

용액의 pH와 음이온이 Fe-20Cr-15Ni 합금의 부동태 피막에 미치는 영향

Effects of pH and Solution Anion on the Properties of Passive Film on Fe-20Cr-15Ni

장희진·권혁상

한국과학기술원 신소재공학과

스테인리스강의 부동태 피막에 대한 여러 연구자들의 견해는 피막이 주로 Cr-enriched (Cr, Fe) 산화물 또는 수산화물로 이루어져 있다는 점에서 대체로 일치하나, 실험 조건 및 측정 기법에 따라 구체적인 반도체적 특성(n-형 또는 p-형, 밴드갭 에너지 등) 및 조성에서 차이를 보인다. 본 연구에서는 Fe-20Cr-15Ni 합금의 부동태 피막의 광전류 스펙트럼과 Mott-Schottky plot을 고려하여 용액의 pH 및 음이온의 종류가 부동태 피막의 반도체적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 광전류 및 정전용량 측정에 앞서, pH가 각각 2.0, 4.0이 되도록 제조한 0.1 M 황산 용액(0.1 M H₂SO₄ + 0.1 M Na₂SO₄)과 borate 완충 용액(H₃BO₃ + C₆H₈O₇·H₂O + Na₃PO₄ · 12H₂O), 그리고 pH 8.5 완충 용액에 시편을 침지하고 부동태 전위 또는 Cr-과부동태 전위를 인가하여 부동태 피막을 형성시켰다.

광전류 측정 결과, 용액의 종류나 pH에 상관 없이 γ -Fe₂O₃ 구조로부터 발생하는 d-d 전이 및 p-d 전이로 인한 광전류 성분이 측정되었다. 따라서 Fe-20Cr-15Ni의 부동태 피막의 기본 구조는 Fe-20Cr[1]과 마찬가지로 Cr-substituted γ -Fe₂O₃인 것으로 사료된다. 반면, NiO의 광전류 성분은 borate 완충 용액에서는 관찰되었지만 황산 용액에서는 나타나지 않았다.

부동태 피막의 Mott-Schottky plot에서 측정된 평탄대 전위(flat band potential)는 광전류 측정을 통해 얻은 γ -Fe₂O₃의 평탄대 전위와 대략 일치하였으며, 평탄대 전위 이상에서 Mott-Schottky plot은 양의 기울기를 갖는 직선 영역을 나타내었다. 따라서 부동태 피막의 기본 구조를 형성하는 γ -Fe₂O₃는 용액의 pH나 음이온 종류에 무관하게 n형 반도체의 성질을 띠는 것으로 사료된다. 용액의 pH가 같을 때, borate 완충 용액에서보다 황산 용액에서 형성된 부동태 피막의 평탄대 전위가 0.03~0.07 V 가량 높았으며 이것은 용액 중의 음이온 종류에 따른 피막의 화학적 조성 차이에 기인한 것으로 사료된다. 부동태 피막의 도너 농도는 10²⁰~10²¹ cm⁻³으로 pH가 낮을수록 증가하였으며, borate 완충 용액에서보다 황산 용액에서 더 급격히 증가하였다.

참고문헌 : [1] E. A. Cho, D. D. Macdonald, and H. S. Kwon, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 1661-1668