

전자 개폐기용 바이메탈 소재(Fe-Ni / Fe-Ni-Mo)의 부식거동

안유정^{1,2} · 황은혜² · 전재열^{2,†} · 김성진^{1,†}

¹순천대학교 신소재공학과

²한국생산기술연구원

(2023년 9월 19일 접수, 2023년 9월 27일 수정, 2023년 9월 28일 채택)

Corrosion Behavior of Bimetal Materials (Fe-Ni / Fe-Ni-Mo) for Electromagnetic Switches

Yu-Jeong An^{1,2}, Eun-Hye Hwang², Jae-Yeol Jeon^{2,†}, and Sung Jin Kim^{1,†}

¹Department of Advanced Materials Science and Engineering, Suncheon National University, Jungang-ro, Suncheon 57922, Republic of Korea

²Korea Institute of Industrial Technology, Suncheon-si, Republic of Korea

(Received September 19, 2023; Revised September 27, 2023; Accepted September 28, 2023)

This study examined the corrosion behavior of bimetal materials composed of Fe-Ni alloy and Fe-Ni-Mo alloy, both suitable for use in electromagnetic switches. Electrochemical polarization and weight loss measurements revealed that, in contrast to Fe-Ni alloy, which exhibited pseudo-passivity behavior, Fe-Ni-Mo alloy had higher anodic current density, displaying only active dissolution and greater weight loss. This indicated a lower corrosion resistance in the Fe-Ni-Mo alloy. Equilibrium calculations for the phase fraction of precipitates suggested that the addition of 1 wt% Mo may lead to the formation of second-phase precipitates, such as Laves and M_6C , in the γ matrix. These precipitates might degrade the homogeneity of the passive film formed on the surface, leading to localized attacks during the corrosion process. Therefore, considering the differences in corrosion kinetics between these bimetal materials, the early degradation caused by galvanic corrosion should be prevented by designing a new alloy, optimizing heat treatment, or implementing periodic in-service maintenance.

Keywords: Bimetal, Invar, Electromagnetic switches, Molybdenum, Corrosion

1. 서론

바이메탈은 열팽창계수가 다른 두 종류 이상의 금속 판을 접합된 형태로 제작하여, 온도가 상승함에 따라 열팽창계수가 큰 금속이 더 팽창하면서 열팽창계수가 작은 쪽으로 휘어지는 특성을 가진다. 이를 통해 전자회로의 자동 개폐가 요구되는 전자기기 산업분야에 활용되고 있다. 바이메탈은 적용되는 전자기기의 온도 및 전기 전도도 등에 따라 소재의 합금 성분을 상이하게 설계한다 [1]. 일반적으로, 바이메탈 소재는 높은 전기 전도도 및 내식성이 우수한 Fe-Ni, Fe-Mn-Ni, Ni-Mn-Cu 합금이 적용되고 있다. 특히, 36 wt%의 Ni를 함유한 Invar의 경우 내식성이 우수하고 및 열팽창계수($\alpha_{25-100}^{\circ C}$

$\leq 1.5 \cdot 10^{-6}/^{\circ C}$ [2])가 낮으며 추가 합금 첨가를 통한 열팽창률 제어가 용이하여 바이메탈에 적합한 소재로 간주되고 있다. 일반적으로 저열팽창부에 적용되는 Invar 합금의 단상 고용체와 동일한 미세조직을 형성하며 상대적으로 높은 열팽창 계수를 가지는 소재를 고열팽창부로 적용한다. 이는 접합 및 압연 공정 중 발생할 수 있는 개재물 및 석출상 형성과 비대칭적 가공경화 거동으로 인한 접합부 박리 등을 억제하기 위함이다 [3]. 특히 고열팽창부 합금조성은 HITACHI社(일본)의 Ni-Fe-Mo 3원계 합금(BH-1), AM社(독일)의 Fe-Ni-Mn 3원계 합금(TB110/70), EMS社(미국)의 Fe-Ni-Cr 3원계 합금(G7) 등이 대표적이며 ASTM B388을 기본으로 한다 [4-6]. 본 연구에서는 고열팽창부 합금으로서 Ni-Fe-Mo 3원계 합금을 선정하고, 칼파드(CALPHAD) 법을 통해 Invar 조성에 대한 Mo의 고용도와 그에 따른 면심입방

