



저니켈 스테인리스강의 화학적 부동태막 형성에 산화제가 미치는 영향

최종범^a, 이경황^b, 윤용섭^{a,*}

^a한국해양대학교 기관시스템공학과
^b포항산업과학연구원 소재이용연구그룹

Study on the Effects of Oxidant on Chemical Passivation Treatment of Low Nickel Stainless Steel

Jong-Beom Choi^a, Kyung-Hwang Lee^b and Yong-Sup Yun^{a,*}

^aDepartment of Marine Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Busan, Korea

^bResearch Institute of Industrial Science & Technology, Pohang, South Korea

(Received 18 May, 2018 ; revised 25 June, 2018 ; accepted 25 June, 2018)

Abstract

In this paper, effects of potassium permanganate, potassium dichromate, sodium molybdate on lean duplex stainless steel were studied by GDOES, OCP, potentiodynamic curves. The stainless steels were chemically passivated in each nitric acid solutions containing 4wt.% oxidants for 1 hour. As a result, when potassium dichromate or sodium molybdate was added, content of Fe was decreased and content of Cr was increased. Consequently, corrosion resistance of passive film was increased. But in case of potassium permanganate was added, contrastively, content of Fe was increased and content of Cr was decreased. So corrosion resistance was decreased. Adding sodium molybdate in nitric acid for chemical surface treatment process was the most effective among oxidants and also it showed the most stable anti-corrosion in SST.

Keywords : GDOES(Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy), OCP(Open Circuit Potential), Potentiodynamic curves, Chemical surface treatment process, Oxidant, Salt Spray Test

1. 서 론

듀플렉스 스테인리스강은 페라이트상과 오스테나이트상을 동시에 갖는 특징을 갖는다. 이러한 구조적인 특성으로 인하여 우수한 강도와 응력 부식 균열에 대한 높은 저항성 등의 특징을 갖는다[1]. 니켈은 오스테나이트상 안정화의 역할을 하며, 스테인리스강의 가격 변동성에 큰 영향을 준다. 듀플렉스 스테인리스강에서는 니켈의 함량이 오스테나이트

트계 스테인리스강에 비해 낮기 때문에 가격이 니켈의 가격변동에 의한 영향이 감소한다. 이러한 장점 때문에 듀플렉스 스테인리스강에 대한 관심과 수요가 급증하고 있다[2].

스테인리스강의 특징은 대기나 습한 환경에 노출되면 크롬의 함량이 높고 내식성이 좋은 부동태막을 형성한다[3]. 내식성을 더욱 증대시키기 위하여 다양한 표면처리를 실시하는데 그 중에서 질산 또는 구연산 등을 이용한 화학적인 방법을 통하여 부동태막을 형성할 경우 부동태막 내에 산성 환경에서 안정적인 산화크롬이 증가되어 내식성이 증가한다[4,5]. 게다가 화학적 부동태막 형성 과정에서 질산 혹은 구연산에 의한 부동태막 보다 높은 내식성을 요구할 경우, 용액에 산화제, 가속제 등을 첨가

*Corresponding Author: Yong-Sup Yun

Department of Marine Engineering, Korea Maritime and Ocean University
Tel: +82-051-410-4259 ; Fax: +82-51-404-3985
E-mail: ysyun@kmou.ac.kr

Table 1. Chemical composition of STS 329 FLD determined by GDOES.

Component	Fe	Cu	Mn	Cr	Mo	C
wt.%	Bal.	1.08	2.15	19.71	0.01	0.06
Component	W	Ni	Si	N	P	
wt.%	0.01	1.13	0.51	0.21	0.04	

하게 되는데, 그 중에서 중크롬산칼륨과 과망간산칼륨 그리고 폴리브덴산나트륨 등 산화제에 대한 관심이 높다[6].

