



〈연구논문〉

ISSN 1225-8024(Print)
ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지
J. Korean Inst. Surf. Eng.
Vol.53, No.5, 2020.

<https://doi.org/10.5695/JKISE.2020.53.5.207>

은의 부식 및 변식에 미치는 전해질 용액에 따른 ICCP 전압의 영향

신병현², 김도형¹, 정원섭^{1,*}

¹부산대학교, 재료공학과

²부산대학교, 재료공학과, 소재기술연구소

Effect of ICCP Potential with Electrolyte on Corrosion and Discolor of Silver

Byung-Hyun Shin¹, Do-Hyung Kim², and Won-Sub Chung^{2,*}

¹The Institute of Materials Technology, Departments of Materials Science and Engineering,
Pusan National University, Busan 46241, Republic of Korea

²Departments of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 46241,
Republic of Korea

(Received 18 September, 2020 ; revised 16 October, 2020 ; accepted 29 October, 2020)

Abstract

Silver is an inexpensive precious metal and is used in various jewelry in Asia. Although silver has high potential, it has corrosion resistance that is vulnerable to boiling sulfuric acid and nitric acid. So, silver research is needed to prevent the corrosion with environment. But silver corrosion is not studied. sulfuric acid make the uniform corrosion and chloride ion make the pitting corrosion. ICCP inhibits the corrosion because it offset electrons. This study used a potential from - 4 V to 4 V to check the effect of potential. Corrosion rate is lowest at -1 V.

Keywords : Silver, ICCP, Electrochemical properties, Surface corrosion, Discolor

1. 서 론

귀금속은 우수한 내식성과 미려한 외관을 가졌기 때문에 장신구로 사용되는 소재이다. 그 중에서 은은 저렴한 가격 때문에 다양한 장신구로 사용된다^[1, 2]. 특히, 아시아에서 은은 과거 화폐부터 오늘날의 다양한 장신구로 사용되며 인도네시아에서 은은 불상의 소재로 사용한다. 하지만 해수에 의한 부식과 황화 가스에 의한 은의 표면 부식은 외관을 좋지 않게 만든다^[3-6].

환경에 의한 은의 부식을 방지하기 위한 다양한 방법이 있으며 외부 전원식 음극방식(Im impressed current cathodic protection, ICCP)은 외부에서 전자를 공급하여 부식을 방지 할 수 있다. 기존의 ICCP는 해양플랜트나 해변의 아파트 같은 높은 부식 환경에서 대형 구조물의 부식을 방지하기 위해 사용되고 있다^[7-10].

기존의 문헌들은 해양플랜트와 아파트의 부식의 방지하기 위해 ICCP를 연구하였고 소규모 ICCP는 전자 제품의 방전을 막기 위한 연구를 수행하였다. A. Widyaksa는 해수에서 침지된 강의 부식을 방지하기 위해 ICCP를 연구하였고 M. A. BAWA는 파이프 라인의 부식을 방지하기 위해 ICCP를 연구하였다^[7, 8]. 구조물의 부식을 방지하기 위한 ICCP에 대한 연구는 이루어지고 있으나 은 같은 귀금속의 부식을 방지하기 위한 ICCP를 연구한 사례는 전무하다.

*Corresponding Author: Won-Sub Chung
Departments of Materials Science and Engineering, Pusan National University
Tel: +82-51-510-1446; Fax: +82-51-514-445
E-mail: wschung1@pusan.ac.kr

그래서 본 연구는 ICCP에 의한 은 표면의 부식 방지와 전해질 용액에 따른 전기화학적 특성을 분석하기 위해 황산과 염화나트륨 수용액에서 가속시험을 수행하였다. 가속시험은 동전위 분극 시험 (Potentiodynamic polarization test), open circuit potential (OCP), 그리고 비등 시험으로 수행하였다. 비등시험은 황산과 염화나트륨의 혼합 수용액에서 ICCP의 전압에 따른 은의 상태를 분석하였다. 조직과 성분은 FE-SEM과 EDS로 분석하였다.

2. 실험 방법

은 시편은 1.0 (가로) cm x 3.0 cm (세로) x 0.7 cm (두께) 막대 형태의 은 (99.95 wt. % Ag, 0.01 wt. % Fe, 0.01 wt. % Cu, 0.01 wt. % Al, 0.01 wt. % Pb)을 이용하였고 면적 1 cm²을 전해질 용액에 노출하여 전기화학적 특성과 ICCP 특성을 분석하였다.

