



은의 표면 부식 및 변색을 방지하기 위해 설치된 Al 희생양극의 전기화학적 특성에 미치는 황산 농도의 영향

신병현^a, 정원섭^{b,*}

^a부산대학교, 재료공학과, 소재기술연구소

^b부산대학교, 재료공학부

Effect of concentration of H₂SO₄ on electrochemical properties of equipped Al sacrificial anode to prevent the corrosion and discolor of silver surface

Byung-Hyun Shin^a, Won-Sub Chung^{b,*}

^aThe Institute of Materials Technology, Departments of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Republic of Korea

^bDepartments of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Republic of Korea

(Received 28 December, 2020 ; revised 19 January, 2021 ; accepted 09 February, 2021)

Abstract

Among the various precious metals, silver is used in various fields because of its low price than other precious metals. However, the surface of silver remains after rain in the atmosphere containing sulfur ions and chlorine ions, causing silver corrosion and discoloration. Existing documents have developed a anode to prevent corrosion but that are concentrated on secondary batteries. This study tried to prevent corrosion and discoloration of silver by using an Al sacrificial anode. Sulfuric acid decreased the potential of silver and increased the current density at active polarization and OCP. The amount of corrosion of silver with the Al sacrificial anode was reduced from 0.5 % to 6.5%. When silver is used for decoration outside, corrosion and discoloration of silver can be suppressed by installing an Al anode.

Keywords : Silver, Al sacrificial anode, surface corrosion, discolor, sulfuric acid

1. 서 론

귀금속은 낮은 반응성을 가졌으며 외관이 우수하기 때문에 장신구로 사용되는 소재이다^[1, 2]. 다양한 소재 중 은은 저렴한 가격 때문에 다양한 장신구로 사용되는 소재이다. 특히, 인도네시아를 비롯한 동남아시아

에서 은은 불상을 비롯한 대형 장신구의 제작에 이용된다.^[3-6] 하지만 은으로 제작된 불상의 노출 환경은 염소 이온과 황 이온을 포함하기 때문에 은의 표면을 변색 및 부식 시키에 용이한 환경이다. 그래서 은의 부식 및 변색을 위해 합금이나 방식 방법의 적용 등을 통한 연구가 필요하지만 그에 대한 연구는 전무하다.

방식을 위한 방법 중 희생양극 (sacrificial anode) 은 선박이나 해양플랜트 같은 대형 해양 구조물에서

*Corresponding Author: Won-Sub Chung
Departments of Materials Science and Engineering,
Pusan National University
Tel: +82-51-510-1446; Fax: +82-51-514-4457
E-mail: wschung1@pusan.ac.kr

사용되는 방식 시스템이다^[7-11]. 희생양극의 연구는 근래에 증가하고 있으나 2차 전지에 사용되는 시스템을 위해 개발되고 있다. X, Li는 2차 전지에서 희생양극의 소재에 대한 연구를 수행하였으며 사용된 희생양극은 Sn의 화합물이며 배터리에서 Sn의 화합물 형태를 전기화학적 방법과 야금학적으로 분석하였다^[12]. Y, Xue는 spansules 공법으로 제조된 리튬 양극을 사용하였으며 리튬 양극의 특성은 TEM과 XRD로 상태를 확인하고 순환분극 시험으로 성능을 평가하였다^[13]. 기존의 문헌은 희생양극을 개발하기 위해 진행되고 있으나 가장 많이 이용되는 희생양극 임에도 불구하고 Al 희생양극을 은의 방식에 적용한 사례는 전무하였다.

은은 귀금속류로 분류되며 EMF 시리즈에서 높은 포텐셜 (0.8 V)을 가졌기 때문에 부식에 민감하지 않은 소재이지만 은의 주된 사용처는 일반적인 환경보다 높은 황과 염소 이온을 가진 곳이다. 은의 부식에 미치는 황의 영향과 Al 희생양극에 관한 연구는 매우 부족한 실정이다.

