

## 광전자 분광법으로 분석한 스테인레스 강 304의 산화 표면

이 경 철, 함 경 희, 안 운 선

성균관 대학교 화학과

### The Oxidized Surface of Stainless Steel 304 Analyzed with X-ray Photoelectron Spectroscopy

Kyoung-Chul Lee, Kyoung-Hee Ham, Woon-Sun Ahn

Department of Chemistry, Sung Kyun Kwan University

Suwon, 440-746

#### Abstract

The stainless steel 304 oxidized at 70°C in 2.5M CrO<sub>3</sub>/5.0M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution and at 200°C, 300°C, and 400°C in the air are analyzed with X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) to obtain depth composition profile of the surface region. It is confirmed that the surface region has a quite different composition from that of the bulk. This is due to a difference in the outward diffusion rates of the oxidized species in the surface region. The order of diffusion rates is Fe > Cr > Ni in the experimental temperature range. In spite of the inferior rate of diffusion, Cr is enriched in the surface when it is oxidized in the CrO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. This is due to preferential dissolution of oxidized Fe.

#### 1. 서 론

스테인레스 강은 다성분 합금일 뿐더러, 압연 과정에 부수되는 표면 처리로 말미암아 그 표면의 원소 조성이 본체와 크게 달라지는 매우 복잡한 연구 대상이다. 예로서 시판되는 austenite 304 강의 경우 표면층에는 Cr의 농도가 상당히 높고 Ni의 농도는 대단히 낮다. 그리고 또 상당량의 산소가 들어 있다. 이러한 표면이 상당한 부동 상태를 나타내는 것은 사실이지만,<sup>1-3)</sup> 공기 중에서 강열 하든가 쉐 산화성 용액 속에 침지시키면 빠른 속도로 산화된다. 이러한 산화 과정에서는 산화종들의 상대적인 확산 속도 차이 때문에 표면 조성이 변하며,<sup>4)</sup> 특히 용액 속에서 산화가 일어날 때는 표면층 안에서의 확산 이외에도 액체-고체 계면에서 산화종들이 용액 속으로 부분적으로 녹아 들어가기 때문에 표면 조성이 크게 변한

다.<sup>5)</sup> 용해되는 정도는 성분에 따라서도 다르지만 산화제의 종류, 그 농도와 온도, 그리고 침지 시간 등에 따라서 다르다.

산화성 용액 속에서의 스테인레스 강의 산화 경향은 표면 조성에 의해서 크게 영향을 받으며, 같은 용액 속에 담긴 비활성 금속판에 대한 전위차를 측정해서 나타낼 수 있다. 스테인레스 강을 산성 산화 크롬(VI) 용액이나 산성 과망간산염 등의 쉐 산화성 용액에 담긴 다음, 비활성 금속에 대한 전위차를 측정하면 그값이 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 침지 시간에 따라 변한다.<sup>6)</sup> 이 전위차의 극대점과 극소점 사이에서는 난용성 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 피막이 형성된 부동 상태가 이루어져 있는 것으로 생각되고 있다.

이 산화 전위차가 침지 시간에 따라 증가하는 것은 스테인레스 강의 표면 조성이 변하면서 산화 경향이 증가하기 때문이라고 생각되는데, 극소점을 지나서부

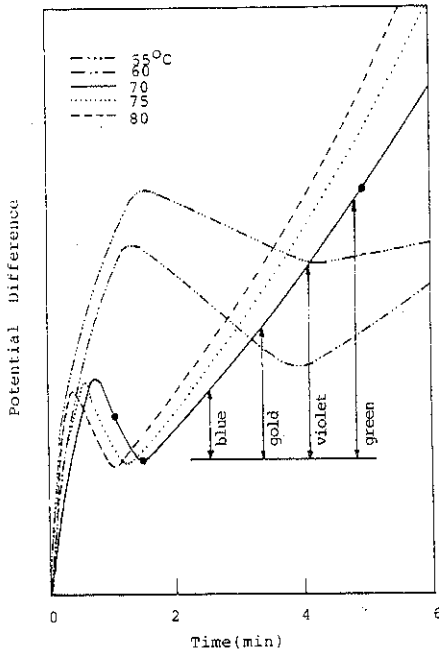


Fig. 1. Plots of potential as function of chemical surface treatment time of the stainless steel with variation of temperature in 2.5M CrO<sub>3</sub>/5.0M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution.