전기화학적 특성은 potentiometer (Versa state 3.0)를 이용하여 OCP와 동전위 분극 시험을 수행하였다. 전기화학적 특성을 분석한 cell은 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1 (a)는 동전위 분극 시험과 OCP 시험을 위해 3 전극 셀으로 구성하였다. 기준 전극은 포화 칼로멜 전극 (Saturated calomel electrode, SCE, -0.244 V)이고 상대 전극은 (Counter electrode) 백금망을 이용하였다 (Pt mesh, 2 cm x 2 cm).

동전위 분극 시험은 0 V~3 V의 범위를 0.167 mV/sec의 속도로 측정하였고 ASTM G 61에 의거하여 수행하였다^[11]. 가속 시험을 위해 전해질 용액을 제어하였으며 동전위 분극 시험과 OCP에 사용된 전해질 수용액은 Table 1에 나타내었고 은의 변색과 부식에 영향을 미치는 황산 수용액과 염화나트륨 수용액으로 구성하였다^[3, 4, 11].

Table 1. Electrolyte condition for open circuit potential and potentiodynamic polarization test of Ag

Electrolyte
Tap water
1 wt. % H ₂ SO ₄
1 wt. % NaCl
1 wt. % H ₂ SO ₄ + 1 wt. % NaCl
2 wt. % H ₂ SO ₄

ICCP는 전해질 용액에서 전기화학적 회로를 구성하고 그 계략도는 Fig. 1 (b)에 나타내었다. 은의 부식 및 변색에 미치는 ICCP 성능을 측정하기 위해 30 wt. % 황산과 10 wt. % 염화나트륨의 혼합 수용액을 사용하였고 ICCP의 전압 (-4 V~4 V)에 따른 은의 무게, 색상 그리고 조직의 변화를 확인하였다.

ICCP 후 부식된 면의 조직은 주사전자현미경 (Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM, Hitachi)으로 분석하였고 표면의 성분은 X-선 광전자 분석법 (EDS, energy dispersive X-ray spectroscopy)로 분석하였다. 성분과 조직의 재현성을 확보하기 위해 최소 7 회의 반복 시험을 수행하였다^[3, 4].

3. 실험결과

3.1 전해질 용액에 따른 은의 전기화학적 특성

황산과 염화나트륨은 은의 부식과 변색에 영향을 미치는 요소이기 때문에 황산과 염소의 전해질 용액을 제어하여 전기화학적 특성을 분석하였다. Fig. 2와 Table 2는 전해질 용액에 따른 은의 OCP 결과이며 포텐셜의 차이를 확인 할 수 있다. 1 wt. % 황산 수용액에서 은의 포텐셜은 물과 동등하지만 2

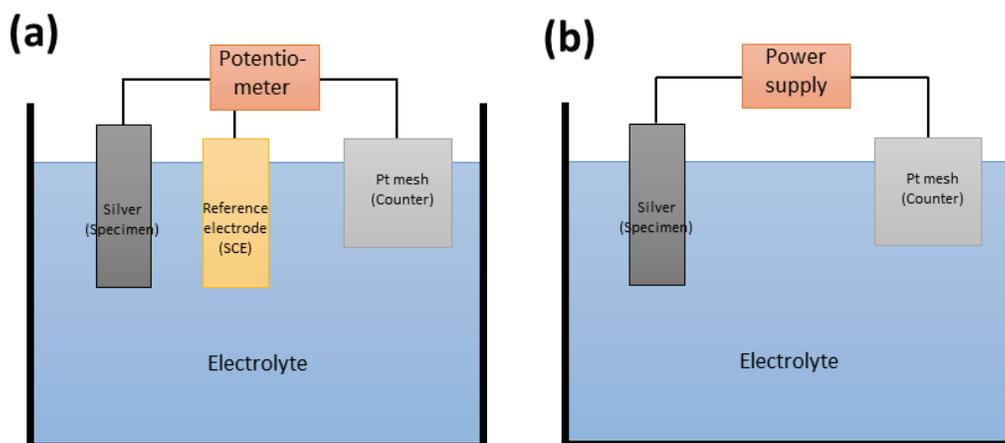


Fig. 1. (a) Schematic diagram of 3 point electrode cell for potentiodynamic polarization test and open circuit potential test, and (b) Schematic diagram of ICCP.

