

금속표면처리
Journal of the Metal Finishing Society of Korea
Vol. 19, No. 4, Dec. 1986

〈연구논문〉

Ca(OH)₂ 수용액에서 Zn과 Zn-Fe 합금의 부식

이 수선, 강 성군

한양대학교 공과대학 재료공학과

Corrosion of Zn and Zn-Fe alloys in Ca(OH)₂ Solutions

Soo-Sun Lee and Sung-Goon Kang

Department of Materials Engineering,
College of Engineering, Hanyang University

ABSTRACT

The effects of alternating voltage, Cl⁻ ion and pH on the corrosion of Zn and Zn-Fe alloys have been investigated by using electrochemical techniques in Ca(OH)₂ solutions. The passive film Zn(OH)₂ was initially formed on the Zn surface and gradually transformed to Ca(Zn(OH)₃)₂·2H₂O, which was identified with the X-ray diffraction method, SEM micrograph and EPMA. The passivity current increased with increasing alternating voltage and decreasing AC frequency. ζ phase in Zn-Fe alloys reduced the effects of AC. The effect of Cl⁻ ion on the passivity current of Zn was similar to the AC effect, resulting in pits on Zn. It was also found that the passive region of Zn decreased rapidly below pH 10.3 of the solution.

1. 서 론

콘크리트 속에서의 철근이나 파이프는 pH 11.5 이상의 알칼리성 분위기에 놓이기 때문에 부식되지 않으나, 외부로부터의 탄산가스등의 침투에 따른 pH의 감소, 염소이온의 침투와 콘크리트 구조물에서 흐르는 교류의 영향등에 의해 부식된다.¹⁾ 이는 콘크리트 구조물의 안전과 관련하여 매우 중요하기 때문에 이에 대한 연구가 많이 진행된 바 있는데, 일반적으로 pH와 염소이온의 영향에 대해서만 다루어졌을 뿐 교류의 영향에 관해서는 거의 연구된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 콘크리트와 유사한 조성을 갖는 포화 Ca(OH)₂ 수용액내에서 철근의 부식 억제제를 위해 피복되는 아연의 부식 거동에 미치는 교류의 영향을 주로 조사하고 이를 염소이온 및 pH의 영향과 비교 검토하였다.

2. 실험 방법

2-1. 시편 및 실험장치

99.995% 순수 아연과 아연-철 합금을 구리선과 접합시킨 후 에폭시로 mounting하여 시편으로 사용하였

으며, 연마한 후 시편 표면적은 1.26cm²으로 일정하게 하였다. 이때 사용된 시편 A는 순수 아연이며, B, C와 D는 각각 철을 2, 4, 6wt% 함유한 합금으로 그 조성은 wavelength dispersive spectrometer로 분석하였다.

1ℓ용량의 pyrex 유리로된 5구 반응조에서 기준전극으로는 포화 감홍 전극(SCE)을 보조전극으로는 백금선을 사용하였다.

실험용액으로는 Ca(OH)₂ 수용액을 사용하였으며, 실험전 1시간동안 질소가스를 용액내로 통과시킴으로써 용존산소에 의한 영향을 제거하는 한편 시편을 용액에 넣은 후에도 질소가스를 계속 용액위로 흘러 보냈다. 이때 교류의 영향에 대해서는 포화 Ca(OH)₂수용액을 사용하였으며, 용액의 pH와 염소이온의 영향은 그 농도를 각각 Ca(OH)₂와 NaCl로 조절하여 조사하였다.

2 - 2. 실험방법

피막의 특성을 조사하기 위해 시편을 용액에 넣은 직후 PAR model 173 potentiostat에 의해 10mV/sec의 빠른 속도로 주사시켜 분극특성을 조사하는 한편 Fig.1에 나타난 전기회로를 이용하여 분극특성에 미치는 교류의 영향을 AV (alternating voltage) modulation 방법²⁻⁵⁾으로 조사하였다. 이 회로에서는 PAR model 175 programmer로 시편전극과 보조전극사이에 교류(pulse파)를 중첩, 조정하였으며, 이 교류는 potentiostat를 통해 시편전극과 보조전극으로 입력되었다. 주파수 및 교류전압은 pulse의 폭과 최고 전압으로 조절하였다.

