

3 wt% NaCl 수용액에서 알루미늄과 스테인리스강의 부식에 따른 광 반사 거동

조수연¹ · 나현규² · 조혜리² · 문종주³ · 안태정³ · 장희진^{2,†}

¹조선대학교 대학원 첨단소재공학과, 광주광역시 동구 필문대로 309

²조선대학교 재료공학과, 광주광역시 동구 필문대로 309

³조선대학교 광기술공학과, 광주광역시 동구 필문대로 309

(2020년 4월 2일 접수, 2020년 4월 20일 수정, 2020년 4월 20일 채택)

Corrosion and Photo-Reflection Behavior of Aluminum and Stainless Steel During Immersion Test in Salt Solution

Soo Yeon Cho¹, Hyeon Gyu Na², Hye Ri Cho², Jong Ju Moon³, Tae-Jung Ahn³, and HeeJin Jang^{2,†}

¹Department of Advanced Materials Engineering, Chosun University, 309 Pilmundaero, Dong-Gu, Gwangju 61452, Republic of Korea

²Department of Materials Science and Engineering, Chosun University, 309 Pilmundaero, Dong-Gu, Gwangju 61452, Republic of Korea

³Department of Photonic Engineering, Chosun University, 309 Pilmundaero, Dong-Gu, Gwangju 61452, Republic of Korea

(Received April 02, 2020; Revised April 20, 2020; Accepted April 20, 2020)

The photo-reflectance of aluminum and AISI 304 stainless steel during cyclic immersion test in 3 wt% NaCl solution was examined in this study. Overall, corrosion was not recognized by a visual inspection or weight measurement up to 310 h. When evaluated, it was noted that the roughness of the specimens did not change significantly. However, localized corrosion, which is located at the vicinity of intermetallic precipitation of aluminum or at the grain boundary of stainless steel, was confirmed by the use of an optical microscope and scanning electron microscopy after tens of hours of utilizing the corrosion test. In this respect, an increase of the peak intensity for metallic Al after 90 h of test, and for metallic Fe after 153 h was detected from the X-ray photoelectron spectra. In this context, it was shown that from the photo-reflectance spectra, the reflection of the visible light from the tested samples was changed noticeably over the test duration. As a result, the intensity of reflected light was decreased up to 90 h ~ 153 h, and thereafter was shown to increase higher than the initial intensity before the corrosion test.

Keywords: Aluminum, Stainless steel, Photo-reflection, Localized corrosion, Salt solution

1. 서론

부식 모니터링 기술은 설비의 안전성을 향상시키고 보수비용 및 환경 피해를 최소화하기 위해 필요한 기술이다. 부식의 경우 대부분 오래 시간에 걸쳐서 서서히 진행이 되기 때문에 발견하기 어려우며, 부식으로 인하여 사고가 발생하게 되면 엄청난 손실을 발생시키는 특징이 있기 때문에 대부분의 나라

에서는 부식을 막기 위한 다양한 노력과 연구를 진행하고 있다.

다양한 형태의 방식 방법을 이용하더라도 완벽하게 부식의 진행을 막을 수는 없기 때문에 부식의 진행 상황을 모니터링 할 수 있는 별도의 방법이 필요하다. 부식을 모니터링 할 수 있는 방법으로는 부식쿠파, 전기저항법, 분극저항법, 초음파 두께 측정, 무저항 전류계법, 전위 측정법, 교류 임피던스법, 전기화학적 노이즈 방식 등이 있다. 이러한 방법들은 각기 다른 장점과 단점이 있어서 용도에 따라 다르게 사용되고 있다 [1].

