



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

〈연구논문〉

한국표면공학회지

*J. Korean Inst. Surf. Eng*

Vol.54, No.2, 2021.

<https://doi.org/10.5695/JKISE.2021.54.2.71>

## Ag925의 전기화학적 특성에 미치는 네오디뮴 함량의 영향

신병현<sup>a</sup>, 정승진<sup>b</sup>, 정원섭<sup>b\*</sup>

<sup>a</sup>부산대학교, 재료공학과, 소재기술연구소

<sup>b</sup>부산대학교, 재료공학부

### Effect of Neodymium concentration on electrochemical properties of 925 silver

Byung-Hyun Shin<sup>a</sup>, Seungjin Jung<sup>b</sup>, and Wonsub Chung<sup>b\*</sup>

<sup>a</sup>The Institute of Materials Technology, Departments of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Republic of Korea

<sup>b</sup>School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Republic of Korea

(Received 02 March, 2021 ; revised 30 March, 2021 ; accepted 09 April, 2021)

#### Abstract

Ag925, silver with added copper, is popular alloy due to its low price. However, it has a difficult to use because of the low corrosion resistance. In various alloys, neodymium (Nd) works as an element to improve corrosion resistance by reacting with interstitial elements in the alloy. When 1.5 wt. % Neodymium was added to Ag925, the potential on the activated polarization in a potentiodynamic polarization test was increased from -0.15 V to -0.05 V. Ag925 with added neodymium showed the passivation after activation polarization. But When the potential increased around 50 mV, the current density is increased to  $3 \times 10^{-3}$ . Ag925 with the 1.5 wt. % Nd had the low corrosion rate.

**Keywords :** Silver, Neodymium, Electrochemical properties, Potentiodynamic polarization curve, Electrochemical impedance spectroscopy

## 1. 서 론

다양한 귀금속 중 은의 생산량은 수요의 증가 때문에 매년 증가하고 있으며 2017년 기준, 은의 수요는 25,000톤을 초과하였다. 이러한 은 수요의 증가는 사

진, 귀금속, 전기, 그리고 배터리 등의 분야에서 발생하고 있다. 또한 은을 태양광 패널에 사용하면서 은의 수요가 증가하고 있다<sup>[1-3]</sup>. 그 외에, 전자기기, 배터리, 귀금속, 은식기 등에서 은의 사용량이 지속적으로 증가되고 있다<sup>[4-8]</sup>.

은의 부식은 다양한 환경에 반응하며 황이온 (Sulfide,  $S^{2-}$ )과 염화이온 ( $Cl^-$ )의 분위기에서 표면의 부식과 변색을 일으키는 단점을 가지고 있다. 이러한 부식은 은의 표면에 발생하며 전자 제

\*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

품의 기능적 열화를 일으키고 은 장신구나 은 식기 등의 제품은 물건의 가치를 감소시킨다<sup>[1, 4-8]</sup>. 황과 산소가 존재하는 분위기의 오존에 은이 노출될 경우, 흑색의 과산화은 ( $\text{Ag}_2\text{O}$ )과 황화은 ( $\text{Ag}_2\text{S}$ )으로 반응한다<sup>[2]</sup>. 일반적인 가정환경에서 은의 부식은 입욕제, 샴푸, 세제 고무제품, 가솔린 연소 시, 발생하는 아황산가스 등에 의해 진행된다. 또한 염소 이온은 은과 반응하여 염화은 ( $\text{AgCl}$ )을 형성하는데 황화물과 염화물이 은에서 가장 큰 부식의 원인이다. 가전제품에서 사용된 은의 부식은 전도성, 반사율, 그리고 표면의 변색을 일으키기 때문에 전자 부품의 기능 저하를 막기 위해 제어되어야 한다.

