

고농도 황산 용액에서 오스테나이트 스테인리스강의 부식 저항성에 미치는 구리 첨가의 영향

김 순 태 · 박 용 수 · 김 형 준*

연세대학교 금속공학과, *포항종합제철 기술연구소

Effect of Copper Addition on Corrosion Resistance of Austenitic Stainless Steel in Highly Concentrated Sulfuric Acid Solution

Soon Tae Kim, Yong Soo Park and Hyung Joon Kim*

Dept of Metallurgical Engineering, Yonsei University

*POSCO Technical Research Laboratories

Effect of Cu addition on corrosion resistance of austenitic stainless steel in 18.4N H_2SO_4 at 80~120°C was investigated through anodic polarization test, cathodic polarization test, long-term immersion test and Auger surface analysis.

The addition of 3.2% Cu in the alloy enhanced the corrosion resistance greatly in highly concentrated sulfuric acid by decreasing corrosion current density, current density of hydrogen evolution, critical current density and passivation current density. The dissolution rates of each of the elements in the alloy resembled that of the elements in pure metal form.

The reason why Cu improved the corrosion resistance was that cathodic reaction and anodic dissolution in the active region were retarded by the protective surface film now heavily enriched with Cu through selective dissolution of Fe, Ni and Cr.

The stainless steel with 18%Cr-21%Ni-3.2%Mo-1.6%W-0.2%N-3.2%Cu-0.035%Cr displayed a noticeably better corrosion resistance than the commercial super austenitic stainless steels such as 654SMO and at least as good as Ni-base alloy such as CW12MW in SO_4^{2-} environment.

Keywords: austenitic stainless steel, corrosion resistance, polarization test, immersion test, Cu enrichment, selective dissolution.

1. 서 론

석유 화학 공업, 정유 산업, 비철 금속 제련 산업, 화력 및 원자력 발전소등의 혹독한 부식 환경에서는 304L 및 316L형 스테인리스강은 사용될 수 없으며, 이들 보다 한단계 위의 내식성을 보유

한 슈퍼 스테인리스강들도 내식성이 충분치 못하여 Alloy C-276과 같은 Ni 기지 합금이 적용되고 있다.

황산 환경에서의 내식성을 개선시키기¹⁾ 위해서는 전기화학적 시험 및 침지 시험을 통해 구할 수 있는 각종 인자들을 고려하여, 첫째, 부식 전류 밀

도 및 수소 방출 전류 밀도를 감소시키고, 수소 발생 과전압을 증가시켜 음극 분극 저항성을 향상시키며, 둘째, 임계 전류 밀도 및 부동태화 전류 밀도를 감소시키고, 초기 부동태화 전위를 낮추어 양극 분극 저항성을 향상시키며, 셋째, 장시간의 침지 시험 후 부식 속도가 낮아야 한다.

상기의 목적으로 스테인리스강에 첨가되는 Cu의 내식성 효과 및 역할에 대해 많은 연구가 진행되어 왔다. 그러나, Cu를 첨가할 경우 양극 반응은 억제되나, 용출된 Cu 이온에 의해 음극 반응이 증가된다는 보고,²⁾ Cu의 표면 농축에 의한 내식성 향상 효과를 Fe등의 비(卑)한 합금 원소들이 우선 용해된 결과에 의한 것이 아니라, 용해된 Cu 이온들의 음극 석출에 기인한 것이라는 보고,³⁾ Cr 및 Mo보다 Cu의 부식 속도가 높음에도 Cu가 표면에 농축되어 내식성이 향상된다는 보고⁴⁾들이 있으나, 합금을 구성하고 있는 원소들과 각종 순금속들이 황산 농도 및 온도를 고려한 실제 실험 환경에서 내식성에 어떻게 기여하는지를 제시하지 못하고 있어서 Cu의 내식성 향상 기구에 대한 설명이 명확하지 못한 상황이다.

따라서, 이번 연구에서는 Fe-18%Cr-21%Ni-3.2%Mo-1.6%W-0.2%N를 기본 조성으로 하는 실험 합금에 Cu 함량을 변화시켜 18.4N의 고농도 황산 용액에서 나타나는 활성 영역에서의 양극 및 음극 저항성, 활성화에너지에 미치는 Cu 효과를 합금을 구성하고 있는 각종 순금속들의 내식성과 비교하면서 평가하고, 용액 분석과 표면 분석을 통하여 내식성에 미치는 Cu의 영향을 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 실험 합금의 제조

순수한 상업용 품위를 갖는 순철, 규소, 망간, 니켈, Fe-60.9%Mo, Fe-60.2%Cr, Fe-75%W, 순동순으로 고주파 유도로를 이용하여 용해한 후 Ca-Si으로 탈산한 다음, 57.5%Cr-35.9%Fe-6.47%N 모합금을 최종 용해한 후 세라믹 몰드에 용탕을 주입하여 중량 30 kg의 가로 80 × 세로 80 × 높이 320 mm의 사각 기둥 형태의 잉고트(Ingot)와 직경 17 × 길이 140 mm의 환봉을 제작하였다. 이때 용해 온도는 1,650℃, 주입 온도는 1,550℃이었다.

N 및 Mo 함유 오스테나이트 스테인리스강의 주요 조직은 Ni, N, Cu가 농축된 오스테나이트상(dendrite)과 Cr, Mo, Si 등이 농축된 페라이트(inter-dendrite)상으로 이루어진 혼합 주요 조직을 갖게 된다. 이들 조직은 이종 금속간의 전위차에 의한 갈바닉 부식을 야기시키기 때문에 환봉 주조재를 직경 17 × 두께 7 (mm)로 절단 후 두께 1 mm당 최소 5분 이상 1,150℃에서 고용화 열처리를 행하여 실험에 필요한 시편을 제작하였다. 비교재로서는 상용 스테인리스강인 AISI 316L, 고가의 슈퍼 오스테나이트 스테인리스강인 UR B66, 654SMO 및 Ni 기지 합금인 CW12MW 주물재를 사용하였다.

Table 1은 실험 합금의 화학조성을 나타낸 것이다.

Table 1. Chemical compositions of the experimental and commercial alloys

Alloy	(unit : wt.%)										
	Fe	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	N	Cu	S
Base*	Bal.	0.036	0.85	1.44	21.2	18.3	3.23	1.64	0.23	0.06	0.005
3Cu*	Bal.	0.034	0.98	1.50	21.1	18.2	3.21	1.61	0.21	3.2	0.007
B*	Bal.	0.033	0.81	1.52	20.8	22.3	6.2	—	0.24	0.03	0.006
C*	Bal.	0.032	0.84	1.48	21.6	23.8	6.63	—	0.32	0.03	0.005
AISI 316L**	Bal.	0.02	0.35	1.21	14.1	17.2	2.6	—	—	0.02	0.002
UR B66**	Bal.	0.02	0.32	1.23	22.0	24.0	6.0	2.0	0.4	1.5	0.002
654SMO**	Bal.	0.02	0.36	1.31	22.0	24.0	7.3	—	0.5	0.5	0.002
CW12MW**	7.61.	0.061	0.93	1.46	Bal.	14.4	16.7	4.83	—	—	0.012

* : experimental alloys, ** : commercial alloys

2.2 부식 시험

2.2.1 분극 시험

합금의 부식 특성을 살펴보기 위하여 분극 시험을 행하였다. 고용화 열처리된 시편을 직경 $17 \times$ 두께 7 (mm)의 크기로 절단한 다음, 시편의 한면에 경납을 이용하여 고무 튜브가 피복된 구리봉을 연결하였다. 그 뒤 시편을 호마이카로 고정하고 반대면을 SiC 연마지로 600번까지 연마하여 표면상태를 균일하게 하였다. 호마이카로 0.5 cm^2 의 면적만이 용액에 노출되도록 덮어 주었으며 시험 전까지 테스케이터에 보관하였다.

