CORROSION SCIENCE AND TECHNOLOGY, Vol.20, No.3(2021), pp.152~157 pISSN 1598-6462 / eISSN 2288-6524
[Research Article] DOI: https://doi.org/10.14773/cst.2021.20.3.152

스테인리스 스틸의 표면 산화피막 성장과 내부식성 상관관계

박영주[1] · 유진석[2] · 심성구[2] · 정찬영[1,†]
[1]동의대학교 신소재공학과, 부산광역시 부산진구 엄광로 176
[2]태성후렉시블, 경상남도 김해시 진례면 고모로 180번길109-25
(2021년 6월 07일 접수, 2021년 6월 16일 수정, 2021년 6월 17일 채택)

Correlation of Surface Oxide Film Growth with Corrosion Resistance of Stainless Steel

Youngju Park[1], Jinseok Yu[2], Seong Gu Sim[2], and Chanyoung Jeong[1,†]
[1]*Department of Advanced Materials Engineering, Dong-eui University, Busan 47340, Korea*
[2]*Taesung flexible CO., Gimhae 50875, Korea*
(Received June 07, 2021; Revised June 16, 2021; Accepted June 17, 2021)

Stainless steel is a metal that does not generate rust. Due to its excellent workability, economic feasibility, and corrosion resistance, it is used in various industrial fields such as ships, piping, nuclear power, and machinery. However, stainless steel is vulnerable to corrosion in harsh environments. To solve this problem, its corrosion resistance could be improved by electrochemically forming an anodized film on its surface. In this study, 316L stainless steel was anodized at room temperature with ethylene glycol-based 0.1 M NH_4F and 0.1M H_2O electrolyte to adjust the thickness of the oxide film using different anodic oxidation voltages (30 V, 50 V, and 70 V) with time control. The anodic oxidation experiment was performed by increasing the time from 1 hour to 7 hours at 2-hour intervals. Corrosion resistance according to the thickness of the anodic oxide film was observed. Electrochemical corrosion behavior of oxide films was investigated through polarization experiments.

Keywords: *Stainless steel, Anodization, Oxide thickness, Nanostructure, Corrosion resistance*

1. 서론

스테인리스 스틸은 표면에 녹이 발생하지 않는 강이며 다른 합금강과 비교하여 볼 때 내부식성이 우수한 특성을 가지고 있어 녹이 발생하는 환경인 산업인 파이프 배관, 조선, 해양, 담수 설비, 석유 산업에서 많이 사용된다 [1-4].

스테인리스 스틸은 크롬, 니켈, 망간, 몰리브덴 등의 합금원소를 첨가하여 제작하여 여러 가지 기계적 특성 및 화학적 특성을 우수하게 하여 산업환경에 맞게 사용된다. 최근 여러 산업 분야에서 많이 사용되는 스테인리스 스틸 300계열중 316L 스테인리스 스틸은 몰리브덴 첨가로 내식성이 우수한 스틸이다. 이러한 스테인리스 스틸도 해수와 같은 많은 염소 이온을 가진 환경에 지속적으로 노출되면 부식 발생하여 녹이 생긴다. 최근에는 금속의 표면 부식을 방지하기 위하여 여러가지 연구들이 주목되고 있다 [5].

그 중 금속의 표면 부식방지법에는 크로메이트 화성처리, 페인트, 음극보호법, 양극산화 처리법 등 여러가지 방법들이 있으며 크로메이트 화성처리, 페인트, 음극보호법은 환경오염, 생태계교란 등 다양한 문제가 발생한다. 그러나 양극산화법은 친환경적인 방법으로 주목되어지고 있으며, 공정이 간편하고 재현성이 높으므로 나노 구조물의 형상과 크기제어에 용이하다 [6-8].

