

Cr-free Si 변성 유/무기하이브리드 코팅액에 의한 열화된 STS310S 및 STS347H의 내식성 Corrosion Resistance of Degraded STS310S and STS347H by Cr-free Modified Si Organic/Inorganic Hybrid Coating Solution

이소영* · 김영수** · 정희록*** · 김귀식**** · 남기우*****
So-Young Lee*, Young-Soo Kim**, Hee-Rok Jeong***,
Gui-Shik Kim**** and Ki-Woo Nam*****†

(Received 13 July 2015, Revision received 06 August 2015, Accepted 17 August 2015)

Abstract: Austenitic stainless steels generally experience the occurrence of chromium-depleted zones at the boundaries, known as sensitization, caused by the carbide precipitation that takes place due to a welding process or heat treatment. Normally, the depleted zones become the focus of the intense corrosion. In this study, the Cr-free organic/inorganic hybrid solution was developed, and the artificially degraded STS316S and STS347H with the solution-coating investigated the corrosion resistance by salt spray test. Both the OIBD-1 and OIBD-2 solutions improved the corrosion resistance of STS310S and STS347H. The corrosion resistance with the OIBD-1 solution was better than that of OIBD-2 solution. Additionally, Both solutions have been proven excellence in adhesion ability, boiling water resistance and flexibility. However, a problem of rubbing after the boiling was found out to be overcome.

Key Words : Organic/Inorganic Hybrid Solution, Salt Spray Test, Corrosion Resistance, Artificially Degradation, Stainless Steel

1. 서 론

산업의 발달로 인하여 강구조물의 사용이 급격히 증대하고 있다. 특히 해상구조물 혹은 기계부

품에 사용되는 강 소재들은 항상 부식에 노출된다. 따라서 부식저항성이 높은 재료를 사용해야만 치명적인 파손을 예방할 수 있고 또한 수명연장

*****† 남기우(교신저자) : 부경대학교 재료공학과

E-mail : namkw@pknu.ac.kr, Tel : 051-629-6358

*이소영 : 부경대학교 대학원 재료공학과

**김영수 : 부경대학교 대학원 학연협동기계공학

***정희록 : ㈜프리폴

****김귀식 : 제주대학교 기계공학과

*****† Ki-Woo Nam(corresponding author) : Dept. of Materials Science and Engineering, Pukyong Nat'l Univ.

E-mail : namkw@pknu.ac.kr, Tel : 051-629-6358

*So-Young Lee : Dept. of Materials Science and Engineering, Graduate School, Pukyong Nat'l Univ.

**Young-Soo Kim : UR Interdisciplinary Program of Mechanical Engineering, Graduate School, Pukyong Nat'l Univ.

***Hee-Rok Jeong : Prepoll Co. Ltd.

****Gui-Shik Kim : Dept. of Mechanical Engineering, Jeju Nat'l Univ

을 피할 수 있다. 스테인리스강(STS)은 크롬을 12% 이상 함유하기 때문에, 표면의 크롬산화물막으로 인하여 산화를 방지한다. 즉, 표면에 Cr_2O_3 의 피막이 20~40 Å의 두께로 형성되어, 산소가 금속 기지대로 침입하는 것을 차단하는 부동태 피막으로 작용하여 우수한 내식성을 가진다. 그러나 스테인리스강은 500~900 °C의 열을 받으면 입계나 입내에 $M_{23}C_6$ 등의 탄화물을 형성하여,¹⁾ 크롬 고갈 영역을 형성함으로써 입계부식과 공식이 발생된다.²⁾ 이것은 응력 하에서 입계응력부식 균열 (IGSCC)과 입내응력부식균열 (TGSCC)의 원인이 되어 스테인리스강의 내식성을 잃게 된다. 이와 같은 스테인리스강의 열화에 관한 연구는 많지만,^{3~8)} 스테인리스강의 내식성 향상을 위한 연구는 없다.

