

## 1 N 염산 용액에서 Fe-Cr-Ni-W 합금의 양분극 거동에 관한 연구

윤재돈 · 강성군

한양대학교 재료공학과

## The Anodic Polarization Behavior of Fe-Cr-Ni-W alloy in 1N HCl Solution

J. D. Yoon · S. G. Kang

Dept. of Material Engineering  
Hanyang University

## ABSTRACT

Effects of Cr, Ni and W on the anodic polarization behavior were investigated for Fe-Cr-Ni-W alloys in deaerated 1N HCl solution. Surface films formed on the alloys from the polarization were analysed using AES, SEM and EDAX. A higher concentration of tungsten was found in the surface oxide film compared to the matrix. It played an important role on increasing the stability of the passive film. The presence of an adequate amount of Cr was essential to increase the pitting resistance of the alloys in acid chloride media. Under 12 wt% Cr, alloys containing 6 wt% W did not exhibit any passivity at all. The main role of Ni was to control the microstructure rather than to modify the corrosion resistance. In 23 Cr-14Ni-6W alloy, the duplex microstructure of ferrite ( $\delta$ -phase) in an austenite matrix was developed. The reason why preferred pitting appeared in austenite and ferrite/austenite interface was that ferrite had more amount of Cr and W than austenite.

## 1. 서 론

스테인레스강의 피팅은 할로젠 용액에서 침식성이 강한 음이온( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ )에 의한 부동태 피막의 파괴로 발생한다고 알려져 있다.<sup>1)</sup>  $\text{Cl}^-$  용액에서 피팅저항에 기여하는 합금 원소로서 Cr, Ni, Mo, Si, V 등이 알려져 있다.<sup>2)</sup> Cr과 Mo의 유익한 효과는 많은 문헌에서 확인된 바 있으나<sup>3), 4)</sup> Cr, Mo와 주기율표상에 같은 족에 속해 있는 W에

관해서 특별한 영향이 없는 것으로 알려져 왔으며<sup>5), 6)</sup> 이에 관한 연구도 별로 이루어 지지 않았다. 그러나 최근 스테인레스강에 W가 첨가될 경우  $\text{Cl}^-$  용액에서 내식성을 향상시킨다는 연구 결과도<sup>6), 9)</sup> 보고된 바 있다. W의 역할은 용액중에 불과 직접 반응하여  $\text{WO}_3$ 를 형성하며 피막내 음전하 운반자인 ( $\text{O}^{2-}$ )와 결합되어  $\text{WO}_4^{2-}$ 의 음이온으로 존재하여 중화 과정(neutralization)을 통해 부동태 피막의 양전하

밀도를 감소시키며 정전기적 상호작용으로  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  와 같은 양이온의 이동을 저지하므로 내공식성을 증진시킨다고 한다.

본 실험에서는 스테인레스강의 내식성 향상과 관련하여 Cr, Ni, W 각 원소들이 미치는 영향을 조사하기 위해 여러 조성의 Fe-Cr-Ni-W 합금을 제조하여 1N 염산 용액에서 이 합금의 Cr, Ni, W 함량 변화에 따른 분극거동을 조사하였고 이에 대한 부식반응을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시편 제작

시편은 순수한 Fe, Cr, Ni, W 분말을 650°C 수소 분위기 속에서 60분간 환원시켜 microbalance로 원하는 조성을 정량한 후 원통형 다이에서 압축 성형하였다. 성형체는 아르곤 가스로 세척된 외경 15 mm  $\phi$ 인 석영관에 넣어  $4 \times 10^{-5}$  milibar의 진공도에서 밀봉한 후 고주파 유도로에 용해하여 수냉하였다. 제조된 시편은 두께가 5mm가 되도록 자른 후에 위와 같은 진공 분위기 하의 1100°C에서 60분간 가열하여 다시 수냉하였다. 합금의 화학성분은 자동 분광분석기와 LECO C, S 분석장치로 분석되었으며 표 1에 그 결과가 나타나 있다.

