

오스테나이트계 스테인리스강의 공식 저항성에 미치는 S 및 Ni의 영향

김 태 규 · 김 규 영

포항공과대학교 철강대학원

Effect of S and Ni on Pitting Resistance of Austenitic Stainless Steel

Tae Kyu Kim and Kyoo Young Kim

Graduate School of Iron and Steel Technology

Pohang University of Science and Technology

To reduce production costs of stainless steel, most steel-making companies try to reduce the Ni content in austenitic stainless steel. The reduction in Ni content, however, leads to increase in the δ -ferrite content in austenitic stainless steel and this δ -ferrite is considered to give a negative effect on the pitting resistance. The sulfide inclusions, particularly manganese sulfide inclusions, provide nucleation sites for pitting corrosion. Previous studies of the effects of sulfide on pitting corrosion focused on the mechanistic understanding of sulfide inclusion as a nucleation site for pitting. However, the effect of S content has not yet been extensively studied with respect to the formation characteristics of sulfide inclusion and pitting potential. In this study, the effects of S and Ni content on the pitting corrosion of AISI type 316L stainless steel are examined. The effects of the microstructure and sulfide morphology of the Ni reduced alloy and the pitting behavior are also studied. Pitting corrosion is investigated using 3.5 % NaCl+1 N H₂SO₄ and 3.5 % NaCl solution by anodic polarization.

The increase of S content led to the increase in the amount and size distribution of sulfide inclusion, but the size of sulfide inclusion was not directly proportional to the S content. The increase of S content of Ni-reduced steel accelerated the dissolution rate in the active/passive transition region and decreased the pitting potential. Pits were initiated in the vicinity where the sulfide inclusions such as Fe-Cr-Mn-S and Fe-Cr-Mn-Ti-S were present. Although the complex oxide/sulfide inclusions were also shown to be susceptible to pitting, the sulfide surface seemed to be more so. The reduction in Ni content decreased pitting resistance due to an increase in the number of the inclusions as well as an increase in the amount of δ -ferrite.

Keywords : pitting corrosion, Ni, S, sulfide inclusion, δ -ferrite, MnS, pits.

1. 서 론

Ni 및 S 함량은 스테인리스 품질을 결정짓는 내식성과 관련된 현장 생산기술에 많은 영향을 미치고 있다. 특히 Ni함량은 동일한 내식 특성을 나타낸다면 그 함량을 낮추는 것이 가격경쟁력 측면에서 바람직하기 때문에 최근에 Ni 함량을 낮추는 방안이 현장 엔지니어링에 중요한 부분을 차지하고 있다. 그러나 오스테나이트 안정화 원소인 Ni함량이 감소되면 미세조직상에 잔류 δ -페라이트의 분율이 높아지게 되고 그에 따라 공식 등을 유발하게 되어 내식성이 저하되는 것으로 알려져 있다.¹⁾ 일반적으로 페라이트 분율이 높은 이상 스테인리스강은 강한 내식성을 나타내지만 오스테나이트 스테인리스강에는 미량의 잔류 δ -페라이트가 존재할 경우에 내식성이 저하되는 경향을 뚜렷이 나타낸다고 보고되고 있다.²⁾ 반면 A. P. Bond 등은 미량의 잔류 δ -페라이트(3%이하)가 존재할 경우에는 공식전위에 미치는 영향이 그리 크지 않으며 다른 변수에 민감한 영향을 받는다고 설명하여, 잔류 δ -페라이트는 공식에 영향을 미치는 주요한 인자라고 말하기 어렵다고 하였다.³⁾ 또한 15% 이상의 잔류 페라이트를 갖는 스테인리스강에서는 공식저항성이 상당히 증가한다고 보고되었다.^{2,4)}

S 함량은 스테인리스강 중에 MnS와 같은 개재물을 형성시키는 중요한 역할을 하며 MnS는 공식 등을 유발시키는 핵생성 자리 역할을 하는 것으로 보고된다.⁵⁾ 황화물의 형태는 주로 열연공정 중에 압연 방향으로 늘어나는 FeS, MnS등의 "유형 I" 개재물과 구형의 형태로 존재하는 TiS, CaS, CrS와 같은 "유형 II" 개재물로 크게 구분된다. 내식성에 미치는 황화 개재물의 영향은 용해도 측면에서 고려되는데 TiS, CrS와 같은 유형 II의 개재물은 산성용액에서도 용해도가 낮아 쉽게 용출이 되지 않는 경향이 있기 때문에 유형 II 형태의 형성이 조장되고 있다.^{5,6)} 스테인리스강 중 공식의 개시점 역할을 하는 개재물로 가장 널리 알려진 것은 MnS인데, 개시 기구에 대한 연구는 최근까지 심도 있게 연구되어왔다. 스테인리스강의 공식과 가장 관계가 깊은 인자들은 염화물 이온(Cl^-), 황화물의

용출에 따라 형성된 티오황산(thiosulfate : $S_2O_3^{2-}$) 이온, 부동태 표면을 오염시키는 단원자 황(S), 그리고 공식(pit)구멍 안에 형성된 $MnCl_2$ 의 임계 농도 등으로서 이 인자들과의 상관관계에 따라 공식이 진행된다고 보고되고 있다.⁷⁻¹¹⁾ 그러나 최근까지의 연구결과는 MnS가 공식을 유발하는 핵생성 자리 역할을 하는 기구학적인 역할만을 보여주고 있을 뿐, S 함량에 따른 개재물의 형성 경향이 공식에 미치는 영향에 대해서는 보다 정확한 이해가 요구된다.

따라서 본 연구에서는 현재 요구되고 있는 낮은 함량의 Ni를 함유하면서도 내식성이 보장될 수 있는 오스테나이트계 스테인리스강 개발을 위하여 기본적으로 요구되는 개재물과 δ -페라이트가 공식 특성에 미치는 영향을 조사하고자 하였다. 실험재료로서는 일반적인 AISI 316L, 스테인리스강(이하 316L강) 조성의 시편과 316L강 조성에서 Ni 함량을 줄이고 대신 Mn 함량을 높인 시험 강종을 사용하였으며, 이 두 강종 간에 나타날 수 있는 부식 특성, 특히 S함량과 잔류 δ -ferrite가 공식특성에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편제조

본 실험에 사용된 316L강은 기본조성을 바탕으로 제작한 강(12%Ni)과 Ni 함량을 2% 줄이고 Mn으로 대체한 강을 각각 용해하였다. 강종별로 S 함량은 각각 40 ppm과 100 ppm으로 조정하였다. 시료는 실험실 규모의 진공용해로에서 30 kg의 잉곳(ingot)을 만들고, 1250°C, Ar 가스 분위기에서 5시간 30분 유지한 후 압연하여 얻어진 15 mm 두께의 후판재이다. 이렇게 얻어진 강들의 조성을 Table 1에 나타내었다. 그리고 Ni 함량에 따라 강종에 남아있는 잔류 δ -ferrite 량을 알아보기 위하여 페리스코프(ferriscope)를 사용하여 측정하였다. 이후 316L강의 기본조성을 가진 강종은 Ni 비하향재, Ni함량을 감소시킨 강종은 Ni하향재라 부르게 된다.