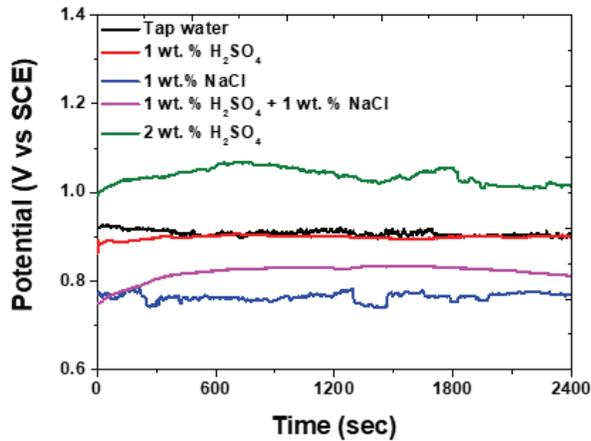


Fig. 2. Time transient electrical potential of Ag in different electrolyte conditions.

Table 2. OCP value with electrolyte solution of Ag

Condition of electrolyte	Potential
Tap water	0.9 V
1 wt. % H ₂ SO ₄	0.9 V
1 wt. % NaCl	0.8 V
1 wt. % H ₂ SO ₄ + 1 wt. % NaCl	0.8 V
2 wt. % NaCl	1.0 V

wt. % 황산에서 포텐셜이 100 mV 상승하였다. 염화나트륨은 포텐셜을 감소시켰으며 염화나트륨과 황산의 혼합용액은 중간 정도의 특성을 보였다. OCP에서 포텐셜의 차이는 전해질 용액에 따른 은의 부식 및 변색 시점의 차이를 의미한다^[3].

전해질용액에 따른 은의 부식 거동을 확인하기 위해 동전위 분극 시험을 수행하였고 Fig. 3과 Table 3에 그 결과를 나타내었다. 물에서 은의 부식은 균일부식으로 진행되지만 황산과 염화나트륨의 수용액은 부식 거동의 경향성을 변화시켰다. 황산 수용액에서 은은 균일 부식의 형태로 진행되다가 반응물을 표면에 균일하게 형성하였다. 1.5 V 이상에서 부동태 층의 손실과 형성을 반복하기 때문에 황산 수용액에 의한 은의 반응물은 모재와 약한 결합력을 가진 것으로 판단된다. 염화나트륨은 은의

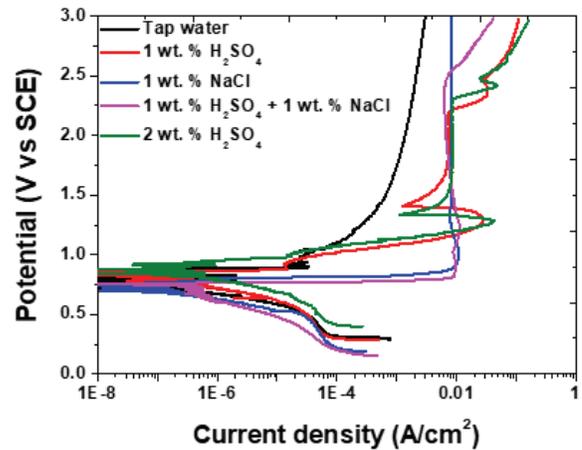


Fig. 3. Current density as function of potential with electrolyte solution of Ag.

전류 밀도를 급격하게 0.01 A/cm²까지 상승시켰으며 표면에 반응물을 균일하게 형성하여 0.8 V 이상에서 부식 속도를 감소시켰다. 하지만 황산과 염화나트륨의 혼합 수용액에서 은의 포텐셜이 2.5 V 부근에서 산화물의 손실로 부식의 진행을 확인하였다. 황산과 염화나트륨은 은의 전기화학적 거동에 다른 영향을 미치며 이는 반응물을 형성에 영향을 미치는 요소로 작용한다.

