

## 스테인리스강의 국부부식 저항성 연구에 미세방울셀의 응용

김성유<sup>†</sup> · 김희산\*

홍익대학교 재료공학부

<sup>†</sup>세아베스틸, 573-711 전북 군산시 소룡동 1-6번지

(2006년 3월 29일 접수 : 2006년 5월 2일 채택)

### Applications of Micro-Droplet Cell to Study of Localized Corrosion Resistance of Stainless Steels

Sung-Yu Kim<sup>†</sup> and Heesan Kim\*

School of Mat. Sci. and Eng., Hongik University, Chungnam 339-701, Korea

<sup>†</sup>Seah Besteel

(Received March 29, 2006 : Accepted May 2, 2006)

#### 초 록

마이크로 전기화학 실험법인 비접촉식 미세방울셀이 산 용액에 노출된 저 크롬이 함유된 스테인리스강(STS 316)과 같이 젖음성이 높은 전기화학계에 사용되는데 어려움이 있었다. 음압의 인가, 방울의 크기 제어 그리고 소수성의 개스킷의 사용은 높은 젖음성을 지닌 표면에서 비접촉식 미세방울셀의 적용을 가능하게 하였다. 개선된 미세방울셀의 신뢰성을 확인하고자 3종류의 다른 계 산성염화용액과 고 크롬 페라이트 스테인리스강, 산성염화용액과 STS 316 그리고 중성염화용액과 STS 316에 대하여 개선된 미세방울셀로 국부부식 연구를 수행하였다. 첫째 산성용액에서 고 크롬강의 양극 분극 결과는  $\alpha/\sigma$  계면 근처에서 국부부식이 크롬 고갈층에 의한 것임을 보여주었다. 둘째 산성용액에서 STS316의 양극 분극실험이 개선된 미세방울셀에서 성공적으로 수행됨을 확인할 수 있었다. 특히, 미세방울셀에서 얻어진 국부 양극 분극곡선을 통해 STS316의 내식성에 미치는  $\delta$ -페라이트 영향을 밝힐 수 있었다. 마지막으로 중성염화용액에서 STS316의 양극 분극곡선은 팻팅 저항성이  $\delta$ -페라이트보다 개재물에 의존됨을 보여주었다.

**Abstracts:** Micro-droplet cell with free droplet as a micro-electrochemical technique has been limited to apply to electrochemical systems with high wetting properties such as an acidic solution and low grade stainless steels (Type 316L). By loading negative pressure to a droplet, control of droplet size, and use of hydrophobic gasket, the cell is modified to be allowed to use for electrochemical systems with high wetting properties. For giving the reliability of new cell, studies on local corrosion were conducted for three different systems—an acidic chloride solution and high chromium ferritic stainless steel, the other acidic chloride solution and type 316, and a neutral chloride solution and type 316 stainless steel. Firstly, the modified micro-droplet cell allows the anodic polarization curves in an acidic chloride solution to show the fact that the local corrosion of high chromium stainless steel near the  $\alpha/\sigma$  interface is due to the Cr depleted zone. Secondly, the local anodic polarization test of type 316 L in the other acidic chloride solution can be successfully conducted in the cell. Furthermore, the local polarization curves help elucidating the corrosion of type 316 with  $\delta$ -ferrite phase. Finally, the polarization curves of type 316 L in a neutral chloride solution indicates that the factor affecting the pitting corrosion resistance was inclusions rather than  $\delta$ -ferrite.

**Keywords:**  $\delta$ -ferrite phase, Phase, Calcium sulfide, Wettability.

#### 1. 서 론

현재까지 사용된 대부분의 전기화학 시험법은 작동전극(WE, working electrode)이 전기화학적으로 균일하거나 아니면 전기화학적 성질의 평균값의 적용이 가능하다는 조건 하에서 사용되어왔다. 그러나 재료의 전기화학적 거동은 균일한 것이 아니라

재료의 조직과 표면 상태에 따라 많은 차이를 보이게 된다. 예를 들면 원자적 크기의 결정립의 방향,<sup>1)</sup> 마이크로 크기의 석출물 및 개재물<sup>2-8)</sup> 그리고 mm 크기의 용접부<sup>9)</sup>에 따라 균일하지 않다. 특히 스테인리스강이나 알루미늄과 같이 부동태 피막을 형성하는 금속들의 경우, 금속표면의 불균일성으로 인해 부동태 피막의 보호성은 달라진다. 그러나 기존의 전기화학적 시험법으로는 mm<sup>2</sup>~cm<sup>2</sup> 크기의 시편 전체 면적에 대한 합산된 측정값

