

## 양이온 성분이 수산화철 형성에 미치는 영향 조사

오세진<sup>†</sup> · 이재영\* · 권순주\*\* · 유장용\*\*\* · 주용용\*\*\*

주성대학 음향공학과

\*포항산업과학연구원 자원활용팀

\*\*포항공과대학교 재료공학과

\*\*\*포항제철기술연구소 후판연구팀

### Studying the Effect of Cation to the Formation of Iron Oxyhydroxide

Sei-Jin Oh<sup>†</sup>, Jae-Yong Lee\*, Soon-Ju Kwon\*\*, Jang-Yong Yoo\*\*\* and Wung-Yong Choo\*\*\*

Department of Acoustical Eng., JuSung College

\*Resource Recycling Team, Research Institute of Industrial Science and Science

\*\*Department of Materials Science and Engineering Pohang University of Science and Technology

\*\*\*Plate, Rod and Welding Research Team, Technical Research Laboratory, Pohang Iron and Steel Co., Ltd.

(2002년 7월 2일 받음, 2002년 10월 14일 최종수정본 받음)

**Abstract** Effect of nine different cations to the formation of iron oxyhydroxide was studied using Mossbauer spectroscopy, XRD and BET. The Redox Potential and pH were measured for the determination of the internal reaction rate, as well. The phases of iron oxyhydroxide could not be the same with each other, due to the present of different cations in solution. Although the oxyhydroxide compound were composed of the same phases, the fraction of each phase was different from each other. The internal reaction rate was varied by the substitution of cation. It could be a cause of the different phase and particle size of oxyhydroxide compound.

**Key words:** iron oxyhydroxide, cation, Redox Potential, pH, internal reaction rate

### 1. 서 론

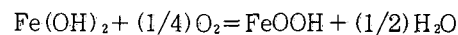
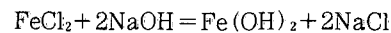
일반적으로 철강으로 제작된 구조물의 부식특성은 폭로 환경과 철강의 종류에 의해서 달라질 수 있다.<sup>1~4)</sup> 예를 들면, 시골지역의 부식속도는 해안지역과 공업지역에 비하여 낮으며, 부식생성물의 형태도 시골지역과 공업지역에서는 주로 레피도크로사이트( $\gamma$ -FeOOH)가 형성되는 반면, 해안지역에서는 아카가나이트( $\beta$ -FeOOH)가 많이 생성된다. 아카가나이트의 형성에는 해안지역에 많은  $\text{Cl}^-$  이온이 크게 기여하며, 아카가나이트의 형성은 부식속도를 높이는 결과를 초래한다.<sup>5)</sup> 그리고 동일한 폭로환경에서도 철강의 종류에 따라서 부식특성이 크게 달라진다.<sup>1~5)</sup> 예를 들면, 일반 탄소강보다도 내후성강의 부식에 대한 저항력은 매우 높다.<sup>1~3, 5~16)</sup> 그 이유는 내후성강에 들어있는 합금원소(양이온 원소)가 강재의 표면에 미세한 피싸이트( $\alpha$ -FeOOH)로 형성된 부동태 피막(protective layer)을 생성시키기 때문이다. 따라서 양이온 성분들이 수산화철/산화철 형성에 미치는 영향을 조사하는 것도 매우 가치가 있을 것이다.

본 연구에서는 여러 가지 양이온 성분들을 용액에 포함시켜 가면서 인위적으로 수산화철을 합성하여 양이온들의 영향을 조사하였다. 이 결과는 양이온 성분들에 따른 수산화철의 형성 거동을 알려줄 것이며, 철강의 부식방지에 관련한

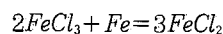
자료로 활용될 수 있을 것이다. 특히 내후성강이 부식환경에 대하여 강한 저항력을 가지는 부동태 피막 형성 방안 도출의 기초 자료가 될 것이다.

### 2. 실험 방법

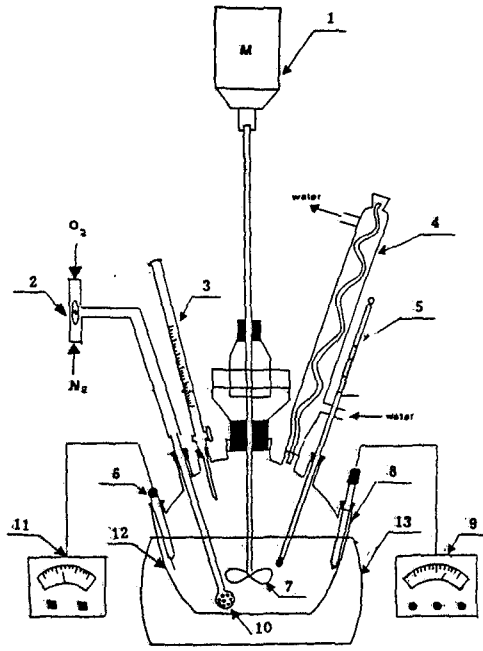
$\text{FeCl}_2$ 와  $\text{NaOH}$ 의 혼합 수용액에 산소를 불어 넣어 수산화철을 합성하였으며, 이들에 대한 반응식은 아래와 같다



