

Fe와 galvanic couple된 알루미늄의 내식성에 미치는 마그네슘의 영향

현 영 민 · 김 희 산[†]

홍익대학교 재료공학부

(2012년 12월 10일 접수, 2013년 02월 27일 수정, 2013년 02월 27일 채택)

Effects of Mg on corrosion resistance of Al galvanically coupled to Fe

Youngmin Hyun and Heesan Kim[†]

School of Mat. Sci. and Eng. Hongik University 2639, Sejong-ro, Jochiwon-eup, Sejong, 339-701, Korea

(Received December 10, 2012; Revised February 27, 2013; Accepted February 27, 2013)

Effects of magnesium and pH on corrosion of aluminum galvanically coupled to iron have studied by using potentiodynamic and static tests for polarization curves, Mott-Schottky test for analysis of semiconductor property, and GD-AES and XPS for film analysis. Pitting potential was sensitive to magnesium as an alloying element but not to pH, while passive current was sensitive to pH but not to magnesium. It was explained with, instead of point defect model (PDM), surface charge model describing that the ingress of chloride depends on the state of surface charge and passive film at film/solution interface is affected by pH. In addition, galvanic current of aluminum electrically coupled to iron was not affected by magnesium in pH 8.4, 0.2M citrate solution but was increased by magnesium at the solution of pH 9.1. The galvanic current at pH 9.1 increased with time at the initial stage and after the exposure of about 200 minute, decreased and stabilized. The behavior of the galvanic current was related with the concentration of magnesium at the surface. It agreed with the depletion of magnesium at the oxide surface by using glow discharge atomic emission spectroscopy (GD-AES). In addition, pitting potential of pure aluminum was reduced in neutral pH solution where chloride ion maybe are competitively adsorbed on pure aluminum. It was confirmed by the exponential decrease of pitting potential with log of $[Cl^-]$ around 0.025 M of $[Cl^-]$ and linear decrease of the pitting potential. From the above results, unlike magnesium, alloying elements with higher electron negativity, lowering isoelectric point (ISE), are recommended to be added to improve pitting corrosion resistance of aluminum and its alloys in neutral solutions as well as their galvanic corrosion resistance in weakly basic solutions.

Keywords : Al-Mg alloys, galvanic corrosion, glow discharge atomic emission spectroscopy, high field model, point defect model, surface charge model

1. 서 론

고 순도 알루미늄은 저 밀도, 우수한 내식성 및 성형성, 높은 전기 및 열 전도도, 그리고 무독성의 특성을 지니지만 낮은 강도로 인하여 사용이 제한적이다. 구리, 망간, 실리콘, 마그네슘, 아연과 같은 합금 원소의 첨가의 첨가를 통한 알루미늄의 강도 향상은 알루미늄 합금의 용도를 다양한 분야로 확대시키는데 도움을 주었다.¹⁾ 특히 마그네슘이 첨가된 5000계열의 Al-Mg 합금은 강도뿐만 아니라 해수 내식성이 우수하여 자동차용에 사용되는 다양한 부품의 재료로 사용되고 있다.²⁻⁴⁾ 그러나 3% 이상의 마그네슘을 함유한 Al-Mg 합금은 입계부식과 응력부식균열에 민감해진다.^{3,5,6)}

내식성 관련 특성이 저하는 결정립계를 따라 모재에 비하여 전기화학적으로 비한 Al-Mg 화합물(Al_3Mg_2 , Al_8Mg_5)의 석출에 의한 것으로 알려져 있다. 일반적으로 금속의 내식성은 합금원소의 종류뿐만 아니라 합금원소의 존재 형태(석출 또는 고용)에 의존함에도 불구하고 내식성이 우수한 5000계열의 Al-Mg 합금의 경우 내식성에 미치는 고용 마그네슘의 영향에 관한 연구는 Al-Mg 석출물의 영향에 관한 연구에 비하면 미비하다. 알루미늄의 내식성에 미치는 합금원소의 영향은 다음의 모재와 부동태막의 안정성에 미치는 합금원소의 영향을 통해 알 수 있다. 크롬, 탄탈륨, 지르코늄, 니오븀은 알루미늄의 부동태 막을 통한 염소 이온의 침투를 억제하여 내식성을 향상시킨다.⁷⁻⁹⁾ 반면 마그네슘이나 아연이 일정량 이상 첨가된 경우 제조 동안 형성된 석출물이 우선적으로 용해되어 내식성을 저하시킨다.^{3,5,6,10,11)}

[†] Corresponding author: hskim@hongik.ac.kr

그러나 마그네슘이나 아연과 같이 전기화학적으로 비한 원소만 알루미늄의 내식성을 저하시키는 것은 아니다. 전기화학적으로 귀한 구리도 고용의 형태로 존재할 지라도 서서히 용해후 재석출되어(replating)¹²⁾, 석출물 주위의 기지를 부식시켜 내식성을 저하시킨다. 마그네슘이 알루미늄의 부식 전위에 미치는 영향이 미비하여 마그네슘이 고용형태로 존재시 구리나 아연과 달리 알루미늄의 내식성에 미치는 영향은 상대적으로 작지만 마그네슘도 알루미늄의 내식성을 저하시킨다.¹²⁾ 부동태 막이 존재하는 상황에서 고용 마그네슘에 의한 알루미늄의 내식성 저하는 E. Brillas는 전기화학적 임피던스 실험을 통하여 고용 마그네슘에 의한 부동태막 내 결함 농도 증가로⁴⁾ 설명되었다.

최근에 자동차 경량화와 관련하여 알루미늄의 용도가 자동차용 부품 재료로 확대되고 있다. 자동차 분야에 사용되는 경우 기존의 재료인 철과 갈바닉 쌍을 피하기는 어려울 것으로 예상되므로 자동차용으로 알루미늄 합금 개발을 위해서는 자동차가 사용되는 환경에서 알루미늄 재료의 내식성 뿐만 아니라 철과 갈바닉 쌍을 이루고 있는 환경하에서 내식성의 평가도 필요하다.