시험을 행하기 전에 80, 90, 100°C의 $18.4\text{N H}_2\text{SO}_4$ 용액에 30분 동안 150 ml/min의 속도로 질소 가스를 주입하여 용존 산소를 제거하였으며, Potentiostat (EG & G, Model 263A)를 이용하여 1 mv/sec의 주사 속도로 분극 시험을 행하였다. 이때 보조 전극은 고밀도 흑연봉, 기준 전극은 포화 감홍 전극(SCE: Saturated Calomel Electrode)을 사용하였으며, 10분 동안 -500mv (SCE)의 음극전위를 가하여 표면 산화 막을 제거한 후 개방회로 상태로 10분간 유지한 뒤 부식 전위를 측정하고 난 다음 부식 전위보다 -250 mV_{SCE} 낮은 전위로부터 분극 시험을 행하여 음극 분극 및 양극 분극 거동을 고찰하였다. 80°C 이상의 용액에 노출된 포화 감홍 전극의 손상을 방지하기 위하여, 염다리에 냉각수를 순환시킬 수 있는 콘덴서 (water condenser)를 설치하였다.

양극 분극 곡선으로부터 임계전류밀도 (I_c : Critical Current Density), 초기 부동태화 전위 (E_{pp} : Primary Passivation Potential) 및 부동태 전류 밀도 (I_p : Passive Current Density)를 구하여⁵⁾ 부식 저항성을 비교 분석하였다. I_c , I_p 및 E_{pp} 값이 작을수록 양극 분극 저항성 즉, 부식 저항성이 우수하다.

그리고 음극 분극 곡선으로부터 부식 전류 밀도 (I_{corr} : Corrosion Current Density) 및 수소 방출 전류 밀도 (I_o : Current Density of Hydrogen Evolution)를 구하였다.⁶⁾ I_{corr} 및 I_o 값이 작을수록 음극 분극 저항성 즉, 부식 저항성이 우수하다.

2.2.2. 침지 시험 및 용액 분석 시험

80°C에서 120°C까지 10°C 간격 및 24시간 주기로 동일 시편을 침지한 후 무게 감량을 측정하여 실험 합금에 대한 부식 속도를 구한 후 부식 저항성을 비교 분석하였다.

$$\text{mpy} = \frac{534 \cdot \Delta W}{A \cdot \rho \cdot H} \quad (1)$$

여기서, ΔW 는 무게 감량 (mg)을 A 는 표면적 (in^2)을, ρ 는 밀도 (g/cm^3)를, H 는 침지시간 (hour)를 나타낸다.

시험 시편을 80°C에서 24시간 동안 침지한 후의 용액을 ICP에 의해 용출된 각종 이온들을 ppm 단위로 분석하였다.

2.3 활성화 에너지 측정 시험

80, 90, 100°C의 온도별로 음극 타펠선을 부식 전위에 외삽하여 구한 부식 전류 밀도를 $\log I_{corr}$ vs. $1/T$ 도표를 작성한 뒤 아래의 Arrhenius 관계식을 이용하여 부식 반응에 대한 활성화 에너지를 구하였다.

그리고 양극 분극 곡선으로부터 온도별로 구한 임계 전류 밀도를 이용하여 위와 같이 양극 반응에 대한 활성화 에너지를 구하였다. 부식 전류 밀도 및 임계 전류 밀도에 대한 활성화 에너지가 클수록 부식 저항성이 우수하다.

$$K_r = A \exp (-Q/RT) \quad (2)$$

여기서, K_r 은 속도 상수를, Q 는 활성화 에너지를, T 는 절대 온도를, A 는 진동 인자 상수를, R 은 기체 상수를 나타낸다.

2.4 표면 분석

표면 분석에 사용된 시편은 SiC 연마지로 2,000번까지 연마한 후 다이아몬드 페이스트 ($1\mu\text{m}$) 폴리싱한 다음 아세톤으로 세정하였다. 그 후 구리가 첨가된 실험 시편을 80°C의 18.4N 황산 용액에서 1시간 동안 침지한 후와 80°C에서 120°C까지 10°C

간격 및 24시간 주기로 120시간 동안 침지한 다음 증류수로 세정하였으며, 분석 전까지 시편을 질소 분위기에서 보관하였다. 시편 표면 및 깊이 방향으로의 화학 조성을 Perkin-Elmer사의 PHI 610 SAM (Scanning Auger Multiprobe)을 이용하여 분석하였다. Ar Sputtering 조건은 5KeV, 500nA였으며, Tilt angle은 60°였다. Sputtering 속도는 약 10 Å/min이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 실험 합금의 미세 조직 특성

Fig. 1의 Schaeffler 도표⁷⁾를 이용하여 실험 합금에 대한 상 안정성과 미세 조직을 예측할 수 있다. 이 도표는 아래의 당량식을 이용하여 Schaeffler 도표에 대한 실험 합금의 화학 분석 조성을 적용한 것이다.

$$\begin{aligned} \text{Ni eq} = & \% \text{Ni} + 0.5 \% \text{Co} + 0.5 \% \text{Mn} \\ & + 0.5 \% \text{Cu} + 30 \% \text{N} + 30 \% \text{C} \end{aligned} \quad (3)$$

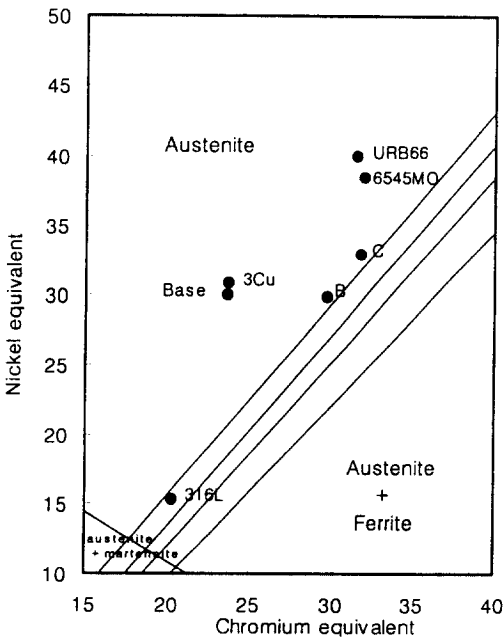
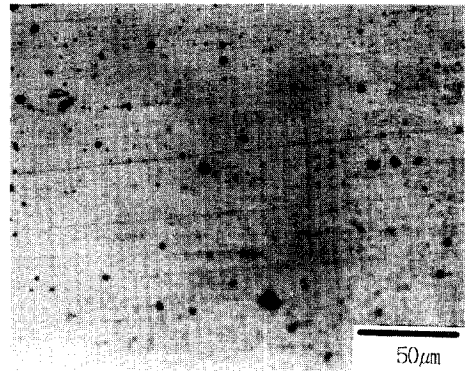


Fig. 1. Phase stability of the experimental alloys by a shaeffler diagram.

