

Cu-Au 단결정의 전기 화학적 특성에 관한 연구

이 재 봉
국민대학교 공과대학 금속·재료공학과

Studies on the Electrochemical Characteristics of Copper-Gold Single Crystals

Jae Bong Lee

Department of Metallurgy and Materials Eng., Kookmin Univ. Seoul, 136-702, Korea

Cu-Au single crystals have been used in order to understand the mechanism involved in transgranular stress-corrosion cracking(T-SCC). The reason why this system is chosen as a "model system" is not only because hydrogen embrittlement can be ruled out in terms of thermodynamic aspect, but also because it demonstrates that cleavage-like fracture can occur in a normally ductile fcc system where the dominant surface process is de-alloying. De-alloying, i.e., selective dissolution of a less noble component, is believed to play an important role in the process of T-SCC. Therefore this research is focused on the electrochemical significance of de-alloying through both steady-state polarization experiments and scratching experiments under various conditions such as known potential, pH, and chloride ion concentration. Scratching experiments have been carried out to rapidly produce a "fresh surface", simulating that which occurs during T-SCC. The contribution of double layer charging to current transients is also considered. The kinetics of current transients resulting from scratching are analyzed and compared with current transients resulting from discontinuous crack growth. The comparison demonstrates the instantaneous velocity of microcrack growth can be estimated from the leading edge of current transients, which are observed during discontinuous crack-growth.

1. 서 론

이상적인 조건하에서 응력부식균열의 균열주위 부식환경 변화는 표면이 편평한 금속시편을 긁기(scratching)를 하므로 모사할 수 있다.¹⁾ 전위(potential), pH, 염소이온농도와 같은 인자들을 변화시키면서 금속표면을 긁기를 한 후 생성된 순간전류를 분석하므로써 응력부식균열 동안에 균열 주위의 전기화학적 상황에 대한 유용한

정보를 얻을 수 있다. NaCl 수용액에서 Cu-Au 단결정系(system)는 열역학적으로 수소취성(hydrogen embrittlement)의 가능성을 배제할 수 있으며²⁾ 일반적으로 연성파괴를 보이는 fcc 합금임에도 불구하고 부식분위기 하에서는 취성파괴를 나타내는 특징을 가진다. 이와 같이 Cu-Au 단결정이 취성파괴를 나타내는 이유는 Cu-Au 합금의 일반적인 특징인 위취한(less-noble) 금속의 선택적인 용해(selective dissolution), 즉

de-alloying과 관련이 있는 것으로 판단된다.³⁻⁷⁾ De-alloying에 의하여 뒀한 금속인 Cu가 선택적으로 용해되면 oxide나 salt film과는 다른 de-alloyed gold film이 표면에 존재하게 되어 “부동태”가 발생하게 된다. 본 연구에서는 NaCl 수용액에서 불규칙 Cu-25 at% Au 단결정을 사용하여 steady-state 분극시험과 금속표면의 굵기 시험 발생하는 순간전류의 측정시험을 통하여 균열첨단에서 발생하는 부식상황을 좀더 잘 이해하고 궁극적으로 Cu-Au 합금에서 입내용력부식균열과 de-alloying과의 상호관계를 논의하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 Cu-25 at% Au 단결정은 아르곤 분위기에서 세라믹 튜브 내에서 각각 99.999% 순도의 금과 구리를 흑연 몰드(graphite mold) 내에서 용해하여 만들었으며 결정성장방법은 Bridgman 방법^{8,9)} 을 사용하였다. 성장한 단결정을 적절한 크기로 자른 후 석영캡슐 내에서 진공상태로 밀봉하여 850℃에서 120 시간 아닐링한 다음 불규칙 조직(disordered structure)을 갖도록 하기 위하여 brine-quenching을 하였다. 시험을 분극시키기 위하여 PAR Model 173 Potentiostat/276 Interface와 Solatron 1286 Electrochemical Interface를 사용하였고 용액으로는 헬륨으로 脫氣(deaeration)시킨 NaCl 수용액을 사용하였다. 모든 전극전위(electrode potential)는 포화카로멜기준전극(saturated calomel electrode : sce)을 사용하여 측정하였으며 보조전극(counter electrode)으로는 백금 망을 각각 사용하였다. 굵기 시험은 순간전류 측정을 위하여 전기적으로 연결한 길이 2cm, 폭 3mm의 시험을 에폭시 수지에 마운팅한 후 플렉시글라스(plexiglass)로 특별히 제작된 전기 화학적 셀(cell) 안에 장착한 다음 다이아몬드 stylus를 사용하여 길이 방향에 수직하게 굵기를 하여 각 스크래치의 길이가 시험편의 폭과 같은 3mm를 갖도록 하였다. 셀 내의

산소를 완전히 제거하기 위하여 시험 전후 동안 헬륨으로 脫氣시켰으며 굵기에 앞서 인가전위(applied potential)에서 약 20분 정도 유지하여 전류밀도가 $\sim 1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 steady-state 값을 갖도록 한 다음 시험을 실시하였다. 굵기에 의하여 생성된 순간전류들은 Nicolet 디지털 오실로스코프를 사용하여 모니터링(monitors) 및 분석을 실시하였다.

3. 실험결과

3.1 Steady-state 분극특성

3.1.1 pH의 영향

비록 Cu-Au 합금에서 수소취성의 가능성은 열역학적으로 무시된다고 하더라도 수소이온이 구리 용해(copper dissolution)반응의 중간단계로 들어가 반응에 영향을 줄 가능성을 완전히 배제할 수는 없으므로 구리 용해에 대한 수소이온의 효과를 조사하기 위하여 pH 값을 변화시키면서 steady-state 분극시험을 실시하였다. Fig. 1은 pH 변화에 따른 Cu-25 at% Au 및 pure Cu 단결정의 양극분극곡선을 나타낸다. 용액의 pH는 0.6M의 NaCl 수용액에 소량의 HCl을 첨가하여 조절하였다. Cu-25 at% Au의 경우는 낮은 전류밀도의 평탄영역(plateau)이 부식전위(corrosion potential)로부터 임계전위(critical potential), $E_c \sim +420\text{mV}$ 까지 유지되다가 전위가 E_c 이상으로 증가하면 전류밀도가 급격한 증가하는 것을 관찰하였다. Fig. 1에서 알 수 있듯이 pH를 1에서 6.3까지 변화시켜도 Cu-25 at% Au 및 pure Cu 단결정의 양극분극곡선은 별다른 변화를 보이지 않아 구리 용해에 대한 수소이온의 영향은 별로 크지 않는 것으로 판단된다.

