

알루미늄 표면에 형성된 부동태 박막의 손상에 관한 연구

김 흥 식
금속 및 재료공학과
(1986. 9. 30 접수)

〈요 약〉

알루미늄 표면에 부착되어 있는 부동태 박막이 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} 및 Hg^{2+} 이온을 함유한 30g/l NaCl 수용액에서 부식손상되는 현상을 전자현미경과 광학현미경 및 potentiodynamic method를 이용하여 연구하였다.

전해 얼마한 고순도 알루미늄 표면으로부터 벗겨낸 박막은 세포상 크지으로서 세포밀도 $5 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ 이었고 결함밀도는 10^9cm^{-2} 이었다. 알루미늄을 30g/l NaCl 수용액에서 potentiodynamic polarization 하였을 때 내단리 큰 이력현상을 보였고 pit의 전파전위(E_p)와 방지전위(E_{pp})는 전위 상승율에 따라 변하였다. 알루미늄의 pitting potential(E_c)은 -0.74V(SCE) 이었고 전위범위 $-0.74 \text{V} \sim -1.3 \text{V}$ 에서 부동태 현상을 보였다. 30g/l NaCl 수용액에 Cu^{2+} 이온을 첨가하였을 때 부식전위(E_o)가 -0.44V 로 상승하였고 Zn^{2+} , Hg^{2+} 이온을 첨가하였을 때 부식전위가 각각 -1.07V 및 -1.4V 로 감소하였다.

30g/l NaCl 수용액에 Hg^{2+} 또는 Sn^{2+} 이온을 첨가하였을 때 전위/전류 곡선의 이력현상과 공식손상(pitting damage)이 관찰되지 않았다.

A Study on the Corrosion Damage of the Thin Passive Film Formed on Aluminium

Kim Heung-Shik

Dept. of Metallurgy and Material Science

(Received September 30, 1986)

〈Abstract〉

The corrosion damage of passive film attached on aluminium in 30g/l NaCl solution containing cations such as Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} and Hg^{2+} has been investigated by the potentiodynamic method together with the use of electron and optical microscopes. The film stripped from the electropolished super-pure aluminium was observed to be of cellular appearance, with a high density of cells ($5 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$) and flaws (10^9cm^{-2}).

Potentiodynamic polarization of aluminium in 30g/l NaCl solution showed a severe hysteresis effect on potential/current curve. Pit propagation potential(E_p) and pit protection potential(E_{pp}) were dependent on the scan rate of potential. The pitting potential of aluminium was about -0.74V(SCE) and the passive behaviour of aluminium was observed in the potential range of -0.74V to -1.3V(SCE) . The introduction of Cu^{2+} ion into the 30g/l NaCl solution increased the corrosion potential(E_o) to -0.44V and the introduction of Zn^{2+} or Hg^{2+} ions decreased corrosion potential to -1.07V and -1.4V respectively. The hysteresis effects of potential/current curve and the pitting

damage on the surface of aluminium were not observed by the introduction of Hg^{II} or Sn^{II} ions into the 30g/l NaCl solutions.

I. 서 론

알루미늄 또는 알루미늄 합금재료가 내식성을 갖도록 하려면 알루미늄 표면에 부착되어 있는 부동태 산화막이 손상되지 않아야 하지만, 알루미늄을 희생양극 재료⁽¹⁻³⁾로 이식하기 위해서는 해수중에서 부동태 산화막이 쉽게 손상되어 병식전류를 효과적으로 공급할 수 있어야 한다. 따라서 부동태 산화막의 손상기구를 이해하는 것은 내식성 재료의 개발과 희생양극 재료를 개발하기 위해 먼저 해결되어야 할 과제이다. 알루미늄 표면의 부동태 막의 두께, 막의 결합능이 부동태 막의 손상과 어떤 관계가 있는지 직접 측정하는 것은 임의이 부동태 막의 손상을 어떻게 손상 시키는가를 알아내기 위해 지금까지 많은 전기화학적 실험 (potentiodynamic polarization)과 전자광학적 실험(electron microscope)이 진행되었다.

최근에 Leckie, Broli^(4,5) 등은 pit propagation potential(E_p)과 pit protection potential(E_{pp})은 전위 증가에 따라 변화한다고 하였고, Hospadaruk, Wilde, Heheman⁽⁶⁻⁸⁾ 등은 전위/전류 이리현상 보여지 않는 재료는 국부부식(pitting corrosion)을 받지 않는다고 하였다. Gimenez, Reboul^(2,9) 등은 NaCl 수용액중에서 anion과 cation이 부식전위(E_c)에 미치는 영향 그리고 pitting potential(E_p), E_{pp} 및 cathodic corrosion potential(E_{cc}) 등에 관하여 많은 실험결과를 발표하였으나 이와같은 전위들의 차이점을 명백하게 밝히지 못하였다.

최근 Wood와 Shimizu, Thompson⁽¹⁰⁻¹²⁾ 등은 양극 산화막에 형성된 결합능도를 전자현미경을 이용하여 확인하고 이 산화막의 결합능에 anion이 선택적으로 흡착하여 국부부식(pitting)을 일으킨다고 하였으며 Nguen, Augustynski^(13,14) 등은 Cl^- 이온이 알루미늄 표면의 부동태 막에 흡착하는 것을 XPS를 이용하여 확인하였다. 따라서 본 연구에서는 전해인된 알루미늄 표면에 부착되어 있는 부동태 막의 결합상태를 전자현미경으로 관찰하고, 알루미늄을 수용액에서 전기화학적 실험을 하므로써 알루미늄의 부식전위(E_0 : open circuit pot-

ential), pitting potential(E_p), pit propagation potential(E_{pp}), pit protection potential(E_{pp}) 등의 차이점을 밝히고자 하여 NaCl 수용액에 각종 양이온(Zn^{II} , Hg^{II} , Sn^{II} , Cu^{II})을 투입하여 이들 양이온들이 전기화학적 이리현상과 부동태 막의 손상형태에 미치는 영향을 비교 검토하고자 한다.

