

## 틈 내 전위측정을 통한 Alloy 600 및 Alloy 690의 틈부식 거동과 재부동태 특성

오세정, 이재봉\*

국민대학교 공과대학 신소재공학부

### Crevice Corrosion Behavior by Measuring the Potential Inside the Crevice and Repassivation Characteristics of Alloy 600 and Alloy 690

Se-Jung Oh, Jae-Bong Lee\*

School of Advanced Materials Engineering, Kookmin University  
 861-1 Jeongneung-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-702, Korea

(Received January 22 2007 ; accepted February 28 2007)

#### Abstract

Crevice corrosion is the accelerated attack occurred in the occluded cell under a crevice on the metal surface. Crevice corrosion behaviors of nickel-based alloys such as Alloy 600 and Alloy 690 were investigated in acidic solution with different chloride ion concentrations. Tests were carried out using the specially designed crevice cell with a very narrow Luggin capillary assembly to measure the potential inside the crevice. It is believed that crevice corrosion in active/passive system like nickel-based alloys has much to do with the properties of passive film and its repassivation characteristics, investigated by the capacitance measurement and by the abrading electrode technique, respectively. An attempt was made to elucidate the relationship between crevice corrosion behaviors, properties of passive film and its repassivation kinetics. Results showed that repassivation rate parameter  $n_1 \leq 0.6$  and/or  $n_2 \leq 0.5$  indicated the possible occurrence of crevice corrosion.

*Keywords:* Crevice corrosion, Passive film, Abrading electrode, Repassivation kinetics, Repassivation rate parameter

## 1. 서 론

국부부식의 일종인 틈부식은 전위, pH, 온도 혹은 염소이온 농도 등에 의해 영향을 받는다는 점에서 공식 부식과 많은 유사성을 가지고 있지만 공식 부식보다 덜 심각한 부식 환경에서도 발생할 수 있다는 점에서 더욱 위험하다. 금속의 틈이 부식액에 노출되면 틈 내부에서는 부식액의 정체와 용존산소의 고갈에 따라 틈 내부와 틈 외부표면간의 전위차가 발생하여, 틈의 기하학적인 형상으로 발생하는 전위강화에 의해 틈 외부에서는 비록 부동태 피막이 형성되어 부식이 발생하지 않더라도 틈 내에서는 깊이에 따라 전위강화가 발생하고 틈 내 어떤

지점에서의 전위가 동전위 분극 곡선에서의 활성화 영역의 전위와 일치하게 되면 IR drop에 의해서 틈 부식이 발생할 수 있다고 알려져 있다<sup>1-8)</sup>. 전위강화 외에도 틈부식의 발생 원인으로 알려져 있는 pH 및 염소이온의 축적은 틈 내 부동태 피막의 파괴에 직접적인 영향을 줄 수 있으므로 부동태 피막이 형성되는 active/passive 합금계에서는 틈부식의 발생이 부동태 피막의 형성 및 파괴와 밀접한 관련이 있을 것으로 생각할 수 있다.

앞선 연구에서 순수한 Ni과 Ni-(15, 30%Cr) 합금을 제조하여 틈 내 전위측정을 통하여 틈부식 거동을 관찰하고, 부동태 피막의 특성을 관찰하기 위하여 틈부식과 같은 실험조건에서 마멸전극 시험을 하여 재부동태 속도지수  $n$  값을 구하고, 그 결과를 통하여 틈부식 발생 가능성과 재부동태 속도지수  $n$

\*Corresponding author. E-mail : leejb@kookmin.ac.kr

사이의 상관관계를 고찰하였다<sup>7,8)</sup>.

본 연구에서는 active/passive 합금계인 Ni 기지 상용합금의 Alloy 600과 Alloy 690을 선택하여 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에서 염소이온이 없는 경우와 염소이온의 농도를 변화시킨 경우 각각에 대하여 미세 캐필러리를 사용하여 틈 내 전위를 측정함으로써 틈부식 거동을 조사하고, 마멸전극시험을 실시하여 시편의 부동태 피막을 제거한 후 피막 복원에 따른 재부동태 특성을 관찰하여 틈부식의 발생과 재부동태 특성 간의 상호관계를 확립하여 순수한 Ni과 Ni-(15, 30%)Cr 합금 연구에서 얻은 상호관계가 Ni 기지 상용합금에도 적용가능한지 확인하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시편 및 시험 용액

시험에 사용된 Alloy 600과 Alloy 690은 시험을 시작하기 전에 먼저 1050°C에서 30분간 열처리를 하였다. 각 합금의 조성은 표 1에 나타내었다. 동전위 분극시험, 틈 내 전위 측정 시험 및 마멸전극 시험에는 50°C의 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에 염소이온 농도를 다양하게 변화시킨(0 N, 0.3 N, 0.5 N) 복합 수용액을 사용하였다. 시편 표면위에 형성된 부동태 피막의 성질을 조사하기 위한 캐패시턴스 측정 시험에서는 안정한 부동태 피막을 형성시키기 위하여 pH 8.5 완충용액(0.1 N Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O, 0.2 N H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 0.05 N C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O)을 사용하였다.

