

## 銳敏化된 304 스테인리스鋼의 粒界腐蝕에 미치는 $\text{MoO}_4^{2-}$ 의 영향

李基影 · 金官煥

全南大學校 金屬工學科

### The Effect of $\text{MoO}_4^{2-}$ Addition on the Intergranular Corrosion Behavior of Sensitized type 304 Stainless Steel

Kee-Pyo Lee · Kwan-Hyu Kim

Dept. of Metallurgical Engr. Chonnam National Univ.

This experiment is aimed at the investigation of the effect of  $\text{MoO}_4^{2-}$  added to the electrolyte on the corrosion behavior of sensitized 304 stainless steel. The specimens of 304 stainless steel were sensitized for 1 hour at  $800^{\circ}\text{C}$ , and also for 1 hour at  $800^{\circ}\text{C}$  followed by  $600^{\circ}\text{C}$  for 2 hours. Polarization curves of the specimens were obtained in 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.2\text{N}$  NCl (with or without 0.001M  $\text{MoO}_4^{2-}$ ) and in 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.01\text{N}$  KSCN (with or without 0.001M  $\text{MoO}_4^{2-}$ ) solutions. All specimens after corrosion test were subjected to microstructural analysis by using an optical microscope.

The susceptibility of 304 stainless steel to the intergranular corrosion was decreased by the addition of  $\text{MoO}_4^{2-}$  to the electrolyte. It is suggested that the  $\text{MoO}_4^{2-}$  in the electrolyte leads to the easy formation of a passive film on the stainless steel substrate. It was confirmed that the area of intergranular attack of stainless steel was decreased by the addition of  $\text{MoO}_4^{2-}$  to the electrolyte.

(Received October 15, 1987)

### 1. 서 론

오스테나이트계 스테인리스鋼은 炭素함량이 낮아 耐蝕性, 鎔接性 및 가공성이 우수 하므로 용접을 요하는 부품이나 증발기, 열교환기등의 化學工業用 설비에 많이 쓰인다. 그러나 용접 할때나 사용중에 열영향( $500\sim 900^{\circ}\text{C}$ )을 받게 되면 結晶粒界等에 크롬富裕炭化物이析出<sup>1)</sup>되어 그 주위에 크롬缺乏帶가 형성(銳敏化)된다. 이 크롬결핍대에 형성되는 不動態皮膜은 금속과 산소간의 결합력이 약하므로侵蝕性 陰이온등에 의해 쉽게 파괴 되며 이렇게 파괴된 부위는 陽極으로, 그 주위의 부동태피막은 陰極으로 작용 하는 局部的 腐蝕에 의해 재료의 내식

성이 크게 저하<sup>2-4)</sup>되므로 鋼의 銳敏화 정도를 정확하고 빠르게 측정 하여 적절한 조치를 취하는 것은 매우 중요한 일이다.

Chung<sup>5)</sup> Novak<sup>6)</sup> 등은 스테인리스鋼의 銳敏化 정도(粒界腐蝕에 대한 感受性)를 측정함에 있어서 電氣化學的 방법을 사용 하였는데 이는 결과의 정확성과 신뢰성에서 ASTM A 262A~E의 방법들에 비해 손색이 없으면서 시간과 재료를 절약 할 수 있는 장점이 있다.

한편 오스테나이트계 스테인리스鋼에 몰리브데늄이 합금되면 내식성이 향상 된다<sup>7-13)</sup>는 것은 잘 알려져 있으며 내식성이 좋아지는 근거로서,

1) Mo의 陽極溶出物인 몰리브데이트 이온( $\text{MoO}_4^{2-}$ )이 부동태피막의 micro-pore나 active-site등에 흡수되어 부동태피막을 再形成한다.<sup>14)</sup>

2) Mo가 스테인리스鋼에서 금속-산화물간의 결합력을 강화 시킨다.<sup>15)</sup>

3) Mo가 스테인리스鋼의 下地層과 부동태피막 사이에 이온의 이동을 억제시키는 저항층을 형성 시킨다.<sup>16)</sup> 는 이론들이 제기되어 있으나 그 기구는 확실히 밝혀져 있지 않다.

본 실험에서는 많은 연구자들<sup>7-15)</sup>이 Mo를 스테인리스鋼에 합금시켜 그 영향을 검토하였던 것과는 달리 電解液에  $\text{MoO}_4^{2-}$ 를 첨가하여 예민화된 304 스테인리스鋼의 부식거동을 관찰하고 그 영향을 조사하고자 한다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2. 1 실험재료

본 실험에서 사용한 재료는 오스테나이트계인 AISI 304 스테인리스강으로 화학적 조성은 Table. 1과 같다.

Table. 1. Chemical composition of the sample

Composition Sample	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
AISI 304	0.08	0.62	0.97	0.03	0.009	8.23	18.23	Bal.

