

Fe-Cr계 마르텐사이트 스테인리스강의 부동태 피막의 특성에 미치는 Mo 첨가의 영향

전 유 택 · 박 용 수

연세대학교 공과대학 금속공학과

Effect of Mo Addition on the Characteristics of Passive Film of Fe-Cr Martensitic Stainless Steel

Yu-Taek Jeon and Yong-Soo Park

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University,

134 Shinchon-dong, Seodaemun-ku, Seoul, 120-749, Korea

The passive behaviors of Mo free and Mo-bearing martensitic stainless steels in neutral 3.5wt% NaCl solution have been studied with a variable angle X-ray photoelectron spectroscopy(XPS). Potentiodynamic measurements show that Mo addition increases both the pitting potential and the corrosion potential. Passive film formed on the surface of Mo-bearing stainless steel is mainly composed of mixed Fe-Cr-Mo oxide. But the Ni content in the oxide is very low and Cl ion is not detected in the passive film. Furthermore, there was much bound water at the outer passive layer and a decrease in the film thickness was observed. It is also found that the addition of molybdenum results in Cr enrichment and Fe depletion in the passive film. In the case of Mo-containing alloy, the majority species of Fe 2p spectra were found to exist as Fe^{2+} ion and the intensity of Fe^{3+} ion has a tendency to decrease about 15% in comparison with that of the Mo free alloy. On the other hand, Cr oxide(Cr_2O_3 and CrO_3) increases about 12% in the passive layer. In this study, the explanation of Cr enrichment in the passive film and improvement of corrosion resistance with Mo additions was attempted by a vacancy mechanism and the formation of a stable mixed oxide.

Keywords : passive film, Mo, mixed oxide, Cr_2O_3 , selective dissolution, XPS, martensite, MoO_4^{2-} , vacancy.

1. 서 론

스테인리스강의 내식성이 우수한 이유는 표면에 존재하는 수 십 Å 두께의 부동태 피막이 재료와 주위 부식환경간에 반응을 억제시켜 주기

때문이다. 부동태 피막은 첨가되는 합금원소의 종류에 따라 피막의 조성, 구조, 두께, 전자구조 등이 변하고 이러한 부동태 피막의 변화가 재료의 내식성을 결정짓는데 매우 중요한 역할을 한다.

스테인리스강에는 미세구조 제어나 가공특성의 개선, 용접특성의 개선, 내식성의 향상등 여러 가지 목적으로 많은 종류의 합금원소들이 포함되어 있다. 이중 내식성은 주로 Cr 함량에 좌우되지만 Mo는 그 첨가량이 적어도 내식성을 향상시켜주는 것으로 알려져 있다.¹⁻⁴⁾ 특히 임계 전류밀도를 낮추어 주고 공식전위를 높여 주며 N와 함께 첨가될 때는 그 효과가 현저히 커지는 것으로 알려져 있다.⁵⁻¹¹⁾ 또한 Cr 함량이 높아질수록 Mo 첨가의 효과가 커진다는 결과도 보고되고 있다.¹²⁻¹⁵⁾ 그리고 Mo 첨가에 의한 부식특성 향상을 설명하기 위해 부동태 피막의 연구가 많은 연구자들에 의해 이루어져 왔다.¹⁶⁻²⁵⁾ 그러나 부동태 피막은 두께가 매우 얇기 때문에 연구하기가 매우 어려워 아직도 부동태 피막의 형성기구와 부식 특성 강화기구에 대해서는 많은 연구자들에 의해 여러 이론들이 제안되어 왔지만 의견이 분분한 상태이다.

이미 선행된 연구에서 마르텐사이트 스테인리스강에 N와 Mo 첨가에 따른 미세구조와 부식특성의 변화를 고찰하였고 N와 Mo 첨가에 의한 내식성의 증가를 확인하였다.¹¹⁾ 따라서 본 연구에서는 N와 Mo 첨가에 의한 부동태 피막의 특성과 부동태 강화기구를 살펴보기 위해서, Mo을 단독 첨가했을 때의 부식특성과 부동태 피막의 특성 변화를 고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시편제작 및 준비

실험 합금은 대기 유도 용해로를 이용하여 제작하였으며 화학적 조성은 Table 1과 같다. 제작된 시편들은 1100℃, Ar 분위기 하에서 2시간 soaking을 한 후 두께 4mm로 열연하였으며, 1050℃에서 3시간 오스테나이트화 열처리를 한 후 수냉하였다. 시편은 SiC 연마지로 2000 grit 까지 연마하고 6 μ m, 0.25 μ m diamond paste로 폴리싱 후, 초음파 세척기를 이용하여 아세톤과

Table 1. Chemical composition of the experimental alloys

	Chemical Composition									
	C	Cr	Mo	Ni	V	Si	Mn	S	P	N
No. 1	0.27	13.25	0.01	2.2	0.20	0.52	0.54	0.003	0.0005	0.01
No. 2	0.27	12.11	1.95	2.4	0.21	0.47	0.52	0.002	0.0004	0.02

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 28℃, pH 7의 3.5wt% NaCl용액을 30분간 질소로 탈기한 후 사용하였다. 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 먼저 -800mV (SCE)에서 10분간 강제환원시켜 표면에 존재할 수 있는 산화물을 제거하고 개방회로 전위(open circuit potential)하에서 10분간 안정화 시켜준 뒤 -100mV의 전위에서 1시간 동안 행하였다. 부동태 처리후 시편은 증류수로 세척하고 분석할 때까지 진공데시케이터에 보관하였으며 표면 분석은 12시간 이내에 이루어졌다.

2.3 표면분석시험(XPS분석)

XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)분석은 Perkin-Elmer ϕ 5700 ESCA System을 사용하였으며 X-ray source는 Al K $_{\alpha 1,2}$ (1,486.6eV)를 이용하였으며 analyser의 pass energy는 23eV이었다. 분석하는 동안 기본압력은 1~5 \times 10⁻¹⁰ torr였으며 각 원소들의 binding energy는 adventitious C 1s(285eV)를 기준으로 보정되었

다. 부동태 피막의 깊이에 따른 정보를 얻기 위해서 take off angle을 10°, 45°, 75°로 변화시켰다. 시편 표면의 오염된 C 층은 전체적인 signal을 약화시켜 분석을 어렵게 할 수 있기 때문에 이온 스퍼터링을 약간씩 하면서 survey 스펙트럼을 관찰하여 오염된 C층이 현저히 감소된 상태에서 분석을 행하였다. 이때 이온 스퍼터링에 의해 부동태 피막중에 존재하는 Fe와 Cr의 산화상태가 변화될 수 있기 때문에 이러한 영향을 최대한 억제하고자 이온빔의 밀도가 매우 작은 조건하에서 10초 이내로 스퍼터링을 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 2와 같으며 ±0.1eV의 오차 범위 내에서 분석하였다.

3. 결 과

Fig. 1은 28°C, pH 7, 3.5wt% NaCl 용액에서의 양극분극시험 결과이다. Mo이 첨가됨으로 인해 공식 전위가 증가하고 부식 전위가 상승함을 알 수 있다. 재료의 부식 전위 및 양극분극 거동은 합금을 이루고 있는 각 성분의 분극 양상과 함량에 의존한다. Fig. 2는 99.9% 순도의 순수한 원소들에 대한 양극분극시험 결과이다. 부식 전위가 Mo>Ni>Fe>Cr의 순서로 낮아져, No. 2 합금에서 부식 전위의 상승은 No. 1 합금에 비해 새로이 첨가된 Mo 원소에 의한 것으로 생각된다. 여러 연구결과에서도 부식전위가 합금원소의 함수임을 보이고 있으며 본 논문의 결과도 이와 유사한 경향을 보였다.^{17,20,21} Cr은 낮은 전류밀도로 넓은 전위 영역에 걸쳐 부동태 거동을 보여 스테인리스강의 내식성 유지에 가

Table 2. The Binding energy of the chemical species

Chemical Species	Binding Energy(eV)	Index No.	
Fe 2P	Fe	706.8	1
	Fe ²⁺	709.2	2
	Fe ³⁺	710.8	3
Cr 2P	Cr	574.1	1
	Cr ₂ O ₃	576.3	2
	Cr(OH) ₃	577.0	3
	CrO ₃	578.1	4
	CrO ₄ ²⁻	579.3	5
O 1s	O ²⁻	530.2	1
	OH ⁻	531.4	2
	H ₂ O	532.9	3
Mo 3d	Mo 5/2d	227.7	1
	Mo 3/2d	230.9	2
	MoO(OH) ₂ 5/2d	230.2	5
	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

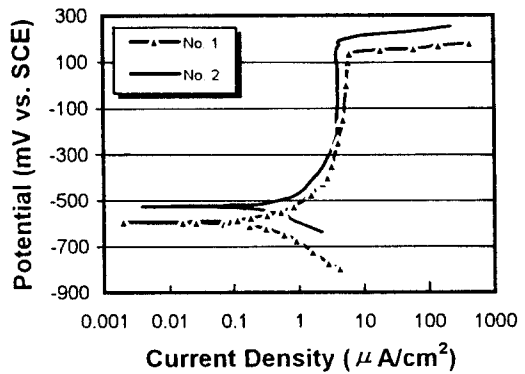


Fig. 1. Anodic polarization curves of No. 1 and No. 2 alloy in 3.5wt% NaCl solution(pH 7) at 28°C.

