

3.5% NaCl 수용액 내 TWIP강의 부식거동에 미치는 합금원소 (Cu, Al, Si)의 영향

김 시 온¹ · 황 중 기^{2,†} · 김 성 진^{1,‡}

¹순천대학교 신소재공학과

²동명대학교 기계공학부

(2019년 11월 6일 접수, 2019년 12월 16일 수정, 2019년 12월 17일 채택)

Effect of Alloying Elements (Cu, Al, Si) on the Electrochemical Corrosion Behaviors of TWIP Steel in a 3.5 % NaCl Solution

Si-On Kim¹, Joong-Ki Hwang^{2,†}, and Sung Jin Kim^{1,‡}

¹Department of Advanced Materials Engineering, Sunchon National University, Suncheon, Republic of Korea

²School of Mechanical Engineering, Tongmyong University, Busan, Republic of Korea

(Received November 06, 2019; Revised December 16, 2019; Accepted December 17, 2019)

The corrosion behaviors of twinning-induced plasticity (TWIP) steels with different alloying elements (Cu, Al, Si) in a neutral aqueous environment were investigated in terms of the characteristics of the corrosion products formed on the steel surface. The corrosion behavior was evaluated by measuring potentiodynamic polarization test and electrochemical impedance spectroscopy. For compositional analysis of the corrosion products formed on the steel surface, an electron probe x-ray micro analyzer was also utilized. This study showed that the addition of Cu to the steel contributed to the increase in corrosion resistance to a certain extent by the presence of metallic Cu in discontinuous form at the oxide/steel interface. Compared to the case of steel with Cu, the Al-bearing specimen exhibited much higher polarization resistance and lower corrosion current by the formation of a thin Al-enriched oxide layer. On the other hand, Si addition (3.0 wt%) to the steel led to an increase in grain size, which was twice as large as that of the other specimens, resulting in a deterioration of the corrosion resistance. This was closely associated with the localized corrosion attacks along the grain boundaries by the formation of a galvanic couple with a large cathode-small anode.

Keywords: Twinning-induced plasticity steel, Corrosion, Polarization resistance, Large cathode-small anode

1. 서론

자동차 산업에서의 끊임없는 경량화 요구는 재료공학자들이 고강도 강재를 지속적으로 개발하도록 유도하였다. 다양한 고강도 강재 중 높은 인장강도와 동시에 탁월한 연신율을 가진 TWIP강은 최근 20년간 학문적, 산업적으로 높은 관심을 받아왔다 [1,2]. Mn을 12 ~ 33% 함유한 TWIP강은 소성변형 시 미세한 쌍정 발생을 통해 재료 내 응력집중을 해소하여 가공경화속도를 향상시켜 높은 강도와 연성을 동시에 나타내는 차세대 고강도 재료이다 [3]. 또한 미세조직이 면심입방구조인 오스테나이트이므로 강재 고강도화

의 최대 걸림돌인 내지연파괴 특성도 상대적으로 우수한 것으로 보고되고 있다 [4]. 이러한 TWIP강의 높은 가공경화 기구를 이해하기 위해 기계적 성질과 미세조직의 상관성에 초점을 두고 많은 연구가 진행되었으며 [5-7], 앞서 언급한 지연파괴 특성에 대한 연구도 끊임없이 진행되었다. 하지만 대부분의 고강도강이 부식환경에서 사용된다는 점을 고려해 보았을 때 TWIP강의 부식거동에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

한편, 상용화를 위한 대량 생산 시 TWIP강의 높은 Mn 함량이 제조 공정상의 문제를 야기시켰다 [8]. 또한 낮은 항복강도가 상용화의 걸림돌로 대두되었다 [9]. 이러한 TWIP강의 제조상의 문제와 기계적 특성 개선을 위해 Mn 함량은 줄이고, 이를 대체할 수 있는 다양한 합금원소를 첨가하는 연구가 활발히 진행되었다. 여러 합금 원소 중 Cu,

[‡]Corresponding author: sjkim56@snu.ac.kr

[†]Corresponding author: jkhwang@tu.ac.kr

Table 1 Chemical composition, calculated SFE, and average grain size of the tested specimens

Specimen	Chemical composition (wt%)						SFE (mJ/m ²)	Average grain size (μm)
	C	Mn	Cu	Al	Si	Fe		
0CuAlSi	0.71	16.63	-	-	-	Bal.	16.0	44.3864
1.5Cu	0.72	16.94	1.52	-	-	Bal.	18.9	50.4839
3.0Cu	0.72	17.07	2.90	-	-	Bal.	21.1	50.8204
1.5Al	0.70	17.18	-	1.50	-	Bal.	30.0	45.4608
3.0Al	0.69	17.26	-	2.80	-	Bal.	39.0	44.5763
1.5Si	0.69	17.08	-	-	1.48	Bal.	14.5	42.7586
3.0Si	0.70	17.19	-	-	2.90	Bal.	13.5	80.8707

Al, Si의 첨가가 TWIP 강의 기계적 특성 개선에 효과가 있다고 보고되어 상용화를 위한 연구가 진행되고 있다 [6,10–12]. 고Mn강의 또 다른 단점으로는 높은 Mn 함량에 기인한 낮은 내식 특성이 있다 [13,14]. 이를 개선하기 위해 내식성 향상 원소인 Cr을 첨가한 TWIP 강이 보고되고 있으나 [15], 기계적 특성 개선에 효과가 있다고 밝혀진 상기 Cu, Al, Si 합금원소가 TWIP 강의 부식 특성에 미치는 영향에 대한 체계적인 연구는 미흡한 실정이다. 일반적으로 Al은 부식환경에 노출 시 소재 표면에 부동태피막을 형성하여 내식성을 개선시킨다고 알려져 있으며 [16], Cu 역시 강재의 내식성 향상에 기여하는 것으로 알려져 있다 [17,18]. 이에 반해, Si이 첨가된 강재의 경우 Cl⁻ 이온을 포함하는 중성환경 내 노출 시 강재 표면에서 다공성의 치밀하지 못한 부식생성물인 β-FeOOH를 형성하는데 이는 Cl⁻ 이온의 침투를 야기하여 부식을 가속화시킨다고 보고된 바 있다 [19]. 물론 중성의 수용액 환경 내 고Mn강의 장기 내식성이 일반 탄소강 대비 열위하지 않으며 오히려 Cr의 복합첨가로 인해 장기 내식성 향상의 가능성을 보고한 경우도 존재한다 [20].

이상에서와 같이 TWIP강의 내식 특성은 기존 강재에 비해 동등 또는 열위한 것으로 보고된 경우가 다수 존재하여, TWIP강을 산업적으로 활용하기 위해서는 다양한 합금원소 첨가로 기계적 성질 개선뿐만 아니라 내식성을 향상시키기 위한 노력이 필요하다. 따라서 본 연구는 TWIP강의 강도 및 연성 향상에 효과가 있다고 알려져 있는 Cu, Al, Si의 첨가에 따른 TWIP강의 부식 특성에 대한 연구를 수행하였다. Cu, Al, Si 성분을 체계적으로 변화시킨 7종류의 강재를 활용하여 전기화학적 임피던스 실험, 동전위 분극 실험을 실시하고, 전자빔 미세 분석으로 부식 특성 및 거동을 비교, 평가하였다.

2. 실험방법

2.1 시편 준비

본 연구에 사용된 7종류의 시편은 진공 용해를 활용하여 50 kg ingot으로 제조된 오스테나이트계 고Mn 강재이다. Table. 1에 각 시편의 화학적 조성 및 열역학적 방법으로 계산한 적층결함 에너지 (stacking fault energy, SFE) [21,22]를 나타내었다. SFE 계산 결과를 바탕으로 보았을 때 각 합금계는 소성변형시 변형쌍정이 주요 변형 기구이며, 높은 오스테나이트 안정도를 보일 것이다 [23]. 편의상 각 시편에 첨가된 Cu, Al, Si 함량에 따라 ‘0CuAlSi’, ‘1.5Cu’, ‘3.0Cu’, ‘1.5Al’, ‘3.0Al’, ‘1.5Si’, ‘3.0Si’ 으로 표기하였다. 각 합금계의 합금성분에 의한 편석 감소를 위해 125 mm 두께의 ingot를 1200 °C에서 12 시간 동안 균질화 열처리를 실시하였다. 그리고 900 °C 이상에서 20 mm로 열간압연 실시 후 분석용 시편을 채취하였다.