Table 1. Chemical composition of 316L stainless steel test specimens

316L	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Ti	N
Alloy A	0.02	0.54	0.71	0.020	0.004	17.55	12.19	2.19	0.013	0.03
Alloy B	0.02	0.52	0.70	0.020	0.010	17.50	11.96	2.19	0.015	0.03
Alloy C(Ni reduced)	0.02	0.49	1.25	0.020	0.004	17.10	10.17	2.19	0.020	0.03
Alloy D(Ni reduced)	0.02	0.54	1.30	0.020	0.010	17.09	10.38	2.21	0.023	0.03

2.2 청정도 및 개재물 분석

S 함량 및 Ni 함량에 따른 강의 청정도를 알아보기 위해 화상분석기(image analyzer)를 이용하였다. 이때 분석배율은 500배로 하였으며 분석영역은 50개 지역을 분석하였다. 청정도 지수는 잘 연마된 시편의 표면을 500배 배율로 개재물을 관찰하여, 전체 관찰면적 내에서 개재물이 차지하는 면적비로써 나타내게 된다. 그리고 이때 개재물 수 및 개재물 크기 또한 조사하였다.

개재물 종류를 분석하기 위해 유기용매(10% 아세틸아세톤 : $C_2H_8O_3 + 1\%$ 사메틸아모늄염화물 : $C_4H_9N + 1\%$ 메타놀 : CH_3OH)를 이용하여 시편 표면을 약 24시간 정전위 하에서 용출시킨 후 그 용액을 여과하여 잔사를 얻었다. 얻어진 잔사를 주사전사 현미경(SEM)과 미세전자분석기(EPMA)를 통해 형상 및 조성을 분석하였다. 특히 EDS(energy dispersive spectroscopy) 분석시 S와 Au를 구별하기 어렵기 때문에 탄소코팅을 하여 분석하였다.

2.3 전기화학분석

각 강종의 시편별로 전기화학 및 공식 특성을 평가하기 위해 압연재 표면을 이용하여 디스크의 형태로 시편을 제작하였다. 전기화학 분석 전에 시편은 모두 10분간 균질화 열처리를 행하였다. 시험용액은 3.5%NaCl+1N H_2SO_4 와 3.5%NaCl을 사용하였다. 이때 기준전극으로는 포화감홍전극(SCE: saturated calomel electrode)을 사용하였고, 전위 주사속도(scan rate)는 0.5 mV/sec로 하였다. 시험용액은 전기화학실험 전에 용존산소를 제거하기 위해 질소가스로 탈기시켰고, 또한 실험 중에도 질소가스를 계속 흘려주었다. 실험 후 발생한 공식부위에 대해서 SEM과 EPMA로 분석하였다.

3. 실험결과

3.1 미세조직관찰

Fig. 1은 S와 Ni 함량의 변화에 따른 316L강의 미세조직을 나타내고, Ni 하향재(Fig. 1c, 1d)의 결정립이 Ni 비하향재(Fig. 1a, 1b)보다 더 미세한 결정립을 가지는 것을 알 수 있다. 그러나 두 강종 모두 S 함량 변화에 따른 미세조직은 거의 동일한 결정립 크기를 나타내고 있다. 이처럼 두 강종 모두 동일한 조건하에서 열처리를 행하였으나, 두 강종간에 결정립 크기가 다른 이유는 Ni 함량을 낮추었기 때문에 오스테나이트 안정화 원소인 Ni이 비하향재에 비해 충분치 않아 형성된 높은 δ -페라이트 분포와 Mn 함량이 증가함에 따라 MnS등의 개재물이 입계에 석출되어 결정립 성장을 억제하기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 두 강종의 잔류 페라이트 분율을 알아보기 위하여 페리스코프(ferroscope)를 이용하여 페라이트 분율을 측정하였고, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 페라이트 양은 전반적으로 표면부가 중심부에 비하여 약 두배 이상 높게 관찰되었으며, Ni 하향재(Alloy C, D)가 Ni 비하향재(Alloy A, B)보다 절대적으로 많은 양이 관찰되었다.

3.2 청정도 및 개재물 분석

청정도 지수는 500배의 배율로 50개 영역을 관찰하여, 관찰된 영역에서 개재물이 차지하고 있는 면적비를 말한다. Fig. 3은 500 배로 관찰된 영역에 존재하는 개재물 분포를 보여주는 것으로, 횡축은 발견된 개재물의 크기를, 종축은 개재물의 수를 나타낸다. 그러나 개재물 수는 황화물과 산화물을 구별하지 않고 관찰한 결과이다. 강종별로 나타난 청정도 지수는 Alloy D(100 ppm S 의 Ni 하향재)

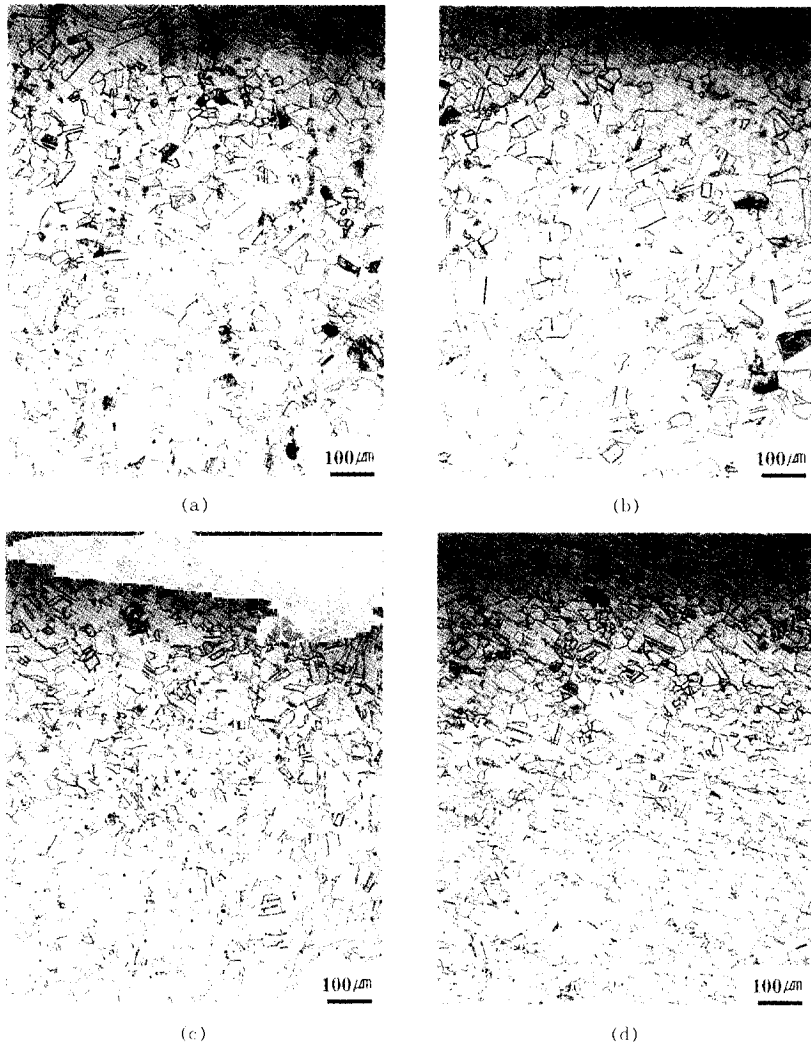


Fig. 1. Microstructure of 316L stainless steel specimens. (a) Alloy A, (b) Alloy B, (c) Alloy C, (d) Alloy D.

