

세탁조 내에서 사용되는 금속부품의 부식에 대한 연구

오 승 진 · 변 수 일 · 문 성 모

한국과학기술원 재료공학과

A Study on the Corrosion of Metallic Components in Washing Machine

Seung-Jin Orr, Su-Il Pyun and Sung-Mo Moon

Department of Materials Science and Engineering,

Korea Advanced Institute of Science and Technology,

373-1 Kusong-Dong, Yusong-Gu, Daejeon 305-701, Korea

The present work has been performed to study the corrosion properties of DACRO film-deposited aluminium alloy and nickel-electrodeposited zinc alloy used in a washing machine under various environments by using potentiodynamic polarization experiment, weight loss method, aluminium alloy/Pd galvanic current measurement and a. c. impedance spectroscopy. From the results of potentiodynamic polarization and weight loss measurements, corrosion rate of aluminium alloy was found to be lower than that of DACRO film in acidic, neutral and detergent solutions. On the other hand, corrosion rate of zinc alloy appeared to be higher than that of nickel-electrodeposited layer in acidic, neutral, alkaline and detergent solutions. Considering that it is important to reduce a contamination of a washing machine by corrosion products, it is concluded that DACRO film is not suitable as a protective coating on aluminium alloy in a washing machine, but nickel-electrodeposited layer is appropriate for the protection of zinc alloy against corrosion. The galvanic current obtained from aluminium alloy/Pd couple showed a maximum value during the thinning of chloride containing electrolyte layer, indicating the increased corrosion of aluminium alloy during wet/dry transition. From the variation of impedance spectra with exposure time at an applied anodic potential of $-1.2 V_{SCE}$ in alkaline solution, it is suggested that passivation process on the zinc alloy proceeds in an unstable manner by the competition between adsorption of OH^- ions and anodic dissolution of zinc alloy.

1. 서 론

세탁조내의 금속부품들은 세탁과정에서 수용액에 노출되기 때문에 부식이 일어날 수 있다. 그 결과 부품의 손상뿐만 아니라 부식생성물들에 의한 수질이나 세탁물의 오염 등의 문제들이

야기될 수 있다. 세탁조내에서 발생가능한 부식 기구로는 전 표면에서 균일하게 부식이 진행되는 균일부식(uniform corrosion), 용액과 금속과의 기계적인 마모작용에 의해 일어나는 침식부식(erosion corrosion), 용액 중에 포함된 염소이온에 의한 공식(pitting corrosion), 표면피복층

2.3 갈바닉전류(galvanic current)의 측정

전해질의 두께감소에 따른 부식속도의 변화를 관찰하기 위하여 Al 합금/Pd 갈바닉쌍(galvanic couple)을 이용하여 wet/dry 천이과정에서 흐르는 갈바닉전류(galvanic current)를 측정하였다. 갈바닉쌍(galvanic couple)의 이용은 금속의 대기부식을 연구하는데 매우 유용한 방법으로서 전해질의 두께변화에 따른 철강재료와 알루미늄의 대기부식속도의 변화에 대한 연구에 널리 이용되어 왔다.^{1~4)}

2.4 무게감량법

실제로 사용되고 있는 조건에서 서로 다른 이종금속간의 전기적인 접촉이 있을 수 있고 그에 따른 부식속도의 증가현상이 일어날 수 있다. 이를 확인하기 위하여 아연합금을 Ni과 갈바닉쌍(galvanic couple)을 형성하였을 때와 형성하지 않았을 때 아연합금의 무게감량을 구하여 서로 비교하였다. 갈바닉쌍(galvanic couple)을 형성한 시편들의 면적비는 1:1로 하였으며 15시간 동안 세제용액내에서 유지시킨 후 무게를 측정하였다.

2.5 Cyclic voltammetry와 전기화학적 임피던스 실험

아연 합금을 SiC paper #1500까지 연마하고 아세톤으로 세척한 후 $-1.65V_{SCE}$ 의 음극 포텐셜을 300초 동안 인가하여 공기 중에서 형성된 표면 산화물을 제거하였다. 동전위 분극실험과 같이 기준전극은 포화 감홍 전극을, 보조전극으로는 백금망을 사용하였다. 용액으로는 24시간 동안 질소로 deaeration시킨 1M KOH 용액을 사용하였다. cyclic voltammetry는 EG & G model 273 Potentiostat/Galvanostat를 사용하여 $5mVs^{-1}$ 의 분극 속도로 행하여졌다. 전기화학적 임피던스는 Zahner IM5D Impedance Analyzer를 이용하여 측정하였다. 측정 주파수 범위는 $5 \times 10^{-2} - 10^5 Hz$ 이

었고, 가해진 교류전압의 진폭은 10mV로 하였으며, 인가 포텐셜은 $-1.2V_{SCE}$ 였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 알루미늄 합금 및 다크로 피막의 부식특징

