

## “질소첨가가 스테인리스강의 부동태화기구에 미치는 영향에 대한 연구”

김영식 · 박용수

연세대학교 금속공학과

## “A Study on Effects of N Addition on the Passivating Mechanism of Stainless Steels

Kim, Young Sik, Park, Yong Soo

Dept. of Metallurgical Eng., Yonsei Univ.

The corrosion resistance and the passivity of stainless steels containing different nitrogen contents were investigated in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. As the nitrogen increased, the corrosion potential increased while the critical current density decreased. The passive current density was observed to decrease with the nitrogen and the tendency became pronounced in passivating conditions. The steels with higher nitrogen contents showed faster repassivation and higher activation energy for pit initiation process.

On the basis of the results of solution analysis and surface analysis, the role of nitrogen on the passivating mechanism of stainless steels was elucidated.

### 1. 서 론

스테인리스강은 다른 합금에 비해 매우 우수한 내식성을 보이는 특징이 있다. 그러나 종종 부식환경 중에 공격성 음이온이 존재하면 공식과 같은 국부부식에 민감하게 된다. 그러므로 합금원소를 조절하여 공격성 음이온에 대한 부식저항성을 향상시키기 위한 노력이 계속되어 왔다. 본 연구에서 주목하고 있는 원소는 질소로서, 최근에 질소는 많은 오스테나이트계 스테인리스강에 첨가되는 주요 원소로 되어 있다. 첨가이유로는 값비싼 Ni의 대체원소이고, 고탄소 합금의 경우 용접시 발생하는 부식문제를 해결하기 위해 저탄소 스테인리스강에 질소를 첨가하여 사용하며 이러한 질소의 첨가는 저탄소

스테인리스강의 강도를 향상시킬 수 있고 입계부식이나 공식에 대한 효과가 나타나고 있다.<sup>1,2,3)</sup> 또한 2상 스테인리스강에 질소를 첨가하면 오스테나이트상과 페라이트상에 Cr을 고르게 분산시켜 국부부식에 대한 저항성이 향상됨을 발견하였으며<sup>4)</sup>, 탄화물의 형성을 억제시키거나<sup>5,6)</sup>, 응력부식 균열저항성을 향상시킨다<sup>7,8,9)</sup>.

그런데 이러한 많은 특성 가운데서 공식에 대한 저항성을 향상시키는 질소의 효과는 많이 보고되어 왔으나, 그 기구(Mechanism)에 대해서는 일치된 견해를 보이고 있지 않다. 질소의 효과는 Mo이 첨가안된 합금에서는 크게 나타나지 않지만<sup>8,10)</sup>, Mo과 공존하면 그 효과가 뚜렷하게 나타나고 있어 그 기구를 질소와 Mo의 상승효과(Synergistic effect)로

이해되어 왔다<sup>7,11,12</sup>. 지금까지 제안된 기구를 보면 (1)산화피막 중에 질소가 농축된다는 관점<sup>11,13,14</sup>과, (2)억제제 이온의 형성이라는 관점<sup>15,16,17,18</sup>, 그리고 (3)Fe의 선택적 용해에 따른 피막조성의 변화<sup>19</sup> 등의 관점으로 요약할 수 있다.

한편 부동태 피막층에 형성되는 원소 농축에 대한 이론으로는 선택적 Fe용해론<sup>20</sup>과 화학적 구동력에 의한 농축론<sup>21</sup>이 있다. 두가지 이론 모두 단순한 합금계에는 적용이 가능하지만, 다원계합금에서는 Cr 이외의 원소에 대한 설명이 부족한 상태이다.

따라서 반응용액을 HCl과 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액으로 선택하여 각각의 환경에서 나타나는 양극분극저항성, 활성화에너지, 재부동태화속도 등에 미치는 질소의 효과를 평가하고, 용액분석과 ESCA를 이용한 표면 분석을 통하여 내식성에 미치는 질소의 기구와 부동태 피막 중의 원소농축이론에 대한 새로운 제안을 하고자 한다.

## 2. 실험방법

시편은 순수한 상업용 품질을 갖는 시료(전해철, Cr, Mo, Ni과 FeCrN등)를 사용하여 고주파유도로서 질소 분위기하에서 용해·주조하였다. 이후 절단과 연마를 통하여 표면가공을 행한 뒤, 열간압연과 냉간압연을 행하였으며 압연시 도입된 잔류응력을 제거하기 위하여 1,100°C에서 5분간 소둔처리를 하고 66°C의 10%HNO<sub>3</sub>+3%HF용액에서 산세를 행하였다. 최종적인 시편의 두께는 1mm였으며 표1은 성분 분석결과이다.

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

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	Fe
N1	0.01	1.24	0.02	.012	.003	3.95	20.33	6.75	0.03	Bal.
N2	0.02	1.27	0.01	.013	.003	3.98	20.38	6.82	0.28	Bal.
N3	0.01	1.14	0.16	.005	.009	20.02	20.65	tr.	0.21	Bal.
N4	0.01	0.15	0.45	.016	.006	17.42	18.36	tr.	.007	Bal.

### 2-1 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. 그후 시편을 호마이카로 고정하고 반대면을 SiC연마지 600번까지 연마하여 세척한 뒤, 1cm<sup>2</sup>의 면적만이 용액에 노출될 수 있도록 락카로 덮어 주었으며, 시험할 때까지 데시케이터에 보관하였다.

양극분극시험은 Potentiostat를 사용하여 1mV/sec의 주사속도로 행하였으며, 보조전극은 고밀도흑연봉, 기준전극은 포화삼황전극(SCE)이었다. 반응용액은 30분동안 90cc/min의 속도로 질소가스를 주입하여 용존산소를 제거하여 주었으며, 시편을 Potentiostat에 장치하고 10분동안 -700mV(SCE)의 음극전위를 가한 뒤 다시 10분 후에 부식전위를 측정하고 분극실험을 행하였다. 분극후 공식의 발생여부는 +999mV(SCE)에서 2분간 유지한 후 표면관찰을 통해서 판단하였다. 그림1은 분극실험에 사용된 회로도이다.