더 증가하는 전위차는 강 표면의 산화 정도를 짐작하는 기준이 된다. 스테인레스 강은 이 산화 전위 값에 따라서 즉 산화 정도에 따라서 청색, 황금색, 보라색, 초록색 등을 나타내는데 이른바 스테인레스 강의 INCO 착색법<sup>7-8)</sup>은 이 전위차와 색상 사이의 관계를 이용한 것이다. Takeuchi<sup>9-11)</sup>는 이 산화 전위가 커질수록 내부 속으로 더 깊게 산화가 일어난다고 보고하였다. 금속이 산화되어 표면에 두꺼운 산화층이 형성되면 산화 속도가 그만큼 느려져야 하므로 이 전위차의 증가를 단순히 산화층의 깊이하고만 연결시킬 수는 없을 것이다.

본 연구에서는 70°C의 2.5M CrO<sub>3</sub>/5.0M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 속에서 스테인레스 강 표면을 여러 상이한 정도로 산화시킨 다음 그 표면 조성과 산화 상태를 X-선 광전자 분광법으로 조사하였다. 그리고 200°C, 300°C 및 400°C의 대기속에서 산화시킨 스테인레스 강 표면의 조성과 산화 상태도 함께 조사하였다. 이러한 실험을 하는 것은 스테인레스 강이 침지 시간에 따라서 여러가지 아름다운 색상을 나타내는 것이 산화 피막의 두께에 기인되는 간섭광 때문이기도 하지만 그 표면 조성과 산화 상태에도 밀접한 관계를 가질 것이

라고 생각되기 때문이다. X-선 광전자 분광법은 표면층(30-50Å)의 원소 조성 뿐만 아니라 이들 원소의 화학적 상태까지도 나타내기 때문에 이러한 종류의 연구에 매우 효과적이다.<sup>12-14)</sup> 이 연구에서는 또한 스테인레스 강 표면을 Ar 이온으로 깎아가면서 조성 변화를 조사하여 표면층의 depth profile까지도 알아 보았다.

## 2. 실험

본 실험에 사용한 시편은 austenite형 스테인레스 강 304 냉간 압연판이며, 그 조성은 Cr;17.42%, Ni;7.42%, C;0.067%, Si;0.592%, Mn;1.02%, P;0.026%, S;0.01%, 및 Fe;잔여%이다. 이 시편은 철저히 씻어서 묻어있는 유기 및 무기 오염물들을 제거시켰으며, 표면을 산화시켜야 할 때는

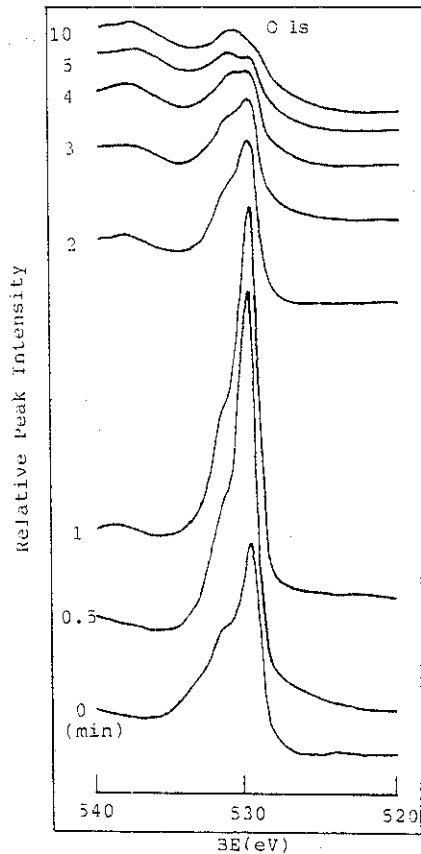


Fig. 2. Photoelectron spectra of oxygen in the "as-received" state surface of the stainless steel 304 BA.

