

마이크로 드로플릿 셀 기법을 이용한 예민화 된 304 스테인리스강의 미세전기화학 특성

김 규 섭·이 재 봉[†]

국민대학교 공과대학 신소재 공학부, 136-702 서울시 성북구 정릉동 861-1
(2010년 12월 10일 접수, 2010년 12월 27일 수정, 2010년 12월 28일 채택)

Micro-electrochemical Characteristics of Sensitized 304 Stainless steel Using Micro-droplet cell Techniques

Kyu-Seop Kim and Jae-Bong Lee[†]

School of Advanced Materials Engineering, Kookmin University, 861-1 Jeongneung-dong,
Seongbuk-gu, Seoul 136-702, Republic of Korea

(Received December 10, 2010; Revised December 27, 2010; Accepted December 28, 2010)

The influences of sensitization on localized corrosion resistance of 304 stainless steel, were investigated, using micro-droplet cell techniques. Micro-droplet cell allows one to align the micro-electrode to the desired spot of the working electrode and measure directly local current with the potentiodynamic polarization, linear polarization and a.c. impedance. Micro-electrochemical tests were carried out inside of the grain and on grain boundaries separately. It was found that sensitization decreased the pitting potential, increasing corrosion current density around grain boundaries. Galvanic current density was also measured between grain and grain boundaries.

Keywords : micro-droplet cell, potentiodynamic polarization, linear polarization, a.c. impedance, sensitization

1. 서 론

스테인리스강은 표면에 부동태피막을 형성시켜 주위의 부식환경으로부터 모재부의 부식반응을 차단함으로써 부식을 방지한다. 부동태 피막이 모재 금속 표면에 형성되면 금속용해에 따른 부식속도가 피막이 존재하지 않은 경우에 비하여 $1/10^4 \sim 1/10^6$ 수준까지 감소되어 부식으로 인한 손실이 방지된다. 그러나 스테인리스강은 염소이온이 함유된 부식 환경에서 부동태 피막이 파괴되면서 공식, 틈부식, 응력부식균열 등과 같은 국부부식이 발생할 뿐만 아니라,^{1,2)} 425 ~ 815 °C의 온도 분위기에 장시간 노출 될 경우 $Cr_{23}C_6$ 탄화물에 의한 예민화가 발생되어 부식에 매우 민감하여 진다.³⁾ 현재까지 스테인리스강의 국부부식저항성에 관한 연구는 마크로(거시적) 단위로 진행되어 왔다. 마크로 단위의 국부부식저항성 평가는 수 cm^2 면적 안에 포함되는 표면의 평균적인 국부부식저항성에 불과하다.⁴⁾ 특히 국부부식 중 입계부식은 예민화에 의하여 입계에 따라 생긴 크롬 고갈영역에서 나타나므로 공식 및 입계부식과 같은 국부부식은 마이크로 드로플릿 셀과 같은 마이크로단위의 미세전

기화학기법을 통하여 입계부식저항성 평가가 가능하다.⁵⁾ 그러므로 마이크로 드로플릿 셀과 같은 미세전기화학기법을 이용한 예민화에 의한 크롬고갈영역과 그렇지 않은 영역의 국부부식 저항성에 대한 연구는 거의 이루어지지 않아 이에 대한 연구가 필요하다.

한편 예민화가 발생하면 크롬고갈영역인 입계주위와 기지 사이에 전기화학적 전위차가 존재할 것이므로 전기화학적 전위차로 인하여 계면에서 부식이 발생할 수 있다. 따라서 크롬고갈영역이 존재하는 입계와 그렇지 않은 입내간에 존재하는 전위차로 인하여 갈바닉 전류가 흐를 가능성이 존재한다.⁶⁾ 정유 및 화학공장의 배관 재료로 많이 사용하고 있는 오스테나이트 스테인리스강의 국부부식의 발생은 재산 및 안전상의 피해를 가져 올 수 있으므로 첨단 미세전기화학 기법을 이용한 스테인리스강의 국부부식 저항성 평가 연구는 매우 중요하다. 분극 곡선을 이용한 스테인리스강의 마크로 내식성 평가는 일반적으로 자주 사용되는 방법이나 마이크로 드로플릿 셀을 이용한 스테인리스강의 미세 국부내식성 평가는 국내에서는 국민대 부식방식 실험실에서 Fe-17Cr 강의 국부부식성에 개재물이 끼치는 영향을 알아보기 위한 연구가 진행 된 바 있으며⁷⁾ 세계적으로도 소수의 연구그룹에 의해서만 연구가 이루어지고 있다.⁸⁾ 따라서 본

[†] Corresponding author: leejb@kookmin.ac.kr

연구에서는 304 스테인리스강과 예민화에 저항성을 가지는 316L · 321 스테인리스강을 사용하여 예민화 된 경우와 예민화 되지 않은 경우의 미세 국부부식저항성을 평가하는 것과 예민화가 진행 된 304 스테인리스강을 이용하여 크롭고 갈영역이 존재하는 입계와 그렇지 않은 입내를 각각 독립적으로 선택하고 마이크로 드로플릿 셀 장비를 이용하여 갈바닉 부식의 가능성을 평가하는 것에 초점을 맞추려 한다.

2. 실험방법

2.1 시편준비

304, 316L, 321스테인리스강 상용판재를 구매하여 시험하기 적절한 크기인 가로와 세로의 길이가 15 mm인 정사각형으로 가공한 후 열처리를 실시하였다. 먼저 1200 °C에서 60분 동안 용체화 처리를 한 후 수냉을 하고 550, 600, 650, 700, 750 °C에서 각각 24시간 유지하여 예민화 열처리를 실시하였다. 시편의 화학조성은 표 1에 나타내었다.

2.2 DL(Double loop)-EPR(Electrochemical Potentiokinetic Reactivation) 시험

각 온도에서 예민화 열처리를 한 시편들을 틈부식 방지 및 전기적 연결을 위한 마운팅 실시 후 각각 DL-EPR기법을 이용하여 예민화 정도를 측정하였다. 제작 된 시편을 1 μm 알루미늄을 이용하여 최종연마 한 후 0.5 M의 황산 (H₂SO₄)과 0.01 M 티오시안산 칼륨(KSCN)을 1L의 탈이온수에 용해하여 만든 시험용액에 침지하여 시험을 실시하였다. 시험 전 및 시험 중에는 질소가스로 탈기하여 용액 내의 용존 산소를 제거하였다. 포화 칼로멜 전극(SCE)을 기준전극으로 사용하여 1.67 mV/sec의 주사속도로 전위를 증가시켜 300 mV에 이르면 바로 역방향으로 전위를 1.67 mV/sec의 주사속도로 부식전위까지 감소시켰다. 이때 측정되는 I_r(재활성화 곡선의 최대 전류 밀도)과 I_a(양극분극 곡선의 최대 전류밀도)를 이용하여 재활성화율(DOS: Degree Of Sensitization)을 구한 후 각각의 시편(304, 316L, 321 스테인리스강)의 열처리 온도에 따른 예민화 정도를 측정하였다. 재활성화율(DOS)은 다음의 식(1)을 이용하여 구한다. 그리고 그림 1은 DL-EPR 시험법의 개략도를 나타낸다.⁹⁾

