

알칼리 용액에서 알루미늄의 부식속도 측정

심은기 · 황영기[†] · 전해수*

경남대학교 정밀화학공학부, *고려대학교 화학공학과
(1999년 3월 26일 접수 : 1999년 7월 23일 채택)

Measurement of the Corrosion Rate of Aluminum in Alkaline Solution

Eun-Gi Shim, Young-Gi Hwang[†], and Hai-Soo Chun*

Division of Fine Chemistry and Chemical Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

*Department of Chemical Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received March 26, 1999 : Accepted July 23, 1999)

초 록

본 연구에서는 알칼리 용액에서 알루미늄의 부식속도를 측정하면서, 합금원소, 알칼리도(KOH 농도), 용액온도, 그리고 용액에 첨가하는 부식 억제제의 종류와 그 농도 등이 미치는 영향에 대해 조사하였다. 알루미늄 제품에 따라서는 순도 99% 이상인 AA-1050의 부식속도가 가장 낮은 반면에 Mg나 Mn이 포함된 합금은 상대적으로 높게 측정되었다. KOH 수용액에 ZnO를 포화농도로 첨가하면 부식속도가 50% 이상 억제되는 효과가 나타났지만, ZnAc는 부식 억제제로서 역할하지 못하였다. 알칼리도와 용액온도가 높을수록 ZnO의 부식 억제효과는 상승하였다. 부식속도는 KOH 농도에 대해 1차 선형 증가함수 그리고 온도 역수에 대해 지수형 감소함수로 나타났다. SEM과 EDS를 사용하여 부식 표면에 부착된 물질의 성분을 분석하였으며, XRD의 기기분석을 통하여 KOH 용액에서의 알루미늄의 부식 생성물이 Al(OH)₃임을 확인하였다.

Abstract : This study investigated the corrosion rate of aluminum in alkaline solution. It was performed to observe the effects of alloy element, alkalinity (KOH concentration), solution temperature, and inhibitor and its concentration in the solution. Among species of aluminum, AA-1050 showed the lowest corrosion rate due to its high purity (>99%), whereas alloys containing Mg and/or Mn were highly corroded, relatively. The corrosion rate could be reduced over than 50% by saturating the solution with ZnO, while ZnAc did not work as an inhibitor. The inhibition effect of ZnO increased with increasing the alkalinity and solution temperature. It was found that the corrosion rate linearly increased with the concentration of KOH in first order and exponentially decreased with the inverse of the solution temperature. An analysis of the corroded material covered the surface of aluminum was made by SEM and EDS. According to the analytical results by using XRD, it was confirmed that Al(OH)₃ was produced from the corrosion of aluminum in KOH solution.

Key words : Corrosion rate, Aluminum, Alloy, Inhibitor, Alkaline solution

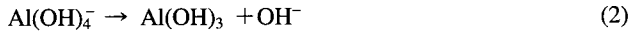
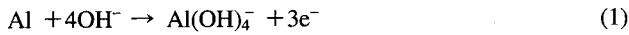
1. 서 론

금속-공기 전지는 최근 자동차용 동력원으로 연구되고 있으며 1970년대 후반부터 미국과 일본에서 국책과제로 선정하여 상당한 재정지원아래 연구가 활발하게 진행되고 있다.¹⁾ 이 전지의 주 생성물은 전기에너지이고 부 생성물은 수소와 금속 염화착물 또는 수산화착물이다. 수소는 연료로서 염화착물 또는 수산화착물은 유화 화합물로서 활용이 가능하므로 자원의 활용 효율이 좋을 뿐만 아니라 환경오염이 거의 없는 저공해성 에너지원이다. 또한 일반 2차 전지는 방전반응의 역반응에 의해 충전되므로 충전 소요시간이 길지만, 금속-공기 전지는 전해질을

보충하던지 금속전극을 장착하는 것으로써 새로운 방전이 가능하기 때문에 충전 소요시간이 짧다. 이 전지는 금속전극과 공기를 연료로 공급해 주어 에너지를 생산하는 일종의 연료전지에 해당한다. 공기를 연료로 사용하므로 저장용기가 필요하지 않으며, 저온이나 상온에서 작동할 수 있는 등 많은 장점을 가지고 있다. 금속-공기 전지의 음극용 물질로서 리튬, 알루미늄, 아연, 철 등이 사용되는데, 이 중 알루미늄과 아연의 응용 가능성이 가장 높은 것으로 보고되고 있다.^{2,3)} 알루미늄은 클라크수(Clarke number)가 7.56으로서 산소와 규소에 이어 제 3위이고 금속원소로서의 제 1위이므로 다른 금속에 비해 얇은 지층내의 부존량이 많고 낮은 상당중량(8.99 g/equiv)을 가지며, 이론적 에너지밀도(8,076 Wh/kg)가 높아 전극으로서 활용 가치가 우수하다. NaCl과 같은 중성 전해질을 사용하는 알루미늄-공기 전지는 출

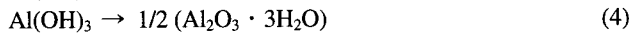
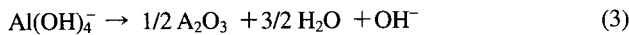
[†]E-mail: yghwang@kyungnam.ac.kr

력밀도가 낮아 가정용이나 해저용 에너지원으로 활용이 가능하며, KOH와 같은 알칼리 전해질을 사용하면 출력밀도가 매우 높아 동력기관을 대체할 수 있는 에너지원으로 활용이 가능하다. 하지만 알칼리 전해질에서는 부식속도가 지나치게 빨라 알루미늄의 소모속도가 큰 문제점이 있다.⁴⁾ 최근 보고에 의하면 부식속도를 적절히 조절하기 위해 전극을 합금으로 사용하거나 부식 억제제를 첨가하는 방법이 소개된 바가 있다.^{5,6)} 한편 Macdonald 등⁴⁾과 Chu와 Savinell⁷⁾은 알칼리 전해질에서 알루미늄의 부식반응 기구를 일련의 수산화 1차 반응이라고 주장하였으며,



와 같이 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 를 거쳐 최종적으로 우유빛 무정형 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 으로 전이된다고 보고하였다.

