

한국부식학회지  
Journal of the Corrosion Science Society of Korea  
Vol. 14, No. 3, Sept., 1985.

〈研究論文〉

## TiCode-12의 양극산화에 대한 연구

金兌輝\* · 尹勝烈

漢陽大學校 工科大學 材料工學科

### A Study on the Anodic Oxidation of TiCode-12 in Neutral Buffer Solution

Tae-Yeob Kim and S. R. Yoon

Department of Materials Eng., College of Engineering,  
Hanyang University

#### ABSTRACT

Anodic oxidation behavior of TiCode-12 has been studied in the dissolved oxygen-free  $H_3BO_3-Na_2B_4O_7-10H_2O$  buffer solution (pH=9.04) at room temperature by galvanostatic method in the current range of 1.05 to  $8.65 A/cm^2$ . The Ti-base alloy specimens which contain small amount of Ni and Mo were used as mill-annealed without further heat-treatment. Experimental results revealed that oxide film was spontaneously formed on the TiCode-12 in the tested buffer solution and the corrosion resistance of the alloy seemed to depend upon the stability of this film. The observed potentiodynamic polarization curves of the specimens in the buffer solution showed two distinct passive regions, but the typical active-passive transition phenomenon with so called active nose was not appeared on the curves. The potential of the TiCode-12 specimen increased linearly up to +1000 mV vs. SCE at every current densities studied during the galvanostatic anodic oxidation experiments, and oxygen evolution was observed above +1000 mV. The anodic oxidation rate of the TiCode-12 in the buffer solution could be expressed with an empirical equation,  $i = A_1 A_2 \exp(B_1 E - Q/B_2)$ , where  $A_1$  and  $B_1$  are constants, showing proportionality to the electrode potential of the specimen and inverse proportionality to the film thickness.

#### 1. 서 론

TiCode-12는 원자력발전소에서 나오는 high-level 핵폐기물 저장용기재료로 개발된 Ti-base 합금인

데 이 합금으로 만든 용기가 저장소인 암염층에 매립될때 나타나게 될 부식문제에 대해 현재 많은 관심이 집중되고 있다.<sup>1,2)</sup> 또한 핵폐기물로부터 방출되는  $\gamma$ -ray에 의하여 부식이 촉진될 것이 예상되고

\* 현주소: 포항제철(주) 기술연구소

로 이에 대비한 연구도 이미 시작되고 있다.<sup>3,4)</sup> 우리나라에서도 원자력발전소가 많이 가동되고 있고 앞으로 그 숫자가 늘어날 추세이므로 핵폐기물의 처리 및 저장에 대한 관심도가 점점 높아지고 있는데 본 연구는 이러한 배경하에서 계획된 TiCode-12의 鹽水腐蝕연구중 그 하나로서 이 합금의 양극산화거동을 고찰한 것이다.

수용액 내에서 Ti의 전기화학서열은 매우 낮아서 아주 활성이 크지만 금속표면에 자발적으로 형성되는 견고한 산화물 피막으로 인하여 Ti은 균일부식이나 국부적인 부식에 대해 뛰어난 내식성을 갖고 있다. Ti-base 합금의 내식성도 산화물 피막의 형성에 의할 것이므로, 합금의 열처리 조건과 부식 환경(pH, Cl<sup>-</sup> 이온)이 산화물 피막의 형성과 안정성에 어떠한 영향을 미치는가에 따라 합금의 내식성이 좌우되리라 생각된다. 따라서 본 연구에서는 우선 기준으로 삼을 실험 데이터를 얻기 위하여 제조원으로부터 공급받은 TiCode-12 합금시편 그대로를 사용하면서 용존산소를 제거하고 Cl<sup>-</sup> 이온을 첨가하지 않은 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10 H<sub>2</sub>O-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 완충용액(pH=9.04) 내에서 산화물 피막의 형성과정을 양극산화법으로 조사하였다. 또한 중성 완충용액 내에서의 Fe의 양극산화를 연구한 Sato와Cohen<sup>5)</sup>의 가설을 TiCode-12의 양극산화에도 적용시킬 수 있는가 알아보았다.

## 2. 실험

### 2-1 시험편 및 실험용액

Table 1은 순수한 티타늄과 TiCode-12의 화학적 조성을 비교한 것이다. C, H, O, N, Fe 등의 원소들은 제조과정에서 들어오게 된 불순물들이고, TiCode-12에는 Ni와 Mo를 첨가하여 내식성의 증가

를 꾀하였다고 생각된다.

이 합금재료는 mill-annealed된 것을 제공받아서 그대로 실험에 사용하였는데 시편의 형태는 납작한 원통형이었고 용액에 노출될 단면적은 2.0cm<sup>2</sup>로 하였다.

Fig. 1은 양극산화실험에 쓴 전극의 모양을 나타낸 것이다. 시편과 通電用 Cu전선을 연결하기 위하여 먼저 epoxy 수지로 시편을 mounting한 후에 drill로 구멍을 내어 그 구멍에 silver paste를 채우고 전선을 꽂은 다음 압력을 가하면서 다시 epoxy 수지로 mounting하였다. 이렇게 하여 만든 전극은 여러번 실험에 사용하여도 시편과 전선의 접촉에 이상이 없었다.

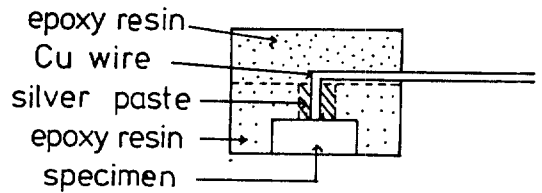


Fig. 1. Schematic representation of the electrode holder.

시편의 표면은 emery paper와 1μ diamond paste로 연마한 뒤 alcohol로 탈지하고 증류수로 세척하였다.

실험용액으로는 0.15N boric acid와 0.15N sodium borate를 같은 비율로 섞어서 만든 pH 9.04의 완충용액을 사용하였다. 이러한 높은 pH의 완충용액을 사용한 이유는 양극산화실험중 pH가 변하는 것을 방지하고 또 부과해준 전기량이 모두 산화물의 형성에만 쓰이도록 하기 위함이었다.

### 2-2 실험장치 및 방법

Fig. 2는 실험장치의 개략도이다. 이 장치는 일

Table. 1 Chemical composition of the TiCode-12 compared with pure titanium.

	C	Fe	N	H	O	Mo	Ni Ni	Ti
TiCode-12	0.013	0.13	0.012	0.008	0.13	0.31	0.7	bal.
Pure Ti	0.10	0.11	0.011	0.008	0.12			bal.

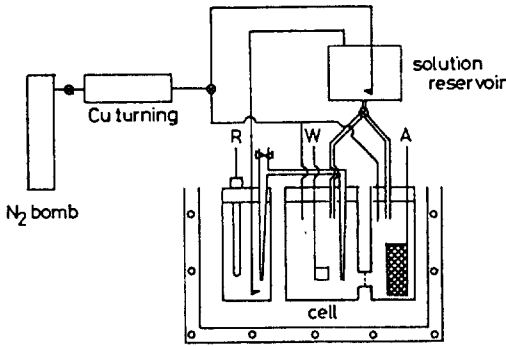


Fig. 2. Schematic drawing of experimental apparatus.

반적인 분극실험 장치와 같은 것이나, 한가지 차이점은 용액을 먼저 시험조 (cell) 위에 있는 solution reservoir 내에서 1 시간 동안 질소로 bubbling시켜 용존산소를 미리 제거시킨후 stopcock를 통하여 외기와 차단된 분위기에서 용액을 시험조로 공급하는 방법을 쓴 것이다. 질소중의 미량의 산소는 600°C로 유지된 Cu turning을 통과시켜 제거하였고, 실험중에도 이 질소를 계속 용액위로 흘러 주어서 산소의 침입을 방지하였다. 이와 같은 용존산소의 제거 및 산소의 침입을 방지하는 작업은 주어진 실험조건에서 산소에 의한 시편의 산화를 최소화하는데 꼭 필요한 것이다.

양극산화실험은 상온에서 용액을 교반하지 않은 채 정전류 방법으로 수행하였다. 정전류 공급장치로는 90V 건전지에 큰 저항 (1.5~90MΩ)을 연결한 회로를 사용하였는데 양극산화에 의한 전극 자체의 저항이 변하더라도 가해진 전류밀도는 변하지 않아 定電流源으로 만족하게 쓸 수 있었다.

기준전극으로는 포화감홍전극(SCE)을 사용하였고 이를 별개의 용기에 담아 시편이 들어있는 시험조에 염다리로 연결하였다. SCE가 들어 있는 용기와 염다리는 모두 실험용액과 같은 용액으로 채웠다. 이렇게 설치하였을 경우, 예비실험 결과 SCE 전극 자체때문에 생길지 모를 시험조 내의 Cl<sup>-</sup>이온의 오염은 무시할 정도인 것으로 판명되었다. 앞으로 나오는 전위값은 모두 이 SCE에 대하여 읽은 것이다.

보조전극으로는 작용면적이 넓은 백금망을 사용하였다. 작용전극(시편)이 들어가는 칸과 보조전극이 들어가는 칸 사이에는 sintered glass를 설치하여 두 칸내의 용액이 서로 섞이는 것을 최대한 억제하였다.

실험의 순서는 먼저 시간에 따른 시편의 부식전위 변화 및 동전위 분극곡선을 구하여 합금의 전반적인 전위특성을 알아본 다음 이로부터 정전류 양극산화실험을 위한 시편의 전처리 조건을 정하고, 1.05~8.65μA/cm<sup>2</sup>의 약전류 범위에서 양극산화실험을 수행하였다.

### 3. 실험결과 및 검토

Fig. 3은 실험용액 내에서 TiCode-12의 부식전위를 시간에 따라 측정한 결과이다. 동그라미와 네모꼴로 표시된 data point들은 재현성의 정도를 알아보기 위하여 수행한 별개의 실험결과를 나타낸 것이다. Fig. 3을 보면 곡선의 형태는 유사하나 최종 전위값의 재현성은 기대한 것보다 좋지 못하였는데 초기 전위값은 모두 -900~-850mV 사이에 있었고 처음에는 전위가 급격히 상승하다가 그 상승속도는 서서히 감소하여 -500mV 부근에서 부터는 매우 느린 속도로 상승하였다.