본 논문에서는 STS 329 FLD의 저니켈 듀플렉스 스테인리스강을 대상으로 하여 중크롬산칼륨, 과망간산칼륨 그리고 폴리브덴산나트륨을 첨가한 질산 용액에서 형성한 부동태막과 자연부동태막의 내식특성을 비교하였다. nm 단위의 부동태막의 깊이별 원소의 분포 특성을 분석하기에 적합한 GDOES(Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy)를 이용하여 각 원소별 분포 특성을 분석하였고, 합금 원소간의 깊이별 원소분포 특성을 비교하였다[7]. 그리고 potentiostat을 이용한 개로전압과 동전위분극을 측정하여 내식특성의 변화와 원인을 고찰하였고 또한 염수분무시험을 통해 실제 부식환경에서의 내식성을 비교하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 저니켈 듀플렉스 스테인리스강인 STS 329 FLD 합금을 사용하였으며 그 조성은 표 1에 나타내었다. 화학적 부동태화는 상온의 순수 용액에 질산 500 g/L을 첨가하였고, 각각의 용액에 각 4 wt.%의 중크롬산칼륨, 과망간산칼륨, 폴리브덴산나트륨을 첨가하였다. 각 시편을 60분간 침지하여 화학적 부동태막을 형성하였다. 자연부동태막은 상온에서 24시간 이상 자연부동태막을 형성하였다.

각 시편의 부동태막의 깊이별 원소의 분포를 분석하기 위해 GDOES(Glow discharge optical emission spectroscopy, model : Leco, GDS850A)를 이용하였다. 분석조건으로 램프타입은 RF이며 분석면적은 4 mΦ, 교정 팩터는 0.70, 분석 컨디션은 700 V, 30 mA, 21 W이다.

부동태 처리된 부동태막 형성 시편의 내식 특성 평가는 전기화학적 방법 (potentiostat; SP-150, Biologic, France)을 통한 개로전압과 동전위분극 측정을 통해 이루어 졌다. 개로전압은 15분간 측정하였으며, 개로전압과 동전위분극 측정 시 상대전극으로 탄소봉 전극, 기준전극으로 은-염화은 전극을 사용하였다. 동전위분극의 스캔속도는 2 mV/sec로 하였으며, 전해질로는 3.5% NaCl 용액을 사용하였고,

시편의 노출면적은 1 cm² 이다. 실험 전 산소 제거를 위해 99.999%의 고순도 질소 가스를 이용하여 30분간 탈기하였다. 염수분무 시험은 염수분무장치에서 5%의 염수를 계속적으로 분무하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에 자연부동태막과 중크롬산칼륨, 과망간산칼륨 그리고 폴리브덴산나트륨이 첨가된 질산에서 형성된 화학적 부동태막의 깊이별 원소의 분포를 나타내었다. 철의 깊이별 분포를 살펴보면 표면에서 ~ 2nm까지 (a) 10wt.%, (b) 7 ~ 8wt.% 그리고 (c)에서는 11 ~ 12wt.% 일정하게 유지되었지만 깊이가 깊어질수록 철의 함량은 급격하게 증가하였다. 하지만 (d)의 경우는 5wt.%에서 시작하여 꾸준히 증가하였다. 또한 철이 반값(26wt.%)이 되면서, 산소와 철의 선이 교차되는 부분을 비교하면, (a),(b),(d)는 3 ~ 4 nm 사이에 위치해 있지만, (c)의 경우 6nm에서 관찰되었다.

그림 2에는 그림 1에서 철, 산소 등에 비하여 적은 크롬, 망간 그리고 폴리브덴의 분포를 비교하였다. (a)의 크롬의 경우 자연부동태막은 표면에서부터 증가하여 4 nm에서 피크를 보인 후 꾸준히 증가하는 일반적인 스테인리스강[8,9]의 깊이 분포를 보이고 있다. 중크롬산칼륨의 경우에는 피크의 값이 자연부동태막 보다 증가하였다. 또한 폴리브덴산나트륨의 경우는 2 nm 내에서 피크를 보였다. 하지만 과망간산칼륨의 경우 피크의 구조가 사라지고 표면에서 크롬의 함량이 자연부동태막에 비해 감소하였다. (b)의 망간의 경우 과망간산칼륨과 폴리브덴산나트륨을 첨가하였을 경우에만 표면에서 증가하였고, 과망간산칼륨의 함량이 가장 높았다. (c)의 폴리브덴을 비교하였을 때, 자연부동태막에 비해 폴리브덴산나트륨을 첨가한 시편만이 부동태막과 합금에서 폴리브덴이 증가하였다. 이러한 결과를 통하여 산화제는 표면에 흡착된 것으로 사료된다.

