

# 초고강도 철강소재 내 미량 첨가된 합금원소 (Cr 및 Si)가 제조공정 중 표층 산화물 형성과 3.5% NaCl 수용액 내 부식거동에 미치는 영향

백규빈<sup>1</sup> · 황은혜<sup>1</sup> · 이세웅<sup>2</sup> · 김성진<sup>1,†</sup>

<sup>1</sup>순천대학교 신소재공학과, 전라남도 순천시 중앙로 255

<sup>2</sup>POSCO 기술연구원, 전라남도 광양시 폭포사랑길 8

(2025년 8월 12일 접수, 2025년 8월 22일 수정, 2025년 8월 26일 채택)

## Effect of Minor Alloying Elements (Cr and Si) on Surface Oxide Formation During Processing and Corrosion Behavior of Ultra-High-Strength Steel in 3.5% NaCl Solution

Gyu Bin Baek<sup>1</sup>, Eun Hye Hwang<sup>1</sup>, Se Woong Lee<sup>2</sup>, and Sung Jin Kim<sup>1,†</sup>

<sup>1</sup>Department of Advanced Materials Engineering, Suncheon National University, Jungang-ro, Suncheon 57922, Republic of Korea

<sup>2</sup>POSCO Technical Research Laboratories, 8 Pokposarang-gil, Gwangyang 57807, Republic of Korea

(Received August 12, 2025; Revised August 22, 2025; Accepted August 26, 2025)

This study investigated the impact of microalloying with chromium (Cr) and silicon (Si), along with shot blasting, on the formation of surface oxides and the long-term corrosion behavior of ultra-high-strength steel in saline environments. X-ray photoelectron spectroscopy revealed that the combined addition of Cr and Si promotes the development of stable oxides, such as Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>. In contrast, Si-only alloys, despite having a higher Si content, formed less stable oxides like SiO<sub>x</sub> during the high-temperature annealing process. Electrochemical tests indicated that the Cr-Si-bearing samples exhibited the highest polarization resistance and the lowest corrosion current density, although some fluctuations were noted. This is closely linked to the stable formation of adherent (Fe,Cr)-enriched corrosion products, which can inhibit the penetration of corrosive species. Although the shot-blasting process initially compromised the stability of the surface oxide layer, increasing electrochemical reactivity, corrosion resistance gradually improved over immersion time. In contrast, Si-only samples demonstrated relatively higher electrochemical reactivity due to the formation of unstable Si-containing Fe oxides, characterized by higher defect levels and weaker interfacial adhesion to the steel substrate. These findings offer valuable insights into alloy design strategies for ultra-high-strength steel aimed at enhancing surface stability and long-term corrosion resistance in chloride-rich environments.

**Keywords:** Ultra-high-strength steel, Cr, Si, Oxidation, Corrosion

### 1. 서론

최근, 전 세계적으로 탄소중립 기반 친환경 정책이 강화됨에 따라 자동차를 비롯한 주요 산업 분야에서는 에너지 효율 향상과 온실가스 배출 저감을 위한 기술 개발이 활발히 이루어지고 있다 [1]. 특히, 자동차 산업에서는 차량의 경량화와 더불어 높은 강도 및 우수한 성

형성을 동시에 확보할 수 있는 소재 개발이 핵심 과제로 부각되고 있다 [2]. 이에 따라 고강도 철강소재에 대한 수요가 지속적으로 증가하고 있으며 단순 강도증가 뿐 아니라 내식성, 수소취화저항성, 제조공정 적합성 등의 특성을 복합적으로 고려한 소재 개발 연구가 주목받고 있다.

최근 개발되는 초고강도급 철강소재는 미세조직 내 Martensite, Bainite와 같은 저온 변태 조직을 확보하되, 그 분율을 정밀하게 제어함으로써 인장강도 1 GPa 이상의 우수한 기계적 물성과 환경적 내구성 등을 동시에

<sup>†</sup>Corresponding author: sjkim56@sncu.ac.kr

백규빈: 학사과정, 황은혜: 연구원, 이세웅: 연구원, 김성진: 교수

확보하는 방향으로 연구가 진행되고 있다. 그러나 이러한 저온 변태 조직의 형성은 소재의 기계적 성능 측면에서 이점을 제공하는 반면, 수용액성 환경, 특히 해수와 같은 가혹한 부식환경에서 내식성 확보에 어려움을 야기할 수 있다 [3]. 이를 보완하기 위한 전략으로, 미량의 합금원소를 첨가/제어하여 초고강도 강재의 내식성과 수소취화저항성을 동시에 향상시키는 기술 개발이 주목받고 있다. 예컨대 미량의 Cu 첨가를 통해 초고강도 강재의 내식성 향상 사례가 보고된 바 있으며 [4], Ni 첨가 또한 인장강도 2 GPa급 초고강도 강재에서 기계적 물성, 내식성 및 수소취화저항성 향상에 효과적인 합금설계 요소로 주목받고 있다. 하지만 이 경우 제조 공정 중 고온산화 과정에서 선택적 내부산화에 기인하여 불균일한 산화층 계면이 형성되고, 이로 인해 후속 공정에서 부식피로 저항성이 저하될 가능성이 있으며, 또한 가격 경쟁력 측면에서도 불리하다는 단점이 지적된다 [5]. 이러한 맥락에서 Cr 및 Si와 같은 원소를 활용하여 내식성 및 고온산화 저항성을 개선하기 위한 합금 설계 전략이 주목받고 있다. Cr은 일반적으로 강재의 표면 용해반응 억제하고, Fe 대비 O와의 높은 친화도를 바탕으로 안정적 산화층 형성을 통해 소재의 환경적 내구성을 크게 향상시킬 수 있는 대표적인 합금원소로 알려져 있다 [1,6,7]. Si 첨가량의 경우에도 고온 환경에서의 산화 저항성을 높이기 위한 목적으로 활용되고 있으나 [6], 고온산화 중 불균일한 산화층 계면 형성과 함께 표면 품질 저하를 야기할 수 있으며 [7], 저온 수용액성 내식성 측면에서는 그 활용이 제한되는 등 [8], 메커니즘적 논의에 있어 불명확한 부분이 존재한다. 특히 초고강도급 철강소재 대상 미량의 Cr 및 Si를 복합 첨가하였을 때 고온공정을 통한 표면 산화층의 특성과 수용액성 환경 내 부식저항성 간 상호 연관성에 대한 연구는 여전히 미흡한 실정이다. 강재의 제조 공정 중 고온 산화에 의해 형성된 산화층은 이후 수행되는 표면 처리 공정과 상호작용하여 최종 표면 특성 및 내구성에 큰 영향을 줄 수 있다. 구체적으로는 표면 산화물 및 이 물질을 제거하고 표면 품질 및 추가적인 제조 공정성 향상을 위한 목적으로 Shot blasting 공정이 수행된다. 그러나 해당 공정 이후 형성된 표층 산화물 및 산화층 계면의 특성이 실제 수용액 환경 내 노출 시 장기내식

성에 미치는 영향에 대한 연구는 극히 제한적이다.

