

## 염화물 용액에서 슈퍼 페라이트 스테인리스강의 내식성에 미치는 합금 원소(Ni, W, Si, Ti, Al, Ca)의 영향

김 회 산 · 최 두 열  
포항제철 기술연구소 스테인레스연구그룹

### Effect of Alloying elements (Ni, W, Si, Ti, Al, Ca) on Corrosion Resistance of Super-ferritic Stainless Steels in Chloride Solutions

Heesan Kim, Duyoul Choi  
Stainless Steel Research Group POSCO Technical Research Laboratories  
Pohang P.O. Box 36 Kyungbuk, Korea 790-785

The effect of alloy elements(Ni, W, Si, Ti, Al, Ca) on corrosion resistance of high chromium containing ferritic steels was evaluated by electrochemical tests(anodic polarization and electrochemical noise(EN)), ferric chloride test and simulated dissimilar material crevice(DMC) corrosion test. In addition, SEM and XPS were employed to examine the secondary phases where pitting corrosion occurred and to analyze passive film, respectively.

The corrosion resistance increased with the chemical stability of an inclusion in a descending order as follows:  $\text{SiO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CaO}$ . The substitution of tungsten improved the stability of passive film in a passive zone but, in an active zone, did not decrease corrosion rate effectively. In the meanwhile, the addition of nickel had the opposite trends against tungsten. The beneficial effects of Ni in an active zone was explained with the formation of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  acting as a barrier. The DMC corrosion resistance of super-ferritic stainless steels depended on the counter materials as well as the alloy elements(Ni, W). Nickel provided the higher corrosion resistance for the super-ferritic stainless steels in contact with the low alloyed stainless steel(UNS 31600). However, tungsten provided the higher corrosion resistance for the super-ferritic stainless steels in contact with the high alloyed stainless steel(UNS 31254). It was explained with the dependency of an open-circuit potential on electrically coupled counter materials.

*key words* : silicon, titanium, aluminum, calcium, dissimilar material crevice(DMC) corrosion, electrochemical noise, pitting corrosion, super-austenitic stainless steels

#### 1. 서 론

30% 크롬 및 4% 몰리브덴을 기본 조성으로 하는 슈퍼 페라이트계 스테인리스강은 동일 내공식지

수를 갖는 오스테나이트계 스테인리스강에 비하여 우수한 내공식성으로 인하여 해수 열교환기 관으로 사용되어 왔다<sup>(1,2)</sup>. 그러나 활성화 영역에서 낮은 내식성 및 Type 316과 같은 강종과 접촉되어 있는

경우 이종 재료간 틈(DMC : Dissimilar Material Crevice)<sup>(3)</sup> 부식으로 인하여 그 사용이 제한되어 왔다.

일반적으로 스테인리스강의 국부 부식은 화학적으로나 물리적으로 균일성이 깨어지는 개재물과 기지 사이에서 발생된다. 이에 대한 대표적인 개재물은 황화물로 내식성의 영향에 대한 많은 결과<sup>(3-9)</sup>가 보고된바 있다. 황화물에 관한 연구 결과에 비하면 미비 하지만 질화물이나 산화물도 그 화학 조성이나 크기에 따라 내식성을 저하시키는 것으로 일부 보고 되고 있다<sup>(10-13)</sup>. 예로서 TiN은 화학적으로는 안정하지만 표면 연마시 균열을 유발시키거나 기지와 TiN 사이에 불안정한 칼슘 또는 마그네슘 산화물, 황화물의 존재로 인하여 TiN 주위에서 부식이 발생하는 것으로 보고되었다<sup>(14-18)</sup>. 스테인리스강 중에 존재하는 산화물이나 질화물 성분은 첨가된 탈산제(Si, Al, Ca)나 안정화 원소(Ti, Nb)에 의존하므로 내식성에 미치는 이들 원소의 영향에 대한 조사가 요구되고 있다.

미세 합금 이외에 니켈은 cathodic depolarizer로 작용하여 부동태 막을 강화시키고<sup>(19)</sup> 텅스텐은 이 상스테인리스강의 부동태 막의 안정성을 향상시켜 내식성뿐만 아니라 응력부식저항성을 향상시키는 것으로 알려져 있다.<sup>(20,21)</sup>

본 연구에서는 기존 페라이트계 강 대비 우수한 내식성을 지닌 강의 개발을 위하여 2가지 측면에서 연구가 진행되었다. 첫째는 미세 합금 원소(Si, Ti, Al, Ca) 첨가에 따른 개재물의 화학 조성 변화가 소재의 내식성에 미치는 영향을 electrochemical noise(EN) 방법을 사용하여 조사하였다. 둘째는 합

금 원소(Ni, W)의 첨가에 따른 DMC 내식성을 조사하고자 활성화 및 부동태 영역에서 분극 실험 및 DMC 모사실험을 수행하였다. 또한 텅스텐, 니켈에 따른 내식성 변화의 원인을 조사하고자 XPS의 angle-resolved technique을 이용하여 표면에 형성된 막의 화학성분 및 산화상태를 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2-1 시편 준비