Table 1. Chemical composition of specimens in wt. %

	Ni	Cr	Fe	Al	Si
Alloy 600	73.10	15.43	9.76	0.27	0.47
Alloy 690	60.25	25.14	10.32	2.32	1.37

### 2.2 시험 방법

틈부식 시험에 필요한 부동태 구간의 인가전위에 대한 시험조건을 얻기 위하여 먼저 양극 분극 시험을 수행하였고, 기준전극으로는 포화카로멜전극(SCE), 보조전극으로는 고밀도 탄소전극을 사용하였다. 양극 분극 시험에 사용된 시편은 표면을 2000 grit까지 SiC 연마지로 연마한 후 0.3 μm인 알루미나 분말을 사용하여 최종 연마하였으며 에틸알콜로 초음파 세척을 실시하였다. 시험용액은 N<sub>2</sub>로 시험 전에 30분 이상 탈기하였다. 시험 전에 표면에 생성되어 있는 산화막을 제거하기 위하여 -1 V에서 5분간 음극환원을 해 주었으며, 1 mV/s의 주사속도로 전위를 증가시켜 -0.5V에서 1.1 V까지 측정하였다. 틈부식 거동에 대한 연구를 위하여 10 mm(틈 깊이)×5 mm(틈너비)×0.5 mm(틈간격)의 크기를 가진 틈을 인위적으로 가공하여 사용하였다(그림 1(a)). 전해액에 노출되는 시편의 윗면은 컴퓨터 소프트웨어로 제어되는 WBCS battery cycler system을 사용하여 양극전위를 인가하였으며, 3D manipulator를 사용하여 Luggin capillary(φ=40 μm)를 틈 개구부로부터 틈 바닥까지 이동시키면서 틈내 전위를 측정하였고 정확한 측정을 위하여 충분히 큰 input impedance를 가진 voltage follower를 사용하였다. 재부동태 시험은 용액 내에서 시편 표면에 이미 존재하고 있던 부동태 피막을 기계적으로 완전히 제거시킨 후 부동태 영역의 전위에서 수용액에 노출시켜 새로 부동태 피막을 형성시키면서 시간에 따른 전류밀도의 변화(시편면적: 0.25 cm<sup>2</sup>)를 측정하는 마멸전극 시험법을 사용하였다<sup>9)</sup>(그림 1(b)). 캐패시턴스 측정은 시편을 -1 V에서 10분간 음극 환원시켜 산화막을 제거한 후, 부동태 피막의 형성을 위하여 시편에 부동태 전위인 300 mV을 10시간 동안 인가하여 피막을 성장시킨 후 캐패시턴스 측정하였

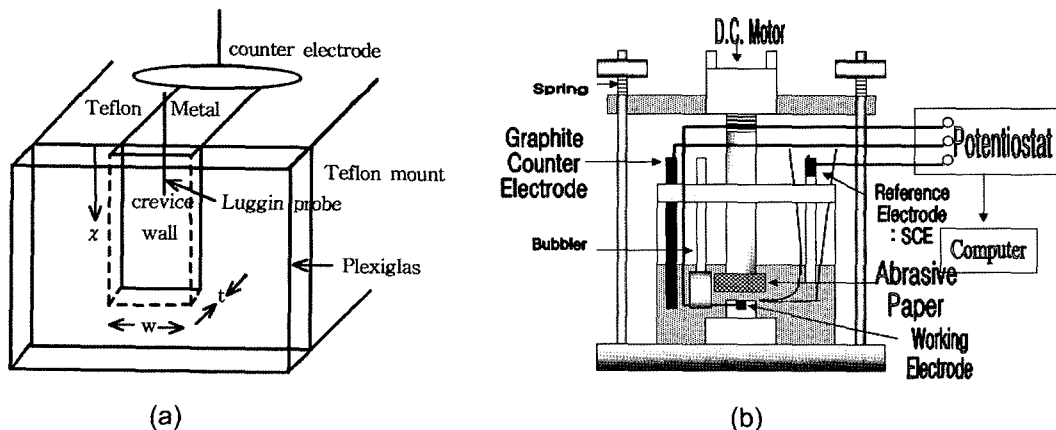


Fig. 1. Schematic diagrams of (a) the specially designed crevice cell, (b) of the abrading electrode measurement apparatus.



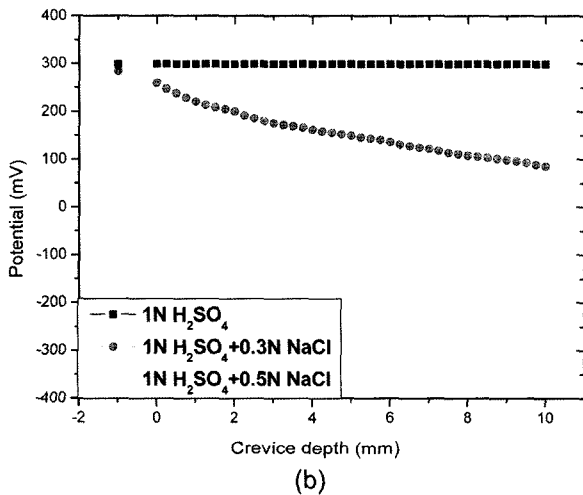
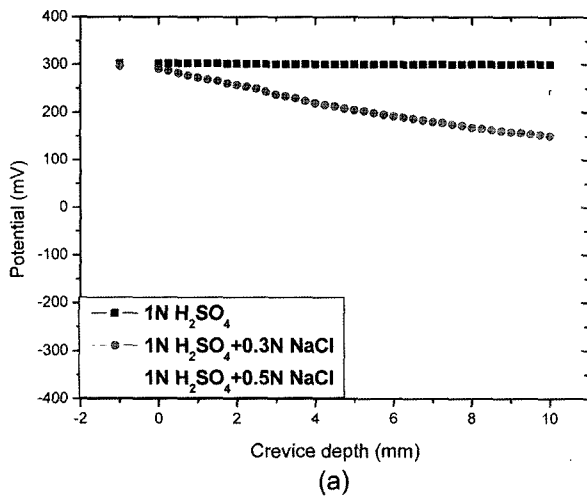


Fig. 4. The variation of potential profiles along the depth of the crevices of (a) Alloy 600, and (b) Alloy 690 as a function of NaCl concentration in 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution.

염소이온 농도를 변화시킨 50°C의 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에서 Alloy 600과 Alloy 690에 300 mV를 인가한 후 60분이 지나서 틈 깊이에 따라 측정된 틈 내 전위분포를 그림 4에 나타내었다. 두 합금 모두 염소이온이 첨가되지 않은 경우에는 틈 내 전위의 변화가 없다가 염소이온 농도가 0에서 0.3, 0.5 N로 점차 증가함에 따라 틈 깊이에 따라 전위가 점차 낮아져 틈 입구와 틈 바닥 사이에 큰 전위강하가 발생하였다.