또한 Foley와 Nguyen⁸⁾은 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 또는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 이 다음 식과 같이 백색의 무정형 Al_2O_3 또는 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 로 분해하거나 전이된다고 발표한 바가 있다.



본 연구에서는 국내에서 생산되는 알루미늄의 부식속도를 측정하면서 Mn, Mg, Mg-Fe-Si 등을 포함하는 합금의 종류, 2 M부터 8 M까지 변화시킨 KOH 농도, 15°C부터 45°C까지 변화시킨 용액온도 그리고 Zn계 억제제의 종류와 그 농도가 미치는 영향 등에 대해 조사하고 이론적인 배경과 비교 검토하였다.

2. 실험

시험대상 알루미늄은 시중에서 쉽게 구입할 수 있는 국산품으로서 제품번호 AA-1050, AA-3003, AA-5052, AA-6061 등이며 Table 1에 미국 알루미늄 협회에서 정한 각각의 표준조성을 수록하였으며, ICP(inductively coupled plasma-mass spectrometer)로 실제 분석한 결과를 Table 2에 수록하였다. 미국 알루미늄 규격에 의하면 AA-1050은 순도가 99.1% 이상인 고순도 알루미늄이어야 하지만 국산 AA-1050은 0.38 wt% Fe, 0.27% Si, 0.15% Mo, 그리고 미량 원소 0.16%를 함유하고 있어 그 순도가 99.04%로 분석되었다. AA-3003도 미국 규격보

다 다소 낮은 97.79% 순도이고 1.08 wt% Mn을 함유한 합금으로서 0.45% Fe, 0.18% Cu, 0.16% Mo, 0.15% Si, 그리고 0.19%의 미량 원소들을 함유하고 있는 것으로 분석되었다. AA-5052는 1.53% Mg, 0.30% Fe, 0.21% Cr, 0.16% Si, 0.15% Mo과 0.22%의 미량 원소를 함유한 Mg 합금으로서 순도는 미국 규격보다 다소 높은 97.43%이었다. AA-6061은 순도가 96.85%이고 Mg, Fe, Cr, Si, Mn, Mo 등의 함량이 각각 2.03%, 0.33%, 0.17%, 0.16%, 0.15%, 0.15%인 Mg-Fe-Si 합금이다.

알루미늄 시편은 5 cm×5.5 cm 규격으로 절단한 후에 한쪽 면을 부식시키기 위해 뒷면을 에폭시 수지로 피복하였다. 순도 85% 이상인 KOH 특급시약을 28.5 MΩ-cm의 고순도 증류수에 용해하여 그 농도가 2 M, 4 M, 6 M 그리고 포화농도에 가까운 8 M이 되게 제조하였다. 부식 억제제로 알려져 있는 ZnO, ZnCO₃ 그리고 ZnAc를 0.3 wt%부터 0.3% 증분으로 1.5 wt%까지 KOH 수용액에 첨가시키면서 각각의 억제효과를 조사하였다. 실험조건에 해당하는 조성으로 시험용액 1,000 mL을 제조한 후에 260 mL씩 3차례에 걸쳐 반응기에 주입하고 반복 실험하였다. 반응기를 항온조에 침수시키고 항온수의 온도를 ±2°C 오차 범위에서 15°C, 25°C, 35°C, 45°C로 일정하게 유지시켰다.

시편은 6시간씩 반응시켰으며, 매 15~30분 간격으로 시편의 질량을 측정하여 단위면적당 단위시간당의 질량 감소를 산출하였다. 이때 표면에 부착되어 있는 물질을 인위적으로 제거하지 않은 경우와 깨끗이 제거하고 수분을 닦은 경우에 대해 질량 변화를 병행하여 조사하였다. 시편은 실험조건별로 3개씩 사용함으로써 재현성을 확인하였으며, 시간 경과에 따른 부식속도는 측정치 3개의 평균값을 산출하여 적용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 알루미늄 제품별 부식속도

1.2% ZnO가 첨가된 4 M KOH 수용액의 온도를 15°C, 25°C, 45°C로 변화시키면서, AA-6061의 표면에 부착된 물질을 제거하지 않은 상태로 측정할 때 부식속도가 Fig. 1과 같이 나타났다. 반응 초기에는 생성 물질이 시편 표면에서 분리되지 않고 부착되는 현상을 관찰할 수 있었는데, 이에 따라 반응 후의 중량이 반응 전에 비해 증가한 것처럼 측정되었다. 반응이 진행됨에 따라 부착 막(film)의 두께는 증가하게 되며 어느 시

