

고질소 첨가 316L 스테인리스강의 품질특성 연구

김광태, 이종석, 이용득
산업과학기술연구소

요 약

STS 316L 강은 합금성분 중 탄소 함량을 0.03wt.% 이하로 규제하여 내식성이 향상되었고 용접 후 열처리가 불필요하여 널리 사용되어 왔으나, 탄소의 함량이 낮아 강도가 낮으므로 N을 첨가하여 강도를 높인 강으로 대체되는 추세이다. STS 316L 강에 첨가되는 N 함량을 0.041~0.15wt.% 범위로 변화시켜 N 첨가량에 따라 열간 압연 중 변형저항이 변화되는 정도를 측정하였으며, 동시에 최종제품의 기계적 성질, 입계예민화 정도, 충격특성 및 내SCC 성 변화를 조사하였다. N 첨가량이 증가할수록 열간 압연은 힘들어지나, 품질특성은 향상됨을 알 수 있었다.

1. 서 론

전력공급을 원활히 하기 위하여 많은 발전소의 증설이 예상된다. 열 교환기나 해수펌프와 같이 해수 분위기에 노출된 환경에서 많이 사용되어지는 316 계통 스테인리스 강은 현재 전량 수입에 의존되고 있으며, 특히 원자력 발전 설비에는 고청정, 고강도, 고내식 스테인리스 강이 사용이 요구된다. 국내 유일의 스테인리스 강 일관제조 업체인 포항제철에서는 고청정 스테인리스 강을 생산하기 위한 설비를 증설 중에 있으며, 이와 병행하여 국내의 여러 연구기관에서는 국산화를 위한 기초연구를 활발히 진행하고 있다. 본 연구에서는 N을 다량 함유한 316L 계통의 스테인리스 강을 제조하기 위한 기초연구를 수행하였으며, 품질특성에 미치는 N의 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

N과 C 함량 변화가 316L 스테인리스 강의 제조나 품질특성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 표 1과 같은 화학조성을 가진 강을 용해하였다. 각 강들은 응고 초기의 조직이 δ -ferrite가 되게 Cr_{eq}/Ni_{eq} 값을 1.6 이상으로 설계하였다.

Table 1 Chemical compositions of the experimental alloys.

(wt.%)

#	C	S	P	N	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo	δ -ferrite	Cr_{eq}/Ni_{eq}
1	0.024	0.0036	0.026	0.041	0.67	0.90	0.20	12.3	17.6	2.37	4.95	1.60
2	0.023	0.0040	0.029	0.065	0.68	0.94	0.19	11.6	17.7	2.35	5.23	1.65
3	0.024	0.0016	0.025	0.092	0.65	0.92	0.19	11.4	17.5	2.30	2.78	1.60
4	0.026	0.0014	0.024	0.120	0.71	0.91	0.19	10.9	17.9	2.33	3.47	1.65
5	0.024	0.0038	0.026	0.150	0.69	0.90	0.20	10.9	18.2	2.40	2.57	1.63
6	0.015	0.0018	0.028	0.067	0.64	0.94	0.20	11.6	17.8	2.34	5.76	1.67
7	0.012	0.0020	0.005	0.071	0.68	0.90	0.20	11.5	17.7	2.37	5.95	1.68
8	0.014	0.0018	0.027	0.092	0.65	0.92	0.19	11.5	17.7	2.32	3.95	1.63

두께 3mm의 subsize 인장시험 시편을 제조하여, 적정 소둔 조건¹⁾인 1065°C에서 190초간 소둔 후 -196°C, 실온 및 200°C에서 5mm/min 속도로 인장시험하여 Y.S., T.S. 및 연신율을 측정하였다. 650°C에서 2시간 및 10시간 동안 예민화 시킨 시편에 대하여 ASTM A262 Practice A에 따라 Oxalic Acid Test로 입계의 예민화 정도를 평가하였으며, 상온의 1M H₂SO₄ + 0.1M KSCN의 수용액 내에서 DL-EPR 시험을 병행하여 입계부식성을 정량적으로 평가하였다. 예민화에 의한 충격특성의 변화를 관찰하기 위하여 650°C에서 2, 10 및 100시간 예민화 처리를 한 후, -196, -100, 실온, 및 100°C에서 각 강종별 N 함량 변화에 따른 충격특성 변화를 상대비교 하였다. SCC 민감도는 Constant Extension Rate Tester 를 이용하여 154±1°C MgCl₂ 용액 내에서 5x10⁻⁶/sec의 변형속도로 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