그림 5는 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 0.5 N NaCl을 첨가한 수용액에서 침지시간에 따른 Alloy 600과 Alloy 690 각각의 틈 내 전위분포를 나타낸다. Alloy 600과 Alloy 690 모두 침지시간이 증가함에 따라 E<sub>pass</sub>와 일치시켜 측정된 x<sub>pass</sub> 값이 틈 입구 방향으로 이동하여 부동태 영역이 감소하였고, 특히 Alloy 690은 침지시간이 60분을 경과하기 전까지는 틈 내 전위 값이 E<sub>pass</sub>보다 높은 값으로 존재하여 틈부식이 발

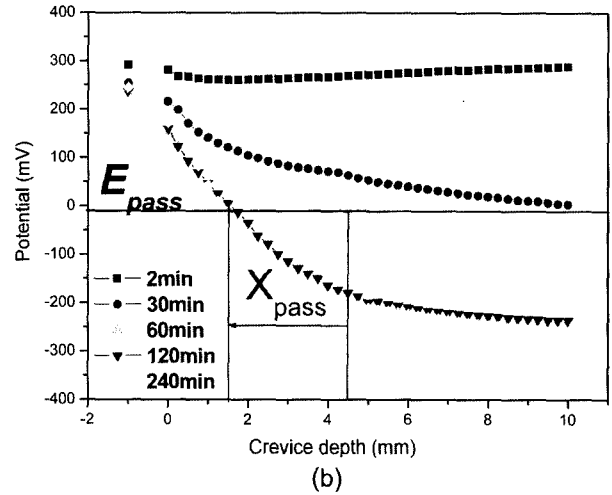
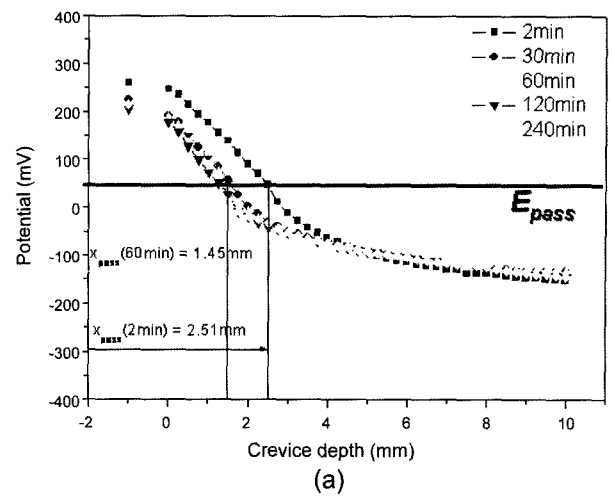


Fig. 5. Potential profiles within the crevice at different immersion time for (a) Alloy 600 ( $x_{pass} = 2.55$  mm for 2 min,  $x_{pass} = 1.45$  mm for 60 min), (b) Alloy 690 ( $x_{pass} = 4.51$  mm for 60 min,  $x_{pass} = 1.51$  mm for 240 min) in 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.5 N NaCl under the applied potential of 300 mV.

생하지 않았으나 60분이 경과한 후에는 틈 내 전위 값이 E<sub>pass</sub> 아래로 내려가면서 틈 내에서 x<sub>pass</sub>가 측정되어 틈부식이 발생하였다. 그림 5(a)에서 틈 내 전위분포로부터 얻은 Alloy 600의 x<sub>pass</sub>는 침지시간이 2분일 경우에는 2.55 mm, 60분일 경우에는 1.45 mm로 나타났는데 시험 후 시험 시편 표면을 관찰하여 얻은 x<sub>pass</sub> 값은 각각 2.70 mm와 1.52 mm로 측정되어 독립적으로 측정된 x<sub>pass</sub>의 값이 잘 일치함을 알 수 있었다. Alloy 690의 경우에도 틈 내 전위분포로부터 얻은 x<sub>pass</sub>는 침지시간이 60분일 경우에는 4.51 mm, 240분일 경우에는 1.51 mm로 나타났는데 시험 후 시험 시편 표면에서 직접 측정된 x<sub>pass</sub> 값은 각각 4.45 mm, 1.61 mm로 Alloy 600과 마찬가지로 비교적 잘 일치하였다(그림 5(b)). 따라서 Alloy 600과 Alloy 690에서 틈 내 전위분포와 E<sub>pass</sub>와 일치하는 x<sub>pass</sub>를 구하는 값과 실제 시편에서

직접 측정된  $x_{pass}$  값이 잘 일치하여  $E_{pass}$ 로부터  $x_{pass}$ 의 값을 예측하는 것이 가능하며 동전위 분극곡선을 통하여 틈 내 전위분포를 예측하는 것은 또한 타당하다고 판단된다<sup>6)</sup>.

$x_{pass}$ 의 변화를 침지시간의 대수값, 즉  $\log t$ 에 따라 나타낸 결과를 그림 6에서 나타내었다. 그림 6(a)는 Alloy 600의 경우  $x_{pass}(mm) = 3.98 - 0.72 \log t$  (sec) (상관계수: 99.74%)라는 식을, 그림 6(b)는 Alloy 690의 경우  $x_{pass}(mm) = 39.18 - 9.37 \log t$  (sec) (상관계수: 92.37%) 식을 만족시킴을 나타낸다.

위의  $x = A + B \log t$ 의 형태를 가지는 두 실험식은 Sato 및 Cohen<sup>11)</sup>이 place exchange mechanism으로 유도한 logarithmic film growth rate law에 근거로 계산한 부동태 피막의 성장식과 정확히 일치하여 active/passive 합금계의 틈부식은 부동태 피막의 성장 및 파괴와 매우 밀접한 관련이 있을 것으로 판단된다.

