



#### 공학석사 학위논문

# 질산 표면처리에 의해 형성한 저니켈 듀플렉스 스테인리스강의 부동태막과 그 내식특성

Passive films of low nickel duplex stainless steel formed by nitric acid surface treatments and their corrosion resistances



#### 2018 년 2 월

한국해양대학교 대학원

기관시스템공학과

#### 최 종 범

## 본 논문을 최종범의 공학석사 학위논문으로 인준함.



2017년 12월 22일

한국해양대학교 대학원

목 차

List of Tables	i
List of Figures	ii
Abstract(국문) ······	viii
Abstract(영문) ······	xi

1. 서 론

. 서	론	Mile.	NE AND OCZ	AN		
1.1	연구배경	및 목적			•••••	1
1.2	연구내용	2		3		3
) व	론적 배경					

### 2. 이론적 배경

2.1 스테인리스강의 특성	4
2.1.1 스테인리스강의 장점	5
2.1.2 스테인리스강의 야금학적 특성	7
2.1.3 듀플렉스(Duplex) 스테인리스강	11
2.2 스테인리스강의 표면처리	15
2.2.1 연마	15
2.2.2 화학적 처리	19
2.3 부동태막의 형성	25
2.3.1 부동태막의 형성 기구	26
2.3.2 부동태막의 열역학	28
2.3.3 부동태막의 반응속도론	29
2.3.4 부동태막의 특성	34
2.4 부동태막의 파괴	42



2.4.1	공식 ·	 43
2.4.2	틈부식	 52

3. 실험 방법

3.1 시편 제작	54
3.2 재료의 특성 분석 및 평가	58
3.2.1 레이저 현미경(LSM)에 의한 표면 조도 측정	58
3.2.2 주사전자현미경(SEM)에 의한 표면 몰포로지 관찰	58
3.2.3 전자미소분석(EPMA)에 의한 표면의 원소별 분포관찰	58
3.2.4 글로우방전방출분광법(GDOES)에 의한 깊이별 원소분포 …	59
3.2.5 전기화학적 분석에 의한 부동태막 구조와 내식특성 분석 ·	60

#### 4. 실험 결과 및 고찰

- 4.1 저니켈 듀플렉스 스테인리스강(STS 329 FLD)의 자연부동태막

  - 4.1.2 자연 부동태막의 내식 특성 ..... 69
- - 4.2.2 부동태막의 깊이별 원소 분포 ..... 81
  - 4.2.3 부동태막의 표면 특성 분석 ..... 100
  - 4.2.4 부동태막의 내식 특성 ………………………………………………………… 106



4.4	질산 표면처리한	저니켈	스테인리스강의	부동태막의	형성	메카니즘 …	••• 13	30
-----	----------	-----	---------	-------	----	--------	--------	----

5.	결	론		134
참	고	문헌	]	136





## List of Tables

Table	3.1	Chemical composition of STS 304 and STS 329 FLD	55
Table	3.2	ASTM A967 passivation treatments	56
Table	3.3	Experimental conditions for forming the passivation films $\cdots$	57
Table	4.1	$E_{corr}$ and $I_{corr}$ of STS 304 and STS 329 FLD determined from	
		anodic polarization curves	70
Table	4.2	Average roughness value after passivation process	78
Table	4.3	Fitted EIS data of passive films	86
Table	4.4	$E_{\text{corr}}$ and $I_{\text{corr}}$ of passive films determined from anodic	
		polarization curves	106
Table	4.5	Average roughness value after passivation process	111
Table	4.6	Fitted EIS data of passive films	125
Table	4.7	$E_{\text{corr}}$ and $I_{\text{corr}}$ of passive films determined from anodic	
		polarization curves	128



# List of Figures

Fig.	<b>I.I</b> Correlation of Ni and stainless steel price	2
Fig.	2.1 Phase diagram of Fe-Cr	8
Fig.	2.2 Effect of intermetallic precipitations on the properties of	
	duplex stainless steel	11
Fig.	2.3 Microstructure of duplex stainless steel	13
Fig.	2.4 TEM image of passive film on STS 304	26
Fig.	2.5 Anodic polarization curve of passive film	28
Fig.	2.6 pH-potential diagram of Fe	29
Fig.	2.7 Growth of oxide film on a metal surface	31
Fig.	2.8 Schematic potential drop across ametal-passive	
	film-environment system	33
Fig.	2.9 XPS results from passive films formed at a 0.1M HCl + 0.4M	
	NaCl solution	35
Fig.	<ul><li>NaCl solution</li><li>2.10 Mo concentration gradients by XPS in passive films of hexavale</li></ul>	35 ent
Fig.	<ul><li>NaCl solution</li><li>2.10 Mo concentration gradients by XPS in passive films of hexavale super austenitic stainless steels after FeCl3 immersion tests •</li></ul>	35 ent 36
Fig. Fig.	<ul> <li>NaCl solution</li></ul>	35 ent 36 37
Fig. Fig. Fig.	<ul> <li>NaCl solution</li></ul>	35 ent 36 37
Fig. Fig. Fig.	<ul> <li>NaCl solution</li></ul>	35 ent 36 37 41
Fig. Fig. Fig. Fig.	<ul> <li>NaCl solution</li></ul>	35 ent 36 37 41 44
Fig. Fig. Fig. Fig. Fig.	<ul> <li>NaCl solution</li></ul>	35 ent 36 37 41 44 46
Fig. Fig. Fig. Fig. Fig. Fig.	<ul> <li>NaCl solution</li></ul>	35 ent 36 37 41 44 46 47
Fig. Fig. Fig. Fig. Fig. Fig.	<ul> <li>NaCl solution</li></ul>	<ul> <li>35</li> <li>ent</li> <li>36</li> <li>37</li> <li>41</li> <li>44</li> <li>46</li> <li>47</li> <li>49</li> </ul>
Fig. Fig. Fig. Fig. Fig. Fig. Fig.	<ul> <li>NaCl solution</li></ul>	<ul> <li>35</li> <li>ent</li> <li>36</li> <li>37</li> <li>41</li> <li>44</li> <li>46</li> <li>47</li> <li>49</li> <li>51</li> </ul>

Fig.	3.2 Photograph of EPMA apparatus	59
Fig.	3.3 Photograph of GDOES apparatus	59
Fig.	3.4 Photograph of potentiostat apparatus for EIS	59
Fig.	3.5 Photograph of potentiostat apparatus for potentiodynamic	61
Fig.	3.6 Electric circuit for fitting the data	61
Fig.	$4.1\ \text{GDOES}$ depth profile of the natural passive film formed on STS 304 $\cdots\cdots\cdots$	64
Fig.	4.2 Relative alloy components ratio of natural passive films	
	formed on STS 304 ·····	65
Fig.	4.3 GDOES depth profile of the natural passive films formed on STS	)
	329 FLD (a) O, Fe, Cr, (b) N, Ni, Mo	67
Fig.	4.4 Relative alloy components ratio of the natural passive films	
	formed on STS 329 FLD	68
Fig.	4.5 Anodic polarization curves of STS 304 and STS 329 FLD	69
Fig.	4.6 Pit formation mechanism of STS 329 FLD	71
Fig.	4.7 Surfaces of STS 304 and STS 329 FLD after anodic polarization	
	test	71
Fig.	4.8 SEM images of surface of the passive films formed in the nitric	71
Fig.	test <b>4.8</b> SEM images of surface of the passive films formed in the nitric acid solution including $0 \sim 4.0$ wt.% Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> (×2,000)	71 73
Fig. Fig.	<ul> <li>4.8 SEM images of surface of the passive films formed in the nitric acid solution including 0 ~ 4.0 wt.% Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>(×2,000)</li> <li>4.9 SEM images of surface of the passive films formed in the nitric</li> </ul>	71 73
Fig. Fig.	<ul> <li>4.8 SEM images of surface of the passive films formed in the nitric acid solution including 0 ~ 4.0 wt.% Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>(×2,000)</li> <li>4.9 SEM images of surface of the passive films formed in the nitric acid solution including 0 ~ 4.0 wt.% Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>(×5,000)</li> </ul>	71 73 74
Fig. Fig. Fig.	<ul> <li>4.8 SEM images of surface of the passive films formed in the nitric acid solution including 0 ~ 4.0 wt.% Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>(×2,000)</li> <li>4.9 SEM images of surface of the passive films formed in the nitric acid solution including 0 ~ 4.0 wt.% Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>(×5,000)</li> <li>4.10 Roughness profile of the natural passive films</li> </ul>	<ul><li>71</li><li>73</li><li>74</li><li>75</li></ul>
Fig. Fig. Fig. Fig.	<ul> <li>4.8 SEM images of surface of the passive films formed in the nitric acid solution including 0 ~ 4.0 wt.% Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>(×2,000)</li> <li>4.9 SEM images of surface of the passive films formed in the nitric acid solution including 0 ~ 4.0 wt.% Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>(×5,000)</li> <li>4.10 Roughness profile of the natural passive films</li> <li>4.11 Roughness profile of the passive films formed in the nitric acid</li> </ul>	71 73 74 75
Fig. Fig. Fig. Fig.	<ul> <li>4.8 SEM images of surface of the passive films formed in the nitric acid solution including 0 ~ 4.0 wt.% Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>(×2,000)</li> <li>4.9 SEM images of surface of the passive films formed in the nitric acid solution including 0 ~ 4.0 wt.% Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>(×5,000)</li> <li>4.10 Roughness profile of the natural passive films</li> <li>4.11 Roughness profile of the passive films formed in the nitric acid solution</li> </ul>	71 73 74 75 75
Fig. Fig. Fig. Fig.	<ul> <li>4.8 SEM images of surface of the passive films formed in the nitric acid solution including 0 ~ 4.0 wt.% Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>(×2,000)</li> <li>4.9 SEM images of surface of the passive films formed in the nitric acid solution including 0 ~ 4.0 wt.% Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>(×5,000)</li> <li>4.10 Roughness profile of the natural passive films</li> <li>4.11 Roughness profile of the passive films formed in the nitric acid solution</li> <li>4.12 Roughness profile of the passive films formed in the nitric acid solution</li> </ul>	71 73 74 75 75
Fig. Fig. Fig. Fig.	<ul> <li>4.8 SEM images of surface of the passive films formed in the nitric acid solution including 0 ~ 4.0 wt.% Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>(×2,000)</li> <li>4.9 SEM images of surface of the passive films formed in the nitric acid solution including 0 ~ 4.0 wt.% Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>(×5,000)</li> <li>4.10 Roughness profile of the natural passive films</li> <li>4.11 Roughness profile of the passive films formed in the nitric acid solution</li> <li>4.12 Roughness profile of the passive films formed in the nitric acid solution including 0.1 wt.% Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub></li> </ul>	71 73 74 75 75 76
Fig. Fig. Fig. Fig. Fig.	<ul> <li>4.8 SEM images of surface of the passive films formed in the nitric acid solution including 0 ~ 4.0 wt.% Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>(×2,000)</li> <li>4.9 SEM images of surface of the passive films formed in the nitric acid solution including 0 ~ 4.0 wt.% Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>(×5,000)</li> <li>4.10 Roughness profile of the natural passive films</li> <li>4.11 Roughness profile of the passive films formed in the nitric acid solution</li> <li>4.12 Roughness profile of the passive films formed in the nitric acid solution including 0.1 wt.% Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub></li> <li>4.13 Roughness profile of the passive films formed in the nitric acid solution including 0.1 wt.% Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub></li> </ul>	71 73 74 75 75 75
Fig. Fig. Fig. Fig. Fig.	<ul> <li>4.8 SEM images of surface of the passive films formed in the nitric acid solution including 0 ~ 4.0 wt.% Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>(×2,000)</li> <li>4.9 SEM images of surface of the passive films formed in the nitric acid solution including 0 ~ 4.0 wt.% Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>(×5,000)</li> <li>4.10 Roughness profile of the natural passive films</li> <li>4.11 Roughness profile of the passive films formed in the nitric acid solution</li> <li>4.12 Roughness profile of the passive films formed in the nitric acid solution including 0.1 wt.% Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub></li> <li>4.13 Roughness profile of the passive films formed in the nitric acid solution including 0.5 wt.% Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub></li> </ul>	71 73 74 75 75 76 76

solution including 1.0 wt.% Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> ------ 77

Fig. 4.15 Roughness profile of the passive films formed in the nitric acid solution including 4.0 wt.% Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> ------ 77 Fig. 4.17 EPMA mapping images of the passive films formed in nitric acid solution ..... 79 Fig. 4.18 EPMA mapping images of the passive films formed in nitric acid solution including 0.1 wt.% Na2MoO4 ..... 79 Fig. 4.19 EPMA mapping images of the passive films formed in nitric acid solution including 0.5 wt.% Na2MoO4 ..... 80 Fig. 4.20 EPMA mapping images of the passive films formed in nitric acid solution including 1.0 wt.% Na2MoO4 ..... 80 Fig. 4.21 EPMA mapping images of the passive films formed in nitric acid solution including 4.0 wt.% Na2MoO4 ..... 81 Fig. 4.22 GDOES depth profile of the passive films formed in nitric acid solution (a) O, Fe, Cr, (b) N, Ni, Mo .... 83 Fig. 4.23 Relative alloy components ratio of the natural passive films formed in nitric acid solution 84 Fig. 4.24 GDOES depth profile of the passive films formed in nitric acid solution including 0.1 wt.%  $Na_2MoO_4$  (a) O, Fe, Cr, (b) N. Ni, Mo 86 Fig. 4.25 Relative alloy components ratio of the passive films formed in nitric acid solution including 0.1 wt.% Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> ...... 87 Fig. 4.26 GDOES depth profile of the passive film formed in nitric acid solution including 0.5 wt.%  $Na_2MoO_4$  (a) O, Fe, Cr, (b) N. Ni, Mo 89

Fig. 4.28 GDOES depth profile of the passive films formed in nitric acid solution including 1.0 wt.% Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (a) O, Fe, Cr, (b) N, Ni, Mo 92

- Fig. 4.36 Electric circuit for fitting the data ..... 101
- Fig. 4.37 Nyquist plot of the natural passive films ..... 103
- Fig. 4.38 Nyquist plot of the passive films formed in nitric acid solution ..... 103Fig. 4.39 Nyquist plot of the passive films formed in nitric acid solution
  - including 0.1 wt.% Na2MoO4 ----- 104

- Fig. 4.42 Nyquist plot of the passive films formed in nitric acid solution

including 4.0 wt.% Na2MoO4 ..... 105

- Fig. 4.43 Anodic polarization curves of the passive films ..... 107
- Fig. 4.44 Comparison of E<sub>corr</sub> of the passive films ..... 107
- Fig. 4.45 SEM images of surface after passivation under 30, 45 and 60 mins. ..... 109
- Fig. 4.46 Roughness profile of the passive films formed for 30 mins. ... 110
  Fig. 4.47 Roughness profile of the passive films formed for 45 mins. ... 110
  Fig. 4.48 Roughness profile of the passive films formed for 60 mins. ... 111
  Fig. 4.49 EPMA mapping of the passive film passivated for 30 mins. .... 112
  Fig. 4.50 EPMA mapping of the passive film passivated for 45 mins. .... 112
  Fig. 4.51 EPMA mapping of the passive film passivated for 60 mins. .... 113

- Fig. 4.55 Relative alloy components ratio of the passive films formed for 45 mins. ..... 119
- Fig. 4.57 Relative alloy components ratio of the passive films formed for 60 mins. 121
- Fig. 4.58 Comparison of Fe mass fraction in the passive films formed under 30, 45 and 60 mins. ..... 122
- Fig. 4.59 Comparison of Cr mass fraction in the passive films formed under 30, 45 and 60 mins. ..... 123
- Fig. 4.60 Comparison of Mo mass fraction in the passive films formed



under 30, 45 and 60 mins. ..... 123

bilayered passive films containing Mo ..... 133





## 질산 표면처리에 의해 형성한 저니켈 듀플렉스 스테인리스강의 부동태막과 그 내식특성

#### 최 종 범

#### 한국해양대학교 대학원

기관시스템공학과

#### Abstract

스테인리스강은 부식에 강하고 내마모성 및 내산화성 등이 우수하여 다양한 산업분야에서 사용되어지고 있다. 특히 오스테나이트와 페라이트상이 혼합된 듀플렉스 스테인리스강은 우수한 내식성, 높은 강도, 양호한 가공성, 안정적 가격변동의 특징을 가진 철강재로써 그 사용량이 꾸준히 증가하고 있다. 스테인리스강의 여러 합금 원소 중 내식성과 직접적인 역할을 하는 크롬 이외에, 니켈은 페라이트의 상변태에 큰 영향을 주는 원소이다. 니켈은 오스테나이트계 스테인리스강의 가격 변동성에 큰 영향을 미치기 때문에 이를 대체하려는 연구가 진행되었고, 그 결과, 니켈의 함량은 줄이고 망간과 질소 등을 첨가한 저니켈 듀플렉스 스테인리스강(STS 329 Formability Lean Duplex, FLD)이 등장하였다. 하지만 STS 329 FLD 내 니켈의 감소로 인하여 내식성 등 보완해야할 문제가 발생하고 있다.

스테인리스강의 내식성을 증대시키는 다양한 방안이 존재하며 그 중 표면처리법은 공정이 단순하고 가격 경쟁력이 우수한 장점이 있다. 표면처리법 중 화학적 부동태화(Chemical passivation)는 구연산, 질산 등을 이용하여 부동태막에서 부동태막의 크롬산화물의 치밀도의 증가, 개재물(Inclusion)의 제거 등에 의하여 내식성을 증대시키는 방법이다. 이러한 처리법 중 질산 용액에 산화제를 첨가할 경우 산화환원전위의 상승으로 인하여 수산화크롬(Cr<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>)이 산성 환경에서 내식성이 우수한 산화크롬 (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)으로 고체상 변화하여 부동태막의 내식성이 더욱 증가한다. 기존에는 산화제로 중크롬산나트륨이 주로 사용되었으나, 중크롬산나트륨의 환경적 문제로 인한 제제로 새로운 대체제의 개발이 시급한 상황이다.

본 논문에서는 질산 환경에서 화학적 부동태화 처리법에 의해 STS 329 FLD의 부동태막의 형성에 대하여 연구하였다. STS 304와 STS 329 FLD의 글로우 방전 분광 분석법(Glow discharge optical emission spectrometer)을 이용하여 깊이별 원소분포의 특성차이 및 합금원소의 상대비율과 STS 304와 STS 329 FLD의 양극분극 곡선(Anodic polarization curve)을 특성을 비교하여 STS 329 FLD의 STS 304 대비 내식특성을 고찰하였다. 또한 산화제로서 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>의 첨가에 의해 형성되는 부동태막의 형성 메카니즘에 대하여 고찰하였다.

실험 결과, 몰리브덴산나트륨을 질산 용액에 첨가함으로써 몰포로지, 부동태막의 깊이별 원소 분포 특성, 내식 특성에 영향을 미쳤다. 몰포로지에서 몰리브덴산나트륨이 첨가됨에 따라 표면의 개재물이 감소하였다. 그로 인하여 양극분극 곡선에서 공식전위가 증가하였고, 조도 측정 결과에서 표면의 거칠기가 증가하였다. 부동태막의 깊이별 원소 분포는 몰리브덴산나트륨이 첨가됨에 따라 부동태막의 표면층에서 철의 함량은 감소하였고, 크롬은 증가하였다. 그로인해 양극분극 곡선에서 부식전류가 감소하였다. 전기화학적 임피던스 측정결과에서 몰리브덴산나트륨을 첨가한 경우에 부동태막의 커패시턴스가 증가하였다. 이는 부동태막 두께의 감소에 의한 증가뿐만 아니라 부동태막의 최외곽에 흡착된 몰리브덴이 이온상태로 존재함으로써 최외곽 표면은 양이온 선택층, 내층은 음이온 선택층 형성으로 인하여 커패시턴스가 증가한 것으로 사료된다. 부동태막이 몰리브덴의 흡착에 의해서 전기적 이중층을 형성함에 따라 양극분극 곡선에서 부식전위가 상승하였다. 또한 몰리브덴산나트륨이 첨가된 질산용액에서 표면 처리시간이 길어짐에 따라 크롬의 함량이 증가하여 부식전류가 감소하였고 표면의 개재물의 감소로 인해 공식전위가 증가하였다. 부동태막의 두께는 시간이 증가함에 따라 감소하였다. 최외곽 표면의 몰리브덴의 함량은 60



분에서 감소하였으며, 그 영향으로 전기화학적 임피던스의 커패시턴스가 감소하였다.

이러한 결과들을 토대로 몰리브덴산나트륨이 중크롬산나트륨의 대체제로서 가능성을 확인하였고, STS 329 FLD의 내식성 향상에 대한 기초적인 지침을 제시할 수 있었다.

KEY WORDS: 저니켈 듀플렉스 스테인리스강; 몰리브덴산나트륨; 화학적 부동태화; 글로우방전방출분광법; 전기화학적 임피던스 분광법; 전기화학적 양 극분극 곡선.





#### <영문초록>

Passive films of low nickel duplex stainless steel formed by nitric acid surface treatments and their corrosion resistances

Jongbeom Choi

Department of Marine System Engineering,

Graduate School of Korea Maritime and Ocean University

#### Abstract

Over several decades, stainless steels are used in various industrial fields, due to corrosion, abrasion and oxidation resistances. Duplex stainless steels which are mixed with austenite and ferrite phases are steadily increasing in their use as steels with good corrosion resistance, high strength, good formability and stable price fluctuation. In addition to chromium, which plays a direct role in the corrosion resistance of various alloying elements in stainless steel, nickel is a factor that greatly affects the phase transformation of ferrite to austenite. Nickel has had a significant impact on the price volatility of austenitic stainless steels, and studies have been undertaken to replace them. As a result, stainless steel(STS 329 Formability Lean Duplex, FLD) with nickel reduced and manganese and nitrogen was added was developed. However, there is a problem that corrosion resistance is reduced due to reduction of nickel.

There are various ways to increase the corrosion resistance of stainless steel, among which surface treatment has advantages of simple process and excellent price competitiveness. Chemical passivation among the surface treatment methods



is a method of increasing the corrosion resistance by increasing the density of the chromium oxide of passive films and removing the inclusions in passive films by using citric acid or nitric acid. When a stronger oxidizing agent is added to the nitric acid solution, the corrosion resistance of passive films is further increased. In the past, sodium dichromate was mainly used as an oxidizing agent, but sodium molybdate appeared as an alternative agent due to the environmental problem of sodium dichromate. It is necessary to propose a model of how sodium molybdate affects the corrosion resistance through the action on the surface.

In this study, I studied about the formation of passive films on the low nickel duplex stainles steel, STS 329 FLD, by chemical passivation surface treatment. Passive films were formed in nitric acid solutions containing  $0 \sim 4.0$  wt.% sodium molybdate for  $30 \sim 60$  minutes. The morphology, GDOES depth profiles of STS 304 and STS 329 FLD and potentiodynamic anodic polarization curves and EIS were investigated for the formation mechanism of the passive films.

Experimental results show that addition of sodium molybdate to the nitric acid solution affected the morphology, the elemental distribution characteristics, and the corrosion resistance characteristics of the passive films. Surface inclusions decreased with the addition of sodium molybdate in the morphology. As a result, the pitting potential increased in the anodic polarization curves, and the roughness profile of the surface increased. As the elemental distribution of the passive films was increased by adding sodium molybdate, the content of iron decreased and chromium increased in the passive films. As a result, the corrosion current(I<sub>corr</sub>) decreased in the anodic polarization curves. The electrochemical impedance(EIS) measurements results showed that the capacitance of the passive films increased when sodium molybdate was added. It is considered that not only the increase due to the decrease of the passive films thickness but also the existence of the molybdenum adsorbed on the outermost part of the passive films is due to the formation of the cation selective layer on the outermost surface and the formation of the anion selective layer on the inner passive films. As the passive films formed an electrical bilayer by the adsorption



of molybdenum, the corrosion potential( $E_{corr}$ ) was increased in the anodic polarization curves. In the nitric acid solution with sodium molybdate addition, as the surface treatment time became longer, the content of chromium increased and the corrosion current decreased and the pitting potential increased due to decreased of surface inclusions. The thickness of the passive films decreased with time. The content of molybdenum on the outermost surface decreased in 60 minutes, and the capacatance of the electrochemical impedance decreased due to the decrease of molybdenum.

Finally, we confirmed the possibility of sodium molybdate as an alternative to sodium dichromate and provided basic guidelines for improving the corrosion resistance of STS 329 FLD/

**KEY WORDS:** Low nickel duplex stainless steel; Sodium molybdate; Chemical passivation; EPMA; GDOES; EIS; Anodic polarization curve.





#### 제1장 서론

#### 1.1 연구 배경 및 목적

Collection @ kmou

스테인리스강은 보통 13 ~ 30 %의 크롬을 포함하고 있는 철계 합금으로써, 지난 100 여 년 동안 대기 중에서 매우 낮은 부식 속도, 광택이 매우 오래 유지, 우수한 내마모성, 강도, 저온 특성과 내화 및 내열성, 우수한 가공성 및 경제성의 이유로, 산업현장, 건축현장 및 생활용품 등 다양한 분야에서 사용되고 있다<sup>[1,2]</sup>. 그중 스테인리스강의 대기 중에서 매우 낮은 부식 속도는 크롬 원소에 의한 것으로서, 크롬 및 철의 산화물 피막이 합금의 표면에 농후하고 내식성이 좋은 산화크롬(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)으로 이루어진 부동태막을 형성하여 부식을 억제한다고 알려져 있다<sup>[3]</sup>.

일반적으로 스테인리스강의 결정 구조는 페라이트, 오스테나이트, 마르텐사이트상과 같은 단상으로 이루어져 있으나, 합금 내에 페라이트와 오스테나이트상이 혼재되어있는 듀플렉스상에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>[2]</sup>. 예를 들면, 22% 크롬(Cr) 듀플렉스 스테인리스강은 최초 페라이트상으로 100% 응고되나 온도가 내려 갈수록 페라이트상이 오스테나이트상으로 변태되면서 페라이트와 오스테나이트상의 비율이 5 대 5로 혼재된 듀플렉스 상으로 변하게 되는데<sup>[1]</sup>, 이러한 독특한 상구조로 인하여 오스테나이트 스테인리스강보다 내구성, 저온 특성 내화 및 내열성이 좋은 특성을 나타낸다.

