

研究論文

304 스테인리스강의 내식성에 미치는 붕소의 영향

안병국* · 원태연** · 이윤용** · 윤정모*** · 최병길* · 황선효*

The effect of boron on the corrosion resistance of 304 stainless steels

Ahn Byung-Guk*, Won Tae-Youn**, Lee Yun-Yong**, Yoon Jeong-Mo***,
Choi Byung-Kil* and Hwang Sun-Hyo*

Key Words : stainless steel(스테인리스강), corrosion(부식), boron(붕소), general corrosion(전면부식), intergranular corrosion(입계부식), pitting corrosion(공식), segregation(편석), precipitation(석출)

Abstracts

Effect of boron on corrosion resistance of Type 304 stainless steel has been studied. Boron tends to segregate at the grain boundaries during cooling after solution treatment, and so boron treated steel usually exhibits a ditch structure under the 10% oxalic acid test. However, it was found that the addition of 25 ppm boron in Type 304 steel has no effect on the general and pitting corrosion resistance while it has a little effect on the intergranular corrosion resistance.

1. 서론

스테인리스강은 내식성, 내열성 및 기계적 특성이 양호하므로 배관, 보일러 열교환기 및 기계구조용 소재로서 많이 이용되고 있다. 스테인리스강 중 일부 강종은 제조공정상의 열간가공성을 향상^{1,2)}, 또는 핵연료 차폐구조물의 열중성자 감속능을 향상³⁾ 시키기 위해 붕소(원소기호 B)를 소량 첨가하여 제조하고 있다. B 첨가 스테인리스강 제조상

의 주요 파라메타는 B 함량, 고용화 열처리온도 및 냉각속도 등으로서, 이들 파라메타에 따라 스테인리스강내에서 B의 존재상태가 달라지는 것으로 알려져 있다. 이에 따라 B 함량⁴⁻⁷⁾, 고용화 열처리 온도⁶⁻⁹⁾, 예민화 열처리 온도^{10, 11)} 및 냉각속도⁵⁻⁹⁾가 내식성에 미치는 연구가 수행되어졌으나, 제조조건에 따라 스테인리스강의 결정립계에서 B의 존재 상태가 변화하므로 내식성에 미치는 영향도 서로 다른 결과를 보이고 있다.

본 연구에서는 현재 국내에서 유통되고 있는 25 ppm B를 첨가한 304 스테인리스강의 내식성을

* 정회원, 한국기계연구원 용접기술연구부

** 비회원, POSCO 기술연구소 스테인리스 연구팀

*** 비회원, 전북대학교 금속공학과

검토하기 위하여 B 미첨가 스테인리스강과 대비하여 조사하였다. 또한 결정립계에 존재하는 B의 존재 상태를 확인하여 B가 편석되었을 때의 내식성 변화를 검토하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 스테인리스 소재는 두께 1 mm의 냉연 판재로서 이들의 화학성분을 Table 1에 나타내었다. B를 첨가한 스테인리스강은 국내에서 장식 및 구조용 스테인리스 강관의 제조에 널리 사용되고 있는 강종으로서 B가 25 ppm 첨가되어 있다. 이들 스테인리스 판재를 JIS의 규정¹²⁻¹⁷⁾에 준하여 전면부식시험, 입계부식시험 및 공식시험을 실시하였다. 전면부식시험은 양극분극곡선의 측정, 입계부식시험은 10% 옥살산 부식시험, 황산·황산동 부식시험(Strauss test), 65% 질산 부식시험(Huey test) 및 전기화학적 재활성화율의 측정을, 공식시험은 공식전위를 측정하였다. 공식시험의 경우에는 연마지를 이용하여 습식으로 표면 거칠기를 변화시킨 후, 표면 거칠기에 따른 공식전위의 변화도 측정하였다.

양극분극곡선, 전기화학적 재활성화율의 측정 및 공식전위의 측정에는 EG&G 사의 Potentiostat/Galvanostat model 273A 및 전해조 세트를 이용하여 실시하였으며, 보조전극은 고밀도 흑연을, 참조전극은 포화칼로멜전극(SCE)을 사용하였다.

