해수 환경 하에서 304 스테인리스강의 캐비테이션 조건에 따른 특성 평가

장석기, 정상옥, 한민수, 김성종*

Characteristics Evaluation with Cavitation Condition of 304 Stainless Steel in Seawater Environment

Seok-Ki Jang, Sang-Ok Chong, Min-Su Han, Seong-Jong Kim*

Division of Marine Engineering, Mokpo Maritime University, Mokpo 530-729, Korea

(Received December 21, 2012 ; revised December 28, 2012 ; accepted December 30, 2012)

Abstract

This investigation evaluated the effect of cavitation condition on electrochemical characteristics of 304 stainless steel, which is widely used for marine environment. The cavitation test with time were conducted on 304 stainless steel in seawater solution. Surface morphologies of specimen were observed by scanning electron microscope (SEM) and 3D microscope. Pitting depth, weight loss and damage rate were analyzed after each cavitation experiment. The surface damage was more severe as the current density increased. A dramatical increase in the damage depth and weight loss was observed after 7 hours of cavitation experiment.

Keywords : Cavitation, Electrochemical experiment, Pitting depth, 304 stainless steel, Sea water

1. 서 론

최근 조선·해양 산업은 그동안 지속적으로 발전해 온 선박에서 해양 구조물, 플랜트 등과 같은 고부가가치 산업으로 성장하는 추세이다. 특히 석유 시추선(Semi-submersible, drillship), 부유식 원유 생산·저장·하역설비(Floating Production Storage and Offloading, FPSO) 그리고 부유식 액화천연가스 생산·저장·하역설비(Floating Liquefied Natural Gas, FLNG) 등과 같은 특수선의 경우 해양환경에 장기간 노출된 상태에서 운전되기 때문에, 이와 관련한 각종 기자재는 내식성이 우수한 재료를 선택하는 것이 대단히 중요하다. 대부분 탄소강의 경우 금속재료에 코팅 등의 표면처리로 내식성을 유지하지만^{1,2)}, 기본적으로 내식성이 우수하며 유지관리 비용을 절감할 수 있는 스테인리스강을 사용하는 것이 여러 측면에서 효율적이다. 그러나 스테인리스강은 중성

용액에서 Cr_2O_3 등의 부동태 산화피막 형성으로 내식성이 우수하지만, 해수 환경 하에서 염소(Cl^-)이온에 의해 산화 피막 파괴로 공식, 틈부식 등과 같은 부식이 발생하기 쉽다³⁾. 특히, 임펠러나 블레이드 등과 같은 회전체에 사용 시 캐비테이션에 대한 영향으로 스테인리스 강 표면과 액체 사이에 발생하는 기포에 의해서 침식이 발생하게 된다⁴⁻⁸⁾. 그동안 스테인리스강에 대해 많은 국내외 학자들은 다양한 pH 환경에서 캐비테이션 침식에 따른 연구, 시간 변수에 따른 캐비테이션 침식 거동, 캐비테이션에 의한 부동태 영향, 합금 추가 및 표면 개질 방법을 통한 캐비테이션 침식을 감소시키기 위한 연구를 수행하였다⁹⁻¹⁴⁾. 이러한 연구들은 스테인리스강에 대해 중성 또는 해수 환경 하에서 캐비테이션 영향에 대한 개별적 실험을 실시한 후 재료의 기계적 및 전기화학적 특성과 캐비테이션 부식에 대한 상관관계를 유추하는 연구가 진행되고 있다. 따라서 본 연구에서는 해수환경 하에서 수중 회전체에 사용되는 스테인리스강에 대해 부식특성과 캐비테

*Corresponding author. E-mail : ksj@mmu.ac.kr

이전 침식에 관한 연구를 수행하여, 관련 기재의 내구성에 관한 설계 시 참고자료가 될 것으로 기대된다.

