

Fe-Cr합금의 자기활성화 거동 연구

박 지 산 · 권 복 현 · 황 운 석
인하대학교 금속공학과

Self-Activation Behavior of Fe-Cr Alloys

J. S. Park, B. H. Kwon and W. S. Hwang

Department of Metallurgical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

The effect of Cr content as alloying element on the passive-active transition behavior of Fe-Cr alloys was investigated. Fe-Cr alloys containing less than 13% Cr showed active state in deaerated 1M H₂SO₄ aqueous solution at 25°C. However, the activation time from passive state to active state increased as increasing Cr content, and the alloy containing more than 29% Cr was not activated and maintained the passive state. The activation time of Fe-Cr alloys in NaCl solution was increased as increasing pH and decreasing Cl⁻ concentration of solution. The results showed that the stability of passive film could be evaluated by the self-activation time from passive state to active state.

The activation time of the Fe-Cr alloy in NaCl solution was measured by immersion test and galvanostatic cathodic reduction test. The activation time decreased as increasing the applied galvanostatic cathodic current density, and applied cathodic current was consumed for reduction of passive film during galvanostatic process. The linear relationship was obtained between the applied cathodic current density and the reciprocal of activation time. From this linear relationship, two kinetic parameters q_0 and i_0 were obtained, which were helpful to evaluate the stability of passive film.

Keywords : Fe-Cr alloy, self-activation, passive film, active-passive transition, stainless steels.

1. 서 론

부동태 피막의 환원용해 과정의 관찰수단으로 많이 이용되어온 정전류, 정전위방법은 in-situ 측정의 장점이 있는데도 불구하고 측정과정에서 부동태 피막의 재형성이 일어나 환경용액의 영향을 피할 수 없는 경우가 많고, 정전류 인가시에 분극이 발생하여 피막의 성질에 영향을 미치며 인가전류가 피막 용해 이외에 일부 다른 환원반응으로 소모되어 정

량적인 분석이 쉽지 않은 문제점이 존재한다.¹⁻²⁾

그러나 전기화학적 방법중에서 부동태 피막의 자기활성화현상³⁾을 이용한 피막용해과정의 관찰은 실험이 정상상태의 open-circuit 상태에서 수행되기 때문에, 정전류, 정전위방법에서 발생하는 분극이나 인위적인 부동태 피막의 정상변화가 전혀 없다는 장점이 있다.

저자는 그동안의 연구⁴⁻⁶⁾에서 초기 부동태 피막의 상태가 일정한 경우 피막형성조건, 용액의 pH, 온

도등을 변수로 하여 용해과정을 관찰하여 피막의 내식성과 용해속도의 상대적 비교가 가능한 것을 확인하였다. 또한 자기활성화과정중에 정방향 또는, 역방향으로 $nA \cdot cm^{-2}$ 단위의 미소전류를 인가하여 자기활성화의 변화를 비교 관찰함으로써 분극의 영향을 최소화하고 피막용해의 kinetics를 정량화할 수 있는 가능성을 확인하였다.

따라서 본 연구는 이와 같은 연구의 일환으로서, Fe-Cr 합금의 자기활성화현상을 이용하여 open-circuit 상태에서의 부동태/활성태 전이중의 전위의 경시변화를 검토하고, 부동태상태에서부터 활성화할 때까지의 시간을 자기활성화시간 τ_0 로 하여, 피막의 내식성을 Fe-Cr합금중의 Cr함량과 관련하여 비교하였다. 또한 $-200nA \cdot cm^{-2}$ 이하의 미소전류를 인가하여 정전류환원시험을 수행하고, 인가전류와 활성화시간과의 관계로부터 자기활성화속도, 즉 피막 용해의 평균속도 i_0 와 자기활성화전기량 q_0 를 구하고, 이로부터 부동태 피막의 안정성을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1 시편제작 및 준비