본 연구에서는 시료를 별도로 채취하지 않고 현장에서 부식을 실시간으로 모니터링할 수 있는 방안으로서 부식

[†]Corresponding author: heejin@chosun.ac.kr

조수연: 석사과정, 나현규: 학사과정, 조혜리: 학사과정, 문종주: 석사과정, 안태정: 교수, 장희진: 교수

표면의 광학적 특성을 측정함으로써 부식의 심각도를 파악할 수 있는 기술을 새로 개발하고자 하였다. 광학적 방법으로 부식을 모니터링하는 기술은 주변 전자기장의 영향을 받지 않으며, 광섬유 센서를 이용할 경우 작고 가벼워 넓은 범위에서 여러 지점의 부식을 실시간으로 모니터링하는 용도로 유용할 것으로 기대된다.

위와 같은 광학적 부식 모니터링을 위한 기초 연구로, 염수환경에서 알루미늄과 304 스테인리스강의 부식 진행에 따른 광 반사 거동을 측정하여 통상적인 표면 분석 및 무게 감량에 의한 방법과 비교함으로써 광학적 특성과 부식의 연관성을 조사하였다.

2. 실험 방법

60 mm × 60 mm × 1 mm 크기의 알루미늄(A1100), 스테인리스강(AISI 304)을 시편으로 하였으며, 시편 표면은 별도로 열처리나 연마 등의 처리 없이 제작사에서 공급받은 그대로 사용하였다. 알루미늄과 스테인리스강 각각 동일한 시편 4개씩을 준비하였다. 부식 용액으로는 탈기하지 않은 3 wt% NaCl 수용액을 사용하였다.

시편에 지름 10 mm의 원형 구멍을 뚫어 유리막대에 거치하고, 주문제작한 침지실험장치를 사용하여 50분 동안 염수에 침지하였다가 거치대를 수직으로 들어올려 10분 동안 건조하는 과정을 반복하여 부식을 촉진하였다. 합금별 4개의 시편을 각기 다른 시간 동안 시험하였으며, 네 시편을 각각 Al-1, Al-2, Al-3, Al-4 및 304-1, 304-2, 304-3, 304-4와 같이 표기하였다.

침지 실험 전과 후에 시편의 무게와 거칠기를 측정하였고, 실체 현미경을 사용하여 시편 표면의 형상을 확인하였다. 거칠기 측정은 접촉식 조도측정기를 사용하여 시료 표면 중 5 군데를 임의로 선택하여 6 mm 구간 내에서 Ra 값을 측정하였다. 부식 실험이 종료된 후에는 SEM (Scanning Electron Microscopy) 및 EDS (Energy Dispersive Spectrometry)를 통해 시편 표면의 형상 및 부식 생성물의 원소 분율을 분석하였다. 또한 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석을 통해 부식생성물 표면의 화학 조성을 분석하였다. 부식이 진행됨에 따른 광 반사율의 변화를 알아보기 위하여 반사광 스펙트럼 측정을 수행하였다. 360 ~ 2600 nm 대역, 9 W 출력의 텅스텐-할로겐 광원을 광섬유 프로브에 연결하여 시편 표면에 조사하고 파장별 반사광의 세기를 스펙트로미터로 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 실체 현미경

Fig. 1a는 순환 침지 실험을 시작하기 전 알루미늄 시편의

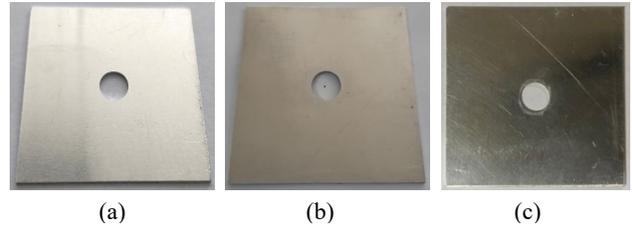


Fig. 1 Visual image of aluminum (a) before and after immersion test during (b) 153 h and (c) 310 h.