다양한 희토류 금속 중 네오디뮴(Neodymium, Nd)은 표면에 부동태 층을 형성하여 은의 부식을 예방할 수 있다<sup>[9, 10]</sup>. Y. L. Song은 마그네슘에 네오디뮴을 첨가하였고 그 효과를 연구하였다<sup>[10]</sup>. 희토류 금속인 네오디뮴은 마그네슘 합금 (AZ91)에 첨가되었을 때, 베타 상의 분율과 사이즈를 급격하게 감소시켜  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 를 형성시켜 부동태 층을 형성시켰다.  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 를 형성하여 부동태에 고용되어 부식에 영향을 미쳤다. S. T. Kim은 듀플렉스 스테인리스 강에 네오디뮴을 첨가하였고 그 효과를 연구하였다<sup>[9]</sup>. 듀플렉스 스테인리스 강에 첨가된 네오디뮴은  $\text{Nd}_x$  (x는 탄소 (C)와 황 (S) 같은 침입형 원소로 구성)를 형성하고 이것은 고온 반응물과 석출물을 감소시켜 내식성을 향상시켰다. 하지만 은에 네오디뮴을 첨가하고 그 효과를 분석한 사례는 전무하다.

그래서 본 연구는 Ag925에 네오디뮴을 첨가하였고 그 영향을 전기화학적 특성으로 분석하였다. 전기화학적 특성은 OCP, 동전위 분극 시험, 그리고 EIS로 분석하였다. 동전위 분극 시험 후 부식된 조직은 FE-SEM으로 확인하였고 조성은 EDS로 측정하였다. 부식된 상의 상태를 분석하기 위해 XRD로 부식 전과 후의 상태를 확인하였다.

## 2. 실험방법

Ag925에 함유된 네오디뮴의 조성에 따라 시편은 3가지 (모재, 0.5 wt.% Nd, 그리고 1.5 wt. % Nd)로 구성하였고 그 조성은 Table 1에 나타내었다. 전기화학적 특성을 분석한 셀은 Fig. 1과 같이 3 전극 셀로 구성하였다<sup>[5, 6]</sup>. 기준 전극은 포화 칼로멜 전극

(Saturated calomel electrode, SCE)이고 상대 전극 (Counter electrode, CE)은 백금 망 (Pt mesh, 20 mm x 20 mm)을 이용하였다. 네오디뮴의 함량에 따른 은의 전기화학적 특성은 전위차계 (Potentiometer, Versa state 3.0)를 이용하여 OCP (Open circuit potential), 전기화학 임피던스 분광법 (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS), 그리고 동전위 분극 시험 (Potentiodynamic polarization test)을 측정하였다.

Table 1. Chemical composition of specimen with Neodymium concentration.

|     | Ag         | Cu        | Nd        |
|-----|------------|-----------|-----------|
| # a | 92.5       | 7.5       | 0         |
| # b | 92.2 ± 0.1 | 7.2 ± 0.1 | 0.5 ± 0.0 |
| # c | 91.7 ± 0.3 | 6.8 ± 0.2 | 1.5 ± 0.2 |

unit: wt. %

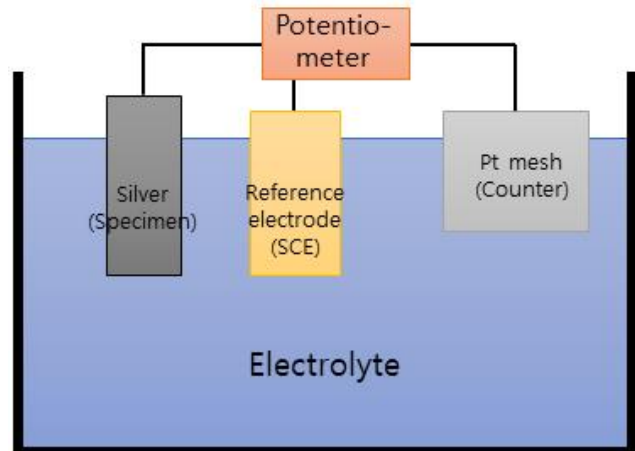


Fig. 1. Schematic diagram for electrochemical test of Ag-Nd alloy.