장 큰 효과를 나타내는 원소임을 알 수 있다. Mo는 뚜렷한 부동태 구역을 보이지는 않았으나 0V의 전위까지 분극 기울기가 크고 전류밀도가 약 10μA/cm² 이하로 낮게 유지되어 쉽게 용해되지 않음을 알 수 있다. 그러나 Ni과 Fe의 경우는 분극 기울기가 매우 작아 쉽게 활성용해

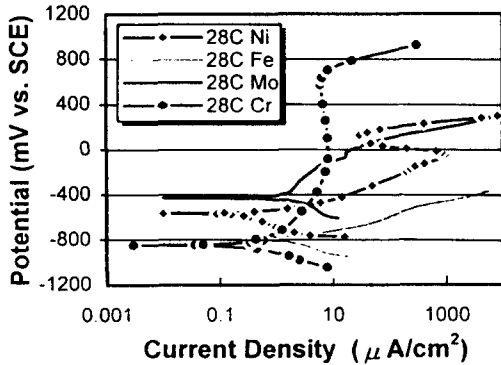


Fig. 2. Anodic polarization curves of pure Fe, Cr, Ni and Mo elements in 3.5wt% NaCl solution (pH 7) at 28°C.

(active dissolution)되어 중성의 염화물 환경 하에서는 내식성에 거의 기여하지 않음을 예측할 수 있다.

내식성은 표면에 존재하는 수 십 Å 두께의 부동태 피막 특성에 많은 영향을 받기 때문에 Mo 첨가의 효과를 알아보기 위해 XPS 분석을 행하였다. XPS 분석에 사용되는 Photoelectron의 평균자유경로(mean free path)는 약 20Å 내외로 부동태 피막의 두께와 거의 유사하여 표면의 부동태 피막층 연구에 많이 사용되는 분석 기법이다. 이러한 표면분석 기법은 용액중에서 반응하는 시편들에 대한 것이 아니라 용액중에서 시편의 표면에 부동태 피막을 형성시킨 후에 약 10^{-10} torr의 고진공 하에서 분석을 하기 때문에 첫째로, 용액중에서의 부동태 피막구조가 고진공하에서 다를 수 있으며, 둘째는 용액중에서 대기를 거쳐 고진공 상태로 시편을 이동해야 하기 때문에 대기중의 산소흡착에 의해 부동태 피막의 원래 특성을 제대로 관찰할 수 없다는 문제점을 안고 있다. 그러나 이러한 ex-situ 실험들에 의해서 제안된 이론은 위와 같은 문제점이 있음에도 불구하고 부동태 피막의 특성을 잘 설명하고 있다. 또한 수십 Å 두께의 부동태 피막을 in-situ로 연구할 수 있는 분석기법은 거의 존재하지 않기 때문에 현재 부동태 피막에 대한

연구는 AES, SIMS, ISS, ESCA같은 ex-situ 실험분석법들이 많이 사용되고 있다.

피막 깊이에 따른 화학종들을 분석하는 방법으로는 스퍼터링에 의한 방법과 take off angle에 따른 방법이 널리 사용된다. 스퍼터링에 의한 방법을 사용할 경우, Mo는 다른 원자들에 비해 무겁기 때문에 스퍼터링이 잘 안돼 피막중 Mo의 농축이 관찰될 수 있으며 이온 빔에 의해 Fe나 Cr같은 산화물이 환원될 수 있다.¹⁶⁾ 따라서 본 연구에서는 take off angle을 변화시켜가며 깊이에 따른 분석을 행하였다. Take off angle에 따른 분석층의 두께는 5°일 때 약 최외각 4Å 정도이며, 18°의 경우는 11Å, 38°는 22Å, 50°의 경우는 약 30Å 정도로 알려져 있다.²⁶⁾ Take off angle이 작을수록 피막 외층의 분석이 용이하며 클수록 피막 내층의 정보를 알 수 있어 피막 깊이에 따른 각 이온종들의 분포를 알 수 있다.

Fig. 3과 Fig. 4는 No. 1 합금과 No. 2합금의 take off angle에 따른 XPS 스펙트럼 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 산화상태에 대한 보다 정확한 분석을 행할 수 있다.²⁷⁾ 따라서 결합 에너지 차이가 커서 분리가 용이한 Fe^{+2} 와 Fe^{+3} 의 두 종류의 산화물과 satellite 피크로부터 스펙트럼을 분석하였다. No. 1 합금의 경우 Take off angle이 증가함에 따라 Fe^{3+} 가 감소하고 Fe^{2+} 가 증가하는 경향을 보여 외층에는 Fe^{3+} 이온이 내층에는 Fe^{2+} 이온이 상대적으로 많이 존재하는 양상을 보였다. 금속상태의 Fe는 피막 내층으로 갈수록 그 양이 많아짐을 알 수 있다. No. 2 합금은 No. 1 합금에 비해 Fe^{3+} 이온이 내층으로 갈수록 현저히 감소하는 경향을 보여 피막 내층은 주로 Fe^{2+} 이온으로 주로 구성됨을 알 수 있다.