II. 실험방법

1. 시편의 준비

본 실험에 사용한 알루미늄은 두께 0.5mm 판재로서 공칭순도 99.99%이었다. 알루미늄 판재를 1×2 cm 크기로 절단한 다음 Araldite epoxy resin과 알루미늄전체를 이용하여 시편 면적이 $2cm^2$ 이 되도록 삼과 같은 형태의 전극을 만들어 실험 시편으로 사용하였다. 이 시편을 온도 $10^\circ C$ 이하로 유지된 perchloric acid (20V% perchloric acid + 80V% ethanol)에 시편을 킴저시켜 22V(약 $0.2Acm^{-2}$)로 약 5분간 전해 연마한 후 증류수로 세척하고 건조하였다.

2. 전해막의 채취

전해 인면 위에 있는 산화막을 날카로운 scalpel로 크기 1×1 mm 이하로 절단한 다음 시편을 0.02M $HgCl_2$ 수용액에 잠겨시켰다. 산화막이 시편 표면에서 분리되어 $HgCl_2$ 수용액 표면에 떠오를 때 전자현미경 시편 채취용 copper grid를 용액의 표면에 부유하고 있는 막에 가볍게 접촉시킨 뒤 물의 표면장력에 의하여 산화막이 불과함께 copper grid에 부착한다. 이것을 증류수에 옮겨 세척한 다음 똑 같은 방법으로 산화막을 copper grid에 수집하여 filter paper로 물을 제거하고 건조한 후 두과 전자 현미경으로 산화막의 구조를 관찰하였다.

3. Potentiodynamic polarization

EG/G Model 273 Potentiostat와 X-Y recorder를 이용하여 30g/l NaCl 용액중에서 알루미늄을 full cycle polarization시켜 전위/전류 곡선을 얻고 시편표면의 손상상태를 광학현미경으로 관찰하였다.

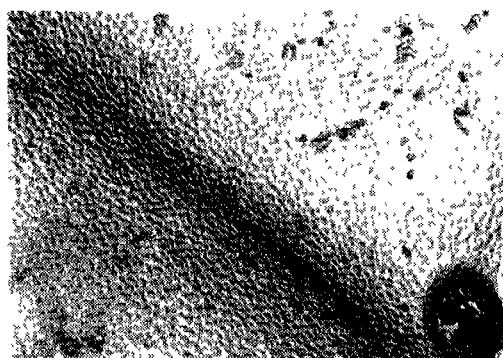
전위 증가율은 1mV/sec, 10mV/sec 및 100mV/sec로 하였고 전위는 standard calomel electrode (SCE)로 추정하였다. Cu^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} 및 Hg^{2+} 이온이 투입된 30g/l NaCl 수용액중에서 안부미늄을 full cycle polarization시켜 전위/전류 곡선을 얻고 시켜 표면 상대도 광학현미경으로 관찰하였다. Cu^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} 및 Hg^{2+} 이온의 녹입은 기약용 $CuCl_2$, $SnCl_2$, $ZnCl_2$ 및 $HgCl_2$ 를 사용하였다.

III. 실험결과 및 검토

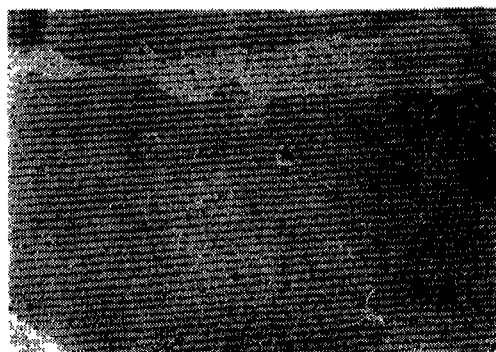
1. 부동태 박막의 형태와 결합

전해 얻어진 안부미늄 표면에 남아있는 산화박막은 0.02M 열화수은 용액에서 벗겨낸 다음 불의 표면장력을 이용하여 copper grid에 조심스럽게 수집하여 세척하고 건조하여 투과전자 현미경으로 관찰하였다.

그림 1은 cell 모양을 하고 있는 박막의 투과전자 현미경 조직으로서 cell의 모양과 크기가 비교적 균일하며 cell의 평균직경은 약 450Å이고 population density는 $5.4 \times 10^{10} cm^{-2}$ 이다. 그림 1(a)에 대각선 방향으로 보이는 검은 band는 박막이 너무 얇어 시료수집중 불의 표면장력에 의하여 압축을 받아 박막재료가 변형을 받은 것이고 그림 1(b)는 두께의 박막이 서로 수집중 겹쳐서 전반적으로 약간 어둡게 보인다. 그림 1(a)에 보이는 크고 검은 circle은 anion에 의하여 오염된 곳으로서 가운데 부분에 큰 구멍이 보인다. 이것은 전해연마중에 형성된 pit이며 pit 내부의 구멍에는 검은 오염물질로 채워져 있다. 이것은 pit 밑바닥에도 산화박막이 존재하여 이 산화박막이 anion에 의하여 오염되어 있음을 암시



(a)



(b)

Fig. 1. Transmission electron micrographs of stripped film formed by electropolishing in perchloric acid on the surface of super-pure aluminium;

(a) 36,000X (b) 22,000X

하는 것이다. 이 큰 pit 이외에도 크고 작은 수 많은 결합이 존재하여 있음이 명백하게 보이고 이들중 일부는 anion에 의하여 겹쳐 오염되어 있다.

그림 1에서 cell과 cell이 만나는 boundary는 좀더 밝게 보이고 cell내부는 좀더 어둡게 보인다. 밝게 보이는 cell boundary는 cell보다 더 얇은 것이 아니라 cell내부는 anion이 산화물 박막에 좀더 많이 혼입되었고 boundary는 anion의 혼입이 적어서 전자 beam의 투과도가 좋았던 것으로 사료된다. 이것은 각종 양극 산화박막 형성중에 anion이 박막내부 깊숙이 혼입 되었음을 전자현미경을 이용하여 확인한 Thompson⁽¹⁶⁾등의 실험결과와도 잘 일치한다.