수산화철 합성에 있어서 99.99%의 순도(일본, 고순도 화학 Co.)를 갖는  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였다. 그러나 본 시료에 다소의  $\text{Fe}^{+3}$ 이온이 포함되어 있었으며, 시약을 수용액에 녹이는 과정에서 산화가 진행되어  $\text{Fe}^{+3}$ 이온이 1% 이상 혼입된다. 따라서  $\text{FeCl}_2$ 와  $\text{NaOH}$ 용액들을 합성하기 전에, 금속 철( $\text{Fe}$ ) 분말을  $\text{FeCl}_2$  수용액에 투여하여  $\text{Fe}^{+3}$ 이온을  $\text{Fe}^{+2}$ 이온으로 완전히 환원시킨 후에 철 분말을 여과함으로써  $\text{Fe}^{+3}$ 이온이 완전히 제거된 순수한  $\text{FeCl}_2$  수용액을 실험에 사용하였다. 이처럼  $\text{Fe}^{+3}$ 이온을 정제한 기본 원리는 아래와 같은 자연 전위차를 이용한 치환반응(cementation reaction)이었다.<sup>17)</sup>



<sup>†</sup>E-mail: sei jin@jsc.ac.kr



1. Motor 2. 3-way valve 3. Buret 4. Reflux condenser 5. Thermometer 6. Pt-Calomel electrode 7. Stirrer 8. Glass electrode 9. pH meter 10. Gas distributor 11. Potential meter 12. Reaction vessel 13. Heating mantle

Fig. 1. Apparatus used in this experiment for sample preparation

Table 1. 양이온 성분의 첨가를 위해 사용한 시약

양이온	원자번호	시약	양이온	원자번호	시약
Mg	12	Mg(OH) <sub>2</sub>	Cr	24	CrCl <sub>3</sub>
Al	13	AlCl <sub>3</sub>	Mn	25	MnCl <sub>2</sub>
Si	14	xNa <sub>2</sub> OySi	Ni	28	NiCl <sub>2</sub>
P	15	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	Cu	29	CuCl <sub>2</sub>
Ca	20	Ca(OH) <sub>2</sub>			

Table 2. 0.1몰/l 에 대한 양이온 성분의 질량비(weight percent, %)

합금성분	질량비	합금성분	질량비
Mg	6	Cr	13
Al	7	Mn	14
Si	7	Ni	15
P	8	Cu	16
Ca	10		

그 후 정제된 용액을 중화 적정하여 농도를 정확히 재측정하고, 목표하는 농도가 되도록 순수한 물을 가하여 농도를 조절하였다. 이 때 준비된 FeCl<sub>2</sub> 용액의 재산화 방지하기 위하여 N<sub>2</sub> 기체를 용액에 지속적으로 취입하였다.

이처럼 준비한 FeCl<sub>2</sub> 용액과 양이온 성분 그리고 NaOH 용액들을 Fig. 1의 반응조에서 혼합하였다. 여기서 1.6몰/l의 Fe<sup>2+</sup>이온 중에서 0.1몰을 양이온 성분으로 치환하였으며, 양이온 성분을 첨가하기 위한 시약과 0.1몰의 양이온 성분에 대한 무게비(weight percent)를 각각 Table 1과 Table 2에 나타내었다. 그리고 양이온 성분에 의한 효과

를 조사하기 위하여, 여러 가지 외적인 요소들에 의한 영향을 최대한으로 배제시켰다. 그 예로써, 교반기의 회전수(r.p.m.)를 1750/min.으로 균일하게 하였으며, 반응조에 공급되는 공기의 양도 2 l/min.씩 일정하게 유입시켰다. 그리고 반응이 시작되기 전까지는 N<sub>2</sub>기체를 취입하였으며, 반응의 시작과 동시에 공기를 취입시켰다. 그리고 반응조 용액의 초기온도는 약 25°C를 유지하였으며, 당량비(2x [Cl]/[OH])를 0.3125로 고정하였다. 이처럼 취입기체를 공기로, 용액의 초기온도를 약 25°C로, 당량비를 0.3125로 결정한 것은 가급적으로 대기환경을 모사하기 위함이다. 수산화철이 합성되는 과정에서의 내부반응속도(internal reaction rate)를 결정하기 위하여, 양이온 성분에 상관없이 수산화철의 생성량을 0.25몰/l로 고정하였다.