\*E-mail: heesankim@yahoo.co.kr

만을 얻을 수 있었고 시편 표면의 지역적인 상태와 부식거동의 직접적인 관계를 관찰하기가 어려웠다. 따라서 시편 표면의 국부적인 특성에 따른 부식거동을 독립적으로 관찰하기 위한 미시적인 전기화학적 시험법이 개발되었으며 이들 방법은 주위 표면으로부터 측정부위의 용액 분리 여부에 따라 2종류(scanning techniques,<sup>10)</sup> small area techniques<sup>11-13)</sup>)로 나뉘어진다. 전자는 mm<sup>2</sup>~cm<sup>2</sup> 수준의 노출면적을 갖는 시편을 용액 중에 침지하여 마이크로미터(micrometer)의 지름을 갖는 기준 전극 또는 진동 상대전극으로 시편 표면을 주사하는 방법으로 지역적인 분포에 대한 여러 전기화학적인 변수들의 정보를 빠르게 얻을 수 있는 장점이 있지만 부식 실험과 같이 용액의 전도도가 높은 경우 국부적인 정보를 얻는데 어려움이 있을 뿐만 아니라 전체 노출면적의 정보로부터 국부 면적의 관련 정보를 분리하는데 어려움이 있다. 후자는 전자와 달리 μm<sup>2</sup> 수준의 면적만이 용액에 노출되게 하는 방법으로 국부 면적을 분리하는 방법에 따라 감광법과 모세관법으로 나뉘어진다. 감광법<sup>11,12)</sup>은 전자재료 제조 공정에 사용되는 방법처럼 감광제를 사용하여 작동전극의 면적 이외의 면적을 마스크한 후 전기화학적 시험을 수행하는 방법이고 미세모세관법<sup>13)</sup>은 매우 가는 선형의 유리관에 용액을 담아 관심 있는 국부 표면만 용액에 노출시키는 방법이다. 감광법은 다양한 표면의 면적을 용액에 노출시킬 수 있고 실험 중에 용액의 변화가 거의 없다는 장점이 있지만 마스크 과정에서 화학 반응으로 인한 표면의 변화가 유발될 수도 있기 때문에 부동태의 특성의 관찰과 같이 표면 처리에 민감한 연구에는 적절하지 못한 방법이다. 이에 비해 가는 유리관을 사용하는 방법은 시편 표면의 오염 없이 용액이 닿는 아주 좁은 면적만을 분극시킬 수 있기 때문에 이 방법으로 측정된 전위 혹은 전류와 국부 부식의 직접적인 연관성을 연구하는데 있어서 매우 유용하다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 미세모세관법에서 모세관 끝과 작동전극과의 접촉 여부에 따라 접촉식(capillary with silicone gasket)과 비접촉식(free droplet)이 있다.<sup>13)</sup> 접촉식은 개스킷이 부착된 모세관 끝을 직접 샘플 표면에 접촉시켜 모세관 끝의 지름에 해당하는 면적만큼 용액이 닿게 하는 방법으로 작동전극의 크기 제어가 용이하고 시편의 젖음성(wettability)에 제약을 받지 않으나 틈부식에 민감한 재료의 국부 내식성 연구에는 적합하지 않다. 이에 비해 비접촉식은 용액의 표면 장력을 이용하여 10~50 μm 정도의 모세관 끝과 시편 사이에 용액 방울을 유지시키는 형태이다. 따라서 비접촉식 미세 모세관실험법은 개스킷과 시편 틈에서 발생하기 쉬운 틈부식을 억제시키나 시편의 젖음성에 민감하다는 단점이 있다.

본 연구에서는 좀 더 다양한 시편이나 환경 하에서 비접촉식 미세모세관법을 적용시키기 위하여 기존의 비접촉식 미세방울셀(micro-droplet cell)을 개선하였다. 또한 개선된 미세방울셀의

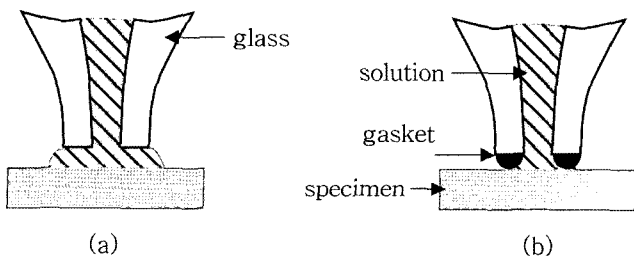


Fig. 1. Type of capillary based droplet cells: (a) free droplet, (b) capillaries fitted with a silicone rubber gasket<sup>13)</sup>.

타당성을 보이고자 고 크롬 스테인리스강과 상대적으로 불안정한 부동태막이 형성되는 스테인리스강(STS 316 L) 그리고 중성과 상대적으로 가혹한 산성 환경에서 스테인리스강의 양극 분극 거동을 조사하였다. 즉, 산성 염수에서 고 크롬 스테인리스강(high Cr SS)의 양극 분극거동에 미치는 σ상의 영향과 중성 및 산성 용액에서 STS 316L의 양극 분극 거동에 미치는 δ페라이트상의 영향을 조사하였다.

## 2. 비 접촉식 미세방울셀 개발

현재까지 미세방울셀은 산성 용액에서 STS 304나 STS 316에 비해 부동태 막의 안정성이 뛰어난 강의 내식성<sup>2,4)</sup>이나 중성 용액에서 스테인리스강의 내식성<sup>5-8)</sup> 관련 연구에 사용되었다. 이는 용액의 pH가 중성이거나 고 크롬강일수록 부동태 피막이 안정하여 비접촉식 미세방울셀을 사용하더라도 용액의 누수와 개스킷과 시편 계면에서 틈부식 없이 분극 곡선 측정이 가능했기 때문이다. 그러나 부동태 피막이 덜 안정한 재료나 가혹한 환경에서 용액의 누수는 비접촉식 미세방울셀의 사용에 제약을 주었다. 본 연구에서는 다음의 방법을 통해 비접촉식 미세방울셀을 개선시킴으로서 기존의 제약을 어느 정도 완화시킬 수 있었다:

- 마이크로 주사기를 이용한 용액에 음압 부가
- 실리콘 rubber의 부착 및 모양 개선

### 2.1 마이크로 주사기를 이용한 용액에 음 압력 부가

기존에는 cell의 용액이 대기에 노출되어 있어서 모세관 끝의 방울 모양의 제어가 불가능하였으나 본 연구에 사용된 셀(Fig. 2)에서는 시편과 접촉 전에 모세관 끝을 제외하고 대기에 노출되지 않은 상태에서 셀 내부의 용액과 연결된 마이크로 주사기(Fig. 3의 (a))로 용액 끝의 방울 크기 제어(Fig. 3의 (b))가 가능하였다. Fig. 2의 (a)에 표시된 확대경으로 관찰하면서 Fig. 3의 (b)의 두 번째 그림 크기로 방울을 조절한 후에 현미경의 조절 나사로 방울을 시편에 접촉시켰다. 접촉 이후 마이크로 주사기를 약간 당겨서 셀 내부에 미세한 음압이 부가되도록 하였다. 현미경 옆에 부착된 확대경은 앞의 용도 이외에 실험 중에 방울 모양의 변화를 관찰하는데 사용하였다. 이외에 미세한 외부 진동으로부터 방울의 크기 변화나 누수를 최소화시키기 위하여 미세방울셀 및 관련 장치는 anti-vibration table 위에 놓고 실험을 진행시켰다.

### 2.2 실리콘 rubber의 부착 및 모양 개선

비접촉식 방울 형태임에도 불구하고 Fig. 1의 (a)처럼 시편 쪽의 모세관 끝 단면 위에 소수성의 실리콘 개스킷을 Fig. 3처럼 부착시켰다. 이외에도 개스킷의 끝의 곡률 반경을 최소화를 통한 실험시 방울 모양의 변화를 최소화 및 효과적인 누수 억제 위해 모세관 끝의 관 두께가 가능한 얇도록 제조하였다.