고주파진공유도로에서 순수한 전해 Fe와 전해 Cr을 용해하여 Cr 함량이 11, 13, 18, 25, 29 wt.%인 Fe-Cr합금을 각각 5Kg씩 용해하였다. Ingot는 $100 \times 40 \times 20mm$ 로 절단한 후 두께가 2mm가 될 때까지 $1000^\circ C$ 에서 열간압연을 하였다. 그 후에 기하학적 시험면적이 $1.77cm^2$ 인 시험편으로 절단한 후 $1050^\circ C$, Ar분위기에서 20분간 용체화 열처리를 한 후 수냉하였다. 작용전극은 시험편의 면적만이 용액에 노출되도록 나머지 부분은 마운팅처리하여 제작하였다. 시편의 전처리하는 표면을 에머리지 #800까지 연마한 후, 아세톤으로 초음파 탈지하고 증류수로 여러번 수세한후 건조하는 방법을 사용하였다.

2.2 실험용액

실험용액은 1M H_2SO_4 용액과 1M SO_4^{2-} 이온용액에서 pH를 조절한 용액, 1~5% NaCl 용액을 사용하였으며, 용액의 부피가 1l 가 되도록 하였다. 용

액의 제조에는 증류수를 사용하였고, 실험용액의 온도는 $25^\circ C$ 로 하였다. 실험전에 용액내의 용존산소를 제거하기 위하여 1시간동안 질소가스를 불어넣었다.

2.3 자기활성화측정 및 전류인가 실험

대기중에서 1시간 동안 방치하여 산화막을 형성시킨 시편을 전해조에 미리 탈기시킨 실험용액에 침적시키고 용액내에서 시간의 경과에 따른 자연전극전위의 변화를 측정하였다.

또한 전류인가에 따른 자기활성화실험은 캐소드 전류를 $-57nA \cdot cm^{-2}$ 에서 $-170nA \cdot cm^{-2}$ 까지 변화시키고 각각의 전류인가조건에서 시간의 경과에 따른 전극전위의 변화를 측정하였다. 이러한 전류인가에 따른 자기활성화실험은 용액내의 NaCl의 농도를 각각 1%, 2%, 3.5%로 변화시키면서 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Fe-Cr 합금의 자기활성화

Fe-Cr 합금을 대기중에서 1시간 동안 유지하여 자연산화막을 형성시킨후 1M의 H_2SO_4 탈기 용액중에 침적하여 시간에 따른 전극전위의 변화를 측정하였다. 이때의 Fe-25%Cr 합금의 전극전위의 변화를 Fig. 1에 대표적으로 나타내었다.

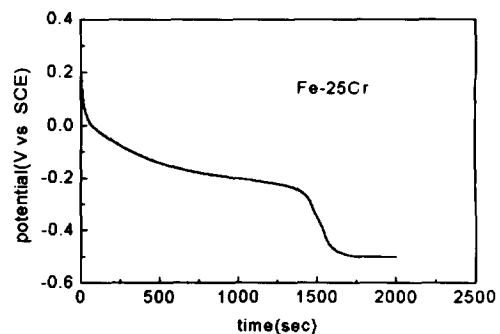


Fig. 1. Self-activation behavior of Fe-25Cr alloy in a 1M H_2SO_4 solution at $25^\circ C$.

Fe-25%Cr 합금에서 전위의 경시변화곡선은 시간경과에 따라 부동태상태로부터 활성화태로 이행하는 전형적인 자기활성화곡선⁷⁾을 보인다. 침지 초기

의 전위는 부동태 전위를 나타내며 침지후 시간의 경과와 함께 전위는 서서히 감소하여 일정한 전위에 이르면 급격히 감소하고 있다. 이 때 전위의 급격한 감소는 부동태상태에서 활성상태로의 이동을 나타내며 이 과정에서 산화피막은 환원용해된다.

이어서 Cr함량, pH, Cl⁻이온농도를 변화시켜가며 이에 따른 Fe-Cr 합금의 자기활성화거동의 변화를 조사하였다.

3.2 Cr함량의 영향

Fe-Cr합금중의 Cr함량에 따른 자기활성화거동의 변화를 분석하기 위하여 함량이 13%, 18%, 25%, 29%인 Fe-Cr 합금을 25°C 탈기된 1M H₂SO₄ 용액중에 침지하고 시간에 따른 전극전위의 변화를 측정하였다. 이 때의 전극전위의 변화를 Fig. 2에 나타내었다.