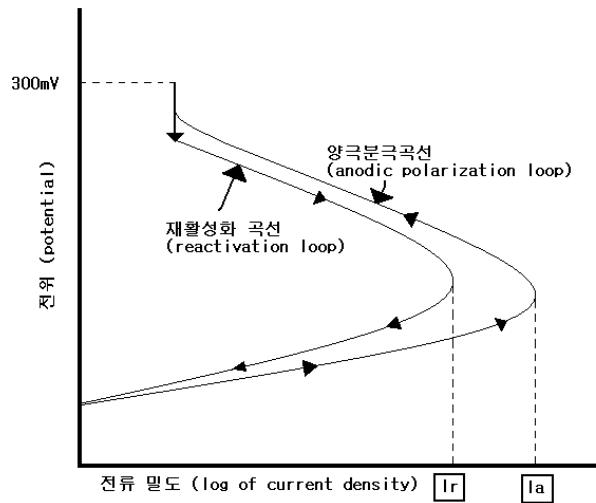


Fig 1. Schematic of DL-EPR curve.

$$\text{재활성화율(DOS)} = (I_r / I_a) \times 100\% \quad (1)$$

2.3 옥살산 에칭 시험

앞서 DL-EPR시험에 사용한 동일한 시편을 1 μm 알루미늄 분말로 최종 연마를 한 후 상온의 10% 옥살산 용액에서 1 A/cm² 로 1분 30초 동안 에칭 시켰다. 에칭 된 시편을 광학 현미경을 이용하여 400배 배율로 시편 표면을 관찰한 후 표면 조직 사진에 따라 계단조직(step), 이중조직(dual) 및 도랑조직(ditch)으로 분류하여 예민화 정도를 평가하며 이는 그림 2에 나타나져 있다.¹⁰⁾

2.4 마이크로 드로플릿 셀 기법을 이용한 국부부식 저항성 평가

캐필러리는 직경 1.1-1.2 mm의 유리관을 가공하여 사용하였다. 유리관에 열을 가하여 팁 부분(캐필러리의 끝부분)의 직경을 60~80 μm을 만든 다음 미세 연마장비를 이용하여 팁 부분을 매끈하게 만든 후 실리콘으로 실링을 하여 용액의 누수를 방지하였다. 그림 3은 미세연마장비와 캐필러리 팁의 광학현미경사진을 나타낸다.

그림 4에서는 마이크로 동전위 분극시험을 위한 마이크로 드로플릿 셀 실험장치의 개요도와 실험사진을 나타내고 있

Table 1. Chemical compositions of 304 · 316L · 321 stainless steels (wt%)

type	Fe	C	Cr	Mo	S	Ni	P	Mn	Si	Ti
304	Bal.	0.05	18.08	0.1	0.002	8.05	0.019	1.07	0.46	-
316L	Bal.	0.014	16.30	2.09	0.001	10.13	0.028	1.70	0.33	-
321	Bal.	0.035	17.86	-	0.000	10.18	0.032	1.58	0.53	0.35

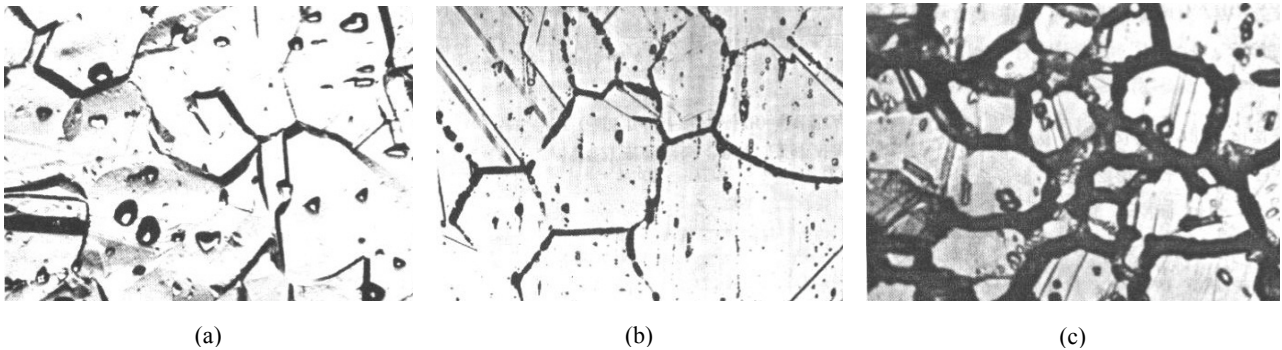


Fig. 2. Micro structures of 304 stainless steel after oxalic acid etch test (a) step structure(500x), (b) dual structure(250x), (c) ditch structure(500x)¹⁰.

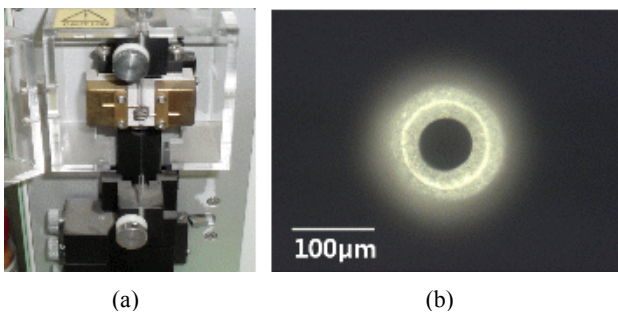


Fig. 3. (a) Micrographs of a micro-polisher and (b) the capillary tip of a micro-droplet cell.

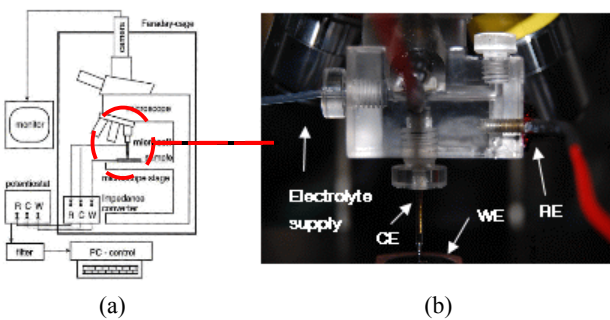


Fig. 4. (a) Schematic of a micro-droplet cell with a microscope and (b) a micrograph of electrochemical set-up with the micro-droplet cell installed in a optical microscope (OM).

