

페라이트계 스테인리스강의 공식 저항성 및 부동태 거동에 미치는 W 및 Mo의 영향

김 영 식 · 김 진

안동대학교 재료공학부, 신에너지 금속재료연구소

The Influence of W and Mo Additions on the Pitting Resistance and the Passivation of Ferritic Stainless Steels

Young Sik Kim and Jin Kim

Department of Materials Science and Engineering, Materials Research Center for Energy Systems, Andong National University, Korea

This paper dealt with influence of W and Mo additions on the pitting resistance and passivation of ferritic stainless steels having PREW values of 42. Pitting corrosion resistance was determined by immersion test in 6% FeCl₃ (ASTM G48 method), and anodic polarization tests were performed in HCl or H₂SO₄ solutions with and without several inhibitors. The composition of passive films was analyzed using an X-ray photoelectron spectroscopy. Synergistic effect of Mo and W was observed in the pitting corrosion and anodic polarization tests, and critical pitting temperature of the Mo and W bearing alloys was 90°C-95°C. Results of XPS and spot test showed the formation of WO₄⁼ by 'solid state reaction' with hydroxyl ions in the passive film. Mo and/or W additions decreased the passive current density in a HCl solution and in a H₂SO₄ solution. On the base of bipolar model for the passivity, this behavior probably may depend upon the ion selectivity of WO₄⁼ or MoO₄⁼ which may be influenced by the presence of SO₄⁼ in the passive film.

1. 서 론

페라이트계 스테인리스강은 오염 해수 또는 암모니아에 대한 내식성이 우수하고, 탄성율이 높기 때문에 내진동성이 좋고, 관을 얇게 제조할 수 있는 특징이 있다. 또한 침식 부식에 대한 저항성이 우수하여 냉각수의 고속 운전과 함께 스폰지 불 세정이 가능하여 열교환기 관으로 널리 사용되고 있다.¹⁾ 지금까지 개발되어 사용

되고 있는 초내식성 페라이트계 스테인리스강의 주요 조성은 Fe-29Cr-4Mo계 합금으로 이 합금은 공식과 틈부식에 대하여 높은 저항성을 갖고, 특히 용접 후 우수한 전성과 입계 부식 저항성을 갖게 하기 위하여 탄소와 질소의 총합량을 매우 낮게 제어하고 있다. 대표적인 상업용 합금의 공식 저항 지수(Pitting Resistance Equivalent, PRE = %Cr + 3.3%Mo + 30%N 또는 PREW = %Cr + 3.3(%Mo + 0.5%W) + 30%N)는

39-42 범위 내에 속해 있으며, 우수한 내식성은 높은 함량의 Cr과 Mo의 작용에 기인된 것이다.²¹

스테인리스강의 우수한 부식 저항성은 표면에 생성되는 부동태 피막의 안정성에 의존하며, 합금 중의 Cr, Mo 등의 원소가 주된 역할을 하고 있다. 그러나 부동태 특성에 미치는 Mo의 효과에 대한 연구는 많이 이루어져 오고 있으나,³⁻¹⁵⁾ 페라이트계 스테인리스강의 부동태 피막에 대한 연구는 부족한 실정이다. 스테인리스강 중의 Mo의 내식성 향상 기구는 Mo이 첨가되면 부동태 피막에 Cr을 농축시킨다는 견해⁵⁻⁷⁾와 부동태 피막 중에서의 Mo산화물 등의 작용에 의한다는 견해⁸⁻¹⁰⁾ 그리고 Mo화합물 또는 부식 억제제의 형성이라는 관점¹¹⁻¹³⁾ 등으로 요약할 수 있다. 한편 Y. S. Kim 등³⁾은 Mo을 변화시킨 오스테나이트계 스테인리스강에 대하여 HCl용액과 H₂SO₄용액 중에서 양극 분극시킨 결과, Mo이 증가할수록 HCl용액에서는 부동태 전류 밀도를 크게 저하시키지만 H₂SO₄용액 중에서는 부동태 전류 밀도를 증가시킨다고 보고하였다. 또한 이러한 현상은 Fe-23Cr-13~19Ni-0.4N계 오스테나이트 스테인리스강에서도 확인되었다.¹⁴⁾ 이와 같이 부식 환경에 따라서 다르게 작용하는 Mo의 기구에 대해서는 앞에서 제시한 견해로는 설명하기가 어렵기 때문에 부동태 피막의 2극 모형¹⁵⁾에 기초하여 Y. S. Kim 등³⁾은 부동태 피막 중에 생성된 MoO₄⁼이온의 이온 선택성이 부식 환경에 따라서 변화하기 때문에 나타난 거동이라고 제안하였다.

한편 스테인리스강의 부동태 거동에 미치는 W의 효과에 대해서는 Mo에 비하여 연구가 부족한 실정이며 대부분의 연구가 스테인리스강 중에 W를 첨가하여 부식 저항성 및 시효 특성에 미치는 효과에 대한 것이다.^{4,16,17)} 오스테나이트계 Fe-Cr-Mn 스테인리스강에 W를 첨가하였을 때 앞의 Mo 효과와 마찬가지로 HCl용액 중에서는 부동태 전류 밀도를 감소시키나 H₂SO₄용액 중에서는 부동태 전류 밀도를 증가시키는

것으로 보고하고 있으나¹⁸⁾ 그 이유는 아직 불분명한 상태이다.

따라서 본 연구에서는 실험 합금을 페라이트계 스테인리스강으로 하고 공식 저항 지수(PREW)를 42로 고정시킨 상태에서 Cr, Mo, W의 함량을 조절하여 제조하였다. 6% FeCl₃ 용액에서의 공식 시험으로 부식 저항성을 평가하였으며 양극 분극 시험을 통하여 HCl용액과 H₂SO₄용액에서의 부동태 특성에 미치는 합금 원소 및 부식 억제제의 효과를 평가하였다. 한편 XPS를 이용한 부동태 피막 분석과 양극 용액(Anolyte)에 대한 용액 분석을 통하여 부동태 거동에 미치는 합금 원소의 역할을 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편의 제작

시편은 순수한 상업용 품질을 갖는 전해철(99.9%), Cr(99.9%), Mo(99.8%), W(99.5%) 등을 사용하여 다음과 같이 용해하였다.

