

산성 전해액에서 MoO_4^{2-} 가 예민화된 304 스테인리스강의 부식거동에 미치는 영향

*崔 漢 喆 · 金 官 雋

*전남대학교 공업기술연구소

전남대학교 공과대학 금속공학과

Effects of MoO_4^{2-} in the Acidic Electrolytes on the Corrosion Behavior of Sensitized 304 Stainless Steel in the Acidic Electrolytes

*Han-Cheol Choe and Kwan-Hyu Kim

**Engineering Research Institute, Chonnam National University*

Department of Metallurgical Engineering, Chonnam National Univ.,

Kwangju 500-757

The corrosion resistance of sensitized 304 stainless steel was investigated potentiodynamically in the molybdate-containing electrolytes. The composition of the passive film formed in the passive region was analyzed by using the x-ray photoelectron spectroscopy(XPS). It was observed that the addition of molybdate to various electrolytes such as H_2SO_4 , KSCN and HCl solutions increased the corrosion potential, pitting potential and repassivation potential of the sensitized 304 stainless steel, and decreased the active current density, passive current density and reactivation current density. However, the passive current density in H_2SO_4 solution increased with the molybdate addition. When the molybdate was added to the KSCN and the HCl solutions, the number and the size of pits decreased remarkably. The results of XPS analysis showed that the passive film formed after passivation in the molybdate-containing electrolytes consisted mainly of oxyhydrates and Mo oxides which would lower the dissolution rate of metal at the active sites such as Cr_{23}C_6 precipitates.

1. 서 론

스테인리스강의 부식에 대한 저항성을 증가시키고 용력부식균열의 발생을 억제함으로써 재료의 수명을 연장시키기 위하여 스테인리스강에 합금원소의 첨가, 열처리 및 부식억제제 첨가등

을 통하여 강한 부동태피막을 얻기 위한 연구가 진행되어 왔다.¹⁻³⁾ 이 중에서 합금원소 Mo는 316 스테인리스강의 부식특성에서도 알 수 있듯이 304 스테인리스강보다 공식에 대한 저항이 뛰어나지만아니라 입계부식 및 일반부식에서도 내식성이 우수하다고¹⁾ 알려져 있는데 이는 첫

재, 전해액에서 형성된 MoO_4^{2-} 의 영향으로 설명한 경우^{4,5)}가 있고 둘째, Mo가 결함이 적은 균일한 부동태피막을 형성하는데 기여하기 때문이라는 주장⁶⁾ 셋째, Mo가 비정질 피막(amorphous film)을 형성하는데 기여하기 때문⁷⁾이라는 설명 및 넷째, Mo의 친화력이 Cl^- 에 대해서는 감소하고 O^{2-} 에 대해서는 증가한다⁸⁾는 이론 등으로 요약할 수 있으나 그 기구는 아직까지도 명확하지 않다. 또 Mo는 질소와 함께 공존⁹⁾하면 1) 예민화를 저지하고, 2) 질소가 입계에서 탄화물의 핵생성이나 성장을 억제하며, 3) 석출물의 핵생성과 성장에 대한 강한 억제효과가 있고, 4) Mo는 전기화학적 반응에서 강한 부식억제효과를 나타낸다고 밝히고 있는데 특히 4) 번의 경우 질소가 증가하면 Mo는 부동태전이영역에서 MoO_4^{2-} 로 용출되어 피막의층에 농축되면서 양이온선택층을 형성함으로써 $\text{OH}^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{O}^{2-}$ 반응이 촉진되고 이때 형성된 산소이온이 음이온선택성인 내층으로 이동하여 치밀한 산화물의 형성에 기여하게 되기¹⁰⁾ 때문이라는 것이다. 또 Mo가 첨가된 합금의 경우 Cl^- 가 존재하는 용액 내에서 MoO_4^{2-} 가 많이 생성되기 때문에 부식억제효과를 증가시키는 경향¹¹⁾이 있다. 그러므로 Mo가 첨가된 스테인리스강의 내식성을 향상시키기위해 합금원소로 Mo를 첨가하여 부식특성을 고찰한 연구^{2,4,9)}는 많지만 전해액에 MoO_4^{2-} 를 첨가하여 부식특성을 검토한 연구는 많지 않다. 따라서 본 연구에서는 전해액에 MoO_4^{2-} 의 농도를 변화시켰을때 304 스테인리스강의 공식과 입계부식에 미치는 영향을 전기화학적방법으로 평가하고 그 때 전해액에서 형성된 부동태피막의 조성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 시편으로 사용한 AISI 304 스테인리스강의 화학적 조성은 Table 1과 같다. 시편은 직경이 13mm가 되도록 가공하여 아르곤가스 분위기의 관상로에서 1050℃로 1시간동안 가열한 다음, 0℃의 물에 급랭하여 균질화처리후, 650℃에서 5시간동안 예민화처리하고 0℃의 물에 냉각하였다. 열처리된 시편은 TEM을 사용하여 석출물을 관찰하고 1000grit까지 연마한 후 전기화학적실험의 작업전극으로 사용하였다. 또 기준전극은 포화칼로멜전극(SCE:saturated calomel electrode)을, 보조전극은 고밀도탄소전극을 각각 사용하였으며 각 전극은 ASTM(G5-87)¹²⁾의 규정에 따라 위치시켰다. 또 실험에 사용한 각 전해액은 고순도 Ar가스를 사용하여 용존산소를 충분히 제거하였으며 실험은 25℃의 일정 온도에서 수행하였다.

