

工學博士 學位 論文

熱處理에 의한 알루미늄합금의 耐蝕性 改善

**Improvement of Corrosion Resistance of Aluminium Alloy
by Heat Treatment**

指導教授：文 慶 萬

2007年 2月

韓國海洋大學校 大學院

材 料 工 學 科

尹 大 鉉

< 목 차 >

목 차	i
List of Figures	iii
List of Tables	vii
List of Photograph	viii
Abstract	ix
1. 서 론	1
2. 이론적 배경	4
2.1. 부식의 이론	4
2.2. 부식의 전기화학적 원리	7
2.3. 양극과 음극의 정의	10
2.4. 부식의 발생	11
2.5. 기전력 계열과 갈바닉 계열	13
2.6. 부식전지의 종류	15
2.7. 부식의 종류	19
2.8. 전위 (potential)	24
2.9. 전위-pH도	28
2.10. 분극 (polarization)	30
2.11. 임피던스 (impedance)	35
2.12. 알루미늄과 그 합금의 특성	41
2.13. 주조용 Al 합금	48
2.14. 알루미늄의 부식특성	50
2.15. 담수 또는 해수에서의 부식	51

2.16.	알루미늄의 부식에 영향을 미치는 인자	52
2.17.	알루미늄의 응력부식균열	57
3.	연구결과 및 고찰	58
3.1.	주조용Al 합금의 내식성에 관한 전기화학적 고찰	58
3.1.1.	연구목적 및 배경	58
3.1.2.	실험방법	59
3.1.3.	실험결과 및 고찰	61
3.1.4.	결론	78
3.2.	ALDC 12종의 내식성에 미치는 어닐링 열처리의 영향	80
3.2.1.	연구목적 및 배경	80
3.2.2.	실험 방법	81
3.2.3.	실험 결과 및 고찰	82
3.2.4.	결론	106
3.3.	ALDC 12종의 내식성에 미치는 용체화처리 및 시효의 영향	107
3.3.1.	연구목적 및 배경	107
3.3.2.	실험방법	107
3.3.3.	실험결과 및 고찰	110
3.3.4.	결론	145
4.	총 관	146
	참고문헌	148

< List of Figures >

Fig. 2.1	Schematic diagram for corrosion reactions of metal in electrolyte.	5
Fig. 2.2	Anodic and cathodic reactions by potential difference of two metals in seawater.	7
Fig. 2.3	Schematic diagram of electrochemical corrosion on metal in electrolyte. (HCl solution).....	9
Fig. 2.4	Schematic diagram of five elements for corrosion occurrence.	12
Fig. 2.5	Schematic diagram of salt concentration cell.	16
Fig. 2.6	Schematic diagram of oxygen concentration cell.	17
Fig. 2.7	Schematic diagram of oxygen concentration cell performed by rust.	18
Fig. 2.8	Schematic diagram of oxygen concentration cell performed by water surface.	18
Fig. 2.9	Schematic diagram for corrosion occurrence in bottom place of rust.	22
Fig. 2.10	Schematic diagram of pitting corrosion occurrence.	23
Fig. 2.11	Schematic diagram of crevice corrosion.	24
Fig. 2.12	E-pH diagram of Fe-H ₂ O (298°K, ion activity: 10 ⁻⁶ (mol/l)). ..	29
Fig. 2.13	Polarization curve for Stern Geary's equation.	33
Fig. 2.14	Polarization curve for Tafel's extrapolation method.	34
Fig. 2.15	Vector sum of resistance and capacitor.	37
Fig. 2.16	Representation of the impedance, Z, of a cell on a vector. Z' and Z'' are respectively the real and imaginary components of the complex impedance.	39
Fig. 2.17	Representation of the sinusoidal voltage and current, at a given frequency, associated with a cell.	40

Fig. 2.18	Complex impedance plots for a combination of a resistor, R (a), and capacitor, C (b), (c) in series and (d) in parallel.	41
Fig. 2.19	Phase diagram of Al-Cu.	44
Fig. 2.20	Phase diagram of Al-Mg.	47
Fig. 2.21	Phase diagram of Al-Mn.	48
Fig. 2.22	Phase diagram of Al-Si.	49
Fig. 3.1	Variation of corrosion potential with immersion day.	62
Fig. 3.2	Anodic polarization curves of Al alloys in natural sea water solution.	63
Fig. 3.3	Cathodic polarization curves of Al alloys in non-flow condition.	64
Fig. 3.4	Cathodic polarization curves of Al alloys in Flow condition.	66
Fig. 3.5	Variation of cyclic voltammogram of ALDC 12 Al alloy with increasing of cyclic numbers in non-flow condition.	67
Fig. 3.6	Variation of cyclic voltammogram of ALDC 5 Al alloy with increasing of cyclic numbers in non-flow condition.	68
Fig. 3.7	Variation of cyclic voltammogram of ALDC 5 Al alloy with increasing of cyclic numbers in flow condition.	69
Fig. 3.8	Variation of cyclic voltammogram of ALDC 3 Al alloy with increasing of cyclic numbers in non-flow condition.	70
Fig. 3.9	Variation of bode plots for Al alloys in natural sea water solution.	72
Fig. 3.10	Variation of currents obtained from various methods for corrosion resistance evaluation Al alloys.	74
Fig. 3.11	Variation of polarization resistance by DC method with immersion day.	75
Fig. 3.12	Variation of polarization resistance by AC method with immersion day.	76

Fig. 3.13	Variation of corrosion potential with immersed time in sea water solution.	87
Fig. 3.14	Variation of anodic polarization curves with annealing heat treatment in sea water solution.	89
Fig. 3.15	Variation of cathodic polarization curves with annealing heat treatment in sea water solution.	91
Fig. 3.16	Variation of cyclic voltammogram of Al alloy (ALDC 12) at room temperature in sea water solution.	93
Fig. 3.17	Variation of cyclic voltammogram of ALDC 12 with annealing at 100 °C for 1h.	94
Fig. 3.18	Variation of cyclic voltammogram of ALDC 12 with annealing at 200 °C for 1h.	95
Fig. 3.19	Variation of cyclic voltammogram of ALDC 12 with annealing temperature at 300 °C for 1h.	96
Fig. 3.20	Variation of cyclic voltammogram of ALDC 12 with annealing temperature at 400 °C for 1h.	97
Fig. 3.21	Variation of cyclic voltammogram of ALDC 12 with annealing temperature at 500 °C for 1h.	98
Fig. 3.22	Variation of cyclic voltammogram of 1st cycle with various annealing heat treatments.	100
Fig. 3.23	Variation of cyclic voltammogram of 15th cycle with various annealing heat treatments.	102
Fig. 3.24	Variation of bode plots for Al alloy (ALDC 12) with various annealing heat treatments.	103
Fig. 3.25	Variation of corrosion potential with immersion time by various heat treatments.	115
Fig. 3.26	Variation of anodic polarization curves with various heat treatments.	117

Fig. 3.27	Variation of cathodic polarization curves with various heat treatment.	118
Fig. 3.28	Variation of cyclic voltammogram of SQN specimen by increasing of cyclic numbers.	119
Fig. 3.29	Variation of cyclic voltammogram of SQA specimen by increasing of cyclic numbers.	120
Fig. 3.30	Variation of cyclic voltammogram of SNN specimen by increasing of cyclic numbers.	121
Fig. 3.31	Variation of cyclic voltammogram of SNA specimen by increasing of cyclic numbers.	122
Fig. 3.32	Variation of cyclic voltammogram of 1st cycle with various heat treatments.	124
Fig. 3.33	Variation of cyclic voltammogram of 15th cycle with various heat treatments.	125
Fig. 3.34	Variation of bode plots for ALDC 12 with various heat treatments.	126
Fig. 3.35	Variation of cyclic voltammogram between room temp. annealing at 500°C for 1h and SQN heat treatment.	130
Fig. 3.36	Variation of cyclic voltammogram between room temp. annealing at 200°C for 1h and SNA heat treatment.	132
Fig. 3.37	Variation of cyclic voltammogram for Al alloys and ALDC 12 treated by SQN and annealing at 500°C.	134
Fig. 3.38	Variation of bode plots for Al alloys and ALDC 12 treated by SQN and annealing at 500°C.	136

< List of Table >

Table 2.1	The series of electro motive force for various metals.	14
Table 2.2	The galvanic series of various metals in sea water.	15
Table 2.3	Corrosion potentials of metals in seawater.	21
Table 2.4	Standard potentials for various metal-ion, gas or redox electrodes vs SHE at 25°C ²².	27
Table 3.1	The data of chemical composition (wt%) for three kinds of Al alloy.	60
Table 3.2	The data of corrosion resistance evaluation obtained from various method.	73
Table 3.3	The values of Vickers hardness (HV) with various annealing heat treatment	85
Table 3.4	The method of heat treatments with solution heat treatment and aging.	109
Table 3.5	The values of Vickers hardness (HV) with various heat treatments.	111
Table 3.6	The data of Vickers hardness (HV) with various heat treatments.	138
Table 3.7	The data of corrosion property obtained by electrochemical measurement with various heat treatment of ALDC 12.	144

< List of Photograph >

Photo. 3.1	SEM photographs for corroded surface of Al alloy.	77
Photo. 3.2	Optical micro structure of specimen with various heat treatments.	83
Photo. 3.3	SEM photographs of corroded surface by anodic polarization curves of Al alloy (ALDC 12) with various annealing heat treatment.	105
Photo. 3.4	Optical micro structure of specimen with various heat treatment.	113
Photo. 3.5	SEM photographs of corroded surface of ALDC 12 with various heat treatments.	128
Photo. 3.6	Optical micro structure of specimen with various heat treatment.	140
Photo. 3.7	SEM photographs of corroded surface of ALDC 12 with various heat treatments.	142

Improvement of Corrosion Resistance of Aluminum Alloy by Heat Treatment

Dae-Hyun Youn

**Dept. of Material Engineering Graduate School,
Korea Maritime University**

Abstract

Aluminum is a active metal that owes its resistance to a thin, protective barrier on the oxide surface layer, which is stable in the air and neutral aqueous solution. Thus Al alloys are widely used in architectural trim, cold & hot-water storage vessels and piping. However Al and most of its alloys may be corroded with some forms such as pitting corrosion, intergranular corrosion and galvanic corrosion in case of exposure to various industrial and marine atmosphere. Therefore, some kinds of metal such as Mn, Mg, Si or Cu are added to pure Aluminium and were carried out heat treatments for improving mechanical property and corrosion resistance.

In this study, relative evaluations of corrosion resistance for three types of Al alloy (ALDC 3, ALDC 5 and ALDC 12) were carried out with electrochemical methods such as variation of corrosion potential, anodic/cathodic polarization curves, cyclic voltammogram, AC impedance, SEM photograph and Vickers hardness measurement etc. And the effect of corrosion resistance improvement by heat treatments for ALDC 12 was investigated by the electrochemical methods.

Chapter 3.1 shows the difference of electrochemical property between

these three kinds of Al alloy mentioned above. It was known that corrosion potential is shifted to positive or negative direction only by alloying components regardless of corrosion resistance. Moreover the data of electrochemical properties for the corrosion resistance evaluation obtained from cathodic polarization curve, cyclic voltammogram and AC, DC impedance showed a good correspondence each other. However variation of corrosion potential, passivity current density of anodic polarization curve and corrosion current density by Tafel extrapolation and Stern-Geary method did not correspond with considerably not only each other but also the data of electrochemical properties discussed above. Therefore, it is suggested that an optimum electrochemical evaluation for corrosion resistance of Al alloys should be calculated by the diffusion limiting current density of cathodic polarization curve, impedance of AC or DC and polarization resistance of cyclic voltammogram. And from those results, ALDC 5 showed the best corrosion resistance than other Al alloys. On the contrary, its resistance of ALDC 12 was comparatively lower than those, indicating intergranular corrosion.

Chapter 3.2 shows the effect of annealing heat treatments (annealing temperature at 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500 for 1h respectively) to corrosion resistance of ALDC 12. The value of Vickers hardness was decreased through all range of annealed temperatures compared to non heat treatment. However corrosion resistance was relatively improved with annealing heat treatment. Especially, annealed at 500°C, the improving effect of corrosion resistance was the highest than other annealing temperatures without indicating intergranular corrosion. Therefore, it is suggested that optimum annealing temperature for corrosion resistance should be at 500°C. But recommendable temperature for increasing mechanical properties and corrosion resistance should be at 200°C.

Chapter 3.3 shows the effect of solution heat treatment (for 1hr at

500°C) and aging treatment (artificial aging: for 5hrs at 160°C , and natural aging: for 36hrs at room temperature) regarding corrosion resistance of ALDC 12. In case of water quenching after solution heat treatment, their Vickers hardness is relatively decreased compared to normalizing after solution heat treatment. Especially the value of Vickers hardness by natural aging after water quenching shows the lowest value. However, artificial aging after normalizing increased considerably the Vickers hardness than other heat treatments. The best optimum heat treatment for improving corrosion resistance is a natural aging after water quenching, but intergranular corrosion was observed. Intergranular corrosion could be restrained slightly by normalizing than water quenching after solution heat treatment.

Eventually it is known that ALDC 12 can be improved the corrosion resistance and the mechanical properties by heat treatments such as annealing, solution heat treatment and aging at the economical points of view.

1. 서 론

산업사회의 급격한 발전과 여기에 따른 환경오염의 증대에 따라 육상과 해상의 각종 금속 구조물들은 가혹한 부식 환경에 노출되어 있는 실정이다. 최근에는 이들 금속 구조물들의 부식문제는 심각한 사회 문제로 대두되어 이미 미국, 일본 등의 선진국의 경우에는 부식으로 인한 안전문제는 물론 GNP의 2~4%의 경제적 손실을 가져오고 있는 것으로 보고되고 있다^{1),2)}. 또한, 우리나라의 경우에 있어서도 산업 사회의 양적인 팽창 결과의 부산물이라고 할 수 있는 일련의 안전사고 즉 성수대교 붕괴(1994년), 당산철교 철거(1997년), 대구의 가스누출 및 폭발사고 등을 들 수 있을 것이다. 뿐만 아니라 노후 수도관의 누수 현상, 노후 저유 탱크의 누유 등으로 인한 심각한 환경오염, 노후 빌딩의 부식으로 인한 붕괴 위험 등 일련의 안전사고도 모두 부식에 의한 국내 피해 사례로 커다란 경제적 손실이 아닐 수 없다.

이러한 부식문제의 해결 방법으로는 그 환경조건이나 대상 용도에 따라 기본적으로 내식성재료를 사용하거나 도장 피복 등을 통한 환경조건 제어 또는 구성 재료의 적정 방식 설계구축 그리고 음극방식 등의 전기화학적 방식 적용 등으로 크게 구분할 수 있다. 즉 대기환경 중에서는 주로 도장(painting), 도금(plating), 테이핑(taping), 등의 피복방식방법에 의존하고 있으며, 해수 중에는 그 환경조건에 따라 피복 방식법과 함께 음극방식(cathodic protection) 방법을 병용하는 것이 일반적이다. 여기서 음극방식법은 피방식체를 음극으로 해서 그 전위를 낮추어 방식하는 원리의 방법으로 그 방식법의 종류에는 외부전원법과 희생양극법이 있다. 이들 방법은 각각의 장단점이 있으므로 방식 대상물의 환경여건에 따라서 적절한 방식법을 선택하고 있다^{3)~13)}.

그리고 상기한 부식문제의 해결 방법으로 제시한 내식재료의 선택은 중요한 부식억제방법 중의 하나이다. 예를 들면 해수용액에서 주로 사용하는 열교환기 등은 구리 또는 구리합금의 내식 재료를 사용하고 있으나 가혹한 부식 환경하에서는 음극방식 혹은 방오 대책을 강구하기도 한다^{14)~18)}. 그러나 상기한 구리합금 등의 값비싼 내식재료의 사용은 경제적인

측면에서 문제점을 안고 있다. 따라서 비싸지 않은 재료를 활용하여 적절한 열처리를 거쳐 내식성을 개선하는 것은 경제적인 측면에서 그 의미가 크다고 하겠다.

최근에 구리합금 뿐 만 아니라 알루미늄 및 알루미늄 합금도 산업분야에서 다양한 용도로 광범위하게 사용되고 있다. 특히 알루미늄은 지구상에서 Si 다음으로 많이 존재하며 Cu와 더불어 산업용 재료의 활용도 측면에서 비철금속재료의 으뜸을 이루고 있다. Al은 비중이 2.7정도의 경금속이며 Mg 다음으로 가벼운 금속으로 구조가 용이하고 다른 금속과의 합금이 잘 된다. 또한 상온 및 고온에서의 가공이 용이하고, 대기는 물론 중성 및 산성용액에서 산화 피막을 형성하기 때문에 내식성이 우수하다. 더욱이 열 및 전기의 전도도가 Ag, Cu 다음으로 우수하며 색감이 아름답기 때문에 자동차, 선박, 항공기, 가정용품, 화학공업 분야에 널리 사용되고 있으며 그 수요도 날로 증가하고 있는 추세에 있다. 그러나 Al은 결정구조가 면심입방격자이기 때문에 고순도의 Al은 기계적 성질의 저하로 인해 실용적인 측면에서 문제점이 많다. 따라서 기계적 성질의 개선 즉 경도와 강도 및 내식성을 향상시키기 위하여 소량의 Mn, Mg, Si 등을 첨가하여 합금으로 만들기도 하며 적절한 열처리를 하기도 한다. 더욱이 상기한 Al 합금은 다양한 산업현장에서 폭 넓게 이용되고 있으며 또한 가혹한 부식 환경 하에서 때로는 응력부식, 갈바닉부식, 공식, 입계부식 등을 유발시키기도 하며 이를 억제하기 위해 첨가성분의 종류와 첨가량의 조절 및 다양한 열처리 등의 방법을 이용하기도 한다. 따라서 가혹한 부식 환경에서 사용되고 있는 알루미늄 및 그 합금에 대한 내식성 개선의 중요성이 대두되고 있으며, Al 합금에 대한 신속 정확한 내식성 평가 방법도 더 없이 중요하리라 사료된다. 또한 비철금속인 Al 합금은 일반 철금속과는 부식성이 다르므로 내식성에 관한 전기화학적 평가 방법도 상이할 것으로 사료된다.

본 연구에서는 1차적으로 3종류의 구조용 Al 합금 (ALDC 3종, ALDC 5종, ALDC 12종)을 선택하여 해수용액에서 내식성의 상대적 평가와 함께, 신뢰할 수 있는 내식성 평가 기준에 대해서 전기화학적인 측면에서 비교 검토하여 보았다. 즉, 해수 중에서의 부식전위, 분극곡선 등의 측정에 의한 직류분극저항법 (D.C polarization method), 사이클릭 볼타모그램법 (cyclic voltammogram method) 및 교류 임피던스법 (A.C impedance

method)과 표면관찰 등을 함께 병용하여 전기화학적 내식성 평가를 시도하였다.

또한, 제 2단계에서는 내식성의 상대적 평가에서 가장 내식성이 좋지 않은 12종에 대해서 어닐링열처리 (1시간가열 후 노냉)를 하여 내식성 개선에 대한 열처리 효과를 전술한 방법과 같이 전기화학적인 방법으로 비교 고찰 하였다. 어닐링 온도는 100℃, 200℃, 300℃, 400℃ 및 500℃로 하였다.

제 3단계에서는 12종에 대해서 500℃의 온도에서 용체화처리 (수냉과 공냉)를 한 후 자연시효와 인공시효를 실시하여 내식성의 개선효과를 전술한 방법과 같이 전기화학적인 방법으로 비교 고찰 하였다. 그리고 2단계에서 실시한 전기화학적 평가 결과와 비교 고찰하였다.

이상의 연구 결과, 본 논문은 직류 분극저항법 및 사이클릭 볼타모그램, 임피던스 등의 전기화학적 방법을 통하여 알루미늄 합금의 종류에 따른 내식성의 상대적 평가를 할 수 있었다. 또한 어닐링 열처리 온도에 따른 내식성의 개선효과와 용체화처리 및 인공시효와 자연시효에 의한 내식성 개선효과를 분석평가 할 수 있게 되었다. 그리고 기계적 성질과 내식성에 미치는 최적의 열처리 종류와 온도 등에 대해서도 그 결과를 얻을 수 있었다. 따라서 본 실험의 결과는 알루미늄 합금의 사용조건과 환경에 따라 적절한 열처리를 통하여 재료의 기계적 성질과 내식성을 개선할 수 있는 사용지침을 제공하는데 중요한 참고자료가 되리라 기대된다.

2. 이론적 배경

2.1. 부식의 이론

금속재료는 인위적으로 가공 에너지를 공급하여 만든 재료이기 때문에 금속 구조물의 형태를 유지하고 있으나 열역학적으로 에너지가 원래의 안정한 상태 즉, 금속산화물로 되돌아가려는 성질을 가지고 있다.

그러나 금속이 주위 환경과 반응하여 원래의 안정한 산화물 상태로 회귀하기 위해서는 외부 환경과 반응하여야만 하는데 이때 환경과 금속 간에 다음과 같은 조건이 충족될 때 산화물 즉 부식이 발생한다^{19),20)}.

첫째, 양극과 음극이 존재하여 전지 (corrosion cell)를 형성해야 한다.

둘째, 양극과 음극이 전기적으로 접촉하여 전자의 이동이 있어야 한다.

셋째, 전해질이 존재하여 양극과 음극 사이에서 이온의 이동에 의한 전하의 운송이 있어야 한다.

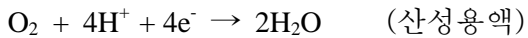
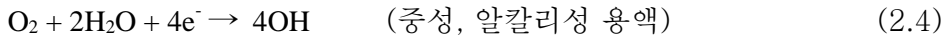
위 조건들을 그림으로 나타내면 Fig. 2.1과 같다. Fig. 2.1에서 알 수 있듯이 부식이 일어나기 위해서는 상기의 모든 조건이 모두 충족되어야만 한다.

여기서 양극 (anode)은 이온화 경향이 커서 전류를 금속에서 용액으로 유출하는 전극을 말하고, 음극 (cathode)은 상대적으로 이온화 경향이 작고 안정하여 용액으로부터 금속 표면으로 전류가 유입되는 전극을 말한다.

즉, 양극은 식 (2.1)과 같이 어떤 금속 (M)이 용해되는 반응에 의해 그 금속 (M)이 이온화되는 전극 (산화하는 전극)을 말하며, 음극은 식 (2.2)와 같이 양극으로부터 용해된 이온이나 전해질 내에 있던 양이온이 전자와 반응하여 환원 석출하는 전극을 말한다.



음극에서는 식 (2.4)에서와 같이 중성 및 알칼리성 용액에서는 용존산소의 환원반응이 발생하며 산성용액의 경우에는 수소가 발생되면서 양극부위에서는 계속적으로 부식이 진행되어 진다.



이와 같이 해수에 침지된 철강이 부식되는 현상은 양극과 음극의 에너지 차 (전위차)가 그 원인이 되며 에너지 차가 줄어드는 안정한 상태로 회귀하기 위하여 위의 두 반응이 계속하여 진행됨으로써 부식이 연속적으로 일어나게 된다. 여기에서 중요한 사실은 산화와 환원반응이 두 극에서 안정한 상태로 진행해 갈 동안 양극반응과 음극반응이 평형에 도달하면 부식이 발생되지 않을 듯이 보이나 양극과 음극의 전위차는 항상 존재하게 되므로 부식은 끊임없이 일어나게 된다.

또한, 종류가 서로 다른 두 종류의 금속, 즉 이종금속간의 접촉이 있을 때는 전위의 차이가 발생하게 되는데 Fig. 2.2와 같이 높은 이온화 에너지 상태 (이온화 경향이 작음)의 금속인 구리 (Cu)가 음극이 되고, 상대적으로 낮은 에너지 상태 (이온화 경향이 큼)의 금속인 철 (Fe)이 양극이 되며 전위차로 부식전지가 형성 되어 양극에서 부식이 발생하게 된다.

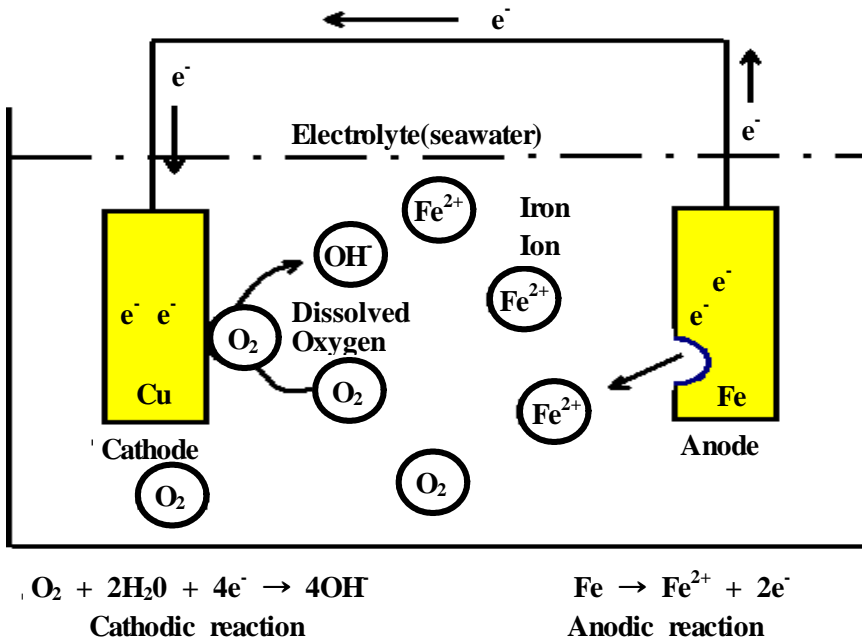


Fig. 2.2 Anodic and cathodic reactions by potential difference of two metals in sea water.

2.2. 부식의 전기화학적 원리

부식을 환경과의 상호작용에 의한 금속의 “열화현상”이라고 정의할 수 있으며, 이러한 상호작용은 전기적 전하 (charge)의 이동이 수반되는 전기화학적 (electro chemical) 관점에서 이해할 수 있다. 부식을 이와 같이 전기화학적 과정으로 이해하기 시작한 것은 1815년 Wollaston이 제안한 이후부터인데, 부식의 발생 원인뿐만 아니라 부식방지 방법들을 이해하는데 필수적인 것이다.

부식의 전기화학적 과정을 이해하기 위해 염산용액에서 아연이 부식되는 과정을 예로써 설명하면, 염산용액 속에서 아연은 기포를 발생하면서 녹는 것을 볼 수 있는데, 이때 아연 (Zn)은 가용성인 염화아연 (ZnCl₂)으로 되고 표면에서는 수소기체가 발생하는 현상이 일어난다.

이것을 화학식으로 표기하면 식 (2.5)와 같다.



그런데 이 반응에서 전하의 전달이 수반되는 전기화학적 과정으로 설명하기 위해서는 두 개의 반응으로 나누어진다. 다시 말해서 식 (2.5)와 같이 전체적인 화학반응은 식 (2.6), (2.7)과 같이 양극부위에서 발생하는 양극반응 (anodic reaction)과 음극부위에서 발생하는 음극반응 (cathodic reaction)으로 나누어 생각해 볼 수 있다.

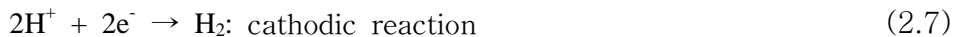


Fig. 2.3에서 보는 바와 같이 양극반응은 금속이 산화 (oxidation)되는 반응으로서 전자를 생성시키는 반응이고, 음극반응은 환원 (reduction)반응으로써 양극 반응에서 생성된 전자를 소모하는 반응이다. 이 두 개의 반응은 아연금속 표면에서 동시에 그리고 반드시 같은 속도로 발생하게 된다.

그리고 금속 표면에서 이처럼 양극과 음극이 존재하는 이유는

- ① 조직의 불균일
- ② 성분의 불균일
- ③ 응력의 불균일
- ④ 표면상태의 불균일
- ⑤ 환경의 불균일

등의 원인에 의해서 양극과 음극이 존재하게 된다.

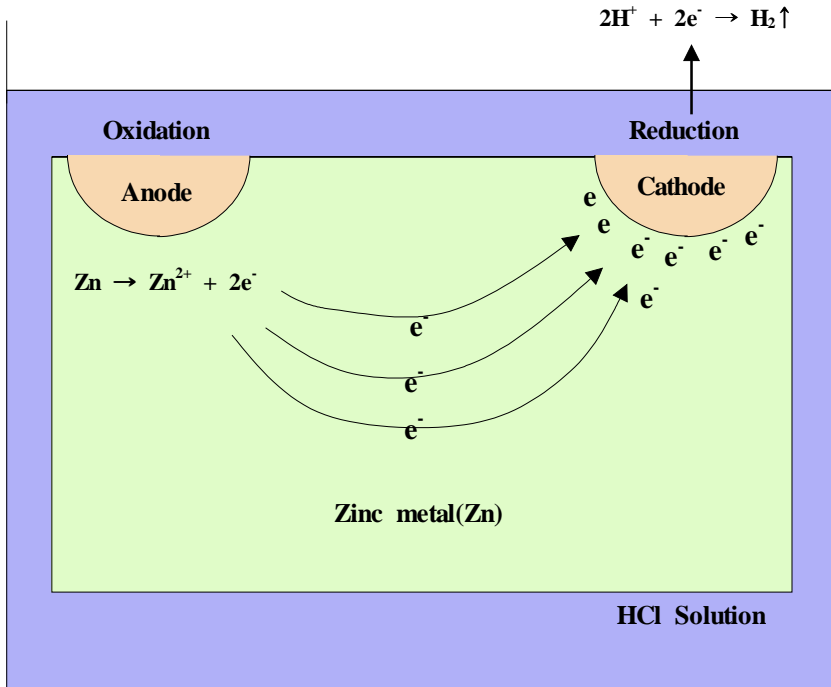
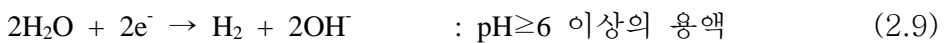
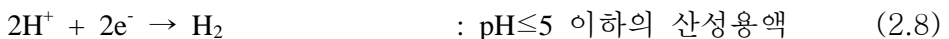


Fig. 2.3 Schematic diagram of electrochemical corrosion on metal in electrolyte (HCl solution).

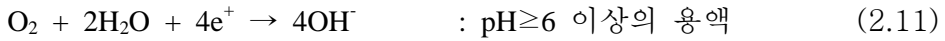
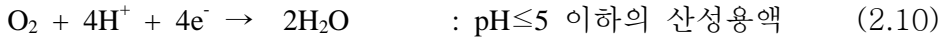
부식이란 위에서 말한 양극반응의 결과라고 할 수 있다. 부식이 진행되기 위해서는 양극반응에서 생성된 전자가 소모될 수 있는 음극반응이 있어야 한다. 양극반응이 모두 금속의 산화반응인 것과는 달리, 음극반응은 부식 환경에 따라 다양한 반응이 가능하다.

대표적인 음극반응에는 수소발생 및 산소 환원반응이 있으며, 이 외에도 금속이온의 환원반응도 가능하다. 이러한 반응들을 식으로 표현해 보면 식 (2.8), (2.9), (2.10), (2.11) 및 (2.12)와 같다.

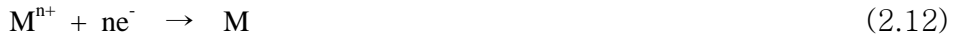
수소발생 반응 :



산소환원 반응 :



금속이온의 환원반응 :



실제의 부식 환경에서는 한 가지 이상의 음극반응이 발생할 수도 있는데, 이때는 부식속도도 증가하게 된다.

2.3. 양극과 음극의 정의

전해액 속에 담겨 있는 두 전기 전도체 (전극)의 화합을 갈바닉 전지 (galvanic cell)라 하는데 이는 1791년 전기화학적 작용에 관한 연구를 발표한 이탈리아의 Luigi Galvani의 이름을 딴 것이다. 갈바닉 전지는 화학적 에너지를 전기적 에너지로 바꾸는 것이다. 이와 같은 전지를 단락시키면, 즉 두 전극을 저항이 적은 금속으로 연결하면 (+)전극에서 (-)전극으로 정전류가 흐른다. 전해액 내에서 전류는 이온이라고 하는 (+)운반체, 또는 (-)운반체에 의해서 운반된다. 각 이온에 의해서 운반된 전류는 그 이온의 기동성과 전기적 전하에 따라 변화된다. 전해액에서의 (+)전류와 (-)전류의 합은 금속을 통해 전자에 의해서 운반된 전류의 합과 같다. (+)전류가 전해액으로부터 전극으로 들어가는, 즉 화학적 환원이 발생하는 전극을 음극이라 한다. 즉 전자의 소비 반응이다. 이러한 음극 반응의 예는 앞의 식 (2.7), (2.8), (2.9) 및 (2.10), (2.11), (2.12) 등이다. 반면 (+)전류가 전극을 떠나 전해액 속으로 들어가는, 즉 화학적 산화가 발생하는 전극을 양극이라 한다. 그 보기로는 앞의 식 (2.6)이 있다. 이처럼 금속의 산화는 항상 양극에서 발생한다.

양극과 음극의 정의에 의하면, 전해 전지 (electrolytic cell)나 충전 중의 축전지 등에서는 (+)전극이 양극이 되고 (-)전극이 음극이 된다. 그러나 갈바닉 전지 및 방전 중의 축전지 등에서는 (+)전극이 음극이 되고 (-)전극이 양극이 된다.

일반적으로 다음의 법칙이 성립한다.

법칙 1 : 양극에서의 반응은 산화반응이고 음극에서의 반응은 환원 반응이다.

법칙 2 : 음이온 (anion)은 양극으로 이동하고, 양이온 (cation)은 음극으로 향해 이동한다.

2.4. 부식의 발생

부식이 발생되기 위해서는 앞에서 설명한 두 가지 반응 이외에도 몇 가지의 조건이 만족하여야만 된다. 즉 양극반응과 음극반응이 일어나기 위해서는 다음과 같은 조건들이 필요하다.

첫째로, 금속이라는 전자전도체 (electronic conductor)가 존재하여야 한다. 이것은 전자가 생성되고 소모되는 반응부위들 사이에 전자의 흐름이 가능한 전도체가 있어야 한다는 것이다.

둘째로, 금속 주변에 이온전도체 (ionic conductor)가 존재하여야 한다. 앞에서 살펴본 바와 같이 두 가지 반응에는 모두 이온들이 참여하고 있는데, 이러한 이온의 전달이 가능한 매체가 있어야 한다는 것이다.

마지막으로, 전류의 흐름이 가능한 폐쇄 회로 (closed circuit)가 구성되어야 한다는 것이다. 이것은 전자전도체와 이온전도체 사이에서 전류 흐름의 양상의 변환이 있어야 함을 의미하는 것으로서, 계면반응에 의한 전하 전달 과정을 의미한다.

이상에서 열거한 요소들로 부식과정을 설명하면 다음과 같다.

부식 환경에 놓인 금속은 특정한 부위에서 양극반응에 의해 금속이 용출 된다. 금속의 용출은 금속의 이온화 ($M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$)를 의미하며 이때 발생한 전자는 전자전도체인 금속을 통하여 음극부위로 이동한다. 한편 용출된 금속 이온은 이온전도체인 용액을 통하여 확산된다. 음극부위로 이동한 전자는 용액 내에 존재하는 수소이온 또는 산소 등과 결합하는 음극반응을 일으킨다. 음극반응의 반응생성물에는 반드시 이온이 포함되어 있으며, 이러한 이온들은 이온전도체를 통하여 공급 (또는 제거)되어야 한다.

한편 금속과 용액의 계면에서는 전자가 이온으로 전환되는 전하 전달 작용에 의하여 전기적인 폐쇄 회로의 형성이 가능하게 된다.

이상에서 설명한 다섯 가지 요소들을 종합해 보면 Fig. 2.4에서 보는 바와 같이 1) 양극, 2) 음극, 3) 전자전도체 (금속), 4) 이온전도체 (부식매체), 5) 폐쇄 회로로 이러한 다섯 가지 요소들은 부식의 필요 충분한 인자들로서 이 요소들이 갖추어지면 반드시 부식이 진행되며, 반대로 다섯 가지 요소 중 어느 하나만 결핍되어도 부식은 진행되지 않는다. 부식을 방지하기 위한 방식방법을 생각할 때 부식반응인 양극반응을 억제할 수 있는 방안에만 집착하는 경향이 있으나, 이상에서 언급한 다섯 가지의 요소 중에서 어느 하나를 억제함으로써도 충분한 방식효과를 얻을 수 있다.

