

<産學協同>

Stainless 강 의 내식성

김 면 섭

한양대학교 화학공학과

Corrosion Resistance of Stainless Steel

M. S. Kim

Dep't of Chemical Eng., Hanyang University

금속은 천연광물의 야금에 의해 만들어 진다. 따라서 자연의 원리에 따라서 원 광물로 돌아가는 변화 즉 부식을 받게 된다. 우리 인간은 그 천연광물보다 금속이 더 유용하여 만들어 사용하는 이상 다시 원 광물로 돌아가 가는 것을 억제하기를 원한다. 즉 부식되지 않는 금속재료에 대한 욕구에 응하여 개발된 것 중의 한 내 부식성 철강 재료가 stainless 강이라 할 수 있겠다.

Faraday의 보고에 의하면 이미 그 시대에 철과 크롬의 합금이 내식성이 있음이 알려졌다고는 하나 이 Fe-Cr 계 stainless 강이 영국에서 처음으로 實用化된 것은 그 후 약 100년 후인 1913년이다. 이 때와 같이하여 독일에서는 Fe-Cr-Ni 계 stainless 강 의 개발에 성공하였다.

일반적으로 stainless 강은 13% Cr 및 18% Cr 강을 중심으로 하는 고 Cr 계와 18% Cr-8% Ni 강을 중심으로 하는 고 Cr-Ni 계가 있다. Cr 계는 체심입방격자형 결정인 ferrite 조성이고 Cr-Ni 계는 보통 면심입방격자형 결정인 austenite 조성이나 ferrite 조성의 18-8 stainless 강이나 austenite 조직에서 ferrite 조직으로 변하는 중간 소입 조직인 martensite 조직의 18-8 stainless 강도 있다. 일반적으로 Cr-Ni 계는 Cr 계에 비하여 내식성, 내산화성, 냉간가공성, 고온강도, 저온취성등이 우수하기 때문에 화학공업등의 내식재료로서 뿐만아니라 가정 주방용품이나 건축차량, 화력발전기, 가열로, 석유화학공업의 반응장치등 고온용 재료 등으로 중요성이 증가되고 있다. 그러나 Cr-Ni 계에도 600~800°C로 가열되면 결정입계에 Cr 탄화물이 석출하여 입계부식을 일으키기 쉽고, 중성용액 중에 함유된 Cl⁻와 재료에 부가된 장력응력과의 상호작용에 의해 응력부식을

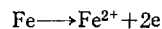
이르키기 쉽고, Cl⁻이온을 함유하는 수용액에 접하면 공식되기 쉽고, 내력이 작고 기계적강도가 불충분한 등의 결점이 있다.

따라서 용도에 따라서 이들 결점을 개량하고 또는 위에 달한 장점을 향상시키는 여러가지 종류의 stainless 강이 개발되어 실용화 되고 있다. 이 개량법 중 가장 중요한 방법은 화학조성의 조절이다. 특히 합금원소의 첨가가 중요하다. 입계부식의 방지에는 Ti 나 Nb의 첨가가 대단히 유효하고 내산화성의 개량에는 Mo이나 Cu를 첨가하고, 응력부식의 방지에는 Ni 나 Si의 함량을 증가시키고, 강도를 높이기 위해서는 Cu, Ti, Al 등을 첨가하는 등 그 예는 대단히 많다.

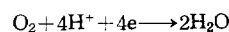
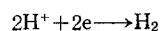
1. 부식과 부동태

진공 중에서 금속은 부식되지 않는다. 그러나 철과 같은 금속은 대기중이나 물중에서는 부식된다. 부식반응은 같은 재료에서도 환경에 따라 다르다. 즉 부식반응은 금속과 환경과의 상호작용의 결과로 금속의 내식성은 금속자체의 성질뿐만 아니라 환경의 조건에 따라서 달라진다. 실제로 내식성이 강하다는 stainless 강도 부식되는 예가 대단히 많다.

물 중에서 철은 다음과 같은 반응으로 용해된다.

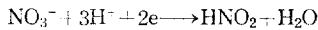


이때 금속 중에 전자가 남으므로 전자밀도가 증대되고 anode 산화이다. 그런데 보통 이 금속내 전자의 제거반응 예를 들면 H⁺이온이나 용존산소의 환원반응 즉 cathode 환원



이 동시에 진행된다. 자연부식 현상에서는 전자생성속도와 전자 소실속도가 같고 이것이 부식속도이다.