### 2.2 실험방법

본 실험에서의 부식반응은 그림 1과 같은 장치에서 연구되었다. 용액은 시편을 넣기 전까지 40분간 질소 가스로 bubbling시켜 용존산소를 제거한 후 실험

중에도 질소 가스를 용액중에 계속 흘려주었다. 시편의 표면은 # 1200까지 연마지로 연마한 후  $Cr_2O_3$ 로 미세연마하여 경면을 갖게한 다음 아세톤으로 조음과 탈지한 후에 증류수로 세척하여 실험전극으로 사용하였다. 기준전극은 포화감홍 전극(Saturated calomel electrode)을 사용하였다. 그림 1과 같이 기준전극은 별개의 용기에 넣었으며 염다리와 반응조 전체가 같은 농도의 염산용액으로 되도록 하였고 보조전극으로는 백금선을 사용하였다. 시편이 22°C의 용액속에서 안정한 전위에 도달할

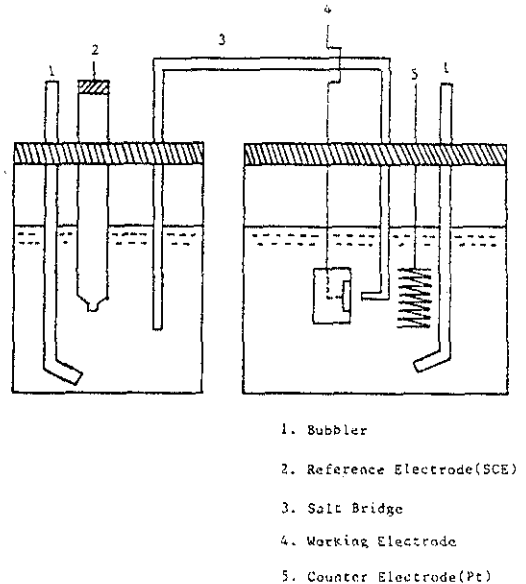


Fig. 1. Schematic diagram of an electrochemical cell used for the polarization measurement.

Table 1. Alloy composition

Alloy	Heat Treatment	Composition wt %					
		Cr	Ni	W	Mn	C	S
23-14-0	1100C, 60min +	22.38	14.22	0	0.011	0.021	0.014
23-14-3		23.15	14.41	3.26	0.010	0.016	0.008
23-14-6		23.25	14.38	6.06	0.009	0.014	0.006
23-14-9		22.93	14.23	9.38	0.013	0.014	0.012
23-6-6	water quenching	22.78	6.03	5.93	0.015	0.010	0.011
23-0-6		22.97	0	6.08	0.016	0.016	0.010
16-14-6		16.17	13.81	5.95	0.015	0.013	0.009
12-14-6		12.29	13.76	5.97	0.016	0.008	0.009

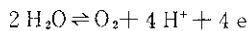
때까지 기다린 후 1mV/Sec의 전위속도로 주사시켜 등전위 양분극 곡선을 구하였다. 이때 전위에 따른 분극거동은 PARC Model 350 A Corrosion Measurement Console로 측정하였고 부식된 시편의 피막 특성 및 morphology는 A. E. S., S. E. M., E. D. A. X.를 사용하여 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 W, Cr의 영향

##### 등전위 양분극곡선

그림 2는 0~9 wt.% W을 첨가한 Fe-23Cr-14Ni 합금을 1N 염산 용액에서 양분시킨 결과를 나타내고 있다. W함량의 증가에 따라 임계전류밀도 및 부동태 전류밀도는 각각 감소하였다. W가 첨가되지 않은 시편에서는 부동태 영역이 매우 좁게 형성되었으나 W의 함량이 많아질수록 전위상승에 따른 전류변화가 감소하고 있음을 알 수 있었다. 9 Wt.% W이 첨가된 합금은 부식전위로부터 1.1V 까지 분극시켰을 때에도 핏팅의 흔적은 광학현미경으로 발견할 수 없었다. 1N염산 용액에서 산소발생 평형전위는 아래식에 의해 0.99V로 주어진다.<sup>10)</sup>