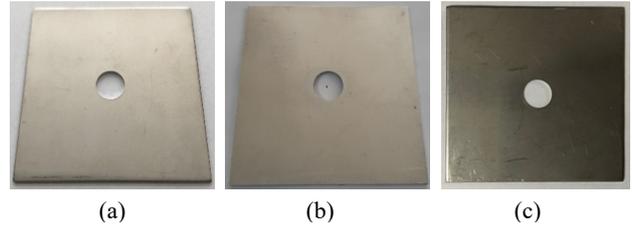


Fig. 2 Visual image of stainless steel (a) before and after immersion test during (b) 153 h and (c) 310 h.

사진이다. 시편 표면은 약간의 흠집이 있으나 비교적 매끄럽게 가공되어 있고 광택이 있으며, 부식은 관찰되지 않았다. Fig. 1b 및 c와 같이 순환 침지 실험 사이클이 310 회까지 증가하여도 시편 표면에 눈에 띄는 변화가 없었다. 스테인리스강 시편의 실체 현미경 관찰 결과에서도 알루미늄과 유사하게 침지 사이클 수가 증가함에 따라 표면의 변화가 거의 관찰되지 않았다(Fig. 2).

3.2 광학 현미경

Fig.s 3과 4는 시편 표면을 광학현미경으로 확대하여 관

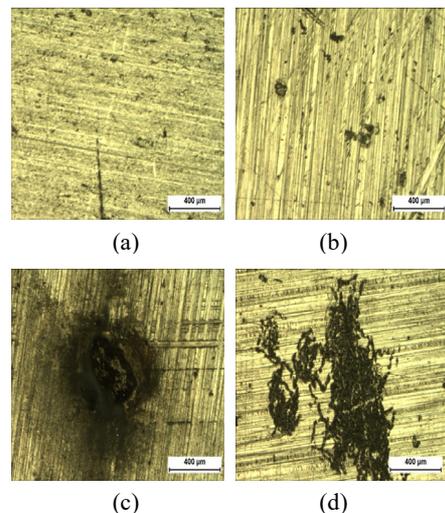


Fig. 3 Microscope image of aluminum (a) before and after immersion test during (b) 46 h, (c) 244 h, and (d) 310 h.

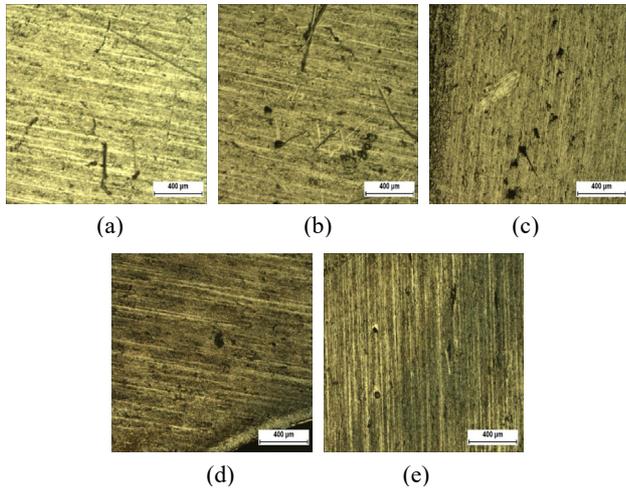


Fig. 4 Microscope image of stainless steel (a) before and after immersion test during (b) 46 h, (c) 110 h, (d) 267 h, and (e) 310 h.

찰한 결과이다. Fig. 3a에 나타난 바와 같이, 실험 전의 알루미늄 표면에서는 한 방향으로 일정하게 난 연마 흔적과 함께 수백 μm 길이의 굽힌 자국과 수십 μm 이하의 작은 흠집들이 관찰되었다. 46 사이클 경과 후(Fig. 3b)에는 육안으로는 관찰되지 않았던 국부부식이 관찰되었는데, 크기가 100 μm 이하로 작으며 불규칙하게 산재해 있었다. 244 시간 경과 후(Fig. 3c)의 표면에서는 크기가 400 μm 가까이 되는 큰 공식이 관찰되었다. 310 시간 경과 후(Fig. 3d)에는 여러 가닥으로 뻗어나가는 형태의 큰 규모의 국부부식이 관찰되었다.

