

오스테나이트계 스테인리스강의 틈부식 특성에 관한 研究(I)

임 우 조 · 한 규 상*
부경대학교 · 거창기능대학*
(2000년 2월 10일 접수)

Study on the Characteristics of Crevice Corrosion for STS304 Austenitic Stainless Steel(I)

Uh-Joh Lim and Gu-Sang Han*

Pukyong National University, *Keo Chang Polytechnic College

(Received February 10, 2000)

Abstract

In these days, with development of industry, the use of machines and structures like ships, airplanes, bridges, power plants, and structure for construction has increased and these machines and structures are used in various corrosive environment.

Especially, in case of STS 304, which is material for every kind of machine and chemical plant, it makes many problems related with corrosion and as a result of this, there are happening tremendous economic loss.

Therefor, in this study, the test for polarization characteristics was carried out to study characteristics of crevice corrosion of STS 304 which is austenitic stainless steel, in NaCl environment.

The main results obtained are as follows :

- 1) Part of crevice is corroded, neighboring outside surface of crevice is passivation.
- 2) In polarization behavior, corrosion potential of STS 304 become more noble as the concentration of NaCl solution increased by 3.5% but the concentration increased over 3.5%, that of STS 304 become less noble.
- 3) The current density under corrosion potential was high drained as concentration of NaCl solution increased by 3.5% but the concentration increased over 3.5%, the current density was low drained.

서 론

오늘날 전반적인 산업발전과 더불어 금속구조

물, 교량, 선박, 항공기, 발전설비, 건축구조물 및 기계장치·설비 등이 늘어나고 있으며 이들 구조물들의 부재들은 각종 환경에서 사용되고 있다.

소득의 증가와 더불어 자동차 및 냉난방장치의 보급이 급격히 늘어나고 있으며, 이에 따라 화석 에너지의 소비량이 증가되어 SO₂, SO₃, CO, HCl, H₂S, 및 Cl₂ 등의 오염물질의 배출이 증대되어 환경오염을 가속화시키고 있다. 이러한 오염물질(SO₂, SO₃, CO 등)은 대기 중의 수분이나 물에 혼합되면 황산과 개미산이 되어 산성에 의한 금속의 부식을 가속화시키고, Cl₂나 HCl 등은 Cl⁻이온에 의해 금속표면의 부동태 피막을 파괴하여 부식을 촉진시킬 수 있으며, H₂S는 고장력강에 수소균열을 일으킬 수 있다¹⁾. 또한 공업지역은 대부분 해안에 많으므로 해염인자(Cl⁻)에 속하는 NaCl에 영향과 산성에 의해 상승적인 부식손상을 받는다²⁾.

이상과 같은 부식환경조건하에서 이용되고 있는 각종 금속구조물이나 기계장치·설비 등은 내식성 재료가 요구된다. 내식용 합금재료의 대표적인 것이 스테인리스강으로 인장강도와 고온인성이 뛰어나고 용접성도 비교적 우수하므로 원자력발전, 석유화학, 섬유, 식품, 해양구조물, 선박 등 각종 산업 분야와 장식품, 주방기기, 건물 내외장 등의 일반재료로서 많이 사용되고 있다³⁻⁶⁾. 스테인리스강은 조직에 따라 페라이트계, 마르텐사이트계, 오스테나이트계 및 석출경화계 스테인리스강으로 구별할 수 있다⁷⁾.

그러나 각종 기계장치와 설비 그리고 화학 설비 등에 사용중인 오스테나이트계 스테인리스강에 있어서 여러 가지 부식사고가 다수 발생하고 있는 것으로 보고되고 있다. 특히 기계장치·설비 등이 초기에 부식되어 사고를 일으키거나 교체를 요하는 것은 전반적인 부식에 의한 것보다는 오히려 국부적인 부식에서 비롯되는 경우가 많다⁸⁾.