전해연까지 안부미늄 표면에 형성된 산화물 박막은 cell 크기를 한다는 새로운 발견은 최근에 Furneaux, Thompson, Wood⁽¹⁶⁾등에 의하여 가상적으로 제기되었고 Hoar⁽¹⁷⁾, Menzies⁽¹⁸⁾등에 의하여 반도체 양극산화 박막이 존재할 것이라고 오해심부너가 성되어 있다. A.K. Vih⁽¹⁹⁾는 이 가정을 받아들여 금속들의 서로 다른 전체에너지와 배위성 영역인 산화물 박막의 band gap과 lattice energy의 비교한 결과 band gap과 lattice energy가 낮아질수록 전해연마율이 증가한다는 사실을 발견하였다. 이와같은 cell 조직은 비공성 양극산화물 박막 형성의 조직 cell 조직⁽²⁰⁾과 유사한 것으로서 크기가 안부미늄 선경 내부의 subgrain size의 유사하므로 아마도 cell boundary는 subgrain boundary와 관련이 있는

것 같다. 일루미늄과 부동태 박막 세면에서는 계속 산화물이 형성되고 부동태 박막과 전해의 계면에서는 부동태 박막이 높은 전장(10^7V/cm 이상)에 의하여 용해되는 것으로 간주되며 이때 특히 subgrain boundary에서 산화물 형성이 활발하여 두께가 큰 cell boundary를 형성하므로써 상대적으로 반도체 박막의 두께가 얇은 cell 내부가 약간 더 빨리 용해되는 것으로 생각된다. 따라서 anion에 의하여 좀더 빨리 용해되는 cell 내부에 anion의 혼입이 많게 될 것이다.

선해면이 면에 남아 있는 산화물 박막의 크고 작은 수많은 경합이 산화물의 thickening과 함께 어떻게 변해되는가를 관찰하기 위하여 0.25M Sodium chromate 동성 수용액에서 barrier-type 박막 두께가 약 700\AA 이 되도록 60V까지 양극 산화시킨 결과 그림 2에서와 같이 일루미늄 결정입계를 따라시킨 결함이 보이고 결정 내부에는 작은 결함이 대단히 많아서 결함의 population density는 약 10^9cm^{-2} 이었다. 소수의 결함부가 겹쳐 보이는 것은 절함부에 anion이 흡착하여 전자 beam의 두파리를 약파시킨 결과 선개 보이는 것이다.

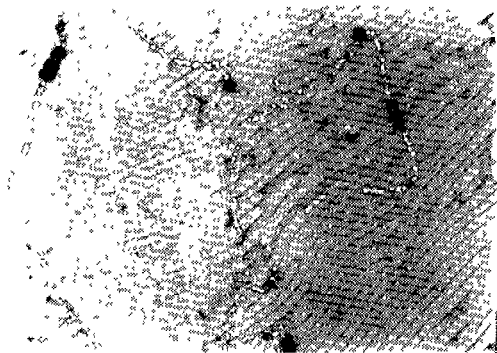


Fig. 2. Transmission electron micrograph of stripped barrier type anodic film formed at 60V in 0.25M sodium chromate neutral solution at 20°C ; 13,000X.

Wood, Shimizu 및 Tajima⁽¹⁰⁻¹²⁾ 등은 anion의 흡착과 pit의 핵생성은 부동태 박막의 결함부에 선택적으로 가장 커서리 가정하고 barrier type 양극 산화박막에 형성된 flow density를 electroluminescence 방법과 전자현미경에 의하여 측정된 결과 약 10^9cm^{-2} 이라고 발표하였다.

그런데 이와같이 양극 산화박막에 존재하는 결함이 pitting, dielectric breakdown 및 rectification

의 원인이라고 주장하였다.

그림 2를 잘 관찰하여 보면 급속의 비로파괴 단면에서 자주 관찰되는 슬립선과 유사한 간격이 일정하고 평행하며 결정입계에 크게 영향을 받지 않는 것 같은 줄무늬가 밀집하게 분포되어 있음을 알 수 있다. 이것의 형성 요인은 알 수가 없으나 아마도 박막 형성시 산화물의 압축응력을 해소하는 과정에서 박막이 소성유동을 받은 것으로 사료되며 이와같은 유동응력은 다공성 양극산화박막의 핵생성 및 dielectric film breakdown에 영향을 미친다는 가정 아래 현재 연구가 진행되고 있다.

2. 30g/l NaCl 수용액중 알루미늄의 분극현상

알루미늄을 30g/l NaCl 수용액중에 침적시키고 외부에서 전류를 공급하지 않은 상태에서 standard calomel electrode로 측정된 전위 즉 open circuit potential(OCP)은 -0.74V(SCE) 이었다. 그림 3과 그림 4는 일루미늄을 30g/l NaCl 수용액에 침적시킨 후 외부에서 전류를 공급하여 전위를 -1.8V 에

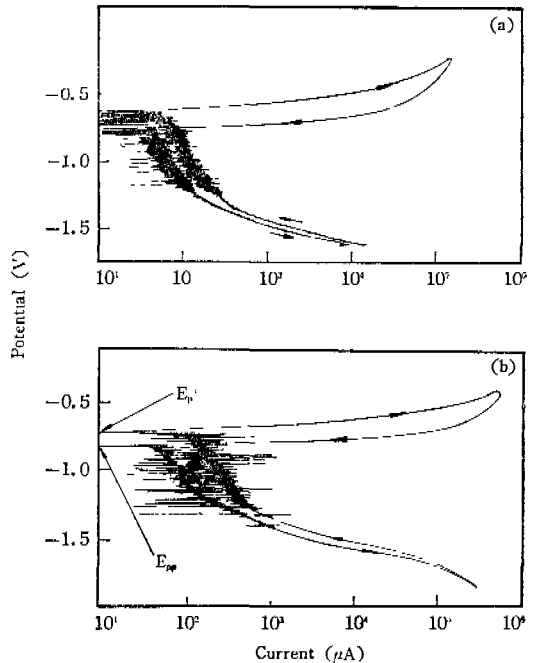


Fig. 3. Potentiodynamic polarization curves of pure aluminium with the scan rate of 1mV/sec (a) and 10mV/sec (b) respectively in 30g/l NaCl aqueous solution at 20°C .