또한 스테인리스강의 결정립계에 석출물의 석출 여부를 조사하기 위하여 400kV의 TEM을 사용하였다.

3. 실험결과

3.1 전면부식시험

전면부식은 소재의 표면 전체가 전기화학적 또는 화학적 반응에 의해 균일하게 침식당하는 것이다. 전면부식의 정도는 5% 황산용액에서 소재의 자연전위에서부터 1100mV까지 scanning 하여 얻은

양극분극곡선과 JIS G 0579에 수록된 양극분극곡선의 특성값을 비교함으로써 평가할 수 있다. 양극분극곡선 특성값에는 E_{corr} (자연전극전위), E_p (부동태화 전위), i_{in} (부동태화 전류밀도), $i_{0.4}$ (0.4V일 때의 전류밀도), $i_{1.0}$ (1.0V일 때의 전류밀도) 등이 있다. Fig. 1에 25 ppm B를 첨가한 스테인리스강의 양극분극곡선과 양극분극곡선에서 특성값의 위치를, Table 2에 본 연구에서 사용한 2종류 스테인리스강의 양극분극곡선 특성값을 나타내었다. JIS에서 특성값의 허용범위는 E_{corr} : -350~-260mV vs SCE, i_{in} : $30\mu A/cm^2$ 이내, $i_{0.4}$: $1.2\sim 2.5\mu A/cm^2$, $i_{1.0}$: $100\sim 650\mu A/cm^2$ 이므로 본 연구에서 측정한 양극분극곡선의 특성값은 JIS의 허용범위를 만족하였으며, B의 첨가 유무에 상관없이 허용범위내에서 서로 일치하고 있다.

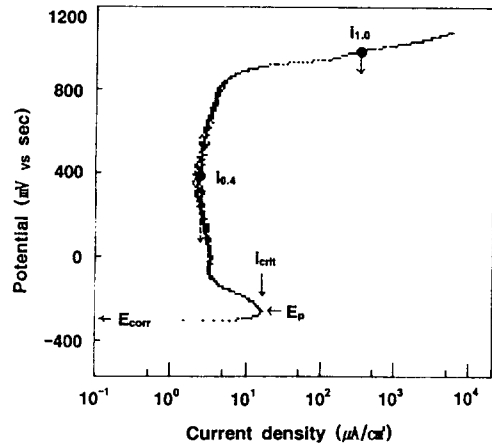


Fig. 1 Anodic polarization curve of 304 stainless steel containing 25 ppm boron in 5% H₂SO₄ at 30°C.

Table 2 Parameters of anodic polarization curves for 304 stainless steels.(304B : STS containing 25 ppm B, 304 : B free STS)

	E_{corr} (mV)	E_p (mV)	i_{in} ($\mu A/cm^2$)	$i_{0.4}$ ($\mu A/cm^2$)	$i_{1.0}$ ($\mu A/cm^2$)
304B	-310	-256	15.97	2.35	340
304	-334	-289	20	3.24	339

Table 1 Chemical compositions of 304 stainless steels(wt%).

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	N	Al	Ti	B
304B	0.050	0.60	1.05	0.025	0.001	18.37	8.62	0.16	0.08	0.036	0.009	0.009	0.0025
304	0.060	0.42	1.22	0.033	0.0011	18.07	8.25	0.23	0.21	0.032			

3.2 입계부식시험

입계부식시험은 오스테나이트계 스테인리스강의 고용화 열처리의 적정성 및 입계부식 감수성의 정도를 평가하기 위해 여러가지의 시험방법이 시행되고 있다. 본 연구에서는 10% 옥살산 부식시험, 황산·황산동 부식시험(Strauss test), 65% 질산 부식시험(Huey test), 전기화학적 재활성화율의 측정 등의 4가지 입계부식시험을 실시하였다.

