

“스테인리스강의 내식성에 Mo 함량이 미치는 영향에 대한 연구”

김영식 · 박용수

연세대학교 금속공학과

“A Study on Effects of Mo Addition on the Corrosion Resistance of Stainless Steels”

Kim, Young Sik, Park, Yong Soo

Dept. of Metallurgical Eng., Yonsei Univ.

The corrosion resistance of some stainless steels (20Cr-20Ni-0.2N, 20Cr-20Ni-6Mo-0.2N) was investigated in HCl and H₂SO₄ solutions. As Mo content increased, the corrosion potentials increased while the critical passive current density decreased in both electrolytes. In HCl solutions, Mo decreased the passive current density and accelerated the repassivation rate. However, in H₂SO₄ solutions, Mo increased the passive current density and lowered the repassivation rate. It was observed that Mo content repressed migration of other elements to outer region of the passive film formed on specimen by potentiostatic control in H₂SO₄ solutions. This behavior is judged to be depend on the ion selectivity of MoO₄⁼ ion formed on the outer region of the passive film.

1. 서 론

스테인리스강의 내식성에 미치는 Mo의 효과는 STS 304에 2~3% Mo을 첨가한 STS 316의 내식성 평가에서 이미 밝혀졌으며, Mo을 첨가하면 오스테나이트계와 페라이트계 스테인리스강의 내식성을 향상시키고 오스테나이트계 스테인리스강의 고온 강도상승 그리고 마르텐사이트계 스테인리스강의 소려시 강도를 증가시키는 효과가 있다.¹⁾ 스테인리스강에 Mo을 첨가하면 특히 Cl⁻이온을 포함하는 환경에서 공식에 대한 저항성이 증가하며, 분극시 부동태 전류밀도를 감소시키는 효과가 있다. 그러므로 지금까지의 연구가 Cl⁻이온이 포함된 환경에서

의 Mo효과에 편중되어 있다. 그러나 H₂SO₄용액에서는 Mo이 증가하면 오히려 부동태 전류밀도를 증가시키고 있으나²⁾, 그 기구는 불분명한 상태이다. 지금까지 제안된 Mo첨가에 따른 내식성 향상기구를 보면 (1)합금원소의 선택적 용해^{3),4),5)}, (2)피막 중에 존재하는 Mo의 화학적 상태의 변화^{6),7),8)}, (3)억제제 또는 화합물의 형성^{9),10)}등의 관점으로 요약할 수 있다.

따라서 Fe - 20Cr - 20Ni - 0.2N 계의 합금에 Mo을 변화시켜 반응용액을 HCl과 H₂SO₄용액으로 선택하여 각각의 환경에서 나타나는 양극분극저항성, 활성화에너지 그리고 재부동태화속도에 미치는 Mo의 효과를 평가하고 용액분석과 표면분석을 통하여 내

식성에 미치는 Mo의 영향을 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

2-1 시편의 용해 및 제작

시편은 순수한 상업용 품위를 갖는 전해철(99.9%) FeCrN(Fe-63% Cr-7%N), Cr(99.6%), Mo(99.8%), Ni(99.9%) 그리고 Fe-Si(60% Si)을 시료로 사용하여 고주파유도로에서 용해한 후, Y형 금형에 주입하여 12 kg 중량의 Ingot를 만들었다. 이때 출탕온도는 ~1550 °C였다. 그후 절단과 연마를 통하여 표면가공을 한 뒤 1100~1150 °C에서 30분간 Soaking 하고 열간압연을 하였다. 66°C의 10% HNO₃+3% HF 용액에서 열간압연시 생긴 스케일을 제거하고 1.0 mm까지 냉간압연을 하였다. 냉간압연시 도입된 잔류응력을 제거하기 위하여 1100 °C에서 5분간 소둔처리를 하고 다시 동일용액에서 산세처리를 하였다. 표1은 이렇게 제작된 시편의 성분분석결과이다.

Table.1 Chemical compositions of the experimental alloys (wt. %)

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	Fe
M1	0.02	1.47	0.06	.011	.005	19.56	20.18	6.55	0.18	Bal.
M2	0.01	1.14	0.16	.005	.009	20.02	20.65	tr.	0.21	Bal.

2-2 양극분극시험

산세처리된 시편을 1.3×1.3cm의 크기로 절단한 다음, 시편의 한 면에 경납을 이용하여 스테인리스 강봉을 연결하고 용액과의 접촉을 방지하기 위하여 고무튜브로 봉을 싸주었다. 그뒤 시편을 호마이카로 고정하고 반대면을 SiC연마지로 600번까지 연마하여 표면상태를 균일하게 하였다. 락카로 1 cm²의 면적만이 용액에 노출되도록 덮어 주었으며 시험전까지 데시케이터에 보관하였다.

시험을 행하기 전에 용액에 30분동안 90cc/min의 속도로 질소가스를 주입하여 용존산소를 제거하였으며 Potentiostat를 이용하여 1mV/sec의 주사속도로 분극시험을 하였다. 이때 보조전극은 고밀도 흑연봉, 기준전극은 포화삼황전극(SCE)을 사용하였

으며, 10분동안 -700mV(SCE)의 음극전위를 가하고 개방회로상태로 10분간 유지한 뒤 부식전위를 측정하고 분극실험을 행하였다.

2-3 활성화에너지 측정시험

부식전위로부터 음극분극을 행하여 타펠영역을 구하고, 이 타펠선을 부식전위에 외삽하여 부식전류를 얻었다. 부식전류를 온도별로 구하여 Arrhenius식을 이용하여 부식반응에 대한 활성화에너지를 구하였다.