이와 같이 수용액 내에 담긴 금속의 전위가 시간에 따라 높아지는 것은 금속시편에 산화물 피막이

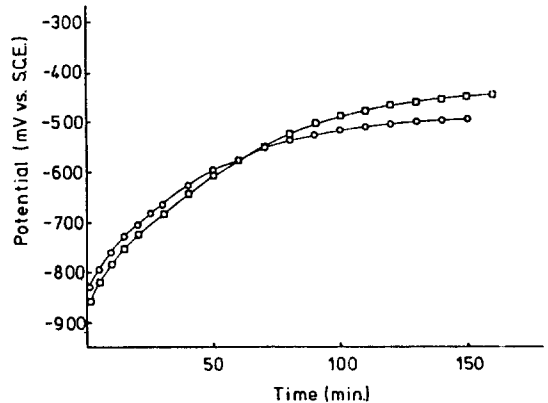


Fig. 3. Open-circuit potential-time curves of the TiCode-12 in boric acid-sodium borate buffer solution (pH=9.04).

형성되어 자발적인 passivation이 일어날 때의 특징인데, 부식전위 측정후 시편의 표면은 육안으로 볼 때에도 금속광택이 그대로 남아 있어 산화물피막의 두께는 대단히 얇은 것임을 짐작할 수 있었다.

Fig. 4는 넓은 전위범위에 걸쳐 TiCode-12의 분극특성을 알아보고자 완충용액내에서 동전위 분극곡선을 측정한 결과이다. 전위의 주사는 그림에 화살표로 나타낸 바와 같이 낮은 전위에서 시작 하여 하나의 순환을 이루도록 이동시켰고, 전위주사속도는 250mV/min이었다.

Fig. 4의 분극특성은 여러번 재현실험을 하였을 때에도 전류값에 약간 차이는 있었으나 전위에 따른 특성만은 항상 같은 경향을 나타내었는데 Fig. 4를 보면 TiCode-12의 양분극곡선은 아주 특이한 형태를 나타내고 있다. 즉, -400~+300mV의 넓은 전위범위에서 1차 부동태를 나타내고 있으나 대부분의 다른 금속과는 달리 활성상태에서 부동태로 바뀔때 전류가 급속히 감소하는 뚜렷한 active-passive transtion 현상을 보이지 않고 있으며 또 +400mV 근처에서 다시 산화전류가 증가하다가 +500~+1000mV 사이에 2차 부동태 형성때와 같은 경향의 2차 부동태를 나타내고 있다. +400mV 근처에서 산화전류가 증가한 후에 전류값이 흔들리는 현상은 재현실험에서도 언제나 그러하였는데 이에 대한 이유는 밝혀내지 못하였다. 한편 +1000mV 이상에서 전류가 급격히 증가하는 현상은 이때 시편 표면에 기포가 발생하였던 것으로 보아 산소발생반응이라 생각하였다.

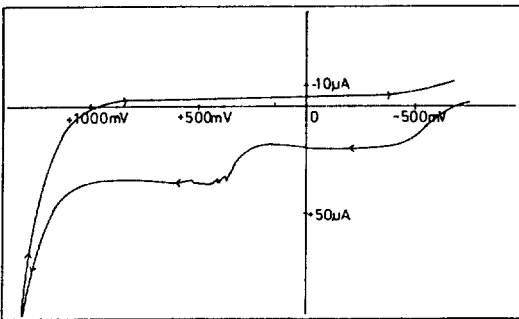


Fig. 4. Potentiodynamic polarization curve of the TiCode-12 in boric acid-sodium borate buffer solution (pH=9.04).

양극산화에 의한 피막의 성장과정을 측정하려면 먼저 시편의 표면을 재현성 있는 일정한 상태로 만들어 줄 필요가 있는데 Fig. 3을 보면 -500mV 이상에서는 시간에 따른 부식전위의 변화가 매우 작아서 시편 표면이 점차 정류상태로 접근하는 것으로 간주할 수 있지만 그 전위값의 재현성이 짧은 시간내에서는 기대한 값(±5mV)보다 훨씬 크고 또한 정류상태에 도달하는데는 많은 시간이 걸릴 것이 예상되었기 때문에 open-circuit 상태로는 시편의 표면을 일정한 상태로 해주기가 어려운 것을 알 수 있었다. 따라서 부동태 영역내에 있는 전위에서 시편을 미리 전처리 예비산화시켜 시편표면이 산화피막으로 덮히도록 해주는 것이 부식전위의 변화가 거의 없는 재현성 있는 표면상태를 얻는 첩경이라 생각되었다.

Fig. 5는 potentiostat를 사용하여 300mV, -100mV, +100mV에서 1시간 동안 정전위 예비산화 시켰을때 전류의 decay curve를 나타낸 것이며, Fig. 6은 이렇게 예비산화시킨 시편에 일정 전류(=3.78µA/cm²)를 공급하면서 정전류 양극산화 실험을 한 결과이다.

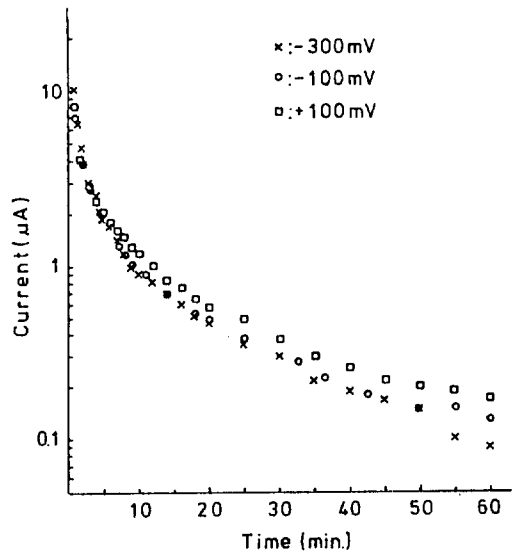


Fig. 5. Current decay curves of the TiCode-12 during preliminary potentiostatic anodic oxidation at different potentials in boric acid-sodium borate buffer solution (pH=9.04).

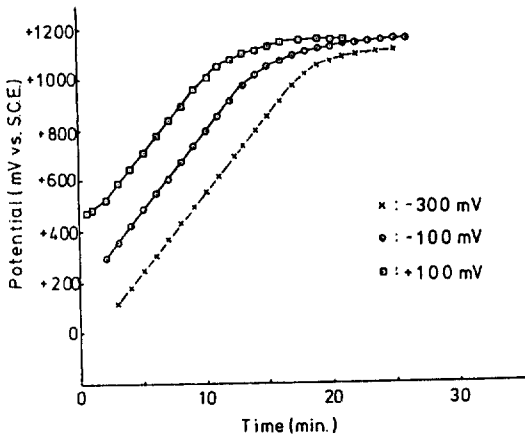


Fig. 6. Galvanostatic anodic oxidation curves of the TiCode-12 subjected to the preliminary potentiostatic anodic oxidation at various potentials in boric acid-sodium borate buffer solution (pH=9.04).

Fig. 5를 보면 각 전위에서 1시간 동안 예비산화된 시편에 흐르는 최종 전류값이 매우 낮은 값 ( $=0.1\mu A$ )을 나타내고 있는데 이것은 시편표면에 치밀한 산화피막이 형성되었음을 뜻하는 것이고, 예비산화때의 설정전위(set potential)가 높을수록 전류 decay curve에서의 전류값이 조금씩 큰 것으로 보아 설정전위가 높을수록 예비산화된 피막의 두께가 두꺼워진다고 말할 수 있다.

Fig. 6에서 실험 초기의 전위값을 나타내지 않은 부분은 설정전위에 따라 시편의 전위가 어떤 값에도 도달할때까지는(예를 들어 설정전위가  $-300mV$ 일 때에는 측정전위가  $-100mV$  정도 될때까지, 설정전위가  $-100mV$ 일때는 측정전위가  $+300mV$  될때까지) 측정전위값의 진동현상이 있었기 때문인데 이에 대한 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다.

Fig. 5에서 전처리 예비산화를 끝낼 당시 시편에 흐르는 전류는 대략  $0.1\mu A/cm^2$  정도이었는데 여기에 이보다 훨씬 큰  $3.78\mu A/cm^2$ 의 전류를 강제로 흘려주어 지속적인 산화반응이 일어나도록 유도하면 전처리 과정중 단시간 내에 형성되었던 치밀한 피막의 일부에서는 국부적인 파괴가 일어날 가능성이 많다. 이때 피막이 파괴되는 부분은 시편 표면

에서 비교적 active한 곳인 grain boundary나 합금원소가 있는 부분이 되리라고 생각된다. 국부적으로 피막이 파괴되면 그 부분은 금속의 bare surface가 나타날 것이므로 전위가 급격히 낮아지지만 또한 그 부분은 아주 높은 전류밀도의 전류가 통하게 되므로 곧바로 다시 피막을 형성하여 전위가 높아지게 된다. 따라서 정전류 양극산화실험의 초기에는 이와 같이 전처리 과정에서 생산되었던 피막의 국부적 파괴-재생성이 반복되면서 해당 전류밀도에서의 피막의 재완성이 이루어지게 되어 전위값이 진동하였던 것이라 생각된다.

한편 Fig. 6을 보면 시간에 따른 전위의 상승이 직선관계를 나타내다가 나중에는 level off되는 경향을 보이고 있는데 직선관계를 나타내는 전위-시간 곡선의 기울기, 즉 전위의 상승속도는 전처리 설정전위에 관계없이 일정하지만 전처리 설정전위가 높을수록 일정 시간이 경과하였을때 시편의 측정전위값이 높다. 일반적으로 수용액 내에서 산화피막으로 덮힌 금속에 일정한 전류를 통하여 주었을때 시간에 따라 전위가 높아지는 것은 산화물피막의 두께가 점점 증가할때 나타나는 현상이므로 전처리 조건에 상관없이 전위의 상승속도가 같은 것은 피막의 성장속도가 같은 것을 뜻한다. 또 시편의 측정전위가 높은 전위에서 전처리한 경우 낮은 전위에서 전처리하였을 때보다 상대적으로 높은 것은 전자의 경우 시편을 통하여 큰 전류가 흘러 예비산화 피막의 두께가 늘어나서 측정전위가 높게 나타난 것이라 해석되었다.