누수 억제와 관련된 내용 이외에 미세방울셀을 현미경의 대물렌즈에 부착시킴으로서 개재물이나 이상과 같은 관심 있는 표면에서 선택적인 양극분극실험이 가능하도록 하였다.

## 3. 실험 방법

개발된 모세관셀을 통한 δ페라이트와 σ상의 내식성에 미치는 영향을 조사하기 Table 1에 표시된 조성을 지닌 STS 316L

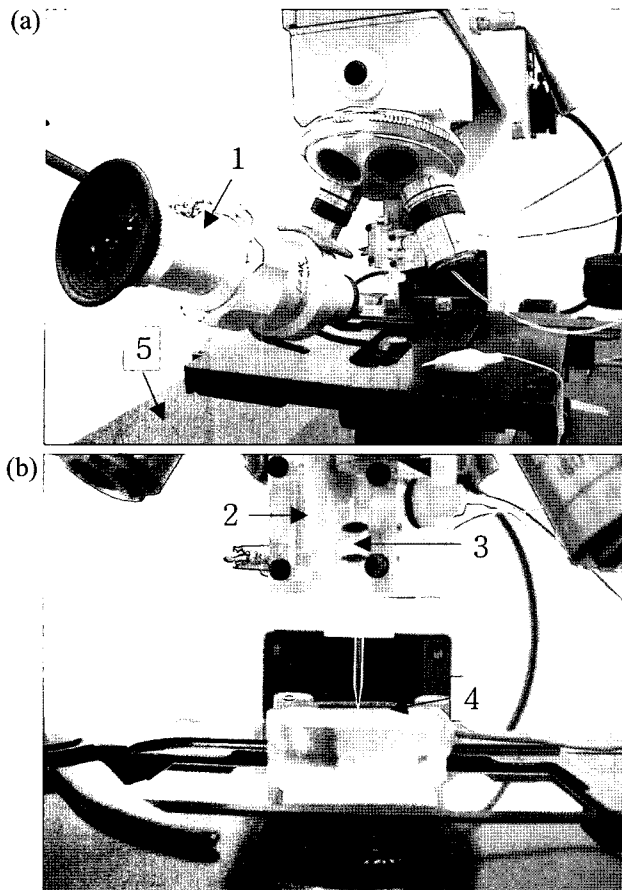
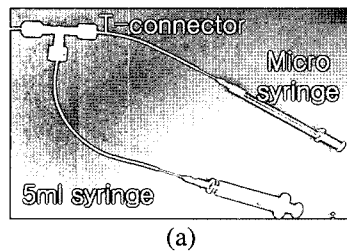
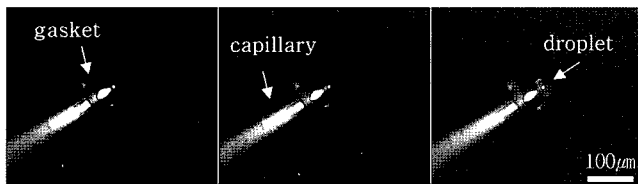


Fig. 2. Micro-droplet cell used in the study(1: magnifier, 2: reference electrode, 3: counter electrode, 4: working electrode, 5: anti-vibration table).



(a)



(b)

Fig. 3. Control of droplet size at capillary tip by micro syringe: (a) connection of syringes, (b) various droplet size controlled by micro syringe.

Table 2. Summary of solution used in the study

Name	Solution	Material
sol'n I	25°C 0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 3.5% NaCl at 25°C	Type 316L
sol'n II	3.5% NaCl at 25°C	Type 316L
sol'n III	0.8M HCl + 3.2M LiCl at 25°C	High Cr SS

과 고 크롬 페라이트 스테인리스강(high Cr SS)이 사용되었다. STS 316L은 판재 형태의 상용재가 부가적인 열처리 없이 사용되었고, 고 크롬 페라이트 스테인리스강은 진공 용해된 잉고트를 1270°C에서 2시간 균질화 열처리후 압연, 열처리 공정을 2번 반복하여 최종 3 mm 두께의 판재<sup>14)</sup>가 사용되었다. 특히 고 크롬 페라이트 스테인리스강에  $\sigma$ 상을 석출(약 30%)을 위해 875°C에서 1시간 동안 열처리를 실시하였다.

기존의 매크로셀과 미세방울셀을 사용하여  $\delta$ -페라이트와  $\sigma$ 상의 분율변화에 따른 내식성 평가를 위해 양극분극실험이 수행되었다. 분극 실험을 위해 사용된 모든 시편은 용액 접촉면 뒷면에 피복된 구리선을 용접하여 에폭시로 마운팅한 후에 표면을 연마지의 번호를 높이면서 연마하였으며 최종 1  $\mu$ m까지 표면을 연마하였다. 최종 연마된 시편은 순차적으로 에탄올과 증류수로 세척하고 건조시켜 실험 전까지 데시케이터에 보관하였다. 매크로셀 실험에 사용되는 시편은 시편 가장자리를 래커로 봉합하여 틈에서 발생하는 전류를 최소화 시켰다. 또한 상대전극과 기준전극으로는 각각 탄소전극과 포화칼로멜전극(saturated calomel electrode, SCE)이 사용되었으며 모든 시험은 1 L 용량의 플라스크에서 행하였다. 미세방울셀의 경우 기준 전극은 동일하였으나 상대전극은 탄소봉 대신 금선이 사용되었다. 양극분극실험에 사용된 용액은 두 종류의 셀 모두 동일하였으며 단지 재료 및 관찰 목적에 따라 Table 2에 나타난 바와 같이 3종류의 용액이 사용되었다. 부식전위에서 정상상태가 될 때까지 30 분간 유지 후 부식전위보다 20 mV SCE 낮은 전위부터 전위를 증가시키면서 분극 거동을 조사하였다. 전위 제어 및 전류 측정과 반응 면적은 각각 전기화학분석기(ECO CHEMIE사의 PGSTAT30)와 광학현미경에 부착된 영상분석기(NIKON사의 EPIPHOT300)를 통해 측정하였다. 특히 STS 316L의 두께 방향이나 미세방울셀로 분극 실험된 표면에 따른  $\delta$ -페라이트 상 분율은 10% NaOH용액에서 15초간 3 V의 셀 전위를 인가하는 전해 에칭법을 이용해 측정하였다.