3.1.2 염소이온 농도 변화의 영향

Cu-Au 합금으로부터 구리의 용해 kinetics를

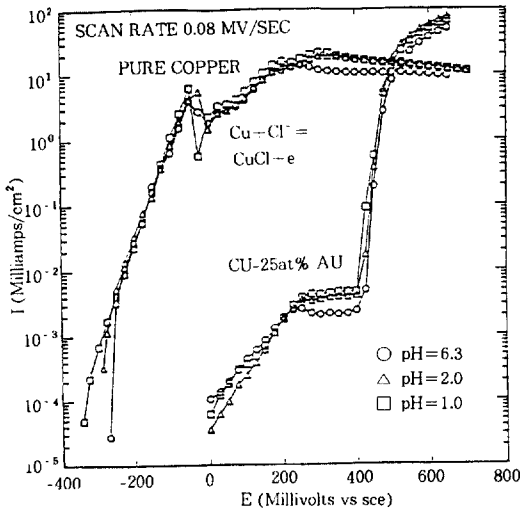


Fig. 1. Steady-state anodic polarization curves for pure copper and Cu-25 at% Au single crystals in oxygen-free 0.6 M NaCl with varying pH values (1.0, 2.0, and 6.3).

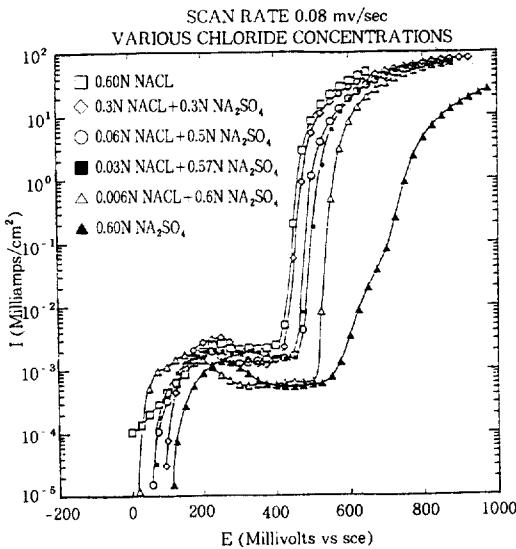


Fig. 2. Anodic polarization behavior of Cu-25 at% Au for different Cl⁻ activities showing characteristic dependence of E_c on Cl⁻ activity in the mixed solutions of sodium sulfate and sodium chloride, holding the solution conductivity constant.

결정하는데에는 염소이온의 활동도(activity)가 중요한 역할을 한다. Fig. 2는 서로 다른 농도의

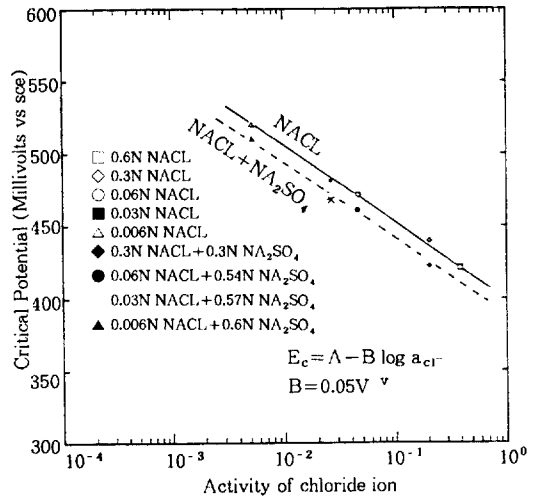


Fig. 3. The dependence of E_c on chloride-ion activity for Cu-25 at% Au in aq. NaCl solutions and aq. NaCl+Na₂SO₄ solutions.

NaCl 수용액에서의 양극분극곡선을 보여 준다. 용액의 전도도(conductivity)를 일정하게 유지하기 위하여 Na⁺ 이온농도를 0.6 N로 일정하게 유지한 sodium sulfate와 sodium chloride의 혼합용액을 전해액으로 사용하였다. 임계전위, E_c는 염소이온의 농도가 증가함에 따라 감소하는 것으로 관찰되었으며 염소이온 농도를 이온 활동도로 변환하여¹⁰⁾ 염소이온 활동도에 따라 E_c가 어떻게 변화하는지를 조사하였다(Fig. 3).

E_c와 염소이온 활동도 간에는 다음과 같은 관계가 성립한다는 것을 알 수 있다.

$$E_c = A - B \log_{10}(a_{Cl^-}) \quad \text{Eq. (1)}$$

여기서 상수 A 및 B는 각각 0.40 및 0.05volt이다.

Fig. 4는 sulfate 이온에 비하여 chloride 이온이 임계전위에 얼마나 강한 영향을 미치는 지를 보여 준다. 0.6 N Na₂SO₄ 수용액에 첨가한 소량의 염소 이온은 양극분극곡선에 큰 영향을 미치는 반면에 0.6 N NaCl 수용액에 첨가한 소량의 sulfate 이온은 별다른 영향을 미치지 않았다.

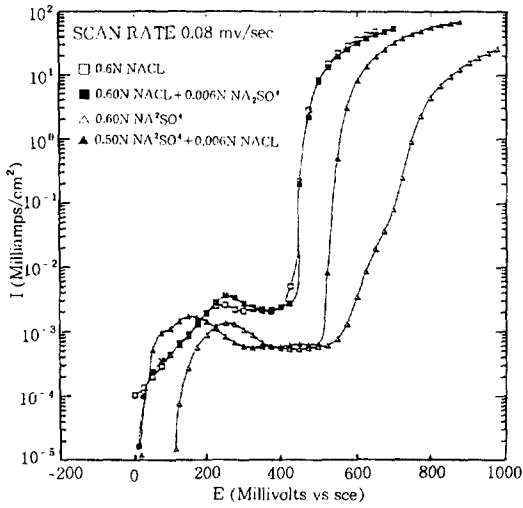


Fig. 4. The comparison between the effect of small amounts of Cl^- and SO_4^{2-} ions on the anodic polarization behavior in 0.6 N Na_2SO_4 and 0.6 N NaCl solutions respectively.

