

## 텅스텐 첨가 이상 스테인리스강의 부동태 피막 특성 연구

김진석 · 김규영

포항공과대학교 항공재료연구소

### A Study on Property of Passive Film Formed on Duplex Stainless Steel Partially Substituted by W

Jin Suk Kim and Kyoo Young Kim

Center for Advanced Aerospace Materials

Pohang University of Science & Technology

The W-substituted duplex stainless steels (DSS) have been developed to improve the formability and corrosion resistance by suppressing precipitation of  $\sigma$ -phase. The beneficial effect of W substitution on the corrosion resistance has been investigated mainly about the localized corrosion which may be induced by depletion of alloying element during precipitation of the secondary phases. However, no systematic study on the effect of W substitution on the passivity of DSS has been performed extensively. In this study, the role of W is investigated with respect to dissolution behavior of the DSS and stability of the passive film.

The DSS specimens equivalent to SAF 2507 grade were evaluated by electrochemical test methods and the property of passive film was analyzed by XPS method. The specimens were homogenized at 1100°C for 10 minutes followed by water quenching. Both the homogenized DSS specimens with and without W substitution had approximately 43% ferrite by volume. During potentiodynamic test in 1N HCl solution at 60°C, the substitution of W decreased current density of the passive region. During potentiodynamic test in 1N HCl solution at 80°C, however, the modification of W accelerated dissolution of Fe in active region. In potentiostatic test, it was observed that the dissolution of Fe, which was increased with substitution of W, subsequently improved the stability of passive film. The W-substituted DSS showed higher passivation rate than the DSS without W. XPS analysis has shown that W substitution enhances formation of  $Fe^{2+}$  ion comparing to dissolution behavior of the DSS without W. In the W-modified DSS, the relative amount of the molybdate and dehydrated chromium oxide present in the passive film is increased. It seems that W enhances dissolution of  $Fe^{2+}$  ions which consequently contribute greatly stability of the passive film by forming  $FeMoO_4$ . The W helps further to increase the stability of molybdate ions in the passive film.

*Keywords* : duplex stainless steel, W substitution, passive film, acidic solution, Fe dissolution, molybdate.

## 1. 서 론

산업이 고도화되고 조업환경이 열악화 됨으로 이러한 상황에 대응하기 위하여 높은 강도와 좋은 내식성을 가지는 스테인리스강의 개발이 이루어지고 있다. 염화물 환경에서 공식, 틈부식, 응력부식 등에 취약한 오스테나이트 스테인리스강들의 대체 재료로서 이상(duplex) 스테인리스강의 개발이 가속화되고 있다. 현재 개발되고 있는 고내식 이상 스테인리스강은 오스테나이트상과 페라이트상간 부피 비율이 비슷한 미세조직상의 특징을 가지며, 고농도로 함유된 질소 원자의 표면밀집의 결과로 내공식성과 내용력부식성이 우수하다.

그러나, 이상 스테인리스강의 성질을 증가시키기 위해 첨가되는 여러 가지 합금원소들은 고온 공정을 거치면서 상변태를 통하여 재료물성에 나쁜 영향을 미치는 이차상들의 석출을 촉진시키게 된다. 이로 인해 열간가공 및 용접등과 같은 고온 공정에 많은 제약을 받는다. 특히 내식성에 좋은 영향을 주는 몰리브덴(Mo)은 이러한 이차상들의 석출을 촉진시킨다고 알려져 있다.<sup>1-4)</sup> 따라서 이상 스테인리스강의 연구는 이차 석출상의 억제에 관하여 많이 이루어지고 있다.<sup>5,6)</sup> 그 일환으로 이차상 석출을 조장하는 Mo를 텅스텐(W)으로 치환하려는 연구가 최근 진행중이다. 하지만 W이 내식성에 미치는 영향을 이해하기 위하여는 체계적인 연구가 더 많이 요구된다.

W의 첨가가 내식성에 좋은 영향을 준다는 사실은 알려져 있으나,<sup>7)</sup> 어떻게 내식성을 증가시키고 있는가에 대한 구체적인 이해는 매우 부족하다. 합금원소로서 첨가된 W는 환경에 따라 tungsten oxide(WO<sub>3</sub>) 나 tungstate(WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)를 형성함으로써 금속과 산화물간 계면의 결합력을 증대시키거나, 음이온의 침입을 막고 양이온의 유동성을 막는 것

으로 그 내식성 향상 기구가 제안되고 있다.<sup>8)</sup> 또한 Mo와 W의 상승효과도 보고되고 있는데, Belfrouh 등은 Mo 단독 첨가강보다 Mo-W 첨가강이 부동태화 속도가 더 빠르게 나타난다고 보고하고 있다.<sup>9)</sup>

일반적으로 합금원소로서 Mo가 스테인리스강에 첨가되면 염화물 이온(Cl<sup>-</sup>) 분위기에서 공식저항성이 증가됨이 보고되고 있는데, 그 정확한 기구를 알아내기 위한 많은 연구가 진행중이다.

본 연구에서는 W이 이상스테인리스강의 내식성에 미치는 영향과 Mo와의 상승효과를 부동태 피막형성 실험과 부동태 피막의 표면분석을 통해서 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시편준비

실험에 사용된 이상 스테인리스강은 25Cr-7Ni을 기본조성(25Cr-7Ni-3Mo-0.3N)으로 하여 Mo 당량(%Mo+0.51x%W)을 3.8로 유지하면서 Mo의 일부를 W로 치환하였다. 용해된 시편의 화학 조성은 Table 1과 같다. 진공 유도로를 이용하여 주조된 30 Kg 주괴(ingot)를 1290℃에서 3시간 동안 유지한 후 각각 4 mm까지 압연하여 시험편으로 사용하였다. 균질화 열처리에는 1100℃에서 10분간 유지한 후 수냉하였다.

### 2.2 미세 조직 관찰

미세 조직은 광학현미경(optical microscope, OM) 사용하여 관찰하였다. 에칭은 여러 문헌<sup>10,11)</sup>에 나와 있는 정전위 식각(potentiostatic etching) 방법을 이용하여 10N NaOH 용액, 상온에서 포화 감홍 전극(Saturated calomel electrode, SCE) 대비 150 mV로 백금 음극을 사용하여 5분간 에칭하였다.

Table 1. Chemical composition of test specimens

Element(wt%)	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	W	Cu	N
3.8Mo	0.021	0.49	0.68	0.003	0.002	25.6	6.08	3.82	-	0.19	0.28
1.5Mo-4.4W	0.025	0.51	0.78	0.002	0.003	24.8	6.38	1.56	4.35	0.19	0.29

### 2.3 전기화학적 특성 관찰

이상 스테인리스강의 W함량과 Mo함량의 변화에 따른 전기 화학적 특성을 비교하기 위하여 동전위 분극 실험과 정전위 분극실험을 실험을 행하였다.

### 2.4 동전위 분극거동

강종에 따른 시료의 양극 분극거동과 공식(pitting)전위를 알아보기 위하여 1N HCl 용액에서 동전위 분극실험을 행하였다. 용액은 60°C, 80°C에서 탈기된 상태에서, 시편 표면에 형성된 산화물을 제거하기 위하여 -1.0 V에서 음극 처리후 부식전위에 대해 -0.25 V에서 포화 감홍 전극(SCE) 대비 1.2 V까지 0.5 mV/sec의 주사속도(scan rate)로 실험하였다.