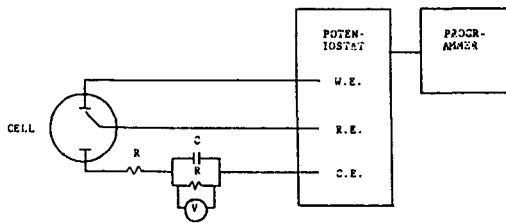


Fig. 1 The layout of the circuit for the polarization measurement.

위의 회로에서 직류와 교류가 중첩되어 흐르게 되며, 분극특성 조사시 필요한 부식 전류만을 분리하기 위해 직류에 대해서만 ∞의 저항으로 작용하는 콘덴서를 저항과 병렬로 연결하여 콘덴서를 통해서는 교류만이 흐르고 저항을 통해서는 직류만이 흐르도록 하였다. 이때의 부식전류는 전압계 V로 측정하였으며, 사용된 콘덴서는 2,200~30,000 μF 용량을 갖고 있으며 R은 1kΩ의 저항을 갖고 있었다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig.2는 순수 아연 시편을 포화Ca(OH)₂ 수용액에 넣은 직후 -2000mV에서 +2000mV까지 10mV/sec의 빠른 속도로 주사시켜 조사한 분극 곡선을 나타낸다. noble-to-active scan시 나타나는 부동태 전류 밀도는 active-to-noble scan에서의 부동태 전류 밀도보다 훨씬 작으므로 안정한 부동태 피

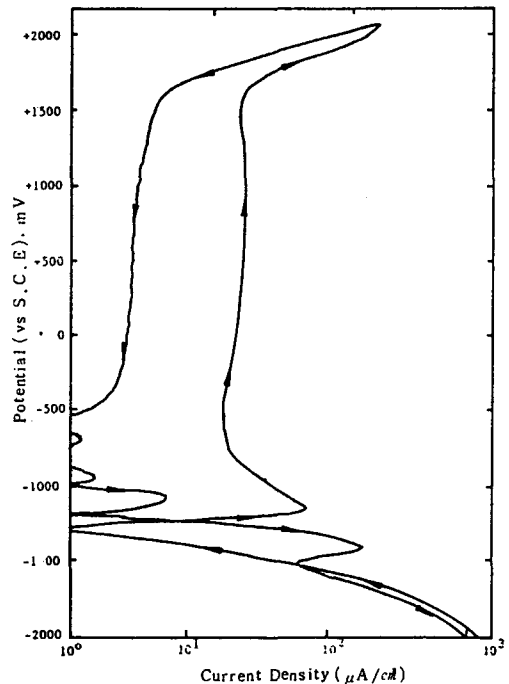


Fig. 2 Potentiodynamic polarization curve of pure Zn, Scan rate 10mV/sec.

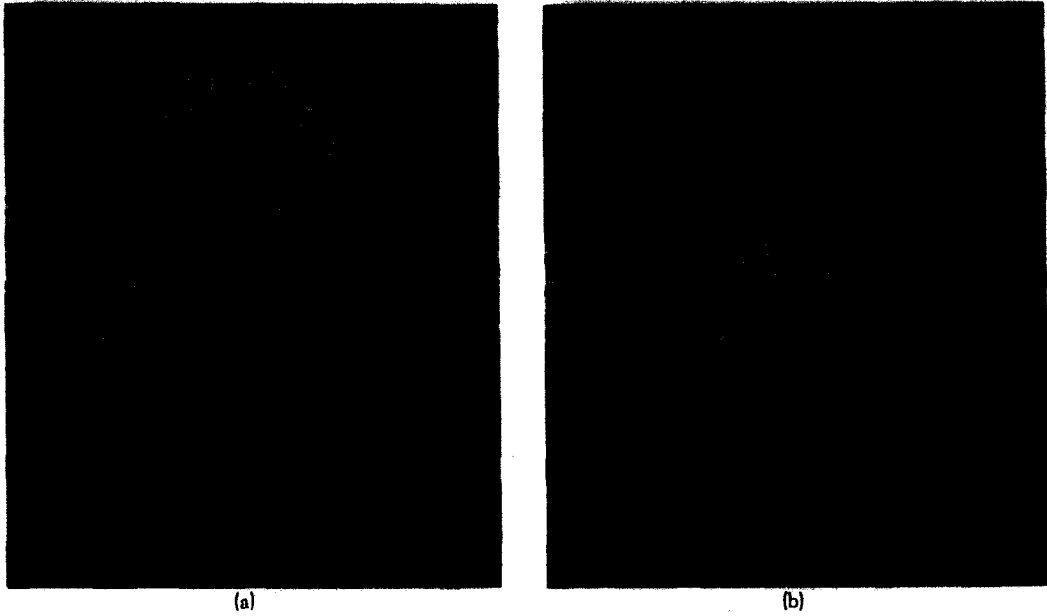
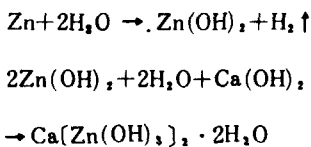


