

강재의 마그네타이트 피복에 관한 연구

김헌규, 강 탁

서울대학교 금속 공학과

Magnetite film on iron

H. G. Kim, T. Kang

Seoul National University,

Metal Eng. Sci. Dept.

Abstract

Magnetite film on iron surface could be coated in strongly alkaline solution (12M NaOH) which contained additives such as NaHCO_3 , KCl and NaNO_2 . Iron plate was immersed in boiling solution (130°C) contained above mentioned additives for 1 hour. There are some microcracks and these cracks proved to be the sites for the initiation of corrosion when immersed in 3 % NaCl solution. To improve corrosion resistance of the coated steel plate, chromating was done as a post treatment. Chromate film was formed on magnetite oxide film potentiostatically at -918 mV/SCE for five minutes at temperature of 70°C in the alkaline solution containing 5 g/l $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_3\text{O}_4$ was electrodeposited on magnetite oxide film and Cr_2O_3 was electrodeposited on iron surface which was assumed as surface revealed due to microcracks. Increased corrosion resistance of chromated magnetite oxide film was proved in salt spray test & immersion test

1. 서 론

강 알칼리 용액에서 철 표면에 형성된 마그네타이트 산화피막은 광택이 좋으며 $2\mu\text{m}$ 이하의 얇은 피막이 형성되며 소지 금속에의 결합력이 강하고 내마모성이 뛰어나다. 이 공정은 특별한 전처리 과정을 필요로 하지 않고 피막 형성 뒤 치수 변화가 없어서 일반 공구류, 강관재, 기계 구조물등 용융 아연도금을 할 수 없는 제품에 사용되며, 각종 충기류와 고 화질 텔레비전의 웨도우 마스크에 적용되고 태양열 흡수재 로도 이용되고 있다.¹⁾

이 연구에서는 알칼리 용액 에서의 철의 산화 단계를 규정하고 온도, 용액의 조성, 산화전위등 산화 조건에 따른 철 산화물의 성질을 조사하여 내식성이 뛰어난 마그네타이트 피막을 얻는 공정을 찾고자 하였다.

2. 실험 방법

마그네타이트 피막 처리

아세톤으로 탈지한 철판을 12 NaOH 용액에서

양극 산화를 시키거나 또는 용액 중에 NaNO_2 를 산화제로 첨가 하여 철 표면을 산화 시켜서 마그네타이트 피막이 입혀지도록 하였다. 이때 용액에는 KCl, NaHCO_3 를 첨가하여 우수한 성질의 마그네타이트 산화막이 입혀 지도록 하였다. 이 산화처리 시의 온도는 130°C 이므로 Fig 1 과 같은 장치를 사용하여 피막을 형성 시켰고 용액 중에서의 철 시편의 전위 측정은 염다리를 통하여 실험용액과 같은 용액이 담어진 관 속에서 지르코니아 계면을 사이에 두고 포화된 KCl 용액에 담어진 칼로멜 전극으로 측정 하였다. 철을 전기 화학적으로 산화 시킬 때는 EG&G 363 포텐시오스타트를 써서 철 전극과 니켈 대극 사이의 전압과 전류량을 측정 하였다.

한편 마그네타이트 피막이 형성된 후 내식성을 향상 시키기 위해 크로메이트 처리를 할 때는 NaNO_2 , KCl, NaHCO_3 가 포화된 12 M NaOH 용액에 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 5g/l 를 첨가한 후 70°C 에서 -918 mV/SCE 의 정전위로 환원 전해를 5 분간 행하였다. 이때의 대극 으로는 니켈을 사용 하였다.

투과 전자 현미경 관찰

산화 피막 상에 탄소를 열 증착 하여 비정질 상의 탄소 피막을 형성한뒤, 폭 3mm 되게끔 가로 세로로 정사각형 모양의 스크래치를 낸다. 시편을 빙초산 50% + 증류수 50%의 용액 속에 수 분간 담어 두면 초산은 철을 녹여 내나 마그네타이트는 녹이지 못하므로 정사각형 모양의 시편이 떠 오른다. 떠 오른 시편을 Cu grid 로 건져 올려 전자 현미경 홀더 내에 넣고 가속전압 160-200 KV, camera constant 는 104cm 로 관찰 하였다.