용량이 80KW인 진공 고주파 유도로를 이용하여 진공 분위기에서 마그네시아 도가니를 사용해 용해한 후, 금형에 용탕을 주입하여 5Kg 중량의 잉코트(Ingot)를 제작하였다. Table 1은 실험 합금에 대한 성분 분석 결과이다. 그 후 절단과 연마를 통하여 표면 가공을 행한 후, Ar 가스 분위기의 1,150℃에서 120분간 Soaking한 다음, 4mm까지 열간 압연을 하였다. 그 뒤 1,066℃로 중간 소둔을 행하고 산세하였으며 2mm까지 냉간 압연을 하였다. 냉연 시편에 대하여 최적의 소둔 조건을 도출하기 위하여 온도를 1075, 1100, 1125, 1150℃로 하고 10분 동안 열처리를 행하였다.

2.2 공식 시험 및 임계 공식 온도 측정

시험 용기는 1리터 용량의 유리 반응조를 사용하였으며 상부에 콘덴서를 설치하여 용액의

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

Alloy	Cr	Mo	W	Ni	Mn	C	N	Si	S	P	PREW
X0	29.5	-	-	-	0.8	0.08	0.002	0.4	0.004	0.002	29.5
X1	28.35	4.14	0.01	3.08	0.40	0.01	0.002	0.24	0.005	0.002	42.0
X2	28.01	0.10	8.58	2.91	0.28	0.01	0.002	0.12	0.005	0.002	42.5
X3	28.98	1.75	4.74	2.93	0.26	0.01	0.002	0.26	0.005	0.002	42.6
X4	30.07	1.23	4.71	2.94	0.28	0.01	0.003	0.29	0.006	0.001	41.9
X5	22.89	3.33	4.81	2.97	0.27	0.01	0.003	0.25	0.005	0.002	41.8
X42	42.15	-	-	-	-	0.01	0.002	-	0.004	0.001	42.2

*PREW = %Cr + 3.3(%Mo + 0.5%W) + 30%N.

증발을 방지하여 주었다. 시편은 고무 튜빙으로 절연된 전선을 이용하여 45°의 각도로 기울인 상태에서 실험을 행하였으며, 매 시험마다 새로운 용액으로 교체하여 주었다. 시편의 크기는 2X2cm로 절단한 판상이며, 시편의 표면을 #600번까지 SiC연마지로 습식 연마한 다음 시험 전까지 데시케이터에 보관하였다.

ASTM G48 표준 규격에 의거하여 6% FeCl₃ 용액에서 각 온도별로 24시간 동안 침지하여 각 온도에서의 부식 속도를 구하였다. 임계 공식 온도(Critical Pitting Temperature, CPT)의 측정은 각 침지 온도에서의 무게 감량의 누계가 5mg을 초과하는 온도를 임계 공식 온도로 정하였다. 무게 변화의 측정과 동시에 침지 시험 후 표면 관찰을 행하여 공식의 발생 유무를 확인하였다.

2.3 양극 분극 시험

소둔 처리한 시편을 2×2cm의 크기로 절단한 다음, 300계열 스테인리스강봉을 시편의 한 면에 경납을 이용하여 연결한 뒤, 이 봉의 끝부분만을 제외하고 실험 용액과의 접촉을 방지하기 위하여 고무 튜브로 싸주었다. 그 후 시편을 호마이카로 고정시키고 반대면을 SiC 연마지로 600번까지 연마하고 세척한 다음 1cm²의 면적만이 실험 용액에 노출될 수 있도록 에폭시 수지로 덮어 주었다. 이렇게 제작된 시편은 실험 직전까지 데시케이터에 보관하였다. 포텐시오스

타트(Model EG&G 273A)를 이용하였으며, 사용한 보조 전극은 고밀도 흑연봉을, 기준 전극은 포화 감홍 전극(SCE)이었다. 실험 용액은 탈기한 여러 농도의 HCl 용액과 H₂SO₄ 용액이었으며, 주사 속도는 1mV/sec이었다.

2.4 표면 분석 시험

표면 분석에 사용될 시편은 SiC 연마지로 100번에서 2,000번까지 연마하고, 0.25um Al₂O₃ 분말을 사용하여 정마(Polishing)한 다음, 아세톤으로 세정하고 포텐시오스타트에 장치하여 시험 용액 중에서 +600mV(SCE)로 고정시키고, 1시간 동안 부동태 처리시킨 표면에 대하여 분석하였다. 분석에 들어가기 전까지 시편은 질소 분위기에 보관하였다. 분석법은 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)분석으로서 각 원소에 대한 스펙트럼은 Al-K_a(1486.6 eV)의 X-선을 이용하여 구하였다. 사용한 기기는 Model ϕ 5700 ESCA system(Perkin-Elmer사 제품)이었으며, 10°, 45°, 75°의 take-off angle에서 측정하였다.

2.5 용액 분석 시험

양극 분극 시험과 같은 방법으로 시편을 준비한 뒤, 반응 용액을 600ml로 일정하게 취하여 포텐시오스타트에 시편을 장치하였다. Tungstate(WO₄⁼)이온의 생성을 확인하기 위하여 분극 곡선 상의 부동태 상태의 전위(+600mV(SHE))로 고정시키고, 4시간 동안 유지시켜 양극 용액을 만들었다.

Tungstate 이온은 점 분석법(Spot Test)을 이용하여 정성적으로 분석하였다.¹⁹⁾ 즉, 양극 용액을 만들기 위하여 4시간 동안 유지된 시편을 포텐시오스타트로부터 꺼내어 곧바로 시편 표면에 25%SnCl₂/HCl 용액을 1-2 방울을 떨어뜨렸다. Tungstate 이온이 존재할 경우, 파란색으로 변색되므로 이러한 변색 여부로 그 이온의 생성 유무를 확인하였다.