이에 본 연구에서는 인장강도 1 GPa 이상의 초고강도급 강재에 미량의 Cr과 Si를 복합 첨가, 또는 Si 함량 제어 시 고온 산화 과정에서 형성된 산화층의 특성, Shot blasting 공정 유무, 중성 수용액 내 부식거동 간 상관성을 규명하여, 바람직한 합금설계의 방향과 제조공정 최적화를 위한 기술적 가이드를 제시하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시편의 합금조성 및 표면분석

본 연구에 사용된 소재는 인장강도 1 GPa 이상의 초고강도급 강재에 해당되며 Cr 또는 Si의 첨가 및 첨가량 조합에 따라 세 종류로 구분된다. 또한 고온 제조 공정 중 표면에 형성된 산화물의 제거를 위해 수행되는 Shot blasting 공정 적용 유무에 따라 다시 두 가지 조건으로 나뉘어 총 여섯 종의 시편이 제조되었다. 각 시편 별 화학적 조성은 Table 1에 제시하였으며, 편의상 Cr 또는 Si의 첨가량 조합에 따라 ‘Cr-Si’, ‘Si-H(high)’, ‘Si-L(low)’로 표기하였고, Shot blasting 공정이 적용된 경우 ‘Cr-Si SB’, ‘Si-H SB’, ‘Si-L SB’으로 표기하였다. 총 여섯 종의 시편을 대상으로, 고온 소둔 공정 후 표면에 형성된 산화물의 특성 분석을 위해 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)을 활용하였다. 본 분석에는 단색화된 Al K $\alpha$  방사선이 사용되었으며 가속전압, 방출전류, 조사 지점 직경(Spot size)은 각각 12 kV, 10 mA, 300  $\mu$ m로 설정하였다.

### 2.2 전기화학적 부식거동 분석

전기화학적 부식거동 규명을 위해 3.5% NaCl 수용액 내에서 총 4주간 침지하였으며, 이 기간동안 전기화학적 선형분극저항(Linear Polarization Resistance, LPR) 실험 및 임피던스(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) 실험을 수행하였다. 전기화학적 실험은 Flat-type 셀을 사용하여 3전극계로 구성하였으며, 백금을 상대전극(Counter electrode, CE)으로, 포화 칼로멜 전극(Saturated Calomel Electrode, SCE)을 기준전극(Reference electrode, RE)으로 사용하였다.

LPR 실험의 경우, 개방회로전위(Open circuit potential,

**Table 1. Chemical compositions (wt%) of the tested samples**

Sample	C	Si	Mn	Ti	Cr
Cr-Si	0.2 ~ 0.3	1 ~ 2	0.7 ~ 1.5	0.01 ~ 0.03	1.5 ~ 3.5
Si-L	0.2 ~ 0.3	0.1 ~ 0.5	1 ~ 1.8	0.01 ~ 0.03	-
Si-H	0.2 ~ 0.3	1.5 ~ 3	0.7 ~ 1.5	0.01 ~ 0.03	-

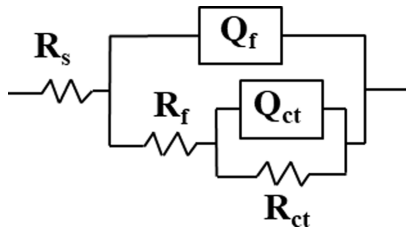


Fig. 1. Equivalent circuit model of the metal/solution interface

OCP) 대비 -15 mV에서 +15 mV까지의 전위구간을 0.5 mV/s의 속도로 증가시키며 전류밀도를 측정하였다. 이후 획득된 실험 데이터는 Wagner-Traud equation (1) 및 Stern-Geary equation (2)을 이용해 Curve-fitting 하였고, 부식전류밀도( $i_{corr}$ )을 포함한 부식 변수들을 도출하였다.

$$i = i_{corr} \left[ \exp\left(\frac{2.303(E-E_{corr})}{\beta_a}\right) - \exp\left(\frac{-2.303(E-E_{corr})}{\beta_c}\right) \right] \quad (1)$$

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

이때  $i$ 는 Fitting을 통해 도출된 전류밀도(A/cm<sup>2</sup>),  $i_{corr}$ 는 부식 전류밀도(A/cm<sup>2</sup>),  $E_{corr}$ 는 부식 전위(V),  $R_p$ 는 분극 저항( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ),  $\beta_a$ 와  $\beta_c$ 는 각각 양극 및 음극의 Tafel 기울기(V/decade)를 의미한다.

EIS 실험의 경우 OCP 대비 10 mV의 전위를 교류방식으로 인가하며, 100,000 ~ 0.01 Hz의 주파수 범위 내에서 수행되었다. 실험을 통해 획득한 Nyquist plot은 등가회로를 바탕으로 Fitting 하여 전기화학적 변수들을 정량적으로 도출하였다. Fig. 1은 용액 저항( $R_s$ ), 부식생성물의 커패시터( $Q_f$ ), 부식생성물의 저항( $R_f$ ), 부식생성물 및 소지금속 계면의 커패시터( $Q_{ct}$ ), 그리고 부식생성물 및 소지금속 계면의 전하이동 저항( $R_{ct}$ )으로 구성되었다.

### 2.3 부식생성물/계면 분석

부식된 계면 형상 관찰 및 부식생성물 분석을 위해 시편을 3.5% NaCl 수용액 내에 각각 2주, 4주간 침지하였고, 이후 콜드 마운팅을 한 뒤 1  $\mu\text{m}$ 까지 미세 연마하여 단면관찰용 시편을 제작하였다. 이후 전계 방사형 주사전자현미경(Field Emission-Scanning Electron Microscopy, FE-SEM) 및 에너지 분산형 분광분석법(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)을 활용하여 시편 표면 형상 변화와 형성된 부식생성물 내 성분분포 차이를 파악하고자 분석을 수행하였다. 또한, 형성된 부식생성물과 기지금속(Matrix) 간의 접착력 및 안정성을 평가하기 위해 침지 시험 후 시편을 에탄올 용액 내에서 5분간 초음파 처리하였으며, 이후 부식생성물의 탈락 여

부 및 계면 상태 변화를 관찰하였다.

