

이음매 없는 304L 스테인리스강관의 부식특성에 미치는 열처리의 영향

김기태 · 엄상빈 · 김영식[†]

안동대학교 신소재공학부 청정에너지소재기술연구센터, 경북 안동시 경동로 1375
(2017년 10월 23일 접수, 2017년 12월 19일 수정, 2017년 12월 21일 채택)

Effect of Heat Treatment on the Corrosion Properties of Seamless 304L Stainless Steel Pipe

K. T. Kim, S. B. Um, and Y. S. Kim[†]

Research Center for Energy and Clean Technology, School of Materials Science and Engineering,
Andong National University, 1375 Gyeongdong-ro, Andong, Gyeongbuk, 36729, Korea

(Received October 23, 2017; Revised December 19, 2017; Accepted December 21, 2017)

Austenitic stainless steels have been widely used for various systems of nuclear power plants. Among these stainless steels, small pipes with diameter less than 14 inch have been produced in the form of seamless pipe. Annealing and cooling process during the manufacturing process can affect corrosion properties of seamless stainless steels. Therefore, 12 inch-diameter of as-received 304L stainless steel pipe was annealed and aged in this study. Intergranular corrosion resistance was evaluated by ASTM A262 Practice A, C, and E methods. The degree of sensitization was determined using a DL-EPR test. U-bend method in an autoclave was used to evaluate the SCC resistance in 0.01 M Na₂S₄O₆ or 40% NaOH solution at 340 °C. As-received specimen showed relatively high degree of sensitization and intergranular corrosion rate. Carbon segregation was also observed near grain boundaries. Annealing treatment could give the dissolution of segregated carbon into the matrix. Aging treatment could induce segregation of carbon and finally form carbides. Microstructural analysis confirmed that high intergranular corrosion rate of the as-received seamless pipe was due to micro-galvanic corrosion between carbon segregation and grains.

Keywords : seamless 304L stainless steel pipe, heat treatment, carbon segregation, intergranular corrosion, micro-galvanic corrosion

1. 서 론

국내에 설치되어 가동되고 있는 원자력발전소는 월성에서 운영 중인 원자력발전소만 중수로이고 그 외에는 가압경수로 원자력발전소이다. 그 기본적인 구조는 원자로가 수직으로 위치하고 있으며 연료로는 농축우라늄을 사용하고 핵분열 반응을 제어하는 물질인 감속재료로 경수 (H₂O)를 사용하고 18 ~ 20개월 주기로 원자로를 정지시킨 후 연료를 교체하고 있다 [1,2]. 운전조건을 보면, 원자로 1차측 가동온도는 약 340 °C이고 압력은 150 kg/cm²이다. 이러한 계통에 사용되고 있는 대표적인 배관재질은 스테인리스강관으로서, 원자력 발전소에 다양하게 사용되고 있다. 배

관재 중 직경이 12인치 이하의 강관의 대부분은 이음매 없는 강관으로 사용되고 있는데 고내식/고온용 오스테나이트계 크롬-니켈 합금강관으로서 주로 외국에서 수입되고 있다.

이음매 없는 강관의 제조법에는 대량생산에 적합한 만네스만 (Mannesmann) 법과 소량다품종 생산에 적합한 프레스법이 있으며, 최근에는 만네스만법의 압연기술 향상으로 프레스법으로 제조되던 일부 재질도 만네스만 법으로 제조되고 있다 [3]. 만네스만 법은 플러그와 압연롤을 이용하는 천공압연법이다. 강봉의 중심부는 내부의 플러그와 경사를 갖는 두 개의 압연 롤에 의하여 인장과 압축이 교대로 작용하는 회전단조 효과에 의하여 구멍이 뚫리면서 강관이 성형된다. 그러나 회전단조 효과가 과잉으로 되면 중심부에 균열이 생기는 문제가 있다. 만네스만 법에서는 천공 공정으

[†] Corresponding author: yikim@anu.ac.kr

로 제조된 소관에 맨드릴 바 (mandrel bar)를 삽입하여 두께가공을 한다 [4,5].

이렇게 제조된 강관은 ASTM A312/312M의 표준에 따라 [6], 화학조성, 두께 허용차, 인장특성, 결정립 크기, 부식특성 등 여러 가지 물성에 대해서 만족해야 하며 이러한 인자들을 제어 할 수 있는 공정으로는 열처리가 있다. ASTM A312/312M의 표준에 따르면 [6], 각각의 오스테나이트 스테인리스강의 열처리 조건에 대해서 명시되어 있으며, 열처리 후 ASTM A262 Practice E 법 시험을 통해 부합 여부를 판단한다 [7]. 이 표준에 제시되어 있는 열처리 조건은 온도 조건만 제시되어 있을 뿐, 열처리 온도 유지 시간에 대한 조건은 제시 되어있지 않은 실정이다. 충분한 열처리가 되지 않았을 경우, 배관 내부에 존재하는 석출상 등이 고용화가 되지 않으며, 냉각속도 또한 느리게 되면 석출상이 생성되어 기계적 특성 및 부식특성에 악영향을 미칠 수 있다. 따라서 올바른 열처리를 위해선 충분한 시간의 열처리와 빠른 냉각속도가 필요하다.