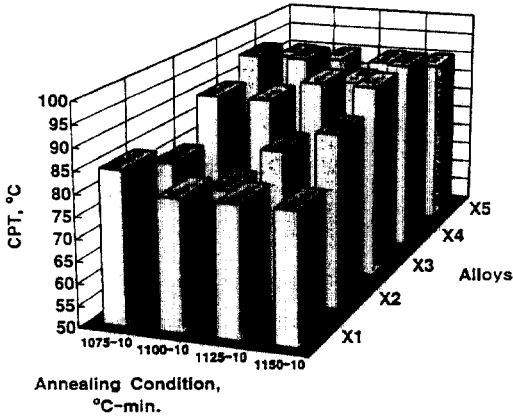


Fig. 1. Effects of annealing and alloying elements of experimental alloys on the pitting resistance in 6% FeCl_3 (ASTM G48).

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 공식 저항성에 미치는 소둔 조건 및 합금 원소의 영향

Fig. 1은 ASTM G48에 의거하여 실험 합금의 공식 저항성을 평가해 놓은 것이다. 합금 X1 (Fe-29Cr-4Mo-3Ni)은 소둔 조건에 따라서 임계 공식 온도가 85-80°C의 범위를 갖고 있으며 소둔 온도의 상승에 의하여 큰 변화가 없었다. 합금 X2(Fe-29Cr-8W-3Ni)의 임계 공식 온도는 75-90°C의 넓은 범위를 갖고 있는데, 이는 미세 조직과 관련이 있는 것으로 나타났다. 즉, 합금 X2의 경우는 다른 합금과는 달리 W을 8.58%로 다량 함유한 합금으로서, 1,075°C 시편에 대하여 X선 회절 분석 결과 시그마 상과 카이 상이 검출되었다. 따라서 이렇게 저온에서 처리된 소둔재의 경우는 석출물의 생성에 기인하여 임계 공식 온도가 낮게 평가되었으나, 소둔 온도가 상승할수록 석출물이 분해되어 부식 저항성이 향상되고 있는 것으로 판단된다. 합금 X3, 합금 X4 및 합금 X5는 Mo과 W을 동시에 함유하고 있는 합금으로서, 임계 공식 온도가 90-95°C로 나타났으며, 소둔 조건의 변화에 따라서

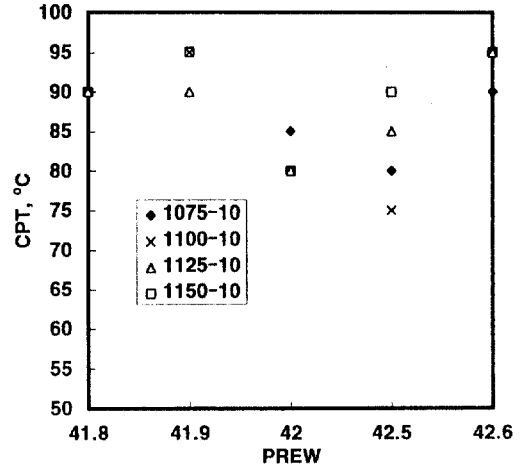


Fig. 2. Relationship between pitting resistance equivalent(PREW) and critical pitting temperature (CPT) of experimental alloys annealed at 1075, 1100, 1125 and 1150°C for 10 minutes.

부식 저항성의 변화가 크지 않았다.

Fig. 2는 6% FeCl_3 용액에서의 임계 공식 온도를 공식 저항 지수로 도표화한 것이다. 합금 X1(Fe-29Cr-4Mo-3Ni)의 PREW는 42이며, 합금 X2((Fe-29Cr-8Mo-3Ni)의 PREW는 42.5이고, Mo과 W을 동시에 함유하고 있는 합금 X4, X5 및 X3는 각각 41.8, 41.9 그리고 42.6이다. 일반적으로는 스테인리스강의 공식 저항성과 PREW의 관계는 선형적인 비례 관계가 있는 것으로 알려져 있다.^{20,21)} 그런데 본 연구에서는 비록 근소한 차의 PREW에 따라서 임계 공식 온도를 도표화한 것이지만(Fig. 2) 공식 저항성(임계 공식 온도)이 PREW값과 직선적으로 비례하고 있지 않다. Fig. 3은 Fig. 2의 실험 결과를 소둔 조건에 대하여 도표화한 것이다. 이 그림에서 보면, Mo 또는 W이 단독으로 첨가된 합금 X1 및 합금 X2보다는 Mo과 W을 동시에 첨가한 합금 X3, X4, X5의 경우가 모든 소둔 조건에서 공식 저항성이 우수하게 평가되었다. 합금 원소가 동시에 첨가되므로써 내식성이 더욱 향상되는 효과를 '상승 효과(Synergistic ef

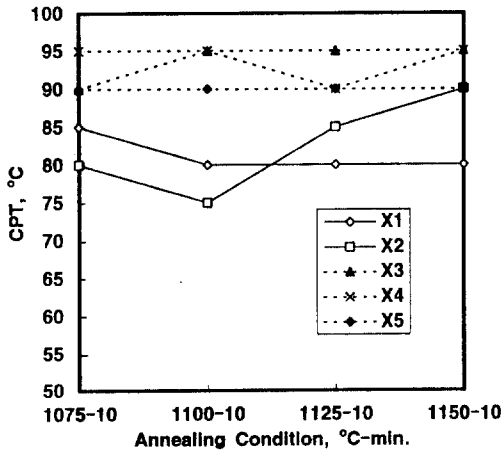


Fig. 3. Effects of Mo and/or W additions on the pitting corrosion resistance of experimental alloys (dot line : Mo and W addition, solid line : Mo or W addition).

fect)'라 부르고 있다. 이미 '질소와 Mo의 상승 효과'는 널리 알려진 사실이며,²²⁾ 이와 마찬가지로 페라이트계 스테인리스강에서 'Mo과 W의 상승 효과'가 나타나고 있음을 Fig. 3으로부터 확인할 수 있다. 한편 합금 X42(Fe-42%Cr)의 PREW는 42.2로서 앞의 합금과 유사한 값을 지니고 있으나, 임계 공식 온도는 65°C로 평가되었다. 따라서 스테인리스강의 내공식성을 유지하는데 Cr뿐만 아니라 다른 합금 원소의 역할이 매우 중요하다는 것을 알 수 있다.