지금 Fe의 anode 용해의 전극반응을 주목하면 이 반응은 산화반응이므로 Fe 전극의 전위로 증가 시키면 속도가 증가될 것이다. 이 영역이 활성화 영역이다. 그런데 어떤 한계전위를 지나면 돌연 급격히 거의 전류가 흐르지 않게 된다. 이 현상이 부동태화 현상이다. 이 현상은 Fe 뿐만 아니라 Ni 나 Cr에서도 일어난다. Fe의 전위를 더 높여던 부동태는 깨어져 물의 전해산화에 의한 산소 발생반응이 일어나 anode 전류가 증대된다. 이 영역이 과부동태화 영역이다. 즉 활성화에서는 부식을 받으나 부동태에서는 금속은 거의 부식되지 않는다. 보통 1N H₂SO₄ 중에서 Fe는 침식되며 항상 활성화 상태에 있게 되므로 그 표면에서 극열한 부식반응이 일어난다. 그러나 HNO₃ 용액중에서는 Fe는 침식 직후 극열한 부식이 일어나 결국은 활성화 상태에서 부동태화 상태로 옮겨져 부식반응은 거의 정지한다. 이 사실은 이미 Faraday 시기에 발견되었다. 황산 중에서는 H⁺와 O₂의 cathode 환원반응 속도가 Fe의 최대 anode 용해 반응 속도보다 크지 않기 때문에 anode 반응속도와 cathode 반응속도가 같게 되는 자연 부식상태는 활성화 상태의 전위영역에 있게 되어 Fe는 부식반응에 대하여 활성화된 상태에 있게 되므로 계속 부식되게 되나 질산 중에서는 산화제 NO₃⁻의 cathode 환원반응



의 속도는 질산농도의 증가와 같이 증대하여 이 반응 전류는 Fe의 최대 anode 용해전류보다 커진다. 따라서 Fe의 자연침식상태에서의 정상전위는 부동태전위의 영역을 지나 결국 Fe는 부동태화 상태로 되어 부식은 거의 정지한다.

이와 같이 금속부식에 대한 환경산화제의 역할은 중요하여 산화제가 존재하지 않는 환경에서는 부식은 일어나지 않으나 산화제가 존재하면 그 산화력의 증가에 따라서 부식이 격렬해 지는 것이 보통이다. 그러나 철계 금속에서는 환경산화제의 산화력이 어떤 한계값을 지나면 부동태가 되어 부식은 거의 완전히 제어된다.

보통 수용액의 환경 중에 존재하는 일반적인 산화제는 용존산소이다. 따라서 상압공기와 평형에 있는 용존산소의 산화력으로 부동태화하는 금속재료가 stainless 강이다. 즉 stainless 강은 그림 1에서와 같이 금속의 활성화에서의 최대 anode 용해전류가 작다. Cr-Ni-Fe stainless 강에서는 Cr, Ni, Fe의 활성화 anode 용해 거동과 부동태화 거동이 잘 조합되어 활성화에서의 최대 anode 용해전류는 10⁻⁴A/cm² 정도까지 감소하고 있다. 상온 상압에서의 수증용존산소의 최대 cathode 환원 반

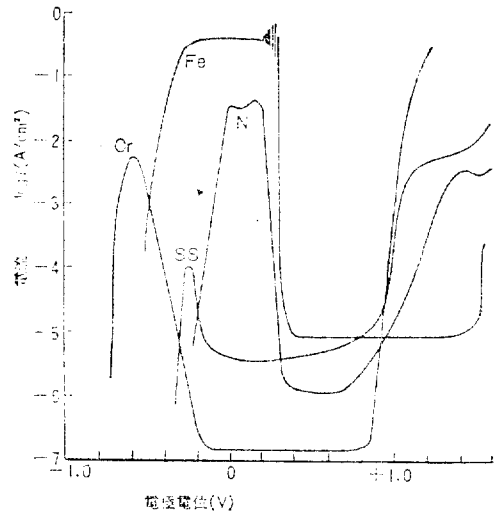


그림 1 Fe, Ni, Cr, 18-8 stainless 강(SS)의 25°C 1N H₂SO₄ 중에서의 anode 분극곡선(전류의 대수값 대 SCE에 대한 전압값)

응전류는 산소의 환산전류에 의하여 지배되며 정지 용액 중에서의 값은 10⁻³A/cm² 정도이고 용동용액 중에서는 더욱 큰 값을 나타낸다. 이 값들은 18-8 stainless의 1N H₂SO₄ 중의 최대활성상태 anode 용해전류보다 크므로 이 강은 이 환경에서는 부동태가 된다.

