

316 스테인리스강의 입계부식에 미치는 열사이클과 응력의 영향

정병호† · 김무길*

(원고접수일 : 2006년 2월 2일, 심사완료일 : 2006년 8월 31일)

Effect of Thermal Cycle and Stress on the Intergranular Corrosion in 316 Stainless Steel

Byong-Ho Jung† · Moo-Gil Kim*

Abstract : The effects of thermal cycle condition and applied stress on the intergranular corrosion in austenitic 316 type stainless steels were investigated. Specimens were solution-treated at 1100°C for one hour and then sensitized in the temperature range of 500~800°C by holding 2~300s with a various applied stresses of 0~8kg/mm². Degree of sensitization, DOS %, was measured through polarization curve by electrochemical DL-EPR test. Microstructural observations were also conducted. DOS % increased with an increase of sensitization temperature and/or holding time. Increase of applied stress resulted in increase of DOS % and more corroded surface because of acceleration of intergranular corrosion and fine grain size due to the stress. Cr depleted zone near grain boundary was observed. The amount of depletion was profounded with an increase of sensitization temperature, holding time and applied stress. M₂₃C₆ carbides were precipitated discontinuously at grain boundary. However, its amount was relatively small in the thermal cycle condition of 800°C, 300sec and 4kg/mm².

Key words : 316 type stainless steel(316 스테인리스강), Intergranular corrosion(입계부식), Thermal cycle and stress(열사이클과 응력), Degree of sensitization(예민화도), DL-EPR test(DL-EPR 시험)

1. 서 론

304와 같은 일반적인 오스테나이트계 스테인리스강은 통상 500~800°C의 예민화 온도 범위에 가열되고 서냉 되면 과포화의 M₂₃C₆ Cr 탄화물로 되어 주로 입계에 석출되므로 입계 근방에는 Cr이 고갈(Depletion)되어 산성 분위기에서 급격히 입

계부식을 받아 재료의 내식성에 악영향을 미치는 소위 입계 예민화(Sensitization) 현상이 발생하며, 또 이러한 온도 범위에서 장시간 가열되고 서냉될 때에는 더욱 내식성이 열화 하는 것으로 알려져 있다.^[1] 최근까지 오스테나이트계 스테인리스강의 입계부식은 이러한 현상이 잘 나타나는 500~800°C의 온도 범위에서 장시간 유지시킴에

† 책임저자(부경대학교 신소재공학부), E-mail: metjhb@pknu.ac.kr, Tel: 051)620-1478

* 부경대학교 신소재공학부

따른 연구 결과가 대부분이지만^{[2],[3]} 이러한 온도 범위에서 단시간 유지하는 열사이클과 더불어 응력이 동시에 추가되는 경우의 입계부식 현상에 대한 연구는 거의 보고되지 않고 있다. 열사이클에 응력을 동시에 추가하여 입계부식을 재현한 연구로는 304 스테인리스강에서만 일부 보고^[4] 되어 있는데, 이러한 연구에서도 입계부식의 시험법으로 장시간이 소요되는 산 용액의 침지 시험에 의한 부식 감량 측정법으로만 조사한 것이라 실제 입계부식 현상이 미세한 경우에는 이의 분석이나 해석이 상당히 어렵고, 또 시험 방법에 있어서도 전기화학적 시험에 비해 명확한 결과를 얻지 못하게 된다.^{[5],[6]} 한편, 여러 연구에서도 장시간 예민화 열처리된 304 스테인리스강의 입계 예민화 현상^[2] 들에 대한 것과 316 스테인리스강도 각종 산에 대한 전면부식이나 공식에 대한 것^[7] 이 대부분이라 304보다 내식성이 우수한 316 스테인리스강의 전기화학적 입계부식에 미치는 단시간의 열사이클 및 부가응력의 영향을 재현한 연구는 없다. 따라서 본 연구에서는 내식성 향상을 위해 몰리브덴(Mo)을 함유시켜 화학 장치나 중요 내식용 공업장치 및 부품 등에 다용^[8] 되는 316 스테인리스강에 대하여 직접 용접을 하지 않고 단시간의 열사이클과 부가응력을 글리블(Gleeble) 장치에서 재현시켜 입계 예민화가 발생하는 용접 열영향부(HAZ) 영역과 유사한 시험편을 제작한 후, 기존의 침지부식 시험보다 더 정확한 자료를 제공할 수 있고 또 미세한 입계부식에 대한 예민화 현상을 쉽게 파악할 수 있는 전기화학적 DL-EPR(Double Loop Electro-Potentiodynamic Reactivation) 시험 방법^[9] 을 이용, 입계부식에 미치는 단시간의 열사이클과 부가응력의 영향을 조사하여 입계 예민화도(Degree of sensitization, DOS %)를 계산하고 이를 통하여 316 스테인리스강 입계부식의 예민화 현상에 대한 기초 자료를 제공하고자 하였다.