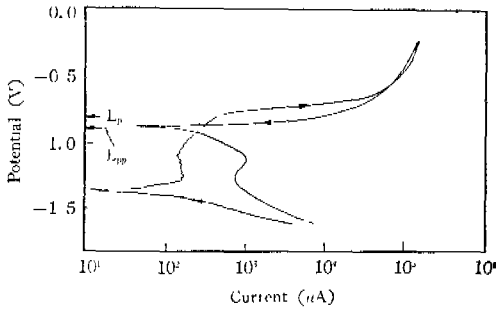


Fig. 4. Potentiodynamic polarization curve of pure aluminium with a scan rate of 100mV/sec in 30g/l NaCl aqueous solution at 20°C.

서 -0.2V 까지 그리고 다시 -0.2V에서 -1.8V 까지 변화시키 얻은 전위/전류 곡선으로서 이것이 full cycle potentiodynamic polarization curve 이다.

그림3(a)는 전위 증가율(scan rate)을 1mV/sec 로 하여 얻은 전위/전류 곡선 으로서 전위를 증가 시키면서 얻은 전위/전류 곡선(first half cycle)과 전위를 감소시키면서 얻은 전위/전류 곡선(second half cycle)이 일치하지 못하여 소위 이력현상(hysteresis loop)을 보인 것이다. 전위를 -1.8V에서 부터 1 mV/sec 의 비율로 전위를 증가 시키면 음극전류(cathodic current)가 급격히 감소하다가 음극전류 값이 낮은 -1.3V에서부터 음극전류(+current)가 일정치 못하여 심한 요동현상(fluctuation)을 보이고 이와같은 현상은 음극전류가 없이시고 양극전류(anodic current)로 변화되는 전위 즉 pitting potential(E_p)에 도달할 때까지 계속되었다. 이때 E_p 는 -0.64V 이었고 E_p 이상에서는 전류의 요동(fluctuation)이 없이 전위가 증가함에 따라 음극전류가 빠른 속도로 증가하였다. -0.2V에서 전위를 서서히 감소시키면 protection potential(E_{pp})에 도달할 때까지 양극전류(current)는 빠른 속도로 감소하여 음극전류(+current)로 변화되면서 다시 전류의 요동(fluctuation)이 심하게 되고 이 전류의 요동현상은 전위가 약 -1.3V 가 될 때까지 계속되었다.

그림3(b)는 전위 증가율을 10mV/sec 로 하여 얻은 전위/전류 곡선으로서 곡선의 모양과 이력현상은 전위 증가율을 1mV/sec 로 하였을 경우와 거의 유사 하니 E_p 가 -0.74V 이었고 E_{pp} 는 -0.84V 이

었으며 음극전류의 요동은 -1.4V 까지 계속되었다.

전위 증가율을 100mV/sec 로 하였을 경우(그림 4)에는 전위/전류 곡선의 모양이 그림 3과는 전혀 다르니 $E_p = -0.74$, $E_{pp} = -0.86$ 으로서 E_p 와 E_{pp} 가 전위 증가율을 10mV/sec 로 하여 얻은 경우(그림 3의 b)와 거의 같았다. 또한 전위가 -1.4V에서 -0.74V 범위에서 전위가 증가하여도 전류가 증가하지 않은 부동태 범위가 명백하게 관찰되며 이것은 그림 3에서 음극전류가 요동현상을 보인 전위 범위와 일치한다. 따라서 30g/l NaCl 수용액중 알루미늄의 부동태 전위는 -0.74V에서 -1.3V 범위이다. 이것은 Gimenez⁽¹⁹⁾이 염화물을 함유한 수용액에서 알루미늄의 부식저항을 실험한 결과와도 잘 일치한다. 그들은 전위가 -1.3V 이하가 되면 시편 주위 분위기가 알칼리가 되어 수소발생과 함께 pitting corrosion(cathodic corrosion)이 일어난다고 하였다.

그림3과 그림4에서 E_p 와 E_{pp} 는 -0.64V에서 -0.86V 범위에서 전위 증가율에 따라 변화되며 E_p 는 open circuit potential(OCP), -0.74V, 이상 이었고 E_{pp} 는 OCP 이하였다. 이것은 OCP(-0.74V)가 평형상태의 pitting potential임을 시사하는 것이다. 이와같은 견해는 Leckie⁽⁴⁾, Broli⁽⁵⁾, 및 Vermilea⁽²¹⁾ 등의 실험결과와도 잘 일치한다. Leckie 와 Broli 등은 E_p 와 E_{pp} 가 전위 증가율에 따라 변화한다는 것을 관찰하였고 평형상태하에서 E_p 와 E_{pp} 가 일치한다고 주장하였으며 Vermilea 는 열역학적 해석으로부터 critical pitting potential이 대략 -0.74V 정도라고 하였다.

그림5는 전위 증가율을 10mV/sec 로 하여 full cycle potentiodynamic polarization시킨 시편의 표면이 pitting에 의하여 불균일한 손상을 받은 것을 보여주고 있으며 pit 주변의 산화물 층도 대부분이 상당히 얇은 pit에 의하여 손상되어 있음을 보여주고 있다. 이것은 시편표면 산화물층 결합부에 Cl⁻ 이온이 흡착하고 외부에서 공급된 전류의 도움을 받아 Cl⁻ 흡착이 많은 결합부에 선택적으로 전류가 집중되어 국부적인 용해가 진행 됨으로 크고 깊은 pit을 형성한 것으로 사료된다. 이와같은 견해는 3.1절에 설명한 견해인바면에 남아 있는 산화물 막의 결함에 관한 관찰과 일치하고 Augustynski⁽¹⁴⁾, Sato⁽²²⁾ 및 Nguen⁽¹³⁾ 등의 실험결과와도 잘 일치한다.