오스테나이트 스테인리스강을 이음매없는 관으로 제작하거나 용접관을 제작하게 되면, 500 ~ 850 °C의 예민화 구간을 거치게 되므로 입계에 크롬탄화물인 Cr₂₃C₆와 2차 석출상들이 생성되면서 Cr 고갈 영역이 나타나 입계부식특성이 저하되는 문제점이 나타날 수 있다 [8-15]. 그런데 최근에 본 연구팀이 보고한 연구결과에 따르면 [16,17], 입계부식에 미치는 영향인자 중 Cr 탄화물 등이 생성되어 결정립계에 Cr 고갈영역이 형성된다면 당연히 입계부식속도가 증가하지만, 열역학적으로 Cr 탄화물 등이 생성되지 않을 정도로 약하게 예민화된 경우에도 입계부식 속도가 증가하였다. 이러한 조건에서의 입계부식 민감도는 결정립계 부근에 형성된 탄소의 편석에 기인된 부식기구를 제안한 바 있다 [17].

따라서 본 논문에서는 12인치 직경의 이음매 없는 304L 스테인리스강에 대하여 열처리에 따른 미세조직, 기계적 성질 및 부식특성 변화를 평가하고 열처리의 영향에 대하여 분석하였다.

2. 연구방법

2.1 시편의 제작

본 연구에서 사용한 시편은 상업적으로 제조된 12인치 직경의 이음매 없는 304L 스테인리스강 배관 (KUZE,

Japan)을 사용하였으며, 화학적 조성은 Table 1에 나타나 있다. 열처리 조건으로는 제조된 상태 그대로의 시편과 소둔열처리 (1,060 °C, 30분 처리 후 수냉)를 행한 시편, 소둔열처리 후 600 °C에서 1시간, 10시간, 100시간 시효열처리 후 수냉한 시편을 사용하였다.

2.2 미세조직분석

광학현미경 관찰용 시편은 15 x 15 mm 의 크기로 절단한 후 SiC 연마지를 이용하여 #2000까지 연마하고, 다이아몬드 페이스트 (3 μm)로 경면이 되도록 연마하였다. 표면의 미세조직은 Glyceregia, (20 ml HNO₃ + 60 ml HCl + 40 ml glycerine) 용액으로 에칭한 후 광학현미경으로 관찰하였다. 표면성분 분석을 위해 Electron Probe Microanalyzer (EPMA, EPMA-1600, 15 KV)를 이용하여 원소 분포를 확인하였다.

2.3 입계부식시험

2.3.1 입계부식속도 측정

입계부식속도를 측정하기 위해서 ASTM A 262 Practice C (Huey test)에 의거하여 시험하였다 [7]. 65% HNO₃ 용액을 사용하여 48 시간 비등 시험을 총 5 회 반복하였다. 입계부식시험 후, 시편의 무게 감량으로 입계부식속도를 구하였다.

2.3.2 예민화도 측정

ASTM A 262 Practice A (Oxalic acid etch test)에 의한 정성적 예민화도 측정은 상온의 10% 옥살산 (100 g (H₂C₂O₄ · 2H₂O) + 900 ml 증류수) 용액을 사용하여 1A의 전류를 90초를 가한 뒤 표면을 관찰하여 입계의 상태를 분류 하였다 [7].

또한 ASTM A262 Practice E에 따라 [7], 시편을 130 x 15 x 3 mm 크기로 절단하고 675 °C에서 1시간동안 예민화 열처리를 실시한 후 시편 표면을 SiC 연마지 (#120)로 전면 연마한 뒤, 시편을 시험반응조에 넣은 후 시편 표면을 충분히 덮을 수 있도록 copper shot를 투입하였다. 시험 용액은 700 ml 증류수에 CuSO₄·5H₂O 100 g을 용해시키고 H₂SO₄ 100 ml를 첨가한 후 증류수로 1000 ml까지 희석시켰다. 이렇게 제조된 용액을 copper shot에 덮인 시편이 있는 반응조에 400 ml를 첨가하고 비등온도까지 승온한 뒤 15시간동안 비등시험을 실시하였다. 침지 후 시편을 세

Table 1 Chemical composition of commercial seamless 304L stainless steel pipe (12" diameter)

Elements	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo	Cu	Fe
wt%	0.021	1.26	0.42	0.001	0.031	18.25	8.22	-	-	Bal.