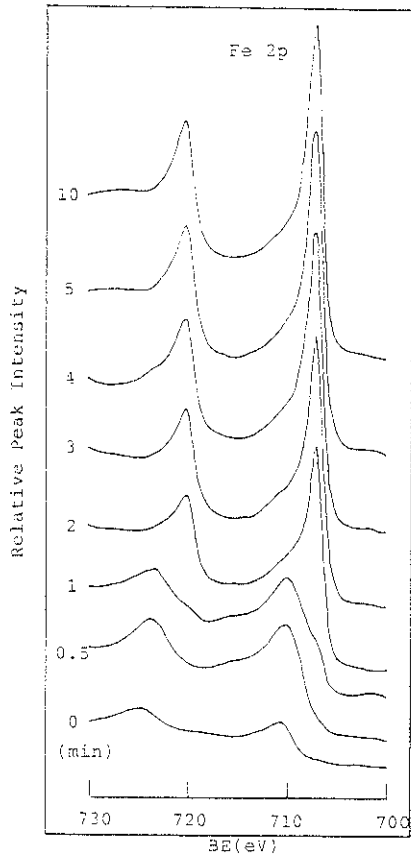


Fig. 3. Photoelectron spectra of iron in the "as-received" state surface of the stainless steel 304 BA.

CrO<sub>3</sub>에 관해서 2.5M이고 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 관해서 5.0M 인 70℃의 용액에 침지시켰다. 모든 시약들은 reagent grade를 정제하지 않고 사용하였다.

시편의 X-선 광전자 스펙트럼(XPS)은 초고진공계(ESCA 750, Shimadzu Co., Japan)속에서, 산소, 철, 크롬, 및 니켈의 네가지 주성분에 대한 것들만을 구하였다. ESCA 실험 장치 내부의 압력은 BA 이온화 게이지를 가지고 모니터하였고, 깨끗하게 세척한 시편을 장치 안에 넣고 압력을  $5 \times 10^{-9}$  torr까지 낮추면 시편에 약하게 흡착되어 있는 오염물질들은 탈착될 수 있다. 시편의 광전자 스펙트럼들은 표면을 Ar 이온으로 bombarding하여 깎아가면서 얻었으며, 대체로 1분간에 6-10A 정도가 깎이는 것으로 추산하고 있다. 이때 Ar ion의 bombarding voltage는 1.5kV, beam current는 5 $\mu$ A였으며 bombarding pressure는  $5 \times 10^{-6}$

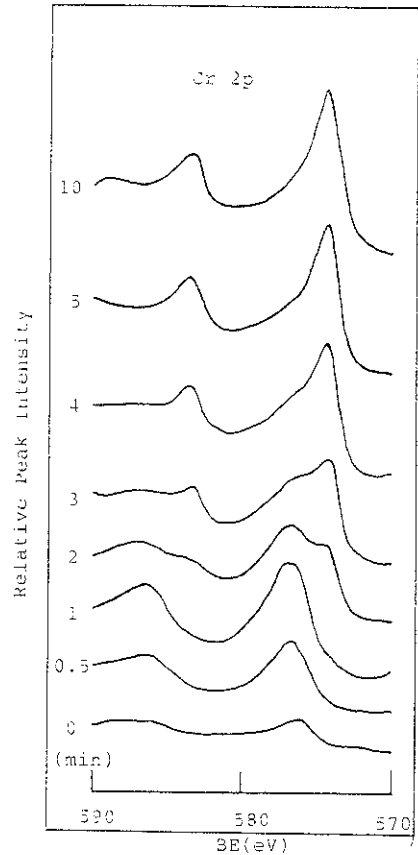


Fig. 4. Photoelectron spectra of chromium in the "as-received" state surface of the stainless steel 304 BA.

torr였다. ESCA의 X-선 광원은 Mg K $\alpha$  (1253.6eV)를 사용하였으며, binding energy는 Ag 3d<sub>5/2</sub>(367.9eV), Au 4f<sub>7/2</sub>(83.8eV), 및 Cu 2p<sub>3/2</sub> (932.4eV) 봉우리들을 기준으로 calibration 하였다.