시편은 1.5mm두께의 스테인리스강판을  $10 \times 10 \text{ mm}^2$ 의 크기로 절단하였으며 열처리 과정중 산화물 형성과 화학적 성분의 변화를 방지 하기 위하여 내경 12mm의 有英管내에 넣고  $10^{-6}\text{ torr}$ 의 減壓狀態로 밀봉하였다. 밀봉된 시편은 1100°C에서 1시간 유지한 후 急冷하여 탄소를 固溶시킨 다음 Table 2

Table 2. Heat treatment of samples for corrosion experiment

Samples	Heat treatment condition
A	60min., 800°C, W.Q.*
B	60min., 800°C, W.Q. + 120min., 600°C, W.Q.

\* W.Q.: water Quenched

와 같이 예민화 처리 하였다.

시편A는 800°C에서 1시간 유지 한후 水冷한 것이며, B는 이를 再加熱하여 600°C에서 2시간 유지 후 수랭한 시편이다.

### 2. 2 실험장치

실험이 非酸化性 분위기에서 진행되도록 하기 위하여 净化한 아르곤가스<sup>17)</sup>를 Polarization Cell 내에 공급하면서 실험을 수행하였다. 作業電極은 시편의 표면부만 전해액에 접촉 되도록 非電導性의 Poly-lexy glass 위에 epoxy로 밀착 시키고 Potentiostat (Taccussel electronique: type PRT 10.05)를 이용하여 전압의 변화에 따른 전류밀도의 변화를 X-Y recorder(type: EPL 2B)에 자동 기록하게 하였다. 이때 보조전극으로는 백금전극을, 기준전극으로는 Saturated Calomel Electrode(SCE)를 사용하였으며 electrode bridge tube의 끝이 시편 표면의 중심부에서 1.5~2mm의 간격을 두고 위치<sup>18)</sup> 하도록 하였다.

### 2. 3 실험방법

스테인리스강의 부식거동에 미치는  $\text{MoO}_4^{2-}$ 의 영향을 검토하기 위하여 1N  $\text{HClO}_4$ +0.2N HCl과 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +0.01N KSCN 용액에서 각 시편에 대한 分極曲線을 측정하고 또 여기에 각각 0.001M  $\text{MoO}_4^{2-}$ 를 첨가한 용액에서 분극곡선을 측정하여 이들의 결과를 비교하였으며  $\text{MoO}_4^{2-}$ 는  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 의 형태로 첨가하였다.

1N  $\text{HClO}_4$ +0.2N HCl용액을 사용하였을 때의 부식거동은 분극곡선에 나타나는 second peak의 크기<sup>5,19,20)</sup>를 비교하여 입체부식에 대한 감수성으로 평가하였으며 이때의 電位 이동속도는 0.6V/hr<sup>21)</sup>로 하였다.

1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +0.01N KSCN의 경우 에서는 EPR (Electrochemical Potentiokinetic Reactivation)<sup>6,22-25)</sup> 방법에 의해 300mV(SCE)에서 3분간 不動態化 시킨 다음 전위를 活性態(active) 방향으로 이동시켜 측정한 분극곡선으로부터 계산한 활성태전기량(activation charge)를 토대로 부동태피막의 균일성 및 안정성을 비교하여 입체부식에 대한 감수성을 검토하였으며 이때 전위 이동속도는 실험방법의 특이성

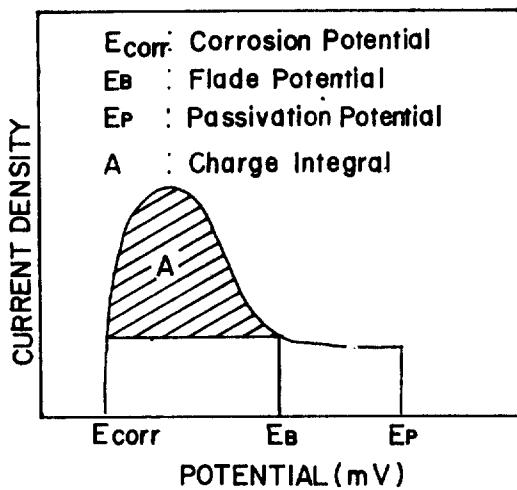


Fig. 1. Schematic curve of the electrochemical potentiokinetic reactivation method.

을 고려하여  $0.1\text{ V}/\text{min}^{22)}$ 으로 하였다. 분극곡선에서의 활성태전기량은 Fig. 1에서 荷電量A를 구하여 다음과 같은 식<sup>22)</sup>에 의해 계산하였다.

$$\text{activation charge} (\text{C}/\text{cm}^2) = A/\text{GBA}$$

$$\text{GBA} (\text{Grain Boundary Area}) = A_s [5.09544 \times 10^{-3} \exp(0.34696 \times)]$$

$A_s$  : specimen area

X : ASTM grain size at  $\times 100$

이상의 실험에서 사용한 용액은  $22^\circ\text{C}$ 를 유지하였으며 실험중 시편마다 동일한 표면조건을 갖도록 하기 위하여  $-600\text{ mV}$ (SCE)에서 환원전류가 평형에 도달한 후 실험을 진행하였고 실험후 시편의 부식상태는 금속현미경(Versamet: 日本 union社)으로 관찰하였다.