### 2.5 정전위 분극거동

정전위 분극실험은 활성화 영역과 부동태 영역에서 강종에 따른 활성화 용출거동과, 부동태 피막 형성 거동을 보고, 부동태막의 성분 분석시 두꺼운 부동태 피막을 형성하기 위하여 행하였다. 실험은 탈기된 1N HCl, 60°C 용액에서 활성화영역인 -0.27 V와 부동태 영역인 0.00 V를 가하여 전류변화를 관찰 하였으며, 부동태 피막의 성분을 분석하기 위하여 부동태 전위를 1시간 동안 유지하여 두꺼운 부동태 피막을 형성하였다.

### 2.6 XPS 표면분석

부동태피막을 형성하고 있는 원소들의 화학 상태를 분석하기 위하여 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 사용하였다. 부동태처리는 탈기된 60°C, 1N HCl 용액에서 부동태화 전위(0.00 V vs SCE)에서 1시간 유지하였다. 부동태 처리후 시편 표면용 증류수로 세척 후 질소가스를 사용하여 건조하고, 시편의 산화를 막기 위해 분석에 들어가기 전까지 질소 분위기의 시편함에 보관하였다. 시편의 분석은 부동태피막의 상하층의 정보를 얻기 위하여 take off angle을 각각 30°, 90°로 변화시켜 분석하였다. 기기는 KRATOS사의 XSAM

800 pci를 사용하였으며, source로서 Mg K $\alpha$ (1253.6 eV)를 사용하였다. XPS spectra는 C 1s energy 286.4 eV를 기준으로 하여 charging shifting을 보정하였다.

## 3. 실험 결과

Fig. 1은 실험에 사용된 균질화 처리된 시편의 미세조직 사진으로 검은 부분의 기지 조직이 페라이트상이고 밝은 부분이 오스테나이트 상이다. 페라이트 스코우프(ferrite scope)로 페라이트상의 상분율을 측정 한 결과 W-Mo 함량에 관계없이 두 시편 모두 페라이트상의 분율이 43%로 균일하게 나와, 균질화된 시편에서는 Mo의 W로 치환이 페라이트상 분율에는 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 이는 실제 1100 °C에서 페라이트상의 안정화 원소로서 W과 Mo가 미치는 Cr 당량의 상수는 atomic weight로 고려하였을 때 약 1.7로서 비슷한 값을 가지기 때문이다.<sup>12)</sup>

### 3.1 동전위 분극시험

균질화 처리된 시편의 양극 분극거동을 알아보기 위해 1N HCl 용액에서 온도를 달리하여 동전위 분극실험을 하였다. 상온에서는 용출거동에서 차이를 거의 보여주지 않았기 때문에 온도를 60°C, 80°C로 올려 실험하였다. Fig. 2의 (a)는 60°C에서 행한 동전위 분극 실험결과이다. 동전위분극 곡선은 세 부분으로 나누어 생각할 수 있는데 활성화

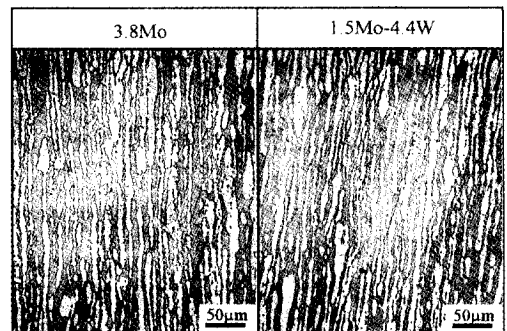


Fig. 1. Microstructure of homogenized specimens.

영역, 부동태 영역, 그리고 산소 발생반응이 일어나는 영역이다. 활성화 영역은 부식전위인 -0.35 V에서 -0.27 V까지의 전위구간으로서, 전반적으로는 두 강종간에 그리 큰 차이를 보이지는 않았으나 임계전류밀도(critical current density,  $i_{crit}$ ) 값에서 1.5Mo-4.4W가 3.8Mo보다 약간 크게 관찰되었다. 부동태 영역은  $E_{pp}$ (primary passive potential)인 -0.27 V에서 0.7 V의 전위구간으로 볼 수 있는데 1.5Mo-4.4W강은 -0.27 V에서 0.4 V까지는 부동태 전류밀도가 서서히 감소하다가 0.4 V 이상에서는 증가하는 경향을 보인 반면, 3.8Mo 강은  $E_{pp}$ 인 -0.27 V에서 -1.5 V까지는 전류가 급격히 감소하였지만 그 이상의 전위에서는 부동태 전류가 서서히 지속적으로 증가하는 경향을 보이며 전체적으로 전류값은 1.5Mo-4.4W강에서 관찰된 값보다 훨씬 높았다. 그러나, Cr 산화물이 용출되어 나오는 0.7 V 이상의 높은 전위영역에서는 두 강종의 전류밀도가 같은 값을 가지며 증가하는 경향을 보인다. 이로써 동전위분극 곡선 상에서 볼 수 있는 부동태 피막특성은 두 강종간 전류밀도의 비교에서 관찰된 바와 같이 1.5Mo-4.4W강의 부동태 피막의 안정성이 Mo 단독첨가강의 경우보다 더 우수하다고 사료된다. 그러나, 60°C에서는 전위가 상승함에 따라 두 강종에서 모두 일반적인 산화피막의 용출양상이 나타난 반면 공식은 발생하지 않았다.

스테인리스강에서 가장 치명적인 부식형태가 공식이므로 이에 대한 저항성을 알아보기 위해 온도를 올려 80°C에서 다시 동전위분극 실험을 해 보았으며 Fig. 2(b)에 그 결과를 보여준다. 활성화 영역과 부동태 영역의 두 부분으로 나누어 두 강종을 비교하여 보면  $E_{pp}$ 는 비슷한 값을 가지나  $i_{crit}$ 은 두 강종간에 있어 차이가 남을 알 수 있고, 또한  $i_{crit}$ 의 값은 1.5Mo-4.4W의 경우가 3.8Mo강보다 뚜렷이 더 큰 값을 가지는 것이 관찰되었다. 이는 1.5Mo-4.4W강의 경우 부동태화되어 가는데 있어 상당량의 금속이온의 용출이 필요함을 알 수 있고 부동태화에 이르는 시간도 상대적으로 더 오래 걸림을 알 수 있다. 하지만 일단 부동태 피막을 형성한 후에는 1.5Mo-4.4W강의 부동태 전류밀도가 3.8Mo강에 비하여 약간 낮게 관찰되었다. 내공

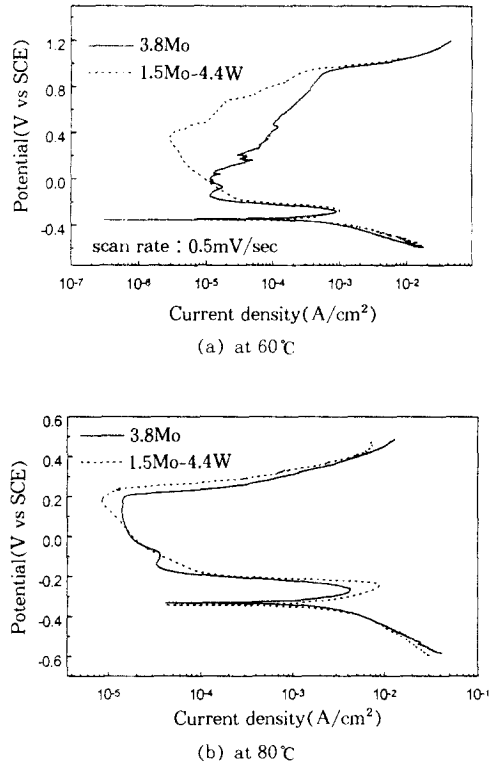


Fig. 2. Result of potentiodynamic test in 1N HCl solution.

