한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 39, No. 1, 2006.
<연구논문>

희생양극 하에서 알루미늄의 해수 부식 거동

김종수, 김희산*
홍익대학교 금속공학과

Corrosion Behavior of Aluminium Coupled to a Sacrificial Anode in Seawater

Jongsoo Kim, Heesan Kim*
School of Materials Sci. & Eng. Hongik University, 300 Shinan-ri Jochiwon-up
Youngi-gun Chungnam 339-701, Korea

(Received 11 January 2006 ; accepted 9 February 2006)

Abstract

Al-Mg alloy, an open rack vaporizer(ORV) material was reported to be corroded in seawater environments though the ORV material was coupled to thermally sprayed Al-Zn alloy functioning a sacrificial anode. In addition, the corrosion behavior based on the calculated corrosion potential did not match the observed corrosion behavior. Hence, the goal of this study is to get better understanding on Al or Al-Mg alloy coupled to Al-Zn alloy and to provide the calculated corrosion potential representing the corrosion behavior of the ORV material by immersion test, electrochemical tests, and calculation of corrosion and galvanic potential. The corrosion potentials of Al and Al alloys also depended on alloying element as well as surface defects. The corrosion potentials of Al and Al-Mg alloy were changed with time. In the meantime, the corrosion potentials of Al-Zn alloys were not. The corrosion rates of Al-Zn alloys were exponentially increased with zinc contents. The phenomena were explained with the stability of passive film proved by passive current density depending on pH and confirmed by the model proposed by McCafferty. Dissimilar material crevice corrosion (DMCC) test shows that higher content of zinc caused Al-Mg alloy corroded more rapidly, which was due to the fact that higher corrosion rate of Al-Zn makes [H^+] and [Cl^-] more concentrated within pit solution to corrode Al-Mg alloy. Considering electrochemical reactions within pit as well as bulk in the calculation gives better prediction on the corrosion behavior of Al and Al-Mg alloy as well as the capability of Al-Zn alloy for corrosion protection.

Keywords : Open rack vaporizer, Boundary element method, Galvanic potential, Al-Zn alloy, Pitting corrosion

1. 서 론

해수를 매개체로 하여 −162°C의 액화천연가스(LNG)의 기화 장치로 사용되는 기화기 재료인 Al-Mg합금의 부식을 방지하기 위해 희생양극재료인 Al-2%Zn합금을 기화기 표면에 용사 코팅을 함에도 불구하고 일부 모재에 핏팅 부식이 발생되는 경우가 보고되고[1,2] 있다.

Al-Zn합금에 존재하는 Zn-rich 상[3]이나 Zn과 Al의 전기음성도 차이로 인한 Zn cluster 위에 Cl^-의 우선적 흡착[4]을 통한 Zn의 선택적 용해는 Al-Zn합금의 부동태 막 형성을 억제시키고 부식전위를 낮추기 때문에 Al-Zn합금은 희생양극재료[5]로 널리 사용되어왔다.

Al과 Al-Mg 합금의 부동태막은 가장 안쪽의 비정질의 Al_2O_3층, 중간의 hydrated Al-oxide층 그리고 가장 바깥쪽에 존재하는 표면 오염층으로 구성된 것[6]으로 알려져 있다. Al의 핏팅 부식은 쿨롱인력, 결함 등의 여러 원인에 의해 부동태막에 흡착된 Cl^-이 부동태막을 가로질러 부동태막과 금속의 계면으로 침투에 의해 발생되는 것[7,8]으로 알려져 있다. Cl^-의 이동 기구에는 McCafferty의 산소공공

*Corresponding author. E-mail : heesankim@yahoo.co.kr

을 통한 이동[7], Brokris의 polymeric water의 fibrils를 통한 이동[9,10], Foley의 부동태막의 국부적인 용해[8] 이외에 Miller의 crack이나 결함을 통한 이동의 이론[11] 등이 있다. McCafferty의 penetration model[7]에 따르면 산소의 공공을 통한 Cl^-의 이동으로 부동태막과 금속 계면에서 Al가 산화되고 Al^{3+}의 가수분해반응으로 핏트 내 $[H^+]$ 및 $[Cl^-]$가 증가되어 최종적으로 수소가스 압력에 의해 부동태막의 파괴가 발생된다. 하지만 Foley의 dissolution model[8]은 부동태막에 흡착된 Cl^-는 석출된 $Al(OH)_3$ 또는 부동태막에서의 Al과 화학반응에 의해 부동태막이 얇아져 부동태막으로 Cl^-의 침투가 일어나거나 계속적인 부동태막 용해로 직접 Al의 산화가 일어난다고 설명하고 있다. 핏트 내의 낮은 pH는 Al^{3+}의 가수분해에 의해 발생되는데 penetration model에 따라 부동태막을 파괴하기위한 수소가스의 압력으로부터 계산된 핏트 내 pH는 2.28이었다. 이 값은 Resenfeld와 Marshakov 그리고 그 외의 연구자들[6,12]에 의해 측정된 핏트 내 pH 값(≈3~4)과 유사하였다.

현재 희생양극재의 수명 판단 기준으로 갈바닉전위를 이용하고 있으며 수명의 예측은 컴퓨터 시뮬레이션으로 희생양극의 면적 비에 대한 갈바닉전위 계산을 통해 이루어지고 있다. 그러나 계산된 갈바닉전위 거동과 실제 측정된 갈바닉전위 거동과는 일치하지 않는 것으로 보고되었다[13]. 이는 Al과 Al 합금과 같이 부동태와 핏팅 부식의 특성을 지닌 금속의 부식상태를 부식전위 및 갈바닉전위 거동으로 예측하기 위해서 필요한 핏트 내부의 전기화학적 거동의 배제가 그 원인으로 생각된다.

따라서 본 연구에서는 기화기의 재료로 사용되는 Al-Mg합금과 희생양극재로 사용된 Al-Zn합금의 부동태와 핏팅 부식의 특성을 조사하기 위하여 침적실험 및 부식 형상 분석, 다양한 전기화학적 실험(분극 실험 및 Dissimilar Material Crevice Corrosion (DMCC) 실험 결과와 이들 결과에 기초한 컴퓨터 시뮬레이션으로 희생 방식 하에 있는 순수 Al 및 Al-Mg합금의 부식원인 규명과 Al-Zn합금의 희생 방식능을 평가하고자 한다.