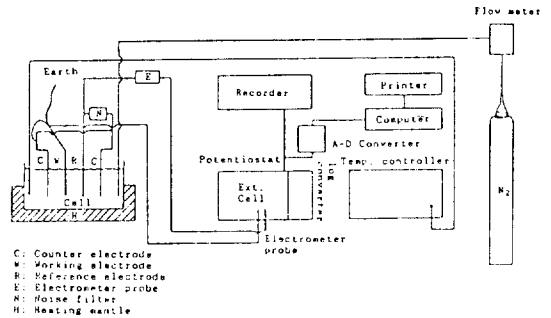


Fig. 1 Schematic wiring diagram for the potentiostatic polarization test

### 2-2 활성화에너지 측정시험

활성화에너지는 첫째 개방회로 상태에서의 부식 반응에 대한 것으로서, 타펠의삼법으로 온도에 따른 부식전류를 구하여 Arrhenius식에 의거해서 활성화에너지를 얻었다. 둘째는 공식개시과정에 대한

활성화에너지로서, 반응용액은 탈기된 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>였으며 부동태영역의 전위인 +400mV(SCE)에서 10분간 부동태처리를 한 뒤에 반응용액을 질소가스로 교환하는 상태에서 20cc의 HCl을 가해 공식이 개시되기까지의 시간, 즉 유도시간(Induction time)을 구하였다. 그 다음 유도시간의 역수를 속도상수로 취하여 Arrhenius식으로부터 공식개시과정에 대한 활성화에너지를 구하였다.

### 2-3 재부동태화속도 측정시험

전위를 부식전위로부터 부동태영역의 전위로 고정시킨 다음, 전류값이 정상상태에 이를 때까지 유지한 뒤(약10분간), 너비 50 $\mu$ m의 스테인리스팁(Tip)으로 스크래치(Scratch)를 내어 탈부동태화(Depassivation)시켜 본래의 전류값에 도달하도록 유지하여 주었다. 이러한 조작은 각 시편에 대하여 10회씩 행하였으며, 기계적인 탈부동태화로 인해 얻어지는 전류전이곡선(Current transition curve)은 Potentiostat로부터 나오는 전류값을 A-D변환기와 컴퓨터를 이용하여(그림1) 20ms단위로 측정하였다. 스크래치 시간은 500ms였으며, 스크래치 면적은  $1 \times 10^{-4}$ cm<sup>2</sup>이었다. 또한 재부동태화속도의 척도인 재부동태화 지수, b는 다음식으로부터 구하였다<sup>22)</sup>.

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

I : 시간 t에서의 전류, I<sub>0</sub> : 초기전류

I<sub>1</sub> : t=1sec일 때의 전류

### 2-4 용액분석시험

양극분석시험법과 같은 방법으로 시편을 준비한 뒤, +400mV(SCE)의 전위를 일정 시간동안 가해 양극용액을 만들었다. NO<sub>2</sub><sup>-</sup>이온 또는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온의 분석시에는 Cl<sup>-</sup>이온이 존재하면 분석에 어려움이 있으므로 0.0141N Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액으로 Cl<sup>-</sup>이온을 제거시킨 뒤 분석에 들어갔으며 모든 시료는 분석하기 전까지 냉장보관 (5C이하)하였다.

금속이온에 대한 분석은 원자흡수분광법(AAS)으로 행하였으며, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 및 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>이온에 대

한 분석은 IC ( Ion Chromatography)를 사용하였다. IC분석기는 Model DIONEX 4000 I이며, 분석 조건은 용리액(Eluent)으로는 HCl을 사용했으며 주입속도는 1.0cm<sup>3</sup>/min이었다.

### 2-5 표면분석시험

표면분석에 사용된 시편은 SiC연마지로 1200번까지 연마하고 1 $\mu$ m Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말을 사용하여 Polishing한 다음 아세톤으로 세정하고 Potentiostat에 장치하여 +400mV(SCE)의 전위로 4시간동안 부동태처리를 행하였다. 분석에 들어가지 전까지 시편은 질소분위기에 보관하였다. 표면분석에 이용된 방법은 ESCA분석으로서, 각 원소에 대한 스펙트럼은 Al-K $\alpha$ (1486.6 eV)의 X-선을 이용하여 VSW-ESCA에서 얻었다. 깊이에 따른 스펙트럼(Depth profile)은 Ar-Sputtering을 하여 구하였다. Sputtering 조건은  $6.0 \times 10^{-5}$ mbar, 2KeV, 40mA였으며 Sputtering 각도는 90°였다. 이때의 Sputtering속도는 약 5Å/min였으며, 사용된 표준재료는 SiO<sub>2</sub>였다.

스펙트럼에 대한 분석은 모든 경우에 전하보정(Cis charge referencing)과 Al-K $\alpha$  Satellite를 제거한 뒤에 행하였다<sup>23)</sup>. 분석은 Lorentian/Gaussian convolution program을 이용하여<sup>24)</sup>, 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 사용하였다<sup>23)</sup>.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3-1 부식저항성에 미치는 질소의 영향

그림 2는 탈기된 50°C의 1.5N HCl용액 중에서 Fe-20Cr-4Ni-6Mo 계인 N1(0.03wt. % N)과 N2(0.28wt. % N)에 대해 구한 양극분극곡선으로서, 질소가 증가하면 부식전위가 상승하고 임계전류밀

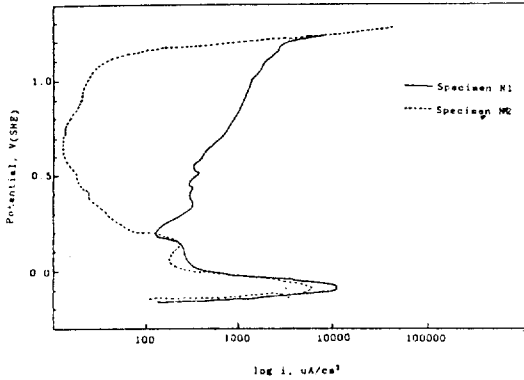


Fig. 2 Effect of nitrogen on the anodic polarization behavior (50 °C, 1.5N HCl)

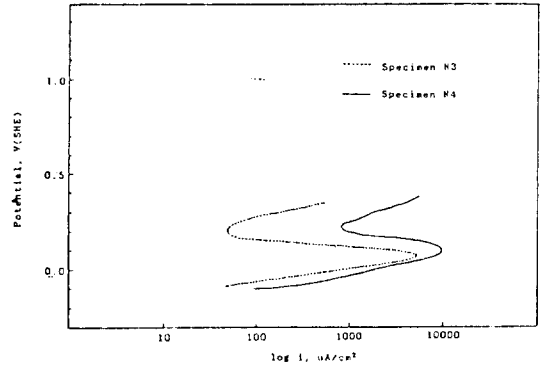


Fig. 3 Effect of nitrogen on the anodic polarization behavior (25 °C, 0.5N HCl)

도가 감소하며, N1의 경우는 핏트가 관찰되었으나 N2의 경우는 낮은 부동태전류밀도와 넓은 부동태 영역을 유지하고 있으며 1V 이상의 전위에서 보이는 급격한 전류의 증가는 시험후 시편표면을 관찰해 본 결과 핏트를 발견할 수 없었으므로 이는 다음의 반응에 따른 산소의 발생에 기인된 결과로 보인다.