시험재료의 양극분극특성에 미치는 MoO_4^{2-} 의 영향은 0.5M H_2SO_4 용액에 Na_2MoO_4 를 0.02 -0.5M까지 첨가하면서 동전위법에 의해 75mV/min.의 주사속도로 분극곡선을 측정하여 조사하였고 입계부식에 미치는 MoO_4^{2-} 의 영향은 0.5M H_2SO_4 + 0.01M KSCN용액에 Na_2MoO_4 를 0.02-0.5M까지 첨가한후 DL-EPR(double loop electrochemical potentiokinetic reactivation test)시험을 행하여 조사하였다. 조사 방법은 주사속도를 75mV/min.로 하여 -500mV에서 500mV까지 정방향주사를 하고 약 2분동안 부동태피막을 형성시킨 다음 다시 역방향주사를 행하였다. 공식거동에 미치는 MoO_4^{2-} 의 영향은 0.5M HCl에 Na_2MoO_4 를 0.02-0.5M까지 첨가하면서 동일한 주사속도로 순환동전위법(CPPT : cyclic potentiodynamic polarization test)을 행하여 조사하였고 부식실험이 끝난 시편들의 부식형태는 주사전자현미경과 EDX를 사용하여 관찰하였다. 부동태피막조성은 부동태영역에 해당하는 전위인 500mV에서 약 10분 동안 피막을 형성시킨 다음 ESCA(XPS)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 예민화조직

Photo. 1은 탄화물형태를 조사하기 위해 304 스테인리스강을 열처리한 후 TEM을 사용하여 촬영한 것으로 (a)는 1050℃로 1시간동안 가열한 후 0℃의 물에 급랭한 용체화처리 시편의 사진이며 (b)는 650℃에서 5시간동안 예민화처리한 시편의 것이다. 여기에서 (a)는 용체화한 경우의 쌍정입계를 보여주고 있는데 석출물은 보이지 않고 기지내에 Cr, Ni 및 C등이 오스테나이트 고용체¹³⁾를 이루고 있다. 예민화처리한 (b)의 경우는 입계에 석출물이 존재함을 볼 수 있으며 이때 형성된 석출물은 $[\text{Fe}, \text{Cr}]_{23}\text{C}_6$ 탄화물¹³⁾로 알려져 있다.

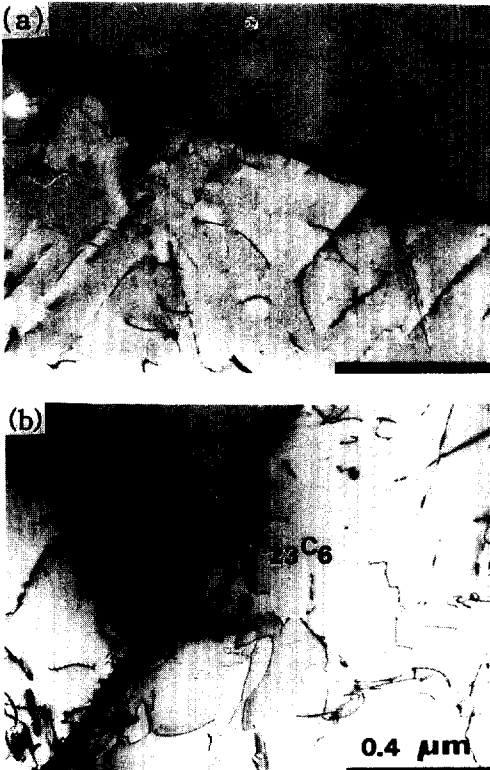


Photo. 1. BF TEM micrograph of solutionized sample (a) at twin boundary and sensitized sample (b) at grain boundary.

3.2. 양극분극특성에 미치는 MoO_4^{2-} 의 영향

Fig. 1은 0.5M H_2SO_4 용액에 MoO_4^{2-} 의 첨가량을 달리하여 동전위법으로 측정된 분극곡선이다. 여기에서 보면 0.5M H_2SO_4 용액에 0.02M Na_2MoO_4 를 첨가하면 첨가하지 않는 경우에 비해 부식전위가 약 20mV정도 높아지고 넓은 범위의 부동태 영역을 보이나 부동태전류밀도는 약 $0.03\text{mA}/\text{cm}^2$ 정도 증가하고 있다. 또 Na_2MoO_4 를 0.1M첨가하면 부식전위는 0.02M첨가한 경우와 비슷하지만 양극분극시 cathodic loop가 나타나기 시작하고 0.3M 및 0.5M첨가하면 MoO_4^{2-} 의 부식억제효과¹¹⁾로 부식전위가 크게 상승함을 보인다. MoO_4^{2-} 가 0.3M이상 첨가되면 부동태전류밀도가 증가하고 산소방출전위가 감소하여 부동태영역이 좁아짐을 알 수 있는데 이는 MoO_4^{2-} 가 H_2SO_4 용액에서 음이온선택성을 띄어 탈수소화반응을 억제하

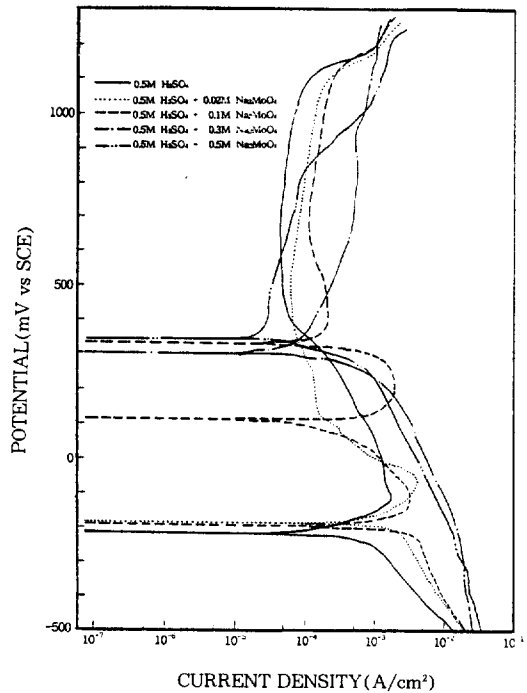


Fig. 1. Anodic polarization curves for sensitized 304 stainless steel in 0.5M H_2SO_4 solution containing 0.02-0.5 M Na_2MoO_4 at 25 °C.

므로서 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CrOOH}$ 비를 감소시키기 때문에 부동태화를 이룰 수 없을 것으로 생각된다.