Fig. 1은 0.1M H_2SO_4 산성 용액에서 알루미늄 합금, 순수 알루미늄, 다크로 피막을 입힌 알루미늄 합금에 대하여 각각 분극실험을 행한 결과이다. 알루미늄 합금의 부식포텐셜은 $-516mV_{SCE}$ 에 해당되고 부식전류는 $9.0\mu A m^{-2}$ 이며 다크로 피막의 부식포텐셜은 $-525mV_{SCE}$, 부식전류는 $60.0\mu A cm^{-2}$ 이다. 양극포텐셜을 증가시키에 따라 알루미늄 합금과 순수 알루미늄에서는 전류가 거의 일정한 값을 보이는 반면, 다크로 피막에서는 계속해서 크게 증가하였다. 또한 알루미늄 합금의 경우 순수 알루미늄에 비하여 더 빠르게 양극용해반응이 일어남을 볼 수 있다. 알루미늄이 양극포텐셜의 증가에도 불구하고 일정한 전류값을 보이는 것은 산성용액에서 다공성 양극산화피막중에 장벽층의 두께가 인가전위에 비례하여 증가하기 때문이다.^{5,6)} 알루미늄 합금의 경우 순수 알루미늄에 비하여 더 빠르게 양극용해반응 속도를 나타낸 것은 합금성분의 첨가로 산화피막내의 결합농도가 증가하여 피막의 보호성이 저하되기 때문인 것으로 알려져 있다.^{7,8)} 다크로 피막은 산성용액에서 부동태를 나타내지 않으며 빠른 양극용해반응이 일어나 알루미늄 합금보다 부식속도가 더 큰 것을 알 수 있다. 세탁조내에서는 부식생성물에 의한 오염이 문제가 되므로 산성용액에서 금속부품이 사용될 경우 부식속도가 더 큰 다크로 피막은 알루미늄 합금의 보호피막으로서 부적절함을 알 수 있다.

다크로 피막은 크롬산을 바인더(binder)로 하는 수용성 아연 프라이머(zinc primer)액을 금속에 도포한 후 열경화(heat curing)에 의해서 균일하게 형성시킨 은백색과 흑회색의 방청 피막으로서 방식기구로는 아연입자의 희생양극 표

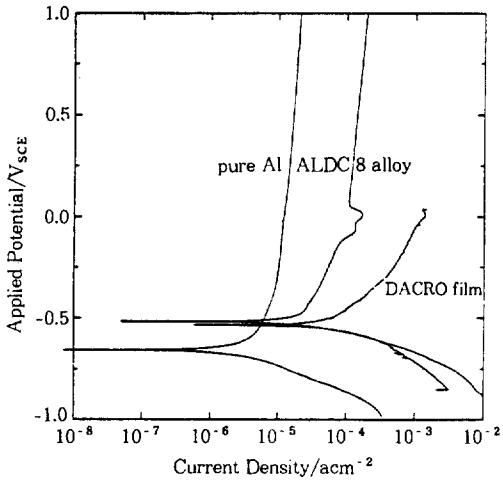


Fig. 1. Potentiodynamic polarization curves in 0.1M H₂SO₄ solution with a scan rate of 0.5mV s⁻¹ obtained from pure Al, ALDC 8 alloy and DACRO film-deposited ALDC 8 Alloy.

과, 크롬에 의한 금속표면의 부동태화 그리고 피막의 장벽효과(barrier effect) 등이 있다. 부식생성물에 의한 오염이 문제가 되는 세탁조내에서는 빠른 양극용해반응을 일으켜서 소지금속을 보호하는 희생양극의 사용은 적합한 방식법이 아니며 오히려 더 큰 오염을 유발시킬 수 있음을 유의해야 한다.

Fig. 2는 0.5M Na₂SO₄ 중성 용액에서 알루미늄 합금, 순수 알루미늄, 다크로 피막을 입힌 알루미늄 합금에 대하여 각각 분극실험을 행한 결과이다. 양극포텐셜을 증가시키기에 따라 알루미늄 합금과 순수 알루미늄에서는 산성용액에 비하여 매우 낮은 전류값을 나타내었으며 다크로 피막에서는 산성용액에서와 같이 매우 빠른 부식속도를 나타내었다. 또한 알루미늄 합금의 부식포텐셜은 -386mV_{SCE}에 해당되고 부식전류는 0.45μA cm⁻²이며 다크로 피막의 부식포텐셜은 -1152mV_{SCE}이며 부식전류는 2.81μA cm⁻²이다. 따라서 알루미늄 합금에 입혀진 다크로 피막이 국부적으로 기계적 손상을 입어 파괴될 경우 부식포텐셜이 낮은 다크로 피막은 양극으로 작용하여 더 빠르게 부식이 될 것이다. 알루미늄의

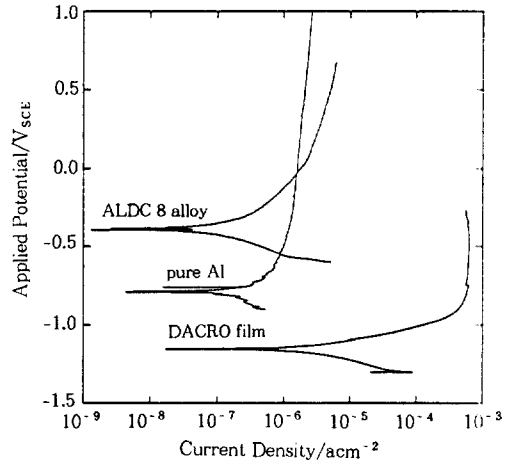


Fig. 2. Potentiodynamic polarization curves in 0.5M Na₂SO₄ solution with a scan rate of 0.5mV s⁻¹ obtained from pure Al, ALDC 8 alloy and DACRO film-deposited ALDC 8 alloy.

