

0.1 M Na₂SO₄ + NaCl 수용액에서 마멸 전극 기법을 이용한 Fe-Cr강의 재부동태 특성

함동호 · 이재봉[†]

국민대학교 공과대학 금속재료공학부
(1999년 8월 12일 접수 : 1999년 9월 1일 채택)

Repassivation Characteristics of Fe-Cr Steels Using the Abrading Electrode Technique in Aqueous 0.1 M Na₂SO₄ + NaCl Solutions

Dong Ho Ham and Jae Bong Lee[†]

School of Metallurgical and Materials Engineering, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received August 12, 1999 : Accepted September 1, 1999)

초 록

탈기된 0.1 M Na₂SO₄ 수용액에서 Fe-Cr강의 재부동태 특성을 Cr 함량, 인가전위 그리고 염소이온의 농도를 변화시키면서 관찰하였다. 염소이온이 없는 경우, 재부동태 속도를 나타내는 식 $\log i = k - n \log t$ 에서 $-n$ 값은 Cr 함량에 관계없이 -1 에 수렴하였으나 Cr 함량이 증가할수록 재부동태 전류밀도는 낮아졌다. A.C. impedance spectroscopy 측정결과, Cr 함량과 인가전위가 증가할수록 형성된 재부동태 피막의 charge transfer resistance(R_{ct})값은 상승하였다. 또한 재부동태 동안 흐르는 전류밀도를 Faraday 식을 이용하여 피막의 두께를 계산해보면 Cr 함량이 증가할수록 얇은 부동태 피막이 형성된다는 것을 알 수 있었다. 그러나 염소이온이 존재하는 경우, 염소이온이 Fe-Cr강의 재부동태를 방해하는 효과는 인가전위가 증가할수록 상승하였다.

Abstract : The repassivation characteristics of Fe-Cr steels in deaerated 0.1 M Na₂SO₄ solution have been investigated with the variation of Cr content, applied potential and Cl⁻ concentration. In the absence of chloride ion, abrading electrode test showed that, slope $-n$, of $\log i = k - n \log t$, a parameter of repassivation rate, approached to -1 , regardless of Cr content but as Cr content increased, repassivation current density decreases with increasing Cr content. A.C. Impedance spectroscopy showed that the charge transfer resistance of passive film became higher as Cr content and applied potential increased. However, in the presence of chloride ion, it was observed that chloride ion suppressed the passive film formation, whose effect became greater with increasing applied potential.

Key words : Repassivation, Abrading electrode test, A.C. impedance spectroscopy, Charge transfer resistance

1. 서 론

스테인리스강은 표면에 형성되는 얇고 치밀한 산화막에 의하여 우수한 내식성을 갖는다. 그러나 이러한 부동태 피막은 염소이온 등에 의한 화학적 공격이나 인장응력 또는 수용액 내에 존재하는 입자들의 충격에 의한 기계적 공격으로 파괴가 일어날 수 있다. 이러한 부동태 피막의 파괴가 발생하게 되면 파괴 부위에서는 순간적으로 금속의 용해반응이 발생하게 되며, 재부동태가 일어나지 않는 이상 파괴된 부위는 양극(anode)으로, 파괴되지 않은 부동태 부위는 음극(cathode)으로 작용하여 공식(pitting), 틈부식(crevice corrosion), 응력부식균열(stress corrosion cracking) 및 부식피로(corrosion fatigue) 등의 국부부식으로 발전하게 된다.

국부부식은 부동태 피막이 파괴될 때 다시 피막이 복원되는

재부동태 속도와 밀접한 관련이 있으며 이러한 재부동태 속도와 형성된 부동태 피막의 특성은 모재의 합금원소, 재부동태를 이루는 인가전위 그리고 수용액 중의 염소이온 농도에 크게 영향을 받는다고 알려져 있다.¹⁻⁵⁾ 재부동태 특성과 국부부식의 상관관계를 밝히려는 연구는 활발히 진행되어 왔으며⁶⁾ 많은 연구자들에 의하여 재부동태 형성시 시간에 따른 전류밀도의 변화는 다음과 같은 경험식을 만족한다고 밝혀졌다.^{7,8)}

$$\log i = k - n \log t \quad (1)$$

i : 피막파괴 후 경과된 시간에서의 전류밀도
 $-n$: 감소 기울기
 k : 상수

이러한 관계식에서 재부동태 속도를 결정하는 인자 n 값이 너무 클 때는 재부동태 속도가 빠르므로 국부부식으로 진행되지

[†]E-mail: leejb@kmu.kookmin.ac.kr

않으며 $n_{\text{값}}$ 이 너무 작을 때는 국부부식이 아닌 균일부식이 진행되기 때문에 국부부식은 적절한 $n_{\text{값}}$ 을 가질 때 일어난다고 알려져 있다.⁹⁾

스테인리스강은 대표적인 내식성 재료로써, 높은 부식저항성을 제공하는 부동태 피막에 대한 수많은 연구가 진행되어 왔으나 다양한 합금원소의 첨가가 부동태 피막에 미치는 정량적인 효과에 대해서는 아직 연구가 미흡한 실정이다. 또한 지난 수십 년 간 부동태 피막의 연구를 위해 Auger spectroscopy(AES), ellipsometry, X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), 등의 표면분석기술이 이용되어 왔으나¹⁰⁻¹²⁾ 대부분이 in-situ 조건이 아닌 ex-situ 조건에서 사용되는 기술이므로 부동태 피막의 물성을 변화시키지 않고 측정하는 데에는 많은 어려움이 뒤따른다. 따라서 in-situ 조건에서도 분석할 수 있는 기술이 필요하며 이를 위해서는 A.C. impedance spectroscopy, NNIRS(near normal incidence reflectance spectroelectrochemical system)¹³⁾ 등의 분석장치가 요구된다. 본 연구에서는 스테인리스강의 부동태 피막에 가장 큰 영향을 주는 합금원소 Cr의 함량을 변화시키면서 Cr 함량에 따른 Fe-Cr강의 부동태 및 재부동태 특성을 살펴 보았다. 또한 염소이온의 농도와 인가전위를 변수로 주어 이에 따른 양극분극 특성과 재부동태 특성 그리고 부동태 피막의 전기화학적 특성에 대하여 알아보았다. 재부동태 실험은 부동태 피막을 제거한 시편표면 전체를 수용액에 노출시키는 마멸 전극 기법¹⁴⁾을 사용하였으며 재부동태 시 형성된 부동태 피막의 특성은 A.C. impedance spectroscopy 측정을 통해 charge transfer resistance(R_{ct})와 부동태 피막의 정전용량(C_{ox})을 측정하여 비교하였다. 또한 재부동태 동안 나타나는 전류밀도와 시간과의 그래프에서 시간에 따른 전류밀도값을 적분하고 Faraday 식을 이용하여 부동태 피막의 두께를 계산하였다.

