

철전극 표면 부동화막의 생성과 초기단계의 변화

呂寅亨* · 白雲基†

서강대학교 이공대학 화학과

(1983. 12. 5 접수)

The Early Stages of Formation of the Passivation Film on Iron Electrode. Electrochemical and Automatic Ellipsometry Investigation

In-Hyeong Yeo* and Woon-kie Paik†

Department of Chemistry, Sogang University, Seoul 121, Korea

(Received December 5, 1983)

요 약. 염기성 용액에서 기계적으로 연마한 고순도 철의 전위를 환원 전위로부터 부동화 전위로 급격히 변화시켜서 부동화 막이 전극표면에 형성되게 하면서 철의 반사율 변화와 타원편광반사법 (Ellipsometry) 측정을 하였다. 철 표면이 부동화될 때 일어나는 탄사광의 편광 파라미터 (Δ, ψ)와 반사율 (R) 변화를 자동화된 타원편광반사계로 기록하였고, 이로부터 철을 부동화 상태에 들어가게 하는 표면막의 두께 (τ)와 광학상수 (n, k)들의 변화하는 값을 계산할 수 있었다. 광학상수 값들로 나타나는 막의 성질이 시간에 따라 급격한 전이를 하는 것은 관찰되지 않았으며, 비교적 짧은 시간 (수초) 내에 정상 상태 값에 접근하였다. 효과적으로 부동화를 일으키는 막의 두께는 14~23Å의 범위에 있었다. 형성된 부동화 막은 용액의 pH가 큰 경우에는 얇고 치밀한 구조를 가진 것으로 보이며, pH가 작은 경우에는 두께는 두껍지만 pH가 큰 경우보다 덜 치밀한 부동화 막이 형성되는 것으로 보였다. 이들 부동화 막은 약간의 흡광성을 가지는 것으로 나타났다.

ABSTRACT. Ellipsometric and reflectance measurements were made with magneto-optically self-nulling ellipsometer on the iron surface being passivated. The passivation was induced by abruptly changing potential of the mechanically polished high purity iron from the reduction potential to the oxidation potential in basic solutions. From the differences in the optical parameters (Δ, ψ) and reflectance (R) between the reduced (film-free) and oxidized (film-covered) states, the thickness (τ) and optical constants (n, k) of the film in the early stage of its formation were computed as functions of pH and time. From the computed values, it was deduced that the properties of the anodic film did not undergo a drastic change with time which would indicate a transformation of the film before effective passivity is attained, and that the film reached its steady state within a few second. The thickness of anodic film was 14~23Å. The anodic films also seemed to have small values of optical absorption coefficient. The film formed in high pH environments had thinner and denser structure than that formed in low pH.

*Department of Chemistry, Iowa State Univ., Ames, IA 50010, U.S.A.

서 론

금속의 부식과 부동화 메카니즘을 규명하기 위해선 부동화막의 두께나 성질등을 이해하는것이 한가지 방법이 될 수 있다. 이들 부동화막은 금속의 부식에 영향을 미치고 부동화를 유도하기 때문에 금속학이나 전기화학적 측면에서 많이 연구되어 왔고 특히 수용액 내에서 금속 산화막에 대한 연구들^{1~7}은 전기화학적 방법, 분광학적 방법, 타원편광반사법등을 이용하여 성과를 올릴수 없었다.

특히 부동화막이 얇은 막(100Å 미만)인 경우에는 이들 막이 열, 방사능, 공기접촉등 외부조건에 의해 변화되지 않은 상태에서 *in situ* 하게 직접적으로 그 성질을 알아내는데에 타원편광반사법이 매우 유용하다.

철의 경우 철의 부동화막에 관한 성질이나 두께를 알아내기 위해서 전기화학적 방법 및 광학적 방법을 이용한 연구들이 행하여졌지만 이들로부터 얻어진 값들은 약간씩 다른 값을 나타내고 있다. 이것은 초기의 여러 연구자들이 두께 측정을 위해서 부동화 막의 광학상수^{*} 어느 하나가 일정하게 유지된다는 가정을 하거나 전기량법 측정 등 다른 부정확한 보조적방법^{1,2,8}을 사용하였기 때문이며, 또한 광학적 측정은 많은 변수들(표면의 거친정도, 용액 및 금속의 온도, 철 표면의 스트레인등)에 따라 민감하게 영향 받기 때문에 재현성 있는 자료들을 얻기가 어려운 것이다.