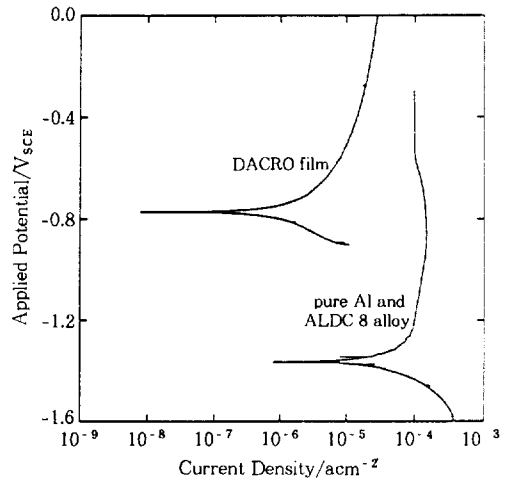


Fig. 3. Potentiodynamic polarization curves in 0.01M KOH solution with a scan rate of 0.5mV s⁻¹ obtained from pure Al, ALDC 8 alloy and DACRO film-deposited ALDC 8 alloy.

경우 중성용액에서 안정한 산화피막이 표면에 형성되며 그 결과 산화피막이 보호피막으로 작용하여 알루미늄의 부식을 억제시킨다.^{6,9)}

Fig. 3은 0.01M KOH 알칼리성 용액에서 알루미늄 합금과 다크로 피막을 입힌 알루미늄 합금

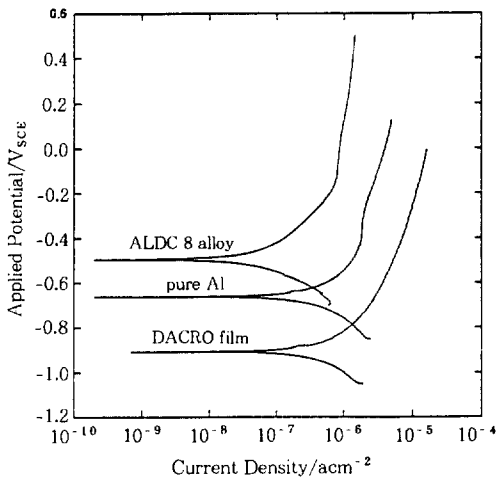


Fig. 4. Potentiodynamic polarization curves in a detergent solution with a scan rate of 0.5mV s^{-1} obtained from pure Al, ALDC 8 alloy and DACRO film-deposited ALDC 8 alloy.

에 대하여 각각 분극실험을 행한 결과이다. 알루미늄 합금의 부식포텐셜은 $-1362\text{mV}_{\text{SCE}}$ 에 해당되고 부식전류는 $397\mu\text{A cm}^{-2}$ 이며 다크로 피막의 부식포텐셜은 $-772\text{mV}_{\text{SCE}}$ 이며 부식전류는 $2.10\mu\text{A cm}^{-2}$ 이다. 알루미늄 합금은 중성용액이나 산성용액에 비하여 알칼리성 용액에서 매우 빠른 부식속도를 나타내었다. 알루미늄은 양쪽 성원소로서 산성과 알칼리성 용액에서 모두 부식이 일어나는 특징이 있다.¹⁰⁾ 특히 알루미늄은 알칼리성 용액에서 매우 빠르게 부식이 일어나는데 이는 수산화 이온(OH^-)이 알루미늄 표면의 산화피막을 국부적으로 용해시킴으로써 금속 표면이 직접 용액 중에 노출되기 때문으로 사료된다. 만약 다크로 피막이 국부적으로 기계적 손상을 입어 파괴될 경우 부식포텐셜이 낮은 알루미늄이 양극으로 작용하여 빠르게 부식될 것이다. 알칼리성 용액의 경우 알루미늄 합금에 비해 다크로 피막의 부식속도가 더 느리므로 이 경우에는 다크로 피막을 피복층으로 사용함으로써 세탁조의 오염을 줄일 수 있다.

Fig. 4는 세제용액내에서 알루미늄 합금과 순수 알루미늄, 다크로 피막을 입힌 알루미늄 합

금에 대하여 분극실험을 행한 결과이다. 알루미늄 합금의 부식포텐셜은 $-493\text{mV}_{\text{SCE}}$ 에 해당되고 부식전류는 $0.19\mu\text{A cm}^{-2}$ 이며 다크로 피막의 부식포텐셜은 $-906\text{mV}_{\text{SCE}}$ 이며 부식전류는 $1.94\mu\text{A cm}^{-2}$ 이다. 약알칼리성인 세제용액에서는 알루미늄 합금과 다크로 피막, 순수 알루미늄은 모두 매우 낮은 부식속도를 나타냈다. 그러나 알루미늄 합금에 비해 다크로 피막의 부식속도가 다소 빠르고 또한 다크로 피막이 국부적으로 기계적 손상을 입어 파괴될 경우 부식포텐셜이 낮은 다크로 피막이 양극으로 작용하여 더욱 빠르게 부식되므로써 부식생성물에 의한 오염을 가중시킬 것이므로 다크로 피막은 세제용액내에서 보호 피복층으로서 부적절함을 알 수 있다.