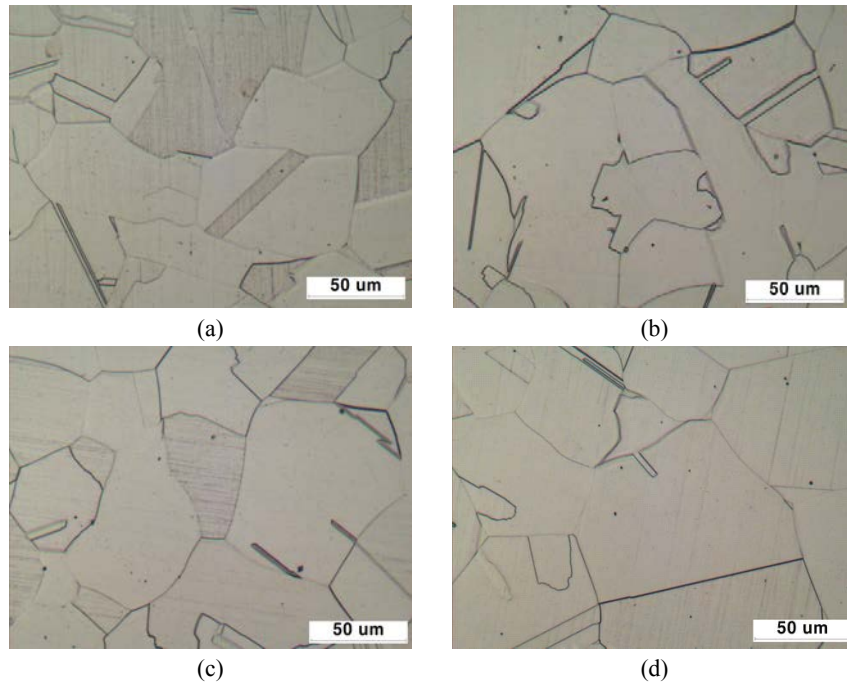


Fig. 1 Effect of annealing on the microstructure of seamless 304L stainless steel pipe; (a) as-received, (b) 1,010 °C - 30 min, (c) 1,060 °C - 30 min, and (d) 1,110 °C - 30 min.

척하고 내부 지름이 6 mm가 되도록 벤딩하였다. 벤딩한 시편을 ASTM A262 Practice E에 따라 비디오 현미경으로 관찰하였으며 침투탐상시험도 진행하였다.

정량적인 예민화도 측정을 위해 ASTM G 108의 표준 [18]을 응용하여 전기화학적 예민화도를 측정하였다. 포텐시오스타트 (Gamry DC 105)를 이용하였으며, 실험용액은 30 °C, 0.5M H₂SO₄ + 0.01M KSCN을 사용하였고 Vertex Potential은 + 400 mV(SCE), Scan rate는 1.677 mV/sec의 속도로 주사하면서 실험을 행하였으며, 예민화도 (DOS, Degree of Sensitization)는 전류밀도의 비 (Ir/Ia)로 구하였다.

2.4 응력부식균열 시험

응력부식균열 시험에 사용한 시험편은 ASTM G 30 [18]의 표준을 사용하여 U-bend시편 (d type dimension)으로 제작하였으며 응력부가방법은 Two-Stage Method를 적용하였다. 시험은 두 가지 용액에서 진행하였다. 340 °C, 0.01M Na₂S₄O₆ 용액에서의 시험은 C276 오토클레이브 (Autoclave Co., C-276, USA)를 이용하였으며, 340 °C, 40% NaOH 용액 중에서의 시험은 Ni200 오토클레이브 (Autoclave Co., Ni200, USA)를 이용하여 진행하였다. 균열 발생 유무 확인은 250 시간마다 침투탐상시험을 통하여 확인하고 균열이 없는 시편은 다시 세정하고 동일한 시험을 하였다.

2.5 양극분극시험

양극분극시험은 각 시편을 1.5 cm x 1.5 cm의 크기로 절단 후, 구리 피복동선을 시편의 한 면에 점 용접 하여 연결한 뒤, 에폭시 레진으로 고정하였다. 이 후 시편 표면을 SiC 연마지 (#600)로 연마한 후 1 cm²의 면적만 노출되도록 나머지 부분을 수지 (Titanium5 epoxy)로 덮어 주었다. 이렇게 제작된 시편은 시험 직전까지 데시케이터에 보관하였다. 분극시험은 포텐시오스타트 (Gamry DC 105, USA)를 이용하였으며, 기준전극으로는 포화감홍전극 (SCE)을, 상대전극으로는 고밀도 흑연봉을 이용하였다. 시험 용액은 1% NaCl 용액을 N₂ 가스를 이용하여 100 ml/min로 30분 동안 탈기하였으며 0.33 mV/sec의 속도로 주사하면서 시험을 행하였다 [19].