3.3. 입계활성화제에 대한 MoO_4^{2-} 의 영향

Fig. 2는 $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0.01\text{M KSCN}$ 용액에 MoO_4^{2-} 를 첨가하여 측정된 EPR곡선이다. 여기에서 보면 $0.02\text{M Na}_2\text{MoO}_4$ 가 첨가되면 부식전위는 첨가하지 않은 경우와 비슷하지만 재활성태전류밀도(Ir)가 $2.5 \times 10^{-2}\text{A/cm}^2$ 에서 $9.0 \times 10^{-3}\text{A/cm}^2$ 로 감소하고 활성태전류밀도(Ia)는 $2.0 \times 10^{-1}\text{A/cm}^2$ 에서 $1.0 \times 10^{-1}\text{A/cm}^2$ 으로 크게 감소를 보인다. 예민화정도($\text{Ir}/\text{Ia} \times 100\%$)는 MoO_4^{2-} 가 첨가되지 않은 경우는 12.5%를, 첨가된 경우는 9%를 보여 MoO_4^{2-} 첨가가 DOS를 감소시킴을 알 수 있다. 예민화정도는 $\text{Pa} = \text{Q}/\text{S}$ (Coulomb/cm²)로도 나타낼 수 있는데 여기에서 Q는 재활성화시 측정된 전하량이고 S는 전체입계면적 [$\text{S} = \text{A}[(5.0954 \times 10^{-3} \exp 0.34696\text{X})]$, A: 시편면적, X: 배율 100배에서 결정된 ASTM 입자크기]이다. 이 식과 Fig. 2를 연결시켜 보면 측정된 재활성화곡선의 넓이가 재활성화시 측정된 전하량 Q에 비례하기 때문에 MoO_4^{2-} 를 첨가한

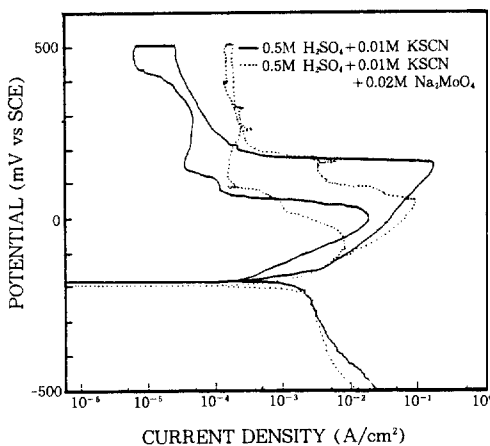


Fig. 2. EPR curves for sensitized 304 stainless steel in $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0.01\text{M KSCN}$ solution containing $0\text{--}0.02\text{M Na}_2\text{MoO}_4$ at 25°C .

경우의 면적이 훨씬 좁아 Pa값을 감소시킨다는 것을 알 수 있고 따라서 예민화가 적음을 확인할 수 있다. 이는 Mo가 함유된 경우는 크롬산화물의 석출을 억제하여 예민화의 kinetics를 저지하고, 표면에서 부동태화를 촉진하기 때문에 Pa가 감소¹⁾하는데 MoO_4^{2-} 를 첨가한 본 실험의 경우는 표면에서 부동태화를 촉진하여 예민화 정도가 적게 나타났음을 예측할 수 있다.

Fig. 3은 $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0.01\text{M KSCN}$ 용액에 Na_2MoO_4 를 0.1, 0.3 및 0.5M 첨가하여 측정된 EPR곡선이다. 여기에서 보면 Fig. 2와는 달리 MoO_4^{2-} 가 증가함에 따라 부식전위가 상승하고 활성태전류밀도가 크게 감소하며 재활성태전류밀도는 나타나지 않는 것으로 보아 MoO_4^{2-} 가 입계활성화제에 대한 강한 억제제로 작용¹⁴⁾하고 있음을 확인할 수 있다. 또 $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0.01\text{M KSCN}$ 용액에서 측정된 분극곡선의 형태를 보면 H_2SO_4 용액에서 관찰된 cathodic loop가 0.1, 0.3 및 0.5M 의 Na_2MoO_4 를 첨가한 경우에 나타나고 있는데 이는 시편의 표면에 SCN^- 을 함유한 많은 부식생성물 및 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ¹⁵⁾가 형성되기 때문일 것으로 생각된다. 또

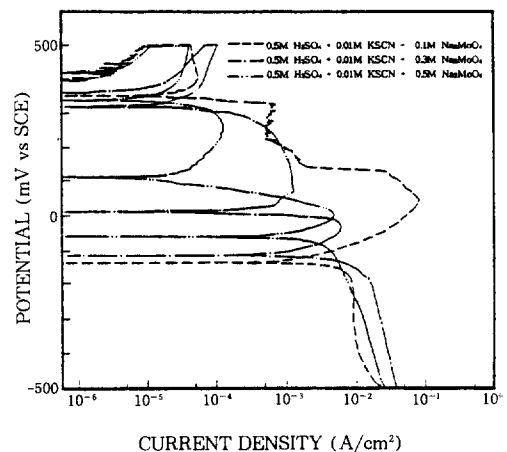


Fig. 3. EPR curves for sensitized 304 stainless steel in $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0.01\text{M KSCN}$ solution containing $0.1\text{--}0.5\text{M Na}_2\text{MoO}_4$ at 25°C .

MoO_4^{2-} 의 농도가 증가함에 따라 재활성태전류밀도 값이 나타나지 않으므로 Ir/Ia의 값으로 예민화 정도를 평가할 수 없지만 활성태전류밀도가 감소되어 입계부식이 줄어들음을 예측할 수 있는데 이는 MoO_4^{2-} 가 SCN^- 에 대한 부식억제제로 작용하였기 때문으로 생각된다.