타원편광반사법을 사용한 종래의 여러 연구들^{1~4, 9~14}은 부동화막을 전기화학적 방법으로 형성시킨후 준 정적상태에 도달한 다음 측정을 하였으며 앞서 보고한 논문¹¹에서도 정상 상태에서의 철의 부동화막의 광학상수 및 두께를 결정하였다. 이것은 측정에 소요되는 시간이 부동화

막이 형성되는 시간에 비해 매우 길기 때문이다. 수동식 측정으로 부동화막이 정상상태에 도달한 후의 정보를 얻기 마련이므로 매우 짧은 시간내에 부동화막이 어떻게 변화하는 지를 추적하기 위해서는 타원편광반사계를 자동화시킬 필요가 있다.

따라서 본 연구에서는 염기성 용액에서 전기화학적으로 고순도철 전극에 부동화를 유도하면서 매우 짧은 시간내에 부동화막이 어떻게 변화하는 지를 추적하기 위해 자동화된 타원편광반사계를 사용하고 애매한 가정을 피하기 위하여^{12~14} 반사율 측정과 함께 타원편광반사법 측정을 동시에 하는 실험방법^{15,16}을 사용하여 시간과 반응 조건에 따른 부동화 막의 변화를 조사하였다.

실 험

시료로 사용된 금속은 다결정성 철^{**}(Material Research Co)로 지름이 12.7mm 피개 원통형으로 깎은 후 기계적 연마를 쉽게하기 위해 들레에 phenolic 분말(Buehler)을 압축고정한 후 시료 표면을 300mesh에서 1000mesh에 이르는 사포로 곱게 갈은 후 6~1μ 크기의 다이아몬드 연마제로 연마하고 0.05μ γ-Al₂O₃ 분말로 최종적인 연마를 하였다. 시료 표면은 배율 1000배 이상의 광학 현미경으로 확인한 결과 매끈한 면을 가지고 있었다. 이것을 작업전극으로 사용하기 위하여 Teflon 원통에 넣어 꼭 끼게 한 후 연마된 면 외의 다른 면이 용액에 접촉되는것을 피하기 위해 에폭시 수지를 가장자리에 얇게 발랐다. 사용한 용액으로는 붕산염 완충 용액은 Na₂B₄O₇·10H₂O(19.07g)와 H₃BO₃(12.30g)를 1l의 재증류수^{***}에 녹여 만들었고, 수산화나트륨 용액은 진한용액을 희석시켜 0.1N 용액으로 만들어 공기와의 접촉을 피하기 위해 파라핀 테이프로 단단히 봉해서 보관하고 용액저장용기에 넣은 후 계속 고순도 질소 가스를 불어 넣었다. 용액의 pH는 각각 8.4 및 13이었다.

전기화학적 및 광학적 측정을 동시에 수행하기 위한 측정용기 및 자동화된 타원편광반사계는 앞서 보고된 바 있는 김동진 등의 실험장치⁷와 같다. 연마된 작업전극의 원통을 측정용기에

*광학상수라 함은 복소수인 굴절을 $\tilde{n} = n - ik$ 의 n 과 k 값을 말함.

**Fe 분석표: 학위논문¹⁷

***재증류수: 이온교환수지에 의해 1차 정제한 물을 약염기성 용액으로 만들고, KMnO₄를 첨가하여 증류한 결과 비전도도 10⁻⁷ohm⁻¹cm⁻¹ 이하인 증류수를 얻었다.

장치하고 즉시 용액을 넣어 환원 전위로 유지하였고, 공기중에서 산화된 철의 표면을 환원시키기 위해 평형 전위보다 100mV 정도 낮게 수분 동안 유지하였다가 한시간 이상 약간의 환원 전류가 흐르는 전위(이하 환원 전위라 함)에 고정시켰다. 기준 전극으로는 포화칼로멜 전극을,

대전극은 백금망을 사용하였고, Luggin 모세관을 사용하여 염소이온의 누출방지와 IR 전위차에 의한 측정 오차의 방지를 도모하였다.