Fig. 3 SEM and EPMA micrographs of corrosion product of pure zinc aged during 1 hour within passive potential region.

- (a) SEM micrographs of calcium hydroxyzincate on the pure zinc surface.
 (b) EPMA micrographs of Ca element on the pure zinc surface.

막이 형성됨을 알 수 있었다.

한편 부동태 전위 영역내의 500mV전위에서 1시간 동안 담가둔 시편의 피막을 SEM으로 관찰한 결과 Fig.3(a)와 같이 표면의 여러 곳에서 별과 같이 성장된 $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 결정을 발견할 수 있었는데 이는 X-선 회절 실험과 EPMA로 확인되었다 (Fig.3(b)). 특히 반응의 초기에는 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 가 생성됨을 알 수 있었고, 결정이 존재하지 않는 부위는 약간 침식되었거나 거의 변화되지 않았다. 이 결과는 Arliguie 등의 결과⁹⁾와 일치하는 것으로 다음과 같은 반응 기구로 설명될 수 있다.



즉 초기 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 가 calcium hydroxyzincate로 변화해가고 용액내 Ca^{2+} 이온의 농도가 calcium hydroxyzincate형성에 주요한 영향을 미친다고 볼 수 있다.

Fig.4, 5는 시편 A의 양분극 특성에 미치는 교류의 영향을 나타낸 것으로 2분 30초마다 50mV씩 전위를 변화시키면서 정전위법으로 전류를 측정된 결과이다. Fig.4는 교류 주파수는 50Hz로 일정하게 유지시키면서 교류 전압을 0, 500, 1000mV로 변화시켜 얻은 양분극 곡선이며, Fig.5는 교류 전압은 1000mV로 일정하게 하고 교류 주파수를 0, 50, 100Hz로 변화시켜 얻은 양분극 곡선이다. 교류 전압이 증가할 수록, 주파수가 감소할 수록 임계 양극 전류 밀도와 부동태 전류 밀도가 증가하였다.

부식에 미치는 교류의 영향은 정확히 이해되지 않고 있으나, 임계 양극 전류 밀도의 증가 효과는

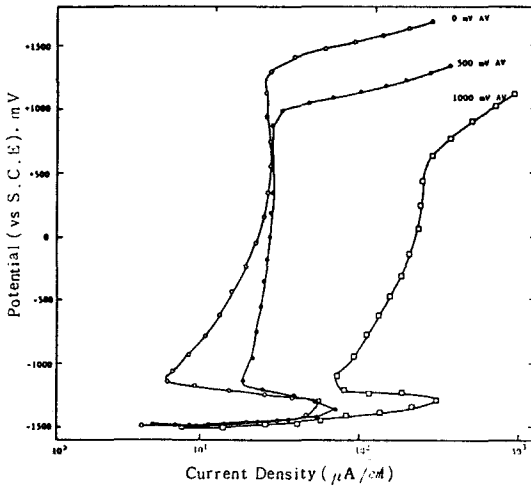


Fig. 4 Anodic polarization curves of pure Zn for various superimposed alternating voltage at 50 Hz.

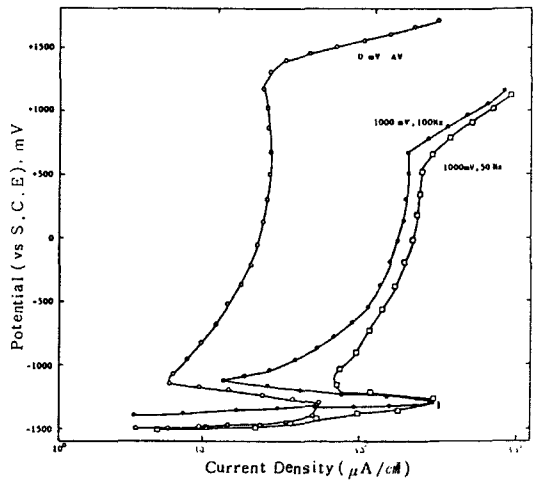


Fig. 5 Effect of alternating current frequency on the anodic polarization of pure zinc at 1000mV AV.