10% 옥살산 부식시험은 10% 옥살산 용액중에서 전해 etching 한 후, 현미경 조직을 관찰하여 장시간 열산시험 여부를 분류하는 일종의 선별시험법이다. 10% 옥살산 부식시험한 후의 조직을 Photo 1에 나타내었다. B 미첨가 스테인리스강은 단상(step) 조직을 나타내었으나, 25 ppm B를 첨가한 스테인리스강은 홈모양(ditch) 조직을 나타내고 있다.

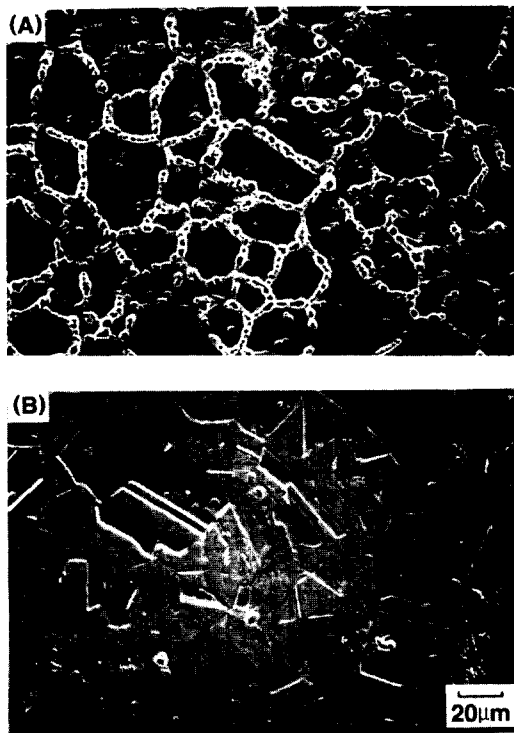


Photo 1 Microstructure of 304 stainless steels after 10% oxalic test. ((A) : STS containing 25 ppm B, (B) : B free STS).

따라서 홈모양 조직을 나타낸 B 첨가 스테인리스강은 장시간 열산시험으로 확실한 입계부식 감수성의 유무를 판별해야 한다.

본 연구에서 실시한 장시간 열산시험은 황산·황산동 부식시험과 65% 질산 부식시험으로 황산·황산동 부식시험은 정성적으로, 65% 질산 부식시험은 정량적으로 데이터를 해석할 수 있다. Photo 2에 황산·황산동 용액에서 16시간 비등시킨 후, 시편을 굽혀 굽힌 면의 머리부분을 관찰한 결과를 나타내었다. 황산·황산동 부식시험 결과, B의 첨가 유무에 상관없이 입계부식에 의한 결정의 분리는 일어나지 않고 소성변형에 의한 주름과 슬립선만이 관찰되었다. 이러한 결과는 정성적인 의미에서 입계부식에 둔감한 것으로 평가된다. 그러나, B를 첨가한 스테인리스강의 경우 Photo 3에 보인 바와 같이 결정립계를 따라 약간의 부식이 발생하였다. 황산·황산동 부식시험의 시험조건은 스테

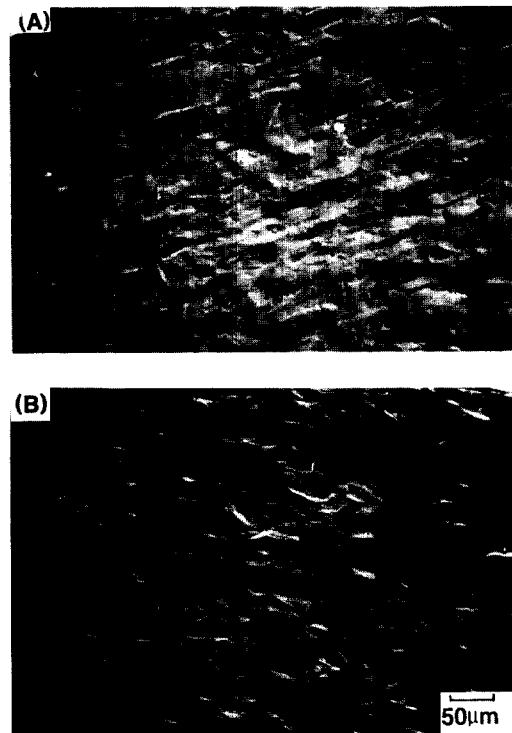


Photo 2 Microstructure of stainless steels after Strauss test. ((A) : STS containing 25 ppm B, (B) : B free STS).