다. 마이크로 동전위 분극시험에 앞서 예민화 된 304 스테인리스강 시편과 예민화 되지 않은 304 스테인리스강 시편으로 마크로 동전위분극 시험을 실시 후 마이크로 동전위분극 시험 결과와 비교하였다. 마크로 동전위 분극시험은 질소 가스로 탈기 된 1 M NaCl 용액에 시편을 침지하여 1 mV/sec의 주사속도로 분극시켜 측정하였으며 기준전극은 포화 카로멜(SCE)전극을 사용하고 상대전극은 고밀도 탄소봉을 사용하였으며 마이크로 동전위 분극시험도 마크로 동전위 분극시험과 마찬가지로 상대전극은 고밀도 탄소봉,

기준전극은 포화 카로멜 전극(SCE)을 사용하였고 주사속도는 1 mV/sec로 하였다. 캐필러리는 직경을 80 μm 로 하여 전해액에 노출되는 시편의 면적이 $5.03 \times 10^{-3} \text{ mm}^2$ 의 미세면적이 되도록 하여 마이크로 동전위분극시험을 실시하였다. 마이크로 동전위 분극곡선의 경우는 기존의 마크로 전기화학시험방법과는 달리 마이크로 드로플릿셀이라는 첨단 장비를 사용하여 측정하였다. 예민화의 원인이 되는 입계 주위의 크롬고갈영역의 국부부식저항성 평가를 위하여 미세시험 면적안에 입계를 포함시켜 마이크로 동전위분극시험을 실시 한 후 입계를 포함하지 않게 입내에 마이크로 동전위분극시험을 실시하여 국부부식저항성을 서로 비교 평가하였다. 입계의 위치를 확인하기 위하여 옥살산 에칭 시험을 미리 실시하여 측정범위에 표시를 한 후 다시 1 μm 알루미늄을 이용하여 최종연마를 한 다음 마이크로 동전위 분극 시험을 실시하여 분극곡선을 그렸다. 측정위치는 다시 옥살산 에칭 시험을 실시하여 확인하였다. 확인을 위한 옥살산 에칭 시험은 수산결정($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)을 900 mL의 탈이온수에 용해하여 만든 10%의 수산용액에 침지하여 3 V의 전압으로 40초를 인가하여 실시하였다. 옥살산 에칭시험은 광학현미경을 통해 예민화 정도를 조직상태로 평가하는 시험법으로 에칭 후 입계의 모양을 광학 현미경을 통해 쉽게 평가할 수 있다.

예민화 된 304 스테인리스강의 미세영역별 부식속도를 측정하기 위해 마이크로 드로플릿 셀을 이용하여 선형분극 시험과 교류 임피던스 시험을 실시하였다. 선형 분극과 교류 임피던스 시험 모두 질소 가스로 탈기 된 1 M NaCl 수용액에서 직경 80 μm 캐필러리가 장착 된 마이크로 드로플릿 셀을 이용하여 동전위 분극 시험과 동일하게 입계와 입내에서 각각 실시하였다.

교류 임피던스 시험의 경우 개방전위(open-circuit potential)에서 수행하였으며 진폭은 10 mV로, 주파수 범위는 $10^{-2} \sim 10^5 \text{ Hz}$ 로 하였다.

서로 다른 두 금속 또는 합금이 수용액 분위기에서 쌍을

이렇게 되면 갈바닉 전류가 흐르게 되고 이런 갈바닉 전류는 마치 외부전원으로부터 분극전류가 인가된 것처럼 두 금속의 표면을 양극 및 음극분극시킨다. 그 결과 귀전위를 가진 금속은 부식으로부터 보호를 받게 되지만 비한 전위를 가지고 있는 금속은 부식이 오히려 촉진된다. 예민화 된 스테인리스강의 경우 입계에 생긴 크롬 고갈영역에 의해 국부부식이 일어나므로¹¹⁾ 크롬고갈영역이 존재하는 입계와 그렇지 않은 입내사이에 전위차가 존재하여 갈바닉 전류가 흐를 것이라고 예상할 수 있으므로 이를 확인하기 위해 갈바닉 전류를 측정하였다. 이때 갈바닉 전류는 예민화 된 304 스테인리스강의 입계와 입내에서의 동전위 분극곡선을 각각 이용하였으며 입내에서의 음극분극곡선과 입계에서의 양극분극곡선의 교차점을 측정하여 갈바닉 전류를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 온도에 따른 예민화 정도

예민화에 의한 입계부식 저항성 연구에 앞서 다양한 온도로 예민화 열처리 된 304, 316L, 321 스테인리스강 시편으로 을 실시하였다. 실험한 시편별로 각 온도에 따른 예민화 정도를 재활성화율(DOS) 값으로 나타내었다.

그림 5는 각 시편의 열처리 온도에 따른 DOS값을 나타낸다. 304스테인리스강은 600~700 °C사이에 예민화가 많이 진행 되지만 316L과 321스테인리스강은 같은 온도에서 예민화가 진행 되지 않음을 확인할 수 있었다. 316L 스테인리스강의 경우 탄소량이 0.03%이하로 적어 예민화의 원인이 되는 Cr₂₃C₆ 탄화물의 형성을 억제하여 예민화를 방지하며 또한 321스테인리스강의 경우 타이타늄의 첨가로 탄소가 탄화물을 형성하기 이전에 타이타늄이 탄화물을 미리 형성하여 예민화를 방지시킨다. 표 2에서는 650 °C에서 24시간 예민화 열처리 된 304 · 316L · 321 스테인리스강의 DOS 값을 나타내었다.

예민화가 비교적 많이 진행 된 온도인 650 °C에서 열처리 된 304 · 316L · 321 스테인리스강 세 시편으로 옥살산 에

칭 시험을 실시하였다. 그림 6은 옥살산 에칭 후 광학현미경을 이용하여 400배 배율로 사진을 찍은 것이다. 304 스테인리스강의 조직사진 경우 예민화가 발생 되었을 때 나타나는 도랑조직(ditch)을 나타냈으며 입계를 따라 부식이 매우 많이 진행 된 것을 관찰 할 수 있었다. 반면 316L과 321 스테인리스강의 조직사진 경우 예민화가 되지 않았을 때 나타나는 계단조직(step)이 관찰 되었다. 이는 예민화가 304 스테인리스강의 경우가 316L과 321스테인리스강 보다 더 많이 진행이 된 것을 나타낸다. 이 결과는 앞서 시험한 DL-EPR 시험결과와 일치하였다.