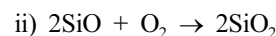
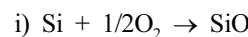
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 시편 표면분석

Cr-Si, Cr-Si SB, Si-H, Si-L 시편을 대상으로 표면에 기 형성된 산화층 분석을 위해 XPS 분석이 수행되었고 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. XPS 분석을 통한 산화물 형성 거동은 극표층 분석임을 고려할 때, 대부분의 시편에서 Fe와 Mn 산화물의 분율이 상대적으로 높음을 토대로 Fe, Mn 기반 산화물이 주로 외층에 존재하며 Si와 Cr의 경우 내층에 존재하는 것으로 판단된다. Cr-Si, Cr-Si SB의 경우 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 존재하였으며 특히 Cr-Si에서는 Si-H 시편대비 제조과정 중 표면에 형성되는 안정적인 SiO<sub>2</sub>의 분율이 높게 나타났다. 즉, Si-H의 경우 보다 높은 분율의 Si 첨가에도 불구하고 오히려 상대적으로 불안정한 SiO의 형성이 두드러지게 나타난 것으로 판단되었다. 이러한 결과는 Cr과 Si의 복합 첨가가 안정적인 SiO<sub>2</sub> 형성을 촉진했음을 시사한다.

$$N_{Si} = \left( \frac{0.3 V_B D_0 N_0}{2 v V_{B0} D_B} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

Equation (3)에서 제시된 일반적 산화이론을 적용하면, 기지금속 표면에 연속적인 SiO<sub>2</sub> 보호층의 안정적 형성을 위해 요구되는 Si의 임계농도( $N_{Si}$ )는 합금 내 산소용해도( $N_0$ ), 산소 확산계수( $D_0$ ), Si의 확산계수( $D_B$ ), 합금 내 Si의 몰부피( $V_B$ ), SiO<sub>2</sub>의 몰부피( $V_{B0}$ ) 등의 인자에 의해 결정될 수 있다 [9]. 특히,  $N_0$ 는  $N_{Si}$ 에 직접적인 영향을 미치는 핵심 인자로, 외부 산소분압 및 합금조성에 따라 달라질 수 있다.  $N_0$ 의 감소를 유도하기 위한 외부 산소분압 제어의 경우 실 공정 내 경제성 측면에서 구현 가능성이 높지 않으므로, 평형산소분압 측면에서 Si와 기지금속인 Fe 사이에 위치하는 Cr의 첨가를 통해 O 활동도 및  $N_0$ 의 감소를 유도하는 것이 보다 실질적인 전략이 될 수 있다. 이러한 Cr의 첨가는 주어진 산소분압 조건에서도 SiO<sub>2</sub>의 안정적 형성을 유도할 수 있으며 이는 일부 선행연구에서 보고된 Cr의 Secondary gettering 효과 [9]와 유사한 개념으로 이해될 수 있다. Wagner에 의한 고전적 확산 이론 [10]에 따르면, 금속 표면에서 Si의 산화는 다음의 두 단계를 거쳐 안정적인 SiO<sub>2</sub> 보호막으로 성장한다.



i) 단계에서 형성되는 SiO는 불화화학양론적 산화물(e.g.,  $\text{SiO}_x$  ( $1 < x < 2$ ))로서 비정질 상태이거나 연속성의 보호막을 형성하는데에는 불리하다. 하지만, ii) 단계에서 추가적인 산소공급으로 인해 연속적이고 조밀한  $\text{SiO}_2$  층으로 성장하게 된다 [11,12]. Cr-Si 시편의 경우 Cr에

의해 산소활동도가 제어되어 i) 단계에서 ii) 단계로의 산화속도를 완만하게 유도할 수 있다. 반면 보다 높은 수준의 Si 첨가 시편 (Si-H)의 경우에는 Si이 초기에 빠르게 산화되어 열역학적으로 SiO의 형성이 용이해지지만, 과도한 산화에 의해 덩어리 형태로 집적되거나 결