### 3.3 마멸전극시험

Alloy 600 및 Alloy 690과 같은 active/passive 합

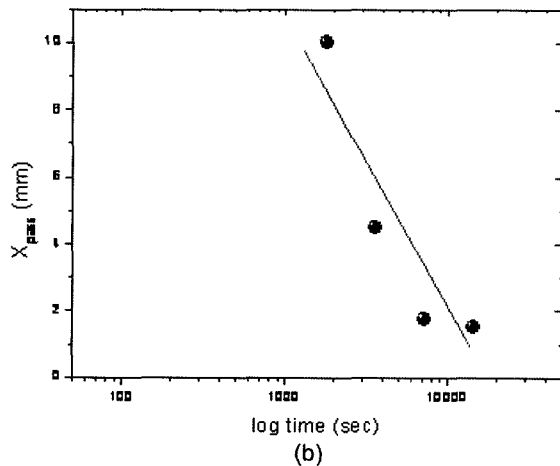
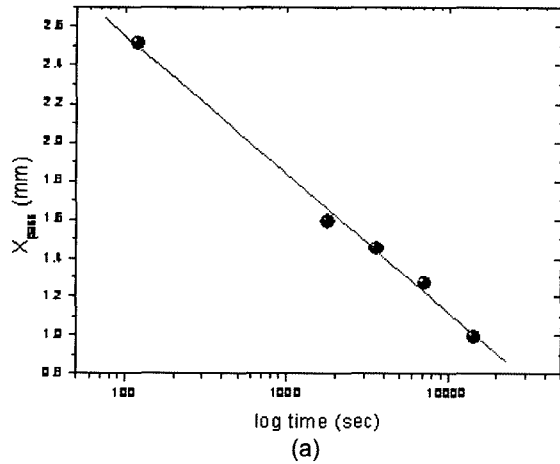


Fig. 6. The linear relationship between  $x_{pass}$  and  $\log t$  (immersion time) (a) of Alloy 600, and of (b) Alloy 690.

금계의 틈부식은 부동태 피막의 파괴 및 복원 성질과 밀접한 관련이 예상되어 마멸전극을 사용하여 부동태 피막의 파괴 후 복원되는 재부동태 특성을 조사하였다. 부동태 피막이 파괴되어 피막이 제거된 부분이 부식용액에 노출되면 금속 용해 반응이 일어나 양극전류가 급격히 증가하였다가 피막이 복원됨에 따라 점차 감소한다. 피막이 복원됨에 따라 시간에 따른 전류밀도의 감소는  $i = At^{-n}$ 와 같은 실험식을 따르고, 이 식에 대수값을 취하면  $\log i = \log A - n \log t = k - n \log t$ 로 나타난다. 이 식에서  $n$  값은 재부동태 속도지수(repassivation rate parameter)로 알려져 있는데, 만약  $n = 1$ 이면 안정된 재부동태 피막이 형성됨을 의미하고,  $n = 0.5$ 인 경

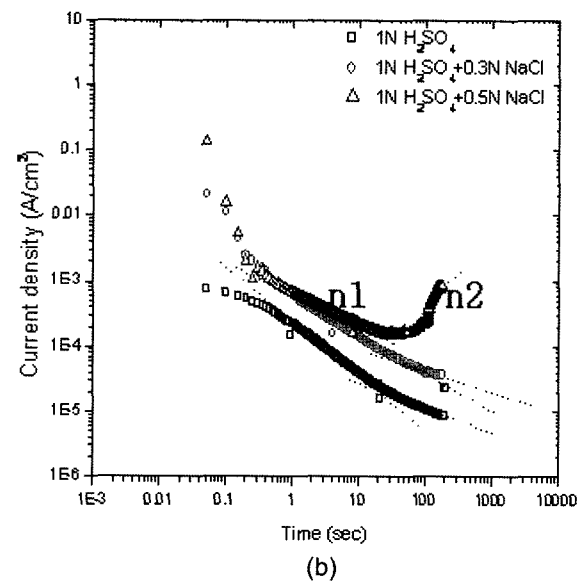
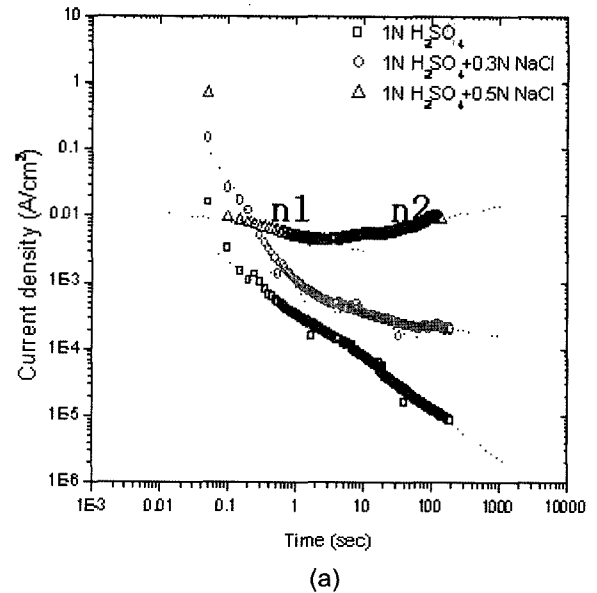


Fig. 7. Current density vs.  $\log$  (immersion time) for (a) Alloy 600, and for (b) Alloy 690 in 1 N  $H_2SO_4$  solution with the different  $Cl^-$  ion concentrations during repassivation.

