

As, Sb, Bi, Pb가 조동의 부동태에 미치는 영향

안승천^{a*}, 이상문^a, 김용환^b, 정원섭^b, 정우창^c

^aLS-Nikko 동제련(주), ^b부산대학교 재료공학부, ^c부산대학교 동남권 부품소재 산학협력 혁신사업단

Effect of Arsenic, Antimony, Bismuth and Lead on Passivation Behavior of Copper Anode

Sung-Chen Ahan^{a*}, Sang-Mun Lee^a, Yong-Hwan Kim^b,
 Won-Sub Chung^b, Uoo-Chang Chung^c

^aLS-Nikko Copper Inc. 689-890, Korea

^bDept. Metallurgical Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

^cIndustrial Liaison Innovation Cluster, Pusan National university, Busan 609-735, Korea

(Received September 1 2006 ; accepted September 27 2006)

Abstract

The passivity behavior of copper anode containing impurities in copper sulfate solution for electrorefining process was studied at several different levels of impurities such as As, Sb, Bi and Pb. The passivity behavior was investigated by electrochemical techniques (galvanostatic, potentiodynamic and cyclic voltammetry tests) and surface analysis (optical microscopy, electron probe microanalysis, scanning electron microscopy). The results were that arsenic, antimony inhibited passivation and bismuth accelerated it and lead containing anode showed different passivity behavior from above anodes. The improved passivity characteristics could be explained by decrease in oxygen content in passivity film which resulted from a reaction among the impurities, oxygen and copper in the anode. The SEM image revealed that arsenic or antimony containing anode exhibited a porous passivity film and bismuth containing anode showed the compact passivity film and lead containing anode had loose passivity film on anode.

Keywords: Passivity behavior, Arsenic, Antimony, Bismuth, Lead, Impurity

1. 서 론

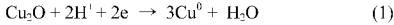
동 전해정련 과정에서 조동(양극)의 부동태는 대부분 전해정련에서 일어나는 현상으로 특히, 고 전류밀도 하에서 현저하게 나타난다. 부동태현상은 전류효율을 떨어뜨릴 뿐 아니라 옥전압을 상승시켜 전력비를 증가시키며, 전기동(음극)의 품질에도 악영향을 미친다. 향후 청정한 동광석의 고갈이 예상됨에 따라 동 전해정련공정에서 불순물을 많이 함유하는 조동을 처리해야 한다.

동전해 과정에서 부동태의 주원인은 산화동형성에 의한 산화피막과 황산동 형성에 의한 불용성염

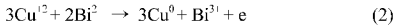
이다. 불용성염 형성에 따르는 부동태화 모델¹⁾에 의하면, 조동이 양극반응에 의해 전해가 진행되면, 조동중의 불순물을 함유한 화합물이 양극 슬라임이 되어 양극 표면에 잔류한다. 이것은 조동의 표면에 잔류하기 때문에 동이온이 슬라임층을 통과할 때, 슬라임층이 이 동이온의 이동에 저항층으로 작용하여, 동이온의 통과를 방해한다. 슬라임층 내부의 양극근방에서 동이온이 높은 농도를 형성하여, 황산과 반응하여 비전도성 피막인 황산동 피막을 형성하여, 부동태화 된다. 또한 조동의 불순물에 의해 아래와 같은 부반응을 일으켜 위의 부동태화와 병행해서 일어나는 것으로 알려져 있다. 불순물의 원소가 산소의 경우 아래의 반응식 (1)에서 알 수 있듯이 불균일 용해에 의해 미분말의 동분이 생성되

*Corresponding author. E-mail : scahan@lsnikko.com

어, 슬라임층에 축적되어, 동이온의 통과를 어렵게 하여 황산동의 형성을 촉진한다.



Bi를 함유한 경우도 반응식 (2)와 같이 동분율 생성한다³⁾, Pb를 포함하는 경우에도 반응식 (3)과 같이 불용성염인 PbSO₄를 만들어 부동태를 촉진한다고 알려져 있다.



