공식발생에 이르는 과정에서 진동현상을 동반하며 이기간에 피막의 파괴가 진행하고 동시에 용존산소의 환원반응에 의하여 pH가 약산성에서 약알칼리로 변화하기 때문에 전위는 비한쪽으로 떨어지는 것으로 생각이 된다. 100hrs 이후의 전위는 비교적 자연전위로 안정된 상태에서 변동하고있다. 이는 Cl^- 이온에 의하여 공식이 발생 진행되고 피막의 파괴와 더불어 금속표면이 자연부식전위로 안정된 것으로 생각이 된다⁵⁾.

Fig. 3은 3.5%NaCl용액 중 40℃와 25℃조건에서 300시간 침적 이후의 중량감소를 나타내고 있다. 25℃에서는 순도가 높은 1070이 중량감소가 많고, 40℃에서는 불순물이 많이 함유된 1050이 중량감소가 많다. 또한 온도의 증가에 의하여 중량감소의 량이 증가하고 있다. 일반적으로 온도의 증가에 따라 anode부의 용해속도도 증가하지만 산화제에 의하여 피막형성도 쉽게된다. 또한 온도의 증가에 따라서 반응의 속도는 증가하지만 용존산소의 감소와 공식내부부식생성물의 확산증가의 억제작용도 증가한다. 따라서 이러한 영향을 종합하여 보면 Al의 경우는 40℃에서 부식이 잘된다⁶⁾.

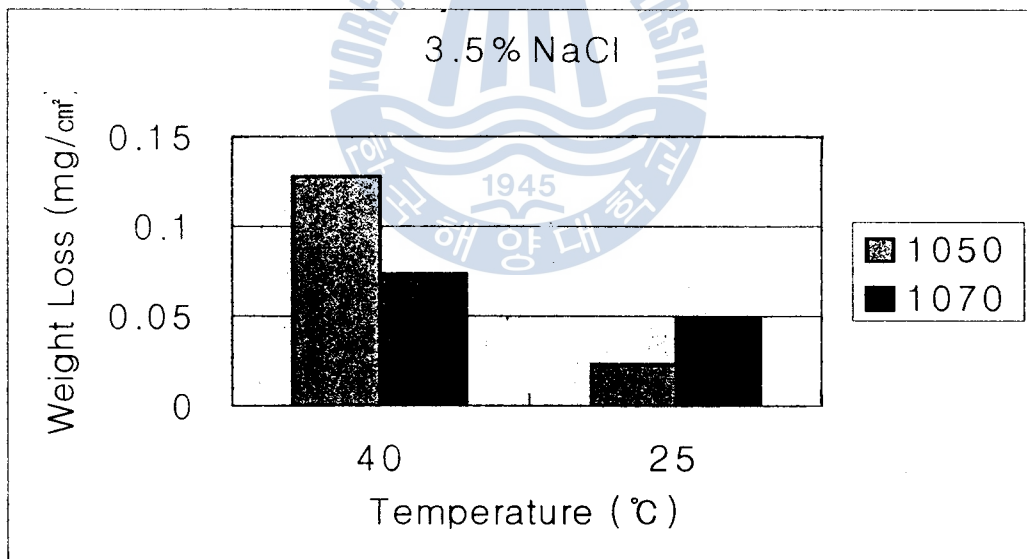


Fig.3 Weight loss after immersion test in deaerated 3.5%NaCl solution for 300 hrs.

Fig. 4은 3.5%NaCl용액 중에서 300시간 침적이후의 표면의 사진을 나타내고 있다. 25℃에서는 1050, 1070의 사진관찰에 따른 부식형상은 명확한 특징이 나타나지 않는다. 40℃에서는 1050성분이 1070보다 부식이 많이 진행되었으며 1050은 공식이 원형형태, 1070은 방향형태로 성장하고있다. 1050, 1070의 성분을 비교하여 보아도 온도가 25℃에서 40℃로 증가함에 따라 공식이 급격히 증가하고있다.

