

비정질 $Zr_{65}Al_8Ni_{15}Cu_{12}$ 금속합금의 전기화학적 부식 특성

김현구[†]

Electrochemical Corrosion Behaviors of Amorphous $Zr_{65}Al_8Ni_{15}Cu_{12}$ Alloy

Hyun-Goo Kim[†]

Abstract

This study was undertaken to measure the electrochemical corrosion of amorphous $Zr_{65}Al_8Ni_{15}Cu_{12}$ (at.%) alloy ribbon under various conditions, including 0.4 mM HCl solution, and for various values of the pH and the immersion time. The corrosion potentials(E_{corr}) for the amorphous $Zr_{65}Al_8Ni_{15}Cu_{12}$ alloy in 0.4 mM HCl decreased with increasing temperature; the corrosion current density(I_{corr}) increased with increasing temperature in general. The polarization resistance(R_p) was inversely proportional to the corrosion rate. While pH=7, 9, 11 was not as sensitive as pH=3, 5, pH=3 was more sensitive for amorphous $Zr_{65}Al_8Ni_{15}Cu_{12}$ alloy than other pHs specially. The change of mass in the 70 mM H_2SO_4 solution with immersion time was the greatest in the first 100 h.

Key words : Amorphous $Zr_{65}Al_8Ni_{15}Cu_{12}$ alloy, Corrosion potentials, Corrosion current density

1. 서 론

비정질합금의 제조방법은 기체, 액체, 고체의 제조방법으로 나눌 수 있으며, 1959년 P. Duwez 등^[1]이 용융한 Au-Si 공정합금을 급냉시키면 비정질 상태가 됨을 발표한 이후 비정질 금속합금의 열적 특성, 전기·자기적 특성, 역학적 특성, 그리고 화학적 특성 등에 관한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.

최근에는 비정질 형성능이 큰 다원계 비정질 금속합금이 리본 형태와 덩어리 형태로 제작되고 있으며, A. Inoue와 ΔT. Zhang 등^[2]은 T가 69K인 $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ 과 ΔT가 88K인 $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 를 제작한 뒤 열처리에 의한 구조이완을 연구하였으며, 비정질 금속합금 $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ ^[3]의 경우는 ΔT가 127K로 대단히 큰 유리형성능을 가지고 있어 일반적인 주조 과정에 의해 낮은 냉각 속도에서도 다양한 모양과 크기를 가진 비정질 금속합금을 생산할 수 있기 때문에 재료의 응용면에서 큰 관심이 모아지고 있다. 특히 Zr-기 비정질 금속합금을 항공기나 자동차 부품 등 부식에 강한 여

러가지 기계 부품에 이용하려는 연구가 진행되고 있으며, Zr-Al-Ni-Cu계는 Zr-Al-Cu계보다 산화가 느리게 일어나고 높은 탄성력을 가지고 있어서 골프 클럽 등에 이용되고 있다^[4].

거의 모든 금속 부식은 금속과 전해질용액의 전기화학적 상호작용에 의해 발생하는데, Sarkar 등^[5]은 전기화학적 방법인 양극분극시험으로 내식성이 높은 치과용 합금의 부식특성을 단시간에 측정할 수 있음을 보고하고 있다. Zheng 등^[6]은 Ti-Nb-Sn 형상기억합금의 부식 특성에 관한 연구에서 Ti-Nb-Sn 시료가 생체의학의 응용에 큰 잠재력을 가졌다고 제안하였다. Jovic 등^[7]은 수산화나트륨, 염산, 황산에서 최대상을 골라내는 부식특성에 관한 연구를 하였다.

본 연구에서는 퀀칭 방법에 의해 제작된 $Zr_{65}Al_8Ni_{15}Cu_{12}$ 비정질 시료를 X-선 회절 실험(X-Ray Diffractometry, XRD)으로 리본의 비정질 상태를 조사하였고, 분극실험을 통해 염산수용액, 온도, pH, 그리고 담금시간 등에 따른 부식특성의 변화를 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 비정질 금속 합금 $Zr_{65}Al_8Ni_{15}Cu_{12}$ 은 순도가 99.9% 이상인 Zr, Al, Ni, Cu를 원자 퍼센트

조선대학교 사범대학 물리교육과 (Department of Physics Education, Chosun University, Gwangju, 501-759, South Korea)

[†]Corresponding author: hgakim@chosun.ac.kr

(Received : November 17, 2009, Accepted : December 28, 2009)