이러한 국부부식은 여러 가지의 원인에 의하여 각기 다른 형태로 나타나지만 그 중에서도 공식(pitting)과 틈 부식(crevice corrosion)은 가장 보편적으로 부식특성에 대하여 많은 연구가 계속되고 있다. 금속표면 전체에서 균일하게 일어나는 부식은 비교적 발견하기도 쉽고 방지하는 방법도 잘 알려져 있다. 그러나 초기단계에 발견이 어려운 동시에 예측하기가 곤란한 국부부식은 많은 예기치 못한 사고를 유발한다. 이에 대한 연구가 계

속되고 있는데도 불구하고 오염환경 중에서 사용되고 있는 오스테나이트계 스테인리스강재의 틈부식 특성에 대한 연구는 거의 찾아볼 수 없다⁹⁾.

한편, 부식거동 평가법 중에 전기화학적 분석시험은 타의 부식 평가법보다 실험시간이 짧게 되고, 비파괴적으로 실시할 수 있으며, 시료 표면의 정밀연마가 필요 없는 특성이 있기 때문에 오스테나이트계 스테인리스강재의 부식 평가법으로 많이 이용된다¹⁰⁾.

따라서 본 연구에서는 오스테나이트계 스테인리스강재인 STS 304 강재에 대해 NaCl의 오염환경 중에서 틈 부식 특성을 연구하기 위하여, 정전압 분극장치에 의해 분극특성 시험을 실시하고 이때의 부식거동을 관찰·조사하였다.

이러한 실험결과를 토대로 하여, STS 304 강재의 틈 부식에 대해 NaCl의 농도가 분극거동, 부식전위 및 전류에 미치는 부식특성을 고찰하고, 이들 환경 중에서 틈 부식에 의한 pit 및 전기화학적 부동태 거동을 구명함으로써 오염환경 중에서 사용되는 오스테나이트계 스테인리스강인 STS 304 강재의 틈 부식 특성에 대한 기초자료로 활용하는데 기여하고자 한다.

시험재료 및 실험방법

1. 시험재료

본 실험에 사용된 시험 재료는 두께 3.0mm 인 오스테나이트계 스테인리스강재인 STS 304이고, 그의 화학적 성분과 기계적 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical compositions and mechanical properties of used material (STS 304)

(a) Chemical compositions (wt %)							
Material	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
STS304	0.077	0.71	1.75	0.027	0.02	8	18

(b) Mechanical properties				
Material	T. S kgf/mm ²	Y. S kgf/mm ²	Elongation (%)	Hardness Hv
STS304	65	29	55	225

2. 시험편

본 실험에 사용된 시험편은 Table 1과 같은 화학적 성분과 기계적 특성을 가진 오스테나이트계 스테인리스강재인 STS 304 판재로부터 절취하여 제작하였으며, 시험편의 형상은 Fig. 1과 같다. 시험편 표면은 사포 #1200까지 연마하고 오일 랩핑(oil lapping)한 것과 연마하지 아니한 것으로 이 시험편의 유효노출면적을 같게 하기 위하여 $\phi 32mm$ 을 제외한 나머지 부분과 도선은 테프론 테이프 및 에폭시 수지(epoxy resin)로 절연시켰다. Fig. 2와 같은 Teflon으로 만든 20개의 grooves (0.5mm 깊이, 1mm 폭)와 Plate면을 갖는 접촉면적 $116.8mm^2$ 의 Washer를 Fig. 3과 같이 동일한 teflon제의 볼트 너트로 시험편 양쪽면에 고정시켜 실험하였다.

3. 실험장치

본 실험에 사용된 전기화학적 부식특성시험은 다른 부식평가법 보다 실험시간이 짧게 되고, 비파괴적으로 실시할 수 있기 때문에 부식평가법으로

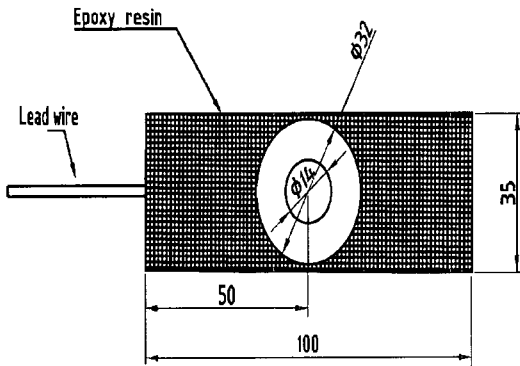


Fig. 1. Dimension of test specimen (unit : mm).