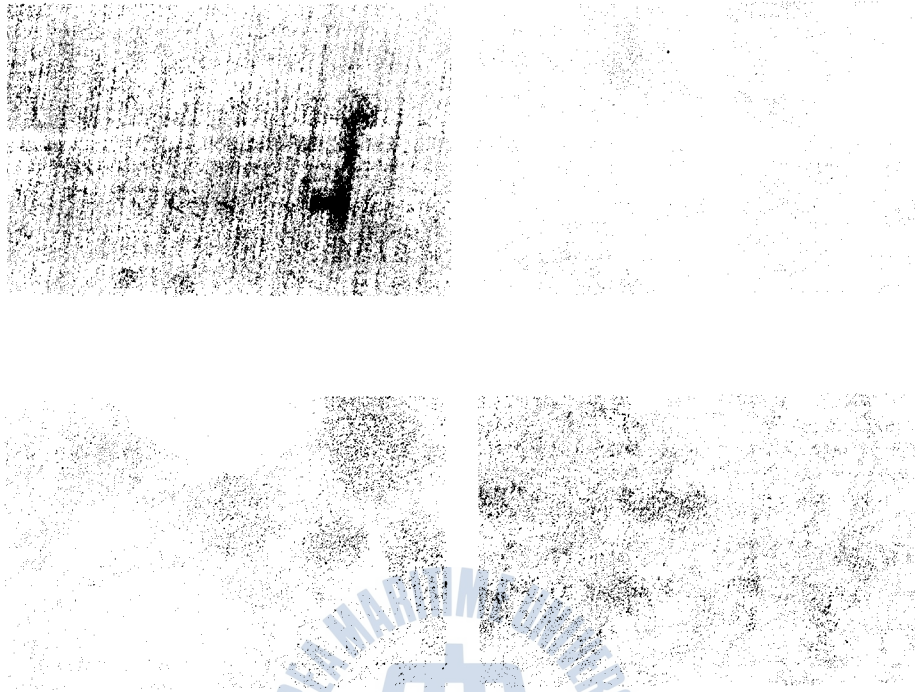


Fig.4 Surface photograph after immersion test in 3.5%NaCl solution for 300 hrs.

3.2 분극측정시험

Fig. 5은 3.5%NaCl에서 40℃조건에서의 cyclic분극시험 결과를 나타내고 있다. 1050의 부식전위는 -850mV, 1070은 -890mV으로 1050성분이 부식전위가 귀하다. 이는 1050성분중에 Si, Cu, Fe성분의 영향으로 생각이 된다. 공식전위는 1050, 1070 모두같이 -700mV로 나타나고, 부동태전류밀도를 비교하여 보면 1070은 2×10^{-6} mA/cm², 1050은 2×10^{-5} mA/cm²으로 공식전위의 차는 1050, 1070성분에 따른 차이는 명확하게 나타나지 않으나 부동태전류밀도는 10배정도 차이가 나는 것을 알 수 있다. 재부동태점을 보아도 1050, 1070성분에 따른 차이는 없으나 공식전위보다는 조금 낮은 경향을 가지는 것을 알 수 있다. 부동태구간을 보아도 1070이 1050보다도 안정한 부동태구간을 형성하였음에 반하여 1050은 부동태구간에서도 전류밀도의 증가가 동반되는 것을 나타낸다.

Fig. 5의 E-logi의 그래프의 특징상 공식전위 및 재부동태점의 위치를 명확하게 나타나지 않을 경우가 종종 있으므로 E-i 그래프로 나타내면 Fig. 6과 같이된다. 일정전위에서 1050성분의 전류밀도가 높고, 공식전위 즉 공식발생이후 전류밀도가 급속히 증가하는 것으로 1050이 1070보다 공식의 성장속도가 훨씬 빠른 것을 알 수 있으며, 1070은 재부동태점 이하 전류밀도가 급속히 감소하는데 반해 1050은 재부동태점 이후 전류밀도가 서서히 감소한다.