3.2 양극 분극 특성에 미치는 부식 용액 및 합금 원소의 영향

Fig. 4는 탈기한 50°C의 1.5N HCl 용액 중에서 실험 합금을 양극 분극한 결과이다. 합금 X0(Fe-29Cr)와 합금 42(Fe-42Cr)은 양극 분극에 의하여 활성 용해가 격렬히 일어나고 뚜렷한 부동태를 형성하지 못하고 부식되고 있으며, 부식 조건이 이들 합금에는 너무 극심하기 때문에 Cr 함량의 효과가 나타나지 않았다. Fe-29Cr계 합금 X0에 Mo 또는 W를 첨가한 합금 X1, X2, X3는 뚜렷한 부동태를 형성하고 있음을 알 수

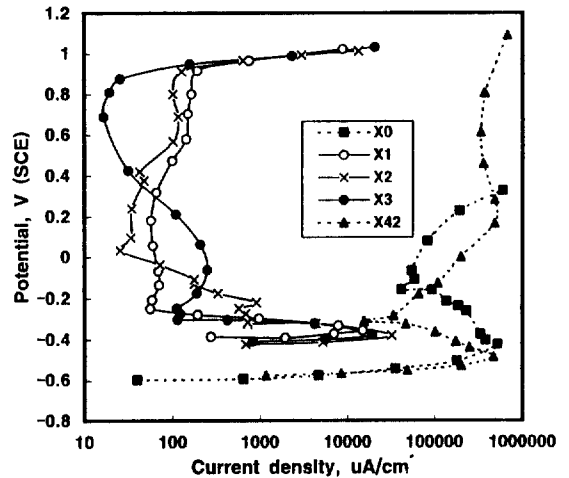


Fig. 4. Anodic polarization curves of X alloys (annealed at 1125°C-10min.) in deaerated 1.5N HCl solution at 50°C (Scanning rate : 1mV/sec).

있다. 합금 간에 큰 차이는 없지만, 각 합금의 부식 전위가 Mo을 다량 첨가한 합금 X1이 가장 높고(-397mV(SCE)) W을 다량 첨가한 합금 X2가 가장 낮고(-415mV(SCE)) Mo과 W을 동시에 함유한 합금 X3의 부식 전위(-412mV(SCE))는 중간에 위치하고 있다. 또한 Mo 또는 W의 첨가에 의하여 임계 전류 밀도가 크게 감소하고 있으며, 매우 낮은 부동태 전류 밀도를 보이고 산소 발생 전위까지도 공식이 발생되지 않았다. 특히 Mo 또는 W이 단독으로 첨가된 합금보다 Mo과 W이 동시에 첨가된 합금 X3의 경우가 높은 전위 구역에서 낮은 부동태 전류 밀도를 보이고 있으며, HCl의 농도를 2.5N로 증가시켜 분극시킨 결과 그 효과가 더 뚜렷하게 나타났음을 확인하였다.

Fig. 5는 탈기한 50°C의 5% H₂SO₄ 용액 중에서 양극 분극시킨 결과이다. 합금 X0(Fe-29Cr)와 합금 42(Fe-42Cr)는 양극 분극에 의하여 활성 용해가 격렬히 일어나고 Cr함량의 차이에 따른 임계 전류 밀도나 부식 전위의 차이는 크게 나타나지 않았다. 그러나 부동태 전류 밀도는 Cr함량이 29.5%에서 42.2%로 증가됨에

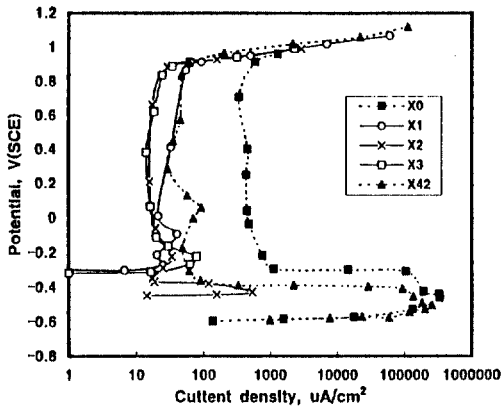


Fig. 5. Anodic polarization curves of X alloys (annealed at 1125°C-10min.) in deaerated H_2SO_4 solution at 50°C (Scanning rate : 1mV/sec).

따라서 1 order 이상 감소하고 있다. 이는 Cr함량 증가에 따른 부동태 피막 중의 크롬산화물의 양이 증가하기 때문으로 생각된다. Fe-29Cr계 합금 X0에 Mo 또는 W을 첨가한 합금 X1, X2, X3의 부식 전위 상승과 임계 전류 밀도의 감소 현상은 HCl 용액에서의 결과와 유사하게 나타났다. 그러나 Mo 또는 W첨가에 따라서 부동태 전류 밀도가 감소하고 있는데, 이는 지금까지 보고된 결과와는 상반되는 결과이다. 즉, Fe-Mo강에 Mo함량을 증가시키기에 따라서 황산 용액 중에서의 부동태 전류 밀도가 증가되고,²³⁾ 오스테나이트계 스테인리스강에 Mo을 첨가한 경우, 황산 용액 중에서는 부동태 전류 밀도를 증가시켰으며,^{3,14)} Fe-Cr-Mn계 합금에 W을 첨가한 경우에도 황산 용액 중에서는 부동태 전류 밀도를 증가시킨 결과¹⁸⁾와는 반대의 경향을 보이고 있는 것이다. 이와 같이 황산 용액 중에서 Mo이 첨가됨에 따라서 부동태 전류 밀도가 증가하는 이유는 지금까지 보고된 선택적 Fe용해론⁵⁻⁷⁾이나 Mo산화물 또는 화합물의 생성⁸⁻¹²⁾으로는 설명되지 않는 결과로서, 이에 대하여 Y. S. Kim 등³⁾은 부동태 피막의 2극 모형(Bipolar model)에 기초하여 피막 중에 생성되는 $MoO_4^{=}$ 이온의 이온 선택성이 부식 환경에 따라서 변화하기 때

문이라고 제안한 바 있다.