2. 실험방법

2.1 시편준비

실험에 사용된 시편은 상용재인 Al5054(Al-5%Mg) 합금과 실험실에서 용해한 Al-x%Zn합금(x=0, 3, 6, 12)을 사용하였다. Al-x%Zn합금은 전기로에서 용해하여 크기 200 mm×280 mm, 두께 14 mm로 주조한 후 330°C에서 48시간동안 균질화열처리를 실시하여 최종두께 8 mm로 압연하였다.

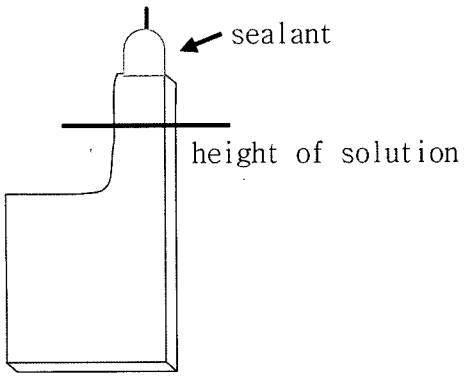


Fig. 1. Schematic illustration of electrode used in immersion test.

2.2 침적실험

해수분위기에서 Al-Mg합금과 Al-x%Zn합금의 시간에 따른 부식전위와 부식 형상을 조사하기 위하여 그림 1과 같이 20 mm×50 mm 크기의 깃발모양으로 가공한 후 SiC 1200번 연마지로 최종 연마하고 시편 상단에 지름 1 mm의 구멍을 뚫어 통전용 구리전선을 연결한 후 sealant(DOW CORNING사의 732 sealant)로 절연 피복하였다. 준비된 시편은 아세톤으로 탈지한 후 25±2°C의 통기된 3.5%NaCl 용액에서 침적실험을 실시하였다. 틈부식 발생을 최소화하기 위해 용액의 수면은 그림에 표시된 수위를 유지하였고 용액의 농도 변화를 최소화시키기 위해 매일 용액을 10 m/씩 교체하였다. 시간에 대한 부식전위 측정은 포텐시오스타트(ECOCHEMY사의 AUTOLAB)로 첫 24시간 동안은 10초, 이후에는 24시간 주기로 측정하였다. 시편은 약 1800시간까지 침적한 후 증류수로 세척, 건조, 단면을 절단하여 광학현미경에 부착된 영상분석기(NIKON사의 EPI PHOT300)로 핏트의 형상을 측정 분석하였다.

또한 결함 유무에 따른 부식전위의 변화를 관찰하기 위하여 10 mm×50 mm×8 mm의 크기 Al-Mg 합금위에 순수 Al과 Al-2%Zn합금을 각각 200 μm 두께로 용사 코팅한 시편과 용사코팅층의 결함 최소화를 위해 표면으로부터 약 100 μm 정도 연마로 제거된 시편이 시간에 따른 부식전위 측정을 위해 사용되었다. 이들 시편들도 그림 1에 나타낸 것과 같은 방법으로 전기적 연결을 통해 틈부식의 발생 가능성을 최소화시켰다.

2.3 이종 금속 틈부식 실험

해수분위기에서 Al-x%Zn합금에 의한 Al-Mg합금

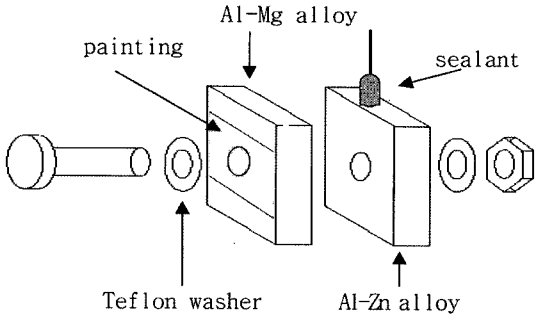


Fig. 2. Schematic illustration of electrode used in DMCC test.

의 방식정도를 조사하기 위하여 그림 2에 나타낸 장치를 이용해 시간에 대한 갈바닉전위, 부식된 정도, 틈 내부 pH를 측정하였다. 그림과 같이 25 mm ×50 mm의 크기로 가공된 시편은 침적실험 시편과 동일한 방법으로 연마 및 구리전선을 연결하고 틈부식 방지를 위한 락커를 칠하였다. Al-Mg합금과 Al-Zn합금의 쌍에 테프론 와셔를 끼운 볼트를 삽입하고 너트와 0.25 N-m의 토크로 결속하였다. 조립된 시편장치를 침적실험과 동일한 조건의 용액에 침적하여 24시간 주기로 갈바닉전위를 측정하였다. 시편은 약 1500시간까지 침적한 후 즉시 볼트와 너트를 해체하여 틈 내부의 pH를 pH paper(TOYO ROSHI사)로 측정하고 증류수로 세척, 건조하여 Scanning electron microscope-Energy dispersive X-ray analyzer(JEOL사의 JSM5410)를 이용하여 표면 및 성분 분석을 실시하였다.

2.4 부식전위 측정 및 분극실험

시편은 10 mm×10 mm의 크기로 가공하여 spot welding으로 통전용 구리전선을 연결하고 Epoxy Resin(Struers사의 Epofix Resin)으로 마운팅을 하였다. SiC 1200번 연마지로 최종 연마, 세척, 건조 후 시편과 Resin 사이에서 틈부식 최소화를 위해 락커를 칠한 후 데시케이터에서 건조하였다. 실험은 기준전극은 포화칼로멜 전극(SCE), 상대전극으로 탄소봉, 포텐시오스타트(ECOCHEMY사의 AUTOLAB)를 사용하였다. 핏트 발생으로 인하여 다양한 pH의 염소 분위기에서 형성된 부동태막의 안정성을 확인하기 위해서 실험과 동일한 용액에서 SiC 1200번 연마지로 연마하여 대기 중에서 형성된 부동태막을 제거하였다. 즉시 25±2°C의 탈기된 다양한 pH(7.0, 3.9, 2.9, 1.9) 3.5%NaCl의 용액에서 침적하여 부식전위를 측정하였으며 open circuit potential(OCP)가 안정화된 뒤 30분 경과 후 부식전위보다 10 mV 낮고 높은 전위에서 20 mV/min의 속도로 양극분극과 음극분극을 각각 실시하였다.