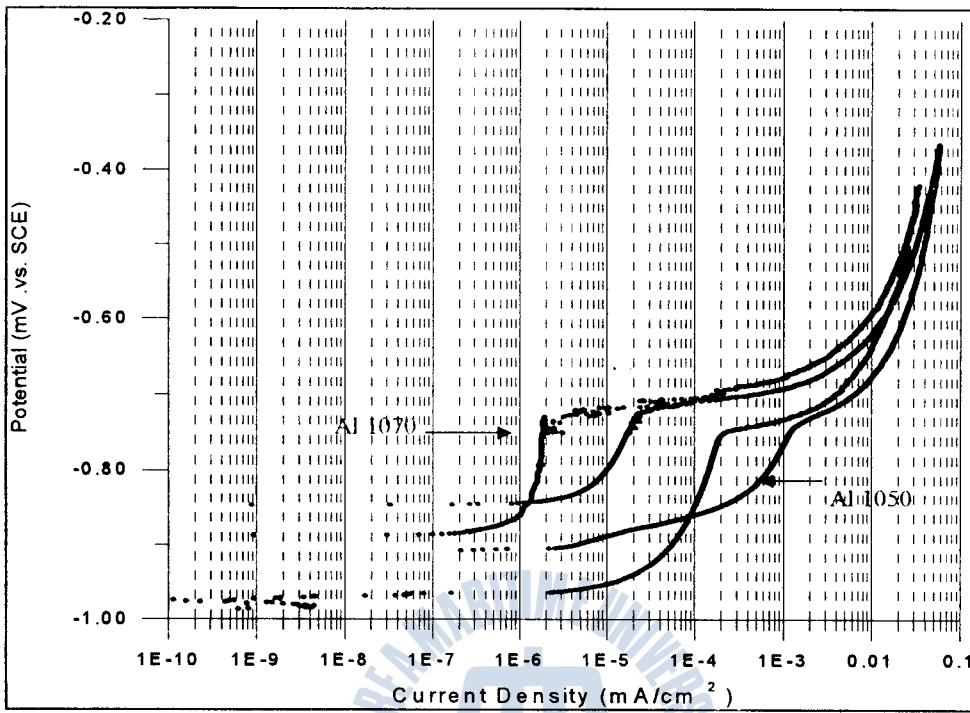


Fig.5 Cyclic anodic polarization curves in deaerated 3.5%NaCl solution in 40°C.

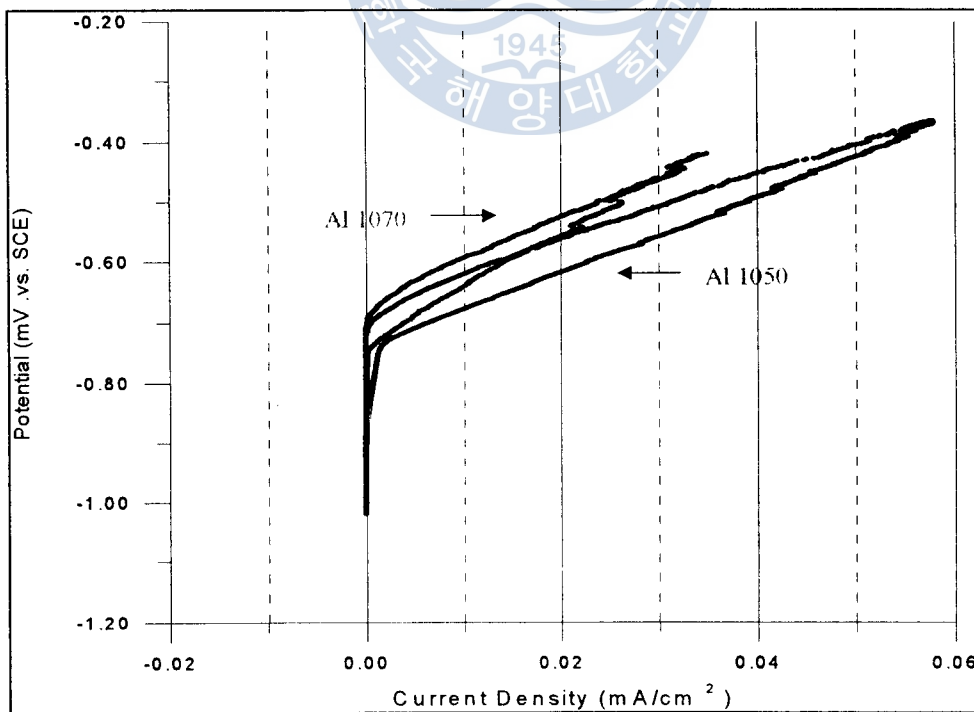


Fig.6 Cyclic anodic polarization curves in deaerated 3.5%NaCl solution in 40°C.