이외에 분극 실험 전후의 부식 부위의 형상 및 조성을 조사하고자 TEM-EDS(CM-20, Philips사)와 SEM-EDS(JSM5410, JEOL사)이 사용되었다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 고 크롬 페라이트 스테인리스강의 내식성에 미치는 상 영향

Fig. 4은 산성 염수용액에서 열처리 전후의 고 크롬 페라이트 스테인리스강의 양극 분극 곡선을 나타낸 그림으로 과부동태 영역이나, 활성화영역 그리고 부식전위에 미치는  $\sigma$ 상의 영향은

Table 1. Chemical compositions of the experimental alloys

Name	Cr	Mo	C+N	Ti	Nb	Ni	W	Mn	(wt%)
Type of 316L	17.7	2.19	0.04	0.03	NA*	12.26	NA	0.7	
High Cr SS	29.7	3.2	0.025	0.06	0.26	2.15	2.18	0.3	

SS<sup>+</sup>: stainless steel, NA\*: indicating "No Addition"

매우 미비한 반면 부동태 영역에서는 민감하였다. 부동태 영역에서의 전류 증가는 Fig. 5에 나타난 바와 같이  $\alpha/\sigma$  계면 근처  $\alpha$ 상에서 부식에 의한 것으로 이들 부식이  $\alpha/\sigma$  계면을 따

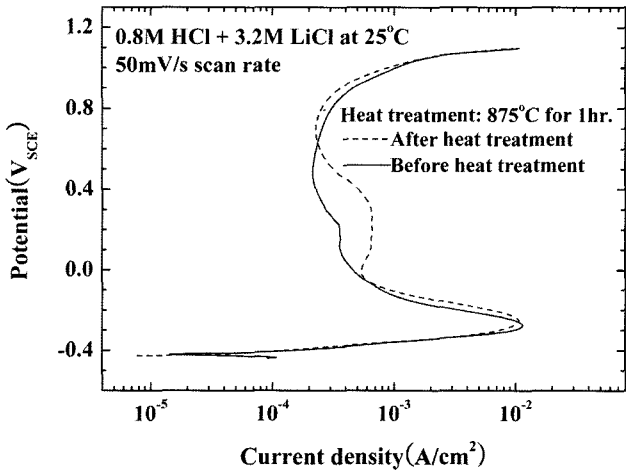
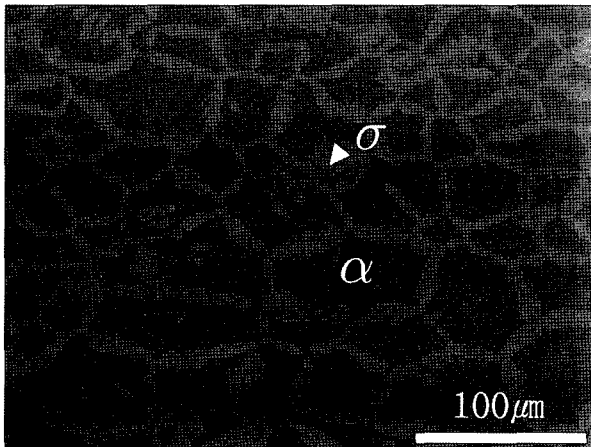
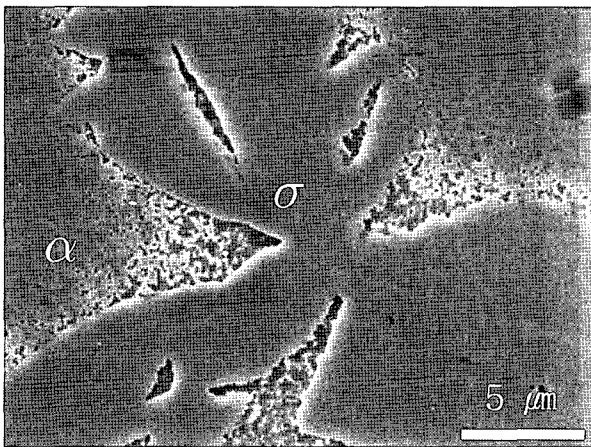


Fig. 4. Effect of heat treatment on the polarization curve of high Cr ferritic stainless steel in the acidic chloride solution at 25°C.



(a)

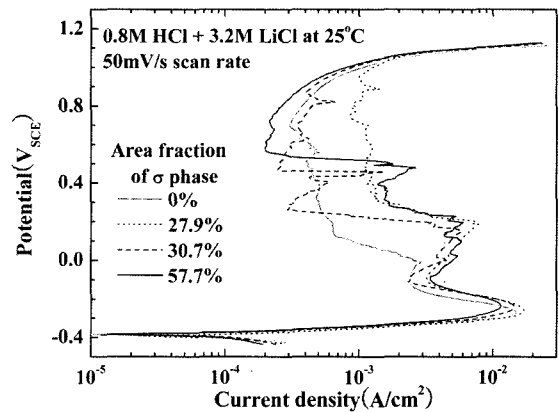


(b)

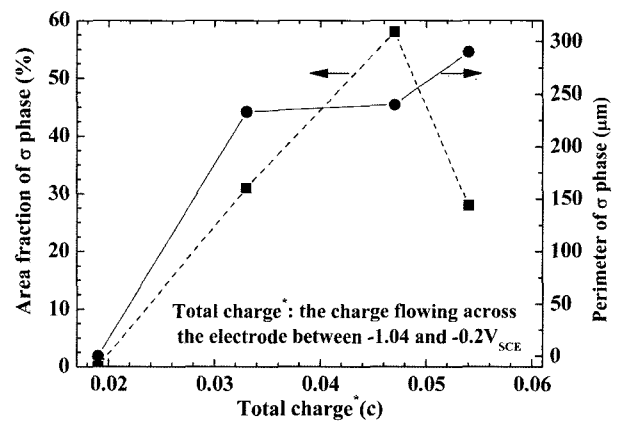
Fig. 5. Micrographs of high Cr ferritic stainless steel heattreated at 850°C for 60min. : (a) back-scattered image(BSI) showing  $\sigma$  phase precipitated during the heattreatment (b) after typical polarization test in the acidic chloride solution at 25°C.