2.2 인장특성 평가 및 미세조직 관찰

부식 시험 전 각 시험편의 기계적 성질을 평가하기 위해 상온 인장 시험을 실시하였다. 열간압연 시편을 표점 길이 25 mm, 직경 5 mm 원형 형상의 인장시편으로 가공 후 만능시험기를 활용하여 측정하였다. 연신율은 기계적 접촉 방식의 신율계를 활용하여 평가하였으며, 초기 strain rate는 10⁻³ s⁻¹로 측정하였다. 각 시편의 미세조직 관찰과 평균 결정립 크기 측정을 위해 전자후방산란회절 (electron backscatter diffraction, EBSD) 분석을 수행하였다.

2.3 부식 특성 평가

1) 전기화학적 임피던스 실험

본 연구 내 수행된 전기화학 실험에서는 고Mn강 시험편,

graphite rod, 포화칼로멜 전극을 각각 작업전극 (working electrode, WE), 상대전극 (counter electrode, CE), 기준전극 (reference electrode, RE)으로 활용한 3전극 시스템이 적용되었으며 Fig. 1에 전기화학 실험 cell에 대한 모식도를 간략하게 나타내었다. 각 시험편의 3.5% NaCl 용액 내 침지시간에 따른 분극저항 값의 변화를 측정하기 위해 전기화학적 임피던스 분광분석법 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS)이 수행되었으며 정량적 분석을 위해 Fig. 2의 등가회로 모델을 도입하였다. 우선 높이가 15 mm, 직경 10 mm 원형 형상으로 가공된 7종류의 시험편을 두께 2 mm의 전기화학 실험용 시편으로 절단하고 각각의 시편을 SiC paper #1200까지 연마하였다. 노출 면적은 0.5 cm²로 설정하고 3.5% NaCl 수용액에 노출시킨 후 0.01 Hz ~ 100,000 Hz의 frequency에서 개방회로전위 (open circuit potential, OCP) 대비 ±10 mV_{SCE} 범위의 전위를 교류로 인가하였다. 3.5% NaCl 수용액의 온도는 기본적으로 25 °C로 설정하여 168 시간까지의 data를 획득

하였고, 온도상승에 따른 부식거동 변화를 추가적으로 확인하기 위해 60 °C로 온도를 상승하여 24 시간 동안의 data를 획득 후 비교하였다.

2) 동전위 분극 실험

추가적인 부식거동 분석을 위해 동전위 분극 (potentiodynamic polarization, PD) 실험을 수행하였다. 전위구간은 OCP 대비 ±20 mV_{SCE}로 설정하고 0.5 mV/s의 속도로 전위를 변화시키며 3.5% NaCl 수용액 내 25 °C 및 60 °C 온도에서 각각 0 ~ 168 시간 및 0 ~ 24 시간 동안 실험을 반복적으로 수행하였다. 이를 통해 획득한 실험 data는 부식반응을 지배하는 이론적 모사식인 Wagner-Traud equation (1)을 토대로 curve-fitting 하여 Tafel 기울기, 분극저항 값을 비롯한 일련의 부식변수 값들을 도출하였고, Stern-Geary equation (2)를 활용하여 부식전류밀도 (*i*_{corr}) 값을 결정하였다.

$$i = i_{corr} \cdot [e^{2.303(E-E_{corr})/\beta_a} - e^{-2.303(E-E_{corr})/\beta_c}] \tag{1}$$

$$i_{corr} = (\beta_a \beta_c) / (2.303 \cdot R_p \cdot (\beta_a + \beta_c)) \tag{2}$$

여기서 *i*_{corr} = 부식전류밀도 (A/cm²), *E*_{corr} = 부식전위 (V), *E* = 측정된 전위 (V), *i* = fitting 된 이론값 (A/cm²), *R*_p = 분극 저항 (Ω · cm²), β_a, β_c = 각각 양극, 음극 Tafel 기울기 (V/decade)를 나타낸다.

2.4 부식 생성물 분석

각 시편 표면에 형성된 부식생성물의 특성 분석을 위해 3.5% NaCl (25 °C) 수용액 내 6주간 침지 한 시편을 대상으로 전계방사형 주사전자현미경 (field emission-scanning electron microscopy, FE-SEM)을 통한 형상관찰과 에너지 분산형 분광분석 (energy dispersive spectrometer, EDS) 및 전자빔 미세 분석 (electron probe micro analyzer, EPMA)을 활용한 성분분석이 수행되었다. 장기 침지 후 3.0Si 시편의 단면 관찰을 위해 광학 현미경 (optical microscopy, OM)을 활용하였으며 시편 전처리로, 콜드 마운팅된 시편을 SiC paper #2400까지 연마한 후 1 μm까지 micro-polishing을 수행하였고, 에탄올 세척 후 3% Nital (3 ml HNO₃ + 97 ml ethanol) 용액에서 에칭하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 인장 특성 및 미세조직 관찰

Fig. 3은 본 연구에서 사용된 7종의 고Mn강 시편의 인장

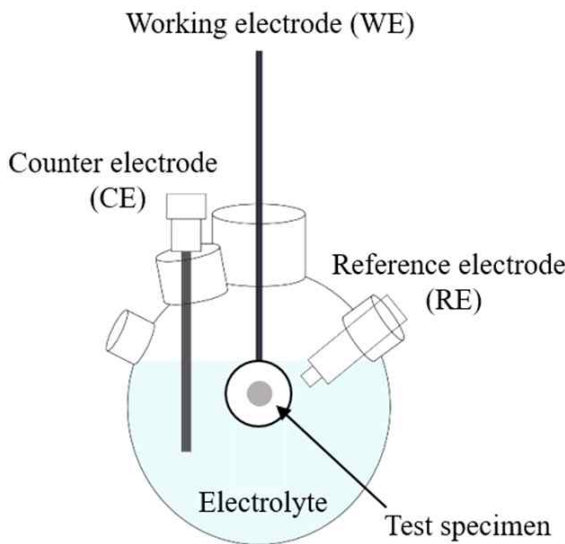


Fig. 1 Schematic illustration of the electrochemical corrosion test cell.

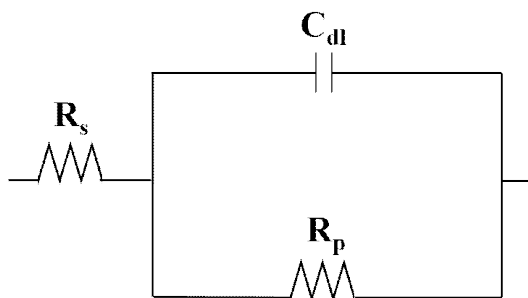


Fig. 2 Equivalent circuit model of the metal/solution interface.

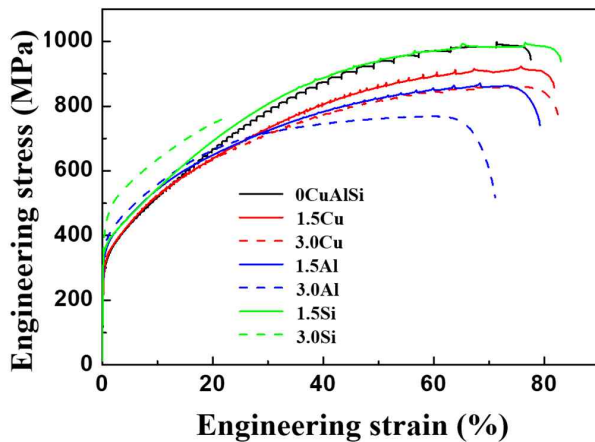


Fig. 3 Engineering stress-strain curves with variation in chemical composition [23].

Table 2 Resistance values determined by curve-fitting to Nyquist plots

Specimen	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
0CuAlSi	26.05	5034.48
1.5Cu	26.49	4396.52
3.0Cu	24.55	8900.38
1.5Al	24.58	4084.48
3.0Al	26.33	7183.6
1.5Si	27.03	4641.6
3.0Si	28.40	1575.9

곡선을 나타낸다 [23]. 3.0Si 시편을 제외하고는 모든 시편이 높은 인장강도와 연신율을 나타내고, 낮은 항복강도를 보이고 있다. 또한 0CuAlSi, 1.5Cu, 3.0Cu, 1.5Al, 1.5Si 시편의 인장곡선에서 serration이 나타나고 있다. 이는 C이 첨가된 TWIP강의 일반적인 특성으로 소성 변형 중 발생하는 변형 쌍정과 동적 변형시효 (dynamic strain aging, DSA)에 기인한다고 알려져 있다 [6,24,25].