그래서 본 연구는 황산의 농도에 따른 은과 은에 연결된 Al 희생양극의 반응을 전기화학적으로 분석 후 실제 반응 시험과 조직을 분석하였다. 황산의 농도에 따른 은의 전기화학적 특성은 open circuit potential (OCP), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), 그리고 동전위 분극 시험 (Potentiodynamic polarization test)으로 분석하였다^[11]. 은의 부식에 미치는 실제 반응은 황산과 염화나트륨의 전해질 용액에서 비등시험으로 측정하였다. 은의 조직과 조성은 FE-SEM과 EDS로 분석하였다.

2. 실험방법

연구에 사용된 은 시편은 7 mm (넓이) x 30 mm (길이) x 1 mm (폭) 크기로 (99.95 wt. % Ag) 육각형 막대를 사용하였고 시험에서 전해질 용액에 노출된 시편의 면적은 1 cm²으로 제한하였다.

황산의 농도에 따른 전기화학적 특성은 전위차계 (Potentiometer, Versa state 3.0)을 이용하여 OCP, EIS, 그리고 동전위 분극 시험으로 분석하였다. 전기화학적 특성을 분석은 3 전극 셀을 이용하였다. 기준전극은 포화 칼로멜 전극 (Saturated calomel electrode, SCE, -0.244 V)이고 상대 전극은 (Counter electrode) 백금 망(Pt mesh, 2 cm x 2 cm)을 이용하였다. 3 전극 셀의 계략도는 Fig. 1. (a)에 나타내었다. 황산 용액의 농도에 따른 은의 전기화학적 특성을 분석하기 위해 전해질 용액은 5 가지로 구분하였고 Table 2에 나타내었다. 동전위 분극 시험은 -0.25 V ~ 2.50 V의 범위를 0.17 mV/sec의 속도로 측정하였으며 ASTM G 61에 참고하여 수행하였으며 은의 부식 및 변색에 미치는 황산의 영향을 확인하기 위해 전해질 용액은 황산을 사용하였다^[3, 4, 11].

은에 연결된 희생양극의 성능을 평가하기 위해 은과 희생양극을 구리 와이어로 연결하였고 150 °C의 전해질 용액에서 비등 시험을 수행하였다. 은과 희생양극이 연결된 실험의 계략도는 Fig. 1. (b)에 나타내었고 시험에 사용된 용액은 Table 1. (b)에 나타내었다. 부식 시험 후 희생양극의 무게 변화와 은의 조직 그리고 성분을 확인하였다.

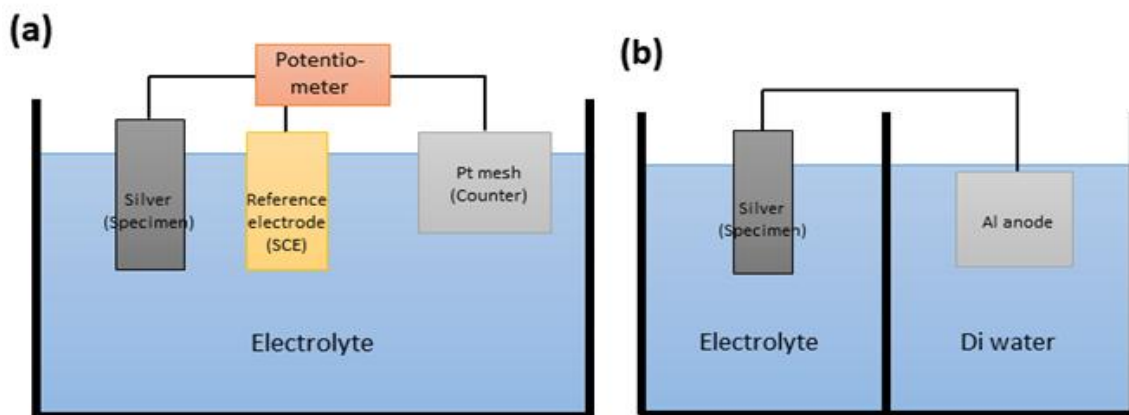


Fig. 1. (a) Schematic diagram of 3 point electrode cell for potentiodynamic polarization test and open circuit potential test, and (b) Schematic diagram of Al anode system.

Table 1. (a) Electrolyte solution for open circuit potential test, electrochemical impedance spectroscopy, and potentiodynamic polarization test, (b) electrolyte solution for boiling test of Al anode.