에서 0.8%를 나타내었고, 나머지 시편에서는 0.1%로 낮은 값을 나타내었다. 또한 석출물 분포를 살펴보면 Ni 비하향재(Fig. 3a)와 Ni 하향재(Fig. 3b) 모두 S 함량에 관계없이 약 1~2 μm 정도의 석출물이 가장 많이 나타나는 분포를 보였다. 그러나 전체 석출물 수를 살펴보면 Ni 비하향재의 경우는 S 함량이 40 ppm에서 100 ppm으로 증가함에 따라 개재물 수가 약간 증가하고 있으나, Ni 하향재의 경우 100 ppm S를 함유한 시편(Alloy D)에서 40 ppm S를 함유한 시편(Alloy C)보다 훨씬

많은 석출물이 관찰되었다. 특히 1~2 μm 범위의 석출물은 Alloy D에서 Alloy C보다 약 2배가량 더 많이 관찰되었다. 이상의 결과로부터 Ni 비하향재보다 Ni하향재, 특히 Alloy D(100 ppm S)에서 많은 수의 개재물이 관찰된 것은 MnS 형태로 쉽게 석출될 수 있는 Mn과 S 함량이 높기 때문으로 생각된다.

또한 S 함량에 따라 형성되는 개재물의 형태 및 종류를 알아보기 위하여 Ni 비하향재 시편인 Alloy A(40 ppm S)와 Alloy B(100 ppm S)에 대

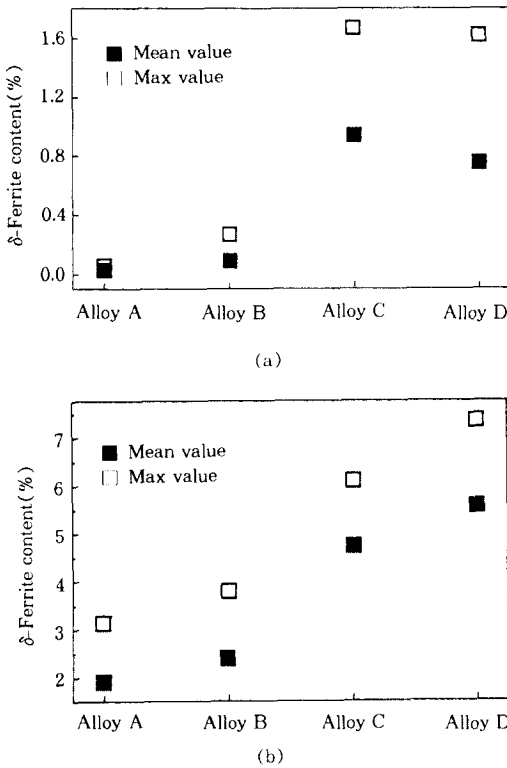


Fig. 2. Distribution of δ -ferrite present in 316L stainless steel specimens. (a) surface, (b) center.

해 잔사분석(residue analysis)을 행하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 개재물 크기는 개재물 분포 분석(Fig. 3)에서 보였듯이 S 함량에 따라 반드시 증가하지는 않았다. 또한 두 시편에서 주로 발견된 황화물은 복합 개재물인 Fe-Cr-Mn-S 및 Fe-Cr-Ti-Mn-S의 형태로 개재물을 구성하는 성분 원소에서는 차이가 없었다. 특히 공식 개시점으로 알려져 있는 MnS는 단독으로 존재하는 경우는 매우 드물었으며, 존재하더라도 굉장히 미세하였다. 복합 개재물에는 낮은 생성에너지를 갖는 원소인 Ti, Al, Si 등도 다수 존재하였다. 특히 Ti은 산화물, 질화물 등의 개재물 형성이 매우 용이할 뿐 아니라 황화물 형성에도 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.⁶⁾ 따라서 표면에 Ti_xO_x , Ti_xS_x 의 생성이 조장되어 MnS계 황화물 형성에 Ti_xS_x 및 Ti계 산화물이 혼재할 것으로 판단된다.

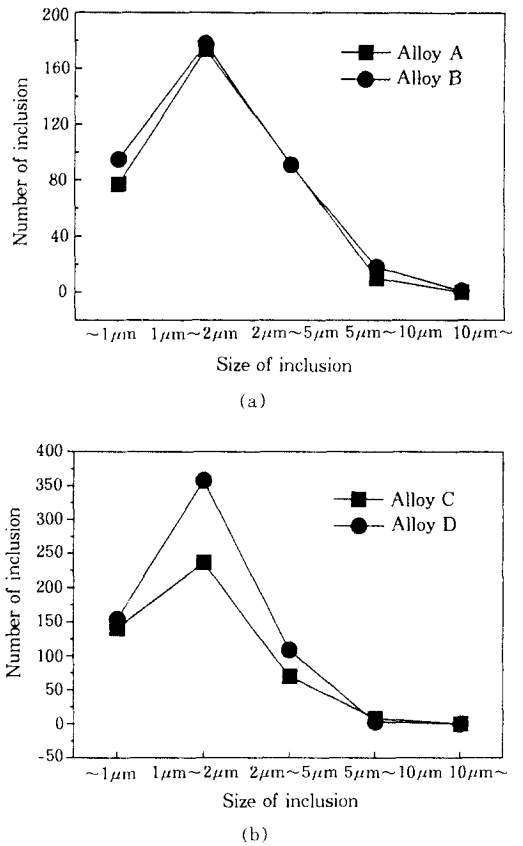


Fig. 3. Distribution of the size and number of inclusions present in 316L stainless steel specimens. (a) Alloy A and B, (b) Alloy C and D.

3.3 전기화학 실험 결과

3.3.1 S 함량이 내식성에 미치는 영향

양극분극실험을 통하여 내식성을 평가하는 방법은 스테인리스강과 같이 수용액에서 부식으로 인한 무게 감량이 적은 금속의 일반적인 부식특성을 단 시간내에 측정할 수 있는 장점이 있다. 특히 부동태 전류 밀도와 공식전위는 강종별로 나타나는 상대적인 내식성을 비교하는데 매우 유용하다. Fig. 5는 3.5% NaCl+1N H₂SO₄ 용액에서 Ni하향재와 비하향재에 대한 양극분극 실험한 결과를 나타낸다. Ni 비하향재에 대한 양극분극 거동(Fig. 5a)에서는 S의 함량에 따라 큰 차이를 보이지 않고 있다. Ni 하향재(Fig. 5b)의 경우, S 함량이

