한국부식학회지
Journal of the Corrosion Science Society of Korea
Vol. 15. No. 4, Dec., 1986

〈研究論文〉

포화 $Ca(OH)_2$수용액에서 Zn-Fe쌍의 갈바닉 부식에 미치는 교류의 영향

조 진기 , 강 성군

한양대학교 공과대학 재료공학과

The Effect of Alternating Current on Galvanic Corrosion of Zn-Fe Couples in a Saturated $Ca(OH)_2$ Solution

Jin-Ki Cho and Sung-Goon Kang

Department of Materials Engineering, College of Engineering,
Hanyang University

ABSTRACT

Electrochemical polarization techniques were utilized to study the effect of the alternating current on the galvanic corrosion of zinc coupled to iron with AV modulation and ZRA methods. The microstructures of specimens and their corrosion products were identified by using optical microscope, scanning electron microscope and X-ray analysis. The passive films of the Zn-Fe alloys were densificated with increasing the ζ phase precipitated to reduce the effect of alternating current on the galvanic corrosion of alloys. The passivation time in the alloys was increased with increasing the ζ phase precipitated in the absence of superimposed alternating current, while it was decreased under the superimposed alternating current.

1. 서 론

콘크리트는 強塩基性이며 산소 및 수분의 낮은 침투율을 갖고 있어서, 이와 접하고 있는 鋼은 부동태 피막이 잘 形成되므로 부식이 억제된다. 그러나 염소이온의 침투, 콘크리트 내부의 pore solution의 pH증가, 시멘트의 炭酸塩化 作用(carbonation), 漏泄 電流, 갈바닉 효과등에 의해서 콘크리트내의 鋼材에 부식이 진행될 수 있다[1].

특히 전철과 송전선에 인접해 있는 강관 또는 누설 전류가 흐르는 강구조물 등에서 교류에 의해서 부식이 발생되거나, 가속되는 현상이 자주 나타나고 있어서, 금속의 부식에 미치는 교류의 영향에 관하여 최근에 많은 연구가 있었다[2-6]. 이들 중 콘크리트 구조물내의 補強用 鋼材의 교류 누설 전류에 의한 부식 문제와 이의 억제에 관하여 큰 관심이 집중되고 있다.

한편 콘크리트내의 강재의 부식을 방지하기 위하여서는 熔融 鍍金에 의한 아연 도금이 널리 사용되고 있는데, 이의 효과면에선 아직도 의견이 일치하지 않고 있으며[7-9] 더욱 누설 전류가 흐를 때 피복된 아연의 방식 효율성에 대한 연구는 거의 없다.

따라서 본 연구에서는 콘크리트의 主成分인 포화 $Ca(OH)_2$ 수용액에서 아연-철 합금의 조성을 변화시켜가면서 분극 특성에 미치는 교류의 영향을 조사하였으며, 피복된 아연과 강재가 갈바닉 전지를 형성했을 경우, 누설 교류 전류의 영향하에서 아연 도금이 효과적으로 강재를 보호할 수 있는 지에 대해서 조사하였다. 또한 교류의 영향하에서 Zn-

Fe 쌍의 갈바닉 부식을 평가하는 방법에 대해서도 검토하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

2-1. 시 편

철은 99.95%의 순철을 사용하였으며, 아연은 실제 갈바나이징 강의 피복과 유사하게 하기 위해,순수 아연과 실험실에서 제조된 Zn-Fe 합금을 사용하였다. Zn-Fe 합금은 각 금속 원소를 석영관에 넣고 진공 상태로 밀봉한 후 고주파 유도로에 의해서 용해, 제조하였다. 용해한 후 공냉시켰으며 편석을 방지하기 위해 Ar가스 분위기에서 400℃, 2시간 열처리시켰다. 시편 A는 99.95%순수 아연이며, 시편 B, C와 D는 각각 Zn-2wt%Fe, Zn-4wt%Fe와 Zn-6wt%Fe의 아연 합금이며 그 조성은 wavelength dispersive spectrometer로 분석하였다.