스테인리스강 시편의 광학 현미경 관찰 사진(Fig. 4)에서도 실험 전에는 연마흔과 굽힌 자국, 작은 흠집들이 있었으나 46시간 이후에는 작은 공식들이 여러 개 발생한 것을 볼 수 있었다. 그러나 알루미늄과는 달리 하나의 공식이 수백 μm 이상으로 성장하거나 부식 영역이 크게 확대되는 현상은 310 h까지 관찰되지 않았다.

3.3 전자현미경 분석

Fig. 5는 90시간 침지 실험을 진행한 후 알루미늄 및 스테인리스강 시편의 전자현미경 관찰 결과이다. 알루미늄의 표면에서는 시편의 석출물 주변에 발생한 부식(Fig. 5a)과 입계를 따라 전파된 것으로 추정되는 부식(Fig. 5b)을 확인할 수 있었다. EDS 조성 분석 결과로부터 Fig. 5a의 석출물은 29.77 at.%의 Ti과 27.65 at.% V, 42.58 at.% Al를 함유하는 것으로 측정되었다. Ti와 V은 알루미늄과 반응하여 Al_3Ti , Al_3V 및 이들의 고용체를 형성할 수 있다. Al_3Ti 는 Al 기지에 비하여 부식전위가 높아 음극으로 작용하는 것으로 보고된 바 있는데 [1], V을 함유한 금속간화합물 또한 부식전위가 높을 것으로 추정된다. 따라서 석출물 주

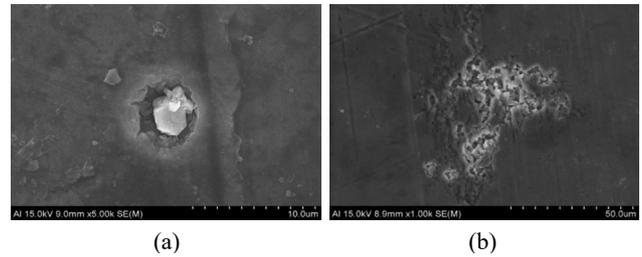


Fig. 5 SEM image of Al (a) with corrosion around a precipitation and (b) with intergranular attack.

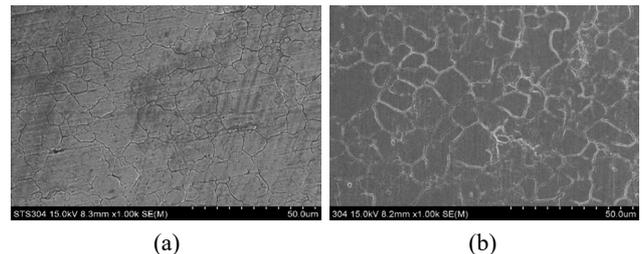


Fig. 6 SEM image of 304 stainless steel (a) before and (b) after 90 h of immersion test.

변의 기지에서 마이크로 갈바닉 부식이 발생한 것으로 보인다. Fig. 5b에서는 석출물은 관찰되지 않았으나 부식 손상에 의한 경계선이 각진 형태이며 여러 방향으로 불규칙하게 전파된 양상을 보인다.

스테인리스강에서는(Fig. 6) 도랑(ditch) 형태의 전형적인 입계부식이 관찰되었다. 실험 전의 사진과 비교할 때, 실험 후에는 거의 모든 입계를 따라 비교적 넓은 폭으로 부식이 진행된 것이 확인된다. 이것은 광학현미경(Fig. 5)으로는 관찰되지 않았던 현상이다.

