

“이 논문은 1991년도 교육부 지원 한국학술진흥재단의 자유공모(지방대학육성)과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었음”

## 스테인리스강의 부식 특성 및 부동태 피막의 조성에 미치는 질소와 $\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ 그리고 $\text{NH}_4^+$ 이온의 영향

김 영 식

안동대학교 재료공학과

### The Influence of Nitrogen, and $\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ and $\text{NH}_4^+$ Ions on the Corrosion Properties and Passive Film Composition of Stainless Steels

Young Sik Kim

Dept. of materials engineering, Andong National University, 760-749, Andong

The influence of nitrogen, and  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{NH}_4^+$  ions on the corrosion properties and passive film composition of Fe-20Cr-4Ni-6Mo and Fe-20Cr-20Ni alloys exposed to hydrochloric and sulfuric acid has been investigated by anodic polarization test, activation energy measurement, repassivation test, and XPS depth profile analysis in order to contribute to the better understanding of the role of nitrogen and above ions for the corrosion behavior of stainless steels. The effects of nitrogen and above ions on the corrosion properties of stainless steels are similar to each other, but the degree of role of alloyed nitrogen is stronger than that of above ions. The reasons for this are discussed on the basis of the result of XPS.

#### 1. 서 론

스테인리스강은 표면에 생성되는 산화 피막의 화학적 안정성이 크기 때문에 뚜렷한 부동태 거동을 보이는 대표적인 합금 중의 하나로서, 내식성을 필요로 하는 발전소, 정유공장, 화학플랜트 등의 주요 재료로서 많이 사용되고 있다. 부동태 거동을 보이는 금속이나 합금에 대한 열역학적 이해는 M. Pourbais의 E-pH도<sup>(1)</sup>에 기초하고 있으며, 동역학적

이해는 전기화학적 방법 중의 하나인 분극 시험을 통해서 가능하다. E-pH도는 전위와 pH간의 관계에 의해서 열역학적인 자료에 기초하여 작성한 것으로서, 각 화학종이 어느 조건에서 안정한가와 반응 여부에 대한 정보 등을 제공해 준다. 이에 비하여 분극 시험은 외부에서 전위를 가함으로써 금속속이나 합금의 변화하는 부식 저항성에 대해 평가할 수 있다.

뚜렷한 부동태 거동을 보이는 스테인리스강의

내식성에 미치는 합금 원소의 효과에 대한 연구가 계속되어 오고 있으나 그 작용 기구에 대해서는 일치된 견해를 보이고 있지 않다. 스테인리스강이 다른 합금에 비해서 뛰어난 내식성을 보이는 이유는 표면에 생성되는 치밀하고 안정성이 큰 산화 피막의 특성 때문이며, 합금 원소를 변화시키지 않으면 나타나는 내식성의 변화와 산화 피막의 특성에 대해 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>(2,3,4)</sup> 본 연구에서 주목하고 있는 원소는 질소로서, 본 연구자는 질소 첨가가 스테인리스강의 부동태화 기구에 미치는 영향에 대하여 이미 발표한 바 있다.<sup>(5)</sup> 주요 결과는 [1] 질소 함량이 증가하면 부식 전위의 상승, 임계 전류 밀도의 감소, 부동태 전류 밀도의 감소 등 양극 분극 저항성이 증가하며, [2] 그 효과는 부동태를 얻을 수 있는 조건에서 크게 나타나며, [3] 그 원인이 부동태 피막 중에 생성되는  $\text{NO}_3^-$  이온의 특성 때문이라고 제안하였다. 한편, 부동태 피막 중에 존재하는 질소의 화학적 상태에 대해서도 논란이 많은데, Y. C. Lu 등의 연구<sup>(4)</sup>에 의하면 부동태 피막 중의 질소는 전하를 띠지 않은 상태로 존재한다고 보고하고 있다. 그러나 본 연구자의 연구 결과에 따르면<sup>(5)</sup>, XPS를 이용한 표면 분석을 통하여 원소 상태의 질소 이외에  $\text{N}_2\text{O}_2$ -형과  $\text{ONO}$ -형의 질소 산화물, 그리고  $\text{NO}_3^-$ -형과  $\text{NO}_2^-$ -형의 부식 억제 이온의 존재를 확인하였으며, 이온 크로마토그래피(IC) 분석으로 반응 용액 중에서  $\text{NO}_3^-$  이온을 검출하여 피막 중의  $\text{NO}_3^-$  이온의 생성에 대한 증거자료의 제시 및  $\text{NO}_3^-$  이온의 열역학적 생성 근거에 대해서 제안하고 있다. 그런데 지금까지 제안된 질소의 작용 기구를 보면, [1] 억제제 이온의 형성<sup>(6,7,8)</sup> [2] 산화피막 중의 질소 농축,<sup>(4,9,10)</sup> [3] Fe의 선택적 용해<sup>(11)</sup> 등으로서 그 중에서 억제제 이온, 즉  $\text{NO}_3^-$  이온의 형성이라는 관점은 단지 용액 중에  $\text{NO}_3^-$  이온의 첨가에 의한 내식성의 향상 결과를 기초하여 단순히 제안에 불과한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 합금계에서 질소 함량을 변화시키고 반응 용액 중에  $\text{NO}_3^-$  이온,  $\text{NO}_2^-$  이온 그리고  $\text{NH}_4^+$  이온을 첨가하여, 이에 따른 양극 분극

거동, 재부동태화 특성 그리고 활성화 에너지의 변화에 대해 평가하였으며, XPS를 이용한 표면 분석을 통하여 합금 원소로서 질소를 첨가했을 때와, 질소가 첨가된 합금의 부동태 피막 형성 과정에서 생성되는  $\text{NO}_3^-$  이온을 반응 용액에 첨가했을 때의 부식 특성 및 피막 조성에 대하여 구명하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시편의 제작

시편은 순수한 상업용 품위를 갖는 전해철(99.9%), Fe-Cr-N(Fe-63Cr-7N), Cr(99.9%), Mo(99.8%), Ni(99.9%) 그리고 Fe-60%Si 등을 시료로 사용하여 다음과 같이 용해하였다.

용량이 80KW인 고주파 유도로를 이용하여 질소 분위기에서 마그네시아 도가니를 사용하여 용해한 후, 충분히 예열된 Y-형 금형에 용금을 주입하여 12Kg중량의 잉고트를 만들었다. 이 때의 출탕 온도는  $1,550^\circ\text{C}$  부근이었다. 그 후 절단과 연마를 통하여 표면 가공을 행한 뒤,  $1,100-1,150^\circ\text{C}$  사이에서 30분간 달굼질(Annealing)을 하였으며, 달굼질시 생긴 스케일을 다시 위의 산세 용액에서 제거하여 주었다. 이렇게 만든 시편의 일부분을 절단하여 성분 분석을 행하고 다음의 실험을 행하는데 사용하였다. 표 1은 실험 합금에 대한 성분 분석 결과이다. 성분 분석은 습식 분석과 진공 발광기(Vacuum Emission Spectroscopy)를 이용한 기기 분석으로 행하였으며 질소의 분석은 LECO사 제품 TN114를 사용하여 분석하였다.

### 2.2 양극 분극 시험

산세 처리된 시편을  $1.3 \times 1.3\text{cm}^2$ 의 크기로 절단한 다음, 300계열 스테인리스강봉을 시편의 한 면에 경납을 이용하여 연결한 뒤, 이 봉의 끝부분만을 제외하고 용액과의 접촉을 방지하기 위하여 고무 튜브로 싸주었다. 그 후 시편을 호마이카로 고정하고 반대면을 600번까지 SiC연마지로 연마하고 세척한 뒤,  $1\text{cm}^2$ 의 면적만이 용액에 노출될 수 있도록 락

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

ALLOY NO.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	Fe
A1	0.01	1.24	0.02	0.012	0.003	3.95	20.33	6.75	0.03	Bal.
A2	0.02	1.27	0.01	0.013	0.003	3.98	20.38	6.82	0.28	Bal.
A5	0.01	1.14	0.16	0.005	0.009	20.02	20.65	tr.	0.21	Bal.
A6	0.01	0.15	0.45	0.016	0.006	17.42	18.36	tr.	0.007	Bal.

