

보론첨가 AISI 304 스테인리스강의 내식성에 미치는 석출물의 영향

金 官 然·崔 漢 喆·趙 容 奭·文 京 泰*
전남대학교 공과대학 금속공학과, * 호남정유 여천공장

Effects of Precipitates on Corrosion Resistance of Boron Added AISI 304 Stainless Steel

K. H. Kim, H. C. Choe, Y. S. Cho, K. T. Moon*

Dept. of Metallurgical Engineering, Chonnam National Univ., 500-757

* Honam oil refinery Co., Yocheon, 555-206

Effects of precipitates on corrosion resistance of boron added stainless steel were investigated by electrochemical methods. AISI 304 stainless steel(SS) samples containing 24~28 ppm boron were sensitized for 1, 3, 5, and 10hrs at 650°C and solutionized for 1hr at 1150°C in Ar gas atmosphere. The degree of sensitization(DOS), evaluated by I_r (reactivation current density)/ I_a (critical current density at active region) ratio, increased as both the boron content and the sensitization time increased. Intergranular corrosion was most severe for a sample sensitized(containing 28ppm boron) at 650°C. The passive film breakdown potential increased, whereas repassivation potential decreased, as boron content and sensitization time increased. Spherical pits, similar to the pits morphology formed when attacked by Cl⁻ in electrolytic solution containing SO₄²⁻, were formed in boron added samples.

1. 서 론

스테인리스강은 내식성이 우수하여 다양한 부식성 분위기에서 광범위하게 사용되나 사용중 예민화 온도구간에서 일정시간 노출되면 입계를 따라 부식이 발생한다.^{1~4)} 이러한 입계부식을 방지하기 위하여 용체화처리를 행하고 있으나 열영향을 피할 수 없는 경우에는 입계부식을 유발하게 된다.^{5,6)} 스테인리스강이 Cl⁻ 분위기에 있을때 비금속재재료의 존재 부위가 국부적으로 파괴되는 공식^{7~10)}은 재료의 특성을 저하시키므로 이에 대한 연구^{11~17)}가 꾸준히 진행되고 있다. 최근에는 고내식성 스테인리스강의 수요가 크게 증대됨에 따라 Cr, Ni, Mo

및 Ti 등의 합금원소를 첨가하여 공식에 대한 저항을 향상시키고 있으며 입계부식을 개선하기 위해 Ti, Ta 및 Nb 등을 첨가하여 이들 원소가 탄소와 결합케 하므로서 크롬탄화물의 형성을 억제하는 효과를 얻을 수 있다. 그리고 열간 가공성 향상과 입계의 선택산화방지를 위해서 소량의 보론을 첨가²⁾하고 있으나 보론은 열간압연 후 어닐링처리에 입계에 보론화합물로 석출^{18~19)}되어 입계부식을 유발하고 조직의 미세화와 기계적 성질 등에 좋지 않은 영향을 미치는 단점이 있는 반면 보론이온이 공식에 대한 부식억제제 역할²⁰⁾을 하므로서 내공식성이 향상되는 효과가 있다. 그러나 열간가공성 향상을 위해 첨가되는 보론은 1150~1225°C 구간에서 입계에

Cr₂B나 Cr₂₃(C, B)₆ 등의 Cr-rich 화합물을 석출시켜 적열취성을 야기시키고 용접성을 저하시키기 때문에 입계석출을 억제시키는 조건이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 보론이 첨가된 오스테나이트계 스테인리스강을 대상으로 하여 열처리 조건을 달리하면서 보론화합물의 생성거동을 관찰하고 이것이 입계부식에 미치는 영향을 알아보기 위해 EPR(electrochemical potentiodynamic reactivation)⁸⁾ 방법으로 예민화 정도를 비교함과 동시에 CPPT(cyclic potentiodynamic polarization test) 방법을 이용하여 부동태피막의 파괴전위와 재부동태화 전위를 조사하므로써 내식성이 우수한 보론첨가 스테인리스강의 부식특성에 대한 기초자료를 제공하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 시료는 포항제철에서 제조한 304 스테인리스강으로서 보론함량이 24~28ppm 범위이며 그 화학적 조성은 Table 1과 같다. 시편은 1.0mm 두께의 스테인리스강관을 13φ의 원형으로 가공한 후 Ar 가스 분위기의 관상로 내에서 1150°C로 1시간동안 균질화처리한 다음 0°C의 물에 수랭하였고, 또 보론화합물이 형성될 수 있는 온도구간인 1150°C에서 1시간동안 유지한 후 공랭하였으며, 탄화물이 석출되는 온도구간인 650°C에서 1시간, 3시간, 5시간 및 10시간 예민화처리후 공랭하였다. Table 2는 본 실험에서 사용한 시편의 열처리조건을 나타내며 B24S, B26S, B28S와 B24A, B26A, B28A는 각각 보론 함량이 24, 26 및 28ppm인 시편을 용체화 처리한 것과 공랭한 것이며 B24P1, B26P1,

B28P1은 보론 함량이 24, 26 및 28ppm인 시편을 650°C에서 1시간동안 예민화처리한 것을 표시한다. 열처리된 시편은 주사전자현미경과 광학현미경을 사용하여 크롬탄화물과 보론화합물의 분포를 조사하였다.

보론함량 증가가 입계부식에 미치는 영향을 조사하기 위하여 EPR 방법⁸⁾을 사용하였는데 25°C 액온의 0.5M H₂SO₄+0.01M KSCN 혼합용액에서 전위주사속도를 75mV/min으로 하여 200mV까지 정주사(forward scan)를 행한 후 2분동안 부동태피막을 형성시킨 다음 다시 같은 주사속도로 역주사(reverse scan)시킨 곡선으로 부터 I_a(critical current density at active region)와 I_r(reactivation current density)을 구하여 I_r/I_a×100의 값으로 예민화정도(degree of sensitization : DOS)를 평가하였으며 EPR시험이 끝난 시편은 주사전자현미경을 통하여 입계부식거동을 조사하였다. 이때 사용된 전극은 기준전극으로 포화칼로멜을, 보조전극으로 고밀도 탄소를, 작업전극에는 준비된 시편을 사용하였다.

