

< 研究論文 >

Cu-30Ni 합금의 해수에서의 갈바닉 부식

손 운 택\* · 황 운 석\* · 안 유 옥\* · 박 용 수\*\*

\*홍능기계회사 진해창

\*\*연세대학교 금속공학과

A Study on Galvanic Corrosion of Cu-30 Ni in Sea Water

W. T. Son\*, W. S. Hwang\*, Y. O. Ahn\*, Y. S. Park\*\*

\*Hong Neung Machinery Co. Jin Hae Branch

\*\*Dep't of Metallurgical Eng., Yonsei Univ.

Abstract

Galvanic interactions among cupronickel 30% and other metals have been studied in synthetic sea water saturated with air by weight loss and galvanic current measurements. The results show that the potential difference of uncoupled dissimilar metals is a poor indicator of the rate of galvanic corrosion of coupled dissimilar metals. Galvanic series for Cu-30 Ni based on galvanic current data have been established. Effects of area and galvanic current of three-metal-couple (Cu-30Ni, SM45, Zn) have been also studied. This measuring method of three metal-coupling galvanic current is considered useful in the study of cathodic protection and three-metal-coupling galvanic corrosion.

I. 서 론

Cu-Ni 계 Cupronickel 은 현존하는 합금중 해수내식성이 우수한 재료중의 하나로 알려져 있다. 그러나 Cupronickel 이 단독으로 사용되는 경우는 드물며 해수 파이프시스템, 열교환기중에서 밸브, 펌프, 플랜지, 케이스등의 타재료와 같이 사용되며 이때 다른 금속과 전기적으로 쌍을 이루어 갈바닉부식을 유도하게 된다.

이종금속간의 부식속도를 가속화시키는 갈바닉부식은 가장 일반적이며, 가장 심각한 부식중의 하나이며 심지어는 입계부식등의 국부부식, 보호피막과 피막이 제거된 면에서의 갈바닉부식에 의한 Pitting 의 전파단계, Crack Tip 과 Crack Wall 에서의 갈바닉부식에 의한 응력부식균열<sup>1)</sup>, 틈부식등도 갈바닉부식과 깊게 관련되어 있다<sup>2)</sup>.

일반적으로 실제의 갈바닉쌍 대신에 쌍을 이루지 않는 합금에 대한 각각의 부식전위로써 갈바닉계열을 작성하여 갈바닉부식정도를 추정하고 있다. 그러나 Man-

sfeld<sup>3),4)</sup>는 전해부식속도는 이종금속간의 전위차뿐만 아니라 쌍을 이루지 않는 금속의 부식속도, Tafel 기울기등의 속도론적인자와 면적비, 유속<sup>5)</sup>등에 의해서 결정된다고 지적하고 있다.

여러 합금에 대한 갈바닉부식의 정량적인 연구는 1970년 이후 Lauer<sup>6),7),8)</sup>등이 Zero Resistance Ammeter 를 고안하고, Potentiostat 를 이용한 전해부식의 측정방법이 연구된 이래, Al 2024<sup>9)</sup>, 5086<sup>10)</sup>, 6061<sup>11)</sup>등 Al 합금의 갈바닉부식에 대한 연구가 수행되었고, 그밖에도 Ti 합금<sup>1)</sup>, Stainless 강<sup>8)</sup>등 몇몇 합금의 갈바닉 부식에 대한 연구가 진행되었으나, 해수에서의 유용성이 큰 Cu-Ni 계 합금에 대한 갈바닉부식에 대한 연구는 전혀 없다.

본 연구에서는 해수에서 Cu-30Ni 합금, Al 합금, Stainless 강, Ni 합금등 총 19종의 금속에 대하여 정량적실험을 하여, 이들의 갈바닉 부식거동을 살펴보았다.

Table 1 Chemical Composition of Materials.

(%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Al	Co
STS 316	0.07	0.45	1.69	0.027	0.012	11.04	16.97	2.16	0.33	0.030	0.18
STS 316L	0.03	0.45	1.82	0.025	0.020	11.48	17.14	2.20	0.27	0.066	0.19
STS 304	0.05	0.35	1.23	0.029	0.019	9.96	18.62	0.15	0.34	0.012	0.15
STS 416	0.10	0.46	1.07	0.022	0.106	0.12	13.20	0.03	0.03	0.017	--
SM 43C	0.46	0.27	0.65	0.001	0.012	0.14	0.13	0.04	0.15	0.013	--
ASERA 54	0.16	0.32	1.39	0.02	0.03	—	—	—	0.27	0.025	--

	Sn	Pb	Al	Fe	Mn	Ni	Zn	Cu
Cu—10Ni	—	—	tr	1.30	0.63	9.16	tr	Bal
Cu—30Ni	—	—	—	1.09	0.68	27.31	—	Bal
Naval Brass	0.87	tr	—	tr	—	—	Bal	57.24
Leaded Brass	0.24	1.63	0.1	0.22	—	0.13	Bal	61.34
Free Cutting Brass	1.28	2.93	0.16	0.44	—	0.31	Bal	58.15
Zn-Pb Bronze	6.67	4.85	—	—	—	0.21	3.98	Bal
Al Bronze	tr	—	1.06	1.18	0.64	—	Bal	62.27
Monel	—	—	tr	1.40	1.11	62.86	tr	Bal

	Cr	Al	Fe	Mn	Si	Mg	Cu
Al6061	0.25	Bal	tr	0.52	0.61	1.0	0.25
Al2024	—	Bal	0.25	0.59	tr	1.31	4.4

## II. 실험

### 1. 실험재료

Cu-30Ni 합금을 기준으로하여 Al6061, Al2024 등의 Al 합금, Cu-10Ni, Naval Brass, Mn Bronze 등의 Cu 합금, SM 43C, ASERA 54 등의 구조용강, STS 304, 316, 316L, 416 등의 Austenite 계 및 Martensite 계 Stainless 강, Monel 등의 Ni 계합금 및 Zn, Cu, Ni 등의 갈바닉 부식특성을 실험하였다.

Cu-30Ni 합금은 0.6% Fe를 포함하는 냉간압연재료를 780°C에서 3시간 Full Annealing 한후에 사용하였으며 Al 합금은 T6 열처리, SM 43C는 Normalizing, Austenite 계 Stainless 강은 1050°C에서 수증급냉하여 용체화처리, STS 416은 850°C에서 풀림처리한 것을 사용하였다. 각 합금의 조성은 Table 1 과 같다.

### 2. 실험방법

#### (1) 갈바닉부식실험

갈바닉부식실험은 Zero Resistance Ammeter를 자체 제작하여 사용하였으며, 시편제작, 종량측정시험등 일반실험조건은 NACE STANDARD에 준하였다.

시편은 노출면적이 약 20cm<sup>2</sup>이 되도록 절단한 후 #220 Emery Paper로 연마하고 벤젠중에서 가열하면

서 탈지후 아세톤으로 세척, 건조하고 Unsaturated Polyester Resin Type의 호마이카를 사용하여 시편을 Mounting 하였다.

갈바닉쌍을 이루는 시편간의 거리를 일정하게 유지 해주기 위하여 4mm 두께의 아크릴 Spacer를 시편의 Mounting 사이에 설치후 실험하였다. 시험액은 미하군 규격<sup>12)</sup> 대체해수(NaCl 23g, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O 8g, KCl 0.2g, KBr 0.9g, MgCl<sub>2</sub> 11g, CaCl<sub>2</sub> 2.2g에 증류수를 가하여 1000ml가 되게함)를 1500ml씩 사용하였으며 공기포말기는 용액에 유속이 발생하지 않고 포화상태를 유지하도록 공기유량을 Transformer로 조절할 수 있게 설치하였다.

시험액의 온도는 25°±1°C를 유지하도록 하였으며 사용된 실험장치는 Fig. 1 과 같다.

시험액중에 담겨진 두 이종금속은 먼저 15~60분 동안 각각의 부식전위 ( $\phi_{cor}^{E_1^{(S)}}$ ,  $\phi_{cor}^{E_2^{(S)}}$ )가 측정되었고, 측정후 두 이종금속을 "Zero Resistance Ammeter"에 연결하여, 24시간에 걸쳐 갈바닉전류  $I_g$ 와 갈바닉전위  $\phi_g$ 를 계속하여 Recorder에 기록하였다.

