

합금원소(Cr, Mo, W, Ni)가 스테인리스강의 재부동태 속도 및 응력부식균열에 미치는 영향에 관한 연구

조 은 애 · 권 혁 상

한국과학기술원 재료공학과

A Study on the Effects of Alloying Elements(Cr, Mo, W, Ni) on the Repassivation Rate and Stress Corrosion Cracking of Stainless Steels

E. A. Cho and H. S. Kwon

Dep. of Mat. Sci. and Eng., KAIST, 373-1 Kusung-dong Yusung-gu Taejon 305-701

Effects of alloying elements(Cr, Mo, W, and Ni) on the repassivation kinetics of Fe-Cr stainless steels in deaerated $MgCl_2$ solution at $50^\circ C$ were examined using the rapid scratching electrode technique under a potentiostatic condition. The repassivation kinetics of the alloys was analyzed in terms of the current density flowing from the scratch, $i(t)$, as a function of the charge density that has flowed from the scratch, $q(t)$. Repassivation on the scratched surface of the alloys occurred in two kinetically different processes; passive film initially grew according to the place exchange model in which $i(t)$ is linearly proportional to $q(t)$, and then according to the high field ion conduction model in which $i(t)$ is linearly proportional to the $1/q(t)$ with the slope of cBV , where c is a constant for the alloy, B is a constant related with the activation energy barrier for ion movement and V is the potential difference across the passive film. The value of cBV for an alloy was to be found to be a parameter representing the repassivation rate and the protectiveness of the passive film. The influences of alloying elements(Cr, Mo, W, and Ni) on the repassivation kinetics of Fe-Cr stainless steels were quantitatively evaluated by examining the effects of these elements on the cBV , and discussed the protectiveness of passive film and the stress corrosion susceptibility of alloys in terms of the value of cBV .

Keywords: ferritic stainless steel, repassivation kinetics, scratching electrode technique, alloying element.

1. 서 론

스테인리스강의 우수한 내식성은 표면에 매우 얇은 일종의 산화막인 부동태 피막을 형성하기 때문이다. 부동태 피막은 대부분이 Cr 산화물로,

수용액에서 금속용해 반응(부식)을 방해하는 보호막으로 작용한다.

염화물 분위기에서 스테인리스강의 부동태 피막이 국부적으로 파괴되면 핏팅(pitting)이나 응력부식균열(stress corrosion cracking, SCC)과

같은 국부부식이 일어나는데 이때 핏팅이나 SCC의 발생여부는 피막의 국부적 파괴와 이와 함께 진행되는 금속용해 반응, 그리고 피막 재생성 반응, 즉 재부동태 반응의 상대적 속도에 의해 결정된다.¹⁾ 최근 여러 연구자들에 의해 재부동태 거동(kinetics)이 내식 합금의 국부 및 용력 부식 저항성을 결정하는 주요한 인자임이 밝혀지면서^{2,3)} 재부동태 거동에 관한 연구의 중요성이 강조되고 있다.

재부동태 거동은 부동태 피막 성장 이론으로 설명된다. Sato⁴⁾는 부동태 피막이 산소이온과 금속원자가 서로 자리바꿈을 하면서 성장한다는 '자리바꿈 모델(place exchange model)'을 제안하였다. 반면에 Cabrera와 Mott⁵⁾는 피막에 유도되는 높은 전기장에 의해 이온이 이동함으로써 피막이 성장한다는 '고전기장 이온전도모델(high field ion conduction model)'을 제안하였다. 이 모델에 따르면 재부동태 전류밀도, $i(t)$ 의 대수값($\log i(t)$)과 전류밀도를 시간에 대해 적분한 전하밀도, $q(t)$ 의 역수 사이에 직선적인 관계를 만족한다. 이때 $\log i(t)$ vs. $1/q(t)$ plot의 기울기는 cBV (c 는 상수이고 B 는 이온의 이동에 필요한 활성화 에너지에 관련된 값이며 V 는 피막 양단간의 전위차)로 표현되며, 이 값이 낮을수록 재부동태 속도가 빠르고 부동태 피막의 보호성이 우수하며 SCC 저항성이 향상되는 것으로 알려졌다.⁶⁾

재부동태 거동을 연구하기 위해서는 이미 형성되어 있는 부동태 피막을 파괴해야 한다. 이를 위해 변형전극법,⁷⁾ in-situ 파괴법⁸⁾ 마모시험법,⁹⁾ 굿기시험법,¹⁰⁾ 등이 사용되고 있다. Yeom 등⁶⁾은 굿기시험법으로 재부동태 전류를 측정·분석하면 SCC 민감도를 예측할 수 있다고 보고하였다.

스테인리스강의 주합금원소인 Cr, Mo 등은 일반적으로 부동태 피막의 보호성과 재부동태 거동을 향상시키어 이들 합금원소의 함량이 증가하면 스테인리스강의 용력부식 저항성을 향상

시키는 것으로 알려졌다. 그러나 이들 원소들의 조성과 합금의 재부동태 거동을 나타내는 cBV 간의 정량적인 관계에 대한 연구가 체계적으로 이루어지지 않았다.

본 연구에서는 다양한 조성의 페라이트 스테인리스강에 대해 굿기시험법으로 cBV 값을 측정하여 부동태 피막의 내식성과 국부부식 저항성을 향상시키는 원소라고 알려져 있는 Cr, Mo, W 등의 합금원소가 재부동태 거동에 미치는 영향을 정량적으로 분석하고, 이들 합금원소가 페라이트 스테인리스강의 SCC 저항성에 미치는 영향을 예측하고자 하였다. 또한 소량만 첨가되어도 페라이트 스테인리스강의 SCC 저항성을 현저히 떨어뜨리는 합금원소인¹¹⁾ Ni이 재부동태 거동에 미치는 영향을 조사하여 cBV 와 SCC 민감도와의 관계를 확인하였다.

2. 재부동태 이론

부동태 피막을 형성하고 있는 스테인리스강의 표면에 스크래치를 내면, 피막파괴부위에서 금속용해반응이 일어나 Fig. 1에서와 같이 양극전류가 급격히 증가하였다가 피막이 재생성됨에 따라 서서히 감소한다. 부동태 피막은 이온의 이동을 방해하는 보호막이므로, 주어진 인가전위하에서 전류밀도 $i(t)$ 가 낮을수록 피막의 보호성이 우수하다. 따라서 일정한 정도의 보호성을 갖는 피막이 형성되기까지 걸리는 시간, 즉 전류밀도 i_c 에 도달하기까지 걸리는 시간이 짧을수록 재부동태 속도가 빠르다고 할 수 있다. 그러므로 Fig. 1에서 합금 B는 합금 A보다 재부동태 속도가 빠르다.

