

26% Cr 페라이트 스테인레스 강의 내식성에 미치는 미세 합금 원소(Ti, Nb, Al, Cu) 영향

김 희 산 · Nicholas J. E. Dowling · 이 용 득
포스코 기술 연구소 스테인레스 연구팀

Effects of Micro Alloying Elements on Corrosion Resistance in Ferritic Stainless Steels Containing 26% Cr

Heesan Kim, Nicholas J. E. Dowling, Yong-Deuk Lee
STS Research team, POSCO Technical Research Laboratories

The effects of micro-alloying elements such as Ti, Nb, Al, Cu on corrosion properties were investigated. The intergranular corrosion attack(IGC) was examined with several tests such as strauss test, EPR(Electropotentiokinetic Reactivation), 40% HNO₃ etching to find out the optimum of the stabilizing ratio(=(Ti+Nb)/(C+N)). The effects of Al and Cu were studied with inclusion analysis, corrosion tests, passive film analysis. The minimum stabilizing ratio was 9 and the dual stabilization was required to more effectively prevent intergranular corrosion attack. The addition of Al and Cu improved crevice corrosion resistance as well as pitting resistance. The effect of Al and Cu could be explained with decrease of area fraction covered by inclusion and redeposition of Cu, respectively.

Keywords : ferritic stainless steel, dual stabilization, inclusion, aluminum, copper.

1. 서 론

일반적으로 내공식지수(PREN : pitting resistance equivalent number)가 35 이상일 경우 같은 내공식지수에서 페라이트 스테인리스강의 염수에 대한 내식성은 오스테나이트계 또는 이상계 스테인레스강에 비해 높은 것으로 보고되고 있다.¹⁾ 또한 스테인레스강이 해수 분위기에서 내식성을 갖기 위해서는 PREN이 35 이상이어야 한다는 연구결과^{1,2)}와 Ni 미첨가로 인한 낮은 생산비로 인해 고크롬 페라이트 스테인레스강의 개발을 위한 많

은 연구가 진행되어왔다. 그러나 고크롬 페라이트계 강은 예민화에 의한 입계 부식 및 BCC 결정 구조로 인한 인성의 취약성 때문에 그 용도가 오스테나이트강에 비해 제한되어 왔다.^{3,4)} 현재 강종 규격이 UNS446(23~27% Cr, 0.7~4.5% Mo) 이상의 고합금 페라이트계 강종은 여러 제철소에서 생산되고 있으며 주로 열교환기관 용도로 사용되어져 왔으나 도시의 현대화 및 생활수준이 향상됨에 따라 대형 건축물의 건축 외장재로 사용이 확대되고 있다.

Cr, Mo의 함량을 높인 페라이트계 스테인레

스강은 이들 원소 함량의 증가로 인해 내식성은 향상되나 인성의 급격한 감소를 나타낸다. 따라서, 내식성 및 인성을 향상시키기 위한 최선의 방법은 소재 내부의 C, N, O, S 원소와 같은 불순물의 함량을 감소시키는 것이다. 그러나 경제적인 면을 고려할때 이들 불순물 함량을 가능한 줄이고 새로운 합금원소의 첨가를 통한 내식성 및 인성을 향상시키는 것이 효과적이라 생각된다. 극저 C, N 고합금 페라이트계 강외의 경우 안정화 원소(Ti, Nb)의 첨가는 내식성을 향상시키나 인성을 감소시킨다.⁵⁾ 내식성 측면에서 두 안정화원소는 다음과 같은 각각의 장단점을 가지고 있다. Ti는 C, N 뿐만 아니라 S 및 O와도 반응력이 강하여 산화물, 황화물을 형성하여 내식성을 증가시키나 표면결함 및 연주중에 노즐막힘(nozzle-clogging)⁶⁾을 발생시킨다. 반면 Nb는 소둔 열처리시 결정립 성장을 억제하고 Ti 첨가시 발생하는 표면결함은 없으나 Ti 처럼 O, S와 반응이 활발하지 않다. 또한, Nb 첨가 강은 Ti 첨가 강에 비해 내공식성이 떨어진다.²¹⁾ 그러므로 내식성의 향상을 위해 Ti, Nb 복합 첨가 및 인성의 개선을 위한 최적의(Ti+Nb) 함량범위를 구하는 것이 중요하다.

인성을 향상시키기 위하여 불순물을 저감시키는 노력 이외에 인성에 미치는 Al, Cu, Ni원소들의 영향에 대한 연구가 되어왔다.^{1,14,15)} 이들 원소의 첨가는 인성을 향상시키나 내식성 측면에서 다음과 같은 각각의 장단점을 가지고 있다. Ni, Cu의 첨가는 황산용액에서 내식성을 증가시키나 용력부식저항성을 감소시키고 Al 첨가는 비등질산용액^{7,8)}에서 내식성 및 해수에서 용접부 내공식성을 향상시킨다고 보고되고 있다.

