

환경인자 및 열처리조건에 따른 TiCode-12의 부식특성 연구

尹勝烈·金泰永·李揆煥
 한양대학교 공과대학 재료공학과

Studies on the Corrosion Behavior of TiCode-12 with the Variation of Environmental Factors and Heat Treatment Conditions

S. R. Yoon, T. Y. Kim and K. H. Lee

Dep't of Materials Eng., College of Eng., Hanyang Univ.

Corrosion behavior of TiCode-12 (Ti-0.8Ni-0.3Mo) has been studied by means of electrochemical polarization measurements and corrosion morphology examinations in various corrosive environments and different heat treatment conditions of the alloy. 1N H₂SO₄ at 45°C was taken as a standard corrosive solution in which Cl⁻, Fe³⁺ and Br⁻ ion were added to investigate their effects. Acid concentration and temperature were also varied. Polarization behaviors of pure Ti, Ni, Mo and Ti₂Ni were compared with those of heat-treated TiCode-12 specimens to find out how the constituent elements and the intermetallic compound formed during heat treatment of TiCode-12 affect the corrosion of the alloy. Mill-annealed TiCode-12 showed primary and secondary active-passive transition behavior in all the tested H₂SO₄ solutions. The former behavior was confirmed to be due to Ti and the latter due to Ni and Mo. The passive current densities increased with increased Cl⁻ ion concentration but decreased reversely beyond certain concentration. Fe³⁺ ion raised the corrosion potential of TiCode-12 to the passive region, thus reducing the corrosion rate. Br⁻ ion was turned out to be a critical species to induce the pitting of TiCode-12 by some unknown reason. Cathodic polarization behavior of pure Ni and Ti₂Ni revealed that hydrogen evolution reaction was promoted on these electrodes in acid media. This was ascribed to the cause for sensitization phenomena of TiCode-12 heat-treated in the temperature range in which the eutectoid reaction $\beta \rightarrow \alpha + \text{Ti}_2\text{Ni}$ occurs. Near pits, observed on a sensitized TiCode-12 specimen immersed in H₂SO₄, always found were β crystals in which Ni peak was detected by EDS.

1. 서 론

TiCode-12는 순수한 Ti에 Ni과 Mo이 1% 이내 용해되어 있는 ASTM Grade 12 합금으로서 원자력발전소 핵 폐기물 저장용기용 재료로 개발된 것이다.

핵 폐기물 저장용기 문제는 방사성 물질의 누출 위험성 때문에 신중히 다루어야 하며 예상치 못했던 환경의 변화에 따라 용기가 부식되는 일이 없도록 각별히 조심하여야 한다. 따라서 부식문제를 일으킬 가능성이 있는 환경인자 및 재료 내부의 금속학적 인자들에 대한 실험데이터의 축적이 요청되고

있다. TiCode-12의 개발이 이루어진 미국에서는 실용적인 면에서 광범위하게 그 부식거동이 연구되어 왔으며^{1, 2)} 학구적인 관점에서 도 부식 메카니즘 구명이 관심사가 되고 있다.³⁻⁷⁾

모든 Ti계 합금에서와 마찬가지로 TiCode-12의 내식성은 합금 표면에 견고한 부동태 피막이 형성되기 때문에 생기는 것이다. 따라서 부동태 피막의 안정성에 영향을 미치는 부식환경의 온도, 산성도, 염소이온농도, 기타 유해성분등의 환경인자들에 따라 TiCode-12의 부식특성이 달라질 것이 예상된다.

또, TiCode-12로 핵 폐기물 저장용기를 제작할 때 용접가공을 하여야하므로 용접부위에는 열영향부가 생기게 된다. 일반적으로 열영향부는 용접가열시 발생된 현미경조직의 변화와 상변태의 영향으로 부식에 민감한 소위 sensitization현상의 발생가능성이 높다. sensitization현상은 열처리조건을 달리한 시편을 마련하여 연구하는 것이 편리하다.

본 논문은 이러한 배경하에서 수행된 환경인자 및 열처리조건에 따른 TiCode-12의 부식특성 연구 결과중 일부를 실은 것이다. 시편은 공장에서 열처리된(mill-annealed) TiCode-12(이하 공장시편이라 약칭함)를 제조원으로부터 공급받아 사용하였고, 온도와 농도를 달리한 황산용액과 Cl^- , Fe^{3+} , Br^- 이온을 포함한 45°C, 1N 황산용액내에서 공장시편의 내식성을 전기화학적 분극곡선측정을 통하여 알아보았다. 또 공장시편을 원하는 조건에서 다시 열처리하여 얻은 TiCode-12 시편과, 합금원소인 순수한 Ti, Ni, Mo 시편, 금속간화합물인 순수한 Ti_2Ni 시편에 대한 분극특성을 측정 한 후, 이러한 원소 및 화합물 성분들이 TiCode-12의 분극특성 및 부식메카니즘에 어떠한 기여를 하는지 구명하려하였다.

2. 실험

TiCode-12 시편은 전술한 바와 같이 공장에서 어닐링처리까지 한 것을 제조원으로부터 공급받아 그대로 실험에 사용하였다. 시편의 형태는 납작한

원통형(지름 5/8", 두께 1/8")이나 직육면체형($0.7 \times 0.7 \times 0.1\text{cm}$)으로 만들었고 이렇게 하였을 때 부식환경에 노출되는 겉보기 면적은 각각 2.0cm^2 및 0.49cm^2 이었다. Table 1은 순수한 Ti와 TiCode-12의 화학적 조성을 비교한 것이다.

제조원에서 공급된 시편은 그대로 사용하거나 필요에 따라 석영관에 진공 봉입하여 원하는 온도에서 원하는 시간동안 열처리한 뒤 수냉한 후 사용하였다. 이러한 시편에 통전용 Cu선을 연결하고, 부식환경에 노출되는 표면적을 제외하고는 모두 예폭시수지로 감싸서 전극시편으로 만들었다. 전극시편의 표면은 연마지와 $< 1\mu$ diamond paste로 연마한뒤, 실험직전에 초음파 세척기를 사용하여 탈지하고 증류수로 세척하였다.

전기화학적 분극실험은 초자체 H형 용기 내에서 통상의 방법으로 수행하였다. 부식용액은 우선 별개의 용기 내에 담아 용액내로 질소를 1시간 동안 거품나도록 통과시켜 용존산소를 최대한 제거한 후 질소분위기하에서 H형 용기에 도입하였다. 질소중의 미량의 산소는 600°C로 유지된 Cu turning을 통과시켜 제거하였고 실험중에도 이 질소를 계속 부식용액 위로 흘려보내어 공기중의 산소가 부식용액내로 침투하는 것을 방지하였다.