2. 실험방법

본 연구에서는 오스테나이트계 스테인리스강 중 304 스테인리스강을 선택하여 천연 해수 환경 하에서 캐비테이션 유무에 따른 정전류 실험과 시간 변수에 따른 캐비테이션 실험을 실시하였다. 표 1은 화학성분 분석기를 통해 얻은 304 스테인리스강의 화학 조성을 나타내고 있다. 실험에 사용된 시편은 에머리페이퍼 2000번까지 연마한 후 아세톤과 증류수로 세척하고 드라이로 건조하여 사용하였다. 전기화학 셀은 기준전극은 은/염화은(Ag/AgCl), 대극은 백금(Pt)을 사용하여 천연해수 용액에서 실험을 실시하였으며, 전류밀도 $1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2 \sim 1 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ 범위에서 3,600초 동안 정전류 실험을 실시하였다. 캐비테이션-전기화학적 실험은 ASTM-G32에 의거해 대향형 진동법으로 $30 \mu\text{m}$ 진폭을 적용하여 캐비테이션 혼 톱과 시편 사이의 거리를 1 mm를 유지하여 실험을 진행하였다¹⁵⁾. 또한 캐비테이션 실험은 0.5시간부터 10시간까지 다양한 시간 변수에 따라 해수 온도 25°C 의 조건에서 실험을 실시하였다. 모든 실험을 실시한 후 3D 현미경과 주사전자현미경을 사용하여 시편 손상 정도를 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 정전류시험에 의한 전기화학적 특성 평가

그림 1은 304 스테인리스강에 대해 해수 환경 하에서 정적 및 캐비테이션 조건에 대한 정전류 실험 후 SEM 관찰 결과를 나타낸 것이다. 정적인 조건에서 $1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 의 전류밀도에서는 손상이 없는 깨끗한 표면이 관찰되었으며, $5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2 \sim 1 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ 범위에서 작은 기공이 생성되어 성장한 것이 관찰되었다. 또한 $5 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2 \sim 1 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ 의 높은 전류밀도에서는 수소 환원량의 증가로 손상이 현저하게 증가하였다. 반면, 캐비테이션 환경에서는 전체적으로 캐비티의 충격압으로 인한 소성변형으로 거의 유사한 형상이 관찰되었다. 적용전류밀도에 크게 영향을 받지 않았는데, 이는 적용전류보다 캐비테이션에 의한 영향이 훨씬 크기 때문으로 사

Fig. 1. SEM observation after galvanostatic experiment with cavitation condition for STS 304 in seawater environment.

료된다.

그림 2는 304 스테인리스강에 대해 해수 환경 하에서 정적 및 캐비테이션 조건에 대한 정전류 실험 후 3D 분석 결과를 나타낸 것이다. SEM 관찰 결과와 마찬가지로, 정적인 조건에서는 $1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2 \sim 5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 의 낮은 전류밀도에서 연마 시 발생한 스크래치로 인한 약간의 거칠기가 관찰되었다. 이후 $1 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ 의 전류밀도에서 발생한 기공은 $5 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2 \sim 1 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ 로 높아지면서 손상 면적 및 깊이가 증가하는 것을 알 수 있다. 반면 캐비테이션 조건에서는 적용전류밀도가 증가하더라도 기공은 발생하지 않고 거의 유사한 손상정도를 나타냈다. 이와 같이 캐비테이션 환경이 부여되었음에도 불구하고 손상이 발생하지 않고 매우 평탄한 표면을 나타냈다. 이는 캐비티의 붕괴 시 마이크로

Table 1. Chemical compositions of 304 stainless steel

Element	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo
(%)	0.062	0.434	1.101	0.0284	0.0032	18.16	8.08	0.418	0.14

Fig. 2. 3D analysis after galvanostatic experiment with cavitation condition for STS 304 in seawater environment.

Fig. 3. Damage depth after galvanostatic experiment with cavitation condition for STS 304 in seawater environment.