이상으로부터, 정전류 양극산화실험에 앞서 정전위 예비산화시켜 주면 피막의 두께와 그 표면상태를 일정하게 조절할 수 있음을 알 수 있으며 예비산화 피막의 두께는 작을수록 정전류 양극산화실험에서 더 많은 정보를 얻을 수 있을 것 같다. 따라서 정전위 예비산화시 설정전위는  $-300mV$ 로 하였다.

Fig. 7은  $-300mV$ 에서 1시간 동안 전처리시킨 TiCode-12 시편의 정전류 양극산화곡선들이다. 전류밀도는  $1.05$ 부터  $8.65\mu A/cm^2$  사이에서 변화시켰다. 예상했던 바와 같이 시간에 따른 전위의 상승은 전류밀도 범위에서 직선관계를 나타내었으며

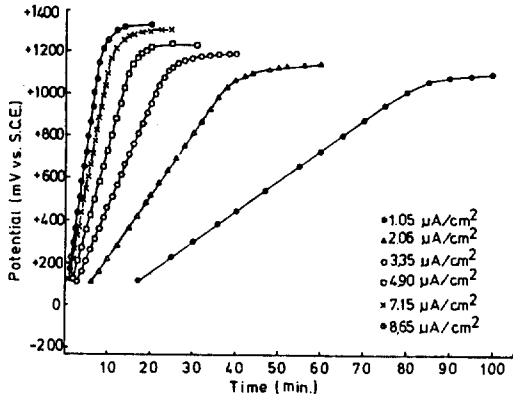


Fig. 7. Galvanostatic anodic oxidation curves of the TiCode-12 with variation of the applied current density. The specimens were subjected to the preliminary potentiostatic anodic oxidation at  $-300\text{mV}$  for one hour in boric acid - sodium borate buffer solution ( $\text{pH}=9.04$ ).

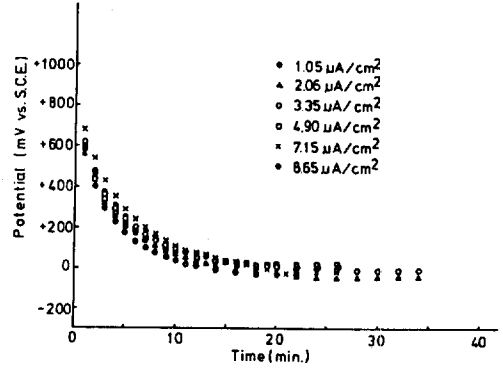


Fig. 8. Open-circuit potential decay curves of the TiCode-12 measured soon after galvanostatic anodic oxidation at various current densities in boric acid - sodium borate buffer solution ( $\text{pH}=9.04$ ).

전류밀도가 클수록 그 기울기는 증가하였다. 한편  $+1000 \sim +1300\text{mV}$  부근에서는 전위의 거동이 직선관계에서 벗어나 서서히 상승하다가 그 값이 level off 되었는데 이 때에도 시편 표면에 기포가 발생하였던 것으로 보아 산소발생반응이 일어난다고 생각했으며 전류밀도가 클수록 산소발생반응이 일어나는 전위가 보다 높아지는 경향을 보였다.

Fig. 8은 Fig. 7의 정전류 양극산화실험에서 전위가 level off된 후에 전류의 공급을 중단시키고 open-circuit상태에서의 전위변화를 시간에 따라 측정한 결과이다. Fig. 8을 보면 처음에는 전위가 급격히 떨어지다가 점차 하강속도가 줄어들면서 일정한 전위에 도달하는 경향을 보이고 있는데 이 최저 전위값은  $-30 \sim +50\text{mV}$  사이에 있었고 이 전위에서 약 10분간 정체한 후 다시 서서히 증가하였다.

이와 같이 전류밀도가 다르더라도 open-circuit potential decay curve에서 최종 전위가 거의 비슷한 것은 각 전류밀도에서 형성되는 화학종이 모두 같은 상임을 뜻하는 것으로서 Pourbaix 도표<sup>6)</sup>에 의하면  $\text{pH}=9.04$ ,  $-30 \sim +50\text{mV vs. SCE}$  사이의 전위에서 티타늄은  $\text{TiO}_2$  피막으로 덮여있게 된다. 또, Fig. 8에서 potential decay가 진행되는 동안 또다

른 정체부분(potential arrest)이 없는 것으로 보아 완충용액 내에서 TiCode-12를 약전류로 산소발생전위까지 양극산화시켰을때 단일 相만이 시편/수용액界面에 형성됨을 알 수 있고 피막형성은 식(1)과같은 반응에<sup>6,7)</sup> 의하여 진행된다고 추정할 수 있겠다.

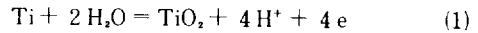


Fig. 9는 Fig. 7의 각 전류밀도에서 시간에 따라 전위가 직선적으로 변하는 부분의 data를 취하여 전위와 전하밀도( $Q=it$ ) 사이의 관계를 示한

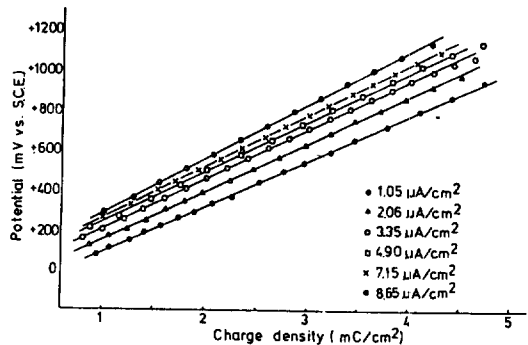


Fig. 9. Potential vs. charge density plots of the TiCode-12 derived from the galvanostatic anodic oxidation curves.

것이다. Fig. 7의 직선부분에서는 외부에서 부과된 정전류가 모두 산화물 피막을 형성하는데 사용되었을 것이므로 Fig. 9의 전하밀도는 바로 산화피막의 두께와 밀접한 관계가 있다.

이제 전류효율을 100%, 시편 표면의 roughness factor를 1로 가정하고 피막이 식(1)과 같은 반응에 의해 생기는  $TiO_2$  (rutile)라 하면 정전류 양극산화시에 생성된 이론적인 피막의 두께,  $d$ 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$d = \frac{Q \cdot M}{Z \cdot T \cdot \rho \cdot A} \quad (2)$$

여기서,  $Q$ 는 산소발생반응이 일어나기 전까지 통과한 전하밀도( $C/cm^2$ ),  $Z$ 는 반응에 참여한 전자( $e$ )의 수( $=4$ ),  $M$ 은  $TiO_2$  (rutile)의 분자량( $=79.9$ ),  $\rho$ 는  $TiO_2$  (rutile)의 밀도( $=4.26$ ),  $A$ 는 시편의 표면적( $=2cm^2$ )이다.

Table 2는 식(2)를 사용하여 계산한 결과를 표로 모아놓은 것인데 전류밀도에 관계없이 거의 비슷한 두께의 아주 얇은 산화물피막이 생기는 것을 알 수 있다. 이와 같이 전류밀도가 다르더라도 형성되는 피막의 두께가 거의 같다는 것은 곧 피막의 성장속도만이 다르다는 것을 의미하는 것이므로 TiCode-12가 어떤 부식분위기에서 '實用化'되더라도 생성된 산화피막의 재용해 또는 제2의 phase의 생성등 다른 변수가 작용하지 않는다면 보호피막의 두께는 거의 일정하게 형성될 것임을 알 수 있다. 따라서 문제는 TiCode-12가 노출되게 될 환경에서 이 얇은

Table 2. Calculated thickness of oxide layer formed on the TiCode-12 at different current densities during the galvanostatic anodic oxidation.

Current density ( $\mu A/cm^2$ )	Charge density ( $mC/cm^2$ )	d (Å)
1.05	6.30	15.3
2.06	6.18	15.0
3.35	6.61	16.0
4.90	6.76	16.4
7.15	6.43	15.6
8.65	6.22	15.1

보호성 산화피막이 과연 안전하게 유지될 수 있겠는가 TiCode-12의 내식성을 좌우하는 중요한 인자의 하나가 되리라 생각한다. 이러한 관점에서 볼 때, 부식환경의 pH와  $Cl^-$  이온농도가 산화피막의 형성 및 파괴에 어떠한 영향을 미칠까 하는 것은 앞으로 연구의 대상이 된다.

한편 전위 (V) 와 전하(Q) 사이에는  $Q=CV$ 의 관계가 있으므로 Fig. 9에 나타난 전위와 전하밀도 사이의 線形기울기는 capacitance (C)의 역수가 되는데 전류밀도가 클수록 그 기울기가 증가하는 것으로 보아 capacitance는 감소한다고 볼 수 있다.

일반적으로 금속산화물반도체/수용액 界面에서 측정되는 capacitance는 식(3)과 같이 나타낼 수 있다."

$$1/C_{obs} = 1/C_{DL} + 1/C_{sc} \quad (3)$$

여기서  $C_{obs}$ 는 측정된 capacitance,  $C_{DL}$ 은 double layer의 capacitance,  $C_{sc}$ 는 space charge region의 capacitance이다. 그런데  $C_{DL}$ 은 전해질 용액에서는 대체로 일정하다고 볼 수 있으므로 금속산화물/수용액 界面에서의  $C_{obs}$ 는 space charge 변화에 따른  $C_{sc}$ 에 많이 좌우될 것으로 생각된다.