라 균일하게 발생하지 않고  $\sigma$ 상으로 둘러싸인  $\alpha/\sigma$  계면 근처  $\alpha$ 상에서 심하게 발생한 사실은 크롬과 몰리브덴의 농도가 높은  $\sigma$ 상의 석출( $\alpha \rightarrow \alpha' + \sigma$ )에 따라 형성된 저 농도의 크롬과 몰리브덴이 함유된  $\alpha'$ 상이 부식의 원인임을 나타낸다. Fig. 6의 (a)은 미세방울셀을 이용하여 얻어진 양극 분극 곡선도 Fig. 4와 유사하게  $\sigma$ 상 분율의 증가에 따라 부동태 전류가 증가하는 경향을 보여주고 있다. 그러나 Fig. 6의 (b)에 나타난 바와 같이 부동태 영역에서 총 전하량은 전극을 통해 흐른  $\sigma$ 상 분율보다는  $\alpha/\sigma$  계면 길이와 밀접한 관계를 보여주었다.  $\sigma$ 상으로 둘러싸인 영역에서 높은 부식 속도를 나타내는 Fig. 5의 (b)와 부동태 영역에서 전하량과  $\alpha/\sigma$  계면 길이와의 비례 관계를 나타내는 Fig. 6의 (b)는 고온 열처리 동안 이상 스테인리스강의  $\alpha$ 상에서  $\gamma$ 상과  $\sigma$ 상으로의 분해( $\alpha \rightarrow \gamma + \sigma$ )가  $\alpha/\sigma$ 나  $\gamma/\sigma$ 의 상 경계에서 국부적인 크롬과 몰리브덴 고갈층에 의해 내식성이 저하된다는 기존 연구 결과<sup>2)</sup>와 유사하게 고 크롬 페라이트 스테인리스강에서  $\sigma$ 상의 석출에 의한 내식성 저하도  $\alpha/\sigma$ 계면 근처  $\alpha$ 상에서 크롬 및 몰리브덴의 고갈층의 형성에 의한 것임을 알 수 있다.

마지막으로 개선된 비접촉식 미세방울셀을 이용한 분극실험 후 표면 사진(Fig. 7)은 시편과 개스킷 경계면에서의 틈부식이나 용액의 누수 없이 (Fig. 7의 (a)) Fig. 5처럼  $\alpha/\sigma$ 계면을 따



(a)



(b)

Fig. 6. Effect of  $\sigma$  phase on local anodic polarization curves of high Cr ferritic stainless steel in the acidic chloride solution at 25°C: (a) area fraction of  $\sigma$  phase, (b) relation between perimeter of  $\sigma$  phase and stability of passive film.

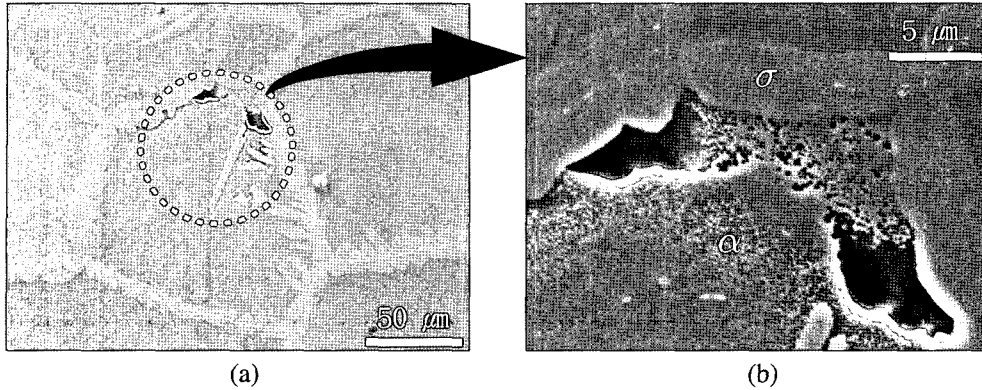


Fig. 7. SEM images of high Cr ferritic stainless steel after local anodic polarization test in the acidic chloride solution at 25°C: (a) overall view, (b) magnified view of an white circle indicating the area exposed to the solution in microdroplet cell.

라 국부적으로 부식이 발생됨(Fig. 7의 (b))을 보여주고있다. 본 실험을 통하여  $\sigma$ 상에 의한 부식 원인을 전자 현미경을 통한 형상 관찰 이외에 미세방울셀을 이용하여 밝힐 수 있었을 뿐만 아니라 개선된 비접촉식 미세 모세관 셀의 실용성도 확인될 수 있었다.

4.2 산성 염수용액에서 type 316L의 내공식성에 미치는  $\delta$ -ferrite 상의 영향

두께방향으로 거리(표면, 1/4t, 1/2t)의 변화를 통해  $\delta$ -페라이트 상의 면적 분율(0, 3.0, 3.8%)을 지닌 시편이 매크로 분극 실험에 사용되었고 용액으로는 STS 316과 STS 444(STS316과 동일한 성분의 크롬과 몰리 농도)의 양극 분극시 상이한 부동태와 활성화 거동을 보이는 산성 염수용액(0.5 M  $H_2SO_4$  + 3.5% NaCl)이 두 종류의 분극 실험에 사용되었다. 매크로 분극 실험 결과는 STS 316L의 양극 분극거동이  $\delta$ -페라이트 상의 분율에 거의 무관함을 보여주었다. 이에 비해 마이크로 분극 실험은  $\delta$ -페라이트 상 분율에 따른 양극 분극 거동(Fig. 8의 (b))의 변화를 보여주었다. 미세방울셀에서 얻어진 양극 분극 거동(Fig. 8의(b))은  $\delta$ -페라이트 상 분율에 따라 부동태 및 활성화 전류가 모두 증가하는 경향을 보여주었다. 또한 Fig. 9에 나타난 바와 같이 투과전자현미경 관찰결과는 크롬과 니켈은 각각  $\delta$ -페라이트 상과 상에 농축된 반면 몰리브덴의 농도 변화가 거의 없음을 보여주었다. 또한 크롬 고갈층이나 인 또는 황의 편석이 관찰되지 않았는데 이는 스테인리스강의 내식성에 미치는  $\delta$ -페라이트 상 영향을  $\delta$ -페라이트/계면에 인, 황이나 석출상의 편석<sup>15)</sup> 또는  $\delta$ -페라이트/계면에서 크롬 고갈층<sup>16)</sup>으로 설명하고 있는 기존 보고와 상반됨을 의미한다.