2.5 부식 및 갈바닉전위 시뮬레이션

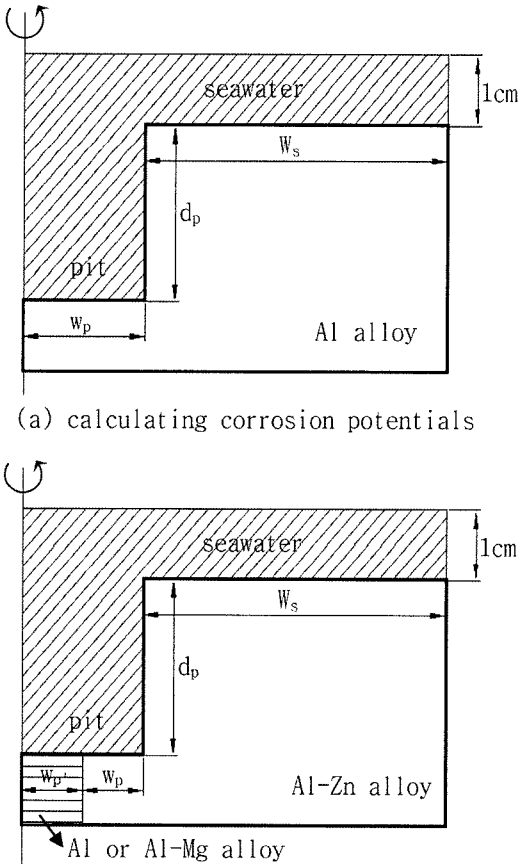
핏트 형성으로 인한 핏트 내부 환경 변화를 고려하여 핏트 내부의 pH, 핏트 크기, 분극거동을 변수로 한 부식전위 및 갈바닉전위의 예측은 수치해석법 중 경계요소법(Boundary Element Method: BEM)을 이용하여 계산하였다. 경계요소법은 전해질에서의 전위 분포를 전극의 경계만을 요소로 분할하여 계산을 하게 된다. 경계요소에서의 전위거동을 설명하는 수학적 함수는 실험 분극곡선으로부터 얻어지며 전위 분포의 계산은 라플라스 방정식에 의해 결정된다.

$$k\nabla^2\Phi = 0 \quad (1)$$

여기서 k는 용액의 전도도, Φ는 potential을 의미하며

$$I = \frac{1}{k}\frac{\partial\Phi}{\partial x} \quad (2)$$

여기서 I는 x방향으로 흐르는 전류밀도를 의미한다.



▪w_s+w_p : width of specimen, ▪d_p : depth of specimen, ▪w_p : width of pit

Fig. 3. Schematic illustration of simulation geometry (axis symmetry).

Table 1. Interfacial and boundary conditions used in the simulation tests

	Boundary condition			
	Width of specimen (w_s)	Depth of pit (d_p)	Width of pit (w_p)	
Corr. Pot.	aerated polarization data of Al alloys in pH 7.0	deaerated polarization data of Al & Al-Zn alloys in each pH	Equating to d_p	
Gal. Pot.	aerated polarization data of Al-Zn alloys in pH 7.0	deaerated polarization data of Al-Zn alloys in each pH	$W_{p'}$	W_p
			deaerated polarization data of Al in each pH)	equating to d_p

※other boundary condition: $i = 0$

또한 본 계산에서는 IR drop에 의한 1차 전류분포, 계면에서의 활성화분극에 의한 2차 전류분포가 고려되었으며 농도분극과 관련된 3차 전류분포는 배제되었다.

먼저 Al합금의 부식전위 계산으로 핏트 형성에 대한 부식전위 거동을 확인하였다. 그림 3(a)과 같이 핏트는 하나의 실린더 형태로 가정하여 모델링 하였으며 표 2의 침적실험 결과로부터 핏트의 깊이를 입력하였고 시편 면적의 0.01~99%가 되도록 핏트의 폭을 변화시켰다.

두 번째로는 순수 Al 또는 Al-Mg합금과 Al-x%Zn 합금의 갈바닉전위 계산으로 Al-Zn합금의 방식능을 확인하였다. 그림 3(b)과 같이 핏트 바닥 면에서 순수 Al 또는 Al-Mg합금이 50%의 면적으로 노출된 것으로 가정하였다. 그 외의 모델링 조건은 부식전위 계산과 동일하게 하였으며 두 종류의 계산에 사용된 경계 조건은 표 1에 나타내었으며 용액 전도도는 conductivity meter(HORIBA사의 D-54)를 사용하여 3.5%NaCl 용액의 측정값인 0.057 S/cm를 입력하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 시간에 따른 부식전위 거동 및 핏트 형상

희생 양극 방식 하에서 Al-Mg합금의 부식 원인을 조사하기 위해서 우선적으로 순수 Al, Al-Mg합금, Al-Zn합금의 부식전위 거동을 확인하고 실험 종료 후 각 시편의 부식 형태를 영상분석기를 사용하여 분석하였다. 그림 4는 시간에 따라서 측정한 부식전위 거동을 나타낸다. 침적 시간에 따라 Al-Mg합금의 부식전위는 서서히 감소하다 약 800시간 이후에 −850 mV 부근에서 안정화 되었으며 순수 Al의 부식전위는 약 100시간까지 감소하다가 그 이후 서서히 증가하여 Al-Mg합금과 유사한 약 −850 mV 부근에서 안정화 되는 경향을 보여주었다. 이에 비해 활성제로 첨가된 Zn[14-16] 때문에 Al-Zn합금의 부식전위의 경우 단시간 내에 안정화 되어 균일한 거동을 보여주었고 Zn농도 증가에 따라 감소하는 경향을 보여주었다. Al-3,6%Zn합금의 경우 일정한 부식전위를 가지는 반면 Al-12%Zn합금의 경우 −1050 mV로 일정하지만 4~5개의 −1100 mV 이하의 피크가 관찰되었다. 그림 5는 표면의 결함 유무에 따라서 순수 Al과 Al-3%Zn합금의 부식전위 거동을 나타낸다. 그림 5(a)의 순수 Al의 경우 표면 결함이 존재하는 경우 결함이 덜 존재하는 시편보다 부식전위가 더 낮은 것을 알 수 있다. 이에 비해 그림 5(b)의 Al-Zn합금의 경우 표면 결함에 따라 부식전위는 거의 차이를 보이지 않는다.