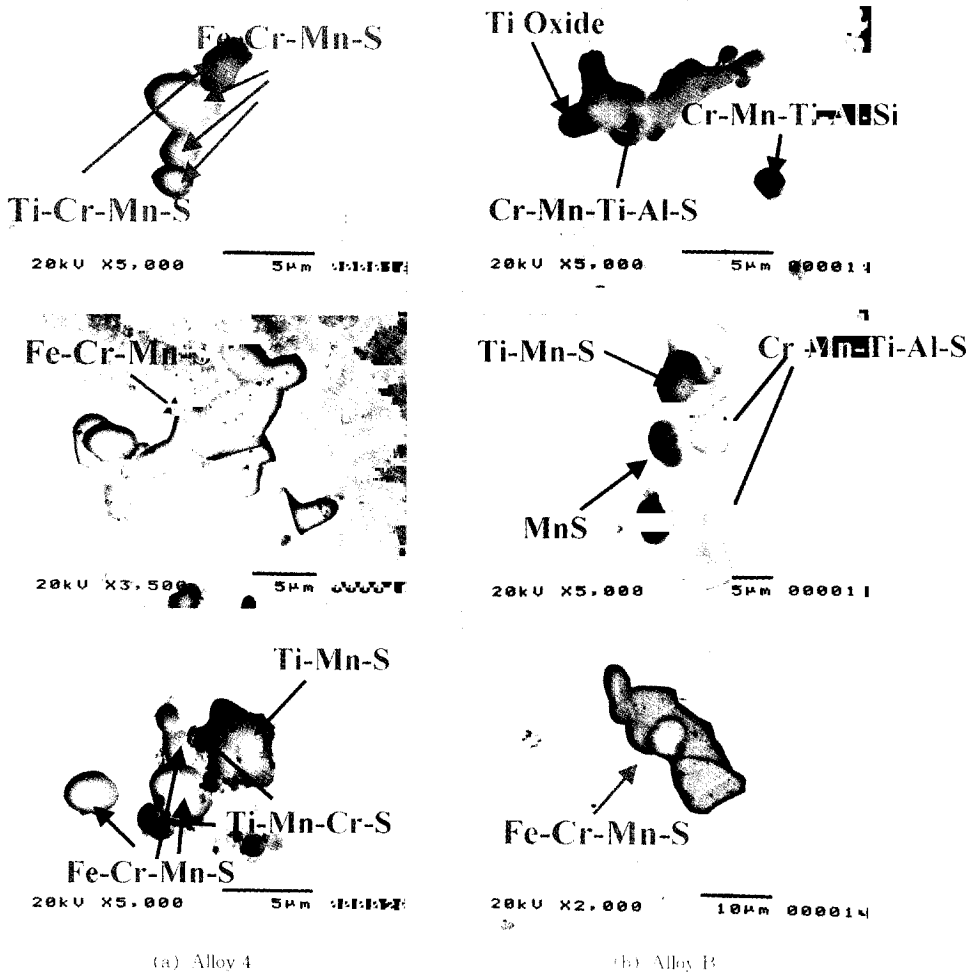


Fig. 4. Typical morphology of inclusions observed by SEM analysis on the residues of inclusions. (a) Alloy A, (b) Alloy B.

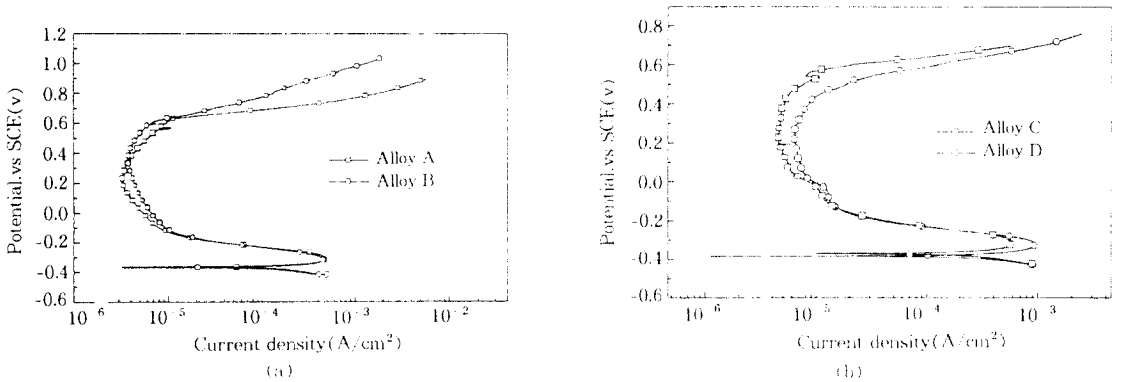
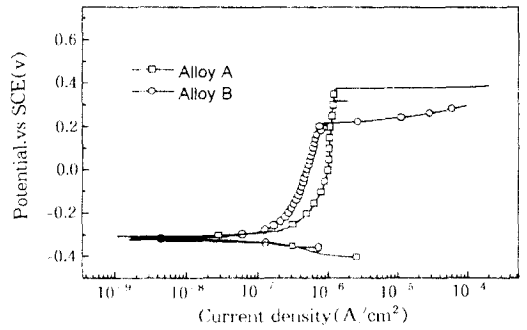


Fig. 5. Effect of S content on anodic polarization behavior tested in deaerated 3.5% NaCl + 1N H₂SO₄ solution at room temperature.

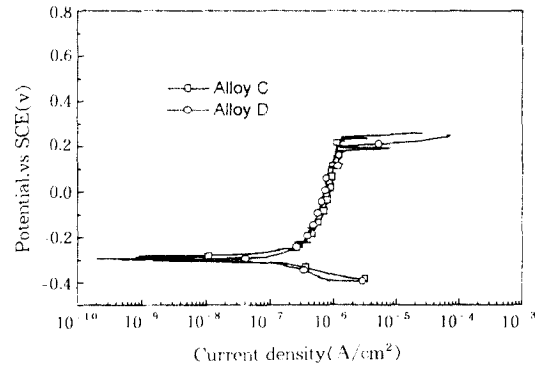
증가할수록 활성/부동태 전이영역에서 뿐만 아니라 부동태 영역에서도 전류밀도가 약간 증가하는 것을 알 수 있다. 그리고 공식전위는 Alloy A, B와 C에서는 약 600mV에서 나타나고 있고, Alloy D에서는 약 500mV에서 나타나고 있다. 이것은 측정도 측정에서 Alloy A, B 그리고 C에서는 0.1% 정도로 비슷하나 Alloy D가 0.8% 로 가장 나쁘게 나타난 것, 즉 Alloy D에서는 다른 시편보다 공식 발생 사리가 될 수 있는 개재물이 더 많기 때문으로 생각된다. 그리고 공식전위가 S 함량에 따라 크게 차이를 보이지 않는 것은 시험용액 중에 존재하는 SO_4^{2-} 이온이 Cl^- 이온의 흡착을 막는 역할이 중요하게 작용하기 때문으로 생각된다.¹²⁾

공식현상에 대하여 좀더 알아보기 위하여 3.5% NaCl용액에서 양극분극 실험을 행하였고, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Ni 비하향재에 대한 양극분극 기동 결과(Fig. 6a)에서 알 수 있듯이 Alloy A(40 ppm S)에서는 공식전위가 약 400 mV, 그리고 Alloy B(100 ppm S)에서는 약 200 mV로서 상당한 차이를 나타내었다. Fig. 3a에서 개재물 분포를 살펴보면 S함량이 높은 Alloy B가 Alloy A에 비하여 개재물의 분포가 약간 높게 나오고 있으나, 5~10 μm 정도의 크기를 가지는 개재물이 40 ppm S보다 100 ppm S에서 더 많은 것을 알 수 있다. 공식 발생은 이렇게 비교적 큰 개재물에서 더 쉽게 나타나기 때문에 100 ppm S를 가지는 Alloy B가 더 낮은 공식전위를 가지는 것으로 생각된다.

