

# 마멸 전극 기법과 교류 임피던스법으로 연구한 스테인리스강의 합금원소(Cr, Mo, N)가 재부동태 특성에 미치는 영향

함동호 · 김석원 · 이재봉<sup>†</sup>

국민대학교 공과대학 금속재료공학부

(2000년 7월 28일 : 2000년 8월 30일)

## Effects of Alloying Elements(Cr, Mo, N) on Repassivation Characteristics of Stainless Steels Studied by the Abrading Electrode Technique and A.C Impedance Spectroscopy

Dong-Ho Ham, Suk-Won Kim and Jae-Bong Lee<sup>†</sup>

School of Metallurgy & Materials Engineering, Kookmin University 861-1, Jeongneung-dong,  
Sungbuk-ku, Seoul 136-702, Korea

(Received July 28, 2000 : Accepted August 30, 2000)

### 초 록

마멸전극기법과 교류 임피던스법으로 스테인리스강의 합금원소, Cr, Mo, N 가 합금의 재부동태 특성에 미치는 영향을 조사하였다. Fe-Cr, Fe-Cr-Mo, 304, 304LN, 316, 316LN 등의 스테인리스강을 시편으로 사용하였으며 각 합금의 부동태 피막의 전기화학적 특성은 in-situ 시험 기법인 d.c 와 a.c 전기화학적 기법을 각각 이용하였다. 스테인리스강이 국부부식에 대하여 강한 저항성을 가지려면 부식 환경에서도 치밀한 부동태 피막을 유지해야 하고 피막의 파괴가 발생하더라도 재부동태 속도가 빨라야 하기 때문에 합금원소가 시간에 따른 재부동태 전류밀도와 재부동태 속도에 미치는 영향을 마멸 전극 시험법과 교류 임피던스 시험법으로 알아보았다. 부동태 피막의 안정성, 재부동태 속도 그리고 합금원소 사이의 관계를 규명하기 위하여 실험결과를 분석하였다.

**Abstract :** The effects of alloying elements, Cr, Mo, and N on repassivation characteristics of stainless steels were investigated by using the abrading electrode technique and a.c impedance spectroscopy. The role of alloying elements on the stability of passive film and their repassivation characteristics were examined using alloy steels such as Fe-Cr, Fe-Cr-Mo, 304, 304LN, 316, and 316LN. The electrochemical characteristics of the passive film were investigated by in-situ d.c. and a.c. electrochemical methods. Localized corrosion resistance is believed to have much to do with the stability and repassivation characteristics of the passive film. The effects of alloying elements on the current transients and repassivation kinetics were systematically examined by using the abrading electrode technique and a.c. impedance spectroscopy. The experimental results were analyzed in order to elucidate the relationship between passive film stability, repassivation characteristics, and alloying elements.

**Key-word :** Passive film stability, Abrading electrode technique, A.c impedance spectroscopy, Repassivation kinetics

### 1. 서 론

스테인리스강이 높은 내식성을 갖는 이유는 부동태 피막이 부식환경과 모재 간의 직접적인 접촉을 막기 때문이다. 그러나 부식 환경 중에 존재하는 염소이온이 스테인리스강의 부동태 피막을 공격하면 국부적으로 피막이 파괴되어 순간적으로 금속의 용해현상이 발생하면서 공식이 생성되어, 응력부식균열과 부식 피로균열과 같은 국부부식이 발생할 수 있는 장소를 제공하므로 최종적으로 재료의 수명을 단축시키게 된다.

국부부식에 대한 저항 정도의 지표가 되는 부동태 피막의 부식저항성은 피막의 조성, 두께, 전자적 구조 등에 의해 좌우되며 합금원소의 종류와 그 함량에 큰 영향을 받는다. 합금원소 Cr, Mo, N를 첨가하면 공식으로 인한 국부부식 발생가능성이 줄어들며 공식 저항 지수(pit resistance equivalent)가 높아져 재료의 수명이 연장되는 것으로 알려져 있다<sup>1,2</sup>. Ogawa 등에 따르면 부식 환경에서 부동태 피막의 파괴 속도는 피막에서의 결합 생성 속도와 재부동태 속도의 빠르기에 의해 조절된다고 하였는데<sup>3</sup>, Cr, Mo, N의 합금원소가 공식에 대한 저항성을 향상시키기 위해서는 부동태 피막의 안전성과 함께 국부적인 피막의 파괴 후

<sup>†</sup>E-mail : leejb@kmu.kookmin.ac.kr

피막이 빠르게 복원되는 재부동태 특성이 요구되며 부식 분위 기에서도 공식 성장 속도를 감소시킬 수 있는 성질이 요구된다.

최근에 들어서 부동태 피막 특성에 대한 연구는 용액 중에서 반응하는 시편들에 대한 것이 아니라 용액 중에서 반응시킨 후에 대기를 거쳐 고진공 상태로 시편을 이동해야 하기 때문에 산소흡착이 발생할 가능성이 존재하는 Auger spectroscopy (AES), ellipsometry, X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), 등의 ex-situ 표면 분석기술<sup>3-5)</sup> 보다는 A.C. impedance spectroscopy, photoelectrochemical spectroscopy, NNIRS(near normal incidence reflectance spectroelectrochemical system)<sup>6)</sup> 등 부동태 피막의 물성이 유지되어 그 성질을 규명할 수 있는 in-situ 조건에서의 표면 분석기술이 더욱 중요시되고 있다.

본 연구에서는 스테인리스강의 부동태 피막에 합금원소가 미치는 영향을 조사하기 위하여 순수한 Fe에 합금원소 Cr, Mo, N의 함량을 변화시키면서 시편을 제조한 후 동전위 및 정전위 분극시험 마멸전극 시험<sup>7,8)</sup>, A.C. Impedance Spectroscopy 측정을 통해 부동태 피막의 안정성 및 공식저항성 그리고 재부동태 특성에 미치는 합금원소의 영향을 알아보았으며 또한 시험 용액 중 NaCl의 농도를 0~0.6N로 변화시키면서 복합용액을 만든 후 재부동태 시험을 실시하여 염소이온과 부동태 전위 구역 내에 인가전위가 재부동태 특성에 미치는 영향도 함께 알아보았다.

## 2. 실험 방법

스테인리스강의 부동태 피막 특성에 미치는 합금원소 Cr, Mo, N의 영향을 알기 위해서 Fe-Cr강 시편은 전해 정련한 순수한 Fe(99.8%)와 순수한 Cr(99.7%)을 진공아크 용해로에서 Cr 함량을 0, 13, 18, 25, 30, 40, 100 wt%로 변화시키면서 제조하였고, Mo 함량의 영향을 알기 위해 제조한 시편은 Fe-18Cr강에 순수한 Mo(99.8%)의 함량을 0, 1, 4, 6 wt%로 변화시키면서 첨가하여 제조하였다. 그리고 N첨가에 따른 영향을 알기 위해 Type 304, Type 304LN, Type 316L, Type 316LN 스테인리스강을 진공 유도로에서 ingot 형태로 제조하였고 N함량에 대한 영향을 관찰하기 위하여 N함량을 0~0.15 wt%로 변화시켜가며 첨가하였다.

