

## 전기화학기법에 의한 슈퍼 오스테나이트 스테인리스강의 열화손상 평가

권일현<sup>†</sup> · 이송인<sup>\*</sup> · 백승세<sup>\*\*</sup> · 이종기<sup>\*\*\*\*</sup> · Y. Iino<sup>\*\*\*</sup> · 유효선<sup>\*</sup>

### An Evaluation of Degraded Damage for Superaustenitic Stainless Steel by Electrochemical Polarization Technique

Il-Hyun Kwon, Song-In Lee, Seung-Se Baek,  
Jong-Gi Lee, Y. Iino and Hyo-Sun Yu

**Key Words:** Thermal Aging(시효처리), Superaustenitic Stainless Steel(슈퍼 오스테나이트 스테인리스강), Material Damage(재료손상), Small Punch Test(소형펀치시험), Electrochemical Anodic Polarization Test(전기화학 양극분극시험)

#### Abstract

This research was undertaken to clarify effects of thermal aging on electrochemical and mechanical properties of superaustenitic stainless steel. The steel was artificially aged at 300~650°C for 240~10,000hrs. and investigated at -196~650°C using small punch(SP) test. Also, the change in electrochemical properties caused by effects of thermal aging was investigated using electrochemical anodic polarization test in a KOH electrolyte. Carbides and  $\eta$ -phase(Fe<sub>2</sub>Mo) precipitated in the grain boundaries seem to deteriorate the mechanical properties by decreasing cohesive strength in the grain boundaries and promote the current density observed in electrochemical polarization curves. The electrochemical and mechanical properties of superaustenitic stainless steel was drastically decreased in the specimen aged at 650°C.

#### 1. 서 론

AISI 304로 대표되는 스테인리스강은 뛰어난 내식성 및 기계적 성질뿐만 아니라 우수한 가공성 때문에 생활용품에서 화학 플랜트 및 원자력 발전소의 설비부재로 널리 사용되어 왔다. 그러나, 고온 해수와 같은 가혹한 환경에서는 공식(pitting), 틈부식(crevice corrosion) 그리고 SCC (stress corrosion-cracking)와 같은 심각한 국부부식이 발생한다. 따라서, 염화물에 노출되어 작동되는 설비부재는 Ni-based 합금이나 순수 Ti합금이 추천되고 있

으나, 이들은 상당히 고가이기 때문에 상용화에 있어 많은 문제점이 있다. 최근 스테인리스강의 단점으로 제시된 국부부식(crevice corrosion)을 개선시키기 위한 합금원소의 개량 및 정련화된 제조공정의 결과로 고합금화된 슈퍼 오스테나이트 스테인리스(superaustenitic stainless: 이하 SAS)강이 개발되었다. SAS강은 해수를 냉각수로 사용하는 경수로(PWR) 압력용기와 같은 고온설비, 화학 플랜트 및 해양 구조물과 같은 내부식 설비로의 적용이 기대되고 있다.

일반적으로 기존의 고합금 스테인리스강은 고온에서 부식 저항성을 저하시킬 수 있는 불순물, 석출물 그리고 제2상의 금속간 화합물을 형성시킬 수 있다는 것이 큰 문제로 되고 있다. 특히 오스테나이트 미세조직의 안정화 및 내공식성 개선을 위해 SAS강 내에 다량 함유된 크롬(Cr)과 몰리브덴(Mo)은 열이력의 증가와 더불어  $\sigma$  상과  $\eta$  상과 같은 금속간 화합물이나 Cr과 Mo의 석출물을 형성시켜 내식성의 저하뿐만 아니라 인성을 크게 저하시킬 수 있다. 또