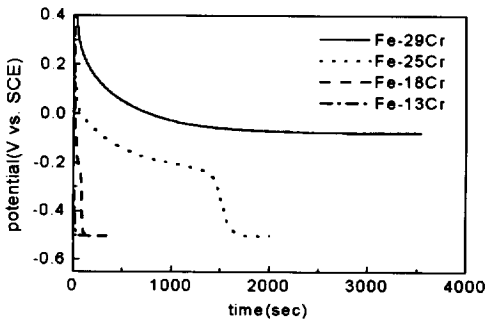


Fig. 2. Self-activation behaviors of various Fe-Cr alloys in a 1M H₂SO₄ solution.

Fe-13%Cr 합금은 침지 직후 전위가 급격히 감소하여 바로 활성전위인 -0.50V의 일정한 전위를 유지하고 있어, 13%Cr 합금은 1M H₂SO₄ 용액중에 부동태상태를 유지하지 못하고 바로 활성화하는 것을 알 수 있다. 또한 Fe-18%Cr 합금에서도 침지 후 약 100s 후에 급격히 전위가 감소하여 활성화하였다. 그러나 Cr함량이 증가된 Fe-25%Cr 합금에서는 부동태상태에서 활성화될 때까지의 시간이 1500s로 크게 증가하여 25% Cr을 함유한 시편에서는 산화피막이 서서히 환원용해 되고 있음을 알 수 있다. 그리고 Fe-29%Cr 합금에서는 침지 1시간 이후까지도 활성화하지 않고 부동태상태를 유지하고

시간 경과에 따라 전위의 변화없이 일정한 부동태 전위를 유지하고 있어, Fe-29%Cr 합금은 1M H₂SO₄ 용액중에서 활성화하지 않고 부동태상태를 나타내는 것을 알 수 있다.

Fischmeister와 Roll¹⁾을 비롯한 많은 연구결과에서 Cr함량이 12% 이하인 Fe-Cr합금은 산용액 중 에서 안정한 부동태 피막이 형성되지 않는 것으로 보고하고 있는데, 본 실험에서도 Cr함량이 13% 이상으로 증가할수록 활성화까지 시간이 지연되어 합금중의 Cr함량이 증가할수록 피막의 안정성이 증가하고 부동태 피막의 환원용해속도가 감소하는 결과가 얻어졌다.

3.3 Cl⁻농도 및 pH의 영향

Fig. 3은 Cl⁻이온의 영향을 정량적으로 파악하기 위하여 NaCl 농도를 달리한 Fe-11%Cr 합금의 자기활성화과정을 관찰한 결과이며, 여기에서도 전위의 경시변화 곡선은 전형적인 자기활성화곡선을 나타내고 있다. NaCl 농도가 1%에서 3.5%로 증가할수록 부동태상태에서 활성화에 이르는 시간은 감소하고 있으며, 3.5% NaCl 용액에서는 약 2100s 만에 활성화하고 있다.

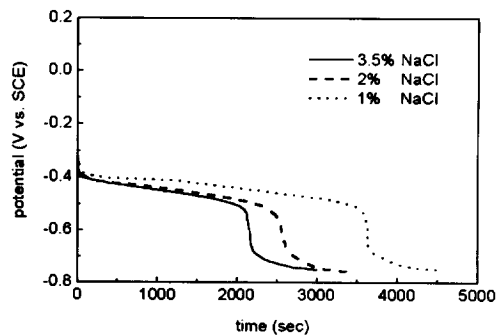


Fig. 3. Potential-time curve during self-activation process of Fe-11Cr alloy in NaCl borate buffer solutions.