내식성 시험

내식성 시험은 원자 흡광 분석 시험 및 염수 분무 시험을 하였다. 원자 흡광 분석은 50cc 의 3% NaCl 용액에 시편을 침지하여 침지 시간에 따라 녹아난 철이온의 양을 측정 하였으며, 염수 분무 시험은 2.5% NaCl 용액을 분무하여 산화 피막 상에 붉은 색의 녹이 발생 하기 까지의 시간을 측정 하였다. 챔버의 온도는 35℃ (±2), 분무 시의 공기 온도는 60℃, 공기압은 0.85 kg/cm² 로 유지 하였다.

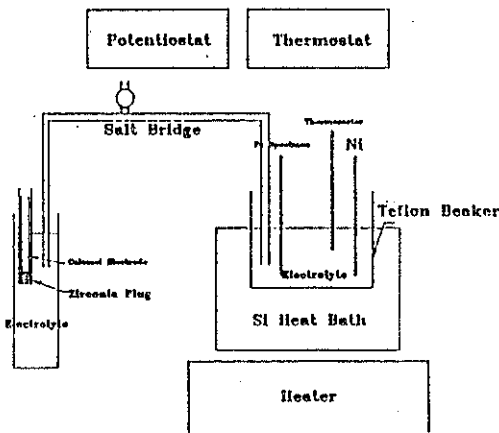


Fig 1. Apparatus

3. 결과 및 고찰

강 알칼리 용액에서의 철의 산화 거동

Fig 2 에 150℃ 일 때 Fe-H₂O 의 푸르베 상태도 (pourbaix diagram) 을 보였다.²⁾ Fig에서 pH 0-3 의 산성 영역에서는 Fe 는 전위가 높아짐에 따라 Fe²⁺ 로 산화되고, pH 3-13 의 중성 및 알칼리영역에서는 Fe 는 전위가 높아짐에 따라 고상상

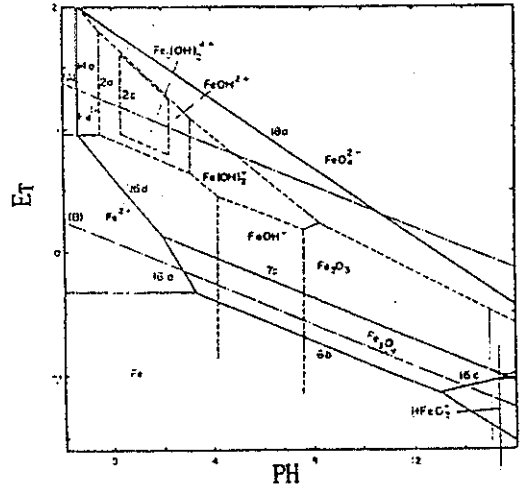


Fig 2. Fe-H₂O pourbaix diagram (150℃)