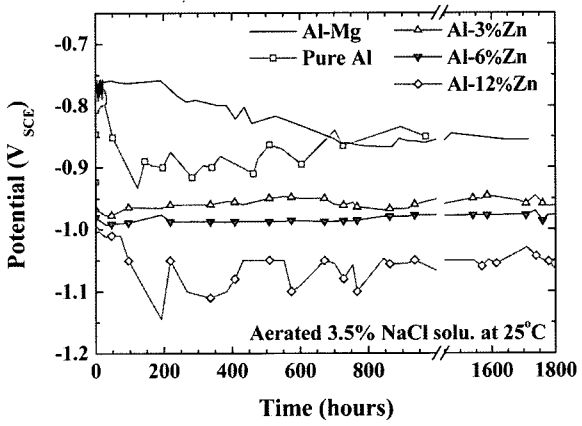
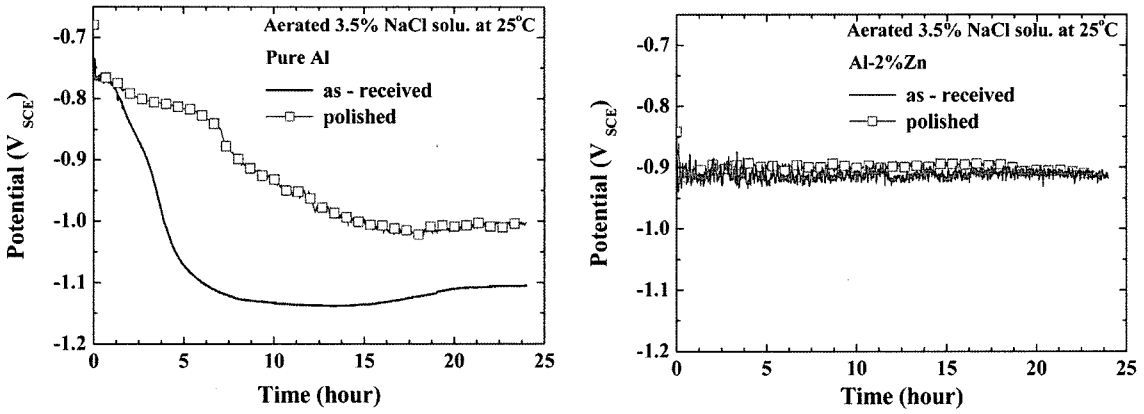


Fig. 4. Corrosion potential-vs.-time plots of Al and its alloys exposed to aerated 3.5% NaCl solution at 25°C.

시간의 변화에 대한 순수 Al과 Al합금의 각 부식전위 거동과 표면 결함 유무에 따르는 순수 Al과 Al합금의 부식전위 거동들을 이해하기 위해서는 핏팅 부식과 부동태 특성을 지닌 순수 Al과 Al합금의 핏트 내부의 환경과 부동태막의 안정성의 관련성에 대한 이해가 필요하므로 이와 관련된 내용은 3-3 및 3-4절에서 자세히 언급하였다.

3.5%NaCl 용액에서 약 1800시간 침적 후 각 시편의 부식 형태를 광학현미경으로 분석한 결과를 표 2에 나타내었다. 합금원소로서 마그네슘에 비해 아연은 Al합금의 핏트의 깊이를 감소시키고 폭을



(a) Pure Al (b) Al-2%Zn alloy

Fig. 5. Effect of surface defects on corrosion potential of Al and Al-2%Zn alloy exposed to aerated 3.5% NaCl solution at 25°C.

Table 2. Analysis of pit geometry in Al and its alloys after 1400-hour exposure in aerated 3.5% NaCl solution at 25°C

Average values	Al-Mg	Al-3%Zn	Al-6%Zn	Al-12%Zn
Width of pit (w_p, μm)	57.13	49.58	56.16	173.74
Depth of pit (d_p, μm)	108.1	67.9	60.7	92.2
d_p/w_p	1.89	1.37	1.08	0.53
Width of specimen (w_p+w_s, μm)	804.2	302.3	256.3	101.49
Area ratio of pit $A_p/(A_p+A_s)$	0.13%	0.69%	1.10%	8.35%
Relative corrosion rate (μm²/hr)	0.003	0.004	0.005	0.021

※analysis length : total 10 cm

증가시키는 경향을 보여주었다. 아연농도가 6%까지는 핏트의 폭에 큰 변화 없이 깊이가 감소한 반면 12%의 경우에 핏트의 폭과 깊이 모두 크게 증가하였다. 이 결과는 Al-12%Zn합금의 높은 부식속도 결과(표 2의 마지막 행)와 잘 일치한다.

3.2 갈바닉전위 거동 및 표면 관찰

그림 6은 이종금속 틈부식 실험을 통하여 인공적인 틈이 존재할 경우 갈바닉전위 거동 측정 결과를 나타낸다. 갈바닉 쌍을 이룬 Al-Mg합금과 Al-Zn합금의 갈바닉전위는 시간에 따라서 비교적 일정한 경향을 보여주었으며 아연 성분이 증가함에 따라

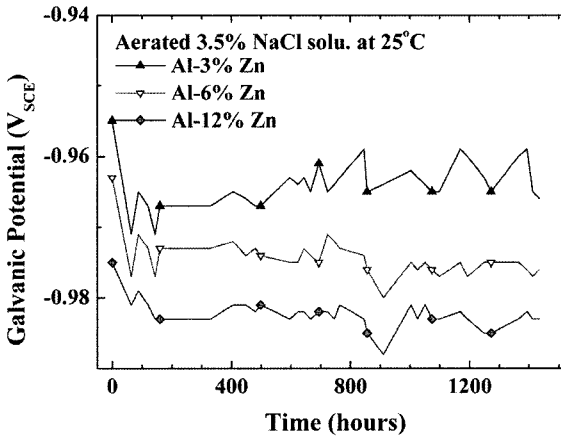


Fig. 6. Galvanic potential-vs.-time plots of Al-Mg coupled to Al-Zn alloys exposed to aerated 3.5% NaCl solution at 25°C.

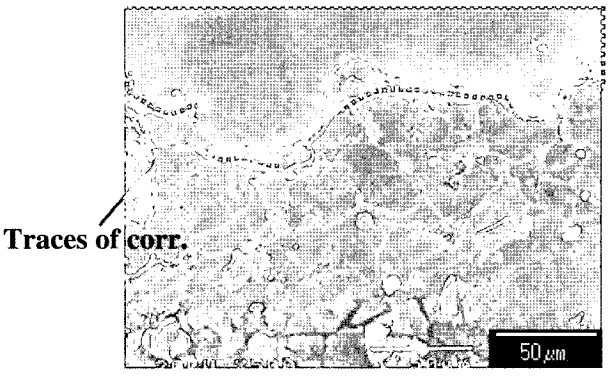


Fig. 7. SEM micrograph of Al-Mg alloy contacting Al-12%Zn alloy after 1400-hour exposure in 3.5% NaCl at 25°C.

Table 3. pH's of bulk solution and crevice solution

pH \ Alloy	Al-3%Zn	Al-6%Zn	Al-12%Zn
Bulk	6.4	6.6	6.8
Crevice	3-4	3-4	2-3

감소하는 경향을 보여주었다.