### 3. 결 과

#### 3.1. 시편 상태 표면

시편되는 304 BA 판의 O 1s, Fe 2p, Cr 2p, 및 Ni 2p 광전자 스펙트럼을 각각 Fig. 2, 3, 4, 및 5에 나타내었다. 이들 스펙트럼의 왼쪽에 표시한 숫자는 Ar 이온의 bombarding time(분 단위)이다. 우선 O 1s 스펙트럼에서 532.0eV(결합 에너지) 위치의 왼쪽 어깨 부분은 Ar 이온 bombarding에 의해서 없어지는데, 이것은 표면에

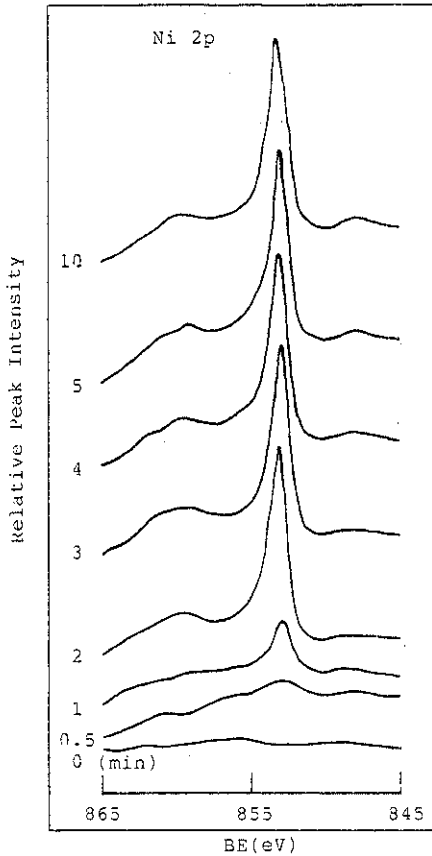


Fig. 5. Photoelectron spectra of nickel in the "as-received" state surface of the stainless steel 304 BA.

물리 흡착된 H<sub>2</sub>O나 또는 표면에 형성된 -OH 산소에 의한 것이라고 생각된다. 그리고 530.6eV 위치의 주 봉우리는 금속 산화물 속의 원자 상태 산소에 기인되는 것이다. 이 주 봉우리의 세기는 약 5분간 Ar 이온 bombarding을 하여주면 상당히 작기는 하지만 무시할 수 없을 정도로 작아진다.

Fe 2p 스펙트럼은 표면에서 산화 상태를 나타내고 있다. 즉 Fig. 3에 의하면 710eV 근처의 산화 상태 봉우리가 Ar 이온 bombarding이 진행됨에 따라 707.0eV의 금속 상태 봉우리로 치환되고 있으며, 약 2분간의 Ar 이온 bombarding에 의해서 이 치환이 실질적으로 끝나고 있다. 표면에 나타나는 이 Fe의 산화 상태가 Fe<sup>2+</sup>(709.8eV)인지 Fe<sup>3+</sup>(710eV)인지를 분석해 보지는 않았다. Fig.4의 크롬 스펙트럼에서도 철에서와 같이 산화 상태 봉우리가 Ar 이온 bombarding에 의해서 금속 상태 봉우

