

<학술논문>

DOI:10.3795/KSME-A.2009.33.4.425

무산소동의 표면부식 방지기술 적용에 관한 연구

주형건* · 이대영** · 장다관*** · 이강용† · 아잠 카미스****

(2008년 10월 13일 접수, 2009년 2월 4일 수정, 2009년 2월 6일 심사완료)

A Study on the Application of Anti-Corrosion Techniques on the Surface of Oxygen Free Copper

Hyung Goun Joo, Dae Young Lee, Da Quan Zhang, Kang Yong Lee
and Essam Khamis Ibrahim Al-Hanash

Key Words : Oxygen Free Copper(무산소동), Anti-Corrosion(부식방지), Volatile Corrosion Inhibitor(일시적 부식 억제제)

Abstract

The protection for copper tarnish was developed by surface treatment method and volatile corrosion inhibiting (VCI) technology. The performance of surface treatment and VCI material is also examined in simulated test environment. Benzotriazole (BTAH) solution that contained molybdate showed best performance than others. Usage of VCI materials with surface treatment was more effective. The protection film foamed on the surface of copper was investigated by auger electron spectroscopy (AES) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Molybdate does not participate in the formation of the protective film but promotes the passivation effect. This facilitates the stabilization of the cuprous oxide film, and strengthens the adsorption of BTAH.

1. 서론

동(copper)과 그 합금은 비교적 귀(noble)금속이며 우수한 전기, 열 전도성 때문에 산업적으로 널리 사용되고 있다.⁽¹⁾ 또한 뛰어난 부식 저항성과 구조성 및 다양한 색 때문에 화폐주조, 장식용 부품 등 여러가지로 응용되고 있다.⁽²⁾ 동은 그 표면이 산화필름으로 덮여있어 부식의 진행이 대단히 서서히 일어나는 것으로 알려져 있다.⁽³⁾ 그러나, 습윤한 분위기에서 특히 염소, 황 등이 포함된 분위기에서는 부식 및 변색피막이 빠르게

생성되면서 동 표면이 변하게 된다.⁽⁴⁾ 부식과 변색을 통해 형성된 표면피막은 표면색의 광택을 떨어뜨리고 전기적 특성을 저하시킨다.⁽⁵⁾

전기접촉부품 제작용 무산소동의 경우 슬리팅 공정을 통해서 동 원코일이 폭이 작은 여러 개의 스트랩(strap)으로 절단되는데, 이 때에 윤활과 냉각을 위한 절삭유의 사용이 필수적이다. 이 절삭유는 일반적으로 천연광유를 함유하고 있기 때문에 동 표면에 해롭기에 완전히 제거되어야 한다. 만일 완전하게 절삭유를 제거하지 못한다면 표면에 잔류한 절삭유는 동 표면의 부식, 변색시키는 주 원인이 된다.

본 연구에서는 동 표면의 잔류 절삭유를 제거한 뒤 부식방지를 위해 개발된 방지제 처리를 하고 부식 가속화 시험을 통해 평가를 수행하였다. 그리고 고온의 분위기에서 장기간 보관에 따라 발생하는 부식과 변색을 제어하기 위하여 변색방지 포장재의 적용평가를 수행하였다. 개발된 부식방지제에 의해 형성된 보호피막은 AES 와 XPS 에 의해 분석되었다.

† 책임저자, 회원, 연세대학교 기계공학부
E-mail : KYL2813@yonsei.ac.kr
TEL : (02)2123-2813 FAX : (02) 2123-2813

* 연세대학교 기계공학부 대학원

** (주)대한메탈

*** 상하이전력대학교 환경공학과

**** 알렉산드리아대학교 화학과

Table 1 Specimens for ingredients of anti-corrosion solutions

No.	Ingredients
1	Benzotriazole(BTAH)
2	Benzotriazole(BTAH) + Cerium
3	Benzotriazole(BTAH) + Molybdate
4	Blank

2. 실험 방법

2.1 부식방지제 평가

무산소동 표면의 부식방지를 위하여 일반적으로 사용되는 벤조트리아졸(benzotriazole; BTAH)을 기본으로 세륨(cerium)과 몰리브덴산(molybdate)을 각각 혼합하여 Table 1 과 같이 부식방지제를 개발하였다. 부식 가속화시험을 통하여 각각의 성능을 평가하였다.