표 4는 이종금속 틈부식 실험 종료 후 Al-Mg와 Al-Zn합금 접촉면에서 측정된 pH로 틈 내부에서 관찰된 타 연구자의 pH 값[6,7,12]의 범위에 존재하였다. 합금 중 아연 성분이 증가함에 따라 pH의 감소뿐만 아니라 그림 7에 나타난 바와 같이 실험재 중 아연의 성분이 가장 높은 Al-12%Zn합금과 접촉한 Al-Mg합금에서 부식된 흔적이 관찰되었다. 이와 같은 현상은 Al에 함유된 아연 성분의 증가에 따른 Al-Zn합금의 급격한 용해 속도 증가가(표 2 참조) 틈 내부의 $[H^+]$, $[Cl^-]$를 증가시켰기 때문에 Al-Mg합금에서 부식이 발생되고 및 틈 내부의 pH가 상대적으로 낮았던 것으로 판단된다. 그러므로 Al-Zn합금 성분이 용사 코팅된 Al-Mg합금의 부식거동은 단순히 부식전위와 갈바닉전위로 설명 될 수 없으며 핏트 내부에서 pH나 부동태막의 성질 변화가 고려된 부식전위나 갈바닉전위로부터 설명이 가능해 질 것으로 판단된다.

3.3 pH에 따르는 부동태막의 안정성

부식 및 갈바닉전위 거동을 이해하기 위해서 다양한 pH 환경에서 부동태막의 안정성을 고찰하기 위해 다양한 pH의 탈기된 3.5%NaCl용액에서 대기 중에서 형성된 부동태막 제거에 따른 부식전위 측정과 분극실험을 실시하였다. 표 4는 대기 중에서 형성된 부동태막의 제거 유무에 따르는 부식전위 변화를 나타낸다. 부동태막을 제거하지 않는 시편의 경우 pH 감소에 따라서 부식전위는 증가하였다. 부식전위가 증가하는 경향은 pH 감소에 따른 수소의 환원에 의해서 부식전위가 증가한 것으로 설명될 수 있다. 이에 비해 대기 중에서 형성된 부동태막을 제거한 시편의 경우 pH 감소에 따라서 대기 중에서 형성된 부동태막을 제거하지 않은 부식전위와 다른 거동을 보여주었다. 즉, Al-Mg와 Al-Zn합금의 경우 pH 3.9에서 순수 Al의 경우 pH 3.9~2.9에서 다른 pH에 비해 상대적으로 낮은 부식전위를 보여주었다. 이는 Cl^- 분위기의 다양한 pH에서 형성된 재부동태막의 안정성 때문에 관찰된 것으로 생각된다. 즉, 대기 중에서 형성된 부동태막에 비해 핏트 내 환경에서 형성된 부동태막에 함유된 $[Cl^-]$의 증가와 식 (3)처럼 pH 감소에 따라 Al의 부동태막 표면에 양이온의 대전에 의한 것이다.

$$Al(Oxide)OH + H^+ \rightleftharpoons Al(Oxide)OH_2^+ \qquad (3)$$

McCafferty에 의해 제안된 부동태 전류를 나타낸 아래 식[7]은 부동태 전류가 $[Cl^-]$ 뿐만 아니라 pH에 민감함을 잘 보여주고 있다. 즉, $pH < pK_1$인 경우 ($[H^+] > K_1$) 식 (4)의 두 번째 괄호에 있는 값은 1에 수렴하여 pH에 무관하지만 $[H^+]$이 K_1과 비슷하거나 작은 경우 괄호 값은 pH가 감소함에 따라 전류값은 증가하기 때문이다.

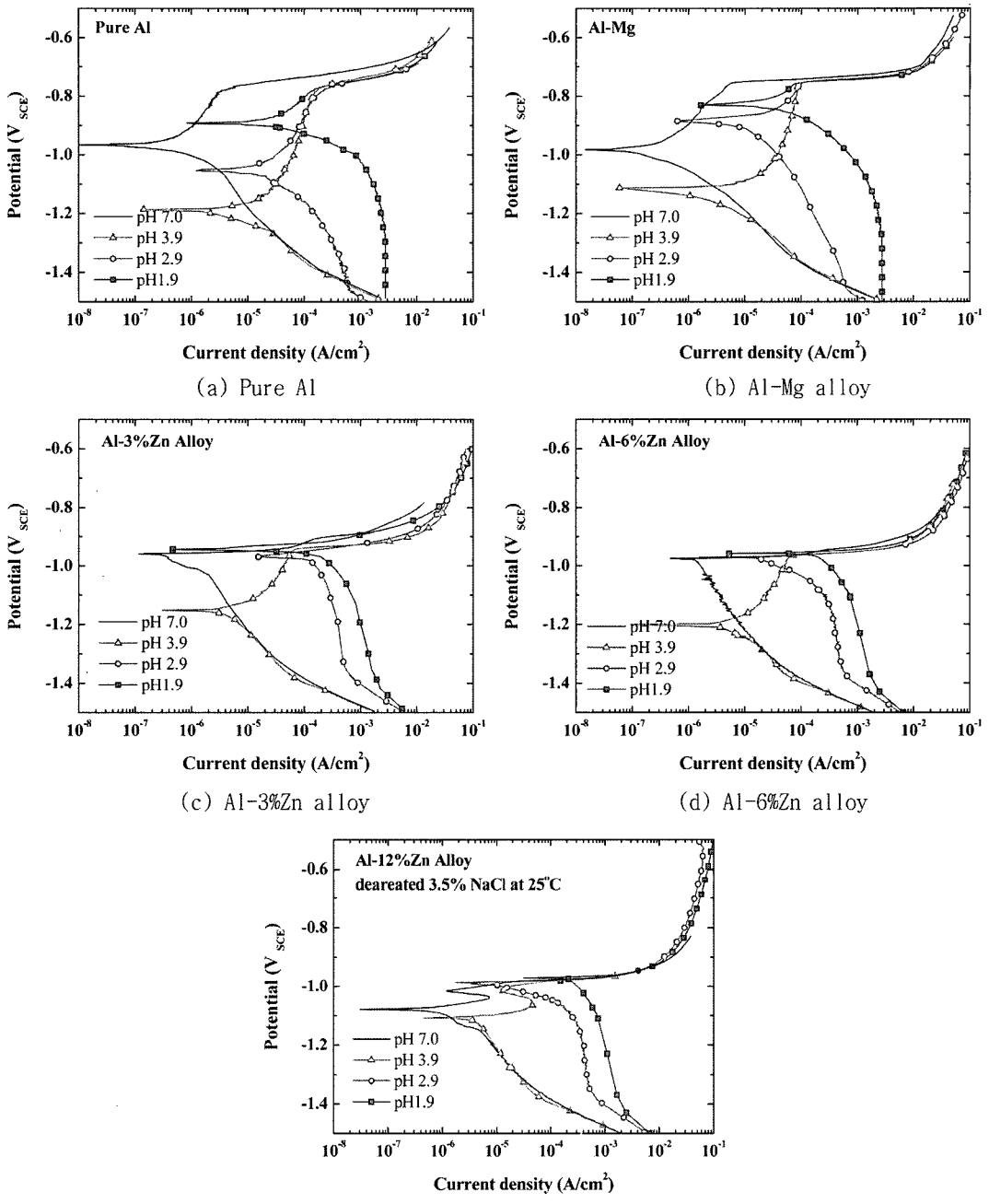
$$\frac{i_a}{F} = K_a\left(\frac{K_c[V_{O..}]^n}{K_b} + \frac{K_e}{K_d}\right)\left(\frac{[H^+]}{[H^+]+K_1}\right)[Cl^-]^n e^{\frac{5FE}{2RT}} \qquad (4)$$