수산화철이 합성되는 과정에서 용액의 pH, 산화 환원 전위(Oxidation Reduction Potential: ORP), 온도의 변화를 기록하여 생성물의 반응종료시간 및 내부반응속도를 결정하였다.<sup>18)</sup> 그리고 합성된 시료는 수세, 여과, 건조과정을 거쳐 분말화 한 후, X선 회절기(XRD)와 피스바우워 분광기를 사용하여 양이온 성분에 따른 수산화철의 생성거동을 조사하였다. 또한 BET를 이용하여 제조된 시료의 평균비표면적을 측정하였다.

### 3. 실험 결과

#### 3.1 Redox Potential 분석

동일한 용액조건에서 양이온 성분의 첨가로 인한 수산화철의 생성거동 변화가 Fig. 2와 Fig. 3에서 보여진다. 이들에게서 나타나는 것처럼, 반응시간에 따른 Redox potential과 pH curve들의 형태가 양이온 성분에 관계없이 대부분 유사한 반면에, 반응의 종료시간이 양이온 성분에 따라서 크게 달라진다(Fig. 4). Mn(망간)과 Cr(크롬)이 첨가되었을 경우의 내부반응속도는 양이온 성분이 전혀 첨가되지 않은 경우와 유사하다(Table 3). 이는 수산화철이 합성될 때의 내부반응속도가 용액내에 존재하는 Mn이나 Cr이온들로부터 큰 영향을 받지 않았음을 의미한다. Ca(칼슘)와 Mg(마그네슘) 등의 알칼리족 원소들이 첨가되었을 경우의 내부반응속도는 양이온 성분이 첨가되지 않은 경우에 비하

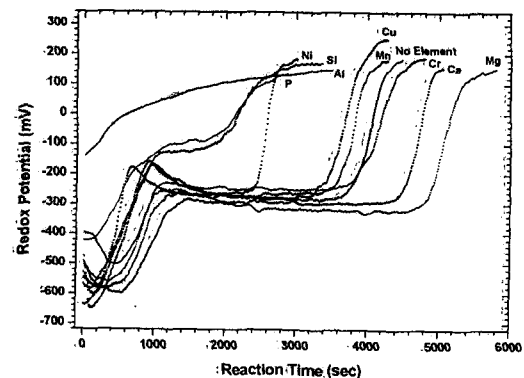


Fig. 2. Redox Potential behavior due to the substitution of cation

Table 3. 양이온 성분의 첨가에 따른 내부반응속도(millimol/(liter x min.))의 변화

합금성분	No Element	Mg	Al	Si	P	Ca	Cr	Mn	Ni	Cu
내부반응속도	3.66	2.88	15.0	6.52	7.14	3.95	3.57	3.85	5.77	3.13

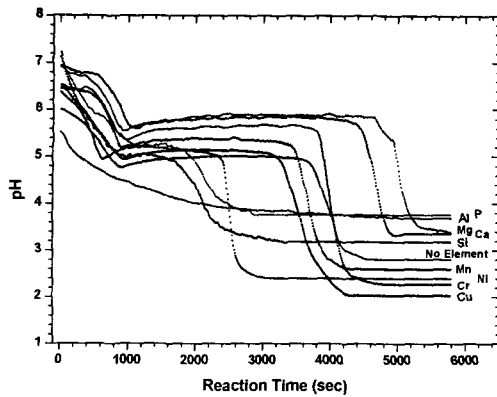


Fig. 3. pH behavior due to the substitution of cation

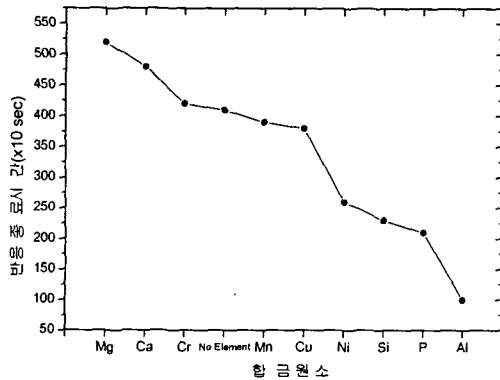


Fig. 4. Reaction time as a function of cation

여 감소한 것으로 나타났다 (Table 3). 그러나 Cu(구리), Al(알루미늄), Ni(니켈), P(인), Si(실리콘)의 원소들이 첨가되었을 경우의 내부반응속도들은 Cu로부터 시작하여 Ni, P & Si, Al의 순서로 증가하는 것을 볼 수 있다. 특히 P, Si, Al이 첨가되었을 경우의 내부반응속도는 양이온 성분이 첨가되지 않은 경우에 비하여 매우 증가하였다. 그 중에서 Al의 Redox potential curve는 다른 경우들과 매우 다르다. 즉 Al이 첨가되었을 때, Green Rust I이 형성되는 단계와 수산화철이 형성되는 단계가 거의 구별이 되지 않을 정도로 내부반응이 매우 빠르게 진행되었다. 이처럼 양이온 성분에 의한 내부반응속도의 변화가 수산화철 합성에 어떠한 영향을 주었는지에 대해서는 다음에 논의될 XRD, 피스바우워, BET 분석에서 보여질 것이다.