[†]Corresponding author: sjkim56@snu.ac.kr, jyjeon0156@kitech.re.kr
안유정: 석사과정, 황은혜: 연구원, 전재열: 연구원, 김성진: 교수

(FCC) 구조의 고용상 형성 범위와 제조 비용 등을 고려하여 1 wt% Mo를 첨가하였다. 한편, 바이메탈은 높은 전류 흐름에 의해 온도의 상승과 하강의 반복적인 변화조건 하에서 부식열화의 위험이 높을 것으로 예상된다. 특히, 접합된 두 금속 간 합금성분의 상이함에 따른 전기화학적 전위 차는 갈바닉 부식의 가능성이 존재하여 제품의 기능저하 및 수명단축의 요인이 될 수 있다 [7]. 따라서, 본 연구에서는 굽힘 특성이 $10.9 \pm 0.05 \times 10^{-6} \text{K}$, 탄성계수가 $167 \pm 8 \text{ MPa}$ 인 증전기용 바이메탈 소재로서 Fe-Ni 기반 저열팽창 합금과 Fe-Ni-Mo 기반으로 설계한 상대적 고열팽창 합금을 대상으로 부식거동을 비교/분석하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시편 정보

본 연구의 대상 시편은 Invar 36 소재로서, 미량의 Mo (1 wt%) 첨가 유무에 따라 Fe-36Ni과 Fe-36Ni-1Mo로 구분되며, 100 kg 급 진공 유도 용해(Vacuum Induction Melting)를 통해 제조되었다. 각 잉곳을 압연 전 주조조직 치밀화 및 내부 기공 제거를 위해 1150°C 에서 가열 후 각재 형태(두께: 50 mm, 폭: 60 mm, 길이: 2000 mm)로 각각 열간단조 실시하였으며, 제조된 단조재는 1000 mm의 길이로 각각 분할하였다. 이후, 각 단조재를 1150°C 에서 1.5 h 동안 유지 후 두께 20 mm로 열간압연 실시하였다. 각 시편의 구체적인 화학적 조성을 Table 1에 나타내었다.

2.2 전기화학적 분극 거동 분석

두 시편(두께: 15 mm, 폭: 20 mm, 길이: 25 mm)의 분극 거동을 분석하기 위해 전기화학 Cell (ZIVE SP2)을 사용하여 0.1 M NaCl 용액 내에서 전기화학적 동전위 분극 실험(Electrochemical potentiodynamic polarization) 및 정전위 분극 실험(Electrochemical potentiostatic polarization)을 수행하였다. 해당 실험용액은 해양 인공에서 전자 개폐기용 소재로의 적용과 온습도 변화가 심한 조건 하에 표면의 수분 응결 및 해풍 내 존재하는 미량의 염화이온 용해의 영향을 고려하여 선정되었다. 전기화학적 실험은 작업전극(Working electrode, WE), 상대전극(Counter electrode, CE) 및 기준전극(Reference

electrode, RE)으로 이루어진 3전극 하에서 이루어졌으며, 상대전극과 기준전극은 각각 고밀도 그래파이트(graphite)와 은/염화은(Ag/AgCl: Saturated KCl) 전극으로 구성하였다. 동전위 분극 실험은 시편의 개방회로전위(Open circuit potential, OCP) 대비 $-1.0 \sim 1.0 \text{ V}$ 의 전위구간을 0.5 mV/s 의 속도로 증가시키며, 도출되는 전류밀도를 측정하였다. 정전위 분극 실험의 경우 $-0.1 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ 에 해당되는 양극 전위를 3600 s 동안 인가하며 도출되는 전류밀도를 측정하였다. 두 시편의 양극용출량의 효과적인 비교를 위해 OCP 대비 대략 $100 \sim 150 \text{ mV}$ 사이의 전위를 인가하되 용출 가속도가 상대적으로 낮은 조건으로서 $-0.1 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ 의 인가전위가 선정되었다.