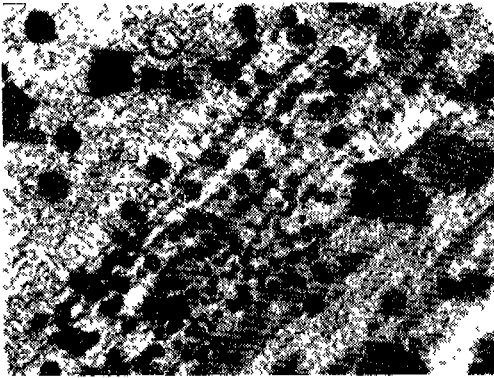


Fig. 5. Optical micrograph of the pits developed on the surface of pure aluminium during potentiodynamic polarization with a scan rate of 10mV/sec in 30g/l NaCl aqueous solution at 20°C; 50X

Augustynski 등은 Cl^- 이온이 부동태 박막에 흡착되는 것을 확인하였고 Nguen 등은 부동태 박막에 국부적으로 anion이 흡착하여 수용성 과산화물을 형성하므로서 pitting corrosion이 진행된다고 하였다. Sato는 부동태 박막은 높은 전장(10^7V/cm)에 의하여 압축응력을 받고 여기에 anion이 흡착하면 박막의 표면장력이 감소하여 pitting 또는 transpassive dissolution 일어난다고 주장하였다.

결함이 없는 alumina는 Cl^- 이온에 의하여 용해되지 않으므로 알루미늄 표면은 전반적으로 반도체 산화박막에 의하여 보호하나 이미 3.1절에서 밝힌 바와 같은 산화박막의 결함부에 Cl^- 이온이 흡착하고 농축되므로서 외부에서 전류를 공급하지 않은 상태(open circuit)에서 서서히 pitting corrosion이 진행되면서 평형상태의 pitting potential에 도달한다. 이 pitting potential이 본실험에서 측정할 open circuit potential이다. 이때 외부에서 전류를 공급하여 전류를 증가시키면 Cl^- 이온이 많이 흡착된 결합부만이 선택적으로 내탕 용해하여 그림 5에 보인 바와 같은 큰 pits를 형성하는 것이다. 이와같이 외부에서 공급한 전류에 의하여 용해되는 현상은 그것이 비록 국부적인 용해가 되어 pitting dissolution이 될지라도 그 원리는 전해연나의 경우와 꼭 같은 현상이므로 이때의 pitting dissolution은 pit 내부에서 박막의 용해의 생성이 동시에 일어나는 소위 transpassive dissolution이라 간주된다.

요약하면 알루미늄은 30g/l NaCl 수용액중에서 부동태 범위가 $-0.74\text{V} \sim -1.3\text{V}$ 이고, E_p 와 E_{pp} 는

$-0.64\text{V} \sim -0.86\text{V}$ 범위에 있으며 open circuit 상태에서 측정할 전위 -0.74V 는 평형상태의 pitting potential(E_p)이다. 또한 full cycle polarization 과정에서 형성되는 pit는 알루미늄 표면의 산화막이 결합부에 Cl^- 이온이 흡착되고 외부에서 공급된 전류에 의하여 Cl^- 이온이 많이 흡착된 결함부가 선택적으로 transpassive dissolution 현으로서 형성된다고 간주된다.

3. NaCl 수용액중 Cu^{II} 이온 첨가효과

그림 6은 Cu^{II} 이온이 첨가된 30g/l NaCl 수용액중에서 알루미늄의 potentiodynamic polarization 저동을 full cycle 전위/전류 곡선으로 보인 것으로 그림 6(a)는 Cu^{II} 이온을 0.05M 첨가한 경우이고 그림 6(b)는 Cu^{II} 이온을 0.005M 첨가한 경우이다.

Cu^{II} 이온을 많이 첨가한 경우(0.05M)에는 steady state open circuit potential이 -0.44V 이었고 E_p 는 -0.40V E_{pp} 는 -0.50V 이었다. 이 경우에도 평형상태의 pitting potential(open circuit potential)은 E_p 와 E_{pp} 사이에 있었으나 30g/l NaCl 수용액에서

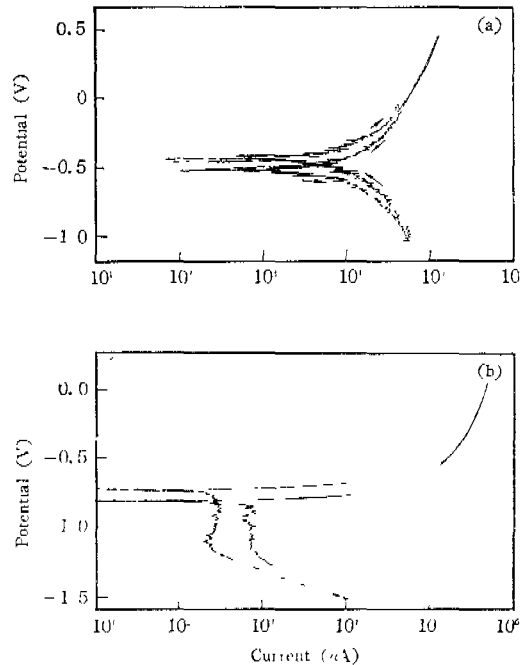


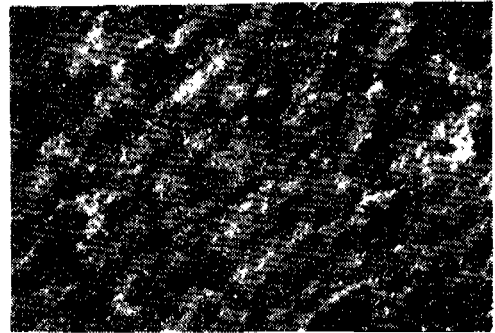
Fig. 6. Potentiodynamic polarization curves of pure aluminium with a scan rate of 10 mV/sec in 30g/l NaCl aqueous solution with the introduction of 0.05M (a) and 0.005M (b) Cu^{II} ions respectively

보다 더 높은 값을 갖는다. 즉 Cu^{II} 이온을 두어함으로써 평형상태의 pitting potential 즉 critical pitting potential 이 $-0.74V$ 에서 좀 더 noble value 인 $-0.44V$ 까지 증가하였다. 따라서 Cu 를 알루미늄에 함유함으로써 다량 첨가하면 알루미늄의 부식전위(pitting potential)를 높여 철구조물-음극방식(cathodic protection)하기 위한 희생양극 재료로 부적실하게 된다는 것이 예측된다. 이러한 견해는 Reding⁽¹⁾ 등의 희생양극 재료를 개발하기 위한 실험결과와도 잘 일치한다.