기준전극은 포화감홍전극(SCE)을 사용하였다. SCE는 실험용액과 같은 온도하에 놓여 있는 별개의 용기에 담아 전극시편이 들어 있는 H형 용기에 옆다리로 연결하였다. SCE가 들어 있는 용기와 옆다리는 모두 실험용액과 같은 용액으로 채웠다. 앞으로 나오는 전위값은 모두 이 SCE에 대하여 읽은 것이다. 대극은 겉보기 면적이 넓은 백금망을 사용하였다. 이상 설명한 전극시편의 제작방법 및 실험

Table 1. Chemical composition of TiCode-12 compared with pure Ti (wt.%)

	C	Fe	N	H	O	Mo	Ni	Ti
TiCode-12	0.013	0.13	0.012	0.008	0.13	0.31	0.8	bal.
Pure Ti	0.10	0.11	0.011	0.008	0.12	-	-	bal.

장치 개략도는 다른 곳⁸⁾에 자세히 실려 있다.

분극곡선 측정은 PARC Model 350A Corrosion Measurement Console이나 PARC Model 273 potentiostat을 사용하여 동전위 또는 정전위법으로 수행하였다. 분극곡선측정을 할 때에는 먼저 전극시편을 부식용액에 담그자마자 -1.2V에서 3분간 유지시켜 전극표면을 환원처리한후, 시편의 전위가 열린회로전위에 도달할 때까지 방치하였다가 전위가 안정된 후 분극시켰고 동전위분극시 전위주사속도는 60mV/min이었다.

전극시편의 현미경조직 및 표면부식형태는 필요에 따라 금속현미경과 SEM으로 관찰하였다.

3. 실험결과 및 검토

3-1 환경인자에 따르는 분극특성

Fig. 1~3은 황산의 농도와 온도를 변화시키며 측정된 TiCode-12의 양분극곡선을 나타낸 것이다. Fig. 1을 보면 상온(RT)하 황산농도 1N 이상에서 TiCode-12는 제1차 및 제2차 활성화-부동태 전이 현상을 나타내고 있으며 부동태 전위값은 산 농도

에 따라 약간 차이가 있으나 1차부동태화전위(E_{pp}) 값은 $-0.45 \sim 0.30V$ 범위에, 2차부동태화전위(E_{sp}) 값은 $-0.05 \sim 0.10V$ 범위에 놓여 있음을 알 수 있다. 또 황산농도가 증가할수록 열린회로전위(E_{oc}) 값은 낮은 전위 방향으로 이동하고 E_{pp} 및 E_{sp} 에서의 임계양전류밀도 i_{cp} 및 i_{cs} 의 값과 부동태전류밀도, i_p 값도 황산농도가 증가할수록 증가하는 것을 알 수 있다. Fig. 1의 높은 전위에서 전류값이 증가하는 현상은 산소발생반응으로 판단되었다.

한편, 온도의 영향을 보면(Fig. 2와 3), 일정 황산농도에서 부식용액의 온도가 상온에서 80°C로 상승됨에 따라 i_p 및 i_{cs} 는 약 10배 증가하는 경향을 보이고 있고 i_{cp} 는 약 100배나 증가하는 경향을 나타내어 활성화 영역에서의 온도의존성이 부동태 영역에서보다 훨씬 민감함을 알 수 있었다. 그러나 E_{oc} , E_{sp} 등 온도변화에 따르는 전위특성의 변화는 그렇게 현저하지 않았다.

황산농도에 따라 열린회로전위, 즉 부식전위가 낮아지고 i_c 값들이 증가하는 것은 부식환경의 산성도가 클수록 부식이 촉진됨을 뜻하는 것이다. 그런데 상온 수용액 계에서 용존산소의 한계확산전류 값은 대략 $100 \mu A/cm^2$ 로 알려져 있다.⁹⁾ Fig. 1의 i_{cp} 값들

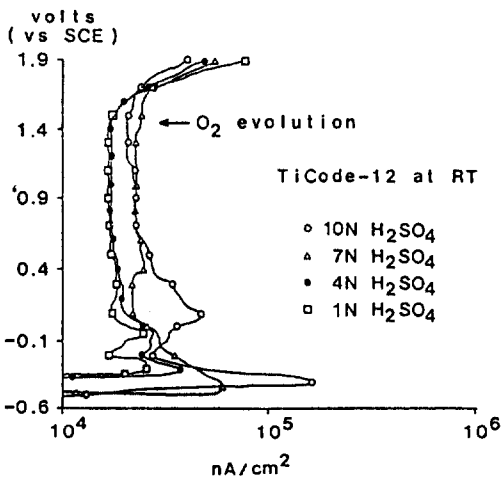


Fig. 1. Effects of the concentration of sulfuric acid on anodic behavior of TiCode-12 at room temperature.

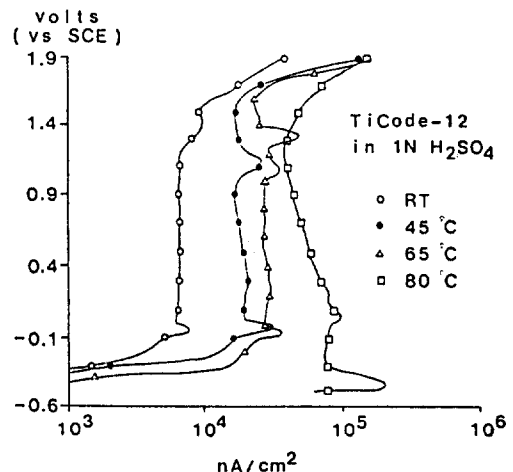


Fig. 2. Effects of temperature on anodic behavior of TiCode-12 in 1N H₂SO₄.

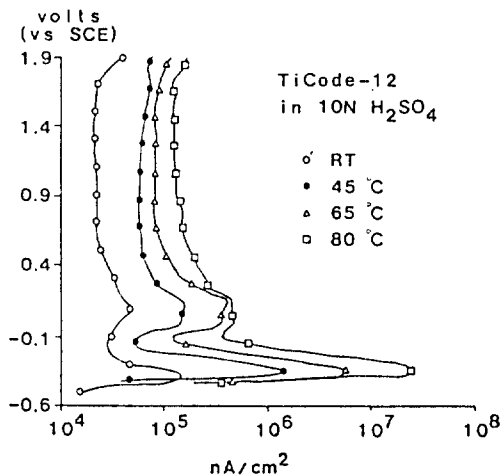


Fig. 3. Effects of temperature on anodic behavior of TiCode-12 in 10N H₂SO₄.

은 10N 황산 경우를 제외하고는 100 μ A/cm²이하이므로 TiCode-12는 상온 황산 산성 수용액 내에서 용존산소에 의하여 자발적으로 산화되어 부동태 영역 이상으로 분극되리라 예상되며 따라서 이때의 부식속도는 부동태피막의 용해속도에 좌우될 것이라 해석되었다.

부동태 전류값은 금속/산화물 계면에서의 산화물 형성에 관련된 전류, i_r 와 산화물/수용액 계면에서의 산화물 용해에 관련된 전류, i_d 의 합으로 생각할 수 있다. i_d 는 수용액의 산성도가 높을수록 커지므로 산성도 증가에 따르는 부동태 전류의 증가는 부동태 피막의 용해를 시사하는 것이라 생각되었다.