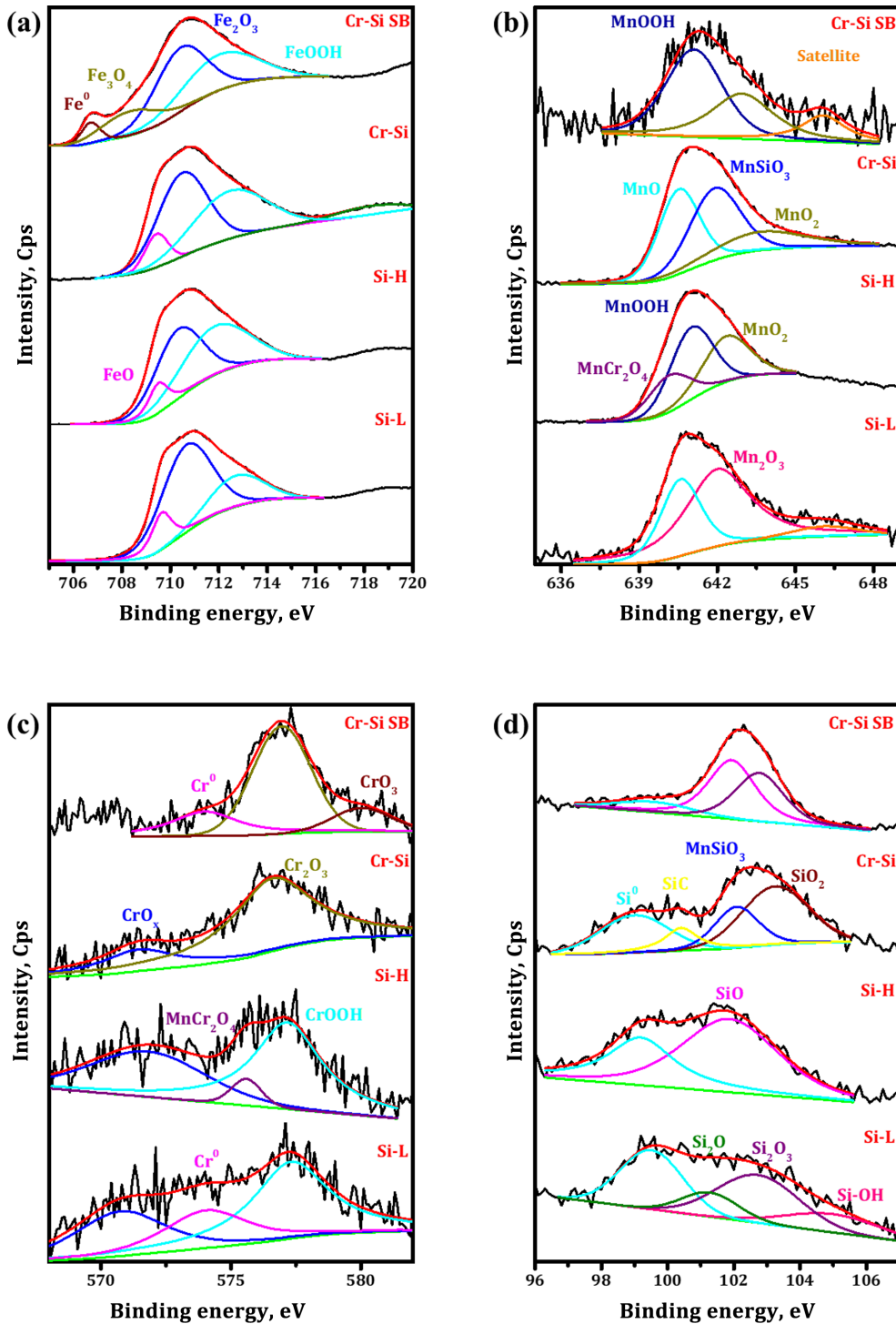


Fig. 2. High-resolution XPS spectra of the four samples: (a) Fe 2p<sub>3/2</sub>; (b) Mn 2p; (c) Cr 2p; (d) Si 2p

정질 상으로 성장하게 되는 구조를 형성할 수 있으며 이러한 구조는 내부로의 추가적인 산소 확산을 억제하여 ii) 단계로의 전환이 지연되거나 차단될 수 있다 [12]. 한편, Cr-Si SB 시편의 경우  $Si^{4+}$  ( $Si_2O_3$ ) 대신,  $Si^{2+}$  (SiO) 및  $Si^{3+}$  ( $Si_2O_3$ ) 상태가 공존하는 것으로 나타났는데 이는 Shot blasting 과정에서 기존의  $SiO_2$  또는  $Cr_2O_3$  산화막이 제거되고, 표면이 활성화되면서 불안정한 산화가 진행된 결과로 해석될 수 있다. 또한 Cr의 존재가 산소와 우선 반응함으로써 국지적인 산소분압의 감소를 야기하여, Si의 완전 산화( $Si^{4+}$ )가 억제되고 중간 산화 상태에서 정지되었을 가능성 또한 고려해 볼 수 있다.

### 3.2 전기화학적 부식거동

합금성분 첨가 및 첨가량 조합에 따른 염수환경 내 장기적인 부식거동 분석을 위해 초기(2시간, 6시간), 단기(1~3일), 장기(1주~4주)의 침지 조건에서 EIS 및 LPR 실험을 수행하였다. 침지시간에 따른 부식거동 변화를 직관적으로 파악하기 위해 초기 부식 거동을 확인할 수 있는 2시간 침지 조건에서의 Nyquist plot과, 침지 시간별 도출된  $R_p$  값의 변화를 도식화하여 Fig. 3에 나타내었다. EIS 분석 결과, 침지 초기에 Cr-Si 시편의 분극저항값이 타 시편들 대비 현저히 높게 나타났으며, 침지시간 증가에 따라 저항값의 증가 및 일부 감소거동 또한 나타나 전반적으로 가장 높고 특히 2주~4주간 지속적인 증가경향을 나타내어 장기적 측면에서 내식성이 가장 우수함을 예상할 수 있다. 이는 시편 표면에 기형성된 안정적인 산화층의 존재와 함께, 침지시간 경과에 따라 새롭게 형성되는 부식생성물층의 보호성능 측면에서 해석해 볼 수 있다. 반면 Si이 단독 첨가된 시편(Si-L 및 Si-H)의 경우, 침지 시간 전체에 걸쳐 상대적으로 낮고 일정한 저항값을 유지하는 것으로 나타났다. Shot-blasting 공정 적용 시편의 경우 Cr-Si 시편의 경우에도 침지 초기에 낮은 분극저항값을 나타냈으나, 침지 시간이 경과함에 따라, 특히 1~4주간 저항값이 점차 증가하는 회복 거동을 보였다. 이는 Shot-blasting 처리로 인해 시편에 기형성된 안정적인 산화막이 파괴되고, 동시에 Matrix 내 높은 전위밀도 형성에 따라 초기에 낮은 내식성을 보인 것으로 판단된다. Shot-blasting을 통한 표면거칠기, 잔류응력, 미세균열 형성 등에 대한 심도있는 분석은 추가 연구를 통해 제시되어야 할 것이다. 다만, 본 실험결과에서는 시간이 지남에 따라 표면에 재형성된 부식생성물이 보호층 역할을 수행하며, 장기적 측면에서 분극저항값이 점차 증가한 것으로 판단된다. 한편, LPR 분석을 통해 도출한 부식전류밀도 ( $i_{corr}$ ) 값의 변화 추이는 EIS 결과에서 나타난 분극저항값의 변화만큼 뚜렷한 차이를 보이지는 않았지만, 전반