<sup>†</sup> 책임저자, 회원, 전북대학교 기계공학부

E-mail : crack67@hanmail.net

TEL : (063)270-2346 FAX : (063)270-2388

<sup>\*</sup> 회원, 전북대학교 기계공학부, 자동차신기술연구소

<sup>\*\*</sup> 회원, 전북대학교 대학원 정밀기계공학과

<sup>\*\*\*</sup> 비회원, Toyota Technological Institute, Japan

<sup>\*\*\*\*</sup> 회원, 호원대학교 기계공학과

한, 고용강화(solid strengthening) 효과 및 내공식성 향상을 위해 첨가된 질소(N)도 고온에서 질화물을 형성시킬 수 있기 때문에 주의를 요하고 있다.<sup>(1)</sup>

따라서, 고 Cr, 고 Mo의 SAS강이 해수와 같은 부식환경에 노출된 고온 설비부재에 적용되기 위해서는 SAS강의 부식특성 및 기계적 특성에 대한 자세한 정보가 절실히 요구되고 있으나 아직까지 이에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

본 연구는 SAS강의 실기 적용시 부딪힐 수 있는 다양한 온도에서 신재 및 인공 시효 열처리재에 대한 부식특성 및 열화 손상을 평가하여 SAS강의 고온 내식 설비부재로의 적용 가능성 검토 및 현상태 진단을 위한 기초적인 열화손상 자료를 확보하고자 한 것이다. 이를 위해 비파괴적인 열화손상 계측법인 전기화학 분극시험법<sup>(2)</sup>을 적용하여 미세조직 변화에 따른 부식특성을 조사하고, 준비파괴적인 소형 펀치(small punch : 이하 SP)시험법에서 얻어진 열화 손상도와의 상관관계를 규명하였다.

## 2. 재료 및 실험방법

### 2.1 시험재료

본 연구에 사용된 시험재료는 18mm 판 두께의 슈퍼 오스테나이트 스테인리스 강 신재와 인공시효 열처리재이다. 시효에 따른 열화손상을 조사하기 위해 사용된 시효재는 약 300℃의 열화물 환경에서 사용되는 PWR의 실기 사용온도 및 기존의 오스테나이트계 스테인리스강의 예민화 온도역을 고려하여 300℃~650℃ 온도구간에서 단시간 및 장시간 열처리하여 제공되었다.<sup>(3)</sup> Table 1에 시험재의 화학성분을 나타내었다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 미세조직 관찰 및 경도측정

금속 현미경을 이용하여 SAS강의 인공 시효 열처리에 따른 미세조직의 변화를 관찰하였다. 시험편은 관찰 부위만이 노출되도록 마운팅한 후, 다이아몬드 연마제(diamond paste)를 이용하여 경면 연마하였다. 이때 연마된 시험편 표면에 남아있는 불순물을 제거하기 위해 아세톤 세정을 한 후 빌레라(Vilella) 부식액을 사용하여 표면에칭(etching)하여 조직관찰을 행하였다. 일반적으로 SAS강의 경도는 기존의 오스테나이트 스테인리스강보다 약간 경하다고 알려져 있다. 그러나, 시효시간의 증가와

Table 1 Chemical composition of SAS steel(wt%)

C	Si	Ni	Cr	Mo	N	S
0.008	0.4	25	23	5.5	0.2	≤ 0.001

더불어 SAS강은 연화와 취화에 의해 재질열화가 발생할 것으로 생각되어 이를 조사하기 위해 마이크로 비이커스 경도기(micro-Vicker's hardness tester)를 사용하여 경도측정을 행하였다. 시험시 사용된 하중은 100g과 500g이었다.

#### 2.2.2 전기화학 분극시험

전기화학 분극실험을 위해 사용된 부식액은 오스테나이트계 스테인리스강의 예민화 평가에 유용하다고 보고되고 있는 1N KOH 수용액을 사용하였다<sup>(2)</sup>. 실험시 용액의 온도는 시험결과에 큰 영향을 주기 때문에 30℃±2℃로 유지하였다. 그리고 부식액은 용존산소의 영향을 제거하기 위해 순도 99%의 질소가스를 이용하여 10분 동안 탈기하였다.