Table 1. Standard composition for the species of aluminum

species	composition [wt%]									
	Al	Mg	Mn	Zn	Fe	Cu	Si	Cr	Ti	
AA*-1050	≥99.1	0.05	0.05	0.05	0.4	0.05	≤0.25			0.03
AA-3003	98.5-98		1.0-1.5	0.1	0.7	0.05-0.2	0.6			
AA-5052	96-96.7	2.2-2.8	0.1	0.1	0.4	0.1	0.25	0.15-0.35		
AA-6061	95-97.3	0.8-1.2	0.15	0.25	0.7	0.15-0.4	0.4-0.8	0.04-0.35		0.15

*AA : American Aluminum Association

Table 2. Analyzed composition for the species of aluminum by using ICP

species	composition [wt%]									
	Al	Mg	Si	Cr	Mn	Fe	Cu	Mo	Sn	others
AA-1050	99.04	ND	0.27	0.002	ND	0.38	0.03	0.15	0.08	0.05
AA-3003	97.79	ND	0.15	0.006	1.08	0.45	0.18	0.16	0.10	0.09
AA-5052	97.43	1.53	0.16	0.21	0.07	0.30	0.01	0.15	0.06	0.08
AA-6061	96.85	2.03	0.16	0.17	0.15	0.33	0.02	0.15	0.07	0.07

접에서는 막의 질량이 가중되어 시편 표면에서 분리된다. 이때 시료의 질량이 급격히 감소하게 되어 겉보기 속도가 급상승한 것처럼 측정되었다. 이와 같은 현상은 억제제를 첨가한 실험에서 더욱 뚜렷하게 관찰되었다. 억제제를 첨가하지 않은 용액에서는 부식 막의 성장-분리 주기가 매우 짧아 선형적인 질량 감소를 관찰할 수 있었다. Fig. 1에서 온도가 15°C, 25°C, 45°C로 증가할수록 생성 물질의 분리가 150분, 90분, 30분으로 단축됨을 확인할 수 있는데, 이러한 현상은 고온에서 실질적인 부식속도가 빠르고 시편 표면에 부착되는 막의 성장이 빠르기 때문에 기인한 결과이다.

Fig. 2는 억제제를 첨가하지 않은 25°C, 4 M KOH 수용액에서 조사한 실험결과인데, 시편 표면에 생성된 막을 제거하고 남은 질량을 측정하여 산출한 실제 부식 질량이다. 실제 부식 질량은 알루미늄의 종류에 따라 차이를 보이나, 4종류 모두의 부

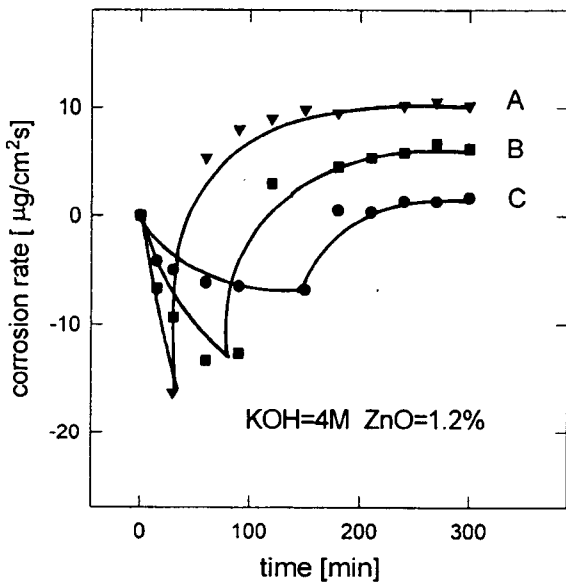


Fig. 1. Apparent corrosion rate of AA-6061 at 45°C (A), 25°C (B), and 15°C (C).

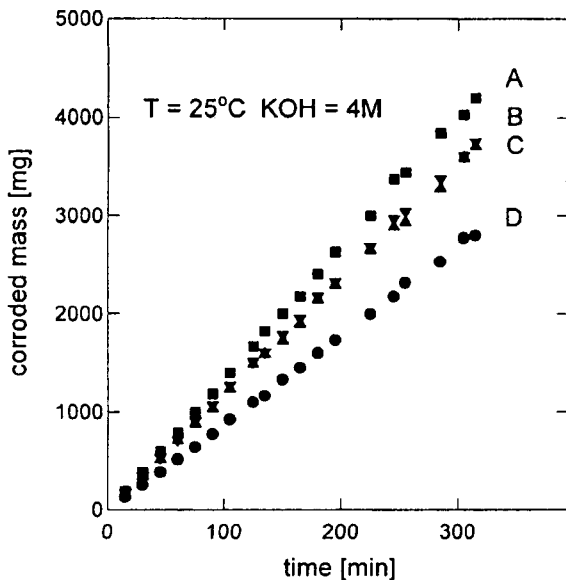


Fig. 2. Actual corroded mass of AA-3003 (A), AA-6061 (B), AA-5052 (C), and AA-1050 (D).