2. 실험

2.1. 시편제작

시편은 99.98% 전해 Fe와 전해 Cr을 이용하였으며 Cr 함량을 13, 18, 25, 30, 40, 100 wt%로 변화시켜 진공 아크로에서 아르곤 분위기로 용해시켜 시편을 제작하였다. 용해가 끝난 시편은 제조과정에서 발생할 수 있는 편석을 최소화하기 위하여 아르곤 분위기에서 1050°C에서 2시간 동안 용체화 처리를 하였으며 용체화 처리된 시편은 1050°C에서 50%열간 압연하고 다시 1050°C에서 1시간 동안 소둔시킨 후 수냉하였다. 모든 열처리 과정이 완료된 시편은 EDS를 이용하여 최종 성분을 확인하였다(Table 1).

동전위 분극실험용 시편과 마멸전극실험용 시편은 각각 따로 제작하였으며 동전위 분극용 시편은 가로 10 mm×세로 10 mm로 절단한 후 에폭시로 마운팅 하였고 마멸전극 실험용 시편은 가로 2 mm×세로 3 mm로 절단 후 같은 방법으로 시편을 제작하였다.

2.2. 동전위 분극시험

동전위 분극시험은 pH 6.7인 0.1 M Na_2SO_4 수용액에 NaCl을 0, 0.1, 0.6 N로 변화시켜 첨가한 복합수용액을 사용하

Table 1. Chemical compositions (wt %) of Fe-Cr alloy samples

Alloy designation	13 wt%Cr	18 wt%Cr	25 wt%Cr	30 wt%Cr	40 wt%Cr
Cr	13.49	18.62	25.28	31.42	41.36
Fe	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.

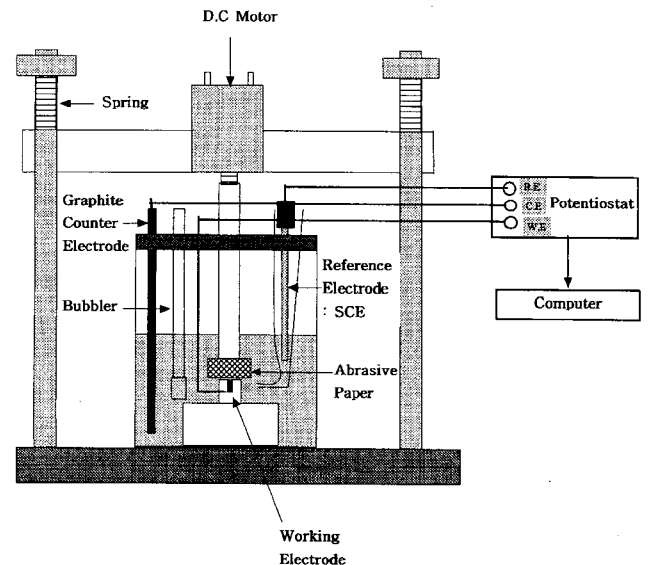


Fig. 1. Apparatus for abrading electrode used in the study of repassivation kinetics of free electrode surface.

였으며 용액을 아르곤 가스로 실험 1시간 전부터 탈기시켜 완전히 탈기된 분위기에서 시험을 시작하였다. 시험을 실시하는 동안에도 계속 아르곤 가스를 주입하여 탈기된 분위기를 유지하였다.

동전위 분극시험의 분극 구간은 -1.2 V에서 1.5 V(vs. SCE) 구간으로 정하였으며 주사속도는 0.1 mV/sec로 하였다. 기준전극으로는 포화 카로멜 기준 전극(saturated calomel reference electrode; SCE)을 사용하였으며 보조전극(counter electrode)으로는 백금선이 사용되었다.

2.3. 마멸전극시험

마멸전극시험¹⁴⁾은 마멸전극 셀에 시편을 장착하고 마멸 장비로 시편의 표면에 형성되어 있는 부동태 피막을 실시간으로 완전히 제거시키면서 동전위 분극시험 결과에서 나타난 부동태 영역의 낮은 전위(-0.4 V), 중간 전위(0 V), 높은 전위(0.5 V vs. SCE)를 인가하여 시험하였다. 마멸장비가 시편에서 분리될 때 시편 표면에서 나타나는 전류밀도의 변화를 시간(1 point/0.05 sec)에 따라 총 200초 동안 측정하였으며 사용된 마멸장비는 Fig. 1과 같다. 재부동태 특성평가는 Cr 함량, 재부동태 시의 인가전위 그리고 용액 중의 염소이온의 농도를 변수로 주어 비교하였다.

2.4. A.C. Impedance Spectroscopy 측정

마멸전극 시험에서 재부동태가 완전히 끝난 시편은 개방회로 상태에서 부식전위가 일정하게 유지될 때까지 안정화시키고, 그때의 부식전위를 인가전위로 주어 10^4 Hz~ 10^{-2} Hz의 주파수 영역에서 진폭을 10 mV로 하여 A.C. impedance spectroscopy 측정을 하였다. A.C. impedance spectroscopy 측정 결과는 OCTWAR 등가회로¹⁵⁾를 이용한 curve fitting을 하여 분석하였으며 용액저항(R_s), R_{ct} 그리고 부동태 피막의 정전용량(C_{ox})을 구하였다.