양극 산화방법은 많은 산업분야에서 이용되며, 알루미늄, 타이타늄, 스테인리스 스틸 등 다양한 금속의 표면처리로 사용된다 [9-11]. 양극산화는 전해질에서 전압 및 전류를 인가하여 금속표면에 산소이온과 결합으로 산화피막을 형성시키며, 양극산화 산화피막으로 인하여 내식성이 향상된다 [12-15].

†Corresponding author: cjeong@deu.ac.kr
These authors contributed equally to this work as the first author.
정찬영: 교수, 박영주: 연구원, 유진석: 연구소장, 심성구: 대표

양극산화시에는 양극을 처리하고자 하는 금속 시편으로 하고 음극을 백금으로 하며 양극산화는 전압, 인가시간, 온도, 전해액의 종류 및 농도 등의 다양한 변수를 조절하여 구조물의 두께 및 형태를 조절할 수 있다 [16-20]. 스테인리스 스틸 양극산화는 전압제어가 매우 중요하다. 그 이유는 크롬의 원자가 상태가 +3가 와 +6의 두가지를 가지고 있기 때문이며, +3가의 원자가 크롬은 스테인리스 스틸 표면에 크롬산화막(Cr_2O_3)을 형성한다. 그러나 CrO_4^{-7} 과 $Cr_2O_7^{-2}$의 형태를 갖는 +6원자가 상태의 크롬 이온은 수용액에 대한 용해성이 높다. 적용 전위가 크롬을 생성하는 전위보다 값이 크면 스테인리스 스틸의 산화막이 산 전해액에서 용해된다. 그러므로 스테인리스 스틸의 양극산화막은 특정 범위의 전압에서만 생성될 수 있다.

본 연구에서는 가장 많이 사용되어지는 300계열인 스테인리스 스틸을 양극으로 하여 사용하였으며 에틸렌 글리콜 기반 상온의 전해액에서 인가전압 및 인가시간을 조절하여 형성된 산회피막의 두께를 주사 전자현미경 (FE-SEM)을 통해 관찰하였으며, 양극산화 피막두께별로 전기화학적 부식특성을 3.5 wt%의 NaCl에서 동전위 분극 시험으로 관찰하였다 [21,22].

2. 연구방법

본 연구에서는 양극으로는 316L 스테인리스 스틸 30 mm × 30 mm × 0.5 mm의 크기로 절단하여 사용하였다. 양극산화 공정을 실행하기 앞서 표면에 존재하는 자연산화막을 제거하기 위하여 전해연마를 실행하였으며, 전해연마는 과염소산 (Perchloric acid 70%, Junsei) 와 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르(Ethylene glycol monobutyl ether 99.0%, Junsei)를 1:4의 부피비로 혼합하여 0 ℃에서 60 V의 전압으로 15분간 실시하였다. 이후 양극산화는 에틸렌 글리콜(Ethylene glycol 99.5%, Junsei)기반의 0.1 M NH_4F (Ammonium fluoride 97.0%, Junsei), 0.1 M H_2O를 첨가하여 전해액으로 사용하였다. 양극산화공정은 상온에서 양극으로는 316L 스테인리스 스틸을 음극으로는 백금 판을 이용하여 두전극간 거리는 5 cm로 유지하였다. 전원 공급 장치로 30 V, 50 V, 70 V의 정전압을 인가하였고 각각의 전압 조건에서 1시간, 3시간, 5시간, 7시간 동안 실시하였다. 양극산화가 끝난 후 증류수를 이용하여 표면에 묻어 있는 용액을 제거하였다. 양극산화 후 시편 표면의 산화피막의 두께를 관찰하기 위해 주사 전자현미경(FE-SEM, Field Emission Scanning Electron Microscope)을 이용하여 관찰하였으며, 산화피막의 형성은 EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)를 통하여 분석하였다. 전기화학적 특성 평가는 동전위 분극시험을 3.5 wt% NaCl 용액에서 수행하였으며, 기준전극을 Ag/AgCl 상대전극을 백금 작업 전극을 양극산화 스테인리스 스틸로 사용하여 3전극 시스템에서 측정하였다. 동전위 분극시험은 1 mV/sec의 주사속도로 -800 mV에서 1400 mV까지 측정하였다.

