

工學博士學位論文

구리 및 구리합금의 耐蝕성에 미치는 어닐링  
熱處理의 影響

The Effect of Annealing Heat Treatment Affecting to Corrosion  
Resistance of Copper and Copper Alloy

指導教授 文 慶 萬

2006年 8月

韓國海洋大學校 大學院

材 料 工 學 科

李 鎮 圭

# < 목 차 >

목 차 .....	i
List of Figures .....	iii
List of Table .....	xiii
List of Photograph .....	xiv
Abstract .....	xv
1. 서 론 .....	1
2. 이론적 배경 .....	4
2.1. 부식의 이론 .....	4
2.1.1. 부식의 전기화학적 원리 .....	7
2.1.2. 양극과 음극의 정의 .....	10
2.1.3. 부식의 발생 .....	11
2.1.4. 기전력 계열과 갈바닉 계열 .....	13
2.1.5. 부식전지의 종류 .....	15
2.1.6. 부식의 종류 .....	19
2.1.7. 전위(potential) .....	23
2.1.8. 전위-pH도 .....	27
2.1.9. 분극(polarization) .....	29
2.1.10. 임피던스(impedance) .....	34
2.2. 구리(銅)와 그 합금의 특성 .....	41
2.2.1. 구리(銅; copper)의 일반적 성질 .....	41
2.2.2. 동합금(銅合金)의 상태도(狀態圖)와 특성 .....	42

2.2.3. 구리(銅; copper)의 부식특성 .....	45
2.2.4. 자연수(自然水)에서의 부식 .....	45
2.2.5. 동합금(銅合金)의 부식 .....	50
<b>3. 연구결과 및 고찰 .....</b>	<b>55</b>
<b>3.1. 純Cu의 내식성에 미치는 열처리의 영향 .....</b>	<b>55</b>
3.1.1. 연구목적 및 배경 .....	55
3.1.2. 실험방법 .....	55
3.1.3. 실험결과 및 고찰 .....	56
3.1.4. 결론 .....	77
<b>3.2. Cu-10%Ni 합금의 내식성에 미치는 열처리의 영향 .....</b>	<b>78</b>
3.2.1. 연구목적 및 배경 .....	78
3.2.2. 실험방법 .....	79
3.2.3. 실험결과 및 고찰 .....	80
3.2.4. 결론 .....	132
<b>3.3. Cu-30%Ni 합금의 내식성에 미치는 열처리의 영향 .....</b>	<b>133</b>
3.3.1. 연구목적 및 배경 .....	133
3.3.2. 실험방법 .....	134
3.3.3. 실험 결과 및 고찰 .....	134
3.3.4. 결론 .....	189
<b>4. 총괄 결론 .....</b>	<b>190</b>
<b>참 고 문 헌 .....</b>	<b>192</b>

## <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.	2
Fig. 2.5	Schematic diagram of salt concentration cell.	6
Fig. 2.6	Schematic diagram of oxygen concentration cell.	6
Fig. 2.7	Schematic diagram of oxygen concentration cell performed by rust.	17
Fig. 2.8	Schematic diagram of oxygen concentration cell performed by water surface.	18
Fig. 2.9	Schematic diagram for corrosion occurrence in bottom area of rust.	2
Fig. 2.10	Schematic diagram of pitting corrosion occurrence.	2
Fig. 2.11	Schematic diagram of crevice corrosion.	2
Fig. 2.12	E-pH diagram of Fe-H <sub>2</sub> O (298°K, ion activity: 10 <sup>-6</sup> (mol/l)).	8
Fig. 2.13	Polarization curve for Stern Geary's equation.	2
Fig. 2.14	Polarization curve for Tafel's extrapolation method.	3
Fig. 2.15	Vector sum of resistance and capacitor.	3
Fig. 2.16	Representation of the impedance, Z, of a cell on a vector.	3
Fig. 2.17	Representation of the sinusoidal voltage and current, at a given frequency, associated with a cell.	3
Fig 2.18	Complex impedance plots for a combination of a resistor.	4
Fig. 2.19	State diagram of Cu-Sn.	43
Fig. 2.20	State diagram of Cu-Zn.	44
Fig. 2.21	Effect of zinc content on corrosion of brass.	5

Fig. 3.1	Variation of corrosion potential with heat treatment temperature in natural sea water solution. ....	59
Fig. 3.2	Variation of corrosion potential as a function of submerged time with heat treatment temperature. ....	60
Fig. 3.3	Anodic polarization curves of Cu in sea water solution. ....	61
Fig. 3.4	Variation of polarization potential under constant applied current(35 $\mu$ A). ....	64
Fig. 3.5	Variation of polarization potential under constant applied current(50 $\mu$ A). ....	65
Fig. 3.6	Variation of galvanic current between Ti and Cu with heat treatment in sea water solution. ....	66
Fig. 3.7	Variation of galvanic current between Ti and Cu with heat treatment in sea water solution. ....	67
Fig. 3.8	Cyclic voltammetric curves of 1st cycle of a copper with heat treatment. ....	69
Fig. 3.9	Cyclic voltammetric curves of 30th cycle of a correr with heat treatment in sea water solution. ....	70
Fig. 3.10	Variation of cyclic voltammetric curves (1st) with solution condition of flow and non flow. ....	71
Fig. 3.11	Variation of cyclic voltammetric curves (1st) with solution condition of flow and non flow. ....	72
Fig. 3.12	Variation of cyclic voltammetric curves (1st) with solution condition of flow and non flow. ....	74
Fig. 3.13	Relationship between heat treatment and activity critical current density. ....	76
Fig. 3.14	Variation of corrosion potential with annealing temperature in non flow of sea water. ....	82
Fig. 3.15	Variation of corrosion potential with annealing temperature in flow of sea water. ....	88

Fig. 3.16 Cathodic polarization curves of Cu-10%Ni alloy with non heat treatment in sea water solution. ....	8
Fig. 3.17 Cathodic polarization curves of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment at 200°C(1h). ....	8
Fig. 3.18 Cathodic polarization curves of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment at 700°C(1h). ....	8
Fig. 3.19 Cathodic polarization curves of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment at 800°C(1h). ....	8
Fig. 3.20 Cathodic polarization curves of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment at 900°C(1h). ....	9
Fig. 3.21 Cathodic polarization curves of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment at 1000°C(1h). ....	9
Fig. 3.22 Variation of cathodic polarization curves with annealing heat treatment in non flow condition of sea water. ....	9
Fig. 3.23 Variation of cathodic polarization curves with annealing heat treatment in flow condition of sea water. ....	9
Fig. 3.24 Anodic polarization curves at Cu-10%Ni alloy with non heat treatment in sea water solution. ....	9
Fig. 3.25 Anodic polarization curves of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment at 200°C(1h). ....	9
Fig. 3.26 Anodic polarization curves of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment at 700°C(1h). ....	9
Fig. 3.27 Anodic polarization curves of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment at 800°C(1h). ....	9
Fig. 3.28 Anodic polarization curves of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment at 900°C(1h). ....	9
Fig. 3.29 Anodic polarization curves of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment at 1000°C(1h). ....	9
Fig. 3.30 Variation of anodic polarization curves with annealing heat treatment in non flow condition of sea water. ....	9

Fig. 3.31 Variation of anodic polarization curves with annealing heat treatment in flow condition of sea water.....	101
Fig. 3.32 Cathodic and anodic polarization curves with annealing heat treatment in non flow condition at sea water.....	102
Fig. 3.33 Cathodic and anodic polarization curves with annealing heat treatment in flow condition at sea water.....	103
Fig. 3.34 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-10%Ni alloy with non geat treatment in non folw condition at sea water.....	104
Fig. 3.35 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-10%Ni alloy with non geat treatment in folw condition at sea water.....	105
Fig. 3.36 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment 200°C(1h) in non flow condition at sea water solution.....	106
Fig. 3.37 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment 200°C(1h) in flow condition at sea water solution.....	107
Fig. 3.38 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment 700°C(1h) in non flow condition at sea water solution.....	109
Fig. 3.39 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment 700°C(1h) in flow condition at sea water solution.....	110
Fig. 3.40 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment 800°C(1h) in non flow condition at sea water solution.....	111
Fig. 3.41 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment 800°C(1h) in flow condition at sea water solution.....	112

Fig. 3.42 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment 900°C(1h) in non flow condition at sea water solution.....	113
Fig. 3.43 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment 900°C(1h) in flow condition at sea water solution.....	114
Fig. 3.44 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment 1000°C(1h) in non flow condition at sea water solution.....	115
Fig. 3.45 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment 1000°C(1h) in flow condition at sea water solution.....	116
Fig. 3.46 Variation of cyclic voltammogram (1st cycle) of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment in non flow condition of sea water.....	117
Fig. 3.47 Variation of cyclic voltammogram (1st cycle) of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment in flow condition of sea water.....	118
Fig. 3.48 Variation of cyclic voltammogram (15th cycle) of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment in non flow condition of sea water.....	119
Fig. 3.49 Variation of cyclic voltammogram (15th cycle) of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment in flow condition of sea water.....	120
Fig. 3.50 Variation of cyclic voltammogram (30th cycle) of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment in flow condition of sea water.....	121
Fig. 3.51 Variation of bode plots for Cu-10%Ni alloy with non heat treatment in sea water.....	123

Fig. 3.52 Variation of bode plots for Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment at 200°C(1h).	124
Fig. 3.53 Variation of bode plots for Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment at 700°C(1h).	125
Fig. 3.54 Variation of bode plots for Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment at 800°C(1h).	126
Fig. 3.55 Variation of bode plots for Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment at 900°C(1h).	127
Fig. 3.56 Variation of bode plots for Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment at 1000°C(1h).	128
Fig. 3.57 Variation of AC impedance with annealing heat treatment in non flow condition of sea water.	129
Fig. 3.58 Variation of AC impedance with annealing heat treatment in flow condition of sea water.	130
Fig. 3.59 Variation of corrosion potential with annealing temperature in sea water solution.	136
Fig. 3.60 Variation of corrosion potential with annealing temperature in sea water solution.	137
Fig. 3.61 Cathodic polarization curves of Cu-30%Ni alloy with non heat treatment in sea water solution.	139
Fig. 3.62 Cathodic polarization curves of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment at 200°C(1h).	140
Fig. 3.63 Cathodic polarization curves of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment at 700°C(1h).	141
Fig. 3.64 Cathodic polarization curves of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment at 800°C(1h).	142
Fig. 3.65 Cathodic polarization curves of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment at 900°C(1h).	143
Fig. 3.66 Cathodic polarization curves of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment at 1000°C(1h).	144

Fig. 3.67 Variation of cathodic polarization curves with annealing heat treatment in non flow condition of sea water. ....	145
Fig. 3.68 Variation of cathodic polarization curves with annealing heat treatment in flow condition of sea water. ....	146
Fig. 3.69 Anodic polarization curves at Cu-30%Ni alloy with non heat treatment in sea water solution. ....	147
Fig. 3.70 Anodic polarization curves of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment at 200°C(1h). ....	148
Fig. 3.71 Anodic polarization curves of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment at 700°C(1h). ....	149
Fig. 3.72 Anodic polarization curves of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment at 800°C(1h). ....	150
Fig. 3.73 Anodic polarization curves of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment at 900°C(1h). ....	151
Fig. 3.74 Anodic polarization curves of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment at 1000°C(1h). ....	152
Fig. 3.75 Variation of anodic polarization curves with annealing heat treatment in non flow condition of sea water. ....	154
Fig. 3.76 Variation of anodic polarization curves with annealing heat treatment in flow condition of sea water. ....	155
Fig. 3.77 Cathodic and anodic polarization curves with annealing heat treatment in flow condition at sea water. ....	156
Fig. 3.78 Cathodic and anodic polarization curves with annealing heat treatment in non flow condition at sea water. ....	157
Fig. 3.79 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-30%Ni alloy with non geat treatment in non folw condition at sea water. ....	158
Fig. 3.80 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-30%Ni alloy with non geat treatment in folw condition at sea water. ....	159

Fig. 3.81 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment 200°C(1h) in non flow condition at sea water solution.....	160
Fig. 3.82 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment 200°C(1h) in flow condition at sea water solution.....	161
Fig. 3.83 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment 700°C(1h) in non flow condition at sea water solution.....	163
Fig. 3.84 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment 700°C(1h) in flow condition at sea water solution.....	164
Fig. 3.85 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment 800°C(1h) in non flow condition at sea water solution.....	165
Fig. 3.86 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment 800°C(1h) in flow condition at sea water solution.....	166
Fig. 3.87 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment 900°C(1h) in non flow condition at sea water solution.....	167
Fig. 3.88 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment 900°C(1h) in flow condition at sea water solution.....	168
Fig. 3.89 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment 1000°C(1h) in non flow condition at sea water solution.....	169
Fig. 3.90 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment 1000°C(1h) in flow condition at sea water solution.....	170

Fig. 3.91	Variation of cyclic voltammogram (1st cycle) of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment in non flow condition of sea water.....	171
Fig. 3.92	Variation of cyclic voltammogram (1st cycle) of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment in flow condition of sea water.....	172
Fig. 3.93	Variation of cyclic voltammogram (15th cycle) of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment in non flow condition of sea water.....	173
Fig. 3.94	Variation of cyclic voltammogram (15th cycle) of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment in flow condition of sea water.....	174
Fig. 3.95	Variation of cyclic voltammogram (30th cycle) of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment in flow condition of sea water.....	175
Fig. 3.96	Variation of bode plots for Cu-30%Ni alloy with non heat treatment in sea water.....	177
Fig. 3.97	Variation of bode plots for Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment at 200°C(1h).....	178
Fig. 3.98	Variation of bode plots for Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment at 700°C(1h).....	179
Fig. 3.99	Variation of bode plots for Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment at 800°C(1h).....	180
Fig. 3.100	Variation of bode plots for Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment at 900°C(1h).....	181
Fig. 3.101	Variation of bode plots for Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment at 1000°C(1h).....	182
Fig. 3.102	Variation of AC impedance with annealing heat treatment in non flow condition of sea water.....	183

Fig. 3.103 Variation of AC impedance with annealing heat treatment  
in flow condition of sea water..... 184

Fig. 3.104 Relationship between corrosion current density and annealing  
temperatures ..... 188

## <List of Tables>

Table 2.1 The series of electro motive force for various metals.....	3
Table 2.2 The galvanic series of various metals in sea water.....	4
Table 2.3 Corrosion potentials of metals in seawater.....	20
Table 2.4 Standard potentials for various metal-ion, gas or redox electrodes vs. SHE at 25°C.....	26
Table 2.5 Physical property of copper.....	41
Table 2.6 Mechanical property of copper.....	41
Table 2.7 The main ions in sea water.....	46
Table 2.8 Electric resistance of sea water.....	47
Table 3.1 Variation of active peak current densities obtained by cyclic voltammetric curves with parameter of annealing temperatures. ·	53
Table 3.2 The data of vickers hardness(HV) of Cu-30%Ni alloy with various annealing heat treatment.....	80
Table 3.3 The data of vickers hardness(HV) of Cu-30%Ni alloy with various annealing heat treatment.....	134
Table 3.4 The data of corrosion current density(A/cm <sup>2</sup> ) by Stern-Geary method with annealing heat treatment.....	187

## <List of Photograph>

<b>Photo. 3.1</b> Variation of surface morphology as a function of heat treatment temperature. ....	58
<b>Photo. 3.2</b> SEM photographs of corrode surface by anodic polarization curves of Cu-10%Ni alloy with various annealing heat treatment. ....	131
<b>Photo. 3.3</b> SEM photographs of corrode surface by anodic polarization curves of Cu-30%Ni alloy with various annealing heat treatment. ....	185

# **The Effect of Annealing Heat Treatment Affecting to Corrosion Resistance of Copper and Copper Alloy**

**Jin-Kyu Lee**

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

## **Abstract**

Copper is a well known alloying element that is used to improve the resistance to general corrosion of stainless steel as well as copper alloy. And Cu cation have the anti-fouling effect to inhibit adhesion of marine algae and shellfish to the surface of heat exchanger cooling pipe or outside wall of the ship. Therefore there are some anti-fouling methods using the copper such as anti-fouling paint mixed with copper oxide or MGPS(Marine Growth Preventing System) by using Cu cation dissolved to the sea water solution.

However, although a copper have the anti-fouling effect, it cannot be avoided that copper and copper alloy materials were inevitably corroded in sea water solution with dissolved oxygen or chloride ion when a heat exchanger was constructed with copper and copper alloy for anti-fouling. Therefore in order to get the synergic effect of the anti-fouling as well as corrosion resistance it is necessary to improve corrosion resistance of copper and copper alloy by some optimum methods.

In this study, the annealing heat treatment to promote the corrosion resistance in sea water solution was investigated with a electrochemical point of view.

Annealing heat treatment was carried out with parameters of heating

temperature such as 100°C, 200°C, 700°C, 800°C, 900°C and 1000°C for 1 hr. The corrosion resistance was evaluated with electrochemical methods such as variation of corrosion potential, anodic and cathodic polarization curves, cyclic voltammogram, AC impedance, SEM photograph and vickers hardness measurement etc.

Chapter 3.1 shows the effect of annealing heat treatment to the corrosion resistance of pure copper.

The grain size of the surface at 700°C annealing temperature was the smallest than that of other annealing temperatures, and the corrosion potential showed more positive potential than that of other annealing temperatures.

The galvanic current between Ti and Cu with annealing temperature at 700°C was the largest value in case of non-flow condition, however in case of flow condition its value was the smallest than that of the other temperatures. Therefore in order to increase anti-fouling effect by Cu cation, in non-flow condition of sea water, the optimum annealing temperature was 700°C for one hour, however in case of flow condition non heat treatment might be desirable.

In chapter 3.2, the corrosion resistance with annealing heat treatment was investigated about Cu-10%Ni alloy.

Vickers hardness value was decreased with increasing of heating temperature. However corrosion resistance showed the increasing tendency with increasing of heating temperature. Especially it was shown that corrosion resistance was clearly promoted by annealing temperature at 1000°C more than other temperatures.

Annealing temperature at 200°C, vickers hardness increased than other temperatures and corrosion resistance was slightly improved compared to the no heat treatment. So in case of considering the mechanical property as well as corrosion resistance, it is considered that the desirable heating temperature may be 200°C .

Chapter 3.3 was examined about Cu-30%Ni alloy in sea water solution with an electrochemical point of view.

Vickers hardness was decreased with increasing heating temperature the same as Cu-10%Ni alloy. However in annealing temperature at 200°C, vickers hardness contrary increased than both no heat treatment and other heating temperature. The improvement of corrosion resistance was also observed with annealing heat treatment the same as Cu-10%Ni alloy. Especially in case of Cu-30%Ni alloy, corrosion resistance was apparently improved in annealing heat treatment at 1000°C. Thus to improve the corrosion resistances in sea water as well as anti-fouling effect, the annealing heat treatment may be important for Cu-30%Ni alloy. Eventually, it is necessary to perform the annealing heat treatment for corrosion resistance improvement of Cu-Ni alloy material which is being used as a heat exchanger having the anti-fouling effect.

# 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 보고 되고 있다<sup>1),2)</sup>. 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 붕괴위험 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 구성재료의 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, 전기방식)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<sup>3)~13)</sup>

그리고 상기한 부식문제의 해결 방법으로 제시한 내식재료의 선택은 중요한 부식억제방법 중의 하나이다. 예를들면 해수용액에서 주로 사용하는 열교환기 등은 구리 또는 구리합금의 내식 재료를 사용하고 있다. 구리 및 구리 합금은 내식성이 우수하여 다양한 종류의 Cu합금이 제작되어 열교환기용 튜브 등 각종구조물에 광범위하게 사용되어지고 있다. 특히 오래전부터 미·해군에서는 함정 건조 시에 모든 해수 파이프를 Cu-10%Ni 합금으로 건조함을 의무화 하고 있다. 뿐만 아니라 선박의 각종 열교환기용 해수 냉각수 파이프 내면에 부착하는 해초류와 조개류의 부착을 억제하기 위하여 Cu봉을 양극으로 하여 외

부직류전원에 의해 Cu이온을 용출시켜 구리이온에 의한 방오효과와 음극방식 효과를 이용하기도 한다<sup>14)~18)</sup>. 이 경우 외부전원에 의해서 강제적으로 전기분해에 의한 양극의 Cu이온이 용출되어야 하기 때문에 가능한 Cu의 용해가 용이한 즉 Cu의 부식이 잘되는 활성태가 유지되는 것이 바람직하다.

한편 잠수함의 선체외부에 부착되는 비상용 열교환기의 냉각수 파이프가 Ti합금으로 설계 될 경우 냉각효과를 일정하게 유지하기 위해서는 Ti파이프 외부에 해초류와 조개류의 부착을 억제하는 방오대책이 마련되어야 한다. 이 경우 Ti합금보다 전위가 낮은 구리 봉을 연결하여 갈바닉 전류의 차이에 의한 구리이온의 용출을 유도하여 방오효과를 얻는 것도 하나의 방법이 될 것이다. 따라서 상기의 목적 달성을 위해서는 오히려 구리의 부식이 잘되어 갈바닉 전류가 많이 흐르는 것이 바람직하다.

그리고 Ti합금은 내식성은 우수하나 열전도가 낮고 고가이며 전술한 바와 같이 방오효과가 없으므로 적절한 방오처리를 해야 하는 어려움이 있다 따라서 방오효과가 있는 구리 및 구리 합금을 Ti합금 대신 열교환기의 재료로 직접 사용할 수도 있으나, 이 경우 부식에 따른 장기 수명 및 안전문제를 고려하지 않을 수 없다. 따라서 방오효과를 가지하면서 동시에 장기간의 수명을 유지하기 위한 내식성 개선의 한 방법으로 적절한 열처리를 시도하게 되었다.

본 연구는 구리 및 구리니켈 합금의 어닐링 온도를 변수로 하여 이들의 열처리 온도가 구리 및 구리니켈 합금의 내식성과 갈바닉 전류에 미치는 영향에 대하여 전기화학적 관점에서 고찰해 보았다.

즉, 6종류의 온도별 열처리를 통하여 직류분극저항법(D.C polarization method), 사이클릭 볼타모그램법(cyclic voltammogram method) 및 교류 임피던스법(A.C Impedance method)을 함께 병용하여 전기화학적 내식성 평가를 시도하였다. 즉, 순 Cu와 Cu-10%Ni, Cu-30%Ni 이 열처리의 온도에 따라 내식성이 어떻게 변화하는지와 갈바닉 전류에 미치는 영향에 대해서 비교 분석하였다.

제 1단계로써 순 Cu시편을 상온, 200℃, 700℃, 800℃, 900℃, 1000℃에서 열처리한 6종류의 시험편을 해수 중에서의 부식 전위, 분극곡선, 사이클릭 볼타모그램, 임피던스 측정 등에 의한 전기화학적 내식성 평가를 실시하였다. 또한, 제 2단계에서는 Cu-10%Ni의 시험편을 상기한 방법과 같이 전기화학적 내식성

평가를 실시함은 물론 순 Cu의 실험 결과와 비교 고찰하였다. 그리고 제 3단계에서는 Cu-30%Ni의 시험편을 상기한 방법과 같이 전기화학적 내식성 평가를 실시함은 물론 상기 1, 2단계에서 실시한 전기화학적 평가 결과와의 비교 고찰하였다.

이상의 연구 결과, 본 논문은 직류 분극저항법 및 사이클릭 볼타모그램, 임피던스 등의 전기화학적 방법을 통하여 순 Cu 및 Cu-10%Ni, Cu-30%Ni의 열처리 온도에 따른 내식성을 정확하게 분석평가 할 수 있을 뿐만 아니라 열처리 온도에 따른 내식성 향상의 효과 및 그 적용 그리고 갈바닉 전류에 미치는 영향에 있어서도 기초적인 사용지침을 제공할 것으로 기대된다. 특히 방오효과와 내식성을 동시에 요구하는 열교환기로서 Cu-Ni합금을 사용할 경우 좋은 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<sup>19),20)</sup>.

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.



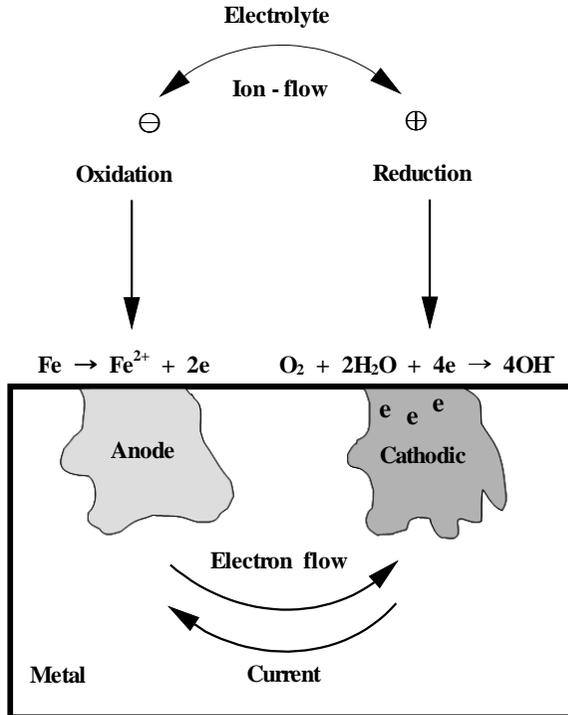


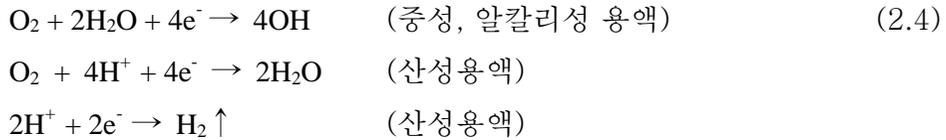
Fig. 2.1 Schematic diagram for corrosion reactions of metal in electrolyte.

일례로 해수 중에 침지된 철강의 표면에서 일어나는 부식 현상을 살펴보면 해수 중에는 다량의 이온과 약 8ppm의 산소를 함유하고 있으므로 전해질로서 작용한다. 이때 철강 구조물의 표면에서는 금속 재질의 불균일(동일상이 아닌 2상이 존재)이나 표면 거칠기의 차이, 금속 응력의 불균일, 표면의 오염도 등과 같은 금속학적인 원인으로 전위차가 생기게 되며, 양극(낮은 이온화 에너지 상태, 이온화 경향이 큼)과 음극(상대적으로 이온화 에너지가 높은 곳)으로 나누어 지게 된다.

양극에서는 식 (2.3)과 같은 산화반응이 일어난다.



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.

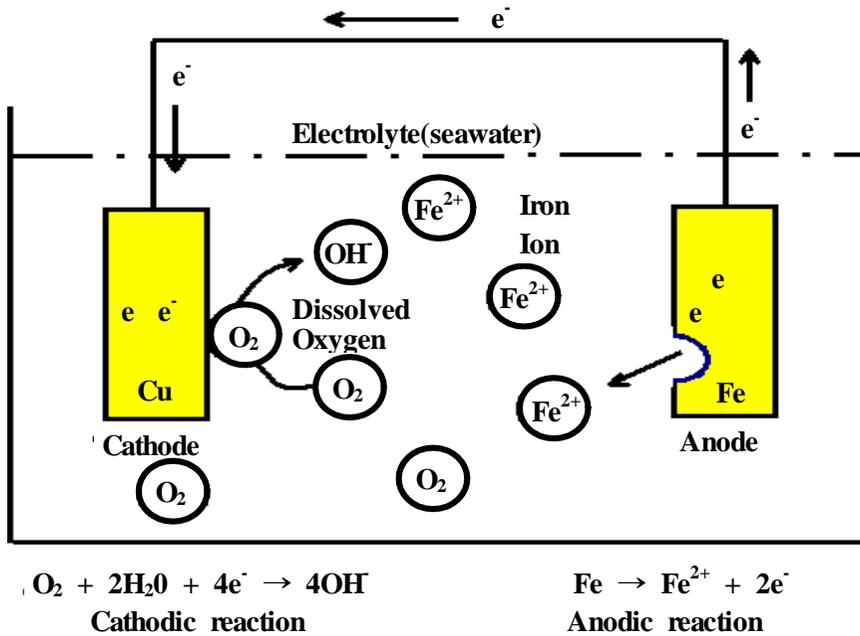


Fig. 2.2 Anodic and cathodic reactions by potential difference of two metals in seawater.

### 2.1.1. 부식의 전기화학적 원리

부식을 환경과의 상호작용에 의한 금속의 “열화현상” 이라고 정의할 수 있으며, 이러한 상호작용은 전기적 전하(charge)의 이동이 수반되는 전기화학적(electrochemical) 관점에서 이해할 수 있다. 부식을 이와 같이 전기화학적 과정으로 이해하기 시작한 것은 1815년 Wollaston이 제안한 이후부터 인데, 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( $ZnCl_2$ )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.

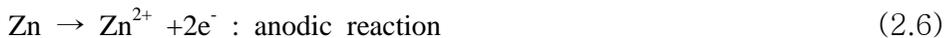


Fig. 2.3에서 보는 바와 같이 양극반응은 금속이 산화(oxidation)되는 반응으로서 전자를 생성시키는 반응이고, 음극반응은 환원(reduction)반응으로써 양극 반응에서 생성된 전자를 소모하는 반응이다. 이 두 개의 반응은 아연금속 표면에서 동시에 그리고 반드시 같은 속도로 발생하게 된다.

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.

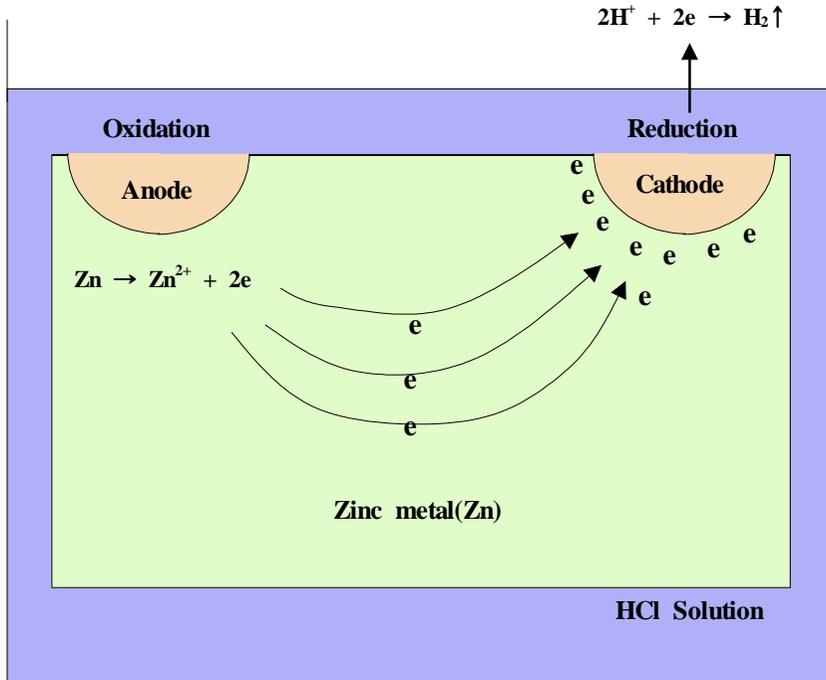
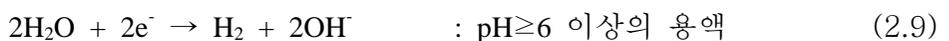
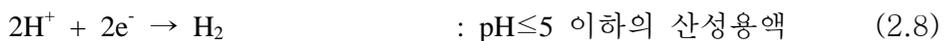


Fig. 2.3 Schematic diagram of electrochemical corrosion on metal in electrolyte (HCl solution).

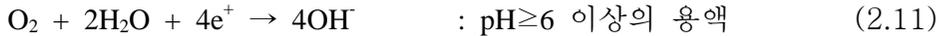
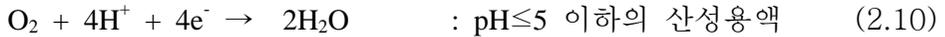
부식이란 위에서 말한 양극반응의 결과라고 할 수 있다. 부식이 진행되기 위해서는 양극반응에서 생성된 전자가 소모될 수 있는 음극반응이 있어야 한다. 양극반응이 모두 금속의 산화반응인 것과는 달리, 음극반응은 부식 환경에 따라 다양한 반응이 가능하다.

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.

### 2.1.2. 양극과 음극의 정의

전해액 속에 담겨져 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 정전류(正電流)가 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 음극(cathode)이라 한다. 즉 전자의 소비 반응이다. 이러한 음극반응의 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 양극(anode)이라 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 양극(anode)이 되고 (-)전극이 음극(cathode)이 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.**

### 2.1.3. 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 용출된다. 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.

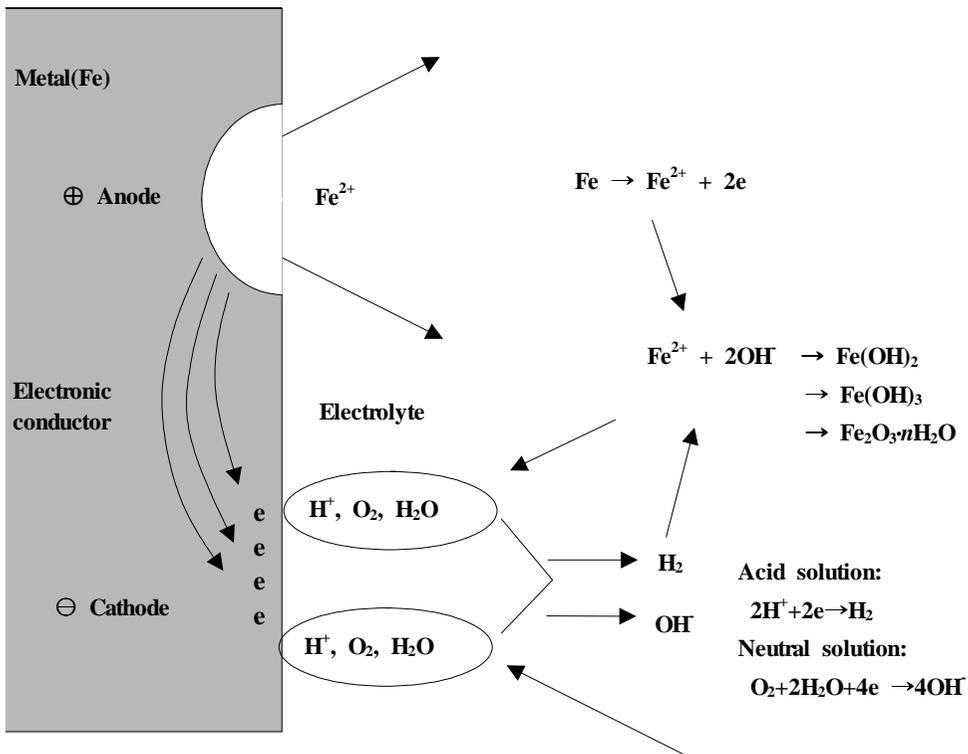


Fig. 2.4 Schematic diagram of five elements for corrosion occurrence.

### 2.1.4. 기전력 계열과 갈바닉 계열

전해질 용액 속에 침지된 금속은 그 이온과 평형 상태를 이루게 되고 그 금속 특유의 전위값을 갖게 된다. 이 전위를 起電力(EMF:electro motive force) 이라고 한다. 기전력은 반전지 전위(half cell potential) 혹은 산화/환원 전위(redox potential)라고도 하는데 부식은 물론 電池(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 이온화 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 <sup>2+</sup>	+0.987	Fe/Fe <sup>2+</sup>	-0.440
Ag/Ag <sup>+</sup>	+0.799	Fe/Fe <sup>3+</sup>	-0.036
Hg/Hg <sup>2+</sup>	+0.788	Cr/Cr <sup>3+</sup>	-0.744
Cu/Cu <sup>2+</sup>	+0.337	Zn/Zn <sup>2+</sup>	-0.763
Cu/Cu <sup>+</sup>	+0.522	Mn/Mn <sup>2+</sup>	-1.029
H <sub>2</sub> /H <sup>2+</sup>	0.000	Ti/Ti <sup>2+</sup>	-1.630
Pb/Pb <sup>2+</sup>	-0.126	Al/Al <sup>3+</sup>	-1.662
Sn/Sn <sup>2+</sup>	-0.136	Mg/Mg <sup>2+</sup>	-2.363
Ni/Ni <sup>2+</sup>	-0.250	Na/Na <sup>+</sup>	-2.714
Co/Co <sup>2+</sup>	-0.277	K/K <sup>+</sup>	-2.925
Cd/Cd <sup>2+</sup>	-0.403	Li/Li <sup>+</sup>	-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 귀(貴)한 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

### 2.1.5. 부식전지의 종류

#### 1) 이종 금속 전극 전지(異種金屬電極電池; 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 철관(iron pipe)에 연결된 동관 (copper pipe), 강(鋼) 선체에 접촉하고 있는 청동(靑銅) 프로펠러 등은 Fig. 2.2 와 같은 전지형성이 그 좋은 예이다.

또한 같은 금속이라 하더라도 냉간 가공한 금속과 어닐링(annealing)한 금속의 접촉이나, 결정립(結晶立)과 결정 입계(結晶粒界), 방위(方位;orientation)가 서로 다른 결정면(結晶面) 사이의 접촉 등에서도 이 전지는 형성된다.

#### 2) 농담전지(濃淡電池; 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(鹽濃淡電池; salt concentration cell)로서 묽은 용액(D:dilution) 속의 구리전극에서 구리가 분해 되면서 양극이 되고 진한 용액(C:concentration) 속의 구리 전극은 음극이 된다.

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

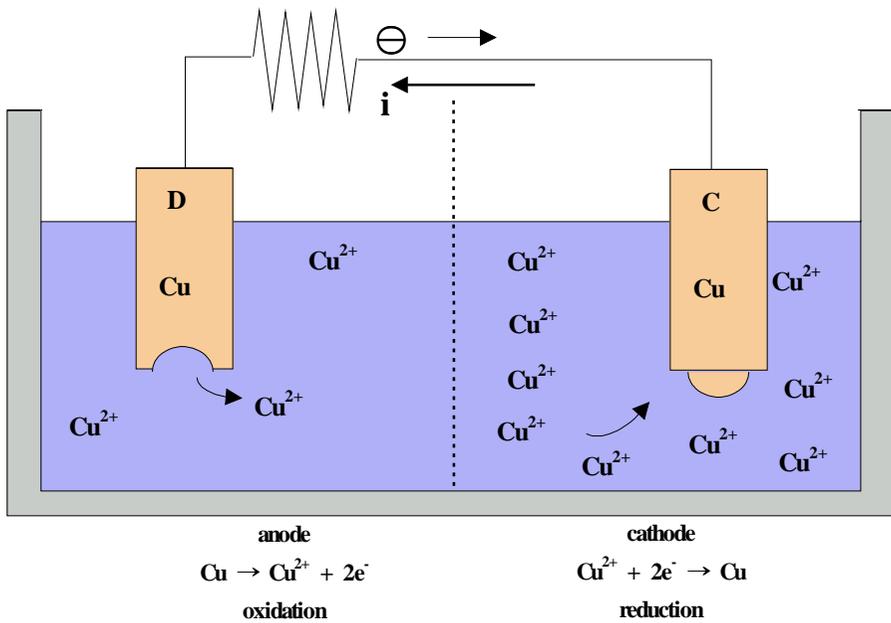


Fig. 2.5 Schematic diagram of salt concentration cell.

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

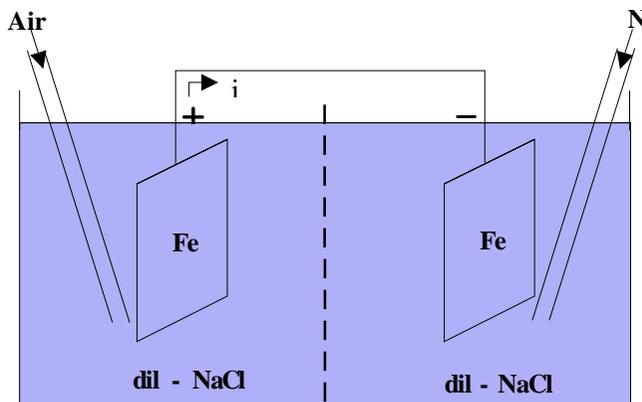


Fig 2.6 Schematic diagram of oxygen concentration cell.

즉, 한쪽 용액에는 산소를 계속 공급하고 다른쪽 용액에는 질소를 공급함으로써 산소의 농도 차이가 생길 경우 산소농도가 높은 쪽의 철전극은 음극이 되어 부식속도가 느리고, 산소농도가 낮은 쪽의 철전극은 양극이 되어 부식속도가 훨씬 빠르다. 이러한 형태의 전지는 두개의 관(pipe)의 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.

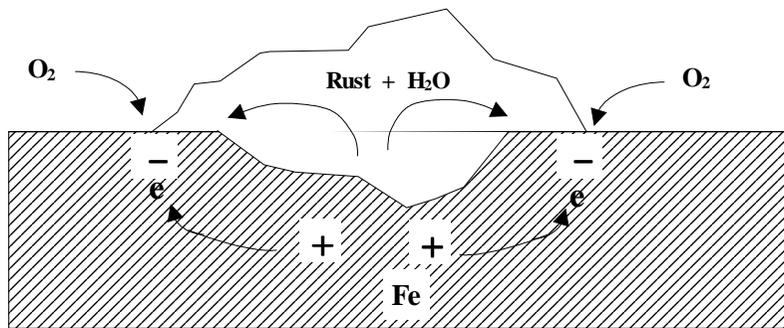


Fig. 2.7 Schematic diagram of oxygen concentration cell performed by rust.

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.

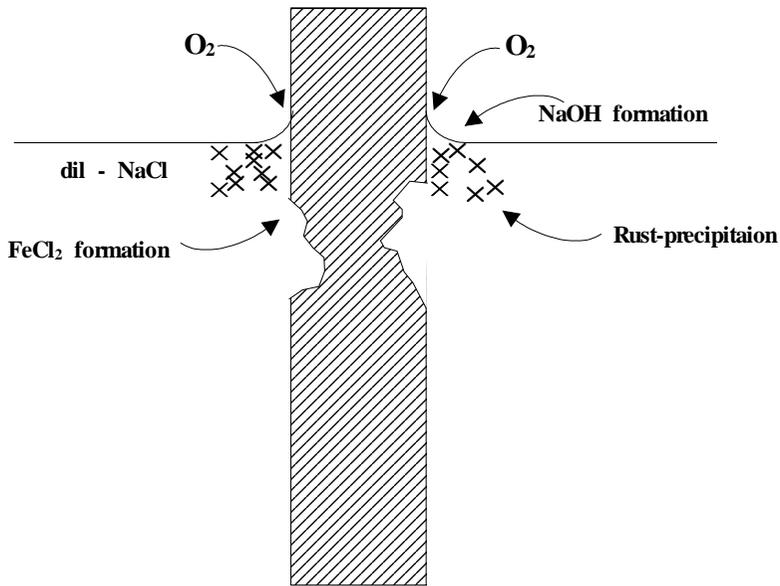


Fig. 2.8 Schematic diagram of oxygen concentration cell performed by water surface.

### 3) 온도차 전지(溫度差電池;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 담구어져 있을 경우 고온 측의 구리 전극은 음극이 되고 저온 측의 구리전극은 양극이 된다. 따라서 전지를 단락 시키면(short circuit) 고온 측의 구리전극에서는 환원반응이 발생하고 저온 측의 구리전극에서는 산화반응이 일어난다.

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

## 2.1.6. 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 것 등으로 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 금속적 조직이 다르게 되어 일종의 이종금속 접합시의 부식형태로서, 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 밑면의 냉각관 표면에는 산소가 공급되기 어려운 경우도 있다. 이 경우에 부착물의 밑면에 산소가 들어가기 어려운 부분에 국부 부식이 생기게 된다. 국부 부식에는 개구가 열려진 형태의 것이 많다. 이때 발생하는 전형적인 공식은 스텐인레스강 등과 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 부식하지 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 스테인레스는 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 potentials of metals in seawater.

Metal		Potential(mV/SCE)	Metal		Potential(mVSCE)
<b>Active</b> • •	Mg	-1600	<b>Active</b> • •	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
<b>Noble</b>	Sn	-270	<b>Noble</b>	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 불균일화하게 되는 많은 원인은 통기차 부식 때문이다.

예를 들면, Fig. 2.9에서 보는 바와 같이 녹산화물 주변에는 산소의 공급이 많이 되고 녹산화물 밑은 산소공급이 적게 됨으로써 양극이 되며, 산소공급이 잘 되는 주변에서는 음극이 형성되므로 녹산화물 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.

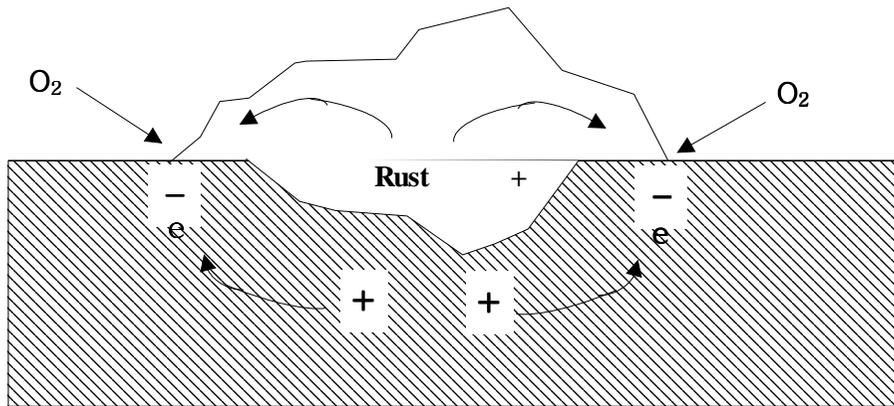


Fig. 2.9 Schematic diagram for corrosion occurrence in bottom area of rust.

##### 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 스테인레스와 같이 부동태로 되어 있는 금속에서 발생한다.

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

이러한 공식도 전지 작용으로 진행된다. 스테인레스강은 많은 금속에 비해 귀(貴)한 전위를 가지며 그 이유는 부동태 피막이 있기 때문이다. 그러나 일부분에 부동태 피막이 파괴되면 그 부분은 비(卑)한 전위를 가지게 되므로 부동태 피막이 존재하는 부분이 음극, 파괴된 부분은 양극이 되는 전지를 형성한다. 이때 양극의 면적은 음극보다 훨씬 작으므로 양극부위의 부식전류밀도가 높아져 부식속도가 빠르게 된다. 또 공식이 진행되는 과정에서 공식 내부에 염

소 이온의 축적과 pH의 저하도 일어나 부식반응이 지속된다.

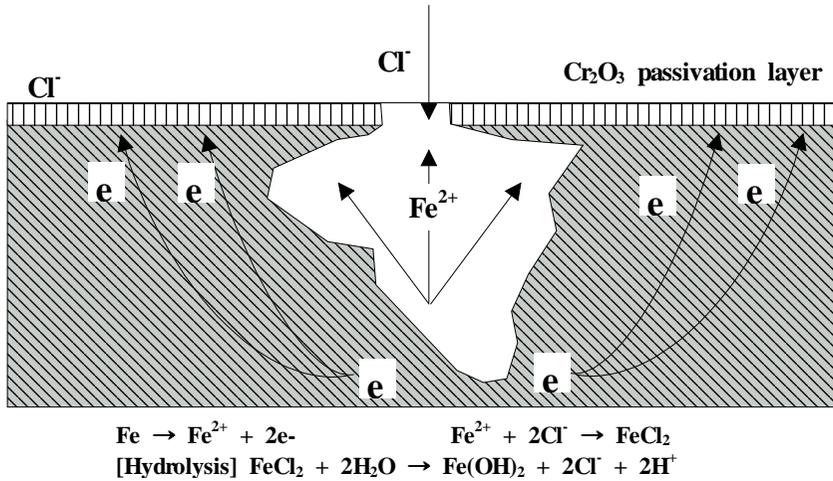


Fig. 2.10 Schematic diagram of pitting corrosion occurrence.

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(bolt), 너트(nut) 취부면, 금속들을 조합한 면 및 스케일(scale)과 패류 껍질 등의 각종 부착물의 하부 등의 틈새에 일어나는 부식을 말한다. 외부 용액과 비교하면 틈새에는 산소가 공급되기 어렵기 때문에 통기차 전지가 형성되어 통기차 부식이 발생하며 보일러의 내부 스케일(scale) 및 해수 사용 복수기, 해수 사용 펌프, 배관 등에 패류나 이물질 부착으로 부착물 직하부에서 통기차 부식이 발생한다. 특히 해수 사용 펌프나 배관 등 스텐리스강을 사용하는 재료에서는 Fig. 2.11에서와 같이 부동태 피막이 해수 중의 염소이

온으로 인해 부식이 급속하게 진행된다.

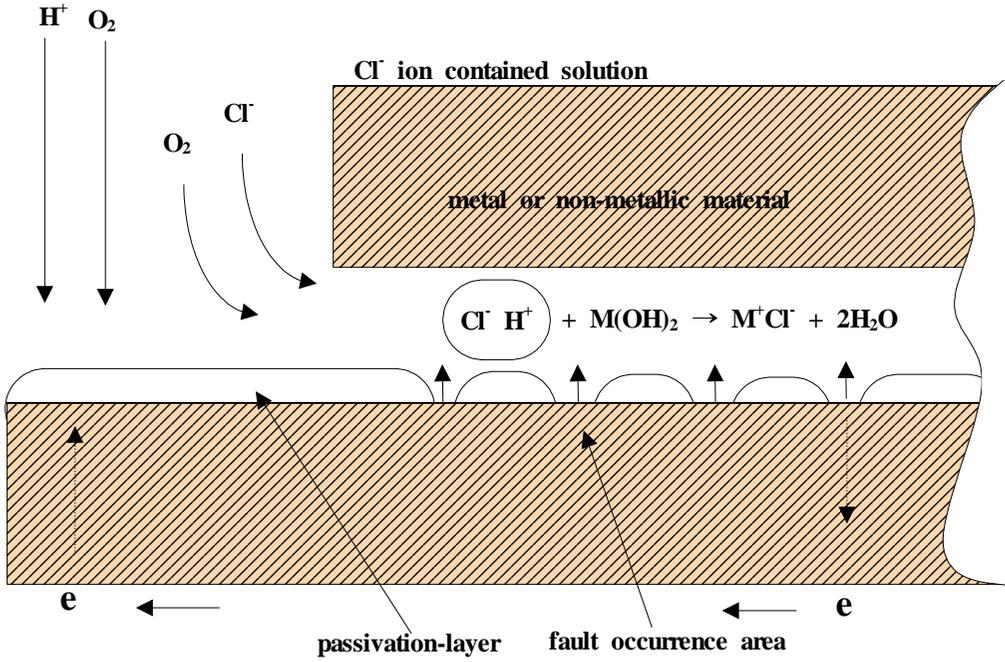


Fig. 2.11 Schematic diagram of crevice corrosion.

2.1.7. 전위 (potential)

물질을 이루는 원자들이 고유한 에너지를 갖고 서로 결합하고 있다. 금속이 물질로 존재하는 이유나 산화 또는 환원반응이 일어나는 이유도 이 에너지가 다른 형태로 변하는 에너지의 변동에 기인한다고 사료된다<sup>21)</sup>.

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  $\Delta G$ 와 에너지 상태의 변화를 유발하는 구동력  $\Delta E$ (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 달라지게 되는데, 이온의 경우 화학 포텐셜은

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

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

$$\begin{aligned}
 &= E^0 + \frac{0.0591}{n} \log \left\{ \frac{\text{반응물의 활동도}}{\text{생성물의 활동도}} \right\} \\
 &= E^0 + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[M^{n+}]}{[M]} \tag{2.18}
 \end{aligned}$$

n: 반응에 참여한 전자의 수                      F: 패러데이상수 (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.

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

$$E = -20,300 \text{ cal} / nF \tag{2.20}$$

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

이와 같이 구한 각종 전극의 표준전위를 Table 2.4에 나타내었다<sup>22)</sup>.

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

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

### 2.1.8. 전위-pH도

어떤 일정한 온도에서 금속, 금속이온 및 금속화합물이 안정하게 존재하는

전위와 pH영역을 나타낸 상태도를 전위-pH도라고 한다<sup>23)</sup>. 일반적인 철의 전위-pH도를 나타내면 Fig. 2.12과 같다.

실선(이하 경계선)은 상하, 좌우로 표시되어 있는 화학층간의 평형 전위와 pH를 나타낸 선이다. 경계선으로 구별되는 각 영역은 대응하는 화학의 존재 상태에 따라 불활성역(immunity), 부식역(corrosion), 부동태역(passivity)으로 분류된다. 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(難溶性) 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 비(卑)한 전위 값을 나타낸다. 그것은 수소 발생 반응과 철의 용해 반응이 동일한 전위(half cell에서)에서 일어나는 것을 의미하며 용존 산소 등의 산화제나 불안정한 착이온이 없는 경우 식(2.21)과 같이 수소 가스가 발생되면서 용해하는 것을 의미하게 된다.

