

염화물 환경하에서 pH의 변화에 따른 Fe, Cr, Mo의 부식 거동과 부동태 피막 특성에 관한 연구

전 유 택 · 박 용 수

연세대학교 공과대학 금속공학과

A Study on the Corrosion Behavior and Characteristics of Passive Films on Pure Fe, Cr and Mo with pH Change in Cl⁻ Ion Containing Environments

Yu-Taek Jeon and Yong-Soo Park

*Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University,
134 Shinchon-dong, Seodaemun-ku, Seoul, 120-749, Korea*

The corrosion behavior and characteristics of passive films formed on pure Fe, Cr and Mo in 3.5wt% NaCl solution with variations in pH were studied. Anodic polarization measurement shows that Mo was passivated without an active nose, and shows transpassivation behavior in acid and neutral solutions. But Mo does not possess passive regions and dissolves easily in alkaline solutions. No molybdate (MoO₄²⁻) ions were observed on the passive film of the Mo in an acid solution. The ratio of Mo 3p spectrum area to 3d spectrum area ranges from 0.44 to 0.49. Therefore, it is expected that the Mo 3p spectrum will take the N 1s spectrum area as much as 45% of Mo 3d spectrum area. According to the analysis of Mo 3p spectrum, the binding energy of metallic Mo is 393.8eV and the binding energies of Mo⁴⁺ and Mo⁶⁺ are 395.7eV and 397.8eV, respectively. Furthermore, the absence of Cl⁻ ions in the passive film of Mo tells that Mo oxide films is stable with respect to the corrosion attack of Cl⁻ ions. Although stable passive films were formed on Cr exposed to acidic and neutral solutions, the passive film was easily depassivated in alkaline solutions at low potentials. Cr was found to exist on the surface mostly as Cr₂O₃. But in alkaline solutions Cr(OH)₃ were observed on the surface and showed tendencies similar to that of stainless steels. Fe was easily corroded in acidic and neutral solutions and did not show a passive region. Nevertheless, at pH of 13, stable passive regions were found at low potentials. Fe was found to exist as Fe₃O₄ on the surface with FeO coexisting in the inner layer of the passive film. Also, large amounts of Cl⁻ ions were found in the passive film.

Keywords : passive film, pH, XPS, Mo, Fe, Cr, MoO₄²⁻, Cr₂O₃, Cl.

1. 서 론

스테인리스강은 주된 합금원소로 Cr, Ni 등을 포함하며 기계적특성, 내식성, 가공성등 특정 성질의 개선을 위해 N, Mo, Cu, W, C, Si, Se, V, S 등 여러 합금 원소들이 미량 첨가되어 있다. 스테인리스강의 미세구조는 주로 Cr, Ni의 함량에 의해 결정되며, 이들 조성에 따라 오스테나이트계, 페라이트계, 듀플렉스계, 마르텐사이트계 스테인리스강으로 구별된다. 이들 강종들은 첨가된 합금원소들의 종류와 양에 따라 매우 다른 특성을 갖는다.

이들 강종중 마르텐사이트 스테인리스강은 마르텐사이트 조직을 얻기 위해 Cr이 약 13% 이상 첨가될 수 없기 때문에 다른 강종들에 비해 내식성이 가장 열악한 것으로 알려져 있다.¹⁾ 따라서 앞서의 연구에서 이러한 마르텐사이트 스테인리스강의 내식성을 향상시켜주기 위해 합금원소 첨가에 따른 미세구조와 내식성, 기계적성질, 부동태피막에 대한 연구가 선행되었다.²⁻⁵⁾ 연구결과 N와 Mo는 내식성을 증가시켜주며 부동태 피막 형성에 매우 중요한 역할을 하였다. 그러나 XPS에 의한 표면분석시 N와 Mo는 binding energy가 서로 비슷하기 때문에 N 1s 스펙트럼의 분석상에 많은 어려움이 따랐다. N 1s 스펙트럼의 binding energy와 Mo 3p_{3/2} 스펙트럼의 binding energy는 산화가 안된 상태에서는 수 eV 차이가 나기 때문에 두 원소에 대한 피크 분리가 가능하다. 그러나 Mo가 Mo⁶⁺로 산화된 상태의 binding energy는 N 1s의 것보다 크기 때문에 N와 Mo가 첨가된 합금들에 있어 Mo의 산화상태에 따른 binding energy를 정확히 평가하고 N 1s 스펙트럼중 Mo의 산화물이 얼마나 기여하는지 평가하는 것이 중요하다. 따라서 본 연구에서는 N와 Mo 첨가에 따른 부동태 피막의 연구를 위해 N 1s 스펙트럼중에 기여하는 Mo 스펙트럼의 정도를 파악하고 산화물들의 결합에너지를 측정하고자 하였다. 또한 pH에

따른 Mo의 부동태 피막을 관찰하여 molybdate 형성에 대한 열역학적 고찰을 하고자 하였고 스테인리스강에 주요 합금원소들인 Fe와 Cr에 대한 부동태 거동도 함께 연구하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시편제작 및 준비

시편들은 순도 99.9%의 Cr, Mo, Fe을 사용하였다. 양극분극용 시편은 SiC 연마지로 2000 grit까지 연마하여 준비하였고, XPS 분석을 위한 시편은 6 μm , 0.25 μm diamond paste로 폴리싱 후, 초음파 세척기를 이용하여 아세톤과 알코올, 증류수로 각각 5분간 세척하여 준비하였다.

2.2 분극시험

분극(polarization)시험은 EG&G PAR Model 263A Potentiostat/Galvanostat을 이용하였으며 상대전극(Counter Electrode)으로는 고밀도 탄소봉, 기준전극(Reference Electrode)으로는 포화 감홍전극(Saturated Calomel Electrode, SCE)을 사용하였다. 시험용액은 3.5wt% NaCl 용액으로 Cl 농도는 고정시켜주고 pH를 NaOH와 HCl을 사용하여 1, 7, 13으로 변화시켰다. 양극분극시험은 용액을 30분간 질소로 탈기한 후, -800mV (SCE)에서 10분간 음극환원을 시켜주고 개방회로 상태에서 10분간 안정화 시켜준 뒤 부식전위로부터 양극 방향으로 1mV/sec의 주사속도로 행하였다. 부동태화 처리를 위한 시편은 EG&G사에서 상업용으로 나온 Flat Specimen Holder에 맞도록 12mm의 디스크 형태로 가공하여, 분극시험 후 시편의 탈착이 빠른 시간내에 쉽게 이루어질 수 있도록 하였다. 부동태화 처리는 10분간의 강제환원과 개방회로 전위(open circuit potential)하에서 10분간 안정화 뒤 pH 1 용액에서는 0mV, pH 7과 pH 13에서는 100mV의 전위에서 각각 30분간 행하였다. Fe의 경우는 산성과 중성 용액에서 부동태 구역이 관찰되

지 않기 때문에 알칼리성 용액에서만 부동태 처리를 하였으며 공식전위가 낮은 관계로 -300mV에서 행하였다. 실험 온도는 모두 35℃ 이었다. 부동태 처리 후 시편은 증류수로 세척하고 분석할 때까지 진공데시케이터에 보관하였다. 표면 분석은 부동태화처리 후 12시간 이내에 이루어지도록 하여 장시간 대기 노출에 따른 부동태 피막의 변화를 억제하고자 하였다.