Fig. 4는 열간압연재의 초기 미세조직 관찰을 위하여 수행한 EBSD 분석결과를 나타내며, 미세조직의 평균 결정립 크기는 Table. 1에 정량적으로 나타내었다. 3.0Si 시편을 제외한 나머지 5종의 시편들에서 합금 (Al, Cu, Si)이 첨가되지 않은 비교재 (0CuAlSi)와의 평균 결정립 크기가 유사하였으나, 3.0Si의 평균 결정립 크기는 $80.87 \mu\text{m}$ 로 비교재 대비 대략 2배 정도의 큰 차이를 나타내었다. 이러한 높은 Si 함량에 의한 결정립 조대화 현상은 Si 첨가가 가열 중 결정립 성장을 조장한다는 기존의 문헌 결과에서 잘 설명하고 있다 [26]. 3.0Si 시편의 낮은 SFE와 조대한 결정립은 소성 변형 중 ϵ -마텐사이트 발생을 조장하여 Fig. 3의

인장곡선에서 보여지듯이 물성저하의 원인이 된 것으로 판단된다. Jo 등 [27]은 Fe-18Mn-0.6C-1.5Si의 상온 인장시험에서 결정립이 증가함에 따라 연성과파괴로부터 취성 파괴 경향이 나타남을 보였으며, 이는 소성 변형 시 발생한 ϵ -마텐사이트에 기인한다고 주장하였다. 하지만 3.0Si의 파괴기구를 정확하게 이해하기 위해서는 보다 정밀한 시험이 필요하며 이는 본 연구의 범위를 넘어선다. 상기 결과를 토대로, 3.0 wt%의 Si 첨가는 우선 산업적 활용도가 낮아, 본 연구 내 부식거동 연구에 대한 추가 분석이 있어 큰 의미를 찾기 힘들지만, 특정 합금성분 첨가에 따른 결정립 성장이 부식거동에 미치는 효과에 대한 학술적 의미를 제시하기에는 유의미한 것으로 판단하였다.

3.2 부식거동 분석

Fig. 5는 7종류의 시험편을 3.5% NaCl (25 °C) 용액에 노출시킨 뒤 72 시간 후의 (a) EIS와 (b) PD에 대한 실험결과이며 부식거동의 차이를 비교하고자, 대표적으로 (c) 0CuAlSi, (d) 3.0Cu, (e) 3.0Al, (f) 3.0Si의 curve-fitting 결과를 나타내었다. PD 실험결과, 0CuAlSi 시편은 타 시편 대비 가장 낮은 OCP 값과 OCP 인근 영역에서 다소 높은 양극산화 전류밀도가 측정되었다. M. Bobby Kannan [13] 및 Y. S. Zhang [16]은 선행연구를 통해, 중성의 염화물 환경에 노출된 강 내 passivity coefficient가 낮은 Mn이 합금성분으로 첨가될 경우 강 표면에 다공성의 불안정한 MnO film이 형성되며 이것이 내식성 저하의 직접적 원인이 됨을 보고한 바 있다. 반면, Cu 및 Al 첨가 시편의 경우 0CuAlSi 시편 대비 상대적으로 높은 OCP 값과 OCP 인근 영역에서 낮은 양극산화 전류밀도가 측정되어 Cu 및 Al 합금성분 첨가에 따른 내식성의 향상 가능성을 추측할 수 있으며 특히, 3.0Al 시편의 경우 그 정도가 가장 높은 것으로 확인되었다. 또한 EIS 실험을 통해 도출한 Nyquist plot을 Table 2에 나타난 모델로 fitting 수행 후 획득한 분극저항 값 확인결과 $3.0\text{Cu} > 3.0\text{Al} > 0\text{CuAlSi} > 3.0\text{Si}$ 순서로 나타났다 (Table 2). 즉, 타 시편대비 3.0Al과 3.0Cu 시편에서 보다 높은 내식성을 나타내는 것으로 짐작할 수 있다. 반면, Si 첨가시편의 경우, 1.5Si 시편까지는 PD와 EIS 실험결과를 통한 내식성 정도가 상대적으로 양호한 특성을 보였으나, 3.0Si 시편의 내식성은 현저히 감소되었다. 특히, 분극저항 값을 통한 내식성 감소특성이 두드러지게 나타났다. 물론, EIS 실험결과 (Fig. 5a)를 바탕으로 상대적인 분극저항 크기를 비교하는 것에는 한계가 있으나 본 전기화학 실험을 통한 시편 전체의 부식거동은 유사한 것으로 사료된다. 전기화학 실험결과를 토대로 내식성의 상대비교를 보다 용이하게 하기 위해 실험치를 Wagner-Traud 식을 기반한 이론치로 curve-fitting 하여 부식전류밀도를 도출하고

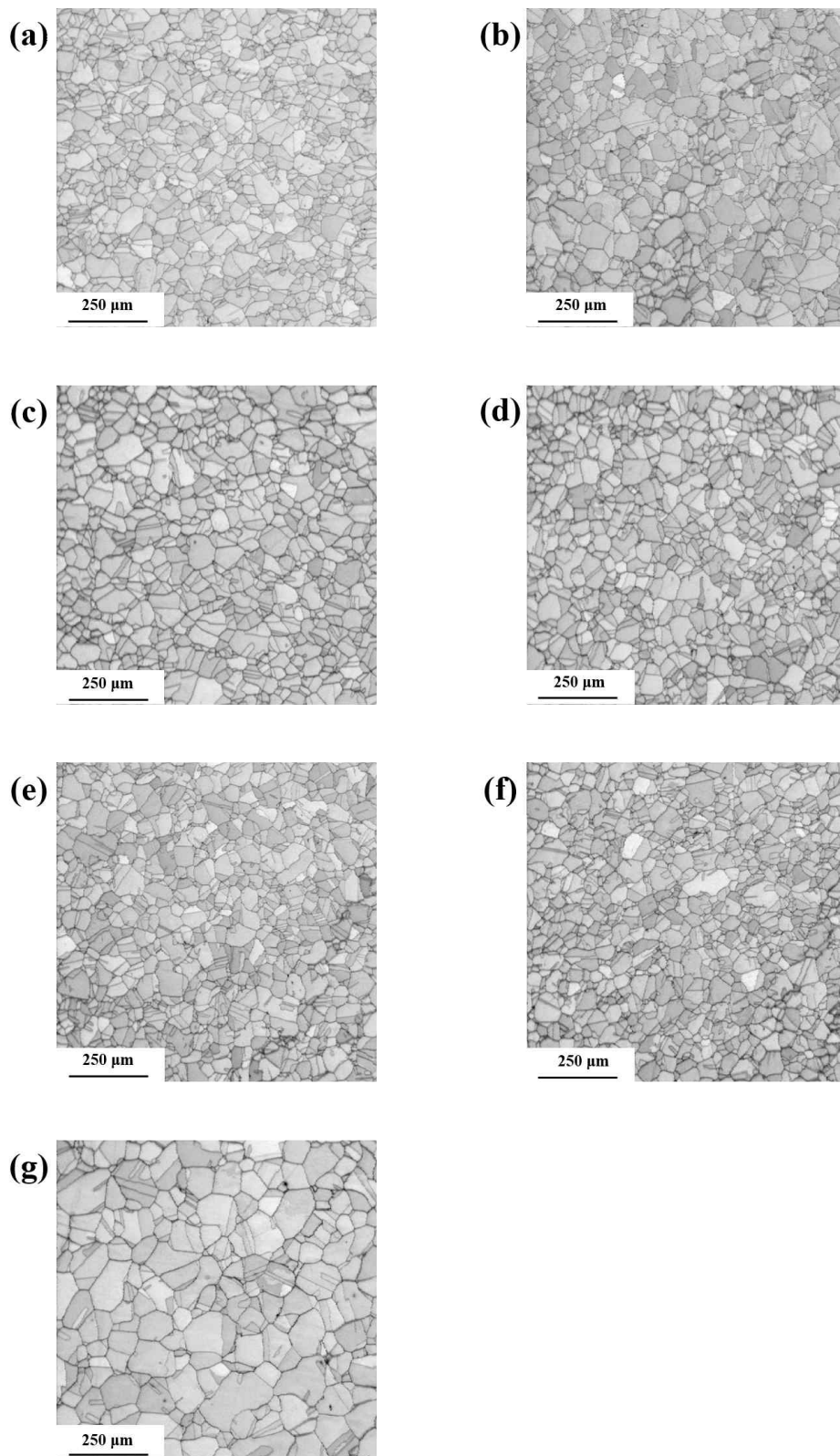


Fig. 4 EBSD image quality (IQ) maps : (a) 0CuAlSi, (b) 1.5Cu, (c) 3.0Cu, (d) 1.5Al, (e) 3.0Al, (f) 1.5Si, (g) 3.0Si.