니켈은 오스테나이트상의 안정화 원소이면서, Fig 1.1과 같이 스테인리스강의 가격의 변동에 큰 영향을 미치는 원소이다. 가격 변동에 안정을 위해 니켈의 함량은 낮추면서 듀플렉스상을 형성하기 위해 최근 포스코에서는 니켈의 함량은 줄이고 그를 대체할 상 안정화 원소인 질소, 망간 등을 첨가한 저니켈 듀플렉스 스테인리스강(STS 329 FLD)을 개발하였다.





Fig 1.1 Correlation of nickel and stainless steel price

이러한 우수한 가격적 안정성과 내식성을 가진 저니켈 듀플렉스 스테인리스강이 기존의 오스테나이트계 스테인리스강을 대체하여 사용되기 위해서는 우수한 내식성이 바탕이 되어야 한다. 내식성을 향상시키는 방법으로는 코팅<sup>[6]</sup>, 희토류 원소의 첨가<sup>[7]</sup>, 화학적 처리를 통한 부동태막 내식특성 향상<sup>[8]</sup>, 피팅 부식에 영향을 주는 원인의 제거 등의 다양한 처리 방법이 존재하고 그에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>[9,10]</sup>. 그 중에 표면처리를 통한 부동태막 내식특성 향상은 값비싼 원소의 첨가와 그에 따른 문제점 야기하는 등의 문제점을 최소화 할 수 있는 장점이 있고 다른 공정에 비해 간단한 공정이기 때문에 활발한 표면처리 연구가 진행되고 있다<sup>[8,11]</sup>. 표면 처리법 중에 질산 첨가할 경우 산화환원전위의 상승으로 용액에 산화제를 인하여 수산화크롬(Cr<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>)이 산성 환경에서 내식성이 우수한 산화크롬(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)으로 고체상 변화하여 부동태막의 내식성이 더욱 증가한다<sup>[80]</sup>. 기존에는 산화제로 중크롬산나트륨이 주로 사용되었으나, 중크롬산나트륨의 환경적 문제로 인하 제제로 새로운 대체제의 개발이 시급한 상황이다.



#### 1.2 연구 내용

본 논문에서는 STS 329 FLD의 STS 304에 비교하여 부동태막의 깊이별 원소 분포 특성과 내식특성을 논하였다. 또한 STS 329 FLD의 부동태막 특성 개질을 위하여 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>을 질산에 첨가하여 화학적 부동태화하고 농도 및 처리시간을 다양하게 하여 그 특성에 대하여 고찰하였다.

2장에서는 본 논문을 이해하기 위한 스테인리스강의 기초, 표면처리법, 부동태막의 형성, 부동태막의 파괴에 대하여 이론적 배경지식을 설명하였다.

3장에서는 시편 제작방법과 실험 조건에 대하여 설명하였다.

4장에서는 질산 표면처리에 의해 형성한 저니켈 듀플렉스 스테인리스강의 몰포로지의 변화와 부동태막의 깊이별 원소분포, 부동태막의 전기적 특성과 내식 특성을 분석하였다.

4.1장에서 STS 329 FLD의 기본적인 특성을 고찰하기 위하여 자연부동태막의 깊이별 원소 분포 특성과 양극분극 곡선의 특성을 오스테나이트계 스테인리스강 중 가장 대표적인 STS 304와 비교 관찰하였다.

4.2장에서 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>의 첨가 농도에 따른 부동태막의 변화를 분석하였다. STS 329 FLD를 500 g/L의 질산 용액에 0, 0.1, 0.5, 1.0 및 4.0 wt.%의 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>을 첨가한 용액에서 부동태화한 시편의 표면을 관찰하기 위해 조도 측정, 결정립 관찰, 개재물의 여부와 철과 크롬의 분포의 균일한 정도를 비교하였다. 부동태막의 깊이별 원소 분포 특성을 비교하였고, 부동태막의 커패시턴스를 비교함으로써 부동태막의 표면 특성을 분석하였다. 또한 양극분극 곡선(Anodic polarization curves)의 특성을 이용하여 내식 특성을 비교하였다.

4.3장에서 4.2장에서 가장 우수할 것으로 사료되는 조건을 바탕으로 하여 처리시간의 영향을 분석한다. STS 329 FLD를 500 g/L의 질산 용액에 0.5 wt.%의 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>을 첨가한 용액에서 30, 45 및 60 분간 부동태화한 시편의 표면 거칠기 변화, 결정립의 변화, 개재물의 여부, 철과 크롬의 분포 균일 정도를 비교하였다. 각 시편의 깊이별 원소분포 특성을 비교하였고, 부동태막의 커패시턴스를 비교함으로써 부동태막의 표면 특성을 분석하였다. 양극분극 곡선의 특성을 비교하여 내식 특성을 비교하였다.

4.4장에서는 위의 결과들을 바탕으로 하여 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>가 스테인리스강의 부동태막의 형성에 있어서 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>의 농도와 처리시간이 부동태막에 미치는 영향을 고찰하여 부동태막의 형성 메카니즘을 제시하였다.

5장에서 위의 결과들을 바탕으로 결론과 앞으로의 방향을 제시하였다.





#### 제 2 장 이론적 배경

듀플렉스 스테인리스강은 크롬, 몰리브덴 그리고 질소의 함량을 높여 내식성을 증가시키는 수퍼 듀플렉스 혹은 하이퍼 듀플렉스 스테인리스강의 개발과 23% 크롬, 4% 니켈과 낮은 몰리브덴 함량을 가지거나 2% 이하의 니켈을 함유고 망간과 질소를 첨가하여 강도와 내식성을 높임으로써 다양한 분야에 활용 가능한 린 듀플렉스 스테인리스강의 개발이 진행되고 있다.

#### 2.1 스테인리스강 일반 특성

역사적으로는 1820년경에 미국의 Faraday가 철-크롬 합금을 제조하였다. 그러나 녹이 쓸지 않는 스테인리스강의 발견은 1904년에 프랑스의 Guillet가 현재의 스테인리스강의 조성이 저탄소 크롬 합금에 관한 일련의 연구발표를 행한 것이 시초이며, 이 강은 현재 마르텐사이트, 페라이트 스테인리스강으로 불리고 있다. 1906년 Guillet은 다시 크롬 - 니켈(Cr-Ni)계 합금의 기본적인 특성과 철-크롬-니켈 합금에 관한 연구발표를 함으로써 오늘날의 오스테나이트계 스테인리스강이 출연하게 되었다.

이 당시만 해도 부식 분위기는 자연 상태인 대기, 해수, 지중 부식이 대부분이었으며 특히 대기 부식에 대한 현저한 저항성 때문에 녹이 쓸지 않는 강으로 통용되게 되었다. 그러나 근대의 혹독한 부식 분위기에서는 대기에서 조차도 스테인리스강의 효과를 기대하지 못하는 사례가 자주 발생하여 내식재료의 개발과 상용화는 더욱 발전하게 되었다. 이에 따라 스테인리스강의 내식성은 내식 금속에서는 극히 기본적인 수준 정도로 평가되기에까지 이르렀다. 따라서 최근에는 스테인리스강인 high alloy steel로 불리기도 한다.

스테인리스강(Stainless Steel)은 철(Fe)에 상당량의 크롬(Cr 보통 12% 이상)을 넣어서 녹이 잘 슬지 않도록 만들어진 강으로 여기에다 필요에 따라 탄소(C), 니켈(Ni), 규소(Si), 망간(Mn), 몰리브덴(Mo) 등을 소량씩 포함하고 있는 복잡한 성분을 가지고 있는 합금강이라고 볼 수 있다. 일반적으로 산화성 분위기에서 크롬(Cr)이 약 12% 이상 함유하게 되면 스테인리스강 본래의 부동태 피막을 나타낸다.

이렇게 하여 만들어진 스테인리스강은 철(Fe)을 주성분으로 하면서도 보통강이 가지지 않은 여러 가지 특성, 즉 표면이 아름다운 점, 녹이 잘 슬지 않는 점, 열에 견디기 좋은 점 및 저온 분위기에서 외부 충격에 대해 강한 점 등과 같은 우수한 특성으로 인해 상용재료로 폭발적인 수요를 낳고 있다. 그러나 크롬(Cr) 및 기타 성분의 함유량에 따라 기계적 성질, 열처리 특성 등에 현저한 변화가 있으며 또한 녹이 슬지 않는 정도에도 큰 차이가 있다. 근래에 와서 다양한 용도에 적합하게 성능 및 용도가 다른 각종의 스테인리스강이 만들어지고 있다. 이들 스테인리스강은 함유된 성분상 또는 성질상으로 보아 몇 가지 계통으로 분류할 수 있으며 보통 같은 계통에 속하는 것은 비슷한 성질을 가지나 다른 계통에 속하는 것은 스테인리스강이라도 그 성질과 특성에는 대단히 큰 차이가 있다.

#### 2.1.1 스테인리스강의 장점

1) 심미성

스테인리스장은 표면이 아름다우며 청결감이 좋아 안정된 분위기를 느끼게 하며 또한 그 표면처리 가공은 거울면 상태로부터 무광택, 헤어 라인, 에칭, 화학 착색 등 여러 모양의 표면 가공이 가능하다.

1945

2) 내식성

보통강(mild steel)의 최대 결점인 부식되기 쉬운 점을 해결한 것으로 보통강에 비해 수백 ~ 수천 배 이상의 내식성이 있어 내식성을 필요로 하는 용도에 아주 적합한 재료로 이용되고 있다.

3) 내마모성

스테인리스강은 오랜 시간 옥외에서 사용해도 마모가 매우 적고, 또 인위적으로 마모를 일으키는 빌딩의 외측, 문의 손잡이, 샤쉬(sash) 등에 가장 적합한 재료이다. 4) 강도

스테인리스강은 다른 금속에 비해 항장력이 매우 크며 박판으로 가공할 수 있기 때문에 매우 경제적이다.

5) 저온 특성(오스테나이트 스테인리스강)

오스테나이트 스테인리스강의 연성 취성 천이 온도는 최저 -269℃ 까지 유지 될 수 있을 정도로 저온 특성이 우수하다. 그러나 마르텐사이트나 페라이트계 스테인리스강은 일반 탄소강과 비슷한 저온 한계를 가진다.

6) 내화 및 내열성(오스테나이트 스테인리스강)

가) 용융 온도 : 알루미늄이 659 ℃에서 용해되는데 비해 스테인리스강의 용융 온도는 1427 ~ 1510 ℃(18Cr강), 1400 ~ 1454 ℃(18-8계)이므로 고온에서도 사용할 수 있다. 따라서 화재가 일어나도 내화성을 충분히 발휘할 수 있으며 화재 발생 시 그 최고 내열 온도는 900 ℃에 달한다.

나) 내 산화성 : 스테인리스강은 800 ~ 850 ℃까지는 거의 산화되지 않기 때문에 화재가 일어나거나 오물이 묻는 경우에는 재 연마의 정도로써 본연의 광택을 찾을 수 있다. 그러나 전해용해 속에서는 내식성이 떨어지게 된다.

다) 고온강도 : 고온에 있어서 강도가 높아 보통강(mild steel)과 같이 500 ℃를 넘어서도 휘어지는 일이 거의 없다.

7) 우수한 가공성

절단(shearing), 구부림(bending), 누름(pressing) 등의 가공이 용이하며 각종 접합도 용이하게 할 수 있다. 단, 마르텐사이트강에서는 다소 주의가 요구된다.

8) 경제성

스테인리스강은 내식성과 광택이 있는 미관을 유지하므로 페인팅의 필요성이 없다. 여기에 비해 탄소강, 저합금강 등은 그 사용 장소에 따라 미관의 유지 등 이유로 수차례에 걸쳐 페인팅을 하지 않으면 안되므로 상당한 유지비가 필요하다. 또 스테인리스강은 내식성이 우수하므로 당연히 탄소강, 저합금강



등보다도 수명이 길다. 따라서 스테인리스강은 설치 당시의 비용만을 비교하지 말고 긴 안목으로 볼 경우 경제적인 경우가 많음을 인식할 필요가 있다.

9) 청소용이

스테인리스강의 청소는 유리와 마찬가지로 매우 간단히 할 수 있으므로 건축물의 경우 청소비가 경감된다. 즉 유지비가 적다.<sup>[2]</sup>

#### 2.1.2 스테인리스강의 야금학적 특성

1) 열처리와 기계적 성질

오스테나이트 스테인리스강은 열처리에 의해 기계적 성질의 변화를 기대하기는 어렵다. 따라서 거의 화학조성에 의존한다. 그러나 그 외의 스테인리스강은 열처리의 방법에 따라 기계적 성질의 변화가 크게 변한다.<sup>[2]</sup>



Fig 2.1 Phase diagram of Fe-Cr

2) 입자크기의 영향

금속 조직의 입자 크기(grain size)의 효과는 재료의 기계적 성질에 큰 영향을 미친다. 오스테나이트 스테인리스강과 같은 구조는 슬립 시스템이 적어 저온 충격 흡수에너지가 다른 구조에 비해 극히 높다. 이에 따라 탄소강과는 달리 저온 충격치 향상을 위해 일반적으로 별도 입자미세화를 추구하지는 않는다. 그러나 고온에서는 입자의 조절이 절대적으로 요구된다.

결정립도의 크기는 압연, 성형 과정에서 중요한 역할을 한다. 결정립이 굵을수록 인장 강도, 내력, 경도는 낮은 값을 나타내고 연신율은 높은 값을 나타낸다. 이런 것은 결정립이 어느 정도 굵은 것이 일반적인 성형에서는 좋은 결과를 얻을 수 있다는 것을 나타내고 있다. 그러나 결정립이 크면 예컨대 Rp(펀치너비반경) 부분은 살갗이 거칠어져서 뒷공정의 연마 비용에 크게 영향을 미치거나 혹은 파단 저항이 약해지기 때문에 깊은 교압에 있어서 파단 확률이 높아지는 수가 있으므로 이의 선정에 신중하여야 한다.

3) 응력 유기 마르텐사이트

오스테나이트 스테인리스강은 마르텐사이트 개시온도가 낮아 상온 및 저온에서도 고온과 같은 안정한 오스테나이트 조직을 갖게 된다. 그러나 냉간가공 등 외부의 탄성에너지가 부가되면 부분적으로 마르테나이트 조직이 생성되어 연성을 잃고 경화되며 자성을 띠게 된다. 이렇게 외부응력에 기인하여 오스테나이트가 마르텐사이트로 변태되는 현상을 응력 유기 마르텐사이트라고 한다.

4) 페라이트의 양과 기계적 성질

상용되는 오스테나이트 스테인리스강은 조성의 특성이 페라이트 조직에 근접한 오스테나이트 조직을 갖는 것이 많다. 많이 사용되는 STS 304나 STS 316 등의 완제품 소재에서 가끔 자성을 띠는 경우가 나타나는데 이것은 일부분의 페라이트상이 존재함을 의미한다. 이 경우 2 ~ 3% 이내로 나타나는데 이것을 일부분의 페라이트상이 존재함을 의미한다. 이 경우 2 ~ 3% 이내에서는 기계적 내식성에는 그다지 문제가 되지 않으나 그 이상이면 저온 충격치나 내식성이 떨어지게 된다. 그러나 응력부식균열(Stress Corrosion Crack) 저항성이나 고온응고균열에 대한 저항성을 가진다.

5) 석출물의 영향

가) 시그마(σ)상

시그마상은 비자성인 금속간 화합물이다. 원구성은 철과 크롬계를 기초로 하며 단위 셀 당 30개의 원자를 갖는 복합한 정방 결정 구조(tetragonal crystallographic structure)를 가지고 있다. 철(Fe) - 크롬(Cr) - 니켈(Ni) 3원 합금에서, 시그마상은 pseudo-binary 상 다이어그램에서 크롬이 풍부한 점에서 스스로 형성되는 열역학적으로 안정된 상이다. 일반적으로 시그마상은 600 ~ 1000℃사이에서 석출된다. 석출의 기구는 페라이트 상의 오스테나이트 상으로의 공석 변태이다. 삼차 오스테나이트(γ<sub>3</sub>)이라고 얻어진 오스테나이트의 호칭은 주변의 다른 생성기구로 형성된 오스테나이트와 구별이 가능하게 한다. 일반적으로 오스테나이트의 호칭은 형성 기구에 따라 구별된다.

시그마상은 매우 경하고 취약하여 연성과 인성을 크게 저하시키며 시그마상의 석출속도와 부피 분율을 증가시킴으로써 크롬, 몰리브덴, 실리콘 등이 농축되어 있어 상 주위에는 이러한 원소의 고갈로 내식성을 크게 저하시킨다.

나) Chi(χ)상

주로 듀플렉스 스테인리스강에서 발생한다. Fig 2.2에서 카이상은 750 ~ 850 ℃ 사이에서 석출되며 BCC 구조를 가지며 또한 시그마상보다 항상 먼저 나타난다. 시그마상 석출과 동시에 카이상은 사라진다<sup>[13]</sup>.

- 10 -



Fig 2.2 Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel

다) 이차 오스테나이트(Secondary austenite, γ<sub>2</sub>)

주로 듀플렉스 스테인리스강에서 발생되며, 고온에서 수냉하여 과냉각된 2상 조직에서의 페라이트 분율은 평형상태의 페라이트 분율 보다 높기 때문에 다음 3가지 중 한 가지 방법으로 불안정한 페라이트상에서 이차 오스테나이트가 생성됨.

(1) By the eutectoid  $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$ 

Collection @ kmou

공석 반응은 빠른 확산을 바탕으로 하여 α/γ 계면에서 이루어지며 이때 σ상을 공석 반응물로 남기게 된다. 이러한 반응은 약 700 ~ 900℃에서 일어난다.

(2) As Widmanstätten precipitates(650 ℃ 이상에서)

확산이 빠른 650℃이상에서는 오스테나이트가 여러 형태의 Widmanstätten 석출물로 형성된다.

(3) Via a martensite-like shear process(650 ℃ 이하에서) - martensite 생성과 아주 유사한 기구

650 ℃ 미만에서는 마르텐사이트 생성기구와 유사한 방식(즉 무확산변태)으로 페라이트가 오스테나이트로 변함.

이차 오스테나이트상은 *δ*/γ입계 또는 *δ*입내에 형성되고, 특히 Cr<sub>2</sub>N이 공조하여 석출할 때는 크롬 함량이 적어져, 이 지역에서 공식이 일어남.

#### 2.1.3 듀플렉스 스테인리스강

Collection @ kmou

듀플렉스 스테인리스강은 오스테나이트와 페라이트 두상 간의 적절한 원소 분배에 의해 두상 간의 공식 저항성의 균형을 이룸에 따라 부동태화 하기 쉽고 부동태의 안정성이 크기 때문에 염화물 환경에서의 응력 부식 균열, 공식, 틈새 부식에 대하여 몰리브덴을 함유한 오스테나이트 스테인리스강(STS 316) 보다 우수한 내식성을 나타낸다. 그러나 전면 부식성은 니켈의 함유량이 적기 때문에 황산의 경우 농도 10% 이상이 되면 STS 316 보다 더 심하다. 이들은 오스테나이트 스테인리스강 보다 2배 정도의 강도를 가지며 응력부식균열 저항성과 용접성을 확보하고 있다. 화학 조성은 저탄소(<0.03%)를 원칙으로 하여 20~30% 크롬, 5% 전후의 니켈을 함유하는 것이 대부분이다.

1) 수퍼 스테인리스강(Super stainless steel)

조성에 의해 공식저항지수(Pitting resistance equivalent number)를 높이고 열처리에 의해 강도와 내식성을 더욱 향상시킨 스테인리스강을 말한다. 오스테나이트계, 마르텐사이트계, 듀플렉스계로 분류할 수 있다.

듀플렉스계 수퍼 스테인리스강의 일반적인 특성으로

가) 오스테나이트 스테인리스강이 입계부식 및 응력 부식 균열에 민감한 단점을 보안하기 위해 개발되었다. 나) 2 상 페라이트-오스테나이트 미세구조이다.(준안정상태)



Fig 2.3 Microstructure of duplex stainless steel

다) 약 50:50 vol. % 일 때 가장 기계적 성질과 내식성이 뛰어난 것으로 알려지고 있다.

오스테나이트 스테인리스강에 비교한 듀플렉스 스테인리스강의 일반적인 장점으로는

가) 높은 기계적 강도(1.5 ~ 2 배)

Collection @ kmou

나) 우수한 내식성. 특히 응력 부식 균열이 있는 환경에서 우수하다.

다) 낮은 가격. 니켈의 함량이 적기 때문이다.

일반 듀플렉스 스테인리스강의 사용온도 범위와 내식성에 대하여 설명하면, -50℃ ~ 250℃의 온도 범위에서 응력부식균열 저항성과 공식에 대한 저항성이 우수하다. 그러나 250℃ 이상, -50℃ 이하의 온도에서는 페라이트의 취성 거동 때문에 오스테나이트 스테인리스강 보다 부적합하다. 수퍼 듀플렉스 스테인리스강의 목표와 정의는 염화물 환경에서의 공식과 응력 부식 균열 저항성에 대한 최근의 요구를 만족시키기 위해서 공식저항지수를 50 근처로 유지하면서 발전하고 있다.

야금적 특성으로는 아래와 같다.

가) 현대의 듀플렉스 스테인리스강은 보통 페라이트 40 ~ 45%의 부피 분율로 조정되고, 그리고 1050 ~ 1100℃ 온도범위에서 실시한다. 열간가공은 100 ~ 1200℃ 온도범위에서 실시한다.

나) 수퍼 듀플렉스 스테인리스강의 용액 처리(solution treatment)는 1070 ~ 1120 ℃에서 실시하며, 열간가공 온도는 1300 ℃이다. 더 높으면 산화되기 쉽고 1000 ℃ 이하는 석출이 쉬워 취화하기 쉽다.

다) 듀플렉스 스테인리스강은 결정립 크기가 작기 때문에 수퍼 플라스틱으로 되어, 소성 변형 시 압연 방향으로 입자가 길게 되고, 섬유상이 되는데, 이것이 종종 다소 강항 이방성의 기계적 성질을 나타내게 한다.

피로강도에 대하여는 아래와 같다.

가) 강도가 높아 결함에 더욱 효과적이다

나) 피로강도는 항복강도와 직접 연관된다.

다) 단상 합금보다 더 우수한데, 이것은 미세 입자 사이즈의 효과 때문이다.

라) 피로성질은 약 1000 MN/m<sup>2</sup>의 인장강도까지 정적 강도가 증가함에 따라 개선되어진다.

부식 피로에 대하여는 아래와 같다.

Collection @ kmou

가) 부식상태 하에서는 피로강도는 감소한다.

나) 공식 저항과 부식피로 저항사이에는 밀접한 상호관계가 있는데 이것은 부식 피트가 피로 균열의 개시점을 제공하기 때문이다.

다) 더 높은 공식저항지수를 가지는 합금이 부식 피로에 더 저항적이다.

#### 2.2 스테인리스강의 표면처리

스테인리스강에 대한 표면처리법은 거의 탄소강과 같다. 즉 여기에는 표면의 청정화법, 연마법, 금속 및 비금속피복법 등이 있다. 다시 표면의 청정화법으로는 스케일제거법, 탈지 및 세정법, 산세활성화법 등이 있다. 그러나 스테인리스강에 있어서는 탄소강 등과는 달리 도금등 피막을 만들고자 할 때 스테인리스강 위에 생성되어 있는 부동태 피막을 제거하지 않고는 좋은 밀착성을 얻을 수 없으며 이 때문에 부동태화 피막의 제거와 재생의 억제가 스테인리스강의 표면처리에 중요한 일로 되어있다. 한편 스테인리스강은 일반적으로 페인팅 없이 그냥 사용하나 필요시는 페인팅을 한다<sup>[2]</sup>.

ANNE AND OCK

#### 2.2.1 연마

## 연마법으로는 기계연마법 특히 거울면 마무리를 필요로 하는 경우에는 버프(Buff) 마무리법이 많이 이용되고 있다. 그러나 소형물의 다량생산에는 바렐(barrel) 연마법도 이용되고 있으며, 또 전해연마법, 화학연마법도 사용되고 있다. 이들 연마법에서는 연마법은 기계연마로 한 것보다 뛰어나지만 재료의 재질에 따른 영향이 크며, 주로 오스테나이트 스테인리스강에만 응용되고 있는 것이 현황이다. 금속 비금속 피복법으로서도 다른 탄소강에서 같이 스테인리스강의 내마모성, 내산화성의 개선을 목적으로 크롬, 알루미늄 등의 확산도금법이, 또 장식 기타의 목적을 위하여 전기도금, 화학도금을 하는 경우가 많아지고 있다. 그 밖에 화성피막처리법, 법랑마무리법, 도장법 등의 표면처리법도 스테인리스강에 이용되고 있다.

1) 기계연마

일반적으로 스테인리스강 제품은 판이나 대상으로 압연된 것을 원재료로 하고 이것을 성형해서 쓰는 경우가 많다. 이럴 때 교압이나 주걱교압등과 같이 극도의 변형을 필요로 하지 않는다. 얕은 교압등에 있어서는 원재료의 단계에서 연마하고 이 연마면에 흠집이 생기지 않도록 성형가공하는 것이 제품제조공장에서 연마공정을 생략할 수 있어서 대단히 유리하다. 이를



위해서는 압연에 의해서 얻은 판 및 대강을 재 압연하거나 또는 연마, 탁마를 압연공정에 연속해서 하는 것이 유리하다. 한편 깊은 교압이나 주걱고압등 가공량이 큰 제품에 있어서는 소둔 산세만을 한 재료를 써서 가공후 연마, 탁마를 하고 있다. 또 단조, 주로 용접에 의해서 얻어진 제품에 대해서는 그라인더연삭에 의하여 여분인 부분을 제거 연마, 탁마를 하고 있다.

이와 같이 스테인리스강에 있어서도 일반적인 금속에서 쓰이고 있는 것과 같은 연마법이 채용되고 있는데 그 재질적 특성에서 일반적인 탄소강에 쓰이는 연마조건과는 다소 다른 조건을 쓰는 것이 필요하며 특히 연마에 대하여 영향을 미치는 성질을 들면 다음과 같다.

가) 스테인리스강은 일반적으로 저탄소강 저합금강에 비하여 같은 조건에서 연마했을 때 그 연삭량이 적다. 연삭량을 증가시키기 위해서는 연마숫돌 또는 Buff에 가하는 압력을 크게 하는 것이 시도되는데 스테인리스강에서는 이러한 조작은 피하지 않으면 안된다. 이것은 스테인리스강이 일반의 탄소강에 비하여 열전도율이 절반 이하이며 연마부가 국부적으로 과열되어 이 때문에 변색되거나 변형을 일으키는 원인이 된다.