이와 같이 양극의 부동태화 현상에 양극에 잔류하는 슬라임층이 동이온의 통과성에 큰 영향을 미침을 알 수 있다.

조동의 불순물이 부동태에 미치는 연구로서는 V. Baltazar 등²⁾은 조동 층에서 용출하는 As/Sb의 비값에 따라 부동태 현상에 영향을 미친다고 보고하였다. 또한 불순물의 용출량은 조동층의 As, Sb, Bi 및 Pb의 함량에 따라서 영향을 받는다고 주장하였다. Noguchi 등³⁾은 조동 중 Pb는 전해과정에서 양극표면에서 PbSO₄ 상태로 탈착되어 양극전위-시간 곡선 상에서 불연속 step을 보이며, 부동태 현상을 일으키지 않는다고 보고하였다²⁾. 조동의 Sb의 대부분은 Sb³⁺ 이온으로 용출되며, 전해액중의 Sb 농도가 용해도한계에 도달하면 급격하게 Sb₂O₃, slime을 형성하여 부동태화한다고 하였다³⁾. 그러나 기존연구의 대부분은 실제 불순물 함유량영역보다는 높은 고함량영역에서 이루어진 것이 대부분이며, 실제 조업범위 영역에서의 부동태발생과 부동태 표면조직과의 관련성에 대한 연구는 미진하다.

그래서 본 연구는 불순물 단독첨가 조동에서 이들 불순물이 조동의 부동태에 미치는 원소별 영향은 전기화학적 방법을 활용하여 조사하고, 조동의 미세조직과 부동태 표면조직과의 관련성을 파악하여, 실제 사용되는 조동 성분범위에서 복합 첨가 조동의 부동태를 감소시킬 수 있는 방안을 도출하는 것이 목적이다.

2. 실험 방법

2.1 시편제작

본 연구에 사용된 조동 시편은 불순물이 부동태에 미치는 영향을 조사하기 위해 불순물의 단독첨가와 복합첨가의 경우로 나누어 실험을 행하였다. 표 1은 본 연구에 사용된 단독첨가 조동시편의 화

Table 1. Chemical composition of copper anode specimen added impurity separately

(unit : ppm)

No.	As	Sb	Bi	Pb	Remark
As-1	40	10	10	10	Cu-O-S-As alloy
As-2	330	12	2	3	
As-3	1060	10	10	10	
Sb-1	10	10	10	10	Cu-O-S-Sb alloy
Sb-2	10	120	10	10	
Sb-3	10	280	10	10	
Bi-1	10	10	50	10	Cu-O-S-Bi alloy
Bi-2	10	10	190	10	
Bi-3	10	10	440	10	
Pb-1	10	10	10	40	Cu-O-S-Pb alloy
Pb-2	10	10	10	1350	
Pb-3	10	10	10	2520	

Table 2. Chemical composition level of copper anode specimen added impurities compositely

(unit : ppm)

As	Sb	Bi	Pb	O	S	Ni	Sn	Cu
300 ~ 1800	300 ~ 700	300 ~ 700	1000 ~ 2000	400 ~ 2200	20	400 ~ 2200	200 ~ 600	Bal.

학조성을 나타내었다. 단독첨가조동은 전기동용 기지(base)로 하여 산소를 1000 ppm, 황을 20 ppm으로 고정하였으며, As, Sb, Bi, Pb 양을 변화하여 고주파유도로에서 용해하였다. 고주파유도로에서 용해, 가열온도는 1400~1500°C의 온도에서 1분 이상 유지한 후, 미리 450°C로 box furnace에서 미리 예열된 직경 20 mm의 원기둥 모양의 주철 주형(mold)에 주조하여 제작하였다. 주조된 조동을 직경 15 mm의 원기둥모양의 조동표면을 밀링 가공한 다음 두께 4 mm의 전기화학 분석용 시편으로 절단 가공하여 사용하였다. 절단 가공 시 절삭유를 분무하여, 시편의 열 충격을 최소화하였다. 표 2는 복합첨가 조동의 불순물 변화량 수준을 나타낸 것이다. 불순물 변화량 As는 300~1800 ppm, Sb 및 Bi는 300~700 ppm, Pb는 1000~2000 ppm, O는 400~2200 ppm, Ni는 400~2200 ppm, Sn은 200~700 ppm 수준으로 변경하여, 용해한 시편을 사용하였다. 기타조건은 단독첨가 조동의 경우와 동일하다.