2-4 재부동태화 속도 측정시험

전위를 부식전위로부터 부동태영역의 전위로 고정시킨 다음, 10분동안 유지한 뒤에 너비 50μm의 스테인리스팁(Tip)으로 스크래치(Scratch)를 내어 탈부동태화(Depassivation)시켜 본래의 전류값에 도달하도록 유지하여 주었다. 이러한 조작은 각 시편에 대하여 10회씩 행하였으며, 시간에 따른 전류의 변화를 A-D변환기와 컴퓨터를 이용하여 20ms 단위로 측정하였다. 스크래치시간은 500ms였으며, 스크래치면적은 1×10⁻⁴cm²이었다. 또한 재부동태화 속도의 척도인 재부동태화 지수, b는 다음식으로부터 구하였다.¹¹⁾

$$I - I_0 = (I_1 - I_0) t^{-b}$$

(I: 시간 t에서의 전류, I₀: 초기전류, I₁: t=1sec 일 때의 전류, t: 시간)

2-5 용액분석시험

양극분극시험법과 같은 방법으로 시편을 준비한 뒤, +400mV(SCE)의 전위를 11시간동안 가해 양극 용액을 만들었다. 금속이온에 대한 분석은 원자흡수분광법(AAS)으로 행하였으며, MoO₄²⁻이온은 점분석(Spot Test)¹²⁾으로 분석하였다. 즉 거름종이에 시료 1~2방울을 떨어 뜨리고 고체상태의 Potassium Ethyl Xanthate(SC(SK)OC₂H₅)를 약간량 첨가한 후 2N HCl용액을 2방울 더하여 섞는다. 만일 MoO₄²⁻이온이 존재하면 시료의 색깔이 분홍색으로 변하므로, 이러한 변색여부로 MoO₄²⁻이온의 존재를 확인하였다.

2.6 표면분석시험

표면분석에 사용된 시편은 SiC연마지로 1200번까지 연마하고 $1\mu m$ Al_2O_3 분말로 Polishing 한 다음 아세톤으로 세정하고 Potentiostat 에 장치하여 $-400mV(SCE)$ 의 전위로 4시간동안 부동태처리를 행하였다. 분석에 들어가기 전까지 시편을 질소분위기에 보관하였다. 표면분석에 이용된 방법은 ESCA 분석으로서, 각 원소에 대한 스펙트럼은 $Al-K\alpha$ ($1486.6eV$)의 X-선을 이용하여 VSW-ESCA에서 얻었다. 깊이에 따른 스펙트럼은 Ar-Sputtering을 하여 얻었다. Sputtering 조건은 $6.0 \times 10^{-5}mbar$, $2KeV$, $40mA$ 였으며 Sputtering 각도는 90° 였다. 이때의 Sputtering 속도는 약 $5A/min$ 였으며, 사용된 표준재료는 SiO_2 였다.

스펙트럼에 대한 분석은 모든 경우에 전하보정(Cis charge referencing)과 $Al-K\alpha$ Satellite를 제거한 뒤에 행하였다.¹³⁾ 분석은 Lorentian/Gaussian Convolution Program을 이용하여¹⁴⁾ 각 화학종에 대한 봉우리(Peak)의 높이와 너비 그리고 기준선(Base Line), 비탄성산란비(Inelastic Scattering Ratio)를 변화시키면서 실제의 데이터에 가장 근접한 곡선을 구하였으며, 각 화학종에 대한 결합에너지는 “Handbook of XPS”에 있는 값을 이용하였다.¹³⁾

3. 실험결과 및 고찰

3-1 부식저항성에 미치는 Mo의 영향

그림1은 탈기된 $50^\circ C$ 의 $1.5N HCl$ 용액에서 $Fe-20Cr-20Ni-6Mo-0.2N$ 인 M1과 $Fe-20Cr-20Ni-0.2N$ 인 M2에 대해 $1mV/sec$ 의 주사속도로 양극분극시킨 결과이다. Mo이 첨가되면 부식전위가 상승하여, 임계전류밀도 및 부동태전류밀도가 감소하고 있다. M2의 경우 공식이 심하게 발생되어 매우 큰 전류밀도를 보이는데 비하여 Mo이 첨가된 M1의 경우는 넓은 부동태영역을 보이고 있으며 공식도 발생되지 않았다. 그림2는 탈기된 $50^\circ C$ 의 $6N H_2SO_4$ 용액에서의 양극분극 결과로서, Mo이 증가되면 부식

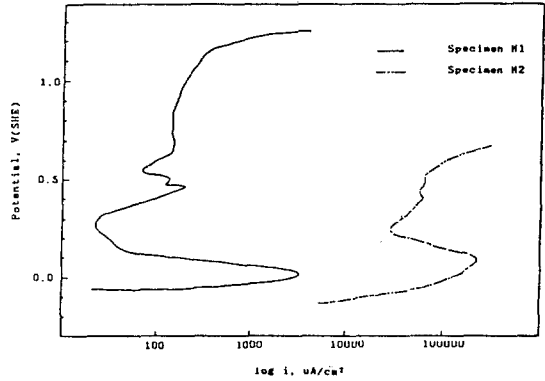


Fig.1 Effect of Mo on the anodic polarization behavior ($50^\circ C$, $1.5N HCl$)