해수 열교환기 관 소재인 슈퍼 페라이트 스테인리스강의 내식성에 미치는 니켈, 텅스텐 및 미세 합금원소(Si, Ti, Al, Ca)의 영향을 조사하기 위하여 진공 유도로를 사용하여 30%Cr과 4%Mo을 기본 조성으로 하는 25Kg의 잉고트를 제조하였으며, 각 용해제의 화학성분은 Table 1과 같다. 잉고트의 표면을 연마한 후 아르곤 가스분위기의 가열로에서 1270°C, 2시간 가열 한 후에 열간 압연을 통해 6 mm 두께의 열연판을 제조하였다. 열간 압연시 고온 석출상( $\sigma$ 상,  $\chi$ 상)의 형성을 억제하기 위하여 압연 후 온도가 950°C 이상 유지하도록 하였으며 이후 수냉하였다. 6mm 두께의 열연판을 1100°C에서 60초간의 열처리 후 3mm 두께로 냉간 압연을 실시하였다. 최종적으로 합금성분에 따라 1025~1125°C에서 30초간 어닐링 하였다. Electrochemical noise(EN) 실험을 제외한 모든 실험 두께 3mm의 어닐링 열처리된 소재가 사용되었다. EN 실험을 위하여 melt로부터 채취된 시편(지름 3cm 높이 10cm)을 1270°C에서 40분 동안 균질화 열처리 하였다.

Table 1 Chemical compositions of experimental alloys (weight percent)

No	Cr	Mo	C	N	Nb	Ti	Al	Ni	W	Ca	S	Others
1	30.2	4.1	0.01	0.01	0.36	NA	NA	NA	NA	NA	0.5	P : 0.03 Mn : 0.3 S : 0.002 O : 0.005
2	30.1	4.1	0.01	0.016	0.27	0.05	NA	NA	NA	NA	0.5	
3	30.2	4.1	0.008	0.01	0.28	0.05	0.05	NA	NA	NA	0.37	
4	30.1	4.0	0.008	0.01	0.26	0.05	0.05	NA	NA	0.001	0.3	
5	29.8	3.5	0.01	0.011	0.31	0.05	0.05	NA	1.0	0.001	0.3	
6	29.9	3.2	0.011	0.01	0.26	0.05	0.05	NA	2.2	0.001	0.3	
7	29.8	3.2	0.013	0.011	0.26	0.05	0.05	1.1	2.1	0.001	0.3	
8	29.7	3.2	0.015	0.01	0.26	0.05	0.05	2.2	2.2	0.001	0.3	

NA\* indicating No Addition

또한 시험에 사용된 용해제와의 내식성 비교 평가를 위하여 내공식지수가 40 이상인 오스테나이트 계열의 상용재와 DMC(dissimilar material crevice) 부식 저항성 조사를 위하여 상대 전극(counter electrode, Fig. 2)으로 UNS S31600, UNS S31853, UNS S31254 이 사용되었다(Table 2).

2-2 Electrochemical Noise (EN) Test

내식성에 미치는 미세 합금(Si, Ti, Al, Ca)의 영향을 조사하기 위하여 시간에 따른 부식전위를 측정하였다. 외부 noise를 최소화하기 위하여 구리 망으로 둘러싸인 box 안에서 시험을 실시하였다. 균질화 처리된 용해제를 지름 1.5cm의 디스크 형태로 가공 후 실험 24시간 전에 표면을 1 $\mu$ m 까지 연마하였다. 시험에는 EG&G사의 flat holder가 사용되었으며 틈부식 발생을 억제하기 위하여 O-ring 대신 crevice-free washer를 사용하였다. 부식전위는 산성 염화물 용액(1M HCl+3.2M LiCl+12cc/ l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, at 76°C)에 침지 후 10초 전에 측정되기 시작하여 매 0.2초마다 총 20분간 측정되었다.

2-3 침지 시험

내공식성에 미치는 니켈 및 텅스텐의 영향을 조사하기 위하여 ASTM G48-97 : C의 규정에 따라 6% FeCl<sub>3</sub> 용액에서 72시간 침지 후 실험전후의 무게차이로 공식 저항성을 평가하였다. 가로 25mm, 세로 50mm 크기의 시편이 사용되었으며, 침지 24시간 전에 120번 SiC 연마지로 연마 후 desiccator에 보관하였다.