charge-transfer과정을만 생각할 때 Butler-Volmer 식에서 유도된 다음식에 의해 설명된다. 교류의 중첩으로 인한 원래의 부식 전위로 부터의 변화 $\Delta\phi_{corr}$ 은

$$\Delta\phi_{corr} = \frac{\beta_a}{1+k} \ln \left[\frac{\exp\left(-k \frac{V}{\beta_a} \sin\omega t\right)}{\exp\left(\frac{V}{\beta_a} \sin\omega t\right)} \right]$$

이고, 교류 중첩시의 부식 전류 밀도 j_{corr} 은

$$j_{corr} = i_{corr} \cdot \exp\left(\frac{\Delta\phi_{corr}}{\beta_a}\right) \cdot \exp\left(\frac{V}{\beta_a} \sin\omega t\right)$$

여기서, $k : \beta_a / \beta_c$

β_a : 양극 Tafel 기울기

β_c : 음극 Tafel 기울기

V : 교류 전압

ω : 교류 주파수

t : 시간

이다. 이 식의 자연대수 속의 “-” 표시는 시간에 대한 평균값을 의미한다. 이 식에 의하면 교류는 분극 곡선의 비대칭성의 척도가 되는 k 와 $\frac{V}{\beta_a}$ 에 의존해서 부식 전류 밀도를 증가시킨다.

또 교류에 의한 부동태 파괴 현상은 분극 곡선의 평형 전위에 대한 비대칭적인 이력 효과에 기인하며, 교류의 중첩으로 시편의 전위가 진동하여 正방향으로의 분극에서 양극의 전위가 부동태 파괴 영역에 도달함에 따라 피막의 순간적인 파괴가 일어나고 負방향으로의 분극에서 재형성이 완전히 못하여 일어난다. 이로보아 실험 결과에서 발견된 active/passive전이 전위 영역(-1.3V~-1.2V)에서 부식전류가 진동하는 현상은 부동태 피막의 주기적 형성과 파괴에 기인한다고 생각된다.

Fig. 6, 7은 시편 B에 대해 시편 A에서와 동일한 방법으로 양분극 특성에 미치는 교류의 영향을 알아본 결과이다. 시편 A에 비해 부동태 파괴 전위가 크게 감소하였고, 교류 전압이 증가할수록, 주파수가 감소할 수록 임계 양극 전류 밀도는 거의 영향을 받지 않았으나, 부동태 전류 밀도는 증가하였다. 이 경우에는 active/passive전이 전위 영역에서 부식전류의 진동 현상이 나타났다.

Fig. 8, 9는 시편 C에 대해 동일한 실험을 수행한 결과로, 교류 전압, 주파수의 변화에 따라 양분극 곡선은 거의 변화가 없었으며, active/passive 전이 전위 영역에서 부식전류의 진동 현상도 발견

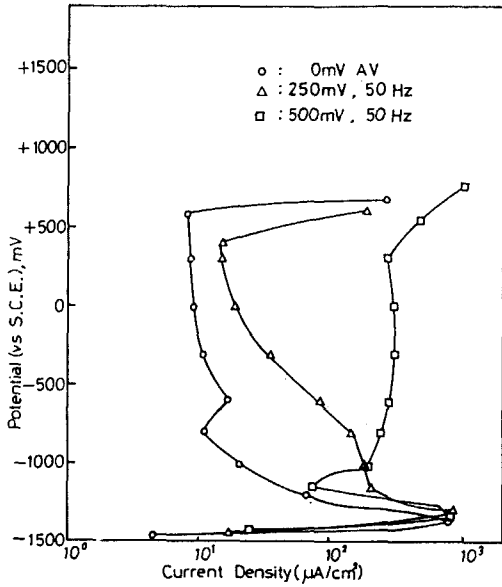


Fig. 6 Anodic polarization curves of Zn-2wt. % Fe alloy for various superimposed alternating voltage at 50 Hz.