Table 3 i_{corr} values determined by curve-fitting to PD data

Specimen	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
0CuAlSi	2.34
1.5Cu	1.987
3.0Cu	1.803
1.5Al	1.827
3.0Al	1.507
1.5Si	1.968
3.0Si	4.819

이를 시편 각각에 대한 전체 침지 시간으로 평균화하였으며 (Fig. 6) 이를 Table 3에 정량적으로 나타내었다. 부식전류 밀도 도출결과, Cu 및 Al이 첨가된 시편의 부식전류밀도는 대체로 낮은 경향을 보였으며 3.0Al 시편의 경우 그 값이 현저히 낮음을 확인하였다. 한편, 3.0Si 시편의 부식전류밀도는 1.5Si 시편 대비 상대적으로 큰 차이를 보였는데 위 결과를 토대로 고Mn강의 부식 저항성 향상을 위해 요구되는 Si 함량에 대한 기준치로서 제시할 수 있다고 판단된다. 앞선 전기화학 실험을 통한 내식성 비교 시 다소 모호한 결과가 관찰됨에 따라 내식성 평가 및 부식거동 도출을 보다

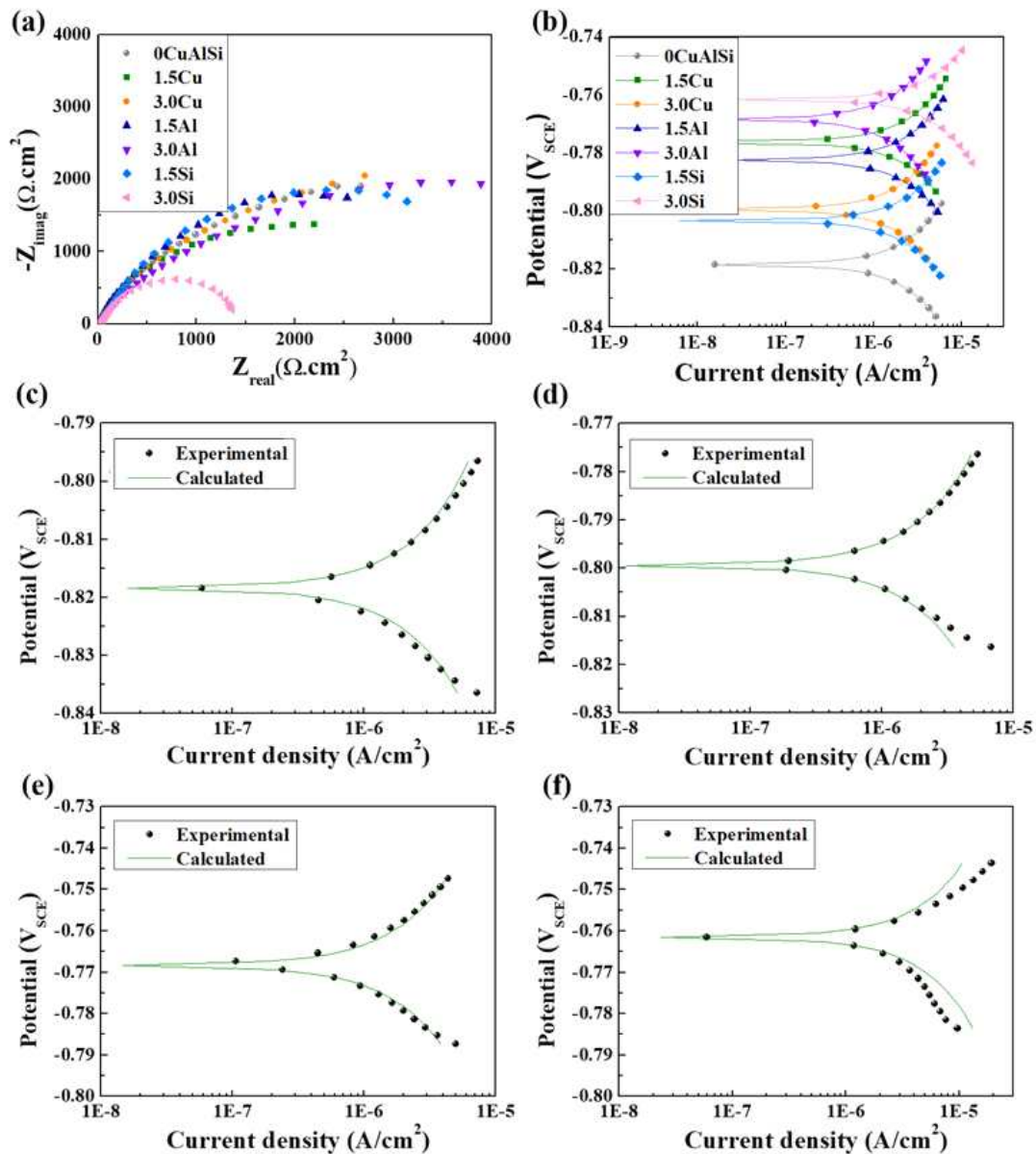


Fig. 5 (a) EIS curves, and (b) PD curves and curve-fitting to PD data of (c) 0CuAlSi, (d) 3.0Cu, (e) 3.0Al, (f) 3.0Si after 72 h immersion in a 3.5% NaCl solution at 25 °C.

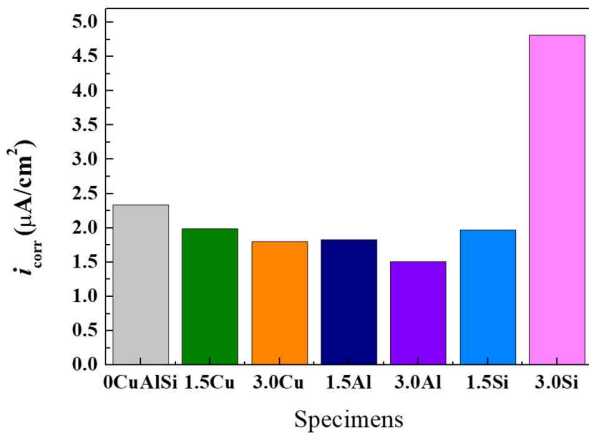


Fig. 6 i_{corr} of the tested specimens determined by curve-fitting to PD data.