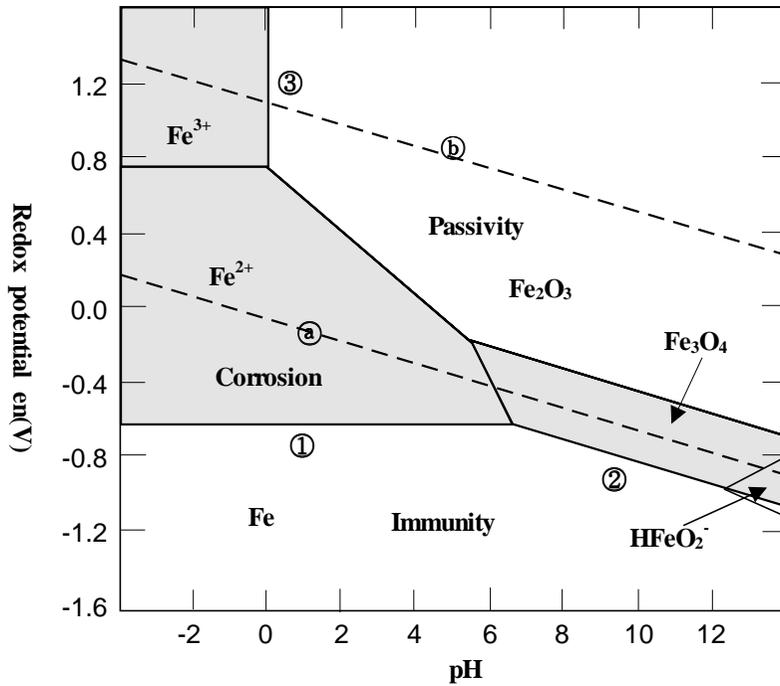
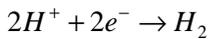
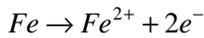
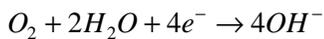
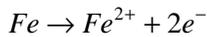


Fig. 2.12 E-pH diagram of Fe-H<sub>2</sub>O (298°K, ion activity: 10<sup>-6</sup> (mol/l))<sup>22)</sup>.



그러나 산성 수용액 중에 어떤 일정한 농도 이상의 용존산소가 있다면 철의 전위는 점선 (a)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.

### 2.1.9. 분극 (polarization)

평형상태에 있는 전극의 전위(가역전위)에서나 혹은 비평형상태에 있는 전극의 전위인 부식전위(비 가역전위)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,  $\eta$ )이라고 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 금속표면을 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 같다<sup>23)</sup>.

### 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

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

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

(2.24)

2) Stern Geary 식

① 과전압이 20mV ~ 50mV 일 경우

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

$$= i_{cor} \left( 10^{\frac{-\alpha n F \eta_c}{2.3RT}} - 10^{\frac{(1-\alpha)n F \eta_c}{2.3RT}} \right)$$

$$= i_{cor} \left( 10^{\frac{-\eta_c}{\beta_c}} - 10^{\frac{-\eta_c}{\beta_a}} \right)$$

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

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

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

(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.

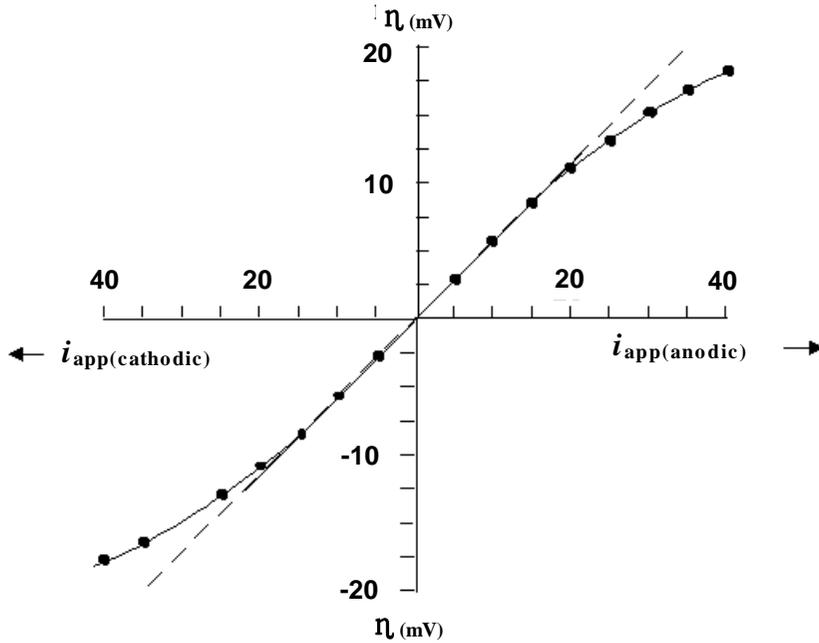


Fig. 2.13 Polarization curve for Stern Geary's equation<sup>22)</sup>.

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

$$\begin{aligned}\log i &= \log i_{cor} - \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log i \\ \eta_c &= \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log i_{cor} - \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log i \\ &= a + b \log i \\ a &= \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log i_{cor}, \quad b = \frac{-2.3RT}{\alpha nF} \\ (2.27) \\ \therefore i_{cor} &= i\end{aligned}$$

상기한 Tafel 외삽법을 Fig. 2.14에 나타내었다.

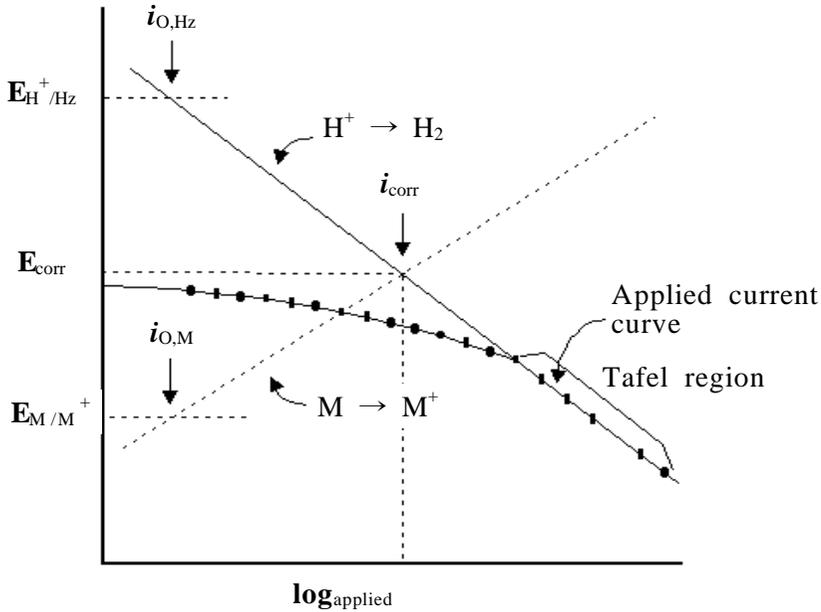


Fig. 2.14 Polarization curve for Tafel's extrapolation method<sup>22)</sup>.

### 2.1.10. 임피던스(impedance)

임피던스는 간단히 말해서 전기회로에서 전류의 통로에 방해가 되는 저항(resistance), 축전기(capacitor)등으로부터 생기는 복합저항으로 봄이 제일 적합하다 하겠다. 축전기는 직류나 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( $\Omega$ ))은 전기의 양에 연결짓는 가장 기본적인 방정식인 옴의 법칙(식(2.28))으로 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 걸어줌으로서 생기는 전류를 측정하므로 축전기가 회로에 존재하는 경우 축전기의 역할에 대한 이해가 요구

된다.

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  $\omega t$ 의 값이  $\pi/2$  또는  $3\pi/2$ 일 때에 가지는 최고값이며,  $\omega$ 는 각속도(angular velocity)로서 그 값은  $2\pi f$ 이다. 여기서  $f$ 는 단위  $\text{sec}^{-1}$ 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  $R$ 의 값에 따라 달라진다고 하지만 전위가 올라갈 때엔 전류도 올라가는 등 두 양들이 함께 sine함수에 따라 다닌다. 즉, 이들 두 양들은 위상이 같다.(inphase)

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 충전(charge)이 된다. 축전된 양  $Q$ 는 식(2.31)으로 나타내어진다.

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

여기서  $C$ 는 축전기의 크기이며, 그 단위는 faraday(=F)이다. 교류의 경우에는  $V$ 의 값이 식(2)으로 표현되므로 축전기에 축전되는 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  $\omega$ 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 저항 $R$ 에 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  $\Omega$ 이다. 식(2.36)으로부터 알 수 있는 사실은 직류회로 안에서의 축전기는 저항의 역할을 하는데 그의 크기는 주파수  $f$ 와 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 위상으

로 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 나타낸다.

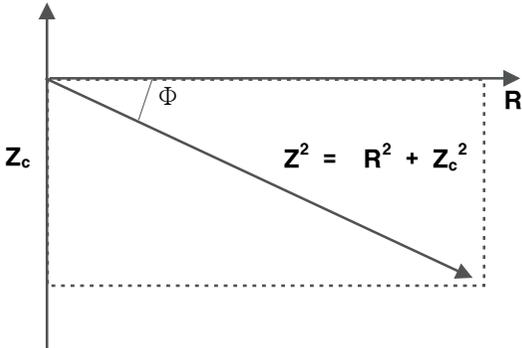


Fig. 2.15 Vector sum of resistance and capacitor.

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.

$$Z = R - jZ_c \tag{2.37}$$

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

이때의 위상각(phase angle)은 식(2.38)이 된다.

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

이들 중 식(2.37)에 나타난 내용을 좀더 새겨보면, 실수항 R과 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 같

다.

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

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.

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

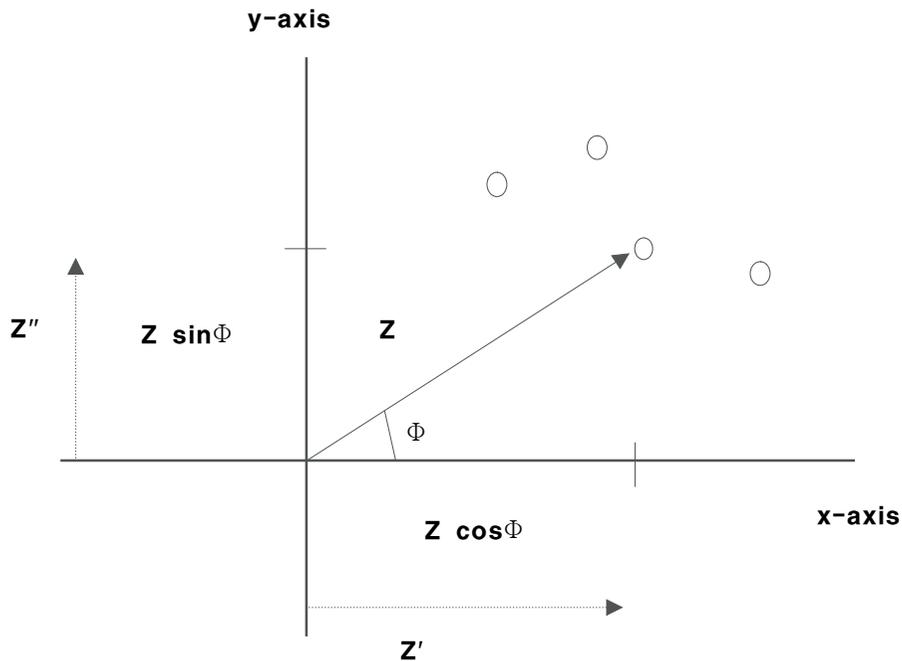


Fig. 2.16 Representation of the impedance,  $Z$ , of a cell on a vector.  $Z'$  and  $Z''$  are respectively the real and imaginary components of the complex impedance.

측정 시에 시료 cell에 주기적인 교류 전압  $V^*$ 를 인가시킨 경우, cell을 흐

르는 전류  $I$ 는 Fig 2.17과 같이 주기적으로 변화한다. 일반적으로  $V^*$ 와  $I^*$ 의 위상은 일치하지 않고, 위상차( $\Phi$ )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  $j = \sqrt{-1}$ ,  $\omega$  및  $t$ 는 각속도 및 시간이다. 이 때의 전류 응답은 일반적으로  $V^*$ 와는 다른 위상을 갖고 식(2.42)로 나타내어진다.

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

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

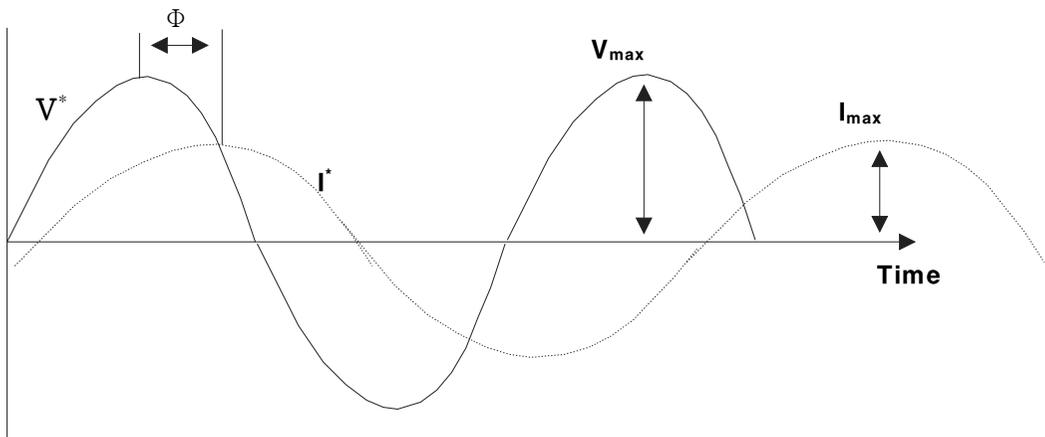


Fig. 2.17 Representation of the sinusoidal voltage and current, at a given frequency, associated with a cell.

$V^*$ =voltage,  $I^*$ =current,  $\Phi$ = phase difference  
between the voltage and current.

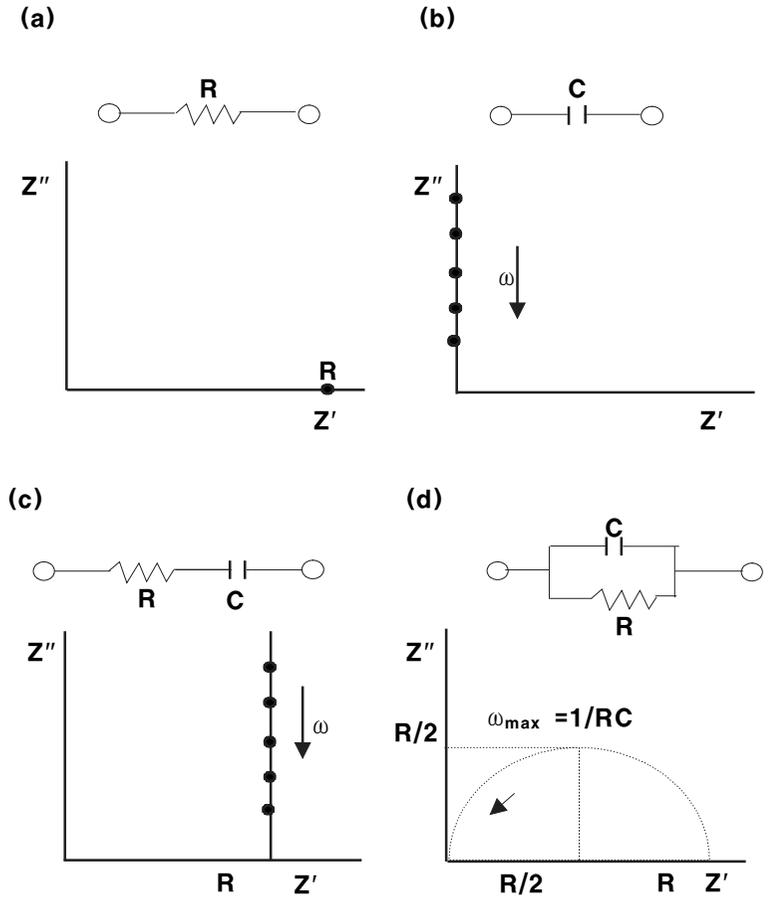


Fig. 2.18 Complex impedance plots for a combination of a resistor, R(a), and capacitor, C(b), (c) in series and (d) in parallel.

## 2.2. 구리(銅)와 그 합금의 특성

### 2.2.1. 구리(銅; copper)의 일반적 성질

Cu는 Al과 더불어 비철금속재료(非鐵琴屬材料) 중 가장 중요한 것의 하나이다. 다른 금속에 비해서 우수한 점은 다음과 같다.

- ① 전기(電氣) 및 열(熱)의 전도도(傳導度)가 매우 좋다.
- ② 유연(柔軟)하고 연성(延性) 및 전성(展性)이 좋아서 가공(加工)이 쉽다.
- ③ 화학적인 저항성(抵抗性)이 커서 내식성(耐蝕性)이 좋다.
- ④ 아름다운 장미색을 가지고 있으며 귀금속(貴金屬)적인 성질을 가진다.
- ⑤ 이러한 성질로 인해서 Cu는 약 80%가 순수한 금속상태로 사용되며 그 대부분은 전기공업(電氣工業)에 이용된다. 합금(合金)에는 여러 가지 종류가 있지만 황동(黃銅) 및 청동(靑銅)이 중요하며 기계부품(機械部品), 건축(建築), 가구(家具), 장식(裝飾), 화폐(貨幣) 등 용도가 다양하다. 동(銅)의 중요한 성질 및 기계적 성질이 Table 2.5 및 Table 2.6에 나타나 있다.

**Table 2.5 Physical property of copper.**

성 질	수 치	성 질	수 치
원 자 량	63.57	열전도도, 20℃	0.934 cal·cm/°K·cm <sup>2</sup> ·sec
결 정 구 조	FCC	고유저항, 20℃	1.7μΩ·cm
밀 도, 20℃	8.89g/cm <sup>3</sup>	용해잠열	48.9cal/g
비등점 (沸騰點)	2595℃	용융점 (熔融點)	1083℃
비열(比熱), 20℃	0.092cal/g°K	용해시 용적변화	4.05%

**Table 2.6 Mechanical property of copper.**

성 질	수 치	성 질	수 치
인 장 강 도	22~25kg/mm <sup>2</sup>	연 신 율	49~60%
단 면 수 축 율	93~70%	탄 성 계 수	12,200kg/mm <sup>2</sup>
브리넬경도	35~40	poisson ratio	0.33±0.01

※ 동(銅)의 기계적 성질은 불순물 함유량, 열처리, 가공 등에 따라 크게 변화한다. 위의 자료는 동지금(銅地金)을 압연한 후 어닐링(annealing)한 것의 시험편에 대한 결과이다.

### 2.2.2. 동합금(銅合金)의 상태도(狀態圖)와 특성

동합금(銅合金)의 상태도(狀態圖)를 대별하면 다음과 같다.

- (1) 황동형(黃銅型) : Cu-Zn, Cu-Ti, Cu-Cd
- (2) 청동형(靑銅型) : Cu-Sn, Cu-Si, Cu-Al, Cu-Be, Cu-In
- (3) 공정형(共晶型) : Cu-Ag, Cu-P
- (4) 기타형(其他型) : Cu-Pb, Cu-Ni, Cu-Mn

Fig. 2.19는 황동의 상태도 이다. 황동형(黃銅型)은 포정반응(包晶反應 ; peritectic reaction)에 의해서 형성되는  $\alpha$ 가 실온(室溫)까지 존재하므로 실용합금(實用合金)은  $\alpha$ 의 단상(單相; single phase) 또는  $\alpha + \beta$ 의 조직을 가진다.

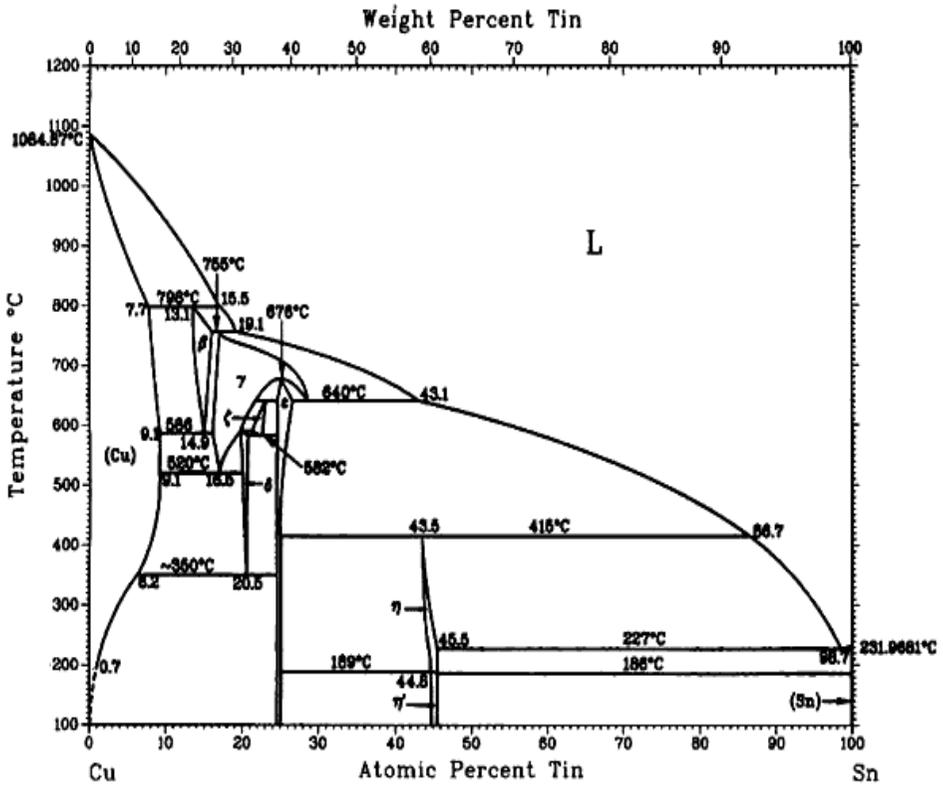


Fig. 2.19 State diagram of Cu-Sn.

이에 비해서 청동형(靑銅型)에서는 공식변태(共析變態; eutectoid transformation)가 있어서  $\alpha$ 가 저온(低溫)에서  $\alpha + \gamma$ 로 분해 되기 때문에 이 공식변태(共析變態)를 퀴칭(quenching)으로 억제하든지 또는 템퍼링(tempering)하는 등의 열처리(熱處理)를 행할 수 있다. Fig. 2.20 은 청동의 상태도를 보여주고 있다.

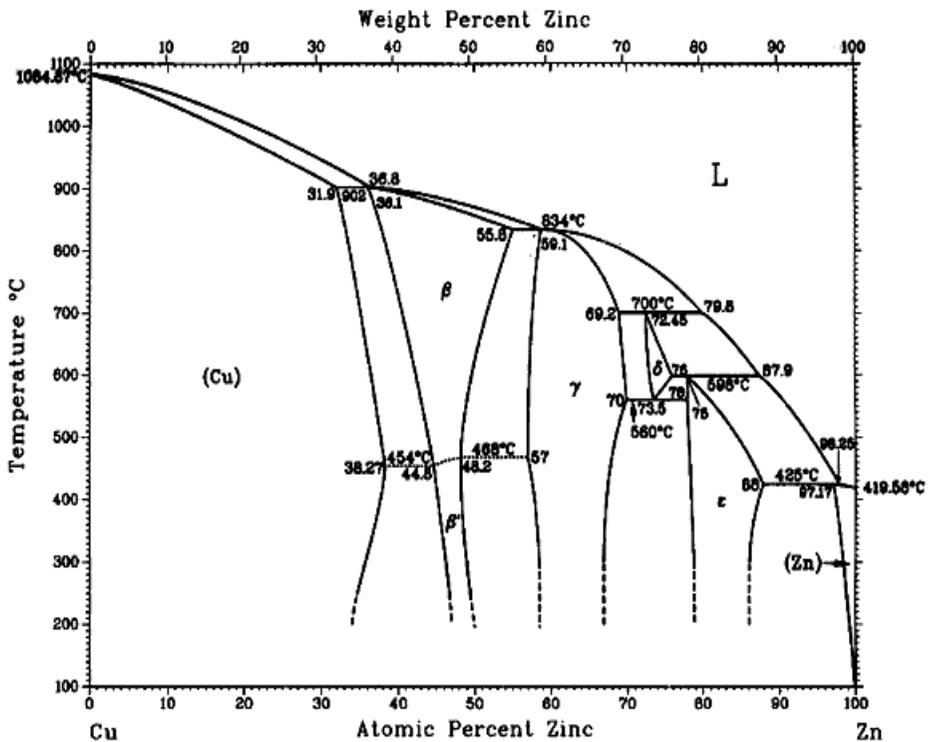


Fig. 2.20 State diagram of Cu-Zn.

그리고 공정형(共晶型)에서는  $\alpha$ 의 용해도변화(溶解度變化)에 따라 Al 합금에서 볼 수 있는 석출경화(析出硬化)가 일어나므로 시효열처리(時效熱處理)를 행할 수

있다.

일반적으로 동합금(銅合金)의  $\alpha$ 고용체(固容體)는 상당히 넓은 것이 많으나  $\alpha$ 의 용해도선(溶解度線)에 대해서는 Cu-Zn, Cu-Sn, Cu-Al 등 아직도 연구대상이 되고 있는 것이 많으며, 이들  $\alpha$ 고용체에서는 저온어닐링경화(low-temperature annealing hardening)가 생긴다고 알려져 있다. 황동형과 청동형에서도  $\alpha$ 의 용해도변화에 기인하는 석출경화(析出硬化)가 기대되는 것이 있고 Cu-Cd, Cu-Ti, Cu-Be, Cu-In 등은 시효성합금(時效性合金)으로 알려져 있다.

### 2.2.3. 구리(銅; copper)의 부식특성

Cu는 대부분의 수용성(水溶性) 분위기에서  $\text{Cu}^{+2}$ 이온을 생성하면서 부식된다.



금속 표면에서의 평형관계를 생각해 보면  $\text{Cu} + \text{Cu}^{+2} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^{+}$ 의 반응이 왼쪽으로 진행된다. 따라서 일반적인 부식생성물은  $\text{Cu}^{+2}$ 이다. 한편 염화물용액에서  $\text{Cu}^{+}$ 와  $\text{Cu}^{-}$  사이에서  $\text{CuCl}_2^{-}$ 가 생성되는 경우에서처럼  $\text{Cu}^{+}$ 이 부식생성물(腐蝕生成物)로 되는 경우도 있다. 또한 고온(高溫)의 대기부식(大氣腐蝕)에서도  $\text{Cu}_2\text{O}$ 가  $\text{CuO}$ 보다 더 안정하다.

앞서 설명했듯이, Cu는 내식성(耐蝕性)이 좋을 뿐만 아니라 기계가공성(機械加工性), 열 및 전기의 전도성(傳導性) 등의 성질도 대단히 우수하다. 기전력계열(起電力系列; EMF series)에서 보면 Cu는 수소보다 더 귀전위(貴電位)를 가지고 있음을 알 수 있고 따라서 산소가 용해(溶解)되어 있지 아니한 비산화산(非酸化酸; nonoxidizing acid) 또는 통기(通氣)되고 있는 용액에서는 심한 부식이 발생할 수 있다.

Cu는 유속(流速)이 큰 물 또는 수용액에서 부식에 대단히 민감하다(침식부식; 侵蝕腐蝕). 이때 용해산소(溶解酸素)가 존재할 경우,  $\text{Cl}^{-}$ 이온 농도증가에 따라 그 리고 pH값의 감소에 따라 속도가 증가한다.

전기동(電氣銅), 정련동(精練銅), 무산소고전도동(無酸素高傳導銅; oxygen free deoxidized copper)은 응력부식균열에 민감하다.

#### 2.2.4. 자연수(自然水)에서의 부식

해수는 10여 개의 주요 원소로 구성되어 있으며, 그 밖의 원소는 대단히 극소량 존재하는 것으로 알려져 있다. 그리고 해수 중에 용해되어 있는 물질의 약 99.9%를 차지하는 주요 성분을 Table 2.7에 나타내었다. 이들 주요성분들은 대부분 수화된 자유이온의 형태로 존재하며 해수 중 구조물의 부식을 동반하는 산화환원반응에 동참하게 된다.

그리고 부식반응에 큰 영향을 미치는 전기전도도와 관련된 해수의 비저항은 Table 2.8에 나타낸 것과 같이 20~30 $\Omega\cdot\text{cm}$ 이다. 또한 같은 중성수라도 염분농도가 낮은 수돗물의 비저항은 약 5,000 $\Omega\cdot\text{cm}$ 이므로 해수는 담수보다 부식전지를 형성하기 쉬운 가혹한 부식 환경의 전해질이며 상온의 해수는 8~13ppm의 용존산소를 포함하고 있다. 해수의 포화 용존산소의 농도는 온도가 상승함에 따라 감소한다. 해수의 pH는 청정해역에서 약 8.1~8.3이다.

Table 2.7 The main ions in sea water<sup>20)</sup>

\*: 추산됨

양 이 온 (Cations)	나트륨(Sodium)	Na+	99	30.62
	마그네슘(Magnesium)	Mg <sup>2+</sup>	87	3.68
	칼슘(Calcium)	Ca <sup>2+</sup>	91	1.18
	칼륨(Potassium)	K+	99	1.10
	스트론튬(Strontium)	Sr+	90	0.02
음 이 온 (Anions)	염소(Chloride)	Cl-	100	55.07
	황산염(Sulfate)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	50	7.72
	중탄산염(Bicarbonate)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	67	0.40
	부로마이드(Bromide)	Br-	100*	0.19
	바륨산(Borate)	H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10*	0.01
	불소(Fluoride)	F-	100*	0.01
계				100.00

Table 2.8 Electric resistance of sea water

전도율 [ $\times 10^{-3} \Omega/\text{cm}(\text{S}/\text{cm})$ ]	37.4	42.2	47.1	52.1
비저항( $\Omega\text{cm}$ )	26.8	23.7	21.2	19.2

Cu는 해수(海水)에서의 내식성(耐蝕性)이 대단히 좋다. 일반 대기온도(大氣溫

度)의 정지된 해수에서의 부식속도는 0.001~0.002ipy(5~10mdd)이며 유속(流速)이 있을 경우에는 조금 더 크다. 그리고 열대 지방의 기후에서는 부식속도가 1.5~2배 정도 더 크다. Cu는 해양유기물(海洋有機物)에 의한 피해를 가장 적게 받는 금속 중 하나이다. 부식되면서 방출되는  $Cu^{+2}$ 이온이 해양생물(海洋生物)의 부착(附着)을 억제하기 때문이다. 그러나 Cu는 유화물(硫化物)에 약하기 때문에 오염된 해수에서는  $H_2S$  등에 의해서 심한 부식을 일으킬 수 있다.

해수(海水) 또는 담수(淡水)에서 Cu의 부식속도는 그 표면에 생성되는 산화피막(酸化皮膜)의 존재에 의존한다. 부식이 계속 진행되기 위해서는 산소가 피막을 뚫고 확산해야 하기 때문이다. 이러한 피막은 유속(流速)이 클 경우 쉽게 파괴되며 또한 담수(淡水) 및 토중(土中)에 가끔 존재하는 탄산(炭酸) 및 유기산(有機酸)에 의해서도 용해된다. 이렇게 될 경우 부식속도는 대단히 빨라진다.

Cu자체는 부식속도가 별로 크지 않아서 사용이 가능할지라도 탄산(炭酸) 및 기타 다른 산(酸)을 포함하고 있는 물은 Cu 및 Cu합금을 어느 정도 부식시키게 되며 여기서 생성된  $Cu^{+2}$ 이온을 포함하고 있는 물에서 사용되는 강(鋼), 갈바나이징한 강, Al등의 부식속도는 크게 증가한다. 그 이유는  $Cu^{+2}$ 가 이러한 금속들의 표면에 침전하여 크기가 작은 수많은 갈바닉 전지를 형성하기 때문이다. 산용액(酸溶液) 또는 포화지수(飽和指數; saturation index)가 부(負; negative)인 연수(軟水)에 석회(lime) 또는 규산나트륨(sodium silicate)을 첨가함으로써 Cu에 의한 타금속(他金屬)의 오염 및 부식촉진(腐蝕促進)을 방지할 수 있다. 그러나 Al의 경우에는 극도로 적은 양의  $Cu^{+2}$ 이온이 용액 속에 존재해도 그 영향을 받게 되므로 이러한 처리에 의해서 그 손상을 방지할 수 없다.

동관(銅管)의 안쪽 면을 Sn으로 도금(鍍金)하면  $Cu^{+2}$ 에 의해서 물이 오염되는 것을 방지할 수 있고 따라서 타금속의 부식이 촉진되는 것을 피할 수 있다. 이때 주의해야 할 것은 Sn도금(鍍金)에 기공(氣孔; pore)이 없어야 한다는 것이다. 만일 기공(氣孔)이 존재하게 되면 소위 소양극-대음극(小陽極-大陰極)의 현상이 되어 Cu의 부식이 크게 촉진된다. 그 이유는 Sn또는 Cu-Sn 금속간 화합물이 Cu에 대해서 음극(陰極)으로 작용하기 때문이다.

일반적으로 해수(海水), 연수(軟水), 경수(硬水)등을 수송하는데 있어서 온도에 관계없이 동관(銅管)은 만족스럽게 사용되어지고 있다. 그러나 때(dirt), 녹(rust)등이 Cu의 표면에 축적될 경우 공식(孔蝕)이 발생할 수 있다. 이러한 형태의 부

식을 침전부식(沈澱腐蝕; deposit corrosion)이라 일컫기도 한다. 주기적으로 동관(銅管)을 청소함으로써 이러한 부식을 방지할 수 있다.

구리 표면에 침전물(沈澱物)이 존재하지 않을 경우에도 공식(孔蝕)이 발생하는 경우가 있는데 이것은 물의 조성 및 동관(銅管)의 제작 방법과 관련된다. 이러한 관점에서 Campbell은 구리에 대한 부식성을 가지는 담수(淡水)를 두 가지 종류로 구분 하였다. 그 첫째는 망간염(manganese salt)의 함량이 적은 연수(軟水; soft water)이다. 이러한 연수(軟水)에서는 계(系)의 가장 뜨거운 부분에서 항상 공식(孔蝕)이 발생 한다는 사실을 관찰했다. 피트(pit)내의 부식생성물은  $Cu_2O$ 가 대부분이었고 소량의 염화물이 함께 존재했다. 반면 피트에 인접한 표면은  $CuSO_4$ 를 포함하고 있었으며 관(管)의 다른 표면은 망간산화물(manganese oxide)로 되어 있는 검은 스케일(scale)로 덮여 있었다.

두 번째 종류는 경수(硬水; hard water)로서 여기서는 공식(孔蝕)이 거의 차가운 부분에 한정되어 있다. 피트(pit)내에는 연수(軟水)의 경우보다 더 많은 양(量)의  $CuCl_2$ 를 함유하고 있으며 그 인접표면은 주로 탄산구리로 구성되어 있다. 그리고 관(管)의 인발과정(引拔過程; drawing process)에서 사용된 잔류윤활제(殘留潤滑劑)로부터 야기된 것이며 이것이 용해되면서 탄화(炭化)한 것이다. 이러한 C와  $Cu_2O$ 가 존재하지 않으며 경수(硬水)에서의 공식(孔蝕)은 거의 발생하지 않는다. Mattsson 및 Fredricksson 등에 의하면 온수(溫水)에서의 구리의 공식(孔蝕)은 pH 7.4 또는 그 이하,  $HCO_3^-/SO_4^{2-}$ 의 무게비(weight ratio) 1이하에서 주로 발생하며  $SO_4^{2-}$ 이온은  $Cl^-$ 이온에 비해서 더욱 유해(有害)하다고 한다.

어떤 물에서는, 이상 설명한 인자들에 의해서 분명히 공식(孔蝕)이 발생해야 하는데도 불구하고 발생하지 아니하는 경우가 있다. 이러한 물들은 자연적으로 존재하는 유기물질(有機物質)의 부식억제제(腐蝕抑制劑)를 함유하고 있다. 이러한 자연적으로 부식억제제는 얇은 물에서 많이 관찰할 수 있으며 깊은 샘물이나 화학적으로 정화시킨 물에서는 존재하지 않는다. 이러한 부식억제제에 대한 많은 연구가 행해졌지만 그 명확한 성질은 아직 알려지지 않고 있다. 이상 설명한 내용을 토대로 해서 구리의 내식성(耐蝕性)을 요약해 보면 다음과 같다.

1) 구리가 내식성(耐蝕性)을 가지는 환경

① 해수(海水)

- ② 담수(淡水), 온수(溫水) 및 냉수(冷水) 특히 구리는 탄산(炭酸) 및 그 외 다른 산(酸)의 농도가 낮은, 산소가 용해되어 있는 연수(軟水)의 수송에 적합하다.
  - ③ 탈기(脫氣)된  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ , 초산(醋酸; acetic acid), 그리고 그 외 다른 비산화산(非酸化酸; nonoxidizing acid)의 더운 또는 찬 용액
  - ④ 대기(大氣)
- 2) 구리가 부식되는 환경
- ① 산화산(酸化酸; oxidizing acid; 예:  $HNO_3$ , 진한  $H_2SO_4$ 의 묽은 용액), 통기(通氣)되고 있는 비산화산(탄산 포함)
  - ②  $NH_4OH(+O_2)$ -복잡한 이온이 생성된다. ( $Cu(NH_3)_4^{+2}$ ). 이  $NH_3$  역시 부식성이 강하다. 이러한 화합물(化合物)들은 동합금(銅合金)의 응력 부식균열을 야기 시킨다.
  - ③ 유속(流速)이 큰 통기(通氣)되고 있는 물 또는 수용액, 부식성의 물( $O_2$ , 및  $CO_2$ 농도가 높고  $Ca^{+2}$  및  $Mg^{+2}$  이온이 낮은)에서 유속은 4ft/sec 이하로 유지되어야 한다. 한편 부식성이 조금 약한 물 또는 수용액 <65°C에서 8ft/sec 이하로 유지되어야 한다.
  - ④ 산화중금속염(酸化重金屬鹽; oxidizing heavy metal salts, 예 :  $FeCl_3$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ )
  - ⑤  $H_2S$ , S, 그 외 다른 황화합물(黃化合物)

## 2.2.5. 동합금(銅合金)의 부식

주석청동(朱錫青銅; tin bronze)은 내마모성(耐磨耗性)이 좋으며 특히 침식부식(侵蝕腐蝕; erosion corrosion)에 대한 저항성(抵抗性)이 크다. 1.5~4% Si를 함유하는 Cu-Si합금은 Cu보다 더 좋은 물리적 성질(物理的性質)을 가진다. 약 1%정도의 Si에서는 비교적 큰 저항성을 가진다는 것이 실험결과 밝혀졌다. 또한 해수에서 부식시험을 행한 결과 5% Al-Cu합금 중에서 가장 큰 내식성(耐蝕性)을 가진다는 것이 관찰 되었다.

### 1) 황동(黃銅)의 부식

Cu-Zn 합금은 Cu 그 자체보다 물리적 성질(物理的性質)이 우수할 뿐만 아니라 침식부식(侵蝕腐蝕)에 대한 저항성도 크다. 따라서 콘덴서 튜브 등에 Cu대신 Cu-Zn 합금이 우선적으로 사용되고 있다. 황동의 부식은 주로 탈아연부식(脫亞鉛腐蝕; dezincification), 응력부식균열 공식, 침식부식 등의 형태로 발생한다. Fig. 2.21에서 볼 수 있는 것처럼, Zn함량이 증가함에 따라 탈아연부식속도 및 응력부식균열에 대한 감수성은 증가하고 침식부식속도는 감소한다.

한편 공식의 경우에는 주로 산소농담전지에 의해서 발생하게 되며 황동의 표면을 항상 깨끗하게 유지시킴으로써 방지 또는 감소시킬 수 있다.

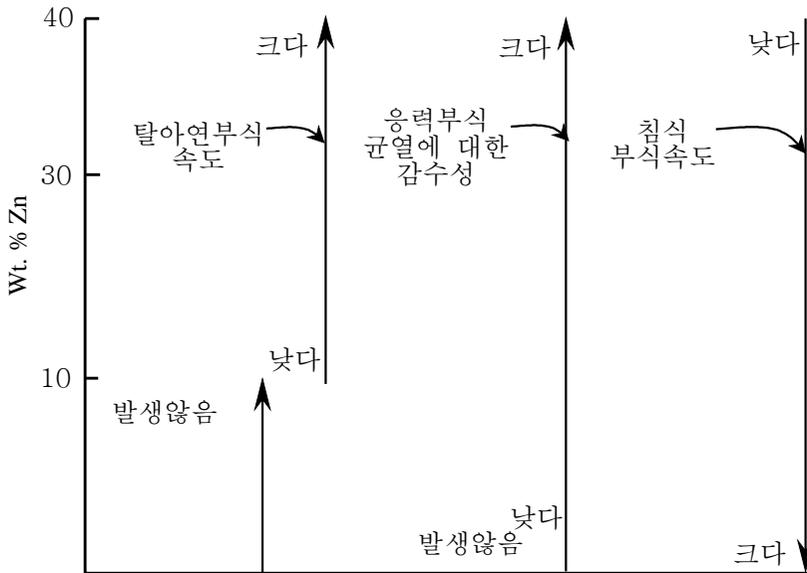


Fig. 2.21 Effect of zinc content on corrosion of brass.

황동(黃銅)은 Zn의 함량에 따라 여러 가지 이름이 붙여진다.

문츠메탈(muntz metal, 60%Cu-40%Zn)은 탈아연부식(脫亞鉛腐蝕)을 일으키기 쉽지만 강도(強度)가 크기 때문에 기계부품으로서 널리 사용되며 주로 열교환기 관(熱交換機官; heat exchange tube), 열간단조품(熱間鍛造品), 볼트(bolt),

너트(nut), 대포탄피 등에 사용된다.

네이발 브라스(naval brass)는 문즈메탈에 1% 정도의 Sn을 첨가하여 탈아연 부식에 대한 내식성(耐蝕性)을 증가시킨 것이다.

고강도황동(高强度黃銅; high strength brass)은 문즈메탈에 Fe, Mn, Ni, Al 등을 1%정도씩 첨가하여 강도를 크게 높인 것이며 내식성도 좋다. 특히 해수(海水)에서의 내식성이 대단히 좋으며 따라서 선박의 프로펠러에 많이 사용된다. 고강도황동은 망간청동(manganese bronze)이라 불리기도 한다.

카아트리지 브라스(cartridge brass; 80%Cu~30%Zn)는 가공용 황동의 대표적인 것이며 판(板), 봉(棒), 관(管) 선(線) 등으로 만들어져 널리 사용된다.

아드미랄티메탈(admiralty metal)은 카아트리지 브라스 1% 정도의 Sn을 첨가하여 탈아연부식에 대한 내식성을 증가시킨 것이다. 전연성(展延性)이 좋아 관(管) 또는 판(板)을 만들어 복수기(復水器), 증발기(蒸發器), 열교환기(熱交換機) 등에 많이 사용된다.

레드브라스(red brass; 85% Cu-15% Zn)는 탈아연부식(脫亞鉛腐蝕; dezincification)을 일으키지 않는다. 그러나 침식부식(沈澱腐蝕)에 대단히 약하다.

## 2) 탈아연부식(脫亞鉛腐蝕; dezincification)

황동에 있어서 이러한 탈아연부식은 플러그형(plug type)으로 된 국부탈아연부식(局部脫亞鉛腐蝕)과 층형(層型; layer type)으로 된 균일탈아연부식(均一脫亞鉛腐蝕)의 두 가지 형태가 있다.

탈아연부식(脫亞鉛腐蝕)이 일어나기 쉬운 환경 조건은

- ① 고온(高溫)
- ② 용액의 정체(停滯)(특히 산성용액의 경우)
- ③ 기공성(氣孔性)이 있는 무기(無機)의 스케일(scale) 형성 등이다.

탈아연부식의 방지 또는 감소를 위해서는 레드브라스(red brass)의 경우처럼 Zn 함량이 15% 이하인 합금을 사용하면 된다(Fig. 21). 또는 황동에 1% 정도의 Sn, 소량의 As, Sb, P 등을 부식억제제(inhibitor)로서 첨가하면 된다.

## 3) 응력부식균열(應力腐蝕龜裂)-계절균열(season cracking)

NH<sub>3</sub> 또는 아민(amine)의 분위기에서 그리고 산소 또는 습기의 존재하에서 α 황동이 응력(應力)을 받게 되면 입계(粒界)를 따라 균열이 발생하며 이를 입계

균열(粒界龜裂; intergranular cracking)이라 한다. 심한 소성변형(塑性變形)을 받는 경우 입내균열(粒內龜裂)이 발생하는 수도 있다.

이러한 형태의 응력부식균열을 계절균열(season cracking)이라 하며 산화질소(酸化質素)의 분위기에서도 발생하는 경우가 있는데, 아마도 이러한 산화물이 금속과의 화학반응에 의해서 황동 표면에서 암모늄염으로 변화하기 때문인 것 같다. 암모니아가 존재하지 아니하는 분위기에서 발생하는 응력부식균열의 다른 예로서는 황산용액에서의 황동탄피의 균열, 질산증기에서의 카아트리지 브라스(cartridge brass)의 균열, 해수(海水) 중에서 망간청동(manganesse bronze)의 균열 등이 있다.

어닐링(annealing)한 황동은 높은 외부응력을 받지 않는 한 응력부식균열을 일으키지 않는다. 냉간가공(冷間加工)한 황동의 잔류응력(殘留應力)이 암모니아 분위기에서 응력부식균열을 일으킬 수 있을 만큼 충분히 큰지의 여부는 물1ℓ에 HNO<sub>3</sub> 13ml 와 Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 100g을 첨가한 수용액에 담구어 봄으로써 판단 가능하다. 수은이 방출되어 응력을 받은 합금의 입계를 뚫고 들어가게 된다. 만일 15분 이내에 균열이 나타나지 않으면 잔류응력은 위험할 정도로 크지 않다고 판단할 수 있다.

황동의 응력부식균열을 효과적으로 방지 또는 감소시키기 위해서 소량 첨가되어 질 수 있는 합금원소는 없다.(비교 :탈아연부식의 경우 Sn,As,Sb등이 있다.) Zn함량이 낮을수록 응력부식균열에 대한 저항성(抵抗性)은 커진다.

Zn 함량이 45-50% 정도로 높은 황동은 β또는 β+γ조직을 가지고 있으며, α황동과는 달리 수증기의 존재만으로도 입내균열(粒內龜裂)을 일으킬 수 있다.

황동의 응력부식균열에 대한 발생기구에 관해서 많은 연구가 행해지고 있긴 하지만 그 정확한 기구는 아직 분명하게 알려져 있지 않다. NH<sub>4</sub>OH 용액에서 입계(粒界)가 결정립(結晶粒)에 비해 더 활성전위(活性電位)를 가진다는 것이 관찰되었다.(전기화학 기구이론). 한편 FeCl<sub>3</sub>용액에서는 입계(粒界)와 결정립(結晶粒) 사이에 이러한 전위차(電位差)가 관찰되지 않으며 따라서 응력부식균열은 일어나지 않는다. 황동 표면에 취성산화피막(脆性酸化皮膜; brittle oxide film)이 형성되고 이것이 응력을 받게 되면 파괴되어 소지금속이 노출됨으로써 다시 산화되는 과정이 반복된다고 하는 이론도 제시되었다(혼합기구이론). 한편, 응력 하의 결함영역(缺陷領域)에 Cu(NH<sub>3</sub>)<sup>+2</sup>등의 이온이 흡착하여 금속원자

사이의 결합력이 약화된다고 하는 이론도 제시되었다(응력흡착균열이론).

어떠한 기구에 의해서 응력부식균열이 발생하든, 소성변형을 받은 황동에서는 Zn원자가 입계에 우선적으로 석출한다. 그 결과 조성(組成)의 구배가 생기게 되고 따라서 입계영역과 결정립 사이에 갈바닉 작용이 촉진된다. 이러한 황동이 여러 가지 부식분위기에 노출되면 외부응력이 주어지지 않더라도 입계부식이 천천히 발생할 수 있다는 것은 쉽게 짐작할 수 있다. 소성변형을 받은 영역은 어떤 특정한 전위영역(電位領域)에서  $\text{NH}_4^+$  이온 또는 그 외 복잡한 암모늄이온의 흡착이 용이하게 되며 따라서 균열이 크게 촉진되고 빨라진다. 슬립대(slip band)를 따라서도 비슷한 효과가 나타나며 따라서 입내균열(粒內龜裂)이 발생한다. 관찰된 황동의 입계균열에서 Zn의 석출이 필수적이긴 하지만 입계 또는 슬립대의 결함조직(缺陷組織)이 응력부식균열에 있어서 더욱 중요한 역할을 한다. 따라서 동합금(銅合金)의 응력부식균열은 Zn와의 합금에서 뿐만 아니라 Si, Ni, As, Sb, Al, P 등과의 합금에서도 발생한다.

황동의 응력부식균열에 대한 감수성은 다음과 같은 방법에 의해서 감소 또는 제거되어 질 수 있다.

① 응력제거 열처리(stress-relief heat treatment)를 실시한다.

30% Zn-70% Cu합금의 경우 350°C에서 1시간 동안 열처리하면 응력부식균열에 대한 감수성이 크게 감소한다. 그러나 재결정(再結晶) 및 강도감소(強度減少)가 수반된다. 300°C에서 열처리하면 물리적 성질이 크게 저하되지 않으면서 응력부식균열에 대한 저항성이 커진다.

②  $\text{NH}_3$ (또는  $\text{NH}_3$ 의 존재 하에서 산소 또는 그 외 다른 복극제)와의 접촉을 피한다.

황동이 어떤 분위기에서  $\text{NH}_3$ 와 전혀 접촉이 되지 않는다고 확신하기는 매우 힘들며 대단히 적은 양의  $\text{NH}_3$ 도 균열을 야기시킬 수 있다는 사실을 주시해야 한다. 합성수지(合成樹脂; plastics)는 아민(amine)을 함유하고 있기 때문에 어닐링되지 아니한 황동의 응력부식균열을 일으키는 원인이 되고 있다. 마찬가지로 논밭의 비료가 씻겨 내려간 물이나 비료를 사용한 토양의 대기 등도 황동의 응력부식균열을 일으키는 원인이 된다. 반면,  $\text{NH}_3$ 를 함유하고 있는 보일러 용수에서 황동 콘덴서튜브가 응력부식균열을 일으키지 아니하는데 그 이유는 산소의 농도가 매우 낮기 때문이다.

③ 음극방식(陰極防蝕)을 실시한다.

음극방식은 외부전력공급(外部電力供給)에 의한 방법과 희생양극(犧牲陽極)을 사용하는 방법이 있다.(예 : Zn의 피복)

④ 부식억제제로서  $H_2S$ 를 사용한다.

### 3. 연구결과 및 고찰

#### 3.1. 純Cu의 내식성에 미치는 열처리의 영향

##### 3.1.1. 연구목적 및 배경

Cu는 내식성이 철보다 우수하므로 다양한 종류의 Cu합금이 제작되어 열교환기용 튜브 등 각종구조물에 광범위하게 사용되어지고 있다. 특히 오래전부터 미·해군에서는 함정 건조 시에 모든 해수 파이프를 구리니켈(10%)합금으로 건조함을 의무화 하고 있다. 뿐만 아니라 선박의 각종 열교환기용 해수 냉각수 파이프 내면에 부착하는 해초류와 조개류의 부착을 억제하기 위하여 Cu봉을 양극으로 하여 외부직류전원에 의해 Cu이온을 용출시켜 구리이온에 의한 방오 효과와 음극방식효과를 이용하기도 한다<sup>14)~18)</sup>. 이 경우 외부전원에 의해서 강제적으로 전기분해에 의한 양극의 Cu이온이 용출되어야 하기 때문에 가능한 Cu의 용해가 용이한 즉 Cu의 부식이 잘되는 활성태가 유지되는 것이 바람직하다.

한편 잠수함의 선체외부에 부착되는 비상용 열교환기의 냉각수 파이프가 Ti합금으로 설계 될 경우 냉각효과를 일정하게 유지하기 위해서는 Ti파이프 외부에 해초류와 조개류의 부착을 억제하는 방오대책이 마련되어야 한다. 이 경우 Ti합금보다 전위가 낮은 구리 봉을 연결하여 갈바닉 전류의 차이에 의한 구리

이온의 용출을 유도하여 방오효과를 얻는 것도 하나의 방법이 될 것이다. 따라서 상기의 목적 달성을 위해서는 오히려 구리의 부식이 잘되어 갈바닉 전류가 많이 흐르는 것이 바람직하다.

본 연구는 구리의 어닐링 온도를 변수로 하여 이들의 열처리 온도가 구리 합금의 내식성과 갈바닉 전류에 미치는 영향에 대하여 전기화학적인 관점에서 고찰해 보았다.

### 3.1.2. 실험 방법

Cu의 환봉을 전기로(SHIN SAENG Inst.co. M- ODEL:8EF-101,200V,3KW)를 이용하여 상온, 700℃, 800℃, 900℃ 및 1000℃의 온도에서 1시간 유지한 후 노냉 시키는 어닐링 열처리를 실시하였다.<sup>24)</sup> 그리고 시험편은 가로 2cm, 세로 3cm의 시험편을 만든 후 샌드페이퍼로 200번에서 400, 800, 1000 및 2000번까지 차례로 연마한 후 아세톤으로 탈지 하였다. 그 후 시험편 윗부분 가장자리에 구멍을 뚫어 시험편을 동선에 연결한 후 노출면적을 1cm<sup>2</sup>만 남기고 나머지는 에폭시로 절연시켜 측정용 시험편을 제작하였다. 그리고 용액의 유동 유무에 따른 부식전위의 변화 및 양극분극곡선을 측정하였으며, 또한 일정공급전류밀도에 의한 분극전위변화와 사이클릭 볼타메트릭 선도 변화를 측정하였다(Won.A.Tech.CMS-100). 그리고 Ti판과의 면적 비를 20:1로 하였을 경우 두 극판 사이에 흐르는 갈바닉 전류를 측정하였으며, 어닐링 온도변수에 따른 표면의 조직사진 등을 관찰하였다. 용액의 유동은 3cm/s로 하였으며 PIV(Particle Image Velocimetry)로 측정하였다. 용액은 자연 해수를 사용 하였다.

### 3.1.3. 연구결과 및 고찰

Photo. 3.1 은 각종 온도에서 어닐링 열처리를 한 후 표면의 상태를 관찰한 것이다. Photo. 3.1에서 알 수 있듯이 700℃의 온도에서 열처리를 한 경우 표면의 조직이 가장 미세하였으며 800℃, 900℃, 1000℃로 온도가 높을수록 조직이 조대화 됨을 알 수 있었다. 그리고 상온, 200℃의 경우에도 700℃에 비해서 조직이 비교적 큰 경향을 나타내었다.