3. 연구결과 및 고찰

본 연구에서는 30 V, 50 V, 70 V 인가전압으로 상온의 전해액에서 인가시간을 1시간, 3시간, 5시간, 7시간으로 다르게 하여 양극산화를 진행한 후 산화피막의 두께를 확인하였다. Fig. 1은 양극산화 전 자연산화피막을 제거하기 전과 제거 후의 광학현미경 이미지이다. 자연산화피막의 제거전에는 자연산화막으로 인하여 깨끗하지 못한 표면이 보여 지며, 전해연마 후의 이미지에서는 깨끗한 표면을 확인하였다.

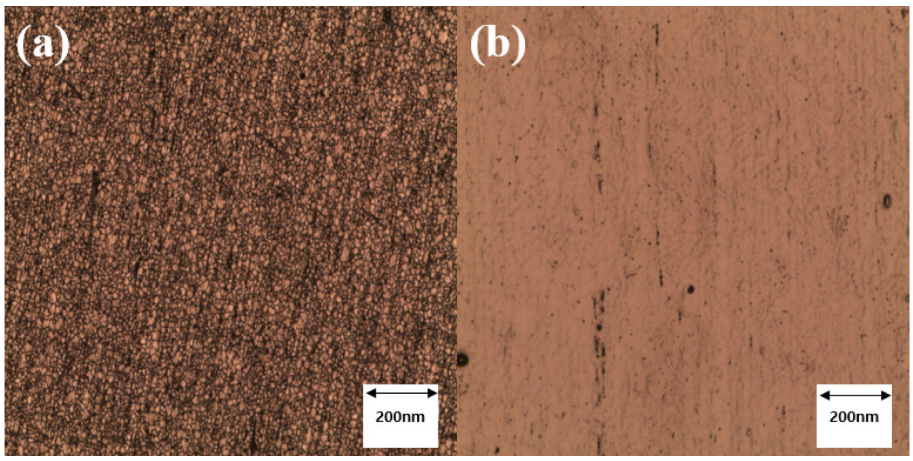

Fig. 1. OM image before and after electropolishing stainless steel. (a) SUS 316L (b) Electropolished SUS 316L

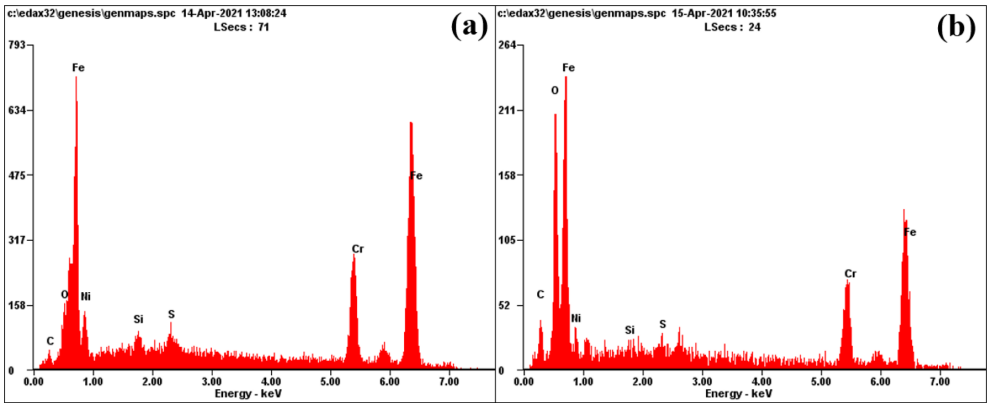

Fig. 2. EDS image of the stainless steel oxide film; (a) SUS 316L (b) Anodization SUS 316L

