

부식액의 조건 및 주사 속도가 AISI 304 스테인리스강의 전기화학적 부식에 미치는 영향

나 은 영* · 백 신 영**

Effect of the Corrosive Solution Conditions and Scan Rate to the Electrochemical Corrosion on the AISI 304 Stainless Steel

E. Y. Na * · S. Y. Baik**

Key words : Stainless steel(스테인리스강), concentration of solution(용액의 농도), corrosion rate(부식율), scan rate(주사속도), electro-chemical corrosion(전기 화학적 부식), Potentiodynamic polarization(동전위 분극), corrosion potential(부식전위), critical current density(임계전류밀도), passivation current density(부동태전류 밀도), breakdown potential(파괴전위), dissolved oxygen(용존산소).

Abstract

The effect of concentration of each solution(HCl, H₂SO₄ and HNO₃), scan rate and polished surface condition on the corrosion of AISI 304 Stainless Steel were investigated, utilizing the Method ASTM G5 - 87.

It can be concluded that : 1) For the same concentration(i.e. 1N) of each solution the corrosion rate is the highest in HCl and lowest in HNO₃. Also, the difference of values of i_{crit} generated for each solution is significant. 2) As the concentration of the solution H₂SO₄ is increased (0.5N, 1N, 2N) the values of E_{cor} , i_{crit} and i_p are increased. 3) In case of existence of SCN⁻ ion of 0.01N, the values of i_{crit} and i_p generated are approximately 100 times and 1.4 times higher respectively, than in the case of non-existence of SCN⁻. However the existence of SCN⁻ doesn't affect the value of E_{cor} and E_b . 4) The values of i_{crit} and i_p are increased due to the increase of scan rate. But the values of E_{cor} and E_p do not depend on the scan rate. 5) The i_p value depends greatly on oxygen in the solution, but the changes in values of E_{cor} , i_{crit} and E_b due to the oxygen are insignificant. 6) If a component is polished using #400, #600 and #800 wet polish paper, the effect of surface condition on variations of values of i_{crit} and i_p is slightly significant.

* 목포해양대학교 대학원 기관공학과 재료전공 (원고접수일 : 97년 6월)

** 목포해양대학교 기관공학부 교수

1. 서 론

Stainless Steel(스테인리스강 : 이하 SS) 계통이 주로 치밀하거나 비전도성의 부동태 피막으로 내식성이 발휘되고 있으나 Cl⁻ 이나 기타 피막의 파괴 물질에 의해 입계나 입내의 부동태 피막이 손상되면 이 부분에 집중적으로 pitting 등의 국부 부식이 발생하여 내식성이 급격히 감소하게 된다고 보고하고 있다.^{1,2,3)} 부동태 피막을 강화시키는 원소로는 Cr, N, B, Mo 등이 효과적이며 전기화학적으로 M. S. El-Basiony⁴⁾과 R. F. Steigewald⁵⁾은 이 효과를 실험적으로 증명하였다. 오스테나이트 SS에서 내식성이 결여되는 원인과 관련하여 입계의 예민화에 대해서 S. Danyuk 등⁶⁾과 C. P. Compere⁷⁾이, S가 미치는 영향에 대해 R. C. Newman⁸⁾이, 용존 산소에 대해서 W. H. Dickinson 등⁹⁾이, 부식용액에 노출 시간이 pitting에 미치는 영향에 대해서는 C. P. Compere 등⁷⁾이 연구, 보고하였다. 이러한 부식을 전기적으로 전위를 하강시키는 것이 효과적이라는 B. Linder 등⁹⁾의 연구에 기초하여 Cathodic Protection 내식법이 상용화되고 있다. 이와 같이 합금의 성분, 열처리, 사용 분위기가 재료의 내식성에 미치는 영향을 간편하고 신속하면서도 정밀하게 정량 평가가 가능한 방법인 전기화학적인 방법에 의해 재료의 내식성을 평가한 논문은 많다.^{11~26)}