2.2 분석방법

광학 현미경으로 표면 형상 및 미세조직을 관찰하였다. 미세조직내의 입체 및 입내의 불순물 농도 및 분포를 조사하기 위해 SEM(Hitachi S-

2500C), EDX(Horiba EMAX) 및 EPMA(Shimadzu EPMA1400) 분석을 실시하였다. 불순물 단독첨가 조건시편에 대해서는 정전류, 등전위 및 순환 분극법을 실시하였으며, 복합첨가 조건시편에 대해서는 동전위 분극실험만을 실시하였다. 정전류, 등전위 및 순환 분극실험에서 공의 작업전극(working electrode)은 조건시편을 사용하였고, 3극전극은 황산수는 표준전극(MSE)을 사용하였으며, 상대전극(counter electrode)은 graphite 봉을 사용하였다. 정전류 분극실험은 전류밀도 3000 A/m²에서 행하였으며, 등전위 분극실험은 개방 회로 전위(open circuit potential)로부터 MSE에 대하여 300~400 mV까지 1 mV/sec의 속도로 분극시켜 행하였다. 순환 분극실험은 개방 회로 전위(open circuit potential)로부터 MSE에 대하여 0 mV까지 1 mV/sec의 속도로 5회 순환 분극시켜 분극거동을 조사하였다. 전기화학 분극처리후의 전류 부동태피막에 대하여 SEM/EDX 분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 단독첨가 조건의 미세조직

그림 1은 각 불순물 단독첨가 조건의 현미경 미세조직을 나타내었다. As 단독 첨가의 경우 As 함유량이 40 ppm에서 1060 ppm까지 함량이 증가함에 따라 결정립의 미세화 현상이 나타났으며, 일내에 다른 석출물들이 보이지 않았다. Cu-As 2위계 상태도에서 As는 7.96 wt.%까지 α 고용체로서 동중에 고용되지만, As 함유량이 더욱 많아지면, Cu₃As, Cu₂As₂ 등의 금속간화합물이 석출하게 된다¹⁰⁾. 따라서 As 단독 첨가시편의 경우 석출물이 보이지 않은 이유는 As 함유량이 α 고용체 범위 내에 있기 때문으로 생각된다.

Sb 단독첨가의 경우 Sb 함유량이 10 ppm에서 280 ppm까지 변화할 경우 결정립은 감소하다가 증가하는 경향을 나타내며, 결정일내에 석출물이 보이지 않았다. Cu-Sb 2위계 상태도에서도 Sb는 10.6 wt.%

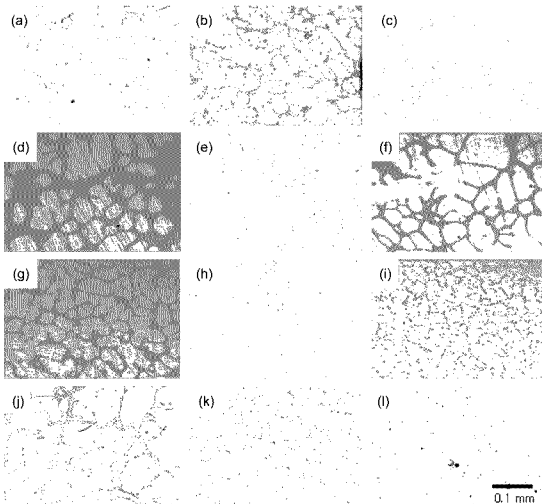


Fig. 1. Optical micrographs of the copper anode specimen with impurity content (a) As -1, (b) As -2, (c) As -3, (d) Sb -1, (e) Sb -2, (f) Sb -3, (g) Bi -1, (h) Bi -2, (i) Bi -3, (j) Pb -1, (k) Pb -2, (l) Pb -3.