2.3 표면분석시험(XPS분석)

XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)분석은 Perkin-Elmer Φ 5700 ESCA System을 사용하여 행하였다. X-ray source는 Al $K_{\alpha 1,2}$ (1,486.6eV)를 이용하였으며 analyser의 pass energy는 23eV 이었다. 분석하는 동안 기본압력은 $1 \sim 5 \times 10^{-10}$ torr였으며 각 원소들의 binding energy는 adventitious C 1s(285eV)를 기준으로 보정되었다. 부동태 피막의 깊이에 따른 정보를 얻기 위해서 take off angle을 10°, 45°, 75°로 변화시켰다. Take off angle은 시편 표면에 대한 analyser의 각도로서 take off angle이 작을수록 표면층의 분석이 가능하다. 시편 표면의 오염된 C 층은 전체적인 signal을 약화시켜 분석을 어렵게 할 수 있기 때문에 이온 스퍼터링을 약간씩 하면서 survey 스펙트럼을 관찰하여 오염된

C 층이 현저히 감소된 상태에서 분석을 행하였다. 모든 데이터는 Savitsky and Golay의 방법을 사용하여 smoothing 처리를 한 후 낮은 에너지 전자의 산란현상에 의한 피크에 대한 기여를 제거하기 위해 Shirley의 background 제거를 한 후 Gaussian-Lorentzian formula를 사용하여 curve fitting을 행하였다. 각 원소들의 화학종을 분석하는데 사용한 결합에너지와 해당 표기 번호는 Table 1와 같으며 $\pm 0.1\text{eV}$ 의 오차 범위 내에서 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Mo의 부동태 피막 특성

Fig. 1은 35℃, 3.5wt% NaCl 용액에서 pH 변화에 따른 Mo의 양극분극시험 결과이다. pH가 증가함에 따라 부식전위가 감소되었다. 모든 pH 조건에서 공식 현상에 의한 전류밀도의 급격한 증가가 관찰되지 않았으며 낮은 pH에서조차 활성 용해에 의한 활성태 구역도 관찰되지 않았다. 이는 Mo이 부식전위 이상에서 활성 용

Table 1. The Binding energy of the chemical species

Chemical Species	Binding Energy (eV)	Index No.
Fe	706.8	1
Fe 2p		
Fe ²⁺	709.2	2
Fe ³⁺	710.8	3
Cr	574.1	1
Cr 2p		
Cr ₂ O ₃	576.3	2
Cr(OH) ₃	577.0	3
CrO ₃	578.1	4
CrO ₄ ²⁻	579.3	5
Mo 5/2d	227.7	1
Mo 3/2d	230.9	2
MoO(OH) ₂ 5/2d	230.2	5
Mo 3d		
MoO(OH) ₂ 3/2d	233.4	6
MoO ₄ ²⁻ 5/2d	231.9	3
MoO ₄ ²⁻ 3/2d	235.1	4
MoO ₂ 5/2d	229.1	7
MoO ₂ 3/2d	232.3	8

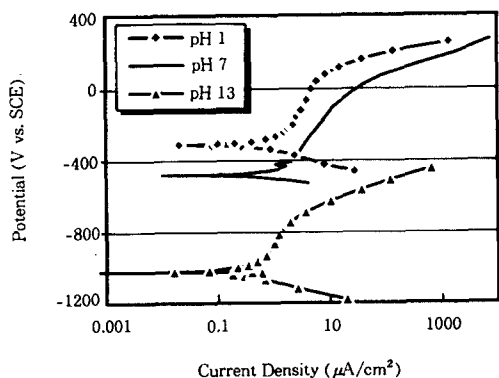


Fig. 1. Anodic polarization curves of pure Mo in 3.5wt% NaCl solution with pH variations at 35℃.

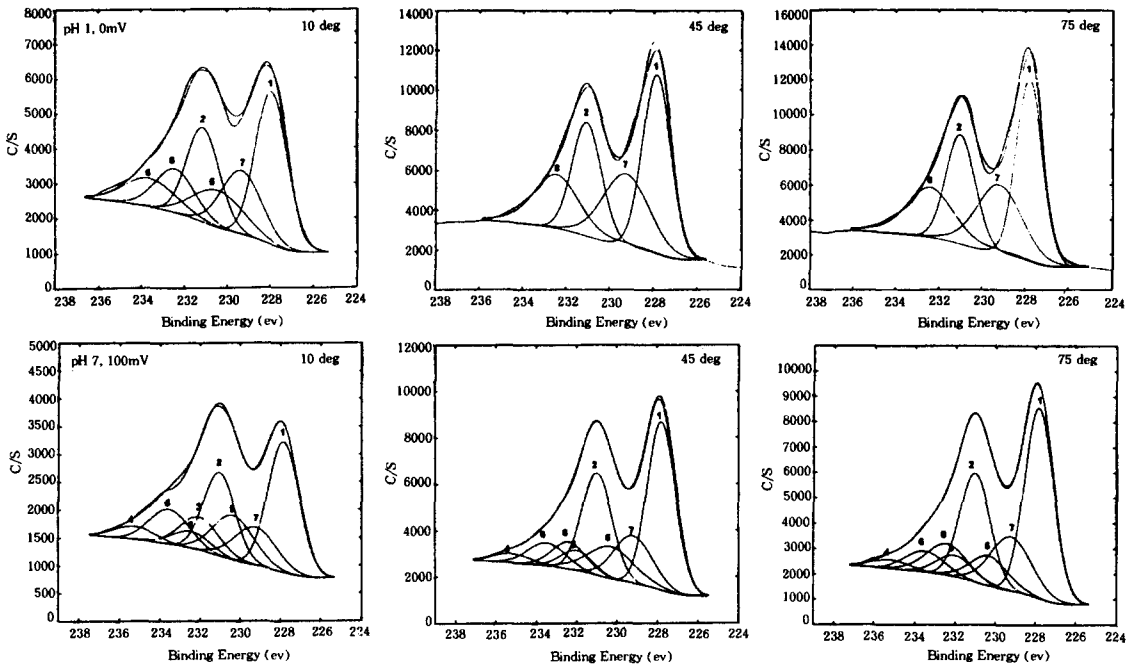


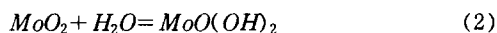
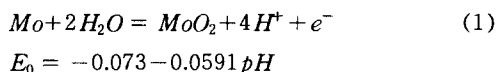
Fig. 2. Variable angle XPS spectra obtained from the passive film formed on the passivated Mo in 3.5wt% NaCl solution for 30 minutes.