### 3. 결 과

#### 3. 1 열처리 조직

Fig. 2는 예민화처리한 시편의 조직으로  $10\%(\text{w.t}\%)$  옥살산 용액에서  $1\text{ A}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 1분30초동안 전해 etching한 것이며 a)는 시편A, b)는 시편B의 현미경 조직사진이다.

304스테인리스鋼의 크롬탄화물은 옥살산에 의해 선택적으로 침식되는 것<sup>23)</sup>으로 알려져 있는데 Fig. 2

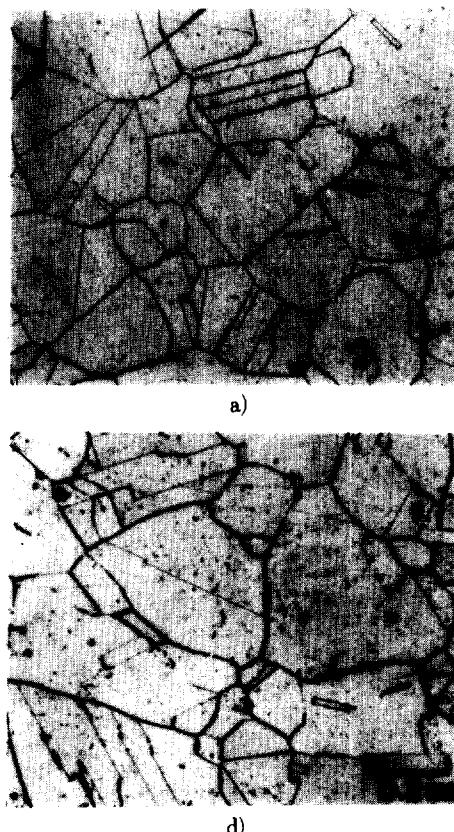


Fig. 2. Optical micrographs of 304 stainless steel sensitized in vacuum condition at  $800^\circ\text{C}$  for 1 hour (a) and at  $800^\circ\text{C}$  for 1 hour followed by at  $600^\circ\text{C}$  for 2 hours (b). Electrolytically etched in  $10\%$  oxalic acid.

에서 보면  $800^\circ\text{C}$ 에서 일차 예민화처리한 후  $600^\circ\text{C}$ 에서 2차처리한 시편B가  $800^\circ\text{C}$ 에서만 예민화처리한 시편A에 비해結晶粒이粗大化되어 있고 특히 입체부위가 뚜렷하게 나타나 있는걸로 보아 시편B가 시편A에 비해 더 많은 양의 크롬탄화물이 생성되었음을 확인할 수 있다.

#### 3. 2 시편의 분극곡선

Fig. 3은  $1\text{ N HClO}_4 + 0.2\text{ N HCl}$ 과 여기에  $0.001\text{ M MoO}_4^{2-}$ 를 첨가한 용액에서 시편A, B에 대하여 측정한 분극곡선 들로서 a)와 c)는 시편A의, b)와 d)는 시편B의 것이며 a), b)는  $1\text{ N HClO}_4 + 0.2\text{ N HCl}$  용액에서, c)와 d)는 여기에  $0.001\text{ M MoO}_4^{2-}$ 를 첨가한 용액에서 측정한 것이다.

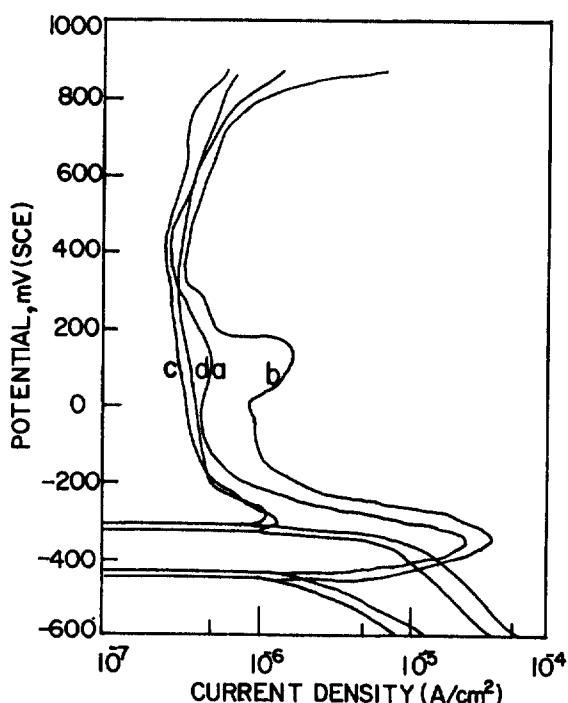


Fig. 3. Anodic polarization curves of sensitized 304 stainless steel in  $1\text{N HClO}_4 + 0.2\text{N HCl}$  solution.