2-4 분극 시험

내공식성에 미치는 니켈 및 텅스텐의 영향을 조사하기 위하여 양극 분극 시험을 하였다. 양극 분극 시험으로부터 활성화 상태에서의 최대 전류 및 전위, 부동태 전류와 활성화에서 부동태로 변환되는

전위 측정을 통하여 공식 저항성을 평가하였다. 틈부식 저항성 평가를 위하여 부식 환경으로 산성 염화물 용액(0.8M HCl+3.2M LiCl, 25°C)이 사용되었다. 각 시편은 최종 600번 SiC 연마지에 연마 후 desiccator에 24시간 이상 보관하였다. 시편 holder는 앞의 electrochemical noise test에서와 동일하였다. 용액 중의 용존 산소를 제거하기 위하여 질소 가스를 이용하여 1시간 탈기처리를 하였으며, 시험 중에도 산소의 침투를 최소화하기 위하여 계속하여 cell에 질소 가스를 통과시켰다. 시편 침지 후 약 1시간 후에 부식전위로부터 약 50mV 낮은 전위로부터 분당 약 20mV의 주사 속도로 양극 분극을 실시하였다.

2-5 부동태 막 분석

표면에 존재하는 니켈과 텅스텐 화학물의 분석을 통해 내식성에 미치는 이들 원소의 영향을 고찰하고자 XPS의 angle resolved technique을 이용하여 전위 제어를 통해 부동태 및 활성화 상태에서 형성된 표면 막의 성분을 분석하였다. 표면 막 형성을 위한 시편의 전처리 및 용액 조건은 분극시험에서와 동일하였지만, 활성화 및 부동태 분위기 형성을 위하여 -287mV<sub>SEC</sub>(활성화 전류가 최대인 전위)에서 20분, 420mV<sub>SEC</sub>에서 2시간 각각 정전위 실험을 실시하였다.

2-6 DMC(Dissimilar Material Crevice) 부식 시험

내식성에 미치는 니켈 및 텅스텐의 영향을 조사하기 위하여 40°C와 47°C의 6% FeCl<sub>3</sub> 용액에서 72시간 침지 시험 후 무게 차이로 DMC부식 저항성을 평가하였다. 침지 시험에는 가로 25mm, 세로 50mm 크기의 시편이 사용되었으며 침지 24시간 전에 표면을 최종 120번 SiC 연마지에 연마하였다. Fig. 2에 표시된 것처럼 평가 시편과 상대 전극(UNS S31699, UNS S31803 & UNS S31254)을

Table 2 Chemical compositions of commercial alloys (weight percent)

Alloy	Cr	Mo	Ni	C	N	Ti	Nb	Cu	Mn	P	S	Si
UNS S31254	20	6.1	17.9	.012	0.20	-	-	0.68	0.49	0.02	.001	0.35
UNS S31803	22.0	3.0	5.80	0.02	0.19	-	-	-	1.52	0.02	.001	0.40
UNS S31600	16.4	2.0	10.4	0.05	.035	0.03	.004	-	1.05	0.023	.002	0.62

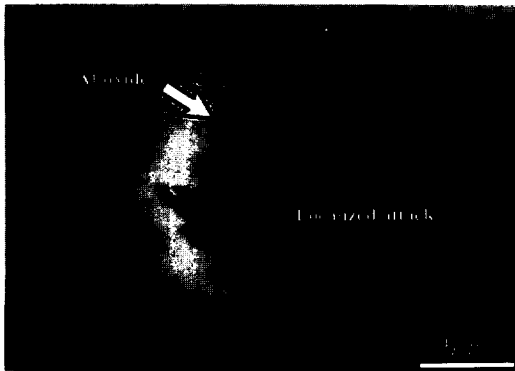
2.5N<sub>m</sub>의 힘으로 crevice washer(ASTM G48-97에서 Type C), 너트 및 볼트(UNS N10276)로 조립 후 시험 전까지 desiccator에 보관하였다.

### 3. 결 과

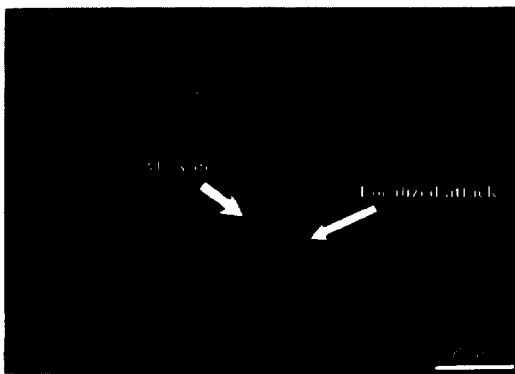
#### 3.1 내식성에 미치는 미세 합금 원소(Si, Ti, Al, Ca)의 영향

부동태 막의 안정성에 미치는 미세 합금 원소의 영향을 고찰하기 위하여 산화성 산성 염화물 용액에서 EN 시험을 통하여 시간에 따른 부식전위의 변화를 측정하였다(Fig. 3). 탈산제로 Si가 첨가된 경우 부식전위의 변화(peak)가 관찰되지 않았다. Ti가 첨가된 경우도 부식전위의 변화가 관찰되었으나 그 수가 적었을 뿐만 아니라 전위의 회복이 단