공식실험에 사용된 CPPT 방법은 0.5 M HCl 전해액에서 75mV/min의 주사속도로 E_{max}까지 정주사를 행한 후 같은 주사속도로 역주사시킨 다음 부동태영역과 만나는 점에서 부식실험을 중지하였으며 보론함량의 증가가 공식저항에 미치는 영향을 E_b(passive film breakdown potential)와 E_r(repassivation potential)값으로부터 조사하였다. 여기서 사용한 E_{max}는 활성태영역에서 최대전류밀도 I_c(critical current density at active region)와 비슷한 범위의 전위값이며 이들시험이 끝난 시편은 광학현미경을 사용하여 공식거동을 조사하였다.

Table 1. Chemical compositions(wt%) of the boron added AISI 304 stainless steels studied

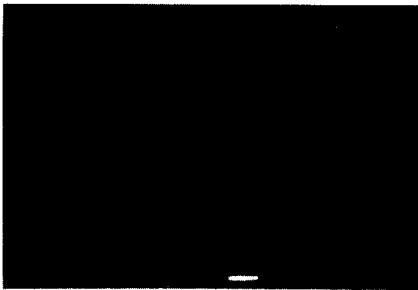
| Alloy no. | C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Mo | Ti | Cu | Al | B | N | Fe |
|-----------|-------|------|------|-------|-------|-------|------|------|-------|------|-------|--------|--------|------|
| B24 | 0.038 | 0.58 | 1.04 | 0.072 | 0.003 | 18.12 | 8.59 | 0.17 | 0.012 | 0.19 | 0.003 | 0.0024 | 0.0384 | |
| B26 | 0.045 | 0.55 | 1.07 | 0.030 | 0.004 | 18.33 | 8.56 | 0.14 | 0.012 | 0.24 | 0.001 | 0.0026 | 0.0454 | bal. |
| B28 | 0.033 | 0.54 | 1.09 | 0.026 | 0.002 | 18.24 | 8.58 | 0.21 | 0.017 | 0.22 | 0.002 | 0.0028 | 0.0466 | |

3. 결과 및 고찰

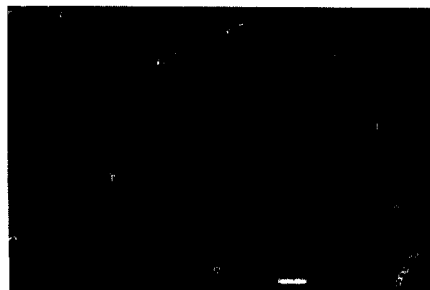
3.1 석출물분포

Photo. 1은 304 스테인리스강의 석출물분포를 알아보기 위하여 사용한 시편에 대해 조건을 달리하여 열처리한 후 주사전자현미경으로 촬영한 조직 사진으로서 (a)는 B24A, (b)는 B28A, (c)는 B24PO 및 (d)는 B28PO시편의 석출물분포를 보여준다. 여기에서 (a)는 용체화처리후 공랭한 것이므로 탄화물보다는 보론화합물일 가능성이 크고¹⁷⁾ 입계에 집중적으로 석출되어 있으며 쌍정입계에는 석출되지 않았다. (b)는 같은 열처리조건에서 보론함량이 28ppm으로 증가된 경우의 석출물분포사진으로서 24ppm의 경우인 (a)보다 석출물이 더 성장하였음을 알 수 있는데 이는 냉각속도가 빠르지 않기 때문에 석출물이 쉽게 형성된 것²⁾으로 생각된다. 또 (c)는

보론함량이 24ppm인 시편을 탄화물석출 온도구간인 650°C에서 10시간동안 예민화처리한 것으로 처리시간을 길게 함에 따라 입계나 쌍정입계에서 석출물이 많이 형성된 것으로 보인다. 보론함량이 28ppm인 (d)의 경우는 석출물이 (c)보다 많이 형성되었음을 볼 수 있는데 이는 17Cr-13Ni강에서 보론이 1~47ppm이고 탄소가 0.015 wt%일 때 등온처리하게 되면 보론이 10ppm미만인 강에서는 $M_{23}C_6$ 나 혹은 $M_{23}(C, B)_6$ 등이 석출되고 보론함량이 그보다 많은 강에서는 이와 달리 Cr_2B 형의 입계석출물이 생겨 석출물은 보론함량이 많을수록 생성속도가 매우 빠르고 석출량도 많아진다¹⁸⁾는 보고와 일치함을 보인다. Photo. 2는 (c)시편의 탄화물분포를 조사하기 위하여 주사전자현미경으로 사진을 촬영한 후 A, B부위를 EDX(energy dispersive X-ray spectrum)로 분석한 결과로서 여기서 보면 A점은 입내,



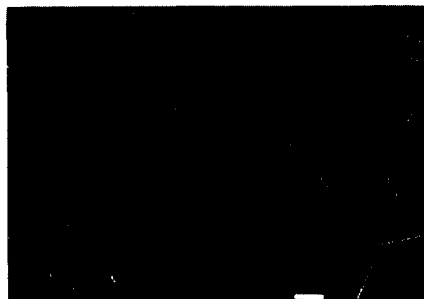
a



b



c



d

Photo. 1. Microstructure of (a) B24A (b) B28A (c) B24PO, and (d) B28PO samples after electrolytic etching in oxalic acid.