Cr의 피크는 +3가의 Cr_2O_3 , $Cr(OH)_3$ 와 +6

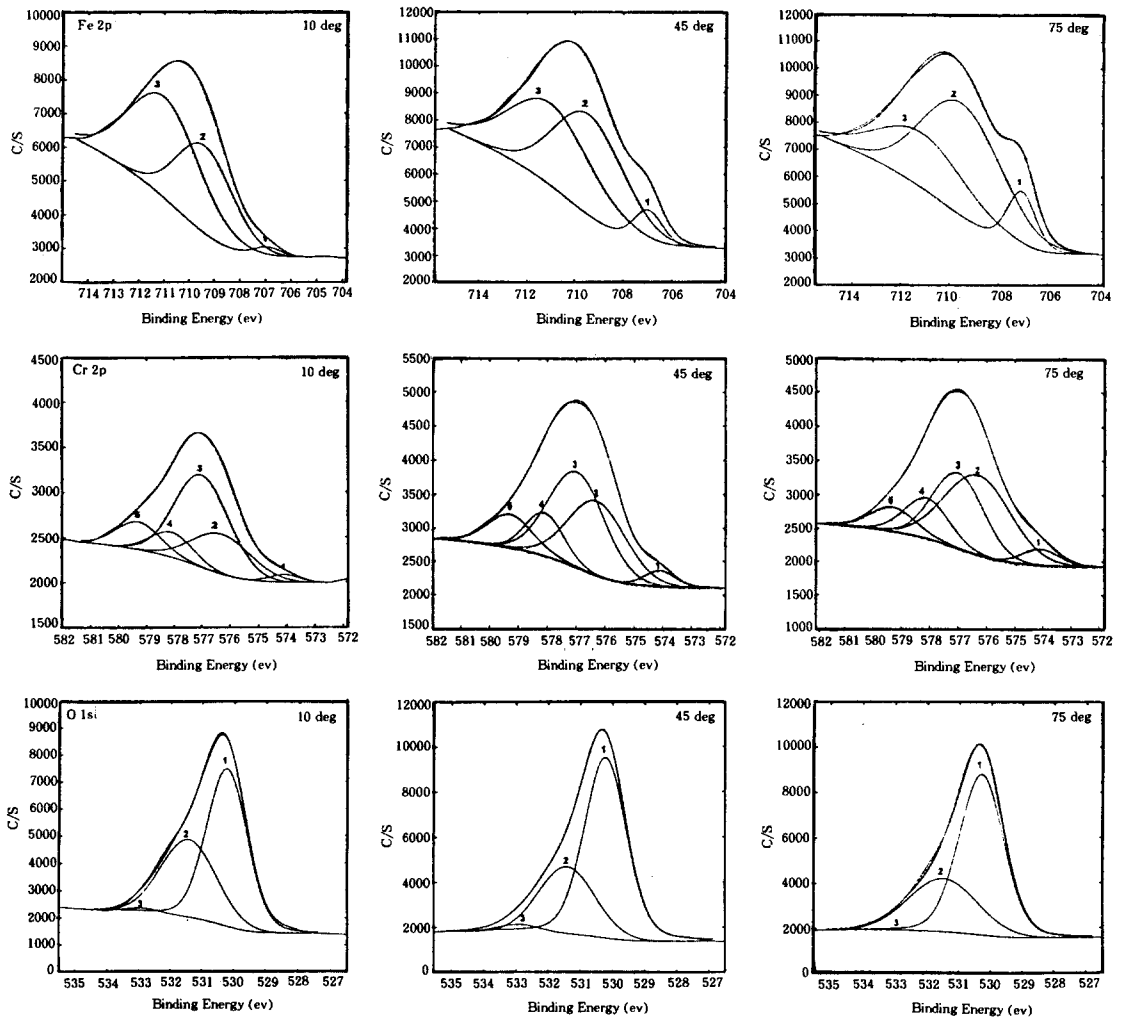


Fig. 3. Variable angle XPS spectra obtained from the passive film formed on the No. 1 alloy at -100mV (SCE) in 3.5wt% NaCl solution(pH 7) for 1 hour.

가의 CrO_3 , CrO_4^{2-} 의 결합에너지를 이용하여 분석하였다. 10° 의 take off angle에서 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 가 Cr_2O_3 의 피크보다 크게 관찰되었으며 내층으로 갈수록 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 의 양이 감소하며 Cr_2O_3 양이 증가하는 경향을 보였다.

O의 경우 No. 1 합금은 take off angle에 따른 피크의 양상이 크게 변화되지 않는 것을 볼 때 피막 내·외층에 산화물과 수산화물이 균일하게 분포하여 부동태 피막이 단층(single layer)

형태로 존재함을 예상할 수 있다. 또한 피막 외층에도 H_2O 에 의한 피크가 거의 관찰되지 않아 bound water가 거의 존재하지 않음을 알 수 있다. 그러나 No. 2 합금은 OH^- 이온이 피막의 외층에 상당히 많이 존재하며 내층에는 산화물로부터 기인된 O^{2-} 의 양이 많이 존재하는 양상을 보였다. 즉 피막의 외층은 수산화물로 구성되어 내층은 산화물 형태로 이루어진 이중(bilayer) 특성을 보였다. 또한 No. 1 합금에서

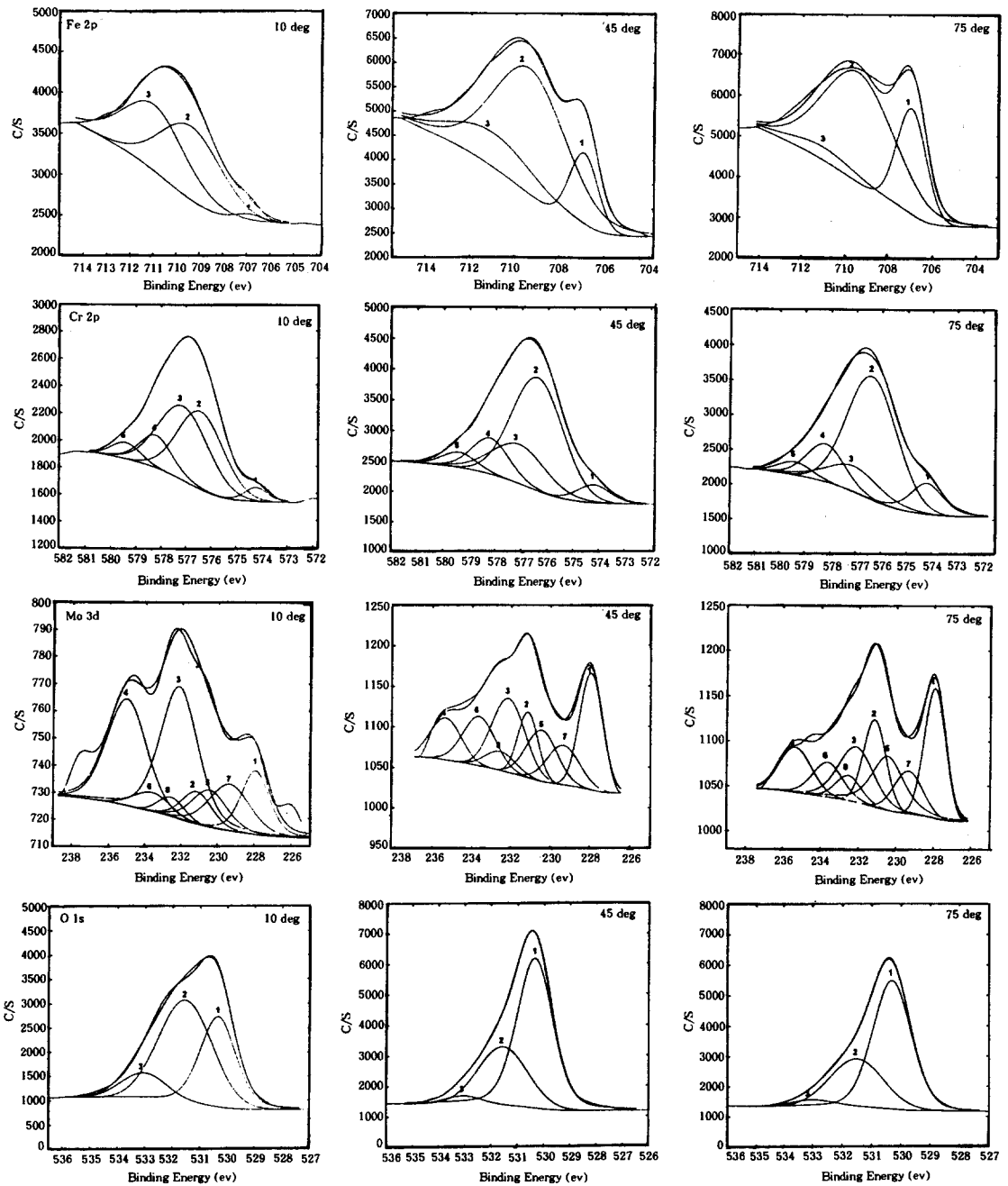


Fig. 4. Variable angle XPS spectra obtained from the passive film formed on the No. 2 alloy at -100mV (SCE) in 3.5wt% NaCl solution(pH 7) for 1 hour.

는 거의 관찰되지 않던 H₂O도 피막 외층에 상당
 량이 관찰되어 피막 외층은 수산화물과 bound

water로 주로 이루어져 있음을 확인할 수 있
 다.

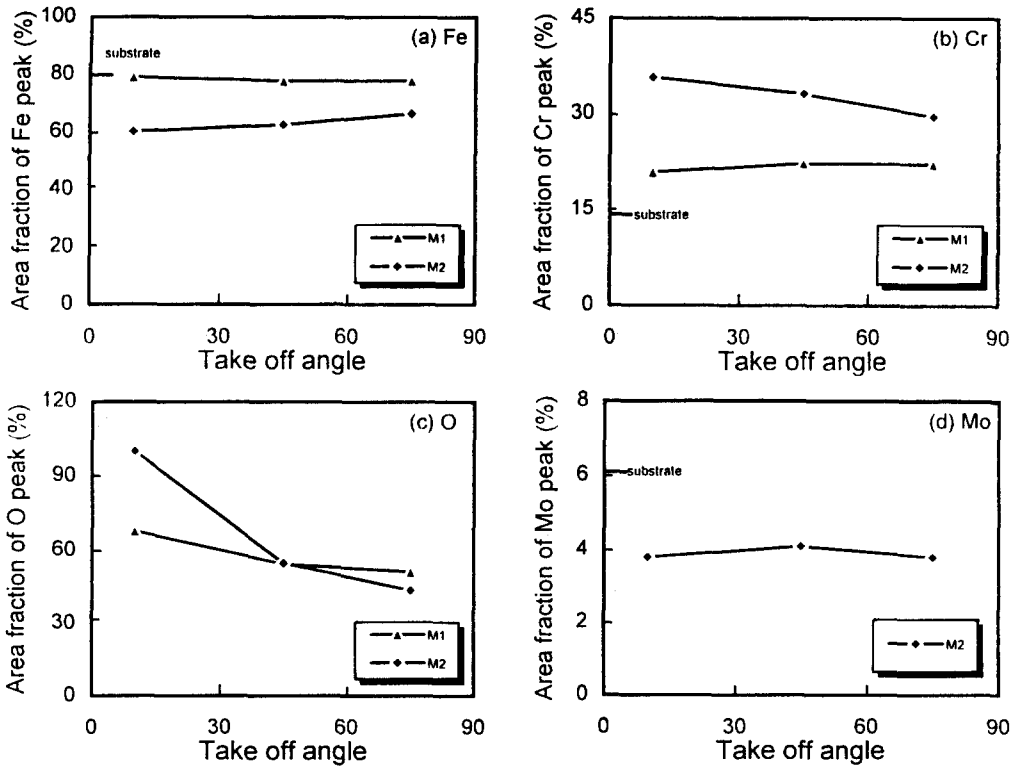


Fig. 5. Area fraction of the each element in the XPS spectra of the alloys.

