

안정화 원소 첨가에 따른 스테인리스강의 기계적 특성과 해수환경 하에서의 전기화학적 특성

이정형¹ · 최용원² · 장석기³ · 김성종[†]

(Received August 7, 2014 ; Revised November 6, 2014 ; Accepted November 17, 2014)

Effects of stabilizing elements on mechanical and electrochemical characteristics of stainless steel in marine environment

Jung-Hyung Lee¹ · Yong-Won Choi² · Seok-Ki Jang³ · Seong-Jong Kim[†]

요약: Ti과 Nb과 같은 안정화 원소가 첨가된 스테인리스강은 입계부식 방지 효과가 있어 해양 및 조선 산업에 널리 사용되는 내식성 재료이다. 본 연구에서는 STS 304 주성분에 탄소 안정화 원소인 Ti(0.26%, 0.71%)와 Nb(0.29%, 0.46%, 0.71%)을 농도 변수로 첨가한 시편을 제작하여, 안정화 원소 함량에 따른 기계적 특성 및 전기화학적 특성을 평가하였다. 합금 원소 첨가에 따른 재료의 기계적 특성 파악을 위해 마이크로 비커스 경도기를 이용하여 경도 측정을 실시하였다. 재료의 전기화학적 특성을 파악하기 위해 타펠분석, 사이클릭 분극(Cyclic polarization) 실험, 정전류 실험을 실시하여 재료별 내식성을 상호 비교하였다. 실험 결과, Nb 첨가 시편의 경우 Nb 함량 증가에 따라 경도 향상을 나타냈으나, Ti의 경우 경도 향상 효과가 미미한 것으로 나타났다. 전기화학특성의 경우 Nb 함량 증가에 따라 대체적으로 전기화학적 특성이 개선되는 반면 Ti의 경우 오히려 전기화학특성이 열화되는 것으로 나타났다. 결과적으로, 안정화 원소의 종류와 함량에 따라 전기화학적 특성이 큰 차이를 나타내며, 해수환경에 적용되는 스테인리스강 강종 개발시 이를 고려한 설계가 중요할 것으로 사료된다.

주제어: 스테인리스강, 해수환경, 전기화학적 특성, 순환분극 실험, 안정화 원소

Abstract: Stainless steels stabilized with Ti or Nb are largely used in offshore and shipbuilding industries due to its excellent corrosion resistance. In this study, carbide stabilizers, Ti and Nb, were added to stainless steel 304 specimens with different concentrations(Ti: 0.26%, 0.71%, Nb: 0.29%, 0.46%, 0.71%), and their mechanical and electrochemical characteristics were evaluated. Micro-Vickers hardness testing was employed to characterize the mechanical characteristics with alloying elements. Electrochemical evaluation techniques including Tafel analysis, cyclic polarization experiment, galvanostatic experiment were utilized to compare the corrosion characteristics of the specimens. The result of hardness tests revealed that Nb containing specimens showed increasing hardness with increasing alloying contents while adding Ti had little effect on increase in hardness. In the case of electrochemical measurements, the electrochemical characteristics of the specimens were enhanced with increasing Nb contents while they were deteriorated with increasing Ti contents. As a result, different stabilizers and their contents may produce significant differences in electrochemical characteristics, and there such effect must be taken account of in development of stainless steels for marine environment.

Keywords: Stainless steel, Seawater environment, Electrochemical characteristics, Cyclic polarization experiment, Stabilizing element

1. 서론

오스테나이트계 스테인리스강은 내식성과 기계적 특성

이 우수한 금속 재료로서 조선 및 해양 산업에서 중요한 구조재이다. 특히, Ti과 Nb과 같은 탄소 안정화 원소가 첨

[†] Corresponding Author (ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6356-3818>): Division of Marine Engineering, Mokpo Maritime University, Haeyangdaehak-ro 91, Mokpo, Jeonnam, E-mail: ksj@mmu.ac.kr, Tel: 061-240-7226

1 Division of Marine Engineering, Mokpo Maritime University, E-mail: jhlee@mmu.ac.kr, Tel: 061-240-7200

2 Division of Marine Engineering, Mokpo Maritime University, E-mail: cyw0716@korea.kr, Tel: 061-240-7200

3 Division of Marine Engineering, Mokpo Maritime University, E-mail: jangsk@mmu.ac.kr, Tel: 061-240-7205

가된 스테인리스강을 안정화 스테인리스강이라고 하며, 크롬 탄화물 석출에 따른 입계부식(intergranular corrosion)을 방지할 수 있어 용접이나 고온 분위기에 장기간 노출되는 부위에 널리 사용된다. 이들 합금강은 우수한 기계적 성질을 갖는데 이는 석출물(precipitates) 형성으로 인한 석출 강화 및 결정립 미세화 때문인 것으로 알려져 있다[1]. 스테인리스강은 대표적인 내식재료이나 특정 환경이나 조건에서 국부적으로 내식성을 상실하는 국부부식(localized corrosion)이 발생하기도 한다. 국부부식의 대표적인 형태인 공식(pitting)은 부식환경에 존재하는 다양한 인자, 즉 음극 반응물(cathodic reactants), 염소이온, 황 화합물, 온도, 유속 등과 같은 인자에 의해 부동태 피막이 파괴되어 발생한다 [2]. 이같은 외부 환경 요인과 더불어 합금의 화학조성은 공식 발생과 성장에 중대한 영향을 미치는 요소이며[3], 일반적으로 미세조직 내에 불균일한 2차상이나 개재물이 존재하게 되면 국부적으로 부동태 피막이 취약하게 된다[4].