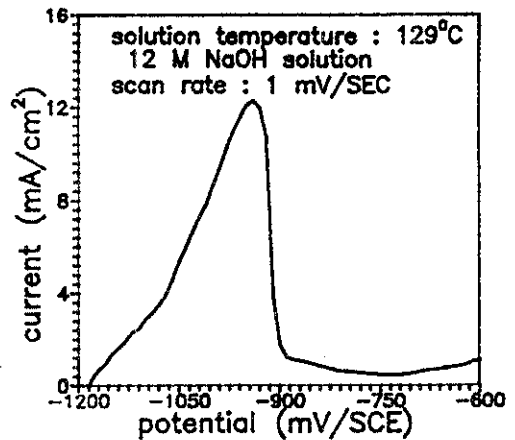


Fig 3. Anodic polarization curve of Fe in 12M NaOH (128℃) scan rate : 1 mV/sec

태 산화가 되어 Fe₃O₄ 로 된다.³⁾ pH 13-16 의 강 알칼리 영역에서는 Fe 는 HFeO₂⁻ 의 이온으로 용해 한 뒤 더 높은 전위에서 Fe₃O₄ 로 산화 됨을 알 수 있다. 따라서 수용액 중에서 철 표면에 마그네타이트 피막을 형성하기 위해서는 12M NaOH 용액을 택하였고 용액의 온도는 115℃ 이상에서 검은 색의 산화 피막이 형성되었다. Fig 3 은 128℃, 12 M NaOH 용액에서 철의 산화 분극 곡선이다. -1180에서 -880mV/SCE 의 전위 구간 내에서 Fe 가 HFeO₂⁻ 로 용해 되고 전위가 상승 하면서 부동태 구간이 나타났다. Fig 4는 128℃, 12M NaOH

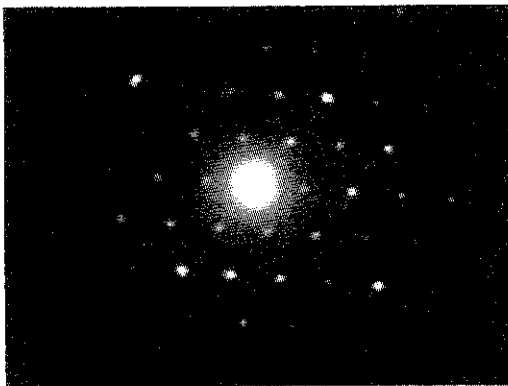
용액에서 -870mV/SCE 의 정 전위를 유지하여 15 분간 형성 시킨 산화 피막의 투과 회절 상이다. 푸트베 상태도 상에서 첫번째 산화 생성물은 마그네타이트가 형성 되어야 함에도 불구하고 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 생성 되었다. 이때 형성된 산화피막은 마그네타이트와 같은 검은 색을 띄고 있으나 산화 피막 전체에 걸쳐서 미세 균열이 나타나며 이러한 균열은 수분을 포집하여 부식을 촉진 시키는 역할을 한다고 알려져 있다.⁴⁾

ITO & Tamura 는 마그네타이트 핵 생성에 관한 연구 결과에서 용액 중에 용해 되어있는 금속 이온이 철 표면에 흡착 되기 위해서는 철 표면에 OH^- 혹은 COOH^- 자리가 많아야 한다고 하였다.⁵⁻⁸⁾ NaHCO_3 는 50°C 이상에서 $2\text{NaHCO}_3 \rightarrow$

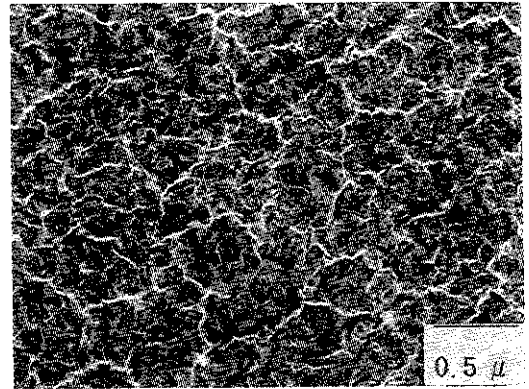
$\text{Na}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 로 분해 되면서 CO_2 를 제공 하고 CO_2 는 $\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{HCOOH}$ 의 반응에 의해 철 표면에 COOH^- 기를 제공하게 된다.

9) 따라서 12M NaOH 용액에 NaHCO_3 를 첨가 하여 철 표면에 마그네타이트의 핵생성 자리를 제공 하였다. Fig 5 는 12M NaOH 용액에 NaHCO_3 14 g/l를 첨가하여 139°C , 15분간 -840mV/SCE 의 정전위 에서 형성시킨 산화 피막의 투과 전자 현미경 회절 상이다. 이는 순수한 마그네타이트 회절상이다.