식성에 있어서도 3.8Mo강의 경우 공식전위가 약 0.2 V에서 발생한다 비하여 1.5Mo-4.4W강의 경우는 약 0.25 V에서 발생하여 내공식성도 W으로 치환한 경우가 상대적으로 더 좋게 관찰되었다. 이로써 초기 부동태 피막형성에 걸리는 시간은 W 치환강인 1.5Mo-4.4W강의 경우가 오래 걸리지만 일단 형성된 부동태 피막의 안정성과 내공식성은 W이 첨가되지 않은 3.8Mo강에 비하여 우수함을 알 수 있다. 하지만 두 강종 모두 80°C의 높은 온도에서 공식이 발생하여 일반 오스테나이트계 스테인리스강에 비하여 공식에 대한 저항성이 상당히 큼을 알 수 있다.

### 3.2 정전위 분극실험

앞에서 설명한 동전위 분극거동의 관찰로부터 활성화 영역과 부동태 영역에서 두 강종간 약간의 차이를 보이고 있어, 이를 좀더 자세히 살펴보기

위하여 정전위분극 실험을 하였다. 특히 활성화 영역에 있어서  $i_{crit}$ 의 값이 60°C에서 행한 분극거동 실험에서는 약간의 차이를 보였지만 80°C 동전위 분극거동 실험에서는 W 치환강의 경우가 뚜렷이 크게 나타났다. 이러한 차이가 W이 첨가됨으로 인해서 나타나는 결과인지 정확히 검증하고, 또한 활성화영역에서 기지조직의 용출이 부동태 피막형성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 정전위분극 실험을 하였다. 실험은 -0.27 V까지 전위를 가하여 활성화영역에서의 용출거동을 보았고, 0.00 V까지 전위를 가하여 부동태 영역에서 피막형성 거동을 보았다.

Fig. 3은 외부 전원을 이용하여 전위를 가하여 활성화영역에서 부동태 영역으로 들어가는 전위인 -0.27 V에서 나타난 전류의 변화를 두 강종간 비교한 실험결과이다. 60°C의 동전위 분극거동 상에서는 -0.27 V에서 전류밀도 값이 큰 차이를 보여주고 있지 않았지만, 정전위 분극 거동에서는 1.5Mo-4.4W강이 3.8Mo강에 비해 전류 밀도값이 매우 크게 나타났다. 이로써 W 첨가가 활성화 영역에서 기지조직의 용출을 크게 조장하는 경향이 있음을 명확히 알 수 있다.

부동태 특성을 알아보기 위한 실험으로서 외부 전원을 이용하여 부동태 영역의 전위인 0.00 V를 바로 가하는 1단계(1 step) 실험과 기지조직의 용출을 선행시킨 후에 0.00 V를 가하는 2단계(2 step) 실험을 행하였다. Fig. 4는 이 두 가지 실험 결과를 비교해준다. Fig. 4(a)는 부동태 전위 구간내에 있는 0.00 V를 바로 가하였을 때 나타나는 전류변화로서 초기에는 3.8Mo강의 부동태화가 1.5Mo-4.4W강에서 보다 더 빠르고 더 낮은 전류밀도 값을 나타냈다. 하지만 시간이 지남에 따라 1.5Mo-4.4W강의 전류밀도는 계속적으로 감소하고 있는데 반하여 3.8Mo강의 전류밀도는 약 100초까지는 감소하다가 이 후에는 전류밀도가 상당히 빠른 속도로 증가하여 약 500초가 지나면서 부터는 1.5Mo-4.4W강보다도 더 높은 값을 보여주었다. 이로서 시간이 지남에 따라 W 첨가강의 부동태 피막의 안정도는 Mo 단독 첨가강의 부동태 피막의 안정도 보다 더 좋은 것으로 나타났다.

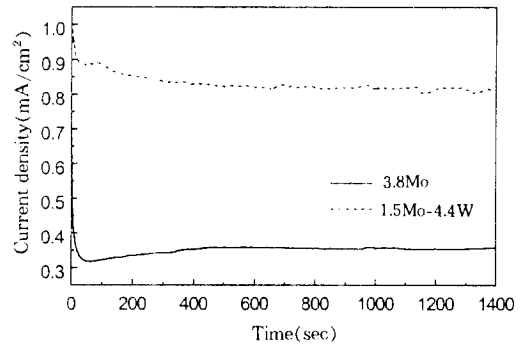
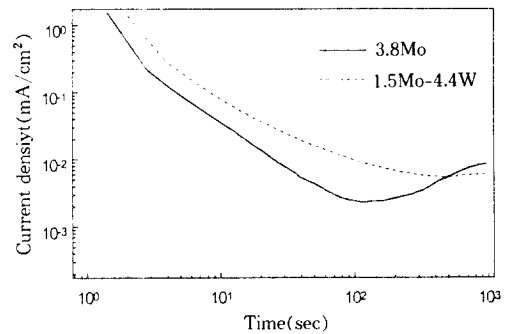
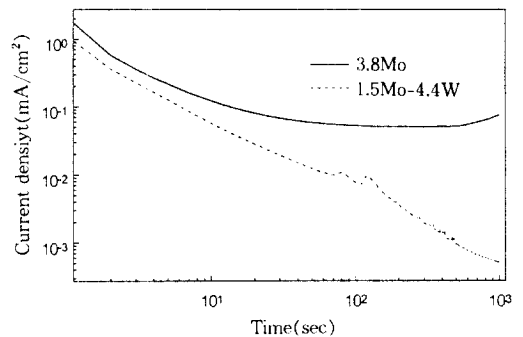


Fig. 3. Result of potentiostatic test in 1N HCl solution at 60°C with an applied voltage to -0.27 V (vs SCE).



(a) 1-step at 0.00 V



(b) 2-step at 0.00 V

Fig. 4. Result of potentiostatic test in 1N HCl solution at 60°C.

동전위 분극거동과 정전위 실험에서 나타나고 있는 W치환강이 활성화영역에서 전류밀도의 증가를 보이는 사실은 부동태화가 이루어지기 더 어려움을 의미하는데, 사실상 동전위 곡선 상에서는 W

치환강의 부동태 피막특성이 더 좋은 것으로 나타났다. 이것은 활성화 영역에서 나타나고 있는 기지조직의 용출이 부동태 피막안정성에 어떤 기여를 하기 때문이라고 생각되어 기지조직의 용출이 부동태화에 미치는 영향을 알아보기 위해 2단계 정전위 실험을 하였다. 2단계 정전위실험은 -0.27 V에서 30초 동안 유지 시켜 기지조직을 용출시키고, 바로 0.00 V로 전위를 올려 부동태화 시키는 방법으로 실험을 하였다.

Fig. 4(b)는 2단계 정전위 실험의 결과로 앞서 보여준 기지조직의 용출없이 부동태 영역의 전위인 0.00 V로 올린 1단계 실험결과와는 반대의 현상이 나타났다. 즉 1.5Mo-4.4W강의 전류밀도가 초기부터 3.8Mo강에 비하여 더 낮고 부동태피막도 전반적으로 더 안정하게 형성되는 것으로 나타났다. 1.5Mo-4.4W강의 전류밀도는 초기에는 서서히 감소하다가 약 100초가 지난후부터는 더 빠른 속도로 감소하는 경향을 보였으며, 이는 시간이 경과함에 따라 부동태피막의 안정성이 더 좋아지고 있음을 말해준다. 이 결과로서 W 치환은 활성화 영역에서 기지조직의 용출에 직접적인 영향을 미치고 이러한 기지조직의 용출은 강의 부동태 피막의 안정성에 좋은 영향을 끼침을 알 수 있다.

