

금속간 화합물 NiTi와 순금속 니켈 및 티타늄의 전기화학적 부식 특성

李圭煥¹ ·申明徽

한국과학기술연구원 경량합금연구실

(1992. 3. 15 접수)

Electrochemical Corrosion Characteristics of the Intermetallic Compound NiTi from Pure Metals

Kyu Hwan Lee¹ and Myung Chul Shin

Light Metals Lab.

Koread Institute of Science and Technology, Seoul 131, Korea

(Received Mar. 15, 1992)

요 약. 순수한 니켈과 티타늄이 같은 양 함유되어 있는 NiTi 금속간 화합물의 인공 생리식염수에서의 부식 특성을 순수한 니켈 및 티타늄과 함께 연구하였다. Tafel 외삽법과 선형 분극법 공히 유사한 결과를 보였으며, 부식 전류 I_{corr} 와 부식 속도는 다음과 같은 순서로 증가하였다. NiTi < Ti < Ni. 금속간화합물인 NiTi가 가장 낮은 부식 속도를 보이는 것은 이들이 galvanic couple을 형성하지 않고 부식반응이 진행되는 것을 알았다. 금속간화합물 NiTi에서도 Ti에서 나타나는 부동태현상이 관찰되었으며, 그 부동태는 니켈보다는 안정하고 Ti보다는 불안정함을 보였다.

ABSTRACT. Potentiodynamic corrosion tests were conducted to know the corrosion characteristics of the NiTi intermetallic compound composed of pure Ni and Ti in artificial saline. Tafel extrapolation and linear polarization technique show similar results. Corrosion current I_{corr} and corrosion rate was increased in the order of NiTi < Ti < Ni. The fact that NiTi intermetallic compound has the lowest value in I_{corr} imply that the galvanic cell reaction is not included in the NiTi corrosion reaction. NiTi shows the passivation behavior which is more stable than the pure Ni, but less stable than the pure Ti.

Key Words: NiTi intermetallic compound, Ni, Ti, corrosion test, Tafel extrapolation, linear polarization.

1. 서 론

순수한 두 금속이 galvanic couple 형태가 아니라 전혀 결정 구조가 다른 금속간 화합물을 형성하는 경우 이의 부식 특성이 성분 금속과는 어떻게 달라진 것인가는 학문적으로 무척 흥미로운 현상이다. 그러나 이 분야의 연구는 매우 희귀하여 발표된 연구가 별로 없다. 형상 기억 합금으로 사용되고 있는 니티놀 합금의 경우 니켈과 티타늄이 등원자로 결합하여 Ni50-Ti50의 금속간 화합물을 형성하고 있다. 순수한 니켈의 결정

구조는 면심입방격자(Face Centered Cubic)이며, 티타늄은 육방정계(Hexagonal)이나 이들이 등원자로 결합된 니티놀의 경우 CsCl형의 B2 구조를 이루고 있다. 이들의 부식 특성이 순수한 니켈 및 티타늄과 어떻게 달라지는가를 전기화학적 방법을 이용하여 측정함으로써 이들 현상을 보다 정량적으로 이해하고자 한다.

일반적으로 금속 재료의 전기화학적 부식 속도의 측정에는 Tafel 외삽법(Tafel extrapolation method)¹과 선형분극법(Linear polarization method)²이 널리 사용되고

있다. 이 방법들은 기존의 무게 감량법(weight loss method)보다 시간이 적게 걸리며, 정확도도 같은 수준이거나 보다 나은 수준이고 또한 극히 적은 양의 부식 속도도 측정할 수 있게 해준다. 아울러 금속의 부식현상을 정성적, 정량적으로 모두 이해하는 데도 매우 효과가 있으므로 본 연구에서는 이들 두 방법을 이용하여 부식 특성을 비교 연구하였다. 부식액으로는 Cl^- 이온이 함유되어 비교적 부식성이 강력하다고 알려져 있는 인공 생리식염수 중에서 부식시험을 행하였다.