가 65, 8, 15, 및 12가 되도록 칭량한 후, 고주파 유도 가열에 의해 Ar가스 분위기하에서 용해하여 모합금을 만들었다. 이 모합금의 표면에 미세하게 형성된 산화막은 갈아서 제거한 뒤 적당한 크기로 깨어 이를 석영 노출에 넣은 다음, 진공 단일 로울러 액체 급냉장치를 사용하여 두께가 약 23 μm 이고 폭이 약 800 μm 인 리본형으로 제작하였다. 제작된 시료의 상태를 조사하기 위하여 XRD (Rigaku Co. D/Max 3A, $\text{CuK}\alpha$)를 사용하였다. 시편의 전기화학적인 분극실험은 컴퓨터와 연결된 Gamry사의 CMS(Corrosion Measurement System)100과 CMS105를 이용하였으며⁸⁾, 제작된 시편은 작업전극으로, 포화카로멜 (Saturated Calomel Electrode, SCE) 전극은 기준전극으로, 그리고 고밀도 탄소전극을 보조전극으로 사용하였다. 실험에 사용할 전해질 용액은 0.4 mM의 염산수용액에서의 온도 변화, pH 변화, 그리고 70 mM 황산수용액을 이용한 담금효과 등에 따른 부식특성을 조사하였다. 전해질 용액내의 산소를 제거하기 위해 고순도 N_2 가스를 실험 시작 20분 전부터 유입하였으며, 실험하는 동안에는 전해질 용액 표면에 N_2 가스를 계속적으로 유입시켰다. 염산수용액의 온도와 pH에 따른 분극곡선의 주사속도는 3 mV/sec이었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 염산 0.4 mM수용액에서 비정질 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_8\text{Ni}_{15}\text{Cu}_{12}$ 시료에 대한 각 온도별 분극 곡선을 나타낸 그림으로, 시료의 양극과 음극의 부식전위는 -1.0 V에서 +1.0 V의 범위에서 측정하였다. 온도의 함수로 보여진 시료의 분극 곡선들은 비슷한 부식 형태를 보였으며,

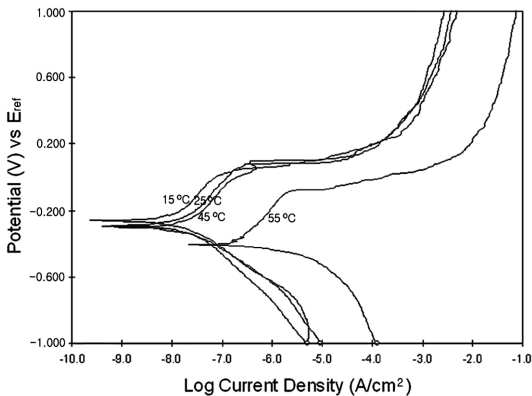


Fig. 1. Polarization curves of the amorphous $\text{Zr}_{65}\text{Al}_8\text{Ni}_{15}\text{Cu}_{12}$ alloy in 0.4 mM HCl solution concentration. (scan rate: 3 mV/sec).

E_{corr} 는 온도가 증가함에 따라 감소했으나, I_{corr} 는 온도가 증가함에 따라 대체적으로 증가함을 알 수 있었다 (그림 2). 특히 55°C에서의 I_{corr} 는 $1.376 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 으로 다른 측정된 온도들에 비해 큰 값으로 측정됨을 알 수 있어 55°C에서 부식이 가장 잘 일어나는 것을 볼 수 있었다.

그림 3은 염산 0.4 mM 수용액에서 pH 변화에 따른 비정질 시료의 분극 곡선들을 나타낸 그림으로 E_{corr} 는

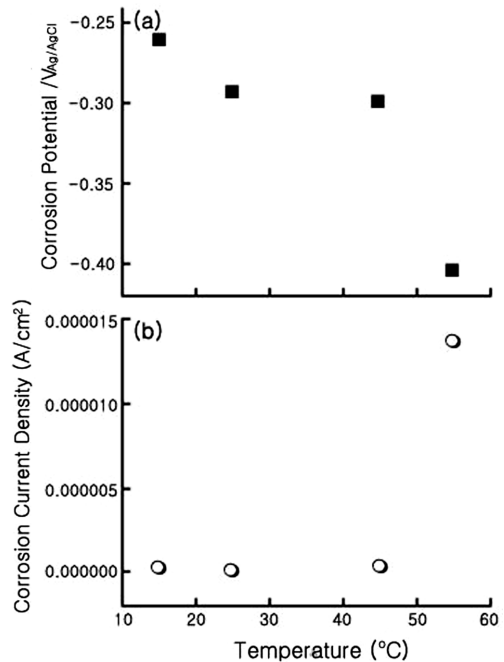


Fig. 2. (a) The corrosion potential and (b) corrosion current density with temperature in 0.4 mM HCl solution.