갈바닉부식이 끝난 두 시험편에 대해서 다시 그 부식전위를 15~60분간 측정하였다. 또한 3종 금속간의 갈바닉 부식전류를 측정하기 위하여 Lauer의 회로를

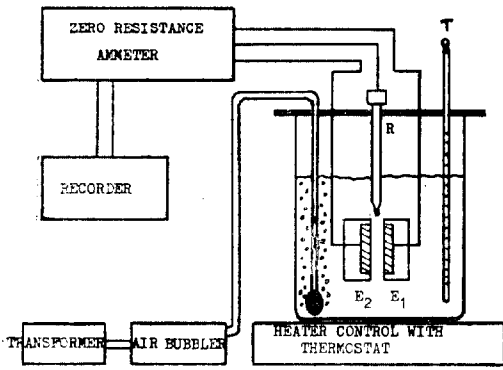


Fig. 1 Schematic Diagram of the Experimental Setup  
 E<sub>1</sub> : Cu-30Ni Alloy  
 E<sub>2</sub> : Coupling Metal  
 R : Reference Electrode(S. C. E.)

Fig. 2 와 같이 확장하여 각 전극(E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, E<sub>3</sub>)사이의 전류를 측정할 수 있도록 제작하고 Cu-30Ni 합금, ASERA 54 강, Zn 사이의 갈바닉 부식실험을 같은 방법으로 하였다.

(2) 분극실험

Minipotentiostat<sup>13)</sup>를 자체 제작하였으며, 기준전극으로 Saturated Calomel Electrode 를 사용, 주요 합금들의 분극곡선을 작성하여 갈바닉부식실험결과와 비교하였다.

(3) 중량감소실험

중량은 0.01mg 까지 측정하였으며 감량후에는 시편의 종류에 따라 NACE STANDARD TM-01-69 에 의하여 적절한 용액으로 산세하여 산화물 제거후에 측정하였다. 또한 산세에 의하여 제거되는 중량감소를 보상하기 위하여 부식시험하지 않는 시편을 산세하여 중량 보상에 사용하였다.

(4) 조직관찰

갈바닉 부식에 의한 부식상태를 관찰하기 위하여 15×15mm 의 시편을 Al mold 에서 기계적으로 집착시킨 후 호마이카로 Mounting 하여 24—72 시간 해수중에서 풍기를 포탈시키면서 부식시킨후에 주사전자현미경으로 조직을 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 각 합금의 부식전위

각 합금의 Cu-30Ni 합금과 쌍을 이루는 경우의 갈바닉 부식전위와 결합되지 않은 경우의 부식전위를 비교하기 위하여 갈바닉 부식 시험의 전후에 15-60 분간

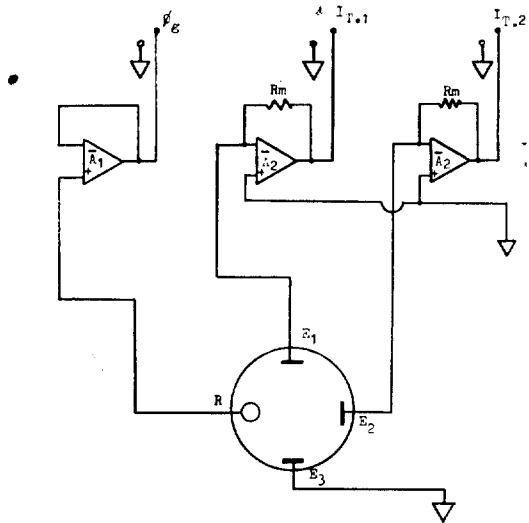


Fig. 2 Schematic Diagram of the Three-metal Coupling Galvanic Current and Potential Measurement System.  
 E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, E<sub>3</sub> : Coupling Metal  
 $\phi_g$  : Galvanic Potential Output  
 I<sub>T,1,2</sub> : Galvanic Current Output

쌍을 이루지 않은 각 합금의 부식전위( $\phi_{corr}^S$ ,  $\phi_{corr}^E$ )를 측정하였다. 이 결과 및 갈바닉 부식전위값( $\phi_g$ )을 Table 2 에 나타내었는데 부식전위값이 불안정한 합금들은 측정직후와 측정 60분후의 값을 기록하였다.

(1)  $\phi_{corr}^S$

귀전위를 갖는 Cu 합금, Ni 합금에서는  $\phi_{corr}^S$  이 시간 변화에 관계없이 거의 일정하였으나 SM 43C, ASERA 54 등은 활성 방향으로 계속증가하여 60분후에는 약 100mV 이상 변화하였다. 부식전위가 낮은 합금중에서는 Zn 이 적은 변화를 보였다.

SM 43C, ASERSA 54 보다 더 활성인 Al 합금의  $\phi_{corr}^S$  은 시간에 따라 크게 변동이 없었는데, 이는 SM 43C, ASERA 54 는 해수중에서 부동태화되지 않고 부식전위가 불안정한 상태인데 반하여 Al 합금에서는 부동태 피막 형성으로 인한 것이었다.

(2)  $\phi_{corr}^E$

Al 2024, SM43C, ASERA 54 합금에서는 갈바닉 부식전에 비하여 부식후에  $\phi_{corr}^E$  이  $\phi_{corr}^S$  보다 크게 저하하였으며 Cu 합금에서는 큰 변동이 없었으며 Ni, Monel 등의 Ni 합금은 조금 귀한 방향으로 움직이는 경향을 보였다. 이것은 Cu-30Ni 합금과의 갈바닉 부식중의 부식 진행방향, 각합금의 부식특성에 의존하는 것으로

Table 2 Corrosion Potentials of Uncoupled Metals before ( $\phi_{corr}^s$ ) and after ( $\phi_{corr}^e$ ) the Galvanic Current Test, and Corrosion Potentials of Coupled Metals with Cu-30Ni Alloy. (mV. vs. SCE)

Metal	$\phi_{corr}^s$	$\phi_{corr}^e$	$\phi_g$
Zn	-1080	-1057	-1050
Al 6061	-730/-735	-740	-725
Al 2024	-670/-620	-800	-610/-695
ASERA 54	-580/-685	-716	-670/-695
SM 43C	-560/-640	-720	-580/-700
Mn Bronze	-320/-290	-280	-270
Free Cutting Brass	-275/-265	-265	-270/-260
Naval Brass	-255/-250	-243	-239
Cu	-240	-240	-240/-255
Leaded Brass	-230	-264	-230/-260
Cu-10Ni	-216	-241	-220/-240
Gun Metal	-200	-200	-203
Zn-Pb Brass	-195	-195	-200
Ni	-180	-165	-210/-220
Monel	-205	-195	-214/-227
STS 416	-510	-540	-515/-540
STS 304	-40/-90	-30/-125	-170/-200
STS 316	-60/-35	-10	-180/-214
STS 316L	-60/-36	-80/-60	-215/-205

Table 3 Weight Loss Data of Metals, uncoupled ( $r_0$ ) and coupled ( $r_a$ ) with Cu-30Ni Alloy. (mdd)

Metal	$r_0$	$r_a$	$r_a - r_0$
6061	3.0	35	32
2024	11.7	34.5	19.7
SM 43C	123	247	124
ASERA 54	111	269	158
Naval	8.8	19	10.2
Mn Bronze	11.8	15.5	3.7
Cu-10Ni	6	11	5
316L	0.9	—	—

생각된다.

(3) 갈바닉 부식전위 ( $\phi_{corr}^e$ )

각 합금의 시간변화에 따른 갈바닉 부식전위 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 갈바닉 부식전위  $\phi_g$ 는 갈바닉 부식전류값과는 달리 시간경과에 따른 큰 변화가 없었으며 조금씩 저하하는 경향을 보였다. 다만 부식전위가 Cu-30Ni 합금보다 귀한쪽의 Ni, Monel 및 몇몇 Stainless 합금에서는 반대현상을 보였다.