제조된 시편들을 균질화 시키기 위해 1050°C~1270°C에서 용체화 처리하고 50~83% 열간 압연한 후 다시 1050°C~1100°C에서 소둔 처리하여 급랭시켰다. 제조된 시편들은 표면을 2000 grit의 사포로 연마한 뒤 최종적으로 0.05  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  입자로 연마하였다.

실험 용액은 0.1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  수용액에 염소의 농도를 0, 0.01, 0.1, 0.6N로 변화시킨 복합 수용액을 사용하였으며 아르곤 가스를 1시간 동안 주입하여 용존산소를 제거하였고 실험 진행동안 아르곤 분위기를 계속 유지하였다. 모든 전극전위(electrode potential)는 포화 카로멜 기준전극(saturated calomel reference electrode: sce)을 사용하여 측정하였으며 보조전극(counter electrode)으로는 백금을 이용하였다.

동전위 분극 실험은 0.1 mV/s의 scan rate로 컴퓨터 소프트웨어(CMS 105)로 제어되는 Gamry Model CMS105B potentiostat을 사용하여 실시하였다.<sup>9)</sup> 마멸전극시험을 위해 SiC paper가 부착된 마멸장치로 용액 내에서 시편 표면에 이미 존재하고 있던 부동태 피막을 기계적으로 완전히 제거시킨 후 부동태 영역의 전위에서 수용액에 노출시켜 새로운 부동태 피막을 재형성시키면서 시간에 따른 전류밀도의 변화를 측정하였다.<sup>10)</sup> 시편의 피막 생성거동은 합금원소 Cr, Mo, N 함량과 재부동태를 시켜주는 인가전위 그리고 수용액 중에 있는 염소이온 농도를

변수로 하여 비교하였다.

재부동태 시험 후 각 조건에서 형성된 부동태 피막의 특성은 전기화학적 Impedance 측정을 실시하여 평가하였다. Impedance 측정은 소프트웨어 (Gamry CMS300)로 제어되는 Lock-in amplifier를 Potentiostat와 연결하여 실시하였는데 시험 용액에서 200초간 각 인가전위에서 재부동태 시킨 뒤 인가전위를 끊어준 후 부식전위가 안정화 될 때까지 유지한 다음 부식 전위에서 진폭은 10 mV, 주파수는  $10^4$  Hz에서  $10^2$  Hz까지의 범위를 주어 측정을 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 합금원소 Cr이 재부동태 특성 및 공식 저항성에 미치는 영향

Fig. 1은 Fe-Cr강의 분극거동을 Cr 함량과 0.1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  수용액 내의 염소이온 농도 변화에 따라 비교한 결과이다. Fig. 1(a)는 염소이온이 없는 0.1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  수용액에서 분극곡선을 나타낸 것으로 부동태 영역은 낮은 전류밀도를 나타내는 1차 부동태 영역과 높은 전류밀도를 나타내는 2차 부동태 영역의 2부

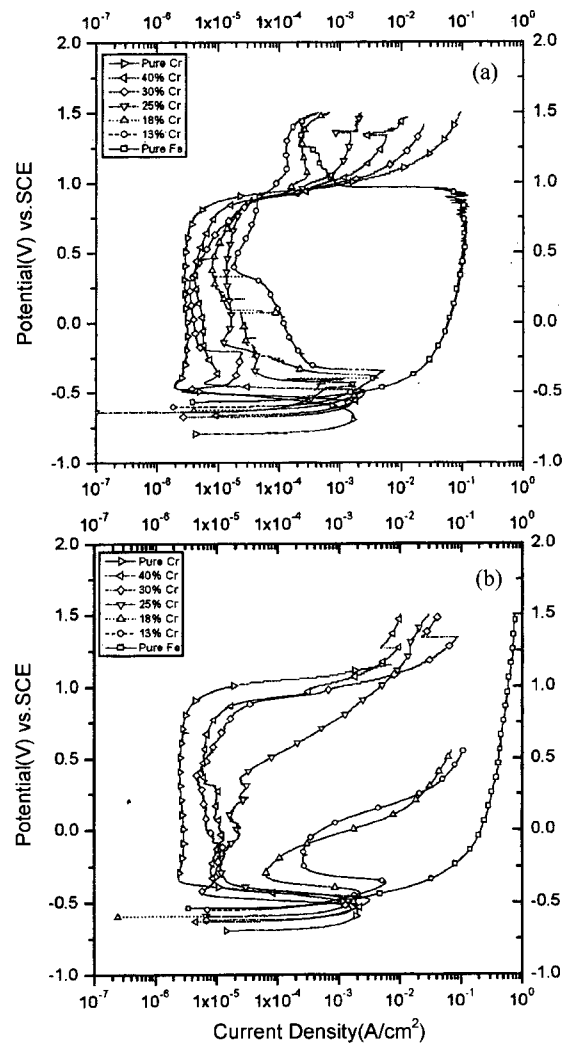


Fig. 1. Potentiodynamic polarization curves for Fe-Cr alloys in deaerated 0.1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution without and with  $\text{Cl}^-$  ion according to the variation of Cr content : (a) 0.1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , (d) 0.1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.1N NaCl.

분으로 나타났다.<sup>11)</sup> 순수한 Fe는 Fe-Cr강이 나타내는 1차 부동태 전위영역에서 높은 양극전류밀도 값을 나타내며, 전류밀도의 감소를 가져오는 2차 부동태 현상은 900 mV(vs.SCE) 이상에서 이루어지고 있다. Fe-Cr강 시편 내에 Cr 함량이 증가할수록 부식전위는 증가하고 1차 부동태 전류밀도는 낮아졌으며 2차 부동태 현상은 나타나지 않게 되었는데 이는 Cr 함량이 증가할수록 Fe-Cr강의 분극거동이 순수한 Cr이 나타내는 분극거동에 가까워지고 있음을 의미한다. 이것으로 보아 Fe-Cr강에서 부식에 대하여 강한 저항성을 갖는 1차 부동태 피막은 Cr에 의해 형성되고 2차 부동태 피막은 Fe에 의해 형성되는 것으로 판단된다. 염소이온이 부동태 피막에 미치는 영향을 알아보기 위하여 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에 0.1N의 Cl<sup>-</sup>이온을 첨가한 용액에서 Fe-Cr강의 분극실험 결과를 Fig 1(b)에 나타내었다. 순수한 Cr은 염소이온의 농도에 상관없이 동일한 분극거동을 보인 반면 순수한 Fe는 염소이온의 첨가로 2차 부동태 피막이 형성되지 않았다. Fe-Cr강들은 수용액 내에 염소이온의 농도가 높아질수록 부동태 영역이 줄어들고, 부동태 전류밀도가 상승하였는데 이러한 효과는 시편 내에 Cr의 함량이 적을수록 두드러졌으며 Cr 함량이 많은 시편은 염소이온에 대한 영향을 적게 받았다. 위의 결과로 보아 산성인 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에서 Fe-Cr강이 부동태 특성을 보이는 것은 Cr 산화막에 의한 것이며 Fe 산화막은 부동태 거동에 별다른 영향을 주지 않는 것을 알 수 있다

Fig 2.는 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에서 -0.25V를 인가전위로 하여 마멸시험을 통해 피막이 제거되어진 후 순간적으로 용액에 노출되어진 Fe-Cr강들의 재부동태 거동을 log time과 log current density의 관계로 나타낸 것으로 실험결과, 각 시편들의 재부동태 전류밀도(i)는 시간(t)에 대해  $\log i = k - n \log t$ 의 멱급수를 따라서 감소하였다.<sup>12,13)</sup> 순수한 Fe의 경우 기울기 -n값은 거의 0에 가까우며 전류밀도 또한 전구간에 걸쳐서 높은 값을 유지하고 있어 재부동태가 일어나지 않는 반면 순수한 Cr은 가장 낮은 전류밀도를 보이며 재부동태를 형성하고 있다. Fe-Cr강의 재부동태 곡선은 시편 내에 Cr함량이 증가할수록 순수한 Cr의 재부동태 곡선이 보이는 기울기 -n과 전류밀도 i에 수렴하므로 Fe-Cr강에서 합금원소 Cr이 파괴된 부동태 피막을 빨리 재부동태 시키는 주된 요소임을 확인하였다.