그림 1과 2를 통하여 자연부동태막과 각 산화제가 첨가된 질산 용액에서 형성된 부동태막을 비교할 경우, 중크롬산칼륨과 폴리브덴산나트륨의 경우 부동태막에 철 원소는 감소하고, 크롬 원소는 증가하였다. 또한 폴리브덴산나트륨의 경우 폴리브덴 원

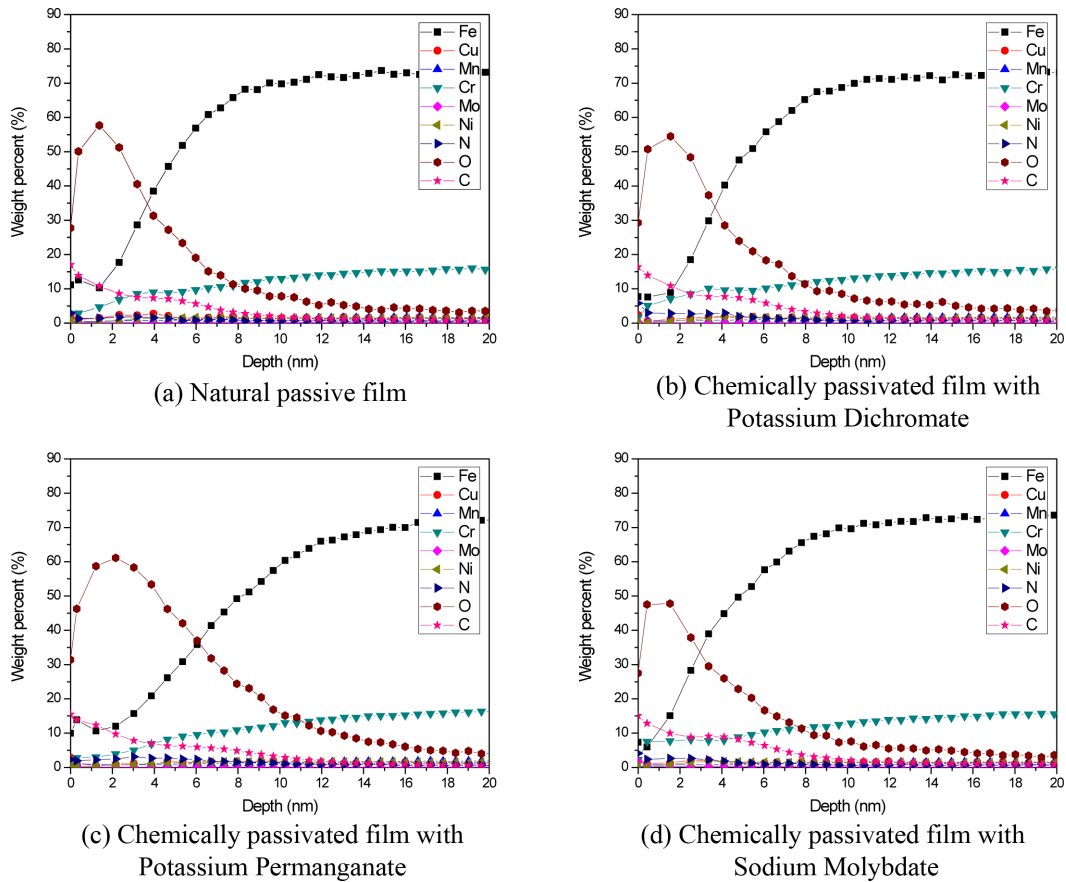


Fig. 1. GDOES depth profiles obtained from the stainless steels exposed to nitric acids containing oxidants.

