

슈퍼오스테나이트 스테인리스강의 해수환경에서 온도에 따른 전기화학적 특성

황현규¹ · 김성종^{2,†}

¹목포해양대학교 대학원, 전라남도 목포시 해양대학로 91
²목포해양대학교 기관시스템공학부, 전라남도 목포시 해양대학로 91
(2021년 11월 2일 접수, 2021년 11월 26일 수정, 2021년 11월 26일 채택)

Electrochemical Characteristics of Superaustenitic Stainless Steel with Temperature in Sea Water

Hyun-Kyu Hwang¹ and Seong-Jong Kim^{2,†}

¹Graduate school, Mokpo national maritime university, Haeyangdaehak-ro, Mokpo-si, Jeollanam-do, 58628, Korea

²Division of marine engineering, Mokpo national maritime university, Haeyangdaehak-ro, Mokpo-si, Jeollanam-do, 58628, Korea

(Received November 02, 2021; Revised November 26, 2021; Accepted November 26, 2021)

In this investigation, the electrochemical characteristics of superaustenitic and general austenitic stainless steels were compared by conducting potentiodynamic polarization experiment with varying temperatures in natural seawater solution. From the result of the potentiodynamic polarization experiment, the corrosion rate of UNS S31603 was found to be 17 times faster than that of UNS N08367 under the most severe corrosion conditions. The relationship between the corrosion rate by maximum damage depth and the corrosion rate by the corrosion current density was expressed as α value for each stainless steel. The α value of UNS S31603 under all temperature conditions was higher than that of UNS N08367 under similar conditions. This means that UNS S31603 is more prone to localized corrosion than UNS N08367. UNS S31603 expressed pitting type damages under all temperature conditions as shown by SEM analysis results. The pitting damage rapidly grew at the relatively poor grain boundaries. Damage on UNS N08367 was not clearly represented at 30 °C and 60 °C, and slight intergranular corrosion damage was observed on the entire surface at 90 °C.

Keywords: UNS S31603, UNS N08367, Sea water, Temperature, Potentiodynamic polarization

1. 서론

스테인리스강은 다양한 환경에서 금속 표면에 얇은 산화피막을 형성하여 우수한 부식저항성을 갖는다. 이로 인해 해양플랜트산업, 석유화학산업 그리고 원자력 발전소 등 다양한 산업 분야에 적용되고 있다. 스테인리스강 표면에 형성된 부동태 산화피막의 내식성은 산화피막에 함유된 다량의 크롬과 몰리브데넘의 영향으로 부동태 피막이 안정화되어 향상된다 [1]. 그러나 일반 스테인리스강의 구조물들은 해수환경에서 공식이나 틈부식과 같은 국부부식으로 많은 문제가 발생한다 [2]. 해수환경 내 포함된 염소 이온은 대략 22000 ppm의 많

은 함량을 포함하고 있으며, 이는 다른 할로겐 원소(Br, F)보다 부동태 피막 파괴에 상당한 영향을 미친다 [3]. 이에 따라 1960년대 공식 저항성을 높이기 위해 크롬, 몰리브데넘 및 질소의 함량을 높인 슈퍼오스테나이트 스테인리스강이 개발되었다 [4]. 슈퍼오스테나이트 스테인리스강은 50% 이하의 철과 높은 함량의 크롬, 몰리브데넘, 질소 및 니켈을 포함한 스테인리스강을 의미한다. 공식이나 틈부식과 같은 부식에 대한 저항성은 크롬, 몰리브데넘 및 질소 함량에 의해 결정되며, Lorenz 등은 이러한 화학적 조성고 공식 저항성의 관계를 식으로 나타내었다 [5]. 이를 공식 저항 등가치수(Pitting resistance equivalent number, PREN)로 정의였으며, 산출된 값은 모든 스테인리스강의 공식 저항을 비교하는데 사용된다. 현재 슈퍼오스테나이트 스테인리스 강은 고가이기 때문에 화학적 조성을 조절함으로써 최적 함금

[†]Corresponding author: ksj@mmu.ac.kr

황현규: 석사과정, 김성종: 교수

을 개발하여 사용 중이다 [6].

해수환경에서 일반오스테나이트 스테인리스강(UNS S31603)과 개발된 슈퍼오스테나이트 스테인리스강의 틈부식과 공식을 비교하는 연구가 활발히 진행 중이다. S. Nagarajan 등은 상온의 천연해수에서 동전위 분극실험을 통해 UNS S31603과 UNS R20033의 틈부식에 대한 연구를 수행하였으며 [2], UNS S31603과 UNS N08926에 대하여 해수환경에서 동전위 분극실험을 통해 두 금속의 부동태 거동과 전기화학적 특성을 비교하였다 [7]. 또한 GLatha 등의 연구는 해수환경에서 온도에 따라 UNS S31603과 UNS N06022에 대하여 동전위 분극실험을 통해 공식 저항성을 비교하였다 [3]. 이와 같이 다양한 부식 환경에서 UNS S31603과 슈퍼오스테나이트계 스테인리스강에 대하여 동전위 분극실험을 통한 부식 특성과 공식 저항성 연구는 수행되었으나, UNS S31603과 UNS N08367에 대하여 해수에서 온도 변수에 따라 두 금속을 비교하는 연구는 전무하다. 온도는 금속표면에 형성된 산화피막의 안정성에 따라 부식속도에 영향을 미치는 인자이며 온도 상승에 따라 염소이온의 가수분해가 촉진되기 때문에 재료의 수명에 영향을 미친다.

따라서 본 연구에서는 천연해수에서 UNS S31603과 UNS N08367에 대하여 온도변수에 따른 동전위 분극실험을 실시하여, 각 조건에서의 전기화학적 거동과 손상 정도를 비교 분석하였다

2. 실험방법

해양 환경용 일반오스테나이트 스테인리스강인 UNS S31603과 슈퍼오스테나이트 스테인리스강인 UNS N08367에 대하여 천연해수에서 온도변수에 따라 동전위 분극실험을 수행하였다.

Table 1은 본 연구에 사용된 UNS S31603과 UNS N08367의 화학조성을 나타낸 것이다. 공식 저항성 등가 지수(PREN = %Cr + 3.3%Mo + 16%N)의 산출 식에 기

인하여 UNS S31603과 UNS N08367을 선정하였다 [8]. UNS S31603과 UNS N08367은 각각 23.6과 45.6으로 산출되며, 공식 저항 등가지수가 2배일 때 전기화학적 특성을 비교하기 위해 선정하였다. 시험편 가공은 미세 절단기를 사용하여 20 mm × 20 mm로 크기로 가공하였으며, 이는 시험편에 냉각수가 공급되어 열변형을 최소화하였다. 가공된 시험편 표면은 에머리페이퍼(Emery paper) # 600까지 단계적으로 연마하였다. 가공 과정에서 발생한 이물질을 제거하기 위해 초음파 세척 후 아세톤과 증류수로 세척하였다. 시험편은 건조기에서 완전 건조시킨 후 전기화학실험을 위해 제작된 1 cm²의 유효면적만 노출시킬 수 있는 홀더에 삽입하여 실험을 수행하였다. 전기화학셀 구성요소는 은/염화은(Ag/AgCl) 기준전극, 백금 대응전극을 사용하였다.