3.2 XRD 분석

양이온 첨가에 의한 수산화철 생성물들의 XRD분석 결과가 Fig. 5와 Fig. 6에 보여진다. Fig. 5를 보면, 양이온 성분을 첨가하지 않고 생성시킨 수산화철 시료는 주로 레피도크로사이트로 형성되어 있었으며, 소량의 피사이트와 아카게나이트도 포함되어 있었다(Fig. 5(a)과 Table 4). Mg가 첨가되었을 경우의 XRD분석 결과(Fig. 5(b))는 실질적으로 양이온 성분이 첨가되지 않은 경우와 비슷하였다.

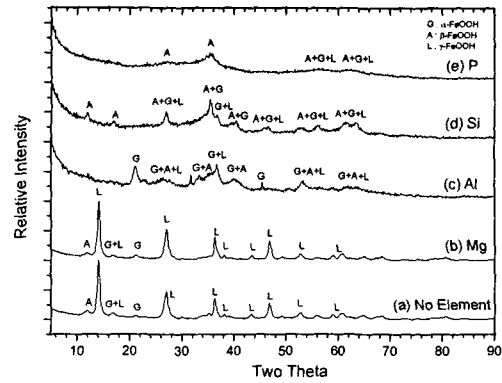


Fig. 5. XRD analysis of iron oxyhydroxides substituted with Mg, Al, Si, and P

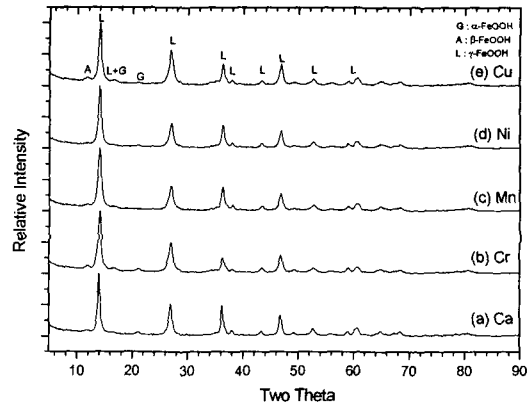


Fig. 6. XRD analysis of iron oxyhydroxides substituted with Ca, Cr, Mn, Ni and Cu

그러나 Al, Si, P 경우의 XRD분석 결과는 양이온 성분이 첨가되지 않은 경우와 상이하게 다를 수 있다. 이들을 XRD 스펙트럼을 살펴보면, 본 시료들이 비정질(amorphous)이거나 입도가 매우 작아서 피크들의 너비(linewidth)가 매우 넓은 것을 볼 수 있다. 이로 인하여 각 시료들을 구성하고 있는 수산화철의 주된 상(main phase)은 알 수 있으나, 소량으로 포함될 수 있는 상들의 존재 여부를 확실히 식별(identification)하기란 매우 어렵다. 예를 들면, Al의 경우에 있어서 주된 수산화철 상이 피사이트임을 알 수 있지만, 아카게나이트와 레피도크로사이트가 시료내에 소량으로 포함되어 있을 경우를 완전히 배제할 수는 없다(Table 4). 이는 피사이트, 아카게나이트, 레피도크로사이트의 XRD 표준스펙트럼들이 완전히 다르지만, 시료내의 아카게나이트와 레피도크로사이트의 양이 적게 되면 피사이트의 넓어진 피크로부터 이들의 정확한 분리가 어렵기 때문이다. Si와 P가 첨가되었을 경우에는 아카게나이트가 시료의 주된 성분으로 나타나는 반면에, 피사이트와 레피도크로사이트들이 소량으로 존재할 가능성이 있

Table 4. 양이온 성분의 첨가에 따른 생성물의 XRD 분석

합금원소	No Element	Mg	Al	Si	P	Ca	Cr	Mn	Ni	Cu
$\alpha$ -FeOOH	○	○	○	△	△	×	×	×	×	○
$\beta$ -FeOOH	○	○	△	○	○	×	×	×	×	○
$\gamma$ -FeOOH	○	○	△	△	△	○	○	○	○	○

○ : 존재, △ : 존재 가능, × : 존재하지 않음

다 (Table 4). 이는 시료내의 피싸이트와 레피도크로싸이트 양이 적다면 아카게나이트의 넓은 피크로부터 정확한 분리되기 어렵기 때문이다. Fig. 6에서 보면, Ca, Cr, Mn, Ni, Cu 등의 스펙트럼들은 양이온 성분이 첨가되지 않은 경우와 유사하며, Cu를 제외한 모든 시료들이 순수한 레피도크로싸이트임을 보여준다 (Table 4).