해가 일어나지 않고 표면에 부동태 피막이 바로 생성됨을 알 수 있다. 또한 부동태 구간에서 전위가 증가함에 따라 약간의 전류밀도 증가가 관찰된다. 이러한 부동태 구간에서의 전류밀도 증가는 생성된 산화물들의 추가적인 산화로 인한 부동태 피막의 변화에 기인된 것으로 생각된다. Mo의 E-pH도를 살펴보면⁶⁾ pH 1의 경우 낮은 전위구역에서는 +4가의 Mo 산화물이 생성되며 높은 전위에서는 +6가의 산화물이 형성된다. 따라서 초기에 형성된 +4의 산화물이 전위가 증가함에 따라 +6가의 산화물로 서서히 바뀔에 따라 전류밀도가 증가하는 것으로 생각된다.

Fig. 2는 pH 1과 pH 7의 3.5wt% NaCl 용액에서 부동태 처리한 Mo의 표면분석결과이다. Fig. 1의 양극분극시험결과 pH 13에서는 Mo가 부동태 특성을 보이지 않아 부동태 처리에 의한 표면분석을 행할 수 없었다. pH 1 용액에서 측정된 Mo 3d 스펙트럼은 주로 금속 Mo, MoO₂와

MoO₂가 수화된 형태인 MoO(OH)₂로 이루어졌음을 알 수 있다. 10° take off angle에서 Mo, MoO(OH)₂, MoO₂가 검출되며 take off angle이 증가함에 따라 MoO(OH)₂가 사라지고 MoO₂와 금속 Mo만 관찰되었다. MoO(OH)₂는 피막 최외각층에 주로 존재하며 MoO₂는 피막 내층에 주로 존재함을 알 수 있다. Lu와 Clayton의 연구 결과에서도 0.1M HCl 용액중 0V에서 부동태 처리한 Mo의 부동태 피막이 MoO(OH)₂, MoO₂만이 형성되었으며 본 연구에서도 같은 결과를 나타냈다.⁷⁾ 그러나 pH 1 용액에서는 Mo가 첨가된 스테인리스강들에서 피막 최외각층에서 발견되는 molybdate(MoO₄²⁻) 이온이 검출이 되지 않았다.⁸⁻¹⁰⁾ 이러한 이유는 Mo의 E-pH도를 살펴보면, Molybdate(MoO₄²⁻) 이온은 pH 1 조건에서는 열역학적으로 안정하지 못하고 전위가 증가함에 따라 MoO₃가 형성되기 때문에 피막에서 관찰되지 않는 것으로 생각된다. Clayton과

Lu 등의 결과에서도⁹⁾ 산성 용액에서 순수한 Mo에서 이러한 Molybdate(MoO_4^{2-}) 이온이 생성되기 위해서는 용액 중에 +2가 양이온이 존재하여야 가능하다고 하였다. Mo 산화물들의 형성에 대한 열역학적 고찰은 Pourbaix 등의 E-pH도로부터 설명될 수 있다.⁶⁾ pH 1에서 Mo는 다음과 같은 반응에 의해 MoO_2 와 $\text{MoO}(\text{OH})_3$ 가 형성된다.

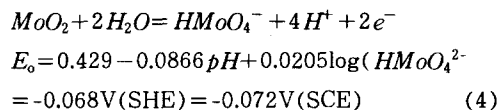
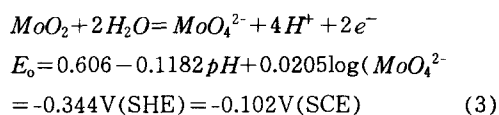


Mo는 물과 반응하여 MoO_2 가 형성되고 이 MoO_2 가 다시 용액중 물과 반응하여 $\text{MoO}(\text{OH})_2$ 가 생성되는 반응들에 의해 Mo의 부동태 피막이 형성됨을 알 수 있다. 35℃의 열역학적 데이터를 쉽게 얻을 수 없어 25℃의 열역학적 데이터를 이용했지만 그 경향이 거의 유사할 것으로 생각된다. 따라서 Mo의 양극분극곡선에서 보이는 부동태 특성은 이러한 Mo의 산화물에 기인된 것으로 생각된다. Yang 등의 결과에 의하면 pH 1 이하의 산성 용액에서도 Mo는 부동태 거동을 보이는데, 이는 부동태화 초기 표면에 형성된 MoO_2 피막에 의한 것으로 설명하며 이 산화물이 E-pH도에서 낮은 pH와 전위에서도 안정함을 보여주고 있다.¹¹⁾

또한 pH 1 용액에서의 표면분석결과 45°와 75° take off angle에서는 피크의 변화가 거의 관찰되지 않았다. 이는 Clayton과 Lu 등의 연구에 의하면⁶⁾ Mo의 경우 Mo 3d photoelectron의 평균자유경로(mean free path)가 다른 원소들에 비해 매우 크기 때문에 표면분석시 작은 take off angle을 사용해야만 피막의 최외각층에서 형성된 산화물들의 검출이 가능하다고 하였다. 따라서 본 연구에서도 Mo의 부동태 피막의 연구를 위해서는 take off angle을 작게하여

측정 확인해야 함을 알 수 있다.