열간 변형저항

열간 압연하는 동안 압연롤에 걸리는 하중으로부터 변형저항을 유추할 수 있으므로²⁾, 본 연구에서는 전 강들을 동일한 조건으로 압연한 후 압연하중의 변화를 측정하여 N 함량변화에 따른 열간 변형저항의 변화를 상대 비교하였다. 각 pass별 압연 온도는 약 1100°C를 유지하였으며 pass간 유지시간은 약 9초였다. 그림 1은 전 실험 강종에 대하여 각 압연 pass별 압

연하중의 변화를 강 중 N 함량의 함수로 나타낸 것이다. 전반적으로 N 함량이 증가할수록 압연하중은 거의 직선적으로 증가하고, 압연 pass 수가 증가하여 총 압하량이 증가할수록 N 함량 증가에 의한 압연하중의 증가량이 커짐을 알 수 있었다. 0.037wt.% C, 0.05wt.% N, 10.4 wt.% Ni, 16.8wt.% Cr 및 2.2wt.% Mo을 함유한 STS 316 강을 동일한 조건으로 압연 후 압연하중의 변화를 보면 동일한 N 함량을 갖는 STS 316L 강에서와 유사한 값을 보이므로, 유사한 함량의 Mo 을 함유한 강을 압연시 압연하중의 증가는 N 함량에 비례함을 알 수 있었다. 400ppm N을 함유한 STS 304L 강의 압연시 압연하중은 STS 316L 강에 비하여 약 10~15% 정도 작다는 결과가 있다³⁾.

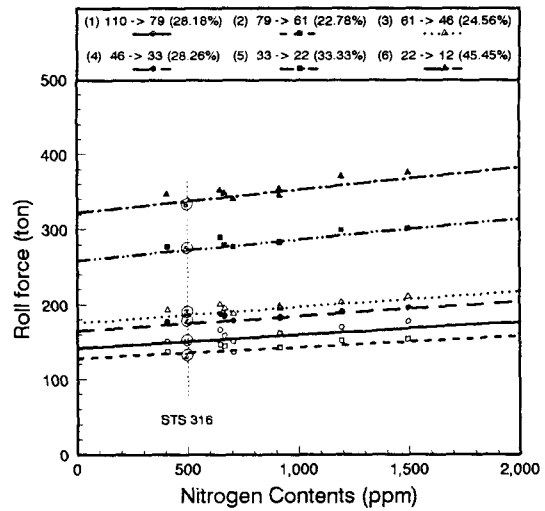


Fig.1. Roll force changes of Type 316L stainless steel during hot rolling.

기계적 특성

상온에서 인장 시험을 한 결과는 그림 2와 같다. 연신율은 N 함량이 증가할수록 약간 줄어드는 경향을 보이며, Y.S. 및 T.S.는 N 함량이 증가함에 따라 거의 직선적으로 증가하였다. 이것은 열간 압연시 N 함량의 증가에 따라 압연하중이 직선적으로 변하는 이유를 잘 설명해 주는 결과이며, N 첨가량을 조절함으로써 강도를 조절할 수 있음을 알 수 있었다. 강종에 구분없이 실온에서의 값에 비하여 T.S.는 전반적으로 액체질소 온도에서는 약 2배 증가하고 200℃에서는 약 100 MPa 정도 감소하였으나, N 함량 증가에 따라 거의 직선적으로 증가하므로 T.S.의 증가 효과는 온도에 무관하게 유지됨을

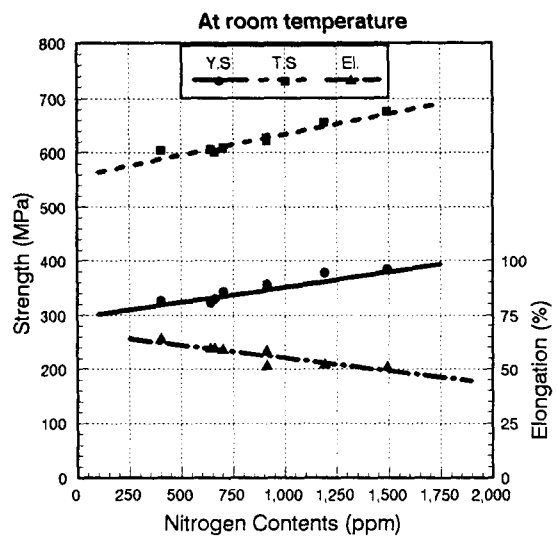


Fig.2. Variation of tensile properties of Type 316L stainless steel at R.T.

알 수 있었다. Y.S. 역시 N 함량 증가에 따라 직선적으로 증가하나, 액체질소 온도에서는 N 함량증가에 따라 급격히 증가하는 반면, 200℃에서는 증가폭이 상당히 둔화됨을 알 수 있었다.