한편 개재물과 석출물에 의한 스테인리스강의 내식성 향상은 오랫동안 중요한 연구 주제로 다루어져 왔다[5]. 특히, 개재물의 조성은 스테인리스강의 공식 개시에 중요한 역할을 담당한다고 보고되고 있다[6][7]. 황화 개재물, 특히 MnS는 공식 개시에 가장 활성적으로 작용하며 델타 페라이트와 더불어 스테인리스강의 주요 공식 개시처로 작용한다[2]. 또한, 열처리나 냉간가공은 개재물의 특성을 변화시켜 공식 특성에 영향을 미친다고 알려져 있다. 냉간가공의 경우 전위(dislocation)의 연쇄충돌과 관련된 강의 양극 용해 속도 변화가 공식 발생에 영향을 주는 것으로 보고되고 있고[8], 열처리는 개재물의 조성을 직접 변화시켜 개재물의 전기화학적 반응성에 영향을 미친다고 알려져 있다[9]. 이 밖에도 개재물의 형상 또한 공식의 개시와 성장에 영향을 미칠 수 있다[10]. 그외 스테인리스강의 특성 향상은 주로 합금원소의 종류와 첨가량에 의해 이루어지기 때문에 제강 중 석출물과 개재물을 제어하는 것이 중요하며, 강의 청정도를 향상시키기 위해 많은 연구가 이루어지고 있다. 이와 관련한 부식 연구는 대부분 개재물에 의한 공식 개시 기구를 규명하거나, 외부 부식 인자들과 개재물의 상호 관련성을 도출하는데 논의가 집중되어 있으며, 상대적으로 해수

환경에 대한 스테인리스강의 전기화학적 특성에 미치는 영향에 대한 연구는 드문 실정이다.

본 논문에서는 Ti과 Nb을 다양한 조성으로 첨가한 오스테나이트계 스테인리스강에 대하여 해수환경에서의 전기화학적 부식 특성을 평가함으로써 해수환경에서 적용되는 안정화 스테인리스강의 합금설계에 유용한 자료를 제시하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 재료는 304 스테인리스강을 주성분으로 하여 Ti(0.26%, 0.71%)과 Nb(0.29%, 0.46%, 0.71%)을 첨가한 오스테나이트계 스테인리스강으로서 900℃에서 압연 후 0℃ 물에서 급냉한 시편을 사용하였다. Table 1에 사용된 재료의 화학조성을 나타내었다. 합금원소 첨가에 따른 재료의 기계적 특성 파악을 위해 마이크로 비커스 경도기로 표면 경도를 측정하였으며, 인가하중은 9.807N, 유지시간은 10초, 측정 간격은 1mm로 15회 이상 측정하여 그 평균값을 재료의 경도값으로 취하였다. 전기화학 실험용 시험편은 1cm²로 제작하여 에머리페이퍼 #2000번까지 연마한 후 아세톤과 증류수로 세척하여 드라이어로 건조하였다. 전기화학 실험은 3전극 셀을 구성하여 천연해수 용액에서 실시하였으며, 시편을 작동전극으로, 기준전극은 은/염화은(Ag/AgCl), 대극은 백금전극을 사용하였다. 재료의 부식전위 및 부식전류밀도는 타펠 분석법으로 외삽하여 구하였으며, 분석을 위한 분극 곡선은 1mV/s의 주사속도로 개로전위로 부터 ±0.25V까지 분극시켜 얻었다. 본 연구에서는 재료의 공식에 대한 경향성을 파악하는 방법인 순환분극 실험을 실시하였다. 순환분극 실험은 철, 니켈, 코발트 합금의 국부적인 부식민감도를 측정하는 방법으로서, 전위를 일정 비율로 증가시키면서 전류밀도 변화를 측정하다가 공식이 개시되고 성장하면 전위를 역방향으로 같은 속도로 주사하여 재부동태 전위를 측정하게 된다[11]. 개로전위를 기준으로 -0.1V부터 2mV/s의 주사속도로 1mA/cm²의 전류밀도에 해당하는 전위까지 순방향으로 인가하고, 이후 동일한 주사속도로 전위를 역방향으로 주사시킨 후 개로전위에서

Table 1: Chemical composition for the specimens

(wt. %)

Element Alloy	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	Nb	Fe
19Cr-9Ni-0.26Ti	0.06	0.83	1.73	0.03	0.02	9.49	19.02	0.26	-	bal.
19Cr-9Ni-0.71Ti	0.07	1.01	1.76	0.03	0.02	9.24	19.00	0.71	-	bal.
19Cr-9Ni-0.29Nb	0.07	0.86	1.73	0.03	0.02	9.34	19.03	-	0.29	bal.
19Cr-9Ni-0.46Nb	0.07	0.87	1.71	0.03	0.02	9.40	18.94	-	0.46	bal.
19Cr-9Ni-0.71Nb	0.06	0.84	1.70	0.03	0.02	9.23	18.87	-	0.71	bal.

※ 상기 시편명은 간단히 ‘19Cr-9Ni-’을 삭제하고 () 안의 단어로 축약하여 19Cr-9Ni-0.26Ti (0.26Ti), 19Cr-9Ni-0.71Ti (0.71Ti), 19Cr-9Ni-0.29Nb (0.29Nb), 19Cr-9Ni-0.46Nb (0.46Nb), 19Cr-9Ni-0.71Nb (0.71Nb)와 같이 본문 내에서 사용한다.