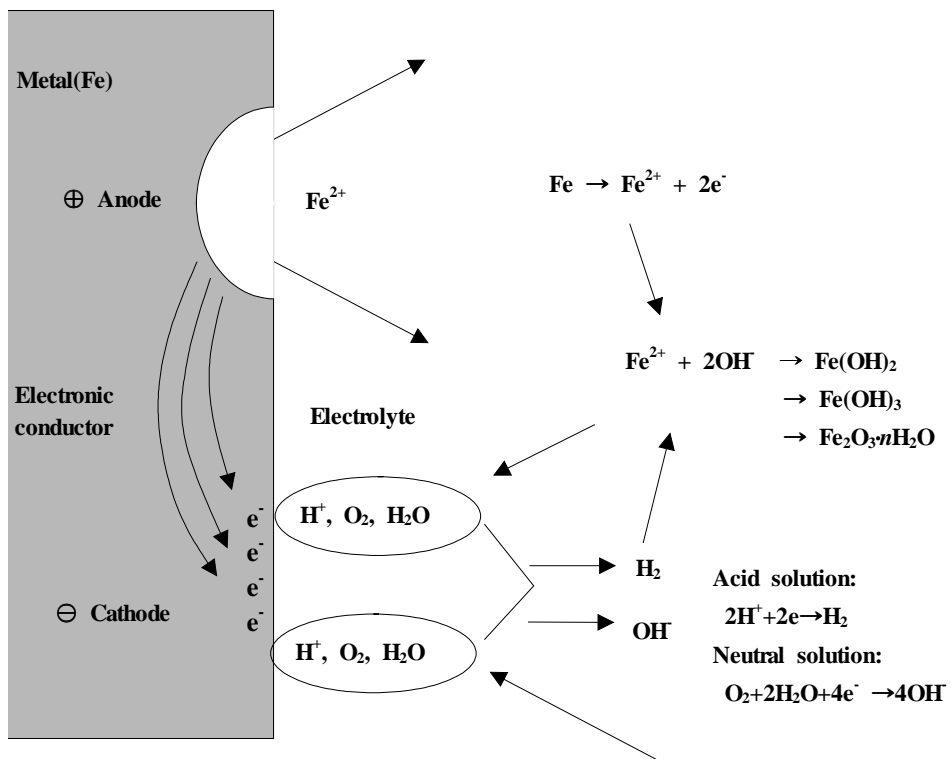


Fig. 2.4 Schematic diagram of five elements for corrosion occurrence.

2.5. 기전력 계열과 갈바닉 계열

전해질 용액 속에 침지된 금속은 그 이온과 평형 상태를 이루게 되고 그 금속 특유의 전위값을 갖게 된다. 이 전위를 기전력 (Electro motive force) 이라고 한다. 기전력은 반전지 전위 (half cell potential) 혹은 산화/환원 전위 (redox potential)라고도 하는데 부식은 물론 전지 (battery) 작용을 이해하는데 매우 중요한 것이다.

이상에서 설명한 기전력을 표준 상태에서 그 크기 순서로 나열한 것을 기전력 계열 (EMF series)이라고 한다. 이 계열에서 하단에 위치하는 것은 상단에 위치하는 금속 보다 이산화 경향 즉 부식 경향이 크다는 것을 의미한다.

Table 2.1에 중요한 금속들의 기전력을 예시하였다. 그리고 기전력 계열보다 부식관련 문헌에서 자주 사용되는 것으로써 갈바닉 계열 (galvanic series)이 있다. 기전력 계열은 순수한 금속의 경우에만 적용 가능한 반면에 실용 재료는 여러 가지의 금속이 적절하게 섞인 합금 형태로 사용되는 것이 보통이므로 이러한 합금까지도 포함된 갈바닉 계열이 자주 이용된다. 이 갈바닉 계열은 주어진 환경에서 실제 측정된 전위에 따라 금속과 합금을 차례대로 배열한 것이다.

Table 2.1 The series of electro motive force for various metals.

metal/metal ion librium	electrode potential (V) vs normal hydrogen electrode	metal/metal ion librium	electrode potential (V) vs normal hydrogen electrode
Pd/Pd ²	+0.987	Fe/Fe ²⁺	-0.440
Ag/Ag ⁺	+0.799	Fe/Fe ³⁺	-0.036
Hg/Hg ²⁺	+0.788	Cr/Cr ³⁺	-0.744
Cu/Cu ²⁺	+0.337	Zn/Zn ²⁺	-0.763
Cu/Cu ⁺	+0.522	Mn/Mn ²⁺	-1.029
H ₂ /H ²⁺	0.000	Ti/Ti ²⁺	-1.630
Pb/Pb ²⁺	-0.126	Al/Al ³⁺	-1.662
Sn/Sn ²⁺	-0.136	Mg/Mg ²⁺	-2.363
Ni/Ni ²⁺	-0.250	Na/Na ⁺	-2.714
Co/Co ²⁺	-0.277	K/K ⁺	-2.925
Cd/Cd ²⁺	-0.403	Li/Li ⁺	-3.045

갈바닉 계열에는 부동태 상태의 전위도 포함하고 있으므로 사용이 편리하다. 그리고 Table 2.2에 해수에서의 갈바닉 계열을 나타내었다.

Table 2.2에서 상단에 위치한 금속은 아래쪽의 금속에 비해 귀한 전위를 가지며 두 종류의 금속이 접촉하게 되면 하단의 금속은 부식이 촉진되는 반면, 상단의 금속은 보호된다. 이 갈바닉 계열이 널리 이용되고 있으나 사용상에 주의하여야 할 점은 주어진 환경에서의 전위 계열이므로 부식 환경이 달라지면 전위 계열도 크게 달라질 수 있다는 점이다. 다시 말해서 Table 2.2와 같은 내용은 해수에서의 갈바닉 계열로써 담수나 토양 등 다른 분위기에서는 사용할 수 없다.

Table 2.2 The galvanic series of various metals in sea water.

Noble or cathodic	Platinum Gold Graphite Titanium Silver Hastelloy(62Ni,18Cr,18No) 18-8 stainless steel (passive) Inconel (passive) (80Ni,13Cr,7Fe) Nickel (passive) Monel (70Ni, 30Cu) Cupronickels (60-90Cu, 40-10Ni) Bronze (Cu-Zn) Copper Brass (Cu-Zn) Hastelloy b(62Ni, 18Cr, 18No) Inconel (passive) (80Ni, 13Cr, 7Fe) Nickel (passive) Tin Lead 18-8 stainless steel (active) Cast iron
Active or anodic	Steel or iron 2024 aluminum (4.5Cu,1.5Mg, 0.6Mn) Cadmium Zinc Magnesium and Magnesium alloy

2.6. 부식전지의 종류

1) 이종 금속 전극 전지 (dissimilar metal electrode cell)

이종의 2가지 금속 즉 기전력 계열이 서로 다른 금속이 접촉하였을 때 전위가 낮은 금속이 양극이 되고 전위가 높은 금속은 음극이 되어 전위가 낮은 금속은 산화하여 부식하게 된다. 예를 들면 철관에 연결된 동관, 강선체에 접촉하고 있는 청동 프로펠러 등은 Fig. 2.2 와 같은 전지형성이 그 좋은 예이다.

또한 같은 금속이라 하더라도 냉간 가공한 금속과 어닐링 (annealing)

한 금속의 접촉이나, 결정립과 결정 입계, 방위 (orientation)가 서로 다른 결정면 사이의 접촉 등에서도 이 전지는 형성된다.

2) 농담전지 (concentration cell)

동일한 금속으로 만들어진 똑같은 두 전극이 서로 다른 조성을 가진 용액 속에 있으면서 전기적 접촉을 가지는 경우 농담전지가 형성되며 두 가지 종류가 있다.

첫 번째는 Fig. 2.5에서처럼 염 농담전지 (salt concentration cell)로서 묽은 용액 속의 구리전극에서 구리가 분해 되면서 양극이 되고 진한 용액 속의 구리 전극은 음극이 된다.

그러므로 두 용액의 농도는 평형 상태로 도달한다. 농담전지의 두 번째 경우는 산소 농담전지 (oxygen concentration cell or differential aeration cell)로서 실제의 부식 환경에서는 이 전지가 많이 형성된다.

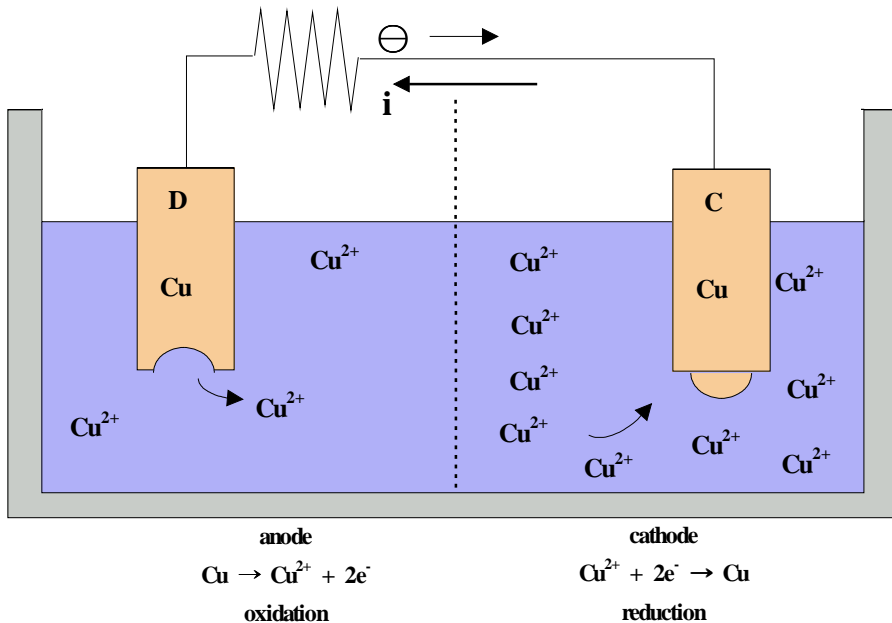


Fig. 2.5 Schematic diagram of salt concentration cell.

예를 들어, Fig. 2.6에서 나타내는 바와 같이 철이 묶은 염화나트륨 용액 속에 노출되어 있다고 하면 다음과 같다.

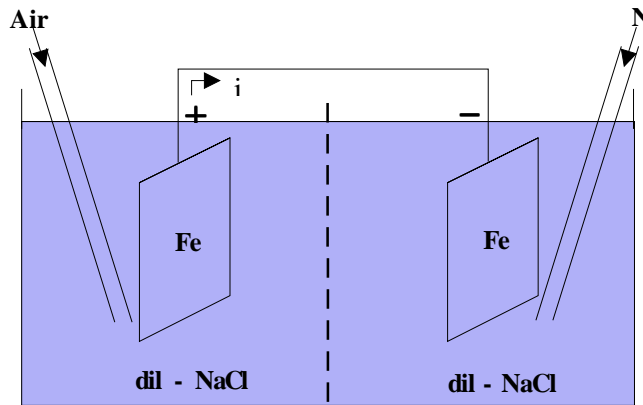


Fig 2.6 Schematic diagram of oxygen concentration cell.

즉, 한쪽 용액에는 산소를 계속 공급하고 다른 쪽 용액에는 질소를 공급함으로써 산소의 농도 차이가 생길 경우 산소농도가 높은 쪽의 철 전극은 음극이 되어 부식속도가 느리고, 산소농도가 낮은 쪽의 철 전극은 양극이 되어 부식속도가 훨씬 빠르다. 이러한 형태의 전지는 두개의 관 사이에서 생기는 틈새부식 (crevice corrosion)을 설명하여 준다. 즉 틈새에서는 다른 부분에 비해서 산소 농도가 낮기 때문에 양극이 되어 부식이 촉진된다.

또 다른 예로서 Fig. 2.7 및 Fig. 2.8에서 보이는 바와 같이 녹 (rust) 및 수면 부근에서의 부식을 생각할 수 있다.

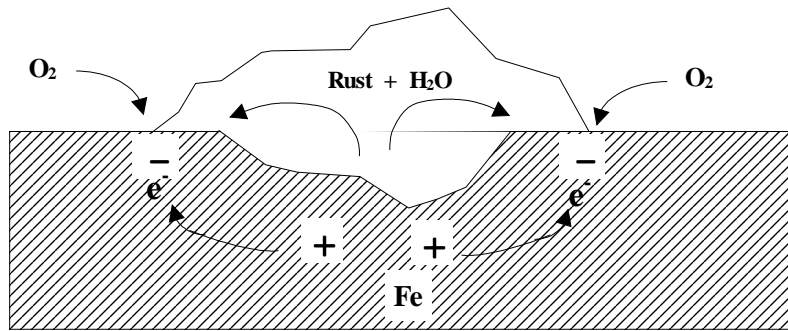


Fig. 2.7 Schematic diagram of oxygen concentration cell performed by rust.

Fig. 2.7 및 2.8에서와 같이 녹이나 기타 다른 부식 생성물로서 덮인 부분은 다른 부분에 비해 산소농도가 적어서 양극이 되어 부식이 촉진된다. 수면에 가까운 부분은 수면에서 먼 부분보다 산소 농도가 많아서 음극이 되며 따라서 수면에서 먼 부분의 부식이 촉진되는 것을 알 수 있다.

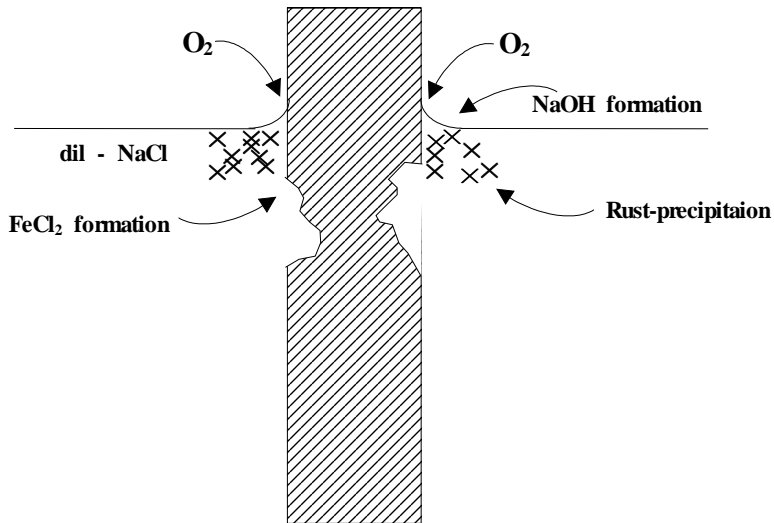


Fig. 2.8 Schematic diagram of oxygen concentration cell performed by water surface.

3) 온도차 전지 (differential temperature cell)

동일한 금속으로 만들어진 똑같은 두 전극이 같은 조성의 전해액 중에 있을 때 온도 차이에 의해서 생성되는 전지이며, 열교환기, 보일러 등의 부식원인이 된다. 이 전지의 기본 원리 및 그 실제 중요성에 대해서는 다른 전지만큼 잘 알려져 있지 못하다.

예로서, 구리전극이 황산구리 용액에 담겨 있을 경우 고온 측의 구리 전극은 음극이 되고 저온 측의 구리전극은 양극이 된다. 따라서 전지를 단락 (short circuit) 시키면 고온 측의 구리전극에서는 환원반응이 발생하고 저온 측의 구리전극에서는 산화반응이 일어난다.

또 다른 예로서, 공기로 포화된 묽은 염화나트륨 용액 속에 있는 철을 생각해 보면 고온 측 전극이 음극이 된다. 그러나 통기 (aeration), 교반 (stirring) 등의 조건에 따라 극성이 바뀌는 경우도 있다.

2.7. 부식의 종류

1) 균일 부식

금속 표면이 균일하게 부식하여 감소되는 것을 균일 부식이라 하며 탄소강을 대기, 담수, 해수 등의 자연 환경에서 사용할 때에 볼 수 있으며 속도는 대부분 1년에 0.1mm 정도이나 실제로는 녹이 불균일하게 부착하거나 부착물이 축적하는 것으로 부식 환경이 불균일하므로 부식속도가 커지게 되어 국부 부식이 발생되므로 실용상 국부부식이 더 중요하다.

2) 국부 부식

금속면이 불균일한 것의 대표적인 예는 용접부위이며 용접한 강이 부식 환경에 있을 때 집중적으로 부식이 발생하는데 이것은 모재와 용접부위가 화학적 성분 및 금속조직이 다르게 되어 일종의 이종금속 접합시의 부식 형태로서, 환경의 불균일로 생기는 대표적인 부식이다.

예를 들면 조개껍질 등의 부착에 의해 금속 표면에 산소 공급량이 서로 다른 경우에 발생하는 것을 통기차 부식이라 하는데 발전소의 급수기 냉각관이나 해수 펌프 등에 패류들이 부착하여 부착물 밀면의 냉각관 표면에는 산소가 공급되기 어려운 경우도 있다. 이 경우에 부착물의 밀면에

산소가 들어가기 어려운 부분에 국부 부식이 생기게 된다. 국부 부식에는 개구가 열려진 형태의 것이 많다. 이때 발생하는 전형적인 공식은 스테인레스강과 같이 내식성이 있고 부동태화하고 있는 금속에 생긴다.

부동태화하고 있는 금속은 표면에 부동태 피막이라고 말하는 수십 Å의 얇은 피막이 생성되고 이 피막의 방식 능력이 크므로 물과 대기 중에 부식 하지 않는 것이 보통이다. 그러나 염소 이온이 환경 중에 존재한다면 일부 부동태 피막이 파괴되어 이 부분에서 급속히 부식이 진행하여 공식이 된다.

3) 이종 금속 접촉 부식

금속은 부여된 환경에 따라 어떤 값의 전위를 갖는다. 이 전위는 같은 환경 중에서도 금속의 성분에 따라 다르고, 동일한 성분의 금속도 환경에 따라 다르다. 따라서 같은 환경 중에서도 이종금속을 연결 조합시킨 구조물에서는 이종 금속간의 전지작용 때문에 접촉부식이 일어난다.

예로, 해수용 스테인레스강 펌프류 등에 아연이나 주석 등을 희생양극으로 부착 시키는데, Table 2.3에서 알 수 있듯이 희생양극인 아연의 경우 전위가 낮아 양극으로 작용하고 스테인레스강은 전위가 높아 음극으로 작용하여 아연은 자기를 희생하면서 부식하게 된다. 해수 계통 설비는 아연이나 알루미늄을 희생양극으로 이용하고 배관, 펌프, 급수기 냉각관을 부식으로부터 보호하고 있다. 이종금속 부식은 용액을 전해질로 하여 전자를 구성하기 때문에 전류가 흐르기 쉬운 정도, 즉 용액의 전기 전도도의 영향을 강하게 받는다.

따라서 전기전도도가 아주 낮은 화력·원자력 발전소의 급수, 증기 환경 하에서는 이종금속 간의 접촉부식 문제는 거의 발생하지 않으나, 해수 사용 설비에서는 해수의 전기 전도도가 높아 이종 금속 문제가 발생하므로 절연, 라이닝 등의 대책이 불가피하다.

Table 2.3 Corrosion potential of metals in seawater.

Metal		Potential (mV/SCE)	Metal		Potential(mVSC E)
Active · ·	Mg	-1600	Active · ·	Ni	- 80
	Zn	-1070		Bronze(70-30)	-350
	Al(99.95%)	-780		Stainless steel	- 50
	Cd	-450~-650		Monel(70-30)	- 50
	Steel	-500		Ag	-120
	Pb	-460		Au	+90
Noble	Sn	-270	Noble	Pt	+160
	Bronze(60-70)	-240			

4) 통기차 부식

수용액 중에서 산소농도 차에 의해 통기차 전지 (산소농담 전지)를 형성 하여 발생하는 부식을 통기차 부식이라고 한다. 산소농도가 적은 곳과 큰 곳을 연결 시에 적은 곳이 양극, 큰 곳이 음극이 되어 양극 쪽이 부식되며 해수 설비에서 침식이 불균일하게 되는 많은 원인은 통기차 부식 때문이다.

예를 들면, Fig. 2.9에서 보는 바와 같이 녹 주변에는 산소의 공급이 많이 되고 녹 밑은 산소공급이 적게 됨으로써 양극이 되며, 산소공급이 잘 되는 주변에서는 음극이 형성되므로 녹 밑에서 국부 부식이 진행되어지기 때문에 녹이 녹을 만든다고 한다. 이 외에도 외부로부터 국부적인 스케일 부착이나 패류 껍질 등 이물질의 부착도 통기차 부식을 일으키는 원인이 되므로 점검 보수 시 완전히 제거해야 한다.

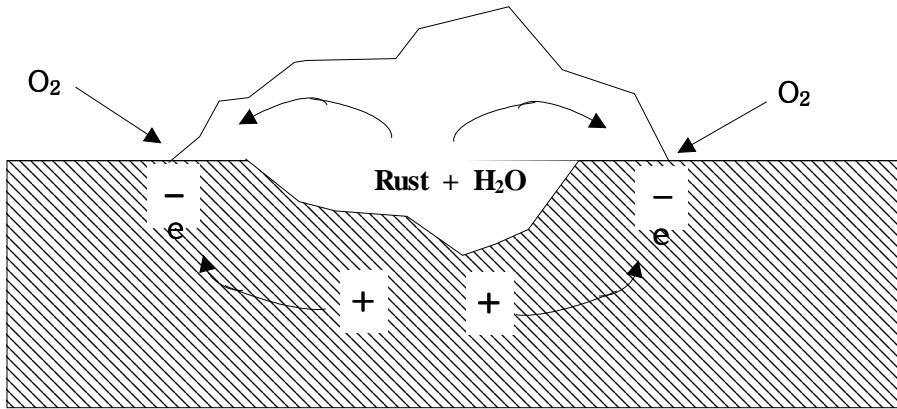


Fig. 2.9 Schematic diagram for corrosion occurrence in bottom place of rust.

5) 공식

깊은 구멍이 있는 국부 부식을 공식이라 말하며 탄소강에서는 부식성이 비교적 약한 환경, 그 예로는 미량의 염소 이온을 함유한 급수와 증기 환경 중에서 공식이 발생하나 전형적인 것은 스테인레스강과 같이 부동태로 되어 있는 금속에서 발생한다.

내식성을 부여하는 부동태 피막은 해수 등의 염소 이온이 있으면 구멍이 생겨 보호 기능을 상실한다.

이러한 공식도 전지 작용으로 진행된다. 스테인레스강은 많은 금속에 비해 귀한 전위를 가지며 그 이유는 부동태 피막이 있기 때문이다. 그러나 일부분에 부동태 피막이 파괴되면 그 부분은 비한 전위를 가지게 되므로 부동태 피막이 존재하는 부분이 음극, 파괴된 부분은 양극이 되는 전지를 형성 한다. 이때 양극의 면적은 음극보다 훨씬 작으므로 양극부위의 부식전류밀도가 높아져 부식속도가 빠르게 된다. 또 공식이 진행되는 과정에서 공식 내부에 염소 이온의 축적과 pH의 저하도 일어나 부식반응이 지속된다.

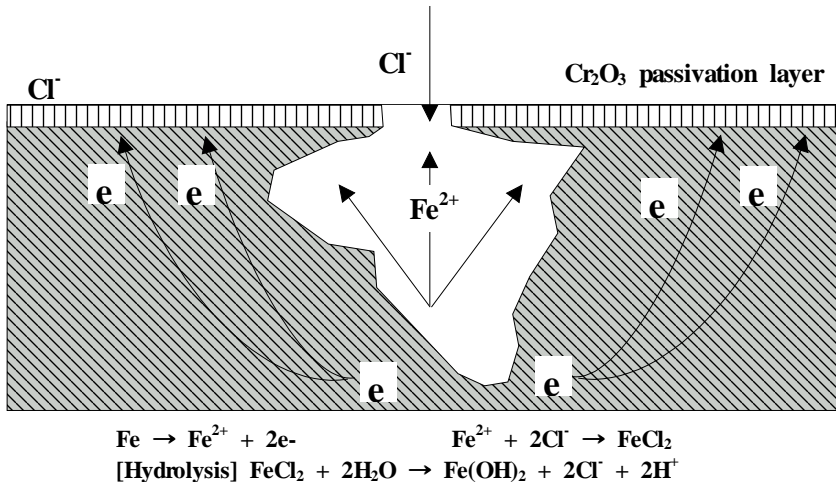


Fig. 2.10 Schematic diagram of pitting corrosion occurrence.

공식은 Fig. 2.10과 같은 모양을 나타내며 공식된 내부에 금속 이온 (양이온 Fe^{2+})이 용출하면 전기적 중성을 가지기 위해 염소 이온 (음이온 Cl^-)이 공식 내부에 모여 농축한다. 부식 생성물인 $FeCl_2$ 는 물과의 가수분해로 수소 이온 (H^+)을 만들어 pH를 저하시킨다.

6) 틈새 부식

틈새 부식은 가스켓, 볼트 너트 취부면, 금속들을 조합한 면 및 스케일과 패류 껍질 등의 각종 부착물의 하부에 틈새에 일어나는 부식을 말한다. 외부 용액과 비교하면 틈 사이에는 산소가 공급되기 어렵기 때문에 통기차 전지가 형성되어 통기차 부식이 발생하며 보일러의 내부 스케일 및 해수 사용 복수기, 해수 사용 펌프, 배관 등에 패류나 이물질 부착으로 부착물 직하부에서 통기차 부식이 발생한다. 특히 해수 사용 펌프나 배관 등 스테인레스강을 사용하는 재료에서는 Fig. 2.11에서와 같이 부동태 피막이 해수 중의 염소이온으로 인해 부식이 급속하게 진행된다.

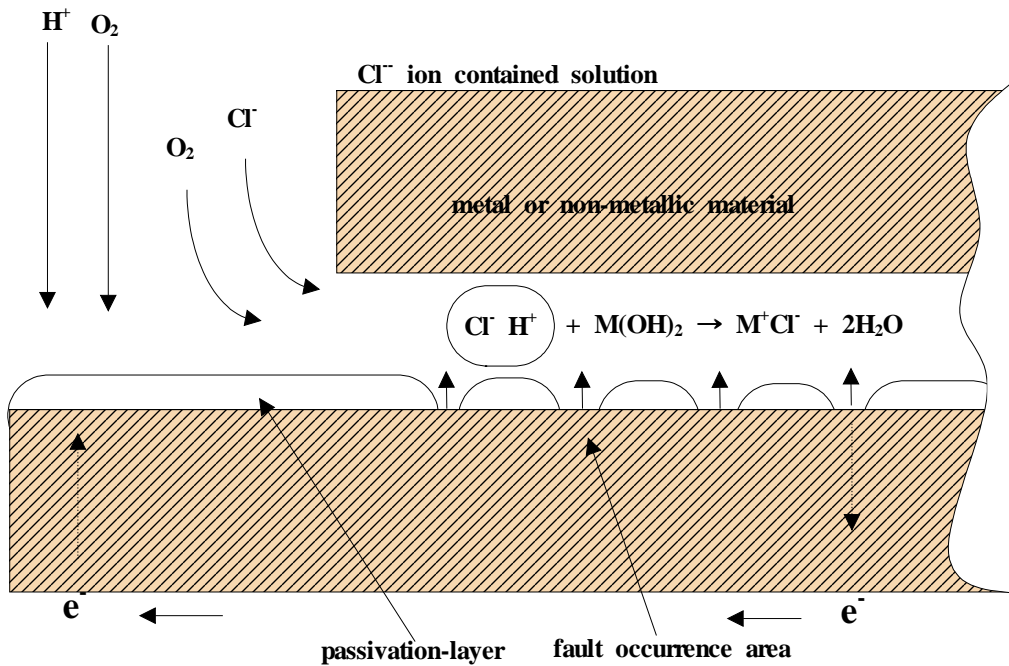


Fig. 2.11 Schematic diagram of crevice corrosion.

2.8. 전위 (potential)

물질을 이루는 원자들은 고유한 에너지를 갖고 서로 결합하고 있다. 금속이 물질로 존재하는 이유나 산화 또는 환원반응이 일어나는 이유도 이 에너지가 다른 형태로 변하는 에너지의 변동에 기인하는 것이다²¹⁾.

금속이 주위 환경과 반응하여 부식되는 현상은 이러한 에너지 개념을 전극 전위로 나타냄으로써 이해되고 있다.



$$\Delta G = -nF\Delta E \quad (2.14)$$

즉, 금속 (M)이 식 (2.13)에서 금속이온 (M^{n+})의 상태로 변할 때의 에너지

변화 ΔG 와 에너지 상태의 변화를 유발하는 구동력 ΔE (이 경우 통상 E 로 표기 한다.)와는 식 (2.14)와 같은 상관관계로 나타낸다. 식 (2.13)과 같이 금속이 수용액에서 반응하고 있을 때 전극반응의 전위를 Nernst식으로 표시하면 식 (2.18)과 같다. 금속이온이 포함된 수용액에서 금속이온의 농도가 변하면 농도가 변화된 만큼 그 금속의 전위 또한 달라지는데, 이온의 경우 화학 전위는

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \quad (2.15)$$

이다. 수용액 계면에서의 금속과 금속이온의 전체 에너지 변환을 고려해야 하기 때문에 위의 식 (2.13) 반응의 경우는

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[M^{n+}][e]^n}{[M]} \quad (2.16)$$

으로 나타낼 수 있으며, $[e]$ 와 $[M]$ 은 규약에 의해 unity로 간주하게 된다. 그러므로 상기 식 (2.16)은

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln [M^{n+}] \quad (2.17)$$

이 된다. 여기에 $E = -\frac{\Delta G}{nF}$ 를 대입하면

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left\{ \frac{\text{산화형의 활동도}}{\text{환원형의 활동도}} \right\}$$

위의 식에서 자연계수를 상용계수로 고치면

$$= E^0 + \frac{0.0591}{n} \log \left\{ \frac{\text{반응물의 활동도}}{\text{생성물의 활동도}} \right\}$$

$$= E^0 + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[M^{n+}]}{[M]} \quad (2.18)$$

n: 반응에 관여한 전자의 수 F: 패라데이상수 (96,487 C/mol)
R: 기체상수 (8.314 J/mol °K) T: 절대온도 (°K)

식 (2.18)과 같은 에너지 차를 전위 값으로 나타내는 Nernst 식을 얻을 수 있다. Nernst 식에서 구한 금속의 반응 구동력인 전위 (E)를 평형전위라고 하는데 식 (2.18) 에서 1atm, 25°C, 금속이온 1mol 상태에서 구한 전위를 표준전극 전위 (E°)로 나타내고 있다. 일례로 Fe의 표준전극전위를 구해보면 다음과 같다.

$$\mu_{Fe^{++}}^{\circ} (\text{Standard chemical potential}) = 20,300 \text{ cal} \quad (2.19)$$

$$E = -20,300 \text{ cal} / nF \quad (2.20)$$

$$E = \frac{-20300 \times 4.2 \text{ J}}{2 \times 96500 \text{ C}} = -0.44$$

이와 같이 구한 각종 전극의 표준전위를 Table 2.4에 나타내었다²²⁾.

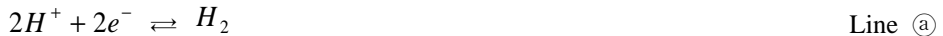
Table 2.4 Standard potentials for various metal-ion, gas or redox electrodes vs SHE at 25 °C ²²⁾.

Electrodes	Electrode reaction	E ⁰ /V
Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ +3e ⇌ Au	+ 1.50
Cl ⁻ /Cl ₂	Cl ₂ +2e ⇌ 2Cl ⁻	+ 1.3595
O ₂ /H ₂ O	O ₂ +4H ⁺ +4e ⇌ 2H ₂ O	+ 1.229
O ₂ /OH ⁻	O ₂ +2H ₂ O+4e ⇌ 4OH ⁻	+ 0.401
Pt ²⁺ /Pt	Pt ²⁺ +2e ⇌ Pt	+ 1.20
Pd ²⁺ /Pd	Pd ²⁺ +2e ⇌ Pd	+ 0.987
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ +e ⇌ Ag	+ 0.799
PbO ₂ /PbSO ₄	PbO ₂ +SO ₄ ⁻ +2H+2e ⇌ PbSO ₄ +2H ₂ O	+ 1.685
Hg ₂ ²⁺ /Hg	Hg ₂ ²⁺ +2e ⇌ 2Hg	+ 0.789
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	Fe ³⁺ +e ⇌ Fe ²⁺	+ 0.77
Cu ⁺ /Cu	Cu ⁺ +e ⇌ Cu	+ 0.521
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ +2e ⇌ Cu	+ 0.337
Sn ⁴⁺ /Sn ²⁺	Sn ⁴⁺ +2e ⇌ Sn ²⁺	+ 0.15
Pt/H ₂ /H ⁺	2H ⁺ +2e ⇌ H ₂	0.0
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ +2e ⇌ Pb	- 0.126
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ +2e ⇌ Sn	- 0.136
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ +2e ⇌ Ni	- 0.250
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ +2e ⇌ Co	- 0.277
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ +2e ⇌ Cd	- 0.403
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ +2e ⇌ Fe	- 0.44
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ +3e ⇌ Cr	- 0.74
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ +2e ⇌ Zn	- 0.76
Nb ³⁺ /Nb	Nb ³⁺ +3e ⇌ Nb	- 1.10
Ti ²⁺ /Ti	Ti ²⁺ +2e ⇌ Ti	- 1.63
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ +3e ⇌ Al	- 1.662
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ +2e ⇌ Mg	- 2.363
Na ⁺ /Na	Na ⁺ +e ⇌ Na	- 2.714
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ +2e ⇌ Ca	- 2.870
K ⁺ /K	K ⁺ +e ⇌ K	- 2.925
Li ⁺ /Li	Li ⁺ +e ⇌ Li	- 3.045

2.9. 전위-pH도

어떤 일정한 온도에서 금속, 금속이온 및 금속화합물이 안정하게 존재하는 전위와 pH영역을 나타낸 상태도를 전위-pH도라 한다²³⁾. 일반적인 철의 전위-pH도를 나타내면 Fig. 2.12와 같다.

실선 (이하 경계선)은 상하, 좌우로 표시되어 있는 화학중간의 평형 전위와 pH를 나타낸 선이다. 경계선으로 구별되는 각 영역은 대응하는 화학의 존재 상태에 따라 불활성역 (immunity), 부식역 (corrosion), 부동태역 (passivity)으로 분류 된다. Fig. 2.12의 Fe로 표시된 영역은 철이 금속 상태에서 안정하다는 뜻으로 부식이 일어나지 않는 불활성역이며, Fe^{2+} , Fe^{3+} , $HFeO_2^-$ 로 표시된 영역은 철이 가용성 이온상태로 불안정한 영역, 즉 부식이 일어나는 부식역을 뜻한다. 반면에 산화물이나 수산화물 등 난용성 금속 화합물이 되는 안정한 영역을 부동태 역이라고 하는데 그림의 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 로 표시한 부분에 해당된다. 점선 ㉠와 ㉡는 각각 수소 발생 반응의 평형전위와 산소 발생 반응의 평형 전위를 뜻한다.



임의의 pH에서 침지된 철의 전위가 점선 ㉠보다 낮으면 수소 가스가 발생하고, 점선 ㉡보다 높으면 산소 가스가 발생한다. 임계선 ㉠은 pH와는 관계없이 점선 ㉠보다 비한 전위 값을 나타낸다. 그것은 수소 발생 반응과 철의 용해 반응이 동일한 전위 (half cell)에서 일어나는 것을 의미하며 용존 산소 등의 산화제나 불안정한 착이온이 없는 경우 식 (2.21)과 같이 수소 가스가 발생되면서 용해하는 것을 의미하게 된다.

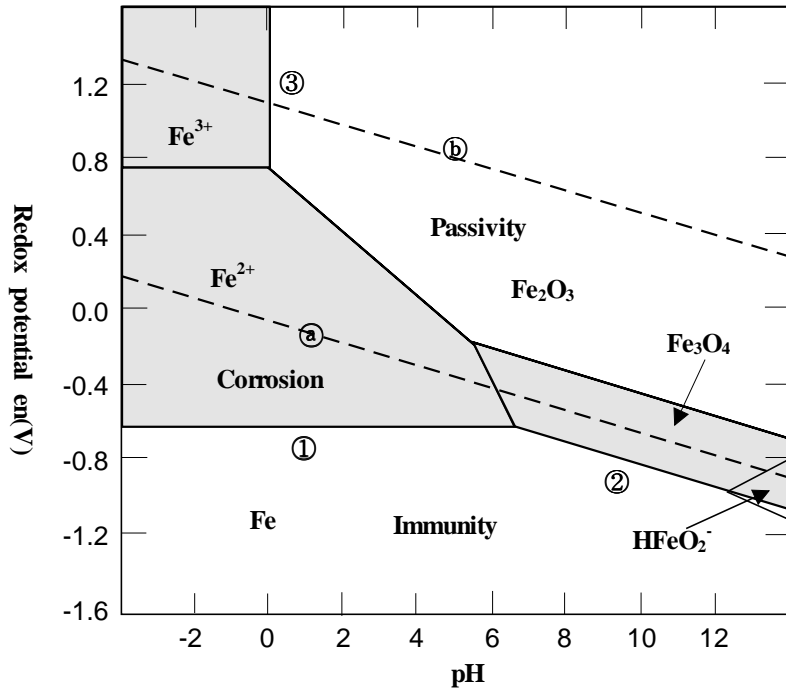
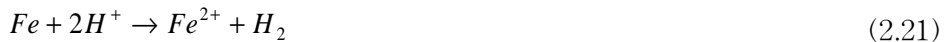
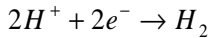
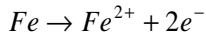
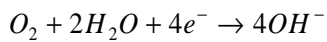
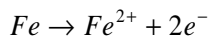


Fig. 2.12 E-pH diagram of Fe-H₂O (298°K, ion activity: 10⁻⁶ (mol/l))²²⁾.



그러나 산성 수용액 중에 어떤 일정한 농도 이상의 용존산소가 있다면 철의 전위는 점선 ㉠보다도 높게 되어 식 (2.21)과는 달리 식 (2.22)와 같은 철의 산화 반응과 용존산소의 환원반응으로 일어나게 된다.



이와는 비교되어 구리와 같이 어떤 pH에서의 부식전위가 수소발생 반응의 평형전위보다 높은 금속은 용액 중에 산화제나 착이온이 존재하지 않는 한 수소발생형 부식은 일어나지 않는다. 그러나 금속의 전기화학반응은 임계선 (Fig. 2.12의 line ①과 같은)을 중심으로 어떤 영역에서 일어나는 반응으로서 그 순간에 측정되는 전위는 전기화학반응의 상태인, 즉 부동태 영역반응, 활성태 영역반응, 그리고 불활성 영역의 반응인지를 확인할 수 있는 데이터가 된다.