본 연구에서는 고크롬 페라이트강의 인성 및 내식성을 향상을 위하여 미량 첨가되는 합금원소(Ti, Nb, Al, Cu)가 내식성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 시편

고주파 진공 유도로서 용해된 30Kg의 ingot을 Ar 분위기, 1200℃에서 2시간 열처리 후에 6mm 두께의 판으로 열간 압연 후 수냉하였다. 열간 압연후 annealing 및 냉각 시 고온 석출상(σ/χ 상)의 석출을 피하기 위하여 압연 판을 1000~1100℃에서 1분 동안 열처리 후에 수냉하였다. 수냉된 판을 최종 두께가 3mm되게 냉간압연 후에 950℃에서 30초 동안 annealing 후 수냉 하였다. Annealing 후 결정립 크기는 ASTM No. 6~7(35~50 μ m)이었으며, 시편의 편평도를 증가시키기 위해 최종적으로 1~2% 압연(skin pass)을 실시하였다. 용해재의 내식성을 평가하기 위하여 상용재(Commercial alloy I & II)가 본 실험에 사용되었다. 본 연구에 사용된 용해재 및 상용재의 화학성분은 Table 1에 나타내었다.

2.2 개재물 및 석출물 분석

시편을 1 μ m까지 연마 후 Image analyzer (Cambridge instruments Quantimet 570)를 사용하여 개재물 크기 및 분포를 조사하였다. 또한 개재물의 성분은 EDS를 사용하여 분석하였다. 석출물은 replica 방법으로 추출후 EDS로 분석하였다.

2.3 입계 부식 시험

예민화 열처리를 하기 위하여 시편을 620℃에서 30분간 소둔 후 수냉하였다.⁴⁾ 각각 시편의 예민화 정도를 측정하기 위하여 Strauss 시험, Electropotentiokinetic Reactivation 방법(EPR)⁹⁾ 및 40% 질산 에칭법(3V, 30~60 sec)을 사용하였다. Strauss 시험은 ASTM A 763-Y 방법을 따라 다음과 같이 실시되었다. 각 시편은 10×40×3mm로 가공하고 120번까지 연마 후에 비등 황산용액(CuSO₄-50% H₂SO₄)에서 120시간

Table 1. Chemical compositions of experimental heats and commercial stainless steels

												(unit : weight percent)
Alloy No.	Cr	Mo	C+N	Nb	Ti	Ni	S	O	P	Mn	Si	Remarks
1	26	3.1	0.012	0.09	0.02	-	0.004	0.018	0.03	0.3	0.3	low Al ⁺⁺ high Al ⁺⁺ Cu ^{**} high Al ⁺ , Cu ^{**} low Al ⁺⁺ , Cu ^{**} low Al ⁺⁺ , Cu ^{**}
2	26	3.1	0.012	0.16	0.12	-	0.004	0.014	0.03	0.23	0.3	
3	26	3.1	0.010	0.18	0.1	-	0.004	0.005	0.03	0.3	0.3	
4	26	3.1	0.019	0.19	0.1	-	0.004	0.006	0.03	0.3	0.3	
5	26	3.1	0.013	0.21	0.02	-	0.004	0.007	0.03	0.3	0.3	
6	26	3.1	0.012	0.03	0.21	-	0.004	0.005	0.03	0.3	0.3	
7	26	3.1	0.011	0.15	0.09	-	0.004	0.004	0.03	0.3	0.3	
8	26	3.1	0.018	0.16	0.09	-	0.004	0.005	0.03	0.3	0.3	
9	26	3.1	0.014	0.16	0.08	-	0.004	0.005	0.03	0.3	0.3	
10	26	3.1	0.013	0.15	0.08	-	0.004	0.005	0.03	0.3	0.3	
11	26	3.1	0.013	0.15	0.08	-	0.004	0.003	0.03	0.3	0.3	
12	26	3.1	0.013	0.15	0.08	-	0.004	0.003	0.03	0.3	0.3	
13	26	3.1	0.014	0.16	0.07	-	0.004	0.003	0.03	0.3	0.3	
14	26	3.1	0.013	0.16	0.07	-	0.004	0.003	0.03	0.3	0.3	
15	26	3.1	0.013	0.16	0.07	-	0.004	0.002	0.03	0.3	0.3	
16	26	3.1	0.007	-	-	0.06	0.005	0.028	0.03	0.3	0.3	
17	26	3.1	0.009	-	-	0.05	0.005	0.004	0.03	0.3	0.3	
I	26	1.0	0.013	-	-	-	0.009	NA*	0.09	0.01	0.24	
II	27.4	3.5	0.043	-	0.44	2.02	0.002	NA*	0.025	0.33	0.33	Al:0.44, Cu:0.027

low Al⁺⁺ : 0.005-0.03, high Al⁺ : 0.05-0.13, Cu^{**} : 0.2-0.5.

NA* : Not analyzed.

동안 침적하였다. 침적 실험 후 굽힘성 시험을 통하여 예민화 정도를 결정하였다. 또한 EPR 시험을 위해 시편은 1 μ m까지 연마되었으며 예민화 정도는 Streicher에 의해 제시된 방법을 따라 예민화 정도를 최대 활성화전류(i_a : maximum current density at activation peak)와 최대 재활성화 전류(i_r : maximum current density at reactivation peak)의 비로 나타내었다. 그러나 Streicher에 의해 제시된 용액은 본 시편의 예민화 정도를 측정하기에는 적합하지 않아 30 $^{\circ}$ C, 2M H₂SO₄+0.5M NaCl+0.05M KSCN 용액에서 EPR시험을 실시하였다. 실험 전 최소 30분 동안 질소가스를 사용하여 용존 산소를 제거 후 시편의 전위를 부식 전위로부터 0.3 V vs. SCE까지 100mV/min 속도로 주사 후 같은 속도로 초기의 부식전위까지 역으로 주사하였다.