이제  $Ti/TiO_2$ /수용액 전극에서 측정되는 capacitance에 식(3)을 적용하면 전류 밀도에 따라 capacitance가 달라지는 것은  $TiO_2$  phase내의 space charge 변화에 기인된 것으로 생각할 수 있다. Paleolog<sup>9)</sup> 등이 연구한 결과에 의하면 순수한 Ti 표면에 형성된 얇은 산화피막은 거형 반도체의 특성을 갖고 있다고 하며 산화피막이 입혀진 전극의 전기화학적 거동은 산화피막/수용액 界面에서의 potential distribution에 좌우된다고 한다.

Paleolog 등의 연구결과를 Fig. 9에 적용해 보면 정전류 양극산화시 TiCode-12 위에 형성된  $TiO_2$  피막도 반도체의 성질을 띄고 있으며 부과된 전류밀도에 따라 capacitance가 달라지는 것은 각 전류밀도에서 형성되는  $TiO_2$  내의 Ti:O의 몰비가 달라져서 space charge의 영향을 나타냈기 때문이라고 설명할 수 있다. 그러나  $TiO_2$ 의 구조 자체에 대한 연구는 본 연구의 범위에 있었기 때문에 여기서는 수행하지 않았다. 이렇게 해석하면 Fig. 8의

open-circuit potential decay curve에 최종 정류상태 전위값이 전류밀도에 따라 약간씩 달라진 것도 엄밀히 따져보면 생성된 TiO<sub>2</sub>가 非化学量論的化合物이었기 때문이 아닌가 생각된다. Table 3은 Fig. 9로부터 각 전류밀도에서의 직선의 기울기와 그의 역수인 capacitance를 나타낸 것이다.

Table 3. Observed capacitance of the TiCode-12 at different current densities during the galvanostatic anodic oxidation.

Current density ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Slope (V/C)	Capacitance (mF/cm <sup>2</sup> )
1.05	224	4.46
2.06	241	4.14
3.35	249	4.01
4.90	253	3.95
7.15	251	3.98
8.65	272	3.67

Fig. 10은 Fig. 9의 data를 사용하여 일정전하밀도에서 전류밀도(*i*)와 전위(E) 사이의 관계를 示한 것이다. 각 전하 밀도에서 log *i*와 E 사이의 관계는 그림에 보인 바와 같이 뚜렷한 직선관계를 나타내었다. 따라서 직선의 실험식을 세우면 식(4)와 같이 된다.

$$i = A, \exp ( B, E ) \tag{4}$$

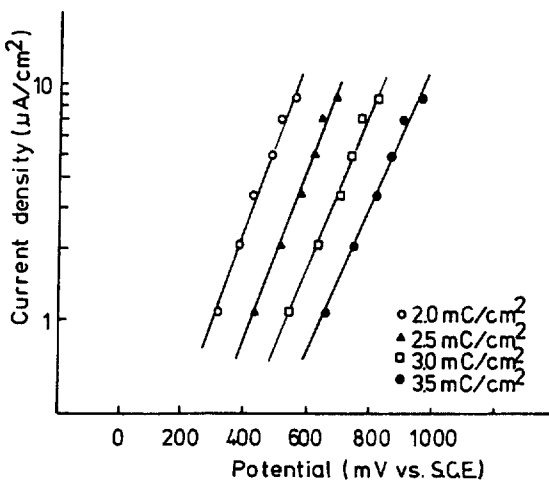


Fig. 10. log *i* vs. E plots.

여기서 A, B,은 상수이다.

식(4)와 같은 형태의 식은 산화물 피막을 성장시키는 데 필요한 산화전류가 피막 내의 field strength에 대해 지수함수 꼴로 증가할 때 해당되는 실험식인데<sup>10)</sup> 이때의 field strength는 전극전위에 정비례하므로 식(4)로부터 산화물피막의 성장속도는 전극전위의 지수함수에 비례한다는 것을 알 수 있다.

한편 활성화분극으로 제어되는 전극반응의 Butler-Volmer 식<sup>11)</sup>과 식(4)를 비교해 보면 식(4)의 상수 B<sub>1</sub>은 잘 알려진 Tafel slope의 역수가 된다. Fig. 10에서 1/B<sub>1</sub>의 값 즉, Tafel slope β의 값은 전하밀도에 따라 108~125mV/decade 범위에 있었고 전하밀도가 증가할수록 β는 조금씩 증가하였다. 이 β값은 식(1)과 같은 산화물 피막의 형성반응에 관련된 것으로 생각된다. 한편 상수 A<sub>1</sub>은 전하밀도가 증가할수록 감소하는 경향을 보였다.

Fig. 11은 Fig. 9의 data를 사용하여 일정전위에서 전하밀도(Q)와 전류밀도(*i*) 사이의 관계를 나타낸 것이다. 여기서도 각 전위에서 log *i*와 Q 사이의 관계는 그림에 보인 바와 같이 뚜렷한 직선관계를 나타내었다. 따라서 직선의 실험식을 세우면 식(5)와 같이 된다.

$$i = A_2 \exp (-Q/B_2) \tag{5}$$

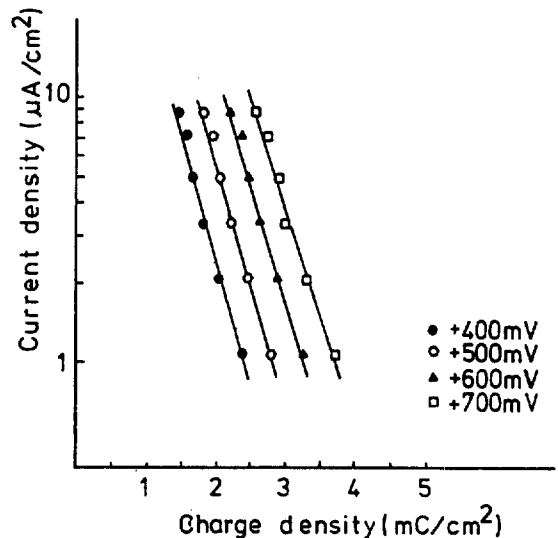


Fig. 11. log *i* vs. Q plots.



여기서  $A_1, B_1$ 는 상수이다.

식 (5)가 갖는 뜻은 전하밀도가 증가할수록, 즉 산화피막의 두께가 증가할수록 피막의 성장속도가 감소한다는 것인데, 중성 완충용액 내에서 Fe의 양극산화를 연구한 Cohen 등은 "place exchange model"을 제안하여  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 피막이 두꺼워질수록 피막의 성장에 관련된 activation energy가 증가하는 원리를 잘 설명하고 있다. 즉 Fig. 12는 "place exchange model"에 의한 산화반응기구를 옮긴 것으로 산화반응이 표면에 흡착된 산소이온과 표면에 있던 금속이온의 rotation에 의한 place exchange로 진행된다고 할때 피막의 두께가 증가할수록 동시에 rotation 되어야하는 M-O pair의 수가 많아지게 되어 점점 activation energy가 증가하게 된다는 것이다.

이제 식 (4)와 식 (5)를 결합하면 식 (6)과 같이 된다.

$$i = A_1 A_2 \exp(B_1 E - Q/B_2) \quad (6)$$

식 (6)은 Fig. 9의 직선들을 대표하는 실험식으로서, 0.15N H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>-0.15N Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O 완충용액 (pH=9.04) 내에서 TiCode-12의 양극산화속도는 전극전위에 비례하고 전하밀도에 반비례한다고 결론지을 수 있겠다. 식 (6)과 같은 실험식은 Vermilyea가<sup>12,13</sup> Ta의 양극산화연구에서, 또 Cohen등<sup>4</sup>이 Fe의 양극산화연구에서 얻은 실험식과 같은 형태의 결과이지만 식 (6)을 설명할 수 있는 메카니즘은 아직 밝혀내지 못하였다.

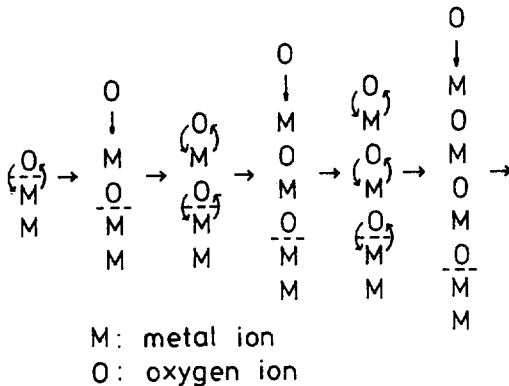


Fig. 12. Schematic illustration of "place exchange model."<sup>5)</sup>

#### 4. 결 론

- ① TiCode-12는 실험용액 내에서 20A 이내의 산화물피막을 자발적으로 형성하였고 이 피막의 안정성 여부가 합금의 내식성을 좌우하게 된다.
- ② 실험용액 내에서 TiCode-12의 동전위 양분극곡선에는 넓은 전위범위에 걸쳐있는 2개의 뚜렷한 부동태 영역이 있었다. 그러나 전형적인 active-passive transition 현상은 나타내지 않았으며 +300mV vs. SCE에서 전처리 예비산화시키는 경우 재현성 있는 시편의 표면을 얻을 수 있었다.
- ③ TiCode-12를 정전류 양극산화시켰을때 각 전류밀도에서 전극전위는 시간에 따라 직선적으로 증가했고 +1000mV vs. SCE 이상에서는 산소발생반응이 일어나는 것을 볼 수 있었다.
- ④ 실험용액 내에서 TiCode-12의 양극산화속도는 전극전위에 비례하고 피막의 두께에 반비례하였다. 산화피막 형성속도에 대한 실험식은 다음과 같이 나타낼 수 있었다.

$$i = A_1 A_2 \exp(B_1 E - Q/B_2)$$

여기서 E는 전극전위, Q는 전하밀도이고  $A_1, A_2, B_1, B_2$ 는 상수이다.

#### — 후 기 —

본 연구는 1973년도 산학협동재단 연구비로 수행된 것이며 연구비 지원에 감사드린다.

#### 참 고 문 헌

1. Y.J. Kim, Y.K. Hong and R.A. Oriani, A paper presented at Electrochemical Society Conference in May 8-13, 1983, San Fransisco and submitted for publication to Corrosion.