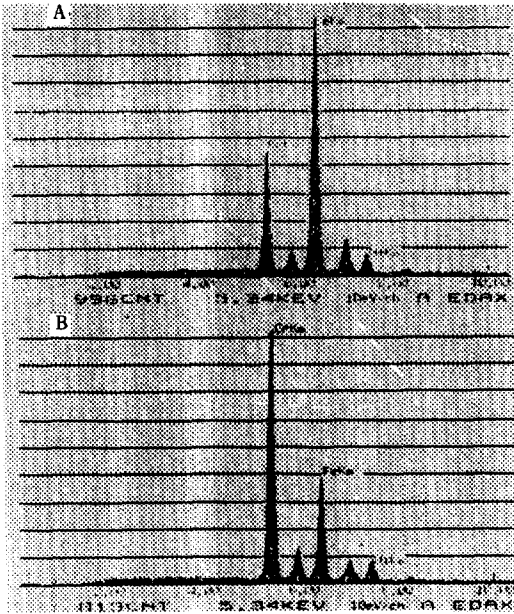
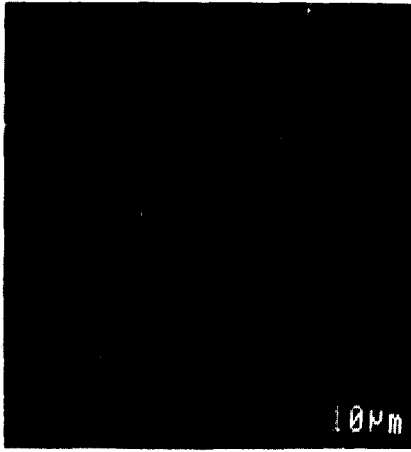


Photo. 2. Energy dispersive X-ray spectrum of B24 PO sample at (a) grain and (b) grainboundary.

B점은 입계에서의 각 성분의 spectrum을 보이고 있는데 입계에는 크롬함량이 많고 입내에는 Fe함량이 많이 나타나 있다. 이로부터 보론이 첨가되지 않은 오스테나이트계 스테인리스강의 석출초기 탄화물은 대부분 $Cr_{23}C_6$ 와 $(Cr, Fe, Mo)_{23}C_6$ 형태^{12~13})로 존재하지만 스테인리스강에 보론과 탄

소의 함량이 비교적 높은 경우(0.03wt% C)에는 $M_{23}(C, B)_6$ 형의 석출물이 생기며 탄소함량이 더 낮은 강에서는 Cr_2B 의 순수한 보론화합물이 생긴다는 보고¹⁹)로 미루어 볼 때 보론이 첨가된 본 시편의 경우 석출물은 $Cr_{23}(C, B)_6$ 와 $(Cr, Fe, Mo)_{23}(C, B)_6$ 형일 것으로 추측할 수 있다.

3.2 보론함량이 입계부식에 미치는 영향

Fig. 1은 보론첨가가 입계부식에 미치는 영향을 조사하기 위하여 용체화처리한 시편을 0.5M H_2SO_4 + 0.01M KSCN의 혼합용액에서 전위주사속도를 75 mV/min로 하였을 때의 EPR곡선으로 보론이 28 ppm인 경우의 I_a 와 I_r 이 각각 8.4×10^{-2} 및 $8.5 \times 10^{-4} A/cm^2$ 로 24ppm일 때의 2.9×10^{-3} 및 $9.0 \times 10^{-6} A/cm^2$ 에 비해 보론함량이 많은 경우가 높은 전류밀도를 보이는데 이는 오스테나이트계 스테인리스강을 용체화처리한 경우라도 보론함량이 증가되면 석출물이 많아진다¹⁷)는 보고와 일치하는 경향이다.

Fig. 2는 균질화처리 후 공랭한 시편의 EPR곡선으로 I_a 와 I_r 이 용체화처리한 시편의 것보다 전반적으로 크게 증가하였으며 보론이 28ppm인 경우의 I_a 와 I_r 이 각각 1.9×10^{-1} 및 $2.6 \times 10^{-3} A/cm^2$ 으로 24 ppm 및 26ppm일 때의 1.1×10^{-1} 및 $1.2 \times 10^{-3} A/cm^2$ 과 1.6×10^{-1} 및 $1.2 \times 10^{-3} A/cm^2$ 에 비해 더 높은 전류밀도를 보인다. 이는 공랭과정중 보론화합물

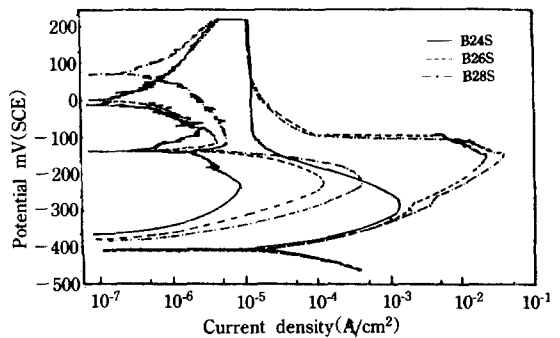


Fig. 1. EPR curves for B24S, B26S and B28S samples in 0.5M H_2SO_4 + 0.01M KSCN solution at 25°C.

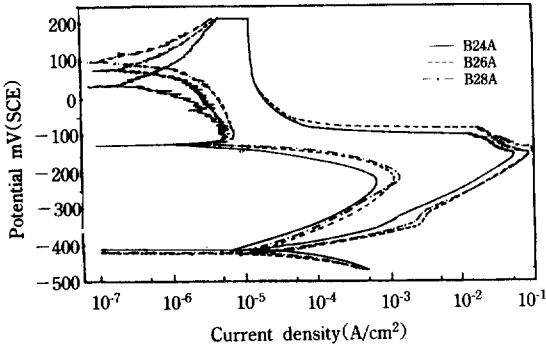


Fig. 2. EPR curves for B24A, B26A and B28A samples in 0.5M H₂SO₄+0.01M KSCN solution at 25°C.