나) 특히 오스테나이트 스테인리스강에 있어서는 그 팽창계수가 탄소강에 비하여 40%나 크며 이러한 것은 저열전도율의 특성임과 동시에 연마부의 국부적과열로 비뚤림, 비틀림을 일으키는 원인이 된다. 특히 박판제품에 있어서 이러한 현상이 일어나기 쉽다.

다) 또한 오스테나이트 스테인리스강에서는 가공경화가 되기 쉽고 표면에 잔류응력이 생겨서 가혹한 조건하에서 응력부식균열에 대한 감수성을 높이는 원인이 된다.

라) 마르텐사이트 스테인리스강 및 페라이트 스테인리스강에 있어서는 연삭할 때 긁힌 흠집이 생기기 쉬운 경향이 있기 때문에 언제나 숫돌을 드레싱 하여야 한다.

마) 보통의 탄소강등을 연삭, 연마하는 숫돌과 스테인리스강의 그것을 겸용하는 경우 철분 등의 불순물이 스테인리스강의 표면에 막혀서 내식성으 떨어뜨리는 원인이 되므로 연마차의 겸용은 피하여야 한다.

2) 전해연마, 화학연마

전해연마, 화학연마는 앞에서 설명한 기계연마와는 달리 금속표면의 미소철부를 미소요부에 비하여 다 많이 용해되게 함으로써 금속표면을 평활, 광휘화시키는 방법이며 기계연마처럼 피연마재료에 대하여 압력이 가해지지 않아 표면은 변형등 기계적 가공을 받지 않는다. 이 때문에 기계연마에 비하여 여러 가지 이점이 있다. 즉 전해연마 또는 화학연마를 한 금속표면은 가공경화층이 생기지 않아 표면에 잔류응력을 거의 만들지 않는다.

또 표면의 불순물등도 용해 제거되고 또한 표면에는 육안으로는 보이지 않는 미세한 부동태화피막으로 덮이기 때문에 내식성은 기계연마를 한 것에 비하여 매우 뛰어난 것이 된다. 또 연마할 때 기계적 압력을 가하지 않아도 되므로 가는 선, 얇은 박 나아가서는 특수한 형상의 피연마금속제품에 대해서도 전해연마, 화학연마를 할 수 있다.

이와 같이 전해연마, 화학연마는 기계연마에 비하여 뛰어난 점이 많이 있음에도 불구하고 현재 기계연마법이 공업적으로 훨씬 더 널리 이용되고 있으며 전해연마, 화학연마는 극히 한정되어 있다. 그 까닭은 전해연마, 화학연마가 피연마재의 재질에 매우 영향을 받기 쉽다는 데에 있다. 즉 단순히 금속의 종류 뿐 아니라 불순물의 종류, 양 합금첨가 원소의 종류, 양 또한 열처리, 가공도의 영향을 받고 연마조건 이외에 욕조성까지도 바꾸지 않으면 안 되는 경우도 많으며 그래도 양호한 연마면을 얻지 못하는 경우도 있다. 또 전해연마, 화학연마는 미소철부를 미소요부에 비하여 더 많이 용해하므로 비교적 큰 거칠음, 흠집 또는 단조나 주조로 생기는 퍼팅라인, 용접에 의해서 생기는 덧살 등을 제거하기는 어렵다. 그러므로 이 방법이 공업적으로 널리 이용되고 있는 재료로서는 고순도 오스테나이스 스테인리스강 및 구리, 구리합금 등 일부 금속재료의 광휘화에 지나지 않는다.

스테인리스강에 대한 이 방법의 이용은 위와 같은 이유로 매우 한정된 것으로 되어 있다. 즉 오스테나이트 스테인리스강과 같이 단일 상으로 되고


더구나 열처리에 의해서 조직이 그다지 영향을 받지 않는 것만이 대상으로 된다. 그러나 오스테나이트 스테인리스강에 있어서도 극도로 냉간가공을 받아 마르텐사이트로 변화한 경우에는 좋은 연마면을 얻을 수 없다. 즉 깊은 교압등에 의하여 큰 변형을 받은 부분이 있는 것에 대해서는 균일한 연마면을 얻기가 어렵다.

전해연마, 화학연마는 위와 같이 그 주목적으로 광택화에 있으므로 일반적으로 이 연마법을 쓰는 경우에는 미리 기계연마로서 평활화해 두어야 한다. 물론 피연마재의 표면에 붙어 있는 녹, 유지오염 등은 연마에 좋지 않은 영향을 주므로 산세, 탈지, 세정은 다른 표면처리에서와 마찬가지로 엄격하게 하여야 한다.

가) 전해연마

# THE AND OCEAN

인산-황산-크롬산계의 전해연마욕은 많은 금속재료에 이용되고 있으며 인산, 크롬산에 의한 철강표면으로 피막 생성, 농후인상의 점성 및 황산의 용해작용에 따라 좋은 연마면을 얻을 수 있다. 스테인리스강에 대하여 이 계의 욕을 사용할 때는 탄소강에 쓰는 욕조성에 비하여 인산, 크롬산의 함유비율을 적게 하고 황상 및 물 함유량의 비율이 높은 욕이 쓰인다. 이러한 것은 스테인리스강 자체가 연마에 대하여 양호한 작용을 한다고 생각되는 부동태화피막으로 덮여 있고 또 탄소강에 비하여 용해하기 어렵다는 데에 있는 것이다. 이 계의 연마욕은 과염소산계 욕에 비하여 광휘화학작용에는 떨어지지만 평활화 작용에는 앞선다고 한다. 또 스테인리스강은 탄소강에 비하여 전기전도도가 매우 낮아서 큰 전류를 필요로 하는 이 계의 연마욕에서는 접점을 많이 두어 국부적 과열이나 불균일한 마모를 피할 수 있도록 길게 장치를 설계할 필요가 있다.

나) 화학연마

Collection @ kmou

철강의 화학연마에는 종래 질산계, 황산계 등이 많이 쓰이고 있으며 스테인리스강의 화학연마에도 이용되어 왔다. 그러나 근년에는 인산계가 많이 쓰이고 있는 것 같다. 즉 인산에는 오르토, 피로, 메타의 3가지 인산이 존재하며 오르토인산을 탈수하면 차례로 피로인산, 메타인산이 생긴다. 피로인산을 주체로 한 인산이 철강의 화학연마에 극히 유효하며 오르토인산에서 조정하여 만들어지고 있다. 즉 오르토인산을 140℃로 가열하여 탈수축합시켜서 많든다. 이렇게 해서 얻은 인산을 농축인산 또는 축합인산이라고 한다. 탈수가 충분하게 이루어지지 않았을 때는 화학작용이 활발해서 연마면을 얻을 수 있으며 피연마면 위에 스매트가 생긴다. 또 탈수가 과도하게 진행되면 철강을 용해하는 능력이 떨어져서 연마가 되지 않는다. 적당히 탈수해서 얻은 축합인산을 120℃에서 사용하면 좋은 연마면을 얻을 수 있다. 스테인리스강을 이 축합인산만의 욕으로 처리했을 때에 연마면이 거므스름하게 착색되는 수가 있는데 이것은 일종의 인산염피막이다. 이때 욕에 황산을 첨가하면 개선되는 수가 있다. 이 화학연마욕도 피연마재인 스테인리스강의 종류, 열처리, 가공의 정도에 따라서 영향을 받는 것은 물론이다. 또 후처리인 수세 등은 전해연마에 비하여 엄격하게 적용하여야 한다.

### 2.2.2 화학적 처리

1) 탈지와 물세척

가) 개요

스테인리스강은 표면의 미려함과 뛰어난 내식성을 특징으로 하고 있으므로 세정작업은 소재의 제조공정에 있어서도 제품가공의 중간, 마무리 공정에 있어서도 중요한 표면처리 작업이다. 예컨대 소재의 제조공정에 있어서 냉간압연이나 인발가공의 윤활유는 열처리의 전처리로서 탈지되고 또 부동태화처리로서 균일한 부동태화피막이 형성되는 경우에는 표면의 이물질은 녹을 유발한 염려가 있으므로 제거하지 않으면 안 된다.

1945

OE 1

제품가공에 있어서도 표면에 부착한 윤활유(grease)나 방청유, 프레스의 윤활유, 절삭유제의 소입유, 기계유 등이나 연마재 등의 유지성 물질은 완전히 제거하여야 한다. 그러나 탈지방법은 대상으로 하는 오염의 종류 물품에게



요구되는 청정도 등을 충분히 고려하여 선정하여야 한다.

나) 탈지방법과 그 종류

일반 공업적으로 채용되고 있는 탈지방법에는 용제탈지, 알칼리 탈지, 계면활성제 탈지, 전해탈지 등이 있다.

탈지방법의 선정은 대상으로 하는 오염의 종류나 필요로 하는 청정도의 정도에 따라서 이루어지는 것이 좋으며 예컨대 용제탈지나 알칼리 탈지는 유지용해능력의 정도에서는 뛰어나지만 청정도에서 떨어진다는 결점이 있으며, 반대로 전해탈지에서는 청정도에는 대단히 뛰어나지만 유지용해능력이 떨어진다는 등의 점을 고려하여야 한다. 그러므로 소재의 제조 공정에 있어서는 윤활유의 오염이 심하므로 다음 공정에서 요구되는 청정도가 비교적 가벼운 경우에는 용제탈지나 알칼리 탈지가 많이 사용되며 또 도금이나 도장의 전처리 등과 같이 고도의 청정도가 필요한 경우에는 탈지를 완전히 하기 위하여 몇 가지 방법이 병용되는 것이 보통이다.

2) 산세

가)개요

스테인리스강은 단조, 열간압연, 열처리 등에 따른 열적가공을 받았을 때 그 받은 상태에 따라 표면에 산화물충 즉 여러 가지 스케일이 생긴다. 이 스케일은 열적가공 뿐 아니라 대기 중에 존재하는 산소, 수분에 의해서도 생기는 수가 있다. 이와 같은 스케일에 덮인 채로의 상태에서 중간가공, 마무리가공을 하면, 중간가공에 있어서는 그 뒤의 공정을 계속할 수 없게 될 뿐 아니라 중간 가공공정 과정에 중대한 영향을 미친다. 마무리공정에서도 마찬가지로서 스테인리스강 특유의 매끄러운 표면마무리를 얻을 수 없을 뿐 아니라 스테인리스강의 상품가치까지도 잃게 한다. 그러므로 최적의 산세방법에 의하여 스케일은 완전히 제거하지 않으면 안 된다.

1945

스테인리스강의 산세는 스케일제거(descaling & pickling)의 목적뿐 아니라 부동태화처리(passivation)의 목적도 있으며 내식성을 유지 또는 부여하는





데에서도 중요한 역할을 한다. 스케일이 치밀해서 산세만으로는 완전한 스케일제거가 어려울 때는 전처리를 함으로써 국부적인 침식을 막아 능률적인 스케일제거를 하는 것이 바람직하다.

스케일이 붙은 금속을 산액에 침적하면 산세액이 스케일을 용재해서 제거한다고 하는 것보다는 철소지가 양극으로 되어서 용해하고 이것과 같은 당량의 수소이온이 산화물의 표면에 석출한다. 이렇게 해서 생긴 수소가스에 의하여 기계적으로 스케일이 박리되는 효과가 커진다.

산액으로서는 보통 일반적으로 질산, 황상, 불산, 염산 등이 사용된다.

나) 전처리

스테인리스강의 산세전처리는 대별해서 다음 2가지 목적이 있다.

(1) 산세 할 때 강표면에 유지나 이물질이 붙어 있으면 산세액의 열화를 촉진함과 함께 불균일한 산세마무리면이 되므로 이들을 미리 제거하는 일이다. 그를 위한 처리가 산세전처리로서의 탈지 및 세정이며 알칼리 탈지, 용제탈지, 계면활성제탈지 및 전해탈지 등이 있다.

(2) 산세를 효과적으로 하기 위하여 미리 스케일이 제거되기 쉬운 상태로 하는 일이다. 이 처리가 산세전처리로서의 예비 탈스케일처리이며 Blast cleaning, Grinding 및 용융알칼리처리 등이 그 대표적인 것이다.

이들 전처리법의 선정에 있어서는 처리대상물의 제조이력, 목표로 하는 마무리, 형상 및 다음 공정의 산세방식 등을 충분히 고려하여야 한다.

다) 산 및 산세작업

Collection @ kmou

산세는 피산세재인 강종, 형상, 스케일의 조성이나 그 목적, 현장의 조건 등에 따라 가장 알맞은 방법을 적용하여야 한다.

쓰이는 산으로는 질산, 불산, 황산, 염산 및 인산 등이 있으며 각기 단독 또는 혼합산의 상태로 사용되는데 질산과 불산과의 혼합산이 매우 효과적이기 때문에 가장 일반적으로 사용된다. 라) 부식 억제제

산세에 있어서 금속이 산욕으로 지나치게 용해되는 것을 억제하기 위하여 산욕속에 부식 억제제를 첨가한다. 일반적으로 억제제를 첨가하면 다음과 같은 효과가 있다.

(1) 금속이 지나치게 용해되는 것을 방지

- (2) 수소의 내부흡수(수소취성)의 방지
- (3) 가스의 외부발생 방지
- (4) 산의 낭비 방지

사용에 있어서는 억제제 성능을 잘 이해함과 함께 공해방지라는 관점으로도 후처리가 가능한 억제제를 선정하여야 한다.

억제제의 종류는 무기와 유기로 대별되는데 일반적으로는 유기억제제가 많이 쓰인다. 또 억제제를 부식반응의 억제기능으로 분류하면 양극억제제와 음극억제제로 나누어지며 양극억제제가 더 효과는 크다. 그러나 부식이 음극적 반응만으로 지배되고 있는 경우에는 그 첨가량이 적으면 양극의 전면을 덮을 수 없어서 양극에 국부적인 침식이 집중되어 점심의 원인이 되는 수가 있다. 음극억제제는 그 효과가 나타나기까지에 상당히 시간이 걸리는데 첨가량이 적더라도 양극억제제와 같은 문제는 일어나지 않는다. 그러나 억제제가 어느 형으로 작용하는가 하는 것은 산액의 종류에 따라서 다른 경우가 있으므로 주의하여야 한다.

마) 전해산세는 화학 산세만으로는 스케일을 제거하기 어려울 때 산세를 신속하고 능률적으로 하는 방법이다. 전해산세에는 양극처리, 음극처리 및 RP법의 3가지가 있다. 양극처리는 산세 되는 물품을 양극으로 하여, 발생하는 산소가스에 의해서 기계적으로 스케일을 벗겨내는 것으로서 수소취성의 염려는 없다. 전류밀도가 너무 높으면 부동태화 현상을 일으키는데 이것은 오히려 금속표면의 침식을 방지하는 효과가 있다. 음극처리는 산세될 물품을 음극으로 하여 발생하는 수소가스에 의해서 기계적으로 스케일제거를 꾀하는 것이며,



양극처리와 비교하여 산세효과가 크고 제품에 주는 칫수 절밀도의 오차도 적고 금속표면도 거의 침식되지 않는다. 그러나 금속표면에서 발생하는 수소가소에 의하여 수소취성을 일으키기 쉽다는 결점이 있다. RP법은 음극을 주기적으로 양극화하는 방법이며 주로 strip의 연속 산세에 쓰이고 있다.

3) 부동태화 처리

Collection @ kmou

넓은 의미로는 산세의 일종이나 일반적으로 분리하여 다루는 경우가 많다. 스테인리스강은 산소 또는 질산과 같은 산화제가 존재하는 부식 환경 아래서는 자가부동태화를 일으키는 성질이 있는데 환경의 변화에 따라서는 자기부동태화를 일으키지 않고 활성태로 되어 부식이 진행되는 수가 있다.

스테인리스강의 부동태화 능력은 다른 강에 비하여 뛰어난 내식성을 나타내는 현상으로서 그 원리는 전문적으로 여러 가지 연구되고 있으며 합금전자의 전자적 구조에 의하는 작용, 물리화학적인 산화, 환원반응 물리적 표면보호피막형성 등 때문이라고 하는데 기본적으로는 아직 해명되어 있지 않다.

스테인리스강의 부동태화 처리방법은 다음과 같다.

가) 질산(약 30%) 기타 강력한 산화제를 함유하는 욕액에 침적하는 방법

나) 산소 또는 청정한 공기 속에서 저온가열하는 방법

다) 산화제가 들어 있는 용액 속에서 양극분극을 시키는 방법

그리고 이들 처리로서 얻을 수 있는 부동태화피막의 조성과 안정성은 스테인리스강의 조성에 따라서 다른 것은 물론 표면상황, 처리액의 종류, 처리조건 등에 따라서 달라지며 부식환경에 따라서도 좌우된다.

부동태화처리의 효과는 그 표면에 생성되는 대단히 얇은 보호피막(수십 Å) 때문이다. 한번 어떠한 원인에서든 피막이 파괴되었을 때 부식환경에 의하여 피막의 자기보수가 이루어지는 경우는 문제될 것이 없으나 파괴된 피막의 보수가 자발적으로 이루어지지 못하면 곧 활성태로 되돌아가 부식이 계속해서 일어나는 경우도 있으므로 어느 정도 연속적인 효과를 기대할 수 있을 것인가 하는 것은 의문이며 그 효과에 대하여 과대하게 평가하는 것은 피해야 할 것이다. 단, 부동태화 처리로 부동태 피막이 더욱 치밀해지고 두꺼워지며, 초기 피막의 파괴를 억제하는 효과는 하지 않은 곳에 비하여 최고 3 ~ 5배 이상 높게 나타나는 것이 여러 실험에 의해 보고되고 있다.





#### 2.3 부동태피막의 형성

부식된 금속 표면에는 부식 생성물의 피막이 생기는데 이 피막은 용해도가 작고 보호 방벽의 역할을 하므로 부식이 억제될 수 있다. 그러나 생성된 피막의 용해도가 온도 및 농도가 커짐에 따라 증가할 경우에는 주의할 필요가 있다.

진한 황산에서의 강, 진한 질산에서의 납 또는 알루미늄 등의 내식성은 저농도의 산에 비하여 피막이 안정하기 때문이다. 스테인리스강이 녹이 잘 발생하지 않는 이유를 생각해 보면, 스테인리스강 자체가 녹이 발생하지 않는 것이 아니라 그 표면에 생기는 산화 피막이 안정되어 보통강의 결점인 산화 현상을 방지하는 작용을 하게 되는 것이다.

스테인리스강 표면에 얇은 산화막이 형성됨으로써 공기 중에 존재하는 산소 및 산화물의 침입을 방지하여 더 이상의 산화를 진행시키지 않는다. 이러한 현상을 부동태(不動態 : Passivity)라고 하는데, 이것은 전기화학적으로 녹슬기 쉬운 금속(활성금속)이 어떤 환경 중에서 보호피막형성으로 녹슬기 어렵게 된 상태(불활성)라고 설명할 수 있다.

스테인리스강에서는 이러한 산화피막이 철과 크롬의 복합 산물인 FeO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혹은 (Fe,Ni)CrO<sub>4</sub>의 형태로 나타나는데 이 피막이 소지 금속과 밀착력이 강하고 또한 피막의 두께가 얇기 때문에(1 ~ 3 nm) 육안에 의한 식별이 불가능하며, 이로 인하여 표면은 훌륭한 내식성을 갖게 되는 것이다. 이는 일반 활성태 피막에 비해 훨씬 엷은 막이나 안정하고 치밀하며 재생력이 높아 내식 효과가 크다. Fig 2.4에 투과형 전자 현미경(TEM)을 이용하여 확대한 부동태막의 사진을 나타내었다.



Fig 2.4 TEM image of passive Film on STS 304

### 2.3.1 부동태 막의 형성 기구

금속이 용액이나 공기에 노출된 경우, 일반적으로 귀금속의 산화 전위가 주변의 상에서 일반적으로 발생하는 화학종의 환원 전위보다 더 양극인 귀금속(noble metals)에서만 열역학적 안정성을 띤다. 비 귀금속일 경우, 상황은 달라진다. 두 상간 접촉면에서의 산화 환원 전위의 차는 금속의 산화를 위한 구동력이 된다. 환경의 조건에 따라 산화된 금속 양이온이 식 2.1 과 같이 용해되거나, 식 2.2 와 같이 일반적으로 불용성의 3차원의 표면 산화 피막인 제 2상을 형성한다<sup>[16]</sup>.



$$M \xrightarrow{-e} H_2O \longrightarrow MOH^+ \xrightarrow{-e} H_2O \longrightarrow M(H_2O)_6^{2+} (active dissolution) - e \uparrow H_2O$$
(2.1)

$$(OH)_2 \leftrightarrow MO(Passivation)$$
 (2.2)

이러한 의미에서 활성 용해(active dissolution)과 부동태화는 경쟁적 반응이라고 할 수 있다.

부동태화 반응은 전기화학적으로 독특한 과정이 발생하기 때문에 Fig 2.5와 같이 동전위 분극(potentiodynamic polarization) 곡선을 이용하여 활성/부동 전위에 대한 연구가 활발하다. 전기화학적 관점에서 표면의 부동태화는 이상적인 전극과는 결정적인 차이가 존재한다. 부동태화의 분극 곡선은 Fig 2.5 에 실선으로 나타나있다. 그 곡선은 특정한 발생 전위에서 전류가 극적으로 감소한다(부동태화 전위, U<sub>p</sub>). 부식 반응속도, 즉 양극 전류 밀도(anodic current density), 는 점선과 비교하여 수배 낮아지게 된다. 부동태화의 용이함을 위한 척도는 활성/부동태화 전이 시에 최대 전류 밀도에 도달할 시의 전류인 임계 전류 밀도이다(i<sub>cr</sub>).

일반적으로 부동태화의 반응은 활성 영역, 전이 영역, 전부동태 영역 그리고 부동태막 형성 영역으로 나눌 수 있다<sup>[17,18]</sup>. 전이, 전부동태 영역에서 금속은 M(OH)<sub>x</sub> 흡착물에 의해서 더욱 덮여간다. 이러한 흡착물들은 더욱 활성 용해를 방해한다. 표면이 완벽하게 흡착물로 덮였을 때를 부동태화 전위라고 하고 탈양자화가 초기의 MO<sub>x</sub>로 이루어진 부동태막의 형성을 유도한다. 일반적으로 많은 금속과 합금의 부동태화는 이러한 산화막의 형성을 통하여 발생하고, 이러한 산화막의 조성이나 두께는 전위, 시간, 온도, 환경조성 등에 따라 다양하다.

- 27 -



Fig 2.5 Anodic Polarization curve of passive film

1945

### 2.3.2 부동태막의 열역학

부동태 전위(passivation potential)에 대하여 산화물의 형성을 열역학적 관점으로 이해할 수 있다. 전기화학적 반응에서 다른 각기 다른 종들의 열역학적 안정성을 계산한 것을 보통 pH-potential 선도에 표시하고 그 선도는 M. Pourbaix에 의해 개발되어 포배도(pourbaix diagrams)라고 한다<sup>[19]</sup>. 액상의 환경에 놓여있는 철의 포배도가 Fig 2.6에 있다. 이 포배도의 pH와 전위를 이용하여 금속의 상태가 안정적인지, 활성적으로 용해되는지 또는 산화물 층을 형성하는 지를 예측할 수 있다. 따라서 부동태 전위와 산화물 형성 상태도 예측할 수 있다. Fig 2.5에서와 같이 분극 곡선은 포배도에서 고정된 pH에서의 상태를 이용하여 이해할 수 있다. 하지만 어떤 산화물은 특정한 용액에서 매우 느리게 용해되는 등의 다양한 이유로 포배도 상의 Up값과 실제의 Up값은 다를



않는다<sup>[16]</sup>.



### 2.3.3 부동태막의 반응속도론

부동태화에 영향을 끼치는 반응의 속도역학을 이해하기 위해서는 양극에서의 금속 산화와 음극에서의 환원반응이 동시에 고려되어야 한다. 용액에서 금속 전극의 산화막이 발달하는 경우가 Fig 2.7에 나타나있다. 본질적으로 매우 비슷하나, 두 개의 약간 다른 상황은 구별된다. Fig 2.7(a)에서 외부에서 전압이 가해지지 않은 개회로(open circuit) 상태에서의 산화막의 성장을 나타낸다. 즉, 철 조각이 부동태화 용액이나 산소가 포함된 환경에 노출될 경우가 해당된다. Fig 2.7(b)는 외부에서 용액에 전압이 가해졌을 경우를 타나낸다.

두 표면의 경우에 양극 반응은 금속/산화막 계면에서의 산화에 의해서 발생한다.



 $M \rightarrow M^{2+} + 2e^{-}$ 

음극 반응은 산화물/가스 혹은 산화물/용액 간의 계면에서의 O<sub>2</sub>의 환원 반응이다.

(2.3)

$$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \to O^{2-} \tag{2.4}$$

최소한 이온종 중에서 하나는 산화막을 통해서 확산되거나 이동한다. 그리고 결과적으로 산화막은 내부 혹은 외부에서 성장하게 된다<sup>[20-22]</sup>. 그렇지 않을 경우, 필름을 통한 이온 수송은 양이온 및 음이온 공극이 산화막의 격자를 통해 이동하는 것으로 표현 될 수 있다. 양극 반응과 음극 반응은 산화막에 의하여 분리되어 발생한다. 전자는 이 산화막을 통하여 교환되므로 산화막의 전도도는 산화막 형성 프로세스에 중요한 요소이다. 대부분의 산화물은 반도체적 성질을 가지므로 양 혹은 음으로 대전된 종들은 자유롭게 격자를 통해서 이동할 수 있다. 격자를 이동하기 위한 구동력은 산화막의 두 계면에서의 전위차(ΔU)에 의한 것이다. 즉, 외부 경계에서의 전기화학적 포텐셜은 전해질에 존재하는 지배적 인 산화 환원 종에 의해 조절된다.

Fig 2.7(b)의 경우는 Fig 2.7(a)의 경우의 기구와는 산화환원종의 환원이 상대전극(Counter electrode)에서 발생할 수 있다는 점에서 다르다. 산화막의 성장은 산화막의 탈 양성자 화를 포함하는 전해질에 존재하는 OH 종으로 발생할 수 있기 때문에 산화막을 통한 전자 이동이 별달리 필요하지 않을 수 있다. 막 형성의 속도역학의 양적 설명에 필수요서는 낮거나 보통의 온도나 높은 장계(Field strength, F > 10<sup>6</sup> V/cm)에서의 이온종의 순수한 확산은 계에 의한(Field-aided) 이동에 비하면 매우 작다.

