

AA1100의 부식에 미치는 Na_2S , NaCl , H_2O_2 농도의 영향

이 주 희 · 장 희 진[†]

조선대학교 첨단소재공학과, 광주광역시 동구 필문대로 309
(2019년 12월 13일 접수, 2019년 12월 26일 수정, 2019년 12월 27일 채택)

Effects of Na_2S , NaCl , and H_2O_2 Concentrations on Corrosion of Aluminum

Ju Hee Lee and HeeJin Jang[†]

Department of Advanced Materials Engineering, Chosun University, 309 Pilmundaero, Dong-Gu, Gwangju 61452, Republic of Korea

(Received December 13, 2019; Revised December 26, 2019; Accepted December 27, 2019)

The objective of this study was to investigate the corrosion behavior of aluminum (AA1100) in a mixed solution of 0 ~ 0.1 g/L Na_2S + 0.3 ~ 3 g/L NaCl + 0 ~ 10 mL/L H_2O_2 . Potentiodynamic polarization tests were performed. Effects of solution compositions on corrosion potential, corrosion rate, and pitting potential of aluminum were statistically analyzed with a regression model. Results suggested that localized corrosion susceptibility of aluminum was increased in the solution with increasing concentration of NaCl because the pitting potential was lowered linearly with increasing NaCl concentration. On the contrary, H_2O_2 mitigated the galvanic corrosion of aluminum by increasing the corrosion potential. It also mitigated localized corrosion by increasing the pitting potential of aluminum. Na_2S did not exert a noticeable effect on the corrosion of aluminum. These effects of different chemical species at various concentrations were independent of each other. Synergy or offset effect was not observed.

Keywords: Corrosion, Regression analysis, Hydrogen peroxide, Sodium chloride, Sodium sulfide

1. 서론

알루미늄 합금은 다른 금속에 비해 가볍고 내식성 및 열전도성이 뛰어나 항공기나 냉난방기 등 여러 분야에서 각광받고 있다. 그 중 AA1100은 순도 99.0% 이상의 순 알루미늄으로써 에어컨이나 자동차 냉난방기의 열교환기 및 전기도체로 사용된다 [1].

알루미늄의 부식 저항성은 부동태 피막에 의존하므로, pH와 전극전위 등 부동태에 영향을 주는 요소들이 알루미늄의 내식성을 크게 좌우한다. 알루미늄은 pH가 4 ~ 9 정도인 중성 환경에서 부동태 피막을 형성하여 부식 저항성이 우수한 편이나 [2], Cl^- 이 함유된 환경에서는 공식에 취약할 수 있다. 또한 도시에서 흔히 발견되는 대기 및 수질 오염물질인 황과 황산화물은 수용액에 용해되면 주로 SO_4^{2-} 를 생성한다 [3]. SO_4^{2-} 이온은 부식을 가속화하기도 하고 역

제하기도 하는 이중적인 성격을 갖는 것으로 알려져 있다 [4]. 수용액 중 산소의 농도는 금속의 부식전위에 영향을 주어 부동태 및 부식 거동에 변화를 일으킬 수 있다. 일반적으로 전기화학 부식 시험에서는 고순도 질소를 불어넣어 용액 내 산소를 제거하는데, 이는 환원 반응의 종류를 수소 환원 반응 한 가지로 제한함으로써 반응 속도의 분석을 용이하게 하기 위함이다. 그러나 ASTM G69 [5]와 같은 표준규격에서는 시험 직전에 용액에 과산화수소 (H_2O_2)를 첨가하여 산소의 농도를 높게 하는 방식을 취하기도 한다.

본 연구에서는 동전위 분극 실험을 통하여 Na_2S , NaCl , H_2O_2 의 농도에 따른 AA1100의 부식 거동을 조사하였다. 또한 분극 실험을 통해 얻은 부식전위 (E_{corr}), 부식속도 (I_{corr}), 공식전위 (E_{pit})에 대하여 단계적 회귀 분석을 실시함으로써 각 화합물의 농도가 혼합 용액에서 AA1100의 부식 거동에 미치는 효과를 주효과와 상호 효과로 구분하여 정량적으로 조사하였다.