2.3 무게감량 및 3차원 조도 측정

두 시편의 부식감량 측정을 위해 동일한 부식환경(0.1 M NaCl 수용액) 내 140 h 동안 침지한 후 소수 넷째자리까지 측정 가능한 전자저울을 활용하여 무게변화를 도출하였다. 침지 전 시편은 $1 \mu\text{m}$ 까지 미세 연마하고 에탄올 내 세척하여 준비하였고, 침지 후 표면에 존재하는 생성물은 에탄올 내 초음파 세척하여 제거하였다. 무게감량 값 도출은 equation (1)을 통해 도출되었다.

$$\text{Weight loss (g/cm}^2\text{)} = \frac{W_1 - W_2}{A} \quad (1)$$

W_1 과 W_2 는 각각 침지 전 무게(g)와 침지 후 무게(g)를 나타내며 A 는 시편 표면적(cm^2)을 나타낸다.

또한, 침지 후 두 시편의 부식반응을 통한 표면 형상을 비교하기 위해 3차원 표면조도 측정기(Contour GT-K)를 활용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전기화학적 부식거동 분석

Fig. 1은 전기화학적 분극 실험 결과를 나타낸다. 동전위 분극 실험 결과, Fe-36Ni-1Mo 대비 Fe-36Ni 시편의 양극전류밀도가 상대적으로 낮게 측정되었으며 유사-부동태(Pseudo-passivation) 거동이 나타났다. 일반적으로 강재 내 Fe 대비 전기화학적 전위가 높은 Ni 함량이 증가함에 따라 소재의 부식전위는 증가하며 양극용해 반응이 감소되는 것으로 보고되고 있다 [8]. 특히, 강

Table 1. Chemical composition (wt%) of the two tested samples

	Fe	Mo	Ni	Co	Mn	Si	C
Fe-36Ni(Invar 36)	Bal.	-	36	0.04	0.16	0.01	0.013
Fe-36Ni-1Mo	Bal.	1.0	36	0.02	0.16	0.1	0.013

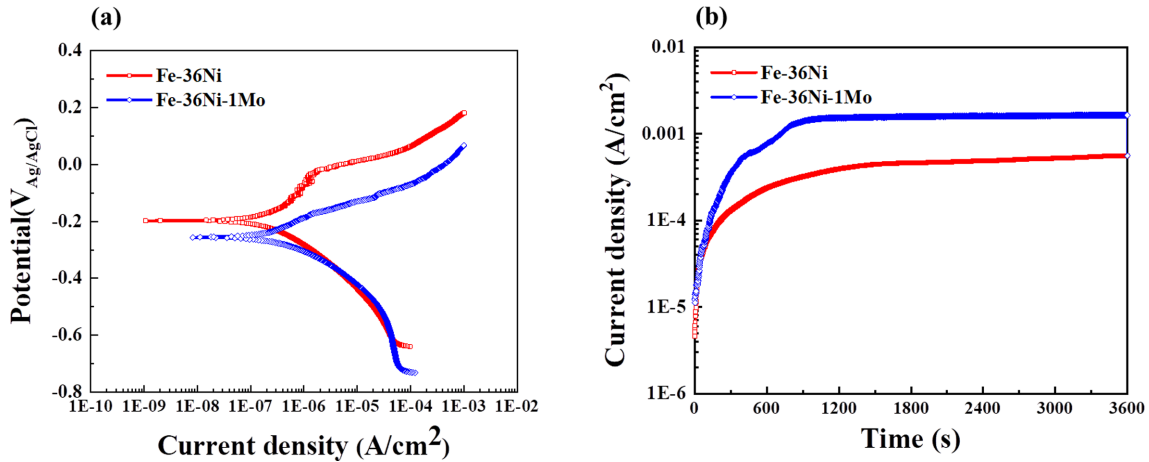
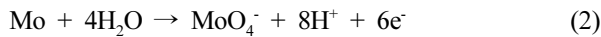