최근에 연구자들은 크롬프리(Cr free) 코팅액의 바인더 개발을 위하여 우레탄, 에폭시, 아크릴과 같은 고분자 수지를 평가하였다.⁹⁾ 즉, 아연 도금강판에 코팅한 고분자 수지의 코팅특성을 검토한 뒤, 이 중에서 가장 우수한 고분자 수지를 바인더로 선정하여, 무기 물질인 Si를 첨가한 유/무기 하이브리드 코팅액을 개발하였다. 개발된 코팅액으로 도포한 아연도금강판을 다양한 경화온도 및 경화시간에 따라서 코팅특성을 관찰하였다.^{10~13)} 또한 냉연강판에 유/무기 하이브리드 코팅액을 도포하여 내식성을 평가하였다.^{14~16)} Biswas 등¹⁷⁾은 STS316에 졸-겔 알루미늄을 코팅하여 내식성을 연구하였으며, de Damborenea 등¹⁸⁾은 STS304에 SiO_2 졸-겔을 코팅하여 내식성과 전기화학적 특성을 연구하였다.

본 연구는 스테인리스강의 내식성 향상을 위하여 저자들이 수행한 용액^{14~16)}과 다른 유/무기 하이브리드 용액을 개발하여 적용성을 검토하는 것이다. 사용한 재료 STS310S 및 STS347H는 480~720 °C에서 인공적으로 열화시켰다. 그리고 고내식 Cr-free 유/무기 하이브리드 용액을 코팅하여, 염수분무 시험에 의한 STS310S 및 STS347H의 내식성, 크로스 컷에 의한 부착성, 내비등수성 및 내굴곡성 등 코팅액 특성을 평가하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 시험편 및 코팅용액

스테인리스강은 포스코에서 생산한 STS310S 및 STS347H이며, 화학적 성분을 Table 1에 나타낸다. Fig. 1에 나타내는 염수 분무 시험편의 크기는 KS D 9502 규정의 60 × 80 × 1 mm보다 약간 크게 만들었다. 이것은 가장자리에서 테이핑하여 부식이 시작되는 것을 방지하기 위한 것이다. 시험편은 제조 당시에 부식 방지를 위하여 뿌려놓은 기름을 제거하기 위하여 탈지제(CW-ISC/D)를 사용한 뒤, 이소프로판올에서 5분간 초음파세척/건조하였다. 그리고 내식성 영향을 평가하기 위하여, 480~720 °C 범위에서 60 °C 간격으로, 각 온도에서 4시간 열화시켜 공냉하였다.

공냉한 시험편은 바코터 3호(습도막 두께: 6.86 μm)를 사용하여 코팅하고, 200 °C에서 80초간 경화시켰다. 이때 경화된 OIBD-1과 OIBD-2 코팅층의 두께는 습도막의 두께에 용액의 고형분을 곱하면 약 1.1 μm 정도가 된다.

코팅용액은 도료나 접착제로 널리 사용되고 있는 고분자 합성수지를 이용하여 (주)프리플에서 제조하였다. 사용한 고분자는 우레탄, 멜라민 및 에폭시 수지를 사용하였으며, SiO_2 polysilicate를 혼합하여, Cr-free 유/무기 하이브리드 용액을 제조하였다. Table 2는 Si기가 함유된 OIBD-1과 OIBD-2 용액의 조성을 나타낸다.

2.2 실험방법

내식성 평가는 염수분무시험기(ATS-SST900, AT system. Co. Ltd))를 사용하여 실시하였다.¹⁹⁾ 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. 부식면적률은 모눈 종이법으로 구하였다. Fig. 2는 염수분무 시험의 흐름도이다.

코팅층의 부착성은 테이프법을 사용하여 평가하였다.²⁰⁾ 시험은 Fig. 1에 나타난 것과 같이 10 x 10 mm의 면적에 1 mm 간격으로 선을 긋고 3M 테이프를 붙였다 떼어내었을 때 코팅층의 박리여 부로서 부착성을 평가하였다.²¹⁾

코팅층의 내비등수성 시험은 스테인리스강의 표면에 OIBD-1과 OIBD-2 용액을 코팅하여 끓는 물에 1시간 동안 침적한 후 건져내어 표면을 관찰하고, 젖은 상태에서 손가락으로 30회 문질러 표면의 색변화를 관찰하였다.

용액의 부착성은 하이스코 코팅 수지 물성 규격에 따라서 OIBD-1과 OIBD-2 용액을 코팅한 스테인리스강을 180°굽혀서, 코팅 표면의 크랙이나 박리 등의 발생 유무를 관찰하였다.