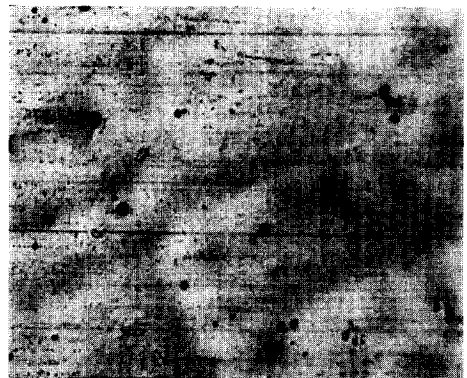
$$\begin{aligned} \text{Cr eq} = & \% \text{Cr} + 1.5 \% \text{Si} + \% \text{Mo} \\ & + 0.5 \% \text{W} + 0.5 \% \text{Nb} + 2 \% \text{Ti} \end{aligned} \quad (4)$$

그림에서 알 수 있는 바와 같이 실험 합금 Base와 3Cu는 오스테나이트 단상의 합금으로 예측할 수 있다. Ni 당량식에서 Cu는 Ni의 절반 정도 오스테나이트를 안정화시키는 효과가 있으며, 치환형 고용체 강화를 일으키는 것으로 알려져 있다.⁸⁾

Fig. 2는 1,150°C에서 150분동안 고용화 열처리 후 수냉된 실험 합금들을 10% 옥살산으로 전해 에칭을 행하여 나타난 광학 현미경 미세 조직 사진이다. 주조 조직에서 나타난 Ni, N, Cu등이 농축된 오스테나이트 상과 Cr, Mo, Si등이 농축된 페라



(A) Base (0.06%Cu + 0.005%S)



(B) 3Cu (3.2%Cu + 0.007%S)

Fig. 2. Optical micrographs of the experimental alloys 10% oxalic acid electrolytically etched ; solution heat-treated at 1,150°C for 150 min.

이트 상이 고용화 열처리시에 기지 금속에 고용되어 전반적으로 오스테나이트 단상을 이루고 있으나, 일부 잔재하고 있는 어두운 부위는 미고용된 Mn계 황화물 및 페라이트 상이다. Mn계 황화물을 EDS로 분석한 결과, 화학 조성은 55.8%Mn-37.01%S-7.2%Cr으로 나타났다.

3.2 침지 시험에 의한 부식 속도에 미치는 Cu 첨가와 부식 용액 온도의 영향

Fig. 3는 실험 합금 Base, 3Cu 및 Ni 기지 합금인 CW12MW 주물재를 80℃에서 120℃까지 10℃ 간격 및 24시간 주기로 18.4N 황산 용액에서 침지 후 무게 감량을 측정하여 이를 부식 속도로 나타낸 것이다. 실험 합금 3Cu는 80℃에서 실험 합금 Base에 보다 약 1,000배 정도, CW12MW에 보다 약 30% 정도 우수한 부식 저항성을 나타내고 있으며, 120℃에서도 실험 합금 Base 보다 280배, CW12MW 보다 약 30% 정도 우수한 내식성을 나타내고 있다.

고온(80~120℃)의 18.4N 황산 용액은 부식 환경 자체가 매우 혹독하기 때문에 구리가 첨가안된 실험 합금 Base는 침지 시험 동안에 각종 합금 원소들이 매우 빠른 속도로 용출되면서 내놓은 전자

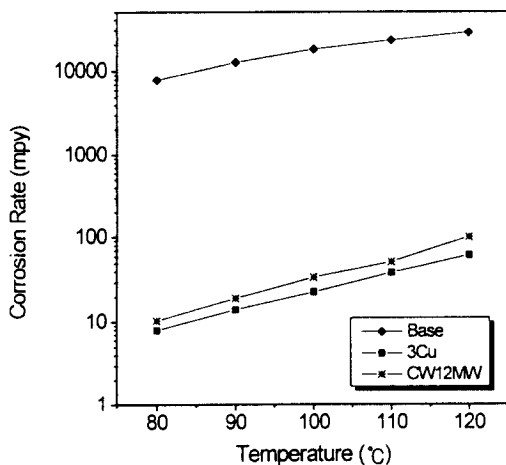
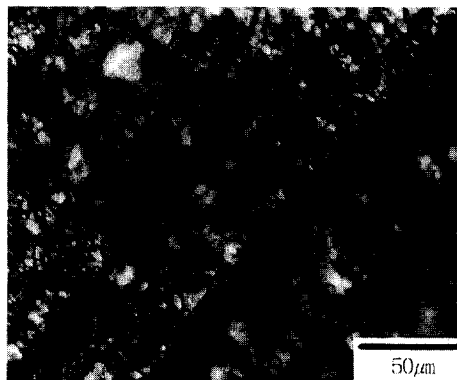


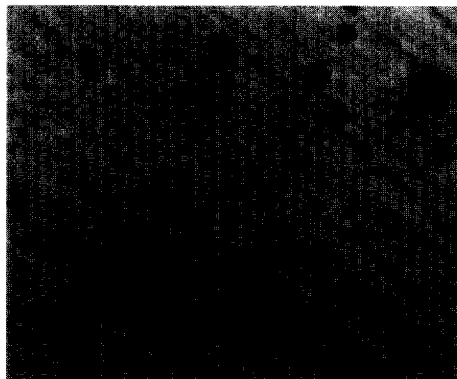
Fig. 3. Effect of copper addition and temperature on corrosion rate of the experimental alloys and the commercial Ni-base alloy(CW12MW) in 18.4N H₂SO₄ immersion test.

들이 용액중의 수소 이온과 환원 반응하여 수소 기체를 격렬하게 방출하는 것이 관찰되어 내식성이 매우 열악함을 알 수 있었다. 이에 비해 구리가 3.2% 첨가된 실험 합금 3Cu는 수소 기체가 거의 방출되지 않았으며, 실험 후 시편 표면 색깔이 붉은 색을 띠고 있어 구리가 상당량 농축된 것으로 판단되며, 이로 인해 구리는 전면 부식 저항성을 대폭 향상시키는 합금 원소임을 판단할 수 있었다.

Fig. 4는 1,150℃에서 150분 동안 고용화 열처리 후 수냉된 실험 합금들을 80℃의 18.4N 황산 용액에서 24시간 침지 후의 광학 현미경 사진이다. Cu가 함유되어 있지 않은 실험 합금은 전면 부식이 심하게 발생되었으나, 3.2%의 Cu를 함유한 실험



(A) Base (0.06%Cu + 0.005%S)



(B) 3Cu (3.2%Cu + 0.007%S)

Fig. 4. Optical micrographs of the experimental alloys after a 24-hour immersion in 18.4N H₂SO₄ at 80°C.

Table 2. SREN (Sulfuric-acid Resistance Equivalent Number) vs. corrosion rate of the experimental and commercial alloys in 18.4N H₂SO₄ at elevated temperatures

Alloy	SREN		Corrosion Rate (unit : mpy)				
	0.5 (Cu factor)	23.3 (Cu factor corrected)	80℃	90℃	100℃	110℃	120℃
Base	64.5	65.8	7,907	12,507	17,572	22,482	27,694
3Cu	65.3	138.5	7.9	14.0	23.0	38.7	61.1
B	70.7	71.4	4,957	-	-	-	-
C	75.9	76.6	851	-	-	-	-
AISI 316L	43.6	44.0	34,680	-	-	-	-
UR B66	81.8	116.0	21.9	61.4	286	1,679	1,924
654SMO	81.9	93.3	121	178	811	2,086	3,303
CW12MW	138.5	138.5	10.2	19.3	34.2	51.5	98.5

합금은 기지 금속보다 내식성이 열악한 Mn계 황화물에서 갈바닉 부식이 일어났을 뿐이며, 기지 금속은 연마된 스크래치 자국이 남아 있을 정도로 내식성이 우수함을 알 수 있다.