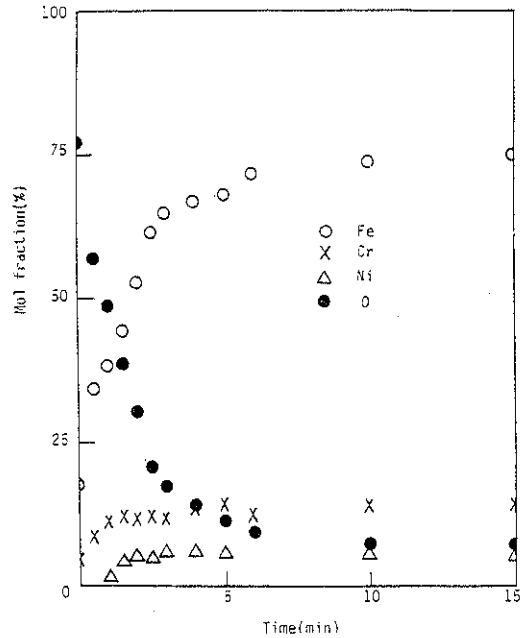


Fig. 6. Elemental composition of the surface layer on the stainless steel 304 BA versus Ar ion bombardment time.

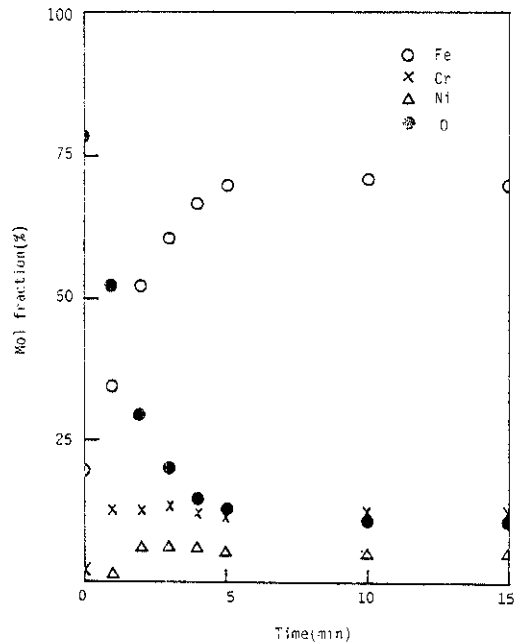


Fig. 7. Elemental composition of the surface layer on the stainless steel 304 2B versus Ar ion bombardment time. The sample is heated at 200°C in the air for one minute.

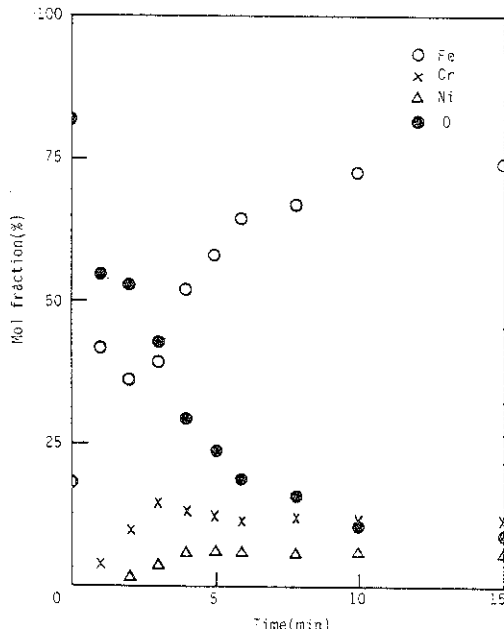


Fig. 8. Elemental composition of the surface layer on the stainless steel 304 2B versus Ar ion bombarding time. The sample is heated at 300°C in the air for one minute.