Photo 3 Microstructure of stainless steel containing 25 ppm B after Strauss test.

인리스강의 활성태와 부동태의 경계영역에 해당하는 것으로 이러한 조건에서 B 첨가 스테인리스강의 결정립계가 황산·황산동 용액에 의해 약간 부식되었음을 알 수 있었다.

Table 3에 65% 질산 용액에서 48시간을 5회 비등시킨 후, 각 회마다 감소된 무게의 변화를 나타내었다. 65% 질산 부식시험의 결과에서도 두 소재 모두 JIS G 0573에 나타난 허용기준을 충분히 만족하였으나, 3회 이상에서는 B를 첨가한 스테인리스강이 미첨가강에 비하여 무게감량이 다소 증가하였다. 한편 예민화 열처리(650°C×2시간)를 실시하면 무게감량은 1회부터 현저히 증가하여 입계부식 감수성이 높아짐을 알 수 있었다.

Table 4에 전기화학적 재활성화율을 측정된 값을 나타내었다. 전기화학적 재활성화율은 cyclic polarization curve에서 측정된 activation 상태의 최대양극전류밀도(i_a)와 reactivation 상태의 최대양극전류밀도(i_r)의 비(i_r/i_a)로서 나타내고 있다. 304 스테인리스강의 재활성화율은 2% 이하의 값이면 단상조직이나 혼합 조직을 가지므로 입계부식에 둔감하다고 보고¹⁶⁾하고 있다. 따라서 전기화학적 재활

Table 4 Electrochemical reactivation ratio(%) of 304 stainless steels.(304B : STS containing 25 ppm B, 304 : B free STS)

Material	$i_a(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$i_r(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	Reactivation ratio(%)
304B	1.63×10^6	2.70×10^4	1.66
	1.60×10^6	2.68×10^4	1.68
304	1.04×10^6	1.30×10^4	1.24
	1.25×10^6	1.40×10^4	1.14

성화율도 B의 유무에 상관없이 2% 이하의 값을 가지므로 모두 입계부식에 둔감하다고 할 수 있다. 그러나, 재활성화율도 B를 첨가한 스테인리스강이 미첨가 강에 비하여 약간 높았다.

3.3 공식시험

공식은 주로 염화물 환경에서 부동태 피막의 일부가 가공 등에 의해 파괴될 때 그 주위의 국부 전위차에 의해 발생하는 부식이다. 이러한 공식은 건축용 외장재나 구조용 파이프를 대기중에 장시간 방치할 경우 생성될 수 있다. 구조용 스테인리스 파이프의 녹발생은 주로 공식에 의해 주도되는 것으로 알려져 있다.

Table 5에 3.5% NaCl 용액내에서 공식전위(mV vs SCE)를 측정된 결과를 나타내었다. 공식전위는 3.5% NaCl 용액중에서 시료의 자연전위 상태부터

Table 5 Variation of pitting potential at different surface roughness for stainless steels.(304B : STS containing 25 ppm B, 304 : B free STS)

Pitting Potential (mV vs SCE)		
Material	304B	304
Roughness		
# 220	191,210,220	198,201,227
# 800	270,280,245	250,256,277
buff polishing	312,329,348	315,324,353

Table 3. Weight loss of 304 stainless steels after Huey test.(304B : STS containing 25 ppm B, 304 : B free STS and 304B-S : STS containing 25 ppm B sensitized at 650°C×2h)

Testing Time (1 change : 48h)	JIS level		304B	304	304B-S
	\bar{x}	σ			
1 charge	0.22	0.026	0.172	0.181	2.782
2 charge	0.22	0.023	0.163	0.159	5.381
3 charge	0.24	0.021	0.170	0.158	6.313
4 charge	0.29	0.035	0.186	0.157	
5 charge	0.32	0.037	0.212	0.154	

(weight loss : g/m²/h)

400mV까지 전위를 scanning 하는 동안 전류밀도가 $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에 달하였을 때의 전위값으로 정의한다. 본 연구에 사용된 두 소재 모두 14~20 사이의 표준편차를 가지고 있으며, 표면 거칠기가 거칠어짐에 따라 공식전위 값은 낮아졌다. 그러나 B의 첨가에 따른 공식전위의 변화는 찾아 볼 수 없었다.