이러한 방법중의 하나인 ASTM G 5-87 시험법은²⁷⁾ 전기화학적 분극 측정으로 금속의 부식성이나 내식성을 정성, 정량적으로 평가하기 위한 시험방법이다. 그러나 이 시험 방법은 비교적 신속하게 전기화학적으로 재료의 내식성을 평가할 수 있다는 장점에도 불구하고 Ferrite계의 430 SS를 시험 시료로 사용하므로 SS로서 가장 많이 사용되는 오스테나이트계의 부식시험 방법으로서의 적용성 여부에 대한 검토 연구가 없었다. 오스테나이트 SS 계통에 대한 American Society for Testing and Materials(이하 ASTM)의 시험 방법에는 입계의 예민화 시험법으로서 ASTM A262-86 등²⁸⁾이 있으나 실제로 사용하고 정량화하기 위해서는 상당히 복잡한 과정이 필요하다.

본 연구에서는 최근 선박의 고급화, 고속화와 황산이나 질산 등의 부식성이 강한 화물의 적재 및 LNG 수송 등에 따른 고내식성 SS의 사용량의 증가에 대비하여 시중에 시판되는 오스테나이트계 SS의 기본적인 304 SS에 대하여 부식액의 종류와 농도, 입계 활성화 물질의 유무, 주사속도, 용존산소 유무 및 시편의 표면 상태가 전기화학적 분극곡선에 미치는 영향을 비교적 신속하게 내식성을 평가할 수 있는 ASTM G 5-87 시험법에 의거하여 실험하고, 이 시험 방법이 오스테나이트계 SS의 부식 시험에 적용될 수 있을 것인가에 대한 가능성 여부도 검토하였으며 아울러, G 5-87 조건에서 위에서 언급한 여러 가지 부식 요인의 변화가 어떻게 전기화학적 결과로 나타나는가에 대해서도 함께 연구 고찰하였다.

2. 시험방법 및 시편 제작

본 시험에 사용된 시편은 AISI 304 SS로서 시중에서 상품으로 유통되는 직경 $\phi 15\text{mm}$ 봉재를 높이 10mm로 절단한 후 표면을 Table 1에서 보는 바와 같이 시험에 따라 #240, #400, #600, #800, #1000 순으로 사포지를 사용하여 연마하였으며 분극 시험전 시편 표면을 에칠알콜 용액에서 초음파 세정기로 5분 이상 탈지시켰다.

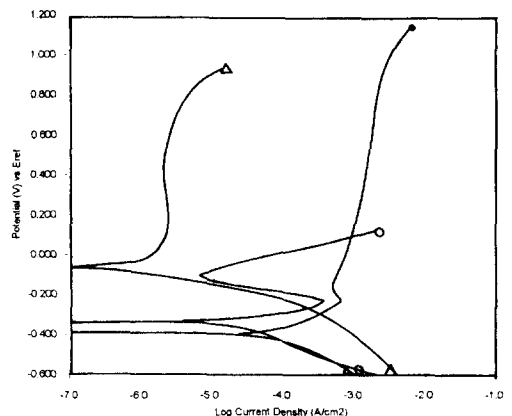


Fig.1 Potentiodynamic Polarization Curves in 1N concentration of
 a) H₂SO₄ solution (●).
 b) HCl solution (○).
 c) HNO₃ solution (△).

Table 1. ASTM G 5 - 87 시험조건과 본 시험법의 비교

	ASTM G 5 - 87의 조건	본 연구의 시험 조건
재료	AISI 430 SS	AISI 304 SS
시험 부식용액의 종류	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ , HCl, HNO ₃
부식액의 농도	1N	0.5N, 1N, 2N
입계부식 활성물질 유무	없음	있음(0.01N KSCN)
Scan Rate (mV/s)	0.6 V/h	0.1 mV/s, 0.2 mV/s, 0.4 mV/s
용존산소 탈기 여부	N ₂ , Ar으로 30분 이상	N ₂ 탈기 및 탈기 없음
시편의 표면	습식 #240 연마후 600	200, 400, 600, 800, 1,000, 경면연마

전기화학적 분극 곡선은 Gamry 사의 Potentiostat CMS - 100을 사용하였으며 전위는 -600mV에서 +1,200mV까지 분극시켰다. 기준 전극은 포화칼로멜전극을, 대극은 고밀도 흑연봉을 사용하였으며 용존산소의 탈기를 위해 N₂ gas를 시험전 30분 이상 purge 시켰다.