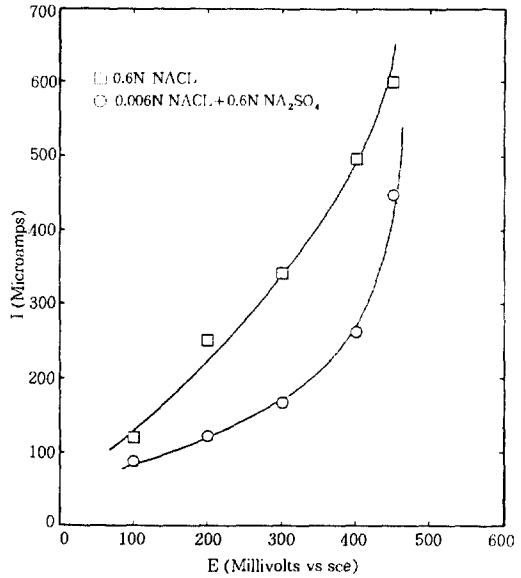


Fig. 6. The effect of applied potential on the transient current peaks in both 0.6 N NaCl and 0.006 N NaCl + 0.6 N Na_2SO_4 solutions.

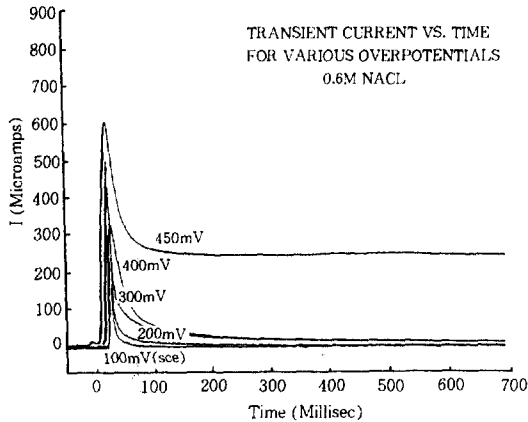


Fig. 5. Current-transients vs time for various overpotentials during the scratching experiments.

3.2 긫기시험

3.2.1 인가전위의 영향

Fig. 5와 Fig. 6는 긫기에 의하여 생성된 순간 전류에 대한 인가전위의 효과를 보여주는데 인가전위가 임계전위, E_c 에 접근함에 따라 순간전류의 피크값이 더욱 급격히 증가함을 0.6 N

NaCl 및 0.006 N NaCl + 0.6 N Na_2SO_4 수용액 모두에서 확인할 수 있었다. Fig. 5는 임계전위, E_c 가 420mV인 0.6 N NaCl 용액에서 E_c 이상과 E_c 이하의 전위에서 순간전류가 감소하는 양상이 각각 현저하게 다르다는 것을 보여준다. E_c 이하의 전위에서는 순간전류가 긫기 이전의 전류의 수준까지 급격히 떨어지나 E_c 이상의 전위에서는 생성된 순간전류가 긫기 이전의 전류의 수준까지도 떨어지지 않고 준안정(metastable) 상태로 보이는 전류의 더 높은 수준의 평탄영역을 유지하였다.

3.2.2 염소이온 농도 변화의 영향

Fig. 7은 긫기 후 생성된 순간전류에 미치는 염소이온 농도의 효과를 보여준다. 측정된 모든 전위의 영역에서 0.6 N NaCl 수용액에서의 전류의 피크값이 0.006 N NaCl + 0.6 N Na_2SO_4 수용액에서 측정된 전류의 피크값 보다 더 높은 값을 나타내었다. 0.006 N NaCl + 0.6 N Na_2SO_4 수용액에서의 임계전위, E_c 는 520mV로서 긫기

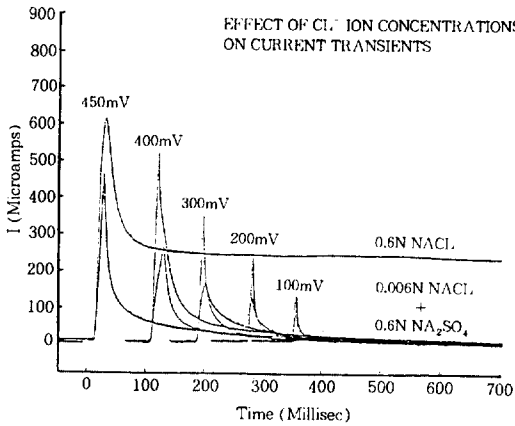


Fig. 7. The effect of chloride ion concentration on current-transients.

시 임계전위보다 낮은 전위가 인가되었다.

3.3.3 전기화학적 이중층의 Charging 효과

긋거나 straining technique에 의하여 생성된 순간전류의 값은 전기화학적 이중층(double layer)의 charging 효과로 인하여 약 1~1000배로 과대 평가되었다고 Wei에 의하여 주장되었다.¹¹⁾ 현재의 시험에서 이 주장의 타당성을 조사하기 위하여 절연화합물인 "Microstop"으로 피복한 경우와 피복하지 않은 경우 각각에 대하여 긋기 시험을 실시하였다. Fig. 8은 각각의 전위에서 전류의 피크값이 피복한 경우와 피복하지 않은 경우 간에 별다른 차이를 보이지 않는다는 것을 나타낸다. 만약 Wei의 주장에 따라¹¹⁾ 전기화학적 이중층의 charging이 순간전류에 큰 영향을 미친다면 "filmed-to-bare surface-area ratio"가 증가할수록 전류밀도의 피크값이 증가하여야 하나 본 시험에서는 전류밀도의 피크값이 "filmed-to-bare surface-area ratio"에 별다른 영향을 받지 않으므로써 순간전류에 미치는 de-alloyed layer 면적 변화에 따른 전기화학적 이중층의 charging 효과는 그다지 크지 않음을 알 수 있다.