카로 덮어 수었다. 그리고 모든 시편은 시험할 때 까지 데시케이터에 보관하였다.

앞의 과정에 따라 제작한 시편은 다음 순서에 따라 분극 시험을 행하였다.

(1) 1,000ml의 용량을 가진 분극 실험 용기에 실험 용액 500ml를 주입하였다. 보조 전극은 고밀도 흑연봉을, 기준 전극은 포화 감홍 전극을 사용하였다.

(2) 가열기와 온도 조절기를 이용하여 용액의 온도를 고정하였다.

(3) 시편을 장치하기 전 약 30분간 동안 90ml/min.의 속도로 질소 가스를 용액 중에 주입하여 용존 산소를 제거하여 주었다.

(4) 시편을 포텐시오스타트(Potentiostat)에 장치한 다음, 표면에 생성된 산화물을 제거하기 위하여 10분 동안 -700mV(SCE)의 전위를 가해 표면을 활성화시켜 주었다. 그 후 10분 동안 반응 용기의 기상 부분에만 질소 가스를 주입하면서 개방 회로 상태로 유지하였다.

(5) 부식 전위를 측정하고 이 전위로부터 양극 방향으로 1mV/sec의 속도로 주사(Scanning)하였다. 분극 실험 후 공식 발생 여부는 표면 관찰을 행하여 판단하였다.

### 2.3 활성화 에너지 및 재부동태화 속도의 측정

부식 반응에 대한 활성화 에너지는 타펠 외삽법<sup>(12)</sup>과 공식개시시간법<sup>(13)</sup>을 이용하여 아레니우스식에 의거하여<sup>(14)</sup> 활성화 에너지를 구하였다.

재부동태화 속도 측정은 다음과 같이 행하였다. : 전위를 부식 전위로부터 부동태 영역의 전위(+

400mV(SCE))로 고정시킨 다음, 전류값이 정상 상태에 이를 때까지 유지한 뒤 너비 50μm의 스테인리스강 팁으로 스크래치를 내어 탈부동태화시켰다. 그 뒤 본래의 전류값에 도달하도록 유지하여 주었다. 그러한 조작은 각 시편에 대해서 10회씩 행하였으며 기계적인 탈부동태화로 인해 얻어지는 전류 전이 곡선은 포텐시오스타트로부터 나오는 전류값을 A-D 변환기와 컴퓨터를 이용하여 20ms단위로 측정하여 프린터로 구하였다.

스크래치 시간은 500ms였으며, 스크래치 평균 면적은 1x10<sup>-4</sup>cm<sup>2</sup>이었다.

### 2.4 표면 분석 시험

표면 분석에 사용한 시편은 SiC 연마지로 100번에서 1,200번까지 연마하고, 1μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말을 사용하여 연마(Polishing)한 후, 아세톤으로 세정한 다음 포텐시오스타트에 장치하고 실험 용액 중에서 +400mV(SCE)의 전위를 4시간 동안 유지시켜 부동태처리를 행하였다. 분석에 들어가기 전까지 시편은 질소 분위기에 보관하였다. 표면 분석에 이용된 방법은 ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), 또는 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)분석으로서 각 원소에 대한 스펙트럼은 Mg-K<sub>α</sub>(1253.6 eV)의 X-선을 이용하여 PHI 5400 ESCA(Perkin-Elmer사 제품)에서 얻었다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1 부식 특성에 미치는 질소와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>이온의 영향

질소가 첨가된 스테인리스강의 경우, 부동태 피

막과 양극 용액 중에서  $\text{NO}_3^-$  이온과  $\text{NO}_2^-$  이온의 생성이 보고되어 있으며, <sup>(5)</sup> 이 밖에도 이들 이온의 환원 등에 의한  $\text{NH}_4^+$  이온의 생성을 예상할 수 있다. 그런데 이들 이온은 합금의 종류에 따라서 부식 억제제로 작용하기도 하고 부식 촉진제로 작용하기도 하는 이중적 특성을 지니고 있다. 따라서 이온을 반응 용액 중에 첨가하여 이 때에 나타나는 부식 특성과 첨가 질소에 의한 부식 특성을 비교, 평가하므로써 스테인리스강 중에 첨가된 질소의 작용 기구에 대해 더욱 명료하게 구명할 수 있을 것이다.

그림 1은 탈기된 50°C의 1N HCl 용액에 0.1N의 해당 이온을 각각 첨가하여 질소를 거의 첨가하지 않은 합금 1(Fe-20Cr-4Ni-6Mo)에 대하여 1mV/sec의 주사 속도로 양극 분극시켜 질소를 첨가한 합금 2(Fe-20Cr-4Ni-6Mo-0.28N)의 양극 분극 거동과 비교한 것이다. 용액 중에  $\text{NH}_4^+$  이온을 첨가하지 않은 경우(A1(HCl))보다 약간 부동태 전류 밀도가 감소하고 있으며,  $\text{NO}_3^-$  이온과  $\text{NO}_2^-$  이온을 첨가한 경우는 합금의 부식 전위를 매우 많이 상승시켜 활성화-부동태의 전이 과정을 거치지 않고 있는데, 부식 전위의 상승 효과는  $\text{NO}_2^-$  이온이 더 크다는 것을 알 수 있다. 질소를 첨가한 합금(A2(HCl))의 경우는 전형적인 활성화-부동태 전이 과정을 거치고 있으며 질소가 첨가됨에 따라서 임계 전류 밀도와 부동태 전류 밀도가 전체적으로 감소

하고 있다. 이와 같이 본 실험에서는  $\text{NH}_4^+$  이온의 첨가 효과보다는 질소의 효과가 더 크며, 다른 이온과 비교할 때 거의 비슷한 부동태 전류 밀도를 나타내고 있다. 한편 1V(SCE) 이상의 전위에서 나타나는 전류의 급격한 증가는 실험 후 표면을 관찰해 본 결과, 피트의 존재를 확인할 수 없었으므로 산소의 발생에 기인된 결과로 판단된다.

그림 2는 앞의 1N HCl 용액 중에서는 질소와 각 이온의 첨가 효과를 명확하게 구별할 수 없었으므로 염산의 농도를 2.5N로 증가시켜 앞의 실험 조건과 동일하게 행한 결과이다. 이온을 첨가하지 않은 합금 1(A1(HCl))의 경우와  $\text{NH}_4^+$  이온을 첨가한 A1(HCl+ $\text{NH}_4\text{OH}$ )의 경우는 양극 분극 후에 표면에서 다수의 피트가 발견되었다. 이와같이 염산 농도를 증가시켰기 때문에 해당 이온을 첨가한 경우라도 매우 큰 부식 전위의 상승은 나타나지 않았으나, 각 이온들은 부동태 전류 밀도를 많이 감소시키고 있음을 알 수 있다. 또한 O V(SCE)를 전후로 하여 음극 전류(Cathodic current)가 흐르는 경우(A1(HCl+ $\text{NaNO}_3$ ))도 있다. 그러나 이온을 첨가한 세 가지의 경우보다도 합금 중에 질소를 첨가한 경우(A2(HCl))가 염산 용액 중에서의 스테인리스강의 양극 분극에 대한 저항성이 더 크다는 것을 알 수 있다. 그리고 질소 첨가의 경우는 염산의 농도가 증가할수록 더욱 뚜렷한 효과를 보이는 반면, 이들 이온

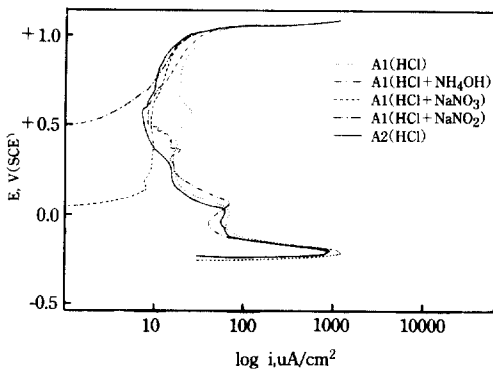


Fig. 1. Effects of nitrogen, and  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , and  $\text{NO}_2^-$  ion on the anodic polarization behavior of Mo-bearing alloys (50°C, 1N HCl+0.1N [ions]).