- A) Without  $\text{MoO}_4^{2-}$ ; specimen A
- B) Without  $\text{MoO}_4^{2-}$ ; specimen B
- C) With  $0.001\text{M MoO}_4^{2-}$ ; specimen A
- D) With  $0.001\text{M MoO}_4^{2-}$ ; specimen B

Fig. 3을 보면 스테인리스강의 입계부식에 대한 감수성을 비교할 수 있는 second peak<sup>5,19,20)</sup>는  $\text{MoO}_4^{2-}$ 가 첨가되지 않는 경우인 a)와 b)에서만 나타나 있다. 즉 second peak가 나타난 전위인 131mV(SCE)에서 a)와 b)의 전류밀도는 각각  $5.1 \times 10^{-7}\text{A}/\text{cm}^2$ 과  $1.9 \times 10^{-6}\text{A}/\text{cm}^2$ 으로 이웃한 전위들 보다 큰 전류밀도를 보이고 있으나  $0.001\text{M MoO}_4^{2-}$ 가 첨가된 경우인 c)와 d)에서는 전류밀도의 변화가 거의 나타나 있지 않음을 볼 수 있어  $\text{MoO}_4^{2-}$ 가 첨가된 경우에 입계부식에 대한 감수성이 감소됨을 나타내 주고 있다. 또한 부동태피막 형성의 용이성을 알 수 있는 임계전류밀도도 시편A의 경우에 a)의  $2.5 \times 10^{-5}\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 c)의  $1.2 \times 10^{-6}\text{A}/\text{cm}^2$ 으로, 또 시편B의 경우는 b)의  $4.5 \times 10^{-6}\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 d)의  $1.6 \times 10^{-6}\text{A}/\text{cm}^2$ 로 감소함을 나타내고 있어  $\text{MoO}_4^{2-}$ 가 첨가된

경우에는 첨가되지 않았을 때에 비해 부동태화가 쉽게 이루어 점을 보여주고 있다.

Fig. 4의 a)와 b)는 Fig. 3의 분극곡선 결과를 기초로 하여  $1\text{N HClO}_4 + 0.2\text{N HCl}$ 에서 second peak가 나타나는 131mV(SCE) 까지 분극곡선을 측정한 후 전위를 고정시키고 2시간 동안 전류밀도 변화를 측정한 것이며 c)와 d)는 a)와 b)에서처럼  $1\text{N HClO}_4 + 0.2\text{N HCl}$  용액에서 131mV(SCE) 까지 분극곡선을 측정한 후 전위를 고정시키고  $0.001\text{M MoO}_4^{2-}$ 를 첨가하여 2시간 동안 전류밀도 변화를 측정한 것이다.

Fig. 4를 보면  $\text{MoO}_4^{2-}$ 가 첨가된 c)와 d)는  $\text{MoO}_4^{2-}$ 가 첨가되지 않은 a)와 b)에 비해 낮은 전류밀도를 나타내고 있다. 즉  $\text{MoO}_4^{2-}$ 가 첨가되지 않은 a)와 b)에서는 전류밀도가 처음 몇 분 동안 감소하다가

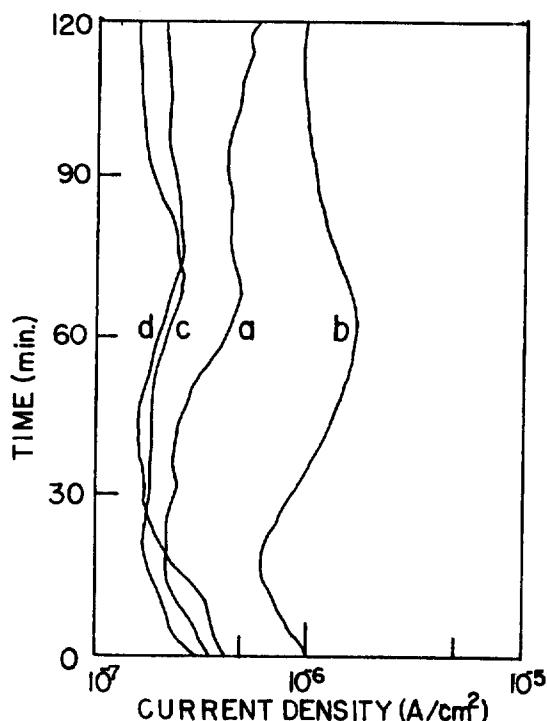


Fig. 4. Current density-time curves at 131 mV (SCE) for 2 hrs. in  $1\text{N HClO}_4 + 0.2\text{N HCl}$  solution.

- A) Without  $\text{MoO}_4^{2-}$ ; specimen A
- B) Without  $\text{MoO}_4^{2-}$ ; specimen B
- C) With  $0.001\text{M MoO}_4^{2-}$ ; specimen A
- D) With  $0.001\text{M MoO}_4^{2-}$ ; specimen B

증가 하여 초기(0분)의 전류밀도 보다 대체로 높은 전류밀도를 나타내고 있으나 0.001M  $\text{MoO}_4^{2-}$ 가 첨가된 c)와 d)의 경우에는 전체적으로 초기(0분) 보다 전류밀도가 낮은 값을 나타내고 있으며 대체로 감소 하는 경향을 보이고 있다. 또한 입계부식에 대한 감수성을 비교할 수 있는 전기량<sup>21</sup>도 a)의 3.24 Coulomb/cm<sup>2</sup>에서 c)의 2.52 Coulomb/cm<sup>2</sup>으로, 그리고 b)의 7.2 Coulomb/cm<sup>2</sup>에서 d)의 2.72 Coulomb/cm<sup>2</sup>으로 각각 감소 하였는데 이는 0.001M  $\text{MoO}_4^{2-}$ 가 첨가된 경우인 c)와 d)에서 입계부식에 대한 저항성이 a)와 b)의 경우에 비해 크게 증가되었음을 말해 주고 있다.