Table 1. EDS analysis before and after anodization of stainless steel 316L

Sample	Element (at%)						
	Fe K	O K	Cr K	Si K	Ni K	S K	C K
SUS 316L	16.14	29.10	05.42	01.88	19.18	02.38	25.89
Anodization	04.06	51.22	01.85	00.37	04.30	00.46	37.74

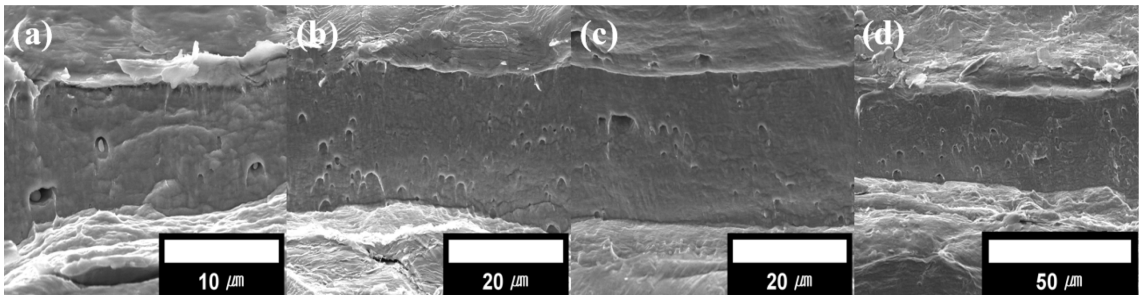

Fig. 3. SEM image of anodic oxidation with application time at 30 V applied voltage; (a) 1 hour, (b) 3 hours, (c) 5 hours, (d) 7 hours

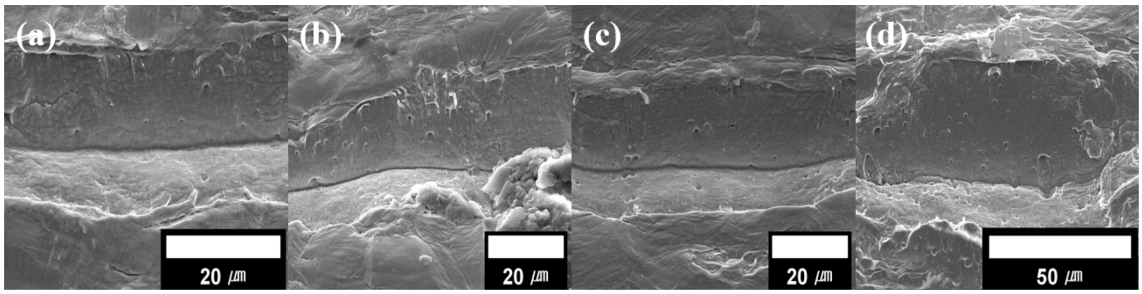

Fig. 4. SEM image of anodic oxidation with application time at 50 V applied voltage; (a) 1 hour, (b) 3 hours, (c) 5 hours, (d) 7 hours

Fig. 2와 Table 1은 316L 스테인리스 스틸의 성분을 EDS로 정량 분석한 결과를 나타내었다. 70 V에서 7시간동안 양극산화 처리한 샘플은 철과 산소가 주성분으로 이루어져 있으며, 나머지 성분인 크롬, 니켈, 실리콘 등이 검출되었다. 탄소는 카본 테이프 영향으로 보여 지며 산소와 철이 주성분으로 산화피막이 형성된 것을 확인하였다.