황산 용액에서 스테인리스강의 부식 저항성은 표면에 형성되는 피막의 특성에 크게 의존하며, 이들 합금 원소 첨가량에 따라서 제안된⁹⁾ 황산 저항당량 지수 (SREN : Sulfuric-acid Resistance Equivalent Number)의 크기를 보면 어느 정도 부식 저항성을 예측할 수 있다. W의 내식성 효과는 Mo과 동일한 것으로 간주하여 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$SREN = \%Cr + 1.5\%Ni + 0.5\%Cu + 2\%Mo + 2\%W + 20\%N \quad (5)$$

그러나, Table 2에서 알 수 있듯이, SREN 값이 65.3인 실험 합금 3Cu의 부식 속도가 이 합금보다 SREN 값이 큰 실험 합금 B, C 및 상용 슈퍼 오스테나이트 스테인리스강인 UR B66, 654SMO 보다 월등히 작으며, Ni 기지 합금인 CW12MW에 비해 30% 정도 작게 나타났다. 따라서 상용 합금들에 비해 실험 합금 3Cu가 SREN 값이 작음에도 부식 속도가 대폭 감소하고 있기 때문에 기존 SREN 관계식에서의 Cu의 인자 (factor)값을 80℃ 및 120℃에서의 CW12MW의 부식속도를 토대로 하여 기존 0.5에서 최소 23.3 이상으로 보정할 수 있다. Fig. 5는 이렇게 보정된 Cu의 인자에 의한 합금별 SREN

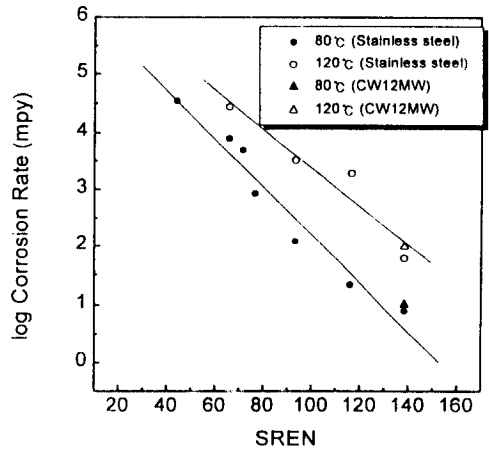


Fig. 5. Sulfuric acid resistance equivalent number vs. corrosion rate of the experimental alloys and the commercial alloys in 18.4N H₂SO₄ at elevated temperatures.

값 대 부식 속도를 나타낸 그림으로서, SREN 값이 클수록 부식 속도는 직선으로 감소하고 있는 것을 알 수 있으며, Cu는 Cr의 23.3배, Ni의 15.5배, Mo과 W의 11.7배 및 N과는 동등 이상의 부식 저항성을 향상시키는 탁월한 합금 원소임을 판단할 수 있다.

한편, Fig. 6은 CuSO₄ 함량의 변화에 따른 실험 합금 Base의 부식 속도를 나타낸 것으로, 3×10⁻³ mole/l 이상에서 부식 속도가 현저히 감소하고 있어, Cu²⁺ 이온은 강력한 부식 억제제임을 알 수

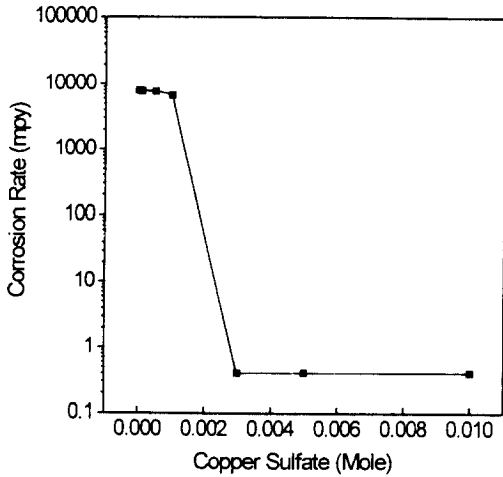


Fig. 6. Effect of copper sulfate on corrosion rate of the experimental alloys (Base) in 18.4N H₂SO₄ at 80°C.

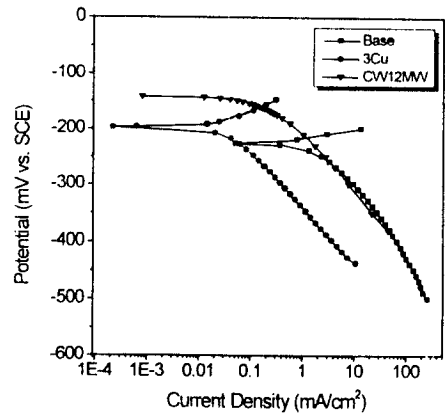
있다. 80°C의 18.4N 황산 용액에서 실제 측정된 구리 순금속 및 실험 합금 Base의 부식 전위는 포화 감홍 카로멜 전극 기준으로 각각 -169 mV 및 -225 mV 이므로, 황산 용액에 첨가된 Cu²⁺ 이온은 금속으로 환원 후 표면에 흡착 석출되어 전면 부식 저항성이 향상된 것으로 생각할 수 있다.

3.3 음극 분극 거동에 미치는 Cu 첨가 및 부식 용액 온도의 영향

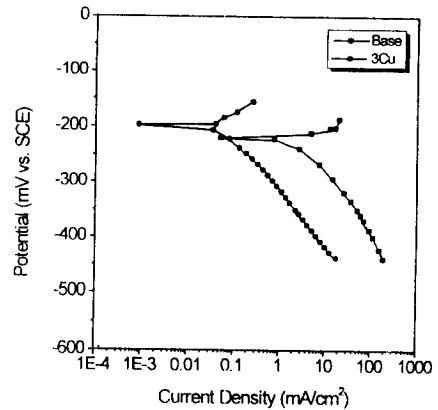
Fig. 7은 80, 90, 100°C의 온도별로 탈기된 18.4N 황산 용액에서의 실험 합금들에 대한 음극 분극 곡선을 나타낸 것이다. 이들 음극 분극 곡선으로부터 부식 전류 밀도 및 수소 발생 전류 밀도를 측정하여 Cu 첨가에 따른 음극 분극 거동을 비교 분석하여 실험 합금들에 대한 부식 저항성을 평가할 수 있다.

80°C의 음극 분극 곡선으로부터 3.2%의 Cu가 함유된 실험 합금이 Ni 기지 합금인 CW12MW보다 부식 전위가 낮으나, 부식 전류 밀도 및 수소 발생 전류 밀도가 작기 때문에 내식성이 우수함을 알 수 있다.

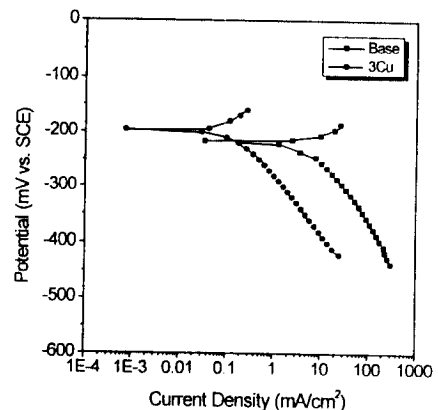
Fig. 8의 (A)는 음극 타펠선을 부식 전위에 외삽하여 측정된 부식 전류 밀도에 미치는 Cu 첨가



(A) 80°C



(B) 90°C



(C) 100°C

Fig. 7. Potentiodynamic cathodic polarization curves of the experimental alloys in deaerated 18.4N H₂SO₄ at elevated temperatures.

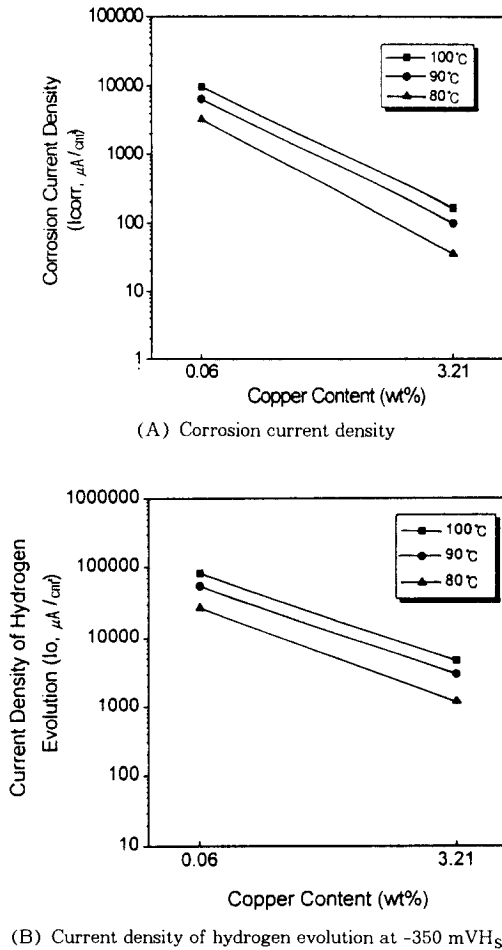


Fig. 8. Effect of copper contents on parameters obtained from the potentiodynamic polarization curves of the experimental alloys in deaerated 18.4N H₂SO₄ at temperatures.