Fig. 4는 45°C, 1N 황산용액내에서 염소이온 농도에 따르는 TiCode-12의 분극특성 측정결과를 나타낸 것이다. 염소이온 농도는 NaCl 0.1M, 5.4M(포화용액)로 조절하였다.

NaCl 첨가로 부식전위는 큰 변화가 없었으나 활성태-부동태 전이현상은 사라졌고 임계양전류밀도 값에 미치는 NaCl의 영향도 H₂SO₄의 영향에 비하여 훨씬 작았다. 그러나 5.4M NaCl을 가한 경우 약 1.5V 근처에서 급격한 전류의 증가현상을 보이다가 약 1.7V 근처에서 다시 전류가 감소하는 특이한 현

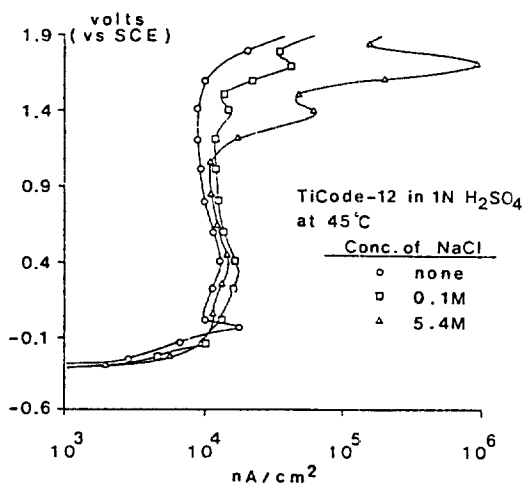


Fig. 4. Effects of the concentration of NaCl on anodic behavior of TiCode-12 in 1N H₂SO₄ at 45°C.

상을 나타내었다. 분극측정을 완료한 후 시편 표면에는 전혀 공식의 흔적이 없었는데, 염소이온을 함유하는 수용액 내에서의 이러한 거동은 순수한 Ti에서는 나타나지 않으나 Ni이 함유된 TiNi⁽¹⁰⁾ Ti₂Ni 전극⁽¹¹⁾에서는 다른 사람들도 관찰하였던 현상으로서 염소이온이 염소가스로 산화(2Cl⁻=Cl₂+2e)되는 전류에 해당된다고 설명하고 있다. 25°C에서 Cl⁻/Cl₂의 표준 단일전극전위는 1.395V vs SHE이므로 염소이온의 활동도를 고려할 때 1.5V에서의 전류급증 현상은 염소이온의 산화에 기인된 것이라 간주될 수 있다. Ni함금한 Ti에서만 전류급증현상이 발생하는 메카니즘 구명은 앞으로 연구의 대상이 된다.

NaCl을 가한 용액에서 또 한가지 주목할 사항은 NaCl을 첨가함에 따라 부동태 전류값이 증가하는데, 상당히 넓은 전위 범위에 걸쳐 5.4M NaCl 경우의 부동태 전류값이 0.1M NaCl의 경우보다 적다는 것이다. 이러한 현상으로부터 TiCode-12의 부동태 전류에 미치는 염소이온 농도에는 어떤 임계값이 있어서 그 이하에서는 염소이온 농도의 증가에 따라 부동태 전류가 증가하고 그 이상에서는 부동태 전류가 감소한다는 결론을 얻게 된다. 이러한 현상이 나타나는 것은 아마도 염소이온이 과량일 때, 양

분극시 용출되어 나오는 Ti이온과 결합하여 어떤 Ti 염화물을 전극표면에 형성하기 때문인 것으로 추정되었다.

Fig. 5는 45°C, 1N 황산수용액 중에 산화성 Fe³⁺ 이온이 첨가되었을 때 TiCode-12의 분극특성에 어떠한 영향을 미치는가 알아본 결과이다. Fe³⁺는 FeCl₃의 형태로 첨가하였고 FeCl₃ 농도변화에 따른 염소이온의 영향을 일정히 하기 위하여 Fe³⁺ 농도가 작을 때에는 NaCl을 첨가하여 Cl⁻ 농도를 항상 0.1M되게 조절하였다.

Fe³⁺의 첨가로 인한 가장 두드러진 현상은 부식 전위가 대폭 상승하여 (0.033M FeCl₃의 경우 최고 0.368V 까지), Fe³⁺이온을 첨가하지 않은 경우의 분극곡선의 부동태 영역에 놓이는 것이고 따라서 부식속도가 감소되는 것이었다. 이러한 현상은 Fe³⁺ + e = Fe²⁺ 단일전극이 TiCode-12 부식의 환원반응 쪽으로 작용하여 부식반응계의 혼성전위를 높혀 놓기 때문으로 해석되었다. 그러나 부동태 전류값은 Fe³⁺ 농도에 크게 영향을 받지 않았다.

본 연구를 수행하면서 알아낸 흥미있는 사실의 하나는 KBr이 TiCode-12의 부식에 중요한 영향을

미친다는 것이었다. Fig. 6은 45°C, 1N 황산에서 0.1, 0.5, 1.0M KBr을 첨가하고 측정한, TiCode-12의 양분극곡선을 나타낸 것이다. KBr의 첨가로 인해 낮은 전위에서 나타났던 활성태-부동태 전이현상이 사라졌으며, 또 하나의 뚜렷한 특징은 높은 전위 (0.8~1.1V)에서 과부동태가 시작되는 현상을 나타내는 것이다. 이와 같이 부동태에서 벗어나는 전위값은 KBr의 농도가 증가함에 따라 낮아졌고 시편 표면에는 많은 공식이 발견되어 이 전위는 임계공식전위로 판단되었다. 또 0.1M, 0.5M KBr의 경우 과부동태 영역에서 전위가 높아짐에 따라 한계확산 전류가 나타나는 현상을 보였다.

Pourbaix 도표¹²⁾에 의하면, Fig. 6의 임계공식전위에서 가용성인 Ti산화물은 TiO₂·H₂O이고 TiO²⁺의 형태로 용해될 수 있다. 한편 무수 TiO₂는 대단히 불용성이다. 여기에는 실리지 않았지만 H₂SO₄의 농도가 10N로 증가되면 Fig. 6의 부동태 영역은 좀더 넓어지고 임계공식전위도 높아졌었다. 이러한 현상은 잘 알려진 H₂SO₄의 탈수효과에 기인된 것으로 추정되며 TiO₂ 무수물의 양이 상대적으로 많아졌기 때문에 공식발생도 어려워지고 따라서 부동

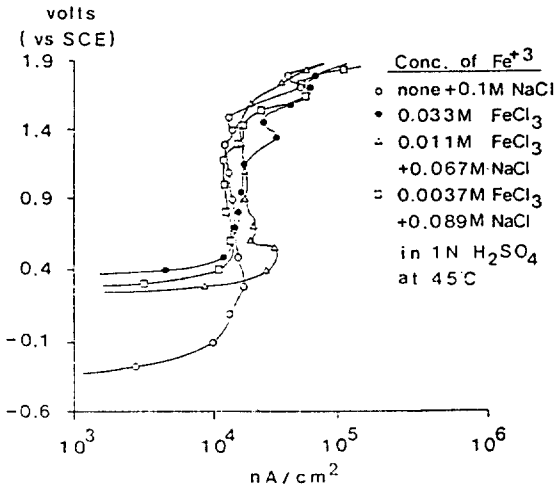


Fig. 5. Effects of the concentration of Fe³⁺ ion on anodic behavior of TiCode-12 in 1N H₂SO₄ at 45°C containing 0.1M of Cl⁻ ion.