3. 결과

3.1. 동전위 분극 시험

Fig. 2는 0.1 M Na_2SO_4 수용액에 NaCl을 0, 0.1, 0.6 N

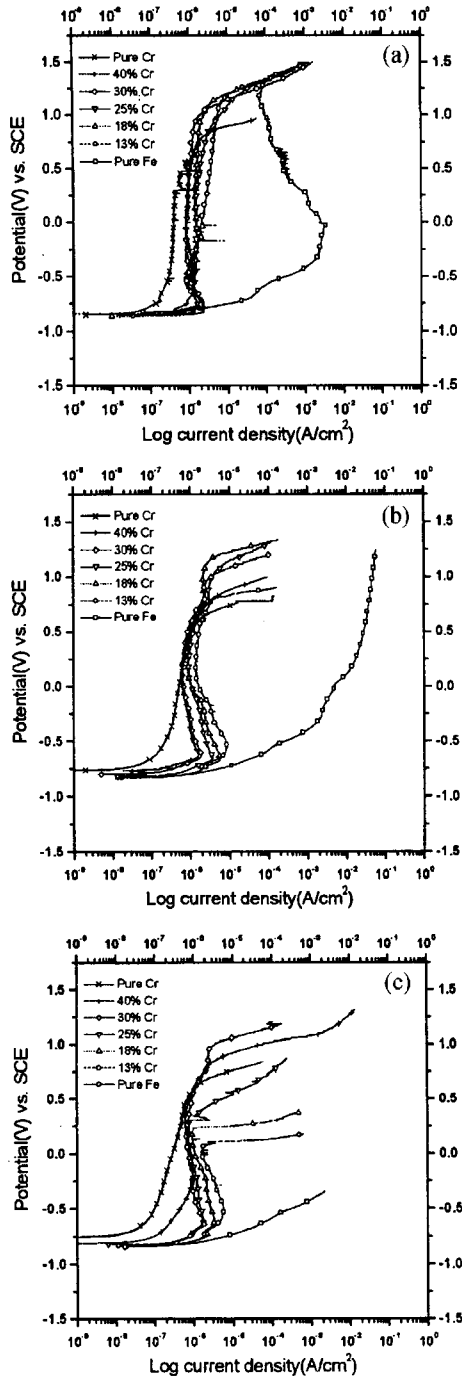


Fig. 2. Potentiodynamic polarization curves for Fe-Cr steels in deaerated 0.1 M Na₂SO₄ solution with varying Cr content and Cl⁻ concentration; (a) 0.1 M Na₂SO₄; (b) 0.1 M Na₂SO₄ + 0.1 N NaCl; (c) 0.1 M Na₂SO₄ + 0.6 N NaCl.

혼합한 복합 수용액에서 순수한 Fe, 순수한 Cr 그리고 Fe-Cr (13, 18, 25, 30, 40 wt%)강의 동전위 분극곡선 결과를 나타낸 것이다. 염소이온이 없는 0.1 M Na₂SO₄ 수용액에서(Fig. 2(a)) Fe-Cr강은 순수한 Cr과 유사한 형태의 분극거동을 나타내었으며, 시편 내에 Cr 함량이 증가할수록 부동태 전류밀도와 활성 영역에서의 임계전류밀도값이 낮아졌다. 이와 비교해서 순수한 Fe는 활성영역이 확장되어 높은 전위 영역에서 부동태가 시작되었는데 이 때의 부동태 전류밀도는 Fe-Cr강의 부동태 전류밀도에 비해 100~1000배 정도 높은 값을 나타내었다. 그러나 과

부동태 전위(E_{trans})는 순수한 Fe가 가장 높은 값을 나타내고 Fe-Cr강에서 Cr 함량이 증가할수록 점차 낮아져 순수한 Cr에서 가장 낮은 과부동태 전위를 나타내었다. 이러한 현상은 Fe에 의해 형성된 산화 피막은 Cr의 산화 피막이 용해되는 전위이상에서도 용해되지 않고 Fe-Cr강 위에 형성된 부동태 피막의 외층에 위치하여 부동태 피막 내층에 형성된 Cr 산화 피막의 용해를 억제하기 때문인 것으로 생각된다.^{12,14,16)} 그러나 용액 내에 염소이온이 존재하면(Fig. 2(b), (c)) 순수한 Cr은 염소이온이 없는 분위기와 동일한 부동태 영역을 유지하는 반면 순수한 Fe는 부동태 피막을 형성시키지 못하고 높은 양극 전류밀도를 나타내어 Cr의 산화피막은 염소이온에 대하여 강한 저항성을 나타내지만 Fe 산화막은 염소이온에 의해 쉽게 공격받는다는 것을 알 수 있다. Fig. 2(c)에서 알 수 있듯이 Fe-Cr강에서 Cr의 함량이 증가할수록 염소이온에 대하여 높은 부식저항성을 가지는 부동태 피막을 형성시켜 양극용해반응을 억제하고 공식에 대한 저항성을 향상시킴을 알 수 있다. 또한 30 wt% Cr과 40 wt% Cr강이 순수한 Cr강에 비해 높은 과부동태 전위를 나타내는 것으로 보아 중성인 0.1 M Na₂SO₄ 수용액에서 Fe-Cr강의 부동태 특성은 주로 Cr 산화막에 의해 영향을 받지만 Fe 산화막에 의해서도 공식저항성에 대한 상승효과를 가짐을 알 수 있다.