Fig. 4는 1M 염화물용액에서 용액의 pH에 따른 Fe-18%Cr합금의 자기활성화거동을 조사한 결과이다. pH 0.2 에서는 침지 직후 바로 활성화하였으나 용액의 pH상승에 따라 활성화까지의 시간이 증가하는 경향을 나타내었으며, pH 3.08 에서는 2시간까지도 활성화하지 않고 부동태상태를 유지하였다. 앞의

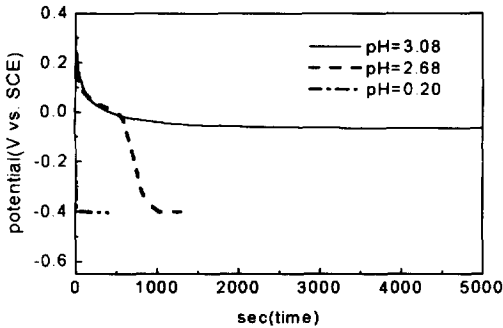


Fig. 4. Self-activation behavior of a Fe-18Cr alloy at various pH.

Fig. 2의 1M H₂SO₄ 용액에서의 결과를 보면 활성화까지 약 100s 정도 시간이 걸렸으나, 반면에 1M HCl (Fig. 4의 pH 0.2의 경우)에서는 침지 직후 바로 활성화하였으며, pH 2.68의 용액에서도 1M H₂SO₄ 용액보다 빠른 시간에 활성화하여, Fe-18%Cr 합금은 황산염 용액보다 염화물 용액에서 부동태 피막의 파괴가 더 빠른 속도로 진행되는 것을 알 수 있다.

이상의 실험결과를 정리하여 보면, Cr함량이 증가하여 안정한 부동태 피막을 형성할수록 자기활성화까지의 시간은 증가하고, 반면에 pH의 감소, Cl⁻이온농도의 증가와 같이 부식환경이 심화될수록 자기활성화시간은 감소하였다. 따라서 자기활성화시간은 환경에서의 부동태 피막의 안정성을 상대적으로 평가하는 지표로 활용가능한 것으로 판단된다. 그러므로 본 연구에서는 부동태상태로부터 활성상태로 전이가 일어나는 자기활성화과정에서, 침지후 전위의 급격한 감소가 일어날 때까지의 도달시간을 자기활성화시간 τ_0 로 하여, 부동태 피막의 안정성을 비교, 평가하는 변수로서의 활용가능성을 검토하고자 한다.

3.4 자기활성화속도와 자기활성화전기량

Fig. 5는 Fe-11%Cr 합금을 25°C, 1% NaCl 용액에 침지한 후 캐소드전류를 인가하여 활성화시간과 전극전위 변화를 관찰한 결과이다. $i_c = 0$ 일 때, 즉 전류를 인가하지 않은 개로상태에서 활성화시간은 3640s를 나타내었다. 그러나 캐소드전류를 인가한 경우는 인가전류가 증가함에 따라 활성화에 도달하는 시간이 감소하였다. 이는 인가된 캐소드전류가

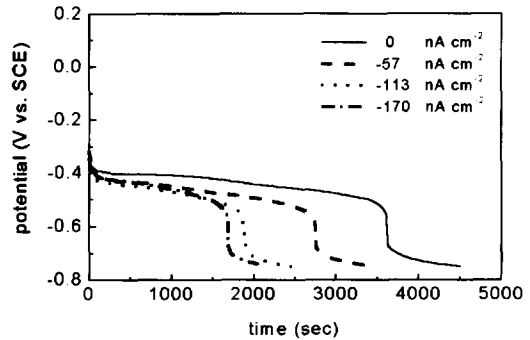


Fig. 5. Potential-time curves during self-activation process of air-formed oxide film in NaCl borate buffer solution.

부동태 피막의 환원반응에 소모되어 피막용해를 촉진시키기 때문이다.

외부에서 인가한 전류밀도 i_c 와 활성화시간 τ 로부터 부동태 피막의 환원용해속도를 고찰해보자. 자기활성화과정중 Fe-11%Cr 합금표면으로부터 환원용해되는 피막의 양을 자기활성화전기량 q_0 , 또한 자기활성화과정중의 피막환원용해의 평균속도를 자기활성화속도 i_0 라고 하면, 중성 수용액에서 Fe-Cr 합금 부동태 피막의 화학용해는 무시할 수 있으므로

$$q_0 = i_0 \cdot \tau_0 \tag{1}$$

가 된다. 캐소드 전류밀도 i_c 를 인가할 때의 활성화시간 τ 까지 용해된 산화피막의 양을 q 라고 하자. 또한, 본 실험에서와 같이 i_c 가 충분히 작은 값이어서 분극의 영향이 거의 없고 인가전류가 전량 피막의 환원용해에 소모된다고 하면,