3. 연구결과 및 고찰

원자력 발전소 배관 재료로 304L 스테인리스강을 적용하기 위해서는 입계부식에 대한 높은 저항성이 필요하며, 이러한 입계부식 저항성은 배관의 제조 시 제조 공정의 영향을 크게 받게 된다. 특히 소둔 열처리 조건이 입계주변에서의 석출물 등의 고용여부에 큰 영향을 미치게 되므로 부식특성 등에 대한 평가가 이루어져야 한다. Fig. 1은 이음매 없는 304L 스테인리스강관 (12인치 직경)의 미세조직에 미치는 소둔열처리 온도의 영향을 보여주고 있다; Fig. 1a는 제

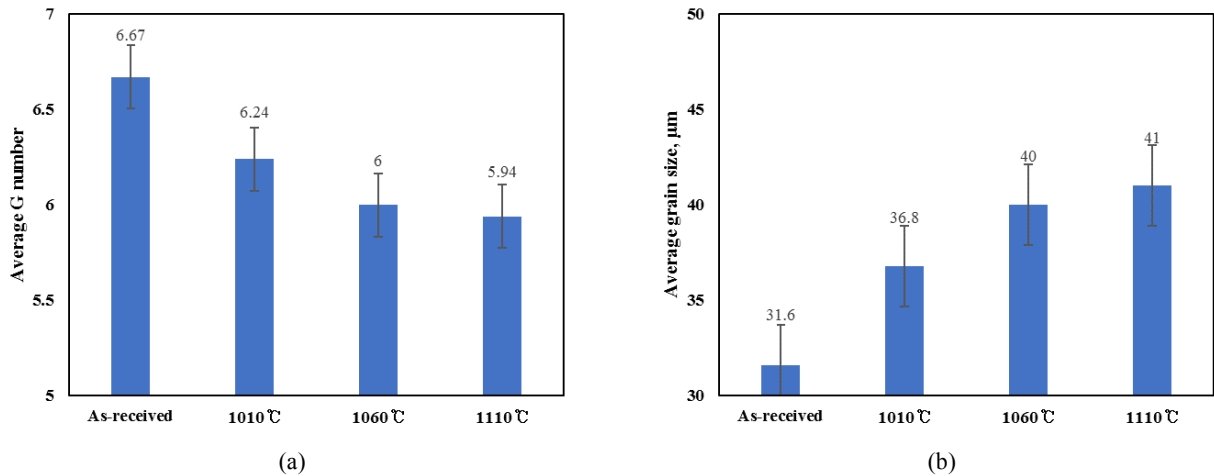


Fig. 2 Effect of annealing on the ASTM Grain number and average grain size of seamless 304L stainless steel pipe; (a) Average G number, (b) Average grain size.

조상태 그대로, Fig. 1 b는 1,010 °C, Fig. 1 c는 1,060 °C, Fig. 1 d 1,110 °C 에서 30분 열처리 후 수냉한 미세조직이다. 4가지 조건에 대한 미세조직 모두 오스테나이트 단상의 조직이 나타났으며, 소둔쌍정이 관찰된다. 광학현미경 사진으로부터 ASTM E1382규격 [20]을 이용하여 평균 결정립 크기를 측정 (iMTechnology, iSolution DT, Canada) 하여 Fig. 2에 나타내었다. 소둔열처리 온도가 상승함에 따라서 ASTM 결정립 크기번호인 G number는 감소하는 경향이 나타났으며 4가지 시편 모두 G number가 5 이상으로 측정되었다. 평균 결정립 크기는 소둔열처리 온도가 증가함에 따라서 증가하며 ‘제조상태 그대로’의 시편이 31.6 μm로 가장 작게 나타났으며, 1,110 °C 소둔재의 크기가 41 μm로 가장 크게 나타났다. 이러한 미세조직의 변화에 따른 표면경도를 Fig. 3에 나타내었다. 평균 결정립 크기가 가장

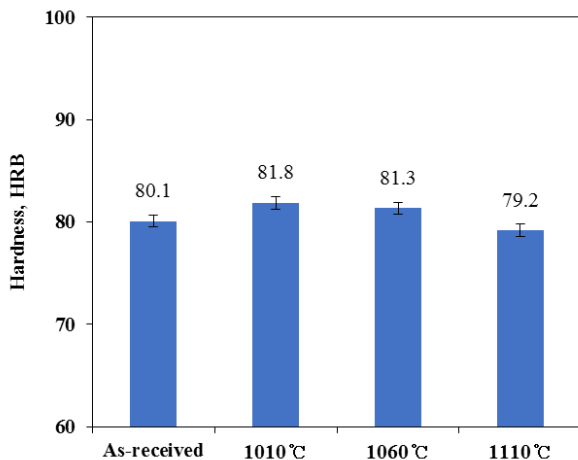


Fig. 3 Effect of annealing on the surface hardness of seamless 304L stainless steel pipe.