[†]Corresponding author: heejin@chosun.ac.kr

Table 1 Factors for the regression analysis of test solutions

Factor	Low limit	Medium level	High limit
Na ₂ S concentration (g/L)	0	0.05	0.1
NaCl concentration (g/L)	0.3	1	3
H ₂ O ₂ concentration (mL/L)	0	5	10

2. 실험방법

2.1 시편제작

순 알루미늄인 AA1100 판재를 사용하였으며 시편 뒷면에 전도성 접착제를 이용하여 구리선을 부착한 후 에폭시 수지로 마운팅하였다. 마운팅된 시편 표면을 SiC 연마지로 2000 grit까지 연마한 후 알코올과 증류수로 세척하고 건조하였다. 그 후 방수테이프를 사용하여 0.28 cm²의 면적을 제외한 나머지 부분을 마스킹하였다.

Table 2 Compositions of test solutions

Solution no.	Na ₂ S (g/L)	NaCl (g/L)	H ₂ O ₂ (mL/L)
1	0	0.3	0
2	0	0.3	5
3	0	0.3	10
4	0	1	0
5	0	1	5
6	0	1	10
7	0	3	0
8	0	3	5
9	0	3	10
10	0.05	0.3	0
11	0.05	0.3	5
12	0.05	0.3	10
13	0.05	1	0
14	0.05	1	5
15	0.05	1	10
16	0.05	3	0
17	0.05	3	5
18	0.05	3	10
19	0.1	0.3	0
20	0.1	0.3	5
21	0.1	0.3	10
22	0.1	1	0
23	0.1	1	5
24	0.1	1	10
25	0.1	3	0
26	0.1	3	5
27	0.1	3	10

2.2 동전위 분극실험

A1100 시편을 작동전극으로 하고 포화 감홍 전극 (saturated calomel electrode; SCE) 과 흑연 대전극을 사용하여 3전극 전기화학 셀을 구성하였다.

시험 용액은 Na₂S, NaCl, H₂O₂ 화합물의 농도 수준을 3 수준 (상, 중, 하, Table 1)으로 하여 총 27가지로 정하였으며, 각 시험 용액의 조성은 Table 2에 나타내었다. 황은 대표적인 대기오염 물질로, H₂S나 SO₂ 등의 가스 환경을 조성하기 어려운 실험실의 경우에는 Na₂S 수용액을 사용하여 황의 영향을 실험할 수 있다 [6]. 대기 중 황의 농도는 $2.9 \times 10^{-5} \sim 8.6 \times 10^{-5}$ 수준이나 [7] 본 연구에서는 수용액 내 농축을 고려하여 최고수준을 0.1 g/L로 정하였다. Cl 또한 대표적인 대기 중 부식 유발 물질로 해수에 가까운 3.5 wt% NaCl 수용액을 많이 연구한다. 그러나 본 연구에서는 공식전위가 원활히 측정되도록하기 위해 이보다 낮은 농도인 3 g/L로 정하였다. 과산화수소의 농도는 ASTM G69에서 지정하는 농도인 10mL/L를 최고 값으로 하였다.

Na₂S, NaCl을 탈이온수에 용해하여 수용액을 제조한 후 시험 직전 H₂O₂를 첨가하였으며 실험 전 용액의 pH는 4 ~ 5였다. 또한, 실험 시 용액의 온도는 상온 (25 ± 5 °C)으로 하였다. 개방회로전위 (open circuit potential; OCP)에서 1800 s 동안 대기한 후 전위 1 mV/s의 속도로 SCE 기준으로 - 1.0 V부터 + 0.3 V까지 전위를 상승시키면서 측정하였다.

실험결과로 얻어진 분극 곡선 (polarization curve)으로부터 부식 전위 (corrosion potential; E_{corr}), 부식 속도 (corrosion rate; I_{corr}), 공식 전위 (pitting potential; E_{pit})를 측정하였다. E_{corr}, I_{corr}, E_{pit}에 미치는 Na₂S, NaCl, H₂O₂ 화합물의 영향을 통계 소프트웨어 (Minitab)을 활용하여 분석함으로써 각 화합물의 주 효과와 화합물 간의 상호 효과를 분석하였다.