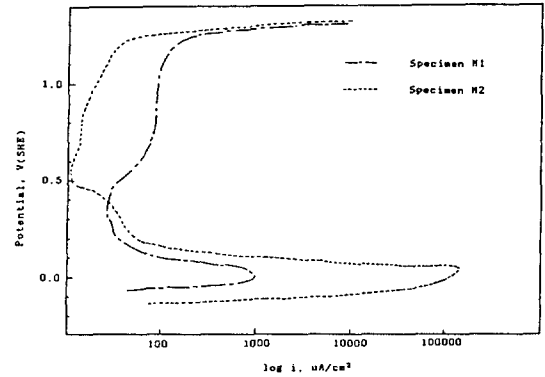


Fig.2 Effect of Mo on the anodic polarization behavior ($50^\circ C$, $6N H_2SO_4$)

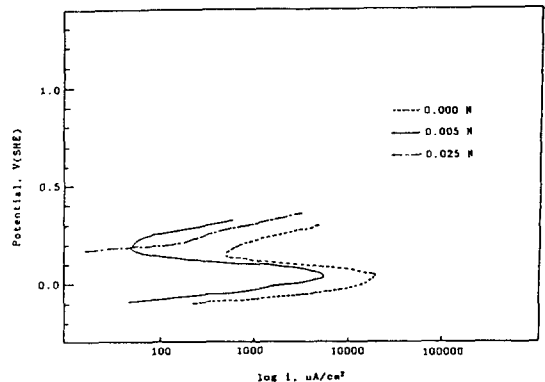


Fig.3 Effect of molybdate ion on the anodic polarization behavior (Specimen M2, $0.5N HCl + xN Na_2MoO_4$)

전위가 증가되고 임계전류밀도가 감소하지만 부동태전류밀도는 오히려 증가하고 있다. 그림3은 억제제이온인 MoO_4^{2-} 이온의 첨가효과를 보여주는 것으로서 기본용액은 탈기된 25°C의 0.5N HCl용액이다. MoO_4^{2-} 이온이 증가하면 부식전위를 상승시키며 임계전류밀도가 감소하고 있음을 알 수 있다. 그림4는 H_2SO_4 용액에서의 MoO_4^{2-} 이온의 첨가효과를 보여주는 것으로 부식전위와 임계전류밀도에는 큰 영향이 없으나 부동태전류밀도를 오히려 증가시키고 있다. 그림5는 50°C의 6N H_2SO_4 + 0.25N HCl 용액에서의 양극분극시험 결과로서 6N H_2SO_4 에서 더 작은 부동태전류밀도를 보이던 M2가 HCl이 도입되면 매우 큰 전류밀도로 부식이 되지만 Mo이 첨가된 M1의 경우는 HCl이 도입되어도 낮은 부동태전류밀도와 넓은 부동태영역을 보이며 공식도 발생되지 않았다. 1V(SHE) 이상의 전위에서 보이는 전류의 급격한 증가는 산소의 발생에 기인된 결과로 보인다.

Table. 2 Activation energy determined by Tafel extrapolation method

Specimen	Condition	Activation energy, Kcal/mol
M1	1.5N HCl	12.46±0.83
M2	1.5N HCl	8.65±1.05
M1	6N H_2SO_4	10.18±1.56
M2	6N H_2SO_4	8.16±1.27

표2는 개방회로상태에서의 부식에 대한 활성화에너지를 타펠외삽법으로 구해 놓은 것으로서, 용액에 관계없이 Mo이 증가하면 활성화에너지가 상승하고 있다. 그림6은 재부동태화 실험결과로서 시간에 따른 전류의 변화를 보여주고 있다. 50°C의 6N H_2SO_4 용액에서의 결과로서 Mo이 증가하면 오히려 탈부동태시의 최대전류값도 증가하며 재부동태화지수, b도 M1의 경우는 1.34, M2의 경우는 1.57로 감소하고 있다. 그러나 2.5N HCl 용액에서는 M1의 경우 b값이 0.85로 나타났지만 M2의 경우는 심하게 공식이 발생하여 재부동태화 조건도 얻을 수 없었다.

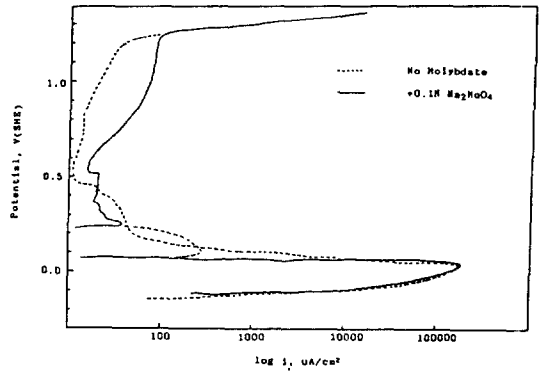


Fig. 4 Effect of molybdate ion on the anodic polarization behavior (Specimen M2, 50°C, 6N H_2SO_4 .)

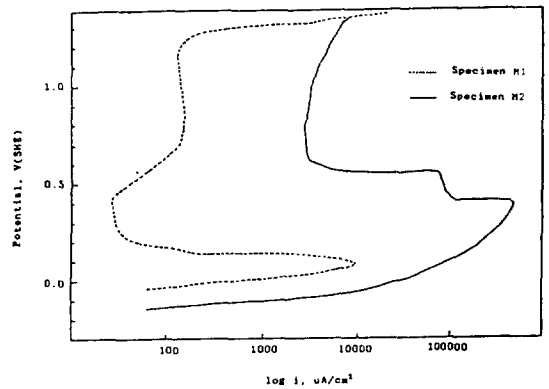


Fig. 5 Effect of Mo on the anodic polarization behavior (50°C, 6N H_2SO_4 + 0.25N HCl)