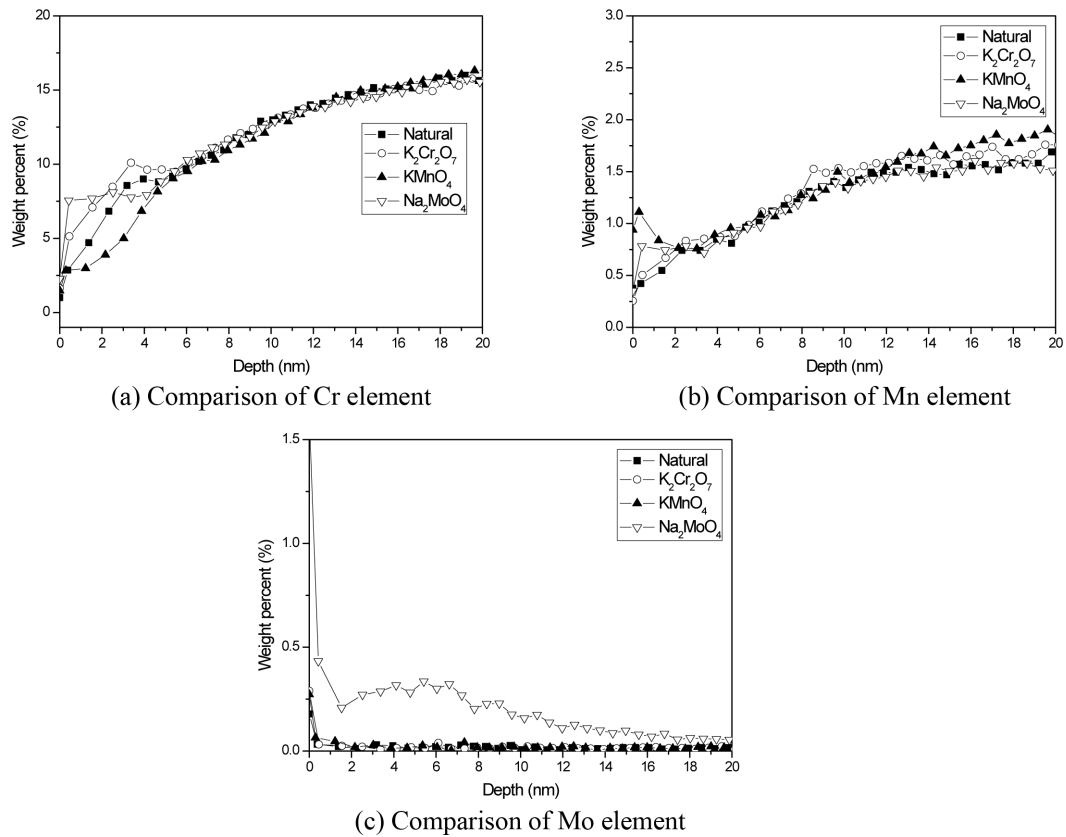


Fig. 2. Comparison with depth distribution of each elements by GDOES.