3. 실험결과

3.1 동전위 분극실험

Fig. 1은 각 수용액에서의 A1100의 분극곡선이다. 부식 전위는 - 0.86 ~ - 0.39 V_{SCE}였으며, 양극밀계전류밀도가 나타나지 않는 것으로 보아 부식전위에서 부동태 상태임을

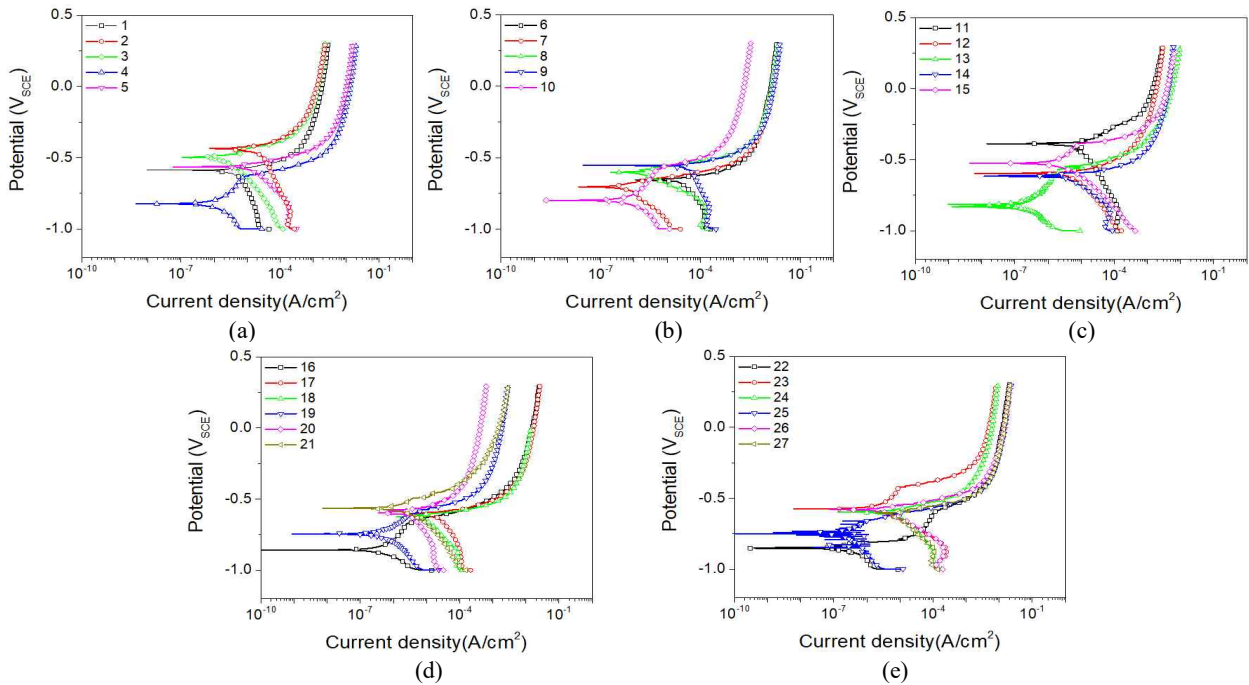


Fig. 1 Potentiodynamic polarization curves of aluminum for test solutions (a) no. 1 to no. 5, (b) no. 6 to no. 10, (c) no. 11 to no. 15, (d) no. 16 to no. 21 and (e) no. 22 to no. 27.