3.3 XPS 표면 분석

앞의 실험에서 나타나고 있는 Mo 단독 및 W 치환에 따른 부식특성의 변화는 Fe, Mo 및 W의 복합적인 영향으로 생각된다. 특히 W 치환강의 경우 활성화전위에서 Fe의 용출이 일어난 후 부동태화가 쉽게 되기 때문에, 부동태 필름 형성에 미치는 W의 영향을 좀더 구체적으로 고찰하기 위해 정전위 실험을 통해 형성된 부동태 피막을 XPS 방법을 이용하여 분석해 보았다.

XPS 분석은 take off angle을 30°, 90°로 하여 상하 층의 정보를 분석하였다. 또한 부동태 피막형성의 초기 단계와 형성후 시간에 따른 변화를 알아보기 위해 부동태 전위인 0.00 V에서 30초 유지 후의 표면과, 1시간 유지 후의 표면을 각각 분석하였다. 분석에 사용된 각 화합물들의 binding energy는 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Binding energies of various chemical species in XPS spectra.<sup>9,13)</sup>

Species	Binding Energy (eV)	Species	Binding Energy (eV)
Fe <sup>M</sup>	706.8	Cr <sup>M</sup>	574.1
Fe <sup>2+</sup>	709.3	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	576.3
Fe <sup>3+</sup>	711.0	Cr(OH) <sub>3</sub>	577.3
		CrO <sub>3</sub>	578.1
Mo <sup>M</sup>	227.7	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	579.3
Mo <sup>M</sup>	230.9		
Mo <sup>4+</sup>	230.2	W <sup>M</sup> (4f7/2)	30
Mo <sup>4+</sup>	233.4	W <sup>M</sup> (4f5/2)	32.1
Mo <sup>6+</sup>	231.9	WO <sub>3</sub> (4f7/2)	34.9
Mo <sup>6+</sup>	235.1	WO <sub>3</sub> (4f5/2)	36.9

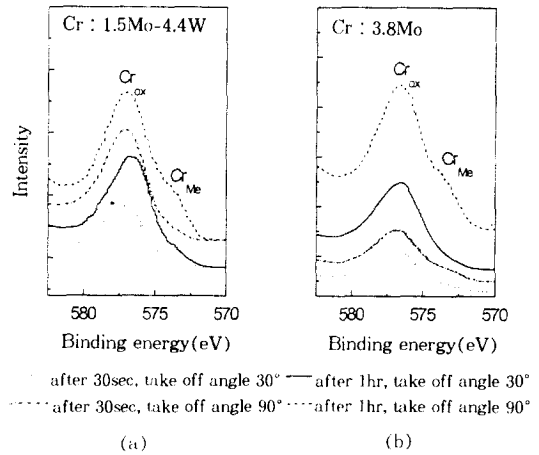


Fig. 5. Cr2p photoelectron spectra recorded at take-off angle of 30° and 90° after holding at 0.00 V in 1N HCl solution at 60°C.

Fig. 5는 Cr에 대한 XPS 분석결과이다. Cr의 경우 시간에 따른 peak의 변화는 크게 나타나지 않고, 강종에 상관없이 주 peak은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 peak (576.3 eV)와 Cr(OH)<sub>3</sub>의 peak(577.3 eV)부근에서 나타나 부동태 피막 내에서 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Cr(OH)<sub>3</sub>가 존재하여 금속이온의 용출을 막는 보호막(barrier) 역할을 하는 것을 알 수 있다. Table 3, 4는 3.8Mo강과 1.5Mo-4.4W강을 1시간 동안 60°C 1N HCl 용액에서 부동태 피막을 성장시킨 후 XPS 로 Cr peak에 대한 성분분석 결과이다. 주된 부동태 피막성분은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Cr(OH)<sub>3</sub>, CrO<sub>3</sub>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>로 나타

**Table 3. Peak area for the main spectra of Cr for 3.8Mo passivated at 0.00 V(vs SCE) for 1 hr in 1N HCl**

Take off angle	Cr <sup>M</sup>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr(OH) <sub>3</sub>	CrO <sub>3</sub>	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
30°	7.8	<b>30.0</b>	37.1	19.1	6.1
90°	14.8	<b>28.7</b>	32.6	18.3	5.6

**Table 4. Peak area for the main spectra of Cr for 1.5Mo-4.4W passivated at 0.00 V(vs SCE) for 1 hr in 1N HCl**

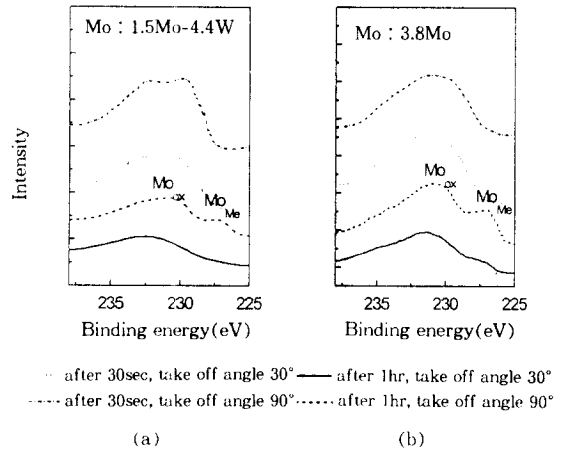
Take off angle	Cr <sup>M</sup>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr(OH) <sub>3</sub>	CrO <sub>3</sub>	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
30°	6.3	<b>35.8</b>	36.0	15.1	6.8
90°	15.3	<b>45.3</b>	19.4	14.8	5.1

나고 있고, 주로 표면부에서 Cr(OH)<sub>3</sub>와 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 많이 나타나고 있다. 이는 성장한 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 수용액과 반응하여 Cr(OH)<sub>3</sub>를 형성하고, 이것이 다시 산화되어 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 음이온을 형성한 형태로 볼 수 있다.

두 강종에 있어 차이점은 1.5Mo-4.4W강의 경우에 있어 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 성장이 두드러진다는 점이다. 특히 1.5Mo-4.4W에서 take-off-angle 90° 각도에서 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 성장이 두드러짐을 볼 수 있다. 이러한 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 성장이 차이를 보이는 것은 금속이온이 부동태 피막외부로 용출하는 것을 차단 시켜 부동태 피막의 안정성에 직접적인 영향을 미친다고 볼 수 있다.

Fig. 6은 Mo에 대한 XPS 분석결과이다. Mo는 기지금속의 금속 Mo와 MoO<sub>2</sub>, hydrated MoO<sub>2</sub>의 형태인 MoO(OH)<sub>2</sub>의 Mo<sup>4+</sup>, 그리고 MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 peak과 일치하는 Mo<sup>6+</sup>의 형태로 구성되어 있다. Table 5, 6은 3.8Mo강과 1.5Mo-4.4W강을 1시간 동안 60°C 1N HCl 용액에서 부동태 피막을 성장시킨 후 Mo에 대해 분석한 결과이다.