2. J.A. Ruppen, R.B. Diegle, R.S. Glass and T.J. Headley, performed at Sandia National Laboratories supported by the U.S. Department of Energy under contract number DE-AC04-76DP00789.
3. G.R. Argue, H.L. Recht and G.M. Arcand, *J. Electrochem. Soc.*, **116(8)**, 1164(1969).
4. Y.K. Hong, A paper presented at Nuclear Materials Conference in June 19-24, Salt Lake City and published in Proceedings of Conference.
5. N. Sato and M. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, **111(5)**, 512(1964).
6. M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in aqueous solutions", Pergamon Press, 1966, p213-222.
7. N.D. Tomashov, G.P. Chernova, Yu. S. Ruscol and G.A. Ayuyan, *Electrochimica Acta.*, **19**, 159(1974).
8. J. O'M. Bockris and A.K.N. Reddy, "Modern Electrochemistry" Volume 2, Plenum Press, New York, 1973, p803-823.
9. E.N. Paleolog, A.Z. Fedotova, O.G. Derjagina and N.D. Tomashov, *J. Electrochem. Soc.*, **125(9)**, 1410 (1978).
10. D. Laser, M. Yaniv and S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, **125(3)**, 358 (1978).
11. J. O'M. Bockris and A.K.N. Reddy, "Modern Electrochemistry", Volume 2, Plenum Press, New York, 1973, p862-909.
12. D.A. Vermilyea, *Acta. Metallurgica.*, **1**, 282 (1953).
13. D.A. Vermilyea, *J. Electrochem. Soc.*, **102(11)**, 655 (1955).

한국부식학회지  
Journal of the Corrosion Science Society of Korea  
Vol. 14, No. 3, Sept., 1985.

〈研究論文〉

## 주석함량과 열처리조건에 따른 Al-Sn합금의 양극특성

朴鍾元 · 尹勝烈

漢陽大學校 工科大學 材料工學科

## Effects of Tin Content and Heat Treatment on the Anodic Characteristics of Al-Sn Alloy

C. W. Park and S. R. Yoon

*Department of Materials Eng., College of Engineering,  
Hanyang University*

### ABSTRACT

Anodic characteristics of specifically prepared laboratory Al-Sn binary alloys in 3% NaCl aqueous solution have been studied to clarify the effect of Sn addition to Al sacrificial anode. Five nine grade pure Al and reagent grade Sn were melted in a high purity graphite crucible in a glove box under Ar atmosphere. The amount of Sn addition to Al was varied in the range of 0.05 to 0.8% by weight. Alloys thus prepared were fashioned into electrode specimens as cast or after different heat-treatments. Distribution of Sn in alloy specimens was examined by EPMA method, which revealed that only the alloy specimens containing less than 0.2% w/o Sn maintain the Al-Sn solid solution after homogenizing heat-treatment at 620°C for 18 hrs. Segregation of Sn at grain boundaries and even within grains occurs in other specimens. Only the Sn dissolved within aluminum grains appeared to have a major effect on the anodic characteristics of alloy. Most Al-Sn alloy containing more than 0.05 w/o Sn exhibited very low corrosion potential of  $-1450 \pm 20$  mV vs. SCE except those heat-treated at 500°C. In potentiostatic anodic polarization measurements for alloy specimens, the largest polarized currents at each set potentials were observed in the alloy specimen which contains 0.2 w/o Sn and homogenized at 620°C as well. Galvanic couples of the latter alloy specimen coupled to mild steel cathode with the apparent area ratio of anode to cathode 1:63 gave steady state galvanic current of 17 mA and exhibited electrode potential of  $-1190$  mV vs. SCE in 3% NaCl solution, completely protecting the steel cathode even after 72 hours passed.

### 서 론

1960년대 이후, 해수분위기에서 사용되는 철강구조물의 희생양극 재료로서는 g당 발생전류가 큰 Al 합금이 많이 쓰이고 있는데, 합금원소로서 Sn, Hg, In 등을 소량 첨가하면 해수에서의 부식전위가 낮

아지며 Zn, Mg, Cd 등을 첨가하면 전류효율이 향상되는 것으로 알려져 있다<sup>1)</sup>. 그런데 이들 합금원소 첨가효과에 대한 연구는 실용성을 위주로 한 것이 많고, 그 메커니즘에 대한 연구도 문헌에서 몇몇 찾아볼 수 있지만<sup>2-4)</sup>, 아직도 규명해내야 할 점

들이 많다. 본 연구에서는 이러한 합금원소 첨가효과를 좀더 구체적으로 알아보기 위하여 Al-Sn 2 성분계를 선정, Sn의 첨가량과 열처리 조건을 변화시킨 Al-Sn 합금을 실험실에서 직접 제조하여 Al 희생양극에 Sn이 첨가될때의 효과를 Sn의 EPMA 분석, 전극전위측정, 분극전류측정 등의 방법으로 조사하였다.

### 실 험

#### 1. 시편제작

Al-Sn 2 성분계는 특이한 retrograde 형을 나타내며 (Fig. 1 상태도 참조) Al내의 Sn의 고용한도는 문헌마다 약간의 차이가 있으나<sup>1)</sup> 최대 고용한도는 620°C에서 0.1~0.2w/o인 것으로 알려져 있다. 또 Al-Sn 합금을 액상에서 급냉시킬 경우 Sn의 고용한도를 1w/o 까지 증가시킬 수 있다고 한다.<sup>2)</sup>

따라서 본 연구에서는 Sn의 첨가범위를 0.05w/o에서 0.8w/o로 하여 Al-Sn 합금을 주조한 뒤 열처리를 통하여 시편내의 Sn의 고용도를 조절해 보려고 하였다.

Sn의 함량이 이와 같이 극히 적기 때문에 母材로 사용한 Al은 99.999%의 고순도 제품(일본 Ha-yashi Pure Chemical Industries)를 사용하였고 Sn은 순도 99.6%의 독일 Merck사 제품을 썼다.

주조합금의 제조는 산화에 의한 시편의 오염을 최소로 하기 위해 Ar 기체 분위기하의 globe box 내에 설치된 750°C의 妒안에서 고순도 graphite(서울 가

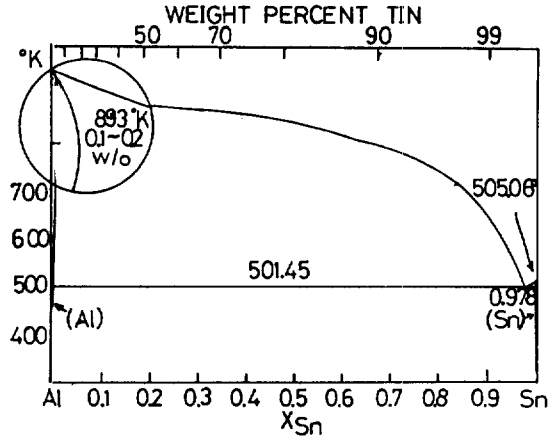


Fig. 1. Phase diagram of Al-Sn binary system.

람카본 주식회사 제품)을 도가니로 사용하여 수행하였고 먼저 Al을 용해시킨 후 여기에 정해진 양의 Sn을 각각 투하한 뒤 20분간 유지후 glove box 내에서 공냉시켜 주조시편을 얻었다.

열처리는 주조된 시편을 석영관에 50milli torr 하에서 진공 봉입한 후, Al내에 Sn의 최대 고용한도를 나타내는 620°C와 이보다 낮은 고용한도를 나타내는 500°C에서 각각 18시간씩 균질화처리하였으며 석영관 자체를 水浴하여 수냉할때 Al합금의 표면이 물과 반응하는 것을 방지하였다. 한편 앞에서 말한 바와 같이 Sn의 고용도를 높힌 시편을 만들기 위해 주조시편을, 자체 제작한, 小型 고순도 graphite 도가니에 넣고 도가니채로 석영관에 진공 봉입후 700°C에서 재용융시켜 곧 수냉하는 열처리 방법도 수행하였다.

Table 1. Designation of each specimen

Heat Treatment \ Sn w/o	0	0.05	0.08	0.1	0.2	0.5	0.8
as Cast	C 00	C 05	C 08	C 10	C 20	C 50	C 80
Homogenized at 620°C	6H 00	6H 05	6H 08	6H 10	6H 20	6H 50	6H 80
Homogenized at 500°C	5H 00	5H 05	5H 08	5H 10			
Quenching from Liquid					L 20	L 50	L 80

Table 1은 이와 같이하여 얻은 시편의 종류를 분류해 놓은 표이다. 각 시편에 부친 기호는 임의로 정한 것인데 앞으로 각종 시편의 표시는 이 표에 나타난 기호에 따라 추가의 설명없이 사용하고자 한다.

이렇게 만든 각 시편에 通電用 Cu전선을 납땜으로 연결한 뒤, 일정한 겉보기 면적만이 노출되도록 epoxy수지로 합금시편을 mounting하여 電極試片을 만들었다.

### 2. 합금시편 내의 Sn분포상황 검사

각종 합금시편 내에 Sn이 어떻게 분포되어 있는지 파악하기 위하여 몇 가지 대표적인 시편을 택하고 이 시편내의 현미경조직과 Sn의 분포상황을 EPMA 장치가 부착된 SEM으로 관찰하였다. 이때 시편의 표면은 다음과 같은 순서로 처리하였다.

- ① emery paper 400, 800, 1200으로 연마후 아세톤으로 탈지, 수세.
- ② diamond polishing compound (1 μ)로 정마후 아세톤으로 탈지, 수세.
- ③ CH<sub>3</sub>OH (99.6%) 950 ml + HNO<sub>3</sub> (63%) 15 ml + HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (60%) 50ml을 전해질용액으로 하고 stainless steel을 cathode로 하여 20~25 V DC로 5~10sec 동안 전해연마. 수세후 건조.
- ④ HF 1% 용액내에서 1~2분간 etching후 수세.