2. 사용 재료 및 실험 방법

2.1 사용 재료 및 열처리

실험에 사용된 재료는 표 1과 같은 화학조성을 가진 인발 압연된 직경 10 mm의 316 스테인리스

강 봉재로써, 진공 분위기에 1100℃ 1시간 용체화 열처리(냉각은 로 내에서 N₂ 가스로 급냉)하여 석출되어 있는 모든 탄화물들을 기지 내에 고용시키고 오스테나이트 단상 조직으로 된 것을 열사이클 처리 시험편으로 준비 하였다.

Table 1 Chemical composition(wt.%) of STS 316 stainless steel

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
0.05	0.51	1.36	0.03	0.02	10.1	16.6	2.24	bal.

2.2 열사이클 재현 시험

열사이클 재현 시험은 열 동역학적 재현 시험 장치(Thermal Dynamic Simulator)인 Gleeble 3200을 이용하였다. 이 장치는 용접 열영향부의 재현 뿐 아니라 고온 인장 시험, 용융 및 응고, 고온 연성 시험, CCT와 CHT 측정 등 매우 다양한 시험이 가능하며 가열/냉각 시스템은 저항 발열 방식이고 하중 부가 시스템은 Servo motor 방식으로 모든 시스템은 컴퓨터에 의해 제어된다. 시험편의 최고 가열 온도는 오스테나이트계 스테인리스강의 입계부식 예민화 온도로 알려져 있는 500~800℃의 온도 범위에서 100℃ 간격으로 4가지를 선정하였다. 온도의 측정을 위해 우선 직경 10mm의 봉재를 재현 장치에 적합한 크기로 절단하여 장착하고, 퍼커션 용접기로 CA 열전대를 시험편 중앙부에 부착시켰다. 또 예민화 온도에서의 유지 시간은 단시간의 영향을 알아보기 위하여 2, 30, 60, 300초의 4가지로 각각 변화시켰으며, 또 예민화 온도까지의 가열 속도는 모든 열사이클 시험에서 20℃/sec로 일정하게 하였고, 각 예민화 온도에 소정 시간 유지 후 냉각은 상온까지 약 4℃/sec의 일정 냉각 속도로 서냉에 가깝도록 하였다. 특히 열사이클과 동시에 응력을 추가하는 경우는 시험편의 양단에 나사를 가공하여 시험편 Grip부가 실제 발생하는 열적인 변형 외에 다른 부가적 변형이 일어나지 않도록 주의 하였고, 시험 장치의 부가 하중은 시험편의 단면적으로 계산하여 각각 4, 6, 8 kg/mm²으로 변화시켰는데, 이 때 부가 응력은 예민화 온도에 도달하기 전부터 추가하여 시험편이 상

온으로 냉각이 완료될 때까지 일정하게 유지하도록 하였다.