pH 7 용액에서는 pH 1에서 관찰되지 않았던 molybdate(MoO_4^{2-}) 이온이 관찰되었다. Mo는 부동태 피막에서 $\text{MoO}(\text{OH})_2$, MoO_2 , MoO_4^{2-} 이온 형태로 존재하였다. 또한 take off angle에 따른 변화를 고려할 때 $\text{MoO}(\text{OH})_2$, MoO_4^{2-} 이온이 피막 외층에 존재하는 것으로 관찰되었다. Pourbaix 등의 E-pH도를 살펴보면 전위가 증가함에 따라 Mo는 $\text{Mo} \rightarrow \text{MoO}_2 \rightarrow \text{MoO}_4^{2-}$ 형태로 산화되어 용액 중에 MoO_4^{2-} 이온으로 용해됨을 보인다. 이들 pH 7 조건에서의 반응은 앞서의 (1)반응, (2)반응과 함께 다음과 같은 (3)과 (4) 반응식들에 의해 진행될 수 있다. pH 7과 $\text{MoO}_4^{2-} = 10^{-6}$ 을 대입하고 포화칼로멜전극의 전위로 환산하면 약 -0.102V ~ -0.072V에서 MoO_4^{2-} 이온이 생성되어 중성 용액에서 열역학적으로 가능한 반응임을 알 수 있다. 10^{-6} 을 대입한 이유는 E-pH 도에서 상의 안정 구역을 표시할 때 기준으로 삼는 농도가 10^{-6} 이며, 이 값은 ppm 수준으로 용액중에서 존재하는 이온들의 검출한도를 표시하기 때문이다.



따라서 pH에 따른 순수한 Mo의 부동태 피막 연구결과 Pourbaix의 E-pH도에서 존재하는 열역학적으로 안정한 산화물들과 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3은 pH 1 용액에서 부동태 처리한 시편을 10분간 스퍼터링 후 측정된 Mo 3d 스펙트럼과 3 p 스펙트럼 분석 결과이다. pH 1 용액에서 $\text{MoO}(\text{OH})_2$ 는 피막 외층에만 주로 존재하였

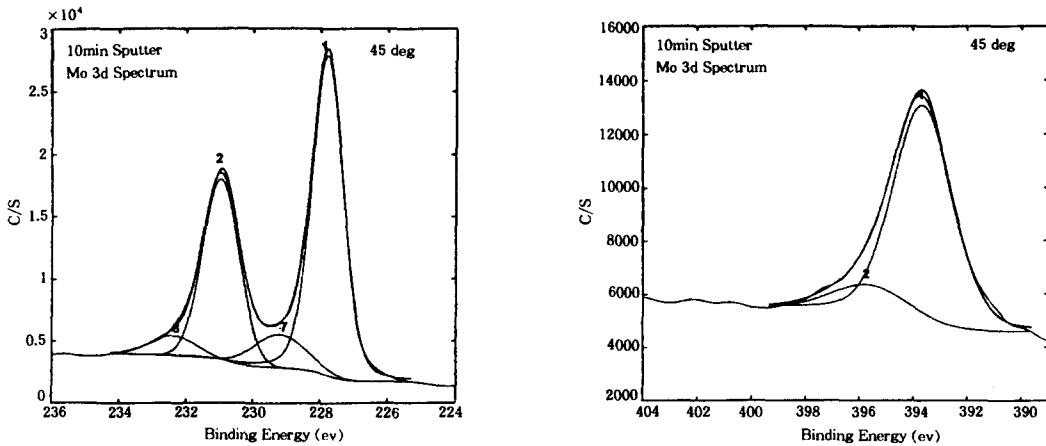


Fig. 3. Mo 3d photoelectron spectrum and 3p photoelectron spectrum recorded after sputtering passivated Mo(pH1, 3.5wt% NaCl at 0V for 30 minutes) for 10 minutes. Spectra were taken at take off angle of 45°.

기 때문에 스퍼터링에 의해 제거되었지만 MoO₂는 10분간 스퍼터링 후에도 잔류되어 있음을 알 수 있다. 이때 측정된 Mo 3p 스펙트럼의 결과를 살펴보면 금속 Mo의 피크가 393.8eV에서 관찰되며 MoO₂의 결합에너지는 395.7eV이었다. 이들 결합에너지를 이용하여 Mo 3P 스펙트럼에 대해 curve fitting한 결과 Mo와 MoO₂의 피크 면적 비율이 각각 86.5%와 13.5%이었다. 또한 Mo 3d 스펙트럼의 분석결과도 86.9%와 13.1%를 나타내어 이들의 결합에너지를 이용한 curve fitting 결과가 서로 잘 일치함을 알 수 있었다.

N 1s 스펙트럼의 결합에너지와 Mo 3p_{3/2} 스펙트럼의 결합에너지는 산화가 안된 상태에서는 수 eV 차이가 나기 때문에 두 원소에 대한 피크 분리가 가능하다. 그러나 Mo가 Mo⁶⁺로 산화된 상태의 binding energy는 N 1s의 것보다 크기 때문에 N와 Mo가 첨가된 합금들에 있어 Mo 3p 스펙트럼과 N 1s 스펙트럼이 중첩되어 함께 관찰된다. 따라서 Mo의 산화상태에 따른 binding energy를 정확히 평가하고 N 1s 스펙트럼 중 Mo의 산화물이 얼마나 기여하는지 평가가 이루어져야만 N 1s 스펙트럼의 curve fitting이 가능하다. pH 1과 pH 7 용액에서 부동태 처리한 Mo의 피막에 대해 측정된 스펙트럼과 10분

Table 2. Ratio of $\frac{\text{area of Mo 3p peak}}{\text{area of Mo 3d peak}}$ with different take off angles

	10°	45°	75°
pH 1	0.48	0.44	0.44
pH 7	0.44	0.49	0.49
after sputtering for 10min		0.45	

간 스퍼터링 후 얻어진 스펙트럼에 대하여 Mo 3p 스펙트럼과 Mo 3d 스펙트럼의 비율을 계산해보면 Table 2와 같이 0.44~0.49사이의 값을 갖는다. 따라서 Mo 3d 스펙트럼 면적의 약 45% 정도가 N 1s 피크에 기여하기 때문에 이를 고려한 분석이 이루어져야 할 것으로 생각된다.