Fig. 3.1은 각각의 온도에서 어닐링 열처리 한 시험편의 부식전위 변화를 나타내고 있다. 700℃에서 열처리한 시험편의 경우 부식전위 변화가 가장 귀한 값을 나타내고 있음을 알 수 있으며 900℃의 경우가 가장 낮은 전위 값을 보여주고 있다. 그리고 열처리 하지 않은 상온의 경우도 비교적 700℃, 800℃보다 낮은 값을 나타내고 있다.

Fig. 3.2는 용액이 유동하고 있는 상태에서의 부식전위 변화를 나타내고 있다. 전체적으로 비유동에 비해서 전위 값이 낮은 경향을 보이고 있으며, 700℃의 경우가 역시 가장 귀한 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이처럼 700℃에서 열처리한 시험편이 가장 귀한 전위 값을 나타내고 있는 것은 표면의 조직이 미세하여 결정립사이의 계면에 산화 막의 형성이 다른 시험편에 비해서 용이하여 양극분극이 증대하였기 때문으로 사료된다.

Fig. 3.3은 상온, 700℃, 900℃의 온도에서 열처리한 시험편의 양극분극곡선을 나타내고 있다. 양극분극곡선의 전반적인 형태는 열처리 온도에 관계없이 유사한 경향을 나타내고 있음을 알 수 있으며, 분극곡선상의 1차 활성화 피크 전류와 2차 활성화 피크 전류가 나타나고 있음을 알 수 있다.

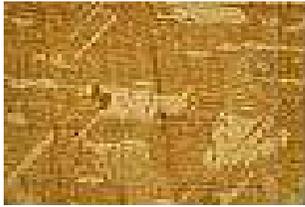
		× 50	× 100
Heat Treatment Temperature	Room Temp.		
	200°C		
	700°C		
	800°C		
	900°C		
	1000°C		

Photo. 3.1 Variation of surface morphology as a function of heat treatment temperature.

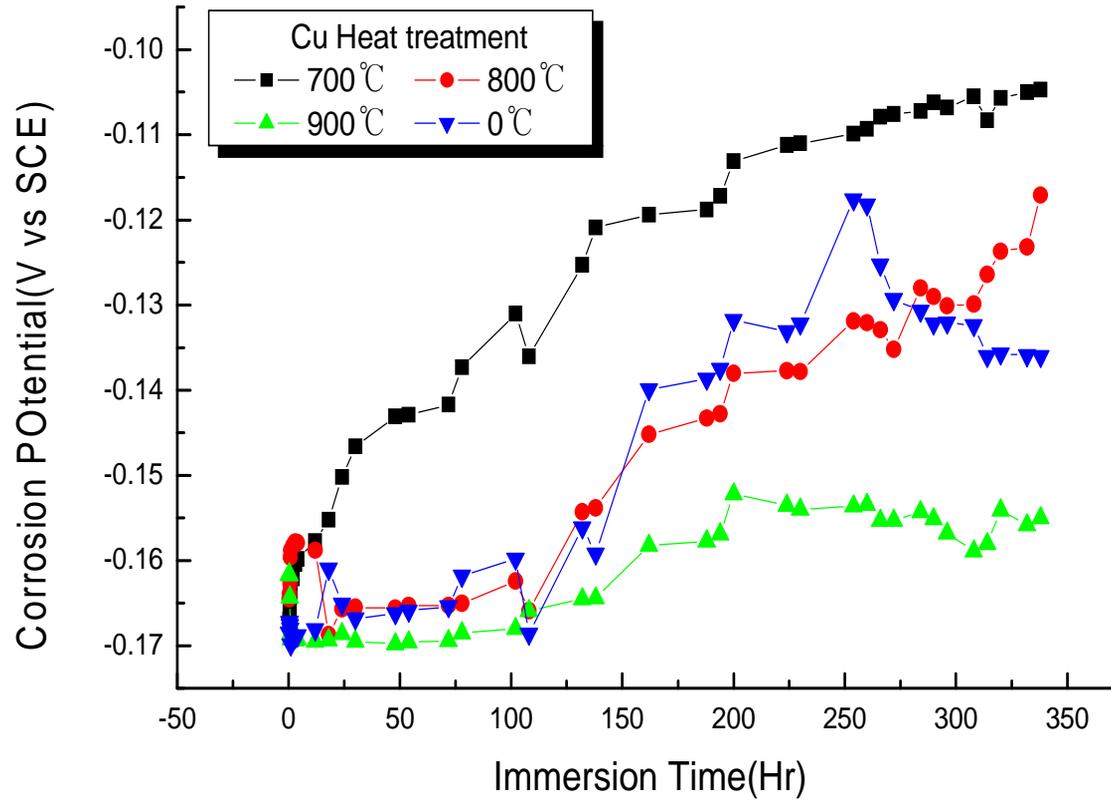


Fig. 3.1 Variation of corrosion potential with heat treatment temperature in natural sea water solution.

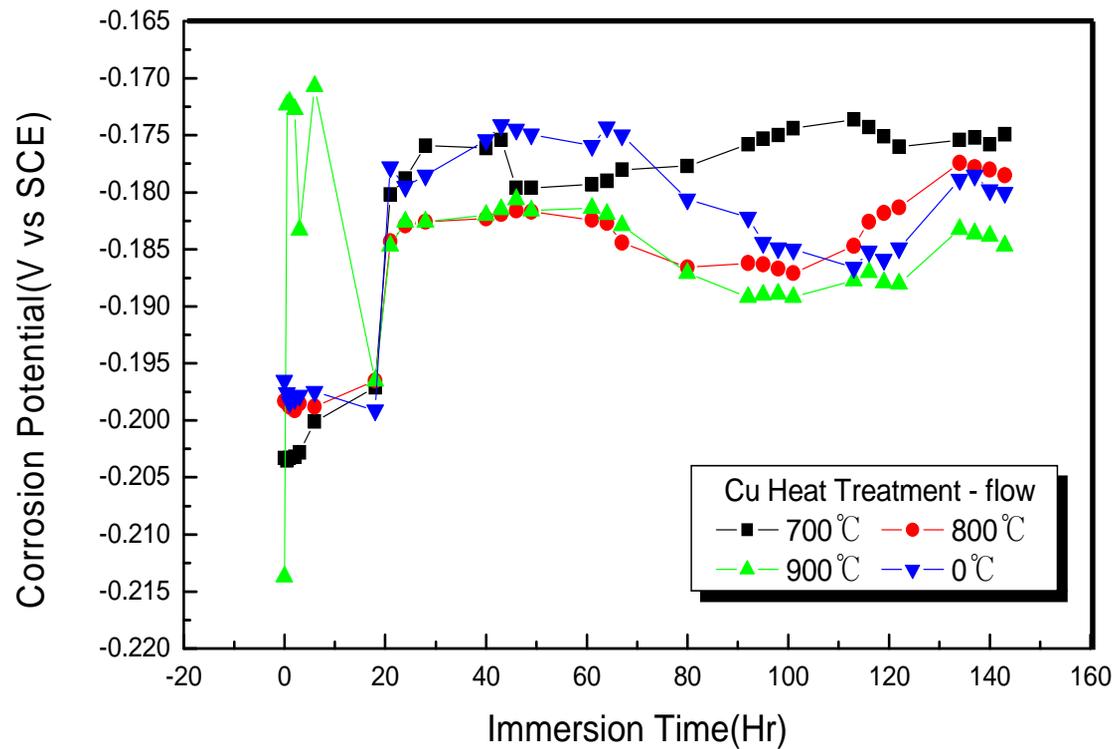


Fig. 3.2 Variation of corrosion potential as a function of submerged time with heat treatment temperature.

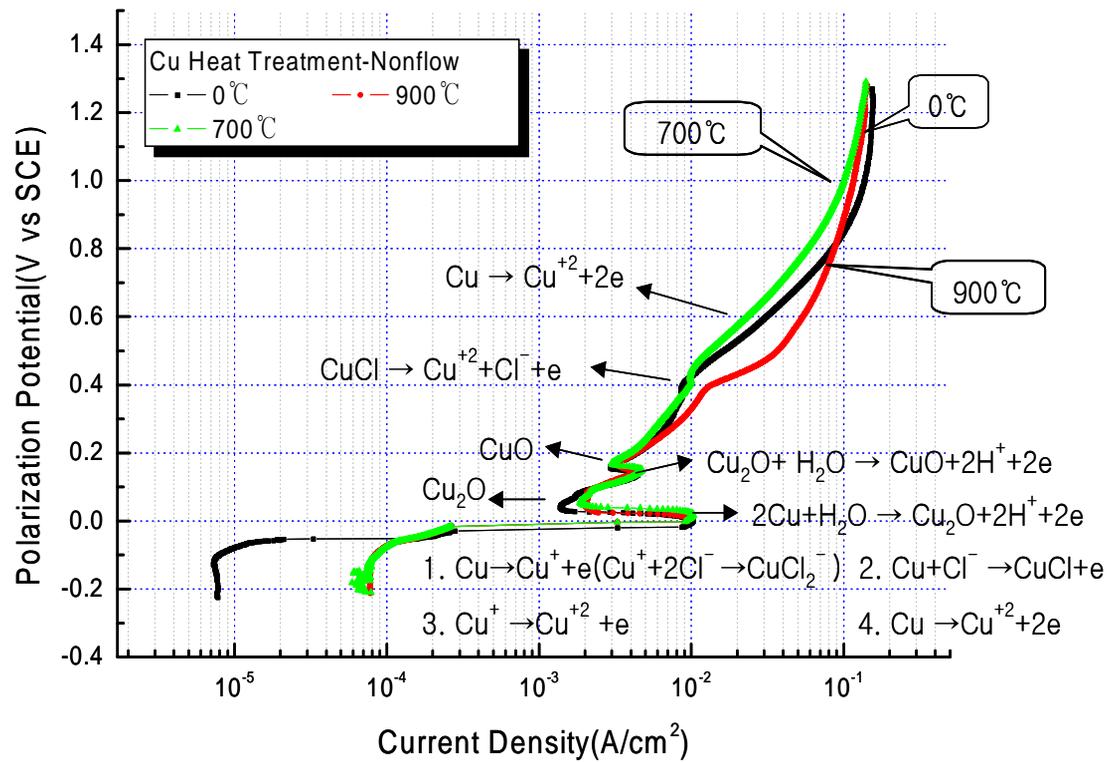


Fig. 3.3 Anodic polarization curves of Cu in sea water solution.

Cu의 전위-PH도<sup>27)</sup>를 참고하면 분극곡선상의 0V(SCE)까지 활성화 영역에 있으며 이 경우의 산화반응은  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + e$ ,  $\text{Cu} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl} + e$ 의 반응이 주로 일어나는 것으로 사료된다. 그리고 제1차 활성화 피크전류는  $2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e$ 의 산화 반응에 기인하며  $\text{Cu}_2\text{O}$ 의 산화막 생성에 의해서 양극전류는 급격히 감소하는 부동태 상태로 이행하며, 다시  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2e$ 의 산화 반응에 의해서 제2차 활성화 피크전류가 형성됨과 동시에  $\text{CuO}$ 의 산화막 생성에 의해서 일시적으로 양극전류가 감소되는 현상을 나타내고 있다고 사료된다. 그리고 0.15V(SCE)를 지나면서  $\text{CuCl} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + e$ ,  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + e$  및  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e$ 의 산화 반응에 따라 양극전류는 전위의 상승과 함께 점차 증가하는 경향을 알 수 있다. 그리고 용액이 유동할 경우에는 2차 활성화 피크전류가 나타나지 않았으며 그 이유는 염소이온이 표면에 쉽게 부착하여  $\text{CuO}$ 의 산화막을 파괴하기 때문으로 사료된다.<sup>28)</sup>

Fig. 3.4는  $35\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 일정한 양극공급전류밀도 하에서 각종 시험편의 분극전위 변화를 나타내고 있다.

700°C에서 열처리한 시험편의 경우가 분극전위 변화가 가장 낮은 값을 나타내었으며 900°C의 경우가 비교적 높은 값의 분극전위의 변화를 나타내었다. 그리고 Fig. 3.5에서 알 수 있듯이  $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 공급전류밀도에서는 오히려 700°C인 경우가 가장 높은 분극전위 변화를 나타내고 있음을 알 수 있다.

이처럼 700°C의 시험편은 공급전류밀도에 따라 분극전위 변화가 다른 시험편에 비해서 현저하게 변화하는 이유는 Photo.3.1에서 알 수 있듯이 700°C에서 열처리한 경우 표면의 결정입자가 미세하여 실제의 공급면적이 크므로 분극은 면적에 반비례하는 원리에 기인하여  $30\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 공급전류밀도에서의 양극분극이 다른 시험편에 비하여 적으며 역으로 공급전류밀도가  $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 증가함에 따라 표면의 계면사이의 산화가 용이하여 분극이 증대하는 것으로 사료된다.

Fig 3.6은 Ti과 구리의 면적 비를 20:1로 하여 유동하지 않는 해수용액에서 두 시험편 사이에 흐르는 갈바닉 전류변화를 나타내고 있다.

700°C에서 열처리한 시험편의 경우가 비교적 큰 값의 갈바닉 전류가 흐르고 있으며 상온의 경우가 가장 적은 전류 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 한편 Fig. 3.7에서는 용액이 유동하고 있는 경우의 갈바닉 전류 변화를 나타내고 있으며, 700°C 열처리한 시험편이 반대로 가장 적은 갈바닉 전류를 나타내었으며

상온의 경우가 오히려 가장 큰 값의 갈바닉 전류가 흐르고 있음을 알 수 있었다.

이처럼 700℃ 시험편은 용액의 유동유무에 따라 갈바닉 전류가 현저하게 달라지고 있음을 알 수 있다.

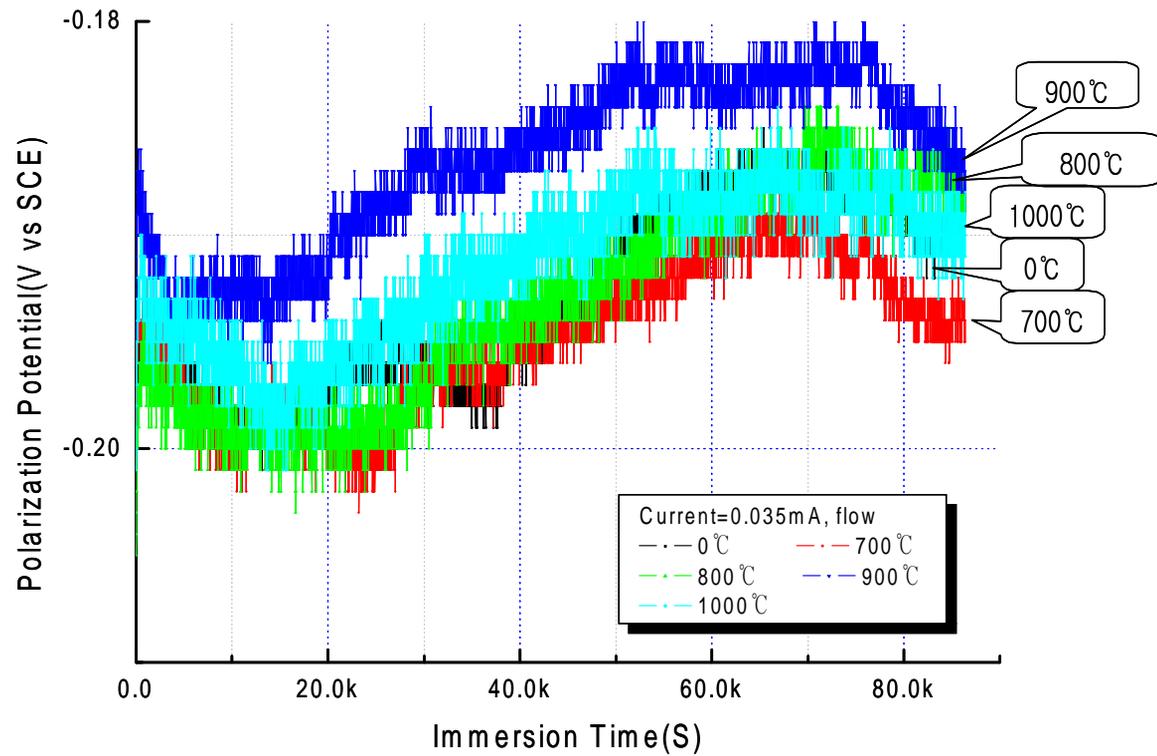


Fig. 3.4 Variation of polarization potential under constant applied current(35 $\mu$ A)

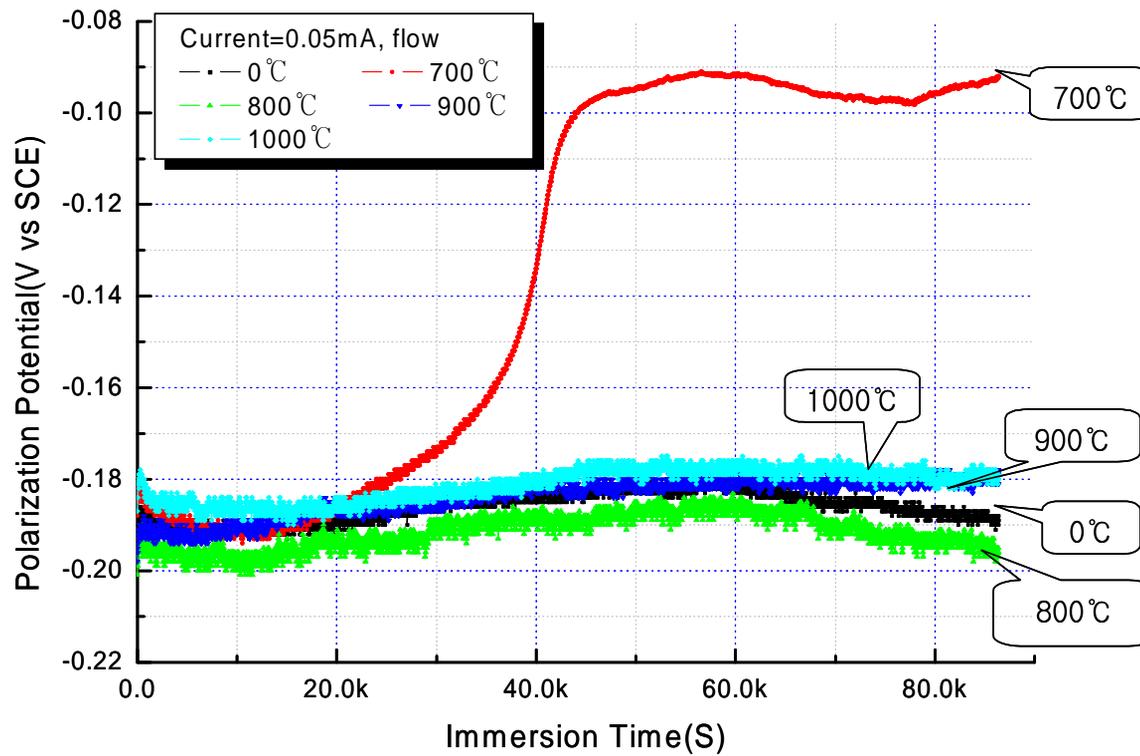


Fig. 3.5 Variation of polarization potential under constant applied current(50 $\mu$ A)

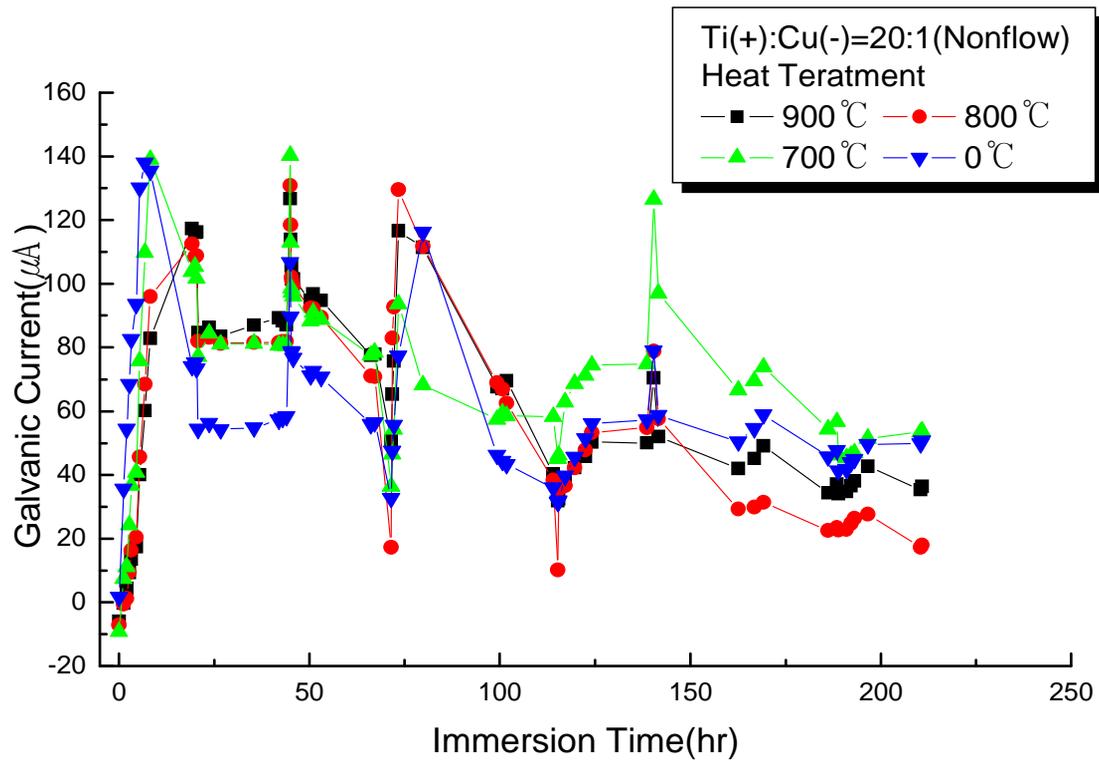


Fig. 3.6 Variation of galvanic current between Ti and Cu with heat treatment in sea water solution.

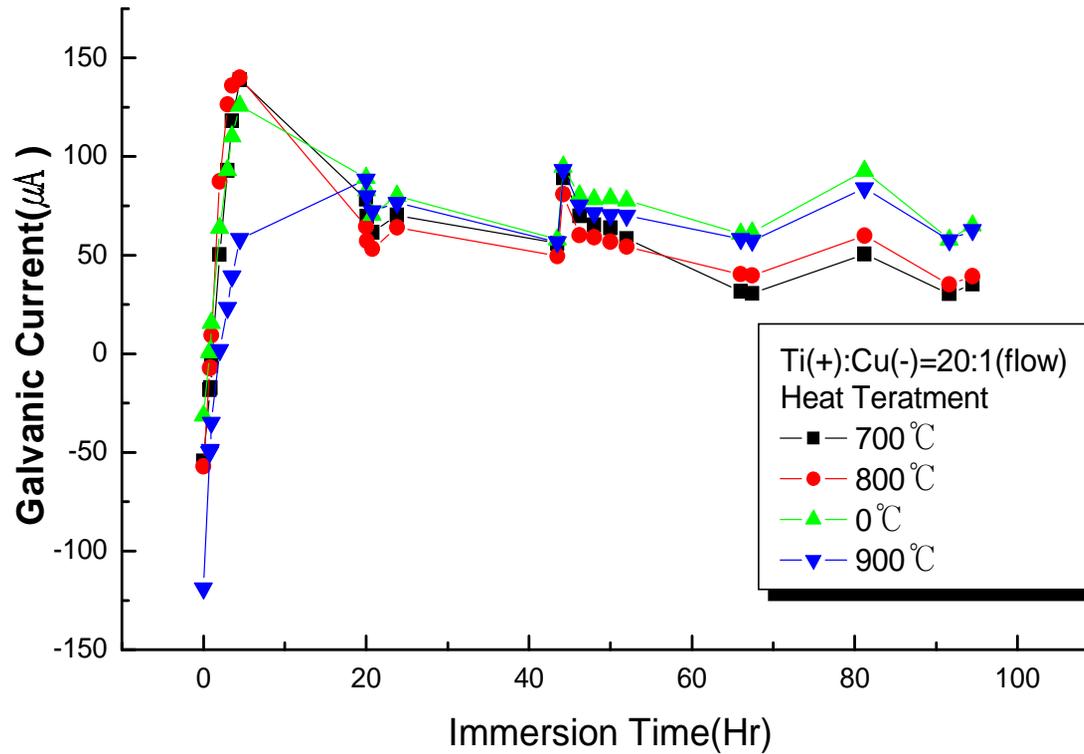


Fig. 3.7 Variation of galvanic current between Ti and Cu with heat treatment in sea water solution.

용액의 유동유무에 따라 갈바닉 전류가 현저하게 달라지고 있음에 착안하여 사이클릭 볼타메트릭 선도를 통하여 좀 더 구체적인 실험결과를 구하여 보았다.

Fig 3.8은 해수용액에서 각각의 온도에서 열처리한 시험편을 주사속도를  $30 \text{ mV/s}^{-1}$ 로 하여 구한 첫 번째 사이클릭 볼타메트릭 선도이며 Fig. 3.9는 30번째의 사이클릭 볼타메트릭 선도이다.

첫 번째와 30번째의 사이클릭선도 모두 1차와 2차의 활성화 피크전류밀도가 나타나고 있음을 알 수 있으며 첫 번째 사이클 선도보다 30번째 사이클 선도의 경우가 활성화 피크전류밀도가 비교적 큰 값을 나타내고 있다. 반대로 2차 활성화 피크전류를 통과한 후 전위가 최고의 귀전위까지 상승한 후 다시 하강하는 정점의 분극전위에 대응하는 전류 값은 오히려 30번째 사이클의 경우가 적은 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이것은 사이클이 반복될수록 저전위에서는 구리의 용해반응이 활성화 되고 있으며, 귀전위에서는 용해생성물의 퇴적에 의해서 분극전위가 증대하였기 때문으로 사료된다.

Fig. 3.10은 상온시험편의 경우 용액의 유동유무에 따른 첫 번째 사이클릭 선도변화를 나타내고 있다. 용액의 유동유무에 관계없이 전체적으로 비슷한 형태의 선도를 나타내고 있음을 알 수 있으며 30번째 사이클에서도 같은 형태의 선도 변화를 보였다.

Fig. 3.11은  $700^{\circ}\text{C}$  시험편의 사이클릭 선도 변화를 보여주고 있으며 용액의 유동유무에 따른 선도변화가 현저하게 다른 양상을 보여주고 있음을 알 수 있다.

즉 용액의 유동이 없을 경우 1차 활성화 피크전류가 큰 값을 나타내었으나 용액이 유동함에 따라 그 값이 현저하게 감소하였음을 알 수 있다. 그리고 일정 음극분극전위에서의 공급전류밀도 값도 현저하게 감소하고 있음을 알 수 있다. 예를 들면  $-0.4\text{V}$ 의 음극분극전위에서의 전류밀도 값이 정지용액에서는  $-12.5\text{mA/cm}^2$  임에 비추어 유동의 경우에는  $-6.9\text{mA/cm}^2$ 로 적은 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이와 같이  $700^{\circ}\text{C}$  시험편은 용액의 유동유무에 따라 분극전위가 현저하게 달라지고 있음을 미루어 생각할 수 있다.

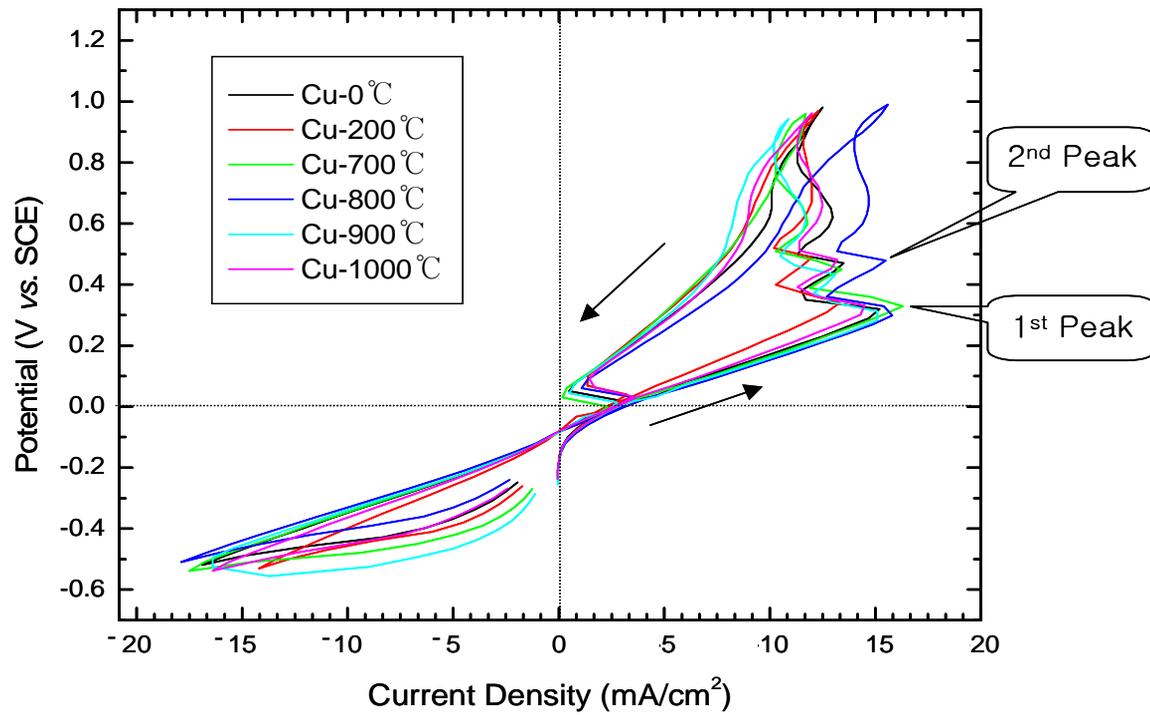


Fig. 3.8 Cyclic voltammetric curves of 1st cycle of a copper with heat treatment.

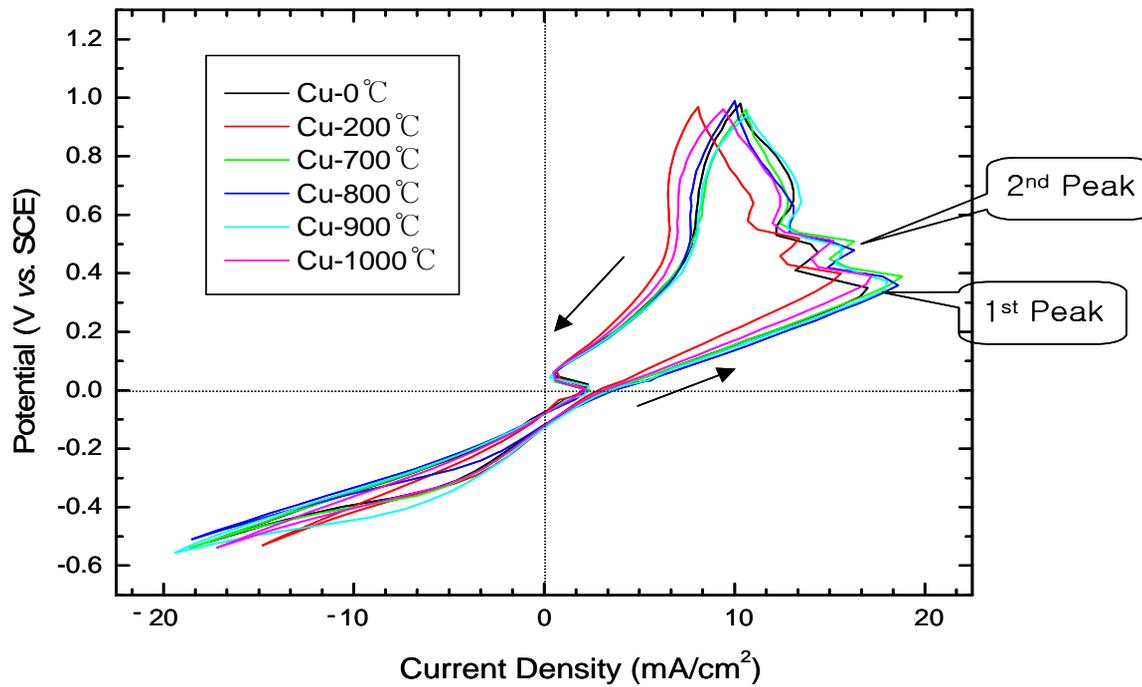


Fig. 3.9 Cyclic voltammetric curves of 30th cycle of a copper with heat treatment in sea water solution.

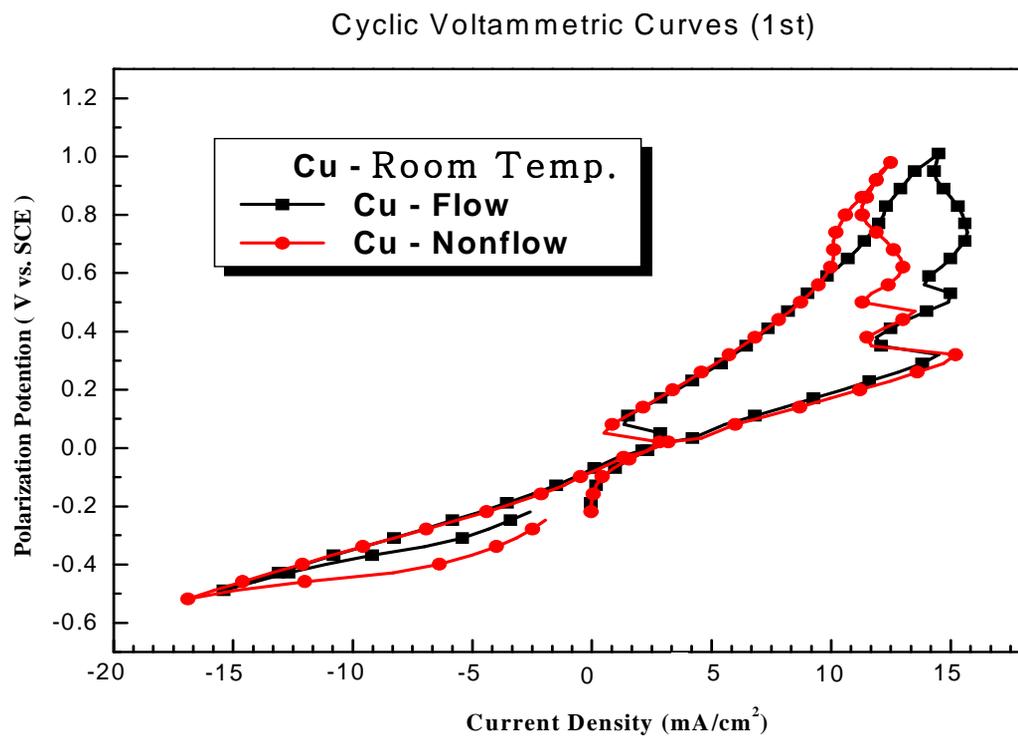


Fig. 3.10 Variation of cyclic voltammetric curves (1st) with solution condition of f low and non flow.

Cyclic Voltammetric Curves (1ST)

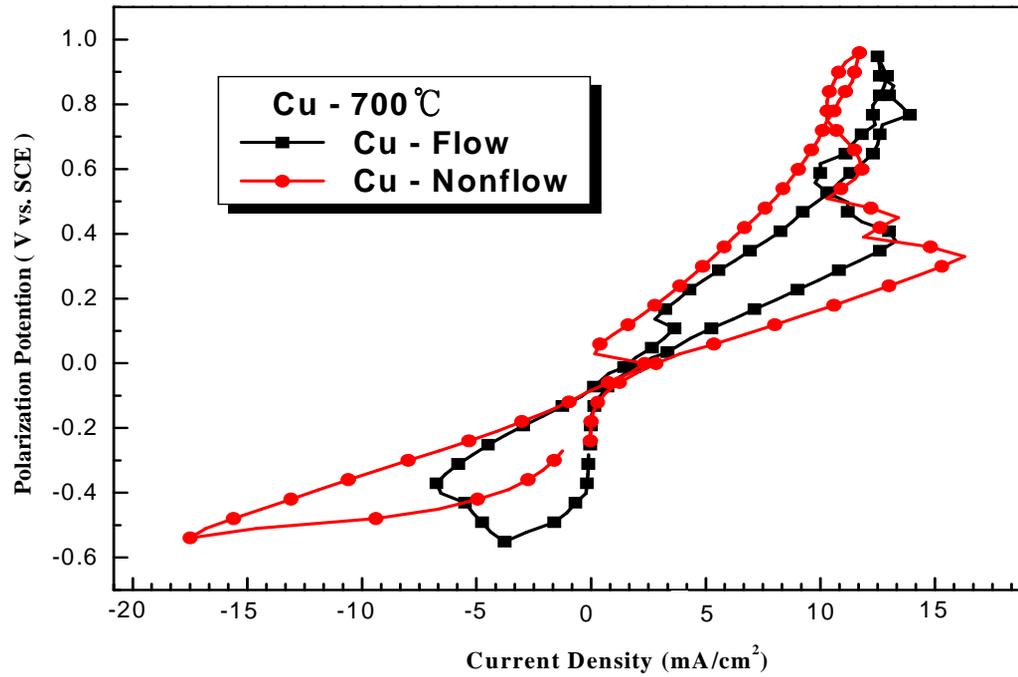


Fig. 3.11 Variation of cyclic voltammetric curves (1st) with solution condition of flow and non flow.

Fig. 3.12는 900°C 시험편의 사이클릭 선도 변화이다. 900°C의 경우 Fig. 3.11의 700°C와는 달리 1차 활성화 피크 전류가 반대 현상을 나타내고 있음을 알 수 있다. 즉 용액이 유동하지 않는 경우에 비해서 유동하는 경우가 오히려 1차 활성화 피크 전류가 증가하는 현상을 나타내었다. 그리고 각각의 온도에서 열처리한 시험편의 사이클릭 볼타메트릭 선도의 측정에서 구한 1차, 2차 활성화 피크 전류의 값을 용액의 유동유무와 열처리 온도별로 정리하여 Table. 3.1에 나타내었다. 또한 첫 번째 사이클 선도 상에서 용액의 유동유무에 따른 1차 피크 전류 값의 변화를 Fig. 3.13에 나타내었다.

Fig. 3.13에서 알 수 있듯이 700°C 시험편의 경우가 용액의 유동유무에 따른 전류 값의 변화가 가장 크다는 사실을 알 수 있다. 그리고 30번째 사이클 선도에서도 역시 700°C의 경우가 가장 큰 피크 전류 값의 변화를 보여주고 있음을 알 수 있었다.

전술한 바와 같이 700°C 시험편이 용액의 유동유무에 따라 활성화 피크 전류 밀도 값이 현저하게 차이를 나타내며 뿐만 아니라 Fig. 3.6, Fig. 3.7의 갈바닉 전류값 역시 용액의 유동유무에 따라 크게 차이를 나타내었다. 이것은 Photo. 3.1에서 알 수 있듯이 700°C에서 열처리한 경우가 다른 온도에서 열처리한 경우보다 표면의 조직이 미세함에 따라 용액이 유동하지 않을 경우에는 결정입계의 용해가 용이하고 뿐만 아니라 전체 표면적이 증대하기 때문이며 용액이 유동할 경우에는 결정입계의 산화막 형성이 용이하여 활성화 피크 전류밀도 값이 감소하며 분극이 증대하였기 때문으로 사료된다.

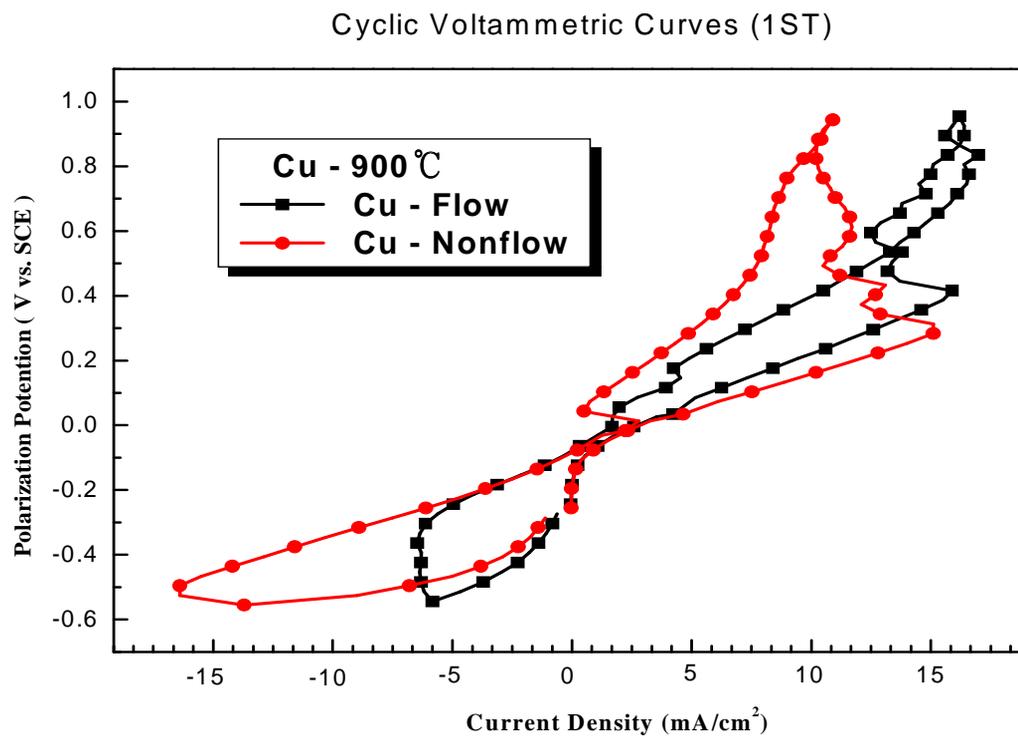


Fig. 3.12 Variation of cyclic voltammetric curves (1st) with solution condition of flow and non flow.

Table 3.1 Variation of active peak current densities obtained by cyclic voltammetric curves with parameter of annealing temperatures.

	1st Peak			2nd Peak			Remark
	1st Cycl' Crit Current Density (mA/cm <sup>2</sup> )	15th Cycle' Crit Current Density (mA/cm <sup>2</sup> )	30th Cycle' Crit Current Density (mA/cm <sup>2</sup> )	1st Cycl' Crit Current Density (mA/cm <sup>2</sup> )	15th Cycle' Crit Current Density (mA/cm <sup>2</sup> )	30th Cycle' Crit Current Density (mA/cm <sup>2</sup> )	
Cu-Room Temp.	15.1		16.9	13.5		14.1	Non flow
	14.5	18.7	18.5	14.8	16.0	16.0	Flow
Cu-200°C	13.5		15.5	13.0		13.4	Non flow
	16.2	17.0	16.0	13.9	14.2	14.5	Flow
Cu-700°C	16.2		18.8	13.5		16.2	Non flow
	13.2	14.8	14.0	12.2	15.7	16.0	Flow
Cu-800°C	15.7		18.5	15.3		16.1	Non flow
	15.1	16.5	15.2	12.7	14.2	13.6	Flow
Cu-900°C	15.1		18.0	13.9		15.5	Non flow
	15.8	16.2	15.8	13.8	14.6	14.2	Flow
Cu-1000°C	14.2		17.2	13.1		14.1	Non flow
	15.6	18.2	17.0	13.2	15.4	15.3	Flow

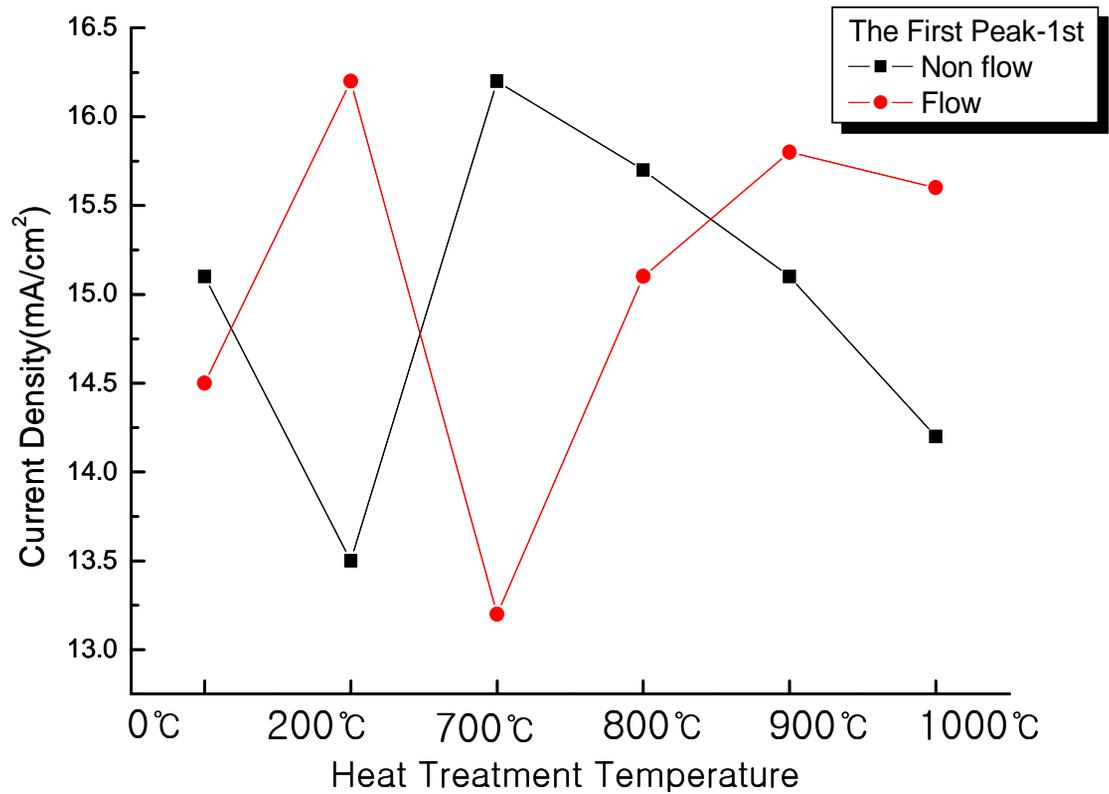


Fig. 3.13 Relationship between heat treatment and activity critical current density.

### 3.1.4. 결론

지금까지 구리 시편을 각종의 온도에서 어닐링 열처리를 하여 표면상태, 부식전위변화, 분극곡선 측정, 사이클릭 볼타메트릭, 일정공급전류밀도 하에서의 분극전위변화, 갈바닉 전류변화 등을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 700℃에서 어닐링 열처리한 경우 표면의 조직이 가장 미세하였으며 그 이상 또는 그 이하의 온도에서는 비교적 조직이 조대하였음을 알 수 있었다.
2. 700℃에서 열처리한 경우가 부식전위가 용액의 유동유무에 관계없이 다른 온도의 시험편에 비해서 비교적 귀한 값을 나타내었다.
3. Ti판과 연결하였을 경우 흐르는 갈바닉 전류는 용액이 유동하지 않는 경우 700℃에서 가장 많이 흘렀으며 용액이 유동하는 경우 가장 적게 흐르고 있음을 알 수 있었다.
4. 용액의 유동유무에 따라 사이클릭 볼타메트릭 선도상의 활성화 피크전류밀도 값의 차이가 700℃에서 가장 크게 나타나고 있음을 알 수 있다.
5. 이상의 실험결과에서 갈바닉 전류에 의한 방오효과 증대를 위해서는 용액이 유동하지 않는 경우 구리봉을 700℃에서 열처리 하는 것이 바람직하며 용액이 유동하는 경우에는 열처리 하지 않는 0℃의 경우가 오히려 무난하다고 사료된다.
6. 700℃의 어닐링열처리에 의해서 용액이 유동하는 경우 내식성이 개선되는 경향을 알 수 있었다.

## 3.2. Cu-10%Ni 합금의 내식성에 미치는 열처리의 영향

### 3.2.1. 연구목적 및 배경

Cu는 내식성 및 가공성뿐만 아니라 전기전도도가 좋기 때문에 순동으로서 전기기와 전선으로 많이 사용된다. 그러나 불순물이 존재 하게 되면 Cu 격자 속에 불순물 원소가 치환되어 전기장내에서 퍼텐셜의 주기성이 헝클어지고 전자의 산란을 일으켜서 전자 이동에 대한 장애를 일으켜서 전기전도성이 저하된다. 그리고 대기 및 중성용액에서 내식성은 비교적 우수하다. 그러나 유속이 있는 경우 및 용존산소가 어느 일정 농도 이상이 되거나  $Cl^-$ 의 증가에 따라 부식 속도가 증대 되며 또한 표면에 때 또는 녹이 표면에 축적될 경우 공식 발생의 위험이 있다.

따라서 구리의 내식성과 기계적 성질을 개선시키기 위해서 동합금을 만들게 되는데 이들 합금의 2원 상태도에서 분류하면 황동형(Cu-Zn), 청동형(Cu-Sn), 공정형 및 전을 고용체 형이 있다. 이 중에서 황동은 순 구리에 비해서 물리적 성질이 우수하고 침식 부식에 대한 저항성이 크다. 그러나 탈아연부식, 응력부식균열, 공식 등이 발생하기도 한다. 그리고 아연 함량이 증대함에 따라 탈아연 부식 및 응력부식균열에 대한 감수성이 증대하고 침식 부식속도는 감소한다. 한편 청동합금은 주로 주물로 이용될 뿐만 아니라 산화성산이나 비 산화성산에 대해서 내식성이 좋고 해수 중의 침식부식에 대해서 강하다. 그리고 응력부식이나 탈Sn부식도 일으키지 않으므로 각종 벨브, 배관기구, 선박기구, 선박용품 등에 많이 사용되거나 황동에 비해서 고가이다. 또한 알루미늄 청동은 기계적 강도나 내마모성이 좋고 내식성과 내 고온 산화성이 좋으므로 선박의 프로펠러, 원동기 부품, 펌프, 벨브 등에 이용된다.

이러한 동합금들은 대기에서 산화피막의 생성에 의해서  $Cu \rightarrow Cu_2O \rightarrow CuO$  로 산화되면서 여러 가지 색깔의 산화 막을 형성하게 된다.

따라서 가혹한 부식 환경 하에서 각 종 부식의 위험성을 배제하는 합금은 전을 고용체인 Cu-Ni 합금 즉 쿠우푸로 니켈(Cupro-nickel) 혹은 모넬(monel)이다. 일반적으로 이 합금은 Ni 함량의 증대에 의해서 내식성이 우수하며 침식부식에 강하므로 열교환기 관재로 최적이라 할 수 있다.

상기한 바와 같이 동합금은 다양한 종류가 있으며 사용 용도에 따라 동합금의 선택이 달라진다. 그리고 황동의 경우 어닐링 열처리를 함에 따라 응력 부식에 대한 감수성은 현저히 줄어들지만 상대적으로 강도의 저하가 수반된다. 특히 300℃에서 열처리하면 물리적 성격이 크게 저하 되지 않으면서 응력 부식 균열에 대한 저항성이 크다고 한다.<sup>29)</sup>

그리고 전술한 Cu-10%Ni 합금은 내식성이 우수하나 가혹한 부식 환경 하에서 유속의 증대, 용존산소,  $Cl^-$  등이 과량 존재 할 경우 부식의 억제는 불가능하다. 왜냐하면 해수 중에서 Cu-10%Ni 파이프의 경우에도 해초류나 조개류의 부착이 억제되는 방오효과가 있었다. 이것은 Cu-10%Ni 파이프에서도  $Cu^{+2}$ 이온이 응축되어 해양생물의 부착이 억제되기 때문으로 사료된다.<sup>30)</sup> 따라서 Cu-10%Ni 합금을 열교환기로 사용할 경우 방오효과가 있으면서 최대한의 부식속도가 억제되기 위해서 열처리 효과를 고려하는게 바람직하다고 사료된다. 3.1절에서는 순 구리의 어닐링 열처리 효과에 대해서 검토하였으나 본 연구에서는 Cu-10%Ni 판을 어닐링 열처리 하여 열처리에 따른 내식성 효과를 전기 화학적 측면에서 비교 고찰하여 보았다.

### 3.2.2. 실험방법

냉간 압연한 Cu-10%Ni판을 전기로(SHIN SAENG Inst.co MODEL : 8EF 101, 200V, 3kW)를 이용하여 200℃, 700℃, 800℃, 900℃ 및 1000℃에서 1시간 유지한 후 노냉 시키는 어닐링 열처리를 실시하였다.

그리고 시험편의 노출면적을 1cm<sup>2</sup>만 남기고 나머지는 에폭시로 절연시킨 후 동선을 연결하여 측정용 시험편을 제작 하였다. 그리고 해수용액의 유동유무에 따른 부식전위변화 및 양극 분극곡선 및 음극 분극곡선을 측정하였다. 또한 사이클릭 볼타모그램에 의한 분극 저항 변화를 측정하였으며 교류 임피던스법에 의한 임피던스 변화를 비교 고찰하였다. 그리고 양극 분극곡선 후의 표면상태를 SEM에 의해 관찰하고 표면의 경도 변화를 측정 하였다.

### 3.2.3. 실험결과 및 고찰

어닐링 열처리 후의 표면 경도 값을 측정한 결과로 Table 3.2에 정리 하여 보았다. 각각의 온도에서 7회까지 측정한 후 최대 최소 값을 제하고 나머지의 평균 값을 구하였다.