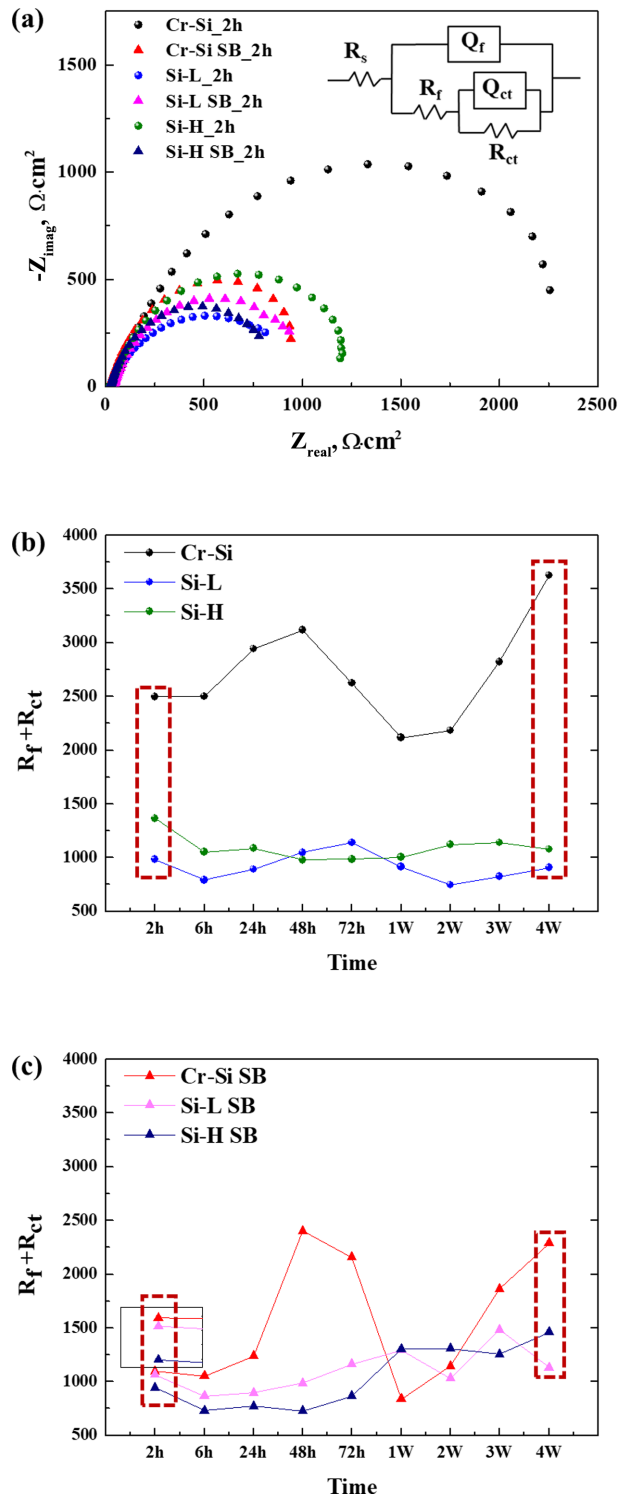


Fig. 3. (a) EIS Nyquist plots of the six samples measured after 2 hr of immersion in 3.5% NaCl solution; (b) Variation in  $R_p$  of the three non-shot-blasted samples with immersion time; (c) Variation in  $R_p$  of the three shot-blasted samples with immersion time

적으로 유사한 경향을 나타내었다(Fig. 4). 다만, Si-L 대비 Si-H 시편의 장기적 부식전류밀도 값이 상대적으로

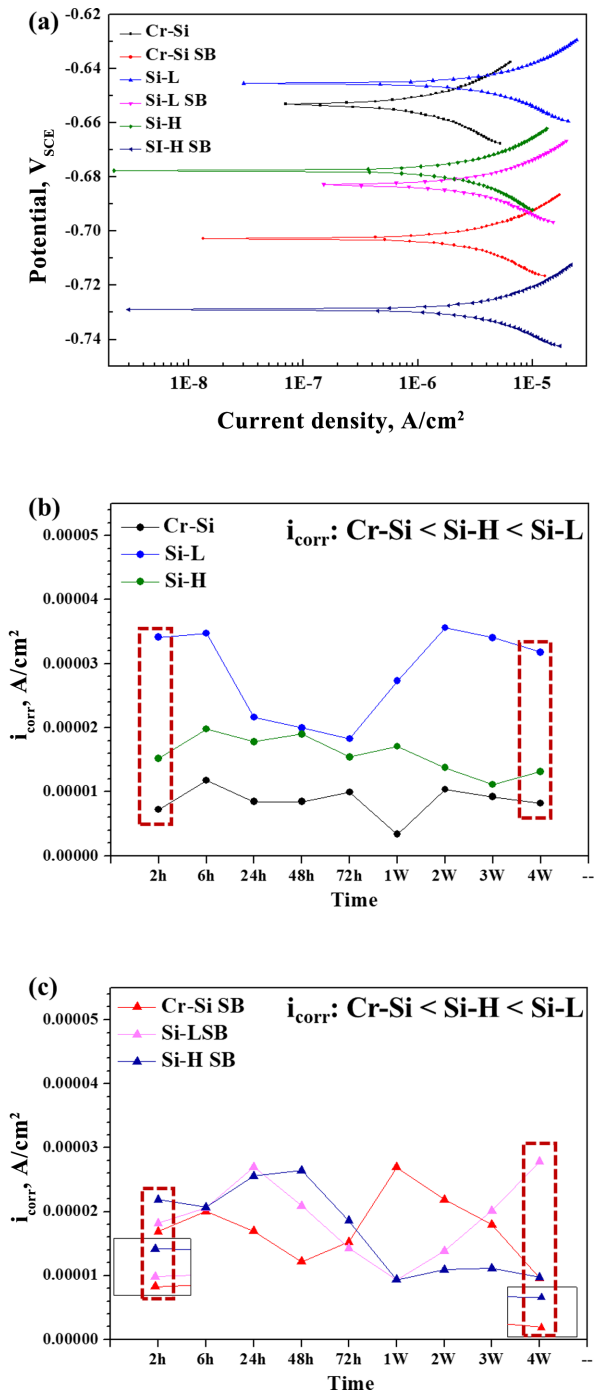


Fig. 4. (a) LPR curves (semi-log format) of the six samples measured after 2 hr of immersion in 3.5% NaCl solution; (b) Variation in  $i_{corr}$  of the three non-shot-blasted samples with immersion time; (c) Variation in  $i_{corr}$  of the three shot-blasted samples with immersion time

낮게 측정되었다. 결론적으로 Cr과 Si를 복합적으로 첨가한 경우, Si 단독 첨가 대비 보다 낮은 수준의 전기 화학적 활성도를 나타내었으며, 장기 침지 조건에서도 안정적인 내식성을 유지할 것으로 판단된다.