일반적인 알루미늄의 공식진행과정은 anode부에서 형성된 Al^{3+} 이온이 cathode 부분에서 형성된 $3OH^-$ 과 반응하여 $Al(OH)_3$ 피막을 형성하여 공식발생을 억제하고있으나, 이 피막은 내부용액과 외부용액사이의 확산이동을 방해하여 결국에는 Al^{3+} 이온은 Cl^- 이온과 결합하여 $AlCl_3$ 화합물을 형성한다. 이 화합물은 물과 결합하여 가수분해되는 과정에서 국부적으로 pH의 감소에 인하여 산성 분위기가 된다. 이는 표면의 피막을 점점 불안정하게 만들고 결국에는 마이크로한 공식이 진행 발전하게된다. 위의 과정에 의하여 발생된 알루미늄의 공식성장의 특징은 자기촉매적(*autocatalytic nature*)으로 진행하고 결정방위학적 용해(*crystallographic dissolution*)하는 것으로 있고 공식내부의 용액조성과 전위에 영향을 받는다^{3,7)}.

Fig. 7은 Fig. 5에서 본바와 같은 Al cyclic 분극곡선들에 대한 전형적인 분극시험 도를 설명한 그림이다. Fig. 7에서 자연전위를 따라서 분극이 될 때 어떤 전위에서 전류가 급증한다. 이 전류급증계시 전위를 공식발생전위(E_p)라 하며, 이 전위는 Cl^- 이온의 농도가 증가할수록 전위는 감소한다. 이 전위는 국부적으로 생성하여 거시적인 공식을 구성하는 방위pit의 형성계시에 대응하며, 이 전위를 넘어서 분극 될 경우에는 방위pit의 성장에 의해서 공식도 성장한다.

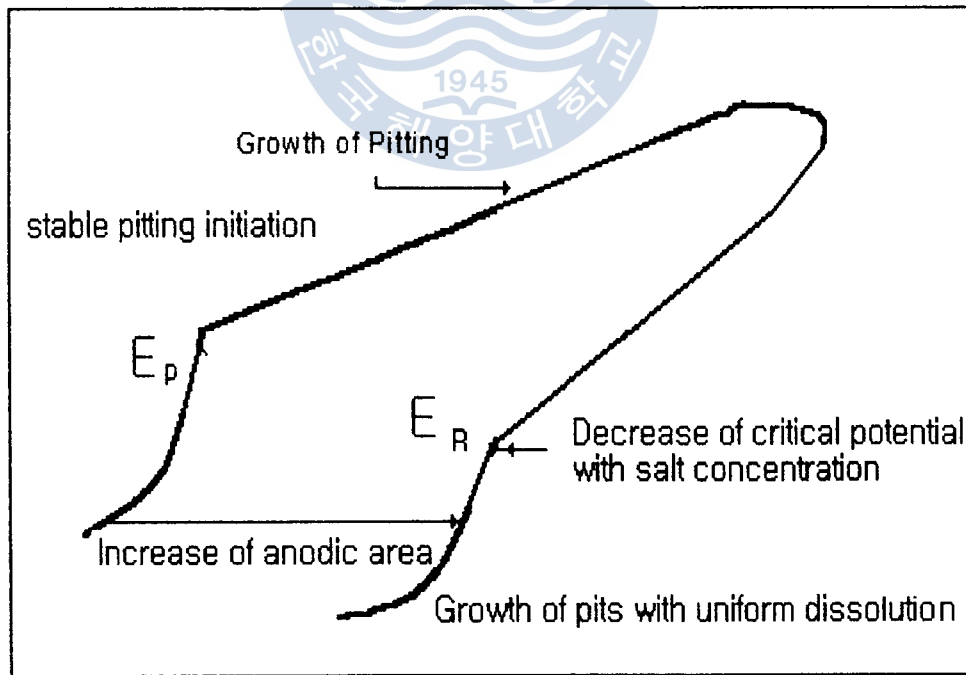


Fig.7 An interpretation of the irreversibility of cyclic anodic polarization curves in NaCl solution.

역으로 전위를 강하하는 구간에서는 전위인가구간보다 높은 전류밀도가 얻어지고 전위의 감소와 같이 전류도 감소하며 공식발생전위에 대해서 같은 형태의 변곡점이 얻어진다. 이 변곡점의 전위를 재부동태화전위(E_{rep})라고 한다. 이 전위는 공식이 방향pit을 형성하면서 성장하여 얻어진 종료전위이며, 이것보다 비한 영역에서는 방향pit는 발생하지 않고, 공식내부는 산에 의한 활성용해의 형태인 전면용해가 진행된다. 전위인가시의 곡선과 강하시의 곡선에서 보여지는 불가역성은 재부동태전위 보다 비한 영역에서 현저히 나타나고 공식의 발생, 성장을 따르는 분극조작을 행한 전위강하시에는 10배 이상의 커다란 전류밀도가 얻어진다.