큰 1,110 °C 소둔재의 경도가 가장 낮은 79.2 HRB의 값을 나타냈으나, 각 조건 별 경도차이는 크게 나타나지 않은 것으로 측정되었다.

ASTM A312/312M의 표준에 따르면 [6], 제조 후 열처리된 오스테나이트 스테인리스강은 ASTM A262 Practice E 법을 만족해야 한다. Fig. 4에 이음매 없는 304L 스테인리스강관 (As-received)에 대한 ASTM A262 Practice E 시험 결과를 나타내었다. Fig. 4a는 시험 후의 시편 외관 사진, Fig. 4 b는 균열이 존재하는지 확인하기 위해 침투탐상 시험을 진행한 사진, Fig. 4 c는 40배율로 표면을 관찰한 사진이다. ‘제조된 상태 그대로’의 이음매 없는 강관에서는 ASTM A262 Practice E 법 시험 결과, 균열이 발생하지 않았다.

원자력발전소에 사용되고 있는 강관의 경우 고온, 고압의 환경에서 운전 중이며, 이러한 환경의 특수성에 의해 용접 강관보다 안정성이 우수하다고 알려진 이음매 없는 강관을 많이 사용하고 있다. 용접강관의 경우 용접 시 재료 내부에 많은 결함들이 생기며, 용접 후 열처리 공정이 진행되지 않으면 재료의 기계적 특성 및 부식특성이 감소하게 된다. 특히 용접 시 예민화 현상에 의해 입계부식이 많이 발생하게 되고, 고온고압의 환경에 존재하다 보니 SCC 또한 많이 발생하게 된다. 하지만 이음매 없는 강관도 위에서 언급한 바와 같이 적절한 열처리가 진행되지 않았을 경우, 입계부식 특성, SCC 특성 등이 감소할 수 있다. 따라서 소둔 열처리 온도에 따라서 부식특성에 대해서 분석을 진행하였다. Fig. 5는 이음매 없는 304L 스테인리스강관 (As-received)에 대한 U-bend법에 의한 SCC 시험 후 굽힘부에 대한 침투탐상시험 사진으로 Fig. 5a는 340 °C, 0.01 M Na₂S₄O₆ 환경 중에서 1500시간 시험 후 침투탐상 시험을 진행한 결과이고, Fig. 5b는 290 °C, 40% NaOH 환경 중에서 500시간

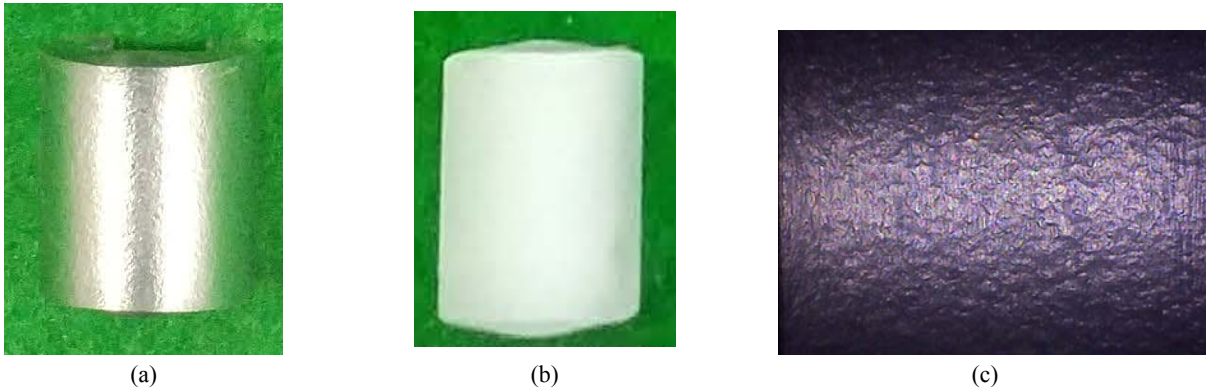


Fig. 4 Surface appearance of seamless 304L stainless steel pipe(as-received) after the corrosion test in boiling 6% CuSO_4 + 16% H_2SO_4 by ASTM A262 Practice E method; (a) after bending, (b) after liquid penetration test, (c) optical micrograph (X40).