4. 고 찰

본 연구에서 실시한 304 스테인리스강의 내식성은 전면부식시험과 공식시험의 경우, B의 유무에 상관없이 차이를 발견할 수 없었다. 그러나, 입계부식시험의 경우 25 ppm B를 첨가한 스테인리스강은 10% 옥살산 부식시험에서 홈모양 조직을 나타내고 있다. 또한 장시간 열산시험에서도 JIS의 허용범위를 만족하고 있으나, B 미첨가 스테인리스강에 비해 약간 열등하였으며, 전기화학적 재활성화율의 측정에서도 같은 결과를 보이고 있다.

25 ppm B 첨가 스테인리스 열연강판을 소재로 분석한 연구²⁾에 의하면, 열간압연, 고용화 열처리 중에 입계에 편석되어 있던 B가 냉각과정중(Fe·Cr)₂B로 석출하여 10% 옥살산 부식시험을 실시할 경우 냉각과정에서 생성된 석출물이 녹아나 Photo 1의 (A)에 나타난 것과 유사한 홈모양 구조로 관찰된다. 이러한 결과로부터 장시간 열산시험에서도 B 첨가 스테인리스강이 미첨가 소재에 비하여 입계부식 가능성이 약간 높은 것으로 보고하고 있어 본 연구와 유사한 결과를 보이고 있다.

그러나 Photo 4에 나타난 바와 같이 본 연구에서 사용한 25 ppm B를 첨가한 스테인리스강을 투과전자현미경으로 관찰한 결과 결정립계에는 어떠한 석출물도 관찰되지 않았다.

B 첨가 스테인리스강중의 B는 B의 함량, 열처리 조건 및 냉각속도 등의 변화에 따라 결정립계에 철·크롬 붕화물 혹은 크롬 탄화물 상태로 석출하거나 결정립계에 편석하게 된다. B 첨가 스테인리스강의 결정립계에 존재하는 석출물은 M_2B , M_3B_2 , M_3B_3 (M은 Fe, Cr, Mo)중 주로 M_2B 형태로 석출되는데 관찰된 크기는 $100\mu\text{m}$ 이상³⁾이었다. 입계에 M_2B 상태로 석출되면 석출물 주위의 크롬 농도가 감소되어 크롬 결핍층이 생성된다. 그러나 이때 결정립계에서 감소하는 크롬 농도는 크롬 탄화물(Cr_{23}C_6)에 비하여 작다고 보고⁴⁾하고 있다. 그럼에도 불구하고 결정립계에서의 크롬 농도의 감



Photo 4 TEM micrograph of grain boundaries for stainless steel containing 25 ppm boron in as-received condition.

소는 입계부식 감수성을 증대시키는 원인이 될 수 있다.

예민화 온도 구간에서 열처리할 경우 7 ppm 정도까지의 B는 입계의 격자 결합을 메워 주는 역할을 하므로 크롬 탄화물의 석출을 지연시켜 입계부식 감수성을 감소시킨다. 그러나, 7~40 ppm 사이에서는 결정립계의 석출이 증가하므로 입계부식 감수성을 증대시키나, 그 이상의 경우에는 탄화물(Cr_{23}C_6)보다는 붕화물(M_2B) 상태의 석출을 선호하므로 입계부식 감수성을 저하시킨다고 보고⁵⁾하고 있다.

B의 편석은 고용화 열처리 온도가 높을수록, 냉각속도가 아주 빠르거나 아주 늦지 않는 중간 정도($10^1\sim 10^2\text{C}/\text{s}$)에서 극대화된다고 보고하고 있어 B의 편석은 고용화 열처리 온도와 냉각속도에 상당히 민감함을 알 수 있었다.