### 3.3 부식생성물/계면 분석

염수 환경 내 침지 실험을 통해 시편 표면의 형상 변화와 부식생성물의 미세조직 및 성분 분포 특성을 파악하고자 각 시편 단면을 대상으로 SEM/EDS 분석을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Cr-Si 및 Cr-Si SB 시편의 침지 4주 후 단면 분석 결과, 시편 표면에는 주로 Fe와 Cr이 농화된 산화물이 균일하게 형성되었으며, 표면 최외곽 부위에서는 일부 Si와 Mn의 농화도 확인되었다. Cr-Si SB은 상대적으로 계면부의 조도가 상대적으로 높고 생성물 두께가 다소 불균일한 것으로 나타났다. Fig. 6의 단면 확대 사진에서는 Fe와 Cr으로 농화된 산화물이 Bulky한 형태로 생성되어 있으며, 수직 방향으로의 균열 형성이 관찰되었다. 이 균열은 침지 후 건조 과정에서 부식생성물의 수축으로 인해 발생한 것으로 추정된다. 하지만 에탄올 내에서 5분간 초음파 처리 이후에도 생성물의 탈락이 거의 없었기 때문에 (Fig. 7), 생성물과 Matrix 간 접착력이 매우 우수한 것으로 판단된다. 이는 실질적인 부식 환경에서의 유동이나 약한 침식 조건에서도 생성물이 안정적으로 유지되어 장기적 내식성 향상에 긍정적으로 기여할 것으로 기대할 수 있다. 반면, Si이 단독 첨가된 Si-L 및 Si-L SB 시편의 경우, 생성물 층의 두께와 계면부 조도가 Cr-Si 시편 대비 현저히 불균일한 양상을 보였으며, 생성물은 주로 Fe 농화 산화물로 구성된 것으로 분석되었다. 특히 Matrix와 생성물 계면부에 뚜렷한 틈새가 발생하였고, 에탄올 내 초음파 처리 후 대부분의 생성물이 쉽게 탈락하여 접착력이 매우 낮은 것으로 나타났다. 이는 Si 첨가 강재의 경우 Si이 Si<sup>4+</sup> 형태로 양극 용해되며 Fe<sup>3+</sup> 대비 이온반경이 절반 수준으로 Fe 산화물 내 안정적인 치환이 어렵고, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>와 같은 느슨하고 다공성의 산화물을 형성하기 때문으로 사료된다 [13]. 이 다공성 생성물은 부식성 매개체의 침투 억제에 제한적이며, α-FeOOH와 같은 안정적 산화물 형성에 불리하기 때문에 우수한 내식성 확보에 한계가 존재할 것으로 판단된다. Si 함량이 보다 높은 Si-H 및 Si-H SB 시편에서는, Si-L 시편 대비 부식생성물 층의 두께가 상대적으로 두껍게 형성되었으며, 주로 Fe와 Si이 농화된 산화물로 구성되었다. 특히 부식 생성물 내 다수의 미세 균열이 존재하여 생성물의 안정성이 매우 낮음을 짐작할 수 있다 (Fig. 7b). 실제 에탄올 내 초음파 세정 조건에서도 생성물의 탈락 및 생성물 간 분리가 쉽게 이루어져 장기 내식성 및 유동가속부식 저항성 측면에서 Cr-Si 시편 대비 열위한 특성을 보일 것으로 예상된다. 이러한 결과는 염수환경 내에서의 Fe 계열 산화물(i.e., 부식생성물) 형성 메커니즘과 Cr 첨가의 영향에 의해 설명될 수 있다. 일반적으로 강재가 염수환경에 노출되면, 표면에서는 다

EFFECT OF MINOR ALLOYING ELEMENTS (Cr AND Si) ON SURFACE OXIDE FORMATION DURING PROCESSING AND CORROSION BEHAVIOR OF ULTRA-HIGH-STRENGTH STEEL IN 3.5% NaCl SOLUTION

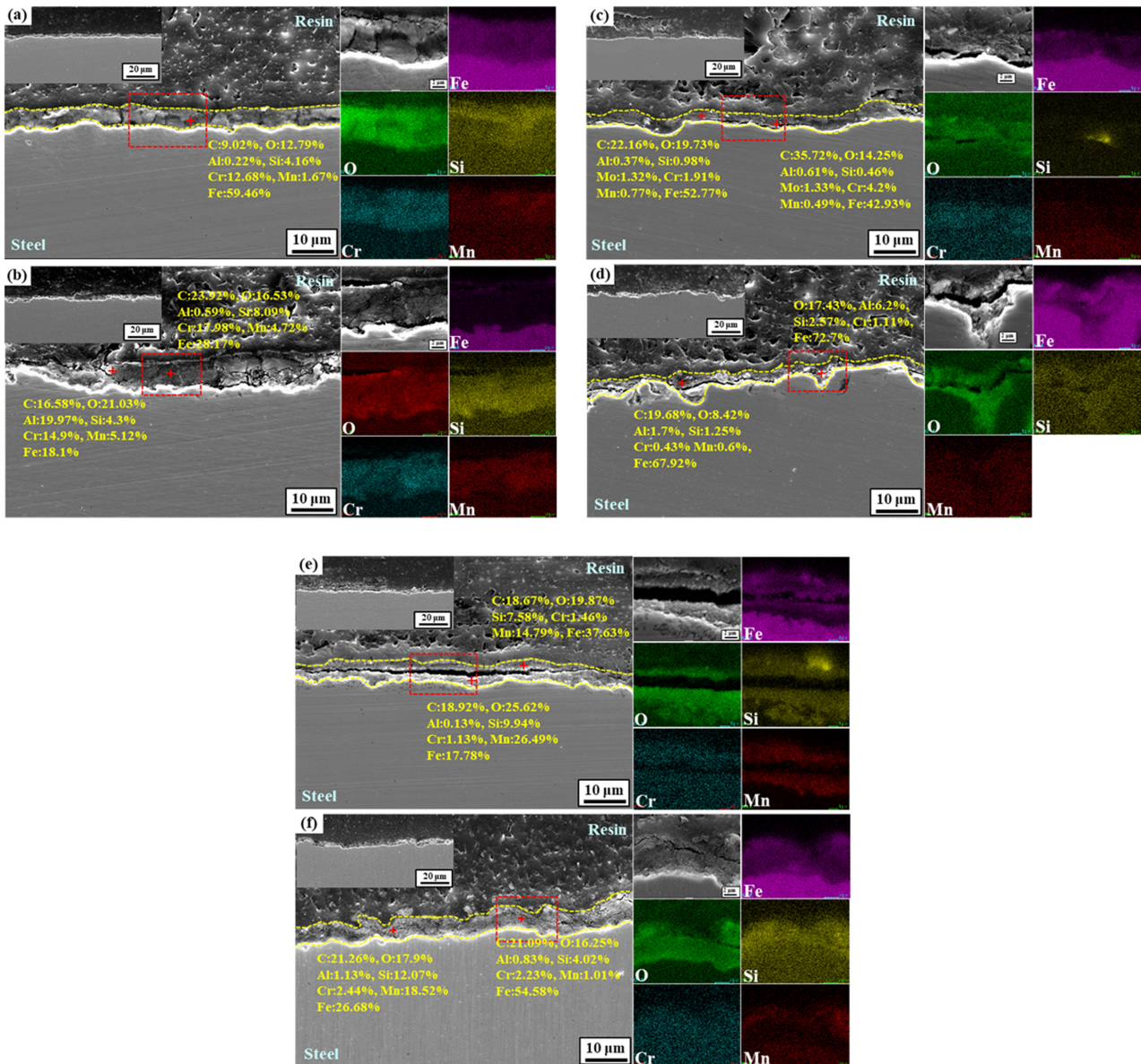


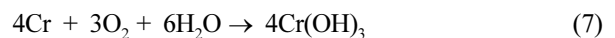
Fig. 5. Cross-sectional FE-SEM images and EDS elemental distribution maps of the six tested samples after four weeks of immersion in 3.5% NaCl solution: (a) Cr-Si; (b) Cr-Si SB; (c) Si-L; (d) Si-L SB; (e) Si-H; (f) Si-H SB

음과 같은 Fe 계열 산화물 형성이 수반된다.