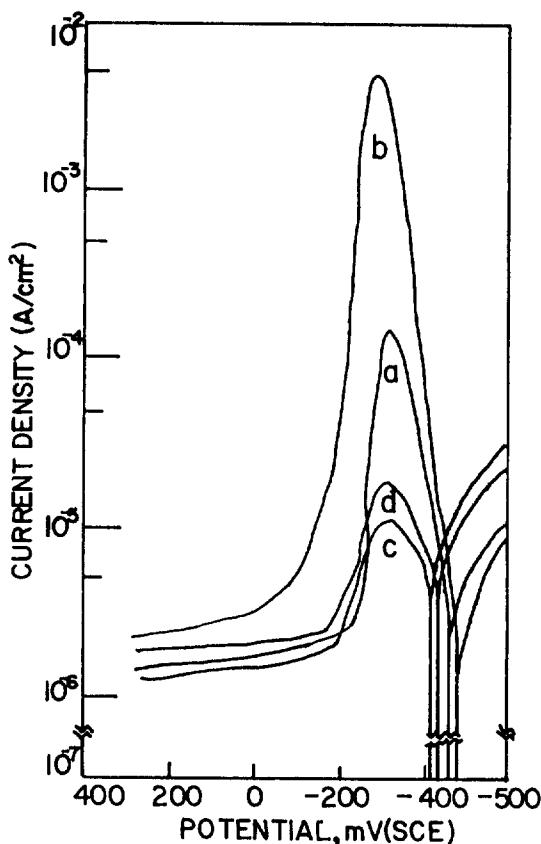


Fig. 5. Anodic polarization curves of sensitized 304 stainless steel in  $1\text{N H}_2\text{SO}_4 + 0.01\text{N KSCN}$  solution.

- A) Without  $\text{MoO}_4^{2-}$ ; specimen A
- B) Without  $\text{MoO}_4^{2-}$ ; specimen B
- C) With 0.001M  $\text{MoO}_4^{2-}$ ; specimen A
- D) With 0.001M  $\text{MoO}_4^{2-}$ ; specimen B

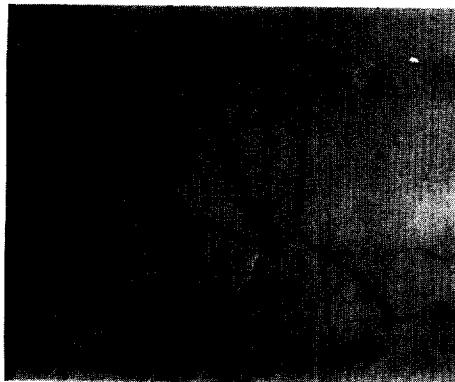
Fig. 5는  $1\text{N H}_2\text{SO}_4 + 0.01\text{N KSCN}$ 용액(a, b)과 여기에 0.001M  $\text{MoO}_4^{2-}$ 를 첨가한 용액(c, d)에서 EPR방법에 의해 얻은 분극곡선으로 a)와 c)는 시편A의, b)와 d)는 시편B의 것이다.

Fig. 5에서  $\text{MoO}_4^{2-}$ 가 첨가된 경우인 c)와 d)는 a)와 b)에 비해 300mV(SCE)에서의 전류밀도가 낮게 나타나 있으며 溶出電位 구간(active potential region)인  $-200\text{mV} \sim -400\text{mV}$ (SCE)에서의 전류밀도도 크게 감소 하였음을 보이고 있다. 또한 각각의 분극곡선에서 스테인리스강의 크롬결핍대 부위의 부동태피막의 안정성을 평가할 수 있는 활성태 전기량<sup>22-25</sup>(activation charge)도 시편A의 경우 a)의 2.5 Coulomb/cm<sup>2</sup>에서 c)의 0.25 Coulomb/cm<sup>2</sup>으로, B의 경우 b)의 4.32 Coulomb/cm<sup>2</sup>에서 d)의 0.39 Coulomb/cm<sup>2</sup>으로 감소 하였는데 이는  $\text{MoO}_4^{2-}$ 가 크롬결핍대 부위의 불안정한 부동태피막을 안정화 시킨다는 것을 말하여 주고 있다.