실험을 중지하여 순환분극 곡선을 얻었다. 또한 정전류 실험을 실시하여 합금원소 함량에 따른 공식의 생성 및 성장 거동의 차이를 파악하고자 하였다. 4종류의 전류 밀도 ($5 \times 10^{-3} \text{A/cm}^2 \sim 1 \times 10^{-1} \text{A/cm}^2$)를 인가한 후 표면 손상부위를 3D 현미경으로 관찰하고 손상깊이 및 거칠기를 측정하였다. 또한 정전류 밀도 인가에 따른 전위 변화 거동을 재료 별로 상호 비교하여 공식 성장의 안정성 차이를 파악하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Figure 1은 Ti과 Nb함량에 따른 스테인리스강의 경도값을 비교한 그래프이다. 일반적으로, 스테인리스강에 첨가되는 Ti 또는 Nb은 입계에 탄화물 생성을 방지하는 효과와 더불어 작은 MX type의 탄화물이나 탄질화물을 생성하여 석출 경화에 기여한다[12]. Ti, Nb함량에 따른 평균 경도값은 0.26Ti이 171.8Hv, 0.71Ti은 167.6Hv, 0.29Nb은 188.9Hv, 0.46Nb은 206.7Hv 그리고 0.71Nb은 219.6Hv로 측정되었다. Ti 함량에 따른 경도값은 큰 차이가 관찰되지 않았으나, Nb 함량이 증가함에 따라 경도값이 상승하는 경향이 관찰되었다. 이와 같이 경도가 증가하는 경향은 Nb첨가로 인해 석출되는 δ -ferrite가 강화제의 역할[13]을 한 결과로 생각되며 이와 함께 NbC와 같은 탄화물이 입내에 석출되어 강화된 것으로 사료된다[14]. 관련 연구에서, Guan등은 Ti과 Nb을 첨가한 AISI 321과 347 스테인리스강 용접부의 석출 및 인성에 미치는 시효 효과에 대해 연구하였다. 700°C에서 4.5시간 동안 시효처리를 한 경우 2차상(secondary phase)이 발견되며, 이들 2차상의 주성분은 321의 경우 $M_{23}C_6$ 와 78.6 wt.% Ti을 함유한 TiC이며, 347의 경우 입계에 생성되는 $M_{23}C_6$ 입자와 함께 다수의 NbC 입자가 입내에 존재함을 확인했다[12]. 이러한 탄화물의 석출은 스테인리스강의 경도 향상에 기여하지만, 전기화학적 특성에도 영향을 미치는 측면도 있다[4].

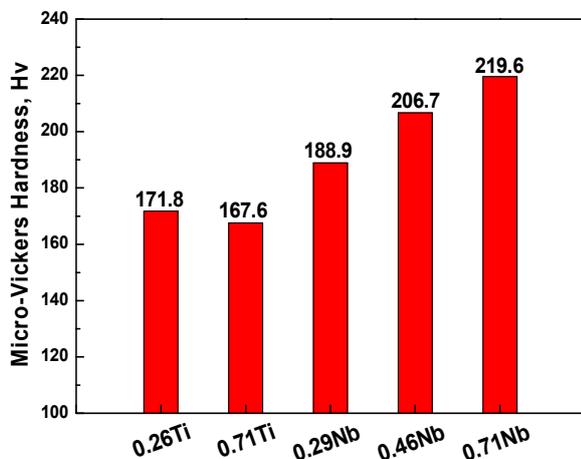


Figure 1: Micro-Vickers hardness with Ti, Nb contents of stainless steel

Figure 2는 타펠외삽법으로 구한 부식전위와 부식전류밀도를 비교한 그래프이다. 부식전위를 상호 비교한 결과, 0.29Nb이 가장 낮은 부식전위 나타냈으며, 0.46Nb, 0.71Ti, 0.71Nb 그리고 0.26Ti 순으로 높은 값을 나타냈다. 또한 부식전류밀도 측정결과, 0.26Ti이 0.71Ti보다 더 낮은 부식전류밀도를 나타냈으며, Nb의 경우 함량이 증가할수록 부식전류밀도가 저하하는 경향이 관찰되었다. 이러한 타펠외삽에 의한 부식전류밀도, 즉 부식속도의 추정은 균일 부식(uniform corrosion)이 발생한다는 가정 하에 실시한 것으로 단기간의 부식 거동을 설명하는 경우 유효할 수 있으나[15], 스테인리스강에서 주로 발생하는 국부 부식(localized corrosion) 거동에 대해서는 명확한 정보를 제공해 주지 않는다. 따라서 본 연구에서는 국부부식의 대표적인 형태인 공식 감수성(susceptibility to pitting)을 측정하는 대표적인 전기화학적 기법인 순환분극 실험을 실시하였다.

Figure 3은 Ti, Nb 함량변화에 따른 스테인리스강의 공식 거동 관찰을 위한 순환분극 곡선을 나타낸 그래프이다. 만약 순환분극 실험에서 공식이 발생하면 역방향 주사시 negative한 히스테리시스 루프를 그리게 된다. 히스테리시스 루프의 면적이 넓을수록 공식에 민감해지며, 공식으로 파괴된 부동태 피막은 재부동태화 되기 어려워진다.