금속 표면이 용액에 노출되면 재부동태 반응뿐 아니라 금속용해 반응이 동시에 일어나지만, 핏팅이나 일반부식이 일어나는 경우를 제외하면 금속용해 반응에 의한 전류는 무시할 수 있을 정도의 적은 양이라고 보고되었다.¹²⁾ 부동태 피막이 생성될 때 시간에 따른 전류 밀도의 변화

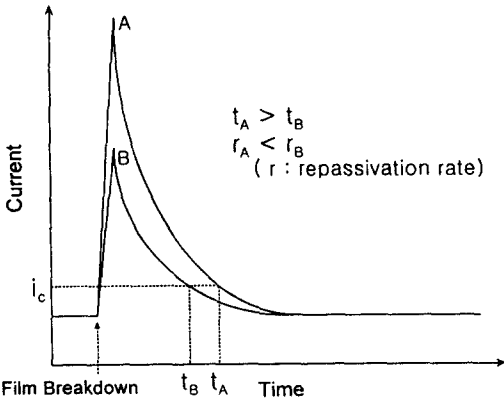


Fig. 1. A schematic of current-time transient before and after film breakdown.

는 식 (1)과 같은 경험식을 따른다.¹³⁾

$$i(t) = A \cdot t^{-\alpha}, \text{ or } \log -i(t) = -\alpha \cdot \log t + k \quad (1)$$

$i(t)$: 스크래치 후 시간 t 에서의 전류밀도

α : 감쇠 기울기(decay gradient), 주어진 금속/환경 계에 대한 상수값

A, k : 금속표면의 산화속도와 관련된 상수

핏팅이나 일반부식이 일어나지 않는 경우 α 는 대부분 1에 가까운 값을 갖는다고 보고되고 있다.^{12,14)}

부동태 피막의 성장에 관한 대표적인 이론으로는 자리바꿈 모델과 고전기장 이온전도 모델이 있다. 자리바꿈 모델⁴⁾에 따르면 표면에 흡착된 산소 원자와 금속 원자가 자리바꿈을 한 후, 두 번째 산소원자가 흡착되어 두 개의 금속-산소 원자 쌍이 자리바꿈을 한다. 이와같은 과정이 반복적으로 일어나면서 피막이 성장한다. 이 모델을 따라 피막이 성장하면 부동태 전류밀도 $i(t)$ 와 전하량 $q(t)$ 의 관계는 식 (1)을 따른다. 즉 전위가 일정할 때 $\log i(t)$ 값이 $q(t)$ 에 비례해 감소한다.

$$\log i(t) = \log k' + \beta V - \frac{q(t)}{K} \quad (2)$$

여기에서 V 는 인가전위이며 β 와 k' , K 는 상수이다.

스크래치 후 측정된 전류가 모두 피막 생성에 소모되었다고 가정하면 부동태 피막의 두께, $h(t)$ 와 전하량은 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$q(t) = \frac{zF\rho}{M} h(t) \quad (3)$$

z : 전하를 이송하는 이온의 전자가

F : Faraday 상수

ρ : 피막의 밀도

M : 피막의 분자량

페라이트 스테인리스강의 경우 $z=3, \rho=5.24\text{g/cm}^3$ ($\rho_{Fe_2O_3}=5.27\text{g/cm}^3, \rho_{Cr_2O_3}=5.21\text{g/cm}^3$), $M=156\text{g/mol}$ ($M_{Fe_2O_3}=160\text{g/mol}, M_{Cr_2O_3}=152\text{g/mol}$)라고 가정하면 피막의 두께를 계산할 수 있다.

한편, 고전기장 이온전도 모델에 따라 피막이 성장하는 경우 전위가 일정할 때 $\log i(t)$ 값은 $1/q(t)$ 에 비례한다.¹²⁾

$$\log i(t) = \log A + \frac{BVzF\rho}{2.3Mq(t)} \quad (4)$$

A, B 는 재부동태 반응에 참여하는 이온들이 이동하는데 필요한 활성화 에너지(activation energy barrier)에 관련된 값이다.

Yeom 등⁶⁾의 연구결과 인가전위나 용액온도가 높아짐에 따라 $\log i(t)$ vs. $1/q(t)$ plot의 기울기, cBV 는 점차 증가하다가 한계값에 수렴하였고 그 이후에는 변곡점이 나타났다(Fig. 2). cBV 값이 증가하는 조건에서는 SCC가 발생하지 않았고, 한계값에 수렴하는 조건에서 SCC가 발생했으며, 변곡점이 나타나는 조건에서는 핏팅이나 일반부식이 진행되었다. 따라서 cBV 값을 측정하면 합금의 SCC 민감도를 예측할 수 있다.

cBV 는 이온의 이동에 대한 barrier로 작용하는 부동태 피막의 보호성(protectiveness)과 관

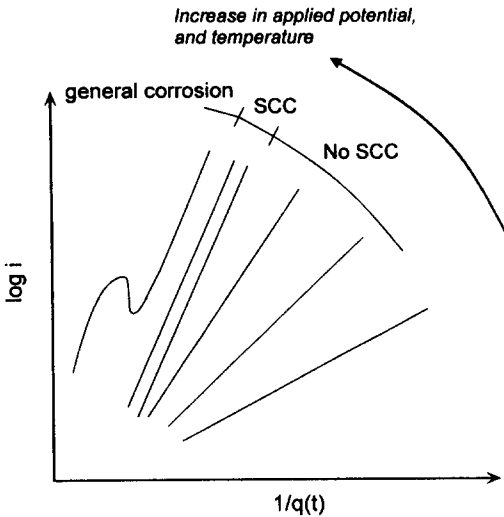


Fig. 2. $\log i(t)$ vs. $1/q(t)$ plots for the prediction of susceptibility to SCC.

련된 값으로 cBV 값이 높을수록, 즉 V 또는 B 값이 증가할수록 이온의 이동에 대한 구동력이 증가하거나 활성화 에너지가 낮아져 이온의 이동이 용이해진다. 이는 피막의 보호성이 나빠지고 합금의 SCC 민감도는 증가함을 의미한다. 인가전위(V)가 일정한 경우 cBV 값은 B 값에 의해 결정된다. B 는 고전기장에 의해 활성화 에너지가 낮아지는 정도를 나타내는 합금의 고유한 상수이므로 합금 조성에 의해 결정되며, 이 값이 높을수록 동일한 조건에서 보호성이 우수한 피막이 형성된다.