그러므로 Fig. 2.12에서 철의 용해반응과 수소의 발생반응이 동일 전극에서 진행 한다면 반쪽 전극반응 (half cell reaction)들의 복합 전극반응인 혼성전위 (mixed potential)로서 나타나게 된다. 분극곡선도 상에서 말하는 분극전위도 동일한 개념의 전위이다.

2.10. 분극 (polarization)

평형상태에 있는 전극의 전위 (가역전위)에서나 혹은 비평형상태에 있는 전극의 전위인 부식전위 (비가역전위)에서 외부로부터 인위적으로 전류를 공급 받게 되면 전위는 귀 (noble)방향 (전극이 양극으로 작용할 때) 혹은 비 (ignoble)방향 (전극이 음극으로 작용할 때)으로 변하게 된다. 이렇게 인위적으로 전극의 에너지상태를 변화시킬 때 전위가 변하는 현상을 분극 (polarization)이라고 하고 변한 전위를 분극전위 (polarization potential), 변한 전위량 ($E-E_0$)을 과전압 (over potential, over voltage, η)이라 한다.

분극전위와 부식전위가 다른 점은 분극전위에서는 외부에서 인위적으로 전류를 공급 받았기 때문에 공급된 양만큼의 양극전류 (i_a)와 음극전류 (i_c)의 크기에서 차이가 발생하는데 비해, 부식전위에서는 양극전류와 음극전류의 크기가 서로 같은 값을 나타낸다.

즉 분극전위는 외부에서 전류를 공급하여 인위적으로 금속의 에너지를 변화시킨 상태이며 부식전류는 수용액상태에서 자연적으로 일어나는 전기화학반응에 의해 양극과 음극의 에너지 상태가 같은 것으로서 다시 말해서 반응속도가 동일한 상태이다.

따라서 인위적으로 부식 계에 에너지를 공급하여 일어나는 분극 (polarization) 현상은 부식 계에서 장시간에 걸쳐 발생할 수 있는 반응들에 대한 정보를 단시간에 얻게 하여 주는 일련의 과정으로서 현재로서는 대단히 유용한 분석방법이 되고 있다. 즉, 부식반응이 진행되고 있는 활성화 단계에서는 활성화분극 (activation polarization)을 측정하여 부식진행 속도를 알아낼 수 있고, 금속/전해질 계면에서의 농도차이로 인하여 발생하는 농도분극 (concentration polarization)을 고찰함으로써 물질의 이동과 저항성을 알 수가 있다. 또한 인위적으로 에너지를 가하여 금속 표면을 산화시킬 경우 (양극분극 시킬 경우)에는 산화피막이 부식에 대한 저항성을 어느 정도 가지게 되는지를 저항분극 (resistance polarization)으로 추정할 수가 있다.

분극현상을 통해 부식 계의 정보를 얻는 방법은 1905년에 들어 Tafel에 의해서 금속의 용해반응과 수소발생반응이 활성화분극에 의해 지배된다는 것이 확인되면서부터였다. 비록 당시에는 실험에 의해 고찰된 실험식이었을 뿐이었으나, 그 후 Butler와 Volmer에 의해 이론적으로 정립되어 현재에 이르고 있다. 위의 분극거동에 대한 대표적인 이론식을 아래에 나타내면 다음과 같다²³⁾.

1) Butler Volmer 식

$$i = i_{cor} \left(\exp \frac{-\alpha n F \eta_c}{RT} - \exp \frac{-(1-\alpha)n F \eta_c}{RT} \right) \quad (2.23)$$

$$(\eta_c = E - E_{cor})$$

만약 과전압이 10mV 이하일 경우에는 ($e^x = 1 + x$) 이므로

$$i = i_{cor} \left(\left(1 - \frac{\alpha n F \eta_c}{RT} \right) - \left(1 + \frac{(1-\alpha)n F \eta_c}{RT} \right) \right)$$

$$= i_{cor} \frac{-nF\eta_c}{RT}$$

$$\therefore i_{cor} = \frac{Rti}{nF\eta_c}, \left(R_p = \frac{\eta_c}{i} = \frac{RT}{nFi_{cor}} \right) \quad (2.24)$$

2) Stern Geary 식

① 과전압이 20mV ~ 50mV 일 경우

$$\begin{aligned} i &= i_{cor} \left(\exp \frac{-\alpha nF\eta_c}{RT} - \exp \frac{-(1-\alpha)nF\eta_c}{RT} \right) \\ &= i_{cor} \left(10^{\frac{-\alpha nF\eta_c}{2.3RT}} - 10^{\frac{(1-\alpha)nF\eta_c}{2.3RT}} \right) \\ &= i_{cor} \left(10^{\frac{-\eta_c}{\beta_c}} - 10^{\frac{-\eta_c}{\beta_a}} \right) \end{aligned}$$

$$\left(\beta_c = \frac{2.3RT}{\alpha nF}, \beta_a = \frac{2.3RT}{(1-\alpha)nF}, 10^x = 1 + 2.3x \right)$$

$$= i_{cor} \left(\left(1 - \frac{2.3\eta_c}{\beta_c} \right) - \left(1 + \frac{2.3\eta_c}{\beta_a} \right) \right)$$

$$= 2.3\eta_c \cdot i_{cor} \cdot \left(\frac{\beta_c \cdot \beta_a}{\beta_c \cdot \beta_a} \right) \quad (2.25)$$

$$\therefore i_{cor} = \frac{1}{2 \cdot 3} \cdot \frac{i}{\eta_c} \left(\frac{\beta_c \cdot \beta_a}{\beta_a \cdot \beta_c} \right)$$

② 음분극에 농도분극이 일어날 경우가 대단히 크므로

$$i_{cor} = \frac{\beta_a}{2.3} \cdot \frac{i}{\eta_c} \quad (2.26)$$

Stern Geary 식의 개략도를 Fig. 2.13 나타내었다.

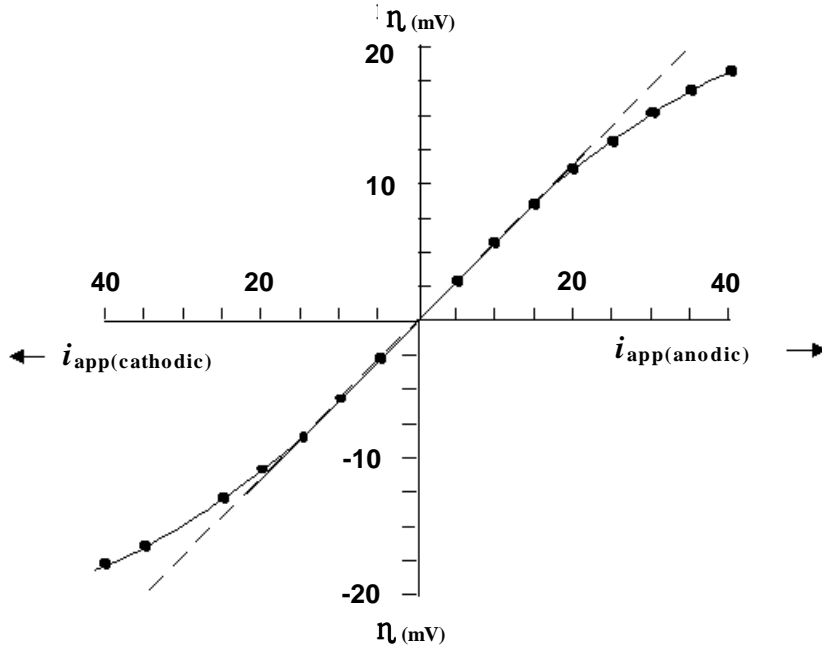


Fig. 2.13 Polarization curve for Stern Geary's equation²²⁾.

3) Tafel 식

$$i = i_{cor} \left(\exp \frac{-\alpha n F \eta_c}{RT} - \exp \frac{-(1-\alpha) n F \eta_c}{RT} \right)$$

에서 과전압이 50mV 이상의 경우는 2차항을 무시할 수 있기 때문에

$$i = i_{cor} \left(\exp \frac{-\alpha n F \eta_c}{RT} \right)$$

이 된다. 여기서 양변을 log로 취하면

$$\log i = \log i_{cor} - \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log i$$

$$\eta_c = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log i_{cor} - \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log i$$

$$= a + b \log i$$

$$a = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log i_{cor}, \quad b = -\frac{2.3RT}{\alpha nF} \quad (2.27)$$

$$\therefore i_{cor} = i$$

상기한 Tafel 외삽법을 Fig. 2.14에 나타내었다.

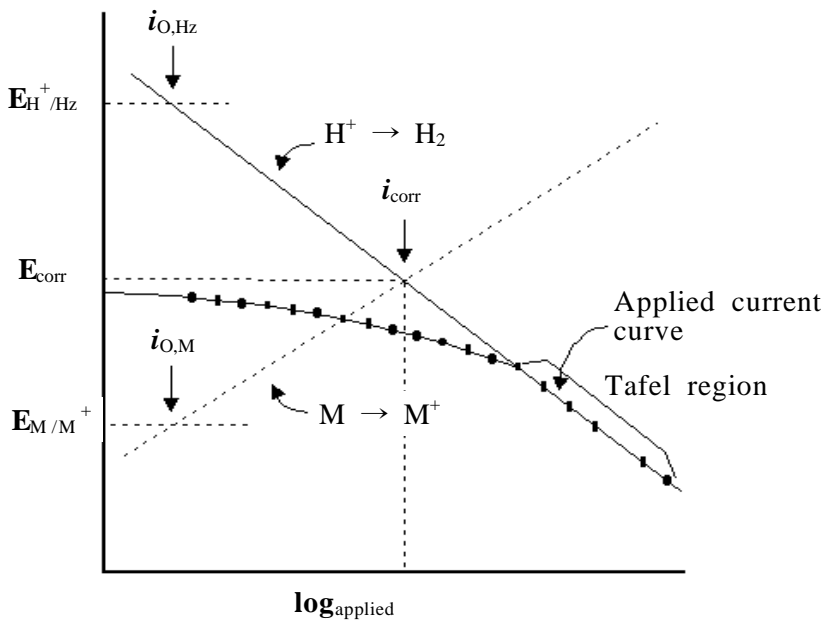


Fig. 2.14 Polarization curve for Tafel's extrapolation method²²⁾.

2.11. 임피던스 (impedance)

임피던스는 간단히 말해서 전기회로에서 전류의 통로에 방해가 되는 저항(resistance), 축전기(capacitor)등으로부터 생기는 복합저항으로 봄이 제일 적합하다 하겠다. 축전기는 직류냐 혹은 교류냐에 따라 그 대응신호가 다르므로 전기회로 안에서의 역할을 직류 및 교류회로 속에서 각각 따로 생각해야 한다.

먼저, 저항인 경우 직류와 교류에 상관없이 저항 R (단위, Ohm(Ω))은 옴의 법칙으로 나타내어진다.

$$v = i \cdot R \quad (2.28)$$

여기서, v 는 전압으로 그 단위는 volt이고, I 는 전류로 단위가 ampere이다. 그리고 저항은 교류회로건 직류회로건 간에 회로 안에서의 이들의 역할이 정확히 같다. 그러나 축전기의 역할은 그들이 직류 또는 교류회로에 있느냐에 따라서 다르다. 따라서 임피던스 측정법은 교류전원을 걸어 줌으로서 생기는 전류를 측정하므로 축전기가 회로에 존재하는 경우 축전기의 역할에 대한 이해가 요구된다.

교류는 어떤 일정한 시간간격에 따라 그 크기가 주기적으로 변하며, 식(2.29)으로 나타내어진다.

$$v(t) = v_{\max} \cdot \sin(\omega t) \quad (2.29)$$

여기서 v_{\max} 는 주기적으로 변화하는 전위 중 ωt 의 값이 $\pi/2$ 또는 $3\pi/2$ 일 때에 가지는 최고값이며, ω 는 각속도 (angular velocity)로서 그 값은 $2\pi f$ 이다. 여기서 f 는 단위 sec^{-1} 를 가지는 주파수를 나타낸다. 교류회로에 저항만 끼어 있을 때는 이미 지적인 바와 같이 옴의 법칙을 그대로 사용할 수 있으므로, 이때 얻는 전류는 식 (2.30)과 같다.

$$i(t) = \frac{v(t)}{R} = \frac{v_{\max} \cdot \sin(\omega t)}{R} = i_{\max} \cdot \sin(\omega t) \quad (2.30)$$

여기서, i_{\max} 는 최고 전류값이다. 이 식 (2.30)을 식 (2.29)와 비교해 보면, 전류의 값은 저항 R의 값에 따라 달라진다고 하지만 전위가 올라갈 때엔 전류도 올라가는 등 두 양들이 함께 sine함수에 따라 다닌다. 즉, 이들 두 양들은 위상이 같다.

그러면 이번에는 축전기가 전기 회로 중에 연결되었을 경우를 생각해 보자. 실질적으로 대부분의 축전기는 두 개의 전도체 판 사이에 유전성 물질 (dielectric material)을 채워 넣어 만들기 때문에 직류회로에 연결하면 회로는 열리고 유전성 물질이 충전된다. 충전된 양 Q는 식 (2.31)으로 나타내어진다.

$$Q = C \cdot V \quad (2.31)$$

여기서 C는 축전기의 크기이며, 그 단위는 faraday (=F)이다. 교류의 경우에는 V의 값이 식 (2)으로 표현되므로 축전기에 충전되는 전기의 양은 식 (2.32)와같이 된다.

$$Q = C \cdot v_{\max} \cdot \sin(\omega t) \quad (2.32)$$

그리고 흐르는 전류는 시간에 따른 전기량의 변화이므로

$$i(t) = dQ/dt = C \cdot v_{\max} \cdot \omega \cdot \cos(\omega t) \quad (2.33)$$

$$= i_{\max} \cdot \cos(\omega t) \quad (2.34)$$

이 식으로부터 i_{\max} 는 C 및 ω 에 달렸다는 점과 아울러 전류의 값은 cosine함수를 따르므로 전위보다 $\pi/2$ 라디안만큼 먼저 상승 하강함을 알 수 있다. 다시 말하자면 전류는 전위와 $\pi/2$ 라디안만큼의 위상차를 가지고 있다. (out of phase)

식 (2.33)과 (2.34)로부터

$$i_{\max} = C \cdot v_{\max} \cdot \omega \quad (2.35)$$

임을 알 수 있고, 옴의 법칙으로부터 $i=v/R$ 이므로 식 (2.33)에 의하면 축전기를 가진 회로의 경우 저항R에 해당하는 양은 식 (2.36)으로 나타내어진다.

$$Z_c = v_{\max} / i_{\max} = 1/(\omega \cdot C) = 1/(2\pi fC) \quad (2.36)$$

이때 교류회로 안에서의 축전기는 직류회로 속에서 저항이 행동하듯 하는데 이에 해당하는 양을 reactance라고 하고, 그 단위는 저항과 마찬가지로 Ω 이다. 식 (2.36)으로부터 알 수 있는 사실은 직류회로 안에서의 축전기는 저항의 역할을 하는데 그의 크기는 주파수 f와 축전기의 크기에 반비례하다는 사실이다. 다시 말하면 주파수가 아주 적은 경우 즉, 직류의 경우에는 저항이 무한대로 크지만, 주파수가 큰 경우에는 축전기가 거의 저항의 역할을 하지 않는다는 사실이다.

즉 저항에 연결된 교류 원으로 인한 전류는 전위의 변화와 일치하는 위상으로 진행하지만, 축전기에 연결된 전원 때문에 흐르는 전류는 전압보다 90° 앞서 진행하며 이들의 크기와 서로간의 위상관계를 Fig 2.15 에 보인 바와 같이 벡터 (vector)의 합으로 나타난다.

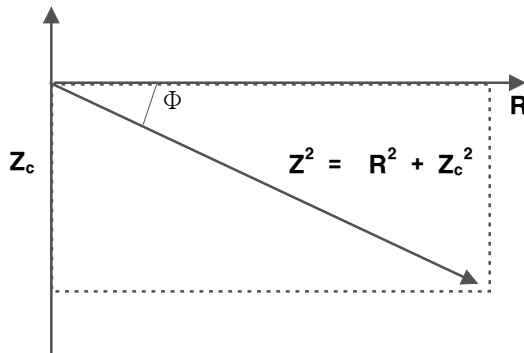


Fig. 2.15 Vector sum of resistance and capacitor.

저항까지 합친 임피던스는 이들 전체의 벡터합이 되는데, 위상이 서로

다른 경우에는 대수합을 직접 표시할 수 없으므로, 축전기는 허수라는 것을 나타내기 위하여 허수 상수 j ($=\sqrt{-1}$)를 덧붙여서 식 (2.37)과 같이 표기한다.

$$Z = R - jZ_c \quad (2.37)$$

이는 저항을 축전기로부터 얻는 값과 직접 더하거나 뺄 수 없음을 시사한다.

이때의 위상각 (phase angle)은 식 (2.38)이 된다.

$$\Phi = \tan^{-1}[(R^2 + Z_c^2)/R] \quad (2.38)$$

이들 중 식 (2.37)에 나타난 내용을 좀더 새겨보면, 실수항 R 과 허수항 Z_c 가 함께 섞여 있다. 임피던스를 측정할 결과를 도시 하는 데에는 Cartesian 방식을 많이 사용하므로, 식 (2.37)을 먼저 Cartesian 방식으로 표현하면 식 (2.39)과 같다.

$$Z(\omega) = Z' - jZ'' \quad (2.39)$$

여기서 실수항인 Z' 은 x좌표로 나타내고 사용하고 허수인 Z'' 의 값을 y좌표 값으로 사용하여 정해지는 값에 한 점을 찍는다 (Fig 2.16). 또한 이렇게 정해진 값을 $Z(\omega)$ 라고 표시함으로써 이 임피던스의 값은 주파수의 함수임을 알 수 있다. Z'' 의 값이 축전기에서 나오는 경우 y축의 값은 (-)의 값을 취한다. 이 결과를 극좌표로 표시하면 식 (2.40)과 같다.

$$Z(\omega) = |Z| e^{j\Phi} \quad (2.40)$$

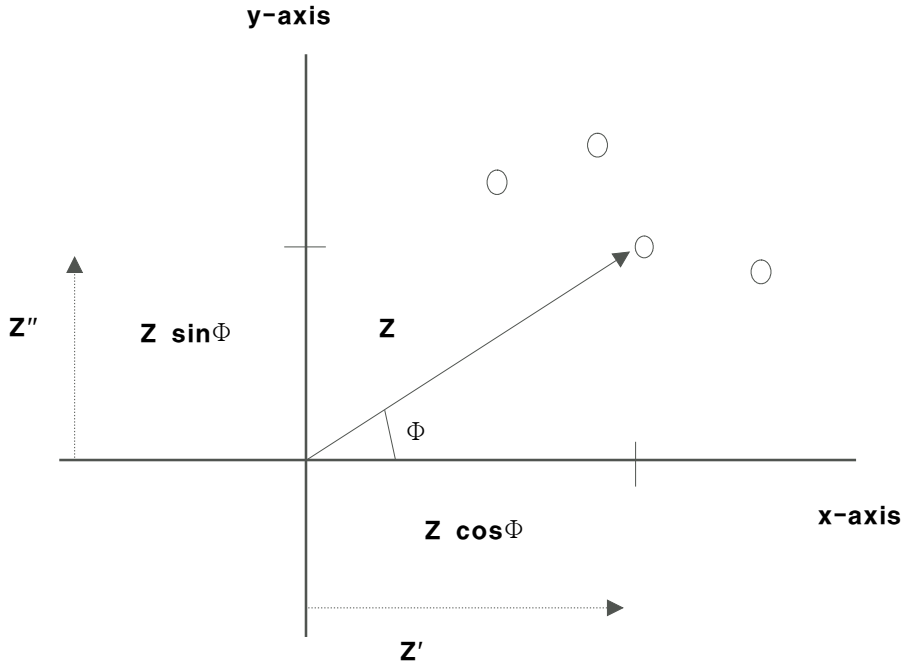


Fig. 2.16 Representation of the impedance, Z , of a cell on a vector. Z' and Z'' are respectively the real and imaginary components of the complex impedance.

측정 시에 시료 cell에 주기적인 교류 전압 V^* 를 인가시킨 경우, cell을 흐르는 전류 I 는 Fig 2.17과 같이 주기적으로 변화한다. 일반적으로 V^* 와 I^* 의 위상은 일치하지 않고, 위상차 (Φ)를 만든다. 즉 일정 주파수의 교류에 대한 응답은 전류를 저지하는 파라미터로서 임피던스의 절대치 $|Z| = V_{\max}/I_{\max}$ 만으로 나타내는 것이 불가능하고, 전류와 전압의 위상차 (식(2.40))를 고려할 필요가 있다. 이 같은 교류 응답은 복소 평면에서의 벡터 양을 고려하면 다음 식 (2.41)와 같이 간단하게 기술하는 것이 가능하다.

$$V^* = V_{\max} \exp(j\omega t) = V_{\max}(\cos\omega t + j\sin\omega t) \quad (2.41)$$

여기서 $j = \sqrt{-1}$, ω 및 t 는 각속도 및 시간이다. 이때의 전류 응답

은 일반적으로 V^* 와는 다른 위상을 갖고 식 (2.42)로 나타내어진다.

$$I^* = I_{\max} \exp(j\omega t + j\Phi) \quad (2.42)$$

$$Z^* = (V_{\max}/I_{\max}) \exp(-j\Phi) = |Z| \exp(-j\Phi) = Z' - j Z'' \quad (2.43)$$

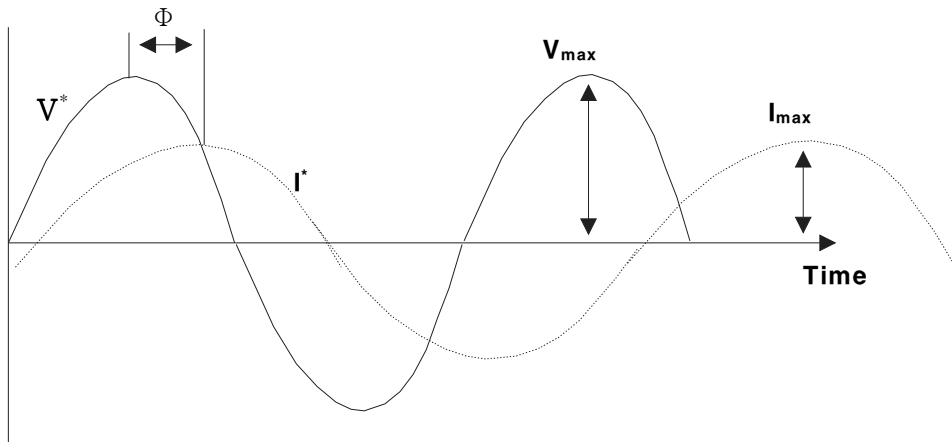


Fig. 2.17 Representation of the sinusoidal voltage and current, at a given frequency, associated with a cell.

V^* =voltage, I^* =current, Φ = phase difference between the voltage and current.

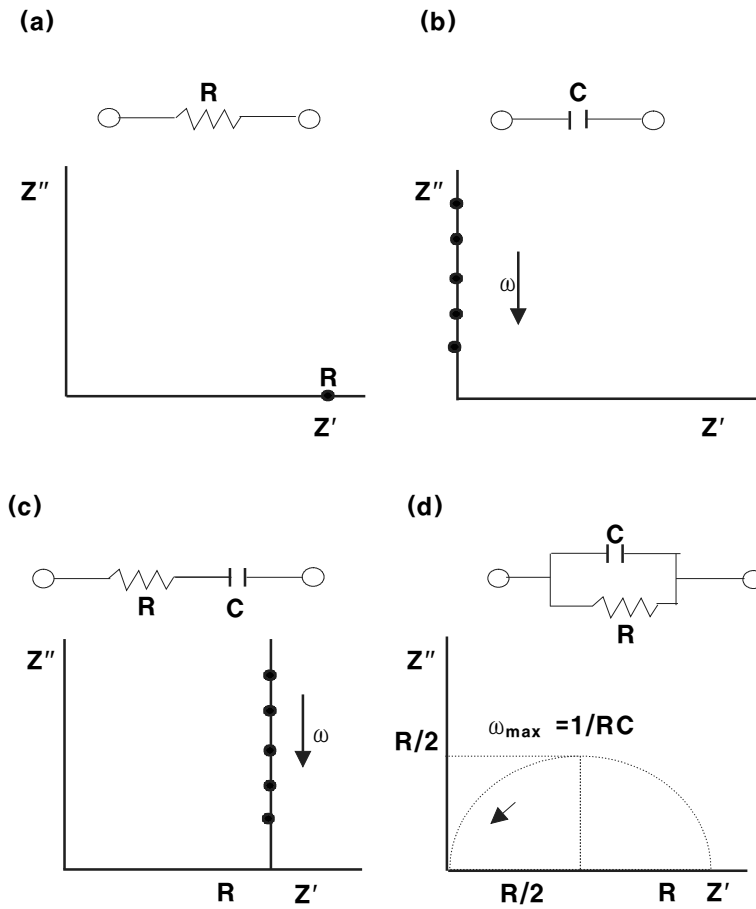


Fig. 2.18 Complex impedance plots for a combination of a resistor, R (a), and capacitor, C (b), (c) in series and (d) in parallel.

2.12. 알루미늄과 그 합금의 특성

1) 알루미늄 (Al)의 일반적 성질

Al은 지각 중에 Si 다음으로 많이 존재하며 Cu와 더불어 비철금속재료

의 으뜸을 이루고 있다. Al의 대부분은 보오크사이트 (bauxite)에서 얻고 있으며 그 비중은 2.7로서 공업용 금속 중에서 Mg 다음으로 가벼운 금속이다.

Al의 우수한 성질은 다음과 같다.

- ① 주조가 용이하며 다른 금속과의 합금이 잘된다.
- ② 상온 및 고온에서 가공이 용이하다.
- ③ 대기 중에서 그리고 중성 및 대부분의 산성용액에서 내식성이 좋다.
- ④ 전기 및 열의 전도도가 좋다.
- ⑤ 색깔이 아름답다.

이러한 우수한 성질로 인해서 Al의 용도는 매년 증가되고 있다. Al은 판, 선, 박, 분말 등의 형상으로 사용되며 특히 송전선에 많이 이용되고 있다. 그 외에도 자동차, 선박 항공기, 가정용품, 화학공업용 등에 널리 사용된다.

2) Al 합금의 열처리

공업용 Al합금에는 주로 가공합금 (wrought alloy)와 주물합금이 있다. 가공용 합금, 주물용 합금에 다 같이 적용되는 열처리는 다음과 같다. 또 아래에 기술하는 열처리는 Al합금만이 아니고 그 밖의 비철합금에도 공통적으로 적용된다.

(1) 열처리의 분류

Al합금의 열처리는 주물의 냉각수축에 의한 주조변형 (elongation)을 제거하기 위해서, 가공에 의하여 얻어진 경화를 제거하기 위하여, 조직의 균질화를 위해서 또는 적당한 기계적 성질을 얻기 위하여 하는데 주조재 또는 가공재에 관계없이 열처리를 대별하면 풀림처리 (annealing treatment)와 시효처리 (aging treatment)로 구분된다. 합금의 시효처리를 하여 물리적 또는 기계적 성질의 변화가 인정될 때 이것을 열처리형 합금 (heat

treatable alloys)이라 하고 이와 같은 처리를 하여도 그 효과가 인정되지 않는 경우를 비열처리형 합금 (non-heat treatable alloys)이라 한다. 예를 들면 Al-4%Cu, Al-5% Zn-2%Mg 합금 등은 담금질뜨임에 의하여 강도가 심하게 상승하기 때문에 이들은 열처리형 합금이고 Al-12%Si, Al-3%Mg합금은 이 효과가 없으므로 비열처리형 합금이라 할 수 있다.

(a) 풀림처리 (annealing treatment)

이 처리는 주물에 있어서 살두께의 변화, 냉각의 불균일 등에 의하여 생기는 잔류응력을 제거하거나 냉간가공재료를 가열하여 이것을 연화하는 것이다. 따라서 이 처리는 비열처리형, 열처리형 합금에 공통적으로 행해지는 열처리이다. 금속을 냉간가공하면 경화되나 이것을 가열하면 어떤 온도로부터 연화된다. 이 가열에 의하여 연화되는 순서는 합금이 회복과정을 거쳐 재결정되는 것에 의한다.

Al의 냉간가공재료는 가공정도의 증가에 따라서 경화되고 전기저항 등의 물리적 성질도 변화한다. 이와 같이 하여 경화된 상태를 가열하면 먼저 물리적 성질이 원상태로 복귀되기 시작하고 어느 온도에서 심하게 연화되는데 이 연화는 가공도가 큰 경우에 저온에서 일어난다.

이와 같이 냉간가공재료가 가열에 의하여 물리적 성질이 주로 원상태로 돌아가는 단계를 회복과정이라 하고 이어서 심하게 연화하는 단계를 재결정이라 한다. 이때 조직은 변형이 없는 연한 결정입자로 치환되는데 그 온도를 재결정온도라 한다. 냉간가공에 의하여 재료의 경화형태로 재료 내에 저축된 내부변형은 재결정되기 위한 에너지로써 작용하므로 저축된 에너지는 가공도가 큰 쪽이 많아 가열할 때 저온에서 연화된다. 이와 같이 냉간가공재 또는 내부변형이 존재하는 상태의 재료를 가열하여 재결정을 일으키지 않고 안정화처리 (stabilizing treatment)라 한다. 풀림처리 및 안정화처리는 주물에 있어서 기계적 성질의 개량 및 가공재료에 있어서 비열처리형 합금에서의 변형경화를 조절하는데 큰 의의가 있다. Al합금의 재결정온도는 순도, 합금의 종류, 가공방법 등에 따라 차이가 있으나 공업용 순Al에서 150~250℃, 합금에서 250~350℃ 정도이다.

(b) 시효처리 (aging treatment)

가공합금에서나 주조합금에서나 Fig. 2.19의 Al-Cu합금 상태도와 같이

온도의 상승에 따라서 고용체 범위가 넓어지는 합금에 적용된다.

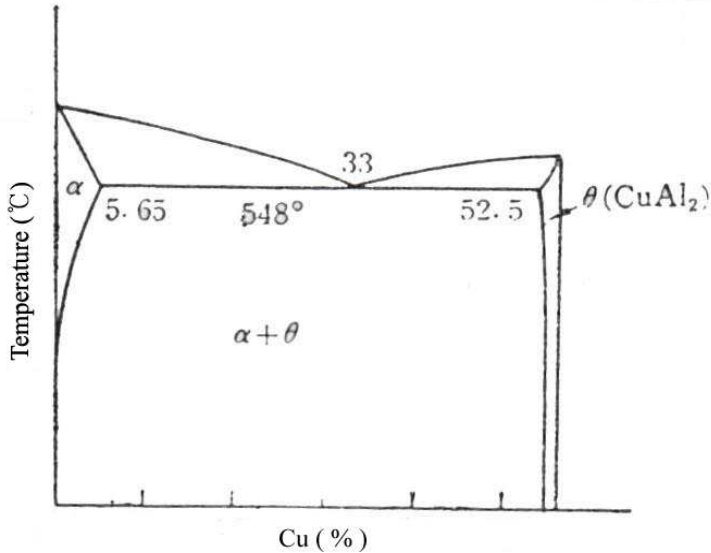


Fig. 2.19 Phase diagram of Al-Cu.

Al-Cu합금을 예를 들면 고온에서 균일고용체로 되는 조성범위, 이를테면 4% Cu에서 500°C로부터의 급냉에 의하여 제 2상 (θ)의 석출을 억제하여 고용체인 실온에 방치하거나 또는 비교적 저온에서 가열 (뜨임)하면 제2상을 석출하여 평형상태로 돌아가려고 한다. 이 뜨임에 의하여 제 2상의 석출의 준비 단계에서 경화한다. 즉 제2상을 석출하기 위하여 용질원자 Cu는 원자인 Al의 격자 가운데로 이동하여 집합하기 때문에 원자가 심하게 용매 변화하여 경화된다. 이 열처리순서는 (1) 용체화처리 (solution treatment), (2) 급냉 (quenching), (3) 뜨임 또는 시효 (tempering or aging treatment)이다.

용체화처리: 상온에서는 2상인 합금을 고온 (약 500°C)으로 유지하여 균일고용체화하는 처리를 말하며 그 시간은 균일고용체가 종료되는 범위에서 되도록 짧은 쪽이 좋아 가공합금에서는 10~50분, 주조합금에서는 수시간에서 수십 시간이 적당하다.

급냉: 용체화처리에 의하여 얻어진 균일고용체는 제 2상의 석출을 피하여 실온에서 과포화처리로 하기 위하여 용체화처리 온도에서의 급냉(急冷)이 필요하다. 냉각방법은 수냉과 공냉이 있으나 소형인 것이나 얇은 것은 내식성에 영향을 준다. 냉각속도가 클수록 시효 후의 기계적 성질은 양호하나 내식성은 어떤 냉각속도에서 대단히 저하하는 수가 있다. 예를 들면 Al-Cu-Mg합금 (24S)에서는 냉각속도 10~100°C/sec에서 부식되기 쉽고 700°C/sec 이상에서는 부식되기 어렵다. 이 경향은 합금의 종류에 따라서 냉각속도의 범위 등에 차이가 있으나 단조재료나 주물과 같이 형상이나 두께에 변화가 있는 물품에서는 수냉에 의하여 각 부분에서 냉각속도의 차이가 생기므로 그 냉각속도의 조절과 가움의 뜨임온도에 유의해야 한다.

뜨임: 급냉에 의하여 얻어진 실온에서의 과포화고용체는 실온에 방치하거나 비교적 저온에서 가열하면 과승용질원자는 제 2상을 석출하여 평형상태로 이동하려는 과정에서 심하게 경화된다. 이 변화는 격자 내의 원자의 이동에 의하여 일어나므로 상온에서 약간 오랫동안 방치하거나 또는 원자의 이동을 촉진하기 위하여 저온(100~200°C)으로 가열하지 않으면 안 된다. 전자를 자연시효(natural aging) 또는 상온시효, 후자를 인공시효(artificial aging)라 한다.

약 500°C로 가열한 다음 급냉하여 얻어진 과포화고용체는 Al격자의 위치에 Cu원자가 무질서하게 치환된 균일고용체이지만 Cu원자가 완전히 무질서하게 치환되어 있는 것은 아니고 집합상태에서 치환되어 있어 급냉에 의한 공격자도 상당히 고밀도로 분포되어 있다. 그러나 전체로서는 균일고용체이기 때문에 가열 전보다 상당히 연하다.

3) 알루미늄 합금의 종류와 열처리 특성

3.1 가공용 Al 합금

가공용 Al합금을 크게 나누면 열처리형 합금과 비열처리형 합금으로 나눌 수 있다. 가공용합금의 합금성분은 주로 Mn, Cu, Si+Mg, Mg, Zn 등이고, 그 밖에 Ni, Cr, Ti 등이 포함될 때도 있다.

(1) 열처리형 합금

열처리형 합금은 온도가 상승함에 따라 α 상의 고용한도가 증대되는 합금이고 실용합금에서는 조직이나 기계적 성질을 조절하기 위하여 수종의 원소가 포함되는 것이 보통이다. 열처리형 합금을 그 합금 원소의 종류에 따라서 Al-Cu-Mg (Al-Cu-Mg-Si)합금, Al-Mg-Si합금, Al-Zn-Mg합금 및 그 밖의 합금으로 분류할 수 있다.

(a) Al-Cu-Mg (Al-Cu-Mg-Si)합금: 이 계의 합금은 듀랄루민 및 초듀랄루민으로 대표되는 고역합금으로서 1906년 독일의 Alfred Wilm에 의하여 발견된 최초의 시효성 합금 듀랄루민이 이들의 기본합금이다. 그 합금의 조성은 Cu 3.5~5%, Mn 0.5~0.8%였으나 그 뒤 성분 개량이 이루어졌다. 미국의 Alcan 175는 그 대표적인 예이다. 열과 냉각을 되풀이하는 가운데 안정상의 부분석출도 생기기 때문에 점차로 그 영향은 떨어지게 된다. 듀랄루민의 비중이 약 2.79이므로 단위중량당에 대한 강도는 연강의 약 3배이다. 따라서 가볍고 경도가 큰 것이 특징이다. 그러므로 구조재로 항공기, 자동차, 운반기계 등에 사용된다.

(b) Al-Mg-Si 합금: Al속에 동시에 Mg 또는 Si가 함유되었을 때는 Mg_2Si 화합물을 만들고 공정온도에서 1.85%의 α 고용체의 고용한도를 나타내어 열처리에 의한 시효경화성을 띠게 된다. Mg와 Si가 Mg_2Si 를 생성하는 비율로 존재할 때 우수한 시효성을 갖는다. 또 이 계의 합금은 내성합금으로서 양호한 가공성도 갖고 있다.

(c) Al-Zn-Mg계 합금: 이 계의 합금에서는 Zn과 Mg가 $MgZn_2$ 의 형태로 Al과 더불어 온도변화에 의하여 α 고용체의 고용한도의 변화가 있으므로 열처리에 의하여 심한 시효경화성을 나타내어 Al합금 중에서 가장 강력한 합금이며 그 강도는 특수강에 가깝다. 그러나 이 합금의 개발초기에는 응력부식균열이 생기기 쉬운 것이 큰 결점이었으나 Cr, Mn등을 소량 첨가함으로써 그것이 방지되어 우수한 시효성 합금으로 완성되었다.