Table 1 Chemical compositions of two kinds of materials. (wt.%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Nb
STS310S	0.050	0.58	0.87	0.017	0.001	25.4	19.2	
STS347H	0.041	0.47	1.88	0.034	0.0003	17.12	9.29	0.47

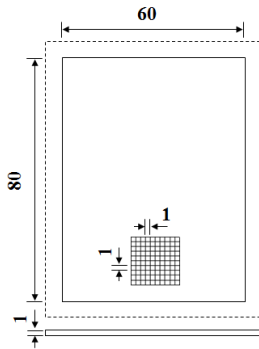


Fig. 1 Dimensions of specimen for salt spray test(unit : mm)

Table 2 Coating solution (wt.%)

	OIBD-1	OIBD-2
Urethane resin	13	7
SiO ₂ polysilicate	7	7
melamine resin	2	5
Epoxy resin	-	6
Isopropanol	78	75

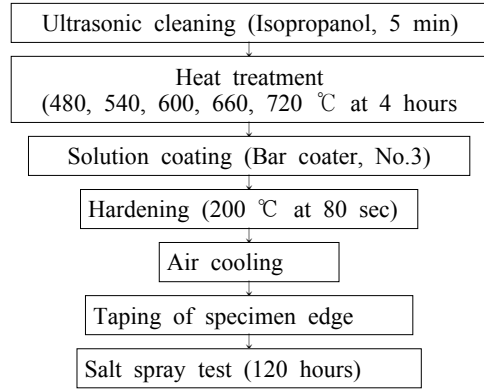


Fig. 2 Flow chart of salt spray test

3. 결과 및 고찰

3.1 염수분무 시험

Fig. 3과 4는 각각 STS310S와 STS347H의 부식 면적률과 염수분무시간과의 관계를 나타낸 것이다. 그림에 2종류의 시험편의 원소재는 부식이 발생하지 않았기 때문에 나타내지 않았다.

Fig. 3(a)는 열화된 STS310S의 무코팅시험편을 나타낸 것이다. 열화 온도가 낮은 480과 540 °C 시험편은 72시간까지 5%의 부식면적률을 나타내었고, 그 후 540 °C 시험편이 약간 증가하였다. 이들은 120시간에서 약 10%와 약 20%의 부식면적률을 나타내었다. 600, 660 및 720 °C 시험편은 72시간까지 부식면적률(약 60%)이 직선적으로 증가하다가, 그 후에 약간 포화되는 경향을 나타내었다. 120시간에서 약 80%의 부식면적률을 나타내었다.

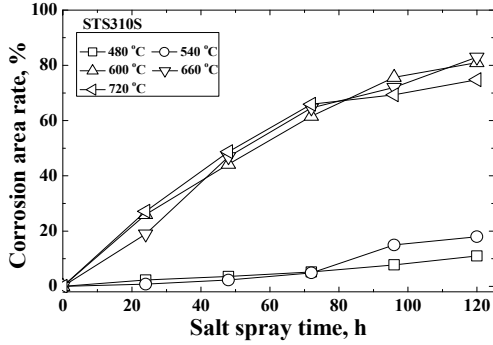
Fig. 3(b)는 열화된 STS310S의 OIBD-1 코팅시험편을 나타낸 것이다. 열화 온도에 관계없이 OIBD-1 용액 코팅한 시험편은 부식이 발생하지 않았다.

Fig. 3(c)는 열화된 STS310S의 OIBD-2 코팅시험편을 나타낸 것이다. 480과 540 °C 시험편은 부식이 전혀 발생하지 않았다. 600, 660 및 720 °C 시험편은 72시간까지는 부식이 발생하지 않았으나, 그 후에 약간의 부식이 발생하여 120시간에서 약 10% 또는 그 이하의 부식면적률을 나타내었다.