Table 2는 천연해수의 성분을 나타낸 것이다. 온도 조건은 30, 60 및 90 °C에서 수행하였다. 본 실험에 사용된 해수용액은 상온에서 충분한 시간경과 후 용존산소를 측정하였으며, 실험 중 실험 용기를 밀폐하여 용존산소 변화를 최소화하였다. 전기화학실험은 단시간 내에 재료의 부동태 거동과 국부부식 저항성을 평가할 수 있는 동전위 분극실험을 수행하였다. 실험 전 안정화 시간으로 1,800초 동안 침지 후, 분극전위는 개로전위 기준 -0.25 V에서 순방향으로 시작하여 1.2 V까지 1 mV/s의 주사속도로 수행하였다. 동전위 분극실험 후 부식전류밀도는 타펠외삽법(Tafel extrapolation method)을 이용하여 산출하였다. 전기화학적 실험 후 Image J 소프트웨어를 통해 시험편의 손상 비율을 산출하였으며, 3D 분석현미경 및 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM)을 이용하여 표면을 관찰 및 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1a와 b는 각각 UNS S31603과 UNS N08367에 대하여 천연해수용액에서 온도에 따라 동전위 분극곡선을 나타낸 것이다. UNS S31603과 UNS N08367 모두

Table 1. Chemical compositions of UNS S31603 and UNS N08367 (wt%)

	Ni	Cr	Mo	C	Si	Mn	P	S	Cu	N	Fe
UNS S31603	10.19	16.7	2.03	0.023	0.60	1.05	0.034	0.0028	0.282	0.012	Bal.
UNS N08367	24.62	20.6	6.44	0.015	0.27	0.72	0.017	0.001	0.53	0.232	Bal.

Table 2. Chemical composition of sea water

Main component (mg/L)						pH	Dissolved oxygen (mg/L)	Electric conductivity (mS/cm)
SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺			
2,605	17,388	10,414	361	1,215	402	7.9	10.2	49.7

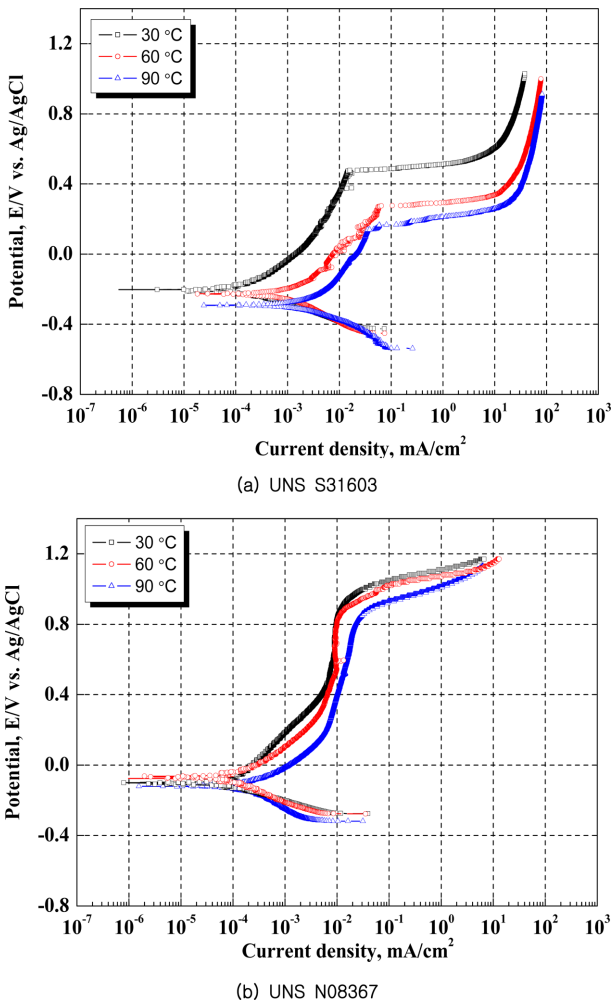


Fig. 1. Potentiodynamic polarization curves for UNS S31603 and UNS N08367 with temperature in seawater

부식전위에서 음극분극으로 진행됨에 따라 전류밀도가 증가하는 경향이 관찰되었다. 본 실험에서의 부식전위에서 -0.25 V까지 실험하여 뚜렷한 화학적 반응은 관찰되지 않았으나 용존산소가 포함된 천연해수용액에서 음극분극이 증가함에 따라 금속표면에서 물, 산소와 전자가 반응하여 수산화 음이온이 발생하는 농도분극($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$)과 물이 분해되어 수소이온과 수산화이온이 발생하는 활성화 분극($2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$)이 관찰될 것으로 예상된다 [9]. 양극분극곡선에 나타나는 부동태 피막에 관한 2가지 가설이 존재한다 [10]. 첫 번째, 염소이온은 물리적 크기가 작기 때문에 산화피막을 통과하여 금속/피막 계면에서 화학적 반응을 통해 금속염화물($FeCl_2$)을 생성한다. 이는 금속염화물($FeCl_2$)이 기 생성된 크롬산화피막(Cr_2O_3)보다 질량적 부피가 더 크기 때문에 부동태피막은 결과적으로 파괴되어 모재는 용액에 노출된다. 두 번째는 염화이온이 국

부적으로 부동태피막에 흡착하여 부동태피막의 두께를 감소시켜 결과적으로 모재는 용액에 노출되어 활성용해 반응($Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$)이 진행된다 [11]. 본 실험에서 UNS S31603의 분극곡선은 부식전위로부터 양극분극이 진행됨에 따라 전류밀도가 조금씩 상승한다. 이는 부동태 피막이 형성하였으나, 염소이온이 부동태피막에 침투하여 모재는 활성용해반응($Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$)이 진행되어 결과적으로 금속염화물($Fe^{2+} + 2Cl^- \rightarrow FeCl_2$)이 발생된 것으로 부동태피막 파괴 가설 중 전자의 경향을 나타낸다. 이후 부동태 피막이 파괴되어 전류밀도가 급격히 증가하는 공식전위(E_{pit})가 관찰되었다. UNS N08367은 $10^{-2} mA/cm^2$ 의 영역에서 전위증가에 따라 전류밀도가 정체되는 부동태구간이 관찰되었다 [12]. 이후 30 °C, 60 °C 및 90 °C 경우, 각각 0.96, 0.89 및 0.85 V에서 공식전위가 발생하여 급격히 전류밀도가 증가하는 구간이 관찰되었다. UNS S31603의 분극곡선에서는 온도 증가에 따라 전류밀도가 증가하는 경향을 나타냈다. 따라서 천연해수환경에서 온도는 UNS S31603에 대하여 전기화학적 특성에 민감하게 작용하여 전위상승에 따라 전류밀도의 꾸준한 상승이 관찰되었다 [13]. 이는 온도 상승에 따라 금속표면의 이온들의 이동성이 증가되어 교환전류밀도가 상승하기 때문이다. 또한 온도에 따른 전류밀도 상승의 주요 요인 중 하나는 평형상수(Equilibrium constant, K)이다 [13]. 평형상수는 가역적인 화학반응이 특정온도에서 평형을 이루고 있을 때, 반응물과 생성물의 농도 관계를 나타낸 것이며, 이는 화학반응이 발생하는 주변 온도에 기인한다. 온도가 상승할수록 평형상수는 커져 반응물이 많이 생성됨을 의미하며 이는 전기화학반응이 활발히 일어남을 의미한다. 그러나 UNS N08367의 천연해수에서 분극곡선은 양극분극과 음극분극 모두 온도변화에 따라 유사한 전류밀도가 관찰되었다. 이는 Mo와 Cr이 함유된 스테인리스강의 부동태 산화피막은 2상 멤브레인으로 형성되며, 함량이 많으면 형성능이 우수해지기 때문이다 [12,14]. 2상 멤브레인은 양이온과 음이온 선택층을 형성하여 내식성을 향상시키는 기구이다. 양이온 선택층은 Cr, Mo이 수산화이온과 반응하여 형성($MoO(OH)_2 + 4OH^- \rightarrow MoO_4^{2-} + 3H_2O + 2e^-$, $Cr(OH)_3 + 5OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^-$)되며, 이는 음이온인 염소이온과 수산화 이온의 침입을 방해하여 모재의 산화반응을 억제한다. 또한 수산화크로뮴과 수산화이온의 탈수소 반응에 따라 형성된 수소이온은 양이온 선택층에 의해 외부로 배출되며 이를 통해 금속표면의 산도는 감소된다. 크롬과 수산화이온의 반응으로 형성된 수산화크로뮴은 양이온 선택층을 형성한다. 수산화크로뮴과 수산화이온은 탈수소화 반응에 의해 분해되어 형성된 산소이온은 양이온 선택층을 통해 이동하여