금속/산화물/전해액에서의 전위강하의 분포는 Fig 2.8에 개략적으로 표시되어있다. 산화물 성장을 위한 모델은 다른 프로세스를 율속으로 간주한다. 가장 기본적인 접근법은 막을 통한 이온 수송이 막을 가로 지르는 전기장에 의해 제어된다고 가정한다. 이온이나 공극의 호핑(Vacanvy hopping)을 위한

Collection @ kmou



Fig 2.7 Growth of oxide film on a metal surface

활성화 에너지가 낮을수록 자기장이 커진다(High-field 기구). N. Cabrera와 N. Mott<sup>[23]</sup>는 율속 반응을 금속/산화물 계면에 있다고 생각했고, 반면에 F. Fehlner 와 N. Mott<sup>[24]</sup>은 핵심 과정을 산화물/환경 계면으로 생각했다. 개선된 이론들은 비 화학양론적 산화물 내에 공간전하에 의한 강화를 포함한다<sup>[25-27]</sup>. 이러한

## Collection @ kmou

주장은 아래와 같이 표현될 수 있다

$$i = Aexp(\beta F_{ox}) \tag{2.5}$$

i는 전류밀도를 나타내고, A와 β는 상수를 나타내고, F<sub>ox</sub>는 산화물에 가해진 전계의 세기를 나타낸다.

이 식에 따르면 성장은 막의 두께 x가 증가함에 따라 F는 낮아지고 그에 의해서 자기제한이 된다.

$$F(t) = \Delta U/x(t) \tag{2.6}$$

이 식은 모든 모델에 대하여 역 대수의 성장 법칙으로 바뀔 수 있다.

 1/x = A − B ∘ log(t)
 (2.7)

 여기서 x는 막의 두께이고, t는 시간, 그리고 A와 B는 상수이다.

기초적으로 다른 접근법은 이온의 이동이 율속이 아닌 것으로 간주하는 것이다. 하지만 일반적으로 산화물의 형성은 막 성장 동안 µx만큼 증가 된 활성화 에너지 W를 갖는 프로세스에 의해 기술 될 수 있다.

$$dx/dt = \exp[-(W_0 + \mu x)/kT]$$
(2.8)

여기에서 적분은 소위 직접 대수 성장 법칙(Direct logarithmic growth law)라 한다.

$$x = K + Llog(1 + Mt) \tag{2.9}$$

여기서 K,L,M은 상수이다.

🕖 Collection @ kmou

산화물을 통한 금속으로부터 직접 전자 터널링에 의한 속도 제한<sup>[28]</sup>, 격자 재 구성<sup>[24]</sup> 또는 장소 교환 메카니즘과 같은 직접 로그 접근법을 설명 할 수 있는 몇 가지 메카니즘이 제안되었다<sup>[29-31]</sup>.



environment system

다른 형성 기구에 대하여 많이 고안되었으나<sup>[32]</sup> 대부분 역 대수 혹은 직접 대수 성장 법칙을 따른다. 지금까지 얻어진 실험 데이터는 두 법칙과 잘 맞아 떨어진다. 그렇기 때문에 두 법칙 사이에서 구별하는 것은 어려운 일이다.

용액이나 상온의 가스 환경에서 일반적인 분극을 통하여 형성된 보호막은 일반적으로 1 ~ 3 nm의 두께를 갖는다. 절연 파괴가 일어나기 전에 비교적 높은 양극 산화 전위를 적용할 수 있게 하는 밸브 메탈(Ti, Ta, Zr...) 등에서 대체로 두꺼운 막이 생성된다.

고전계 성장 법칙(High-field growth law)은 두께를 최대 10 nm로 막 성장을 제어 할 수 있다. 전계 강도 효과는 공공(Vacancy) 또는 이온의 확산으로 인한 막 성장보다 덜 중요하다. 온도가 상승하였을 경우, 물이나 공기, 산소 또는 다른 황이나 염소를 포함하는 공격적인 가스분위기에서는 스케일이 더욱 성장할 수 있다. 기계적으로, 상승된 온도는 이온의 확산을 촉진 시킨다. 따라서 산화물의 형성이 저온에서보다 더 큰 규모로 형성 가능하다. 확산이 지배적인 과정에서, 고온에서 관찰되는 가장 일반적인 성장 법칙은 소위 포물선 속도법 (The parabolic rate law)이다<sup>[33]</sup>.

$$x^2 = k_p t + C \tag{2.10}$$

kp는 포물선 속도 상수이다.

부동태막에서 자주 발생하는 동역학 현상은 소위 '노화'(Aging) 현상이다. 그러한 현상은 조성, 구조, 수화도 및 이온 또는 전자 전도성과 같은 부동태막 특성이 시간에 따라 상당히 변할 수 있다는 것을 실험을 통해서 발견했다. 그럼에도 이러한 변화들은 가끔은 큰 실용적인 의미를 갖는다. 그 이유는 대개 재료의 내식성을 향상시기 때문이다. 그러나 이것에 대해서는 기구가 복잡하기 때문에 많은 연구가 진행되지 않았다<sup>[16]</sup>.

### 2.3.4 부동태막의 특성

1) 화학적 구성

부동태 산화막의 경우 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS), 오제 전자분광(Auger electron spectroscopy, AES), 그리고 이차이온질량분석(Secondary ion mass spectrometry, SIMS) 등을 이용하면 두께, 조성 등을 알 수 있다. 일반적으로 일단 형성되면, 부동태 막은 경질 층으로 간주되어서는 안 되며, 대신 막 용해와 성장 사이의 동적 평형 시스템으로 간주되어야한다는 점에 유의해야한다. 즉, 부동태막은 변화하는 환경에 맞춰서 조성이나 두께를 조정할 수 있다는 것이다. 이론적으로 화학적 구성이나 전기화학적으로 형성된 부동태막의 두께는 부동태 전위, 시간, 용액의 구성 그리고 온도 등에 의해 결정된다.

가) 오스테나이트 스테인리스강의 화학적 구성

🕖 Collection @ kmou

표면분석에 기초하여 산성 용액에서의 오스테나이트 스테인리스강에 형성된 부동태막은 3층 모델이 제시되었다. 막의 외각 부분은 산화막층의 맨 위에 형성된 수산화물 막으로 이루어져 있고, 산-수산화물(oxy-hydroxide) 막은 금속에서 니켈이 풍부해진 부분의 위에 형성되어있고, 그 기원은 양분극 동안의 철과 크롬의 선택적인 용해에 의한 것이다. Fig 2.9은 부동태 산화막의 XPS 측정을 통해 얻은 것이다<sup>[34]</sup>. 부동태막은 크롬이 풍부한 상태이고, 금속/막 계면에서 가장 가까운 금속은 니켈이 매우 농후해졌음을 알 수 있다.(apparent metal) 각도 분해능 XPS(Angular resolved XPS)를 이용하여 다른 종들의 깊이별 분포와 산화상태 등을 확인할 수 있다. Fig 2.10은 염화철(ferric chloride) 용액에 침지한 후, 몰리브덴의 각기 다른 산화상태를 깊이별로 도시한 것이다. 6가 몰리브덴은 표면 지역에서 풍부해지고, 4가 몰리브덴 산화물과 4가 몰리브덴 산-수산화물은 부동태 피막 전반에 걸쳐 균질한 분포를 나타내고 있다<sup>[35]</sup>.



Fig 2.9 XPS results from passive films formed at a 0.1M HCl + 0.4M NaCl solution

나) 페라이트 스테인리스강의 화학적 구성

Collection @ kmou

C. Calinski와 H. Strehblow는 철-크롬 합금에서의 부동태막 내부의 농도 구배를 ISS를 통하여 연구했다<sup>[36]</sup>. Fig 2.11에서 부동태막의 외부 부분은 철이 농후해진 막을 형성하고 있고, 막의 중심 부분은 크롬이 매우 농후해졌음을 확인하였다. 이는 중심 부분의 크롬의 농후해짐은 철의 용해에 의한 것이다. 반면에 금속/막 계면에서 가장 가까운 부분에서는 모재의 구성과 상응한다. 이것은 금속/막 계면에서 산화는 모재의 조성에 매우 비슷한 경향을 보이는 것을 의미한다<sup>[37]</sup>.



Fig 2.10 Mo concentration gradients by XPS in passive films of hexavalent super austenitic stainless steels after  $\text{FeCl}_3$  immersion tests



Fig 2.11 ISS concentration depth profile of ferrite stainless steels

1945

2) 화학적 구성에 합금 원소가 미치는 영향

가) 철(Fe)

산성 용액에서 철-크롬 합금의 부동태 전위 영역에서의 양분극은 철의 선택적인 용해를 유도하고, 부동태 피막에 크롬이 농후하게 만든다. 이러한 거동은 부동태 피막에서 철과 크롬의 확산 속도의 차에 의한 것이다<sup>[37,38]</sup>. XPS나 AES를 이용하여 스퍼터 깊이 분석을 하게 되면, 부동태막 외층에 철이 농후하다. 이것은 막을 통과할 때 철의 확산속도가 상대적으로 높기 때문이다. 대략 0.58 V/SHE의 산 용액에서 철은 2가 철에서 3가 철로 변한다<sup>[39]</sup>.

나) 크롬(Cr)

Collection @ kmou

보통의 산성 용액에서의 크롬의 양분극시, 부동태막은 필수적으로 3가 크롬

상태로 존재한다. 3가 크롬이 안정한 전위 이상으로 전위를 상승시켰을 경우, 부동태 피막의 조성이 변하기 시작하고, 막 내부의 3가 철의 분율이 증가한다. 염기성 용액의 경우, 크롬의 용해도가 증가하여 철 분율이 높아진다. 순수한 크롬의 표면 성분은 I. Björnkvist와 I. Olefjord에 의해서 연구되었다<sup>[40,41]</sup>.

다) 니켈(Ni)

니켈은 철 및 크롬보다 쉽게 산화되지 않는다. 결과적으로, 산화물/금속 계면에 가장 가까운 금속에서 금속 상태의 니켈이 농축된다. 이러한 농축은 질화 니켈의 형성에 영향을 준다<sup>[42]</sup>. 니켈은 또한 철 및 크롬의 전체 용해 속도를 떨어뜨릴 수 있다. 최근의 주사 터널 현미경 (STM) 결과는 오스테나이트계 스테인리스강에서 형성된 부동태 피막이 상응하는 페라이트 계 합금보다 짧은 시간 내에 더 긴 장거리 규칙도를 나타낸다<sup>[43]</sup>.

라) 망간(Mn)

최근 스테인리스 스틸에 망간을 첨가하여 내공 식성에 큰 영향을 미치는 질소와 몰리브덴의 용해도를 높이고 있다. 질소와 몰리브덴은 둘다 내식성을 향상시킨다. 예를 들어 저니켈 고강도 오스테나이트 재료인 PANACEA<sup>[44]</sup>와 상업적인 수퍼 오스테나이트 스테인리스강 654 SMO가 있다<sup>[45]</sup>. 망간은 온도에 따라서 페라이트와 오스테나이트의 상비율에 영향을 미친다. 저온에서 오스테나이트 안정화 역할을 하고, 고온에서는 페라이트를 안정화 한다. 망간은 질소의 용해도를 높이는 역할을 한다.

마) 몰리브덴(Mo)

몰리브덴은 스테인리스강의 내식성에 강한 영향을 주는 합금 원소이다. 순수한 몰리브덴은 삼차원적 부동태막을 형성하지 못한다<sup>[46]</sup>. 순수한 몰리브덴의 부동태 영역은 부동태 산화막의 형성보다는 금속으로부터 방출 된 수소의 확산 제어 산화와 관련이 있는 것으로 사료된다<sup>[47]</sup>. 반면 스테인리스강에 합금 원소로 포함되면, 부동태 피막에 몰리브덴이 포함되어 다양한 산화 상태의 복합 산화물 화학을 나타낸다. 스테인리스강의 부동태 피막에서 몰리브덴의 농도 구배의 한 예가 **Fig 2.10**에 주어져있다. 6가 상태가



막 전반적으로 균일 한 분포를 보이는 반면, 6가 몰리브덴은 표면에서 농후해진다<sup>[35]</sup>. 이는 듀플렉스상 스테인리스강에서도 나타난다. 6가 몰리브덴이 존재 가능한 상태는 2가지가 있다. MoO<sub>3</sub>, 이는 산성 전해질에 용해되고, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 높은 안정성을 보여준다<sup>[48]</sup>. 이러한 두 상태를 구별하는 것은 고해상도 XPS를 이용하는 경우에도 어렵다. 질소와 몰리브덴 사이의 상호 작용에 대해 논한 Y. Lu와 C. Clayton의 시도가 있었다<sup>[42,49-53]</sup>. 스테인리스강의 은 부동태막의 양극성 모델로 해석되었다. 다른 몰리브덴 산화물은 완전히 A. Brooks에 의해서 분석되었다<sup>[54,46]</sup>. 그는 MoO<sub>2</sub> 화합물의 XPS 피크가 이온 결합보다 예상보다 이동되지 않음을 발견했다. 이 효과는 4가 몰리브덴 옥시 -수산화물에서는 보이지 않았으며 코어 레벨 스크리닝(Core-level screening)으로 설명되었다. 부식/내공 식성에 대한 몰리브덴의 영향에 관한 문헌은 Jargelius-Pettersson 와 P. Pound에 의해 검토되었다<sup>[55]</sup>.

바) 텅스텐(₩)

텅스텐은 상업용 스테인리스강의 주요 합금 원소로서 비교적 최근의 것이다. 이것은 몰리브덴과 비슷한 특성을 가지고 있다<sup>[56]</sup>. 몰리브덴 및, 또는 텅스텐을 함유하는 페라이트계 합금의 표면 특성은 D. Landolt et al.에 의해서 연구되었다<sup>[57-61]</sup>. 텅스텐과 몰리브덴 산화물 사이의 중요한 차이점은 산 용액에서 산화물의 안정성이 다르다는 점이다. 6가 산화 몰리브덴은 산소 발생보다 훨씬 낮은 전위에서 용해되지만, 6가 텅스텐 산화물의 안정성은 수십 볼트의 양극 전위까지 확장된다<sup>[62]</sup>.

사) 질소(N)

질소는 내식성 등가 공식(Pitting Resistance Equivalent Number)의 국부 부식에 가장 큰 영향을 미치는 요소이다. 여러 유형의 몰리브덴과 같이 상승 작용이 제안되었다<sup>[52]</sup>. 몰리브덴의 경우처럼, 질소 또한 부동태 피막에서 강한 농도 구배를 나타낸다. 암모니아 또는 암모늄 이온이 유리 염소와 반응하여 덜 효과적인 산화제인 염소화합물종을 형성함으로써 염소화가 국부적인 부식을 억제하는 것으로 알려졌다<sup>[63]</sup>. 또 다른 기능은 합금의 개별 원소에 대한 용해 속도를 낮추는 금속/막 계면에서의 질화물 형성이다<sup>[42,64]</sup>. 질화물은 또한 질소와 몰리브덴 사이의 시너지효과를 위한 가능하게 하는 메카니즘으로 제시되었다<sup>[42]</sup>. 질소는 매우 강한 오스테나이트 형성 원소로써 기계적인 강도를 증가시킨다.

3) 부동태막의 보호성

부동태막의 보호하는 정도는 막을 통한 이온의 전달에 의해서 결정되거나 막의 용해에 대한 안정도에 의하여 결정된다. 분극 곡선을 이용하여 특정한 환경에서의 부동태막의 보호성을 Fig 2.5에서 부동태 전류 밀도 i<sub>p</sub>를 통해서 예측할 수 있다. 막을 통한 이온 전달은 막의 화학적 조성, 구조, 입계 및 홈과 모공의 정도 등의 다양한 요소에 의하여 영향을 받는다. 부동태 피막의 용해는 화학적으로나 전기화학적으로 발생할 수 있다. 후자의 경우 만약 산화되었거나 부동태 피막의 감소된 성분이 원 성분보다 용액에서 용해성이 더 높을 때 발생한다<sup>[16]</sup>.

부동태막의 보호성에 대하여 다양한 연구가 진행되었다. 순수 금속의 부동태 막에 대해서는 구조적, 화학적 정보에 대해서 간단한 설명이 가능하지만, 합금의 경우 좀 더 복잡해진다. 철-크롬 합금에 형성된 부동태 피막의 경우, 여과론은 합금의 크롬 함량이 증가함에 따라 불용성이고 상호 연결된 산화크롬 네트워크가 부동태막 내에 형성 될 수 있다는 생각에 근거한다. 이때, 철 화합물은 용해 가능하고 보호적 기능이 없는 것으로 고려한다. 그러나 이러한 특성을 위하여 크롬 네트워크는 합금 내에 특정 함량 이상의 크롬이 있어야 한다<sup>[65]</sup>.

산화물의 안정성에 대하여 M. Sakashita와 N. Sato의 연구를 기초로 한 설명이 있다<sup>[66]</sup>. 막 내부에서 이온 선택성이 중요한 역할을 한다고 주장하였다. 저자들에 따르면 양극 선택성막은 부동태막의 금속 측에 음이온 선택층과 용액쪽의 양이온 선택층이 존재한다[Fig 2.12]. 그 결과 양극방향의 이온 전류가 억제된다. 양극 선택 층을 통해 용액쪽으로 이동하는 수소 이온 및 음이온 선택성 내부 층에서 금속 이온의 이동이 지연되어 증착층의 탈수를 야기 할



것이다.



Fig 2.12 Schematic bipolar behavior of the passive film formed on stainless steel

결국 탈수 된 보호 산화물 막이 금속 표면상에 형성된다. 비슷한 방법으로, C. Clayton과 Y. Lu는 부동태 피막의 바깥층에 CrO<sub>4</sub><sup>-</sup> 음이온의 결합을 통한 양극성 부동태 피막의 형성으로 인한 스테인리스강의 부동태를 설명한다. C. Clayton과 Y. Lu는 XPS 조사에 기초하여 모델을 만들었다. 그들은 막의 외부층에 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 음이온을 발견하였다<sup>[48,49]</sup>.

### 2.4 부동태막의 파괴

공식(Pitting corrosion)과 틈부식(Crevice corrosion)은 금속 표면의 작은 영역에서 비교적 빠른 속도로 뚫고 들어가는 국부적인 형태의 부식이다. 보통 공식은 그 크기가 아주 작으며 겉으로 보기에 별로 심각하게 여겨지지 않는 부식생성물 밑에 가려져서 발생하는 경우가 많다. 마찬가지로 금속 표면상의 침전물 밑, 금속과 다른 금속 사이의 틈, 금속과 비금속 사이의 틈 등의 안에 국부적인 형태의 부식이 발생하여 우리 눈에 관찰이 어려운 경우가 많다. 그리하여 공식과 틈부식은 모두 우리 눈에 관찰되지 않은 채 벽의 끝까지 뚫고 들어가 마침내 구멍을 만들고 마는 경우가 많다. 침전물을 제거해 냈을 때 드러나는 틈부식은 공식과 같은 형태를 하고 있기 때문에 이 두 형태의 부식은 가끔 혼돈되는 경우가 많다. 이 두 형태의 부식은 교묘히 감추어진 상태로 발생하고 예측이 어려우며 비슷한 성장과정을 거친다는 공통점을 가지고 있다.

철, 크롬, 니켈, 그리고 때로는 몰리브덴 등을 함유하고 있는 스테인리스강에서 발생하는 공식과 틈부식은 아주 흥미롭다. 스테인리스강의 부식은 대부분 염화물 또는 염소이온을 포함하고 있는 중성 및 산성 용액에서 발생한다. 그러한 조건은 해양 분위기 또는 화학공정산업에서 특히 중요하다.

철과 알루미늄은 알칼리의 염화물용액에서 스테인리스강에서와 유사한 기구에 의해 공식을 일으키지만 스테인리스강보다는 심각하지 않다. 산성의 염화물용액에서 철과 알루미늄은 대단히 빠른 속도로 균일부식을 일으키지만 스테인리스강은 공식을 일으킨다.

개스킷, 절연물질, 접합부 등에 의해 만들어진 틈(Crevice) 내부에 부식용액이 정체됨으로써 틈부식이 발생할 수 있다. 틈부식은 단순히 금속 표면에 물이 정체됨으로써 또는 틈 내부에 부식성이 강한 산용액의 농도전지가 생성됨으로써 발생할 수 있다. 사실상 대부분의 틈부식은 이 두가지가 함께 결합하여 발생한다<sup>[2]</sup>.

Collection @ kmou

### 2.4.1 공식

이반즈(Evans)의 물방울 낙하실험에 의해 논의된 산소농도전지(Differential aeration cell)는 공식과 틈부식의 개시에 관한 거시적인 모형으로 생각될 수 있다. 물방울의 중심영역이 탈기 및 산성화 되어 국부적인 양극을 형성하면서 부식을 일으킨다. 물방울의 바깥 부분은 산소를 쉽게 받아들일 수 있으며 따라서 용해산소의 음극환원에 의해 알칼리화 되어 진다. 이러한 과정은 공식과 틈 내에 국부적인 양극을, 틈 바깥 표면에 음극을 생성하게 된다.

일단 생성된 공식은 부식생성물에 의해 덮여지게 되며 따라서 공식 내부와 공식 외부의 용액 사이에 물질 이동이 어려워지게 된다. 공식 내부에서는 부식생성물과 염화물의 가수분해로 인해 용액이 산성화되며 그리하여 부동태 피막의 국부적인 파괴가 발생하면서 활성부식영역이 만들어지게 된다. 한편 공식 바깥의 주위 영역은 음극표면이 되어 용해산소를 환원시키면서 공식 내의 양극활동을 더욱 촉진시킨다.

1) 공식의 개시, 공식전위

공식은 임계공식전위 Epit에서 개시되며 따라서 임계공식전위 Epit는 공식에 대한 저항력의 척도가 된다. 산용액에 염화물이 존재하게 되면 모든 전위에 걸쳐 양극전류밀도가 증가하게 된다. 그러나 염화물의 존재로 인해 나타나는 가장 특이한 현상은 Fig 2.13에 예시된 바와 같이 임계전위 Epit에서 양극전류밀도가 현저하게 증가된다는 사실이다. Epit에서 이처럼 전류밀도가 급격히 증가하는 이유는 낮은 과전압에서 국부적인 양극용해가 발생하여 공식이 개시되어 성장을 시작하고 있음을 나타낸다. Epit값이 더욱 귀방향에 위치할수록 공식에 대한 금속의 저항력은 더욱 크다는 사실을 알 수 있다. 일련의 철-크롬 합금들을 틈이 존재하지 않도록 하여 오랜 기간 해수에 노출시켜 시험한 결과 공식저항력과 Epit 사이에 밀접한 상관관계가 있다는 사실을 확인할 수 있었다. 크롬 함량이 증가할수록 Epit는 더욱 귀방향에



Fig 2.13 Schematic model of anodic polarization to determine E<sub>pit</sub>

1945

Epit에서 공식이 개시되는 실제 기구에 대해서는 잘 밝혀져 있지 않다. 그러나 많은 시험에 의해 다음과 같은 공식 발생 절차가 제시되어졌다. 전위가 산화환원반응에 의해 화학적으로 유도되든 또는 정전압장치에 의해 전기적으로 유도되든, 전위가 증가하여 Epit에 도달하면 부동태 스테인리스강 표면에 Cl-의 농도가 증가하게 된다. 이러한 결과는 양전하를 가진 금속 표면과 음전하를 가진 염소이온 사이에 정전기적인 인력에 의해 야기된다. 전자미세프로브 측정에 E<sub>vit</sub>이하의 전위값에서도 철 의해 표면에 비교적 두꺼운 염화물염섬(chloride salt island)이 쌓여 있는 것이 관찰되었다. 단순한 표면 회전은 Epit에 아무런 영향도 미치지 못했기 때문에 염소 이온이 상당히 강하게 결합되어 있음이 분명한 것으로 밝혀졌다. 그러나 축적된 염소 이온은 초음파 진동에 의해 분산되어지며 그리하여 Epit은 더욱 귀전위 값을 가지게 된다. 다음과 같은 가수분해 반응에 의해 고염화물-저pH 미세 환경이 염화물염섬 안쪽에 만들어질 수 있다.

 $Fe^{2_{+}} + 2H_2O + 2Cl^{-} \rightarrow Fe(OH)_2 + 2HCl$  (2.11)

Fe(OH)<sub>2</sub>는 약알칼리성이고 HCl은 강산성이기 때문에 전체적으로 저pH가 된다. 황산염, 질산염 등과 같은 다른 강산성 음이온 역시 가수분해 되어 저pH를 만들 수 있기는 하지만 염화물의 경우 다른 음이온에 비해 용액에서의 기동성이 훨씬 우수하기 때문에 공식과 틈부식에 미치는 영향 역시 다른 음이온에 비해 훨씬 더 크다. 산성 가수분해 반응은 공식의 성장과정 중에는 더욱 뚜렷이 나타난다.

염화물이 어떻게 부동태 피막과 상호 작용하는지에 대해서는 정확히 알려져 있지 않다. 그러나 휴슬러와 피쳐의 회전고리디스크시험(rotating ring-disk experiment)에서 많은 정보가 얻어졌다. **Fig 2.14** 에서 알 수 있듯이 염소 이온이 첨가되면 정전압 회전철디스크(rotating iron disk)로부터 나오는 Fe<sup>3+</sup> 이온이 증가되었으며 인접한 원형고리전극(annular ring electrode)에서 Fe<sup>3+</sup> 이온에 대한 환원전류가 증가되어졌다. 그러나 염소 이온이 첨가되었을 때 양극전류의 증가는 두드러지지 않았다. 염화물(Cl<sup>-</sup>)을 첨가한 상태에서 디스크의 전위를 E<sub>pit</sub> 위에 고정시켰을 때 공식이 개시되자마자 양극용해전류(Fe<sup>2+</sup>에서 Fe<sup>3+</sup>로 산화되는 산화전류)가 증가되었다. 이러한 시험적인 거동은 다음과 같이 설명되어질 수 있다.