Fig. 9는 각각의 전위에서 전류밀도의 피크값에 대하여 전기화학적 이중층의 charging이 별다른 효과를 미치지 않는다는 것을 Wei의 data

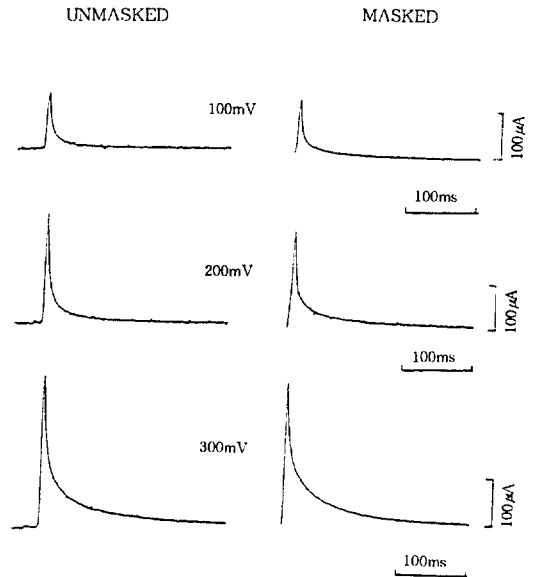


Fig. 8. Current-transients vs time for unmasked and masked samples. The peak current values at each potential show little difference between the masked and unmasked samples.

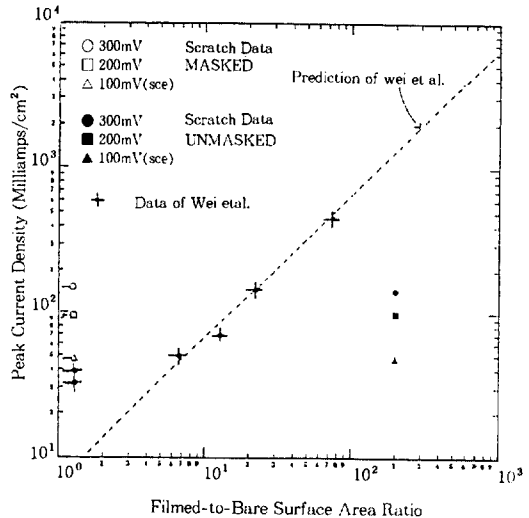


Fig. 9. Peak current density vs filmed-to-bare surface-area ratio for the masked and the unmasked scratch data at various potentials (100, 200, and 300mV (sce)), with the data and predictions of Wei et al.¹¹⁾ included for comparison.

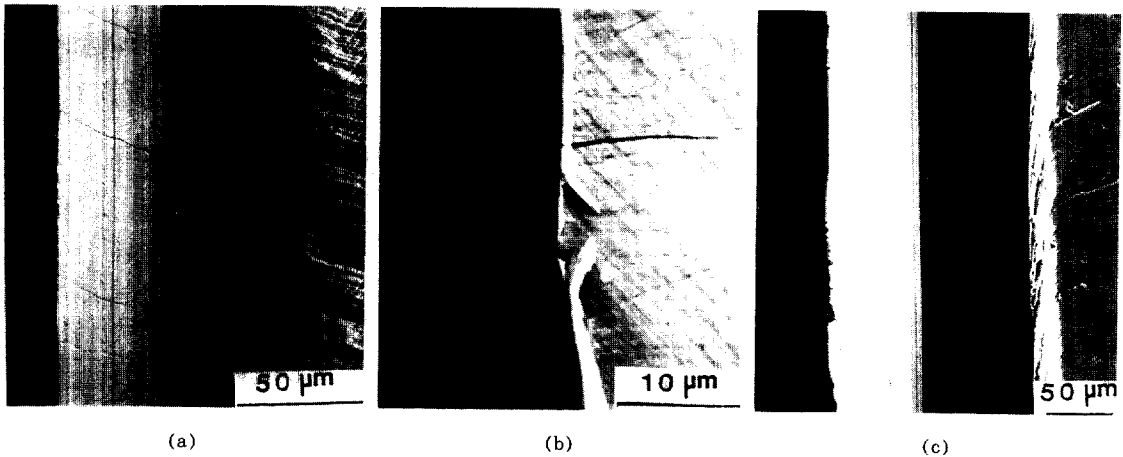


Fig. 10. SEM micrographs of scratched region for Cu-25 at% Au crystal and pure copper in 0.6 M NaCl solution : (a) Cu-25 at% Au, 400mV; (b) Cu-25 at% Au, 400mV, Note the crack in scratched region propagates into the unscratched matrix.; (c) pure copper, 200mV (sce).

및 예측치와 함께 보여주고 있다. 만약 전기화학적 이중층의 charging 효과에 대한 Wei의 주장이 옳바르다고 가정한다면 본 실험에서 생성되는 de-alloyed gold layer와 Wei의 경우인 oxide 부동태 막 간의 물성 차이에 기인하여 전류밀도의 피크값에 대한 전기화학적 이중층의 charging 영향이 다른 것으로 생각할 수 있다.

3.4.4 균열형성에 대한 de-alloyed gold layer의 영향

Cu-25 at% Au 단결정의 균열형성에 대한 de-alloyed gold layer의 역할을 좀더 잘 이해하기 위하여 0.6 M NaCl 수용액에서 인가전위 400mV에서 굽기시험을 실시한 후 스크래치 영역을 SEM으로 조사하였다. Fig. 10 (a)는 굽기 방향에 수직하게 형성된 수많은 작은 균열들을 나타내고 있으며 Fig. 10 (b)는 이 균열들이 스크래치 영역에서 matrix 영역까지 전파되고 있음을 보여주고 있다. 그러나 -200mV에서 굽기를 한 pure Cu의 경우는 어떠한 균열도 스크래치 영역에서 나타나지 않았다(Fig. 10 (c)). Pure Cu의 경우 굽기시험을 위해 -200mV의 전위를 선택한 이유는 전류밀도가 Cu-25 at% Au

경우의 인가전위 400mV에서의 전류밀도와 비슷하며 de-alloyed gold layer가 표면에 존재하는 Cu-25 at% Au 경우와는 달리 pure Cu의 경우는 표면에 oxide (Cu_2O) 나 chloride (CuCl) film이 존재하지 않으리라고 판단하였기 때문이다.¹²⁾