3.3. 뫼스바우어 분석

양이온 성분이 용액내에 첨가되지 않았을 경우의 뫼스바우어 스펙트럼들이 Fig. 7(a)와 (g)에서 보여진다. 이들 스펙트럼의 중앙에는 자기적 성질을 갖지 않는 물질 (non-magnetic material)임을 의미하는 더블렛 (doublet)이 존재하며, 그 주위에 자성물질 (magnetic material)임을 의미하는 섉스텝 (sextet)이 보인다. 상온 (300K)에서 얻은 스펙트럼 (Fig. 7(a))의 더블렛에 해당하는 수산화철 상은 순수한 아카게나이트, 순수한 레피도크로싸이트 또는 아카게나이트와 레피도크로싸이트의 혼합물이고, 주위의 섉스텝은 피싸이트에 대응한다. 이처럼 상온에서 더블렛에 해당하는 아카게나이트와 레피도크로싸이트를 구별하지 못하는 이유는 상온에서는 그들의 뫼스바우어 파라미터값들이 거의 일치하기 때문이다. 그러나 저온측정에서 액체질소온도

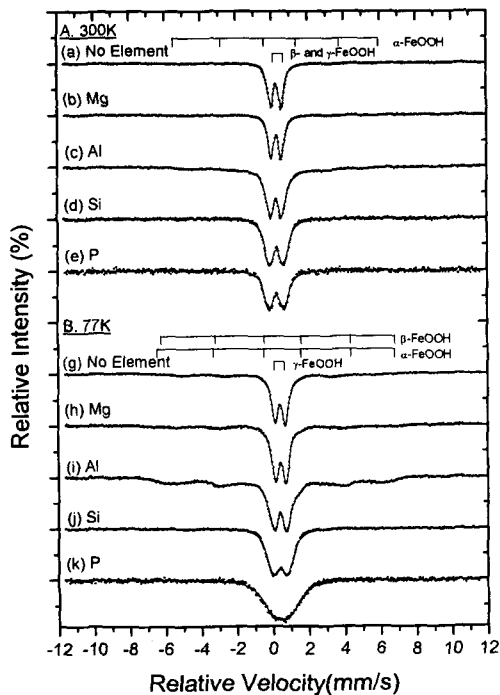


Fig. 7. Mossbauer analysis of iron oxyhydroxides substituted with Mg, Al, Si, and P

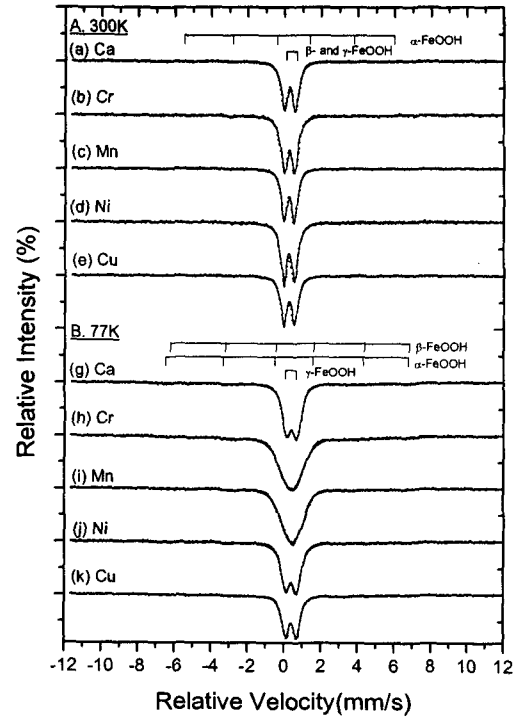


Fig. 8. Mossbauer analysis of iron oxyhydroxides substituted with Ca, Cr, Mn, Ni and Cu

(77K)가 아카게나이트의 넬온도 (Neel Temperature, 270K 정도)보다 낮아짐에 따라서 아카게나이트가 자성을 지니게 되어 스펙트럼이 섉스텝으로 변화하는 반면에, 레피도크로싸이트는 그대로 더블렛으로 남아있게 된다. 따라서 저온에서 아카게나이트와 레피도크로싸이트의 상이한 뫼스바우어 특성을 이용하여 그들에 대한 정확한 상분석이 이루어졌으며, 그에 대한 결과가 Fig. 7(g)과 Table 5에 보여진다. Fig. 7(g)에서 보면 스펙트럼의 더블렛은 순수한 레피도크로싸이트를 의미하며, 섉스텝에는 피싸이트와 아카게나이트의 성분들이 합쳐져 있다. 이러한 과정을 통해 양이온 성분을 첨가하지 않고 생성시킨 수산화철 시료에 대한 정량적인 상분석 결과를 Table 5에 나타내었다.