3.2 마이크로 드로플릿 셀 기법을 이용한 국부부식 저항성 평가 결과

각 시편의 시험용액 노출 면적을 1 cm²로 하여 1 M NaCl

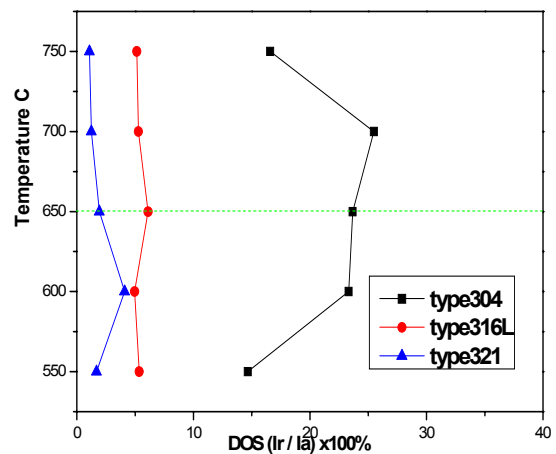


Fig. 5. DOS with the heat-treated temperatures for sensitization of 304 · 316L and 321 stainless steels.

Table 2. DOS of 304 · 316L · 321 stainless steels with heat-treated during 24 hr at 650 °C

	304	316L	321
DOS(%)	23.67	6.11	1.93

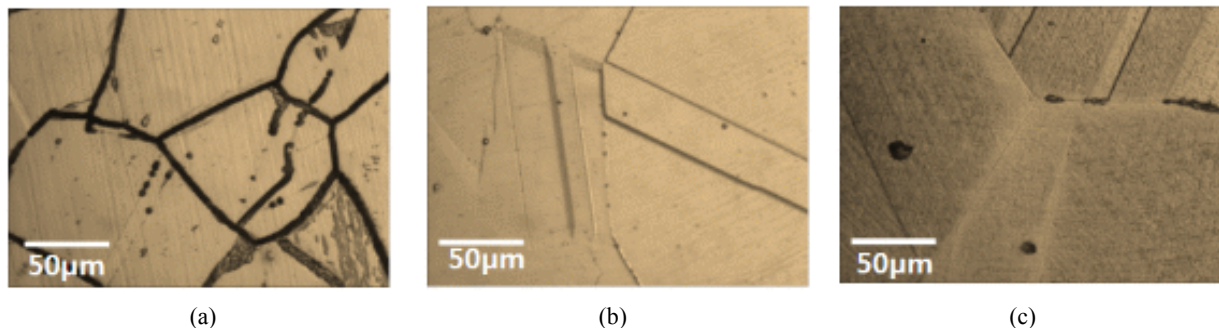


Fig. 6. OM micrographs of the micro structures of heat treated stainless steels after oxalic acid etching: (a) 304 (b) 316L and (c) 321 stainless steels (x400).

수용액에서 동전위 분극시험을 하였다. 질소가스로 탈기하여 용존산소를 제거하고 0.5 mV/sec의 주사속도로 시험을 실시한 결과 예민화 된 304 스테인리스강의 경우가 그렇지 않은 경우보다 국부부식저항성이 떨어지는 것을 확인할

수 있었다. 그러나 이것은 1 cm² 면적안에서 측정 된 포괄적인 값이기 때문에 마이크로 드로플릿 셀 기법을 이용하여 국부부식 발생 지점 및 미세부식저항성을 다시 측정 할 필요가 있다.

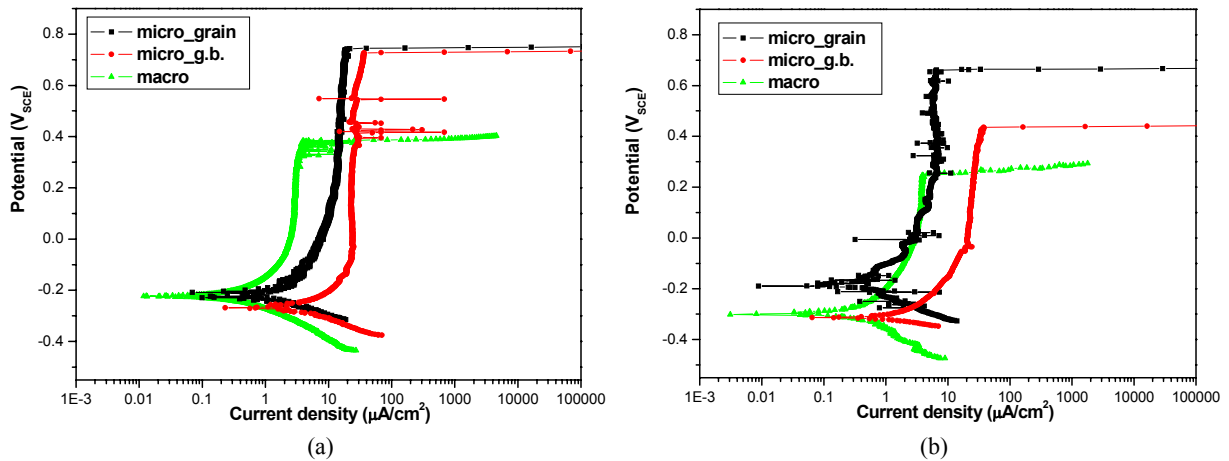


Fig. 7. Macro- and micro-potentiodynamic polarization curves of (a) solution-treated and (b) sensitized 304 stainless steels.