3. 실험방법

Cr, Mo, W, Ni 등의 합금원소가 염화물 분위기에서 페라이트 스테인리스 강 of 재부동태 거동에 미치는 영향을 평가하기 위하여 다음과 같은 조성의 Fe-Cr계 페라이트 스테인리스강을 진공아크 용해(vacuum arc melting, VAM)로 제조하였다. 먼저 Cr 함량의 영향을 조사하기 위해 Fe에 각각 18, 20, 25, 29Cr을 첨가한 합금을 제조하였다. Fe-25Cr 기본조성에 Mo를 1,

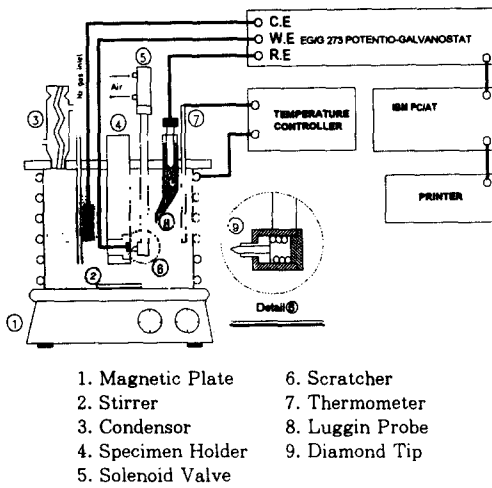
Table 1. Chemical compositions of the VAM-alloys used in this study(wt%)

Alloy	Fe	Cr	Mo	W	Ni	Si	Nb
Fe-18Cr	Bal.	18.78	-	-	-	0.17	0.10
Fe-20Cr	Bal.	20.67	-	-	-	0.22	0.15
Fe-25Cr	Bal.	25.86	-	-	-	0.25	0.13
Fe-29Cr	Bal.	29.95	-	-	-	0.25	0.09
Fe-25Cr-1Mo	Bal.	26.36	1.05	-	-	0.23	0.14
Fe-25Cr-2Mo	Bal.	26.22	2.02	-	-	0.19	0.15
Fe-25Cr-4Mo	Bal.	25.92	4.04	-	-	0.25	0.18
Fe-29Cr-1W	Bal.	30.21	-	0.92	-	0.21	0.11
Fe-29Cr-2W	Bal.	29.92	-	2.05	-	0.18	0.15
Fe-29Cr-4W	Bal.	29.75	-	3.89	-	0.23	0.17
Fe-25Cr-24Mo-2Ni	Bal.	25.79	2.03	-	1.86	0.18	0.14

2, 4wt% 첨가한 합금과 Fe-29Cr 기본조성에 W을 1, 2, 4wt% 첨가한 합금을 제조하여 각각 Mo와 W 함량이 재부동태 거동에 미치는 영향을 평가하였다. Ni 첨가가 Fe-Cr-Mo계 합금의 재부동태 거동에 미치는 영향을 조사하기 위해 Fe-25Cr-2Mo-2Ni을 제조하여 Fe-25Cr-2Mo 합금과 비교하였다. 각 합금의 성분을 Table 1에 나타내었다.

재부동태 전류를 측정하기 위해 Fig. 3에 나타낸 것과 같은 굿기시험장치를 고안, 제작하여 굿기시험을 행하였다. 굿기시험장치는 각각 작동전극, 대전극, 기준전극으로 사용된 시편, 백금전극, 포화 칼로멜 전극과 굿기장치로 구성되었다. 굿기장치에는 시편 표면과 일정한 거리를 유지하는 끝이 날카로운 알루미늄 팁이 있고, 시편과의 접촉하중을 일정하게 유지하기 위해 팁받침(tip holder) 내부에 스프링을 장착하였다. 팁받침을 공압 실린더와 슐레노이드 밸브에 연결하여 빠른 속도로 끌어올리면서 스크래치를 내었다. 이와 같은 장치를 이용하여 시험한 결과, 시편과 팁과의 접촉시간은 ~ 1 msec 이내였고 스크래치의 크기는 폭 $\sim 35\mu\text{m}$, 길이 $\sim 0.6\text{mm}$ 로 비교적 균일하였다. 각 시험에 사용한 시편은 SiC 연마지로 #2000 grit까지 연마하였고 노출면적은 $10 \times 0.6\text{mm}^2$ 로 하였다.

시편이 안정한 부식 전위에 도달하면 안정한



- 1. Magnetic Plate
- 2. Stirrer
- 3. Condensor
- 4. Specimen Holder
- 5. Solenoid Valve
- 6. Scratcher
- 7. Thermometer
- 8. Luggin Probe
- 9. Diamond Tip

Fig. 3. Experiment alsystem with a corrosion cell modified for scratching electrode test.

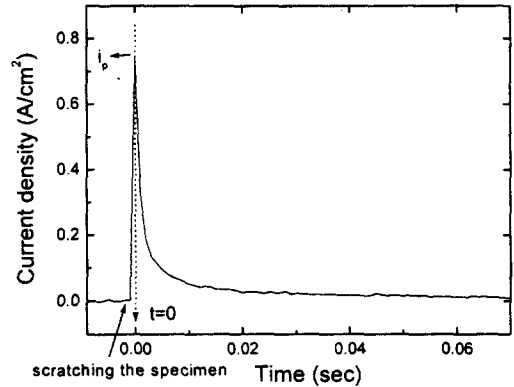
부동태 영역의 전위를 20분간 가해 정상상태에 이르게 한 후 스크래치를 내었다. 전류는 1 msec 간격으로 측정하였으며 스크래치 부분에서만 반응이 일어났다고 간주하여 전류밀도를 계산하였다. 인가전위는 양극분극시험 결과로부터 결정하였다. 양극분극시험은 안정한 부식전위로부터 -100mV에서 시작해 0.5mV/s의 주사속도로 전위를 변화시켰다.

모든 시험은 질소가스로 1시간 이상 탈기된 50°C 1 M MgCl₂ 용액에서 행하였으며, 대전극과 기준전극으로는 각각 백금전극과 포화 칼로멜 전극(saturated calomel electrode, SCE)을 사용하였다.

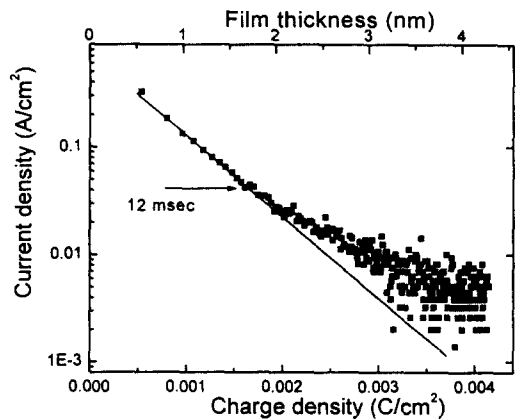
4. 결과 및 고찰

4.1 재부동태 kinetics

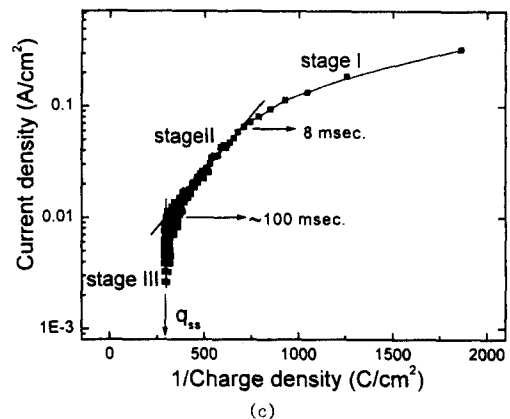
Fig. 4(a)는 Fe-29Cr 합금을 탈기된 50°C 1 M MgCl₂ 수용액에 침지하고 안정한 부동태 전위인 -300mV를 가하면서 긁기 시험을 행한 결과이다. 피막이 파괴되는 동안 전류가 급격히 증가한 후 재부동태가 진행됨에 따라 서서히 감소하



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. Current transient curve (a), log $i(t)$ vs. $q(t)$ plot (b) and log $i(t)$ vs. $1/q(t)$ plot (c) of Fe-29Cr in deaerated 50°C 1 M MgCl₂ solution at the applied potential of -300mV.