본 연구에서 사용한 스테인리스강은 고용화 열처리를 $1180\sim 1200\text{C}$ 에서 실시하였으며, 400C 까지의 냉각속도는 $70\text{C}/\text{s}$ 정도이다. 이러한 조건은 Photo 4에 나타난 결정립계의 관찰 결과와 Williams⁶⁾, Karlsson⁷⁾ 등의 연구결과로부터 스테인리스

강종의 B는 원자나 cluster 상태로 결정립계에 편석되어 있을 것으로 추정된다.

B 첨가 스테인리스강 중의 B가 결정립계에 원자 상태나 cluster 상태로 편석된 경우 입계부식 감수성에 대하여는 스테인리스강 중의 B 함량, 고용화 열처리온도 및 시험방법 등에 따라 서로 상이한 결과를 보이고 있으며, 고배율 전자현미경에 의해 석출물의 유무를 판정한 후, 부식 시험을 수행한 예는 찾아보기 어렵다.

따라서 본 연구에서는 304 스테인리스강의 결정립계에 편석된 B가 입계부식 감수성에 미치는 영향을 검토하기 위하여, B 미첨가 스테인리스강에 B를 확산시켜 10% 옥살산 부식시험으로 입계부식 감수성을 평가하였다. B의 확산은 두께 3mm의 B 미첨가 스테인리스강의 표면에 325 mesh의 B를 도포하여 10^{-4} torr까지 배기시킨 후, 고순도의 Ar 가스를 흘리면서, 1130°C에서 2시간 유지한 후, 어떠한 석출물도 생성될 수 없도록 물속에 급랭하였다.

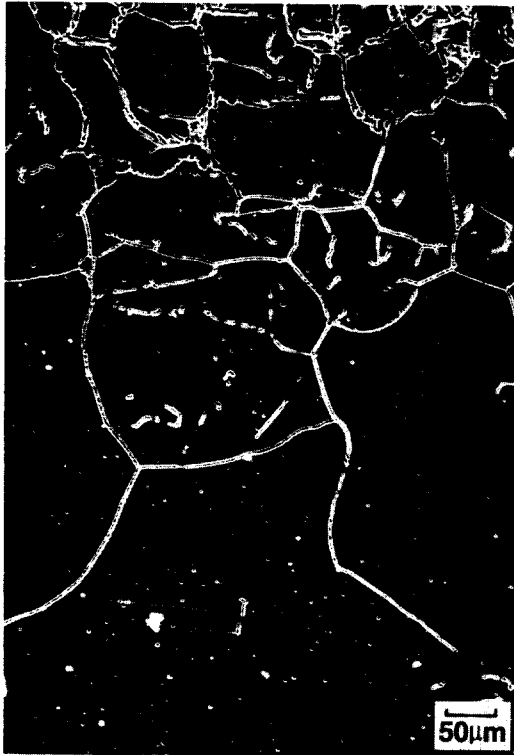


Photo 5 Microstructure of boron free 304 stainless steel which boron was diffused from the surface coated after 10% oxalic test.

이때의 냉각속도는 300°C/s였다.

표면으로부터 강제 확산된 B는 주로 결정립계를 통하여 시편의 내부로 확산되므로 시편의 표면 부근 특히 결정립계에는 B의 농도가 높고, 내부는 B의 농도가 낮거나 거의 없는 상태로 표면과 내부 사이에는 B의 농도구배를 가질 것이다. Photo 5에 B를 확산시킨 시편 단면의 10% 옥살산 부식 시험한 후의 조직을 나타내었다. B가 도포된 표면과 가까운 부분은 결정립이 미세화되어 있고, 결정립계가 심하게 부식되었으나, 판재의 내부로 갈수록 부식 정도가 미미하였다. 이와 같은 결과로부터 결정립계중의 B 양과 입계부식성 사이에는 편석된 B의 양이 증가할수록 입계부식성이 나빠짐을 알 수 있었다.

