

## Cu와 Mo을 미량 포함하는 Type 304 stainless steel의 부식거동

이 용 현 · 최 문 순 · 이 용 득 · 장 래 응

산업과학기술연구소 특수강연구부

### Corrosion behaviour of Type 304 stainless steel containing Cu and Mo

Y. H. Lee, M. S. Choi, Y. D. Lee and R. W. Chang

Department of special steel, Research Institute of Industrial Science and Technology, Pohang 690-330

The effects of Cu and Mo additions to Type 304 stainless steel on its corrosion behaviour were investigated. Potentiodynamic polarization curves were determined in de-aerated both 0.1M  $H_2SO_4$  and 0.1M  $H_2SO_4 + 1M NaCl$  solution, and potential decay curves were determined in de-aerated 0.1M  $H_2SO_4 + 1M NaCl$  solution. Surface characterization was done by X-ray photo-electron spectroscopy(XPS). The potentiodynamic curves determined in 0.1M  $H_2SO_4$  solution showed that critical current density( $I_c$ ) was decreased by addition of Cu or Mo, but passive current density( $I_p$ ) was increased by addition of Mo. In potential decay test, the time required for reactivation, due to breakdown of the passive film, of Cu added stainless steel was shorter than that of the Mo added stainless steel. This may be due to the fact that the Cu alloyed in stainless steel retarded the enrichment of Cr and O on the surface during the passivation treatment.

### 1. 서 론

Mo은 미량 첨가하여도 스테인레스강의 내식성을 향상시킨다고 알려져 있다. 스테인레스강의 내식성에 미치는 Mo의 효과는 전기화학적 실험과 X-ray photo-electron spectroscopy(XPS), Auger electron microscopy(AES)와 같은 분석기기를 사용한 표면분석을 통하여 연구되고 있다.<sup>1-5)</sup> Mo 만큼 내식성에 큰 영향을 미치지 않는 Cu도 스테인레스강의 내식성을 향상시킨다고 알려져 있다.<sup>6,7)</sup> 그러나 이러한 원소들이미량 존재할 때 스테인레스강의 내식성에 미치는 영향은 명확히 밝혀지지 않고 있다.

이러한 이유로는 Cu와 Mo을 영향을 비교할 때 연구자들 마다 다른 스테인레스강종을 가지고 실험을 했다는 점과, 합금에 포함되어 있는 불순물(impurities)의 농도가 달랐다는 점으로 미루어 볼때, 이러한 결과의 차이는 시험재료내의 불순물들의 상호작용에 의한 영향 때문이라고 생각된다. 따라서 본 연구에서는 Type 304 강종에 존재하는 Cr, Ni, Mn, Si, C, P, S 등의 성분들을 가능한한 동일하게 하면서 Cu와 Mo양만을 변화시켜서 내식성에 미치는 영향을 조사하였다. Cu와 Mo의 양은, scrap을 사용하여 argon-oxygen-decarburization(AOD) 조업시 Type 304 강 슬라브 내에 존재하는 Cu와 Mo 함량을 0.2-

0.5wt% 범위로 Cu와 Mo을 각각 변화시킨 강종을 만들었다. 또한 Cu와 Mo을 복합첨가한 강종과 Cu와 Mo을 각각 0.8wt% 첨가한 강을 만들어 내식성에 미치는 Cu와 Mo의 영향을 살펴보았다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시험편 준비

Type 304 스테인레스강에 잔류원소 범위로 존재하는 Cu, Mo가 동일한 재료의 내식성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 18% Cr-8% Ni base에 Cu, Mo 함량을 0.2-0.5%로 변화시켰으며, 비교재로 Cu와 Mo을 0.8% 첨가한 강종을 용해하였다. 합금성분은 Table 1에 나타내었다.

시험편은 30Kg 잉고트를 밀링 후, 1290°C로 유지된 Muffle로에 장입하여 약 2시간동안 soaking하였다. soaking 열처리후 열간압연을 하였으며, 각 PASS당 압하율을 25~50% 범위에서 7 PASS로 하여 최종 판두께가 4mm되게 하였다. 마무리 압연 온도는 약 950°C였다.