석출구간에서 석출이 쉽게 이루어졌기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 3은 스테인리스강의 예민화 온도구간인 650°C에서 1시간 예민화처리한 경우의 EPR곡선이다. 여기에서 보면 보론이 28ppm인 경우 I_a와 I_r이 각각 1.8×10⁻¹ 및 7.8×10⁻³A/cm²으로 공랭한 경우보다 더 높은 전류밀도를 보이는데 이는 증가된 보론이 석출물형성에 영향을 미쳤기 때문으로 생각된다. 이 결과는 보론이 첨가된 스테인리스강의 경우 보론함량이 5ppm까지는 보론이 공공을 채우기 때문에 입계부식에 대한 저항성이 향상되며, 그 이상되면 I_a와 I_r가 증가되어 내입계부식성이 저하되는데 이는

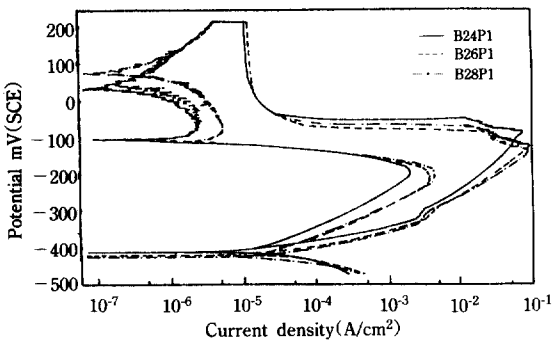


Fig. 3. EPR curves for B24P1, B26P1 and B28P1 samples in 0.5M H₂SO₄+0.01M KSCN solution at 25°C.

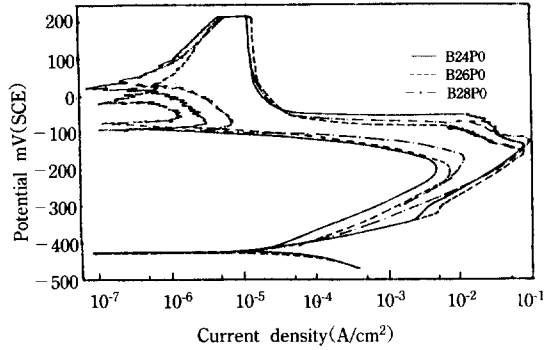


Fig. 4. EPR curves for B24P0, B26P0 and B28P0 samples in 0.5M H₂SO₄+0.01M KSCN solution at 25°C.

Table 2. Samples and their heat treatment

| Samples | Condition of heat treatment |
|---------|------------------------------------|
| B24S | W. C after holding 60min at 1150°C |
| B26S | |
| B28S | |
| B24A | W. C after holding 60min at 1150°C |
| B26A | |
| B28A | |
| B24P1 | W. C after holding 60min at 1150°C |
| B26P1 | + |
| B28P1 | A. C after 60min holding at 650°C |
| B24P3 | W. C after holding 60min at 1150°C |
| B26P3 | - |
| B28P3 | A. C after 180min holding at 650°C |
| B24P5 | W. C after holding 60min at 1150°C |
| B26P5 | + |
| B28P5 | A. C after 300min holding at 650°C |
| B24P0 | W. C after holding 60min at 1150°C |
| B26P0 | + |
| B28P0 | A. C after 600min holding at 650°C |

*W. C : Water Cooling, A. C : Air Cooling

M₂₃C₆형과 M₂₃(C, B)형의 탄화물이 형성¹⁷⁾되기 때문이라는 보고에서 뒷받침된다.

Fig. 4는 스테인리스강의 예민화 온도구간인 650°C에서 처리시간을 10시간으로 증가시켜 예민화한 경우의 EPR곡선으로 석출탄화물의 영향이 크게 작용하여 1시간 처리한 것에 비해서 I_a와 I_r이 크게

증가되었으며 보론이 28ppm인 경우가 각각 1.8×10^{-1} 및 $3.1 \times 10^{-2} \text{A/cm}^2$ 을 나타내 입계부식이 심하게 진행되었음을 시사하는데 이는 7~35ppm의 보론 함유 스테인리스강을 대상으로 연구한 바 있는 Otterberg¹⁸⁾ 등의 보고 내용과 잘 일치한다.

Table 3은 EPR곡선에서 측정된 I_a 와 I_r 로부터 DOS값을 구하여 정리한 것이다. 이 표에서 보면 보론 함량이 24 및 26ppm인 경우보다 28ppm인 때의 I_a 와 I_r 이 더 크며 따라서 높은 DOS 값을 보임을 알 수 있다. 특히 28ppm의 보론이 함유된 시편을 10시간 예민화 처리한 경우는 DOS가 용체화 처리나 공랭한 경우보다 높은 12.20을 보이고 있어 석출탄화물의 영향이 크게 작용함을 확인할 수 있다.

Fig. 5는 앞의 Table 3으로부터 DOS에 미치는 보론과 열처리 영향의 영향을 조사하기 위하여 그래프로 나타낸 것이다. 보론 함량이 24ppm인 경우는 예민화 시간에 따라 완만한 기울기를 보이나 26 및 28ppm인 경우는 급격한 기울기를 보이는데 이는 석

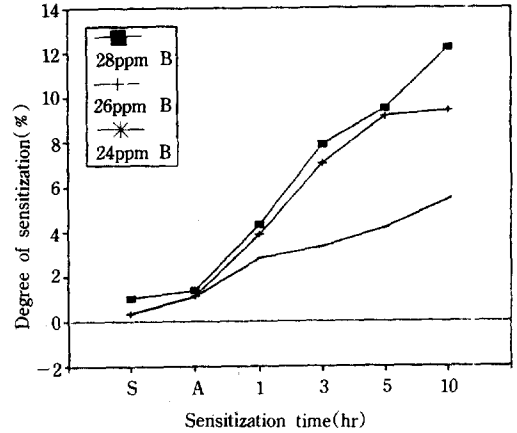


Fig. 5. Effects of heat treatment and boron contents on DOS of AISI 304 stainless steel.

출탄화물에 의한 크롬결핍이 증가하였기 때문으로 생각된다.