Fig. 8은 분극시험전후의 표면의 사진을 보여주고 Fig. 9는 분극시험 이후의 단면의 사진을 보여주고 있다. 분극시험 이후의 표면사진을 보면 1050, 1070의 성분에 따라서는 표면의 특징은 나타나지 않으나 단면의 사진을 보면 1050성분이 공식이 깊이 진행하고, 1070 성분은 1050성분보다는 보다 작은 공식이 발생하였다.

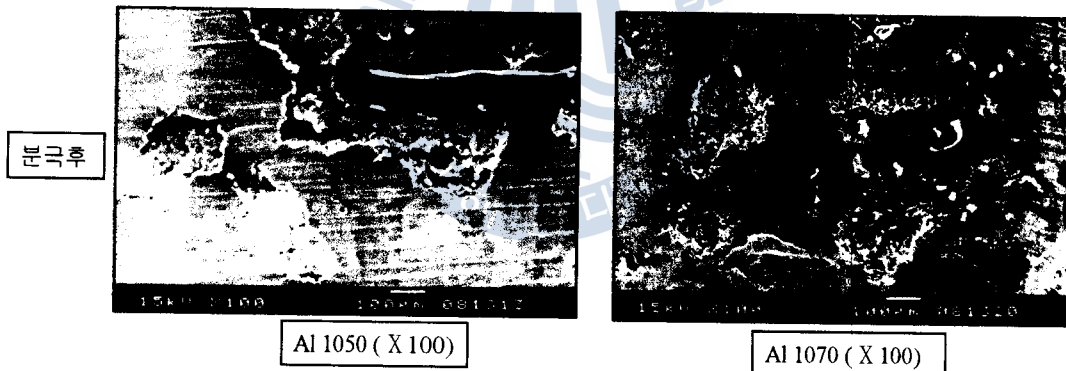
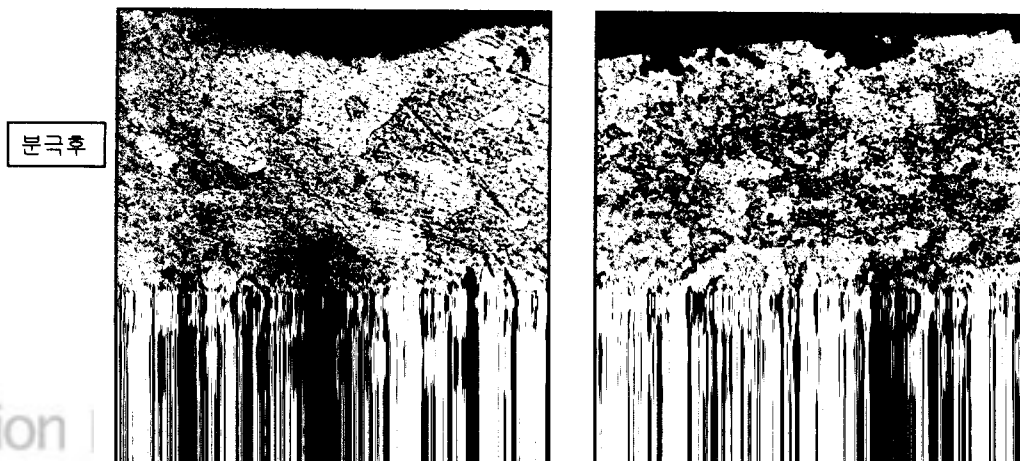


Fig.8 Surface photograph after cyclic anodic polarization test in deaerated 3.5%NaCl solution.



역으로 전위를 강화하는 구간에서는 전위인가구간보다 높은 전류밀도가 얻어지고 전위의 감소와 같이 전류도 감소하며 공식발생전위에 대해서 같은 형태의 변곡점이 얻어진다. 이 변곡점의 전위를 재부동태화전위(E_{rep})라고 한다. 이 전위는 공식이 방향pit을 형성하면서 성장하여 얻어진 종료전위이며, 이것보다 비한 영역에서는 방향pit는 발생하지 않고, 공식내부는 산에 의한 활성용해의 형태인 전면용해가 진행된다. 전위인가시의 곡선과 강화시의 곡선에서 보여지는 불가역성은 재부동태전위 보다 비한 영역에서 현저히 나타나고 공식의 발생, 성장을 따르는 분극조작을 행한 전위강하시에는 10배 이상의 커다란 전류밀도가 얻어진다.