크롬과 반응함에 따라 부동태 피막을 형성하여 피막은 안정화된다. 이에 따라 온도가 상승하여도 2상 멤브레인을 통해 금속표면의 산화작용을 억제하여 온도의 영향이 미미한 것으로 판단된다. UNS S31603의 부식전위는 30 °C, 60 °C 및 90 °C에서 각각 -0.20, -0.22, -0.29 V이다. 부식전위는 갈바닉 계열에서 부식이 개시되는 정도를 비교하는데 고려된다 [15]. 일반적으로 동일한 조건에서 부식 전위가 귀방향일수록 부식의 개시는 지연되고, 부식 전위가 활성방향일수록 부식의 개시는 먼저 발생된다. 본 실험은 비록 각각의 시험편의 부식전위를 측정했으나 동일한 환경(천연해수용액)과 동일한 변수(온도)에서 두 스테인리스강의 비슷한 전류밀도에 형성된 부식전위를 비교했으므로 부식전위의 비교는 참조가 될 것으로 판단된다. UNS S31603의 부식전위는 온도가 높을수록 부식전위가 활성방향으로 나타나서 부식의 개시가 촉진되는 것으로 사료된다. UNS N08367의 부식전위는 30 °C, 60 °C 및 90 °C에서 큰 차이가 없으며, 약 -0.09 V이다. UNS N08367의 부식전위는 차이가 적기 때문에 부식이 개시되는 정도는 온도의 영향에 민감하지 않은 것으로 판단된다. UNS N08367의 부식전위는 UNS S31603보다 전체적으로 귀방향에 있어, 부식이 개시되는 속도가 UNS S31603에 비해 다소 지연될 것으로 사료된다. 이는 불활성 이온인 N, Cr과 Mo의 함량에 따른 부동태 피막의 안정성이 향상되었기 때문이다 [16].

Fig. 2는 동전위 분극실험 후, 타펠외삽법에 의해 산출된 부식전류밀도 값을 그래프로 나타낸 것이다. 30 °C, 60 °C 및 90 °C에서 부식전류밀도 값은 UNS S31603의 경우, 각각 0.28×10^{-3} , 1.01×10^{-3} 및 3.54×10^{-3} mA/cm²을 나타낸 반면 UNS N08367은 각각 0.78×10^{-4} ,

1.16×10^{-4} 및 2.11×10^{-4} mA/cm²으로 산출되었다. 두 스테인리스강은 온도가 상승함에 따라 부식전류밀도가 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 기본적인 부식 반응에 대한 온도의 영향은 Arrhenius의 방정식을 따르며, 이는 아래와 같다 [17].

$$K = A \exp(-E_a/RT) \quad (1)$$

(K: 반응속도 상수, A: 사전지수 인자, E_a: 결보기 활성화 에너지, R: 몰 기체상수, T: 열역학적 온도)

이 방정식에 따르면 온도 증가에 따라 반응속도 상수가 높아져 반응속도가 빨라진다. 또한 온도 상승은 활성화 에너지를 낮추기 때문에 활성화 에너지 값 이상의 분자들이 증가하여 전기화학적 반응을 촉진시켜 부식반응속도는 가속화된다 [3]. UNS N08367의 부식전류밀도는 전체적으로 UNS S31603보다 낮은 값이 관찰되었다. 특히 온도 변수 중 90 °C에서 가장 높은 차이 값을 나타냈으며, UNS S31603의 부식전류밀도 값은 UNS N08367보다 무려 17배 높은 값을 나타내었다. UNS N08367의 부식전류밀도가 UNS S31603보다 현저히 낮은 원인은 함유된 합금원소의 함량에 기인한 것으로 여겨진다. 이 합금원소는 부동태 산화피막에 영향을 주는 원소인 Mo, N, Cr 및 Cu에 기인한 것으로 사료된다.

Fig. 3은 분극 곡선에서 공식전위 값을 나타낸 것이다. 30 °C, 60 °C 및 90 °C에서 UNS S31603의 공식전위 값은 각각 0.48, 0.27 및 0.17 V를 나타낸 반면 UNS N08367의 공식전위 값은 각각 0.96, 0.89 및 0.85 V로 측정되었다. 공식 전위(E_{pit})는 일반적으로 공식에 대한 저항성의 척도로서 사용된다 [18]. UNS S31603과 UNS

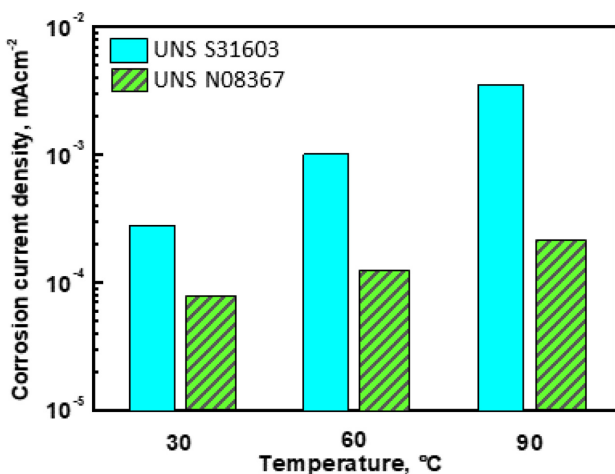


Fig. 2. Comparison of corrosion current density by Tafel analysis after potentiodynamic polarization experiment for UNS S31603 and UNS N08367 in sea water

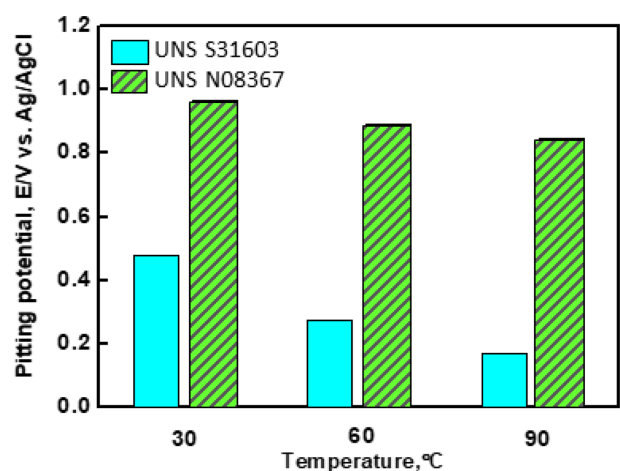


Fig. 3. Comparison of pitting potential after potentiodynamic polarization experiment for UNS S31603 and UNS N08367 in sea water