3. 시험결과 및 고찰

3 - 1. 부식용액의 종류에 따른 분극곡선

ASTM G 5 - 87에서 부식액의 종류를 1N H₂SO₄로 규정하고 있으나 1N HCl, 1N HNO₃에서 분극곡선과 비교 실험한 결과는 Fig.1과 같다. Fig. 1에서 a)는 H₂SO₄, b)는 HCl, c)는 HNO₃ 용액의 분극곡선으로 부식용액은 사용된 산의 종류만 다르며 모두 Scan Rate 0.2 mV/s, 산의 농도는 1N이고, 탈기하였다. 각 분극곡선에서 부식전위(이하 : E_{cor}), 임계전류밀도(이하 : i_{crit}) 및 파괴전위(이하 : E_p)는 Table 2와 같다.

산의 종류에 따라서 가장 부식이 심한 것은 1N HCl 용액으로서 E_{cor}이 -330.4mV이고 임계전류밀도는 0.52mA/cm², 파괴전위는 -100mV로서 1N H₂SO₄ 용액의 부식전위 -397.5, 임계전류 0.8, 파괴전위 870mV에 비해 현저하게 파괴전위가 낮은 것을 알 수 있다. 또한 1N HNO₃ 용액에서는 농도가 1N으로서 높고 산화성 산이므로 자기부동태화가 되어 임계전류밀도를 통과 후 부동태피막을 형성함에 따라 높은 내식성을 나타내고 있다. Fig. 1에서 부식속도가 가장 적은 부동태 구간의 전류밀도가 질산, 염산, 황산 순으로 그 값이 적으나 염

Table 2. 부식액의 종류에 따른 부식전위(E_{cor}), 임계전류 밀도(i_{crit}) 및 파괴전위(E_p).

부식액의 종류	부식 전위 (E _{cor} , mV)
1N H ₂ SO ₄	-397.5
1N HCl	-330.4
1N HNO ₃	-95.0

임계전류밀도(i _{crit}) mA/cm ²	파괴전위(E _p) mV
0.7	+870
0.52	-100
0.002	+900

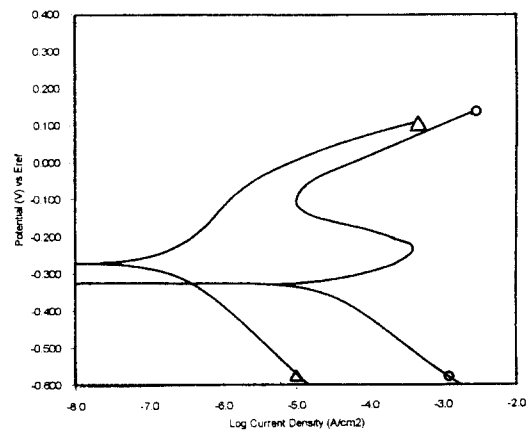


Fig.2 Potentiodynamic Polarization Curves in a) 1N HCl solution (○), b) 3.5% NaCl solution (△).

산의 경우는 부동태 구간이 아주 좁게 나타나고 있다. 이 이유는 염산의 경우 Cl⁻이온에 의해 스테인리스강 표면의 부동태 피막이 손상되어 부식을 증가시키기 때문으로 생각된다. 이러한 Cl⁻ 효과

를 살펴보기 위해 천연 해수와 비슷한 농도인 3.5% NaCl 부식액에서 측정된 분극곡선은 Fig. 2와 같다. Fig. 2에서 a)는 1N HCl 용액, b)는 3.5% NaCl 용액의 분극곡선으로서 그림에서 알 수 있는 바와 같이 NaCl이 첨가되면 Cl⁻이 부동태 피막을 파괴하여 부동태 구간이 거의 없어진다.