우에는 확산이 주요 mechanism이며,  $n \leq 0$ 인 경우에는 균일부식이나 공식이 발생함을 의미한다<sup>12,13</sup>. 많은 경우 재부동태 속도지수  $n$ 은 약 10초 전후에서  $n$  값의 변화가 발생하여 일차 재부동태 속도지수  $n_1$ 과 이차 재부동태 속도지수  $n_2$ 로 구분하여 측정할 수 있다. 즉,  $n_1$ 은 시편 표면을 용액에 노출시켰을 때 부동태피막이 복원, 성장하는 값이고  $n_2$ 는 복원된 재부동태피막의 시간에 따른 안정성 정도를 나타낸다고 볼 수 있다. 시간에 따라 안정된 재부동태피막이 형성된 경우는  $n_2$ 도  $n_1$ 과 마찬가지로 1에 가까운 값을 가지기 때문에  $n_1$ 과  $n_2$ 간의 구분이 명확하지 않지만 피막이 안정되지 않은 경우에는  $n_2$ 가 0.5보다 낮은 값을 나타내고, 경우에 따라서는 음의 값을 나타내며 부식이 발생하게 된다.

그림 7은 50°C의 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 염소이온 농도를 0, 0.3, 0.5 N로 다양하게 변화시킨 수용액에서 Alloy 600과 Alloy 690의 재부동태 시간에 따른 전류밀도의 변화를 나타낸 그래프이다. 그림에서 알 수 있

듯이 염소이온의 농도가 증가함에 따라 재부동태 전류밀도가 증가하고 Alloy 600의 경우  $n_1$  값은 0.7에서 0.25로,  $n_2$  값은 0.7에서 -0.34로 변화하였고, Alloy 690의 경우는  $n_1$  값은 0.7에서 0.5로,  $n_2$  값은 0.5에서 -2.3로 감소하여 염소이온의 농도의 증가는 재부동태 피막의 안정성을 감소시키는 것을 알 수 있었다. 재부동태 피막에 미치는 염소이온 농도의 영향을 좀 더 자세히 알아보기 위하여 Alloy 690의 마멸전극시험 전후에 시편의 부식전위( $E_{corr}$ ) 측정과 교류 임피던스 시험을 통한 전하이동저항( $R_{ct}$ , charge transfer resistance)을 측정하였다(그림 8). 염소이온을 첨가하지 않은 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액의 경우는 Alloy 690의 마멸전극시험 전후의  $E_{corr}$ 이 -313 mV에서 -288 mV로 증가하였고  $R_{ct}$ 는 80 Ωcm<sup>2</sup>에서 130 Ωcm<sup>2</sup>로 증가하여 더욱 안정된 재부동태 피막이 형성되는 것을 알 수 있었다. 그러나 염소이온이 0.3 N 첨가된 경우에는 마멸전극 시험 전후에도  $E_{corr}$ 가 -380 mV로 변화가 없었고  $R_{ct}$ 도 60

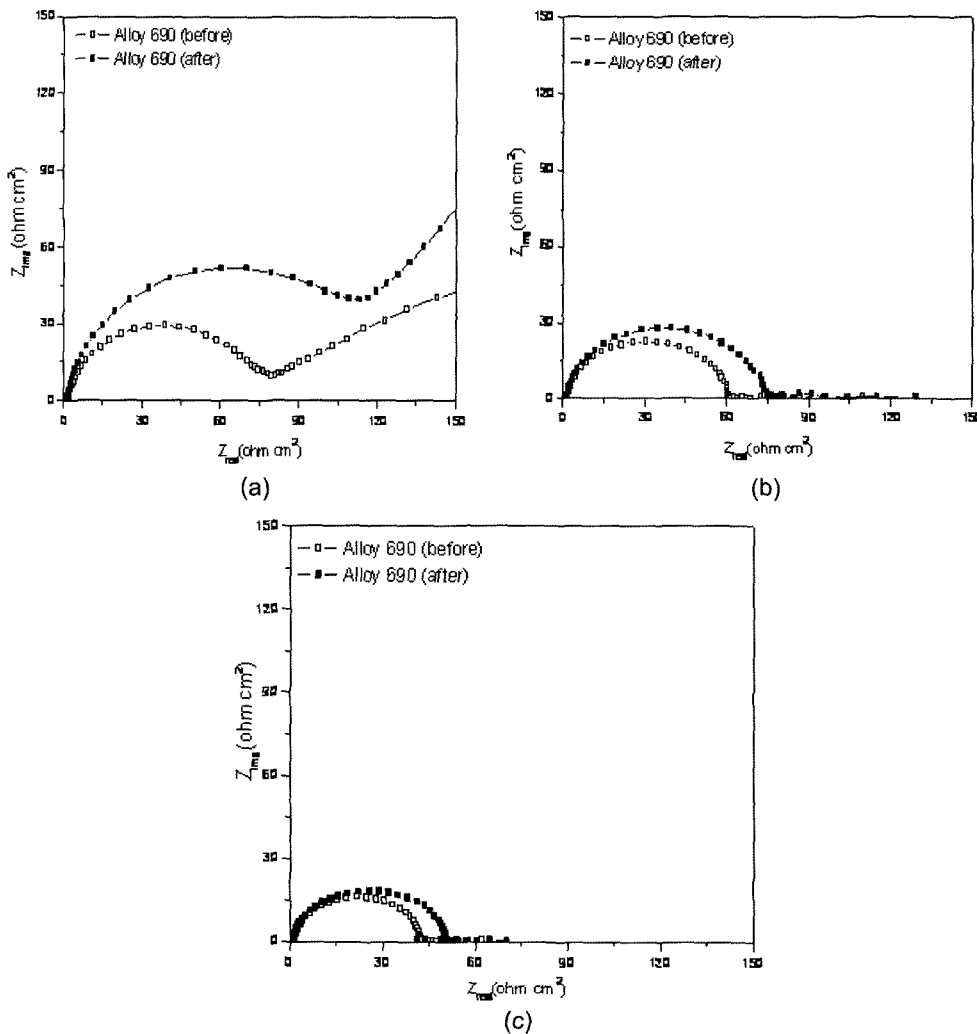


Fig. 8. Nyquist plot of Alloy 690 by EIS test before and after abrading test in (a) 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (b) 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.3 N NaCl, and (c) 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.5 N NaCl.