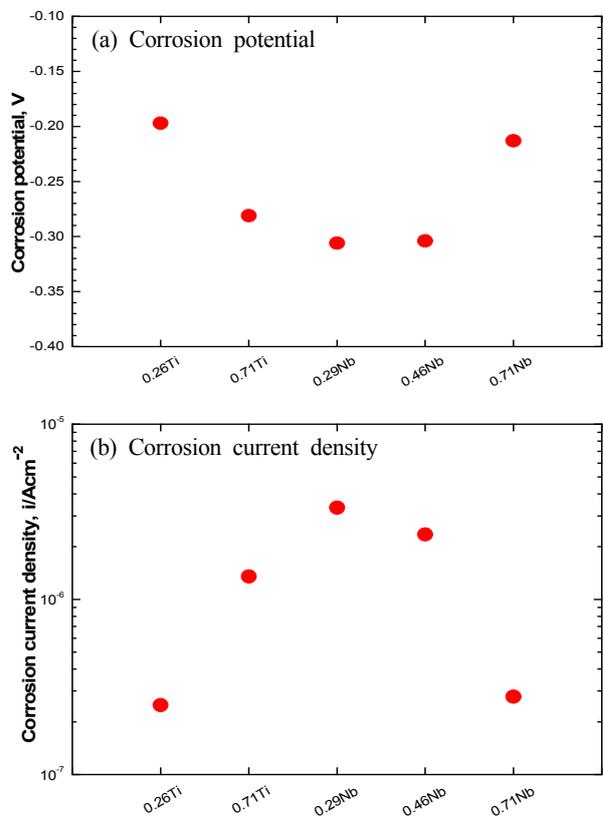
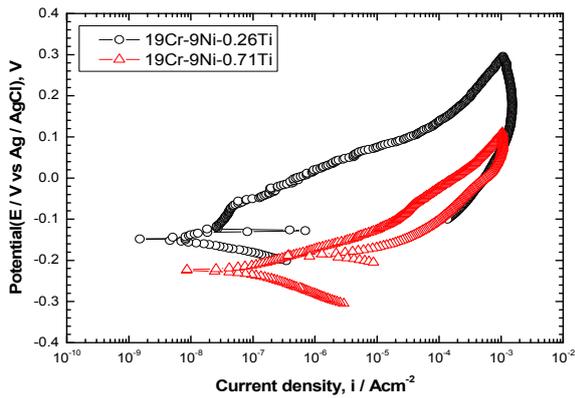
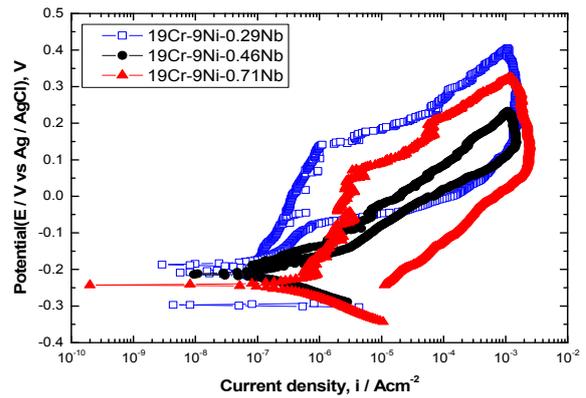


Figure 2: Comparison of corrosion potential and corrosion current density obtained by Tafel analysis in sea water with Ti, Nb contents of stainless steels



(a) Ti contents parameter



(b) Nb contents parameter

Figure 3: Cyclic polarization curves in seawater with Ti, Nb contents of stainless steels

Figure 3(a)는 Ti함량 변화에 따른 순환분극곡선을 나타낸 그래프로 0.26Ti의 경우 0.71Ti보다 비교적 큰 히스테리시스 루프를 나타냈다. 이는 정방향 주사시 공식이 발생하고 성장하여 자기 촉매 반응에 의해 가속화되었으며, 역방향 주사시에는 재부동태화가 이루어지지 않아 높은 전류밀도를 나타낸 것으로 판단된다. 반면 0.71Ti의 경우 작은 히스테리시스 루프를 나타냈으며, 역방향 주사시 정방향 곡선과의 교점인 -0.187V에서 재부동태화가 이루어진 것으로 판단된다. Figure 3(b)의 Nb함량에 따른 순환분극곡선을 나타낸 그래프에서 0.46Nb이 가장 작은 히스테리시스 루프를 나타내고 있으며 역방향 주사시 정방향 곡선과 만나는 점인 -0.175V에서 재부동태화 전위를 나타내고 있다. 비교적 큰 히스테리시스 곡선을 나타낸 0.29Nb의 재부동태화 전위는 -0.162V이며 0.71Nb의 경우에는 히스테리시스 루프가 닫히지 않아 재부동태화 전위를 확인 할 수 없었다. 한편, 염화이온 같은 할로겐 이온 환경에서 관찰되는 히스테리시스 루프의 형태는 공식 및 틈부식(시편/마운팅 재료)에 대한 정보를 제공한다[16]. 0.71Ti, 0.46Nb과 같이 히스테리시스 루프가 닫히지만 루프의 면적이 작은 경우는 틈부식이 우세한 경우이며, 0.29Nb과 같이 히스테리시스 루프가 닫히지만 재부동태화 전위가 개로전위 인근에 위치한 경우로서 균일한 공식 발생과 함께 틈부식이 재부동태화된 경우이다. 0.26Ti, 0.71Nb과 같이 히스테리시스 루프가 열린 채로 실험이 종료되는 경우는, 재부동태화되지 않고 균일한 공식이 발생함을 의미한다. 또한, 0.29Nb과 0.71Nb은 정방향 주사시 개로전위로부터 전위가 상승하는 구간에서 전류밀도의 요동이 관찰되는데, 이는 공식전위 이하에서 부동태 피막의 파괴와 재부동태화가 반복에 의해 생성되는 준안정 공식(metastable pitting)의 발생과 소멸 때문으로 사료된다[17].