3.2. 마멸전극 시험

3.2.1. 재부동태 특성에 미치는 Cr 함량과 인가전위의 영향

Fig. 3은 중성인 0.1 M Na₂SO₄ 수용액에서 마멸전극 시험을 통하여 Fe-Cr강이 나타내는 재부동태 특성을 비교한 결과로 재부동태는 식 (1)을 따라 진행되었다. 마멸전극 시험에서 인가전위는 동전위 분극시험에서 안정한 부동태 피막을 형성한 전위 (-0.4 V)를 선택하여 Cr 함량에 따른 재부동태 거동 변화를 비교하였다. Fig. 3(a)에서 보면 순수한 Fe는 전구간에 걸쳐 높은 전류밀도를 나타내었으며 기울기 -n값이 0으로 수렴하고 있어 재부동태가 이루어지지 않았으나 순수한 Cr은 기울기 -n값이 -1에 수렴하고 가장 낮은 전류밀도를 나타내면서 재부동태를 이루고 있다. Fe-Cr강의 재부동태 전류밀도는 순수한 Cr이 나타내는 값에 비하여 높게 측정되었으나 Cr 함량에 관계없이 기울기 -n은 순수한 Cr의 기울기 -1에 수렴하였으며, 시편 내에 Cr 함량이 증가할수록 낮은 전류밀도를 보여 순수한 Cr의 재부동태 거동에 접근하였다.

Fig. 3(b), (c)는 재부동태 거동에 미치는 인가전위의 영향을 살펴보기 위하여 인가전위를 0 V와 0.5 V로 변화시키면서 실험한 결과이다. 인가전위가 증가할수록 순수한 Cr과 Fe-Cr강의 재부동태 전류밀도는 상승하였다. 순수한 Fe도 인가전위가 증가함에 따라 전류밀도가 증가하였으나 낮은 인가전위(-0.4, 0 V)에서는 나타나지 않았던 재부동태 거동이 높은 인가전위(0.5 V)를 주었을 때에는 나타났다(Fig. 3(c)). 또한 인가전위가 증가할수록 Fe-Cr강은 순수한 Cr과 매우 유사한 재부동태 거동을 나타내었는데, 이러한 이유는 금속표면에서 Fe 용해에 의해 Cr이 농축되기 때문인 것으로 생각된다.¹⁰⁾

따라서 중성인 0.1 M Na₂SO₄ 수용액에서 Fe-Cr강이 재부동태 거동을 보이는 이유는 주로 Cr의 영향 때문이며, Fe도 부동태 영역의 높은 인가전위(0.5 V)에서는 재부동태 거동을 나타내지만 높은 용해전류밀도 값을 보이고 있어 Fe-Cr강의 재부동태 거동에는 작은 영향만을 주는 것으로 판단된다.

3.2.2. 재부동태 특성에 미치는 염소이온 농도와 인가전위의 영향

Fig. 4과 Fig. 5는 염소이온의 농도와 인가전위의 변화가 재부동태 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 0.1 M Na₂SO₄ 수용액에 NaCl을 0.1 N, 0.6 N 첨가했을 때 Fe-13 wt%Cr강의 재부동태 결과를 나타낸 것이다. Fig. 4(a)에서 처럼 낮은 인

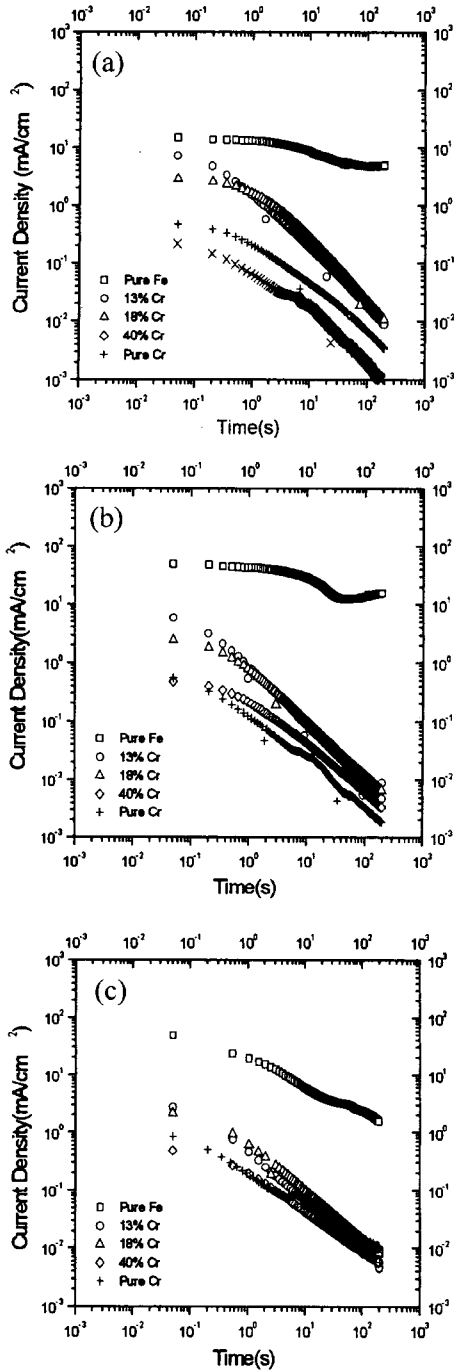


Fig. 3. Decay of current density with time during repassivation of Fe-Cr steels with varying applied potential in deaerated 0.1 M Na₂SO₄ solution; (a) -0.4 V; (b) 0 V; (c) 0.5 V (vs SCE).