은 표면의 반응물을 확인하기 위해 EDS로 분석하였고 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 황산과 염화나트륨 수용액은 동일한 검은색의 반응물을 형성하였지만 황산 수용액에서 반응물은 Ag₂S와 Ag₂O이며 염화나트륨 수용액에서 반응물은 Ag₂O를 형성하였다.

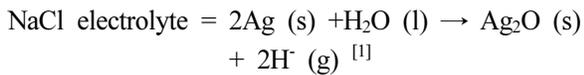
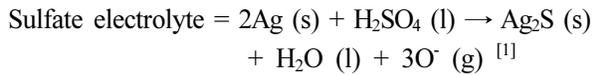
Table 4. Chemical composition on corrosion surface layer of Ag

Elements	unit: wt. %		
	Ag	S	O
H ₂ SO ₄	66 ± 2	34 ± 1	2 ± 1
NaCl	65 ± 2	0	35 ± 2

Table 3. Major value of potentiodynamic polarization curve with electrolyte solution of Ag

	I _{corr}	E _{corr}	E _{pit} ^{1st} , E _{pit} ^{2th}
Tap water	0.78 V	5 x 10 ⁻⁸	x
1 wt. % H ₂ SO ₄	0.80 V	8 x 10 ⁻⁸	1.4 V, 2.2 V
1 wt. % NaCl	0.74 V	1 x 10 ⁻⁷	x
1 wt. % H ₂ SO ₄ + 1 wt. % NaCl	0.75 V	2 x 10 ⁻⁷	2.5 V, x
2 wt. % NaCl	0.82 V	1 x 10 ⁻⁷	1.3 V, 2.3 V

OCP와 성분 분석 결과에 따르면 염화나트륨은 포텐셜을 감소시켰기 때문에 물과 은의 반응에 참여하지는 않지만 산소와 은의 반응 촉매로서 반응에 참여하였다. 황산과 염화나트륨에서 은의 반응식은 다음과 같다.



황산과 염화나트륨의 농도 및 조성에 따라 은의 부식 및 변색 속도를 제어 할 수 있다. 즉, 은의 부식과 변색 방지는 전기화학적으로 가능하며 ICCP 로 가능하다.

3.2 부식 분위기에서 은의 ICCP 수행 결과

황산과 염화나트륨 분위기에서 은의 부식은 표면의 변색을 우선적으로 발생시키고 모재를 균일 부식 형태로 진행 시킨다. 그래서 30 wt. % 황산과 10 wt. % 염화나트륨의 혼합 수용액의 고부식 환경에서 전압에 따른 은의 부식 상태를 분석하였고 그 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다.

황산과 염화나트륨의 혼합 수용액에서 1 시간 동안 전압에 따른 변화를 은의 변색 조건을 확인한 결과, 1 V에서 은의 변색은 발생하지 않았으나 광택을 감소시켰다. 2 V와 4 V에서 변색과 질량의 감소를 확인 하였다. -1 V와 -2 V에서 ICCP의 효과를 확인 할 수 있었고 -4 V는 과전압으로 환원된 은의

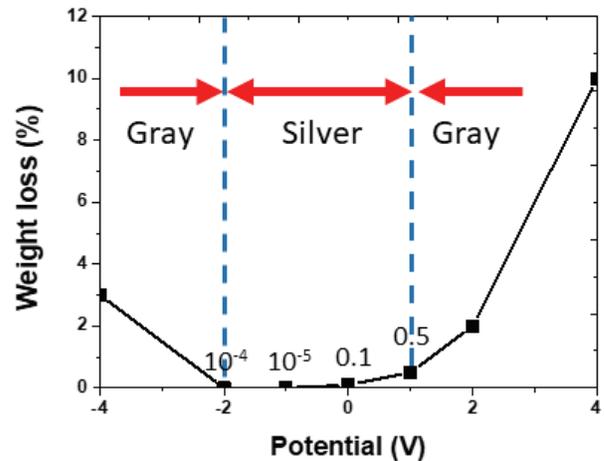


Fig. 4. Weight loss and color as function of potential of Ag.

부식을 확인하였다. Fig. 5는 전압에 따른 은의 표면 이미지이다. -2 V와 -4 V에서 개재물의 형태는 동일하지만 비율의 차이를 확인 할 수 있었고 -1 V에서 부식이 진행되지 않은 은의 표면을 확인 할 수 있다.