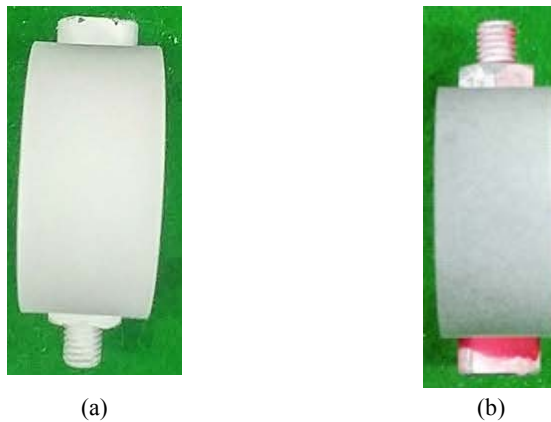


Fig. 5 Surface appearance after liquid penetration test on seamless 304L stainless steel pipe after SCC test using U-bend test method; (a) 340 °C, 0.01M $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ for 1500 hrs, (b) 290 °C, 40% NaOH for 500 hrs.

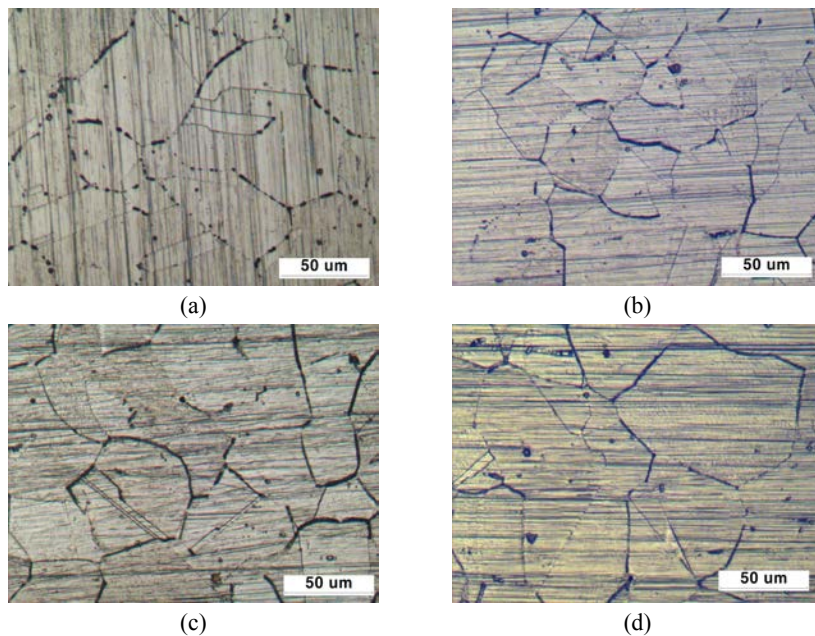
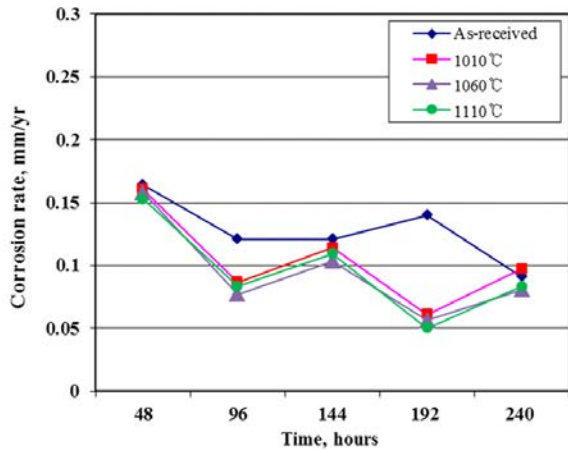
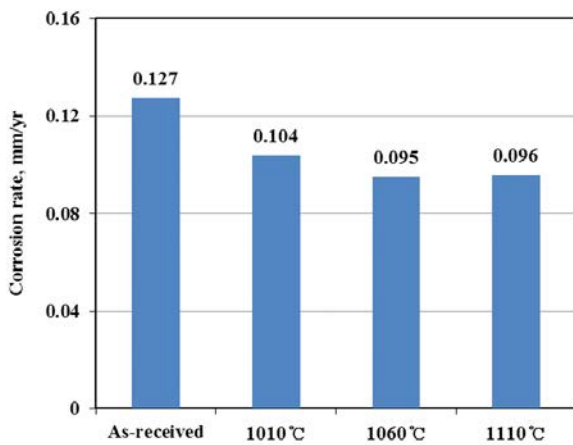


Fig. 6 Effect of annealing temperature on the sensitization of seamless 304L stainless steel pipe by ASTM A262 Practice A method; (a) as-received, (b) 1,010 °C - 30 min, (c) 1,060 °C - 30 min, (d) 1,110 °C - 30 min.