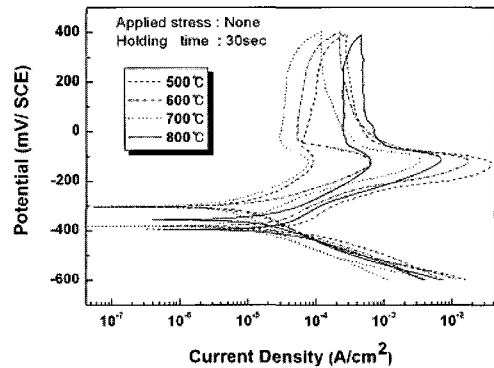
2.3 전기화학적 입계부식 시험

입계 예민화도 측정을 위한 전기화학적 DL-EPR 분극시험은 미국 EG & G사의 Model 273 Potentiostat/Galvanostat을 사용하였다. 전해 용액은 오스테나이트계 스테인리스강의 전기화학적 입계부식 시험에 대부분 사용되며, 또 Cr이 결핍된 입계를 재활성화 시키는 KSCN(Potassium Thiocyanate)을 첨가한 0.5M H₂SO₄ + 0.01M KSCN 혼합 용액을 사용하였으며, 표준전극은 포화감홍전극(SCE), 대극은 고밀도 탄소봉을 사용하였다. 또한 전해액의 유지 온도는 30℃로 일정하게 하였고, 분극시험시 전해액 중에 존재하는 산소가 산화제 역할을 하는 것을 방지하기 위해 질소 가스를 사용하여 탈기하였다. DL-EPR 분극시험을 위해 장착된 시험편(Cell 크기인 직경 12mm를 맞추기 위해 적절 크기로 절단 후 냉간 마운팅하고 또 표면 상태를 동일하게 하여 시험하기 위해 #1200의 에머리지로 연마하고 초음파 세척까지 실시)은 -700mV(SCE)의 음분극 전위를 10분간 유지하여 표면의 산화물이나 불순물의 영향을 제거한 후 약 10분간 자연부식 전위의 상태로 유지하였다. 그리고 자연부식 전위보다 -50mV 낮은 전위로부터 100 mV/min의 일정 주사속도로 +400 mV까지 양분극시키고, 그 후 동일 주사속도로 역주사 시켜 재활성화 시키고 양극전류가 제로가 되는 전위에서 시험을 완료하였다. 이 때 나타나는 분극곡선에서 양극주사시의 부동태화를 위한 한계 전류밀도 값 I_a와 역주사시의 최대 전류밀도 값 I_r의 전류밀도 비(ratio), 즉 I_r/I_a의 비로 입계부식의 정도를 나타내는 예민화도(DOS %) [6], [9]를 계산 하였다.

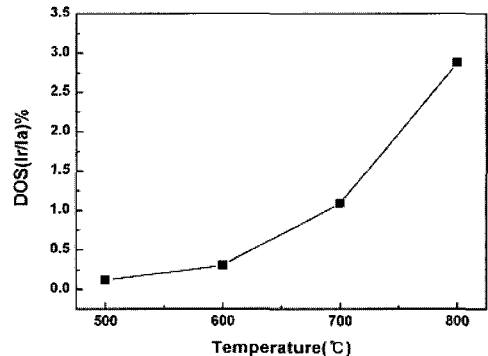
2.4 조직관찰 및 분석

열사이클 및 응력이 부여된 시험편은 각각 절단하여 연마 및 에칭(염산 10ml + 질산 20ml + 초산 30ml + 글리세린 5ml의 혼합액)하고 열사이클

에 따른 조직과 결정립 크기를 광학 현미경으로 관찰하였으며, 또 입계 근방의 Cr 고갈 현상을 알아보기 위하여 EPMA-1600으로 Cr 농도를 선분석하여 모재와의 Cr 농도 차이를 정성적으로 비교하였다. 또한 입계에 석출된 Cr 탄화물은 부식시험 전에 박막 시편을 제작하여 STEM(JEOL사, JEM-2010)을 이용하여 관찰하였으며, 부식시험 후의 표면 조직은 SEM을 이용하여 관찰하였다.



(a)



(b)

Fig. 1 Polarization curves of DL-EPR test in 0.5M H₂SO₄+0.01M KSCN solution(a) and DOS%(b) in specimens sensitized at different temperature

3. 시험 결과 및 고찰

3.1 입계부식에 미치는 예민화 온도의 영향

Fig. 1의 a와 b는 유지 시간이 30초로 일정하고 응력이 부가되지 않은 경우의 예민화 온도에 따른

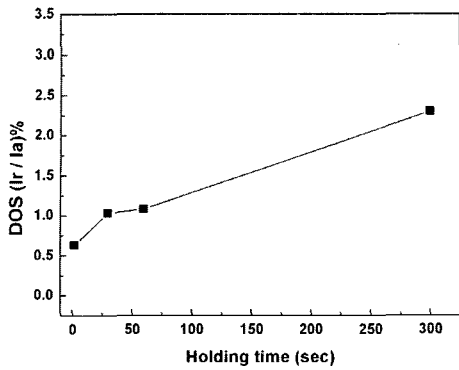


Fig. 2 DOS% in specimens sensitized for different time(sensitization temp.; 700°C, applied stress; none)