- 45 -



Fig 2.14 Time vs. current density of metal

염화물(Cl<sup>-</sup>)이 없는 상태에서는 부동태 피막이 느린 속도로 제 2철 이온(Fe<sup>3+</sup>)으로 분해된다.[Fig 2.15(a)]

1945

 $FeOOH + H_2O \rightarrow Fe^{3+} + 3OH^-$ 

Collection @ kmou

(2.12)

여기서 FeOOH는 수화된 부동태 피막을 나타내며 철은 제 2철 산화상태로 존재한다. 염화물은 부동태 피막의 바깥층을 제거하여 Fe<sup>3+</sup>를 유리시키는 촉매작용을 하는 것으로 설명되어졌다.[Fig 2.15(b)]

 $Fe OOH + Cl^{-} \rightarrow Fe OCl + OH^{-} \tag{2.13}$ 

 $Fe OCl + H_2 O \rightarrow Fe^{3+} Cl^- + 2OH^-$   $\tag{2.14}$ 

여기서 FeOCl은 부동태 피막 상의 염섬(salt island)의 개략적인 조성을 나타내며 이것이 Fe<sup>3+</sup>로 분해되어졌기 때문에 휴슬러와 피쳐의 시험에서 Fe<sup>3+</sup> 함량이 높은 값으로 나타났던 것으로 사료된다. 반응 2.14 및 이와 유사한 반응들은 우선영역 Fig 2.15(c)에서 부동태 피막을 얇게 하거나 또는 제거함으로써 Fe<sup>2+</sup> 이온의 직접적인 양극용해를 일으켜 공식의 개시를 야기 시킨다. 오제 전자분광법 하에서 관찰한 결과 염화물이 거의 또는 전혀 침투되지 않은 채 부동태 피막의 바깥 표면에 흡착되어 있는 것을 확인하였다.



Fig 2.15 Pitting corrosion process in a electrolyte solution

공식 개시를 위한 우선장소는 불순물로 존재하는 황화물과 관련되어 있는 경우가 많다. 혼합(MnFe)S<sub>x</sub> 황화물-특히 알루미늄 산화물 및 크롬산화물과 관련된- 이 공식 개시를 위한 가능성이 가장 큰 핵이다. 이러한 불순물이 공식 개시를 위한 핵으로 작용하는 것에 관한 기구는 아직 알려져 있지 않다. 불순물의 분해에 의해 미세틈(Microcrevice)이 만들어지는 것 같다. 불순물은 전기화학적으로 활성이며 따라서 우선부식을 일으키는 것 같다. 그러나 최근의 연구에서는 일반적으로 광물성의 황화물이 부동태 스테인리스강보다 더 귀전위를 가지고 있는 것으로 밝혀졌다. 다라서 적어도 어떤 경우에는 황화물이 미세 갈바닉쌍(Microgalvanic couple)을 만들게 되며 그리하여 인접 금속 표면의 양극용해를 국부적으로 촉진시키게 된다. 침전(Precipitation), 석출(Segregation), 냉간가공, 열처리 등에 의해 공식의 크기와 분포가 달라지게 된다.

Epit에서 충분한 양의 염화물이 표면의 염섬에 집중되어 공식 개시 장소에서새로운 양극반응을 일으킨다. Epit이상의 전위에서 나타나는 양극전류의증가는 공식 주위에서 발생하는 새로운 양극과정에 대한 분극곡선으로나타난다. Epit의 실험적인 값은 실험절차에 크게 의존한다. 전위변화(Potentialscanning)의 속도가 빠르면 공식이 발생하는 시간이 더욱 빨라지게 되며 Epit의값은 더욱 증가하게 된다. 한편 전위변화의 속도가 느린 경우에는 염화물의축적과 공식개시에 더 많은 시간이 소요되며 Epit의 값은 더욱 감소하게 되지만시험에 소요되는 시간이 길다. 가장 짧은 시간에 가장 활성값의 Epit을결정하기 위해 즉석 표면 긁기방법이 개발되었다.

2) 공식의 전파, 보호전위

약알칼리성의 염화물 용액에서 발생하고 있는 철의 공식을 예시한 그림 Fig 2.16는 스테인리스강의 공식을 단순화시킨 모형에 해당된다. 공식개시 영역에 양전하를 가진 Fe<sup>2+</sup> 이온이 많이 생성됨으로 인해 음전하를 가진 음이온, 예를 들면 CI<sup>-</sup> 이온을 끌어당기게 된다. 다음과 같은 수화반응에 의해 공식개시 영역에서는 pH가 감소된다.

 $Fe^{2+} + 2H_2O + 2Cl^{-} \rightarrow Fe(OH)_2 + 2HCl \bigcirc \downarrow$ 

🕖 Collection @ kmou

(2.15)

그 결과 공식은 자기증식기구(Self-propagating mechanism) 및 자동촉매기구(Autocatalytic mechanism)에 의해 성장하게 된다. 산성의 염화물 용액은 양극용해를 더욱 촉진시키게 되며 이러한 양극용해의 촉진은 공식 내의 염화물 농도를 더욱 증가시키게 된다. Fe<sup>2+</sup> 이온이 산성인 공식 내부로부터 바깥으로 확산해 나와 중성인 바깥 용액에서 Fe<sup>3+</sup>으로 산화되어 침전되면 불용성의 부식생성물인 Fe(OH)3 뚜껑을 공식 입구에 만들게 된다. Fig 2.16이 Fe(OH)<sub>3</sub> 뚜껑은 Fe<sup>2+</sup> 이온이 공식으로부터 쉽게 빠져 나가지 못할 만큼은 조밀하며 Cl<sup>-</sup> 이온이 공식 내부로 쉽게 통과해 갈 수 있을 정도로는 기공이 있기 때문에 공식 내부는 높은 산성의 염화물 농도를 유지할 수 있게 된다. 공식 내부의 양극반응은 외부의 부동태 음극표면과 갈바닉쌍을 이룸으로써 더욱 촉진되어진다. 공식 내부의 양극반응에 의해 방출된 전자들은 산소와 같은 용해산화제의 음극환원에 의해 소비되어진다.



스테인리스강에서 발생하는 니켈과 크롬에 대한 추가 양극반응은 공식 내 철의 양극반응과 유사하다. 크롬과 니켈의 양이온은 모두 식 2.15과 유사한 반응에 의해 산성의 염화물을 만들면서 수화된다. 크롬은 공식 바깥의 표면을 강하게 부동태화 시킨다. 그러나 크롬은 공식 내부를 철의 경우보다 더 낮은 pH값으로 수화시키면서 공식과 틈부식을 더욱 촉진시킨다.

공식이 진행되기 위해 음극반응이 얼마나 중요한가를 이해해야 한다. 공식 내의 양극반응에 의해 방출된 전자들을 소모시킬 음극환원반응이 없으면 공식의 성장은 지속될 수 없다. 따라서 통기되고 있는 용액에서 공식은 서로 넓은 간격을 유지하면서 발생하게 되는데 그 이유는 산소의 용해도가 한정되어 있으며 그리하여 공식의 양극반응을 돕기 위한 충분한 환원능력을 가지기 위해서는 넓은 면적이 필요하기 때문이다. 큰 공식의 음극영역 내에서는 개시되는 작은 공식은 음극방식에 의해 소멸되어 버리고 만다. 대단히 큰 용해도를 가지고 있는 Fe<sup>3+</sup> 이온은 더 적은 면적에서도 더 많은 환원반응을 일으킬 수 있기 때문에 FeCl<sub>3</sub> 용액에서는 공식들이 훨씬 더 가까이 위치하면서 발생할 수 있다. 정전위 양극분극에 의해 E<sub>pit</sub> 이상에서 생겨나는 공식 역시 아주 가까이 위치하면서 발생하게 되는데 그 이유는 보조전극, 즉 대전극에서 음극반응을 일으키면서 분극장치 자체가 양극분극을 야기 시키기 때문이다.

니켈, 철, 크롬 등의 진한 염화물용액은 강산성을 타나낸다. 이와 같은 강산성 염화물용액의 분극을 통해 양극이 활성상태에서 귀전위를 가지면서 과전압이 낮은 이유를 이해할 수 있게 된다. 크롬은 스테인리스강에 부동태 성질을 부여한다. 그러나 크롬은 대단히 낮은 값의 pH로 강하게 가수분해 반응을 일으키기 때문에 국부적인 공식 및 틈부식에 대한 감수성 또한 증가시킨다. 니켈은 크롬과 철만큼 강한 가수분해 반응을 일으키지 않으며 따라서 니켈의 함량이 증가되면 공식에 대한 내식성이 증가된다.

공식이 더욱 커져 깊어지게 되면 바깥 표면에 가까운 공식 벽에서는 H<sup>+</sup> 이온의 환원이 발생하게 되며 공식 바닥에서는 여전히 양극용해가 진행된다. 따라서 공식으로부터 수소기체가 발생하게 된다.

Fig 2.17에 예시된 바와 같이, 순환정전위방법(Cyclic potentiostatic method)과 동전위방법(Potentiodynamic method)에 의해 보호전위(Protection potential) E<sub>prot</sub>가 정의되어졌다. 공식전위 E<sub>pit</sub> 이상으로 양극분극 시킨 후 순환분극시험을 통해 분극의 방향을 반대로 하였다. 분극곡선에는 이력현상(Hysteresis)이 나타났으며 초기양극분극곡선에 비해 귀환분극곡선이 더 활성전위 방향의 경로를 따랐다. 부동태 전류밀도에서 두 곡선이 만나는 점을 보호전위 E<sub>prot</sub>라 정의하며 이 값 이하에서는 공식이 계속 성장해 가지 못한다. 반면 공식전위 E<sub>pit</sub> 이상에서만 새로운 공식이 만들어지며 E<sub>prot</sub>와 E<sub>pit</sub> 사이의 전위값에서는 새로운 공식은 만들어지지 않지만 이미 만들어진 공식은 계속 성장해 갈 수 있다. 공식에 대한 내식성이 큰 금속 및 합금은 이력현상을 나타내지 않으며



공식에 대한 감수성이 큰 금속 및 합금은 이력현상을 크게 나타낸다.



Fig 2.17 Determination of E<sub>pit</sub> and E<sub>prot</sub> in a cyclic potentiostatic curve

공식전위 Epit와 마찬가지로 보호전위 E<sub>prot</sub> 역시 시험절차에 따라 그 값이 크게 달라진다. E<sub>pit</sub> 이상의 값에서 오랜 시간 유지되거나 분극속도를 느리게 하면 공식 내에 염화물 농도가 더욱 커질 수 있게 된다. 공식 전해액의 특징을 잘 나타내는 귀환분극곡선은 공식 내의 염화물 농도가 진할수록 더욱 활성값으로 내려간다.

공식의 양극분극곡선과 귀환분극곡선은 공식의 양극과정을 잘 나타내고 있다. 공식에 대한 비분극전위 Ecorr는 Eprot와 같다. Eprot보다 더 활성인 전위에서는 공식양극이 음극분극 되며 따라서 공식 내의 부식이 억제 또는

Collection @ kmou

정지될 것이다. 이것은 공식 내부의 개방 양극전위보다 더 귀한 전위값에서만 공식이 성장할 수 있다고 하는 관찰과 일치한다. 염화물 농도가 증가할수록 E<sub>prot</sub>는 더욱 활성방향으로 이동한다. 그러나 공식 내부로부터 바깥으로의 확산이 바깥으로부터 공식 내부로의 확산과 평형을 이루는 조건으로 농도는 한정된다. 그럼에도 불구하고 가장 적당한 E<sub>prot</sub>의 값은 합금을 구성하고 있는 금속들의 염화물염의 포화용액에서의 E<sub>corr</sub>이 될 것이다.

### 2.4.2 틈부식

틈(Crevice)이 존재하게 되면 금속 표면의 한 부분이 가려지게 되어 산소농도전지와 염화물 농도 전지의 생성이 촉진된다. 공식의 경우에서처럼 이 두 농도전지는 틈부식의 개시와 성장에 중요한 역할을 한다.

1) 산소농도에 의한 개시

작은 틈 내부에서 부식이 발생하게 되면 용해산소가 소모되어 부동태가 파괴된다. 그 결과 금속양이온의 농도가 높아지게 되어 바깥 용액으로부터 Cl<sup>-</sup> 이온과 같은 음이온이 이동해 오게 된다. 이와 같이 틈은 국부부식을 일으키기 위한 개시장소로서의 역할을 한다. 틈부식의 개시과정은 이반즈의 물방울 낙하실험에서의 국부부식 개시과정과 대단히 유사하다.

틈부식에서는 탈기를 위한 그리고 염화물 농도 증가를 위한 더 좋은 조건이 갖추어져 있기 때문에 동일한 금속 또는 합금에서 틈부식의 개시를 위한 전위는 공식의 개시를 위한 전위 E<sub>pit</sub>보다 더 활성영역에 놓이게 된다.따라서 금속 표면에 틈이 존재하게 되면 E<sub>pit</sub>보다 더 활성인 전위에서 부식이 발생하게 된다. 그러나 틈부식 개시전위(Crevice breakdown potential)는 틈의 기하학적 형태 및 틈의 단단함에 크게 의존하기 때문에 재현 가능한 값이 설정되어질 수 없다.

2) 염화물 농도에 의한 틈부식의 성장

틈부식은 일단 개시되면 공식의 성장과 같은 원리에 의해 성장한다. 염화물 농도가 증가하고 산가수분해(Acid hydrolysis)가 이루어져 그 결과 반응 식2.11에 의해 틈 내에 산염화물(Acid chloride) 농도가 커지게 되면서 국부적 양극이 주위 표면의 커다란 음극영역과 쌍을 이루는 상황이 만들어진다. 더 많은 염화물이 틈으로 이동함에 따라 가수분해가 더욱 촉진되고 더욱 산성화되면서 틈부식은 자동촉매과정에 의해 성장하게 된다. 공식의 성장과정과 대단히 유사하다.




# 제 3 장 실험 방법

본 논문에서는 STS 304와 STS 329 FLD를 비교하고 STS 329 FLD의 자연부동태, 질산처리, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>을 첨가한 질산용액에 처리한 시편의 부동태막의 특성을 비교 및 분석하였고, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>의 농도와 시간에 따른 부동태 피막 특성 및 내식성에 미치는 영향을 확인하여 몰리브덴이 내식성에 미치는 영향에 대하여 연구하였으며, 그 실험 과정은 다음과 같다.

## 3.1 시편 제작

본 논문에서는 STS 329 FLD 스테인리스강을 사용하였으며, 비교재로써 STS 304를 이용하였다. 그 조성은 아래 **Table 3.1** 에 나타내었다. 시편은 3 × 2.5 × 0.3 cm의 육면체 형태로 가공하였다. **Fig 3.1**에 과정을 나타내었다. 모든 시편은 아세톤을 이용하여 초음파 세척기에서 5 분간 탈지 한 후 순수를 이용하여 5 분간 세척하였다. 탈지 및 세척 후에 순수에 질산을 500 g/L 첨가한 용액에 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>를 0 ~ 4 wt.% 첨가한 조건의 용액에 시간별로 침지한 후 순수에 2 회 세척한 후 에어건을 이용하여 건조하였다.



Fig 3.1 Process for forming passive films

Component	STS 304(%)	STS 329 FLD(%)
Fe	Bal	Bal
Cu	-	1.08
Mn	2	2.15
Cr	18	19.71
Мо	-	0.01
W	-	0.01
Ni	8	1.13
Si	1	0.51
Ν	ANE ANA ACC.	0.21
Р	0.045	0.04
С	0.08	0.06

Table 3.1 Chemical composition of STS 304 and STS 329 FLD

STS 329 FLD는 각 조건에 따른 부동태막의 변화를 확인하기 위하여 ASTM A967를 기준으로 부동태막을 형성하였고, 이때 상온의 질산 용액은 순수에 순도 60% 질산을 500 g/L 첨가하여 제조하였다. 몰리브덴의 영향을 확인하기 위해 기존의 질산처리용액에 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>을 첨가하여 교반기를 이용하여 혼합하였다. 이때 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>의 농도에 따른 영향을 확인하기 위하여 0 ~ 4.0 wt.% 첨가하였다. 각 용액에서 45 분간 침지한 후, 순수에 세정하였고, 시간에 따른 변화를 확인하기 위하여 30, 45 및 60 분 동안 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>가 0.5 wt.% 포함된 질산 용액에서 부동태막을 형성하였다.

Table 3.2 ASTM A967 passivation treatments

	Nitric 1 : 20 ~ 25 v% Nitric Acid, 2.5 w% Sodium		
	Dichromate, 120 ~ 130 $^\circ$ F, 20 minutes minimum		
	Nitric 2 : 20 ~ 45 v% Nitric Acid, 70 ~ 90 $^{\circ}$ F, 30 minutes		
	minimum		
	Nitric 3 : 20 ~ 25 v% Nitric Acid, 120 ~ 140 $^{\circ}$ F, 20 minutes		
Nitric Acid	minimum		
Methods	Nitric 4 : 45 ~ 55 v% Nitric Acid, 120 ~ 130 $^\circ F,$ 30 minutes		
	minimum		
	Nitric 5 : Other combinations of temperature, time and		
	acid with or without accelerants, inhibitors or		
	proprietary solutions capable of producing parts that		
	pass the specified test requirements		
	Citric 1 : 4 ~ 10 w% Citric Acid, 140 ~ 160 °F, 4 minutes		
	minimum		
	Citric 2 : 4 ~ 10 w% Citric acid, 120 ~ 140 °F, 10 minutes		
	minimum		
	Citric 3 : 4 ~ 10 w% Citric Acid, 70 ~ 120 °F, 20 minutes		
	minimum 1945		
	Citric 4 : Other combinations of temperature time and		
	concentration of citric acid with or without		
Citric Acid			
Methods	chemicals to enhance cleaning, accelerants or		
	inhibitors capable of producing parts that pass the		
	specified test requirements		
	Citric 5 : Other combinations of temperature time and		
	concentration of citric acid with or without		
	chemicals to enhance cleaning, accelerants or		
	inhibitors capable of producing parts that pass the		
	specified test requirements. Immersion bath to be		
	controlled at pH of $1.8 \sim 2.2$		
controlled at pH of $1.8 \sim 2.2$			



Substrate	Base solution (g/L)	Na2MoO4 (wt.%)	Time (min)	Temperature (℃)
STS 329 FLD	Nitric acid, 500	0	45	
		0.1	45	
			30	
		0.5 EA	45	24
			60	
		1.0	45	
		1945 H 04.0 L 1	45	

Table 3.3 Experimental conditions for forming the passive films

# 3.2 재료의 특성 분석 및 평가

#### 3.2.1 레이저 현미경(LSM)에 의한 표면 조도 측정

스테인리스강에서 조도를 통하여 표면에서 용해여부를 확인한다. 조도를 측정하기 위하여 레이저 현미경(Laser scanning microscopy) OLS 4500(OLYMPUS)를 이용하여 시편의 화학적 부동태화에 따른 표면의 조도 변화를 측정하였다. 평가길이는 12.5 mm이며 표면부에서의 길이방향 곡면외곡을 보정하여 중심선 평균 거칠기(Ra)는 아래 **식 3.1**을 이용하여 구하였다.

$$R_{a} = \frac{1}{L} \int_{0}^{L} |f(x)| dx$$
(3.1)

1.1.1.10

여기서 L은 샘플 구간이며, f(x)는 거칠기 값을 나타낸다.

# 3.2.2 주사전자현미경(SEM)에 의한 표면 몰포로지 관찰

스테인리스강에서 부동태 용액에 따른 결정립의 변화 혹은 결정립 크기의 변화를 확인하기 위하여 주사전자현미경 이미지를 JEOL(JSM 7600F)를 이용하여 2,000 ~ 5,000 배의 배율로 하여 확대하였다.

## 3.2.3 전자미소분석(EPMA)에 의한 표면의 원소별 분포 관찰

Collection @ kmou

각 시편의 부동태화에 따른 표면의 개재물(Inclusion)의 제거 여부 등을 확인하기 위해 Fig 3.2과 같은 전자 미소 분석기(Electron probe micro analyzer, JEOL, JXA-8100)를 이용하여 철, 크롬, 망간, 몰리브덴, 니켈, 산소, 실리콘을 대상으로 하여 분포를 확인하였다.



Fig 3.2 Photograph of EPMA apparatus

3.2.4 글로우방전방출분광법(GDOES)에 의한 깊이별 원소 분포

본 실험에서 제작한 각 시편의 부동태 피막의 깊이별 성분조성을 확인하기 위하여 **Fig 3.3** 과 같이 GDOES(Glow discharge optical emission spectroscopy, model : Leco, GDS850A)를 이용하였다. 분석조건으로 램프타입은 RF이며 분석면적은 4 mΦ, 교정 펙터는 0.70, 분석 컨디션은 700 V, 30 mA, 21 W이다.



FIG 3.3 Photograph of GDOES apparatus



# 3.2.5 전기화학적 분석에 의한 부동태막 구조와 내식 특성 분석

부동태막의 특성과 내식성을 분석하기 위하여 전기화학적 방법인 전기화학적 임피던스 측정과 전기화학적 양분극을 측정하였다. 사용된 장비는 Fig 3.4와 같은 Interface1000(Gamry instruments) 이며, 이때의 전해액은 99.999% 고순도 질소가스로 30분간 탈기한 3.5% NaCl 용액을 사용하였다. 측정은 상용 3 전극셀(PTC1, Gamry)을 이용하였으며, 기준전극(Reference electrode)로는 은/염화은 전극을 사용하였고, 상대전극(Counter electrode)으로는 탄소봉을 사용하였다. 임피던스 측정은 15분간 안정화 후에 평형전위에서 진폭 10 mV, 주파수 10 kHz부터 10 mHz까지 변조시켜 실시하였다. 임피던스 측정의 분석은 Echem(Gamry instruments) 프로그램을 이용하여 분석하였고, 이때 분석한 모델은 Fig 3.6에 나타내었다. 전기적 회로는 두 개의 RC 시간 상수로 구성된 회로이다. 전기이중층과 부동태막을 비 이상적인 커패시터로 가정하였다. 또한 전기이중층과 부동태막의 각각의 RC회로는 직렬로 연결이 되어있다.

시편의 부식전위 및 전류를 측정, 비교하기 위해 Fig 3.5과 같은 포텐시오스텟(SP-150, Biologic)을 이용하여 동전위 분극시험을 실시하였다. 측정범위는 개방전압을 기준으로 -0.2 ~ 1.0 V까지 였으며, Scan rate는 2 mV/s로 실험하였다. 기준전극으로는 은/염화은(Ag/AgCl)전극, 상대전극으로는 탄소봉을 사용하였다.



- 60 -



Fig 3.4 Photograph of potentiostat apparatus for EIS



Fig 3.5 Photograph of potentiostat apparatus for potentiodynamic



Fig 3.6 Electric circuit for fitting the data



# 제 4 장 실험 결과 및 고찰

4.1절에서 STS 329 FLD 자연부동태막의 특성에 대하여 살펴보기 위해 가장 일반적으로 사용되고 있는 오스테나이트계 스테인리스강인 STS 304와 비교 분석하였다. 글로우방전 방출분광법(Glow discharge optical emission spectrometry, GDOES)에 의해 부동태막의 원소 분포 특성을 비교하였고, 전기화학적 양극분극 곡선을 이용하여 두 재료의 내식특성에 대하여 평가하였다.

4.2절에서 STS 329 FLD를 대상으로 0 ~ 4 wt.% Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 첨가한 질산 용액에서 45 분간 표면처리한 시편의 조도(Roughness), 주사전자현미경(Scanning electron microscopy, SEM), 전자미소분석(Electron probe micro analyzer, EPMA)를 이용하여 표면에서의 변화를 관찰하였고, GDOES를 통하여 깊이별 원소 분포를 분석하였다. 그리고 전기화학적 임피던스 측정(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)에 의한 부동태막의 커패시턴스의 변화를 통하여 부동태막의 전기화학적 구조 변화를 관찰하였고, 전기화학적 양극분극적 특성에 의해 부동태막의 내식특성을 분석하였다.

4.3절은 부동태화 처리시간의 영향을 고찰하기 위하여 예비실험 중 가장 우수한 내식성을 나타낸 농도 조건인 0.5 wt.%의 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 첨가한 질산 용액에 30, 45 및 60 분간 부동태화한 시편을 대상으로 4.2절과 동일한 실험 및 분석을 하였다.

4.4절에서는 이전의 결과를 바탕으로 농도와 시간의 조건에서 STS 329 FLD에 형성된 화학적 부동태막의 형성 메카니즘에 대하여 고찰하였다.

- 62 -

Collection @ kmou

# 4.1 저니켈 듀플렉스 스테인리스강(STS 329 FLD)의 자연부동태막 특성

본 절에서는 GDOES에 의한 깊이별 원소분포 분석과 전기화학적 양극분극 곡선을 통하여 얻어진 부동태막의 내식 특성과의 비교분석을 통하여 STS 304 대비 STS 329 FLD의 자연부동태막의 깊이별 원소 분포와 그 내식 특성의 상관관계에 대하여 고찰하였다.

#### 4.1.1 부동태막의 깊이별 원소 분포

시편의 깊이별 모든 원소의 분포를 나타낸 그래프와, 식 4.1과 같이 첨가된 합금 성분 중 일부만으로 깊이별 분포 특성을 나타낸 그래프로 표시하였다.

NE NUD DAN

$$x = \frac{(Fe, Cr, Mo, Ni, N)}{Fe + Cr + Mo + Ni + N}$$

$$(4.1)$$

1) STS 304의 깊이에 따른 원소 분포 특성

Fig 4.1에 표시된 모든 원소의 깊이별 분포 그래프에서 철은 표면에서 1 nm까지 10 ~ 11%로 일정하고 1 nm 이후에서 원함량까지 증가하였다. 크롬은 1.5 nm까지 0%에서 19%까지 증가한 후 3 nm 깊이에서 원함량까지 감소하였다. 니켈은 부동태막에 거의 존재하지 않았으며, 1.5 nm에서 증가하기 시작하여 3 nm에서 10% 최대를 가졌다. STS 304에서 질소나 몰리브덴은 첨가되지 않으므로 분포하지 않아야하나, 질소의 경우는 표면에서 1 ~ 2% 존재하였다. 이는 부동태막 형성 시 공기 중의 질소가 흡수된 것으로 사료된다.

Fig 4.2에 표시된 각 합금에 의한 깊이별 분포 그래프에서 부동태막의 최외곽층에 존재하며 철이 감소하는 층인 철 농후층(Iron rich layer), 크롬이 벌크소재보다 증가하기 시작한 층인 크롬 증가층(Enhanced chromium layer), 니켈이 가장 농후해진 층인 부동태막/합금 계면에서 각 특징이 달랐다. 철 농후층의 경우는 철이 가장 많이 존재하였으며, STS 304의 경우에 최외곽에서 최대 80%를 나타내었다. 크롬 증가층에서 모재에 비해 크롬이 크게 증가하여 최대 45%까지 증가하였다. 부동태막/합금 계면층에서는 철은 원함량으로 증가하였고 크롬은 다시 감소하는 특징을 보이며 이 층에서 니켈이 10%까지 증가하였다.