Fig. 1. (a) Potentiodynamic polarization curves and (b) potentiostatic polarization (applied potential: -0.1 V_{Ag/AgCl}) curves of the two samples

재 내 첨가되는 Ni은 산성 및 알칼리성 환경 내 부동태 피막의 구성요소인 Ni 산화물(NiO)이 형성되는 선행연구 결과 [9]를 바탕으로 부동태 거동이 나타나는 것을 이해할 수 있다. 반면, 1Mo의 첨가는 부식전위가 감소하고 양극전류밀도는 증가하며 유사-부동태 거동에서 활성용해(Active dissolution)에 가까운 거동으로의 변화를 야기함을 토대로 내식성의 감소를 추측해 볼 수 있다. 일반적으로 Fe-Cr 합금 내 첨가된 미량의 Mo는 표면 부동태 피막의 안정도를 향상시키고 [10,11], MoO₂ 및 MoO₄의 형성 [12], MoO₄로의 용해(equation (2))와 흡착을 통한 활성처 제거 [13] 및 부식성 음이온의 접근 제한 [14], 국부 Pit의 재부동태(Repasivation) 촉진 [15,16] 등을 통해 내식성을 크게 향상시키는 것으로 보고되고 있으나, 본 합금에서는 그것과 상반된 효과가 나타났다.



정전위 분극 실험 또한, 동전위 분극 실험결과의 경향과 상응하는 것으로, Fe-36Ni-1Mo의 경우 상대적으로 높은 양극전류밀도 값이 유지되어 일정한 산화구동력 하에서 용해속도가 높음을 짐작해 볼 수 있다.

3.2 무게감량 및 3차원 조도 측정 결과

부식 환경 내 140 h 동안 침지 후 무게감량 측정 결과(Fig. 2), Fe-36Ni 대비 Fe-36Ni-1Mo 시편의 감량 수준이 상대적으로 높게 평가되었으며, 전기화학적 부식 거동 분석 결과와 상응하는 것으로 판단할 수 있다. 즉, Fe-36Ni 대비 Fe-36Ni-1Mo 시편의 내식성이 상대적으로 열위하여 바이메탈 소재로 접촉한 조건에서는 갈바닉 부식의 위험이 예상된다. 실제로 본 연구 내, 영저항

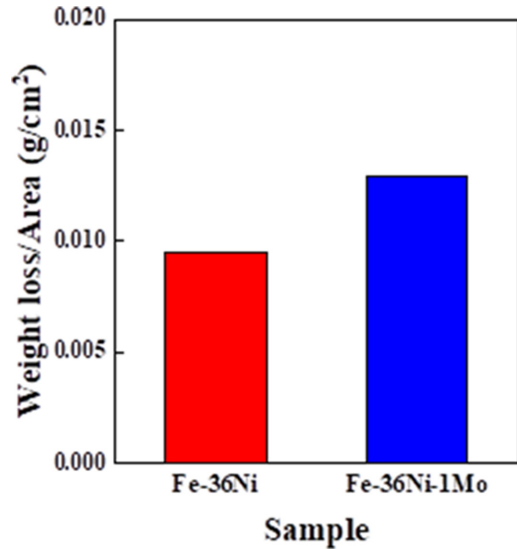


Fig. 2. Weight loss of the two samples measured after immersion test in a 0.1 M NaCl solution for 140 h

저항계(Zero-resistance ammeter)를 활용한 갈바닉 부식 실험을 통해 갈바닉 전류를 정량적으로 도출하기는 제한적이었으나 Fe-36Ni-1Mo에서 Fe-36Ni 시편으로의 전자의 흐름은 정성적으로 확인할 수 있었고, 이를 토대로 두 소재의 전기적 접촉 시 Fe-36Ni-1Mo 시편이 양극으로 작용하여 우선 부식영역이 될 것으로 판단된다.