식 질량이 시간 경과에 따라 선형적으로 증가함을 알 수 있다. Fig. 2의 실험결과는 Fig. 1에서 반응 초기에 시편의 질량이 증가한 원인이 생성물 막의 부착에 기인한 것임을 증명하고 있다. Fig. 2에서 부식속도를 산출하여 제품별로 비교하면 AA-3003이 $8.07 \mu\text{g}/\text{cm}^2\text{s}$ 로서 가장 높고, AA-6061과 AA-5052는 비슷한 정도이며, 순도 99% 이상인 AA-1050의 속도가 $5.32 \mu\text{g}/\text{cm}^2\text{s}$ 로서 상대적으로 낮다. 따라서 국산 제품 중에서는 AA-1050이 Mn 또는 Mg를 각각 포함하는 AA-3003과 AA-5052 합금보다 전극으로서의 활용 가치가 높은 것으로 판명되었다. Paramasivam 등⁹⁾과 Patnaik 등¹⁰⁾은 NaOH 수용액에 0.01 M에서 0.6 M까지 ZnO를 첨가한 실험에서 각각 $2\text{S} < 3\text{S} < 26\text{S} < 57\text{S}$ 순서와 $2\text{S} < 57\text{S} < 26\text{S} < 3\text{S}$ 순서로 부식속도가 높고 0.6 M ZnO에서 가장 낮다고 발표한 바가 있다. 이들의 시료와 본 연구의 시료를 비교하면, 2S는 AA-1050, 3S는 AA-3003, 57S는 AA-5052, 26S는 AA-6061과 유사한 조성을 갖는 알루미늄 합금이다. 본 연구의 실험결과는 Paramasivam 등⁹⁾의 결과보다 Patnaik 등¹⁰⁾의 결과와 일치함을 알 수 있었다. 따라서 Mg, Mn, Fe, Si 등은 알칼리 용액에서 알루미늄의 부식을 억제할 수 있는 합금 성분이 아닌 것으로 판단되며, 현재 시판되고 있는 국산 알루미늄 제품 중에서 AA-1050만이 연료전극으로서 활용이 가능한 것으로 판단된다.

3.2. 부식 억제제의 영향

각각 1.2%의 농도로 첨가한 억제제의 종류에 따라 부식 억제효과를 조사한 Fig. 3에 의하면, ZnO와 ZnCO_3 은 첨가하지 않은 조건에 비해 평균 53%와 20% 억제시키는 반면에 ZnAc는 억제효과를 가지지 못함을 알 수 있다. 또한 ZnO는 부식시간이 경과하더라도 억제능이 일정하지만 ZnCO_3 은 부식 초기에는 억제능이 우수하나 시간이 경과함에 따라 서서히 그 효과가 감소하는 경향을 보였다. NaOH 수용액에 Paramasivam 등⁹⁾과 Patnaik 등¹⁰⁾은 ZnO를, Kapali 등¹¹⁾은 sodium citrate를, 그리고 Albert 등¹²⁾과 Park과 Chun¹³⁾은 citrate+ Ca^{++} 를 첨가하면 순수 알루미늄과 합금 모두의 부식속도를 저하시킬 수 있다고 발표하였다. 이상의 문헌들을 본 실험결과와 함께 비교하면 무기물로서는 ZnO가 유기물로서는 citrate+ Ca^{++} 혼합물이 가장 높은

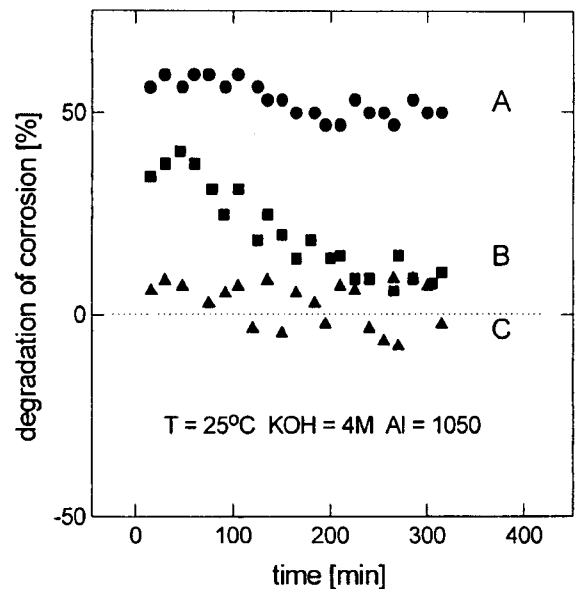


Fig. 3. Degradation of corrosion rate by the addition of 1.2 wt% ZnO (A), ZnCO_3 (B), and ZnAc (C) in the solution.

억제효능을 갖는 것으로 판단된다. 따라서 알루미늄의 자기부식 (self corrosion)에 의한 소모를 저하시키기 위해서는 전지의 전해질에 ZnO를 첨가하는 것이 바람직하다.

Fig. 4는 부식속도와 억제제 농도와의 관계를 비교한 그림이다. 이 그림에 의하면 억제제 농도가 증가할수록 부식속도는 감소하는 경향을 가진다. ZnO가 1.0% 이내인 저농도에서는 급격한 감소율을 나타내었으며, 고농도에서는 완만한 감소율을 나타내고 있다. 따라서 ZnO의 첨가는 약 1.0 wt% 이상 포화농도까지가 최적인 것으로 판단된다. ZnAc는 저농도에서부터 포화농도에 이르기까지 억제능을 갖지 못하는 현상을 보였으며, ZnCO₃은 억제능을 가지나 그 효과가 ZnO에 비해 다소 낮은 것으로 나타났다. Paramasivam 등⁹⁾은 순수 알루미늄을 사용하고 4 M NaOH 수용액에 ZnO를 0.01 M부터 0.6 M까지 첨가하면 부식속도가 6.2 μg/cm²s에서 0.4 μg/cm²s로 약 1/16로 감소한다고 발표하였다. 이 수치는 이들이 발표한 실험 데이터를 본 연구내용에 부합되게 재산출한 값들이다. 이들의 결과는 본 실험결과와 마찬가지로 ZnO가 부식 억제제로서 그 효능이 우수함을 명확히 보여주고 있다. 합금을 이용하여 알루미늄의 부식을 억제한 연구 중에서 효능이 가장 높게 보고된 문헌은 Macdonald 등¹⁴⁾의 결과인데, 이들은 50°C의 4 M KOH 수용액에서 Ga, In, Tl 등 3성분을 0.5% 미만의 농도로 합금하면 순수 알루미늄에 비해 1/11로 부식속도를 낮출 수 있어 전극으로서의 활용 가능성이 우수하다고 발표한 바가 있다. 하지만, 이상의 실험결과에 의하면 제조 원가가 비싼 합금을 이용하기 보다 억제제를 첨가하는 방법이 경제적이며 효과적이라는 사실을 알 수 있다.