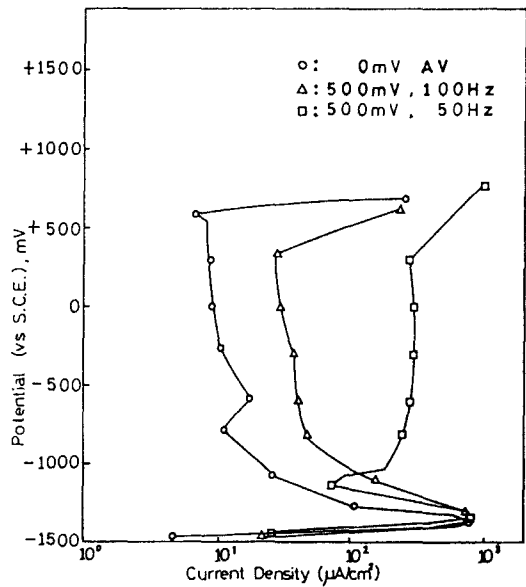


Fig. 7 Effect of alternating current frequency on the anodic polarization of Zn-2wt. % Fe alloy at 500 mV AV.

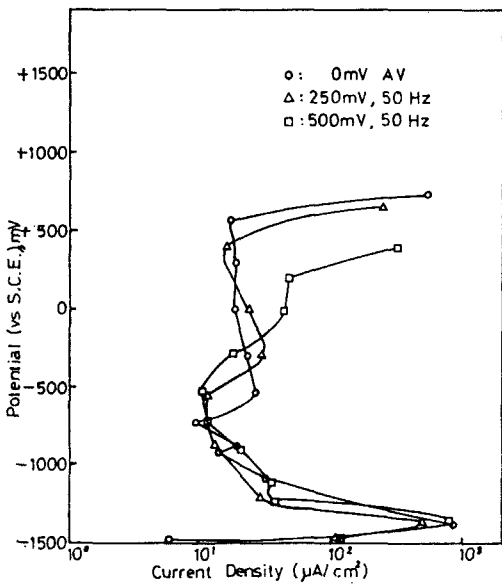


Fig. 8 Anodic polarization curves of Zn-4wt. % Fe alloy for various superimposed alternating voltage at 50 Hz.

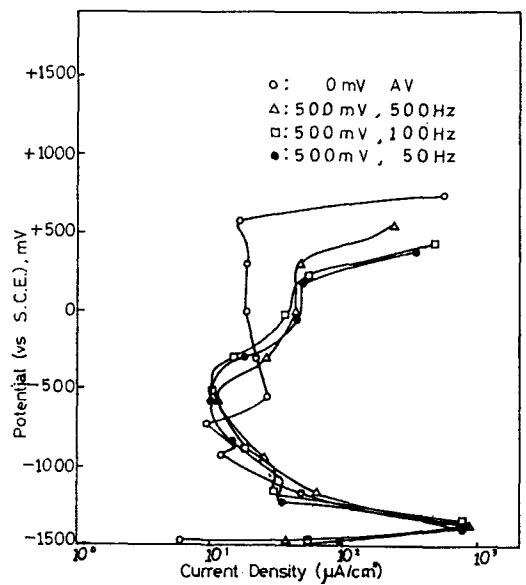


Fig. 9 Effect of alternating current frequency on the anodic polarization of Zn-4wt. % Fe alloy at 500 mV AV.

되지 않았다. 시편 D 에서도 시편 C에서와 유사한 결과가 얻어졌다.

Fe-Zn 상태도⁷⁾에서 보면 시편 C와 D는 B 보다 많은 ζ 상을 갖는데 이 ζ 상 석출이 많은 합금일 수록 교류의 영향은 감소하였다. 이러한 현상은 교류 중첩시 ζ 상 석출이 적은 합금일수록 zincate 결정의 잔류량은 작아져서 zincate 부동태 피막이 쉽게 파괴되고, ζ 상이 많은 합금일수록 부동태 피막은 치밀하고 안정하기 때문으로 해석되었다.⁸⁾

Fig. 10은 포화 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액에서 순수 아연의 양분극 특성에 미치는 염소이온의 영향을 20mV/min의 동전위법으로 조사한 것이다. 염소이온의 농도가 증가함에 따라 부동태 파괴 전위의 뚜렷한 감소가 나타났다. 실험중 시편표면을 관찰하였을 때 표면 여러 부위에서 부식 생성물이 성장된 것과 부식 생성물 하부에 공식현상이 발생하였음을 관찰할 수 있었다. 염소이온에 의한 아연의 부동태 파괴 현상은 교류 전압의 영향과 유사하게 나타났는데, 염소이온의 농도가 증가함에 따라 Zn의 부동태 전류를 증가시키며, 염소이온 농도가 높을수