### 2.2 내식성 평가

4mm까지 열간압연된 시험편을 1100°C에서 3분간 소둔열처리를 한 후 즉시 수냉하여 탄화물을 완전히 고용시켜 내식성 시험편으로 사용하였다. 시험용액은 0.1M 황산 용액과 0.1M 황산과 1M 소금물을 혼합한 두가지 용액을 사용하였다. 용액내에 존재하는 용존산소는 질소를

300cc/min로 20분간 purging하여 제거하였으며, -1000mV(vs. SCE)에서 10분간 유지함으로써 시험편 표면에 형성된 산화막을 제거하였다. 산화막을 제거한 후 전위를 순간적으로 자연전위까지 상승하여 scan rate를 60mV/min.로 하여 양극분극곡선을 구하였다. 0.1M 황산과 0.1M 황산+1M 소금물의 두종류의 용액에서 Cu와 Mo 첨가에 따른 양극분극거동을 측정하였다. 0.1M 황산+1M 소금물의 혼합용액에서 양극분극곡선 측정시 자연전위에서 양의 방향으로 전위를 올리면서 전류밀도가 100 $\mu$ A/cm<sup>2</sup> 까지 도달한 후 음의 방향으로 전위를 내려 합금원소에 따른 재부동태화 영향을 조사하였다. 0.1M 황산용액에서는 자연전위로 부터 양의 방향으로 전위를 올려주면서, 양극분극거동에 미치는 Cu와 Mo의 영향을 조사하였다. 부동태 필름의 안정성 정도를 평가하는 potential decay 시험은 시험편을 0.1M 황산에서 400mV(vs.SCE)로 2시간 부동태화처리를 한 후 0.1M 황산+1M 소금물 혼합용액에서 부동태 필름의 파괴가 일어나기까지의 시간인 재활성화(reactivation) 시간을 측정하였다.

## 3. 결 과

### 3.1 양극분극거동에 미치는 Cu, Mo의 영향

Fig. 1은 상온의 0.1M 황산 용액에서 Cu함량에 따른 양극분극곡선으로 Cu함량이 증가함에

Table 1. Chemical Compositions of 304 Stainless Steels containing Cu and Mo(wt%)

No. of Specimens	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	B	Ti	Mo	Cu	N	Fe
1	0.04	0.73	1.23	0.008	0.002	18.25	8.76	0.0028	0.016	—	0.19	0.02	bal.
2	0.04	0.60	1.21	0.008	0.002	18.33	7.94	0.0027	0.016	—	0.47	0.06	bal.
3	0.04	0.63	1.22	0.008	0.002	18.33	7.69	0.0027	0.015	—	0.83	0.04	bal.
4	0.04	0.58	1.21	0.008	0.002	18.19	8.85	0.0028	0.014	0.23	—	0.04	bal.
5	0.04	0.65	1.23	0.009	0.003	18.38	8.66	0.0026	0.015	0.53	—	0.03	bal.
6	0.04	0.74	1.22	0.009	0.003	18.10	8.67	0.0026	0.017	0.86	—	0.04	bal.
7	0.04	0.65	1.23	0.009	0.003	18.48	8.69	0.0026	0.013	0.52	0.47	0.03	bal.