Photo. 3은 보론이 24, 26 및 28ppm 함유된 스테인리스강을 공랭한 것과 650°C에서 10시간 예민화 처리한 시편의 EPR시험 후 주사전자현미경으로 촬영한 입계부식 사진이다. 여기에서 (a)는 B24A, (b)는 B24PO, (c)는 B26A, (d)는 B26PO, (e)는 B28A 및 (f)는 B28PO의 것으로 (a)는 입계침식이 석출물에 의한 것과 결정방향성의 차이¹²⁾에 의한 것으로 보이며 10시간 처리한 경우인 (b)는 입계의 석출탄화물 존재부위가 쉽게 침식받음으로서 앞의 DOS값을 5.39로 증가시킨 것과 잘 일치할 뿐만 아니라 입계의 침식부위가 공랭시킨 경우보다 훨씬 넓게 나타나 있다. (c)는 보론이 26ppm으로 증가된 경우의 것으로 (a)에 비해서 입계에 약간의 침식이 더 발생되었으나 10시간 예민화시킨 (d)의 경우는 입계침식의 폭이 크게 증가되었음을 알 수 있다. (e)는 보론이 28ppm으로 됨에 따라 입계와 입내에 침식이 많이 발생되었으며 10시간 예민화 처리한 경우는 심한 입계부식을 보여 DOS값이 12.20을 나타냄과 잘 일치하고 있다. 결과적으로 보론 함량이 많아지고 예민화 시간이 길어질수록 입계부식이 심함을 알 수 있다.

Table 3. EPR results for AISI 304 stainless steel

| Samples | $I_r(\text{A/cm}^2)$ | $I_a(\text{A/cm}^2)$ | DOS ($I_r/I_a \times 100$) |
|---------|----------------------|----------------------|---------------------------------|
| B24S | 9.0×10^{-6} | 2.9×10^{-3} | 0.31 |
| B24A | 1.2×10^{-3} | 1.1×10^{-1} | 1.09 |
| B24P1 | 4.5×10^{-3} | 1.6×10^{-1} | 2.81 |
| B24P3 | 6.0×10^{-3} | 1.8×10^{-1} | 3.33 |
| B24P5 | 7.5×10^{-3} | 1.8×10^{-1} | 4.17 |
| B24P0 | 9.7×10^{-3} | 1.8×10^{-1} | 5.39 |
| B26S | 2.5×10^{-4} | 7.5×10^{-2} | 0.33 |
| B26A | 1.2×10^{-3} | 1.6×10^{-1} | 1.13 |
| B26P1 | 7.0×10^{-3} | 1.8×10^{-1} | 3.89 |
| B26P3 | 1.2×10^{-2} | 1.7×10^{-1} | 7.05 |
| B26P5 | 1.1×10^{-2} | 1.2×10^{-1} | 9.17 |
| B26P0 | 1.5×10^{-2} | 1.6×10^{-1} | 9.38 |
| B28S | 8.5×10^{-4} | 8.4×10^{-2} | 1.01 |
| B28A | 2.6×10^{-3} | 1.9×10^{-1} | 1.37 |
| B28P1 | 7.8×10^{-3} | 1.8×10^{-1} | 4.33 |
| B28P3 | 1.5×10^{-2} | 1.9×10^{-1} | 7.89 |
| B28P5 | 1.9×10^{-2} | 2.0×10^{-1} | 9.50 |
| B28P0 | 3.1×10^{-2} | 1.8×10^{-1} | 12.20 |

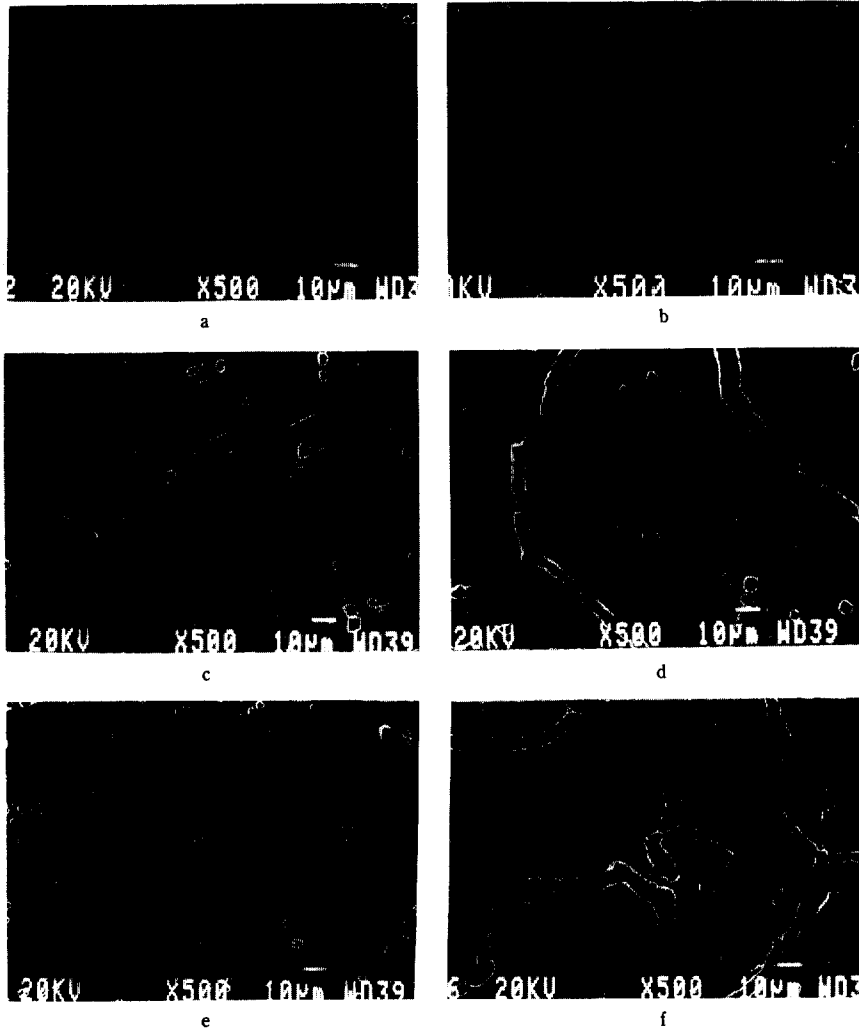


Photo. 3. SEM showing intergranular corrosion behavior of (a) B24A (b) B24PO (c) B26A (d) B26PO (e) B28A, and (f) B28PO samples after EPR test in 0.5M H₂SO₄+0.01M KSCN solution at 25°C.