가전위(-0.4 V)를 주었을 때에는 염소이온의 농도가 증가하더라도 재부동태 거동에 미치는 염소이온의 효과가 작았으나 Fig. 4(b)에서처럼 높은 인가전위(0.5 V)에서는 염소이온의 농도가 증가할수록 염소이온이 재부동태를 방해하는 효과가 매우 커졌다. Fig. 5에서는 이러한 효과를 좀 더 자세히 알기 위해서 0.6 N NaCl이 첨가된 수용액에서 인가전위를 -0.4 V에서 0.5 V까지 변화시키면서 인가전위에 따른 재부동태 거동을 살펴보았다. Fe-13 wt% Cr강은 -0.4 V의 인가전위를 주었을 때 재부동태가 이루어지지만 좀 더 높은 0 V를 인가하게 되면 초기에는 시간에

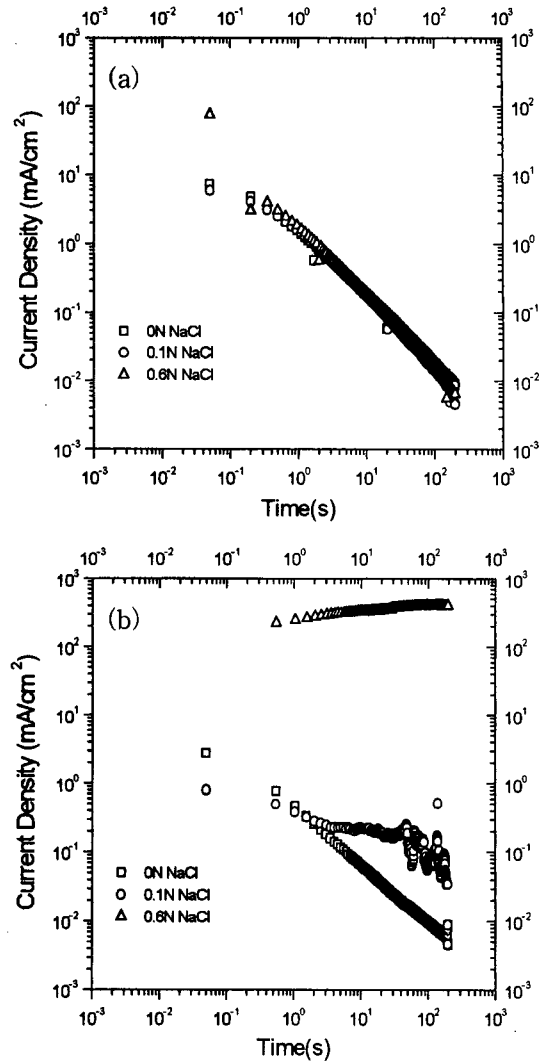


Fig. 4. Decay of current density with time during repassivation of Fe-13 wt%Cr steel with varying applied potential and Cl⁻ concentration in deaerated 0.1 M Na₂SO₄ solution; (a) -0.4 V; (b) 0.5 V.

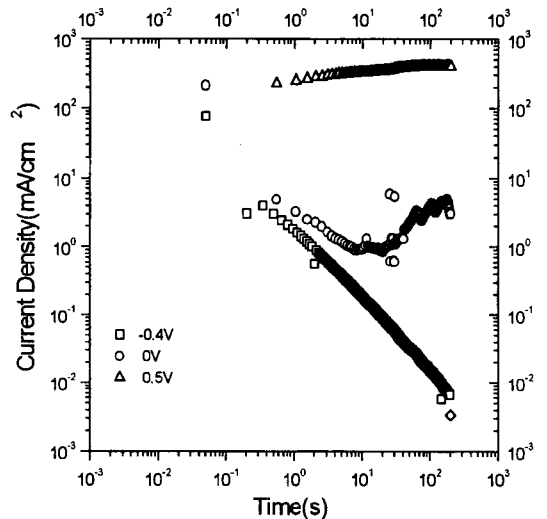


Fig. 5. Decay of current density with time during repassivation of Fe-13 wt%Cr steel with varying applied potential in deaerated 0.1 M Na₂SO₄ + 0.6 N NaCl solution.

따라 전류밀도가 감소하며 재부동태를 이루지만 시간이 지나면서 더 이상 재부동태가 진행되지 않고 전류가 급격히 증가하는 전류피크를 보였다. 시험적 후 광학현미경을 이용하여 표면을 관찰한 결과, 공식이 형성된 것을 알 수 있었다. 인가전위 0.5 V에서는 높은 전류밀도를 유지하고 기울기 $-n$ 값이 0을 나타내며 재부동태가 일어나지 않았다. 실험 후 시편 표면을 관찰한 결과 수 많은 공식이 발견되었다.

3.3. A.C. Impedance Spectroscopy 측정

Fig. 6은 재부동태 된 피막의 안정성을 비교하기 위해 0.1 M Na_2SO_4 수용액에서 -0.4 V와 0.5 V의 인가전위를 주어 Fe-Cr 강을 재부동태시킨 후 개방전위에서 실시한 A.C. impedance spectroscopy 측정 결과를 Bode plot으로 나타낸 것이다.

Fig. 7은 산화피막을 형성하고 있는 금속에 일반적으로 적용되는 등가회로로서¹⁵⁾ NLLS(non-linear least squares fitting)연산(演算) 방법¹⁷⁾을 이용한 curve fitting을 하여 재부동태 된 피막의 임피던스 개형을 해석하였다.

여기서 R_{ct} 는 개방전위에서 스테인리스강의 표면에서 일어나는 전하교환반응에 의한 저항, R_s 는 전해질의 저항, C_{ox} 는 산화막의 capacitance를 나타내었다. 곡선의 찌그러짐 정도를 보

정하기 위한 CPE(constant phase element)값¹⁸⁾을 T_{ref} 로 나타내었으며 저주파 영역에서 나타나는 확산반응에 의한 저항 즉

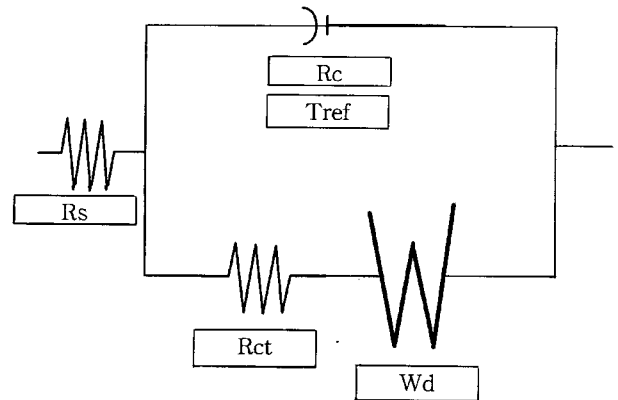


Fig. 7. Equivalent circuit model for Fe-Cr steels in 0.1 M Na_2SO_4 solution. R_s : solution resistance, R_{ct} : charge transfer resistance, W_d : warburg impedance, R_c : capacitance resistance, T_{ref} : constant phase element.