였다. 부동태 피막의 성장 거동을 고찰하기 위해 Fig. 4(a)의 결과를 식 (2)과 식 (4)에 따라 각각 $\log i(t)$ vs. $q(t)$, $\log i(t)$ vs. $1/q(t)$ 관계로 도시하였다. $\log i(t)$ vs. $q(t)$ plot (Fig. 4(b))은 피막이 생성되는 초기단계에서는 직선적인 관계를 나타내 식 (1)을 만족하였으나, 12 msec 이후에는 직선에서 벗어났다. 반면 $\log i(t)$ vs. $1/q(t)$ plot (Fig. 4(c))은 8 msec 이후부터 60 msec까지의 구간에서만 식 (4)를 만족하며 직선적인 관계를 나타내었다. 8 msec 이전의 피막 생성 초기 단계에서는 고전기장 이온전도 모델이 예측하는 직선에서 아래쪽으로 벗어났으며, 100 msec 이후에는 전하밀도가 더 이상 증가하지 않았다. 본 연구에서 제조한 각 합금에 대해 재부동태 전류를 측정하여 $\log i(t)$ vs. $q(t)$, $\log i(t)$ vs. $1/q(t)$ plot을 한 결과, 모두 위와 같은 양상을 나타내었다.

이로부터 페라이트 스테인리스강의 재부동태 거동은 다음과 같이 설명할 수 있다. 페라이트 스테인리스강의 부동태 피막은 자리바꿈 모델을 따라 생성되기 시작하여 고전기장 이온전도 모델을 따라 성장한다. 즉, 피막이 파괴되어 금속 표면이 용액에 노출되면 표면에 흡착된 산소 원자와 금속 이온이 서로 자리바꿈을 하면서 피막이 생성되기 시작한다. 피막이 성장함에 따라 금속-산소 쌍의 자리바꿈에 필요한 활성화 에너지가 증가하므로 피막이 어느 정도로 성장하면 이때부터는 피막에 유도되는 높은 전기장에 의해 금속 이온이 용액쪽으로 이동해 반응함으로써 성장이 계속된다.

이러한 부동태 피막의 성장거동은 $\log i(t)$ vs. $1/q(t)$ plot에서 세 영역으로 구분되었다 (Fig. 4(c)). 첫째, 고전기장 이온전도 모델이 예측하는 직선에서 아래쪽으로 벗어나는 구간 (stage I)으로 자리바꿈 모델을 따른다. 둘째, 식 (4)를 따르는 직선구간(stage II)으로 고전기장 이온전도 모델과 일치하며 이때 기울기는 cBV 로 나타낼 수 있다. 셋째, 전하밀도가 더 이

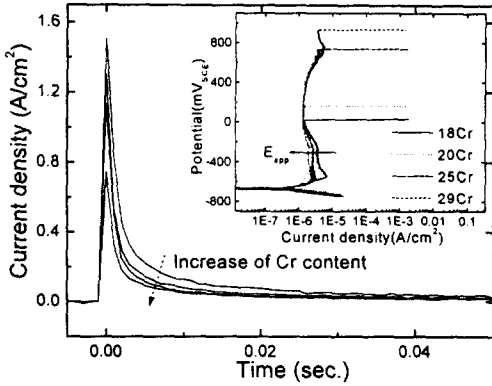
상 증가하지 않고 수렴값(q_{ss})을 나타내는 구간 (stage III)으로 피막 성장, 혹은 재부동태가 완료된 단계이다. 합금에 따라 다소 차이가 나기는 하지만 10~15 msec에서 stage I에서 stage II로 전이하였고 이때 피막의 두께는 2nm 정도였다. 피막 성장이 완료되는 데 걸리는 시간은 ~100 msec였으며, q_{ss} 는 재부동태가 완료된 상태에서의 피막두께에 비례한다.

4.2 합금원소가 페라이트 스테인리스강의 재부동태 kinetics에 미치는 영향

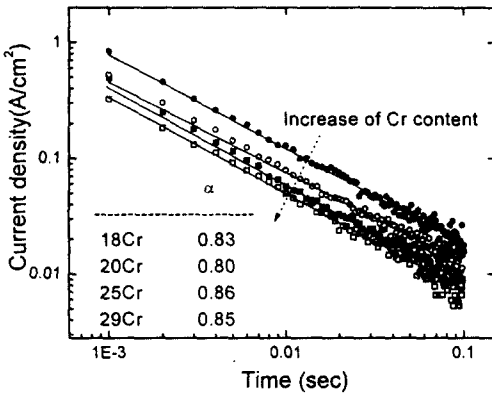
4.2.1 Cr 함량이 Fe-Cr 강 of 재부동태 거동에 미치는 영향

Fig. 5(a)는 탈기된 50°C 1 M $MgCl_2$ 용액에서 Fe-xCr(x=18, 20, 25, 29)합금에 대해 굿기시험을 수행한 결과이다. 인가전위는 Fig. 5(a)에 나타낸 양극분극시험 결과를 바탕으로 네 합금에 대해 모두 안정한 부동태 전위인 -300mV로 정하였다. Cr 함량이 증가함에 따라 최대 전류밀도(peak current density, i_p)가 감소하여 합금의 산화경향이 낮아졌음을 알 수 있다. Cr 함량이 증가함에 따라 전류밀도가 빨리 낮아져 Cr이 재부동태 속도를 증가시키는 것으로 나타났다. Fig. 5(a)의 결과를 $\log i(t)$ vs. $\log t$ 관계로 도시하여 Fig. 5(b)에 나타내었다. $\log i(t)$ vs. $\log t$ plot의 기울기, α 는 0.80~0.86 사이에서 비슷한 값을 나타내었고 Cr 함량의 증가에 따른 뚜렷한 경향성을 보이지 않아 α 값으로는 Cr 함량이 Fe-18~29Cr 강 of 재부동태 거동에 미치는 영향을 평가하기 어려웠다.

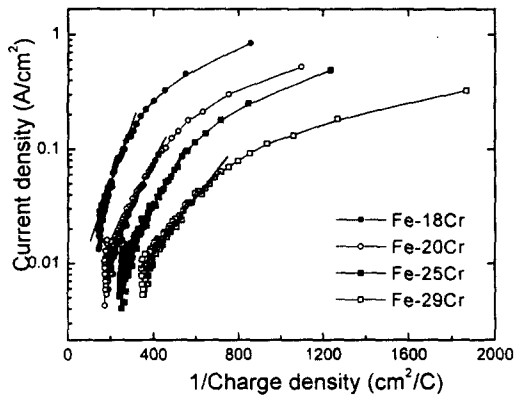
Fig. 5(c)는 Fig. 5(a)의 결과로부터 $\log i(t)$ vs. $1/q(t)$ 관계를 도시한 것이다. 네 합금 모두 Fig. 4(c)에서와 같이 3 단계를 거치면서 피막 형성이 완료되었다. Cr 함량이 증가함에 따라 stage II의 기울기, cBV 는 5.4, 3.8, 3.4, 2.4mC/cm²로 감소하여 Fe-18~29Cr 강 of Cr 함량이 증가할수록 재부동태 속도가 증가하고 피막의 보호성



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. Current transient curves (a), $\log i(t)$ vs. $\log t$ plots (b), and $\log i(t)$ vs. $1/q(t)$ plots (c) of Fe-18, 20, 25 and 29Cr alloys in deaerated 50°C 1 M MgCl₂ solution.