3-2 합금의 용해거동 및 부동태피막의 구조에 미치는 Mo의 영향

그림7은 50°C의 1.5N HCl에서 11시간동안 용해시킨 양극용액에 대한 AA분석결과로서, Mo함량이 증가해도 타원소의 용해거동에는 영향을 거의 미치지 않았으며, 단지 Mo만이 용해가 억제되었다. 또한 동일용액에 대한 점분석결과(M1의 경우), 분홍색으로의 변색을 확인하였으며 따라서 Mo이 MoO_4^{2-} 이온으로 용해되었음을 알 수 있었다. 그림8

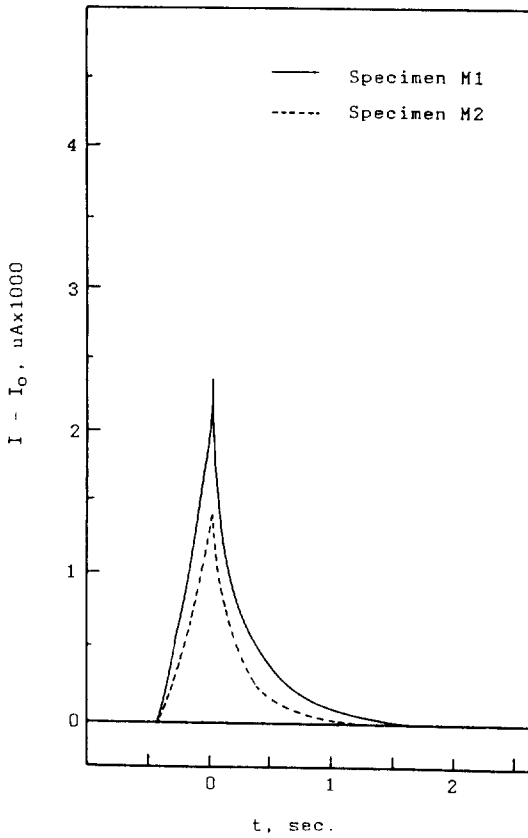


Fig. 6 Effect of Mo on the decay behavior of active current on the Scratched surface (50°C, 6N H₂SO₄, 400 mV(SCE))

은 6N H₂SO₄ 용액에서의 용액분석결과로서, Cr의 거동에는 영향을 미치지 않았으나 Ni의 용해를 억제하고 있음을 알 수 있다.

그림9는 1N H₂SO₄에서 시편 M2의 표면에 형성된 피막층의 O_{1s} 스펙트럼에 대한 깊이에 따른 농도분포이다. 피막의 외층에 OH 이온이 존재하고 있음을 알 수 있다. 그림10은 1N H₂SO₄용액에서 시편 M1의 표면에 형성된 부동태피막층의 Mo 3d에 대한 깊이에 따른 농도분포이다. 피막층에 Mo이 농축되어 있음을 알 수 있으며, 그 화학종은 금속상태의 Mo이외에 MoO₂, MoO₄ 이온이 검출되고 있다. 그림11은 1N H₂SO₄용액중에서 형성된 부동태피막의 원소분포에 미치는 Mo의 영향을 보여주고 있다.

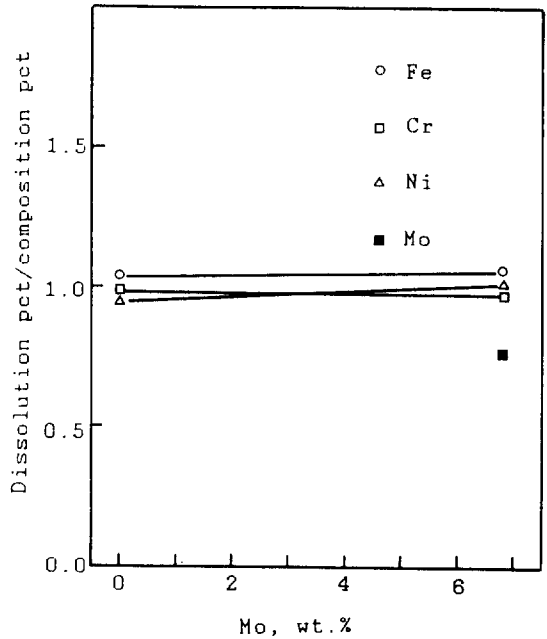


Fig. 7 Effect of Mo on the ratio of dissolution pct / composition pct (Specimen M1 & M2, 50 °C, 1.5N HCl, +400mV (SCE))

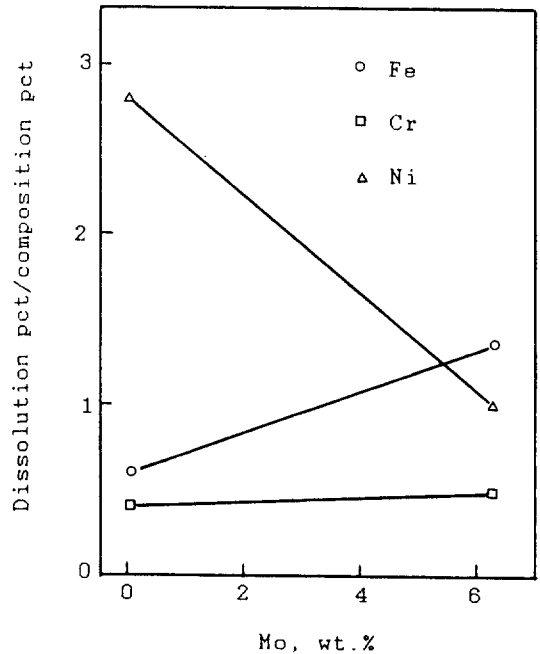


Fig. 8 Effect of Mo on the ratio of dissolution pct / composition pct (Specimen M1 & M2, 50 °C, 6N H₂SO₄, +400mV (SCE))