광원으로는 633mm 파장의 He-Ne laser를 썼다. 편광 파라미터(Δ , ψ) 및 반사율(R)이 서로 독립적으로 뚜렷이 변화하는 입사각을 택하기

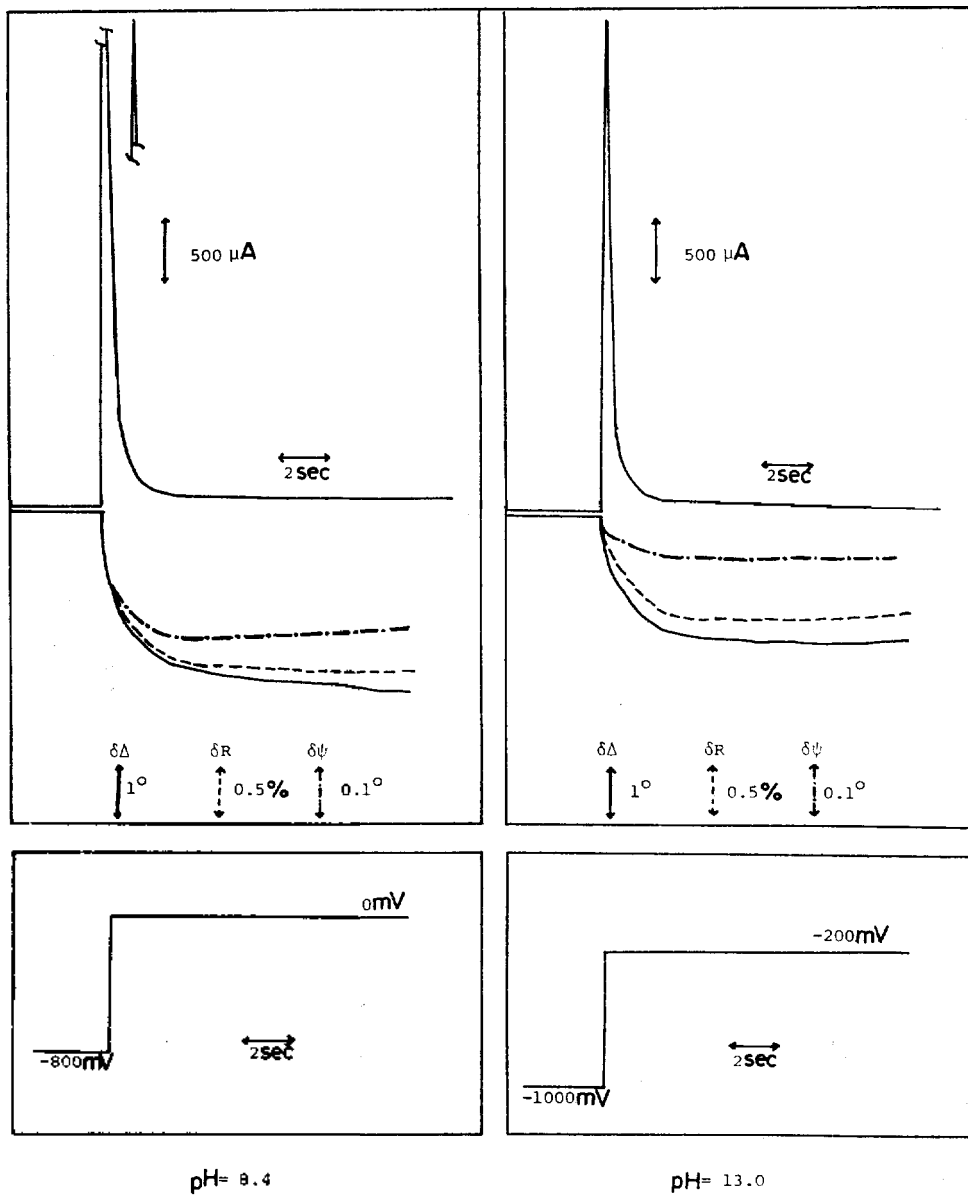


Fig. 1 The potential jumps applied to the iron electrode and the resulting transients in current and the optical parameters. The potentials are against the saturated calomel electrode.