2. 실험방법

부식시험은 금속재료의 부식성 평가에 널리 사용되고 있는 potentiostat(EG & G, Princeton Applied Research Model 273)를 이용하여 측정하였다. 니티놀 시료의 제작은 먼저 순도 99.98%의 니켈과 99.5%의 티타늄을 진공 아크로틀을 사용하여 100g 용해한 후 이를 석영관에 진공 봉입하여 950℃, 480시간 균질화 처리하였다. 이를 850℃에서 열간 압연하여 1.5mm 두께의 시험편을 제작한 후 이를 부식시험기의 전극 크기에 맞도록 절단한 후 연마지를 사용하여 600번까지 연마하였으며, 아세톤으로 세척하였다³. 실험분위기는 1,000ml 증류수에 9g의 NaCl이 함유된 생리식염수를 36.5℃ 온도에서 부식시험을 행하였다. 실험을 시작하기 전에 용액 속의 용존산소를 제거하기 위하여 마그네틱 스트러를 이용하여 용액을 교반하면서 질소 가스를 1시간 동안 흘렸다. 표준전극은 포화 칼로멜 전극을 사용하였으며, counter 전극은 백금을 사용하였다. 시험 조건은 -500mV에서 2000mV까지 0.4mV/sec의 scan 속도로 potentiodynamic curve를 얻은 뒤 이를 Tafel Extrapolation기법을 이용하여 부식속도를 측정하였다. 또한 분극 저항의 측정에는 Ecorr(부식전위, corrosion potential) 근처 $\pm 25\text{mV}$ 에서 scanning하여 전류와 전위곡선의 기울기에서 I_{corr} 를 구하고 여기에 환산

식⁴을 이용하여 부식속도를 측정하였다. 실험장치는 IBM PC에 의하여 콘트롤되며, 부식속도는 컴퓨터 프로그램(Softcorr Model 342)을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 검토

Figure 1은 Table 1의 시료를 potentiostat를 이용하여 potentiodynamic plot을 구한 후 이를 중첩하여 그린 것이다. B의 니켈의 경우 부식 전위, 즉 Ecorr 값이 -213mV이며 시료의 breakdown 전위는 0mV 부근으로 매우 낮은 값을 보이고 있다. 부식 전위 Ecorr란 open circuit 조건에서 표준전극에 대하여 부식되는 시편의 표면에서 발생하는 전위를 말한다. Breakdown 전위란 시료가 부식액에서 염소 가스를 발생하면서 급격히 부식되며 대용량의 전류가 흐르고 시료의 표면에서 급격히 파괴가 일어나는 전위를 말한다. C의 티타늄 합금의 경우 부식전위 Ecorr는 니켈보다 낮은 -362mV의 값을 가지며, breakdown 전위는 1400mV 이상으로 매우 높은 값을 나타낸다. 티타늄은 이 용액에서 상당히 강력한 부동태를 형성하여 breakdown 전위까지는 전위가 상당히 증가하더라도 부식 전류는 일정하게 되고 시료는 부동태 상태를 유지한다. 이들 두 금속이 같은 원자량으로 구성된 A의 니티놀 합금(Ni50-Ti50)의 경우 곡선의 전체적인 모양은 니켈과 유사한 모양이지만 니켈보다는 높은 297mV의 전위에서 breakdown이 일어나고 있어 부동태 막의 형성이 순수한 티타늄보다는 못하지만 상당량 형성된다는 것을 알 수 있다. Figure 2, 3, 4는 이들의 Tafel 곡선들로서 이 데이터로부터 정량적인 부식 속도를 계산할 수 있다.

Tafel에 의하면

$$\eta = \beta \log \frac{I}{I_{\text{corr}}} \quad (1)$$

여기서

η = 과전압 시료의 전위와 부식전위와의 차이

β = Tafel constant

식 (1)을 다시 쓰면,

$$\eta = \beta (\log I - \log I_{\text{corr}}) \quad (2)$$

$\eta = 0$ 이면 $I = I_{\text{corr}}$ 이 된다.

이 전류로부터 Faraday의 법칙을 이용하여 부식 속도를 측정할 수 있다.

Table 1. Composition, heat treatment condition and stable phase in 37.5℃.

