

구리의 내식성에 미치는 어닐링 열처리의 영향

이진규† · 김진경* · 문경만**

(원고접수일 : 2005년 3월 3일, 심사완료일 : 2005년 8월 31일)

Effect of Annealing Heat Treatment to Corrosion Resistance of a Copper

Jin-Kyu Lee† · Jin-Kyung Kim* · Kyung-Man Moon**

Abstract : Copper is a well known alloying element that is used to improve the resistance to general corrosion of stainless steel . And also Cu cation have the anti-fouling effect to inhibit adhesion of the marine algae and shellfish to the surface of heat exchanger cooling pipe or outside wall of the ship. Therefore there are some anti-fouling methods such as anti-fouling paint mixed with copper oxide or MGPS(Marine Growth Preventing System) by using Cu cation dissolved to the sea wather solution. Cu cation can be dissolved spontaneously by galvanic current due to potential difference between Cu and cooling pipe of heat exchanger with Ti material, which may be one of the anti-fouling designs. In this study the effect of annealing heat treatment to galvanic current and polarization behavior was investigated with a electrochemical points of view such as measurement of corrosion potential, anodic polarization curve, cyclic voltammetric curve, galvanic current etc. The grain size of the surface in annealed at 700°C was the smallest than that of other annealing temperatures, and also the corrosion potential showed more positive potential than other annealing temperatures. The galvanic current between Ti and Cu with annealed at 700°C was the largest value in the case of static condition. However its value in the case of flow condition was the smallest than the other temperatures. Therefore in order to increase anti-fouling effect by Cu cation, the optimum annealing temperature in static condition of sea water is 700°C, however non- heat treated specimen in the case of flow condition may be desirable.

Key words : Anti-fouling(방오), Galvanic current(갈바닉전류), Corrosion potential(부식전위), Annealing heat treatment(노냉열처리), Cyclic voltammetric curve(사이클릭볼트메트릭곡선), Anodic polarization curve(양극분극곡선)

† 책임저자(한진중공업(주)), E-mail : coatart@hanmail.net, Tel : 016-9330-3800

* 한국해양수산연수원

** 한국해양대학교 기계소재공학부

1. 서 론

Cu는 내식성이 철보다 우수하므로 다양한 종류의 Cu합금이 제작되어 열교환기용 튜브 등 각종 구조물에 광범위하게 사용되어지고 있다^[1]. 뿐만 아니라 선박의 각종 열교환기용 해수 냉각수 파이프 내면에 부착하는 해초류와 조개류의 부착을 억제하기 위해서 Cu봉을 양극으로 하여 외부직류전원에 의해 Cu이온을 용출시켜 구리이온에 의한 방오효과와 음극방식효과를 이용하기도 한다.^[2-7]

이 경우 외부전원에 의해서 강제적으로 전기분해에 의한 양극의 Cu이온이 용출되어야 하기 때문에 가능한 Cu의 용해가 용이한 즉 Cu의 부식이 잘되는 활성태가 유지되는 것이 바람직하다.

한편 잠수함의 선체의외부에 부착되는 비상용 열교환기의 냉각수 파이프가 Ti합금으로 설계 될 경우 냉각효과를 일정하게 유지하기 위해서는 Ti과이프 외부에 해초류와 조개류의 부착을 억제하는 방오대책이 마련되어야 한다. 이 경우 Ti합금보다 전위가 낮은 구리 봉을 연결하여 갈바닉 전류의 차이에 의한 구리이온의 용출을 유도하여 방오효과를 얻는 것도 하나의 방법이 될 것이다. 따라서 상기 목적 달성을 위해서는 오히려 구리의 부식이 잘되어 갈바닉 전류가 많이 흐르는 것이 바람직하다.

본 연구는 구리의 어닐링 온도를 변수로 하여 이들의 열처리 온도가 구리의 내식성과 갈바닉 전류에 미치는 영향에 대해서 전기화학적인 관점에

서 고찰해 보았다.