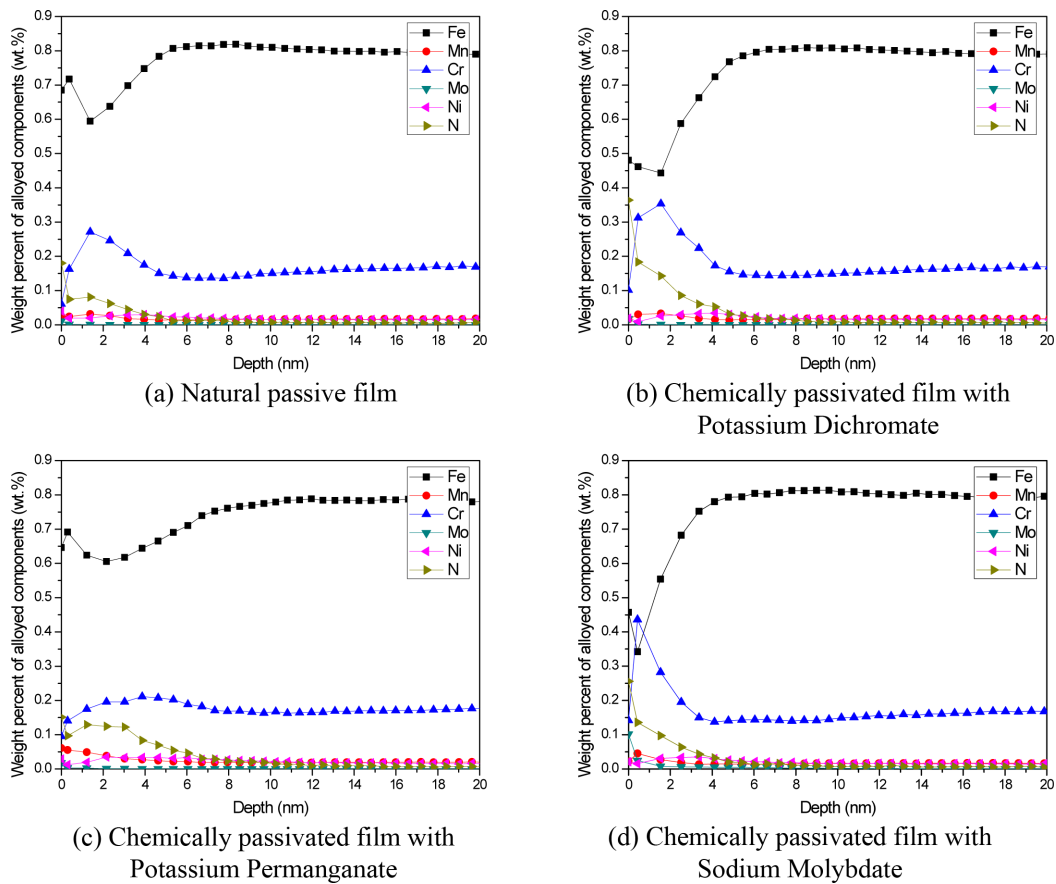


Fig. 3. Depth profiling of passive films obtained by weight percents of alloyed components.

소의 함량이 증가하였다. 하지만 과망간산칼륨의 경우 부동태막에서 철은 증가하고 크롬은 감소하였다.

크롬은 부동태막에서 크롬산화물을 형성함으로써 내식성을 증대시키는 것으로 알려져 있다[3]. 또한 몰리브덴은 균일부식과 국부부식에 대한 저항성을 증대시키는 것으로 알려져 있다. 중크롬산칼륨의 경우 크롬만 증가하였고, 몰리브덴산나트륨은 크롬과 몰리브덴이 증가하였다. 이러한 결과를 통해 몰리브덴산나트륨으로 처리하여 부동태막을 형성 할 경우 스테인리스강의 내식성이 더욱 증가할 것으로 판단된다.

그림 3에는 철, 망간, 크롬, 몰리브덴, 니켈 그리고 질소의 함량의 합에서 각 원소의 함량이 차지하는 퍼센트를 나타낸 것이다. 스테인리스강의 부동태막은 최외곽에 존재하는 철 풍부층과, 그 다음층에 크롬의 비율이 증가하는 크롬 풍부층으로 구별된다[9]. 스테인리스강의 내식성에 큰 영향을 미치는 크롬의 비율을 비교하면[10], 중크롬산칼륨의 경우에는 자연부동태막의 최댓값에 비해 증가하였다. 또한 몰리브덴산나트륨의 경우에도 크롬의 비율이 증가하여 가장 높은 비율을 보였다. 하지만 과망간산칼륨의 크롬의 경우는 자연부동태막의 크롬의 비

율에 비하여 감소하였다. 또한 질소의 비율은 자연부동태막의 경우 ~ 4 nm까지 합금에서의 비율에 비해 증가하였다. 화학적 부동태화에 의해 형성된 부동태막에서도 질소의 비율이 동일하게 증가하였으나, 중크롬산칼륨과 몰리브덴산나트륨의 경우에는 그 비율이 자연부동태막의 비율보다 높았으며, 최외곽 표면에서 피크가 검출되었다. 또한 과망간산칼륨의 경우에 자연부동태막에 비해 질소의 비율이 증가하였고 2 nm에서 피크가 검출되었다.