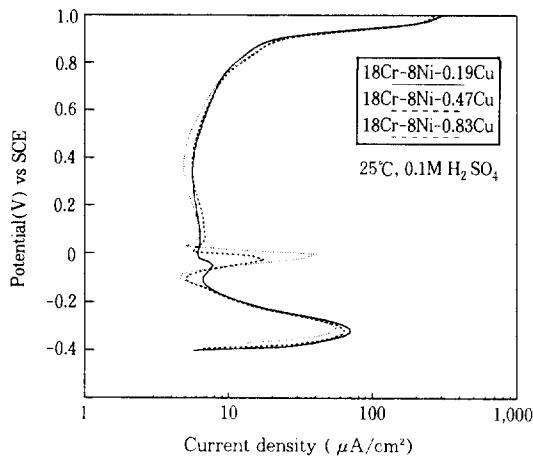


Fig. 1. Effect of Cu content on the anodic polarization behaviour

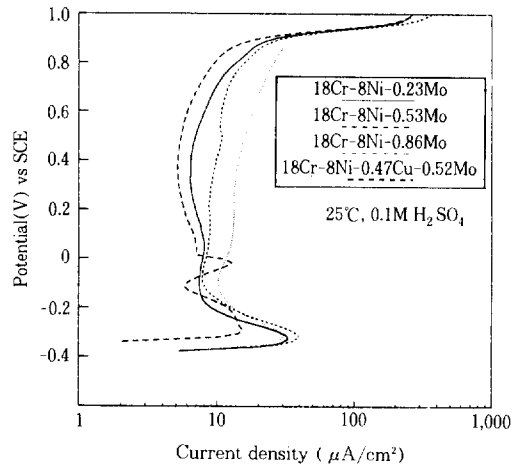


Fig. 2. Effect of Mo content on the anodic polarization behaviour

따라서 임계전류밀도는 감소하며, 부동태화 전류밀도는 변화가 없다. Cu함량에 비해서 0mV (vs. SCE) 에서 표면에 농축된 Cu의 용해에 기인하는 2차 양극용해 peak의 강도가 강해진다. 이것은 Cu의 함량이 많을수록 자연전위에서 부동태 전위로 전위가 상승됨에 따라서 Cr, Fe에 비해서 귀한(noble) Cu가 표면에 농축되는 정도가 커지기 때문이다. 표면에 농축된 Cu는 부동태 영역에서 Cu 이온으로 용해되기 전에는 부동태 전류밀도를 상당히 낮춘다. 이러한 결과는 금속 Cu가 황산용액에서 양극분극실험시 활성화 영역에서 스테인레스강에 비해 용해속도가 매우 낮다<sup>8)</sup>는 것과 잘 일치한다. Fig. 2는 상온의 0.1M 황산 용액에서 Mo 함량에 따른 양극분극곡선으로 Mo 함량이 증가함에 따라서 임계전류밀도( $I_c$ )는 약간 감소하는 경향을 보여주고 있다. 반면 부동태화 전류밀도( $I_p$ )는 Mo 함량이 증가 할수록 증가하는 경향을 보여주고 있다. M. Sakashita, N. Seo<sup>9)</sup>에 의하면 2가가 존재하는 용액에서는  $MoO_4^{2-}$  이온의 이온 선택성이 음이온 선택성을 나타내므로 피막중에 원소의 이동이 억제되고 탈수산화 반응이 억제되어 형성

되는 부동태 피막이 약해진다고 보고하고 있다.

본 실험에서 Mo 함량이 증가할수록 부동태화 전류밀도가 증가하는 현상은 피막외층에 형성되는 이와같은  $MoO_4^{2-}$  이온이 증가하기 때문이라 생각된다. Cu와 Mo를 복합첨가한 경우 부동태 전류밀도가 매우 낮은 값을 나타내고 있다. 이것은 자연전위에서 부동태 전위로 전위를 올려줄때 표면에 농축된 Cu의 용해에 의한  $MoO_4^{2-}$  이온의 음이온 선택성이 약해지기 때문이라고 생각한다. Fig. 3은 0.1M  $H_2SO_4$  + 1M NaCl 용액에서 구한 양극분극곡선으로 Cu 함량이 증가함에 따라서 임계전류밀도는 다소 감소하는 경향을 보이며, 부동태화 전류밀도는 약간 증가하는 경향을 보이고 있다. Fig. 4는 0.1M  $H_2SO_4$  + 1M NaCl 용액에서 구한 양극분극곡선으로서 Mo 함량이 증가함에 따라서 임계전류밀도, 부동태화 전류밀도가 감소하는 경향을 보이며, 공식전위는 높아지는 경향을 보여주고 있다. 여기서 주목되는 것은 Cu, Mo 복합첨가강이 Mo 단독첨가강에 비해 임계전류밀도, 부동태화 전류밀도가 매우 적은 값을 나타내며, 공식 저항성 또한 우수하다는 점이다.