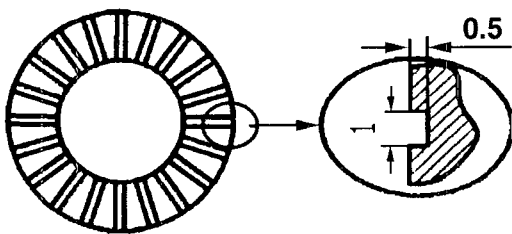


Fig. 2. Teflon washer.

많이 이용되고 있는 Potentiodynamic polarization 시험을 실시하였으며, 이 분극실험장치의 전체 계통도는 Fig. 4와 같다.

이 분극실험장치는 EG & G사의 273potentiostat와 PC를 이용하였으며, M 352 corrosion

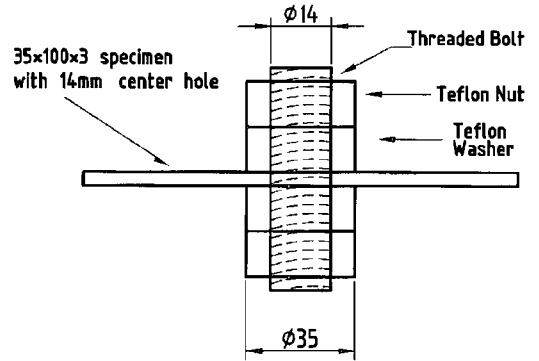
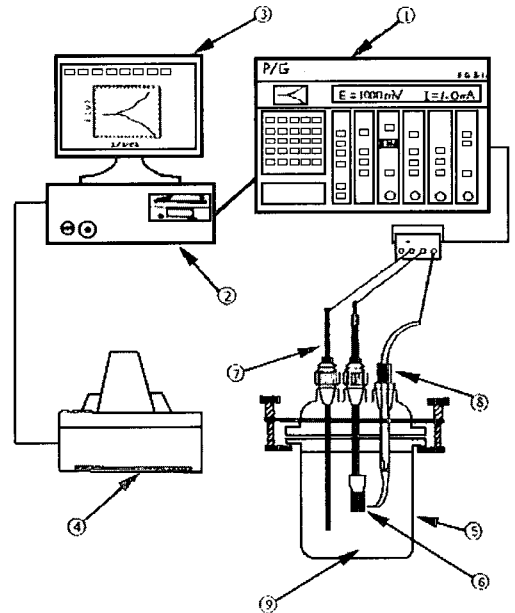


Fig. 3. Multiple crevice test assembly.



- ① Potentiostat/Galvanostat
- ② Personal computer
- ③ Monitor
- ④ Printer
- ⑤ Corrosion cell
- ⑥ Specimen
- ⑦ Counter electrode
- ⑧ Reference electrode
- ⑨ Electrolyte

Fig. 4. Schematic diagram of potentiodynamic polarization apparatus.

software를 사용하여 분극 특성시험을 실시하였다. 여기서, 기준전극은 포화카로멜전극(Saturated calomel electrode, SCE), 보조전극(Counter electrode)은 백 금으로 하였다.

4. 실험방법

Potentiodynamic polarization 시험은 Fig. 1의 시험편 표면을 사포 800~1200번까지 연마한 후 아세톤으로 탈지하여 Fig. 4의 분극시험장치의 회로도 와 같이 배선하였다. 시험편을 부식환경조에 침지한 후, 부식전위에서 30분간 안정시키고 난 후 분극시험을 실시하였다.