(2) 비열처리형 합금

시효처리를 하지 않은 비열처리형 합금은 Cu, Fe, Si 등의 불순물이 적은 순 Al 및 소량의 Mg, Mn, 등을 일부분 또는 그 이상 포함한 합금 및 이들 성분을 다량 포함한 합금이 있다. 이들 비열처리형 합금은 열처리형 합금에 비하여 모두 내식성이 좋으나 강도는 낮다. 따라서 강도 등의 기계적 성질을 향상시키기 위해서는 변형경화를 행한다.

(a) Al-Mg 합금: Mg의 함유량은 0.5~1.2%, 1.5~2.5%, 2.5~3.5%, 4~5% 및 5~7%의 여러 종류가 있고 각각에 소량의 Mn (0.1~1%), Cr (0.1~0.3%)등이 포함되어 있다. Mg의 함유량이 적은 합금에서는 가공성도 좋아 판, 관 등으로 가공되나 Mg량이 많은 것은 단조품, 용접봉 등에 사용되어 가공성도 떨어진다. 가공에는 냉간가공일 때 경도의 상승이 뚜렷하므로 열간가공 한다. 열간가공온도는 Mg량에 관계되나 300~450℃ 정도이다. 또 Mg3%이상의 합금에서는 비교적 저온 (100℃정도)에서 열처리하여 응력부식을 방지하고 내식성을 향상시킬 수 있다. Fig. 2.20은 Al-Mg합금의 상태도를 나타내고 있다.

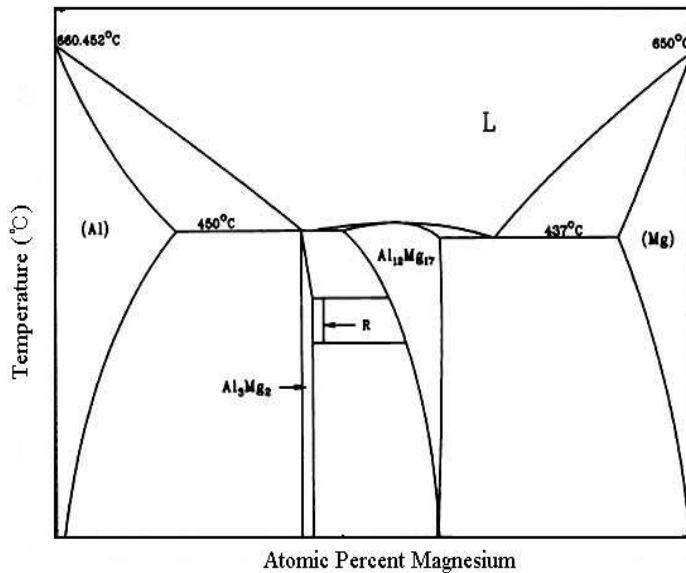


Fig. 2.20 Phase diagram of Al-Mg.

(b) Al-Mn 합금: 이원화합금상태도는 Fig. 2.21과 같으나 이 계의 합금은 Al-V, Al-Cr합금 등의 경우와 마찬가지로 용체로부터 급냉에 의하여 α고용체의 조성범위를 수%에 이르게 할 수 있으므로 이 성질을 이용하여 비교적 많은 Mn의 양으로 압출재료로 개발시키고 있다.

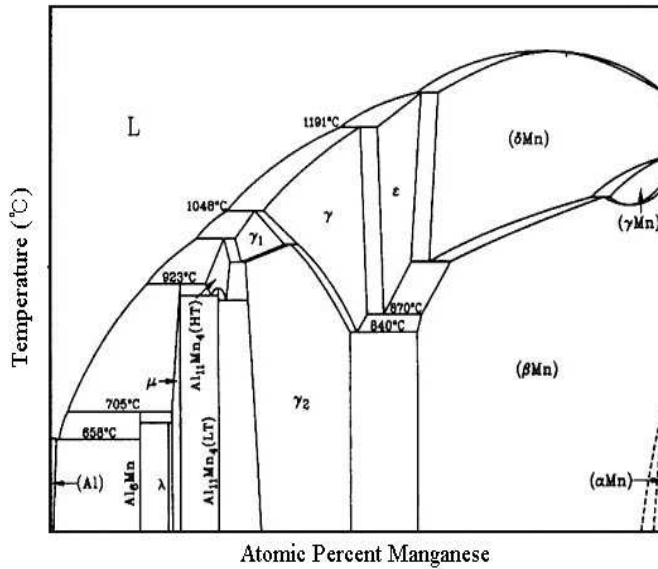


Fig. 2.21 Phase diagram of Al-Mn.

2.13. 주조용 Al 합금

중요한 주조합금은 합금 성분에 따라서 Al-Si 계, Al-Mg 계, Al-Zn 계 및 그 밖의 것이 있다. 이 가운데서 합금성분의 종류에 따라서는 시효처리가 가능한 것과 그렇지 않은 것이 있다.

(a) Al-Si 합금: 용융상태에서 높은 유동성을 가지며 응고될 때의 수축, 열간취성도 적고 내식성도 비교적 좋으며, 또 기계적 성질도 뛰어나서 대표적인 주조용 합금으로 사형, 금형 및 다이캐스트에 이용되고 있다. Fig. 2.22는 Al-Si합금의 상태도를 나타내고 있다.

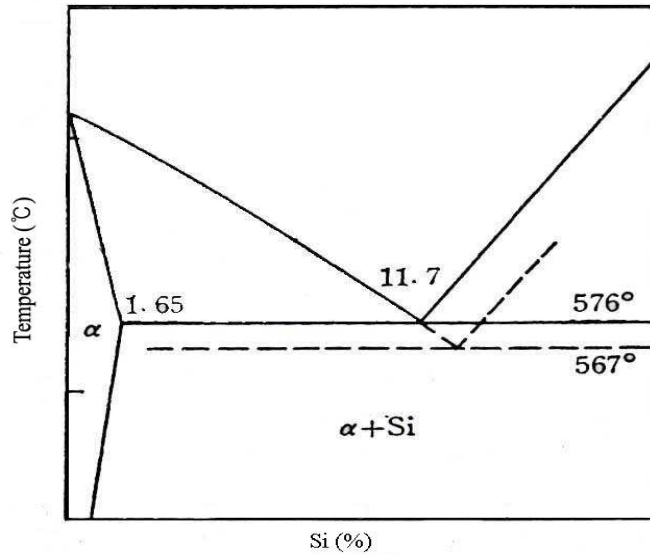


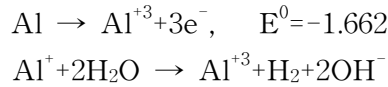
Fig. 2.22 Phase diagram of Al-Si.

(b) *Al-Cu* 합금: Al-Cu이원계의 Al쪽의 상태도에서 Cu의 증가와 함께 인장강도, 항복점이 상승하고 연신율은 떨어지므로 시효처리를 하려면 Cu 4~5%가 적당하다. 이 합금은 응고할 때 주인이 크므로 열간 크랙을 일으킬 위험이 있고 이것을 방지하기 위하여 Si를 소량 첨가한다. 또 Cu량이 8~10% 정도로 많은 경우는 시효처리를 하지 않은 비열처리형 합금으로서 소량의 Zn (2%) 및 Si (1~2%)를 가하여 사용한다. 이 계의 합금은 양호한 기계적 성질과 더불어 절삭성도 좋으나 내식성은 떨어진다.

(c) *Al-Mg* 합금: 내식성이 크고 절삭성도 좋은 합금이지만 용해될 때 용탕표면에 생기는 산화피막 때문에 주조가 곤란하고 내압주물로서는 부적당하다. 따라서 실용합금에서는 Mg의 양이 3.5~5.5%로 적은 경우는 비열처리형이고, 10~11%로 많은 경우는 열처리형으로서 히드로날륨이라 한다.

2.14. 알루미늄의 부식특성

Al의 양극용해하면 Al^{+3} 와 Al^+ 이 먼저 형성된다. 그런 다음 Al^+ 는 물을 환원시켜 수소를 발생하면서 Al^{+3} 로 된다.



따라서 Al을 아노다이징 (anodizing)시키면 음극에서와 마찬가지로 양극에서도 수소가 발생한다.

Al은 기전력계열 (EMF series)에서 대단히 큰 활성전위를 가지고 있다. 그런데도 불구하고 중성 또는 대부분의 산성용액에서 내식성이 좋다. 그 이유는 표면에 부동태산화피막 (passive oxide film)이 생성되기 때문이다. Al의 부동태 피막이 생성되는데 있어서 용해산소의 존재가 중요하기는 하지만 반드시 필수적인 것은 아니다. Al의 플레드전위 (Flade potential) E_F 가 수소전극보다 더 활성전위값을 가지게 되고 따라서 부동태 피막의 이러한 거동은 Al에 대한 Pourbaix도표를 그려봄으로써도 알 수 있다.

따라서 Al의 부식거동은 근본적으로 이 부동태 산화피막층 (passive oxide film layer)의 형성 및 거동에 의해서 결정된다. 이 산화피막구조는 일반적으로 복잡하다. 그것은 Al_2O_3 (alumina), $Al_2O_3 \cdot H_2O$ (bohmite), $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ (bayerite), $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (hydrargilite) 등으로 구성되어 있다. Hart는 물에 담구어진 순수 알루미늄의 표면 산화피막이 3단계를 거쳐 형성된다고 설명했다. 먼저, 비정질의 수산화알루미늄이 생성된다. 그 다음은 사방정계 (orthorhombic)의 $\gamma-AlO \cdot OH$ 가, 마지막으로 베이라이트 (bayerite)가 형성된다. 이리하여 Hart에 의한 산화피막은 3층으로 구성되어 있다. Al_2O_3 피막은 대기 중에 형성되었을 때 그 두께가 20~100 Å 정도 인 것으로 알려지고 있다.

Al의 부식거동은 불순물의 존재에 대해서 매우 민감하다. Mg을 제외한 대부분의 불순물은 Al에 대해서 음극이 된다. 고순도의 Al금속은 공업용 Al금속보다 내식성이 좋으며 마찬가지로 공업용 Al금속은 Al합금보

다 내식성이 우수하다. 그러나 Al금속은 연약하다. 따라서 강도와 내식성을 동시에 증가시키기 위해서 순수 Al금속 사이에, 또는 갈바닉계열에서는 더욱 활성이지만 내식성은 더 큰 Al합금사이에 고강도 합금을 샌드위치형으로 접합시키는 경우가 많다. 이러한 형태의 접합을 알클래드(alclad) 또는 클래드(clad)라 한다. 이러한 알클래드(alclad)는 강표면의 Zn피복(갈바나이징강)에서와 마찬가지로, 바깥층의 금속이 내부 층의 금속에 대해서 희생양극으로 작용함으로써 음극 보호한다. 이러한 음극보호 작용은 공식, 입계부식, 응력부식균열 등에 대해서 대단히 효과적이다.

2.15. 담수 또는 해수에서의 부식

Al은 Cl^- 이온을 포함한 물에서 공식을 일으키는데 특히 틈(crevice)이나 정체영역 등과 같이 산소농담전지에 의해서 부동태가 파괴되는 경우 그 정도가 심하다. 공식의 발생기구에 대해서는 이미 설명되었다. 어떤 임계전위 E_c , pit가 존재하며 이 값 이하의 전위에서는 공식이 발생하지 않는다.

Cu^{+2} (0.1ppm 정도)이온 또는 Fe^{+3} 이온이 극소량 존재하게 되면 이들이 Al표면에 국부적으로 침전하게 되고 또한 음극으로서 작용하게 되어 Al의 부식전위를 임계공식전위 E_c , pit보다 더 높은 값의 귀전위로 이동시킨다. 그리하여 피타가 생성되고 갈바닉작용(galvanic action)에 의해서 그 성장이 촉진된다. 이러한 이유 때문에 Al은 음료수 또는 공업용수를 운반하는 관으로서 적당하지 못하다. 이러한 물에는 대부분 중금속 이온이 포함되어 있기 때문이다. 반면, 증류수는 또는 중금속 이온이 제거된 물에서는 Al이 효과적으로 사용되어질 수 있다.

물은 Cl^- 이온 용액에서 공식억제제(pitting inhibitor)의 역할을 하는 염(salt)이 있는데 이런 염들은 임계공식전위를 더욱 귀방향으로 증가시킴으로써 부동태를 안정화시킨다. 이런 염들을 그 효과의 크기 순서로 배열하면 질산염 > 크롬산염 > 초산염 > 안식향산염(benzoate) > 황산염으로 된다.

해수에 Al이 사용되기 시작한 것은 1890년경부터이다. 그 이후 선박의 여러 구조에 Al의 사용량은 점점 늘어났다. 특히 고속을 요하는 소형함

정에서는 구조 전체가 Al로 만들어지기도 한다.

Mg를 3%까지 함유한 Al합금은 순수 Al과 비슷한 내식성을 가지고 있으며 기계적인 강도는 더욱 크다. Mg함량을 증가시키면 합금의 강도는 증가하지만 내식성은 어느 정도 감소한다. 이것은 Mg가 Al에 비해서 더욱 큰 활성화전위를 가지고 있기 때문이다.

Mg를 3.5~5% 함유하고 있는 5086, 5083 등의 Al합금이 해양선박의 여러 구조에 가장 널리 사용되고 있다. 이들은 내식성이 좋을 뿐만 아니라 용접성(weldability)이 우수하고 강도/무게의 비율도 높다.

2.16. 알루미늄의 부식에 영향을 미치는 인자

(1) 온도

탈기(deaeration)된 증류수에서, 온도증가에 따라 1100계 Al합금의 부식속도는 점점 증가하지만 70℃ 정도의 온도에서는 오히려 대단히 낮은 값으로 감소된다. (약 0.07mdd) 이러한 부식속도는 $10^{-3}N$ H₂OH의 존재 하에서는 0.04mdd 정도로 더욱 감소되고 2ppm의 K₂Cr₂O₇이 존재하면 더 낮은 값으로 감소된다.

150℃ 정도의 온도에서는 부식속도가 약 0.4mdd이며 200℃에서는 2.5mdd가 된다. 이러한 경우의 부식은 균일부식이며 공식은 발생하지 않는다. 275℃ 정도의 더 높은 온도에서는 부식속도가 10~20배 정도로 증가되며 입계를 따라 부식이 발생하면서 급격한 손상을 초래한다. 315℃ 정도의 온도에서는 Al₂O₃의 산화피막이 수 시간 내에 완전히 붕괴되어 버린다. 만일 Al이 충분한 면적의 스테인레스강(stainless steel)이나 Zr(이들 두 금속은 Al에 대해 음극으로 작용한다) 등과 쌍을 이루게 되면 이 온도에서 이처럼 급격한 부식이 발생하지 않는다고 하는 사실은 대단히 중요하다. Ni 또는 Fe 등을 소량합금원소로서 첨가해도 동일한 효과를 얻을 수 있다. 예를 들어, 1%의 Ni를 함유한 1100계 Al합금은 350℃의 온도에서 부식속도가 대략 18mdd이다.

금속과 산화물의 경계면에서 수소기체가 발생하게 되고 이것이 보호산화피막을 파괴하게 된다고 Draley 등은 설명하고 있다. 그런데 Al이 Ni,

Fe 등과 같은 높은 값의 귀전위를 가진 금속과 합금을 이루게 되면 수소 발생이 음극영역에서 일어나게 되고 따라서 산화피막이 파괴되지 않고 그대로 존재할 수 있게 된다는 것이다. 스테인레스강이나 Zr과 쌍을 이루는 경우에도 같은 방법으로 설명될 수 있다. 음극영역의 이 유익한 효과는, Pt이나 Pd등과 합금시키거나 쌍을 이루게 함으로써 스테인레스강이나 Ti 등을 부동태화 시키는 양극보호 (anodic protection)와 같은 방법으로도 설명이 가능하다.

500~540°C의 온도에서는 순수 Al의 산화속도가 300~450°C에 비해 현저하게 낮아진다. 이렇게 높은 온도에서는 보호 산화피막이 더 많이 형성되기 때문인 것 같다.

(2) 갈바닉쌍 (galvanic couple)

서로 다른 두 금속이 전기적으로 쌍을 이루면서 부식분위기에 노출됨으로 이해서 야기되는 부식의 촉진은 가장 일반적이면서도 가장 심한 형태의 부식이다. 사실상 다른 어떤 형태의 부식도 결국은 이 갈바닉 부식의 한 특수한 형태라고 생각할 수 있다.

여러 분위기에서 Cd은 Al과 가장 가까운 전위값을 가지고 있다. 따라서 Cd으로 피복한 강의 나사못, 볼트, 트림 (trim)등은 Al과 직접 접촉된 상태에서도 효과적으로 사용되어질 수 있다. Sn 및 Zn의 피복도 매우 효과적으로 사용된다. Zn은 Al에 대해 양극이 되고 따라서 산성 또는 중성용액에서 Al을 음극보호하게 된다. 그러나 알칼리용액에서는 극성이 바뀌게 되며 따라서 Zn은 Al의 부식속도를 오히려 증가시킨다. Mg도 Al에 대해 양극이 되긴 하지만 이들 두 금속이 쌍을 이루게 될 경우 (예: 해수에서) 전위차이가 너무 크고 따라서 전류의 흐름이 지나치게 커지기 때문에 과잉 음극보호로 인해서 Al의 부식이 오히려 촉진된다. Al이 Mg와 합금을 이룰 경우에는 갈바닉 효과가 어느 금속에도 크게 나타나지 않을 것이라고 예측할 수 있다. 효과적인 음극으로 작용하는 Fe, Cu, Ni등의 불순물이 없으므로 갈바닉 전류가 감소할 것이기 때문이다.

Al이 Cu 또는 Cu합금과 쌍을 이루어서는 안 된다고 하는 사실은 대단히 중요하다. Cu^{+2} 이온이 Al에 매우 나쁜 영향을 미치기 때문이다. 또한, Cu가 씻겨 내려간 물과 Al이 접촉하지 않도록 세심한 주의를 해야

한다. 극소량의 Cu^{+2} 이온도 Al의 부식을 크게 촉진시키기 때문이다.

앞서 설명했듯이 50××계 (系)의 Al 합금이 해양선박의 구조물에 가장 많이 사용되고 있다. 그 중에서도 5086 Al합금이 1100, 6061, 5083 등 비교적 해수에서 많이 사용되는 다른 Al합금과 갈바닉쌍을 이루었을 때 음극으로 작용한다는 사실이 실험에 의해서도 직접 확인되었다. 이처럼 50××계 Al합금 특히 5086Al합금이 해수에서 만족스럽게 사용되어질 수 있기는 하지만 다른 금속과의 접촉으로 인해서 생기는 갈바닉 부식은 중대한 문제를 야기 시킬 수 있다.

그리하여 Al을 사용하는 해양선박의 설계에 있어서 이러한 갈바닉 부식을 방지 또는 감소시키기 위한 많은 노력이 행해지고 있다. 예를 들어, 이종금속사이의 전기적 접촉을 막기 위한 절연물질의 사용, 전해액을 차단하기 위한 도장 등이 있다. 그러나 여러 가지 이유로 인해서 갈바닉 부식의 문제는 해양선박의 구조물에서 여전히 중요한 과제로 남아있다.

-H32는 가공경화된 다음 안정화열처리를 행함으로써 강도는 다소 낮아지고 연성과 응력부식균열에 대한 저항성이 증가된 재질이다. 그 결과 현미경 조직에는 석출물이 연속적으로 선을 이루게 된다. Doig와 Edington은 Al-7.2% Mg합금의 현미경조직이 3개의 영역으로 나누어진다고 설명하고 있다. 즉 Al_3Mg_2 의 입계석출, 이와 관련된 용질고갈영역 (solute depleted zone), 그리고 소지금속이다. 부식거동은 이 세 영역의 상대적인 전기화학적 성질에 의해서 결정된다. Al_3Mg_2 상은 소지금속 (matrix) 또는 인접한 SDZ (solute depleted zone)에 비해 활성전위를 가지고 있기 때문에 양극이 된다. 따라서 이 석출물이 우선적으로 부식을 당하게 된다. 여기서 형성된 부식생성물은 Al_3Mg_2 보다 더 많은 부피를 가지고 있기 때문에 금속내부에 압력을 가하게 된다. 이러한 형태의 부식은 입계부식의 특수한 형태로서 박락부식 (exfoliation corrosion)이라 한다. 이러한 박락부식은 Al으로 만들어진 선박 밑바닥의 물이 고인 영역에서 특히 많이 나타난다.

박락부식을 방지하기 위해서는 Al-Mg 석출물의 연속적인 망상조직이 깨어져야 한다. 이를 위해서 새로 개발된 것이 -H116과 -H117이다. -H116과 -H117은 -H32의 경우보다 적게 가공 경화되어 안정화열처리를 행하지 아니한 재질이다.

이러한 재질들에서는 -H32에서와는 반대로 입계의 연속적인 망상조직

이 전혀 존재하지 않는다. 물론 이러한 합금에서도 자연시효 (natural aging)에 의해서 연속적인 석출물이 생성될 수는 있다. 이러한 현상은 Mg 함량이 더 많은 5083에서 더욱 쉽게 발생한다. 그리고 -H117이 -H116에 비해서 자연시효에 더 민감하다는 보고가 있다.

일반적으로 -H116과 -H117을 사용함으로써 Al-Mg 합금에서 문제가 되었던 박락부식은 크게 감소시킬 수가 있었다. 그러나 이종금속과의 갈바닉 부식 문제는 여전히 중대한 문제로 남아있게 되며 이에 대한 많은 연구가 지속적으로 행해져야 할 것이다.

(3) PH

Al은 증류수에서보다 산 또는 알칼리에서 더 빠른 속도로 부식이 발생한다. 그리고 산에서의 부식속도는 음이온의 성질에 따라 달라진다.

pH값에서는 부식속도가 현저히 증가한다. 70~95°C의 온도범위에 대한 것이다. 실온에서는 pH 4~8.5 사이에서 부식속도가 가장 느리다. 알칼리 영역에서 Al의 부식속도는 pH에 따라 크게 증가하는데 이것은 강의 부식거동과는 정반대이다. 즉 강의 경우에는 알칼리 영역에서 내식성이 대단히 크다. 알칼리에서 강과 Al의 부식거동이 이렇게 다른 이유는 Al이 OH⁻이온에 의해 쉽게 AlO₂⁻를 생성하기 때문이다. 실온에서 이 반응은 대단히 빠르게 진행된다. 강의 경우 이와 비슷한 반응에 의해서는 NaFeO₂ 또는 Na₂FeO₂를 생성하기 위해서는 알칼리의 농도가 짙어야 할 뿐만 아니라 온도가 높아야 한다.

(4) 유해이온

Al은 OH⁻, Cl⁻ 등의 음이온 뿐만 아니라 Cu⁺², Fe⁺³ 등의 양이온에 의해서도 부식이 크게 촉진된다는 사실은 이미 언급하였다. 또한 Al은 Hg⁺²에 의해서도 그리고 CCl₄와 같은 무수염소용매에 의해서도 부식속도가 크게 촉진된다.

Al의 부식속도는 묽은 알칼리 용매에서와 마찬가지로 진한 알칼리용액에서도 대단히 크다. 이러한 이유 때문에 Al이 음극보호 될 때 음극영역에 알칼리가 축적됨으로써 오히려 Al에 나쁜 효과를 미치지 않도록 과잉

음극보호를 피해야 한다.

수은 방울이 Al표면에 접촉되면 부동태피막이 파괴되어 Al이 활성상태 (active state)로 되면서 아말감화 (amalgamation)된다. 습기가 존재하는 곳에서 이 아말감 금속은 즉시 산화알루미늄으로 변하고 그리하여 관 또는 판에 구멍이 생기게 된다. 용액 속에 존재하는 극소량 Hg^{+2} 이온도 마찬가지로 방법으로 Al의 부식속도를 크게 촉진시킨다.

1) Al (1100계)이 내식성을 가지는 환경

- ① NH_4OH 용액
- ② 초산
- ③ 지방산
- ④ 질산 : 약 $50^{\circ}C$ 에서 80% 이상의 농도
- ⑤ 증류수
- ⑥ 대기 : 농촌, 도시, 공업지대 등에서는 내식성이 대단히 우수하지만 해양환경에서는 내식성이 조금 적다.
- ⑦ 유황 및 유황분위기, H_2S (따라서 황의 채굴에 Al에 사용된다.)

2) Al이 부식되는 환경

- ① HCl , HBr , H_2SO_4 (실온에서 10%이하 농도에서는 만족스럽게 사용 가능하다.)
 HF , $HClO_4$, H_3PO_4 그리고 의산 (forming acid), 수산 (oxalic acid)
- ② 알카리: 석회 및 아직 굳지 아니한 콘크리트 등도 강알칼리와 마찬가지로 Al의 부식속도를 크게 촉진 시킨다. 비누용액에 의한 Al의 부식은 규산나트륨을 극소량 첨가함으로써 억제될 수 있다.
- ③ 수은 및 수은염
- ④ 해수: 틈 또는 표면침전물이 있는 곳에서는 공식이 발생하며 중금속이온이 극소량 존재할 경우에 특히 심하다.
- ⑤ 중금속 이온을 포함한 물 (갱냉수 또는 Cu^{+2} , Fe^{+3} 등이 포함된 물)

2.17. 알루미늄의 응력부식균열

순수 Al은 응력부식균열을 일으키지 않는다. 한편 두랄루민 (duralumin; 2017계 Al합금에 해당되며 Al-4Cu-0.5Mg-0.5Mn의 조성을 가진다.)이 습기가 있는 곳에서 인장응력보다 약간 낮은 강도 값에서 응력 부식균열에 대한 감수성이 가장 크다는 것이 관찰되었다.

Al이 Mg와 합금을 이루게 되면 응력부식균열에 대한 감수성이 증가되며 특히 Mg함량이 4.5% 이상일 때 심하다. 이러한 응력부식균열을 방지 또는 감소시키기 위하여 균질화 온도에서부터 서냉하여 (대략50°C/h) Al_3Mg_2 의 β 상을 응고시킨다. 이때 0.2%정도의 Cr을 첨가함으로써 더 좋은 효과를 얻을 수 있다. 이미 발생한 균열이 음극방식에 의해서 정지된다는 것이 3% NaCl용액에 담구어진 Al합금에서 관찰되었다. 저온에서 합금을 시효시키게 되면 최대 경도값보다 조금 낮은 경도값에서 응력부식균열에 대한 감수성이 가장 크다. 이 현상은 앞서 언급한 두랄루민의 경우와 유사하다. 따라서 입계를 따라 존재하는, 응력부식균열에 민감한 물질은 경도와 관계있는 β 상이 아니라 금속간화합물 (Al_3Mg_2 의 β 상)이 형성되기 전에 입계에 석출해 있는 Mg원자라고 하는 사실을 Edeleanu는 주장했다. 이러한 근거에서 생각해 보면, 합금을 오랫동안 시효 시키면 응력부식균열에 대한 감수성이 감소하게 되는데 그 이유는 입계에 석출해 있는 Mg가 소비되어 버리기 때문이다. Al-Cu 합금에 대해서도 비슷한 기구로서 설명할 수 있다.

4~20%의 Zn을 함유하고 있는 Al합금은 습기가 있는 곳에서 응력부식균열에 대한 감수성이 매우 크다. 예를 들어, 표면산화피막에 약간의 물이 묻어있는 경우에는 응력부식균열이 발생하지만 건조한 대기에서 잘 말려진 Al합금은 균열을 일으키지 않는다. 이러한 의미에서 이 응력부식균열의 발생 기구는 응력흡착균열이론으로 설명할 수 있다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1. 주조용 Al 합금의 내식성에 관한 전기화학적 고찰

3.1.1. 연구목적 및 배경

Al은 지구상에서 Si 다음으로 많이 존재하며 Cu와 더불어 산업용재료의 활용도 측면에서 비철금속재료의 으뜸을 이루고 있다.²⁴⁾ 그리고 Al은 비중이 2.7정도의 경금속이며 Mg 다음으로 가벼운 금속으로 주조가 용이하고 다른 금속과의 합금이 잘 된다. 뿐만 아니라 상온 및 고온에서 가공이 용이하고 중성 및 산성 용액에서 산화 피막의 형성에 의해서 내식성 또한 우수한 편이다. 더욱이 열 및 전기의 전도도가 Ag, Cu 다음으로 우수하다.

그러나 Al은 결정구조가 면심입방격자이기 때문에 고순도의 Al은 기계적 성질의 저하로 인해 실용적인 측면에서 문제점이 많다.²⁵⁾ 따라서 기계적 성질의 개선 즉 경도와 강도 및 내식성을 향상시키기 위하여 소량의 Mn, Mg, Si 등을 첨가하여 합금으로 만들기도 하며 적절한 열처리를 하기도 한다. 더욱이 상기한 Al 합금은 다양한 산업현장에서 폭 넓게 이용되고 있으며 또한 가혹한 부식 환경 하에서 때로는 응력부식, 갈바닉 부식, 공식, 입계 부식 등을 유발시키기도 하며 이를 억제하기 위해 첨가성분의 종류와 첨가량의 조절 및 다양한 열처리 등의 방법을 이용하기도 한다.^{26)~34)} 따라서 Al 합금에 대한 신속 정확한 내식성 평가 방법도 더 없이 중요하며 또한 비철금속인 Al 합금은 일반 철금속과는 부식성향이 다르므로 내식성에 관한 전기화학적 평가 방법도 상이할 것으로 사료된다.

또한 최근 들어 세탁기내부의 드럼받침대로 이용하고 있는 Al합금의 부식문제가 자주 발생하고 있는 것으로 보고 되고 있다. 따라서 본 연구에서는 3종류의 주조용 Al 합금을 선택하여 해수용액에서 내식성의 상대적 평가와 함께 신뢰할 수 있는 주조용 Al합금의 내식성 평가 기준 등에 대해서 전기화학적인 측면에서 비교 검토하여 보았다.

3.1.2. 실험방법

Table 3.1에서 보여주는 3종류의 Al 합금 판을 가로 2cm, 세로 2cm의 시험편을 만든 후 샌드페이퍼로 200번에서 400, 800 및 1000번까지 차례로 연마한 후 아세톤으로 탈지 하였다. 그리고 노출면적 1cm²만을 남기고 나머지는 에폭시 수지로 절연 시킨 다음 시험편의 가장자리 중앙부에 구멍을 뚫어 동선으로 연결하여 시험편을 제작하였다. 시험용액은 천연해수를 이용하였으며 용액의 유동은 3cm/s로 하였으며 PIV (Particle Image Velocimeter)로 측정하였고 비유동 (non-flow) 조건에서 침지일수에 따른 부식전위변화 및 양극과 음극의 분극곡선을 측정하였다. (분극곡선 측정장치는 Won. A. Tech.사의 CMS-100 프로그램이며 기준전극은 SCE전극을 사용하였으며 주사속도는 1mV/s 그리고 delay time: 1000s로 하였음) 그리고 사이클릭 볼타메트릭선도 (주사속도: 30mV/s, 측정범위: -1.0V~+0.2V)를 측정하고 동시에 교류 임피던스와 직류를 이용하여 침지일수 변화에 따른 분극저항과 부식전류밀도 등을 측정하였다. 또한 SEM에 의한 표면을 비교 고찰하였다.

Table 3.1 The data of chemical composition (wt%) for Al alloy.

	Cu	Si	Mg	Zn	Fe	Mn	Ni	Sn	Al
ALDC 3 (Al-Si)	0.6	9.5	0.5	0.5	0.9	0.3	0.5	0.1	Residual
ALDC 5 (Al-Mg)	0.2	0.3	7.5	0.1	1.1	0.3	0.1	0.1	Residual
ALDC 12 (Al-Si-Cu)	2.5	11.5	0.3	1.0	0.9	0.5	0.5	0.3	Residual

3.1.3. 실험결과 및 고찰

Fig. 3.1은 해수의 유동상태에서 침지일수의 증가에 따른 부식전위의 변화를 나타내고 있다. ALDC 12종의 Al 합금이 가장 높은 귀전위 값을 보여주고 있는 반면 ALDC 5종이 가장 낮은 부식전위 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 용액이 유동하지 않는 경우에도 같은 경향을 나타내었으며, ALDC 5종이 가장 낮은 값을 나타내는 이유는 Mg 함량이 다른 합금강에 비해서 많고 또한 Cu의 함량이 가장 적은 때문이며 ALDC 12, ALDC 3종의 경우에는 귀전위 값을 가지고 있는 구리의 함량이 많기 때문에 5종에 비해서 부식전위가 높은 값을 나타내는 것으로 사료된다. 한편 3종류의 Al 합금강에 대한 양극분극곡선을 Fig. 3.2에 보여주고 있다. 분극곡선 상에서 공급전류밀도 약 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 전후에서 외형상의 부동태가 나타나고 있음을 알 수 있으며 12종이 가장 적은 부동태 전류밀도 값을 나타내고 있는 반면에 5종이 가장 큰 부동태 전류밀도 값을 보여주고 있음을 알 수 있다. 그리고 용액이 유동하고 있는 경우에도 같은 경향을 나타내었다.

Fig. 3.3은 3종류의 Al 합금에 대한 음극분극곡선을 나타내고 있다. Fig. 3.3에서 알 수 있듯이 5종이 가장 작은 확산한계전류밀도 값을 나타내고 있으며 12종이 가장 큰 확산한계전류밀도 값을 나타내었다. 음극분극 곡선상의 확산한계전류밀도(i_L)^[35]는 즉 $i_L = \frac{nFDC}{\delta}$ 의 공식 (F: Faraday 상수, D: 확산계수, C: 용존산소농도, δ : 확산층)에서 5종은 Mg 함량이 많으므로 용존산소와의 산화가 용이하여 확산 층이 커지며 동시에 산화막의 생성에 의한 산소의 확산계수가 감소함에 따라 분극곡선상의 i_L 가 적은 것으로 사료된다.

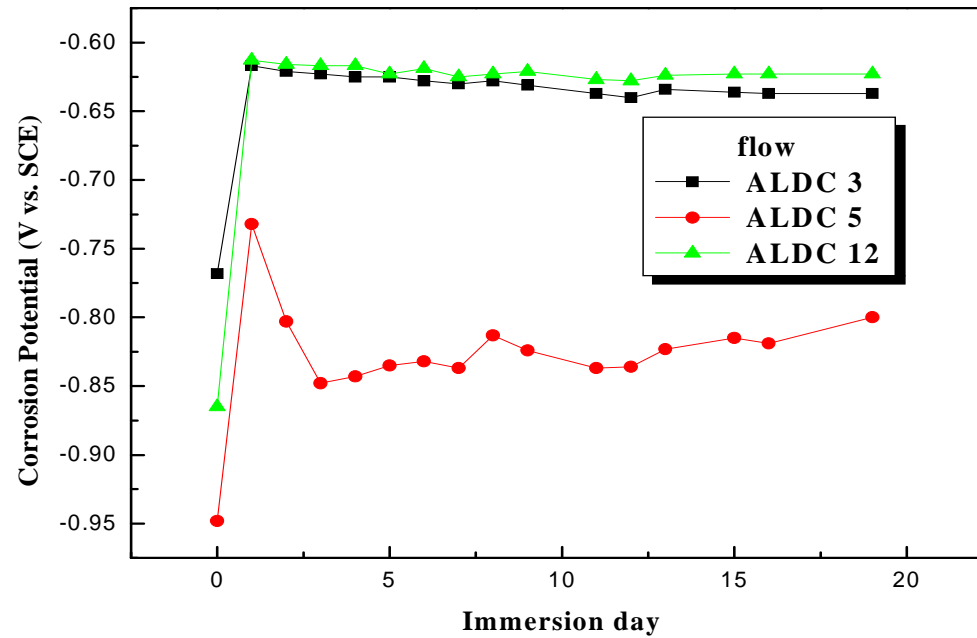


Fig. 3.1 Variation of corrosion potential with immersion day.

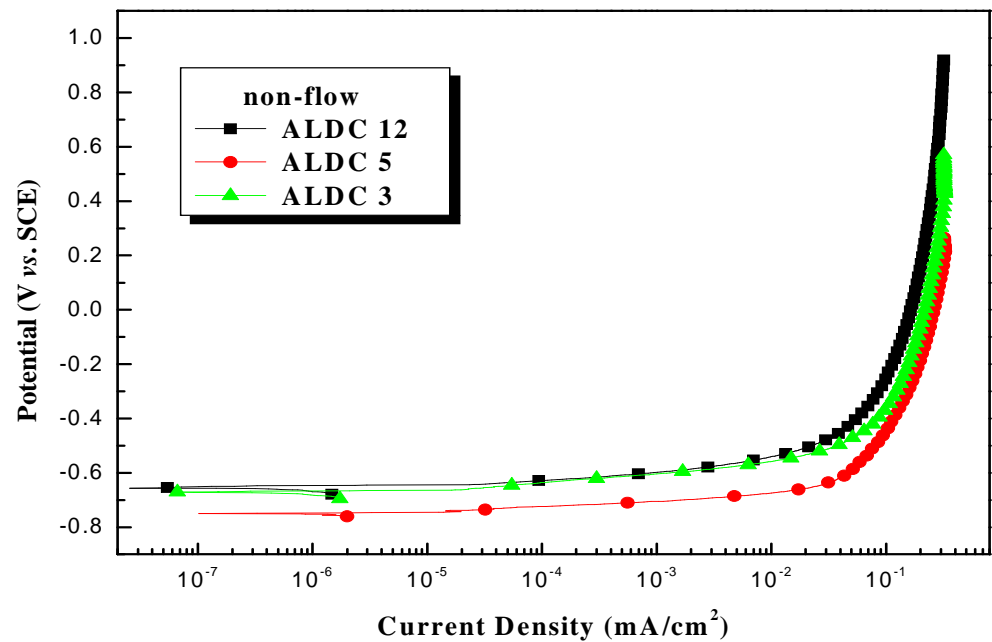


Fig. 3.2 Anodic polarization curves of Al alloys in natural sea water solution.

