

## Symp D5

Ni의 부동태 파괴 현상에서  $\text{Cl}^-$  이온의 역할

### The Role of Chloride Ion in Passivity Breakdown on Ni

안세진 · 권혁상 · \*D. D. Macdonald

한국과학기술원 재료공학과, \*미국 펜실베이니아 주립대학

부동태 파괴 현상의 실용적, 과학적 중요성이 인식되면서부터 이를 설명하기 위한 여러 가지 모델과 이론들이 제시되었다. 그러나 아직까지 각각의 모델과 이론 사이에는 일치되지 않은 부분들이 많으며 아직까지 일반적으로 받아들여지는 모델은 없는 실정이다.

지금까지 제안된 모델들 중 Point Defect Model 은 원자 스케일에서 부동태 피막의 생성 및 파괴에 대한 수학적 분석·해석 방법을 제공한 거의 유일한 모델이다. 이 모델에 따르면 부동태 피막은  $10^{20}\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  정도의 산소 공공과 금속 공공 등을 포함하는 결합이 매우 많은 산화막으로, 산소 공공은 금속/부동태 피막 계면에서 생성되어 전기장에 의해 부동태 피막/용액 계면으로 이동하며 금속 공공은 반대로 피막/용액 계면에서 생성되어 금속/피막 계면으로 이동한다. 이때 피막/용액 계면에서 금속 공공이 생성되는 반응속도가 금속/피막 계면에서 소멸되는 반응속도보다 크면 금속/피막 계면에서는 금속 공공의 축적이 일어나 void를 형성하게 된다. 만약 용액 중에  $\text{Cl}^-$  이온이 존재하면  $\text{Cl}^-$  가 피막 표면의 산소 공공 자리에 치환되어 들어가면서 이를 보상하기 위한 Schottky pair 형성 반응 ( $\text{null} = \text{V}_\text{O} + \text{V}_\text{M}$ )을 일으켜 금속 공공의 농도 및 flux를 더욱 증가시키고 void 형성을 촉진시킨다. 결국 이렇게 형성된 void가 금속으로부터 피막을 분리시키고 팽팅을 유발하게 된다.

본 연구에서는 전기화학 임피던스 분석을 통해  $\text{Cl}^-$  가 Ni 부동태 피막의 전자적 특성, 특히 금속 공공의 농도 변화에 미치는 영향을 조사하여 부동태 피막 파괴에서  $\text{Cl}^-$  이온의 역할을 구체적으로 규명하고자 하였으며, 연구결과  $\text{Cl}^-$  이온은 피막/용액 계면에서 금속 공공 생성 반응을 촉진시키는 촉매로 작용하여 피막내 금속 공공의 농도 및 flux를 증가시키며, 이를 통해 부동태 피막 파괴가 일어나는 것으로 나타났다.