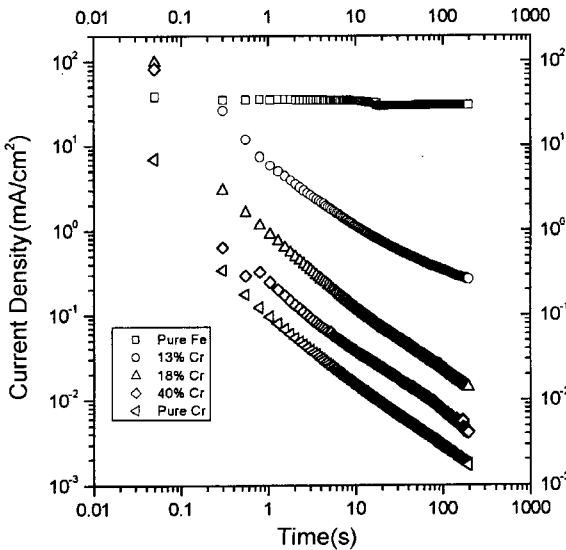


Fig. 2. Decay of current densities with time during repassivation of Fe-Cr alloys at the applied potential of -0.25V (vs SCE) in deaerated 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Fe-Cr강의 재부동태 특성을 알기 위해서 순수한 Cr이 갖는 재부동태 특성을 살펴보았다. Fig. 3은 마멸전극실험을 통하여 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에서 인가전위와 염소이온 농도의 변화에 따른 순수한 Cr의 재부동태 특성을 나타낸 것이다. 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액 내에 염소이온이 없는 경우에는 모든 인가전위에서 재부동태가 진행되었다. 그러나 염소이온의 농도가 0.1N로 높아지게 되면 인가전위 0.6V에서 재부동태가 잘 이루어지지 않았으며 염소이온의 농도를 0.6N로 높이면 인가전위 0.3V에서도 재부동태가 일어나지 않고 오히려 전류밀도가 상승하는 현

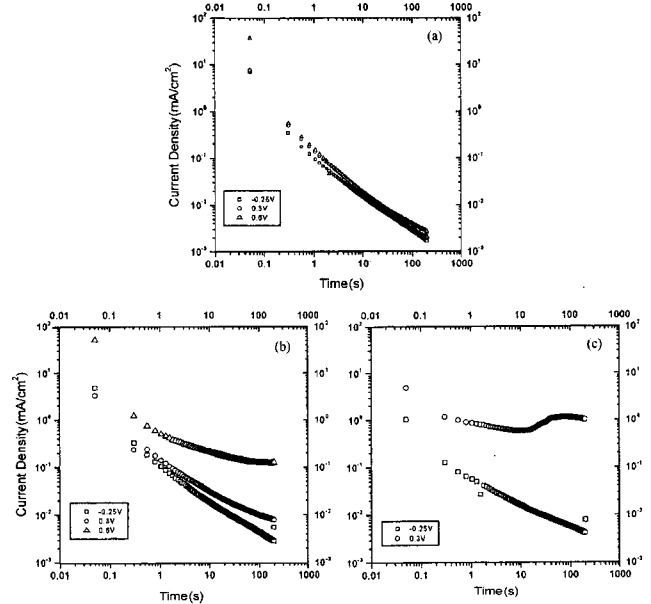


Fig. 3. Decay of current densities with time during repassivation of pure Cr at varying applied potential and Cl<sup>-</sup> concentration in deaerated 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution : (a) 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (b) 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.1N NaCl, (c) 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.6N NaCl

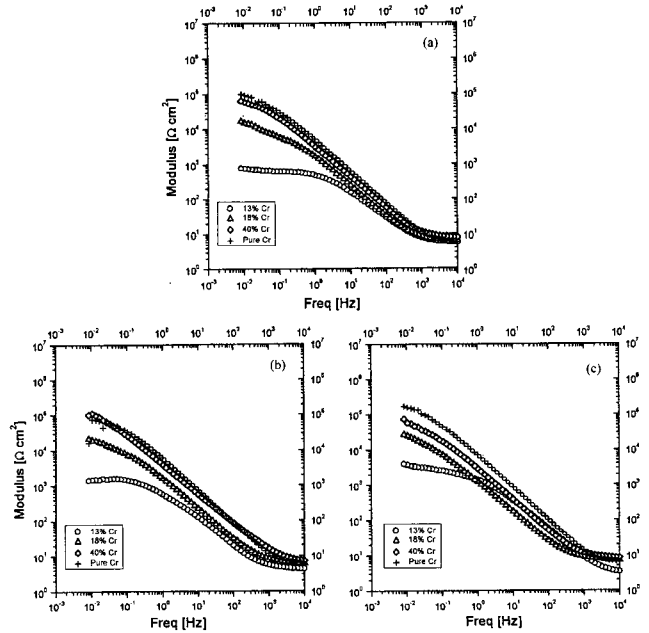


Fig. 4 Bode plots obtained from Fe-Cr alloys at various applied potentials and Cr contents in deaerated 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution : (a) -0.25V, (b) 0.3V, (c) 0.6V