및 시험 용액 온도의 영향을 나타낸 것이다. 시험 용액의 온도가 증가할수록 부식 전류 밀도는 증가하고 있으며, Cu가 증가할수록 80°C에서 92배, 90°C에서 65배, 100°C에서 59배 정도 감소되어 첨가된 Cu는 부식 저항성을 크게 향상시키고 있음을 알 수 있다.

Fig. 8의 (B)는 -350 mV_{SCE}에서 수소 발생 전류 밀도에 미치는 Cu 첨가 및 시험 용액 온도의 영향을 나타낸 것으로, 온도가 증가할수록 수소 발생 전류 밀도는 증가하고 있으며, Cu가 증가할수록

수소 발생 전류 밀도가 감소하고 있다. 이로부터 첨가된 Cu는 수소 발생을 억제시켜 음극 분극 저항성을 높이므로, 결국 부식 저항성을 향상시키고 있음을 알 수 있다.

한편 Fig. 7의 80°C의 음극 분극 곡선에 있어서 100 $\mu A/cm^2$ 이하의 전류 밀도에서는 Cu가 증가할수록 순간적으로 수소 과전압이 감소하나, 100 $\mu A/cm^2$ 이상에서는 바로 역전되어 수소 발생 과전압이 증가하여 음극 분극 저항성이 향상된다. 이는 5% 황산 용액(비등)에서 0.4%의 Cu가 첨가된 316L 스테인리스강에서 나타난 실험 결과²⁾와 상반된 것으로서, 본 연구에서 사용된 합금 조성, 실험 용액의 온도 및 농도의 현격한 차이 때문일 것으로 생각된다.

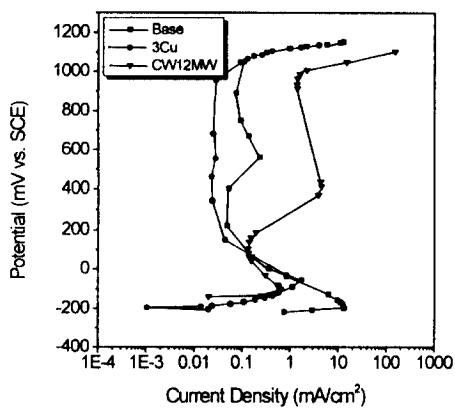
3.4 양극 분극 거동에 미치는 Cu 첨가 및 부식 용액 온도의 영향

Fig. 9는 80, 90, 100°C의 온도별로 탈기된 18.4N 황산 용액에서의 실험 합금들에 대한 양극 분극 곡선을 나타낸 것이다. 이들 양극 분극 곡선으로부터 임계 전류 밀도, 부동태화 전류 밀도 및 초기 부동태화 전위를 측정하여 Cu 첨가에 따른 양극 분극 거동을 비교 분석하여 실험 합금들에 대한 부식 저항성을 평가할 수 있다.

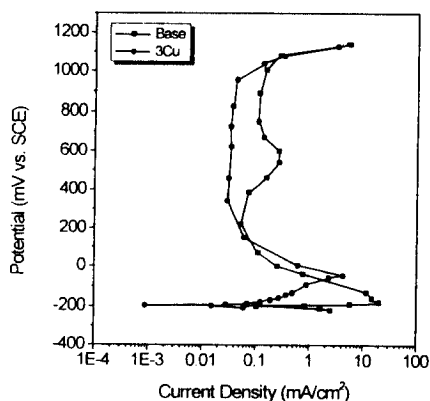
3.2% Cu가 첨가된 실험 합금은 Ni 기지 합금인 CW12MW보다 활성 영역에서 임계 전류 밀도가 크고 초기 부동태화 전위가 높기 때문에 내식성이 떨어지나, 부동태 전류 밀도가 매우 낮기 때문에 부동태 영역에서 내식성이 우수하다.

Fig. 10의 (A)는 임계 전류 밀도에 미치는 Cu 첨가 및 시험 용액 온도의 영향을 나타낸 것이다. 시험 용액의 온도가 증가할수록 임계 전류 밀도는 증가하고 있으며, Cu가 증가할수록 80°C에서 8.8배, 90°C에서 4.7배, 100°C에서 3.8배 정도 감소되어 첨가된 Cu는 부식 저항성을 향상시키고 있음을 알 수 있다.

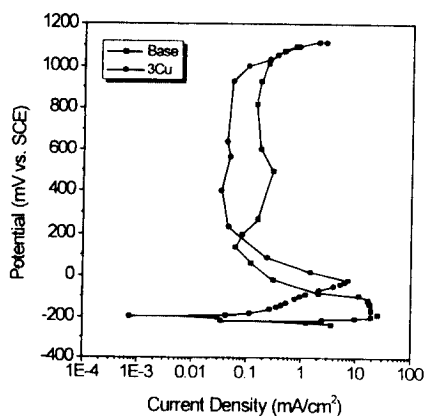
Fig. 10의 (B)는 600 mV_{SCE}에서 부동태화 전류 밀도에 미치는 구리 첨가 및 부식 용액 온도의 영향을 나타낸 것으로서, 시험 용액의 온도가 증가할수록 부동태화 전류 밀도는 증가하고 있으며, Cu



(A) 80°C

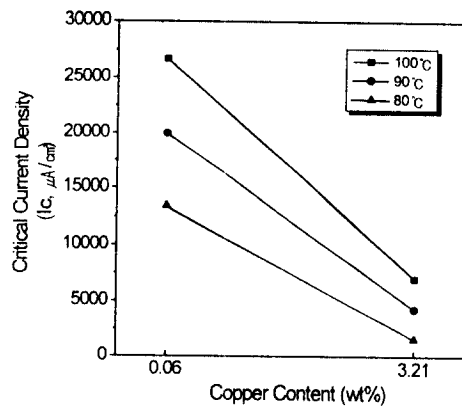


(B) 90°C

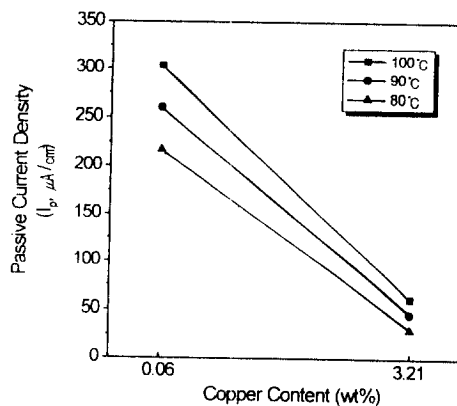


(C) 100°C

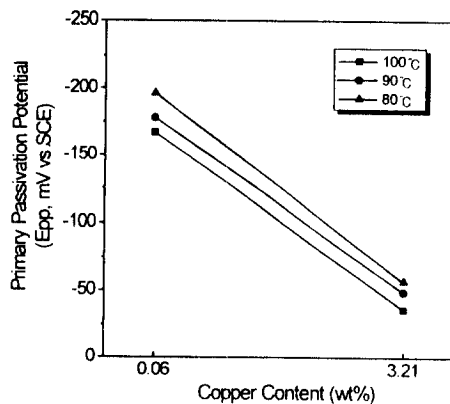
Fig. 9. Potentiodynamic anodic polarization curves of the experimental alloys in deaerated 18.4N H₂SO₄ at elevated temperatures.