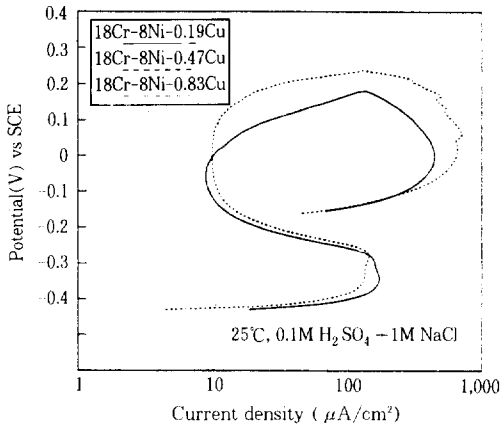


Fig. 3. Effect of Cu content on the anodic polarization behaviour

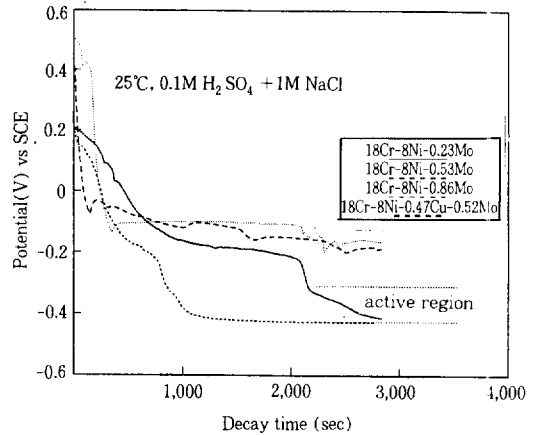


Fig. 5. Effect of Cu and Mo content on the potential decay behaviour in de-aerated 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1M NaCl

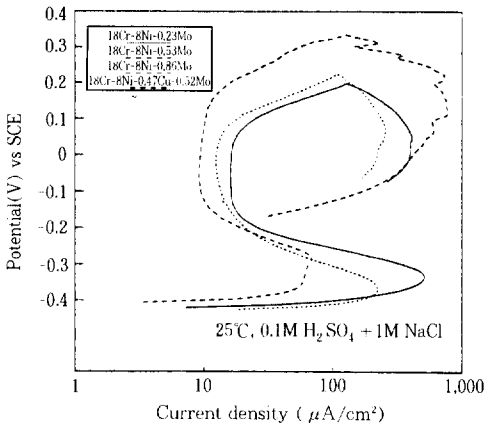


Fig. 4. Effect of Mo content on the anodic polarization behaviour

3.2 potential decay 시험

Fig. 5는 18Cr-8Ni-0.19Cu, 18Cr-8Ni-0.47Cu, 18Cr-8Ni-0.86Mo 및 18Cr-8Ni-0.47Cu-0.52Mo 강을 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서 400mV(SCE)에서 2시간 부동태화 처리한 후에 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1M NaCl 용액에서 potential decay 시험 결과를 나타낸 것이다. 부동태 필름 파괴로 인한 reactivation은 18Cr-8Ni-0.19Cu강의 경우 약 2000초

후에 나타나며, 18Cr-8Ni-0.47Cu 강은 약 700 초 후에 나타난다. 반면 18Cr-8Ni-0.86Mo 및 18Cr-8Ni-0.47Cu-0.52Mo강은 60분 이내에 부동태 필름의 파괴에 의한 reactivation은 나타나지 않았다. 따라서 Cu 단독 첨가는 부동태 필름의 안정성을 저하시키는 것을 알 수 있다.