전기화학 양극분극(electrochemical anodic polarization) 시험조건으로는 시험편을 전해액에 약 5분간 침적시킨 후 회로를 연결하여 자연부식전위(corrosion potential :  $E_{corr}$ )를 기준으로 -200mV에서부터 0.5mV/sec.의 분극속도로 기준전극에 대해 약 1500mV까지 분극하여 시험재 표면의 전기화학적 용해 반응량을 실시간적으로 계측하였다. Fig. 1에 전기화학 분극시험장치의 개략도를 도시하였다.

#### 2.2.3 SP(small punch)시험

SAS의 시효시간에 따른 재질열화 평가를 위해 준비파괴시험으로 알려진 소형펀치(SP)시험을 수행하였다. 현재 SP 시험법은 신소재 특성 평가 및 설비부재의 수명에 영향을 주지 않는 극소형시험편을 이용하여 발전설비의 열화손상 평가에도 적용되고 있다. 시험편은 기계가공 및 emery paper를 사용하여 습식연마를 통해 10×10×0.5mm로 제작하였다.

SAS강의 저온 및 고온 특성을 조사하기 위해 시험온도 변화는 -196℃~650℃의 범위로 하였고, SP 시험에 적용된 부하속도는 0.2mm/min.였다. SP시험은 만능시험기(용량 10ton)를 사용하였고, Fig. 2에 대표적으로 고온 SP시험장치의 개략도를 도시하였다.

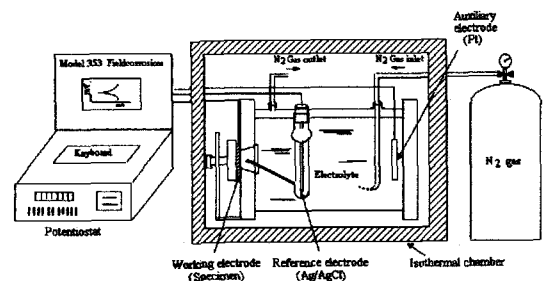


Fig. 1 Schematic diagram of apparatus for electrochemical polarization testing

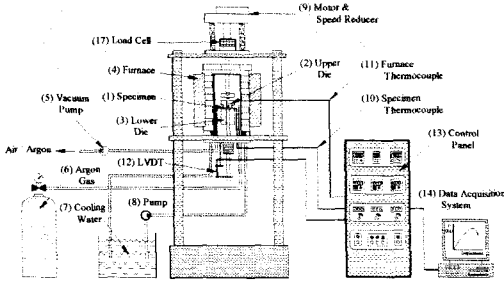


Fig. 2 Schematic diagram for high temperature SP test

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 미세조직 및 경도 측정 결과

SAS강의 신재 및 인공 시효 열처리재를 대상으로 빌레라 부식액을 사용하여 에칭한 후 미세조직을 관찰하였다. 이중 650℃의 시효 열처리재에 대한 미세조직 사진을 Fig. 3에 나타내었다. SAS강 신재는 동일 시간의 부식후에도 뛰어난 내식성으로 인해 입계의 출현은 전혀 관찰되지 않았다. 그러나, 시효시간의 증가와 더불어 점차적으로 오스테나이트 입계에 구상의 석출물들이 출현하여 점차적으로 성장하여 합체되고 있음이 관찰되었다. 이같은 석출물 거동은 650℃/1000hrs. 시효재에서 가장 명확하게 관찰되어 입계 취화가 심각하게 발생하고 있음을 알 수 있다. 이같은 부식거동은 오스테나이트계 스테인리스강의 열화 원인으로 제안되고 있는 탄화물, 질화물 또는 불순물 등의 결과로 사료된다.