Ωcm<sup>2</sup>에서 70 Ωcm<sup>2</sup>로 증가의 폭이 작았으며, 염소 이온이 0.5 N 첨가된 경우에는 E<sub>cor</sub>가 -376 mV에서 -386 mV로 오히려 감소하였고, R<sub>ct</sub>는 42 Ωcm<sup>2</sup>에서 50 Ωcm<sup>2</sup>로 약간 증가하여 마멸전극 시험 후에 형성된 재부동태 피막이 전혀 안정되지 않은 것을 알 수 있었다.

**3.3 틈부식 발생 가능성과 재부동태 속도지수 n의 상관관계**

그림 9는 염소이온 농도를 0, 0.3, 0.5 N로 변화시킨 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에 침지한 Alloy 600과 Alloy 690에 300 mV를 인가하였을 때 염소농도 증가에 따른 재부동태 속도지수 n1 및 n2의 변화와 틈부식의 발생여부와 관계를 나타낸 것이다. 염소이온이 없는 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에서는 두 합금 모두 틈부식이 발생하지 않았는데, 이 경우 재부동태 속도지수 n1은 0.7 이상, n2는 0.5 이상의 값을 각각 나타내었다. 그러나 염소이온이 0.3 N과 0.5 N 첨가된 경우에는 Alloy 600과 Alloy 690 모두 틈부식이 발생하였고, 염소이온이 0.3N 첨가된 경우에는 Alloy 600의 n1 값은 0.60, n2 값은 0.11이고, Alloy 690의 경우에는 n1 값은 0.60, n2 값은 0.42였다. 염소이온이 0.5 N 첨가된 경우에는 Alloy 600의 경우 n1 값은 0.25, n2 값은 -0.34였으며, Alloy

690의 경우 n1 값은 0.5, n2 값은 -1로 나타났다. 한편 틈부식 발생 가능성과 재부동태 속도지수 n1 및 n2간의 관계에 대한 순수한 Ni과 Ni-(15, 30%)Cr 합금의 연구결과에 따르면 재부동태 속도지수 n1 값이 0.6 이하, n2 값이 0.5 이하에서 틈부식이 발생한다는 실험 결과를 얻었는데, 본 연구에서 실험한 Ni기지 합금인 Alloy 600과 Alloy 690 경우에도 n1 값이 0.6 이하, n2 값이 0.5 이하에서는 틈부식이 발생하였다. 따라서 Ni기지 합금의 경우 재부동태 속도지수 n1이 0.6 이하, n2가 0.5 이하에서는 틈부식이 발생할 가능성이 매우 크다는 것을 알 수 있다.

**3.5 부동태 피막의 캐패시턴스 측정**

부동태 피막의 캐패시턴스를 측정하여 작성한 Mott-Schottky 도표를 이용하여 피막 내에 과잉전자 혹은 공공의 농도를 구할 수 있다. 부동태 피막의 캐패시턴스 값은 Helmholtz layer의 캐패시턴스 값이 공간전하층(Space charge layer)의 캐패시턴스 값보다 현저히 크다고 가정할 수 있는 교류 주파수를 선택한다면 인가전위에 따라서 측정되는 부동태 피막의 캐패시턴스값은 공간전하층의 캐패시턴스만이 기여한다고 가정할 수 있다. 부동태 피막의 반도체적 특성에 따라 n형 혹은 p형의 반도체로 가정할 경우 n형과 p형 반도체의 Mott-Schottky 관계식은 다음과 같다.<sup>14-18)</sup>

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D} \left( E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad \text{n형 반도체의 경우}$$

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_A} \left( E - E_{fb} + \frac{kT}{e} \right) \quad \text{p형 반도체의 경우}$$

여기서 ε는 부동태피막 유전상수(Ni 기지 합금강: 11.9)<sup>19)</sup>이고 ε<sub>0</sub>는 진공에서의 유전율(8.854×10<sup>-14</sup> F/cm), e는 전자의 전하량(1.6×10<sup>-19</sup> C), E는 인가전위, E<sub>fb</sub>는 flatband 전위, k는 볼츠만 상수(1.38×10<sup>-23</sup> J/K), T는 절대온도이다. 과잉전자에 의한 donor density N<sub>D</sub>와 공공에 의한 acceptor density N<sub>A</sub>는 Mott-Schottky 도표에서 직선구간의 기울기를 측정하여 Mott-Schottky 관계식에 대입함으로써 각각 계산할 수 있다.

그림 10은 상온의 pH 8.5 완충용액에서 300 mV를 인가하여 10시간동안 Alloy 600과 Alloy 690에 부동태 피막을 형성시킨 후 피막 내 조성을 AES로 분석한 결과이다. Alloy 600에 형성된 부동태 피막은 약 3 nm, Alloy 690에 형성된 부동태 피막은 약 5 nm로 측정되었으며, 부동태 피막 내 Ni, Cr, Fe

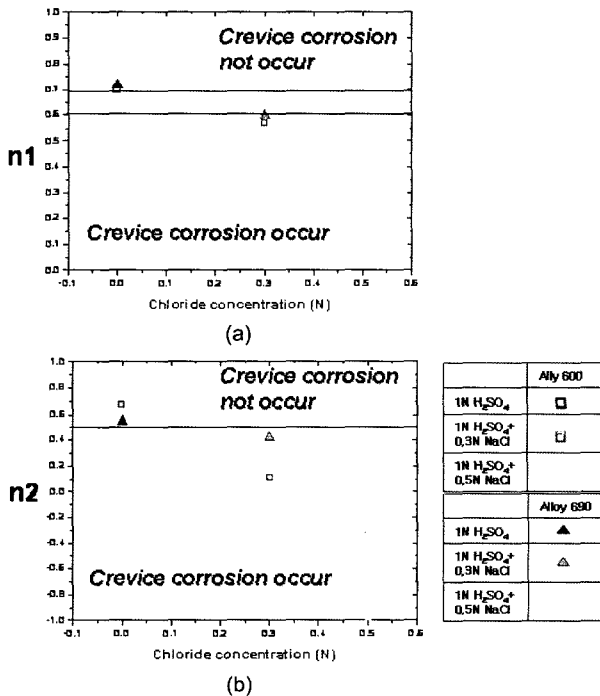


Fig. 9. The variation of repassivation rate parameter (a) n1, (b) n2 with the different Cl<sup>-</sup> ion concentration, showing the relationship between the occurrence of crevice corrosion and repassivation rate parameter.