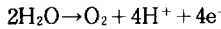


그림3은 탈기된 25°C의 0.5N HCl에서 구한 양극분극결과로서, Mo이 첨가안된 Fe-20Cr-20Ni계의 N3(0.21wt. %)과 N4(0.007wt. %N)에 대한 것이다. 질소가 증가하면 부식전위가 상승하고 임계전류밀도가 감소하지만 뚜렷한 부동태를 이루지 못하고 공식에 의해 파괴가 일어나고 있음을 알 수 있다.

그림4는 탈기된 50°C의 6N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에서 N1과 N2에 대해서 구한 분극결과로서, 질소가 증가하면 부동태전류밀도가 감소함을 알 수 있다. 그림5는 앞과 동일한 조건에서 구한 결과로서, Mo이 첨가안된 경우에 있어서 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>환경에 대한 질소의 효과가 더 크다는 것을 알 수 있다.

그림6은 억제제이온인 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온의 효과를 살펴본 결과로서 반응용액은 탈기된 25°C의 0.5N HCl+0.2N NaNO<sub>3</sub>이다. 질소가 첨가안된 N4의 경우는 그림3과 비교해 볼 때 억제효과를 나타내지 않았으나, 질

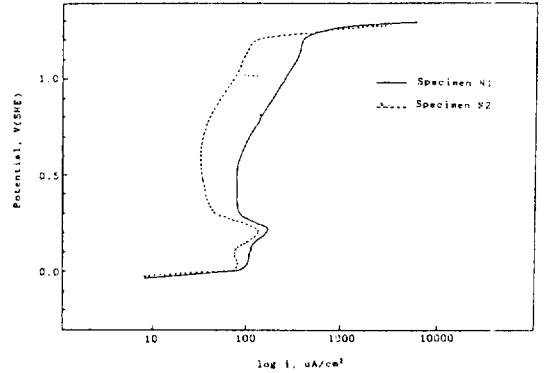


Fig. 4 Effect of nitrogen on the anodic polarization behavior (50°C, 6N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

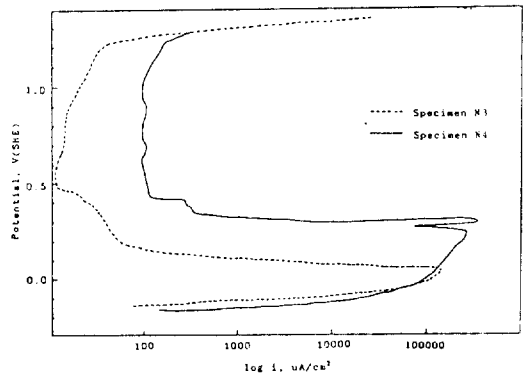


Fig. 5 Effect of nitrogen on the anodic polarization behavior (50°C, 6N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

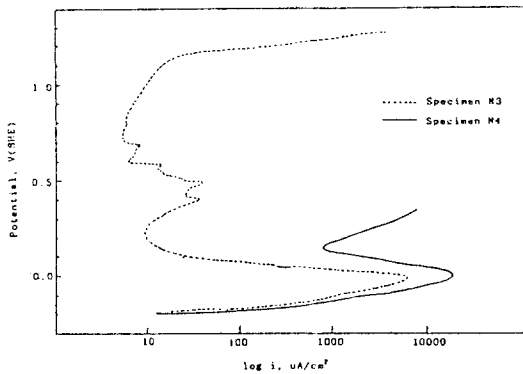


Fig.6 Effect of nitrate ion on the anodic polarization behavior (25°C, 0.5N HCl+0.2N NaNO<sub>3</sub>)

Table.2 Activation energy determined by Tafel extrapolation method

Specimen	Condition	Activation energy, Kcal/mol
N1	1.5N HCl	11.34 ± 0.88
N2	1.5N HCl	18.32 ± 0.48
N3	1.5N HCl	8.65 ± 1.05
N4	1.5N HCl	6.18 ± 0.91
N3	6N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8.16 ± 1.27
N4	6N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6.91 ± 0.18
N1	1.5N HCl + 0.1N NaNO <sub>3</sub>	17.17 ± 5.52

소가 첨가된 N3의 경우는 낮은 부동태전류밀도와 넓은 부동태영역을 보이며 공식 또한 발생하지 않았다.

표2는 타펠외삽법으로 구한 부식반응에 대한 활성화에너지로서, 질소가 증가하면 환경에 관계없이 활성화에너지가 상승되며 억제제가 첨가된 경우도 같은 효과를 보인다. 표3은 공식개시시간으로부터 구한 활성화에너지로서, 질소가 증가하거나 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온이 첨가되면 활성화에너지가 증가된다.

그림7은 재부동태화 실험결과로서 시간에 따른 전류의 변화를 보여주고 있다. 즉, 질소가 증가할수록 탈부동태화시에 나타나는 최대전류값도 감소하며 더 빠른 시간에 초기전류에 이르게 되는 것을 알