3-2. H₂SO₄ 농도 변화에 따른 분극곡선

산의 농도변화에 따른 부식거동의 차이를 살펴보기 위해서 ASTM에서 규정한 1N H₂SO₄보다 1/2농도 및 2배의 농도로서 분극 실험한 결과는 Fig. 3과 같다. Fig. 3에서 a)는 0.5N b)는 1N, c)는 2N H₂SO₄용액에서의 분극곡선이다. 분극시험 조건은 모두 Scan Rate 0.2mV/s, N2로 탈기 후 시험하였다. Fig. 3에서 E_{cor}, i_{crit}, E_b 및 부동태 전류 밀도(이하 : i_p)값은 Table 3과 같다.

Table 3에서 산의 농도가 0.5N, 1N, 및 2N으로 높아질수록 E_{cor}값이 -321.7, -395.5, 및 -418.1mV로 낮아지고 i_{crit} 값이 0.2, 0.7 및 0.8mA/cm²

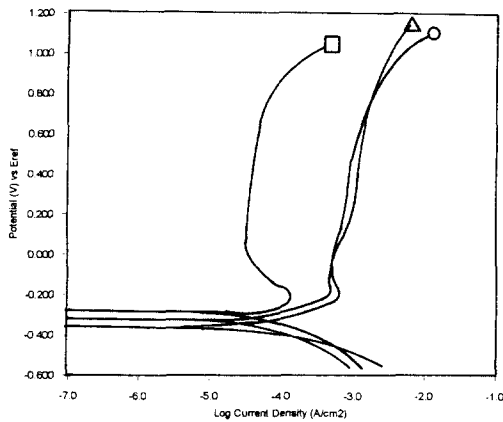


Fig.3 Potentiodynamic Polarization Curves in different concentration H₂SO₄ of

- a) 0.5N solution (○).
- b) 1N solution (□).
- c) 2N solution (△).

Table 3. 0.5N, 1N, 2N H₂SO₄에서의 분극 시험결과

산의 농도	E _{cor} (mV)	i _{crit} (mA/cm ²)	i _p (mA/cm ²)	E _b (mV)
0.5N	-321.7	0.2	0.04	+900
1N	-397.5	0.7	0.5	+900
2N	-418.1	0.8	0.7	+900

cm²로 변하며 i_p값은 0.04, 0.5 및 0.7로 높아지므로 부식이 심하게 되는 것을 알 수 있다. 그러나 E_b값은 +900mV 정도로 별로 변화가 없었다.

3-3. 입계 활성물질의 혼합에 따른 분극 시험 결과

ASTM에서는 1N H₂SO₄용액을 시험용액으로 하고 있다. Austenite SS에서는 입계부식 (Intergranular Corrosion)이 가장 큰 문제점 중의 하나로서 이러한 입계에 Ti, Nb, N, Si 등을 고용시키면 입계가 강화된다고 알려지고 있다. 이러한 입계의 피막을 집중적으로 파괴하는 물질중의 하나가 SCN⁻ 이온으로 알려져 있으므로 1N H₂SO₄용액에 KSCN 성분의 혼입여부가 분극곡선에 미치는 영향을 조사하였다.

Fig. 4는 이 분극시험 결과이며 a)는 1N H₂SO₄ 용액, b)는 1N H₂SO₄에 0.01N KSCN을 혼합한 용액에서 분극곡선으로서 Scan Rate는 0.2mV/s 였다. KSCN 혼합 유무에 따른 분극곡선 시험 결과를 요약하면 Table 4와 같다.

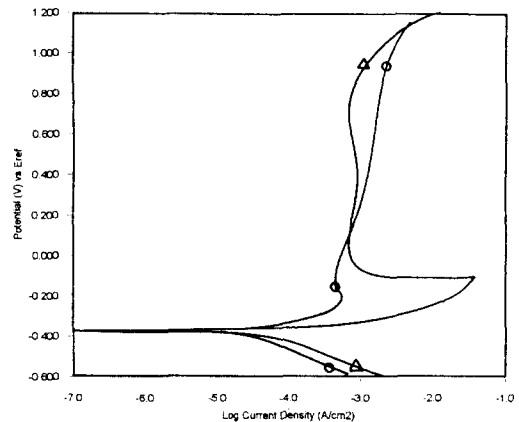


Fig.4 Potentiodynamic Polarization Curves in Solution of

- a) 1N H₂SO₄ (○).
- b) 1N H₂SO₄ with 0.01N KSCN (△).