Fig. 4는 SAS강의 입계취화에 따른 경도값의 변화를 조사하기 위해 신재 및 시효재를 대상으로 결정 입계와 입내의 비이커스 경도 측정결과를 LMP로 정리한 것이다. 조직사진에서 보였듯이 신재 및 LMP가 17,779에 상당하는 500℃/1,000hrs. 시효재까지는 입계 출현이 관찰되지 않았기 때문에 임의 장소를 선택하여 경도를 측정하였다. 반면에 그 이후의 시효재는 입계 출현이 관찰되어 임의의 장소뿐만 아니라 입계 및 입내 경도값을 분리하여 측정하

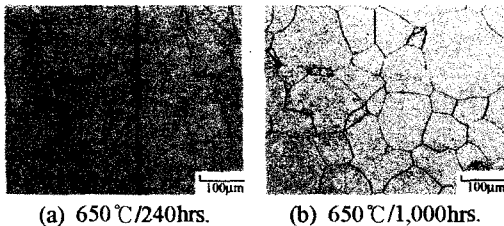


Fig. 3 Optical micrographs of aged SAS steel

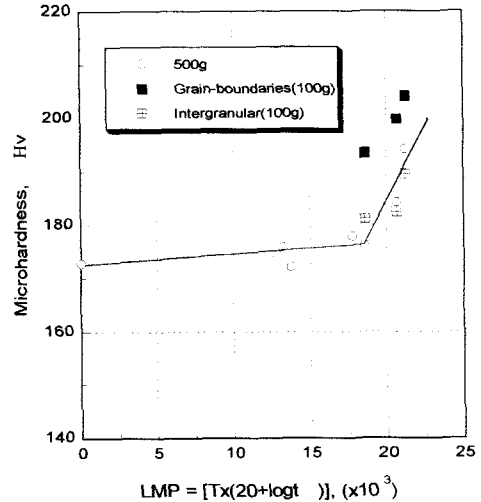


Fig. 4 Microhardness results for virgin and aged materials of SAS steel

였다. 그림에서 알 수 있듯이 500℃/1,000hrs. 시효재까지의 경도값은 신재와 큰 차이를 보이지 않고 있으나, 그 이상의 시효재에 있어서는 경도값이 상승하는 취화 거동을 보이고 있다. 특히 LMP가 21,229에 상당하는 650℃/1,000hrs. 시효재의 입계 및 입내 경도값은 신재에 비해 뚜렷한 증가를 보이고 있어 SAS강은 열이력이 증가함에 따라 입계뿐만 아니라 입내도 취화되고 있음을 알 수 있다.

#### 3.2 양극분극 특성

Fig. 5는 SAS강의 신재 및 인공 시효열처리재를 대상으로 1N KOH 전해액중에서 얻은 대표적인 양극분극 곡선이다. 그림에서 알 수 있듯이 모든 시험재에서 뚜렷한 양극분극 거동이 관찰되고 있다. 특히 시효 온도 및 시간의 증가와 더불어 약 200mV에서의  $I_{P1}$ 의 증가와 350mV 부근의  $I_{P2}$ 의 출현이 관찰되었다. 일반적으로 오스테나이트계 스테인리스강의 경년적 조직변화는 초기에는 탄화물의 석출, 장시간측에서는  $\eta$  상(Laves 상)의 석출에 의한다고 알려져 있어 과부동태 영역에서의  $I_{P1}$  및  $I_{P2}$ 의 출현은 주로 이들 석출물들의 용해와 관련이 있을 것으로 추론된다<sup>(3)</sup>. 그러나, 그림에서 보이듯이 과부동태 영역에서 나타난 이들 전류밀도값을 재질열화도 평가 파라미터로서 정량화하기에는 다소 어려움이 있다. 일반적으로 특정 부식환경내에서 고합금 오스테나이트계 스테인리스강의 미세조직 변화에 따른 부식 특성 및 내식성 평가에 널리 사용되고 있는 평가인자로서 시험편 표면에 부동태 산화피막(oxide film)의 형성에 관련된 인자인 부동태화 전류밀도값  $I_{PP}$ 가 제

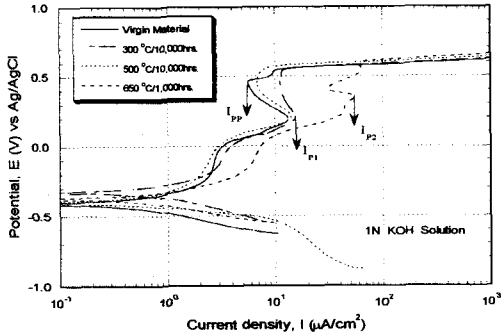


Fig. 5 Electrochemical polarization curves obtained from virgin and several aged materials