본 연구에서는 자동차용 알루미늄 합금 개발을 위한 기초 연구로 알루미늄의 강도 향상에 가장효과적인 마그네슘이 고용 형태로 존재하는 알루미늄 합금에 대하여 철과 갈바닉 접촉이 내식성에 어떤 영향을 주는가에 대하여 조사를 하고자 하였다. 이를 위하여 순수 알루미늄과 0.8%의 마그네슘이 함유된 알루미늄 합금의 분극거동과, 철과 갈바닉 쌍을 이룬 알루미늄의 갈바닉 전류를 측정하였고 이들 결과를 설명하기 위하여 Mott-Schottky plot으로부터 부동태막의 반도체 특성과 glow discharge atomic emission spectroscopy (GD-AES)와 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)에 의한 알루미늄의 부동태막 분석 결과로부터 부동태 막의 두께 및 성분을 조사하였다.

2. 실험 방법

순수 Al과 0.8% Mg가 함유된 Al1Mg 합금은 잉곳 주조($t=2.0\text{mm}$)와 균질화 열처리 그리고 압연 및 열처리의 공정을 통해 최종 2mm 두께의 판재로 제조되었다.

철과의 갈바닉 부식 실험을 위하여 약 $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ 크기로 가공된 알루미늄 시편은 전기적 연결과 노출 면적제어를

Table 1. Thickness of passive film of Al1Mg calculated using eq. (2) and intensities of Al 2p peak from oxide

	No addition of Cl ⁻	Addition of 0.0025M [Cl ⁻]
Thickness (nm)	4.7	6.1

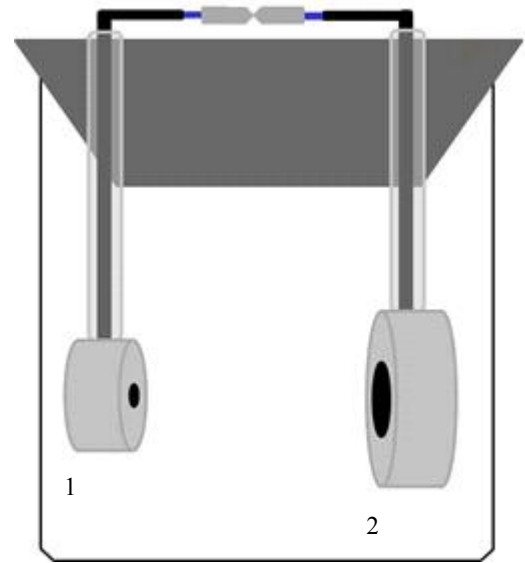


Fig. 1. Apparatus of the cell for a galvanic test consisting of (1) Fe electrode and (2) Al electrode which are apart by 2cm.

위해 용액에 노출된 면의 반대 면에 구리 선을 용접한 이후 epoxy resin을 이용하여 cold mounting시켰다. Nilaco사의 순도 99.99%의 철에 대해서도 알루미늄과 동일한 방법으로 시편을 준비하였다. 이때 철의 노출 면적은 알루미늄 대비 1/10이 되도록 하였다. 이들 시편은 갈바닉 부식 실험 전에 최종적으로 1200번의 연마지로 연마되었다. 철과 알루미늄 시편은 그림 1처럼 두 시편간 거리가 2cm되게 배열시킨 후 0.0025M의 NaCl이 함유된 25°C 0.2M의 sodium citrate ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 용액에서 갈바닉 부식 실험을 수행하였다. 갈바닉 실험 동안 전류의 측정을 위해 Fe 전극 대비 Al 전극의 전위를 영으로 유지시키면서 갈바닉 전류를 일정 sampling 속도로 측정하였다. 갈바닉 전위의 측정의 측정을 위해 Fe 전극과 Al 전극을 전기적으로 연결하고 기준 전극을 두 전극의 중간에 위치시켰다. 전위를 측정할 이후 갈바닉 전류는 다시 측정되었으며 전위를 측정하지 않는 경우에는 실험 종료 때까지 갈바닉 전류만을 측정하면서 갈바닉 실험을 진행시켰다. 또한 위와 같은 방법으로 측정시 발생하는 용액에 의한 IR-drop은 용액의 전도도와 전극의 기하학적 측면을 고려시 10mV이하이므로 측정된 자료는 추가적인 보정 없이 분석을 위해 사용되었다. 용액의 pH는 sodium hydroxide와 citric acid로 조정되었으며 기준 전극으로 saturated calomel electrode (SCE)이 사용되었다. 측정된 갈바닉 전위 근처에서 알루미늄 시편과 철의 분극 거동을 조사하고자 8.4와 9.1의 pH를 가지고 0.0025M의 NaCl이 함유된 25°C 0.2M의 sodium citrate 용액에서 동 전위 및 정전위 분극 실험을 실시하였다. 분극에 앞서

시편은 1200번의 연마지로 연마시킨후 약 1000분 정도 분극 용액에 침지시켰다. 이후 실험법에 따라 동전위법의 경우 시편을 부식 전위로부터 10mV/sec의 주사 속도로 분극을 시켰으며 정전위법의 경우 주어진 전위에서 전류가 안정해 질 때까지 전위를 유지하였다. 기준전극과 상대전극으로 각각 SCE와 탄소봉이 사용되었다. 이외에 염소이온에 따른 분극 거동을 조사하기 위하여 pH 7의 분극 실험용

용액에서 염소 이온의 농도 ($[Cl^-]=0.0025, 0.01, 0.1M$)를 변화시키면서 알루미늄의 분극 실험을 실시하였다.

알루미늄 부동태막의 반도체 특성을 조사하고자 순수 Al 시편에 대하여 25°C 0.2M citrate 용액에서 Mott-Schottky 실험을 실시하였다. 부동태 피막의 형성을 위해 동일 용액에서 0.8V_{SCE}의 전위를 30분 동안 인가한 이후 33mV의 step potential의 조건에서 전위를 0.8V_{SCE}부터 -1.25V_{SCE}까지 주사