3.4. Cl^- 가 함유된 전해액에서 MoO_4^{2-} 의 영향

Fig. 4는 0.5M HCl용액에 Na_2MoO_4 를 0.02-0.5M 첨가하여 측정한 CPPT곡선이다. 여기에서 보면 Na_2MoO_4 가 0.02M 첨가되면서 부터 부식전위가 높아지고 활성태전류밀도가 크게 감소함을 보인다. 또 공식전위(E_{pit} : pitting potential) 역시 MoO_4^{2-} 를 첨가하지 않은 경우의 130mV 보다 약 40mV가 증가한 170mV를 보여 MoO_4^{2-} 가 Cl^- 에 대한 부식억제효과를 나타내었음을 알 수 있다. 이는 Mo가 용액중에 molybdate로 첨가되면 산성화될 때 isopolymolybdate [$\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$ at $0.9 < \text{pH} > 1.5$ or $\text{Mo}_{24}\text{O}_{78}^{12-}$ at pH 0.9]¹⁶⁾로 되고 또 HCl과 반응하면 MoO_2Cl ¹⁷⁾을 형성하며 합금원소로 존재할 경우는 주로 MoO_3 를 형성하고 HCl과 반응하여 oxyhydrates [$\text{Mo}_8\text{O}_{16}(\text{OH})_2$ or $\text{Mo}_6(\text{OH})_6$]로 됨으로서 보호막역활을 하여 내식성을 증가시킨

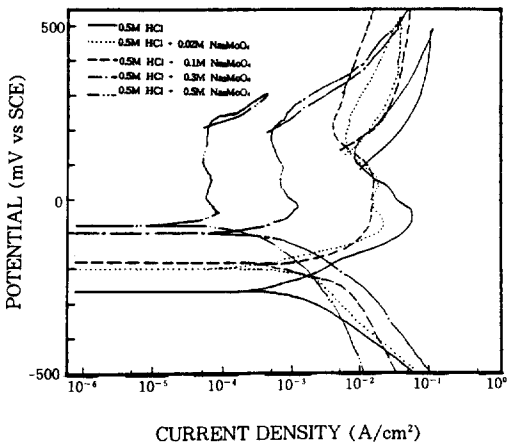


Fig. 4. Cyclic potentiodynamic polarization curves for sensitized 304 stainless steel in 0.5M HCl solution containing 0.02-0.5M Na_2MoO_4 at 25°C.

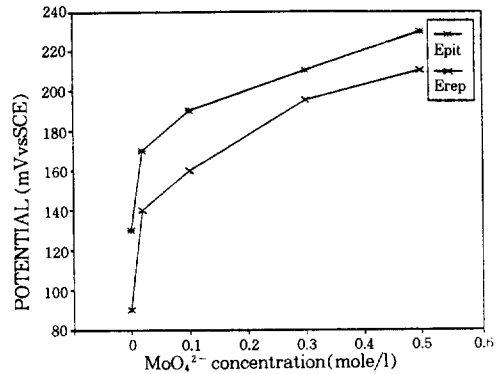


Fig. 5. Pitting and repassivation potential of sensitized 304 stainless steel as a function of the MoO_4^{2-} concentration in 0.5M HCl at 25°C.

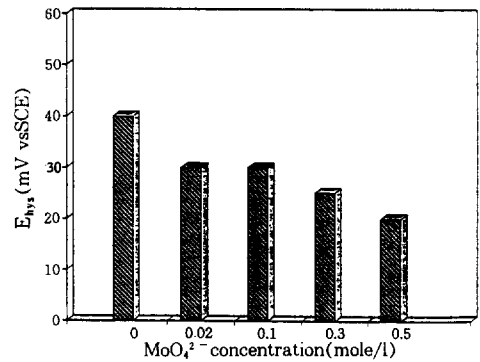


Fig. 6. $E_{\text{hys}}(E_{\text{pit}}-E_{\text{rep}})$ of sensitized 304 stainless steel as a function of the MoO_4^{2-} concentration in 0.5M HCl at 25°C.

다는 내용과 잘 일치한다. MoO_4^{2-} 농도가 15배인 0.3M의 Na_2MoO_4 를 첨가한 경우에는 공식전위가 약 210mV로 증가하고 부동태피막영역이 뚜렷하며 부동태영역의 전류밀도가 약 $5.0 \times 10^{-4} \text{A/cm}^2$ 로 크게 감소함을 보이는데 이는 안정한 부동태피막형성에 MoO_4^{2-} 가 기여하고 있음을 입증하는 내용이다. 또 0.5M의 Na_2MoO_4 가 첨가된 경우에는 공식전위가 약 230mV를 나타내며 부동태전류밀도가 크게 감소함을 볼 수 있고 공식전위부근에서 곡선의 기울기가 급하여 핏트의 성장이 빠름을 예측할 수 있는데 이는 Mo를 합금원소로서 보다 molybdate로 첨가하면 Cl^- 를 포함한 전해액에서 MoO_4^{2-} 의 감소로 핏트핵생성 보다는 주로 성장을 일으키기 때문²⁾으로 생각된다. 안정한 부동태피막의 형성여부는 재부동태화전위

(E_{rep} : repassivation potential)의 고찰로도 알 수 있는데 MoO_4^{2-} 를 첨가하지 않았을 때는 재부동태화전위가 약 90mV이던 것이 0.5M Na_2MoO_4 첨가로서 약 210mV로 증가하여 높은 전위에서 재부동태화가 쉽게 이루어짐을 알 수 있다. 부동태화가 쉽게 이루어진 정도는 $E_{hys}(E_{pit}-E_{rep})$ 의 값으로 알 수 있는데 MoO_4^{2-} 를 첨가하지 않았을 때는 약 40mV이나 0.5M 첨가하였을 때는 20mV를 나타내어 쉽게 부동태화가 이루어졌음을 보여준다.

Fig. 5는 MoO_4^{2-} 농도에 따른 재부동태화전위와 공식전위의 변화를 나타낸 것으로 0.02M MoO_4^{2-} 때에 내공식효과가 크게 나타나며 그 이상에서는 완만한 변화를 보인다.

Fig. 6은 0.5M의 MoO_4^{2-} 가 첨가될때 재부동태화가 빠르게 이루어짐을 확인시켜준다.