3.3 표면분석

Fig. 6은 18Cr-8Ni-0.47Cu, 18Cr-8Ni-0.86Mo 및 18Cr-8Ni-0.47Cu-0.52Mo강을 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서 400mV(SCE)로 2시간 유지, 표면에 부동태 필름을 형성시킨 후 XPS로 표면 부터 깊이 방향으로 Cr<sub>2p</sub>3/2 spectra를 나타낸 것이다. XPS 분석시 표면은 2번 분석을 하기 때문에 최표면에 대해서 2개의 Cr<sub>2p</sub>3/2 spectra가 관찰된다. 3개 강종에 대해서 각각 12.5Å sputtering 후 Cr<sub>2p</sub>3/2 spectra를 보면 Cr의 chemical shift가 18Cr-8Ni-0.47Cu-0.52Mo > 18Cr-8Ni-0.86Mo > 18Cr-8Ni-0.47Cu 순으로 작아지는 것을 알 수 있다. 18Cr-8Ni-0.47Cu강의 경우 25Å sputtering 후 chemical shift가 나타나지 않는 것으로 부터 형성된 부동태 필름의 두께는 12.5

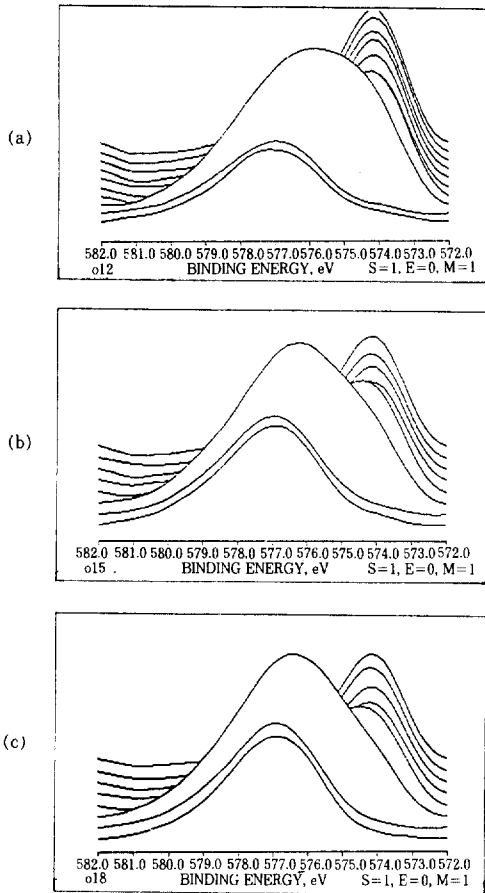


Fig. 6. Depth profile of  $Cr_{2p}^{3/2}$  spectra of passive film (a) 18Cr-8Ni-0.47Cu (b) 18Cr-8Ni-0.86Mo (c) 18Cr-8Ni-0.47Cu-0.52Mo

Å에서 25 Å 사이의 값을 가지는 것을 알 수 있다. 이에 비해서 18Cr-8Ni-0.86Mo 및 18Cr-8Ni-0.47Cu-0.52Mo강은 25 Å sputtering 후 Cr의 chemical shift가 관찰되는 것으로 보아 부동태 필름의 두께가 25 Å 이상되는 것을 알 수 있다. Fig. 7에 18Cr-8Ni-0.47Cu, 18Cr-8Ni-0.86Mo 및 18Cr-8Ni-0.47Cu-0.52Mo강의 최표면과 12.5 Å 되는 곳의  $Cr_{2p}^{3/2}$  spectra의 deconvolution에 의해, 부동태 필름내에 존재하는 총 Cr양과 산화된 상태의 Cr양을 구하였다. 18Cr-8Ni-