부식환경조건은 수도수에 NaCl을 소량씩 혼입하여 농도 0.5%, 2.0%, 3.5%, 5.0% 및 7.0% 용액으로 하였으며, 부식용액의 온도는 실내온도로 유지하였다. 여기서 분극시험조건은 Table 2와 같고 분극순환시험조건은 Table 3과 같다.

Table 2. Experimental condition of the polarization test

Instrument	EG & G model 273A
Electrolyte	Tap water + NaCl (0.5%, 2.0%, 3.5%, 5.0%, 7.0%)
Material	STS 304
Initial E(mV)	-700
Final E(mV)	1600
Scan rate(mV/s)	1.67
Specimen preparation	1200grid emery paper
Temperature	Room temp.

Table 3. Experimental condition of cyclic polarization test

Instrument	EG & G model 273A
Electrolyte	Tap water + NaCl (0.5%, 2.0%, 3.5%, 5.0%, 7.0%)
Material	STS304
Initial E(mV)	-400
Vertex E(mV)	400
Final E(mV)	300
Scan rate(mV/s)	2.50
Specimen preparation	1200 grid emery paper
Temperature	Room temp.

실험결과 및 고찰

1. 스테인리스강의 틈 부식 양상

Photo. 1은 NaCl 농도 3.5% 중에서 오스테나이트계 스테인리스강재에 대한 틈부식 양상을 나타낸 것이다.

틈 내부에서의 부식반응이 증가하게 되면 틈 외부에서의 산소환원반응이 증가하는 것으로 보고되고 있다¹¹⁻¹⁴⁾. 그러므로 틈의 인접한 외부표면은 부동태 피막이 생성되어 틈 부식은 국부적으로만 더욱 심하게 진행되는 것으로 사료된다.

Photo. 2는 Photo. 1의 틈 부식 부위를 25배 확대한 현미경 사진이다. 여기서, 틈 부위는 국부적으로 심하게 공식이 생성되고 틈의 인접한 외부표면은 산소환원 반응에 의해 부동태가 형성되어

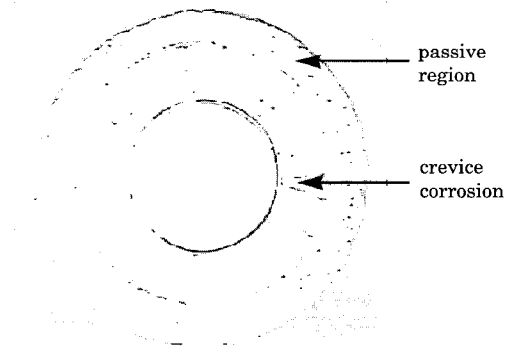


Photo. 1. Shapes of crevice corrosion in NaCl 3.5% solution (×2).



Photo. 2. Photograph of crevice corrosion surface in 3.5% NaCl solution(×25).

있음을 알 수 있다.

2. 환경에 따른 틈 부식의 분극 거동

Fig. 5는 NaCl 농도 0.5% 및 2.0% 수용액 중에서 오스테나이트계 스테인리스강재에 대한 틈 부식의 분극곡선을 나타낸 것이다.

이 결과에 의하면 NaCl 농도 2.0% 수용액 중에서 부식전위는 $E_{cor} = -228mV/SCE$ 로 NaCl 농도 0.5% 수용액 중에서 부식전위 $E_{cor} = -317mV/SCE$ 보다 더 貴電位化 되어 있다.

또 부식전위하에서 전류밀도는 NaCl 농도 2.0% 용액 중의 $i_{cor} = 2.73\mu A/cm^2$ 로 NaCl 농도 0.5% 용액 중의 $i_{cor} = 1.88\mu A/cm^2$ 보다 높게 배류되고 있음

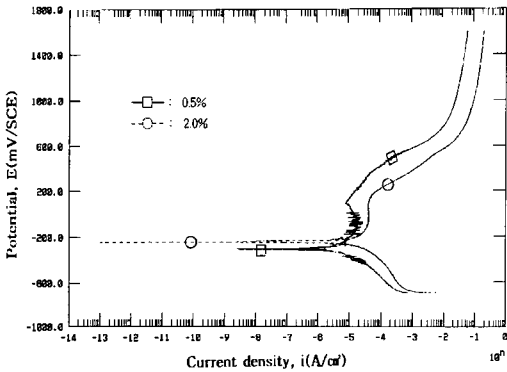


Fig. 5. Potentiodynamic polarization curves of STS 304 in 0.5% and 2.0% of NaCl solutions (temp. : 23° C).