내식성

모든 강들은 입계에민화의 주 요인인 탄소의 함량이 0.03wt.% 이하인 L-grade 강으로써 1065℃에서 소둔한 상태에서는 재활성화율의 측정이 거의 불가능하므로 650℃에서 2시간 및 10시간씩 각각 예민화 시킨 후 실험을 하였다. 실험 강종들은 C 함량이 약 0.024wt.% 수준 이고 N 함량이 0.1wt.% 이하인 강들과 N 함량이 0.12wt.% 이상인 강들 그리고 C함량이 0.015wt.% 이하이고 N 함량이 0.1wt.% 이하인 강들로 크게 3 그룹으로 구분하여 설명되어 질 수 있다. 각각의 최대 전류 밀도 및 재활성화율은 표 2와 같으며, 강 중의 N 함량이 높을 수록 재활성화율이 작아짐을 알 수 있었다.

탄소함량이 0.024 wt.% 인 강들은 10시간 예민화 후에도 Oxalic Acid Test 에서 dual 조직을 보이기 위해서는 N 함량이 1200ppm 이상이어야 함을 알 수 있었다. 한편, 탄소함량이 0.015 wt.% 이하인 강들에서는 N 함량이 670ppm 이어도 10시간 예민화 후에도 dual 조직을 유지하고 있으며, N함량이 920ppm 인 강은 step 조직을 유지하고 있음을 알 수 있었다. 따라서 STS 316L 계통의 강의 내 입계 부식성은 N을 첨가함으로써 향상시킬 수 있으나, 예민 화에 대한 C의 역할이 더욱 크므로 C 함량을 0.02wt.% 이하로 규제하고 N 함량을 900ppm 이상으로 하면 입계의 예민화 속도가 현저히 줄어들을 알 수 있었다.

Table 2 Reactivation ratio(I_r/I_a) of the experimental alloys in 1M H_2SO_4 and 0.1M KSCN mixed solution.

Heat #	Sensitization at 650℃					
	2 hours			10 hours		
	I_r (mA/cm ²)	I_a (mA/cm ²)	I_r/I_a (%)	I_r (mA/cm ²)	I_a (mA/cm ²)	I_r/I_a (%)
1	0.6266	38.194	1.6406	7.5336	45.499	16.558
2	0.0136	22.594	0.0596	1.9320	26.122	7.3961
3	0.0077	25.704	0.0300	1.7298	29.107	5.9429
4	0.0059	27.227	0.0216	1.2246	29.923	4.0926
5	0.0007	23.388	0.0028	0.3990	25.704	1.5524
6	0.0010	29.992	0.0034	0.0576	33.574	0.1716
7	*	36.983	**	0.0097	37.584	0.0258
8	*	29.992	**	0.0025	30.832	0.0082

* means that value could not be measured.

** means that value could not be calculated.

충격특성

그림 3은 C 함량이 0.015wt.% 이하인 강들에서 N 함량 변화에 따른 충격특성의 변화를 잘 보여주고 있다. 즉, 이 강들은 N 함량 외에 다른 합금성분이 거의 동일함으로 N 함량이 증가할수록 충격특성이 증가한다는 것을 알 수 있었다. 650°C에서 2, 10, 100시간 예민화 처리후 각 실험 온도별 N 함량 변화에 충격특성 변화를 살펴보면, 전 강종에 걸쳐 예민화처리 시간이 증가할수록 충격치가 급격히 감소한다는 것을 알 수 있으며 내식성 실험결과와 잘 일치한다.

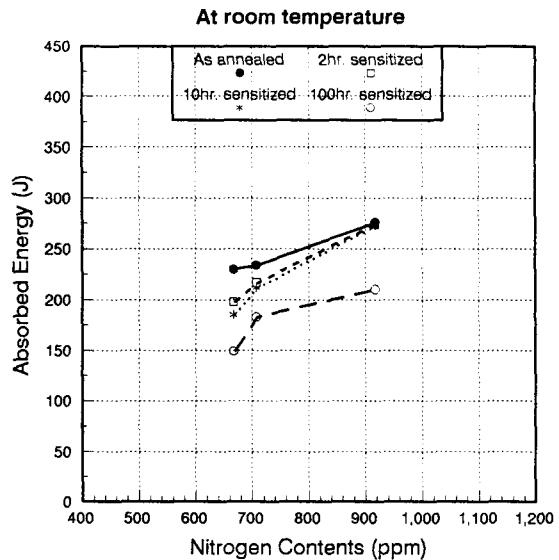


Fig.3. Variation of absorbed energy of Type 316L stainless steel.