Mo은 피막의 내층으로 갈수록 Metallic 상태의 Mo양이 증가하는 경향을 보였다. Mo(OH)₃와 MoO₂는 45°와 75° take off angle에서 약간 크게 관찰되었으며 MoO₄²⁻는 주로 피막의 외층에서 크게 관찰되었다. 따라서 MoO₄²⁻는 피막의 외층에 주로 존재하며 MoO₂와 Mo(OH)₃는 이러한 MoO₄²⁻이온층 아래에 존재하는 것으로 생각할 수 있다.

Ni은 noise에 비해 분석할 수 없을 정도의 매우 낮은 signal을 보여 피막중 거의 존재하지 않거나 미량 존재하는 것으로 생각된다. 다른 연구자들도 304나 316 스테인리스강에서처럼 약 8% 이상의 Ni을 함유한 경우에도 거의 관찰되지 않는 것으로 보고되고 있다.^{17,20)}

Fig. 5는 XPS 스펙트럼에서 O1s 피크를 제외한 각 원소들의 피크 면적을 Fe, Cr, Mo 합금 원소들의 피크 면적 합으로 나누어 구한 각 원

소들의 면적 비율이다. 각 원소의 면적비율에 sensitivity factor를 곱하면 그 원소의 농도가 계산되므로 면적비율이 클수록 농도가 증가한다고 할 수 있다. Mo가 첨가되지 않은 No. 1 합금의 경우 피막 내,외층에 걸쳐 Fe와 Cr이 거의 균일하게 분포되는 경향을 보였으며, O는 피막 외층에서 내층보다 그 양이 약간 높았지만 그 비율의 차이가 크지는 않았다. 그러나 No. 2 합금의 경우 피막 외층에 Fe의 고갈 현상이 관찰되며 Cr은 보다 농축되는 양상을 보였다. 또한 O 1s의 면적분율도 10°의 take off angle에서 매우 크게 관찰되었으며 내층에서는 No. 1 합금과 그 경향이 비슷하였다. Mo은 피막 중에 거의 균일하게 분포하였다. 이러한 결과로부터 Mo의 첨가는 피막내에 존재하는 합금원소들중 Cr의 농축을 증가시키는 것으로 관찰되었다.

Fig. 6는 Fe 2p3/2 스펙트럼에서 각각의 이온

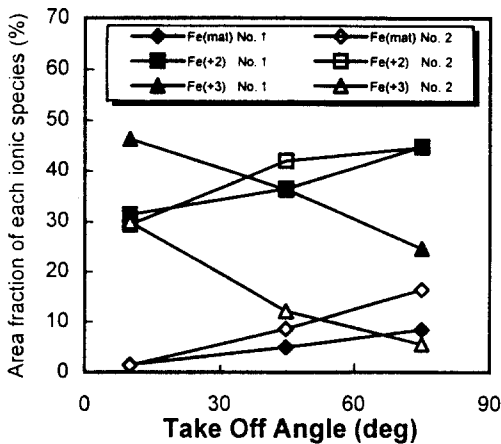


Fig. 6. Area fraction of metallic Fe and oxidized iron species with take off angle.

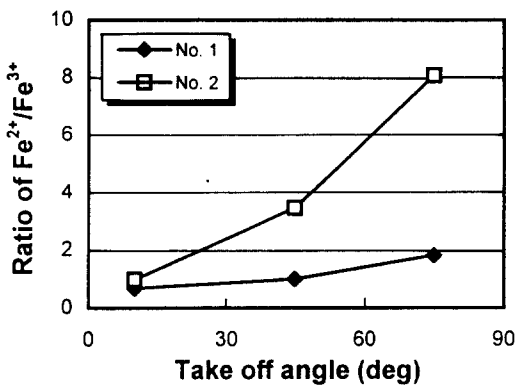


Fig. 7. Variation of the Fe^{2+}/Fe^{3+} ratio with take of angle in the passive films in 3.5wt% NaCl Solution at -100mV (SCE).

종들의 피크 면적을 전체 합금원소의 피크 면적으로 나누어 구한 이온종들의 면적 분율 변화이다. Take off angle이 증가함에 따라 Fe^{3+} 는 감소하며 Fe^{2+} 는 증가하는 경향을 보여 피막 내층에는 Fe^{2+} 이온이, 외층에는 Fe^{3+} 이온이 상대적으로 많이 존재함을 알 수 있다. Fig. 7은 이러한 $\frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}}$ 의 변화를 take off angle에 따라 도시한 그래프이다. Mo을 첨가함으로써 피막 내층에서 Fe^{2+} 산화물이 현저히 증가되며 Fe^{3+} 산화물은 크게 감소되는 경향을 보였다. 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.²⁷⁾ 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 deconvolution 된다고 하였다.²⁷⁾ 또한 FeO 형태의 Fe^{2+} 와 Fe_2O_3 산화물 형태의 Fe^{3+} 의 경우 약 715eV와 720eV에서 broad satellite 피크가 관찰되며 Fe_3O_4 에서는 satellite 피크가 존재하지 않는다. No. 1 합금의 경우 10°의 take off angle에서 FeO의 broad satellite 피크가 관찰되었지만, Fe_2O_3 산화물에 기인된 satellite 피크는 관찰되지 않았다. 따라서 피막 바깥층에서 관찰된 Fe^{3+} 는 Fe_2O_3 가 아닌 Fe_3O_4 에 포함된 산화물 피크로 사료된다. Take off angle이 45°와 75°에서는 FeO와 Fe_2O_3 에 의한 satellite 피크가 모두 관찰되어 피막 내층에서는 spinel 구조의 Fe_3O_4 보다 FeO와 Fe_2O_3 산화물이 각각 혼합된 산화물 형태로 존재하는 것으로 생각된다. 반면 No. 2 합금은 Fe^{3+} 의 satellite 피크가 모든 take off angle에서 관찰되지 않았는데, 이는 45°와 75°에서 Fe^{3+} 피크가 작았기 때문이다. 따라서 No. 2 합금에서 피막 외층은 No. 1 합금처럼 FeO와 Fe_3O_4 로 이루어졌으나 피막 내층은 주로 FeO로 구성되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 8은 Cr 2p 스펙트럼 분석결과 얻은 각 이온종들의 면적 분율이다. 두 합금 모두 피막 외층에서 $Cr(OH)_3$ 의 피크가 크게 관찰되어 주로 수산화물로 존재하고 내층으로 갈수록 3가의 Cr_2O_3 와 6가의 CrO_3 의 양이 증가하여 산화물 형태로 존재함을 알 수 있다. 특히 Mo의 첨가는 부동태 피막의 내층에 Cr_2O_3 와 CrO_3 산화물의 농도를 증가시키는 것으로 관찰되었다. Fig. 9는 Cr_2O_3 와 CrO_3 산화물 피크의 면적을 $Cr(OH)_3$ 의 면적으로 나누어 구한 Cr 산화물에 대한 수산화물의 비에 관한 결과이다. No. 1 합금에서 그 비율은 전체 take off angle에서 No. 2 합금보

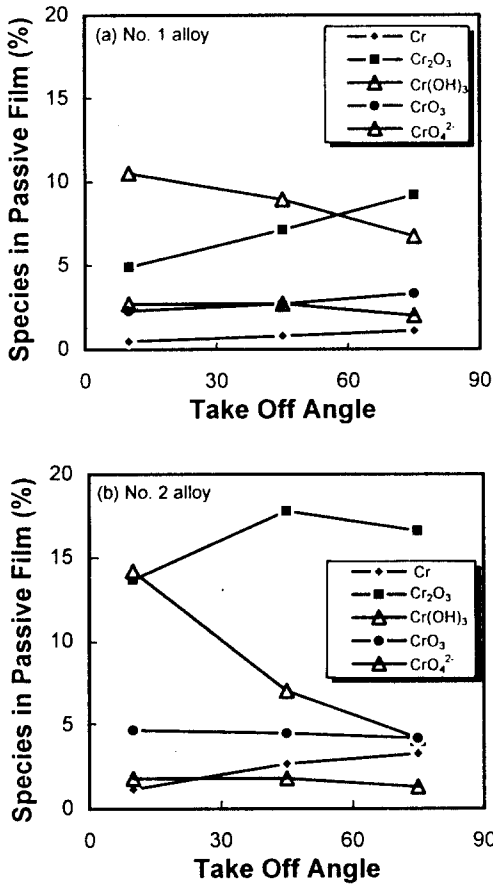


Fig. 8. Area fraction of metallic Cr and oxidized chromium species with take off angle.