Fig. 3은 시편의 부식생성물을 제거 후 표면을 대상으로 3차원 조도 측정 결과를 나타낸다. Fe-36Ni 시편의 경우 양호한 표면 조도가 측정된 반면, Fe-36Ni-1Mo 시편에서는 일부 영역에서 Pit 형태의 국부 손상이 관찰되었다.

Fe-36Ni-1Mo 시편의 상대적 열위한 내식성과 관련하여 두 가지 가능성을 생각해 볼 수 있다. 미량 첨가된

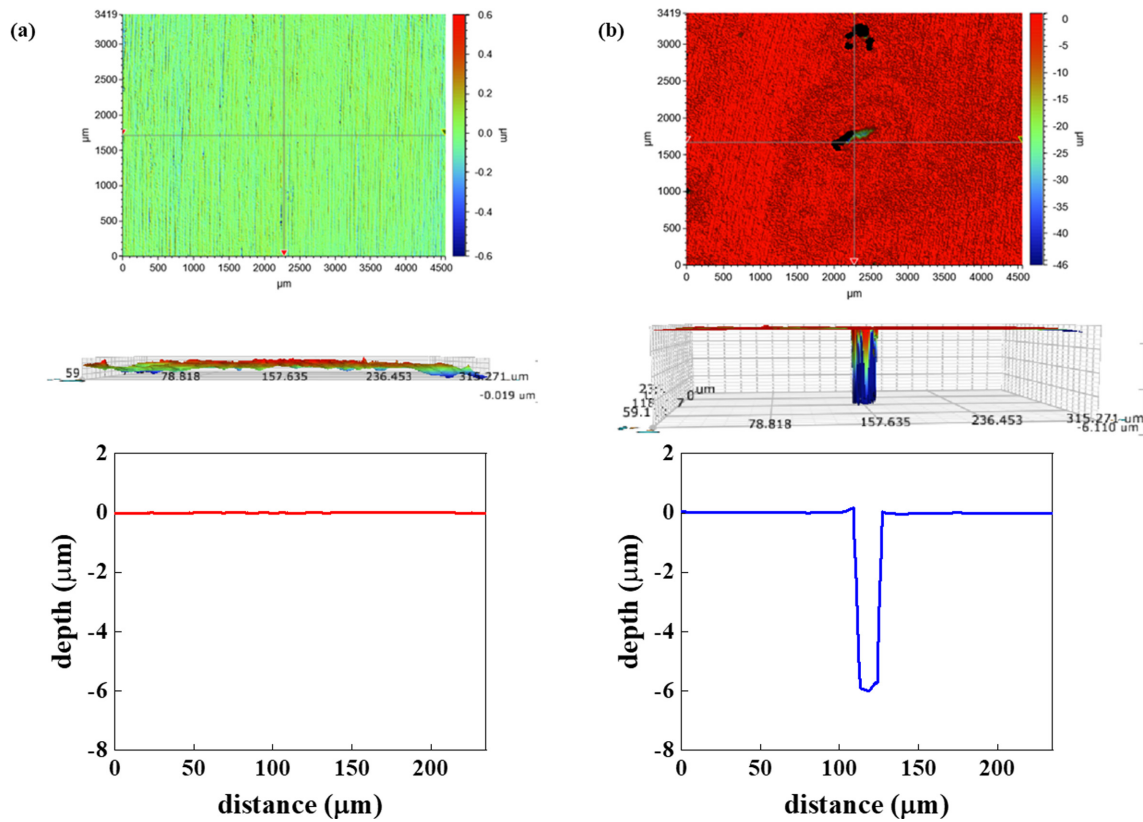


Fig. 3. Three-dimensional surface profile of the samples, obtained after 140 h of immersion in a 0.1M NaCl solution: (a) Fe-36Ni; (b) Fe-36Ni-1Mo