(protectiveness)이 향상되었음을 알 수 있다. 또 합금의 SCC 저항성은 Cr 함량이 증가함에 따라 향상될 것으로 예측된다. cBV 와 Cr 함량(X_{Cr}) 사이에는 다음과 같은 실험식이 성립하였다.

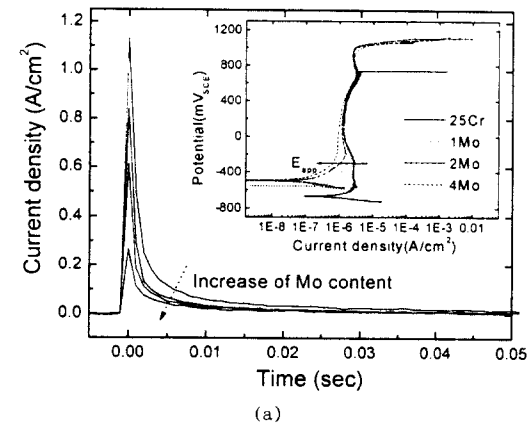
$$cBV (mC/cm^2) = 9.1 - 0.23 X_{Cr} \quad (5)$$

stage III에서의 전하밀도(q_{ss})로부터 식 (2)을 이용해 정상상태에서 부동태 피막의 두께(t_{ss})를 계산한 결과 Cr 함량이 증가함에 따라 6.5, 5.1, 3.5, 2.5nm로 감소하였다. 이러한 결과는 pH 2.0 H₂SO₄ 용액에서 0 mV_{SHE}(-241 mV_{SCE})를 가했을 때 Fe-26Cr 합금의 피막두께가 3.8nm라는 다른 연구결과¹⁵⁾와 매우 유사하다.

4.2.2 Mo 함량이 Fe-25Cr 강의 재부동태 거동에 미치는 영향

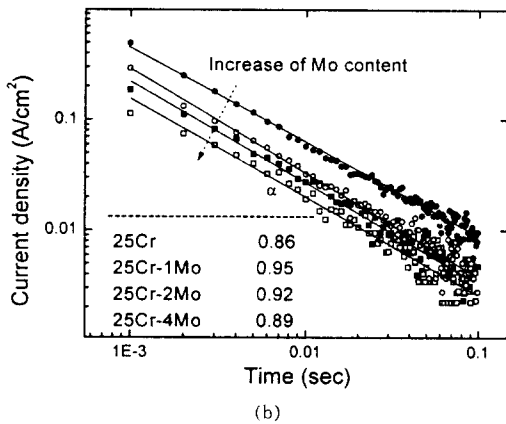
Fig. 6(a)는 Fe-25Cr과 Fe-25Cr-1, 2, 4 Mo 합금에 대해 굵기시험을 수행한 결과이다. Mo가 1, 2, 4wt% 첨가됨에 따라 최대전류밀도(i_p)가 낮아져 합금의 산화경향이 감소하고 있음을 알 수 있다. 또 Mo를 첨가함에 따라 전류밀도가 빨리 낮아져 Mo 함량이 증가함에 따라 합금의 재부동태 속도가 빨라졌다고 할 수 있다. 이는 Mo가 재부동태 속도를 증가시킨다는 Kruger 등¹⁶⁾의 연구결과와 일치한다. Fig. 6(b)는 전류전이곡선을 $\log i(t)$ vs. $\log t$ 관계로 도시한 것이다. Mo가 첨가된 합금의 경우 α 가 0.89~0.95로 Fe-25Cr ($\alpha=0.86$)에 비해 다소 높았다. 그러나 α 값은 Mo 함량에 따른 뚜렷한 경향성을 보이지 않아 α 값으로 Fe-25Cr-0~4Mo 강의 재부동태 거동을 평가하는 것은 적절치 않다.

Fig. 6(c)는 Fig. 6(a)로부터 $\log i(t)$ vs. $1/q(t)$ plot을 한 결과이다. Fe-25Cr에 Mo가 1, 2, 4wt% 첨가됨에 따라 cBV 가 3.4, 2.8, 1.8, 0.87 mC/cm²로 낮아져 Mo가 재부동태 속도를 증가시키고 피막의 보호성을 향상시켰다. 이는 Mo가 이온의 이동에 대한 피막의 저항¹⁷⁾ 및 보호성^{18,19)}을



향상시킨다는 다른 연구결과와 일치한다. cBV 값에 미치는 Mo의 영향으로부터 Fe-25Cr에 Mo 함량을 증가시키면 합금의 SCC 저항성은 향상될 것이라고 예측된다. 또 Mo를 0, 1, 2, 4wt% 첨가함에 따라 stage III의 전하밀도, q_{ss} 로부터 계산한 피막의 두께(t_{ss})는 각각 3.5, 2.2, 1.7, 1.1nm로 감소하여, Mo가 스테인리스강의 부동태 피막의 두께를 감소시킨다는 다른 연구자¹⁵⁾의 연구결과와 일치하였다. Fe-25Cr-0~4Mo 합금에 대하여 cBV 와 Mo 함량(X_{Mo})의 관계는 다음과 같은 실험식을 따르는 것으로 나타났다.

$$cBV (mC/cm^2) = 3.4 - 0.65X_{Mo} \quad (6)$$



4.2.3 W 함량이 Fe-29Cr 강의 재부동태 거동에 미치는 영향

Fig. 7(a)는 Fe-29Cr과 W을 1, 2, 4wt% 첨가한 합금에 대해 굿기시험 결과 측정된 전류전이곡선이다. Fe-25Cr에 Mo를 첨가했을 때와 마찬가지로 Fe-29Cr에 W을 1, 2, 4wt% 첨가함에 따라 합금의 산화경향이 감소하였고 재부동태 속도는 빨라졌다. $\log i(t)$ vs. $\log t$ plot을 하여 Fig. 7(b)에 나타내었다. W이 첨가된 합금의 α 값은 Fe-29Cr($\alpha=0.85$)보다는 다소 높았으나, 0.90~0.94로 모두 비슷하였다. 그러나 α 값은 W 함량에 따른 뚜렷한 경향성을 보이지 않아, α 값으로 Fe-29Cr-0~4W 강의 재부동태 거동을 평가하는 것은 적절치 않은 것으로 생각된다.