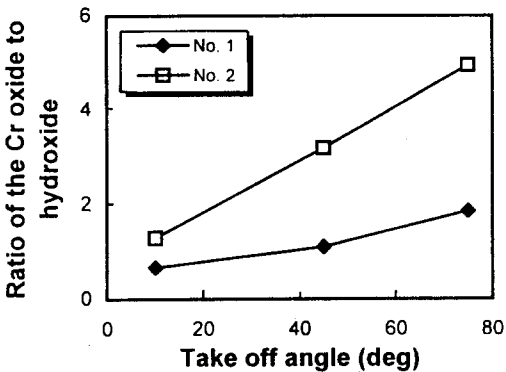


Fig. 9. Variation of the Cr oxide/Cr hydroxide ratio with take off angle in the passive films in 3.5wt% NaCl solution at -100mV (SCE).

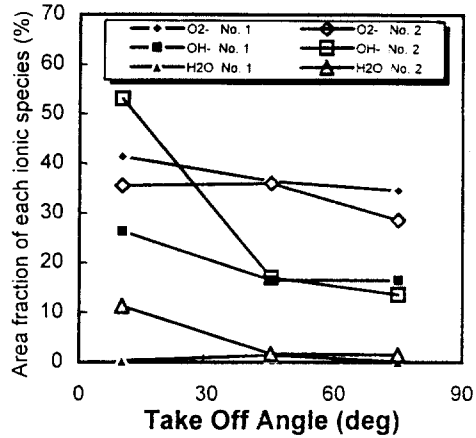


Fig. 10. Area fraction of the oxygen ionic species with take off angle.

다 낮게 관찰되었으며 변화도 크지 않았지만, No. 2 합금은 No. 1 합금보다 그 비가 컸으며 take off angle이 증가함에 따라 크게 변화되었다. 따라서 No. 1 합금은 피막이 No. 2 합금보다 전체적으로 수화되어 있음을 알 수 있으며, No. 2 합금은 부동태 피막이 외층은 주로 Cr 수산화물 형태로 존재하고 내층에서는 산화물로 존재함을 알 수 있다.

Fig. 10와 Fig. 11은 O 1s 피크의 분석결과이다. Mo이 첨가됨으로 인해 피막 내층의 변화는 거의 없으나 피막 외층의 경우 수산화물에 기인한 OH⁻의 피크가 크게 관찰되며 H₂O도 피막 외층에 다량 존재함을 알 수 있다. 이러한 H₂O는 약간의 스퍼터링을 해도 관찰되기 때문에 표면에 흡착된 상태라기보다는 부동태 피막에 결합된 H₂O라고 할 수 있을 것이다. 따라서 피막 외층의 수산화물과 내층의 산화물로 피막이 단층(single layer)에서 이층(double layer)구조로 발전되고 있음을 알 수 있다. 이러한 특성은 Fig. 11과 같이 take off angle에 따른 $\frac{O^{2-}}{OH^-}$ 의 비율도 시해보면 뚜렷하게 관찰될 수 있다.

Mo는 앞서의 Fig. 4에서와 같이 피막 내외층에 거의 비슷한 농도로 존재하지만 Fig. 12에서처럼

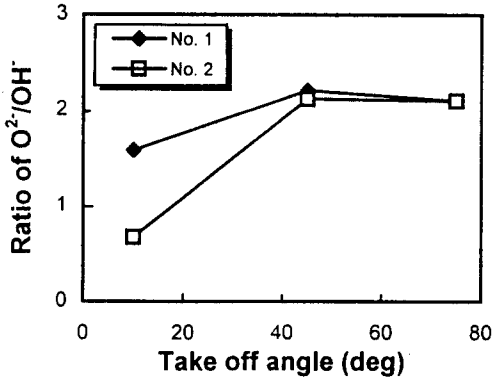


Fig. 11. Variation of the O^{2-}/OH^- ratio with take off angle in the passive films in 3.5wt% NaCl solution at -100mV(SCE).

피막 외층에 Molybdate(MoO_4^{2-})가 주로 존재하며 $Mo(OH)_3$ 는 10° 보다는 45°의 take off angle에서 보다 많이 관찰되어 피막 중에서 MoO_4^{2-} 가 존재하는 최외각층 아래에 존재함을 알 수 있다.

Fig. 13은 take off angle에 따른 금속상태의 원소와 산화상태의 이온들에 대한 비를 도시한 결과이다. Mo가 첨가된 합금에서 금속상태의 신호가 크게 관찰되어 부동태 피막의 두께가 감소함을 알 수 있다. 이렇게 금속상태의 신호가 큰 이유는 부동태 피막의 두께가 얇아 산화물에 의한 금속상태의 신호가 묻어지지 않기 때문이다.^{22,28,29)}

Cl 분위기에서 부동태화 처리를 하였기 때문에 피막 중 Cl 이온의 존재 유무를 확인하기 위하여 Cl에 대한 스펙트럼을 조사하였다. C에 의한 오염층을 제거하기전과 스퍼터링을 하여 C 오염층을 제거한 후의 survey 스펙트럼에서 Cl의 피크는 관찰되지 않았다. 또한 Cl 이온의 2p_{3/2} 결합에너지를 갖는 200eV 근처의 좁은 에너지 영역에서 고해상도 스펙트럼 분석을 행하여도 Cl의 존재를 확인할 수 없었다. 따라서 두 시편 모두 부동태 피막 중 Cl 이온의 피크가 거의 관찰되지 않았다. $CrCl_3$ 형태의 불용성 화합물이 생성되어 부동태 피막의 용해를 억제한다는 결과들과는¹⁹⁾ 달리 본 합금들에서는 Cl과 불용성 화합물이 형성되지 않는 것으로 볼

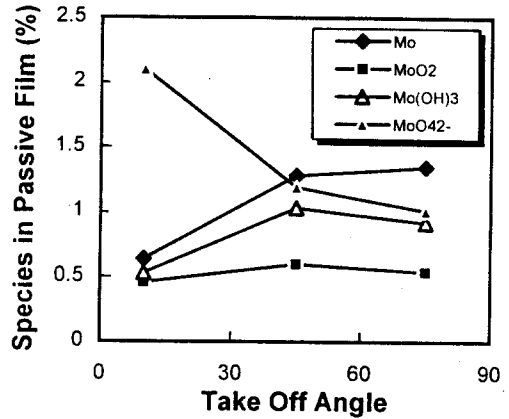


Fig. 12. Area fraction of metallic Mo and oxidized Molybdenum species with take off angle.

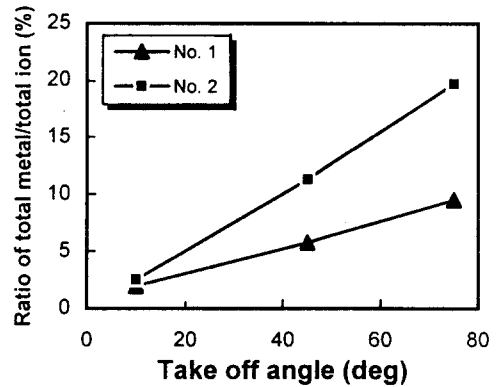


Fig. 13. Ratio of the area of the metallic elements to oxidized ions with take off angle in the passive films.

수 있다. 또한 XPS로 분석할 수 있는 화학종의 한계는 최소 0.01%가 존재하여야 가능하기 때문에 이러한 불용성 화합물이 형성된다 하더라도 그 양이 매우 적을 것으로 예상할 수 있다. 따라서 본 실험합금들에 있어 Cl 이온은 부동태 처리후 용액의 세척 중에 제거되어 피막 중 존재하지 않는 것으로 생각할 수 있다.

