

## 열화한 STS316L에 대한 Cr-free 코팅액의 내식특성

이소영\* · 김영수\* · 정희록\*\* · 안석환\*\*\* · 남기우\*\*\*\*

\*부경대학교 대학원

\*\* (주)프리폴

\*\*\*충원대학교 메카트로닉스학과

\*\*\*\*부경대학교 재료공학과

### Corrosion Resistance Characteristics of Cr-free Coating Solution for Degraded STS316L

So-Young Lee\*, Young-Soo Kim\*, Hee-Rock Jeong\*\*, Seok-hwan Ahn\*\*\* and Ki-Woo Nam\*\*\*\*

\*Graduate School, Pukyong National University, Busan, Korea

\*\*Prepoll Co. Ltd., Busan, Korea

\*\*\*Dept. Mechatronics, Jungwon University, Chungbuk, Korea

\*\*\*\*Dept. Materials Science and Engineering, Pukyong National University, Busan, Korea

**KEY WORDS:** Organic/inorganic hybrid coating solution 유/무기 하이브리드 코팅 용액, Salt spray test 염수분무시험, Corrosion resistance 내식성, Degradation 열화

**ABSTRACT:** In this study, we developed a Cr-free organic/inorganic hybrid solution and investigated its coating properties on degraded STS316L. Both the OIBD-1 solution and OIBD-2 solution had excellent corrosion resistance and adhesion ability. However, the solution had some problems in a boiling water environment. In addition, the flexibility was excellent, and the scratch resistance was relatively good.

#### 1. 서 론

최근 해양산업과 관련된 강구조물의 사용은 급격히 증가하고 있으며, 특히 해상구조물 혹은 기계부품에 사용되는 강 소재들은 해수라는 분위기 특성 때문에 항상 부식(Corrosion)에 노출되고 있다. 따라서 부식저항성이 높은 재료를 사용해야 치명적인 파손을 예방할 수 있으며, 또한 수명연장을 피할 수 있다. 스테인리스강(STS, stainless steel)은 크롬을 12% 이상 함유하기 때문에, 표면의 크롬산화물 피막으로 인하여 산화를 방지한다. 즉, 표면에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 피막이 20~40 Å의 두께로 형성되어, 부식을 유발하는 인자(물, 산소 및 염소이온 등)들이 금속기내로 침입하는 것을 차단하는 부동태 피막으로 작용하여 우수한 내식성을 가진다. 그러나 용접 등에 의하여 500~900℃의 열을 받으면 입계나 입내에 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 등의 크롬탄화물을 형성하여(Atanda1 et al, 2010), 크롬 고갈 영역을 형성함으로써 입계부식과 공식이 발생된다(Rashid

et al, 2012). 이것은 응력 하에서 입계응력부식균열(IGSCC, intergranular stress corrosion cracking)과 입내응력부식균열(TGSCC, transgranular stress corrosion cracking)의 원인이 되어, 스테인리스강은 내식성을 잃게 된다. 이와 같이 선박이나 건축용으로 많이 사용되고 있는 스테인리스강의 예민화(열화)에 관한 부식 특성 연구는 많다(Clarke et al, 1978; Tsai and Eagar, 1984; Lee et al, 1990; Kim et al, 1998; Kim and Baek, 1998; Lim et al, 2007). 그러나 유/무기 하이브리드 용액에 의한 내식성 향상의 연구는 저자들에 의하여 보고되었으나(Seo et al, 2010a; Seo et al, 2010b; Seo et al, 2010c; Nam et al, 2011a; Nam et al, 2011b; Kim et al, 2012; Nam et al, 2013), 예민화 온도역에서 열화된 스테인리스강을 사용한 코팅액의 내식성 평가 연구는 찾아볼 수 없다.

따라서 본 연구는 스테인리스강 예민화 온도 범위 480~720℃에서 열화한 STS316L에 고내식 Cr-free 유/무기 하이브리드 용

Received 5 January 2015, revised 21 October 2015, accepted 17 December 2015

Corresponding author Ki-Woo Nam: +82-51-629-6358, namkw@pknu.ac.kr

© 2015, The Korean Society of Ocean Engineers

It is noted that this paper is revised edition based on proceedings of KAOST 2014 in Busan

액을 코팅하고, 염수분무 시험에 의한 내식성, 크로스 컷에 의한 부착성, 내비등수성, 내굴곡성 및 굽힘 저항성 등 코팅액의 내식특성을 평가하였다.