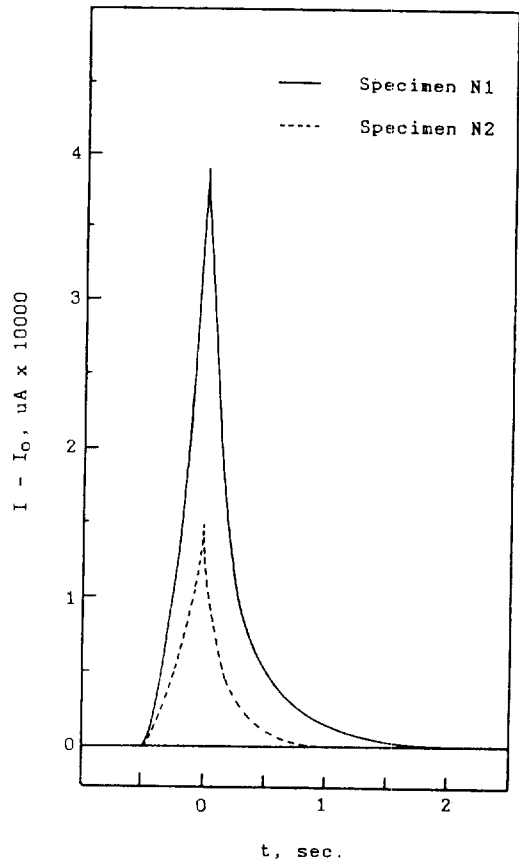


Fig.7 Effect of nitrogen on the decay of active current on the scratched surface (50°C, 2.5N HCl, 400mV(SCE))

Table.3 Activation energy determined by pit initiation time method (20cc HCl injected)

Specimen	Condition	Activation energy, Kcal/mol
N3	1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	13.9 ± 4.69
N4	1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6.2 ± 3.60
N4	1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.1N NaNO <sub>3</sub>	17.3 ± 7.20

Table.4 Repassivation parameters obtained from scratch method

Specimen	Condition	b
N1	2.5N HCl, +400mV(SCE)	1.38
N2	2.5N HCl, +400mV(SCE)	1.75
N1	2.5N HCl + 0.1N NaNO <sub>3</sub> , +400mV(SCE)	1.57

수 있다. 표4는 전류감소곡선으로부터 구한 재부동태화 지수, b에 대한 것으로 질소가 증가하면 1.38에서 1.75로 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온이 첨가되면 1.57로 증가하고 있다.

### 3 - 2 합금의 용해거동 및 부동태피막의 구조에 미치는 질소의 영향

그림8은 탈기된 50°C의 1.5N HCl에서 +400mV (SCE)로 11시간동안 용해시킨 양극용액을 AA분석한 결과로서, 용해된 양과 합금의 성분과의 비율 질소함량에 따라 작성된 것이다. 질소량이 증가할수록 Mo의 용해는 억제되고 있으며 Ni의 용해는 촉진되고 있다. 그림9는 Mo이 첨가안된 합금의 경우로서 두 합금 모두 +400mV(SCE)에서 공식이 발생하였으며, 질소가 증가하여도 큰 효과가 발휘되지 않음을 보여준다. 그림10과 11은 6N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에서 행한 용액분석결과로서, Mo이 첨가된 합금의 경우(N1과 N2)는 질소가 증가하면 Mo의 용해를 촉진하며, Mo이 첨가안된 합금의 경우(N3과 N4)는 Ni의 용해를 촉진하는 특징을 보이고 있다.

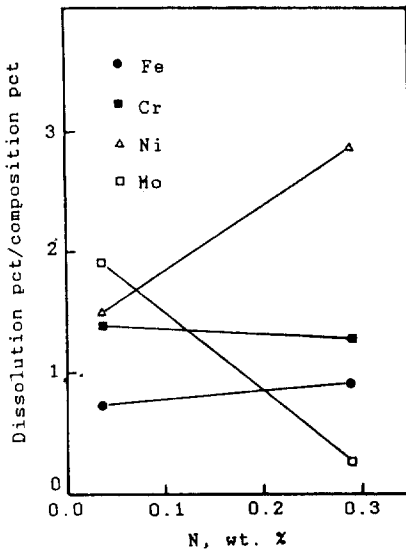


Fig. 8 Effect of nitrogen on the ratio of dissolution pct/ composition pct (Specimen N1 & N2, 50°C, 1.5N HCl, +400mV (SCE))

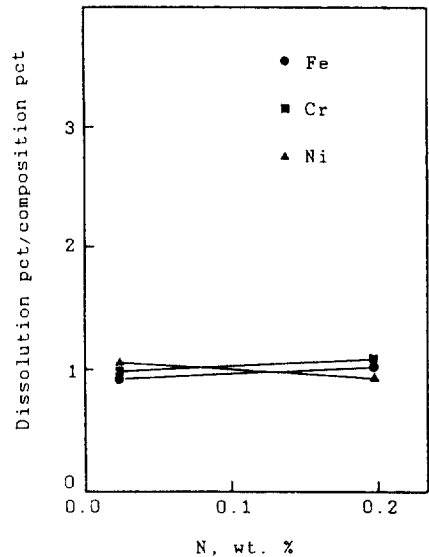


Fig. 9 Effect of nitrogen on the ratio of dissolution pct/ composition pct (Specimen N3 & N4, 50°C, 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.2N HCl, +400mV (SCE))

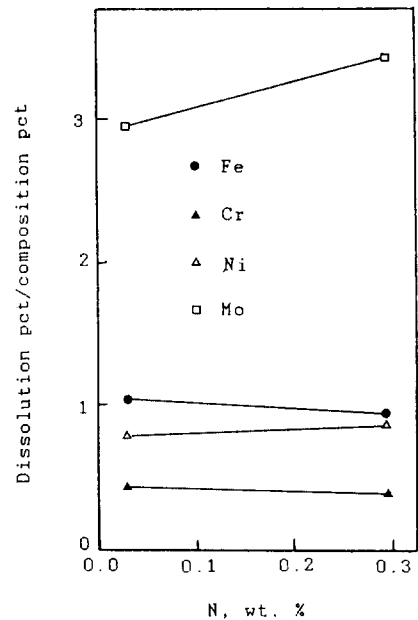


Fig. 10 Effect of nitrogen on the ratio of dissolution pct/ composition pct (Specimen N1 & N2, 50°C, 6N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, +400mV (SCE))

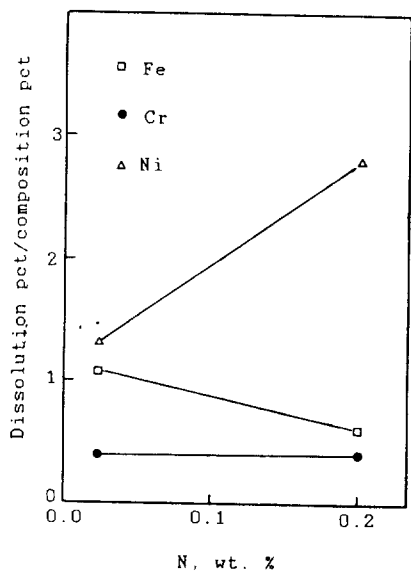


Fig. 11 Effect of nitrogen on the ratio of dissolution pct/composition pct (Specimen N3 & N4, 50°C, 6N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, +400 mV(SCE))