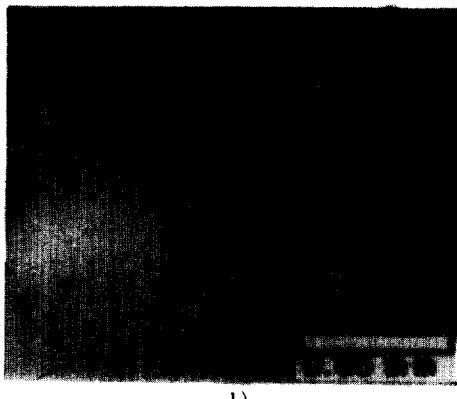
#### 4. 고 찰

Fig. 3의 a)와 b)에서 나타난 second peak는 크롬결핍대 부위의 부동태피막이  $\text{Cl}^-$ 에 의해 파괴 또는 침식되는 정도<sup>5)</sup>를 보이는 것으로 b)의 경우 a)에 비해 입계부위의 침식작용이 심하다는 것을 밀하여 주고 있다. 하지만 c)와 d)의 경우, 즉  $\text{MoO}_4^{2-}$ 가 첨가된 경우에는 second peak가 나타나 있지 않은데 이는 입계침식 작용이 a)와 b)에 비해 감소하였다는 의미이며 Fig. 3의 b)와 d)의 실험후 표면상태의 사진인 Fig. 6에서 이를 잘 입증하여 주고 있다.

Fig. 6을 보면 0.001M  $\text{MoO}_4^{2-}$ 가 첨가된 용액에서 얻은 b)가  $\text{MoO}_4^{2-}$ 가 함유되지 않은 용액에서 얻은 a)에 비해 입계침식부의 폭이 크게 줄어 있음을 알 수 있다. 이처럼  $\text{MoO}_4^{2-}$ 가 첨가된 용액에서 입계침식이 둔화 되는 이유로는  $\text{MoO}_4^{2-}$ 가  $\text{Cl}^-$ 의 침식작용을 방해하였기 때문으로 생각된다. 즉 스테인리스강의 부동태피막 중 크롬결핍대 부위의 피막이  $\text{Cl}^-$ 에 의해 파괴됨에 따라 시편이 용출될 때 발생하는 positive charge 때문에  $\text{MoO}_4^{2-}$ 가 전하의 평형을 이루면서 용출 부위에 흡수되어 부동태피막을 형성시키므로써  $\text{Cl}^-$ 에 의한 더 이상의 침식을 방해하였기



a)



b)

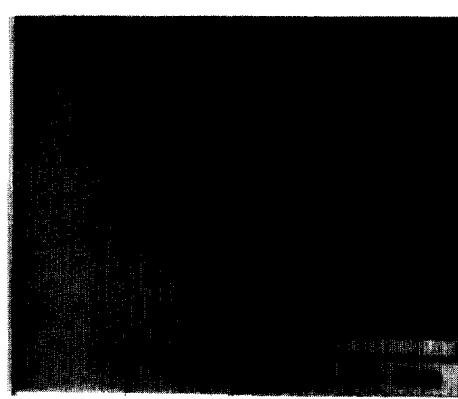
Fig. 6. Optical micrographs showing intergranular attack of 304 stainless steel, sensitized for 1 hour at 800°C followed by 2 hours-600°C annealing, in 1N  $\text{HClO}_4$  + 0.2N HCl solution.

- A) Without  $\text{MoO}_4^{2-}$
- B) With 0.001M  $\text{MoO}_4^{2-}$

때문으로 보이는데 이는  $\text{Fe}-x\text{Mo}$  ( $x=0 \sim 6$  w. t. %) 합금에서 표면에 pit 등의 결함이 있을 때 Mo의 양극 산출물인  $\text{MoO}_4^{2-}$  가  $\text{FeMoO}_4$ 와 같은 형태의 부동태 피막을 재형성 한다는 Ambrose<sup>9</sup> 등의 주장이나,  $\text{Cl}^-$  등의 침식성 음이온을 함유한 용액중에서  $\text{Fe-Cr-Mo}$  합금은 Mo의 양극 산출물인  $\text{MoO}_4^{2-}$ 가  $\text{Cl}^-$  등에 의해 파괴된 피막 부위에 흡수되어 anodic inhibitor로 작용한다고 주장하고 AES(Auger Electron Spectroscopic)에 의해 이를 확인한 Ogawa<sup>10</sup> 등의 실험 결과로 뒷받침 될 수 있다. 또한 Fig. 2에서 c) 와 d) 가 a) 와 b) 에 비해  $-400\text{ mV} \sim -200\text{ mV}$  (SCE)에서의 임계전류밀도가 감소하는 이유로는  $\text{MoO}_4^{2-}$



a)



b)

Fig. 7. Optical micrographs showing intergranular attack of 304 stainless steels sensitized by the annealing treatment of 800°C-1hour plus 600°C-2hours and maintained potentiostatically at 131 mV (SCE) for 2hrs., in 1N  $\text{HClO}_4$  + 0.2N HCl solution.

- A) Without  $\text{MoO}_4^{2-}$
- B) With 0.001M  $\text{MoO}_4^{2-}$

가 환원 되면서 ( $\text{Fe} + 2\text{e}^- + \text{MoO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Mo}^{6+} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_{ads. on \text{Fe}}$ ) 금속표면에 산소를 공급하여 금속과 산소의 결합을 도와 부동태피막을 쉽게 형성시켰기 때문으로 보이며, Rockel<sup>11</sup> 등이  $\text{Fe-18Cr-xMo}$  ( $x=0, 2, 4, 6, 8$ , w. t. %) 합금으로 수행한 실험에서 Mo가 존재할 경우 임계전류밀도 peak가 점차 감소 하며 부동태피막이 쉽게 형성 된다고 한 보고와 일치하는 경향을 나타내고 있다.