3.5. 부식시험후 SEM에 의한 표면관찰

Photo. 2는 앞에서 설명한 각 부식시험의 전해액에 MoO_4^{2-} 를 첨가하지 않은 경우와 첨가하였을때 부식후의 표면을 SEM으로 촬영한 것이다. 즉 (a), (b) 및 (c)는 0.5M H_2SO_4 용액, 0.5M $H_2SO_4+0.01M$ KSCN용액 및 0.5M HCl용액에서의 부식사진이고 (d), (e) 및 (f)는 (a), (b) 및 (c)의 용액에 0.5M Na_2MoO_4 를 첨가한 용액에서의 부식사진을 각각 나타내고 있다. 황산용액에 MoO_4^{2-} 가 첨가되지 않았을 때의 부식상태는 사진(a)와 같이 SO_4^{2-} 의 부동태화 촉진특성 때문에 비교적 부식이 심하지 않음을 보이나 MoO_4^{2-} 가 첨가된 (d)의 경우는 부동태피막이 불안정함을 보이는데 이는 Fig. 1과 잘 일치한다. 즉 MoO_4^{2-} 가 첨가되면 부동태전류밀도가 증가하는데 이는 MoO_4^{2-} 가 0.5M H_2SO_4 용액에서 음이온선택성을 나타내 부동태화를 저지하기 때문일 것이다. (b)는 예민화된 스테인리스강을 DL-EPR시험하였을 때 나타나는 전형적인 부식형태¹⁸⁾이며 주로 입계가 심하게 침식받아 작은 핏트들도 보이는데 이는 SCN^- 과 같은 황화물이 존재하는 용액에서도 핏트가 관찰된다는 보고¹⁵⁾와 잘 일치한다. 즉 황

화합물(sulfur compound)이 존재하는 용액에서 공식전위를 감소시키는 순위¹⁹⁾는 $S_2O_3^{2-} > H_2S \approx S_4O_6^{2-} > SCN^- > SO_3^{2-}$ 로 알려져 있고 이로 부터 SCN^- 도 핏트발생에 기여함을 알 수 있다. 그러나 MoO_4^{2-} 가 첨가된 (e)의 경우는 표면에 부식생성물이 많이 형성되고 입계부식과 핏트가 억제되었음을 확인할 수 있는데 첨가된 MoO_4^{2-} 가 SCN^- 및 Cl^- 와 같은 침식성 음이온들(aggressive anion)의 침투를 방지¹⁴⁾하기 때문일 것이다. 한편 2wt%의 Mo를 함유한 스테인리스강은 공식전위를 크게 저하시키는 $H_2SO_4+H_2S+Na_2SO_4$ 혼합용액에서도 핏트가 관찰되지 않았다는 보고²⁰⁾가 있는데 본 실험은 MoO_4^{2-} 를 용액으로 첨가한 경우이긴 하지만 두 경우 모두 비슷한 결과임을 알 수 있다. (c)는 HCl용액에서 Cl^- 에 의해 침식된 스테인리스강의 공식형태를 보여주는 경우로서 많은 핏트가 관찰되나 MoO_4^{2-} 가 첨가된 (f)의 경우는 핏트가 현저하게 감소하였다. 이는 MoO_4^{2-} 가 HCl과 반응하여 표면에 MoO_2 , Cl , MoO_2 및 MoO_3 등의 화합물¹⁷⁾을 형성한 결과 Cl^- 에 대한 공식억제효과가 크게 나타났기 때문으로 생각되며 이 결과는 Fig. 4와 잘 일치한다.

Photo. 3은 Photo. 2의 DL-EPR시험용액에 MoO_4^{2-} 를 첨가한 후 촬영한 (e)의 부식생성물을 EDX를 사용하여 조사한 것이다. 여기에서 보면 부식되지 않는 (a)부위에서는 Mo성분이 전혀 검출되지 않으나 부식된 (b)부분에 형성된 부식생성물에서는 거의 Mo가 검출되고 있어 Mo가 함유된 화합물임을 확인할 수 있다.

3.6. MoO_4^{2-} 함유 전해액에서 형성된 부동태 피막의 조성

Fig. 7의 (a), (b) 및 (c)는 MoO_4^{2-} 가 첨가되지 않은 0.5M H_2SO_4 , 0.5M $H_2SO_4+0.01M$ KSCN 및 0.5M HCl에서 형성된 피막을 10초동안 아르곤가스로 sputtering한후 XPS로 조사한 각 성분의 스펙트럼이며 (d), (e) 및 (f)는 (a), (b) 및 (c)의 용액에 0.5M Na_2MoO_4 를 첨가하였을때의 XPS 스