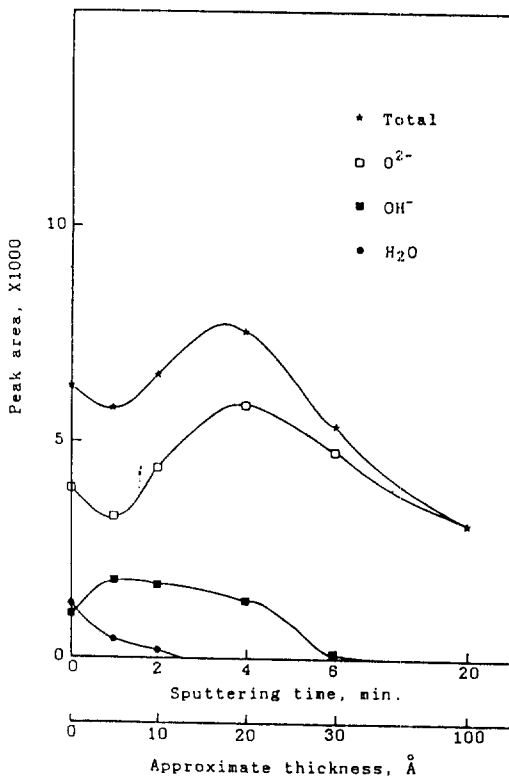


Fig. 13 Depth profile of oxygen of the passive film formed on Specimen N2

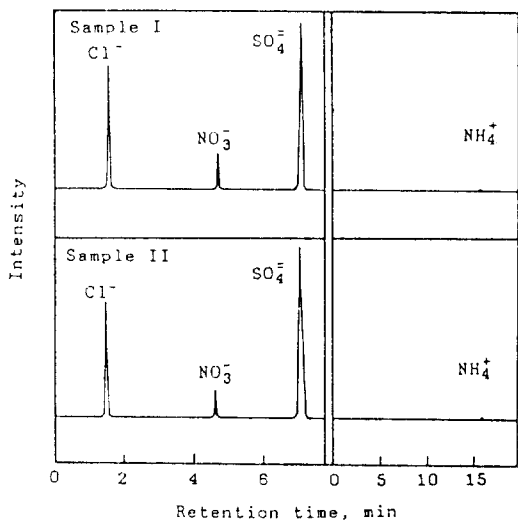


Fig. 12 Analysis of nitrate/nitrite /ammonium ion by ion chromatography ( I : Specimen N2, 0.5N HCl, 500mV (SCE); II : Specimen N2, 0.5N HCl, 1200mV (SCE))

그림 12는 IC분석결과로서 시료 I 은 +500mV(SCE)로, 시료 II 는 +1200mV(SCE)로 0.5N HCl에서 용해시킨 양극용액에 대한 것이다. 두 경우 모두 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 이온은 검출되지 않았으나, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온은 각각 2.80ppm, 1.42ppm 검출되었다. 그리고 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온은 존재여부만 확인할 수 있을 정도로 존재하고 있었다. 또한 Mo이 첨가 안된 N3를 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.2N HCl에서 +400mV(SCE)로 용해시킨 용액에서는 어떠한 이온도 검출되지 않았다.

그림 13은 1N HCl용액에서 +400mV(SCE)로 시편 N2를 4시간동안 부동태처리한 피막에 대한 ESCA분석결과로서, O<sub>1s</sub>스펙트럼의 깊이에 따른 농도분포이다. 피막의 외층에 H<sub>2</sub>O 및 OH<sup>-</sup>이온이 존재함을 알 수 있다. 그림 14는 N<sub>1s</sub>에 대한 농도분포

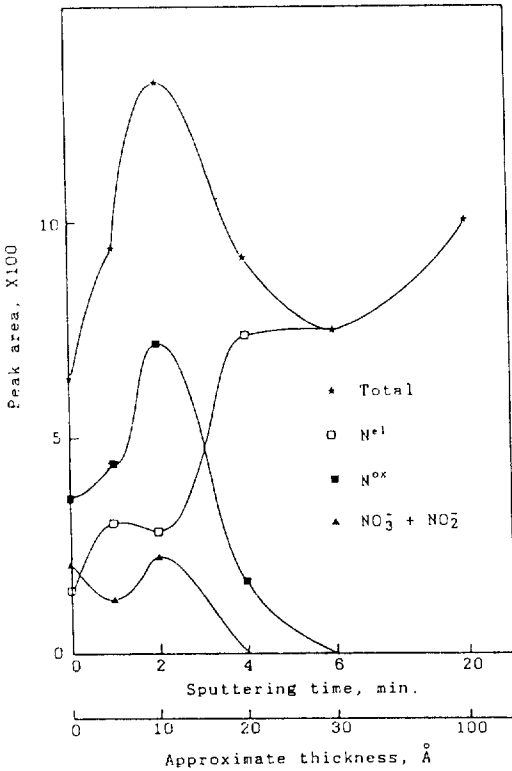


Fig. 14 Depth profile of nitrogen of the passive film formed on Specimen N2

로서, 질소가 피막의 외층에 농축되어 있음을 알 수 있으며, 원소상태인 질소외에 질소산화물 그리고 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>나 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>형의 화학종으로 존재하고 있다. 그림15는 Mo<sub>3d</sub>에 대한 것으로서, 피막외층에 Mo농축층이 존재하며 그때의 성분은 금속 Mo, MoO<sub>2</sub> 그리고 MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이온도 검출되고 있다. 그림16은 피막중에서의 Fe, Cr, Mo의 농도분포에 미치는 질소의 영향을 보여주고 있는 것으로서, 질소가 증가하면 각 원소의 분포가 피막외층으로 이동하고 있음을 알 수 있다. 표5는 피막중의 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CrOOH비에 미치는 질소의 영향에 대한 것으로서 질소가 증가하면 그 비율이 증가하고 있다.