각 강종은 초기에 형성된 산화물이 물과 반응하여 MoO(OH)<sub>2</sub>를 형성하고 다시 Mo<sup>6+</sup>로 산화되어 MoO<sub>3</sub>나 MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>형태의 화합물로 변형되어 가고 있음을 보여 준다. MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 형태의 음이온은 부동태 피막의 최외각에 위치하여 용액의 내에 존재하고 있는 Cl<sup>-</sup> 이온과 같은 내식성에 좋지 않은 영향을 미치는 원소의 침입을 차단하는 inhibitor로서 작용



**Fig. 6. Mo 3d photoelectron spectra recorded at take-off angle of 30° and 90° after holding at 0.00 V in 1N HCl solution at 60°C.**

**Table 5. Peak area for the main spectra of Mo for 3.8Mo passivated at 0.00 V(vs SCE) for 1 hr in 1N HCl**

Take off angle	Mo <sup>M</sup>	MoO <sub>2</sub>	MoO(OH) <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
30°	14.7	23.1	28.5	11.2	<b>22.5</b>
90°	21.7	15.0	34.7	8.8	<b>19.7</b>

**Table 6. Peak area for the main spectra of Mo for 1.5Mo-4.4W passivated at 0.00 V(vs SCE) for 1 hr in 1N HCl**

Take off angle	Mo <sup>M</sup>	MoO <sub>2</sub>	MoO(OH) <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
30°	9.1	21.0	36.8	7.3	<b>25.9</b>
90°	17.1	18.9	33.1	7.9	<b>23.1</b>

하여 내식성에 좋은 영향을 미칠 수 있다.<sup>13)</sup> 위 반응에 의해 형성된 MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 화합물의 함량비를 보면 3.8Mo강에 비하여 1.5Mo-4.4W강의 경우가 더 높게 나와 MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 최외각층의 존재가 1.5Mo-4.4W강의 부동태 피막의 안정성에 더 기여하였으리라 사료된다.

Fig. 7은 Fe에 대한 XPS 분석 결과로 부동태 전위인 0.00 V에서 1시간 유지후의 결과이다. Fe는 크게 2개의 주 peak으로 구분되어지는데, Fe<sup>2+</sup> (711.0 eV)와 Fe<sup>3+</sup> (709.3 eV)로 혼재되어 있는 Fe

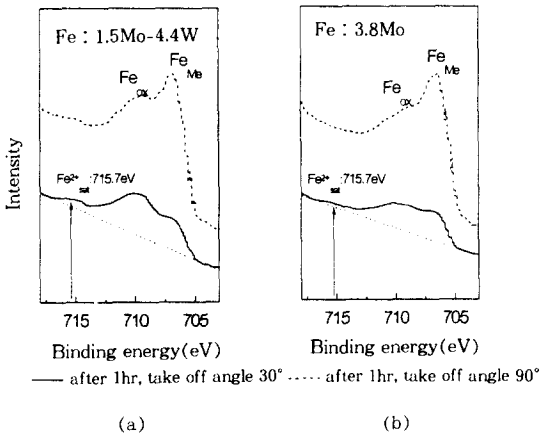


Fig. 7. Fe 2p photoelectron spectra recorded at take-off angle of 30° and 90° after holding at 0.00 V in 1N HCl solution at 60°C.

산화물 peak과 기지금속의 metal peak(706.8 eV)이다. 두 강종에 있어서 나타나고 있는 차이점은 30°와 90°에서 1.5Mo-4.4W강의 Fe 산화물의 peak은 뚜렷이 나타나고 있는 반면, 3.8Mo강에 있어서는 뚜렷한 peak이 보이지 않고 넓게 퍼져 나타나고 있다. 그리고 Fe<sup>2+</sup> 이온의 satellite(Fe<sup>2+</sup><sub>sat</sub>) peak이 715 eV 근처에서 나타나는데 3.8Mo강에서는 그 peak이 뚜렷이 나타나지 않는 반면 1.5Mo-4.4W강에서는 뚜렷이 나타난다. 이 Fe<sup>2+</sup><sub>sat</sub>은 FeMoO<sub>4</sub>로 특성화 되어지고 있어, W의 치환은 Fe의 산화물의 안정화와 FeMoO<sub>4</sub>의 형성에도 영향을 미치는 것으로 보인다. 실제 Mo의 peak분석결과 MoO<sub>4</sub>의 함량이 1.5Mo-4.4W강에서 많이 나왔기 때문에 이러한 FeMoO<sub>4</sub>의 형성 또한 1.5Mo-4.4W강에서 많이 나왔을 것이라고 생각할수 있고, 특히 초기 기지조직내의 Fe의 용출은 바로 이러한 FeMoO<sub>4</sub>의 안정화에 많은 기여를 하였으리라 생각된다.

Fig. 8는 W에 대한 XPS 분석 결과로서, W는 4개의 peak이 나타난다. 부동태 피막형성의 초기 상태는 WO<sub>3</sub>으로 생각되는 두개의 주 Peak(34.9, 36.9 eV)과 1시간 경과 후에는 이들의 산화물 층이 용출 되고 부동태 피막의 두께가 얇아져 take off angle 90°에서 두 개의 금속 peak(30, 32.1 eV)가 나타나고 있다. 이러한 WO<sub>3</sub>의 파괴 용출은 WO<sub>3</sub>의

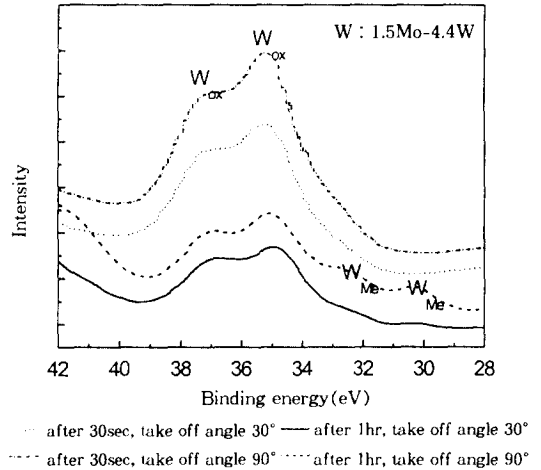


Fig. 8. W 4f photoelectron spectra recorded at take-off angle of 30° and 90° after holding at 0.00 V in 1N HCl solution at 60°C.

높은 PBR(Pilling Bedworth Ratio)에 기인한 것으로 보인다. WO<sub>3</sub>의 부피와 금속 W의 부피비가 3.34 : 1로 매우 높아 산화물 층이 두꺼워지면서 내부응력이 증가하여 WO<sub>3</sub>의 파괴와 용출이 일어난다.<sup>14)</sup> 또한 이러한 WO<sub>3</sub>의 용출은 온도와 산도에 민감하며 실험조건인 60°C, 1N HCl 용액의 조건에서는 충분히 WO<sub>3</sub>의 화학적 혹은 전기 화학적 용출이 일어날 수 있는 가능성이 있다.<sup>14,15)</sup> 즉 WO<sub>3</sub>는 온도와 pH 그리고 높은 PBR 지수에 의해서 용출되어 나와 WO<sub>3</sub>만으로는 부동태 피막특성을 향상시키는 것은 어려울 것으로 보인다.