3.3. 용액 물성의 영향

부식속도에 미치는 KOH 농도의 영향은 Fig. 5에 도시한 바와 같이, 억제제의 첨가 여부에 관계없이 알칼리도(OH⁻)에 대해 1차 선형 증가함수로 나타났다. 이 실험결과는 Macdonald 등⁴⁾과 Chu와 Savinell⁷⁾이 주장한 수산화 1차 반응 기구와 일치하므로, 이들의 이론이 실제 거동과 부합됨을 확인할 수 있었다. Fig. 5에서 ZnO를 첨가하지 않은 경우와 0.9% 첨가한 경우를 비교하면, 2 M KOH에서는 부식속도가 2.7 μg/cm²s에서 1.7 μg/cm²s로, 8 M KOH에서는 10.4 μg/cm²s에서 5.7 μg/cm²s로 각각 감소하였다. 2 M에서는 37%, 8 M에서는 45%의 감소효과를 가지므로 알칼리도가 높을수록 억제제의 효과가 증가하는 경향이 있다. Zaromb¹⁵⁾은 전기 자동차용 고출력 알루미늄-공기 전지를 구성하기 위해서는 포화농도에 해당하는 10 M KOH를 전해질로 사용하여야 한다고 지적한 바 있다. 이와 같은 고알칼리 매체에는 자기부식이 극히 빠른 문제점이 있으므로, ZnO를 첨가함으로써 알루미늄(연료전극)의 수명을 연장시킬 수 있을 것으로 판단된다.

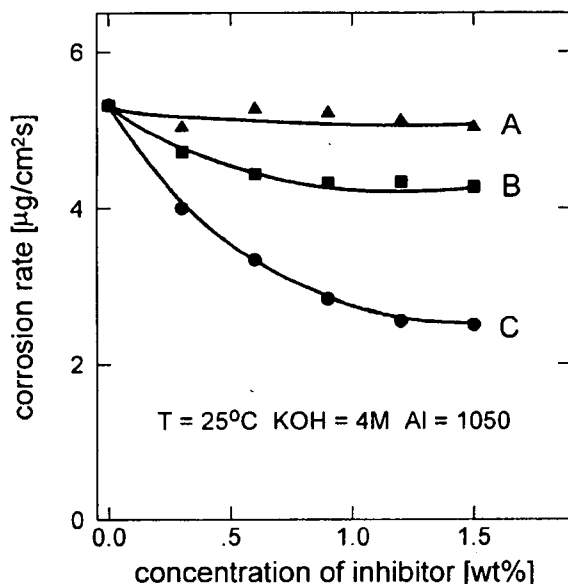


Fig. 4. Corrosion rate varied with the concentration of ZnAc (A), ZnCO₃ (B), and ZnO (C) in the solution.

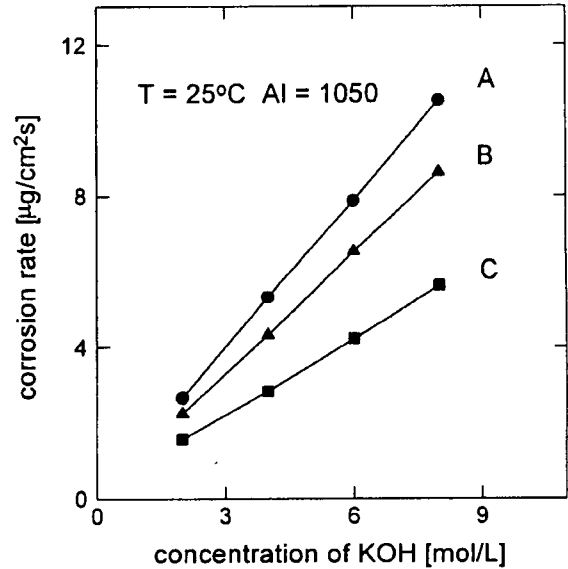


Fig. 5. Corrosion rate varied with the concentration of KOH in the absence of inhibitor (A), in the presence of 0.9% ZnCO₃ (B), and 0.9% ZnO (C).

cm²s로, 8 M KOH에서는 10.4 μg/cm²s에서 5.7 μg/cm²s로 각각 감소하였다. 2 M에서는 37%, 8 M에서는 45%의 감소효과를 가지므로 알칼리도가 높을수록 억제제의 효과가 증가하는 경향이 있다. Zaromb¹⁵⁾은 전기 자동차용 고출력 알루미늄-공기 전지를 구성하기 위해서는 포화농도에 해당하는 10 M KOH를 전해질로 사용하여야 한다고 지적한 바 있다. 이와 같은 고알칼리 매체에는 자기부식이 극히 빠른 문제점이 있으므로, ZnO를 첨가함으로써 알루미늄(연료전극)의 수명을 연장시킬 수 있을 것으로 판단된다.