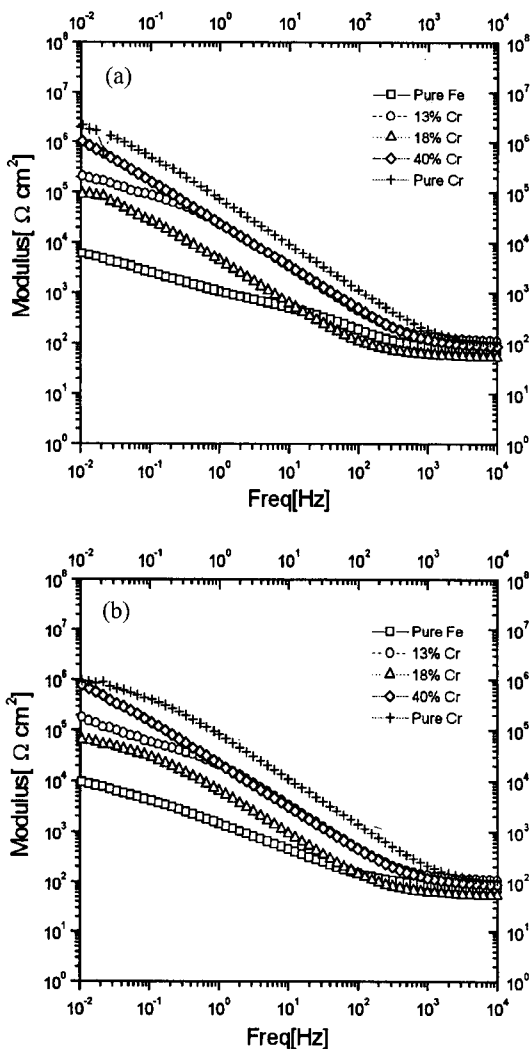


Fig. 6. Impedance spectra in bode plot obtained from Fe-Cr steels with various applied potentials and Cr content in deaerated 0.1 M Na_2SO_4 solution; (a) -0.4 V; (b) 0.5 V.

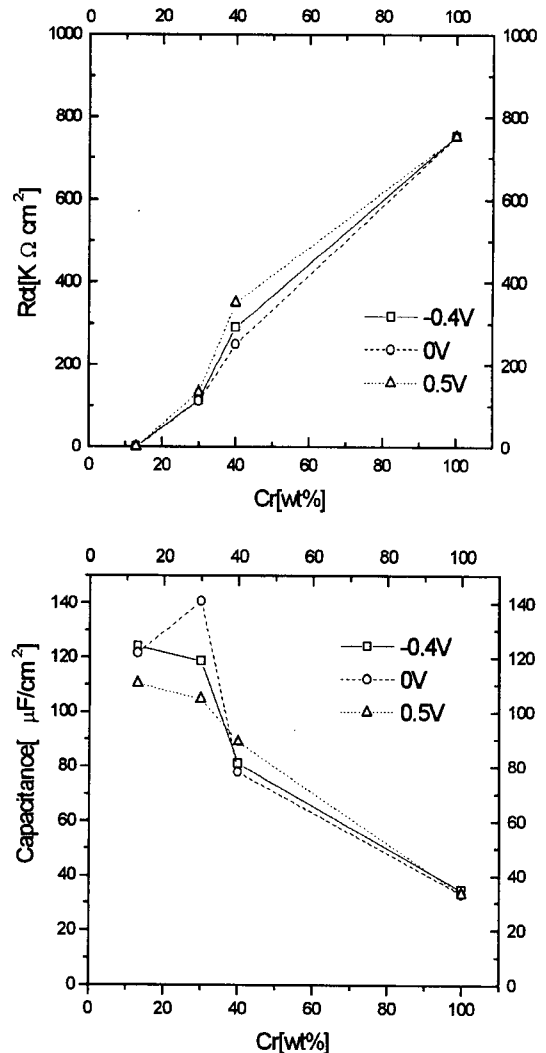


Fig. 8. Changes of R_{ct} and C_{ox} of Fe-Cr steels obtained from the impedance spectra with varying applied potential and Cr content; (a) R_{ct} ; (b) C_{ox} .

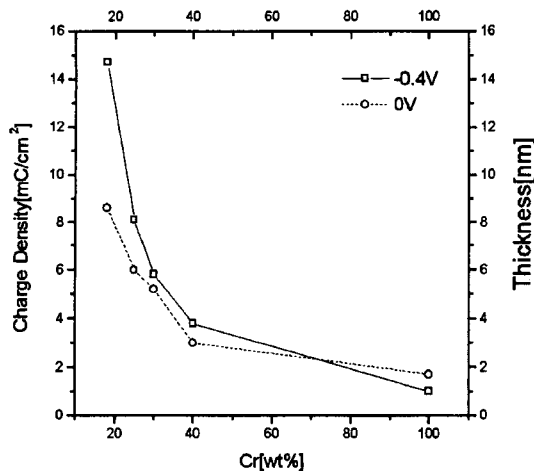


Fig. 9. Charge density and oxide film thickness results of Fe-Cr steels through Faraday's law calculated from abrading electrode test results with varying applied potential and Cr content in deaerated 0.1 M Na_2SO_4 solution.