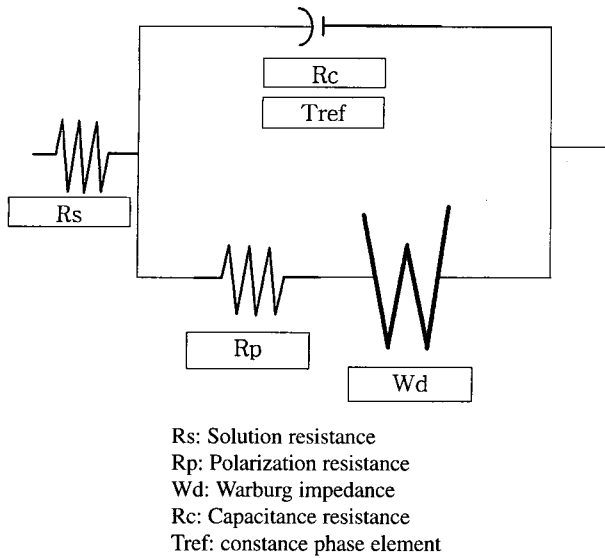


Fig. 5. Equivalent circuit model for simulation of Fe-Cr alloys

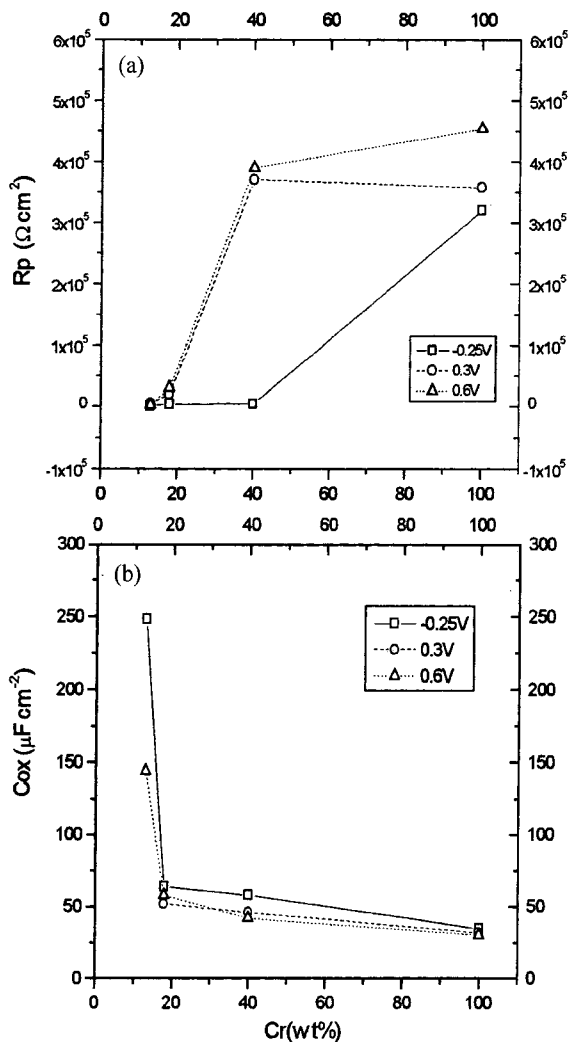


Fig. 6. The change of Rp and Cox for Fe-Cr alloys obtained from the impedance spectra with varying applied potentials and Cr content : (a) Rp, (b) Cox.

상을 발견할 수 있었다. 따라서 순수한 Cr은 염소이온이 존재하지 않으면 인가전위에 관계없이 동일한 재부동태 곡선을 보이나 용액 내에 염소이온이 증가하게 되면 재부동태가 잘 발생하지 않으며 그 정도는 인가전위가 증가할수록 더욱 크다는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에서 Cr 함량과 인가전위의 변화(-0.25V, 0.3V, 0.6V)에 따라 생성된 부동태 피막의 부식저항성을 알아보기 위하여 순수한 Cr과 Fe-Cr강에 대하여 A.C. Impedance 실험결과를 Bode plot로 나타내었다. 이 때 부동태 피막의 안정성을 유지하기 위하여 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에서 재부동태 된 시편들을 탈기된 중성 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에 침지하여 실험하였다. 실험결과는 일반적으로 쓰이고 있는 NLLS (non-linear least squares fitting) 연산(演算) 방법<sup>6)</sup>을 사용하여 Fig. 5와 같은 등가회로를 구성하여 해석하였다. 부식에 따른 전해저항은 용액의 저항(Rs)과 시편의 분극저항(Rp) 그리고 확산의 영향을 나타내는 Warburg impedance(Wd)와 부동태 피막에 의한 capacitance(Cox)와 capacitor의 보정상수 CPE(constant phase element) 값<sup>14)</sup>으로 구성된다고 생각할 수 있다.

재부동태 된 피막의 분극저항(Rp)은 시편 내에 Cr 함량이 높을수록 높은 값을 나타내었으며 (Fig. 6(a)) 부동태 피막의 Capacitance(Cox)는 Cr 함량이 18 wt%에서 급격히 감소한 후 Cr 함량이 증가할수록 Fe-Cr강일수록 순수한 Cr이 보이는 낮은 Capacitance값으로 수렴하였다.(Fig.6(b))

3.2. 합금원소 Mo의 재부동태 특성 및 공식저항성에 대한 영향

Fig. 7는 염소이온이 없거나 0.1N의 염소이온이 포함되어 있는 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에서 Mo 함량에 따른 동전위 분극시험 결과이다. 염소이온이 없는 경우 Fe-18Cr-xMo강에서 Mo 함량이 증가하여도 Mo가 없는 Fe-18Cr 강 of 분극거동과 유사하였다.(Fig 7(a)) 그러나 염소이온이 첨가되어 있는 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에서의 경우에는 Mo의 함량이 증가할수록 공식전위가 상승하여 전체적으로 부동태 전위 구역이 확대되었으며(Fig. 7(b)) 이와 동시에 활성화 영역의 임계전류밀도(*i<sub>c</sub>*) 역시 Mo가 증가할수록 감소되는 현상을 나타내었다. 따라서 Mo 함량의 증가는 부동태를 촉진하고 염소이온에 대한 강한 공식저항성을 갖는 부동태 피막을 형성한다고 할 수 있다. Ogawa와 Hashimoto의 AES, XPS를 이용한 연구결과에<sup>3,15)</sup> 따르면 Fe-Cr-Mo강 표면에 형성된 부동태 피막에서 Mo는 관찰되지 않았다고 보고하고 Mo는 Fe-Cr-Mo강의 부동태 피막의 형성에 직접적으로 관여를 하지 않으나 부동태 피막 형성 초기의 Fe의 용해를 최소화하며 높은 전위에서도 형성된 Cr 산화막의 용해를 막아 부동태 피막의 안정성을 상승시키는 역할을 한다고 주장하였고 Belo등<sup>16)</sup>이 행한 AES, XPS 분석실험에서도 스테인리스강의 표면에 형성된 산화막은 외부에는 Fe 산화막이 형성되고 내부는 Cr 산화막이 형성됨이 관찰되었으며 Mo는 Fe 산화막에서는 관찰되지 않았지만 Cr 산화막에서는 Mo<sup>4+</sup>, Mo<sup>6+</sup>, Mo 등의 존재가 확인되어 Mo가 피막과 금속계면 근처에서 축적된다고 하였으며 계면에서 Mo의 존재는 피막에서 Cr 산화물/Fe 산화물의 비를 증가시킨다고 보고하였다.