0.5%와 1.2%의 ZnO를 용액에 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우에 있어서 용액온도의 변화에 따른 부식속도의 변화 거동이 Fig. 6이다. 부식속도, $-N_{Al}$ 은 화학 반응속도 항과 전기화학 반응속도 항을 결합한 관계로 유도된다.¹⁶⁾

$$-N_{Al} = \frac{i}{zF} = i_0 C_{OH} \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha_a \eta F}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c \eta F}{RT}\right) \quad (5)$$

여기서, i_0 와 i 는 전류밀도와 교환전류밀도이고 z 와 F 는 전하전달 수와 패러데이 상수이며, ΔG 와 R 는 깁스자유에너지와 기체상수이다. 또한 η , α_a , α_c 는 각각 과전압, 산화분율, 환원분율을 나타낸다. 식 (5)를 실험결과와 비교하기 위해 전위를 가하지 않은 조건($\eta = 0$)을 대입하면,

$$-N_{Al} = \frac{i}{zF} = i_0 C_{OH} \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (6)$$

으로 간략히 정리된다. 식 (6)에서 $-N_{Al}$ 은 OH⁻의 농도, C_{OH} 에 대해 1차 선형 비례하고, 절대온도, T 의 역수에 대해 지수함수로 반비례하는 관계이다. 식 (6)과 실험 자료를 비교하기 위해 횡축을 절대온도의 역수로, 종축을 부식속도의 자연대수 좌표로 설정하여 Fig. 6을 도시하였다. Fig. 6의 실험결과는 부식속도의 대수값이 1/T에 반비례하는 관계로서 식 (6)의 이론적 관계와 일치하고 있다. 두 선의 기울기가 상이한 점은 상호간의 조성 차이에 따른 결과라고 판단한다. ZnO를 0.5%와 1.2% 첨가함에 따라 15°C에서는 3.5 μg/cm²s가 2.0 μg/cm²s와 0.93 μg/cm²s로, 45°C에서는 17.3 μg/cm²s가 13.2 μg/cm²s와 10.5 μg/cm²s로 각각

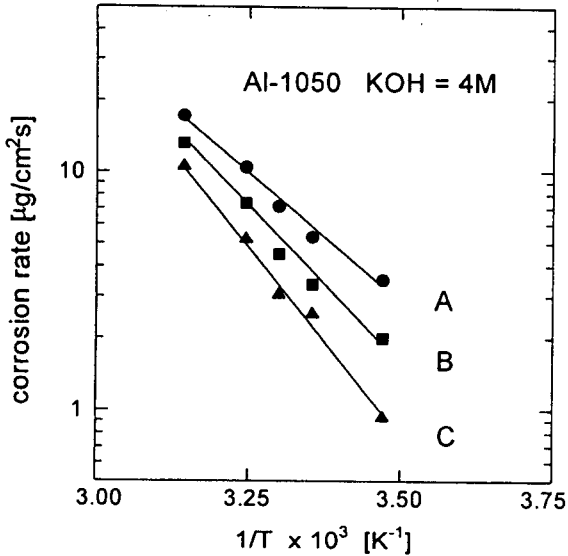
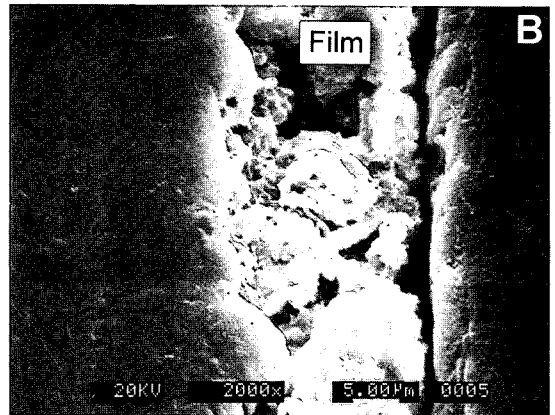
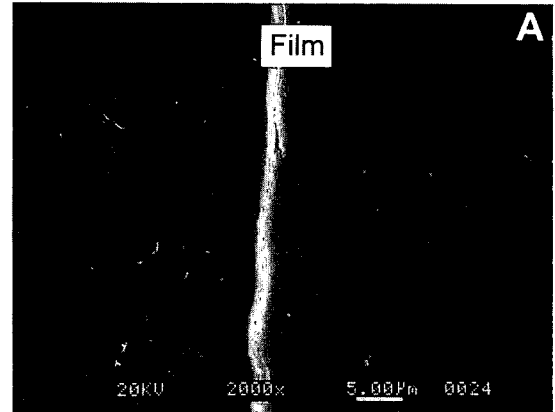


Fig. 6. Corrosion rate varied with the temperature of solution in the absence of inhibitor (A), in the presence of 0.5% ZnO (B), and 1.2% ZnO (C).