시간에 이루어졌다. 이에 반해 Al, Ca가 첨가된 강 경우, 부식전위 변화의 빈도도 많았을 뿐만 아니라 전위가 회복하는데 장시간이 요구되었다. 일반적으로 부식전위에서 피크(peak)의 발생은 국부 부식(pit)의 발생과 발생된 핏트가 안정된 성장을 못하고 재부동태화 됨을 의미한다<sup>(22,23)</sup>. 본 실험에 사용된 시험재의 경우 첨가 원소에 따라서 부식전위 변화 빈도(number of peaks)의 차이는 있었지만, 모두 부식전위가 원래의 값으로 회복되어 부동태화가 일어났다. 따라서 EN 시험 결과로부터 합금원소에 따른 내공식성의 차이를 직접적으로 알 수는 없다. 그러나 Al 이 포함된 개재물과 기지 주위에서 부식이 발생한(Fig. 1) 반면 Si 첨가 강 경우 개재물과 기지 사이에서 어떠한 국부 부식도 관찰되지 않



(a)



(b)

Fig. 1 SEM micrographs showing localized attack around inclusion in Al added alloy(Alloy No. 3)

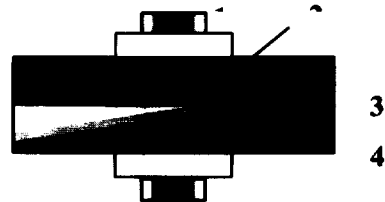


Fig. 2 Apparatus of simulated dissimilar material crevice corrosion test(1 : UNS N10276 bolt, nut & washer, 2 : crevice washer, 3 : counter materials(UNS S31600, UNS S31803, or UNS S31254), 4 : test coupon)

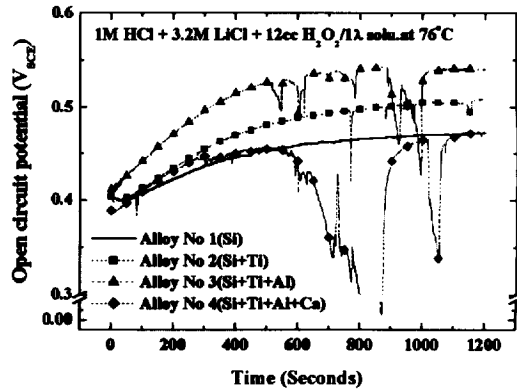


Fig. 3 Open circuit potential versus time in various experimental alloys exposed to 1M HCl + 3.2M LiCl + 12cc / l solution at 76°C

았다는 사실과 Al 또는 Ca의 첨가가 고합금 페라이트 스테인리스강의 내식성을 저하시킨다는 결과<sup>(14)</sup>로 부터, Al 또는 Ca이 첨가된 실험재에서도 좀더 용이하게 핏트가 발생될 것으로 예상된다. 열역학 평형 상수를 근거로 하여 각 산화물의 안정성을 예측한 결과<sup>(10)</sup>에 따르면, Al-oxide나 Ca-oxides가 안정하기 위하여 요구되는 pH값은 각각 3, 7.8 이상으로 스테인리스강의 부동태막(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)이 안정하기 위하여 요구되는 최소 pH값(입계 pH=2.8)보다는 높아서 불안정한 반면, Ti-oxide와 Si-oxide의 입계 pH는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 입계 pH보다 낮아서 더 안정하다. 재물에 따른 내식성의 차이는 개재물 자체의 화학적 안정성의 차이에 기인하는 것으로 생각된다. 따라서 스테인리스강의 내식성 향상에는 부동태 막의 주 구성원인 Cr계 산화물 보다 안정한 Ti, Si계 산화물이 존재하는 것이 Al, Ca계 산화물보다 유리함을 알 수 있다.

3.2 부동태 영역에서 내식성에 미치는 니켈, 텅스텐의 영향

분극 실험을 통한 부동태 전류 측정, 부동태 전위 (420mV<sub>SCE</sub>)에서 전류 변화 및 FeCl<sub>3</sub> 용액에서 온도 변화에 따른 무게 감량 측정으로부터 부동태 영역에서의 내공식성을 평가하였다. Fig. 4는 6% FeCl<sub>3</sub> 용액의 다양한 온도에서 측정된 부식 속도의

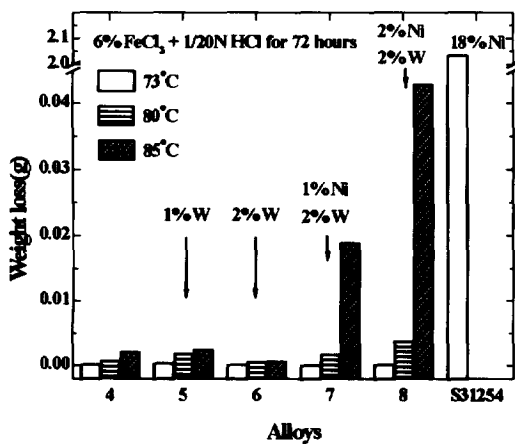


Fig. 4 Effects of W and Ni on pitting corrosion resistance of stainless steels in 6% FeCl<sub>3</sub> solution at various temperatures

결과로서, 니켈 함량이 증가함에 따라 내공식성이 감소하였다(Alloy No.6~8 & S31254). 반면 몰리브덴의 치환 원소로 첨가된 텅스텐은 내공식성을 향상시켰다(Fig. 4의 80°C와 85°C에서 부식 속도). 그러므로 니켈의 첨가 없이 2% W만이 첨가된 슈퍼 페라이트강(Alloy No 6)에서 내공식성이 가장 우수하였다.