Table 4. 1N H₂SO₄ 용액에 0.01N KSCN 혼합에 따른 분극시험 결과

KSCN	E _{cor} (mV)	i _{crit} (mA/cm ²)	i _p (mA/cm ²)	E _b (mV)
혼합 없음	-397.5	0.7	0.5	+900
혼합 함	-397.7	70.0	0.7	+900

Table 4에서 보는 바와 같이 KSCN을 혼합하면 E_{cor} 은 거의 변화가 없으나 i_{crit} 이 0.7에서 70mA/cm²로 무려 100배나 커지며 i_p 값은 0.5에서 0.7mA/cm²로 결과가 나타나 KSCN을 혼합하면 피막이 안정화하기 위한 임계전류 값이 증가하였다. 그러나 E_b 값은 +900mV 정도로 별로 변화가 없었다.

3 - 4. Scan Rate에 따른 분극곡선

ASTM에서 Scan Rate를 0.6V/h를 표준으로 하고 있으나 속도가 느리면 반응이 안정되고 속도가 빠르면 부동태 피막 형성이 적다고 알려져 있다. 따라서 주사 속도에 따른 부식 거동의 차이를 알아보기 위해 분극시험을 실시한 결과는 Fig. 5와 같으며 Scan Rate가 a)는 0.1mV/s, b)는 0.2mV/s, c)는 0.4mV/s로 시험한 곡선으로서 결과는 Table 5와 같다.

Table 5에서 Scan Rate가 0.1, 0.2, 0.4mV/s로 증가할 때 E_{cor} 은 거의 비슷하나 i_{crit} 가 0.4, 0.7 및 0.7mA/cm²로 증가하고 i_p 값도 0.1, 0.5, 0.5

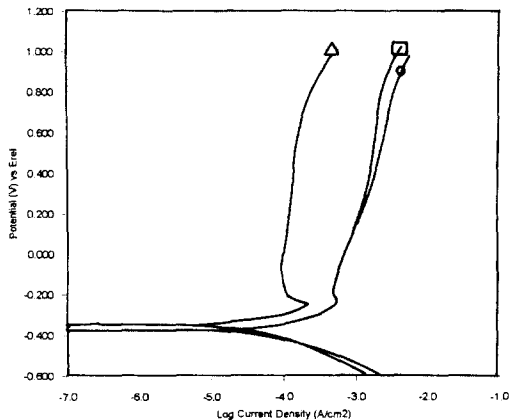


Fig.5 Potentiodynamic Polarization Curves with Scan Rate of

- a) 0.1 mV/s (○).
- b) 0.2 mV/s (□).
- c) 0.4 mV/s (△).

Table 5. Scan Rate변화에 따른 분극곡선 시험 결과

Scan Rate(mV/s)	E_{cor} (mV)	i_{crit} (mA/cm ²)	i_p (mA/cm ²)	E_b (mV)
0.1	-370.0	0.4	0.1	+950
0.2	397.5	0.7	0.5	+900
0.4	-398.0	0.7	0.5	+900

mA/cm²로 증가하여 Scan Rate가 빨라질수록 부동태 피막의 형성시간이 짧아짐에 따라 전류 값이 증가하는 것을 알 수 있다.

3 - 5. 용액중 용존산소의 탈산과 분극곡선

용액중의 용존산소는 부동태피막과 직접 관계 되므로 용존산소의 유무는 부동태피막의 안정성과 관련이 깊다. 이러한 용존산소의 유무를 실험하기 위해 대기중에 노출 된 그대로 실험하고, 다른 시험편은 N₂가스로 시험전 30분 전에 탈기하였다. Fig. 6은 용존산소 유무에 따른 분극시험 결과로서 a)는 N₂로 탈기, b)는 비탈기한 것으로서 분극시험 결과를 정리하면 Table 6과 같다.