여기서 i_a = 전류밀도, F = 파라데이상수, $K_{i=1}$ = 겉보기 반응 및 평형상수, K_1 = 식 (3)의 평형상수, $[H^+]$ = 용액중 수소이온 농도, $[V_{O..}]$ = 부동태막의 산소자리에 공공의 농도, E = 반쪽전위이다.

위에서 언급된 pH에 따른 부동태막의 전류 변화를 확인하기 위하여 용액 중에서 마모를 통해 대기 중에서 형성된 부동태막을 제거한 후 얻어진 분극실험 결과를 그림 8에 나타내었다. 예상된 바와 같이 중성에서 산성으로 pH가 감소함에 따라 초기에는 부동태 전류가 급격히 증가한 반면 약 pH=4이후부터 부동태 전류의 변화는 미비하였고 그 정도는 합금 성분 원소에 따라 차이가 있었다. 이와 같은 부동태 전류와 pH의 관계로 인하여 약산성에서는 양극 반응의 증가로 부식전위가 감소하다가 pH가 4이하로 감소함에 따라 음극 반응의 영향을 받아 부식전위가 오히려 증가되는 것으로 부식전위의 변화정도는 합금성분에 따라 차이가 있었다. 즉, 순수 Al이나 Al-Mg합금의 경우 pH에 따른 부동태 전

Table 4. Corrosion potential with pretreatment of specimen in deaerated 3.5% NaCl Solution at 25°C

pH	Corrosion potential (V_{SCE})					
	Al-Mg		Pure Al		Al-3%Zn	
	No abraded specimen	Abraded specimen	No abraded specimen	Abraded specimen	No abraded specimen	Abraded specimen
7.0	-0.96	-0.92	-0.98	-0.97	-0.96	-0.96
3.9	-0.81	-1.15	-0.96	-1.19	-0.98	-1.15
2.9	-0.87	-0.97	-0.86	-1.06	-0.96	-0.97
1.9	-0.79	-0.94	-0.79	-0.89	-0.95	-0.94



(a) Pure Al (b) Al-Mg alloy

(c) Al-3%Zn alloy (d) Al-6%Zn alloy

(e) Al-12%Zn alloy

Fig. 8. Effect of pH on the polarization curves of Al and Al-Zn alloys abraded in deaerated 3.5%NaCl solution at 25°C.

류가 증가가 심하여 부식전위의 변화 정도가 큰 반면 Al-Zn합금의 경우 상대적으로 낮았다. 단지 Al-12%Zn합금의 경우 활성화 부동태 천이 영역과 같은 피크가 약 −1050 mV_{SCE}에서 관찰되었다. 이 피크는 아연의 분극 곡선에 의한 것으로 판단된다. 즉, 표층부에 아연농도의 농축으로 인하여 관찰된 피크보다 낮은 전위 영역에서 마치 아연전극처럼 분극 거동을 나타내다가 전위의 증가에 따른 표면 아연의 용해로 인하여 Al-Zn합금의 분극 거동을 보이는 것으로 예상되는데 이는 이와 비슷한 결과와 이미 Al-Pb합금에서 기 보고되었기[17] 때문이다.

다양한 pH환경에서 대기 중에서 형성된 부동태막을 제거하고 측정된 전위 및 전류로부터 약산성 환경에서의 부동태막의 안정성은 급격히 감소하며 이로 인해 부식전위가 낮아짐을 알 수 있었다. 특히 순수 Al과 Al-Mg합금이 pH의 변화에 민감하였으며 특히 순수 Al이 Al-Mg합금에 비해 더욱 민감하였다.

또한 약산성 분위기에서 순수 Al 및 Al-Mg합금의 낮은 전위와 상대적으로 높은 전류 밀도(중성에 비해 약 100배 증가)는 이들 재료가 Al-Zn합금에 의해 효과적인 희생 양극 방식이 이루어지지 않음

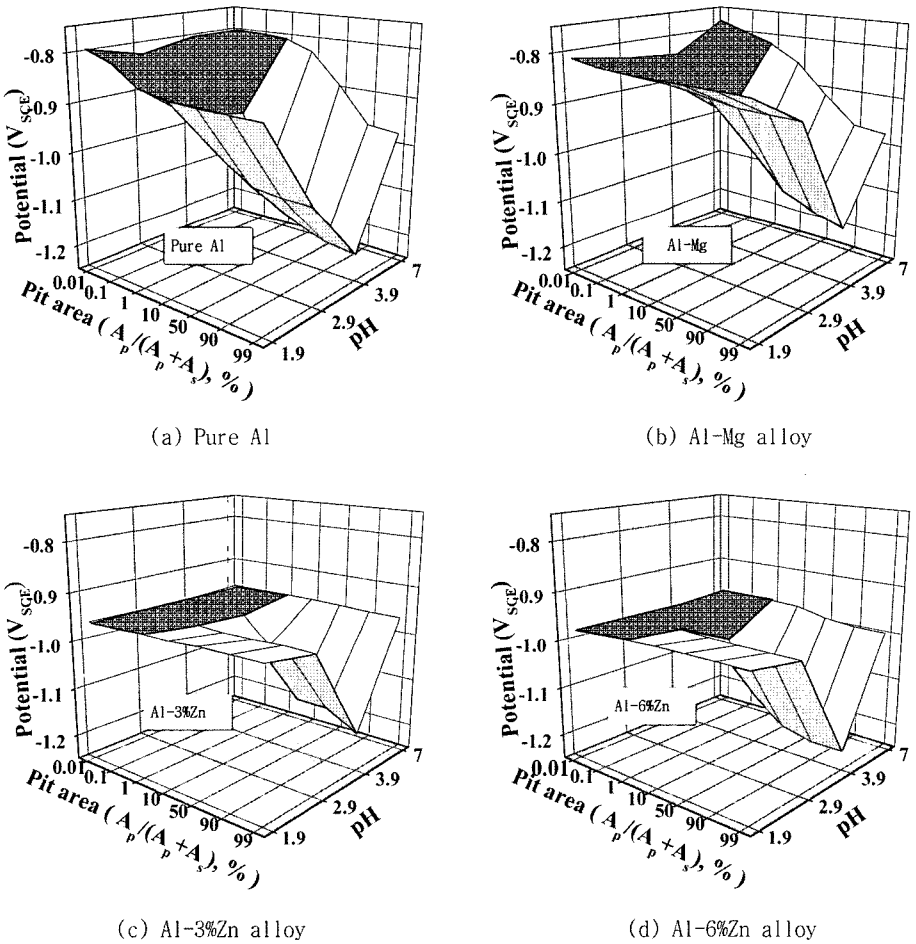
을 의미하며 이에 대하여는 3.4절에서 자세히 언급하였다.