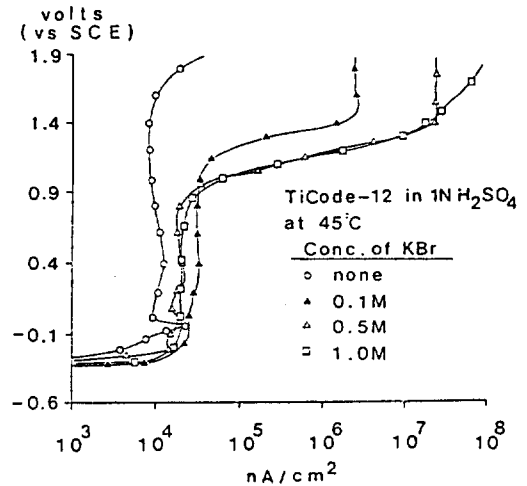


Fig. 6. Effects of the concentration of KBr on anodic behavior of TiCode-12 in 1N H₂SO₄ at 45°C.

태 영역이 확장된 것으로 해석되었다.

Fig. 7은 상온의 1N H₂SO₄ + 1M KBr 용액내에서 TiCode-12 시편을 30분간 정전위(1.45V) 분극시켰을 때 생긴 공식 구멍의 SEM 사진을 보인 것이다. 구멍 입구의 직경이 1mm~2mm가 됨을 주목하기 바란다. 왜 KBr 용액내에서만 공식이 발생하는지는 계속 연구중이다.

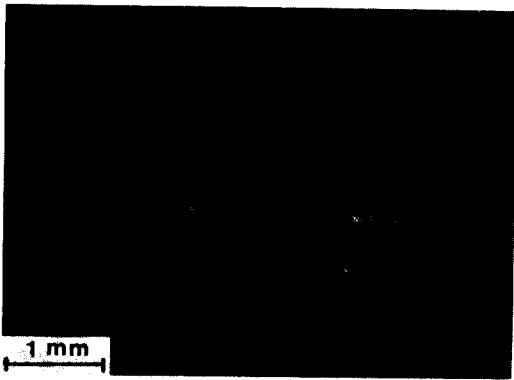


Fig. 7. SEM micrograph of a pit observed on the corroded TiCode-12 after a potentiostatic polarization at 1.45V vs. SCE in 1N H₂SO₄ + 1M KBr at room temperature for 30 minutes.

3-2 열처리조건에 따르는 현미경조직 및 분극 특성.

TiCode-12에는 Fig. 8의 Ti-Ni 2성분계 상태도¹³⁾에 나타나 있는 α-Ti, β-Ti, Ti₂Ni 상들이 포함되어 있다. 저온에서 안정한 α상은 hcp 결정구조를 갖고 있으며 강도와 인성이 좋고, 고온에서 내산화성이 좋으나 성형성이 나쁜 반면, 고온에서 안정한 β상은 bcc 구조를 갖고 있으며 고온과 저온에서 모두 강도가 좋을 뿐만 아니라 α상보다 성형성이 좋으나 산화되기 쉽다.¹⁴⁾

TiCode-12 합금내에 소량 포함된 Ni과 Mo는 β상 안정제의 역할을 하며 α상에의 용해도는 아주 작다. 고온에서 β를 냉각할 때 β는 765°C에서 공식 반응을 일으키면서 α와 Ti₂Ni로 분해된다. 한편 고온에서 급냉된 β상은 흔히 α'으로 표기하며 titanium

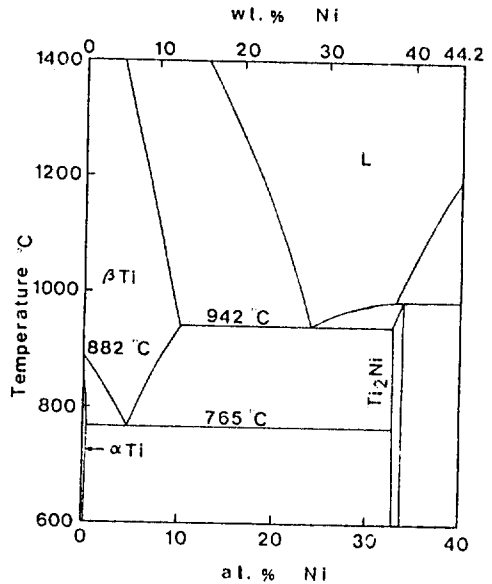


Fig. 8. A portion of Ti-Ni binary phase diagram.¹³⁾

martensite라 부르는데 aging과정중 불안정한 ω상이 형성되면 취성이 생긴다.¹⁴⁾

TiCode-12의 내부구조가 이러하므로 열처리온도 및 시간에 따라 합금내의 각 상의 양과 분포, 현미경조직이 달라질 것이 예상되며, 각 상의 전기화학적 특성에 따라 TiCode-12의 부식특성이 달라질 것이라 생각된다.

Fig. 9는 열처리 전후 시편의 대표적인 현미경조직을 보인 것이다. 문헌¹⁵⁾상의 Ti 및 Ti계 합금의 현미경조직과 비교해 본 결과, mill-annealed된 공장시편(Fig. 9a)은 등축의 α상 결정립과 대략 10~15%의 β상으로 구성되어 있음을 알 수 있었으며 β는 주로 입계와 3개의 입계가 모이는 입계삼중점 (grain boundary triple point)에 위치하고 있었다.

Fig. 9b는 740°C(α+Ti₂Ni 안정영역)에서 48시간 진공열처리후 수냉한 시편의 현미경조직을 나타낸 것이다. 사진을 보면 α결정립이 성장했음을 뚜렷히 알 수 있으며, 입계에는 Fig. 9a에서 본 β상이 묻혀 있는 모양을 나타내고 있다. Fig. 9b에서 열처리시

간을 168시간으로 연장하면 Fig. 9c에서 보인 바와 같이 α 의 결정성장이 더욱 진행되고 β 도 입계삼중점에 묻치는 경향을 나타내었다.