Ni 하향재(Fig. 6b)에서는 공식전위가 Alloy C(40 ppm S)에서는 250 mV, Alloy D(100 ppm S)에서는 200 mV에서 관찰되어 두 시편 사이에 약 50 mV의 차이를 보였다. Ni 하향재의 공식전위는 Ni 비하향재인 Alloy A보다 약 200 mV 정도 낮았으나, Alloy B와는 비슷한 전위를 나타내었다. 이렇게 Ni 하향재의 공식전위가 Ni 비하향재에 비하여 낮게 나타난 것은 Ni 하향재에 함유된 Mn의 양이 Ni 비하향재에 비하여 상대적으로 높기 때문인 것으로 생각된다. 스테인리스강에 함유된 S가 공식성에 미치는 영향은 S 함량 단독의 영향으로 결정되기 보다는 황화물을 이루고 있는 주요 원소들과 복합적으로 영향을 미치는 것으로 보고되고



(a)



(b)

Fig. 6. Effect of S content on anodic polarization behavior tested in deaerated 3.5% NaCl solution at room temperature.

있다.¹¹⁾ Fig. 7에 보인 바와 같이 5% NaCl 용액에서 공식전위는 측정된 결과, 여러 스테인리스강에서 Mn 함량이 약 0.4% 이하가 되면 S 함량에 상관없이 공식전위가 급격하게 높아진다는 것이 보고되었다.¹¹⁾ 또한 Fe-13%Cr-0.3%S 조성의 마르텐사이트계 스테인리스강에서 Mn 함량에 따른 Mn계 황화물에 포함된 Cr 함량에 대한 연구 결과, 강중 Mn의 함량이 약 0.5% 이하에서 황화물에 함유된 Cr 함량이 급격히 증가되는 것으로 알려져 있다. 높은 S 함량을 가지는 마르텐사이트 스테인리스강에서의 결과를 오스테나이트계 스테인리스강에 적용하기 위하여는 보다 체계적인 연구가 필요하지만 공식전위는 Mn계 황화물에서의 Cr 함량과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있고, 황화물에 함유된 Cr 함량이 높을수록 공식전위는 높아진다고 볼

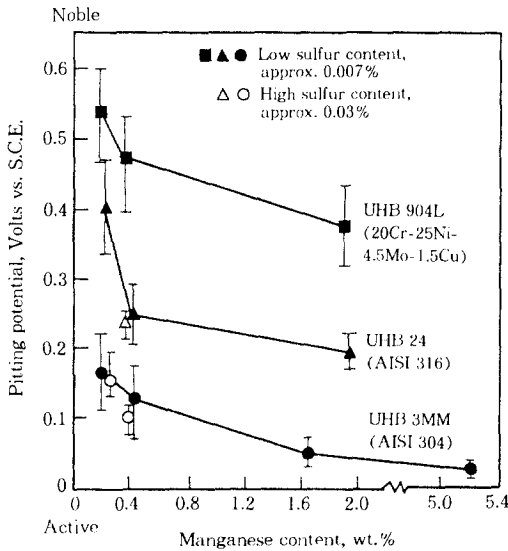


Fig. 7. Effect of manganese content on the pitting potential of various stainless steels in 5% NaCl solution.¹⁾

수 있을 것이다. 따라서 Ni 하향재가 Ni 비하향재보다 높은 Mn 함량을 가지고 있어 Fe-Cr-Mn-S과 같은 황화물에서 Cr 함량이 상대적으로 낮고, 이러한 황화물에서 쉽게 공식이 발생할 수 있을 것으로 생각된다. 따라서 Ni 하향재에서 공식전위가 비슷하게 나타나는 것은 Fe-Cr-Mn-S 계 황화물이 쉽게 용해될 수 있고, 주로 이러한 황화물에서 공식이 시작되기 때문인 것으로 추측된다.

3.3.2 Ni함량이 내식성에 미치는 영향

최근 들어 고내식성 스테인리스강에 다량 함유되어 있는 고가인 Ni함량을 줄이고자 하는 노력이 현장에서 요구되어 많은 연구가 진행되고 있다. 따라서 본 연구에서는 Ni 비하향재와 Ni하향재에 대해 각각의 전기화학특성을 비교하였다. Fig. 8은 청정도가 0.1% 정도를 나타내는 Alloy A(12%Ni)와 C(10%Ni)를 서로 비교하였다. Fig. 8a에서 보이는 바와 같이 3.5% NaCl+1N H₂SO₄ 용액에서 두 강은 활성/부동태 전이영역, 부동태 전류밀도, 공식전위에서 미세한 차이를 보일 뿐 그리 큰 차이는 보이지 않고 있다. 그러나 3.5% NaCl용액에서는 Fig. 8b에서 보이는 바와 같이 양극분극거동

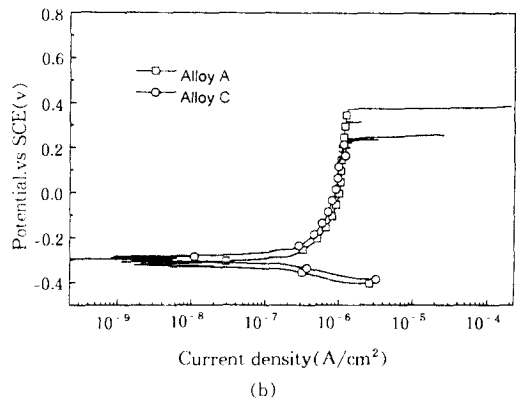
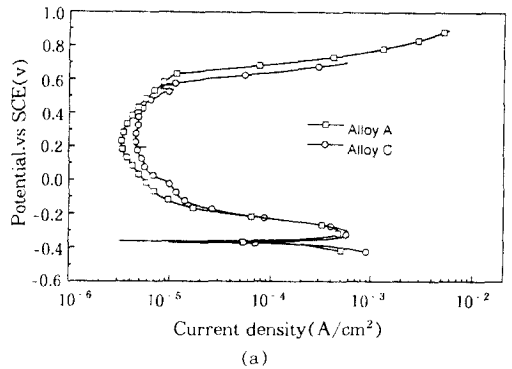


Fig. 8. Effect of Ni content on anodic polarization behavior tested at room temperature. (a) in deaerated 3.5% NaCl+1N H₂SO₄ solution, (b) in deaerated 3.5% NaCl solution.

에서 Alloy A가 Alloy C보다 약 200 mV 정도 더 높은 공식전위를 나타낸다. 이것은 오스테나이트 안정화원소인 Ni이 감소하게 되면 강중에 존재하는 페라이트 분율이 증가하기 때문인 것으로 판단된다.