#### 4. 고 찰

스테인리스강에 있어 W의 첨가는 스테인리스강의 내식성을 증가시킨다고 알려져 있다. 이는 WO<sub>3</sub>형성에 의한 부동태 필름강화, 혹은 부동태 필름에 형성된 WO<sub>3</sub>과 O<sup>2-</sup> 이온의 결합에 의한 WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온의 형성에 의해 금속이온의 용해를 억제하고 Cl<sup>-</sup>의 침입을 막는다는 것으로 설명된다. 이러한 화합물들은 W이 첨가된 강이 어떠한 환경에 처해지는가에 따라서 달리 나타나고 있으며 이들은 W 자체의 산화물이나 다른 화합물에 의하여 내식성이 향상되는 경우이다. 실제로 합금원소로서 W이 첨



가될 경우에는 W만의 특성으로서 내식성 향상에 영향을 미치지 보다는 다른 합금원소 즉 Fe, Mo, Cr 등과의 상호작용을 일으킴으로써 내식성 향상에 효과를 나타낸다고 볼 수 있다. 이러한 경우에 있어 W의 효과에 대하여서는 아직도 연구가 미진하다.

W이 부동태 특성에 미치는 영향을 정전위 실험을 통하여 살펴보면, 60°C에서 환성화 영역인 -0.27 V를 가한 정전위 분극 실험결과에 의하면 3.8Mo강과 1.5Mo-4.4W강 사이에 뚜렷한 전류밀도의 차이가 있음을 알 수 있었다. 1.5Mo-4.4W강의 경우에 있어서 그 값이 더 컸는데, 이에 대해 실험후의 미세조직을 통하여 두 강종간에서 용출되고 있는 상에서 나타나고 있는 차이점을 살펴보았다.

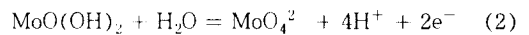
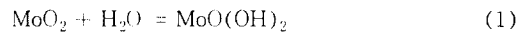
Fig. 9는 실험후 시편의 표면 미세조직 사진이다. 두 강종에 있어서 모두 페라이트상에서 용출이 일어났음을 알 수 있다. 하지만 Mo 단독첨가강의 경우 페라이트상이 용출 뒤에 있어서 상 전체가 용출되어 나오고 있는 반면, W 치환강의 경우에 있어서는 페라이트상 자체도 전체적으로 용출되어

나오고 있지만 Mo 단독첨가강에 비하여 페라이트상의 입계가 많이 부식되어 W 치환 강에 있어서 그 입계가 부식에 더 취약함을 알 수 있다. 또한 M. K. Ahn 등의 결과에서 페라이트계 스테인리스강에 W과 Mo를 첨가하였을 때 W과 Mo의 단독첨가강에 있어서 그 화학적 전기적 특성이 비슷한 양상을 보이지만 동일한 원자농도의 첨가에 있어 환성화영역에서의 전류밀도가 W 첨가강의 경우가 더욱 크게 나타나고 있다.<sup>10)</sup> 이로써 W첨가가 환성화 영역에서의 페라이트상의 취약화와 이로 인해 Mo 단독첨가강에 비하여 부동태화 되는 시간이 더 길어지는 특성이 있음을 알 수 있다.

XPS 분석결과를 바탕으로 부동태 피막특성을 고찰해 보았다. 결론적으로 말하면, 이는 Mo의 최외각의 안정화라는 말로써 설명이 가능하다. XPS 분석결과 1.5Mo-4.4W강의 경우에 있어 Mo의 부동태 피막내의 Mo 함량이 더 많이 검출되었다. 이는 A. Belfrouh의 결과와도 어느 정도 일치하는 것으로 Mo만을 첨가하였을 때에는 부동태 피막내에 Mo/Fe의 함량을 거의 측정할 수 없었으나 Mo에 W를 첨가하였을 때에는 상당량의 Mo가 검출된 것으로 나타났다.<sup>9)</sup> 이로써 W의 첨가가 부동태 피막내의 Mo를 안정화시키는데 어떤 역할을 했음을 알 수 있다.

부동태화를 시켜 1시간 동안 성장한 후의 부동태 피막내의 XPS 성분 분석결과를 보면  $\text{MoO}_4^{2-}$ 의 함량 비가 1.5Mo-4.4W강의 경우에 있어 더 클 수 있다. 그리고 take off angle 90°에서 보다는 take off angle 30°에서 그 함량이 많이 나타나  $\text{MoO}_4^{2-}$  이온은 부동태 피막 외측에 존재함을 알 수 있다. 특히  $\text{MoO}_4^{2-}$ 는  $\text{Cl}^-$ 과  $\text{OH}^-$  이온이 부동태 피막으로 침입하는 것을 억제함으로써 부동태 피막을 강화한다고 알려져 있다.<sup>13)</sup>

이러한  $\text{MoO}_2$ 의  $\text{MoO}_4^{2-}$ 로의 반응은 아래의 반응식과 같이 진행될 수 있다.



위의 반응으로 형성된  $\text{MoO}_4^{2-}$  이온은 부동태 피



Fig. 9. Microstructures of alloys after potentiostatic test at -0.27 V for 30sec.

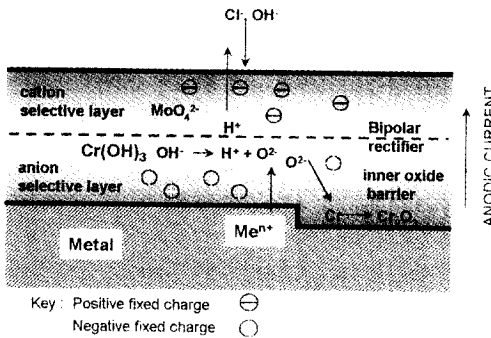
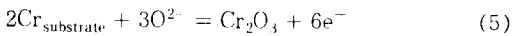
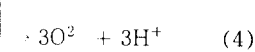
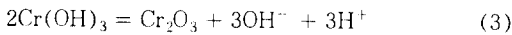


Fig. 10. Bipolarity of passive film containing  $MoO_4^{2-}$ .

막 최외각층에 위치하여 bipolar 특성을 가지게 된다. 즉  $MoO_4^{2-}$  층은 양이온 선택성을 가지게 되고 금속 층에 위치한 산화물층은 음이온 선택성을 가지게 되어 Fig. 10처럼 부동태 피막 내에 함유된  $OH^-$  이온이  $O^{2-}$  이온과  $H^+$  이온으로 deprotonation이 일어나게 된다.

특히  $Cr(OH)_3$  층의  $OH^-$  이온의 deprotonation은 다음과 같은 과정으로  $Cr(OH)_3$ 를  $Cr_2O_3$ 로의 반응을 촉진시키게 되며,<sup>17)</sup> 궁극적으로  $Cr_2O_3$ 의 성장을 가져오게 된다.



따라서  $Cr_2O_3/Cr(OH)_3$ 의 값은 증가하게 된다.<sup>13,17)</sup> 이렇게 형성된  $Cr_2O_3$ 은 금속이온의 용출에 대한 barrier 역할을 함으로써 부동태 피막특성을 향상시킬 수 있다.

이러한  $MoO_4^{2-}$  이온에 의해 부동태 피막에 부여되는 bipolar 특성을 확인해 보기 위해 강종간, 그리고 take-off angle에 따른  $Cr_2O_3/Cr(OH)_3$  비를 확인해 보았다. Table 7은 강종별  $Cr_2O_3/Cr(OH)_3$ 의 비를 나타내는 것으로 3.8Mo 강에 비하여 1.5Mo-4.4W강에서  $Cr_2O_3/Cr(OH)_3$ 의 비가 더 크게 나타남을 알 수 있다. 이는 60°C 동전위 분극

Table 7. The ratio of  $Cr_2O_3/Cr(OH)_3$

	$Cr_2O_3/Cr(OH)_3$	
	3.8Mo	1.5Mo-4.4W
take off angle 30°	0.8	0.99
take off angle 90°	0.9	2.32

곡선 상에서도 뚜렷이 알 수 있다. 일단 부동태 영역에 들어간 1.5Mo-4.4W강은 전위가 상승함에 따라 3.8Mo강에 비하여 그 전류밀도가 상당히 작게 나타난다. 이것은 바로 부동태 영역을 거치면서 부동태 피막의 내층에서  $Cr_2O_3$ 가 안정화되어 금속이 부동태 피막 밖으로 용출되는 것을 억제하였기 때문이다. 이로서 최외각층에 안정화된  $MoO_4^{2-}$ 가 bipolar 특성을 가짐으로써 부동태 피막의 안정성에 직접적으로 영향을 미침을 알 수 있다.