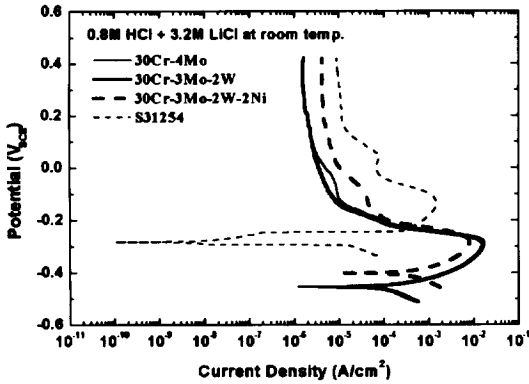
양극 분극 곡선으로부터 얻어진 부동태 전류(Fig. 5)는 강 중 니켈 함량에 따라 증가되었으며 이는 위의 침지 실험의 결과와 잘 일치하였다. 반면, 텅스텐의 첨가는 높은 전위에서 부동태 전류에 영향을 주지 못하지만, 낮은 전위영역(-300~0mV<sub>SCE</sub>)에서 부동태 전류를 저하시켰다. 부동태 막의 안정성에 미치는 텅스텐의 영향에 대한 여러 주장<sup>(21)</sup>이 있지만, 활성화 영역에서 부동태 영역으로 전이시강 중에 있는 텅스텐이 철의 용해를 가속시켜 부동태 막을 구성하는 화합물인 (Fe, Cr)MoO<sub>4</sub>의 형성을 용이하게 하기 때문이라는 주장<sup>(24)</sup>이 가장 설득력 있는 것으로 판단된다. XPS 분석 결과에 의하면 텅스텐 첨가 강(Alloy No.6 & 8)의 부동태 막에서 적은 양의 W<sup>+6</sup>가 관찰된 것(Table 3) 이외에는 텅스텐 미첨가강과 유사하게 부동태 막을 구성하고 있는 화학성분(Cr-oxide, Mo-oxide)과 각 성분의 농도가 거의 동일하였다. 이 XPS 결과는 텅스텐이 부동태 막의 구성에 직접 참여하기보다는 부동태막 형성을 조장한다는 앞선 주장<sup>(24)</sup>과 잘 일치하였다.

Table 3 XPS analysis of W-4f and Ni-2p at various take-off angle after holding at 420 mV<sub>SCE</sub> in 0.8M HCl + 3.2M LiCl for 2 hrs.

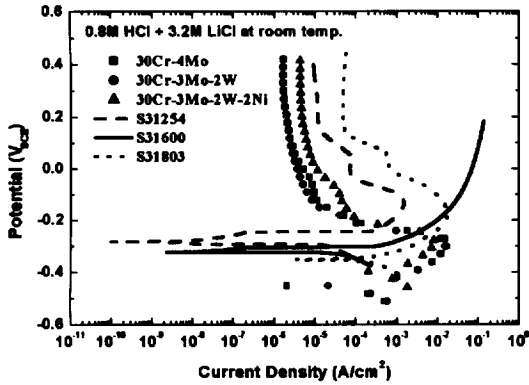
		Atomic concentrations(%)					
		Alloy No. 6			Alloy No. 8		
Take off angle(°)		90	60	30	90	60	30
W-4f	W	3.6	2.8	1.3	0.0	0.0	0.0
	WO <sub>3</sub>	17.5	15.4	14.9	14.8	15.2	14.7
Ni-2p	Ni-metal	-	-	-	0.0	0.0	0.0
	Ni(OH) <sub>2</sub>	-	-	-	0.0	0.0	0.0

니켈과 텅스텐이 복합 첨가된 강의 부동태 막에서 니켈은 검출되지 않았을 뿐만 아니라 니켈 첨가

강의 부동태 막의 분석 결과가 니켈이 미첨가된 강  
 의 부동태 막 분석 결과와 동일하였다(Table 3).  
 그러나 이들 xps 결과는 니켈 첨가강에서 부동태  
 전류(Fig. 5)가 높은 이유를 설명해주지 못했다.  
 XPS 분석 결과와 분극 실험 결과 사이의 상반된  
 현상을 이해하고자 420mV<sub>SCE</sub> 까지 분극 후 정전위  
 하에서 2시간 동안 전류의 변화를 측정하였다. 텅스  
 텐은 부동태 전류의 감소속도에 큰 영향을 주지는  
 못한 반면 니켈은 부동태 전류의 감소를 가장 느리게  
 하였다(Fig. 6). 그러나 정전위 실험 1시간 이후  
 에 안정화된 부동태 전류는 텅스텐, 니켈의 첨가에  
 무관하였다. 분극 실험 결과