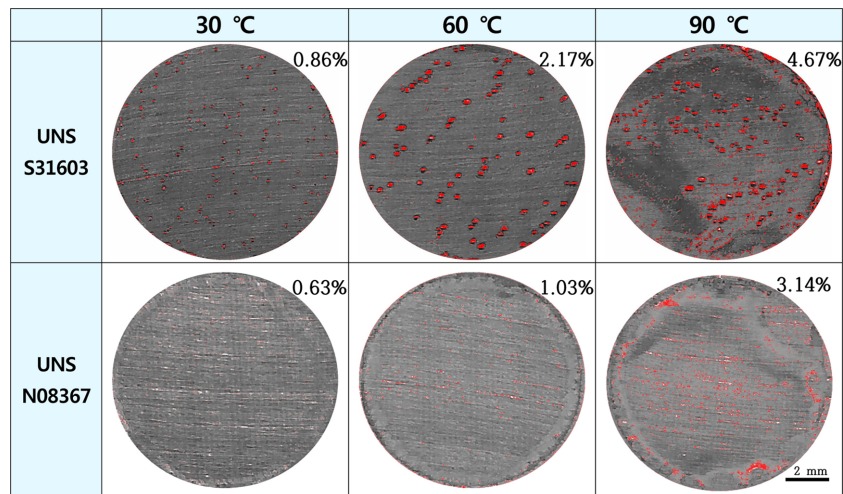


Fig. 4. Appearance and corrosion area ratio after potentiodynamic polarization experiment with temperature for UNS S31603 and UNS N08367 in sea water

N08367 모두 온도 증가에 따라 공식 전위는 낮아졌으므로 공식에 대한 저항성이 저하한다는 것을 의미한다. 부식과정의 구동력은 본질적으로 산소이며 산소는 부식의 진행과 확산에 영향을 미친다 [3]. 부동태 피막의 산소가 고갈되면 그 공간에 염소이온이 침입하여 결국 부동태 피막은 파괴된다. 온도가 증가할수록 부동태 피막 표면의 산화작용이 더 빠르게 진행되므로 부동태 피막은 빠르게 파괴되어 공식에 대한 저항성이 감소된다. 전체적으로 UNS N08367의 공식전위 값은 UNS S31603보다 높아 공식 저항성이 우수한 것으로 사료된다.

Fig. 4는 천연해수용액에서 온도에 따른 동전위 분극 실험 후 부식 비율을 나타낸 것이다. UNS S31603의 손상은 전형적인 타원형의 공식이 발생되었으며, UNS N08367의 손상은 전체적으로 발생한 것으로 관찰된다. UNS S31603의 손상은 Fig. 1a와 같이 부식전위에서 공식전위까지 전위가 상승함에 따라 전류밀도도 꾸준히 증가하여 전면부식의 양상이 발생하였으나, 공식전위에서 전류밀도의 급격한 증가로 전형적인 공식 형태가 관찰되었다. 이와 같은 부식의 형태는 해수 내 포함된 염소 이온에 의한 것이다. 염소이온은 할로젠 이온 중 한 종류로 부동태 피막을 파괴시키고 공식 형태의 손상을 발생시키는데 상당한 영향을 미친다 [19]. 활성화반응에 따라 염화물이 이동하면서 손상된 표면에 염소이온이 집중되어 손상부위 내부의 pH가 감소된다 [15]. 이는 산성화를 촉진시키는 과정은 다음과 같다. 염소이온의 반응은 공식이 발생하는 영역과 공식이 발생되지 않는 영역에서 모두 진행되지만, 공식이 발생하는 영역에서의 산화 반응은 결국 산소 이온의 결핍현상이 발생한다 [10]. 그 결과 공식이 진행되는 영역 내 금속이온(Fe^{3+} , 양이온)이 증가하여 외부의 염소이온(Cl^- , 음이온)은 공

식 내로 이동하면서 전하의 밸런스를 유지시킨다. 따라서 철(Fe^{2+})과 염소(Cl^-)와 반응하여 염화산화철($FeCl_2$)이 생성되는데, 이는 염산(HCl)과 철수산화물($Fe(OH)_2$)로 가수분해된다. 결과적으로 생성된 염산에 의해 pH는 감소하게 된다 [3]. 또한 부동태 피막이 파괴됨에 따라 대음극 소양극의 갈바니 반응으로 인해 공식이 급속히 진행되어 가혹한 부식환경을 형성한다. UNS S31603은 온도 상승에 따라 손상정도는 더 많이 진행되었다. 이는 온도에 따라 공식전위는 낮아졌으며, 이로 인해 실험 종료 시까지 공식이 진행되는 시간이 많아졌기 때문이다. UNS N08367의 손상은 전체적으로 나타났으며, 이는 Fig. 1b에서 관찰되는 부동태 구간으로 인해 공식전위가 높아짐에 따라 실험종료까지 국부 부식되는 시간이 짧아졌기 때문이다. 이는 Mo, Cr 및 N에 의해 부동태 피막의 지속성이 향상되었기 때문으로 사료된다.

Fig. 5는 천연해수에서 동전위 분극실험 후 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. UNS S31603은 육안으로 관찰한 것보다 명확하게 전형적인 타원형의 공식 손상이 관찰되었다. 30 °C의 고배율에서 타원형의 피트 내부 벽은 매끄럽게 관찰되며, 60 °C와 90 °C로 온도가 증가됨에 따라 평탄한 면은 작게 되며, 굴곡(계단)진 영역이 많이 관찰되며, 이는 공식의 지속적인 성장 가능성을 나타낸다 [20]. 또한 모든 온도 조건에서 공식 내부의 한가운데 입체가 뚜렷하게 관찰된다. 입체는 공식에 있어 매우 민감하여 공식이 발생하는데 입체에서 우선적으로 손상이 진행될 가능성이 높기 때문이다 [20]. 90 °C의 경우 입체 내에서 작은 공식이 관찰됨에 따라 입체에서의 공식 발생 가능성을 뒷받침한다. 입체에서 부식이 먼저 발생하는 이유는 화학적인 반응과 물리적인 반응이 동시에 발생되기 때문으로 사료된다. 화학적