2.4 틈 부식 시험

틈부식 저항성에 미치는 합금 성분의 영향을 조사하기 위하여 ASTM G48A-D 방법을 사용

하였다. 시편표면을 120번까지 연마 후 multi-crevice washer를 사용하여 인공적으로 틈을 만든 후 30 $^{\circ}$ C 및 32.5 $^{\circ}$ C에서 6% FeCl₃ 용액을 사용하여 72시간 침적후 부식 자극의 수(number of slots)로 틈부식정도를 평가하였다.

2.5 분극 시험

공식전위 및 부동태전류 측정을 통하여 내식성을 평가하기 위하여 산성 용액(50 $^{\circ}$ C, 5M NaCl, pH=0.5)과 중성 용액(70 $^{\circ}$ C, 3.5% NaCl)에서 분극실험을 실시하였다. 시편은 600번까지 연마되었으며 산성 용액의 pH는 황산을 사용하여 조정되었다. 분극전 최소 30분 동안 질소가스를 사용하여 용존 산소를 제거 후 시편의 전위를 부식 전위로부터 20mV/min 속도로 주사하였다.

2.6 부동태 피막 분석

내식성에 미치는 합금 성분의 영향을 조사하기 위하여 시편을 1 μ m까지 연마하여 3% NaCl

대기 분위기에서 24시간 침적 후 XPS(Phi 5400)를 사용하여 부동태 피막의 성분을 조사하였다. 부동태 피막을 분석하기 위하여 2가지 방법이 사용되었다. 첫째는 표면부 부동태 피막 화학 조성 및 구성 물질을 측정하기 위하여 전자 에너지의 측정각도를 변화시키면서 XPS 실험을 실시하였다. 두 번째는 부동태 피막의 두께 및 깊이에 따른 조성 변화를 측정하기의 표면을 에칭 하면서 XPS 실험을 실시하였다. 이때 에칭속도는 Ta_2O_5 로 보정하였으며 에칭 속도는 분당 2.4nm이었다. Au-4f_{7/2}(84 eV), Ag-3d(368 eV), Cu-2p(334.95 eV)를 기준점으로 하여 기기의 결합 에너지가 보정되었으며 charging effect에 의한 측정 에너지 spectrum의 이동 현상을 보정하기 위하여 측정된 결합에너지 spectrum은 C-1s(284.6 eV)를 기준으로 보정되었다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 예민화에 미치는 Ti, Nb의 영향

Fig. 1와 Table 2는 예민화 열처리 후 시편의 예민화에 미치는 안정화 원소 및 안정화 원소비 ($= (Ti+Nb)/(C+N)$)의 영향을 EPR, Strauss 시험, 40% HNO₃ 에칭 시험으로부터 얻어진 결과를 나타내고 있다. Fig. 1의 Strauss 결과에 의하면 안정화 원소비가 9 이상인 시편에서는 (No. 1 & 3 용해재) 입계부식이 관찰되지 않았으나 안정화 원소 미첨가 강(No. 17 용해재)에서는 입계부식이 관찰되었다. EPR 및 질산에칭 실험 결과도 앞의 결과와 거의 일치하고 있다. 그러나 Nb만을 안정화 원소로 첨가된 시편(No. 1 & 5 용해재)에서 미세하게 입계 부식이 관찰되었으며 특히 No. 5 용해재는 안정화비가 17.9임에도 불구하고 입계 부식이 관찰되었다. 내식성에 미치는 Ti의 영향을 고찰하기 위하여 replica 방법으로 No. 1 용해재에서 석출물을 추출한 후 석출물의 성분을 EDS를 사용하여 분석하였다(Fig. 2). Ti이 0.12% 첨가된 시편(No. 3 용해



(a) $(Ti+Nb)/(C+N) = 9.2$



(b) $(Ti+Nb)/(C+N) = 27.1$



(c) $(Ti+Nb)/(C+N) = 0$

Fig. 1. Results of Modified strauss test(Cu-CuSO₄-50% H₂SO₄), boiling for 5 days, followed by 180° bending : (a) $(Ti+Nb)/(C+N) = 9.2$ (Heat No. 1), (b) $(Ti+Nb)/(C+N) = 27.1$ (Heat No. 3), (c) $(Ti+Nb)/(C+N) = 0$ (Heat No. 17).

Table 2. Effect of stabilizing elements on intergranular corrosion attack(IGC) after heat treatment at 620°C for 30min

Alloy No.	HNO ₃ etching	EPR IGC(i_p/i_a , %),
1	Slight IGC	1.67
2	No IGC	-
3	No IGC	0.60
4	No IGC	-
5	Slight IGC	0.43
6	No IGC	-
7	No IGC	0.75
8	No IGC	-
9	No IGC	0.49
10	No IGC	0.16
11	No IGC	0.68
12	No IGC	-
13	No IGC	-
14	No IGC	-
15	No IGC	0.81
16	No IGC	5.92
17	Slight IGC	2.82
Commercial alloy I	Slight IGC	7