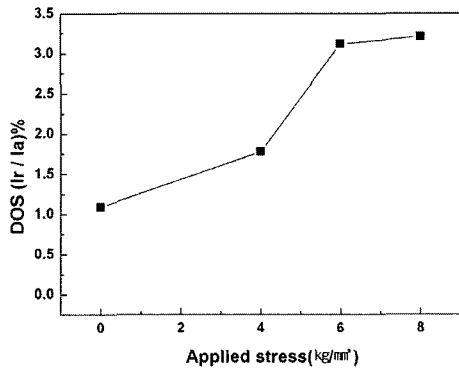


Fig. 3 DOS% in specimens sensitized with different applied stress(sensitization temp.; 700°C, sensitization time; 30sec)

DL-EPR 분극곡선과 이를 이용하여 계산한 입계 예민화도 DOS %를 각각 나타낸 것이다. DL-EPR 분극곡선에서 일정 주사속도로 양극주사시 측정된 Ia 값은 부동태화를 위한 한계전류밀도이며, 그 이상의 양분극 전위에서는 부동태 피막이 형성되면서 부동태 유지 전류밀도는 급격히 감소하게 된다. 그리고 +400mV의 정해진 최고점 전위에서 역주사함에 따라 초기 주사시에 측정된 양극분극곡선 즉 부동태 영역과 활성태 영역이 같은 형태로 측정되었으며, 다만 부동태전류밀도와 한계 전류밀도값(Ir)은 예민화 온도에 따라 각기 다른 값을 나타내었다. 이와 같이 Fig. 1의 b에서는 유지 시간이 일정시 예민화 온도가 높을수록 입계 예민화도(DOS %)가 증가하는 경향으로 나타남을 알 수 있다. 또

한 500~600°C에 비해 700°C와 800°C는 Ia와 Ir 값의 차이가 적어 DOS %가 높게 나타나 있다. 이러한 이유는 700°C와 800°C의 경우가 부동태 피막이 형성되기 전과 형성된 후의 시험편 표면이 거의 일치함을 의미하기 때문에 예민화가 많이 일어나 입계부식이 증가된 것이라고 생각된다. 한편, Ia와 Ir 값의 차이가 많이 나타난 500°C와 600°C의 경우는 부동태 피막이 상대적으로 치밀한 것을 의미하기 때문에 예민화가 적게 진행되어 700°C와 800°C의 경우보다 입계부식이 적게 나타난 것으로 볼 수 있다. 이러한 경향은 그림에 나타내지 않았지만 유지 시간이 300초로 증가되어도 유사한 경향을 나타내었다.

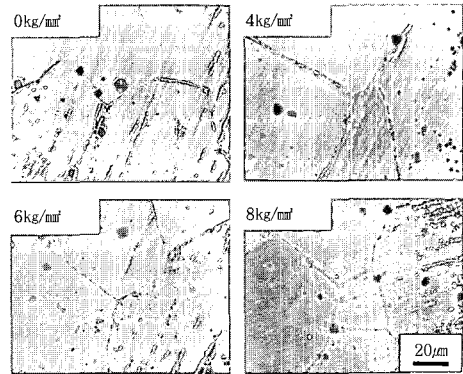


Fig. 4 Scanning electron micrographs of corroded surface after DL-EPR test in specimens sensitized with different applied stress(sensitization temp.; 700°C, sensitization time; 30sec)

3.2 입계부식에 미치는 유지 시간의 영향

Fig. 2는 예민화 온도가 700°C로 일정하고 부가 응력을 주지 않은 경우에 측정된 DL-EPR 분극곡선을 이용하여 계산한 입계 예민화도 DOS %를 나타낸 것이다. Fig. 2에서와 같이 일정 예민화 온도에서도 유지 시간이 증가함에 따라 입계 예민화도는 증가하는 경향을 나타냄을 알 수 있다. 즉, DOS %는 유지 시간이 2초에서는 매우 적고 무시할 수 있는 정도이나, 30초부터 증가하기 시작하여 300초로 유지 시간이 증가하면 예민화도가 상대적으로 증가하는 것을 알 수 있어 일정 예민화 온도

에서도 유지 시간의 증가는 입계 예민화도를 증가시킬 수 있다.