한편 용액 중의 Cl^- 이온은 부동태 피막의 조직을 파괴 하여 철 표면으로 부터 많은 양의 금속 이온을 용출 시키는 역할을 한다고 알려져 있다.¹⁰⁾ Fig 6 에서 용액 중에 KCl 을 첨가 함에 따라 철 표면으

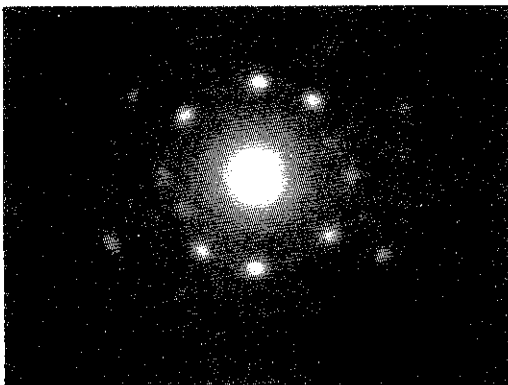


(a)

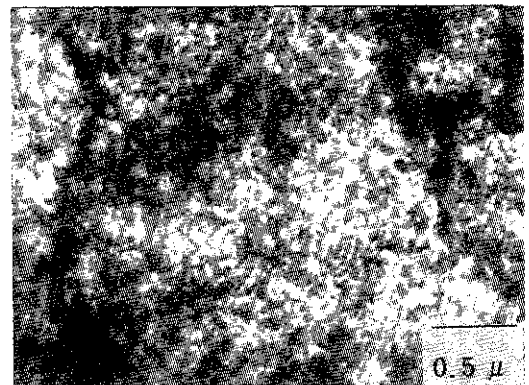


(b)

Fig 4. TEM photograph of oxide film coated on iron surface in 128°C , 12M NaOH solution maintaining -870mV/SCE potentiostatically for 15 min
(a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ diffraction pattern (b) image (cracks are viewed)



(a)



(b)

Fig 5. TEM photograph of oxide film coated on iron surface in 139°C , 12M NaOH containing 14g/l NaHCO_3 solution maintaining -850mV/SCE constant.
(a) without KCl added (b) 90g/l KCl added

로부터 HFeO_2^- 이온이 용출될 때의 양극 산화 전류량을 측정 하였다. 이때 KCl 의 양이 증가 함에 따라 이온의 용해량은 증가 되나 90 g/l 이상 첨가 할 때는 지나친 Cl^- 이온이 첨가되어 산화 피막을 파괴 함으로서 마그네타이트 산화 피막이 시편 전체에 걸쳐 균일하게 형성 되지 않았다. Fig 7 에서 주사 전자 현미경을 이용하여 마그네타이트 산화피막의 단면을 관찰하여 산화피막의 두께를 측정 하였다. 용액중에 KCl 을 첨가하지 않았을 때 (a) 는 산화피막의 두께를 확인 할수 없을 정도로 얇았으나 90g/l KCl 을 첨가하여 (b) 마그네타이트 산화 피막의 두께를 0.13 μm 로 증가 시킬 수 있었다. 11)

지금까지는 정 전위를 유지 하기 위하여 포텐시오스타트를 사용 하였으나 12M NaOH 용액에 103g/l NaNO_2 를 첨가 하면 철의 휴식 전위가 12M NaOH의 경우 -980 mV/SCE 부터 103g/l NaNO_2 를 첨가한 경우 -850 mV/SCE 까지 상승 하게 되어 외부에서 포텐시오스타트를 쓰지 않고도 -850 mV/SCE 의 전극 전위를 유지할 수 있었다. 12-15) 이상의 첨가제 들에 관한 연구 결과로부터 12M NaOH 용액에 NaHCO_3 14g/l , KCl 90 g/l, NaNO_2 103g/l 를 첨가한 용액을 130 $^\circ\text{C}$ 로 가열하여 1시간 동안 철을 침지 시켜 마그네타이트 산화피막을 형성 하였다. (Fig 8) 16)

이때 형성된 마그네타이트 산화 피막의 내식성을 알기 위하여 3% NaCl 용액에 침지 하여 녹아난 철 이온의 양을 측정 하였는데 Fig 8 에서 상당한 양의 철 이온이 녹아남을 알 수 있었다. 또한 Table 1 의 염수분무 시험 에서도 마그네타이트 산화 피막은 붉은 색의 녹이 발생하기 까지 19분이 소