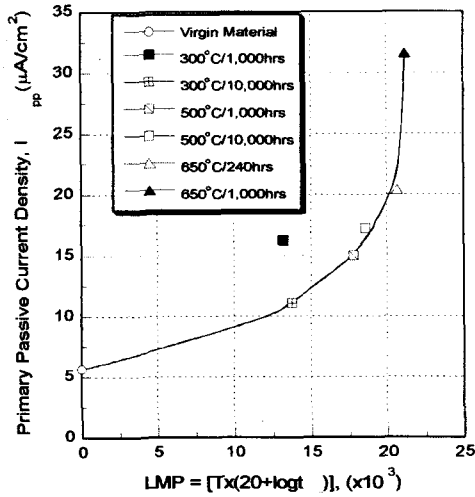


Fig. 6 Variation of primary passive current density

안되고 있다. 따라서 본 연구에서는 부동태화 전류밀도값을 재질열화도 평가 파라메타로 이용하였다.

Fig. 6은 각 시험재에서 얻어진 Larson-Miller 파라메타와 부동태 전류밀도의 상관관계를 나타낸 것이다. 그림에서 보이듯이 LMP가 증가함에 따라  $I_{pp}$ 가 증가하고 있어 부동태 피막 형성과 관련된  $I_{pp}$ 는 앞서 언급한 탄화물 또는 불순물 거동을 반영하고 있음을 확인할 수 있다. 즉, 시효 열처리에 의해 입계 또는 입내에 석출된 탄화물 및 불순물이 국부적으로 소양극(small anode)으로 되어 부동태 피막을 불안정하게 하므로서 용해 반응을 활성화시켜 열이력의 증가와 더불어 전류밀도가 상승한 결과로 생각된다. 이상의 결과를 확인하기 위해 분극시험 종료 후 각 시험편 표면을 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 관찰하여 Fig. 7에 나타내었다. 신재 및 LMP

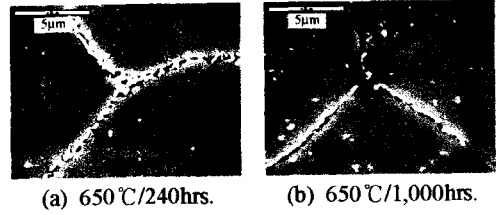


Fig. 7 SEM photographs of specimen surface after electrochemical polarization test

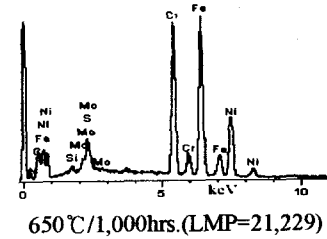
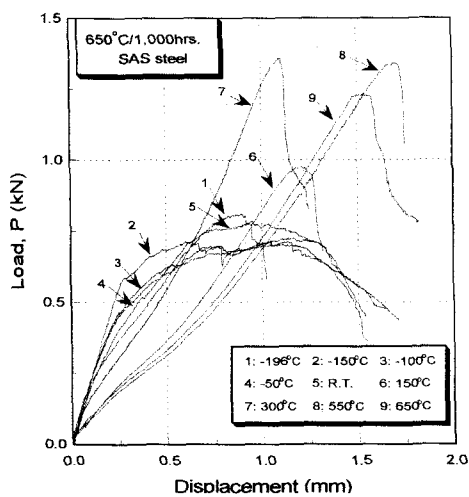
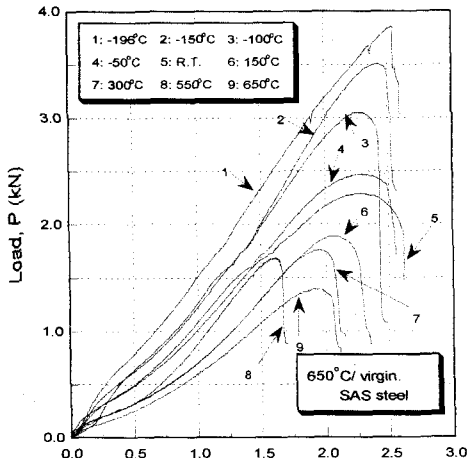