명확히 하기 위해 추가적으로 용액의 온도를 60 °C로 설정한 후 대표적으로 0CuAlSi, 3.0Cu, 3.0Al, 3.0Si 시편에 대한 전기화학 실험을 수행하였다 (Fig. 7). Fig. 7a, c는

침지 6 시간 후의 EIS, PD 실험 결과이며 Fig. 7b, d는 침지 12 시간 후의 EIS, PD 실험 결과를 나타내었다. 침지 시간과 무관하게 3.0Al > 3.0Si > 3.0Cu > 0CuAlSi 순서로 내식성 크기 차이가 보다 명확히 확인되었다. 하지만, 60 °C에서 수행한 전기화학 실험결과는 25 °C에서의 경우와 다소 상이한 부분이 존재하였는데, 특히 열위한 내식성을 나타내었던 3.0Si 시편의 내식성이 타 시편대비 상대적으로 높게 측정되었다. 이와 관련하여, Fig. 7의 PD 결과에서 타 시편대비 3.0Si 시편의 낮은 음극환원량으로 판단컨대, 시편 표면에 형성되는 부식생성물의 특성 (e.g. 전도성, 치밀도 등)이 25 °C에서의 그것과 다소 상이한 것에 따른 결과로 추측된다. 즉, 부식생성물로서 하부 금속을 부가적인 부식으로부터 보호할 수 있는 긍정적 효과가 25 °C에서의 경우 대비 높을 것으로 짐작된다. 또한, 본 연구에서 제시하지 않았으나 예비연구 차원에서 수행된 6주 동안의 장기침지 후 무게감량 측정결과, 3.0Si 시편의 경우 본 전기화학 실험결과와 상이한 부식거동을 보인 바 있다. 따라서, Si 첨가시편의 내식성 열위의 원인을 보다 면밀히 검토할 필요가 있

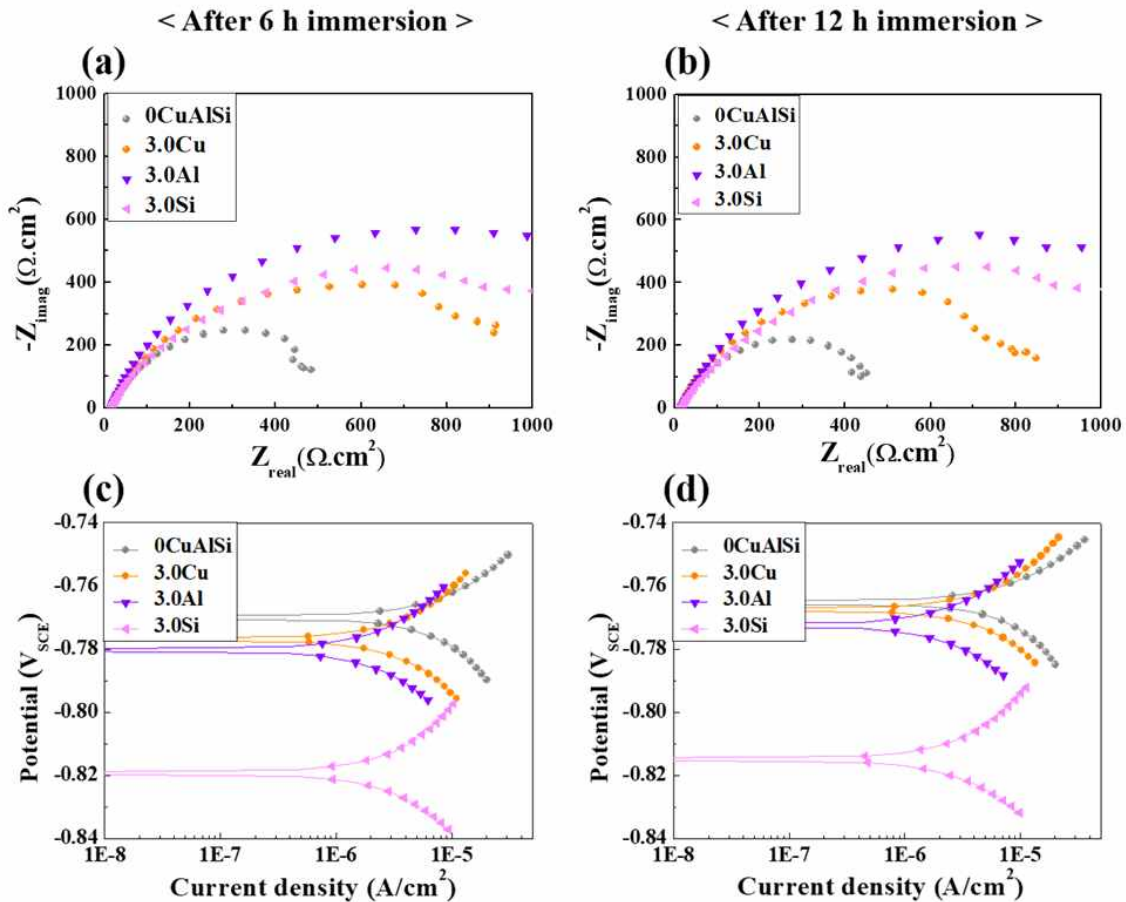


Fig. 7 (a), (b) EIS curves and (c), (d) PD curves in a 3.5% NaCl solution at 60 °C.

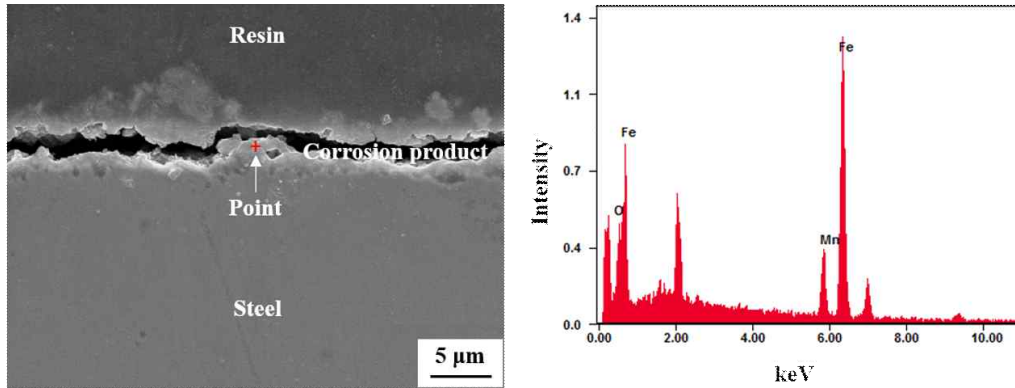


Fig. 8 Cross-section observation and EDS analysis of corrosion product formed on 0CuSiAl after 6 weeks immersion in a 3.5% NaCl solution at 25 °C.

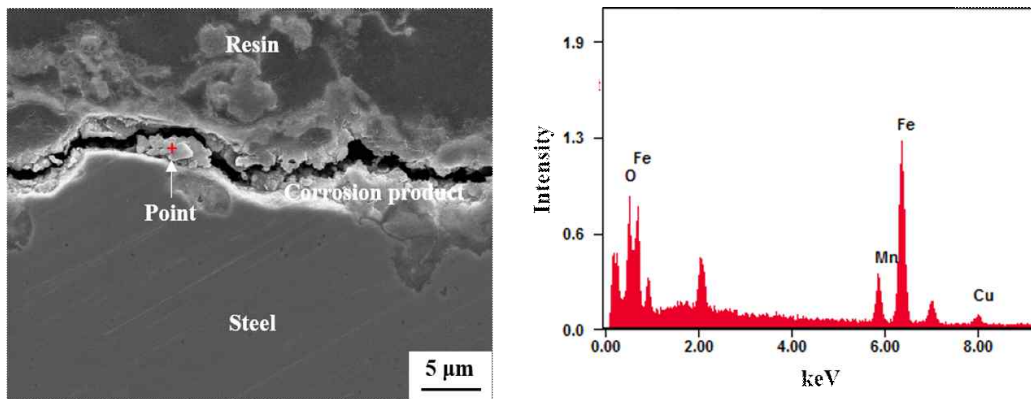


Fig. 9 Cross-section observation and EDS analysis of corrosion product formed on 3.0Cu after 6 weeks immersion in a 3.5% NaCl solution at 25 °C.

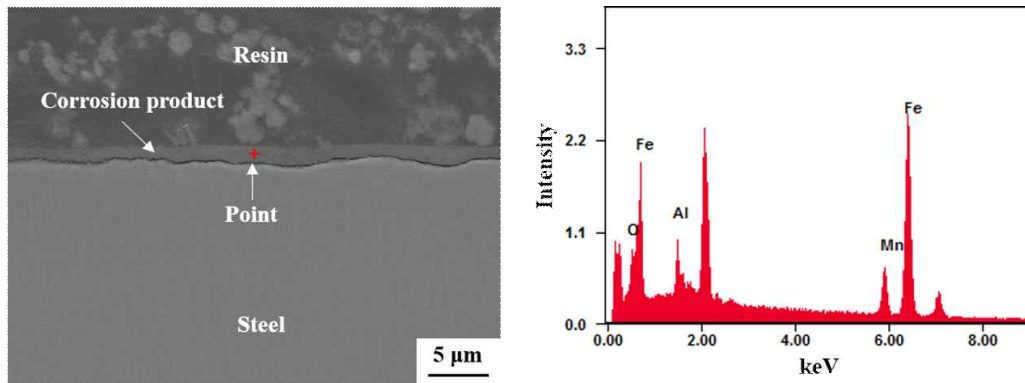


Fig. 10 Cross-section observation and EDS analysis of corrosion product formed on 3.0Al after 6 weeks immersion in a 3.5% NaCl solution at 25 °C.