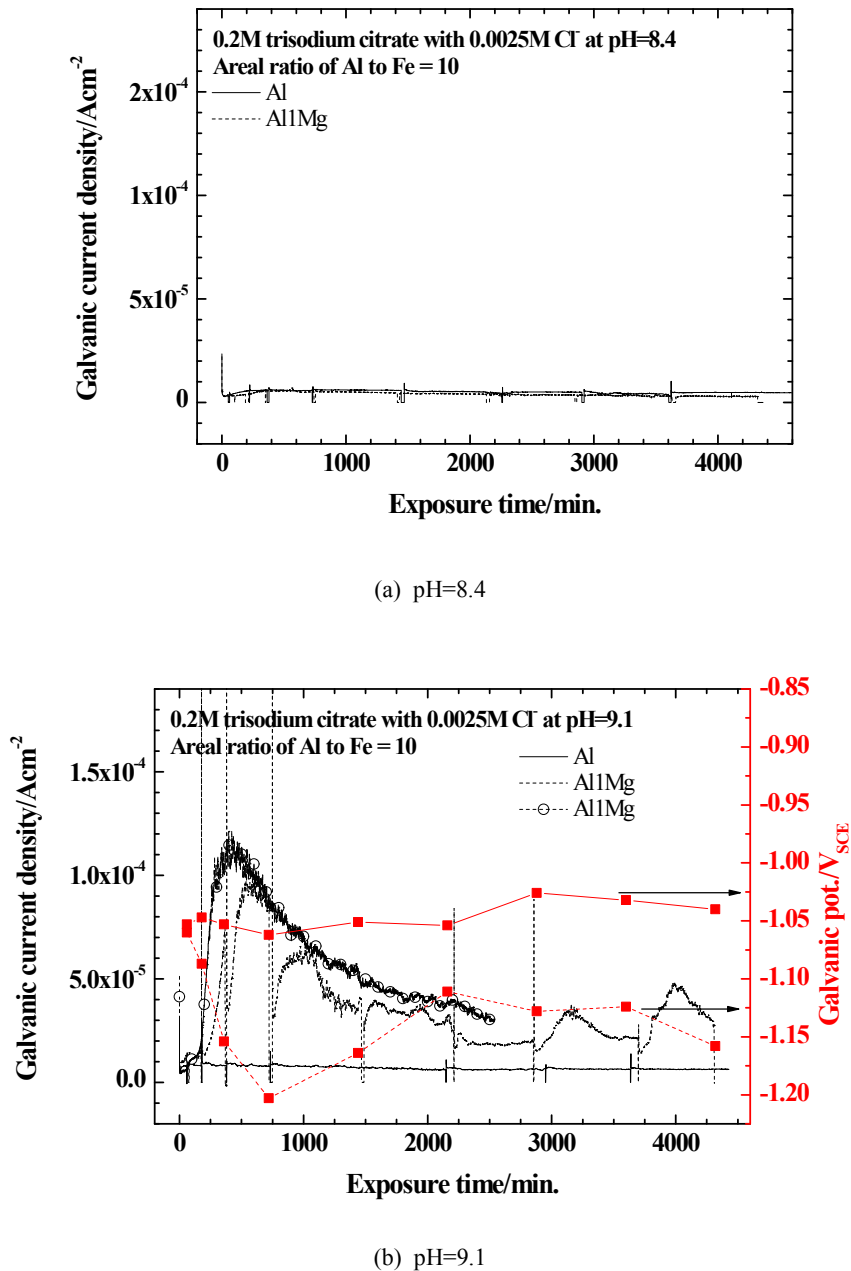


Fig. 2. Galvanic potential-to-time curves and galvanic current density-to-time curves of Al and Al1Mg exposed to 0.2M citrate solution containing 0.0025M chloride with (a) pH=8.4 and (b) pH=9.1.

시킴서 1kHz의 고정 주파수, 10mV의 amplitude voltage의 조건에서 임피던스를 측정하였다. 측정된 임피던스(impedance)의 허수부와 capacitance의 관계($Z = z' + jz'' = -j/\omega C$)로부터 capacitance를 인가된 전위의 함수로 표시하고 아래의 Mott-Schottky 관계식¹³⁾이 적용될 수 있다는 가정하에서 부동태 막의 반도체의 형태 및 불순물 농도를 식 (1)의 기울기 부호와 크기로부터 각각 구할 할 수 있다.

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = (-\omega z'')^2 = \left(\frac{2}{\epsilon \epsilon_0 N_D} \right) \left(U - U_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \text{ for an n-type}$$

$$= - \left(\frac{2}{\epsilon \epsilon_0 N_A} \right) \left(U - U_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \text{ for an p-type (1)}$$

여기서 U는 인가전위, U_{FB} 는 flat band에서 전위 그리고 ϵ_0 와 ϵ 는 각각 진공에서 유전율과 유전상수이며, N_D 와 N_A 는 donor와 acceptor의 농도를 의미한다.

갈바닉 실험후 Al1Mg의 표면 성분의 변화를 조사하기 위하여 1000분동안 갈바닉 실험이 수행된 Al1Mg의 표면을 glow discharge atomic emission spectroscopy (GD-AES)를 사용하여 Al, Mg, Fe, O의 농도를 분석하였다. 표면 분석을 위해 시편은 갈바닉 실험 전에 0.3 μm diamond suspension를 사용하여 최종 연마되었으며 GD-AES 분석 동안 알곤 플라즈마 형성을 위하여 전압과 전류