재)에서는 Ti를 포함하는 황화합물이 관찰되었으나 Ti가 미량 첨가(0.02%)된 시편(No. 1 용해재)에서는 황화합물이 관찰되지 않았다. 그러므로 Ti 미첨가 강에서 나타나는 부식의 현상은 내식성에 미치는 S의 영향으로 생각되며 Dowling 등의¹¹⁾ 다음과 같은 결과로 설명할 수 있었다. 3% NaCl용액에서 18Cr-8Ni강의 내식성에 미치는 S, Ti, Nb의 영향을 Electrochemical noise method을 사용하여 조사한 결과 15 ppm S가 첨가된 강에서는 내식성의 저하를 관찰하지 못했으나 300 ppm이상의 S 함유한 강에서는 내식성의 저하가 관찰되었으며 300 ppm S를 함유한 강에 Cd, Ti의 첨가시키면 내식성이 향상된다고 보고하였다. 또한 이들 현상은 Cd, Ti가 용해 중에 MnS의 형성을 억제하여 수용액에서 보다 안정한 황화물의 형성으로 설명하였다. 그러므로 Nb는 Ti와 달리 수용액에서 안정한 황화물을 형성시키지 못하여 국부부식의 발생 장소로 알려진 MnS¹⁰⁾ 형성을 억제하지 못하

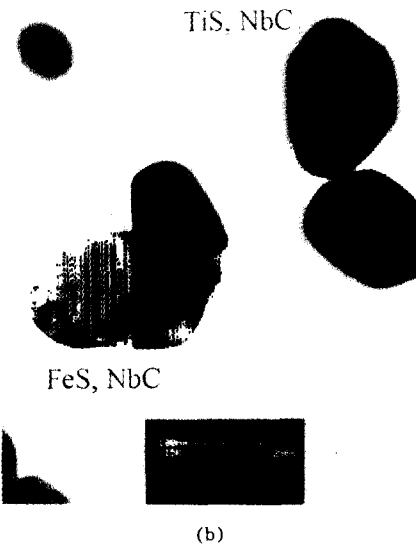
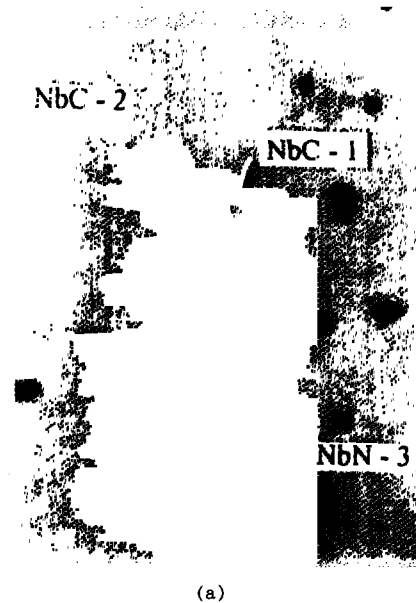


Fig. 2. Identification of inclusions by EDS : (a) Heat No. 1, (b) Heat No. 3.

기 때문에 안정화 원소로 Nb만 첨가 시 입계 부식이 관측된 것으로 사료된다. 또한 상용재 및 용해재의 EPR 시험결과에 따르면 안정화 원소를 미첨가한 시편(No. 17 용해재)에 비해 26Cr-

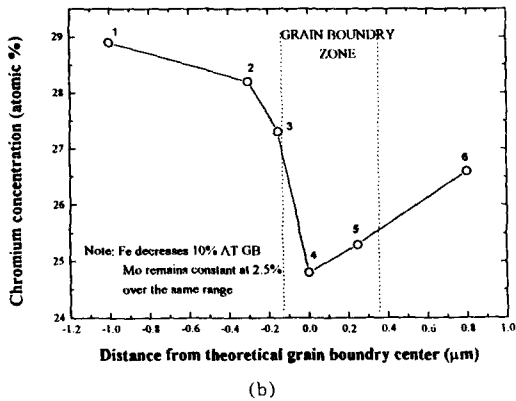
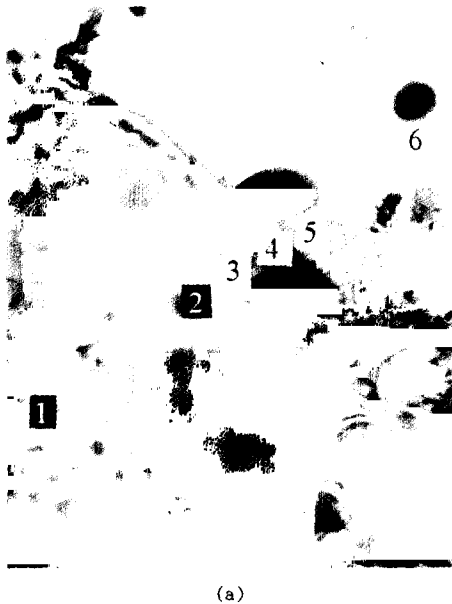


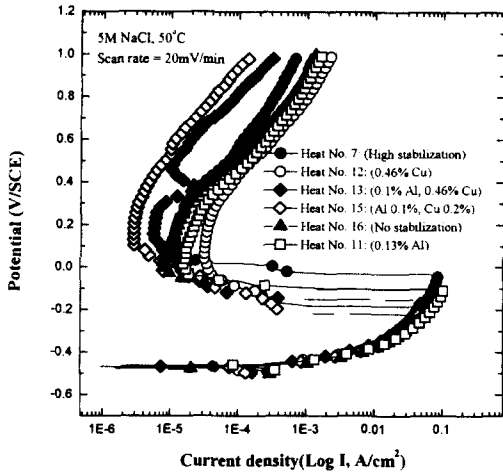
Fig. 3. TEM thin foil grain boundary zone after sensitization heat treatment of Heat No. 1, the numbers indicating the positions where Cr concentration was analysed by EDS : (a)Bright field, (b) Cr concentrations across grain boundary.