며, 이는 시편 표면의 부식생성물 분석 (3.3) 부분에서 보다 상세히 논의될 것이다.

일반적으로 Cu가 미량 첨가된 강 경우, 부식환경 노출 후, 표면에서 Fe의 우선산화에 따라 Cu 성분이 농화되며, 강과 부식생성물 계면에 존재하여 부가적인 부식거동에 영향을 미치는 것으로 알려져 있고, 이 특성은 주로 산성환경 내에서 두드러지게 나타나는 것으로 보고되었다

[28-31]. 본 저자가 수행한 예비실험에서는 중성의 염화물 환경 내에서, 강 표면 부식생성물 (주로 Fe_3O_4) 층에 Cu 성분이 균일하게 분포되고 입자의 조밀도가 높아지며 내식성 향상 효과가 확인된 바 있다. 본 연구에서는 강 내 첨가된 Mn의 함량이 상당히 높은 편으로, 부식과정을 통해 강 표면에 형성되는 부식생성물은 주로 (Fe,Mn) 기반의 산화물로 추측되는 점을 고려할 때, Cu의 첨가효과를 동일

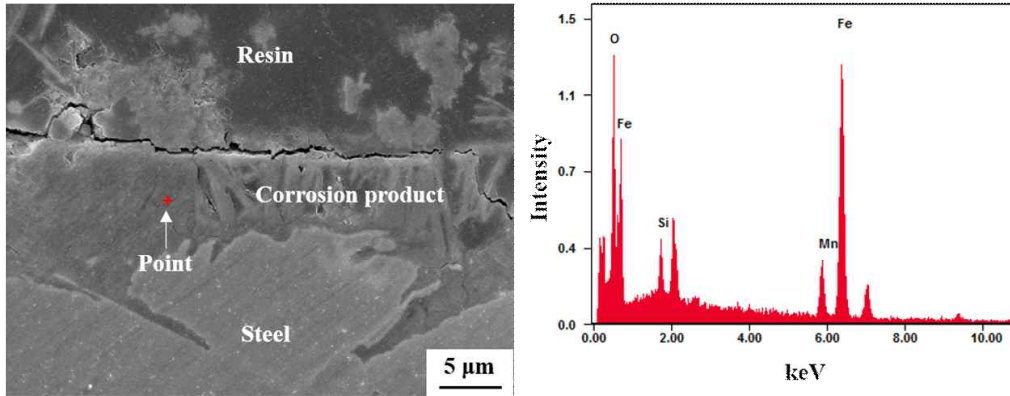


Fig. 11 Cross-section observation and EDS analysis of corrosion product formed on 3.0Si after 6 weeks immersion in a 3.5% NaCl solution at 25 °C.

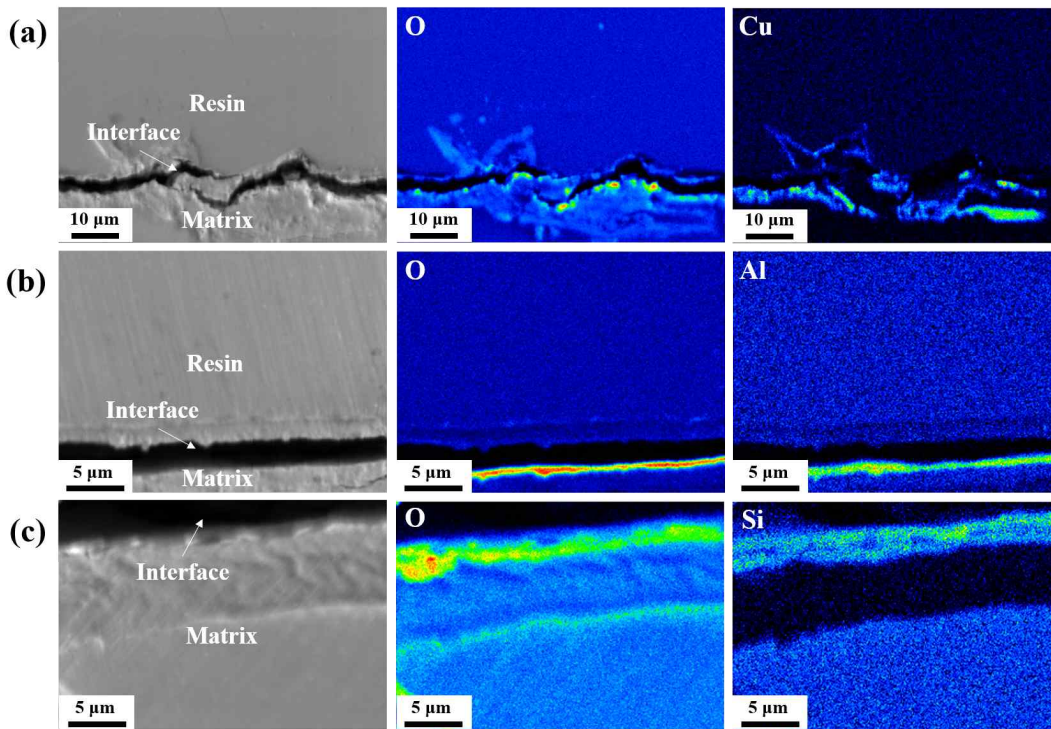


Fig. 12 EPMA analysis of corrosion products formed on three tested specimens after immersion test in a 3.5% NaCl solution for 6 weeks at 25 °C : (a) 3.0Cu, (b) 3.0Al, (c) 3.0Si.

한 방식으로 인식하는 것은 무리가 존재할 수 있으나, Cu의 첨가가 고Mn강의 내식성에 어떤 방식으로든 긍정적 효과를 가져오는 것은 우선 제시된 두 가지 전기화학 실험결과를 통해 짐작 가능하다. 한편, passivity coefficient가 높은 Al이 강 내에 첨가되면 조밀하고 안정한 Al_2O_3 film을 형성할 수 있으며, 이는 내식성 향상에 긍정적 효과를 가져오는 것으로 알려져 있다 [13,16]. 물론, 표면에 형성될 수 있는 Al_2O_3 film이 시편 전체에 걸쳐 균일하게 형성되어야만 내식성 향상에 크게 기여할 수 있으며, 불균일한 film 형성은 오히려 국부부식을 조장하는 효과 [32,33]를 가져올 수 있

으므로 이를 고려한 최적 합금설계가 필요할 것이다. 본 연구에서 제시된 Al 첨가강의 경우, 앞서 언급한 Cu 첨가강 대비 전기화학적 평가와 예비연구 차원에서 진행된 무게감량 평가에서 모두 우수한 내식성을 보여준 것으로 판단컨대 Al 첨가 시편 표면에 형성된 film의 치밀도 및 균일도가 높을 것이다. 이는 부식생성물 분석 (3.3) 부분에서 보다 상세히 논의될 것이다. 반면, Si 첨가 시편의 경우 내식성 향상효과가 극히 미미하였고, 3.0Si 시편의 경우, 내식성 열위정도가 현저히 높은 것으로 확인되었는데, 이는 시편 표면에 형성될 수 있는 SiO_2 film의 passivation ability가 현저히 떨

어짐을 나타내며 이것은 SiO_2 film이 내식성 향상에 기여한다는 일반적 사실과 상충되는 결과이다. 이는 Fig. 4g에서 확인된 바와 같이 3.0Si 시편의 결정립 크기가 타 시편 대비 대략 2배 이상 조대한 것과 밀접한 관련이 있으며, 또한 예비연구 차원에서 수행된 무게감량 실험으로 확인되지 않는 국부부식의 특성이 결부되어 나타난 것으로 추측된다.