3-3 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온의 생성 및 제안된 이론의 검토

NO<sub>2</sub><sup>-</sup>이온은 아래 반응에 의해서 열역학적으로 생

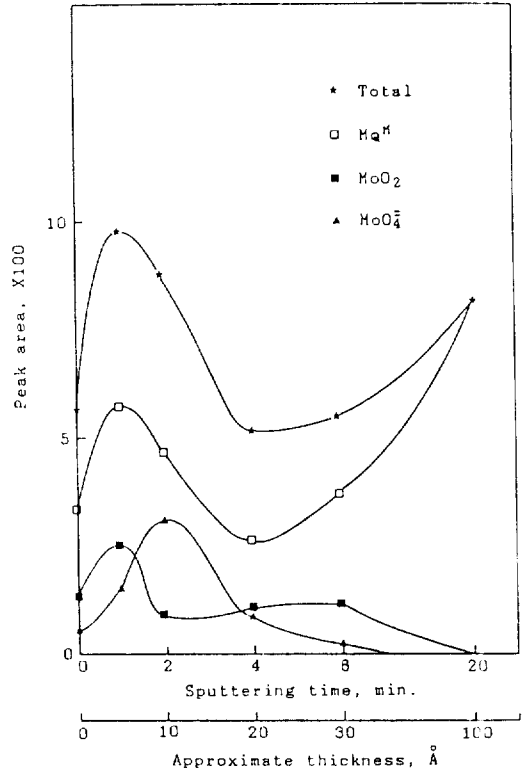


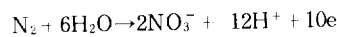
Fig. 15 Depth profile of molybdenum of the passive film formed on Specimen N2

Table.5 Effect of nitrogen on the ratio Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CrOOH of the passive film by ESCA (1N HCl, +400mV(SCE))

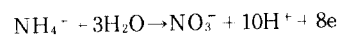
Specimen	Sputtering time, min			
	0	1	2	4
N1	-	*	1.7	3.9
N2	0.3	2.7	8.0	12.7

(- : not detected, \* : not analysed)

성이 가능하다.



(E<sub>0</sub>=0.933V(SCE), 25 C, pH=0, P<sub>N<sub>2</sub></sub>=1atm, [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]=10<sup>-6</sup>mol)



(E<sub>0</sub>=0.640V(SCE), 25 C, pH=0, [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]=[NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]=10<sup>-6</sup>mol)

즉, 형성전위가 0.640V(SCE)또는 0.933V(SCE)보다 귀한 전위에서 생성이 가능하다. 그러나 그림12에서



알 수 있듯이 +500mV(SCE)에서도 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온이 검출되고 있으며 Mo이 첨가안된 합금에서는 그 이온이 검출되고 있지 않다. 따라서 전위에 관계없이 생성되는 열역학적 근거와 Mo유무에 따른 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온의 생성여부에 대한 원인을 밝히는 것이 질소의 기구를 규명하는데 중요한 관건으로 생각된다.

제안된 이론을 검토해 보면, 먼저 부동태피막중에 질소가 농축된다는 견해는 질소가 농축된다는 결과는 일치하고 있으나, 기존의 보고는 질소가 전하를 띄지 않는 원소상태로 존재한다고 보고하고 있으나 그림14에서도 알 수 있듯이 원소상태이외에 질소산화물과 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>형의 화학종도 검출되고 있다. 또한 억제제이온의 형성이라는 관점을 검토하면, 첫째는  $N + 4H^+ + 3e \rightarrow NH_4^+$  반응으로 인한 수소이온농도의 감소이다.<sup>15)</sup> 그러나 이 견해는 단순한 계산결과에 기초한 반론으로서, 낮은 pH의 용액에서도 나타나는 질소의 효과를 부식환경에서의 수소이온농도의 감소로서 설명하기에는 무리가 있다는 것이며, 높은 전위에서는 질소용해반응이 크지 않으므로 높은 공식전위를 갖는 합금에서 나타나는 질소의 효과를 설명할 수가 없다. 둘째는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온을 생성시킨다는 관점에서,<sup>17)</sup> 이는  $NO_3^- + 10H^+ + 8e \rightarrow 3H_2O + NH_4^+$  반응에 의한 억제효과에 기초한 것이다. 그러나 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온은 높은 pH를 갖는 환경에서 안정한 화학종이며, 낮은 pH용액에서는 높은 과전압이 가해져야 질소로부터 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온으로 용해가 가능하다. 그런데 질소의 효과는 pH가 낮은 용액에서, 또한 낮은 전위에서도 나타나고 있다. 마지막으로 선택적 Fe용해에 의한 피막조성의 변화라는 관점<sup>18)</sup>을 검토하면, 질소가 첨가하므로써 Fe를 선택적으로 용해시켜 부동태피막중의 Cr의 농도를 증가시킨다는 것이다. 그러나 실험결과를 보면 HCl용액에서는 Mo용해를 억제하거나(N1과 N2), 영향을 거의 미치지 않는다(N3와 N4). 그리고 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액에서는 Mo용해를 촉진하거나(N1과 N2), Ni의 용해를 촉진한다(N3와 N4).

이와 같이 기존의 제안된 질소에 대한 기구로는

현재의 연구결과, 특히 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온의 생성에 대한 열역학적 근거, Mo유무에 따른 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온의 생성여부, 선택적으로 용해되는 성분 및 피막중의 원소이동의 변화 등을 설명할 수가 없다.