SCC성 평가

오스테나이트계 스테인리스 강에 많이 적용되는 154°C의 MgCl₂ 용액 내에서 일정변형속도 시험기를 이용하여 인장속도가 0.07cm/h 되게 변형속도를 7.66x10⁻⁶/s 하여 실험하였다. SCC 실험시 변형곡선을 관찰하면, 탄성영역에서 소성영역으로 변하는데 까지의 시간은 N 함량 증가에 따라 약간 길어지는 경향을 보였다. 이는 고온 인장실험에서 N 함량 증가에 따른 Y.S. 값의 증가가 매우 완만하다는 결과와 일치한다. 통상적으로 Ni은 SCC 저항성에 좋은 영향을 미치지만 Cr, Mo 및 N은 함량에 따라 SCC 저항성에 미치는 영향이 변동적이라고 알려져 있다⁴⁾. 각 강에 대해 최대응력, 최대응력 및 파단까지의 시간과 변형율은 표 3과 같다. 합금성분이 상이한 강들을 바로 비교할 수는 없으나, 표 3의 결과와 성분 차이를 자세히 고찰하여 다음의 결과를 얻을 수 있었다.

N 함량이 높은 강은 파괴에 필요한 최대하중도 상대적으로 클 뿐아니라 최대하중까지 소요되는 시간 및 최대하중 도달 시간부터 파괴까지 소요되는 시간 모두 길게 나타나고 ductile 파괴 부분의 면적도 작으며, N 함량이 높아도 SCC 저항성에 유효한 Ni 함량이 상대적으로 낮으면 표면으로부터 Transgranular SCC가 빨리 발생되며 쉽게 파괴됨을 알 수 있었다. 따라서, 적정 수준의 Ni 함량을 갖는 강에서는 N 함량을 증가시킴으로써 파괴에 필요한 최대하중을 증가시킬 수 있음을 알 수 있었다. - 765 -

Table 3 SCC resistance of the experiment alloys tested by constant strain rate method in boiling MgCl₂ solution (Temp.:154°C, strain rate:7.66x10⁻⁶/s).

Heat #	Max. Load(kg)	El.(%) to Max. Load	El.(%) to Fracture	Time(hr.) to	
				Max. load	Fracture
1	995	21.50	28.94	7.8	10.5
5	1020	11.85	17.64	4.3	6.4
6	1000	15.43	20.94	5.6	7.6
8	1060	16.26	23.98	5.9	8.7

4. 결론

STS 316L 스테인리스 강에 N를 첨가시 열간 압연 및 품질특성의 변화는 다음과 같다.

- 1) N 함량이 증가할수록 압연하중은 거의 직선적으로 증가하였으며, 500ppm N을 함유하는 강을 기준으로 N 100ppm 당 압연하중의 증가 정도는 약 1~1.5% 였다.
- 2) N 함량 증가에 따라 Y.S.와 T.S.의 증가 및 연신율의 감소는 직선적이었으며, 강종별 N 함량에 따른 규격상의 기계적 성질을 만족시키는 소둔온도는 1065°C 였다.
- 3) N 함량이 증가할수록 예민화처리 시간에 따른 재활성화율의 저감이 컸다.
- 4) 모든 강은 예민화처리 시간이 증가할수록 충격치가 급격히 감소하나 그 정도는 입제예민화의 정도에 비례하므로 N 함량이 증가할수록 충격특성이 증가한다는 것을 알 수 있었다.
- 5) 일정속도 SCC 실험시 파단은 표층 부로부터의 Transgranular SCC 및 기계적 파괴의 전형적인 brittle 파괴에 이은 ductile 파괴 양상 등의 3단계로 일어나며, N 함량이 높을수록 강의 T.S.를 증가시켜 단면적 감소에 의한 응력집중을 견딜 수 있는 능력이 커져 ductile 파괴 부분의 면적이 작았다.

5. 참고 문헌

- 1) 이용득, 김광태, 이종석, 김영환 : "원자력용 고내식 고강도 STS 강 제조 및 특성 연구 (I)", 산업과학기술연구소 - 원자력연구소 수탁과제 결과 보고서, 1994.
- 2) 志田茂, 日立評論, 51, 8 (1970), 57.
- 3) Unpublished work, Research Institute and Industrial Science, Korea.
- 4) A.J. Sedriks, "Corrosion of Stainless Steels", John Wiley & Sons Inc., New York, 1979.

후 기

본 연구는 한국원자력연구소에서 수행하고 있는 "원자력 신소재 개발" 사업의 위탁 연구로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.