2. 실험방법

99.8%의 순도를 가진 Cu의 환봉을 전기로 (SHIN SAENG Inst.co. M-ODEL : 8EF-101, 200V, 3KW)를 이용하여 상온, 700℃, 800℃, 900℃ 및 1000℃의 온도에서 1시간 유지한 후 노냉 시키는 어닐링 열처리를 실시하였다^[8]. 그리고 시험편의 노출면적을 1cm²만 남기고 나머지는 에폭시로 절연시킨 다음 동선을 연결하여 측정용 시험편을 제작하였다. 그리고 해수 용액의 유동 유무에 따른 부식전위의 변화 및 양극분극곡선을 측정하였으며, 또한 일정공급전류밀도에 의한 분극전위변화와 사이클릭 볼타메트릭 선도 변화를 측정하였다(Won.A.Tech. CMS-100). 그리고 Ti판과의 면적 비를 20:1로 하였을 경우 두 극판 사이에 흐르는 갈바닉 전류를 측정하였으며, 어닐링 온도변수에 따른 표면의 조직사진 등을 관찰하였다. 용액의 유속은 PIV (Particle Image Velocimetry)로 측정한 결과 3cm/s로 나타났다.

3. 실험결과 및 고찰

Photo. 1 은 각종 온도에서 어닐링 열처리를 한 후 표면의 상태를 관찰한 것이다. Photo.1에서 알 수 있듯이 700℃의 온도에서 열처리를 한 경우

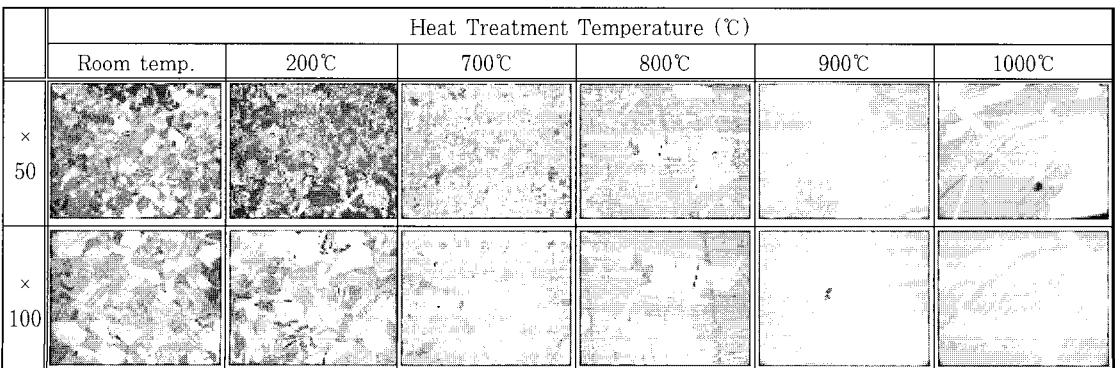


Photo. 1 Variation of surface morphology as a function of heat treatment temperature

표면의 조적이 가장 미세하였으며 800℃, 900℃, 1000℃로 온도가 높을수록 조적이 조대화 됨을 알 수 있었다. 그리고 상온, 200℃의 경우에도 700℃에 비해서 조적이 비교적 큰 경향을 나타내었다. Fig. 1은 각각의 온도에서 어닐링 열처리한 시험편의 부식전위 변화를 나타내고 있다.

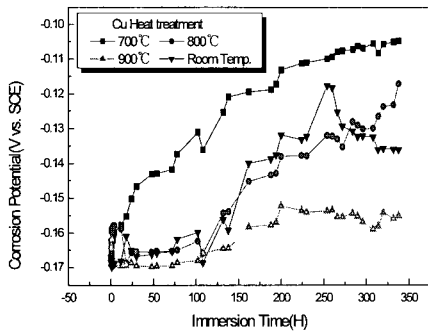


Fig. 1 Variation of corrosion potential with heat treatment temperature in natural sea water solution.

700℃에서 열처리한 시험편의 경우 부식전위 변화가 가장 귀한 값을 나타내고 있음을 알 수 있으며, 900℃의 경우가 가장 낮은 전위 값을 보여주고 있다. 그리고 열처리 하지 않은 경우는 비교적 800℃보다 낮은 값을 나타내고 있다.

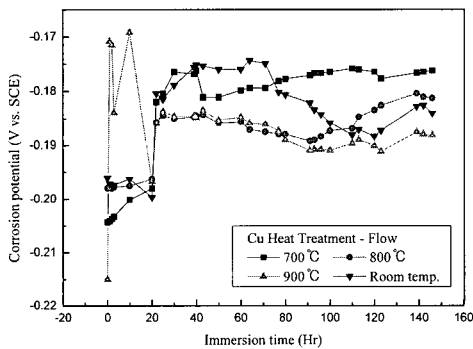


Fig. 2 Variation of corrosion potential as a function of immersion time with heat treatment temperature.