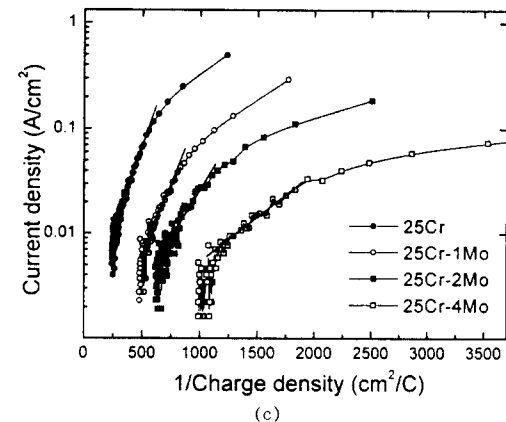


Fig. 6. Current transient curves (a), $\log i(t)$ vs. $\log t$ plots (b), and $\log i(t)$ vs. $1/q(t)$ plots (c) of Fe-25Cr and Fe-25Cr-1, 2 and 4Mo alloys in deaerated 50°C 1M MgCl₂ solution.

Fig. 7(a)의 결과로부터 $\log i(t)$ vs. $1/q(t)$ plot을 하여 Fig. 7(c)에 나타내었다. W 함량을 증가시키기에 따라 stage III의 전하밀도(q_{ss})로부터 계산한 부동태 피막의 두께(t_{ss})는 2.5, 2, 1.5, 1.1nm로 감소하였다. W을 첨가시키기에 따라 stage II의 기울기, cBV 가 낮아져, Cr, Mo와 마찬가지로 Fe-29Cr에 첨가된 W은 재부동태 속도를 증가시키고 피막의 보호성을 향상시킬 수 있다. cBV 는 W을 1~4wt% 첨가함에 따

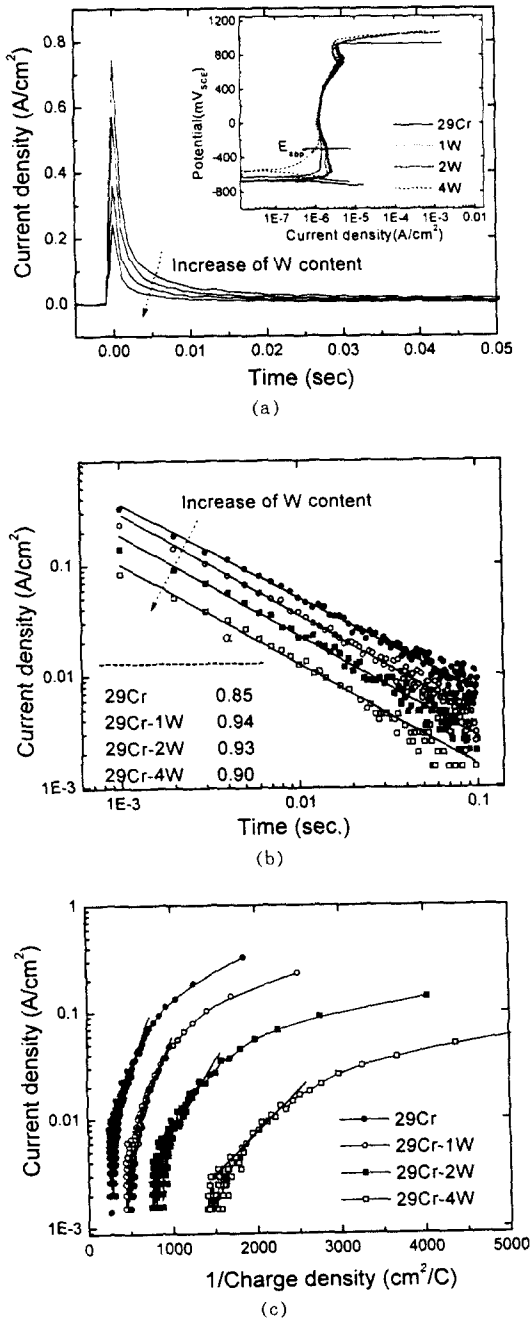


Fig. 7. Current transient curves (a), log $i(t)$ vs. log t plots (b), and log $i(t)$ vs. $1/q(t)$ plots (c) of Fe-29Cr and Fe-29Cr-1, 2 and 4W alloys in deaerated 50 °C 1M MgCl₂ solution.

라 2.4, 1.9, 1.3, 0.78mC/cm²로 감소하여 다음과 같은 실험식을 만족하였다.

$$cBV \text{ (mC/cm}^2\text{)} = 2.3 - 0.40X_w \quad (7)$$

식 (6)와 식 (7)을 비교해 보면 Mo와 W 모두 cBV 를 낮추는 역할을 하지만 1wt%를 첨가했을 때 나타나는 효과는 Mo가 W에 비해 1.6 배 정도 크다는 것을 알 수 있다. 이러한 실험 결과는 Fe-29Cr 강에 Mo와 W를 첨가하였을 때 critical passive current density(i_c)와 primary passive potential(E_{pp})은 감소하고 핏팅 전위(E_{pit})는 증가하며, 같은 wt%를 첨가한 경우 Mo가 W에 비해 2배 정도의 효과를 나타낸다는 Ahn 등²⁰⁾ E_{pit} 의 연구결과와 일치한다. 그는 W의 원자량 (183.83g/mol)이 Mo의 원자량(95.94g/mol)의 2배정도 크기 때문에 같은 at%를 첨가하면 유사한 효과를 나타내며, 이는 Mo와 W가 같은 족에 속하는 원소로서 전기적, 화학적 성질이 거의 같기 때문이라고 보고하였다.

4.2.4 Ni 첨가가 Fe-25Cr-2Mo 강의 재부동태 거동에 미치는 영향

Fig. 8(a)는 Fe-25Cr-2Mo와 Fe-25Cr-2Mo-2Ni 합금에 대해 굽기시험으로 피막 파괴 후 시간에 따른 전류의 변화를 측정된 결과이다. Ni을 첨가함으로써 최대전류밀도가 증가하여 합금의 산화경향이 증가하였음을 알 수 있다. 또 Ni이 첨가됨으로써 재부동태 속도는 감소하는 것으로 나타났다. Fe-25Cr-2Mo-2Ni 합금의 α 값은 0.83으로 Fe-25Cr-2Mo($\alpha=0.92$)에 비해 낮아졌다(Fig. 8(b)). q_{ss} 로부터 계산한 Fe-25Cr-2Mo-2Ni의 피막 두께는 5.5nm로 Fe-25Cr-2Mo 합금(1.7nm)에 비해 증가하였다. cBV 는 0.0018에서 0.0050으로 증가해, Ni이 첨가됨으로써 에너지 장벽이 낮아져 피막이 장애물로서 불안정해졌음을 알 수 있다. 이는 결합밀도가 높은 피막이 형성되어 이온의 이동이 용이해졌기 때문