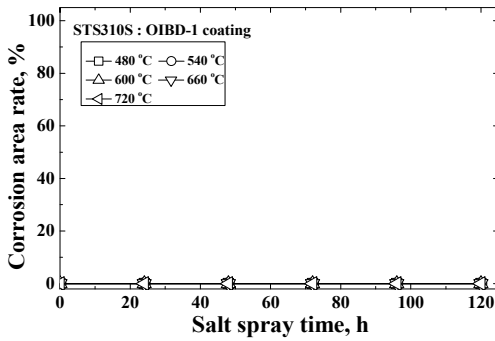
Fig. 4(a)는 열화한 STS347HS의 무코팅시험편을 나타낸 것이다. 480 °C 시험편은 부식면적률이 완만하게 증가하다가, 72시간에서 약 33%를 나타낸 후, 120시간에서 약 34%로 비슷한 부식면적률을 나타내었다. 540 °C 시험편은 24시간에 약 40%

의 부식면적율을 나타내었고, 96~120 시간은 약 56%의 부식면적률을 나타내었다. 600, 660 및 720 °C 시험편은 24시간에서 부식면적률이 100%를 나타내었다.

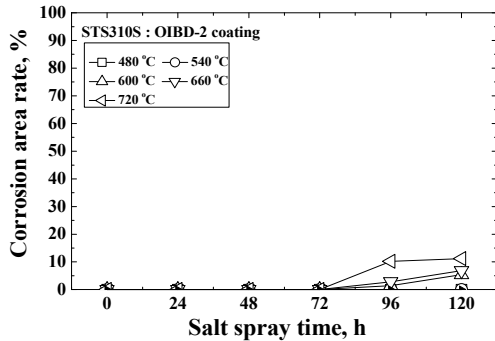
Fig. 4(b)는 열화한 STS347H의 OIBD-1 코팅시



(a)

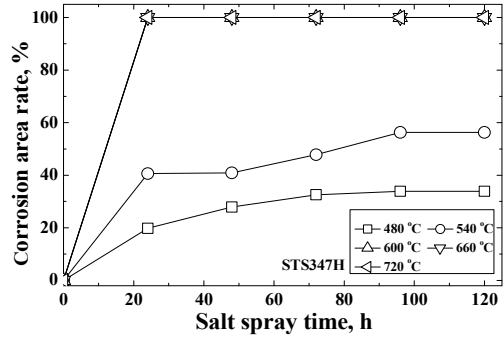


(b)

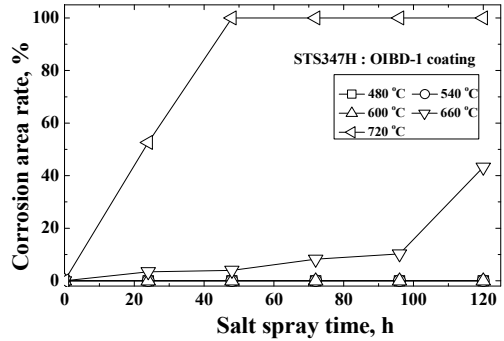


(c)

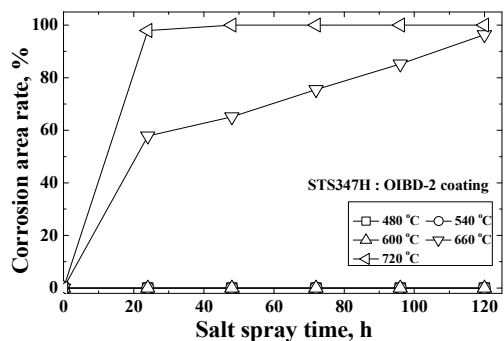
Fig. 3 Corrosion area rate according to heat treatment time and temperature at STS310S. (a) Non coating, (b) OIBD-1 coating, (c) OIBD-2 coating



(a)



(b)



(c)

Fig. 4 Corrosion area rate according to heat treatment time and temperature at STS347H. (a) Non coating, (b) OIBD-1 coating, (c) OIBD-2 coating

험편을 나타낸 것이다. 480, 540 및 600 °C 시험편은 부식이 전혀 발생하지 않았다. 660 °C 시험편은 24시간에서 약 4%의 부식면적률을 나타내고, 96시간까지 부식면적률이 직선적으로 증가하여 약 10%를 나타내었다. 그 후 급격하게 증가하여 120시간에서 약 43%의 부식면적률을 나타내었다. 720 °C 시험편은 24시간에 약 53% 부식면적률을 나타내고, 48시간 이후는 100%의 부식면적률을 나타내었다.