Cu-30Ni 합금보다 활성전위를 갖는 합금과의 갈바닉쌍에 있어서는 대부분  $\phi_g$ 가  $\phi_{corr}^s$ 에 매우 가까이 접근하였다. Cu-30Ni 합금이 음극으로 작용하는 Stainless 강, Ni 합금과의 갈바닉쌍에서는  $\phi_g$ 가 Cu-30Ni의  $\phi_{corr}^{Cu-30Ni}$ 의 귀방향으로 20mV 이내에 존재하였다.

2. 갈바닉 부식전류 밀도 ( $i_g$ )

Cu-30Ni 합금과 자기 쌍을 이룬 합금들의 갈바닉 부식전류를 24시간 측정 한 결과를 시간의 함수로 Fig. 3에 나타내었다.

STS 416 합금을 제외하고는 대부분  $i_g$ 가 시간경과에 따라 감소하는 현상을 보였으며 특히 처음 4시간동안 급격히 감소하였으며 8-12시간후에는 거의 일정하였다.

Austenite계 Stainless강 및 Ni계 합금에서는  $i_g$ 가 음의 부호로 나타났으며 이는 Cu-30Ni 합금이 양극으로 작용하여 부식됨을 보인다.

Gun metal, Zn-Pb Brass, Cu-10Ni 등과 같이 Cu-30Ni과의 부식전위차 ( $\phi_{corr}^e - \phi_{corr}^s$ )가 극히 적은 금속의 경우에는는 시간에 따라 양극과 음극이 서로 교환되는 경우가 많았다.

3. 중량감소

전체 부식량에 대한 갈바닉 부식의 영향을 확인하기 위하여 갈바닉쌍을 이룬 경우 ( $r_a$ )와 이루지 않은 경우 ( $r_0$ )의 중량감소를 측정하고, 그 결과를 Table 3에 나타내었다.

순수 해수부식 ( $r_0$ ) 및 갈바닉 부식을 포함하는 전체 부식 ( $r_a$ )은 모두 SM 43C, ASERA 54가 100mdd 이상으로 가장 높았으며 Al 합금, Cu 합금 순으로 부식 감량이 감소하였다. 대체적으로 Al 합금의 경우가 순수 부식량에 대한 갈바닉 부식량의 비가 높게 나타났다.

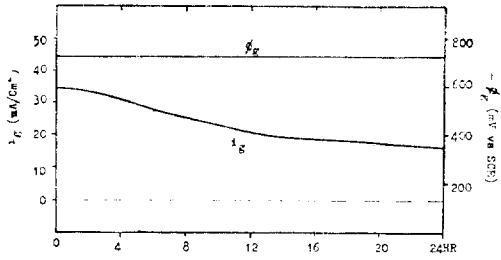
4. Cu-30Ni의 정전위 분극곡선 분석

(1) 정전위 분극곡선

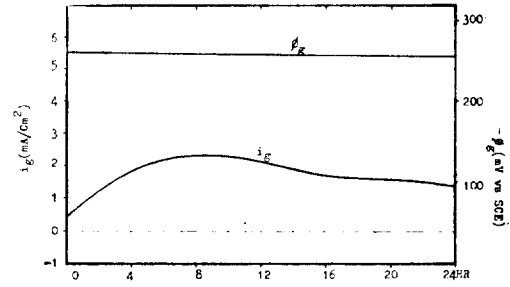
Minipotentiostat로 구한 Cu-30Ni 합금의 정전위 분극곡선은 Fig. 4와 같다.

양극산화 분극곡선은 직선적이며 넓은 범위에 걸쳐 Tafel 기울기가 존재한다. EFIRD<sup>14)</sup>에 의하면 Cu-Ni 합금의 양극 산화반응은  $Cu \rightarrow Cu^{++} + 2e$  반응이 주되며 Ni의 산화반응은 무시될 수 있다고 하였으며 따라서 양극 산화반응은 Cu의 산화반응만으로써 가정할 수 있다.

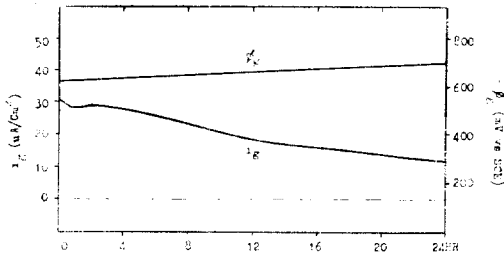
한편 음극환원 분극곡선에서는 뚜렷한 Tafel 기울기가 나타나 있지 않고 양극 분극곡선에 비하여 복잡한 형태를 갖고 있는데 약 -500mV 부근에서 기울기가 급격히 변하며 또 -1000mV 근처에서 전위 감소에 따라 전류의 변화가 급격히 증가한다. 따라서 Cu-30Ni의



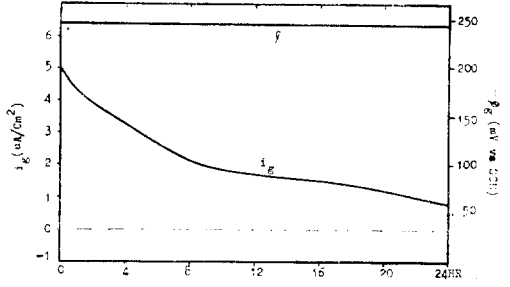
(a)



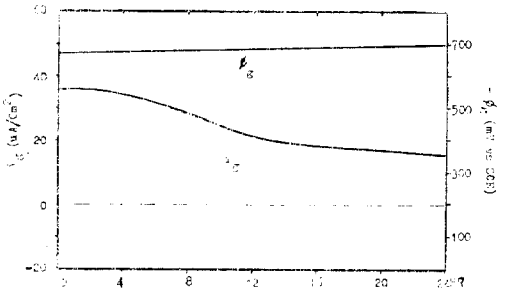
(f)



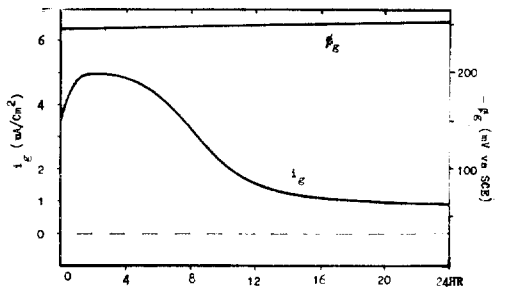
(b)



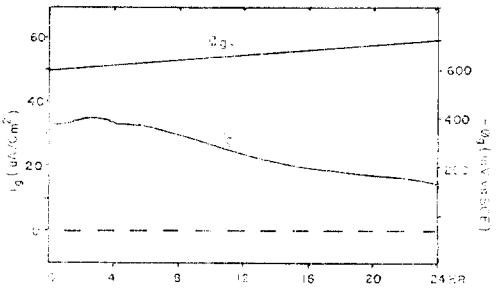
(g)



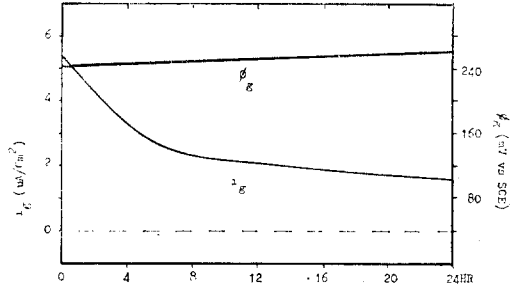
(c)



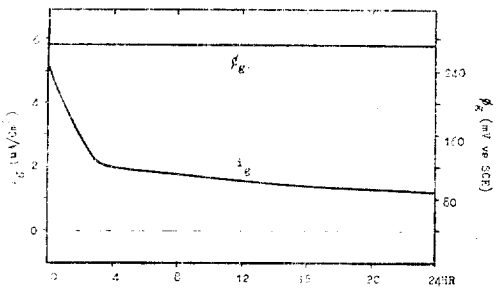
(h)



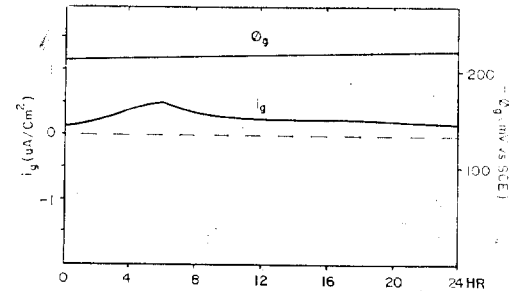
(d)