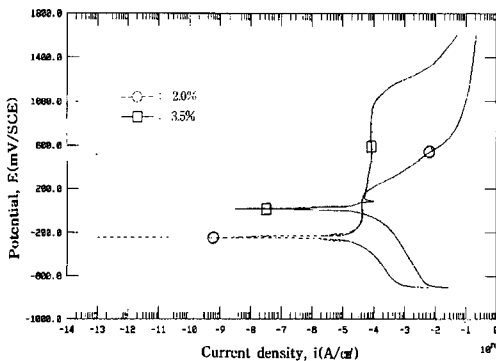


Fig. 6. Potentiodynamic polarization curves of STS 304 in 2.0% and 3.5% of NaCl solutions (temp. : 23° C).

을 알 수 있다. 그리고 전기화학적 부식거동은 NaCl 농도 2.0%용액 중에서 NaCl 농도 0.5%용액 중에서보다 전 전위구간에서 전류밀도가 더 많이 배류된다. 그리고 0.5%에서는 양극분극되면서 -100mV/SCE에서부터 유사한 부동태 양상을 나타내다가 90mV/SCE에서 부동태를 파괴시키는 과부동태 양상을 나타내고 있다. 또 NaCl 농도 2.0% 용액 중에서는 양극분극되면서 -87mV/SCE에서부터 부동태 양상을 나타내다가 134mV/SCE에서부터 과부동태 양상을 나타내고 있다.

Fig. 6은 NaCl 농도 2.0% 및 3.5%용액 중에서 오스테나이트계 스테인리스강재에 대한 틈 부식의 분극곡선을 나타낸 것이다.

이 결과에 의하면 NaCl 농도 3.5%용액 중에서 부식전위는 $E_{cor} = 36mV/SCE$ 로 NaCl 농도 2.0% 용액 중에서 -228mV/SCE보다 더 貴電位化 되어 있다. 또 부식전위하에서 전류밀도는 NaCl 농도 3.5%용액 중에서 $i_{cor} = 8.0\mu A/cm^2$ 로 NaCl 농도 2.0%용액 중에서 $i_{cor} = 2.73\mu A/cm^2$ 보다 높게 배류되고 있다. 그러나 전위가 높아지면서 NaCl 농도 2.0%용액 중에서의 전류밀도가 급격히 많이 배류된다. 또 NaCl 농도 3.5%용액 중에서는 양극분극되면서 전위 89mV/SCE에서 임계전류밀도 $102.7\mu A/cm^2$ 로 나타나고 전위 935mV/SCE에서부터 과부동태 양상을 나타내고 있다.

Fig. 7은 NaCl 농도 3.5% 및 5.0%용액 중에서 오스테나이트계 스테인리스강재에 대한 틈 부식

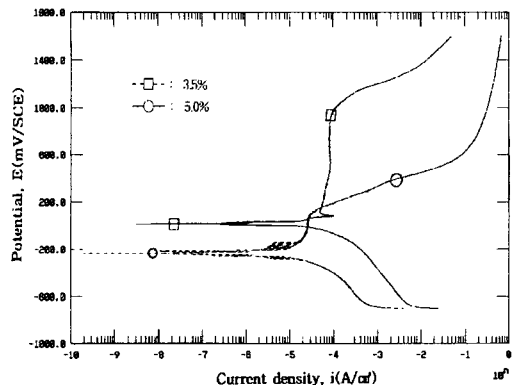


Fig. 7. Potentiodynamic polarization curves of STS 304 in 3.5% and 5.0% of NaCl solutions (temp. : 23° C).