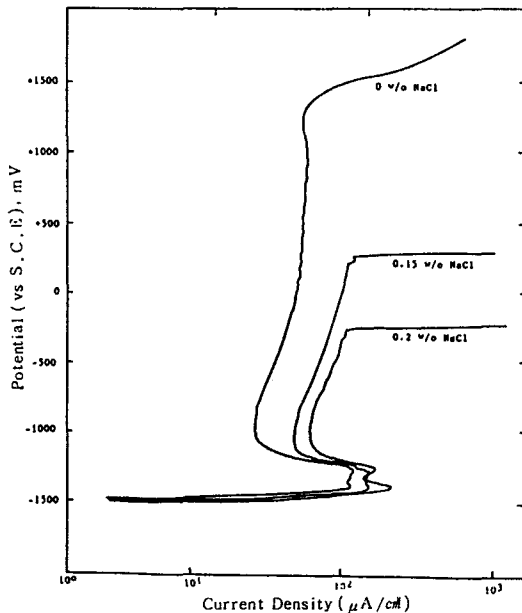


Fig. 10 Effect of NaCl on the anodic polarization curves of pure Zn.

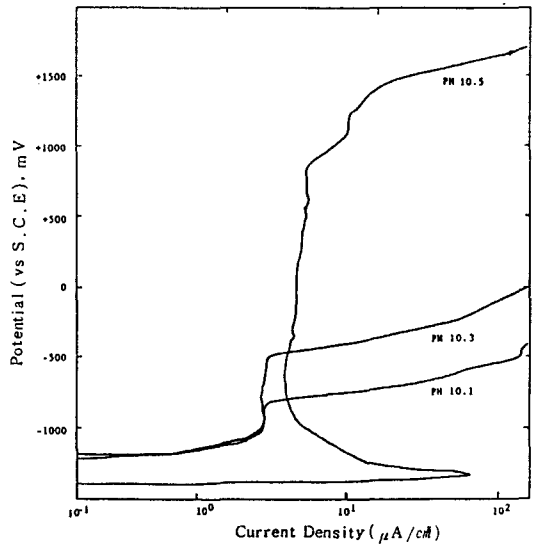


Fig. 11 Effect of pH on the anodic polarization curves of pure Zn.

록 부동태 영역이 줄어들었다.

Fig. 11은 각각 pH 10.5, 10.3, 10.1의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액에서 20mV/min의 동전위법으로 조사한 순수 아연의 양분극 특성을 나타냈다. pH가 10.3 정도로 감소되었을 경우에는 부동태 영역이 크게 줄어드는 것을 볼 수 있었는데, 이로부터 pH가 10.3 정도로 감소하면, 부동태 피막이 형성되기는 어렵다고 판단되었다.

4. 결 론

1. 포화 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액에서는 먼저 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 가 생성된 후 calcium hydroxyzincate가 형성되었다.
2. 교류는 Zn의 부동태 전류를 증가시키고, 전압이 증가할 수록 또 주파수가 감소할 수록 그 영향은 크게 나타났으나, Zn-Fe 합금에서 ζ 상 석출이 많을 수록 그 영향은 점차 감소하였다.
3. 염소이온의 효과는 교류 효과와 유사하였는데, 염소이온의 농도가 증가함에 따라 공식이 발생되었으며 부동태 전류가 증가하였다.

4. Ca(OH)₂ 수용액에서 부동태 피막이 형성되지 않는 임계 pH값은 10.3이었다.

참 고 문 헌

1. David G. Manning, ACI Journal, 81(1985)3
2. G. Sergi, N. R. Short and C. L. Page, Corrosion, 41(1985) 618
3. D. T. Chin, S. Venkatesh, J. Electrochem. Soc., 126 (1979) 1908
4. D. T. Chin, T. W. Fu, Corrosion, 35(1979) 514
5. D. A. Jones, Corrosion, 34(1978) 428
6. M. T. Blanco, C. Andrede and A. Macias, Br. Corr. J., 19(1984) 41
7. Max Hansen, "Constitution of binary alloys" 2nd edition, (1958) 737
8. 조진기, 한양대학교 석사학위논문 (1986)