4. 고 찰

4.1 Cu-25 at% Au의 “부동태” 피막의 본질

Fig. 1에서 알 수 있듯이, Cu-25 at% Au는 양극분극시 전위가 임계전위, E_c 에 도달하기까지는 매우 낮은 값의 양극전류밀도를($\sim 1\mu\text{A}/\text{cm}^2$) 나타내지만 E_c 이상의 전위에서는 전류밀도가 급격히 상승하게 된다. 그러나 pure Cu의 양극분극시에는 Cu-25 at% Au의 경우와는 달리 Cu-25 at% Au의 양극분극시에 나타나는 E_c 이하에서의 낮은 전류밀도 영역은 존재하지 않는다. 일반적으로 單相二元(single-phase binary) 합금을 수용액 속에서 양극분극시키면 표면층과 표면 바로 아래층에서는 후한 금속이 우선적으로 용해되어 표면적이 크게 증가하게 되며 貴한 금속의 양이 상대적으로 늘어나게 된다.

Cu-25 at% Au에서 E_c 이하의 낮은 전류밀도 영역이 생성되는 이유는 de-alloyed gold layer의 “부동태” 역할 때문인 것으로 판단된다. 그러나 비록 E_c 이하의 “부동태” 영역이 de-alloyed gold layer 탓이라고 판단된다 하더라도 oxide (Cu_2O)나 chloride($CuCl$) film의 생성 가능성과 이 film들이 “부동태”를 일으킬 가능성을 생각해 볼 필요가 있다. 사실상 pure Cu를 chloride 수용액에서 양극분극시켰을 때 구리 표면에 $CuCl$ film이 생성될 수 있으나¹²⁾ Cu-25 at% Au의 경우에는 E_c 이하의 전위에서 $CuCl$ film의 생성 가능성은 비교적 적을 것으로 판단되는데 왜냐하면 $CuCl$ film은 cuprous chloride complex가 포화되는 경우에만 계면에서 생성된다고 알려져 있기 때문이다.¹²⁾ Fig. 1에서 나타나는 pure Cu와 Cu-25 at% Au 단결정의 양극분극곡선에서 “passive” 전류밀도가 큰 차이를 보이는 이유는 pure Cu의 $CuCl$ film과 Cu-25 at% Au의 de-alloyed gold layer 간의 차이에 기인하는 것으로 판단된다. E_c 이하에서 oxide film (Cu_2O)의 생성 가능성도 비교적 희박할 것으로 생각되는데 왜냐하면 Cu_2O 는 chloride 용액에서 화학적으로 불안정하며¹³⁾ film 생성속도도 매우 느린 것으로 알려져 있기 때문이다.¹⁴⁾ 따라서 de-alloyed gold layer가 chloride 용액에서 Cu-Au 합금의 경우 E_c 이하의 “부동태” 영역을 형성시키는 가장 가능성 있는 유일한 “film”일 것으로 판단된다.

4.2 E_c 에 대한 염소이온 농도의 영향

De-alloyed layer가 “부동태”를 야기하는 “film”이라고 본다면 임계전위의 생성원인은 Kaesche¹⁵⁾와 Kaiser¹⁶⁾의 해석에 따라 다음과 같이 설명할 수 있다. 전위가 E_c 이하에 있는 경우에는 Cu의 선택적 용해가 terrace site에 비해 상대적으로 수가 적은 step이나 kink site에서만 발생하지만 전위가 E_c 보다 증가할 경우에는 step이나 kink site 뿐만 아니라 terrace site

에서도 Cu의 de-alloying이 발생하여 전류밀도의 급격한 증가가 일어난다. 비록 임계전위의 생성원인이 설명된다고 하더라도 Eq. (1)으로 표시되는 E_c 와 Cl^- 활동도 간의 정량적인 상호관계의 정확한 이해는 여전히 어려움이 있다. 한편 Wiechers¹⁷⁾와 Trevor¹⁸⁾는 *in situ* scanning-tunneling-microscopy를 사용하여 염소이온이 Au의 표면확산을 증가시켜 결과적으로 금속표면에서 gold island의 생성을 증가시킨다는 사실을 알아내었다. Trevor는 *in situ* scanning-tunneling-microscopy를 사용하여 Au(111)을 원자단위의 해상력으로 관찰한 결과, 표면 Au 원자가 염소이온(chloride ion)과 같은 흡착물질과 결합하면 그 원자와 이웃한 Au 원자와의 결합력이 약화되어 결과적으로 흡착된 염소이온이 표면원자의 mobility를 증가시킨다고 주장하였다.¹⁸⁾ 그러므로 염소이온 농도가 증가함에 따라 E_c 가 더 낮은 전위 값으로 감소하는 이유는, 염소이온의 농도가 증가하면 염소이온의 흡착이 증가하여 Au 원자와 이웃 Cu 원자간의 결합력이 약화되고 따라서 Au 원자의 표면 확산이 증가하면 terrace site에 비하여 상대적으로 적은 kink나 step site의 수가 감소하여 표면이 평평하게 되며, 염소이온의 흡착증가로 인하여 (Cu 원자들의 결합에너지가 감소되어 결과적으로 낮은 전위에서도 terrace site에서 Cu 원자의 용해가 일어나기 때문인 것으로 생각된다.

4.3 Current-transients의 kinetics

긋기시험을 실시한 후 생성된 순간전류의 kinetics를 조사하기 위하여 Fig. 11과 Fig. 12에서 $\log I(\mu A) \text{ vs } \log t(\text{ms})$ 와 $\log I(\mu A) \text{ vs } t(\text{ms})$ 의 형식(format)으로 각각 나타내었다. 금속 표면을 그으면 “passive”(de-alloyed gold rich layer) 표면에 새로운 “active” 영역 (matrix의 화학조성을 가짐)을 생성하여 양극전류의 급격한 증가를 가져오다가 시간이 지남에 따라 점차 감소한다. Fig. 12는 긋기가 끝날 때까지인 수 milli-

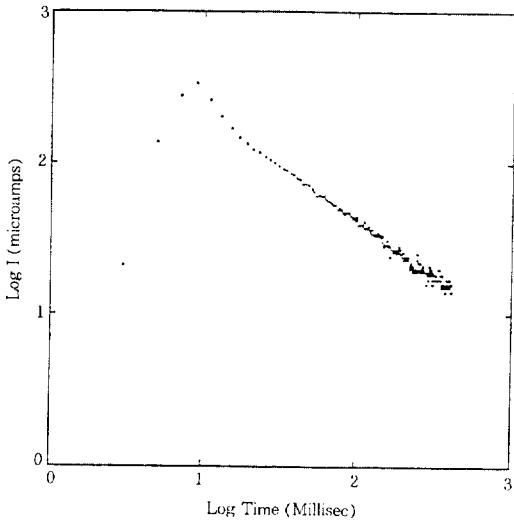


Fig. 11. Log I(current)-log t(time) plot of transient current response following scratching at 300mV for Cu-25 at% Au in oxygen-free 0.6 M NaCl.