Fig. 7(b) - (e)와 Fig. 7(h) - (k)에서 보여지는 것처럼, Mg, Al, Si, P들에 대한 뫼스바우어 스펙트럼들을 더블렛과 섉스텝으로 구성되어 있다. 이들에 대한 전반적인 뫼스바우어 스펙트럼의 형태는 양이온 성분이 첨가되지 않은 경우의 스펙트럼과 유사한 것을 볼 수 있다. 그러나 더블렛의 사중극자분열값과 피크의 너비 (linewidth)가 상온에서는 Fig. 7(a)에서 (e)의 순서로 그리고 저온에서는 (g)에서 (k)의 순서로 증가하는 것으로 보아 이들 수산화철 시료들

Table 5. 양이온 성분의 첨가에 따른 생성물의 뫼스바우워 분석(% , 오차. ±2%)

합금성분	No Element	Mg	Al	Si	P	Ca	Cr	Mn	Ni	Cu
$\alpha$ -FeOOH	5	10	61	7	5	8	11	0	4	5
$\beta$ -FeOOH	21	15	26	85	91	10	13	10	7	14
$\gamma$ -FeOOH	74	75	13	8	4	82	76	90	89	81

Table 6. BET에 의한 생성물의 평균 비표면적(m<sup>2</sup>/g)

합금원소	Al	No Element	Si	P	Ni
비표면적	2.85	71.18	217.16	238.81	79.05

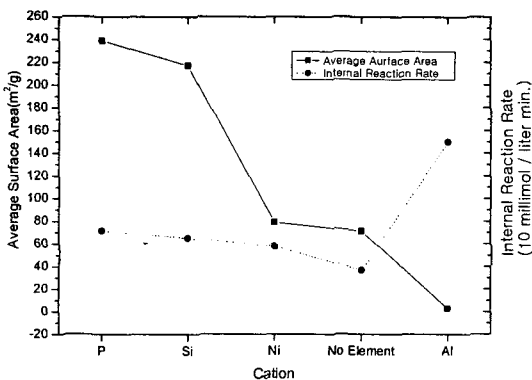


Fig. 9. Reaction rate and average surface area of oxyhydroxide substituted P, Si, Ni, and Al

의 결정성이 낮아지고 있다고 판단할수도 있다. 그러나 이들 수산화철을 이루고 있는 입자들의 크기가 위의 순서로 점차 감소하고 있을 가능성도 배제할 수는 없다. 왜냐 하면, XRD 분석에서 Si와 P가 첨가된 시료의 주된 수산화철상이 아카게나이트로 나타나고 있는 반면에, 저온에서 얻은 뫼스바우워 스펙트럼들을 보면 섹스텝 형태의 아카게나이트 스펙트럼이 두드러지게 나타나지 않고 더블렛의 피크 너비만이 크게 증가하고 있기 때문이다. 따라서 BET 분석을 통해 매우 작은 입도의 아카게나이트 존재 여부를 판단하게 될 것이다. 그리고 Mg, Al, Si, P들을 첨가하여 생성시킨 수산화철에 대한 뫼스바우워 상분석 결과들을 Table 5에 나타내었다.

Fig. 8은 용액내에 Ca, Cr, Mn, Ni, Cu등을 첨가하여 얻은 상온과 저온의 뫼스바우워 스펙트럼들이다. 이들 스펙트럼들 또한 양이온 성분을 첨가하지 않은 스펙트럼(Fig. 7(a), (g))과 매우 유사하다. 즉 용액내에서 이들 양이온 성분이 첨가되었음에도 불구하고 각 수산화철 시료들을 구성하는 상들에 큰 차이가 없다. 그러나 시료내에서 각 상들에 대한 구성비율은 양이온 성분에 의하여 변화가 있었음을 뫼스바우워 상분석 결과인 Table 5에서 보여준다.

3.4. BET 분석

위에서 보듯 XRD와 뫼스바우워 분석 결과들은 양이온의 첨가가 내부반응속도에 변화를 주고, 그 결과 생성된 수산화철 상의 종류뿐만 아니라 입자의 크기에도 영향을 주고 있음을 암시하고 있다. 따라서 내부반응속도의 차이가 입도의 변화로 이어질 수 있는 원소(Al, P, Ni, Si)들과 양이온이 첨가되지 않은 수산화철 시료들에 대한 BET분석 결과

를 Table 6과 Fig. 9에서 보여준다. 이들에서 보면, 양이온 성분이 첨가되지 않은 경우의 평균비표면적 값에 비하여 Ni, Si, P가 첨가된 순서로 평균비표면적 값이 증가하고 있다. 여기서 평균비표면적 값의 증가는 생성된 수산화철 시료의 평균입도 감소를 의미한다. 이처럼 평균입도가 감소하는 것은 용액내의 철이온들이 수산화철의 결정을 성장(crystal growth) 시키는데 소모되는 것이 아니고 수산화철 입자의 숫자(seeding)를 증가시키는데 사용되기 때문일 것이다. 그러나 Al이 첨가되었을 경우는 양이온이 첨가되지 않은 경우에 비하여 시료의 입도가 매우 증가하고 있다(Table 6).