3.3 부식 생성물 분석

Fig. 8 ~ 11은 0CuAlSi, 3.0Cu, 3.0Al, 3.0Si 시편을 대상으로 3.5% NaCl 용액에서 6주간 침지 후 SEM과 EDS를 활용하여 각각의 시편 계면 및 계면에 형성되는 부식 생성물을 관찰 및 분석한 결과를 나타낸다. 우선, 0CuAlSi와 3.0Cu 시편의 경우 부식생성물 층이 벌어져 비어있는 것과 같은 공간이 관찰되었고, 반면, 3.0Al과 3.0Si 시편의 경우 그 정도가 현저히 낮았다. 이는 시편 준비 시, 마운팅레진의 경화와 연마과정 중 시편 계면과의 접착성이 낮은 부식

생성물의 경우 쉽게 탈착됨에 따른 것으로 판단하고 있으며 따라서, 3.0Al 및 3.0Si 시편대비 0CuAlSi 및 3.0Cu 시편 상부에 형성된 부식생성물의 계면접착성이 상대적으로 열위함을 짐작할 수 있다. 시편/부식생성물 계면의 조도 및 균일성 측면에서는 타 시편 대비 3.0Al 시편이 가장 우수한 것으로 관찰되었다. 앞서 언급한 바와 같이, 고Mn강이 부식 가능한 수용액성 분위기에 노출되면 Fe와 Mn이 산화 (equation (3)와 (4))되어 (Fe,Mn)O 층을 형성하는데, 층 자체의 다공성의 본질적 특성으로 인해 Mn이 함유되지 않은 철강시편 대비 내식성이 열위한 것으로 알려져 있다 [34,35]. 이때, 고Mn강 내 Cu가 첨가되면, Fe (-0.44 V) 및 Mn (-1.185 V) 대비 전기화학적 전위가 높은 Cu (+0.337 V)는 산화되지 않고, 금속의 형태로 계면에 잔류하여 이온 침투의 장벽 역할을 하는 것으로 기대할 수 있으나, 앞서 제시한 전기화학적 실험 및 예비연구 차원으로 수행된 무게감량 실험결과, 그 효과가 Al 첨가강 대비 높지 않은 것으로 나타났는데, 그 원인은 EPMA 성분 mapping

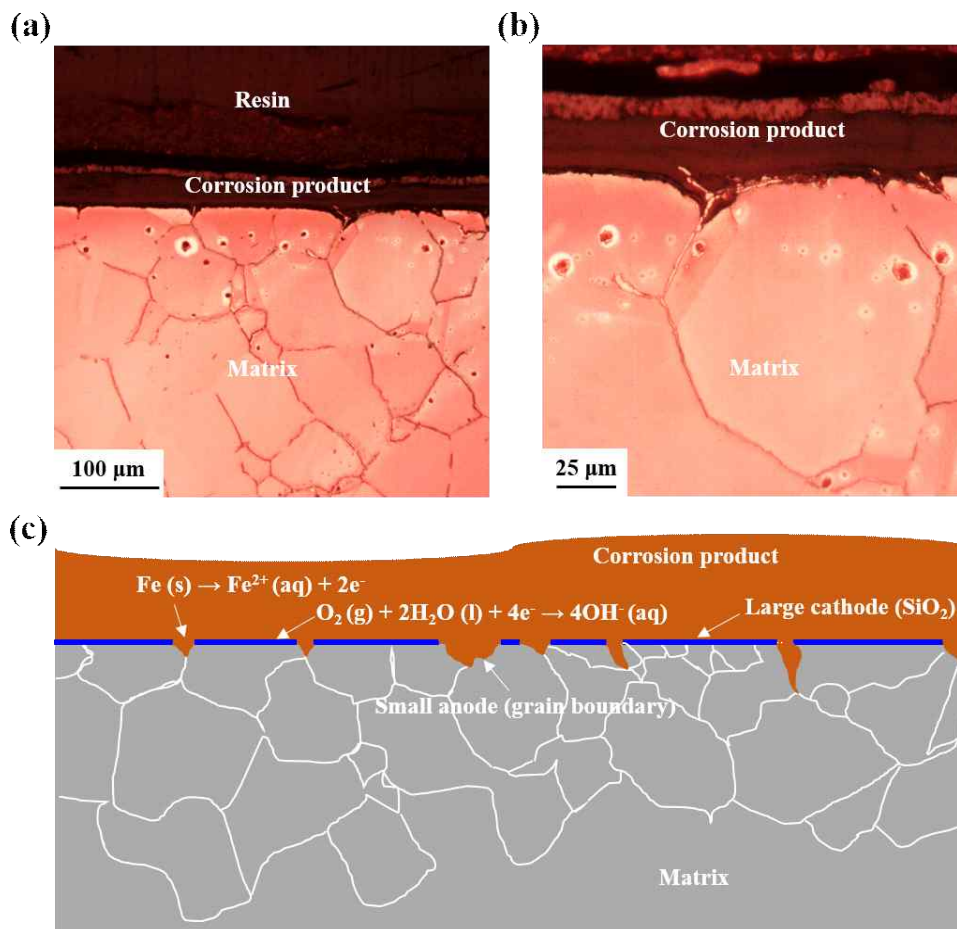
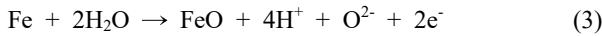


Fig. 13 (a) OM image and (b) its magnified view of the interface between corrosion product and steel matrix (3.0Si) after immersion test at 25 °C, and (c) schematic illustration for localized corrosion attack along the grain boundary.

(Fig. 12)을 통해 충분히 짐작할 수 있다. Cu가 계면에서 존재하기는 하나, 불연속적으로 끊어져 존재하며 성분의 농화 정도 또한 높지 않아 내식성 향상에 기여하는 정도가 Al 첨가시편 대비 낮은 것으로 판단된다. 반면, Al 첨가 시편의 경우 다공성의 (Fe,Mn)O 층 내부로 침투된 O²⁻ 이온과 Al의 결합 (equation (5))으로 Al₂O₃층이 형성 [36,37]되며 이렇게 형성된 Al₂O₃층은 시편 표면과 부식 생성물 사이에서 얇고 균일하며, 연속적으로 형성되는 것으로 확인되고, 이 경우 Al 성분의 농화 정도 또한 상대적으로 높음을 알 수 있다.



3.0Si의 경우 equation (6)에 따라 시편 표면에 SiO₂ film의 형성을 예상할 수 있으나, Fig. 11에서 확인할 수 있듯이, film이 형성된 계면이 불균일하며 국부적인 영역으로의 부식침투특성으로 인해 결국 부식침투 깊이가 상당히 깊었다. EPMA 성분분포 결과에서도 Si 성분의 농화 정도가 Al 첨가시편 대비 낮은 것을 확인할 수 있었다. 3.0Si 시편에서 의심되는 국부부식 특성을 명확히 규명하고자 시편을 25 °C 수용액에서 부식 후 단면 에칭하여 OM으로 관찰하여 Fig. 13에 나타내었다. OM 사진을 통해 알 수 있듯이, 산화가 국부적으로 집중된 영역은 조대하게 성장한 결정립의 계면임을 확인할 수 있었고 그 결정립계를 따라 산화가 촉진됨을 알 수 있었다. 이는 3.0Si 시편을 대상으로 한 전기화학 실험결과 현저히 낮은 분극저항과 높은 부식속도에 대한 타당한 근거로 판단되며 그 메커니즘을 Fig. 13c에 나타내었다. 즉, 조대하게 형성된 결정립 상부에 noble한 SiO₂ film이 형성되어 음극의 역할을 수행하여 주로 산소환원반응 (O₂ + H₂O + 4e⁻ → 4OH⁻)이 일어나고, 상대적으로 active한 결정립계가 양극의 역할을 하여 금속의 양극 용해가 일어나는 방식을 취하며, 결국 전기화학적 관점에서 소양극 (결정립계)-대음극 (결정립)의 위험한 형태의 갈바닉쌍 형성에 기인하여 국부부식 촉진에 의해 내식성 열위 특성이 크게 나타난 것으로 사료된다. 물론 3.2 부식거동 분석 영역에서 언급한 바와 같이, 중성부식환경 내 온도가 60 °C로 상승할 경우 표면에 형성되는 SiO₂ film의 특성 (e.g. 전도성, 치밀도 등)이 상온에서의 그것과 상이할 것으로 추측되며, 부식생성물로서 하부 금속을 보호할 수 있는 긍정적 효과가 앞서 언급한 갈바닉효과에 따른 부정적 효과를 일부 상쇄시킬 수 있을 것으로 짐작된다. 이를 보다 명확히 규명하기 위해서는 향후 추가적인 실험과 분석이 필요할 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 중성의 염화물 환경 내 고Mn강 표면에서 다공성의 불안정한 부식생성물에 의해 야기되는 내식성 열위 현상을 억제하기 위해, 합금원소 첨가에 따라 표면에 형성되는 부식생성물이 고Mn강의 부식저항성에 미치는 영향을 분석하였다. 본 실험결과는 다음과 같이 요약할 수 있다.