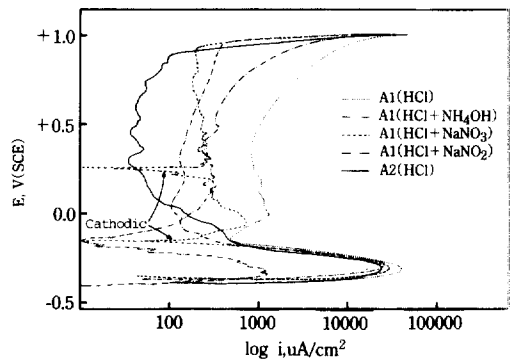


Fig. 2. Effects of nitrogen, and  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , and  $\text{NO}_2^-$  ion on the anodic polarization behavior of Mo-bearing alloys (50°C, 2.5N HCl+0.1N [ions]).

첨가의 경우는 염산의 농도가 증가하면 부식을 억제하는 효과가 오히려 감소하고 있음을 알 수 있다.

그림 3은 Mo를 첨가하지 않은 합금의 경우에 있어서 질소의 효과와 해당 이온의 효과를 비교해 놓은 것이다. 실험 조건은 25°C의 0.5N HCl 용액 중에 이온들을 첨가하여 1mV/sec의 주사 속도로 양극 분극한 것이다. 질소를 첨가한 경우(A5(HCl))나 첨가하지 않은 경우(A6(HCl))나 뚜렷한 부동태를 이루지 못하고 부식속도가 양극 분극에 따라 급격히 증가하고 있다. 이러한 실험 조건에 해당 이온을 첨가하면 질소가 첨가된 합금과 첨가하지 않은 합금은 전혀 다른 거동을 보이고 있다. 즉, 질소를 첨가하지 않은 합금의 경우는 해당 이온을 용액 중에 첨가해도 부식을 억제하지 못하고  $\text{NO}_2^-$  이온을 첨가한 경우만 부식 전위를 매우 많이 상승시키나 부동태를 이루지 못하고 분극에 따라 급격하게 전류가 증가하고 있다. 이에 반해 질소를 첨가한 합금에  $\text{NO}_3^-$  이온을 첨가한 경우(A5(HCl +  $\text{NaNO}_3$ ))는 뚜렷한 부동태를 이루고 있으며 실험이 끝난 후에도 표면으로부터 핏트를 발견할 수 없었다. 이러한 거동에 대한 이유는 부동태 피막 중에서  $\text{NO}_3^-$  이온을 생성시킬 수 있는 조건을 형성하느냐에 달려있다고 판단된다.<sup>(5)</sup>

염산 용액에서의 질소와 각 이온의 효과를 정리해 보면 다음과 같다.  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  이온은

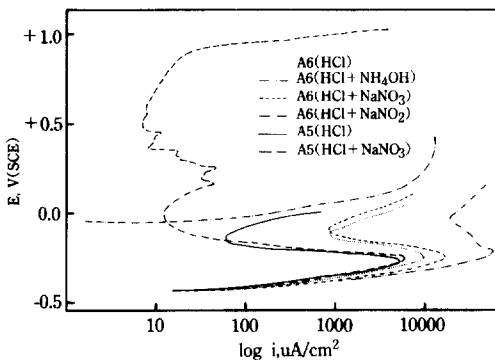


Fig. 3. Effects of nitrogen, and  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , and  $\text{NO}_2^-$  ion on the anodic polarization behavior of Mo-free alloys (25°C, 0.5N HCl+0.2N [ions]).

임계 전류 밀도와 부동태 전류 밀도를 감소시키고, 부식 전위를 상승시키는 효과가 있는데, 그 중에서  $\text{NO}_2^-$  이온의 효과가 가장 컸다. 그러나 이들 이온의 효과는 실험 용액 중에 존재하는 공격성 이온(Aggressive ion)의 양에 매우 민감하게 나타나고 있다. 한편 질소의 효과는 임계 전류 밀도와 부동태 전류 밀도를 감소시키고 부식 전위를 증가시키는 효과가 있는데, 본 실험 조건에서는 공격성 이온의 양이 증가할수록 질소의 효과가 더 크게 나타나고 있어 앞의 이온 첨가 효과와 대조를 이루고 있다. 또한 부동태 피막 중에  $\text{NO}_3^-$  형의 이온이 생성될 수 있는 조건이 갖추어지면 그 효과가 더 크게 나타나고 있다.

그림 4는 50°C의 6N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액 중에 해당 이온을 0.1N씩 첨가하여 1mV/sec의 주사속도로 양극 분극시킨 결과로서 실험 합금은 Mo이 첨가된 합금 1과 합금 2이다.  $\text{NH}_4^+$  이온을 첨가한 경우는 비록 부식 전위를 매우 많이 상승시켜 활성화-부동태 전이 과정을 거치지 않고 부동태에 이르게 하기는 하지만, 오히려 해당 이온을 첨가하지 않은 경우보다 부동태 전류 밀도가 증가하고 있다. 또한 다른 두 가지 이온 역시 부식 전위를 더욱 많이 상승시키고 있으나 부동태 전류 밀도는 질소가 첨가된 합금보다 약간 더 크다는 것을 알 수 있다.

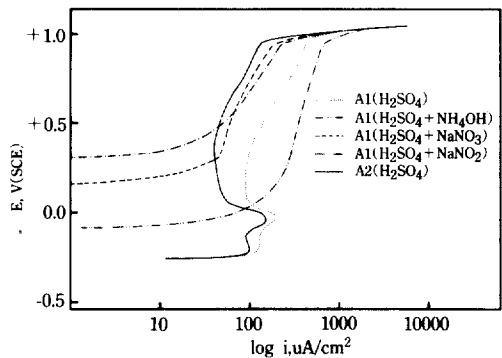


Fig. 4. Effects of nitrogen, and  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , and  $\text{NO}_2^-$  ion on the anodic polarization behavior of Mo-bearing alloys (50°C, 6N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +0.1N [ions]).

그림 5는 Mo을 첨가하지 않은 합금 5와 합금 6에 대해 앞의 실험 조건과 동일하게 행한 양극 분극 곡선으로서, Mo이 첨가된 합금에 비해 임계 전류 밀도가 매우 큰 특징을 보여주고 있다. 부식 전위와 임계 전류 밀도에 미치는 이들 이온의 효과는 명확한 경향을 보이고 있지는 않으나 부동태 전류 밀도는 많이 감소시키고 있으며  $\text{NO}_2^-$  이온을 첨가한 경우는 O V(SCE) 전후에 음극 전류가 흐르고 있다. 그러나 이러한 부동태 전류 밀도의 감소 효과도 질소가 첨가된 합금 5의 부동태 전류 밀도보다는 더 크게 나타나고 있다.

그림 6은 황산의 농도를 1N로 감소시키고 여기에 0.2 N의  $\text{NO}_3^-$  이온을 첨가하여 양극 분극 시킨 결과이다. 질소가 첨가되지 않은 합금 6은 뚜렷한 부동태를 이루고 있으며,  $\text{NO}_3^-$  이온을 첨가한 경우는 더욱 더 부동태 전류 밀도를 감소시키고 있음을 알 수 있다. 그림 7은 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.2 \text{ N HCl}$  용액과 여기에 0.2 N의  $\text{NO}_3^-$  이온을 첨가하여 분극시킨 결과이다. 그림 6에서 뚜렷한 부동태를 보이던 합금 6이 용액 중에 0.2 N의 염산을 첨가했더니 부동태 피막이 파괴되어 뚜렷한 부동태를 이루지 못하고 공식이 발생하여 급속히 부식되고 있다. 이에 비하여 질소가 첨가된 합금 5는 뚜렷한 부동태를 보이고 있으며, 합금 6에  $\text{NO}_3^-$  이온을 첨가해서 분극시킨 결과보다도 더 작은 부동태 전류 밀도를 나타내며

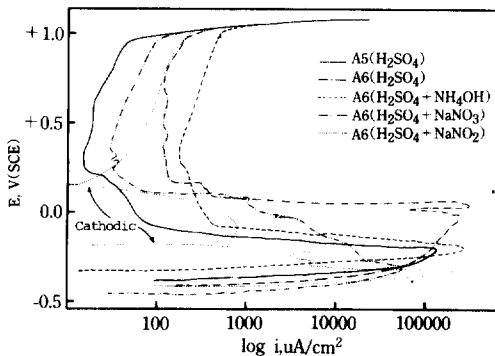


Fig. 5. Effects of nitrogen, and  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , and  $\text{NO}_2^-$  ion on the anodic polarization behavior of Mo-free alloys (50°C, 6N  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ N}$  [ions]).