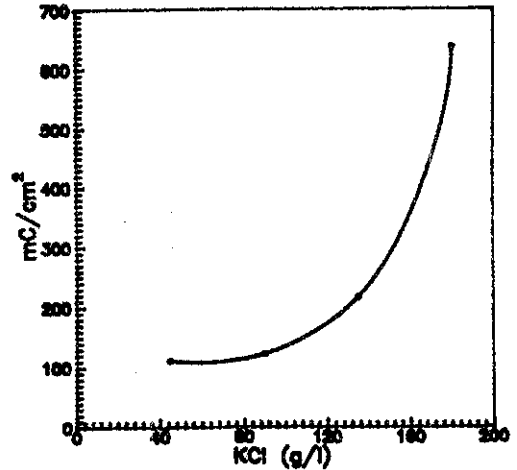
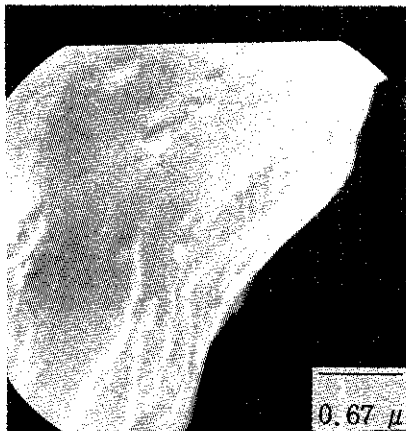


Fig 6. Total anodic current of Fe when dissolved in 130 $^\circ\text{C}$, 12M NaOH with increasing Cl^- ions in solution with iron potential at -850 mV/SCE constant.

요되어 내식성이 크게 향상 되지는 않음을 알 수 있었다. Fig 9는 마그네타이트 산화 피막을 주사 전자 현미경을 이용하여 산화피막의 표면을 관찰한 사진이다. 17) 마그네타이트 산화 피막이 철 표면을 피복하지 못하는 부위가 관측 되어 피복율이 떨어짐을 알 수 있었다. 이 마그네타이트 산화피막을 10분간 3% NaCl 용액에 침지 하면 Fig 11에서 피복되지 못한 부위가 부식이 진행 되어 내식성 저하의 주요한 원인이 됨을 알 수 있었다.



(a)

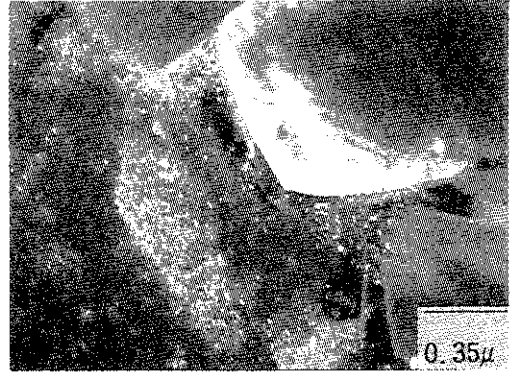


(b)

Fig.7. SEM photograph of thickness of oxide film coated on iron surface in, 12M NaOH containing 14g/l NaHCO_3 , KCl 90g/l, NaNO_2 103g/l solution for 1 hour
(a) without KCl added (b) 90g/l KCl added



(a)



(b)

Fig 8. TEM photograph of oxide film coated on iron surface in 136 °C, 12M NaOH containing 14g/l NaHCO₃, KCl 90g/l, NaNO₂ 103g/l solution for 1 hour
 (a) Fe₃O₄ diffraction pattern (b) dark field

Table 1. Salt spray test 2.5%NaCl solution
 chamber temperature: 35 °C (±2)
 air temperature : 60 °C
 air pressure : 0.85kg/cm²

specimen	duration time until rust generation(min)
Fe	3
chromated Fe	6
magnetite	19
chromated-magnetite	70