Fig. 2는 용액이 유동하고 있는 상태에서의 부

식전위 변화를 나타내고 있다. 전체적으로 비유동에 비해서 전위 값이 낮은 경향을 보이고 있으며, 700℃의 경우가 역시 가장 귀한 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이처럼 700℃에서 열처리한 시험편이 가장 귀한 전위 값을 나타내고 있는 것은 표면의 조적이 미세하여 결정립사이의 계면에 산화 막의 형성이 다른 시험편에 비해서 용이하여 양극분극이 증대하였기 때문으로 사료된다.

Fig. 3은 상온, 700℃, 900℃의 온도에서 열처리한 시험편의 양극분극곡선을 나타내고 있다.

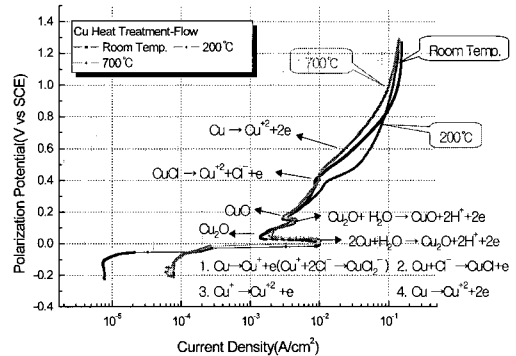


Fig. 3 Anodic polarization curves of Cu in sea water solution.

양극분극곡선의 전반적인 형태는 열처리 온도에 관계없이 유사한 경향을 나타내고 있음을 알 수 있으며, 분극곡선상의 1차 활성화태 피크전류와 2차 활성화태 피크 전류가 나타나고 있음을 알 수 있다. Cu의 전위-pH도^[9]를 참고하면 분극곡선상의 0V(SCE)까지 활성화태 영역에 있으며 이 경우의 산화반응은 $Cu \rightarrow Cu^+ + e$, $Cu + Cl^- \rightarrow CuCl + e$ 의 반응이 주로 일어나는 것으로 사료된다. 그리고 제1차 활성화태 피크전류는 $2Cu + H_2O \rightarrow Cu_2O + 2H^+ + 2e$ 의 산화 반응에 기인하며 Cu_2O 의 산화막 생성에 의해서 양극전류는 급격히 감소하는 부동태 상태로 이행하며, 다시 $Cu_2O + H_2O \rightarrow CuO + 2H^+ + 2e$ 의 산화 반응에 의해서 제2차 활성화태 피크전류가 형성됨과 동시에 CuO 의 산화막 생성에 의해서 일시적으로 양극전류가 감소되는 현상을 나타내고 있다고 사료된다. 그리고 0.15V(SCE)를 지나면서 $CuCl \rightarrow Cu^{2+} + Cl^-$

+e, $Cu^+ \rightarrow Cu^{+2} + e$ 및 $Cu \rightarrow Cu^{+2} + 2e$ 의 산화 반응에 따라 양극전류는 전위의 상승과 함께 점차 증가하는 경향을 알 수 있다. 그리고 용액이 유동할 경우에는 2차 활성태 피크전류가 나타나지 않았으며 그 이유는 염소이온이 표면에 쉽게 부착하여 CuO의 산화막을 파괴하기 때문으로 사료된다^[10].

Fig. 4는 $35\mu A/cm^2$ 의 일정한 양극공급전류밀도 하에서 각종 시험편의 분극전위 변화를 나타내고 있다.

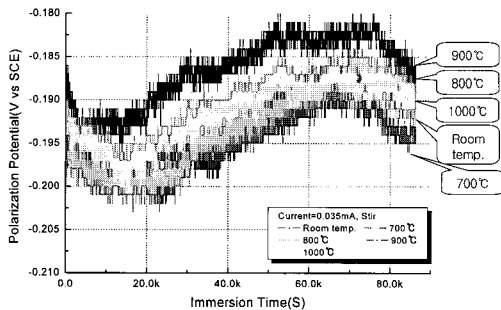


Fig. 4 Variation of polarization potential under constant applied current($35\mu A/cm^2$).