Fig. 5에서처럼 황산 용액 중에서 Mo 또는 W의 첨가에 의하여 부동태 전류 밀도가 감소하거나, 아니면 다른 결과들처럼 증가하는 현상의 원인으로 고려해 볼 수 있는 가정으로는 (A) 기지 조직에 따라서 피막 중의 Molybdate와 같은 Oxyanion의 이온 선택성이 변화하거나, (B) 합금 중의 Ni함량에 의존하여 이온 선택성이 변화하는 가능성을 추정해 볼 수 있다. 그러나 가정 (A)는 Mo함량 증가에 따라서 오스테나이트 조직에서 부동태 전류 밀도를 증가시키고,^{3,14)} 페라이트 조직에서도 증가시키나²⁴⁾ 본 연구(페라이트계)에서는 감소시키기 때문에 타당성이 부족함을 알 수 있다. 또한 가정 (B)는 Ni함량이 많은 경우(>13% Ni)에는 부동태 전류 밀도를 증가시키고,^{3,14)} Ni함량이 적은 경우(3% Ni, 본 연구)에는 감소시키지만 Ni이 첨가되지 않은 경우²⁴⁾에는 다시 증가시키고 있기 때문에 이 가정 역시 타당성이 부족하다.

한편 Fig. 6은 합금 X3(Fe-29Cr-1.5Mo-4.5W)에 대하여 황산 용액의 농도를 증가시키면서 양극 분극한 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 황산 농도의 증가에 의해서 부식 전위는 상승했다가 저하하고 임계 전류 밀도는 감소했다가 증가하고 있다. 그리고 부동태 전류 밀도는 유사하거나 약간 감소하고 있는데, 이러한 결과는 황산 농도 증가에 따라서 1 order 정도 부동태 전류 밀도가 증가한 결과^{3,14)}와는 많은 대조를 이루고 있다. 또한 Fig. 7은 Mo 또는 W을 첨가한 합금의 부동태 피막 중에서 생성될 수 있는 Oxyanion인 부식 억제 이온을 5% 황산 용액 중에 첨가하여 합금 X42에 대하여 양극 분극시킨 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이, $WO_4^{=}$ 이온(Na_2WO_4 로 첨가함)을 단독 첨가한 경우는 첨가하지 않은 경우와 유사하나 부동태 전류 밀도를 낮추고 있으며, $MoO_4^{=}$ (Na_2MoO_4 로 첨가함) 또는 ($MoO_4^{=} + WO_4^{=}$) 복합 첨가한 경우는 부식 전위가 매우 높게 상승하고 부동태 전

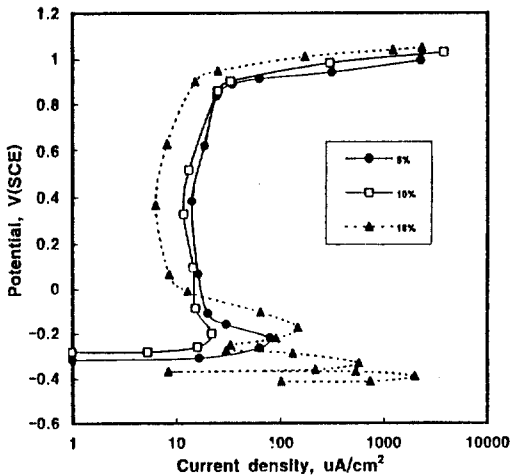


Fig. 6. Effect of sulfuric acid concentration on the anodic polarization behavior of Alloy X3 (annealed at 1125 °C-10min.) at 50 °C.

류 밀도가 감소하고 있다. 이 결과는 역시 오스테나이트계 스테인리스강에 대하여 동일한 조건으로 부식 억제 이온의 효과에 대하여 평가한 결과³⁾와는 상반된 거동으로서 본 연구에서는 감소시키고 있다는 것이다. 한편 Fig. 7의 부식 억제 이온의 첨가에 따른 부동태 전류 밀도의 변화 거동이 Fig. 5의 합금 원소 첨가에 따른 부동태 전류 밀도의 변화와 매우 유사함을 알 수 있다.

3.3 부동태 피막에 미치는 W 및 Mo의 영향

Fig. 8은 합금 X3를 50 °C의 5% H₂SO₄ 용액 중에서 +600mV(SCE)의 전위로 1시간 동안 부동태화 처리한 시편의 표면에 대하여 XPS 분석(take-off angle : 75°)을 행한 결과이다. XPS 분석에 사용한 각 화학종의 결합에너지는 Table 2와 같다.

그림과 표에서 알 수 있듯이, 부동태 피막 중의 Fe는 Fe^M, Fe²⁺, Fe³⁺ 상태로, Cr은 Cr^M, Cr₂O₃, Cr(OH)₃, CrO₄⁼ 상태로, Mo은 Mo^M, MoO(OH)₂, MoO₄⁼ 상태로, W은 W^M, WO₂, WO₃ 또는 WO₄⁼로 존재하며 부동태 피막 중에는 Ni이 거의 존

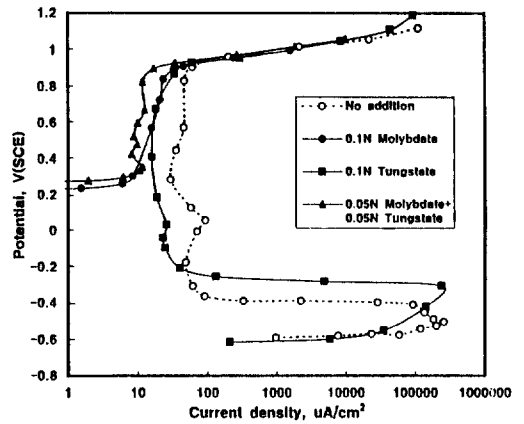


Fig. 7. Effect of MO₄⁼ type ions on the anodic polarization behaviors of Alloy X42 (annealed at 1125 °C-10min.) in deaerated 5% H₂SO₄ at 50 °C.