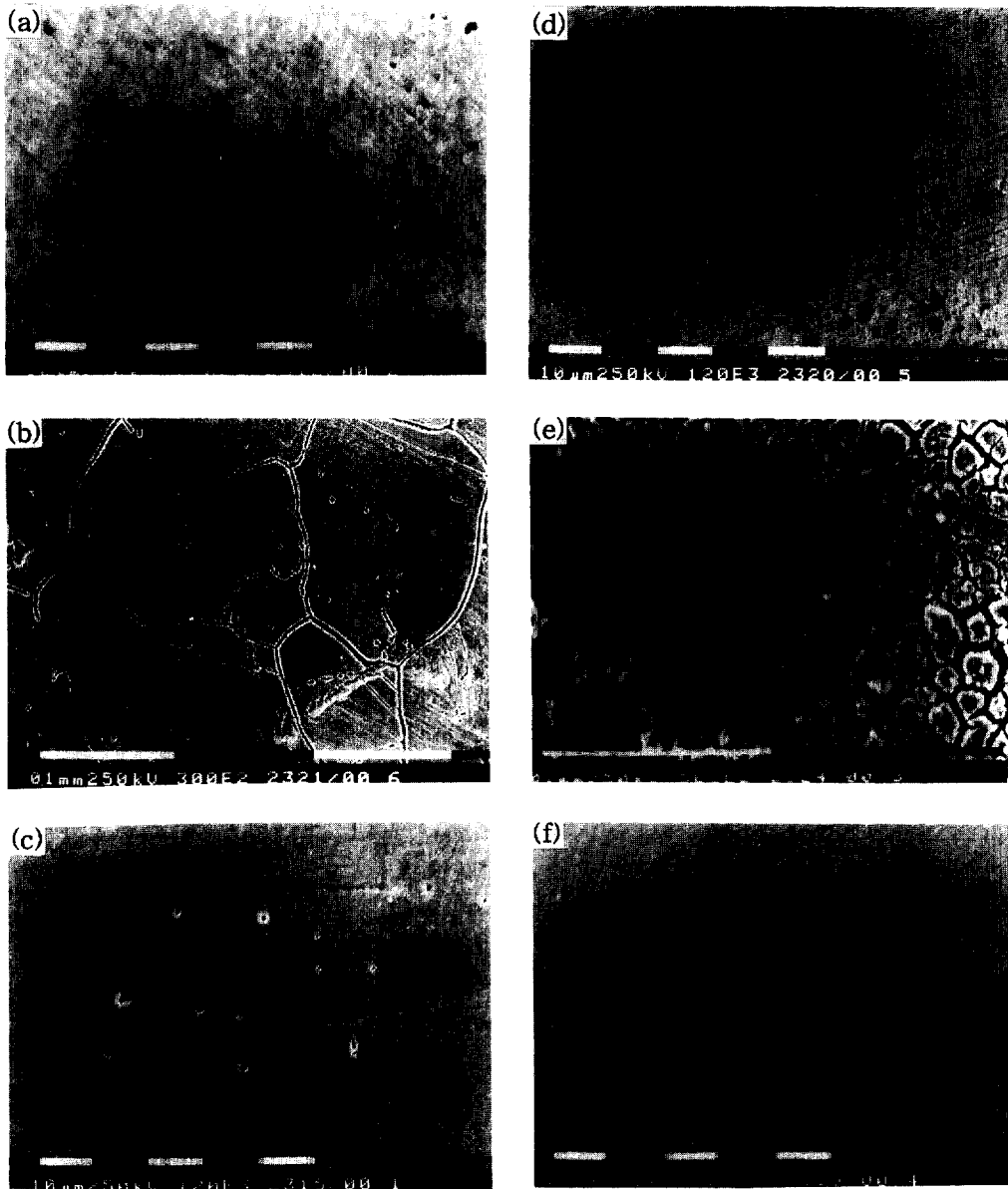
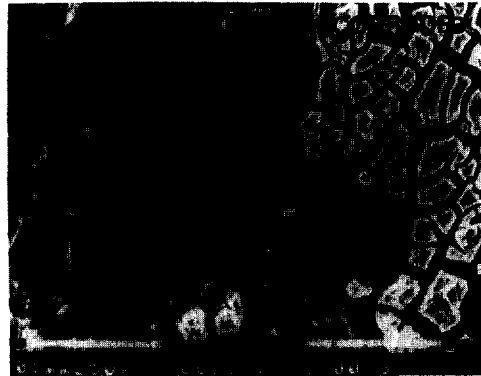


Photo. 2. SEM micrographs showing corrosion behavior of sensitized 304 stainless steel subjected to anodic polarization in (a) 0.5M H_2SO_4 , (b) 0.5M H_2SO_4 + 0.01M KSCN, (c) 0.5M HCl, (d) 0.5M H_2SO_4 + 0.5M Na_2MoO_4 , (e) 0.5M H_2SO_4 + 0.01M KSCN + 0.5M Na_2MoO_4 , and (f) 0.5M HCl + 0.5M Na_2MoO_4 solutions at 25 °C.

펙트럼을 각각 나타내고 있다. 0.5M H_2SO_4 용액에서 형성된 부동태피막조성의 스펙트럼을 보면 (a)는 주로 Cr과 Fe의 산화물이고 이 스펙트럼중 Fe의 경우를 보면 결합에너지가 약 712eV 부근에서 나타난 피크는 Fe(III)의 산화물로 생각되

며 Cr의 경우 577eV 부근의 피크는 Cr(III)의 산화물로 예측^{11,21)}된다. 이들 스펙트럼의 세기는 Cr의 것이 더 높음을 알 수 있는데 이는 부동태피막의 주성분이 주로 Cr산화물이고 Fe는 20-30%에 해당한다는 보고²²⁾와 잘 일치한다. Ni은



ELEM	CPS	WT %
CR K	227.1895	19.08
FE K	559.7710	79.26
NI K	52.1512	10.56
TOTAL		100.00

ELEM	CPS	WT %
CR K	321.8022	94.79
CR K	5.2125	1.06
FE K	22.9474	4.15
TOTAL		100.00

01-JAN-94 07:29:15 SUPER QUANT
 RATE= 1842CPS TIME= 23LSEC
 FS= 1112/ 1112 PRST= OFF
 A =3

01-JAN-94 07:35:39 SUPER QUANT
 RATE= 1856CPS TIME= 34LSEC
 FS= 1372/ 1372 PRST= OFF
 A =3-2

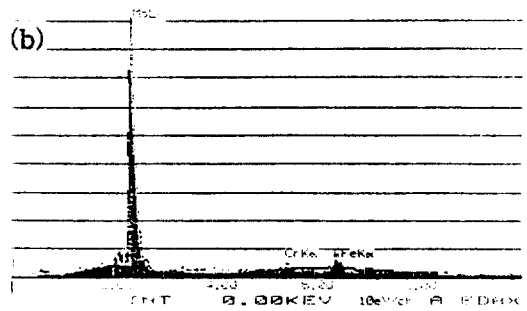
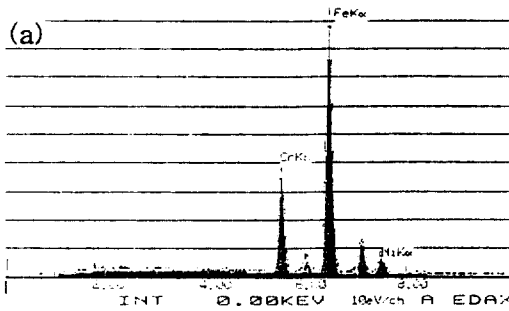


Photo. 3. SEM micrographs showing corrosion behavior and EDX results of sensitized 304 stainless steel after EPR test in 0.5M H₂SO₄+0.01M KSCN+0.5M Na₂MoO₄ at 25°C.