그림 4에 각 시편의 3.5% NaCl에서의 개로전압을 나타내었다. 자연부동태막은 -450 mV에서 증가하기 시작하여 -150 mV으로 귀한 방향으로 전위가 상승하여 안정화되었다. 중크롬산칼륨은 0 mV에서 비전위 방향으로 감소하기 시작하여 시간이 지남에 따라 -50 mV에서 안정화되었다. 과망간산칼륨은 200 mV에서 시간이 지남에 따라 비전위 방향으로 감소, 다시 증가하는 불안정한 전위의 변화를 보였다. 몰리브덴산나트륨은 50 mV에서부터 감소하기 시작하여 시간이 지남에 따라 -20 mV에서 안정화되었다. 산성용액에서 형성된 부동태막은 자연부동태막에 비해 전위가 높게 측정되었다. 이러한 원인은 질산용액에서 부동태화할 경우 공식이 우선적으

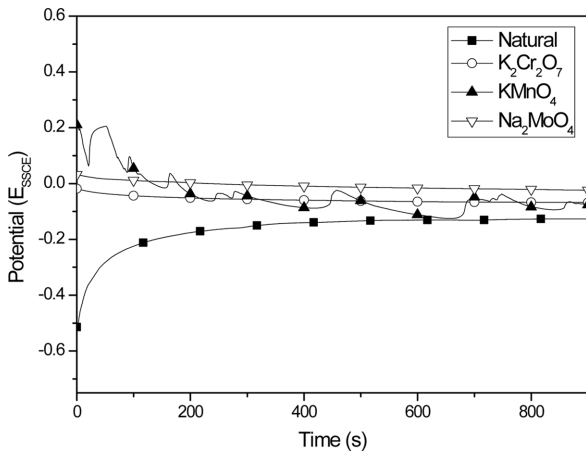


Fig. 4. Comparison of OCP for 15 min.

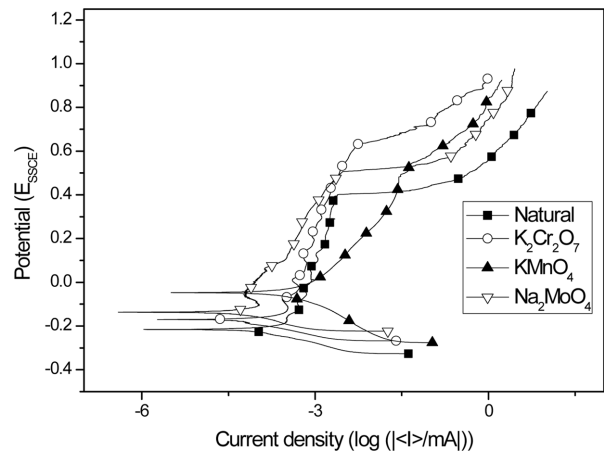


Fig. 5. Anodic polarization curves.

Table 2. E_{corr} and I_{corr} determined by anodic polarization curves.

Parameters	Samples	Natural	Potassium Dichromate	Potassium Permanganate	Sodium Molybdate
E_{corr} [mV]		-215.8	-173.7	-48.7	-137.1
I_{corr} [μ A]		0.069	0.029	0.155	0.021

로 발생하는 지점으로 알려진 황화물이나 MnS[11-13]의 제거와 철의 우선적인 용해에 따른 크롬의 상대적인 증가에 의해서 부동태막의 전위가 차이나는 것으로 사료된다. 하지만 과망간산칼륨이 첨가된 경우는 부동태막에서 크롬이 자연부동태막에 비해 상대적으로 낮게 존재하므로 전위가 감소하여야 하나, 황화물이나 MnS의 제거에 의해 표면이 안정화 되어 전위가 증가한 것으로 사료된다. 자연부동태막에 비하여 모든 산화제가 전위가 높으나, 과망간산칼륨을 제외한 첨가제 중에서는 폴리브덴산나트륨이 황화물과 MnS가 제거되고, 부동태막내 크롬의 함량의 영향으로 인해 폴리브덴산나트륨이 첨가된 경우의 부동태막이 가장 높은 전위를 보였고, 그다음 중크롬산칼륨 순이었다.