일반 세탁시 사용되는 수도물에는 다량의 염소이온이 함유되어 있으며 또한 표백제 등에서 염소이온이 유입될 수 있다. 수용액 속에 염소이온이 함유되어 있을 경우 알루미늄의 부식은 공식의 형태로 진행된다.^{7,9,11)} Fig. 5는 알루미늄 합금, 순수 알루미늄과 다크로 피막을 입힌 알루미늄 합금의 공식저항성을 평가하기 위하여 $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4 + 0.01\text{M NaCl}$ 중성 용액에서 분극 실험을 행한 결과이다. 염소이온이 첨가되지 않은 중성용액에서는(Fig. 2) 양극포텐셜의 증가에 따라 일정한 전류밀도를 나타낸 반면, 염소이온이 첨가된 경우에는(Fig. 5) 양극포텐셜의 증가에 따라 pitting potential에서 급격한 전류밀도의 증가를 볼 수 있다. Pitting potential은 순수 알루미늄의 경우 $-161\text{mV}_{\text{SCE}}$ 로서 매우 높게 나타났으나 알루미늄 합금의 경우에는 $-505\text{mV}_{\text{SCE}}$ 로 매우 낮게 나타났다. 알루미늄 합금은 순수 알루미늄에 비하여 공식저항성이 매우 낮으며 양극용해 반응이 쉽게 일어날 수 있음을 알 수 있다. 공식은 일단 시작되면 자발적으로 진행되며 깊이 방향으로 성장하여 매우 빠르게 재료의 파손을 야기시키는 특징을 가지고 있다. 그러나 세탁조내 알루미늄 부품의 경우 부식생성물에 의한 오염이 중요한 문제이고 공식에 의해 hole

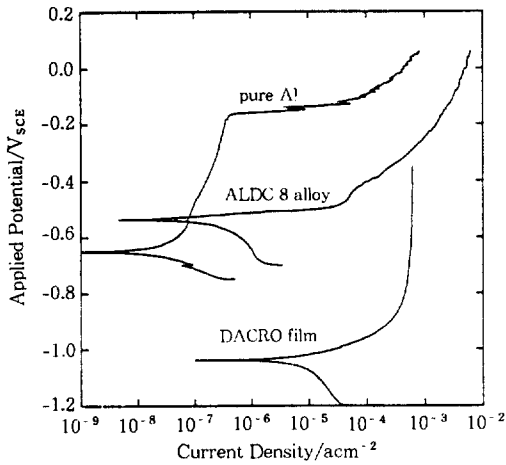


Fig. 5. Potentiodynamic polarization curves in 0.1M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0.01\text{M NaCl}$ solution with a scan rate of 0.5mV s^{-1} obtained from pure Al, ALDC 8 alloy and DACRO film-deposited ALDC 8 alloy.

이 형성되더라도 기계적인 파손을 야기시키지는 않으므로 큰 문제가 되지는 않는다. 분극실험 후 표면의 부식된 모양을 관찰한 결과 다크로 피막의 경우는 부식이 공식의 형태로 진행되지 않고 전체적으로 균일하게 일어남을 알 수 있었다.

세탁기를 사용할 때와 사용하지 않을 때에 따라서 세탁기내 금속부품들은 수용액 속에 immersion과 dry 조건으로 바뀌며 그 과정에서 전해질의 두께가 감소하는 drying 현상이 일어난다. 일반적으로 금속의 부식속도가 용존산소의 환원반응속도에 의해서 결정되는 경우 drying 과정에서 가장 빠르게 부식이 일어난다. Drying 과정에서 부식속도가 증가하는 이유는 산소의 환원반응이 율속반응이고 용액의 두께감소에 따라 산소의 공급속도가 증가하기 때문으로 알려져 있다.^{3,4)} 이처럼 얇은 전해질 하에서 일어나는 부식현상은 대기중의 습한 분위기 하에서 발생되므로 대기부식(atmospheric corrosion)이라 불리고 있다.^{1,3)}

Fig. 6은 drying 시간에 따른 Al 합금/Pd 갈바닉 커플(galvanic couple)으로부터 측정된 갈바닉 전

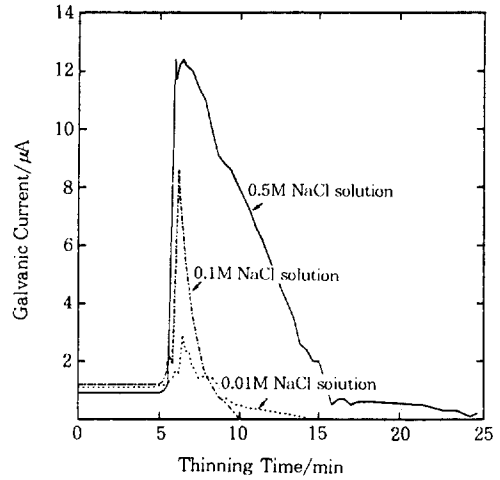


Fig. 6. Changes of the galvanic current obtained from ALDC 8 alloy/Pd galvanic couple with time during the thinning of electrolyte layer of : —, 0.5M NaCl solution; - · -, 0.1M NaCl solution; ·····, 0.01M NaCl solution.