동전위 분극 시험은 전압에 따른 전류 밀도의 변화로 부식 거동을 분석하며  $-0.6 V_{\text{SCE}} \sim 1.2 V_{\text{SCE}}$ 의 범위를  $0.167 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ 의 속도로 측정하였다. 3.5 wt. % NaCl의 전해질 용액에서 측정하였고 ASTM G 61에 의거하여 수행하였다<sup>[11]</sup>. OCP는 시간에 따른 전압의 변화를 측정하여 Ag925의 네오디뮴의 함량에 따른 반응성을 전압의 차이로 확인하였다. EIS는  $10^0$ 부터  $10^6$ 까지 범위의 주파수 (Frequency, Hz)에서 저항의 변화를 측정하여 표면의 상태를 분석하였다.

동전위 분극 시험 후 부식된 은 표면의 조직은 주사전자현미경 (Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM, Hitachi)으로 분석하였고 표면의 성분은 X-선 광전자 분석법 (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)로 분석하

였다. 부식 유무에 따른 상은 X선 회절법 (X-ray diffraction, XRD)으로 확인하였고 재현성을 확보하기 위해 최소 7회의 반복 시험을 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 네오디뮴의 함량에 따른 전기화학적 특성

은의 부식을 막기 위해 네오디뮴을 첨가하였으며 그 효과를 OCP, 동전위 분극 시험, 그리고 EIS로 분석하였다. Ag925의 함량에 따른 OCP 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Ag925의 낮은 전압 (-0.16 V<sub>SCE</sub>)은 은과 구리의 전압 차이 (Ag potential: 0.79 V, Cu potential: 0.34 V)에 의한 갈바닉 부식으로 판단된다. 네오디뮴의 함량이 증가함에 따라 은의 전압은 증가하였다. Nd의 함량은 Ag925의 반응성에 영향을 미쳤으며 이는 내식성에 영향을 미칠 것으로 판단된다.

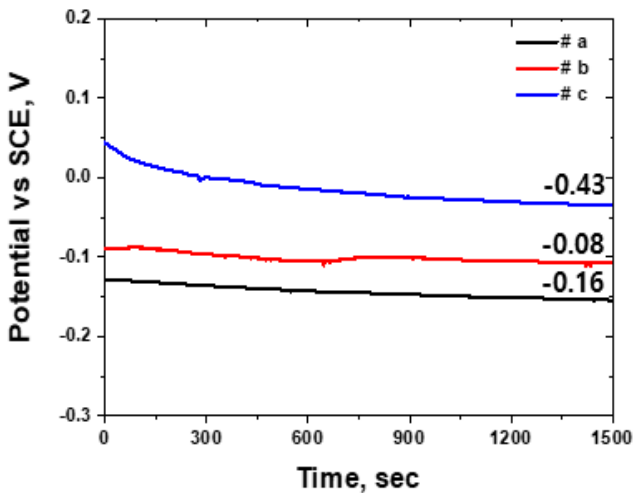


Fig. 2. Potential as function of time of Ag925 alloy.

동전위 분극 시험으로 네오디뮴의 함량에 따른 전기화학적 거동을 확인하였고 그 결과를 Fig. 3와 Table 2에 나타내었다. OCP와 동전위 분극 시험의 활성화 분극에서 전압 ( $E_{corr}$ )은 동일한 경향성을 보였다. 1.5 wt. % 네오디뮴을 첨가한 Ag925는 활성화 분극 이후 -0.03 V<sub>SCE</sub>에서 0.05 V<sub>SCE</sub>의 범위 (0.08 V<sub>SCE</sub>)에서 부동태화를 진행하였고 이후 부식이 진행되었다. 네오디뮴의 함량에 따른 시험의 부식은 0.08 V<sub>SCE</sub>에서 진행되었고 전류 밀도에 차이를 보였다. Ag925에서 네오디뮴은 내식성을 향상시켰다.