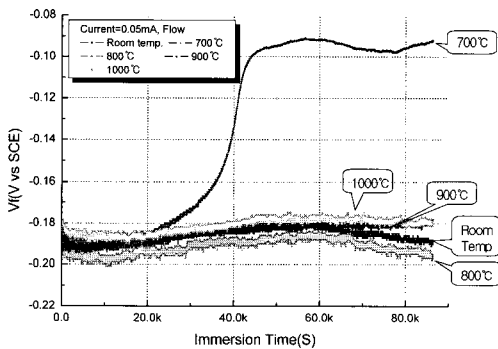


Fig. 5 Variation of polarization potential under constant applied current($50\mu A/cm^2$).

700°C에서 어닐링 열처리한 시험편의 경우가 분극전위 변화가 가장 낮은 값을 나타내었으며 900°C의 경우가 비교적 높은 값의 분극전위의 변화를 나타내었다. 그리고 Fig. 5에서 알 수 있듯이 $50\mu A/cm^2$ 의 공급전류밀도에서는 오히려 700°C인 경우가 가장 높은 분극전위 변화를 나타내고 있음을

알 수 있다.

이처럼 700°C의 시험편은 공급전류밀도에 따라 분극전위 변화가 다른 시험편에 비해서 현저하게 변화하는 이유는 Photo. 1에서 알 수 있듯이 700°C에서 열처리한 경우 표면의 결정입자가 미세하여 실제의 공급면적이 크므로 분극은 면적에 반비례하는 원리에 기인하여 $35\mu A/cm^2$ 의 공급전류밀도에서의 양극분극이 다른 시험편에 비하여 적으며 역으로 공급전류밀도가 $50\mu A/cm^2$ 로 증가함에 따라 표면의 계면사이의 산화가 용이하여 분극이 증대하는 것으로 사료된다.

Fig. 6은 Ti과 구리의 면적 비를 20:1로 하여 유동하지 않는 해수용액에서 두 시험편 사이에 흐르는 갈바닉 전류변화를 나타내고 있다.

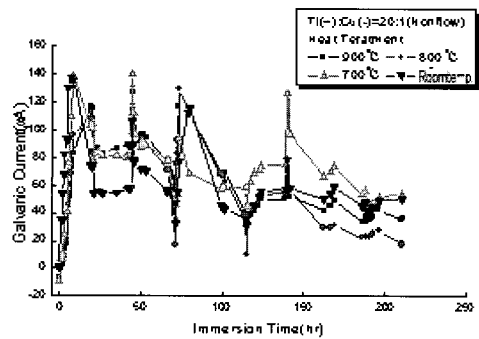


Fig. 6 Variation of galvanic current with heat treatment as a function of submerged time.

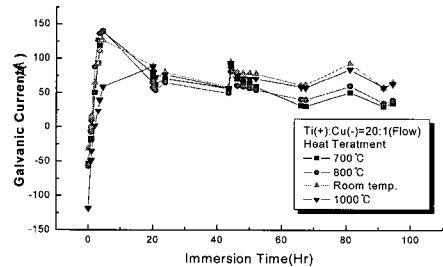


Fig. 7 Variation of galvanic current with heat treatment as a function of submerged time.

700°C에서 열처리한 시험편의 경우가 비교적 큰 값의 갈바닉 전류가 흐르고 있으며 상온의 경우가

가장 적은 전류 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 한편 Fig. 7에서는 용액이 유동하고 있는 경우의 갈바닉 전류 변화를 나타내고 있으며, 700°C 열처리한 시험편이 반대로 가장 적은 갈바닉 전류를 나타내었으며 상온의 경우가 오히려 가장 큰 값의 갈바닉 전류가 흐르고 있음을 알 수 있었다.

이처럼 700°C 시험편은 용액의 유동유무에 따라 갈바닉 전류가 현저하게 달라지고 있음을 알 수 있다.

용액의 유동유무에 따라 갈바닉 전류가 현저하게 달라지고 있음에 착안하여 사이클릭 볼타메트릭 선도를 통하여 좀 더 구체적인 실험결과를 구하여 보았다. Fig. 8은 해수용액에서 각각의 온도에서 열처리한 시험편을 주사속도를 30mV/s⁻¹로 하여 구한 첫 번째 사이클릭 볼타메트릭 선도이며 Fig. 9는 30번째의 사이클릭 볼타메트릭 선도이다.