Fig. 9d는 790°C($\alpha + \beta$ 안정영역)에서 48시간 진

공열처리후 수냉한 시편의 현미경조직이다. 급냉시 β 는 α' 으로 마텐사이트 변태가 일어나 사진에서처럼 마텐사이트 특유의 침상조직으로 변환 것을 알 수 있다. Fig. 9e는 920°C에서 168시간 열처리후

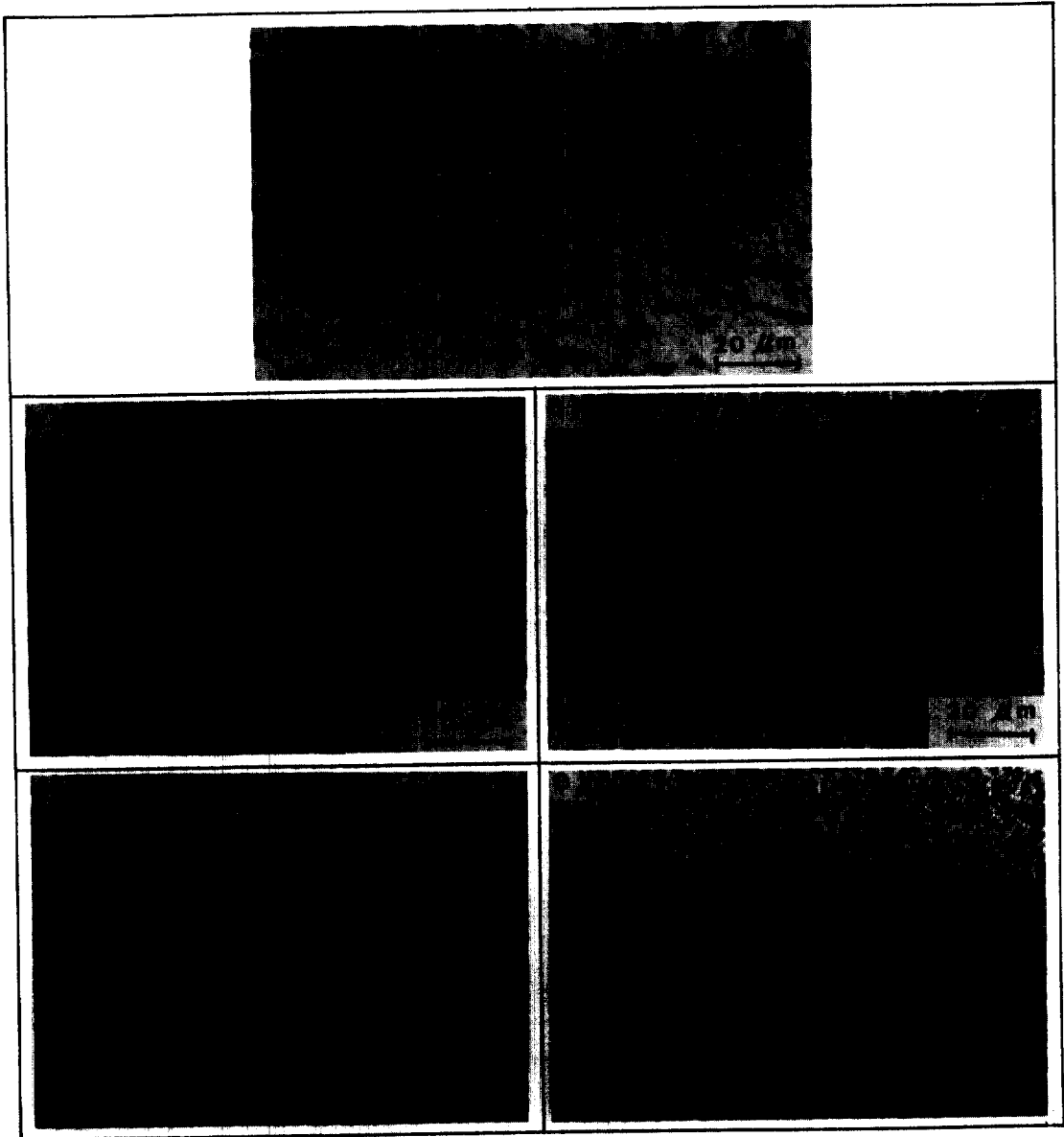


Fig. 9. Optical micrographs of TiCode-12 specimens before and after various heat treatments. a) mill-annealed b) 740°C, 48hrs ω rm. temp. c) 740°C, 168hrs ω rm. temp. d) 790°C, 48hrs ω rm. temp. e) 920°C, 168hrs ω rm. temp. \rightarrow 500°C, 168hrs ω rm. temp.

상온으로 수냉한 뒤 다시 500°C에서 168시간 열처리 후 상온으로 수냉한 시편의 현미경조직으로서 α 가 미세화 되어있는 특징을 보이고 있다. 이러한 조직은 다음과 같은 과정을 거쳐 나타난 것으로 생각되었다. 즉, 920°C(β 안정영역 온도)에서 장시간 열처리 후 급냉하면 TiCode-12 시편은 일단 마텐사이트 변태를 일으켰을 것이나, 이를 다시 500°C($\alpha + \text{Ti}_2\text{Ni}$ 안정영역)에서 장시간 열처리 하였으므로, 변태된 시편 내의 α' 상은 $\alpha + \text{Ti}_2\text{Ni}$ 로 분해되어 침상조직은 사라지고 그 대신 α 가 미세화된 조직으로 변했기 때문에 Fig. 9e와 같은 조직이 나타난 것으로 생각되었다.

Fig. 10은 질소가스를 거품나게 통과시켜 용존산소를 최소화한 45°C, 1N 황산용액내에서 Fig. 9에 나타낸 시편들의 동전위 양분극 특성을 측정된 결과이다. 공장시편(Fig. 9a)의 부식전위는 -0.324V 근처에 있었고, 전위가 높아짐에 따라 -0.08V 근처에서 작은 전류피이크를 보이다가 곧 전류값이 감소되는 경향을 나타내었고 +0.4V 근처에서 전류값이 다시 약간 증가하는 경향을 보이다가 감소되어 분극전류값은 전위가 ~1.6V 될 때까지 ~10⁴nA/cm²로 부동태 거동을 나타내었다. 1.6V 이상에서 전류가 급격히 증가하는 현상은 산소발생반응에 기

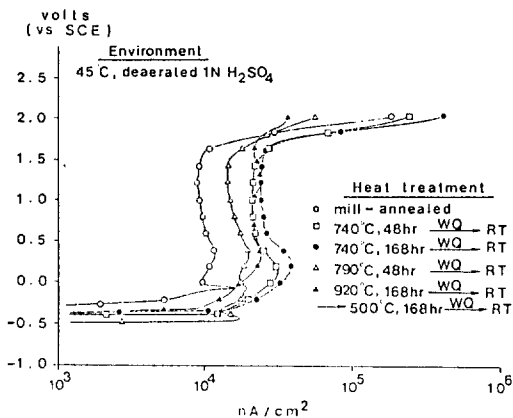


Fig. 10. Potentiodynamic anodic polarization behavior of TiCode-12 before and after various heat treatments. Scan rate : 1mV/sec.