2.1.1 시험편의 준비

25×50×0.5mm 무산소동 시험편을 연마지로 연마하여 오염된부분을 제거하고 증류수와 아세톤으로 잘 세척한 뒤 Table 1 에 준비된 부식방지제 처리를 하였다. 염수분무 시험편과 황산가스 시험편은 50°C 에서 5 분간 처리 하였으며, 질산드롭 시험편은 초 단위의 내구성 측정 편의를 위해 상온에서 1 시간 동안 처리하여 보호피막이 형성될 충분한 시간을 주었다.

2.1.2 염수분무시험

MIL-STD-801F 규격에 의거하여 수행되었다. 5%의 염수(NaCl)가 사용되었으며 매일 50±2°C 로 8 시간 가온되며 나머지 16 시간동안은 건조되며 총 18 일동안 진행되었다.

2.1.3 황산가스시험

Han등⁶⁾에 의해 수행되었던 부식시험이 수행되었다. 부식방지 처리된 각각의 시험편은 1% 황산가스(H₂S)에 1 시간 동안 노출되었다.

2.1.4 질산드롭(drop)시험

부식방지제에 의해 형성된 보호피막의 내구성을 시험하기 위해 수행되었다. 각각의 시험편은 1%의 질산(HNO₃) 방울을 떨어뜨려 기포가 생기기까지의 시간을 측정하였다.

2.2 변색방지용 포장재 시험평가

고온의 환경에서 장기간 보관시 무산소동의 표면

Table 2 Specimens for VCI materials and anti-corrosion solutions

No.	BTA + Ce	BTA + Mo	VCI powder, VCI paper
5	X	X	O
6	O	X	O
7	X	O	O

O : used, X: not used

의 변색을 제어하기 위한 포장재 시험평가가 수행되었다.

2.2.1 시험편의 준비

75×13×1.5mm 무산소동 시험편을 연마지로 연마하여 오염된 부분을 제거하고 증류수와 아세톤으로 세척하였다. 각 시험편은 Table 2 와 같이 표면처리되었다.

2.2.2 평가시험

KS A 2111, 2112 규격에 의거하여 수행되었다. 기화성 방청 파우더(Volatile Corrosion Inhibitor Powder; VCI powder)는 0.1g 을 무게다는 병에 넣어 시험용기 바닥에 두었고, 기화성 방청지(VCI paper)는 200×60mm 의 크기로 방청면을 안쪽으로 해서 시험용기 안쪽에 붙였다. 시험편은 끝이 기화성 방청 파우더로부터 약 5mm 위에 용기 벽과 접촉하지 않도록 하고 흡수성이 없는 실로 매달았다. 25ml 의 글리세린워터(glycerin water)와 함께 60±2°C 의 온도에서 10 일동안 수행되었다.

2.3 부식방지제의 정밀분석

최종 선정된 부식방지제로 형성된 피막을 오제이전자 분광기와(Auger Electron Spectroscopy; AES) 엑스선 광자 분광기(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)를 통해 분석하였다. 분석에 사용된 AES는 PHI 680 Auger Nanoprobe이며 스퍼터 속도는 3.2nm min⁻¹이고, XPS는 ESCA 2000 이다.

3. 결 과

3.1 부식방지제 시험 결과

3.1.1 염수분무시험결과

Fig. 1 과 같이 4 번 시험편에서만 화살표와 같이 부식이 발생하였으며 1 번과 2 번 그리고 3 번 시험편에서는 부식이 발생하지 않았다.