### 3. 합금시편의 부식전위 측정 및 분극실험

이때에는 각 전극시편(겉보기면적 0.25cm<sup>2</sup>)의 표면을 CW 1000 emery paper로 연마하고 증류수와 알코홀로 시편표면을 세척 건조시킨 뒤 시편의 표면상태를 가능한한 일정하게 만들어주기 위해 desiccator 내에 3시간 동안 넣어두었다.

부식전위 측정 및 분극실험은 Fig. 2에 나타난 실험장치를 사용하여 수행하였다. 부식용액으로는 pH=6인 3% NaCl 수용액을, 기준전극으로는 표준칼로멜전극(SCE)을 사용하였는데 앞으로 나오는 전위값은 모두 이 SCE에 대하여 읽은 값이다.

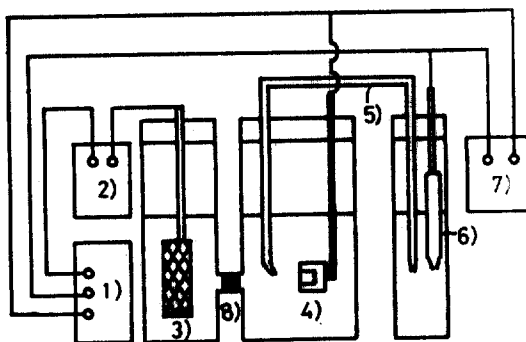
분극실험은 시편의 부식전위가 정류상태에 도달된 뒤 30mV 간격으로 정전위 양분극시키면서 수행

하였다. 시편에 분극전위를 걸어주면 분극전류는 처음에 증가하다가 일정전류값을 나타내었는데 이후 전극표면에는 백색 침전물이 형성되며 전류가 감소되는 현상을 나타내었다. Al 양극의 陽分極時 불용성염이 형성되는 것은 용해된 Al<sup>3+</sup>가 Al(OH)<sub>3</sub>로 침전되거나 또는 염수분위기에서 Al(OH)<sub>3</sub>과 Cl<sup>-</sup>가 반응하여 Al(OH)<sub>2</sub>Cl을 형성하기 때문이라고 알려져 있다. 따라서 정전위 분극시의 전류값은 위에 말한 일정전류값을 취했고 이 일정전류값에 도달하면 설정전위를 바꾸어 주었다.

### 실험결과 및 고찰

Fig. 3~7은 Sn첨가량과 열처리조건을 달리한 몇가지 대표적인 시편의 SEM관찰 결과 및 Sn의 EPMA 면분석 결과를 나타낸 것이다.

Sn의 함량이 0.1w/o인 주조시편의 사진(Fig. 3)을 보면 입계와 입내에 모두 Sn의 편석이 뚜렷하게 나타나 있어 주조 시편에서는 일반적으로 Sn의 균질한 고용이 이루어지지 않음을 알 수 있다. 그러



- 1) Potentiostat
- 2) Electrometer (ammeter)
- 3) Platinum electrode
- 4) Working electrode (specimen)
- 5) Salt bridge
- 6) Saturated Calomel Electrode
- 7) pH-ion meter 135 (voltmeter)
- 8) porous membrane
- 9) 3% NaCl solution

Fig. 2. A schematic drawing of the experimental apparatus.

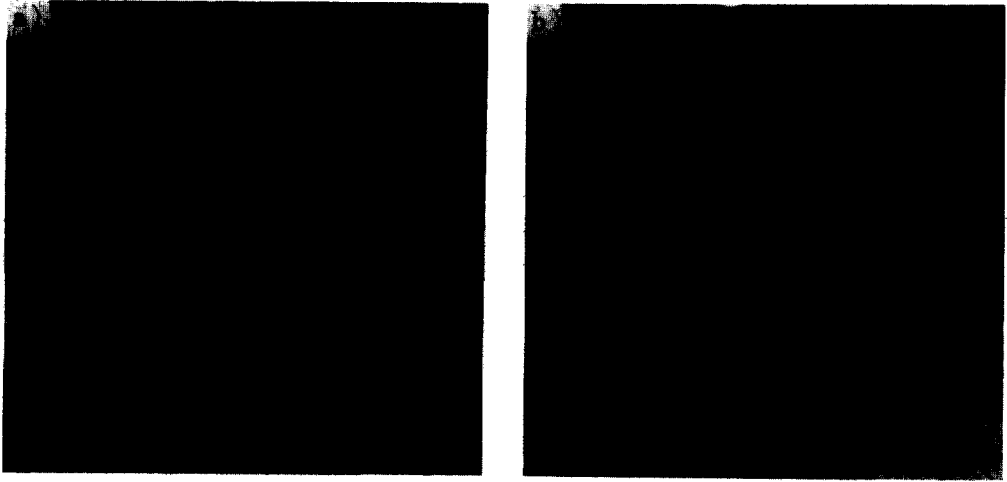


Fig. 3. Micrographs of SEM (a) and the corresponding EPMA (b) of Tin for Al-0.1 Sn alloy (as cast).

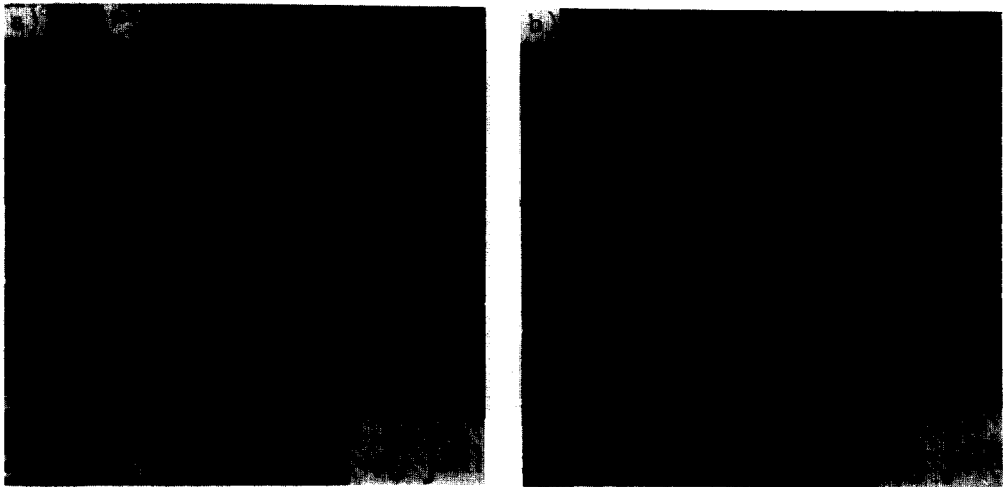


Fig. 4. Micrographs of SEM (a) and the corresponding EPMA (b) of Tin for Al-0.05 Sn alloy (homogenized at 620°C).

나 이 주조시편들을 620°C에서 균질화처리한 시편들을 보면 0.05w/o Sn 시편(Fig. 4)과 0.2 w/o Sn 시편(Fig. 5)에서는 입계나 입내에 Sn의 편석현상을 전혀 볼 수 없는 반면 0.8w/o 시편(Fig. 6)에서는 입계에 Sn의 편석현상이 여전히 뚜렷하여, Al-Sn 주조시편을 620°C에서 균질화열처리하는 경우 앞서 언급한 문헌상의 최대 고용도인 0.2w/o

Sn까지는 편석이 없는 완전한 균질고용이 가능함을 알 수 있었다.

한편 문헌<sup>9)</sup>에 따라 1w/o까지 Sn의 고용도를 증가시키고자 꾀했던, 액상에서 급냉시킨 시편에서는 Fig. 7에서 볼 수 있는 바와 같이 결정립이 다소 미세하게 되었을 뿐, 입계를 따라 생기는 Sn의 편석현상은 역시 뚜렷하여 본 연구에서 사용된 급냉

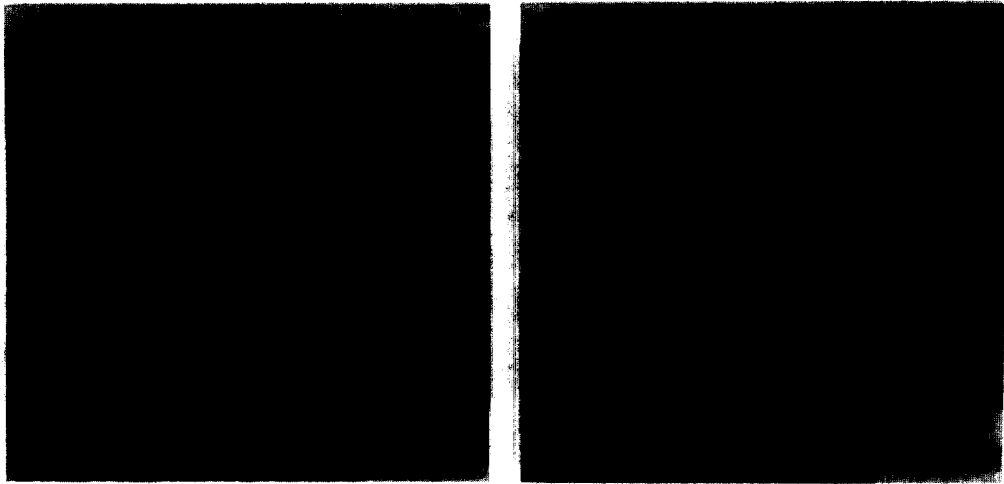


Fig. 5. Micrographs of SEM (a) and the corresponding EPMA (b) of Tin for Al-0.2 Sn alloy (homogenized at 620°C).