Fig. 3는 양극산화처리를 30 V의 인가전압에서 1시간, 3

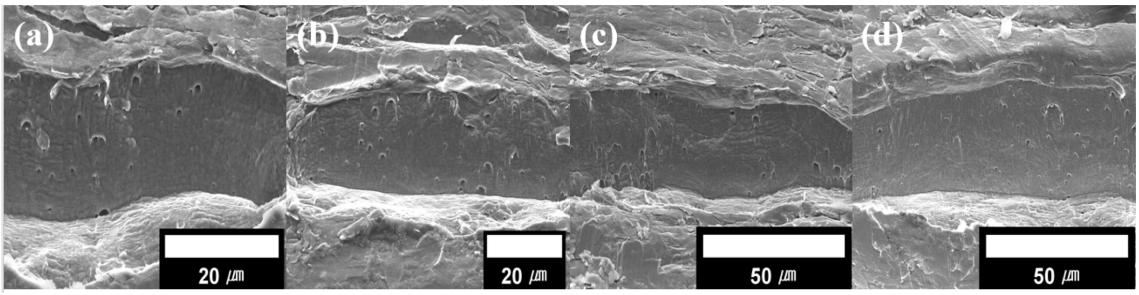

Fig. 5. SEM image of anodic oxidation with application time at 70 V applied voltage; (a) 1 hour, (b) 3 hours, (c) 5 hours, (d) 7 hours

시간, 5시간, 7시간의 동안 진행한 SEM 이미지이며, 처리 시간이 1시간에서 9 μm, 3시간에서 19 μm, 5시간에서 21.5 μm, 7시간에서 25.5 μm로 인가시간이 증가할수록 산화피막이 성장하였다.

Fig. 4는 50 V의 전압 조건에서 처리시간에 따라 산화피막의 두께가 앞의 30 V의 인가전압과 유사하게 지속적으로 증가하였다. 처리시간이 1시간에서 13.7 μm, 3시간에서 21.7 μm, 5시간에서 24 μm, 7시간에서 26.7 μm까지 성장하였다.

Fig. 5는 70 V의 전압에서 처리시간에 따라 산화피막의 두께는 1시간에서 18.7 μm, 3시간에서 23 μm, 5시간에서 28.3 μm, 7시간에서 32.5 μm까지 성장하였다.

Fig. 6과 Table 2는 30 V, 50 V, 70 V의 전압에서 처리시간별로 양극산화 피막 두께 변화를 나타내었다. 양극산화 피막의 성장률은 30 V에서는 3.64 μm/hour, 50 V에서는 3.81 μm/hour, 70 V에서는 4.64 μm/hour로 성장하였다. 전압별로 두께 성장 그래프가 선형적인 증가가 나타나는 것으로 보아 인가전압이 증가하고 처리시간이 길어질수록 양극산화 피막의 두께가 증가하는 것을 확인하였다. 그 이유는 인가전압이 증가함에 따라 금속에 있는 양이온의 석출 양과 속도가 증가하기 때문이고, 석출된 양이온은 용액속에 있는 산소와 만나서 산화물 층이 생성되므로 두께의 변화가 발생하는 것으로 사료된다.

Fig. 7과 Table 3는 316L 스테인리스 스틸과 30 V, 50 V, 70 V의 인가전압에서 처리시간이 7시간인 양극산화 316L 스테인리스 스틸의 동전위 분극 곡선을 나타낸 것으로, 양극 산화 피막의 두께에 따른 부식 거동을 관찰하였다. 양극산화 처리되지 않은 316L 스테인리스

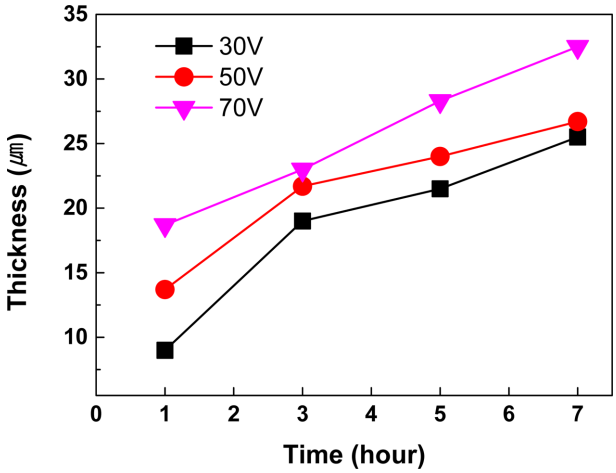

Fig. 6. Variation of stainless steel 316L oxide film thickness with voltage and application time