STS 304의 자연부동태막의 경우에 M. Vayer의 결과와 같이 표면이 공기중의 산소와 반응하여 생성되는 부동태막의 철 농후층, 크롬 증가층, 부동태막/합금 계면의 특징을 보였다<sup>[68]</sup>.



Fig. 4.1 GDOES depth profile of the natural passive film formed on STS 304



Fig. 4.2 Relative alloy components ratio of natural passive films formed on STS 304

2) STS 329 FLD의 깊이에 따른 원소 분포 특성

Fig 4.3(a)에서 철은 표면에서 2 nm까지 15 ~ 10 %로 감소한 후 원함량으로 증가하였다. 크롬은 증가하고 감소하는 구조를 형성하지 않으며 표면에서부터 깊어짐에 따라 4.5 nm까지 2 %에서 10 %까지 증가한 후 이후는 원함량까지 꾸준히 증가하였다. Fig 4.3(b)에서 니켈은 꾸준히 증가한 후 감소하는 언덕구조를 볼 수 있었다. 질소는 깊어짐에 따라 감소한 후 다시 증가하고 감소하였다. 이는 STS 304와 달리 성분으로써 포함된 질소의 영향에 의한 것으로 사료된다.

Fig 4.4에서 STS 304와 마찬가지로 층구조로 구별 가능하였다. 철 농후층에서 최대 82%의 높은 철의 함량을 가지며, 질소가 표면에서 최대 10%까지 증가하였으며, 2nm까지 깊어짐에 따라 일정하게 유지되었다. 크롬 증가층에서 철은 65%까지 감소하였고, 크롬은 25%의 피크값을 보였다. 또한 이층에서부터 질소 10 %에서 감소하기 시작하였다. 그리고 부동태막/합금 계면층에서 니켈은 증가한 후 다시 감소하였다.

STS 329 FLD에서는 Fig 4.4를 통해 표면에서 ~ 2 nm 철 농후층, 2 ~ 4 nm 크롬 증가층, 4 nm에서 부동태막/합금 계면의 특징을 확인할 수 있었으나, STS 304 대비 낮은 크롬 함량과 높은 철의 함량을 확인하였다. 또한 모재의 합금성분인 질소에 의해서 부동태막에 질소가 합금에 비해 농후하게 존재하였으며, STS 304보다 낮은 니켈 함량이나 부동태/합금 계면에서 증가한 후 감소하는 동일한 경향을 확인할 수 있었다.







Fig. 4.3 GDOES depth profile of the natural passive films formed on STS 329 FLD (a) O, Fe, Cr, (b) N, Ni, Mo



Fig. 4.4 Relative alloy components ratio of the natural passive films formed on STS 329 FLD

1945



#### 4.1.2 자연 부동태막의 내식 특성

STS 329 FLD 자연부동태막의 내식특성의 정도를 비교 분석하기 위하여 STS 304의 내식특성과 비교하였다. 두 시편의 동전위 분극 곡선을 아래 Fig 4.5에 나타내었고, 타펠 외삽법에 의한 부식전위와 부식전류를 Table 4.1에 나타내었다. 또한 STS 329 FLD의 피트의 특성을 분석하기 위하여 두 시편의 전기화학적 양극분극 측정 이후의 단면을 Fig 4.7에 나타내었다.



Fig. 4.5 Anodic polarization curves of STS 304 and STS 329 FLD

	STS 304	STS 329 FLD
E <sub>corr</sub> (mV/SSCE)	-266.87	-149.63
I <sub>corr</sub> (µA/cm <sup>2</sup> )	7×10 <sup>-3</sup>	11×10 <sup>-3</sup>

Table 4.1  $E_{corr}$  and  $I_{corr}$  of STS 304 and STS 329 FLD determined from anodic polarization curves

STS 304와 STS 329 FLD의 전기화학적 양극분극 곡선에서 타펠 외삽법을 이용하여 부식전위와 부식전류를 표시하였다. 부식전위와 부식전류는 STS 304는 -266.87 mV/SSCE, 7×10<sup>-3</sup> μA/cm<sup>2</sup>, STS 329 FLD는 -149.63 mV/SSCE, 11×10<sup>-3</sup> μA/cm<sup>2</sup>로 측정되었다.

STS 304는 부동태막의 크롬 증가층에서 최대 45%를 보인 반면, STS 329 FLD는 25%를 보였다. 그로 인하여 부식전류는 STS 329 FLD가 STS 304에 비하여 높은 것으로 사료된다.

공식전위는 STS 329 FLD가 STS 304에 비하여 높았다. Fig 4.6과 같이 피팅의 준안정 영역에서 부동태막 내에 존재하는 질소가 질화물을 형성함으로써 피트 내의 pH를 조절하여 성장하기 어려운 환경을 제공한다. 그렇기 때문에 STS 329 FLD의 공식전위가 높은 것으로 사료된다. 또한 이러한 결과를 동전위 분극 후 표면을 확대한 Fig 4.7을 통해 확인할 수 있었다. STS 304는 육안으로 관찰할 수 있는 크기의 피트가 형성되었으나, STS 329 FLD는 육안으로 관찰되지 않는 피트가 형성된 것으로 판단된다.



Fig. 4.6 Pit formation mechanism of STS 329 FLD



Fig. 4.7 Surfaces of STS 304 and STS 329 FLD after anodic polarization test

1945



# 4.2 질산 표면처리 중 첨가한 Na2MoO4 농도에 따른 스테인리스강의 부동태막 특성

본 절에서는 STS 329 FLD 시편을 질산을 500 g/L 첨가한 질산 용액에 Na2MoO4을 각 0 ~ 4.0 wt.% 첨가된 용액에서 45 분간 화학적 부동태화 하였다. 시편의 표면 변화를 관찰하기 위하여 SEM과 조도를 측정하였고, 개재물(inclusion)의 감소 경향을 EPMA를 이용하여 확인하였다. GDOES에 의하여 부동태막에서 깊이별 각 원소의 분포 구조의 변화를 확인하였고, 부동태막의 커패시턴스의 변화를 통해 표면의 전기화학적 변화를 확인하고자 전기화학적 임피던스 측정하였다. 전기화학적 양극분극 곡선을 이용하여 부동태막의 부식전위와 부식전류 및 공식전위의 변화를 통해서 내식특성을 관찰하였다. 이러한 결과를 바탕으로 질산 용액에서 Na2MoO4의 농도에 따른 깊이별 부동태막의 형성 변화를 관찰하였다.

## 4.2.1 부동태막의 몰포로지 관찰

STS 329 FLD를 각 부동태화 용액에 처리하였을 때의 결정립의 변화, 개재물의 존재 및 표면의 변화를 확인하기 위해서 SEM, EPMA, 광학현미경을 이용하여 자연부동태막과 다양한 농도의 용액에서 처리한 시편의 표면의 거칠기를 측정하고 평균 거칠기(Ra)로 나타내었다.

1) SEM을 이용한 표면의 결정립 변화

각 시편의 표면을 2,000 및 5,000배 확대한 이미지를 Fig 4.8, 4.9에 나타내었다. Fig 4.8에서 2,000배 확대 이미지에서 자연부동태 시편의 표면의 결정립의 크기와 부동태화 시편의 표면에서의 결정립의 크기는 1 ~ 수십 µm까지 다양하였고, 이미지에서 큰 결정립이 존재하고 10µm 이하의 결정립이 큰 비중을 차지하지 않았다. Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>이 첨가되지 않은 질산용액에서 처리된 시편에서 결정립의 크기가 자연부동태에 비해 큰 결정립의 크기가 감소하였다. 이후 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>가 첨가됨에 따라 이전의 큰 결정립은 거의 존재하지 않고 10µm 이하의 결정립이 대다수를 이루고 있었다. Fig 4.9의 5,000배 확대 이미지에서 또한 2,000배 이미지에서와 같이 10µm의 결정립이 증가하는 것을 확인하였다.





Fig. 4.8 SEM images of surface of the passive films formed in the nitric acid solution including 0 ~ 4.0 wt.%  $Na_2MoO_4(\times 2,000)$ 

1945

OFC





Fig. 4.9 SEM images of surface of the passive films formed in the nitric acid solution including  $0 \sim 4.0$  wt.% Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>(×5,000)

1945

2) 조도 변화

자연부동태와 각 농도별 처리시편의 조도 측정결과는 Fig 4.10 ~ 4.15에 표시하였다. 각 시편의 거칠기를 식 3.1로 표시한 표면 중심선 평균 거칠기(Ra) 값은 아래 Table 4.2에 나타내었다. 표면의 평균 거칠기(Ra)는 자연부동태의 표면에서 2.31 µm, 0 wt.% - 2.86 µm, 0.1 wt.% - 2.55 µm, 0.5 wt.% - 2.36 µm, 1.0 wt.% - 2.37 µm 및 4.0 wt.% - 2.29 µm 로, 0 ~ 1.0 wt.%까지의 농도에서는 부동태화 처리에 의해 표면의 평균 거칠기는 증가하였다. 이는 강한 산성을 띄는 질산 환경에서 불안정한 철과 황화망간 등의 개재물이 선택적으로 용해되어 거칠기가 증가한 것으로 사료된다<sup>[2]</sup>. 한편, 4.0 wt.%의 농도에서는 표면 거칠기가 감소하였다. 이는 강한 산화력으로 인하여 산화크롬이 안정한 전위영역을 넘어서 크롬산화물의 용해가 시작되어 표면의 거칠기가 감소한 것으로 사료된다<sup>[80]</sup>.





Fig. 4.11 Roughness profile of the passive films formed in the nitric acid solution



Fig. 4.12 Roughness profile of the passive films formed in the nitric acid solution including  $0.1 \text{ wt.\% Na}_2\text{MoO}_4$ 



Fig. 4.13 Roughness profile of the passive films formed in the nitric acid solution including  $0.5 \text{ wt.\% Na}_2\text{MoO}_4$ 

Collection @ kmou



Fig. 4.14 Roughness profile of the passive films formed in the nitric acid solution including 1.0 wt.%  $Na_2MoO_4$ 



Fig. 4.15 Roughness profile of the passive films formed in the nitric acid solution including 4.0 wt.%  $Na_2MoO_4$ 

Collection @ kmou

conc. roughness	Natural passive film	0 wt.%	0.1 wt.%
Ra[µm]	2.31	2.86	2.55
conc. roughness	0.5 wt.%	1.0 wt.%	4.0 wt.%
Ra[µm]	2.36	2.37	2.29

Table 4.2 Average roughness values after passivation

3) EPMA에 의한 개재물 관찰

Collection @ kmou

Fig 4.16 ~ 4.21에 자연부동태와 첨가된 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>의 농도별 시편의 EPMA 이미지를 나타내었고, 피팅의 개시점인 개재물을 흰색 원으로 표시하였다. 자연부동태막 표면에서 철과 크롬 이외의 개재물을 세지점 이상 확인할 수 있었다. Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>의 첨가되는 농도가 4.0 wt.%까지 증가함에 따라 표면의 개재물의 크기와 빈도가 감소하였다. 이는 강한 산성환경에서 불안정한 상들이 용해되어 그 빈도와 크기가 감소한 것으로 사료된다.



Fig. 4.16 EPMA mapping images of the natural passive films



Fig. 4.17 EPMA mapping images of the passive films formed in nitric acid solution



Fig. 4.18 EPMA mapping images of the passive films formed in nitric acid solution including 0.1 wt.% Na2MoO4



Fig. 4.19 EPMA mapping images of the passive films formed in nitric acid solution including 0.5 wt.% Na2MoO4



Fig. 4.20 EPMA mapping images of the passive films formed in nitric acid solution including 1.0 wt.% Na2MoO4



Fig. 4.21 EPMA mapping images of the passive films formed in nitric acid solution including 4.0 wt.% Na2MoO4

# 4.2.2 부동태막의 깊이별 원소 분포

Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 첨가농도에 따른 부동태막의 깊이별 원소 분포의 변화를 분석하기 위하여 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>이 0, 0.1, 0.5, 1.0 및 4.0 wt.% 첨가된 질산 용액에서 부동태화한 각 시편의 부동태막에서 깊이별 원소의 분포를 나타내었다. 또한 식 4.1에 의해서 부동태막에서 산소와 탄소 등의 첨가된 합금원소 이외의 원소를 제외한 깊이별 합금원소의 상대함량 그래프를 나타내었다.

1945

## 1) Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>이 0 wt.% 첨가된 용액

Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>이 첨가되지 않은 질산 용액에 처리된 시편의 부동태막은 자연부동태의 부동태막과 철과 크롬의 분포에서 확연한 차이를 확인할 수 있었다. Fig 4.22(a)에서 철은 표면에서 1nm까지 8%에서 10%로 증가하였고 그 이후 원함량까지 꾸준히 증가하였다. 크롬은 자연부동태에 비하여 7%에서 시작하며 1nm에서 9%까지 증가한 후 3nm까지 8%로 감소하였다. 그 후 원함량으로 증가하였다. 산소는 1 nm에서 45 %의 최대를 보이고 이후 꾸준히 감소하였다. Fig 4.22(b)에서 질소는 부동태막 최외곽층에서 3%로 최대를 보이며, 이후 2.5%로 감소하였다가 3 nm에서 감소하기 시작하였다. 니켈은 부동태막에서 질소에 비하여 소량 존재하였으며, 3 nm에서 최대 2%까지 증가한 후 원함량까지 감소하였다. 몰리브덴은 최외곽 표면에만 0.2% 검출되었다.

Fig 4.23에서 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>이 첨가되지 않은 질산 용액에서 처리된 시편의 합금만으로 표시한 상대함량 그래프를 통해서 부동태막 구조를 분석하였다. 철은 표면에서 1nm까지 48%로 일정하였고, 그 이후 꾸준히 증가하여 벌크상태의 함량(이하 원함량)으로 복귀하였다. 크롬은 표면에서 1nm까지 33 %에서 39%까지 증가한 후, 원함량까지 감소하였다. 질소는 표면에서 16% 로 최대를 보였고, 깊어짐에 따라 꾸준히 감소하였다. 니켈은 표면에 거의 존재하지 않았고 3nm에서 5%의 최대를 보인 후, 다시 감소하였다. 자연부동태막의 구조와 비교하여 질산 용액에서 처리된 시편 부동태막에서의 철은 감소하였으며, 크롬이 증가함에 따라 최외각에 존재하던 철 농후층이 제거되었으며, 크롬 증가층에서 크롬의 최대가 증가하였다.

질산만을 이용한 부동태화가 부동태막 형성에 미치는 영향은 산성 환경에서 철의 선택적 용해에 따른 철 함량의 감소와 용액의 전위가 상승함에 따라 크롬수산화물(Cr(OH)<sub>3</sub>)이 크롬과 반응하여 크롬산화물(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)을 형성하는 과정을 통하여 크롬이 증가한 것으로 사료된다<sup>[80]</sup>.

- 82 -



Fig. 4.22 GDOES depth profile of the passive films formed in nitric acid solution (a) O, Fe, Cr, (b) N, Ni, Mo

Collection @ kmou



Fig. 4.23 Relative alloy components ratio of the natural passive films formed in nitric acid solution

2) Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>이 0.1 wt.% 첨가된 용액 0.4 5

Fig 4.24(a)에서 철은 표면에서 5% 존재하며, 깊어짐에 따라 원함량까지 증가한다. 산소는 표면에서 50%, 1nm에서 53%로 증가한 후 꾸준히 감소하였다. 크롬은 표면에서 7% 존재하였고, 이후 원함량까지 증가하였다. Fig 4.24(b)에서 질소는 표면에서 2%, 3nm에서 2.5%까지 증가한 후 감소하였다. 니켈은 부동태막에서 질소에 비해 소량 존재하나 4nm에서 최대 2 %까지 증가한 후, 원함량으로 감소하였다. 몰리브덴은 표면에서 0.5% 존재하였으며 이후 급감하였다.

Fig 4.25에서 철은 표면에서 37%로 존재하였고 깊어짐에 따라 꾸준히 증가하여 5 nm에서 원함량을 보였다. 크롬은 표면에서 45%로 존재하였고, 이후 감소하다가 4 nm에서 원함량을 보였다. 질소는 표면에서 12% 존재하였고 5 nm까지 꾸준히 감소하였다. 니켈은 질소에 비해 부동태막에서 소량 존재하였고 3 nm에서 3%까지 증가한 후 감소하였다. 몰리브덴은 표면에서 2% 검출되었으나 이후 깊어짐에 따라서 급감하였다. Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>이 0.1 wt.% 첨가된 질산 용액에서 형성된 부동태막은 철 농후층이 존재하지 않았으며 크롬 증가층에서 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>가 첨가되지 않은 시편에 비하여 크롬이 5% 이상 증가한 것으로 판단된다.







Fig. 4.24 GDOES depth profile of the passive films formed in nitric acid solution including  $0.1 \text{ wt.\% Na}_2\text{MoO}_4$  (a) O, Fe, Cr, (b) N, Ni, Mo



Fig. 4.25 Relative alloy components ratio of the passive films formed in nitric acid solution including  $0.1 \text{ wt.\% Na}_2\text{MoO}_4$ 

3) Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>이 0.5 wt.% 첨가된 용액 945

Fig 4.26에 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>가 0.5 wt.% 첨가된 질산 용액에서 형성된 부동태막의 깊이별 원소의 분포를 표시하였다. Fig 4.26(a)에서 철은 표면에서 7% 검출되었고 깊어짐에 따라 원함량까지 꾸준히 증가하였다. 크롬은 표면에서 7 %로 4 nm까지 꾸준한 함량을 유지한 후 이후에서 증가하였다. 산소는 1 nm에서 50%의 최대를 보였으며 깊어짐에 따라 감소하였다. Fig 4.26(b)에서 질소는 표면에서 2.5% 검출되었고, 1 nm에서 2%까지 감소하였다가 3 nm에서 2.5%까지 증가한 후 감소하였다. 니켈은 부동태막에서 질소에 비해 소량 검출되었고, 3 nm에서 최대 2% 검출된 후 감소하였다. 몰리브덴이 최외곽 표면에서 1% 검출되었다.

Fig 4.27에서 철이 최외곽 표면에서 38%부터 증가하여 원함량까지 꾸준히 증가하였다. 크롬은 표면에서 42%로 최대를 보였고, 원함량까지 꾸준히



감소하였다. 질산은 표면에서 최대 15% 존재한 후, 깊어짐에 따라 감소하였고, 니켈은 부동태막에서 질소에 비하여 소량 존재하였으나, 3nm에서 5%로 최대로 검출되었고 그 이후 감소하였다. 몰리브덴은 최외곽 표면에서 5% 검출되었으며, 이후 1nm에서부터는 거의 검출되지 않았다. 이러한 구조는 철 농후층이 사라졌고, 크롬 증가층의 크롬이 증가한 부동태막을 이루고 있는 것으로 사료된다.







Fig. 4.26 GDOES depth profile of the passive film formed in nitric acid solution including 0.5 wt.% Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (a) O, Fe, Cr, (b) N, Ni, Mo


Fig. 4.27 Relative alloy components ratio of the passive films formed in nitric acid solution including 0.5 wt.% Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>

4) Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>이 1.0 wt.% 첨가된 용액

Collection @ kmou

Fig 4.28(a)에서 철은 표면에서 5%로 존재하며 깊어짐에 따라 원함량까지 증가하였다. 크롬은 표면에서 5% 존재하였고 3nm까지 10%로 증가한 후 5 nm까지 일정하다가 원함량으로 증가하였다. 산소는 표면에서 피크값인 57%로 존재하였고 깊어짐에 따라 꾸준히 감소하였다. Fig 4.28(b)에서 질소는 표면에서 2.5%를 보이고 증가하기 시작하여 3nm에서 3%까지 증가한다. 이후 원함량까지 꾸준히 감소한다. 니켈은 표면에 거의 존재하지 않았으며 4nm에서 2%의 최대 가진 후 깊어짐에 따라 원함량으로 감소한다. 몰리브덴은 최외각 표면에서 0.5% 존재하였다.

Fig 4.29에서 철은 표면에서 38% 존재하였다 이후 꾸준히 증가, 4 nm에서 원함량으로 복귀하였다. 크롬은 표면에서 철과 같은 38% 존재하였으며 이후

꾸준히 감소하였다. 질소는 표면에서 15% 존재하였으며 깊어짐에 따라 꾸준히 감소하였다. 몰리브덴은 최외각 표면에서 3% 존재하였다.

크롬 증가층의 최외각에서는 크롬과 철의 함량이 동일하였다. 그리고 질소는 깊어짐에 따라 감소하는 경향을 보였고, 몰리브덴은 최외각 표면에 존재하였다.







Fig. 4.28 GDOES depth profile of the passive films formed in nitric acid solution including  $1.0 \text{ wt.\% Na}_2\text{MoO}_4$  (a) O, Fe, Cr, (b) N, Ni, Mo



Fig. 4.29 Relative alloy components ratio of the passive films formed in nitric acid solution including  $1.0 \text{ wt.\% Na}_2\text{MoO}_4$ 

5) Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>이 4.0 wt.% 첨가된 용액

Collection @ kmou

Fig 4.30(a)에서 철은 표면에서 10% 존재하며 1 nm에서 6%까지 감소한 후, 원함량까지 증가하였다. 크롬은 표면에서 5% 검출되었으며, 이후 증가하여 3 nm에서 8%의 값을 보이면서 5 nm까지 유지된 후 다시 증가하였다. 산소는 표면에서 40%를 보였으며 이후 증가하였고, 2 nm에서 55%의 최대를 보인 후, 다시 감소하였다. Fig 4.30(b)에서 질소는 표면에서 2% 존재하였으며, 이후 2 nm에서 1.5%까지 감소한 후 다시 증가하여 3 nm에서 2.3%까지 증가, 이후 원함량까지 감소하였다. 니켈은 표면에서 거의 존재하지 않았으며, 4 nm에서 2.3%의 최대를 보인 후 다시 원함량까지 감소하였다.

Fig 4.31에서 철은 표면에서 54% 검출되었으며, 이후 감소하기 시작하여 2 nm에서 43%까지 감소한 후, 다시 증가하여 원함량까지 증가하였다. 크롬은 표면에서 25% 검출되었으며, 2 nm에서 최대인 40%까지 증가하였고, 이후

원함량까지 꾸준히 감소하였다. 질소는 표면에서 10% 검출되었으며, 3nm까지 꾸준히 10%를 유지하다가 이후 감소하였다. 몰리브덴은 최외곽 표면에서 5% 존재하였다.







Fig. 4.30 GDOES depth profile of the passive films formed in nitric acid solution including 4.0 wt.% Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (a) O, Fe, Cr, (b) N, Ni, Mo



Fig. 4.31 Relative alloy components ratio of the passive films formed in nitric acid solution including  $4.0 \text{ wt.}\% \text{ Na}_2\text{MoO}_4$ 

M. Vayer의 연구결과에 따르면, 마르텐사이트 스테인리스강의 화학적으로 형성된 부동태막의 경우 자연부동태에 비해 크롬 및 크롬산화물의 양이 상대적으로 많으며, 자연부동태의 경우에는 철과 철산화물이 다수로 나타났다고 보고하였다<sup>[68]</sup>. 본 실험결과도 M. Vayer의 연구결과와 일치하였다.

Na2MoO4이 0.1 ~ 1.0 wt.% 첨가된 용액에서 처리된 시편의 부동태막은 용액내의 몰리브덴산에 의하여 산화력이 증가함에 따라 크롬수산화물에서 크롬산화물로의 고체상변화 반응이 촉진된 것으로 사료된다. 또한 몰리브덴이 표면에만 존재하는 것을 통하여 몰리브덴이 부동태막 최외각 표면에만 존재하는 것을 확인하였다.

철은 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>의 첨가되지 않은 경우, 0.1 ~ 1.0 wt.% 첨가된 경우와 4.0 wt.% 첨가된 경우가 **Fig 4.32**과 같이 각기 다른 증가추세를 보였다. 첨가되지 않은 경우는 ~ 1 nm까지 일정했지만 0.1 ~ 1.0 wt.%의 농도에서 처리된 시편은 표면 철의 상대함량이 크게 줄었고, 농도에 따른 차이가 없었다. 4.0 wt.%의 농도에서 처리된 시편은 이전과는 달리 표면에서 철이 증가하였다.

Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>의 첨가농도에 따른 크롬의 상대함량을 **Fig 4.33**에 표시하였다. Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>의 첨가농도가 0 ~ 0.1 wt.%로 증가하였을 때 크롬의 상대함량이 최외 각 표면에서 최대 45 % 까지 증가하였고, 이후 농도가 1.0 wt.%까지 증가하였을 때 크롬의 상대함량이 40 %까지 감소하였다. 첨가농도가 4.0 wt.%에서는 최외각 표면이 아닌 1 nm깊이에서 최대 40 %까지 증가하였다.

Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>의 첨가농도에 따른 몰리브덴의 상대함량을 **Fig 4.34**에 표시하였다. Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>의 첨가 농도가 0 ~ 0.5 wt.%로 증가함에 따라 최외각 표면에서의 몰리 브덴의 상대함량의 최대가 증가하였다. Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>의 첨가 농도가 0.5 ~ 4.0 wt.% 로 증가하였을 때는 몰리브덴의 상대함량에 변화는 없었다.



Fig. 4.32 Comparison of Fe mass fraction in the passive films formed in nitric acid solutions including  $Na_2MoO_4$ 



Fig. 4.34 Comparison of Mo mass fraction in the passive films formed in nitric acid solutions including  $Na_2MoO_4$ 

6) Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 농도가 두께에 미치는 영향

부동태막 전 구간에서 스퍼터링 속도가 일정하고, 막의 성분에 영향을 받지 않는다고 가정하면 철의 함량이 반값이 되는 곳은 부동태막의 두께이다<sup>[68]</sup>. 본 연구에서는 전 구간에서 일정하고 막의 성분에 스퍼터링의 속도가 영향을 받지 않았다는 전제 하에 부동태막의 두께를 분석하였다.

GDOES 결과에서 철의 분포를 이용한 두께 측정 결과를 Fig 4.35에 나타내었다. 측정결과 전체는 2.5 ~ 3 nm 사이에 분포하였다. 또한 부동태막의 두께는 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>이 첨가되지 않는 용액에서 부동태화된 시편의 두께가 가장 얇았으며, 1.0 wt.% 첨가된 시편의 경우를 제외한 모든 부동태막은 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>가 첨가되지 않은 시편에 비해 상대적으로 두꺼웠다.