(a)



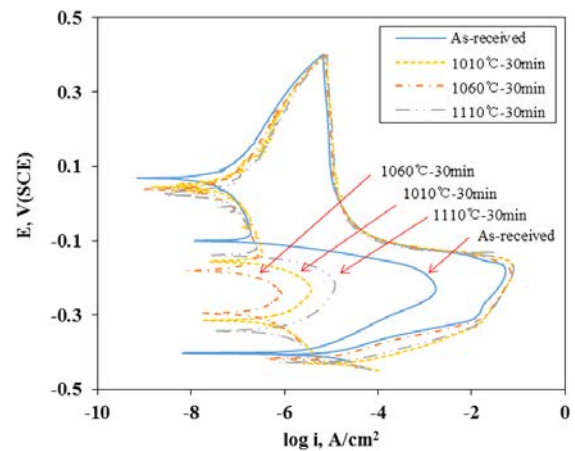
(b)

Fig. 7 Effect of annealing temperature on the intergranular corrosion rate of seamless 304L stainless steel pipe by ASTM A262 Practice C method; (a) corrosion rate at each periods, (b) average corrosion rate.

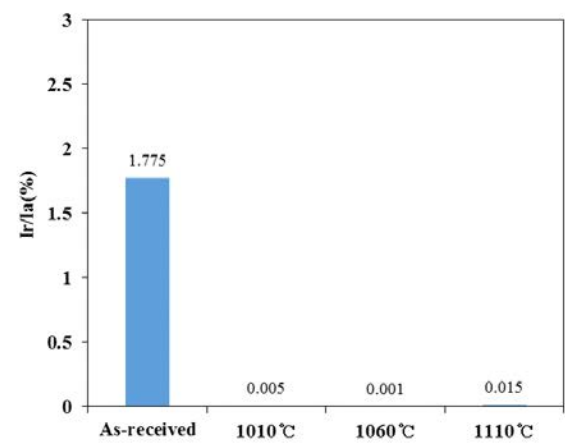
시험 후 침투탐상 시험을 진행한 결과이다. 두 가지 환경 모두 균열을 발생하지 않았다.

이음매 없는 강관의 입계예민화에 소둔열처리가 어떤 영향을 미치는지 분석하기 위해 ASTM A262 Practice A, Practice C, 및 DL-EPR 시험을 진행하였다. Fig. 6은 소둔 열처리에 따른 이음매 없는 강관의 ASTM A262 Practice A 법 시험 후 표면사진이다. 4가지의 조건 모두 Step structure로 나타난 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 ASTM A262 Practice C법에 의한 이음매 없는 강관의 입계부식속도에 미치는 소둔열처리의 영향을 나타낸 그림으로, Fig. 7a는 주기 별 부식속도이며, Fig. 7b는 평균 부식속도를 나타내고 있다. ‘제조상태 그대로’ 시편의 평균 부식속도는 0.127 mm/yr로 가장 높게 나타났으며, 부식속도가 가장 낮은 소둔 열처리 온도로는 1,060 °C로 0.095 mm/yr의 속도를 나타내었다.



(a)



(b)

Fig. 8 Effect of annealing temperature on the degree of sensitization of seamless 304L stainless steel pipe; (a) DL-EPR test curves, (b) Degree of Sensitization.

한편 입계부식속도에 영향을 미치는 인자로는 입계예민화에 의한 Cr 탄화물 형성으로 Cr 고갈영역이 발생하여 입계부식 특성이 감소하는 것으로 알려져 있다 [6-13]. 따라서 각각의 재료가 얼마나 예민화가 되어 있는지 DL-EPR 시험을 진행하였고, Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8a는 DL-EPR 곡선을 나타내고 있고, Fig. 8b는 예민화도 값을 나타내고 있다. 앞의 입계부식속도 결과와 비슷한 경향으로 ‘제조상태 그대로’의 시편이 1.775%로 가장 예민화도가 높았고 소둔열처리를 진행한 시편들은 낮은 예민화도를 나타냈다. 또한 열처리 조건에 따른 예민화도가 분극 특성에 어떤 영향을 미치는지 확인하기 위해 양극분극시험을 진행하여 Fig. 9에 나타내었으며, 부식특성을 판단 할 수 있는 여러 인자들의 값을 Table 2에 정리하여 나타내었다.

4가지 서로 다른 열처리 조건의 시편에 대해서 부식전위는 1,060 °C 에서 가장 높은 값을 나타냈으나, 공식전위는 1,110 °C 에서 열처리를 진행한 시편이 가장 큰 값을 보였

Table 2 The electrochemical values of anodic polarization curves of the 304L seamless stainless steel pipe

Annealing condition	As-received	1,010 °C	1,060 °C	1,110 °C
Corrosion Potential, V(SCE)	-0.327	-0.258	-0.175	-0.236
Pitting Potential, V(SCE)	0.094	0.352	0.423	0.475
Passive current density (log i, A/cm ²)	-5.16	-6.48	-6.60	-6.75

으며, 부동태 전류밀도는 1,110 °C 가 가장 낮은 값을 나타내었다.