$$E_{\text{O}_2, \text{rev. (SCE)}} = 0.99 - 0.059\text{pH, Volt}$$

9Wt.% W을 함유한 합금은 이 전위 바로 아래에서 급격한 전류의 증가를 나타내었다. 이러한 이유는 부동태피막의 파괴로 인한 급속한 합금 원소의 용출때문이 아니라 산소발생 평형전위에서의 물의 전기분해에 기인한 것으로 생각되었다. 이때 발생하는 산소는 부동태피막을 형성하고 있는 산화물과 부가적인 전기화학적 반응을 하는 것으로 생각되었다. 이것을 확인하기 위해 과부동태 영역인 1.0V에서 60분간 정전위 분극 시켰을 때 경면의 시편은 불투명한 두꺼운 피막으로 덮였으며 이 전위 이상으로 계속 분극시킬 경우 재 부동태는 일어나지 않았고 피막이 파괴되면서 부식이 가속화되었다. 과부동태에서 이러한 부식거동은 부동태영역에

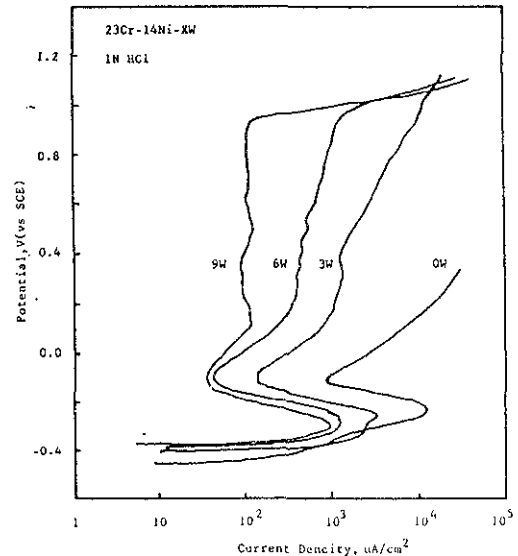


Fig. 2. Anodic polarization curves for 23Cr-14Ni-XW Alloys in the deaerated 1N HCl solution.

서 안정된 산화물을 형성하고 있던 각 원소들이 과부동태 영역에 이르러 산 용액에 쉽게 용해될 수 있는 더 높은 원자가의 산화물로 바뀌기 때문으로 보고된 바 있다.<sup>11)</sup>

그림 3은 Fe-14Ni-6W 합금에 12~23Wt.% Cr을 첨가하여 1N 염산 용액에서 양분극시킨 결과를 나타내었다. Cr함량 증가에 따라 부식 전위의 차이는 크지 않았으나 임계전류밀도 및 부동태 전류 밀도가 현저하게 감소되었다. 6Wt.%의 W가 첨가될 때 핏팅에 의한 저항성을 나타내지 못하였으며 12Wt.% Cr이 첨가되는 경우에도 부동태 영역이 아주 좁게 형성되었다. 그러나 Cr의 증가에 따라 핏팅 저항이 뚜렷이 증가하고 있음을 알 수 있었다. 그림 2에서 23Wt.%의 Cr이 함유된 합금에 6Wt.%의 W가 함유되므로 넓은 부동태 영역을 갖는 데 반하여 그림 3에서는 6Wt.%W가 함유된 합금에 Cr이 12Wt.% 함유되면 부동태 영역은 넓어지지 않는 것으로 그림 3에 나타나 있다. 이로부터 Cr과 W의 함량이 부식 거동에 서로 상호작용

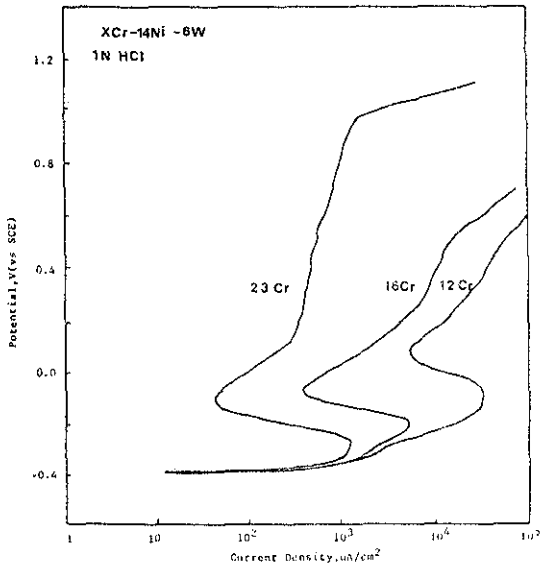


Fig. 3. Anodic polarization curves for XCr-14Ni-6W alloys in deaerated 1N HCl solution.