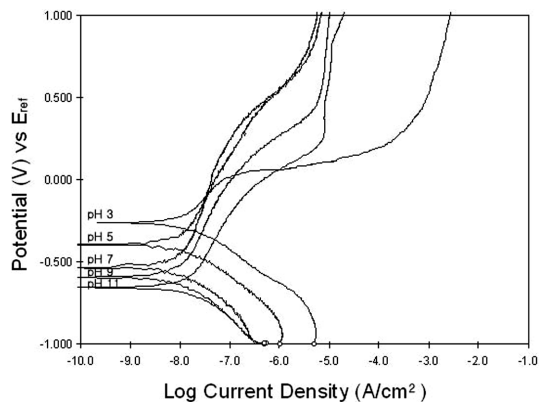


Fig. 3. Polarization curves with as a function of pH determined at room temperature.

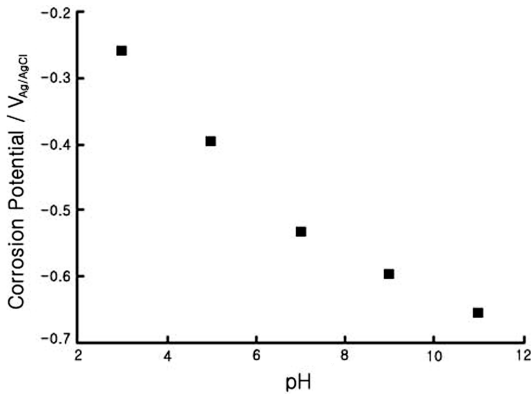


Fig. 4. The corrosion potential as a function of pH.

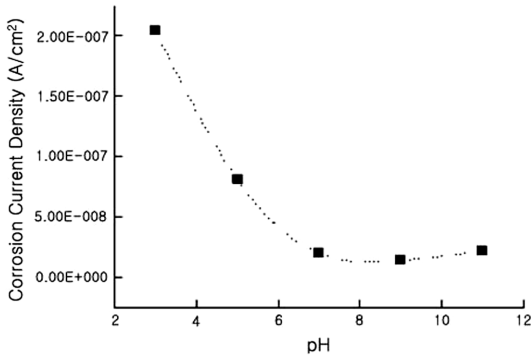


Fig. 5. The corrosion current density as a function of pH.

역시 -1.0 V에서 +1.0 V의 범위에서 측정하였다. pH에 따른 분극 곡선의 형태는 그림에서 보는 바와 같이 E_{corr} 를 지난 후 모든 pH에서 완만한 전류밀도의 증가를 보여 산화반응이 대체적으로 증가함을 볼 수 있었으나, 특히 pH 3에서는 E_{corr} 를 지난 후 약 0.05 V 부근에서 전류밀도가 약 -7.25 A/cm^2 에서 약 -3.75 A/cm^2 까지 급격한 산화반응이 나타남을 알 수 있었을 뿐만 아니라, I_{corr} 값이 $2.030 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 로서 다른 pH값들에 비해 상당히 큰 값이 측정되었고(그림 5), 분극저항(R_p)은 $3.140 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 으로서 다른 pH값들에 비해 상당히 낮은 값이 측정되어(그림 6) pH 3에서의 비정질 $Zr_{65}Al_8Ni_{15}Cu_{12}$ 시료에 대한 부식 반응은 다른 측정된 pH들에 비해 상당히 빠를 것으로 생각되었다. R_p 는 $(1/I_{corr})(\beta_A \beta_C / 2.303 (\beta_A + \beta_C))$ 공식을 사용하여 결정하였으며,^[9, 10] β_A 는 양극 Tafel 상수, 그리고 β_C 는 음극 Tafel 상수이다.

반면, 그림 4에서 볼 수 있듯이 E_{corr} 는 pH가 증가함에 따라 대체적으로 감소했으며, pH=3, 5, 7, 9, 그리고

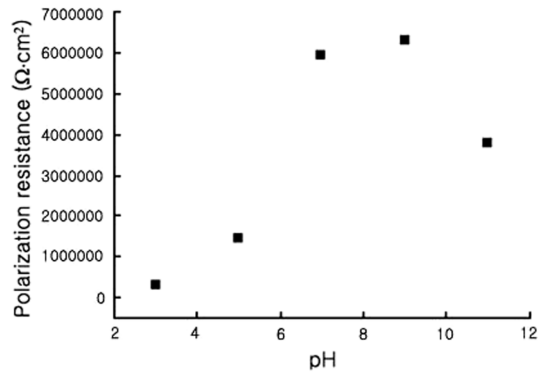
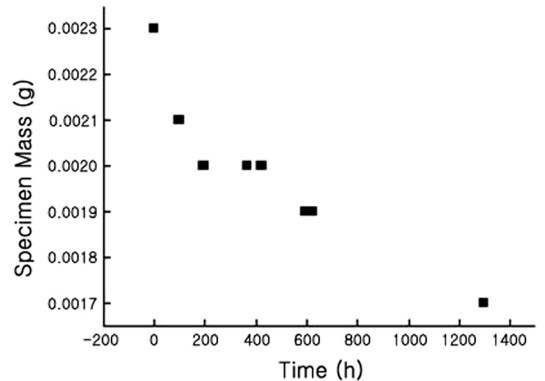


Fig. 6. The polarization resistance as a function of pH.