Figure 4는 Ti, Nb 함량변화에 따른 공식의 생성 및 성장 경향을 고찰하기 위하여 3,600초 동안 다양한 전류밀도를 인가한 후 주사전자현미경으로 표면을 관찰한 것이다. $5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 의 전류밀도에서는 대체적으로 양호한 표면을

나타냈으며, $1 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ 의 전류밀도 역시 큰 손상이 관찰되지 않았으나 0.29Nb의 경우만 공식에 의한 표면손상이 뚜렷이 관찰되었다. $5 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ 의 전류밀도에서는 모든 조건에서 용해반응에 의한 공식이 관찰되었고, $1 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ 에서는 생성된 공식들이 서로 합체되며 깊이방향으로 더욱 성장한 것을 관찰할 수 있다. 이는 자기증식과정으로 공식 내부에서 용해반응이 더 진전되었음을 알 수 있다. 결과적으로 적용 전류밀도가 증가할수록 부식손상은 커지는 경향이 관찰되었고, 0.26Ti에 비해 0.71Ti의 경우가 손상된 부위는 적으나 비교적 깊은 공식이 관찰되었다. 한편, 0.29Nb의 경우 공식크기가 적으나 다소 깊은 손상이 관찰되었으며, Nb 함량증가에 따라 얕은 손상이 관찰되었다. 또한 적용 전류 밀도가 큰 경우 합금원소 함량과 관계없이 수십 μm 크기의 마이크로 피트(pit)가 다수 분

	$5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$	$1 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$	$5 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$	$1 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$
0.26Ti				
0.71Ti				
0.29Nb				
0.46Nb				
0.71Nb				

Figure 4: Surface morphologies after galvanostatic experiment in sea water with Ti, Nb contents of stainless steels

포하며 약 500 μm 크기의 잘 성장된 피트가 산발적으로 분포하는 형태를 나타낸다. 이는 재료의 표면이 화학적으로 불균일하여 부동태 피막 형성의 차이가 발생하여 염소 이온의 흡수에 영향을 미친 것으로 사료된다. 관련 연구에서 마이크로 피트와 대형 피트에서 검출되는 잔류 염소 이온 농도를 오제이 전자 분광기(Auger Electron Spectroscopy, AES)를 이용해 측정된 결과, 두 종류의 피트 둘레에서는 농도 차이를 나타내지 않은 반면 피트의 중심부에서는 큰 차이를 나타낸다고 보고하고 있다[18].

Figure 5는 다양한 전류밀도를 인가한 후 3D 현미경으로 분석, 관찰한 것이다. 0.26Ti 합금의 경우, $5 \times 10^{-3} \text{A/cm}^2$, $1 \times 10^{-2} \text{A/cm}^2$ 의 전류밀도까지는 큰 표면손상이 관찰되지 않았으나 $5 \times 10^{-2} \text{A/cm}^2$ 전류밀도와 $1 \times 10^{-1} \text{A/cm}^2$ 의 전류밀도에서 부식 손상이 관찰되었다. 0.71Ti 합금의 경우, $5 \times 10^{-2} \text{A/cm}^2$ 의 전류밀도에서부터 산발적인 공식이 발생하여 $1 \times 10^{-1} \text{A/cm}^2$ 의 전류밀도에서는 공식의 크기가 넓어 방향과 깊이방향으로 동시에 크게 증가하여 아주 심한 표면 손상이 관찰되었다. 또한, 0.29Nb 합금의 경우, $1 \times 10^{-2} \text{A/cm}^2$ 의 전류밀도부터 공식에 의한 표면손상이 뚜렷하게 나타났으며 $5 \times 10^{-2} \text{A/cm}^2$ 의 전류밀도에서는 공식이 보다 크게 성장하였고, $1 \times 10^{-1} \text{A/cm}^2$ 의 전류밀도에서는 공식과 공식이 합체되어 손상되는 경향이 관찰되었다. 0.46Nb 합금의 경우, $1 \times 10^{-2} \text{A/cm}^2$ 의 전류밀도까지는 큰 손상이 발생하지 않았으나 $5 \times 10^{-2} \text{A/cm}^2$ 의 전류밀도부터 부분적인 공식으로 인한 표면손상 정도가 커졌으며 $1 \times 10^{-1} \text{A/cm}^2$ 의 전류밀도에서는 이런 공식들의 분포가 증가하여 더 심한 표면손상이 관찰되었다. 0.71Nb 합금의 경우, 다른 시편과 달리 $5 \times 10^{-3} \text{A/cm}^2$, $1 \times 10^{-2} \text{A/cm}^2$ 뿐만 아니