## 2. 재료 및 실험방법

### 2.1 시험편

사용한 재료는 시판되고 있는 두께 1mm의 STS316L이며, Table 1에 화학성분을 나타낸다. Fig. 1에 나타내는 염수 분무 시험편의 크기는 KS D 9502 규정의 60×80mm 보다 약간 큰 70×90mm이다. 이것은 가장자리 부분에서 부식이 시작되는 것을 방지하기 위하여 테이핑 처리하기 위한 것이다. 먼저, STS316L 제조 당시 부식 방지용 방청액은 탈지제(중외 휴먼텍, CW-ISC/D, 강력탈지 세척제, CW-1020)를 사용하여 제거하고, 이소프로판올에서 5분간 초음파 세척하고, 건조하였다. 그리고 시험편은 열화에 의한 내식성 영향을 평가하기 위하여, 480~720°C 범위에서 60°C 간격으로, 각 온도에서 4시간 열화하여 공냉하였다.

코팅은 바코터 3호(습도막 두께 : 6.86 $\mu$ m)를 사용하였으며, 200°C에서 80초간 경화시켰다. 이때 경화된 OIBD-1과 OIBD-2 코팅막의 두께는 습도막 두께 × 코팅액 고형분으로 계산하면 약 1.1 $\mu$ m정도이다.

### 2.2 코팅용액

본 실험에서 사용한 코팅액은 도료나 접착제로 널리 사용되고 있는 고분자 합성수지를 이용하여 (주)프리폴에서 제조하였다. 사용한 고분자는 우레탄, 멜라민 및 에폭시 수지를 사용하

Table 1 Chemical compositions of STS316L [wt.%]

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N
0.021	0.38	0.83	0.021	0.001	16.78	10.02	2.04	0.05

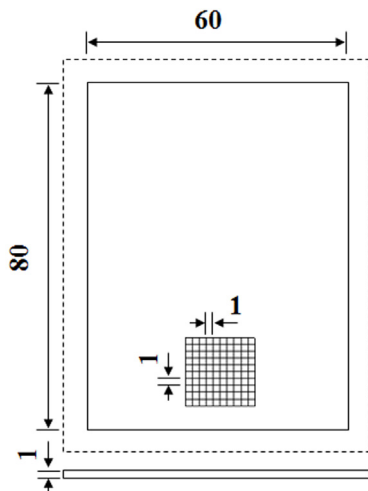


Fig. 1 Dimensions of specimen for salt spray test (unit : mm)

Table 2 Coating solution [wt.%]

	OIBD-1	OIBD-2
Urethane resin	13	7
Si polysilicate	7	7
melamine resin	2	5
Epoxy resin	-	6

였으며, Si 폴리실리케이트를 혼합하여, 유/무기 하이브리드 용액을 제조하였다. Table 2는 Si기가 함유된 OIBD-1용액과 OIBD-2용액의 조성을 나타낸다.

### 2.3 염수분무시험

코팅된 STS316L의 내식성 평가는 염수분무시험기(ATS-SST900, AT system Co. Ltd)를 사용하여 실시하였다. KS D 9502에 의거하여 시험편은 챔버 내의 45°기울어진 거치대에 설치하고, 분무실의 온도는 35±2 °C로 유지하면서 중성 염수를 분무하여 시험을 실시하였다. 시험편은 24시간 간격으로 관찰하였으며, 120시간 동안 실시하였다. 시험편의 내식성 평가는 촬영한 사진으로 초기 부식의 발생시간과 부식의 진행영역의 넓이(부식 면적률)로 판단하였다. 부식 면적률은 모눈종이법으로 구하였다. Fig. 2는 염수분무 시험의 흐름도이다.

### 2.4 코팅막 부착성 시험

STS316L 표면의 코팅막 부착성은 일반적으로 사용되고 있는 테이프법을 사용하였다. 시험은 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 10×10mm의 면적에 1mm 간격으로 선을 긋고 3M 테이프를 붙였다 떼어내었을 때, 코팅막의 박리여부로서 부착성을 평가하였다(ASTM, 2009).