3.4 표면 조도 측정

Fig. 7은 알루미늄 시편의 순환 침지 시간에 따른 거칠기를 나타낸 그래프이다. 실험 전 시편의 거칠기는 R_a 0.1 ~ 0.2 μm 로, 46시간 시험 후에 0.4 ~ 0.5 μm 까지 급증하였다. Fig. 3b에서 46 h 경과 후 국부부식이 발견된 것으로 보아, 비교적 초기부터 국부부식이 발생함에 따라 거칠기가 증가한 것으로 추정된다. 90 h 이후에는 시간이 증가함에 따라 시편의 거칠기가 0.3 ~ 0.5 μm 범위에서 크게 변하지 않았다. 거칠기 측정은 시편 표면 중 임의의 일부분에 대해 수행하였으므로, 측정 범위 내에 국부부식 및 부식생성물이 포함되었는지의 여부에 따라 편차가 발생할 수 있다. 특히 부식이 전체적으로 확산되기 전에는 측정 위치에 따른 거칠기 값의 산포가 클 것으로 추정된다.

Fig. 8은 스테인리스강 시편의 순환 침지 시간에 따른 거칠기를 나타낸 그래프이다. 알루미늄 시편과는 달리 실험

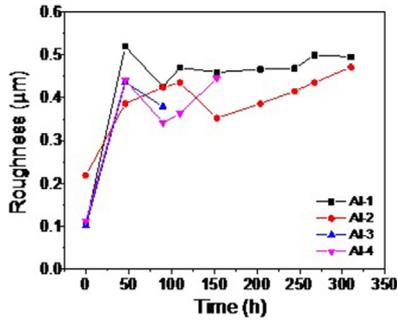


Fig. 7 Roughness of aluminum as a function of immersion test time.

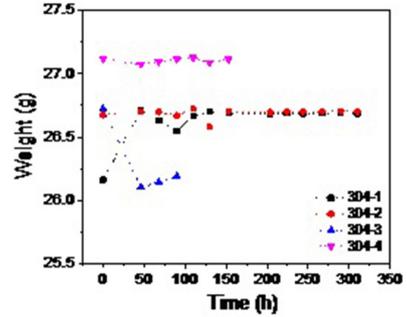


Fig. 10 Weight of 304 stainless steel during immersion test.

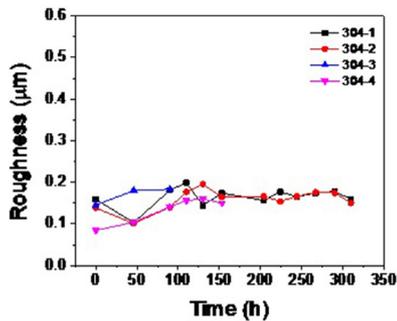


Fig. 8 Roughness of 304 stainless steel as a function of immersion time.

전과 후의 거칠기 값이 크게 다르지 않았다. 그럼에도 불구하고 304-2와 304-4 시편과 같이 실험 시작 후 100 ~ 150시간까지는 거칠기가 약간 증가하는 추세를 보이다가 이후에 거의 일정해지는 경향을 보이는 경우도 있다.

3.5 무게 변화 측정

Fig. 9는 순환 침지 시간에 따른 알루미늄 시편의 무게를 나타낸 것이다. 실험이 진행됨에 따른 무게 변화는 ± 0.1 g 내외로 거의 변하지 않았다. 304 스테인리스강(Fig. 10)에서도 마찬가지로 무게 변화는 매우 미미하였으며 특정한 경향성을 발견할 수 없었다. 두 재료 모두 균일부식이 아니

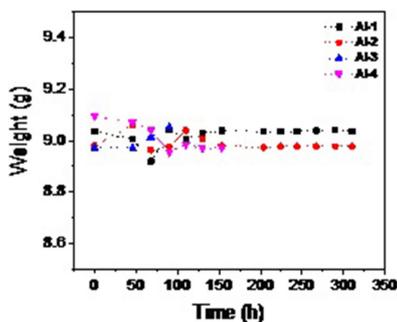
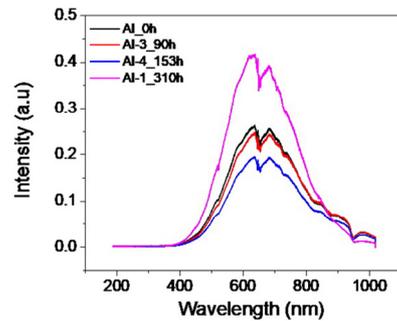


Fig. 9 Weight of Al specimen during immersion test.