본 연구 결과의 원인을 밝히고자 상평형 계산을 통하여 균질화 열처리 온도인 1550~1600 K에서 기지와  $\delta$ -페라이트 상에서 크롬, 몰리브덴, 니켈의 농도를 계산한 결과 Table 3에 나타난 바와 같이 기지에 비해  $\delta$ -페라이트 상에서 크롬과 몰리브덴의 농도는 높은 반면 니켈의 농도는 낮음을 알 수 있었다. 그러므로 미세방울셀을 통한 양극 분극시  $\delta$ -페라이트 상 분율의 증가에 따른 활성화 영역에서 전류의 증가는  $\delta$ -페라이트의 분해 온도가 높을수록( $\delta$ -페라이트 상 분율이 높을수록) 분해된 상에서 크롬과 몰리브덴과 같은 농도의 증가에 의한 것으로 이는 동일 용액의 활성화 전위 영역에서 정전위실험동안  $\gamma$ 상의 우선적 부식의 발생<sup>17)</sup>과 20% 이하의 낮은 크롬이 함유된 스테인리스강

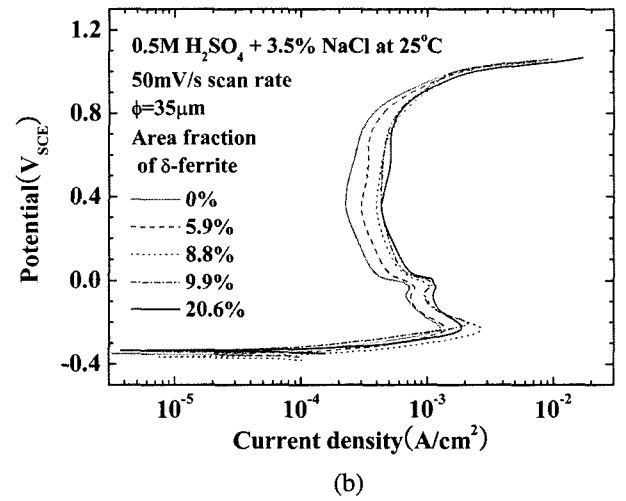
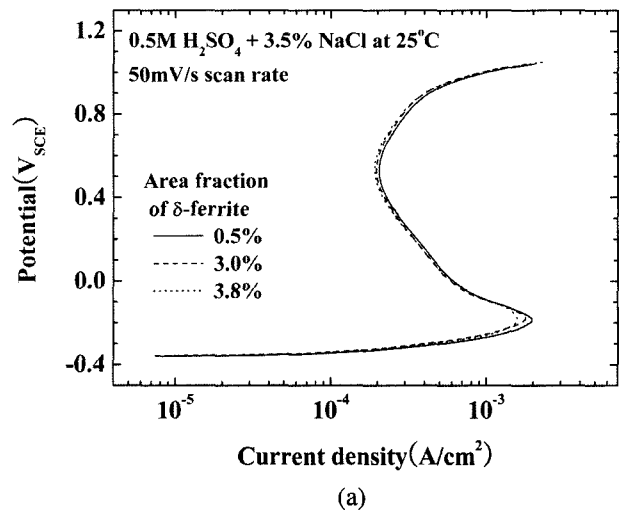


Fig. 8. Effect of delta-ferrite on anodic polarization curves of in type 316L in sulfate-containing chloride solution(0.5 M  $H_2SO_4$  + 3.5% NaCl) at 25°C: (a) typical area(1cm<sup>2</sup>), (b) small area(9.6 × 10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>)

에서 크롬 농도의 저하는 활성화 영역의 확대뿐만 아니라 부동태 및 활성화 전류를 증가시킨다는 K. Ososawa의 결과<sup>18)</sup>로 확인될 수 되었다. 이처럼 합금 원소에 따른 분극 거동의 변화 원

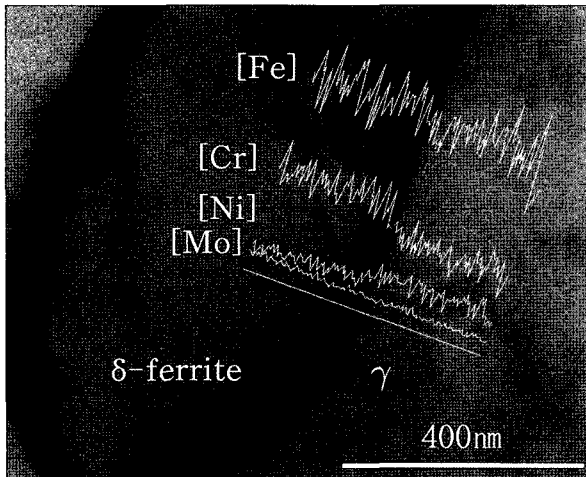


Fig. 9. TEM-EDS concentration profile of Fe, Cr, Mo and Ni about delta-ferrite/matrix interface in type 316L stainless steel.

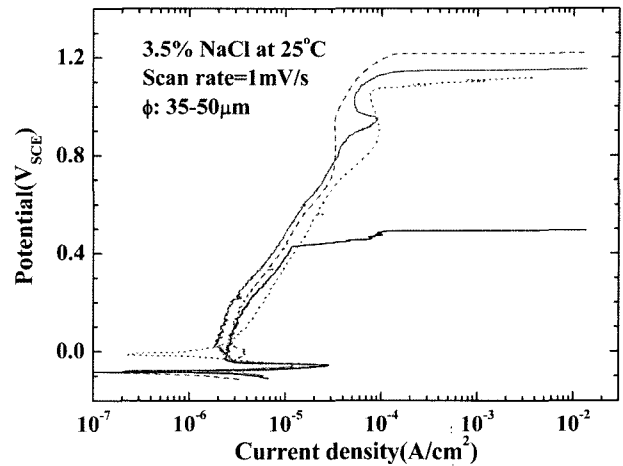


Fig. 10. Local polarization curves of type 316L in 3.5% NaCl at 25°C.

Table 3. Weight fractions of Cr, Mo and Ni in phase and  $\delta$ -ferrite phase of type 316L stainless steel at the temperature between 1550 and 1600 K calculated by phase equilibrium

	Cr(%)	Mo(%)	Ni(%)
$\delta$ -ferrite phase	20.6~22	3.3~3.6	8.1~9.2
phase	17.3~18	1.9~2.1	12.4~13.3
[Metal]/[Metal]	1.22	1.71	0.69

인에 대하여 앞선 연구자의 결과를 요약해 보면 다음과 같음을 알 수 있었으며 이를 통해 본 연구에서 개량된 미세방울셀의 적용성을 입증하였을 뿐만 아니라 산성 용액에서 내식성에 미치는  $\delta$ -페라이트의 영향도 밝힐 수 있었다.