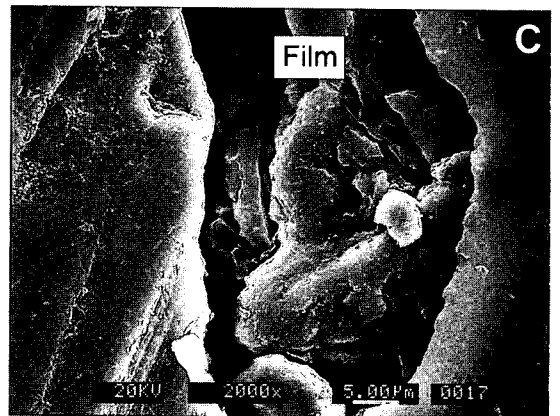
감속되어, 첨가량이 일정한 조건에서는 온도 증가에 따라 억제효능이 증가함을 알 수 있었다. 다시 말해서 고온에서 억제효과가 우수함을 의미한다. 고온에서는 ZnO의 용해도가 증가하므로 포화농도까지 용해할 경우는 그 효과가 더욱 상승할 것으로 예상된다. Fig. 5에 나타난 KOH 농도 변화에 따른 영향에 비해 Fig. 6에 나타난 온도 변화에 따른 영향이 현저히 크게 나타남을 알 수 있다. 특히 ZnO를 첨가하지 않은 경우 15°C에 비해 45°C에서의 부식속도가 4.9배 정도로 증가하였다. 이러한 결과로 미루어 볼 때, 반응속도가 빠른 강알칼리 매체에서 부식 실험을 수행하려면 반응열의 분산과 일정한 온도의 유지에 유의하여야 함을 알 수 있다. 실례로, 단일 반응기에서 5시간 동안 연속적인 부식반응을 수행하면 용액온도가 평균 18.6°C 상승하므로 온도의 영향이 다른 모든 실험변수의 영향을 지배하게 된다.¹⁶⁾

3.4. 부식표면의 기기분석

Fig. 7의 (A)는 AA-1050의 표면을 수직으로 절단한 단면을 2,000배로 촬영한 SEM 사진이고, (B)는 억제제를 첨가하지 않은 실험에서 부식 반응물과 생성물이 시편의 표면에서 분리된 후에 채취한 시편의 수직단면을 2,000배로 촬영한 사진이다. 그리고 (C)는 ZnO를 첨가한 실험에서 채취한 시편의 수직단면이다. (A)에서는 표면이 깨끗한 반면에 (B)에서는 표면 20 µm가 허물어지고 있는 연속적인 형태를 보여 알루미늄의 표면에서 부식이 진행 중인 상태임을 보여주고 있다. (B)와 달리 (C)에서는 표면에서 20 µm까지 불규칙한 크기의 결정들이 관찰되었는데, 이 결과는 형성된 결정이 알루미늄 표면에서 유리되지 않고 부착되는 특성을 가진다는 의미이다. 따라서 용액이 시료 표면으로 확산할 때에 이 결정들에 의해 저항을 받게 되며, 좁은 빈 공간으로 확산되는 소량의 용액에 의해 부식되므로 그 속도가 감소한 것으로 판단된다. 사진에서 film으로 명기된 부분에 EDS를 사용하여 X선을 주사하고 원소를 분석한 결과를 사진 아래에 기록하였다. EDS로 성분 분석한 자료에 의하면 (A)의 결정은 100% Al 원자였으며, (B)의 결정은 45.46%의 Al과 54.54%의 K, (C)의 결정은 42.17%의 K, 50.05%의 Zn, 그리고 7.78%의 Al 원자로 각각 검출되었다. 따라서 (B)의 결정은 KOH와 반응물인 알루미늄 및 생성물인 알루미늄 화합물이고 (C)의 결



Element	Line	Weight%	K-Ratio	Cnts/s	Atomic%
Al	Ka	36.51	0.2787	832.99	45.46
K	Ka	63.49	0.5795	1159.53	54.54



Element	Line	Weight%	K-Ratio	Cnts/s	Atomic%
Al	Ka	4.09	0.0146	72.11	7.78
K	Ka	32.14	0.2917	965.44	42.17
Zn	Ka	63.77	0.6033	444.27	50.05

Fig. 7. SEM photographs and the analytical results by using EDS for the cross-sectional surface of AA-1050 before corrosion (A), after corrosion in KOH solution (B), and in zincated KOH solution (C).

정은 대부분이 KOH와 ZnO인 것으로 분석되어, ZnO가 알루미늄 표면에 부착되어 부식을 억제한다는 판단을 뒷받침하고 있다.