환경이 중성황산용액인 경우에는 stainless 강의 최대활성상태 anode 용해전류는 1N H₂SO₄ 중의 그것보다 더욱 감소하므로 stainless 강의 부동태화는 더욱 용이하게 일어난다. 그러나 황산의 농도를 증가하여 용액의 산도가 1N H₂SO₄보다 커지면 최대활성상태 anode 전류는 역으로 증대하므로 비록 용존산소가 존재하더라도 강산성용액 중에서는 stainless 강은 부동태화되지 않고 활성화 상태에 머물러 부식이 진행된다.

금속의 부동태화 원인에 대해서는 두가지 설이 있다. 그 하나는 금속표면에 산소의 흡착층이 생기기 때문이라는 흡착설이고 다른 하나는 금속표면에 생긴 산화물피막에 의한 산화물피막설이 있다. 후자의 설이 비교적 많은 학자들에 의하여 지지되고 있어 그의 실험적 근거도 많아져 가는 실정이다.

중성황산용액 중에서 부동태에 있는 Fe 표면에서 생성된 피막을 편광분해법으로 측정하여 보면 Fe의 표면부동태피막은 두 층으로 되어 있는데 안층은 거의 무수 γ-Fe₂O₃이고, 바깥층은 함수산화철(III)이다. 안층의 두께는 Fe의 전극전위에 대해 거의 직선적으로 증가하고 부동태화에 필요한 최소안층두께는 수Å이다. 또한 안층은 환경용액의 pH 등에는 거의 의존하지 않

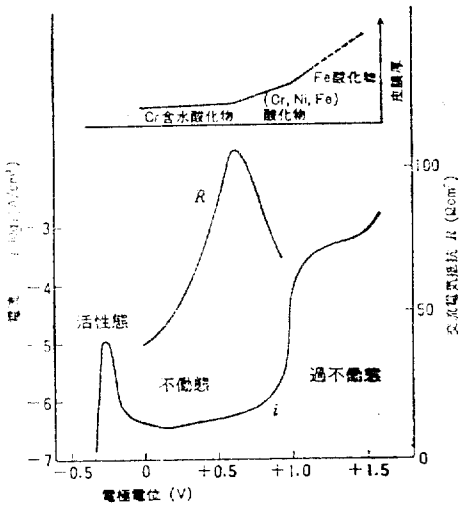
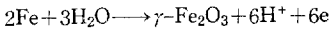


그림 2 18-8 stainless 강 of anode 분극곡선(전류의 대수 값 대 SCE 에 대한 전압값)과 표면 부동태피막의 교류저항(1kc) 및 표면피막의 조성과 두께

고 그 두께는 피막생성



의 과전압에 의해 정해진다. 이것에 대하여 바깥의 함수산화철층의 두께는 환경용액의 pH, 음이온, 부동태화의 경로등에 의하여 변화하고 피막생성의 과전압과는 직접적관계가 없다. 앞에 말한 1N H₂SO₄ 중에서의 Fe의 표면 부동태피막은 거의 안층의 $\gamma-Fe_2O_3$ 이고 바깥층의 함수산화철(III)층은 소실되어 있다. 중성분산용액의 pH 8.42, 25°C에서의 Fe의 정전압 anode 산화에 의해 생기는 표면부동태 피막의 두께(5~20Å)의 전극전위(-0.4~0.8V)와의 관계에서 구한 안층의 전기 전도도를 위한 최소한의 전장의 세기는 10⁶V/cm 정도의 고전장에 있음을 알 수 있다. 이와 같은 고전장이 필요하기 때문에 음속이온의 이동을 억제하고 있는 피막이 Fe 표면부동태피막이다. 같은 조건중에서의 Ni의 표면부동태피막은 Fe의 그것 보다 얇아 5~10Å 여서 보다 큰 전장이다.