위해 철 전극에 가상적인 두께와 광학상수를 가진 부동화막이 생겼다고 가정을 하고 여러 입사각에 대하여 예비계산을 하였고¹⁷ 이 예비계산의 결과에 의해서 입사각을 60°로 정하였다.

작업전극을 환원 전위에 고정시키고 측정용기에 질소 가스를 계속 불어 넣으면서 수동식으로 polarizer 와 analyzer 를 조절하여 광검출기에서 광의 세기가 최소가 되는 polarizer 와 analyzer 의 각도를 읽어 Δ 와 ϕ 를 결정하고 이들 값으로부터 피막이 없는 철의 광학상수 n_M , k_M 을 계산하였다.

부동화 막의 광학상수 및 두께변화를 측정하기 위해서는 우선 검출되는 광의 세기가 최소가 되도록 analyzer 와 polarizer 의 각도를 조절해서 자동 타원편광 반사계의 변조신호가 영점에 도달하도록 하였다. 그런다음 Fig. 1의 아랫부분에 나타낸 퍼텐셜 점프처럼 전극 전위를 환원 전위로부터 +800mV 만큼 차이가 나는 부동화 전위로 급격히 변화시켜서 철표면에 부동화 막을 생성시키면서 기록계로 Δ , ϕ , R 의 변화를 기록하였다. 이들 변화량과 앞서 얻은 n_M , k_M 을 써서 부동화막의 광학상수 n_f , k_f 및 두께(τ)를 시간에 따라 계산하였다. 이들의 전형적인 변화모양은 Fig. 1과 같다.

각 용액의 환원 전위로는 붕산염 완충용액(pH : 8.4)의 경우는 -800mV(vs. SCE), 수산화나트륨용액(pH : 13)의 경우는 -1000mV(SCE)를 각각 택하였다. 붕산염 완충용액의 경우에 타원편광반사법으로 얻어진 부동화막의 두께와 비교하기 위하여 산화전류에 따른 전하량으로부터 생성된 산화철의 양을 추산하여 두께를 계산하여 보았다. 이 계산을 하는데에는 산화 전류가 전부 Fe_2O_3 조성을 갖는 막을 형성하는데 쓰여졌다고 가정하고 $\alpha-Fe_2O_3$ 와 같이 막의 밀도는 5.12 gcm^{-3} 이라고 가정하였다. 전하량은 전류시간곡선을 적분하여 얻었다. 전기 이중층의 커패시턴스 충전 전하량은 그 크기가 전체 전하량에 비하여 극미할 것이므로 무시하였다.

결과 및 논의

환원 전위로 인하여 표면막이 없는 철 표면에

대한 타원편광반사법 측정으로부터 얻은 광학파라미터는 $\Delta_R=146.83^\circ \pm 0.29$, $\phi_R=32.17^\circ \pm 0.23$ 이었으며, 이들 값으로부터 계산된 철의 광학상수는 $\tilde{n}_M=3.60-3.92i(\lambda=633\text{nm})$ 이었다.

Fig. 2에는 앞서 기술한 방식대로 철전극에 부동화를 유도했을 때 자동화된 타원편광반사계로 기록되는 편광 파라미터들의 변화($\delta\Delta$, $\delta\phi$) 및 반사율 변화(δR)로부터 계산된 부동화 막의 광학상수(n_f , k_f) 및 두께(τ)가 pH와 시간에 따라 어떻게 변화하는지를 도시해 놓았다.

실험시간 범위 내에서 용액의 pH가 13인 경우 부동화막의 광학상수는 $n_f=2.7\sim 3.0$, $k_f=0.2\sim 0.4(\lambda=633\text{nm})$ 이었으며, 두께는 18Å 미만으로 나타났고 용액의 pH가 8.4인 경우는 $n_f=2.4\sim 2.58$, $k_f=0.4\sim 0.8(\lambda=633\text{nm})$ 이었고 두께는 23Å 미만임을 알 수 있다. 시간에 따른 n_f , k_f , τ 값의 변화를 보면 pH 13인 용액에서는 처음 수 초동안에 대체로 정상상태 값에 도달하며, pH 8.4 용액에서는 10여 초후에 정상상태에 접근함을 알 수 있다. 어느 경우에도 막의 조성이나 구조상의 전이를 나타내는 급격한 변화는 없었다.