(i)



(e)



(j)

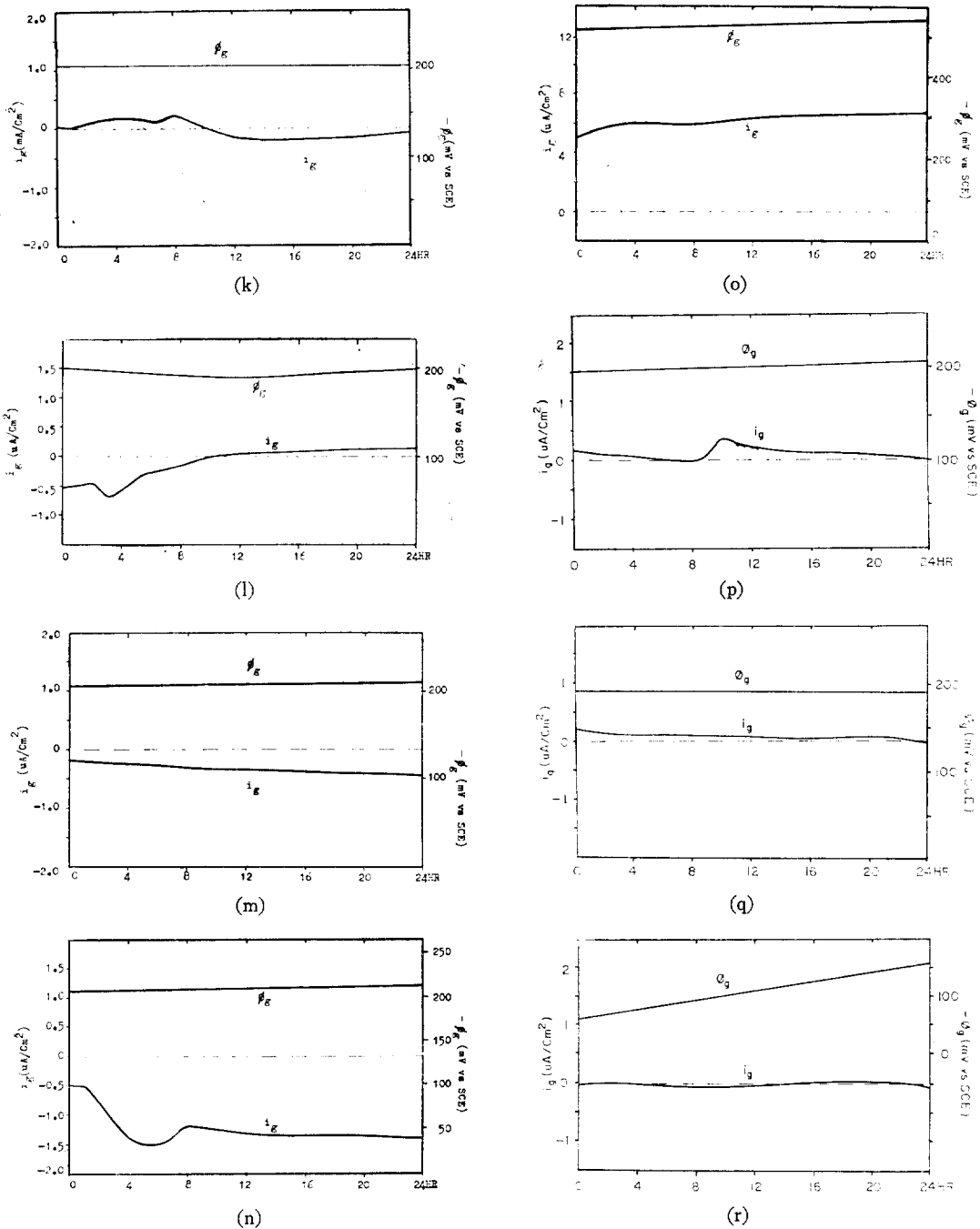


Fig. 3 Time Behavior of the Galvanic Current Density ( $i_g$ ) and Galvanic Potential ( $\phi_g$ ) for Metals coupled with Cu-30Ni Alloy

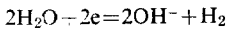
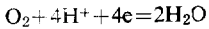
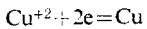
- |                |                        |                 |                  |
|----------------|------------------------|-----------------|------------------|
| (a) Al 6061    | (b) Al 2024            | (c) ASERA 54    | (d) SM43C        |
| (e) Mn Bronze  | (f) Free Cutting Brass | (g) Naval Brass | (h) Cu           |
| (i) Lead Brass | (j) Cu-10Ni            | (k) Gun Metal   | (l) Zn-Pb Bronze |
| (m) Ni         | (n) Monel              | (o) STS 416     | (p) STS 304      |
| (q) STS 316    | (r) STS 316L           |                 |                  |

환원 분극곡선은 산소 환원에 의한 환원 반응 이외에도 산소 한계 확산 전류밀도 영역 이후에 뚜렷이 나타나는 또 다른 환원반응이 지배하는 영역으로 나누어 생각할 수 있다.

약 -1000mV 부근에서는 전극 표면에서 가스 발생이 확인되었으며 이는 수소발생반응 즉  $2H_2O + 2e \rightarrow 2OH^- + H_2$  로 생각할 수 있다.

(2) 분극곡선의 해석

전술한 바와 같이 본 Cu-30Ni의 산화 환원 반응은 다음의 3 반응으로 분해할 수 있다.



Minipotentiostat 에서 양극분극시 측정되는 양극 산화 전류밀도  $i_a$ 와 음극분극시 측정되는 음극 환원 전류밀도  $i_c$ 는 상기 반응 사이에 혼합전위론이 적용될 수 있다고 하면  $i_c^0$ ,  $i_c^0$ ,  $i_c^0$ 를 각각 위 전극반응의 부분 산화 전류밀도 ( $i_a$ ),  $i_c^0$ ,  $i_c^0$ ,  $i_c^0$ 를 부분환원 전류밀도 ( $i_c$ )라고 하면

$$i_a = \sum i_a - \sum i_c$$

$$i_c = \sum i_c - \sum i_a$$

본 실험의 중성용액에서  $Cu^{++}$  농도가 작으므로  $i_c^0$  및  $i_c^0$ 는  $i_c^0$ 에 비하여 무시될 수 있으며 분극을 주도하는 전류는  $i_c^0$  및  $i_c^0$ 만으로 가정할 수 있다.

따라서

$$i_a = i_c^0 - i_c^0$$

$$i_c = i_c^0 - i_c^0$$

또 Tafel 식으로부터

$$i_c^0 = i_{corr} \exp\left(\frac{\phi - \phi_{corr}}{0.433b_{Cu}^0}\right)$$

$$i_c^0 = i_{corr} \exp\left(\frac{\phi - \phi_{corr}}{0.433b_{O_2}^0}\right)$$

그러므로

$$i_a = i_{corr} \left\{ \exp\left(\frac{\phi - \phi_{corr}}{0.433b_{Cu}^0}\right) - \exp\left(\frac{\phi - \phi_{corr}}{0.433b_{O_2}^0}\right) \right\}$$

$$i_c = i_{corr} \left\{ \exp\left(\frac{\phi - \phi_{corr}}{0.433b_{O_2}^0}\right) - \exp\left(\frac{\phi - \phi_{corr}}{0.433b_{Cu}^0}\right) \right\}$$

분극이 증가함에 따라 두번째항은 무시될 수 있을 정도가 되므로 양극분극의 Tafel 기울기는  $b_{Cu}^0$ 를 나타내며 음극분극의 Tafel 기울기는  $b_{O_2}^0$ 와 같다.