용을 하고 있음을 알 수 있었다.

이러한 관제를 검토하기 위하여 23Cr-14Ni-9W 합금을 active-passive transition 이 일어나는 전위와 부동태 영역의 전위에서 각각 60분간 정전위 분극시켜 합금표면에 피막을 형성시킨 후 각 원소들이 피막내에 어떠한 분포를 이루고 있는가를 A. E. S. 로 조사하였다. 전자빔은 5KV, 300mA 로 약 0.1mm²의 피막표면 위로 주사되었고 Ar⁺ 스파터링 속도는 26Å/min 이었다.

그림 4에서 가로축은 스파터링 시간을 나타내며 세로축은 피막을 스파터링으로 제거하면서 표면으로부터 거리에 따른 각 원소의 조성 변화에 대한 peak-to-peak height 를 나타낸 것이다. 스파터링이 시작된 후 약 4~5분 후에 Fe, Cr, Ni, W 함량이 일정하게 나타났는데 이는 산화물층이 스파터링으로 제거되어 합금의 기지가 노출되었음을 의미한다.

그림 4의 (a)는 active-passive transition 이 일어난 구간인 -0.3V에서 60분간 분극시킨 후 도시한 depth profile 인데 Cr은 피막형성에 크게 기여하지

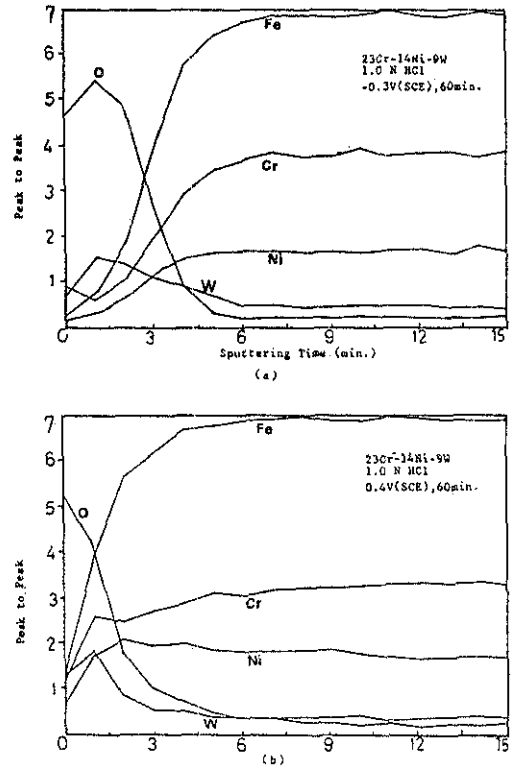
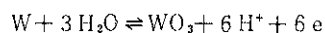


Fig. 4. (a) Auger peak to peak vs. sputtering time for 23Cr-14Ni-9W alloy polarized for 60 min at -0.3V SCE.

(b) Auger peak to peak vs. sputtering time for 23Cr-14Ni-9W alloy polarized for 60 min at 0.4V SCE.

못한 것으로 나타났으나 W는 기지의 조성에 비해 훨씬 많은 양이 피막에 존재하고 있음을 알 수 있었다. W가 산 용액에 담겨질 때 급속히 W<sub>2</sub>O<sub>6</sub>가 형성되어 전기화학적 평형이 이루어지므로 더 이상의 자발적 반응이 일어나지 않으며 이것이 분극됨에 따라 W<sub>2</sub>O<sub>6</sub>는 WO<sub>3</sub>로 전기화학적인 산화가 일어나게 된다.<sup>4)</sup> W는 산 용액에서 다음과 같이 반응하며 이 반응식의 표준전극전위는 -331mV로 알려져 있다.<sup>5)</sup>



위의 결과로부터 W는 부동태로 되는 전위보다

낮은 전위인  $-0.3V$  근처에서는 그 표면에 주로  $W_2O_5$  및  $WO_3$ 가 형성되었을 것으로 판단된다. 그림 2에서 부동태 전위가 W함량에 관계없이 약  $-0.1V$ 로 일정하게 나타난 것으로부터 피막에 형성된  $WO_3$ 가 합금을 부동태화 시키는 직접적인 요인으로는 생각되지 않았다. 이는 1N 염산 용액에서 순수한 W가 보호적인 피막을 형성하지 못한다는 보고와도<sup>8)</sup> 일치되는 것이다.