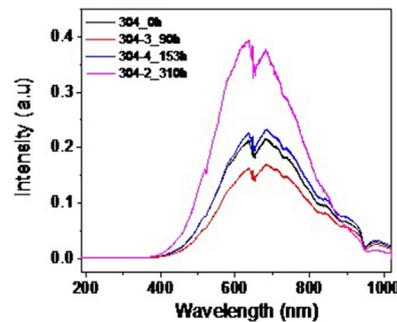
라 국부부식 위주로 부식이 진행되므로 큰 무게 변화가 발생하지 않은 것으로 설명된다.

3.6 광반사 스펙트럼

Fig. 11은 순환 침지 시간에 따른 알루미늄 및 스테인리스강 시편의 광반사 스펙트럼 측정 결과이다. 측정 시점에 따라 스펙트럼의 형태는 크게 변하지 않았으며, 스펙트럼의 형태도 서로 유사하였다. 약 400 nm 이상에서 반사광이 측정되었으며, 약 630 nm와 680 nm에서 반사광의 세기가 가장 컸다. 이후 파장이 길어짐에 따라 반사광 세기가 감소하면서 850, 930, 975 nm 근방에서 작은 피크들이 관찰되었다.



(a)



(b)

Fig. 11 Spectrum of reflected light on (a) aluminum and (b) stainless steel.

피크가 나타나는 파장(630, 850, 900, 930, 975 nm)에서의 침지 시간에 따른 반사광 세기를 Fig. 12에 나타내었다. 알루미늄 시편에서의 반사광 세기는 모든 파장에서 부식 시험 시간이 153 h에 도달할 때까지는 감소하였다(Fig. 12). Fig. 10에서 확인한 바와 같이 시편의 거칠기는 50 h 경과시까지 급격히 증가하였는데, 거칠기가 증가하면 표면에서 빛의 산란이 심해지면서 반사광 세기가 감소할 것을 예상할 수 있다. 그러나 50 h 이후에도 세기가 감소하는 것은 표면의 거칠기 증가 추세와는 일치하지 않는다. 또한 153 h 이후에는 630 nm 및 680 nm 파장의 반사광 세기가 오히려 크게 증가하는 경향이 있다. 따라서, 표면 층의 빛 반사 특성이 변화함에 따라 반사광 세기가 감소한 것으로 생각할 수 있다.

이를 확인하기 위하여 알루미늄 표면의 XPS 스펙트럼을 부식 시험 시간에 따라 Fig. 13에 나타내었다. 알루미늄 및 알루미늄 산화물, 수산화물의 결합에너지는 문헌에 따라 다양하게 보고되어 있는데 [2], 73 eV 근방의 피크는 Al, 75 eV 부근의 피크는 Al_2O_3 에 의한 것이라고 보는 경우가 많다. 본 연구에서 얻은 알루미늄의 스펙트럼에서는 Al_2O_3 의 피크 대비 Al의 피크의 상대적 세기가 90 h의 부식 시험 후에 감소하였다가 153 h 경과 후에는 다시 증가한 것을 볼 수 있다.

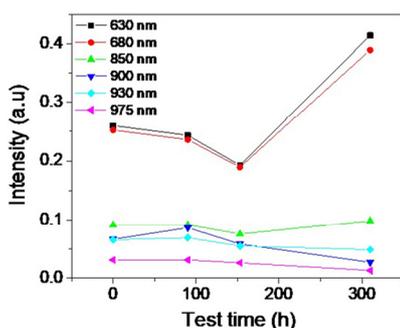


Fig. 12 Photo-reflectance of aluminum as a function of test time.