인된 것으로 생각된다.

열처리된 TiCode-12 시편의 분극특성을 보면, $\alpha + \text{Ti}_2\text{Ni}$ 영역에서 열처리된 시편(Fig. 9b, c)의 경우 부식전위가 낮아지고 분극전류값도 열처리시간에 따라 증가하는 경향을 보이어 열처리가 부식에 민감한 소위 sensitization 현상을 유발함을 알 수 있었다. 또 분극곡선에 전류피이크가 나타나는 전위값도 열처리 조건에 따라 다소 변하였다.

$\alpha + \beta$ 영역에서 열처리된 시편(Fig. 9d)의 경우 부식전위 (-0.5 V)는 같은 시간동안 $\alpha + \text{Ti}_2\text{Ni}$ 영역에서 열처리된 시편(Fig. 9b)에서의 부식전위 (-0.376 V)보다 더욱 낮았고 부동태 전류값은 열처리하지 않은 시편에 비하여 증가하였으나 $\alpha + \text{Ti}_2\text{Ni}$ 영역에서 열처리된 시편에 비하여 작았다. 또, 분극곡선의 전위특성은 -0.49 V에서 나타난 또 하나의 작은 전류피이크를 제외하면 열처리하지 않은 시편과 유사하였다. 따라서 sensitization 현상은 $\alpha + \text{Ti}_2\text{Ni}$ 영역에서 열처리할 경우 더 뚜렷해짐을 알았다. 한편, α 가 미세화된 Fig. 9e 시편의 분극곡선은 대체로 Fig. 9b 시편의 분극특성과 유사하였는데 열처리 시간이 3.5배나 되었는에도 분극전류값이 작은 것을 보면, β 안정영역의 온도범위에서 열처리된 이력이 있거나 현미경조직이 미세한 시편에서 sensitization 효과가 작은 것을 알 수 있다.

Fig. 11은 TiCode-12의 분극특성이 어디에서 유래되었는지 규명해보고자 순수한 Ti, Ni, Mo 및 Ti_2Ni 의 동전위 양분극곡선을 측정하고, Fig. 10의 3가지 열처리조건(mill-annealed, $\alpha + \text{Ti}_2\text{Ni}$, $\alpha + \beta$ 영역에서 열처리)에서 얻은 시편의 분극곡선과 비교한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 11에서 순수한 Ti의 부식전위는 -0.676V로 아주 낮고 -0.5 V에서 전형적인 활성화-부동태 전이현상을 나타내고 있으며 높은 전위에서도 산소발생반응전류가 나타나지 않는 특징을 보이고 있다. Ni의 분극거동을 보면 부식전위 0.242 V에서 전위가 약간만 상승하여도 큰 전류가 흐르며 활성화거동을 보이다가 0.17, +0.12 V에서 1, 2차 부동태화전위를 나타내며 전류

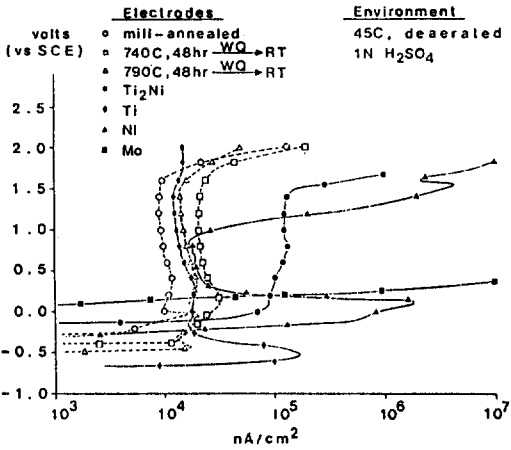


Fig. 11 Potentiodynamic anodic polarization behavior of various electrodes in deaerated 1N H₂SO₄ at 45°C. Scan rate : 1mV/sec.

값이 약 100배 줄어드는 부동태화현상이 일어나고, 대략 1.0V에서 산소발생반응이 일어난 후에도 1.55V에서 또 부동태현상을 나타내고 있다. Ni에서의 이러한 다단계 부동태현상은 Ni의 산화물 화학종이 NiO, Ni₃O₄, Ni₂O₃, NiO₂등¹⁶⁾ 여러가지가 있기 때문에 나타나게된 현상으로 생각되었다. Ti₂Ni의 부식 전위는 -0.212 V로 측정되었다. 전위가 이 부식전위보다 약간 높아지면 대략 10⁶nA/cm²의 부동태 전류값을 나타내는 부동태 전이현상이 일어났고 높은 전위에서는 역시 산소발생전류를 나타내었다. 또 Ti₂Ni의 부동태 전류는 Ti나 Ni의 부동태 전류값에 비하여 거의 10배나 되는 흥미있는 현상을 나타내었다. 한편 Mo는 부식전위가 0.098 V로서 주어진 전류범위에서 거의 직선형 분극거동을 나타내었다.

이제 mill-annealed된 공장시편의 분극곡선과 TiCode-12의 성분금속 및 Ti₂Ni의 분극곡선을 비교해 보면 공장시편의 분극곡선 전위특성은 성분원소의 분극특성 영향을 많이 받고 있음을 곧 알 수 있는데 공장시편 분극곡선의 -0.08 V 근처에서 나타났던 전류피이크는 Ni에 기인된 것이고, 좀 더 높은 전위에서 나타난 전류피이크는 Mo에 기인된 것이며, 부식전위는 Ti₂Ni의 것과 비슷함을 알 수

있다. β영역에서 열처리된 시편에서도 같은 방법으로 Ni, Mo의 영향을 확인할 수 있으며 또 -0.49V 근처에서 나타난 전류피이크는 Ti에 기인된 것임을 알 수 있다. 또, α+Ti₂Ni 안정영역에서 열처리받은 시편의 분극특성을 공장시편의 분극특성과 비교해 볼 때, -0.08 V 근처에서 나타났던 Ni에 기인된 전류피이크가 사라지고 Mo과 Ni의 영향이 나타나는 전위까지는 전류값이 대체로 증가하는 경향을 보이고 있고, Ni의 부동태가 시작되는 전위에 도달하면 전류값이 감소되나 열처리전 시편의 부동태 전류값에 비하여 약 2배의 전류값을 나타내고 있다.

이와 같이 각 분극곡선을 비교해 보면 α+Ti₂Ni 안정영역에서 열처리 받은 시편의 sensitization 효과는 Ti₂Ni, Ni, Mo에 기인되는 것으로 귀착되는데, 열처리 기간동안 β=α+Ti₂Ni의 공석반응이 일어나 Ti₂Ni의 함량이 많아져 전류증가효과를 나타내고, 여기에 더하여 β안정화원소로 β내에 고용되어 있던 Mo, Ni이 독립상으로 β에서 용출되어 나오면서 α상에 과포화되어 있다가 전기화학적 분극시 전해질에 우선적으로 용해되어 전류의 증가를 유발하는 것이라고 해석할 수 있다.