3.4 핏트 내부 환경을 고려한 부식 및 갈바닉전위 계산

지금까지의 실험 결과로부터 순수 Al과 Al합금의 부식전위는 핏트와 핏트 내 환경에 따른 부동태막의 안정성에 의존하였다. 따라서 다양한 pH와 핏트의 면적 증가에 따라서 순수 Al과 Al합금의 부식전위 및 갈바닉전위를 계산하였고 그 결과를 그림 9와 그림 10에 나타내었다.

실제 핏트의 면적비가 1% 근처임(짙은 회색)을 고려하였을 때 그림 9에 나타난 바와 같이 순수 Al과 Al-Mg합금의 경우 pH가 감소함에 따라 부식전위는 감소하다가 임계 pH(약 2.9~3.9)에서 다시 증가하였으나 Al-Zn합금에 부식전위는 큰 변화 없이 균일한 경향을 보여주었다. 이러한 결과들은 그림 4에 표시된 시간에 따른 부식전위의 변화 경향과 잘 일치한다. 즉, 순수 Al과의 부식전위는 시간에 따라서 감소하다 다시 증가하는 경향과 잘 일치하고 Al-Zn합금의 균일한 경향과 잘 일치한다. Al-Mg합금의 경우 그림 4의 시간에 따라서 단순히 감소하는 경향만 관찰되었는데 이는 순수 Al에 비해 Al-Mg합금의 공식 저항성이 우수하여 상대적으로 핏트 면적이 작았기 때문으로 판단된다(그림 9 및 그림 10참조). 또한 용사코팅에 의해 형성된 표면 결함에 의한 틈부식 면적의 증가와 순수 Al 및 Al-Mg합금과 같이 틈 내부에서 급격한 분극 거동의 변화는 그림 5에 나타난 바와 같이 부식전위에 큰 영향을 미치는 반면 pH에 따라 부식전위가 민감하게 변하지 않는 Al-Zn합금의 경우에는 틈 면적의 증가가 부식전위에 민감하게 영향을 미치지 못함을 알 수 있었다. 즉, 그림 8에 나타난 것처럼 pH에 따른 부동태막의 안정성 민감도가 부식전위를 급격히 변화시켜서(순수 Al과 Al-Mg합금) 부식전위가 핏트 면적비와 핏트 내 pH에 따라 민감하게 변하는 반면 Al-Zn합금과 같이 부동태를 나타내지 않는 Al-Zn합금의 부식전위는 핏트 면적비와 핏트 내 pH에 거의 무관한 것에 기인한다.

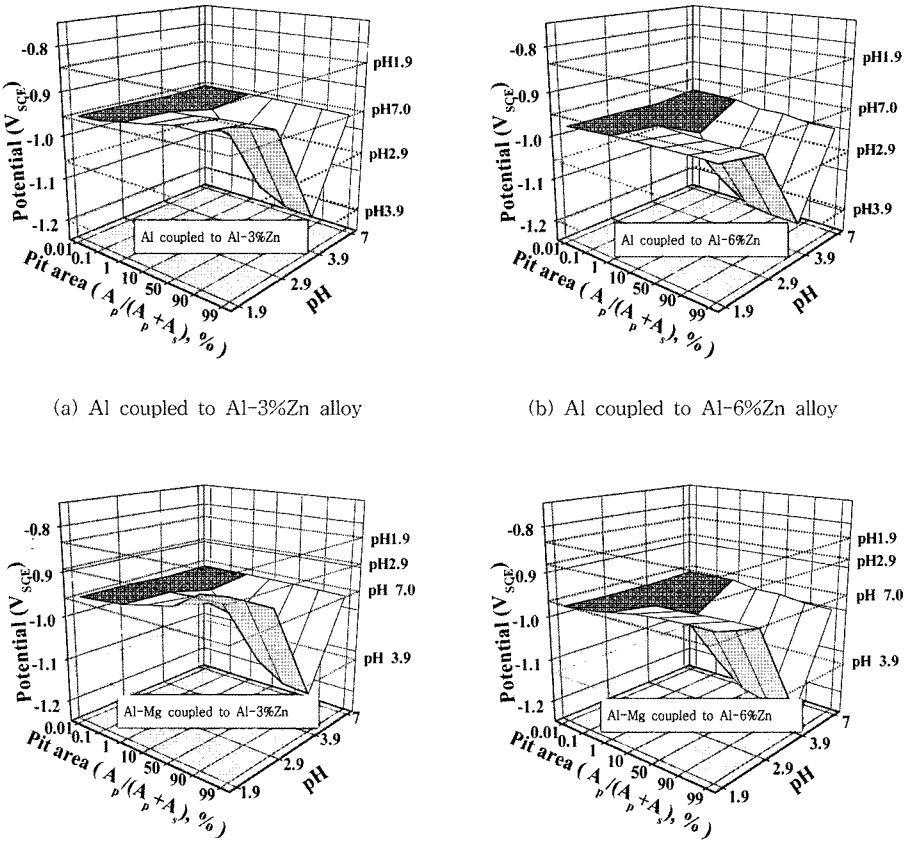
두 번째로는 Al-Zn합금에 핏트가 발생하여 순수



(a) Pure Al (b) Al-Mg alloy

(c) Al-3%Zn alloy (d) Al-6%Zn alloy

Fig. 9. Simulated corrosion potentials of Al and its alloys.