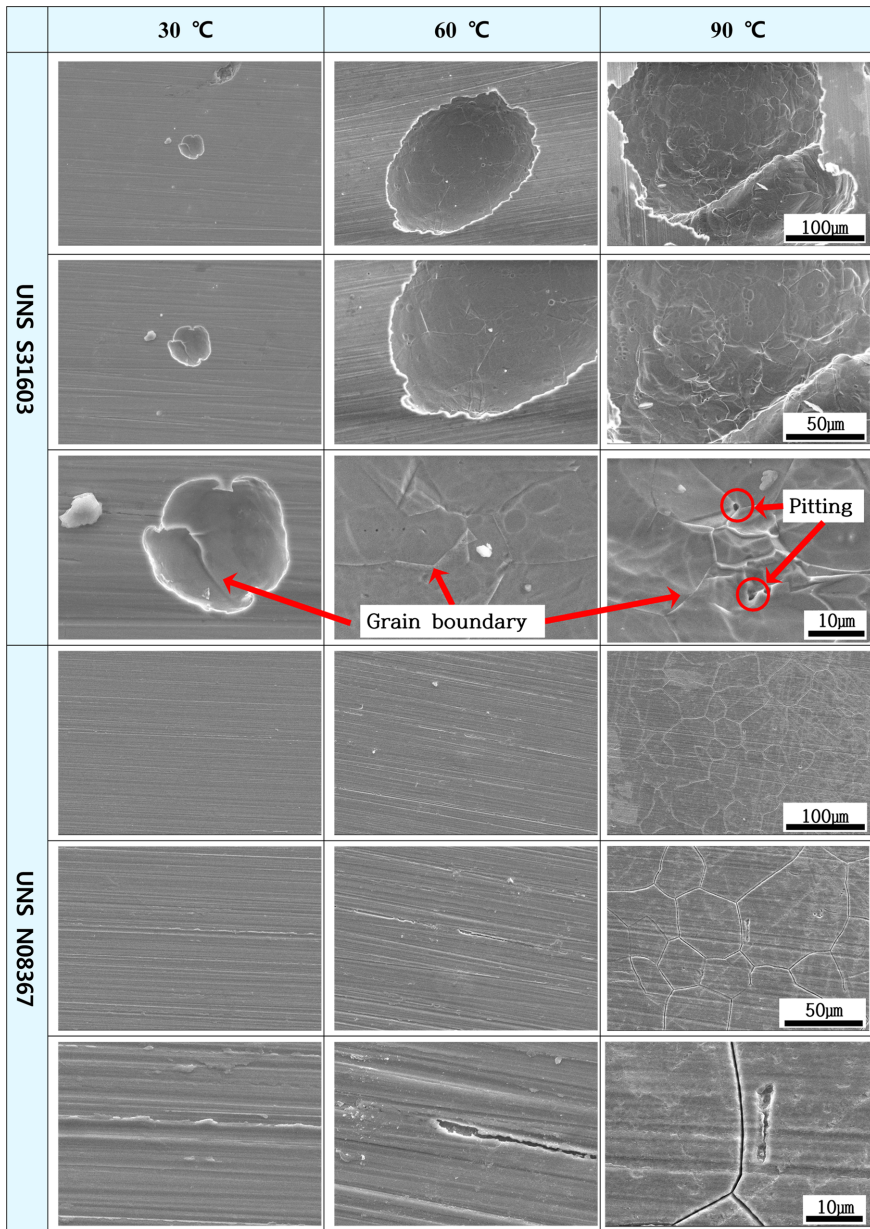


Fig. 5. Surface morphologies after potentiodynamic polarization experiment with temperature for UNS S31603 and UNS N08367 in sea water

반응은 금속과 피막 계면에서 우선적으로 염소이온의 흡착에 따라 발생하며, 이는 염소이온이 금속과 친화적이기 때문이다 [10]. 부분적으로 흡착된 염소이온은 높은 깃스 에너지를 갖고 있어, 부동태 피막의 수화를 촉진시킨다 [21]. 염소이온의 높은 방출에너지에 의해 화학 반응이 연쇄적으로 작용하여 부동태피막의 수화 작용을 촉진시킨다. 그 결과 열역학적으로 에너지가 높은 입계에서 우선적으로 반응이 시작되고 진행된다. 또한 용액/피막 계면에서 염소이온의 흡착을 통해 산소의 빈공간이 감소하여, 양이온은 농축된 산소와 반응하기 위

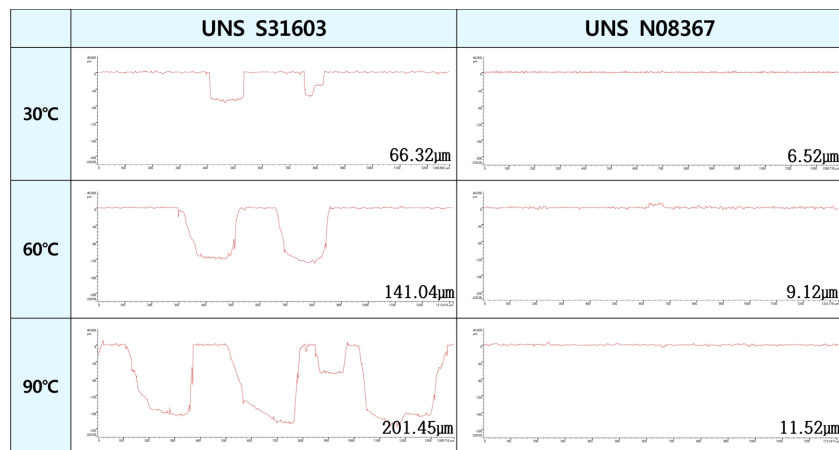
해 용액/피막 계면으로 이동한다. 이동된 양이온은 피막/금속 계면에서 보이드(void) 생성하며, 이에 따라 금속의 국부적인 붕괴를 야기시킨다 [10]. 공식은 물리적 원인의 입계, 전위(Dislocation), 함유된 원소의 교차점에서 진행된다 [20]. 따라서 물리적인 원인과 화학적으로 에너지가 높은 입계에서 먼저 발생할 가능성이 높다.

UNS N08367의 손상은 30 °C에서 연마과정 중 형성된 스크래치만 관찰된다. 이는 과부동태에 도달될 때까지 부동태를 유지하였기 때문이다. 60 °C의 고배율에서 미미하게 국부부식이 진행됨을 확인할 수 있었다. 한편,

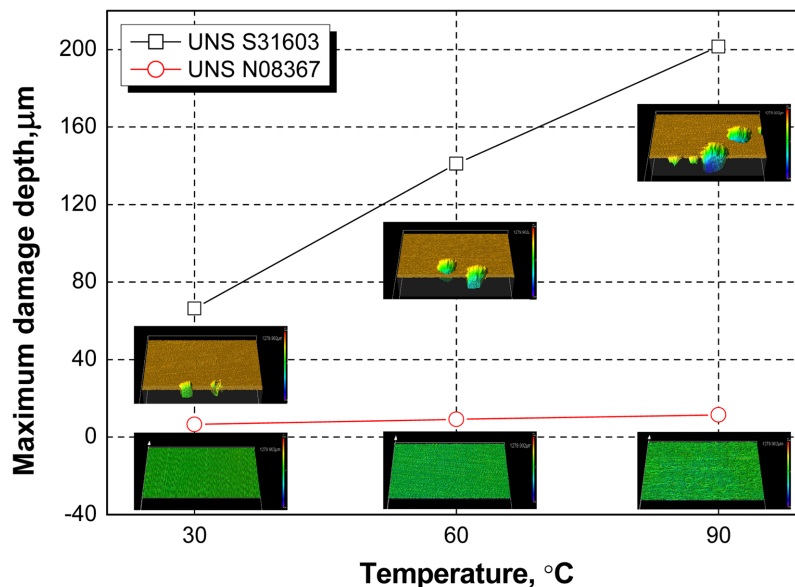
90 °C에서는 상대적으로 열악한 입계에서 부식이 관찰되었다. 이는 온도 상승에 따른 부동태 피막이 30 °C와 60 °C보다 빠르게 파괴되어 입계부식이 발생된 것으로 사료된다. 전체적으로 UNS N08367의 손상이 UNS S31603보다 확연히 지연되었음을 알 수 있다.