1. 미세조직 관찰 결과, 상온에서 오스테나이트 조직을 형성함을 확인하였고 3.0Si 시편을 제외한 나머지 5종의 합금이 첨가된 시편들에서 비교재 (0CuAlSi)와의 평균 결정립 크기가 유사하였으나, 3.0Si의 평균 결정립 크기 (80.8707 μm)는 비교재 (44.3864 μm) 대비 대략 2배 정도 큰 차이를 나타내었다.
2. 내식성 평가를 위해 진행한 PD 및 EIS 실험결과, 타 시편 대비 Al 및 Cu가 첨가된 시편의 부식전류밀도 및 분극저항은 상대적으로 높게 관찰되었다. 반면, Si이 첨가된 경우, 1.5Si 시편까지는 양호한 부식전류밀도와 분극저항이 관찰되었으나 3.0Si 시편에서 비교재 대비 현저히 낮음을 확인할 수 있었다.
3. 시편 계면과 계면에 형성된 부식생성물 분석 결과, 3.0Al 시편의 경우 계면에서 Al 성분이 농화된 균일하고 연속적인 Al₂O₃ 층이 확인되었으나 3.0Cu 시편에서는 계면의 연속성 및 Cu 성분의 농화 정도가 Al이 첨가된 시편의 그것에 비해 낮은 것으로 나타났다. 한편, 3.0Si 시편의 경우 계면의 불균일함과 계면에서 국부적인 영역으로의 부식침투가 깊게 진행됨을 확인하였다. 이는 조대한 결정립 상부에 형성된 noble한 SiO₂ film이 음극의 역할을 수행하고 상대적으로 active한 결정립계가 양극의 역할을 하는 소양극-대음극의 갈바닉쌍 형성에 따른 국부부식 현상에 기인한 결과로 사료된다. 다만 부식환경 내 온도가 60 °C로 상승할 경우 표면에 형성되는 SiO₂ film의 부식생성물로서의 특성이 상온에서의 그것과 상이할 것으로 짐작되며 이를 보다 명확히 규명하기 위해서는 추가적인 분석이 요구된다.

Acknowledgments

This research was supported in part by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Korea government (MSIT) (No. 2018R1D1A1B07050103 and No. 2019R1C1C1005007). Also, this work partly funded and conducted under the Competency Development Program for Industry Specialists of the Korean Ministry of Trade, Industry and Energy (MOTIE), operated by Korea Institute

for Advancement of Technology (KIAT) (No. P0002019, HRD Program for High-Added Metallic Materials Expert).

References

- O. Grassel, L. Kruger, G. Frommeyer, and L. W. Meyer, *Int. J. Plast.*, **16**, 1391 (2000).
- O. Bouaziz, S. Allain, C. P. Scott, P. Cugy, and D. Barbier, *Curr. Opin. Solid St. M.*, **15**, 141 (2011).
- B. C. De Cooman, Y. Estrin, and S. K. Kim, *Acta Mater.*, **142**, 283 (2018).
- Y. S. Chun, J. Lee, C. M. Bae, K. T. Prak, and C. S. Lee, *Scr. Mater.*, **67**, 681 (2012).
- D. Barbier, N. Gey, S. Allain, N. Bozzolo, and M. Humbert, *Mater. Sci. Eng. A*, **500**, 196 (2009).
- J. E. Jin and Y. K. Lee, *Acta Mater.*, **60**, 1680 (2012).
- H. Idrissi, K. Renard, L. Ryelandt, D. Schryvers, and P. J. Jacques, *Acta Mater.*, **58**, 2464 (2010).
- K. G. Chin, C. Y. Kang, S. Y. Shin, S. Hong, S. Lee, H. S. Kim, K. Kim, and N. J. Kim, *Mater. Sci. Eng. A*, **528**, 2922 (2011).
- R. Ueji, N. Tsuchida, D. Terada, N. Tsuji, Y. Tanaka, A. Takemura, and K. Kunishige, *Scr. Mater.*, **59**, 963 (2008).
- S. Lee, J. Kim, S. J. Lee, and B. C. De Cooman, *Scr. Mater.*, **65**, 1073 (2011).
- X. Peng, D. Zhu, Z. Hu, W. Yi, H. Liu, and M. Wang, *Mater. Design*, **45**, 518 (2013).
- S. M. Lee, S. J. Lee, S. Lee, J. H. Nam, and Y. K. Lee, *Acta Mater.*, **144**, 738 (2018).
- M. Bobby Kannan, R. K. Singh Raman, and S. Khoddam, *Corros. Sci.*, **50**, 2879 (2008).
- W. Wang, D. Wang, and F. Han, *Mater. Lett.*, **248**, 60 (2019).
- X. Yuan, Y. Zhao, X. Li, and L. Chen, *Mater. Sci. Technol.*, **33**, 1555 (2017).
- Y. S. Zhang and X. M. Zhu, *Corros. Sci.*, **41**, 1817 (1999).
- H. Geng, X. Wu, H. Wang, and Y. Min, *J. Mater. Sci.*, **43**, 83 (2008).
- B. Q. Hu, P. K. Bai, Z. Z. Dong, and J. Cheng, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **19**, 149 (2009).
- S. Suzuki, E. Matsubara, T. Komatsu, Y. Okamoto, K. Kanie, A. Muramatsu, H. Konishi, J. Mizuki, and Y. Waseda, *Corros. Sci.*, **49**, 1081 (2007).
- B. Kim, S. Kim, and H. Kim, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, **2018**, 1 (2018)
- A. Saeed-Akbari, J. Imlau, U. Prael, and W. Bleck, *Metall. Mater. Trans. A*, **40**, 3076 (2009).
- A. Dumay, J. P. Chateau, S. Allain, S. Migot, and O. Bouaziz, *Mater. Sci. Eng. A*, **483**, 184 (2008).
- J. K. Hwang, *Mater. Sci. Eng. A*, **737**, 188 (2018).
- S. J. Lee, J. Kim, S. N. Kane, and B. C. De Cooman, *Acta Mater.*, **59**, 6809 (2011).
- Y. N. Dastur and W. C. Leslie, *Metall. Trans. A*, **12**, 749 (1981).
- B. Sun, F. Fazeli, C. Scott, N. Brodusch, R. Gauvin, and S. Yue, *Acta Mater.*, **148**, 249 (2018).
- S. Y. Jo, J. Han, J. H. Kang, S. Kang, S. Lee, and Y. K. Lee, *J. Alloy. Compd.*, **627**, 374 (2015).
- Y. W. Jang, J. H. Hong, and J. G. Kim, *Met. Mater. Int.*, **15**, 623 (2009).
- A. A. Hermas, K. Ogura, and T. Adachi, *Electrochem. Acta*, **40**, 837 (1995).
- M. Seo, G. Hultquist, C. Leygraf, and N. Sato, *Corros. Sci.*, **26**, 949 (1986).
- Y. S. Choi, J. J. Shim, and J. G. Kim, *J. Alloy. Compd.*, **391**, 162 (2005).
- Z. B. Zheng and Y. G. Zheng, *Corros. Sci.*, **112**, 657 (2016).
- G. S. Frankel, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2186 (1998).
- J. H. Park, H. S. Seo, K. Y. Kim, and S. J. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, 791 (2016).
- A. S. Hamada, L. P. Karjalainen, and M. A. El-Zeky, *Passivation of Metals and Semiconductors and the Properties of Thin Oxide Layers, 1st ed.*, p. 77, P. Marcus & V. Maurice, Paris (2005).
- I. J. Park, K. H. Jeong, J. G. Jung, C. S. Lee, and Y. K. Lee, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **37**, 9925 (2012).
- M. Koyama, E. Akiyama, Y. K. Lee, D. Raabe, and K. Tsuzaki, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **42**, 12706 (2017).