Table 3.2 The data of vickers hardness(HV) of Cu-10%Ni alloy with various annealing heat treatment

	0℃	200℃	700℃	800℃	900℃	1000℃
1	<del>166.9</del>	<del>175.8</del>	<del>110.9</del>	106.6	101.8	116.1
2	165.0	171.6	108.2	<del>101.2</del>	<del>107.2</del>	<del>120.2</del>
3	162.5	172.2	105.8	102.5	106.3	114.3
4	162.5	173.8	108.1	<del>111.4</del>	102.7	109.1
5	<del>158.3</del>	169.0	106.9	107.7	101.5	106.1
6	159.8	<del>167.7</del>	107.1	106.2	<del>99.4</del>	106.7
7	165.1	170.6	<del>103.4</del>	106.2	104.4	<del>105.9</del>
평균값	163.0	171.4	107.2	105.8	103.3	110.4

200℃에서의 경도값이 최고 값을 나타내었고 900℃에서 최저 값을 나타내었다. 그리고 열처리에 의해서 경도값이 감소하는 경향을 알 수 있었다.

Fig. 3.14는 비 유동상태에서 침지 시간에 따른 부식전위 변화를 보여주고 있다. 침지시간에 따라 부식전위는 비 방향으로 이행하고 있음을 알 수 있으며 1000℃에서 열처리한 경우가 가장 비 전위를 나타내었으며 상온, 200℃, 700℃ 및 800℃의 경우 비교적 귀한 전위 값을 나타내었다.

Fig. 3.15는 유동상태에서의 부식전위변화를 보여 주고 있다.

유동의 경우는 비 유동에 비해서 부식전위가 비교적 귀한 경향을 나타내었으며 침지 18시간 후에는 200℃ 열처리한 경우가 비교적 귀한 전위 값을 나타내었으며 열처리하지 않은 상온의 경우가 비한 전위 값을 나타내었다. 그리고 900℃에서 열처리한 시험편이 비 유동, 유동에 관계없이 비한 전위 값을 나타내었음을 알 수 있다.

Fig. 3.16을 열처리 하지 않은 시험편의 음극 분극곡선을 나타내고 있다.

유동에 의해서 확산한계전류밀도가 증가하였음을 알 수 있다. 그리고 용존산소의 활성화 영역에서는 유동의 경우가 분극저항이 다소 감소한 경향을 알 수 있다.

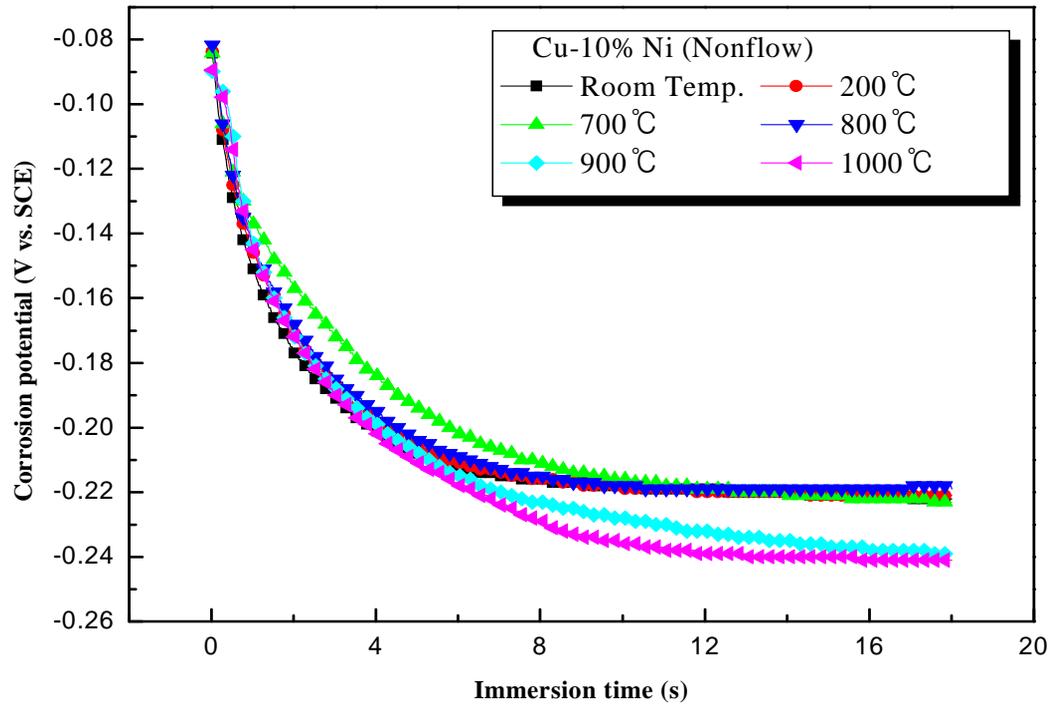


Fig. 3.14 Variation of corrosion potential with annealing temperature in non flow condition of sea water.

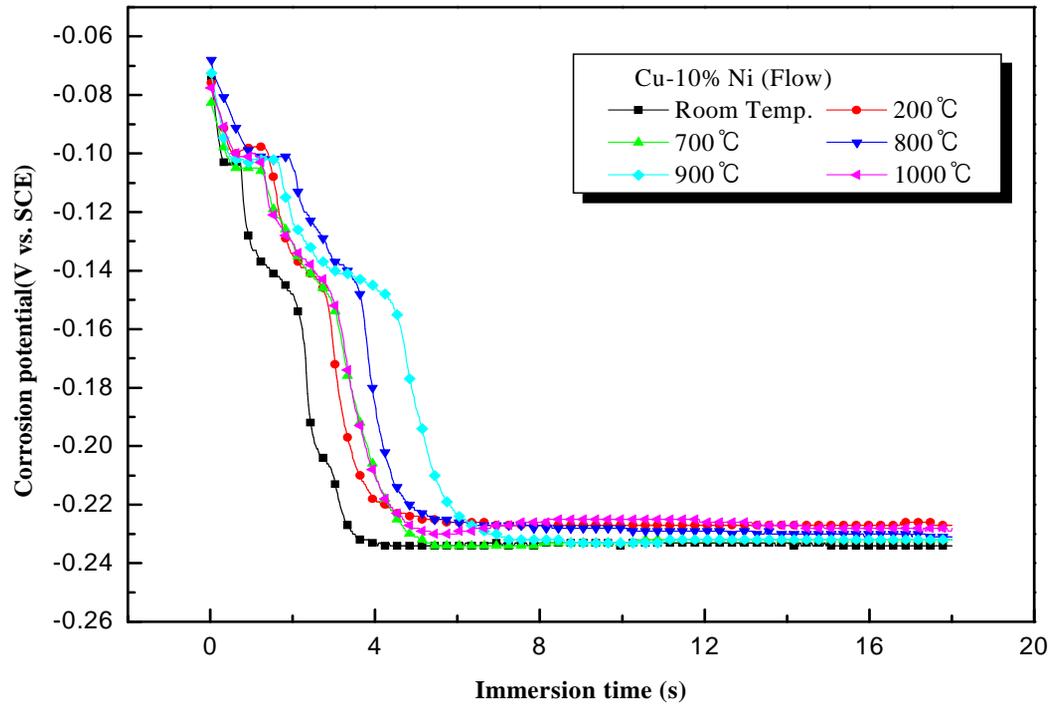


Fig. 3.15 Variation of corrosion potential with annealing temperature in flow condition of sea water solution.

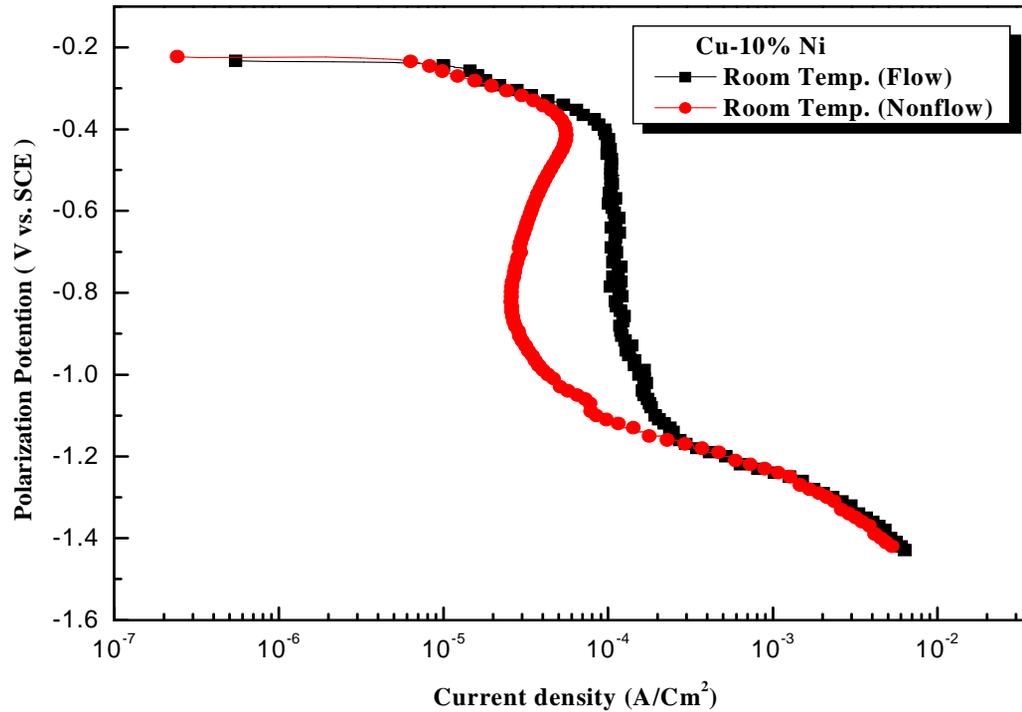


Fig. 3.16 Cathodic polarization curves of Cu-10%Ni alloy with non heat treatment in sea water solution.

Fig. 3.17에서는 200℃에서 열처리한 시험편의 음극 분극곡선이다.

확산한계전류밀도는 상온의 시험편과 같이 증가하였으나 그 변화 폭이 상온 시험편에 비해서 적었으며 활성화 영역에서는 분극곡선이 서로 근접하여 교차하는 느낌이 든다. 그리고 700℃에서 열처리 한 경우에는 활성화 영역에서는 오히려 유동상태가 분극저항이 다소 증가하는 느낌을 주는 경향을 Fig. 3.18에서 알 수 있다.

Fig. 3.19, Fig. 3.20 및 Fig. 3.21에서도 활성화 분극영역에서는 오히려 유동의 경우가 분극저항이 증대하는 경향을 알 수 있으며 1000℃에서 열처리 한 경우가 그 경향이 더욱 뚜렷함을 알 수 있다.

Fig. 3.22는 비 유동의 경우 열처리한 시험편의 음극 분극곡선 변화를 나타내고 있다. 비 유동에서는 열처리 하지 않은 경우가 분극저항이 적고 확산한계전류밀도 역시 적은 경향을 나타내었으나 Fig. 3.23의 유동의 경우에는 반대로 열처리 하지 않은 시험편의 확산한계전류밀도가 가장 크며 활성화 분극영역의 분극저항도 적은 경향을 나타내었다.

Fig. 3.24는 열처리 하지 않은 시험편의 양극 분극곡선에서 비유동과 유동상태를 나타내고 있다.

용액이 유동함에 따라 1차 피크 전류밀도가 증가하고 활성화 분극영역에서의 분극저항도 감소함을 알 수 있다. 그러나 산화 막의 형성에 의한 부동태 전류밀도는 오히려 유동의 경우가 감소하였음을 알 수 있다.

Fig. 3.25는 200℃에서 열처리 한 경우의 양극 분극곡선을 나타내고 있다. 역시 유동의 경우 피크전류밀도가 증대하나 부동태 전류밀도는 감소함을 알 수 있다.

Fig. 3. 26의 700℃, Fig. 3.28, Fig. 3.29에서 알 수 있듯이 Fig. 3.25와 같은 현상을 나타내었다.

Fig. 3.30에서는 열처리 한 시험편의 비 유동 상태에서의 양극 분극곡선 변화를 보여주고 있다. 전체적으로 비슷한 양상을 나타내고 있음을 알 수 있으며 활성화 분극영역에서는 1000℃ 열처리 한 경우가 분극저항 값이 큰 경향을 알 수 있다.

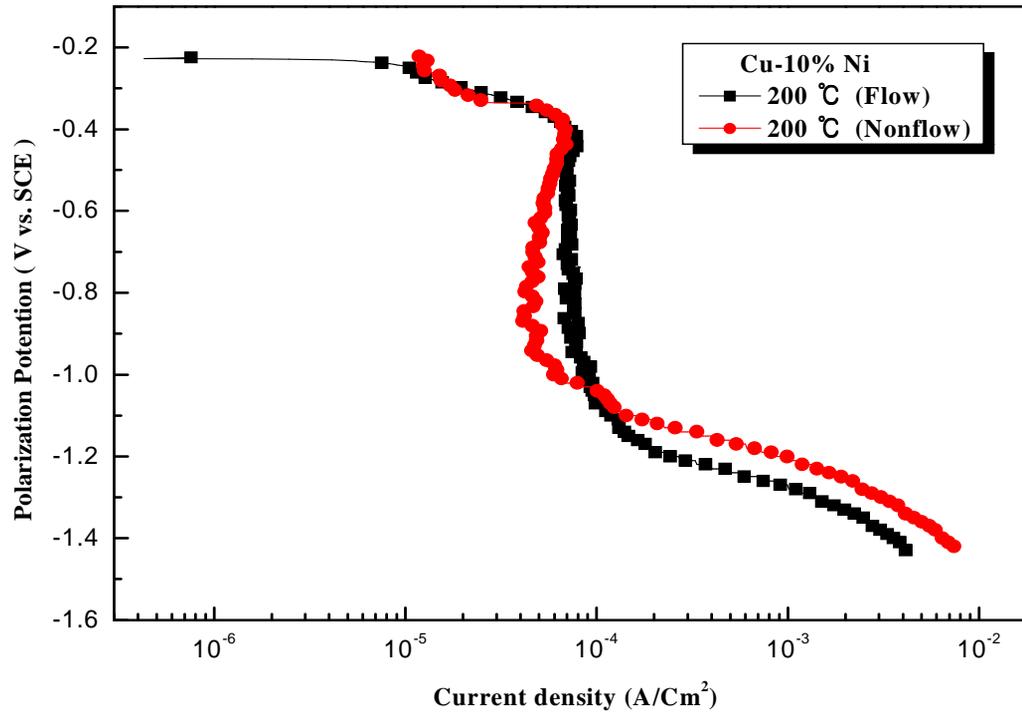


Fig. 3.17 Cathodic polarization curves of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment at 200°C(1h).

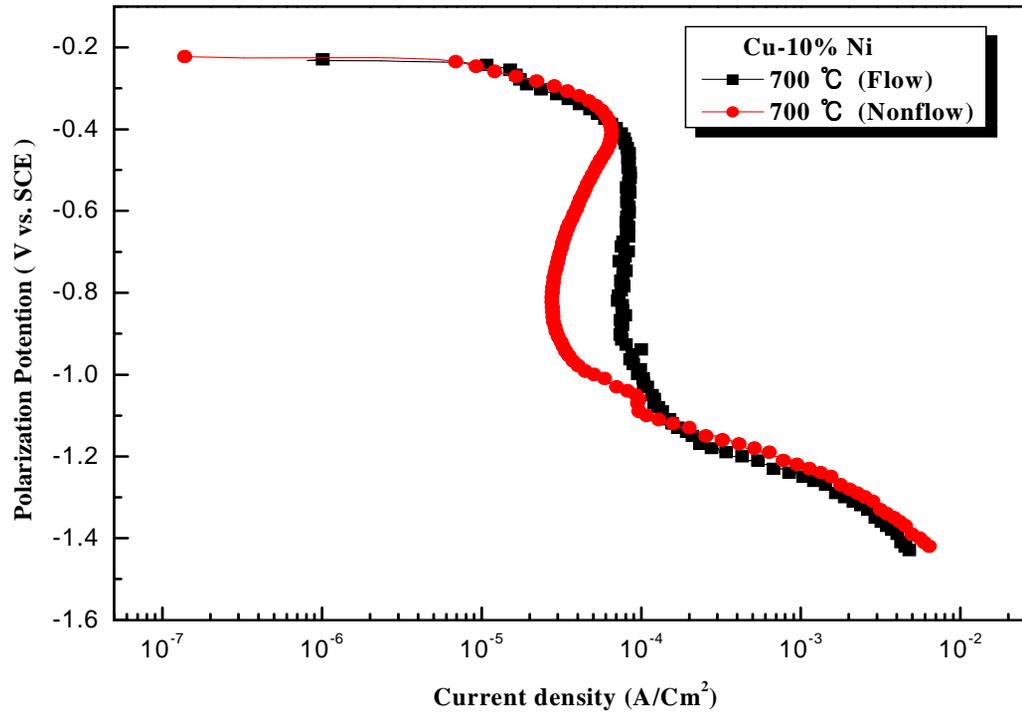


Fig. 3.18 Cathodic polarization curves of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment at 700°C(1h).

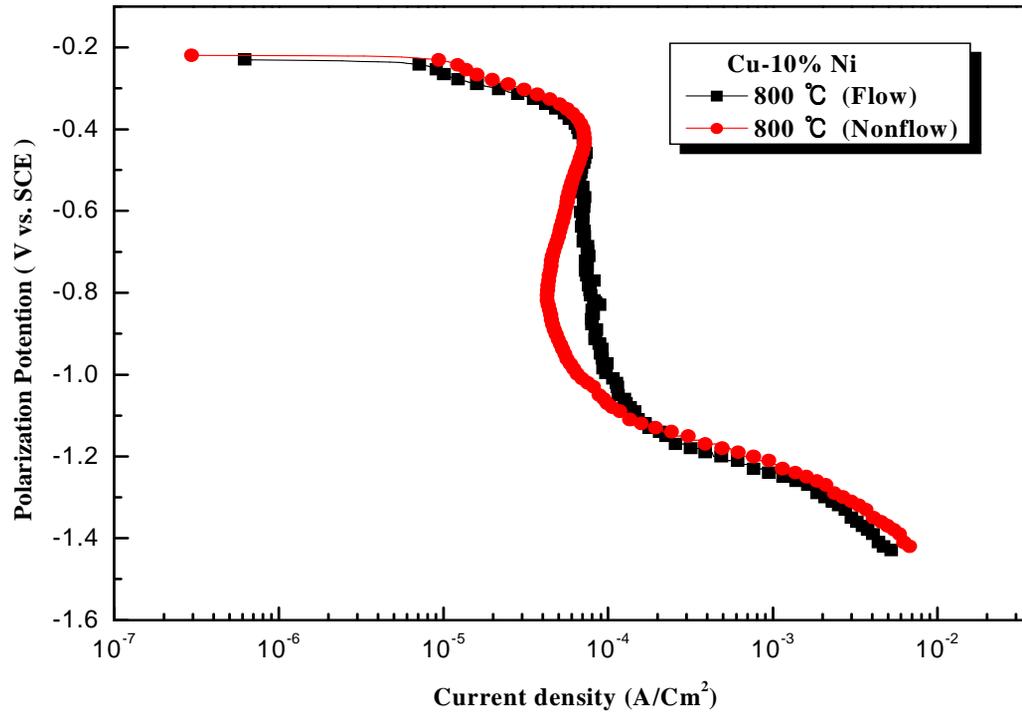


Fig. 3.19 Cathodic polarization curves of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment at 800°C(1h).

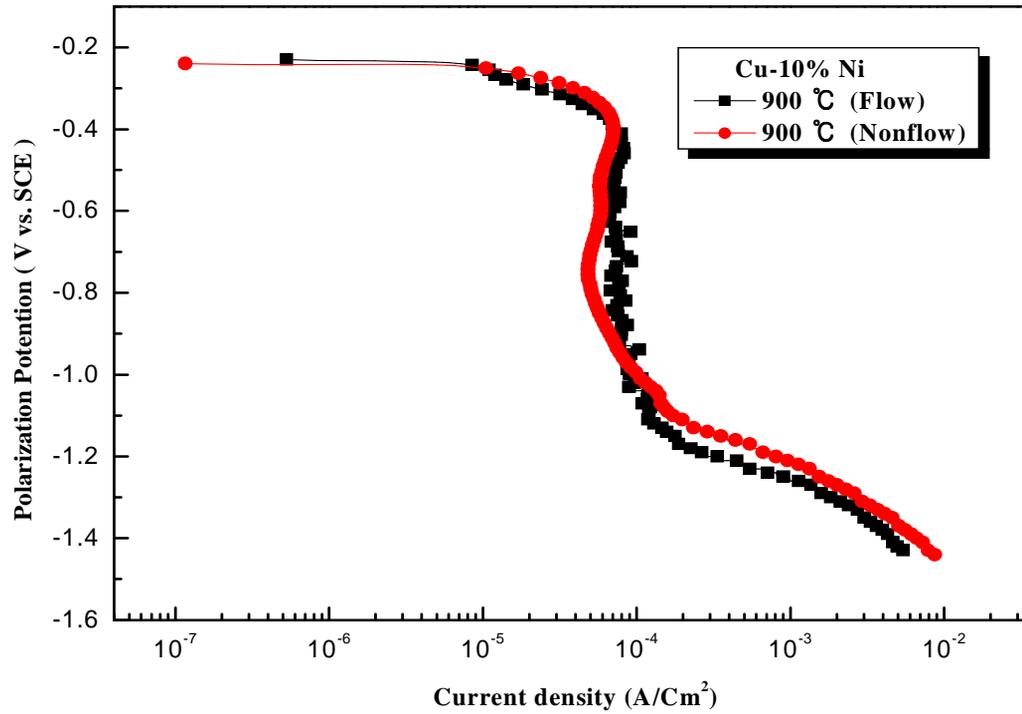


Fig. 3.20 Cathodic polarization curves of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment at 900°C(1h).

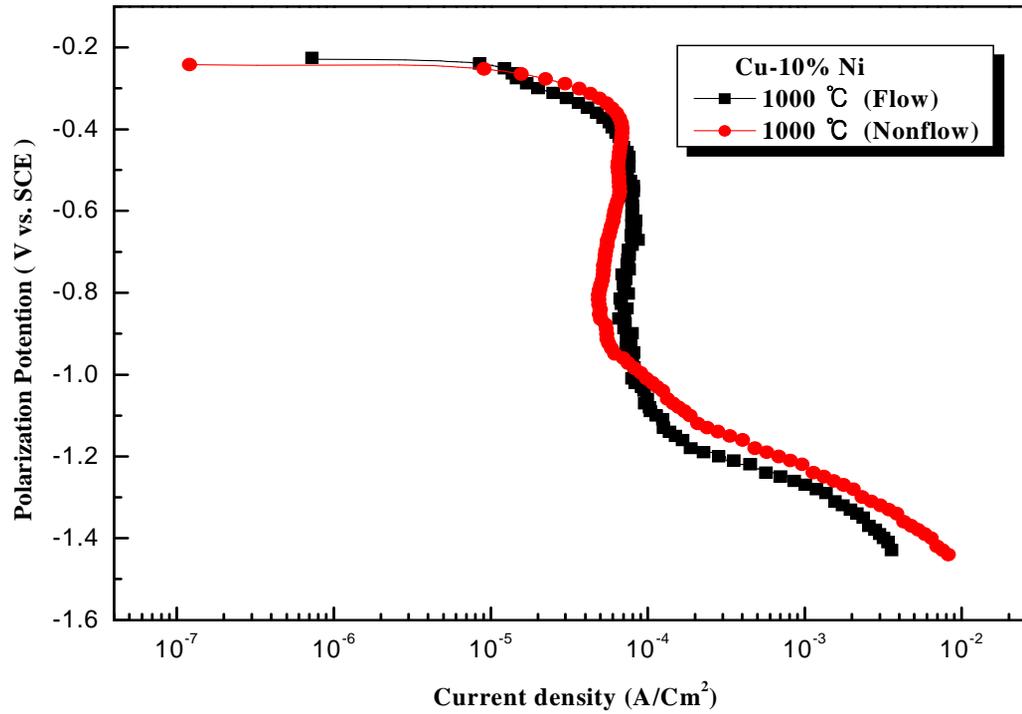


Fig. 3.21 Cathodic polarization curves of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment at 1000°C(1h).

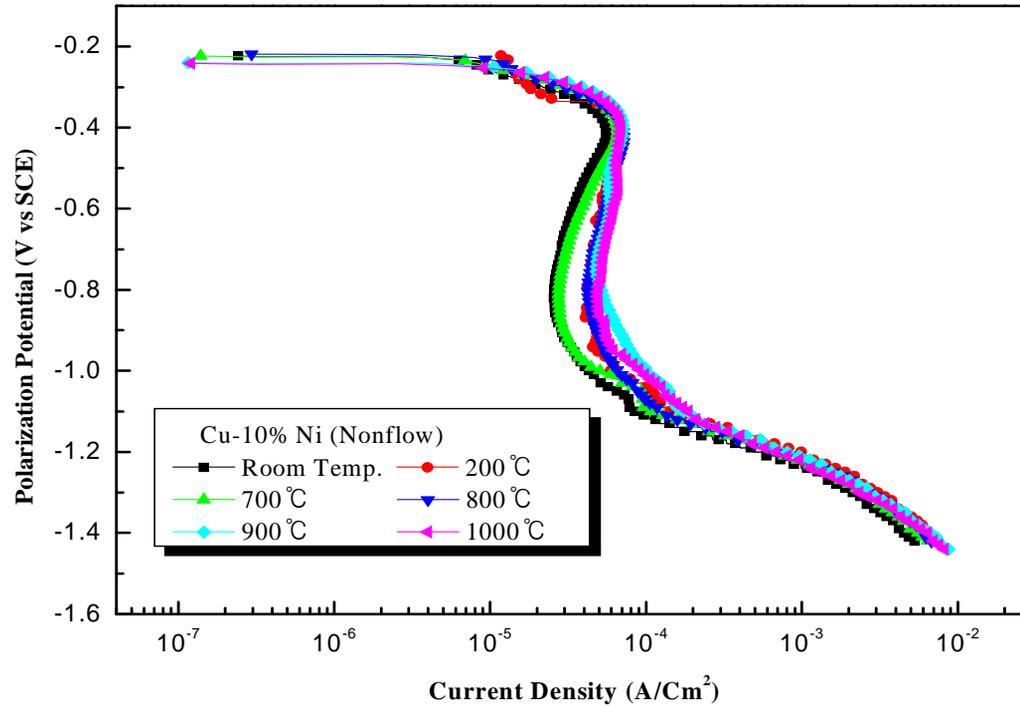


Fig. 3.22 Variation of cathodic polarization curves with annealing heat treatment in non flow condition of sea water.

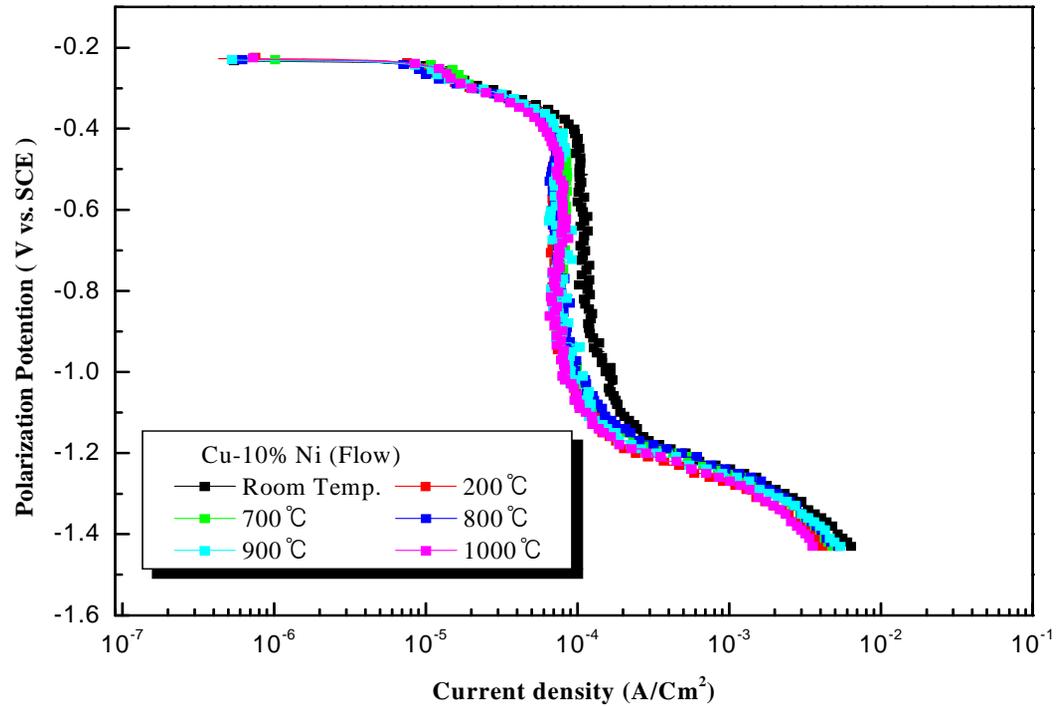


Fig. 3.23 Variation of cathodic polarization curves with annealing heat treatment in flow condition of sea water.

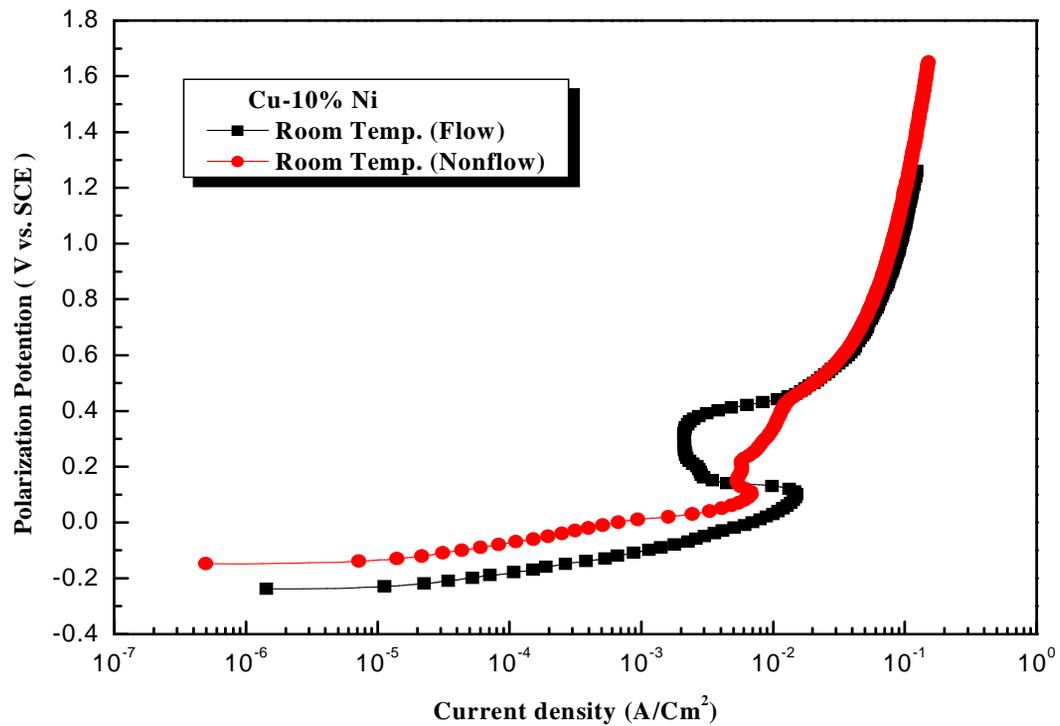


Fig. 3.24 Anodic polarization curves at Cu-10%Ni alloy with non heat treatment in sea water solution.

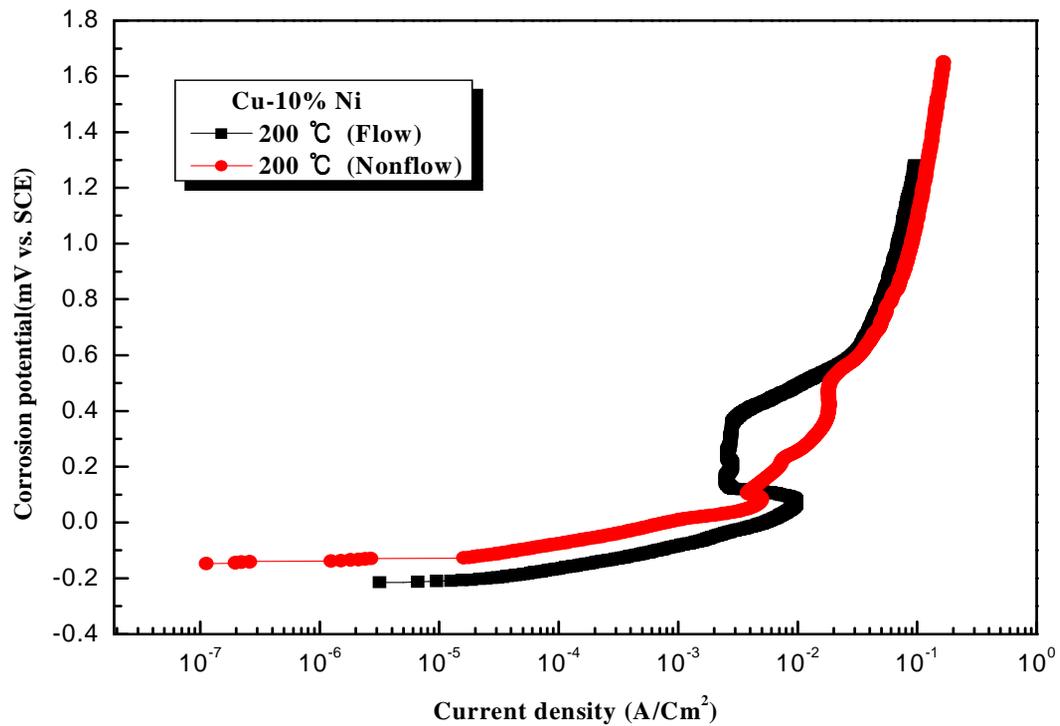


Fig. 3.25 Anodic polarization curves of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment at 200°C(1h).

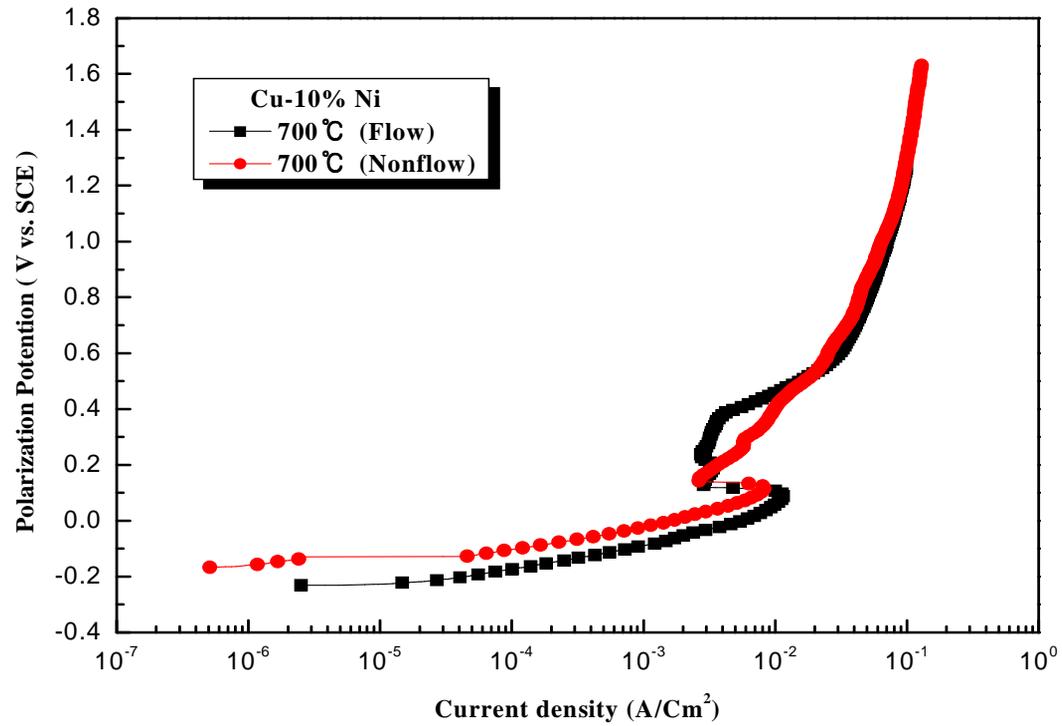


Fig. 3.26 Anodic polarization curves of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment at 700°C(1h).

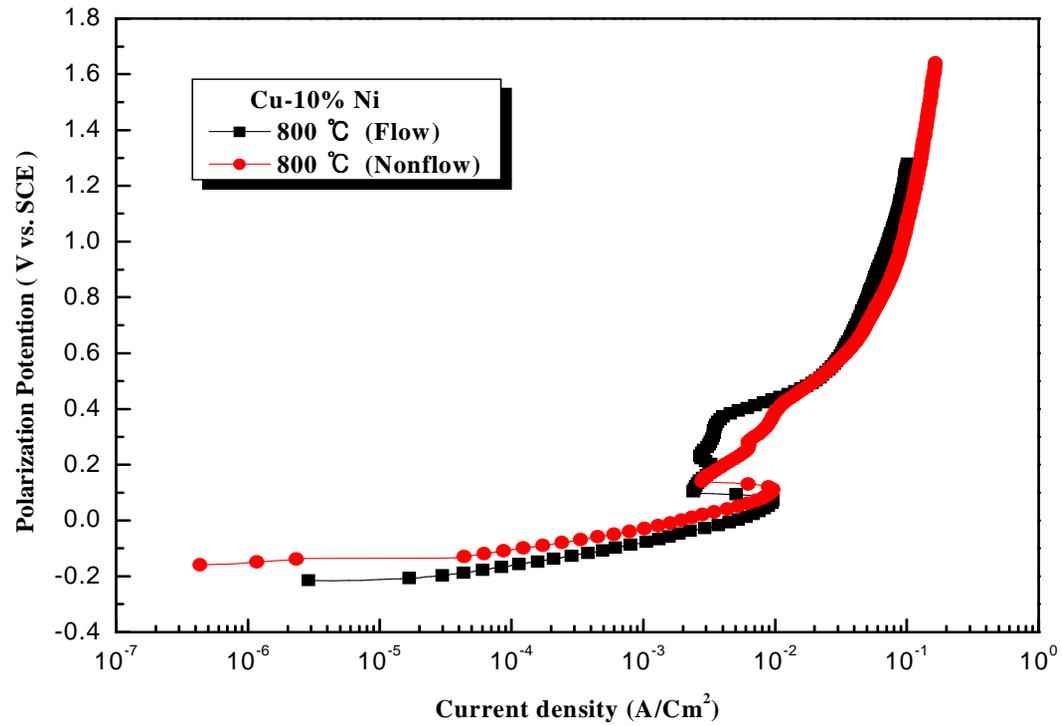


Fig. 3.27 Anodic polarization curves of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment at 800°C(1h).

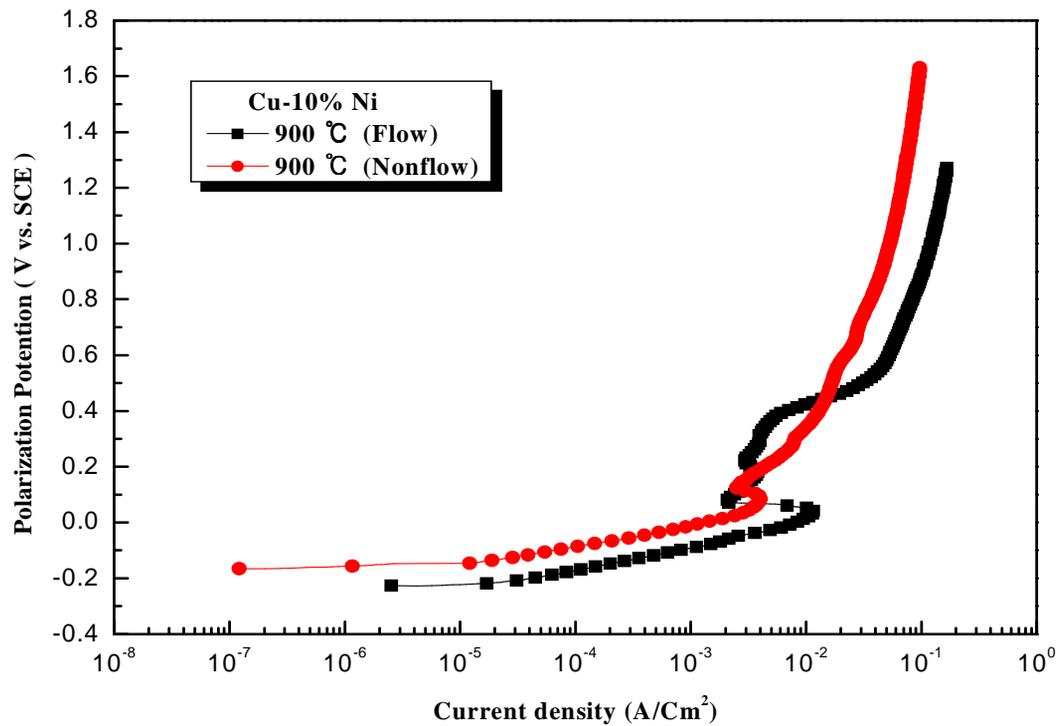


Fig. 3.28 Anodic polarization curves of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment at 900°C(1h).

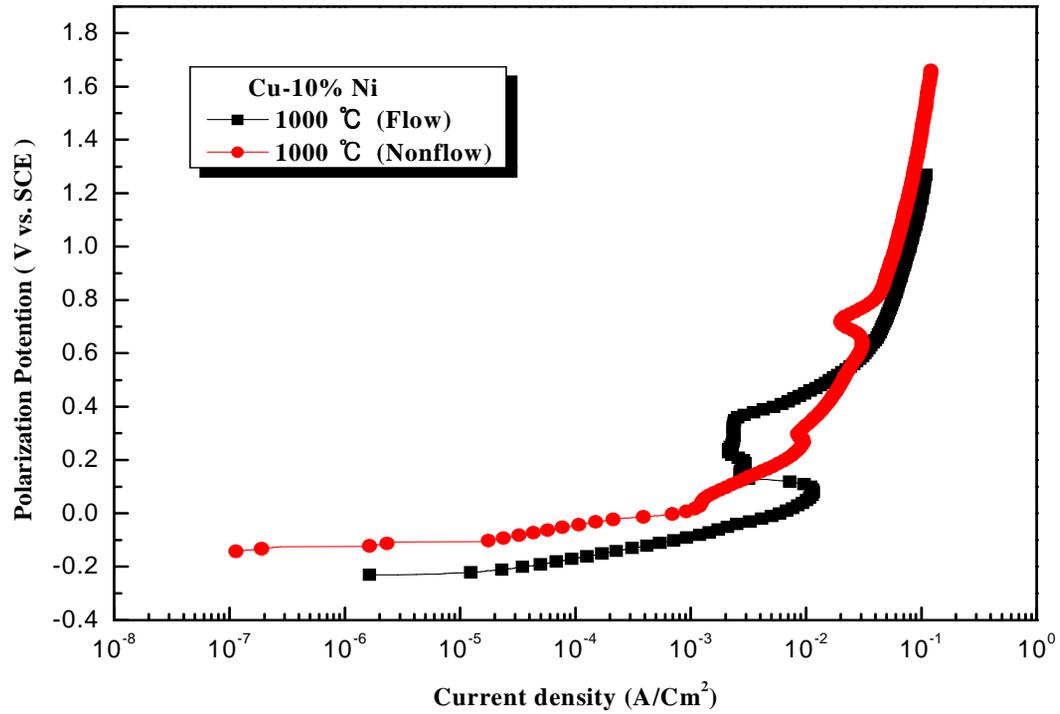


Fig. 3.29 Anodic polarization curves of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment at 1000°C(1h).

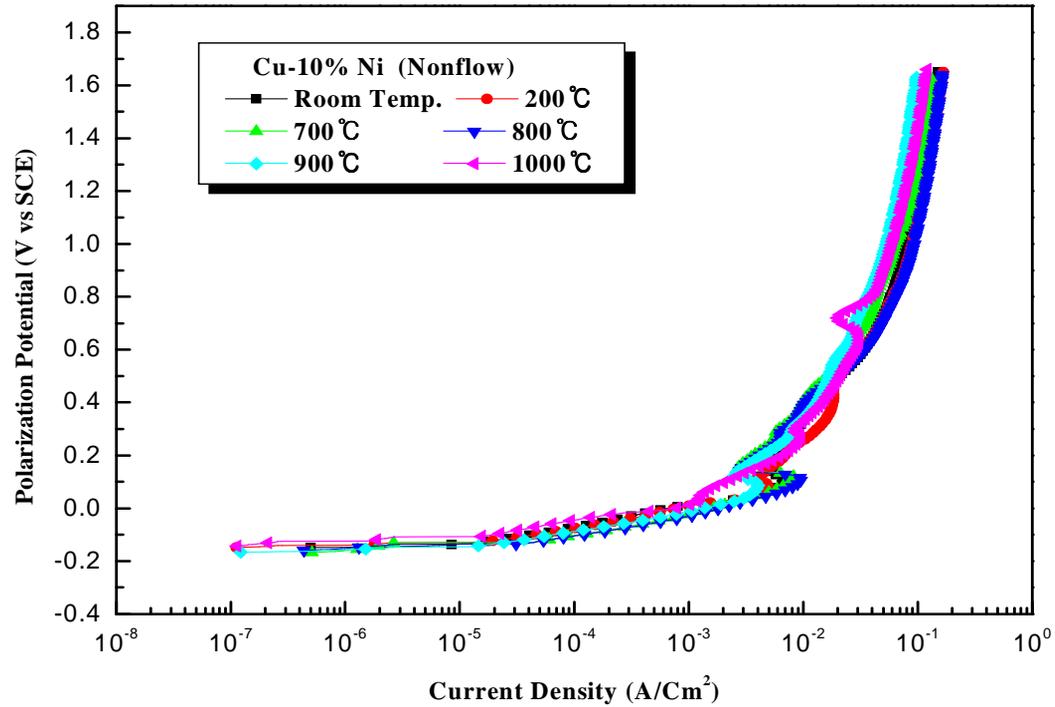


Fig. 3.30 Variation of anodic polarization curves with annealing heat treatment in non flow condition of sea water.

Fig. 3.31은 유동상태에서의 양극 분극곡선 변화를 보여주고 있다. 활성화 영역에서는 큰 변화가 보이지 않으나 다만 피크 전류 밀도는 열처리 하지 않는 경우가 크다는 사실을 알 수 있다.

Fig. 3.32는 비 유동 상태에서의 양극 및 음극 분극곡선을 나타내고 있다. 음극 분극곡선 상에서 확산한계전류밀도가 200℃ 열처리 한 시험편에서 가장 적었음이 관찰되었다. 그리고 이러한 경향은 Fig. 3.33의 유동에서 구한 분극곡선에서도 나타내었다. 따라서 200℃에서 열처리한 시험편의 경우 표면에서의 산화 막이 빠르게 형성되면서 산소 확산 층이 증대되어 확산한계전류밀도가 적은 것으로 사료된다. 그리고 Cu-10%Ni합금의 경우 자연 침지 상태에서 용액이 유동 할수록 활성화 영역에서는 부식속도가 증가하나 피크전류이후 용존산소에 의한 산화 막의 형성에 의해서 급격하게 부동태 전류밀도는 감소하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3.34는 열처리하지 않은 시험편의 사이클릭 볼타모그램 변화를 나타내고 있다. 사이클 횟수가 증가할수록 즉 15번째 사이클의 경우가 첫 번째 사이클에 비해서 피크전류밀도가 증가하였음을 알 수 있다. 그리고 음극분극영역에서도 사이클 횟수의 증가에 따라 분극저항이 감소하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3.35는 열처리 하지 않은 시험편의 경우 유동상태에서 구한 선도 변화이다.

유동상태에서는 피크전류밀도가 오히려 사이클 횟수가 증가 할수록 감소하고 있음을 알 수 있다. 그리고 15번째와 30번째 사이클에서는 큰 변화가 없음을 알 수 있다.

Fig. 3.36은 200℃에서 열처리 한 시험편의 선도 변화를 보여주고 있다. 200℃에서도 사이클 횟수가 증가 할수록 피크전류밀도가 증가 하였고 음극영역에서의 분극저항도 감소하였다.

Fig. 3.37은 200℃에서 열처리한 시험편의 유동상태에서 구한 선도변화를 나타내고 있으며 사이클 횟수가 증가 할수록 피크 전류 밀도는 증가하고 있음을 알 수 있다. 그러나 음극영역에서는 분극저항의 변화가 없음을 알 수 있다.

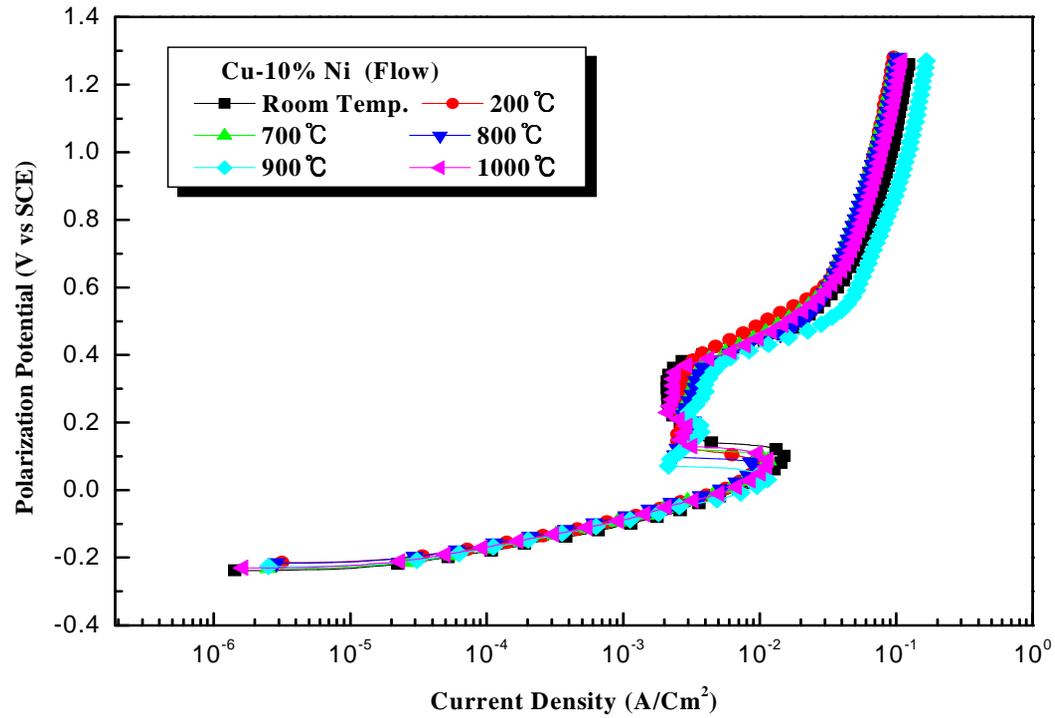


Fig. 3.31 Variation of anodic polarization curves with annealing heat treatment in flow condition of sea water.

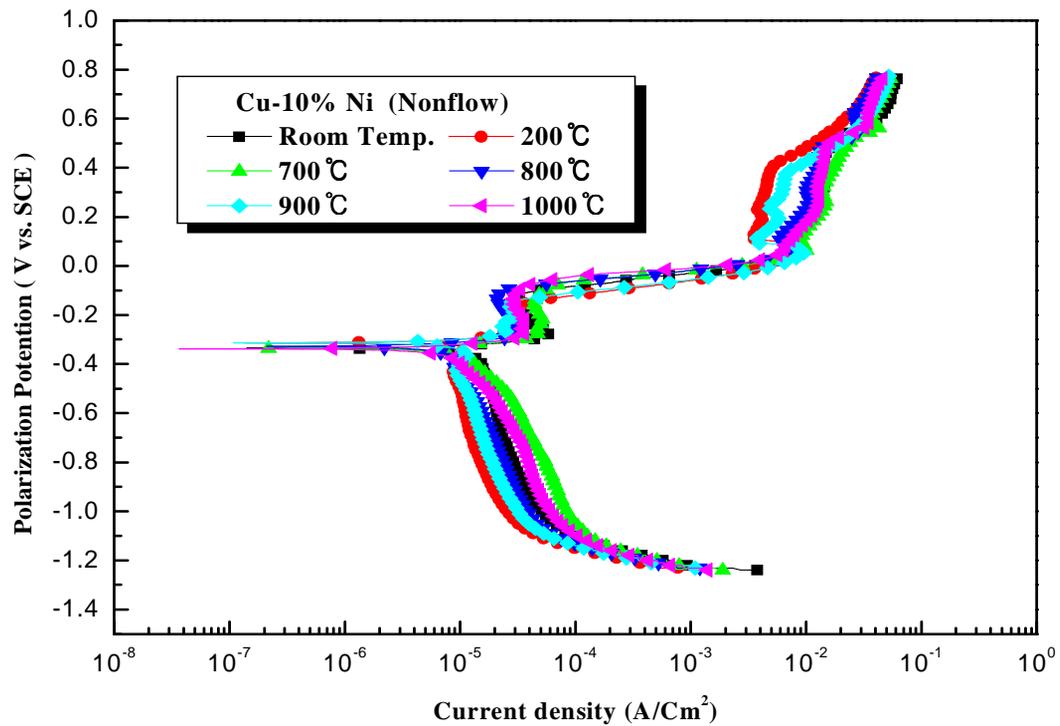


Fig. 3.32 Cathodic and anodic polarization curves with annealing heat treatment in non flow condition at sea water.