Fig. 4에서  $b_{Cu}^0$ 로 나타나는 양극분극의 Tafel 기울기는 약 68mV로서 분명히 나타났으나  $b_{O_2}^0$ 로 대변되는 음극 분극곡선의 Tafel 기울기는 쉽게 결정되지 않는다. 이는 산소 활성화 분극에 의한 음극반응속도가 빠르면 즉 산소한계 확산 전류밀도에 접근할수록 전극/수용액 계면과 전체 용액에서의 농도가 틀려지고 농도차 분극현상이 나타나기 때문이다.

전류가 한계 확산 전류밀도에 도달후 전위가 더욱 활성화 방향으로 되면 식에 의한 새로운 전극반응이 나타나며

$$i_c \approx i_c^0 + i_c^0$$

라 할 수 있으므로 상기식에 의하여  $i_c^0$ 를 구하여 Fig. 4에 Plot 하면  $\phi$  VS.  $\log i_c^0$  관계를 얻을 수 있다.

5. 각 금속의 갈바닉 부식에 대한 고찰

Cu-30Ni에 대한 각 금속의 갈바닉 부식반응은 Cu-30Ni 합금의 음극분극반응과 밀접한 관계를 갖게되며 갈바닉 부식전위  $\phi_g$  및 부식전류  $i_g$ 의 위치가 산소 활성화 영역, 산소한계 확산영역,  $H_2O$  분해영역에 존재함에 따라 각기 반응기구가 틀릴 것으로 생각된다.

(1)  $\phi_g$ 가 산소활성화 영역에 존재하는 경우

이 경우는 대부분 금속의  $\phi_{corr}$ 이 Cu-30Ni 합금의  $\phi_{corr}^{Cu-30Ni}$ 에 접근하는 경우로 생각되며 본 실험의 Cu, Brass 및 Bronze 계 전합금이 이에 해당된다고 생각할 수 있으며 갈바닉 부식중에 양극 및 Cu-30Ni 합금 보

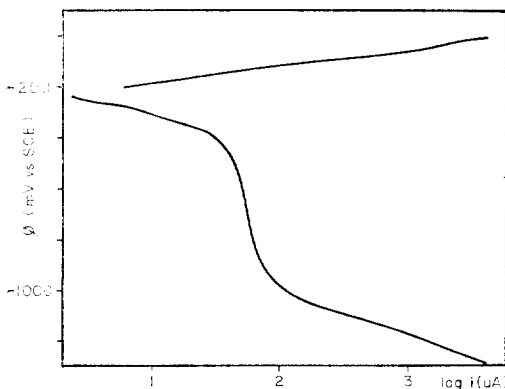


Fig. 4 Polarization Behavior of Cu-30Ni Alloy in Synthetic Sea water

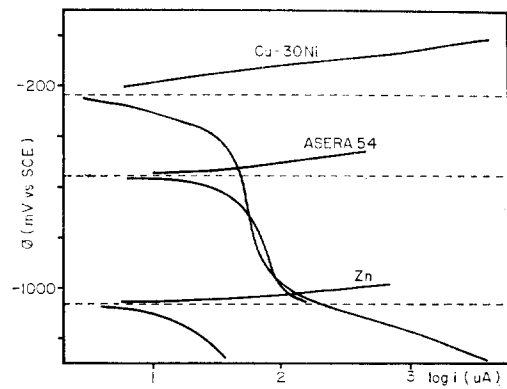


Fig. 5 Polarization Behavior of Cu-30Ni Alloy, ASERA 54 and Zn in Synthetic Sea water.

두에서 산화 환원 반응이 일어나고 갈바닉 부식전류밀도( $i_g$ )는 특히 양극금속의 양극 산화 반응의 Tafel 기울기  $b_a$ 에 크게 의존할 것으로 생각된다.

(2)  $\phi_g$ 가 산소 한계 확산영역에 존재하는 경우

Cu-30Ni 및 ASERA 54 합금의 분극도(Fig. 5)에서와 같이 본 실험의 SM 43C, ASERA 54, Al 합금등이 이 경우에 해당되며 Mansfeld<sup>3),4)</sup>등에 의하여 Al 합금에 대하여 많은 논의가 이루어 졌다. Mansfeld는 금속의 합금에 대한 한계확산전류밀도가 Al 조성 변화에 따라 변하며 이 때문에 갈바닉 전류밀도  $i_g$ 가 크게 변한다고 보고하고 있으나 Cu-30Ni 합금에 대한 본 실험에서는 상기 금속들의 갈바닉 부식 전류밀도  $i_g$ 가 초기에 약 30uA/cm<sup>2</sup> 약 20 시간 경과후에 약 15uA/cm<sup>2</sup>으로 큰 차이가 없었다. 따라서 이 영역에서의 Cu-30Ni 합금의 경우에는 합금에 따른 한계 확산 전류의 변화에 의한 것보다는 각 금속의 양극 Tafel 기울기  $b_a$ , 및 부식전위  $\phi_{corr}$ , 숨어있는 H<sub>2</sub>O 분해 반응에 의한 전류밀도의 증가 등에 의해서  $i_g$ 가 결정된다고 생각된다. 따라서 각 금속의  $b_a$ 의 차이가 크지 않고  $\phi_{corr}$  값의 변화가 적다면 거의 일정한 갈바닉 부식 전류값을 보일 것으로 생각된다.

(3)  $\phi_g$ 가 H<sub>2</sub>O 분해 영역에 존재하는 경우

Cu-30Ni 및 Zn의 분극도(Fig. 5)에서와 같이 본 실험에서는 Zn 만이 이에 해당했으며 금속의 부식전위  $\phi_{corr}$ 가 -1000mV 이하인 경우에 이 반응의 영향을 크게 받을 것으로 생각된다.

이 경우는 Cu-30Ni 합금의 산화반응은 무시되며 Cu-30Ni 합금은 환원 반응만이 일어난다고 생각할 수 있고, 갈바닉 부식전류 밀도  $i_g$ 는 H<sub>2</sub>O 분해반응의 Tafel 기울기  $b_{H_2O}$  및 각금속의 양극 Tafel 기울기  $b_a$ 에 의해 크게 영향받을 것으로 생각된다.

(4) 갈바닉 계열

갈바닉 부식 전류밀도  $i_g$ 에 따라 Cu-30Ni 합금에 대한 갈바닉계열을 작성한 결과와 각 금속의 전위차( $\phi_{corr}$ )에 따른 갈바닉 계열을 Table 4에 나타내었다.

전술한 바와 같이 상기 두 결과사이에는 상당한 차이가 존재하며 이미 보고<sup>3),4)</sup>된 바와 같이 갈바닉 부식 속도를 단순히 두 금속의 전위차에 의해서만 결정할 수는 없다.

전위차에 의한 갈바닉 계열과 비교하면 특히 Al 6061, 2024와 SM 43C, ASERA 54 사이 순서가 바뀐것이 나타나며 Mn Bronze는 Cu 합금중에 비교적 전위가 낮았으나 Cu-30Ni과의 갈바닉 부식전류는 크게 감소하였다. 갈바닉 부식전류밀도에 의한 Cu-30Ni 합금에 각 금속의 해수에서의 갈바닉 계열은 STS 316 $\geq$ Monel

Table 4 Galvanic Series for Cu-30Ni Alloy in Synthetic Sea water based on the Galvanic Current Density ( $i_g$ ) and Corrosion Potential Difference ( $\phi$ )

Metal Coupled	$\Delta\phi = (\phi_{corr} - \phi_{corr}^{Cu-30Ni})$	Metal Coupled	$i_g$
STS 316	154/179	316	-1.2
STS 316L	154/178	Monel	-1.1
STS 304	174/124	304	-0.84
Ni	24	Ni	-0.26
Zn-Pb Brass	19	316L	-0.24
Gun Metal	14	Gun Metal	-0.2
Monel	9	Zn-Pb Brass	-0.15
Cu-30Ni	0	Cu-30Ni	0
Cu-10Ni	-2	Cu-10Ni	0.16
Leaded Brass	-16	Free cutting Brass	1.8
Cu	-26	Mn Bronze	2
Naval Brass	-36/-41	Leaded Brass	2.8
Free Cdting Brass	-51/-61	Cu	4.2
Mn Bronze	-76/-106	STS 416	5.9
STS 416	-296	Naval Brass	8.5
SM 43C	-346/-426	Al 2024	23.2
ASERA 54	-366/-426	Al 6061	23.9
Al 2024	-406/-456	ASERA 54	24.9
Al 6061	-516/-521	SM 43C	25.1
Zn	-866	Zn	40

$\geq$ STS 304 $\geq$ Ni $\geq$ STS 316L $\geq$ Gun Metal $\geq$ Zn-Pb Brass  
 $\geq$ Cu-10Ni $\geq$ Free Cutting Brass $\geq$ Mn Bronze $\geq$ Leaded Brass $\geq$ Cu $\geq$ STS 416 $\geq$ Naval Brass $\geq$ Al 2024 $\geq$ Al 6061  
 $\geq$ ASERA 54 $\geq$ SM 43C $\geq$ Zn가 된다.