Table 3 E_{corr} , I_{corr} , and E_{pit} of aluminum in the test solutions

Solution no.	E_{corr} (V _{SCE})	I_{corr} (μA/cm ²)	E_{pit} (V _{SCE})
1	- 0.59	0.65	- 0.59
2	- 0.38	0.0025	- 0.44
3	- 0.49	0.0003	- 0.49
4	- 0.82	0.20	- 0.64
5	- 0.56	0.0014	- 0.56
6	- 0.66	0.0028	- 0.66
7	- 0.70	0.069	- 0.70
8	- 0.60	0.23	- 0.60
9	- 0.56	0.0046	- 0.56
10	- 0.80	0.14	- 0.58
11	- 0.39	0.99	- 0.39
12	- 0.60	0.74	- 0.60
13	- 0.82	0.023	- 0.60
14	- 0.62	0.42	- 0.62
15	- 0.52	0.51	- 0.40
16	- 0.86	0.050	- 0.67
17	- 0.60	0.003	- 0.60
18	- 0.63	0.87	- 0.63
19	- 0.75	0.081	- 0.61
20	- 0.60	0.36	- 0.60
21	- 0.56	0.58	- 0.50
22	- 0.85	0.056	- 0.60
23	- 0.57	0.24	- 0.42
24	- 0.60	0.88	- 0.60
25	- 0.75	0.030	- 0.66
26	- 0.58	0.38	- 0.58
27	- 0.61	0.73	- 0.61

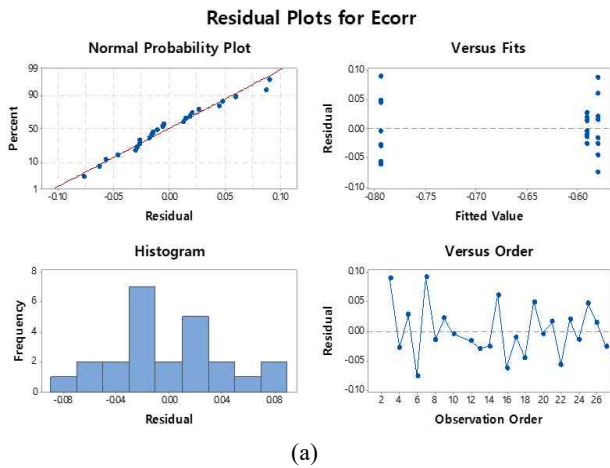
알 수 있다. 시험 용액에 따라 부식전위에서 급격히 전류밀도가 증가하는 경우도 있고 최대 0.4 V 가량 부동태 구간이 지속되다가 부동태 파괴에 따른 전류밀도 증가를 나타내는 경우도 있었다. 부식전위에서 I_{corr} 는 $7.3 \times 10^{-6} \sim 4.6 \times 10^{-5}$ A/cm², E_{pit} 은 $- 0.70 \sim - 0.39$ V_{SCE}로 확인되었다. I_{corr} 의 경우 부식전위에서 약 - 300mV 지점을 환원 선으로, 부식전위를 산화 선으로 하여 타펠 직선을 통해 전류밀도를 구하였다. 각 용액에서의 부식전위, 부식속도, 공식전위 값을 Table 3에 나열하였다.

3.2 단계적 회귀분석

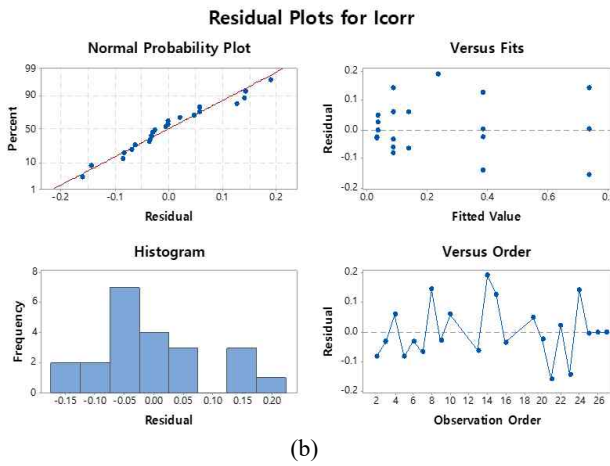
동전위 분극시험을 통해 측정된 E_{corr} , I_{corr} , E_{pit} 에 대하여 용액 성분별 농도를 요인으로 하는 회귀분석을 실시하였다. 단계적 회귀분석 [8] 시 통계의 유의수준은 0.1로 하였으며, 분석 결과를 Fig. 2 ~ 3과 Table 4 ~ 5에 나타내었다. 모든 회귀분석 결과에서 상호효과는 관찰되지 않았으며, 이로부터 각 화합물들이 독자적으로 부식에 영향을 줄 뿐 다른