Fig. 6은 천연해수에서 온도에 따른 동전위 분극실험 후 최대손상깊이 프로파일(a)과 이를 비교한 그래프(b)를 나타낸 것이다. Fig. 6a에서 최대손상깊이 값은 전체적으로 온도 상승에 따라 증가하였다. 이는 온도 상승에 의해 공식 내 산소이온의 고갈이 빠르게 진행됨에 따라 염소이온(음이온)이 공식 내로 활발하게 이동하여 생성된 염화산화철($FeCl_2$)의 가수분해($FeCl_2 + H_2O \rightarrow$

$2HCl + Fe(OH)_2$)로 인해 산성화가 촉진되었기 때문이다 [10]. 30 °C에서 UNS S31603과 UNS N08367의 최대손상깊이는 각각 66.32과 6.52 μm 이며, 60 °C에서 141.04과 9.12 μm , 90 °C에서 201.45와 11.52 μm 를 나타냈다. Fig. 6b의 그래프에서, 전체적으로 UNS S31603보다 UNS N08367에서 최대손상깊이가 현저히 작게 관찰되었다. 두 조건에서 각각 증가된 폭을 비교해보면, UNS S31603의 경우, 30 °C에서 60 °C의 상승폭은 74.72 μm 이고, 60 °C에서 90 °C의 상승폭은 60.41 μm 로, 온도가 상승할수록 최대손상깊이의 상승폭은 감소한다. 이는 부식이 진행됨에 따라 부식생성물 형성으로 깊이 방향의 부식은 지연된 것으로 사료된다. 반면, UNS N08367의 경



(a) 3D Profile



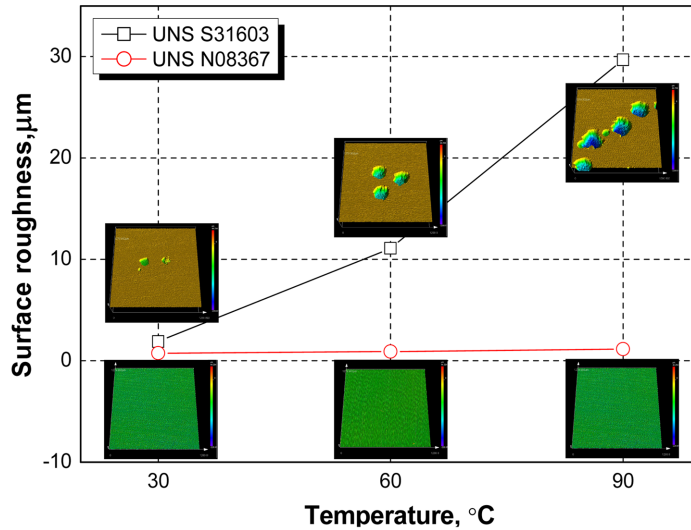
(b) Maximum damage depth

Fig. 6. Maximum damage depth after potentiodynamic polarization experiment with temperature for UNS S31603 and UNS N08367 in sea water

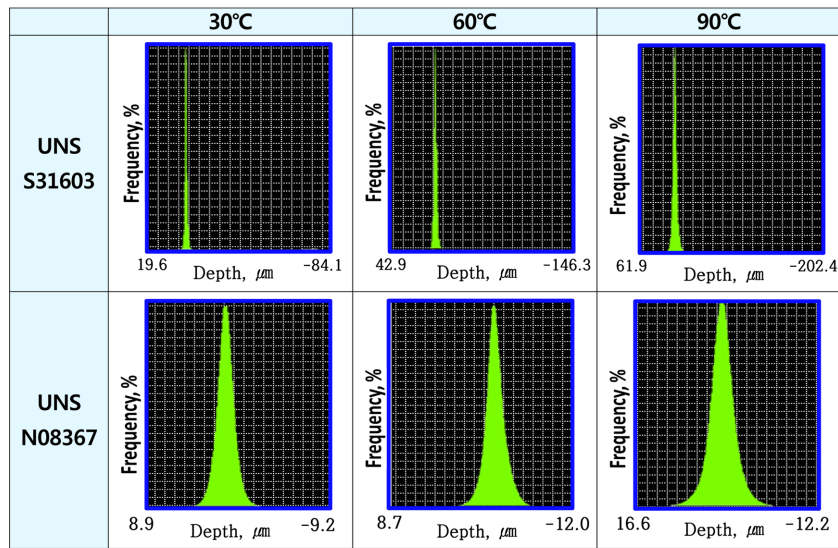
우, 30 °C에서 60 °C의 상승폭은 2.6 μm이고, 60 °C에서 90 °C의 상승폭 2.4 μm이다. UNS N08367의 상승 폭은 UNS S31603보다 현저히 작게 나타났다. UNS S31603의 최대 손상 깊이가 UNS N08367보다 깊은 이유는 함유된 구리 이온의 특성으로 사료된다. UNS N08367의 구리이온은 UNS S31603의 2배이며, 이는 염소이온을 분산시킨다 [16]. 구리이온은 염소이온과 반응하여 공식의 주요인 중 하나인 염소이온의 집중화를 감소시켜 금속 표면의 국부적인 파괴를 상쇄시켜 부식 깊이는 감소하게 된다. 또한 UNS N08367의 Mo, Cr 및 N에 형성된 양이온 선택층을 따라 금속표면의 수소이온은 배출되며, 이에 따라 금속표면에 형성된 산도가 감소되어 깊

이 방향의 부식이 감소된 것으로 사료된다.

Fig. 7은 전기화학 반응에 의해 손상된 표면 거칠기와 깊이 히스토그램을 나타낸 것이다. 금속 표면은 활성용해반응에 의해 양이온이 용액으로 이동함에 따라 금속 표면은 다양한 깊이가 형성된다. 거칠기는 활성용해반응이 많이 진행됨에 따라 증가하며, 이는 부식이 많이 발생된 것으로 판단한다 [22]. 두 스테인리스강의 경우, 온도 증가에 따라 거칠기가 증가하였다. 이는 온도가 상승할수록 전기화학반응이 활발히 발생하였음을 의미한다. UNS N08367의 거칠기는 전체적으로 UNS S31603보다 작기 때문에 활성용해반응은 억제된 것으로 사료된다. 깊이 히스토그램은 금속 표면에 분포된 깊이(변



(a) Surface roughness



(b) Depth histogram

Fig. 7. Depth histogram and surface roughness after potentiodynamic polarization experiment with temperature for UNS S31603 and UNS N08367 in sea water

수)에 대한 값의 빈도수를 퍼센트로 시각화하여 나타낸 그래프이다. X축은 변수인 깊이로, Y축은 금속 표면에 분포된 빈도수를 퍼센트로 나타낸 것이다. 표준 편차란 깊이의 평균으로부터 퍼져있는 정도를 나타내며, 이를 통해 각 깊이가 분포된 경향을 알 수 있다. 따라서 표준편차가 클수록 깊이가 다양하게 분포되어 이는 전면 부식일 가능성이 높다는 의미이다. UNS N08367의 3D 표면은 손상정도가 적기 때문에 90 °C에서 입계부식이 진행됨에도 불구하고 전면적으로 부식된 것처럼 관찰된다. 이로 인해 히스토그램은 넓은 깊이 분포가 관찰된다. UNS S31603의 3D 표면은 공식이 뚜렷하게 발생되었으므로 히스토그램의 깊이 분포는 좁은 형상을 나타내어 국부부식이 발생하였음을 나타낸다.

Fig. 8은 천연해수에서 온도에 따른 동전위 분극실험 후 ASTM-G102에 의거하여 부식속도를 계산하였다 [23]. 계산식은 페러데이법칙(Faraday's law)을 이용하였으며 다음과 같다.

$$Corrosion\ rate = K_1 \frac{i_{corr} EW}{\rho} \quad (2)$$

(EW: Equivalent weight, K_1 : Proportionality constant, ρ : Density in g/cm^3)

UNS S31603은 전반적으로 UNS N08367보다 현저히 높은 부식속도 값을 나타냈으며, 가장 가혹한 조건인 90 °C에서 UNS S31603의 부식속도는 UNS N08367보다 약 17배 빠르게 진행된다. UNS S31603과 UNS

N08367의 부식속도 차이 값은 30, 60 및 90 °C에서 각각 약 2.17×10^{-3} , 9.53×10^{-3} 및 35.43×10^{-3} mm/yr로, 두 시편의 부식속도의 차이는 온도 상승에 따라 증가하였다. 두 스테인리스강 모두 열량이 높아짐에 따라 열에너지가 증가하여 화학반응(일)이 활발하게 진행되었다. 이에 따라 두 스테인리스강의 부식속도는 부동태 피막의 화학반응이 활발해졌으나, UNS N08367은 재부동태의 형성능이 우수하여 부식속도가 지연되었다.