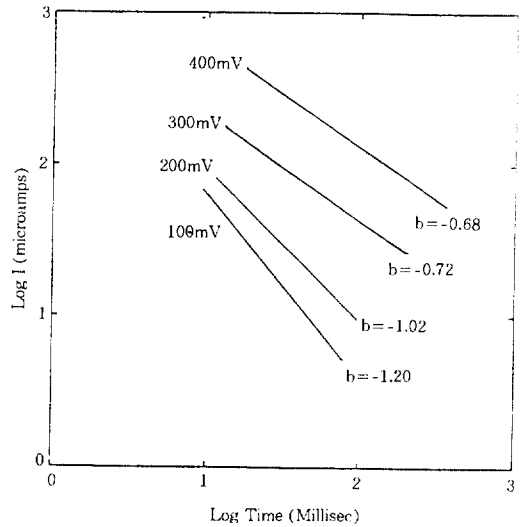


Fig. 13. Log I(current)-log t(time) plot for transient current decay which shows the increase in slope with potential.

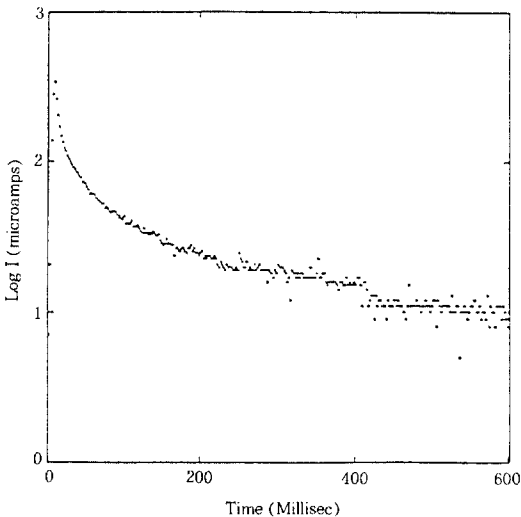


Fig. 12. Log I(current)-t(time) plot of transient current response following scratching at 300mV for Cu-25 at% Au in oxygen-free 0.6 M NaCl.

seconds 동안 급격히 전류가 증가하다가 이후 약 700 milliseconds 동안 계속적으로 전류가 감소하는 것을 보여주므로 이 전류의 감소단계를 Fig. 11에서처럼 log-log plot을 하면 log I가

log t에 따라 작선적으로 감소한다는 것을 알 수 있으며 전류 I와 경과된 시간 t와는 $I \approx t^{-b}$ 의 inverse power 관계를 나타냄을 알 수 있다.

Fig. 13은 굵기에 따라 전류가 증가하기 시작하는 점을 시간의 원점(time zero)으로 선택하여 전류의 감소(current decay) 부분을 여러 전위에서 log I vs log t의 형식으로 표시하였을 때 인가전위가 100mV에서 400mV로 증가함에 따라 기울기 -b의 값이 -1.2에서 -0.7로 증가함을 나타내고 있다. 확산이 반응을 지배할 경우에 기울기가 -0.5임을 고려하면 인가전위가 E_c 에 접근함에 따라 확산이 반응단계에 있어서 점차 더욱 중요해지는 것을 보여준다. Oxide 부동태막을 굵기를 하는 경우에 log I vs log t plot의 기울기에 따라 여러가지 film 형성 기구와 관련이 있는 것으로 알려져 있는데¹⁹⁾ 특히 -1의 기울기는 Sato²⁰⁾ 등의 metal-oxygen 쌍의 field-assisted simultaneous "place exchange"나 Cabarera²¹⁾의 high electric field 하에서 film을 통과하는 ion migration과 관련있는 Cabrera-Mott mechanism으로 설명된다. 그러나 이와 같은 機構들이 oxide-film과는 다른 de-alloyed

gold layer의 경우인 본 실험결과의 해석에도 적용될 수 있는지는 매우 의심스럽다. Laurent와 Landolt²²⁾는 E_c 이하의 전위에서 Cu-18 at% Au와 Cu-30 at% Au에 대하여 10^{-4} sec time period 동안 정전위(potentiostatic) 전류감소를 조사하여 기울기 $-b$ 가 -1.0 에서 -0.8 까지의 값을 가진다는 것을 관찰하였고 solid-state volume diffusion이 속도결정단계(rate-controlling step)란 가정 하에 시간에 따른 순간전류와 near-surface(40nm) profile을 성공적으로 모델링하였다. 한편 surface-diffusion을 속도결정단계로 하고 percolation theory²³⁾를 근간으로 한 computer simulation 모델링에서도 전류감소가 inverse power law를 나타내는 것으로 예상되었다. 그러나 de-alloyed gold layer 생성에 대한 kinetics를 좀더 확실히 이해하기 위해서는 아직도 많은 연구가 필요할 것으로 생각된다.