6. 3종 금속의 갈바닉쌍

3종 합금이 갈바닉쌍을 형성할때의 갈바닉 부식관계를 규명하기 위하여 Cu-30Ni, ASERA 54, Zn의 3종 금속의 갈바닉 전류 ( $I_g(x, y, z)$ ) 및 전위 ( $\phi_g(x, y, z)$ )를 Zero Resistance Ammeter를 사용하여 측정하였으며 이때 각 금속 사이에 흐르는 전류도 함께 측정하였다.

(1) 갈바닉 부식전류( $I_g(x, y, z)$ )

Fig. 6(1)에 나타난 바와 같이 Zn가 Cu-30Ni 합금 및 ASERA 54에 대하여 양극으로 작용하여  $I_{Zn-Cu-30Ni}$ ( $=I_{z-x}$ ),  $I_{Zn-ASERA 54}$ ( $=I_{z-y}$ )만이 관찰되었으며 ASERA 54는 Cu-30Ni 합금에 대하여 활성(양극)으로 작용하지 않았다. 따라서 이 경우 Zn는 Cu-30Ni 합금 및 ASERA 54 모두에 대하여 희생 양극으로서 작용하였으며 Cu-30Ni 합금에는  $I_{z-y}$ , ASERA 54에는  $I_{z-x}$ 에



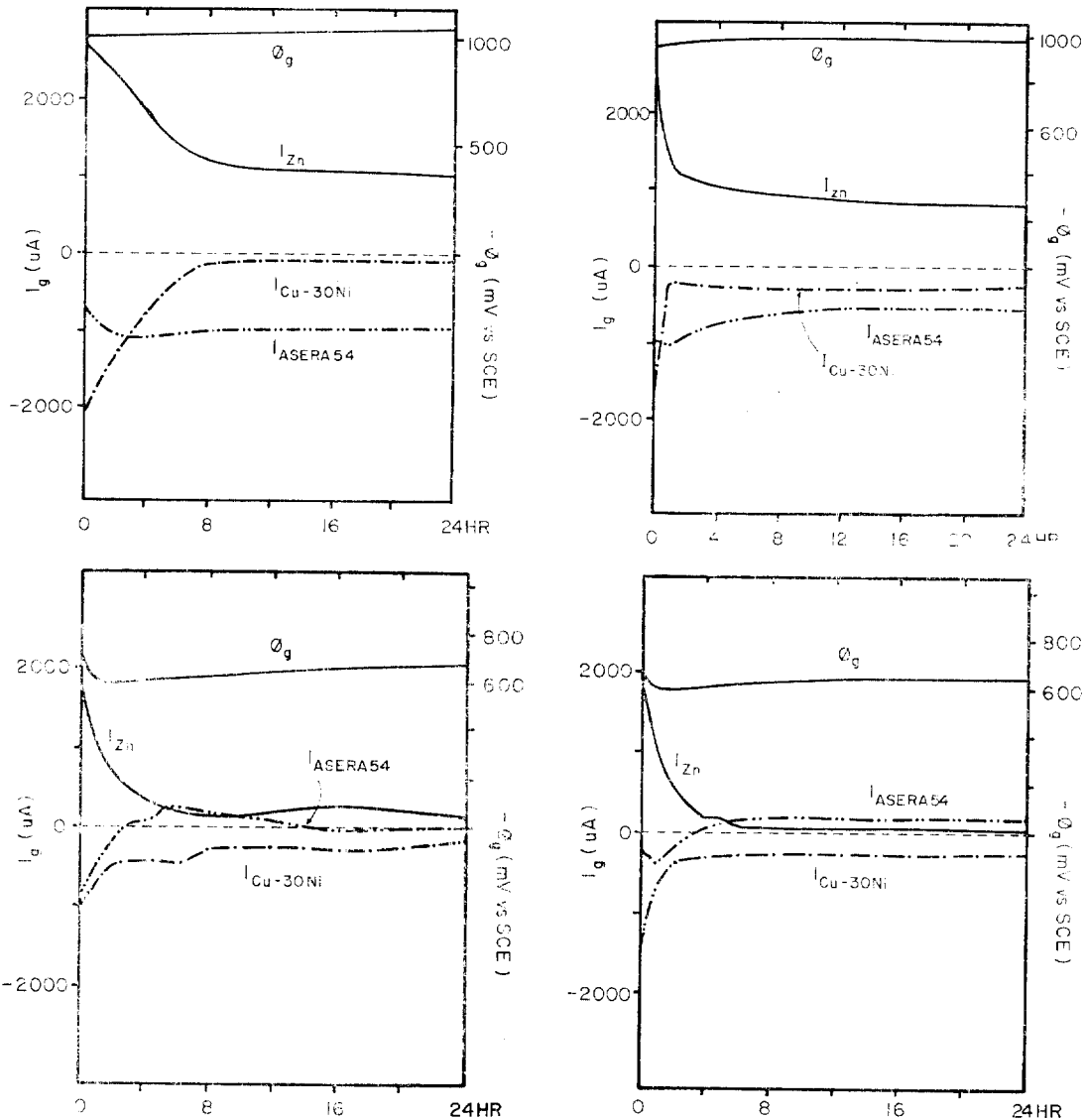


Fig. 6 Effect of Area Ratio for the Galvanic Current and Galvanic Potential in three Metal Galvanic Couples(Cu-30Ni, ASERA 54, Zn)

- (1) 1 : 1 : 1 ( $A_{Cu-30Ni}$  ;  $A_{ASERA 54}$  ;  $A_{Zn}$ )
- (3) 3,300 : 3,300 : 1

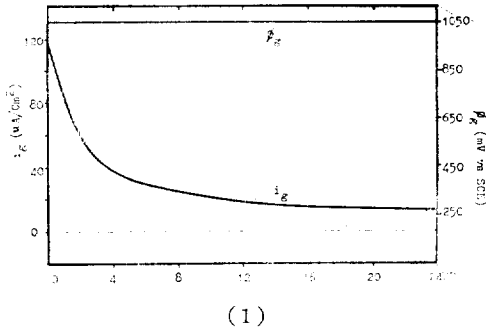
- (2) 100 : 100 : 1
- (4) 4,500 : 4,500 : 1

해당하는 방식 전류를 흘려 주었다.

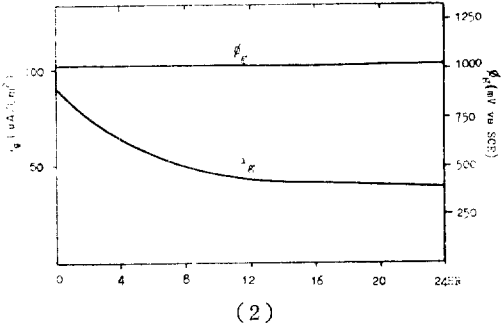
Cu-30Ni 및 ASERA 54 합금의 각각의 면적 20cm<sup>2</sup>에 대하여 Zn로부터 방출되는 전류는 갈바닉쌍을 형성한 직후에는 약 2800uA 이었으며 (Zn의 단위면적당  $i_g=140uA/cm^2$ ) 이때 Cu-30Ni 합금에 약 2000uA (Cu-30Ni) 단위면적당 100uA/cm<sup>2</sup>), ASERA 54 합금에 800 uA (ASERA 54 단위면적당 40uA/cm<sup>2</sup>)로 Cu-30Ni 합금쪽으로 방식전류가 많이 흘렀으나 약 2 시간후에는 반전되었다.