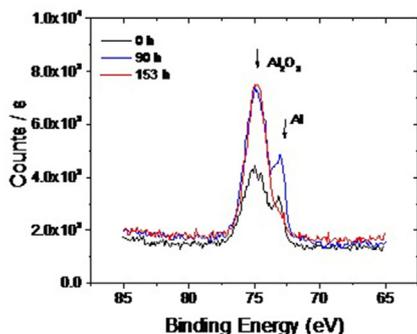


Fig. 13 XPS spectrum of aluminum before and after corrosion test.

스테인리스강의 경우에도 시험 초반 90 h까지 반사광의 세기가 감소하는 경향을 나타내었다 (Fig. 14). Fig. 8의 거칠기 측정 결과에서는 시편 표면의 거칠기가 초반에 약간 증가 또는 감소 후 증가 추세를 보였다가 100 h 이후에는 거의 일정하게 되는 결과를 얻었는데, 초반의 반사광 세기 감소는 거칠기의 증가와 어느 정도 관련이 있을 것으로 생각된다. 그 이후 90 h에서 153 h 동안에는 모든 파장에서의 반사광 세기가 약간 증가하였다가, 153 h 이후에는 가시광선의 반사율은 증가하고 적외선의 반사율은 약간 감소하였다. XPS 스펙트럼(Fig. 15)에서는 스테인리스강의 표면이 Cr_2O_3 와 Fe_2O_3 로 이루어져 있음을 확인하였는데, 153 h 경과 후에는 710 eV 부근에서 금속 Fe의 피크가 뚜렷하게 관찰된다.

스테인리스강과 알루미늄은 공통적으로 부식 시간이 경과함에 따라 90 h ~ 153 h까지 광 반사율이 감소하다가 이후에는 파장별로 다른 거동을 보였다. 주로 가시광선의 반사율이 변화폭이 큰데, 90 h ~ 153 h 이상 실험을 계속하였을 때 가시광선의 반사율은 다시 증가하지만 적외선 영역의 반사율은 큰 차이가 없거나 서서히 감소한다. 두 재료는 모두 보호성 부동태 피막을 가지는 금속으로서, 가시광선의 반사율이 증가할 때 XPS 스펙트럼에서 금속 상(Al, Fe)의 비율이 증가하는 특징이 있다. 따라서 국부부식이 진행됨에 따라 금속 상의 표면 노출량이 증가하는 것과 광 반사율이 관련이 있을 것으로 생각할 수 있다. 그러나 알루미늄의 경우 153 h 경과 후에 Al의 피크가 다시 감소하는 거동을 보여(Fig. 13), 금속 상의 비율과 반사광의 세기가 전적으로 잘 부합하지는 않는다. 표면 미세 프로파일의 변화나 오염물 제거 여부 등이 이와 관련이 있을 것으로 추정되나, 정밀한 표면 프로파일 측정이나 산란광의 특성 조사 등을 통해 추가적인 연구가 필요할 것이다.

소규모의 초기 국부부식은 육안관찰(Fig. 1)로는 잘 감지되지 않으며 광학현미경(Fig. 4)으로도 쉽게 인지하기 어려운 면이 있다. SEM이나 XPS를 통해 면밀히 관찰함으로써 파악할 수 있는데, 이 두 가지 방법은 상대적으로 복잡한

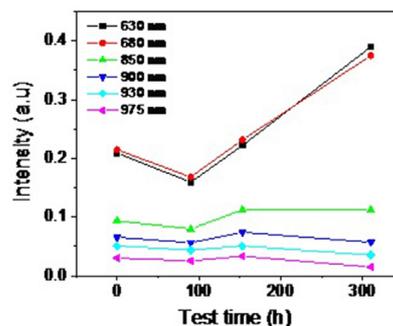


Fig. 14 Photo-reflectance of stainless steel as a function of test time.