까지 α 고용체로서 등중에 고용되지만, Sb 함유량이 더욱 많아지면, Sb를 31.9 wt.%를 고용한 β 상 및 δ 상이 나타난다. 따라서 Sb 단독첨가의 경우도 As 첨가의 경우와 같이 석출물이 보이지 않는 이유는 α 고용체 범위 내에 있기 때문으로 생각된다. 그러나 Bi 단독첨가시편의 경우는 Bi 함유량이 50 ppm에서 440 ppm까지 변화한 경우 결정립이 미세화 되는 동시에 매우 미세한 석출물이 입내 및 입계에 전면적으로 나타남을 알 수 있다. Cu-Bi 2 위 상태도에서 알 수 있듯이 Bi는 등중에 고용이 되지 않는 위소로서 금속상태로 입계 등에 석출된 것으로 판단된다. Pb 단독첨가 조종의 경우도 Pb 함유량이 40 ppm에서 2520 ppm으로 함유량이 증가함에 따라 미세한 석출물이 전면적으로 발생함을 알 수 있다. Bi 함유 경우와 같이 Pb가 등중에 고용되지 않고, 금속상태로 석출되었기 때문으로 생각된다.

3.2 단독첨가 조종의 부동태 거동

그림 2는 불순물 단독첨가량에 따른 정전류 분극시 부동태 도달시간, 동전위 분극시 임계전류밀도

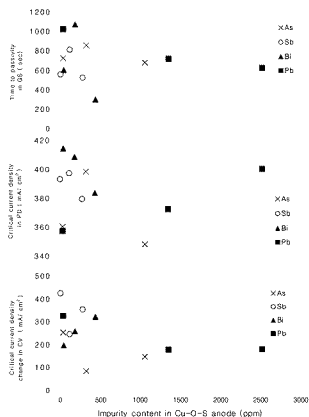


Fig. 2. The effect of impurity content in Cu-O-S anode specimens on the passivity time in the galvanostatic polarization, the critical current density in the potentiodynamic polarization and the critical current density change between 1st and 5th cycles in the cyclic voltammetry.

및 순환 분극시에 있어서의 1st cycle 및 5th cycle에서의 임계 전류밀도의 차이를 나타낼 것이다. 순환 분극에서 cycle이 반복됨에 따라 임계전류밀도 감소변화량이 커지면 전해과정이 진행됨에 따라 양극표면에 형성되는 슬라임이 등이온이나 황산이온의 확산에 대한 저항이 커짐을 의미하여, 이는 부동태화가 쉽게 됨을 의미한다. 그림 2에서 알 수 있듯이 조종층의 As 및 Sb 첨가량이 증가함에 따라 부동태 도달시간 및 임계전류밀도 값은 최대치를 보이고, 순환분극의 임계전류밀도 변화는 최소치를 보이고 있다. 이러한 거동은 As 및 Sb 단독첨가량에 따라 부동태를 억제하는 영역이 있다는 것을 의미한다. 이에 반하여, Bi의 경우는 Bi 첨가량이 증가함에 따라 부동태 도달 시간은 증가하다가 감소하고, 동전위 분극의 임계전류밀도 값은 감소하는 경향을 보이며, 순환 분극에서 임계 전류밀도 변화량은 증가하고 있음을 알 수 있다. 따라서 Bi는 부동태층면에서 함유량을 줄이면 부동태층을 제한 수 있을 것으로 생각된다.

그리고 Pb 단독첨가량에 따른 부동태영향을 살펴 보면, 조종 층 Pb 함유량이 증가함에 따라 부동태 도달시간은 감소하는 경향을 보이고, 동전위 분극의 임계전류밀도는 증가하는 경향을 보이며, 순환 분극에서의 임계전류밀도변화량은 감소하는 경향을 보인다. 따라서 Pb 단독첨가 조종의 경우 위의 As, Sb 및 Bi 단독 첨가의 경우와는 달리 부동태 도달시간이 감소함에 따라 임계전류밀도는 증가하고 및 순환전류분극에서의 임계전류밀도변화량은 감소하는 이상 거동을 보이고 있다. 이와 같이 As 및 Sb 단독첨가조종과 Bi 및 Pb 단독첨가조종의 부동태 거동이 차이가 나는 현상은 조종의 미세 조직에서 살펴본 바와 같이 이들 불순물이 등 및 산소와의 반응차이와 연관된 것으로 생각할 수 있다.