3.3 보론함량이 공식거동에 미치는 영향

Fig. 6은 보론이 24, 26 및 28ppm 함유된 시편을 용체화처리한 후 0.5M HCl 전해액에서 75mV/min의 전위주사속도로 측정된 CPPT곡선으로 E_b와 E_r값이 24ppm일 때의 320mV와 -80mV로부터 28 ppm에서는 335mV와 -90mV로 되어 보론함량이 많아짐에 따라 부동태과피전위가 증가함을 보여준

다. 이는 보론이 기지 내에 주로 고용상태로 존재²⁾ 하기 때문이며 기지 내에 존재한 보론이 용출되면서 형성된 B₄O₇²⁻로 되어 부동태과피막에 흡착하는 Cl⁻에 대해 방해작용을 하므로서 부식억제제 역할²⁰⁾을 한 것으로 생각된다. 그러나 재부동태화전위는 보론함량이 낮을수록 증가되었는데 이는 보론함량이 증가된 경우에 보론화합물의 석출자리가 재부동태화하기 어려웠기 때문으로 생각된다.

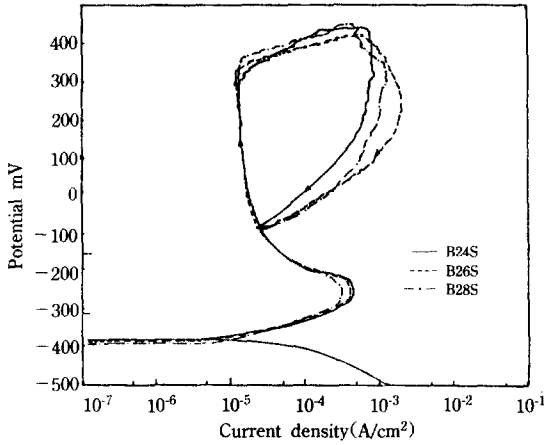


Fig. 6. CPPT curves for B24S, B26S and B28S samples in 0.5M HCl at 25°C.

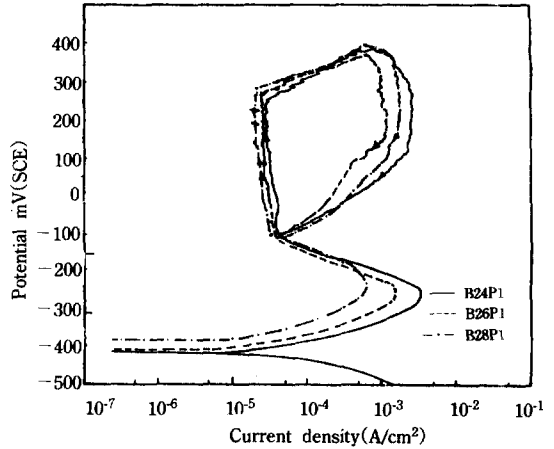


Fig. 8. CPPT curves for B24P1, B26P1 and B28P1 samples in 0.5M HCl at 25°C.

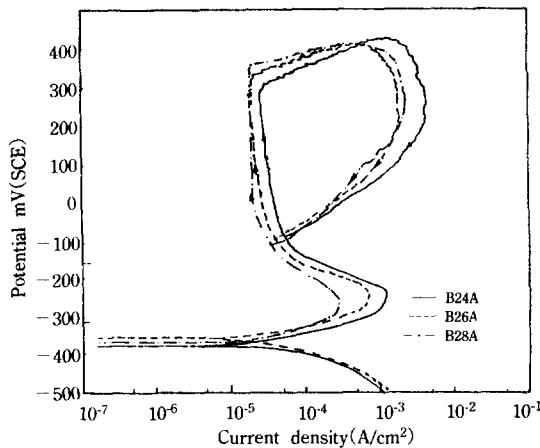


Fig. 7. CPPT curves for B24A, B26A and B28A samples in 0.5M HCl at 25°C.

Fig. 7은 보론이 24, 26 및 28ppm 함유된 시편을 공랭한 후 측정된 CPPT곡선으로 E_b 와 E_r 이 24 ppm일 때 각각 295mV, -90mV에서 28ppm으로 증가하면 315mV, -100mV로 되어 보론함량이 증가함에 따라 부동태과전위가 높아지며 재부동태화전위는 역시 낮아졌다. 이는 용체화처리한 경우에 비해 보론이 석출된 상태로 존재하므로서 부동태막이 Cl^- 에 의해 쉽게 파괴¹²⁾됨에 기인한 것으로 생각된다.

Fig. 8은 보론이 24, 26 및 28ppm 함유된 시편을 650°C에서 1시간 예민화처리 후 0.5M HCl 전해액에서 75mV/min의 주사속도로 부식실험하여 측정된 CPPT곡선으로 보론함량이 24ppm일 때 E_b 와 E_r 이 각각 225mV, -95mV에서 28ppm으로 증가하면 240mV, -115mV로 되었으며 용체화처리나 공랭한 경우와는 달리 부동태영역이 좁아졌는데 이는 석출탄화물에 의해 내공식성이 감소함을 보인 것이며 보론함량이 증가함에 따라 보론이 부식억제 역할을 하므로서 부동태과전위가 높아졌고 재부동태

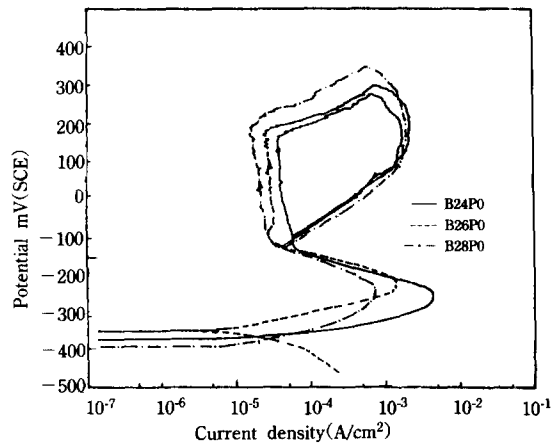


Fig. 9. CPPT curves for B24P0, B26P0 and B28P0 samples in 0.5M HCl at 25°C.