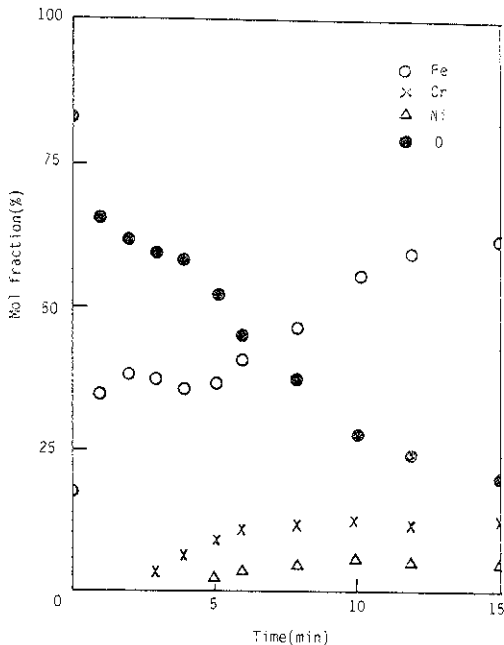


Fig. 9. Elemental composition of the surface layer on the stainless steel 304 2B versus Ar ion bombarding time. The sample is heated at 400°C in the air for one minute.

리로 치환되고 있는데, 다만 거의 완전히 치환되는데 소요되는 시간이 약 4분 정도로 훨씬 더 길다. 스테인레스 강 304의 셋째번 주성분인 Ni의 경우에는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 Fe이나 Cr의 경우와는 달리 표면에서 스펙트럼을 나타내지 않으며 표면 깊숙히 묻혀있는 것으로 보인다. Ni의 이러한 현상은 304 BA와 304 2B에서 모두 비슷하게 나타난다. 여기서 특히 주목해야 할 사실은 XPS로 볼 때 Ni이 산화되지 않고 있다는 것이다.

본 연구에서는 광전자 스펙트럼의 봉우리가 세기(봉우리 높이)는 그 존재량에 비례하며, 이미 알고 있는 본체 조성을 가지고 calibration을 할 수 있다고 가정하였다. 이러한 가정에 따라 원소의 조성을 Ar 이온 bombarding 시간의 함수로 구해서 Fig. 6에 나타내었다. 이 그림에 의하면 산소의 양이 bombarding에 의해서 급격하게 감소하고 있으나, 상당한 깊이에 이를 때까지도 그 양이 영으로 떨어지지 않고 일정한 값을 나타낸다.

### 3. 2. 산화 상태 표면

스테인레스 강 시편을 공기 중에서 200°C, 300°C, 그리고 400°C로 가열하여 1분간씩 유지시켰다가 실온으로 냉각시켰다. 온도가 올라가고 내려가는 과정에서 일어나는 표면 반응을 줄이기 위해서 온도 상승 및 하강 속도를 가능한 한 빠르게 해주었지만 어느 정도의 변화는 허용하지 않을 수 없었다. 이와 같이 처리한 시편을 시판 상태 시편에서와 같이 Ar 이온 bombarding을 하면서 산소, 철, 크롬, 및 니켈의 광전자 스펙트럼을 얻고, 이것으로부터 이들 원소의 depth composition profile을 구하여 Fig. 7, 8, 및 9에 나타내었다.

또 한편, 스테인레스 강 시편을 70°C의 2.5M CrO<sub>3</sub>/5.0M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 속에서 여러 상이한 정도로 산화시켰다. 산화 시킨 정도, 즉 침지 시간은 산화 전위가 극소점을 나타내는 상태와 극소점 좌우로 나타내는 두 상태가 나타나도록 하였다. 이 시편들의 광전자 스펙트럼에 의한 depth composition profile을 Fig. 10, 11, 및 12에 나타내었다.

### 4. 논 의

시판 상태의 스테인레스 강 표면이 나타내는 X-선 광전자 스펙트럼에 의하면 산소는 Ar 이온으로 약 5분간 bombarding을 할 때까지(최소한 30Å의 깊이) 상당량으로 존재하며, 그 후에도 상당한 깊이에 이를 때까지 없어지지 않고 남아있다. 이 표면은