Fig. 7. The change of mass for amorphous $Zr_{65}Al_8Ni_{15}Cu_{12}$ alloy with immersion times in 70 mM H_2SO_4 solution.

11에서의 I_{corr} 는 각각 2.030×10^{-7} , 8.058×10^{-8} , 1.979×10^{-8} , 1.374×10^{-8} , $2.145 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 으로 pH=3에서 pH=7까지는 상당한 감소를 보였으나, pH=7, 9, 11에서는 비교적 비슷한 값이 측정되었음을 볼 수 있었다(그림 5). 또한 R_p 는 pH=3, 5, 7, 9, 그리고 11에서 각각 3.140×10^5 , 1.458×10^6 , 5.940×10^6 , 6.282×10^6 , $3.793 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ 으로 pH가 7, 9, 11에서 대체적으로 높게 측정되어, pH가 7, 9, 11에서 pH=3, 5에 비해 부식에 대한 반응이 더 느릴 것으로 생각되었다.

그림 7은 70 mM 황산수용액에서 질량 0.0023 g의 $Zr_{65}Al_8Ni_{15}Cu_{12}$ 시료를 담근 시간에 따라 그 질량 변화를 측정 한 것이다. 약 100시간 담근 후에 0.0002g의 질량 변화가 생겨 담근 시간에 따른 변화로서는 100시간이 가장 컸으며, 약 195시간과 약 423시간 사이에서는 질량 변화가 거의 생기지 않았던 것으로 보였다. 그러나 약 423 이 후에는 담근 시간에 따라 다시 질량의 변화가 생겼음을 알 수 있었다.

4. 결 론

주어진 온도에서의 염산수용액, 여러가지 pH 값, 그리고 담금시간에 따른 비정질합금 $Zr_{65}Al_8Ni_{15}Cu_{12}$ 의 전기화학적 부식특성 실험을 하였다. 염산 0.4 mM수용액에서 비정질 $Zr_{65}Al_8Ni_{15}Cu_{12}$ 시료에 대한 E_{corr} 는 온도가 증가함에 따라 감소했으며, I_{corr} 는 대체적으로 증가했다. 비정질 $Zr_{65}Al_8Ni_{15}Cu_{12}$ 시료의 pH에 대한 부식 반응은 pH=3, 5에 비해 pH=7, 9, 11에서 더 느릴 것으로 생각되었으며, 특히 pH 3에서의 비정질 시료에 대한 부식 반응은 다른 측정된 pH들에 비해 상당히 빠를 것으로 생각되었다. 70 mM 황산수용액에서 비정질 $Zr_{65}Al_8Ni_{15}Cu_{12}$ 시료를 약 100시간 담금 경우의 질량 변화가 가장 크게 측정되었다.

참고문헌

- [1] W. Kelement, R. H. Williams and P. Duwez, J. Appl. Phys. **31**, 36 (1960).
- [2] A. Inoue, T. Zhang and T. Masomoto, J. Non-Cryst.Solids, **150**, 396 (1992).
- [3] A. Inoue, T. Zhang, nishiyama, K. Ohba and T. Masomoto, Mater. Trans.JIM. **34**, 1234 (1993).
- [4] U. Köster and J. Meinhardt, Mater. Sci. Eng. **A178**, 271 (1994).
- [5] N. K. Sarkar, R. A. Fuys and J. W. Stanford, J. Dent. Res. **58**, 1572 (1979).
- [6] Y. F. Zheng, B. L. Wang, J. G. Wang, C. Li and L. C. Zhao, Mater. Sci. Eng. A, **438-440**, 891 (2006).
- [7] V. D. Jovic, B. M. Jovic, S. Gupta, T. El-Raghy and M. W. Barsoum, Corrosion Sci. **48**, 4274 (2006).
- [8] Annual Book of ASTM Standard, Vol. **03**. 02, Philadelphia, Designation G5-87, 1992.
- [9] D. A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, 2/E, (Prentice Hall, Upper Saddle River, 1996) p. 148.
- [10] CMS 105 Framework Operator's Manual (Gamry, USA, 1994) p. 1-6.