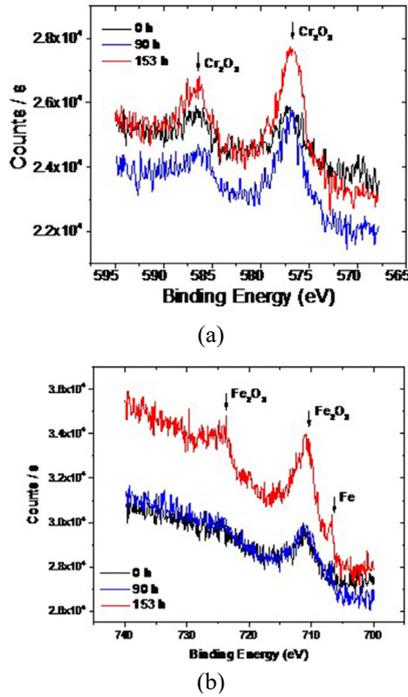


Fig. 15 XPS spectrum of stainless steel for (a) Fe and (b) Cr before and after corrosion test.

시편 처리 과정을 거쳐 진공 중에서 측정해야 하는 반면에 광 반사 스펙트럼은 공기 중에서 간단히 측정 가능한 방법이다. 따라서 광 반사 스펙트럼 측정은 파장별 반사율과 부식의 관련성 등이 심도 있게 연구되어 있지는 않으나 현장에서 부식을 간편하게 감지할 수 있는 기술로서 활용될 수 있을 것이다.

4. 결론

3 wt% NaCl 수용액에서 침적/건조 순환 시험에 따른 시편의 부식과 광반사 스펙트럼에 대해 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 육안 관찰, 거칠기 측정, 무게 측정 결과 알루미늄과 스테인리스강 시편의 표면에서는 큰 변화가 나타나지 않았다.

- 2) 광학 현미경 및 전자현미경 분석 결과 알루미늄 시편과 스테인리스강 시편에서는 국부부식이 관찰되었다.
- 3) XPS 분석 결과에서는 부식 시험을 90 사이클(알루미늄) 또는 153 사이클(스테인리스강) 이상 계속했을 때 금속 Al 또는 Fe 상의 피크가 증가하였다. 이는 국부부식이 발생하여 부동태 피막이 부분적으로 파괴된 결과로 판단된다.
- 4) 적외선보다는 가시광선 영역의 광 반사율이 부식 시간에 따라 크게 변화하였다. 90 h ~ 153 h 이내에는 광 반사율이 감소하였다가 그 이후에는 가시광선 영역의 반사광 세기가 다시 증가하였다. 이러한 결과로부터, 광 반사율 측정은 육안 관찰, 거칠기 및 무게 측정으로 감지하기 어려운 초기 부식을 현장에서 감지하는 용도로 유용하다고 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2017년도 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 지원(NRF-2017R1A2B2006565)과 2019년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술연구원(KETEP)의 에너지인력양성사업의 지원(no. 20194030202410)을 받아 수행한 연구 성과입니다.

References

1. V. S. Sastri, Green Corrosion Inhibitors, John Wiley & Sons, Chichester, UK (2012).
http://www.google.co.kr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=5&ved=2ahUKEwiZx8fL2p7pAhWabN4KHfWjA7UQFjAEegQIBBAB&url=http%3A%2F%2Fdl.iran-mavad.com%2Fpdf95%2FGreen%2520Corrosion%2520Inhibitors_iran-mavad.com.pdf&usg=AOvVaw2MeDXJ9SNfrOmV0kbr7D9g
2. T. Chen, J. Li, and Y. Hao, Rare Metals, **29**, 78 (2010).
<https://doi.org/10.1007/s12598-010-0014-6>
3. NIST, https://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.aspx (2012).