$$q = (i_e + i_0) \tau \tag{2}$$

가 된다. 자기활성화과정이나 캐소드전류 인가의 경우에 있어서 초기 부동태 피막의 상태가 같으므로, 환원용해되는 피막의 양이 같다고 하면,

$$q_0 = q \tag{3}$$

이다. (1),(2),(3)의 관계를 i_c 에 대하여 정리하면,

$$i_e = q_0 \cdot \frac{1}{\tau} - i_0 \quad (4)$$

가 얻어진다. (4)식은 측정가능한 i_e 와 $1/\tau$ 사이에 직선관계가 존재하고 기울기와 절편은 각각 q_0 , $-i_0$ 가 됨을 보이고 있다.

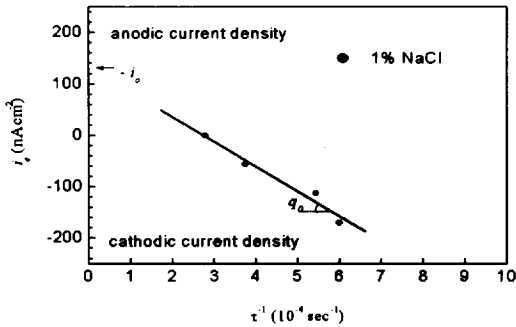


Fig. 6. Plots of applied cathodic current density, i_e vs. a reciprocal of activation time, $1/\tau$ for galvanostatic reduction of passivated Fe-Cr alloy.

Fig. 5의 측정결과로부터 τ 의 값을 읽어 i_e 와 $1/\tau$ 에 대해 정리하면 Fig. 6이 얻어진다. Fig. 6의 결과는 i_e 와 $1/\tau$ 사이에 직선적인 관계를 나타내고 있으며, 위에서 얻은 (4)식의 결과를 만족함을 알 수 있다. 따라서 직선의 기울기로부터 q_0 를, 절편으로부터 자기활성화속도 i_0 를 구할 수 있으며, 이를 구하면 각각 $0.49\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ 과 $130\text{nA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 이 얻어진다.

3.5 용액농도에 따른 i_0 와 q_0 의 변화

용액중의 NaCl농도변화에 따른 인가전류 i_e 와 $1/\tau$ 의 관계를 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7에서 NaCl농도에 관계없이 모든 결과가 Fig. 6과 같이 직선적인 관계를 나타내고 있어 앞의 해석으로부터 얻은 관계의 타당성을 입증해 주고 있다. 또한, 실험한 각 직선은 같은 기울기를 나타내고 있어, 이는 용액 조건에 관계없이 q_0 가 일정한 값을 나타내고 있다.

Fig. 8은 Fig. 7의 각각의 곡선의 기울기와 절편으로부터 q_0 와 i_0 를 구하여, 이를 NaCl의 농도에 대하여 정리한 결과이다. NaCl농도변화에 관계없이

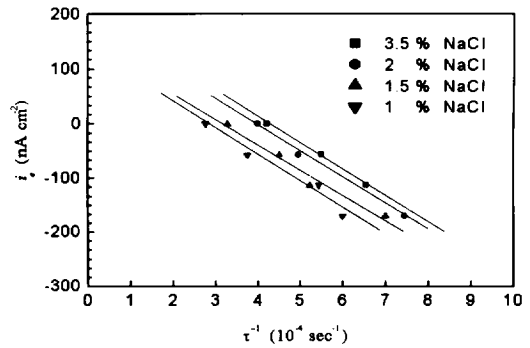


Fig. 7. Plots of i_e vs. $1/\tau$ for galvanostatic reduction of Fe-Cr alloy in various NaCl borate buffer solutions at 25°C.

q_0 는 거의 $0.49\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ 로 일정한 값을 보이고 있다. 이 시험편들은 모두 동일한 조건하에서 부동태 피막을 형성시킨 것으로 침지시의 부동태 피막의 상태가 같은 것으로 생각할 수 있다. 즉, 초기 부동태 피막의 형성조건이 같기 때문에 활성화 과정중에 환원 용해되는 피막의 양은 용액중의 NaCl의 농도에 관계없이 일정한 값을 나타내는 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서의 q_0 는 형성된 부동태 피막의 전기량 즉, 형성된 피막의 두께를 나타내는 변수로서 생각된다.