Table 3 Acid dropping test results for 1 hour immersing time

No.	1	2	3	4
Time(s)	3/3	10/8	9/9	1/1

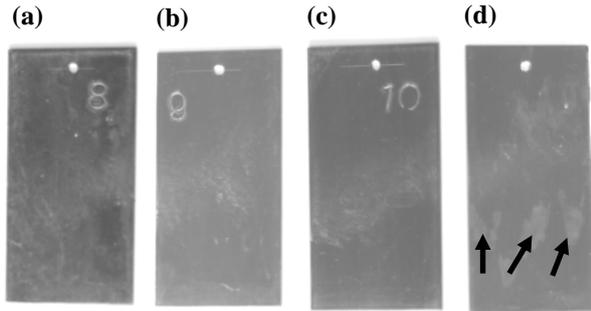


Fig. 1 Stimulated salt spray test results for each different specimens: (a) No. 1; (b) No. 2; (c) No. 3; (d) No. 4

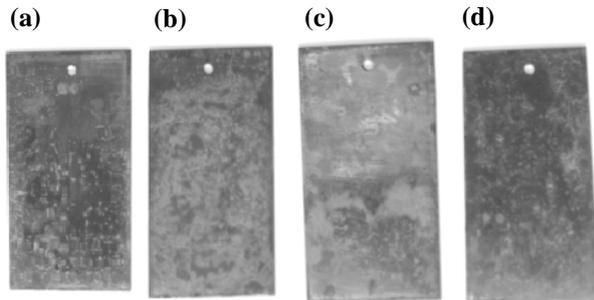


Fig. 2 H₂S gas test results for each solution immersed specimens: (a) No. 1; (b) No. 2; (c) No. 3; (d) No. 4

3.1.2 황산가스시험 결과

Fig. 2 와 같이 모든 시험편에서 부식이 발생하였으나 4 번 시험편이 가스에 노출되는 즉시 빠르게 부식이 발생한 반면 1 번과 2 번 그리고 3 번 시험편은 서서히 부식이 진행되었으며 특히 2 번과 3 번 시험편은 대단히 천천히 부식이 진행되었다.

3.1.3 질산드롭시험 결과

Table 3 에서 보인 결과와 같이 2 번과 3 번 시험편에 도포된 부식방지제에 의해 형성된 피막이 1 번 시험편에 처리된 부식방지제에 비해 형성보호피막의 내구성이 뛰어났다.

3.2 변색방지용 포장재 시험 결과

Fig. 3 과 같이 5 번과 6 번 시험편에서는 화살표와



Fig. 3 The image of each specimen after application of VCI materials and anti-tarnishing solution : (a) No. 5; (b) No. 6; (c) No. 7

같이 표면변색이 발생했지만 BTAH+molybdate 계 부식방지제와 기화성 방청 파우더와 방청지를 함께 적용한 7 번 시험편은 표면의 변색이 전혀 발생하지 않았다.

3.3 보호피막 정밀분석 결과

앞선 시험을 통해 가장 뛰어난 성능을 보인 BTAH+molybdate 부식방지제에 의해 형성된 보호피막을 AES 와 XPS 를 통해 분석하였다.

3.3.1 AES 분석결과

Fig. 4 의 (a)에서와 보인 바와 같이 0.9 분의 스퍼터링후에는 C, N 그리고 O 의 피크가 분명하게 검출되었으나 텡스 스퍼터링후에는 C, N 그리고 O 의 피크가 검출되지 않았다. 이것은 무산소동 표면위에 보호피막이 형성되었다는 것을 나타내고 있다. (b)의 텡스 프로파일(depth profile) 을 통해 측정된 보호피막의 두께는 약 40nm 이며 Mo 원소는 AES 분석을 통해 검출되지 않았다.