Fig. 4는 Mo⁶⁺가 관찰되었던 pH 7, 0.1V의 조건에서 부동태 처리한 Mo의 3p 스펙트럼 분석결과이다. 분석결과 Mo⁶⁺의 결합에너지가 397.8eV일 때 Fig. 2의 Mo 3d 스펙트럼 분석에서 얻어진 Mo 이온종들의 면적 비율과 비슷한 결과를 얻을 수 있었다. 이러한 Mo 3p 스펙트럼에서의 산화물들의 결합에너지를 측정할 이유는 문헌상 보고된 결과들이 주로 Mo 3d 스펙트럼에 관한 것이며 3p 스펙트럼에 대한 결합에너지는 거의 없기 때문이다. 또한 연구자들마다 사용한 결합에너지 값에 차이가 있기 때문에 이후에 연구될 N와 Mo를 함유한 스테인리스강에

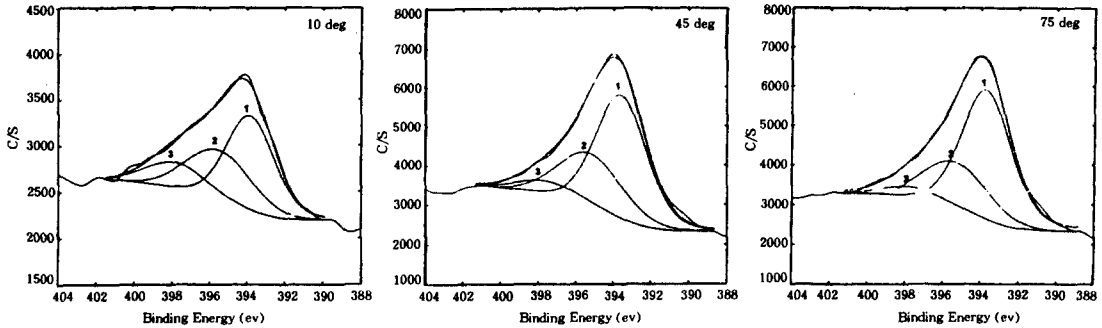


Fig. 4. Mo 3P spectra recorded after passivation in pH7, 3.5wt% NaCl at 0.1V for 30 minutes.

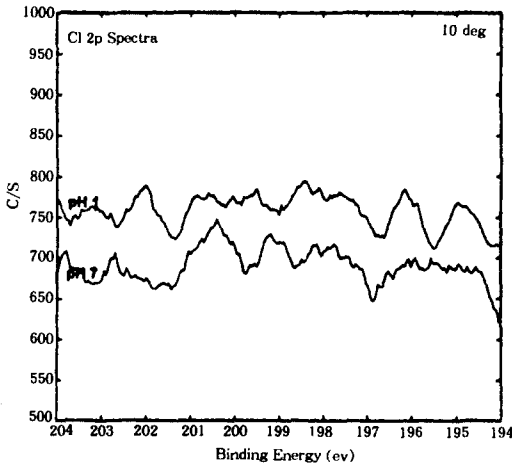


Fig. 5. Cl 2p spectra observed on passivated Mo in different pH solutions. Spectra taken at take of angle of 10°.

서 N의 정확한 분석을 위해서는 Mo 산화물들에 대한 정확한 결합에너지 값들이 필요하기 때문이다. Fig. 5는 10° take off angle에서 관찰된 Cl 스펙트럼 결과이다. pH 1과 pH 7 용액에서 형성된 부동태 피막 내에 Cl 이온이 존재하지 않음을 알 수 있다. 일반적으로 XPS로 분석할 수 있는 화학종의 한계는 최소 0.01%가 존재하여야 가능하기 때문에 Mo의 부동태 피막에는 Cl 이온이 0.01% 이하로 매우 적거나 거의 없을 것으로 예상할 수 있다. 따라서 Mo의 산화물 피막은 Cl 이온의 침투에 저항성을 가져 공식 현상이 관찰되지 않는 것으로 생각된다.

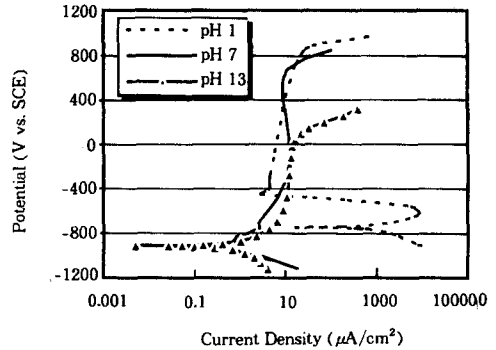


Fig. 6. Anodic polarization curves of pure Mo in 3.5wt% NaCl solution with pH variations at 35°C.

3.2 Cr의 부동태 피막 특성

Fig. 6은 35°C, 3.5wt% NaCl 용액에서 pH 변화에 따른 Cr의 양극분극시험 결과이다. pH 1, 3.5wt% NaCl 용액에서 Cr은 매우 큰 임계전류 밀도를 갖는 활성태 영역을 보여 부동태 피막이 형성되기 전에 상당량의 Cr이 용해됨을 알 수 있다. 그러나 pH가 증가함에 따라 부식 전위가 감소하며 활성태 구역은 사라지고 바로 부동태 구역이 관찰된다. pH 7에서의 과부동태화 전위는 pH 1에서의 결과와 거의 비슷한 경향을 보였다. 그러나 pH가 13인 용액에서는 약 100mV 이상에서 과부동태화 거동을 보이며 피막이 안정적이지 못하고 파괴됨을 알 수 있다. 따라서 Cr은 합금원소로 첨가시 중성, 산성의 Cl 환경하에서 넓은 전위 구역에 걸쳐 부동태 구간을 보