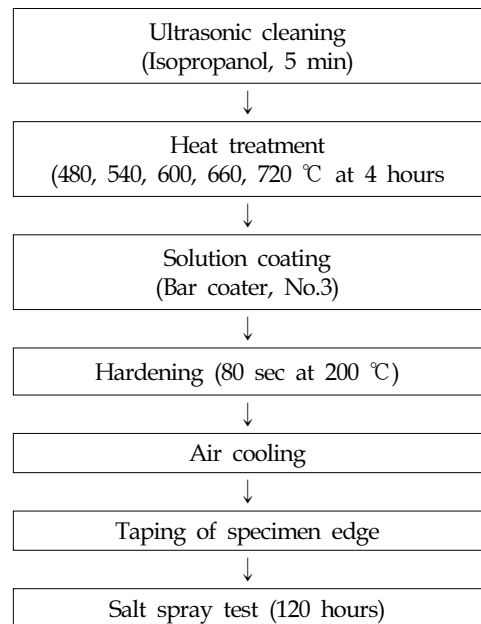


Fig. 2 Flow chart of salt spray test

2.5 내비등수성 시험

코팅막의 내비등수성 시험은 STS316L 표면에 OIBD-1용액과 OIBD-2용액을 코팅하여 끓는 물에 1시간 동안 침적한 후 건져 내어 표면을 관찰하고, 젖은 상태에서 손가락으로 30회 문질러 표면의 변화를 관찰하였다.

2.6 내굴곡성 시험

코팅막의 내굴곡성은 OIBD-1용액과 OIBD-2용액을 코팅한 STS316L을 180°굽혀서, 코팅 표면의 크랙이나 박리 등의 발생 유무를 관찰하였다.

2.7 굽힘 저항성 시험

굽힘 저항성 평가는 간이식 연필 경도 시험기(No.221D, Yoshimitsu)를 사용하여 KS D 3520에 의거하여 실시하였다. 연필은 미즈비시 제품으로, 끝단을 코팅막과 45°로 하여 9.8N 하중으로 전방으로 밀어서 코팅막에 굽힘이 발생하지 않는 저항성을 평가하였다. 이 때 2~4초 동안 앞쪽으로 약 10mm 거리를 균일한 속도로 이동하였다. 하나의 시험편에 대하여 5회씩 시험하여 3회 이상 굽힘이 발생하지 않으면, 사용한 연필의 경도를 합격하는 것으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 염수분무시험

Fig. 3은 120시간 동안 염수분무 시험한 모재 및 720°C 열화 시험편의 결과를 나타낸다. 그림에서 (a)는 무코팅 시험편, (b)는 OIBD-1용액 코팅시험편, (c)는 OIBD-2용액 코팅시험편이다. 부

식면적률은 염수분무 시간에 따라 초기 표면 상태와 비교하여 나타낸 것이다. 무코팅 시험편 (a)에서 열화시험편은 열화온도가 증가하고 염수분무 시간이 길어질수록 부식이 많이 발생하였다. 그러나 OIBD-1용액 코팅시험편(b)는 부식이 전혀 발생하지 않았으나, OIBD-2용액 코팅시험편(c)는 부식이 약간 발생하였다.

Fig. 4는 무코팅 시험편, OIBD-1용액 코팅시험편 및 OIBD-2용액 코팅시험편의 부식면적률과 염수분무시간과의 관계를 나타낸 것이다. (a), (b) 및 (c)에서 모재는 부식이 발생하지 않았기 때문에 나타내지 않았다. (a)는 무코팅시험편의 부식면적률을 나타낸 것이다. (a)에서 열화온도가 낮은 480°C는 부식이 거의 발생하지 않았으나, 540°C와 600°C는 부식면적률이 직선적으로 증가하고 있다. 120시간에서 각각 면적률이 50%와 80%를 나타내었다. 한편 660°C와 720°C는 20시간에서 부식면적률이 거의 70~80%를 나타내고, 120시간에서 전 면적에 부식이 발생하였다. (b)는 OIBD-1용액 코팅시험편의 부식면적률을 나타낸 것으로, 어떤 열화온도에서도 부식이 발생하지 않았다. (c)는 OIBD-2용액 코팅시험편의 부식면적률을 나타낸 것이다. OIBD-2용액 코팅시험편은 유일하게 720°C 열화시험편의 120시간에서 부식이 약간 발생하여, 약 4%의 부식면적률을 나타내었다. 따라서 본 연구에 사용한 2종류의 코팅액은 내식성이 우수하다고 판단된다.