그림 5에 동전위분극 선도를 나타내었다. 또한 표 2에 타펠외삽법을 이용하여 산출한 부식전위와 부식전류를 나타내었다.









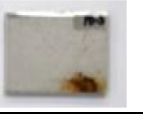















부식전위는 자연부동태막이 -215.8 mV, 중크롬산칼륨이 -173.7 mV, 과망간산칼륨이 -48.7 mV 그리고 폴리브덴산나트륨이 -137.1 mV로 측정되었다. 또한 부식전류의 경우 자연부동태막이 0.069 μ A, 중크롬산칼륨이 0.029 μ A, 과망간산칼륨이 0.155 μ A, 폴리브덴산나트륨이 0.021 μ A로 측정되었다. 부동태전류는 폴리브덴산나트륨 < 중크롬산칼륨 < 자연부동태막 < 과망간산칼륨 순으로 과망간산칼륨이 가장 높은 전류밀도를 나타내었다. 공식전위는 자연부동태막이 가장 낮았고 폴리브덴산나트륨과

과망간산칼륨이 다음으로 높고, 중크롬산칼륨이 가장 높았다.

중크롬산칼륨과 폴리브덴산나트륨을 이용한 화학적 부동태막 형성 시에 부식전위는 증가하고 부식전류는 감소하였다. 하지만 과망간산칼륨의 경우에는 부식전류가 증가하였다. 이와 같은 부식전류의 변화 원인은 부동태막 내의 크롬의 함량이 영향을 미치는 것으로 사료된다. 부동태막에서 크롬의 함량의 크기에 따라 부식전류가 감소하였다. 즉 중크롬산칼륨과 폴리브덴산나트륨을 첨가할 경우에는 부동태막에 크롬의 증가와 개재물의 감소에 따른 부식전위와 공식전위의 상승, 부식전류와 부동태전류는 자연부동태막에 비하여 감소하였다. 하지만 과망간산칼륨의 경우 자연부동태막에 비하여 개재물의 감소로 인한 부식전위와 공식전위는 상승하였으나, 크롬의 감소로 인한 부식전류와 부동태전류는 증가한 것으로 사료된다. 이러한 결과는 Marikkannu의 실험에서 AISI 304를 대상으로 하였을 때, 크롬산과 과망간산의 경우 내식성을 증대시키고, 폴리브덴산은 별다른 영향을 주지 않았다[6]. 하지만 본 연구에서는 크롬산과 폴리브덴산은 내식성을 증대시켰으나, 과망간산은 오히려 내식성을 감소시켰다.

표 3에 염수분무시험 결과를 나타내었다. 염수분무시험 전 시편에서 과망간산칼륨의 경우 다른 시편의 표면과 달리 갈색으로 변화하였다. 이후 시간이 경과함에 따라 부식의 진행으로 인하여 더욱 어두워졌다. 중크롬산칼륨을 첨가한 경우 10일이 경

Table 3. Result of SST for 55 days.

	0 day	10 days	20 days	30 days	40 days	55 days
Natural						
Potassium Dichromate						
Potassium Permanganate						
Sodium Molybdate						

과하였을 때 표면의 일부에서 부식이 발생하였다. 이후 시간이 경과함에 따라 그 주변에서 부식이 진행되었으나 그 이외의 표면에서는 양호한 것으로 판단된다. 그 외에 자연부동태막과 몰리브덴산나트륨이 첨가된 경우에는 표면 전체에서 부식 발생의 징후가 관찰되지 않았다.

4. 결 론

STS 329 FLD 저니켈 스테인리스강의 자연부동태막과 세 종류의 산화제를 질산 희석액에 첨가한 용액에서 형성한 화학적 부동태막의 깊이별 원소분포의 변화와 주요 원소간의 비율의 비교를 통해 주요 원소의 함량을 비교하였다. 또한 내식특성을 비교하기 위하여 개로전압과 동전위분극을 측정하였다. 이러한 결과를 바탕으로 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