3.5. 부식생성물의 기기분석

부식 생성물의 조성을 분석하여 부식반응 기구를 규명하기 위

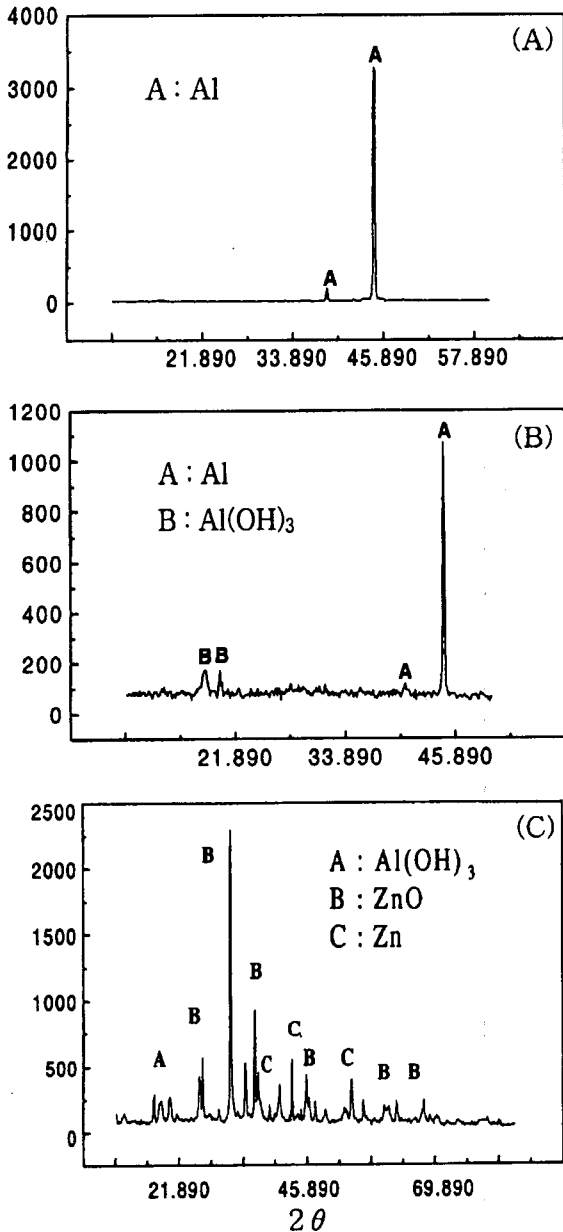


Fig. 8. XRD curves for AA-1050 (A), the milky powder produced from the corrosion in 4 M KOH solution (B), and the grey powder in zincated KOH solution (C).

해, 억제제를 첨가하지 않은 용액에서 생성된 백색가루 형태를 갖는 생성물과 억제제를 첨가한 용액에서 생성된 회색의 물질을 X선 회절분석기로 분석하였다. Fig. 8은 회절각에 따른 반사강도를 측정하여 XRD 상분석 그림이다. Fig. 8의 (A), (B), 그리고 (C)에서 구한 강도 분포를 표준 라이브러리와 각각 비교한 결과에 의하면, (A)는 순수 알루미늄의 그래프(강도표)와 동일하고, (B)는 Al(OH)_3 조성을 갖는 Gibbsite 대칭물의 그래프와 가장 유사하였으며, (C)는 Al(OH)_3 , ZnO, Zn 등의 그래프를 중첩한 모양이었다. 이러한 XRD 분석 결과로부터 부식 생성물

은 Al_2O_3 이 아니고 Al(OH)_3 으로 판단되며, 알칼리 용액에서 알루미늄의 부식반응 기구는 Foley와 Nguyen⁸⁾이 제시한 모델보다 Macdonald 등⁴⁾ 또는 Chu와 Savinell⁷⁾이 제시한 모델과 일치하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

부식 억제제를 첨가한 알칼리성 KOH 수용액에 국산 알루미늄 4종류를 순차적으로 넣고 부식속도를 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 순도가 높은 AA-1050의 부식속도가 가장 낮고, Mg 또는 Mn을 미량원소로 함유한 합금의 부식속도는 상대적으로 높게 측정되었다.
2. ZnO를 1.0 wt% 이상 포화농도까지 첨가하면 알루미늄의 부식을 50% 이상 억제시킬 수 있는 반면, ZnAc는 부식 억제제로서 부적합한 것으로 나타났다.
3. 알칼리도와 용액온도가 높을수록 ZnO의 억제 효능이 우수하였다.
4. 부식속도는 억제제의 첨가 여부에 관계없이 KOH 농도에 대해 1차 선형 증가함수로 나타났으며, 용액온도를 상승함에 따라 지수함수 형태로 증가하였다.
5. 부식 생성물은 Al(OH)_3 조성을 가지는 Gibbsite 대칭물인 것으로 분석되었다.

참 고 문 헌

1. D. W. Gregg and S. E. Hall, *NASA conference publication*, No 3337, 119 (1996).
2. E. L. Littauer and J. F. Cooper, "Handbook of Batteries and Fuel Cells", 30, McGraw-Hill (1984).
3. K. F. Blurton and A. F. Sammells, *J. Power Sources*, **4**, 263 (1979).
4. D. D. Macdonald, S. Real, S. I. Smedley and M. Urquidí-Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2410 (1988).
5. A. R. Despic, D. M. Drazic, M. M. Purenovic and N. Cikovic, *J. Appl. Electrochem.*, **6**, 527 (1976).
6. D. D. Macdonald and C. English, *J. Appl. Electrochem.*, **20**, 405 (1990).
7. Deryn Chu and Robert F. Savinell, *Electrochim. Acta*, **36**, 1631 (1991).
8. R. T. Foley and T. H. Nguyen, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 464 (1982).
9. M. Paramasivam, G. Suresh, B. Muthuramalingam, S. Venkatakrishna Iyer and V. Kapali, *J. Appl. Electrochem.*, **21**, 452 (1991).
10. R. S. M. Patnaik, S. Ganesh, G. Ashok, M. Ganesan and V. Kapali, *J. Power Sources*, **50**, 331 (1994).
11. V. Kapali, S. V. Iyer, V. Balaramachandran, K. B. Sarangapani, M. Ganesan, M. A. Kulandainathan and A. S. Mideen, *J. Power Sources*, **39**, 263 (1992).
12. I. J. Albert, M. A. Kulandainathan, M. Ganesan and V. Kapali, *J. Appl. Electrochem.*, **19**, 547 (1989).
13. Gwon Pil Park and Hai-Soo Chun, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **9**, 52 (1998).
14. D. D. Macdonald, K. H. Lee, A. Moccari and D. Harrington, *Corrosion Science*, **44**, 652 (1988).
15. S. Zaromb, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 1125 (1962).
16. Eun-Gi Shim, Ph. D. Dissertation(submitted), Kyungnam Univ., Masan, Korea (1999).