Table 2. Main value on Potentiodynamic polarization curve of Ag925 with Nd concentration.

|     | $E_{corr}$ | $I_{corr}$                            | $I_{pass}$                            |
|-----|------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| # a | -150 mV    | $5 \times 10^{-6}$ A/cm <sup>2</sup>  | $4 \times 10^{-3}$ A/cm <sup>2</sup>  |
| # b | -130 mV    | $5 \times 10^{-6}$ A/cm <sup>2</sup>  | $5 \times 10^{-3}$ A/cm <sup>2</sup>  |
| # c | -50 mV     | $10 \times 10^{-6}$ A/cm <sup>2</sup> | $10 \times 10^{-3}$ A/cm <sup>2</sup> |

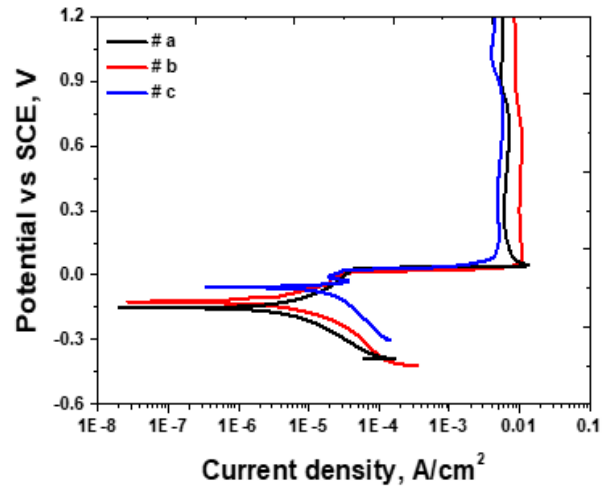


Fig. 3. Current density as function of potential of Ag925 alloy.

네오디뮴의 함량에 따른 Ag925의 표면에서 반응성을 EIS로 분석하였고 Fig. 4에 Bode plot을 나타내었다. 네오디뮴은 NdO<sub>2</sub>로 구성된 부동태층을 Ag925의 표면에 형성하였고 네오디뮴의 함량에 따라 추가된 저항을 보였다. Ag925에서 네오디뮴의 함량에 따른 EIS 회로와 부동태층의 모델은 Fig. 5에 나타내었다. 네오디뮴은 NdO<sub>2</sub>의 산화물 형태로 존재하기 때문에 구리의 산화를 예방하며 Ag925의 부동태화를 진행시켰다.

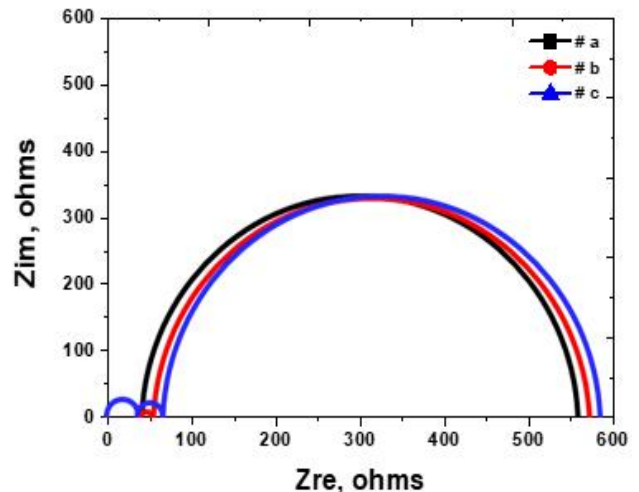


Fig. 4. Bode plot of Ag925 with Nd concentration.