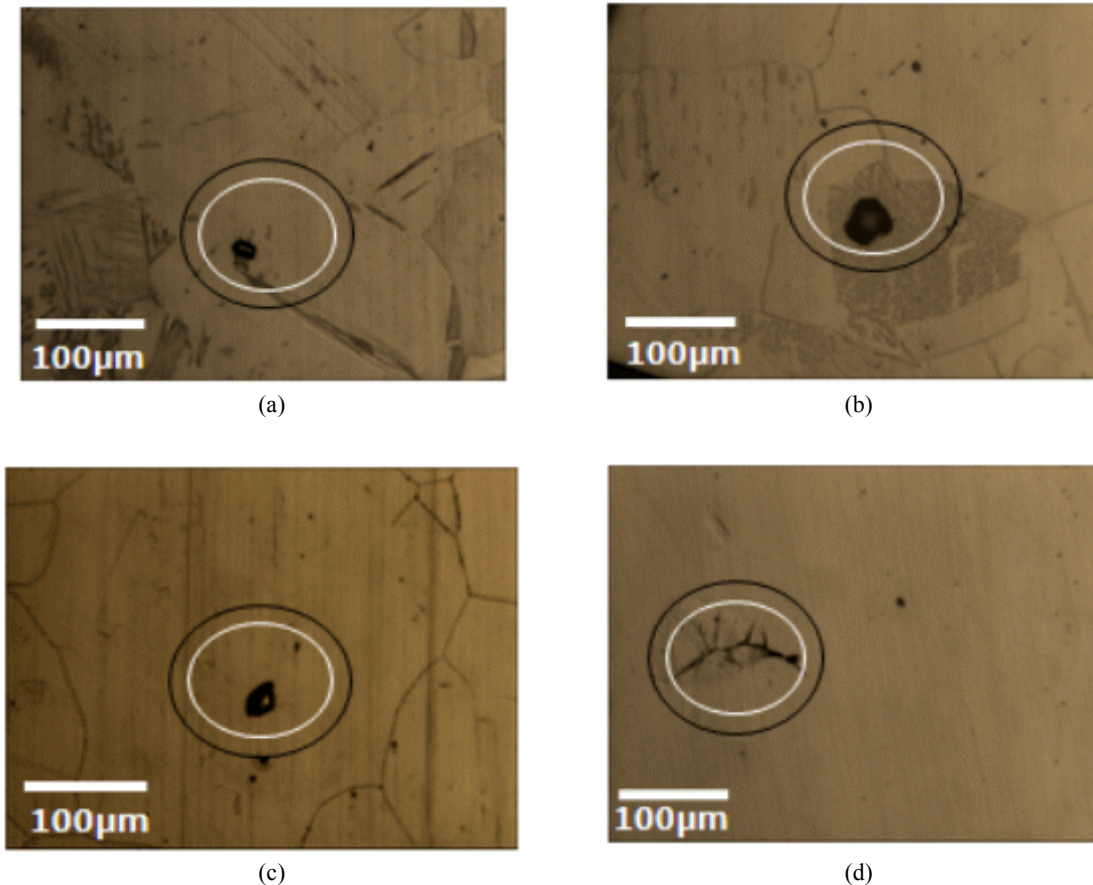


Fig. 8. OM micrographs after micro-potentiodynamic polarization test (a) inside of a grain and (b) at grain boundary of solution-treated 304 stainless steel; (c) inside of a grain and (d) at grain boundary of sensitized 304 stainless steel.

예민화 된 304스테인리스강과 예민화 되지 않은 304 스테인리스강시편 모두 입계와 입내를 독립적으로 선별하여 마이크로 동전위 분극시험을 실시하였다.

그림 7(a)는 예민화 되지 않은 304 스테인리스강의 마이

크로 동전위 분극 곡선이다. 예민화 되지 않은 304 스테인리스강의 경우 입계와 입내 모두 유사한 동전위 분극곡선을 나타내었는데 이것은 입계와 입내 모두 유사한 국부부식 저항성을 가지고 있음을 의미하며 두 경우 모두 비교적 높은

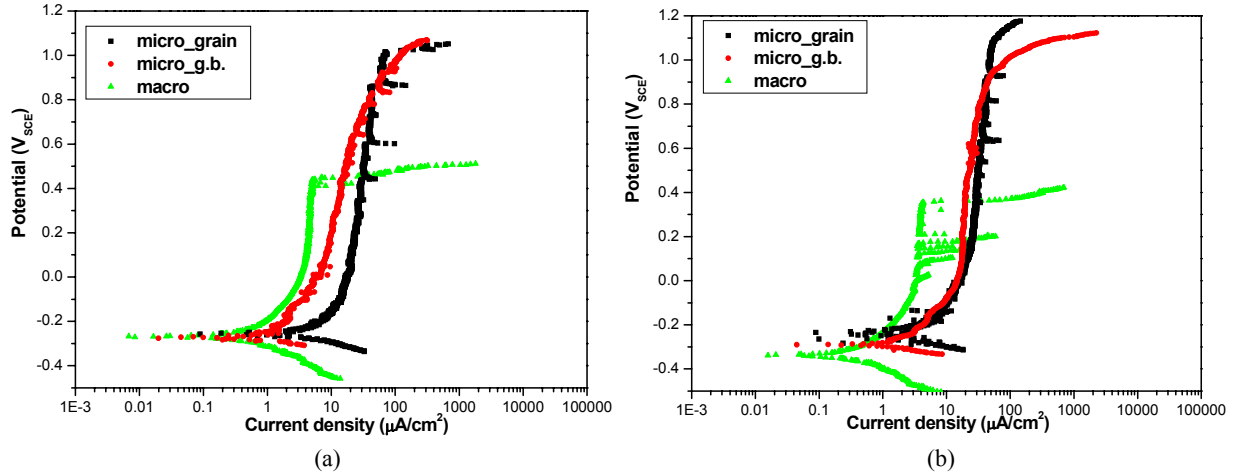


Fig. 9. Macro- and micro-potentiodynamic polarization curves of (a) 316L and (b) 321 stainless steels.

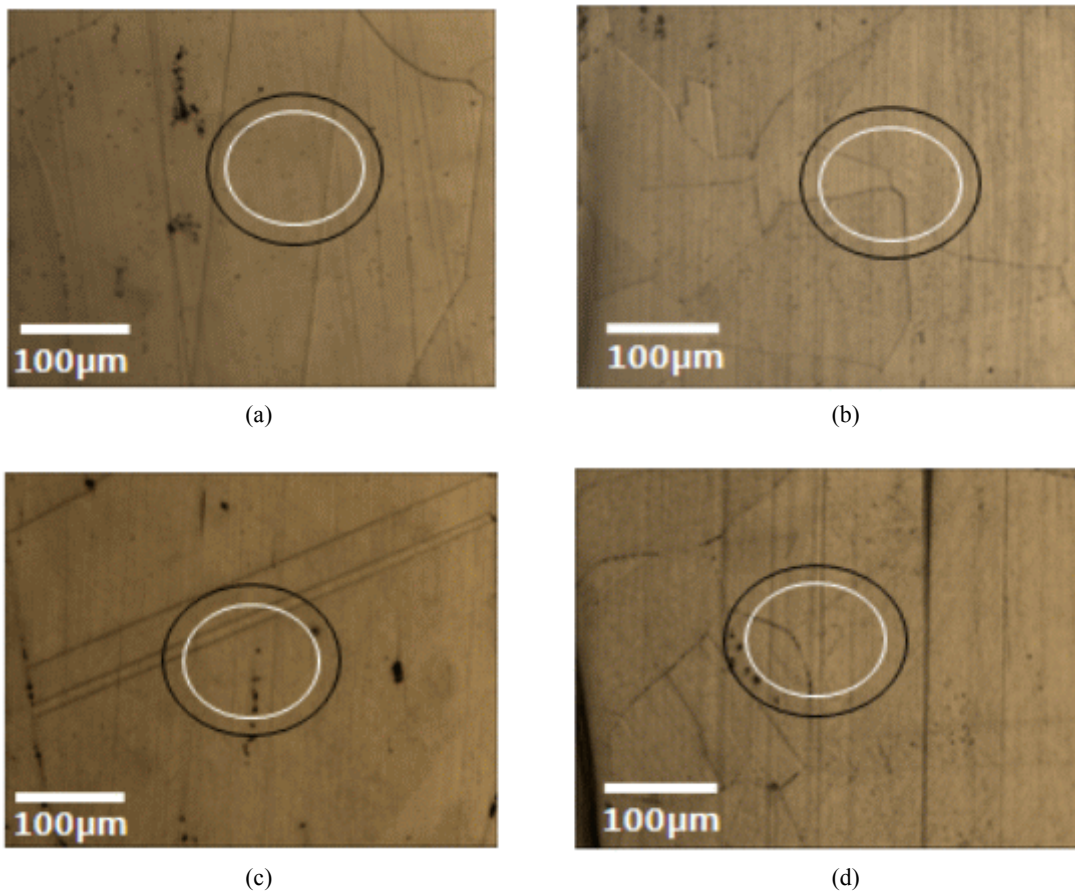


Fig. 10. OM micrographs after micro-potentiodynamic polarization test (a) inside of a grain and (b) at grain boundary of 316L stainless steel; (c) inside of a grain and (d) at grain boundary of 321 stainless steel.