Table 6에서 보는 바와 같이 N₂로 용존산소를 탈기한 것과 탈기하지 않은 것의 검토 결과는 탈기한 것이 E_{cor} 은 약 12mV 높으며 i_{crit} 은 0.7로서 0.4보다 0.3 mA/cm² 낮으며, i_p 값은 0.5로서 0.01mA/cm²에 비하여 탈기 한편이 월등히 부동태 전류 밀도가 높았으나 E_b 값은 비슷하였다. 이러한 결과는 용존산소가 용액내에 존재시 부동태피막이 생성되어 내식성이 증가된 것으로 생각된다.

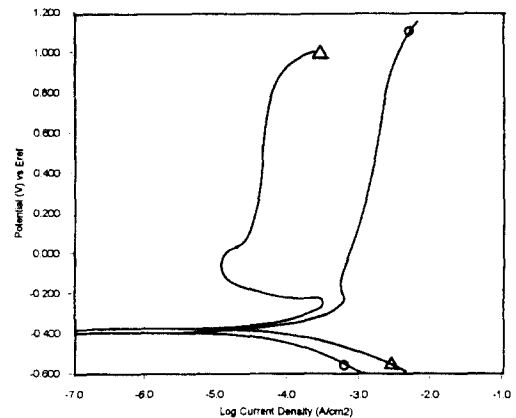


Fig.6 Potentiodynamic Polarization Curves in H₂SO₄ with

- a) deaerated condition (○).
- b) aerated condition (△).

Table 6. 용액중의 용존산소 유무에 따른 분극곡선 시험 결과

용존 산소	E_{cor} (mV)	i_{crit} (mA/cm ²)	i_p (mA/cm ²)	E_b (mV)
비탈기	-410.0	0.4	0.01	+910
탈기	-397.5	0.7	0.5	+900

3-6. 최종 연마 표면에 따른 분극곡선

ASTM에서 전기화학적 부식 시편의 표면은 습식 연마로서 사포지 240번 다음에 600번으로 최종 연마를 하도록 규정하고 있다. 이러한 최종 표면은 부동태 피막이나 pitting의 기점이 되므로 재료의 내식성에 상당한 영향을 미칠 수가 있다. Fig. 7에서 a)는 시편 표면을 최종 사포지 #400, b)는 #600, c)는 #800 습식 연마한 분극시험곡선으로서 Table 7은 이 결과를 요약한 것이다.

Table 7에서 알 수 있는 바와 같이 최종 시험을 #400, #600 및 #800으로 연마시켰을 때 i_{crit} 와 i_p 값이 표면이 거칠수록 약간씩 증가하였다.

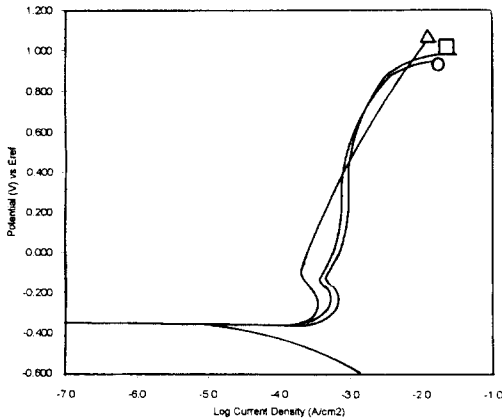


Fig.7 Potentiodynamic Polarization Curves in different condition of specimen surface polished with

- a) #400 emery paper (□).
- b) #600 emery paper (○).
- c) #800 emery paper (△).

Table 7. 최종 연마 표면에 따른 분극곡선 시험 결과

최종연마사포지 번호	E_{cor} (mV)	i_{crit} (mA/cm²)	i_p (mA/cm²)	E_b (mV)
#400	-395.0	0.8	0.6	+900
#600	-385.9	0.7	0.5	+900
#800	-392.6	0.4	0.2	-