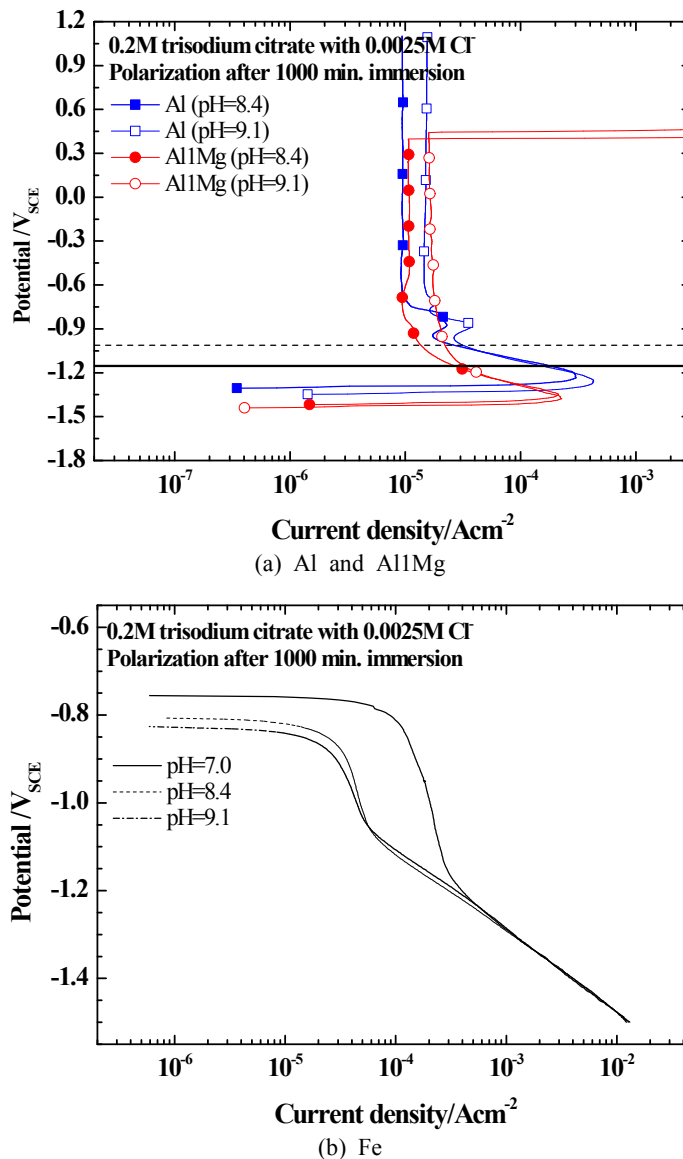


Fig. 3. Polarization curves of (a) Al and Al1Mg and (b) Fe exposed to 0.2M citrate solution containing 0.0025M chloride.

는 각각 700V, 20mA로 제어되었다. 깊이 방향으로 분석을 위하여 지름 4mm의 면적에 대하여 초당 20nm의 속도로 에칭을 하면서 RF mode로 최대 초당 100 point까지 분석하였다. 또한 식 (2)와 angle resolved XPS를 이용하여 부동태 막의 두께를 측정하기 위하여 0.3 μm diamond suspension를 사용하여 최종 연마된 Al1Mg 시편을 분극 실험에 사용된 용액(pH 8.4)에서 1시간동안 -0.4V_{SCE}에서 유지시켜 형성된 부동태막에 대하여 Al-monochromator(1486.8eV)를 이용하여 take-off angle (30, 50, 70)를 변화시키면서 Al 2p 피크의 강도를 측정하였다.

$$d_{ox} = \lambda_{ox} \sin \theta \ln \left(\frac{I_{ox} N_{ox} \lambda_{ox}}{I_{Me} N_{Me} \lambda_{Me}} + 1 \right) \quad (2)^{24}$$

여기서 I, N, λ는 각각 Al 2p의 intensity, intensity, atomic density, inelastic mean free path이고 θ는 take-off angle이다. 그리고 위 식에 나타난 아래 첨자 ox와 Me는 각각 알루미늄 산화물과 알루미늄 금속을 의미한다.

3. 결과 및 고찰

3.1 갈바닉 부식에 미치는 pH와 마그네슘의 영향

Fe와 갈바닉 부식 하에 있는 알루미늄의 부식에 미치는 마그네슘의 영향을 조사하고자 pH (8.4, 9.1) 변화에 따른 갈바닉 전위 및 전류 변화를 그림 2에 나타내었다. pH 8.4에서 안정화된 갈바닉 전류는 약 2.5 μA/cm²으로 합금 원소 마그네슘에 따른 차이는 거의 없었다. pH 9.1에서 안정

화된 갈바닉 전류는 순수 Al의 경우 pH 8.4과 유사한 반면 0.8%의 마그네슘이 첨가된 Al1Mg의 경우 10 μA/cm²로 증가되었다. 특히 순수 Al이나 pH 8.4의 용액에 침지된 Al1Mg의 갈바닉 전류는 실험 초기 상태를 제외하고는 거의 일정한 전류를 보인 반면 pH 9.1의 용액에 노출된 침지된 Al1Mg는 초기에 다른 경우와 동일하게 급속히 감소하지만 침지 200분 이후 갈바닉 전류가 증가하기 시작하여 최고 110 μA/cm²까지 증가한 이후 감소하면서 안정해졌다. 그림 2에 나타난 갈바닉 전류가 주기적인 피크는 갈바닉 전류를 측정하지 않고 전위 측정을 측정하면서 발생한 것이다. 전류 갈바닉 전류에 미치는 pH 및 마그네슘의 영향을 조사하고자 동전위 및 정전위 방법으로 얻어진 순수 Al과 Al1Mg의 양극 분극 거동과 철의 음극 분극 거동을 그림 3에 나타내었다. 그림 3의 (a)에 나타난 동전위 분극 곡선은 두 시편 모두에서 전형적인 active-passive 양극 거동으로 pH가 증가함에 따라 마그네슘의 첨가와 무관하게 부동태 전류(i_p) 및 활성화 임계 전류(i_{crit})의 증가를 나타내었다. 반면 마그네슘의 첨가는 알루미늄의 부식 전위(E_{oc}), 공식 전위(E_{pit}), 그리고 활성화 임계 전류(i_{crit}) 및 활성화 임계 전류에서 전위(E_{crit})를 감소시켰으나 부동태 전류의 변화는 상대적으로 크게 변화시키지 않았다. pH 및 마그네슘에 따른 양극 분극 거동의 원인에 대하여는 3.2에서 자세히 다루었다. 그림 3의 (b)에 나타난 바와 같이 pH의 변화에 따른 철의 음극 거동이 부식 전위 근처에서 변화를 제외하고 거의 동일하므로 그림 2에 나타난 바와 같이 pH 9.1 용액에서 마그네슘의 첨가에 따른 갈바닉 전류의 증가와 갈바닉 전위의 감소를 그림 3의 (a)에 나타난 동 분극 전위

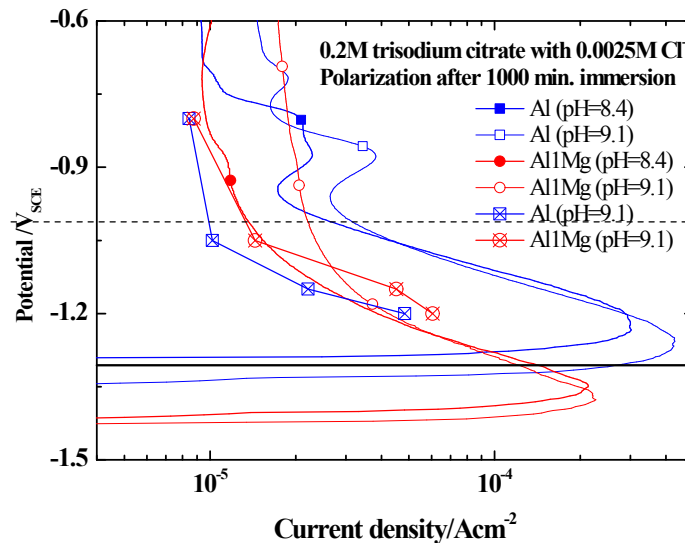


Fig. 4. Polarization curves of Al and Al1Mg exposed to 0.2M citrate solution containing 0.0025M chloride by using of potentiostatic test and potentiodynamic test (Fig. 3).