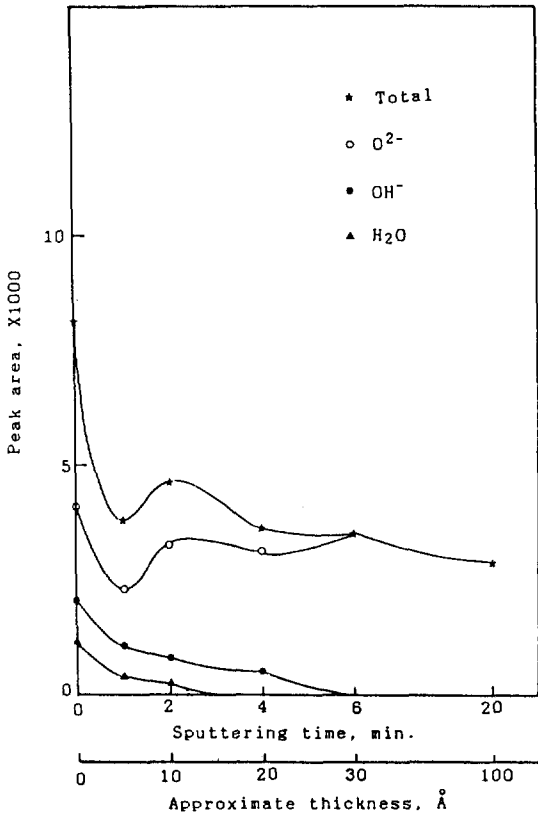


Fig. 9 Depth profile of oxygen of the passive film formed on Specimen M2

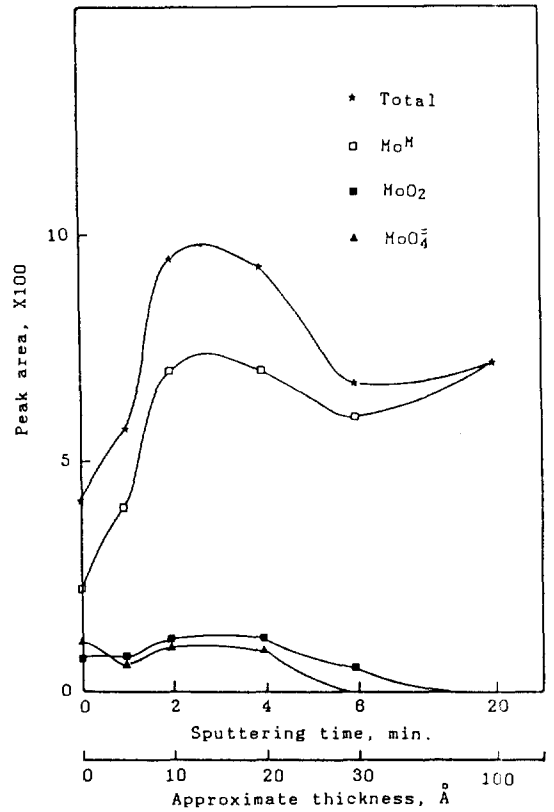


Fig. 10 Depth profile of molybdenum of the passive film formed on Specimen M1

Mo이 증가하면 Fe와 Cr의 분포에는 큰 영향이 없으나 약간 그 이동이 억제되고 있음을 알 수 있으며, Ni과 질소의 분포에는 그 효과가 크게 나타나 Mo이 증가하면 피막외층으로의 Ni과 질소의 이동을 억제하고 있다. 표3은 1N H₂SO₄ 용액중에서 형성된 부동태피막중의 Cr₂O₃/CrOOH비에 대해 미치는 Mo의 효과를 보여 주는 것으로서, Mo이 증가하면 그 비가 감소하고 있다.

3-3 MoO₄²⁻이온의 생성 및 제안된 기구의 검토

MoO₄²⁻이온은 다음과 같은 반응에 의해서 생성될 수 있다

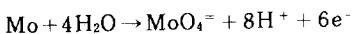
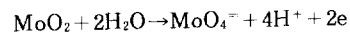


Table.3 Effect of Mo on the ratio Cr₂O₃/CrOOH of the passive film by ESCA (1N H₂SO₄, +400mV (SCE))

Specimen	Sputtering time, min			
	0	1	2	4
M1	0.4	2.0	3.1	9.5
M2	0.5	2.3	4.3	12.0

E₀ = -0.147V(SCE) (단, 25°C, pH=0, [MoO₄²⁻] = 10⁻⁶ mol) 또는



E₀ = 0.187V(SCE) (단, 25°C, pH=0, [MoO₄²⁻] = 10⁻⁶ mol)

이처럼 MoO₄²⁻이온은 낮은 전위에서도 생성이 가능

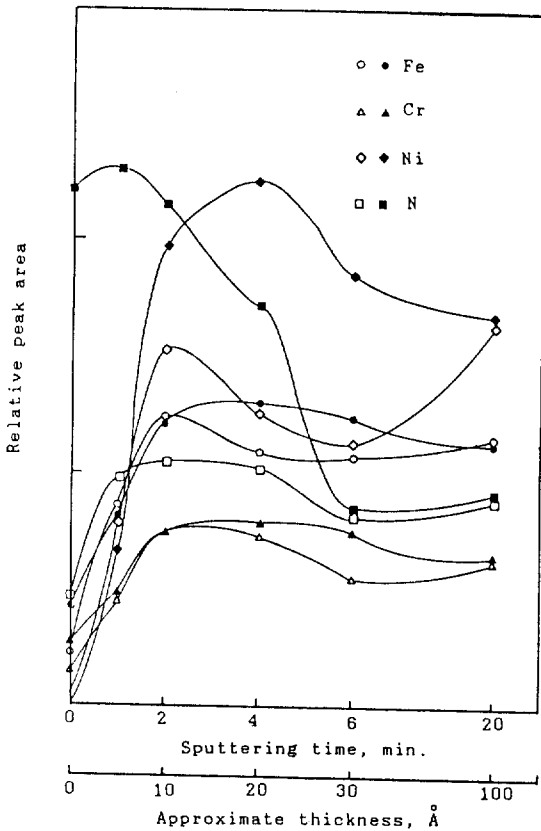


Fig. 11 Effect of molybdenum on the depth profile of iron, nickel and nitrogen (open: Specimen M1, closed: Specimen M2)