제트가 발생되어 시편 표면에 물리적 압력이 가해져 압축 잔류응력을 형성시키는 워터캐비테이션 피닝의 효과와 환원된 수소기체가 캐비티를 상쇄 또는 반사시킴으로써 현저히 적은 손상이 관찰된 것으로 판단된다¹⁶⁻¹⁸⁾. 또한 워터캐비테이션 피닝 효과를 이용하여 전기화학적 특성을 개선하거나¹⁹⁾, 강

의 피로강도를 향상시키는 논문²⁰⁾도 발표되었다.

그림 3은 304 스테인리스강에 대해 해수 환경 하에서 정적 및 캐비테이션 조건에 대한 정전류 실험 후 손상깊이를 비교한 것이다. 정적인 조건에서는 낮은 전류밀도 구간인 $1 \times 10^{-3} A/cm^2 \sim 1 \times 10^{-2} A/cm^2$ 에서 3.6 m~18.7 m 깊이의 비교적 적은 손상이 관찰되었다. 그러나 $5 \times 10^{-2} A/cm^2$ 에서는 177.0 m로 급격하게 증가하였으며, $1 \times 10^{-1} A/cm^2$ 에서는 233.1 m의 가장 큰 손상깊이를 나타냈다. 반면 캐비테이션 조건에서는 $1 \times 10^{-3} A/cm^2 \sim 1 \times 10^{-1} A/cm^2$ 의 모든 범위에서 4.5 m~6.6 m 범위의 유사한 손상 깊이가 관찰되었다. 정적인 조건에서는 적용전류밀도가 증가함에 따라 활성화 반응이 촉진되어 손상깊이가 커진 것과는 달리 캐비테이션 조건에서는 손상깊이의 변화가 거의 관찰되지 않았다. 이는 위에서 언급한 워터 캐비테이션 피닝의 효과로 압축잔류응력이 형성되어 표면이 개질됨으로써 전류밀도가 높아지더라도 전기화학적 손상의 영향을 거의 받지 않는 것을 알 수 있다. 결과적으로 이러한 원리를 이용하여 캐비테이션에 대한 저항성을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

3.2 캐비테이션 실험에 의한 특성 평가 결과

그림 4는 304 스테인리스강에 대해 해수환경 하에서 0.5시간~10시간 동안 캐비테이션 실험 후 표면을 관찰한 것이다. 실험시간 0.5~1시간에서 표면에 검은 반점의 손상이 나타난 것처럼 보이나, 이는 해수 내에서 외부 영향에 따른 금속의 변색이며, 표면 손상은 관찰되지 않았다. 이후 7시간까지 육안으로 확인될만한 큰 손상은 관찰되지 않았으며, 이 기간 동안 표면에 30 μm 의 진폭에 의해 발생한 캐비티의 충돌로 소성변형이 발생한 것으로 판단된다. 일반적으로 캐비테이션 침식의 손상 과정은 초반에 소성변형과 함께 가공경화가 진행되기 때문에 침식이 정제되는 잠복기 구간이 나타나며²¹⁾, 본 실험에서는 7시간 이전으로 여겨진다. 이전 연구에서 알루미늄의 경우 잠복기가 0.5시간 이내였으나²²⁾, 스테인리스의 경우 상대적으로 높은 경도를 가지고 있어 잠복기가 길어진 것으로 판단된다. 관련 연구에서, 'Hiromi' 등은 캐비테이션에 대한 저항성은 경도값이 클수록 증가하는 현상을 규명하였다²³⁾. 최종적으로 10시간에는 캐비티 충격량의 누적으로 인해 거칠어진 면과 함께 큰 피트가 관찰되었다.

그림 5는 304 스테인리스강에 대해 해수환경 하에서 캐비테이션 실험 후 SEM으로 표면을 관찰한 것이다. 캐비테이션에 의한 손상 발생원인은 기포 붕괴에 따른 충격파와 기포 붕괴 시 발생하는 마이

Fig. 4. Surface appearances of STS 304 after cavitation test in seawater environment.