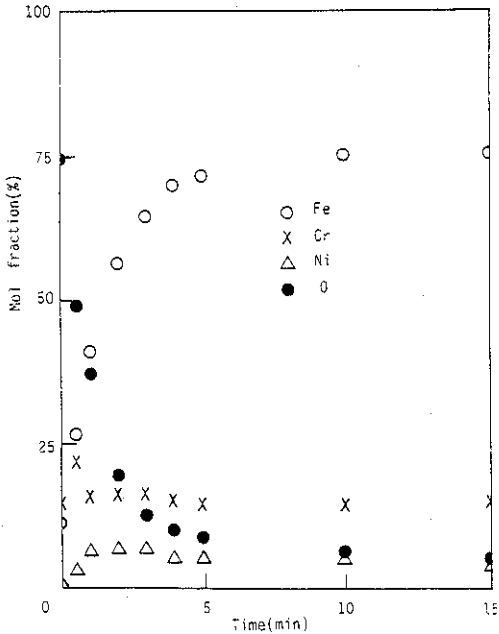


Fig. 10. Elemental composition of the surface layer on the stainless steel 304 BA versus Ar ion bombarding time. The sample is oxidized in 2.5M CrO<sub>3</sub>/5.0M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 70°C until the potential reaches midway between the maximum and the minimum.

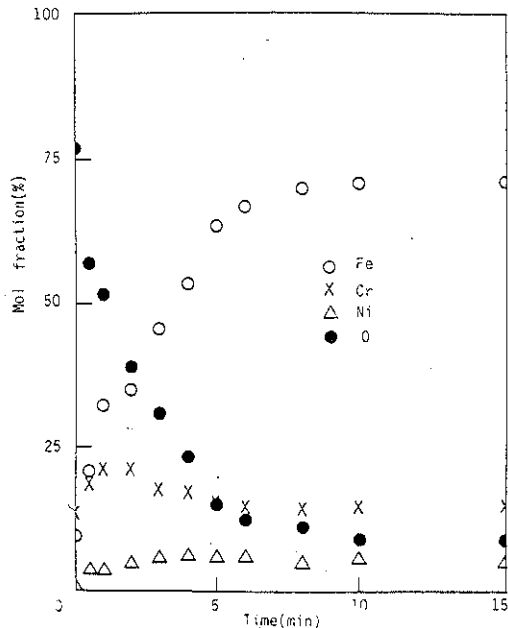


Fig. 11. Elemental composition of the surface layer on the stainless steel 304 BA versus Ar ion bombarding time. The sample is oxidized in 2.5M CrO<sub>3</sub>/5.0M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 70°C until the potential reaches the minimum.

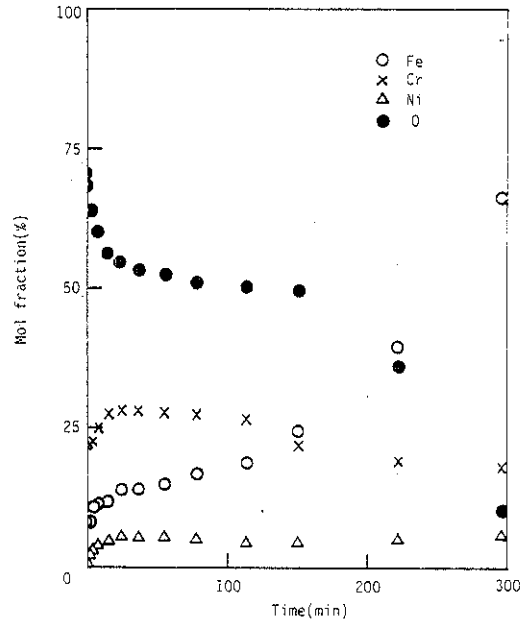


Fig. 12. Elemental composition of the surface layer on the stainless steel 304 BA versus Ar ion bombarding time. The sample is oxidized in 2.5M CrO<sub>3</sub>/5.0M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 70°C until the potential passes beyond the minimum.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 산소를 제외하면 Fe가 주성분이지만 Cr도 본체 속에서도 높은 비율로 존재하고 있다. 스테인레스 강을 가열 산화시키면 가열 온도가 높아질수록 산소가 내부로 더 깊숙히까지 들어가 있다. 그리고 기체-고체 계면 부근에는 Fe가 지배적으로 존재하며 Cr의 양이 점점 작아지고 있다. 한편 Ni은 산화되지 않은 채로 표면 깊숙히 묻혀 있다. 이러한 사실은 산화된 금속 원소들이 그 작은 이온 반경 때문에 기체-고체 계면 쪽으로 확산되어 나가기 때문이라고 생각할 수 밖에 없다.