라 더 높은 $5 \times 10^{-2} \text{A/cm}^2$ 의 전류밀도에서도 비교적 큰 표면 손상이 관찰되지 않았다. 또한 $1 \times 10^{-1} \text{A/cm}^2$ 의 전류밀도에서 부분적으로 공식으로 인한 표면손상은 발생하였으나 공식의 넓이와 깊이가 현저하게 다른 시편보다 적은 형상이 관찰되었다. 전체적으로 $1 \times 10^{-2} \text{A/cm}^2$ 전류밀도까지 모든 시편에서 대체적으로 큰 표면손상이 관찰되지 않았으나 0.29Nb의 경우만 공식에 의한 손상이 뚜렷하게 관찰되어 내식성이 취약한 것으로 판단된다. $5 \times 10^{-2} \text{A/cm}^2$ 전류밀도에서는 모든 시편에서 공식으로 인한 표면손상들이 생성·성장하는 것이 관찰되었고 $1 \times 10^{-1} \text{A/cm}^2$ 전류밀도에서는 이러한 공식들의 분포가 더욱 증가하였고 그 크기가 넓어방향과 깊이방향으로 급격하게 증가하여 전체적으로 표면손상이 심해지는 경향이 관찰되었다. 이러한 공식의 발생과 성장은 해수내 포함된 염소 이온으로 인해 공식 개시처가 활성화되었기 때문이며, MnS 등의 개재물이 주 공식 개시처가 된다. 관련 연구에서, Hans Böhni 등은 강의 공식 전위는 합금내 존재하는 가장 큰 개재물의 크기에 의존한다고 보고했으며, 2.5 μm 이하의 개재물은 안정적인 공식으로 성장하지 못한다고 하였다[19]. 정전류 실험 후 3D분석 결과를 종합하면 0.71Ti이 0.26Ti 보다 표면 손상정도가 더 큰 것으로 관찰되었는데 내식성 향상 원소인 Ti도 그 함량이 과다한 경우 오히려 악영향을 나타내는 것으로 판단된다. 관련 연구에서, Park 등은 저합금강에 W, Mo 및 Ti 첨가에 따른 내식성을 조사하였으며, Ti 첨가강은 W 또는 Mo 첨가강에 비해 내식성 개선 효과가 떨어짐을 확인하였다[20]. 또한 Nb함유 시편의 경우는 0.71Nb이 가장 적은 표면손상을 나타내어 Nb 함량이 증가할수록 내식성이 향상되는 것으로 판단된다. 이와 관련하여

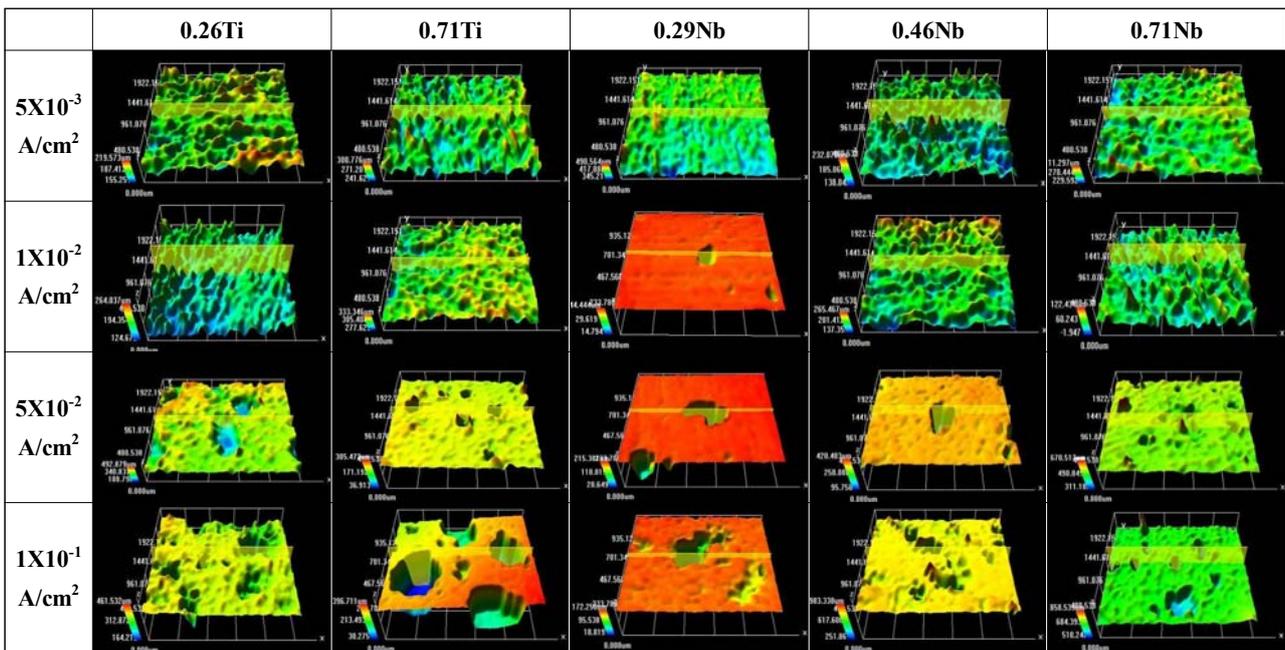
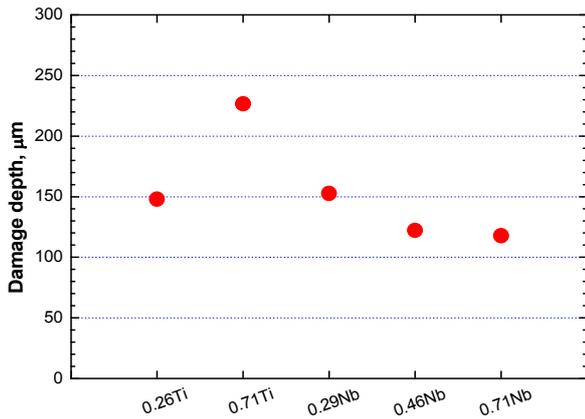


Figure 5: 3D analysis after galvanostatic experiment in seawater with Ti, Nb contents of stainless steels