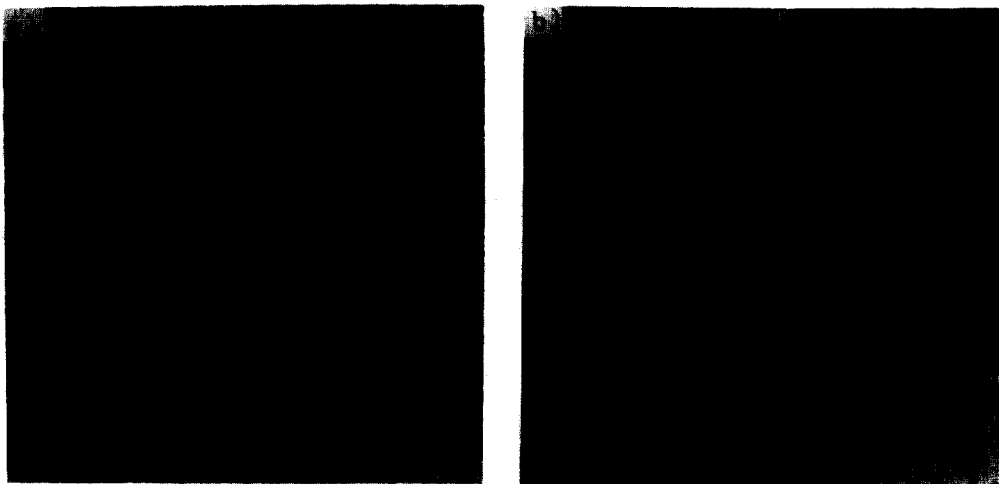


Fig. 6. Micrographs of SEM (a) and the corresponding EPMA (b) of Tin for Al-0.8 Sn alloy (homogenized at 620°C).

방법으로는 소기의 목적을 달성할 수 없었다.

Fig. 8은 3% NaCl 수용액 내에서 Sn, 구조용강, 순수한 Al 및 몇가지 Al-Sn 합금들의 부식전위를 시간에 따라 측정된 결과이다. Sn은 -430 mV, 구조용강은 -660mV, 순수한 Al은 -950mV의 부식전위를 나타냈으며, Al-Sn 합금은 예상했던 것보다 훨씬 낮은 -1450mV 근처의 부식 전위

값을 나타내어, 적절한 합금제조과정(예를 들어, 불활성기체 분위기 하에서 주조, 620°C에서 균질화열처리)을 밟는다면, Al에 소량의 Sn을 첨가하는 것이 양극의 부식전위에 대단히 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. Table 2에는 본 연구에서 시험해 본 각 Al-Sn시편의 정류상태 부식전위(Fig. 8에서 전위 변화가 거의 없는 부분의 전위값) data를 모아

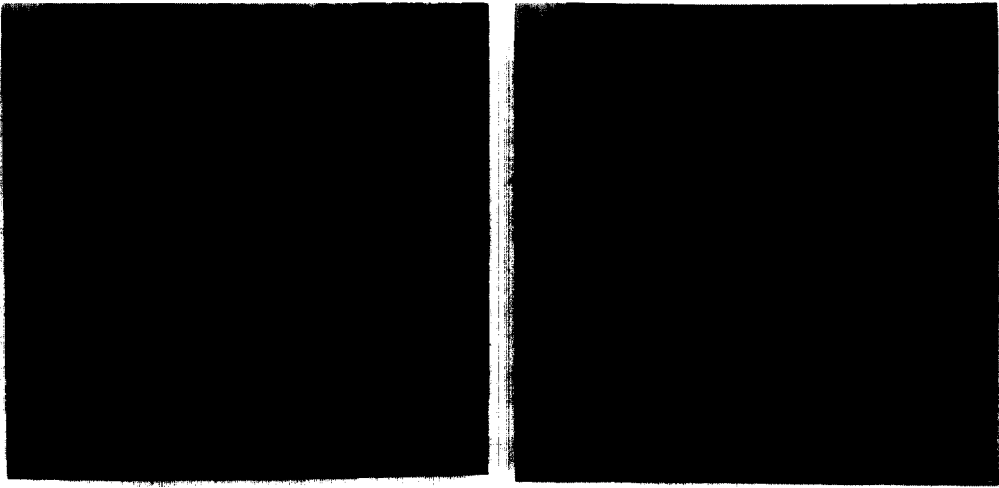


Fig. 7. Micrographs of SEM (a) and the corresponding EPMA (b) Tin for Al-0.8 Sn alloy (water quenched from liquid phase).

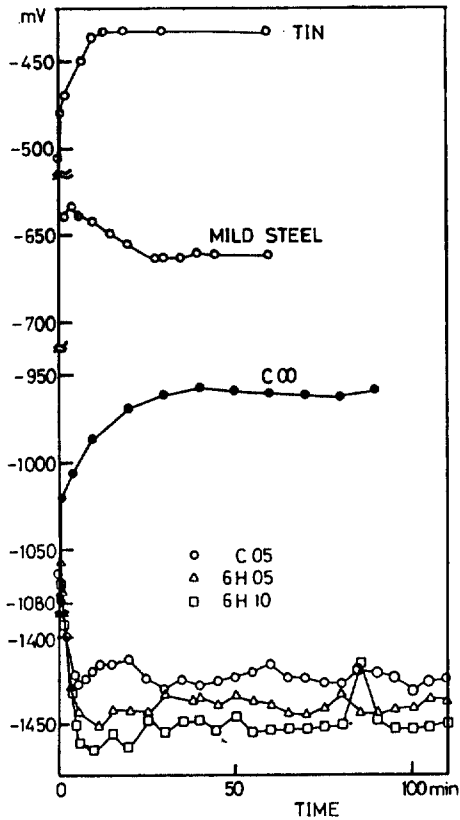


Fig. 8. Corrosion potential (vs. SCE) versus time behavior for various specimens in 3% NaCl solution.

놓았다. 주조시편과 620°C에서 균질화처리한 시편, 액상에서 급냉한 시편들은 0.05w/o Sn ~ 0.8 w/o Sn 조성범위에서 모두  $-1450 \pm 20\text{mV}$ 의 부식전위를 나타내고 있어서 합금의 부식전위만 고려할때 Sn의 첨가량은 0.05w/o 정도로 충분하다는 결론을 내릴 수 있다. 그 이상의 첨가량은 균질화 열처리를 잘할 경우 0.2w/o Sn까지는 Sn함량에 따라 부식전위를 다소 낮추는 효과는 있으나 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 보아 부식전위를 결정하는 요소는 Al 결정립 내에 고용되어 있는 Sn의 함량이 중요한 것이지, 첨가량이 많아도 모두 고용되지 못하고, 입계에 석출되는 Sn은 부식전위를 결정하는 요인이 되지 못하는 것 같다. 이러한 결론은 500°C에서 균질화처리한 시편의 부식전위가 다른 합금시편들의 해당값보다 상당히 높고( $-1100 \pm 50\text{mV}$  Table 2 참조) 순Al의 부식전위와 다른 합금시편들의 부식전위의 중간값을 나타내고 있는 것을 보면 더욱 수긍이 되는데 Fig. 1의 상태를 참조해 보아도, 500°C에서 Sn의 용해도는 620°C에서의 용해도에 비하여 상당히 낮아서 Al결정립 내의 Sn의 고용도도 상당히 낮아질 것이 예상된다. Fig. 9는 500°C에서 열처리한 0.1w/o Sn 시편의 EPMA 분석결과를 보인 것으로 합금내에 고용된 Sn의 양은 역시 아주 적게 나타났다. 따라서 실용적 관점



Table 2. Steady state corrosion potential values for various Al-Sn alloy specimens in 3% NaCl solution (mV vs. SCE)

Heat Treatment \ Sn w/o	0	0.05	0.08	0.1	0.2	0.5	0.8	
as Cast	-960	-1425	-1440	-1430	-1455	-1420	-1455	
Homo-genized at 620°C	-925	-1440	-1445	-1450	-1460	-1455	-1440	
Homo-genized at 500°C	-920	-1050	-1150	-1080				
Quenching from Liquid					-1445	-1450	-1440	
Sn: -430		Mild Steel: -660						

에서 볼때 열처리 온도를 잘못 정하고 균질화열처리를 하게되면 오히려 Sn의 고용도를 낮추어 단순히 주조만 하여 만든 시편에서보다 부식전위가 상승되는 역효과를 나타낼 것이라 판단된다.

Fig. 8에서 주목할 사항은 순수한 Al과 Al-Sn합금의 초기 부식전위, 즉 수용액에 시편을 담그는 순간의 전위값이  $-1040 \pm 20\text{mV}$ 로 거의 같다는 사실이다. 즉, Al 부식전위는 시간이 지남에 따라 전위가 높은 방향으로 이동되는 반면에 Al-Sn합금은 시간이 지남에 따라 오히려  $-1450\text{mV}$  정도로 낮아져 순수한 Al의 부식전위에 비해 상당히 active하게 된다는 것이다. 잘 알려진 부식의 전기화학이론에 의하면 수용액 내에 담긴 금속의 부식전위 상승은 급

속표면에 부동태 피막이 형성되는 것과 관련이 있으며 반대로 부식전위 하강은 부동태 피막이 파괴되는 것과 관련이 있다. 따라서 Al 시편에서의 부식전위 상승은 시편표면에 얇은 산화물피막이 형성되는 과정으로 일단 설명할 수 있겠는데 Sn이 첨가된 경우 부식전위가 하강하는 이유는, Al에 고용된 Sn이 공기중에서 형성되는 Al산화물 피막의 구조를 NaCl 수용액내에서 용해가 가능한 구조로 바꾸어 놓으므로, 합금의 전위가 산화피막이 덮혀있지 않은 순수한 Al의 단일 전극전위 (참고로  $E_{Al}^0 = -1.66\text{V}$ ) 쪽으로 이동된 것이 아닌가 생각된다. Keir와 Pryor 등의 연구결과<sup>2)</sup>에 의하면 주기를 표의 IV족 원소중 Sn은 Al과 합금하였을경우  $\text{Sn}^{+2}$  상태로  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  산화물피막에 들어가서 cation vacancy를 생성한다고 보고하고 있다.

Fig. 10은 주조시편의 정전위 양분극 거동을 측정한 결과이다. 대체로 주조시편의 양분극곡선은 Sn 첨가량이 많아짐에 따라 일정전위에서의 분극전류가 작아지는 경향을 보이였다.