일반적으로 광학상수의 실수부분 n 은 물질의 치밀도에 따라 증가하는데 염기성 용액에서 pH가 낮은 용액보다 pH가 높은 용액에서 n 값이 크므로 형성된 부동화막의 조성이 좀 더 치밀한 구조를 가지리라고 짐작되며, 흡광성 지표인 k 는 대체로 전자 전도성이 없는 절연체의 경우 0의 값을 나타내므로 부동화 막은 비화학양론적(nonstoichiometric) 조성으로 인하여 약간의 전도성을 가진 것으로 보이며 높은 pH 용액에서는 치밀한 구조와 함께 화학양론적 조성에 가깝기 때문에 k 값이 작게 나타난 것으로 생각된다.

Fig. 3에는 붕산염완충 용액에서 환원 전위(-800mV vs. SCE)에서 각각의 부동화 전위로 급격히 전위를 변화시켰을 때 전극에 통과된 전하량을 표시하였다. 본 실험에서 택한 부동화 전위(-400mV, 0mV)에서 얻어진 전하량으로부터 부동화 막의 조성이 Fe_2O_3 (밀도 : 5.12)라고 가정하고 두께를 계산해 보면 부동화 전위가 -400mV인 경우 8.15Å, 0mV인 경우는 17.2Å이다. 타원편광 반사법에서 얻은 값(\boxtimes)은 이보다

2~5Å 정도 큰데 이는 부동화막이 전하량으로부터 두께를 계산할 때의 가정과 같이 완전한 결정상태로 치밀하게 되어 있는것이 아니라 실제로는 조금 엉성한 고체 형태로 존재하기 때문인

것 같다.