장 등은 캐비테이션-침식 실험 후 최대손상깊이로 계산된 부식률과 무게감소량으로 계산된 부식률을 비교하여 둘 사이의 관계를 나타내었으며, 이 관계식은 최대

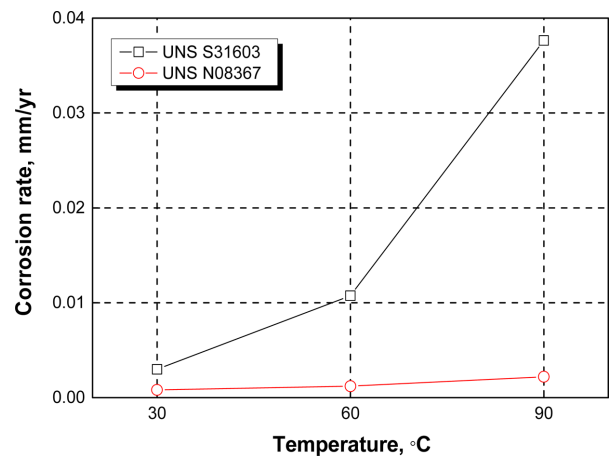


Fig. 8. Corrosion rate after potentiodynamic polarization experiment with temperature for UNS S31603 and UNS N08367 in sea water

Table 3. Alpha(α) value calculation process after potentiodynamic polarization experiment with temperature for UNS S31603 and UNS N08367 in sea water

	E.W (1/N _{EQ})	D (g/cm ³)	Temperature (°C)	I _{corr} (μA/cm ²)	MPY	MM/Year × 10 ⁻³
UNS S31603	25.73281	7.99	30	0.28	0.117	2.99
			60	1.01	0.423	10.74
			90	3.54	1.482	37.64
UNS N08307	25.66358	8.06	30	0.078	0.032	0.82
			60	0.116	0.048	1.21
			90	0.211	0.087	2.21

	Temperature (°C)	Corroded depth (μm)	MM/Year	$\alpha/1000$
UNS S31603	30	66.32	12.91	4.32
	60	141.04	27.45	2.56
	90	201.45	39.21	1.04
UNS N08307	30	6.52	1.27	1.55
	60	9.12	1.78	1.47
	90	11.52	2.24	1.01

손상깊이의 부식률(국부부식)을 무게감소량의 부식률(전면부식)로 나눈 값이다 [12,24]. 본 실험에서 이 관계식에 의해 산출된 값은 α 로 정의하였으며, 이는 국부부식 정도를 비교하는 값으로, 국부부식에 의한 부식률이 전면부식 부식률보다 α 배 만큼 높다는 의미다. 이에 기인하여 무게감소량에 의한 부식률을 본 실험에서는 부식전류밀도에 의한 부식률로 대체하여 α 값을 계산하였다.

Table 3은 천연해수에서 온도 조건에 따른 동전위 분극실험 후 최대손상깊이와 부식전류밀도를 통해 각각 부식률(mm/yr)을 산출한 후, α 값을 나타낸 과정이다. UNS S31603에 대하여 30, 60 및 90 °C에서 각각 4.32, 2.56 및 1.04로 산출되었다. 즉, 최대손상깊이를 통해 얻은 부식률이 부식전류밀도를 통해 얻은 부식률보다 각각 4.32, 2.56 및 1.04배 높다는 의미다. UNS N08367의 경우 30, 60 및 90 °C의 경우, 각각 1.55, 1.47 및 1.01을 나타냈다.

Fig. 9는 산출된 α 값을 1000으로 나누어 그래프로 나타낸 것이다. 모든 온도 조건에서 UNS S31603의 α 값이 UNS N08367보다 크기 때문에 국부 손상 비율이 더 높은 것으로 사료된다. 이는 Fig. 5에서 관찰된 바와 같이 모든 온도 조건에서 UNS S31603은 공식의 형상이 뚜렷하게 나타난 반면, UNS 30 °C와 60 °C에서 UNS N08367의 손상은 뚜렷하게 발생되지 않았으며, 90 °C에서 미미한 입계부식이 관찰되었다. 이에 따라 전체적으로 UNS S31603의 국부부식비율은 UNS N08367보다 전체적으로 높은 값을 나타낸 것으로 사료된다. 또한 UNS N08367의 부동태 피막의 2상 멤브레인을 통해 염소이온의 침투는 억제하고, 수소이온은 용액과 피막계면으로 방출시키며, 산소이온은 피막과 금속표면의 계면에서 반응하여 부동태피막을 안정화시킨다 [14]. 그 결과 공식의 구동력인 염소이온과 수소이온이 금속표면과 반응하지 못해 국부적인 부식이 지연된 것으로 판단된다. 또한 Fig 1에서 관찰된 바와 같이 UNS S31603의 공식 전위가 UNS S08367보다 낮은 전위에서 발생하여 공식이 빠르게 진행되었기 때문이다. 두 스테인리스강의 α 값은 온도가 증가됨에 따라 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 국부부식의 비율이 감소한 것이 아닌 부식 형태가 깊이방향뿐만 아니라 넓이방향으로 함께 성장했기 때문으로 여겨진다. 또한 UNS S31603은 전위상승에 따라 꾸준히 전류밀도가 상승하는 활성화적인 용해반응이 진행되어 전체적으로 부식이 발생하였기 때문에 α 값이 감소된 것으로 사료된다. 반면 UNS N08367의 부동태 구간이 발생하여 손상이 지연되었으며, 공식전위는 전체적으로 높은 값을 나타내어 국부부식이 미미하게 진행되었다. 이는 마치 전체적으로 부식된 것처럼 보여 α 값은 UNS S31603 보다 상대적으로 작게 산출된

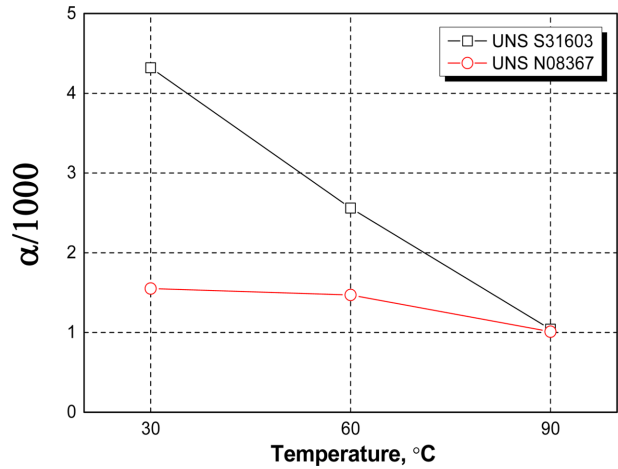


Fig. 9. Alpha(α) value after potentiodynamic polarization experiment with temperature for UNS S31603 and UNS N08367 in sea water

것으로 여겨진다.