2-2. 실험장치

제조된 시편을 표면적이 0.76㎠로 일정하게 하여 땜납으로 구리선과 접합시킨 후 에폭시로 mounting하고, # 600까지 에머리紙로 연마한 후 메칠알콜로 탈지, 증류수로 세척하여 사용하였다. Fig. 1은 실험 장치의 개략도로, 일반적인 분극 실험 장치와 같은 것이다. 실험 1시간 전부터 질소가스를 용액속으로 통과시키고, 실험중에는 용액 위로 질소가스를 계속 흘러 보냈는데, 이는 용존산소의 제거 및 용액의 pH를 감소시키는 탄산가스의 침입을 방지하기 위해서이다.[4-6] 기준전극으로는 포화 감홍전극(SCE)을 사용하였고, 포화 KOH를 담은 별개의 용기속에 기준전극을 넣고, 시험편이 들어있는 시험조에 염다리로 연결하였다. 보조전극으로는 백금선을 사용하였으며 실험용액은 증류수에 $Ca(OH)_2$를 포화시켜 만든 pH 12.5인 용액이었다.

2-3. 실험방법

양분극(anodic polarization) 특성에 미치는 교류의 영향은 교류하에서 분극 조절이 쉽고 그 분석이 용이한 AV modulation방법[5,6]에 의해 조사하였고, Fig. 2에 그 전기회로가 나타나있다. 본 실험에서 PAR model 175 programmer를 signal generator로 사용하였으며 여기서 발생된 pulse(교류)파는 PAR model 173 potentiostat에 의해 cell로 입력되었다. pulse의 폭(width)과 최고 전압(peak voltage)으로 교류의 주파수 및 전압을 조절하였다.

직류 전류인 부식 전류와 programmer에 의해 발생된 교류 전압에 의한 교류 전류가 중첩되어 시편 전극과 보조 전극사이로 흐르게 되며, 분극 특성 측정시 필요한 부식 전류만을 분리하여 측정하기 위하여 다음과 같은 방법을 사용하였다. 즉, 저항과 직류에 대해 무한대의 저항으로 작용하는 콘덴서를 병렬로 연결하여, 콘덴서를 통해서는 교류만이, 저항을 통해서는 직류만이 흐르도록 하였고, 이때의 부식 전류는 V(전압계)로 측정하였다.

갈바닉 부식 실험을 위해서는 ZRA(Zero Resis-

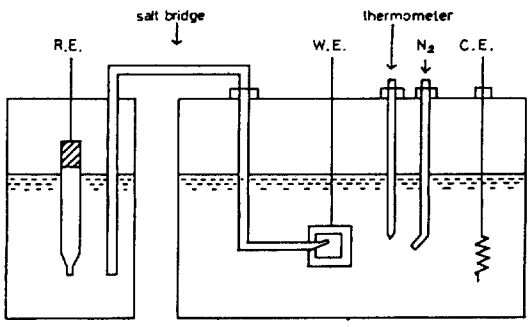


Fig. 1. Schematic diagram of an electrochemical cell used for the polarization measurement.

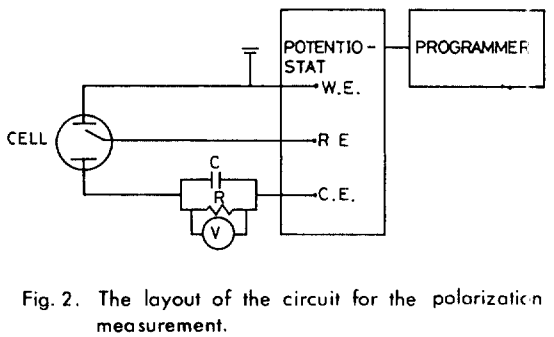


Fig. 2. The layout of the circuit for the polarization measurement.