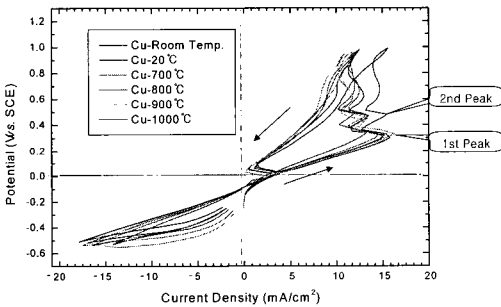


Fig. 8 Cyclic voltammograms of 1st cycl' as a function of heat treatment.

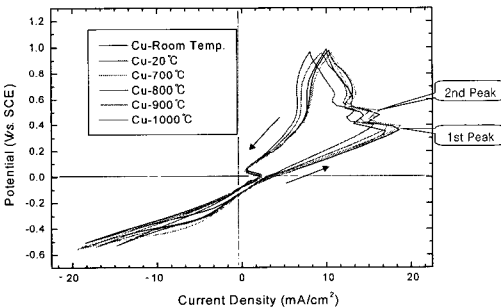


Fig. 9 Cyclic voltammograms of 30th cycl' as a function of heat treatment temperature in sea water solution.

첫 번째와 30번째의 사이클릭선도 모두 1차와

2차의 활성화 피크전류밀도가 나타나고 있음을 알 수 있으며 첫 번째 사이클 선도보다 30번째 사이클 선도의 경우가 활성화 피크전류밀도가 비교적 큰 값을 나타내고 있다. 반대로 2차 활성화 피크 전류를 통과한 후 전위가 최고의 귀전위까지 상승한 후 다시 하강하는 정점의 분극전위에 대응하는 전류 값은 오히려 30번째 사이클의 경우가 적은 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이것은 사이클이 반복될수록 저전위에서는 구리의 용해반응이 활성화 되고 있으며, 귀전위에서는 용해생성물의 퇴적에 의해서 분극전위가 증대하였기 때문으로 사료된다. Fig. 10은 상온시험편의 경우 용액의 유동유무에 따른 첫 번째 사이클릭 선도변화를 나타내고 있다.

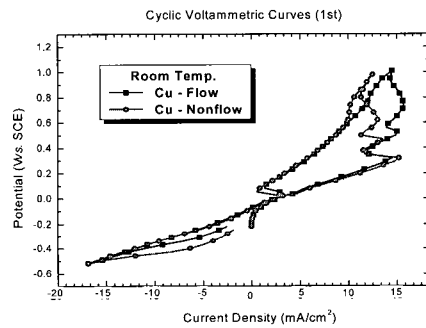


Fig. 10 Variation of cyclic voltammograms (1st) with solution condition of flow and nonflow

용액의 유동유무에 관계없이 전체적으로 비슷한 형태의 선도를 나타내고 있음을 알 수 있으며 30 번째 사이클에서도 같은 형태의 선도 변화를 보였다. Fig. 11은 700°C 시험편의 사이클릭 선도 변화를 보여주고 있으며 용액의 유동유무에 따른 선도변화가 현저하게 다른 양상을 보여주고 있음을 알 수 있다.

즉 용액의 유동이 없을 경우 1차 활성화 피크전류가 큰 값을 나타내었으나 용액이 유동함에 따라 그 값이 현저하게 감소하였음을 알 수 있다. 그리고 일정 음극분극전위에서의 공급전류밀도 값도 현저하게 감소하고 있음을 알 수 있다. 예를 들면

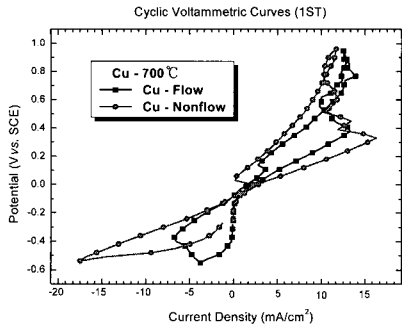


Fig. 11 Variation of cyclic voltammeteric curves (1st) with solution condition of flow and nonflow

-0.4V의 음극분극전위에서의 전류밀도 값이 정지 용액에서는 -12.5mA/cm^2 임에 비추어 유동의 경우에는 -6.9mA/cm^2 로 적은 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 700°C 시험편은 용액의 유동 유무에 따라 분극전위가 현저하게 달라지고 있음을 미루어 생각할 수 있다.