(a)	Electrolyte solution	(b)	Electrolyte solution
# a	0.0 wt. % H ₂ SO ₄	# a	0.0 wt. % H ₂ SO ₄ + 0.0 wt. % NaCl
# b	2.5 wt. % H ₂ SO ₄	# b	5.0 wt. % H ₂ SO ₄ + 0.0 wt. % NaCl
# c	5.0 wt. % H ₂ SO ₄	# c	10.0 wt. % H ₂ SO ₄ + 0.0 wt. % NaCl
# d	7.5 wt. % H ₂ SO ₄	# d	5.0 wt. % H ₂ SO ₄ + 10.0 wt. % NaCl
# e	10.0 wt. % H ₂ SO ₄	# e	10.0 wt. % H ₂ SO ₄ + 10.0 wt. % NaCl

Table 2. Value of potentiodynamic polarization curve with electrolyte solution of Ag.

	E _{corr}	I _{corr}	Passivation	E _{corr} ^{2nd} , E _{corr} ^{3th}
0.0 wt. % H ₂ SO ₄	0.81 ± 0.02 V	9 x 10 ⁻⁵ A/cm ²	1.6 ± 0.1 V	2.4 V, 2.9 V
2.5 wt. % H ₂ SO ₄	0.70 ± 0.01 V	9 x 10 ⁻⁵ A/cm ²	1.3 ± 0.1 V	2.3 V, 2.4 V
5.0 wt. % H ₂ SO ₄	0.60 ± 0.01 V	8 x 10 ⁻⁵ A/cm ²	1.2 ± 0.1 V	2.3 V, 2.4 V
7.5 wt. % H ₂ SO ₄	0.52 ± 0.02 V	9 x 10 ⁻⁶ A/cm ²	1.1 ± 0.1 V	2.2 V, 2.3 V
10.0 wt. % H ₂ SO ₄	0.49 ± 0.01 V	3 x 10 ⁻⁶ A/cm ²	0.9 ± 0.1 V	2.1 V, 2.3 V

비등 시험 후 은의 조직은 주사 전자 현미경 (Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM, Hitachi)으로 분석하였고 은의 표면 성분은 X-선 광전자 분석법 (Energy dispersive X-ray spectrometer, EDS)로 분석하였다. 조직과 성분 분석 결과의 재현성을 확보하기 위해 5 회의 반복 시험을 수행하였다^[3, 4]. 상의 분석은 X선 회절법 (X ray diffraction)으로 분석하였다.

3. 실험결과

3.1. 은의 전기화학적 특성에 미치는 황산의 농도의 영향

황산은 은의 표면을 부식 시키는 요소이며 은의 부식에 미치는 황산 농도의 영향을 OCP로 분석한 결과를 Fig. 2.에 나타내었다. 황산의 농도가 0 wt. %에서 10 wt. %로 증가함에 따라 포텐셜을 0.81 V에서 0.48 V로 감소시켰다^[3].

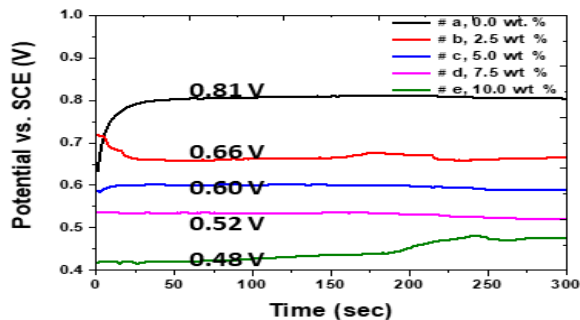


Fig. 2. Potential as function of time of Ag with concentration sulfuric acid.

황산의 농도는 은의 부식에 영향을 미치는 중요한 요소이며 황산의 농도에 따른 은의 부식 거동을 동전위 분극 시험으로 측정하였고 그 주요 값을 Fig. 3.와 Table 2.에 나타내었다. 황산의 농도는 은의 활성화 분극에 직접적인 영향을 받는 것을 확인 할 수 있다. 증류수에서 은의 활성화 분극은 2단계로 나타나지만 그 차이가 확실히 보이지 않으나 황산 농도가 증가함에 따라 은의 활성화 분극의 차이는 선명해졌다. 황산 농도가 증가함에 따라 부동태화의 속도가 증가하였으며 은의 부동태화는 10 wt. %의 황산에서 0.9 V에서 형성하였다. 이후 부동태층의 손실되며 부식 속도가 크게 감소하였다^[3, 4].