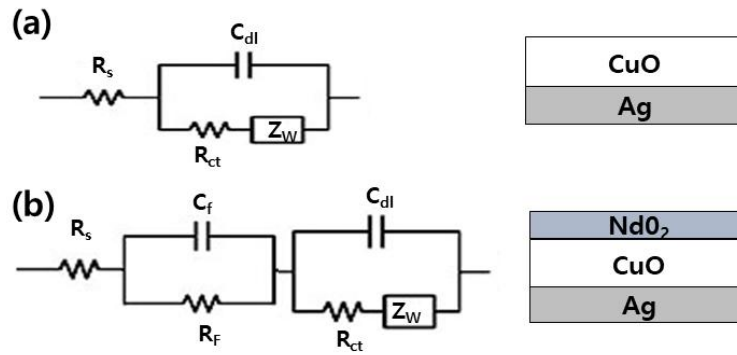


Fig. 5. EIS circuit model and oxide layer model of Ag 925 with Nd concentration (a) # a, and (b) # b, and # c.

### 3.2 네오디뮴의 함량에 따른 부식

동전위 분극 시험 후 1.2 V<sub>SCE</sub>까지 시험 후 부식된 소재의 조직 FE-SEM으로 확인하였고 부식 조직을 Fig. 6에 나타내었다. Ag925의 부식은 Nd 함량에 따라 구형의 은에서 원기둥 형태의 은으로 변형된 은의 부식을 확인하였다. 네오디뮴의 함량은 결정의 크기를 변화시킨 것으로 판단되며 Ag925는 2.5 μm에서 0.5 μm로 감소한 미세화된 조직을 형성하였다.

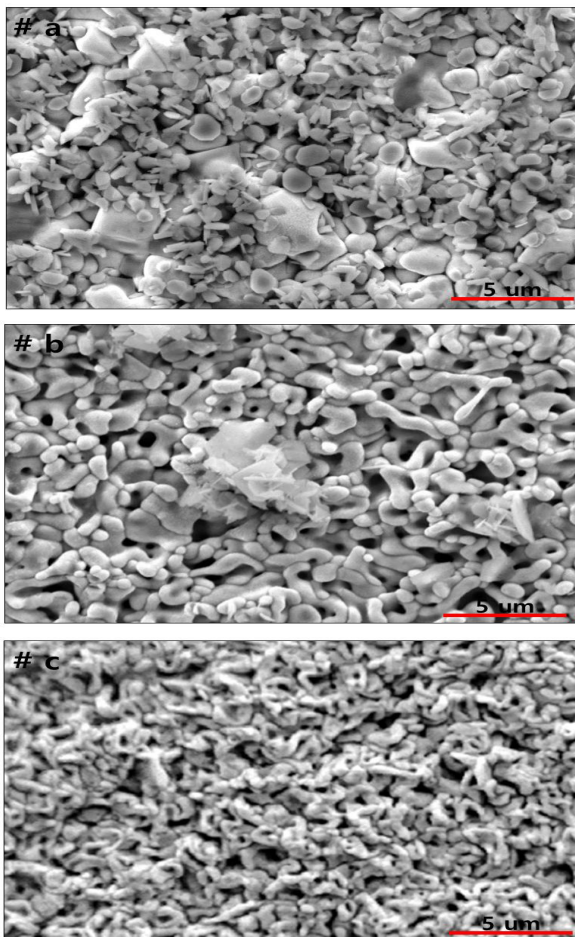


Fig. 6. SEM image of corroded Ag925 with Nd concentration (a) # a, (b), # b, and (c) # c.

은의 부식에 미치는 네오디뮴의 영향을 확인하기 위해 은의 부식된 조직을 EDS와 XRD로 성분과 상을 확인하였고 그 결과를 Table 3 (성분 측정위치를 Fig. 7에 표시)와 Fig. 8에 나타내었다. 부식된 표면은 3가지 (연결된 구, 잔류한 개재물, 그리고 구 사이의 틈)로 구분되었다. 연결된 구는 부식되지 않은 은이고 잔류한 개재물은 부식되지 않은 구리와 은 이다. 구 사이의 틈은 잔류한 네오디뮴의 함량이 상대적으로 높은 것을 확인할 수 있기 때문에 네오디뮴과 구리에 의한 부식으로 손실된 부분으로 판단된다. XRD로 부식 시험 전과 후를 분석한 결과, 구리(CuO)와 네오디뮴(NdO<sub>2</sub>)의 산화물을 확인할 수 있었다.