공식전위를 나타내었다. 마크로 동전위 분극 곡선의 경우 0.38 V_{SCE}로 가장 낮은 공식전위를 나타내었는데 이것은 마크로 시험의 경우 마이크로 시험의 경우보다 시험면적이 넓어서 개재물 등 국부부식이 일어날 수 있는 취약지역을 더 많이 포함하고 있기 때문으로 생각된다. 그림 7(b)는 예민화 된 304 스테인리스강의 마이크로 동전위 분극 곡선이다. 예민화 된 304스테인리스강의 경우 입계와 입내의 동전위 분극곡선에서 서로 다른 차이를 나타내었다. 입계가 입내보다 낮은 공식전위를 나타내었는데 이것은 입계가 입내보다 상대적으로 국부부식저항성이 매우 작다는 것을 나타낸다. 마크로 동전위 분극 곡선의 경우 가장 낮은 공식전위를 나타내었는데 이것은 넓은 시험면적에 더 많은 취약지역이 포함 된 결과이다. 그림 8(a)는 예민화 되지 않은 304 스테인리스강의 마이크로 동전위 분극 시험 후 조직사진이다. 하얀색 원은 캐필러리 직경, 즉 시험영역을 나타낸다. 예민화 되지 않은 304스테인리스강의 경우 입계의 위치와는 상관없이 국부부식이 발생한다. 그림 8(b)는 예민화 된 304 스테인리스강의 마이크로 동전위 분극 실험 후 조직사진이다. 예민화 된 304스테인리스강의 입내를 선택적으로 시험한 경우 예민화 되지 않은 304 스테인리스강과 유사한 국부부식이 발생 한 반면, 입계를 선택적으로 시험 한 경우 입계를 따라 국부부식이 일어난 것을 확인 할 수 있었다. 이것은 크롬고갈영역으로 인해 입계의 국부부식 저항성이 매우 낮

아져 생긴 결과로 생각된다.

예민화가 방지 된 316L · 321 스테인리스강의 국부부식 저항성을 평가하여 304 스테인리스강과 비교하기 위해 두 시편의 입계와 입내를 독립적으로 선별하여 마이크로 동전위 분극시험을 하였다.

그림 9(a)는 650 °C에서 24시간 동안 열처리를 한 316L 스테인리스강의 마이크로 동전위 분극 곡선이다. 316L 스테인리스강의 경우 입계와 입내 모두 유사한 동전위 분극곡선을 나타내었는데 이것은 316L 스테인리스강의 경우 탄소 함량이 낮아 예민화가 방지되어 예민화 되지 않은 304 스테인리스강과 같은 결과를 보인 것으로 생각된다. 또한 마크로 동전위 분극곡선의 경우 낮은 공식 전위를 나타내었는데 이것도 마크로 시험의 경우가 취약부분이 증가하기 때문이다. 그림 9(b)는 650 °C에서 24시간 동안 열처리를 한 321 스테인리스강의 마이크로 동전위 분극 곡선을 나타낸다. 321 스테인리스강의 경우도 입계와 입내 모두 유사한 동전위 분극곡선을 나타내었는데 이것은 321 스테인리스강의 경우 타이타늄 탄화물 형성으로 예민화가 억제되었기 때문이다. 마크로 동전위 분극곡선의 경우 낮은 공식 전위를 나타내었는데 앞서 설명 한 것과 같이 마크로의 경우가 더 많은 취약지역을 포함하기 때문이다. 그림 10(a)은 316L 스테인리스강의 마이크로 동전위 분극 실험 후 조직사진이다. 316L스테인리스강의 경우 예민화 온도에 노출 되었을 경우에도 입

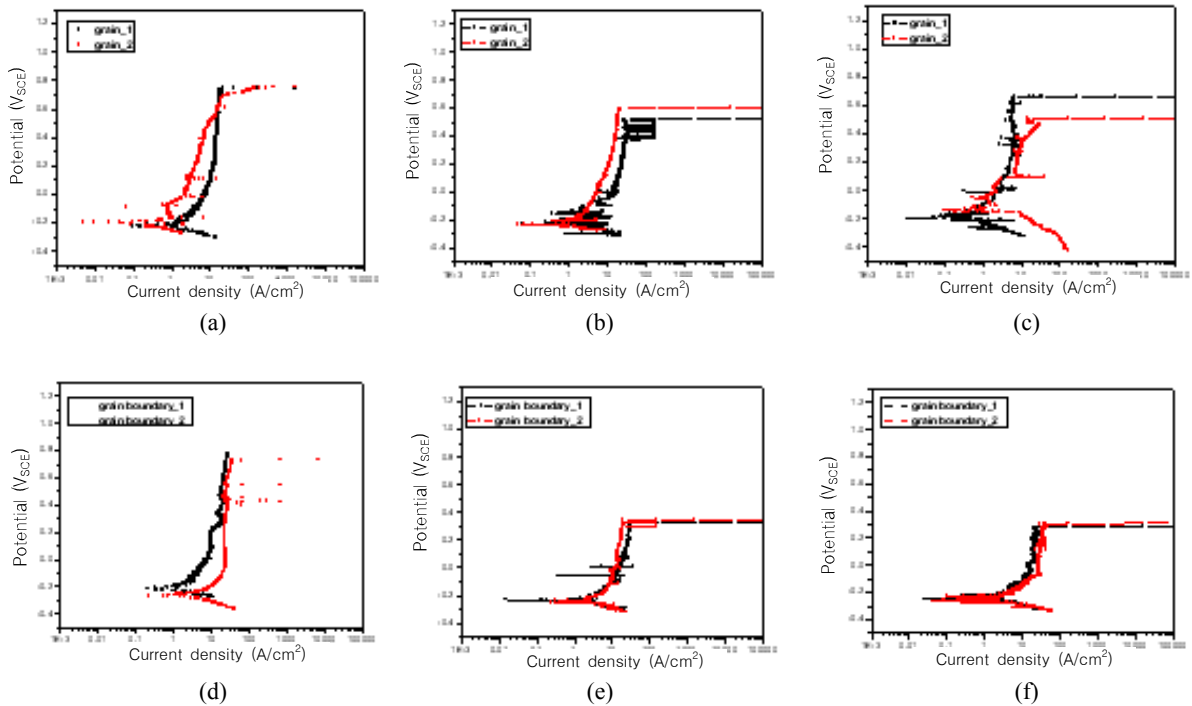


Fig. 11. micro-potentiodynamic polarization curves of 304 stainless steel with different DOS: (a) 1.39% (b) 14.67% and (c) 23.67% inside of a grain; (d) 1.39% (e) 14.67% and (f) 23.67% at grain boundaries.