활성태구간의 전위에서 용출되어 금속표면에 존재하면서 부동태화를 돕는 것²³⁾으로 알려져 있으나 (a)에서는 856eV에서 Ni(II)의 산화물이 미미하게 나타나고 있다. 보고²¹⁾에 의하면 산소는 약 532eV에서 HO-M-OH와 HO-O-OH의 피크 및 531eV에서 O-M-O의 피크로 나타나는데 본 실험에서는 주로 O-M-O의 피크가 나타나 산화물로서 존재함을 확인할 수 있다. 0.5M H₂SO₄용액에 MoO₄²⁻를 0.5M 첨가한 경우인 (d)를 보면 235.8과 232.7eV사이에서 나타난 피크는 MoO₃ 및 Na₂MoO₄·2H₂O의 3d²로 생각되며 399.5와 396.1사이에서의 피크는 MoO₃ 및 MoO₂의 3p

것으로 생각한다. 이와 같이 표면에서는 주로 Mo의 피크를 보이는데 이로부터 MoO₄²⁻가 부동태피막영역에서 하나 이상의 산화물형성에 기여하고 있음을 확인할 수 있다. 또 0.5M H₂SO₄+0.01M KSCN용액을 사용한 (b)에서는 각 성분의 스펙트럼이 0.5M H₂SO₄에서와 비슷한 양상이고 SCN⁻가 함유된 부식생성물내에 존재할 것으로 생각되는 S와 N은 약하게 나타나 있다. 이때 결합에너지가 약 164eV에서는 S 2p의 것이, 약 400eV근처에서는 N 1s의 것이 보이는데 이는 KSCN의 N 1s 피크의 값 399.3eV²⁴⁾과 0.7eV의 차이를 보인다. 0.5M H₂SO₄+0.01M KSCN용액

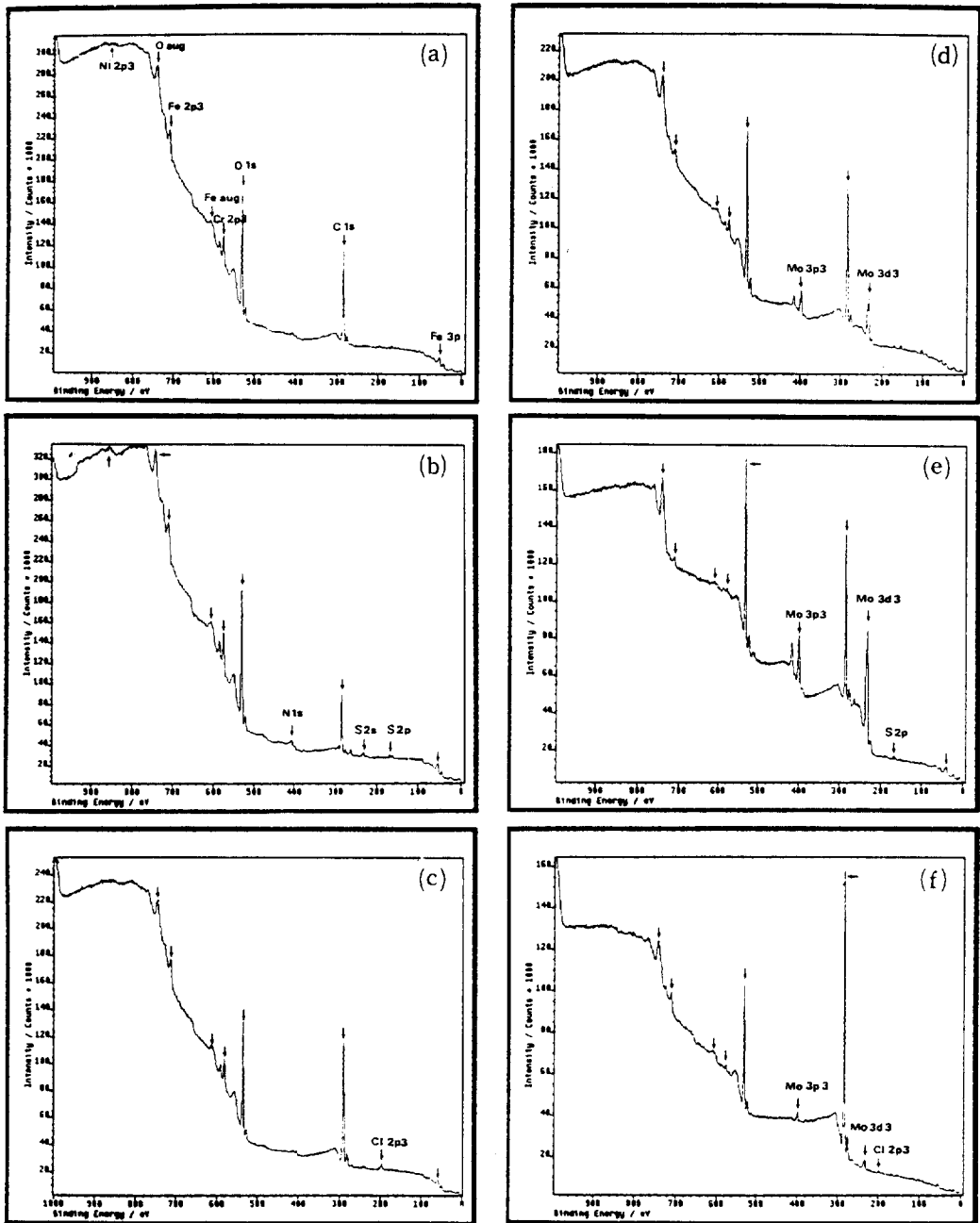


Fig. 7. XPS spectra of sensitized 304 stainless steel after passivation at +500mV(SCE) in (a) 0.5M H_2SO_4 , (b) 0.5M H_2SO_4 +0.01M KSCN, (c) 0.5M HCl, (d) 0.5M H_2SO_4 +0.5M Na_2MoO_4 , (e) 0.5M H_2SO_4 +0.01M KSCN+0.5M Na_2MoO_4 , and (f) 0.5M HCl+0.5M Na_2MoO_4 solutions at 25°C.

에 MoO_4^{2-} 가 첨가되면 (e)에서와 같이 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 등의 형성으로 인하여 Mo의 피크가 뚜렷이 나타나는데 이는 Photo. 3의 EDX결과와 일치한다.