Table 2. Binding energies of some chemical species for XPS analysis

Species	Binding Energies, eV	Species	Binding Energies, eV	Species	Binding Energies, eV
1. Fe ^M	706.8	1. Mo ^M 3d _{5/2}	227.7	1. O ²⁻	529.9
2. Fe ²⁺	709.3	2. Mo ^M 3d _{3/2}	230.9	2. OH ⁻	531.4
3. Fe ³⁺	711.0			3. H ₂ O	533.0
		3. MoO(OH) ₂ 3d _{5/2}	230.2		
1. Cr ^M	574.1	4. MoO(OH) ₂ 3d _{3/2}	233.4	C	284.6
2. Cr ₂ O ₃	576.3				
3. Cr(OH) ₃	577.3	5. MoO ₄ ⁼ 3d _{6/2}	231.9	1. S	164.05
4. CrO ₄ ⁼	579.3	6. MoO ₄ ⁼ 3d _{3/2}	235.1	2. FeSO ₄	168.5
Ni ^M	852.3	1. W ^M 4f _{7/2}	31.0		
NiO	853.3	2. W ^M 4f _{5/2}	33.15		
NiCl ₂	856.4	3. WO ₂ 4f _{7/2}	32.5		
NiSO ₄	857.1	4. WO ₂ 4f _{5/2}	34.6		
		5. WO ₃ , WO ₄ ⁼ 4f _{7/2}	35.1-36.1		
		6. WO ₃ , WO ₄ ⁼ 4f _{5/2}	37.25-38.25		

Remark : Figures (1,2,3....) in front of chemical species represent the number to identify each species in fitted curves.

재하지 않았다. 부동태 피막 중에서의 CrO₄⁼의 생성 기구²⁴⁾ 및 MoO₄⁼의 생성 기구^{3,13)}에 대해서는 이미 보고되어 있으므로 본 논문에서는 다루지 않았다.

지금까지 보고되어 있는 자료에 따르면,²⁵⁾ WO₃

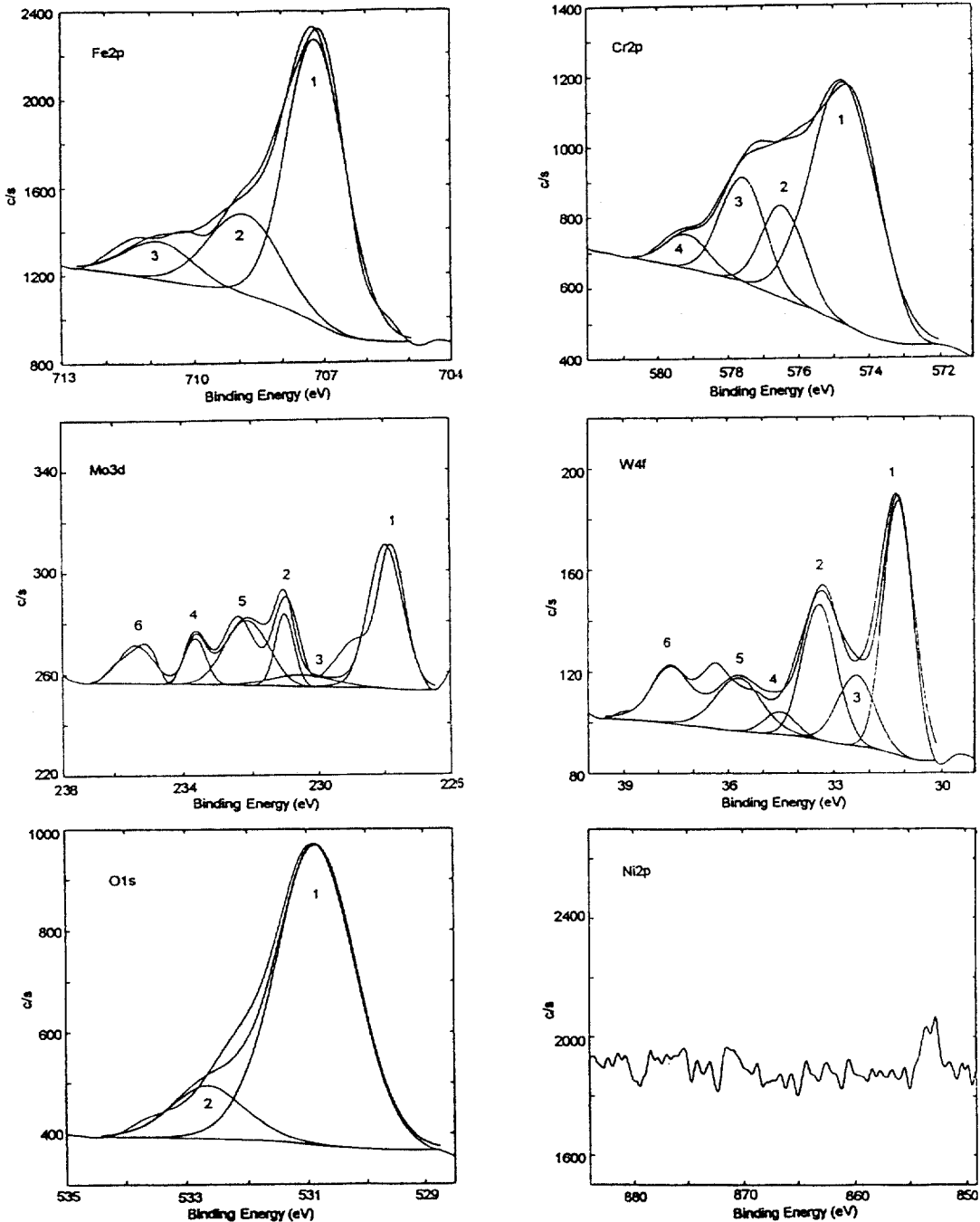


Fig. 8. Deconvolution of chemical species by XPS(Take-off angle : 75°) in the passive film formed on Alloy X3 in 5% H₂SO₄ solution.

의 결합에너지는 35.6 eV(4f_{7/2}) 및 37.75 eV (4f_{5/2})이며, WO₄⁼의 결합에너지는 35.1-36.1

eV(4f_{7/2}) 및 37.25-38.25 eV(4f_{5/2})로서 두 화학종의 결합에너지가 너무 유사하기 때문에 XPS

분석만으로는 $WO_4^{=}$ 이온의 생성을 확인할 수 없다. 따라서 본 연구에서는 이 이온의 생성을 확인하기 위하여 Spot test¹⁹⁾를 행하였다. 즉, 양극 용액을 만들기 위하여 사용한 조건으로 부동태화 처리된 시편의 표면에 25% $SnCl_2/HCl$ 용액을 1-2방울 떨어뜨렸다. 이 시험을 통하여 시편 표면에서 파란색으로의 변색을 확인하였으며, 따라서 XPS 분석에서 검출된 유사한 결합 에너지를 갖는 피크는 WO_3 및 $WO_4^{=}$ 의 두 화학종에 기인된 것으로 판단하였다.