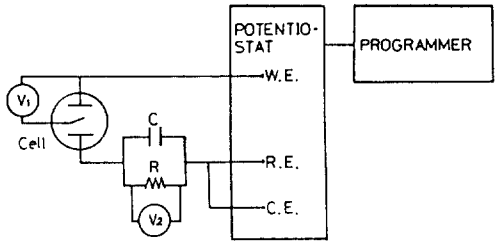


Fig. 3. Schematic circuit of the potentiastat as a zero resistance ammeter for galvanic current measurement under the superimposed alternating current.

tance Ammeter) 방법을 채택하였으며, Fig. 3은 갈바닉 부식 전위와 전류를 연속 측정하기 위해 Mansteld등[10, 11] 이 사용한 potentiostat를 이용한 ZRA회로이다. 이때도 직류와 교류를 분리하기 위해 콘덴서와 저항을 사용하였다. 또한 4mm두께의 아크릴판을 양 시편의 mounting된 부분사이에 설치하여 시편간의 거리를 일정하게 유지하였다.

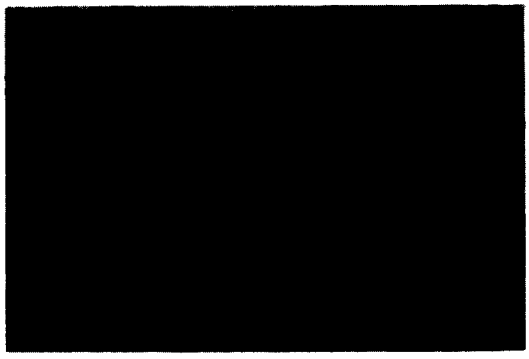
3. 실험 결과 및 고찰

3-1. ζ상의 석출

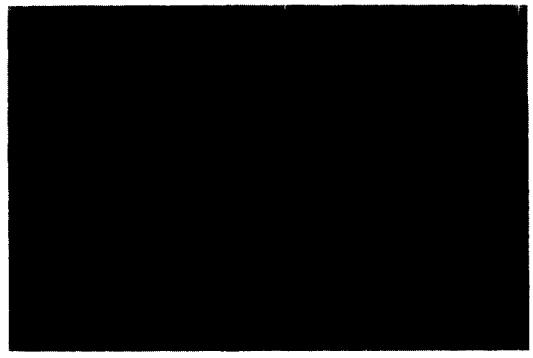
시편 B, C, D의 조직을 광학 현미경으로 조사한 결과가 Fig. 4에 나타나 있다. Fe 함량이 증가할수록 ζ상이 많이 나타났는데, C시편에서는 ζ상의 간격이 큰데 비해, D시편에서는 큰 ζ상사이에 작은 ζ상이 치밀하게 석출되었다. 이 ζ상 ($FeZn_3$ monocline) 석출은 X-선 회절 실험으로 확인되었는데, Ni휠터를 갖는 Cu K-α radiation이 이용되었다.

3-2. 양분극 특성에 미치는 교류의 영향

Fig. 5는 교류를 중첩시키지 않고 조사한 아연 시편의 양분극곡선(E vs. log i)으로 2분 30초마다 50 mV씩 전위를 변화시키면서 정전위법으로 전류를 측정한 결과이다. ζ상이 석출된 시편 B, C, D경우 순으



(a) Specimen B



(b) Specimen C

(c) Specimen D

Fig. 4. Microstructures of the zeta phase formed in the specimen B, C and D.

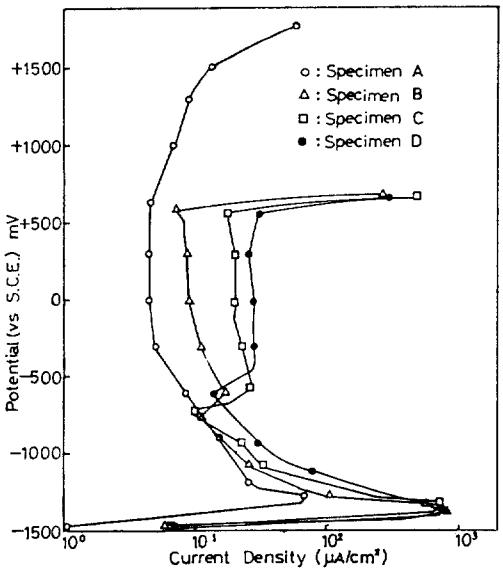


Fig. 5. Anodic polarization curves of Zn-Fe alloys without any superimposed alternating current.