합금인 18-8 stainless 강 of 표면부동태피막의 두께는 1N H₂SO₄ 중에서 수 Å에서 수십 Å정도로 전극전위에 따라서 증가한다. 또 피막의 조성도 전위에 의해 달라지며 그림 1로부터 예측되는 바와 같이 낮은 전위에서의 피막은 Cr의 산화물이 주성분이고 높은 전위에서는 피막내의 Cr의 농도는 감소하고 Fe-Cr-Ni의 복합산화물로 되며 더욱 높은 전위에서는 Fe의 산화물이 주성분이다. 그림 2는 피막 두께와 전극교류저항을 전극전위의 함수로 표시한 그림이다.

부동태피막은 거의 두수산화물피막이라고 하였지만

실제로는 부동태피막은 약간의 물을 함유하고 있다. Fe의 표면부동태피막인 $\gamma-Fe_2O_3$ 는 그 결정구조로부터 최대 $\gamma-Fe_2O_3 \cdot 0.2H_2O$ 의 물을 함유할 수 있다. 실제로 이 정도의 물은 함유하고 있다. stainless 강에서도 같다. 이 피막내 결합수가 피막의 방식기능에 대하여 어떤 중요한 역할을 하고 있는 것 같다.

2. 국부부식과 응력부식

Stainless 강 of 표면부동태피막은 환경용액 중에 halide 이온이 존재하면 가끔 극부적으로 파괴되어 공식, 접촉부 등의 사이에서 볼 수 있는 국부 부식인 격간부식 또는 응력부식의 원인이 된다.

1N H₂SO₄ 중에서의 18-8 stainless 강 of 염화물이온에 의한 표면부동태 피막 파괴의 예를 그림 3에 표시했다. 일정한 전위에서 1시간 부동태로 유지한 후 용액 속에 미량의 Cl⁻이온을 첨가하면 어떤 유도시간 후 피막의 극부파괴가 일어나 이 부분으로부터 하지금속의 용해전류가 생겨 anode 전류의 급격한 증대가 나타난다. 이에 수반하여 피막파괴부분에서는 공식이 진행되어 부식공이 성장한다.

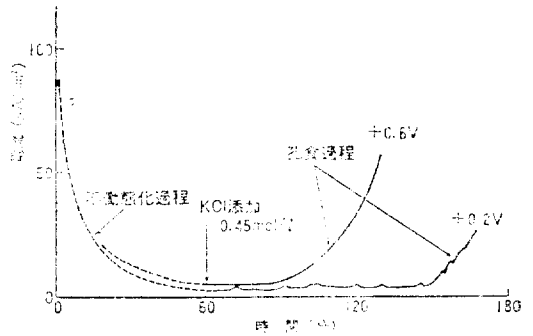


그림 3 25°C 1N H₂SO₄ 중에서의 18-8 stainless 강 of 정전압부동태에 의한 anode 전류의 감소와 Cl⁻이온에 의한 표면부동태피막의 파괴에 따르는 공식전류의 증가

Stainless 강 of 표면피막이 halide 이온 존재하에서 극부적파괴를 받는 이유에는 halide 이온에 의한 피막의 기계적 파괴 또는 흡착된 부분에서의 극부적 피막의 화학용해등의 이론이 있으나 아직 명백하지 않다. 그러나 피막파괴는 어떤 한계전위보다 정의 전위에서 일어나며 그 한계전위는 halide 이온의 농도나 다른 공존 음이온의 농도에 의존하는 등 피막파괴에 관련된 환경 조건은 잘 알려져 있다.