한편 W- H_2O 계에 대한 E-pH도표를 보면,²⁶⁾ $WO_4^{=}$ 이온은 pH가 높은 환경에서 생성될 수 있는 화학종으로서, 실험 용액인 5% H_2SO_4 또는 1.5N HCl 용액 그리고 +600mV(SCE)의 전위에서는 열역학적으로 생성될 수 없다. 그러나 Spot test 및 XPS분석을 통해서 검출된 $WO_4^{=}$ 화학종은 Fig. 8에 나타낸 바와 같이 부동태 피막 중에는 다량의 OH^- 이온이 존재하기 때문에 다음과 같은 고상 반응(Solid state reaction)^{3,13,24)}에 의하여 W, WO_2 또는 WO_3 로부터 생성될 수 있다.

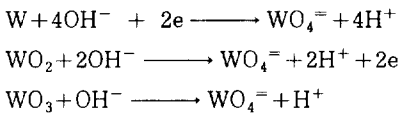


Fig. 9는 합금 X3을 50℃의 5% H_2SO_4 용액 중에서 형성시킨 부동태 피막에 대하여 여러 Take-off angle에서 검출한 S 피크로서 부동태 피막 중에는 S 또는 $SO_4^{=}$ 가 재하지 않다는 것이다. 이러한 결과는 Fig. 10의 XPS 결과와는 상반되는 것이다. Fig. 10은 Fe-23Cr-17Ni-4.5Mo-0.4N합금을 18% H_2SO_4 용액 중에서 형성시킨 부동태 피막을 XPS분석(take-off angle : 45°)한 결과로서,¹⁴⁾ $SO_4^{=}$ 및 S도 검출되고 있다는 것이다. S피크의 검출은 황산염이 부동태 피막 중에서 환원되어 생성된 것으로 보인다.

지금까지의 합금 원소 첨가에 따른 부동태 거

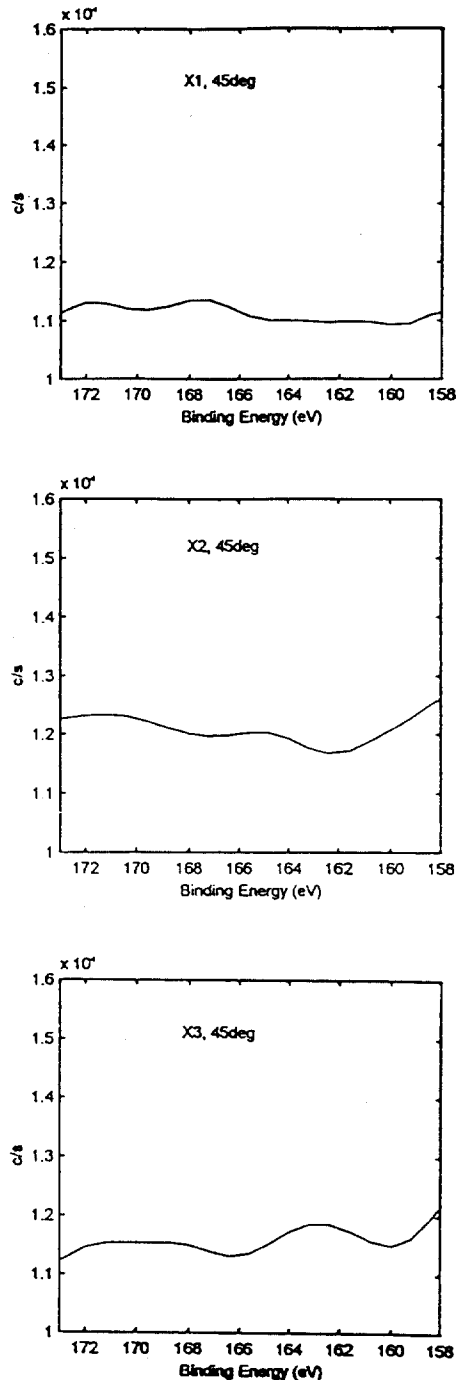


Fig. 9. XPS spectrum of S 2p of the passive films formed on Alloy X1, X2, and X3 in 5% H_2SO_4 solution (Take-off angle : 45°).

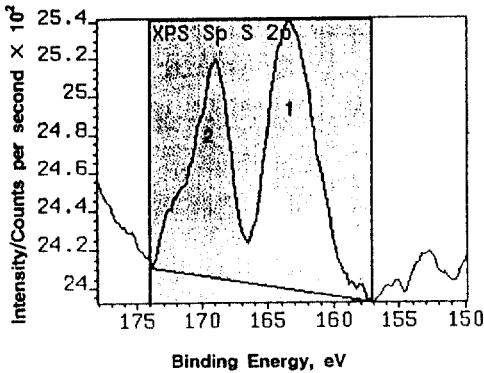


Fig. 10. XPS spectrum of S 2p of the passive film formed on Fe-23Cr-17Ni-4.5Mo-0.4N alloy in 18% H_2SO_4 solution (Take-off angle : 45°).¹³⁾