갈바닉쌍을 이룬후 약 10시간 후부터는 세합금 모두에서 전류밀도가 거의 일정하였으며 Zn에서 방출되는 전류는 1300uA (65uA/cm<sup>2</sup>) Cu-30Ni에서의 방식전류는 300uA (15uA/cm<sup>2</sup>) ASERA 54에서는 1000 uA (50 uA/cm<sup>2</sup>)이었다.

초기에 Cu-30Ni 쪽으로 전류가 많이 소모된 것은 Cu-30Ni의 전위가 ASERA 54 보다 약 400mV 정도 높아 방식전위까지 낮추는데 많은 전류가 필요하기 때문인 것으로 생각된다.



(1)



(2)

Fig. 7 Time Behavior of the Galvanic Current Density and Galvanic Potential for Cu-30Ni; Zn (1) and ASERA 54; Zn Couples (2)

Zn 와 각기 갈바닉쌍을 형성한 경우의 전류밀도가 Fig. 7 에 있으며 갈바닉쌍을 형성한 초기에는 Cu-30Ni 의 경우 118uA/cm<sup>2</sup>, ASERA 54 의 경우 90uA/cm<sup>2</sup>

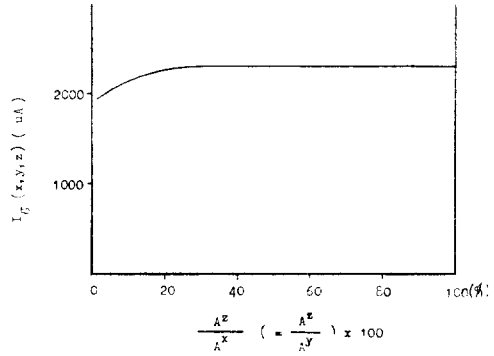


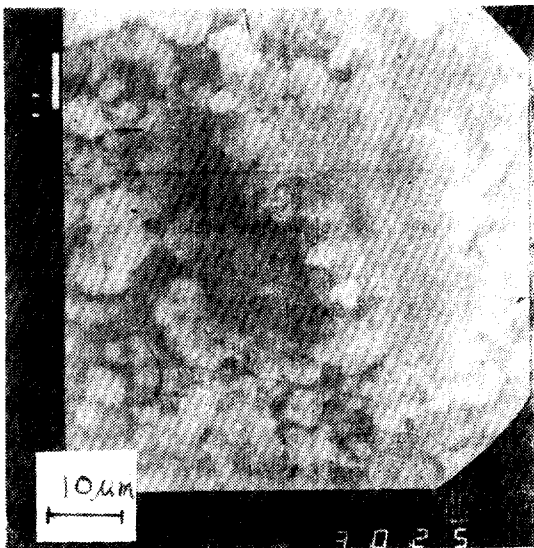
Fig. 8 Effect of Zn Area Ratio for the Galvanic Current of three metal Couples.

으로 차이가 있으나 일정 시간 경과후에는 Cu-30Ni 이 13uA/cm<sup>2</sup>, ASERA 54 에서는 40uA/cm<sup>2</sup> 으로 Zn 에서 Cu-30Ni 및 ASERA 54 에 방식되는 전류는 3종 합금의 결합에 관계없이 일정함을 할 수 있다. 그러나 이것은 Zn 의 면적이 충분히 커서 금속 모두 방식이 가능하기 때문이며 Zn 의 면적 감소에 따라 방식전류는 변할 것이다.

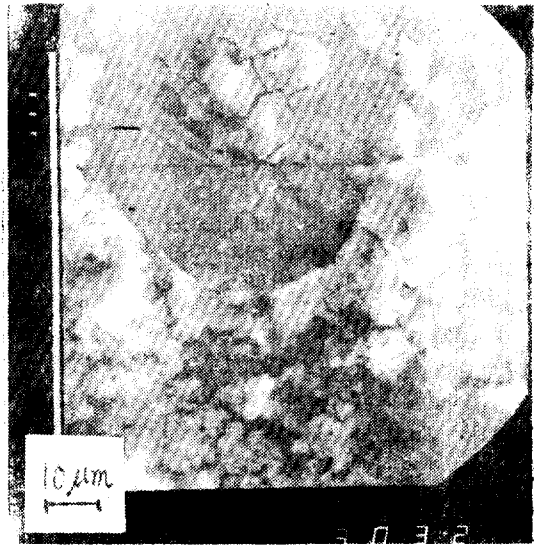
(2) 정전위 분극 곡선과의 비교

결합되지 않은 경우의 Cu-30Ni, ASERA 54, Zn 각각의 양극 및 음극 분극 곡선을 Potentiostat 를 사용하여 구한후 혼합전위론에 의해 Fig. 5 와 같이  $i_g(x, y, z)$  및  $\phi_g(x, y, z)$  를 구하였다.

이 값들은 상기 금속들의 음극 분극 곡선의 반응계

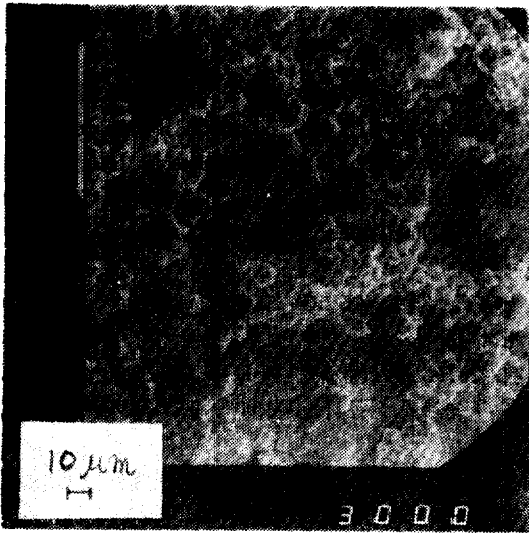


(9.1)

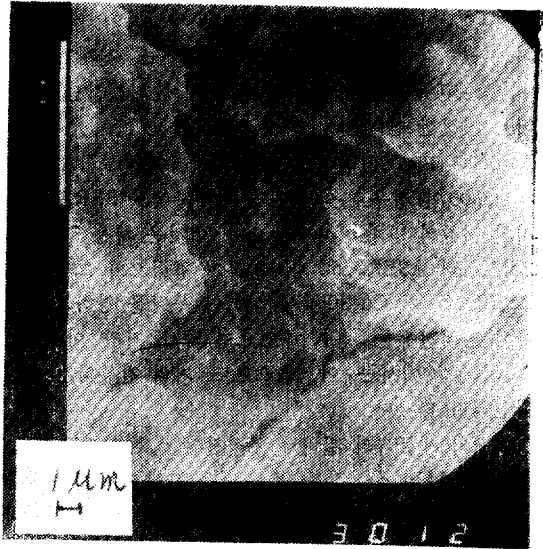


(9.2)

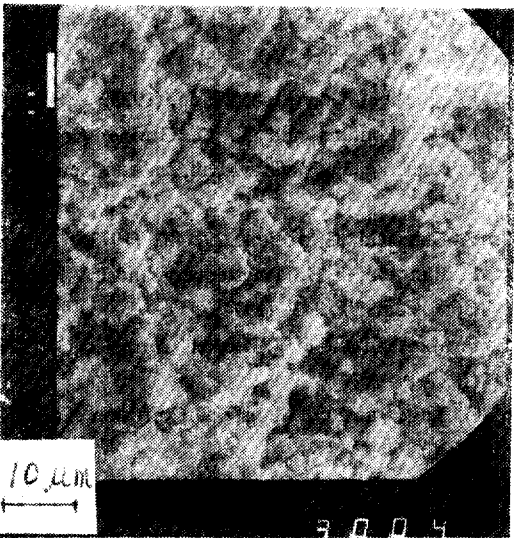
Fig. 9 Corrosion Product Morphologies observed on Al 6061 (9.1, SEM) and Al 2024 (9.2, SEM) coupled with Cu-30Ni Alloy for 24 Hours in Synthetic Sea water