계를 따라 국부부식이 발생하지 않았다는 것을 알 수 있다. 그림 10(b)는 321 스테인리스강의 마이크로 동전위 분극 실험 후 조직사진이다. 321 스테인리스강의 경우도 316L 스테인리스강과 유사하게 예민화 온도에 노출 되었을 경우에도 입계를 따라 국부부식이 발생하지 않음을 확인 할 수 있었다.

예민화의 정도가 입계와 입내의 국부부식저항성에 미치는 영향을 평가하기 위하여 서로 다른 DOS값을 가진 각각의 304 스테인리스강 시편을 마이크로 드로플릿셀을 이용하여 동전위 분극시험을 실시하였다. 앞서 실시한 시험과 동일하게 입내와 입계의 국부부식저항성을 각각 측정하였다. 그림 11은 각각의 DOS값에 따른 입계와 입내의 마이크로 동전위 분극곡선이다. 예민화가 진행 된 304 스테인리스강의 경우 입계에서 국부부식저항성이 감소하는 것을 확인 할 수 이었다. 또한 예민화가 진행 되면서 입계에서의 공식전위가 두드러지게 감소하는 것을 확인 할 수 있었으며 공식전위 감소는 예민화가 진행 되면서 점차 일정한 값으로 감소 하는 것을 확인하였다. 이와 같은 실험 결과는 그림 12에 나타내었다. 304 스테인리스강의 예민화 정도에 따른 마크로 동전위 분극곡선의 경우도 예민화가 진행 되면 공식전위가 점차 일정한 값으로 감소하는 것을 확인 할 수 있다.

3.3 마이크로 드로플릿 셀 기법을 이용한 부식속도 측정 결과

마이크로 드로플릿 셀을 이용하여 미세 국부부식 저항성을 평가한 결과 예민화가 304 스테인리스강 입계의 공식전위를 감소시킨다는 사실을 확인하였다. 예민화가 304 스테인리스강입계의 공식전위 감소 외에 부식속도에는 어떤 영향을 미치는 지를 확인하기 위하여 선형분극 시험과 교류임피던스 시험을 실시하였다.

그림 13은 마크로 단위로 측정된 마크로선형분극 시험 결과이다. 예민화가 되지 않은 304스테인리스강과 예민화

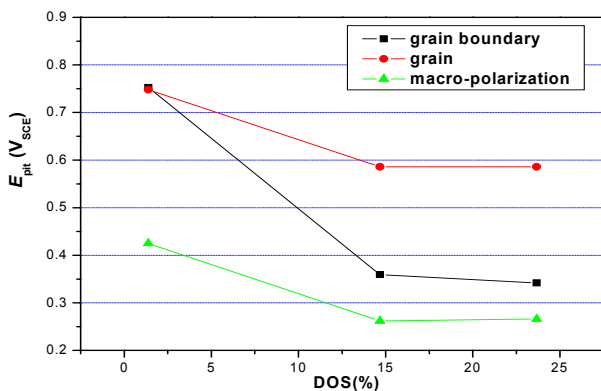
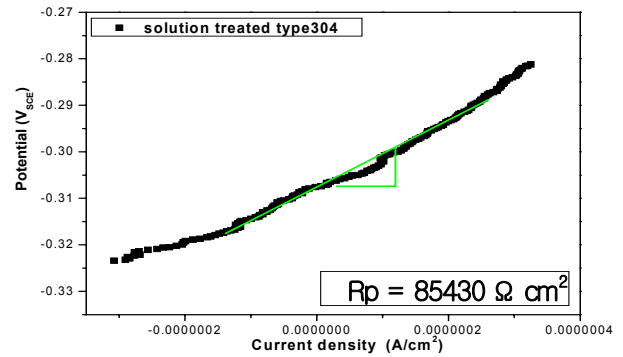
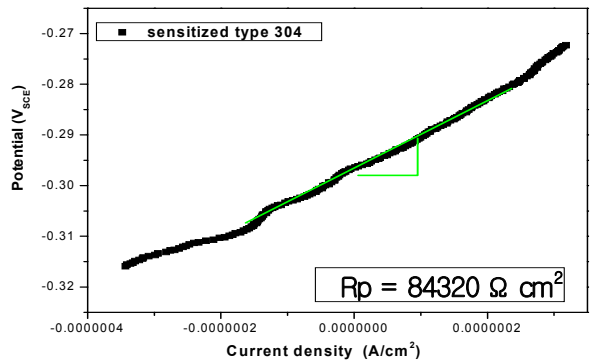


Fig. 12. Variation of pitting potential of 304 stainless steels with different DOS obtained from the micro- and macro potentiodynamic polarization tests in deaerated 1M NaCl aqueous solution.



(a)



(b)

Fig. 13. Macro-linear polarization curves of (a) solution-treated and (b) sensitized 304 stainless steels for measuring polarization resistances.

가 된 304 스테인리스강 모두 유사함 분극저항 값을 나타내어 부식속도에 큰 차이가 없음을 확인하였다. 반면 그림 14는 예민화 된 304 스테인리스강의 입계와 입내를 독립적으로 선별하여 마이크로 선형분극시험을 한 결과이다. 마크로 단위의 선형분극시험결과에서는 예민화 된 304 스테인리스강과 그렇지 않은 304 스테인리스강 모두 유사한 값을 나타내었지만 마이크로 단위로 입계와 입내를 선택적으로 시험하였을 경우 입계에서 분극저항 값이 낮아져 입계에서의 부식속도가 입내에서의 부식속도 보다 더 빠른 것을 확인 할 수 있었다.

예민화 된 304 스테인리스강의 입계와 입내를 부분적으로 선택하여 마이크로 단위로 입계와 입내를 선택적으로 교류 임피던스 시험 했을 경우 입계에서 분극저항(Rp) 값이 낮아지고 부식전류밀도값이 커져 입계에서의 부식속도가 더 빠른 것을 확인 하였으며 이는 선형분극 시험결과와 일치 하였다.