에 미치는 마그네슘의 영향으로 설명할 수 없어 보인다. 왜냐하면 순수 Al과 Al1Mg 각각에서 측정된 갈바닉 전위 범위에서 순수 Al의 전류가 더 높기 때문이다. 그러나 그림 4의 정 전위 분극 실험의 결과는 동전위 분극 결과와 반대로 갈바닉 전위 근처에서 순수 Al이 낮은 분극 전류를 보였으며 이는 그림 2의 (b)의 갈바닉 거동과도 잘 일치한다. 또한 pH 9.1 용액에 침지된 Al1Mg의 갈바닉 전위 및 전류가 약 200분부터 각각 증가하고 감소하는 이유가 표면에 존재하는 마그네슘의 용해에 의한 것으로 생각된다. 그림 5는 pH 9.1 용액에서 1000분 동안 갈바닉 실험이 수행된 Al1Mg의 표면을 GD-AES를 이용하여 분석한 결과로 표면에서 Mg 관찰되지 않았다는 사실은 위의 설명을 잘 확인시켜주었다. 마그네슘뿐만 아니라 철도 Al1Mg의 표면에서 관찰되지 않았다는 사실은 철이 알루미늄 표면에 존재하는 아연처럼 알루미늄의 재 부동태막의 형성 억제시켜 알루미늄의 부식 속도를 증가시키지¹⁴⁾ 않음을 확인시켰다.

3.2 Al의 양극 분극 거동에 미치는 pH 및 마그네슘의 영향

그림 3의 (a)는 마그네슘이 알루미늄의 부식 전위, 임계 전류, 임계전류에서 전위, 공식 전위를 감소시켰으나 부동태 전류에는 거의 영향을 미치지 못했다. 순수 Al에 비해 Al1Mg의 낮은 부식 전위는 평형론적으로 활성화 물질인 마그네슘의 함유에 의한 것이다. 또한 낮은 활성화 임계전류 및 전위는 일종의 마그네슘을 함유한 산화물의 형성에 의한 것으로 추측된다. 그러나 순수 마그네슘은 본 연구의 pH 영역에서 용액에 이온상태로 안정하기 때문에 마그네슘

그 자체보다는 마그네슘이 포함된 알루미늄 산화물 또는 수산화물¹⁵⁾이 준 안정상 형태로 존재할 것으로 생각되며 이는 그림 5의 GD-AES 결과가 나타낸 바와 같이 마그네슘이 부분적으로 산화막/금속 계면에서 관찰되고 용액/산화막 계면에서는 관찰되지 않았다는 사실과 잘 일치한다. 또한 정전위법으로부터 얻어진 분극 전류가 갈바닉 전위 범위에서 마그네슘에 의해 증가됨은 다음처럼 설명된다: 분극 초기에는 임계전류부근에서 형성되기 시작한 산화막으로 인해 마그네슘이 분극 전류를 효과적으로 감소시키지만 침지 시간의 증가에 따라 순수 Al1Mg에서 결합이 많은 산화막⁴⁾을 형성시킨다. 그러나 전위가 $-0.9V_{SCE}$ 에서 측정된 정전압 분극 전류는 마그네슘에 무관하므로 그 원인을 단순히 마그네슘에 의한 부동태막 내의 결합 농도 변화로 추론하기에는 불충분하다.

마그네슘의 첨가에 따른 공식 전위의 감소는 point defect model (PDM)¹⁶⁾뿐만 아니라 surface charge model^{17,18)} 각각에 의해서 다음과 같은 설명이 가능하다. 즉, 전자는 크롬 3가 이온에 비해 산화 상태가 낮은 마그네슘 2가 이온에 의한 금속과 산화물 계면에 금속 공공농도 유입 속도 증가로 후자는 isoelectric point (ISE, pH_{PZC})의 감소로 설명이 가능하다. 그러나 PDM이 적용되기 위한 기본 가정은 부동태 막을 결합이 많은 반도체로 여긴다는 것이다. 또한 부동태 막이 n-type의 반도체 거동을 따르는 경우 부동태막 내에서 주 이동 물질은 산소의 공공이고 부동태 전류는 전위에 무관하지만 반면 p-type 반도체 거동을 따르는 경우 부동태막 내에서 주 이동 물질은 금속의 공공이고 부동태

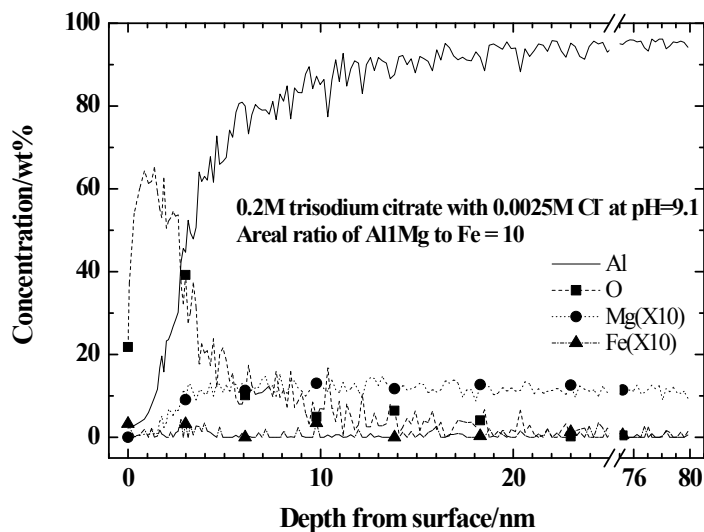


Fig. 5. Results of GD-AES depth profile after the exposure of Al1Mg galvanically coupled to Fe in 0.2M citrate solution containing 0.0025M chloride.