동을 요약하면 다음과 같다. ; Mo 또는 W를 첨가할 경우, HCl 용액 중에서는 부동태 전류 밀도를 크게 저하시키고, H_2SO_4 용액 중에서도 부동태 전류 밀도를 저하시켰다. 그런데 여기서 주목하여야 할 점은 부동태 피막 중에서 SO_4^{2-} 및 S이 검출된 경우는 황산 용액 중에서의 부동태 전류 밀도가 증가하였으나¹⁴⁾, 본 연구에서는 SO_4^{2-} 및 S이 부동태 피막 중에서 검출되지 않았으며, 또한 부동태 전류 밀도가 감소하고 있다는 것이다. 즉, 이와 같은 실험 결과로부터 황산 용액 중에서의 부동태 거동은 첨가된 Mo 또는 W의 역할에 대하여 다음과 같이 추정할 수 있다. ; 부동태 피막 중에 존재하는 원소 상태의 금속 및 산화물도 피막의 안정성에 중요한 역할을 하지만, 피막 중에서 고상 반응으로 생성된 MoO_4^{2-} 또는 WO_4^{2-} 이온의 역할이 부동태 피막의 2극 모형¹⁵⁾에 기초하여 볼 때 부동태 전류 밀도의 증가 또는 감소에 매우 중요한 것으로 생각된다. 즉, 이들 이온의 작용이 반응 용액 중의 SO_4^{2-} 이온에 의존³⁾하는 것이라기 보다는 피막 중의 SO_4^{2-} 이온의 존재 유무에 의존하는 것으로 판단된다. 그러나 SO_4^{2-} 이온의 존재 유무에 따른 MoO_4^{2-} 또는 WO_4^{2-} 이온의 이온 선택성 변화에 대해서는 계속된 연구가 필요한 것

으로 생각된다.

4. 결 론

1) 페라이트계 스테인리스강에 Mo과 W를 동시에 첨가할 경우, Mo 및 W의 상승 효과에 의하여 부식 저항성이 크게 증가하며, PREW가 42인 합금의 임계 공식 온도(6% $FeCl_3$)가 90-95 $^\circ C$ 로 평가되었다.

2) 페라이트계 스테인리스강의 부동태 피막 중의 Fe는 Fe^M , Fe^{2+} , Fe^{3+} 상태로, Cr은 Cr^M , Cr_2O_3 , $Cr(OH)_3$, CrO_4^{2-} 상태로, Mo은 Mo^M , $MoO(OH)_2$, MoO_4^{2-} 상태로, W은 W^M , WO_2 , WO_3 또는 WO_4^{2-} 로 존재하며 부동태 피막 중에는 Ni이 거의 존재하지 않았다. 특히 WO_4^{2-} 이온은 피막 중에 존재하는 OH^- 이온과 고상 반응으로 생성되는 것으로 생각된다.

3) 스테인리스강에 Mo 또는 W를 첨가하면 H_2SO_4 용액 중에서 부동태 전류 밀도를 감소시킨다. 그 원인으로는 부동태 피막 중에 존재하는 원소 상태의 금속 및 산화물의 역할과 황산 용액 중에서 생성된 부동태 피막 중의 SO_4^{2-} 이온의 존재 유무와 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다.

후 기

이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 공모 과제 연구비에 의하여 연구되었으며, 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Miyuki, M. Honji, T. Kimura, H. Uchida, and J. Sato, *Sumitomo Kinsoku*, **46**, 1, 38 (1994).
2. Young Sik Kim, *Bull. of the Korean Inst. of Met. & Mater.*, **8**, 4, 419 (1995).
3. Young Sik Kim and Yong Soo Park, *J. of the*

- Corrosion Science Society of Korea*, **18**, 2, 67 (1989).
4. Yong Soo Park and Young Sik Kim, *Proceedings of 13th International Corrosion Congress*, Paper No. 384, 1996.
 5. C. Leygraf, G. Hultquist, I. Olefjord, B. O. Elfstrom, W. M. Knyazheva, A. V. Plaskeyl, and Ya. M. Kolotykin, *Corrosion Science*, **19**, 343 (1979).
 6. R. Goetz and D. Landolt, *Electrochim. Acta*, **29**, 667 (1984).
 7. I. Olefjord and B. D. Elfstrom, *Corrosion*, **38**, 46 (1982).
 8. I. Olefjord and B. Brox, "Passivity of Metals and Semiconductor(Ed. M. Froment, Elsevier Science)", p. 561, 1983.
 9. J. N. Wanklyn, *Corrosion Science*, **21**, 211 (1981).
 10. K. Hasimoto, K. Asami, and K. Teramoto, *Corrosion Science*, **19**, 3 (1979).
 11. K. Sugimoto and Y. Sawada, *Corrosion*, **32**, 347 (1976).
 12. H. Ogawa, H. Omata, I. Itoh, and H. Okada, *Corrosion*, **34**, 52 (1978).
 13. C. R. Clayton and Y. C. Lu, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 2465 (1986).
 14. Young Sik Kim et al., *Proceedings of the Corrosion Science Society Spring Meeting of Korea*, p. 76 (1996), and Young Sik Kim, "Mechanism for corrosion resistance of Mo and/or N bearing stainless steels", Report No. 95K018(POSCO), Andong National University, 1996.
 15. M. Sakashita and N. Sato, "Passivity of Metals (Eds. R. P. Frankenthal and J. Kruger, The Electrochemical Society Inc.)", p. 479, 1978.
 16. Y. H. Lee, K. T. Kim, and Y. D. Lee, *Proceedings of the Corrosion Science Society Fall Meeting of Korea*, p. 57 (1995).
 17. N. Bui, A. Irhzo, F. Dabosi, and Y. Limouzin-Maire, *Corrosion*, **39**, 12, 491 (1983).
 18. Jung Hun Lee, Yong Soo Park, and Young Sik Kim, *Proceedings of the Korean Nuclear Society Spring Meeting*, Vol. 3, pp. 335-340 (1996).
 19. F. Feigl and V. Anger, "Spot Tests in Inorganic Analysis", Elsevier Publishing Co. N.Y., p. 495, 1972.
 20. H. Heuber and M. Rockel, *Werkstoffe und Korrosion*, **37**, 7 (1986).
 21. M. B. Rockel, W. Herda, and U. Brill, *Proceedings of International Conference on Stainless Steels*, p. 78 (1991).
 22. Young Sik Kim and Yong Soo Park, *J. of the Corrosion Science Society of Korea*, **18**, 2, 97 (1989).
 23. K. Sugimoto and Y. Sawada, *Corrosion Science*, **17**, 425 (1977).
 24. A. R. Brooks, C. R. Clayton, K. Doss, and Y. C. Lu, *J. of Electrochem. Soc.*, **133**, 2459 (1986).
 25. C. D. Wagner, W. H. Riggs, and L. E. Davis, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer Co., p. 146, 1978.
 26. M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", NACE, p. 280, 1974.