중크롬산나트륨과 몰리브덴산나트륨을 첨가할 경우 두 경우에 부동태막 내에 크롬의 함량은 자연부동태막에 비하여 증가하였고, 몰리브덴산나트륨의 경우에는 몰리브덴의 함량도 증가하였다. 그리고 두 경우에 철과 개재물 등은 용해되어 그 함량이 감소하였다. 그 결과 개로전압이 자연부동태막에 비해 귀방향으로 증가하였고, 동전위분극에서 부식전위의 증가, 부식전류와 부동태전류가 감소하였다. 과망간산칼륨의 경우는 이전의 두 산화제와 달리 크롬은 자연부동태막에 비해 감소하고 철은 증가하였다. 그리고 개재물 등이 용해되어 제거된 것으로 사료된다. 그 결과 개로전압은 상승하였으나 불안정하였고, 동전위분극에서 자연부동태막에 비해 부식전류와 부동태전류가 증가하였다. 또한 염수분무시

험 결과 산화제를 첨가한 시편간 비교할 경우 몰리브덴산나트륨이 첨가되었을 때 내식성이 우수하였다.

결론적으로, 저니켈 듀플렉스 스테인리스강 STS 329 FLD의 화학적 부동태막을 형성할 시에는 중크롬산칼륨과 몰리브덴산나트륨을 첨가할 경우 내식성이 향상되었으며, 과망간산칼륨은 내식성을 감소시켰다.

Acknowledgment

이 연구는 포항산업과학연구원의 지원으로 이루어졌습니다.

References

- [1] Seitovirta, M., Handbook of Stainless Steel. Outokumpu Oyj.,(2013).
- [2] Gunn, R. N. (Ed.), Duplex stainless steels: microstructure, properties and applications. Woodhead Publishing, (1997).
- [3] Winston, R. E. V. I. E, Uhlig's corrosion handbook, (2000).
- [4] 장휘운, 이정훈, 김용환, & 정원섭, 화학적 부동태 처리에 따른 듀플렉스 스테인리스 강의 피막 특성에 관한 연구, 한국표면공학회지, 45(6) (2012) 219-225.
- [5] Standard, A. S. T. M, A967-01. Standard Specification for Chemical Passivation Treatments for Stainless Steel Parts. West Conshohocken, PA: ASTM International, (2001)
- [6] Marikkannu, C., Sathiyarayanan, S., & Venkatachari, G, Studies on newer chemical passivation treatment for stainless steel. Transactions of the IMF, 83(3) (2005) 158-160.

- [7] Shimizu, K., Habazaki, H., Skeldon, P., Thompson, G. E., & Wood, G. C, GDOES depth profiling analysis of the air-formed oxide film on a sputter-deposited Type 304 stainless steel. *Surface and interface analysis*, 29(11) (2000) 743-746.
- [8] Betz, G. G. K. L. A., Wehner, G. K., Toth, L., & Joshi, A, Composition vs depth profiles obtained with Auger electron spectroscopy of air-oxidized stainless steel surfaces. *Journal of Applied Physics*, 45(12) (1974) 5312-5316.
- [9] Uemura, M., Yamamoto, T., Fushimi, K., Aoki, Y., Shimizu, K., & Habazaki, H, Depth profile analysis of thin passive films on stainless steel by glow discharge optical emission spectroscopy. *Corrosion Science*, 51(7) (2009) 1554-1559.
- [10] Osozawa, K., & Engell, H. J, The anodic polarization curves of iron-nickel-chromium alloys. *Corrosion Science*, 6(8) (1966) 389-393.
- [11] Schmuki, P., Hildebrand, H., Friedrich, A., & Virtanen, S, The composition of the boundary region of MnS inclusions in stainless steel and its relevance in triggering pitting corrosion. *Corrosion Science*, 47(5) (2005) 1239-1250.
- [12] Ke, R., & Alkire, R, Surface analysis of corrosion pits initiated at MnS inclusions in 304 stainless steel. *Journal of the Electrochemical Society*, 139(6) (1992) 1573-1580.
- [13] Webb, E. G., Suter, T., & Alkire, R. C, Microelectrochemical measurements of the dissolution of single MnS inclusions, and the prediction of the critical conditions for pit initiation on stainless steel. *Journal of the Electrochemical Society*, 148(5) (2001) B186-B195.