Fig. 8은 분극시험전후의 표면의 사진을 보여주고 Fig. 9는 분극시험 이후의 단면의 사진을 보여주고 있다. 분극시험 이후의 표면사진을 보면 1050, 1070의 성분에 따라서는 표면의 특징은 나타나지 않으나 단면의 사진을 보면 1050성분이 공식이 깊이 진행하고, 1070 성분은 1050성분보다는 보다 작은 공식이 발생하였다.

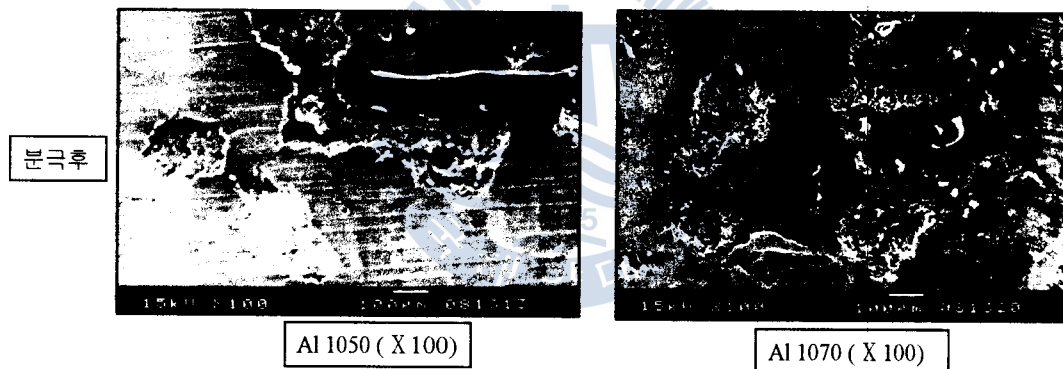


Fig.8 Surface photograph after cyclic anodic polarization test in deaerated 3.5%NaCl solution.

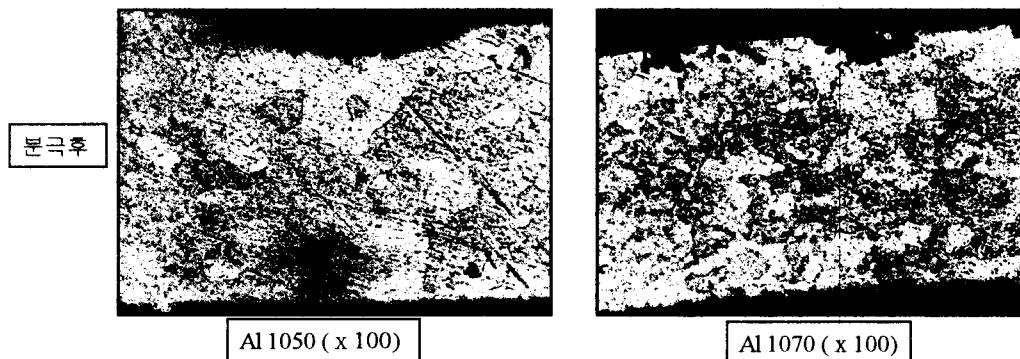


Fig.9 Cross section photograph after cyclic anodic polarization test in deaerated 3.5%NaCl solution.

Fig. 10은 분극시험 전후의 중량감소량을 나타낸다. Fig. 10에서 1050성분이 1070성분보다 많은 중량감소를 보인다. 이 원인은 1050이 1070에 비하여 불순물이 많이 함유되어 있는 것으로 사료된다. 이 결과는 순금속일수록 내식성이 우수하다는 결과와 일치하고있다⁴⁾.

위의 전기화학적 분극시험에 의한 결과와 침적시험에 의한 결과를 비교하여보면 침적시험시의 공식발생전위는 -675mV 정도에서 공식발생전위로 되었으나 분극시험의 결과에서는 -700mV로 분극시험에 의한 것이 낮은 전위를 가지고 있으며, 침적시험과 분극시험에 따른 40℃에서의 중량감소를 비교하여도 1050이 중량감소가 많은 것을 나타내고 있다.