무게 손실이 0.5 % 이내에서 은의 변색을 확인 할 수 있으며 Fig. 5에 따르면 0.5 % 이상에서 공식이 균일하게 발생하였다. 은의 광택 감소를 고려하면 변색을 방지하기 위한 은의 무게 손실을 0.5 % 이하로 제어되어야 한다. 0.5 %를 은의 변색 기준으로 설정하고 은의 수명을 계산하였고 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 0.5 %를 은의 부식 및 변색의 기준으로 했을 때, 변색에 필요한 시간을 구하는 식은 아래와 같다. 1 V의 전압으로 은의 부식을 방지하면 은의 변색 및 부식에 필요한 시간은 5.7 년으로 계산된다.

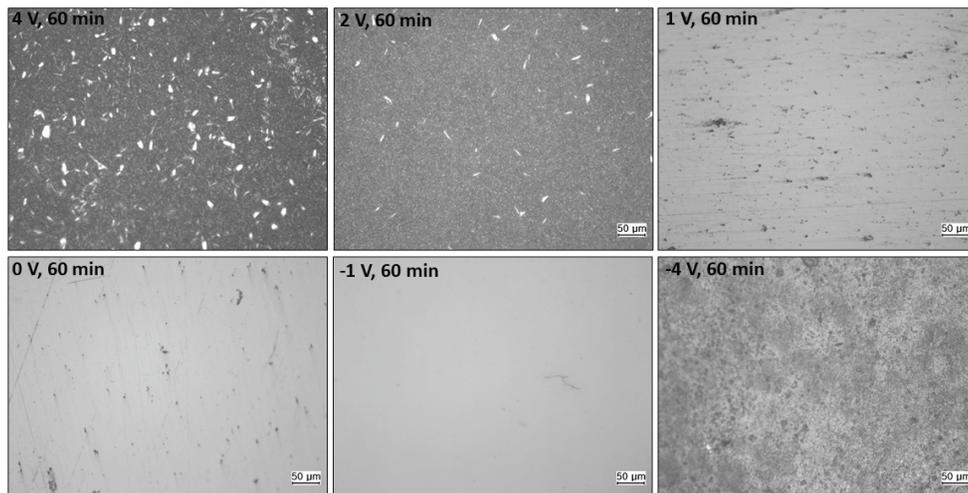


Fig. 5. Surface image of Ag as function of potential from -4 V to 4 V in electrolyte of 30 wt. % H_2SO_4 and 10 wt. % NaCl.

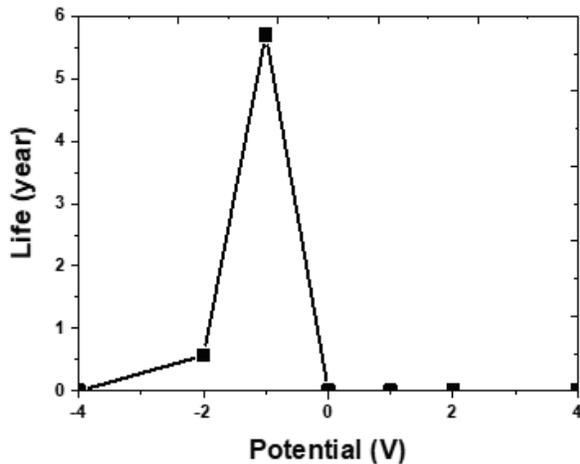


Fig. 6. Life of Ag as function of potential in electrolyte solution of 30 wt. % H_2SO_4 and 10 wt. % NaCl.

변색에 필요한 시간 = 0.5 % / 변색에 필요한
기준 부식율

30 wt. % 황산과 10 wt. % 염화나트륨의 혼합 수용액에서 ICCP는 부식에 참여하는 전자를 상쇄시키기 때문에 1 V의 전압으로 은의 부식 및 변색을 5년 이상 막을 수 있다. 실제 환경은 본 연구의 시험 조건보다 낮은 부식 조건이기 때문에 은의 수명은 ICCP로 제어 가능 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

은의 반응은 황산과 염소나트륨의 전해질 수용액에서 전압에 따른 ICCP와 전기화학적 특성을 분석하고 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 황산은 은의 표면에 Ag_2S 를 형성하여 은을 부동태화 시키지만 모재와 Ag_2S 의 결합력이 약하기 때문에 Ag_2S 의 손실과 형성을 반복한다. 염화나트륨은 은을 부식 시키지만 반응에 직접 참여하지 않고 촉매로써 작용하며 Ag_2O 를 균일하게 형성하기 때문에 $0.01 A/cm^2$ 이상의 전류 밀도를 형성하지 않는다.