류(galvanic current)의 변화를 보여주는 그림이다. 갈바닉전류(galvanic current)는 전해질의 두께가 감소됨에 따라 초기에는 일정한 값을 보이며 전해질의 두께가 임계두께(critical thickness) 이하로 감소되면 급격히 증가하기 시작하여 최대값을 지나 천천히 감소하는 양상을 보인다. 또한 염소이온의 농도가 증가함에 따라 피크(peak)의 크기가 증가하고 있음을 볼 수 있다. 전해질의 두께가 임계두께 이하에서 갈바닉전류(galvanic current)에 영향을 주는 이유는 확산에 의해서 제어되는 산소의 환원반응이 율속반응으로 작용하고 임계두께 이하에서 전해질의 두께가 산소의 확산속도에 영향을 주기 때문이며, 전해질의 임계두께는 약 1mm로 보고된바 있다.³⁾ 갈바닉전류(galvanic current)가 최대값을 지나 전해질의 두께가 감소됨에 따라 감소되는 현상은 전해질의 양이 감소함에 따라 부식생성물이 쉽게 석출됨으로써 그 석출물이 부동태 피막을 이루기 때문으로 제안되어 있다.^{3,4)} 따라서 세탁조에서 염소이온이 함유되어 있는 수용액을 사용할 경우 wet/dry 전이과정에서 부식이

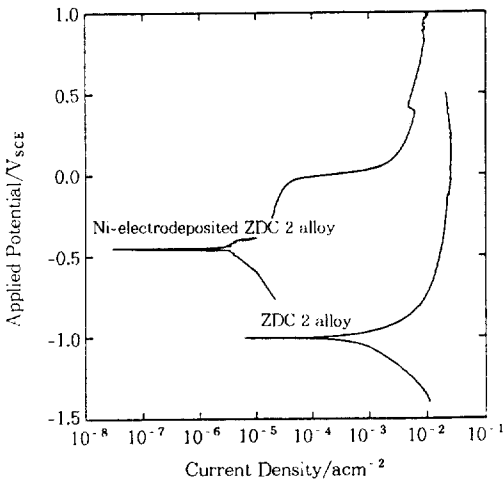


Fig. 7. Potentiodynamic polarization curves in 0.1M H₂SO₄ solution with a scan rate of 0.5mV s⁻¹ obtained from ZDC 2 alloy and Ni-electrodeposited ZDC 2 alloy.

매우 빠르게 진행됨을 유의해야 할 것이다.

3.2 아연 합금 및 Ni 도금층의 부식특성

Fig. 7은 0.1M H₂SO₄ 산성 용액에서의 아연합금의 Ni 도금된 아연 합금의 분극실험을 행한 결과이다. Ni 도금층의 부식포텐셜은 -450mV_{SCE}이고 부식 전류밀도는 5μA cm⁻²이며, 아연합금의 부식포텐셜은 -1050mV_{SCE}에 해당되고 부식 전류밀도는 500μA cm⁻²이다. 아연 합금의 경우 Ni 도금층에 비해 매우 빠른 부식속도를 나타내었다. 아연합금은 양극포텐셜을 증가시키에 따라 일정한 전류밀도를 유지하고 있으며, 이는 부식생성물이 수용액으로부터 표면에 석출되어, 이 석출물이 부동태피막을 형성하였기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 이러한 부식생성물로 이루어진 피막은, 뒤에서 언급하게될 알칼리성 용액에서의 부동태 피막과 같이 불안정한 피막으로서 보호성이 약하다.^{12,13)} 따라서 아연합금은 산성용액에서 빠르게 부식된다. 요컨대 산성 용액의 경우는 Ni 도금층이 아연 합금보다 우수한 내식성을 가진다고 할 수 있다. Ni 도금층은 아연 합금에 비해 부식 전류밀도가 낮아서

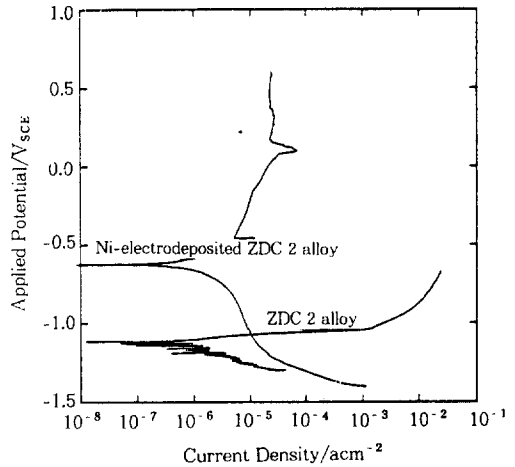


Fig. 8. Potentiodynamic polarization curves in 0.5M Na₂SO₄ solution with a scan rate of 0.5mVs⁻¹ obtained from ZDC 2 alloy and Ni-electrodeposited ZDC 2 alloy.

가지 금속인 아연 합금을 보호할 수 있다.