Warburg impedance를 W_d 로 나타내었다. 이 등가회로에 따르면 R_{ct} 와 Warburg impedance는 직렬로 연결되며 C_{ox} 는 병렬로 연결된다. 이렇게 하여 얻어진 R_{ct} 값을 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8(a)에서 Cr 함량 변화와 인가전위에 따른 R_{ct} 값의 변화를 비교해보면 Cr 함량이 증가할수록 R_{ct} 값이 선형적으로 증가하였으며 인가전위를 변화시킬 경우, 순수한 Cr은 인가전위에 관계없이 동일한 R_{ct} 값을 보였으나 Fe-Cr합금은 가장 높은 인가전위인 0.5 V에서 형성된 부동태 피막이 가장 높은 R_{ct} 값을 나타내었다. Fig. 8(b)에 나타난 Cr 함량에 따른 정전용량값을 보면 Fe-Cr강은 Cr 함량(13, 30, 40 wt% Cr)에 따라 70~140 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 사이의 값을 가졌으나 순수한 Cr은 35 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 의 값을 나타내었다.

4. 고찰

4.1. 부동태 피막의 특성과 염소이온의 영향

Fig. 2에서 보면 염소이온이 존재하지 않는 0.1 M Na_2SO_4 수용액에서 과부동태 전위(Etrans)는 순수한 Fe가 가장 높은 값을 나타내었으며 Cr 함량이 높은 Fe-Cr강일수록 점차 낮은 값을 나타내어 순수한 Cr에서 가장 낮은 과부동태 전위를 나타내었다. 이러한 현상은 중성의 수용액에서 형성된 순수한 Fe의 Fe_2O_3 부동태 피막이 순수한 Cr 표면에 형성된 Cr_2O_3 부동태 피막이 CrO_4^{2-} 로 용해되는 전위 이상에서도 유지되기 때문이다.¹⁶⁾ 또한 NNIRS¹⁴⁾와 XPS¹²⁾를 이용한 연구에 의하면 스테인리스강에서 형성된 부동태 피막은 두 층으로 이루어져 있으며 내층에는 Cr_2O_3 의 Cr 산화막이, 외층에는 Fe_2O_3 나 Fe_3O_4 그리고 다른 여러 종류의 Fe 산화막이 형성되어 있다고 보고하였으며 Schmutki 등의 결과¹⁹⁾에 따르면 Cr 함량이 많을수록 바깥쪽으로의 Fe 산화막의 형성이 억제된다고 보고하였다. 따라서 동전위 분극 시험 결과(Fig. 2)에서 알 수 있듯이 Fe 함량이 많을수록 과부동태 전위가 증가하는 현상은 피막의 바깥쪽에 형성되는 Fe 산화막이 Cr 산화막의 과부동태 현상을 억제시킨 것으로 생각된다. 그러나 염소이온이 첨가되면(Fig. 2(b)) 순수한 Fe의 부동태 영역은 나타나지 않게 되며 수용액 내에 염소이온이 증가할수록 Fe-Cr강의 과부동태 전위가 낮아지고 활성화 영역에서의 Fe 양극용해 전류값이 증가하고 있어 염소이온이 Fe의 부동태 피막 형성을 방해하고 있음을 알 수 있다. 이러한 동전위 시험

결과로부터 염소이온이 없을 때에는 Fe 산화막이 Fe-Cr강의 과부동태 반응을 억제하지만 염소이온이 존재하는 경우에는 Fe 산화막이 염소이온에 의해 쉽게 공격받아 Fe 함량이 증가할수록 공식에 대한 저항성이 감소하게 됨을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 표면에 Cr 함량이 증가할수록 E_{com} , E_{pit} , R_p 를 증가시킨다는 Hong²⁰⁾의 결과와 잘 일치한다.

4.2. 재부동태 거동

Fig. 3의 Cr 함량 변화에 따른 재부동태 특성을 비교해보면 염소이온이 없는 경우 Fe-Cr강과 순수한 Cr은 식 (1)을 따랐으며 기울기 $-n$ 값이 -1에 접근하였다. 그러나 동일 시간별 재부동태 전류밀도는 Cr 함량이 증가할수록 낮아져서 순수한 Cr이 가장 낮은 전류밀도값을 나타내었다. 이는 Cr 함량이 증가할수록 같은 시간 내에 더욱 치밀한 부동태 피막을 형성한다는 것을 나타내며 Cr 함량이 재부동태 속도에는 별다른 영향을 주지 않으나 생성되는 피막의 특성은 Cr 함량에 따라 달라지고 있음을 의미한다. 수용액 내에 염소이온이 존재할 때에는 인가전위가 증가할수록 Fe-Cr강의 재부동태 형성이 더욱 방해받게 되는데(Fig. 5) 이러한 원인은 염소이온이 존재하게 되면 Fe 산화막이 형성되지 않으며(Fig. 2(b), (c)), 인가전위가 증가할수록 염소이온이 OH^- 와 경쟁적인 흡착관계를 이루기 때문에²¹⁾ Cr이 치밀한 부동태 피막을 형성하는 것을 방해하기 때문인 것으로 생각된다. 이러한 재부동태에 대한 염소이온의 역할은 변수일⁵⁾에 의해서 보고된 바 있다. 마멸전극시험 중에 나타나는 시간에 따른 전류밀도의 변화에서 전류밀도를 시간에 따라 적분하여 전하밀도를 계산한 다음 이를 다시 Faraday 식에 대입하여 부동태 피막의 두께를 계산하였다(Fig. 9). 부동태 피막의 밀도는 Cr_2O_3 (5.21 g/cm^3)와 Fe_2O_3 (5.27 g/cm^3)의 평균값 5.24 g/cm^3 를 그리고 분자량은 Cr_2O_3 (152 g/mol)와 Fe_2O_3 (160 g/mol)의 평균값 156 g/mol 을 그리고 반응에 참여한 전자가(z)는 3을 대입하여 대략적인 부동태 피막의 두께를 계산하였다. Fig. 9에서 알 수 있듯이 Fe-Cr강은 Cr 함량이 증가하고 인가전위가 높을수록 더 낮은 전하밀도값을 보였으나 순수한 Cr은 인가전위가 높을수록 전하밀도값이 증가하였다. Cr 함량에 따른 부동태 피막의 두께를 살펴보면 Cr 함량이 증가할수록 부동태 피막의 두께가 얇아지며 25 wt%Cr 이상의 Fe-Cr강에서는 20~60 Å의 값을 보였으나 13 wt%Cr과 18 wt%Cr인 저크롬강의 경우에는 100 Å 이상의 두께를 나타내었다. 그러나 여기에서 나타난 부동태 피막의 두께는 실제 부동태 피막두께와 다소 차이를 나타낼 수 있는데 이에 대한 원인은 저크롬강에서는 재부동태 동안 나타나는 전하가 부동태 피막을 형성하는데 쓰이는 것뿐만 아니라 용액 중으로 용해되어가기 때문인 것으로 볼 수 있겠다.