Fig. 4.35 Comparison of thickness of the passive films formed in nitric acid solution including  $Na_2MoO_4$ 

### 4.2.3 부동태막의 표면 특성 분석

EIS 측정 결과와 4.2.2에서 GDOES를 이용하여 구한 부동태막의 두께를 이용하여 각 시편의 유전율 변화 관찰을 통하여 부동태막의 전기화학적 특성 변화에 대하여 고찰하였다. 해석에 사용된 모델은 Fig 4.36과 같으며 두 개의 RC 시간 상수로 구성된 회로이다. 전기이중층과 부동태막을 비 이상적인 커패시터로 가정하였다. 또한 전기이중층과 부동태막의 각각의 RC회로는 직렬로 연결이 되어있다. 여기서 Rs는 용액에 의한 저항으로 나이퀴스트 플롯(Nyquist plot)의 x-축(real impedance) 절편에 해당한다. C1, R1은 전기이중층에 해당하며 피막과 용액 사이의 계면에서 발생하는 전하전달(Charge transfer) 반응과 관련한 저항과 커패시턴스(Capacitance)를 각각 의미한다. 'a'는 CPE지수를 의미하며 나이퀴스트 선도에서의 위상각도를 의미한다. C2와 R2는 부동태막에 해당하며 부동태막의 유전율(ε<sub>ο</sub>ε<sub>r</sub>)과 두께(d)에 의한 영향을 받는다. 측정한 나이퀴스트 선도는 Fig 4.37 ~ 4.42에 나타내었으며, Table 4.3에 모델에 따른 때개변수를 정리하였다.

Table 4.3에 해석된 각 매개변수 중에서 부동태막의 커패시턴스인 Yo-2의변화에서 자연부동태막은  $3.53 \times 10^{-5} \, \mathrm{F} \cdot \mathrm{s}^{a-1} / \mathrm{cm}^2$ ,  $\mathrm{Na_2 MoO_4}$ 이 첨가되지 않은 질산용액에서 처리된 시편은  $1.15 \times 10^{-4} \, \mathrm{F} \cdot \mathrm{s}^{a-1} / \mathrm{cm}^2$ 으로 자연부동태막에 비해커패시턴스가 증가하였다. 몰리브덴산나트륨의 첨가농도가  $1.0 \, \mathrm{wt.\%}$ 까지증가함에 따라 부동태막의 커패시턴스는  $5.06 \times 10^{-4} \, \mathrm{F} \cdot \mathrm{s}^{a-1} / \mathrm{cm}^2$ ,  $3.75 \times 10^{-2}$ F·s<sup>a-1</sup>/cm<sup>2</sup> 및  $9.99 \times 10^{-2} \, \mathrm{F} \cdot \mathrm{s}^{a-1} / \mathrm{cm}^2$ 로 감소하였다.wt.%로 증가하였을 때  $5.28 \times 10^{-5} \, \mathrm{F} \cdot \mathrm{s}^{a-1} / \mathrm{cm}^2$ 로 감소하였다.

Na2MoO4이 0 wt.%로 첨가되지 않은 용액에서 부동태막을 형성하였을 때, 부동태막의 커패시턴스는 두께가 감소함에 따라서 증가하였다. 하지만 두께는 5 nm에서 3.5 nm로 약 0.7 배로 감소하였으나, 커패시턴스는 3.3 배로 증가하였다. 이는 부동태막의 커패시턴스 용량에 있어서 두께뿐만 아니라 부동태막의 전기화학적 구조의 변화에 의해 유전율이 증가한 것으로 사료된다. Na2MoO4이 0.1, 0.5 및 1.0 wt.% 첨가된 용액에서 형성된 부동태막의



커패시턴스는 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>가 첨가되지 않은 질산 용액에서 형성된 부동태막의 커패시턴스에 비하여 약 4, 320 및 860배 증가하였다. 이러한 원인은 부동태막에서 이온 상태로 존재하는 원소의 증가에 의한 것으로 사료된다. 그러나 4.0 wt.%의 농도에서는 다시 감소하는데 이는 높은 산화력으로 인하여 커패시턴스를 증가시켰던 이온 상태의 원소가 다시 감소하였기 때문으로 판단된다.

 $Y_{O} = C = \frac{\epsilon_{o} \cdot \epsilon_{r} \cdot A}{d} \quad \dots \qquad 4.1$ 





Para. Conc.	Rs [Ω·cm²]	R1 [Ω·cm²]	Yo-1 [F·s <sup>a-1</sup> /cm²]	a-1	R2 [Ω·cm²]	Yo-2 [F·s <sup>a-1</sup> /cm²]	a-2
Natural passive films	7.152×10	2.627×10 <sup>0</sup>	3.195×10 <sup>-4</sup>	7.809×10 <sup>-1</sup>	1.843×10 <sup>6</sup>	3.525×10 <sup>-5</sup>	9.076×10 <sup>-1</sup>
0 wt.%	7.072×10	6.370×10 <sup>3</sup>	1.286×10 <sup>-4</sup>	1.000×10°	1.939×10 <sup>6</sup>	1.153×10 <sup>-4</sup>	8.017×10 <sup>-1</sup>
0.1 wt.%	6.916×10	5.91×10 <sup>5</sup>	6.23×10 <sup>-5</sup>	8.94×10 <sup>-1</sup>	8.224×10 <sup>2</sup>	5.06×10 <sup>-4</sup>	6.26×10 <sup>-1</sup>
0.5 wt.%	5.030×10	9.987×10⁵	5.293×10 <sup>-5</sup>	9.014×10 <sup>-1</sup>	2.771×10 <sup>4</sup>	3.754×10 <sup>-2</sup>	4.097×10 <sup>-2</sup>
1.0 wt.%	5.96×10	1.10×10 <sup>6</sup>	4.64×10 <sup>-5</sup>	9.30×10 <sup>-1</sup>	9.73×10 <sup>6</sup>	9.99×10 <sup>-2</sup>	1.59×10 <sup>-2</sup>
4.0 wt.%	6.452×10	8.748×10 <sup>0</sup>	4.29×10 <sup>-4</sup>	7.61×10 <sup>-1</sup>	2.22×10 <sup>5</sup>	5.28×10 <sup>-5</sup>	8.80×10 <sup>-1</sup>

Table 4.3 Fitted EIS data of passive films



Fig. 4.38 Nyquist plot of the passive films formed in nitric acid solution



Fig. 4.39 Nyquist plot of the passive films formed in nitric acid solution including  $0.1 \text{ wt.\% Na}_2\text{MoO}_4$ 



Fig. 4.40 Nyquist plot of the passive films formed in nitric acid solution including 0.5 wt.%  $\rm Na_2MoO_4$ 



Fig. 4.41 Nyquist plot of the passive films formed in nitric acid solution including  $1.0 \text{ wt.\% Na}_2\text{MoO}_4$ 



Fig. 4.42 Nyquist plot of the passive films formed in nitric acid solution including  $4.0 \text{ wt.\% Na}_2\text{MoO}_4$ 

### 4.2.4 부동태막의 내식 특성

0 ~ 4.0 wt.% Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 첨가된 질산 용액에서 형성된 각 부동태의 내식 특성을 비교하기 위해 양극분극 곡선을 Fig 4.43에 나타내었다. 또한 각각의 부식전위와 부식전류를 타펠 선도를 이용하여 Table 4.4에 나타내었다.

Table 4.4에서 부식전위는 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>이 첨가되지 않은 질산 용액에서 형성된 부동태막은 -173.20mV/SSCE, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>의 농도가 0.1 wt.%에서 -116.68mV/SSCE, 0.5 wt%에서 -105.75mV/SSCE, 1.0 wt%에서 -136.16mV/SSCE 그리고 4.0 wt-에서 -157.22mV/SSCE로 측정되었다. 부식전류는 동일 순서로 8×10<sup>-3</sup>, 5×10<sup>-3</sup>, 6×10<sup>-3</sup>, 9×10<sup>-3</sup> 및 10×10<sup>-3</sup> µA/cm<sup>2</sup>로 측정되었다. Fig 4.44에서 부식전위는 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>이 첨가되지 않은 질산 용액에서 형성된 부동태막에서 가장 낮았고, 이후 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 농도가 0.5 wt.%까지 증가함에 따라 부식전위 또한 증가하였다. 그러나 이후 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 농도가 4.0 wt.%까지 증가함에 따라 부식전위 또한 감소하였다. 화학적 부동태에 의해 형성된 부동태막의 부식전류는 자연부동태막의 부식전류 11×10<sup>-3</sup> µA/cm<sup>2</sup> 보다 낮았다. 0.1 wt.%의 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>이 첨가된 용액에서 형성된 부동태막의 부식전류가 가장 낮았다. 또한 공식전위는 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>이 첨가된 용액에서 형성된 부동태막이 그렇지 않은 시편보다 높았다.

Concentration	E <sub>corr</sub> (mV/SSCE)	I <sub>corr</sub> (µA/cm <sup>2</sup> )
0 wt.%	-173.20	8×10 <sup>-3</sup>
0.1 wt.%	-116.68	5×10 <sup>-3</sup>
0.5 wt.%	-105.75	6×10 <sup>-3</sup>
1.0 wt.%	-136.16	9×10 <sup>-3</sup>
4.0 wt.%	-157.22	10×10 <sup>-3</sup>





Fig. 4.44 Comparison of  $E_{corr}$  of the passive films

## 4.3 질산 용액 중 첨가한 0.5 wt.% Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 표면처리 시간에 따른 스테인리스강의 부동태막 특성

본 절에서는 SEM, 레이저 현미경 및 EPMA에 의해 표면 몰포로지의 변화를, GDOES에 의해 부동태막의 깊이별 원소 분석을, 전기화학적 임피던스 측정에 의해 부동태막의 최외곽 표면 분석을 통해 부동태화 처리시간이 부동태막에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

### 4.3.1 부동태막의 몰포로지 관찰

질산 용액에서 30 ~ 60 분간 부동태화 표면 처리하였을 때의 결정립의 변화, 개재물의 존재 및 표면의 변화를 확인하기 위해서 SEM, EPMA, 광학현미경을 이용하여 자연부동태막과 다양한 농도의 용액에서 처리한 시편의 표면의 거칠기를 측정하고 평균 거칠기(Ra)를 측정하였다.

1) SEM을 이용한 표면의 결정립 변화

각 시편의 2,000 및 5,000배 확대한 SEM 이미지를 Fig 4.45에 나타내었다. Fig 4.45의 2,000 배 확대한 이미지에서 30, 45 분 처리시편은 10 µm 이하의 결정립이 대다수를 차지하고 있었다. 60 분 처리시편은 45 분 처리 시편에 비해 10 µm 이상의 결정립이 더 관찰되었다. 일정 시간이 지남에 따라 결정립의 크기가 증가하는 경향을 보였다.



- 108 -

Time Magni.	30 mins.	45 mins.	60 mins.
×2,000			The matrix of the second
×5,000			Sum the second sec

Fig. 4.45 SEM images of surface after passivation under 30, 45 and 60 mins. 2) 조도 변화

시간에 따른 조도 측정결과를 Fig 4.46 ~ 4.48에 나타내었다. 측정결과를 식 3.1을 통해 산출한 표면 중심선 평균 거칠기(Ra) 값은 아래 Table 4.5에 나타내었다. 표면의 평균 거칠기(Ra)는 30분에 2.55 µm, 45분에 2.36 µm 그리고 60분에 2.90 µm로 부동태화 시간이 30분에서 45분으로 증가될 때 평균 거칠기가 감소하였고, 이후 시간이 더욱 증가함에 따라 거칠기가 증가하였다.





Fig. 4.46 Roughness profile of the passive films formed for 30 mins.



Fig. 4.47 Roughness profile of the passive films formed for 45 mins.



Fig. 4.48 Roughness profile of the passive films formed for 60 mins.

Time Roughness	30 mins.	45 mins.	60 mins.	
Ra[µm]	2.55	2.36	2.90	

Table 4.5 Average roughness value after passivation

3) EPMA에 의한 개재물 관찰

Collection @ kmou

Fig 4.49 ~ Fig4.51에 동일한 농도의 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>이 첨가된 용액에서 30, 45 및 60 분간 부동태화 처리된 시편의 EPMA 이미지를 나타내었고, 개재물을 흰색 원으로 표시하였다. 시간의 변화에 따른 개재물의 영향은 EPMA를 통해 발견되지 않았다.



Fig. 4.49 EPMA mapping of the passive film passivated for 30 mins



Fig. 4.50 EPMA mapping of the passive film passivated for 45 mins.



Fig. 4.51 EPMA mapping of the passive film passivated for 60 mins.





### 4.3.2 부동태막의 깊이별 원소 분포

0.5 wt.% Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 포함한 질산 용액에서 표면 처리시간의 변화에 따른 부동태막의 깊이별 원소분포 특성 변화를 확인하기 위하여 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>이 0.5 wt.% 첨가된 질산 용액에서 30, 45 및 60 분간 부동태화하였다. 각 조건에서 형성된 부동태막의 깊이별 원소의 분포를 검출하였고, 식 4.1에 의해서 부동태막에서 산소와 탄소 등의 첨가되지 않은 원소를 제외하고, 합금원소를 이용한 깊이별 상대함량 그래프를 나타내었다.

1) 30 분간 형성된 부동태막

Collection @ kmou

Fig 4.52(a)에서 철은 표면에서 8% 검출되었고, 이후 깊어짐에 따라 꾸준히 원함량까지 증가하였다. 크롬은 표면에서 8% 검출되었고, 이후 증가하기 시작하여 2 nm에서 10%까지 증가한 후, 4 nm에서 5%까지 감소한 후 다시 원함량까지 증가하였다. 산소는 표면에서 32% 존재하였고, 2 nm에서 36%로 증가한 이후 깊어짐에 따라 감소하였다. Fig 4.52(b)에서 질소는 표면에서 2.8% 존재하였으며 4 nm까지 일정한 후 이후 급격하게 감소하였다. 니켈은 표면에서 거의 존재하지 않았고 4 nm에서 1.5% 최대를 보인 후 원함량으로 감소하였다. 몰리브덴은 최외곽 표면에서 0.8% 존재하였다.

Fig 4.53에서 철은 38%에서 꾸준히 증가하여 5 nm에서 원함량까지 증가하였다. 크롬은 35%에서 감소하기 시작하여 4 nm에서 원함량까지 감소하였다. 질소는 표면에서 13% 검출되었고, 이후 꾸준히 감소하였다. 니켈은 4 nm에서 4% 최대로 검출된 후 감소하였다. 몰리브덴은 최외곽 표면에서 5% 검출되었다.

최외곽 표면은 크롬 증가층을 이루고 있으나 크롬에 비해 철의 함량이 더 높은 막을 형성하였다. 또한 질소는 깊어짐에 따라 감소하였고 몰리브덴은 최외곽에만 존재하였다.



Fig. 4.52 GDOES depth profile of the passive films formed for 30 mins. (a) O, Fe, Cr, (b) N, Ni, Mo



Fig. 4.53 Relative alloy components ratio of the passive films formed for 30 mins.2) 45 분간 형성된 부동태막

Fig 4.54(a)에서 철은 표면에서 5% 검출되었으며, 깊어짐에 따라 원함량까지 증가하였다. 크롬은 표면에서 7% 검출되었으며 원함량까지 증가하였다. 산소는 표면에서 43% 검출되었고, 2nm에서 50%의 최대로 검출된 후 감소하였다. Fig 4.54(b)에서 질소는 표면에서 2.5%에서 감소하기 시작하여 2nm에서 2% 검출되었다. 이후 다시 증가하여 4nm에서 2.5%까지 증가하였으며, 이후 원함량까지 감소하였다. 니켈은 표면에서 질소에 비해 소량 존재하였으나, 깊어짐에 따라 증가하여 4nm에서 2%의 최대로 검출되었고, 이후 원함량까지 감소하였다. 몰리브덴은 표면에서 0.8% 검출되었으며, 깊어짐에 따라 급속히 감소하였다.

Fig 4.55에서 철은 표면에서 35% 검출되었고, 깊어짐에 따라 5 nm에서 원함량까지 증가하였다. 크롬은 표면에서 40% 검출되었으며, 4 nm에서 원함량으로 감소하였다. 질소는 표면에서 15% 검출되었고, 이후 꾸준히 감소하였다. 니켈은 표면에서 질소에 비해 매우 소량 존재하였으나, 4 nm에서 최대 4% 검출되고 이후 감소하였다. 몰리브덴은 최외곽 표면에서 5% 검출되었다. 크롬 증가층에서 크롬의 함량이 철의 함량보다 높았다.







Fig. 4.54 GDOES depth profile of the passive films formed for 45 mins. (a) O, Fe, Cr, (b) N, Ni, Mo



Fig. 4.55 Relative alloy components ratio of the passive films formed for 45 mins.

3) 60 분간 형성된 부동태막

Fig 4.56(a)에서 철은 표면에서 7% 검출되었으며, 깊어짐에 따라 원함량까지 꾸준히 증가하였다. 크롬은 표면에서 7% 검출되었으며, 이후 깊어짐에 따라 원함량까지 증가하였다. 산소는 표면에서 50% 검출되었고, 깊어짐에 따라 2 nm에서 55%까지 증가하였고, 이후 감소하였다. Fig 4.56(b)에서 질소는 표면에서 1.3% 검출되었고, 이후 증가하기 시작하여 2 nm에서 2.2%로 최대로 검출된 후, 다시 감소하였다. 니켈은 표면에서 질소에 비해 상대적 소량 검출되었으나, 3 nm에서 2%로 최대 검출된 후, 원함량까지 감소하였다. 몰리브덴은 최외각 표면에서 0.5% 검출된 후 이후에서는 검출되지 않았다.

Fig 4.57에서 철은 표면에서 40% 검출되고, 5nm에서 원함량까지 증가하였다. 크롬은 표면에서 44% 검출되고, 꾸준히 감소하여 3nm에서 원함량까지 감소하였다. 질소는 표면에서 7% 검출되었고, 1nm까지 일정한 후 감소하였다. 몰리브덴은 최외곽 표면에서 2% 최대로 검출되었고, 니켈은 3 nm에서 최대로 검출된 후 감소하였다.

- 119 -



Fig. 4.56 GDOES depth profile of the passive film formed for 60 mins. (a) O, Fe, Cr, (b) N, Ni, Mo

- 120 -



Fig. 4.57 Relative alloy components ratio of the passive films formed for 60 mins.

내식 특성에 큰 영향을 미치는 철, 크롬, 몰리브덴을 별도로 Fig 4.58 ~ 4. 나타내었다. Fig 4.58에 부동태화 시간에 따른 철의 60에 상대함량을 나타내었다. 처리시간이 30분에서 45분으로 증가함에 따라 함량이 44%에서 38%로 감소하였다. 이후 처리시간이 60분으로 증가하였을 때 42%로 증가하였다. Fig 4.59에 부동태화 시간에 따른 크롬의 상대함량을 표시하였다. 시간이 증가할수록 최대는 39, 43 그리고 46 %로 증가하였다. Fig 4.60에는 몰리브덴의 상대함량을 나타내었다. 30, 45 분간 부동태화한 시편에서는 최외곽 표면에서 4 %로 동일하나 시간이 60분으로 증가함에 따라 최외곽 표면에서 1.5 %로 감소하였다.

4) 부동태화 시간에 의한 두께의 변화

Collection @ kmou

부동태막 전 구간에서 스퍼터링 속도가 일정하고, 막의 성분에 영향을 받지 않는다고 가정하면 철의 함량이 반값이 되는 곳은 부동태막의 두께이다<sup>[68]</sup>. 본 연구에서는 전 구간에서 일정하고 막의 성분에 스퍼터링의 속도가 영향을 받지 않았다는 전제 하에 부동태막의 두께를 분석하였다.

Fig 4.61에 표시된 각 시편의 두께는 30, 45 및 60 분 순서로 부동태화 시간이 증가함에 따라 부동태막의 두께도 약 3.5, 2.6 그리고 2.3 nm로 감소하였다.



Fig. 4.58 Comparison of Fe mass fraction in the passive films formed under 30, 45 and 60 mins.

Ô





Fig. 4.60 Comparison of Mo mass fraction in the passive films formed under 30, 45 and 60 mins.





#### 4.3.3 부동태막의 표면 특성 분석

부동태막을 비 이상적 커패시턴스로 해석하여 부동태막의 유전율을 통해 표면 처리시간에 따른 전기화학적 임피던스 변화를 관찰하였다.

Fig 4.62 ~ 4.64에 나이퀴스트 선도를 나타내었고, 모델에 의한 각 파라미터의측정값을 Table 4.6에 표시하였다. 커패시턴스는 부동태막의 두께에 반비례하고면적과 유전율에 비례한다. 30분 처리시편의 부동태막의 커패시턴스는4.572×10<sup>-4</sup> F·s<sup>a-1</sup>/cm<sup>2</sup>에서 처리시간이 45분으로 증가함에 따라 3.754×10<sup>-2</sup>F·s<sup>a-1</sup>/cm<sup>2</sup>으로 급격히 증가하였다. 이후 60분 처리시편은 3.215×10<sup>-2</sup>F·s<sup>a-1</sup>/cm<sup>2</sup>으로 감소하였다.

동일한 Na2MoO4의 농도에서 처리 시간별 부동태막의 두께는 처리시간이 증가할수록 두께는 감소하였다. 그러므로 커패시턴스는 두께에 반비례하게 증가하여야 한다. 하지만 30분 처리시편과 45분 처리시편은 약 80 배 증가하였다. 몰리브덴의 상대함량은 비슷하나 다른 요인에 의하여 커패시턴스가 증가한 것으로 사료된다. 또한 45분 처리시편과 60분 처리시편을 비교할 경우 60분 처리시편 부동태막의 두께가 감소하였기 때문에 커패시턴스는 증가하여야 한다. 하지만 몰리브덴의 상대함량이 감소하였기 때문에 오히려 60분 처리시편의 부동태막의 커패시턴스는 감소한 것으로 사료된다.

Time Data	30 mins.	45 mins.	60 mins.
Rs[Ω·cm²]	$6.206 \times 10^{1}$	$5.030 \times 10^{1}$	$4.278 \times 10^{1}$
$R1[\Omega \cdot cm^2]$	$8.326 \times 10^{5}$	$9.987 \times 10^{5}$	$1.108 \times 10^{6}$
Yo-1[F <sup>.</sup> s <sup>a-1</sup> /cm <sup>2</sup> ]	$5.146 \times 10^{-5}$	$5.293 \times 10^{-5}$	$4.586 \times 10^{-5}$
a-1	$9.379 \times 10^{-1}$	$9.014 \times 10^{-1}$	$9.272 \times 10^{-1}$
R2[Ω·cm²]	$2.843 \times 10^{5}$	$2.771 \times 10^4$	$3.147 \times 10^{6}$
Yo-2[F·sa-1/an2]	$4.572 \times 10^{-4}$	3.754 × 10 <sup>-2</sup>	3.215 × 10 <sup>-2</sup>
a-2	$5.104 \times 10^{-1}$	$4.097 \times 10^{-2}$	$2.375 \times 10^{-2}$

Table 4.6 Fitted EIS data of passive films




Fig. 4.62 Nyquist plot of the passive films formed for 30 mins.



Fig. 4.63 Nyquist plot of the passive films formed for 45 mins.



Fig. 4.64 Nyquist plot of the passive films formed for 60 mins.

#### 4.3.4 부동태막의 내식 특성

각기 다른 표면 처리시간에 의해 형성된 부동태막의 전기화학적 양극분극 곡선의 특성을 비교하여 처리시간이 내식 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

Fig 4.65에 각 시편의 전기화학적 양극분극 곡선을 나타내었다. Table 4.7에 각 시편의 부식전위와 부식전류를 나타내었다. 부식전위는 30 분에서 -123.49 mV/SSCE, 45분에서 -105.75 mV/SSCE, 60분에서 -88.97 mV/SSCE로 처리시간이 길어짐에 따라 부식전위도 상승하였다. 부식전류는 30 분에서 7×10<sup>-3</sup> μA/cm<sup>2</sup>, 45 분에서 6×10<sup>-3</sup> μA/cm<sup>2</sup>, 60 분에서 5×10<sup>-3</sup> μA/cm<sup>2</sup>로 시간이 증가함에 따라 부식전류는 감소하였다. Table 4.7에서 처리시간이 길어짐에 따라서 공식전위도 증가하였다.

부식전류는 이전 GDOES 결과에서 크롬의 함량이 부동태막에서 증가하였기 때문에 감소한 것으로 사료된다. 시간이 증가 할수록 크롬의 함량은 증가하였고 그에 따라서 부식전류도 감소하였다. 부식전위는 몰리브덴의

흡착에 의한 것으로 사료되나 커패시턴스의 증가 경향과 일치하지 않았다.



Fig. 4.65 Anodic polarization curves of the passive films

Table 4.7 Ecorr and Icorr determined from anodic polarization curves

Time	30 mins.	45 mins.	60 mins.
E <sub>corr</sub> (mV/SSCE)	-123.49	-105.75	-88.97
I <sub>corr</sub> (µA/cm <sup>2</sup> )	7×10 <sup>-3</sup>	6×10 <sup>-3</sup>	5×10 <sup>-3</sup>





### 4.4 질산 표면처리한 저니켈 스테인리스강의 부동태막의 형성 메카니즘

STS 329 FLD의 자연부동태는 부동태막의 구조가 철 농후층과 크롬 증가층으로 분명하게 구별되는 것을 GDOES를 통하여 확인하였다. 이러한 구조는 스테인리스강이 대기의 산소와 반응하여 산화물을 형성하는 과정 중에 철은 크롬에 비하여 확산속도가 빠르기 때문에<sup>[75]</sup> 철 농후층과 크롬 증가층 구조가 형성된 것으로 사료된다. 전형적인 스테인리스 성향에 의해서 양극분극 곡선에서 부동태막에 의한 부동태 영역을 관찰할 수 있었다. Na2MoO4이 첨가되지 않은 질산 용액에서 형성된 부동태막은 질산 용액이 산성을 띄고, 산화환원전위의 증가하였기 때문에 철은 2가 철 산화물로 변환되어 질산 용액에 용해되었기 때문에 부동태막 외곽층의 철이 용해되어 Fig 4.67과 같이 철 농후층에서 철이 상대적으로 감소된 것으로 사료된다. 크롬은 중성과 알칼리 환경에서 수산화기와 반응하여 크롬수산화물의 상태로 존재한다<sup>[75]</sup>. 그러나 크롬수산화물은 산화환경과 산화환원전위가 높아짐에 따라 크롬과 반응하여 크롬산화물로 고체상 변이하기 때문에<sup>[80]</sup> 크롬은 감소되지 않고 증가한 것으로 판단된다.(Cr(OH)<sub>3</sub> + Cr → Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3H<sup>+</sup> + 3e<sup>-</sup>) 크롬 산화물은 산성 환경에서 안정된 상이기 때문에 양극분극 곡선에서 부식전류가 감소한 것으로 판단된다. 전기화학적 임피던스 측정 결과에서 자연부동태막에 비하여 커패시턴스가 증가한 것을 통하여 두께는 감소하고 유전율은 증가하였다. 유전율(전하[O] = 유전율[F] × 전압[V])의 증가한 결과를 근거로 부동태막에 전하가 증가된 것으로 사료된다. EPMA 매핑 이미지를 통해서 표면에서의 개재물이 감소한 것을 확인하였으며, 그 결과 양극분극 곡선에서 공식전위가 증가하였다. 또한 SEM을 통해 결정립을 관찰하였을 때 결정립의 크기가 자연부동태에 비하여 감소한 것으로 사료된다.