따라서 본 연구에서 사용한 스테인리스강은 열간 압연 및 고용화 열처리 등에 의해 B가 입계에 편석²⁾되며, 70°C/s 정도의 냉각속도에서 입계에 B의 편석이 극대화⁶⁻⁸⁾되므로, 10% 옥살산 부식시험에서 B가 편석된 입계가 부식되어 홈모양 조직을 나타내는 것으로 생각되며, 입계부식 감수성은 B가 첨가되지 않은 스테인리스강보다 약간 열등할 것으로 생각된다.

5. 결 론

304 스테인리스강의 붕소 첨가에 따른 내식성을 검토하기 위하여 붕소를 25 ppm 첨가한 강과 첨가하지 않은 강을 준비하여 각종 부식시험 및 조직을 관찰하여 얻어진 결과는 아래와 같다.

1. 전면부식특성 및 공식특성은 붕소 유무와 상관관계가 없었다.
2. 입계부식특성은 두 소재 모두 JIS의 허용범위를 만족하였으나 붕소를 25 ppm 첨가함에 따라 내입계부식성이 약간 저하되었다.
3. 붕소를 첨가한 스테인리스 소재가 10% 옥살산 부식시험에서 홈모양 조직을 나타내는 것은 석출물에 기인한 것이 아니라 입계에 붕소가 편석하여 일어난 것으로 추정된다.

참 고 문 헌

1. B.J.Thomas and G.Henry : Boron in steel, ed. by S.K.Banerji and J.E.Morrals, Warrendale, Pa USA, p.80.

2. 포항종합제철(주) 산업과학기술연구소 : "Boron 첨가 STS 304 강종의 내식성", 1993. 11.
3. 大崎慶治, 川合 裕 : B含有ステンレス鋼の諸特性に及ぼすB量の影響, 日新製鋼技報, 第57號, (1987), pp.64~72.
4. J.W.Farrell and P.C.Rosenthal : How boron affects corrosion of Type 304 stainless, Metal Progress, Vol.77, No.2, (1960), pp.101~103.
5. F.P.A.Robinson and W.G.Scurr : The effect of boron on the corrosion resistance of austenitic stainless steels, Corrosion, Vol.33, No.11, (1977), pp.408~417.
6. L. Karlsson, H. Norden and H. Odellius : Non-equilibrium grain boundary segregation of boron in austenitic stainless steel-I.Large scale segregation behaviour, Acta metall., Vol.36, No.1, (1988), pp.1~12.
7. L. Karlsson and H. Norden : Non-equilibrium grain boundary segregation of boron in austenitic stainless steel-II.Fine scale segregation behaviour, Acta metall., Vol.36, No.1, (1988), pp.13~24.
8. L. Karlsson and H. Norden : Non-equilibrium grain boundary segregation of boron in austenitic stainless steel-IV.Precipitation behaviour and distribution of elements at grain boundaries, Acta metall., Vol.36, No.1, (1988), pp.35~48.
9. T.M.Williams, A.M.Stoneham and D.R.Harries : The segregation of boron to grain boundaries in solution-treated Type 316 austenitic stainless steel, Metal Science, Vol.10, No.1, (1976), pp. 14~19.
10. V.V.Levitin and V.I.Syreishchikova : On the effect of boron on the nature of the carbide precipitation in austenitic steel on tempering, Fizikal Metal Metallovdnie, Vol.7, No.2, (1959) pp.308~310.
11. J.Voeltzel and G.Henry : Influence du bore sur la sensibilite a la corrosion intergranular d'aciers derivant du type 18-10, Memoires Scientifiques Rev Metallurg, Vol. LXI, No.2, (1964) pp.123~138.
12. JIS G 0579-1983 스테인레스鋼의 아노드분극곡선測定方法
13. JIS G 0571-1980 스테인레스鋼의 10%시우산 에ッチ試驗方法
14. JIS G 0575-1980 스테인레스鋼의 硫酸·硫酸銅 腐食試驗方法
15. JIS G 0573-1980 스테인레스鋼의 65%硝酸腐食 試驗方法
16. JIS G 0580-1986 스테인레스鋼의 電氣化學的再 活性化率의 測定方法
17. JIS G 0577-1981 스테인레스鋼의 孔食電位測定 方法