Fig. 12는 900°C 시험편의 사이클릭 선도 변화이다. 900°C의 경우 Fig.11의 700°C와는 달리 1차 활성화 피크 전류가 반대 현상을 나타내고 있음을 알 수 있다. 즉 용액이 유동하지 않는 경우에

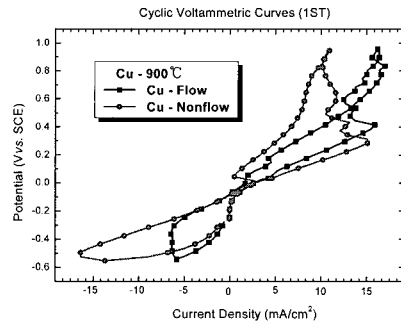


Fig. 12 Variation of cyclic voltammeteric curves (1st) with solution condition of flow and nonflow

비해서 유동하는 경우가 오히려 1차 활성화 피크 전류가 증가하는 현상을 나타내었다. 그리고 각각의 온도에서 열처리한 시험편의 사이클릭 볼타메트릭 선도의 측정에서 구한 1차, 2차 활성화 피크 전류의 값을 용액의 유동유무와 열처리 온도 별로 정리하여 Table.1에 나타내었다. 또한 첫 번째 사이클 선도 상에서 용액의 유동유무에 따른 1차 피크 전류 값의 변화를 Fig. 13에 나타내었다.

Fig. 13에서 알 수 있듯이 700°C 시험편의 경우가 용액의 유동유무에 따른 전류 값의 변화가

Table 1 Variation of active peak current densities obtained by cyclic voltammeteric curves with parameter of annealing temperatures.

	1st Peak			2nd Peak			Remark
	1st Cycl' Crit Current Density (mA/cm²)	15th Cycle' Crit Current Density (mA/cm²)	30th Cycle' Crit Current Density (mA/cm²)	1st Cycl' Crit Current Density (mA/cm²)	15th Cycle' Crit Current Density (mA/cm²)	30th Cycle' Crit Current Density (mA/cm²)	
Cu-Room temperature	15.1		16.9	13.5		14.1	Non flow
	14.5	18.7	18.5	14.8	16.0	16.0	Flow
Cu-200°C	13.5		15.5	13.0		13.4	Non flow
	16.2	17.0	16.0	13.9	14.2	14.5	Flow
Cu-700°C	16.2		18.8	13.5		16.2	Non flow
	13.2	14.8	14.0	12.2	15.7	16.0	Flow
Cu-800°C	15.7		18.5	15.3		16.1	Non flow
	15.1	16.5	15.2	12.7	14.2	13.6	Flow
Cu-900°C	15.1		18.0	13.9		15.5	Non flow
	15.8	16.2	15.8	13.8	14.6	14.2	Flow
Cu-1000°C	14.2		17.2	13.1		14.1	Non flow
	15.6	18.2	17.0	13.2	15.4	15.3	Flow

가장 크다는 사실을 알 수 있다. 그리고 30번째 사이클 선도에서도 역시 700°C의 경우가 가장 큰 피크 전류 값의 변화를 보여주고 있음을 알 수 있었다.

전술한 바와 같이 700°C 시험편이 용액의 유동 유무에 따라 활성태 피크 전류밀도 값이 현저하게 차이를 나타내며 뿐만 아니라 Fig.6, Fig.7의 갈바닉전류값 역시 용액의 유동유무에 따라 크게 차이를 나타내었다.

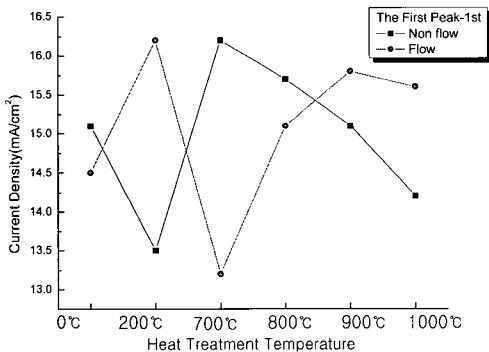


Fig. 13 Relationship between heat treatment and activity crit. current density.