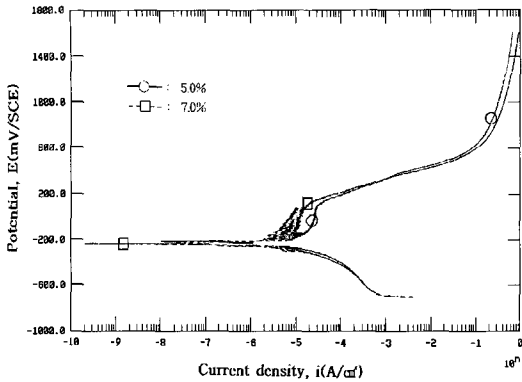


Fig. 8. Potentiodynamic polarization curves of STS 304 in 5.0% and 7.0% of NaCl solutions (temp. : 23° C).

의 분극곡선을 나타낸 것이다.

이 결과에 의하면 NaCl 농도 5.0%용액 중에서의 부식전위 $-212mV/SCE$ 는 NaCl 농도 3.5%용액 중 에서 부식전위 $E_{cor}=36mV/SCE$ 보다 卑電位化 되어 있다. 또 부식전위하에서 전류밀도는 NaCl 농도 5.0%용액 중에서 $i_{cor}=1.85\mu A/cm^2$ 로 NaCl 농도 3.5%용액 중에서 $i_{cor}=8.0\mu A/cm^2$ 보다 적게 전류가 배류되고 있음을 알 수 있다. 그리고 NaCl 농도 5.0%용액 중에서는 양극분극되면서 $-132mV/SCE$ 에서부터 유사한 부동태 양상을 나타내다가 $134mV/SCE$ 에서 과부동태 양상을 나타내고 있다.

Fig. 8은 NaCl 농도 5.0% 및 7.0%용액 중에서 오스테나이트계 스테인리스강에 대한 틈 부식의 분극곡선을 나타낸 것이다.

이 결과에 의하면 7.0%용액 중에서의 부식전위는 $E_{cor}=-214mV/SCE$ 로 NaCl 농도 5.0%용액 중에서의 부식전위와 비슷한 거동을 보이고 있으며, 부식전위하에서 전류밀도는 $i_{cor}=1.61mA/cm^2$ 로 NaCl 농도 5.0%용액 중에서의와 비슷한 전류가 배류되고 있다. 그리고 NaCl 농도 7.0%용액 중에서 전기화학적 부식거동은 전 전위구간에서 전류 밀도가 NaCl 농도 5.0%용액 중에서도보다 낮게 배류되고 있다.

3. 환경에 따른 틈부식의 부식전위와 부식전류밀도 특성

Fig. 9는 여러 가지 농도의 NaCl 용액 중에서

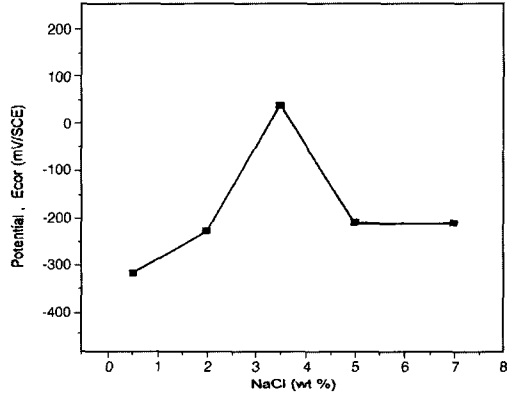


Fig. 9. Corrosion potential of STS 304 in (0.5%, 2.0%, 3.5%, 5.0%, 7.0%) NaCl solutions (temp. : 23° C).