Fig. 8은 탈기된 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액(Fig 8(a))과 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.6N NaCl 수용액(Fig. 8(b))에서 -0.25V를 인가전위로 하여 마멸시험을 통해 피막이 제거되어진 후 순간적으로 용액에 노출되어진 Fe-18Cr-xMo강들의 재부동태 거동을 log time 과 log current density의 관계로 나타내었다. Fe-18Cr-xMo강의 재부동태 거동 역시 시간과 전류밀도의 관계가 log *i* = *k* - *n* log *t*의 멱급수를 따랐으며, *n*는 피막 생성동안 흐르는 전류를 나타내고 -*n*은 재부동태 속도를 나타내는 기울기 값을 나타낸

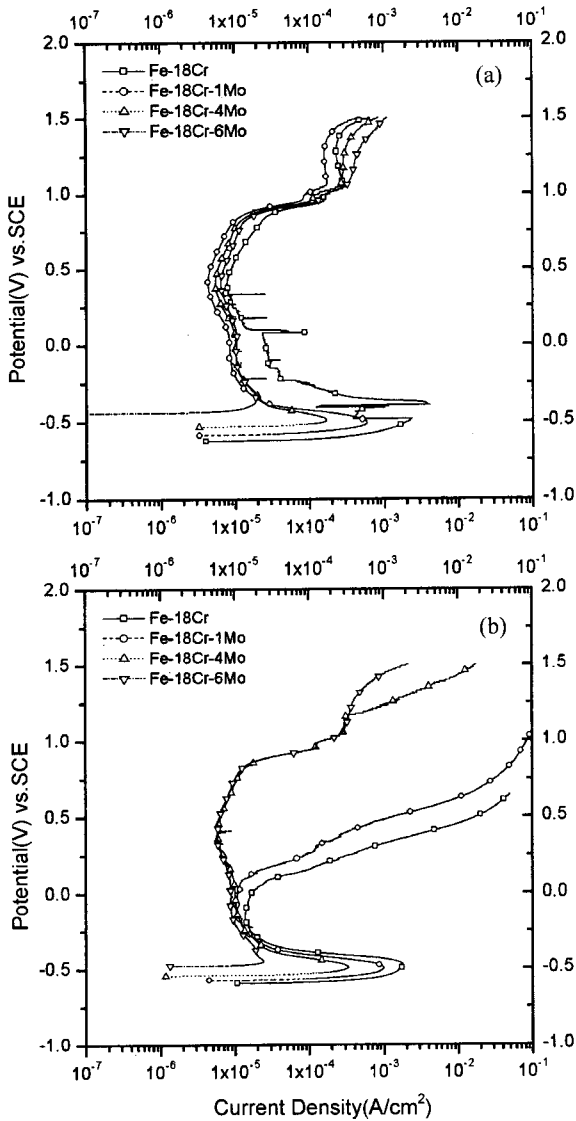


Fig. 7. Potentiodynamic polarization curves for Fe-18Cr-xMo alloys in deaerated 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution without and with Cl<sup>-</sup> ion according to the variation of Mo content : (a) 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (b) 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.1N NaCl

다.<sup>17)</sup> 탈기된 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에서는 Fe-18Cr과 Fe-18Cr-xMo (x = 1, 4, 6)강 모두 전류밀도가 시간에 비례하여 감소하였으며 탈기된 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.6N NaCl 수용액에서는 Fe-18Cr-xMo 강 of 전류밀도는 시간에 대하여 직선적으로 감소하였으나 Fe-18Cr 강 of 전류밀도는 재부동태 초기에는 직선적으로 감소하지만 시간이 흐름에 따라 더 이상 재부동태가 이루어지지 않고 높은 용해 전류밀도를 유지하였다. 전류밀도의 감소는 부동태 산화 피막의 형성속도가 강 of 용해속도보다 빠른 것으로 설명할 수 있다. 그러나 log time과 log current density의 관계에서 기울기가 초기에 일정하다가 점차 일정해지는 것은 산화 피막이 재 용해되기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 9 은 재부동태 된 피막의 안정성을 비교하기 위하여 Fe-18Cr 강과 Fe-18Cr-xMo(x = 1, 4, 6 wt%) 강을 -0.25V의 인가전위로 마멸시험을 실시한 후 A.C. impedance 측정결과를 Nyquist plot으로 도시한 것이다. 염소이온이 없는 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에서 재부동태를 이루는 속도(-n)와 전류밀도(i)는 Mo 함량에 따라 차이를 보이지 않았지만 반원의 크기로 나타내어지

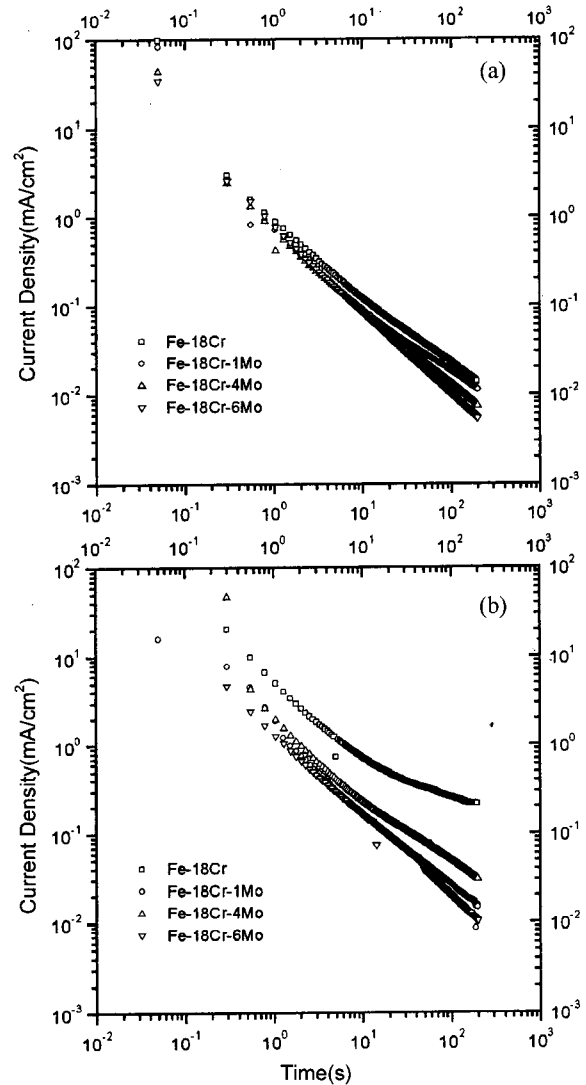


Fig. 8. Decay of the current density with time for repassivation of Fe-Cr and Fe-18Cr-xMo (x = 1, 4, 6 wt%) alloys at -0.25V in (a) 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (b) 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.6N NaCl.

는 형성된 피막의 부식저항성(Rct)은 Mo 함량이 증가할수록 높은 값을 나타내었다. Fe-18Cr강과 Fe-18Cr-1Mo강은 낮은 주파수 범위에서 Fe의 용해를 나타내는 inductance의 영향을 보였지만<sup>14,18)</sup> Mo가 4 wt% 이상 포함된 Fe-18Cr-xMo강은 낮은 주파수 범위에서 inductance의 영향 대신에 확산에 의한 Warburg 현상을 나타내었다. 따라서 4 wt%이상 Mo가 함유되면 Mo가 Fe의 용해를 효과적으로 방해한다고 할 수 있다.