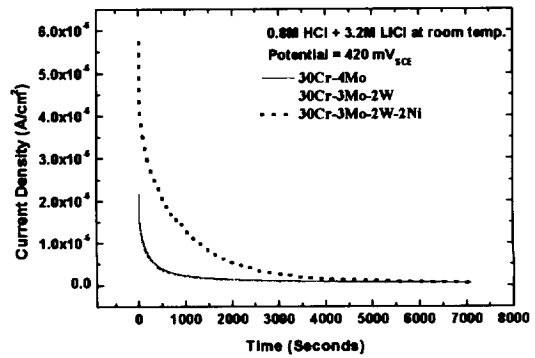


(a)

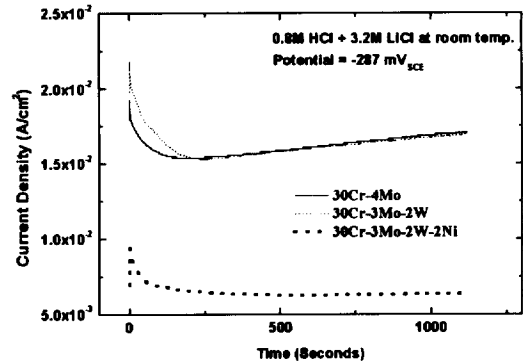


(b)

Fig. 5 Effects of W and Ni on the anodic polarization behaviors of stainless steels in 0.8M HCl+3.2M LiCl solution at room temperature : (a) super stainless steels, (b) counter materials(UNS S31600, UNS S31803, or UNS S31254)



(a)



(b)

Fig. 6 Effects of W and Ni on the change of current density of ferritic stainless steels in 0.8M HCl+ 3.2M LiCl : (a) at 420mV<sub>SCE</sub>(passive zone), (b) at -287mV<sub>SCE</sub>(active zone)

니켈 첨가강에서 높은 부동태 전류는 활성화 영역  
 에서 부동태 영역으로 전위가 변화됨에 따라 니켈  
 이 우선적으로 용해되어 부동태 필름의 형성을 억  
 제하기 때문인 것으로 생각되며 이와 같은 사실은  
 UNS S30400 스테인리스강에서 용액 및 부동태 막  
 의 분석을 통해서 얻어진 결과<sup>(25)</sup>와 일치할 뿐만 아  
 니라 이들 사실은 니켈의 첨가 응력부식저항성<sup>(26)</sup>을  
 잘 설명해 주고 있다.

### 3.3 활성화 영역에서 내식성에 미치는 니켈, 텅스 텐의 영향

활성화 영역에서 내식성을 조사하기 위하여 분극  
 실험을 통한 활성화 전류 및 전위, 활성화 영역에서  
 최대전류에 해당하는 전위에서 시간에 따른 전류

감소 속도를 측정하였다. 텅스텐의 첨가는 활성화 전류를 미세하게 증가시킨 반면 니켈의 첨가는 활성화 전류를 감소시켰을 뿐만 아니라 활성화 영역을 높은 전위로 이동시켰다(Fig. 5 & Fig. 6). 특히 니켈이 18% 함유된 슈퍼 오스테나이트강의 경우 활성화 전류의 감소 및 높은 전위로의 활성화 영역 이동을 잘 보여 주고 있다. 그러므로 스테인리스강이 활성화 영역의 분위기에 존재할 경우 Mo 치환 원소로서 텅스텐의 첨가는 내식성 향상에 효과적이지 못하고 니켈의 첨가는 내식성을 향상시킬 것으로 생각된다. 일반적으로 스테인리스강이 활성화 분위기에서 거의 사용되지 않지만 틸이나 핏트 부식에 의해 국부 부식이 발생한 경우 활성화 분위기에서의 내식성은 국부 부식의 성장 속도와 밀접한 관련이 있다. 즉, 스테인리스강에 국부 부식이 발생하여 진행할 수 있는 환경(저 pH, 고 [Cl<sup>-</sup>], 저 [O])이 갖추어진 경우 스테인리스강은 국부적으로 활성화 영역에 존재하게 된다. 이는 니켈 첨가량에 비해 니켈이 미첨가된 스테인리스강의 공식 발생 저항성은 높으나 공식 성장 속도는 높다는 연구 결과<sup>(27)</sup>와 잘 일치하고 있다.