Fig. 8 EDX analysis results for aged material

가 17,779에 상당하는 500 °C/1,000hrs. 시효재까지의 표면은 피막형성에 의해 부동태화 상태로 되어 있기 때문에 부식면을 관찰할 수 없었다. 반면에 그 이상의 열이력을 가진 500 °C/10,000hrs. 시효재에서는 약간의 입계 석출물들이 출현하고 있으며, 650 °C/240hrs. 열화재 시험편의 경우는 입계를 따라 구상 석출물이 현저하게 되어 결정립을 명확하게 구분할 수 있다. 특히 650 °C/1,000hrs. 시효재는 입계뿐만 아니라 입내에서도 석출물들이 관찰되어 입내 취화가 심각하게 진행되었음을 지적하고 있다. 이같은 결과는 앞서 650 °C/1,000hrs. 시효재의 조직관찰 및 경도 측정 결과와 좋은 일치를 보이고 있다.

이들 입계 부식물들은 오스테나이트계 스테인리스강의 재질열화의 원인으로 보고되는 탄화물, 질화물 또는  $\sigma$  및  $\eta$  상으로 생각되며, 이를 보다 명확히 하기 위해 EDX분석을 행하였다. Fig. 8의 EDX 분석결과에서 알 수 있듯이 입계 석출물에서 Mo과 Cr이 검출되고 있어 분극시험에서의  $I_{pp}$ 의 상승은 탄화물( $M_{23}C_6$ )과  $\eta$  상(Laves상 :  $Fe_2Mo$ )과 같은 입계 석출물들에 의해 부동태 피막의 불안정에 의한 탄화물 및  $\eta$  상의 용해에 의한 것임을 확인할 수 있다. 齊藤喜久 등은<sup>(2)</sup> 과열기 튜브재인 오스테나이트 스테인리스강을 대상으로 KOH 전해액을 사용하여 전기화학 분극실험을 통해 180mV와 250mV 부근에서의 전류밀도값은 각각  $M_{23}C_6$ 와  $\eta$  상의 석출과 관련된다고 보고하고 있다. 따라서, 전위값에 있어서

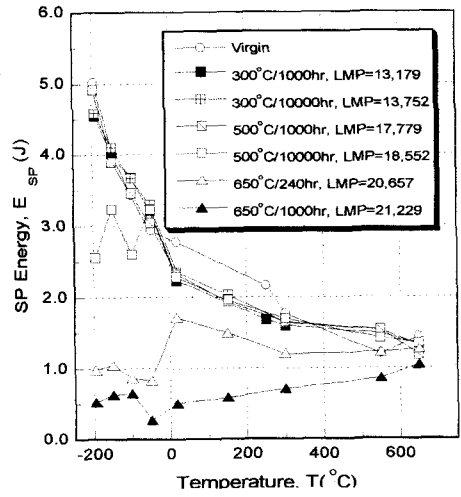


**Fig. 9** Load-displacement curves for virgin and 650°C/1,000hrs. aged material

다소 차이는 있지만 본 연구에서 얻어진 약 200mV에서의  $I_{p1}$ 의 증가와 350mV 부근의  $I_{p2}$ 의 출현은  $M_{23}C_6$ 와  $\eta$  상의 석출에 의한 결과로 사료된다. 일반적으로 전위상에 석출하는 미세한  $M_{23}C_6$ 는 크리프 강도를 현저하게 높이지만<sup>(4)</sup>,  $\eta$  상의 석출은 고용강화작용을 하는 고용 Mo양 및 입내  $M_{23}C_6$ 의 석출밀도를 감소시켜 크리프강도를 감소시킨다고 알려져 있다<sup>(5)</sup>. 따라서, 본 연구에서 얻어진 결과는 급후 SAS강의 재결정화에 따른 크리프 강도 해석에 있어 중요한 자료로 될 것으로 생각된다.