부식저항성 향상에 대한 Mo의 역할에 대하여는 부동태 피막 또는 부동태 피막아래에 Mo의 많은 농축,<sup>19,22)</sup> Mo<sup>6+</sup>이온의 존재로 인한 Cr 산화막의 안정 및 부동태 피막 두께의 증가,<sup>20)</sup> MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온이 강 표면으로의 우선적인 흡착으로 Cl<sup>-</sup> 이온의 흡착 방해,<sup>23)</sup> Mo 화합물의 형성,<sup>24)</sup> 분극 초기의 활성화 구역에서 용해되지 않는 Mo 산화물이나 수산화물을 형성하여 강 표면의 용해를 감소시키는 것<sup>25)</sup> 등으로 부식의 진행을 억제하는 것으로 알려졌으며, 이 외에도 Mo의 첨가 효과를 부동태 피막과 용액사이의 계면으로부터 금속과 피막사이의 계면까지 피막의 결점으로 작용할 수 있는 양이온 공공의 유동을 감소시키는 것을 Mo<sup>6+</sup>이온과 양이온 공공 사이의 상호작용으로 해석한 모델도 제안되었다.<sup>26,27)</sup>

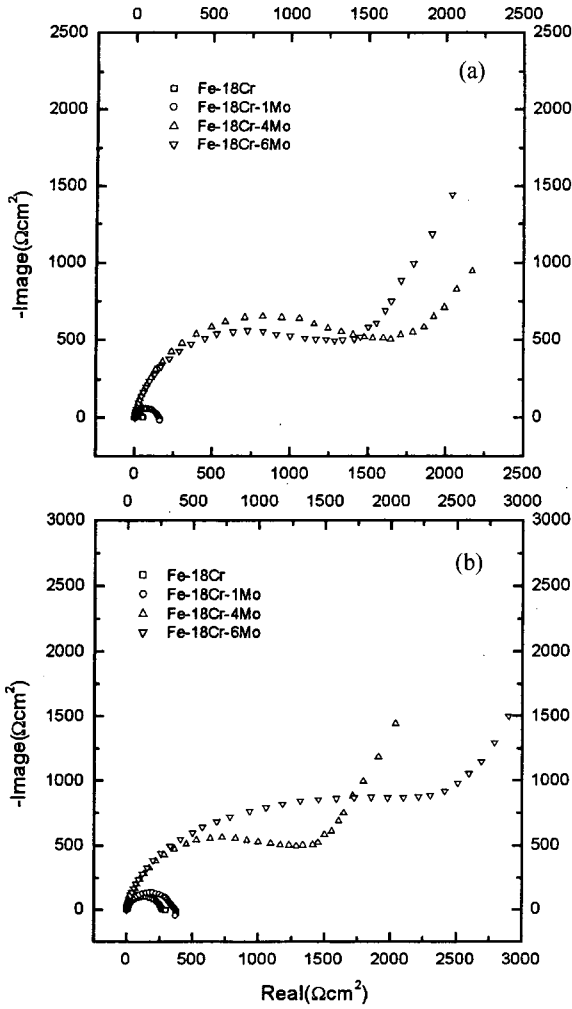


Fig. 9. Impedance spectra in Nyquist plot obtained from Fe-18Cr and Fe-18Cr-xMo(x = 1, 4, 6 wt%) alloys carried out at Eoc just after an abrading electrode test at the applied potential of -0.25V : (a) 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (b) 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.6N NaCl.

3.3. 합금원소 N가 재부동태 특성 및 공식저항성에 미치는 영향

Fig. 10 은 탈기된 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에 염소이온 농도를 다르게 하여 오스테나이트계 스테인리스강 316L, 316LN (0.042 wt%N), 316LN(0.105 wt%N)와 316LN(0.151 wt%N)의 동전위 분극곡선 결과를 나타내었다. Fig. 9(a)는 염소이온이 없는 탈기된 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에서는 활성화 영역에서의 임계 전류밀도의 감소를 제외하고는 316L강에 N의 함량 첨가로 인한 특별한 차이를 나타내지는 않았다. 수용액 내에 0.6N의 농도까지 염소이온을 첨가하여 더 가혹한 부식환경을 만들어 준 경우는 질소가 함유된 시편에서는 N함량 변화에 따른 분극곡선의 변화는 관찰되지는 않았으나 N가 첨가된 316LN 스테인리스강은 N가 첨가되지 않은 316L 스테인리스강에 비해서 낮은 부동태 전류밀도 값과 넓은 부동태 영역을 유지하였으며 N가 첨가되지 않은 316L은 염소이온 농도가 증가함에 따라 부동태 전류밀도 값이 감소하였고 부동태 전위 영역이 축소되었다. 또한 N의 첨가는 활성화 영역의 임계전류밀도 값을 낮추는 역할을 하였는데 이는 Fe-Cr 강에 첨가된 Mo의 역할과 마찬가지로 N의 첨가는 부동태를 촉진하고 더 안정한 부동태 산화피막을 형성시키기 때문으로 판단된다. Mudali는 0.01M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 0.99M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 수용액에서 순수한 Fe와 Fe-N 강의 동전

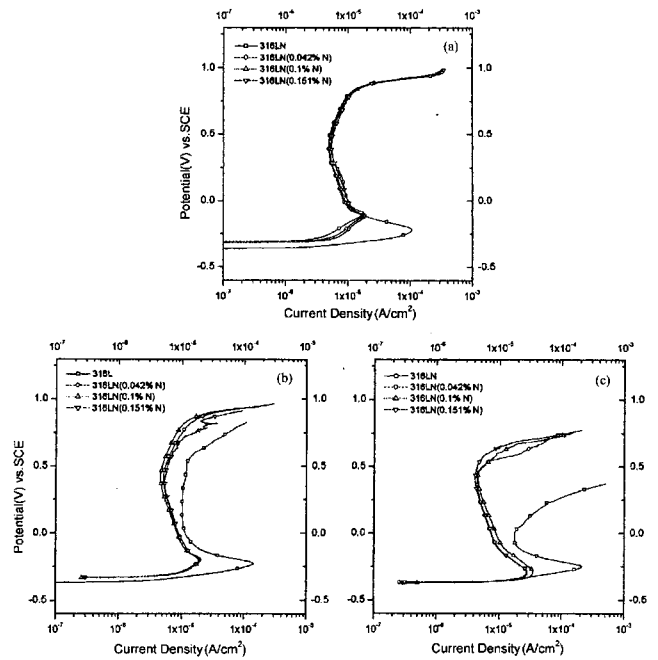


Fig. 10. Potentiodynamic polarization curves for 316L and 316LN with varying N content in deaerated 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with varying Cl<sup>-</sup> ion concentrations : (a) 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (b) 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.1N NaCl, (c) 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.6N NaCl.