합금 5에  $\text{NO}_3^-$  이온을 첨가하면 부동태 전류 밀도가 매우 감소되고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 그림 3의 결과와 유사하다.

활성화 에너지는 속도 상수에 대한 온도 의존성으로부터 구할 수 있는데, 이 관계는 아레니우스(Arrhenius)식으로 잘 알려져 있다.<sup>(14)</sup> 아레니우스식에서의 속도 상수는 부식 반응에서는 부식 전류로 볼 수 있다. 이러한 부식 전류는 타펠 외삽법으로부터 구할 수 있다. 타펠 외삽법에 의한 부식 속도의 측정은 Wagner와 Traud가 혼합 전위 이론을 증명하기 위해 사용한 이후,<sup>(12)</sup> 널리 보급된 방법으로서 타펠 영역을 부식 전위에 외삽하여 부식 속

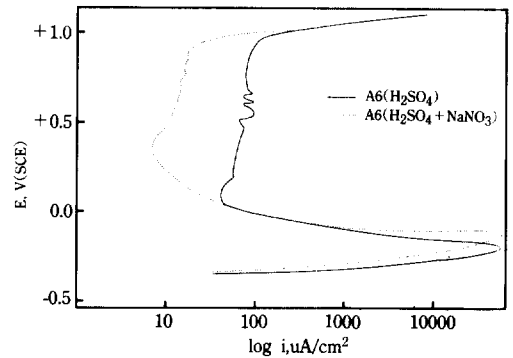


Fig. 6. Effect of nitrate ion on the anodic polarization behavior of Mo-free alloy(Alloy 6, 50°C, 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ N}$  [ $\text{NaNO}_3$ ]).

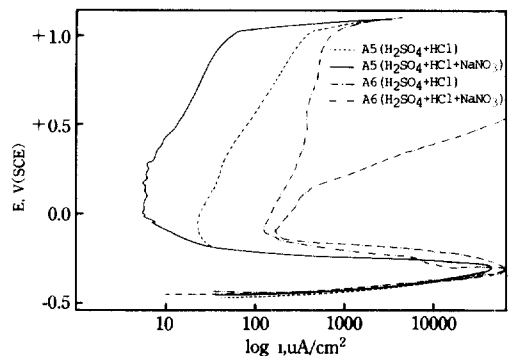


Fig. 7. Effects of nitrogen, and  $\text{NO}_3^-$  ion on the anodic polarization behavior of Mo-free alloys (50°C, 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.2 \text{ N HCl} + 0.2 \text{ N}$  [ $\text{NaNO}_3$ ]).

도를 결정하고 이를 아레니우스식에 적용하여 구해 놓은 활성화 에너지를 표 2에 나타내었다. 또한 이와 같은 부식 과정에서의 활성화 에너지 이외에도 스테인리스강은 부동태 상태에서 염소 이온에 대한 저항성 여부가 더 중요할 때가 많다. 공격성 음이온이 용액에 존재하지 않을 때는 금속은 종종 부동태 상태에 있게 된다. 그 후, 같은 전위에서 용액에 공격성 음이온을 주입하면 공식은 어느 정도 시간이 흐른 뒤에 일어나게 된다. 이 시간을 유도 시간(Induction time)이라 부르며, 이 시간을 온도에 대해서 구하면 공식 개시 과정에 대한 활성화 에너지를 구할 수 있다.<sup>(13, 15, 16)</sup> 즉, 유도 시간의 역수는 피트 개시 속도로 볼 수 있으며, 온도에 대한 의존성으로부터 피트 개시 과정에 대한 활성화 에너지를 구할 수 있다. 본 실험에서는 각 용액에서 전위를 +400mV(SCE)로 10분간 유지한 후, 20cc HCl을 주입하여 공식이 개시하는 시간을 구하였다. 이렇게 구한 활성화 에너지를 표 2에 요약해 놓았다. 표 2를 보면, 각 이온을 첨가하면 활성화 에너지가 증가하고 있으며 질소가 첨가된 합금의 활성화 에너지도 첨가되지 않은 합금의 것보다 증가하고 있다. 타펠 외삽법으로 구한 활성화 에너지 중에서 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온을 0.1 N 첨가한 경우가 합금 2보다 활성화 에너지가 작은 반면에 공식 개시 시간법으로 구한 활성화 에너지에서는 합금 6에 0.1 N NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온을

첨가한 경우가 질소가 첨가된 합금 5보다 활성화 에너지가 더 크다.

한편 그림 8은 재부동태화 속도를 결정하기 위하여 여러 가지 방법 중에서<sup>(17, 18)</sup> 스크래치법<sup>(19)</sup>으로 얻은 양극 전류 전이 곡선으로서, 이 곡선으로부터 재부동태화 지수, b를 구하였다.<sup>(20)</sup> 그림 8을 보면, 기계적인 방법으로 부동태 피막을 파괴하면 전류가 급격히 증가하여 최대값을 보인 후 다시 본래의 부동태 전류 밀도로 감소하고 있음을 알 수 있다. 재부동태화의 정도를 평가하는 방법은 앞에서 언급한 재부동태화 지수, b도 있고, 그림에 나타난 최고 전류값과 본래의 전류 밀도까지 회복되는 시간 등이 있다. NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온을 첨가하면 최고 전류값이 감소하고 본래의 전류 밀도에도 더 빨리 회복하고 있다. 또한 재부동태화 지수는 이온을 첨가하지 않은 합금1[A1(HCl)]은 1.38이며, 이온을 첨가한 A1

Table. 2 Activation energy determined by Tafel extrapolation method(T) and Pit induction time method (P).

Alloy No.	Condition	Activation energy, kcal/mol
A1	1.5N HCl	11.34 ± 0.88(T)
A1	1.5N HCl+0.1N NH <sub>4</sub> OH	15.81 ± 1.19(T)
A1	1.5N HCl+0.1N NaNO <sub>3</sub>	17.17 ± 5.52(T)
A2	1.5N HCl	18.32 ± 0.48(P)
A5	1.5N HCl	8.65 ± 1.05(P)
A6	1.5N HCl	6.18 ± 0.91(P)
A5	1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	13.9 ± 4.69(P)
A6	1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6.2 ± 3.60(P)
A6	1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.1N NaNO <sub>3</sub>	17.3 ± 7.20(P)

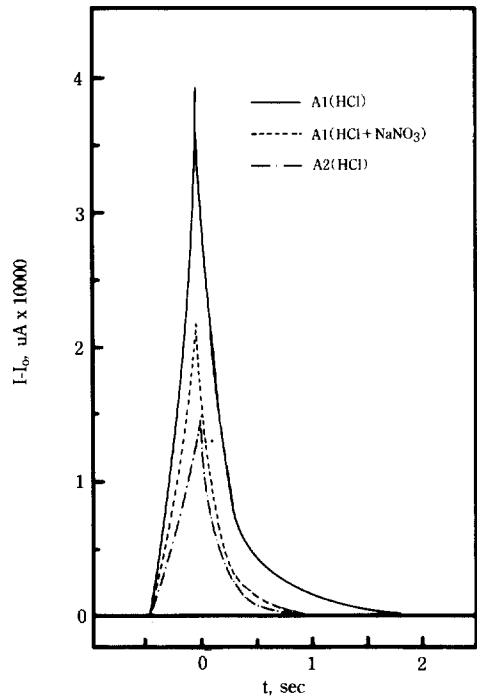


Fig. 8. Effects of nitrogen, and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ion on the decay of active current on scratched surface (50°C, 2.5N HCl+0.1N [NaNO<sub>3</sub>], +400mV(SCE)).