### 3.3 SP시험에 의한 기계적 성질 평가

SAS강 신재와 시효재를 대상으로 SP 저온 및 고온 시험을 행하여 얻은 대표적인 하중-변위곡선을 정리하여 Fig. 9에 나타내었다. 먼저 저온 SP시험



**Fig. 10** Temperature dependence of the SP energy for SAS steel

결과를 살펴보면 신재의 최대하중( $P_{max}$ )은 -196°C에서 최대값을 보인 후 시험온도가 실온으로 됨에 따라 점차 저하하고 있다. 이와같이 저온인 -196°C에서 파괴하중이 최대값을 보이는 것은 스테인리스강의 고인성 특성과 저온 강도를 개선하기 위해 첨가된 질소(N)의 고용강화 효과에 기인한 것으로 사료된다<sup>(1)</sup>. 특히 시험재중 가장 크게 재결정화가 발생했을 것으로 추정되는 650°C/1,000hrs. 시효재의 파괴저동은 신재 및 다른 열화재에서 관찰된 것과는 큰 차이가 있음을 관찰할 수 있다. 그러나, 시험온도가 고온(실온~650°C)으로 됨에 따라 신재와 열화재의 최대 하중값의 차이는 크게 관찰되지 않았다.

Fig. 10은 시효에 따른 재결정화를 평가하기 위해 SP 하중-변위곡선의 아래면적으로 계산한 SP에너지( $E_{sp}$ )를 시험온도에 따라 정리한 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 SAS강 신재의  $E_{sp}$ 는 시험온도의 저하와 더불어 증가하는 반면에 시효재는 뚜렷한 감소를 보이고 있고, 신재와 시효재의  $E_{sp}$ 는 -196°C의 시험온도에서 가장 큰 차이를 보이고 있다. 이같은 결과는 앞선 EDX분석 결과에서 보인 입계 탄화물과  $\eta$  상에 의해 저온 취성이 심화되었기 때문으로 생각된다. 본 SAS강의 신재 및 열화재에 있어서 시험온도의 범위에서 에너지의 차이가 관찰되지 않아서 연성-취성 전이온도를 구할 수 없었다. 따라서, -196°C에서의 파괴에너지를 기준으로하여 재결정화도를 비교해 보면, 저온에서 단·장시간의 시효재에서는 재결정화가 그다지 발생되지 않고 있지만 시효온도가 고온으로 됨에 따라 재결정화가 심각하게 발생하고 있음을 알 수 있다. 특히 LMP가 20,657

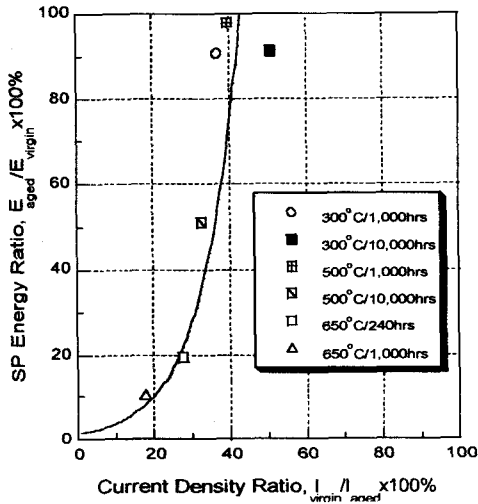


Fig. 11 Relationship between current density ratio and SP energy ratio

이상인 650°C에서의 시효재의 경우는 SAS강의 기계적성질이 급격히 저하함을 알 수 있다. 이같은 시험 결과는 앞서 설명한 정도 및 전기화학 시험결과들과 잘 일치하고 있다.