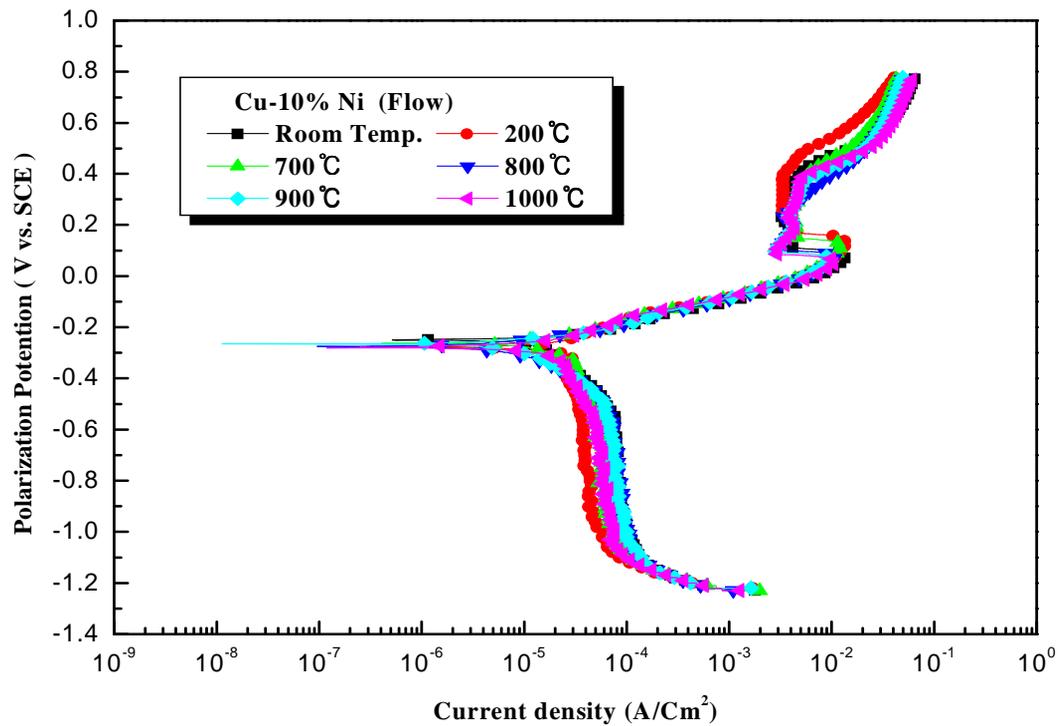


Fig. 3.33 Cathodic and anodic polarization curves with annealing heat treatment in flow condition at sea water.

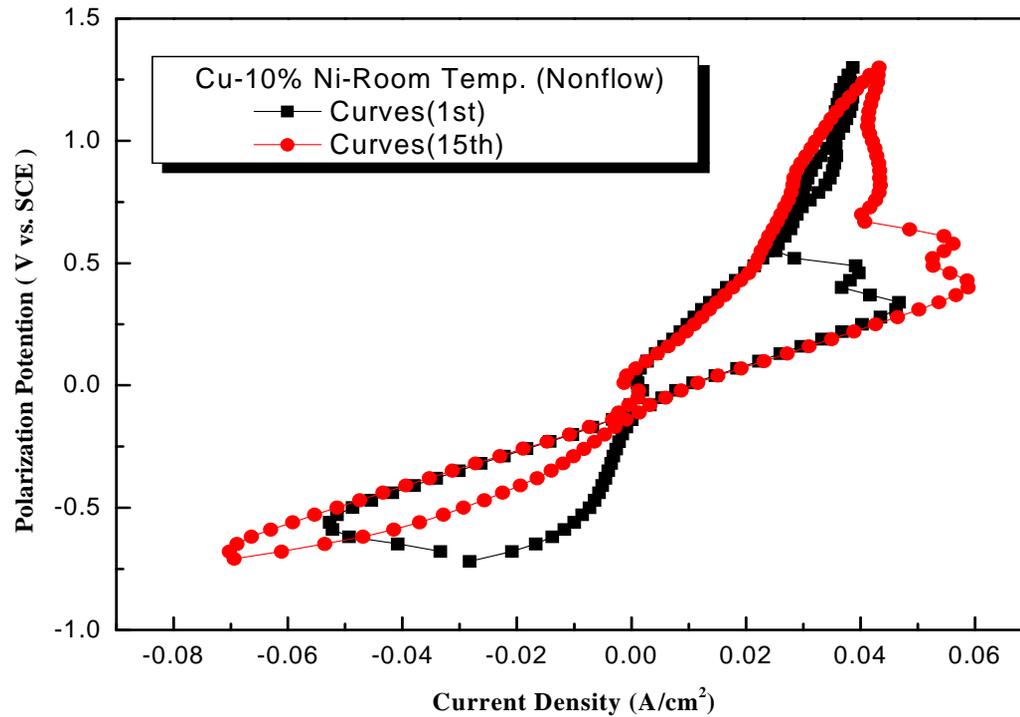


Fig. 3.34 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-10%Ni alloy with non geat treatment in non folw condition at sea water.

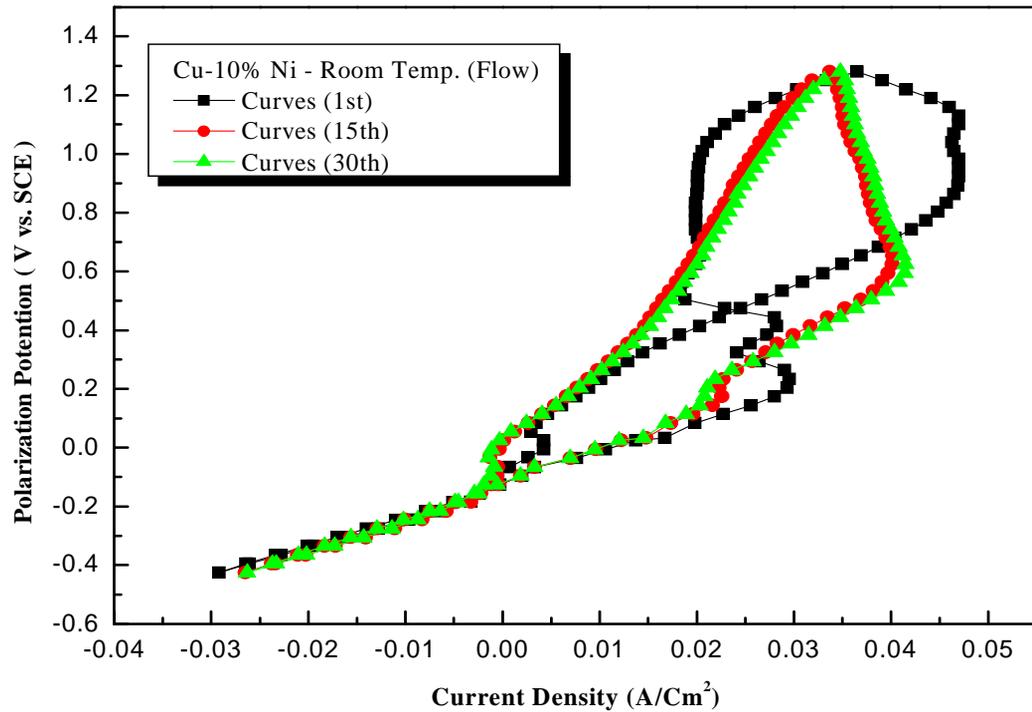


Fig. 3.35 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-10%Ni alloy with non geat treatment in folw condition at sea water.

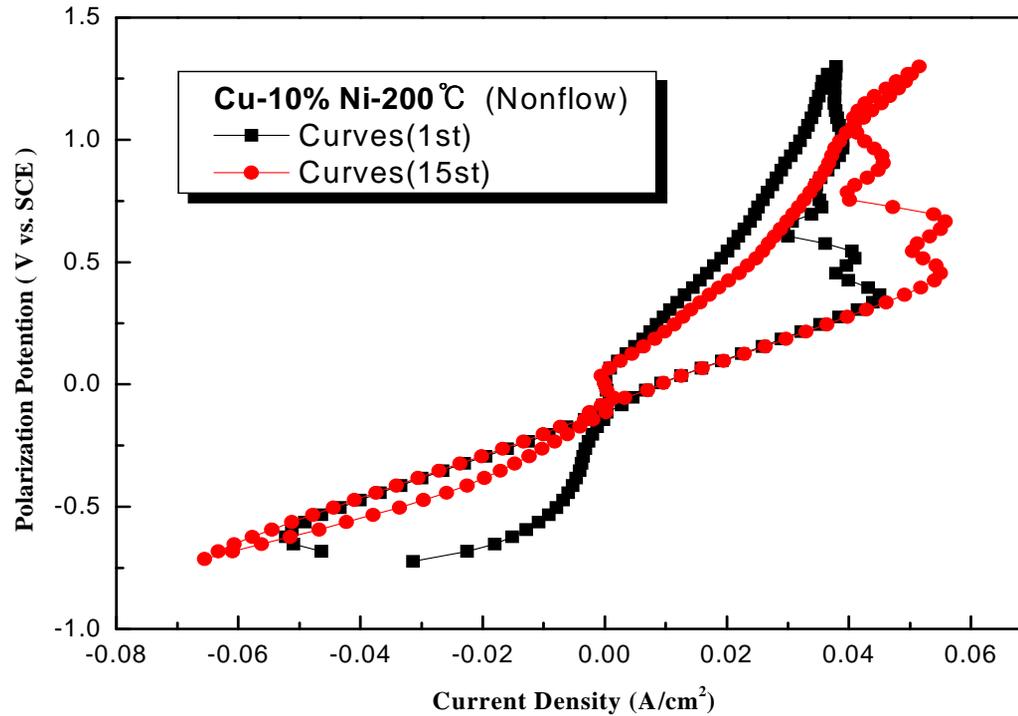


Fig. 3.36 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment 200°C (1h) in non flow condition at sea water solution.

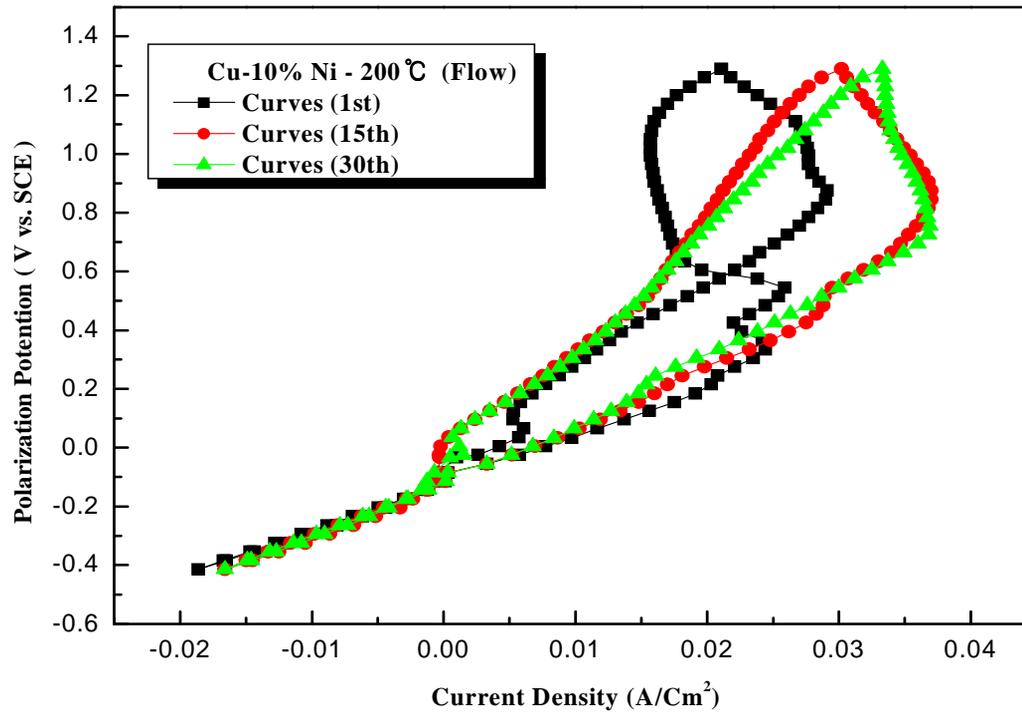


Fig. 3.37 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment 200°C (1h) in flow condition at sea water solution.

Fig. 3.38은 700℃에서 열처리한 경우의 사이클릭선도 변화를 보여주고 있다. 700℃에서는 사이클 횟수가 증가할수록 피크전류밀도가 감소하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3.39의 유동상태에서도 역시 같은 경향을 나타내었다.

Fig. 3.40의 800℃의 비 유동상태에서는 사이클 횟수가 증가할수록 피크전류 밀도가 감소하였으나 Fig. 3.41의 유동상태에서는 사이클 횟수가 증가할수록 피크전류밀도는 반대로 증가하였다.

Fig. 3.42, Fig. 3.43의 900℃ 열처리한 시험편의 비유동과 유동에서는 사이클 횟수가 증가할수록 피크전류밀도 값이 증가하였다. 또한 Fig. 3.44의 1000℃ 열처리에서는 음극영역에서 오히려 사이클 횟수가 증가 할수록 분극저항이 증가하는 경향을 보였다. 그리고 Fig. 3.45의 유동상태에서는 사이클 횟수가 증가할수록 피크전류밀도가 역으로 감소하였음을 알 수 있었다.

Fig. 3.46에서는 열처리에 따른 첫 번째 사이클 선도변화를 비 유동상태에서 보여주고 있다.

피크전류밀도는 200℃에서 열처리한 경우가 가장 적었으며 음극영역에서도 분극저항이 가장 큰 경향을 나타내었음을 알 수 있다.

Fig. 3.47의 유동상태에서도 200℃의 열처리한 시험편의 경우가 양 분극상태에서 가장 왼쪽으로 분극곡선이 기울고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3.48에서는 15번째 사이클 선도변화를 비 유동상태에서 보여주고 있다. 15번째 사이클에서는 양극 분극 영역에서는 1000℃에서 열처리한 경우가 분극 곡선이 왼쪽으로 기울고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3.49에서는 유동상태에서의 선도 변화이다. 역시 1000℃의 분극곡선이 가장 왼쪽으로 기울고 있으며 음극곡선에서도 분극이 가장 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 그리고 200℃에서도 비교적 음극분극에서의 분극저항이 큰 경향을 나타내었다.

Fig. 3.50은 30번째 사이클의 유동상태에서 구한 선도 변화이다. 200℃ 및 1000℃에서의 분극곡선이 음극영역에서 분극저항이 크며 양극분극영역에서도 왼쪽으로 기울고 있음을 알 수 있다.

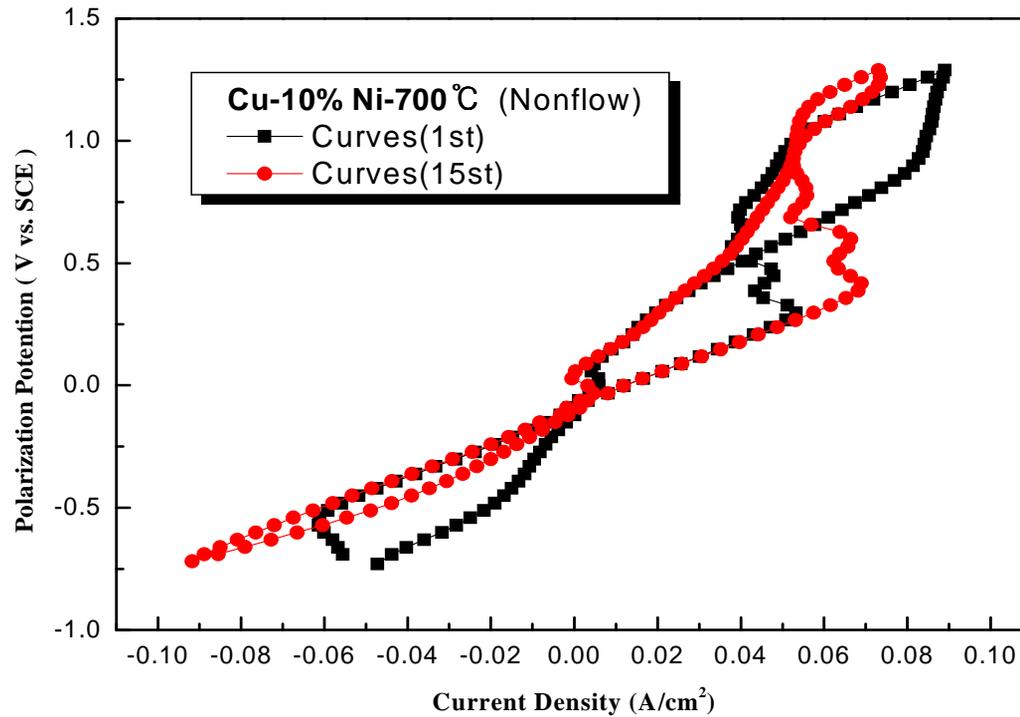


Fig. 3.38 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment 700°C (1h) in non flow condition at sea water solution.

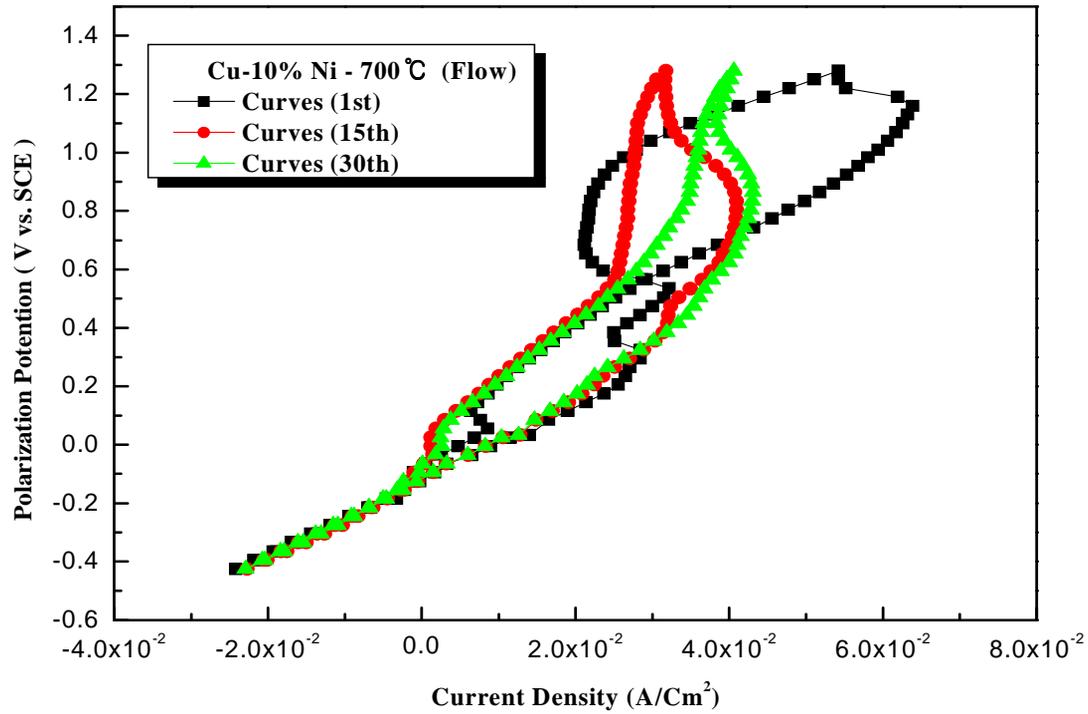


Fig. 3.39 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment 700°C (1h) in flow condition at sea water solution.

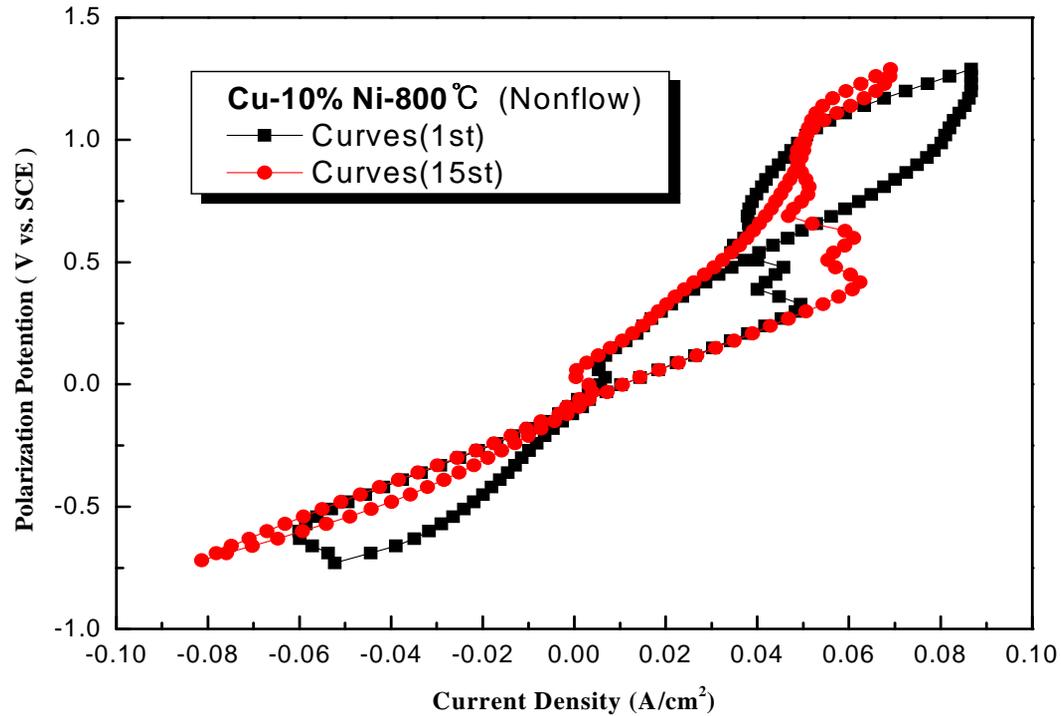


Fig. 3.40 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment 800°C (1h) in non flow condition at sea water solution.

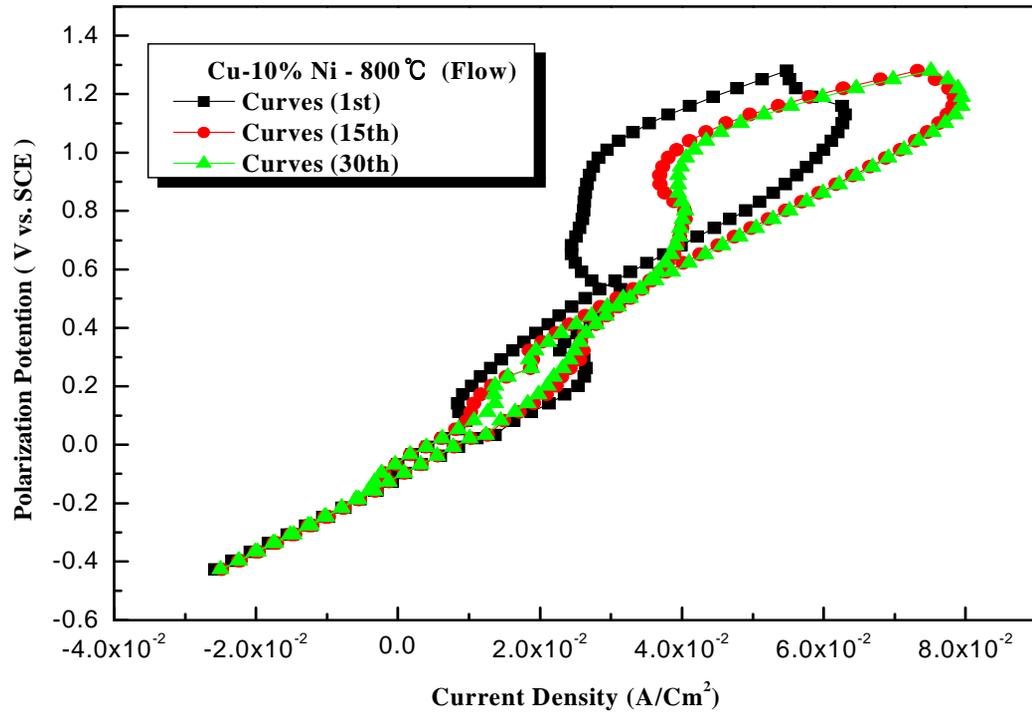


Fig. 3.41 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment 800°C (1h) in flow condition at sea water solution.

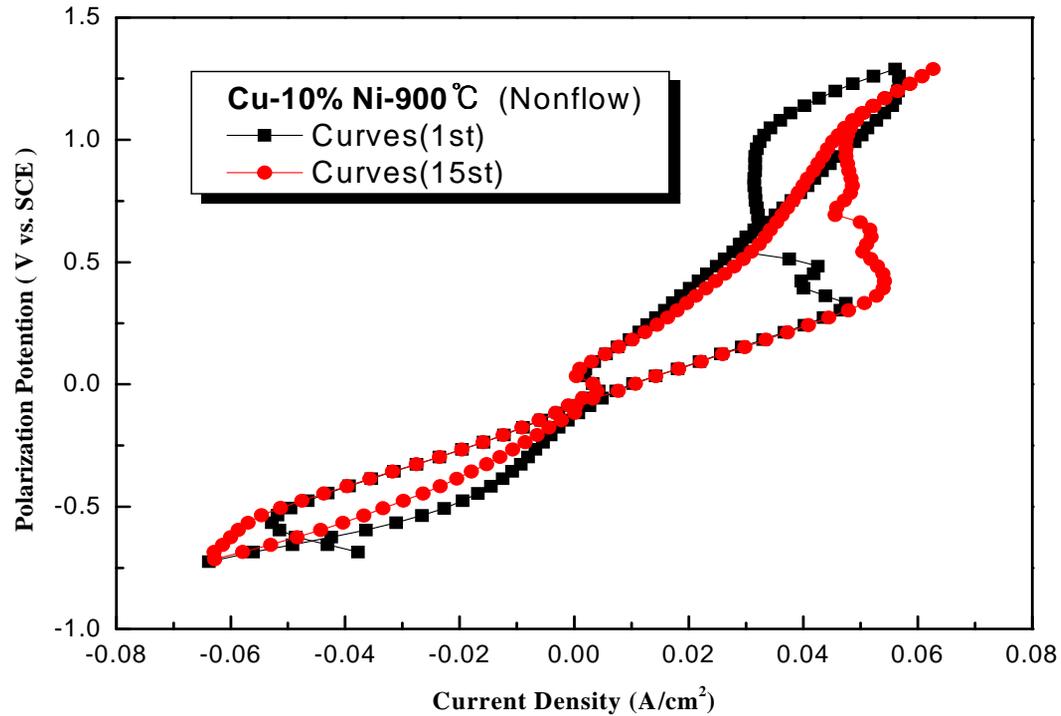


Fig. 3.42 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment 900°C (1h) in non flow condition at sea water solution.

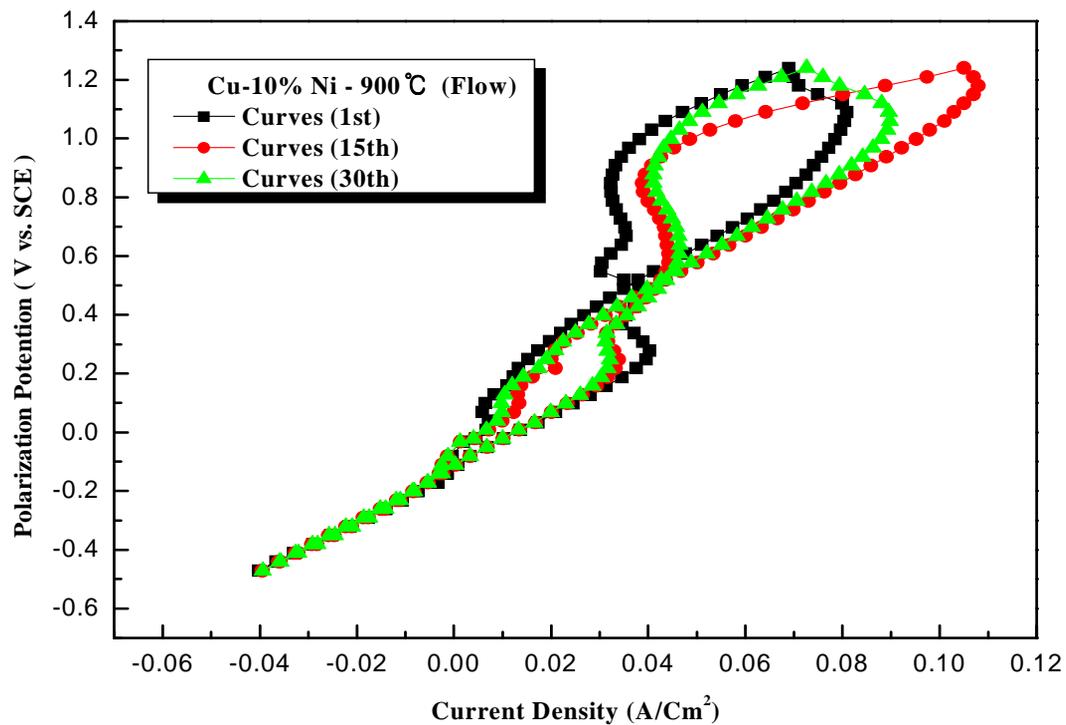


Fig. 3.43 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment 900°C (1h) in flow condition at sea water solution.

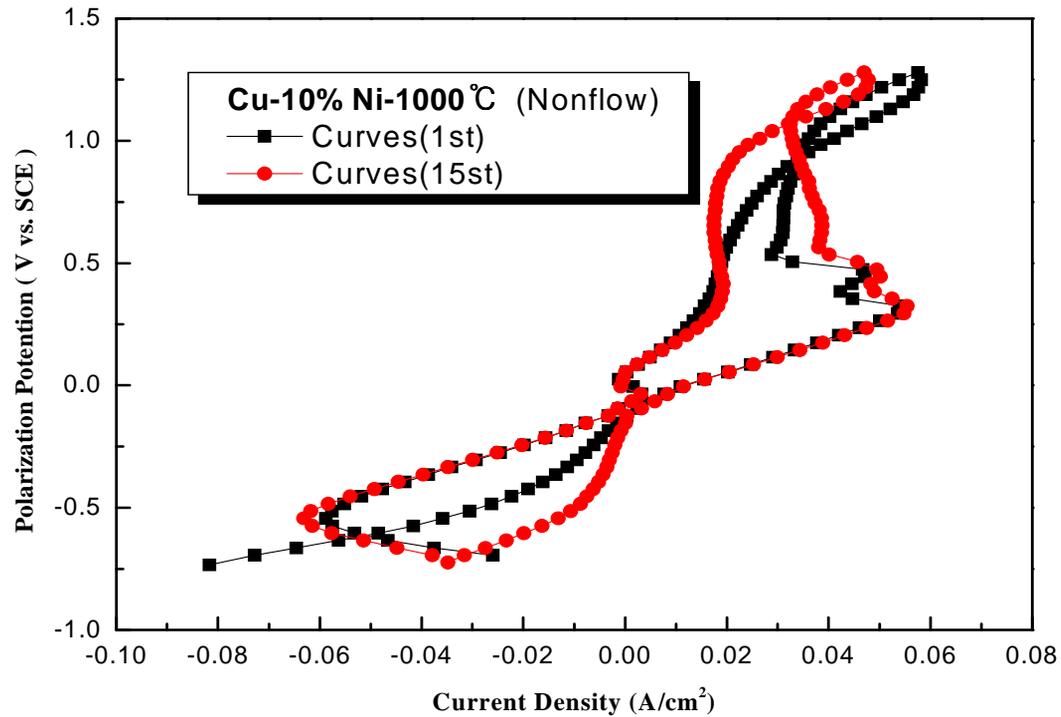


Fig. 3.44 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment 1000°C (1h) in non flow condition at sea water solution.

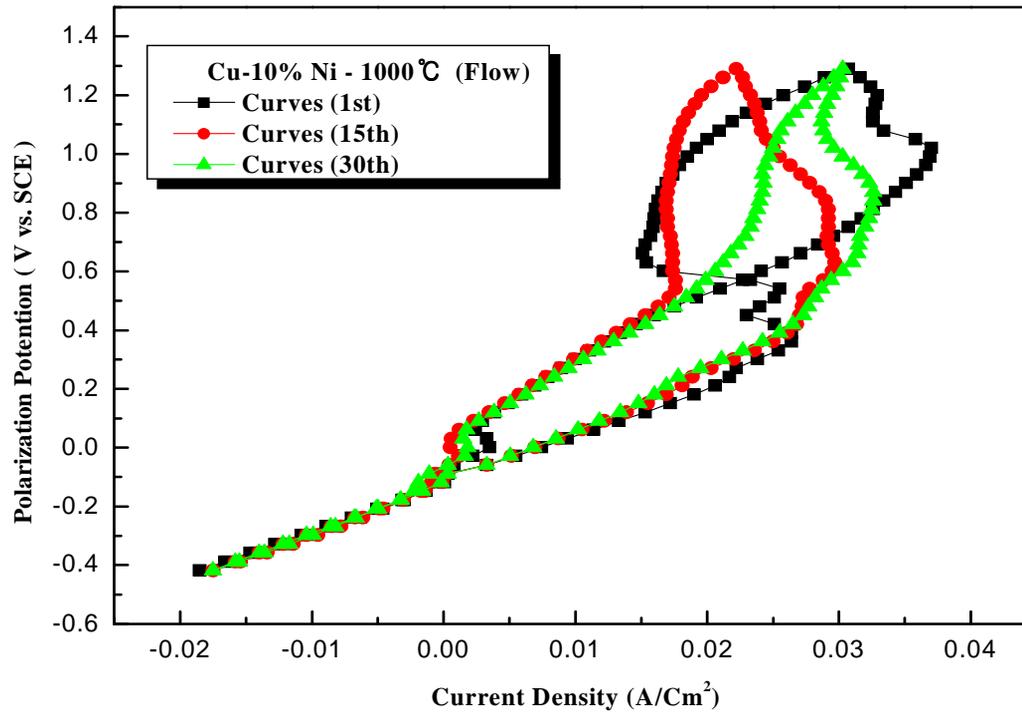


Fig. 3.45 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment 1000°C (1h) in flow condition at sea water solution.

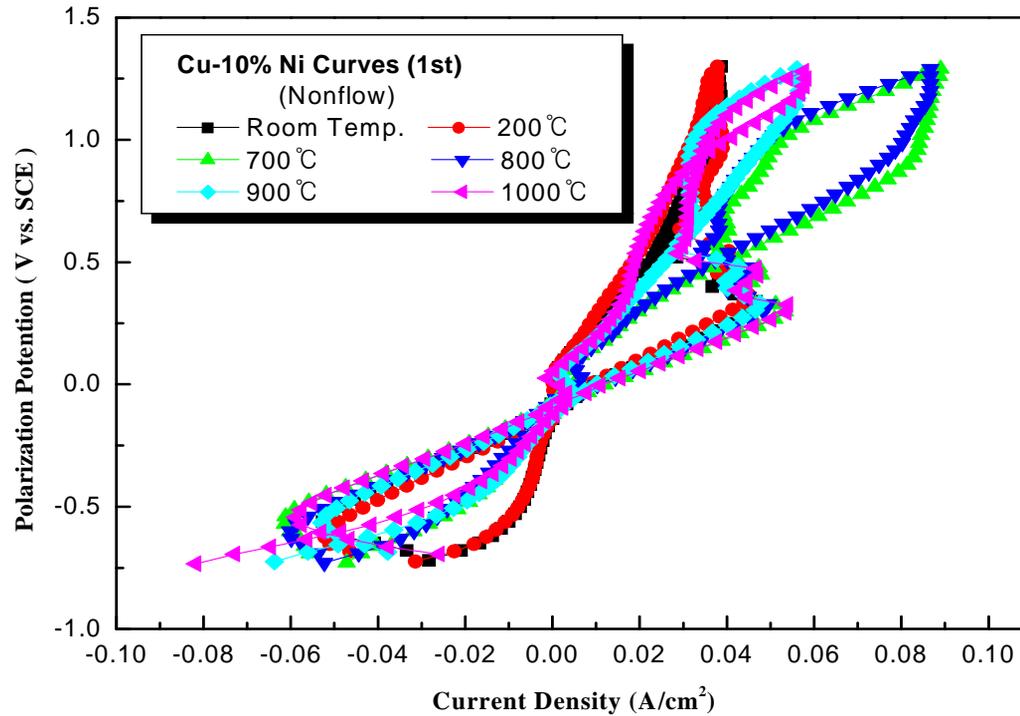


Fig. 3.46 Variation of cyclic voltammogram (1st cycle) of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment in non flow condition of sea water.

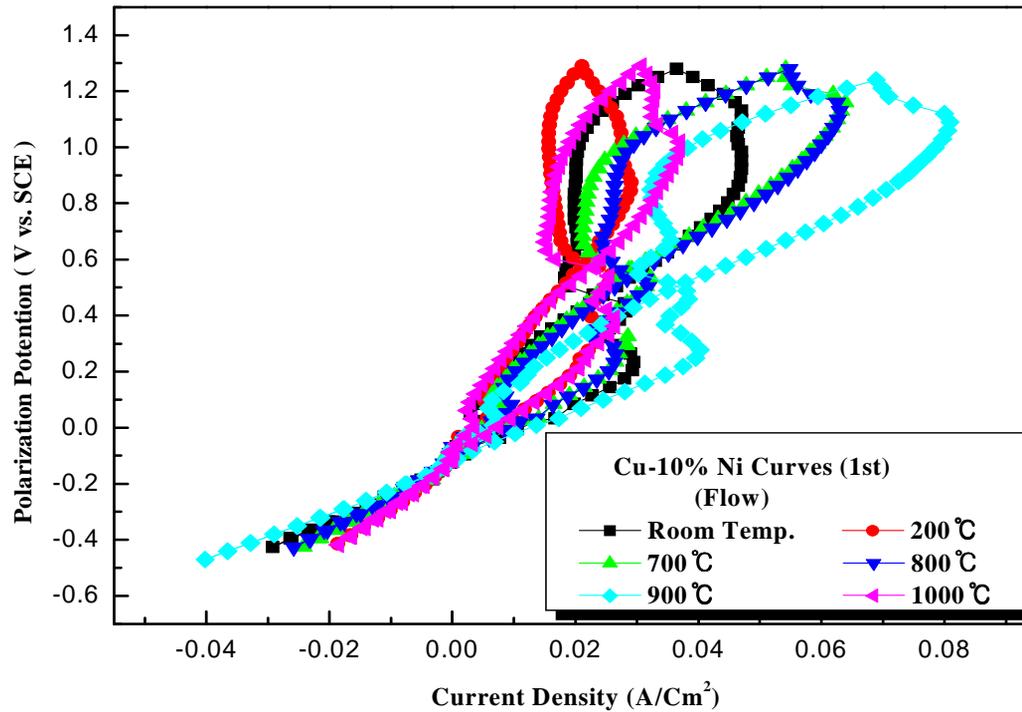


Fig. 3.47 Variation of cyclic voltammogram (1st cycle) of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment in flow condition of sea water.

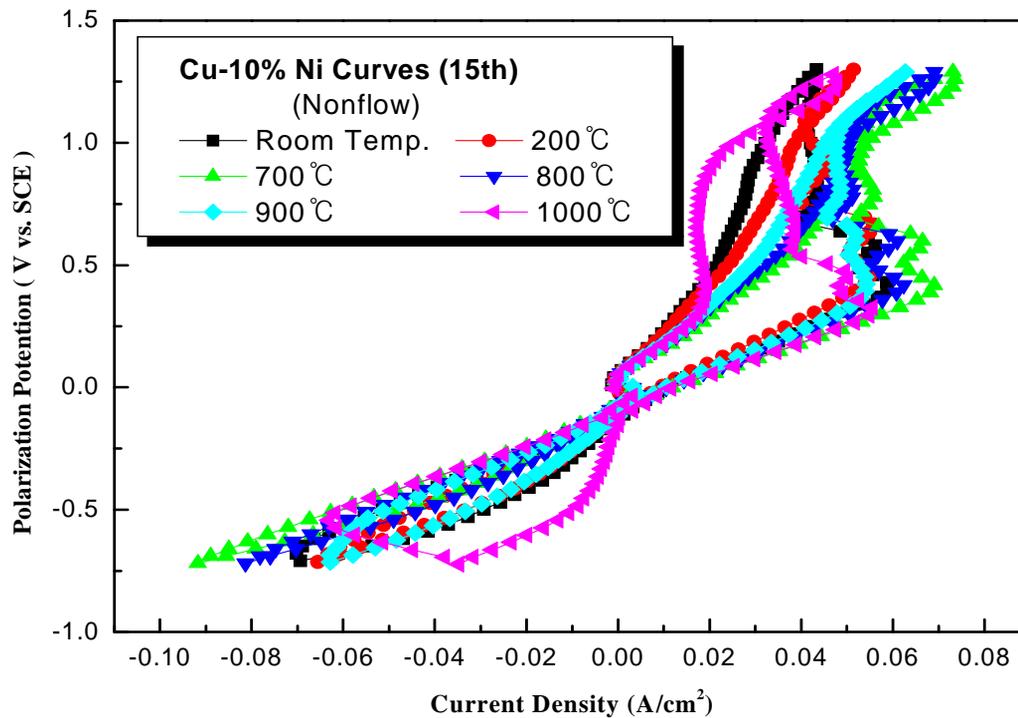


Fig. 3.48 Variation of cyclic voltammogram (15th cycle) of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment in non flow condition of sea water.

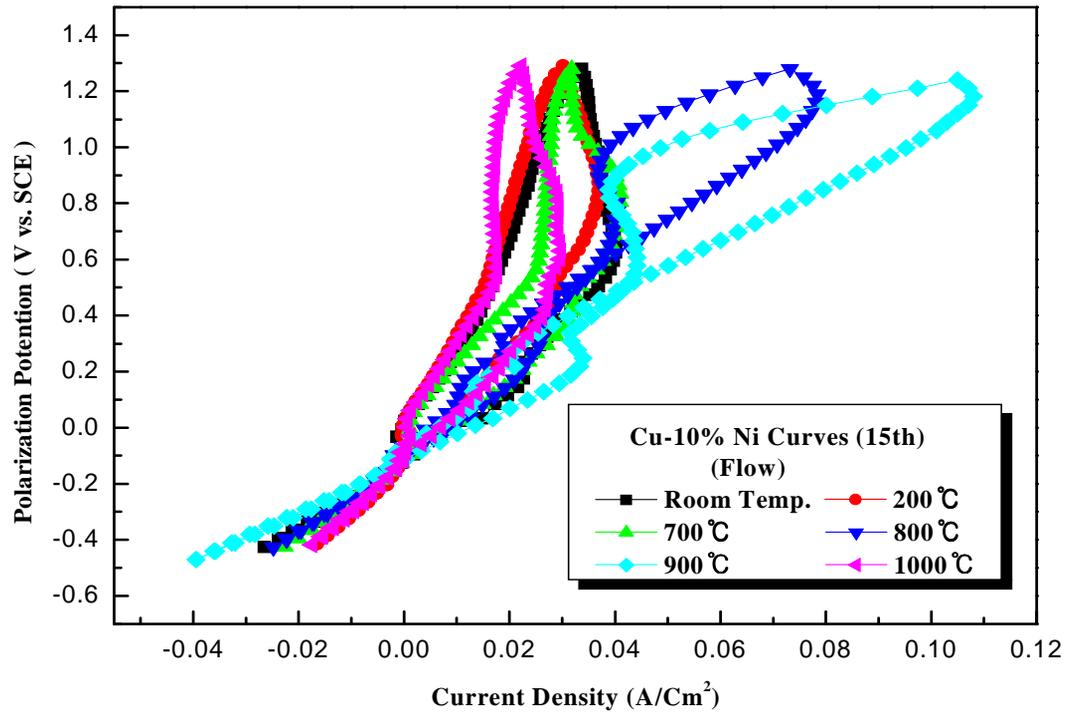


Fig. 3.49 Variation of cyclic voltammogram (15th cycle) of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment in flow condition of sea water.

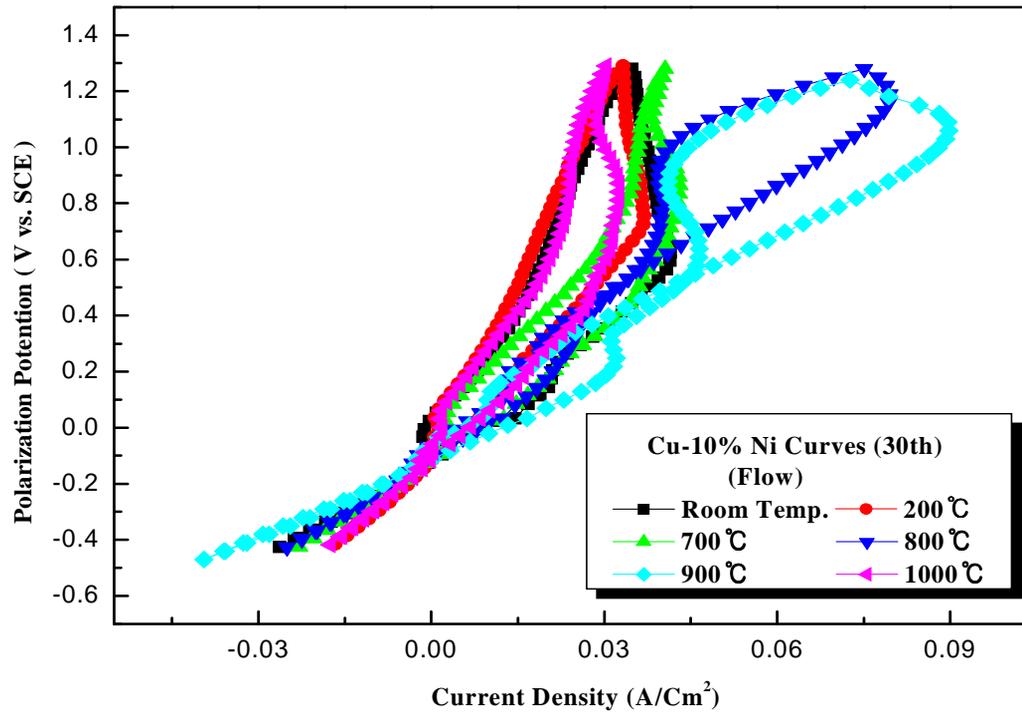


Fig. 3.50 Variation of cyclic voltammogram (30th cycle) of Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment in flow condition of sea water.

Fig. 3.51은 열처리 하지 않은 시험편의 교류 임피던스법에 의한 임피던스와 사이클의 관계를 나타내고 있다. 10Hz에서 10mHz 사이에서 용액이 유동할수록 임피던스 값이 증가하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3.52에서는 200℃에서 열처리한 경우의 bode plot를 나타내고 있다. 200℃에서도 열처리 한 경우가 비 열처리에 비해서 교류 임피던스 값이 증가하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3.53, Fig. 3.54, Fig. 3.55, Fig. 3.56에는 700℃, 800℃, 900℃ 및 1000℃에서 열처리한 경우의 비 유동과 유동의 교류 임피던스 값의 변화를 보여 주고 있다. 200℃와 마찬가지로 용액이 유동할수록 임피던스 값이 증가하고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 3.57은 비 유동상태에서 어닐링 열처리에 따른 임피던스 변화를 보여주고 있다. 800℃의 경우10mHz에서 가장 큰 임피던스 값을 나타내고 있으며 700℃에서 가장 낮은 값을 나타내었다. 그리고 200℃의 경우에도 비교적 낮은 값을 나타내었다. 그리고 200℃의 경우에도 비교적 낮은 값을 나타내고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3.58은 유동상태에서의 임피던스 변화를 나타내고 있다. 유동상태에서도 800℃의 경우가 가장 높은 임피던스 값을 나타내었고 200℃와 700℃의 경우에도 비교적 높은 값을 나타내었다.

지금까지의 실험결과에서 Cu-10%Ni합금을 자연 침지 상태에서 용액이 유동할수록 산화 막의 형성에 의해서 임피던스 저항 값이 증가하고 있는 것으로 사료된다.

Photo. 3.2에서는 양극분극곡선의 표면상태를 보여주고 있다. 비 열처리의 경우 표면에 미세한 크랙의 발생이 보였으며 700℃, 800℃ 및 900℃에서도 역시 같은 현상이 관찰되었다. 그러나 200℃ 및 1000℃에서는 크랙의 발생이 관찰되지 않았다.

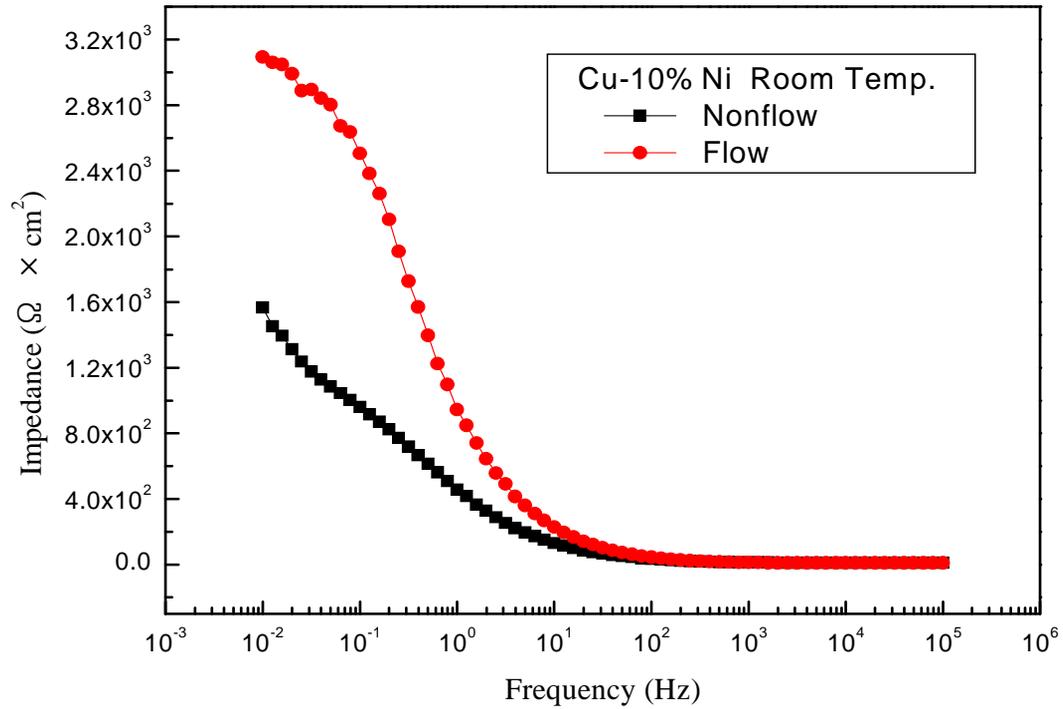


Fig. 3.51 Variation of bode plots for Cu-10%Ni alloy with non heat treatment in sea water.

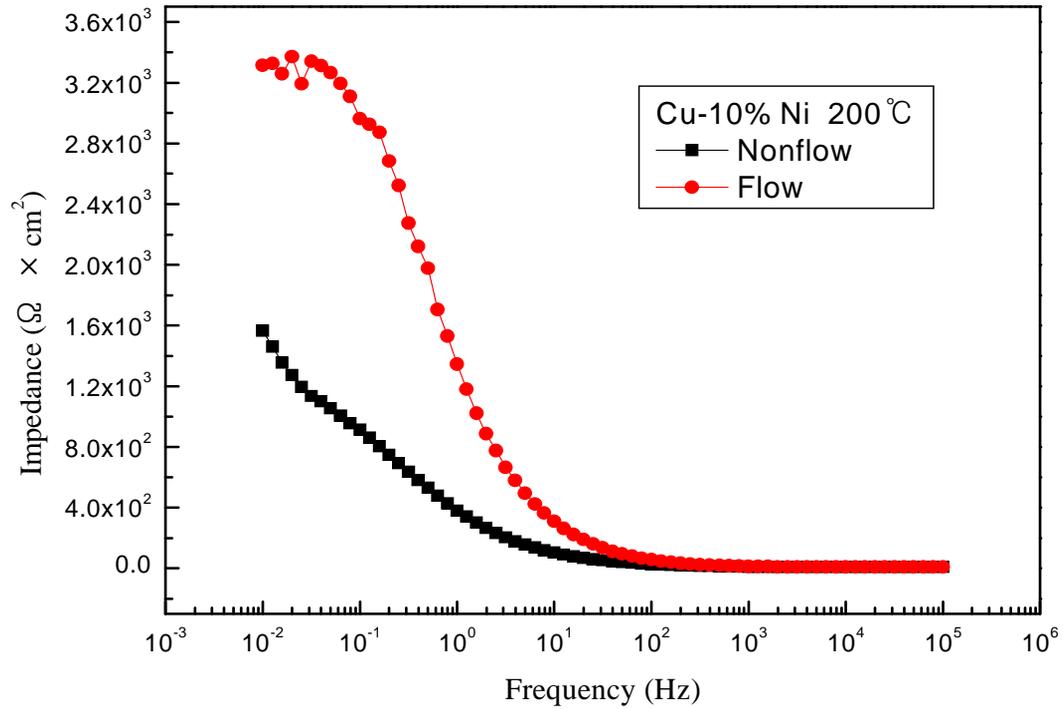


Fig. 3.52 Variation of bode plots for Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment at 200°C(1h).