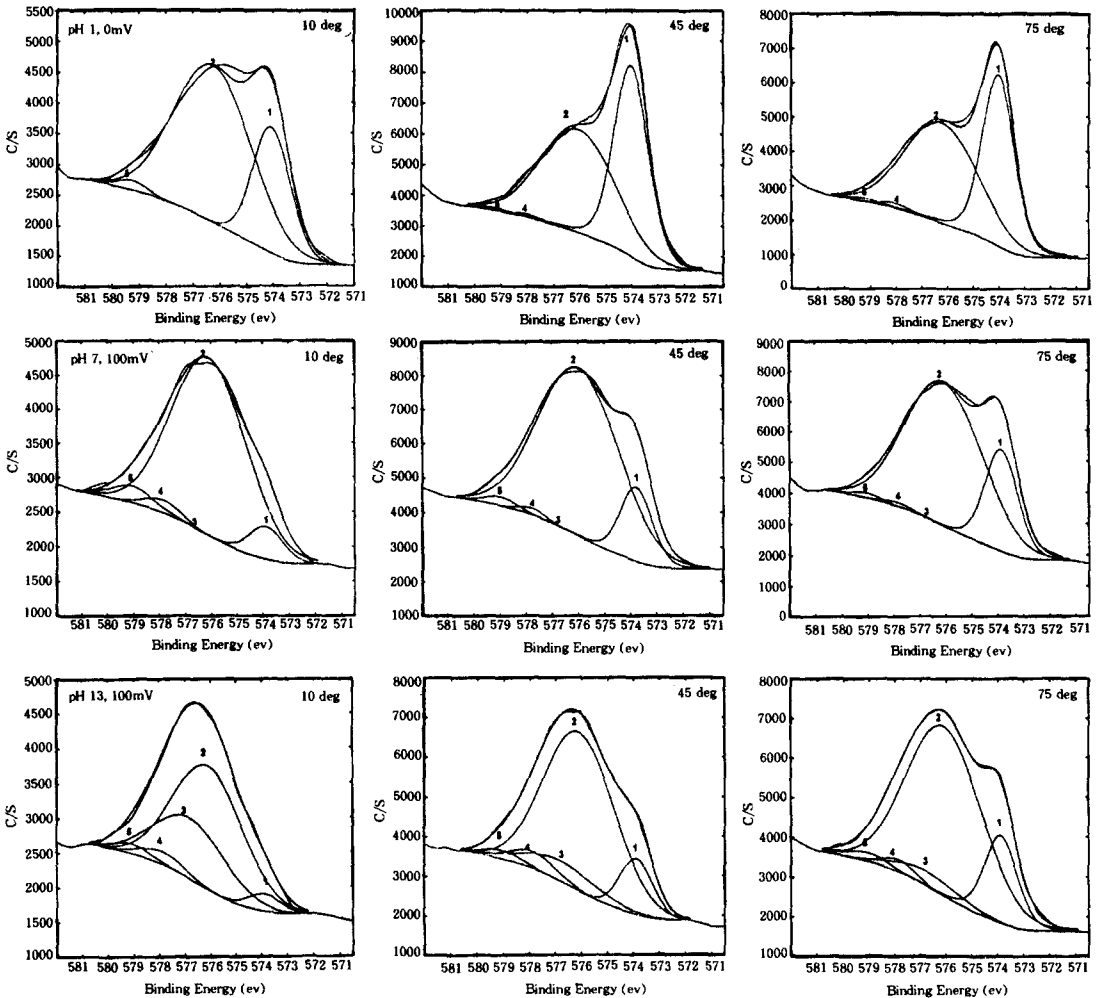


Fig. 7. Variable angle XPS spectra obtained from the passive film formed on passivated Cr in 3.5wt% NaCl solution at 35°C for 30 minutes (pH 1 : 0mV, pH 7 : 100mV, pH 13 : 100mV).

이기 때문에 부식에 대한 저항성을 증가시킬 수 있는 좋은 영향을 줄 수 있지만 알칼리성 환경에서는 낮은 전위에서 과부동태화 거동을 보이기 때문에 그렇지 못할 것으로 예상된다.

Fig. 7은 35°C, 3.5wt% NaCl 용액에서 pH 변화에 따른 Cr의 부동태 피막에 대한 분석결과이다. pH 1 조건에서 형성된 피막은 주로 금속 Cr과 Cr₂O₃로 구성되며 Cr(OH)₃와 같은 수화물은 거의 관찰되지 않았다. 또한 Cr⁶⁺ 산화물인 CrO₄²⁻와 CrO₃는 피막 내 미량 존재하는 것으로

관찰되었으며 Maurice 등의 연구결과도 순수한 Cr의 부동태 피막중 Cr⁶⁺ 산화물이 거의 존재하지 않는 것으로 보고되었다.¹²⁾ pH 7 조건에서 형성된 피막도 pH 1에서 관찰된 피막과 유사한 경향을 보였다. 그러나 pH 13에서는 피막 외층에 Cr(OH)₃의 피크가 앞서의 조건들에 비해 상당히 크게 관찰되었다. 따라서 스테인리스강중에 포함된 Cr의 부동태 피막과 비교해 보면, 합금화되어 있는 Cr에 있어 피막 외층이 보다 수화되어 있음을 알 수 있고 산성이나 중성보다는

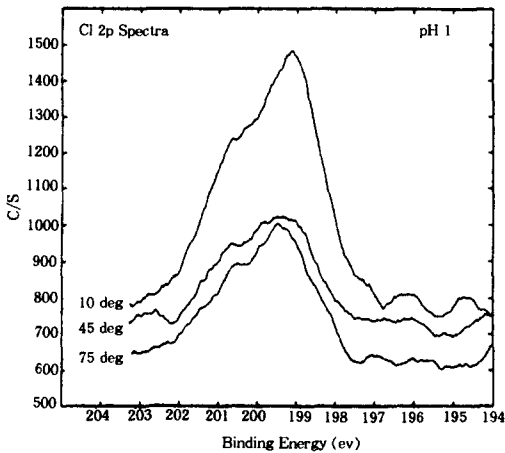


Fig. 8. Cl 2p spectra observed on passivated Cr in 3.5wt% NaCl solutions at pH 1 with different take off angles.

알칼리 용액에서 관찰되는 순수한 Cr의 부동태 피막과 매우 유사함을 알 수 있다.

Fig. 8은 Cr의 표면에 형성된 부동태 피막 중에 Cl 이온이 존재하는지 알아보기 위해 측정된 Cl 스펙트럼 관찰결과이다. pH 1 용액에서만 부동태 피막 내 Cl 이온이 관찰되며 pH 7과 pH 13에서 형성된 부동태 피막 중에는 Cl 이온이 관찰되지 않았다. 이러한 이유는 중성과 염기성 용액에서는 OH⁻ 이온과 Cl⁻ 이온이 경쟁적인 흡착에 의해 OH⁻ 이온이 표면에 선택적으로 흡착됨으로써 Cl⁻ 이온이 존재하지 않는 것으로 생각할 수 있다. 또한 OH⁻ 이온의 반경은 1.33 Å 정도이며 Cl⁻ 이온의 반경은 1.81 Å으로 Cl⁻ 이온의 반경이 크기 때문에¹³⁾ 중성 및 알칼리성 용액중에서는 OH⁻ 이온의 흡착이 보다 용이하게 일어날 것으로 생각된다. 그러나 산성 용액에서는 이러한 OH⁻ 이온이 작기 때문에 피막내 Cl 이온이 흡착이 용이하여 관찰된 것으로 생각된다. Cl 이온이 부동태 피막에서 관찰되었던 pH 1 조건에서 양극분극시험 후 광학현미경을 사용하여 표면을 관찰한 결과 Cr 시편상에 핏트가 발견되지 않았고 앞서의 양극분극곡선상에서도 공식에 의한 전류의 급격한 증가는 관찰되지

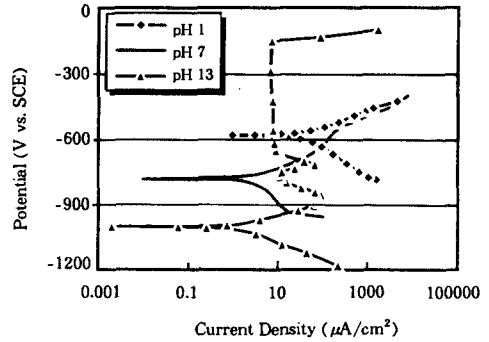


Fig. 9. Anodic polarization curves of pure Fe in 3.5wt% NaCl solution with pH variations at 35°C.