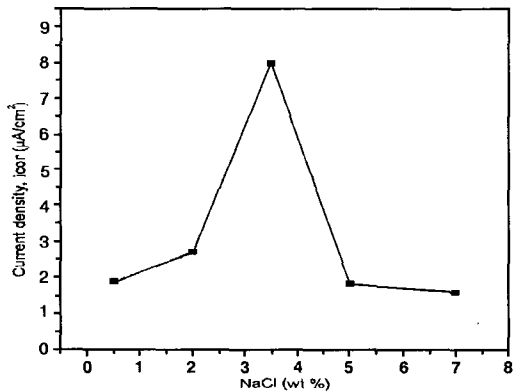


Fig. 10. Current density curves of STS 304 in (0.5%, 2.0%, 3.5%, 5.0%, 7.0%) NaCl solutions (temp. : 23° C).

틈 부식의 전위를 나타낸 것이다.

이 결과에 의하면 부식전위는 NaCl 농도가 3.5%까지 농도가 증가할수록 貴電位化하다가 NaCl 농도가 3.5%이상 증가하면 오히려 卑電位化한다.

Fig. 10은 여러가지 농도의 NaCl 용액 중에서 부식전위하에서의 전류밀도를 나타내고 있다.

부식전위하에서의 전류밀도는 NaCl 농도가 3.5%까지 증가할수록 더 많이 배류되다가 NaCl 농도가 3.5%이상 증가하면 오히려 더 적게 배류된다.

결 론

본 연구에서는 오스테나이트계 스테인리스 강재(STS 304)에 대해 NaCl 환경 중에서 틈부식 특성을 연구하기 위해, 정전압 분극장치에 의해 분극특성시험을 실시하여 NaCl 용액의 농도에 따른 STS 304강재의 틈부식에 의한 분극 거동에 대해 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 틈부위는 심하게 부식되고 틈의 인접한 외부 표면은 부동태화된다.
- 2) 오스테나이트계 스테인리스강재인 STS 304 강재는 분극거동에 있어서 부식전위는 3.5% NaCl까지 농도가 증가할수록 貴電位化되다가 농도가 3.5%이상으로 증가할수록 오히려 卑電位化된다.
- 3) 부식전위하에서 전류밀도는 NaCl 농도가 3.5%까지 증가할수록 더 많이 배류되다가 3.5% 이상으로 증가할수록 오히려 더 적게 배류된다.

參考文獻

1. 임우조 · 양학희 · 인현만 · 이진열(1994) : 부식과 방식, 원창출판사, pp.301~305.
2. 尹秉河 · 金大龍(1994) : 금속의 부식과 방식개론 pp.141~142.
3. 向井喜彦(1972) : オーステナイトステンレス鋼の溶接部の腐食, 日本溶接學會誌, Vol.41, No.2, pp.41~51.
4. 小若正倫(1985) : 金屬の腐食 と防食技術, アクネ社, pp.263~268.
5. Lancaster, J. F. : Metallurgy of Welding, William Glows, Lindon, pp.178~181.
6. 吉武進也, 中村治方 : ステンレス鋼の溶接, 産報出版, 東京, pp.28~55.
7. Smith, W. F.(1981) : Structure and properties of Engineering Alloys, Mc Graw-Hill, pp.270~304.
8. 이규화 · 노병호 · 김만 · 이태평(1986) : 강재의 국부부식방지에 관한 연구, 과학기술처 UCE259-828-c, pp.15~31.
9. 임우조 · 김영식(1985) : SUS 304강 스테인리스강재의 MgCl₂용액 중에서의 응력부식균열억제에 관한 연구, 한국부식학회지, Vol.14, No.2, pp.11~17.
10. M. Akashi, Kawamoto, T. and Unemura, F. (1980) : Boshoku Gijusu, Vol.29, pp.163~169.
11. 장현영 · 박용수 · 황운석(1997) : 스테인리스강의 틈부식 개시단계 모델링에 관한연구, 한국부식학회지, Vol.26, No.5.
12. Sharland, S. M. and Tasker, P. W.(1988) : Corros. Sci, p.28.
13. Denny, A. Jones(1991) : Principles and prevention of corrosion, Macmillan publishing company, pp.115~139.
14. Fontana, M. G. and Greene, N. D.(1981) : Corrosion Engineering, Mc Graw Hill, N. Y. 2nd ed, pp.16~18.