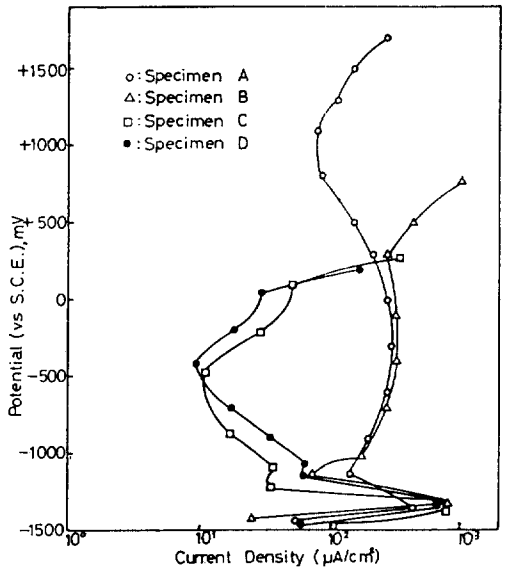


Fig. 6. Effect of alternating current on the anodic polarization of Zn-Fe alloys.

한 아연 시편 A 보다 active 영역에서 임계 전류밀도와 부동태 전류 밀도는 증가하였으나 부동태 파괴 전위는 크게 감소하였다. 그러나 시편 B, C, D에서는 ζ상 석출이 많을 수록 부동태 전류밀도만이 증가하였다. 이것은 Page의 아연도금층에 대한 실험 결과[9]와 유사하였다.

Fig. 6 은 아연 시편에 500mV, 50Hz의 교류를 중첩시켜 얻은 양분극 곡선이다. 시편 A. B는 교류의 영향으로 교류를 중첩시키지 않았을 경우보다 임계양극 전류 밀도와 부동태 전류 밀도가 증가하였으며, active / passive 천이 전위 영역(−1.3V ~ −1.2V)에서 부식 전류가 진동하였다. 이러한 현상은 평형 전위에 대해 비대칭적인 분극 곡선이 갖는 hysteresis효과 때문이었다[5,6]. ζ상이 많이 석출된 시편 C, D의 양분극 곡선은 교류의 중첩에 따라 거의 변화가 없었으며, active / passive 천이 전위 영역에서 부식 전류의 진동현상도 발견되지 않았다. 이는 SEM관찰과 X-선 회절 분석을 통해 조사한 결과 부동태 피막의 특성에 기인한 것으로 확인되었다.

Fig. 7 은 포화 Ca(OH)₂수용액중에 넣은 각 시편을 교류 전압 500mV, 주파수 50Hz하에서 시편의 부동태 전위 영역인 −500mV의 전위에서 일정하게 유지하면서 1시간동안 aging시킨 후 부식 생성물을 조사한 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 ζ상이 많이 석출된 시편일수록 비닐모양의 calcium hydroxyzincate가 시편 표면을 뒤덮는 정도가 증가하였고 아연의 부동태화는 이 zincate 결정[12]에 기인하였다. Fig. 7 에서 나타난 결과를 검토하면 교류 중첩시 正의 half cycle동안에 Zn-Fe 합금에서 ζ상이 많이 석출된 시편일수록 부식이 많이 일어나 zincate 결정이 많이 생성되었다. 負 half cycle 동안에는 소지 금속의 조성과 관계없이 결정의 일부가 일정하게 용해되어, ζ상이 많이 석출된 합금일수록 부가적으로 생성되는 zincate결정의 양은 많아진다. 따라서 교류 중첩시 ζ상의 석출이 적은 시편일수록 zincate결정의 잔류량은 작아져서 zincate부동태 피막은 쉽게 파괴되고 zeta상이 많은 합금일수록 부동태 피막은 치밀하고 안정하게 된다.