한편 피막의 파괴부에서는 당연히 피막의 보수반응

도 일어나 파괴와 보수의 정도에 따라 부식이 진행된다. 이것은 피막파괴부의 국부적 전극전위나 환경용액의 조성 등에 크게 의존하는 것이며 이의 판별은 용이하지는 않다. stainless 강 사용에서 가끔 중요한 문제로 되는 것 중의 하나로 격간부식이 있다. 두장의 금속판을 합한 구조의 격간부분에서는 환경용액의 유동이 적고 이 부분에서는 표면부동태피막이 파괴되어 하지금속의 활성용해가 일어나며 수화금속이온의 가수분해나 국부전지전류에 의한 부식성 음이온 예를 들면 Cl^- 이온 등의 침입 등에 의해 피막의 보수가 어렵게 되어 결국 이 격간부에서 국부 부식이 연속적으로 진행된다. 이와 같은 격간부식에 대해 stainless 의 내식성을 개선하기 위하여서는 표면부동태피막이 halide 이온 등의 음이온에 의해 파괴되기 어려운 또한 부식성 환경용액중에서 파괴되는 부분에서의 피막의 보수가 용이한 합금조성의 stainless 강을 개발할 필요가 있다. 이 목적으로 stainless 강 Cr 나 Ni 의 함금 농도를 증가하거나 Mo 이나 Ti 등의 미량첨가원소를 함유하는 일이다.

표면부동태피막의 파괴는 하지 stainless 강 내부간류용력이나 외부중용력이 가해지는 조건하에서는 보다 일어나기 쉬워진다. 이것이 응력부식의 원인이다. 응력에 의해 stainless 강 표면에 나타나는 소성변형은 피막의 국부적인 원인으로 되어 이 파괴부분에서는 하지금속의 활성용해가 일어날 때와 동시에 피막의 보수반응도 진행된다. 피막보수속도가 빠를 때에는 하지금속의 용해량은 적으나 피막보수가 느리면 국부적으로 다량의 하지금속이 용출하기 때문에 결빙기로 구멍이 진행되는 모양으로 되는 경우가 있다. 응력이 존재하는 한 이와 같은 피막의 국부파괴와 그의 보수가 동일부분에서 반복 일어난다. 이와 같은 급격한 국부용해에 의한 응력부식인 국부활성용해기구 외에 수소취화기구가 있다. 이것은 피막파괴부분에서의 용해가 하지금속의 anode 용해 외에도 수소발생 반응도 동시에 일어나 이 발생한 원자상 수소가 피막파괴부의 stainless 강 표면에서 내부로 침입하여 응력 존재하에서 이 부위에 수소에 의한 취성파괴가 일어난다는 생각이다. 금속 내에 응력장이 있으면 원자상 수소의 용해도가 증가하고 확산속도가 가속되는 사실도 인정된다. 수소에 의한 취화기구는 파열전단부에서의 수소흡착이나 그 근방에서의 지름내부의 격자결합부분에서의 수소흡착과 금속의 소성변형에 중요한 역할을 하고 있는 선결합의 격자전위 운동과의 상호작용에 의해 생기는 것이라 보여진다.

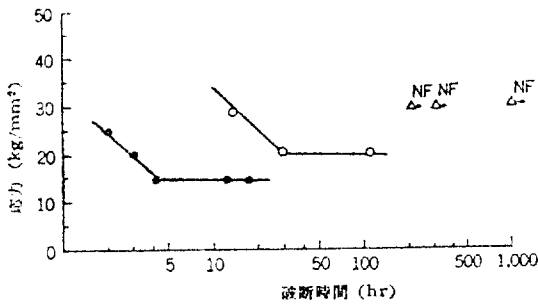
Stainless 강 응력부식은 재료보존의 입장에서 보아 가장 위험한 부식형태이다. 따라서 응력부식에 강한

stainless 강 개발이 요구된다. 일반적으로 기계적 강도가 큰 고장력 stainless 강 응력부식은 수소취화기구로 진행되는 비율이 크고 기계적 강도가 작은 stainless 강에서는 활성용해 기구로 진행되는 비율이 크다. 이들 어느 쪽이든 표면부동태피막의 화학적 및 기계적 내과괴성과 파괴성부위에서의 피막의 보수능력이 stainless 강 응력부식의 거동을 지배하고 있는 중요한 인자임이 틀림없다. 이것은 국부적인 활성용해이든 원자상수소의 하지금속에의 흡착이나 흡수이든 표면부동태피막의 파괴부분에서 stainless 강 하지가 노출됨으로 일어난을 생각할 때 이해될 것이다.