않았다. 이러한 사실로부터 Cr의 표면에 형성된 Cr₂O₃ 산화물은 Cl 이온이 존재하더라도 안정하기 때문에 스테인리스강에 합금 원소로 첨가시에도 내식성을 증가시켜 줄 수 있는 합금 원소임을 알 수 있다.

3.3 Fe의 부동태 피막 특성

Fig. 9는 Fe 원소에 대한 양극분극시험결과이다. pH가 증가함에 따라 Cr과 Mo 원소와 같이 부식전위가 감소하였다. 산성과 중성 용액에서 Fe는 부동태 거동을 보이지 않고 급격히 용해되는 특성을 보였다. 그러나 pH가 13인 용액에서는 초기 약간의 활성화 피크가 관찰되며 부동태화 되고 다시 2차 활성화 피크를 보인 후 안정한 부동태 피막이 형성되지만 -150mV에서 공식이 발생하여 급격한 전류의 증가가 관찰었다. 또한 양극분극시험 후 시편 표면에서도 핏트가 관찰되었다.

Fig. 10은 pH 13, -0.3V에서 30분간 부동태 처리한 Fe 시편에 대한 XPS 분석결과이다. Fe의 경우 매우 다양한 구조의 산화물들이 존재하며 이들의 결합에너지 차이가 매우 작기 때문에 각 산화물의 정확한 피크 분리가 어려운 것으로 알려져 있다. 그러나 각 산화물에 대한 satellite 피크를 함께 관찰함으로써 각 산화 상태에 대한 보다 정확한 분석을 행할 수 있다.¹⁴⁾ 따라서 결

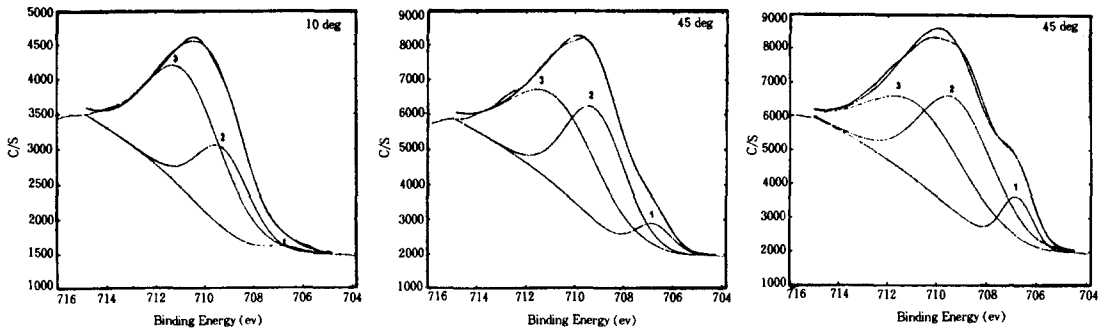


Fig. 10. Variable angle XPS spectra obtained from the passive film formed on passivated Fe in pH 13, 3.5 wt% NaCl solution at -300mV for 30 minutes.

합 에너지 차이가 커서 분리가 용이한 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 의 두 종류의 산화물과 satellite 피크로부터 스펙트럼을 분석하였다. Take off angle이 증가함에 따라 Fe^{2+} 이온의 피크가 증가하며 Fe^{3+} 이온의 피크가 감소하는 경향을 보였다. 따라서 피막 외층은 Fe^{3+} 이온이 많이 존재하며 내층은 Fe^{2+} 이온이 많이 존재하는 양상을 보였다. 또한 45° take off angle에서 Fe^{2+} 의 satellite 피크가 약 715eV 근처에서 매우 작게 관찰되고 75° 에서 satellite 피크가 커지는 경향을 보여 피막 내층으로 갈수록 Fe^{2+} 이온이 증가함을 알 수 있다. Fe_3O_4 는 Fe^{3+} 와 Fe^{2+} 산화물의 혼합물로서 tetrahedral site에 Fe^{3+} 이온이 octahedral site에 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 이온들이 위치한 spinel 구조를 한다고 알려져 있다.¹⁵⁾ Brundle 등의 Fe 산화물에 대한 XPS 분석결과에 의하면, Fe_3O_4 스펙트럼의 경우 Fe^{2+} 의 면적이 약 1/3이고 Fe^{3+} 가 약 2/3정도로 deconvolution된다고 하였다.¹³⁾ 또한 FeO 형태의 Fe^{2+} 와 Fe_2O_3 산화물 형태의 Fe^{3+} 의 경우 약 715eV와 720eV에서 broad satellite 피크가 함께 관찰되며 Fe_3O_4 에서는 satellite 피크가 존재하지 않는다. Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 이온의 satellite 피크는 실험상으로 관찰되지만 아직 그 이유에 대해서는 이론적으로는 밝혀지지 않고 있으며 아마도 전이 금속 이온들의 전자구조에 있어 높은 spin 상태에 기인된 것으로 연구자들에 의해 생각되고 있다. 10° take off angle에서

의 Fe 스펙트럼 분석결과를 살펴보면 피막 외층에서 Fe^{3+} 이온의 분율이 약 68%이었으며 Fe^{2+} 이온은 30%의 분율을 보였고 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 이온에 의한 satellite 피크가 관찰되지 않았다. 따라서 이러한 사실들로부터 Fe_3O_4 형태의 산화물이 외층에 생성됨을 예상할 수 있다. 피막 안쪽으로 갈수록 Fe^{3+} 이온과 Fe^{2+} 이온의 satellite 피크가 서서히 증가하여 Fe_2O_3 산화물과 FeO 산화물이 증가하여 함께 공존하는 양상을 보였다.