2) 은의 부식은 표면의 변색으로부터 시작하며 무게 손실이 0.5 % 이상일 때 발생하였다. 반응물은 진한 회색으로 확인되며 Ag_2O 와 Ag_2S 로 형성되어 있으며 Ag_2O 는 모재와 결합력이 우수하기 때문에 높은 전압에서 전류 밀도를 상승시키지 않았다.

3) 30 wt. % H_2SO_4 와 10 wt. % NaCl의 혼합 수용액에서 은의 부식을 방지하기 위해 1 V의 전압으로

보호하면 5년 이상의 수명을 확보 할 수 있다. ICCP는 전자의 공급으로 부식 및 변색을 방지하기 때문에 은으로 구성된 장신구의 부식 및 변색을 방지 할 수 있다.

4) 은과 같은 귀금속의 부식 및 변색은 ICCP로 예방 할 수 있다. 가혹한 환경에서 사용되는 귀금속도 전자 공급을 제어하면 부식 및 변색의 속도를 제어 할 수 있다.

후 기

이 논문은 2017년 대한민국 교육부와 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (NRF-2017S1A2A3055792)

References

- [1] J. P. Franey, G. W. Kamelott, T.E.Graedel, THE CORROSION OF SILVER BY ATMOSPHERIC SULFUROUS GASES, *Corros Sci*, 25, 2 (1985) 133-143.
- [2] K. A. Folgner, C. T. Chu, S. D. Sitzman, S. C. Stuart, Z. R. Lingley, and J. D. Barrie, Design of a Cost Optimized Hybrid Renewable Energy system for Impressed Current Cathodic Protection, *ISIE 2020*, 59, 5 (2020) 187-197.
- [3] B. Shin, J. Park, J. Jeon, S. Heo, and W. Chung, Effect of cooling rate after heat treatment on pitting corrosion of super duplex stainless steel UNS S 32750, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 65, 5 (2018) 492-498.
- [4] B. Shin, S. Park, J. Park, D. Kim, M. Hwang, and W. Chung, Effect of Post-Weld Heat Treatment on the Corrosion Behavior of Resistance Spot Welded Super Duplex Stainless UNS S 32750, *Int J Electrochem Sci*, 14 (2019) 2430-2441.
- [5] D. W. Darvel, Effect of corrosion on the strength of dental silver amalgam, *J. Dental*, 28 (2012) e160-e167.
- [6] B. D. Dunn, A. de Rooij & D. S. Collins, Corrosion of Silver-Plated Copper Conductors, *ESA Journal*, 8 (1984) 307-335.
- [7] A. Widyaksa, P. Pratisna, W. Kusdiana, M. Y. Abdullah, DESIGN ANALYSIS OF IMPRESSED

- CURRENT CATHODIC PROTECTION (ICCP) SYSTEM FOR UNDERWATER STRUCTURE OF INDONESIAN WARSHIP (KRI), *International Journal of ASRO*, 11, 13 (2020) 134-143.
- [8] M. A. BAWA, M. H. IBRAHIM, A. U. BABUJE, E. E. AKABUIKE, Investigation on the Potentials of Locally Produced Anodes for Impressed Current Cathodic Protection of Pipelines in Aggressive Environment, *IRE Journals*, 3, 11 (2020) 80-85.
- [9] A. M. Jasim, An Internet of Things Based Cathodic Protection System for Buried Pipeline in Basra/Iraq, *Journal of Global Scientific Research*, 3 (2020) 414-428.
- [10] Y. N. Ukaru, M. N. Nwigbo, and I. E. Markson, PERFORMANCE OF IMPRESSED CURRENT SYSTEM OF CATHODIC PROTECTION IN SEAWATER: A CASE STUDY, *International Journal of Mechanical and Civil Engineering*, 3, 1 (2020) 1-6.
- [11] American Society for Testing and Materials G 61 (2018).