(A) Critical current density



(B) Passive current density at 60 mV/H_{SCE}



(C) Primary passivation potential

Fig. 10. Effect of copper contents of parameters obtained from the potentiodynamic anodic polarization curves of the experimental alloys in deaerated 18.4N H₂SO₄ at elevated temperatures.

함량이 증가할수록 80℃에서 7배, 90℃에서 5.7배, 100℃에서 4.9배 정도 부동태화 전류 밀도가 감소되어 Cu는 안정화 부동태 피막을 형성하는 원소임을 알 수 있다.

Fig. 10의 (C)는 초기 부동태화 전위에 미치는 Cu 첨가 및 시험 용액 온도의 영향을 나타낸 것으로서, 시험 용액의 온도가 증가할수록 초기 부동태화 전위는 크게 증가하지 않고 있다. Cu가 증가할수록 초기 부동태화 전위가 증가한 이유는, 3.7절에서 설명하겠지만, 활성 영역에서 Fe, Ni의 선택적 용해에 기인하며, Cu의 활성 용해 효과는 양극 전류 밀도가 낮기 때문에 그 효과가 작다.

Table 3은 18.4N 황산 용액에서 80, 90, 100℃의 온도별로 음극 분극 시험 후 타펠 외삽법에 의한 부식 전류 밀도 및 양극 분극 시험 후 임계 전류 밀도를 측정한 후 Arrhenius 식을 이용하여 부식 반응에 대한 활성화 에너지를 구해 놓은 표이다. Cu가 증가할수록 부식을 일으키는데 큰 활성화 에너지가 필요하므로 Cu는 음극 및 양극의 활성 영역에서 부식 저항성을 향상시키는데 기여함을 알 수 있다.

Table 3. Activation energies determined by corrosion current density and critical current density of the experimental alloys in deaerated 18.4N H₂SO₄ from 80℃ to 100℃

Alloy	(Unit : Kcal/mole)	
	Q (I _{corr})	Q (I _c)
Base	15.90 ± 2.62	9.94 ± 0.82
3Cu	20.84 ± 2.63	18.07 ± 0.92

* I_{corr} : corrosion current density

* I_c : critical current density

3.5 분극 저항성에 미치는 구리 및 부식 용액 온도의 영향

분극 저항 (R_p : Polarization Resistance, Ω)은 양극 타펠 기울기 (β_a), 음극 타펠 기울기 (β_c) 및 부식 전류 밀도를 아래 (8)식에 대입하여 계산하였으며, 그 결과를 이용하여 실험 합금들에 대한 내식성을 비교 분석하였다. 부식 저항성은 R_p 값에 의해 크게 의존하며, R_p 값이 클수록 부식 저

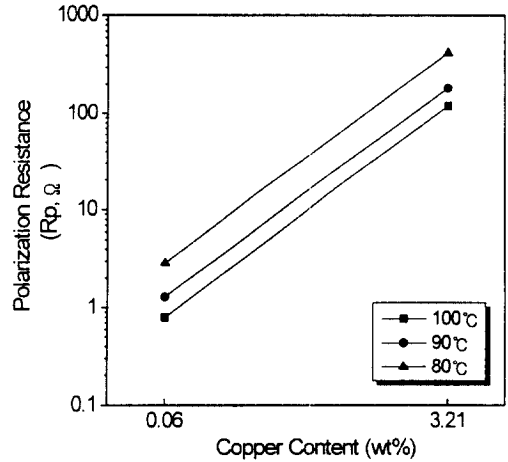


Fig. 11. Effect of copper contents and temperature on polarization resistance of the experimental alloys in deaerated 18.4N H₂SO₄.

항성은 향상된다.

$$R_p = \frac{B}{I_{corr}} (\Omega) \tag{6}$$

$$B = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \tag{7}$$

(7)식을 (6)식에 대입하면

$$R_p = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.303 \times I_{corr} \times (\beta_a + \beta_c)} \tag{8}$$

Fig. 11은 분극 저항에 미치는 Cu 첨가 및 시험 용액 온도의 영향을 나타낸 것이다. 시험 용액의 온도가 증가할수록 분극 저항은 감소하고 있으며, Cu가 증가할수록 분극 저항은 온도에 관계 없이 최소 140배 이상 분극 저항성이 우수함을 알 수 있다.

3.6 활성 용해 거동 및 피막 조성에 미치는 Cu 첨가의 영향

Fig. 12는 80℃의 18.4N 황산 용액에서 24시간 동안 침지 부식시킨 용액을 ICP 분석한 결과로서, 실험 합금에 첨가한 Cu 함량에 따라 합금 원소별로 용해량을 나타낸 것이다.

Cu 함량이 증가할수록 전 합금 원소의 용해량이

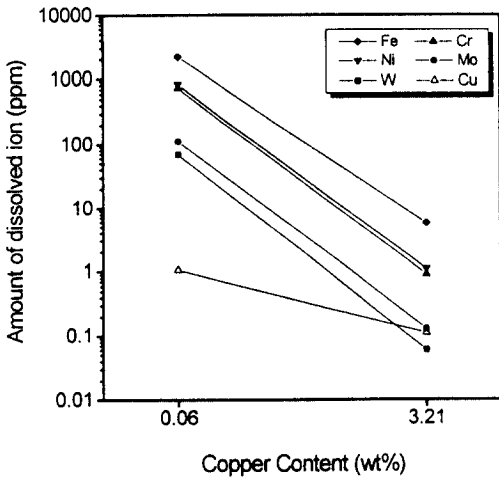
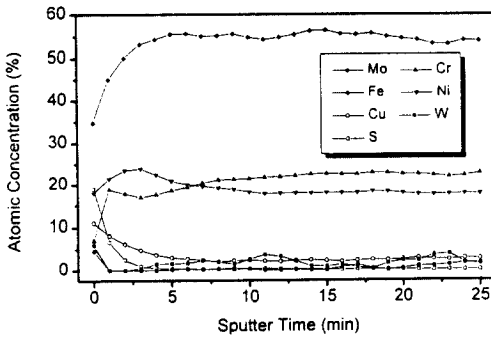
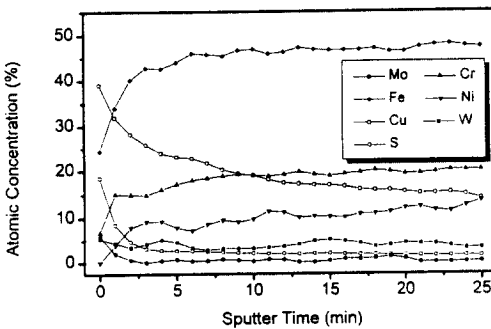


Fig. 12. ICP solution analysis of dissolved ions for the experimental alloys after a 24-hour immersion in 18.4N H₂SO₄ at 80°C.



(A) One hour immersion



(B) 120 hours immersion

Fig. 13. Auger depth profile of the experimental alloy containing 3.2% Cu subjected to corrosion with two different immersion times in 18.4N H₂SO₄.

크게 감소됨을 알 수 있으며, 3.2%의 Cu가 첨가된 경우 각 금속의 용해량의 순서는 Fe ≫ Ni > Cr > Mo ≃ Cu > W 순위로 작아지고 있다.

Fig. 13의 (A)와 (B)는 각각 3.2%의 Cu를 함유한 실험 합금을 80°C의 18.4N 황산 용액에서 1시간 및 80~120°C에서 120시간 동안 침지한 후 피막에 대한 Auger 분석 결과로서, 깊이에 따른 농도 분포이다.

Fig. 14에서 알 수 있듯이, Cu는 침지 시간이 증가할수록 기지 금속에 고용체로서 존재하는 원자량보다 크게 피막의 최외층에 농축되어 있으나, Fe 및 Ni의 농도는 현저하게 감소되고 있다. Cr, Mo 및 W의 농도는 크게 변화되고 있지 않다.