4. 결론

UNS S31603과 UNS N08367에 대하여 천연해수에서 온도에 따른 동전위 분극실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

공식 전위는 국부부식이 진행되는 전위로써 공식에 대한 저항성의 척도를 나타낸다. 모든 온도 조건에서 UNS N08367의 공식전위 값은 UNS S31603보다 현저히 높게 관찰되었다. 이는 부동태 피막 형성능에 영향을 미치는 원소인 Mo, Cr 및 N의 함유량이 주요한 요인으로 작용되기 때문이다. 두 스테인리스강은 온도상승에 따라 활성화 에너지가 낮아져 상대적으로 활성화 에너지 값이 큰 분자들이 증가하여 활성화용해반응을 촉진시켜 부식 속도는 가속화되었으나 가장 가혹한 부식조건에서 UNS S31603의 부식속도는 UNS N08367보다 약 17배 높게 나타났다. 모든 온도 조건에서 UNS S31603의 α 값이 UNS N08367보다 크므로 국부부식에 의한 손상이 많이 진행된 것으로 판단된다. 이는 UNS S31603의 부동태 피막은 UNS N08367보다 합금 원소에 따라 형성능과 지속성이 낮기 때문에 상대적으로 열악한 입계에서 공식이 빠르게 진행되었기 때문으로 사료된다.

References

1. Crtomir Donik and Aleksandra Kocijan, Comparison of the corrosion behaviour of austenitic stainless steel in seawater and in a 3.5% NaCl solution, *Material in tech-*

- nology, **48**, 937 (2014). <http://mit.imt.si/izvodi/mit146/donik.pdf>
2. S. Nagarajan, N. Rajendran, Crevice corrosion behaviour of superaustenitic stainless steels: Dynamic electrochemical impedance spectroscopy and atomic force microscopy studies, *Corrosion Science*, **51**, 217 (2009). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.11.008>
 3. G. Latha and Rajeswari, Pitting and crevice corrosion behaviour of superaustenitic stainless steels in sea water cooling systems, *Journal Corrosion Review*, **18**, 1 (2000). Doi: <https://doi.org/10.1515/CORRREV.2000.18.6.429>
 4. S. D. See, J. M. Lee, C. Y. Kang, J. H. Kim and D. H. Lee, Effect of Grain Size on Corrosion Resistance and High Temperature Oxidation Behavior of 22Cr-12Ni-5W Super Austenitic Stainless Steels, *Journal of Power System Engineering*, **14**, 5 (2004). Doi: <http://www.dbpia.co.kr/journal/articleDetail?nodeId=NODE01026180>
 5. G. Mori and D. Bauernfeind, Pitting and crevice corrosion of superaustenitic stainless steels, *Materials and Corrosion*, **55**, 164 (2004). Doi: <https://doi.org/10.1002/maco.200303746>
 6. K. K. Baek, H.J Sung, I.P Hong, C. S Im and D. K. Kim, Evaluation of Pitting Corrosion Resistance of High-Alloyed Stainless Steel Welds for FGD Plants in Korea, *NACE CORROSION*, **98**, 98474 (1998). Doi: <https://onepetro.org/NACECORR/proceedings-abstract/CORR98/All-CORR98/NACE-98474/127908>
 7. S. Nagarajan, M. Karthega and N. Rajendran, Pitting corrosion studies of super austenitic stainless steels in natural sea water using dynamic electrochemical impedance spectroscopy, *Journal of Applied Electrochemistry*, **37**, 195 (2007). Doi: <https://doi.org/10.1007/s10800-006-9231-y>
 8. K. H. Jung, A thesis for a doctorate, pp. 10 - 11, Mokpo National Maritime University (2020). Doi: http://www.riss.kr/search/detail/DetailView.do?p_mat_type=be54d9b8bc7cdb09&control_no=65083188ad4bfa24ffe0bd3ef48d419
 9. S. K. Jang, S. J. Lee, J. C. Park, and S. J Kim, *Corrosion Science and Technology*, **14**, 5 (2015). Doi: <http://dx.doi.org/10.14773/cst.2015.14.5.232>
 10. Sara Al Saadi, Yongsun Yi, Pyungyeon Cho, Changheui Jang and Philip Beeley, Passivity breakdown of 316L stainless steel during potentiodynamic polarization in NaCl solution, *Corrosion Science*, **111**, 720 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.06.011>
 11. J. H. Lee, K. H. Jung, J. C. Park and S. J. Kim, Determination of optimum protection potential for cathodic protection of offshore wind-turbine-tower steel substructure by using potentiostatic method, *Journal of the Korean Society of Marine Engineering*, **41**, 230 (2017). Doi: <https://doi.org/10.5916/jkosme.2017.41.3.230>
 12. H. K. Hwang and S. J. Kim, Effect of Temperature on Electrochemical Characteristics of Stainless Steel in Green Death Solution Using Cyclic Potentiodynamic Polarization Test, *Corrosion Science and Technology*, **20**, 266 (2021). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2021.20.5.266>
 13. Masoud Sabzi, Saeid Mersagh Dezfuli, Mohsen Asadian, Ali Tafi and Ali Mahaab, Study of the effect of temperature on corrosion behavior of galvanized steel in seawater environment by using potentiodynamic polarization and EIS methods, *Materials Research Express*, **6**, 1 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab10ad>
 14. C. R. Clayton and Y. C. Lu, A Bipolar Model of the Passivity of Stainless Steel: The Role of Mo Addition, *Journal of the Electrochemical Society*, **133**, 12 (1986). Doi: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2108451/meta>
 15. Denny A. Jones, *Principles and prevention of corrosion*, second edition, p. 29, Published by Pearson (1995).
 16. K. T. Moon, A thesis for a doctorate, pp. 4 - 10, Chonnam National University (1994). Doi: http://www.riss.kr/search/detail/DetailView.do?p_mat_type=be54d9b8bc7cdb09&control_no=507606f35856845b
 17. Marcio Schwaab and Jose Carlos Pinto, Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 1: Problems involving one kinetic constant, *Chemical Engineering Science*, **62**, 2750 (2007). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.02.020>
 18. Y. Yi, P. Cho, A. Al Zaabi, Y. Addad and C. Jang, Potentiodynamic polarization behaviour of AISI type 316 stainless steel in NaCl solution, *Corrosion Science*, **74**, 92 (2013). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.04.028>
 19. H. C. Choe and Y. M. Ko, Surface Characteristics of Stainless Steel Wire for Dental and Medical Use, *Journal of the Korean surface Engineering*, **36**, 339 (2003). Doi: <https://journal.kisehome.or.kr/libs/PDFViewer.php?f=7784&popup=ok>
 20. Ping Zhu, Xinyuan Cao, Wei Wang, Jiancang Zhao, Yonghao Lu and Tetsuo Shoji, An investigation on microstructure and pitting corrosion behavior of 316L stainless steel weld joint, *Journal of Materials Research*, **32**, 3904 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1557/jmr.2017.316>
 21. Mariano A. Kappes, Localized corrosion and stress corrosion cracking of stainless steels in halides other than chlorides solutions: a review, *The Journal Corrosion*

- Reviews*, **38**, 1 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1515/corr-rev-2019-0061>
22. Toloei, A, Stoilov, V and Northwood, D, THE RELATIONSHIP BETWEEN SURFACE ROUGHNESS AND CORROSION, *ASME 2013 International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, **2B (Advanced Manufacturing)**, 1, (2013). Doi: <https://doi.org/10.1115/IMECE2013-65498>
23. ASTM G102-89, Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements, pp. 1 - 7 (2004).
24. I. J. Jang, K. T. Kim, Y. R. Yoo, and Y. S Kim, Effects of Ultrasonic Amplitude on Electrochemical Properties During Cavitation of Carbon Steel in 3.5% NaCl Solution, *Corrosion Science and Technology*. **19**, 163 (2020). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2020.19.4.163>