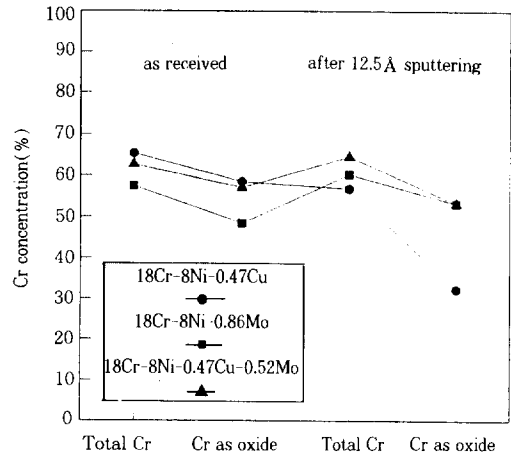


Fig. 7. Cr concentration of passive film

0.47Cu강은 최표면 부동태 필름에 존재하는 총 Cr의 농도는 중량으로 63.5%, 산화물로 존재하는 Cr의 양은 58.45%였으며, 12.5 Å sputtering 후에는 각각 56.79% 32.27%로 감소하였다. 18Cr-8Ni-0.86Mo강은 최표면 부동태 필름내의 총 Cr의 농도는 57.35%, 산화물로 존재하는 Cr의 양은 48.5%였으며, 12.5 Å sputtering 후에는 각각 60.26%, 53.17%였다. 18Cr-8Ni-0.47Cu-0.52Mo강은 최표면 부동태 필름내의 총 Cr의 농도는 62.6%, 산화물로 존재하는 Cr의 농도는 57.88%였다. 12.5 Å sputtering 후에 각각 64.46%, 53.23%였다. Cu 첨가강과 Mo 첨가강의 최표면에서 크롬 산화물의 양 차이는 거의 없으나, 내층에서는 Cu 첨가강의 경우 크롬 산화물의 형성이 상당히 억제된다는 것을 알 수 있다. Fig. 8은 18Cr-8Ni-0.47Cu강과 18Cr-8Ni-0.47Cu-0.52Mo강의  $Cu_{2p}^{3/2}$  spectra를 나타낸 것이다. Cu 첨가강에 비해 Cu, Mo 복합첨가강이 양극 용해후 Cu 농축이 큰 것을 알 수 있다. Fig. 9는 18Cr-8Ni-0.86Mo 강과 18Cr-8Ni-0.47Cu-0.52Mo 강 of  $Mo_{2p}^{3/2}$  spectra를 나타낸 것이다. 두 강종 모두 양극 용해시 표면에 Mo이 존재하는 것을 알 수 있다. 18Cr-8Ni-0.47Cu