(HCl+NaNO<sub>3</sub>)는 1.57로서 증가하고 있다. 한편 질소를 함유화한 합금2[A2(HCl)]는 앞의 두 경우보다 최고 전류값도 작고 더 빨리 회복하고 있으며, 재부동태화 지수도 1.75로서 더 크다.

지금까지 스테인리스강의 부식 특성에 미치는 질소와 세 가지 이온의 효과를 요약하면 다음과 같다. : 질소가 첨가된 합금이나 용액 중에 해당 이온을 첨가하면, 부식 전위가 상승하고 임계 전류 밀도와 부동태 전류 밀도는 감소한다. 합금 중에 질소가 첨가되는 경우에는 부식 환경에 관계없이 뚜렷한 부동태 전류 밀도의 감소 효과를 보였으나, 이온 첨가의 경우는 부식 전위의 상승(특히 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 이온의 경우)과 부동태 전류 밀도의 감소에 큰 효과를 나타냈다. 활성화 에너지와 재부동태화 특성에 미치는 질소와 각 이온의 효과도 이 특성을 향상시키는 방향으로 나타났다. 질소 첨가의 효과와 각 이온의 첨가 효과를 비교하면 질소 첨가의 효과가 더 크고 안정되게 나타났다. 특히 질소 첨가와 각 이온의 첨가에 따라서 부동태 전류 밀도가 감소하는 이유 중의 하나는 이들의 첨가에 의해서 활성화 에너지가 상승하고 재부동태화 속도가 증가하기 때문으로 판단된다.

### 3.3. 부동태 피막의 조성과 부식 특성

부동태 피막에 대한 XPS분석은 Mg-Kα(1253.6 eV)를 사용하여 PHI 5400 ESCA에서 스펙트럼을 얻었다. 부동태 피막의 깊이에 따른 분석은 아르곤으로 스퍼터링하여 구하였으며, 스퍼터링 속도는 조성에 의존하고 일반적으로 깊이에 따라서 변화하여 정확한 속도를 구하기는 어려우므로 대략적인 깊이로 표시하였다. 각 화학종에 대한 결합에너지는 여러 문헌을 참고하였다. (2, 21, 22)

그림 9는 Mo를 첨가한 합금에 대해 시험 용액에서 +400mV(SCE)의 전위를 4시간 동안 가하여 생성시킨 부동태 피막을 2분간 스퍼터링한 N<sub>1s</sub>의 XPS-스펙트럼이다. 그림에서 점은 실제의 XPS-데이터이며 점선은 각 화학종에 대한 곡선 맞춤(Curve Fitting)이고 실선은 각 화학종의 합을 나타낸다. (a)는

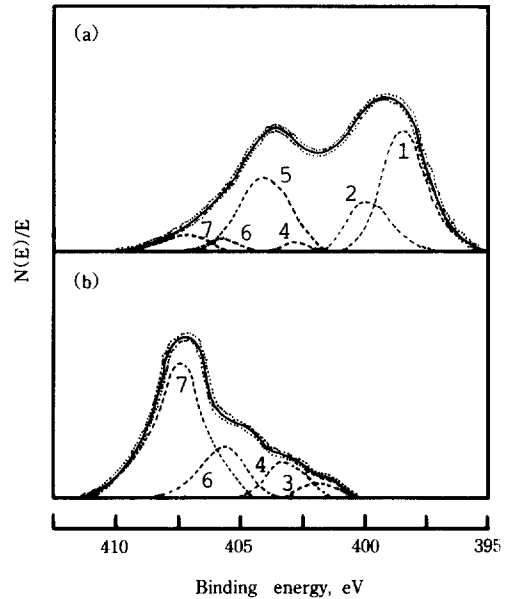


Fig. 9. XPS-spectra of N<sub>1s</sub> in the passive films(2 min. sputtered) formed on Mo-bearing alloys in test solutions at 50°C for 4 hrs at the passivation potential, +400mV(SCE) : (a) Alloy 2(Fe-20Cr-4Ni-6Mo-0.28N) in 1N HCl, and (b) Alloy 1(Fe-20Cr-4Ni-6Mo) in 1N HCl+0.1N NaNO<sub>3</sub> (1. N<sup>el</sup>(397.9 eV), 2. N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(400.1 eV), 13. NO(402.8 eV), 4. NO<sub>2</sub><sup>-</sup>(403.2 eV), 5. ONO(404.2 eV), 6. NO<sub>2</sub><sup>-</sup>(406 eV), 7. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(407.2 eV)).

1N HCl에서 생성시킨 합금 2의 부동태 피막에 대한 분석 결과이며, (b)는 1N HCl+0.1N NaNO<sub>3</sub>에서 생성시킨 합금 1의 부동태 피막에 대한 결과이다. 그림에 나타난 바와 같이, 합금 중에 질소가 첨가된 경우와 용액 중에 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온을 첨가한 경우의 부동태 피막 중에 존재하는 질소의 상태가 매우 다르다는 것을 알 수 있다. 합금 원소로서 질소를 첨가한 경우 (a)는 원소 상태의 질소와 N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-형, ONO-형의 질소 산화물, 그리고 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-형으로 존재하고 있다. 그런데 시험 용액 중에 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온을 첨가하여 부동태 피막을 형성시킨 경우는 원소 상태의 질소는 검출되지 않았고, NO-형의 질소 산화물과 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-형이 검출되었다.



그림 10은 Mo이 첨가안된 합금에 대해 시험 용액에서 +400mV(SCE)의 전위를 4시간 동안 가하여 생성시킨 부동태 피막을 2분간 스퍼터링한 N<sub>1s</sub>의 XPS-스펙트럼이다. (a)는 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에서 생성시킨 합금 5의 피막에 대한 분석 결과이며, (b)는 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.1N NaNO<sub>3</sub>에서 생성시킨 합금 6의 피막에 대한 분석 결과이다. Mo이 첨가된 합금의 경우와 마찬가지로 합금 중에 질소가 첨가된 경우와 용액 중에 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온을 첨가한 경우의 부동태 피막 중에 존재하는 질소의 상태가 매우 다르다는 것을 알 수 있다. 합금 원소로서 질소를 첨가한 경우(a)는 원소 상태의 질소와 N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-형, ONO-형의 질소 산화물, 그리고 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-형으로 존재하고 있다. 그런데 시험 용액 중에 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온을 첨가하여 부

동태 피막을 형성시킨 경우는 원소 상태의 질소는 검출되지 않았고, NO-형의 질소 산화물과 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-형이 검출되었다. 즉, 합금 원소로서 질소를 첨가한 경우는 부동태 피막 중에 다양한 질소 화합물이 생성되고 있으나, 용액 중에 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온을 첨가하여 부동태 피막을 형성시킨 경우는 용액 중에 첨가한 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온의 흡착에 의해 많은 양이 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-형으로 존재하고 피막 중에서 환원에 의해 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-형과 약간의 질소 산화물이 존재한다. 이렇게 부동태 피막 중에 존재하는 질소의 화학적 상태의 차이가 앞에서 언급한 부식 특성의 관계를 설명해 줄 수 있을 것으로 예상된다.