1Mo 강(No. I 상용재)의 예민화 정도($i_r/i_a=7%$)는 매우 높았다. 이는 상용재에 비해 용해재의 Mo의 함량이 높아서 질소나 크롬의 확산을 억제하여^{23,24)} 고갈층 형성의 어려움에 기인한 것으로 생각된다. Fig. 3은 안정화 원소비가 9인 시험재(No. 1 용해재)를 예민화 열처리 후 EDS

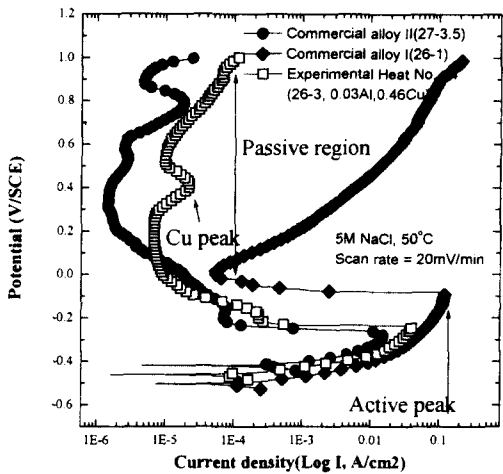
를 사용하여 결정립계 주위 크롬 농도 구배를 나타낸 것이다. 입계에서 나타난 최소 크롬 함량은 24.5 a/o로 크롬 함량이 18% 이하가 되는 크롬 고갈층은 관찰되지 않았다. 그러므로 Ti, Nb가 복합 첨가된 강에서 안정화비가 9이상이면 예민화를 방지하기 위한 충분한 양으로 생각되며 이는 Strauss 시험과 잘 일치한다. 안정화비가 9인 시험재(No. 1 용해재)의 높은 입계부식민감도($i_r/i_a=1.67%$)는 Ti의 미첨가에 의한 입계부식으로 생각될 수 있으나 No. 1 용해재과 Ti 함량이 유사한 No. 5 용해재의 입계부식민감도(i_r/i_a)가 0.43%인 것을 고려할 때 단지 Ti의 영향으로 설명할 수는 없다. 다른 용해재에 비해 No. 1 용해재의 산소 함량은 180ppm으로 Fig. 8에 나타난 것처럼 표면에 많은 산화물이 존재하였으며 EPR 실험시 이들 또는 주위 기지에서 용해에 의한 틈 형성에 의하여 입계부식민감도가 높게 나타난 것으로 추측된다.

3.2 공식 저항성

Fig. 4과 Fig. 5는 각각 산성 및 중성 염수에서 시험편의 합금 성분의 변화에 따른 공식 저항성을 나타낸 것이다. 산성용액에서 Al, Cu 단독 또는 복합 첨가에 따른 활성화 및 부동태화 전류의 큰 변화는 관찰되지 않았고 상용재(27.3Cr-3.5Mo, No. II 상용재)에 비해 높은 부동태화 전류를 나타내고 있다. 그러나 중성 용액에서는 Cu, Al이 복합 첨가된 시험재에서 공식전위는 900mV_{sce}로 Al 단독 첨가 강 또는 미첨가 강에 비해 높았을 뿐만 아니라 상용재(27.3Cr-3.5Mo, No. II 상용재)와 비교해도 내공식성이 우수하였다. Cu 첨가에 의한 공식 전위 향상에 관한 결과는 Huang과 Sato등의 결과와 일치하지 않는다.^{16,17)} Sato¹⁷⁾는 26% Cr 페라이트 강의 내식성에 미치는 합금 원소에 대한 연구를 통하여 Cu의 첨가가 활성화 전류를 감소시키지만 부동태막이 안정한 전위 영역에서 다시 용액으로 용출하여 공식 자리를 제공하므로 이로 인하여 내식



(a)



(b)

Fig. 4. Polarization curves of ferritic stainless steels in acidic 5M NaCl solution (pH=0.5) : (a) Experimental Heats, (b) Commercial stainless steels.

성의 감소가 발생한다고 언급하고 있다. 그러나 Ujio등은²⁾ 페라이트강의 내식성에 미치는 합금 성분의 영향에 대한 연구를 통하여 Cu의 함량에 따라 공식 전위는 감소하나 Cu의 함량이 0.5% 이내에서 공식 전위의 감소는 관측되지 않았으며 공식내부에서 Cu이온의 재환원에 의해 공식의

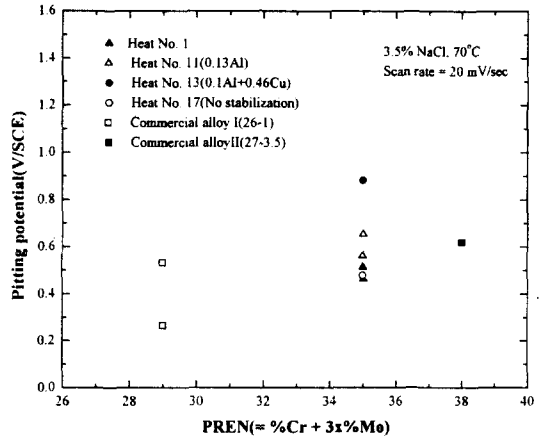


Fig. 5. Effect of minor alloy elements on pitting potential in 3.5% NaCl solution.