스틸과 양극산화 후 스테인리스 스틸의 부식거동 비교하였을 때 아무 처리되지 않은 스테인리스 스틸(Bare)의 부식전위(E_{corr})은 -190 mV, 양극산화 처리시간이 7시간에서 30 V에서는 -163 mV, 50 V에서는 -72 mV, 70 V에서는 19.9 mV로 양극산화 피막이 두꺼워질 수록 부식전위는 양의 방향으로 이동하였다. 또한 부식전류밀도(I_{corr})은 양극산화 처리되지 않은 스테인리스 스틸에서는 6.67×10^{-8}이며 양극산화 후에는 30 V에서 1.12×10^{-10}, 50 V에서 7.78×10^{-11}, 70 V에서 7.70×10^{-11}으로 부식전위와 반비례하여 산화피막이 두꺼울수록 감소하였다. 이는 316L 스테인리스 스틸을 양극산화 하였을 때 인가전압이 높을수록 산화 피막이 두꺼워지며, 이에 두꺼운

Table 2. Thickness of stainless steel oxide film according to the anodic oxidation time and voltage modulation

	1 hour	3hour	5 hour	7 hour
30 V	9 μm	19 μm	21.5 μm	25.5 μm
50 V	13.7 μm	21.7 μm	24 μm	26.7 μm
70 V	18.7 μm	23 μm	28.3 μm	32.5 μm

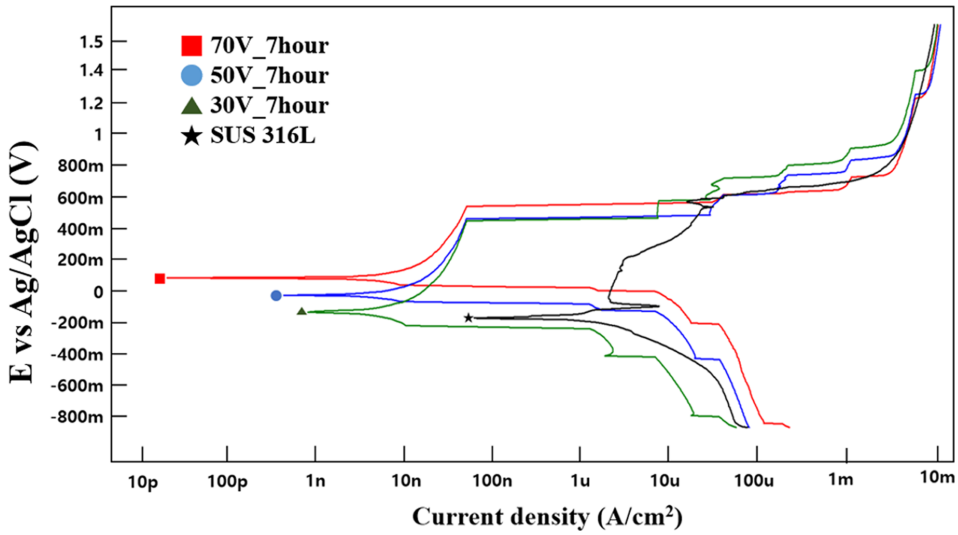

Fig. 7. Electrochemical polarization curves of bare and stainless steel oxides treated with different voltages at an anodization time of 7 hours in 3.5 wt% NaCl solution

Table 3. Electrochemical polarization test results for different voltages with a processing time of 7 hours

Sample	E_{corr}(mV)	I_{corr}(A/cm^2)
Bare SUS 316L	-190	6.67×10^{-8}
30 V	-163	1.12×10^{-10}
50 V	-72	7.78×10^{-11}
70 V	19.9	7.70×10^{-11}