3-3 또 다른 각도에서 부식 메카니즘 고찰

Fig. 11을 보면 열처리전 TiCode-12의 부식전위 (-0.324V)는 순수한 Ti의 부식전위(-0.676V)에 비하여 0.352V 더 높다. 이것은 TiCode-12의 99%가 Ti임을 상기할 때 대단히 큰 부식전위 상승이며, 이러한 전위상승은 소량의 Ni과 Mo이 첨가되어 부식반응계의 혼성전위(mixed potential)를 Ti의 부동태영역까지 높여놓았기 때문에 나오게 된 현상이라 생각되었다. 따라서 Ni과 Mo 첨가원소가 TiCode-12 부식에 미치는 영향은 위에서 언급한 독립상의 용출현상 이외에, 혼성전위에 영향을 미치는 다른 작용이 있을 것으로 판단되었다.

위 가설을 확인해보고자 앞서와 같이 용존산소를 최소로한 45°C, 1N H₂SO₄ 용액내에서 각종 전극시편의 음분극 곡선을 측정하였는데 Fig. 12는 그 결

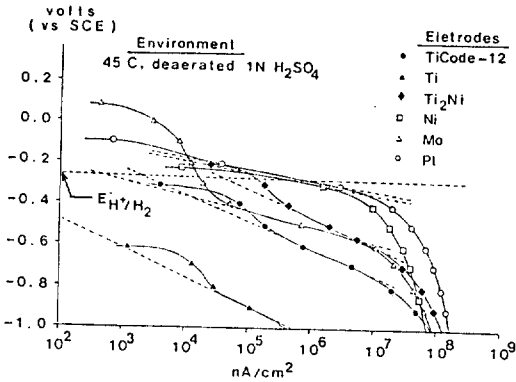


Fig. 12. Potentiodynamic cathodic polarization behavior of various electrodes in deaerated 1N H₂SO₄ at 45°C Scan rate : 1mV/sec.

과를 나타낸 것이다. 그림에서 E_{H⁺/H₂}로 표시한 전위는 25°C에서의 2H⁺ + 2e = H₂ 반응의 가역전위에 해당되며 실험온도인 45°C에서의 이 반응의 가역전위의 근사값이라 말할 수 있다.

1N 황산용액내에서 각종 전극의 음분극시 분극 전류는 수소이온 환원반응의 전류이고 Tafel영역이 있을 것으로 예상하였으나 실측된 분극곡선은 각 시편의 부식전위 근처에서 어떤 확산전류를 나타낸 다음 좀 더 낮은 전위에서 Tafel직선관계를 나타내고, 더 낮은 전위에서는 또 다른 확산전류를 나타내고 있다. 부식전위 근처에서 나타나는 확산전류는 말할 것도 없이 용존된 산소의 환원반응, O₂ + 4H⁺ + 4e = 2H₂O에 관련된 것으로서 앞서 언급한 바와 같은 질소가스 bubbling으로는 용존산소 제거가 완전히 달성되지 못했기 때문에 나타난 것으로 판단되었다. 이와 같은 용존산소의 한계 확산전류값은 대략 10⁻⁶nA/cm²이었다.

Fig. 12를 보면 Ti, TiCode-12, Ti₂Ni의 Tafel 기울기는 대략 130 mV/decade, Pt와 Ni의 경우는 40mV/decade, Mo의 경우는 60 mV/decade로 산정할 수 있는데 Tafel 기울기가 E_{H⁺/H₂}와 만나는 점의 전류값은 바로 각 전극위에서의 수소가스발생반응의 교환전류밀도(i₀) 값이 된다. Table 2에는 이렇게 하여 얻은 i₀값을 모아 놓았다.

Table 2. Exchange current densities of hydrogen evolution reaction on various electrodes shown in Fig. 12

Electrode	i ₀ nanoamp/cm ²
Pt	1 × 10 ⁶
Ni	4 × 10 ⁵
Mo	5 × 10 ²
Ti	2 × 10 ⁰
Ti ₂ Ni	4 × 10 ⁻¹
TiCode-12	2 × 10 ⁻³

Table 2를 보면 Ni과 Ti₂Ni 전극에서의 교환전류밀도 값이 Ti 전극에서의 값에 비하여 각각 2 × 10⁵ 및 2 × 10¹ 배나 큰 것을 알 수 있고, TiCode-12 전극에서의 교환전류밀도 값도 Ti전극에서의 값에 비하여 10³배나 큰 것을 알 수 있다. 즉 Ti에 소량의 Ni이나 Ti₂Ni가 도입되면 이곳에서 수소가스발생반응이 촉진되어 인접 Ti로부터 전자(e)를 공급받게 되고 따라서 인접 Ti는 양분극되며 부식되겠는데 이것들 위에서의 수소가스발생반응 교환전류밀도가 상당히 크기 때문에 비록 소량 첨가되어도 인접 Ti에서 일어나는 양분극 정도도 커져서 Ti를 부동태 영역까지 분극시킬 수 있다고 생각되었다. TiCode-12의 Ti함량이 99%인데도 TiCode-12에서의 수소가스발생반응 교환전류밀도값이 큰 것은 TiCode-12에 첨가된 0.8% Ni이 나타내는 효과로 해석할 수 있으며 이 Ni은 열처리 이력에 따라 순수한 Ni이나 Ti₂Ni로 존재할 것이다. 이상으로부터 Fig. 11에서 TiCode-12의 부식전위가 Ti전극의 부동태영역에 놓이는 이유도 자명해진다.

Fig. 13은 TiCode-12내의 Ni성분과 인접 Ti 사이의 전지작용(galvanic action)을 확인하기 위하여 Fig. 9b와 같이 열처리된 시편을 45°C, 1N 황산용액내에서 자연부식시킨 뒤 SEM으로 현미경조직을 관찰한 결과이다. Fig. 13을 자세히 보면 구멍과 홈이 패인 부분 인접부에는 세모나 네모처럼 각진 판상의 물질이 존재하고 있음을 확인할 수 있다. 이 판상의 물질은 Fig. 13의 저배율 사진에서 보았을

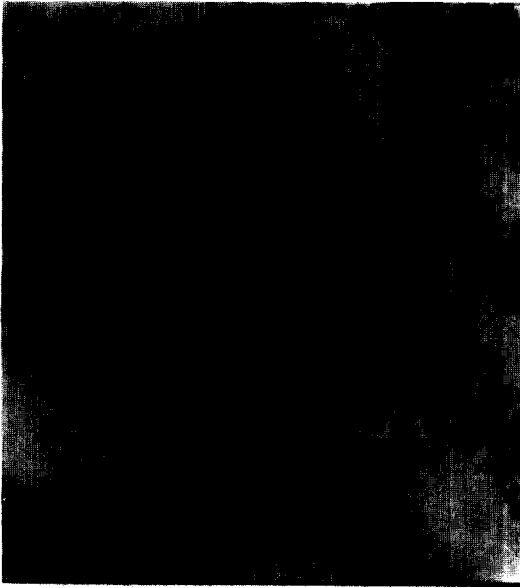


Fig. 13. SEM micrograph of TiCode-12 corroded in 45°C, deaerated 1N H₂SO₄ after subjected to a heat treatment at 740°C for 48hrs.