4. 고 찰

Mo이 내식성에 미치는 영향들에 대해서는 부

동태 피막 관점에서 많은 연구자들에 의해 보고 되어 왔다. Mo이 첨가되면 부동태 피막내 Cr 산화물이 농축되거나 피막 아래 기지에 Mo, Ni, Cr등이 농축된다는 견해에 따라 여러 이론들이 제시되어 왔다. Mo첨가에 의한 부동태 피막 내층에 Cr 산화물의 농축은 Clayton이나 Lu 등에 의해 이극성모델(bipolar model)로 제안되었다. Newman이나 Yang등은 표면에 Mo의 농축이나 Mo 산화물의 형성에 의해 내식성이 증가한다고 하였으며 Olefjord 등은 순수한 Mo와 합금 상태의 Mo에 대한 XPS 분석결과 Mo가 Cr등과 상호작용 함을 보이고 intermetallic compound 형성에 의한 부동태화 강화기구에 대해 설명하였다.^{17,20,45)} 그러나 주된 연구관점은 Mo 첨가에 따른 Cr과 Mo의 산화 상태에 대해서만을 고찰 하였으며 합금의 주된 원소인 Fe에 대해서는 거의 관심을 갖지 않았다.

본 연구결과 Mo이 첨가되었을 때 형성된 부동태 피막의 차이점은 첫째로 피막 중 Cr의 농축과 Fe의 고갈을 들 수 있다. 둘째는 피막 중 Fe³⁺에 비하여 Fe²⁺ 이온의 양이 증가하였다. 셋째로 피막 중 Cr 산화물의 양이 증가하였으며, 넷째는 부동태 피막의 두께가 감소하였다. 따라서 Mo첨가에 의한 내식성의 증가는 부동태 피막내의 이러한 변화에 대하여 설명이 되어야 할 것이다.

먼저 부동태 피막 중 Fe의 선택적 용해에 의한 고갈과 Cr 농축 현상은 혼합 산화물(mixed oxide)의 선택적 용해에 의한 것으로 생각된다. Fig. 5에서 Fig. 7의 결과에 의하면 take off angle에 따른 이온종들의 변화가 두 합금 모두 비슷하게 변화되었지만 Fe³⁺ 이온만이 Mo이 첨가됨으로써 약 15~20% 정도 감소되는 경향을 보였다. 또한 Fig. 8에 따르면 Cr₂O₃의 양이 약 10%이상 증가하는 경향을 보였다. 따라서 Fe³⁺ 이온을 Cr³⁺ 이온이 대체하는 것으로 생각할 수 있다. Spinel 형태의 산화물 AB₂O₄은 AO와 B₂O₃의 혼합 산화물로서 여러 산화물의 이온들이 A

Table 3. Ions commonly participating in the spinel lattice³⁰⁾

Valence	Ion
1	Li
2	Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd
3	Al, Cr, Mn, Fe
4	Ti, Mn

Table 4. Ionic Radii(Å)³⁰⁾

Ion	Valence	Radius
Fe	+2	0.77
	+3	0.65
Cr	+3	0.64
	+6	0.45
Mo	+4	0.68
	+6	0.62
Ni	+2	0.72
OH ⁻	-1	1.33
Cl ⁻	-1	1.81
O ²⁻	-2	1.39

와 B를 대체할 수 있다.³⁰⁾ Table 3과 Table 4은 이러한 spinel 구조에 참여 가능한 이온들과 여러 원소들의 이온 반경을 나타낸다. 이 중 Fe³⁺와 Cr³⁺는 이온 반경이 매우 유사하여 spinel 구조에서 Cr³⁺가 Fe³⁺를 대체할 수 있음을 알 수 있다. No. 1 합금의 경우 앞서의 결과에서 보듯이 외층에 Fe₃O₄와 FeO가 존재하였다. 이때 FeO는 E-pH도에서³¹⁾ 불안정한 산화물로서 쉽게 용해가능하기 때문에 부동태 피막내에 FeO가 존재하기 위해서는 Cr₂O₃와의 혼합산화물로서 FeCr₂O₄ 형태로 존재해야만 하며 Mo가 함께할 때는 FeMoO₄ 형태도 존재 가능하다. Seller는 Ni_xCr_xFe_{2.4-x}O₄와 같은 혼합 산화물의 용해거동을 연구하였다.³²⁾ 이때 Cr의 함량이 증가함에 따라 전체적인 산화물의 용해속도가 저하됨을 관찰하였고 Fe와 Ni의 선택적 용해현상을 관찰하였다. 또한 Fe₃O₄ 산화물의 경우 환원적 용해에 의해 Fe²⁺가 농축되는 현상을 관찰하고 AF₂O₄와 같은 spinel 산화물의 A를 Co, Fe, Mn, Ni로 대체하여 2가 양이온들의 영향에 대해 연구하였는데 Fe>Mn>Co>Ni의 순으로 반응성이 감소

함을 발견하였다. 또한 Blesa 등에 의하면 AB_2O_4 형태의 spinel 페라이트 산화물의 용해는 Fe^{3+} 이온의 용해속도에 의존한다고 하였다.³³⁾ 따라서 이러한 현상들을 고려할 때 다음과 같은 용해 거동을 생각할 수 있다.

E-pH도를 살펴보면 중성 용액에서 부동태화 초기에 Fe는 Fe^{2+} 로 용해되고 전위가 증가함에 따라 Fe_3O_4 산화물이 생성되며 Cr과 Mo는 H_2O 와 직접 반응에 의해 Cr_2O_3 와 MoO_2 산화물이 낮은 전위에서 형성된다.^{31,34)} 이때 용해된 Fe^{2+} 이온은 부동태 피막내 Fe^{3+} 이온을 환원적 용해 반응에 의해 Fe^{2+} 형태로 용해시키지만 Cr_2O_3 와 MoO_2 같은 산화물은 중성용액에서 안정한 산화물이기 때문에 용해가 어려워 부동태 피막내에 잔류하게 된다. 이러한 초기 용해는 kink 위치에서 Fe^{3+} 이온들의 용해를 생각할 수 있으며 이 과정에 의해 새로운 kink가 생성된다. Kink site에 안정한 Cr과 Mo 산화물이 차지하고 있을 때는 ledge site에서 Fe^{3+} 이온의 용해가 이루어지며, 새롭게 두 개의 kink site가 만들어진다. 점차적으로 표면에 Cr 함량이 증가함에 따라 ledge site에서의 용해가 중요해진다. 그리고 이러한 ledge site는 보다 많은 인접원자들을 가지고 있어 kink site보다 용해가 어렵게 되며 전체적인 용해속도는 Cr함량이 증가함에 따라 감소하게 된다. 피막내 Cr 산화물의 농축현상은 공공기구(vacancy mechanism)과 혼합 산화물의 안정성 측면에서 다음과 같이 설명될 수 있다.³⁵⁻³⁷⁾ 먼저 피막을 통한 이온들의 이동이 shottky defect에 기인한 공공(vacancy)이동에 의해 일어난다고 가정하면 Fig. 14와 같이 용액과 피막계면, 피막과 기지금속계면 사이에서 아래와 같은 여러 반응들을 고려할 수 있다. 이때 부동태 피막은 전기적 중성도를 유지해야 하기 때문에 양이온 공공이 생성되면 음이온 공공이 피막내 동시에 생겨야 한다.

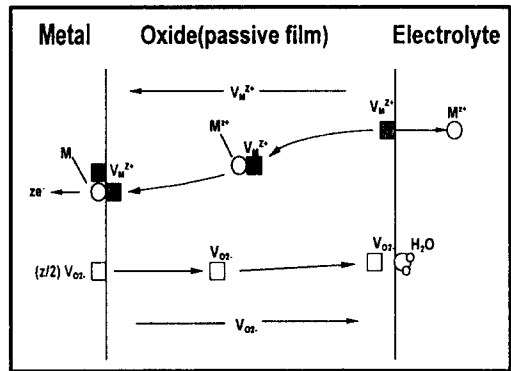
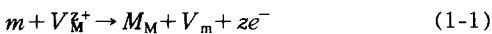
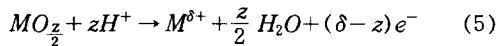
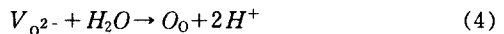
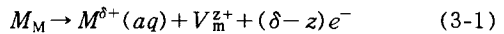
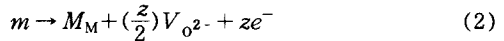


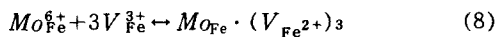
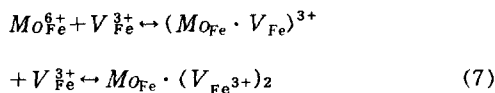
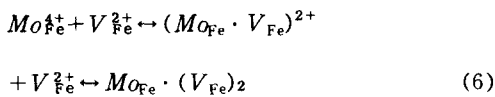
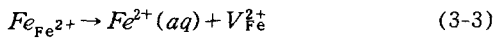
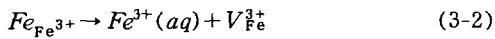
Fig. 14. Schematic representation of physicochemical reactions that occur within a passive film.