20%이하의 크롬이 함유된 강에서 함량에 따른 활성화 및 부동태 영역에서 분극거동의 변화는 크롬보다는 철의 영향을 많이 받게되며 이로 인하여 활성화 영역에서 크롬 농도의 저하는 크롬( $Cr \rightarrow Cr^{2+}$ )보다 용해 속도가 큰 철( $Fe \rightarrow Fe^{2+}$ )의 용해를 촉진시키고 활성화 부동태 전이 영역에서  $Fe_3O_4$ 의 형성을 억제시켜서  $Fe^{2+}$ 로 용해가 억제되지 못하기<sup>19)</sup> 때문에 활성화 부동태 영역 모두에서 전류가 증가된다는 것이다.<sup>20)</sup> 또한 몰리브덴의 농도 저하는 활성화 및 부동태 영역 각각에서  $MoO_2$ 의 형성<sup>21)</sup>을 억제시키거나 금속 자체의 안정성<sup>22,23)</sup> 저하와 부동태막의 파괴 원인인  $Cl^-$ 의 침투 억제 역할을 하는 양이온 선택층( $MoO_4^{2-}$ )의 형성<sup>24)</sup> 저하로 알려져 있다.

이외에 활성화 환경에 노출된 경우 상과  $\delta$ -페라이트 상에서 크롬 및 몰리브덴 농도 차이에 의하여  $\gamma$ 상에서 우선적 부식이 관찰된다는 본 연구 결과는 황 환원 박테리아에 의한 부식 환경에서  $\gamma$ 상의 우선적 부식에 의한 해골 형태의  $\delta$ -페라이트 상의 잔존<sup>25)</sup> 이유도 설명할 수 있을 것으로 기대 된다.

### 4.3 중성 염수용액에서 STS 316L의 내식성에 미치는 $\delta$ -ferrite 상의 영향

STS 316L의 공식 저항성을 조사하기 위하여 중성 염화수용액에서 미세방울셀을 이용하여 양극 분극 거동을 조사한 결과 Fig. 10에 나타난 것처럼 공식전위는 한 결과만 제외하고 열역학적으로 크롬이 불안정한 전위보다 높은 전위에서 발생하였다. 공식전위의 저하 원인을 조사하기 위하여 낮은 부식전위가 얻어진

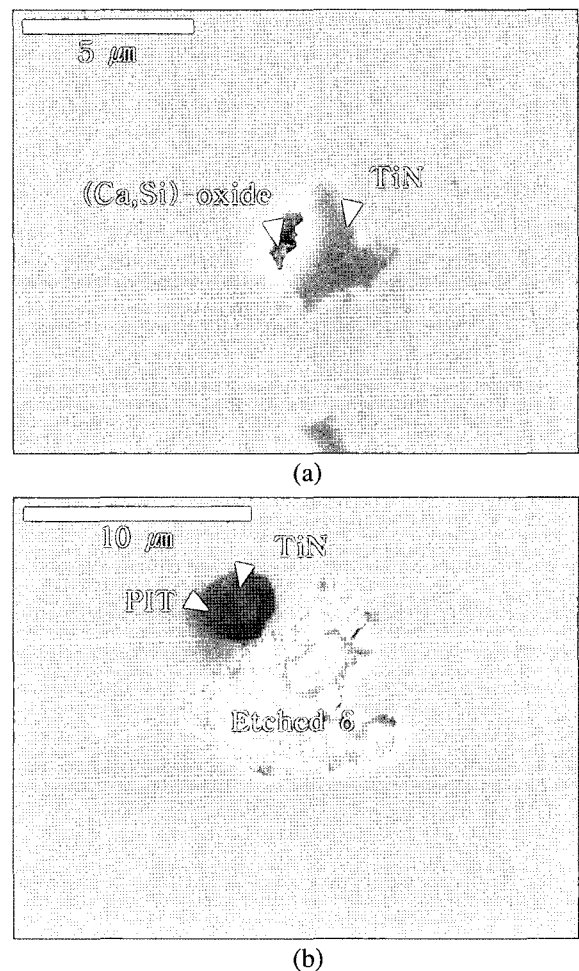


Fig. 11. SEM-EDS micrograph showing pitting around TiN inclusion on type 316L after local polarization test in 3.5% NaCl at 25°C: (a) pit around TiN (b) No pit around  $\delta$  ferrite etched by electrolytic method.

시편을  $\delta$ -페라이트 상이 관찰되도록 에칭한 후에 SEM으로 표면을 조사한 결과 Fig. 11의 (a)에 나타난 바와 같이 낮은 공식

전위의 원인이  $\delta$ -페라이트 상보다는 TiN 석출물/기지 계면에 존재하는 (Ca,Si)-oxide 임을 알 수 있었다. 대개의 경우 (Ca,Si)-oxide 근처에 calcium sulfide이 존재한다는 사실과 calcium sulfide은 내식성 저하 물질로 알려진 manganese sulfide보다 모재의 내식성을 저하시킨다는 연구 결과<sup>26)</sup>에서 낮은 공식 전위의 원인은 황화물에 의한 것임을 예상할 수 있다. 또한 Fig. 11의 (b)에 나타난 바와 같이 높은 공식을 나타낸 시편일지라도  $\delta$ -페라이트 상에서는 공식이 관찰되지 않고 개재물 근처에서 공식이 관찰된다는 사실은 공식에 미치는  $\delta$ -페라이트 상의 영향이 매우 미비함을 확인할 수 있다.

#### 4. 결 론

개선된 비접촉식 미세방울셀이 중성 및 산성 용액환경에서 범용 스테인리스강(STS 316L) 및 고 크롬 페라이트 스테인리스강(high Cr SS)의 내식성 조사에 매우 효과적임을 다음의 연구 결과를 통해 알 수 있었다:

1. 산성 염수용액에서 고 크롬 페라이트 스테인리스강의 내식성에 미치는 상의 영향을 조사한 결과 상의 석출에 따라 내식성이 저하되었으며 SEM을 통한 표면 형상의 관찰과 미세방울셀을 이용한 분극실험 분석 결과로부터 그 원인이 계면 근처 상에서 크롬 및 몰리브덴 농도의 저하임을 알 수 있었다.