Fig. 4(c)는 열화된 STS347H의 OIBD-2 코팅 시험편을 나타낸 것이다. 480, 540 및 600 °C 시험편은 부식이 전혀 발생하지 않았다. 660 °C 시험편은 24시간에서 약 58%의 부식면적률을 나타내고, 그 후 120시간까지 부식면적률이 직선적으로 증가하여 약 96%를 나타내었다. 720 °C 시험편은 24시간에 약 98% 부식면적률을 나타내고, 48시간 이후는 100%의 부식면적률을 나타내었다.

이와 같이 열화된 STS310S가 STS347H보다 내식성이 우수하였다. 이것은 Cr과 Ni의 함량 차이라고 판단된다. 그리고 열화 온도가 증가하면 내식성이 떨어지는 것은 오스테나이트상 스테인리스강은 800°C에 이르면 탄화물이 석출하기 쉽고, 근방의 Cr농도가 낮아지는 Cr 결핍층이 발생하여 국소적으로 내식성을 현저하게 떨어뜨리기 때문이다.²²⁾ 또한 열화된 STS310S와 STS347H에 코팅한 OIBD-1 용액이 OIBD-2 용액보다 내식성이 우수하였다. 이것은 방수 기능이 뛰어난 우레탄 수지 함량의 영향이며, 특히 OIBD-2 용액은 에폭시 레진의 OH와 SiO₂ 폴리실리케이트의 Si가 Si-OH 결합하여, 친수성을 나타냄으로서 OIBD-1 용액보다 내식성이 떨어진다고 판단된다.

3.2 크로스 컷 시험

Fig. 5와 6은 모재시험편 표면에 OIBD-1과 OIBD-2 용액으로 코팅하고, 200°C에서 80초간 경화한 후에, 크로스 컷 하고, 3M 테이프를 부착하여 박리 시험한 결과를 나타낸다. Fig. 5는 STS310S, Fig. 6은 STS347H에서 얻어진 것이다. 그리고 각 그림에서 (a)는 OIBD-1 용액을 코팅한 것이고, (b)는 OIBD-2 용액을 코팅한 것이다. 두 종류의 용액에 의한 코팅층은 전혀 박리가 발생하지 않았으므로, 용액의 부착성은 매우 우수하다고 판단된다.

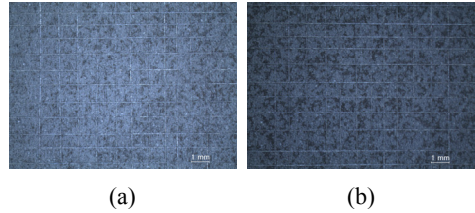


Fig. 5 Results of cross cut test on STS310S. (a) OIBD-1 solution, (b) OIBD-2 solution

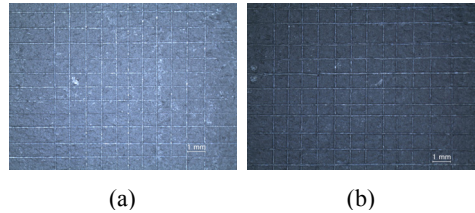


Fig. 6 Results of cross cut test on STS347H. (a) OIBD-1 solution, (b) OIBD-2 solution

3.3 내비등수 시험

Fig. 7은 모재 시험편 표면에 OIBD-1과 OIBD-2 용액으로 코팅하고, 200°C에서 80초간 경화한 후에 내비등수성 시험한 결과를 나타낸다. 그림에서 (a)는 OIBD-1 용액을 코팅한 것이고, (b)는 OIBD-2 용액을 코팅한 것이다. 시험편은 1시간 동안 끓는 물에서 표면 상태를 관찰하였다. 그 결과, 주름, 팽창, 균열, 벗겨짐 등의 변화는 없었다. 그러나 마멸에 의한 영향을 평가하기 위하여, 손가락으로 30회 문지른 후의 표면은 (a), (b)그림과 같이 OIBD-1과 OIBD-2 용액의 코팅층이 벗겨졌다. 이것으로 OIBD-1과 OIBD-2 용액은 고온의 분

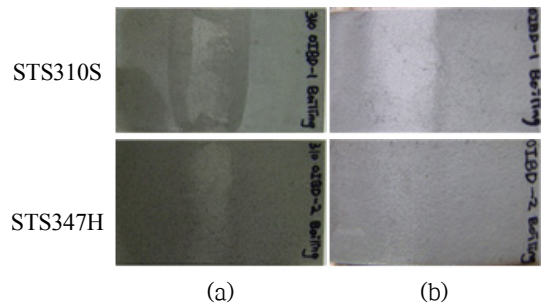


Fig. 7 Results of boiling water resistance test. (a) OIBD-1 solution, (b) OIBD-2 solution