(m ; metal atom, O_0 ; Oxygen ion in anion site, M_M ; Metal cation in cation site, $V_M^{\delta+}$; cation vacancy, V_O^{2-} ; cation vacancy)

(1-1)식과 (2)식은 기지금속/피막 계면 사이에서 일어나는 공공의 반응이고 (3-1), (4), (5) 반응식은 피막/용액 계면에서 일어나는 반응이다. 피막/용액 계면에서는 (3-1)식과 같이 부동태 피막 격자에 존재하는 금속 이온이 용해되며 표면에 양이온 공공을 형성하고 (4)식에서처럼 음이온 공공에 산소 이온이 흡착되고 (5)식에 의해 피막이 H^+ 이온과 반응하여 용해되는 반응이 동시에 일어난다. (5)식에 의한 산화물의 용해는 피막내 Cr 함량이 증가함에 따라 억제된다. 금속 기지/피막 계면에서는 기지내 금속원자가 부동태 피막을 통해 이동해 들어오는 양이온 공공과 결합하며 피막내 산화된 이온으로 바뀌며 부동태

피막 아래 기지에 공공이 형성된다. 이러한 공공은 기지 내로 확산해 들어가 전위나 입계 같은 불연속적 계면에서 소멸되는 것으로 생각할 수 있다. 또한 금속 원자가 산화물 격자점으로 이동함으로써 산소 음이온 공공이 생성되고 표면으로 이동하여 H₂O와 반응하여 피막내 음이온 격자점을 형성한다. Mo는 산화수가 크기 때문에 초기에 부동태 피막 외층의 kink나 ledge site에서 여러 원자가 용해되어도 피막내에서 보다 작은 수의 Mo 원자가 결합함으로써 전기적 중성조건이 충족될 수 있다. 다음과 같이 표면에서 주로 Fe만 선택적으로 용해된다고 가정하면 Fe, Cr, Mo 등에 대해 다음과 같이 여러 반응들을 생각할 수 있다.



피막 표면에서 Fe²⁺ 이온과 Fe³⁺ 이온의 용해가 일어나며 +2가와 +3가의 공공이 생성되어 피막내로 이동한다. Mo⁴⁺는 (3-3)식과 (6)식에 의해 2개의 공공과 쌍을 이루며 상호작용을 하기 때문에 양이온 공공의 이동은 어렵게 된다. 또한 외층의 Mo는 +4가에서 +6가로 추가로 산화되며 전기적 중성도를 유지하기 위하여 (7)식이나 (8)식에 의해 표면에서 kink나

ledge site에 존재하는 Fe +2가와 +3가의 용해를 촉진시키며 공공의 형성을 용이하게 한다. 그리고 표면에서 형성된 V_{Fe³⁺}는 금속기지/피막 계면으로 이동하며 (1-2)식에 의해 Cr³⁺ 산화물이 형성되며 피막내 Fe³⁺ 이온을 대체하게 된다. 앞서의 XPS 분석결과에서 Mo는 상당량이 표면에서 +6가 상태로 존재하기 때문에 이러한 반응에 의해 표면에서 Fe의 용해를 촉진시키며 Cr의 농축을 유발시키는 것으로 생각할 수 있다. 따라서 Mo는 피막내 Cr 산화물을 농축시키는 역할을 하며 양이온 공공의 이동을 억제함으로써 피막을 통한 양이온들의 이동을 어렵게 하여 부식을 억제하는 것으로 생각된다. 또한 피막을 통한 이온들의 이동이 억제됨으로 인해 피막 두께가 보다 얇을 것을 추측할 수 있다.

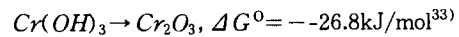
Newman 등에 의하면 Mo는 passive 구간보다 active 구간에서 그 효과가 크며, active구간에서 Fe가 선택적으로 용해되는 동안 표면의 kink나 step site에 축적된다고 하였다.²²⁻²⁴⁾ 그러나 Newman은 Mo의 경우 산성용액에서 산화물 상태가 안정하지 않기 때문에 metal 상태로 축적되어 용해를 억제해준다고 생각하였다.²⁴⁾ Yang 등의 연구도 Mo 첨가에 의한 부식 저항성의 증가는 부동태화 초기 표면에 형성된 MoO₂ 피막에 의한 것으로 설명하며 이 산화물이 E-pH도에서 낮은 pH와 전위에서도 안정함을 보여주고 있다.²⁵⁾ 이들은 Mo이 표면에 농축되거나 안정된 산화물을 형성함으로써 부식 저항성이 향상된다고 보고 있다. 그러나 순수한 Mo 원소상태보다 합금상태에서 재료의 내식성을 보다 현저히 증가시키는 것으로 보아 앞서 논의했던 혼합산화물의 형성과 Fe의 선택적 용해에 의한 Cr 산화물의 농축으로 인한 토의가 보다 타당할 것으로 생각된다. 또한 실제 첨가되는 Cr 함량이 많을수록 내식성이 증가하며, XPS 분석결과에 의하면 부동태 피막중의 Cr 양도 증가함을 볼 때 Mo나 Mo 산화물에 의한 직접적인 효과보다 Cr과 Fe와 Mo의 상호작용에 의해 내식성이 증가

된다고 생각된다.

둘째는 Mo 첨가로 부동태 피막내 Cr_2O_3 와 CrO_3 의 양이 증가하여 Cr 산화물에 대한 산화물의 비율이 증가되었다. Clayton과 Lu에 의하면 부동태 피막 표면에 형성된 MoO_4^{2-} 가 부식 저항성 향상에 기여하는 것으로 보고 있다.^{6,7,38-40)} 이러한 근거는 MoO_4^{2-} 이온이 부식억제제로 사용되기 때문이다. 이들은 MoO_4^{2-} 가 표면에 형성되면 피막의 외층은 음이온 선택성에서 양이온 선택층으로 바뀌며 피막의 내층은 음이온 선택성을 가져 수화물의 deprotonation이 발생하고 이 과정에 의해 생성된 O^{2-} 이온이 음이온 선택층인 내층으로 이동하여 기지의 Cr과 반응하여 Cr 산화물을 형성하고 H^+ 이온은 양이온 선택성인 피막의 외층으로 이동하여 빠져나가게 된다. 이런 과정에 의해 피막내 Cr_2O_3 산화물이 농축되며 피막의 외층이 양이온 선택성을 갖기 때문에 공격성 음이온인 Cl^- 이온의 침입을 억제한다고 하였다. 본 실험에서도 XPS 분석결과 표면에 많은 양의 MoO_4^{2-} 가 관찰되었고, MoO_4^{2-} 는 pH 7, -0.1V의 조건에서 열역학적으로 안정하다. 따라서 이러한 MoO_4^{2-} 이온의 형성에 기인한 Cr 산화물의 deprotonation에 의해 피막 내층에 Cr 산화물의 양이 증가한 것으로 생각된다. 그러나 MoO_4^{2-} 이온은 부동태화 초기에 형성되는 이온이 아니기 때문에 Mo 첨가시 활성 용해를 억제하는 현상에 대해서는 설명이 어렵고 산성용액에서는 열역학적으로 불안정하기 때문에 논란의 여지가 존재한다. 따라서 MoO_4^{2-} 이온의 형성 및 부식 강화기구에 대해서는 pH에 따른 부동태 피막의 특성 연구와 활성태를 보이는 전위구간에서의 분석이 필요할 것으로 생각된다. +3가의 Cr_2O_3 의 형성 엔탈피는 $\Delta H_f^\circ = -141kcal/mol$ 이고, +6가의 CrO_3 의 형성 엔탈피 값은 $\Delta H_f^\circ = -136kcal/mol$ 로 비슷하다.⁴¹⁾ 따라서 형성 엔탈피 값이 비슷하기 때문에 함께 공존가능하며 다양한 산화가수의 존재는 bond flexibility를 증가시켜 안정한 비정질 산화물의 형성을

촉진시키는 것으로 Kruger에 의해 주장된 바 있다. Cr 함량에 따른 피막의 결정 특성 연구 결과에 의하면 Cr 함량이 증가함에 따라 부동태 피막은 비정질화되는 경향이 있으며 약 18% 이상 첨가되면 부동태 피막이 비정질 특성을 보이며 13-15%에서는 비정질 특성과 결정질 특성이 혼합되어 나타나는 것으로 관찰되었다.^{42,43,46)} 비정질은 결정질보다 부식 특성이 우수한 것으로 알려져 있다. 따라서 Mo의 첨가는 피막내층에 다양한 산화가수를 가능하게 하여 비정질 특성을 강화시키는 역할을 하는 것으로 생각된다.