4. 고찰

스테인리스강의 표면에 개재물 형태로 존재하는 산화물과 황화물은 부동태 및 공식특성에 크게 영향을 미치기 때문에, 상용화된 스테인리스강종에 대하여 개재물이 공식특성에 미치는 영향에 관하여는 많은 연구가 이루어져 왔다. 그러나 고가의 Ni 함량을 줄이고 Mn 함량을 상대적으로 높인 오

스테나이트계 스테인리스강에 대하여는 산화물, 황화물 외에도 δ -페라이트 등의 영향이 복합적으로 작용하기 때문에 공식특성에 대한 이해가 아직 부족하며 많은 연구가 요구되고 있다. 여기서는 Ni과 Mn 함량 변화에 따른 오스테나이트계 316L강에서 표면에 존재하는 황화물, 산화물, δ -페라이트, 그리고 미세조직의 변화가 공식특성에 미치는 영향에 대해 고찰하고자 한다.

4.1 개재물이 공식저항성에 미치는 영향

황화물의 종류를 알아보기 위하여 행한 산사분석 결과(Fig. 4)에 의하면 표면에 존재하는 개재물은 MnS가 단독으로 형성되기 보다는 대부분의 개재물이 Cr, Fe, Ti 등의 원소와 복합적인 형태를 갖는 것으로 관찰되었고, 개재물 크기는 S 함량에 따라 직접적으로 영향을 받지 않았다. MnS는 단독으로 존재하기 보다는 Ti계, Si계의 산화물 및 황화물과 공존하였으며, 단독으로 존재하는 경우에는 크기가 매우 미세하였다. 따라서 공식현상은 MnS 보다는 주로 복합황화물 혹은 산화물과 황화물이 혼재되어 있는 개재물에서 발생할 것이다. 이를 알아보기 위하여 공식발생 부위를 SEM을 사용하여 관찰하고, 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 공식이 발생한 부위에는 대부분 개재물이 존재하였고, 이 개재물들은 EDS 로 분석한 결과, MnS, Fe-Mn-S, Ti-Mn-S 및 Fe-Cr-Mn, Fe-Cr-Mn-Al계 황화물 등으로 판명되었다. Fig. 10은 공식부위에 대한 EPMA 분석 결과로 Mn, Ti 그리고 S의 분포를 보여준다. 산사분석을 통한 개재물 형상 관찰결과(Fig. 4)로부터 Ti-Mn-S 개재물은 2~5 μm 정도의 구형모양을 나타내고 있고, 핏트(pit) 형상이 공식발생전의 Ti-Mn-S 개재물 모양과 거의 일치하고 있다. 이것은 황화물이 용해되면서 공식발생 자리를 제공한다는 것을 의미한다.

또한 Fig. 11에서 보인 것처럼 산화물 주변에서도 용출의 흔적이 나타났는데 이점에 대해서는 몇 가지 측면에서 고려해 볼 수 있다. 첫째, 산화물과 기지의 조직은 완전히 일치할 수 없기 때문에 계면에는 미소틈새(micro-crevice)가 존재하게 된다. 따라서 미소틈새부식(micro-crevice corrosion)이 발생

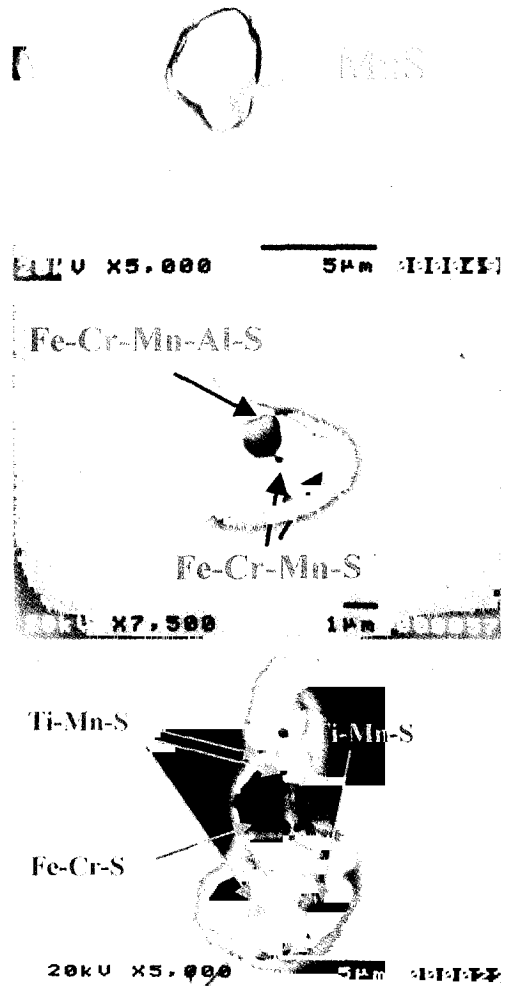


Fig. 9. Pit morphology observed in the vicinity of sulfide clusters present in 316L stainless steel specimens.

하여 부동태 피막이 형성될 수 없는 국부영역에서 용출이 일어났다고 할 수 있다. 둘째, 표면에 노출된 개재물 중에는 MnO와 같은 수용성 산화물도 존재하게 된다. 물론 강 중 존재하게 되는 산화물의 대다수는 불용성 산화물인 TiO_2 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 을 형성한다. 그러나 산화물의 안정도는 pH에 따라 변하게 되는데 안정한 산화물인 Al_2O_3 도 pH가 3.2정도로 낮아질 경우에는 Al^{3+} 가 훨씬 안정