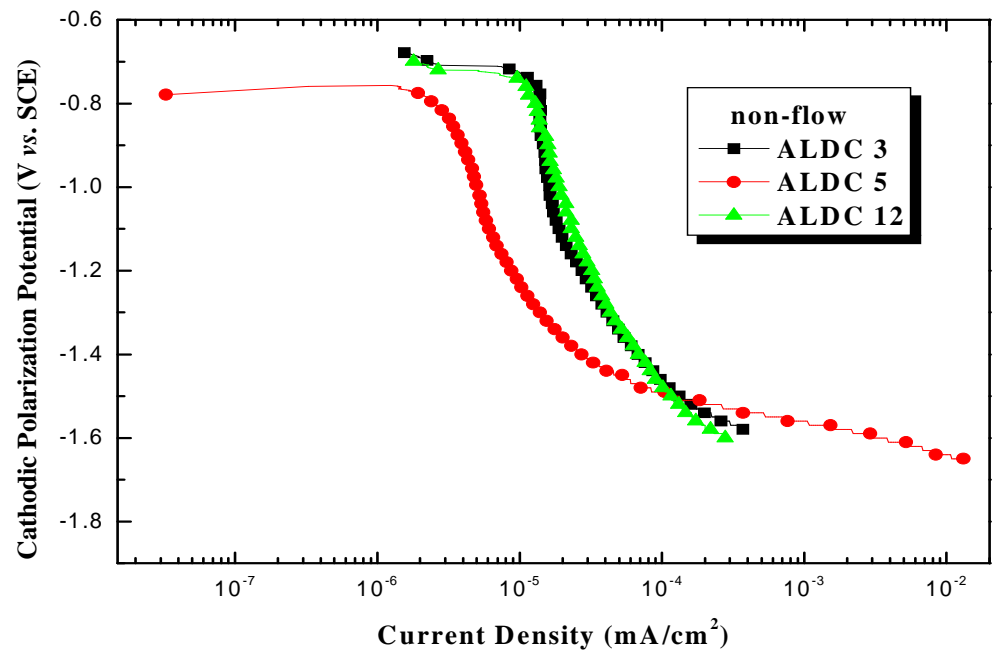


Fig. 3.3 Cathodic polarization curves of Al alloys in non-flow condition.

Fig. 3.4는 유동상태에서의 음극분극곡선이며 Fig. 3.3과 마찬가지로 5종의 경우 확산한계전류밀도가 가장 적은 경향을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 3.5는 12종에 대한 사이클릭 볼타모그램 선도의 변화를 보여주고 있다. 첫 번째 사이클에서 사이클 횟수가 증가함에 따라 양극분극곡선상의 공식전위가 점차 하강하고 있으며 음극분극전위상의 공급전류밀도는 증가하고 있음을 알 수 있다. 즉 첫 번째 사이클에서는 공식전위가 약 $-0.3V$ (SCE)이나 30번째 사이클에서는 $-0.4V$ (SCE) 이하로 떨어지고 있음을 알 수 있다. 그리고 $-0.9V$ (SCE)의 음극분극전위에 상응하는 공급전류밀도는 첫 번째 사이클에서는 거의 $0A/cm^2$ 이나 30번째 사이클에서는 $2.3 \times 10^{-3} A/cm^2$ 로 증가하고 있음을 알 수 있었다. 한편 5종의 사이클릭 볼타모그램 선도를 Fig. 3.6에 나타내고 있다. 5종의 경우 첫 번째 사이클에서는 공식전위가 약 $-0.5V$ (SCE)이나 30번째 사이클에서는 $-0.4V$ (SCE)로 오히려 전위가 상승하는 경향을 알 수 있으며 $-0.8V$ (SCE)이하의 음극분극전위에서는 사이클 횟수에 관계없이 공급전류밀도의 변화가 거의 없으며 $0A/cm^2$ 에 근접하고 있다. 그리고 이와 같은 현상은 용액이 유동하고 Fig. 3.7에서도 같은 경향을 보였다. Fig. 3.8은 3종의 비유동상태에서 사이클 횟수의 증가에 따른 선도 변화를 나타내고 있다. 3종은 첫 번째 사이클의 경우 공식전위가 약 $-0.3V$ (SCE)였으나, 사이클 횟수가 증가할수록 공식전위는 하강 하였으며 10번째 사이클 이후부터는 공식전위가 약 $-0.4V$ (SCE)의 값을 보였다. 따라서 5종은 12종과 3종의 합금강에 비해서 사이클 횟수가 증가함에 따라 분극저항이 증대하는 경향을 볼 때 내식성은 5종이 12종과 3종에 비해서 양호하다는 사실을 미루어 추측할 수 있다.

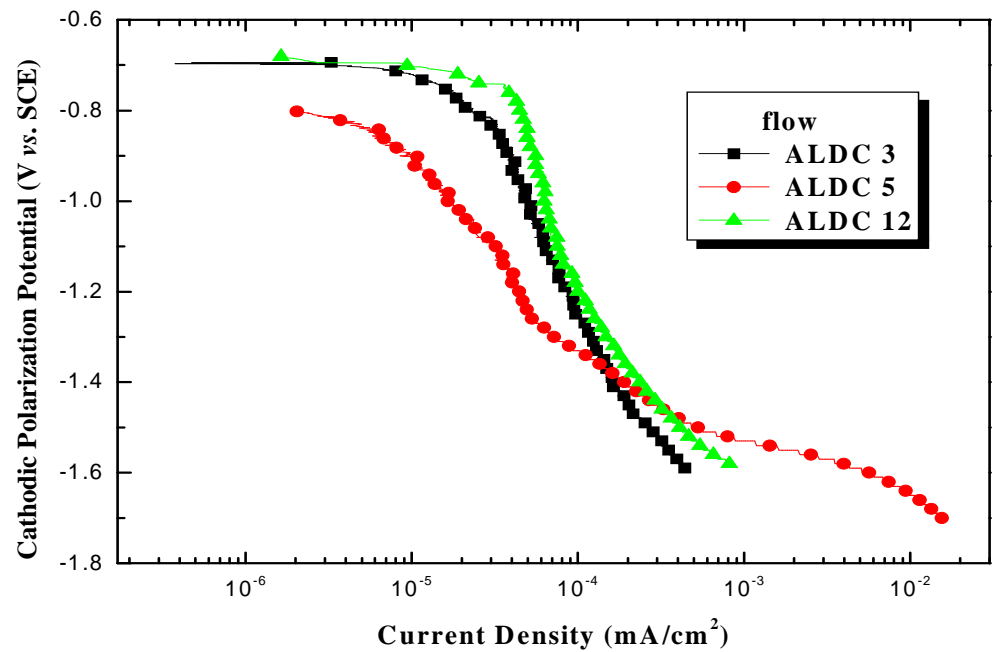


Fig. 3.4 Cathodic polarization curves of Al alloys in flow condition.

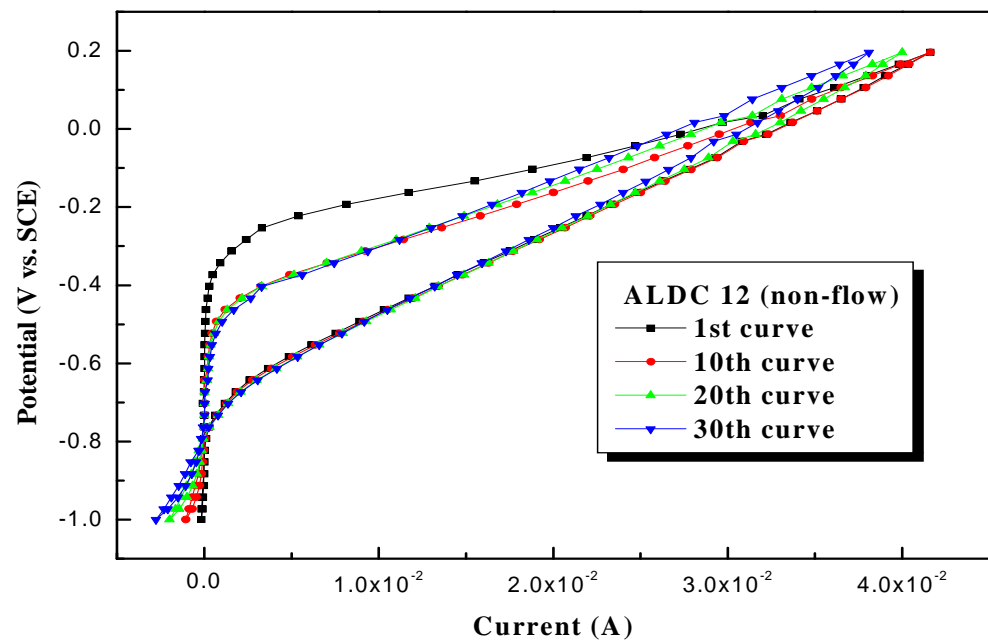


Fig. 3.5 Variation of cyclic voltammogram of ALDC 12 with increasing of cyclic numbers in non-flow condition.

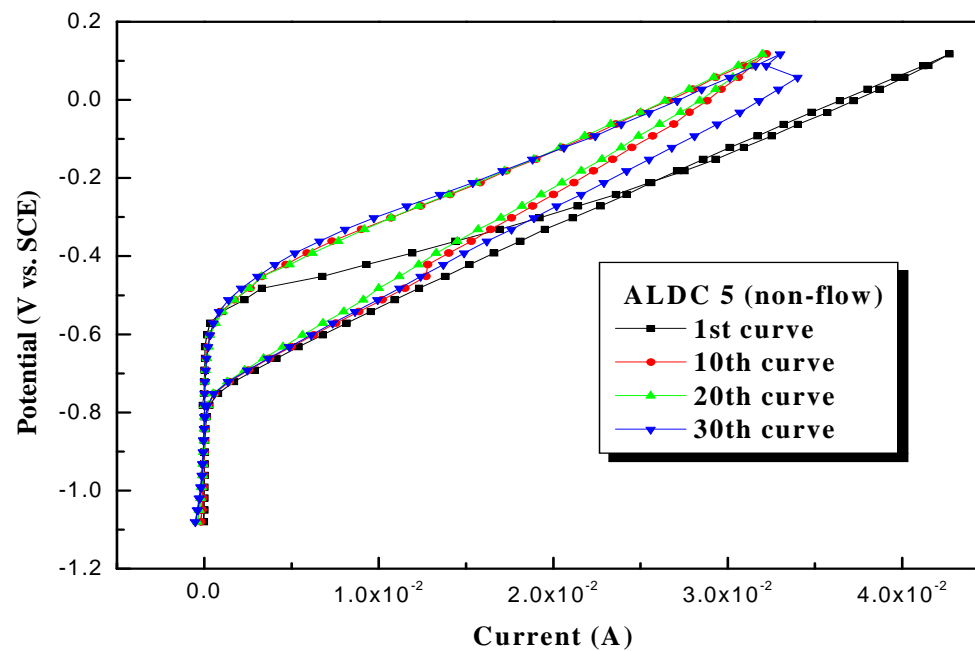


Fig 3.6 Variation of cyclic voltammogram of ALDC 5 with increasing of cyclic numbers in non-flow condition.

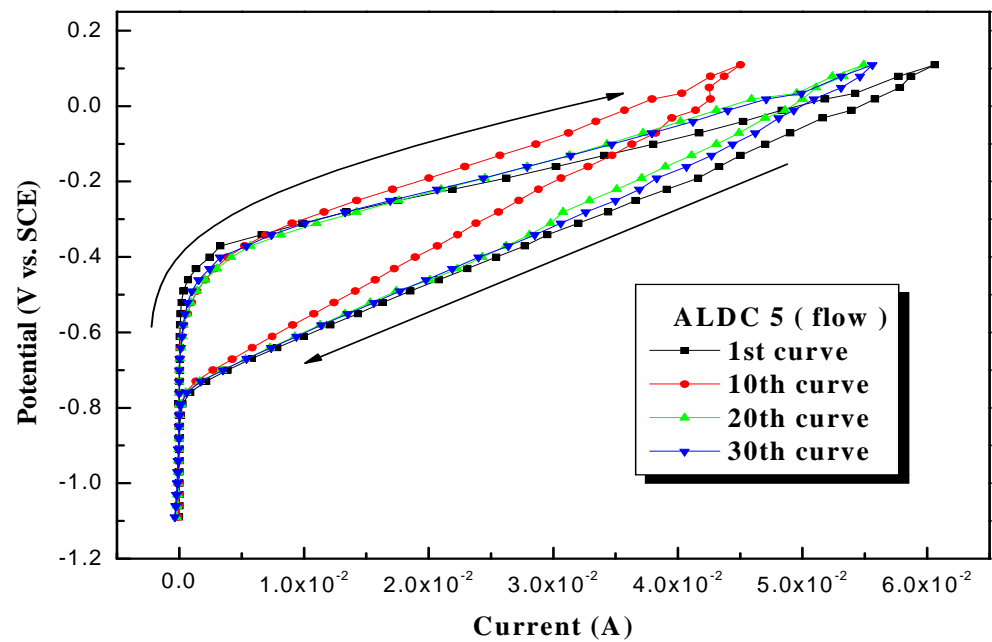


Fig. 3.7 Variation of cyclic voltammogram of ALDC 5 with increasing of cyclic numbers in flow condition.

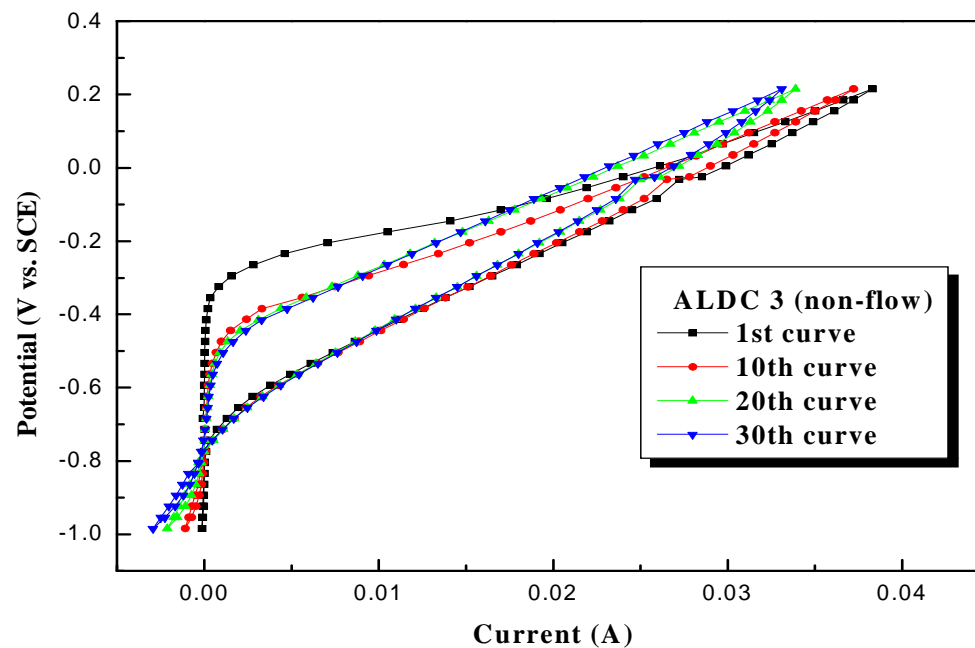


Fig. 3.8 Variation of cyclic voltammogram of ALDC 3 with increasing of cyclic numbers in non-flow condition.

Fig. 3.9는 AC 임피던스법에 의해서 구한 3종류의 Al합금에 대한 보드선도 변화를 보여주고 있다. 10^4Hz 에서 10^{-2}Hz 까지 주파수가 감소함에 따라 교류 임피던스 값은 점차 증가하는 경향을 알 수 있으며 10^{-2}Hz (10mHz)에서의 임피던스 값은 5종의 경우가 가장 크며 3종, 12종 순으로 임피던스 값이 작아짐을 알 수 있다. 그리고 지금까지 양극 및 음극분극 곡선에서 각각 구한 부동태전류밀도와 확산한계전류밀도 및 Stern-Geary 식 (Gamry사 소프트웨어 방법)과 타펠외삽법 그리고 교류 임피던스를 이용해서 구한 부식전류밀도 등을 정리하여 Table 3.2와 Fig. 3.10에 보여주고 있다. Stern-Geary식에 의해서 구한 부식전류밀도의 경우 첫 번째 측정에서는 5종의 경우가 가장 적고 다음이 12종, 3종의 순으로 큰 값을 나타내었으며 두 번째 측정에서는 오히려 12종이 가장 적고 3종이 가장 컸다. 그리고 타펠외삽법에 의해서 구한 경우에는 5종이 가장 적었으나 3종이 12종에 비해서 큰 값을 나타내고 있다. 이처럼 분극곡선상에서 구한 부식전류밀도는 측정 횟수에 따라 절대 값과 상대적인 비교가 상이하고 있음을 알 수 있었다. 그러나 교류 임피던스법에 의해서 구한 임피던스와 부식전류밀도는 5종, 3종, 12종의 순으로 증가하고 있음을 알 수 있었다. 그리고 음극분극곡선상의 확산한계전류밀도 역시 5종이 가장 적고 12종이 가장 큰 값을 나타내었다. 그러나 양극분극곡선상의 부동태전류밀도는 오히려 5종이 가장 크며 12종, 3종 순으로 적어지는 반대 경향을 나타내었으며 이러한 결과는 임피던스 값의 결과와 일치하지 않음을 알 수 있다. 따라서 임피던스 값에 대한 구체적인 상대적 평가를 위해서 교류 및 직류에 대해서 침지시간 변화에 따른 임피던스 값을 측정하여 Fig. 3.11과 Fig. 3.12에 나타내었다. AC와 DC 측정 결과에서 모두 침지 초기에 비해서 침지 일수가 증가함에 따라 다소 임피던스 값이 감소하는 경향을 알 수 있으며, 5종이 가장 임피던스 값이 크고 12종이 가장 작은 값을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

Photo. 3.1은 3종류의 Al합금에 대해서 양극분극곡선 측정 후의 표면 사진이다. 사진에서 알 수 있듯이 12종의 경우 결정입계의 부식이 현저하며 3종의 경우 결정립이 미세하게 나타나는 느낌이 들며, 5종은 표면의 전체가 산화막으로 덮여 있는 현상을 알 수 있다. 특히 12종의 경우 Cu의 함량이 많아 결정 입계에 CuAl_2 가 석출하여 음극으로 작용함에 따라 Cu 결핍부가 양극이 되어 입계 부식이 심하게 발생하는 것으로 사료된다.^{[26],[36]}

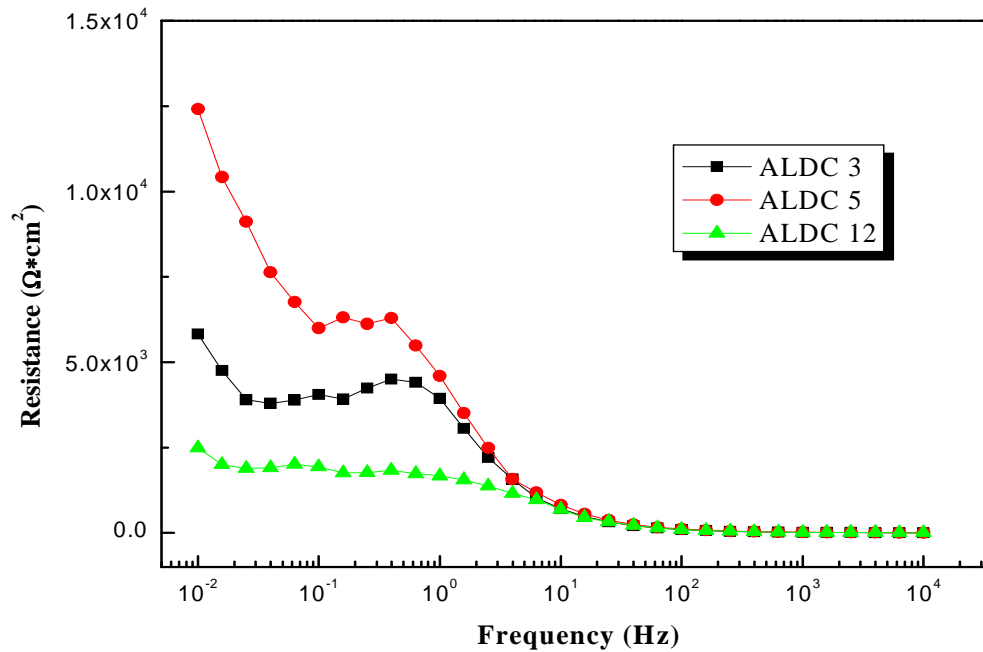


Fig. 3.9 Variation of bode plots for Al alloys in natural sea water solution.

Table 3.2 The data of corrosion resistance evaluation obtained from various method.

	icorr (Corrosion current density)					i _L (diffusion limiting current density : μA)	i _p (passivity current density : μA)
	Stem-Geary method(μA)		Tafel extrapolation method by hand drawing(μA)	Impedance method			
	1st	2nd		$i_{cor} = \frac{0.0128}{R_p} (\mu\text{A})$	R _p at10mHz (k Ω)		
ALDC 3	27.7	23.42	15	2.19	5.83	16	2.5×10^5
ALDC 5	1.22	1.788	1.2	1.03	12.42	4.1	3.8×10^5
ALDC 12	9.2	0.68	1.9	5.13	2.493	20	3.1×10^5

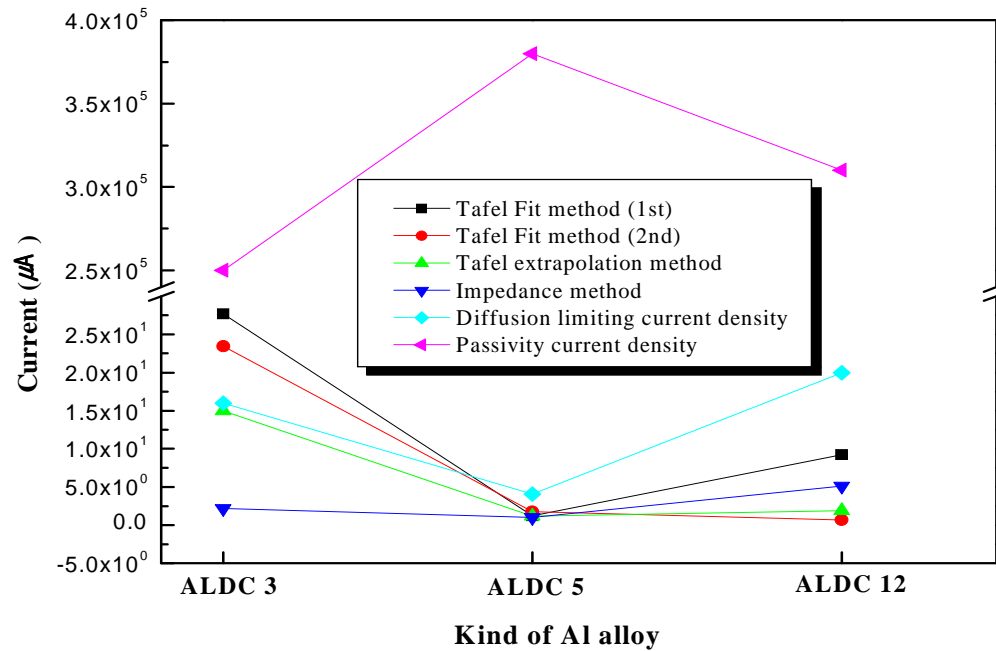


Fig. 3.10 Variation of currents obtained from various methods for corrosion resistance evaluation Al alloys.

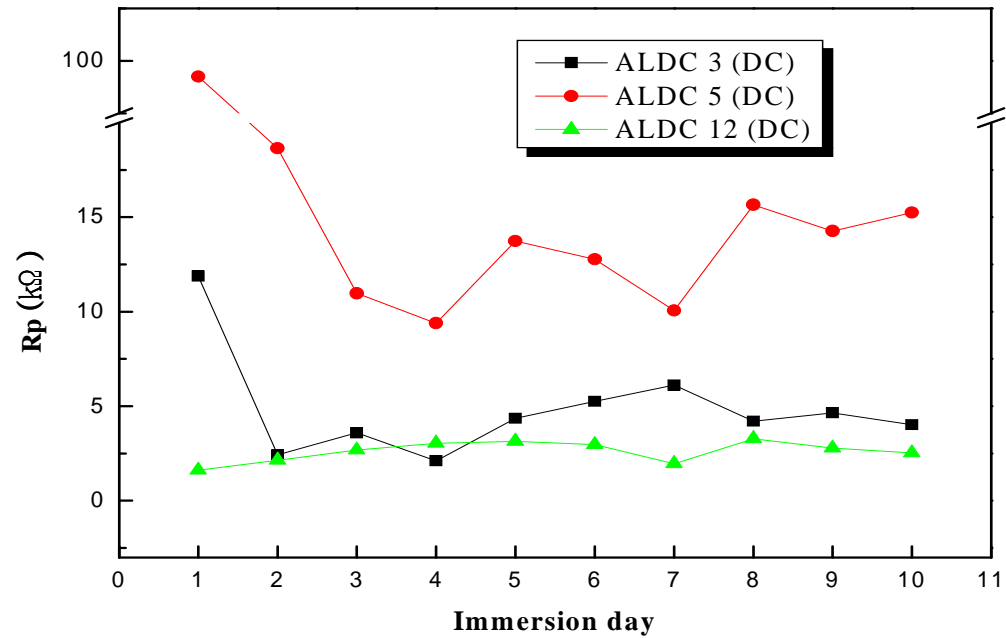


Fig. 3.11 Variation of polarization resistance by DC method with immersion day.

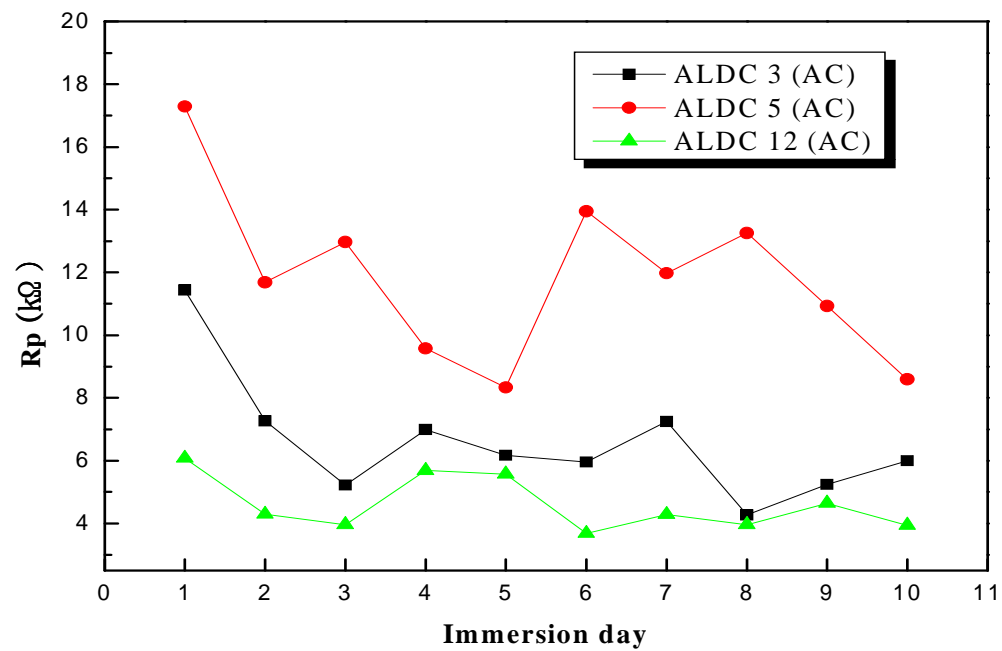


Fig. 3.12 Variation of polarization resistance by AC method with immersion day.

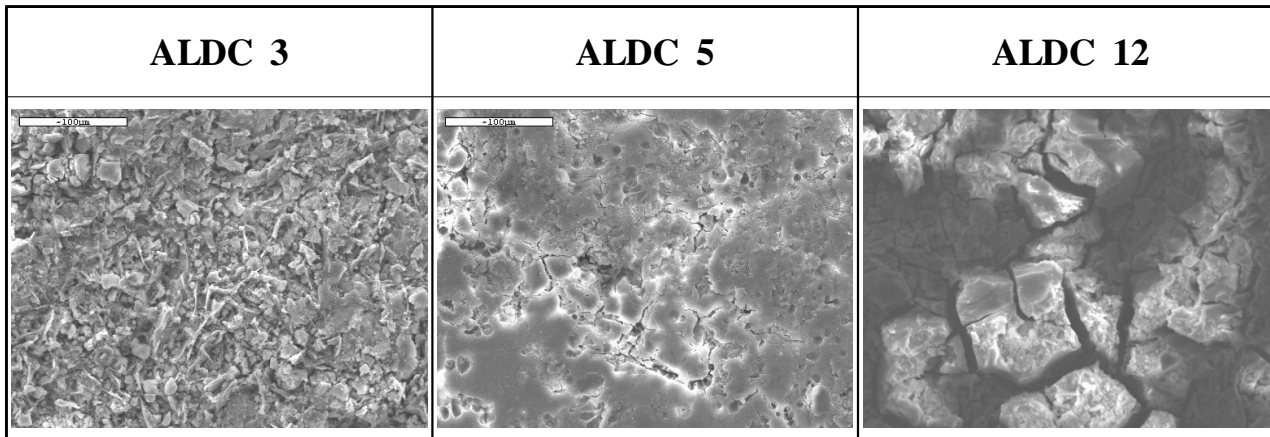


Photo. 3.1 SEM photographs for corroded surface of Al alloys.

3.1.4. 결 론

지금까지 3종류의 Al합금에 대한 상대적인 내식성 평가를 전기화학적 방법으로 비교 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 용액의 유동과 비유동에 관계없이 첨가된 금속의 종류와 성분에 따라 부식전위가 귀한 값과 비한 값을 나타내는 경향을 알 수 있었다. 예를 들면 Mg 함량이 많은 ALDC 5종의 경우 비한 부식전위를, Cu 함량이 많은 ALDC 12종은 귀한 부식전위를 나타내었다.
2. 양극분극곡선상의 부동태전류밀도는 ALDC 5종이 가장 큰 값을 나타내었으나 음극분극곡선상의 확산한계전류밀도는 오히려 가장 적은 값을 나타내었다.
3. 사이클릭 볼타모그램선도 변화에서 12종은 사이클 횟수가 증가할수록 공식전위가 하강하고 있는 반면에 5종은 오히려 공식전위가 증가하는 경향을 보였다.
4. 교류임피던스 값은 5종이 가장 크며 12종이 가장 적은 값을 나타내었으며 침지 일수에 따른 임피던스 값도 같은 경향을 나타내었다.
5. SEM의 관찰 결과 입계부식은 12종의 표면에서 가장 많이 보였으며, 5종의 표면에서 가장 적게 관찰되었다.
6. 3종류의 Al합금에 대한 전기화학적 평가에서 음극분극곡선상의 확산한계전류밀도, 사이클릭 볼타모그램, 직류, 교류 임피던스변화, SEM 사진 관찰 등은 서로 일치하는 경향이 있었으나 부식전위 변화, 양극분극곡선에 의한 부동태 전류밀도, Tafel외삽법, Stern-Geary식에 의한 부식전류밀도 등은 서로 일치하지 않았으며 전술한 측정 항목과도 일치하지 않았다.
7. 결과적으로, Al합금의 내식성에 대한 전기화학적 평가는 부식전위 및

양극분극곡선의 측정 등에 의한 정성적인 평가 방법보다는 음극분극 곡선 측정, 사이클릭 볼타모그램 측정 그리고 직류 및 교류의 임피던스 측정에 의한 정량적인 방법이 바람직하다고 사료된다.

8. 본 실험의 결과 ALDC 5종이 가장 내식성이 우수하였으며 ALDC 12종이 가장 내식성이 떨어짐을 알게 되었다.

3.2. ALDC 12종의 내식성에 미치는 어닐링 열처리의 영향

3.2.1. 연구목적 및 배경

Al은 지구상에서 Si 다음으로 많이 존재하며 Cu와 더불어 산업용재료의 활용도 측면에서 비철금속의 으뜸을 이루고 있다²⁴⁾. 그리고 Al은 비중이 2.7정도의 경금속이며 Mg 다음으로 가벼운 금속으로 주조가 용이하고 다른 금속과의 합금이 잘 된다. 뿐만 아니라 상온 및 고온에서 가공이 용이하고 중성 및 산성 용액에서 산화피막의 형성에 의해서 내식성 또한 우수한 편이며, 더욱이 열 및 전기전도도가 Cu 다음으로 우수하다.

그러나 Al은 결정구조가 면심입방격자이기 때문에 고순도의 Al은 기계적 성질의 저하로 인해 실용적인 측면에서 문제점이 많다²⁵⁾. 따라서 기계적 성질의 개선 즉 경도와 강도 및 내식성을 향상시키기 위하여 소량의 Mn, Mg, Si 등을 첨가하여 합금으로 만들기도 하며 적절한 열처리를 하기도 한다. 그리고 이렇게 개선된 Al 합금은 산업현장에서 폭 넓게 이용되고 있으나, 때로는 가혹한 부식 환경 하에서는 응력 부식, 갈바닉 부식, 공식, 입계 부식 등이 불가피하게 발생하기도 하며 이를 억제하기 위해서 첨가 성분의 종류와 첨가량의 조절 및 다양한 열처리 등의 방법에 대해서 끊임없는 연구가 진행되고 있는 실정이다^{26)~34)}.

한편, 최근 들어 드럼 세탁기 내부의 드럼 받침대로 이용하고 있는 Al 합금 KS 규격 (ALDC 12종)의 부식 문제가 자주 발생되고 있는 것으로 보고 되고 있다³⁵⁾. ALDC 12종은 3종 및 5종에 비해서 가격 면에서 경제성은 있으나 연구결과에 의하면 내식성이 떨어지며 양극 분극 곡선후의 표면사진에서 입계부식이 발생되었음이 보고 되었다³⁶⁾. 따라서 제 3.1장에서는 3종, 5종 및 12종의 실제의 내식성에 관한 상대평가를 전기화학적 관점에서 비교고찰 하였으며 그 결과 12종이 가장 내식성이 좋지 않았음을 재확인 하게 되었다.

본 연구에서는 ALDC 12종을 경제적인 측면에서 열처리방법을 변수로 하여 내식성개선을 연구고찰 하고자 하였다. 즉, 온도 변수에 따른 어닐링 열처리를 하였을 경우 내식성에 미치는 열처리 효과로 전기화학적 측면에서 비교 고찰하여 보았다. 그리고 열처리에 의한 내식성 향상은

ALDC 12종을 산업 현장에서 폭 넓게 사용할 수 있는 계기를 마련함으로써 경제적인 측면에서 그 의미가 크다고 사료된다.

3.2.2. 실험 방법

2.1 열처리 방법 및 시험편 제작

실험에 사용된 ALDC 12종의 합금 성분은 Table 3.1과 같다. Table 3.1에서 알 수 있듯이 Si가 11.5% Cu가 2.5% 함유되어 있어 주조용 합금으로 용이하 며 또한 Cu가 함유되어 있어 열처리에 의해 기계적 성질의 개선 또는 내식성 향상을 가져 올 수 있는 열처리형 합금으로 사료된다. 본 실험에서는 일차적으로 열처리형 합금 및 비열처리형 합금에 관계없이 주조시의 냉각 불균일 등에 의해서 생기는 잔류 응력을 제거하고 재질을 연화시켜 내식성을 향상시키기 위해서 실시하는 풀림처리 (100℃, 200℃, 300℃, 400℃, 500℃ 각 1h 가열 후 노냉)를 실시하였다.

그리고 시험편은 가로 2cm, 세로 2cm의 시험편을 만든 후 샌드페이퍼로 200번에서 400, 800 및 1000번까지 차례로 연마한 후 아세톤으로 탈지 하였다. 그리고 시험편의 윗부분 가장자리에 구멍을 뚫어 동선으로 연결한 후 노출면적 1cm²만을 남기고 나머지는 에폭시 수지로 절연 시켰다.

2.2 측정 방법

시험 용액은 천연 해수를 사용했으며 침지시간에 따른 부식전위 변화 및 양극과 음극의 분극곡선을 측정하였다. (주사속도: 1mV/s) 그리고 사이클릭 볼타메트릭 선도 (주사속도: 30mV/s, 측정 범위: -1.2V~6.0V)를 측정하고 동시에 교류 임피던스를 측정하였다. 측정 장치는 Won. A. Tech사의 CMS-100 프로그램이며 기준전극은 SCE전극을 사용하였다. 그리고 열처리에 따른 표면의 조직사진과 양극 분극곡선 후의 부식 상태를 SEM에 의해 관찰하였다. 또한 열처리 후의 온도에 따른 표면 경도를 측정하였다.

3.2.3. 실험 결과 및 고찰

Photo. 3.2는 각각의 온도에서 어닐링 열처리한 후의 표면의 조직사진을 보여주고 있다. 일반적으로 Al-Si의 2원 상태도와 Al-Cu의 2원 상태도에 의하면 냉각 후의 상태도는 모두 $\alpha+\beta$ 상의 형태임을 알 수 있다³⁶⁾. 따라서 열처리 하지 않은 상온의 표면에서 흰 부분은 α 의 덴드라이트와 흑색부는 $\alpha+Si$ 및 $CuAl_2$ 의 공정 조직으로 사료된다.