때 입계에 해당되는 곳에 많이 퍼져 있었고 Fig. 9b에서 유추해 볼 때 β 상으로 판단되었다.

이와 같이 판상물질 인접부에 구멍과 흠이 패이는 형태의 부식이 진행되어 있는 것은 아주 흥미있는 현상으로서 판상물질과 인접부의 EDS 검사를 하여 본 결과 부식된 인접부에 위치한 판상물질에서는 반드시 Ti 피이크 이외에 Ni 피이크가 확인되었고 다른 부식된 부위에서는 오직 Ti 피이크만이 검출되었다. 판상물질에서 Ni 피이크가 검출된 것은 이 판상물질이 β 상이라고 생각할 때 열처리 과정 중 β - α +Ti₂Ni 공석반응이 일어나, Ti₂Ni 또는 α 에 과포화된 Ni이 형성되었기 때문인 것으로 해석되었으며, 따라서 α +Ti₂Ni 안정영역에서 열처리된 TiCode-12의 sensitization 현상도 석출된 Ti₂Ni와 Ni이 주 요인이 된다고 결론지을 수 있었다.

Fig. 11을 보면 Ti₂Ni의 열린회로전위(부식전위)는 Ti의 열린회로전위에 비하여 약 0.5V 더 높다. 따라서 Ti₂Ni와 Ti를 짝지으면 Ti에 전지부식이 발

생할 것이 예상된다. TiCode-12의 α 상은 순수한 Ti와 성질이 비슷하므로 Ti₂Ni는 α 상에 비하여 음극으로 작용하며 따라서 α 상과 인접해 있을 때 α 상에 전지부식을 일으킬 것이다. 이러한 관점에서 추론해 볼 때, 공식부위의 β 상 내에서 Ni피이크가 검출된 것은 Ti₂Ni의 공식유발작용을 증명해 주는 것이라 사료되었다.

4. 결 론

본 연구에서 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 상온하 7N 이하의 황산용액과 80°C미만의 1N 황산용액내에서 TiCode-12는 공기중의 용존산소에 의한 자발적 부동태화가 이루어져 내식성을 나타낸다.

2) 10N 이하의 일정 황산농도에서 온도가 상온으로 부터 80°C로 상승됨에 따라 TiCode-12 분극곡선의 전위특성은 크게 변하지 않았으나 활성태 영역에서의 전류값은 100배 증가, 부동태 영역에서는 10배 증가하는 경향을 나타내었다.

3) 45°C, 1N 황산용액내에 NaCl을 포화시킬 때까지 Cl⁻이온으로 인한 TiCode-12의 부식전위 변화는 거의 없었다. 그러나 부동태 전류값은 Cl⁻이온농도 증가에 따라 다소 증가하였다가 다시 감소하여 부식에 미치는 Cl⁻이온의 어떤 임계값이 있음을 알았다.

4) Fe³⁺이온을 첨가한 경우, Fe³⁺/Fe²⁺ 환원반응의 영향으로, 부식반응계의 혼성 전위는 TiCode-12의 부동태 영역으로 이동되었다.

5) KBr은 TiCode-12에 공식을 유발하는 유해성분으로 판명되었다.

6) TiCode-12의 1차 부동태화 현상은 Ti성분에 의하여 발생하는 것이며 좀더 높은 전위에서 나타나는 2차 활성태-부동태 전이현상은 합금성분인 Ni과 Mo에 기인됨을 알았다.

7) Ni과 Ti₂Ni는 수소가스 발생반응을 촉진시켜 TiCode-12 부식을 조장하였다.

8) TiCode-12의 sensitization 현상은 $\alpha + \text{Ti}_2\text{Ni}$ 안정영역에서 열처리할 경우 뚜렷하게 나타났다. 이때 생성된 Ti_2Ni 는 α -Ti에 전지부식작용을 하여 α -Ti에 공식이 발생하였다.

후 기

본 연구는 1986년도 학술진흥재단 연구조성비로 수행된 것이며 관계자 여러분께 감사드립니다. 또 본 연구를 수행하게된 동기를 부여해주신 홍양기 박사, 귀중한 자료와 시편들을 나누어 주신 김영진 박사께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. A. Molecke, J. A. Ruppen and R. B. Diegle, *Nuclear Technology*, **63**, 476(1983).
2. R. W. Schultz and J. A. Hall, Contractor Report SAND 83-7438, "Optimization of Mechanical/Corrosion Properties of TiCode-12 Plate and Sheet," TIMET Henderson Technical Lab., Henderson, NV., July, 1984.
3. R. S. Glass, J. A. Ruppen and R. B. Diegle, Extended Abstracts of Electrochemical Society Meeting, Vol. 82 2, October, 1982, Detroit, p 133.
4. B. S. Lee, T. M. Ahn and P. Soo, *ibid.*, p 116.
5. Y. J. Kim, M. S. Thesis, Dep't of Met. Eng., Univ. of Minnesota, 1983.
6. Y. J. Kim, Y. K. Hong and R. A. Oriani, A preview to be presented in Extended Abstracts of Electrochemical Society Meeting, October, 1984, NewOrleans.
7. J. A. Ruppen, R. B. Diegle, R. S. Glass and T. J. Headley, "Some Effects of Microstructure and Chemistry on Corrosion and Hydrogen Embrittlement of TiCode-12," in *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, Vol. 6. Materials Research Society, Symposia Proceedings edited by D. G. Brookins, North Holland Publications, 1983, p 685.
8. 金兌燁·尹勝烈, 本誌, **14(3)**, 21(1985).
9. M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd ed., McGraw-Hill Book Co., 1986, p 493.
10. J. C. Griess, Jr., *Corrosion*, **24(4)**, 96(1968).
11. A. J. Sedriks, J. A. S. Green and D. L. Novak, "The Effect of Ni on the Electrochemical Behavior of Ti-Ni Alloys," in *Titanium Science and Technology*, Vol. 4, the Metallurgical Society of AIME Proceedings published by Plenum Press, edited by R. I. Jaffe and H. M. Burte, 1973, p 2431.
12. M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, 1966, pp 213-222.
13. T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*. Vol. 2, ASM, 1986, p 1768.
14. R. M. Brick, R. B. Gordon and A. Phillips, *Structure and Properties of Alloys*, McGraw Hill Book Co., 1965, pp 383-400.
15. Metals Handbook, 8th ed., Vol. 7, *Atlas of Microstructures of Industrial Alloys*, ASM, 1972, pp 321-334.
16. in Ref. 12), pp 330-342.