그림 3은 단독첨가 조종 중에서 As, Sb, Bi 및 Pb와 산소와의 친화력이 Cu와 산소와의 친화력보다 큰 것을 감안하여 계산한 Cu_2O 로 존재하는 산소농도와 순환 분극에서의 1st cycle과 5th cycle 임계전류밀도의 변화량의 관계를 나타낼 것이다. Cu_2O 상태로 존재하는 산소량의 증가함에 따라 임계전류밀도 변화량은 커지며, 이는 등이온이나 황산이온의 확산에 대한 저항이 큰 슬라임이 형성이 증가됨을 의미한다. Cu_2O 로 존재하는 산소농도에 따른 의존성이 정전류 및 동전위 분극에 비해 순환 분극에서 현저히 나타났으며, 조종 층 존재하는 산소의 양의 증가에 따라 공정($Cu_2O + \alpha$)의 양이 증가하여, 슬라임량이 증가하기 때문에 cycle 반복에 따라 저항이 큰 슬라임이 형성될 것으로 생각된다. 실제 전

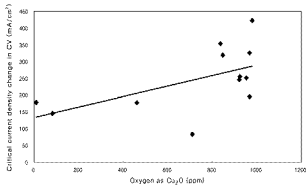


Fig. 3. The effect of oxygen as Cu_2O on the critical current density change between 1st and 5th cycles in the cyclic voltammetry.

해 생산 환경에서는 본 연구의 순환분극 조건보다 장시간 전해가 일어나므로, 슬러워의 생성량이 많아 슬러워를 통한 등이온 및 황산이온의 방과는 더욱 어려워질 것으로 예상되므로 Cu_2O 로 존재하는 산소량이 증가할수록 전류효율이 감소할 것으로 생각된다.

그림 4는 순환 분극법에서 5th cycle 진행 후 조동 표면에 형성된 부동태 피막의 SEM 표면조직을 나타낸 것으로 앞에서 서술한 부동태 거동 결과와 같이 As와 Sb를 첨가한 조동의 부동태 피막의 구조는 거북등처럼 이온의 통과가 용이한 구조를 가지고 있는 표면 형상을 보이며, 이에 반하여 특히

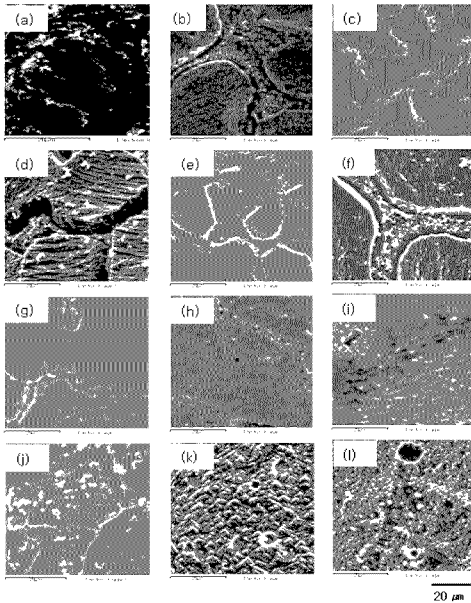


Fig. 4. SEM micrographs of passivity film on copper anode specimen with impurities content after the cyclic voltammetry (a) As -1, (b) As -2, (c) As -3, (d) Sb -1, (e) Sb -2, (f) Sb -3, (g) Bi -1, (h) Bi -2, (i) Bi -3, (j) Pb -1, (k) Pb -2, (l) Pb -3.