그림 4의 (b)는 안정한 부동태 영역인  $0.4V$ 의 전위에서 60분간 분극시킨 경우로  $-0.3V$ 의 active-passive transition이 일어난 구간에 비해 피막내의 Cr 함량이 훨씬 증가하였음을 나타내고 있다. 이는 합금의 부동태화를 위하여 Cr이 주된 역할을 하는 것으로 해석할 수 있으며  $WO_3$ 는 이러한 피막을 더욱 안정화시키는 것으로 생각되었다. 이러한 안정화는 부동태 피막내에  $WO_4^{2-}$ 의 금속이온에 대한 중화과정이나 정전기적 상호작용에 기인한다는 것은 앞에서 언급한 바와 같다.

### 3.2 Ni의 영향

그림 5는 0~14Wt. % Ni을 첨가한 Fe-23Cr-6W 합금을 1N 염산 용액에서 양분극시킨 결과이다. Ni 함량의 증가에 따라 부식전위는 뚜렷이 높아졌고 임계 전류밀도가 현저하게 감소되었으나 부동태 전류밀도의 차이는 크지 않았다. 또한 Ni이 첨가될 수록 부동태 전위는 noble한 방향으로 이동하였는데 이러한 경향은 Lizlovs 등의 연구결과와<sup>6)</sup> 일치하였다. 0 Wt. % Ni 합금과 6 Wt. % Ni 합금은 부동태 영역에서 거의 유사한 분극거동을 보이고 있으나 14Wt. % Ni 합금은 약  $0.1V$  정도에서 다른 합금보다 부식속도가 커질 수 있음을 보이고 있으며 재현성 실험에서도 언제나 똑같았다. 이러한 결과로부터 Ni 함량의 증가가 합금의 부식저항을 증진시키는데 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 생각되며 다음에 설명하는 바와 같이 합금의 미세조직 변화와 관련되어 부식특성이 다르게 나타나는 것으로 생각되었다.

그림 6의 (a)는 0 Wt. % Ni 합금을 [40vol% HCl

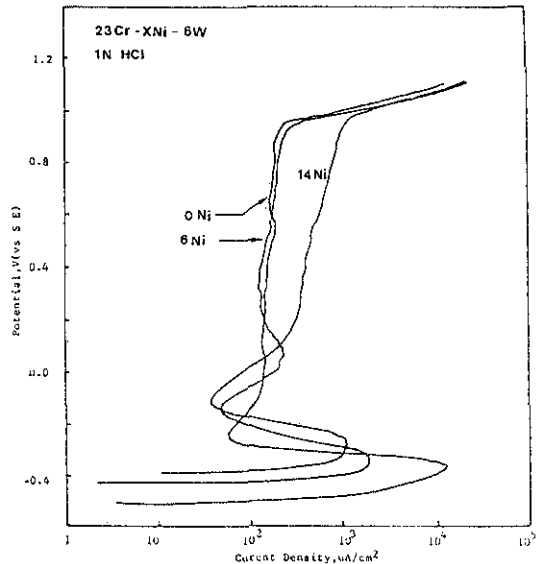


Fig. 5. Anodic polarization curves for 23Cr-XNi-6W alloys indedicated in 1N HCl solution.

+40vol% HF + 20vol%  $HNO_3$  용액 속에 4분간 예칭한 것이며 (b)와 (c)는 Vilella's 용액에 5분간 예칭하여 나타낸 미세조직이다. (a)는 페라이트 스테인레스강을 나타내며 (b)로부터는 급냉에 따른 미세한 Widmanstätten 오스테나이트의 침상조직이 임계로부터 성장하였음을 알수 있었다. (c)는 오스테나이트 기지에서 초정도로 응고되었던 수저상의  $\delta$ -페라이트가 일정한 방향성을 나타내고 있는 데  $1100^\circ C$ 에서 소둔하는 동안 일어난 현상으로 보였다.