실제로 pH가 낮은 용액에서 치밀치 못한 구조를 형성하는 증거로 생각할 수 있는 현상으로는 붕산염완충 용액에서는 전위를 환원 전위로

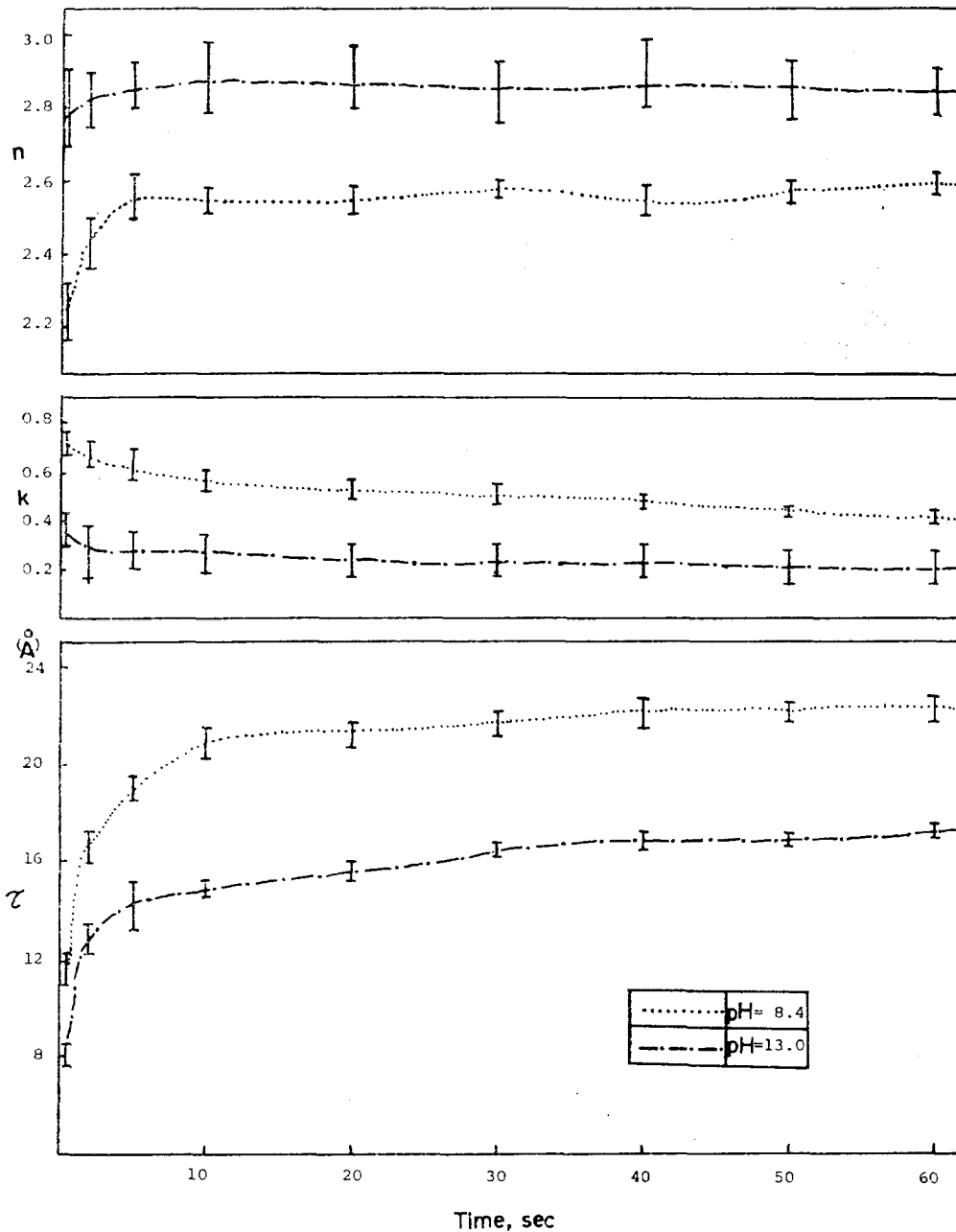
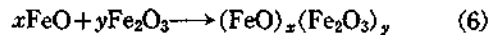
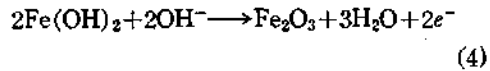
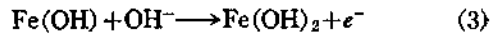
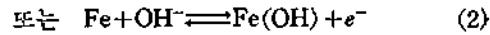
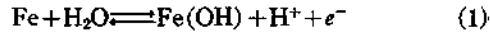


Fig. 2 Calculated thickness (τ) and optical constants of the film.

부터 부동화 전위로 급격히 변화시키고 다시 환원 전위로 급격히 변화시킨 후 편광파라미터 ($\Delta R'$, ϕ_R')를 측정해보면 본래의 환원 전위에서 측정된 값(ΔR° , ϕ_R°)과 일치하였다. 이것은 일단 부동화막을 형성시킨후 환원시켰을때 표면의 광학적 상태가 부동화막을 형성시키기 전의 처음 상태와 같다는 것을 의미한다. 만약 막의 조성이 단단한 결정이라면 짧은 시간내에 쉽게 환원되지 않으리라 생각된다. 반면에 수산화나트륨 용액에서는 이와같은 과정을 반복하면 본래의 환원상태의 편광 파라미터(ΔR° , ϕ_R°)와 나중에 측정된 편광파라미터($\Delta R'$, ϕ_R')는 서로 다른 값을 나타냈다. 그 이유는 pH가 낮은 용액에서는 쉽게 환원될 수 있는, 구조가 영성한 부동화막이 생기는 대신 pH가 높은 용액에서는 치밀한 부동화 막이 생겨서 쉽게 환원되지 않기 때

문이라고 생각된다.

철 전극의 전위를 환원 전위에서 부동화 전위로 급격히 변화시켰을 때 다음과 같은 반응들이 전극/전해질 계면에서 일어나는 것으로 생각된다.