크로메이트 처리의 영향¹⁸⁾

마그네타이트 피막 형성이 된 후 내식성을 향상시키기 위하여 마그네타이트 산화피막 상에 크로메이트 처리를 하여 보았다. 크로메이트 처리가 내식성 향상에 도움이 되는지를 확인 하기 위하여 3% NaCl 용액에 침지하여 철 이온의 용해량을 측정 하였다. Fig 8 에서 마그네타이트 산화 피막의 경우 보다 크로메이트 처리를 한 마그네타이트 산화 피막의 경우 용해량이 감소 하였음을 알 수 있었다. 또한 Table 1 의 염수분무 시험¹⁹⁾ 결과에서도 크로메이트 처리 후 붉은 색의 녹이 발생 하기 까지의 시간이 크로메이트 처리 하지 않은 경우 19분에서 크로메이트 처리를 한 경우 70분 까지 증가 하였다.

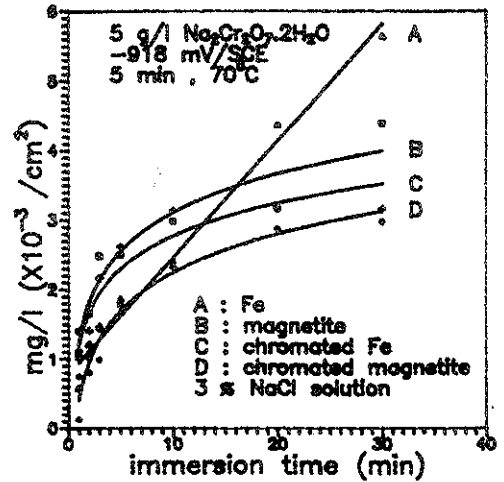


Fig 9. A. A.(atomic absorption) analysis of amount of dissolved Fe ions in 3% NaCl solution

크로메이트 처리를 통하여 생성되는 크로메이트 피막을 투과 전자 현미경을 이용하여 관찰 하였다. Fig 12 와 13 에서 철 표면에 크로메이트 처리를 하였을때 얻어지는 산화물은 Cr₂O₃인데 비하여 마그네타이트 산화피막 상에 형성되는 산화물은 Cr₃O₄ 임을 알 수 있다. 마그네타이트 산화피막 상에 석출된 미세한 입자의 Cr₃O₄가 산화 피막 전체에 걸쳐 고루 분포된 것으로 보아 내식성 향상을 가져온다고 생각 된다.

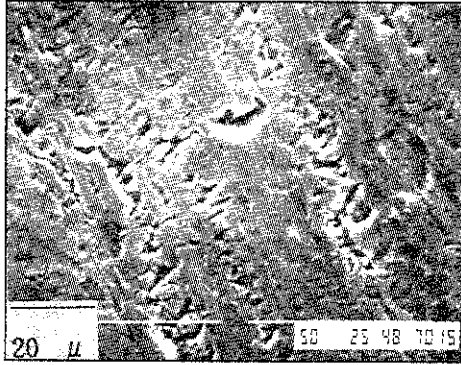


Fig 10. SEM photograph of oxide film coated on iron surface in 136 °C , 12M NaOH containing 14 g/l NaHCO₃, KCl 90g/l , NaNO₂ 103 g/l solution for 1 hour(cracks are viewed)