3.3 입계부식에 미치는 부가응력의 영향

Fig. 3은 예민화 온도 700℃, 유지 시간 30초로 일정할 경우, 부가응력에 따른 DL-EPR 분극곡선에서 계산한 입계 예민화도 DOS %를 나타낸 것이다. Fig. 3에서와 같이 부가응력의 증가로 입계 예민화도는 증가하는 경향을 나타내고 있으며, 부가응력 없이 단순한 열사이클을 부여한 경우보다 부가응력을 동시에 부여하거나 또는 부가응력이 커질수록 DOS %의 값이 더 증가됨을 알 수 있어 입계부식이 더욱 촉진되었음을 알 수 있다. Fig. 4는 일정 예민화 온도와 유지 시간에서 부가응력에 따른 DL-EPR 시험 후의 시험편 표면의 SEM 조직을 나타내었다.

Fig. 4에서 알 수 있듯이 부가응력을 부여하지 않은 경우에 비해 응력이 부가된 경우는 표면에 공식 뿐 아니라 입계 또는 입내 침식이 부가응력의 증가에 따라 더 커져 있는 형태를 보이고 있으며, 부가응력이 8kg/mm²일 때는 입계 침식이 다소 연속적이며 입계의 결정립이 탈락된 형태도 보이고 있어 일정 예민화 온도와 유지 시간에서 부가응력이 커질수록 입계부식에 영향을 더 크게 미쳤음을 알 수 있다. 이와 같이 부가응력이 입계부식을 증가시키는 이유로는 변형유기 입계 Cr 고갈 기구의 연구^[10]에서와 같이 예민화 열처리 전의 변형에 의한 스트레인이 Cr의 확산을 증가시켜 입계 석출을 가속화함으로써 입계 예민화가 증가된다는 것이 가장 일반적으로 알려진 사실이다. 그러나 본 연구와 같이 열처리 전에 변형을 부여하지 않고 예민화 열사이클과 동시에 부가한 응력에 의해서도 결정립 크기에 변화가 생겨 입계부식에 영향을 미칠 수 있다는 일부의 연구^[4]도 있어 Cr 고갈 기구만을 적용시켜 입계부식의 증가 현상을 전부 설명하기는 다소 무리가 있는 것으로 생각되었다. 따라서 부가응력에 따른 결정립 크기의 변화 요인도 아울러 조사하여 보았다. Fig. 5는 일정 예민화 온도와 시간에서 부가응력에 따른 결정립 크기를 비교하여 나타낸 것이다.