이상의 결과를 비교하여 보면 침적시험과 전기화학적 분극시험의 결과는 비교적 일치하는 경향을 보이고 있다.

내식성의 판정기준은 공식전위가 높을수록, 공식전위와 재부동태전위와의 차이가 작을수록, 전위인가시와 전위강하시의 전류밀도의 차이가 작을수록 내식성이 우수하다고 보며 Fig. 6에서 알루미늄의 내식성 판정에서는 공식전위 이후에 공식의 성장은 대단히 급속한 속도로 진행하기 때문에 공식의 발생전위를 알루미늄재료의 내식성 판정의 평가기준으로 사용하였다. 그러나 전위가 비하게 떨어지면 발생한 공식이 계속 성장 발전하는 것이 아니라 재부동태화의 과정을 거치므로 실질적인 내식성의 판정은 공식발생전위, 공식의 성장에 따른 전위변동, 재부동태화 거동을 포함하는 종합적인 거동을 실제환경의 부식전위와 비교 대조하여야 명확한 내식성판정이 가능 할 것이라고 생각된다.

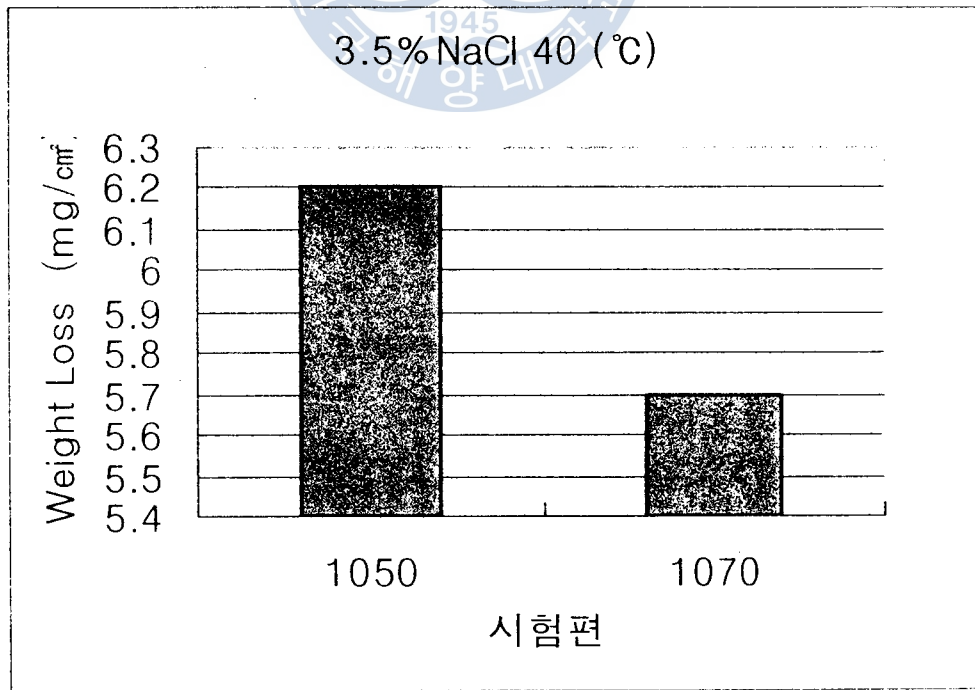


Fig.10 Weight loss after cyclic anodic polarization in deaerated 3.5%NaCl solution.

그러므로 Fig. 6의 분극시험결과와 Fig. 2의 침적시간에 따른 자연전위영역을 대조하여 나타내면 Fig. 11이 된다. Fig. 11에서 1050, 1070은 재부동태전위 이하에 있으므로 침적초기에 공식이 발생하여 진행하였을 지라도 평균부식전위가 재부동태점 이하에 있으므로 발생한 공식은 장시간 사용하면 초기에 발생한 공식은 계속 성장 발전하는 것이 아니라 재부동태화 되는 특성을 가지기 때문에 별문제가 없는 것으로 사료된다.