전류는 전위에 따라 증가하여야 한다. 그러나 알루미늄 산화물은 n-type 반도체인 철 산화물($E_g = 1.9\text{eV}$)에 비하여 높은 밴드 갭($E_g = 8.3\text{eV}$)¹⁹⁾를 나타내기 때문에 전기 전도성이 부도체에 가깝다. 이는 그림 6에 나타난 바와 같이 capacitance가 전위에 거의 무관하다는 결과와 잘 일치한다. 즉, 그림6에서 측정된 capacitance는 공간 전하에 의한 것 보다는 부동태 막에 의한 것으로 판단된다. 이는 그림 6에 나타난 capacitance와 Al_2O_3 의 유전상수(7.5~15)²⁰⁾로부터 계산된 부동태 막의 두께(2.3~5.1nm)가 XPS결과로부터 얻어진 부동태막의 두께(표 1)와 유사하다는 사실로부터 그림6에 얻어진 capacitance가 부동태막 의한 것임을 확인되었다. 또한 이는 그림 3의(a)에서 나타난 바와 같이 부동태 전류가 전위에 무관할지라도 이 알루미늄 부동태막이 PDM모델을 따르지 않기 때문에 n-type 반도체 특성을 지니지 않음 의미한다. 마지막으로 부동태 막 내부로 염소이온의 침투를 관찰한 결과²¹⁾도 PDM과 상반된다. 그러나 surface charge model로 알루미늄의 부동태 거동을 설명할 경우 아래처럼 공식 전위에 미치는 마그네슘뿐만 아니라 pH의 영향도 잘 설명된다. Surface charge model을 근거로 얻어진 식 (2)으로부터 마그네슘에 의한 공식 전위의 저하(그림 3의 (a))는 알루미늄 산화물의 전기음성도($\chi_{\text{Al}_2\text{O}_3}=5.4^{22}$)에 비해 낮은 전기음성도(electron negativity)를 지닌 마그네슘 산화물($\chi_{\text{MgO}}=5.4^{22}$)에 의한 것임을 알 수 있다. 또한 크롬에 의한 알루미늄의 내식성 향상도 크롬 산화물의 전기 음성도($\chi_{\text{Cr}_2\text{O}_3}=6.6^{22}$)에 의한 것임을 예상할 수 있다.

$$\begin{aligned} E_{pit} &= aE_{ZC} + b = a(E_{FB} \pm |\Delta\phi_{SC}|) + b = aE_{FB} + b' \\ E_{FB} &= \text{const.} - 0.1400\text{pH}_{PZC} \\ \chi(\text{oxide}) &= \text{const.} - 0.010807\text{pH}_{PZC} \\ E_{pit} &= a'\chi(\text{oxide}) + b'' \end{aligned} \quad (2)^{17,18}$$

여기서 pH_{PZC} 와 χ 는 각각 ISE (isoelectric point)와 전기 음성도를 나타낸다.

이외에 그림 7에 나타난 바와 같이 공식 전위에 미치는 pH의 영향이 미비하다는 사실도 식 (3)과 (4)로부터 확인할 수 있었다.

$$\frac{i_{pit}}{F} = K'N^o[V_{o^{..}}]^n \left(\frac{[H^+]}{[H^+] + K_1} \right) [Cl^-]^m e^{-\frac{\Delta H_{ads}}{RT}} e^{\frac{5FE}{2RT}} \quad (3)^{17}$$

$$\begin{aligned} \frac{i_{pit}}{F} &= K'N^o[V_{o^{..}}]^n [Cl^-]^m e^{-\frac{\Delta H_{ads}}{RT}} e^{\frac{5FE}{2RT}} \quad \text{if } [H^+] > K_1 \quad (\text{pH} < \text{pH}_{PZC}) \\ \left(\frac{\partial i_{pit}}{\partial \text{pH}} \right)_{[Cl^-], [V_{o^{..}}], E} &= 0 \end{aligned} \quad (4)^{17}$$

여기서 K' , K_1 은 겔보기 평형상수와 식 (5)의 평형 상수($K_1 = k_1/k_{-1}$)이고 ΔH_{ads} 는 염소이온의 흡착 엔탈피이며, N^o , F , E 는 각각 아보가드로 상수, 패라데이 상수, 반쪽전위이다.

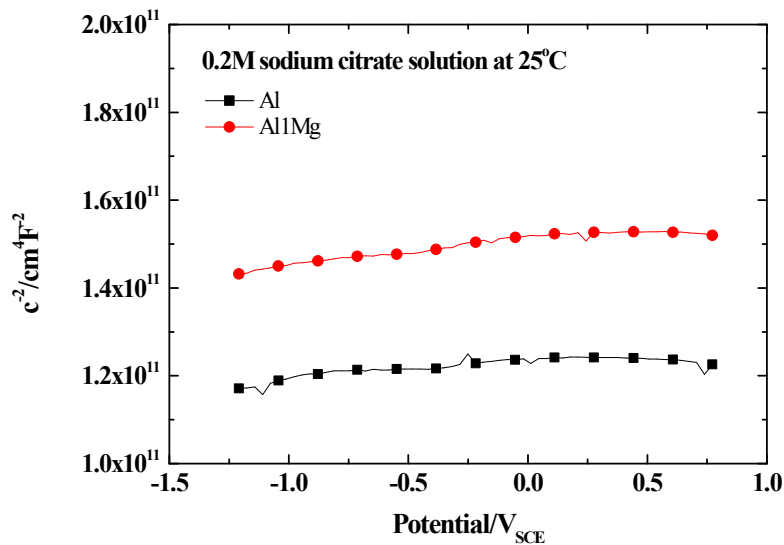
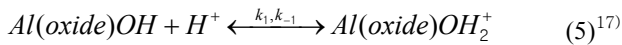


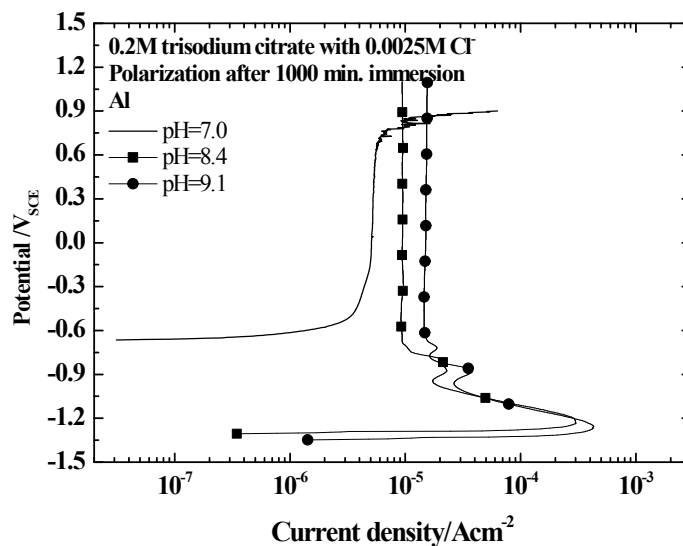
Fig. 6. Mott-Schottky plots for passive films formed on Al and Al1Mg for 30 min. at 0.8V_{SCE} in 0.2M citrate solution (pH=8.4) at a frequency of 1kHz.