지금까지 Mo가 W로 치환됨으로써 나타나는 효과는 크게 두 가지로 나누어 설명할 수 있다. 하나는 Fe의 용출 조장과 또 다른 하나는  $MoO_2$ 가  $MoO_4^{2-}$  이온으로 안정화되는 것이다. 이 두가지 효과와 더불어 W 산화물의 성질을 첨가하여 세 가지 측면에서 함께 고찰해 보고자 한다.

먼저 반응식 (1)과 (2)에서  $MoO_2$ 가  $MoO_4^{2-}$ 를 형성하는 과정을 살펴보면, 반드시 격자수 (格子水: lattice water)가 필요함을 알 수 있다. 이러한 격자수는 바로 W 산화물의 성질에서부터 얻을 수 있다.

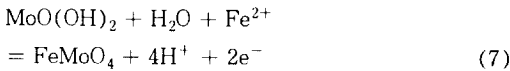
W은 일반적으로 산 용액에서는 불용성의  $WO_3$  산화피막을 형성하여 금속이온의 용출에 대한 장벽역할을 하는 것으로 알려져 있다. 하지만 그것은 단순히 Pourbaix diagram 상에서 그렇게 나타나는 것이고 그 산화피막이 노출된 환경에 따라 안정성을 잃을 수도 있다. A. Di Paola 등의 보고에 따르면  $WO_3$ 는 온도가 50°C 이상이고 pH가 1이하인 경우는 화학적 반응에 의해 용출이 일어날 수 있다.<sup>14)</sup>



즉 부동태 피막내의  $WO_3$ 는 산성도와 온도에 의해  $WO_2^{2+}$ 로 분해되고 이때 물분자도 같이 형성된

다. 이렇게 형성된 물분자는  $\text{MoO}_2$ 가  $\text{MoO}_4^{2-}$ 로 되는 반응을 촉진시키고,  $\text{MoO}_2$ 가  $\text{MoO}_4^{2-}$ 로 되는 반응에서 생성되는  $\text{H}^+$  이온으로 인해 부동태 피막 주변에서는 국부적으로 산도의 상승이 이루어지게 된다. 국부적 산도의 증가는  $\text{WO}_3$ 가  $\text{WO}_2^{2+}$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 로 되는 반응을 더욱 촉진시켜  $\text{MoO}_2$ 가  $\text{MoO}_4^{2-}$ 로 되는 반응을 조장한 것으로 생각된다. 또한 부동태 피막내의  $\text{WO}_3$  산화층은 산화수가 6<sup>+</sup>으로서 높아 격자내 금속 이온의공공(metal vacancy)이 형성되는 energy는 산소이온의 공공(oxygen vacancy)가 형성되는 energy보다 상당히 높을 것으로 기대된다. 따라서  $\text{WO}_3$  층에서 확산은 산소 공공을 통하여 이루어진다고 볼 수 있고 이는 바로 산소이온의 전도체로 작용한다는 의미와도 상통한다.<sup>15)</sup> 또한 산소이온의 전도체로 작용하게 되면 산화피막을 통한  $\text{O}^{2-}$  이온의 확산이 용이하게 되고 이로 인해 반응식 (5)를 통한 지지금속의 Cr이  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 로 되는 반응을 촉진시킬 것으로도 생각할 수 있다.

지금까지는 W이  $\text{MoO}_4^{2-}$  이온의 형성과  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 안정화에 미치는 영향에 대해 고찰해 보았다. 하지만 이렇게 형성된  $\text{MoO}_4^{2-}$  이온도 최외각층에서 용액으로 용출되어 나가지 않고 안정화되어 줄 수 있는 기구가 필요하다. 이  $\text{MoO}_4^{2-}$ 의 안정화에 대하여 C. R. Clayton은  $\text{FeMoO}_4$ 로서 특성화하고 있다.<sup>16)</sup> 1.5Mo-4.4W강에서는 활성화 영역에서 Fe의 용출이 3.8Mo강에서 보다는 크게 관찰되었다. 이 용출된  $\text{Fe}^{2+}$  이온은  $\text{MoO}_4^{2-}$  이온과 반응하여  $\text{FeMoO}_4$ 로 안정화 될 수 있다. 이는 다음과 같은 반응식으로 설명할 수 있다



즉 용출된  $\text{Fe}^{2+}$  이온으로 인하여  $\text{MoO}(\text{OH})_2$ 는 물분자와 반응하여 바로  $\text{FeMoO}_4$ 로 안정화되어 용액 속으로 용출되어 나가지 않고 최외각층에서 양이온 선택성을 유지하면서 전기음성도가 큰 이온이 부동태 피막으로 침입하는 것을 막을 수 있다.  $\text{FeMoO}_4$ 의 형성은 Fig. 7의 XPS 분석결과에 나타났듯이 3.8Mo강에서 보다는 1.5Mo-4.4강에서 더

뚜렷이 나타나는 것으로 확인 할 수 있다.

이러한 사실은 Fe 산화물의 형성측면에서도 생각할 수 있다. Fe의 산화로 형성되는 산화물은  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 나  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 형태로 생각할 수 있는데, 초기 Fe의 용출은 바로 Fe의 산화로 이어질 수 있다. 특히 1.5Mo-4.4W강에서 Fe의 용출이 크고,  $\text{WO}_3$ 는 앞서 기술한 바와 같이 산소 전도체로 작용할 수 있기 때문에 부동태 피막내부에 형성되는 Fe 산화물은 당연히 1.5Mo-4.4W강이 많을 것이다. 이러한 결과는 XPS 분석에서 1.5Mo-4.4W강에서 Fe의 산화물 peak이 더 크고 뚜렷하게 나타나는 것을 잘 설명한다. 또한 장시간의 부동태화 처리후에도 1.5Mo-4.4W강에서는 부동태 피막내의 Fe 산화물이 안정하게 남을 수 있는 것은  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 환원용해로 인해  $\text{Fe}^{2+}$ 으로 용출되어 나갈 때 최외각의  $\text{MoO}_4^{2-}$  이온과  $\text{Fe}^{2+}$  이온과의 반응을 통해서  $\text{Fe}^{2+}$  이온을 최외각에 안정화시킴으로써 용액 내로 용출되어 나가는 것을 막을 수 있는 것이다.