3.3.2 XPS 분석결과

Fig. 5 의 XPS 스펙트럼은 C1s, N1s, O1s, Cu3p, Cu3s, Cu(Auger), Cu2p3/2 그리고 Cu2p1/2 밴드를 보여준다. N1s 피크는 BTAH 를 포함한 피막이 형성되었음을 보여준다. BTAH 는 Cu(I)BTA 복합체를 구성하는 보호피막을 형성한다는 것은 알려져 있는 사실이다. 이 보호피막은 동이 용해를 억제할 뿐 아니라 염화물과 황화물 같은 유해이온으로부터 보호한다. Fig. 5 의 스펙트럼에서 molybdate 의

피크가 검출되지 않았는데 (Mo 3d5/2 의 강한 결합에너지는 228eV 이며 Mo 3d3/2 의 경우는 231eV 이다.) 이것은 molybdate 는 동표면 보호피막의 형성에 참여하지 않았음을 보여준다.

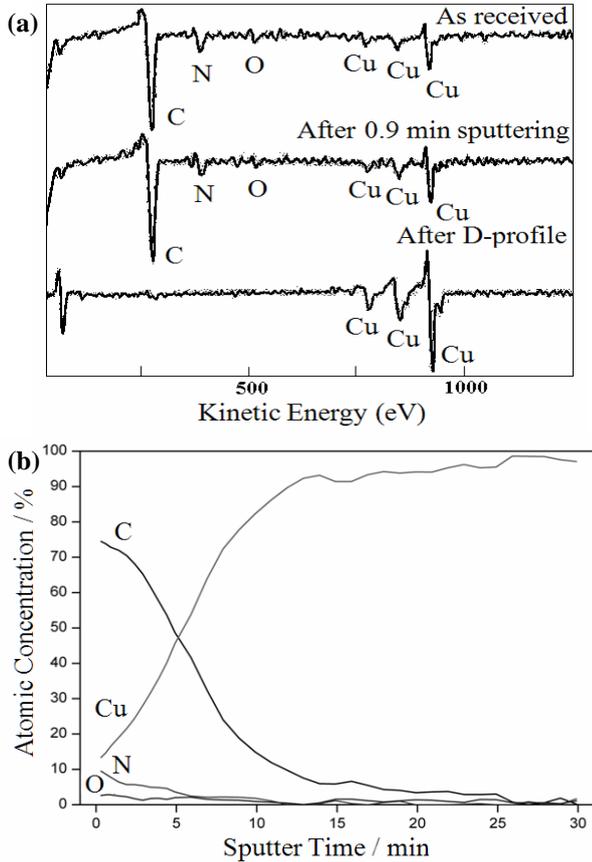


Fig. 4 (a) AES spectra of the BTAH+molybdate treated copper specimen; (b) AES composition depth profile curves of the BTAH+molybdate treated copper surface