식(1)(2)에서 나타낸 표면 Fe(OH)의 존재는 Weissmantal¹⁸ 등에 의해 확인되었으며, Nagayama¹⁹ 등은 전자회절법등 실험으로 부동화막이 내

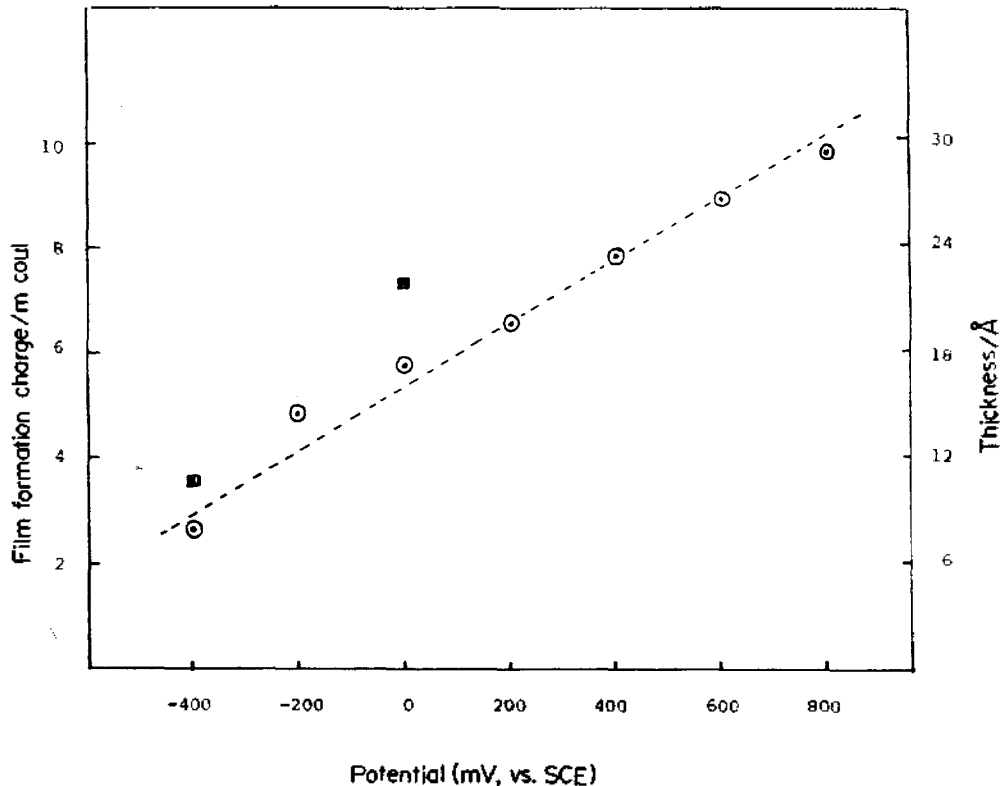


Fig. 3 Coulometric charge accompanying the film formation and the film thickness calculated from the charge. Values from optical measurements are shown \blacksquare for comparison.

부는 Fe_3O_4 , 외부는 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 조성을 가진 산화막이라고 발표하였다. 사실 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 와 같은 불안정한 화학종은 식(3)등을 통해 좀 더 안정한 화학종 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 로 변환이 가능하며 금속 산화물이 수용액과 접촉한 환경에서 어떤 화학종으로 존재하는 것이 안정한가를 pH와 전위에 따라 도시한 Pourbaix diagram²⁰을 살펴보면 본 실험에서 택한 pH와 전위에서 Fe_2O_3 가 안정한 화학종임을 미루어보아 식(4)와 같은 반응으로 막의 조성이 Fe_2O_3 로 되는 것 같다. 물론 열역학적 자료만 가지고는 부동화막이 전부 Fe_2O_3 의 조성을 가진 산화막이라고 하기에는 미흡한 점이 있고, 또한 부동화막은 매우 얇은 막이므로 계면의 영향이 클 것이므로 식(5)(6)과 같은 경쟁반응으로 막의 일부가 $(\text{FeO})_x(\text{Fe}_2\text{O}_3)_y$ 등과 같은 비화학량론적 조성을 가질 수도 있을 것이다.

일반적으로 물질이 비화학량론적인 조성을 가질 때 그 물질은 흡광성($k \neq 0$)을 나타낸다. Fig. 2에서도 k 값은 초기에 큰 값으로부터 점점 줄어들어 0이 아닌 일정한 값에 수렴함을 알 수 있다. 이는 부동화 막의 조성이 비화학량론적 조성을 가진 산화막일 것이라는 추정을 뒷받침 해 준다.