4.3. 분극저항 및 정전용량

A.C. impedance spectroscopy 측정에 의하면 Cr 함량과 인가전위가 증가할수록 R_{ct} 값이 증가하였다(Fig. 8(a)). 이러한 결과는 Cr 함량이 많을수록 더욱 치밀한 부동태 피막을 형성하기 때문이며, 인가전위가 증가할수록 Fe에 의해 형성되는 부동태 피막이 더욱 견고해지기 때문이다. 이는 마멸전극 시험에서 높은 인가전위에서 나타나는 Fe의 재부동태 특성과 관련 있다고 생각되어진다(Fig. 3). 그러나 순수한 Cr은 인가전위에 관계없이 항상 일정한 R_{ct} 값을 보이고 있는데 이는 순수한 Cr은 인가전위에 관계없이 Cr_2O_3 형태의 단일 부동태 피막을 형성하기 때문으로 사료된다. Fig. 8(b)에서 나타난 부동태 피막의 정전용량값을 비교해 보면 Fe-Cr강은 염소이온이 없는 분위기에서 Cr 함량(13, 30, 40 wt% Cr)에 따라 70~140 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 정도의 값을 나타내었다. 그러나 순수한 Cr은 35 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 정도의 낮은

값을 보였는데, 일반적으로 정전용량값은 R_{ct} 값과 역수의 관계에 있으므로²²⁾ 낮은 정전용량을 나타내는 순수한 Cr의 부동태 피막이 가장 부식에 대한 저항성이 크다는 것을 알 수 있다.

5. 결 론

1. 0.1 M Na_2SO_4 수용액에서의 Fe-Cr강의 부동태 피막은 Fe 산화막과 Cr 산화막 모두에 의존하였으며 Fe 산화막은 과부동태 전위를 증가시켜 부동태 영역을 확장시켰다. 그러나 수용액 내에 염소이온이 존재하게 되면 Fe-Cr강은 Fe 함량이 증가할수록 공식전위가 낮아져 부동태 영역이 축소되었다.

2. 0.1 M Na_2SO_4 수용액에서 Fe-Cr강의 재부동태는 Fe보다는 Cr의 재부동태 거동에 주로 의존하였으며 염소이온이 존재하는 경우 염소이온이 Fe-Cr강의 재부동태를 방해하는 효과는 인가전위가 높아질수록 더욱 크게 나타났다.

3. 염소이온이 없는 경우, Cr 함량 변화가 Fe-Cr강의 재부동태 속도에는 별다른 영향을 주지 않았으나 Cr 함량이 증가할수록 재부동태 된 피막의 R_{ct} 값은 증가하였다.

감사의 글

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

참고문헌

1. R. C. Newman, *Corr. Sci.*, **25**, 331 (1985).
2. P. I. Marshall and G. T. Burstein, *Corr. Sci.*, **23**, 1219 (1983).
3. G. T. Burstein and D. H. Davies, *Corr. Sci.*, **20**, 1143 (1980).

4. G. M. Bulman and A. C. C. Tseung, *Corr. Sci.*, **12**, 415 (1972).
5. J. D. Kim and S. I. Pyun, *Corr. Sci.*, **38**, 1093 (1996).
6. J. C. Scully, *Corr. Sci.*, **15**, 207 (1975).
7. Z. Szklarska-Smialowska and W. Kozlowski, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 234 (1984).
8. J. W. Schultz, M. M. Lohrengel and D. Ross, *Electrochim. Acta*, **28**, 973 (1993).
9. R. W. Staehle, "Stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of iron base alloys", p. 180, NACE-5 (1977).
10. Hiroyuki Ogawa, Hiroyasu Omata, Isao Itoh and Hideya Okada, *Corrosion*, **34**, 52 (1978).
11. Z. Szklarska-Smialowska and W. Kozlowski, *Corrosion*, **34**, 177 (1978).
12. T. Kosaka, S. Suzuki, H. Inoue, M. Saito, Y. Waseda and E. Matsubara, *Appl. Surface Sci.*, **103**, 55 (1996).
13. Tiehua Piao and Su-Moon Park, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3371 (1997).
14. Su-II Pyun and Moon-Hee Hong, *Electrochim. Acta*, **37**, 2437 (1992).
15. "CMS300 Electrochemical Impedance Spectroscopy System Operator's Manual", Gamry Instrument, Inc., U.S.A., p. 7-23 (1994).
16. Denny A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion, Prentice-Hall", Inc., U.S.A., p. 63 (1996).
17. M. Drogowska, H. Menard, A. Lasia and L. Brossard, *J. Appl. Electrochem.*, **26**, 1169 (1996).
18. D. Kaushik, M. N. Alias and R. Brown, *Corrosion*, **47**, 859 (1991).
19. P. Schumuki, S. Virtanen, H. S. Isaacs, M. P. Ryan, A. J. Davenport, H. Bohni, and T. Stenberg, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 791 (1998).
20. T. Hong, T. Ogushi and M. Nagumo, *Corr. Sci.*, **38**, 881 (1996).
21. Z. Szklarska-Smialowska, *Pitting Corrosion of Metals*, p. 399, NACE, U.S.A. (1986).
22. G. W. Walter, *Corr. Sci.*, **26**, 681 (1986).