### 3 - 4 내식성에 미치는 질소의 기구 및 부동태에 대한 새로운 제안

첨가된 질소의 효과는 첫째 부식전위 상승이다. 이는 질소가 다른 원소에 비해 불활성이기 때문이며, 따라서 타펠외삽법으로 구한 개방회로상태에서의 부식에 대한 활성화에너지가 상승하고 있음을 알 수 있다. 두번째 효과는 임계전류밀도의 감소이다.  $i_c$ 는 OH<sup>-</sup>이온의 확산에 의존하므로<sup>25)</sup>, 동일환경에서 나타나는  $i_c$ 의 감소는 첨가된 질소에 의한 결과임을 알 수 있다. 활성태영역에서의 합금의 용해는 모든 원소가 빠른 속도로 용해되는 상태이지만 질소가 용해되기 위해서는 음극전류가 흘러야만 가능하다. 또한 부동태에 대한 기구로 제안된 Newman 등의 이론에 따르면<sup>14)</sup>, 합금의 용해시에 질소원자는 활성표면에 농축하게 되고 질소의 이동도가 크기 때문에 표면의 유동킹크(Mobile kink)를 막게 되어 부식속도를 저하시킨다는 것이다. 이들이 제안한 킹크막음기구(Kink blockage mechanism)는 부동태에 대한 질소의 기구라기 보다는 초기부동태전위이하에서 보이는 질소의 효과에 대한 것으로 생각된다. 즉, 질소가 용해되기 위해서는 음극전류가 흘러야 되고 이러한 음극전류에 의해 전체양극전류가 감소하며, 표면의 질소가 앞의 킹크막음기구처럼 작용하여 임계전류밀도가 감소하는 것이다. 세째로 질소의 가장 큰 효과는 부동태전류밀도의 감소이며, 그 기구를 규명하는데 있어서 가장 중요한 사항이 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온의 생성에 대한 근거를 밝히는 것으로 생각된다. 그림13에서 확인된 것처럼 피막의 외층에 OH<sup>-</sup>이온이 존재하여 화학적 조건이 용액과 다르다는 것을 알 수 있다. 피막의 화학적 조건이 다르기 때문에 다음의 반응에 의해서 피막 외층에 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온 등이 생성될 수 있다.

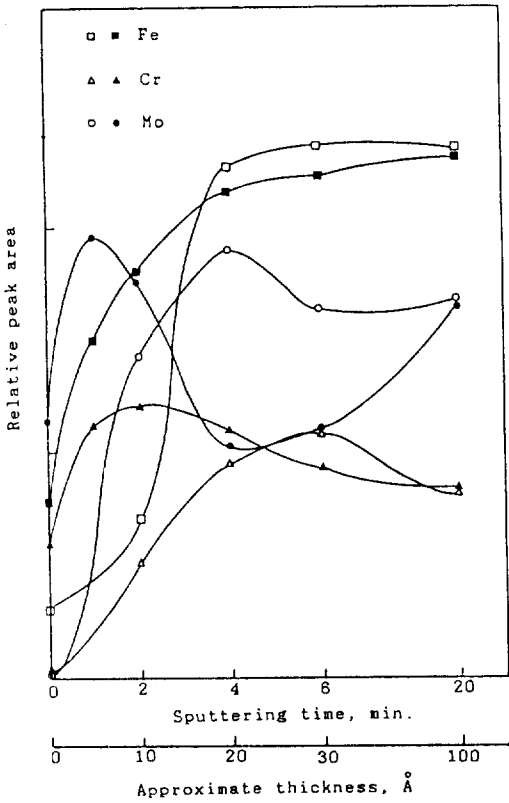
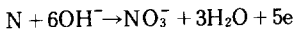


Fig. 16 Effect of alloyed nitrogen on the depth profile of iron, chromium and molybdenum (open: Specimen N1, closed: Specimen N2)



그런데 피막에 존재하는 이산화물은 낮은 pH의 용액에서는 불안정한 상인데, 그 존재근거로는 평형도에는 예시되지 않았으나 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서 부동태 처리한 304형 스테인리스강 표면에 Green rust I 과 II 가 고상반응(Solid state reaction)으로 생성되고 있으며<sup>26)</sup> 이는 Hoar에 의해서 제안된<sup>27)</sup> 부동태의 준안정상태를 보여주는 것이다. 그러면 피막외층에 생성된 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온이 어떠한 작용을 하는가? 그림17은 2극모형(Bipolar model)에 대한 개략도이다<sup>28)</sup>. 즉 피막의 내층에는 음이온선택성, 외층에는 양이온선택성으로 2극화되면 부동태가 강화된다는 것이다. 피막에 부과되는 양극전위는 피막

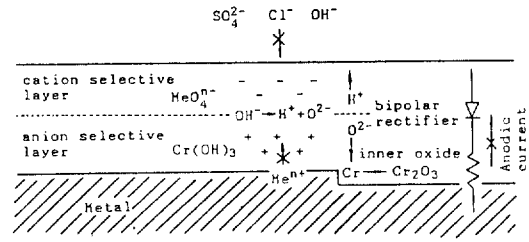


Fig. 17 Schematic representation of the bipolar model of the passive film formed on stainless steel (Positive fixed charge: +; Negative fixed charge: -)<sup>28)</sup>

의 탈수소화(OH<sup>-</sup>→H<sup>+</sup>+O<sup>2-</sup>)를 초래하고, H<sup>+</sup>이온은 양이온선택층을 통해 용액중으로, O<sup>2-</sup>이온은 음이온선택층을 통해 안쪽으로 이동하여 탈수된 산화물을 형성하게 된다. 질소가 증가하면 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CrOOH비가 증가하고 있어 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온이 피막외층의 양이온선택성을 증가시키는 화학종임을 알 수 있다. 또한 Rozenfeld에 의하면,<sup>29)</sup> 부식을 억제하는 MeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>형의 음이온이 피막중에 혼입되면 M-O결합강도를 증가시킨다고 보고하고 있다. 따라서 피막중에 생성된 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온에 의해서 증가된 M-O결합강도에 의해 탈부동태시 최대전류값이 감소하고 재부동태화 속도도 증가되며 공식개시에 대한 활성화에너지가 상승됨을 알 수 있다.

Mo과 질소의 공존이 질소의 효과, 즉 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온 생성에 대한 충분조건인가? : (1)NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온이 생성되려면 과잉의 OH<sup>-</sup>이온이 존재할 수 있는 부동태 상태를 이루어야 한다. (2)첨가한 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온의 효과가 질소가 첨가된 합금의 경우가 더 크다(그림6). (3)부동태가 형성되는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액에서는 Mo이 첨가 안된 경우에 질소의 효과가 더 크게 나타난다. 이러한 세가지 측면을 검토해 볼 때 Mo의 존재가 질소의 효과에 대한 충분조건이 아님을 알 수 있으며, 부동태를 이루는 조건이면 질소의 효과는 나타나게 되는 것이다. 그런데 특히 Cl<sup>-</sup>이온이 포함된 환경에서는 질소에 의해서 피막외층에 Mo농축층이 형성되고 따라서 MeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>형의 기능을 하는 MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이온<sup>30)</sup>의 생성이 촉진되어 효과가 더 크게 나타나므로 Cl<sup>-</sup>

이온환경에서는 Mo의 존재가 꼭 필요하다고 볼 수 있다.