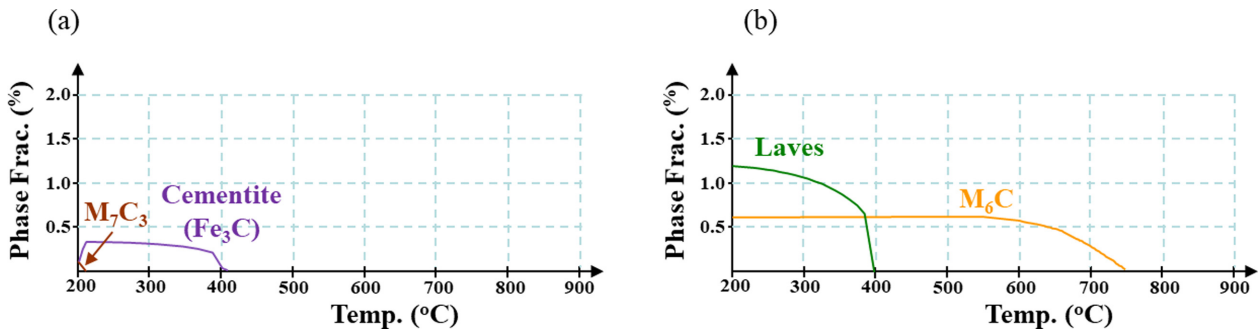


Fig. 4. Equilibrium calculation for the phase fraction of precipitates with temperature, constructed by JMatPro: (a) Fe-Ni; (b) Fe-Ni-Mo

Mo의 우선 용해에 기인한 국부손상 발생 가능성과, 기지 내 일부 석출된 이차상(Ex: Mo_2C , Mo_6C , Laves)의 산화피막 안정성 저해의 가능성이 그것이다. 우선 Mo의 우선 용해 가능성 관련하여서는 일반적으로 염기성 환경 내 Mo의 용해 구동력이 높고, 특히 Fe-Cr-Mo 계열 합금에서 제한적으로 나타나는 것 [17] 으로 본 중성 환경 내 Ni 기반 합금에 적용은 타당하지 않은 것으로 판단된다. 반면, Mo 함유 이차상 석출 가능성의 경우, 미량의 Mo 첨가된 Invar 합금계에서 일부 Mo_2C 의

석출이 보고 [2,18] 되고 있지만 대부분은 대략 4 wt% 수준의 Mo 첨가를 기반으로 한다. 하지만, 주어진 합금계 대상 평형조건 하의 열역학적 예상(JMatPro 기준, Fig. 4)에 따르면 γ 기지 내 미량의 Laves 상과 Mo_6C 의 일부 석출이 가능함을 추측할 수 있다.

Laves 상의 경우 AB_2 구조의 금속간화합물로서, Fe-Ni 계열 합금계 내 응고 시에 수지상 조직 간 또는 입계에 편석되어 생기는 경한 상으로 알려져 있으며 [19], Ni-Mo 합금 간 Ni_2Mo 의 형성이 보고되기도 한다 [20]. 또