그림 7은 14Wt. % Ni이 첨가되었을 때 미세조직이 부식에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 1N 염산 용액에  $0.6V$ 의 전위로 30분간 분극시킨 후  $95^\circ C$ 의 무라카미 용액에서 1분간 예칭한 것이다. 어둡게 보이는 부분이 Cr, W rich 상이고 밝은 부분은 Ni rich 상의 기지를 나타내고 있으며 이에 대한 E. D. A. X.의 결과가 그림 7의 (a), (b)에 주어졌다. 그림 7의 결과로부터 오스테나이트 기지와 페라이트/오스테나이트 계면에서 핏팅이 발생하였고 핏팅은 페라이트/오스테나이트 계면으로부터 오스테나

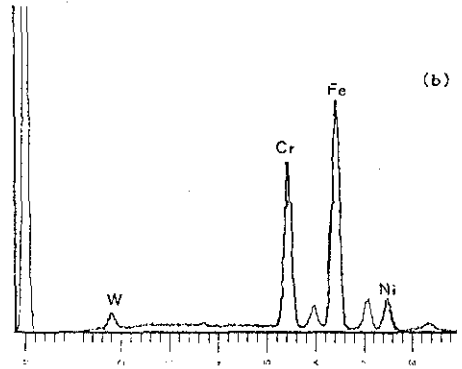
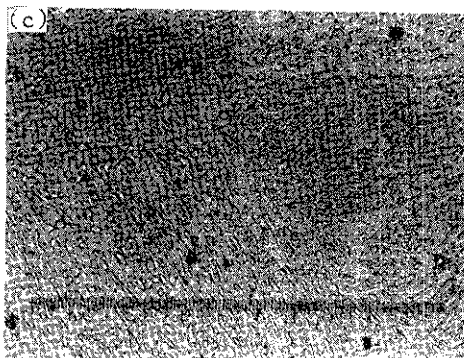
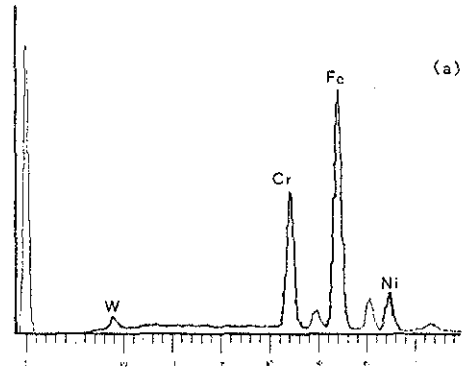
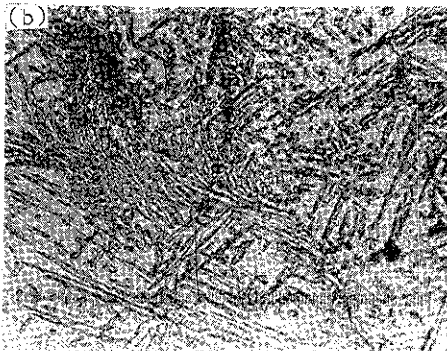
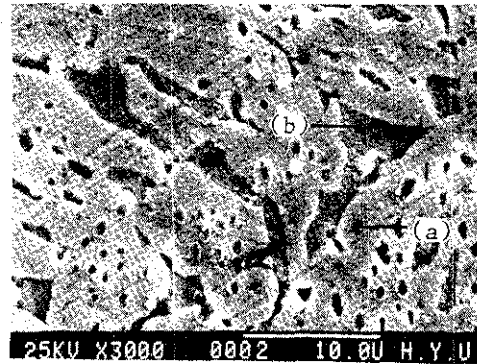
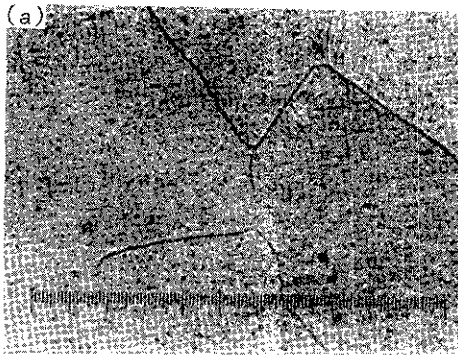


Fig. 6. Optical micrographs of 23Cr-xNi-6W alloys.