결국 W의 첨가가 부동태 피막특성에 미치는 영향에 있어 가장 중요한 인자는  $\text{WO}_3$ 를  $\text{WO}_2^{2+}$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 로 분해시킬 수 있어야 한다는 것이다. 이러한 사실을 용액의 조건 측면에서 고찰해 보기 위해 중성 용액과 염기성 용액에서 동전위 분극실험을 해보았다. Fig. 11과 12는 각각 3.5% NaCl과 1N (3.8%) NaOH 용액에 3.5% NaCl 첨가 용액에서 실험한 결과이다. 두 실험에서 모두 3.8Mo강과 1.5Mo-4.4W강의 분극저항에 큰 차이가 나지 않았다. 이는 바로 W의 효과가 중성 용액이나 염기성

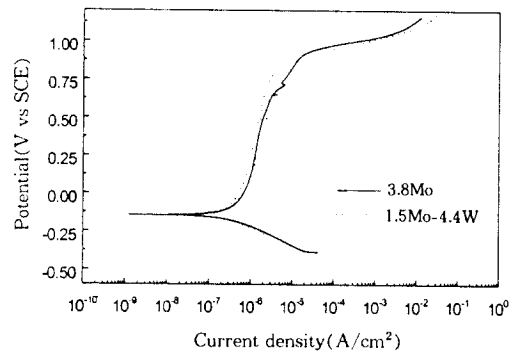


Fig. 11. Result of potentiodynamic test in 3.5% NaCl solution at 60°C.

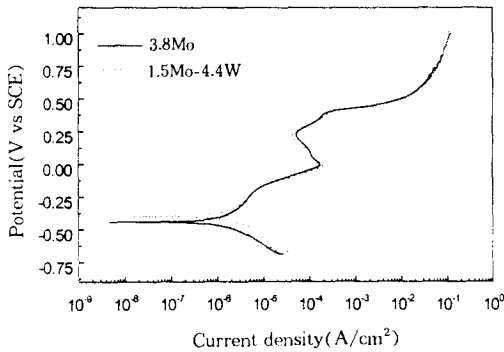


Fig. 12. Result of potentiodynamic test in 1N NaOH + 3.5% NaCl solution at 60°C.

용액에서는 크게 나지 않음을 의미한다. 즉 W 치환으로 나타날 수 있는 부동태 피막의 안정성은 산성 용액에서 두드러짐을 알 수 있다.

이상의 결과로서 유추할 수 있는 W 치환효과는 W이 치환되면서 Fe의 용출이 커지고, WO<sub>3</sub>가 WO<sub>2</sub><sup>2+</sup>와 물분자로 분해되어 MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 형성을 조장하며, 용출된 Fe 이온이 부동태 피막 최외각에 있는 MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온을 안정화시킴으로서 W 치환강에 있어 그 부동태 피막의 특성이 향상되는 것으로 요약할 수 있다. 그리고 이러한 W 치환의 효과는 WO<sub>3</sub>가 WO<sub>2</sub><sup>2+</sup>와 물분자로 분해될 수 있는 조건인 강산성 용액에서 두드러진다는 결론을 얻을 수 있다. 이는 W의 첨가가 스테인리스강의 내식성에 미치는 영향에 대하여 많은 다른 연구자들이 제안한 WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온의 inhibitor 효과뿐만 아니라,<sup>18)</sup> 용액 조건이나, 온도 조건에 따라서 다르게 나타날 수 있음을 말해 준다.

### 5. 결 론

Mo의 일부를 W으로 치환한 25Cr-7Ni 이상 스테인리스강에 대한 내식성 실험으로 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Mo를 W으로 일부 치환한 1.5Mo-4.4W강을 균질화 처리후 관찰한 미세조직상은 Mo 단독첨가강인 3.8Mo강에서 관찰한 상분포와 차이점을 나타내지 않았고, 페라이트상의 상분율도 비슷하여 균질화된 강의 미세조직은 W의 치환에 의하여 영향

을 받지 않았다.

2. 동전위 분극 실험결과 활성화영역에서 부동태 영역으로 들어가는  $i_{crit}$  (critical current density)가 1.5Mo-4.4W강에서 3.8Mo강에서 보다 크게 나와 W 치환이 활성화영역에서 Fe의 용출을 가속화시키는 경향이 나타났다. 또한 두 강종 공히 80°C에서 공식이 발생하였으며, 공식전위는 1.5Mo-4.4W강이 3.8Mo강에 비하여 상대적으로 높게 나타났다.

3. 정전위 실험 및 표면분석결과 1.5Mo-4.4W강의 초기 Fe의 용출은 부동태 피막형성에 있어 FeMoO<sub>4</sub>의 형성을 조장하여 MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>을 안정화시켜, 부동태 피막에 대해 음이온 선택성을 가지게 되어, 부동태 피막이 용액내의 내식성이 강한 Cl<sup>-</sup>와 같은 음이온으로부터 보호되는 것으로 확인되었다.

4. WO<sub>3</sub>는 그 자체로 어떠한 내식성을 부여 하기 보다는 MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온의 형성에 필요한 격자수를 공급하여 반응을 촉진시키고, 또한 산소이온의 전도체로서 부동태 피막 내측에 안정된 Cr 산화물과 Fe 산화물의 형성을 조장하기 때문에 다른 금속원소의 산화물들과 상호작용을 하여 내식성을 향상시키고 있음을 알 수 있었다.

5. W의 치환이 내식성에 미치는 효과는 중성이나 염기성 용액 보다는 산성용액에서 두드러지게 나타났고, 산성용액에서 W첨가로 형성된 부동태 피막의 내식성은 Mo 단독첨가 강에 형성된 부동태 피막의 내식성 보다 우수한 것으로 나타났다.

### References

1. K. Ravindranath and S. N. Malhotra, *Corrosion*, **50**, 318 (1994).
2. M. E. Wilms, V. J. Gadgil, J. M. Krougman and F. P. Ijsseling, *Corros. Sci.*, **36**, 871 (1994).
3. J. O. Nilsson and A. Wilson, *Materials Science and Technologies*, **9**, 168 (1993).
4. J. Charles, *Proc. conf. duplex stainless steel*, p. 510, Paris (1991).
5. K. Kondo, M. Ueda, K. Ogawa, and M. Igarashi, *Proc. conf. Innovation of stainless steel*, Florence, Vol. 2, p. 191, Italy (1993).

6. T. Huthala, J. O. Nilsson, A. Wilson, and P. Jonson, *Proc. conf. Duplex stainless steel 94*, Glasgow, Scotland, paper43 (1994).
7. J. P. Audouard, A. Desestret and G. Vallier, *Proc. 5th Congress on Corrosion*, p. 147 Paris (1973).
8. N. Bui, A. Irhazo, F. Dabosi, and Y. Limouzin-Maire *Corrosion*, **39**, 491 (1983).
9. A. Belfrouh, C. Masson, D. Vouagner, A. M. De Becdelievre, N. S. Prakash and J. P. Audouard, *Corros. Sci.*, **38**, 1639 (1996)
10. J. H Potieter and P. de Visser, *Materials Science and Technology*, **9**, (1993).
11. E. M. L. E. M. Jackson, P. de Visser and L. A. Cornish, *Materials Characterization*, **31**, 185 (1993).
12. V. Raghavan and Dra P. Antia, *Metallurgical and Materials transaction A*, **25A**, 2675 (1994).
13. C. R. Clayton and Y. C. Lu, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 2465 (1986).
14. A. Di Paola, F. Di Quarto and C. Sunseri, *Corros. Sci.*, **20**, 1067 (1980).
15. D. D. Macdonald *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 12 (1992).
16. M. K. Ahn, H. S. Kwon and H. M. Lee, *Corros. Sci.*, **40**, 307 (1998).
17. A. R. Brooks, C. R. Clayton, K. Doss, and Y. C. Lu, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 2456 (1986)
18. Young Sik Kim, Jin Kim, *this Journal*, **26**, 6 (1997).