상기와 같이 우수한 내식성을 나타내는 이유는 다음과 같다 (Seo et al, 2010(a)). Si기를 첨가한 유/무기 하이브리드 용액은 졸-겔 방법의 가수분해에 의하여 Si 폴리실리케이트 용액을 만들 수 있다. 금속 알콕사이드를 Me(OR)<sub>n</sub>으로 나타내면, 식 (1)의 반응과 같이 가수분해하여, 생성된 Me(OH)<sub>n</sub>은 용액 중에서

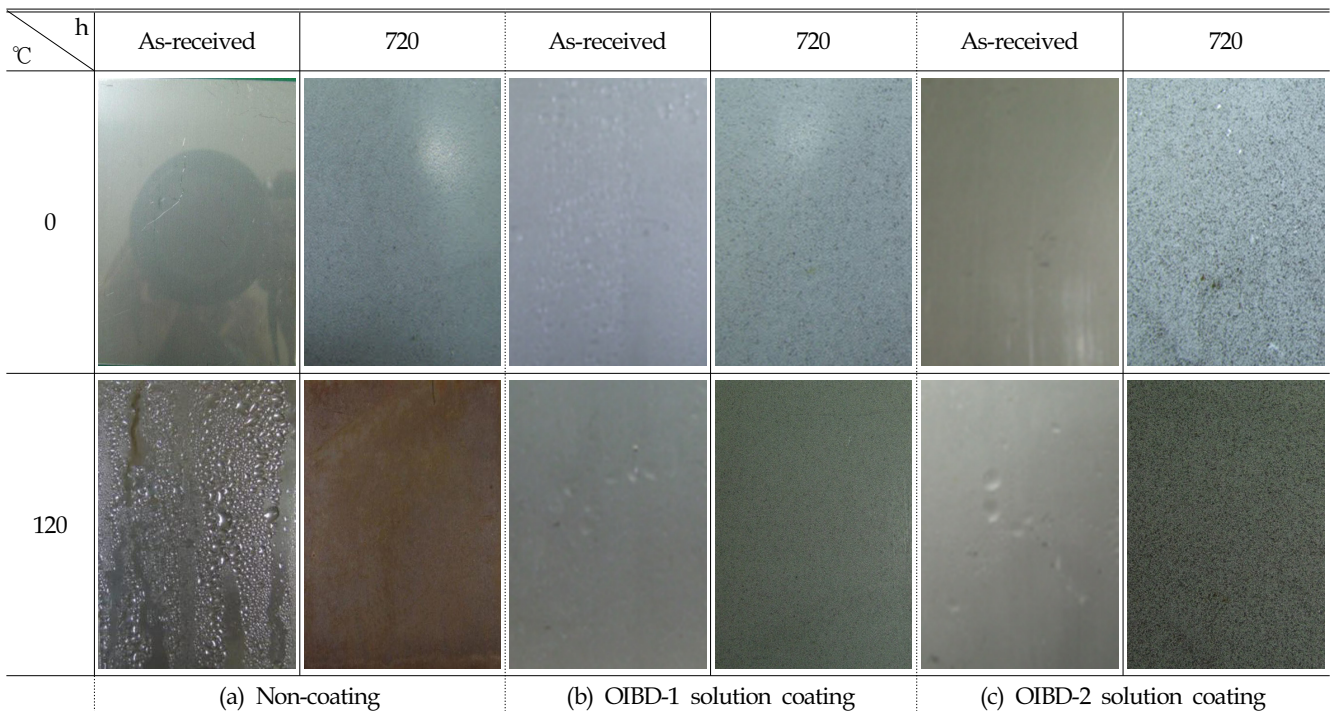
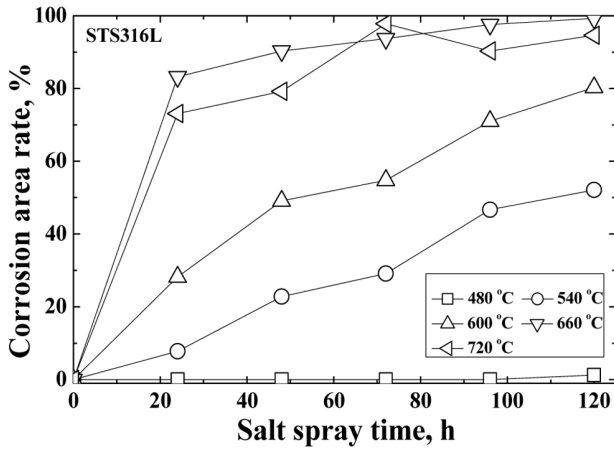
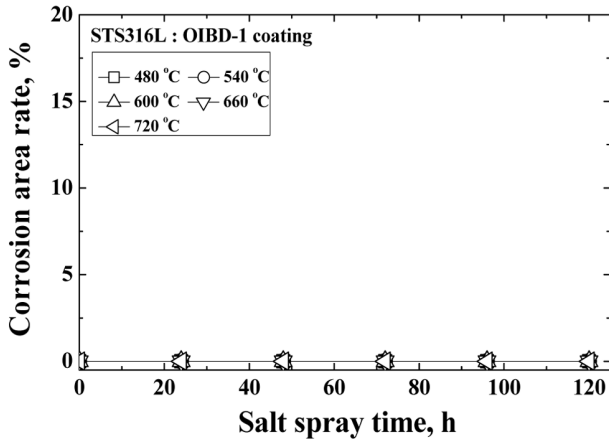