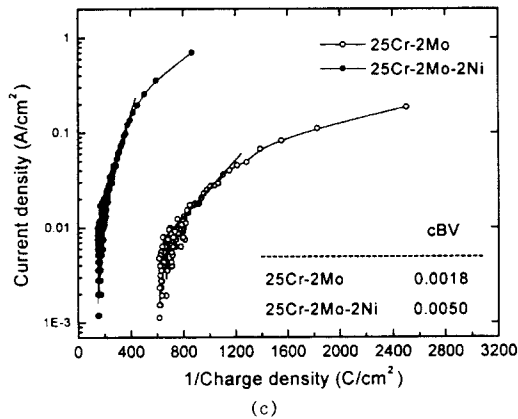
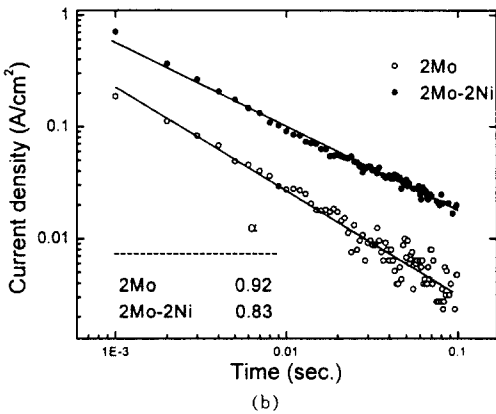
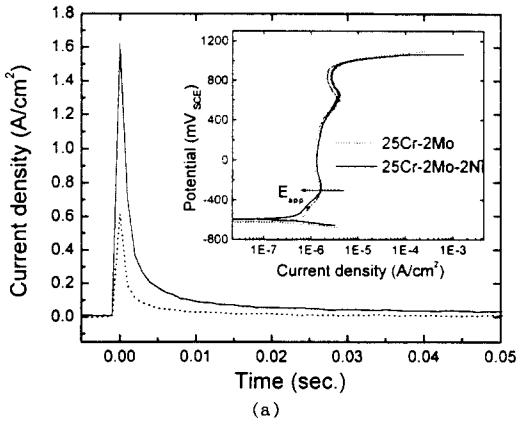


Fig. 8. Current transient curves (a), $\log i(t)$ vs. $\log t$ plots (b), and $\log i(t)$ vs. $1/q(t)$ plots (c) of Fe-25Cr-2Mo and Fe-25Cr-2Mo-2Ni alloys in deaerated 50°C 1M MgCl₂ solution.

이라고 사료된다. Fe-25Cr-2Mo에 2wt% Ni을 첨가하면 cBV 값을 증가시켜 SCC 저항성은 감소할 것으로 예측되는데, 이는 다른 연구자들의 실험결과로부터 확인된다. 비등(140°C) MgCl₂ 용액에서 Fe-Cr-Mo계 합금에 대해 Ni 함량을 변화시키면서 U-bend test를 행한 결과를 Table 2에 나타내었다. Fe-18Cr-2Mo와 Fe-25Cr-3.5Mo은 SCC에 무감한데 비하여 이들 합금에 1~2wt%의 Ni가 첨가되면 합금의 SCC 저항성이 급격히 감소하여 SCC가 일어났다. 이는 cBV 를 이용한 SCC 민감도 예측결과와 일치한다.

4.3 부동태 피막의 두께와 보호성과의 관계

Fig. 9는 q_{ss} 로부터 계산한 부동태 피막의 두께(t_{ss})와 보호성과의 관계를 조사하기 위해 굿기 시험을 수행한 모든 합금에 대해 피막 두께와 cBV 와의 관계를 도식한 것이다. q_{ss} 로부터 계산한 부동태 피막의 두께는 1.1~6.5nm 사이의 값을 나타내었으며, 조성에 상관없이 피막의 두께가 증가함에 따라 cBV 는 증가하였다. 이는 합금 조성과 무관하게 부동태 피막의 두께(t_{ss})가 증가할수록 피막의 보호성이 나빠짐을 의미하며, 부동태 피막이 두꺼울수록 피막의 결함밀도가 높다는 Ahler 등²¹⁾의 연구결과와 일치한다. Fe-Cr계 스테인리스강에 대한 Cho²²⁾의 연구결과에 따르면 부동태 피막의 두께가 감소함에 따라 핏팅 전위가 직선적으로 증가하여 피막 두께가 얇을수록 보호성이 우수함을 보여주었다. 두께에 따른 cBV 의 변화는 다음과 같은 실험식으로 표현되었다.

$$cBV(\times 10^{-4} C/cm^2) = -2.64 + 8.17 \cdot t_{ss} \quad (8)$$

Fe-Cr 합금의 부동태 피막의 두께를 측정하여 여러 연구 결과가 보고되고 있으나 인가전위와 용액조건에 따라 부동태 피막의 두께가 변할 뿐 아니라 실험적으로 용액내에서 두께를 측정하는 것이 어렵기 때문에 연구자들마다 다른 값을 갖

Table 2. Time to failure of U-bend specimens in boiling (140°C) MgCl₂ solution

Chemical composition	Time to failure(hr)
18Cr-2Mo-0.6Ni	No failure
18Cr-2Mo-1Ni	6~22
18Cr-2Mo-2Ni	4~20
25Cr-3.5Mo	No failure
25Cr-3.5Mo-1Ni	22
25Cr-3.5Mo-2.5Ni	5.5

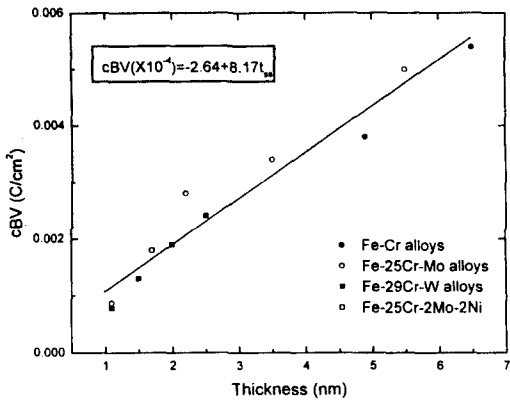


Fig. 9. Dependence of *cBV* on steady-state film thickness (*t_{ss}*) estimated from the charge consumed after scratching the specimen assuming 100% current efficiency.

는다고 보고하고 있다. XPS나 AES를 이용하여 측정된 피막의 두께는 대개 1.2~3.0nm라고 보고되고 있으며,^{23,24,25)} 전하량을 측정하여 계산한 피막 두께는 2.3~5.6nm라고 보고되고 있다.¹⁴⁾ Scepanovic 등¹⁴⁾의 연구결과 Fe-10~24Cr 합금의 부동태 피막은 Cr/(Fe+Cr)비가 70% 이상으로 Cr 함량이 기지 조성에 비해 매우 높았다. 그러나 피막/금속 계면에서 금속의 조성은 기지 조성하고 차이가 없었다.^{22,23,24)} 이로부터 그는 부동태 피막이 형성되는 동안 금속 표면에서 Fe의 용해가 일어나 전하량으로부터 계산한 피막 두께가 XPS나 AES로 측정된 값보다 높게 나타난다고 주장하였다. 그러나 XPS나 AES가 *ex-situ* 상태에서 피막의 두께를 측정하는 분석법인 반면 전하량을 측정하여 피막의 두께를 계산하는 것은

*in-situ*하다는 장점이 있어, 실제 용액내에서의 피막 두께에 관한 논란이 이어지고 있다.