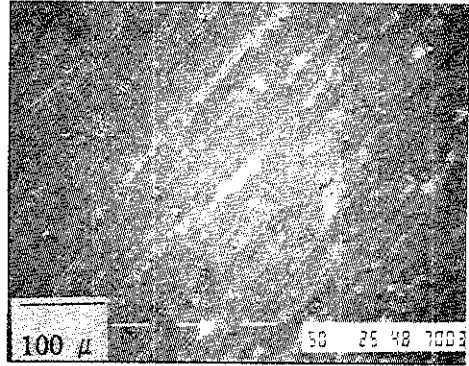
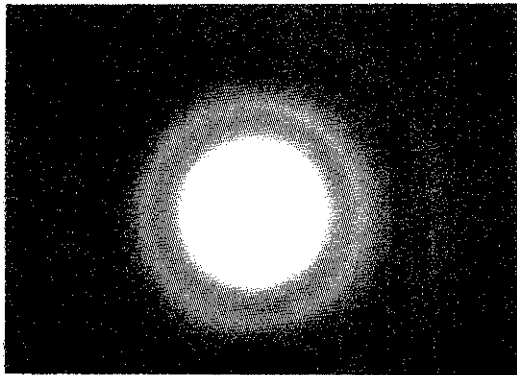
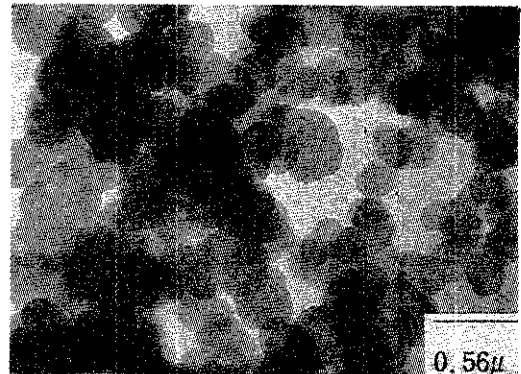


Fig 11. SEM photograph of magnetite film immersed in 3% NaCl solution for 10 minutes (cracks in Fig.10 are corroded)



(a)



(b)

Fig 12. TEM photograph of chromated film coated on iron surface in 70 °C , 12M NaOH containing 14g/l NaHCO₃, KCl 90 g/l, NaNO₂ 103 g/l and 5 g/l Na₂Cr₂O₇ · 2H₂O solution maintaining -918 mV/SCE potentiostatically for 5 minutes (a) Cr₂O₃ diffraction pattern (b) dark field

4. 결 론

12M NaOH 용액에서 철 표면에 마그네타이트 산화 피막을 형성하기 위해서는 첨가제로서 NaHCO₃, KCl, NaNO₂ 를 포함한 용액을 115 °C 이상의 온도로 가열하여 10분 이상 철을 침지 하여 형성할 수 있었다. 이때 마그네타이트가 형성 되는 전극 전위는 -850 mV/SCE 였다. 첨가제 로써 NaHCO₃ 는 열분해 하여 마그네타이트 핵 생성을 위한 자리를 제공하는 것으로 생각되며, KCl 을 첨가하여 산화 피막의 두께를 증가시킬 수 있었다. 또한 NaNO₂ 는 산화제로써 철의 전위를 상승시켜 -850 mV/SCE 의 전극 전위를 유지 하였다. 그러나 철 표면에 형성 된 마그네타이트 산화 피막은 소지 금속

인 철 표면을 완전히 피복하지 못하여 3% NaCl 용액에 침지하였을 때 피복되지 못한 부위가 부식이 시작 되면서 내식성 저하의 주 요인이 되었다. 피복 되지 못한 표면과 마그네타이트 산화 피막의 내식성을 향상 시키기 위하여 위에서 언급한 처리 용액에 Na₂Cr₂O₇ · 2H₂O 를 5 g/l 첨가한 뒤 70°C 의 온도에서 -918 mV/SCE 의 정 전위를 유지하여 5분간 크로메이트 처리를 하였다. 그 결과 마그네타이트 피막 상에는 미세한 입자 모양의 Cr₃O₄ 가 산화 피막 전체에 걸쳐 형성 되었고, 철 표면 상에는 Cr₂O₃ 의 크로메이트 피막이 형성 되었다. 원자 흡광 분석 방법, 염수 분무 시험 방법의 내식성 시험 결과 이와 같은 크로메이트 처리를 함으로써 마그네타이트 산화 피막의 내식성을 향상 시킬 수 있었다.