그림 11은 Mo이 첨가안된 합금에 형성된 부동태 피막 중의 질소에 대한 깊이에 따른 XPS-결과(Depth Profile)이다. 합금 원소로서 질소를 첨가한 경우나 용액 중에 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온을 첨가한 경우나 부동태 피막 중에서는 질소가 농축되어 있음을 알 수 있으며 다른

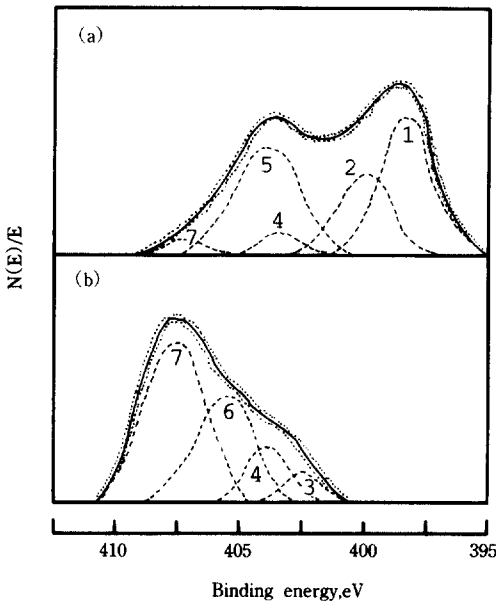


Fig. 10. XPS-spectra of N<sub>1s</sub> in the passive films(2 min. sputtered) formed on Mo-free alloys in test solutions at 50°C for 4 hrs at the passivation potential, +400mV(SCE) : (a) Alloy 5(Fe-20Cr-4Ni-6Mo-0.2N) in 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and (b) Alloy 6(Fe-20Cr-20Ni) in 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.1N NaNO<sub>3</sub> (1. N<sup>el</sup>(397.9 eV), 2. N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(400. 1 eV), 3. NO(402.8 eV), 4. NO<sub>2</sub><sup>-</sup>(403.2 eV), 5. ONO(404. 2 eV), 6. NO<sub>2</sub><sup>-</sup>(406 eV), 7. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(407.2 eV)).

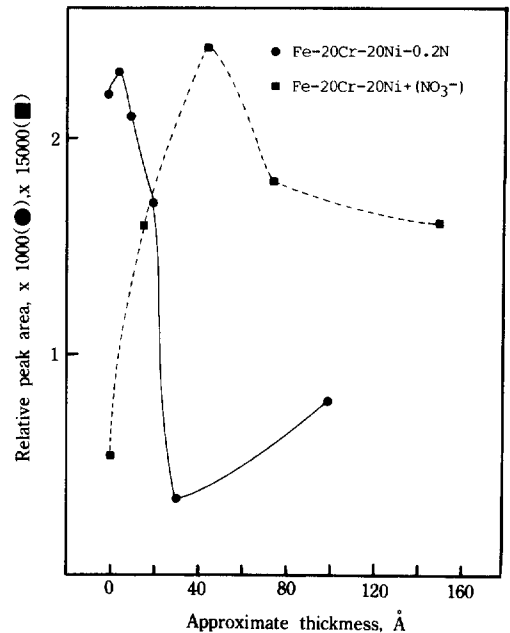


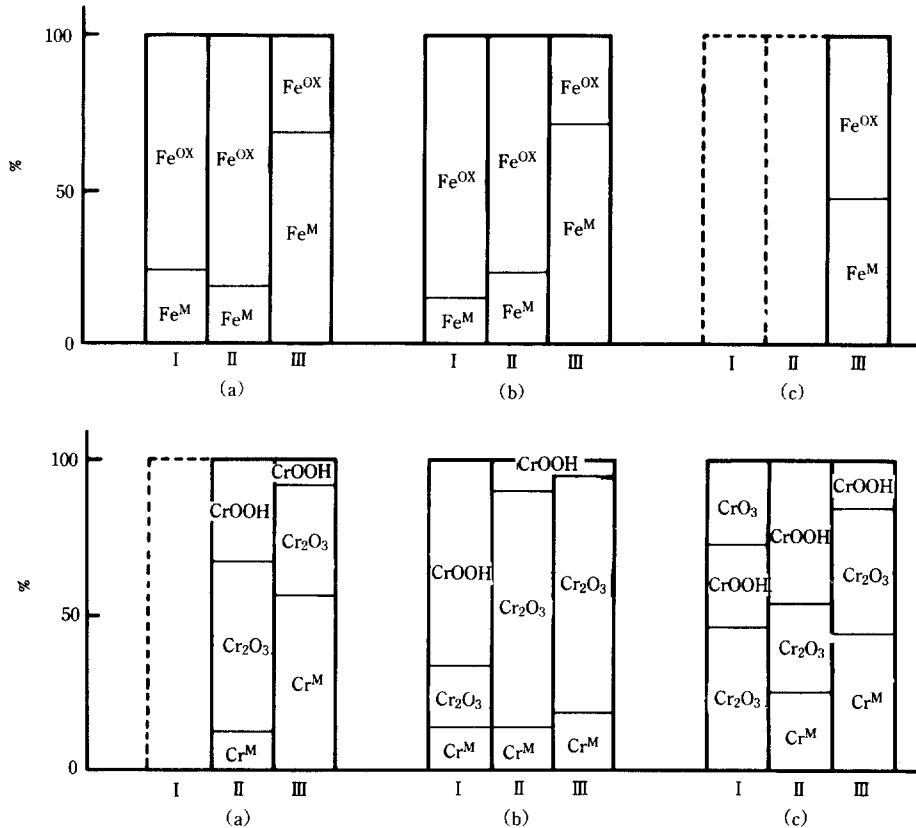
Fig. 11. XPS-depth profile of N<sub>1s</sub> in the passivated surface of Mo-free alloys(50°C, +400 mV(SCE), 4 hrs : 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(●, Alloy 5), 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.1N NaNO<sub>3</sub>(■, Alloy 6)).

결과와도 일치된 경향을 나타낸다. (4, 5, 9, 10) 그리고 이 둘 간의 큰 차이 중의 하나는 피막의 두께이다. 질소 첨가 합금은 30Å부근에서 산화물이 거의 검출되지 않고 있으나, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온을 첨가한 합금의 경우는 160Å부근에서도 산화물이 다량 검출되고 있어 부동태 피막의 두께는 그 이상일 것으로 예측할 수 있다. 즉, 본 실험 조건에서는 질소를 첨가한 합금의 경우는 100Å부근은 기지(Matrix)이지만, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온을 첨가한 경우는 160Å부근이 부동태 피막임을 알 수 있다.

그림 12는 Mo이 첨가된 합금 1(a)과 이 합금에 질소를 첨가한 합금 2(b), 그리고 합금 1을 용액 중에 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온을 첨가하여 형성시킨 부동태 피막(c)중에 존재하는 주요 원소의 화학적 상태를 스퍼터링 시간에 따라 구해서 백분율로 표시한 것이다. 그림에서 I, II, III은 각각 스퍼터링을 하지 않은

조건, 2분간 스퍼터링 및 4분간 스퍼터링을 한 조건을 나타내며, 점선으로 나타낸 것은 분석시 검출되지 않았음을 나타낸 것이다.

첫번째로 Fe의 경우, 스퍼터링에 따라서 금속 상태의 Fe<sup>M</sup>이 증가하는 경향이며, Fe<sup>OX</sup>에는 2가와 3가를 더한 것이다. 특이한 점은 용액 중에 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온을 첨가하여 생성시킨 피막의 외층에는 Fe가 적게 존재한다는 점이다. 두번째로 Cr의 경우도 피막의 깊이에 따라 금속 상태의 Cr<sup>M</sup>이 증가하고 있으며, 크롬 산화물은 대부분이 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 CrOOH이며 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온을 첨가한 경우 중에서 스퍼터링을 하지 않은 조건에서 CrO<sub>3</sub>가 검출되고 있다. 세번째로 Mo의 경우는 앞의 두 경우와는 달리 피막의 깊이에 따라서 금속 Mo이 점차적으로 증가하는 경향을 보이지 않고 있다. 한편 MoO<sub>4</sub><sup>=</sup>이온이 검출되고 있으며, Mo-산화물은 MoO<sub>2</sub>상태로 존재하