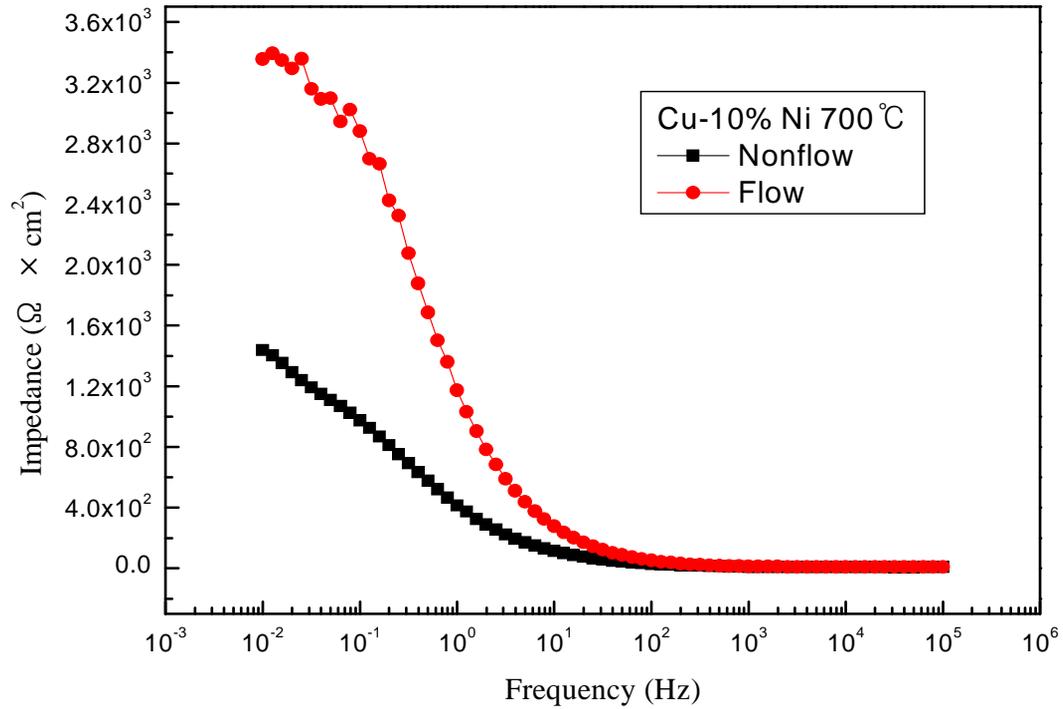


Fig. 3.53 Variation of bode plots for Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment at 700°C(1h).

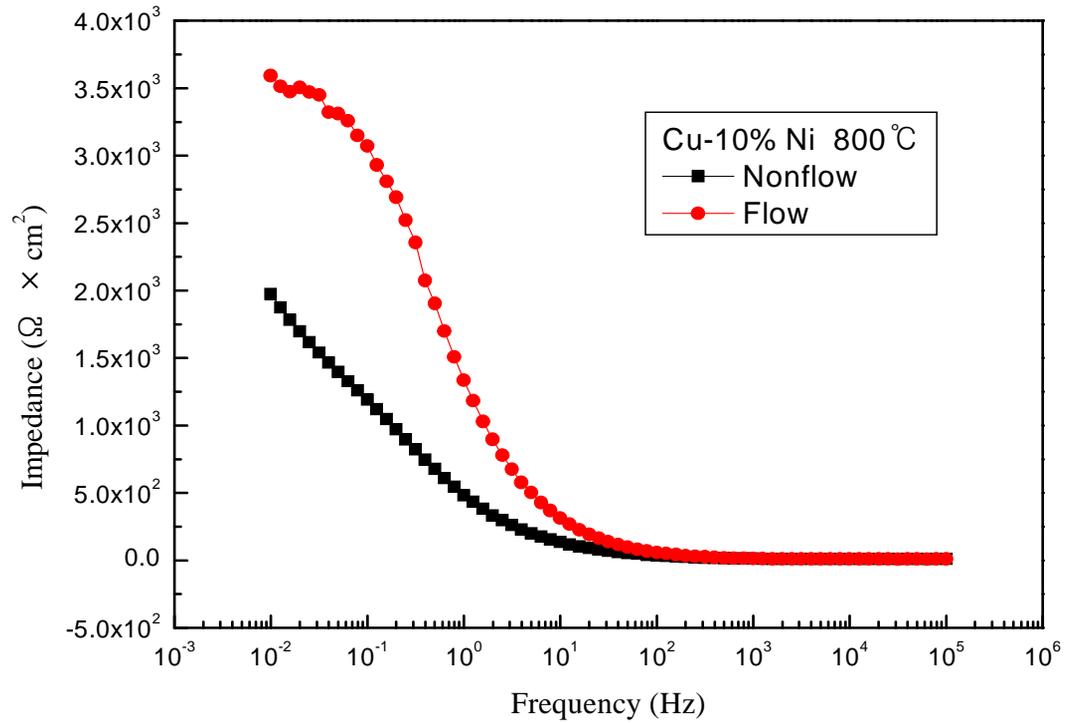


Fig. 3.54 Variation of bode plots for Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment at 800°C(1h).

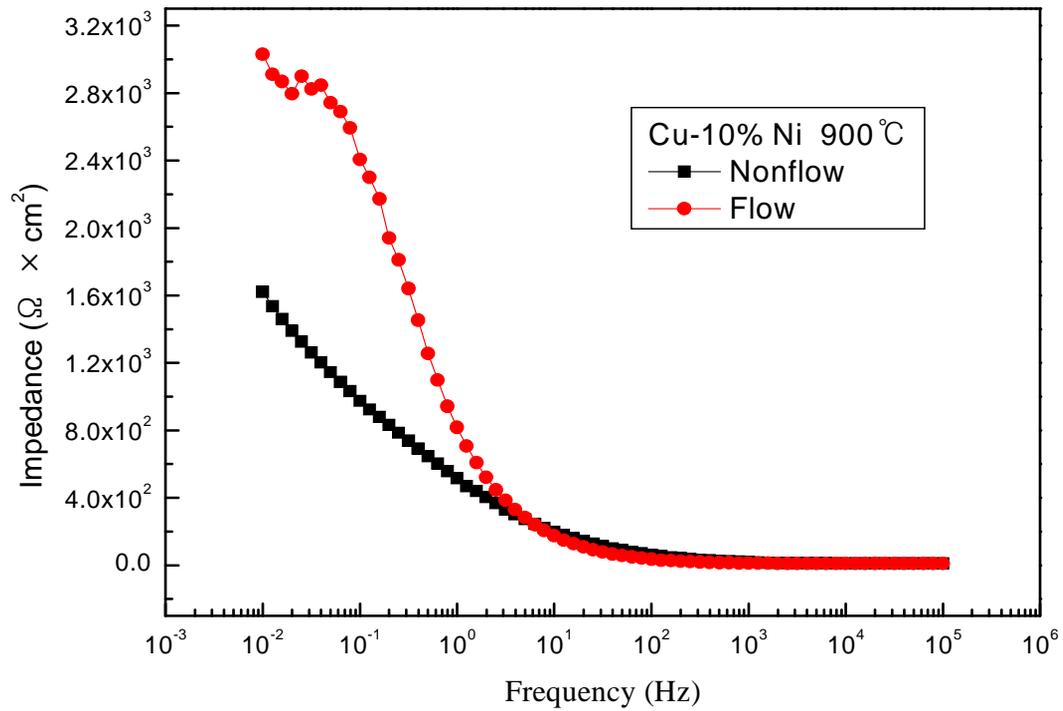


Fig. 3.55 Variation of bode plots for Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment at 900°C(1h).

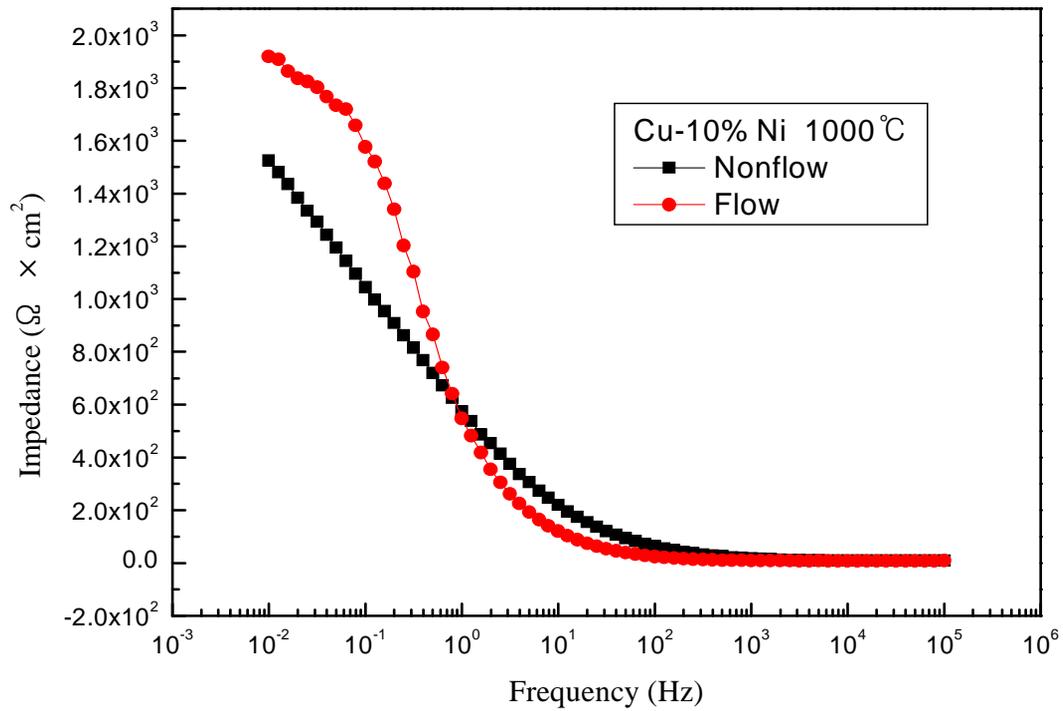


Fig. 3.56 Variation of bode plots for Cu-10%Ni alloy with annealing heat treatment at 1000°C(1h).

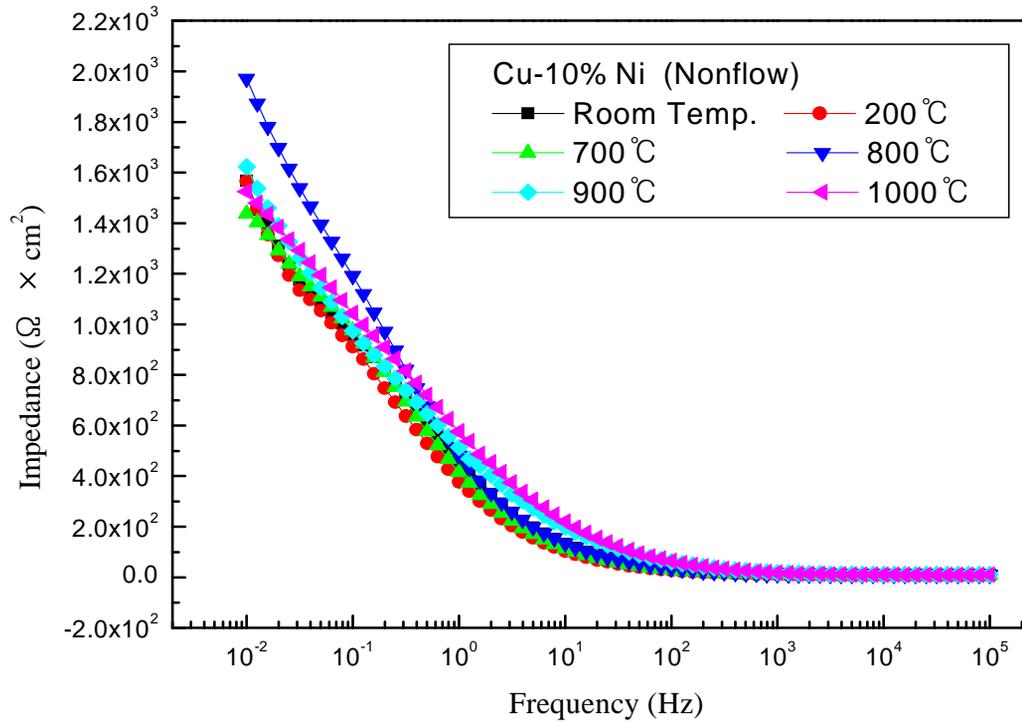


Fig. 3.57 Variation of AC impedance with annealing heat treatment in non flow condition of sea water.

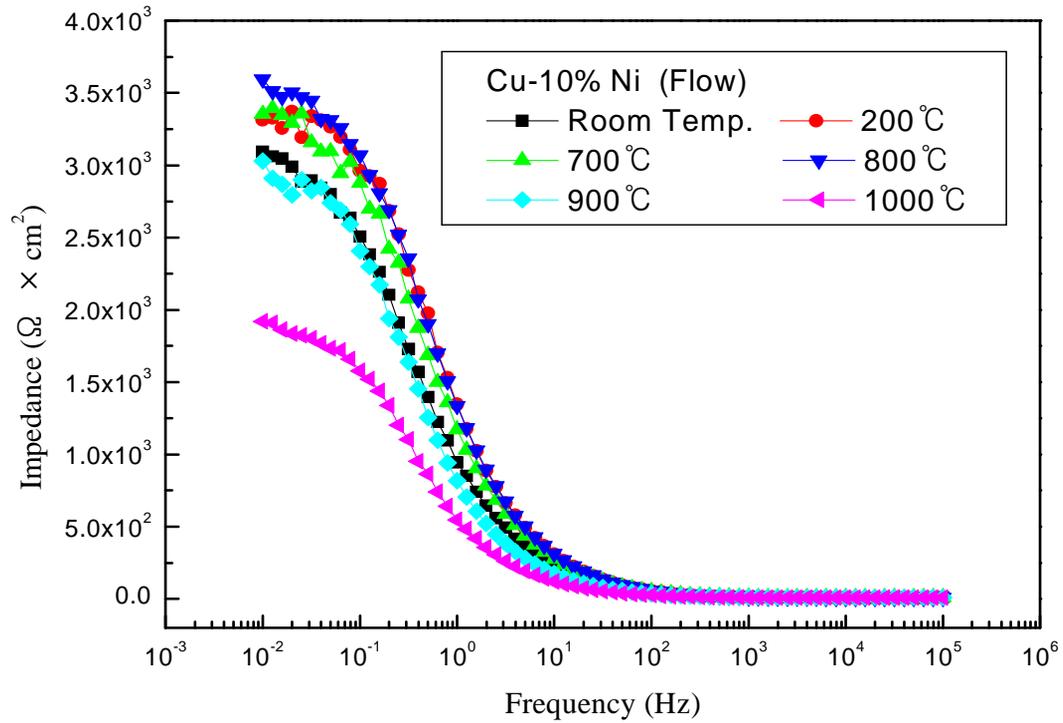


Fig. 3.58 Variation of AC impedance with annealing heat treatment in flow condition of sea water.

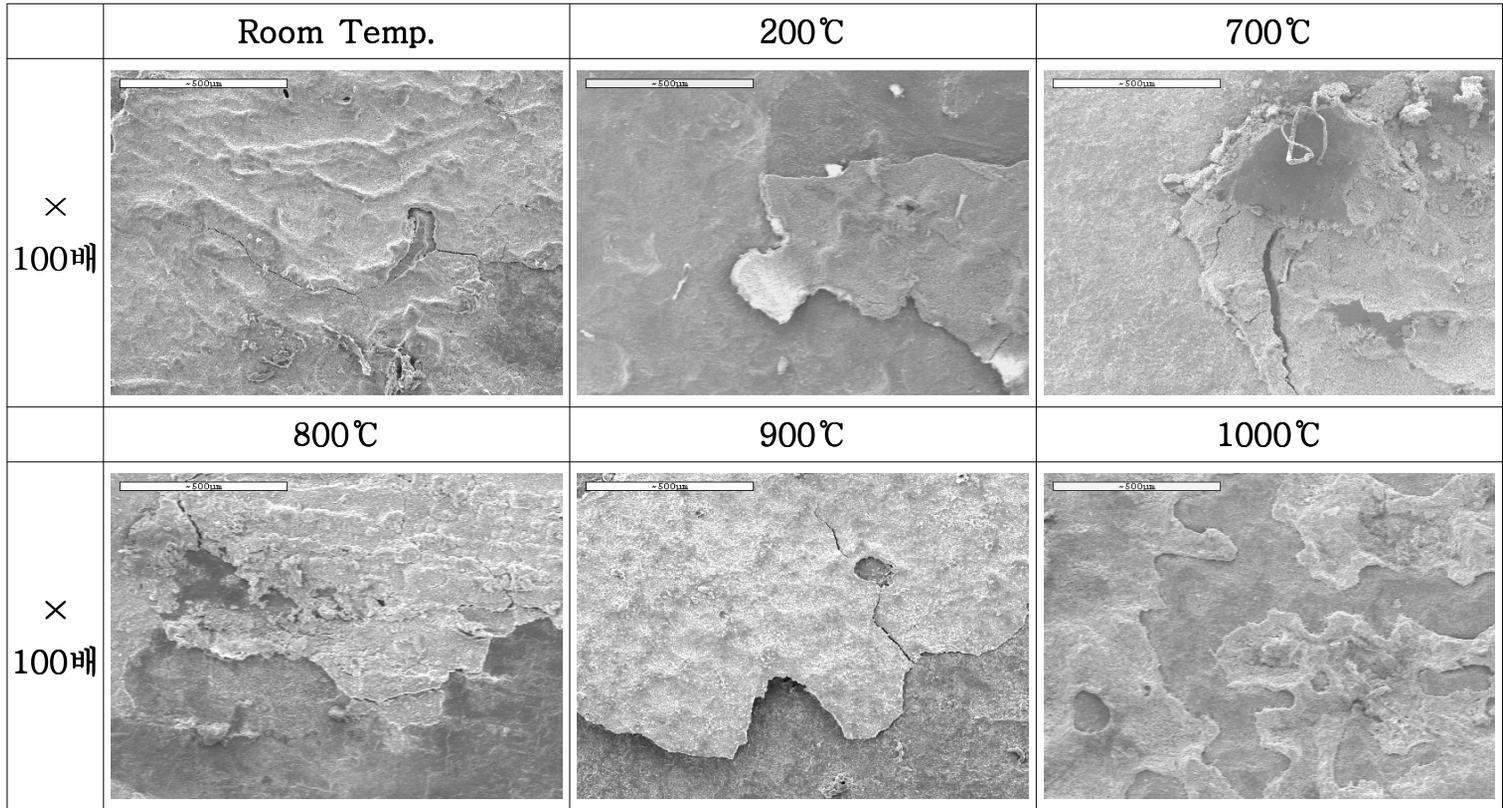


Photo. 3.2 SEM photographs of corrode surface by anodic polarization curves of Cu-10%Ni alloy with various annealing heat treatment.

지금까지의 실험경과에서 200℃에서 열처리 한 경우 내식성이 비교적 우수하며 경도 또한 큰 값을 나타내었음을 알 수 있었다. 그리고 경도 값이 감소할수록 특히 1000℃에서는 표면에서 크랙의 발생이 보이지 않았으며 사이클릭 선도에서도 분극저항이 비교적 우수하였다. 따라서 기계적 성질을 무시하고 내식성만을 고려한 경우에는 1000℃의 열처리가 바람직하다고 사료된다.

### 3.2.4. 결론

지금까지 Cu-10%Ni합금강을 각각의 온도에서 어닐링 열처리하여 내식성 비교 실험을 한 결과 다음과 같은 사실을 알 수 있었다.

1. Cu-10%Ni합금은 어닐링 열처리에 따라 경도가 감소함을 알 수 있었다.
2. 어닐링 열처리에 따라 양극 및 음극분극 곡선의 부동태 전류 밀도 및 확산계전류밀도 값이 감소되었다.
3. 열처리에 관계없이 용액이 유동 할수록 활성화 피크전류밀도 값은 증가하였으나 부동태 전류밀도 값은 감소하였다.
4. 교류임피던스 값은 용액이 유동할수록 비 유동에 비해서 그 값이 증가하였다.
5. 어닐링 열처리에 의해서 경도가 저하하였으나 내식성은 향상되는 경향을 알 수 있었다.
6. 기계적 성질과 내식성을 고려한 경우 200℃ 열처리가 바람직하며 내식성만을 요구할 경우 1000℃의 어닐링 열처리가 적절하다고 사료되어진다.
7. 부식된 시험편의 SEM표면상태는 200℃와 1000℃의 경우 다른 온도의 시험편에 비해서 집중 부식된 균열양상은 보이지 않았다.

### 3.3. Cu-30%Ni 합금의 내식성에 미치는 열처리의 영향

#### 3.3.1. 연구목적 및 배경

Cu는 내식성 및 가공성뿐만 아니라 전기전도도가 좋기 때문에 순동으로서 전기기와 전선으로 많이 사용된다. 그러나 불순물이 존재 하게 되면 Cu 격자 속에 불순물이 존재 하게 되면 Cu격자 속에 불순물 원소가 치환되어 전기장내에서 퍼텐셜의 주시성이 헝클어지고 전자의 산란을 일으켜서 전자 이동에 대한 장애를 일으켜서 전기전도성이 저하된다. 그리고 유속이 있는 경우 및 용존산소가 어느 일정 농도 이상이 되거나  $Cl^-$ 의 증가에 따라 부식속도가 증대 된다. 또한 표면에 때 또는 녹이 표면에 축적될 경우 공식 발생의 위험이 있다.

따라서 가혹한 부식 환경 하에서 각종 부식의 위험성을 배제하는 합금은 전을 고용체인 Cu-Ni 합금 즉 큐우푸로 니켈(Cupro-nickel) 혹은 모넬(monel)이다. 일반적으로 이 합금은 Ni 함량의 증대에 의해서 내식성이 우수하며 침식부식에 강하므로 열교환기 관재로 최적이라 할 수 있다. 그중의 하나인 Cu-30%Ni 합금은 Cu-10%Ni에 비해서 내식성이 우수하나 가혹한 부식 환경 하에서 유속의 증대, 용존산소,  $Cl^-$  등이 과량 존재 할 경우 부식의 완전한 억제 는 불가능한 것으로 사료된다.. 왜냐하면 해수 중에서 Cu-30%Ni 파이프의 경우에도 해초류나 조개류의 부착이 억제되는 방오효과가 있었다. 이것은 Cu-30%Ni 파이프에서도  $Cu^{+2}$ 이온이 응축되어 해양생물의 부착이 억제되기 때문으로 사료된다.<sup>30)</sup>

따라서 방오효과가 있으면서 최대한의 부식속도가 억제되기 위해서 열처리 효과를 고려하는게 바람직하다고 사료된다. 3.2절에서는 Cu-10%Ni 합금의 어닐링 열처리 효과에 대해서 검토하였으나 본 연구에서는 Cu-30%Ni 판을 어닐링 열처리 하여 열처리에 따른 내식성 효과를 전기화학적 측면에서 비교 고찰 하여 보았다.

### 3.3.2. 실험방법

냉간 압연한 Cu-10%Ni 판을 전기로(SHIN SAENG Inst.co MODEL : 8EF 101, 200V, 3kW)를 이용하여 200℃, 700℃, 800℃, 900℃ 및 1000℃에서 1시간 유지한 후 노냉 시키는 어닐링 열처리를 실시하였다.

그리고 시험편의 노출면적을 1cm<sup>2</sup>만 남기고 나머지는 에폭시로 절연시킨 후 동선을 연결하여 측정용 시험편을 제작 하였다. 그리고 해수용액의 유동유무에 따른 부식전위변화 및 양극 분극곡선 및 음극 분극곡선을 측정하였다. 또한 사이클릭 볼타모그램에 의한 분극 저항 변화를 측정하였으며 교류 임피던스법에 의한 임피던스 변화를 비교 고찰하였다. 그리고 양극 분극곡선 후의 표면상태를 SEM에 의해 관찰하고 표면의 경도 변화를 측정 하였다.

### 3.3.3. 실험 결과 및 고찰

Table 3.3은 Cu-30%Ni 합금강을 어닐링 열처리 하였을 경우 표면의 경도 측정 변화를 보여주고 있다.

**Table 3.3 The data of vickers hardness(HV) of Cu-30%Ni alloy with various annealing heat treatment**

	0℃	200℃	700℃	800℃	900℃	1000℃
1	132.7	143.3	<del>130.9</del>	101.1	110.9	<del>55.2</del>
2	137.8	<del>139.6</del>	125.9	103.5	105.9	66.0
3	140.1	141.7	<del>114.6</del>	<del>104.5</del>	<del>99.8</del>	78.6
4	138.1	158.8	120.7	95.5	107.7	<del>81.4</del>
5	<del>121.7</del>	142.9	126.8	95.0	<del>108.5</del>	68.2
6	131.5	<del>184.5</del>	127.0	94.4	105.0	75.8
7	<del>145.8</del>	142.3	122.8	<del>91.2</del>	102.1	68.9
평균값	136.0	145.8	124.6	97.9	106.3	71.5

열처리 하지 않는 경우에 비해서 열처리함에 따라 경도가 감소하는 경향을 알 수 있다. 특히 1000℃에서 열처리 한 경우 현저한 경도 감소를 나타내었으며 800℃에서도 상당한 감소를 보였다. 그러나 200℃에서는 오히려 비열처리에 비해서 경도 값이 증가 하였는데 이러한 경향은 Cu-10%Ni 합금강과 같은 경향을 보였다.

Fig. 3.59는 비유동 상태에서 열처리 한 각각의 시험편에 대한 해수 중에서의 부식전위 변화를 나타내고 있다. 열처리한 시험편이 비열처리한 시험편에 비해서 전위가 높은 경향을 나타내었으며 특히 200℃ 열처리한 경우가 가장 높은 전위 값을 나타내었다. 유동 상태에서의 부식전위의 침지시간에 따른 전위 변화를 Fig. 3.60에 나타내었다. 유동 상태에서는 오히려 1000℃ 열처리 한 시험편이 가장 낮은 전위를 나타내었으며 900℃ 열처리 한 시험편이 가장 높은 전위를 나타내었다.

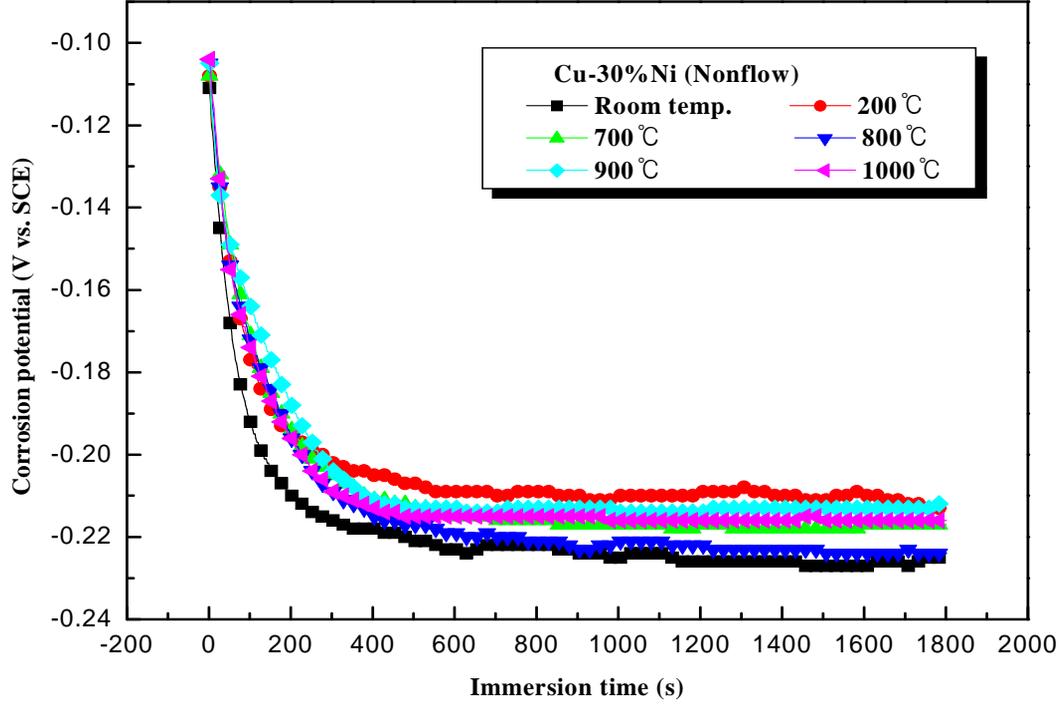


Fig. 3.59 Variation of corrosion potential with annealing temperature in sea water solution.

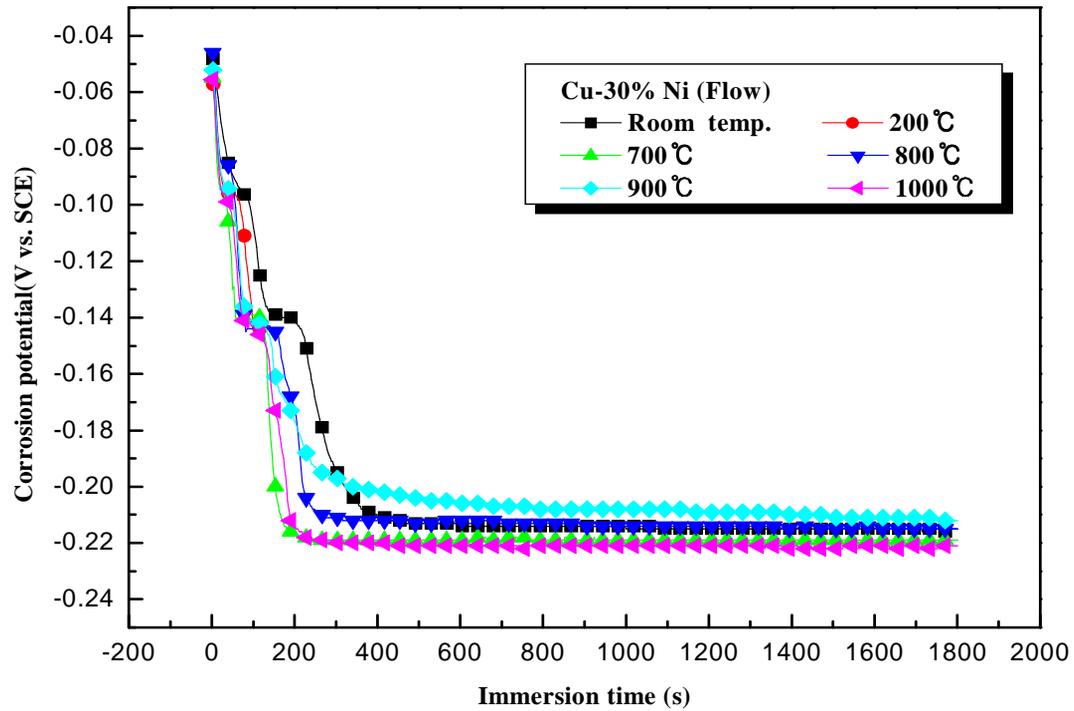


Fig. 3.60 Variation of corrosion potential with annealing temperature in sea water solution.

Fig. 3.61은 비열처리한 시험편의 유동 및 비유동 상태에서의 음극 분극곡선을 나타내고 있다. 용액이 유동할수록 확산한계 전류밀도는 증가하는 경향이 있음을 알 수 있으며 활성화 분극 영역에서도 유동의 경우가 분극저항이 적음을 알 수 있다. 200℃ 열처리한 시험편의 음극 분극 곡선은 Fig. 3.62에 나타내고 있다. 역시 용액이 유동할수록 확산한계 전류밀도는 증가하고 있음을 알 수 있다. 그리고 700℃ 열처리한 경우에도 Fig. 3.63에서 알 수 있듯이 확산한계 전류밀도가 증가하고 있음을 알 수 있다. Fig. 3.64, Fig. 3.65, Fig. 3.66에서는 800℃, 900℃ 및 1000℃의 열처리한 시험편의 음극 분극곡선을 나타내고 있다. 역시 전술한 Fig. 3.62의 경우와 마찬가지로 유동할수록 확산한계 전류밀도가 증가하는 경향을 알 수 있었다. 그런데 1000℃ 열처리한 경우 확산한계 전류밀도는 증가했으나 활성화 분극 영역에서는 거의 분극저항 값이 변화되지 않고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 3.67은 열처리한 시험편에 대해서 비유동 상태에서 측정한 음극 분극곡선이다. 열처리에 관계없이 큰 변화가 없는 양상을 나타내고 있다. Fig. 3.68은 유동 상태에서 측정한 음극 분극곡선이다. 유동상태에서도 비슷한 양상을 나타내고 있으며 뚜렷한 차이점은 나타나지 않았다.

Fig. 3.69는 비열처리한 시험편의 양극 분극곡선을 나타내고 있다. 용액이 유동할수록 초기의 활성화 영역에서도 분극저항이 증가 하였으며 피크 전류밀도 역시 감소하는 경향을 알 수 있다. 그리고 200℃에서 열처리한 경우의 양극 분극곡선은 Fig. 3.70에 나타내고 있다. 역시 용액이 유동할수록 활성화 영역에서의 분극저항이 증가 하였으며 피크 전류밀도 역시 감소하였고 또한 부동태 전류밀도 역시 감소하였음을 알 수 있었다.

Fig. 3.71의 700℃ 열처리에서는 활성화 영역에서는 분극저항의 변화가 거의 없었으며 피크 전류밀도는 유동의 경우가 감소하였다. Fig. 3.72, Fig. 3.73, Fig. 3.74에서는 800℃, 900℃ 및 1000℃에서의 양극 분극곡선을 유동과 비유동의 경우에 대해서 나타내고 있다. 역시 전술한 700℃와 같은 경향을 나타내었다.

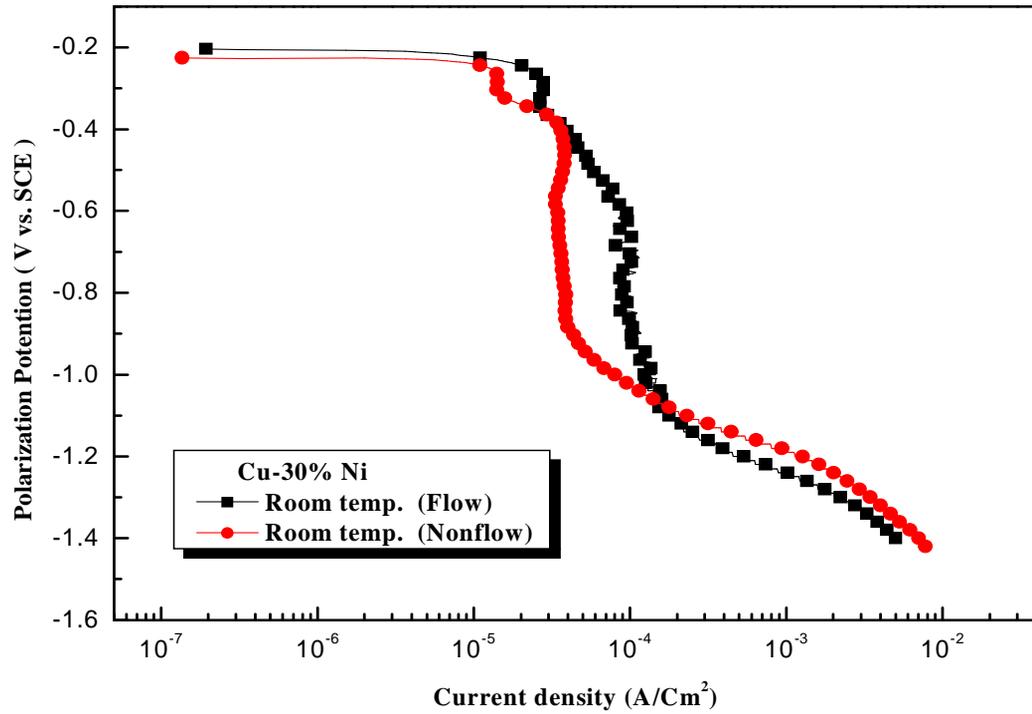


Fig. 3.61 Cathodic polarization curves of Cu-30%Ni alloy with non heat treatment in sea water solution.

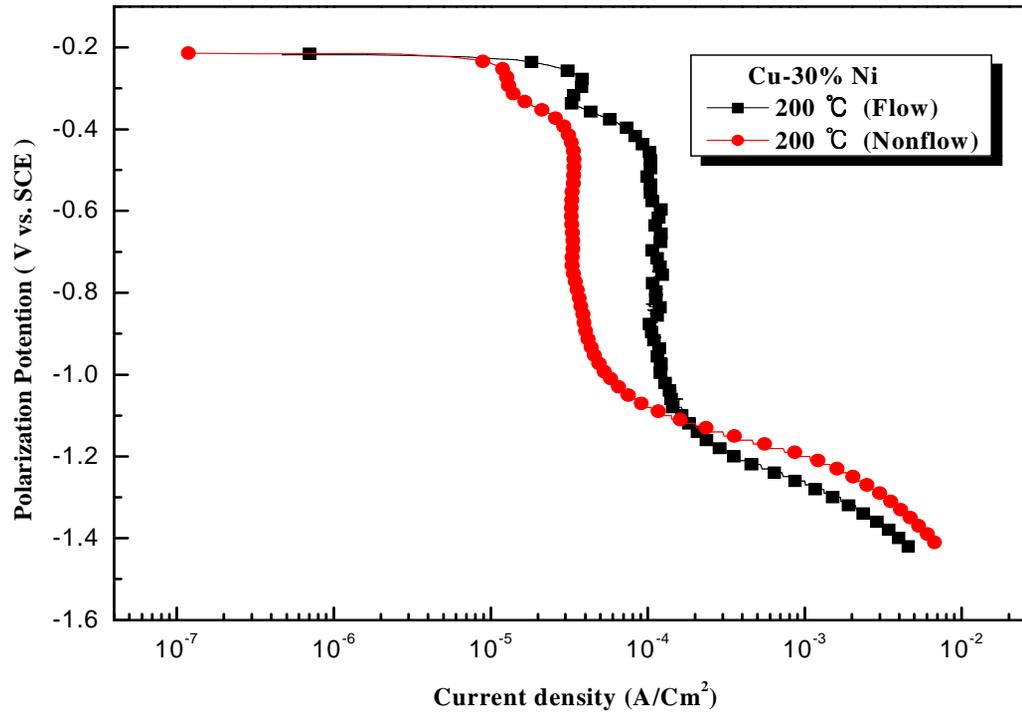


Fig. 3.62 Cathodic polarization curves of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment at 200°C(1h).

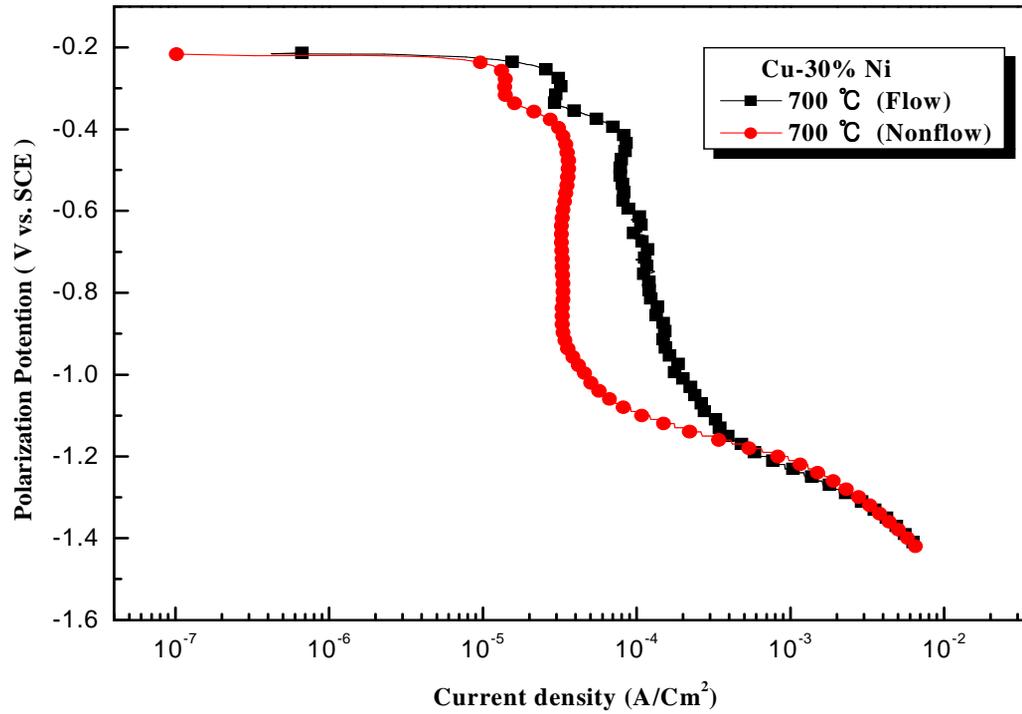


Fig. 3.63 Cathodic polarization curves of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment at 700°C(1h).

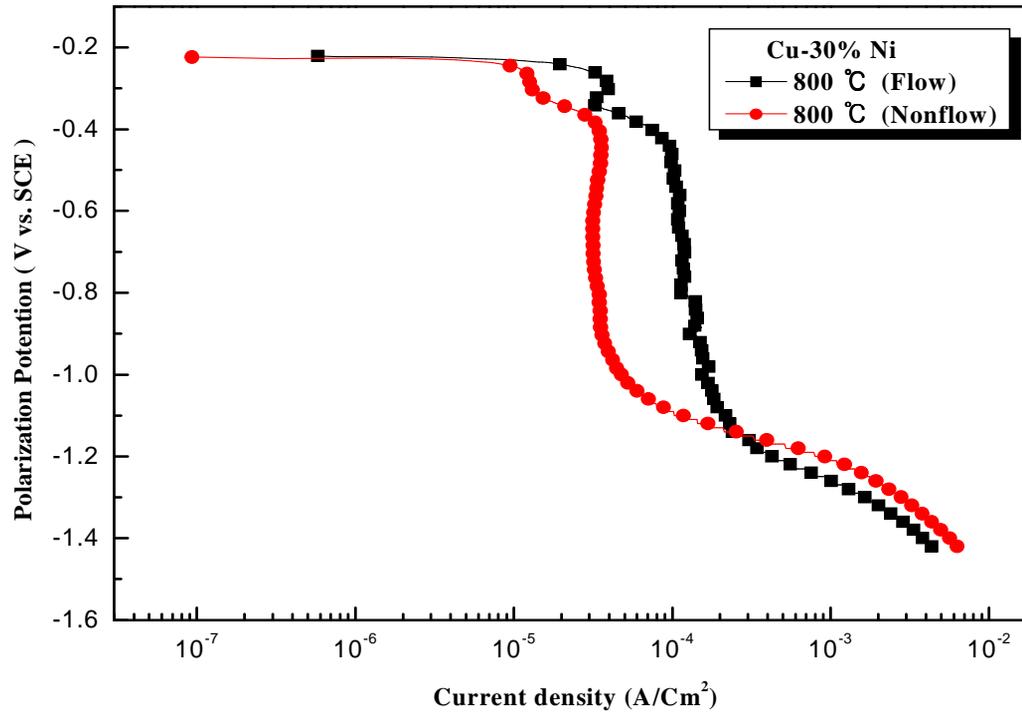


Fig. 3.64 Cathodic polarization curves of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment at 800°C(1h).

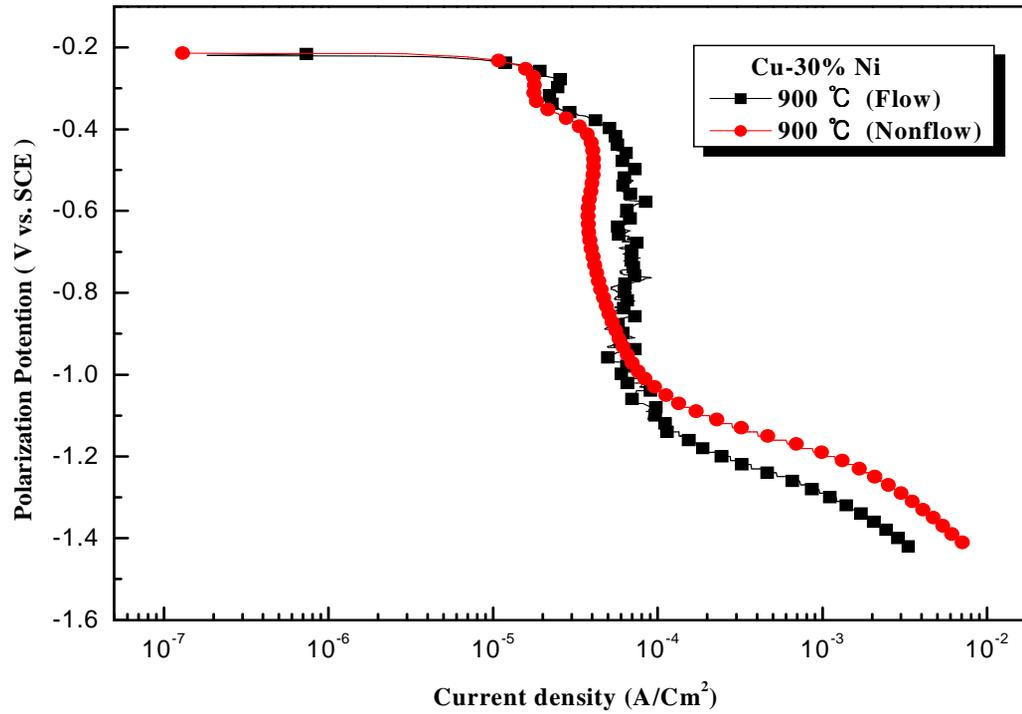


Fig. 3.65 Cathodic polarization curves of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment at 900°C(1h).

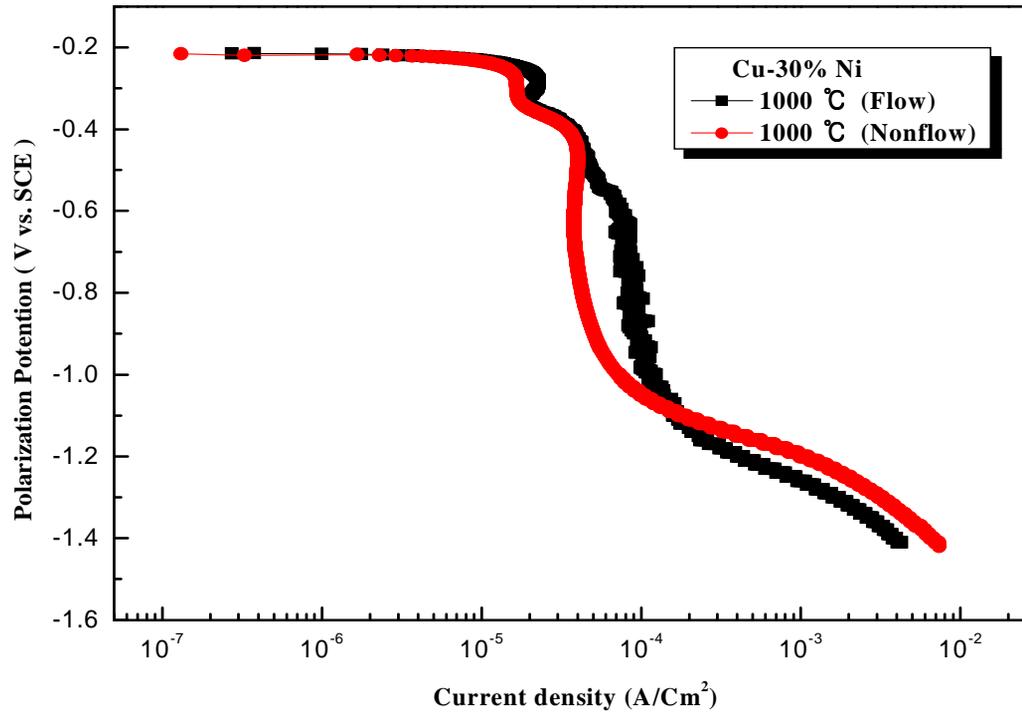


Fig. 3.66 Cathodic polarization curves of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment at 1000°C(1h).

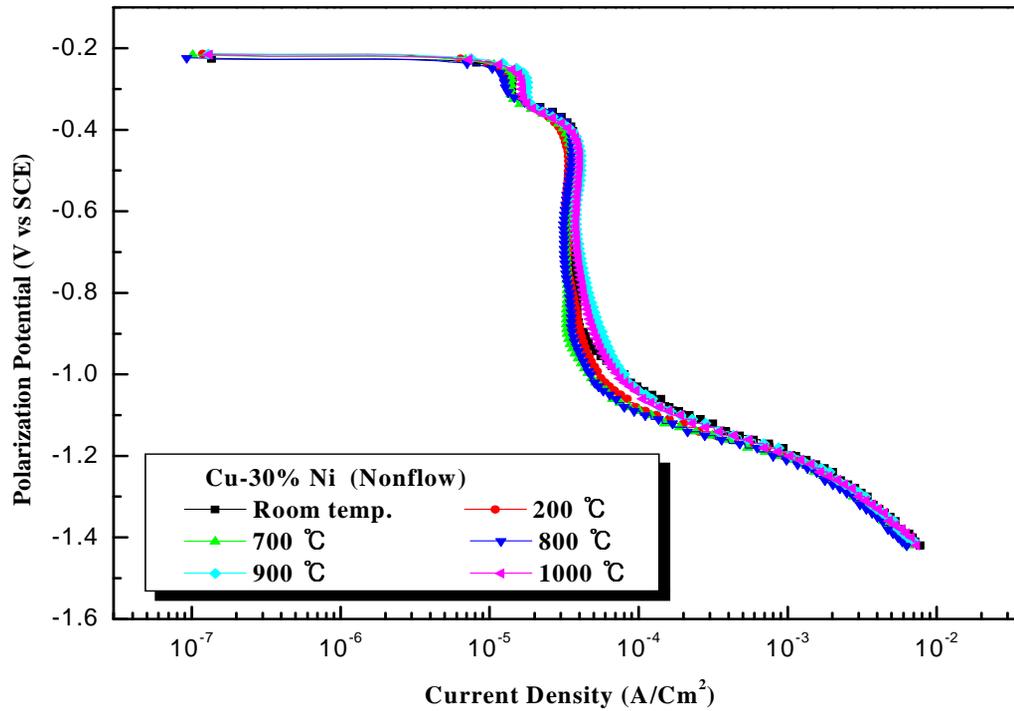


Fig. 3.67 Variation of cathodic polarization curves with annealing heat treatment in non flow condition of sea water.

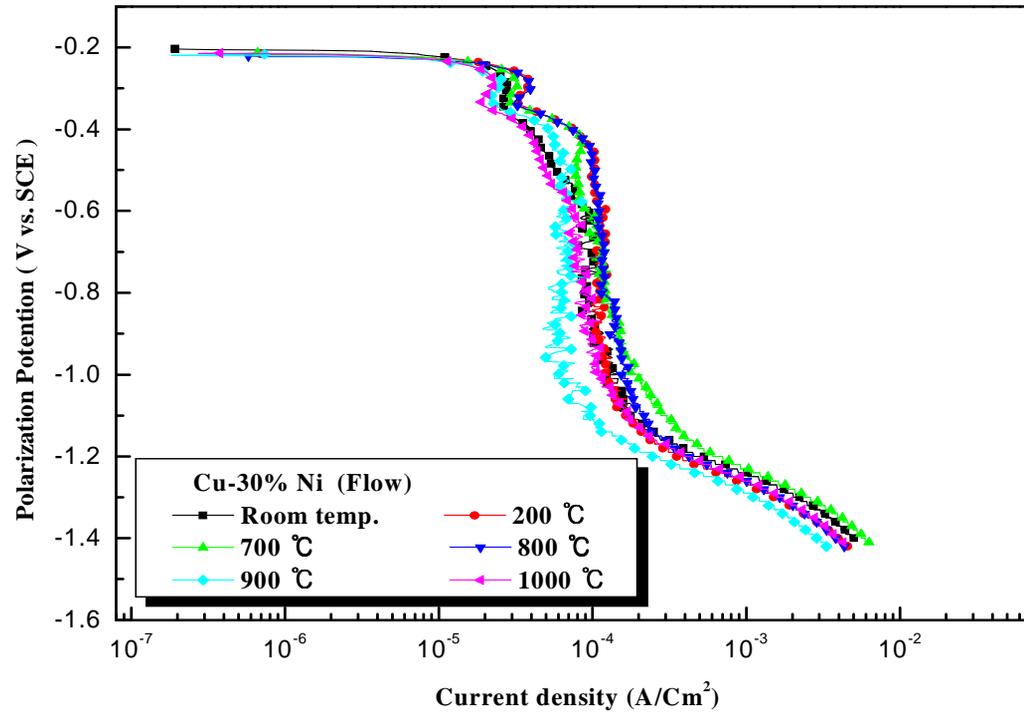


Fig. 3.68 Variation of cathodic polarization curves with annealing heat treatment in flow condition of sea water.

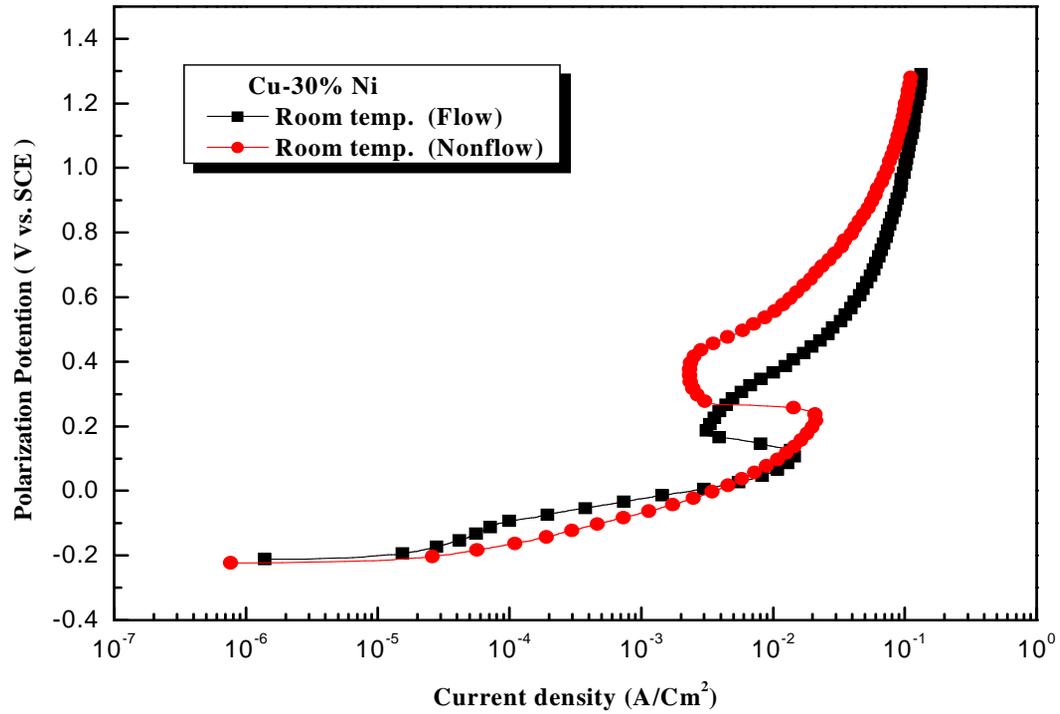


Fig. 3.69 Anodic polarization curves at Cu-30%Ni alloy with non heat treatment in sea water solution.