한 상이다. 그러나 Mo-H₂O계의 E-pH도를 보면,¹⁵⁾ MoO₄⁼이온은 낮은 pH용액에서는 불안정한 과산화물이다. 그런데 피막의 외층에서는 MoO₄⁼이온이 검출되고 있다. 이는 이미 Clayton과 Lu에 의해서¹⁶⁾ 제시되었듯이 MoO₄⁼이온이 고상반응(Solid State Reaction)에 의해 부동태피막중에서 생성이 가능하며, 존재근거로는 평형도에는 예시되지 않았으나,¹⁷⁾ 0.5M H₂SO₄용액중에서 부동태처리한 304형 스테인리스강 표면에 존재하는 Green Rust I 과 II에서 그 근거를 찾을 수 있다.¹⁸⁾

지금까지 제안된 Mo의 기구를 보면 (1)합금원소

의 선택적 용해, (2)피막중에 존재하는 Mo상태의 변화, (3)화합물 또는 부식억제제의 형성 등이다. 먼저 합금원소의 선택적 용해라는 관점을 보면, 실험결과에서도 알 수 있듯이 특정한 원소의 용해를 촉진하고는 있으나 그 원인에 대해서는 설명을 하고 있지 못하다. 두번째 견해 가운데서 먼저 Mo의 존재 여부에 대한 논란에 대해서 검토를 해 보면 Mo이 피막중에 존재하지 않는다는 보고가 있으나,¹⁹⁾ 실험결과에서도 알 수 있듯이 부동태 피막중에 Mo이 존재하며, 질소와 공존할 때 Mo이 농축됨을²⁰⁾ 알 수 있다. 또한 피막중에 존재하는 Mo의 화학적 상태는 금속Mo과 MoO₂ 그리고 MoO₄⁼이다. 그런데 기존의 보고는 대부분 HCl용액중에서 행해진 것으로서, Mo의 작용기구를 보면 부식활성처에 Mo산화물 또는 MoO₄⁼가 생성되어 활성처를 제거한다거나,^{21), 22)} 피막중의 Cr양을 증가시켜 부동태피막의 형성능을 촉진한다거나,²³⁾ Cl 이온의 혼입억제,²⁴⁾ MoO₂로 존재하여 부식에 대한 저항성을 증대시킨다거나,²⁵⁾ 부동태의 시작을 촉진시킨다는²⁶⁾ 등의 여러가지 관점으로 그 작용을 해석하고 있다. 이러한 해석은 HCl용액에서의 Mo효과에 대한 설명으로는 그 타당성을 지니고 있다고 볼 수 있다. 그러나 H₂SO₄용액에서 나타나는 부동태전류밀도의 증가현상에 대한 근거를 제시하지 못하고 있다. 마지막으로 화합물 또는 부식억제제의 형성이라는 관점을 검토해 보면, HCl용액에서 나타나는 Mo의 효과가 Mo-Chloride Complex에 의한 결과라고 보고하고^{8), 9)} 있으나, 많은 연구결과에서 피막중에 Cl 이온이 없음을 보고하고 있어서^{27), 28)} 일반적인 견해로 보기는 어렵다. 또한 MoO₄⁼이온의 생성과 그 효과를 억제제로 첨가한 MoO₄⁼이온의 흡착기구를 설명하고 있으나 부식활성처에 MoO₄⁼이온의 흡착만으로는 Mo효과에 대한 설명으로 부족하다고 생각된다. 이와는 다른 관점인 MoO₄⁼이온의 이온선택성에 기초한 2극모형은¹⁶⁾ HCl용액에서의 거동에만 국한되어 있어서 H₂SO₄용액에서의 Mo효과나 선택적 용해에 대한 논의가 부족한 상태이며, Mo의 기구를 밝히는 데에는 이러한 문제점에 대한 해결이 꼭 필

요하다고 생각된다.

3-4 부식저항성에 미치는 Mo 기구

HCl이나 H₂SO₄용액에 관계없이 나타나는 Mo의 효과는 부식전위의 상승과 임계전류밀도의 감소이다. 먼저 부식전위는 합금을 이루고 있는 각각의 성분의 전위와 함량에 의존한다. 그림 12는 6N H₂SO₄용액에서의 Fe, Cr, Ni, Mo 그리고 Fe-80Mo에 대한

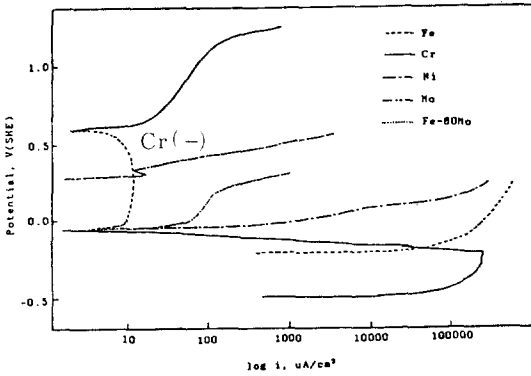


Fig. 12 Anodic polarization curves for Fe, Cr, Ni, Mo and Fe-80 Mo (50°C, 6N H₂SO₄)