Specimen	Composition	Heat treatment condition	Phase at 37.5℃
A	Ni50-Ti50	800℃, 1hr	B2(Ms=29℃)
B	Pure Ni	As cast	FCC
C	Pure Ti	As hot roled	HCP

$$Q = \frac{nFW}{M} \quad (3)$$

여기에서

Q=coulombs

n=전기화학반응의 전자수

F=Faraday number, 96487 coulombs

M=분자량

i=전류

t=시간

W=중량

d=밀도

A=시료의 면적이라고 정의한다.

식 (3)에서

$$W = \frac{QM}{nF}$$

당량(Ew, equivalent weight)을 M/n으로 정의하면,

$$W = \frac{itE_w}{F}$$

Q=it 이므로

$$W = \frac{Q \times E_w}{F}$$

$$W/t = \frac{iE_w}{F}$$

이를 전극 면적과 밀도로 나누면

$$\text{Corrosion Rate(cm/sec)} = \frac{iE_w}{dFA}$$

식에서 sec를 years로, cm를 milli inch로, Faraday 상수를 microampere로 바꾸어 정리하면 다음과 같은 1년 간 부식되는 속도를 환산할 수 있다.

$$\text{Corrosion Rate(MPY)} = \frac{0.13 \times I_{\text{corr}} \times E_w}{d} \quad (4)$$

니켈의 화학당량은 산화상태에서 2가가 안정하므로 58.7/2=29.35로 하였으며, 티타늄은 4가 가장 안정한 상태이므로 47.9/4=11.98을 당량으로 하였다. 니티늄의 경우 어떠한 형태로 부식이 일어나는지 그 기구가 분명하지 않으므로 본 연구에서는 니켈과 티타늄이 각각

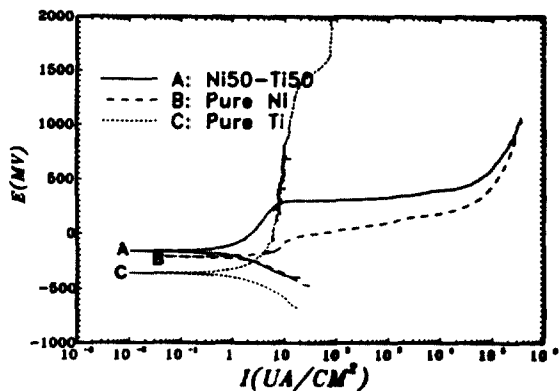


Figure 1. Potentiodynamic plots of specimens.

A: Ni50-Ti50 alloy

B: pure Ni

C: pure Ti

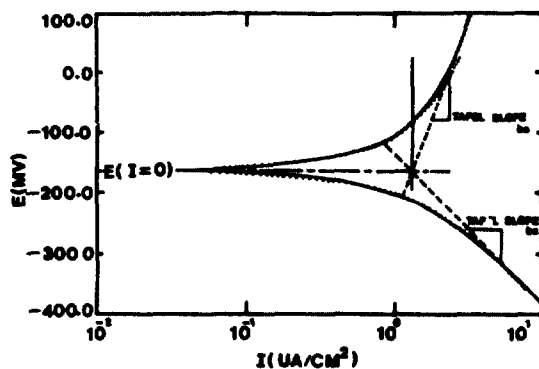


Figure 2. Tafel plot of Ni50-Ti50 alloy.

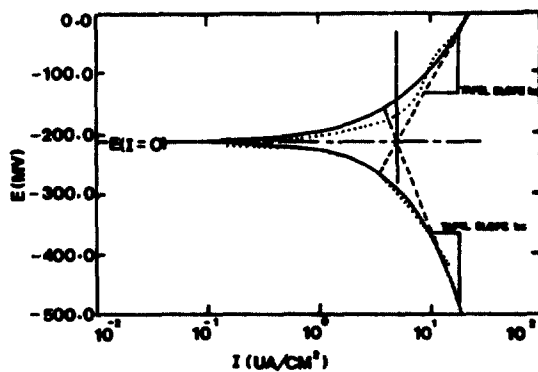


Figure 3. Tafel plot of pure Ni.