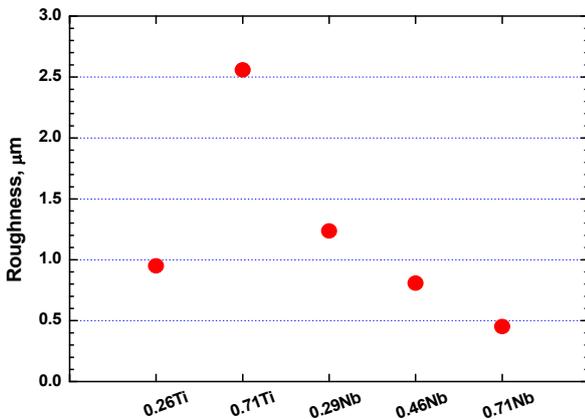
여 선박의 탱크 등에 사용하는 압연 스테인리스강재나 저온용 또는 내식용 배관에 사용되는 스테인리스강관에 대한 요구조건을 규정하고 있는 선급 규칙(classification rule)에 의하면, Ti과 Nb을 함유한 스테인리스강 321과 347의 경우 Ti 함량은 탄소함량의 5배 이상(최대 함량 0.7 wt. %) 그리고 Nb은 탄소함량의 10배 이상(최대 함량 1.0 wt. %)을 첨가량으로 제시하고 있다[21]-[23].

Figure 6은 Ti, Nb 함량변화에 따른 전류밀도를 인가한 후 손상면에 대한 손상깊이를 상호 비교한 그래프이다. 정전류 실험 후 모든 조건을 비교한 결과 0.71Ti이 0.26Ti 보다 손상깊이와 거칠기가 큰 것으로 관찰되어 Ti 함량이 과다한 경우 오히려 해로운 영향을 나타내는 것으로 판단된다. 또한 Nb함유 시편의 경우, 0.71Nb이 가장 적은 손상깊이와 거칠기를 나타내어 Nb 함량이 증가할수록 내식성이 향상되는 것으로 판단된다.

Figure 7은 Ti, Nb 함량변화에 따라 천연해수에서 정전류($1 \times 10^{-1} \text{A/cm}^2$) 실험중 시간에 따른 전위 변화를 나타낸 것이다. 정전류 실험에서 전위는 초기에 공식전위까지 상



(a) Damage depth



(b) Roughness

Figure 6: Damage depth after galvanostatic experiment at $1 \times 10^{-1} \text{cm}^2$ in seawater with Ti, Nb contents of stainless steels

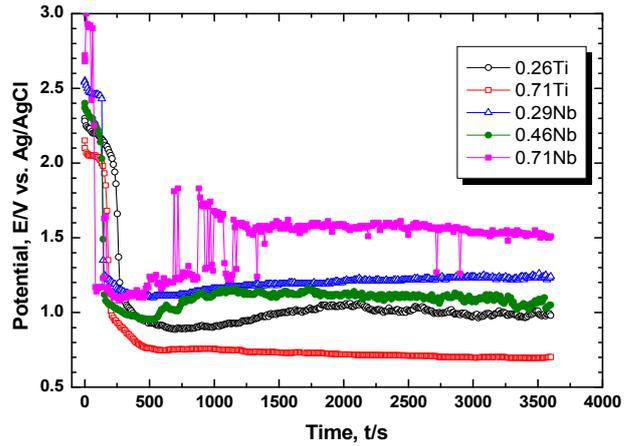


Figure 7: Chronopotentiometric curves for stainless steel with Ti, Nb contents in seawater (applied anodic current density: $1 \times 10^{-1} \text{A/cm}^2$).

승하다가 국부부식이 발생하면 공식전위보다 작은 값으로 하강하는 경우도 있다. 이후 전위의 변동이 관찰되기도 하는데 이는 주로 틸에서의 부식 정도에 미치는 재부동태 전위의 의존도 때문인 것으로 알려져 있다[24]. 본 실험 결과, 0.26Ti, 0.71Ti, 0.29Nb 및 0.46Nb은 비교적 빠른 시간 내에 안정된 전위 거동을 보여주고 있는 반면, 0.71Nb은 시간 경과에 따라 전위가 비교적 큰폭으로 상승과 하강을 반복하다가 실험 종료시에 안정화된 전위를 나타내고 있다. 이는 0.71Nb을 제외한 모든 시편에서 발생한 공식이 안정화된 공식(stable pit)으로의 성장했다고 판단된다. 따라서 내식성의 관점에서는 안정화된 공식으로의 진행과정이 지연되는 0.71Nb이 내식성이 우수하다고 볼 수 있다.

4. 결 론

Ti, Nb 함유 스테인리스강에 대하여 마이크로 비커스 경도 측정값이 높은 순으로 나열하면 $0.71\text{Nb} > 0.46\text{Nb} > 0.29\text{Nb} > 0.26\text{Ti} > 0.71\text{Ti}$ 경향을 나타냈다. Ti 함량에 따른 시편의 경도값은 큰 차이가 관찰되지 않았으나, Nb 함량 증가에 따라 NbC와 같은 탄화물이 입내에 석출되어 강화되어 경도값이 증가하는 경향이 관찰되었다. 타펠 분석 결과, 내식성을 향상시키는 Nb함량이 증가할수록 부식전류밀도가 저하하는 경향이 관찰되었다. 정전류 실험 후, 시편 표면 관찰 결과 적용전류밀도가 증가할수록 부식손상은 증가하는 경향이 관찰되었다. 전체적으로 Nb함유 시편의 경우 0.71Nb의 손상깊이가 가장 낮게 나타내어 Nb 함량이 증가할수록 내식성이 향상되었다. 이와 반대로 Ti 함유 시편의 경우 Ti 함량 증가에 따라 정전류 실험시 손상깊이가 커지는 것으로 나타나, Ti의 첨가량 증가는 전기화학적 특성에 해로운 영향을 미칠 것으로 판단된다.