한, Fe-Ni 계 합금 내 석출되는 Laves 상 자체는 부식 전위가 높고, 주변 기지의 용해를 촉진하며, 전체적으로 부식전류의 상승을 유도하는 것으로 알려져 있다 [21]. Mo_6C 의 경우 열역학적 석출 가능 분율이 미미한 것으로 예측되기는 하나, Laves 상과 마찬가지로, 석출 전체 하에 기지와 상부 부동태피막 형성의 불연속, 불균일도 증가를 야기할 수 있으며 결국 부식구동력 하에 국부결함 및 내식성 저하를 유발할 수 있는 주요 금속학적 인자로 간주될 수 있을 것이다. 이상 본 논문에서 논의된 가설의 검증 차원에서 향후 고분해능 현미경 등을 활용한 미세 석출상 분석 및 부동태 피막의 전기화학적 특성 규명 등이 추가로 이루어져야 할 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 바이메탈 소재로서 Invar (Fe-Ni 합금)와 1 wt%의 Mo가 추가 첨가된 Fe-Ni-Mo 합금 간 부식거동을 비교·분석하였고 전기화학적 분석, 무게감량 및 표면조도 등의 실험결과를 제시하며 이를 해석·논의하였다. 도출된 주요 결과는 다음과 같이 간략히 요약된다.

동전위분극 실험결과에서 유사-부동태 거동을 보이는 Fe-Ni 합금 대비, Fe-Ni-Mo 합금의 경우 상대적으로 부식전위가 낮고 양극전류밀도는 높으며 활성용해에 가까운 거동이 나타났다. 정전위분극 실험을 통한 전류밀도 및 무게감량 값 또한 높은 수준으로 Invar 합금 내 1 wt%의 Mo 첨가는 높은 염수환경 조건에서 내식성을 감소시키는 효과가 나타났다. 이는 γ 기지 내 일부 Laves 상 및 M_6C 의 석출 전체 하에 부동태 피막의 균일/연속성을 저해하며 기지의 용해속도 촉진 및 국부 손상부형성과 연관지어 이해할 수 있다. 결국 바이메탈 소재로서 두 합금의 적용 시에는 갈바닉 부식에 의한 제품의 조기 열화를 효과적으로 억제할 수 있는 기술적 전략(합금설계, 최적 열처리, 주기적 제품관리 등)이 도출되어야 할 것이다.

Acknowledgement

This research was supported in part by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (No. 2022R1A2C4001255).

References

1. P. Chen, H. G. Huang, C. Ji, X. Zhang, and Z. H. Sun, Bonding strength of Invar/Cu clad strips fabricated by twin-roll casting process, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **28**, 2460 (2018). Doi: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(18\)64892-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(18)64892-7)
2. H. Liu, Z. Sun, G. Wang, X. Sun, J. Li, F. Xue, H. Peng, and Y. Zhang, Effect of aging on microstructures and properties of Mo-alloyed Fe-36Ni invar alloy, *Materials Science and Engineering: A*, **654**, 107 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.12.018>
3. S. S. Park, D. S. Bae, J. H. Lee, and D. H. Bae, Development of new bimetal material for home appliances by using the rolling process, *Transactions of Materials Processing*, **16**, 375 (2007). Doi: <https://doi.org/10.5228/KSP.2007.16.5.375>
4. H. Sano, K. Kobayashi, S. Hata, Y. Honda, R. Inoue and Y. Oda, Metal Materials for Environmentally Compatible Technologies (2018). https://www.hitachi.com/rev/archive/2018/r2018_01/pdf/P110-116_R1b03
5. Kanthal, Thermostatic Bimetal Hand book (2008). https://www.ibt.co.il/uploaded_files/documents/Kanthal_Thermostatic_Bimetal_U3743
6. Attleboro, Hamburg, Baoying, and Jiangsu, Thermostatic Bimetal Designer's Guide (2018). https://www.ems-clad.com/fileadmin/Data/Divisions/EMS/Header/Bimetal_Desingers_Guide
7. H. Liu, Z. Jin, Z. Wang, H. Liu, G. Meng, and H. Liu, Corrosion inhibition of deposit-covered X80 pipeline steel in seawater containing pseudomonas stutzeri, *Bioelectrochemistry*, **149**, 108279 (2023). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2022.108279>
8. M. A. M. Ahssi, M. A. Erden, M. Acarer, and H. Cuğ, The effect of nickel on the microstructure, mechanical properties and corrosion properties of niobium-vanadium microalloyed powder metallurgy steels, *Materials*, **13**, 4021 (2020). Doi: <https://doi.org/10.3390/ma13184021>
9. E. Sikora and D. D. Macdonald, Nature of the passive film on nickel, *Electrochimica Acta*, **48**, 69 (2002). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00552-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00552-2)
10. Y. S. Kim and Y. S. Park, A study on effects of Mo addition on the corrosion resistance of stainless steels, *Corrosion Science and Technology*, **18**, 67 (1989). https://www.j-cst.org/opensource/pdfjs/web/pdf_viewer.htm?code=J00180200067
11. K. S. Kim, H. Y. Chang, and Y. S. Kim, Effect of Thermal History on Pitting Corrosion of High Nitrogen and Low Molybdenum Stainless steel, *Corrosion Science and Technology*, **2**, 75 (2003). https://www.j-cst.org/opensource/pdfjs/web/pdf_viewer.htm?code=C00020200075
12. W. Yang, R. C. Ni, H. Z. Hua, and A. Pourbaix, The behavior of chromium and molybdenum in the propaga-