Fig. 8은 0.5M Na₂SO₄ 중성 용액에서의 아연합금과 Ni 도금된 아연 합금의 부식특성을 나타낸 그림이다. Ni 도금층의 부식포텐셜은 -600mV_{SCE}에 해당되고 부식 전류 밀도는 0.5μA cm⁻²이며, 아연 합금의 부식포텐셜은 -1100mV_{SCE}이며 부식 전류밀도는 0.6μA cm⁻²이다. 산성 용액과는 달리 Ni 도금층은 상당히 안정하며, 반면 아연합금의 경우는 양극포텐셜이 인가되면 빠르게 용해된다. 즉, 중성 용액에서는 산성 용액보다 더 효과적으로 Ni 도금층이 아연 합금을 보호해 준다고 할 수 있다.

Fig. 9는 1M KOH 알칼리성 용액에서의 아연합금과 Ni 도금된 아연 합금의 부식특성을 나타낸 그림이다. Ni 도금층의 부식포텐셜은 -1250mV_{SCE}에 해당되고 부식 전류밀도는 10μA cm⁻²이며, 아연 합금의 부식포텐셜은 -1550mV_{SCE}이며 부식 전류밀도는 30μA cm⁻²이다. 알칼리성 용액에서는 Ni 도금층이 부식포텐셜이나 부식 전류 밀도로 보아 아연합금에 비해 다소 내식성이 좋은 것을 알 수 있다. 그러나, 앞의 산성과 중성 용액에서보다 알칼리성 용액에서는 Ni 도금층이

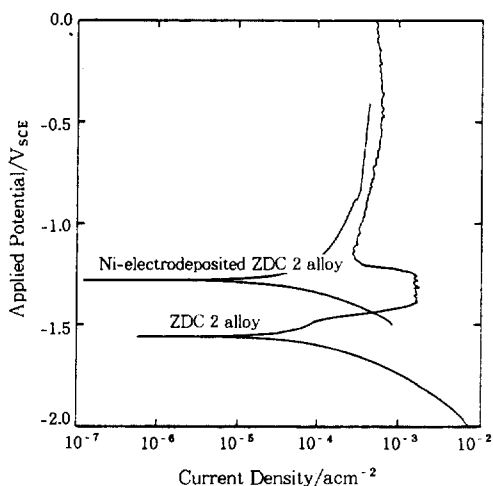


Fig. 9. Potentiodynamic polarization curves in 1M KOH solution with a scan rate of 0.5mV s^{-1} obtained from ZDC 2 alloy and Ni-electrodeposited ZDC 2 alloy.

아연 합금을 효과적으로 보호해준다고 볼 수는 없다.

Fig. 10은 세제용액내에서 아연 합금과 Ni 도금된 아연 합금에 대하여 분극실험을 행한 결과이다. 약알칼리성 용액인 세제용액에서는 위의 알칼리성 용액에서 실험한 결과와 비슷하게 Ni 도금층과 아연 합금의 부식특성이 그다지 차이를 보이지 않는다. 그러나 양극 포텐셜 영역에서 아연 합금의 전류밀도는 Ni 도금층에 비해서 다소 큰 것으로 미루어 보아 세제용액에서도 Ni 도금층이 아연 합금을 어느 정도 보호해 주고 있음을 알 수 있다.

Fig. 7~10에서 살펴보면, Ni 도금된 아연 합금의 부식포텐셜은 산성, 중성, 알칼리성 그리고 세제용액에서 모두 아연 합금의 부식포텐셜에 비하여 높음을 알 수 있다. 따라서 Ni 도금층과 아연 합금이 갈바닉쌍(galvanic couple)을 형성하였을 때 Ni 도금층은 캐소드(cathode)로 작용하며 보호되고 아연 합금은 아노드(anode)로 작용하여 빠르게 녹아날 것이다. 아연합금과 Ni의 갈바닉쌍(galvanic couple)의 효과를 보기 위하여 세제용액에서 무게감량을 측정하였으며 그

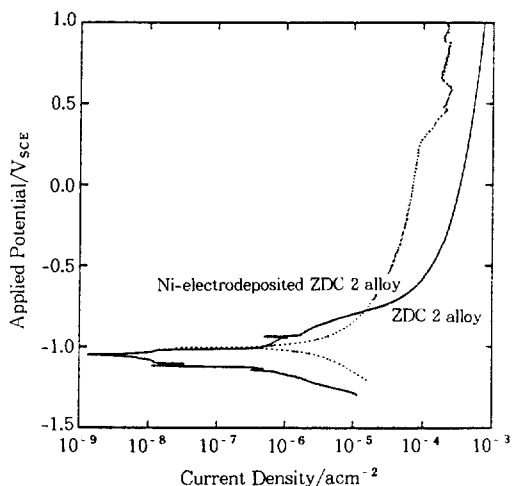


Fig. 10. Potentiodynamic polarization curves in a detergent solution with a scan rate of 0.5mV s^{-1} obtained from : —, ZDC 2 alloy; ·····, Ni-electrodeposited ZDC 2 alloy.

Table 3. Weight loss rate of ZDC 2 alloy and ZDC 2 alloy/Ni galvanic couple in a detergent solution.

	ZDC 2 alloy	ZDC 2 alloy/Ni galvanic couple
weight loss rate ($\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)	0.2	0.7

결과를 Table 3에 나타내었다. 아연합금이 Ni과 갈바닉쌍(galvanic couple)을 이룰 때 아연 합금의 부식이 가속화됨을 볼 수 있다. 따라서 Ni 도금층이 국부적으로 기계적인 손상이 일어나면 아연 합금이 용액에 노출되고 그 결과 아연 합금의 부식이 가속화 되는 것을 알 수 있다.