형성된  $\gamma$ -FeOOH는 열역학적으로 준안정 상에 해당되며, 보다 안정한  $\alpha$ -FeOOH 또는  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  상으로 변환된다. Cr이 첨가된 강재의 경우, 초기에는 Fe 대비 전기 화학적 전위가 더 낮은 Cr의 우선 용출 반응이 발생하고, 이에 따라  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  및  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  등의 산화물이 부분적

으로 형성될 수 있다.



하지만, 대다수의 경우 상기 언급된 Fe 계열 산화물이 주로 형성되는데 이후  $\text{Cr}^{3+}$  이온의 지속적인 공급에 의해, Fe 계열 산화물 내  $\text{Fe}^{3+}$ 에  $\text{Cr}^{3+}$ 가 부분적으로 치환되며  $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  (아래 equation 참조 (8)) 및  $\alpha$ -FeOOH와 같은 보다 안정적인 산화물로 변환될 수 있다.

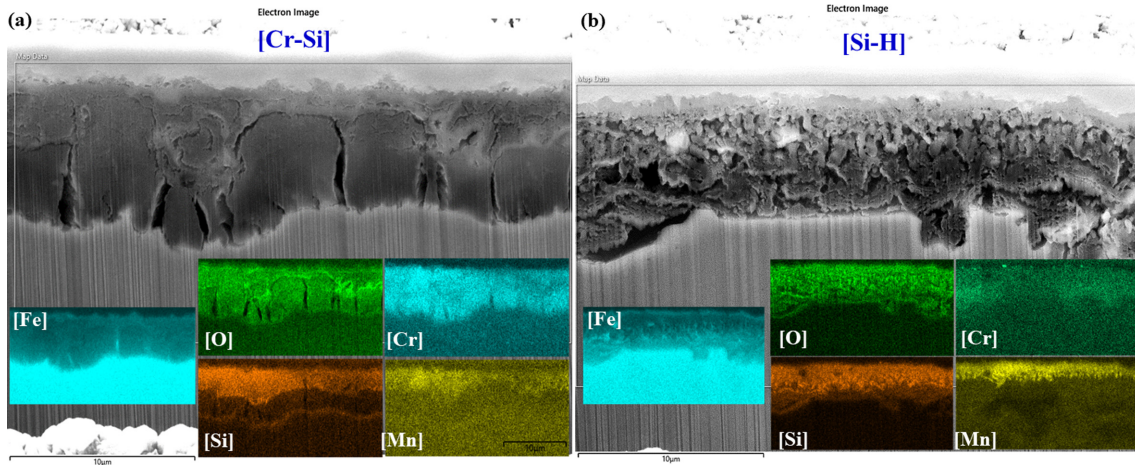


Fig. 6. Cross-sectional magnified images of (a) Cr-Si and (b) Si-H samples after immersion in 3.5% NaCl solution

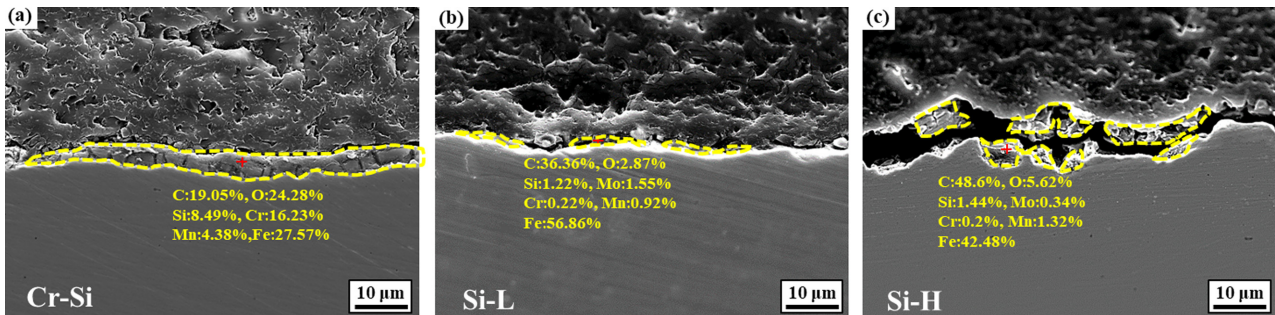
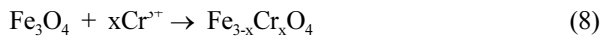


Fig. 7. Cross-sectional images of (a) Cr-Si, (b) Si-L, and (c) Si-H samples after 5 min of ultrasonic treatment



이는 Cr-O 간 높은 결합력과 결정 격자의 수축 효과를 유발하여, 결과적으로 부식생성물의 구조적 밀도를 향상시키고, 외부 부식 인자의 침투를 효과적으로 억제할 수 있다 [14-16]. 따라서 Cr 첨가 시편에서는 보다 치밀하고 안정적인 산화층이 형성되며, 이는 장기적인 내식성 향상으로 이어질 수 있다. 이러한 부식생성물의 안정도 및 결정성 등의 특성은 Jamadar *et al.* [17]가 보고한 강재 내 3Cr 첨가 유무에 따른 부식생성물의 XRD 분석결과와, Jeong *et al.* [18]이 제시한 고Mn강 부식과정에서의 내측 부식생성물의 치밀도 향상 효과를 통해서도 간접적으로 이해될 수 있다. 본 연구에서는 비록 4주간의 침지기간 내 (Fe,Cr) 계열 부식생성물의 안정적 형성과 전기화학적 반응성 저감 효과로 한정되었지만, 논의된 부식생성물은 70일간의 장기 실험조건 [18]에서도 조성적 안정성과 긍정적인 효과가 유지되는 것으로 보고되었다.

요컨대, Cr 및 Si의 복합 첨가는 초고강도 강재의 고온공정 중 안정적 산화막 형성유도와, 해수와 같은 중

성 수용액 환경에서의 장기 내식성, 유동 및 약한 수준의 침식부식 저항성 향상에도 효과적인 합금설계 전략으로 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 미량의 Cr 및 Si의 합금첨가 조합과 Shot-blasting 공정 유무에 따른 초고강도강의 표층 산화물 형성과 염수환경 내 장기 부식거동을 분석하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. Cr과 Si이 복합 첨가된 시편에서는 고온공정 조건에서 안정적인  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  및  $\text{SiO}_2$  산화막이 형성된 반면 Si 단독 첨가재의 경우 상대적으로 높은 Si 함량에도 불구하고, 불안정한 산화물의 비율이 증가하여 산화막의 구조적 안정성이 저하될 수 있을 것으로 판단하였다.