Table 3. Chemical composition with location on corroded surface of 0.5 wt. % Added Ag925.

|     | Ag         | Cu         | Nd        | O          |
|-----|------------|------------|-----------|------------|
| (a) | 97.9 ± 0.2 | 0.5 ± 0.1  | 0.7 ± 0.1 | 0.9 ± 0.1  |
| (b) | 69.8 ± 1.2 | 20.1 ± 0.5 | 0.1 ± 0.1 | 10.0 ± 1.1 |
| (c) | 96.2 ± 0.8 | 0.2 ± 0.8  | 1.6 ± 0.8 | 2.0 ± 0.2  |
| All | 83.9 ± 0.8 | 5.4 ± 0.8  | 0.2 ± 0.2 | 10.5 ± 0.8 |

unit: wt. %

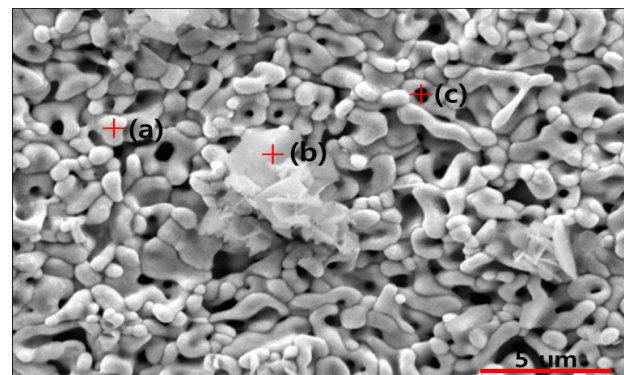


Fig. 7. Calculated EDS location on corroded surface of Ag925 with the addition of 0.5 wt. % Nd.



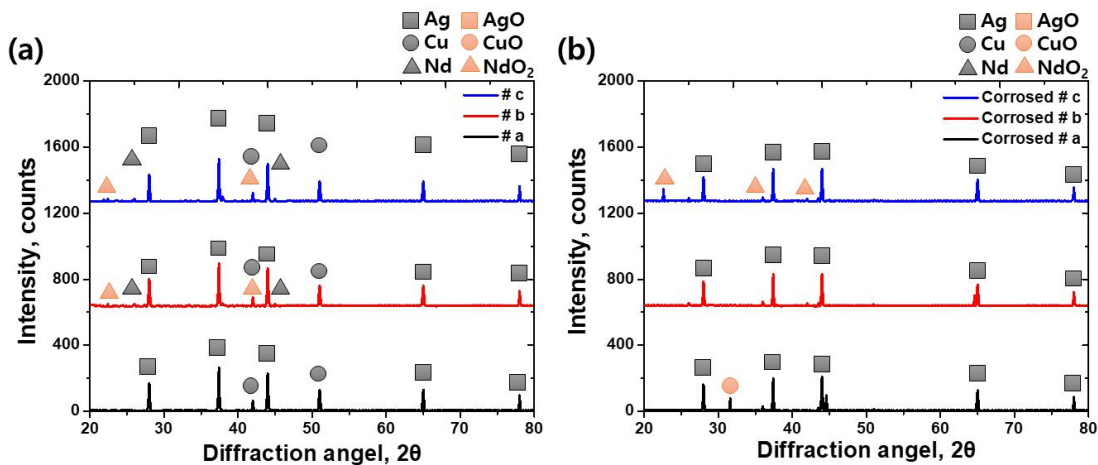


Fig. 8. XRD pattern of (a) bare metal, and (b) corroded metal.