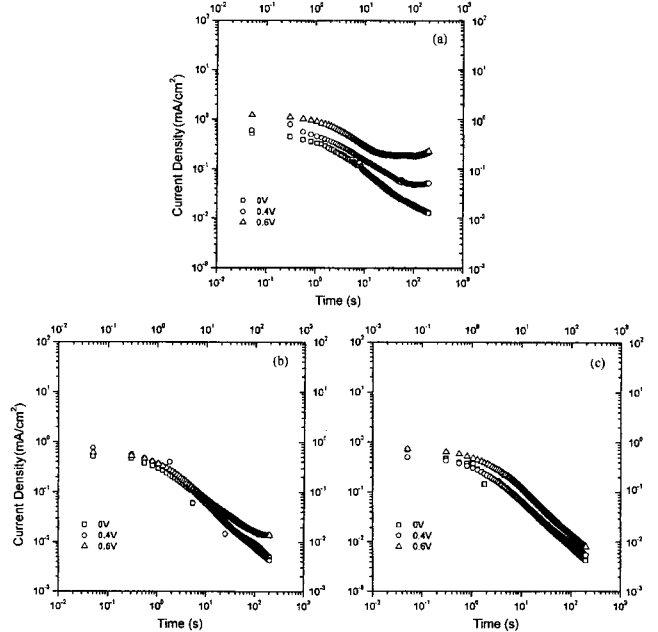


Fig. 11. Decay of current densities with time for repassivation of 316L, 316LN(0.042 wt%N) and 316LN(0.151 wt%N) at various applied potentials in deaerated 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.1N NaCl solution : (a) 316L, (b) 316LN(0.042 wt% N), (c) 316LN(0.151 wt% N)

위 분극 시험에서 N가 첨가된 강의 임계전류밀도가 현저히 감소하고 공식전위가 상승한 것을 측정하였으며<sup>28)</sup> 더불어 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 0.5M Cl<sup>-</sup>를 첨가한 수용액에서 316L강에 N를 360 ppm에서 1600 ppm까지 첨가한 강의 분극거동의 결과<sup>29)</sup>에서도 본 실험의 결과와 마찬가지로 N가 스테인리스강의 부식저항성 증가에 중요한 역할을 하는 것으로 확인된 바 있다.

Fig. 11은 N 첨가에 따른 재부동태 특성을 알아보기 위하여 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 0.1N NaCl 수용액에서 0V, 0.4V, 0.6V의 인가 전위를 가하여 측정된 정전위 전류밀도의 시간에 따른 변화를 log time과 log current density의 관계로 나타내었다. 인가전위 0.4V, 0.6V에서 N가 첨가되지 않은 316L강의 재부동태 전류밀도는 전위를 인가한 초기에는 시간에 비례하여 감소하였지만, 점차 일정한 전류밀도값을 나타내다가 비록 공식전위 아래임에도 불구하고 공식의 형성으로 인한 부동태 피막의 파괴 때문에 전류밀도가 증가하였다. 그러나 N가 첨가된 316LN강의 재부동태 전류밀도의 경우 인가전위와 관계없이 시간이 흐를수록 따라 직선적으로 감소하는 것으로 나타났는데, 이는 N가 공식의 형성을 억제하고 부동태 피막의 용해를 억제하여 부동태 산화 피막의 형성을 촉진하는 것으로 사료된다.

Fig. 12은 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에서 0V와 0.6V의 인가전위로 재부동태 시험을 실시한 후 형성된 부동태 피막의 안정성을 비교하고자 개방전위에서 측정된 impedance 값을 Bode plot으로 나타낸 것이다. N의 첨가로 316LN강의 분극저항값은 316L강

보다 10배 가량 향상되었으며 모든 시험은 높은 인가전위(0.6V)에서 형성된 부동태 피막이 낮은 인가전위(0V)에서 형성된 부동태 피막보다 더욱 높은 Impedance값을 나타내었다. 재부동태 형성에 미치는 염소이온 농도의 영향을 알아보기 위하여 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에 NaCl의 농도를 0~0.6N까지 변화시킨 수용액에서 시험에 0.6V의 전위를 인가하여 재부동태 시킨 후 A.C. Impedance 측정을 하여 피막의 분극저항값을 비교한 결과는 염소이온 농도가 증가할수록 모든 시험의 분극저항값이 점차 감소하였고 N 함량이 증가할수록 순차적으로 높은 분극저항값을 유지하였다. 앞의 결과로부터 N가 첨가되면 더욱 안정된 부동태 피막을 얻을 수 있어 염소이온이 있는 환경에서도 높은 분극저항값을 유지할 수 있으며 부동태 영역의 높은 인가전위에서 형성된 부동태 피막일수록 높은 분극저항값을 나타내는데 이것은 Fe-Cr강에서와 마찬가지로 높은 전위를 인가할수록 안정한 Cr 산화막을 형성하고 N가 다른 합금원소들의 용해를 방해하기 때문인 것으로 사료된다.

Newman과 Shahrabi<sup>30)</sup>에 의하면 공식에 대한 저항성을 개선시키는 N의 영향에 대하여, 질소의 용해로 인해 공식 핵에서 N가 H<sup>+</sup> 이온과 결합하여 NH<sup>4+</sup> 이온을 형성함으로써 H<sup>+</sup> 이온을 소비하여 피막주위의 pH가 상승하여 부동태를 촉진하고, 부동태 피막 표면에 질소가 농축되어 있으며, 피막이 용해중인 상황에서도 금속표면에 질소가 농축될 수 있음을 언급하였다. Osozawa 와 Okada 는 N를 함유한 스테인리스강에서 공식생성 실험 후 수용액에서 NH<sup>4+</sup> 이온을 발견하였으며 수소이온의 감소로 인해 공식 site에서의 pH가 증가하여 재부동태를 촉진한다고 주장하였으며,<sup>31)</sup> Jargeilus-Pettersson은 금속에서 용해된 N의 부피에 일치되는 양이 수용액중에 NH<sup>4+</sup> 이온들로 존재함을 확인하였다.<sup>32)</sup> 따라서 부동태 피막이 국부적으로 파괴되거나 금속이 용해될 때 N와 수소사이의 반응에 의하여 NH<sup>4+</sup> 이온을 형성한다고 주장하였다. Olefjord 와 Wegrelius<sup>32,33)</sup>는 원자층의 12~20%에 해당하는 질소를 계면에서 발견을 하였다고 주장했으나 Cr 산화물과 비교해서 열역학 적으로 불안정한 Cr 질화물의 형성이 과연 부식저항성 향상에 기여하는지에 대해서는 아직 확실하지 않다. Mudai<sup>29)</sup>은 N의 용해로 공식에서 암모니아 이온의 생성과 부식을 억제하는 질산염화합물이 계속적으로 생산되어 공식저항성을 개선한다고 하였다. 본 실험에서의 결과에 따르면 스테인리스 강에 첨가된 N의 역할은 염소이온의 공격에도 공식의 성장속도를 감소시키고 재부동태를 촉진시키며 다른 합금원소 Cr, Mo 등과 시너지 효과로 부동태 전류밀도의 감소와 분극저항을 증가시켜 공식 저항성을 향상시키는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

염소이온 농도를 변화시킨 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에서 Fe-Cr, Fe-Cr-Mo, 316L, 316LN 스테인리스강의 부동태와 재부동태 특성 실험 결과는 다음과 같다.