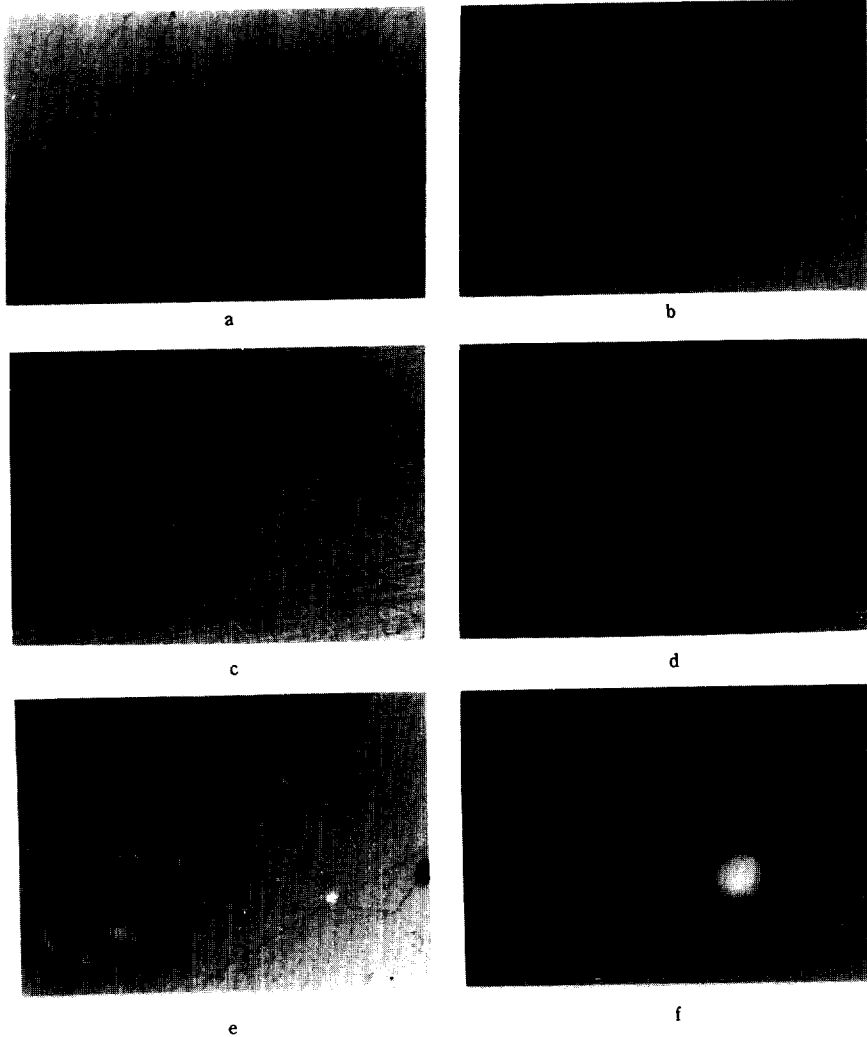


Photo. 4. Optical microstructure showing pitting behavior of (a) B24A (b) B24PO (c) B26A (d) B26PO (e) B28A, and (f) B28PO samples after CPPT in 0.5M HCl solution at 25°C.

화전위는 낮아진 결과이다.

Fig. 9는 예민화시간을 10시간으로 하였을 때의 각 시편에 대한 CPPT곡선으로 보론이 24ppm일 때 E_b 와 E_r 이 각각 175mV, -120mV에서 28ppm으로 증가하면 185mV, -135mV로 되었으며 1시간 처리한 경우보다 부동태영역이 훨씬 더 좁아졌다. 이는 석출탄화물의 존재부위가 쉽게 파괴되므로서 내공식성이 크게 감소함을 보인 것이며 특히 재부동태

화전위가 낮아진 이유는 석출물의 존재부위가 Cl^- 에 의해 파괴된 후 부동태피막을 형성하기 어려웠기 때문일 것이고 많아진 보론이 부식억제제 역할을 하므로서 부동태파괴전위가 증가하였을 것으로 생각된다.

Table 4는 CPPT시험후의 분극곡선으로부터 측정된 자료를 정리한 것으로서 보론함량이 증가할수록 부동태파괴전위는 높아지나 재부동태화전위는

Table 4. CPPT results for AISI 304 stainless steel

| Samples | E _b (mV) | E _r (mV) | Samples | E _b (mV) | E _r (mV) |
|---------|---------------------|---------------------|---------|---------------------|---------------------|
| B24S | 320 | -80 | B24A | 295 | -90 |
| B24P1 | 225 | -95 | B24P3 | 205 | -100 |
| B24P5 | 190 | -110 | B24P0 | 175 | -120 |
| B26S | 330 | -85 | B26A | 310 | -100 |
| B26P1 | 230 | -105 | B26P3 | 210 | -110 |
| B26P5 | 195 | -115 | B26P0 | 175 | -125 |
| B28S | 335 | -95 | B28A | 315 | -100 |
| B28P1 | 240 | -115 | B28P3 | 220 | -120 |
| B28P5 | 200 | -130 | B28P0 | 185 | -135 |

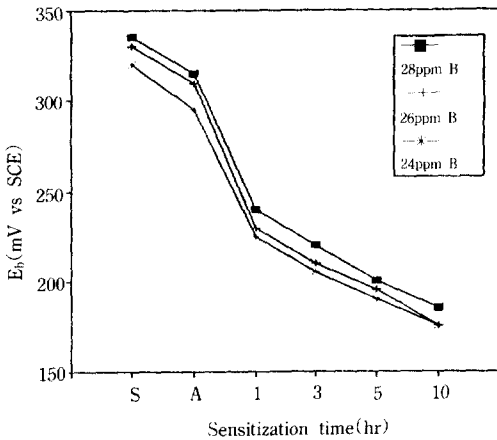


Fig. 10. Effects of heat treatment and boron contents on the breakdown potential (E_b).