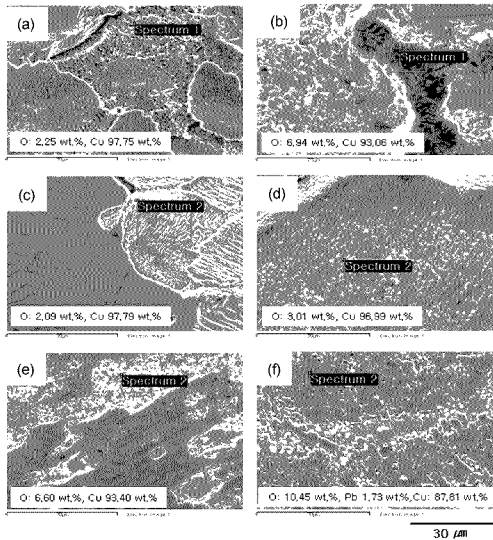


Fig. 5. SEM image and EDX quantitative analysis of remained passivity film on copper anode after the cyclic voltammetry (a) As -2, (b) As -3, (c) Sb -2, (d) Sb -3, (e) Bi -3, (f) Pb -3.

Bi를 함유한 조종의 부동태피막의 경우는 이온 통과가 어려운 치밀한 표면 형상을 보이고 있다. 한편 Pb를 함유한 조종표면에 형성된 부동태피막은 표면이 매끈한 조종을 보이고 있어 분극 실험 중이나 분극 실험 후에 부동태 피막이 일부 탈락이 되었을 것으로 판단된다. 전술한 바와 같이 부동태 거동에서 Pb 단독침가조종의 경우 As, Sb 및 Bi의 경우와 다른 거동을 보인 이유는 이러한 부동태피막의 부착성과 관련이 있을 것으로 생각된다.

그림 5는 순환전압전류 분극법에서 5th cycle 진행 후 형성된 부동태 잔류피막의 SEM 표면형상 및 EDX 정량분석결과의 일부를 나타낸 것으로 EDX 정량분석의 경우 5point 이상의 분석치의 평균을 구하였다. 부동태역해 효과를 나타내었던 As-2(As 330 ppm) 및 Sb-2(Sb 120 ppm) 시편에 잔류하는 부동태층의 산소함량이 2.25 wt.% 및 2.09 wt.%로

낮은 경향을 나타낸다. 반면 Bi-2(Bi 190 ppm) 및 Bi-3(Bi 440 ppm) 시편의 경우 부동태층 산소농도는 6.5 wt.% 및 6.6 wt.%로 상대적으로 높았으며, 특히 SEM 조작성상에서 부동태 피막이 일부 탈락된 부분의 부동태조직에서도 산소의 농도가 높은 것으로 보아 부동태 피막자체가 치밀하게 형성된 것을 알 수 있었다. Pb-3(Pb 2520 ppm) 침가조종의 경우는 잔류하는 부동태피막층의 산소함량이 10.45 wt.%로 높고, Pb 성분도 확인되었다. 그러나 그림 6에서 볼 수 있듯이 Pb 단독침가 조종의 경우는 부동태피막이 부착되어 있는 부분의 산소함량은 10.45 wt.%로 높은 값과 Pb 성분이 1.73 wt.% 검출되었지만, 국부적으로 탈락된 부분의 산소 함량은 1.58 wt.%이고 Pb 성분은 검출되지 않아 부동태 피막의 일부 탈락으로 전해과정 중에서 새로운 동 변이 노출됨을 의미하며, 위에서 언급한 조종상에서의 부동태

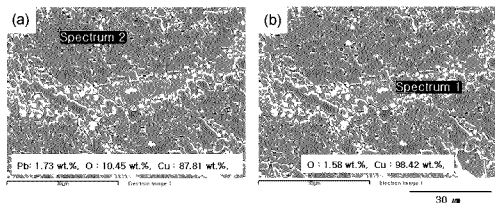


Fig. 6. SEM image and EDX quantitative analysis showing loose passivity film formed on Pb-3 anode specimen after 5th cycle in the cyclic voltammetry (a) area remained passivity film, (b) area detached passivity film.

피막의 부작성과 관련이 있음을 알 수 있다.