Cu는 침지 시간이 증가할수록 피막 내층으로의 농축된 정도가 크므로 통상적인 스테인리스강의 부동태 피막 두께 (20~30 Å)보다 두꺼운 보호 피막을 형성하여 내식성 향상에 기여하고 있음을 알 수 있다.

한편, 1시간 침지한 시편의 피막 구성에 있어서 최외층으로부터 70 Å 깊이까지는 Ni 함량이 Cr보다 증가하고 있으나, 70 Å 이상에서는 Cr 함량이 더 많이 검출되었다. 침지 시간을 120시간으로 증가시켰을 경우 최외층으로부터 260 Å까지 전 깊이

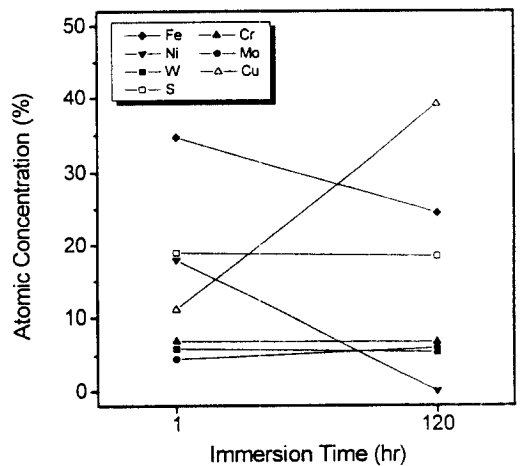


Fig. 14. Auger surface analysis of the experimental alloy containing 3.2% Cu subjected to corrosion with two different immersion times in 18.4N H₂SO₄.

에서 Cr 함량이 Ni보다 증가되고 있음을 알 수 있다. 이는 부식 반응 초기에는 Cr보다는 Ni이, 장시간 황산 용액에 침지되었을 경우에는 역전되어 Ni보다는 Cr이 내식성 유지에 기여하고 있음을 의미한다.

3.7 부식 저항성에 미치는 Cu 기구

황산 용액에서 스테인리스강의 부식 저항성에 미치는 활성 영역에서의 Cu의 역할에 대해 순금속 Cu의 내식성과 연관지어 설명하는 관점이 있다.

첫째, 스테인리스강 합금중의 Cu는 비(卑)한 금속인 Fe 및 다른 합금 원소들이 선택적으로 우선 용해한 결과로 부터 농축된 것이 아니라, Fe-19% Cr-0.4%Cu-0.4%Nb계 스테인리스강의 부식 전위 (-450~500 mV_{SCE}) 보다 E-pH 그림상의 Cu-H₂O 계의 Cu/Cu²⁺ (99 mV_{SCE}) 및 Cu/Cu¹⁺ (279 mV_{SCE})의 평형 전위가 훨씬 귀한 전위이므로 합금내의 Cu가 이온으로 용해하면 환원 반응을 통하여 음극 석출되어 내식성을 향상시키는 것으로 보고하고 있다.³⁾ 이는 실제 실험 환경이 H₂O가 아닌 25℃의 5% 황산 (pH : 0.38)의 분위기이므로 순금속 Cu의 부식 전위는 E-pH 관계식에서 계산된 Cu/Cu²⁺ 및 Cu/Cu¹⁺의 평형 전위보다 낮을 것으로 판단되며, 침지 시험에서도 순금속 Cu는 낮은 부식 속도를 나타낼 것으로 생각되어 Fe등의 비한 합금 원소들이 우선적으로 용해되지 않고 합금내에서 용해된 Cu 이온만으로 내식성이 향상된다는 설명은 타당하지 않을 것으로 생각된다.

둘째, 다른 관점으로는 1M 황산 용액에서 순금속 Cu의 부식 속도 (150 μg/cm²)가 Mo (0.6 μg/cm²) 및 Cr (1~5 μg/cm²)보다 훨씬 높음에도 불구하고, Cu가 표면에 농축되어 내식성을 향상시키는 것으로 설명하고 있으며, 보다 혹독한 부식 환경인 9.2M 황산 용액에서도 유사한 경향을 보이고 있는 것으로 보고⁴⁾하고 있다. Fe의 선택적 용해에 의해 Cu가 농축되는 것은 본 연구와 일치하나, Cr의 부식 속도가 상당히 낮아 표면 피막에 Cr이 농축되어 내식성에 기여한다는 설명은 본 연구와 일치하지 않고 있다.

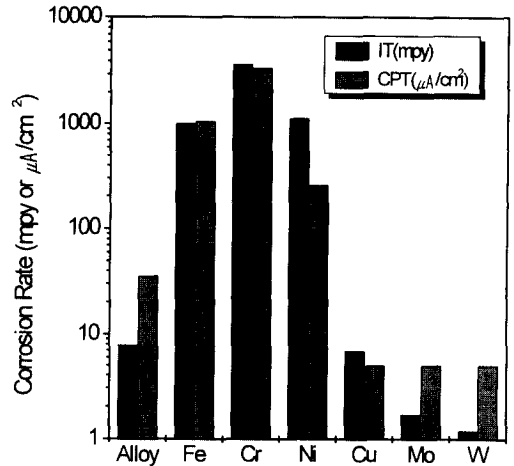
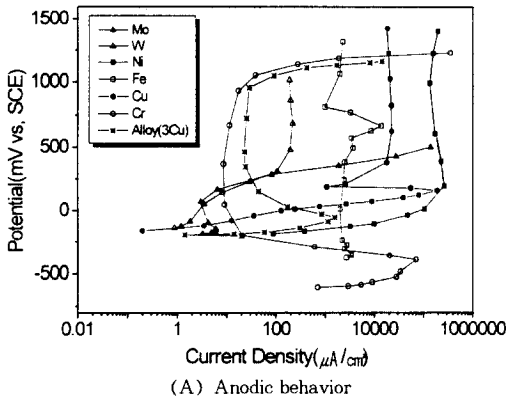


Fig. 15. Observed corrosion rate of the pure metals and the experimental alloy containing 3.2% Cu after immersion test and cathodic polarization test in 18.4N H₂SO₄ at 80℃.

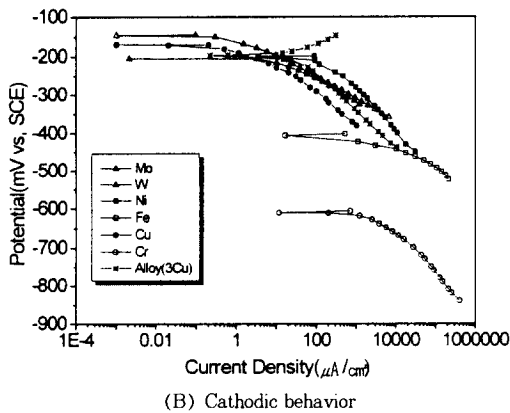
Cu의 내식성 향상 효과에 대해 본 연구 결과와 일치하지 않는 상기 2가지 관점에 대한 이유를 다음과 같이 설명할 수 있다.

첫째, Fig. 15에서 알 수 있듯이, 80℃의 18.4N 황산 용액에서 24 시간 동안 침지 후의 순금속 Cu의 부식 속도 (6.9 mpy)는 Fe (1,017 mpy), Ni (1,133 mpy) 및 Cr (3,736 mpy)보다 상당히 낮게 나타나고 있으며, 80~120℃의 황산 용액에서 120 시간 동안 장시간 침지 시험 후의 Cu 농축은 앞서 설명된 AES에 의한 최외각 표면층의 조성 분석 결과에 나타나 있듯이, Fe, Ni, Cr등이 우선적으로 용해된 것으로부터 입증할 수 있다. 용액 분석 결과, 합금으로부터 소량 용해된 Cu는 순금속 Cu의 부식 전위가 합금보다 높기 때문에 용해된 Cu 이온은 환원 반응에 의해 표면에 재석출하여 내식성에 기여할 수 있으나, 이 효과는 비한 금속의 우선 용해에 의한 것보다 작을 것으로 판단된다.