3 - 3. 갈바닉 부식 실험

아연 합금의 양분극 곡선과 철의 음분극 곡선을 결합하여 Zn와 Fe갈바닉쌍의 분극 곡선을 Fig. 8

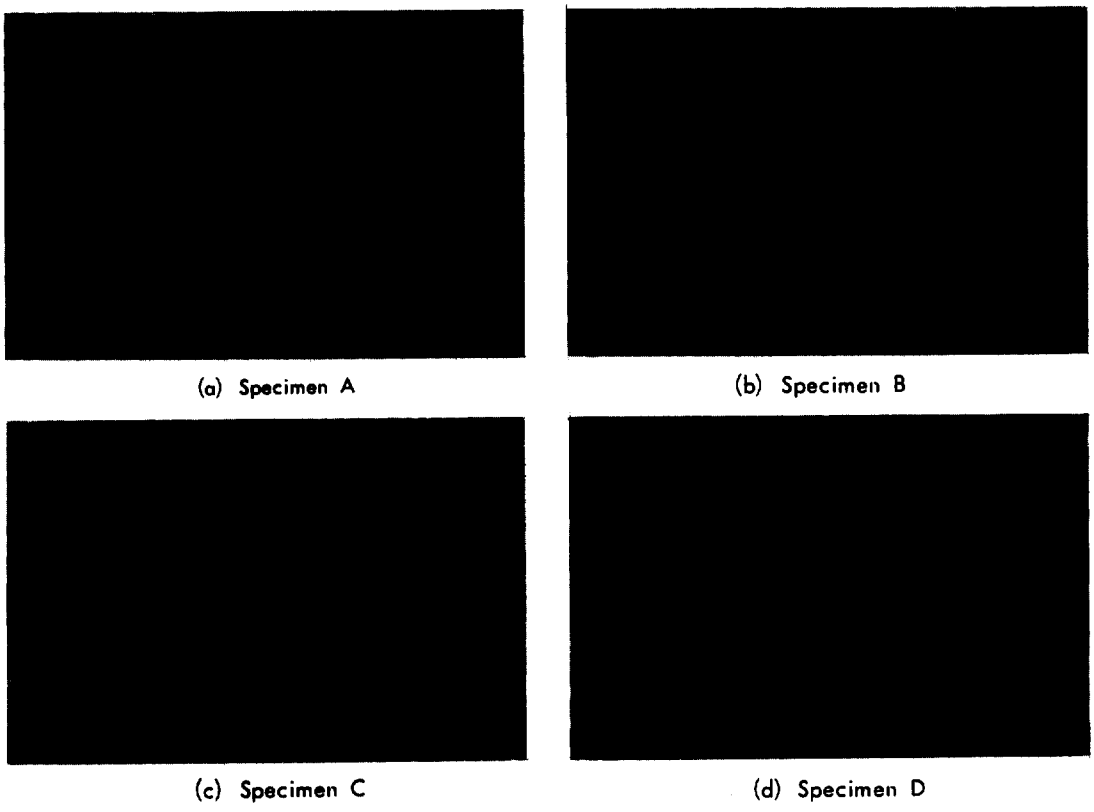


Fig. 7. SEM micrographs of corrosion poroducts of Zn-Fe alloys aged during 1 hour within passive potential region.

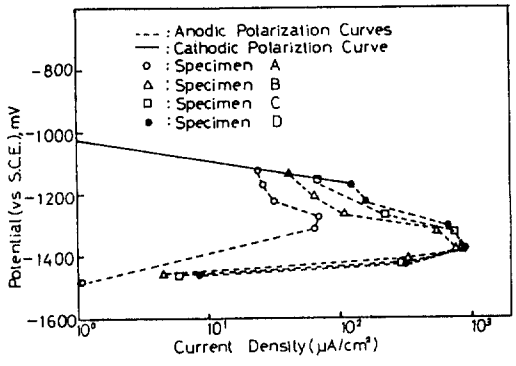


Fig. 8. Anodic polarization curves of Zn-Fe alloys and cathodic polarization curve of Fe without superimposed alternationg current.