다. (c)의 데이터에서 알 수 있듯이 0.5M HCl 용액에서 형성된 피막의 성분도 (a)와 비슷하나 이 경우는 시편 표면에 약하게 흡착¹¹⁾되어 있는 Cl_2

나 Cl의 것으로 생각되며 결합에너지는 약 200.2eV를 나타내 HCl의 $2p_{3/2}$ 피크인 $198.4\text{eV}^{24)}$ 보다 약 1.8eV의 차이를 보인다. 0.5M HCl용액에 0.5M Na_2MoO_4 를 첨가하였을 때 형성된 피막에서는 (e)와 같이 Mo의 피크가 주를 이루는데 이는 MoO_4^{2-} 가 Cl과 반응하여 피막의 안정성을 증가시키는 MoO_2Cl , 산화물인 MoO_3 , oxyhydrates [$\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ or $\text{Mo}_8(\text{OH})_{16}$] 및 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 등의 생성물에 존재하는 Mo일 것으로 생각된다.

4. 결 론

예민화된 304 스테인리스강의 내식성과 부동태피막조성에 미치는 MoO_4^{2-} 의 영향을 조사하기 위하여 H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KSCN}$ 및 HCl 용액에 Na_2MoO_4 를 첨가할 때의 농도변화에 따라 재료표면에 형성되는 피막의 내식성과 조성을 전기화학 적방법과 XPS로 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 0.5M H_2SO_4 용액에 MoO_4^{2-} 을 첨가하면 첨가하지 않는 경우에 비해 부식전위가 높고 안정한 부동태영역을 보이나 부동태전류밀도가 증가하고 산소방출전위가 감소한다.

2. 0.5M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.01\text{M}$ KSCN용액에 0.02M Na_2MoO_4 를 첨가하면 재활성태전류밀도가 크게 줄어지고 활성태전류밀도가 감소하여 예민화정도가 낮아지며 Na_2MoO_4 첨가량이 0.1, 0.3 및 0.5M로 많아지면 부식전위가 상승하고 활성태전류밀도가 크게 감소하며 재활성태전류밀도는 나타나지 않고 음극반응이 나타난다.

3. 0.5M HCl용액에 Na_2MoO_4 를 0.02-0.5M첨가하면 공식전위(E_{pit})와 재부동태화전위(E_{rep})가 증가하며 $E_{hys}(E_{pit}-E_{rep})$ 의 값이 감소하여 재부동태화가 빠르게 나타난다.

4. SEM에 의한 부식표면관찰결과, MoO_4^{2-} 가 첨가되면 H_2SO_4 용액에서는 시편표면이 불안정하고 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KSCN}$ 용액의 경우 Mo가 함유된 부식생성물이 많이 형성되며 입체부식과 핏트가 억

제되고 HCl에서는 핏트가 현저하게 감소한다.

5. 전해액에 MoO_4^{2-} 가 첨가되면 H_2SO_4 용액에서 형성된 부동태피막조성은 MoO_3 , $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 및 MoO_2 등이고 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KSCN}$ 용액의 경우는 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 등이며 HCl용액에서는 MoO_2Cl , MoO_3 , oxyhydrates [$\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ or $\text{Mo}_8(\text{OH})_{16}$] 및 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 등이 생성된다.

후 기

본 연구는 1992년도 전남대학교 학술연구비에 의해 수행된 과제이며 연구비지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. Beneke and R. F. Sandenbergh, Corros., Sci., p.543 (1989)
2. M. B. Ives and Y. C. Lu, "Localized Corrosion behavior of Molybdenum-Containing Austenitic Stainless Steels in Sea-Water Enviroments" 11th. ICC, Firenze, April, (1990)
3. D. G. Kolman and S. R. Taylor, Corrosion, 49, p.635 (1993)
4. H. Ogawa, H. Omata, I. Itoh, and H. Okada, Corrosion, 34, p.52 (1978)
5. Ya. M. Kolotrikin et al, "Passivity of Metals", R. P. Frankenthal and J. Kruger eds., p.479 (1978)
6. K. Hashimoto et al, Corros., Sci., 19, p.3 (1973)
7. T. P. Hoar, J. Electrochem. Soc., 117, p.17 (1970)
8. J. Horvath, H. H. Uhlig, J. Electrochem. Soc., 115, p.791 (1968)
9. R. A. Mulford, E. L. Hall, and C. L. Briant, Corrosion, 39, p.132 (1983)
10. 박용수, 특별강연 및 연구논문집, 한국부식

- 학회, p.31 (1991)
11. Katsuhisa Sugimoto and Yoshinobu Sawada, *Corrosion*, 32, p.347 (1976)
 12. ASTM, *Wear and Erosion, Metal Corrosion*, Section 3, Vol.03.02, (1988) 97
 13. M. H. Lewis and B.Hattersley, *Acta Metallurgical*, 13, p.1159 (1965)
 14. A. P. Majidi and M. A. Streicher, *Corrosion*, 40, p.393 (1984)
 15. Z. Szklaska-Smialowska, "Pitting Corrosion of Metals" NACE, p.218 (1986)
 16. M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution, Pergamon Press, Oxford (1966)
 17. C. L. Rollinson, "The Chemistry of Chromium, Molybdenum and Tungsten", Pergamon Press, Oxford (1975)
 18. 최한철, 문경태, 김관휴, *한국부식학회지*, 21, p.239 (1992)
 19. R. C. Newman, H. S. Isaacs, B.Alman, *Corrosion*, 38, p.261(1980)
 20. G. Herbsleb and W. Schwenk, *Werkst. Korros.*, 17, p.745 (1966)
 21. Z. Szklaska-Smialowska, "Pitting Corrosion of Metals" NACE, p.18 (1986)
 22. A. E. Yani, J. B. Lumsden, R. W. Staehle, *J. Electrochem.Soc.*, 124, p.490 (1977)
 23. Ingemar Olefjord and Bengt-Olof Elfstrom, *Corrosion*, 38, p.46 (1982)
 24. C. D. Wagner et al, "NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy Database" (1989)