둘째, Fig. 16(A)의 각종 순금속들과 3.2% Cu 함유 실험 합금에 대한 동전위 양극 분극 시험 결과, 활성 영역에 있어서 Cu, Mo 및 W 순금속들은 낮은 양극 전류 밀도를 보이고 있지만, Fe 및 Ni 순금속들은 높은 양극 전류 밀도를 나타내고 있어서, 3.2%의 Cu를 함유한 실험합금의 내식성은 Fe,



(A) Anodic behavior



(B) Cathodic behavior

Fig. 16. Potentiodynamic anodic and cathodic polarization behavior of the pure metals and the experimental alloy containing 3.2% Cu in deaerated 18.4N H₂SO₄ at 80 °C.

Ni 및 Cr의 선택적 용해에 의해 최외각 표면 피막에 Cu가 농축됨으로써 향상된 것으로 판단된다. 여기서 Cr은 활성영역에서 낮은 전류 밀도의 부동태를 보이지만, 음극 타펠선으로부터 구한 Cr의 부식 전류 밀도가 높기 때문에 용해될 수 있다. 또한, AES에 의한 Cr의 분석 결과, 침지 시간이 증가함에 따라 최외각 표면층에서의 조성값에 변화가 없지만, 기지 금속보다 상당히 낮게 검출된 것으로부터 Cr의 용해에 대한 또 다른 근거를 찾을 수 있다.

Fig. 16(B)의 동전위 음극 분극 시험 결과, 순금속들의 부식 전류 밀도의 크기 순서는 Cr > Fe > Ni ≧ 실험 합금 > Cu ≍ Mo ≍ W 순위로 낮아지고

있으며, 순금속들의 부식 전위는 Cr < Fe < Ni ≍ Mo ≍ 실험합금 < Cu ≍ W 순위로 높아지고 있다.

이와 같이 실험 합금에 Cu가 첨가되면 부식 전류 밀도가 감소하고, 부식 전위는 증가하는데 이는 Cu 자체의 귀(貴)한 성질에 기인한 결과로 볼 수 있다.

Cu는 오스테나이트 안정화 원소로서 치환형 고용체를 형성한다. 귀한 Cu의 첨가에 의해 양극 분극 및 음극 분극 저항성이 대폭 향상되었는지를 고찰하기 위해서 앞서 언급된 활성 금속들의 (Fe, Ni, Cr)의 선택적 용해에 의한 Cu 농축을 근간으로 하여 기존의 제안된^{10,11)} 막음 기구 (Blocking Mechanism)를 접목시켜 아래와 같이 설명할 수 있다.

이 기구는 비한 금속인 Cr과 귀한 금속인 Pt를 합금시켰을때 Pt가 결정 격자내의 활성점 (active points)들을 막음으로써 Cr의 부식을 상당히 억제시킨다는 이론이다.

이 기구를 본 합금계에 적용하면, 비한 금속인 Fe, Ni 등이 결정 격자의 구석과 모서리에 위치하면 높은 활동도 (activity)를 나타내므로 이들 원자들은 고온의 고농도 황산 용액에서 선택적으로 용해될 수 있다. 결정 격자들 중 구석과 모서리 부분이 귀한 Cu로 채워져 있으면, 결정 격자의 plane steps에 위치한 Fe, Ni등의 원자들은 귀한 Cu와 결합하고 있으므로 활성 용해 속도가 감소할 것이다. 귀한 Cu의 함량이 증가할수록 결정 격자내의 다수의 활성 중심처들이 Cu로 채워져 있기 때문에 활성 금속들의 용해 속도는 현저하게 감소할 것으로 추정된다.

4. 결 론

N, No 및 W을 함유한 오스테나이트 스테인리스강에서 Cu 함량 및 황산 용액의 온도가 내식성에 미치는 영향을 조사하기 위해, 침지 시험, 동전위 음극 및 양극 분극 시험, 활성화 에너지 측정 시험, 용액 및 표면 조성 분석을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 스테인리스강에 Cu가 첨가되면 18.4N 황산

용액에서 부식 전류 밀도 및 수소 발생 전류 밀도의 감소와 수소 발생 과전압의 증가에 의해 음극 분극 저항성이 향상되고, 임계 전류 밀도 및 부동태화 전류 밀도 감소에 의해 양극 분극 저항성이 향상되며, 분극 저항은 최소 140배 이상 증가한다. 이는 Cu 자체의 귀(貴)한 성질에 기인된 결과이다. 또한 합금내의 구성 원소들과 순금속들의 용해 속도를 비교할 때 비슷한 경향을 보였다.

2. 실험 합금에 Cu가 첨가되면 피막의 최외층에는 침지 시간이 증가할수록 기지 금속에 고용체로서 존재하는 Cu 원자량보다 크게 농축되어 있으나, Fe, Ni의 농도는 현저하게 감소되었다. Cr, Mo, W의 농도는 침지 시간에 따라 크게 변화되고 있지 않으나, Cr의 농도는 침지 시간에 관계 없이 기지 금속보다 상당히 낮았다. Cu가 증가할수록 Fe, Ni 및 Cr의 선택적 용해에 기인하여 귀한 Cu가 표면에 농축됨으로써 부식 저항성이 향상되었다.

3. Cu 함량이 증가할수록, 침지 시간이 감소하면, 피막 외층으로부터 내층의 약 70Å 깊이까지는 Ni 농도가 Cr보다 증가하나, 70Å 이상의 내층에서는 Cr 농도가 증가한다. 침지 시간이 증가하면, 최외층에서 260Å까지 전 깊이에서 Cr의 농도가 Ni보다 증가한다. 이는 부식 반응 초기에는 Cr보다는 Ni이, 장시간 황산 용액에 침지되었을 경우는 Ni보다는 Cr이 내식성 유지에 기여함을 의미한다.

4. 고농도 황산 용액에서 온도별로 침지 시험을 행한 결과, Fe-18%Cr-21%Ni-3.2%Mo-1.6%W-0.2%N의 기본 조성에 3.2%의 Cu와 0.035%C으로

조절된 합금은 기존의 값비싼 상용 슈퍼 스테인리스강보다 우수하고, 고가의 고내식성 Ni 기지 합금인 CW12MW보다 동등 이상의 부식 저항성을 나타내었다.

References

1. N. D. Tomashov, *Prot. Met.* 3, 3 (1967) : 22, 679 (1986).
2. T. Osozawa, *Corrosion Engineering* 20, 221 (1971).
3. A. Yamamoto, T. Ashiura, and E. Kamisaka, *Corrosion Engineering* 35, 48 (1986).
4. G. Hultquist, M. Seo, T. Leitner, C. Leygraf, and N. Sato, *Corrosion Science* 27, 937 (1987).
5. N. D. Green, C. R. Bishop, and M. Stern, *J. Electrochemical Society* 108, 836 (1961).
6. M. G. Fontana, 'Corrosion Engineering', McGraw-Hill International Edition, p. 501 (1973).
7. Avesta Brochure, 'Stainless and Heat-resisting Steels', Information 8922 (1989).
8. R. A. Carolan, Che-Yu Li, P. J. Maziasz, R. W. Swindeman, J. A. Todd, and J. C. Ren, *Metallurgical Transactions A*, 20A, 421 (1989).
9. CLI Brochure, 'FGD Equipments Metallic Solutions', p. 35 (1994).
10. N. D. Tomashov, G. P. Chernova, and E. N. Ustinsky, *Corrosion-NACE* 40, 134 (1984).
11. J. H. Potgieter, A. M. Heyns, and W. Skinner, *J. Applied Electrochemistry* 20, 711 (1990).