산화피막이 Cl^- 이온의 침투를 막아 내식성이 증가하는 것을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 전기 화학적 연마를 한 316L 스테인리스 스틸을 이용하여 양극산화 처리시간과 인가 전압을 조절하여 수행하였을 때 양극산화피막의 성장거동과 전기화학적 부식 거동을 관찰하였다. 전해연마 한 316L 스테인리스 스틸 표면에서는 양극산화처리 시간과 인가 전압이 증가할수록 산화 피막의 두께가 증가하였으며, 70 V 인가전압에서 7시간의 처리 시간 샘플에서 32.5 μm 까지 성장하였으며 산화피막의 저항이 매우 큼으로 전기장을 높게 인가하지 않으면 이온의 이동이 어려워져 산화피막 성장이 어렵기 때문에 다소 높은 전압인 70 V 의 인가전압에서 가장 두껍게 관찰되었다. 부식거동 또한 70 V 전압에서 처리시간이 7시간의 샘플에서 부식전위는 양의 방향으로 부식전류밀도는 감소하였다. 산화피막의 두께가 두꺼울수록 내식성이 증가하는 것을 관찰하였다. 더 나아가, 양극산화 방법으로 산화물 두께뿐 만 아니라 다공성 나노구조물을 이용하여 기능성(친수성 및 발수성)을 구현하여 부식방지 효과를 극대 화시킬 수 있을 것으로 사료되며, 이와 같이 스테인리스 스틸 표면에 양극산화 처리를 함으로써 연구적 및 실제 다양한 산업 공정에 적용시킬 수 있도록 개발할 계획이다.

감사의 글

본 연구는 과학기술정보통신부 및 정보통신기획평가원의 지역지능화혁신인재양성(Grand ICT연구센터) 사업의 연구결과로 수행되었음(IITP-2021-2020-0-01791).

References

1. C. Lee and J. Kim, Surface modification method of stainless steel using electrochemical etching, *Journal of the Korean Society for Precision Engineering*, **31,** 353 (2014). Doi: https://doi.org/10.7736/KSPE.2014.31.4.353
2. T. L. Metroke, R. L. Parkhill, and E. T. Knobbe, Passivation of metal alloys using sol–gel-derived materials—a review, *Progress in Organic Coatings*, **41,** 233 (2001). Doi: https://doi.org/10.1016/S0300-9440(01)00134-5
3. E. Vazirinasab, R. Jafari, and G. Momen, Application of superhydrophobic coatings as a corrosion barrier: A review, *Surface and Coatings Technology*, **341,** 40 (2018). Doi: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.11.053
4. Y. Park, H. Ji, and C. Jeong, Development of Superhy-