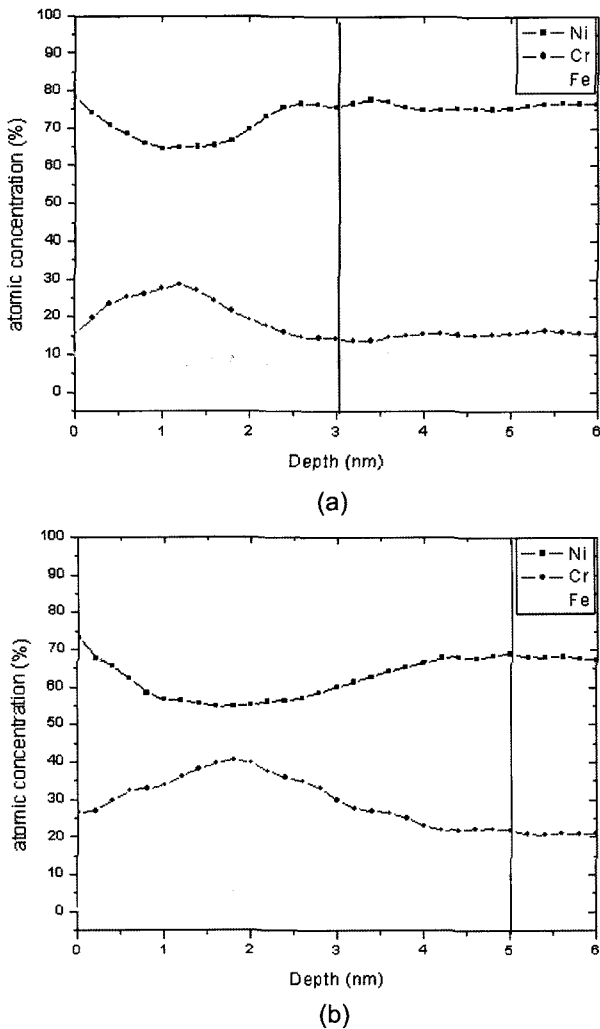


Fig. 10. Auger depth profiles of elements, Ni, Cr and Fe inside the passive film formed for 10 hours in the deaerated pH 8.5 borate buffer solution at room temperature (a) on Alloy 600, and (b) Alloy 690.

원소의 분포를 살펴보면 두 합금 모두 합금원소 Cr이 피막 바깥쪽에서 1~2 nm 안쪽에 농축되어 있음을 알 수 있었다. 따라서 Ni 기지 합금의 부동태 피막 바깥쪽 부분은 Ni 산화피막이, 표면에서 1~2 nm 안쪽은 Cr 산화피막이 형성됨을 알 수 있었다.

그림 11은 순수한 Ni 및 Ni-(15, 30%)Cr 합금과 Alloy 600 및 Alloy 690의 캐패시턴스 측정 결과를 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 Alloy 600과 Alloy 690은 음의 기울기를 갖는 부분이 높은 전위

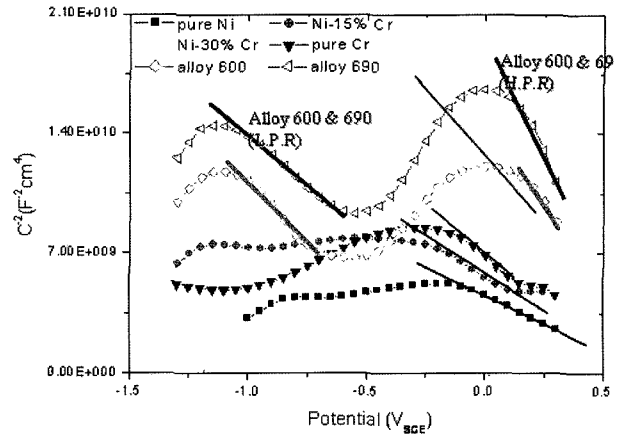


Fig. 11. Plots  $1/C^2$  vs. applied potential  $E$  for passive films formed at 300 mV for 2 hour on pure Ni, Ni-(15, 30%)Cr, Alloy 600 and Alloy 690 in deaerated pH 8.5 buffer solution.

영역(0.1~0.3 V), 낮은 전위 영역(-0.6~-1.1V) 두 군데에서 나타나는데, 이를 AES 분석 결과와 일치시키면 높은 전위 영역(0.1~0.3 V)은 Ni 산화피막의 p형 반도체적 특성이, 낮은 전위 영역(-0.6~-1.1V)은 Cr 산화피막의 p형 반도체적 특성을 나타낸다고 생각되며, Ni 산화피막과 Cr 산화피막 사이에서 나타나는 양의 기울기는 n형 반도체적 특성을 가지는 Fe 산화피막의 반도체적 특성을 반영한다고 생각된다<sup>18,20,21</sup>. 표 2는 Alloy 600 및 Alloy 690의 Mott-Schottky 도표를 통한 기울기 측정과 Mott-Schottky 관계식을 통하여 Ni 및 Cr의 acceptor 농도와 Fe의 donor 농도를 각각 보여준다.