3. 개량된 stainless 강

재료과학의 입장에서 응력부식을 방지하는 화학적지침은 아직 확립되어 있지 않으나 경험적으로 Ni 및 Si 의 첨가가 유효함이 잘 알려져 있다. 그러나 Ni 로 충분한 내응력부식성을 확보하려면 40~50%의 첨가가 필요하여 경제적으로 바람직하지 못할 뿐만 아니라 강의 용접성 및 열간가공성이 떨어짐을 피할 수 없다. 한편 Si 의 효과는 다른 불순물 원소의 양에 의해 크게 영향되며 3% 이상 첨가하지 않으면 충분한 내응력부식이 보증되지 않으므로 이와 같은 다량의 Si 첨가에는 전면부식을 촉진하는 경향이 생기며 용접성등에도 문제가 생긴다.

Ni, Si 와는 달리 C, P, N 등의 혼입을 엄격히 제한함에 의하여 피막 저항성을 높일 수 있음이 알려져 있다. 이 외에도 Mn, Mo, Ti, Nb, B, Al, Cu, Co, S 등 여러 원소의 영향이 연구되어 있으며 이들 강의 응력부식에 미치는 영향은 다양하다. 화학장치의 사고중저온 습성 분위기에서의 응력부식에 의한 사고는 stainless 재료의 경우 약 $\frac{1}{3}$ 이고 공식, 입체부식, 전면부식, 기타가 각각 약 $\frac{1}{6}$ 정도이다. 여러가지 원소 첨가 실험 중 V 를 0.4% 정도 Cr-Ni stainless 강에 첨가했을 때 내응력부식성에 좋음이 보고 되어 있다. 또한 Cr-Ni stainless 강에 0.35% Nb 와 0.02% B 의 복합첨가가 대단히 내응력부식성에 좋다는 보고도 있다. 시료편을 42% $MgCl_2$ 비등수용액에 담그어 일정한 인장하중을 걸어 파단되는 시간을 측정 한 실험값이 그림 4이다. 그림 4에서의 NP 강이 Nb, V, B 를 첨가한 강인데 SUS27 (18-8), SUS 42 (25Cr-20Ni) 와 비교하여 내응력부식성이 크다. stainless 강은 용접 또는 냉간가공에 의한 내응력부식성이 떨어지나 위의 강은 대단히 안정하여 650°C 2 시간의 에민처처리 즉 용접의 열영향에 의한 내식성의 영향을 조사하기 위한 처리나 10% 정도



● : SUS 27, ○ : SUS 42, △ : NP 鋼 (17Cr-10Ni-0.13C-0.27V-0.35Nb-0.02B)

그림 4 바다돌함유 stainless 강 (NP)와 SUS 27, 42강의 응력부식 (42% MgCl₂ 비등용액)

의 냉간 가공을 하여도 응력부식 시험에 30kg/mm²의 응력에서도 1000시간 이상 견딘다는 보고가 있다.

Stainless 강의 내식효과는 표면부동태피막 즉 stainless 강과 환경용액 사이의 반응에 의해 생긴부식 반응생성물에 의한 것이다. 따라서 stainless 강의 방식은 부식으로 방식하는 방법이라 할 수 있다. 이런 방법에 의

한 방식은 비단 stainless 강에 국한되어 있는 것이 아니라 다른 금속재료 예를들면 건축물에 사용하면 5년정도 후에 아름다운 내식성산화물피막으로 표면이 입혀지는 내후성강등에서 볼 수 있다. 이와 같은 방식작용을 가지는 부식생성물층이 어떤 것이고 기능적으로 어떻게 작용하며 그의 생성과 파괴를 지배하는 것은 무엇이라는 등의 연구를 하는 것이 보다 좋은 stainless 강을 개발하는데 필요한 것이다.

영국에서의 금속재료부식현황 조사위원회(Hoar위원회)의 보고에서는 부식에 의한 경제적 손실은 국가생산액의 3.5%이며 그의 1/4은 현재의 부식과학과 앙식공학의 지식으로 방지할 수 있다고 하고 있다.

文 獻

- 1) K. F. Bonhoeffer, *Z. metallk.* **44**, 77(1953)
- 2) Nario Sato, *Chem. & Chem. Ind., Japan*, **26**, 258 (1973)
- 3) 田中 良平, *ibid.*, **23**, 1678 (1970)