Fig. 11은 1M KOH 용액에서 아연합금에 대한 cyclic voltammetry을 행한 결과이다. 양극 주사시 $-140\text{mV}_{\text{SCE}}$ a와 $-1250\text{mV}_{\text{SCE}}$ b점에서 각각 전류피크(current peak)가 나타난다. 순수 bulk 아연과 아연도금강에서도 전부동태단계에서 두 개의 전류피크(current peak)가 보고되고 있다.¹⁴⁾ 첫번째 전류피크(current peak) a점은 용액 중의 ZnO_2 염(zincate) 포화에 의해 $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$ 가 전극 표면 위에 형성되어 부동태 피막

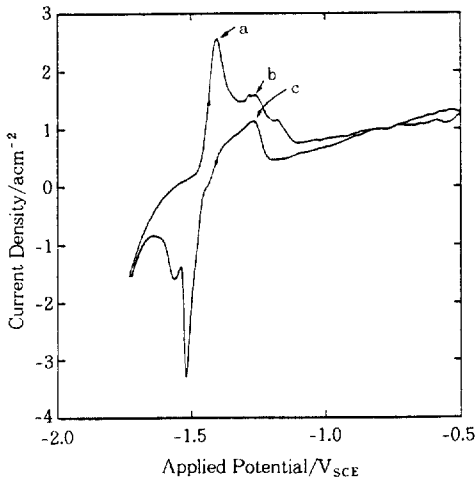


Fig. 11. Cyclic voltammogram of ZDC 2 alloy in 1M KOH solution with a scan rate of 5mV s⁻¹.

의 역할을 하기 때문이라고 알려져 있다.¹⁵⁾ 그리고, 두 번째 전류피크(current peak) b점은 부동태 피막에 있는 과잉의 아연으로 인해 형성된 ZnO에 의한 것으로 보고된 바 있다.¹⁶⁾ 이렇게 두 단계를 거쳐서 형성된 부동태 피막은 ^{17,18)} 아연 합금 위의 부동태 피막 격자 내에 합금 원소들이나 과잉의 아연이 존재하여 conduction이 일어나지 않으면 아연 용해가 일어나기 때문에 불안정하다. 이처럼 부동태 피막이 불안정한 것은 음극 주사시에도 -1250mV_{SCE}, c점에서 전류 피크(current peak)가 나타나는 것으로 확인될 수 있다.¹⁹⁾

Fig. 12는 1M KOH 용액에서 일정한 포텐셜 -1.2mV_{SCE}를 인가하면서 측정된 아연합금의 임피던스 스펙트라(impedance spectra)를 보여주고 있다. 그림의 임피던스 스펙트라(impedance spectra)는 Warburg 임피던스없이 두 개의 arc로 구성되어진다. 첫번째 고주파 arc는 불변인데 반하여, 두 번째 저주파 arc는 시간에 따라 현저하게 변하는 것을 볼 수 있다. 이는 아연도금강의 spangle sector을 알칼리성 용액에서 임피던스(impedance)를 측정하였을 경우와 일치하는 경향을 보인다.¹⁴⁾ 첫번째 arc는 전극과 전

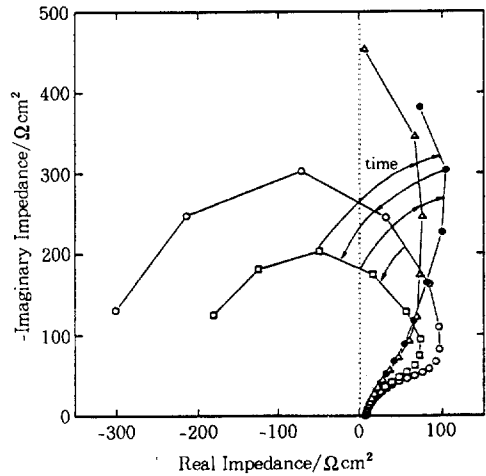


Fig. 12. Nyquist plots obtained from ZDC 2 alloy subjected to the applied anodic potential of -1.2 V_{SCE} in 1M KOH solution after immersion for: ○, 10min; □, 50min; △, 200min; ●, 300min; ○, 350min; □, 450min; △, 600min etc..

해질의 계면에서의 전하이동(charge transfer) 반응과 이중층 정전용량(double layer capacitance)에 기인하는 것이며, 두번째 arc는 아연합금의 부동태과정(passivation process)과 밀접하게 관련되어 있다. 저주파 영역에서 나타난 음수의 임피던스(impedance) 값은 포텐셜 E에 대한 전류 i의 순간 미분값(di/dE)_{w→0}(inverse impedance)으로 서술되고 있다.^{20~22)} OH⁻ 이온의 흡착은 순간 미분값(di/dE)_{w→0}(inverse impedance)에 대한 음의 기여분으로, 아연합금의 양극 용해에 의한 순간 미분값(di/dE)_{w→0}은 양의 기여분으로 나타나는데 이 두 과정은 서로 경쟁적이다. 음수의 실수 임피던스(negative real impedance)가 생기는 것은 OH⁻ 이온의 흡착에 의한 (di/dE)_{w→0}의 음수값이 아연의 양극 용해에 의한 (di/dE)_{w→0}의 양수값보다 크기 때문이다. 따라서, (di/dE)_{w→0}의 음수값의 절대값이 클수록, 즉 두 번째 arc의 크기가 작으면 작을수록 OH⁻ 이온의 흡착이 더 많이 일어나 부동태화가 조장된다고 할 수 있다. 그림에서도 보듯이 처음의 arc는 거의 변하지 않고, 반면 두 번째