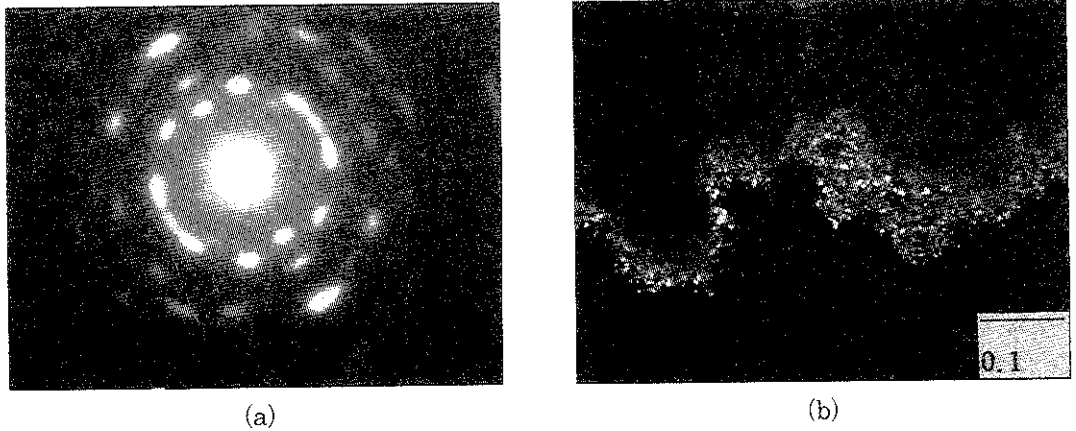


Fig 13. TEM photograph of chromated film coated on magnetite surface in 70 °C. 12M NaOH containing 14g/l NaHCO₃, KCl 90g/l, NaNO₂ 103 g/l and 5g/l Na₂Cr₂O₇·2H₂O solution maintaining -918 mV/SCE potentiostatically for 5minutes
(a) Cr₃O₄ diffraction pattern (b) dark field

참고문헌

- 1) Robert F.Brady, Jr.Howard G.Lasser, and Fred Pearlstein, Materials & Processes, E..D. by JAMES F.Young, Robert S.Shane ,2,2,Dekker, (1984) 1267
- 2) R.J.Biernat & R.G.Robins : Electrochimica Acta. 17, (1972) 1261
- 3) H.Graham Silver & Elfride Lekas : J.Electro. Chem.Sci.,117(1),(1970) 5
- 4) M.C.Bloom & L.Goldenberg : Corrosion Sci.,5, (1965) 623
- 5) Masanori Abe & Yukuta Tamura : 金屬表面技術, 38(9),(1987) 466
- 6) Joseph T.Keiser & Chris W.Brown and Robert H. Heidersbach :J. Electrochem.Sci. 129(12), (1982) 2688
- 7) Yukuta Tamura, Yukitoshi Tanno, and Masanori Abe :Bull.Chem.Soc.Jpn,58(5),(1985) 623
- 8) Hiroshi Sugihaha, Yusuta Taketome, Tatsuo Uehori, and Yasuo Imaoka : Ferrites , Proceedings of the international conference, Sep-Oct(1980) Japan 545
- 9) N.N.Greenwood & A.Earnshaw, Chemistry of the Elements, Pergamon press, (1984) 329
- 10) H.P.Leckie & H.H.Uhlig : J.Electro. Chem.Sci, 113(12),(1966) 1262
- 11) S. Ardizzone, R. Biagiotti & L. Formaro : J. Electroanal. Chem.147(1983) 301
- 12) H.L.Li, J.Q.Chambers, D.J.Hobbs : J.applied Electrochem. 18,(1988) 454
- 13) R.N.Kust : Inorganic Chem,3(7), (1964) 1035
- 14) R.N.Parkins, Comprehensive Treatise of Electrochemistry, 10, 4, Plenum, (1981) 307
- 15) Somnath Sanyal : J.Electrochem.Soc.India : 39 (3),(1990) 192
- 16) John B.Moore, Jr. & Robert L.Jones : J.Electrochem.Sci., 116(8), (1969) 1080
- 17) John B. Moore, Jr. & Robert L. Jones : J. Electrochem.Sci.,115(6), (1968) 576
- 18) A.I.Onuchukwu & J.A.Lori : Corro.Sci.,24(10), (1984)
- 19) ASTM, B117, 28