4. 논 의

Fig. 10은 본 연구에서 행한 모든 실험에서의 수산화철 생성물의 정량적인 뫼스바우워 상분석 결과들을 종합한 것이다. Fig. 10에서 보면, 양이온 성분에 따라서 수산화철 생성물들의 차이가 나타난다. Mn을 첨가한 경우를 제외하고 모든 시료들의 수산화철 생성물은 레피도크로사이트, 아카게나이트, 피사이트등 세 가지의 상들로 구성되어 있다. 우선 양이온 성분에 의한 레피도크로사이트의 생성특성을 살펴보면, 용액내에 Ni와 Mn이 첨가되었을 경우에 가장 많이 형성되었으며, 다른 양이온이 첨가되지 않은 경우(74%)에 비하여 15-16% 증가하고 있다. Ca와 Cu가 첨가되었을 경우에는 소량(7-8%) 증가하였으나, Mg와 Cr의 경우에는 대체적으로 양이온 성분이 첨가되지 않은 경우와 유사하였다. 그러나 P, Si, Al의 경우에는 레피도크로사이트의 형성량이 각각 4%, 8%, 13%로써 매우 적게 나타나고 있

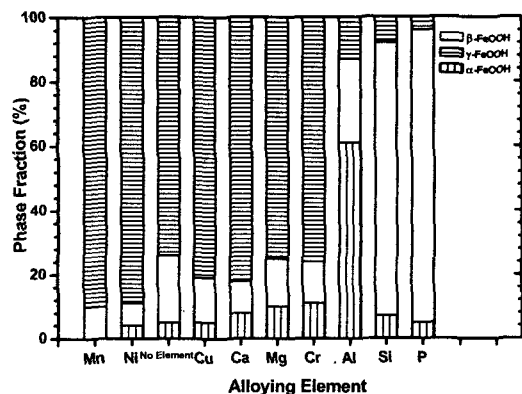


Fig. 10. Mossbauer analysis as a function of cation

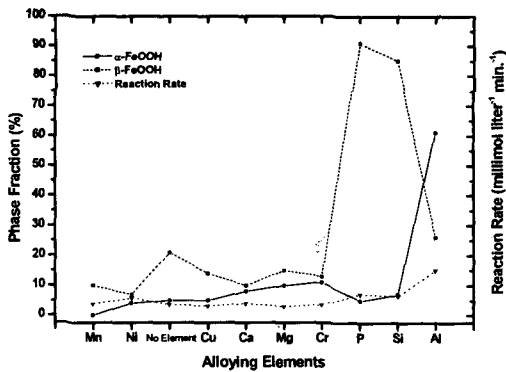


Fig. 11. Reaction rate and Mossbauer analysis as a function of cation

다. 이와 같이 레피도크로사이트의 형성이 억제된 것은 내부반응속도와 관련된 것으로 보인다 (Fig. 11).

Al, P, Si가 첨가된 경우들의 내부반응속도가 양이온 성분이 없는 경우에 비하여 크게 증가하고 있다 (Fig. 11). 이러한 내부반응속도의 증가는 레피도크로사이트의 형성을 용이하게 하기 보다는 아카게나이트 또는 괴사이트의 생성을 유도한 것으로 보여진다. 특히 P와 Si의 경우들에 있어서, 아카게나이트의 형성량이 각각 91%와 85%로써 양이온 성분이 없는 경우 (21%)에 비하여 70%와 64%씩 증가하였다. 그 이유는 Green Rust에 들어있던  $Cl^-$  이온들이  $FeOOH$ 로 상변환될 때 내부반응속도가 매우 높아서 Green Rust로부터 미처 빠져 나오지 못할 경우, 아카게나이트가 보다 쉽게 형성되기 때문이다.<sup>19)</sup> 그러나 Al이 첨가되었을 경우의 내부반응속도가 P와 Si가 첨가되었을 경우보다 2배 이상 높음에도 불구하고 아카게나이트보다 괴사이트가 용이하게 형성되었다. 이에 대한 타당한 설명을 부여하는 것은 현재로서 매우 어려운 실정이며, 보다 심층적인 연구가 요구된다. 그리고 양이온이 첨가되지 않은 경우에 비하여 Mg, Cu, Cr, Ca, Mn, Ni 등의 순으로 아카게나이트의 형성량이 감소하고 있다. 특히 Ni의 경우에는 아카게나이트의 형성량이 양이온 성분이 없는 경우의 21%에 비하여 1/3인 7%로 가장 크게 감소하고 있다. 이러한 결과는 Ni가  $Cl^-$ 를  $Fe_{7.2}Ni_{0.6}O_{6.35}(OH)_{9.65}Cl_{0.25}$ 의 inactive 상태로 만들어 아카게나이트의 형성을 억제한 것으로 보여진다.<sup>11)</sup> 다른 원소들의 결과에 대한 원인을 설명하기 위해서는 좀 더 세심한 연구가 요구되는 바이다.