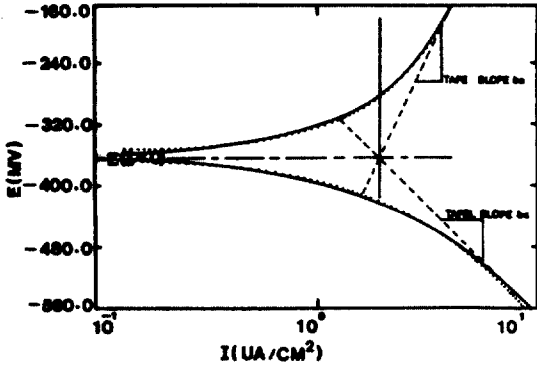


Figure 4. Tafel plot of pure Ti.

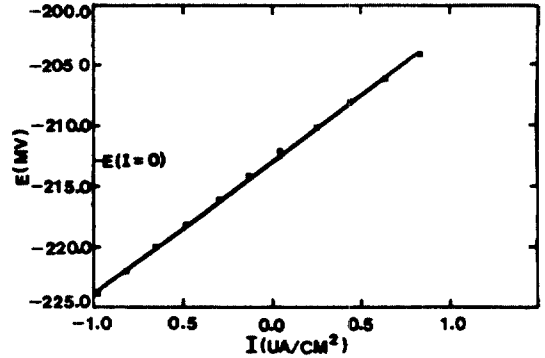


Figure 6. Polarization resistance of pure Ni.

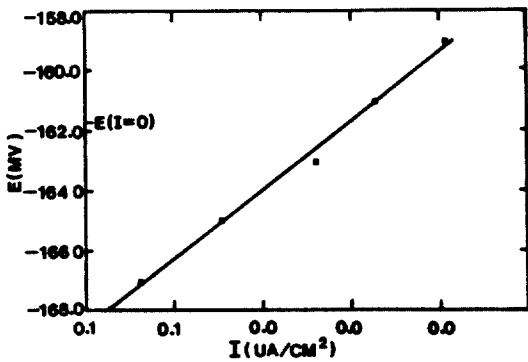


Figure 5. Polarization resistance of Ni50-Ti50.

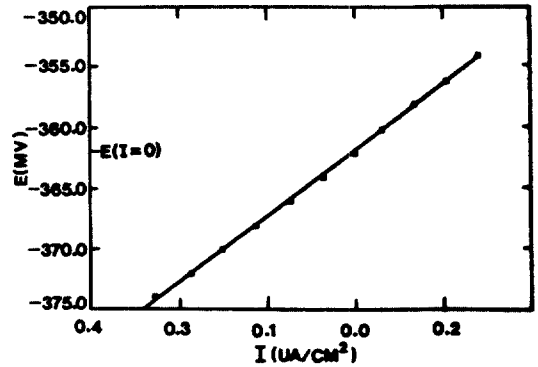


Figure 7. Polarization resistance of pure Ti.

같은 원자량으로 구성되어 있기 때문에 각 원소의 당량의 평균을 니티늄의 당량 20.6으로 삼았다. Figure 5, 6, 7은 분극저항을 측정된 결과이다. 이들의 결과를 표로 정리하면 Table 2와 3과 같다. 부식속도는 어느 경우로 측정하더라도 비슷한 값을 나타내고 있다.

이들을 도표로 나타내면 Figure 8과 9와 같다. Break-down potential 값이 Ni < NiTi < Ti의 순서로 증가하고 있다. 니켈의 경우 부동태 피막의 안정성은 거의 없으며, NiTi 금속간 화합물의 경우 부동태 피막의 안정성이 티타늄보다는 못하지만 상당 수준 가지고 있다는

것을 알 수 있다. 또한 부식속도값의 산출 근거가 되는 Icorr값을 비교하면 NiTi < Ti < Ni순서로 금속간화합물인 NiTi의 값이 가장 작다. 일반적으로 mixed potential 이론⁵에 의하면, 두 금속이 galvanic cell을 이루는 경우 전체 산화반응 속도가 환원반응과 같게 일어나는 지점이 이 계의 혼합 전위가 되며 시스템 전체의 부식 전류 Icorr는 증가하는 것이 보통이다. 그러나 NiTi의 경우 금속간 화합물을 형성하는 경우 오히려 Icorr값이 감소하는 현상을 보이므로 이들은 galvanic cell을 형성하고 있다고 보기 어렵다.