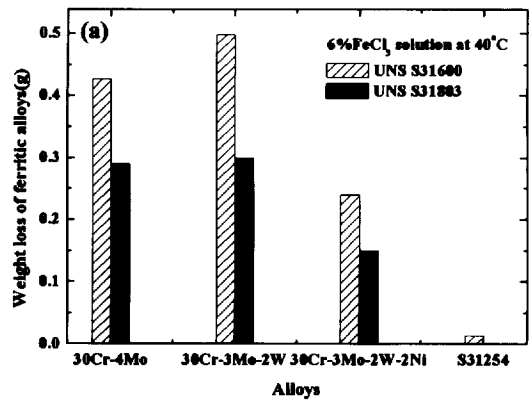
이들 결과를 설명하기 위하여 활성화 전류가 최대인 전위에서 20분간 침지 후 표면을 XPS로 분석한 결과 텅스텐 첨가강의 표면에서는 W-oxide와 텅스텐 미첨가강에서 관찰된 것보다 적은 양의 Mo-oxide가 관찰되었다. 반면 니켈이 첨가된 강에서 Ni(OH)<sub>2</sub>이 관찰되었다(Table 4). 위의 결과로부터 활성화 영역에서 형성된 W-oxide는 Mo-oxide처럼 효과적으로 내식성을 향상시키지는 못한 반면, 니켈은 산성 용액에서도 표면에 Ni(OH)<sub>2</sub>을 형성시켜서<sup>(28,29)</sup> 활성화 전류를 효과적으로 저하시킨 것으로 생각된다.

Table 4 XPS analysis of W-4f and Ni-2p at various take-off angle after holding at -287 mV<sub>SCE</sub> in 0.8M HCl + 3.2M LiCl for 20 min.

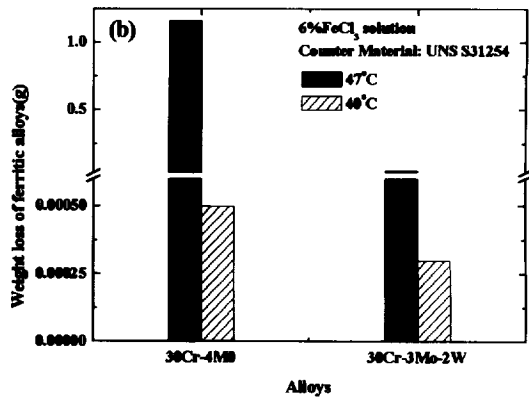
		Atomic concentrations(%)			
		Alloy No. 6		Alloy No. 8	
Take off angle(°)		90	60	90	60
W-4f	W	0.0	0.0	0	0
	WO <sub>3</sub>	15.1	14.5	12.9	12.9
Ni-2p	Ni-metal	-	-	7.2	7.0
	Ni(OH) <sub>2</sub>	-	-	3.8	6.3

3.4 DMC 부식에 미치는 니켈, 텅스텐의 영향

UNS31600과 접촉하고 있는 소재의 DMC 내식성을 조사한 결과, 슈퍼 오스테나이트강에서 부식은 발생되지 않은 반면, 슈퍼 페라이트강에서는 부식이 관찰되었다(Fig. 7). 특히 텅스텐 첨가는 DMC 내식성을 저하시킨 반면 니켈의 첨가는 DMC 내식성을 증가시켰다. UNS31803과 접촉하고 있는 경우 소재의 DMC 내식성은 UNS31600과 유사하게 니켈에 의하여 향상되었으나 텅스텐의 영향은 관찰되지 않았다. 그러나 UNS31254가 접촉 소재로 사용



(a)



(b)

Fig. 7 DMC corrosion resistance of super stainless steels contacting various counter materials in simulated DMC test in 6% FeCl<sub>3</sub>: (a)UNS S31600 & UNS S31803, (b) UNS S31254

된 경우 앞의 두 소재와는 달리 텅스텐 첨가는 DMC 내식성을 향상시켰다. 이처럼 상대전극에 따라 DMC 내식성에 미치는 합금원소(W, Ni)의 일관되지 않는 경향은 상대전극의 부식전위 및 양극 분극저동 (Fig. 5-(b))의 차이로 인한 galvanic couple 부식 전위가 페라이트상의 부동태, 활성화 영역 중 어디에 위치하는가에 의존되기 때문이다. 즉, galvanic couple 부식전위가 활성화 영역에 존재할 경우 텅스텐 첨가 소재의 DMC 내식성은 저하되는 반면 니켈이 첨가된 소재의 DMC 내식성은 향상된다. 그러나 galvanic couple 부식전위가 부동태 영역에 존재할 경우 텅스텐, 니켈의 첨가는 앞선 경우와 상반된 경향을 보이게 된다.