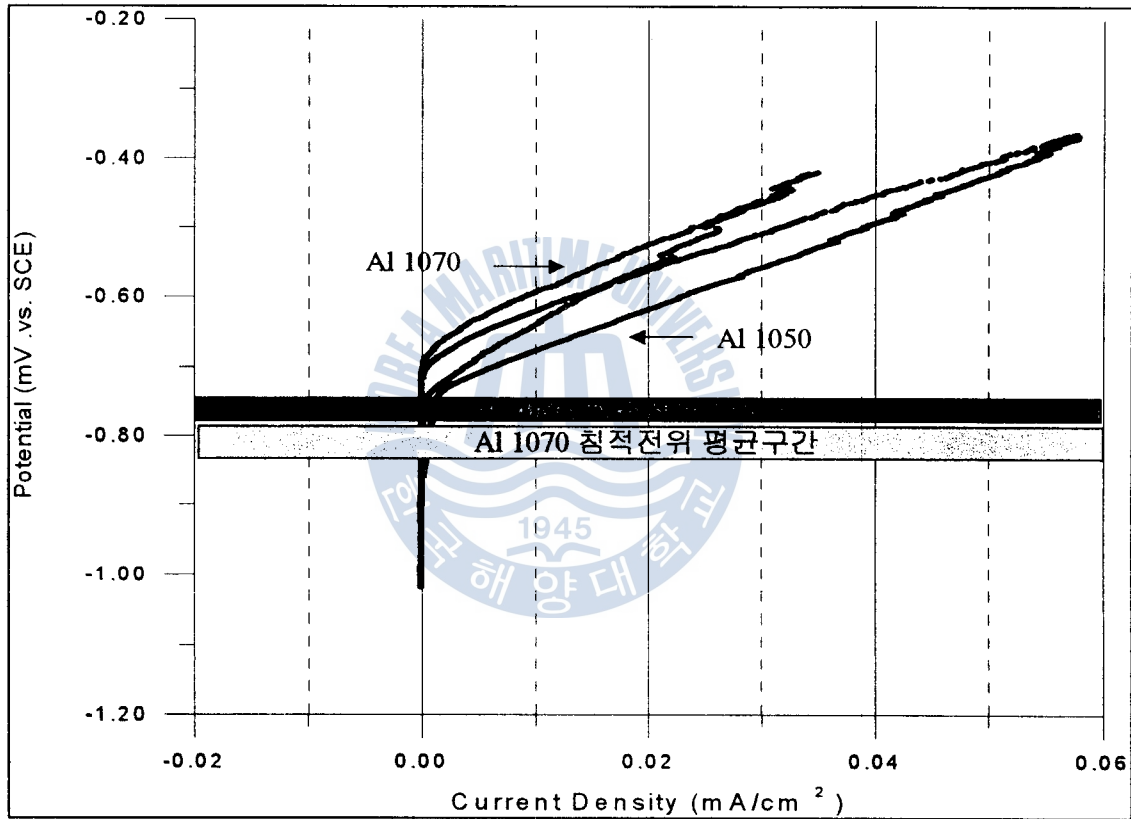


Fig.11 The Comparison of natural potential ranges for cyclic anodic polarotation curves in deaerated 3.5%NaCl solution.

5. 결 론

본 실험에서 사용한 알루미늄 시험편은 3.5%NaCl 용액중의 침적시험과 전기화학적 분극 시험결과가 일치하는 경향을 보이고, 침적초기에 귀하게 이동했던 전위가 일정시간이 지난에 따라 비하게 이동되었다. 이것은 부동태피막의 파괴와 생성이 반복되면서 결국은 공식이 진행되는 결과에 기인한 것으로 생각이 된다.

전기화학적 분극측정방법을 이용하여 알루미늄재료의 내식성을 평가하는 경우, 공식발생 전위에 해당하는 공식전위의 관점을 기준으로 검토하는 것이 일반적이나 실질적으로는 공식발생 뿐만 아니라 성장과정에 따른 전위변동 및 재부동태화 거동을 실제환경중의 자연 부식전위와 대조하여 해석하는 것이 효과적이라고 생각이 된다.

참 고 문 헌

1. 김향욱, 대한금속학회지, 11권 3호, (1998), p266
2. 輕金屬協會, アルミニウム 材料の基礎と工業技術、 p. 186~199, 輕金屬協會, (昭和60年)
3. A. BJORGUM, CORROSION, Vol.51 (1995), p544
4. D. G Altenpohl, CORROSION, 18 (1962), p143
5. 内山, 佐藤, 防食技術, 26, (1977), p13
6. 糸井 康彦, 輕金屬, 38, (1988), p114
7. 当 摩 建, 輕金屬, 36, (1986), p89