Cu^{II} 이온을 많이 두어한 그림6(a)의 경우에 전류의 요동현상이 건전위 영역에 걸쳐 심하게 관찰되는데 이것은 수용액중에 Cu^{II} 이온의 농도가 높아 식출과 용해로 인한 galvanic corrosion current의 영향인 것으로 생각된다. Cu^{II} 이온을 적게 두어한 수용액중에서 전위/전류 곡선(그림 6의 b)은 Cu^{II} 이온을 두어하지 않은 경우와 큰 차이가 없었다. 즉 critical pitting potential 은 $-0.74V$ 이었고 E_p 는 $-0.70V$, E_{pp} 는 $-0.78V$ 이었다.

Cu^{II} 이온을 많이 두어한 수용액(그림6의 a)에서는 알루미늄이 부동태 현상을 보이는 전위영역이 없었으나 Cu^{II} 이온이 적게 두어한 수용액(그림6의 a)에서는 부동태 전위 영역이 $-0.74V$ — $-1.20V$ 로서 Cu^{II} 이온을 두어하지 않은 경우와 큰 차이가 없었다.

그림7은 Cu^{II} 이온을 두어한 수용액중에서 알루미늄을 full cycle polarization 하므로써 pitting corrosion으로 손상된 알루미늄 표면을 저배율 광학현미경으로 관찰한 것이다. Cu^{II} 이온을 많이 두어한 경우(그림 7의 a)에는 식성(0.5—1.0mm)이 크고 깊이가 깊은 pit가 형성되었고 pit 주위의 알루미늄 표면은 Cu 가 deposit되어 검은 색을 띠우



(b)

Fig. 7. Optical micrographs of the pits developed on the surface of pure aluminium during potentiodynamic polarization at $20^{\circ}C$ in 30g/l NaCl aqueous solution with the introduction of 0.05M(a) and 0.005M(b) Cu^{II} ions respectively; (a) 20X, (b) 40X

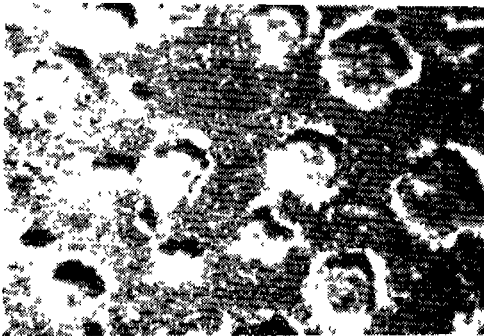
고 있었다. 한편 Cu^{II} 이온을 적게 두어한 경우(그림7의 b)에는 깊이가 얇은 국부적인 용해로 시전 면적의 약 50%가 손상되었고 알루미늄 표면의 손상되지 않은 부분에는 옥안으로 관찰될 정도로 충분한 Cu 가 deposit되지 않았다. 이와같이 선분적으로 깊이가 깊은 알루미늄 표면의 손상은 단순한 local transpassive dissolution⁽²²⁾에 의한 것이다.

요약하면 30g/l NaCl 수용액에 Cu^{II} 이온이 충분히 첨가되면 알루미늄이 passivity를 보이는 전위 영역은 없어지고 critical pitting potential이 좀 더 noble value 인 $-0.44V$ 까지 증가하였으나 Cu^{II} 이온이 0.005M 이하로서 충분치 못하였을 경우에는 알루미늄의 polarization 곡선이 거의 영향을 받지 않았다. 또한 Cu^{II} 이온이 첨가된 30g/l NaCl 수용액중에서 알루미늄 표면은 transpassive dissolution에 의하여 국부적으로 손상되었다.

4. NaCl 수용액중 Zn^{II} , Sn^{II} 및 Hg^{II} 이온의 첨가효과

(1) 0.05M Zn^{II} 이온의 첨가효과

그림 8은 Zn^{II} 이온을 0.05M 첨가한 30g/l NaCl 수용액중에서 알루미늄의 full cycle polarization 거동을 보인 것으로서 steady state open circuit potential은 $-1.07V$ 이었고 E_p 는 $-0.80V$ 이었다. 전위를 $-1.5V$ 에서 시작하여 $10mV/sec$ 비율로 $-0.3V$ 까지 증가시키면서 얻은 제 1차 반색이론



(a)

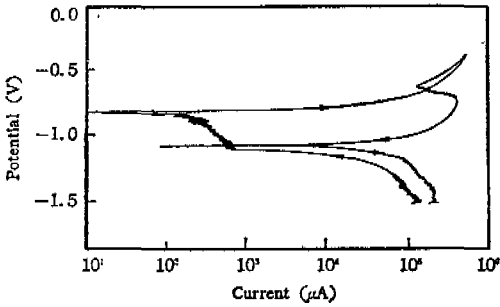


Fig. 8. Potentiodynamic polarization curve of pure aluminium with a scan rate of 10 mV/sec in 30g/l NaCl+0.05M ZnCl₂ aqueous solution at 20°C.

(first half cycle) 전위/전류 곡선은 전위 범위 -0.8V-1.10V 에서 부동태 현상을 보이고 -0.8V 에서 pitting current 가 빠른 속도로 증가하였음을 보인다. 전위를 -0.3V 에서 -1.5V 까지 서서히 감소시키면 시 얼은 제 2 차 반사이클(second half cycle)전위/전류 곡선은 제 1 차 반사이클의 전위/전류 곡선과 상당히 큰 차이를 나타내 이리질상이 대단히 컸고 부동태 영역도 관찰되지 않았다.