arc의 크기는 노출 시간이 지남에 따라 감소하다가 증가함을 반복한다. 이는 OH⁻ 이온의 흡착에 의한 부동태 피막의 형성과 양극용해반응이 경쟁적으로 일어남을 의미한다. 다시 말해, 부동태 과정은 앞서의 cyclic voltammetry에서 확인되었듯이 부동태 피막의 형성과 양극용해반응이 반복되면서 불안정하게 진행된다고 할 수 있다.

3. 결 론

1. 알루미늄 합금과 다크로 피막을 입힌 알루미늄 합금에 대하여 부식저항성을 평가한 결과 산성, 중성 및 세제용액에서 알루미늄 합금의 부식속도가 다크로 피막에 비하여 느리게 나타났다. 세탁조내에서는 부식생성물에 의한 오염이 문제가 되므로 알루미늄보다 부식속도가 더 큰 다크로 피막은 알루미늄의 보호피막으로서 부적당함을 알 수 있다.

2. 알루미늄 합금의 부식속도는 용액중 염소 이온의 증가와 wet/dry 천이 과정으로 인하여 크게 증가되었다.

3. 아연합금과 Ni 도금된 아연 합금에 대해서 산성, 중성, 알칼리성 용액 및 세제 용액에서 동전위 분극실험 및 무게감량법을 행한 결과 Ni 도금층의 부식속도가 아연합금에 비하여 느리게 나타났다. 따라서 부식속도가 낮은 Ni 도금층은 아연합금의 보호피막으로서 올바르게 선택되었음을 알 수 있다.

4. 알칼리성 수용액에서 아연합금의 부동태화는 양극용해반응과 OH⁻ 이온의 흡착에 의한 부동태 피막의 형성이 경쟁적으로 반복되면서 불안정하게 진행되는 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. F. Mansfeld, D. H. Hengstenberg and J. V. Kenkel, Corrosion, **30**, 343 (1974).

2. F. W. Walter, Corros. Sci., **32**, 1331 (1991).

3. S.-I. Pyun, S.-M. Moon and E.-J. Lee, Brit. Corros., J., **29**, 190 (1994).

4. S.-M. Moon and S.-I. Pyun, press in Brit. Corros. J., (1996).

5. J. W. Diggle, T. C. Downie and C. W. Goulding, Chem. Rev., **69**, 365 (1969).

6. S. Wernick, R. Pinner and P. G. Sheasby, 5th ed., Vol. 1, P. 289, Finishing Publications Ltd., Middlesex, England, 1987.

7. S.-I. Pyun, E.-J. Lee and C.-H. Kim, Surf. Coat. Tech., **62**, 480 (1993).

8. E.-J. Lee and S.-I. Pyun, Corros. Sci., **37**, 157 (1995).

9. S.-I. Pyun and E.-J. Lee, Electrochim. Acta, **40**, 1863 (1995).

10. P. Gimenez, J. J. Ramean and M. C. Reboul, Corrosion, **37**, 673 (1981).

11. S.-I. Pyun, E.-J. Lee and G.-S. Han, Thin Solid Films, **239**, 74 (1994).

12. R. W. Powers and M. W. Breiter, J. Electrochem. Soc., **116**, 719 (1969).

13. M. N. Hull, J. E. Ellison and J. E. Toni, J. Electrochem. Soc., **117**, 192 (1970).

14. S.-I. Pyun, J.-S. Bae, S.-Y. Park, J.-S. Kim and Z.-H. Lee, Corros. Sci., **36**, 827 (1994).

15. R. J. Brood and V. E. Leger, "Encyclopedia of Electrochemistry of the Element", A. J. Boud, Editor, Vol. 5, Macel Dekker, New York, 1976.

16. K. Huber, J. Electrochem. Soc., **100**, 376 (1953).

17. J. McBreen and E. J. Cairns, In Advances in Electrochemistry nad Electrochemical Engineering", Vol. 11, H. gerischer and C. W. Tobias, Editors, p. 273, John Wiley and Sons, New York, 1978.

18. P. L. Cabot, M. Cortes, F. Centellas and E.

- Perez, J. Appl. Electrochem, **23**, 371 (1993).
19. J. Hendrix, A. Putten, W. visscher and E. Barendrecht, Electrochim. Acta, **29**, 81 (1981).
20. R. D. Armstrong, J. Electroanal. Chem., **34**, 187 (1972).
21. R. D. Armstrong and K. Edmonson, Electrochim. Acta, **18**, 937 (1973).
22. J. O'M Bockris, B. E. Conway, E. Yeager and R. E. White, "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", Vol. 4, p. 156, Plenum Press, New York. 1981.