양이온 성분이 괴사이트 생성에 미치는 영향을 Fig. 10에서 살펴보면, Mn이 용액내에 첨가되면서 괴사이트의 생성을 완전히 억제시켰으며, Ni, Cu, P, Si의 경우에는 괴사이트의 생성에 크게 영향을 주지 않고 있다. 그러나 알칼리족 금속인 Ca와 Mg의 경우에는 용액의 pH를 가장 크게 상승 (Fig. 3)시켜 괴사이트의 형성량을 각각 3%와 5%씩 증가하였다. 알칼리성 용액분위에서 괴사이트의 생성이 매우 용이하다는 연구결과들을 본 저자들이 다른 논문에서 논의한 바 있다.<sup>19)</sup> 그리고 용액내에 Cr이 첨가됨에 의해서도 괴사이트 생성이 촉진되고 있다. 이에 대한 이유를 내후성장 표면에 형성된 부동태 피막에 관한 연구에서 찾을 수

있다.<sup>12, 14~16)</sup> 즉 내후성장 표면의 부동태 피막에서 괴사이트로 형성된 내층 (inner layer)에 Cr이 집중적으로 분포되어 있으며<sup>14)</sup>, 괴사이트가  $\alpha-FeOOH$ 가 아닌 미세한 입자의  $\alpha-(Fe_x, Cr_{1-x})OOH$ 로 형성되는 것이 이미 알려져 있는 사실이다.<sup>12, 14~16)</sup>

## 5. 결 론

용액내의 양이온 성분이 수산화철 생성에 미치는 영향을 살펴보면,

- 1) Mn, Ni와 Cu는 레피도크로사이트의 형성을 촉진하는 반면에 괴사이트 또는 아카게나이트의 생성을 억제하고,
- 2) 알칼리족 원소인 Mg와 Ca는 용액의 pH를 상승시켜 괴사이트의 형성을 용이하게 하였으며,
- 3) Al과 Cr이 첨가된 경우에 괴사이트의 양이 가장 많이 증가하였고,
- 4) P와 Si는 내부반응속도와 더불어 아카게나이트의 양을 증가시켰으며, 생성물의 평균입도를 감소시켰다.
- 5) 레피도크로사이트의 생성이 P, Si, Al의 첨가와 함께 크게 감소하였다.

## 참고문헌

1. C.R. Shastry, J.J. Friel and H.E. Townsend, ASTM STP 965 (Philadelphia, PA ASTM, 1988) 5.
2. H.E. Townsend and Z.C. Zoccola, ASTM 767 (Philadelphia, PA ASTM, 1988) 45.
3. Sei J. Oh, Ph.D Thesis, Old Dominion University, Department of Physics, 1997.
4. Tong Suk Yun, J. of the Korean Institute of Metals and Materials 15 (2) 8 (1977).
5. C.P. Dillon, *Corrosion Control in the Chemical Process Industries* (Materials Technology Institute of the Chemical Process Industries, Inc., 1994).
6. M. Yamashita, H. Miyuki, H. Nagano and T. Misawa, *Corro. Eng.* 4, 43 (1994).
7. T. Misawa, K. Asami, K. Hashimoto and S. Shimodaira, *Corr. Sci.* 14, 279 (1974).
8. I. Suzuki and Y. Hisamatsu, *J. Electrochem. Soc.* 127 (10), 2210 (1980).
9. M. Stratmann, K. Bohnenkamp and T. Ramchandran, *Corr. Sci.* 27 (9), 905 (1987).
10. H. Kihira, S. Ito and T. Murata, *Corr. Sci.* 31, 383 (1990).
11. A. Nishikayta, Y. Yamashita, H. Katayama, T. Tsuru, A. Usami, K. Tanabe, and Mabuchi, *Corr. Sci.* 37, 2059 (1995).
12. M. Yamashita and T. Misawa, *Proc. 3rd NACE Am. Region Corr. Cong., Cancun Mexico 1998.*
13. H. Miyuki, *Zairyo-to-Kankyo*, 47, 186 (1998).
14. Sei J. Oh, Soon-Ju Kwon, D.C. Cook and H.E. Townsend, *Hyp. Int.* C4 37 (1999).

15. R. Balasubramanian, D.C. Cook, T. Perez and J. Reyes, Hyp. Int. C4 37 1999.
16. M. Yamashita, H. Nagano, T. Misawa and H.E. Townsend, ISIJ Int. **38**, 285 (1998).
17. E. Jackson, *Hydrometallurgical Extraction and Reclamation*, (John Willey & Sons., New York, 1986) p. 145.
18. Sei J. Oh, Soon-Ju Kwon, Jae-Young Lee, Jang-Yong Yoo and Wung-Yong Choo, Corrosion, **58**(6) 498 2002
19. Jae-Young Lee, Sei J. Oh, J.G. Sohn and Soon-Ju Kwon, Submitted for publication in Corr. Sci. in 2002.