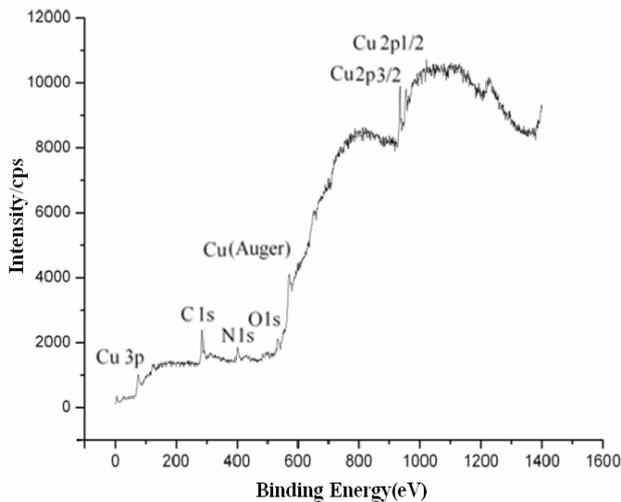


Fig. 5 Survey XPS spectra of BTAH+molybdate treated copper surface

Fig. 6 은 N1s, Cu2p3/2 와 O1s의 고해상 XPS 피크이다. (a)의 N1s 결합에너지 값인 399.8eV는 황동(brass)와 BTAH의 결과⁽⁷⁾와 비교되며 이는 N원자와 동과의 상호작용에 의한 것으로 설명될 수 있다. (b)의 Cu2p3/2 XPS스펙트럼은 932.4eV의 주 피크와 934.8eV의 부 피크를 보여준다. 932.4eV의 결합에너지는 제 1 구리(cuprous; Cu₂O) 때문이며, 934.8eV의 결합에너지는 산화제 2 구리(cupric oxide; CuO)로부터 제 2 구리가 방출되었기 때문이다. 이 두 피크는 (c)의 O1s의 스펙트럼에서 530.2eV의 피크는 Cu₂O와 531.8eV의 피크는 CuO와 대응된다. 533.2eVdml 피크는 흡수된 수분(absorbed water)때문이다.⁽⁸⁾ 이러한 결과는

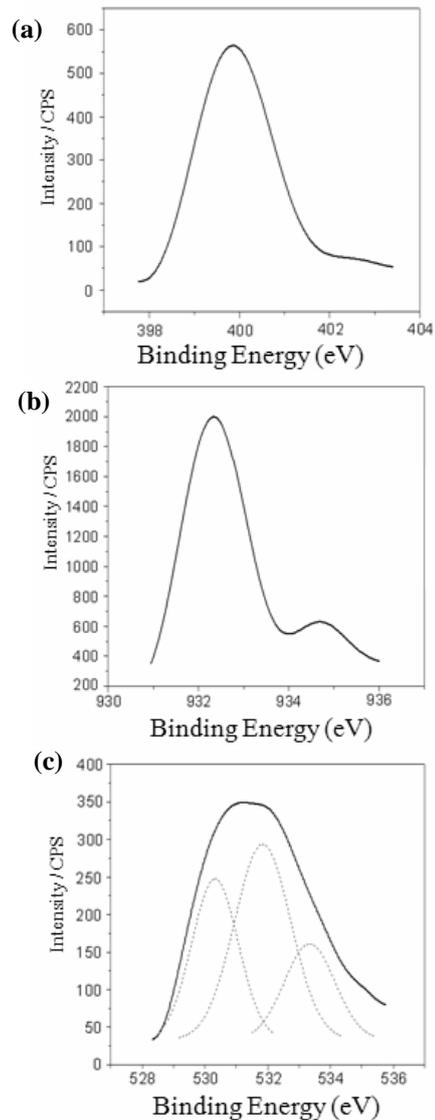


Fig. 6 XPS spectra of main elements in protective film after anti-tarnish treatment by BTAH+molybdate on the copper surface: (a) N 1s; (b) Cu 2p3/2; and (c) O 1s

Cu(I)BTA 피막이 Cu₂O층 위에 형성되었음을 의미한다. 이것은 Cu(I)BTA 피막의 형성은 구리 표면의 상태에 의존적⁽⁷⁾이며 산화제 2 구리는 Cu(I)BTA 피막의 형성에 필수적⁽⁹⁾이라는 보고와 다른 아졸(azole)들과 동 표면의 계면 반응조사로부터 얻어진 결론들⁽¹⁰⁾에 부합된다. molybdate는 금속을 부동태화 시키고 포텐셜을 변화시켜 귀금속화 한다.

본 연구에서 동표면의 보호필름에서 molybdate는 검출되지 않았다. 따라서 BTAH에 의한 보호피막의 형성에 있어 molybdate의 역할은 동표면의 산화제 2 구리의 안정화인 것으로 생각된다. 이 것은 Cu₂O하층의 안정화가 동표면에서 BTAH의 흡수를 촉진한다는 광전류 분광기(Photocurrent spectroscopy) 조사를 통한 연구의 결과⁽¹¹⁾와 부합된다. 요약하면 molybdate는 동표면의 BTAH 보호피막에 혼합되지 않고 동의 Cu₂O층의 안정화에 기여하여 동표면에서 BTAH의 흡수를 증대시킨다.