4. 결 론

전기화학적 분극곡선에 의한 AISI 304 스테인 리스강에 대하여 부식 시험용액의 종류, 농도와

Scan Rate 및 시험전 최종 연마 표면이 부식성에 미치는 영향을 검토하기 위해 ASTM G5 - 87방법을 응용하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 부식액의 종류에 따른 분극시험에서 같은 1N 농도일 때 염산, 황산, 질산 순으로 부식이 많았으며, 특히 i_{crit} 이 크게 차이가 발생하였다.
- 2) 0.5N, 1N, 2N으로 황산 농도를 증가시킬수록 E_{cor} 은 감소하고 i_{crit} , i_p 값이 증가하였다.
- 3) 입계 활성화 물질인 0.01N SCN 이온의 유무에 따라 E_{cor} , E_b 및 i_p 값은 유사하나 i_{crit} 가 약 100배 정도 크게 증가하였다.
- 4) Scan Rate를 0.1, 0.2 및 0.4mV/s로 증가시키면 E_{cor} , E_b 값은 거의 같으나 i_{crit} 와 i_p 값이 증가하였다.
- 5) 용액중의 산소를 탈기하는 경우 i_p 값은 증가하였으나 E_{cor} , i_{crit} , E_b 값의 변화는 적었다.
- 6) 시험편 표면을 #400, #600 및 #800으로 습식 연마시킨 결과 표면이 거칠수록 E_{cor} , i_{crit} , i_p 값은 약간씩 증가하였다.

참 고 문 헌

1. J. Zuo. Z. et al. Corrosion, vol. 44, No. 8, (1988) 539 - 543
2. H. Wang et al. Corrosion, vol. 44, No. 10, (1988) pp 732 - 737
3. H. M. Shalaby et al. Br. Corrosion, vol. 20, No. 3, (1985) pp 125 - 132
4. M. S. E1 - Basionuy, Corrosion, vol. 25, No. 6, (1969) pp 89 - 91
5. R. F. Steigewald, Corrosion, vol. 22, No. 4, (1966) pp107 - 112
6. S. Danyuk et al. Corrosion, vol. 40, No. 11, (1984) pp 598 - 603
7. C. P. Compere et al. Corrosion, vol. 52, No. 7, (1996) pp 496 - 501
8. R. C. Newman, Corrosion, vol. 38, No. 5, (1982) pp 261 - 265
9. W. H. Dickinson et al. Corrosion, vol. 52, No. 12, (1996) pp 910 - 920
10. B. Linder, Protect Metal. vol. 21, No. 6, (1985)

- pp 629 - 635
11. J. M. Silcock, Br. Corrosion J, vol. 17, No. 4, (1982) pp 168 - 175
 12. D. A. Jones, and N.D. Greene, Corrosion, vol. 25, No. 9, (1969) pp 367 - 370
 13. B. E. Wilde, Corrosion, vol. 44, No. 10, (1988) pp 699 - 704
 14. Robert. L. Chance. et al. Corrosion, vol. 36, No. 2, (1980) pp 94 - 100
 15. P. Muraleedharan et al. Corrosion, vol. 45, No. 2, (1989) pp 142 - 149
 16. M. E. Indig, Corrosion, vol. 26, No. 5, (1970) pp 171 - 176
 17. S. M. Branemmer et al. Corrosion vol. 44, No. 7, (1988) pp 427 - 434
 18. C. C. Lin et al. Corrosion, vol. 52, No. 8, (1996) pp 618 - 625
 19. A. Mignone et al. Corrosion, vol. 38, No. 7, (1982) pp 390 - 402
 20. H. D. Solomon, Corrosion, vol. 41, No. 9, (1985) pp 512 - 517
 21. Edward A. Loria, Corrosion, vol. 37, No. 8, (1981) pp 481 - 485
 22. Edward A. Loria, Corrosion, vol. 40, No. 8, (1984) pp 441 - 443
 23. D. Sinigaglia et al. Corrosion, vol. 38, No. 2, (1982) pp 992 - 997
 24. Azarp. Majidi et al. Corrosion, vol. 40, No. 8, (1984) pp 393 - 408
 25. Azarp. Majidi et al. Corrosion, vol. 40, No. 9, (1984) pp 445 - 458
 26. R. M. Latanision, Corrosion, vol. 51, No.4, (1995) pp 270 - 283
 27. ASTM G5 - 81, Annual Book of ASTM Standard, vol. 03.02 (1993)
 28. ASTM A262 - 86, Annual Book of ASTM Standard, vol. 03.02 (1993)