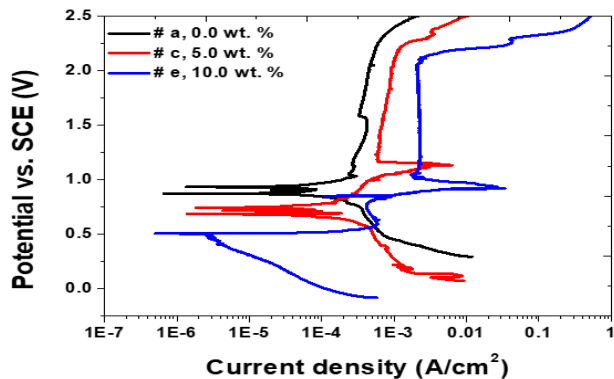


Fig. 3. Current density as function of potential (Potentiodynamic polarization curve) with electrolyte solution of Ag.

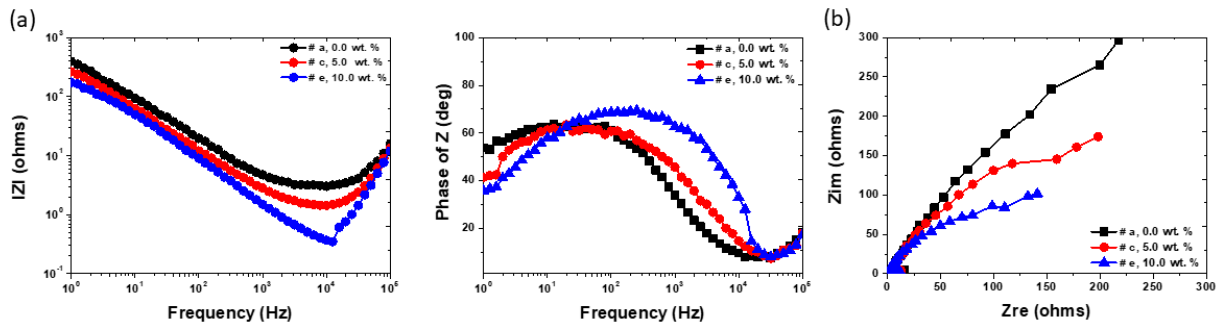


Fig. 4. Electrochemical impedance spectroscopy (a) Nyquist plot, (b) Bode plot.

황산농도에 따른 전기화학적 반응을 EIS로 측정하였고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 황산의 농도가 증가함에 따라 은의 저항은 감소하였다. OCP와 동전위 분극 시험의 결과에서 황산의 농도가 증가하면 은의 포텐셜이 감소한 것과 일치한다.

3.2. 은의 방식에 미치는 희생양극의 효과

황산 농도에 따른 은의 부식 거동을 황산 비등 시험으로 측정하였고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 황산과 염화나트륨은 은의 부식을 가속시키지만 희생양극으로 그 부식 속도를 억제시킬 수 있다. 하지만 전해질 용액에 따라 희생양극의 부식량에 차이를 보였다.

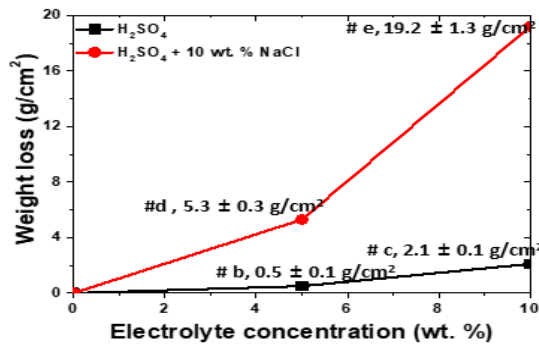


Fig. 5. Weight loss of Al anode with electrolyte solution.