1. Fe-Cr강의 부식전위와 부동태 전류밀도는 Cr의 함량이 증가할수록 감소하였다. Fe-Cr 스테인리스강의 보호성 부동태 피막은 Fe 산화막의 기여보다는 주로 Cr 산화막에 의해 형성되었다. 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 염소이온이 첨가될수록 부동태 전위 구간을 축소시키고 부동태전류밀도를 증가시켰다.
2. Fe-Cr강에 Cr 함량의 증가는 재부동태 속도와 분극저항(Rp)을 증가시켰고 산화막의 capacitance(Cox)를 감소시켰다. 순수한 Cr에서는 염소이온이 증가된 경우에는 인가전위가 증가할수록 재부동태가 억제되었다.
3. Mo 함량의 증가는 염소이온이 포함된 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용

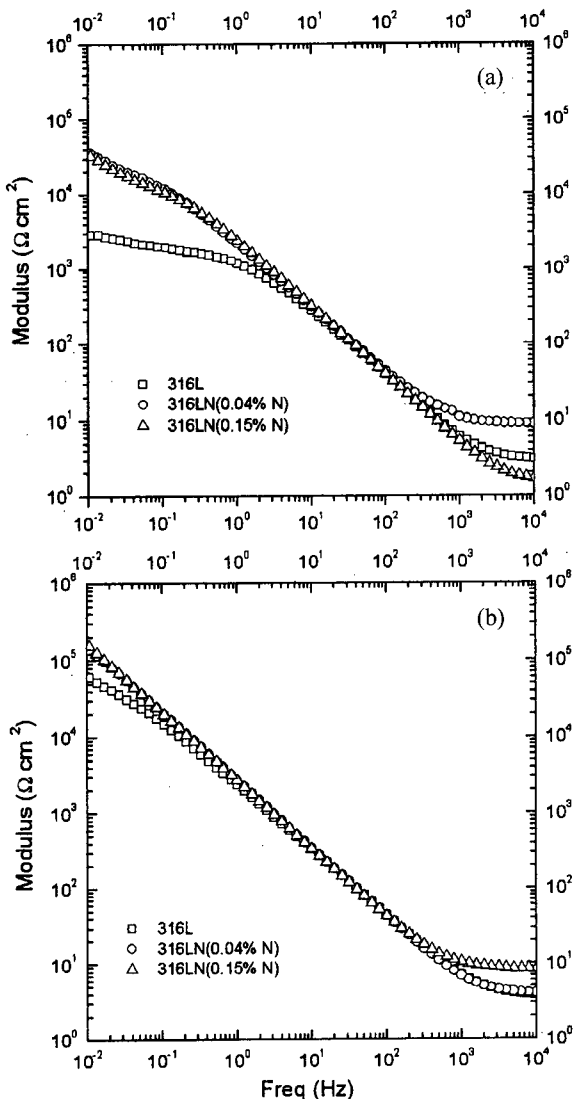


Fig. 12. Bode plots for 316L, 316LN (0.042 wt% N), 316LN (0.151 wt% N) carried out at Eoc, after performing potentiostatic current density transient measurements at applied potentials of 0V and 0.6V in deaerated 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. : (a) 0V, (b) 0.6V

액에서 공식전위를 증가시키고 임계전류밀도를 감소시켰다. Mo의 첨가는 부동태를 촉진시키고 더욱 안정한 산화피막을 형성시켰다.

4. Mo의 첨가는 Fe의 용해를 막는 재부동태 속도를 증가시키고 분극저항을 증가시켰다.

5. 316L과 316LN강의 동전위 분극실험의 결과를 비교하면 N가 첨가된 316LN강이 보다 낮은 부동태 전류밀도와 임계전류밀도를 나타내었다.

6. N의 첨가는 Mo의 경우와 동일하게 재부동태 속도와 분극저항을 증가시켰다.

## 후 기

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

## REFERENCES

1. Y. S. Kim and J. Kim, *J. Corros. Sci. Soc. of Korea*, **26**, 435 (1997).
2. R. F. A. Jargelius-Pettersson, *Corrosion*, **54**, 162 (1998).
3. H. Ogawa, H. Omata, I. Itoh, H. Okada, *Corrosion*, **34**, 53 (1978).
4. Z. Szklarska-Smialowska and W. Kozlowski, *Corrosion*, **34**, 177 (1978).
5. T. Kosaka, S. Suzuki, H. Inoue, M. Saito, Y. Waseda, E. Matsubara, *Appl. Surface Sci.*, **103**, 55 (1996).
6. Tiehua Piao and Su-Moon Park, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3371 (1997).
7. J. D. Kim and S. I. Pyun, *Corros. Sci.*, **38**, 1093 (1996).
8. Su-Il Pyun and Moon-Hee Hong, *Electrochim. Acta*, **37**, 2437 (1992).
9. "CMS300 Electrochemical Impedance Spectroscopy System Operator's Manual, Gamry Instrument Inc., p7-22 (1994), PA, U.S.A.
10. Dong Ho Ham and Jae Bong Lee, *J. Korean Electrochem. Soc.* **2(4)**, 195 (1999).
11. A. Atrens, B. Baroux and M. Mantel, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3697 (1997).
12. J. C. Scully, 'Passivity of metals and semiconductors'. Elsevier, 283 (1983).
13. J. W. Schultze, M. M. Lohrengel and D. Ross, *Electrochimica Acta*, **28**, 973 (1993).
14. D. Kaushik, M. N. Alias and R. Brown, *Corrosion*, **47**, 859 (1991).
15. J. D. Kim and S. I. Pyun, *Corros. Sci.*, **38**, 1093 (1996).
16. M. F. Montemor, A. M. P. Simoes, M. G. S. Ferreira, M. Da. Cunha Belo, *Corros. Sci.*, **4**, 17 (1999).
17. P. I. Marshall and G. T. Burstern, *Corros. Sci.*, **23**, 1219 (1983).
18. M. Drogousks, H. Menard, A. Lasia and L. Brossard, *J. Applied Electrochemistry*, **26**, 1196 (1996).
19. K. Sugimoto, Y. Sawada, *Corros. Sci.*, **17**, 425 (1997).
20. C. Leygrat, G. Huktquist, I. Olefjord, B. O. Elfstrom, V. M. Knyahava, A.V. Paskeyer, Y.M. Kolotykin, *Corros. Sci.*, **19**, 343 (1979).
21. I. Olefjord, B. O. Elfstrom, *Corrosion*, **38**, 46 (1982).
22. M. W. Tan, E. Akiyama, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, *Corros. Sci.*, **37**, 1289 (1995).
23. K. Sugimoto, Y. Sawada, *Corrosion*, **32**, 347 (1976).
24. C. R. Clayton, J. C. Lu, *Corros. Sci.*, **27**, 881 (1989).
25. K. Hashimoto, K. Asami, K. Teramoto, *Corros. Sci.*, **19**, 3 (1979).
26. M. Urquidi-MacDonald, D. D. MacDonald, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 961 (1989).
27. D. D. MacDonald, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 3434 (1992).
28. H. Kamachi Mudali, B. Reynders, M. Stratmann, *Corros. Sci.*, **41**, 179 (1999).
29. H. Kamachi Mudali, R. K. Dayal, J. B. Gnanmoorthy and P. Rodriguez, *Materials Transactions.*, **37**, 1568 (1996).
30. R. C. Newman, T. Shahrabi, *Corros. Sci.*, **27**, 827 (1987).
31. K. Osozawa and N. Okato, USA-Japan Seminar, Passivity and its Breakdown on Fe and Fe-base Alloys, Honolulu, 1975(eds R. W. Staehle and H. Okada), p 135. NACE, Houston, TX (1976).
32. R. F. A. Jargelius-Pettersson, *Corros. Sci.*, **41**, 1639 (1999).
33. I. Olefjord and L. Wegrelius, *Corros. Sci.*, **38**, 1203 (1996).