References

- [1] J. O. Moon and C. H. Lee, "Precipitation and precipitate coarsening behavior according to Nb addition in the weld HAZ of a Ti-containing steel," *Journal of the Korean Welding & Joining Society*, vol. 26, no. 1, pp. 76-82, 2008 (in Korean).
- [2] S. A. John, *Corrosion of stainless steels*: Wiley, 1996.
- [3] E. E. Stansbury and R. A. Buchanan, *Fundamentals of electrochemical corrosion*, American Society for Metals international, 2000.
- [4] R. Knutsen and A. Ball, "The influence of inclusions on the corrosion behavior of a 12 wt% chromium steel," *Corrosion*, vol. 47, no. 5, pp. 359-368, 1991.
- [5] N. Dowling, C. Duret-Thual, G. Auclair, J. Audouard, and P. Combrade, "Effect of complex inclusions on pit initiation in 18% chromium-8% nickel stainless steel types 303, 304, and 321," *Corrosion*, vol. 51, no. 5, pp. 343-355, 1995.
- [6] K. J. Blom and J. Degerbeck, "Low manganese austenitic stainless steel has improved resistance to pitting and crevice corrosion," *Materials Performance*, vol. 22, pp. 52-54, 1983.
- [7] J. Degerbeck, "Influence of Mn compared to that of Cr, Mo and S on resistance to initiation of pitting and crevice corrosion in austenitic stainless steels," *Materials and Corrosion*, vol. 29, pp. 179-188, 1978.
- [8] L. Peguet, B. Malki, and B. Baroux, "Influence of cold working on the pitting corrosion resistance of stainless steels," *Corrosion Science*, vol. 49, no. 4, pp. 1933-1948, 2007.
- [9] H. Krawiec, V. Vignal, O. Heintz, R. Oltra, E. Finot, and J. Olive, "Local electrochemical studies after heat treatment of stainless steel: role of induced metallurgical and surface modifications on pitting triggering," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 35, no. 11, pp. 3515-3521, 2004.
- [10] D. E. Williams, M. R. Kilburn, J. Cliff, and G. I. Waterhouse, "Composition changes around sulphide inclusions in stainless steels, and implications for the initiation of pitting corrosion," *Corrosion Science*, vol. 52, no. 11, pp. 3702-3716, 2010.
- [11] ASTM, "Standard test method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements for localized corrosion susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-based alloys," ASTM G61-86, 2009.
- [12] K. Guan, X. Xu, H. Xu, and Z. Wang, "Effect of aging at 700 °C on precipitation and toughness of AISI 321 and AISI 347 austenitic stainless steel welds," *Nuclear Engineering and Design*, vol. 235, no. 23, pp. 2485-2494, 2005.
- [13] Y. Iwabuchi, "Effect of nitrogen and delta-ferrite contents on mechanical properties, corrosion resistance and abrasive wear in type SCS 13 stainless cast steel," *Materials Transactions*, vol. 33, no. 6, pp. 627-631, 1992.
- [14] D. Y., Kim, *Mechanical Properties and Intergranular Corrosion Behaviors of Welded AISI 304 Stainless Steels Containing Nb*, M.S., Graduate School of Industry, Chonnam National University, Korea, 2000 (in Korean).
- [15] E. McCafferty, "Validation of corrosion rates measured by the tafel extrapolation method," *Corrosion Science*, vol. 47, no. 12, pp. 3202-3215, 2005.
- [16] S. Frangini and N. De Cristofaro, "Analysis of the galvanostatic polarization method for determining reliable pitting potentials on stainless steels in crevice-free conditions," *Corrosion Science*, vol. 45, no. 12, pp. 2769-2786, 2003.
- [17] G. Frankel, L. Stockert, F. Hunkeler, and H. Boehni, "Metastable pitting of stainless steel," *Corrosion*, vol. 43, no. 7, pp. 429-436, 1987.
- [18] J. Jayaraj, D. Sordelet, D. Kim, Y. Kim, and E. Fleury, "Corrosion behaviour of Ni-Zr-Ti-Si-Sn amorphous plasma spray coating," *Corrosion Science*, vol. 48, no. 4, pp. 950-964, 2006.
- [19] H. Böhni, T. Suter, and A. Schreyer, "Micro- and nanotechniques to study localized corrosion," *Electrochimica Acta*, vol. 40, no. 10, pp. 1361-1368, 1995.
- [20] S. Park, J. Kim, and J. Yoon, "Effect of W, Mo, and Ti on the corrosion behavior of low-alloy steel in sulfuric acid," *Corrosion*, vol. 70, no. 2, pp. 196-205, 2013.
- [21] Korean Register, *Rules for the Classification of Steel Ships, Part 2 Materials and Welding*, 2014 (in Korean).
- [22] D. N. Veritas, *Rules for Classification of Ships/High Speed, Light Craft and Naval Surface Craft, Part 2 Metallic Materials*, 2011.
- [23] American Bureau of Shipping, *Rules for Materials and Welding, Part 2*, 2012.
- [24] M. Suleiman and R. Newman, "Galvanostatic, creviced stress corrosion test for austenitic stainless steels in hot chloride solutions," *Corrosion*, vol. 51, no. 3, pp. 171-176, 1995.