마지막으로 규명되어야 할 사항이 피막중의 원소 농축과 선택적 용해에 대한 것이다. 질소의 존재에 의해서 피막외층으로 원소분포가 이동된 점과 환경 및 함금계에 따라 용해가 촉진된 성분의 변화를 기존의 원소농축이론인 선택적 Fe용해론과 화학적 구동력에 의한 농축론 그리고 2극모형으로도 설명이 불가능하다. 따라서 앞에서 논의된 용액분석과 표면분석결과를 토대로 다음과 같은 제안을 하고자 한다. : (1)부동태피막중의 원소농축 및 이동에 대한 구동력은 이온선택성이다. (2)원소농축의 필요조건은 원소 또는 산화물의 화학적 안정성이다. (3)첨가 원소가 피막외층의 양이온선택성을 증가시키면 성분의 분포가 외층으로 이동하며, 이때 용액에서 검출되는 성분비는 사용한 용액과 피막외층에서의 원소분포 그리고 그 원소의 화학적 안정성에 의존한다. 이러한 제안에 비추어 실험결과를 재검토해 보면, 질소가 증가할수록 HCl용액에서 Mo용해가 억제되는데 이는 피막외층에 생성된 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온의 양이온선택성때문에 더 많은 양의 Mo이 외층으로 이동하여 농축하게 되고 또한 MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이온이 증가된 것이다. MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이온도 양이온선택성을 보이므로,<sup>11)</sup> NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온과 같은 기능을 하여 내식성이 증가하며 Mo의 용해가 억제되는 것이다. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액에서는 Fe-20Cr-20Ni계 합금의 경우 Ni용해가 촉진되는데 이는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온에 의해 금속성분이 외층으로 이동하게 되고, Ni은 S의 흡착에 매우 민감한 원소이므로,<sup>12)</sup> 피막외층으로 증가된 Ni이 용액중의 S과의 흡착으로 인해 Ni의 용해가 촉진되는 것이다.

#### 4. 결 론

질소를 변화시킨 스테인리스강에 대하여 양극분극시험, 활성화에너지측정시험, 재부동태측정시험 그리고 용액분석 및 표면분석을 통하여 질소의 효과를 평가하였으며, 기존의 제안된 기구에 대하여

검토를 통해서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 질소가 증가하면 부식전위가 상승되는데 이는 질소의 불활성에 기인된 결과이며, 부식에 대한 활성화에너지도 상승한다.
2. 질소증가에 의해 임계전류밀도가 감소하는데 질소의 음극용해에 기인된 결과이다.
3. 질소가 증가되면 부동태전류밀도가 감소하는데 이러한 질소의 효과는 부동태를 얻을 수 있는 조건에서 크게 나타나며, HCl용액에서는 Mo이 존재하면 그 효과는 최대화된다. 그 원인으로는 피막외층에서 고상반응에 의해 생성되는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온의 양이온선택성과 이에 비롯된 Mo의 농축 및 증가된 MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이온에 기인된 결과이다.
4. 피막외층에 생성되는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 양이온선택성때문에 탈수소화반응이 증가되어 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CrOOH비를 증가시키므로 안정한 산화물을 형성시키며, 증가된 M-O결합강도에 의해 재부동태화속도 및 공식개시과정에 대한 활성화에너지를 상승시킨다.
5. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온의 양이온 선택성에 기인된 피막외층의 양이온선택성증가로 인해 피막구조가 변화된다.

#### 후 기

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

#### 참 고 문 헌

1. H. Tsude et al.: *Corrosion*, 44, 305 (1988)
2. N. Sridhar et al.: *ibid.*, 43, 646 (1987)
3. T.A. Mozhi et al. : *ibid.*, 41, 555 (1985)
4. A. Poznansky et al.: “Duplex stainless steels”, R.A. Lura ed., p.431, ASM, 1983.
5. M. Janik - Czachor et al.: *Corrosion*, 31, 394 (1975)
6. H.S. Betrabet et al.: *ibid.*, 43, 77 (1987)
7. 박용수, 김순태: 본지, 12, 1 (1983)

8. T.A. Mozhi et al.: *Corrosion*, 42, 197 (1986)
9. T.A. Mozhi et al.: *Corrosion Science*, 27, 257 (1987)
10. A. Hoshino: *J. Iron Steel Inst. Jpn.*, 16, 2279 (1986)
11. J.E. Truman et al.: *Br. Corrosion J.*, 12, 236 (1977)
12. A.J. Sedriks: *Corrosion*, 42, 376 (1986)
13. Y.C. Lu et al.: *J. Electrochem. Soc.*, 130, 1774 (1983)
14. R.C. Newman et al.: *Corrosion Science*, 27, 827 (1987)
15. K. Osozawa et al.: *Boshoku Gijutsu*, 24, 1 (1975)
16. R. Bandy et al.: *Corrosion*, 41, 228 (1985)
17. Y.S. Park: Unpublished Work, BNL, 1978
18. J.R. Galvele: "Passivity of Metals", R. Frankenthal and J. Kruger eds., p.285, The Electrochemical Society, Princeton, 1978.
19. S.J. Pawel: Ph.D. Dissertation, The University of Tennessee, 1987.
20. I. Olefjord: *Mat. Sci. and Eng.*, 42, 161 (1980)
21. P. Brüesch et al.: *Applied Phys. A*, 38, 1 (1985)
22. M. Barbosa et al.: *Corrosion Science*, 22, 1025, (1982)
23. C.D. Wagner et al.: "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer, 1979.
24. Seoul National University ESCA-Lab: Unpublished Work, 1988.
25. J.M. West: "Electrodeposition and Corrosion Processes," p.86, VNR, London, 1971.
26. C.R. Clayton et al.: "Passivity of Metals and Semiconductors," M. Froment ed., P.585, Elsevier, New York, 1983.
27. T.P. Hoar: "Modern Aspects of Electrochemistry," Vol2, p.280, J.O'M. Bockris ed., Butter Worths Scientific Publishers, London, 1950.
28. M. Sakashita et al.: "Passivity of Metals," p.479, R.P. Frankenthal and J. Kruger eds., 1978.
29. I.L. Rozenfeld: "Corrosion Inhibitors", McGraw-Hill Inc., NY, 1981.
30. C.R. Clayton et al.: *J. Electrochem. Soc.*, 133, 2465, (1986)
31. M. Sakashita et al.: *Corrosion Science*, 17, 473 (1977)
32. R.C. Newman: *ibid.*, 25, 341 (1985)