drophilic 6061 Aluminum Alloy by Stepwise Anodization According to Pore-Widening Time, *Korean Journal of Metals and Materials*, **58,** 97 (2020). Doi: http://dx.doi.org/10.3365/KJMM.2020.58.2.97
5. Y. Park and C. Jeong, The Formation of Anodic Oxide Film by Anodizing Voltage and Time of 6061 Aluminum Alloy, *Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers*, **34,** 68 (2021). Doi: https://doi.org/10.4313/JKEM.2021.34.1.68
6. C. Jeong and C.-H. Choi, Single-step direct fabrication of pillar-on-pore hybrid nanostructures in anodizing aluminum for superior superhydrophobic efficiency, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **4,** 842 (2012). Doi: https://doi.org/10.1021/am201514n
7. C. Jeong and C.-H. Choi, Three-dimensional (3D) anodic aluminum surfaces by modulating electrochemical method, *Journal of the Korean Institute of Surface Engineering*, **50,** 427 (2017). Doi: https://doi.org/10.5695/JKISE.2017.50.6.427
8. S. Moon, C. Yang, and S. Na, Formation behavior of anodic oxide films on Al7075 alloy in sulfuric acid solution, *Journal of the Korean Institute of Surface Engineering*, **47,** 155 (2014). Doi: https://doi.org/10.5695/JKISE.2014.47.4.155
9. P. Perillo and D. Rodríguez, The gas sensing properties at room temperature of TiO_2 nanotubes by anodization, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **171,** 639 (2012). Doi: https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.05.047
10. A. Fujishima and K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, **238,** 37 (1972). Doi: https://doi.org/10.1038/238037a0
11. H. Yoo, G. Lee, and J. Choi, Binder-free SnO 2–TiO 2 composite anode with high durability for lithium-ion batteries, *RSC Advances*, **9,** 6589 (2019). Doi: https://doi.org/10.1039/C8RA10358E
12. E. Byon, S. M. Moon, S.-B. Cho, C.-Y. Jeong, Y. S. Jeong, and Y.-T. Sul, Electrochemical property and apatite formation of metal ion implanted titanium for medical implants, *Surface and Coatings Technology*, **200,** 1018 (2005). Doi: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.02.133
13. C. Jeong, J. Lee, K. Sheppard, and C.-H. Choi, Air-impregnated nanoporous anodic aluminum oxide layers for enhancing the corrosion resistance of aluminum, *Langmuir*, **31,** 11040 (2015). Doi: https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02392
14. S. Moon, C. Jeong, E. Byon, and Y. Jeong, Electrochemical behavior of titanium in NaOH solutions, *ECS Transactions*, **1,** 151 (2006). Doi: https://doi.org/10.1149/1.2215498
15. C. Jeong, Observation of Diverse Aluminum Oxide Structures in a Phosphoric Acid Solution according to the Applied Anodization Voltage, *Journal of the Microelectronics and Packaging Society*, **26,** 35 (2019). Doi: https://doi.org/10.6117/kmeps.2019.26.1.0035
16. C. Jeong and H. Ji, Systematic Control of Anodic Aluminum Oxide Nanostructures for Enhancing the Superhydrophobicity of 5052 Aluminum Alloy, *Materials*, **12,** 3231 (2019). Doi: https://doi.org/10.3390/ma12193231
17. K. Lee, A. Mazare, and P. Schmuki, One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: nanotubes, *Chemical Reviews*, **114,** 9385 (2014). Doi: https://doi.org/10.1021/cr500061m
18. I. H. Chang, D. Y. Jung, and J. S. Gook, Corrosion characteristics of the sulfuric acid anodized film formed on Al6070 alloy in nitric acid vapor environment, *Journal of the Korean Institute of Surface Engineering*, **45,** 198 (2012). Doi: https://doi.org/10.5695/JKISE.2012.45.5.198
19. A. Ghasemi, V. S. Raja, C. Blawert, W. Dietzel, and K. U. Kainer, Study of the structure and corrosion behavior of PEO coatings on AM50 magnesium alloy by electrochemical impedance spectroscopy, *Surface and Coatings Technology*, **202**, 3513 (2008). Doi: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.12.033
20. Y. Liu, Y. Chang, Z. Ling, X. Hu, and Y. Li, Structural coloring of aluminum, *Electrochemistry Communications*, **13,** 1336 (2011). Doi: https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.08.008
21. H. Ji and C. Jeong, Fabrication of Superhydrophobic Aluminum Alloy Surface with Hierarchical Pore Nanostructure for Anti-Corrosion, *Corrosion Science and Technology*, **18,** 228 (2019). Doi: https://doi.org/10.14773/cst.2019.18.6.228
22. H. Ma, C. Yang, S. H. Chen, Y. L. Jiao, S. X. Huang, D. G. Li, and J. L. Luo, Electrochemical investigation of dynamic interfacial processes at 1-octadecanethiol-modified copper electrodes in halide-containing solutions, *Electrochimica Acta*, **48,** 4277(2003). Doi: https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.08.003