에 나타내었다. 이것은 교류가 중첩되지 않은 경우이며 ζ상 석출이 많은 시편일수록 부식 전류밀도가 증가하였고, 부식 전위는 감소하였다. 그러나 교류 전압 500mV, 주파수 50Hz를 중첩한 결과를 나타내는 Fig. 9에서는 오히려 ζ상 석출이 많은 시편일수록 대체적으로 부식 전류밀도가 감소하고 부식 전위가 증가하는 경향을 보였다. 또한 시편 A, B의 경우에 교류의 중첩시 부식 전류밀도가 증가하는 일반적 성향을 나타내고 있는데 반하여, 시편 C,D에서는 교류를 중첩하면 중첩되지 않았을 때 보다 오히려 부식 전류 밀도가 감소하였다. 그러나 분극 곡선에서 얻은 부식 전류 밀도 값은 시간의 경과에 따라 변하므로 시간에 따른 갈바닉 부식 전류 밀도를 ZRA 방법으로 비교 검토하였다.

ZRA 방법을 이용하여 갈바닉 전위와 갈바닉 전류 밀도를 24시간 연속 측정한 결과가 Fig. 10과 11에 나타나 있는데 이들은 1시간내에 steady state

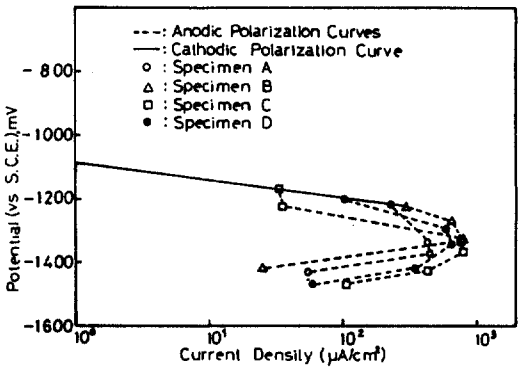


Fig. 9. Effect of alternating current on the polarization behavior of Zn-Fe galvanic couples.

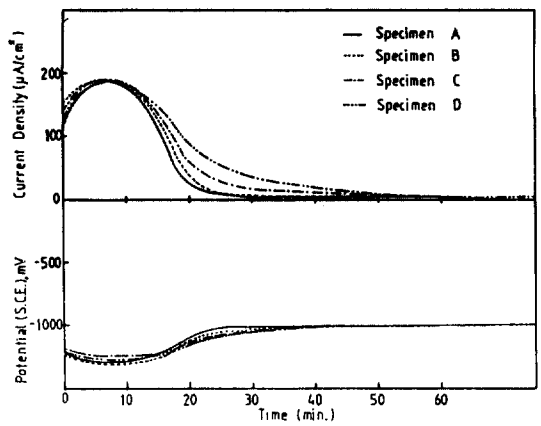


Fig. 10. Time behaviour of the galvanic current and potential of Zn-Fe galvanic couples without any superimposed alternating current.

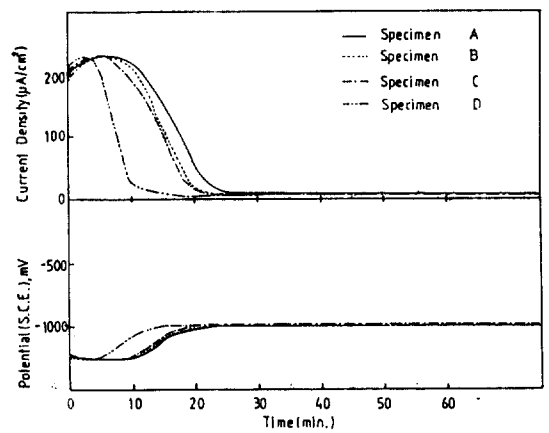


Fig. 11. Effect of alternating current on the time behaviour of the galvanic current and potential of Zn-Fe galvanic couples.