셋째는 Mo첨가에 따른 부동태 피막 두께의 감소를 관찰할 수 있었다. $Cr(OH)_3$ 의 다음과 같은 deprotonation 반응은 gibbs free energy가 음의 값을 가져 자발적으로 일어남을 알 수 있다.



위 식으로부터 $Cr(OH)_3$ 의 deprotonation 결과 동일 몰수의 Cr_2O_3 가 생성됨을 알 수 있다. 이때 이들의 밀도로부터 부피 변화를 살펴보면 약 16%의 부피 감소가 생김을 알 수 있다.³⁹⁾ 따라서 Mo첨가에 의해 피막내 Cr_2O_3 의 양이 증가함으로써 두께 감소가 일어남을 예측할 수 있다.

$$\text{Density of } Cr(OH)_3 : 2.9g/cm^3 \rightarrow 35.5cm^3/mol$$

$$\text{Density of } Cr_2O_3 : 5.1g/cm^3 \rightarrow 29.8cm^3/mol$$

5. 결 론

Mo 첨가가 내식성에 미치는 영향을 살펴보기 위한 양극분극시험과 표면분석결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 양극분극시험결과 Mo을 첨가함으로써 부식전위가 상승하며 공식전위가 증가하였다. 또한 순수한 Cr은 낮은 부동태 전류밀도를 갖고 넓은 영역에 걸쳐 부동태 특성을 보였으며 Mo는 낮은 전위 구역에서 부동태 특성을 나타내었

다. 따라서 내식성 유지에는 Cr이 가장 큰 역할을 하며 Mo는 부동태화 초기에 큰 영향을 줄 수 있음을 예측할 수 있다.

2. 표면 분석결과 Mo가 첨가됨으로써 부동태 피막의 구조는 단층(single layer)형태에서 주로 수산화물로 구성된 외층과 산화물로 구성된 내층의 특성을 갖는 이중구조(double layer)로 바뀌었다. Mo가 첨가되지 않았을때 Cr의 상당 부분이 수산화물 형태로 존재하였으나 Mo가 첨가된 합금에서는 피막중 Fe가 고갈되며 피막중에 Cr 산화물의 양이 증가하며 Cr이 농축되는 경향을 보였다. 특히 Fe^{3+} 이온이 줄어든 양 만큼 Cr_2O_3 가 증가하여 Cr_2O_3 산화물이 Fe^{3+} 이온을 대체 하며 피막 중 Cr이 농축되는 경향을 보였다.

3. Mo는 피막 외층에서 주로 molybdate로 존재하며 이러한 Mo^{+6} 이온에 의해 피막내 Fe^{3+} 이온의 양이 감소되고 Cr^{3+} 이온의 양이 증가되었다. 또한 피막중 Mo는 공공과 쌍을 이루어 상호작용을 하기 때문에 공공을 통한 양이온들의 확산을 어렵게 하고 피막내 Cr 산화물의 양을 증가시켜 내식성을 증가시킨 것으로 생각된다.

후 기

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

References

1. C. R. Clayton and Y. C. Lu, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 2465 (1986).
2. R. J. Brigham and E. W. Tozer, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1192 (1974).
3. J. R. Galvele, J. B. Lumsden, and R.W. Staehle, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1204 (1978).
4. Y. S. Kim, Y. S. Park, *This Journal*, **18**, 67 (1989).
5. R. Beneke and R. F. Sandenbergh, *Corrosin Science*, **29**, 543 (1989).
6. Y. C. Lu, M. B. Ives and C. R. Clayton, *Corrosion Science*, **35**, 89 (1993).
7. Y. C. Lu, R. Bandy, C. R. Clayton, and R.C. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 1774 (1983).
8. C. A. Olsson, *Corrosion Science*, **37**, 467 (1995).
9. G. P. Halada, D. Kim, and C. R. Clayton, **52**, 36 (1996).
10. Y. S. Kim, Y. S. Park, *This Journal*, **18**, 97 (1989).
11. Y. T. Jeon, Y. S. Park, *This Journal*, **26**, 368 (1997).
12. A. P. Bond, E. A. Lizlovs, and H. J. Dundas, *Electrochemical techniques for corrosion*, 101-105, R. Baboian, NACE, Texas, U.S.A. (1978).
13. E. A. Lizlovs and A. P. Bond, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 719 (1975).
14. M. A. A. Tullmin and F. P. A. Robinson, *Corrosion*, **44**, 665 (1988).
15. K. sugimoto and Y. Swada, *Corrosion*, **17**, 425 (1977).
16. J. E. Castle and J. H. Qiu, *Corrosion Science*, **29**, 591 (1988).
17. I. Olefjord, *Material Science and Engineering*, **42**, 161 (1980).
18. G. Hultquist, C. Leygraf, and D. Brune, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 1773 (1984).
19. A. E. Yaniv, J. B. Lumsden, and R. W. Staehle, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 490 (1977).
20. I. Olefjord, B. Brox, and U. Jelvestam, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2854 (1985).
21. P. Marcus, *Corrosion Science*, **28**, 592 (1988).
22. R. C. Newman, *Corr. Sci.*, **25**, 331 (1985).
23. R. C. Newman, *Corr. Sci.*, **25**, 341 (1985).
24. R. C. Newman and E. M. Franz, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 223 (1984).
25. W. Yang, R. C. Ni and H. Z. Hua, *Corr. Sci.*, **24**, 691 (1984).
26. E. Pou, O. J. Murphy, V. Young, and J. O'M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 1243 (1984).
27. C. R. Brundle, T. J. Chung and K. Wandelt, *Surf. Sci.*, **68**, 459 (1977).

28. W. P. Yang, D. Costa, and P. Marcus, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 111 (1994).
29. S. Haupt and H. H. Strehblow, *Corrosion Science*, **37**, 49 (1995).
30. L. L. Herb and J. K. Wet, Principles of Electronic Ceramics, pp. 7-8, John Wiley & Sons, Singapore (1990).
31. M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, 2nd, p. 308, NACE, Texas, U.S.A. (1974).
32. R. M. Sellers, Faraday Discussion of Chemical Society, **77**, 265 (1984).
33. M. A. Blesa, P. J. Morando, A. E. Regazzoni, Chemical Dissolution of Metal Oxides, p. 127, CRC Press, Florida, U.S.A. (1993).
34. M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, 2nd, p. 257, NACE, U.S. A. (1974).
35. D. D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 3434 (1992).
36. D. D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 170 (1992).
37. R. Kirchheim, *Corr. Sci.*, **29**, 183 (1989).
38. Y. C. Lu and C. R. Clayton, *J. Electrochem. Soc.*, 2517 (1985).
39. C. R. Clayton and Y. C. Lu, *Corr. Sci.*, **29**, 881 (1989).
40. Y. C. Lu, C. R. Clayton and Brooks, *Corr. Sci.*, **29**, 863 (1989).
41. A. G. Revesz and J. Kruger, Passivity of Metals, p. 137, R. P. Frankental and J. Kruger, *The Electrochemical Society*, New Jersey, U.S.A. (1978).
42. J. Kruger, *Corr. Sci.*, **29**, 149 (1989).
43. C. L. McBee and J. Kruger, *Electrochimica Acta*, **17**, 1337 (1972).
44. B. Elsener and A. Rossi, *Electrochimica Acta*, **37**, 2269 (1992).
45. I. Olefjord and C.R. Clayton, ISIJ International, **31**, 134 (1992).
46. M. P. Ryan, R. C. Newman, and G. E. Thompson, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L164 (1994).