4. 결 론

본 연구에서는 무산소동의 표면부식과 변색을 제어하기 위한 연구가 수행되었고 동표면위에 형성된 보호피막을 분석하였다.

무산소동의 표면부식을 억제하고 고온의 환경에서 장기간 보관에 따른 변색을 억제하기 위해서는 BATH + molybdate 부식보호제 도포후 기화성 방청파우더와 방청지로 포장하여야 한다.

BATH + molybdate 부식보호제에 의해 동표면에 형성된 보호피막의 두께는 40nm 이며, Cu₂O 층 위에 Cu(I)BTA 피막을 형성하였다.

Molybdate 는 보호피막의 형성에 직접적으로 참여하지 않으나 Cu₂O 층의 안정화에 기여하여 동표면의 BTAH 흡수를 증대시키는 역할을 한다.

후 기

본 연구는 2007년도 정부재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 연구되었음(KRF-2007-614-D00038).

참고문헌

(1) FitzGerald, K. P., Nairna, J., Skennerton, G. and

Atrens, A., 2006, "Atmospheric Corrosion of Copper and the Colour, Structure and Composition of Natural Patinas on Copper," *Corrosion Science*, Vol. 48, pp. 2480~2509.

(2) Cano, E., Polo, J. L., Iglesia, A. La and Bastidas, J. M., 2005, "Rate Control for Copper Tarnishing," *Corrosion Science*, Vol. 47, pp. 977~987.

(3) Muresan, L., Varvara, S., Stupnisek-Lisac, E., Otmacic, H., Marusic, K., Horvat-Kurbegovic, S., Robbiola, L., Rahmounif, K. and Takenouti, H., 2007, "Protection of Bronze Covered with Patina by Innoxious Organic Substances," *Electrochimica Acta*, Vol.52, pp. 7770~7779.

(4) Kear, G., Barker, B. D. and Walsh F. C., 2004, "Electrochemical Corrosion of Unalloyed Copper in Chloride Media—a Critical Review," *Corrosion Science*, Vol. 46, pp. 109~135.

(5) Elmorsi, M. A. and Hassanein, A. M., 2004, "Corrosion Inhibition of Copper by Heterocyclic Compounds," *Corrosion Science*, Vol. 41, pp. 1839~1849.

(6) Han, K., Liu, Q., Ye, X. and Fang, J., 1998, "An Antitamish Film on Brass," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 99, pp. 326~329.

(7) Kosec, T., Milosev, I. and Pihlar, B., 2007, "Benzotriazole as an Inhibitor of Brass Corrosion in Chloride Solution," *Applied Surface Science*, Vol. 253, pp. 8863~8873.

(8) Abelev, E., Starosvetsky, D. and Ein-Eli, Y., 2007, "Potassium Sorbate - A New Aqueous Copper Corrosion Inhibitor Electrochemical and Spectroscopic Studies," *Electrochimica Acta*, Vol. 52, pp. 1975~1982.

(9) Cho, K., Kishimoto, J., Hashizume, T., Pickering, H. W. and Sakurai, T., 1995, "Adsorption and Film Growth of BTA on Clean and Oxygen Adsorbed Cu(110) Surfaces.," *Applied Surface Science*, Vol. 87/88, pp. 380~385.

(10) Modestov, A. D., Zhou, G. D., Wu, Y. P., Notoya, T. and Schweinsberg, D.P., 1994, "A Study of the Electrochemical Formation of Cu(I)-BTA Films on Copper Electrodes and the Mechanism of Copper Corrosion Inhibition in Aqueous Chloride / Benzotriazole Solutions," *Corrosion Science*, Vol. 36, pp. 1931~1946.

(11) Zhang, D.Q., Gao, L.X. and Zhou, G. D., 2007, "Study on Photodeltrochemical Behavior of Corrosion Inhibition," *Acta Energy Solalis Sinica*, Vol. 28, pp. 213~218.