희생양극을 장착 유무에 따른 은 표면의 부식을 확인한 결과, 은의 표면은 부식이 진행된 것으로 확인되었다. 그 결과를 조직과 성분으로 분석으로 분석하였고 Fig. 6와 Table 3에 나타내었고 표면의 색은 그림에 표시하였다. 2차 증류수와 가장 가혹한 조건에서 희생양극의 성능을 확인하였다. Fig. 6. (b)는 가혹한 환경에서 희생양극이 부식을 방지하였으나 일부 황화 은으로 반응하는 것을 방지하지 못하였다. 하지만 희생양극이 장착되지 않은 Fig. 6. (c)는 표면에서 황화

반응과 산화 반응으로 부식 및 변색을 일으켰다. Fig. 6는 희생양극의 성능을 보여주었고 희생양극이 없을 때 은의 부식을 분석하였다.

은의 표면에 다양한 은 황화물과 산화물을 형성하였고 XRD로 분석하였다. Fig. 7에 그 분석 결과를 나타내었다. 은의 표면은 Ag₂S, Ag₂O, 그리고 AgO 등에 의해 변색 되었다^[1]. 부식물의 형성은 황에 의한 것을 형성하고 이후 산소에 의한 반응을 형성하였다. 은의 부식 반응은 크게 2 단계로 구분 가능하다.

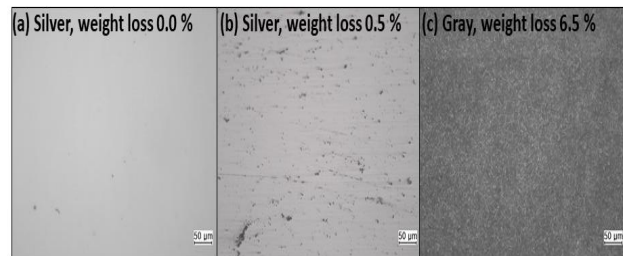


Fig. 6. FE-SEM image with boiling test condition (a) # a, (b) # e, and (c) none anode in # e.

Table 3. Chemical composition with boiling test condition (a) # a, (b) # e, and (c) none anode in # e.

	Color	Ag	O	S
(a)	Silver	99.9	0.1	0
(b)	Silver	96.1	0.1	3.8
(c)	Gray	66.9	22.6	10.4

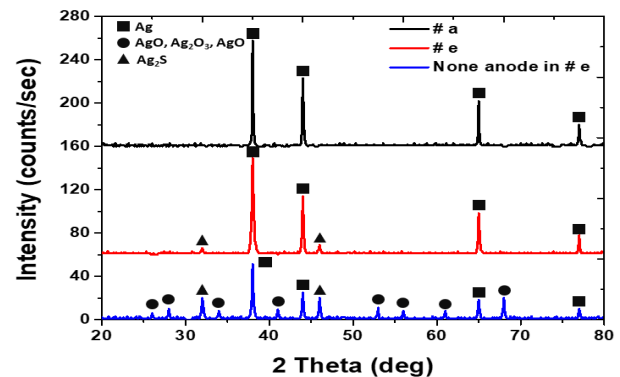


Fig. 7. Intensity as function of degree on surface of corrosion Ag.

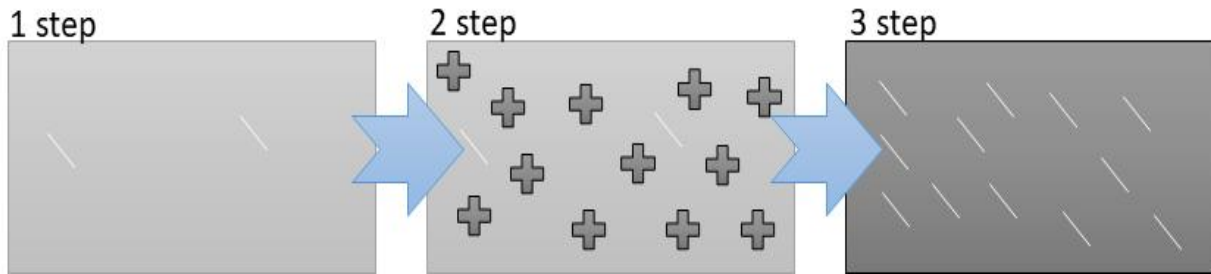
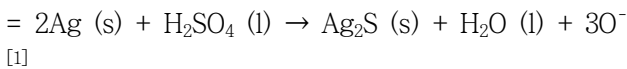
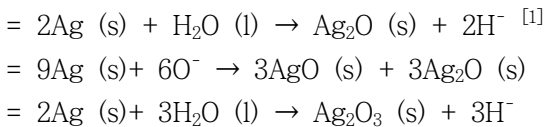


Fig. 8. Schematic diagram in electrolyte solution of sulfuric acid and sodium chloride of silver corrosion.