성장을 억제한다고 보고하였다. 본 실험에 사용된 재료에는 Mo가 3% 첨가된 강으로 재부동태화 속도가 빠르기 때문에 Cu 첨가에 따른 공식 전위의 감소의 영향을 상쇄하며, 공식 내부에서 Cu의 재환원에 의해 기지의 용해를 억제하므로 내공식성이 개선된 것으로 생각된다. 또한 Al-oxide가 중성 용액에서는 안정하지만 산성 용액에서 불안정하므로 중성용액에서는 Al의 첨가에 의한 강 중의 산소 함량의 감소 및 oxide 개재물량의 감소(Fig. 8)로 인해 내공식성을 향상시키는 것으로 생각된다. 내식성에 미치는 Al의 영향은 “틈 부식 저항성”의 절에서 자세히 언급하고자 한다.

3.3 부동태 피막 분석

미세 합금이 직접적으로 부동태 피막의 성질에 관여 여부를 조사하기 위하여 시편을 3% NaCl에 24시간 침적 후 부동태 피막의 화학 조성은 XPS를 사용하여 조사하였다. Table 3은 부동태 피막 표면 쪽의 조성을 측정하기 위하여 전자에너지의 측정 각도를 변화시키면서 얻어진 결과로부터 각 원소의 농도(atomic concentration, %) 및 각각 원소의 금속 농도를 기준으로 하여 각각의 원소를 포함하는 물질의 원자농도

Table 3. Atomic concentrations of Cr, Mo, Fe, O calculated from XPS spectrum in passive film(carbon was not considered)

Take off angle=30°				Take off angle=30°			
Element	a/o ^a	Species	[Me ion]/[Me] ratio ^b	Element	a/o ^a	Species	[Me ion]/[Me] ratio ^b
Fe (2p _{3/2})	11.2	Metal Fe	1.0	Fe (2p _{3/2})	19.23	Metal Fe	1.0
		Fe ²⁺	2.8			Fe ²⁺	0.77
		Fe ³⁺	3.68			Fe ³⁺	0.85
		Fe(Me)O ₄ ^c	1.0			Fe(Me)O ₄ ^c	0.25
Fe (2p _{3/2})	10	Metal Cr	1.0	Fe (2p _{3/2})	14.76	Metal Cr	1.0
		Cr ₂ O ₃	9.58			Cr ₂ O ₃	4.83
		Cr(OH) ₃	3.73			Cr(OH) ₃	1.93
		CrO ₃	1.84			CrO ₃	0.8
		CrO ₄ ²⁻	0.84			CrO ₄ ²⁻	0
Mo (3d)	0.36	Metal Mo	1.0	Mo (3d)	0.73	Metal Mo	1.0
		MoO ₂	0.9			MoO ₂	0.38
		Mo(OH) ₂	0.072			Mo(OH) ₂	0.67
		MoO ₄ ²⁻	1.0			MoO ₄ ²⁻	0.42
		MoO ₃	0.75			MoO ₃	0.38
O (1s)	77.7	-	-	O (1s)	65.3	-	-

^a: atomic concentration in percent.

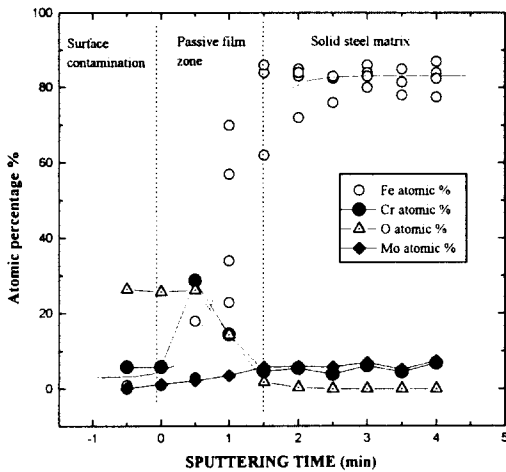
^c: Me in Fe(Me)O₄ indicating Cr or Mo.

^b: The ratio of the metal ion concentration to the metal concentration.