양극분극시험결과이다. 전위의 순서는 Mo > Fe-80Mo > Ni > Fe > Cr의 순서로 낮아지고 있다. Fe-80Mo의 전위가 높게 나타났는데 이는 Mo의 높은 전위에 기인된 결과이다. 따라서 시편M1과 M2의 전위도 Mo이 첨가됨에 따라서 상승하고 있는데 이는 Mo의 높은 전위때문이다. 그리고 그림12에서 알 수 있듯이 뚜렷한 부동태를 보이는 원소는 Cr으로서 Cr이 부동태전류밀도를 감소시키는 제1의 원소임을 알 수 있다. 또한 Mo첨가에 의해서 임계전류밀도가 감소하고 있는데 이는 Mo의 높은 전위에 의해 상승된 시편의 전위상승으로 적은 과전압에 의해서도 쉽게 부동태를 이룰 수 있기 때문으로 생각된다.

한편 Mo의 증가시 나타나는 중요한 현상은 HCl과 H₂SO₄용액에 따라 얻어지는 부동태전류밀도와 재부동태속도의 역전현상이다. 저자는 이미 부동태

에 대해 새로 제안한 바가 있는데,²⁰⁾ 요지는 다음과 같다.

1. 부동태피막중의 원소농축 및 이동에 대한 구동력은 이온선택성이다.

2. 원소농축의 필요조건은 원소 또는 산화물의 화학적 안정성이다.

3. 첨가원소가 부동태피막의 외층에서의 양이온선택성을 증가시키면 합금성분의 분포가 변하며, 이때 용액중에서 검출되는 성분비는 사용한 용액과 피막외층의 원소분포 그리고 그 원소의 화학적 안정성에 의존한다.

따라서 이와 같은 제안을 H₂SO₄와 HCl용액에서의 Mo의 효과에 적용시켜 보면, 먼저 부동태피막중에 원소분포의 변화이다. 즉 이미 HCl용액중에서 Fe-20Cr-4Ni-6Mo계의 합금에 대해 형성한 피막은 질소의 존재유무에 관계없이 뚜렷한 원소의 농축을 보고한 바 있다.²⁰⁾ 그렇지만 H₂SO₄용액중에서 형성시킨 경우는 그 농축의 정도가 미약하며, 오히려 Mo이 첨가된 합금의 경우가 피막외층으로의 원소이동을 억제하고 있음을 알 수 있다(그림11). 둘째로 첨가한 MoO₄⁼이온의 작용과 그 특성이다. HCl용액에서는 그 효과가 작기는 했지만 부동태전류밀도를 감소시키고 있으나(그림3), H₂SO₄용액에서는 오히려 증가시킨다는 사실이다(그림4).

이러한 두가지 결과는 피막의 외층에서 검출되고 있는 MoO₄⁼이온의 특성변화에 기인된 것으로서, MoO₄⁼이온은 1가의 용액에서는 양이온선택성을 보이나 2가가 존재하는 용액에서는 음이온선택성을 나타낸다.^{29), 30)} 이러한 결과를 새로 제안한 모형과 연결하여 고찰해 보면 용액의 차이에 따른 Mo효과를 설명할 수 있다. 즉 그림13과 같은 2극모형에서,³¹⁾ Mo이 첨가된 합금의 경우 HCl용액에서는 피막외층에서 생성된 MoO₄⁼이온이 양이온선택성을 나타내어 외층의 양이온선택성을 증가시키나, H₂SO₄용액에서는 MoO₄⁼이온이 음이온선택성을 지니므로 오히려 피막외층의 양이온선택성을 저하시키는 결과를 초래하게 된다. 따라서 피막외층의 양이온선

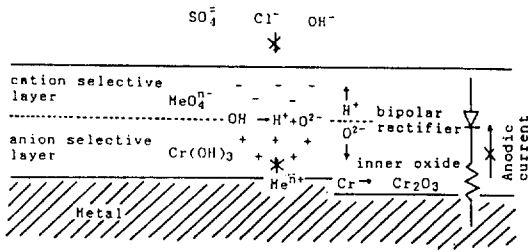


Fig. 13 Schematic representation of the bipolar model of the passive film formed on stainless steel³¹⁾
(Positive fixed charge: +; Negative fixed charge: -)

택성 저하에 기인되어 피막중의 원소이동이 억제되고 탈수소반응($\text{OH}^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{O}^{2-}$)의 저하에 의해서 피막중에서의 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CrOOH}$ 비도 저하하게 된다. 그러므로 H_2SO_4 용액에서의 양극분극저항성 가운데서 부동태전류밀도가 증가되고, 탈부동태시 최대전류값이 상승하며 재부동태화속도도 저하됨을 알 수 있다. 한편 Mo의 첨가에 의해서 Ni의 용해가 억제되고 있는데, 이는 사용한 용액중의 S과의 관계로 이해되어야 할 것이다. 즉 Ni은 S의 흡착에 매우 민감하여 용해가 촉진되는 특성이 있다.³²⁾ 그런데 민감한 Ni과 S의 흡착을 Mo이 억제시켜 주므로,³³⁾ Mo이 증가하면 Ni의 용해가 억제되는 것으로 생각된다. 한편 H_2SO_4 용액에 HCl을 첨가한 용액에서 양극분극을 행하면 (그림5), MoO_4^{2-} 이온의 이온선택성이 음이온선택성으로부터 양이온선택성으로 변화되므로 낮은 부동태전류밀도와 넓은 부동태영역을 유지할 수 있으나, Mo이 첨가안된 합금의 경우는 비록 피막외층에 질소가 매우 많이 농축되어 있었지만 공격성 음이온인 Cl^- 이온의 침투에 의해서 피막중의 pH를 국부적으로 상승시키므로 질소의 효과가 나타나기 위한 조건을 만족시키지 못하여 피막외층에서의 NO_3^- 이온의 효과가 발휘되지 못하고 심하게 공식이 발생함을 알 수 있다.