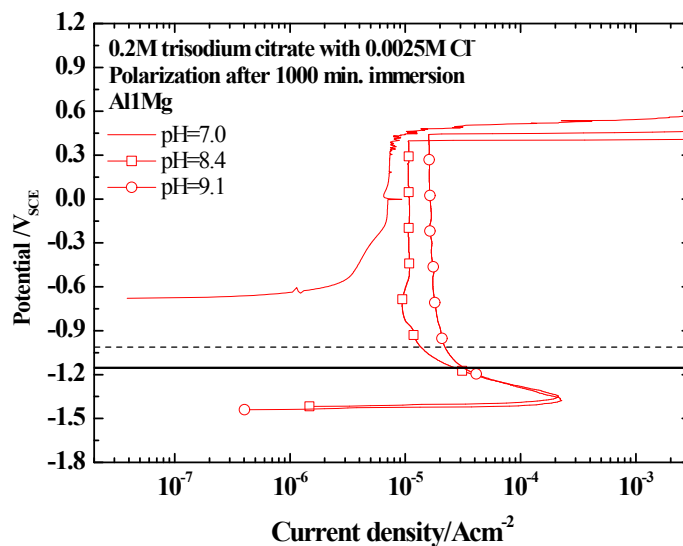
그러나 순수 Al의 경우 pH 7의 용액에서 공식 전위의 감소가 관찰되었는데 이는 순수한 Al의 경우 pH 7에서 다른 이온과 경쟁적으로 흡착된 염소이온의 영향이 나타나기 때문으로 생각된다. 이와 같은 현상은 공식 전위에 미치는 염소이온의 영향에서도 그림 8에서도 잘 관찰된다. 즉, pH 7에서 염소이온의 농도가 증가함에 따라 초기에는 지수적으로 감소하다가 그 이후에는 식 (6)을 따라 선형적으로 감소되는 것(slope = -0.31, n=13)으로 판단된다.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \log[Cl^-]} \right)_{pH, E=E_{pot}} = -2.303 \frac{2RT}{5F} n = -0.0236n \quad (6)^{17)}$$

이외에 pH가 7근처에서 그림 7에 나타난 바와 같이 활성화-부동태 전이가 존재하지 않게 되어 철과 갈바닉 쌍을 이룬 경우 알루미늄은 음극으로 작용하여 철의 부식을 촉진시킬 수 있다. 그러나 만약 철 대비 알루미늄의 면적비가 작은 경우 알루미늄에서 높은 환원반응 속도로 인한 pH의 증가는 그림 3과 같이 활성화 영역의 존재로 인해 알루미늄의 부식이 발생된다. 이외에 그림 8에 나타난 바와 같이 염



(a)



(b)

Fig. 7. Polarization curves of (a) Al and (b) Al1Mg in 0.2M citrate solution containing 0.0025M chloride with various pH.

소 이온 농도의 증가가 공식 전위를 부식 전위 이하로 저하시키는 경우 갈바닉 쌍의 여부와 무관하게 순수 Al 또는 Al1Mg에서 공식이 발생된다. 공식전위의 저하는 그림 7에 나타난 바와 같이 Al1Mg에서 더 높을 것으로 예상된다. 그러므로 높은 pH에서 부식 저항성 향상뿐만 아니라 높은 염소 이온 농도에서도 공식저항성을 보유하기 위해서는 마그네슘 대신 전기음성도가 높은 크롬과 같은 합금원소의 첨가가 필요할 것으로 판단된다.

마지막으로 공식 전위와 달리 부동태 전류는 마그네슘보다는 오히려 pH에 민감하였다. 이는 pH에 따른 부동태 막의 용해 속도가 증가가 부동태 막 두께의 감소를 가져왔기 때문에 부동태 막내 전기장일 일정하다는 PDM보다는 surface charge model에서 제안된 바처럼 부동태막/용액 계면에서 용해 속도의 증가로 인해 부동태 막의 두께가 얇아지고 이로 인한 전기장의 증가가 부동태막 내 이온의 이동을 향상시켜서²³⁾ 부동태 전류가 증가에 의한 것으로 판단된다. 이는 염소 이온에 노출된 알루미늄의 부동태 막의 두께가 염기성 영역에서 pH증가에 따라 감소된다는 측정 결과²⁴⁾와 잘 일치한다.

4. 결론

알루미늄의 양극 분극 거동에 미치는 마그네슘 및 pH의 영향 surface charge model로 설명하고 이를 기초로 철과 갈바닉 쌍을 이루고 있는 알루미늄의 갈바닉 거동에 미치는 마그네슘 및 pH의 영향에 대한 연구로부터 다음과 같은 결과를 얻었다:

1. 알루미늄의 공식 전위가 염기성 용액의 pH에는 민감하

지 않았으나 합금원소 마그네슘의 첨가에 의존적인 결과는 surface charge model에 의하여 설명되었다. 특히 마그네슘에 의한 알루미늄의 공식 전위 저하는 전기음성도 차에 의한 pH_{PZE}의 감소가 염소이온의 침투를 용이했기 때문이다.

2. 알루미늄의 부동태 전류는 공식 전위와 달리 pH에 민감하였다. 이는 부동태막의 특성 변화보다는 pH의 증가에 따라 부동태 막의 용해 속도 증가로 부동태 막의 두께의 감소되어 부동태 속도가 증가된 것으로 생각된다.