이러한 조동 미세 조직 및 부동태 거동 결과로부터 더 고찰하면, As와 Sb의 경우 적절한 양이 첨가될 경우 As, Sb 불순물은 조동의 matrix에서 등과 고용체를 형성하는 반응과 산소 및 황과의 산화 또는 황화반응이 경쟁하게 된다. 여기서 고용체 형성보다는 산화 또는 황화물 형성경향이 커서 우선적으로 동종의 산소와 황이 As 및 Sb의 산화물 및 황화물로서 존재하게 되고 입내에 고용 농도를 낮추어, 정정화하는 효과가 있다. 또한, 산소와 황이 As, Sb와의 반응으로 인하여 동의 공정($\text{Cu}_2\text{O} + \alpha$)을 감소시켜, 이러한 공정 감소가 전해 시에는 양극표면에 잔류하는 부동태피막중의 산소의 함량을 낮추어, 동 이온이나 황산이온의 확산이 용이한 부동태피막이 형성되기 때문에 부동태현상이 증대되는 것으로 추정된다.

Bi의 경우는 As 및 Sb와는 달리 조동 내에 고용되지 않는 원소로 양극 조직 중에 금속 Bi 또는 Bi_2O_3 로 입내 및 입계에 존재하는 것으로 알려져 있다⁷. As 및 Sb와는 달리 본 실험조건에서는 Bi의 동 입내 정정화 작용 및 공정 조직 감소효과는 적은 것으로 생각된다. Bi 함량이 증가함에 따라 부가적인 반응(2)을 일으켜 부동태 피막중의 동분을 생성하고, 또한 광학현미경 및 EPMA 분석 결과에서 확인된 조동의 입계 및 입내에 존재하는 Bi 산화물이나 Bi 황산화물이 전해시에 양극표면에 잔류하여 부동태피막을 치밀하게 만들어 부동태현상을

심화시킨 것으로 생각된다.

Pb 단독첨가의 경우는 양극표면에 형성된 부동태 피막은 광학현미경 및 EPMA 분석 결과에서 나타난 조동내부에 원래부터 있던 산화물이 잔류하거나, 반응식 (3)과 같이 조동 중 Pb가 용해하여 전해액 중 SO_4^{2-} 와 반응하여 생성된 PbSO_4 로 구성된다. 이 부동태 피막은 조동양극표면에서 형성과 동시에 양극표면상에서 부작성이 적어 탈락현상이 일어나서 정전류 분극에서 전위상승에 의한 부동태 도달시간이 감소하고, slime 탈착에 의해서 조동표면이 새로 노출되므로 정전위 분극시에 임계전류밀도는 Pb 함량증가에 따라 증가한 것으로 생각되며, 또한 순환전류전압 분극시에 슬라위의 임계전류밀도 변화량은 감소하는 것으로 판단되나, Pb의 경우는 체계적인 보완연구가 필요하다.

3.3 복합 첨가 조동의 등전위 분극

그림 7은 복합 첨가 조동에 있어서 조동 중 불순물 수준에 따른 등전위 분극시 임계전류밀도에 미치는 영향 조사 결과를 나타낸 것이다. As, Bi, O의 영향이 가장 큰 것으로 나타났으며, As의 경우 700 ppm 수준에서, Bi는 낮을수록, O는 1100 ppm 수준에서 임계전류밀도가 높아 조동 부동태 억제 효과를 나타내었다. Pb는 함유량 증가에 따라 임계전류밀도가 감소하다가 함유량이 더 증가하면, 임계전류 밀도가 증가되는 것을 알 수 있다. Sb의 경우는 단독 첨가 조동의 경우와는 다른 결과를 보였으며, 부유 슬라임 발생과 관계되는 원소로서 anode 부동태에는 영향이 적은 것으로 나타났으며, Ni, Sn의 경우 실험 수행한 불순물 범위 내에서는 영향이 적음을 알 수 있다. 단독 첨가 조동의 경우와 비교한 경우 As, Bi의 경우는 임계전류밀도의 영향은 유사함을 알 수 있으나, Pb, Sb는 다소 다른 거동

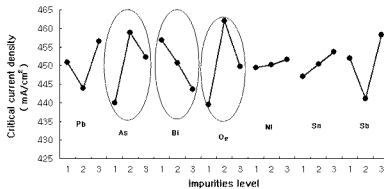


Fig. 7. The effect of impurities levels on the critical current density in the potentiodynamic polarization in the anode specimen added impurities compositively.