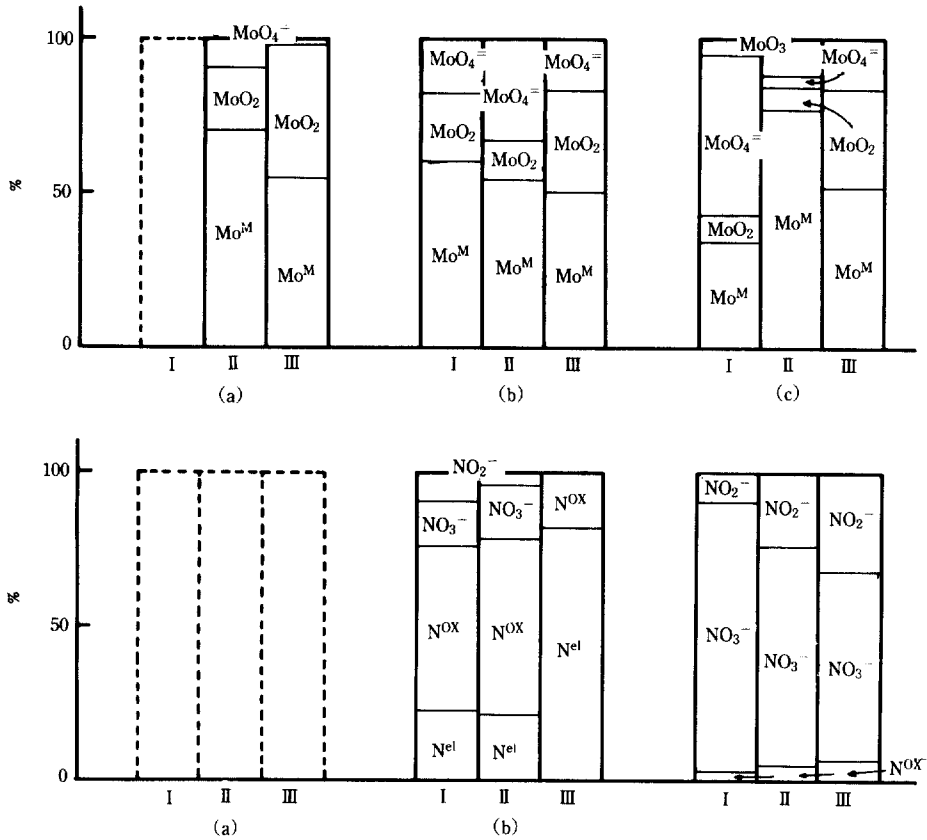


Fig. 12. Effects of nitrogen, and nitrate ion on the structure of passive film formed on Mo-bearing alloys in test solutions at 50°C for 4hrs at the passivation potential, +400 mV(SCE) : (a) Alloy 1(Fe-20Cr-4Ni-6Mo) in 1N HCl, (b) Alloy 2(Fe-20Cr-4Ni-6Mo-0.28N) in 1N HCl, and (c) Alloy 1 in 1N HCl+0.1N NaNO<sub>3</sub>(I, II, III : as-received, 2 min. sputtered, 4 min. sputtered condition/dotted line : not detected).

는데  $\text{NO}_3^-$  이온을 첨가하여 피막을 생성시킨 (c)의 경우는 최외각 부분에서  $\text{MoO}_3$ 가 검출되고 있다. 네번째로 질소의 경우를 보면, 질소를 함유화한 경우 (b)는 부동태 피막의 깊이에 따라 원소 상태의 질소,  $\text{N}^{\text{el}}$ 의 증가하고 있으며, 피막의 전체 깊이를 통해 질소 산화물이 존재하고 피막의 바깥 층에  $\text{NO}_3^-$ 와  $\text{NO}_2^-$ 이온이 검출되고 있다. 그런데 용액 중에  $\text{NO}_3^-$  이온을 첨가하여 피막을 형성시킨 경우(c)는 원소 상태의 질소는 전체 깊이를 통해 검출되지 않았으며 약간의 질소 산화물이 있고 대부분은  $\text{NO}_3^-$  이온과  $\text{NO}_2^-$  이온이 검출되고 있는데, 깊이에 따라서  $\text{NO}_3^-$

이온은 점차 감소하고 있으나  $\text{NO}_2^-$  이온이 점차 증가하고 있다. 이는 흡착된  $\text{NO}_3^-$  이온이 피막의 형성에 따라  $\text{NO}_2^-$  이온으로 환원되는 것으로 생각 된다.

그림 13은 Mo을 합금 원소로 첨가하지 않은 경우로서, 질소를 첨가한 합금 5(a)와 용액 중에  $\text{NO}_3^-$  이온을 첨가한 합금 6(b)에 대한 분석 결과이다. 첫번째로 Fe의 경우는 원소 상태의  $\text{Fe}^{\text{M}}$ 이 깊이에 따라 증가하고 있으며, 이온을 첨가한 경우의 최외각층에서 Fe가 검출되지 않은 점이 특이하다. 두 번째로 Cr의 경우는 피막의 깊이에 따라 원소 상태의

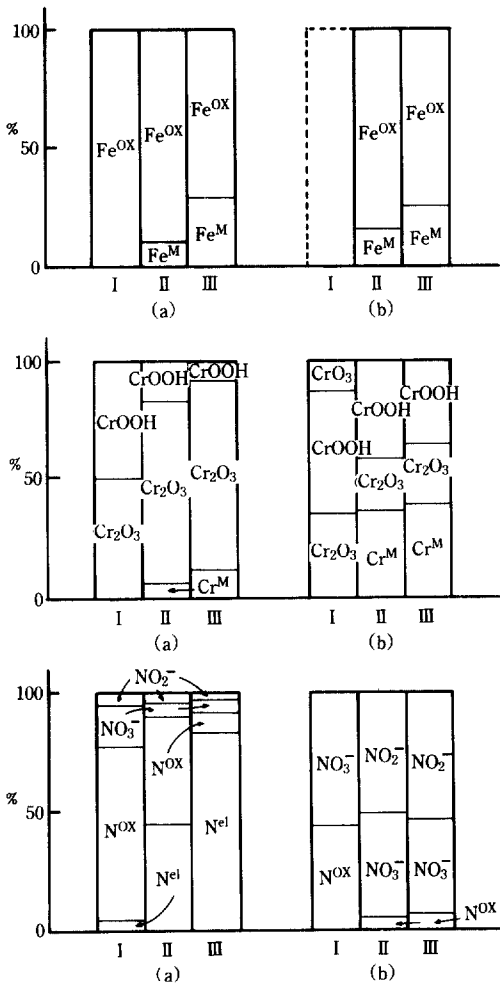


Fig. 13. Effects of nitrogen, and nitrate ion on the structure of passive film formed on Mo-free alloys in test solutions at 50°C for 4hrs at the passivation potential, +400 mV(SCE) : (a) Alloy 5(Fe-20Cr-20Ni-0.2N) in 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and (b) Alloy 6(Fe-20Cr-20Ni) in 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.1N NaNO<sub>3</sub>(I, II, III : as-received, 2 min. sputtered, 4 min. sputtered condition/dotted line : not detected).

Cr<sup>M</sup>이 증가하고 있으며, 크롬 산화물 중에서는 CrOOH가 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 비해 더 많이 감소하고 있고 용액중에 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온을 첨가한 경우의 최외각층에서 CrO<sub>3</sub>가 검출되고 있다. 세번째로 질소의 경우, 먼저 질소를 첨가한 합금의 경우(a)는 깊이에 따라서 원소

상태의 질소가 급격히 증가하고 있으며 질소 산화물도 급격히 감소하고 외각층에 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온과 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 이온이 약간 검출되고 있다. 이에 비하여 용액 중에 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온을 첨가한 경우는 원소상태의 질소는 검출되지 않고 있으며, 앞의 그림 12에 나타난 Mo 함유강과는 달리 피막의 깊이에 따라서 질소 산화물이 감소하며 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온 역시 감소하나 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 이온은 증가하는 경향을 보이고 있다.