그리고 열처리 온도가 증가함에 따라 흰색의 α 상이 다소 증가하는 경향이 있으며 500°C에서 열처리 한 경우에는 흰색의 α 상이 현저하게 증가하였으며 상대적으로 $\alpha+Si+CuAl_2$ 의 공정조직이 감소하였음을 알 수 있다. 이것은 500°C에서 급냉에 의한 용체화처리는 하지 않았으나 노냉에 의해서도 용체화처리 효과에 의해서 제 2상의 석출이 억제된 것으로 사료된다.







	room temp.	100°C	200°C
×200			
	300°C	400°C	500°C
×200			

Photo. 3.2 Optical micro structure of specimen with various heat treatments.

Table 3.3은 각각의 온도에서 열처리한 후 시험편의 경도 측정값을 보여주고 있다. 7회까지 측정한 후 최대값과 최소값을 제외한 나머지 값을 평균하여 정리하였다. 열처리를 함에 따라 경도값은 저하하는 경향을 나타내었고 500℃에서 가장 낮은 값을 나타내었음을 알 수 있다.

300℃의 경우 재결정이 시작되는 온도로서 주조 합금의 내부응력이 제거되고 결정립의 최대화에 따라 경도가 저하하는 것으로 사료된다.

그리고 100℃ 및 200℃에서 열처리한 경우 비열처리한 경우와 거의 같은 경도 값을 나타내었다. 이것은 풀림처리에서 약간의 석출경화가 기여하였기 때문으로 사료된다. 또한 100℃ 및 200℃의 경우에는 재결정 온도 이하이므로 재결정을 일으키지 않고 주조합금의 물리적 기계적 성질을 개선시키는 일종의 안정화 처리에 기인하는 것으로 사료된다³⁸⁾.

Table 3.3 The values of Vickers hardness (HV) with various annealing heat treatments.

	room temp.	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C
Average	86.9	84.0	84.4	77.7	72.0	68.2

Fig. 3.13은 열처리한 각각의 시험편에 대한 부식전위가 침지시간에 따라 변하는 양상을 보여주고 있다. 시험편의 종류에 관계없이 침지 직후부터 급격하게 전위가 귀한 방향으로 이행하며 일정 침지시간 후부터 안정된 상태를 나타내고 있음을 알 수 있다. Al 합금은 산성과 알칼리성 용액에서는 부식속도가 크지만 중성용액에서는 내식성이 우수한 양성금속³⁹⁾이므로 해수용액에서는 침지시간에 따라 표면의 산화피막의 생성에 의해서 부식전위는 귀한 상태에서 안정되는 것으로 사료된다. 그리고 50 0℃에서 열처리한 시험편이 가장 귀한 부식전위를 나타내고 있음을 알 수 있었다.

어닐링 열처리에 의해서 음극으로 작용하는 제2상의 석출이 억제됨에 따라 표면의 치밀한 산화막이 형성되어 부식전위가 어닐링열처리에 의해서 귀한방향으로 이행하는 것으로 사료된다.

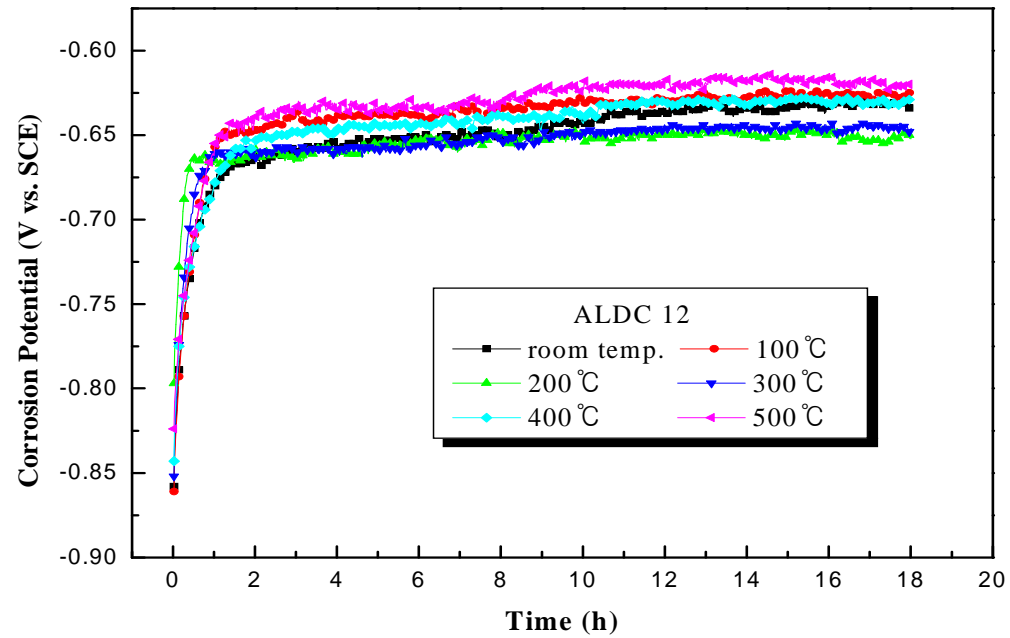


Fig. 3.13 Variation of corrosion potential with immersed time in sea water solution.

Fig. 3.14는 각각의 시험편에 대한 양극분극곡선을 나타내고 있다. 열처리 온도에 관계없이 전체 시험편의 분극곡선 형태는 비슷한 양상을 보이고 있음을 알 수 있다. 그리고 500℃ 열처리 한 시험편의 경우 비교적 부동태 전류밀도가 적은 값을 나타내고 있음을 알 수 있다.

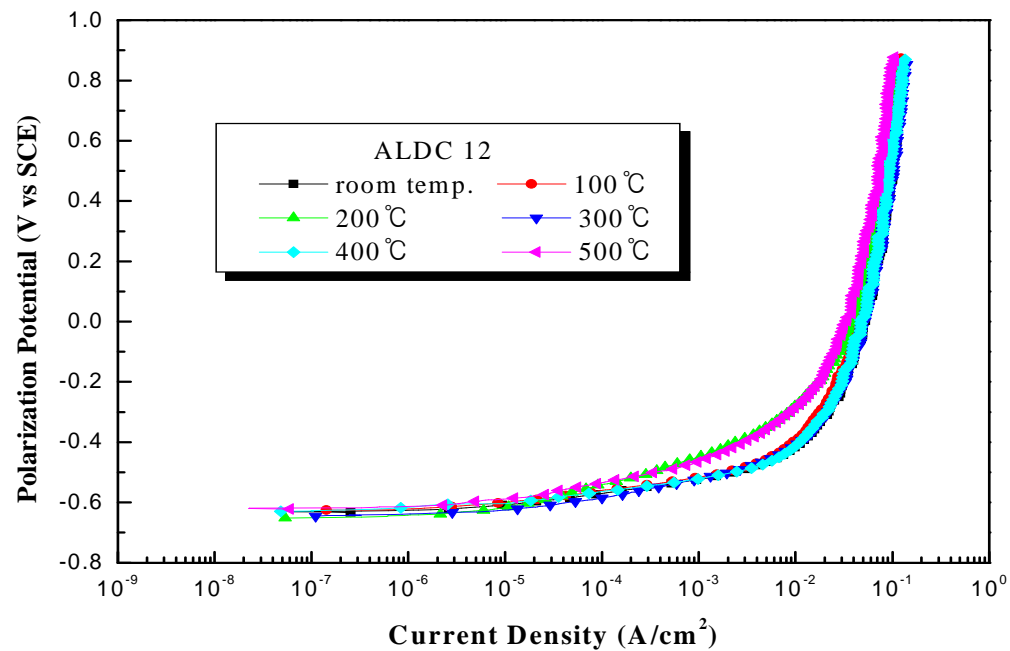


Fig. 3.14 Variation of anodic polarization curves with annealing heat treatments in sea water solution.

Fig. 3.15에서는 각각의 시험편에 대한 음극분극곡선을 나타내고 있다. 분극곡선의 형태는 양극분극곡선과 마찬가지로 모두 비슷한 양상을 나타내고 있으며 200°C에서 열처리한 경우가 확산한계전류밀도가 가장 적었으며 다음이 500°C였다. 그리고 열처리 하지 않은 상온의 경우가 가장 큰 확산한계전류밀도 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 산화피막의 형성이 용이할수록 표면의 용존산소가 빨리 소비됨에 따라 확산층의 두께는 상대적으로 증가하게 되어 확산한계전류밀도는 감소하게 된다⁴⁰⁾. ($i_L = \frac{nFDC_0}{\delta}$, F : Faraday 상수, D : 확산계수, C_0 : 용존산소 농도, δ : 확산층) 따라서 열처리에 의해서 표면의 공정조직이 감소하고 α 상이 증대함에 따라 산화막의 형성이 용이한 것으로 판단된다. 그리고 내식성에 대한 상대적 평가는 분극곡선뿐만 아니라 사이클릭 볼타모그램 및 임피던스 측정도 중요한 전기화학적 평가에 의한 판단기준이 될 수 있으므로 측정할 필요가 있다.

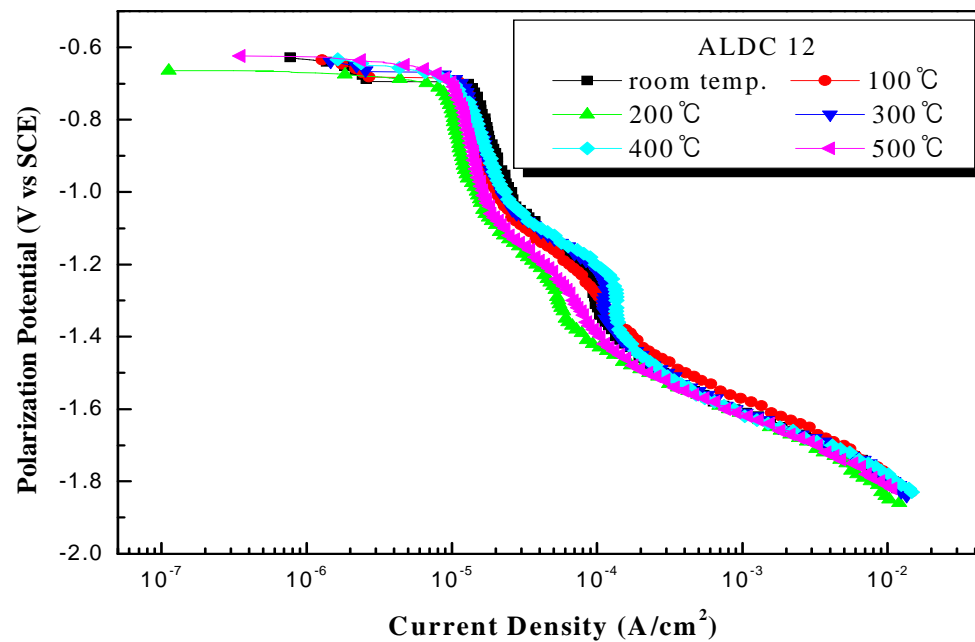


Fig. 3.15 Variation of cathodic polarization curves with annealing heat treatments in sea water solution.

Fig. 3.16은 열처리하지 않은 시험편의 사이클릭 볼타모그램 선도의 변화이다. 초기 사이클에 비해서 15번째 사이클이 다소 분극저항이 감소하는 오른쪽 방향으로 기울고 있음을 알 수 있다. 한편 Fig. 3.17은 100℃에서 열처리한 경우를 보여주고 있으며 첫 번째 사이클과 사이클릭 횟수가 증가된 15번째 사이클에서 분극곡선은 역시 다소 오른쪽으로 기울는 경향을 알 수 있었다. 그리고 Fig. 3.18은 200℃에 어닐링 열처리한 경우의 선도변화이다. 100℃와 마찬가지로 역시 15번째 사이클이 첫 번째 사이클에 비해서 오른쪽으로 기울고 있음을 알 수 있었다. 그리고 Fig. 3.19는 300℃에서 열처리한 경우이며 300℃열처리 한 경우에는 첫 번째 사이클과 15번째 사이클의 분극저항 변화가 크게 나타나지 않고 있음을 알 수 있다. 그리고 400℃ 및 500℃에서는 사이클 횟수가 증가 할수록 분극저항이 감소하는 경향이 있었다. (Fig. 3.20, Fig. 3.21 참조). 이것은 사이클 횟수가 증가할수록 표면의 산화피막이 파괴되어 활성화됨으로서 분극저항이 감소되어 사이클 선도가 오른쪽으로 기울는 것임을 알 수 있다.

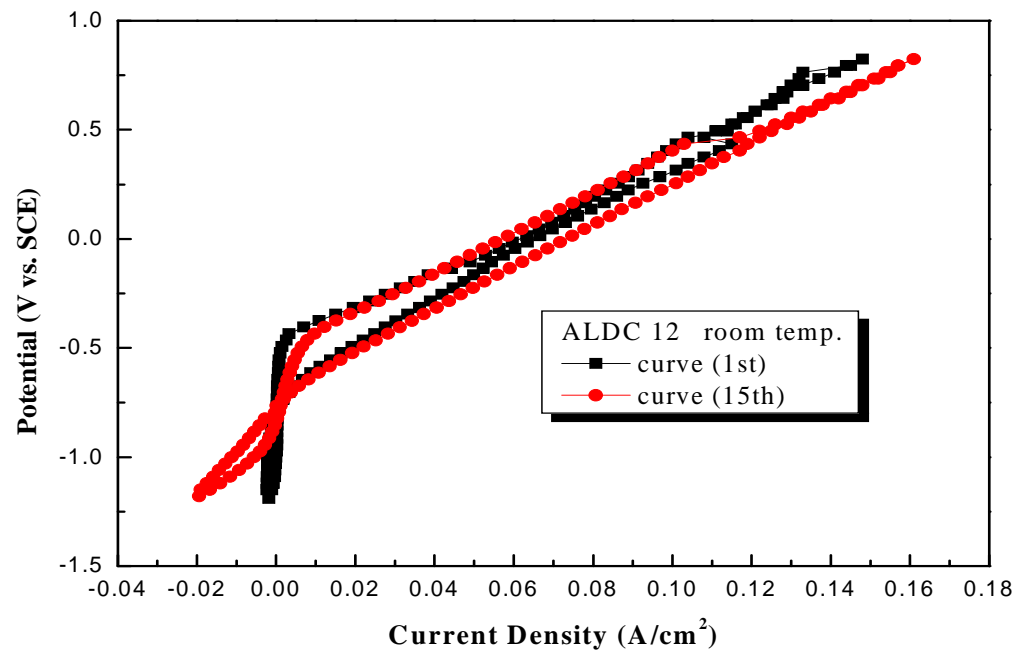


Fig. 3.16 Variation of cyclic voltammogram of ALDC 12 at room temperature in sea water solution.

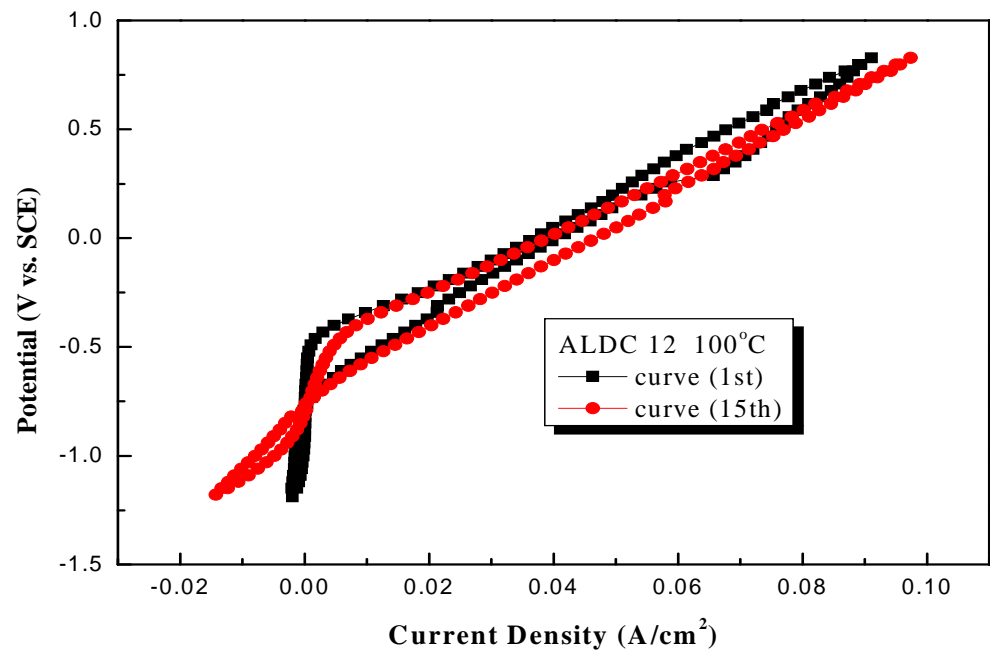


Fig. 3.17 Variation of cyclic voltammogram of ALDC 12 with annealing at 100°C for 1h.

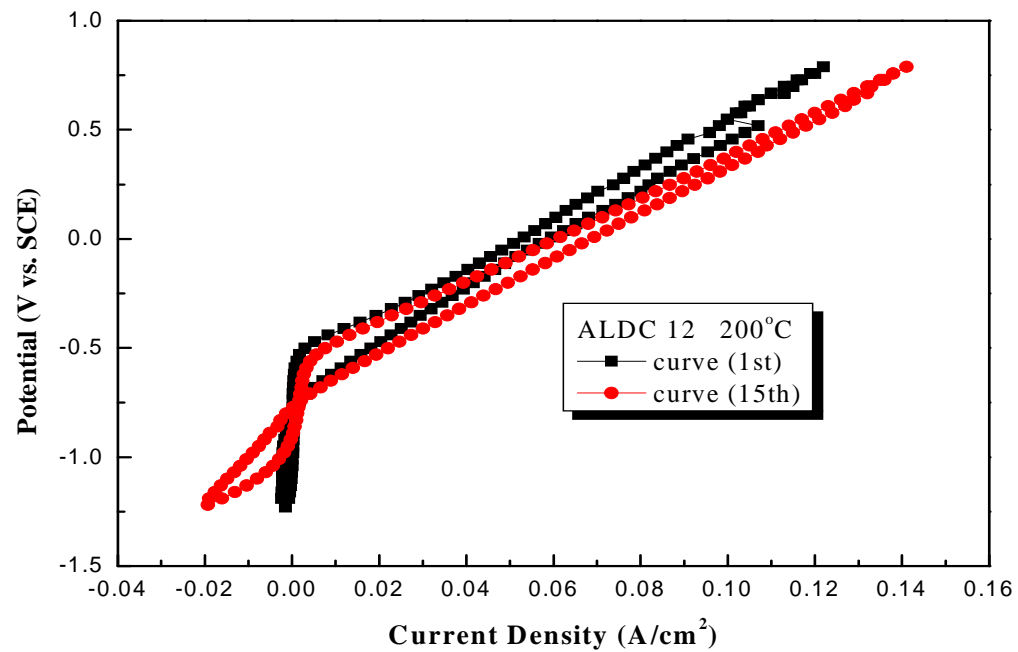


Fig. 3.18 Variation of cyclic voltammogram of ALDC 12 with annealing at 200°C for 1h.

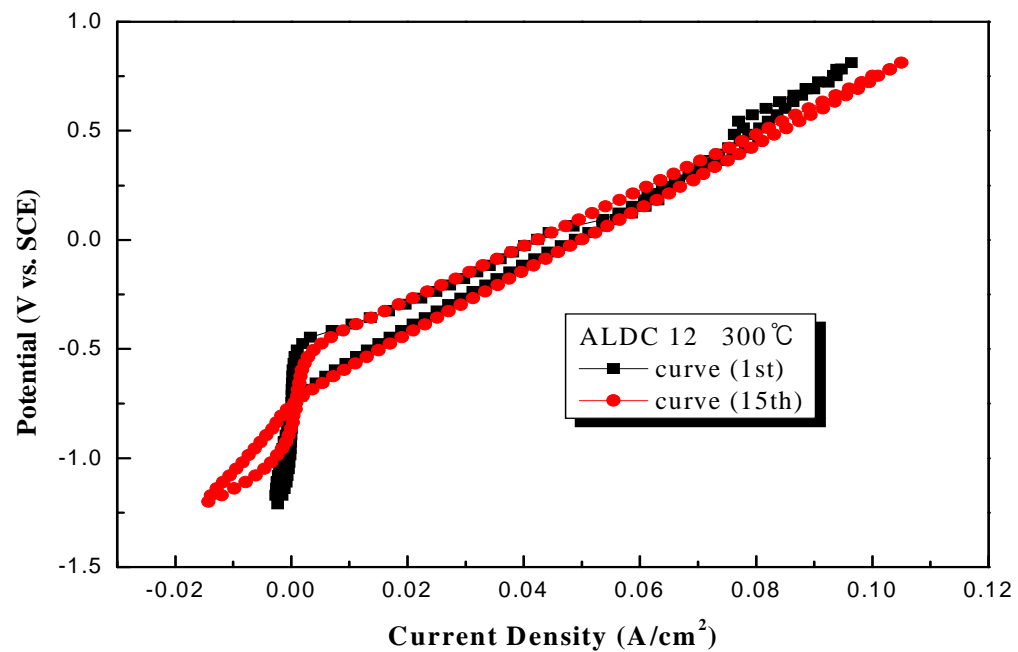


Fig. 3.19 Variation of cyclic voltammogram of ALDC 12 with annealing temperature at 300°C for 1h.

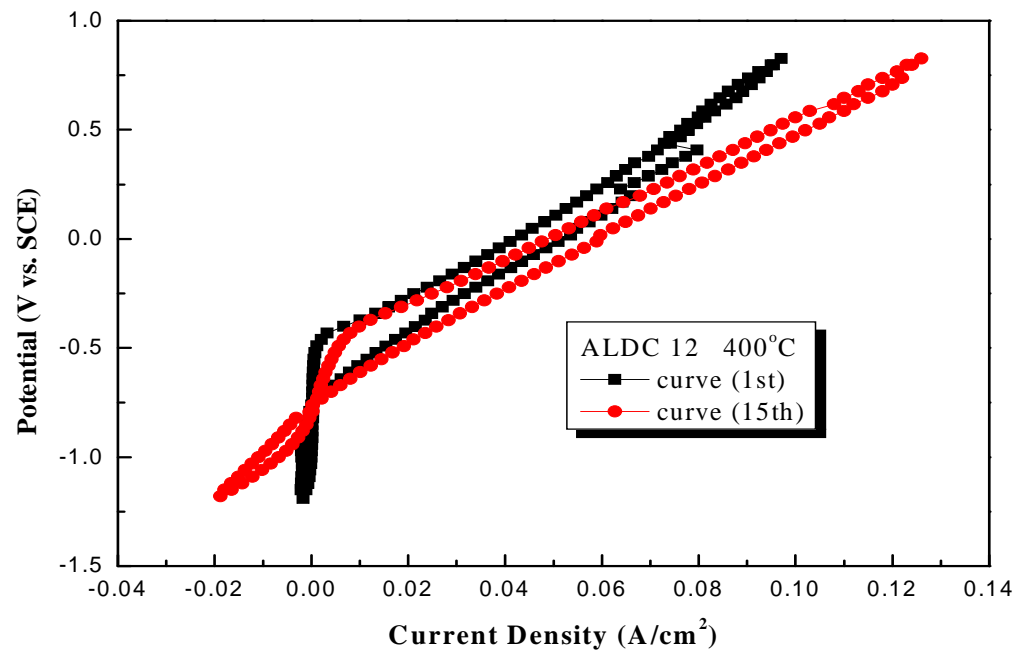


Fig. 3.20 Variation of cyclic voltammogram of ALDC 12 with annealing temperature at 400°C for 1h.

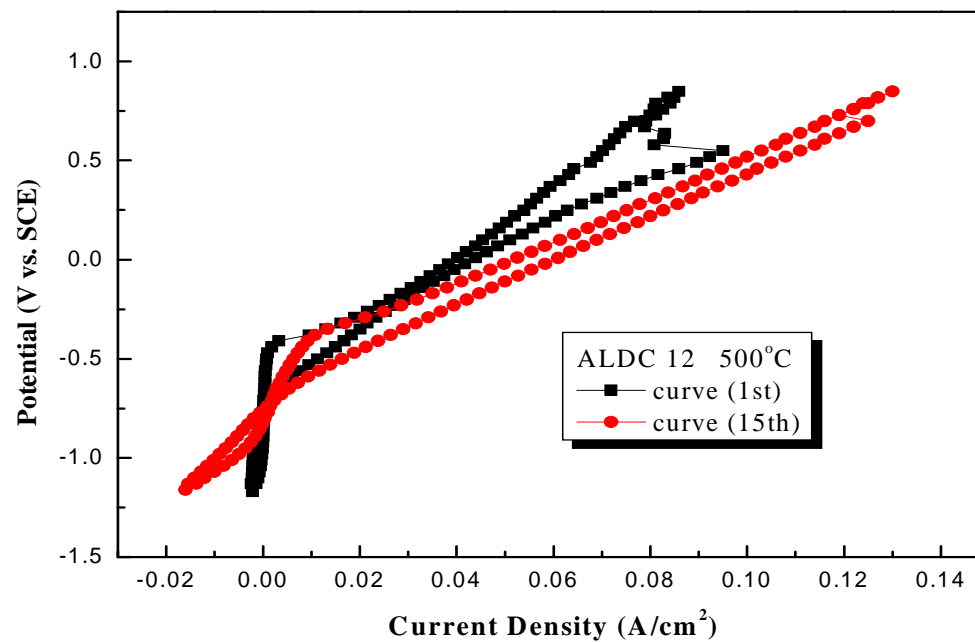


Fig. 3.21 Variation of cyclic voltammogram of ALDC 12 with annealing temperature at 500°C for 1h.

Fig. 3.22는 각각의 온도에서 열처리한 시험편의 첫 번째 사이클을 보여주고 있다. 열처리 하지 않은 시험편에 비해서 열처리한 시험편의 경우 모두가 사이클릭 곡선이 왼쪽으로 치우쳐 있음을 알 수 있으며 이것은 열처리한 시험편의 분극저항이 비열처리한 시험편에 비해서 크며 동시에 내식성이 향상되었다는 것을 알 수 있다. 그리고 Table 3.3의 경도값과 비교해 보면 경도값이 낮을수록 내식성이 우수한 상관관계가 있음을 알 수 있었다.

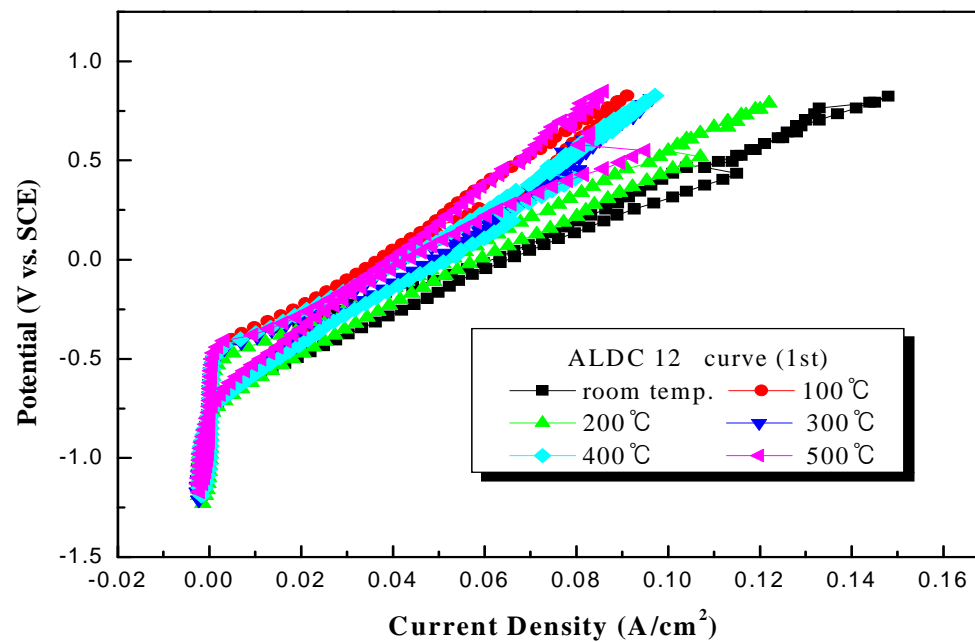


Fig. 3.22 Variation of cyclic voltammogram of 1st cycle with various annealing heat treatment.

Fig. 3.23은 각각의 온도에서 풀림처리한 15번째 사이클을 보여주고 있다. 15번째 사이클에서도 첫 번째 사이클과 같은 경향을 나타내었다. 즉 경도값이 낮을수록 내식성이 우수한 즉 사이클릭 선도가 왼쪽으로 기울고 있음을 알 수 있었다.

한편 Fig. 3.24에서는 AC 임피던스측정에 의해서 구한 교류 주파수와 교류 임피던스값을 나타내고 있다. 500℃에서 열처리한 경우가 10mHz에서 가장 높은 임피던스 값을 나타내고 있으며 다음이 300℃임을 알 수 있다. 그리고 100℃와 비열처리한 시험편이 임피던스 값이 낮은 값을 나타내었다. 교류 임피던스의 측정결과에서도 경도가 낮을수록 임피던스 값이 비교적 증가하는 경향을 알 수 있었다.

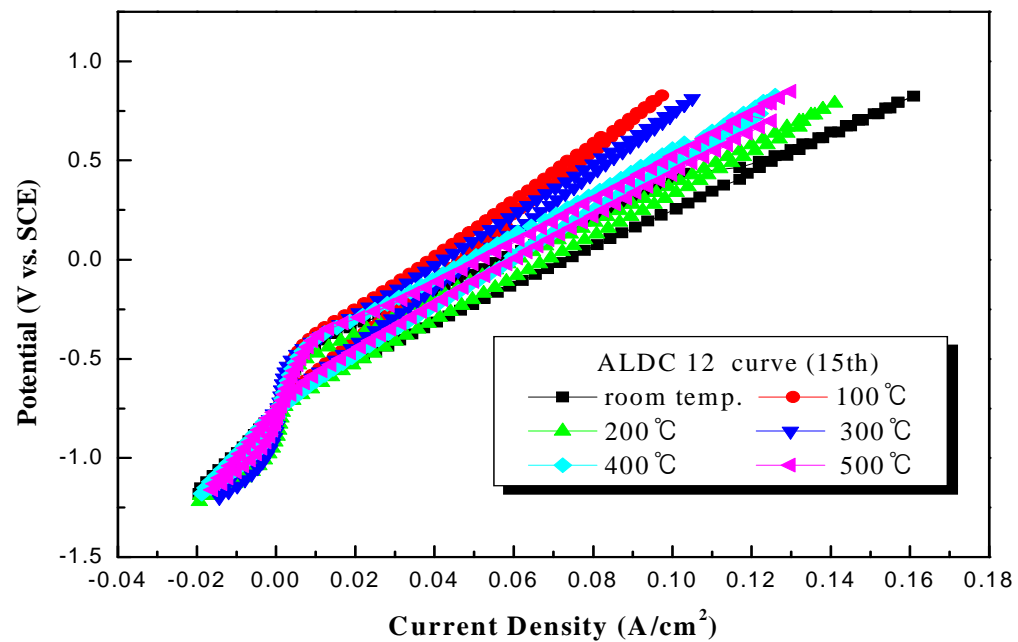


Fig. 3.23 Variation of cyclic voltammogram of 15th cycle with various annealing heat treatments.

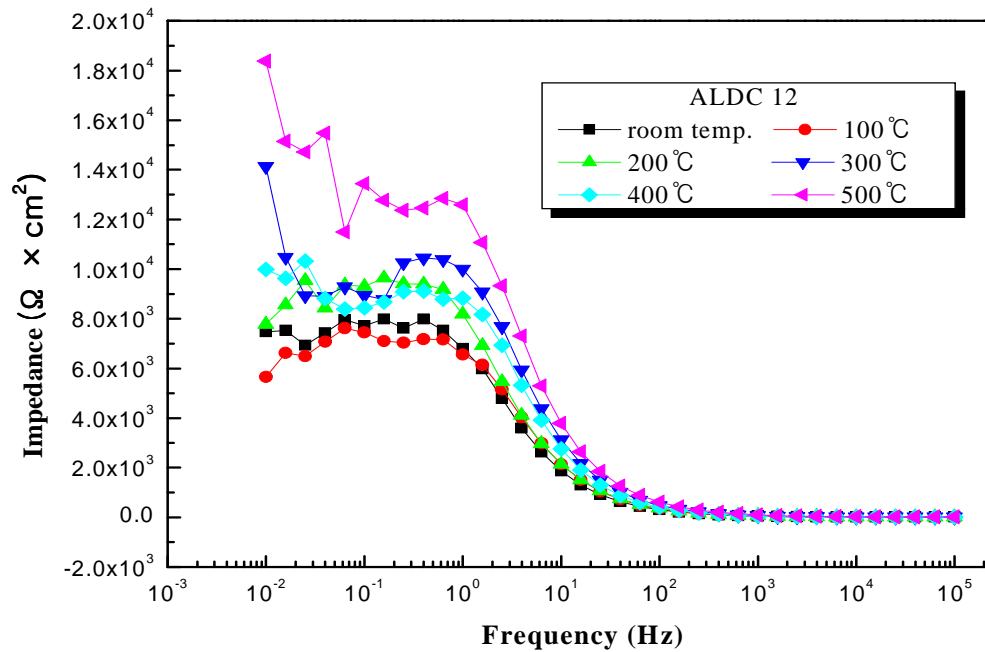


Fig. 3.24 Variation of bode plots for ALDC 12 with various annealing heat treatments.

Photo. 3.3은 각각의 열처리한 시험편을 양극분극곡선 후에 측정한 표면사진이다. 사진에서 알 수 있듯이 비열처리 시험편 및 100℃, 200℃ 및 300℃에서는 입계부식이 발생되고 있음을 알 수 있다. 반면 400℃ 및 500℃에서는 입계부식의 발생이 현저하게 감소되었음을 알 수 있다. ALDC 12종의 경우 Cu함량이 어느 정도 존재하므로 CuAl₂가 입계에 석출하여 음극으로 작용함에 따라 Cu 결핍부가 양극이 되어 입계부식이 발생하는 것이다^{26),41)}. 그러나 400℃ 및 500℃의 열처리에서는 고용체화처리의 영향으로 α상에 Cu가 고용되어 CuAl₂의 입계석출이 다소 감소되었기 때문으로 사료된다.

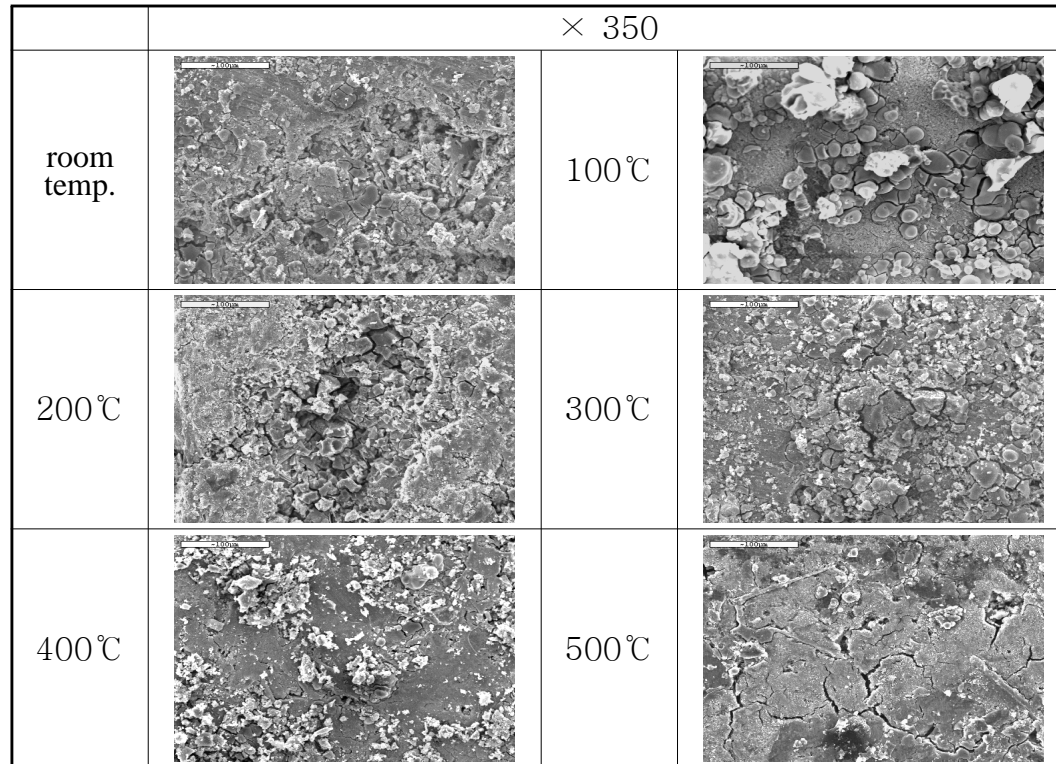


Photo. 3.3 SEM photographs of corroded surface by anodic polarization curves of ALDC 12 with various annealing heat treatments.