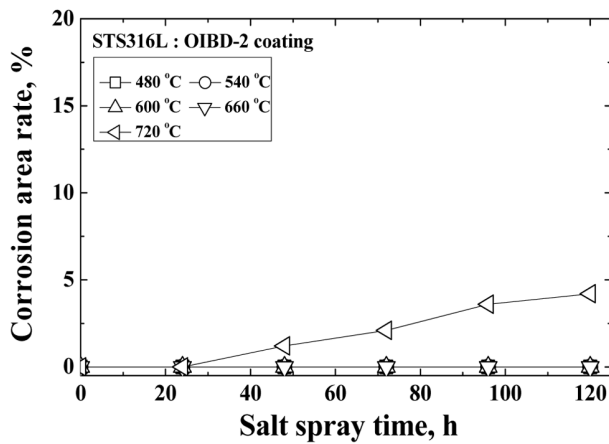
Fig. 3 Typical results of salt spray test using as-received specimen and degraded specimen (720 °C)



(a) Non-coating



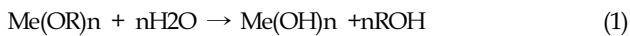
(b) OIBD-1 solution coating



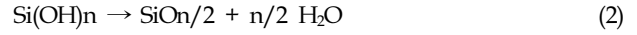
(c) OIBD-2 solution coating

Fig. 4 Relationship of between corrosion area rate and salt spray time

식 (2)와 같이 반응한다.



식 (1)에서 Me는 Si, Ti, Al, Ba 등의 금속, R은 CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> 등의 알킬기, n은 금속의 산화수를 나타낸다. 본 연구에서는 Si를 첨가하였으므로,



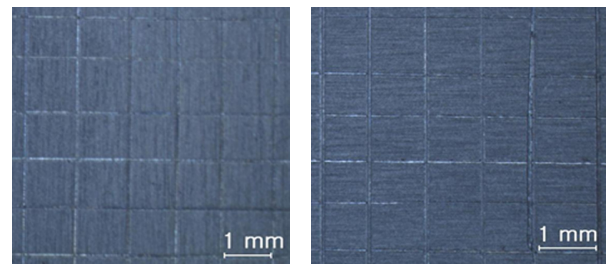
Si(OH)<sub>n</sub>은 식 (2)에 의하여 중축합하여 용액 중에 -Si-O-Si-O-의 결합이 형성된 골격을 가지는 산화물 미립자가 생성되고, 이것이 연결되어 용액은 겔화하여 건조 후에 치밀한 피막이 형성된다. 이와 같은 이유에 의하여 염수분무에 의한 내식성, 크로스 컷, 내비등수, 내굴곡성 및 굽힘 저항성이 우수하다.

### 3.2 크로스 컷 시험

Fig. 5는 Fig. 1에 나타내듯이 크로스 컷한 표면에 3M 테이프를 부착하여 박리 시험한 결과를 나타낸다. 두 종류의 코팅액 OIBD-1용액과 OIBD-2용액에 의한 코팅막은 전혀 박리가 발생하지 않았으므로, 코팅액의 부착성은 우수하다. Seo et al(2010c)의 연구결과에서 박리가 발생한 S-700보다 우수한 부착성을 나타낸다.