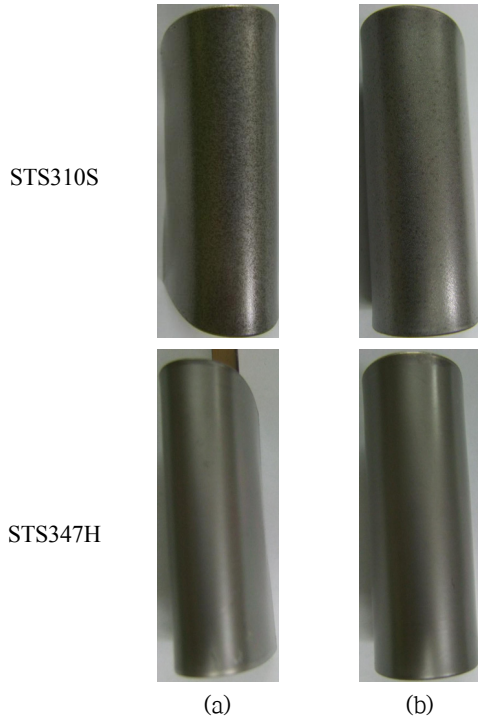


Fig. 8 Results of flexibility on STS310S. (a) OIBD-1 solution, (b) OIBD-2 solution

위기에서 내비등수성은 양호하지만, 접촉에는 약하다고 판단된다.

3.4 내굴곡성 시험

모재 시험편 표면에 OIBD-1과 OIBD-2 용액으로 코팅하고, 200 °C에서 80초간 경화한 후에 180° 내굴곡성 시험한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 인장축의 코팅층은 육안으로 확인한 결과, OIBD-1과 OIBD-2 용액을 코팅한 시험편 모두 균열 또는 박리가 전혀 발생하지 않았다. 이것으로부터 두 종류의 용액으로 코팅한 시험편의 코팅층은 굴곡 등의 변형에 박리될 염려가 없다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 열화한 STS310S 및 STS347H에 Si가 함유된 Cr-free 유/무기 하이브리드 용액을 코팅하여, 염수분부, 크로스 컷, 내비등수성 및

내굴곡성 등 코팅액 특성을 평가하였다. 얻어진 결과는 다음과 같다.

(1) 열화 온도에 관계없이 STS310S는 OIBD-1 용액에 의하여 0%, OIBD-2 용액에 의하여 10% 이하의 부식이 발생하였다. 그리고 STS347H는 두 용액에서 600°C 이하는 부식이 전혀 발생하지 않았으나, 660 및 720°C는 부식이 많이 발생하였다.

(2) STS310S와 STS347H에 대한 두 종류 용액의 부착성, 비등수성 및 굴곡성은 양호하였지만, 비등수성 평가 후의 접촉성에는 문제가 있었다.

(3) OIBD-1 용액이 OIBD-2 용액보다 내식 특성이 우수하였다. OIBD-2 용액은 첨가된 에폭시 레진의 OH와 SiO₂ 폴리실리케이트의 Si가 Si-OH 결합하여, 친수성을 나타냄으로서 내식성이 나빴다.

References

1. P. Atanda1, A. Fatudimul and O. Oluwole, 2010, "Sensitization study of normalized 316L stainless steel", Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, Vol. 9, No. 1, pp. 13-23.
2. M. W. A. Rashid, M. Gakim, Z. M. Rosli and M. A. Azam, 2012, "Formation of Cr23C6 during the sensitization of AISI 304 stainless steel and its effect to pitting corrosion", International Journal of Electrochemical Science, Vol. 7, pp. 9465-9477.
3. W. L. Clarke, R. L. Cowan, and W. L. Walker, 1978, "Comparative methods for measuring degree of sensitization in stainless steel", ASTM STP 656, pp. 99-132.
4. N. S. Tsai, and T. W. Eagar, 1984, "The size of the sensitization zone in 304 stainless steel welds", Journal of Materials for Energy Systems. Vol.6, No. 1, pp. 33-37.
5. H. G. Lee, H. C. Choe and K. H. Kim, 1990, "The effect of sensitization on corrosion behavior of AISI 316 stainless steel", Journal of Corrosion Science Society of Korea, Vol. 19, No. 2, pp. 87-95.