따라서 본 연구에서 측정된 *q_{ss}* 값에는 Fe의 용해반응에 의한 전하량이 포함되어 있으며, 특히 부동태 피막의 두께(*t_{ss}*)가 높은 합금의 경우 합금의 산화경향도 높아 실제 두께보다 다소 높게 계산되었을 것이라고 사료된다. 그러나 피막 두께(*t_{ss}*)가 1~3nm인 합금의 경우 산화경향이 낮을 뿐 아니라 XPS나 AES로 측정된 다른 연구자들의 연구결과^{22,23,24)}와 유사하므로 금속용해반응에 소모된 전하량을 무시한 본 연구의 가정이 타당하다고 사료된다.

5. 결 론

긋기시험으로 페라이트 스테인리스강의 재부동태 전류를 측정하여 피막의 성장 거동을 고찰하고 합금원소재부동태 거동에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 중성의 염화물 분위기에서 페라이트 스테인리스강의 부동태 피막의 성장은 경험식, $i(t) = A \cdot t^{-\alpha}$ 을 만족하였다. 그러나 감쇠기울기, α 값은 합금원소(Cr, Mo, W, Ni) 함량의 증가에 따라 뚜렷한 경향성을 보이지 않아 α 값으로 재부동태 거동을 평가하는 것은 적절치 않다.
2. 재부동태 반응 초기에는 산소원자와 금속이온이 자리바꿈을 반복하면서 피막이 생성되기 시작하여 어느정도 성장한 후에는 피막에 유도되는 고전기장에 의해 금속이온이 이동함으로써 피막이 성장하였다. 이러한 재부동태 거동은 $\log i(t) \text{ vs. } 1/q(t)$ plot에서 3단계로 나타났다; stage I-자리바꿈 모델을 따르는 구간. stage II-고전기장 이온전도 모델을 따르는 직선 구간. stage III-피막 성장이 완료된 구간.
3. Fe-xCr(x=18~29) 합금에서 Cr 함량이 증가함에 따라 *cBV*는 실험식, $cBV(\text{mC/cm}^2) = 9.1 - 0.23 X_{Cr}$ 을 만족하며 직선적으로 감소하였다. 따라서 Cr 함량이 증가함에 따라 재부동

태 속도가 증가하고 피막의 보호성(protective-ness)이 향상되며 합금의 SCC 저항성은 증가할 것으로 사료된다.

4. Fe-25Cr-xMo(x=0~4) 합금에서 Mo 함량이 증가함에 재부동태 속도는 증가하고 피막 두께는 감소하였다. Mo 함량이 증가함에 따라 cBV 는 실험식, $cBV(\text{mC/cm}^2)=3.4-0.65X_{\text{Mo}}$ 을 따라 감소하였다. 이는 Mo 함량이 증가함에 따라 이온의 이동에 대한 피막의 저항이 증가함을 의미하며, 합금의 SCC 저항성은 향상될 것으로 예측된다.

5. Fe-29Cr-xW(x=0~4) 합금에서 W 함량이 증가함에 따라 cBV 는 실험식, $cBV(\text{mC/cm}^2)=2.3-0.40X_{\text{W}}$ 을 따라 직선적으로 감소하였다. 따라서 W 함량이 증가함에 따라 재부동태 속도는 증가하고 보호성이 향상되며 합금의 SCC 저항성은 증가할 것으로 사료된다.

6. Fe-25Cr-2Mo 합금에 2wt% Ni을 첨가하면 재부동태 속도는 느려지고 피막 두께는 증가하며 cBV 는 높아졌다. Ni이 첨가됨으로써 피막의 보호성은 나빠지고, 합금의 SCC 저항성은 감소할 것으로 예측된다.

7. Fe-Cr 합금은 Cr, Mo, W 함량이 증가함에 따라 재부동태 피막의 두께는 감소하였다. 합금 조성에 상관없이 부동태 피막의 두께(t_{ss})와 cBV 는 실험식, $cBV(\times 10^{-4} \text{C/cm}^2)=2.64+8.17 \cdot t_{ss}$ 을 만족하며, 부동태 피막의 두께가 감소함에 cBV 가 감소하여 부동태 피막의 보호성이 향상된다.

후 기

이 논문은 1995년도 한국학술진흥재단의 공모 과제 연구비에 의하여 연구되었음.

References

1. R. N. Parkins in *Corrosion*(ed. L. L. Shreir), 2nd edn, p. 83, Newnes-Butterworths, London

(1976).

2. J. C. Scully in *Environmental Sensitive Fracture of Engineering Materials*, (ed. Z. A. Foroulis), p. 71, AIME, New York (1979).

3. H. J. Engell in *The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys* (ed. J. C. Scully), p. 86, N.A. T.O. Scientific Affairs Division, Brussels (1971).

4. N. Sato and M. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, p. 512 (1964).

5. N. Cabrera and N. F. Mott, *Rep. Prog. Phys.*, **12**, p. 163 (1948).

6. K. A. Yeom, E. A. Cho, H. S. Kwon and J. J. Kim, *J. Corros. Sci. of Korea*, accepted (1997).

7. T. P. Hoar et al., *Corros. Sci.*, **11**, p. 231 (1971).

8. T. R. Beck, *Electrochem. Acta.*, **18**, p. 815 (1973).

9. P. Engseth, J. C. Scully, *Corros. Sci.*, **15**, p. 505 (1975).

10. J. C. Scully, *Corros. Sci.*, **15**, p. 205 (1975).

11. A. P. Bond and H. J. Dundas, *Corrosion*, **24**, p. 344 (1968).

12. G. T. Burstein and P. I. Marshall, *Corros. Sci.*, **23**, p. 125 (1983).

13. M. Stern, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, p. 376 (1959).

14. R. Kirchheim, *Electrochim. Acta.*, **11**, p. 1619 (1987).

15. V. Mitrovic-Scepanovic, B. Maccougall and M. J. Graham, *Corros. Sci.*, **24**, p. 479 (1984).

16. J. Kruger and R. R. Ambrose, Nat. Bur. Stand. Report NBSIR, Washinton, DC, pp. 74-583 (1974).

17. I. Olefjord and B. O. Elfstrom, *Corrosion*, **38**, p. 46 (1982).

18. K. Sugimoto and Y. Sawada, *Corros. Sci.*, **17**, p. 425 (1977).

19. K. M. Sakashito and N. Sato, *Corros. Sci.*, **17**, p.473 (1977).

20. M. K. Ahn and H. S. Kwon, *Corros. Sci.*, submitted (1997).

21. M. Ahlers and E. Riecke, *Corros. Sci.*, **18**, p. 21 (1978).
22. E. A. Cho, M. S. *Thesis*, KAIST (1998).
23. S. Mischler, A. Vogel, H. J. Mathieu and D. Landolt, *Corros. Sci.*, **32**, p. 925 (1991).
25. R. Kirchheim, B. Heine, H. Fischmeister, S. Hofmann, H. Knote and U. Stolz, *Corros. Sci.*, **29**, p. 897 (1989).
26. C. Hubschmid and D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, p. 1989 (1993).