크로 제트가 동시에 작용하기 때문으로 알려져 있다. 따라서 이러한 충격파나 마이크로 제트가 시편 표면에 충돌하면서 압축잔류응력이 형성되고, 이 응력보다 큰 누적 압력이 가해지면 손상이 발생한다. 육안으로 거의 손상이 발견되지 않았던 0.5시간~1시간의 경우 소성변형과 함께 입계 위주로 약간의 손상이 관찰되었으며, 이 기간에는 생성된 캐비티가 모재 표면에 충돌하여 압축잔류응력을 형성시켜 표면을 경화시킨 것으로 사료된다. 3시간부터 손상이 증가하여 입내로 진전하였으며, 그 손상깊이와 분포도 증가하는 경향을 나타냈다. 이후 5시간~7시간에는 캐비티에 의한 물리적인 충돌에 기인한 침식으로 손상이 점차 증대되었으며, 10시간에는 크고 깊은 크레이터 형태의 손상이 관찰되었다. 이는 입계 및 슬립부에서 응력집중이 발생하여 캐비테이션에 의한 손상이 시작되며, 침식이 일어난 부위에 집중적으로 캐비테이션 침식 발생으로 표면이 손상된 것으로 사료된다²⁴⁾.

그림 6은 304 스테인리스강에 대해 해수환경 하에서 캐비테이션 실험 후 무게감소량과 캐비테이션

Fig. 5. SEM observation after cavitation test for STS 304 in seawater environment.

Fig. 6. Weightloss and damage rate after cavitation test for STS 304 in seawater environment.

손상률(단위시간당 무게감소율, $\Delta mg/\Delta hr$)을 나타낸 것이다. 전체적으로 무게감소량과 손상률은 거의 유사한 경향을 나타냈다. 무게감소량의 경우, 0.5시간~3시간까지는 압축잔류응력 형성에 의한 소성변형으로 크게 증가하지 않았다. 이후 5시간~7시간에 소폭 상승하였으나, 10시간에는 피트의 합체와 함께 깊이방향으로의 손상이 커지면서 가장 큰 증가율을 나타냈다. 또한 7시간까지는 무게 감소량과 손상률

(a) 3D analysis

(b) damage depth

Fig. 7. 3D analysis (a) and damage depth (b) after cavitation test for STS 304 in seawater environment.

이 작아 캐비테이션에 대한 영향이 크지 않으나, 7시간 후부터 캐비테이션 영향이 크게 작용할 것으로 판단된다. 일반적으로 금속재료에서는 초기에 소성변형과 함께 가공경화가 진행되기 때문에 침식이 정제되는 잠복기, 무게감소율이 점진적으로 증가하는 증가기, 감소기, 침식이 재료의 전체 표면으로 확대되고 질량감소율은 거의 일정하게 되는 안정기가 관찰된다¹⁹⁾.

그림 7은 304 스테인리스강에 대해 해수환경 하

에서 캐비테이션 실험 후 3D 현미경으로 표면을 분석한 것이다. 손상면 관찰 결과, 0.5시간에는 캐비티에 의한 소성변형으로 약간 거친 표면이 관찰되었다. 1시간~3시간에는 이러한 손상이 진행되어 약간 더 거친 표면형상이 관찰되었다. 5시간에는 깊이방향으로 성장한 큰 피트들이 관찰되었으며, 10시간에는 캐비테이션 침식에 의한 손상으로 피트가 합체되고 깊이 방향으로 성장하면서 큰 손상이 관찰되었다. 손상깊이 측정에서는 0.5시간에 4.4 μm를 시작으로 5시간에 10.6 μm를 나타내면서 손상깊이가 완만히 상승하였다. 그러나 7시간에 피트가 깊이방향으로 성장하면서 손상깊이가 증가하기 시작해 10시간에는 70.6 μm의 깊은 손상을 나타냈다. 결과적으로 초기에는 워터 캐비테이션 피닝의 효과로 표면의 압축잔류응력 형성에 기인하여 크게 손상이 진전되지 않았으나, 7시간부터는 캐비테이션에 의한 손상이 증대되고, 이러한 부위에 집중적으로 캐비테이션 침식이 발생하면서 실험종료 시 깊은 손상을 나타낸 것으로 판단된다.