이것은 Photo.1에서 알 수 있듯이 700°C에서 열처리한 경우가 다른 온도에서 열처리한 경우보다 표면의 조직이 미세함에 따라 용액이 유동하지 않을 경우에는 결정입계의 용해가 용이하고 뿐만 아니라 전체 표면적이 증대하기 때문이며 용액이 유동할 경우에는 결정입계의 산화막 형성이 용이하여 활성태 피크 전류밀도 값이 감소하며 분극이 증대하였기 때문으로 사료된다.

4. 결 론

지금까지 구리 봉을 각종의 온도에서 어닐링 열처리를 하여 표면상태, 부식전위변화, 분극곡선 측정, 사이클릭 볼타메트릭, 일정공급전류밀도 하에서의 분극전위변화, 갈바닉 전류변화 등을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 700°C에서 어닐링 열처리한 경우 표면의 조직은 다른 조건에 비해 가장 미세하게 나타났다.
2. 700°C에서 열처리한 경우가 부식전위가 용액의 유동유무에 관계없이 다른 온도의 시험편에 비해서 비교적 귀한 값을 나타내었다.
3. Ti관과 연결하였을 경우 흐르는 갈바닉 전류는 용액이 유동하지 않는 경우 700°C에서 가장 많이 흘렀으며 용액이 유동하는 경우 가장 적게 흐르고 있음을 알 수 있었다.
4. 용액의 유동유무에 따라 사이클릭 볼타메트릭 선도상의 활성태 피크전류밀도 값의 차이가 700°C에서 가장 크게 나타나고 있음을 알 수 있다.
5. 이상의 실험결과에서 갈바닉전류에 의한 방오 효과 증대를 위해서는 용액이 유동하지 않는 경우 구리봉을 700°C에서 열처리 하는 것이 바람직하며 용액이 유동하는 경우에는 열처리하지 않는 상온의 경우가 오히려 무난하다고 사료된다.

참고문헌

- [1] D . P. Cox, "Copper Resources in Ency Clopedia of Materials Science and Engineering", Vol. 2, M. B Beven. Ed, Dergamon Press and the MIT Press, pp.855-859, 1986.
- [2] Tony Cunningham, "Marine Coating Inspection Program", Version 97-1, NACE International Houston, Texas, 1997.
- [3] Tony Cunningham, "The Marine Enviroment", Version 97-1, NACE International Houston, Texas, 1997.
- [4] Cathelco, "ANTIFOULING SYSTEM OPERATION MANUAL", Marine house Hipper Street South, HULL SB-395, 1976.
- [5] "Marine Fouling and Its Prevention", U. S. Naval Institute, Annapolis, Md, 1952.
- [6] Hans. C. Flemming, Gill G. Geesey,

"Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water System", International Workshop on Industrial Biofouling and Biocorrosion, Stuttgart, pp 13-14, 1990.

- [7] "Standard Method for Testing Antifouling Panels in Shallow Submergence", ASTM, D 3623-78a, 1993.
- [8] 大和久, 重雄著, "熱處理技術と 材料および 試験", 地人書館, pp.197, 1983.
- [9] M. Pourbaix and N. DE Zoubov, "Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solution", Ed. Pergamon Press and Cebelcor, pp.384, 1966.
- [10] 田大熙, "腐蝕과防蝕의管理", 一中社, pp.229, 1985.

저 자 소 개

이진규 (李鎭圭)



1990년 부경대 도장공학과 졸업, 1998년 부경대 산업대학원 표면 공학과 졸업, 2004년 한국해양대학교 박사과정수료, 현 한진중공업(주) 차장

김진경 (金鎭京)



1976년 한국해양대학교 기관학과 졸업(공학사), 1982년 한국해양대학교 대학원 졸업(석사), 1989 한국해양대학교 대학원 졸업(박사), 현 한국해양수산연수원 기관시스템교육팀 교수

문경만 (文慶萬)



1976년 한국해양대학교 기관학과 졸업(공학사), 1978년 한국해양대학교 대학원 졸업(석사), 1992년 일본 나고야대학 졸업(박사), 현 한국해양대학교 공과대학 기계소재공학부 교수