제 2 차 반사이클에서 전위를 -0.3V 에서 서서히 감소시키면 제 1 차 반사이클 전위/전류 곡선과 비슷하게 전류가 감소하나가 약 -0.6V 에서 다시 양극전류(anodic current)가 급히 증가하여 제 1 차 반사이클에서 관찰된 부동태 영역이 거의 모두 지닐 때까지 전류의 감소가 서서히 일어났다. 전위가 -1.0V 에 이르면 양극전류가 빠른 속도로 감소하여 -1.07V 이하에서 음극전류로 바뀌면서 음극 전류의 증가가 빠르게 일어났다.

-0.6V 에서 양극전류가 다시 증가한 이유는 pit 하나가 부동태됨에 따라 제 1 차 반사이클에서 pit 주위에 deposit 한 아연이 용해되기 때문이고 전위가 아연의 NaCl 수용액중 부식전위(-1.2V)에 가까워짐에 따라 양극전류가 감소하여 -1.07V 에서 양극 전류가 없어지고 음극전류로 바뀌었다. 이때 -1.07V 는 pit protection potential(E_{pp})이 아니고 알루미늄 표면에서 아연의 석출과 용해가 일어나는 전위이다. 이 전위는 open circuit potential(-1.07V) 과 일치하고 아연의 석출과 용해는 알루미늄 표면의 부동태 막막형성을 방해 하므로써 해수중 알루미늄의 부식속도를 증가시킬 것으로 사료된다. 따라서

희생 양극재료로서 알루미늄/아연 합금은 유익할 것이다. Reading⁽¹⁾, Reboul⁽²⁾ 등에 의하면 아연을 함유한 알루미늄 합금의 해수중 부식전위는 -0.95V 보저 순수 알루미늄의 부식전위 -0.74V 보다 부식 전위가 낮다.

(2) 0.01M Sn^{II} 이온 첨가효과

30g/l NaCl 수용액에 0.01M Sn^{II} 이온을 첨가 하였을 때 알루미늄의 open circuit potential(-0.74 V)은 변화하지 않았고 전위 증가율은 10mV/sec 로 하여 polarization 시간 경과 전위/전류 곡선은 이력 현상을 거의 보이지 않아 E_p , E_{pp} 및 OCP 가 일치 하였으며 부동태 전위 범위도 관찰되지 않았다(그림 9). Sn^{II} 이온을 첨가 하여도 OCP 가 변하지 않은 이유는 Sn 의 30g/l NaCl 수용액중 부식전위가 -0.84V⁽²⁾로써 알루미늄의 OCP 와 크게 나르지 않고 NaCl 수용액중 Sn^{II} 의 농도가 낮기 때문이다.

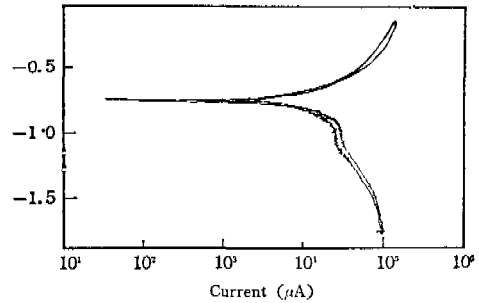


Fig. 9. Potentiodynamic polarization curve of pure aluminium with a scan rate of 10 mV/sec in 30g/l NaCl+0.01M SnCl₂ aqueous solution.

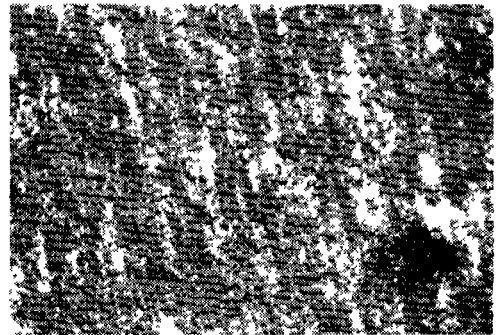


Fig. 10. Optical micrograph of the uniformly distributed pits developed on the surface of pure aluminium during 3-cycle potentiodynamic polarization in 30g/l NaCl aqueous solution with the introduction of 0.01M Sn^{II} ions; 40X.

full cycle polarization 시킨 알루미늄 표면(그림 10)은 전형적인 pit를 보이지 않고 시편 전면적이 불균일하게 용해되어 평활하지 못한 면이 되었다. 전형적인 pit가 보이지 않는다는 사실과 그림 9에서 보인 전위/전류 이력현상이 없다는 사실은 Hastelloy C 또는 B-bright가 수용액에서 전위/전류 이력현상이 없으며 pitting corrosion이 잘 일어나지 않는다는 사실과 잘 일치한다^(7,8). 따라서 전위/전류 곡선이 이력현상을 보이는 재료는 pitting과 같은 국부부식이 쉽게 일어나는 재료이다.

(3) 0.01M Hg²⁺ 이온 첨가효과

30g/l NaCl 수용액에 0.01M Hg²⁺ 이온을 투입하였을 때 알루미늄의 open circuit potential은 -1.4V로 강하하였고 전위 증가율 10mV/sec로 polarization 시킨 결과 전위/전류 곡선은 전혀 이력현상을 보이지 않았고 부동태 현상도 없었으며 E_p, E_{pp} 및 OCP는 강하하게 -1.4V로 일치한 값을 보였다(그림 11). 이력현상이 없다는 것은 부식이 pitting과 같이 국부적으로 진행하지 않고 시편 전면적에 걸쳐 비교적 균일하게 진행한다는 것을 의미한다. 실제로 Hg²⁺ 이온은 알루미늄 표면에 deposit하여 알루미늄의 부동태 막을 제거하는 역할을 한다⁽²⁰⁾. 따라서 Al-Hg 합금이 최성 양극재료로서 그 성능이 가장 우수할 것을 명백한 사실이다.

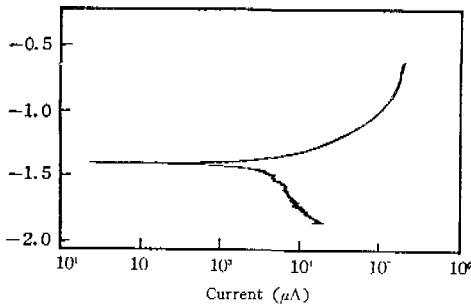


Fig. 11. Potentiodynamic polarization curve of pure aluminium with a scan rate of 10mV/sec in 30g/l NaCl+0.01M HgCl₂ aqueous solution at 20°C.