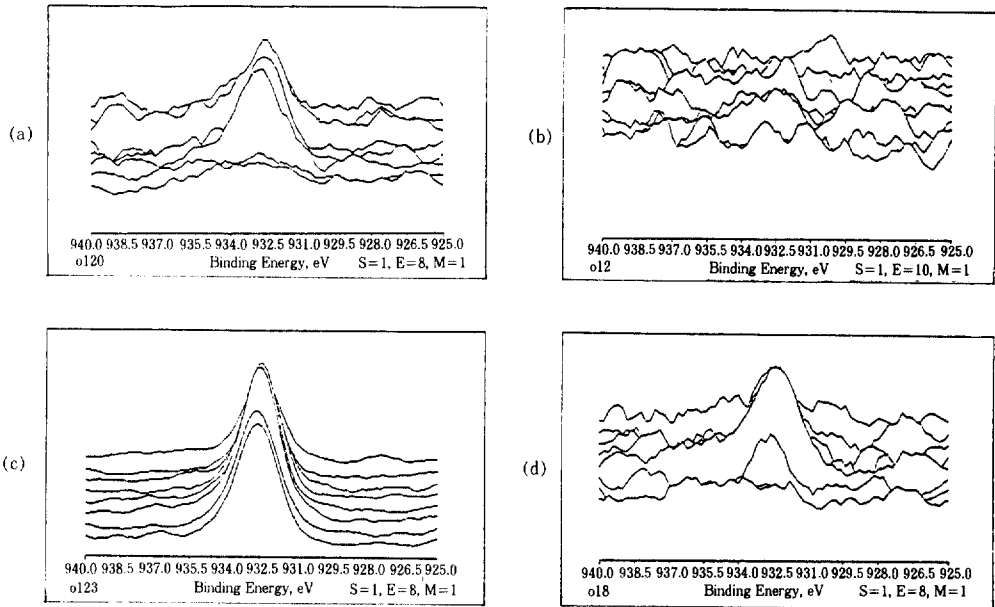


Fig. 8. Depth profile of  $\text{Cu}_{2p}^{3/2}$  spectra (a) 18Cr-8Ni-0.47Cu, after anodic polarization(-410mV to -310mV) (b) 18Cr-8Ni-0.47Cu, after holding at 400mV for 2hr. (c) 18Cr-8Ni-0.47Cu-0.52Mo, after anodic polarization(-410mV to -310mV) (d) 18Cr-8Ni-0.47Cu-0.52Mo, after holding at 410mV for 2hr.

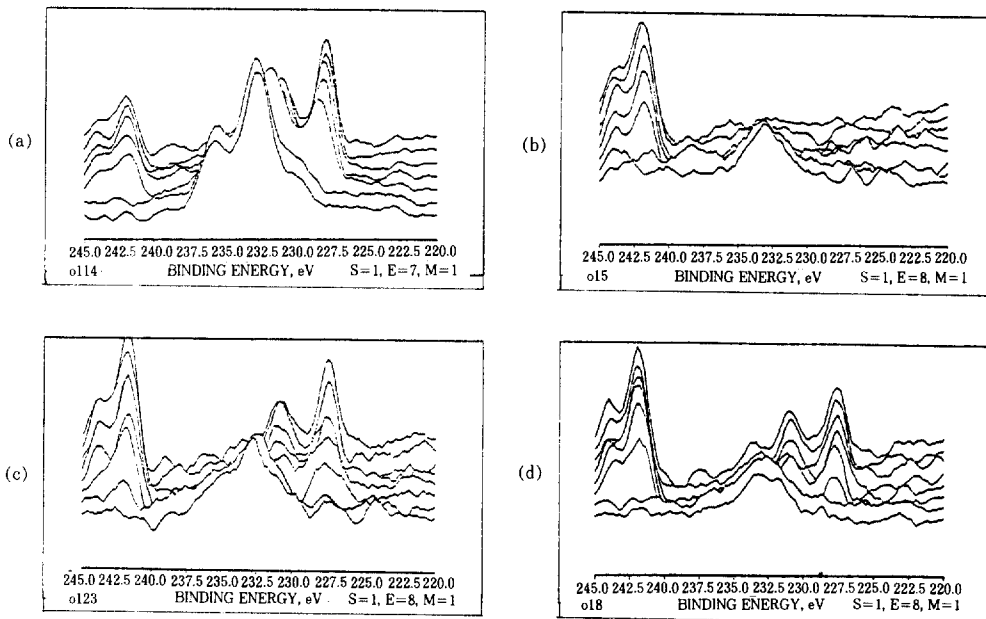


Fig. 9. Depth profile of  $\text{Mo}_{2p}^{3/2}$  spectra (a) 18Cr-8Ni-0.86Mo, after anodic polarization(-410mV to -310mV) (b) 18Cr-8Ni-0.86Mo, after holding at 400mV for 2hr. (c) 18Cr-8Ni-0.47Cu-0.52Mo, after anodic polarization(-410mV to -310mV) (d) 18Cr-8Ni-0.47Cu-0.52Mo, after holding at 410mV for 2hr.

-0.52Mo 강은 부동태 필름내에 Mo 산화물외에 금속 Mo도 많이 존재하는 것으로 보아, 활성태 영역에서 부동태 상태로 변화시 Mo의 용해가 상당히 억제되는 것을 알 수 있다.