을 나타내었다. 이러한 거동의 변화는 복합 첨가에 따른 불순물 간의 상호 작용이 나르기 때문으로 생각된다. 이와 같은 결과로부터 동정광의 고 불순물화가 진행되는 상황에서 복합 첨가 조종의 부동태를 감소하기 위해서는 조종 중에 As 및 O를 일정량을 첨가시키고, Bi의 경우는 최소화하는 것이 필요함을 알 수 있다.

4. 결 론

조종 중 미세조직 및 불순물이 조종의 부동태에 미치는 영향을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Bi 및 Pb 단독첨가 조종의 미세조직은 입내 및 입계에 미세한 석출물이 확인되나, As 및 Sb의 단독첨가 조종에서는 확인되지 않았으며, 이는 불순물 원소가 Cu 내의 고용도와 관련이 있다.

2. As 및 Sb 단독첨가조종의 부동태 거동은 유사하였으며, 적정 첨가시 부동태를 억제하며, Bi 단독첨가조종의 경우는 첨가량 증가에 따라 부동태를 촉진하였으며, 이러한 차이는 미세조직 내에서의 산화물의 분포 및 성질과 관련이 있다. Pb 단독첨가 조종은 As, Sb, Bi 첨가의 경우와는 다른 거동을 보였으며, 이는 전해제에 조종내의 Pb 산화물의 거동이 나르기 때문으로 추정된다.

3. 단독첨가조종에 있어서 Cu_2O 상태로 존재하는 산소함량이 증가함에 따라 부동태 피막 중 동이온이나 황산이온의 농도성이 적어 전류효율의 감소가 예상된다.

4. 단독첨가조종의 부동태피막의 SEM 조직 및 EDX 분석으로부터 As, Sb 단독첨가조종의 경우 부

동태 피막중의 산소함량이 낮으며, 거북등처럼 이온의 통과가 용이한 표면 구조를 가지고 있는 반면, Bi 단독첨가 조종의 경우는 부동태 피막중의 산소함량이 높으며, 이온 통과성이 어려운 치밀한 형상을 보였으며, Pb 단독첨가조종의 경우는 산소함량이 높으며, 국부적으로 부동태 피막이 탈락된 표면 조직을 보였다.

5. 복합첨가조종의 부동태 거동 조사 결과 As, Bi, O의 영향이 큰 것으로 나타났으며, As의 경우 700 ppm 수준에서, Bi 농도는 낮을수록, O는 1100 ppm 수준에서 부동태를 억제하였다.

6. 고불순물 함유 조종의 부동태를 감소시키기 위해서는 조종 중 As 및 O를 일정량 첨가시키는 것이 필요하며, 조종중의 Bi의 경우는 최소화하는 것이 유리하다.

참고문헌

1. Y. Takada, R. Subagia, A. Fuwa, J. Mining and Mater. Processing Inst. Japan, 104 (1988) 289.
2. V. Baltazar, P. L. Claessens, J. Thiriar, Electrorefining and Winning of Copper, (1987) 211.
3. F. Noguchi, T. Nakamura, Y. Ueda, J. Mining and Mater. Processing Inst. Japan, 105 (1989) 1017.
4. F. Noguchi, T. Nakamura, Y. Ueda, N. Matsumoto, J. Mining and Metall. Inst. Japan, 104 (1988) 809.
5. F. Noguchi, T. Nakamura, Y. Ueda, N. Matsumoto, J. Mining and Metall. Inst. Japan, 104 (1988) 902.
6. P. R. Subramanian, D. E. Laughlin, Binary Alloy Phase Diagram, (1988) 271.
7. F. Noguchi, Y. Iida, T. Nakamura, Y. Ueda, J. Mining and Mater. processing Inst. Japan, 107 (1991) 569.