4. 결 론

Mo 을 변화시킨 스테인리스강에 대하여 HCl 과 H_2SO_4 용액에서 양극분극시험, 활성화에너지 측정시험, 재부동태화속도측정시험을 통하여 Mo의 효과를 평가하였으며, 용액분석과 표면분석을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Mo이 첨가되면 부식전위가 상승하는데 이는 Mo자체의 귀한 성질에 기인된 결과이다.
2. Mo함량이 증가하면 임계전류밀도가 감소한다. 이는 Mo에 의한 전위상승으로 작은 양극분극에 의해서 쉽게 부동태화되기 때문이다.
3. HCl용액에서는 Mo이 증가하면 부동태전류밀도가 감소하고 넓은 영역의 부동태를 유지시킨다. 이는 피막중에 생성되는 MoO_4^{2-} 이온의 양이온선택성에 기인된 것이다.
4. H_2SO_4 용액에서는 Mo함량이 증가할수록 부동태전류밀도가 증가하는데, 이는 피막외층에 존재하는 MoO_4^{2-} 이온의 특성변화때문이다. 즉 MoO_4^{2-} 이온은 H_2SO_4 용액에서는 음이온선택성을 보이고, 따라서 피막외층의 양이온선택성을 약화시키므로 탈수소화 반응이 억제되어 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CrOOH}$ 비를 감소시키며 재부동태화 속도가 저하된다.
5. Mo이 증가하면 H_2SO_4 용액에서 큰 부동태전류밀도를 보이지만 HCl용액이 공존하면 MoO_4^{2-} 이온의 이온선택성의 변화로 작은 부동태전류밀도를 유지하지만 Mo이 없는 합금은 심하게 공식이 발생한다.
6. H_2SO_4 용액에서 생성된 부동태피막은 MoO_4^{2-} 이온의 음이온선택성에 기인된 피막외층의 양이온선택성 저하로 Mo이 증가할수록 피막중에서의 원소이동과 농축이 억제된다.

후 기

본 연구는 한국과학재단의 지원에 의해 수행된 연구의 일부이며, 지원에 감사합니다.

참 고 문 헌

1. R.O. Carson et al.: "Handbook of Stainless Steels", D. Peckner and I.M. Bernstein eds., p.13-1, McGraw-Hill Inc., 1977.
2. K. Sugimoto et al.: *Corrosion Science*, 17, 425 (1977)
3. Ya. M. Kolotyркиn et al.: "Passivity of Metals", R.P. Frankenthal and J. Kruger eds., p.678, 1978.
4. C. Leygraf et al.: *Corrosion Science*, 19, 343 (1979)
5. R. Goetz et al.: *Electrochim. Acta*, 29, 667 (1984)
6. G. Okamoto et al.: Ref. 3, p.646, 1978.
7. R. Goetz et al.: *Electrochim. Acta*, 27, 1061 (1984)
8. I. Olefjord et al.: "Passivity of Metals and Semiconductors", M. Froment ed., Elsevier Science, Amsterdam, p.561, 1983.
9. J.R. Ambrose: Ref.3, p.740, 1978.
10. K. Sugimoto et al.: *Corrosion*, 32, 347 (1976)
11. M. Barbosa et al.: *Corrosion Science*, 22, 1025 (1982)
12. F. Feigl et al.: "Spot Tests in Inorganic Analysis", p.320, Elsevier Publishing Co., N.Y., 1972.
13. C.D. Wagner et al.: "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer, 1979.
14. Seoul National University ESCA-Lab: Unpublished work, 1988.
15. M. Pourbaix: "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", NACE, Houston, 1974.
16. C.R. Clayton et al.: *J. Electrochem. Soc.*, 133, 2465 (1986)
17. J. Detourney et al.: *Corrosion Science*, 15, 295 (1975)
18. C.R. Clayton et al.: Ref. 8, p.585, 1983.
19. A.E. Yaniv et al.: *J. Electrochem. Soc.*, 124, 490 (1977)
20. 김영식, 박용수: 본지, 제18권 2호, 97 (1989).
21. K. Hasimoto et al.: *Corrosion Science*, 19, 3 (1979)
22. Ya. M. Kolotyркиn: *Electrochim. Acta*, 25, 89 (1980)
23. H. Ogawa et al.: *Corrosion*, 34, 52 (1978)
24. A. Irhzo et al.: *ibid.*, 42, 141 (1986)
25. W. Yang et al.: *Corrosion Science*, 24, 691 (1984)
26. P.I. Marshall et al.: *ibid.*, 24, 463 (1984)
27. K. Varga et al.: *Electrochim. acta*, 33, 25 (1988)
28. B.O. Elfstrom: *Mat. Sci. and Eng.*, 42, 173 (1980)
29. M. Sakashita et al.: *Corrosion Science*, 17, 473 (1977)
30. M. Sakashita et al.: *Denki Kagaku*, 44, 395 (1976)
31. M. Sakashita et al.: Ref. 3, p.479, 1978.
32. K. Takizawa et al.: *Boshoku Gijutsu*, 35, 551 (1986)
33. R.C. Newman: *Corrosion Science*, 25, 341 (1985)