### 5. 결 론

1. 인위적으로 설계한 틸과 미세 모세관을 사용하여 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 염소이온의 농도를 변화시켜가면서 틸 내 전위를 측정된 결과 염소이온의 농도가 증가하면 틸 내 부동태 구간이 감소하였다. 틸부식 시험이 끝난 후 시편표면을 관찰하여 측정된  $x_{pass}$ 와 동전위 분극곡선에서 측정된  $E_{pass}$ 와 일치하는  $x_{pass}$ 를 비교한 결과 두 값이 잘 일치하였다. 염소이온을 0.5 N 첨가한 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에 300 mV를 인가한 Alloy 600과 Alloy 690의 경우  $x_{pass}$ 는 침지

Table 2. Donor( $N_D$ ) and acceptor( $N_A$ ) densities of Cr, Fe, Ni oxides formed on Alloy 600 and Alloy 690

	Na		Nd	
	Alloy 600	Alloy 690	Alloy 600	Alloy 690
Cr oxide (inner, p-type)	$7.626 \times 10^{20}$	$9.407 \times 10^{20}$		
Fe oxide (n-type)			$7.395 \times 10^{20}$	$5.457 \times 10^{20}$
Ni oxide (outer, p-type)	$6.893 \times 10^{20}$	$4.131 \times 10^{20}$		



시간에 따라  $x_{pass}(mm) = 3.98 - 0.72 \log t(sec)$ 와  $x_{pass}(mm) = 39.18 - 9.37 \log t(sec)$ 의 관계를 각각 나타내었다. 이 관계식은 logarithmic film growth rate law에 근거로 한 부동태 피막의 성장식과 같은 형태를 나타내어 틈부식의 발생은 부동태피막의 성장과 파괴와 관련이 있을 것으로 생각된다.

2. 마멸전극 시험한 결과 수용액 내에 염소이온 농도가 증가함에 따라 Alloy 600 및 Alloy 690의 재부동태 전류밀도는 증가하였고, 재부동태 속도지수  $n_1$ 과  $n_2$  값은 감소하여 염소이온이 증가하면 재부동태 피막의 안정성이 감소되는 것을 알 수 있었다.

3. Ni 기지 합금의 재부동태 속도지수  $n_1$  값이 0.6 이하,  $n_2$  값이 0.5 이하이면 틈부식 발생 가능성이 높아져 재부동태 속도지수  $n_1$  및  $n_2$  값을 통하여 틈부식 발생 가능성을 예측할 수 있다.

4. AES 측정 결과 pH 8.5 완충용액에서 10시간 동안 형성시킨 Alloy 600과 Alloy 690의 부동태 피막은 Ni, Fe, 그리고 Cr 산화피막으로 이루어져 있으며, Ni 산화피막은 부동태 피막 가장 바깥쪽에, Cr 산화막은 부동태 피막 안쪽에 농축됨을 알 수 있었다. Alloy 600과 Alloy 690의 AES 결과와 Mott-Schottky 도표를 일치시키면 Mott-Schottky 도표에서 음의 기울기를 갖는 높은 전위 영역(0.1~0.3 V)은 Ni 산화피막을, 낮은 전위 영역(-0.6~-1.1 V)은 Cr 산화피막을 나타내는 것으로 생각되며, Ni 산화피막과 Cr 산화피막 사이에서 나타나는 양의 기울기는 n형 반도체적 특성을 가지는 Fe 산화피막을 반영하는 것으로 판단된다.

## 참고문헌

1. M. I. Abdulsalam, *Corrosion Sci.*, 47 (2005) 1336.
2. K. Cho, H. W. Pickering, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) L56.
3. M. I. Abdulsalam, H. W. Pickering, *Corrosion Sci.*, 41 (1999) 351.
4. M. K. Sawford, B. G. Ateya, A. M. Abdullah, H. W. Pickering, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) B198.
5. M. Vankeerberghn, M. I. Abdulsalam, H. W. Pickering, J. Deconinck, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) B445.
6. E. A. Nystrom, J. B. Lee, A. A. Sagues, H. W. Pickering, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1994) 358.
7. S.-J. Oh, J.-B. Lee, *ISE 56th Annual Meeting*, 4B-012-O, Busan, Korea (2005) 674.
8. J.-B. Lee, S.-J. Oh, *16th International Corrosion Congress*, 09-09, Beijing, China (2005).
9. J.-B. Lee, *Materials Chemistry and Physics*, 99 (2006) 224.
10. S. R. Morrison, *Electrochemistry at Semiconductors and Oxidized Metal Electrodes*, Plenum Press, New York (1980) 120.
11. N. Sato, M. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, 111 (1964) 512.
12. Z. Szklarska-Smialowska, W. Kozlowski, *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 234.
13. J. W. Schultze, M. M. Lohrengel, D. Ross, *Electrochim. Acta*, 28 (1983) 973.
14. M. Da Cunha Belo, B. Rondot, C. Compere, M. F. Montemor, A. M. P. Simoes, M. G. S. Ferreira, *Corros. Sci.*, 40 (1998) 481.
15. Q. Le Xuan, B. Rondot, M. Da Cunha Belo, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 23 (1998) 607.
16. N. E. Hakiki, M. F. Montemor, M. G. S. Ferreira, M. Da Cunha Belo, *Corros. Sci.*, 42 (2000) 687.
17. M. J. Carmeaim, A. M. Simoes, M. F. Montemor, M. Da Cunha Belo, *Corros. Sci.*, 47, (2005) 581.
18. N. E. Hakiki, S. Boudin, B. Rondot, M. Da Cunha Belo, *Corros. Sci.*, 37, (1995) 1809.
19. V. L'Hostis a, C. Dagbert, D. Feron, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 1451.
20. L. Hamadou, A. Kadri, N. Benbrahim, *Applied Surface Science*, 252 (2005) 1510.
21. M. G. S. Ferreira, N. E. Hakiki, G. Goodlet, S. Faty, A. M. P. Simoes, M. Da Cunha Belo, *Electrochim. Acta*, 46 (2001) 3767.