Table 4 Stepwise regression summary of E_{corr} , I_{corr} and E_{pit} models

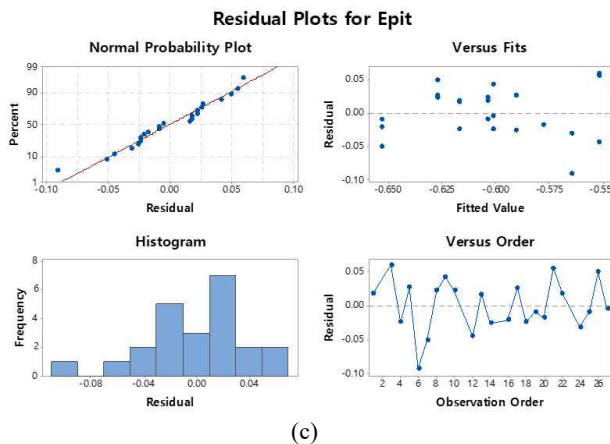
Parameter	R ² (%)
E_{corr}	84.05
I_{corr}	86.98
E_{pit}	56.86



(a)



(b)



(c)

Fig. 2 Residual plots for (a) E_{corr} (b) I_{corr} and (c) E_{pit}

화합물의 효과에 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

E_{corr} 의 분석 과정에서는 비적합치 데이터 3개를 제외하였으며, $R^2 = 84.05\%$ 이었다 (Table 4). 정규확률도는 직선을 벗어나지 않고 잔차 대 적합치, 잔차 히스토그램, 잔차 대 순서 모두 랜덤하고 고르게 분포하여 (Fig. 2a) 회귀분석

Table 5 Uncoded Coefficients and P-values of (a) E_{corr} , (b) I_{corr} and (c) E_{pit}

Term	Coefficient	P-value
Constant	- 0.7939	0.000
H_2O_2	0.06004	0.000
$H_2O_2 * H_2O_2$	- 0.003859	0.000

(a)

Term	Coefficient	P-value
Constant	0.000001	0.037
Na_2S	-0.001034	0.213
H_2O_2	-0.01038	0.222
$Na_2S * H_2O_2$	0.000805	0.000

(b)

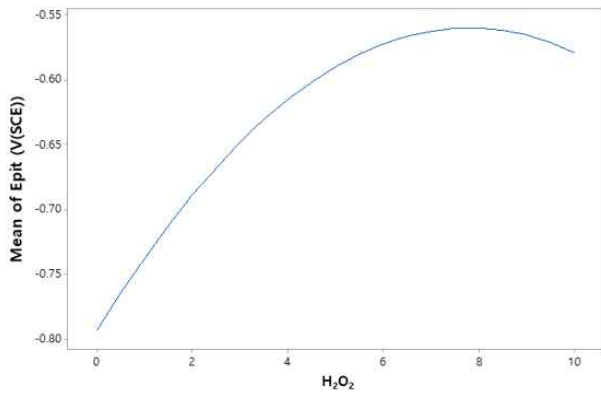
Term	Coefficient	P-value
Constant	- 0.5971	0.000
$NaCl$	- 0.2016	0.003
H_2O_2	0.0065	0.001

(c)