본 실험에서 pH가 큰 경우에 부동화 막의 두께가 얇고, 막의 형성이 빠르게 정상상태에 접근하는 것은 전극 주위에 OH^- 이온 농도가 크므로 OH^- 의 영향으로 반응(3)(4)가 빠르게 진행되었기 때문이라고 생각된다. 위와같은 사실로 미루어 볼 때 부동화 막은 초기에 수용액과 접촉되는 계면에서 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 생성 단계를 거쳐 대부분은 열역학적으로 안정한 상태인 Fe_2O_3 로, 일부는 비화학량론적 산화물로 되리라고 추정되며, 부동화 막이 일단 정상상태에 접근한 후에는 막의 조성이나 구조에 뚜렷한 변화는 없는 것 같다.

결론적으로 자동화된 타원편광반사계를 이용하여 편광 파라미터와 반사율 변화를 함께 측정함으로써 염기성 용액에서 철의 부동화가 일어나는 초기의 짧은 시간내에 부동화 막이 시간에 따라 변화하는 모습을 추적할 수 있었다.

철의 부동화 막은 부동화 초기에 매우 빠른

속도로 생성되어 짧은 시간내에 정상상태에 접근했으며, 일단 부동화 막이 형성되면 부동화에 의해 성장속도가 크게 줄어들고, 막의 구조나 조성에 뚜렷한 변화는 일어나지 않았다. 또한 부동화 막의 성장은 전위나 pH에 의존하며, 시간이 경과함에 따라 막의 두께는 서서히 증가함을 나타냈다.

pH가 높은 용액에서는 pH가 낮은 용액의 경우보다 치밀한 구조를 가진 얇은 막이 형성되며 이들 부동화 막은 약간의 흡광성을 가지며 실험한 전위 영역 내에서 부동화를 일으키는 막의 두께는 $14 \sim 23 \text{ \AA}$ 의 범위에 있었다.

시료를 제공해 주고 실험에 필요한 많은 도움을 준 한국과학기술원 최찬수, 서경수, 김동진 제서와 연구비를 지원해준 문교부에 감사드립니다.

인용 문헌

1. J. Kruger and J. P. Calbert, *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 43 (1967).
2. J. O.M. Bockris, M. A. Genshaw, V. Brusic and H. Wroblowa, *Electrochim. Acta*, **16**, 1859 (1971).
3. J. L. Ord and K. J. DeSmet, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1258 (1966).
4. N. Sato and K. Kudo, *Electrochim. Acta*, **16**, 447 (1971).
5. M. Seo, R. Saito and N. Sato, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1909 (1980).
6. W. Paik and Z. Szklarska-Smialowska, *Surface Sci.*, **96**, 401 (1980).
7. 김동진, 백운기, *대한화학회지*, **26**, 369 (1982).
8. J.A. Johnson and N.M. Bashara, *J. Opt. Soc. Amer.*, **61**, 457 (1971).
9. V. Brusic, M.A. Genshaw and B.D. Cahan, *Appl. Opt.*, **9**, 1634(1970).
10. Z. Szklarska-Smialowska and R.W. Staehle, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1146 (1974).
11. 박병소, 백운기, 여인형, *대한화학회지*, **22**, 365 (1978)
12. S. Gottesfeld and B. Reichman, *Surface Sci.*, **44**, 377 (1974).

13. J. Horkans, B.D. Cahan and E. Yeager, *ibid.*, **46**, 1 (1974).
14. S. Gottesfeld, M. Babai and B. Reichman, *ibid.*, **56**, 355 (1976).
15. W. Paik and J. O'M. Bockris, *ibid.*, **28**, 61 (1971).
16. W. Paik, "MTP International Review of Science", Physical Chemistry, Series 1, Vol. 6, Electrochemistry, Ed. J. O'M. Bockris, Butterworth, 1973.
17. 여인형 석사학위논문, 서강대학교 (1982).
18. Ch. Weissmantel, K. Schwabe and G. Hecht, *Werkstoffe Korros.*, **12**, 355 (1961).
19. M. Nagayama and M. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 781 (1962).
20. M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions" National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1974.