3.2.4. 결 론

지금까지 ALDC 12종을 각종의 온도에서 어닐링 열처리 하여 내식성 비교실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 어닐링 열처리온도를 증가함에 따라 경도의 저하가 발생됨을 알 수 있었다. 특히 500℃의 열처리에서 현저한 경도저하가 있었다.
2. 100℃와 200℃에서 열처리한 경우 현저한 경도의 저하는 없었으며 이것은 풀림처리과정에서 약간의 석출경화가 기여하였기 때문으로 사료된다. 그러나 풀림처리에 의해서 냉각 불균일로 생기는 잔류응력이 감소되어 내식성은 향상되었다.
3. 어닐링 열처리를 함으로써 비열처리에 비해서 경도는 다소 낮아지나 내식성은 모든 온도의 열처리에서 향상되었음을 알 수 있었다.
4. 경도값과 내식성 사이에는 상관관계가 있음을 알 수 있으며 내식성만을 필요로 하는 경우에는 500℃ 어닐링 열처리가 바람직하나 기계적 강도가 다소 요구되는 소재의 경우에는 오히려 200℃의 열처리가 바람직하다고 판단된다.
5. 400℃와 500℃ 열처리에서는 고용체화의 영향으로 CuAl_2 의 입계석출이 억제되어 입계부식이 발생하지 않았음을 알 수 있었다.

3.3. ALDC 12종의 내식성에 미치는 용체화처리 및 시효의 영향

3.3.1. 연구목적 및 배경

3.2장에서는 ALDC 12종을 온도 변수에 따른 어닐링 열처리를 하였을 경우 내식성에 미치는 열처리 효과를 전기화학적인 측면에서 비교 고찰하여 보았다. 그리고 열처리에 의한 내식성 향상은 ALDC 12종을 산업 현장에서 폭 넓게 사용할 수 있는 계기를 마련함으로써 경제적인 측면에서 그 의미가 크다는 사실을 알 수 있었다. 그러나 어닐링 열처리는 열처리형 합금이나 비열처리형 합금의 어느 경우에도 적용할 수 있는 열처리의 한 방법이다.

따라서 본 실험에서는 12종의 경우 구리의 성분이 2.5% 함유되어 있어 열처리형 합금으로 간주해도 무리는 아니므로 용체화처리를 한 후 급냉의 방법을 수냉 및 공냉을 병용하고 자연시효와 인공시효를 각각 실시하여 내식성과 기계적 성질에 미치는 열처리의 영향을 비교고찰 하여 보았다. 결과적으로 본 실험은 어닐링 열처리와 용체화처리 및 시효의 효과를 비교고찰 함으로써 최적의 열처리종류와 적정온도를 제시해주는 계기가 됨에 따라 알루미늄합금의 사용 환경과 조건에 따라 열처리를 이용한 경제적인 내식재료의 개발에 좋은 참고자료가 되리라 기대된다.

3.3.2. 실험방법

2.1 열처리 방법 및 시험편 제작

실험에 사용된 ALDC 12종의 합금 성분은 Table 3.1과 같다. 합금 성분에서 알 수 있듯이 Si가 11.5% Cu가 2.5% 함유되어 있어 주조용 합금으로 용이하며 또한 Cu가 함유되어 있어 열처리에 의해 기계적 성질의 개선 또는 내식성 향상을 가져 올 수 있는 열처리형 합금으로 사료된다.

제 3.2장에서는 열처리형 합금 및 비열처리형 합금에 관계없이 주조시의 냉각 불균일 등에 의해서 생기는 잔류 응력을 제거하고 재질을 연화시켜 내식성을 향상시키기 위해서 실시하는 풀림처리 (100℃, 200℃, 300℃, 400℃, 500℃ 각 1h 가열 후 노냉)를 실시하였으나 본 실험에서는 용체화처리와 시효처리를 Table 3.4 과 같이 실시하였다.

그리고 열처리한 시험편은 가로 2cm, 세로 2cm의 시험편을 만든 후 샌드페이퍼로 200번에서 400, 800 및 1000번까지 차례로 연마한 후 아세톤으로 탈지 하였다. 그리고 시험편의 윗부분 가장자리에 구멍을 뚫어 동선으로 연결한 후 노출면적 1cm²만을 남기고 나머지는 에폭시 수지로 절연시켰다.

Table 3.4 The method of heat treatments with solution heat treatment and aging.

<p>SQN</p>	<p>Solution heat treatment at 500 °C for 1h, Quenching in water at 25 °C Natural aging for 36hrs</p>
<p>SQA</p>	<p>Solution heat treatment at 500 °C for 1h, Quenching in water at 25 °C Artificial aging at 160 °C for 5hrs</p>
<p>SNN</p>	<p>Solution heat treatment at 500 °C for 1h, Normalizing in air until at room temperature Natural aging for 36hrs</p>
<p>SNA</p>	<p>Solution heat treatment at 500 °C for 1h, Normalizing in air until at room temperature Artificial aging at 160 °C for 5hrs</p>

2.2 측정 방법

시험 용액은 천연 해수를 사용했으며 침지시간에 따른 부식전위 변화 및 양극과 음극의 분극곡선을 측정하였다. (주사속도: 1mV/s) 그리고 사이클릭 볼타메트릭 선도 (주사속도: 30mV/s, 측정 범위: -1.2V~6.0V)를 측정하고 동시에 교류 임피던스를 측정하였다. 측정 장치는 Won. A. Tech사의 CMS-100 프로그램이며 기준전극은 SCE전극을 사용하였다. 그리고 열처리에 따른 표면의 조직사진과 양극 분극곡선 후의 부식 상태를 SEM에 의해 관찰하였다. 또한 열처리 후의 온도에 따른 표면 경도를 측정하였다.

3.3.3. 실험결과 및 고찰

Table 3.5는 여러 가지 열처리에 의한 경도 값의 변화를 나타내고 있다. 용체화처리 후 급냉시킨 경우가 공냉에 비해서 경도값이 낮았으며, 인공시효의 경우가 자연시효에 비해서 경도값이 높다는 사실을 알 수 있었다. 그리고 수냉 후 자연시효 (SQN)가 경도값이 가장 낮았으며, 공냉 후 인공시효 (SNA)가 경도값이 가장 높은 결과를 얻을 수 있었다. 특히 공냉 후에 인공시효의 경도값은 열처리 하지 않은 경도값 (86.9)에 비해서 더 높은 95.4의 값을 나타내었다.

Table 3.5 The values of Vickers hardness (HV) with various heat treatments.

	room temp.	SQN	SQA	SNN	SNA
Average	86.9	71.4	76.2	74.3	95.4

Photo. 3.4는 ALDC 12 중을 용체화처리 후 수냉 및 공냉 그리고 자연시효와 인공시효에 따른 표면의 조직을 나타내고 있다. 밝은 영역은 용체화처리 과정 중에 발생된 초정 α 상이며 어두운 부분은 α +Si의 공정조직으로 사료된다. 사진에서 알 수 있듯이 용체화처리 후 수냉의 경우 자연시효와 인공시효에 관계없이 열처리 하지 않은 시편에 비해서 α 상이 둥근 모양으로 많이 석출되고 있음을 알 수 있다. 이것은 500°C에서 1시간 유지한 시간이 비록 과포화용체를 만드는데 충분치 못하였으나 수냉에 의해서 α +Si의 제2상의 석출이 다소 억제된 것으로 사료된다. 그리고 인공시효 (SQA)의 경우 석출경화에 의해서 자연시효 (SQN)에 비해서 경도값의 상승과 함께 α 상에 α +Si의 공정조직이 미량 다시 석출되는 느낌을 알 수 있었다. 한편 용체화처리 후 공냉한 경우에는 수냉에 비해서 α 상의 석출이 많았음을 알 수 있었다. 이것은 공냉 중에 과포화용체로의 진행활동이 계속되어 α 상의 석출이 많은 것으로 사료된다. 그리고 이 경우에는 자연시효 (SNN)와 인공시효 (SNA)처리한 경우의 조직에는 큰 변화를 발견 할 수 없었다. 다만 공냉의 경우가 수냉에 비해서 α 상의 석출은 많았으나 경도는 수냉에 비해서 다소 높은 값을 나타내었으며 인공시효가 자연시효에 비해서 경도값이 높았음을 알 수 있었다.

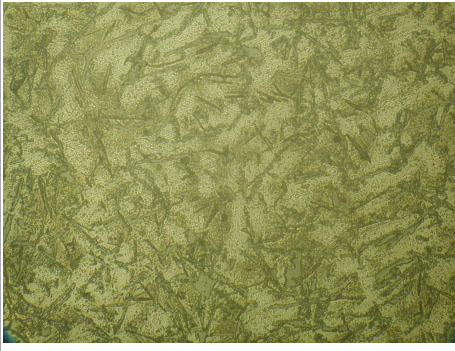
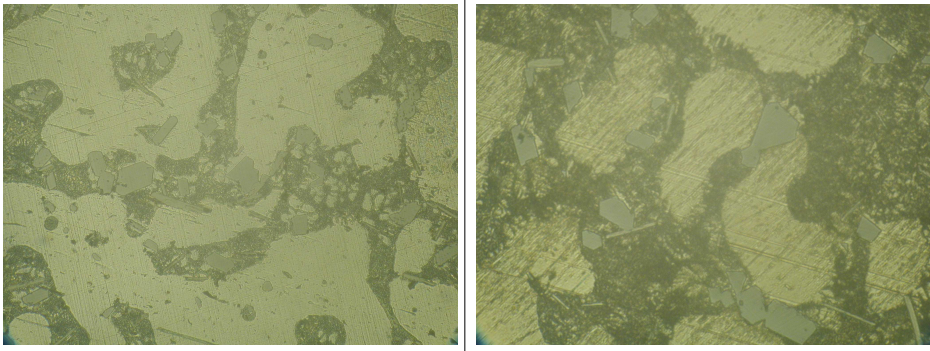
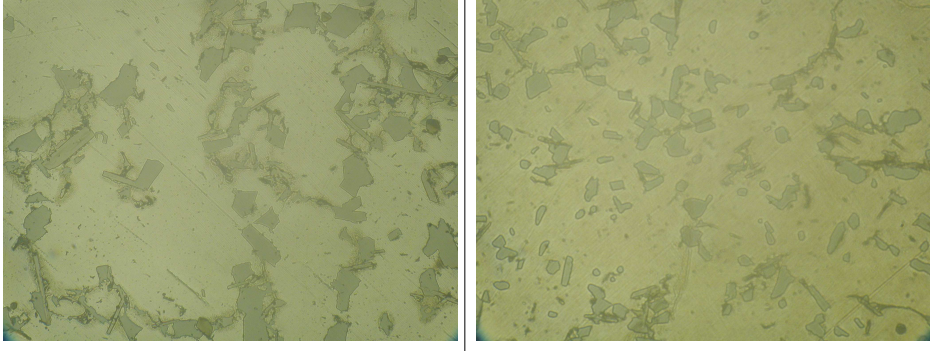
	room temp.	×200
		
SQN	SQA	
		
SNN	SNA	
		

Photo. 3.4 Optical micro structure of specimen with various heat treatments.

Fig. 3.25는 침지시간에 따른 각종 열처리에 따른 부식전위 변화를 보여주고 있다. 용체화처리 후 수냉 시킨 다음 자연시효 시킨 경우가 부식전위가 가장 귀한 값을 나타내었으며 용체화처리 후 수냉 시킨 다음 인공시효를 시킨 경우가 가장 부식전위가 낮은 값을 나타내었다. 또한 용체화처리 후 공냉을 거쳐 자연시효 시켰을 때가 두 번째로 귀한 부식전위 값을 나타내었다. 인공시효에 의해서 표면의 경화와 함께 음극으로 작용하는 제2상이 표면에 석출되어 산화막의 형성이 억제되어 부식전위는 비한 방향으로 이행하는 것으로 사료된다.

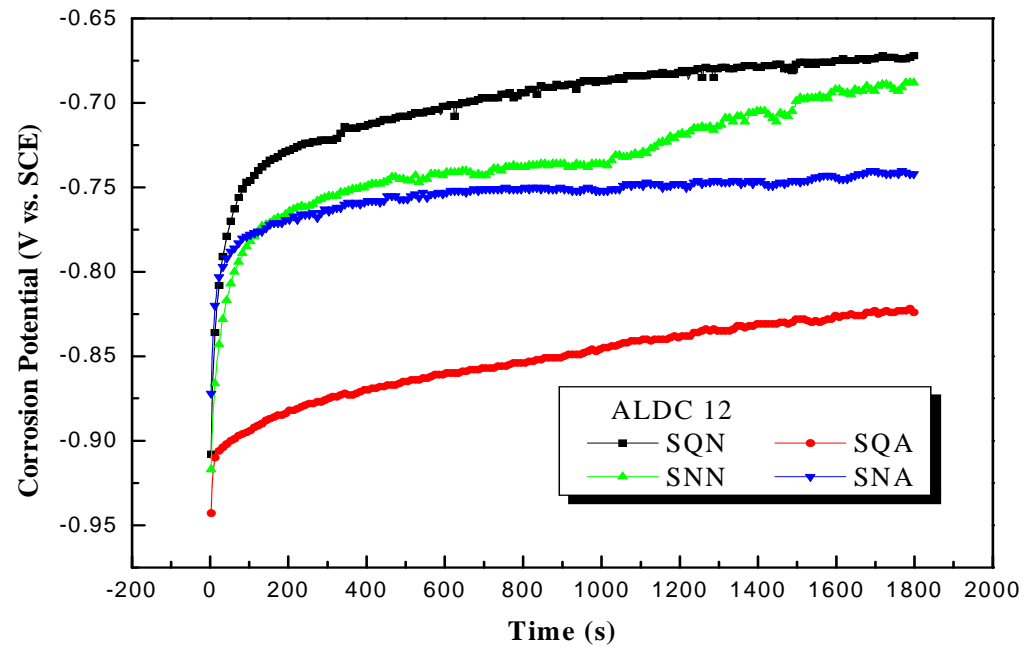


Fig. 3.25 Variation of corrosion potential with immersion time by various heat treatments.

Fig. 3.26은 각종 열처리에 따른 양극 분극 곡선을 나타내고 있다. 부동태 전류밀도는 SQN과 SNN의 경우가 비교적 적은 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. Fig. 3.27은 각종 열처리에 따른 음극 분극 곡선을 나타내고 있다. SNN의 열처리에 의한 시험편의 경우가 확산한계 전류밀도가 가장 적게 나타나는 것으로 보여 진다. 그리고 열처리의 종류에 관계없이 전체적인 분극곡선의 형태는 유사한 것으로 나타났다. Fig. 3.28은 ALDC 12종을 SQN 열처리한 시험편의 첫 번째와 15번째의 사이클릭 볼타모그램을 나타내고 있다. 사이클 횟수가 증가 할수록 볼타모그램의 선도가 오른쪽으로 기울고 있음을 알 수 있다. 이것은 사이클 횟수가 증가 할수록 분극저항이 감소하고 있다는 사실을 알 수 있다. Fig. 3.29는 SQA 열처리한 시험편의 선도 변화를 나타내고 있다. 사이클 횟수가 증가 할수록 왼쪽으로 기울고 있음을 알 수 있었다. Fig. 3.30은 SNN 시험편의 첫 번째와 15번째의 사이클릭 선도변화를 보여주고 있다. 15번째 사이클이 첫 번째 사이클에 비해서 오른쪽으로 기울고 있으며 이러한 현상은 Fig. 3.28, Fig. 3.29의 경우와 같은 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. Fig. 3.31은 SNA 열처리한 시험편의 사이클릭 선도 변화를 나타내고 있다. 사이클 횟수가 증가 할수록 선도가 오른쪽으로 기울고 있는 모습은 Fig. 3.28, Fig. 3.29 및 Fig. 3.30과 거의 유사한 경향임을 알 수 있었다.

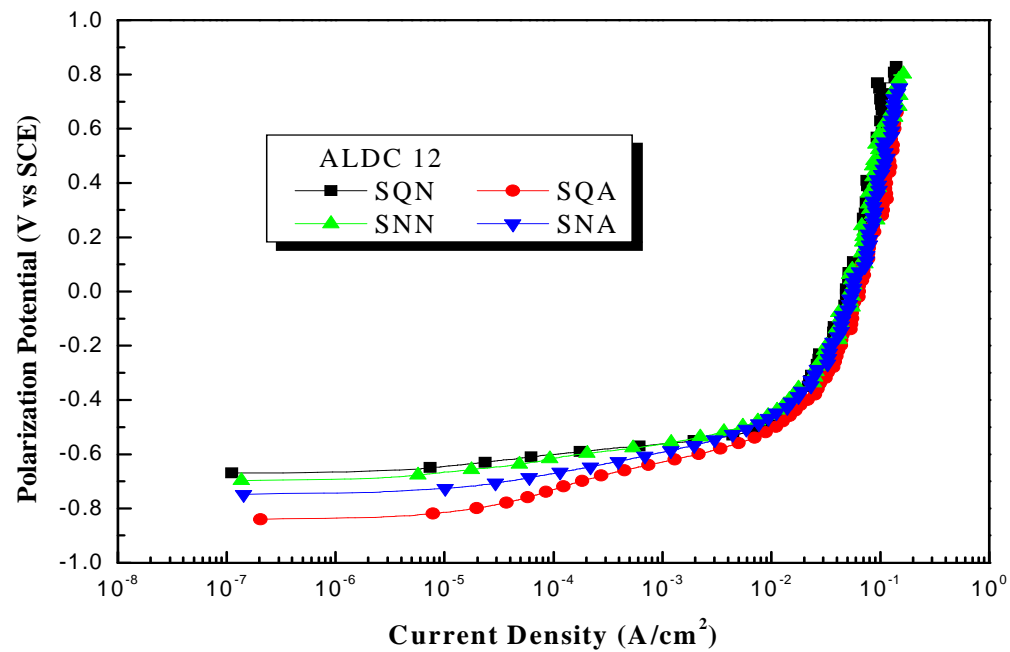


Fig. 3.26 Variation of anodic polarization curves with various heat treatments.

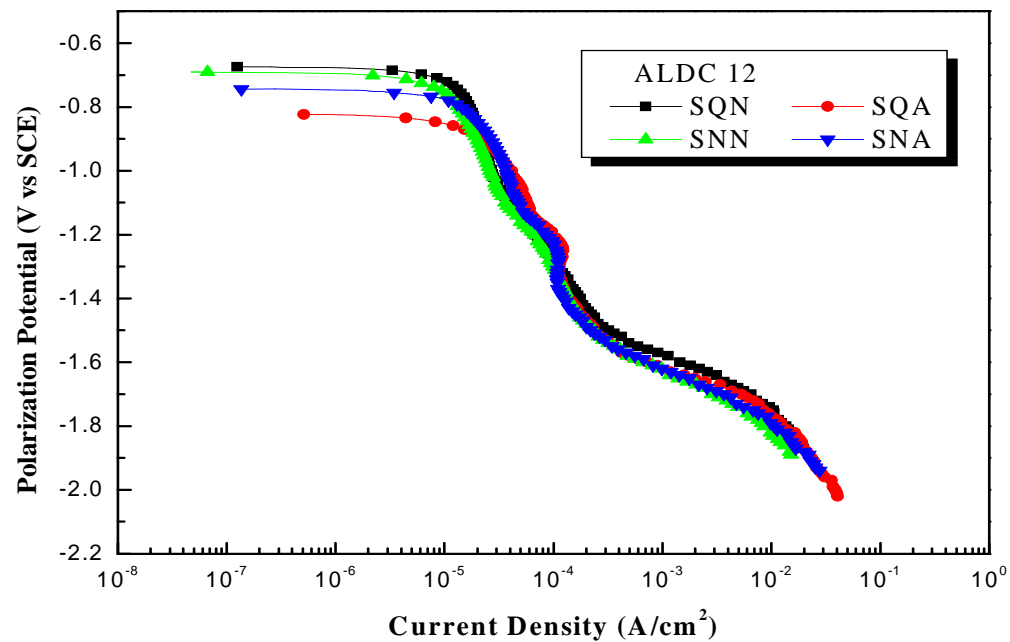


Fig. 3.27 Variation of cathodic polarization curves with various heat treatments.

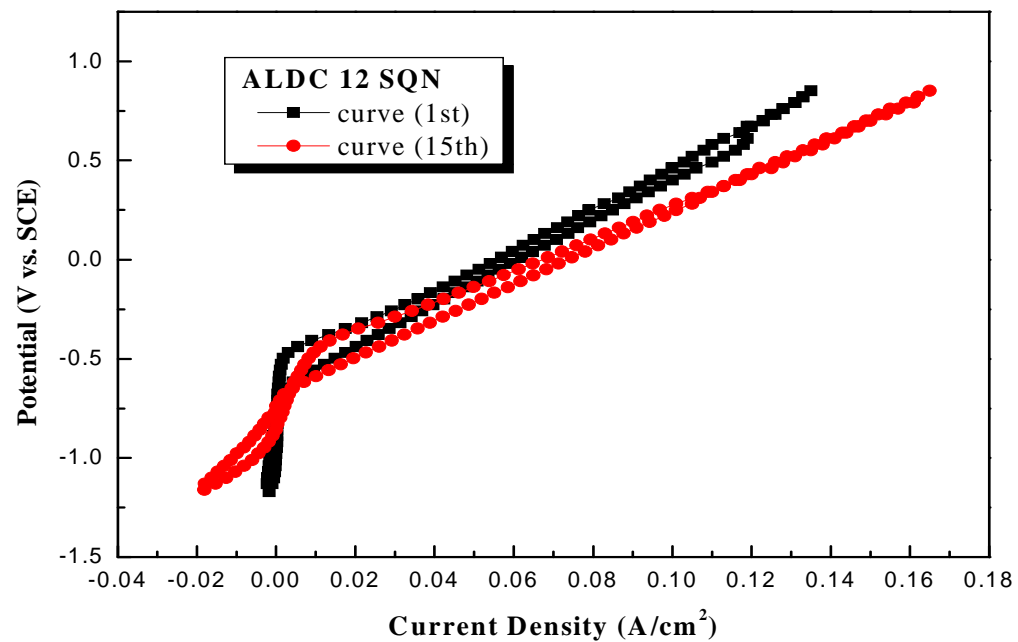


Fig. 3.28 Variation of cyclic voltammogram of SQN specimen by increasing of cyclic numbers.

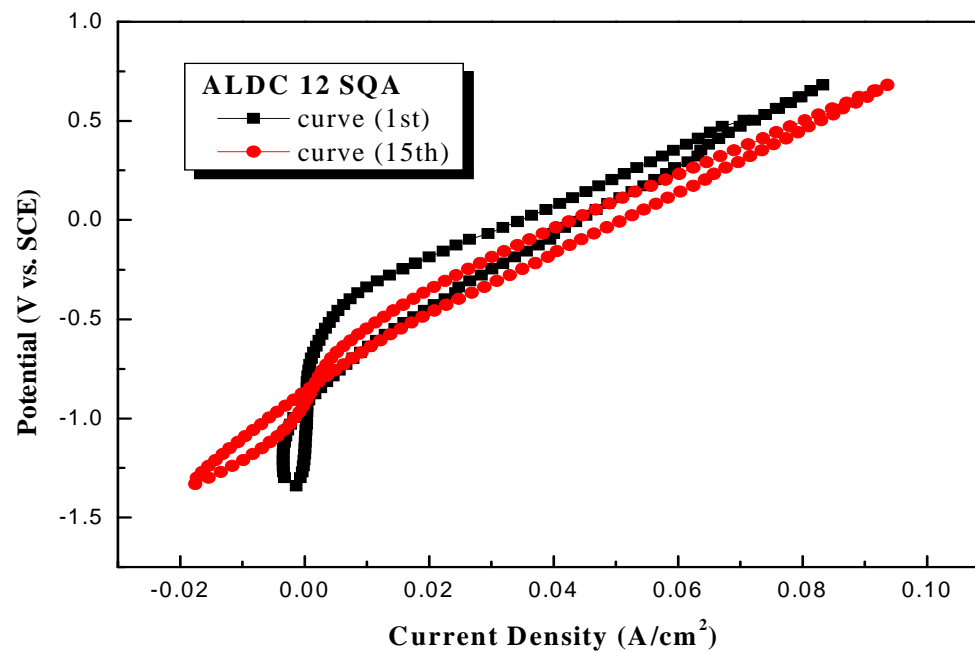


Fig. 3.29 Variation of cyclic voltammogram of SQA specimen by increasing of cyclic numbers.

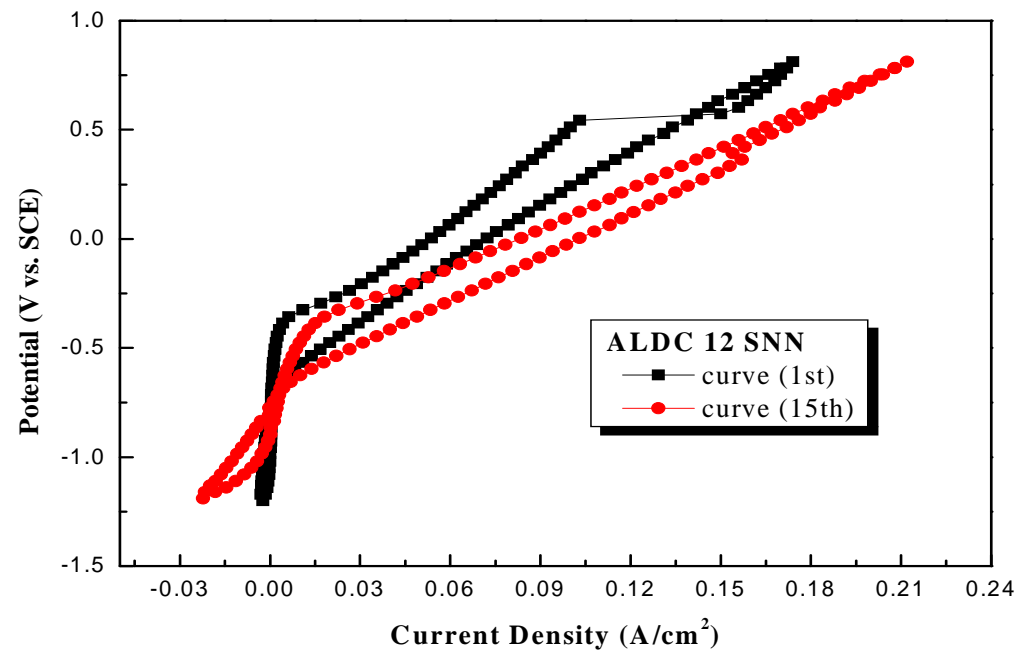


Fig. 3.30 Variation of cyclic voltammogram of SNN specimen by increasing of cyclic numbers.

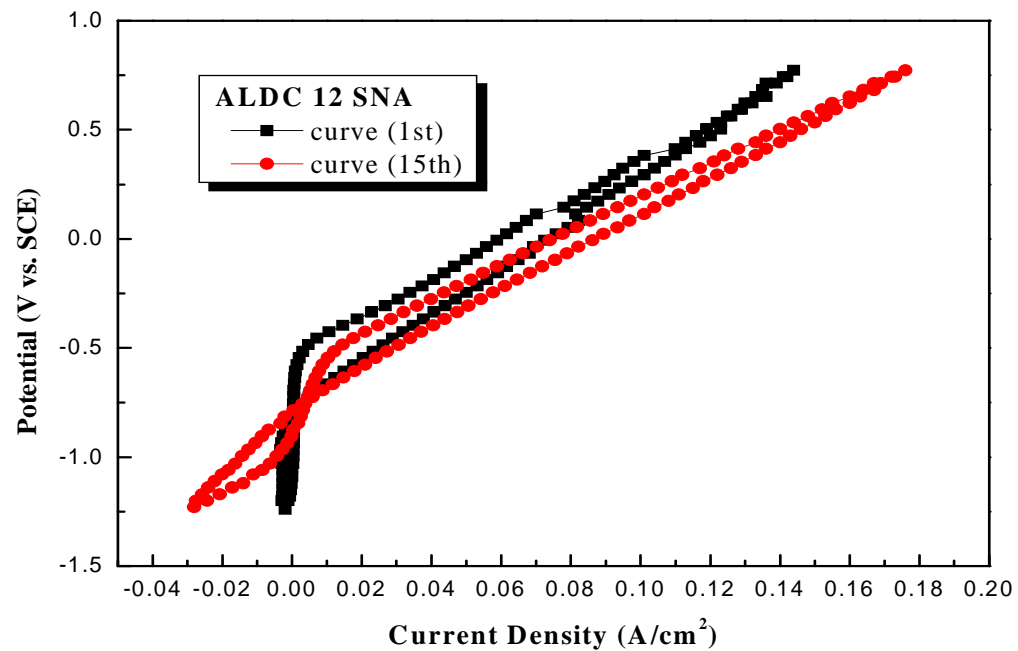


Fig. 3.31 Variation of cyclic voltammogram of SNA specimen with increasing of cyclic numbers.

한편 Fig. 3.32는 각종 열처리한 시험편의 첫 번째 사이클의 선도 변화를 보여주고 있다. 용체화처리 후 수냉 시킨 다음 자연시효를 한 경우 (SQN)가 가장 왼쪽으로 기운 선도변화를 나타내고 있으며 용체화처리 후 공냉시킨 다음 자연시효한 경우 (SNA)가 오른쪽으로 많이 기운 선도 변화를 나타내고 있음을 알 수 있다. 따라서 SQN 열처리한 시험편이 분극 저항이 가장 크며 SNA 열처리가 분극저항이 가장 적은 다시 말해서 SQN 시험편이 내식성이 우수하다고 사료된다. Table 3.5의 경도 측정 결과에서 SQN 시험편이 경도값이 가장 적다는 사실과 내식성과의 상관관계가 있음을 유추할 수 있다고 사료된다. Fig. 3.33은 15번째 사이클의 선도 변화를 나타내고 있고 15번째 사이클 에서도 SQN 시험편이 분극저항이 가장 크며 SNA 시험편이 오른쪽으로 가장 많이 기울어져 있어 분극저항이 가장 적다는 사실을 알 수 있다. Fig. 3.34는 AC 임피던스 측정치의 변화를 각종 열처리에 따라 비교하여 나타내고 있다. 임피던스 측정결과에서도 SQN의 경우가 가장 높은 값을 나타내었으며 SQA 시험편이 10^{-2} 의 mHz사이클에서 다른 열처리한 시험편에 비해서 낮은 임피던스 값을 나타내었다.

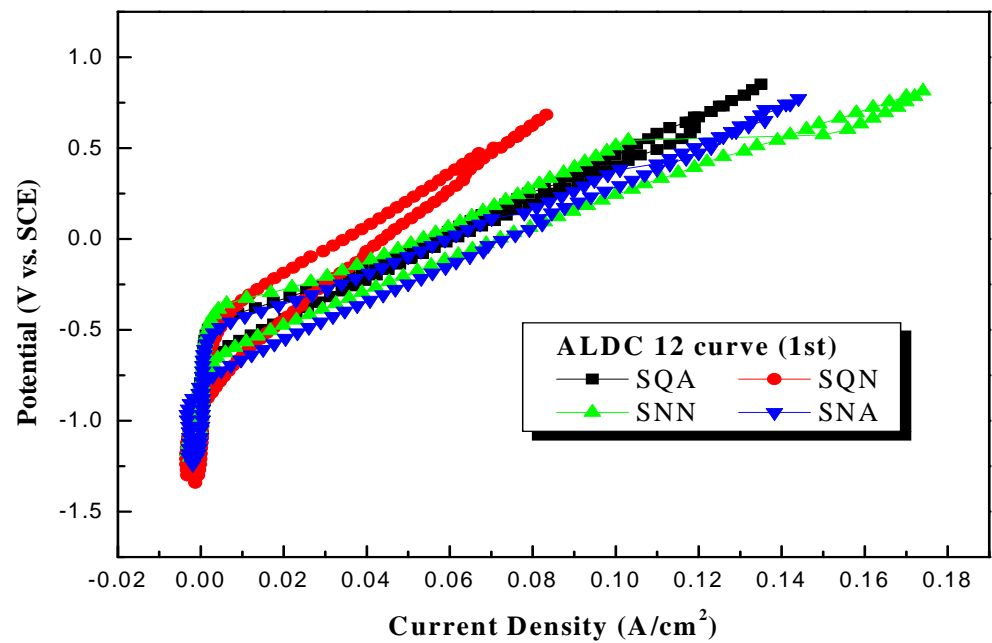


Fig. 3.32 Variation of cyclic voltammogram of 1st cycle with various heat treatments.

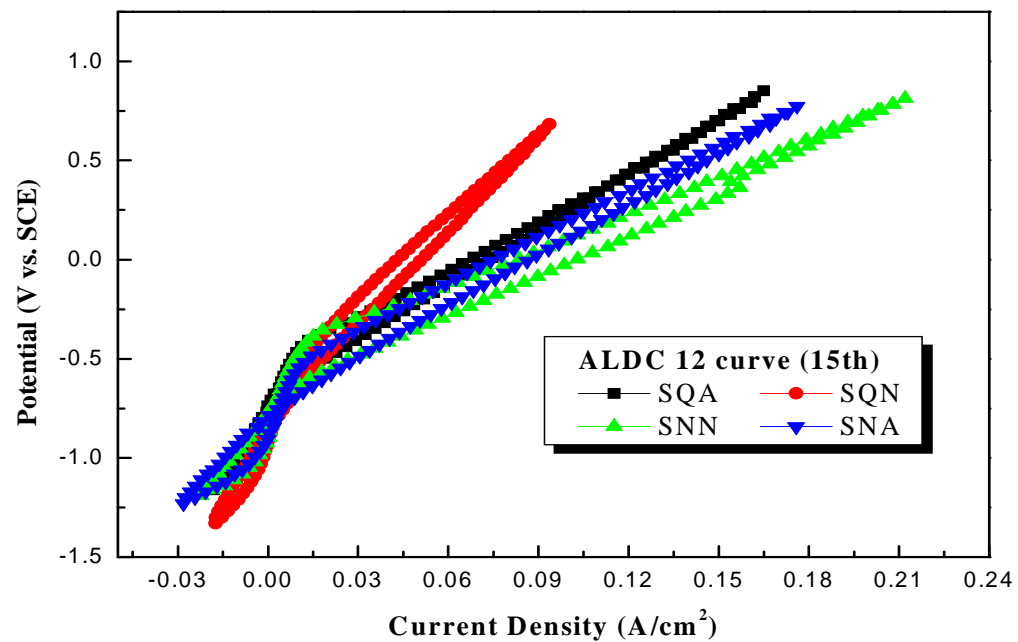


Fig. 3.33 Variation of cyclic voltammogram of 15th cycle with various heat treatments.

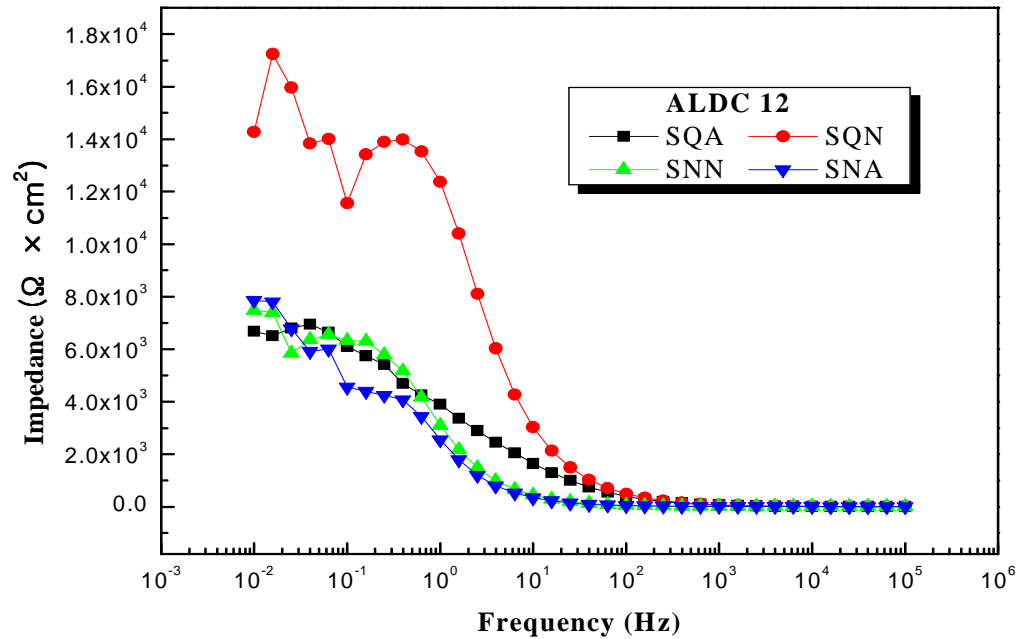


Fig. 3.34 Variation of bode plots for ALDC 12 with various heat treatments.

Photo. 3.5는 양분극 후의 표면의 SEM 사진을 나타내고 있다. 용체화 처리 후 수냉한 경우가 비교적 입계부식이 많이 발견 되었으며 용체화처리 후 공냉의 경우가 입계부식이 적은 경향을 알 수 있다. 특히 SNA의 경우 입계부식이 가장 적게 나타나고 있음을 알 수 있었다. 이것은 Photo. 3.4에서 SNA의 경우 즉 어닐링효과의 증대에 의해서 α 상이 점유 비율이 가장 컸음을 알 수 있었다. 즉, 표면의 균질화가 진행 되어 α +Si의 공정 조직이 감소됨과 동시에 α 상에 Cu와 Mg등의 불순물이 함유되어 입계에 CuAl_2 의 석출이 억제되었기 때문으로 사료된다.