2. 산성 염수용액에서 STS 316L의 내식성에 미치는  $\delta$ -페라이트 상의 영향을 조사한 결과 고온에서 분해될수록( $\delta \rightarrow \gamma$ ,  $\delta$ -페라이트 상 분율이 높을수록)  $\delta$ -페라이트 상에서 크롬 및 몰리브덴 농도가 낮은  $\gamma$ 상의 형성으로 인하여  $\gamma$ 상에서 우선적 부식이 발생함을 미세방울셀의 실험 결과와 상평형 계산결과로부터 알 수 있었다.

3. 중성 염수용액에서 미세방울셀에서 STS 316L의 공식 전위 측정으로부터 공식저항성은  $\delta$ -페라이트 상보다는 개재물 특히 황이 함유된 개재물에 의해 저하됨을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-2003-000-10836-0)지원으로 수행되었음

#### 참고문헌

- C. J. Park, M. M. Lohrengel, T. Hamelman, M. Pilaski, and H. S. Kwon, "Grain-dependent passivation of surfaces of polycrystalline zinc" *Electrochimica Acta*, **47**, 21, 3395-3399 (2002).
- C. J. Park, H.-S. Kwon, and M. M. Lohrengel, "Micro-electrochemical polarization study on 25% Cr duplex stainless steel" *Materials Sci. and Eng.*, **372**, 180 (2004).
- R. A. Perren, T. Suter, P. J. Uggowitzer, L. Weber, R. Magdowski, H. bohni, and M. O. Speidel, "Corrosion resistance of super duplex stainless steels in the chloride ion containing environments: investigations by means of a new microelectrochemical method I. Precipitates-free states" *Corros. Sci.*, **43**, 707 (2001).
- R. A. Perren, T. Suter, P. J. Uggowitzer, L. Weber, R. Magdowski, H. Bohni, and M.O. Speidel, "Corrosion resistance of super duplex stainless steels in the chloride ion containing environments: investigations by means of a new microelectrochemical method II. Influence of precipitates" *Corros. Sci.*, **43**, 727 (2001).
- H. Ha and H. Kwon, "Effects of Cr<sub>2</sub>N on Pitting Corrosion of High Nitrogen Stainless Steel Investigated by Micro-droplet Cell" 208th ECS Meeting, no. 367 October 16-21, 2005, Los Angeles, California.
- T. Suter and H. Bohni, "A new electrochemical method to study pit initiation on stainless steels" *Electrochim. Acta*, **42**, 3275 (1997).
- T. Suter, H. Bohni, "Microelectrodes for corrosion studies in microsystem" *Electrochim. Acta*, **47**, 191 (2001).
- T. Suter, E. G. Webb, H. Bohni, and R. C. Alkire, "Pit Initiation on Stainless Steels in 1 M NaCl With and Without Mechanical Stress" *J. Electrochem. Soc.*, **148**, B186 (2001).
- T. Suter, "Mikroelektronische Untersuchungen bei austenitischen "rostfreien" Stählen" Ph. D. Thesis No. 11962, ETH Zurich, Zurich, Swiss (1997).
- M. M. Lohrengel, A. Moehring, and M. Pilaski, "Capillary-based droplet cells: limits and new aspects" *Electrochim. Acta*, **47**, 137 (2001).
- R. C. Alkire and K. P. Wong, "The corrosion of single pits on stainless steel in acidic chloride solution" *Corros. Sci.*, **28**, 411 (1988).
- W. Brandl, "Practicability of electrochemical measurements in microareas" *Electrochim. Acta*, **37**, 2263 (1992).
- M. M. Lohrengel, A. Moehring, and M. Pilaski, "Electrochemical surface analysis with the scanning droplet cell" *Fresenius J. Anal. Chem.*, **367**, 334 (2000).
- H. Kim, "Effect of nickel and tungsten on dissimilar material crevice corrosion resistance of super ferritic stainless steels" *Corrosion/2002*, paper no. 02208, April 7-11, 2002, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas.
- P. E. Manning, C. E. Lyman, and D. J. Duquette, "A STEM examination of the localized corrosion behavior of a duplex stainless steel" *Corrosion*, **36**, 246 (1980).
- A. Garner, "Chloride pitting and crevice corrosion of austenitic stainless steel weld metal" *Corrosion/78*, paper no. 78020, March 6-10, 1978, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas.
- S.-Y. Kim, "Effects of secondary phases on the corrosion resistance of stainless steels using micro-droplet cell" MS. Thesis, Hongik Uni., Jochiwon, Korea (2006).
- K. Ososawa and H.-J. Engell, "The anodic polarization curves of iron-nickel-chromium alloys" *Corros. Sci.*, **6**, 389 (1966).
- M. S. El-Basouny and S. Haruyama, "The polarization behaviour of Fe-Cr alloys in acidic sulphate solutions in the active region" *Corros. Sci.*, **16**, 529 (1976).
- S. Haupt and H.-H. Strehblow, "A combined surface analytical and electrochemical study of the formation of passive layers on FeCr alloys in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>" *Corros. Sci.*, **37**, 43 (1995).
- R. C. Newman, "The dissolution and passivation kinetics of stainless alloys containing molybdenum-I. Coulometric studies of Fe-Cr and Fe-Cr-Mo alloys" *Corros. Sci.*, **25**, 331 (1985).
- I. Olefjord and B. O. Elfstrom, "Composition of the surface during passivation of stainless steels" *Corrosion*, **38**, 46 (1982).
- J. N. Wanklyn, "The role of molybdenum in the crevice corrosion of stainless steels" *Corros. Sci.*, **21**, 211 (1981).
- C. Lu and C. R. Clayton, "Evidence for a bipolar mechanism of passivity in Mo bearing stainless steel" *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2517 (1985).
- S. K. Ryu, Y. H. Kim, and Y. D. Lee, "Microbially Influenced Corrosion in Type 304 Stainless Steel Buried Pipe" *J. Corros. Sci. of Korea*, **25**, 349 (1996).
- H. Kim and Y. D. Lee, "Effect of microalloy elements on corrosion resistance of high-chromium containing stainless steels in chloride solutions" *Corrosion*, **57**, 547 (2001).