3.4 마이크로 동전위 분극곡선을 이용한 갈바닉 전류 측정 결과

304 스테인리스강의 마이크로 동전위 분극곡선을 이용하

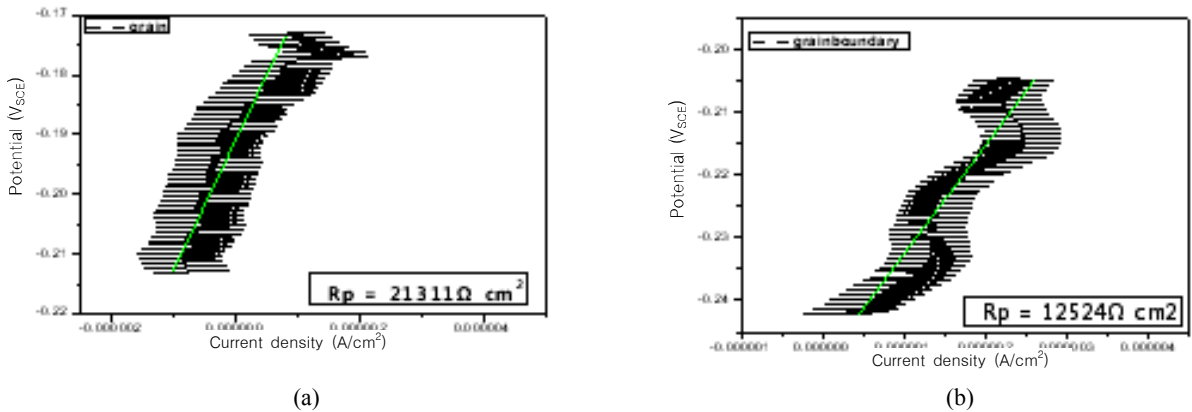


Fig. 14. Micro-linear polarization curves of a sensitized 304 stainless steel (a) inside of a grain (b) at grain boundaries for measuring polarization resistances.

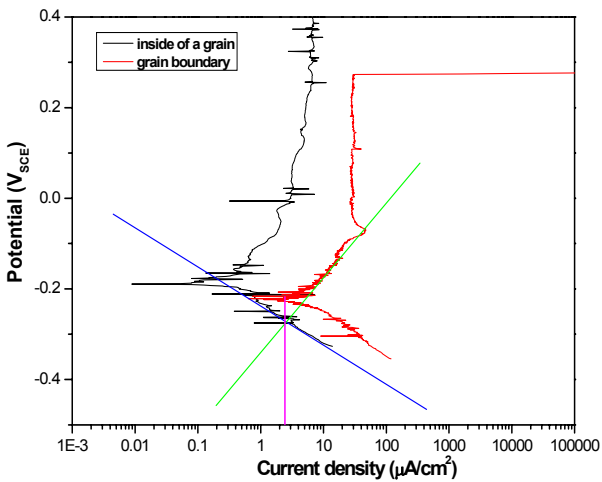


Fig. 15. Micro potentiodynamic polarization curves at the inside of a grain and at the grain boundary of the sensitized 304 stainless steel for the measurement of the galvanic current density at the grain boundary in 1M NaCl aqueous solution.

여 입계의 양극분극 곡선과 입내의 음극분극 곡선의 접선의 교차점을 구하여 입계와 입내간의 갈바닉전류밀도를 측정하였다. 갈바닉 전류밀도 측정결과 입내에서의 부식전류 밀도 값보다는 크고 입계에서의 부식전류밀도 값에 필적하는 전류가 측정되었다. 따라서 갈바닉 부식의 발생가능성을 확인 할 수 있었다. 그림 15는 입내와 입계에서의 마이크로 동전위 분극곡선을 이용한 갈바닉 전류 측정결과를 나타낸다.

4. 결 론

1) 옥살산 예칭 시험과 DL-EPR시험결과 오스테나이트 스테인리스강의 경우 600~700 °C에서 가장 예민화가 잘 되는 것으로 나타났으며 316L과 321 스테인리스강의 경우는 상기의 온도영역에서 예민화가 억제 되었다.

2) 예민화 된 304 스테인리스강의 경우 입계에서 공식전위가 감소하였으나 예민화가 되지않은 316L과 321 스테인리스강의 경우는 입계와 입내에서 유사한 공식전위를 나타내었다.

3) 1 M NaCl 수용액에서 마크로 선형분극시험 결과 예민화가 되지 않은 304 스테인리스강과 예민화 된 304 스테인리스강이 유사한 분극저항값을 나타내었으나 예민화 된 304 스테인리스강의 마이크로 선형분극시험의 경우 분극저항은 입계에서 입내보다 작은 값을 나타냈다. 따라서 입계에서 부식속도가 더 큰 것으로 나타났다.

4) 마크로 및 마이크로 동전위 분극 시험결과 마크로 시험의 경우가 작동 면적에 더 많은 개재물 및 입계 등의 취약지역을 포함하기 때문에 마이크로 시험의 경우 보다 더 낮은 공식전위를 나타낸다.

5) 예민화 된 304 스테인리스강의 경우 입내와 입계를 분리하여 측정된 마이크로 동전위 분극곡선 상의 양극분극곡선은 입계를 음극분극곡선은 입내를 각각 선택하여 갈바닉 전류를 측정된 결과 입계에서의 부식전류 밀도에 필적하는 갈바닉 전류밀도가 측정되었다. 따라서 갈바닉 부식의 가능성이 존재한다.

참 고 문 헌

1. Jae-bong Lee, *Mater.Chem.Phys.*, **99**, 224 (2006).
2. Sim-Kun Min and Jae-Bong Lee, *Kor. J. Met. Mater.* **45**, 305 (2007).
3. D. A. Jones, *Principles and Prevention of corrosion*, 2nded., p. 292, Prentice Hall, NJ, 1996.
4. Chan-Jin Park, Hyuk-Sang Kwon, and M.M. Lohrengel, *Mater. Sci. Eng.(A)*, **A372**, 180 (2004).
5. M. M. Lohrengel, A. Moehring, and M. Pilaski, *Electrochim. Acta.*, **47**, 137 (2001).
6. Y. R. Yoo, Y. I. Son, GT. Shim, Y. H. Kwon, and

- Y. S. Kim, *Corros. Sci. Tech.*, **8**, 22 (2009).
7. Jae-Jung Kim and Jae-Bong Lee, *Kor. J. Met. Mater.*, **46**, 809 (2008).
 8. J.O. Park, S. Matsch, and H. Böhni, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, B34 (2002).
 9. ISO 12732, "corrosion of metals and alloys electrochemical potentiokinetic reactivation measurement using the double loop method(base on Cihal's method)" (2006).
 10. ASTM A 262-93a, "standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steels".
 11. N. Parvathavarthini, S. Mulki, R.K. Dayal, I. Samajdar, K.V. Mani, and Baldev Raj, *Corros. Sci.*, **51**, 2144 (2009).