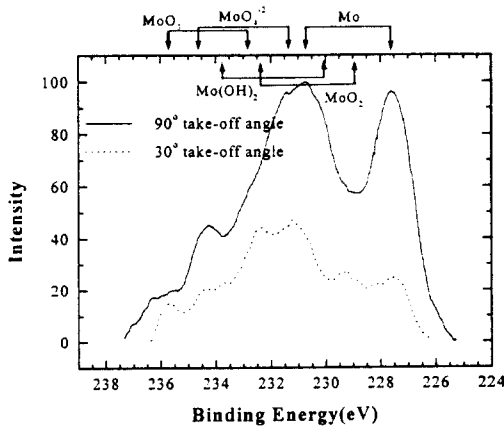
비를 나타내었다. 부동태 피막을 구성하는 주요 물질은 Cr₂O₃와 Fe-oxyanion이다. 그러나 낮은 각도(20°)에서 MoO₄²⁻(Fig. 6-(b)), MoO₃, CrO₄²⁻ 원들의 함량의 증가는 이들이 최외측부 표면을 구성하고 있는 주요 원소라고 생각되며 이는 bipolar model을 제안하고 XPS 분석을 통해 설명한 Clayton과 Lu의 결과¹⁸⁾와 일치한다. 특히 Fe-2p_{3/2} spectrum에서 관측된 높은 에너지(733.4eV)¹⁹⁾는(Cr,Mo)O₄²⁻와 결합된 Fe²⁺에서 얻어진 spectrum으로 MoO₄²⁻(Fig. 6-(b)), CrO₄²⁻의 존재를 뒷받침하고 있다. 표면 분석시 관측된 금속원소 spectrum은 부동태 피막의 두께가 Cr, Fe, Mo 원소의 전자 escaping 깊이(2~3nm)²⁰⁾와 유사하여 기지금속으로부터 얻어진 것으로 생각된다. Fig. 6-(a)에 나타난 Fe, Cr 성분이 모재의 성분과 일치하는데 요구된 sputtering시간(1.5min)으로부터 계산된 두께(3.6nm)는 앞서 예측된 결과와 일치함을 알 수 있다.

표면분석시 앞서 언급된 원소 외에 미량 첨가

된 Ti, Nb, Cu, Al 원소들은 부동태 피막에서 관측되지 않았다. Macdonald 등은 Laser Ionization에 의한 표면 분석기를 이용하여 Ni-Al, Ni-Ti, Ni-Mo합금을 중성 인산용액에서 침적 후 이들 합금의 부동태 피막을 분석하였다.¹²⁾ 부동태 피막에 편석 정도는 다음과 같은 순서로 감소하였다고 보고하고 있다: Mo>Ti>Al. 본 연구에 사용된 시편에서도 앞의 결과와 경향이 같다고 생각되며 위의 XPS 결과로부터 Ti, Nb, Al는 직접적으로 부동태 피막의 형성에 기여하지 않는 것으로 생각된다. 일반적으로 Cu는 산성 용액에서 침적 후에 잘 관측된다. 즉 활성화 영역에서 부동태 피막이 용해되면서 Cu가 표면에 농축되어 부동태 피막에서 관측된다. 본 실험에 사용된 용액은 중성 NaCl 용액으로 부동태 피막이 용해되지 않는 분위기 즉 활성화 영역이 존재하지 않아서 Cu peak가 관측되지 않은 것으로 생각된다. 그러나 침지 실험시 부식전위는 -80mV vs. SCE로 Cu가 부동태 피막에 존재하



(a)



(b)

Fig. 6. Results of XPS analysis in 26Cr-3Mo ferritic stainless steel(Heat No. 16) : (a) Depth profile, (b) Mo-3d spectrum.

였다면 용해되기에 충분한 전위이므로 이에 대한 가능성도 배제할 수 없을 것으로 생각된다.

3.4 틈 부식 저항성

틈부식 저항성에 미치는 합금원소(Ti, Nb, Cu, Al)의 영향에 대하여 Fig. 7에 나타내었다. Ti, Nb는 틈부식 저항성에 무관하였으며, 틈부식 시험에 사용된 시편이 예민화 처리되지 않았기 때문에 생각된다. 또한 안정화원소의 영향

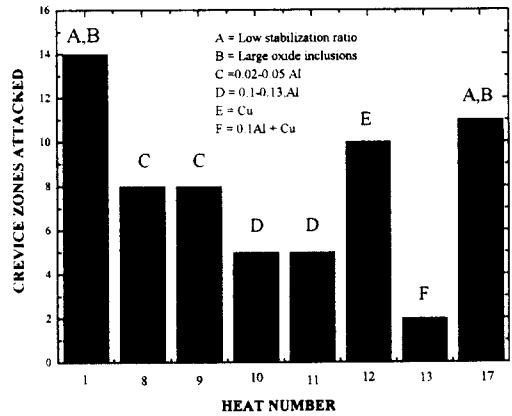


Fig. 7. Effect of micro alloy elements on crevice corrosion resistance in 6% FeCl₃ at 30 and 32.5°C.

과 달리 Al, Cu의 첨가는 틈부식 저항성을 향상시켰으며 앞의 내공식성 실험 결과와 잘 일치하였다. 특히 0.1% 정도의 Al 첨가는 No. 1 용해재에 비해 틈부식 저항성을 85%(No. 13 용해재) 정도 향상시켰다. Cu의 영향은 널리 알려진 공식의 끝에서 재환원에 의하여 pit의 성장을 막는 설명이외에 Cu 이온이 S와 반응하여 안정한 화합물(Cu₂S, pK=54.2¹³)을 형성하여 MnS의 형성을 억제한다는 것으로도 설명될 수 있다. Al에 의한 내식성 개선 효과는 부동태 피막의 부동태화의 변화나 기지금속에 존재하는 표면 결함의 감소로 설명될 수 있다. 부동태 피막의 분석 결과에 의하면 Al가 직접적으로 피막 형성에 관여하지 않으므로 Al 첨가에 의한 내식성 개선 효과는 후자에 의한 것으로 생각된다. Al 첨가는 강 중의 산소 농도(Table 1) 및 Oxide 개재물량(Fig. 8)을 감소 시켰을 뿐만 아니라 개재물의 화학 조성을 변화 시켰다. Al 미첨가 강에서는 수용액에서 불안정한 미량의 Mn-oxide가 함유된 개재물이 관측되었으나 Al이 첨가된 강에서는 Al-oxide가 주 개재물이었고 Mn-oxide가 포함된 개재물은 관측되지 않았다. Mn-oxide는 pH 값이 9 이하에서 안정하지 못하므로²²⁾ Mn-oxide의 용해에 의하여 내식성