1 단계: 은의 황화 반응



2 단계: 은의 산화 반응



염화나트륨은 은의 반응물을 형성하지 않았지만 은의 면적 당 희생양극의 부식량을 2.1 g/cm²에서 19.2 g/cm²으로 증가시켰다. 염화나트륨은 은과 직접적인 반응을 하지 않지만 전해질 용액에서 Cl⁻의 증가는 반응성을 증가시키는 요소로 작용하여 부식 속도를 향상 시킨 것으로 판단된다. 은의 부식은 표면에 일부 산화 스케일이 존재하지만 황산의 부식에서 작용하지 않고 황화은을 형성하였고 황화은의 형성 후 전해질 용액에 잔류한 산소에 의해 산화은을 형성하였다. 황산과 염화나트륨에서 은의 부식 반응을 나타내는 계략도를 Fig. 8.에 나타내었다. 산화물은 은의 표면에 일부 존재하지만 부식 순서에 따르면 은의 부식은 황화 반응에 의한 변색과 부동태화를 우선적으로 진행하며 이후 산화 반응에 의한 부식 반응이 진행되었다.

Al 희생양극은 은 (0.8 V) 보다 낮은 전위 (-1.7 V)를 가지기 때문에 희생양극으로써 기능을 수행하여 은의 변색 및 부식을 방지하였다. 하지만 희생양극이 없을 때, 은의 부식은 황산에 의한 부식 및 변색을 일으켰고 염화나트륨은 부식 속도를 향상시키는 촉매로서 기능을 하였다.

4. 결 론

은에 Al 희생양극을 연결 후 황산과 염화나트륨을 포함한 전해질 용액에서 부식율과 조직을 측정하고 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 은의 부식은 황산의 농도에 따라 변화하며 황산의 농도가 증가함에 따라 은의 포텐셜은 감소하는 경향을 보였다. 은의 부식은 균일하게 형성되었고 10 wt. % 황산에서 은은 0.9 V에서 부동태화 되었고 2.1 V에서 부식이 진행되었다. 황산은 은의 부식을 가속시키는 요소이다.

2) 은의 부식은 황산에 의한 황화은을 형성하는 과정과 전해질 용액에 있는 산소에 의한 산화은을 형성하는 산화 과정으로 구분 할 수 있다. 은의 부식은 황산에 의한 AgS와 Ag₂S로 형성되며 이후 AgO, Ag₂O, 그리고 Ag₂O₃를 형성하였다.

3) 은의 부식은 Al 희생양극으로 방지 가능하다. 10 wt. % 황산과 10 wt. % 염화나트륨은 매우 가혹한 부식 환경이지만 Al 희생양극은 은의 부식을 33.0 wt. % (99.9 wt. % Ag에서 66.9 wt. % Ag로 감소)에서 3.8 wt. % (99.9 wt. % Ag에서 96.1 wt. % Ag로 감소)로 감소시켰다. 하지만 은의 부식을 완벽하게 막지는 못하기 때문에 희생양극으로 은의 부식을 막기 위해 점점의 위치, 부식 환경 등 다양한 요소를 고려하여 시스템을 설계 할 필요가 있다.

후 기

이 과제는 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음

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).
- [12] X. Li, X. Sun, X. Hu, F. Fan, S. Cai, C. Zheng, G. D. Stucky, Review on comprehending and enhancing the initial Coulombic efficiency of anode materials in lithium-ion/sodium-ion batteries, *Nano energy*, 77, 105143 (2020).
- [13] Y. Xue, L. Shi, X. Liu, J. Fang, X. Wang, B. P. Setzler, W. Zhu, Y. Yan, Z. Zhuang, A highly-active stable and low-cost platinum-free anode catalyst based on RuNi for hydroxide exchange membrane fuel cells, *Nature communications*, (2020).