4.4 입내응력부식균열에서 transients de-alloying의 역할

Cu-25 at% Au 단결정을 사용하여 입내응력 부식균열과 de-alloying과의 상호관계를 고찰하였다. Fig. 14는 de-alloying이 진행됨에 따라 Cu-25 at% Au 단결정 시편이 취화되는 정도를 보여준다. E_c 이하의 전위로 양극분극시킨 상태에서 slow-strain rate 인장시험($\dot{\epsilon}=1.1 \times 10^{-6}$)을 실시 후 측정된 time-to-failure와 fracture strain 값은 전위가 E_c 에 접근함에 따라 점차 감소함을 보여주고 있다. 특히 fracture strain이 0.45의 높은 값을 나타내는 대기 중의 경우와 비교하면 de-alloying이 진행되는 경우에는 fracture strain이 현저하게 감소되며 취화되는 것을 알 수 있다. 따라서 일반적으로 연성파괴를 보이는 Cu-Au 합금과 같은 ductile fcc 재질도 de-alloying이 진행되는 부식분위기 하에서는 취성파괴를 나타낸다. 비록 de-alloying이 입내응력부식균열 전파에 매우 중요한 역할을 한다고 하더라도 실제 균열의 평균균열 전파속도는

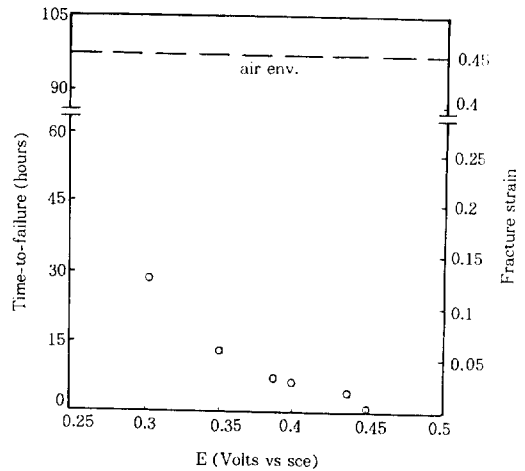


Fig. 14. Time-to-failure versus potential for samples anodically polarized to potentials below E_c during slow strain-rate testing(strain-rate 1.1×10^{-6} /sec).

steady state de-alloying을 가정하여 Faraday 법칙으로 부터 계산한 균열전파속도 보다 100~1000배의 큰 값을 나타내는데^{24,25)} 이와 같은 사실은 입내응력부식균열이 steady state de-alloying에 따라 균일하게 균열이 전파하는 것은 아니라는 것을 나타낸다. 입내응력부식균열의 균열전파는 "fresh surface"의 노출에 따른 순간적인 de-alloying을 수반하므로 극기시험으로부터 생성된 순간전류에 대한 전위 및 염소이온 농도의 효과와 같은 정보는 입내응력부식균열과 관련된 순간적인 de-alloying에도 매우 유용할 것으로 판단된다. 입내균열전파와 재질의 취화 정도가 전위와 밀접한 관련을 가지는 이유는 순간적인 de-alloying 이 발생하면 입내응력부식균열 동안에 균열 첨단을 원자단위까지 날카롭게 계속 유지하도록 하여 균열전파 동안 균열첨단이 轉位(dislocation) 방출로 인하여 무디어지는 것을 방지하는 역할을 하기 때문인 것으로 생각된다. 즉 두 종류의 원자 중 어느 한 종류의 원자(Cu-Au系에서 Cu 원자)가 순간적인 de-alloying에 의하여 제거되면 균열 첨단에서 결합(bond)의 수가 감소하여 결과적으로 균열첨단에

서 임계응력확대계수(critical stress intensity factor)가 낮은 값을 갖게 될 것으로 판단되기 때문이다.

4.5 속도 계산

긋기와 응력부식균열과의 유사성을 좀 더 잘 이해하기 위하여 입내응력부식균열에서의 평균균열성장속도와 순간균열성장속도를 계산하였다. 응력부식균열의 순간균열성장속도는 긋기속도를 계산하는 것과 같은 방법을 이용하여 계산하였다.

4.5.1 입내응력부식균열에서의 평균균열성장속도

평균균열 성장속도는 crack-arrest-marking distance, ΔX^* 를 순간전류들 간의 시간간격, Δt^* 로 나누므로 구할 수 있다. 인가전위 380mV, strain-rate $1.1 \times 10^{-6}/\text{sec}$ 의 data²⁴⁾를 사용하여 평균균열성장속도를 구하면 $V_{scr} = \Delta X^*/\Delta t^* = 80\mu\text{m}/270\text{sec} = 0.3\mu\text{m}/\text{sec}$ 이다(Fig.15).

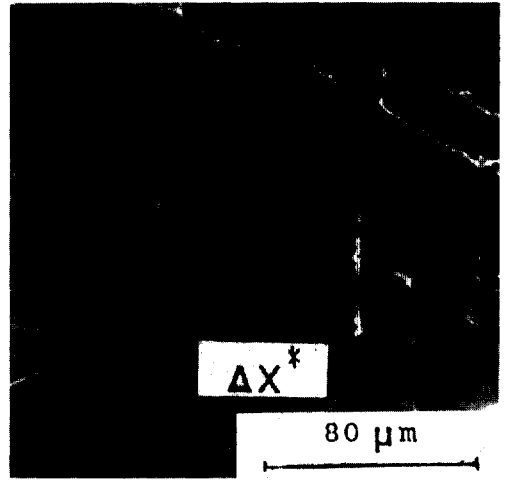
4.5.2 긋기속도

긋기속도는 $V_{scr} = \Delta X_{scr}/\Delta t_{peak} = 3\text{mm}/7.5\text{msec} = 0.4\text{m}/\text{sec}$ 이다. 여기서 ΔX_{scr} 는 긋기길이 (scratching distance)이고 Δt_{peak} 는 전류가 증가하기 시작한 순간부터 피크값에 도달하기까지 걸린 시간이다.

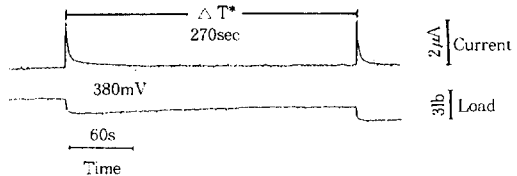
4.5.3 입내응력부식균열에서의 순간균열성장속도

긋기속도를 구하는 방법을 입내응력부식균열에서 생성된 순간전류에 적용하여 인가전위 380mV에서의 순간균열성장속도를 계산하면 $V_{inst} = \Delta X^*/\Delta t_{peak} = 80\mu\text{m}/0.73\text{sec} = 110\mu\text{m}/\text{sec}$ 이다. 여기서 ΔX^* 는 crack-arrest-marking distance 이고 Δt_{peak} 는 전류가 증가하기 시작한 순간부터 피크값에 도달하기까지 걸린 시간이다.