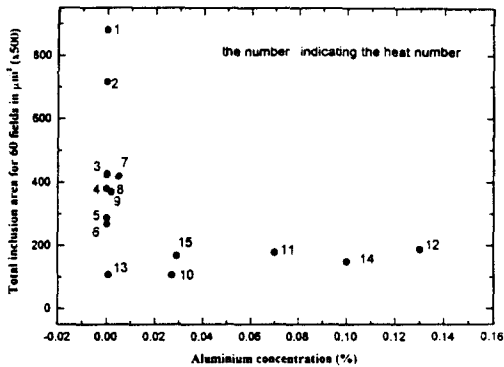


Fig. 8. Influence of Al concentration on area fraction covered by inclusion.

의 감소가 발생된 것으로 생각된다. 이외에도 Al은 용해 중에 산소와 반응하여 Ti가 S와 요이하게 반응함으로써 내식성을 향상시킬 것으로 예측된다. 이처럼 내식성에 미치는 Al, Cu 각각의 효과는 재환원 및 소재의 산소 농도의 저감으로 설명할 수 있었으나, 이들의 복합 첨가시 내식성의 상승 효과에 대하여는 좀더 연구가 필요하다.

4. 결 론

본 연구에서 행한 26% Cr 페라이트계 스테인레스강의 내식성에 미치는 미량 원소(Ti, Nb, Al, Cu)의 영향은 다음과 같다.

1) 입계 부식을 방지하기 위하여 Nb의 단독 첨가 보다 Ti, Nb의 복합 첨가가 효과적이며 안정화 원소비(= (Ti+Nb)/(C+N))가 9 이상이어야 한다.

2) Al, Cu 첨가는 틸부식 및 공식 저항성을 증가시켰으며 이들 효과는 Cu의 재환원과 Al 탈산에 의한 개재물 양의 저감 및 개재물 조성의 변화로 설명할 수 있다.

후 기

본 연구 수행을 도와준 이용현 박사, 김영태, 박미남님께 감사드립니다.

References

1. A. P. Bond and H. J. Dundas, *Materials Performance*, **23**, 39 (1984).
2. T. Ujio, K. Yosioka, O. Hashimoto, T. Kawasaki, S. Fuyuki and S. Amano, "Development of high alloy stainless steels with corrosion resistance to seawater environment", Proc. Int. Conf. Stainless Steels, Chiba, ISIJ, 1991, pp. 337-342.
3. W. Gordon and A. Van Bennekom, *Mats. Sci. Technol*, **12**, 126 (1996).
4. R. F. Steigerwald, A. P. Bond, H. J. Dundas and E. A. Lizlovs, *Corrosion*, **33**, 279 (1977).
5. B. Pollard, *Metals Technology*, January, 31 (1974).
6. Y. Gao and K. Sorimachi, *ISIJ International* **33**, 291 (1993).
7. M. Colombie, A. Condylis, A. Desestret, R. Grand and R. Mayoud, *Revue de Metallurgie*, December, 1973.
8. J. J. Demo, *Metallurgical Transactions*, **5**, 2253 (1974).
9. A. P. Majidi and M. A. Streicher, *Corrosion*, **40**, 584 (1984).
10. G. S. Eklund, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 467 (1974).
11. N. J. E. Dowling, C. Duret-Thal, G. Auclair, J.-P. Audouard and P. Comgrade, *Corrosion*, **51**, 343 (1995).
12. D. D. Macdonald, M. Ben-Haim and J. Palix, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3269 (1986).
13. S. Licht, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2971 (1988).
14. D. Y. Ryoo, POSCO Report, May (1996).
15. H. S. Kim, POSCO Report, November (1997).
16. H.-T. Lin, W. T. Tsai, J.-T. Lee, and C.-S. Huang, *Corr. Sci.*, **33**, 691 (1992).
17. M. Seo, G. Hultquist, C. Leygraf and N. Sato, *Corr. Sci.*, **26**, 949 (1986).
18. C. R. Clayton and Y. C. Lu, *Corr. Sci.*, **29**, 881 (1989).

19. G. P. Halada, D. Kim and C. R. Clayton, *Corrosion*, **52**, 36 (1996).
20. M. P. Seah and W. A. Dench, *Surf. and Int. Anal.*, **1**, 1 (1979).
21. C. Åslund, "Properties and applications of low interstitial 18 and 25% Cr-Mo ferritic stainless steels", *Stainless steels 77*. London, England, 1977, pp. 35-47.
22. M. A. Baker, and J. E. Castle, *Corr. Sci.*, **33**, 1295 (1995).
23. R. J. Hodges, *Corrosion*, **27**, 119 (1971).
24. C. R. Rarey and A. H. Aronson, *Corrosion*, **28**, 255 (1978).