Fig. 11은 Fe의 표면에서 관찰된 Cl 이온의 스펙트럼이다. 10° take off angle에서 Cl 이온의 피크가 크게 관찰되어 피막 표면에 상당량의 Cl 이온이 결합되어 있고, 75° 의 take off angle에서도 Cl 피크가 관찰되어 피막 내층까지 Cl 이온이 침투되어 있음을 알 수 있다. 또한 앞서의 Fig. 9의 양극분극시험 결과에서도 공식발생이 확인되었다. Haupt 등의 1M NaOH 용액에서 Fe의 양극분극시험 결과를 살펴보면 약 850mV까지 안정된 부동태 구간을 보였다.¹⁵⁾ 이러한 결과로부터 Fe는 알칼리성 환경하에서는 안정된 부동태 피막을 형성할 수 있으나 Cl 이온에 의해서 쉽게 파괴됨을 알 수 있다. Murphy등은¹⁶⁾ borate buffer 용액에서 Fe에 부동태 피막을 형성시키고 0.5M NaCl 용액에서 Fe의 부동태 피막이 파괴될 때까지의 시간을 측정하였다. 그리고 피막 파괴시간까지 시간을 변화시켜가며 Fe 부동태 피막내에 존재하는 Cl 이온을 SIMS

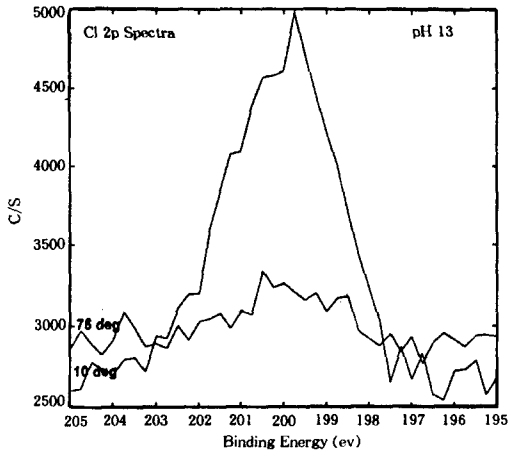


Fig. 11. Cl 2p spectra observed on passivated Fe in 3.5wt% NaCl solutions at pH 13 under different take off angles.

를 사용하여 측정하였다. 그들의 결과에 의하면 0.5M NaCl 용액에서 노출 시간이 증가함에 따라 피막을 침투하는 Cl 이온의 양이 증가하여 피막이 파괴되는 시간에서 최대값에 도달함을 보였다. 따라서 Fe의 부동태 피막의 파괴에 있어 Cl 이온이 중요한 역할을 하며 또한 Cl 이온에 의해 쉽게 파괴될 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

pH를 달리한 3.5wt% NaCl 용액에서 순수한 Fe, Cr, Mo에 대한 양극분극시험과 표면분석결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Mo는 모든 pH 조건에서 활성태 피크가 없이 부식전위에서 바로 부동태 피막이 형성되는 특성을 보였고 공식 현상에 의한 전류밀도의 급격한 증가도 관찰되지 않았다. 표면분석결과 산성용액에서는 Mo를 포함하는 스테인리스 강에서 발견되는 Molybdate(MoO_4^{2-}) 이온이 관찰되지 않았다. 또한 Mo 3d 스펙트럼과 3p 스펙트럼의 면적비율은 0.44~0.49사이의 값을 보여, Mo 3d 스펙트럼 면적의 약 45% 정도가 N 1s 피크에 기여함을 예상할 수 있었다. 또한 Mo

3p 스펙트럼 분석결과 금속 Mo는 결합에너지가 393.8eV이었으며, Mo^{4+} 와 Mo^{6+} 의 결합에너지는 각각 395.7eV와 397.8eV로 관찰되었다. 따라서 N 1s 피크를 분석할 때 Mo^{6+} 이온의 결합에너지가 N 1s의 결합에너지보다 큼을 확인하였다. 또한 부동태 피막중 Cl 이온이 관찰되지 않아 Mo의 산화물 피막은 Cl 이온의 침투에 대해 안정적인임을 알 수 있었다.

2. Cr은 산성과 중성 용액에서 안정한 부동태 거동을 보이거나 알칼리성 용액에서는 낮은 전위에서 피막이 파괴되는 특성을 보였다. 표면분석결과 Cr은 표면에서 Cr_2O_3 산화물로 대부분 존재하였으며 $Cr(OH)_3$ 는 거의 관찰되지 않았다. 그러나 알칼리성 pH에서는 표면에 $Cr(OH)_3$ 가 관찰되어 Cr이 함금화되어 있을 때의 산화피막과 유사한 특성을 보였다.

3. Fe는 산성과 중성 용액에서 부동태 구역을 보이지 않고 쉽게 용해되었다. 그러나 pH 13에서는 낮은 전위에서 안정된 부동태 피막 특성을 보였다. Fe는 표면에서 Fe_3O_4 형태로 존재하며 피막 내층에서는 FeO가 함께 공존하는 양상을 보였다. 또한 피막 내 Cl 이온이 다량 검출되어 Fe_3O_4 피막은 Cl 이온의 침투가 용이함을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 교육부에서 시행한 97년도 신소재 분야 학술연구비 지원에 의해 수행된 결과로서 이에 감사드립니다.

References

1. A. J. Sedricks, Corrosion of Stainless Steel, pp 1~8, John Wiley & Sons, New York, U.S.A., 1979.
2. Y. T. Jeon, Y. S. Park, This Journal, 26, 368-380, (1997).

3. Y. T. Jeon, Y. S. Park, This Journal, submitted, (1998).
4. Y. T. Jeon, Y. S. Park, This Journal, submitted, (1998).
5. Y. T. Jeon and Y. S. Park, Proceedings of the 2nd Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, p. 2085, The Korean Institute of Metals and Materials, (1995).
6. M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, 2nd, pp. 273-279, NACE, Texas, U.S.A., (1974).
7. Y. C. Lu and C. R. Clayton, Corr. Sci., **29**, p. 929, (1989).
8. Y. C. Lu and C. R. Clayton, Corr. Sci., **29**, 934-936 (1989).
9. C. R. Clayton and Y. C. Lu, Corr. Sci., **29**, 881-898 (1989).
10. G. P. Halada, D. Kim and C. R. Clayton, Corrosion, **47**, 835 (1991).
11. W. Yang, R. C. Ni and H. Z. Hua, Corr. Sci., **24**, 691-707 (1984).
12. V. Maurice, W. P. Yang and P. Marcus, J. of Electrochem. Soc., **141**, 3018-3019 (1977).
13. L. L. Herb and J. K. Wet, Principles of electronic ceramics, pp. 7-8, John Wiley & Sons, Singapore, 1990.
14. C. R. Brundle, T. J. Chung and K. Wandelt, Surf. Sci., **68**, 459-468 (1977).
15. S. Haupt and H. H. Strehblow, Corr. Sci., **29**, 163-182 (1989).
16. O. J. Murphy et al, J. of Electrochem. Soc., **130**, 1793, (1983).