앞서 언급한 EPMA 분석결과에 의하면 주조시편에서는 첨가한 Sn이 Al결정립 내에 고용되기보다는 입계나 입내에 편석되는 경향을 보이었는데 Sn의 첨가량이 증가함에 따라 이러한 편석량은 더욱 많아질 것이 예상된다. 이렇게 추론하면 주조시편에서 Sn첨가량이 증가함에 따라 분극전류가 작아지는 현상은 Sn의 편석량이 증가하였기 때문인 것으로 해석될 수 있다. 즉, 입계나 입내에 Sn의 편

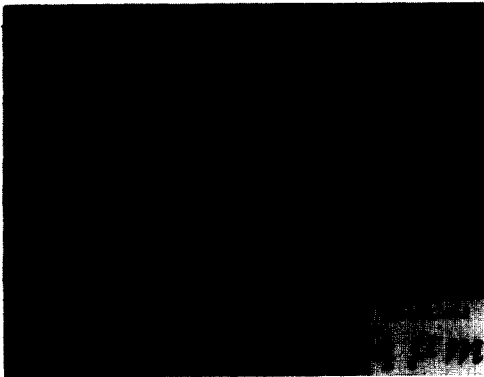


Fig. 9. A micrograph of EPMA plane analysis of Sn in Al-0.1Sn alloy (annealed at 500°C).

석량이 많아지면 편석된 Sn 주위를 따라 Sn과 Al 사이에 galvanic series 차이로 Al의 부식이 발생하리라 예상되는데 이렇게 되면 부식에 의한 Al의 소모로 인하여 시편의 겉보기 면적당 Al분극전류는 Fig. 10에 나타난 바와 같이 감소될 것이라 생각된다.

Fig. 11은 주조시편과 열처리한 시편의 양분극 거동을 한 눈에 비교하기 위하여 그 특징이 뚜렷한 것들을 모아 놓은 것이다. Fig. 11을 보면 Al결정립 내에 Sn의 고용도가 가장 컸던 시편 6H20의 분극전류는 다른 어떤 시편에서보다도 큰 값을 나타내고 있으며, 같은 열처리 조건에서 Sn함량이 다

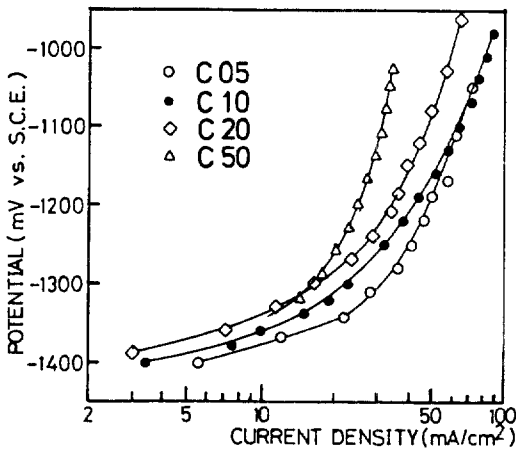


Fig. 10. Anodic polarization curves for various Al-Sn alloy specimens (as cast).

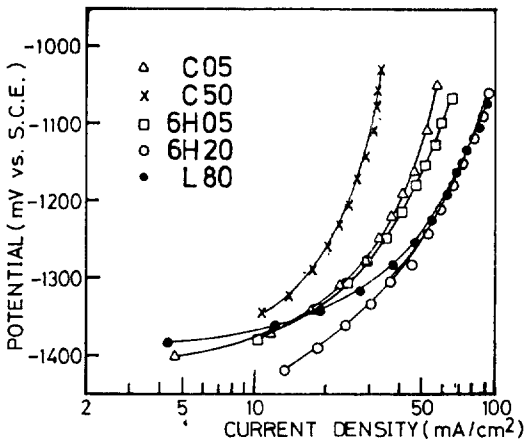


Fig. 11. Anodic polarization curves for various Al-Sn alloy specimens.

른 시편 6H05와 6H20을 비교해 보면 열처리한 시편에서는 주조시편에서와는 달리 Sn함량이 증가할수록 분극전류가 커지고 있다. 그러나, Fig. 11에는 나타내지 않았지만 열처리한 시편 6H20과 6H80의 분극전류를 비교해 보면 비록 6H80 시편의 Sn첨가량(0.8w/o)이 6H20 시편에서의 Sn첨가량(0.2w/o)보다 많지만 Sn의 편석이 없는 6H20 시편이 Sn의 편석이 보이는 6H80에서 보다 큰 분극전류를 나타내었다. 또한 비록 입계를 따라 Sn의 편석현상이 나타났지만 주조시편보다는 Sn의 고용도가 크다고 생각되는 액상에서 급냉한 시편 L80에서도(Fig. 3 및 Fig. 7 비교) 주조시편에서보다 전류가 크게 나타났다.

이상의 결과를 종합하면 Al-Sn 합금에서 양분극 전류의 크기는 Al결정립 내에 고용된 Sn의 함량에 따라 좌우되며 입계나 입내에 편석된 Sn의 양이 커짐에 따라 양분극전류의 크기는 오히려 줄어든다고 결론지을 수 있다.

여기서 한 가지 첨언해둘 것은, 흔히 실용적 관점에서, 희생양극을 제조할때 열처리효과에 대하여 논란이 많이 일고 있는데, 본 연구에서 알아낸 Sn의 첨가효과를 보면 부식전위 및 분극전류는 Al에 고용된 Sn의 함량에 주로 좌우되고 편석된 Sn은 부식전위에는 큰 영향이 없으나 분극전류를 감소시키는 효과를 나타내고 있다. 따라서 본 연구결과를 열처리효과 논쟁에 적용한다면, 적절한 Sn의 첨가량과 적절한 열처리는 Sn의 완전고용을 이룩하여 실용적 면에서 볼때에도 양극특성을 향상시키는 바람직한 효과를 나타내나 Sn의 첨가량, 열처리조건을 적절히 정해주지 않은 상태에서 열처리하면 오히려 편석을 유발하여 주조시편과 거의 비슷한 양극특성을 나타내게 되므로 추가의 시설과 경비를 들여야 하는 열처리의 효과가 의문시되는 경우도 생길것이라 판단된다.

본 연구에서 제조한 시편의 양극으로서의 실용성을 검사해보기 위하여, CW 1000 emery paper로 표면은 연마한 구조용강을 음극으로 하고 여기에 Al-Sn 양극을 찍지어 3% NaCl 수용액에 넣은 뒤, 정류상태에서의 분극전위와 두 전극 사이에 흐르는 전류를 측정하였다. 전류의 측정에는 Zero Resistance Ammeter를 사용하였다. 이때 양극과 음극

의 면적비는 1 : 63으로 하였으며 양극의 면적은  $0.25\text{cm}^2$ 이었다. 양극을 주조시편인 C20으로 한 경우, 전위는  $-1160\text{mV}$ , 전류는  $12\text{mA}/0.25\text{cm}^2$ 이었으며 Sn의 첨가량은 같으나 열처리한 시편인 6H20을 양극으로 찍지었을 때에는 전위  $-1190\text{mV}$ , 전류는  $17\text{mA}/0.25\text{cm}^2$ 을 나타내어 주조시편보다는  $620^\circ\text{C}$ 에서 균질화열처리시킨 시편이 발생전류가 크다는 사실을 알았다. 위의 경우 모두 galvanic coupling 후 72시간 경과후에도 구조용강은 외관상 광택을 그대로 보이며 전혀 부식당하지 않았다.

## 결 론

- (1) 3% NaCl 수용액 내에서 Al-Sn 합금의 부식전위는 Sn이 0.05w/o 이상 첨가되었을 때  $-1450 \pm 20\text{mV vs. SCE}$ 를 나타내며, 희생양극으로서의 부식전위만 고려할 때 Sn의 첨가량은 0.05 w/o 정도로 충분하다.
- (2)  $620^\circ\text{C}$ 에서 균질화열처리를 하면 Al-Sn 합금의 분극전류(즉, 희생양극의 자연발생전류)는 Sn의 첨가량이 0.2w/o 될 때까지 증대된다. 그러나 이 이상의 첨가량은 오히려 Sn의 편석을 유발하여 역효과를 나타낸다. 또 균질화열처리 온도는 정확히 맞추어 주어야지, 잘못 설정할 경우 오히려 Sn의 편석만을 초래한다.
- (3) Al에 첨가된 Sn의 효과는 Al 결정립 내에 고용된 Sn이 나타내는 것이며 입계나 입내에 편석된 Sn은 오히려 Al과의 전기작용에 의하여 국부부식을 일으킨다.
- (4) 본 연구에서 제조한 합금(Sn 함량 0.2w/o,  $620^\circ\text{C}$ 에서 균질화열처리)과 구조용강을 면적비 1 : 63으로 하여(합금면적  $0.25\text{cm}^2$ ) 3% NaCl 수용

액 내에서 galvanic coupling 하였을 때 분극전위는  $-1190\text{mV vs. SCE}$ , 발생전류는 17mA를 나타내었다.

## 참 고 문 헌

1. L.L. Shreir, ed. *Corrosion, Volume 2, Corrosion Control* pp.11:18-11:33, Newnes-Butterworths, London, 1978.
2. D.S. Keir, M.J. Pryor and P.R. Sperry, *J. Electrochem. Soc.*, **114**, No. 8, 777 (1967).
3. D.S. Keir, M.J. Pryor and P.R. Sperry, *ibid.*, **116**, No. 3, 319 (1969).
4. A.H. Al-Saffar, V. Ashworth, W.A. Grant and R.P.M. Procter, *Corrosion Science*, **18**, 687 (1978).
5. M.C. Reboul and M.C. Delatte, *Materials Performance*, May, 1980, p. 35.
6. L.F. Mondolfo, ed., *Aluminum Alloys, Structure and Properties*, The Whitefriars Press Ltd., London and Tonbridge, 1976, p.377.
7. *Metals Handbook*, 8th ed., Volume 8, p.263.
8. C.J. Smithells, ed., *Metals Reference Book, 5th ed., Volume 2*, Butterworths, London and Boston, 1976, p.421.
9. R. Hultgren, et al., *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, ASM, Metals Park, Ohio, 1973, pp.213-217.