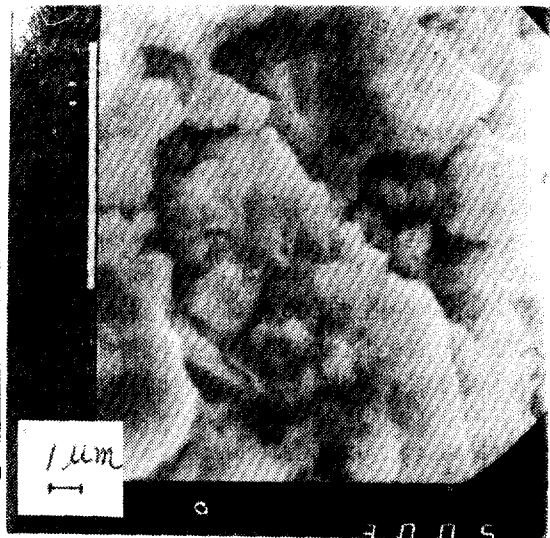
(1)



(2)



(3)



(4)

Fig. 10 Corrosion Product Morphologies observed on the Surface of ASERA 54 Steel(SEM)

(10.1) Uncoupled, for 24 Hours in Synthetic Sea water

(10.2) The Sample of (10.1)

(10.3) Coupled with Cu-30Ni Alloy for 24 Hours

(10.4) The Sample of(10.3), Growth of  $Fe_2O_3$  is observed

가 매우 복잡함에도 불구하고 혼합 전위론을 이용하여 계산한 값과 갈바닉쌍을 형성한 직후에 Zero Resistance Ammeter<sup>®</sup>를 사용하여 측정된  $i_g(x, y, z)$  및  $\phi_g(x, y, z)$  와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

(3) 면적 변화에 대한 고찰

Cu-30Ni 과 ASERA 54 의 면적이 같을때 Zn 의 면적을 변화시켜 이에 따른 갈바닉 전류의 변화를 관찰

하였다. 갈바닉쌍을 이룬 직후의 Zn 에서 발생하는 방식전류( $I_g(x, y, z)$ )를 Fig. 8 에 나타내었는데 Zn 의 면적증가에 따라 방식전류는 미량밖에 증가하지 않았다. 이는 Zn 에서 발생하는 방식전류는 음극으로 작용하는 Cu-30Ni 및 ASERA 54 의 면적에 크게 의존하며 양극으로 작용하는 Zn 의 면적에 대한 의존이 적은 것을 의미한다.

이와 같이 Cu-30Ni, ASERA 54 및 Zn가 결합되어 나타나는 갈바닉 전류는 Zn의 면적에는 관계가 없으며 Cu-30Ni 및 ASERA 54의 면적에 의해서만 결정되는 완전한 음극지배 형태를 보인다.

그러나 Fig. 6(3)은 각 합금의 면적비가  $A^z:A^x=A^y=1:3300$ 인 경우로 약 3시간 경과후에 ASERA 54에서의 전류의 방향이 바뀌었으며 이것은 처음 3시간은 Zn로부터 ASERA 54 방식전류가 흘렀으며 그 이후는 ASERA 54가 Cu-30Ni에 의하여 부식을 당하고 그만큼의 방식전류를 흘려 주었으며 약 12시간 이후에는 ASERA 54에서는 어느쪽으로도 거의 전류의 흐름이 확인되지 않았다.

이때의 세금속의 갈바닉 부식전위  $\phi_g$ 는  $-640mV$ 로 ASERA 54의  $\phi_{corr}$  값과 같은 값을 보였으며 이는 3종 금속의 갈바닉 부식에서 ASERA 54는 반응에 참여하지 않고 Cu-30Ni과 Zn만이 실제적으로 2종 금속의 갈바닉 반응과 같은 역할을 하는 일계 면적이 존재한다고 할 수 있으며 Zn에 의하여 Cu-30Ni이 ASERA 54보다 우선적으로 방식됨을 알 수 있다. 면적비가 그 이상 증가한 Fig. 6(4)에서는 Zn 및 ASERA 54로부터 Cu-30Ni로 방식 전류가 흐르는 것이 관찰되었다.

7. 현미경 관찰

Al 합금은 갈바닉쌍을 이룬 경우, 쌍을 형성하지 않은 경우 모두 Fig. 9과 같이 입계부식과 심한 공식이 관찰되었으며 특히 공식주위에서 입계부식이 심하였다.

ASERA 54에서도 Fig. 10에 나타난 바와 같이 입계 부식균열이 발생하였으며 24시간 부식시험에서 쌍을 이루지 않은 경우 부식되지 않은 표면이 관찰되었으나 갈바닉쌍을 형성한 경우는 완전히 부식생성물로 덮였으며 Fig 10. 4는 ASERA 54에서의  $Fe_2O_3$  결정의 생성 모습을 보여준다.

IV. 결 론

해수에서의 Cu-30Ni 합금과 이종 금속사이의 갈바닉 부식 실험결과 및 분석한 내용을 요약하면 다음과 같다.

1. Cu-30Ni 합금의 분극시 양극분극은 Tafel 영역이 뚜렷하게 존재하였다. 음극분극은  $O_2$ ,  $H_2O$ 의 환원반응이 복합되어 복잡한 형태를 보였으나 혼합전위이론을 적용하여 각각의 환원반응만으로 분해가 가능하였다.

2. Cu-30Ni 합금에 대한 이종 금속의 갈바닉 부식속도는 Cu-30Ni 합금의 음극 분극 반응에 의하여 크게 지배되며 갈바닉 부식전위( $\phi_g$ )에 따라 산소 활성화형,

산소 한계 확산형,  $H_2O$  분해형으로 각각 특징지을 수 있다.

3. Cu-30Ni에 대한 이종 금속의 갈바닉 계열은  $STS\ 316 \geq Monel \geq STS\ 304 > Ni = STS\ 316L \geq Gun\ Metal \geq Zn-Pb\ Brass \geq Cu-10Ni > Free\ Cutting\ Brass > Mn\ Bronze > Leaded\ Brass > Cu > STS\ 416 > Naval\ Brass > Al\ 2024 > Al\ 6061 > ASERA\ 54 \geq SM\ 43C > Zn$ 로 나타났다.

4. Cu-30Ni, ASERA 54의 갈바닉쌍에 대한 Zn의 방식전류는 Zn의 면적에 관계없이 일정하며 세 금속의 갈바닉 부식(방식)전류  $I_g$ 는 Cu-30Ni 및 ASERA 54의 면적에 의존하는 완전한 음극지배 양상을 보였다.

5. 3종 금속의 갈바닉쌍에 대한 본 실험 방법은 3종 금속간의 갈바닉 부식속도, Zn 등 희생양극에 의한 음극방식의 정량적 시험 방법으로 유용하게 적용될 것으로 기대된다.

V. 인용문헌

1. F. Mansfeld, Corrosion, 29, 56, (1973)
2. M. G. Fontana and N. D. Greene, Corrosion Engineering, 39, McGraw-Hill, 2nd ed., New York, (1978)
3. F. Mansfeld, Corrosion, 29, 403 (1973)
4. F. Mansfeld, D. H. Hengstenberg, and J. V. Kenkel, Corrosion, 30, 343, (1974)
5. F. Mansfeld and J. V. Kenkel, Corrosion, 33, 376, (1977)
6. G. Lauer and F. Mansfeld, Corrosion, 26, 504, (1970)
7. J. A. Von Fraunhofer and P. J. Staheli, Corrosion Science, 12, 767, (1972)
8. F. Mansfeld, Corrosion, 33, 224, (1977)
9. F. Mansfeld, Corrosion, 29, 276, (1973)
10. J. Perkins, J. S. Locke, and K. J. Graham, NPS-69PS-78-001, U. S. A., (1978)
11. T. J. Lennox, Jr., M. H. Peterson, J. A. Smith, and R. E. Groover, NRL Memorandum Report 2444, U. S. A. (1972)
12. Navy Dep. Spec. 44 T-27B, U. S. A.
13. N. D. Greene, G. A. Moebus, and M. H. Baldwin, Corrosion, 29, 234, (1973)
14. K. D. Eford, Corrosion, 31, 77, (1975)