(a) Al coupled to Al-3%Zn alloy

(b) Al coupled to Al-6%Zn alloy

(c) Al-Mg alloy coupled to Al-3%Zn alloy

(d) Al-Mg alloy coupled to Al-6%Zn alloy

Fig. 10. Simulated galvanic potentials of Al and its alloys.

Al 또는 Al-Mg합금이 노출된 경우 Al-Zn합금의 방식능을 조사하기 위하여 핏트 면적(노출 면적)과 pH에 따른 갈바닉전위의 변화를 그림 10과 같이 나타내었다. 그림에서 점선은 순수 Al 또는 Al-Mg합금의 핏트 내부에서의 부식전위를 나타낸다. 그림에서와 같이 모든 시편의 갈바닉전위는 핏트 내 pH와 핏트 면적비와 관계없이 일정한 것을 알 수 있으며 이종금속 틈부식 실험의 갈바닉전위 측정 결과와 잘 일치한다. 하지만 핏트 내 노출된 순수 Al 또는 Al-Mg합금의 부식전위와 비교하였을 때 순수 Al의 경우 pH 2.9~3.9에서 Al-Mg합금의 경우 pH 3.9에서 부식전위가 갈바닉전위 보다 더 낮은 것을 알 수 있다. 이는 Al-Zn합금이 아연의 성분과 무관하게 pH 2.9~3.9의 환경에서 효과적인 희생양극재료로 사용될 수 없음을 의미한다. 그러나 순수 Al이나 Al-Mg합금이 부동태 영역에 존재함을 고려할 때 희생 양극재에 비해 부식전위의 높고 낮음은 큰 의미가 없으며 이보다는 각 부동태 영역에서의 전류밀도가 더 큰 의미를 지닌다. 그림 8에 나타난 결과에 따르면 순수 Al 또는 Al-Mg합금의 부동태 전류밀도는 pH가 7에서 약산성으로 감소함에 따라 1 μm/cm^{2}에서 100 μm/cm^{2}로 약 100배 증가함을 알 수 있다. 100 μm/cm^{2}의 전류밀도는 침식 깊이로 환산하면 약 100~1000 μm/yr로 무시할 수 없는 크기이므로 향후에는 희생 양극재로 지닌 Al-Zn합금의 문제를 극복할 수 있는 새로운 재료의 개발이 필요하다.

4. 결 론

희생양극하에서 Al-Mg합금의 부식 원인 및 Al-Zn합금의 방식능을 조사하기 위해서 다양한 전기화학적 실험과 컴퓨터 시뮬레이션을 통하여 다음과 같은 결론에 도달하였다.

1) 순수 Al과 Al합금의 부식전위 변화는 핏트 내 pH에 따른 분극 거동의 변화와 핏트 면적비로 잘 설명될 수 있었다.

2) Al-Zn합금과 접촉하여 틈이 형성된 경우 부식속도 및 틈 내 pH는 아연의 성분의 증가에 따라 증가하였으며 이는 아연 성분의 증가가 Al-Zn합금의 부식 속도를 증가시켜 국부적으로 틈내 [H^+], [Cl^-]를 증가시켰기 때문이다.

3) 순수 Al과 Al-Mg합금의 부식전위 거동은 핏트 내부의 pH 및 핏트 면적 비에 민감하게 영향을 받는 반면 Al-Zn합금은 거의 무관하였다. 이는 pH에 따른 부동태 막의 안정성(부동태 전류)의 변화 정도가 순수 Al과 Al-Mg합금에서 크기 때문이다.

4) Al-Mg합금이 Al-Zn합금에 의해 방식됨에도 불구하고 부식이 발생하는 원인은 핏트 내의 약 산성 분위기에서 형성된 부동태막의 안정성 감소로 인해 높아진 Al-Mg합금의 부동태 전류밀도 때문이다. 컴퓨터 시뮬레이션 결과 약산성의 핏트 내 pH환경에서 Al-Mg합금과 Al-Zn합금의 갈바닉전위보다 Al-Mg합금의 부식전위는 더 낮아서 효과적인 방식이 되지 않으며 이 때의 부동태 전류밀도는 일반적인 부동태 전류밀도보다 상대적으로 증가하여 10 μm/yr에서 100~1000 μm/yr의 부식속도를 갖게 된다. 이러한 이유로 인해 Al-Mg합금은 Al-Zn합금에 의해 방식되어지지 못하며 추후 이러한 영역에서도 방식 가능한 재료의 개발이 필요하다.

후 기

본 연구는 한국가스공사의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. O. O. Knudsen, T. Rogne, T. Rossland, Corrosion/2004. N04023. Huston. NACE. New Orleans. USA (2004).
2. H.-K. Lee, M. S. Thesis, p.21-23, Hongik Univrsity, Seoul (1997).
3. Y. Y. Andreev, S. V. Samarichev, M. E. Goncharov, Russian J. of Electrochem., 30 (1994) 1216.
4. V. I. Polkhmurs'ski, M. S. Khoma, V. I. Kopylets, Materials Sci., 39 (2003) 394.
5. N. Ganiev, M. Sh. Shukroev, B. B. Eshov, Russian J. of Electrochem., 68 (1995) 910.
6. M. C. Reboul, T. J. Warner, H. Mayet, B. Baroux, Materials Science Forum, 217/222 (1996) 1553.
7. E. MaCafferty, Corrosion Sci., 45 (2003) 1421.
8. R. T. Foley, Corrosion, 42 (1986) 277.
9. J. O. M Bockris, L. V. Minevski, J. Electroanal. Chem., 349 (1993) 375.
10. J.O.M Bockris, Y. Kang, J. Solid State Electrochem, 1 (1997) 17.
11. J. B. Miller, S. L. Bernasek, J. Schwartz, Langmuir, 10 (1994) 2629.
12. I. L. Rosenfeld, I. K. Marshakov, Corrosion, 20 (1964) 115t.
13. 김희산, 한국가스공사 연구과제보고서 (2005).
14. J. R. Pride, J. R. Scully, J. L. Hudson, J. Electrochem. Soc., 141 (1994) 3028.
15. S. Sato, R. C. Newman, Corrosion, 54 (1998) 955.
16. S. Sato, R. C. Newman, Corrosion, 55 (1999) 3.
17. K. Nisancioglu, O. Sævik, Y. Yu, The 9th Inter. Sym. on the Passivation of Metals and Semiconductors and the Properties of Thin Oxide Layer (ed. Ph. Marcus), PBLC-O-141, CNRS, ENSCP, Paris, France (2005).