- tion process of localized corrosion of steels, *Corrosion Science*, **24**, 691 (1984). Doi: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(84\)90059-3](https://doi.org/10.1016/0010-938X(84)90059-3)
13. Ya. M. Kolotykin, The electrochemistry of alloys, *Electrochimica Acta*, **25**, 89 (1980). Doi: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(80\)80055-7](https://doi.org/10.1016/0013-4686(80)80055-7)
 14. A. Irhzo, Y. Segui, N. Bui, and F. Dabosi, On the Conduction Mechanisms of Passive Films on Molybdenum-Containing Stainless Steel, *Corrosion*, **42**, 141 (1986). Doi: <https://doi.org/10.5006/1.3584893>
 15. J. H. Gettersen and J. H. W. De. Wit, The role of molybdenum in the active—passive transition of iron—chromium alloys, *Electrochimica Acta*, **36**, 1465 (1991). Doi: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(91\)85335-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(91)85335-5)
 16. Y. S. Kim, Synergistic Effect of Nitrogen and Molybdenum on Localized Corrosion of Stainless Steels, *Corrosion Science and Technology*, **9**, 20 (2010). https://www.j-cst.org/opensource/pdfjs/web/pdf_viewer.htm?code=C00090100020
 17. Z. Wang, Z. Q. Zhou, L. Zhang, J. Y. Hu, Z. R. Zhang, and M. X. Lu, Effect of pH on the electrochemical behaviour and passive film composition of 316L stainless steel, *Acta Metallurgica Sinica*, **32**, 585 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1007/s40195-018-0794-5>
 18. Q. S. Sui, J. X. Li, Y. Z. Zhai, Z. H. Sun, Y. F. Wu, H. T. Zhao, J. H. Feng, M. C. Sun, C. L. Yang, B. A. Chen, and H. F. Peng, Effect of alloying with V and Ti on microstructures and properties in Fe–Ni–Mo–C invar alloys, *Materialia*, **8** 100474 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100474>
 19. C. S. Kim, M. S. pp. 15 – 47, Kyungpook National University, Kyungpook (1995).
 20. S. G. K. Manikandan, D. Sivakumar, K. P. Rao, and M. Kamaraj, Laves phase in alloy 718 fusion zone — microscopic and calorimetric studies, *Materials Characterization*, **100**, 192 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2014.11.035>
 21. W. Wang, Z. Chen, W. Lu, F. Meng, and T. Zhao, Heat treatment for selective laser melting of Inconel 718 alloy with simultaneously enhanced tensile strength and fatigue properties, *Journal of Alloys and Compounds*, **913**, 165171 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165171>