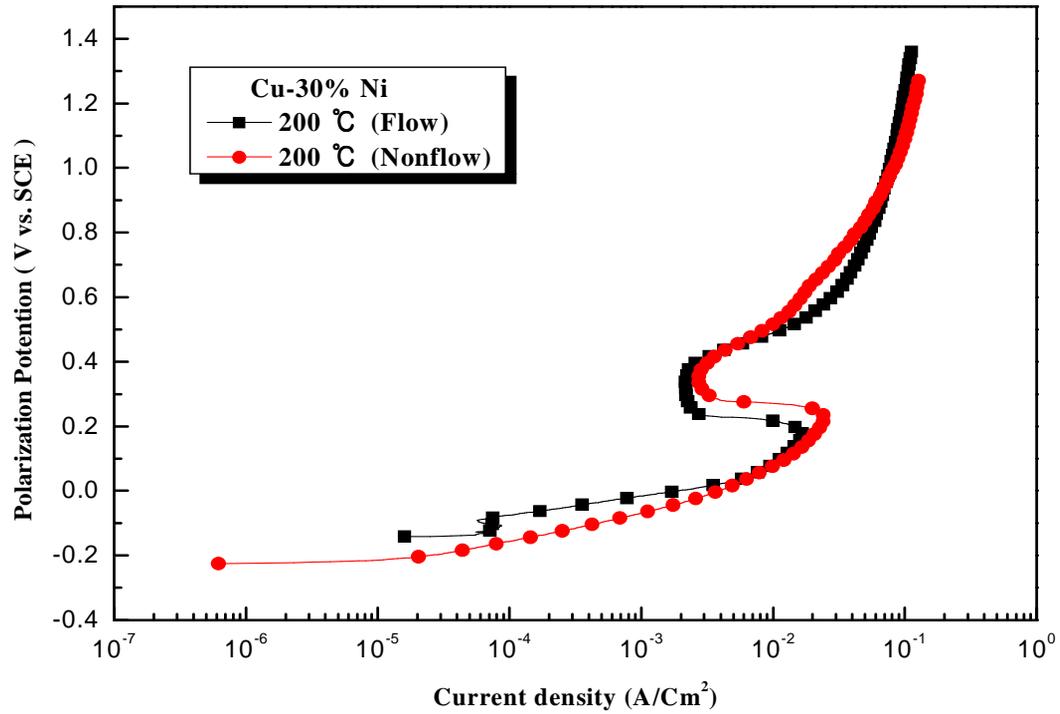


Fig. 3.70 Anodic polarization curves of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment at 200°C(1h).

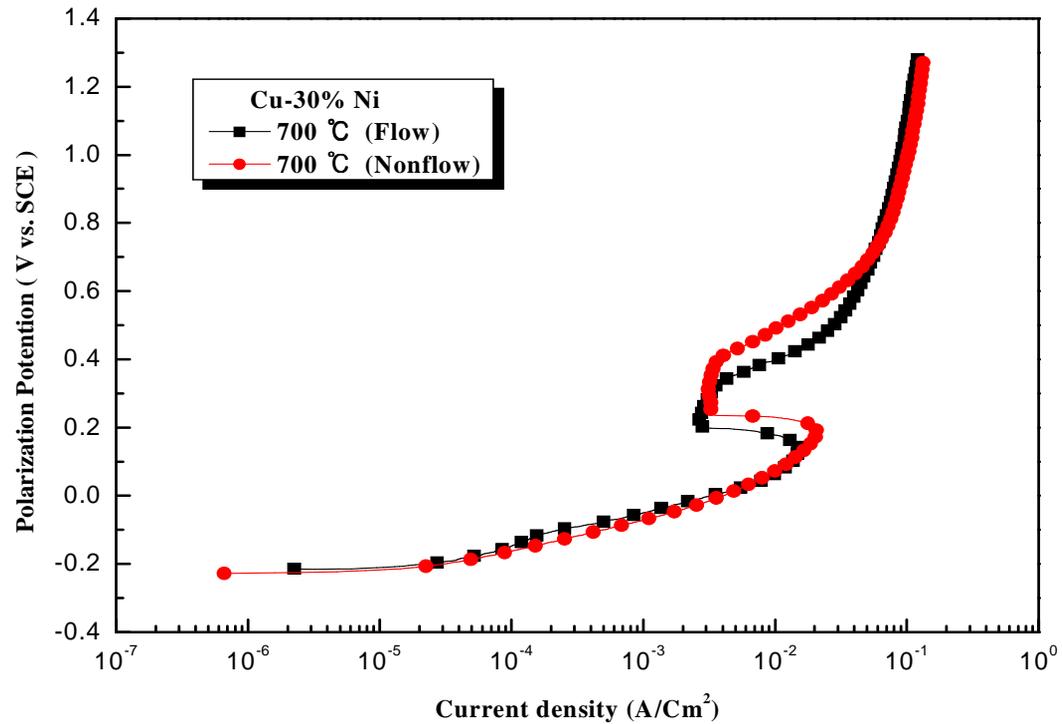


Fig. 3.71 Anodic polarization curves of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment at 700°C(1h).

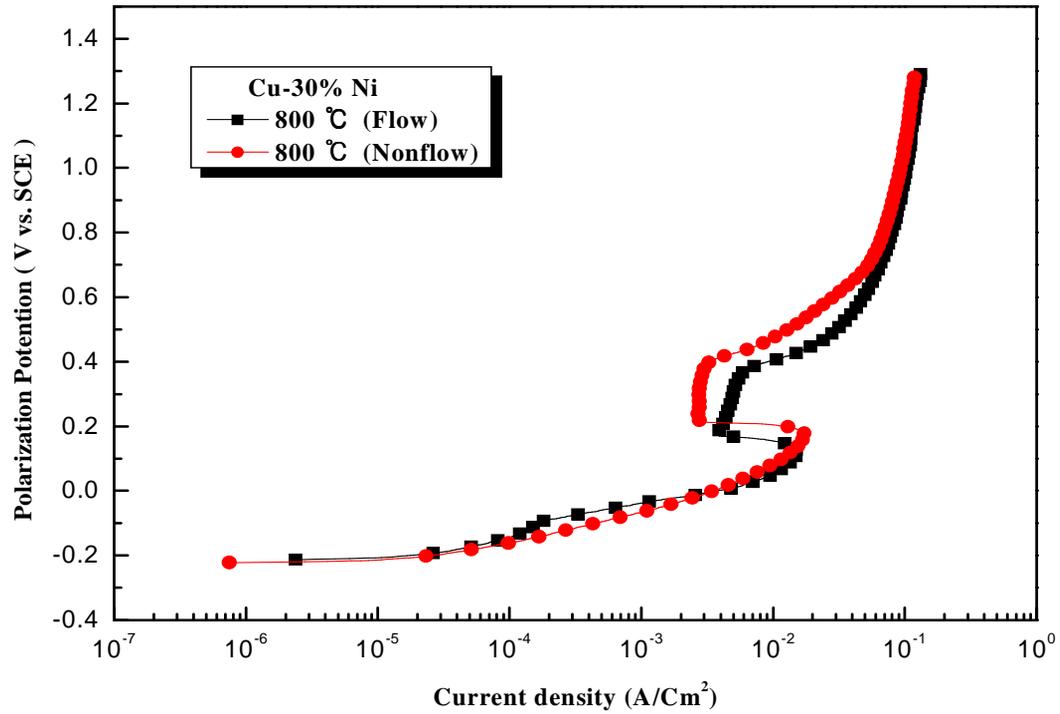


Fig. 3.72 Anodic polarization curves of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment at 800°C(1h).

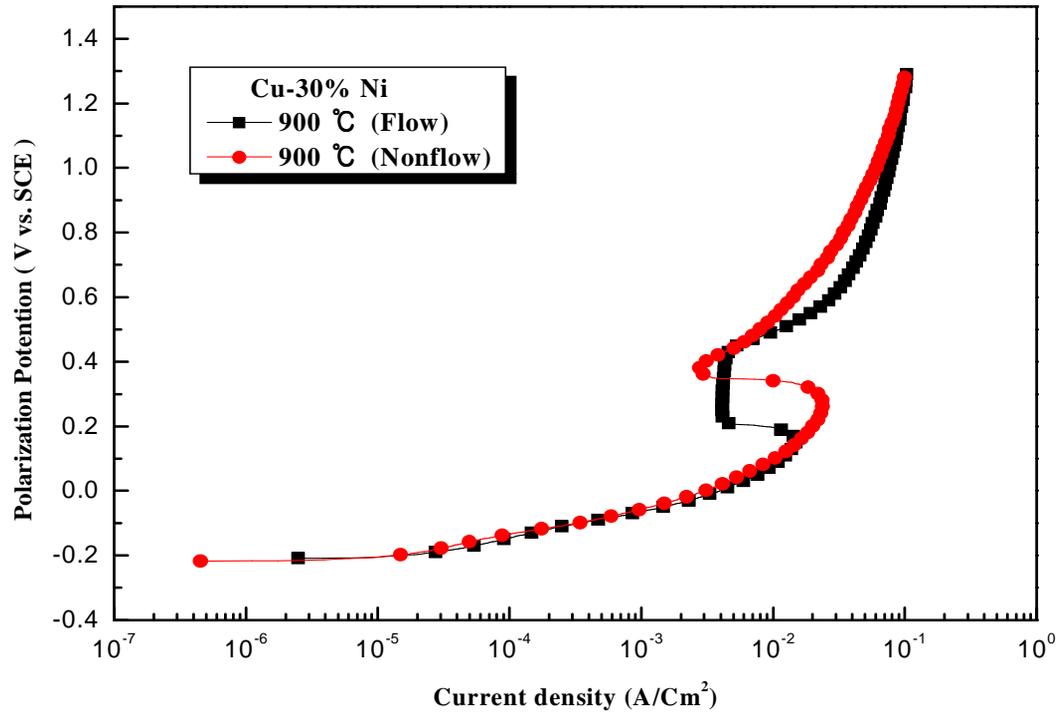


Fig. 3.73 Anodic polarization curves of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment at 900°C(1h).

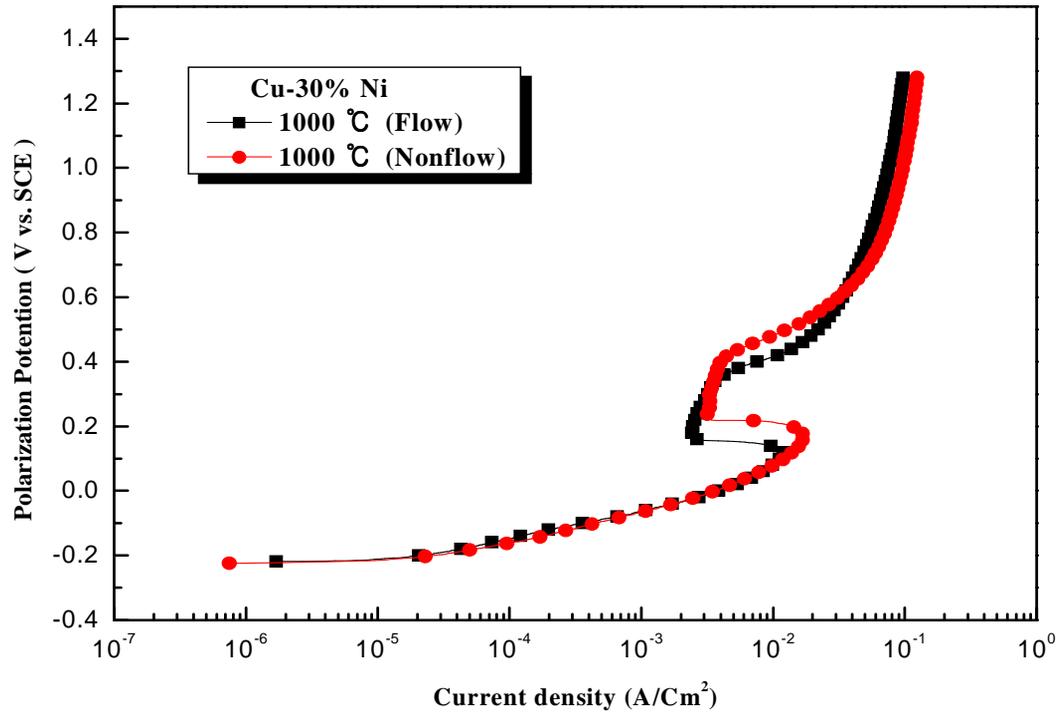


Fig. 3.74 Anodic polarization curves of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment at 1000°C(1h).

Fig. 3.75는 비유동의 경우 각각의 열처리한 시험편의 양극 분극곡선을 나타내고 있다. 활성화 영역에서는 피크 변화를 나타내지 않았음을 알 수 있다. Fig. 3.76의 유동 상태에서는 열처리한 시험편의 경우 부동태 전류밀도가 감소하는 경향을 알 수 있으며 특히 200℃와 1000℃의 경우가 그 값이 적음을 알 수 있다. Fig. 3.77은 유동 상태에서 양극 및 음극 분극곡선을 나타내고 있으며 Fig. 3.78은 비유동 상태에서의 음극 및 양극 분극곡선을 나타내고 있다. 용액의 유동 유무에 따라 획일적인 변화 양상은 보이지 않고 있음을 알 수 있다. 3.2절의 Cu-10%Ni 합금강의 경우에는 용액이 유동함에 따라 피크 전류밀도는 오히려 증가하였고 부동태 전류밀도는 감소하는 경향이 있었으나 Cu-30%Ni 합금강의 경우에는 피크 전류밀도와 부동태 전류밀도 용액의 유동과 함께 모두 감소하는 경향을 알 수 있었다.

Fig. 3.79는 비유동 상태에서 열처리 하지 않은 시험편의 사이클릭 볼타모그램의 변화를 나타내고 있다. 사이클의 횟수가 증가할수록 즉 초기 사이클에 비해서 15번째 사이클의 경우 피크 전류밀도가 증가하였으나 초기 사이클은 하강 곡선이 오른쪽으로 내려왔으나 15번째 사이클은 하강 곡선이 왼쪽으로 내려오는 경향을 알 수 있었다.

Fig. 3.80은 유동의 경우 사이클 횟수에 따른 곡선 변화를 나타내고 있다. 사이클 횟수가 증가할수록 피크 전류밀도는 감소하였으며 양극 분극의 정점에서 하강 할 경우 오른쪽으로 기우는 경향은 사이클 횟수에 무관함을 알 수 있다. Fig. 3.81의 200℃에서 열처리한 경우에도 마찬가지로 비유동의 경우에는 사이클 횟수가 증가할수록 피크 전류밀도는 증가 하였으며 하강 곡선은 초기 사이클과는 반대로 왼쪽으로 내려오는 것을 알 수 있었다. 그러나 유동의 경우에는 Fig. 3.82에서 알 수 있듯이 피크 전류밀도는 사이클 횟수가 증가할수록 감소하였고 하강 곡선의 피크 전류밀도는 사이클 횟수가 증가할수록 증가하는 경향이 있었다.

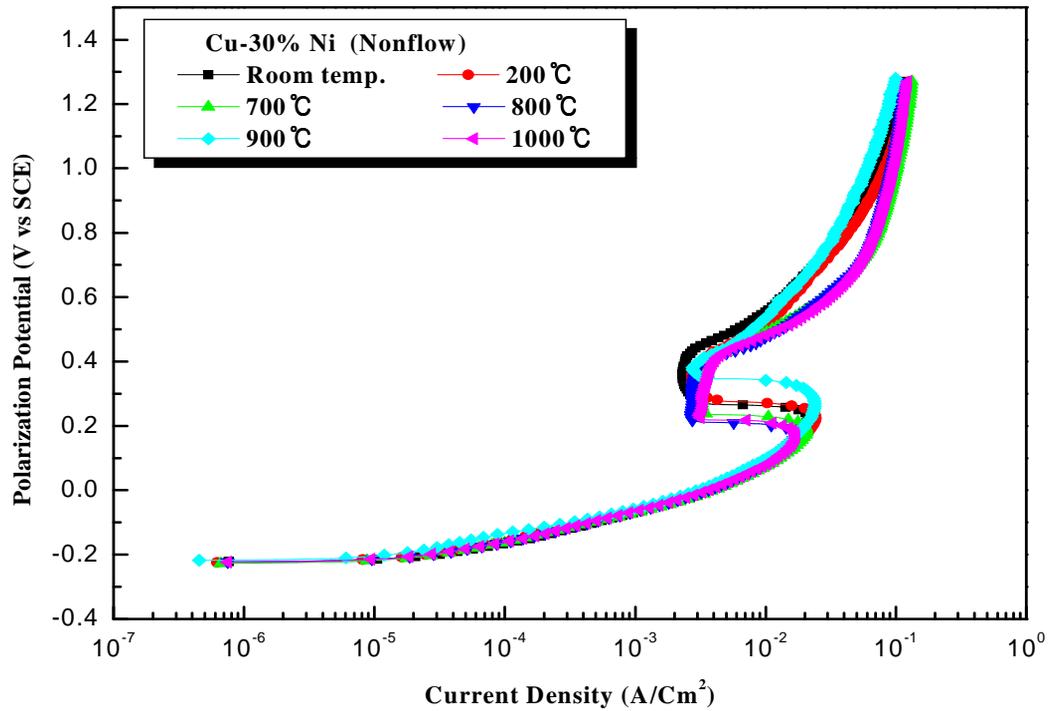


Fig. 3.75 Variation of anodic polarization curves with annealing heat treatment in non flow condition of sea water.

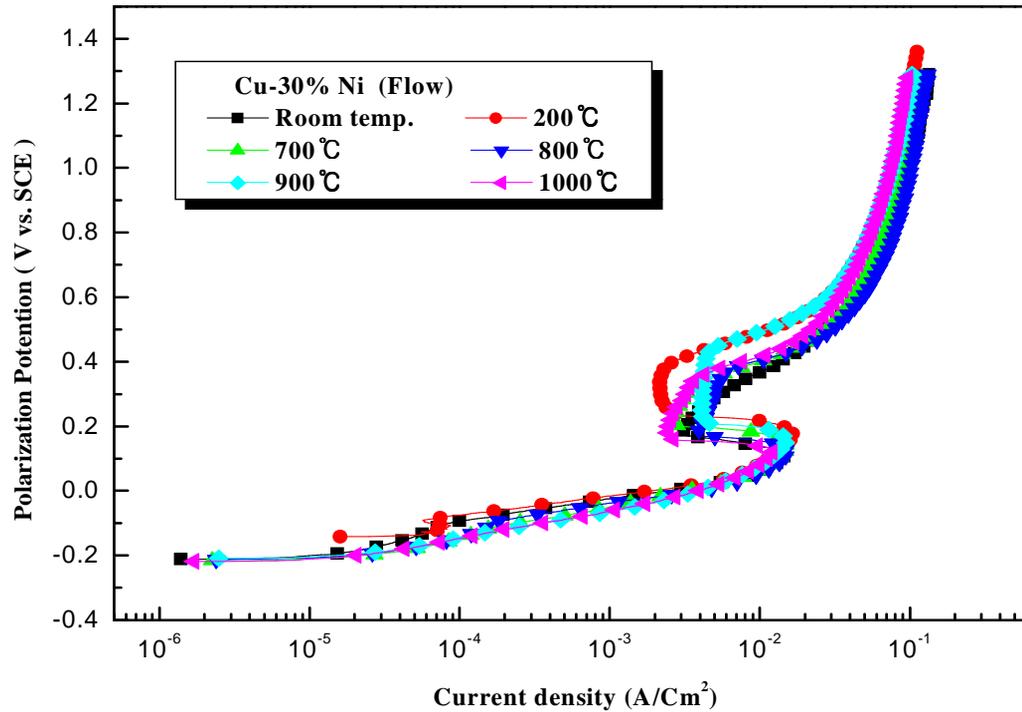


Fig. 3.76 Variation of anodic polarization curves with annealing heat treatment in flow condition of sea water.

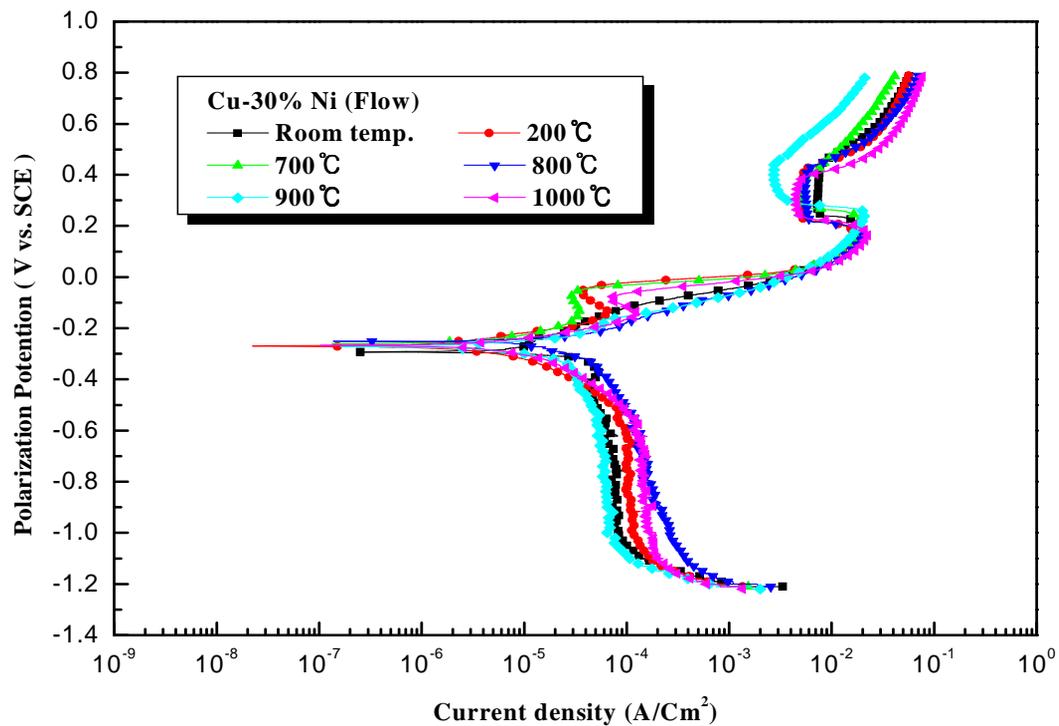


Fig. 3.77 Cathodic and anodic polarization curves with annealing heat treatment in flow condition at sea water.

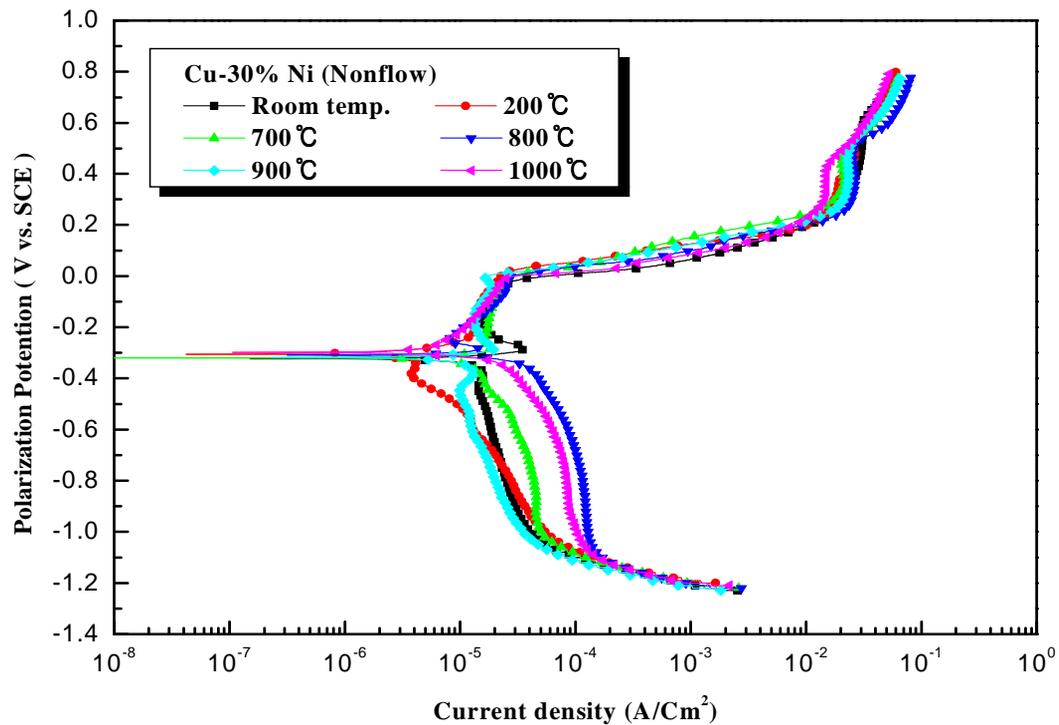


Fig. 3.78 Cathodic and anodic polarization curves with annealing heat treatment in non flow condition at sea water.

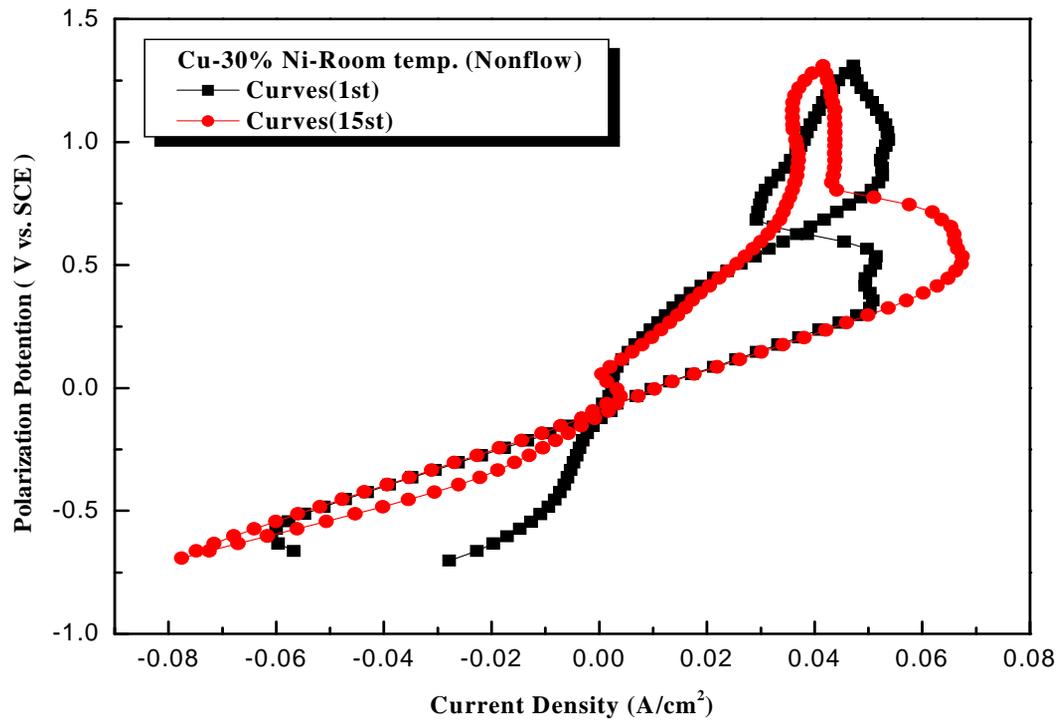


Fig. 3.79 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-30%Ni alloy with non geat treatment in non folw condition at sea water.

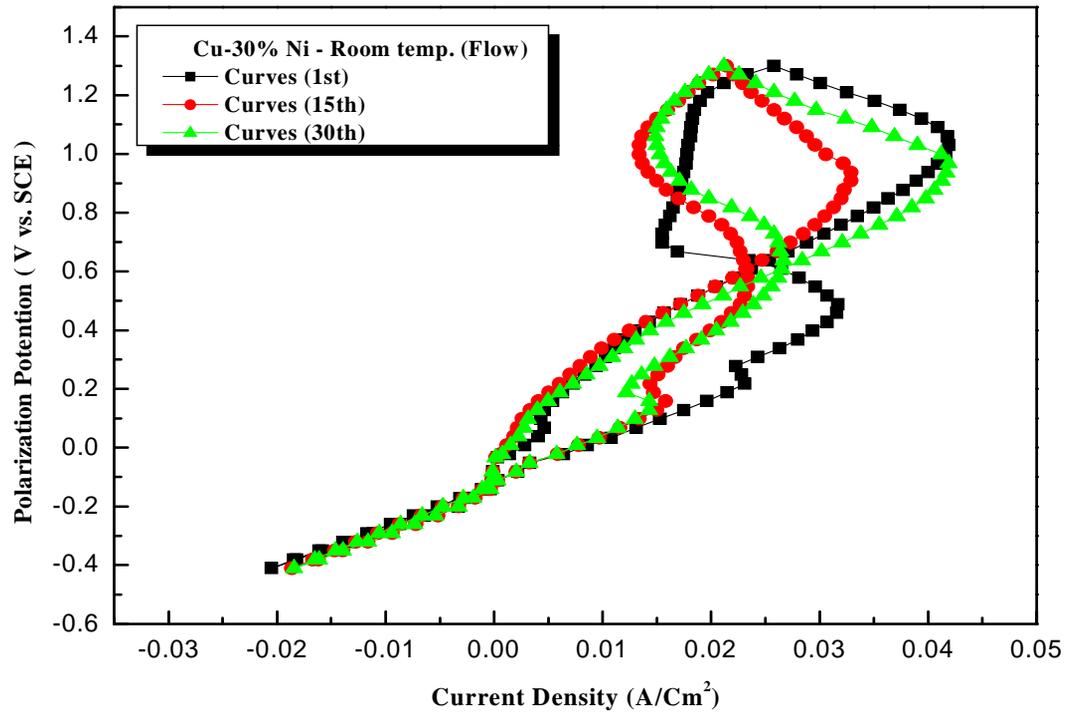


Fig. 3.80 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-30%Ni alloy with non geat treatment in folw condition at sea water.

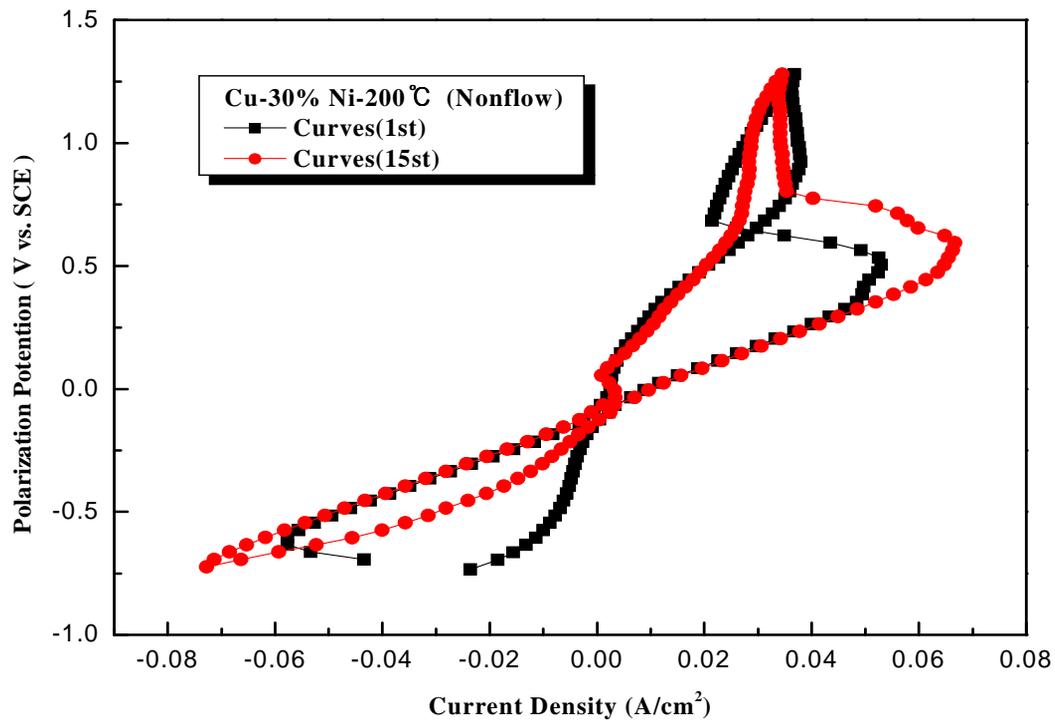


Fig. 3.81 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment 200°C (1h) in non flow condition at sea water solution.

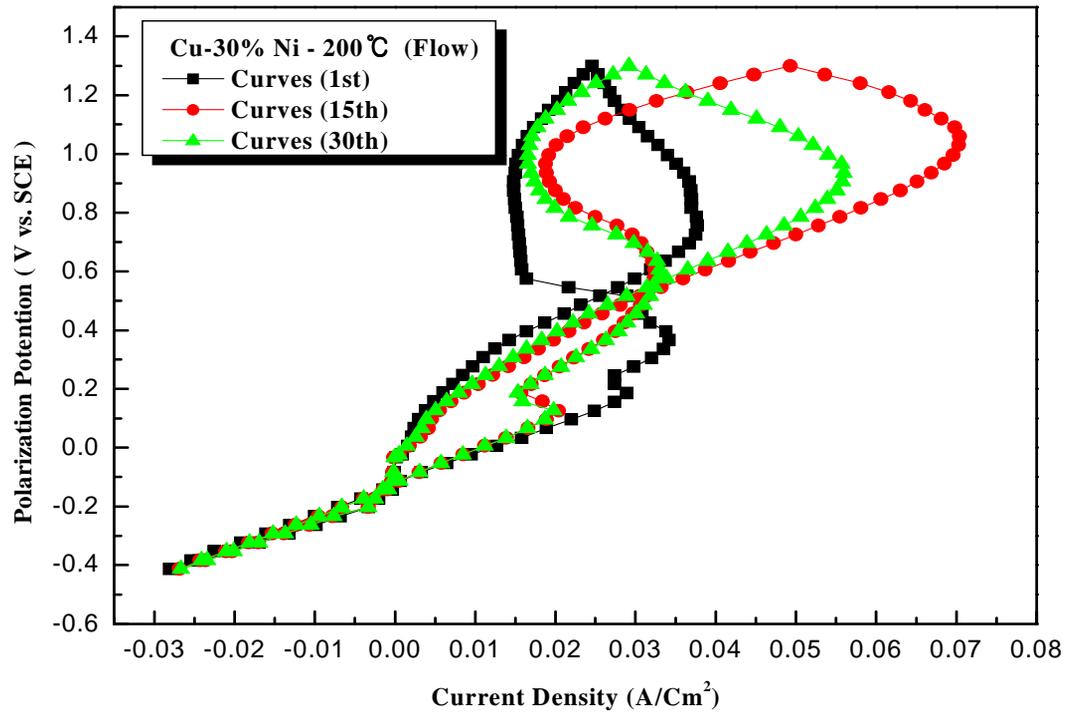


Fig. 3.82 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment 200°C (1h) in flow condition at sea water solution.

Fig. 3.83은 700℃에서 열처리한 경우의 사이클릭 볼타모그램이다. 비유동에서는 사이클 횟수가 증가할수록 피크 전류밀도가 증가하였고 하강 곡선의 경우에는 왼쪽으로 하강하는 경향은 200℃와 같은 경향을 나타내었다. Fig. 3.84는 유동의 경우를 나타내고 있으며 유동의 경우에는 역시 피크 전류밀도는 비유동과 반대로 감소하는 경향이 있었으며 사이클 횟수가 증가할수록 하강 곡선의 피크 전류밀도가 감소하면서 왼쪽으로 기울어 가는 경향을 나타내었다. Fig. 3.85, Fig. 3.86, Fig. 3.87, Fig. 3.88, Fig. 3.89, Fig. 3.90은 800℃, 900℃ 및 1000℃에서 열처리한 경우의 사이클릭 볼타모그램을 유동과 비유동에서 측정한 결과이다. 800℃에서는 700℃와 마찬가지로의 경향을 나타내었으나 하강곡선의 경우에는 Fig. 3.86에서 알 수 있듯이 초기 사이클과 큰 차이를 보이지 않았다. 900℃에서 열처리 한 경우에는 하강 곡선의 경우 오히려 오른쪽으로 기울어 가는 경향이 있었으며 1000℃에서도 같은 경향을 나타내었다.

Fig. 3.91은 각각의 온도에서 열처리한 시험편에 대해서 비유동 상태에서 측정한 첫 번째 사이클의 전도 변화를 나타내고 있다. 1000℃에서 열처리한 경우가 활성태 영역에서의 분극저항이 크며 또한 피크 전류밀도가 가장 적었으며 하강 곡선의 경우에도 왼쪽으로 기울어 가는 경향이 있었고 또한 음극 영역에서도 분극저항이 비교적 크다는 사실을 알 수 있었다.

용액이 유동하고 있는 경우의 첫 번째 전도 변화를 Fig. 3.92에 나타내고 있다. 역시 1000℃의 경우가 하강 곡선이 왼쪽으로 가장 기울고 있음을 알 수 있다. Fig. 3.93, Fig. 3.94는 15번째 사이클에서의 유동 비유동 상태의 전도 변화를 나타내고 있다. 15번째 사이클에서도 1000℃의 경우가 비교적 양호한 상태를 나타내고 있음을 알 수 있다. Fig. 3.95는 30번째 사이클의 전도 변화를 나타내고 있다. 30번째 사이클에서는 비열처리의 경우가 오히려 피크전류밀도가 적은 경향을 나타내었음을 알 수 있다. 그러나 사이클 횟수가 30사이클이 되면 표면에 부식생성물의 형성에 의해서 오히려 생성물이 많이 부착된 시험편이 분극저항이 증대하는 경향을 나타낼 수 있다고 사료된다.

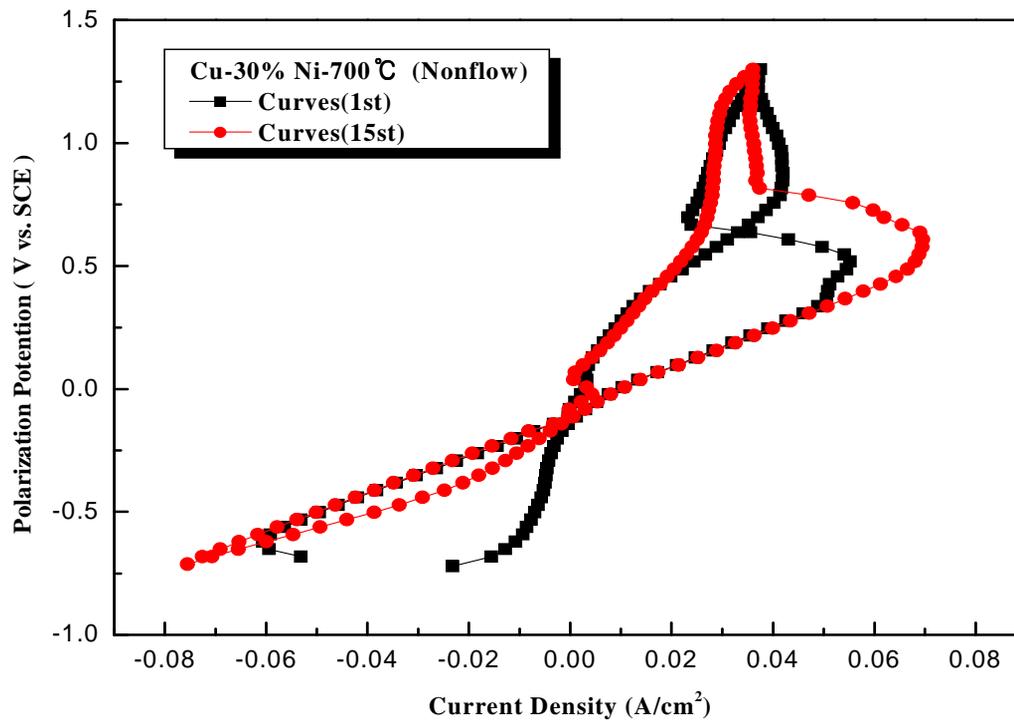


Fig. 3.83 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment 700°C (1h) in non flow condition at sea water solution.

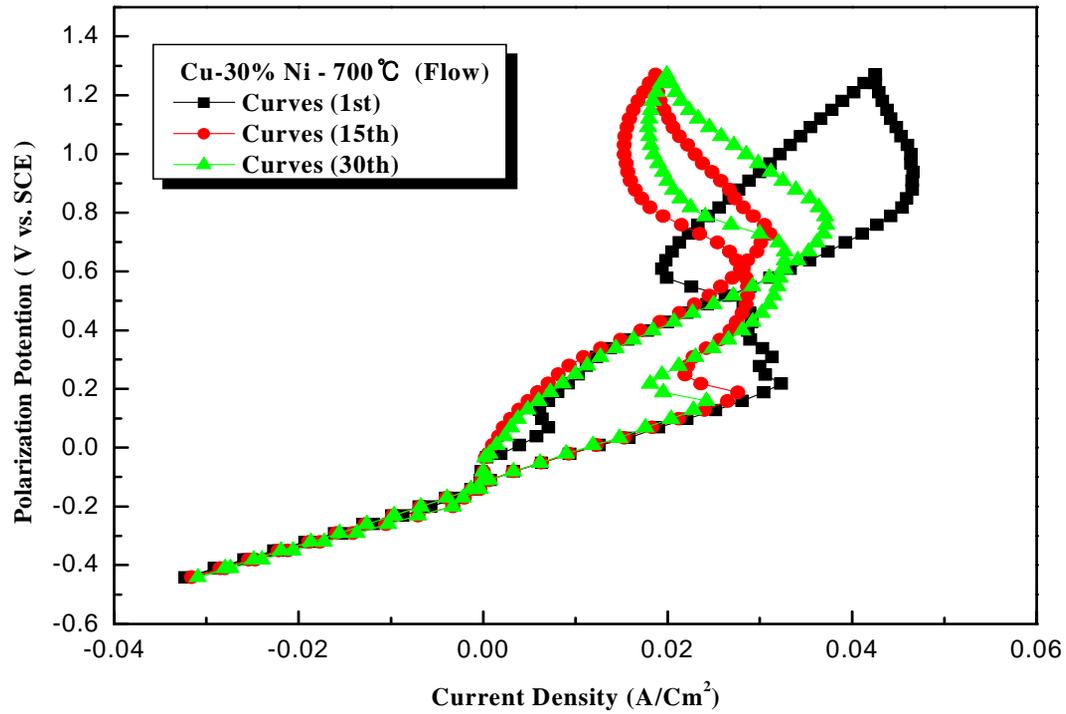


Fig. 3.84 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment 700°C (1h) in flow condition at sea water solution.

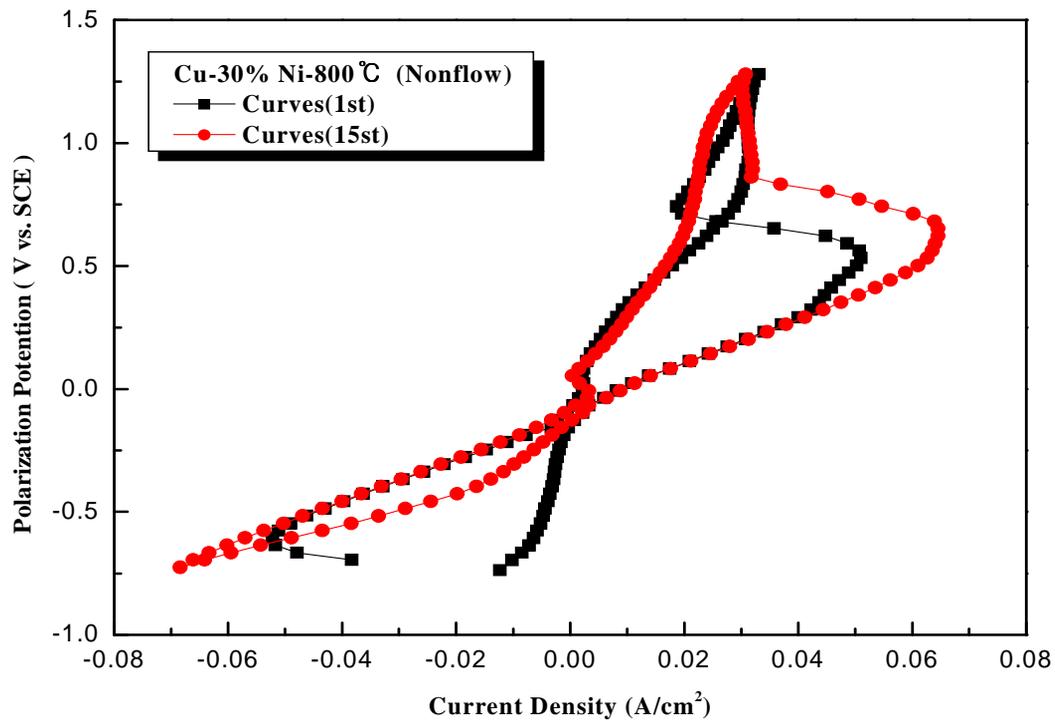


Fig. 3.85 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment 800°C (1h) in non flow condition at sea water solution.

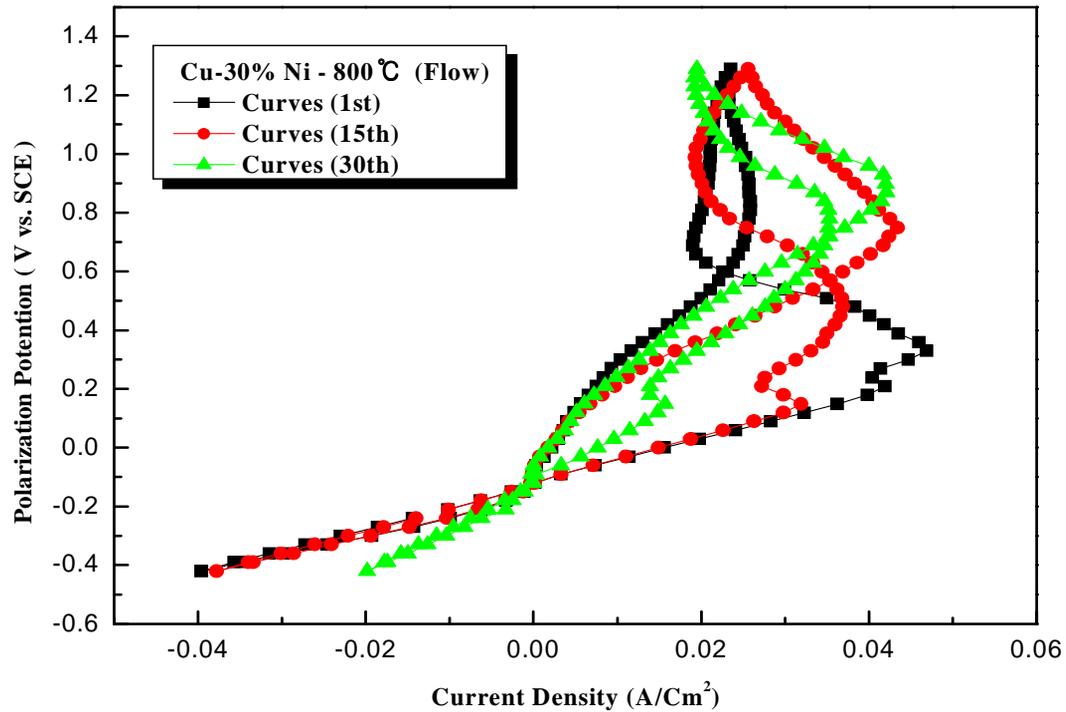


Fig. 3.86 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment 800°C (1h) in flow condition at sea water solution.

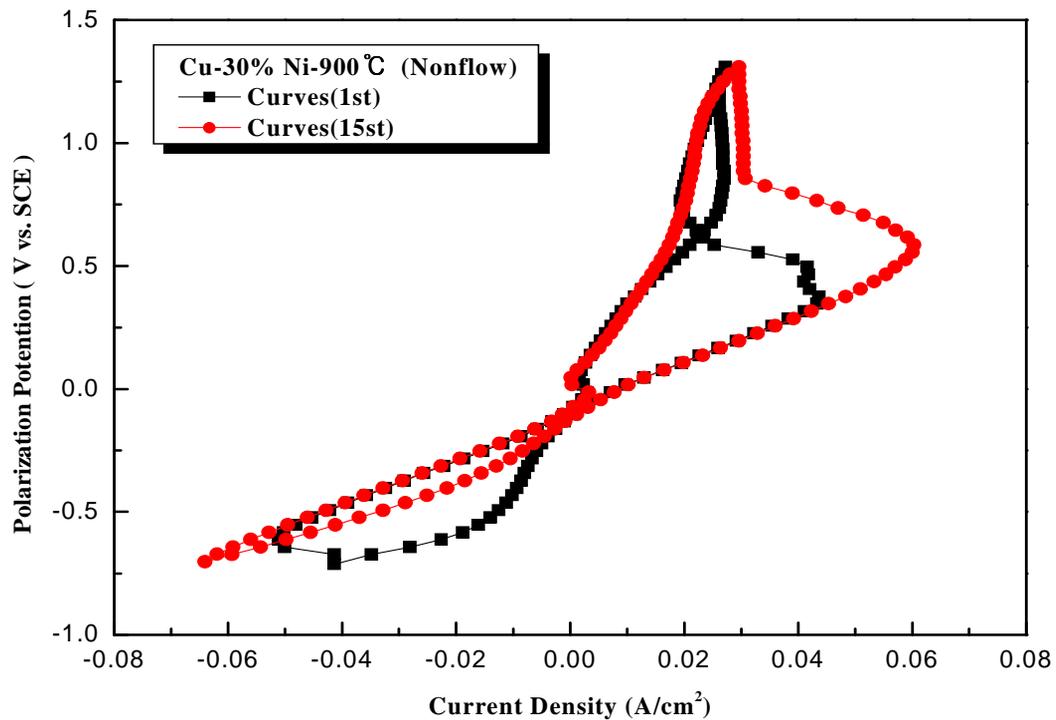


Fig. 3.87 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment 900°C (1h) in non flow condition at sea water solution.

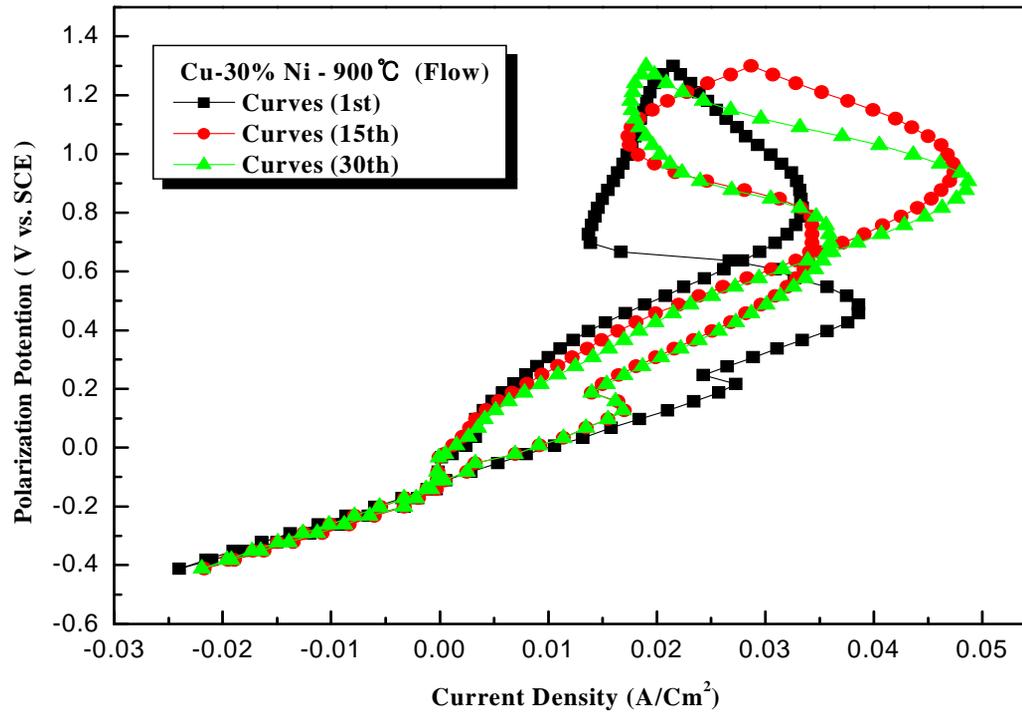


Fig. 3.88 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment 900°C (1h) in flow condition at sea water solution.