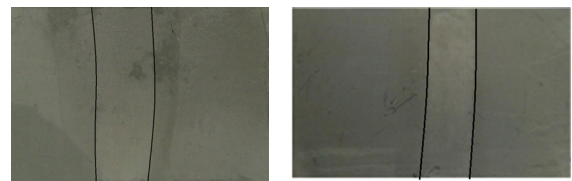
### 3.3 내비등수성 시험

Fig. 6은 내비등수성 시험의 결과를 나타낸다. 그림의 실선은 문지름에 의한 코팅막의 변화를 표시하였다. 코팅막 상태는 1시간 동안 끓는 물에서 주름, 팽창, 균열, 벗겨짐 등의 변화는 없었다. 이것은 위에서 설명한 것과 같이 치밀한 피막이 형성되었기 때문이다. 그러나 손가락으로 30회 문지른 후의 코팅막은 OIBD-1용액과 OIBD-2용액 모두 변화가 일어남을 확인하였다. 코팅액의 고분자수지는 유리전이온도가 140°C 전후이므로 100°C의 비등수에서 연화되었기 때문이다. 이것으로 OIBD-1용액



(a) OIBD-1 solution (b) OIBD-2 solution

Fig. 5 Results of cross cut test.



(a) OIBD-1 solution (b) OIBD-2 solution

Fig. 6 Results of boiling water resistance test (Solid line : Surface variation portion by rubbing)



과 OIBD-2용액은 비등 범위의 분위기에서 접촉에 약하다고 판단된다.

3.4 내굴곡성 시험

Fig. 6은 OIBD-1용액과 OIBD-2용액으로 코팅한 시험편을 180° 굴곡 시험한 결과이다. 인장측의 코팅막은 육안과 현미경으로 확인한 결과, OIBD-1용액과 OIBD-2용액 코팅시험편 모두 균열 또는 박리가 전혀 발생하지 않았다. 이것으로부터 두 종류의 코팅액으로 코팅한 시험편의 코팅막은 굴곡 등의 변형에 박리될 염려가 없다고 판단된다.

3.5 굽힘 저항성 시험

굽힘 저항성 시험은 두 종류의 코팅용액으로 코팅된 STS316L 모재시험편으로 실시하였다. OIBD-1용액과 OIBD-2용액으로 코팅한 시험편의 굽힘 저항성 시험의 결과를 Table 3과 Table 4에 나타내었다. 여기서 x는 굽힘이 발생한 경우이고, o는 굽힘이 발생하지 않은 경우를 나타낸다. 한 종류의 시험편에 대하여 5회씩 시험하여 3회 이상 굽힘이 발생하지 않으면, 굽힘 저항성이 양호한 것으로 판단하였다. 시험 결과 OIBD-1용액은 3H의 정도를 만족하였고, OIBD-2용액은 가장 높은 정도인 4H의 정도를 만족하였다. OIBD-2용액의 굽힘 저항성이 높은 것은 첨가된 에폭시 수지 때문이라 판단된다.

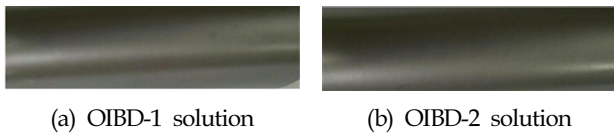


Fig. 7 Results of flexibility

Table 3 Results of scratch resistance by OIBD-1 solution coating

	Pencil type					
	4B	B	F	H	3H	4H
1	o	o	o	o	x	x
2	o	o	o	o	x	o
3	o	o	o	x	o	x
4	o	o	o	x	o	x
5	o	o	o	o	o	o

Table 4 Results of scratch resistance by OIBD-2 solution coating

	Pencil type					
	4B	B	F	H	3H	4H
1	o	o	o	o	o	x
2	o	o	o	o	x	x
3	o	o	o	o	o	o
4	o	o	o	o	x	o
5	o	o	o	o	o	o

4. 결 론

본 연구는 예민화 온도 영역에서 열화한 STS316L에 Cr-free 유/무기 하이브리드용액을 코팅하여 염수분무 시험에 의한 내식성, 크로스 컷에 의한 부착성, 내비등수성, 내굴곡성 및 굽힘 저항성 등 코팅액의 내식특성을 평가하였다.