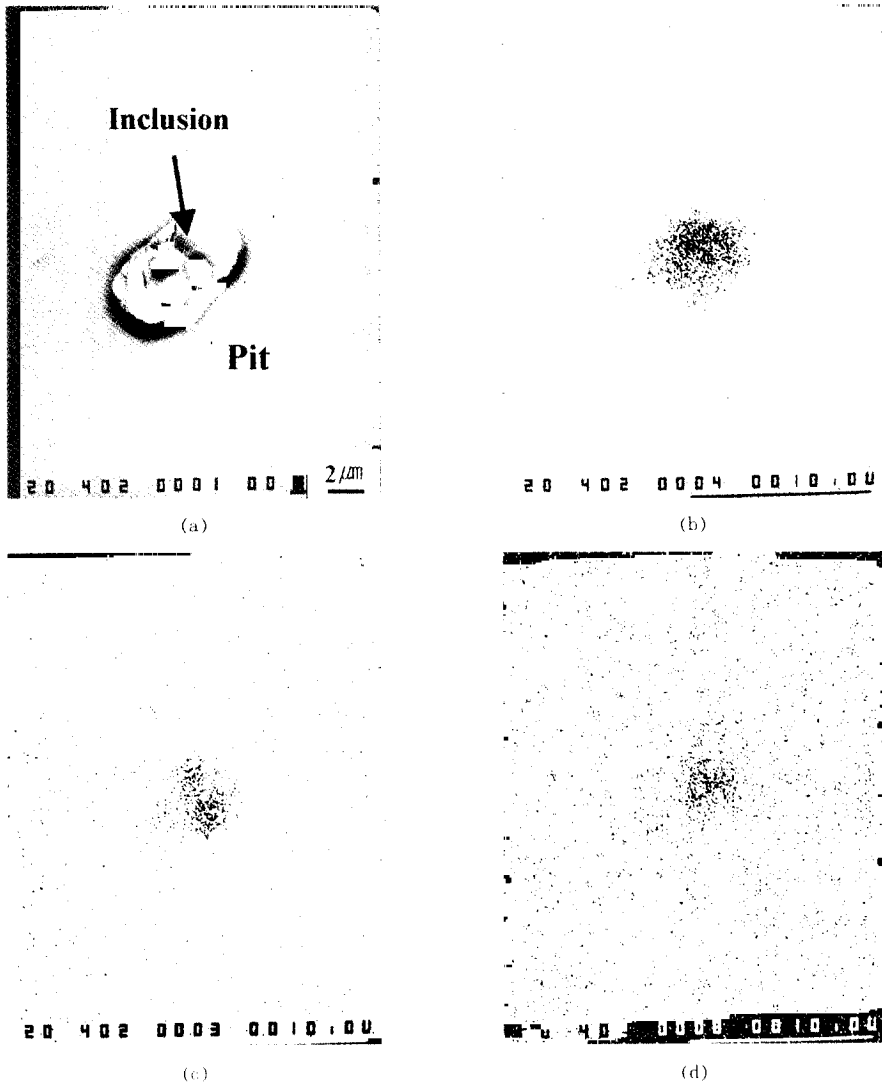


Fig. 10. EPMA mapping on the pit developed in the vicinity of a sulfide inclusion. (a) SEM image, (b) S mapping, (c) Ti mapping, (d) Mn mapping.

하기 때문에 용해될 수 있다.¹⁰⁾ 또한 TiO_2 는 $pH=0$, Cr_2O_3 는 $pH=1.5$ 이하에서는 용해되어 이온의 상태로 변하게 된다. MnO 와 같은 산화물은 pH 가 9이하인 경우에 이온상태가 더 안정하게 되므로 MnS 와 거의 유사한 기동을 보인다.¹⁰⁾ 그러므로 수용성 산화 개재물은 부동태 피막이 형성되는 높은 전위에서는 안정한 형태로 존재하지 못하고 용출되어 공식을 유발할 수 있다. 셋째, 산화물 주변에

미세하게 석출된 MnS 계 황화물이 용출되어 미소 틈새를 보다 쉽게 형성시켜 국부영역의 용출을 일으킨다고 할 수 있다. 이러한 측면에서 개재물의 양이 많은 경우에는 표면에 노출된 개재물의 종류와 상관없이 공식을 유발할 수 있는 핵생성자리 (nucleation site)가 상대적으로 많이 존재하기 때문에 공식유발이 용이할 것으로 예상된다. Fig. 11에서 보인것 처럼 공식 발생 개시점의 개재물에

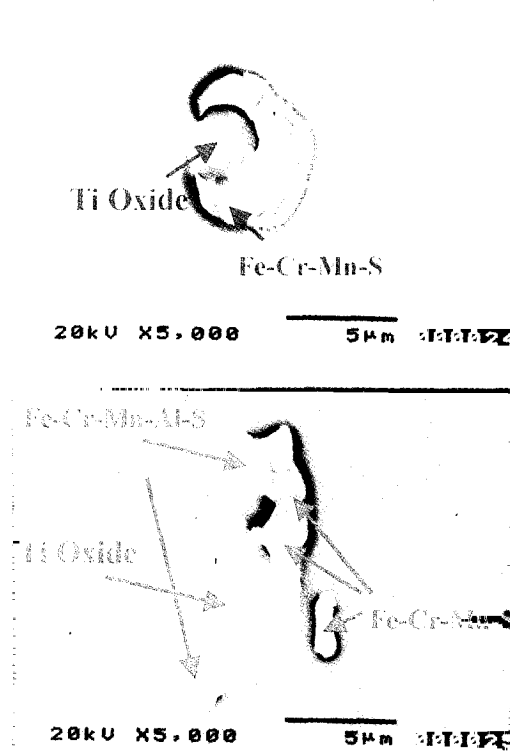


Fig. 11. Pit morphology observed in the vicinity of complex oxide/sulfide clusters present in 316L stainless steel specimens.

대한 EDS 분석 결과 대체적으로 산화물 주위에는 황화물이 관찰되었다. 따라서 산화물 주위에서 발생하는 공식은 산화물 주위의 황화물이 용해되어 미세 틈새를 제공하여 공식이 진행되는 것으로 생각된다.

이로부터 Fig. 12에 보인 것처럼 산화물과 황화물이 공존하는 경우에 발생하는 공식반응 모델을 제시할 수 있다. 초기에는 미세한 MnS계 황화물의 용출이 시작되면서 식 (1)과 식 (2)의 전기화학적/화학적 반응이 일어나게 된다. 이 때 개재물과 금속기지 사이에 미세틈새가 생성되면 식 (3)과 같은 Cr의 가수분해로 인해 pit 내부의 pH가 낮아진다.

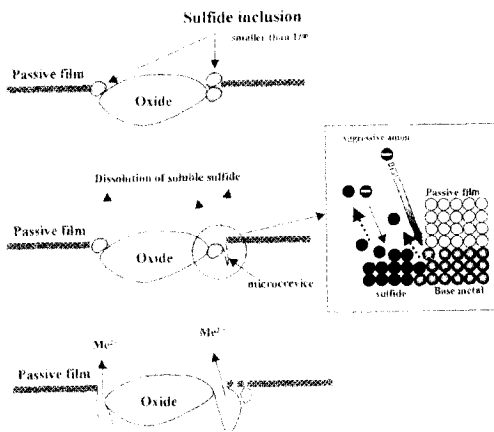
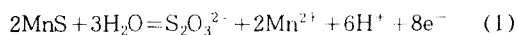
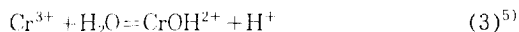
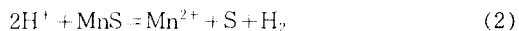


Fig. 12. Schematic diagram illustrating dissolution model for pitting occurred in the vicinity of complex oxide/sulfide clusters present in 316L stainless steel.



이러한 pH 저하는 계속해서 외부의 염소이온 (Cl⁻)을 pit 내부로 유입시키게 되고 MnS계 황화물의 용출을 가속시키게 된다. 또한 단원자 황(S)의 형성에 따라 표면에 안정된 부동태 피막 형성을 어렵게 한다.⁸⁾ 황화물의 완전 용출 후 산화물과 기지사이에는 국부적인 미소틈새(micro-crevice)를 형성시킨다. 국부적으로 노출된 부분은 노출되지 않은 넓은 부동태 피막에 대하여 상대적으로 양극이 된다. 국부적인 양극은 넓은 영역을 차지하고 있는 음극 반응과 동가(equivalence)의 전자를 주고 받아야 되기 때문에 용출이 가속되고 12에 따라 공식이 발생할 것으로 판단된다.