이상에서 살펴본 바와 같이, 합금 원소로 질소를 첨가한 경우와 용액 중에 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온을 첨가한 경우의 부동태 피막의 조성과 구조에는 많은 차이점이 존재함을 확인할 수 있었다. 중요한 점을 요약하면, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온을 용액 중에 첨가하여 생성시킨 부동태 피막중에는 합금 원소로 질소를 첨가한 경우의 피막에서 검출되지 않았던 CrO<sub>3</sub>와 MoO<sub>3</sub>가 최외각층에서 검출되고 있으며 원소 상태의 질소는 검출되지 않고 대부분이 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온과 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 이온 상태로 검출되고 있는데 이는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온의 환원과 환원에 기인한 것으로 생각되며, 피막의 깊이에 따라서 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온은 감소하고 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 이온은 증가하는 경향을 보인다는 점이다. 이러한 변화 때문에 3.1절에서 살펴본 부식 특성에 있어서 차이점이 나타나는 것으로 생각된다. 이에 대한 근거로서는 스테인리스강의 내식성을 좌우하는 여러가지 인자 중에서 가장 중요한 인자는 부동태 피막 중에서의 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CrOOH비의 변화를 들 수 있다. 이 비율이 증가한다는 것은 피막이 더욱 치밀해지고 따라서 더욱 안정해진다는 것을 의미한다.<sup>(5, 23)</sup> 표 3은 이 비율을 깊이에 따라 구해 놓은 것으로서, 거의 전체 깊이를 통해서 질소를 합금화한 경우의 부동태 피막 중의 비율이 용액 중에 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온을 첨가하여 피막을 형성시킨 경우보다 훨씬 더 큰 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 부동태 피막의 형성 전위가 각 용액에서의 부동태 전위인 +400mV (SCE)로서, 양극분극 시험시 나타난 부동태 전류 밀도의 차이와 활성화 에너지, 그리고 재부동태화 속도의 차이를 설명해 준다. 즉, 합금 원소로 질소를 첨가한 경우와 용액 중에 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온을 첨가한 경우에 있어서, 실험

Table. 3 Effects of nitrogen and nitrate ion on the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CrOOH ratio in the passive film analyzed by XPS.

Condition	Sputtering Time, min.		
	As-received	2	4
A2, 1N HCl, +400 mV(SCE)	0.3	8.0	12.7
A1, 1N HCl+0.1N NaNO <sub>3</sub> , +400 mV(SCE)	1.8	0.6	2.8
A5, 1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , +400 mV(SCE)	1.0	4.3	11.7
A6, 1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0.1N NaNO <sub>3</sub> , +400 mV(SCE)	0.8	0.5	0.7

조건에서 전자의 부동태 전류 밀도가 후자보다 적게 나타나고 있는데, 이는 부식에 대한 활성화 에너지가 더 크고 재부동태화 속도가 크기 때문이며, 또한 전자의 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CrOOH 비가 더 크고 질소의 화학적 상태도 원소상태의 질소와 질소산화물 그리고 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 이온 등으로 다양한 반면, 후자는 첨가한 이온의 흡착과 환원에 의한 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 그리고 약간의 질소 산화물로 구성되어 있기 때문에 나타난 결과로 판단된다.

#### 4. 결 론

스테인리스강의 부식 거동에 대한 질소와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 그리고 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온의 역할을 구명하기 위하여 부식 환경을 염산과 황산 용액으로 나누어 Fe-20Cr-4Ni-6Mo계 및 Fe-20Cr-20Ni계 합금에 대하여 양극 분극 시험, 활성화 에너지 측정, 재부동태화 시험 및 XPS를 이용한 표면 분석을 행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 질소가 첨가된 합금이나 용액 중에 각 이온을 첨가하면, 부식 전위가 상승하고 임계 전류 밀도와 부동태 전류 밀도는 감소한다. 합금 중에 질소가 첨가되는 경우에는 부식 환경에 관계없이 뚜렷한 부동태 전류 밀도의 감소 효과를 보이는 반면, 이온 첨가의 경우는 부식 전위의 상승(특히 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 이온의 경우)과 부동태 전류 밀도의 감소에 큰 효과를 나타냈으나 부식 환경 중의 공격성 음이온의 농도에 크게 의존하는 거동을 나타냈다. 활성화 에너지와 재부동태화 특성에 미치는 질소와 각 이온의 효과도

이 특성을 향상시키는 방향으로 나타났다. 특히, 질소첨가와 각 이온의 첨가에 따라서 부동태 전류 밀도가 감소하는 이유중의 하나는 이들의 첨가에 의해서 활성화 에너지가 상승하고 재부동태화 속도가 증가하기 때문으로 판단된다.

(2) 질소를 합금화한 경우는 부동태 피막의 깊이에 따라 원소 상태의 질소, N<sup>1s</sup>이 증가하고 있으며, 피막의 깊이를 통해 질소 산화물이 존재하고 피막의 바깥 층에 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>이온이 검출되고 있다. 그런데 용액 중에 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온을 첨가하여 피막을 형성시킨 경우는 원소 상태의 질소는 전체 깊이를 통해 검출되지 않았으며 약간의 질소산화물이 있고 대부분은 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온과 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>이온이 검출되고 있는데, 깊이에 따라서 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온은 점차 감소하고 있으나 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>이온이 점차 증가하고 있다. 이는 흡착된 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온이 피막의 형성에 따라 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>이온으로 환원되는 것으로 생각된다.

(3) 합금 원소로 질소를 첨가한 경우와 용액 중에 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온을 첨가한 경우에 있어서, 실험 조건에서 전자의 부동태 전류 밀도가 후자보다 적게 나타나고 있는데, 이는 부식에 대한 활성화 에너지가 더 크고 재부동태화 속도가 크기 때문이며, 또한 전자의 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CrOOH 비가 더 크고 질소의 화학적 상태도 원소 상태의 질소와 질소 산화물 그리고 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 이온 등으로 다양한 반면, 후자는 첨가한 이온의 흡착과 환원에 의한 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 그리고 약간의 질소 산화물로 구성되어 있기 때문에 나타난 결과로 판단된다.

## 후 기

본 연구는 1991년도 한국 학술진흥재단의 지방대 육성 과제로 수행한 연구의 일부이며, 지원에 감사드립니다. 또한 연세대학교 박 용수 교수님과 방식 및 표면 처리 연구실의 연구원, 그리고 산업 과학 기술 연구소의 원 태연 연구원께도 깊이 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. M. Pourbaix, "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions", NACE, Houston, 1974
2. A. R. Brooks et al., *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 12, 2459(1986)
3. J. N. Wanklyn, *Corrosion Science*, **21**, 3, 211 (1981)
4. Y. C. Lu et al., *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 8, 1774(1983)
5. 김 영식, 박 용수, 본지, **18**, 2, 97(1989)
6. K. Osozawa et al., *Boshoku Gijutsu*, **24**, 1 (1975)
7. R. Bandy et al., *Corrosion*, **41**, 228(1985)
8. J. R. Galvele, "Passivity of Metals", R. Franke-nthal and J. Kruger eds., The Electrochemical Society, Princeton, p. 285, 1978
9. J. E. Truman et al., *Br. Corrosion J.*, **12**, 236 (1977)
10. R. C. Newman et al., *Corrosion Science*, **27**, 827(1987)
11. S. J. Pawel, "The Role of Nitrogen in the Localized Corrosion Resistance of Cast Duplex Stainless Steels", Ph. D. Dissertation, The University of Tennessee, 1987
12. 손 운택, "금속 부식학", 남영문화사, P. 71, 1981
13. F. D. Bogar et al., *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 462(1972)
14. H. E. Avery, "Basic Reaction Kinetics and Mechanisms", The Macmillan Press, London, p. 47, 1981
15. B. S. Covino Jr. et al., *Corrosion*, **40**, 140(1984)
16. F. Hunkeler et al., *ibid.*, **40**, 559(1984)
17. J. C. Scully, "The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys", NATO Scientific Affairs Division, Brussel, p. 1-16(1971)
18. J. C. Scully, "Treatise on Materials Science and Technology", vol. 23, Academic Press, London, p. 179, 1983
19. N. Pessall et al., *Electrochim. Acta*, **16**, 1987 (1971)
20. M. Barbosa et al., *Corrosion Science*, **22**, 1025 (1982)
21. C. D. Wagner et al., "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer, 1979
22. A. Gienbour et al., *Corrosion*, **44**, 4, 214(1988)
23. V. Mitrovic-Scepanovic et al., *Corrosion Science*, **24**, 479(1984)