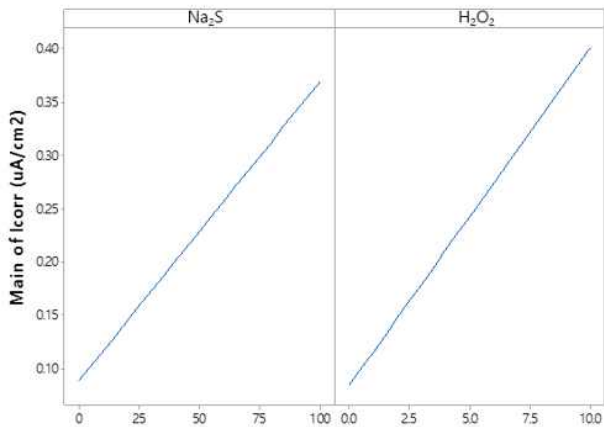
이 비교적 잘 이루어진 것을 알 수 있었다. Table 5a의 분석 값 및 Fig. 3a의 주효과도에 나타난 바와 같이, E_{corr} 에 영향을 미치는 유의한 요인은 H_2O_2 와 H_2O_2 의 제곱항 뿐이다. H_2O_2 항의 계수는 약 0.021로, 이는 H_2O_2 첨가량 1 mL/L 당 부식전위가 0.021 V 상승함을 의미한다. 이러한 현상은 산소 농도가 증가함에 따라 총 환원 반응의 속도가 증가하고, 혼합전위이론에 따라 예상되는 바와 같이 총 환원 반응 속도의 증가에 따라 부식 전위가 상승하는 것으로 설명할 수 있다. 그러나 H_2O_2 의 제곱항의 계수는 음의 값이므로 H_2O_2 의 농도가 높은 경우 단위 농도당 부식전위 상승 효과는 감소한다.

I_{corr} 의 단계적 회귀분석에서는 5개의 비적합치 데이터를 제외하였다. 정규확률도 및 잔차 그래프들을 확인하였을 때 회귀 모형이 비교적 적합한 것으로 볼 수 있으며 (Fig. 2b) R^2 의 값이 86.98%이었다. 회귀 분석에 따른 P-값은 상수와 $Na_2S * H_2O_2$ 의 교호작용이 0.1 이하였다 (Table 5b). 따라서 Na_2S 와 H_2O_2 이 상호작용함으로써 부식속도에 유의미한 영향을 끼치는 것으로 판단된다. $Na_2S * H_2O_2$ 항의 P 값이 낮아 부식속도에 미치는 영향이 유의미하나, 계수 값이 10^{-4} 으로 매우 작다 (Table 5b, Fig. 4b). 즉 Na_2S 가 0.01 g/L 증가할 때 H_2O_2 1 mL/L 당 1×10^{-10} A/cm² 만큼의 매우 작은 부식속도 증가 효과가 예상된다. 실질적으로 Na_2S , $NaCl$, H_2O_2 세 가지 모두 부식전위에서의 부식속도에 큰 영향을 끼치지 않는 것으로 판단된다.

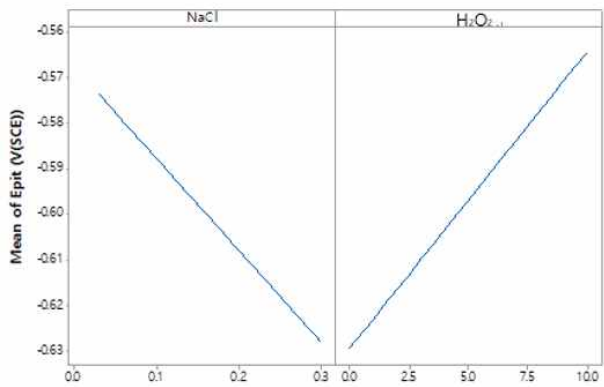
E_{pit} 에 대해서는 5개의 비적합치 데이터를 제외하여 분석



(a)



(b)



(c)

Fig. 3 Main effects plots for (a) E_{corr} , (b) I_{corr} , and (c) E_{pit} .