3. Mott-Schottky plot를 통하여 알루미늄의 부동태 막이 부도체의 전기적 특성을 가짐을 알았다. 이는 부동태를 구성하는 알루미늄 산화물의 높은 밴드 갭(E_g=8.3eV)에 의한 것이다.

4. 철과 갈바닉 쌍을 이룬 알루미늄의 부식은 pH 8.4인 경우 마그네슘의 여부와 무관하게 그 정도가 미비했으나 pH 9.1인 경우 마그네슘에 의하여 증가되었다. 마그네슘에 의한 갈바닉 부식 전류는 초기에 점차 높은 속도를 보이다가 시간이 지남에 따라 다시 점차 안정화되었다. 동적 정적 분극 거동에 나타난 바와 같이 초기에 낮은 전류는 표면에 일종의 준 안정상의 마그네슘이 포함된 알루미늄 산화막의 존재에 의한 것으로 시간에 따라 마그네슘의 용해에 따라 갈바닉 전류가 증가하다가 마그네슘 농도의 감소에 따라 감소하여 표면에 마그네슘이 고갈된다.

pH 7에서 알루미늄은 부동태-공식 영역에서 공식의 형태로 부식되므로 철과 갈바닉 쌍을 이룬 경우에도 부식과 무관하게 알루미늄은 음극으로 작용한다. 그러나 수소의 발생이 알루미늄의 표면 근처의 pH를 극부적으로 증가시키는

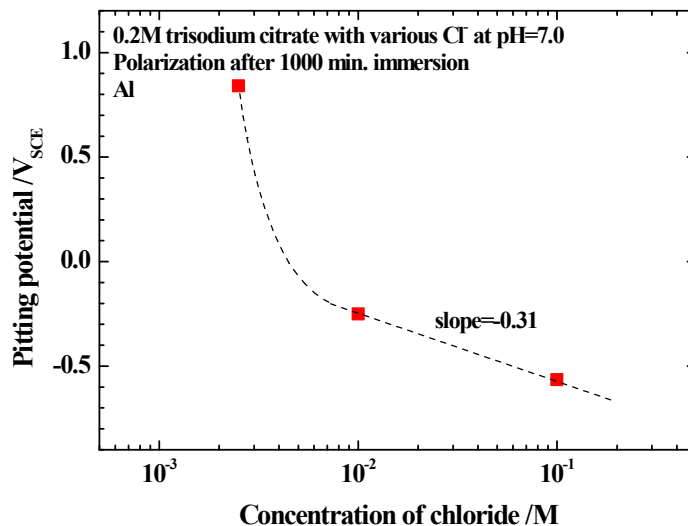


Fig. 8. Pitting potential-vs.-concentration of chloride plot of Al in 0.2M citrate solution (pH=7.0).

경우 알루미늄이 다시 양극으로 작용하여 부식이 진행되므로 가능한 전기음성도가 높은 합금 원소의 첨가를 통하여 공식저항성뿐만 아니라 알칼리 영역에서 부식 저항성도 향상시키는 것이 필요하다.

감사의 글

본 연구는 2010학년도 홍익대학교 학술연구진흥비에 의하여 지원되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Christian Vargel, *Corrosion of Aluminum*, pp. 17-57, Elsevier, New Nork (2004).
2. Y.-H. Yoo, *Ph. D. Thesis*, p. 10, Sungkyunkwan University, Suwon (2011).
3. Christian Vargel, *Corrosion of Aluminum*, pp. 62-64, Elsevier, New Nork (2004).
4. E. Brillas, P. L. Cabot, F. Centellas, J. A. Garrido, E. Perez, and R. M. Rodriguez, *Electrochim. Acta*, **43**(7), 799 (1998).
5. *Metals handbook*, 9th ed., Vol. 13, *Corrosion*, pp. 583-609, ASM, Metal Park, Ohio (1987).
6. G. M. Scamans, N. J. H. Holroyd, and C. D. S. Tuck, *Corros. Sci.*, **27**, 329 (1987).
7. W. C. Moshier, G. D. Davis, and G. O. Cote, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 356 (1989).
8. G. D. Davis, W. C. Moshier, T. L. Fritz, and G. O. Cote, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 422 (1990).
9. P. L. Cabot, F. Centellas, R. M. Rodriguez, E. Brillas, E. Perez, A. V. Benedetti, and P. T. A. Sumodjo, *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 541 (1992).
10. P. L. Cabot, J. A. Garrido, E. Perez, A. H. Moreira, P. T. A. Sumodjo, and A. V. Benedetti, *J. Appl. Electrochem.*, **25**, 781 (1995).
11. J. A. Garrido, P. L. Cabot, A. H. Moreira, R. M. Rodriguez, P. T. A. Sumodjo, and E. Perez, *Electrochim. Acta*, **41**, 1933 (1996).
12. Y.-H. Yoo, *Ph. D. Thesis*, p. 5, Sungkyunkwan University, Suwon (2011).
13. S.-J. Ahn, *Ph. D. Thesis*, p. 25, KAIST, Daejeon (2004).
14. Y. Y. Andreev, S. V. Samarichev, and M.E. Goncharov, *Russian J. of Electrochem*, **30**, 1216 (1994).
15. M. C. Reboul, T.J. Warner, H. Mayet, and B. Baroux, *Mater. Sci. Forum*, **217-222**, 1553 (1996).
16. D. D. Macdonald, *Pure Appl. Chem.*, **71**, 951 (1999).
17. E. McCafferty, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2863 (1999).
18. J. O'M. Bockris and Y. Kang, *J. Solid State Electrochem. Soc.*, **1**, 17 (1997).
19. J. W. Schultze and A. W. Hassel, *Corrosion and Oxide films Vol. 4 (edited by M. Stratmann and G.S. Frankel) in Encyclopedia of Electrochemistry*, p. 234, Wiley-VCH, Germany (2003).
20. J. W. Schultze and A.W. Hassel, *Corrosion and Oxide films Vol. 4 (edited by M. Stratmann and G.S. Frankel) in Encyclopedia of Electrochemistry*, p. 234, Wiley-VCH, Germany (2003).
21. S. Y. Yu, W. E. O'Grady, D. E. Ramaker, and P. M. Natishan, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2952 (2000).
22. S. F. Matar, G. Camper, and M. A. Subramanian, *Prog. Solid State Chem.* **39**, 70 (2011).
23. J. W. Schultze and M. M. Lohrengel, *Electrochim. Acta*, **45**, 2499 (2000).
24. A. Kolics, A. S. Besing, P. baradlai, R. Haasch, and A. Weickowski, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, B251 (2001).