낮아지고 있다. 이 표로부터 열처리와 보론함량에 따른 부동태과전위의 변화를 도표로 나타낸 결과는 Fig. 10과 같이 보론함량이 증가될수록 공식전위는 높아지며 예민화 처리시간이 길어질수록 석출물의 영향¹²⁾으로 공식전위는 낮아짐을 알 수 있다.

Fig. 11은 재부동태화전위에 미치는 보론과 열처리영향을 나타낸 것으로 재부동태화전위는 보론함량과 예민화시간에 역비례하여 오히려 감소함을 보인다.

Photo. 4는 CPPT시험이 끝난 후 광학현미경을 사용하여 공식거동을 촬영한 것으로 (a)는 B24A,

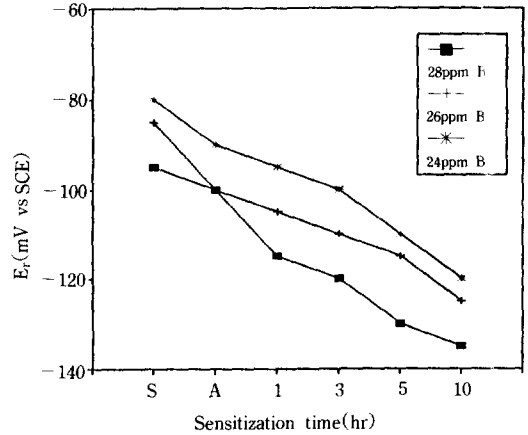


Fig. 11. Effects of heat treatment and boron contents on the repassivation potential(E_r).

(b)는 B28A, (c)는 B24P1, (d)는 B28P1, (e)는 B24P0 및 (f)는 B28P0의 것이다. 여기에서 (a)는 기지 내에 공식이 존재하나 pit가 작은 것으로 보아 공랭 중에 형성된 보론화합물 석출에 의한 것으로 생각되며 (b)는 28ppm의 것으로서 보론화합물의 존재부위가 먼저 침식을 받았지만 보론이 용출되면서 형성된 B₄O₇²⁻이 부식억제제 역할을 하여 공식전위가 증가한 것으로 보인다. 낮은 재부동태화전위를 보인 것은 보론화합물이 존재하였던 부위가 파괴된 후 그 부위가 다시 부동태화하기 어려웠기 때문이며 이 공식사진은 앞의 CPPT곡선과 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 또 (c)는 예민화 시킨 경우의 사진으로 입체 부위에서 공식이 발견되며 공랭한 경우보다 더 큰 pit를 볼 수 있고 보론이 더 증가된 경우인 (d)에서는 작고 많은 pit가 보일 뿐 큰 pit는 보이지 않는다. (e)는 예민화시간이 10시간으로 됨에 따라 입체가 만나는 점에서 큰 pit가 발견되는 것으로 보아 석출된 탄화물의 영향임을 알 수 있으며 보론이 28ppm인 시편의 공식사진인 (f)는 공식억제제로 작용하는 SO₄²⁻과 Cl⁻이 함께 공존한 전해액에서 관찰된 pit morphology¹³⁾와 비슷함을 보이고 있어 B₄O₇²⁻이 공식억제제 역할을 하므로서 완전한 공식형태를 보이고 있음을 확인할 수 있다.

4. 결 론

AISI 304 스테인리스강에 보론을 첨가하였을 때 내식성에 미치는 석출물의 영향을 전기화학적 방법과 전자현미경 조사를 통해 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 304 스테인리스강의 예민화정도는 보론함량이 24ppm에서 28ppm으로 증가함에 따라, 또 예민화 시간이 길어짐에 따라 증가한다.
2. EPR시험후의 주사진자현미경 사진으로 확인한 입계부식은 예민화가 증가할수록, 보론함량이 많아질수록 심하게 나타난다.
3. 보론함량이 많을수록 부동태 파괴전위는 증가하며 재부동태화전위는 감소한다.
4. 보론 함유 304 스테인리스강은 예민화시간을 짧게 하면 공식의 크기나 생성자리가 감소하며 보론이 증가된 경우 완만한 침식형태를 보인다.

후 기 : 본 연구는 1991년도 포항종합제철주식회사의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. A. A Tullmin et al, Corrosion, Vol. 44, No. 9 (1988) p. 664.
2. R. O. Carson et al., Handbook of Stainless Steels, McGraw-Hill Inc., (1977) p. 4-48.
3. N. D. Tomashov et al, Corrosion, Vol. 20, (1964) p. 161.
4. M. Smialowski et al, Corrosion Sci., Vol. 9, (1969) p. 123.
5. E. Lunarska et al, Corrosion, Vol. 31, No. 7, (1975) p. 231.
6. E. A. Loria, J. Met., 31, (1979) p. 137.
7. Vlandimir Cihal et al, Corrosion Sci., Vol. 10, (1970) p. 875.
8. W. Schatt et al, Corrosion Sci., Vol. 9, (1969) p. 869.
9. H. J. Engel et al, Z. Phys. Chem., Vol. 20, (1959) p. 113.
10. N. D. Green et al, Corrosion, Vol. 21, (1964) p. 15.
11. 박재현, 김관휴, 대한금속학회지, Vol. 23, No. 9, (1985) p. 38.
12. 최한철, 김관휴, 대한금속학회지, Vol. 24, No. 10, (1986) p. 48.
13. 최한철, 김관휴, 대한금속학회지, Vol. 29, No. 10, (1991) p. 979.
14. M. B. Ives et al, 11th Icc, Firenze, Vol. 87, (1990).
15. Y. C. Lu et al, Corrosion Sci., Vol. 29, (1989).
16. I. L. Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, (1981) p. 174.
17. F. P. A Robinson and W. G. Scurr, Corrosion, Vol. 33, No. 11, (1977) p. 408.
18. R. Otterberg, Swedish Inst. for Metals Research Report No. 1753 (1983).
19. H. J. Goldshmit, J. Iron Steel Inst. 209 (1971) p. 900.
20. D. Guttman-Senicourt and J. L. Strudel, Mem. Sci. Rev. Met., 71 (1974) p. 329.