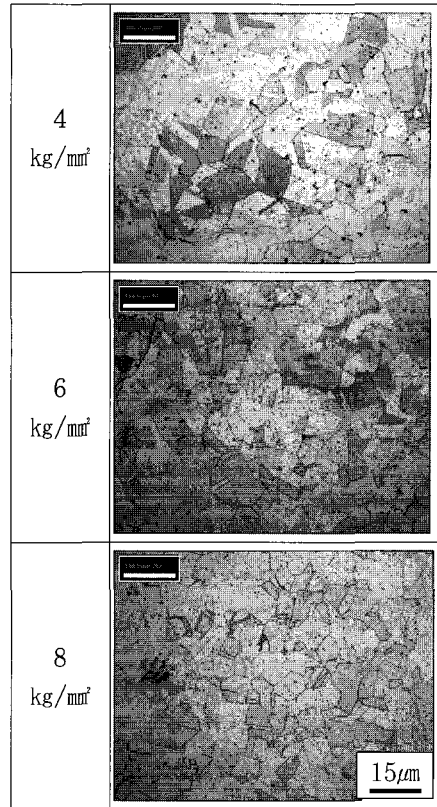


Fig. 5 Optical micrographs of specimens sensitized at 700℃ for 30 seconds

Fig. 5에서와 같이 부가응력의 증가로 결정립의 크기가 다소 미세해지는 경향을 보이고 있어 응력이 결정립 미세화에 영향을 미쳤다고 볼 수 있다. 즉, 본 연구 범위의 일정 예민화 온도와 유지 시간에서 응력이 동시에 부가될 경우 결정립의 성장이 일어나지 않고 오히려 부가응력이 증가할수록 결정립이 다소 미세해져 결과적으로 총 입계의 면적은 증가하였다고 볼 수 있다. 따라서 일정 예민화 온도에서의 유지 시간이 짧아 입계에 석출물이 매우 적게 존재할 것으로 추정되는 본 연구의 경우는 높은 에너지 영역인 입계가 입내에 비해 열악한 내식성을 가지므로 입계 석출물이 매우 적은 경우, 결정립이 미세해지면 입계가 많이 생겨 부식이 활발해진다는 일반적인 부식 이론^[11]의 설명과 같이 부가응력의 증가에 따른 결정립의 미세화는 입계부식을 증가시키는 한 요인이 될 수 있다고 생각되었다.

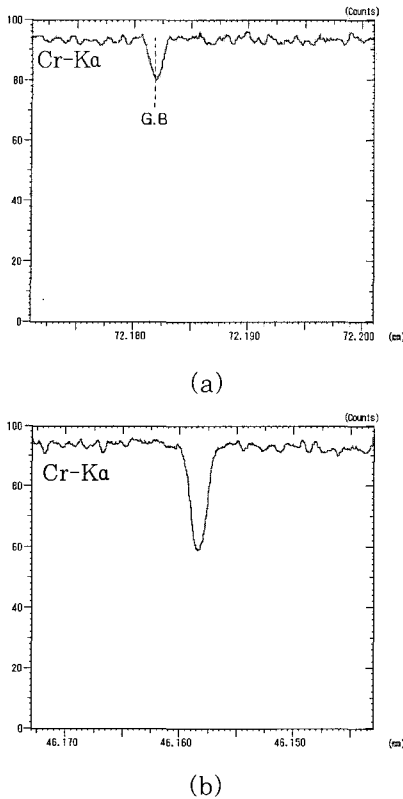


Fig. 6 Chromium concentration profiles across grain boundary in specimens sensitized at 700°C for 30 seconds(a; applied stress, none, b; 8kg/mm²)

Fig. 6은 일정 예민화 온도와 유지 시간에서 입계부식에 미치는 부가응력의 영향을 예민화의 기본 원인인 입계 근방의 Cr 고갈 현상과 관련시켜 Cr 성분을 선분석하여 비교한 것이다. 응력이 부가되지 않은 a의 경우에 비해 응력을 부가한 b의 경우는 입계 근방의 Cr 농도의 저하가 모재의 Cr 농도보다 상대적으로 크게 나타나고 있어 역시 전술한 Cr 고갈기구와 같이 부가응력이 Cr의 확산에 영향을 미쳤다고 볼 수 있다. 그러나 b의 경우에서도 Cr 고갈 정도가 크지 않기 때문에 입계에 석출되는 Cr 탄화물의 양은 적을 것으로 예측되었다. 따라서 입계부식의 원인으로 알려져 있는 Cr 탄화물을 관찰하여 Fig. 7에 나타내었다.

예측된 바와 같이 예민화 온도가 낮고 또 유지 시간이 짧거나 응력이 부가되지 않은 경우는 입계의 Cr 탄화물을 거의 관찰하기 어려웠으며, 본 연

구의 예민화 온도와 유지 시간 중 가장 높은 800°C와 300초에서 부가응력 4 kg/mm²인 경우에도 Fig. 7과 같이 입계에 형성된 Cr 탄화물의 양이 적고 또 불연속적으로 나타났다. 한편, 입계 근방의 Cr 고갈 현상을 야기 시킨 탄화물은 M₂₃C₆형 Cr 탄화물로 확인되었다.