Table 2. Summary of experimental results from Tafel Plots.

Specimen	Composition	Stable phase at 37.5°C	Ecorr(mV)	Breakdown potential(mV)	Icorr(uA/cm²)	Corrosion rate(MPY)
A	Ni50-Ti50	B2(Ms=29°C)	-162	297	2.22	0.92
B	Pure Ni	FCC	-213	0	7.18	3.07
C	Pure Ti	HCP	-362	>1400	3.70	1.29

Table 3. Summary of experimental results from Polarization Resistance.

specimen	Composition	Stable phase at 37.5°C	E _{corr} (mV)	I _{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Corrosion rate(MPY)
A	Ni-50-Ti50	B2(Ms=29°C)	-162	1.89	0.78
B	Pure Ni	FCC	-213	9.08	3.89
C	Pure Ti	HCP	-362	3.70	1.28

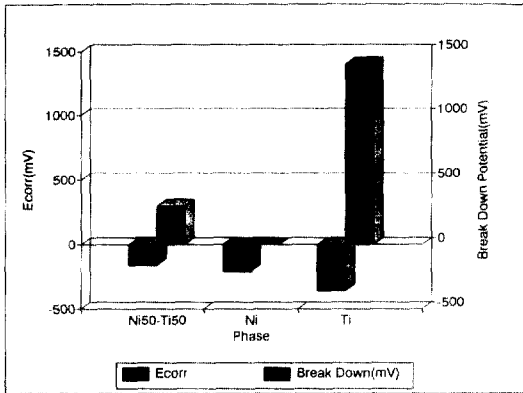


Figure 8. Comparison of E_{corr} and breakdown potential of the specimens.

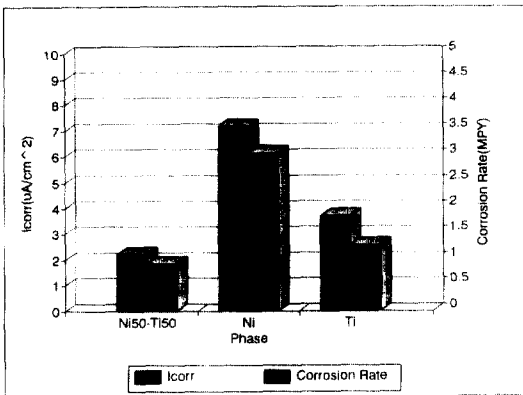


Figure 9. Comparison of I_{corr} and corrosion rate of the specimens.

4. 결론

두 순수한 금속 니켈과 티타늄 원자가 같은 양으로 구성된 Ni50-Ti50 금속간 화합물의 생리식염수 중에서의 부식 특성을 Tafel 방법과 선형 분극법으로 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 시스템의 부식 속도는 Tafel 방법이나 선형 분극형 공히 유사한 결과를 보였다.
2. 부식 속도 및 부식 전류값 I_{corr}는 NiTi < Ti < Ni의 순서로 증가하며, 금속간 화합물인 NiTi의 값이 가장 낮은 값을 갖는 점으로 보아 두 금속이 galvanic cell을 형성하지 않고 부식됨을 알 수 있었다.
3. NiTi 금속간 화합물은 니켈보다는 강력하고 티타늄보다는 약하지만 시스템이 보호될 수 있는 부동태 현상이 관찰되었다.

참고문헌

1. M. Stern and A. L. Gerary, *J. of Electrochem. Soc.*, **104**(1), 56 (1957).
2. F. Mansfield, *J. Electrochem. Soc.*, **120**(4), 515 (1973).
3. ASTM, 1980 annual book of ASTM standards, part 10, G5. ASTM, Philadelphia, PA, 592(1980).
4. EG & G, Basice of corrosion measurement, Application note corr 1, Princeton, NJ, 7(1988).
5. Mars G. Fontana, N. D. Greene, *Corrosion Engineering*, McGraw-Hill New York, 332(1967).