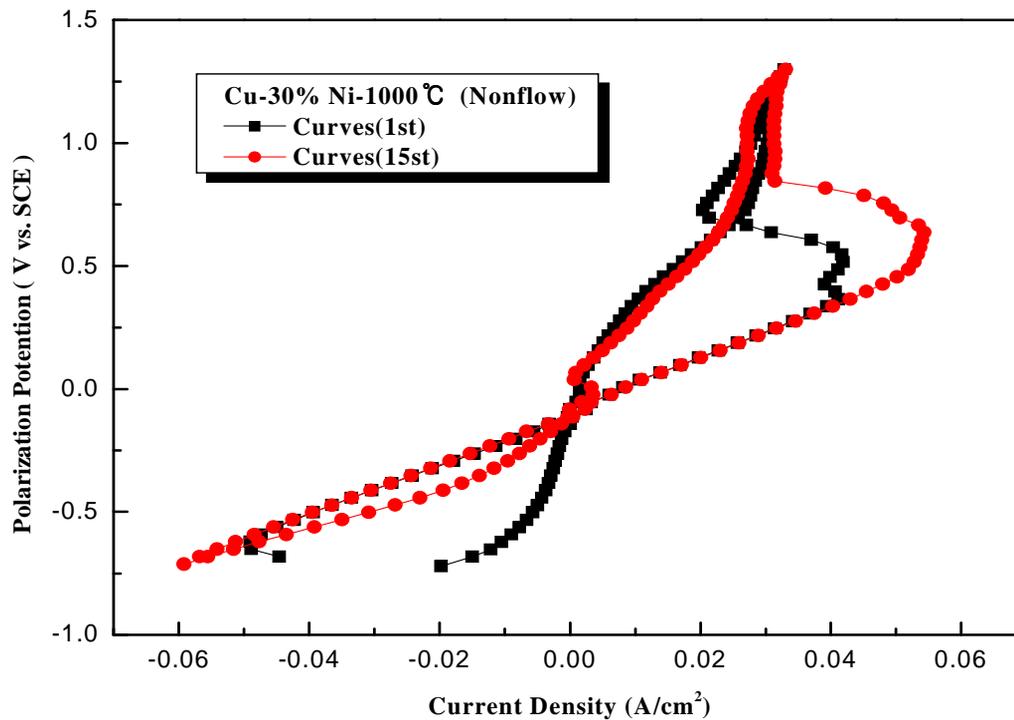


Fig. 3.89 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment 1000°C (1h) in non flow condition at sea water solution.

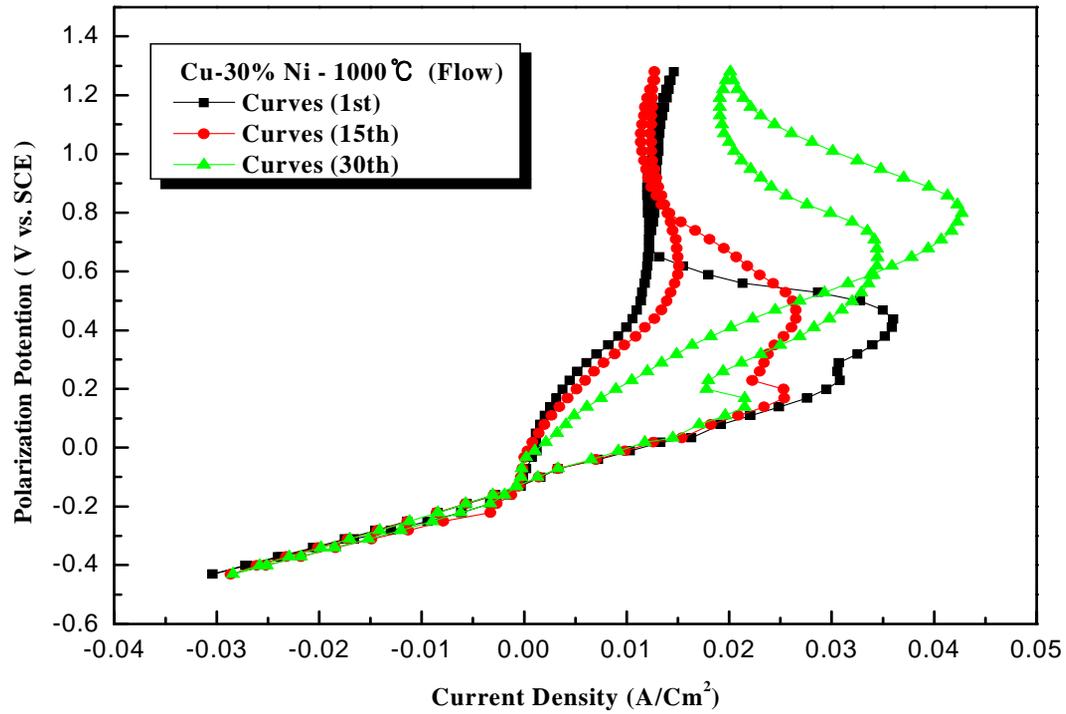


Fig. 3.90 Variation of Cyclic voltammogram of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment 1000°C (1h) in flow condition at sea water solution.

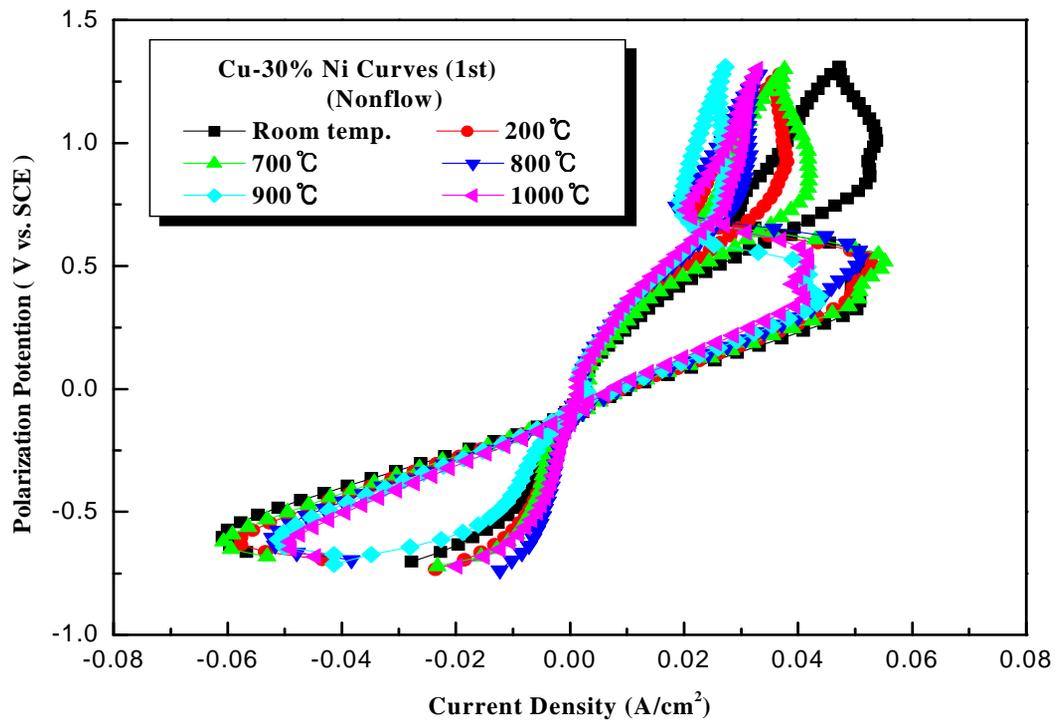


Fig. 3.91 Variation of cyclic voltammogram (1st cycle) of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment in non flow condition of sea water.

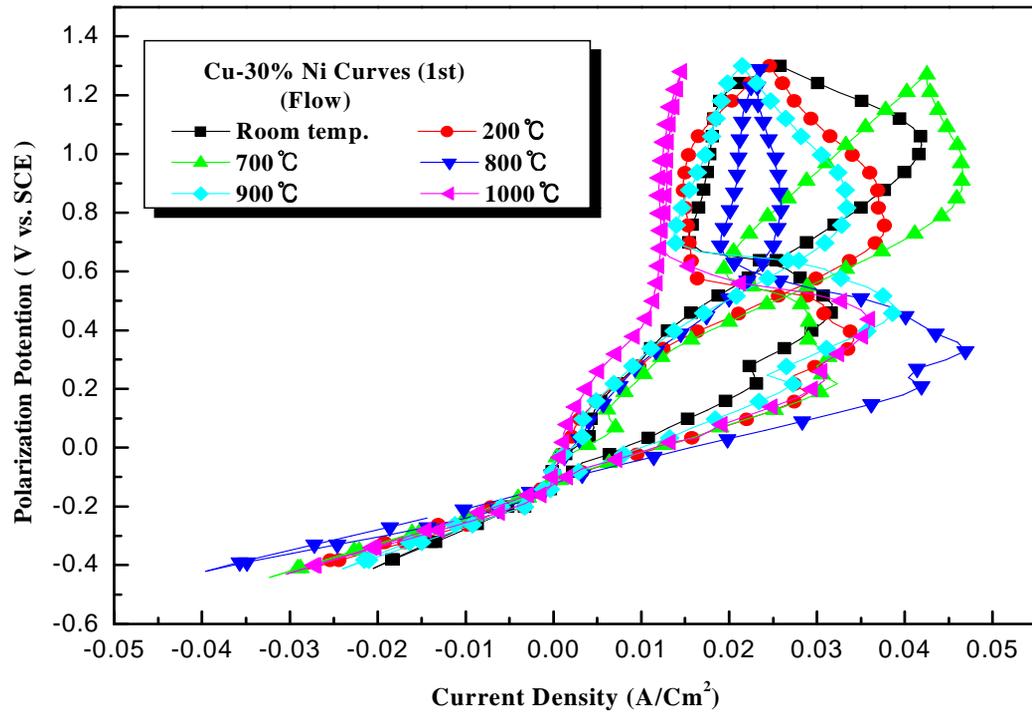


Fig. 3.92 Variation of cyclic voltammogram (1st cycle) of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment in flow condition of sea water.

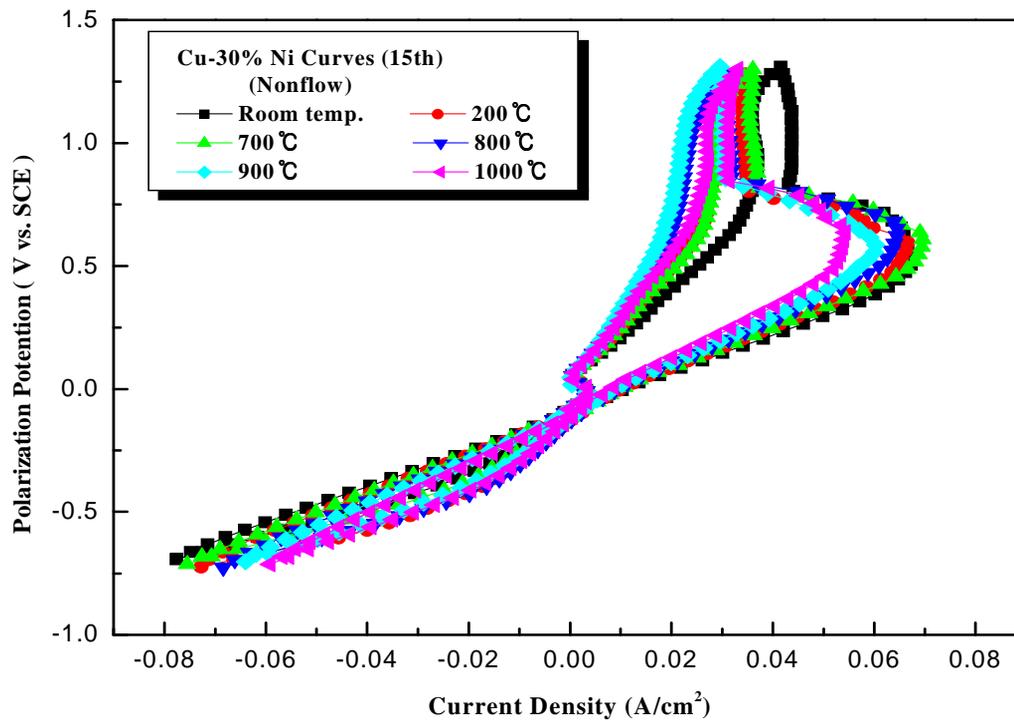


Fig. 3.93 Variation of cyclic voltammogram (15th cycle) of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment in non flow condition of sea water.

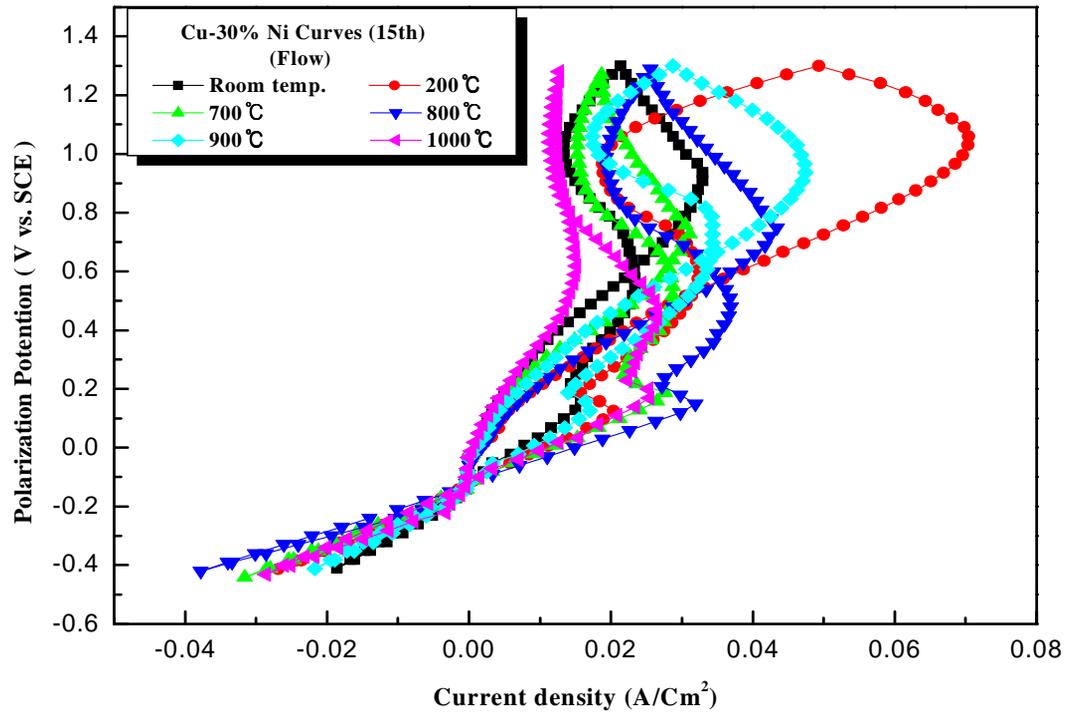


Fig. 3.94 Variation of cyclic voltammogram (15th cycle) of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment in flow condition of sea water.

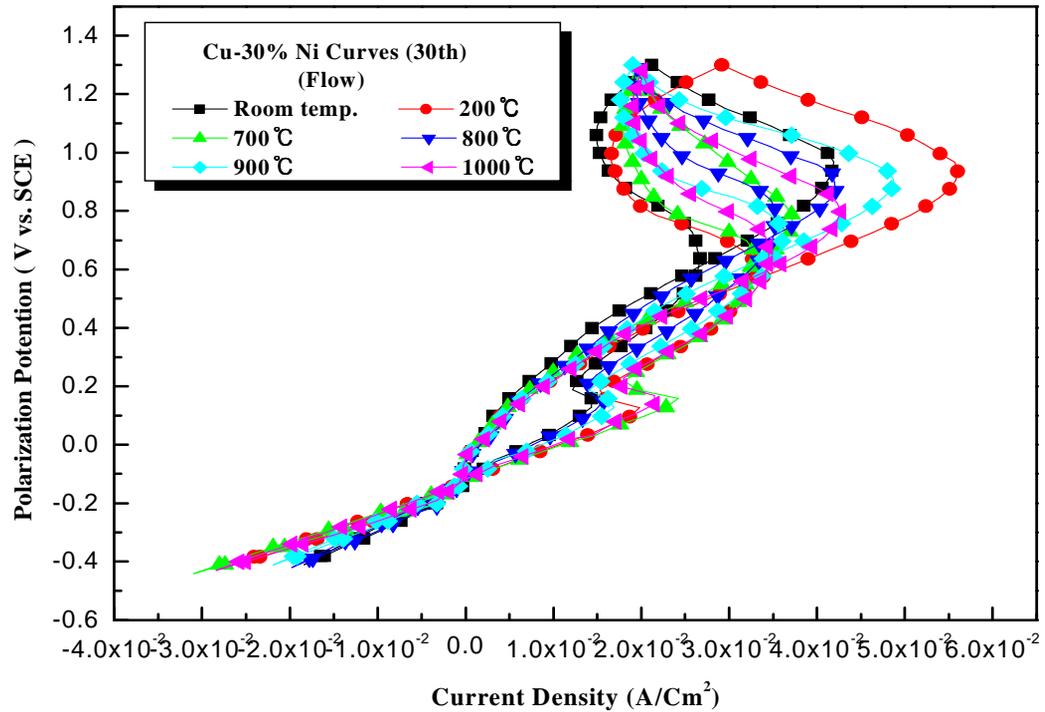


Fig. 3.95 Variation of cyclic voltammogram (30th cycle) of Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment in flow condition of sea water.

Fig. 3.96은 비열처리한 시험편에 대해서 비유동과 유동의 경우 교류 임피던스 측정된 결과를 나타내고 있다. 용액이 유동할수록 임피던스 값이 증가하는 경향을 나타내었다. Cu-10%Ni 합금강에도 같은 경향을 나타내었으며 용액이 유동할수록 표면의 산화막 생성이 용이해짐에 따라 임피던스 저항이 증대하는 것으로 사료된다. Fig. 3.97은 200℃에서 열처리한 경우이며 유동의 경우가 다소 임피던스 값이 큰 경향을 나타내었다. 700℃에서 열처리한 경우의 결과를 Fig. 3.98에 나타내었다. 역시 200℃와 마찬가지로 비유동에 비해서 유동의 경우가 임피던스 값이 크다는 사실을 알 수 있었다.

Fig. 3.99, Fig. 3.100 및 Fig. 3.101에 800℃, 900℃ 및 1000℃의 임피던스 변화 결과를 나타내고 있다. 역시 용액의 유동과 비유동의 임피던스 변화 경향은 700℃와 동일한 경향을 나타내었다.

Fig. 3.102는 비유동 상태에서 각각의 온도에서 열처리한 시험편의 임피던스 변화를 나타내고 있다. 10mHz에서 1000℃에서의 임피던스 값이 가장 높은 경향을 나타내었다. 그리고 유동 상태에서의 임피던스 변화를 Fig. 3.103에 나타내었다. Fig. 3.103에서는 900℃의 경우가 가장 높고 다음이 1000℃였으며 비열처리한 경우 및 800℃에서 임피던스 값이 가장 낮았음을 알 수 있었다.

Photo.3.3은 양극 분극곡선 후의 표면 사진이다. 비열처리한 시험편의 경우 표면에 미세한 크랙이 관찰 되었으며 200℃, 800℃ 및 900℃에서도 관찰되었다. 그리고 700℃에서는 미세한 부풀음 현상이 관찰 되었으나 1000℃에서는 특이한 현상이 관찰되지 않았다.

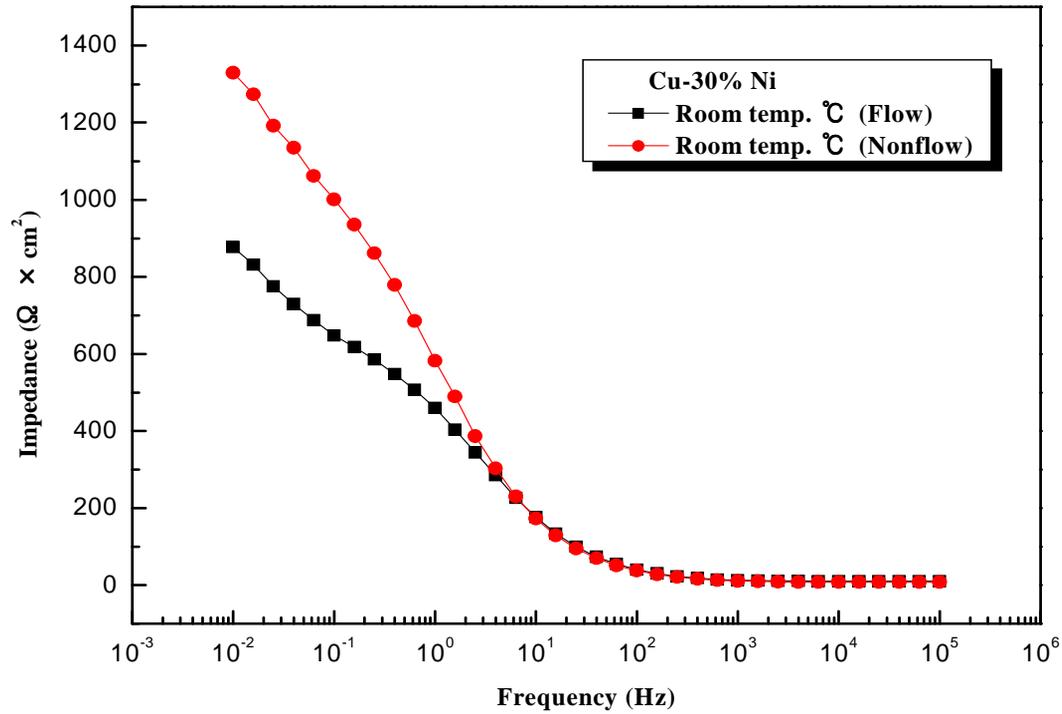


Fig. 3.96 Variation of bode plots for Cu-30%Ni alloy with non heat treatment in sea water.

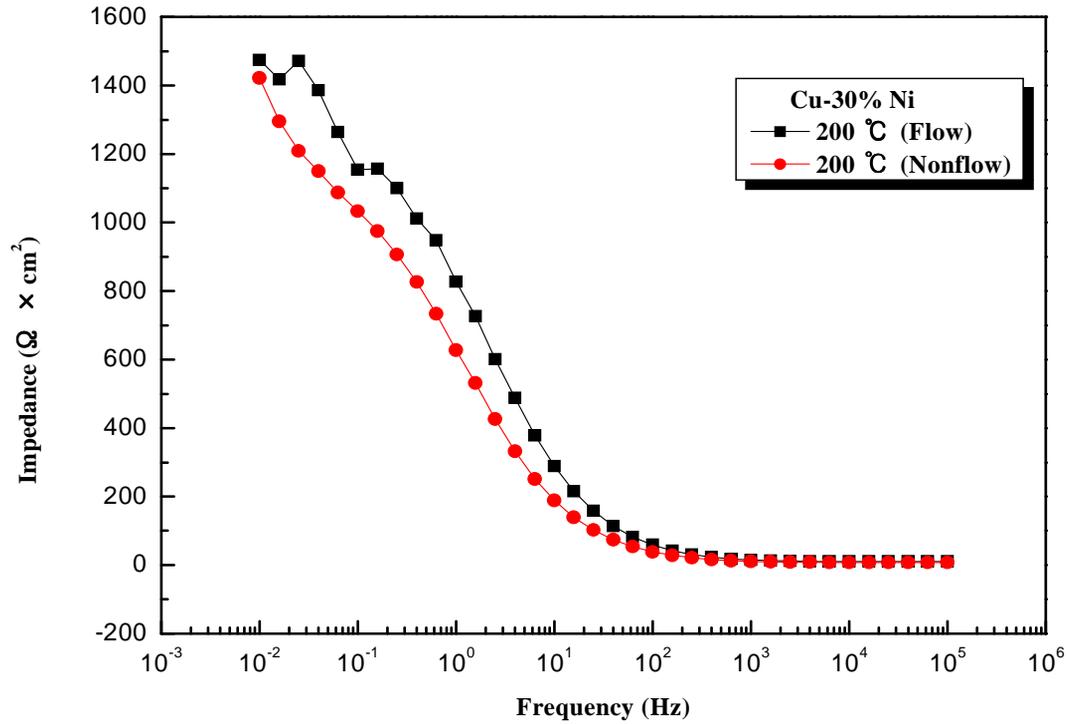


Fig. 3.97 Variation of bode plots for Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment at 200°C(1h).

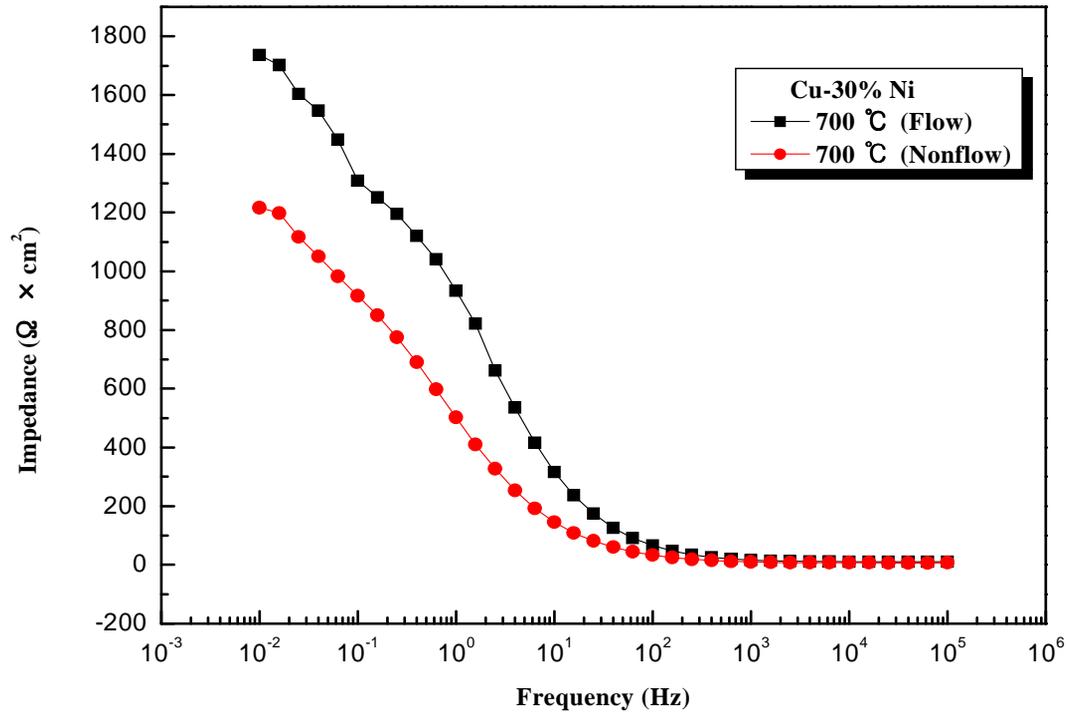


Fig. 3.98 Variation of bode plots for Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment at 700°C(1h).

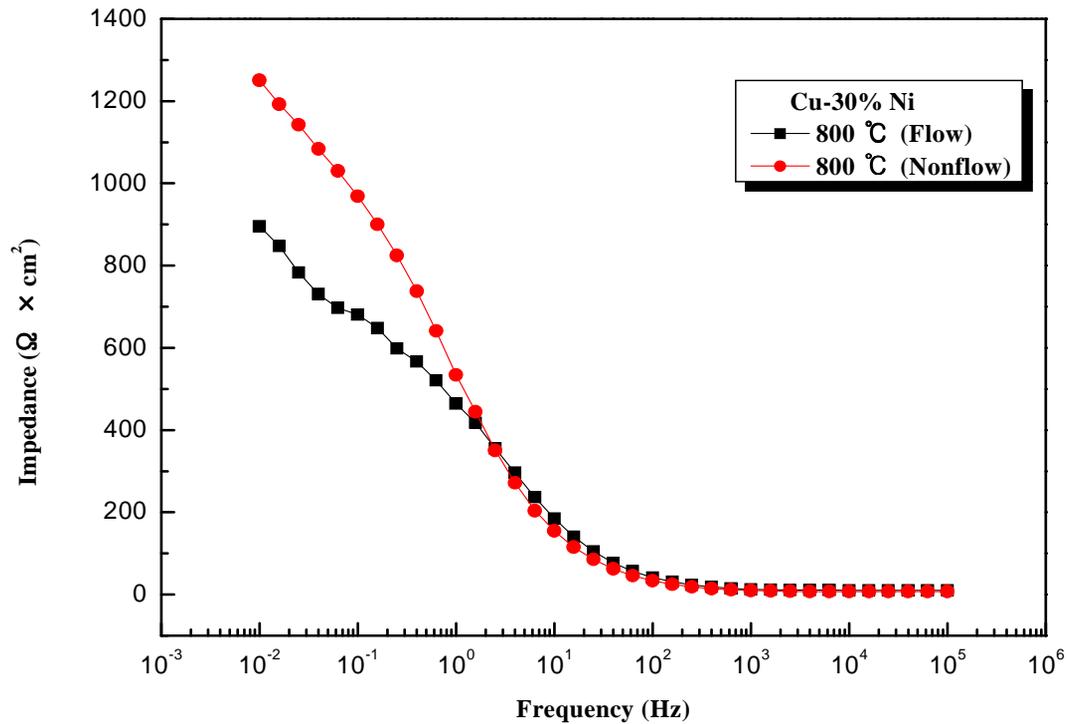


Fig. 3.99 Variation of bode plots for Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment at 800°C(1h).

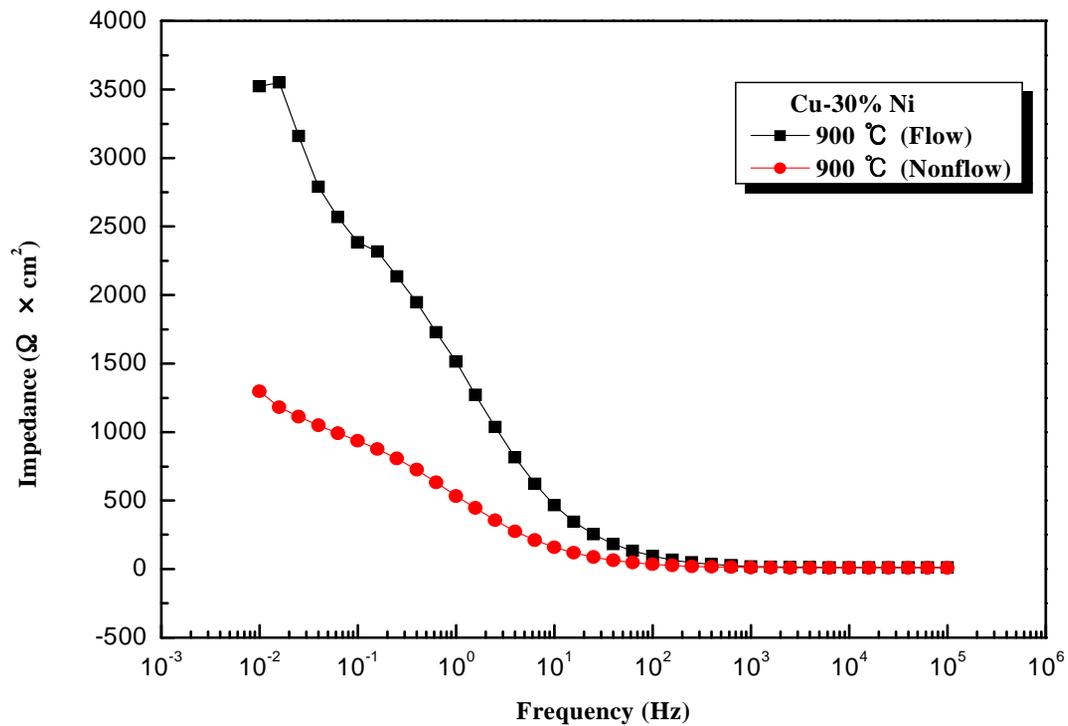


Fig. 3.100 Variation of bode plots for Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment at 900°C(1h).

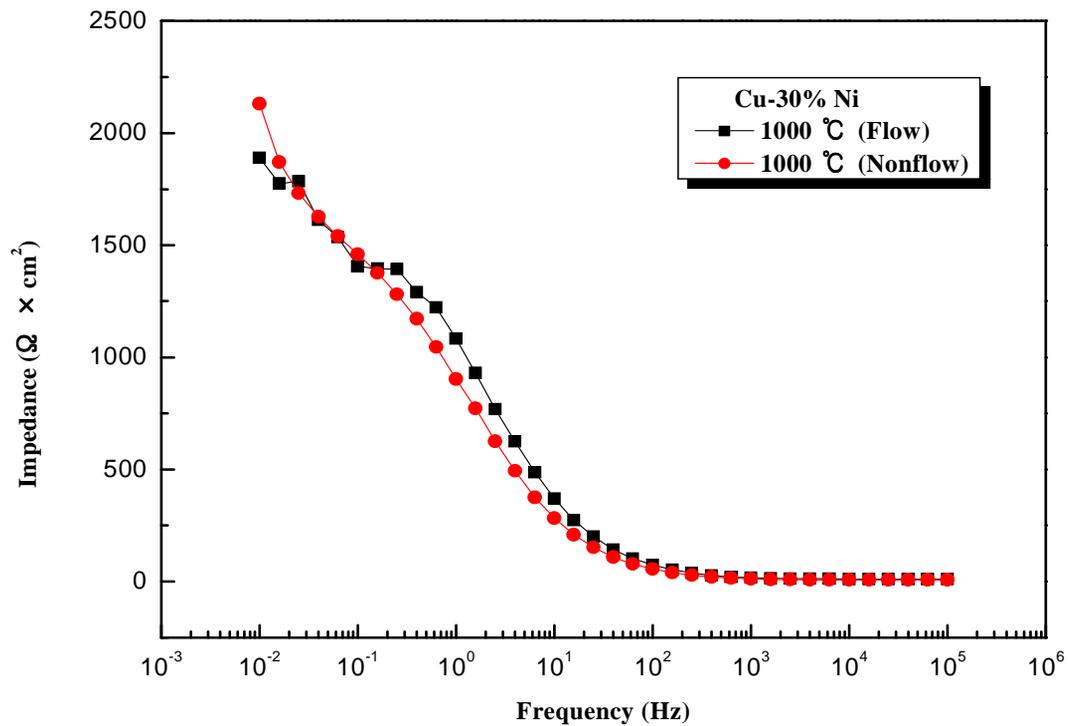


Fig. 3.101 Variation of bode plots for Cu-30%Ni alloy with annealing heat treatment at 1000°C(1h).

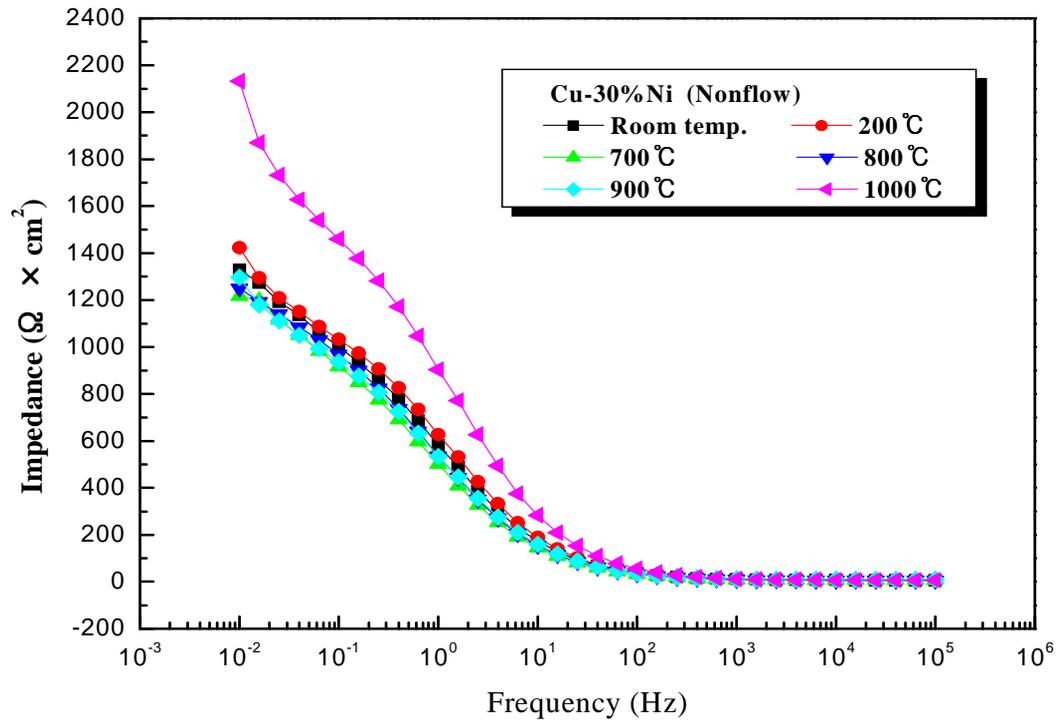


Fig. 3.102 Variation of AC impedance with annealing heat treatment in non flow condition of sea water.

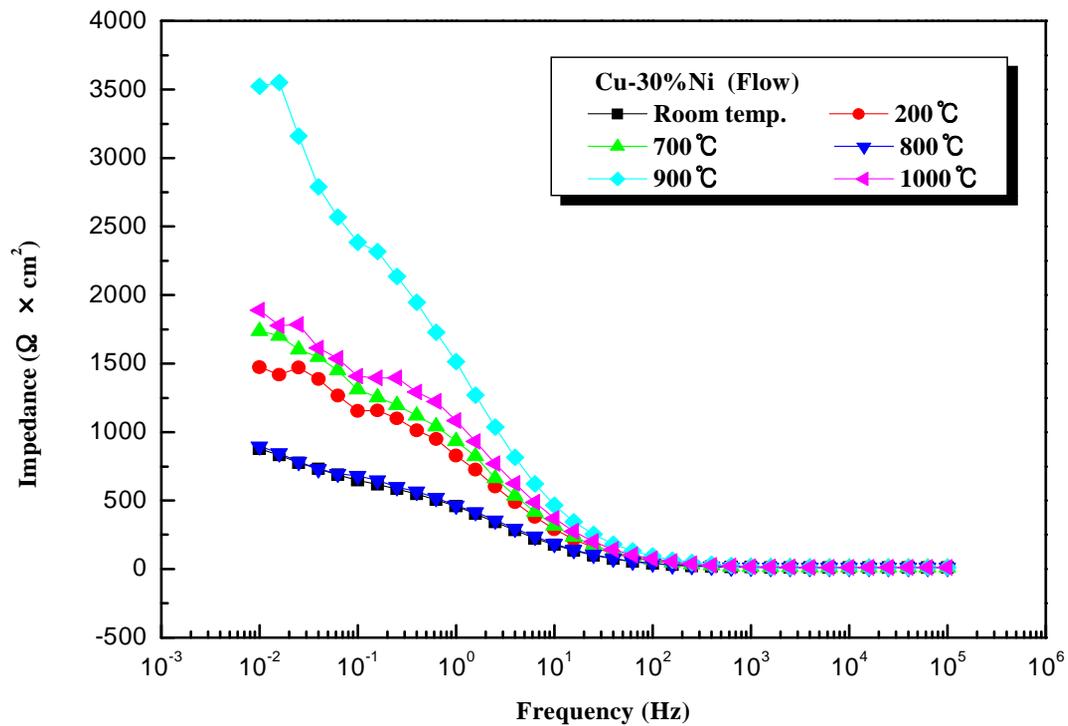


Fig. 3.103 Variation of AC impedance with annealing heat treatment in flow condition of sea water.

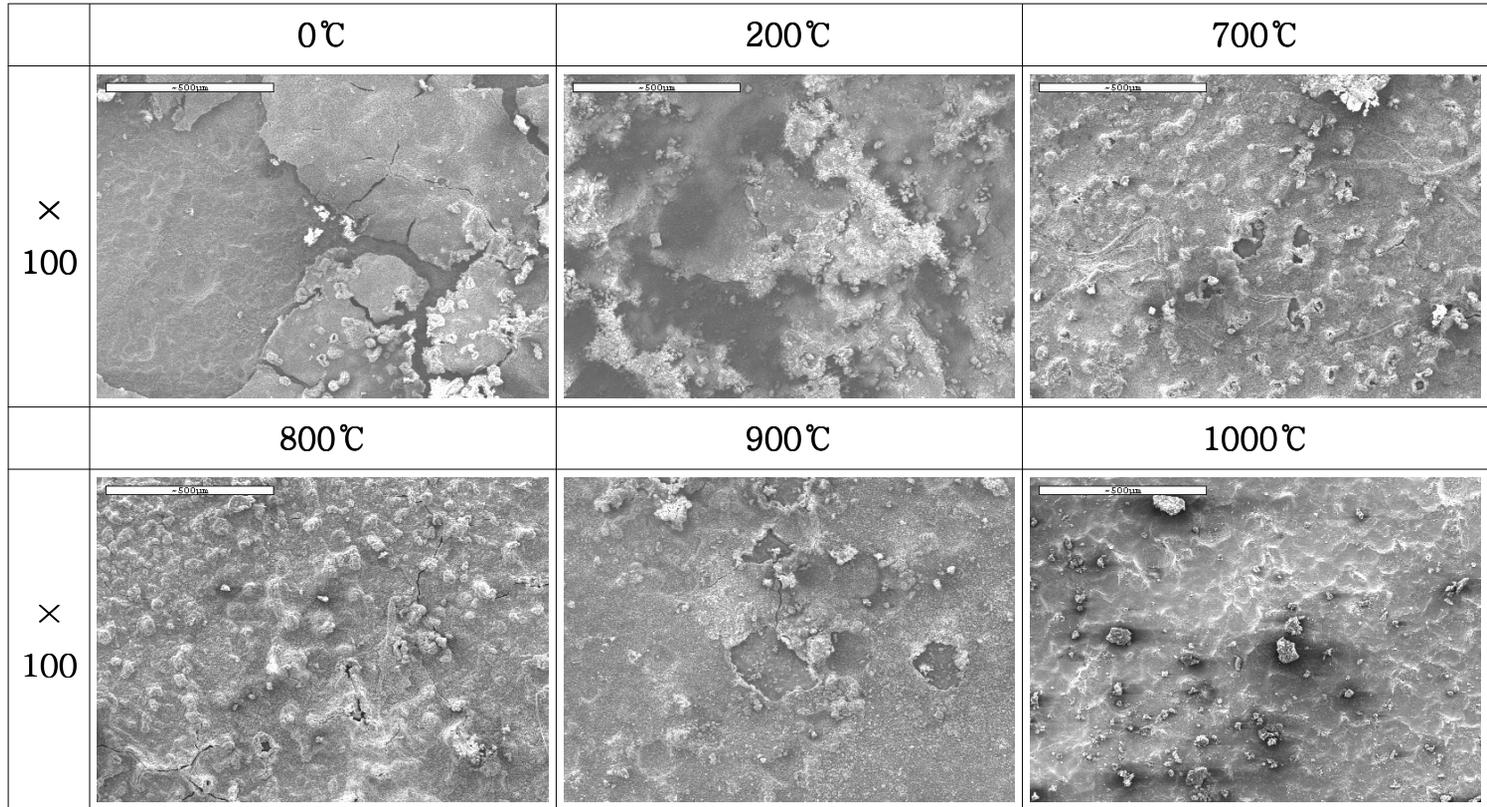


Photo. 3.3 SEM photographs of corrode surface by anodic polarization curves of Cu-30%Ni alloy with various annealing heat treatment.

지금까지의 실험 결과에서 내식성이 개선된 열처리 온도는 1000℃라고 사료된다. 다만 1000℃는 Table 3.3에서 알 수 있듯이 경도가 비열처리에 비해서 현저하게 저하 되었다는 점을 고려할 때 기계적 성질이 요구되는 즉 강도가 요구되는 재료에는 부적절하나 내식성만을 요구한 경우에는 1000℃의 열처리가 바람직하다고 사료된다.

열교환기의 경우 높은 강도를 요구하지 않기 때문에 방오효과와 함께 부식을 억제하기 위해서는 적절한 열처리를 행하는 것이 바람직하다고 사료된다. 3.2절의 Cu-10%Ni 합금에서도 1000℃의 열처리가 내식성 개선을 위해서 적절하다는 결론을 얻었으며 강도와 내식성을 동시에 만족시키는 열처리온도는 200℃였으나 Cu-30%Ni 합금에서는 200℃의 경우 뚜렷한 내식성 개선 경향은 보이지 않았으나 경도 상승은 Cu-10%Ni 합금강과 Cu-30%Ni 합금 모두 동일한 경향을 나타내었다.

Table 3.4는 지금까지 Cu-10%Ni 합금과 Cu-30%Ni 합금의 열처리에 의한 내식성변화를 Stern-Geary식에 의해서 부식전류밀도를 구하여 그 값의 변화를 보여주고 있으며 Fig. 3.104는 이들 값의 결과를 알기 쉽게 그래프로 나타내었다. 상기한 두 종류의 합금 모두 열처리에 의해서 부식전류밀도가 감소하는 경향이 있음을 알 수 있으며 1000℃에서 열처리한 경우가 가장 내식성이 향상되었음을 알 수 있었다. 특히 Cu-10%Ni 합금은 열처리에 의해서 내식성 개선효과가 현저하게 나타나고 있음을 알 수 있다. 예를 들면 1000℃ 열처리에 의해서 구한 부식전류밀도는 Cu-30%Ni 합금의 열처리 하지 않은 상온의 부식전류밀도보다 오히려 낮은 값을 보여주고 있음에 비추어 Cu-10%Ni 합금은 내식성 개선을 위해서는 반드시 열처리를 하는 것이 바람직하다고 사료된다.

**Table 3.4 The data of corrosion current density(A/cm<sup>2</sup>) by Tafel Fit  
Method with annealing heat treatment**

	Cu-10%Ni	Cu-30%Ni	Remark
Room Temp.	$2.95 \times 10^{-5}$	$5.98 \times 10^{-6}$	Flow
200°C	$1.58 \times 10^{-5}$	$4.05 \times 10^{-6}$	Flow
700°C	$1.83 \times 10^{-5}$	$4.23 \times 10^{-6}$	Flow
800°C	$6.55 \times 10^{-6}$	$4.18 \times 10^{-6}$	Flow
900°C	$5.16 \times 10^{-6}$	$4.10 \times 10^{-6}$	Flow
1000°C	$2.79 \times 10^{-6}$	$2.45 \times 10^{-6}$	Flow

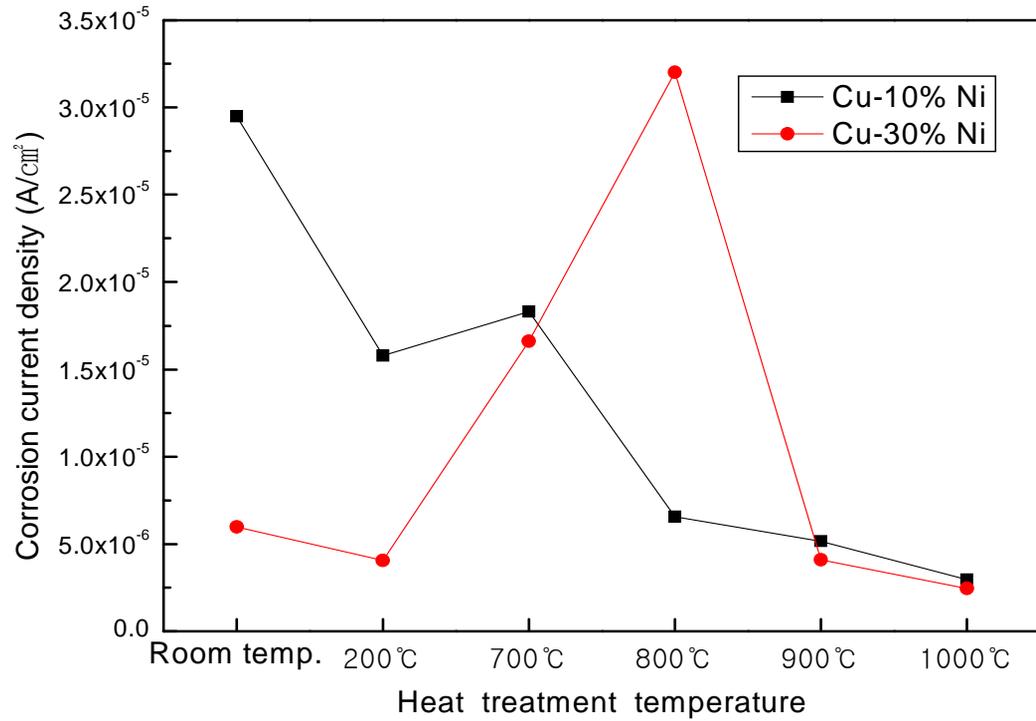


Fig. 3.104 Relationship between corrosion current density and annealing temperatures.

### 3.3.4 결론

지금까지 Cu-30%Ni 합금강을 각각의 온도에서 어닐링 열처리 하였을 경우 내식성 개선 효과에 대해서 전기화학적 관점에서 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 열처리에 의해서 전반적으로 경도가 저하하는 경향이 있었으며 그러나 200°C에서 열처리한 경우 오히려 경도 값이 비열처리에 비해서 상승하는 경향이 있었다.
2. 부식전위 변화와 분극곡선의 측정 결과에서 열처리에 따른 뚜렷한 변화는 관찰되지 않았다.
3. 양극 분극곡선의 경우 용액의 유동에 따라서 피크 전류밀도가 감소하고 동시에 부동태 전류밀도가 감소하는 경향을 나타내었다.
4. 사이클릭 볼타모그램 측정에서 1000°C에서 열처리한 경우가 분극저항이 증대하고 피크 전류밀도가 감소하는 경향이 있었다.
5. 교류 임피던스 측정의 결과에서도 1000°C의 경우가 임피던스 값이 비교적 높았다.
6. 양극 분극곡선 후의 SEM 관찰에서 비열처리 및 타 온도에서의 열처리한 경우 표면에 집중부식된 미세한 균열양상이 관찰 되었으나 1000°C에서는 그러한 현상이 보이지 않았다.
7. 열처리에 의해서 경도는 저하하였으나 상대적으로 내식성 개선효과가 있음을 알 수 있었다.
8. 내식성만을 필요로 하는 경우에는 1000°C에서 열처리 하는 것이 바람직하며 강도와 내식성을 동시에 필요로 하는 경우에는 200°C의 열처리가 적절하다고 사료된다.
9. Cu-10%Ni강은 열처리에 의해서 Cu-30%Ni강의 열처리하지 않은 상온의 부식전류밀도보다 적은 값을 나타내는 실험결과를 얻을 수 있었다.

## 4. 총괄 결론

지금까지 구리 및 구리합금을 각종의 온도에서 열처리하여 표면 조직, 부식 전위변화, 분극곡선측정, 사이클릭 볼타모그램 및 임피던스 측정, 그리고 표면의 SEM등을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 순 구리의 경우 700℃에서 어닐링 열처리한 경우 표면의 조직이 가장 미세 하였으며 그 이상 또는 그 이하의 온도에서는 비교적 조직이 조대하였음을 알 수 있었다.
2. 700℃에서 열처리한 경우가 부식전위가 용액의 유동유무에 관계없이 다른 온도의 시험편에 비해서 비교적 귀한 값을 나타내었다
3. 갈바닉 전류에 의한 방오효과 증대를 위해서는 용액이 유동하지 않는 경우 구리봉을 700℃에서 열처리 하는 것이 바람직하며 용액이 유동하는 경우에는 열처리 하지 않는 0℃의 경우가 오히려 무난하다고 사료된다.
4. 순 Cu의 경우 용액이 유동할 경우 내식성이 향상되는 온도는 700℃임을 알 수 있었다.
5. Cu-10%Ni합금은 어닐링 열처리에 따라 경도가 감소하는 경향이 있었으나 200℃에서는 오히려 경도가 증가하는 경향이 있었다.
6. Cu-10%Ni합금의 경우 열처리에 의해서 내식성이 향상되는 경향이 있었으며, 기계적 성질과 내식성을 고려한 경우 200℃ 열처리가 바람직하며 내식성만을 요구할 경우 1000℃의 어닐링 열처리가 적절하다고 사료되어진다.
7. Cu-30%Ni 합금의 경우에도 열처리에 의해서 전반적으로 경도가 저하하는 경향이 있었으며 200℃에서 열처리한 경우 Cu-10%Ni합금과 마찬가지로 오히려 경도 값이 비열처리에 비해서 상승하는 경향이 있었다.
8. 열처리에 의해서 경도는 저하하였으나 내식성은 Cu-10%Ni합금과 마찬가지로 개선되는 결과를 얻을 수 있었다.

9. 내식성만을 필요로 하는 경우에는 1000℃에서 열처리 하는 것이 바람직하며 강도와 내식성을 동시에 필요로 하는 경우에는 역시 200℃의 열처리가 적절하다고 사료된다.
10. 양극 분극곡선 후의 SEM 관찰에서 비열처리 및 타 온도에서 열처리한 경우 표면에 미세한 균열이 관찰 되었으나 1000℃에서는 그러한 현상이 보이지 않았다.
11. 결과적으로 Cu, Cu-10%Ni, 및 Cu-30%Ni 합금의 경우 어닐링 열처리에 의해서 경도가 감소하는 경향은 있었으나 내식성이 개선되는 사실을 알 수 있었다.
12. 따라서 내식성과 방오효과를 동시에 필요로 하는 경우 예를들면 내식성이 가장 좋은 Cu-30%Ni 합금의 경우에도 방오효과 및 장기간의 수명을 유지하기 위한 내식성을 동시에 요구할 시에는 적절한 어닐링 열처리가 필요하다고 사료된다.
13. Cu-10%Ni 합금은 열처리에 의해서 Cu-30%Ni합금의 상온의 내식성보다 오히려 높은 내식성 개선효과를 나타내었다. 따라서 Cu-10%Ni 합금을 열교환기 재료로 사용하는 경우 반드시 어닐링 열처리 하는 것이 바람직하다고 사료된다.

## 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 STANDARIZATION 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, p.2:19, (1997)
- 18) Marine Coating Inspection program NACE International, p.5:5, (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, p.86~121 (1985)
- 23) M. Pourbaix, Lectures on Electrochemical Corrosion, NACE International, pp. 7~182 (1995)
- 24) 熱處理技術と 材料および 試験, 大和久, 重雄著, 地人書館, p.197, (1983)
- 25) 이학렬, 금속부식공학, 연경출판사, pp. 15~86, 163~169 (1995)
- 26) 건설교통부, 방식기술편람(3), 신덕문화사, pp. 415~457 (1998)
- 27) M. Pourbaix and N. DE Zoubov, Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solution, Ed. Pergamon Press and Cebelcor, p.384, (1966)
- 28) 腐蝕과 防蝕의 管理, 田大熙, 一中社, p.229, (1985)
- 29) 李鶴烈, 金屬腐食工學, 淵鯨出版社, pp. 262,(1991)
- 30) 李鶴烈, 金屬腐食工學, 淵鯨出版社, pp. 256,(1991)