질산에 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>을 첨가한 질산 용액에서 부동태막을 형성하였을 때, 질산 용 액보다 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>가 첨가된 질산용액이 더 높은 산화력을 갖기 때문에 질산 처 리시편에 비하여 부동태막의 외층에서 철의 함량은 질산 용액에서 부동태화한 시편에 비하여 더욱 감소하고 크롬산화물 형성이 증가한 것으로 사료된다. 산

성 환경에서 안정한 크롬산화물의 증가로 인하여 양극분극 곡선에서 부식전류 가 감소하였다<sup>[11]</sup>.



Fig. 4.67 Effects of nitric acid including Na2MoO4 on the passive films

₩ OF CN

또한 부동태막의 최외곽층에서 몰리브덴이 전하를 띄는 이온상태로 흡착된 것 으로 판단된다. 그 근거는 전기화학적 임피던스 측정결과에서 부동태막 커패시 턴스의 두께는 2.5 ~ 3 nm로 측정된 것에 비하여 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>의 농도가 증가함에 따라 커패시턴스가 증가한 것은 유전율이 증가하였기 때문이며, 유전율의 증가 는 부동태막에서 전하가 증가한 것을 의미하므로 몰리브덴은 전하를 띄는 상태 로 존재하는 것으로 사료된다. M. Sakashita와 N. Sato에 의하면 몰리브덴이 흡 착되어 있지 않은 부동태막은 음이온 선택층<sup>[66]</sup>으로 형성되어 있고, 몰리브덴을 포함하고 있는 최외곽층은 양이온 선택층을 형성한다. 이때 몰리브덴은 MoO4<sup>2-</sup> 상태로 존재한다. 이 때 MoO4<sup>2-</sup>는 낮은 pH에서 안정한 상은 아니나 부동태막 외층에 존재하는 OH<sup>-</sup> 이온들에 의해서 안정한 상을 가질 수 있는 것으로 보고 되어진다. 이러한 전기적 이중층 구조는 Fig 4.68과 같이 전기화학적 양극분극 실험에서 금속이 부식되어 용해될 때 음이온 선택층과 금속 양이온간의 전기적 반발력으로 인해 부식전위가 상승하는 것으로 판단된다<sup>[8]</sup>. 자연부동태와 질산 용액 처리시편의 부식전위에 비해 첨가제계 처리시편은 부식전위가 증가하였 다. 또한 최외곽층이 양이온 선택층이기 때문에 CI<sup>-</sup>와 OH<sup>-</sup> 이온이 부동태 막으 로 침투하는 것을 억제하고, 부동태막의 수산화크롬이 탈양자화 되어 산화크롬 을 되도록 유도하고 그 결과 O<sup>2-</sup>와 H<sup>+</sup>가 전기적 이중층 사이에서 발생한 것으 로 사료된다<sup>[66]</sup>. H<sup>+</sup>는 양이온 선택층을 통해 외부로 배출되지만 O<sup>2-</sup>는 부동태막 내층인 음이온 선택층을 통해 합금 쪽으로 이동하게 되고 그 결과 수산화크롬 이 발생함으로써 부동태막의 두께가 두꺼워졌다<sup>[73]</sup>.

표면 처리시간의 영향은 크롬은 증가하는 경향을 보이고 몰리브덴은 60분에서부터 감소하였다. 크롬의 증가로 인하여 부식전류가 감소하였다. 또한 전기화학적 임피던스 측정결과에서 부동태막의 커패시턴스는 45분까지 증가하였고 이후 감소하였다.

또한 몰리브덴은 질소와 같이 존재함으로써 시너지 효과를 발휘하는데, 피트 내부는 금속 가수분해에 의해서 강한 산성 분위기를 띄는데 이러한 분위기를 질소가 질화물을 형성함으로써 몰리브덴 화합물이 안정적으로 존재할 수 있게 pH를 완화한다.



- 132 -



passive films containing Mo





### 제 5 장 결 론

본 연구에서는 저니켈 듀플렉스 스테인리스강인 STS 329 FLD의 화학적 부동태 처리를 질산, 질산에 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 혼합용액을 이용한 처리시편의 표면변화를 확인하기 위해 SEM, EPMA를 사용했고, GDOES를 이용하여 깊이별 원소의 질량분율과 상대분율을 바탕으로 화학 용액, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>의 첨가 농도, 처리 시간에 따른 부동태막의 외층 내층에 변화를 고찰하였다. 또한 그러한 변화를 EIS와 전기화학적 양극분극 곡선을 이용하여 그 결과를 확인하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. STS 304와 STS 329 FLD의 깊이별 원소 분포 특성과 내식 특성을 비교 관찰한 결과, 깊이별 원소 분포 특성을 통한 부동태막의 구조에서 크롬 증가층에서 크롬의 함량이 STS 304에 비하여 낮았다. 양극분극 곡선에서 부식전류와 부식전위를 비교하였을 때 STS 304는 7×10<sup>-3</sup> μA STS 329 FLD는 11×10<sup>-3</sup> μA로 차이가 있었다. 하지만 분극 후 표면관찰 결과 STS 304의 피트는 육안상으로 확인할 수 있었지만 STS 329 FLD는 질소 원소의 영향으로 인하여 육안으로 관찰되지 않는 피트를 형성한 것으로 사료된다.

2. 0 ~ 4.0 wt.%의 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>가 용해된 질산 용액에 표면처리 한 경우 깊이별 원소 분포 특성은 철은 감소하고 크롬은 증가하는 경향을 알 수 있었다. 철의 경우 0.1 ~ 1.0 wt.%의 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>가 첨가된 경우에 표면에서 가장 낮은 철을 함유하였다. 크롬은 0.1 wt.% - 45%, 0.5 wt.% - 43%, 1.0 wt.% - 40 %로 변화하였다. 몰리브덴은 0.5와 1.0 wt.%의 농도에서 최대 존재하였다. 몰리브덴이 가장 많이 존재한 시편의 커패시턴스가 가장 높았다. 부식전위의 경우 질산 용액 처리시편보다 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>가 첨가된 용액에서 형성된 부동태막의 부식전위가 높았다. 또한 첨가 농도가 증가함에 따라 표면에의 개재물의 수와 크기가 감소하고 철과 크롬이 균일도가 높았다. 또한 결정립의 크기는 1.0 wt.%

3. 표면 처리시간 변화의 영향은 표면의 결정립의 크기에는 변화가 없었으나,

거칠기는 증가하고 감소하였다. 깊이별 원소 분포 특성의 경우 크롬은 시간이 지날수록 증가하였다. 몰리브덴은 45분에서부터 감소하였다. 크롬의 증가로 인하여 부식전류는 감소하였고 커패시턴스는 45분까지 증가하였고 이후 감소하였다. 45분과 60분의 커패시턴스는 3.754×10<sup>-2</sup> F/cm<sup>2</sup> 3.215×10<sup>-2</sup> F/cm<sup>2</sup>로 큰 차이가 없으나 몰리브덴은 4%, 2%로 2배 이상 차이가 있었다. 그 결과 몰리브덴 이외의 원소가 영향을 미친 것으로 사료된다. 또한 표면 처리시간이 증가함에 따라 표면의 개재물의 크기가 수가 감소하였고, 그로 인하여 양극분극 곡선에서 부동태막의 공식전위가 증가하였다.

4. 2와 3의 결론 바탕으로 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>를 첨가한 질산 용액에 표면처리 할 경우 부동태막이 형성되는 메카니즘은 부동태막의 외층에 이온 상태로 존재하는 몰리브덴이 부동태막의 최외곽 표면에 흡착하여 부동태막의 외측을 양이온 선택층을 형성한 것으로 사료된다. 그로인하여 부식전위가 상승하였고, 부동태막에 전하의 증가로 인하여 커패시턴스가 증가하였다. 그 결과 부동태막에 부식을 유발하는 CI<sup>-</sup>와 OH<sup>-</sup>의 침투를 방해하는 양이온 선택층이 형성되었고, 내부 금속이 부식되어 이탈하는 것을 방지하는 음이온 선택층이 형성되었다.

이상의 결과들을 토대로 몰리브덴산나트륨이 중크롬산나트륨의 대체제로서 가능성을 확인하였고, STS 329 FLD의 내식성 향상에 대한 기초적인 지침을 제시할 수 있었다.

본 논문에서 저니켈 듀플렉스 스테인리스강을 대상으로 화학적 부동태화에 대하여 연구하였다. 듀플렉스 특성상 오스테나이트와 페라이트상이 공존하는데, 두 상의 격자구조 차이에 의하여 부동태막에서 원소 분포의 차이가 있을 것으로 사료된다. 이러한 원소 분포의 차이로 인하여 미세한 전위차가 발생하고, 그로인한 서로 다른 상에 의해 형성된 부동태막의 미세한 갈바닉 부식에 의해서 피트 개시점이 형성될 것으로 사료된다. 이를 방지하기 위한 부동태막의 마이크로 단위의 연구와 표면 처리방안에 대한 연구가 시급하다.

### 참고 문헌

- Baddoo, N., Stainless steel in construction: A review of research, applications, challenges and opportunities. Journal of Constructional Steel Research, 2008. 64(11): p. 1199-1206.
- 2. 은정철, 스테인리스강의 실무, 2008, 대신기술.
- 3. Osozawa, K. and H.-J. Engell, The anodic polarization curves of iron-nickel-chromium alloys. Corrosion Science, 1966. 6(8): p. 389-393.
- Maximovitch, S., et al., The electrochemical incorporation of molybdenum in the passive layer of a 17% Cr ferritic stainless steel. Its influence on film stability in sulphuric acid and on pitting corrosion in chloride media. Corrosion Science, 1995. 37(2): p. 271-291.
- Lu, Y., J. Luo, and M. Ives, Effect of nitriding on the anodic behavior of iron and its significance in pitting corrosion of iron-based alloys. Corrosion, 1991. 47(11): p. 835-839.
- Chen, X., Hou, P. Y., Jacobson, C. P., Visco, S. J., &De Jonghe, L. C. (2005). Protective coating on stainless steel interconnect for SOFCs: oxidation kinetics and electrical properties. Solid State Ionics, 176(5), p. 425-433.
- Samanta, S., S. Mitra, and T. Pal, Effect of rare earth elements on microstructure and oxidation behaviour in TIG weldments of AISI 316L stainless steel. Materials Science and Engineering: A, 2006. 430(1): p. 242-247.
- Marikkannu, C., S. Sathiyanarayanan, and G. Venkatachari, Studies on newer chemical passivation treatment for stainless steel. Transactions of the IMF, 2005. 83(3): p. 158-160.
- 9. Stewart, J. and D. Williams, The initiation of pitting corrosion on



austenitic stainless steel: on the role and importance of sulphide inclusions. Corrosion Science, 1992. 33(3): p. 457465-463474.

- Pardo, A., Merino, M. C., Coy, A. E., Viejo, F., Arrabal, R., &Matykina, E. (2008). Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels - combining effects of Mn and Mo additions. Corrosion Science, 50(6), p. 1796-1806.
- 11. 장휘운, 이정훈, 김용환, &정원섭. (2012). 화학적 부동태 처리에 따른 듀플렉스 스테인리스강의 피막 특성에 관한 연구. 한국표면공학회 지, 45(6), p. 219-225.
- 12. Pohl, M., O. Storz, and T. Glogowski, Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. Materials characterization, 2007. 58(1): p. 65-71.
- Fajardo, S., Bastidas, D. M., Ryan, M. P., Criado, M., McPhail, D. S., &Bastidas, J. M. (2010). Low-nickel stainless steel passive film in simulated concrete pore solution: A SIMS study. Applied surface science, 256(21), p. 6139-6143.
- Fajardo, S., Bastidas, D. M., Criado, M., Romero, M., &Bastidas, J. M. (2011). Corrosion behaviour of a new low-nickel stainless steel in saturated calcium hydroxide solution. Construction and Building Materials, 25(11), p. 4190-4196.
- Schmuki, P., From Bacon to barriers: a review on the passivity of metals and alloys. Journal of Solid State Electrochemistry, 2002. 6(3): p. 145-164.
- Lorbeer, P. and W. Lorenz, Passivity of Metals. The Electrochemical Society, Princeton, NJ, USA, 1978.
- 17. Keddam, M., O. Mattos, and H. Takenouti, Mechanism of anodic dissolution of iron-chromium alloys investigated by electrode



impedances – I. Experimental results and reaction model. Electrochimica Acta, 1986. 31(9): p. 1147-1158.

- Pourbaix, M., Atlas d'équilibres électrochimiques. 1963: Gauthier -Villars.
- 19. Wood, G. and J. Diggle, Oxides and Oxide Films, Vol. 2. New York, 1973: p. 181.
- Chao, C., L. Lin, and D. Macdonald, A point defect model for anodic passive films I. Film growth kinetics. Journal of the Electrochemical Society, 1981. 128(6): p. 1187-1194.
- Chao, C., L. Lin, and D. Macdonald, A point defect model for anodic passive films III. Impedance response. Journal of the electrochemical society, 1982. 129(9): p. 1874-1879.
- 22. Cabrera, N. and N. Mott, REP PROG PHYS. Rep. Prog. Phys., 1948. 12: p. 163.
- 23. Fehlner, F.P. and N.F. Mott, Low-temperature oxidation. Oxidation of Metals, 1970. 2(1): p. 59-99.
- 24. Fromhold Jr, A., J. Diggle, and A. Vijh, Oxides and Oxide Films. edited by JW Diggle and AK Vijh, Marcel Dekker, Inc., New York, 1976. 3: p. 1.
- Dewald, J., A theory of the kinetics of formation of anode films at high fields. Journal of the Electrochemical Society, 1955. 102(1): p. 1-6.
- Young, L., The Theory of Formation of High Resistance Anodic Oxide Films. Canadian Journal of Chemistry, 1959. 37(1): p. 276-285.
- Hauffe, K. and B. Ilschner, Über den Mechanismus der Oxydation von Nickel bei niedrigen temperaturen. Berichte der



Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1954. 58(6): p. 382-387.

- Lanyon, M.H. and B. Trapnell. The interaction of oxygen with clean metal surfaces. in Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 1955. The Royal Society.
- Eley, D. and P. Wilkinson. Adsorption and oxide formation on aluminium films. in Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 1960. The Royal Society.
- Sato, N. and M. Cohen, The kinetics of anodic oxidation of iron in neutral solution i. steady growth region. Journal of The Electrochemical Society, 1964. 111(5): p. 512-519.
- 31. Kirchheim, R., Growth kinetics of passive films. Electrochimica Acta, 1987. 32(11): p. 1619-1629.
- 32. Wagner, C., H. Dunwald, and C. Wagner, p. 212 Z. Phys. Chem.,(B), 1933. 21: p. 25.
- Olefjord, I. and B.-O. Elfstrom, The composition of the surface during passivation of stainless steels. Corrosion, 1982. 38(1): p. 46-52.
- 34. Olsson, C.-O.A. and S.E. Hörnström, An AES and XPS study of the high alloy austenitic stainless steel 254 SMO® tested in a ferric chloride solution. Corrosion science, 1994. 36(1): p. 141-151.
- Calinski, C. and H.H. Strehblow, ISS depth profiles of the passive layer on Fe/Cr alloys. Journal of the Electrochemical Society, 1989. 136(5): p. 1328-1331.
- 36. Kirchheim, R., Heine, B., Hofmann, S., &Hofsäss, H. (1990).



Compositional changes of passive films due to different transport rates and preferential dissolution. Corrosion science, 31, p. 573-578.

- 37. Heusler, K., Growth and dissolution of passivating films. Corrosion science, 1990. 31: p. 597-606.
- 38. Haupt, S. and H.-H. Strehblow, A combined surface analytical and electrochemical study of the formation of passive layers on FeCr alloys in 0.5 M H2SO4. Corrosion Science, 1995. 37(1): p. 43-54.
- 39. Björnkvist, L. and I. Olefjord, The electrochemistry of chromium in acidic chloride solutions: Anodic dissolution and passivation. Corrosion science, 1991. 32(2); p. 231-242.
- 40. Bjornkvist, L. and I. Olefjord, Electrochemical and Surface Analyses of Passive Films Formed on Chromium. 1987.
- Willenbruch, R. D., Clayton, C. R., Oversluizen, M., Kim, D., &Lu, Y. (1990). An XPS and electrochemical study of the influence of molybdenum and nitrogen on the passivity of austenitic stainless steel. Corrosion science, 31, p. 179-190.
- 42. Maurice, V. , W.Yang, and P.Marcus, X Ray Photoelectron Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy Study of Passive Films Formed on (100) Fe 18Cr 13Ni Single Crystal Surfaces. Journal of The Electrochemical Society, 1998.145(3):p.909-920.
- 43. Uggowitzer, P.J., R. Magdowski, and M.O. Speidel, Nickel free high nitrogen austenitic steels. ISIJ international, 1996. 36(7): p. 901-908.
- Wallen, B., M. Liljas, and P. Stenvall, A new high-molybdenum, high-nitrogen stainless steel. Materials & Design, 1992. 13(6): p. 329-333.
- 45. Brox, B., W.Yi Hua, and I.Olefjord, Electrochemical and Surface Analyses of Mo (100) Single Crystal Polarized in 0.5M H2SO4.



Journal of The Electrochemical Society, 1988.135(9): p.2184-2187.

- 46. Falkenberg, F., V. Raja, and E. Ahlberg, An alternative explanation for the apparent passivation of molybdenum in 1 mol/L hydrochloric acid. Journal of The Electrochemical Society, 2001. 148(4): p. B132-B137.
- 47. Olsson, C.-O.A., The influence of nitrogen and molybdenum on passive films formed on the austenoferritic stainless steel 2205 studied by AES and XPS. Corrosion Science, 1995. 37(3): p. 467-479.
- Clayton, C. and Y. Lu, A bipolar model of the passivity of stainless steel: the role of Mo addition. Journal of the Electrochemical Society, 1986. 133(12): p. 2465-2473.
- 49. Lu, Y., C. Clayton, and A. Brooks, A bipolar model of the passivity of stainless steels—II. The influence of aqueous molybdate. Corrosion science, 1989. 29(7): p. 863-880.
- Lu, Y. and C. Clayton, An XPS study of the passive and transpassive behavior of molybdenum in deaerated 0.1 M HCl. Corrosion science, 1989. 29(8): p. 927-937.
- Lu, Y., M. Ives, and C. Clayton, Synergism of alloying elements and pitting corrosion resistance of stainless steels. Corrosion Science, 1993. 35(1-4): p. 89-96.
- 52. layton, C. and Y. Lu, A bipolar model of the passivity of stainless steels-III. The mechanism of MoO42- formation and incorporation. Corrosion Science, 1989. 29(7): p. 881-898.
- 53. Brox, B. and I. Olefjord, ESCA studies of MoO2 and MoO3. Surface and interface analysis, 1988. 13(1): p. 3-6.
- 54. Jargelius Pettersson, R. and B.Pound, Examination of the role of



molybdenum in passivation of stainless steels using AC impedance spectroscopy. Journal of the Electrochemical Society, 1998.145(5):p.1462-1469.

- 55. Halada,G. and C.Clayton, Comparison of Mo N and W N synergism during passivation of stainless steel through x ray photo electron spectroscopy and electrochemical analysis. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, 1993.11(4):p.2342-2347.
- 56. Mischler, S., Vogel, A., Mathieu, H. J., &Landolt, D. (1991). The chemical composition of the passive film on Fe 24Cr and Fe 24Cr 11Mo studied by AES, XPS and SIMS. Corrosion science, 32(9), p. 925-944.
- 57. Hubschmid, C., D. Landolt, and H. Mathieu, XPS and AES analysis of passive films on Fe-25Cr-X (X= Mo, V, Si and Nb) model alloys. Fresenius' journal of analytical chemistry, 1995. 353(3-4): p. 234-239.
- 58. Goetz, R. and D. Landolt, The influence of chromium content and potential on the surface composition of Fe Cr Mo alloys studied by AES. Electrochimica Acta, 1984. 29(5): p. 667-676.
- 59. Landolt, D., Mischler, S., Vogel, A., &Mathieu, H. J. (1990). Chloride ion effects on passive films on Fe Cr and Fe Cr Mo studied by AES, XPS and SIMS. Corrosion science, 31, p. 431-440.
- Mathieu, H. and D. Landolt, SIMS/AES characterization of the initial oxidation of an iron-chromium-molybdenum alloy and its base metals at room temperature. Surface and interface analysis, 1989. 14(11): p. 744-750.
- 61. Di Paola, A., F. Di Quarto, and G. Serravalle, A tensiostatic study of the anodic behaviour of tungsten in acid solutions. Journal of



the Less Common Metals, 1975. 42(3): p. 315-324.

- Ives, M., Y. Lu, and J. Luo, Cathodic reactions involved in metallic corrosion in chlorinated saline environments. Corrosion Science, 1991. 32(1): p. 91-102.
- 63. Halada, G., D. Kim, and C. Clayton, Influence of nitrogen on electrochemical passivation of high-nickel stainless steels and thin molybdenum-nickel films. Corrosion, 1996. 52(1): p. 36-46.
- 64. Schmuki, P., Virtanen, S., Isaacs, H. S., Ryan, M. P., Davenport, A. J., Böhm, H., &Stenberg, T. (1998). Electrochemical Behavior of Cr2 O 3/Fe2 O 3 Artificial Passive Films Studied by In Situ XANES. Journal of the Electrochemical Society, 145(3), p. 791-801.
- 65. Burstein, G. and P. Pistorius, Surface roughness and the metastable pitting of stainless steel in chloride solutions. Corrosion, 1995. 51(5): p. 380-385.
- Uemura, M., Yamamoto, T., Fushimi, K., Aoki, Y., Shimizu, K., &Habazaki, H. (2009). Depth profile analysis of thin passive films on stainless steel by glow discharge optical emission spectroscopy. Corrosion Science, 51(7), p. 1554-1559.
- 67. Wallinder, D., Pan, J., Leygraf, C., &Delblanc-Bauer, A. (1998). EIS and XPS study of surface modification of 316LVM stainless steel after passivation. Corrosion Science, 41(2), p. 275-289.
- 68. Vayer, M., I. Reynaud, and R. Erre, XPS characterisations of passive films formed on martensitic stainless steel: qualitative and quantitative investigations. Journal of materials science, 2000. 35(10): p. 2581-2587.
- 69. Newman, R. and T. Shahrabi, The effect of alloyed nitrogen or dissolved nitrate ions on the anodic behaviour of austenitic



stainless steel in hydrochloric acid. Corrosion Science, 1987. 27(8): p. 827-838.

- Hong, T. and M. Nagumo, Effect of surface roughness on early stages of pitting corrosion of type 301 stainless steel. Corrosion science, 1997. 39(9): p. 1665-1672.
- Sugimoto, K. and Y. Sawada, The role of molybdenum additions to austenitic stainless steels in the inhibition of pitting in acid chloride solutions. Corrosion Science, 1977. 17(5): p. 425-445.
- 72. Flint, S., J. Brooks, and P. Bremer, Properties of the stainless steel substrate, influencing the adhesion of thermo-resistant streptococci. Journal of Food Engineering, 2000. 43(4): p. 235-242.
- 73. Tide, C., Harkin, S. R., Geesey, G. G., Bremer, P. J., &Scholz, W. (1999). The influence of welding procedures on bacterial colonization of stainless steel weldments. Journal of food engineering, 42(2), p. 85-96.
- 74. Payling, R. and T. Nelis, Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy: A Practical Guide. 2007: Royal Society of Chemistry.
- 75. Shimizu, K., Habazaki, H., Skeldon, P., &Thompson, G. E. (2003). Radiofrequency GDOES: a powerful technique for depth profiling analysis of thin films. Surface and interface analysis, 35(7), p. 564-574.

- 144 -

## 감사의 글

대학원에 입학하여 키우기 가장 쉽다고 하는 산세베리아를 키우기 시작하였습니다. 하지만 물도 자주 줘야하고 손길이 많이 갔습니다. 저의 관심을 통하여 아름답게 커가는 산세베리아를 보며 '누군가의 관심 없이는 아름답게 성장할 수 없는 대학원생인 나의 모습이 이와 같지 않은가'라는 생각을 자주 했습니다.

실수도 많고 능구렁이 같고 가끔은 방황하고 별 것 아닌 걱정을 하는 저를 많은 관심으로 한 단계 더 성숙하게 만들어주신 윤용섭 교수님, 이 학위논문이 나오기까지 많은 학술적 도움과 실험을 할 수 있도록 배려해주신 이명훈 교수님, 양정현 교수님, 강준 교수님께 감사드립니다. 과제를 통하여 이 학위논문이 나오기까지 수많은 지원과 조언을 주신 RIST의 이경황 박사님께도 감사합니다.

교수님뿐만 아니라 이 과정을 함께 걸어온 김한빈, 박수한 형님들께도 감사하고 고생하셨단 말씀을 드리고 특히 함께 군 생활, 대학원 생활, 같은 방을 살면서 함께 웃고, 슬픔은 나눠준 많은 인연을 함께하고 있는 내 룸메이트 박재혁에게도 고맙습니다.

먼저 졸업하고 쉬고 있는 최인혜, 항상 너그러운 모습이신 송무근 선배님, 항상 짓궂은 장난을 받아주는 김순호, 많은 견문을 함께해준 친구같은 후배 권민석, 맨날 헛소리로 괴롭힘 당한 연구실의 김연수, 김찬영, 신대엽 및 이혜민 후배님들에게도 너무 감사합니다.

마지막으로 저를 뒤에서 묵묵히 지원해주신 사랑하는 아빠, 엄마, 누나, 동생 그리고 매형에게도 감사드립니다.

모두의 사랑과 관심을 받고 앞으로도 아름답게 성장하도록 하겠습니다.