Fig. 10, 11 및 12에서 보는 바와 같이 2.5M CrO<sub>3</sub>/5.0M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액으로 산화시킨 시편은 두꺼운 산화층을 가지고 있으며, 산화 전위차가 극소점을 넘어선 상태에서는 산화층은 급속하게 두꺼워진다. 그리고 이 극소점을 기준으로 해서 용액-고체 계면 부근에서의 Cr의 농도가 철을 웃돌게 된다.

광전자 스펙트럼을 일일이 모두 소개하지는 못하였지만 Fe 2p와 Cr 2p 스펙트럼을 해석해 보면 산소의 농도가 상당히 높게 남아있는 깊이에서 이미 철이 산화 상태에서부터 금속 상태로 바뀌고 있다. 그리고 크롬은 철보다 더 깊은 내부에서 산화 상태를 나타내고 있다. 이러한 현상은 산화성 용액으로 산화시킨 세

시료에서 모두 같게 나타난다. Ni은 공기중에서 산화시킨 시편에서와 마찬가지로 O 1s 봉우리가 잔류 세기로 감소되는 영역에서부터 나타나기 시작한다. 이러한 사실들은 공기 중에서 산화시키든 용액속에서 산화시키든 산화된 금속 이온들이 Fe > Cr > Ni의 순으로 확산되어 나감을 의미하는 것이다. 용액으로 산화시킨 표면에 Cr이 풍부하게 나타나는 것은 산화 전위차의 극소점을 지나면서 부터 Fe가 선택적으로 용액 속으로 용해되어 들어가기 때문이다.

끝으로 O 1s봉우리가 내부 깊숙히까지 잔류되는 것이 산화 과정에서 산소 원자의 내부 방향 확산에 의한 것인지 또는 합금 과정에서 혼입된 것인지 이 실험으로는 확실하지 않다. 그러나 1시간 정도의 Ar 이온 bombarding에 의해서도 잔류 농도가 일정하게 유지되는 실험 결과를 얻었으며, 이런 점으로 보아 산소가 야금 과정에서 혼입되었을 가능성이 크다고 생각한다.

#### 5. 참고문헌

1. H.H. Uhlig, "Corrosion and Corrosion Control", (1985), John Wiley & Sons.
2. J. R Evans, "The Corrosion and Oxidation of Metal", (1960), London Arnold.
3. G. Wranglan, "An Introduction to Corrosion and Protection of Metal", Stockholm (1972)50
4. C. Langevoort, I. Sutherland, L. J. Hanekamp, and P. J. Gellings, App. Surf. Sci., 28(1987) 176
5. R. O. Adams, J. Vac. Sci. Technol., 1(1983) 12
6. T. Deguchi, Hyomen Gijutsu, 41(1990) 207
7. A. C. Hart, British Pat., (1970) 1305637
8. A. C. Hart, US Pat., (1973) 3766023
9. T. Takeuchi, US Pat., (1977) 4026737
10. T. Takeuchi, US Pat., (1981) 426963
11. T. Takeuchi, Kinzoku Hyomen Gijutsu, 33(1986) 440
12. D. Briggs and M.P. Seah (Eds.), "Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", John Wiley & Sons. (1984)
13. G. Svehla, "Comprehensive Analytical Chemistry", Wilson and Wilson. (1979)
14. I. Olefjord, "Application of ESCA in Corrosion Research", In. Proc. 6th Scound Corrosion Congress, Swedish Corrosion Institute, Stockholm. (1971)