- (a) 0 wt. % Ni (X150)
- (b) 6wt. % Ni (X300)
- (c) 14wt. % Ni (X1500).

Fig. 7. Result of 23Cr-14Ni-6W alloy boiling Murakami solution etch 3000X after 30 min polarization at 0.6V SCE in HCl solution.

- (a) Energy dispersive X-ray analysis of austenite in 23Cr-14Ni-6W alloy.
- (b) Energy dispersive X-ray analysis of ferrite in 23Cr-14Ni-6W alloy.

이트 영역으로 성장하고 있음을 보이고 있다. 이러한 결과는  $\text{Cl}^-$  용액에서 오스테나이트의 부동태 피막은  $\delta$ -페라이트 부동태 피막보다 약하기 때문에 페라이트/오스테나이트 계면에서 발생된 핏팅은 오스테나이트로 확장되어 나간다는 Szklarska 등의 연구 결과<sup>17)</sup>와 일치하였다.

위의 결과로 부터 페라이트의 안정화제로 작용하는 Cr, W가 페라이트에 더 많이 함유되면 안정한 피막을 형성하는 반면 페라이트 보다 적은 Cr, W 함량을 갖는 오스테나이트의 영역에서는 선택적인 핏팅이 발생하는 현상을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

1. W는 합금내부 보다 부동태 피막내에서 훨씬 많은 양이 존재하였고 안정한 부동태 피막을 형성하므로써 부식 억제에 도움이 되었다.

2. 부동태 피막 형성에는 적절한 함량의 Cr이 필수적이었는데 Cr 함량이 12Wt. % 이하인 경우는 W 함량이 6Wt. % 일지라도 넓은 부동태 영역이 나타나지 않았다.

3. Ni의 첨가는 부동태 피막 형성보다는 미세조직을 변화시켜 분극거동에 영향을 미쳤는데 연산 용액중 23Cr-14Ni-6W 합금에서는 Cr, W 함량이 많은 페라이트 상이 더 안정한 부식 거동을 보였다.

#### 참 고 문 헌

1. T. P. Hoar, D. C. Mears and G. P. Rothwell, *Corr. Sci.*, 5 (1965) 297
2. N. D. Tomashov, G. P. Chernova and O. N. Marcova, *Corr.* 20(1964) 166t
3. J. Horvath and H. H. Uhlig, *J. Electrochem. Soc.*, 115(1969) 791
4. J. R. Galvele, J. B. Lumsden and R. W. Staehle, *J. Electrochem. Soc.*, 125(1978) 1204
5. K. Sugimoto and Y. Sawada, *Corr. Sci.*, 17 (1977) 425
6. Z. Szklarska, *Corr.* 27(1971) 223
7. A. Moskowitz et al, *ASTM STP-418.*, (1967) 3
8. N. Bui, A. Irhzo, F. Dabosi and Y. Limouzin-maire, *Corr.*, 39(1983) 491
9. A. Irhzo, Y. Segui, N. Bui and F. Dabosi, *Corr. Sci.*, 26(1986) 769
10. J. R. Myers, F. H. Beck and M. G. Fontana, *Corr.*, 21(1965) 227
11. L. L. Shreier, "Corrosion" 2nd edition, Vol. 1, Newness Butterworths, London(1976)
12. J. M. West, *Brit, Corr.*, 5 (1970) 65
13. B. E. Wilde, *Corr.*, 28(1972) 283
14. J. W. Johnson and C. L. Wu, *J. Electrochem. Soc.*, 118(1971) 1909
15. Nagano, H., Kudo, T., and Inaga, Y., *Bull. Cercle Et. Metaux*, 9 (1980)
16. E. A. Lizlovs and A. P. Bond, *J. Electrochem. Soc.*, 115(1968) 1131
17. E. Lunarska, Z. Szklarska and M. Janik-czachor., *Corr.* 31(1975) 231