- (1) 열화된 STS316L에 코팅한 OIBD-1용액과 OIBD-2용액은 염수분무에 대하여 우수한 내식성을 나타내었다.
- (2) 두 종류의 용액은 부착성, 내비등수성, 굴곡성 및 굽힘 저항성도 우수한 특성을 나타내었다. 그러나 우레탄수지 때문에 내비등 후의 문지름 시험은 문지름 자국이 남았다.
- (3) 두 종류의 용액은 중축합하여 용액 중에 -Si-O-Si-O-의 결합으로 산화물 미립자가 생성되고, 산화물 미립자가 연결되어 용액은 겔화하여 건조 후에 치밀한 피막이 형성되기 때문에 우수한 특성을 나타내었다.

References

Atanda1, P., Fatudimu1, A., Oluwole, O., 2010. Sensitization Study of Normalized 316L Stainless Steel. Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, 9(1), 13-23.

ASTM, 2009. Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test. ASTM D3359-09, 1-8.

Clarke, W.L., Cowan, R.L., Walker, W.L., 1978. Comparative Methods for Measuring Degree of Sensitization in Stainless Steel. ASTM STP 656, 99-132.

Kim, B.T., Baek, K.K., 1998. A Study on Evaluation of Degree of Sensitization in AISI 304 Stainless Steel and Its Welding Heat Affected Zone. Journal of Corrosion Science Society of Korea, 17(2), 99-109.

Kim, H.P., Hwang, S.S., Rhee, C.K. Kim, K.M., Kim, J.S. 1998. A Review of Sensitization of Stainless Steel. Journal of Corrosion Science Society of Korea, 27(1), 52-64.

Kim, J.R., Choi, C.M., Nam, K.W., 2012. Corrosion Resistance of Cold Rolled Carbon Steel by Treating Organic/Inorganic Hybrid Coating Solution. Transactions of the Korean Society of Mechanical Engineers A, 36(4), 405-412.

Lee, H.G., Choe, H.C., Kim, K.H., 1990. The Effect of Sensitization on Corrosion Behavior of AISI 316 Stainless Steel. Journal of Corrosion Science Society of Korea, 19(2), 87-95.

Lim, U.J., Yun, B.D., Kim, H.S., 2007. Effect of Sensitization on the Corrosion Characteristics of STS 304 Pipe. Corrosion and Protection, 6(1), 9-13.

Nam, K.W., Jeong, Y.K., Hwang, S.W., Kim, J.S., Moon, C.K., 2011a. Tribology of Si3N4 Ceramics according to an Amount of Additive SiO2 Nano Colloid. Transactions of the Korean Society of Mechanical Engineers A, 35(3),

- 267-272.
- Nam, K.W., Kim, J.R., Choi, C.M., 2011b. Corrosion Resistance of Cold Rolled Steel Coated Organic/Inorganic Hybrid Coating Solution according to the Heat Treatment Temperature. *Journal of Ocean Engineering and Technology*, 25(6), 56-59.
- Nam, K.W., Kim, J.R., Choi, C.M., 2013. Corrosion Resistance Characteristics of Cold Rolled Steel by Cr-free Green Organic/Inorganic Hybrid Coating Solution. *Journal of Ocean Engineering and Technology*, 27(2), 33-38.
- Rashid, M.W.A., Gakim, M., Rosli, Z.M., Azam, M.A., 2012. Formation of Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> during the Sensitization of AISI 304 Stainless Steel and its Effect to Pitting Corrosion. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 9465-9477.
- Seo, H.S., Moon, H.J., Kim, J.S., Ahn, S.H., Moon, C.K., Nam, K.W., 2010a. Corrosion Resistance according to the Heat Treatment Temperature of Cr-free Coating Solution on Zinc Coated Steel. *Journal of Ocean Engineering and Technology*, 24(5), 60-66.
- Seo, H.S., Moon, H.J., Kim, J.S., Ahn, S.H., Moon, C.K., Nam, K.W., 2010b. Corrosion Resistance of Zinc Coating Steel coated Cr-free Coating Solution according to the Heat Treatment Time. *Journal of Ocean Engineering and Technology*, 24(5), 67-74.
- Seo, H.S., Moon, H.J., Kim, J.R., Kim, J.S., Ahn, S.H., Moon, C.K., Nam, K.W. 2010c. Corrosion Resistance of Galvanized Iron by Treating Modified Si Organic/Inorganic Hybrid Coating Solution. *Journal of Ocean Engineering and Technology*, 25(1), 32-38.
- Tsai, N.S., Eagar, T.W., 1984. The Size of the Sensitization Zone in 304 Stainless Steel Welds. *Journal of Materials for Energy Systems*, 6(1), 33-37.