2. 전기화학적 부식거동 분석 결과, Cr과 Si의 복합 첨가 시편은 가장 높은 분극저항값과 낮은 부식전류밀도를 나타냈으며, 이는 기 형성된 안정적 산화층의 존재와, 이후 형성된 치밀한 부식생성물의 특성으로 인하여 외부 부식인자의 침투를 억제하여 장기적인 내식성 향

상 효과의 결과로 판단된다. 반면 Si 단독 첨가 시편의 경우, 상대적으로 낮은 분극저항 및 장기적으로 높은 부식전류밀도 값이 측정되어 Si 첨가가 저온 부식저항성 향상에 미치는 효과는 제한적인 것으로 나타났다. Shot blasting 공정 적용재의 경우 초기 산화막 제거와 표면 전위밀도의 증가로 인해 초기 내식성은 낮게 측정되었으나, 침지 장기화에 따른 부식생성물의 형성과 함께 점진적인 내식성 회복 거동이 나타났다.

3. 염수 내 침지 후 단면 분석결과, Cr과 Si의 복합 첨가 시편에서는 Fe, Cr이 농화된 산화물로, 균일하고 접착력이 우수한 부식생성물이 형성된 반면, Si 단독 첨가 시편에서는 다공성의 불안정한 생성물 형성과 함께 접착력이 낮아 장기 내식성, 유동 및 낮은 수준의 침식 부식 저항성 측면에서 열위한 특성이 예상되었다.

### Acknowledgement

This research was supported in part by the Technology Innovation Program (20015158, Development of processing and fastening technology to minimize damage to the plating layer of highly corrosion-resistant, highly-formed plated steel materials for plant farms) funded by the Ministry of Trade, Industry & Energy (MOTIE, Korea). This work was also supported in part by the Korea Institute for Advancement of Technology (KIAT) (P0023676, HRD Program for Industrial Innovation) grant funded by the Korea Government (MOTIE).

### References

1. H. R. Bang, J. S. Park, H. G. Seong, S. J. Kim, Effect of Minor Alloying Elements (C, Ni, Cr, Mo) on the Long-Term Corrosion Behaviors of Ultrahigh-Strength Automotive Steel Sheet in Neutral Aqueous Environment, *Korean Journal Metals Materials*, **60**, 35 (2022). Doi: <http://dx.doi.org/10.3365/KJMM.2022.60.1.35>
2. S. Brauser, L. A. Pepke, G. Weber, and M. Rethmeier, Deformation behaviour of spot-welded high strength steels for automotive applications, *Materials Science and Engineering: A*, **527**, 7099 (2010). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.07.091>
3. E. H. Hwang, M. J. Park, J. S. Park, S. J. Kim, Corrosion Behaviors of Ultra-strength Alloy Steel According to Heat Treatment Conditions, *Corrosion Science and Technology*, **23**, 416 (2024). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2024.23.5.416>
4. J. S. Yoo, M. C. Jo, D. W. Kim, H. J. Song, M. S. Koo, S. S. Sohn, S. H. Lee, Effects of Cu addition on resistance to hydrogen embrittlement in 1 GPa-grade duplex light-weight steels, *Acta Materialia*, **196**, 370 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.06.051>
5. W. Hui, H. Zhang, Y. Zhang, X. Zhao, C. Shao, Effect of nickel on hydrogen embrittlement behavior of medium-carbon high strength steels, *Materials Science and Engineering: A*, **674**, 615 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.08.028>
6. S. Bhasker-Rangnath, C.D. Wick, B.R. Ramachandran, Computational insights into the molecular mechanisms for chromium passivation of stainless-steel surfaces, *Materials Today Chemistry*, **17**, 100298 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100298>
7. R. Auguste, H. L. Chan, E. Romanovskaia, et al, A multimodal approach to revisiting oxidation defects in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *npj Materials Degradation*, **6**, 61 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1038/s41529-022-00269-7>
8. H. Liu, F. Huang, W. Yuan, Q. Hu, J. Liu, Y. F. Cheng, Essential role of element Si in corrosion resistance of a bridge steel in chloride atmosphere, *Corrosion Science*, **173**, 108758 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108758>
9. J. Robertson, M. I. Manning, Healing layer formation in Fe–Cr–Si ferritic steels, *Materials Science and Technology*, **5**, 741 (1989). Doi: <https://doi.org/10.1179/mst.1989.5.8.741>
10. C. Wagner, Theoretical Analysis of the Diffusion Processes Determining the Oxidation Rate of Alloys, *Journal of The Electrochemical Society*, **99**, 369 (1952). Doi: <https://doi.org/10.1149/1.2779605>
11. K. O. Ng, D. Vanderbilt, Structure and oxidation kinetics of the Si (100)-SiO<sub>2</sub> interface, *Physical Review B*, **59**, 10132 (1988). Doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.10132>
12. C. R. Helms, E. H. Poindexter, The silicon-silicon dioxide system: Its microstructure and imperfections, *Reports on Progress in Physics*, **57**, 791 (1994). Doi: <https://doi.org/10.1088/0034-4885/57/8/002>
13. P. Cheng, J. Liu, X. Huang, F. Huang, T. Pang, Effect of silicon on the corrosion behaviour of 690 MPa weathering bridge steel in simulated industrial atmosphere, *Construction and Building Materials*, **328**, 127030 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127030>
14. J. Guo, S. Yang, C. Shang, Y. Wang, and X. He, Influence of carbon content and microstructure on corrosion behaviour of low alloy steels in a Cl<sup>-</sup> containing environ-

- ment, *Corrosion Science*, **51**, 242 (2009). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.10.025>
15. A. L. Morales, C. A. Barrero, F. Jaramillo, C. Arroyave, and J. M. Greneche, Properties of Goethite Grown under the Presence of Cr<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> Ions, *Hyperfine Interactions*, **148**, 135 (2003). Doi: <https://doi.org/10.1023/B:HYPE.0000003774.23704.52>
  16. H. Sun, B. G. Palomares, W. Qu, G. Chen, and H. Wang Effects of Cr addition and cold pre-deformation on the mechanical properties, damping capacity, and corrosion behavior of Fe- 17%Mn alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, **803**, 250 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jall-com.2019.06.178>
  17. A. S. Jamadar, R. S. Pedanekar, S. C. Lee, S. J. Kim, Electrochemical and compositional insights into early-stage corrosion behavior of High-Mn steel microalloyed with Cr, Mo, and V in 3.5 % NaCl solution, *Electrochimica Acta*. **536**, 146744 (2025). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2025.146744>
  18. Y. J. Jeong, J. S. Park, H. R. Bang, S. G. Lee, J. K. Choi, S. J. Kim, Effect of Cr Addition to High Mn Steel on Flow-Accelerated Corrosion Behaviors in Neutral Aqueous Environments, *Corrosion Science and Technology*, **20**, 373 (2021). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2021.20.6.373>