IV. 결 론

perchloric acid에 의한 전해연마는 산화막의 생성과 용해가 동시에 일어나는 transpassive diss-

olution에 의하여 진행되었다. 전해연마중 금속과 산화막 계면에서 산화물이 계속 생성되고 산화막과 전해액 계면에서 평활치 못한 산화막에 전류가 집중되어 산화막을 용해하므로서 전반적으로 평활한 면이 되도록 산화막이 용해되었다. 이와같이 전해연마가 transpassive dissolution에 의하여 진행된다는 견해는 전해연마면에서 산화막을 채취함으로써 증명되었다. 이와같은 transpassive dissolution은, NaCl 수용액중에서 알루미늄 산화막의 결함부에 Cl⁻이온이 흡착하여 산화막이 국부적으로 용해하므로서 pit를 형성하는 경우에도 같은 원리가 적용되는 것이다. 즉 산화막의 결함부에 Cl⁻이온이 선택적으로 흡착하여 결함부의 산화물이 국부적으로 용해하면 알루미늄과 전해액 사이의 평형 전위를 유지하기 위해 결함부 산화막 용해와 동시에 결함부 밑에 있는 알루미늄이 즉시 산화하여 film을 생성하고 일단 용해가 시작된 결함부에는 전류밀도가 크고 pH가 낮기 때문에 산화막의 생성과 용해가 선택적으로 계속되어 알루미늄 표면에 pit를 형성하는 것이다. 이상과 같은 결과와 NaCl 수용액중에서 알루미늄의 거동에 관한 실험결과를 종합하면 아래와 같다.

(1) 전해연마된 알루미늄 표면에 남아있는 산화물은 cell 조직을 하고 평균직경이 450Å으로서 population density는 5×10¹⁰cm⁻²이었다. 산화막의 결함 밀도는 10⁶cm⁻²이었고 결함부에 anion이 선택적으로 흡착하였고 이들중 일부는 pit가 되었다.

(2) 30g/l NaCl 수용액중에서 알루미늄을 potentiodynamic polarization 시키면 pitting dissolution이 일어났고 pitting potential은 -0.74V이었으며 심한 hysteresis 현상을 보였다. pit propagation potential(E_p)과 pit protection potential(E_{pp})은 전위증가율(scan rate)에 따라 변하였고 E_p는 pitting potential보다 언제나 높았고 E_{pp}는 pitting potential보다 낮았다. 또한 전위 -1.3V로부터 -0.74V 범위에서 부동태 현상이 관찰되었다.

(3) 30g/l NaCl 수용액에 Sn²⁺ 이온을 0.01M 첨가하였을 때 부식전위는 변화가 없었고 Cu²⁺ 이온을 0.05M 첨가한 경우 부식전위가 -0.44V로 증가하였으며 Zn²⁺ 이온과 Hg²⁺ 이온을 첨가 하였을 때 부식전위는 각각 -1.07V(0.05M Zn²⁺) 및 -1.4V

(0.01M Hg²⁺)로 강하하였다.

(4) 30g/l NaCl 수용액에 금속이온을 첨가하고 전위증가를 10mV/sec로 알루미늄을 potentiodynamic polarization시켰을 때 Cu²⁺이온과 Zn²⁺이온이 첨가된 용액에서는 Hysteresis 현상을 보였고 알루미늄 표면은 pit에 의하여 손상되었으나 Sn²⁺이온과 Hg²⁺이온이 첨가된 용액에서는 Hysteresis 현상이 없었고 알루미늄 표면에는 pit의 발생이 없이 시편의 전면적이 불균일한 용해에 의하여 손상을 받았다.

후 기

본 연구는 문교부 지원연구비에 의하여 수행되었습니다.

Reference

1. J. T. Redding et al; *Materials Protection*, **5**(12), 15(1966).
2. M. C. Reboul et al; *Mat. Perf.*, **19**(5), 35 (1980)
Corrosion, **37**(12), 673 (1981)
Corrosion, **40**(7), 366 (1984).
3. M. C. Roche et al; *Mat. Perf.*, **23**(10), 17 (1984).
4. H. P. Leckie; *J. Electrochem. Soc.*, **117** 1152 (1970).
5. A. Broli and H. Holtan; *Corr. Sci.*, **13**, 237 (1973). *Corr. Sci.*, **17**, 59(1977).
6. V. Hospadaruk et al; *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 878(1966).
7. B. E. Wilde et al; *Electrochim. Acta*, **16**, 1971(1971).
8. R. F. Heheman; *Met. Trs.*, **16**(A), 1909 (1985).
9. Ph. Gimenez et al; *Corrosion*, **37**(12), 673 (1981).
10. G. C. Wood and G. E. Thompson; *Nature*, **286**, 471(1980).
11. K. Shimizu and G. C. Wood; *Electrochim. Acta*, **27**(2), 245(1982).
12. K. Shimizu and S. Tajima; *Electrochim. Acta*, **25**, 259(1980).
13. T. H. Nguen and R. T. Foley; *J. Electrochim. Soc.*, **127**(12), 2563(1980).
14. J. Augustynski et al; *J. Electrochem. Soc.*, **123**(6), 841(1976). *J. Electrochem. Soc.*, **124** (8), 1165(1977).
15. G. E. Thompson et al; *Electrochim. Acta*, **26**(7), 951(1981).
16. R. C. Furneaux et al; *Corr. Sci.*, **19**, 63 (1979).
17. T. P. Hoar; *Nature*, **165**, 64(1950). *Nature*, **169**, 364(1952).
18. I. A. Menzies et al; *TIMF*, **45**, 122(1967).
19. A. K. Vijh; *Electrochim Acta*, **16**, 1427 (1971).
20. H. S. Kim; *Msc Thesis*(1980).
21. D. A. Vermilnea; *J. Electrochem. Soc.*, **118**(4), 529(1971).
22. N. Sato; *Electrochim. Acta*, **16**, 1683 (1971).