#### 3.4 재료의 전기화학 특성에 의한 재질열화 진단법

일반적으로 SP시험에 의한 재질열화 평가는 각 시험재료의 연성-취성 천이온도  $[DBTT]_{SP}$ 를 구한 후 신재와 각 열화재의  $[DBTT]_{SP}$ 의 차이를 열화 손상도  $\Delta[DBTT]_{SP}$ 로 정의하여 행해지고 있다. 그러나, 본 시험재의 경우 Fig. 10에서 알 수 있듯이 신재 및 시효재 모두에서 뚜렷한 연성-취성 천이온도를 구할 수 없었기에 시효에 따른 기계적 성질의 감소가 가장 뚜렷하게 나타난 -196°C에서의  $E_{SP}$ 를 사용하여 재질열화도를 평가하고자 하였다.

Fig. 11은 SP시험시 -196°C에서 얻어진 신재와 시효재 각각의 흡수에너지의 비( $\alpha = [\text{시효재의 흡수에너지} / \text{신재의 흡수에너지} \times 100\%]$ )와 분극시험시 얻어진 부동태화 전류밀도의 비( $\beta = [\text{신재의 전류밀도} / \text{시효재의 전류밀도} \times 100\%]$ )의 상관관계를 나타낸 것이다. 그럼에서 알 수 있듯이 양자의 시험에서 얻은 결과들 사이에는 뚜렷한 상관관계가 있음을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 SAS강이 사용되는 실기부재의 정기검사시 고온·고압부와 같은 열화에 취약한 부위를 대상으로 전기화학 분극시험을 수행하여 부동태화 전류밀도비가 약 30%이하에서는 인성저하가 현저하게 발생하는 것으로 판단할 수 있다. 따라서 향후 이러한 평가 기술은 SAS강을 사용하는 실기부

재에서 열화부위에 대한 정확한 보수 및 교체시기를 결정하는데 사용 가능할 것으로 기대한다.

## 4. 결 론

본 연구는 새롭게 그 유용성이 부각되고 있는 SAS강을 대상으로 비파괴적인 열화손상 계측법인 전기화학 분극시험에 의한 미세조직 변화에 따른 부식특성을 조사하고, 열화 손상도와외의 상관관계를 규명함으로써 다음의 결론을 얻었다.

(1) 시효 열처리된 SAS강의 재질열화의 주요 원인은 입계에 석출된 탄화물 및  $n$  상으로 판단되며, 전기화학 분극시험에서 얻어진 전류 밀도값의 상승은 이들 입계 석출물들의 용해에 의한 것으로 생각된다.

(2) LMP가 20,657이상인 SAS강 시효재에서는 재질열화가 심각히 발생하였고, 특히 기존의 오스테나이트 스테인리스강의 예민화 온도역인 650°C에서 시효처리된 재료는 가장 심각한 재질열화를 보였다.

(3) SP시험시 -196°C에서 얻어진 신재와 시효재의 흡수에너지 비( $\alpha$ )와 분극시험시 얻어진 부동태화 전류밀도의 비( $\beta$ ) 사이에 뚜렷한 상관관계가 성립하였다.

(4) SAS강이 사용되는 실기부재의 정기검사시 고온·고압부인 열화에 취약한 부위를 대상으로 계측된 부동태화 전류밀도비가 약 30%이하에서는 인성저하가 현저하게 발생하는 것으로 판단할 수 있다.

## 후 기

본 연구는 2001년도 전북대학교 Post-Doc. 프로그램의 연구지원에 의해 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

- (1) R. D. Kane, 1993, *Advanced Materials and Processes*, pp.16~20.
- (2) 齊藤喜久, 庄子哲雄, 渡邊 豊, 1991, *日本機械學會論文集(A編)*, 57卷, 538號, pp.1442-1448.
- (3) Matsushima, I., *JWS*, 1992, Vol.61, No.13, pp.144~152.
- (4) Garofaro, F., etal, *Trans. ASME*. 1961, Vol.54, pp.430.
- (5) Lai, J.K., etal, *Mater. Sci. Eng.*, 1982, vol.54, pp.123.