#### 4. 고 찰

##### 내식성에 미치는 Cu 와 Mo 의 영향

스테인레스강에 Cu 함량이 증가할수록 활성태 영역에서 표면에 Cu의 농축이 일어나 용해속도가 감소하여 내식성이 향상된다. 표면에 부동태 필름을 형성시킨 후 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1M NaCl 용액에서 potential decay 시험시 18Cr-8Ni-0.47Cu강이 18Cr-8Ni-0.19Cu강 보다 빠른 시간내에 부동태 필름의 파괴가 일어났다. Yuan, Jiangnan<sup>8)</sup>은 18Cr-10Ni강과 18Cr-10Ni-2Cu강을 80℃, pH=2, 3.5% NaCl 용액에서 -300mV (SCE)에서 5초간 부동태 처리한 후 표면을 AES로 depth profile 결과 18Cr-10Ni강이 18Cr-10Ni-2Cu강에 비해 Cr농도가 높게 나타났다고 보고하고 있다.<sup>9)</sup> 본 실험에 사용된 시험편 표면의 XPS 분석과 Yuan Jiangnan의 결과를 종합해 보면 Cu 첨가강의 경우 Cu농도가 높을수록 부동태 단계에서 스테인레스강의 Cr 원소와 산소의 농축을 지연시켜 부동태 필름의 안정성을 저하시킨다고 생각할 수 있다. 따라서 Cu 단독 첨가강은 활성태 영역에서는 우수한 내식성을 나타내지만, 부동태 영역에서는 부동태 필름의 안정성이 떨어지기 때문에 내식성이 저하된다. 그러나 Cu첨가강에 Mo를 복합첨가하게 되면 활성태 영역에서 금속 Cu의 농축이 Cu단독첨가강에 비해서 매우 크게 일어난다는 점과, 부동태 단계에서 Mo의 용해가 억제됨에 따라 Clayton과 Lu<sup>10)</sup>가 제안한  $Mo + 4H_2O \rightarrow MoO_4^- + 8H^+ + 6e^-$  또는  $MoO_2 + 2H_2O \rightarrow MoO_4^- + 4H^+ + 2e^-$  반응에서 형성되는 MoO<sub>4</sub><sup>-</sup> 이온의 음이온 선택성의 약화로 인해 부동태 필름의 안정성 저하는 일어나지 않게 된다. 따라서 황산용액에서 Cu, Mo 복합첨가강은 부동태 영역에서도 우수한 내식성을 갖는다.

#### 5. 결 론

1) Cu 단독 첨가강의 경우 Cu 농도가 높을수록 부동태 단계에서 스테인레스강의 Cr 원소와 산소의 농축을 지연시켜 부동태 필름의 안정성을 저하, 내식성이 감소된다.

2) Cu 첨가강에 Mo를 복합첨가하게 되면 황산용액에서 부동태 필름의 안정성 저하는 일어나지 않게 된다. 이것은 Cu 첨가에 의해 Mo의 용해가 억제되어 MoO<sub>4</sub><sup>-</sup> 이온의 음이온 선택성이 약해지기 때문이다.

후 기 : 본 연구는 1992년도 포항종합제철주식회사의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. A. E. Yaniv, J. B. Lumsden and R. W. Staehle, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 490 (1977).
2. H. Ogawa and H. Omata, *Corrosion*, **34**, 52 (1978).
3. K. Hashimoto and K. Asami, *Corros. Sci.*, **19**, 3 (1979).
4. M. Seo and N. Sato, *Trans. ISIJ*, **19**, 504 (1979).
5. I. Olefiord, *Mat. Sci. Engineering*, **42**, 161 (1980).
6. A.J. Sedricks, *Corrosion of Stainless steel*, Wiley, New York (1979).
7. J. O. Edstrom and B. Skold, *J. Iron Steel Inst.*, **207**, 954 (1969).
8. Yuan Jiangnan, *Corrosion Science*, **33**, 851 (1992).
9. M. Sakashita and N. Seo, *Corrosion Science*, **17**, 473 (1977).
10. C. R. Clayton and Y. C. Lu, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 2465 (1986).