결과를 얻었다. 정규확률도는 대체적으로 직선을 따르고 있으며 잔차 대 적합치와 잔차 대 순서는 랜덤하게 분포하였다 (Fig. 2c). 하지만 히스토그램에서 잔차가 약간 양의 값으로 치우쳐 있으며 (Fig. 2c), R^2 값은 56.86% (Table 4)로 회귀 모형의 적합도가 낮은 편이다. Table 5c에서, P-값이

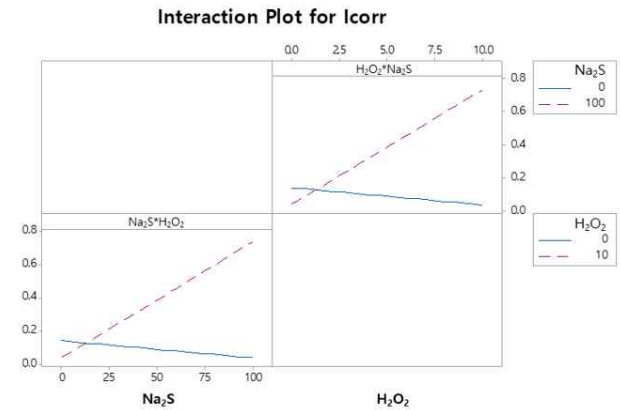


Fig. 4 Interaction Plot for I_{corr} .

0.1 이하인 항은 NaCl과 H_2O_2 이다. NaCl의 계수는 음의 값 (-0.20)으로, 잘 알려진 바와 같이 염소 이온 농도가 증가함에 따라 공식 전위가 하강하는 경향을 나타낸다. 본 연구의 농도 구간에서는 평균적으로 NaCl 1 g/L 당 공식 전위가 0.2 V 정도 낮아지는 것으로 추정된다. 반면에 H_2O_2 의 P-값은 0.0065로 양의 값이다. 과산화수소가 수용액에 용해되면 산소 농도가 증가함에 따라 부동태 피막의 형성 속도가 증가하여 공식 전위가 상승하는 것으로 생각된다.

4. 결론

본 연구에서는 알루미늄 (AA1100)에 부식에 미치는 Na_2S , NaCl, H_2O_2 농도의 영향을 동전위 분극실험을 통해 조사하였다. 27종의 0 ~ 0.1 g/L Na_2S + 0.3 ~ 3 g/L NaCl + 0 ~ 10 mL/L H_2O_2 용액에서 농도에 따른 실험을 통해 부식 전위, 부식 속도, 공식 전위를 측정하였으며, 단계적 회귀 분석을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Na_2S 는 알루미늄의 부식전위, 부식속도, 공식전위에 큰 영향을 끼치지 않는다.
2. NaCl은 부식전위와 부식속도에 거의 영향을 끼치지 않으나 공식전위를 하강시킨다.
3. H_2O_2 는 부식전위와 공식전위를 상승시킨다.
4. Na_2S 의 농도가 올라감에 따라 H_2O_2 의 첨가량이 많아 질수록 부식 속도가 촉진되지만 $\sim 10^{-10}$ A/cm²으로 영향이 미미하다.

Acknowledgement

본 연구는 2019년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원 (KETEP)의 에너지인력양성사업으로 지원받아 수행한 인력양성 성과입니다. (No. 20194030202410)

References

1. Joseph R. Davis, *Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys*, pp. 19 – 22, ASM international, OH (1999).
2. Ph. Gimenez, J. J. Rameau, and M. C. Reboul, *Corrosion*, **37**, 673 (1981).
3. J. F. Bates and J. M. Popplewell, *Corrosion*, **31**, 269 (1975).
4. V. S. Sastri, *Green corrosion inhibitors: theory and practice*, Vol. 10, John Wiley & Sons, New Jersey (2012).
5. ASTM G69-12, Standard Test Method for Measurement of Corrosion Potentials of Aluminum Alloys, ASTM International (2012).
6. M. S. Wiener, B. V. Salas, M. Q.-Nunez, and R. Zlatev, *Corros. Eng., Sci. Techn.*, **41**, 221 (2006).
7. *Air Pollution: A Comprehensive Perspective*, Budi Haryanto(ed.), InTech, Croatia, (2012). <http://dx.doi.org/10.5772/2591>
8. Sally A. Lesik, *Applied Statistical Inference with MINITAB*, 1st ed., pp. 1 – 464, CRC Press, Florida (2009).