이와 같은 계산으로부터 인가전위 380mV에서의 순간균열성장속도는 평균균열성장속도보다 100~1000배 더 빠르다는 것을 알 수 있었다.



(a)



(b)

Fig. 15. (a) Characteristic crack-arrest-markings, (b) current-transients and load-drops, tested at 380mV.

입내응력부식균열의 순간균열성장속도는 Faraday 법칙을 근간으로한 slip dissolution 모델로부터 계산한 값보다는 훨씬 빠르나 취성과파괴 (brittle cleavage)에서 예상되는 균열성장속도보다는 훨씬 느리다는 것을 알 수 있었다.

5. 결 론

5.1 Steady-state 분극특성

1. Cu-25 at% Au와 pure Cu 단결정의 양극 용해(anodic dissolution)는 pH와 무관하다. 그러므로 수소는 Cu의 용해에 별다른 영향을 미치지 않는다.

2. E_c와 염소이온의 활동도와는 다음과 같은 관계를 가진다.

E_c (Volt, sce) = 0.4 - 0.05 $\log_{10}(a_{Cl^-})$.

3. 소량의 염소이온을 sulfate 수용액에 첨가하였을 때는 양극분극곡선에 큰 영향을 미치나 같은 소량의 sulfate 이온을 chloride 수용액에 첨가하였을 때는 별다른 영향이 없다.

5.2 굿기시험

4. 굿기에 의하여 생성된 순간전류는 인가전위가 증가할수록 또 염소이온농도가 증가할수록 전류의 피크값이 더욱 증가하였다.

5. 순간전류의 감소는 E_c 이하와 이상의 전위에서 각각 다른 특징을 나타내었는데 E_c 이하의 전위에서는 전류가 굿기 이전의 전류의 수준까지 급격히 떨어지나 E_c 이상의 전위에서는 전류가 굿기 이전의 수준까지 떨어지지 않고 준안정상태로 보이는 전류의 더 높은 수준의 평탄영역을 유지하였다.

6. Cu-Au系에서 전류의 피크값에 대한 전기화학적 이중층의 charging 효과는 무시할 수 있는 정도로 작을 것으로 판단된다.

7. 굿기 후 관찰된 순간전류의 감소는 $\log I$ 가 $\log t$ 에 따라 직선적으로 감소하는 inverse power의 관계를 가지며 기울기는 인가전위가 증가함에 따라 증가하는 것이 관찰되었다.

5.3 속도 계산

8. 입내용력부식균열에서 평균균열성장속도와 순간균열성장속도가 계산되었다. 순간균열성장속도는 평균균열성장속도 보다 100~1000배 더 빨랐다.

9. 입내용력부식균열의 순간균열성장속도는 slip dissolution 모델로부터 계산한 값보다 훨씬 빠르나 취성파괴에서 예상되는 균열성장속도보다는 훨씬 느렸다.

6. 참 고 문 헌

1. W. F. Flanagan, J. B. Lee, D. Massinon, M. Zhu, B. D. Lichter, "Environmentally Assisted Cracking: Science and Engineering", ASTM STP 1049, W. B. Lisagor, T. W. Crooker, and B. N. Leis, eds., p. 86-99, American Society for Testing and Materials (1990).
2. U. Bertocci, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1887 (1989).
3. B. D. Lichter, T. B. Cassagne, W. F. Flanagan, and E. N. Puge, *Microstructural Science*, **13**, 361 (1985).
4. R. Bakish and W. D. Robertson, *Acta Metall.*, **4**, 342 (1956).
5. R. Bakish, *J. Metals*, **9**, 494 (1957).
6. T. B. Cassagne, W. F. Flanagan, and B. D. Lichter, *Metall. Trans. A*, **17**, 703 (1986).
7. T. B. Cassagne, W. F. Flanagan, and B. D. Lichter, *Metall. Trans. A*, **19**, 281 (1988).
8. P. W. Bridgman, *Proc. Amer. Acac. of Arts and Sci.*, **58**, 165 (1923).
9. P. W. Bridgman, *Proc. Amer. Acac. of Arts and Sci.*, **60**, 305 (1925).
10. H. H. Uhlig and R. W. Revie, "Corrosion and Corrosion Control, An Introduction to Corrosion Science and Engineering", 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., p. 406 (1985).
11. R. P. Wei, M. Gao, and P. Y. Xu, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1835 (1989).
12. H. P. Lee and Ken Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 2035 (1986).
13. A. H. Taylor, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 854 (1971).
14. C. Deslouis, B. Tribollet, *J. Appl. Electrochem.*, **18**, 384 (1988).
15. H. Kaesche, "Metallic Corrosion", (English translation by R. A. Rapp) NACE, Houston, Ch. 8, p. 194 (1985).
16. H. Kaiser, "Corrosion Mechanisms", ed. by

- F Mansfeld, Chemical Industries Series, **28**, Marcel Dekker, New York, p. 85 (1987).
17. J. Wiechers, T. Twomey, and D. M. Kolb, *J. Electroanal. chem.*, **248**, 451 (1988).
18. D. J. Trevor, C. E. D. Chidsey, and D. N. Loiacono, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 929 (1989).
19. J. W. Schultze, M. M. Lohrengel, and D. Ross, *Electrochim. Acta*, **28**, 973 (1983).
20. N. Sato and M. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 512 (1964).
21. N. Cabrera and N. F. Mott, *Rep. Progr. Phys.*, **12**, 163 (1949).
22. J. Laurent and Landolt, "Proc. Int. Symp. Electrochem. Methods in Corr. Res.", Materials Science Forum **44** and **45**, 562 (1986).
23. K. Sieradzki and R. C. Newman, *Phil. Mag. A*, **59**, 713 (1989).
24. B. D. Lichter, W. F. Flanagan, J. B. Lee, and M. Zhu, "International Conference on Environment-Induced Cracking of Metals", M. B. Ives and R. P. Gangloff, eds., p. 251-259 (1990).
25. K. Sieradzki and R. C. Newman, *Phil. Mag. A*, **51**, 95 (1985).