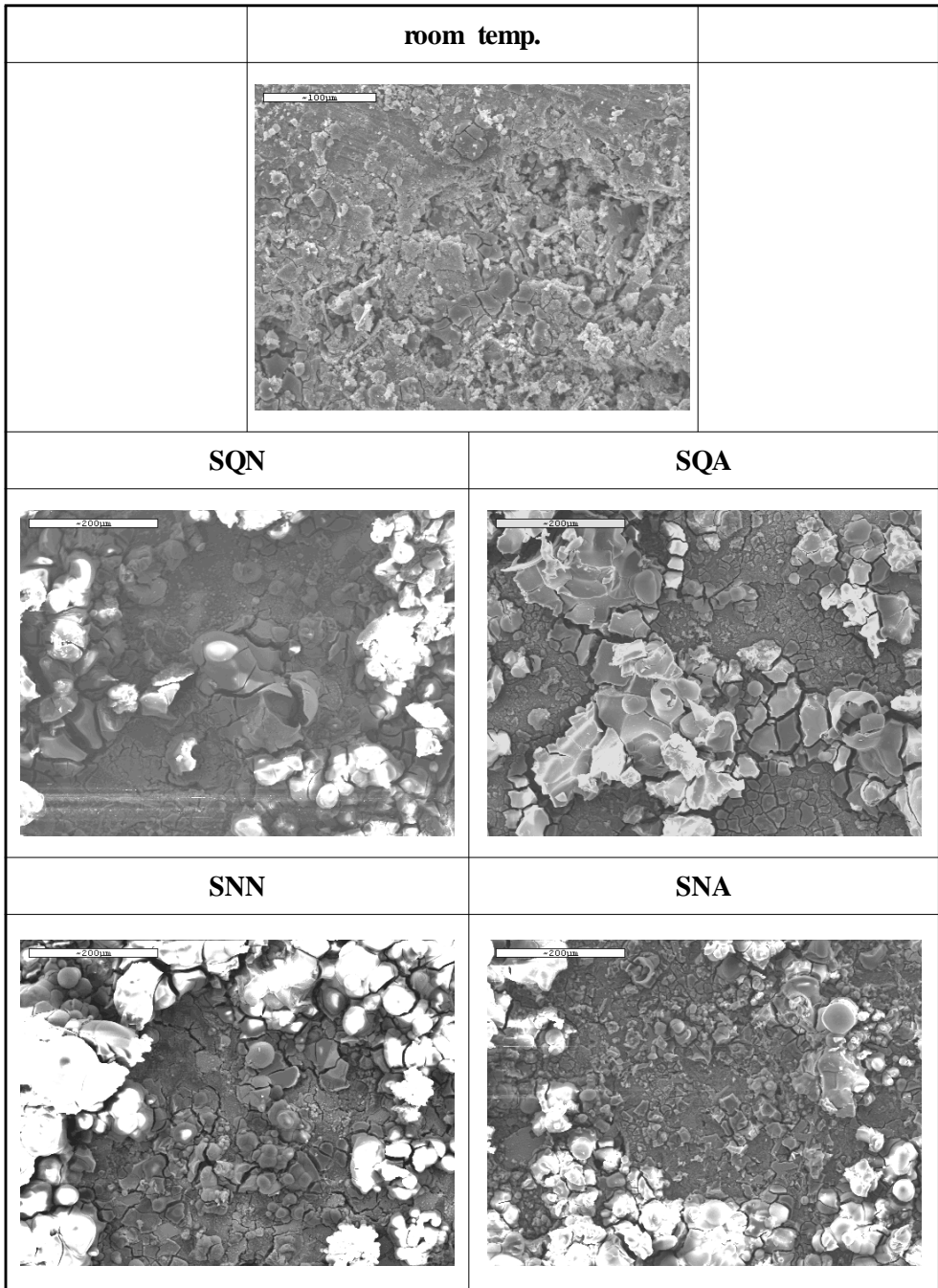


Photo. 3.5 SEM photographs of corroded surface of ALDC 12 with various heat treatments.

지금까지 ALDC 12종을 용체화처리 및 시효처리에 의해서 경도와 내식성에 미치는 영향을 비교 고찰하였다. 그리고 제 3.2장에서는 어닐링 열처리를 통한 내식성 개선효과 등을 고찰한 바 있다. 따라서 12종의 경우 열처리 하지 않은 경우와 열처리 한 경우 즉 어닐링 열처리 한 경우와 용체화 및 시효처리 한 경우의 내식성 개선효과의 상대비교를 할 필요가 있다고 사료된다. Fig. 3.35는 열처리 하지 않는 경우와 어닐링 열처리에서 가장 내식성이 우수한 500℃ 열처리의 경우 및 용체화처리 및 시효처리에 분극저항이 가장 컸던 SQN열처리의 사이클릭 선도를 나타내고 있다. 어닐링 열처리 뿐 만 아니라 SQN열처리 한 경우가 비열처리에 비해서 사이클 선도가 왼쪽으로 기울고 있음을 알 수 있다. 그리고 SQN열처리가 500℃ 어닐링 열처리 보다 다소 내식성이 우수한 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다.

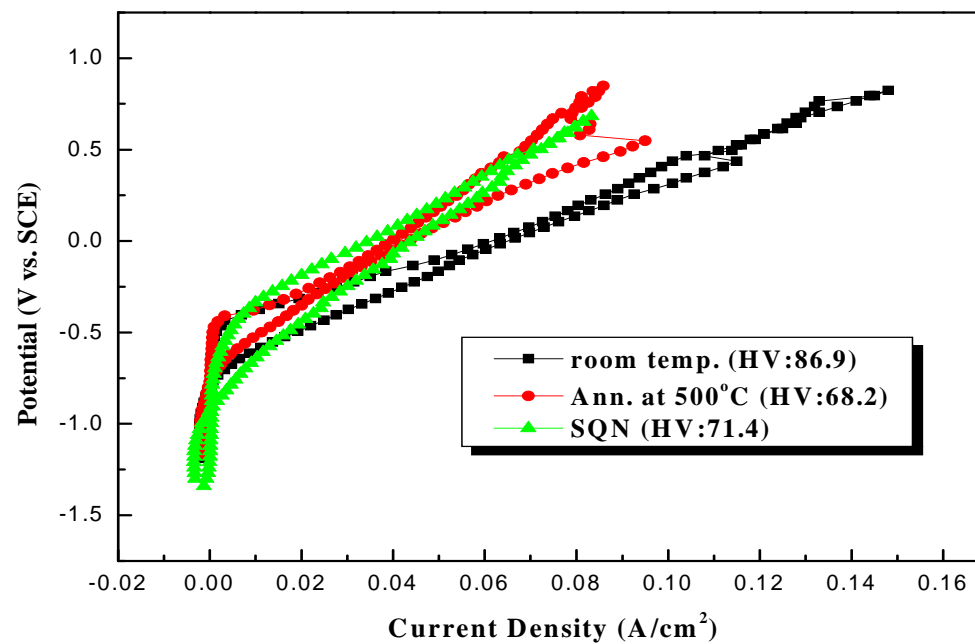


Fig. 3.35 Variation of cyclic voltammogram between room temp. annealing at 500°C for 1h and SQN heat treatment.

Fig. 3.36은 경도가 가장 높았던 200℃에서 어닐링 열처리 한 경우와 용체화 및 시효처리에서 가장 경도가 높았던 SNA열처리 한 경우 및 비열처리 한 경우의 사이클릭 선도 변화를 나타내고 있다. 200℃에서 열처리 한 경우, 경도는 비열처리 경우의 86.9 (HV)에 비해서 다소 낮은 84.4 (HV)이지만 내식성은 다소 우수한 경향을 나타내었으며 SNA열처리 한 경우는 경도 값은 비열처리에 비해서 오히려 높은 95.4 (HV)을 나타내었다. 그리고 분극저항 값은 비열처리에 비해서 다소 떨어지는 경향을 알 수 있다. 따라서 열처리에 의해서 경도 값의 저하는 내식성을 향상시키지만 경도 값의 상승은 오히려 내식성을 저하 시킬 수 있다고 사료된다.

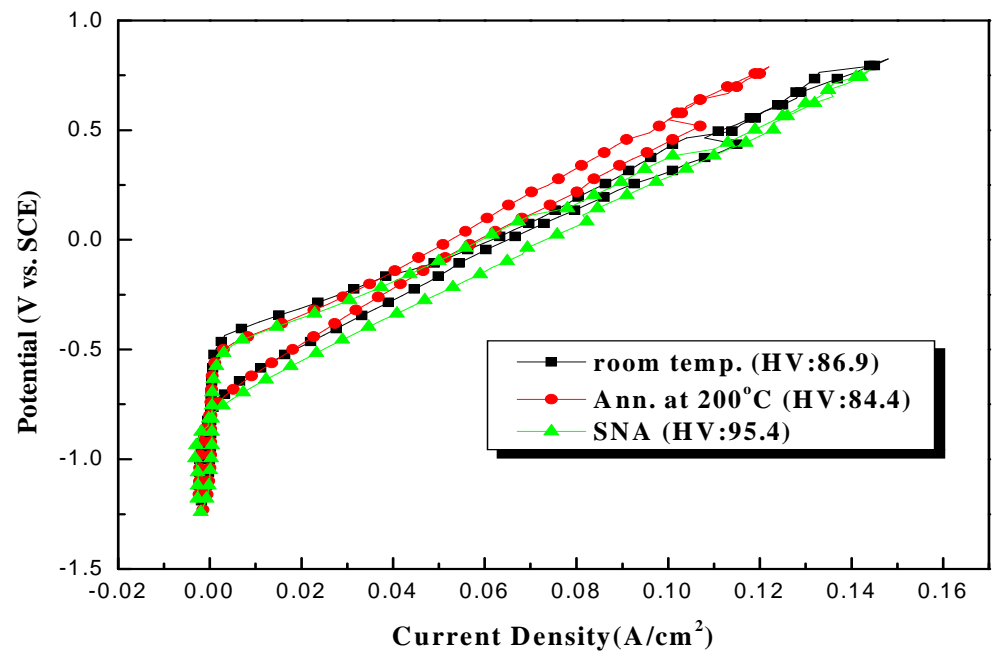


Fig. 3.36 Variation of cyclic voltammogram between room temp., annealing at 200°C for 1h and SNA heat treatment.

Fig. 3.37은 3종류의 알루미늄 합금과 12종을 어닐링 열처리 (500℃)한 경우 및 SQN 열처리 한 경우의 사이클릭 선도 변화를 보여주고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 12종을 열처리 하지 않았을 경우 선도가 가장 오른쪽으로 기울는 경향을 알 수 있다. 이것은 12종이 가장 내식성이 좋지 않음을 나타내고 있으며 다음이 3종, 5종 순으로 내식성이 좋은 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그리고 12종을 어닐링 열처리 또는 SQN 열처리 한 경우는 3종 및 5종보다 사이클릭 선도가 왼쪽으로 기울는 즉 분극 저항이 증대하여 내식성이 3종과 5종보다 오히려 우수하다는 사실을 알 수 있었다.

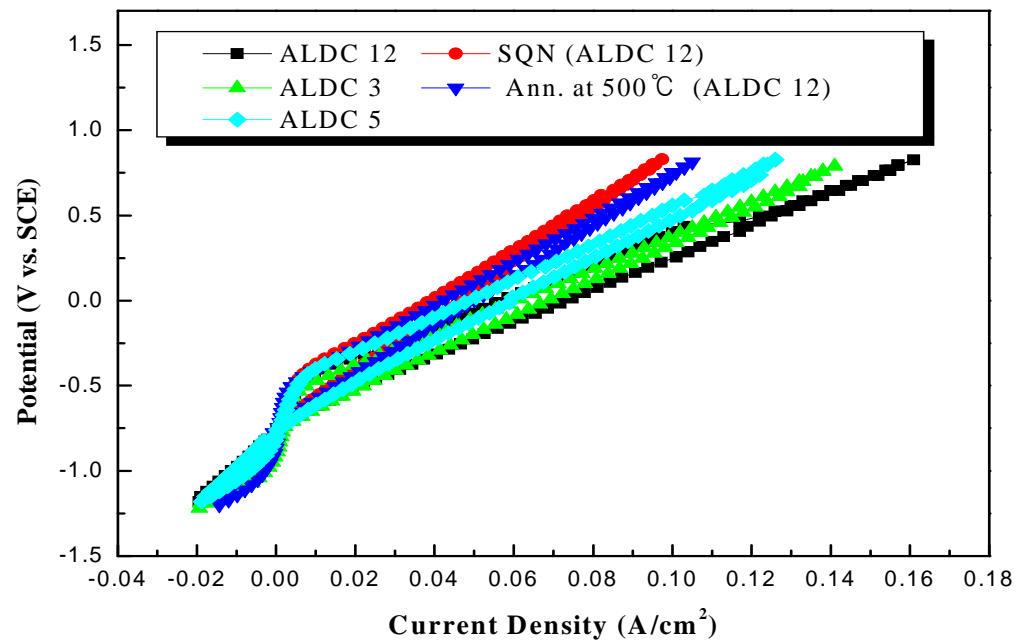


Fig. 3.37 Variation of cyclic voltammogram for Al alloys and ALDC 12 treated by SQN and annealing at 500°C.

Fig. 3.38에서는 교류임피던스와 주파수 변화를 나타내고 있으며 10^{-2}Hz 에서 Al 합금 12종, 3종, 5종, 그리고 12종을 SQN 및 500°C 어닐링 열처리 순으로 임피던스 저항이 증대하고 있음을 보여주고 있다. 따라서 Fig. 3.37과 Fig. 3.38의 결과에서 12종은 열처리에 의해서 내식성을 개선 할 수 있다는 사실을 알 수 있었다. 다만 경도 저하에 의한 기계적 성질이 저하 할 수 있는 가능성은 배제 할 수 없다.

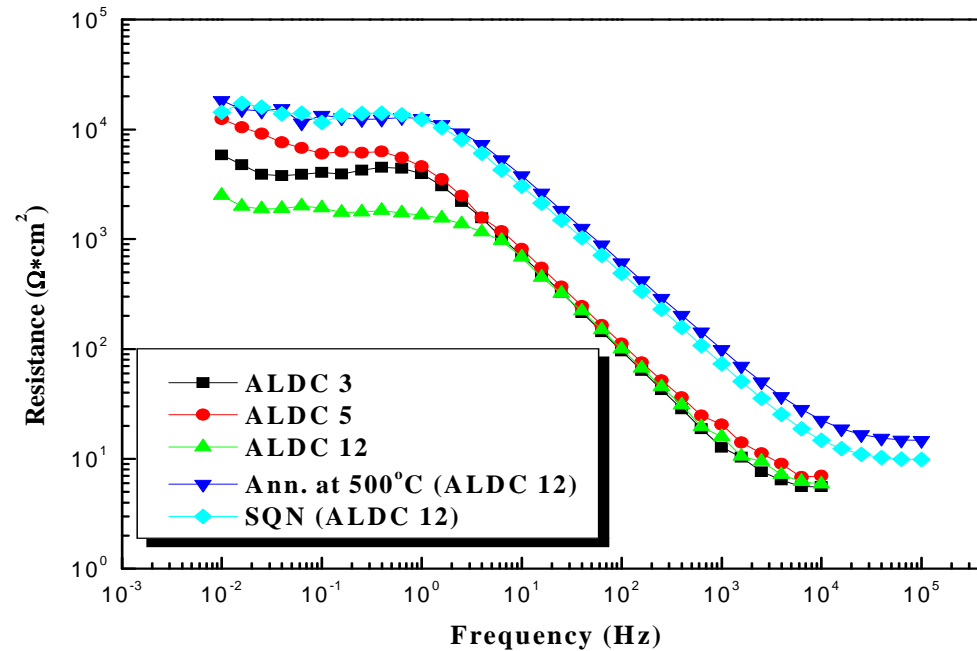


Fig. 3.38 Variation of bode plots for Al alloys and ALDC 12 treated by SQN and annealing at 500°C .

Table 3.6은 어닐링 열처리 한 경우와 용체화 및 시효처리 한 경우의 경도 변화를 나타내고 있다. 비열처리 한 경우 86.9 (HV)의 경도값을 나타내었으나 어닐링 열처리에 의해서 경도값이 다소 낮아지는 경향을 알 수 있으며 용체화 및 시효처리의 경우에도 경도값이 저하 하는 경향을 알 수 있었다. 그러나 SNA열처리 한 경우에는 오히려 비열처리에 비해서 높은 95.4 (HV)의 값을 나타내었다.

Table 3.6 The data of Vickers hardness (HV) with various heat treatments.

	room temp.	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C
Average	86.9	84.0	84.4	77.7	72.0	68.2
	room temp.	SQN	SQA	SNN	SNA	
Average	86.9	71.4	76.2	74.3	95.4	

Photo. 3.6은 비열처리 한 경우와 200℃ 및 500℃ 어닐링 열처리 한 경우와 용체화처리 후 시효처리 한 SQN와 SNA의 조직 변화를 나타내고 있다. 비열처리 한 경우에는 밝은 영역은 응고과정 중에 발생한 초정 α 상이며 어두운 영역은 α +Si의 공정조직이다. 그리고 200℃의 어닐링 열처리는 재결정온도 이하이나 온도의 상승으로 균질화가 진행되어 α 상 영역이 증가 하였으며 α +Si의 공정조직이 감소되고 있음을 알 수 있다.

500℃ 어닐링 열처리에서는 균질화가 더욱 진행되어 α 상 영역이 증대하고 α +Si의 공정조직이 감소하였음을 알 수 있다. 그리고 제2상의 CuAl_2 가 입계에 석출하지 않고 Cu가 α 상중에 고용되는 것으로 사료된다. 한편 용체화처리 후 수냉에 급냉 시킨 후 인공시효를 한 SQN의 경우에는 둥근 형태의 α 상이 나타나며 α +Si의 공정조직이 함께 나타나고 있다. 이 경우에는 수냉에 의해 CuAl_2 의 입계석출이 억제 되었으나 자연시효에 의해서 CuAl_2 가 입계에 재 석출 할 수 있다고 사료된다. 그리고 용체화처리 후 공냉한 후 인공시효 처리한 SNA의 경우에는 500℃에서 어닐링 처리한 경우와 유사한 조직사진을 나타내고 있음을 알 수 있다. 따라서 SNA의 경우에는 α 상의 영역이 확대되고 α +Si의 공정조직이 감소되며 동시에 공냉시에 CuAl_2 의 입계 석출이 억제되는 것으로 사료된다.

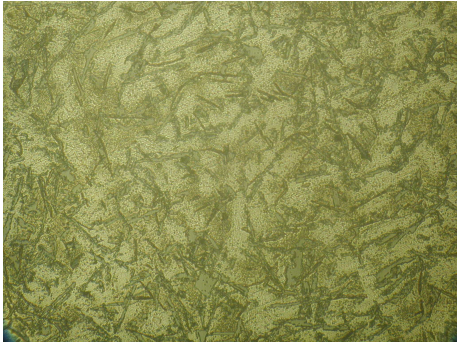
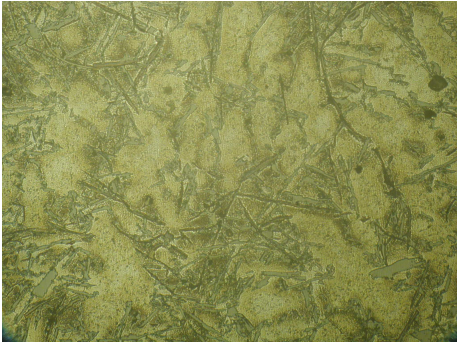
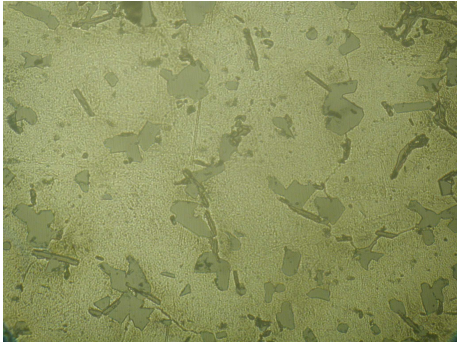
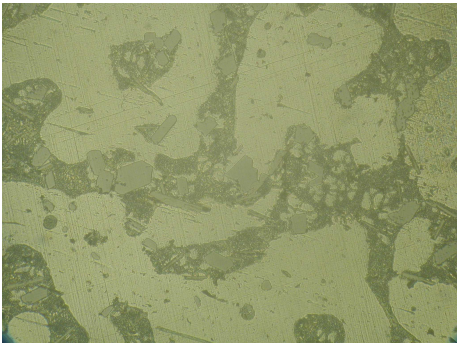
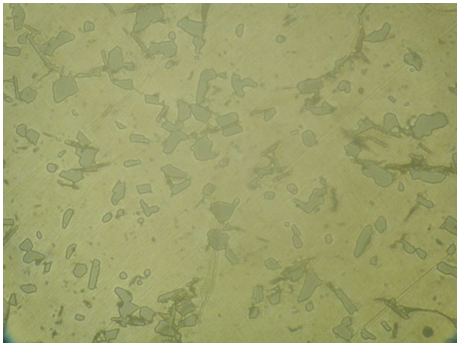
	room temp.	
		
200°C		500°C
		
SQN		SNA
		

Photo. 3.6 Optical micro structure of specimen with various heat treatments.

Photo. 3.7은 양분극 곡선을 측정한 후의 부식된 표면 사진을 보여주고 있다. 비열처리 한 경우에는 입계부식이 발생되고 있으며 200℃ 어닐링 처리에서도 입계부식이 관찰되었다. 그러나 500℃ 어닐링 처리에서는 입계부식이 관찰되지 않았다.

500℃의 어닐링 처리에서는 Photo. 3.6에서 알 수 있듯이 α 상의 영역이 증대하여 Cu가 α 상에 고용되어 CuAl_2 가 입계에 석출하지 않은 것으로 사료된다. 그러나 SQN의 열처리에서는 입계부식이 관찰되었다. SQN의 열처리 한 경우 Photo. 3.6의 조직사진에서 알 수 있듯이 α 상의 영역이 다소 증가 하였으나 α +Si의 공정조직과 Cu가 α 상에 충분히 고용되지 못하고 CuAl_2 가 입계에 석출된 것으로 사료된다. 그리고 SNA 열처리 한 경우에는 500℃ 어닐링 열처리와 유사한 조직을 나타내었으며 α 상의 증대와 Cu가 α 상에 고용되어 CuAl_2 가 입계에 석출이 억제되었기 때문에 입계부식의 발생이 다소 억제된 것으로 사료된다.

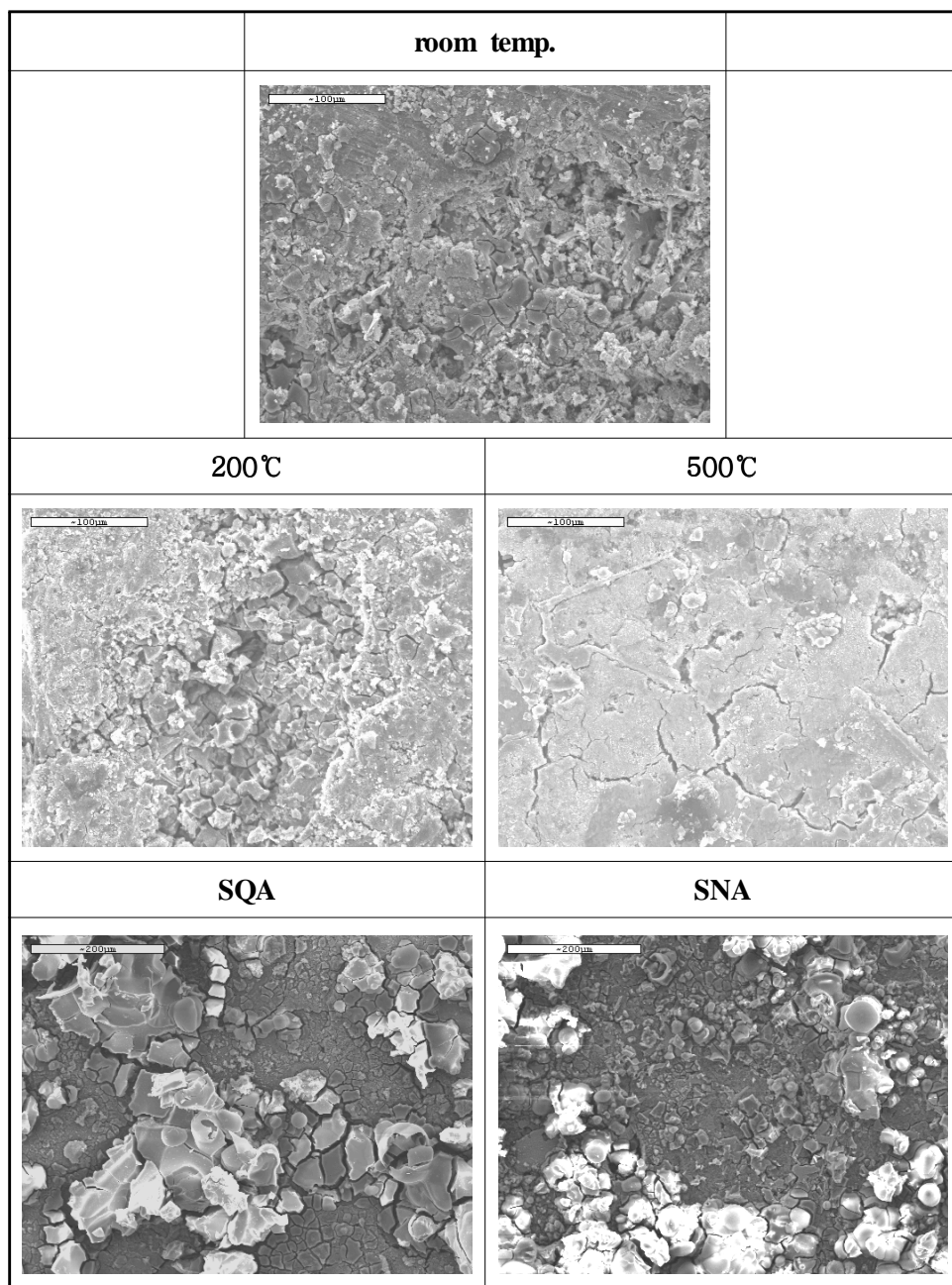


Photo. 3.7 SEM photographs of corroded surface of ALDC 12 with various heat treatments.

지금까지 ALDC 12종을 어닐링 열처리와 용체화처리 및 시효처리를 하였을 경우의 내식성 개선효과와 경도에 미치는 영향 및 표면의 입계부식 유무 등을 비교 고찰하여 Table 3.7에 정리하여 보았다. Table 3.7에서 알 수 있듯이 어닐링 열처리에서는 200℃의 경우가 SCC (Stress Corrosion Cracking)와 내식성에 유리 하였고 500℃어닐링에서는 SCC 저항성은 좋으나 경도가 너무 저하하는 단점이 있음을 알 수 있었다. 그리고 SQN 열처리는 내식성은 충분히 개선되었으나 입계부식이 발생하여 SCC 저항성이 좋지 않음을 알 수 있으며 SNA의 경우에는 내식성도 비교적 개선되고 SCC 저항성도 있으며 경도값도 높아 기계적 성질도 개선 될 수 있는 장점이 있으나 취성이 발생할 수 있다고 판단된다.

Table 3.7 The data of corrosion property obtained by electrochemical measurement with various heat treatments of ALDC 12.

	HV	ip at 0.8V	Impedance	IG corrosion	Remark
room temp.	86.9	0.146	7.25×10^3	considerable	Corr. Resistance: bad SCC: bad
ann. at 200 °C	84.4	0.123	7.85×10^3	a little	Corr. Resistance: good SCC: good
ann. at 500 °C	68.2	0.086	1.85×10^4	little	Corr. Resistance: very good SCC: very good
SQA	76.2	0.083	1.42×10^4	considerable	Corr. Resistance: very good SCC: bad
SNA	95.4	0.143	8.00×10^3	a little	Corr. Resistance: good SCC: good

3.3.4. 결론

ALDC 12종을 용체화처리 후 수냉 및 공냉 그리고 자연시효와 인공시효를 통해서 내식성과 기계적 성질에 미치는 영향에 대해서 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 용체화처리 후 수냉의 경우가 공냉에 비해서 경도가 저하되는 경향이 있었으며 수냉 후 자연시효가 가장 경도가 저하하였고 공냉 후 인공시효가 가장 경도가 상승하였음을 알 수 있었다.
2. 용체화처리 후 공냉한 경우가 수냉에 비해서 α 상의 점유비율이 크다는 사실을 알 수 있었다.
3. 사이클릭선도 변화에서 SQN 시험편이 분극저항이 가장 큰 경향을 나타내었으며 SNN 시험편이 가장 적은 값을 나타내었다. 따라서 용체화처리와 시효처리의 경우에도 경도와 내식성은 서로 상관관계가 있다는 사실을 알 수 있었다.
4. 용체화처리 후 수냉에 비해서 공냉의 경우가 입계부식의 발생이 적은 것으로 나타났다. 이것은 용체화처리 후 공냉의 경우 제2상의 석출이 억제되어 즉 입계에 양극으로 작용하는 CuAl_2 의 석출이 억제되었기 때문으로 사료된다.
5. 본 실험의 결과 기계적 성질보다 내식성만을 요구할 경우에는 500°C 어닐링 및 SQN의 열처리가 바람직하며 기계적 성질과 내식성을 동시에 요구할 경우에는 200°C 어닐링 열처리와 SNA의 열처리가 적절하다고 사료된다.
6. ALDC 12종을 어닐링 열처리 및 용체화처리와 시효처리를 함으로써 3종과 5종보다 오히려 내식성이 개선 될 수 있다는 사실을 알 수 있었다.

4. 총 관

지금까지 3종류의 주조용 알루미늄 합금에 관한 내식성의 상대적 평가를 전기화학적인 관점에서 비교고찰 하였으며, 그 결과 ALDC 12종이 가장 내식성이 떨어짐을 알게 되었다. 따라서 12종을 경제적인 측면에서 열처리방법을 변수로 하여 내식성 개선효과를 얻고자 하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 용액의 유동 (flow)과 비유동 (non-flow)에 관계없이 첨가된 금속의 종류와 성분에 따라 부식전위가 귀한 값과 비한 값을 나타내는 경향을 알 수 있었다. 예를 들면 Mg 함량이 많은 ALDC 5종의 경우 비한 부식전위를, Cu 함량이 많은 ALDC 12종은 귀한 부식전위를 나타내었다.
2. 양극분극곡선상의 부동태전류밀도는 ALDC 5종이 가장 큰 값을 나타내었으나 음극분극곡선상의 확산한계전류밀도는 오히려 가장 적은 값을 나타내었다. 사이클릭 볼타모그램 선도 변화에서 ALDC 12종은 사이클 횟수가 증가할수록 공식전위가 하강하고 있는 반면에 5종은 오히려 공식전위가 증가하는 경향을 보였다. 교류임피던스 값은 5종이 가장 크며 12종이 가장 적은 값을 나타내었으며 침지 일수에 따른 임피던스 값도 같은 경향을 나타내었다.
3. 3종류의 Al합금에 대한 전기화학적 평가에서 음극분극곡선상의 확산한계전류밀도, 사이클릭 볼타모그램, 직류, 교류 임피던스변화, SEM 사진 관찰 등은 서로 일치하는 경향이 있었으나 부식전위 변화, 양극분극곡선에 의한 부동태 전류밀도, Tafel외삽법, Stern-Geary식에 의한 부식전류밀도 등은 서로 일치하지 않았으며 전술한 측정 항목과도 일치하지 않았다.
4. 결과적으로 Al합금의 내식성에 대한 전기화학적 평가는 부식전위 및

양극분극곡선의 측정 등에 의한 정성적인 평가 방법보다는 음극분극 곡선 측정, 사이클릭 볼타모그램 측정 그리고 직류 및 교류의 임피던스 측정에 의한 정량적인 방법이 바람직하다고 사료된다.

5. 본 실험의 결과 12종이 가장 내식성이 떨어지나 어닐링 열처리를 함으로써 비열처리에 비해서 경도는 다소 낮아지지만 내식성은 모든 온도의 열처리에서 향상되었음을 알 수 있었으며, 또한 경도값과 내식성 사이에는 상관관계가 있음을 알 수 있었다.
6. 용체화처리 후 수냉 후 자연시효가 가장 경도가 저하하였고, 공냉 후 인공시효가 가장 경도가 상승하였음을 알 수 있었으며, 용체화처리 후 공냉한 경우가 수냉에 비해서 α 상의 점유비율이 크다는 사실을 알 수 있었다. 또한 용체화처리 후 수냉에 비해서 공냉의 경우가 입계부식의 발생이 적은 것으로 나타났다. 이것은 용체화처리 후 공냉의 경우 제2상의 석출이 억제되어 즉 입계에 양극으로 작용하는 CuAl_2 의 석출이 억제되었기 때문으로 사료된다.
7. 사이클릭선도 변화에서 경도가 가장 낮은 SQN 시험편이 분극저항이 가장 큰 경향을 나타내었으며 경도가 가장 높은 SNA 시험편이 가장 적은 값을 나타내었다. 따라서 용체화처리와 시효처리의 경우에도 경도와 내식성은 서로 상관관계가 있다는 사실을 알 수 있었다.
8. 기계적 성질보다 내식성만을 요구할 경우에는 500°C 어닐링 및 SQN의 열처리가 바람직하며 기계적 성질과 내식성을 동시에 요구할 경우에는 200°C 어닐링 열처리와 SNA의 열처리가 적절하다고 사료된다.
9. 결론적으로 ALDC 12종을 어닐링 열처리 및 용체화처리와 시효처리를 함으로써 ALDC 3종 및 ALDC 5종 보다 좋은 내식성 개선효과를 가져올 수 있다는 실험결과를 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) 港灣鋼構造物 防蝕 マニコフル, 沿岸開發 技術研究センター,
pp. 2~11 (1984)
- 2) 小若正倫, 金屬の腐食損傷と防食技術, アグネ, pp. 3 (1998)
- 3) R. Baborian, ASTM Standardization News, Oct. pp. 28 (1998)
- 4) 澤田徳秋, 陰極防食と防食技術, pp. 34 (1985)
- 5) 蜂谷實, "防蝕技術", pp. 34 (1985)
- 6) 笠原 明, "材料と環境", Vol. 43, pp. 580 (1994)
- 7) D. H. Kroon, "Material Performance", pp. 33, 1126 (1994)
- 8) W. Baptista & G. Pimenta, "Material Performance",
pp. 29~34 (1995)
- 9) R. N. Parkins & A. J. Mark Worth & J. H. Nolbrook, "Corrosion",
pp. 44 (1988)
- 10) 重野集太, 清原宗遠, 倉成喬, "防蝕技術", Vol. 9, pp. 2 (1982)
- 11) R. Johansen & E. Bardal, Corrosion, pp. 41, 296 (1985)
- 12) K. Nisancioglu, P. O. Gantland, T. Dahe & E. Sander,
Corrosion, Vol. 12, pp. 43, 710 (1987)
- 13) J. Newman & J. E. Soc, Corrosion and Prevention, pp. 138 (1991)
- 14) D. Sawada, Bouscku Kijuts, vol.34, p.246, (1985)
- 15) A. George, A. Gehvring, H. Peterson, Corrosion, vol.37, p.232, (1981)
- 16) S. Hana, J. Material and Environment, vol.43, p.580, (1994)
- 17) Marine Coating Inspection program NACE International,
pp. 219 (1997)
- 18) Marine Coating Inspection program NACE International,
pp. 55 (1997)
- 19) D. A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion,
Macmillan Publishing Co. pp. 39~166 (1992)

- 20) M. G. Fontana, Corrosion Engineering, McGraw-Hill Book Co.
pp. 445~502 (1986)
- 21) 문경만, 알기 쉬운 문답식 실용전기화학, 효성출판사,
pp. 63~184 (1999)
- 22) 米山 宏, "電氣化學", 大日本國書, pp. 86~121 (1985)
- 23) M. Pourbaix, Lectures on Electrochemical Corrosion,
NACE International, pp. 7~182 (1995)
- 24) 李鶴烈, 金屬腐蝕工學 淵鏡文化社, pp. 262, (1991)
- 25) 梶山正孝, 非鐵金屬材料學, コロナ社, pp. 144 (1975)
- 26) Mars. G. Fontana, "Corrosion Engineering" McGraw-Hill Book
company, pp. 236~237 (1986)
- 27) Deny A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, Prentice
Hall International, Jnc. pp. 262, 307, pp. 522~524 (1996)
- 28) Martin, J. W., Precipitation Hardening, Oxford: Pergamon (1968)
- 29) Murakami, Y., Fundamentals and Industrial Technologies
of Aluminum Materials, Japan Light Metals Association (1985)
- 30) Murakami, Y., Advanced Materials and Technology, Proc. 2nd Int.
Conf. Kobe, Japan, pp. 113~122 (1991)
- 31) Hellawell, A. Supplementary Volume 2 of the Encyclopedia of
Materials Science and Engineering, Oxford: Pergamon (1990)
- 32) Phillips, H. W. L., Annotated Equilibrium Diagrams of Some
Aluminum Alloys Systems, Monograph No. 25 London: Int. Metals,
pp. 57 (1959)
- 33) Sakamoto, A., Advanced Materials and Technology,
New Composites, Proc. 2nd Int. Conf. Hyogo,
Japan, pp. 165~172 (1991)
- 34) Starke, E. A., Materials Science, Seminar, Proc. ASM,
pp. 208 (1979)
- 35) 文慶萬, 實用電氣化學, 孝星出版社, pp. 110 (1999)
- 36) 田大熙, 腐蝕과 防蝕의 管理, 一中社, pp. 244 (1985)
- 37) 梶山正孝, 非鐵金屬材料, コロナ社, pp. 152, 159 (1963)

- 38) 白南柱, 金屬材料學, 光林社, pp. 260 (1983)
- 39) 伊藤伍郎, 腐食科學と 防蝕技術, コロナ社, pp. 94 (1979)
- 40) 文慶萬, 實用電氣化學, 孝星出版社, pp. 110 (1999)
- 41) 田大熙, 腐蝕과 防蝕의 管理, 一中社, pp. 220 (1985)