#### 4. 결 론

국부 부식에 미치는 미세 합금의 영향 및 DMC 부식에 미치는 니켈 텅스텐의 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 개재물 주위에서 부식 억제물 통한 내식성 향상을 위하여 부동태 막을 구성하는 주 구성원인  $Cr_2O_3$ 에 비해 화학적으로 안정한 산화물(Si계, Ti계)의 형성이 되도록 하여야하며  $Cr_2O_3$ 에 비해 화학적으로 덜 안정한 산화물(Al계, Ca계)의 형성은 억제되어야 한다.
2. 일부 폴리브덴을 텅스텐으로 치환은 텅스텐 미첨가강 대비 부동태 영역에서 초기 부동태화 속도를 향상시킨 반면 활성화 영역에서 활성화 전류를 증가시켰다.
3. 니켈의 첨가는 부동태 영역에서 낮은 부동태화 속도로 인하여 내식성을 저하시켰으며 이는 부동태 막을 구성하지 않는 니켈의 용해로 인해 부동태 막 형성이 억제되기 때문이다. 반면 활성화 지역에서  $Ni(OH)_2$ 의 형성을 활성화 전류를 효과적으로 감소시켰다.
4. 상대전극으로 UNS31600이 사용된 경우 니켈은 슈퍼 페라이트의 DMC 부식 억제에 효과적인 반면 텅스텐은 효과적이지 못했다. 이들 현상은 분극 저동에 미치는 텅스텐, 니켈의 영향으로 설명될 수 있었다.
5. 상대전극으로 내식성이 높은 소재의 사용은 DMC 부식에 미치는 텅스텐의 영향을 반전시켰으며 이는 활성화상태에서 부동태화로 되는 낮은 전위에서 텅스텐이 효과적으로 내식성을 향상시키기 때문이다.

#### References

1. N. Haruki, T. Kimura, M. Kuroda, Proc. Inter. Conf. on Stainless steels, p.1175(Chiba : ISIJ, 1991)
2. M. Nishi, *Haikan-Kizutsu*, No.1, 62(1988)
3. G. Salamat, G.A. Juhl, and R.G. Kelly, *Corrosion* **51**, 826 (1995)
4. G. Riedel, C. Voigt, H. Werner, K. -P. Erkel and M. Gnzel, *Corros. Sci.* **27**, 533 (1987)
5. S. E. Lott and R. C. Alkire, *J. Electrochem. Soc.* **136**, 973 (1989)
6. R. Ke and R. C. Alkire, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 4056 (1995)
7. M. A. Baker and J. E. Castle, *Corros. Sci.* **34**, 667 (1993)
8. J. E. Castle and R. Ke, *Corros. Sci.* **30**, 409 (1990)
9. R. Kiessling, Non-metallic inclusions in Steel, vol. II (London : The Metals Society), p.143.(1976)
10. M. A. Baker and J. E. Castle, *Corros. J.* **33**, 1295 (1992)
11. M. A. Barbosa, *Corros. Sci.* **23**, 1293 (1983)
12. V. Scotto, G. Ventura and E. Traverso, *Corros. Sci.* **19** 237 (1979)
13. Z. Szklarska-Smialowska, A. Szummer and M. Janik-Czachv, *Br. Corros. J.* **5** 159 (1970)
14. H. Kim and Y-D Lee, Corrosion/99, paper no. 309, Houston, TX, NACE, (1999)
15. S. C. Srivastava and M. B. Ives, *Corrosion* **45**, 488 (1989)
16. G. C. Allen and R.K. Wild, *Phil. Mag. A* **56**, 119 (1989)
17. D. H. Hur, U. C. Kim, U. C. Lee and Y. S.



- Park, *J. Corros. Sci. of Korea* **27**, 43 (1998)
18. N J E Dowling, C. Duret-Thual, G. Auclair, J.-P. Audouard, and P. Combrade, *Corrosion* **51**, 343 (1995)
19. H.L. Cao, S. Hertzman and W.B. Hutchison, *Stainless steels'87*, p.454, London, The Institute of Metals, (1988)
20. T. H. Ha and K. Y. Kim, *this Journal*, **27**, 508 (1998)
21. J. S. Kim and K. Y. Kim, *this Journal*, **25**, 368 (1999)
22. H. S. Isaacs, *Corros. Sci.* **34**, 525 (1993)
23. M. Hashimoto, S. Miyajima and T. Murata, *Corros. Sci.* **33**, 885 (1992)
24. 이용현, Ph. D. thesis at Pohang University of Sci. & Tech. (1998).
25. J. E. Castle and J.H. Qiu, *J. Electrochem. Soc.* **137**, 2031 (1990)
26. M. K. Ahn, H. S. Kwon, and H. M. Lee, *Corros. Sci.* **40**, 307 (1998)
27. Y. H. Lee, H. Kim and I.G. Lee, 14th Inter. Corrosion Congress, paper no. 291.0, Cape-town, SA, ICC, (1999)
28. R. E. Hummel, R. J. Smith and E. D. Verink, *Corros. Sci.* **27**, 803 (1987)
29. P. Marcus and J. M. Grimal, *Corros. Sci.* **33**, 805 (1992)