Fig. 7은 Fig. 4의 b) 와 d)의 실험을 끝낸 후의 표면상태로 사진a)는  $\text{MoO}_4^{2-}$ 가 첨가 되지 않은 경우이며 사진b)는 0.001M  $\text{MoO}_4^{2-}$ 가 첨가된 경우의 것

이다.

Fig. 7을 보면 앞의 Fig. 6에서처럼  $\text{MoO}_4^{2-}$ 가 첨가된 경우인 b)가 a)에 비해 입계부식이 크게 둔화되어 있음을 볼 수 있는데 이는 Fig. 4의 결과를 잘 설명하여 주고 있다. 즉 Fig. 4의 a)와 b)에서 보여주는 높은 전류밀도와 큰 전기량은 불안정한 부동태피막이  $\text{Cl}^-$ 의 침식 작용에 의해 파괴 및 용출됨에 기인 한것으로 보이며 c)와 d)에서는  $\text{Cl}^-$ 에 의해 피막이 파괴된 부위에  $\text{MoO}_4^{2-}$ 가 흡수되어 inhibitor로 작용하여  $\text{Cr}$ 의 침식 작용을 억제시키고 또 이웃한 부위에서는  $\text{MoO}_4^{2-}$ 가 환원되면서 보다 안정한 피막을 형성시키기 때문에 전류밀도와 전기량이 a)와 b)에 비해 각각 감소 하였으리라 생각된다.

Fig. 8은 Fig. 5의 b)와 d) 곡선을 얻은 후의 표면 사진이다.

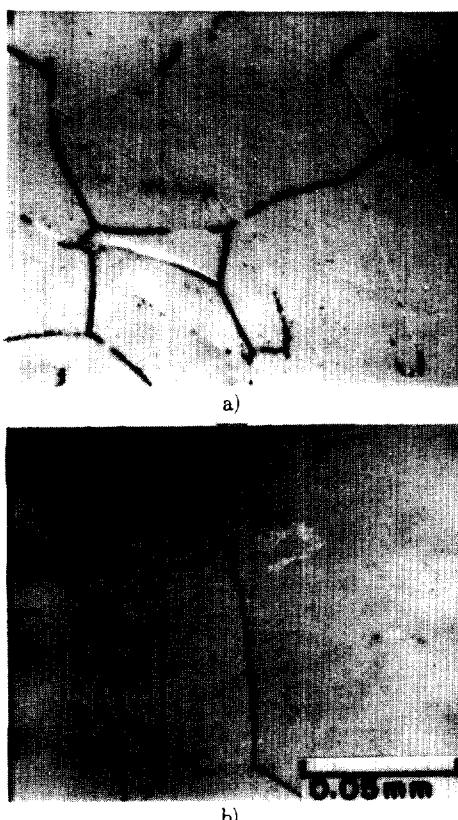


Fig. 8. Optical micrographs showing intergranular attack of specimen B in 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +0.01N KSCN solution.

- A) Without  $\text{MoO}_4^{2-}$
- B) With 0.001M  $\text{MoO}_4^{2-}$

Fig. 8의 a)는  $\text{MoO}_4^{2-}$ 가 없는 용액에서 얻은 사진이고 b)는 0.001M  $\text{MoO}_4^{2-}$ 가 첨가된 용액에서의 사진으로 b)는 입계침식부가 줄어 있음을 볼 수 있다. 이러한 입계침식의 정도 차이는 Fig. 5에서 계산한 활성태 전기량(activation charge)의 크기<sup>22-25)</sup>과 관계 되는 것으로  $\text{MoO}_4^{2-}$ 의 존재 유무에 따른 분극곡선의 결과와 Fig. 8의 조직은 잘 일치하고 있다. 이처럼 0.001M  $\text{MoO}_4^{2-}$ 가 존재할 때 Fig. 8에서처럼 입계침식부가 감소 하는 이유로는 Fig. 5에서처럼 활성태전기량이 감소 하였기 때문인데 이러한 활성태전기량의 감소는 300mV (SCE)에서 부동태 처리시  $\text{MoO}_4^{2-}$ 의 흡수 및 환원에 의해 부동태피막이 매우 안정화되어 활성태 구간의 전위에서 피막의 파괴를 감소 시켰기 때문으로 생각된다.