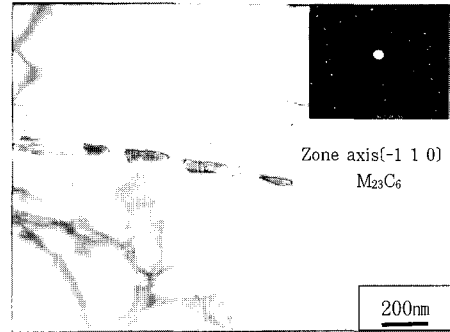


Fig. 7 Transmission electron micrograph of chromium carbides and SADP formed at grain boundary(sensitization temp.; 800°C, sensitization time; 300s, applied stress; 4 kg/mm²)

4. 결 론

오스테나이트계 316 스테인리스강의 입계부식에 미치는 열사이클과 부가응력의 영향을 전기화학적 DL-EPR 시험 방법을 이용하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 입계 예민화도(DOS%)는 예민화 온도가 증가할수록, 또 일정 예민화 온도에서 유지 시간이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다.
2. 일정 예민화 온도와 유지 시간에서 부가응력이 증가할수록 입계 예민화도는 증가하는 경향을 보였으며, 또 부식 표면의 침식도 더 크게 나타났다. 이것은 응력에 의한 입계부식의 촉진과 더불어 응력의 증가에 따른 결정립 크기의 미세화 때문으로 생각되었다.
3. 예민화의 원인으로 Cr 고갈 현상과 관련된 Cr 농도의 저하가 입계 근방에서 관찰되었으며, 이러한 현상은 부가응력의 증가로 다소 증가하였다.
4. 입계에 불연속적으로 석출된 Cr 탄화물은

M₂₃C₆형이었으며 이의 석출량은 800℃, 300초의 열사이클 및 부가응력 4 kg/mm²의 조건에서 도 비교적 적게 나타났다.

후 기

이 논문은 2005학년도 부경대학교 기성회 학술연구비에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- [1] Nobuo Fukutome, "Effect of Thermal Cycles on Corrosion Resistance in a Type of 304 Stainless Steel(Report 2)", Journal of JWS, Vol. 33, No. 9, pp. 47-54, 1964.
- [2] H. C. Choe, K. T. Moon and K. H. Kim, "Effect of Heat Treatment on Intergranular Corrosion of AISI 304 Stainless Steel", J. Corros Sci. Soc. of Korea, Vol. 21, No. 4, Dec., pp. 239-248, 1992.
- [3] P. Chung and S. Szklarska-Smialowska, "The Effect of Heat Treatment on the Degree of Sensitization of Type 304 Stainless Steel", Corrosion-NACE, Vol. 37, No. 1, January, pp. 39-50, 1981.
- [4] Koichi Uesaki, Koya Kora et al., "Effect of Thermal Cycle and Corrosion Resistance in SUS 304 Stainless Steels", Journal of JWS, Vol. 43, No. 7, pp. 56-67, 1974.
- [5] T. M. Devine, "The Mechanism of Sensitization of Austenitic Stainless Steel", Corrosion Science, Vol. 30, No. 2/3, pp. 135-151, 1990.
- [6] P. Aaltonen, I. Aho-Mantila and H. Hanninen, "Electrochemical Methods for Testing the Intergranular Corrosion Susceptibility of Stainless Steels", Corrosion Science, Vol. 23, No. 4, pp. 431-440, 1983.
- [7] 新日本製鐵 株式會社, "ステソレス鋼 技術 データ集", pp. 143-336, 昭和 57年.
- [8] 長谷川正義, "스테인리스鋼便覽", VII 선택과 응용, 世和, pp. 979-1049, 1992.
- [9] H. P. Kim, S. S. Hwang, C. K. Rhee, K. M. Kim and J. S. Kim, "A Review of Sensitization of Stainless Steel", J. Corros Sci. Soc. of Korea, Vol. 27, No. 1, pp. 52-64, 1998.
- [10] A. H. Advani, L. E. Murr et al., "Mechanism of Deformation-Induced Grain Boundary Chromium Depletion (Sensitization) Development in Type 316 Stainless Steel", Metallurgical Transactions A, Vol. 22A, December, pp. 2917-2934, 1991.
- [11] Y. H. Kim, D. Y. Ryoo and Y. D. Lee, "Effect of Grain Size on the Intergranular corrosion property of type 304 Stainless Steel", J. Corros Sci. Soc. of Korea, Vol. 21, No. 2, pp. 111-119, 1992.

저 자 소 개



정병호 (鄭柄琥)

1950년 9월생, 부산대학교 금속공학과 졸업, 부산대학교 금속공학과(공학박사), 현 부경대학교 신소재공학부 교수



김무길 (金武吉)

1946년 10월생, 인하대학교 금속공학과 졸업, 한국해양대학교 기관공학과(공학박사), 현 부경대학교 신소재공학부 교수