에 달하였다. 각 그림의 상단은 갈바닉 부식 전류 밀도를, 각 그림의 하단은 갈바닉 전위를 나타낸 것이다. 교류를 중첩하지 않은 경우인 Fig. 10을보면 초기 7분에서 갈바닉 전류 밀도는 모든 시편에 있어서 180μA/㎠정도이었으며 초기 갈바닉 전위는 −1250mV, 부동태화 후 갈바닉 전위는 −1000mV정도이었다. ζ상 석출이 많은 시편일수록 부동태화되는 시간은 증가하였다.

그러나 Fig. 11을 보면 교류를 중첩하였을 경우, 초기 갈바닉 부식 전류 밀도는 교류를 중첩하지 않았을 경우보다 다소 증가된 230μA / ㎠ 정도이었으며, ζ상 석출이 많은 시편일수록 부동태화되는 시간은 감소하였다. 이때도 부동태화되는 시간에서의 전위는 대략 −1000mV 정도이었다. 또한 모든 시편의 경우 교류를 중첩하지 않았을 경우보다 교류를 중첩하였을 경우에 초기 갈바닉 전류 밀도가 증가하였으나, 부동태화 되는 시간은 감소하였으며, ζ상 석출이 많은 시편일수록 그 감소폭은 컸다.

이러한 갈바닉 부식에 미치는 교류의 영향은 앞에서 언급된 양분극 특성에 미치는 교류의 영향에 기인한 것이며, 교류 중첩시 ζ상 석출이 많은 시편일수록 부동태 피막인 zincate 결정의 석출과 용해시 잔류되는 정도가 많기 때문으로 해석되었다. 또한 갈바닉 분극 곡선에서 얻은 자료와 ZRA실험에서 얻은 자료는 경향이 거의 일치하고 있으나 갈바닉 분극 곡선에서는 부동태화 되는 시간을 예측할 수 없기 때문에 Zn-Fe쌍의 갈바닉 부식 예견에는 ZRA 방법이 더 효율적인 것으로 나타났다.

본 연구의 결과를 보면 갈바나이징 강의 피복결함 부분에서 교류 중첩시 초기에 부식이 촉진되나, 순수한 아연층이 모두 부식되어 zeta상 석출층이 나타나면 부동태화가 촉진된다고 할 수 있다.

4. 결 론

1. Zn-Fe 합금의 부식에서 ζ상의 석출이 많을수록 부동태 피막인 zincate 결정의 조밀화에 의해 교류의 영향은 감소하였다.

2. 철과의 갈바닉 부식에서 교류를 중첩시키지 않았을 경우에 ζ상 석출이 많은 합금일수록 부동태화되는 시간이 증가하였다.

3. 교류를 중첩시키면 교류를 중첩시키지 않았을 때보다 초기 갈바닉 전류 밀도는 증가하나 부동태화되는 시간은 감소하였으며 ζ상이 많을수록 부동태화가 촉진되었다.

참 고 문 헌

1) David G. Manning, ACI Journal, **81**, 3 (1985)
2) F.E. Kulman, Corrosion, **16**, 34 (1961)
3) A.W. Halmin, Materials Performance, **19**, 18 (1980)
4) D.A. Jones, Corrosion, **34**, 428 (1978)
5) D.T. Chin, S. Venkatech, J. Electrochem. Soc., **126**, 1908 (1979)
6) D.T. Chin, T.W. Fu, Corrosion, **35**, 514 (1979)
7) C.E. Bird, F.J. Strauss, Materials Protection, July 48 (1967)
8) I. Cornet, B. Bresler, Materials Protection, April 69 (1966)
9) G. Sergi, N.R. Short and C.L. Page, Corrosion, **41**, 618 (1985)
10) F. Mansfeld, D.H. Hengstenberg and J.V. Kenel, Corrosion, **30**, 343 (1974)
11) F. Mansfeld, J.V. Kenel, ASTM STP 576 "Galvanic and Pitting Corrosion", 20 (1976)
12) M.T. Blanco, C. Andrade and A. Macias, Br. Corr. J., **19**, 41 (1984)