자기활성화속도 i_0 는 NaCl농도가 1%에서 3.5%로 증가함에 따라 $130\text{nA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 에서 $210\text{nA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 까지 증가하였다. Fig. 3에서 Cl^- 이온농도가 증가할수록 부동태 피막의 파괴가 더 빠른 속도로 일어나서 부동태 상태에서 활성화 상태로 전이되는 자기활성화시간이 감소하는 것을 보고하였다. 또한, 위의 결과를 보면 q_0 는 일정한 값을 가져 시험전에 형성된 부동태 피막이 동일한 상태이므로, 이들 결과로부터 i_0 는 부동태 피막의 환원용해속도를 반영하는 파라미터인 것으로 추정할 수 있다.

4. 결 론

Fe-Cr합금의 부동태 피막의 안정성을 자기활성화 실험을 통하여 조사하였다. Cr함량, pH, Cl^- 이온농도 변화에 따른 자기활성화시간을 측정하고, 이를 부동태 피막의 안정성을 상대적으로 비교하는 변수

로 채택하였다. 또한 자기활성화거동을 이용하여 활성화 과정중에 외부 미소전류를 인가하고 일련의 실험을 통하여 인가한 캐소드 전류밀도와 활성화시간과의 선형적인 관계로부터 자기활성화전기량 q_0 와 자기활성화속도 i_0 를 구하여, 이들을 부동태 피막의 안정성을 정량적으로 평가하는 지표로 활용하고자 하였다. 본 연구의 결과를 정리하면 다음과 같다.

1) 자기활성화시간 τ_0 는 용액의 pH, Cl^- 이온농도, H_2SO_4 농도, Cr함량 모두에 의존하며, Cr함량이 증가할수록, pH가 증가할수록, Cl^- 이온농도가 감소할수록 자기활성화시간은 증가하였다.

2) 인가한 캐소드 전류밀도 i_c 와 활성화시간의 역수 $1/\tau$ 사이에는 비례관계가 존재하였다.

3) 자기활성화전기량 q_0 는 부동태 피막 형성조건이 같으면, 용액의 농도, pH등의 조건에 따라 변하지 않고 일정한 값을 나타냈으며, q_0 는 표면에 존재하고 있는 부동태피막의 양을 반영하는 파라미터로 판단된다.

4) 자기활성화속도 i_0 는 Cr함량이 증가할수록, pH가 높아질수록, Cl^- 이온농도가 감소할수록 감소하였으며, 피막 환원의 평균용해속도를 나타내는 변수로 추정된다.

후 기

이 논문은 한국과학재단의 '97 특정연구과제(과제번호 97-0300-1001-3)의 연구비에 의하여 지원되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. J. S. Kim, E. A. Cho, S. J. Lee, and H. S. Kwon, *this Journal*, **28**, 119 (1999).
2. D. H. Ham, and J. B. Lee, *this Journal*, **28**, 310 (1999).
3. W.S. Hwang, *Proceedings of International Congress on Metallurgy and Material*, ABM, p34, Sao Paulo (1994).
4. W.S. Hwang, K. Mushiake, and N. Masuko, *J. Japan Inst. Metals*, **51**, 356 (1987).
5. W.S. Hwang, K. Mushiake, and N. Masuko, *J. Japan Inst. Metals*, **52**, 670 (1988).
6. W.S. Hwang, K. Mushiake, and N. Masuko, *Denkikagaku*, **56**, 279 (1988).
7. E. J. Kelly, *Modern Aspects of Electrochemistry*, **14**, p. 319, Ed. by J. O'M. Bockris, B. E. Conway and R. E. White, Plenum Press, New York (1982).
8. H. Fischmeister, U. Roll, and Z. Fresenius, *Anal. Chem.*, **319**, 639 (1984).