4.2 δ-페라이트가 공식저항성에 미치는 영향

Fig. 3에 보이는 δ-페라이트 분포에서 보는 바와 같이 표면부에서도 Ni하향재(Alloy C, D)의 경우에는 평균 1% 가량의 잔류 δ-페라이트 분포를 나타내고 있다. 높은 페라이트 분포를 나타내는 것은 오스테나이트 안정화 원소인 Ni함량을 낮추었을

때 생긴 결과로 Schaeffler식($Ni_{eq} = (\%Ni) + (\%Co) + 0.5(\%Mn) + 0.3(\%N) + 30(\%C)$)을 통해 쉽게 알 수 있다. 최근까지 발표된 보고에 따르면, 이강 스테인리스강과 같이 높은 δ -페라이트 분포를 보이는 경우에는 강한 내식성을 나타내지만 오스테나이트계 스테인리스강에 미량의 δ -페라이트가 존재할 경우에는 내식성 저하에 뚜렷한 경향을 나타낸다고 하였다.²⁾ 그러나 A. P. Bond 등은 미량의 δ -페라이트(3%이하)가 존재할 경우에는 공식전위가 페라이트 보다는 다른 변수(개재물 등)에 민감한 영향을 받는다고 하였다.³⁾ 즉 공식에 미치는 미량의 δ -페라이트는 주요한 인자라고 말하기 어렵다고 예측하였다. 따라서 δ -페라이트는 페라이트의 형성으로 인해 생긴 결정립계면이 개재물이 석출될 수 있는 영역을 제공함으로써 개재물의 용출 거동과 함께 공식현상에 상호 나쁜 영향을 끼칠 것으로 예상된다.

본 실험에 사용된 재료는 1% 가량의 낮은 δ -페라이트 분포를 보이고 있기 때문에 부동태 특성에 미치는 영향은 입계에 석출된 개재물의 양과 동시에 고려해야 될 것으로 판단된다. Fig. 8a에서 보였듯이 비슷한 청정도, 즉 비슷한 정도의 개재물 수를 가지고 있지만 시편의 표면부에서 다른 페라이트 분포를 가지는 Alloy A(<0.01% δ -ferrite)와 Alloy C(1% δ -ferrite)의 공식전위는 거의 차이를 보이지 않지만, 이와는 달리 개재물 양과 페라이트 양에서도 차이를 보이고 있는 Alloy B와 D를 서로 비교한 Fig. 13을 보면 공식전위가 큰 차이를 보이고 있다. 비하향재 Alloy B에 비해 Ni하향재 Alloy D는 활성/부동태 전이영역의 부식 속도는 약 5배 가량의 심한 용출 차이를 나타내고 있으며, 부동태 전류 밀도도 상대적으로 크고, 공식전위도 약 200 mV 정도 낮았다. Alloy D는 청정도가 0.8% 인데 반하여 Alloy B는 청정도가 0.1%로서 Alloy D는 강 중에 더 많은 개재물을 함유하고 있고, Ni 함량을 줄임으로써 δ -페라이트의 분율이 증가하여 이에 따라 결정립 크기도 감소한 것과 같이 복합적인 작용에 의하여 공식전위의 차이를 설명하는 것이 가능하다. Alloy D의 경우에는 결정립 크기가 작고 개재물의 양이 많기 때문에 입계에 석출

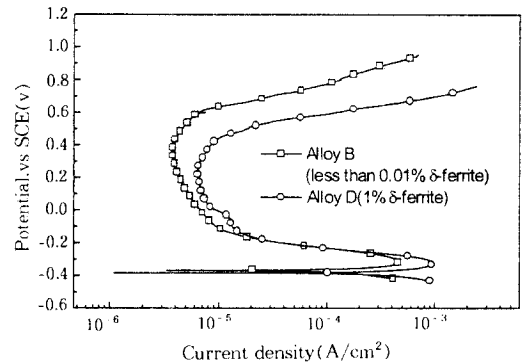


Fig. 13. Effect of inclusion and δ -ferrite present in 316L stainless steel on anodic polarization behavior tested in deaerated 3.5% NaCl+1N H₂SO₄ solution at room temperature.

된 개재물의 양이 비하향재에 비해 상대적으로 많다. 따라서 다수의 개재물이 페라이트상의 입계에 석출되면 다른 부위에 비해 공식에 훨씬 민감할 것으로 예측할 수 있다. 이러한 이유로 페라이트가 높은 경우에는 공식전위가 상대적으로 낮아진다고 할 수 있다. 오스테나이트 상 안정화 원소인 Ni함량의 감소에 따른 δ -페라이트의 양의 상승, 미세조직 측면에서는 결정립 크기가 작아져 상대적으로 불균일 점이 증가했으며 S 함량이 증가함으로 인해서 보다 많은 개재물이 표면에 존재하기 때문인 것으로 판단된다.³⁾

5. 결 론

일반적인 AISI 316L 스테인리스강 조성의 시편과 316L강 조성에서 Ni 함량을 줄이고 대신 Mn 함량을 높인 시험 강종을 사용하여 S함량과 잔류 δ -페라이트가 공식특성에 미치는 영향을 조사한 결과를 다음과 같이 요약할 수 있다.

1. 황화물의 종류는 Ni 함량에 관계없이 주로 Fe-Cr-Mn-S 형태로 관찰되었으며, Ti, Al, Si 등과 같은 복합황화물을 형성하기도 하였다. 그리고 TiO₂와 같은 산화물과 함께 혼재하는 황화물도 관찰되었으며, MnS 단독으로 존재하는 경우는 크기가 극히 미세하고 소량으로 존재하였다.

2. 10% Ni 조성의 316L강은 12% Ni 조성의

316L강에 비해 S의 함량이 증가할수록 내공식성이 현저하게 떨어진 결과를 보였다. 이것은 개재물 뿐만 아니라 잔류 δ -페라이트도 내식성을 저하시킨 것으로 판단되었다. 특히 잔류 δ -페라이트는 강 중에 존재하는 개재물과 함께 복합적으로 작용하여 공식전위를 더욱 떨어뜨리는 역할을 한 것으로 판단된다.

3. 공식은 단독으로 존재하는 MnS뿐 아니라 Fe-Cr-Mn-S계 황화물에서도 발생하였고, 특히 산화물 혹은 산화물과 황화물이 혼재하는 자리도 공식 핵생성 역할을 하였다.

References

1. A. J. Sedricks, Corrosion of Stainless Steels, Chapter 4, A Wiley-Interscience Publication, NY (1979).
2. A.J.Sedricks, *Corrosion*, **42**, 376 (1986).
3. A. P. Bond et al, paper presented at NACE *Corrosion/75*, Preprint No.159 (1975).
4. C. S. M. Lombardi, L. V. Ramanathan, *Corrosion Prevention & Control*, **10**, 140 (1997).
5. G. Wranglen, *Corr. Sci.*, **14**, 331 (1974)
6. R. D. Pehkle, T. Fuwa, *Inter. Mat. Rev.*, **30**, 125 (1985).
7. M. A. Baker, J. E. Castle, *Corr. Sci.*, **4**, 667 (1993).
8. P. Marcus, Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, Chapter 8, Edited by P. Parcus and J. Oudar, Marcel Dekker Inc., NY. (1995).
9. R. Ke, R. Alkire, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1573 (1995).
10. M. A. Baker, J. E. Castle, *Corr. Sci.*, **33**, 1295 (1992).
11. G. S. Eklund, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 467 (1974).
12. I. L. Rosenfeld, *Corrosion*, **37**, 371 (1981).