4. 결 론

해양 환경 하에서 304 스테인리스강의 캐비테이션 조건에 따른 정전류 실험과 시간 변화에 따른 캐비테이션 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 정전류 실험 결과, 캐비테이션 조건에서는 워터캐비테이션 피닝 효과와 환원수소기체가 캐비티를 상쇄 또는 반발시킴으로 인해 모든 구간에서 거의 유사한 손상 정도를 나타냈다. 반면, 정적인 조건에서는 전류밀도 증가에 활성화 반응이 촉진되면서 손상이 증가하는 경향을 나타냈다.

(2) 캐비테이션 실험 결과, 7시간까지는 캐비티 충격압으로 인한 소성변형과 워터캐비테이션 피닝 효과로 인해 무게 감소량, 손상률 그리고 손상 깊이가 완만하게 증가하였으나, 10시간에는 이전에 형성된 압축잔류응력보다 큰 누적 압력이 작용하여 손상이 급격하게 증가하는 경향을 나타냈다.

참고문헌

1. C. Y. Choi, N. H. Kang, D. G. Nam, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 44 (2011) 173.
2. J. K. Bae, S. O. Park, I. S. Chung, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 22 (1989) 185.
3. G. Okamoto, Corrosion Science, 13 (1973) 471.
4. T. Momma, A. Lichtarowicz, Wear, 186-187 (1995) 425.
5. M. G. Lee, S. M. Hong, Q. H. Kim, C. K. Rhee,

- J. Kor. Inst. Met. Mater., 44 (2006) 350.
6. A. J. Sedriks, "Corrosion of Stainless Steels", Wiley-Interscience, (1996).
 7. Denny A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", 2nd Edition, (1996).
 8. I. R. Jones, D. H. Edward, Journal of Fluid Mechanics, 7 (1960) 596.
 9. M. R. Sriraman, R. Vasudevan, J. Mater. Sci., 33 (1998) 2899.
 10. A. Al-Hashem, P. G. Caceres, A. Abdullah, H. M. Shalaby, NACE International, 53 (1997) 103.
 11. K. H. Lo, F. T. Cheng, C. T. Kwok, H. C. Man, Surface & Coatings Technology, 165 (2003) 258.
 12. Y. Zheng, S. Luo, W. Ke, Wear, 262 (2007) 1308.
 13. X. B. Zhang, C. S. Liu, J. Zhu, Y. G. Zheng, Journal-Northeastern University Natural Science, 27 (2006) 1335.
 14. A. Neville, T. Hodgkiess, British Corrosion Journal, 32 (1997) 197.
 15. Annual Book of ASTM Standards G32-92, 110, (1992).
 16. M. Qin, D. Y. Ju, R. Oba, Surface & Coating Technology, 200 (2006) 5364.
 17. J. C. Park, S. J. Lee, S. J. Kim, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 44 (2011) 277.
 18. D. Y. Ju, H. Tsuda, V. Ji, T. Uchiyama, R. Oba, Proceedings of the Third International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics, 399 (2003).
 19. S. J. Kim, K. Y. Hyun, S. K. Jang, Current. Appl. Phys., 12 (2012) S24.
 20. D. Odhiambo, H. Soyama, International Journal of Fatigue, 25 (2003) 1217.
 21. ASTM Special Technical Publication, 567 (1982).
 22. S. J. Lee, S. J. Kim, Corros. Sci. Tech., 11 (2012) 205.
 23. H. Mochizuki, M. Yokota, S. Hattori, Wear, 262 (2007) 522.
 24. G. Bregliozzi, A. Di Schino, S. I. U. Ahmed, J. M. Kenny, H. Haefke, Wear, 258 (2005) 503.