위의 결과와 고찰에서  $\text{MoO}_4^{2-}$ 가 함유된 전해액 내에서 304스테인리스강의 내식성은  $\text{MoO}_4^{2-}$ 가 함유되지 않은 경우에 비해 향상되었음을 볼 수 있다. 그러나  $\text{MoO}_4^{2-}$ 를 첨가한 모든 경우에서 내식성이 향상 되는 것은 아니었다. 즉 적절한 농도의  $\text{MoO}_4^{2-}$ 를 선택하기 위하여 수행한 예비실험에서 0.1M, 0.05M 0.01M의  $\text{MoO}_4^{2-}$ 를 첨가하였을 때는 오히려 스테인리스강의 내식성이 감소됨을 볼 수 있었는데 이는  $\text{MoO}_4^{2-}$ 와 같은 종류의 부식억제제들이 부식성 매질에 첨가되어 금속의 내식성을 향상시키기 위해서는 대상 금속이 active-passive 변태가 뚜렷한 부식거동을 나타내어야 하며 부식억제제의 환원전류밀도선이 금속의 부동태구간을 지나는 농도가 되어야 한다고 한 Fontana<sup>26)</sup>, Uhlig<sup>27)</sup>, Green<sup>28)</sup> 등의 주장과 일치하는 경향이다.

## 5. 결 론

1N  $\text{HClO}_4$ +0.2N HCl과 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +0.01N KSCN용액에 적당량의  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 를 첨가하여  $\text{MoO}_4^{2-}$ 가 예민화 처리된 304스테인리스강의 부식거동에 미치는 영향을 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 분극곡선을 토대로 비교한 스테인리스강의 입계부식에 대한 감수성은 전해액에 0.001M  $\text{MoO}_4^{2-}$ 를 첨가 하였을 때 감소 하였다.

2) 전해액에 첨가한  $\text{MoO}_4^{2-}$ 는 스테인리스강의 부동태화를 용이하게 하며 안정한 부동태피막을 형성

하게 한다.

3)  $\text{MoO}_4^{2-}$ 가 첨가된 용액에서는  $\text{MoO}_4^{2-}$ 를 첨가하지 않은 경우에 비해 시편의 입계침식부의 폭이 감소한다.

4) 304스테인리스강을 침식성 음이온이 함유된 용액에서 사용할 때는 용액에 적절한 농도의  $\text{MoO}_4^{2-}$ 를 첨가하므로써 내식성을 향상 시킬 수 있으리라 기대된다.

### 참 고 문 헌

1. D. Peckner and I.M. Bernstein; "Hand Book of Stainless Steel", P. 4-5, McGraw-Hill Book Co., Ohio, USA, (1977).
2. P. Aaltonen, I. Aho-Matila and H. Hanninen; *Corros. Sci.*, **23**, 431, (1985).
3. F. G. Wilson, *Br. Corros. J.*, **6**, 100, (1971).
4. M. Henthorne, *Chemical Eng.*, **26**, 99, (1971).
5. P. Chung and S. Szklarska-Smialowska; *Corrosion*, **37**, 39, (1981).
6. P. Novak *Corrosion*, R. Stefec and F. Franz; **31**, 344, (1975).
7. M. B. Rockel; *Corrosion*, **29**, 393, (1973).
8. A. P. Bond; *Electrochem. Soc.*, **120**, 603, (1973).
9. J. R. Ambrose; *Corrosion*, **34**, 27, (1978).
10. R. Oltra, J. C. Colson and A. Desestret; *Corrosion*, **42**, 44, (1986).
11. Hiroyuki Ogawa, Hiroyasu Omata, Isao Itoh and Hidey Okada; *Corrosion*, **34**, 52, (1978).
12. R.K. Dayal and J.B. Ganamoorthy, *Corrosion*, **36**, 433, (1980).
13. A. Irhzo, Y. Segui and N. Bui; *Corrosion*, **42**, 141, (1986).
14. K. Hashimoto and K. Asami; *Corrosion Sci.*, **19**, 251, (1978).
15. J.R. Ambrose; "Passivity of Metals", P. 749, R. P. Frankenthal and J. R. Kruger Eds., Electrochemical Society, Pennington, New Jersey, USA, (1978).
16. I. Olefjord and B.D. Elfstrom, *Corrosion*, **38**, 40, (1982).
17. J.H. Kwak and K.H. Kim; *J. Korean Institute of Metals*, **23**, 871, (1985).
18. H.C. Choe and K.H. Kim; *J. Korean Institute of Metals*, **24**, 1190, (1986).
19. R.L. Chance; *Corrosion*, **33**, 108, (1977).
20. R.L. Riggs; *Corrosion*, **31**, 413, (1975).
21. "Annual Book of ASTM Standards", Part 10. 17 or 908, (1982).
22. R.F. Stegerwald; "Intergranular Corrosion of Stainless Alloys", STP 656, P. 99, ASTM. Philadelphia, USA, (1978).
23. A. Mignone, A. Borello, and La Barbera; *Corrosion*, **38**, 390, (1982).
24. A. Roelandt and J. Vervecken; *Corrosion*, **42**, 289, (1986).
25. J. B. Lee; *Corrosion*, **42**, 106, (1986).
26. M.G. Fontana and N.D. Green; "Corrosion Engineering" 2nd ed., P. 319, McGraw-Hill Book Co., Ohio, USA, (1984).
27. H.H. Uhlig and R.W. Revie; "Corrosion and Corrosion Control", 3rd ed., P. 263, Wiley Interscience, New York, USA, (1985).
28. N.D. Green; *Corrosion*, **18**, 136, (1962).