6. H. P. Kim, S. S. Hwang, C. K. Rhee, K. M. Kim and J. S. Kim, 1998, "A Review of sensitization of stainless steel", Journal of Corrosion Science Society of Korea, Vol. 27, No. 1, pp. 52-64.
7. B. T. Kim and K. K. Baek, 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, Vol. 17, No. 2, pp. 99-109.
8. U. J. Lim, B. D. Yun and H. S. Kim, 2007, "Effect of sensitization on the corrosion characteristics of STS 304 pipe", Corrosion and Protection, Vol. 6, No. 1, pp. 9-13.
9. M. L. Zheludkevich, I. S. Miranda and M. G. S. Ferreira, 2005, "Sol-gel coatings for corrosion protection of metals", Journal of Materials Chemistry, Vol. 15, pp. 5099-5111.
10. H. S. Seo, H. J. Moon, J. S. Kim, S. H. Ahn, C. K. Moon and K. W. Nam, 2010, "Corrosion resistance of galvanized iron by treating modified Si organic/inorganic hybrid coating solution", J. Ocean Engineering and Technology, Vol. 25, No. 1, pp. 32-38.
11. H. S. Seo, H. J. Moon, J. S. Kim, S. H. Ahn, C. K. Moon and K. W. Nam, 2010, "Corrosion resistance of zinc coating steel coated Cr-free coating solution according to the heat treatment time", J. Ocean Engineering and Technology, Vol. 24, No. 5, pp. 67-74.
12. H. S. Seo, H. J. Moon, J. S. Kim, S. H. Ahn, C. K. Moon and K. W. Nam, 2010, "Corrosion resistance according to the heat treatment temperature of Cr-free coating solution on zinc coated steel", J. Ocean Engineering and Technology, Vol. 24, No. 5, pp. 60-66.
13. K. W. Nam, D. W. Kim, N. S. Kim and K. Y. Seong, 2014, "Characteristic of Corrosion Resistance under Different Heat Treatment Conditions of Coated Zinc Coating Steel with Cr-Free Solution", Lecture Notes in Electrical Engineering, Vol. 282, pp. 635-643.
14. K. W. Nam, J. R. Kim and C. M. Choi, 2011, "Corrosion resistance of cold rolled steel coated organic/inorganic hybrid coating solution according to the heat treatment temperature", J. Ocean Engineering and Technology, Vol. 25, No. 6, pp. 56-59.
15. J. R. Kim, C. M. Choi and K. W. Nam, 2012, "Corrosion resistance of cold rolled carbon steel by treating organic/inorganic hybrid coating solution", Trans. Korean Soc. Mech. Eng. A, Vol. 36, No. 4, pp. 405-412.
16. K. W. Nam, J. R. Kim and C. M. Choi, 2013, "Corrosion resistance characteristics of cold rolled steel by Cr-free green organic/inorganic hybrid coating solution", J. Ocean Engineering and Technology, Vol. 27, No. 2, pp. 33-38.
17. R. G. Biswas, J. L. Woodhead and A. K. Bhattacharaya, 1997, "Corrosion studies of inorganic sol-gel alumina coatings on 316 stainless steel", Journal of Materials Science Letters, Vol. 16, pp. 1628-1633.
18. J. de. Damborenea, N. Pellegri, O. de Sanctis and A. Durán, 1995, "Electrochemical behaviour of SiO₂ sol-gel coatings on stainless steel", Journal of Sol-Gel Science and Technology, Vol. 4, pp. 239-244.
19. KS D 9502, 2009, "Salt spray test", Korean Agency for Technology and Standards
20. ASTM D3359-09, Standard test methods for measuring adhesion by tape test.
21. T. Nsongo and M. Gillett, 1995, "Adhesion characterization of titanium and titanium nitride thin coatings on metals using the scratch test", International Journal of Adhesion and Adhesives, Vol. 15, Issue 3, pp. 191-196.
22. H. Aoyama, 2004, "Heat treatment of special steel-Stainless steel", Japanese, Journal of Special Steel, Vol. 53, pp. 23-27.