부식을 일으킬 때, Ag925는 구리의 부식을 우선적으로 일으키고 은이 잔류하는 형태를 보였다. 네오디뮴을 첨가한 Ag925에서 부식은 낮은 반응성을 가진 구리와 네오디뮴에서 발생하였고 성분의 분석 결과, 잔류한 구리와 네오디뮴이 확인되었다.

### 3.3 고찰

Ag925는 은과 구리의 전위차(Ag: 0.79 V, Cu: 0.34 V)에 의한 갈바닉 부식을 일으키며 OCP에서 전압을  $-0.16 V_{SCE}$ 까지 감소시켰다. Ag925의 부식은 구리에서 발생하였고 네오디뮴이 첨가될 경우,  $NdO_2$ 의 형성으로 OCP에서 전압을  $-0.05 V$ 까지 상승시켰다. 또한 네오디뮴은 활성화 분극 이후 부동태화 ( $-0.03 V_{SCE} \sim 0.07 V_{SCE}$ )로 내식성을 향상시키는 역할을 하였다.

## 4. 결론

네오디뮴의 함량에 따른 은 (Ag925)의 전기화학적 거동을 OCP, 동전위 분극 시험, 그리고 EIS로 분석하고 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) OCP와 동전위 분극 시험에서 은의 포텐셜은 네오디뮴의 함량을 증가시키기에 따라 증가하였다. 산화 네오디뮴은 구리 산화층과 함께 구성되어 있으며 EIS로 산화 네오디뮴이 구리 산화층에 영향을 확인하였다. 산화 네오디뮴은 표면에 형성되어 저항을 증가시켰고 이것은 포텐셜을 상승시켰다.

2) 네오디뮴의 함량에 따른 은의 조직을 확인하였고 그 결과 네오디뮴의 효과를 확인할 수 있었다. 네오디뮴은 은의 조직을 미세하게 만들었으며 부식 시험 중 일부 잔류하고 있으나 산화 네오디뮴과 산화 구리는 낮은 결합력 때문에 손실된 것을 확인할 수 있었다.

3) 네오디뮴은 산화 네오디뮴을 형성하여 은의 포텐셜을 상승시키고 부동태화로 내식성을 상승시켰다. 이후 부식 속도는 증가하지만 네오디뮴에 의해 미세화된 은은 동일한 전압에서 낮은 전류 밀도를 보이기 때문에 네오디뮴은 은의 내식성을 향상시켰다.

## 후 기

이 논문은 2019년 대한민국 교육부와 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (NRF-2019S1A2A3096992)

## 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] T. E. Graedel, Corrosion Mechanisms for Silver Exposed to the Atmosphere, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 7 (1992)
- [3] 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.
- [4] Homem, and P. C. M. Duarte, Atmospheric Corrosion of Silver. Preventive Conservation Monitoring and Perspectives, *E-Journal of Portuguese History*, 17, 2 (2019) 489-490.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] D. W. Darvel, Effect of corrosion on the strength of dental silver amalgam, *J. Dental*, 28 (2012) e160-e167.
- [8] B. D. Dunn, A. de Rooij & D. S. Collins, Corrosion of Silver-Plated Copper Conductors, *ESA Journal*, 8 (1984) 307-335.
- [9] S. T. Kim, S. H. Jeon, I.S. Lee, and Y. S. Park, Effects of rare earth metals addition on the resistance to pitting corrosion of super duplex stainless steel – Part 1, *Corros Sci*, 52, 6, (2010) 1897-1904.
- [10] Y. L. Song, Y. H. Liu, S. R. Yu, X. Y. Zhu, S. H. Wang, Effect of neodymium on microstructure and corrosion resistance of AZ91 magnesium alloy, *J Mater Sci*, 42 (2007) 4435-4440.
- [11] American Society for Testing and Materials G 61 (2018).