양극분극 시험 결과, 소둔열처리를 행함에 있어서 ‘제조 상태 그대로’ 의 시편보다 내식성이 향상되는 경향을 나타

냈으며, 소둔온도에 따라서는 1,110 °C > 1,060 °C > 1,010 °C 순서로 부식특성이 우수한 것으로 판단된다. 3가지의 소둔열처리 조건 중 미세조직적 측면, 입계부식특성 측면, 부식특성 측면으로 볼 때 1,060 °C에서 30분 소둔열처리를 행한 조건이 가장 적합한 조건이라 판단하였다. Fig. 10은 이음매 없는 강관의 양극분극곡선에 미치는 시효열처리의 영향으로 각각의 시효시간 (600 °C에서 1시간

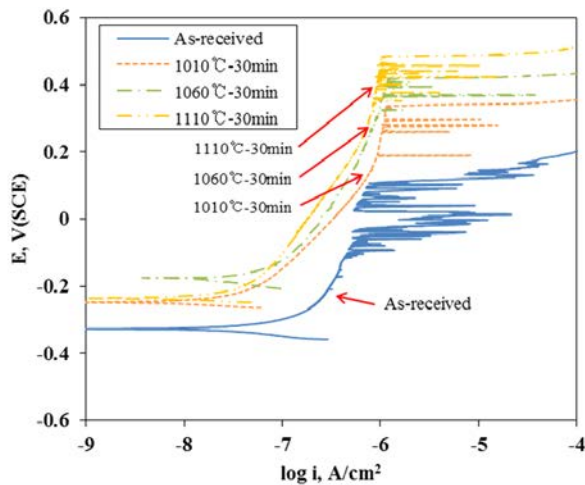
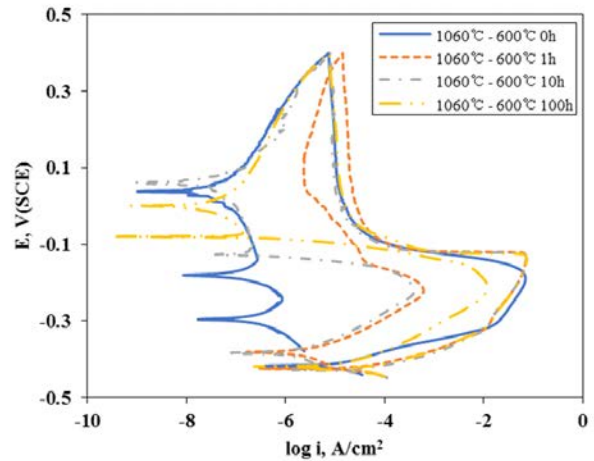


Fig. 9 Effect of annealing temperature on the anodic polarization curves of seamless 304L stainless steel pipe in deaerated 1% NaCl at 30 °C.



(a)

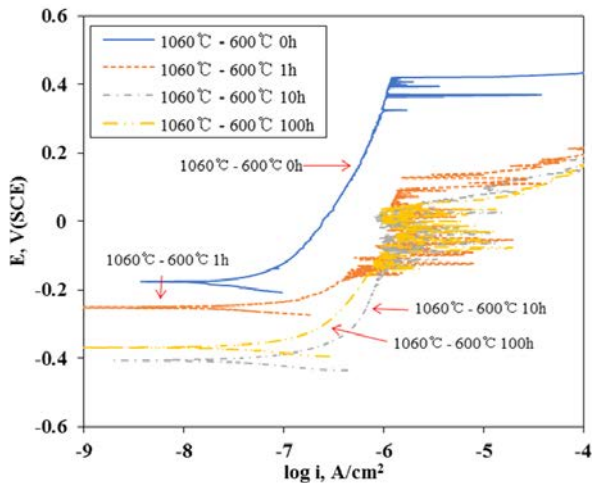
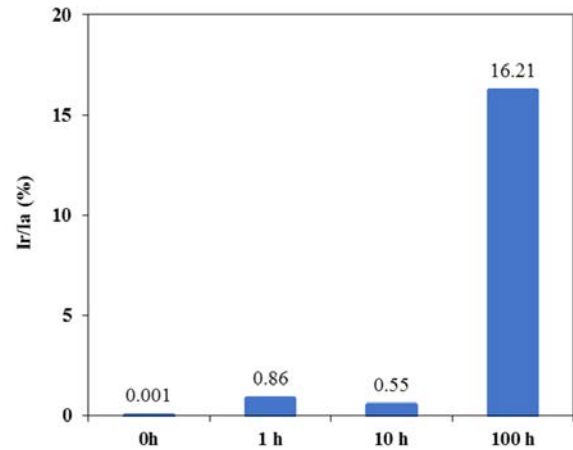


Fig. 10 Effect of aging time on the anodic polarization curves of seamless 304L stainless steel pipe in deaerated 1% NaCl at 30 °C.



(b)

Fig. 11 Effect of aging time on the degree of sensitization of seamless 304L stainless steel pipe; (a) DL-EPR curves, (b) Degree of Sensitization.

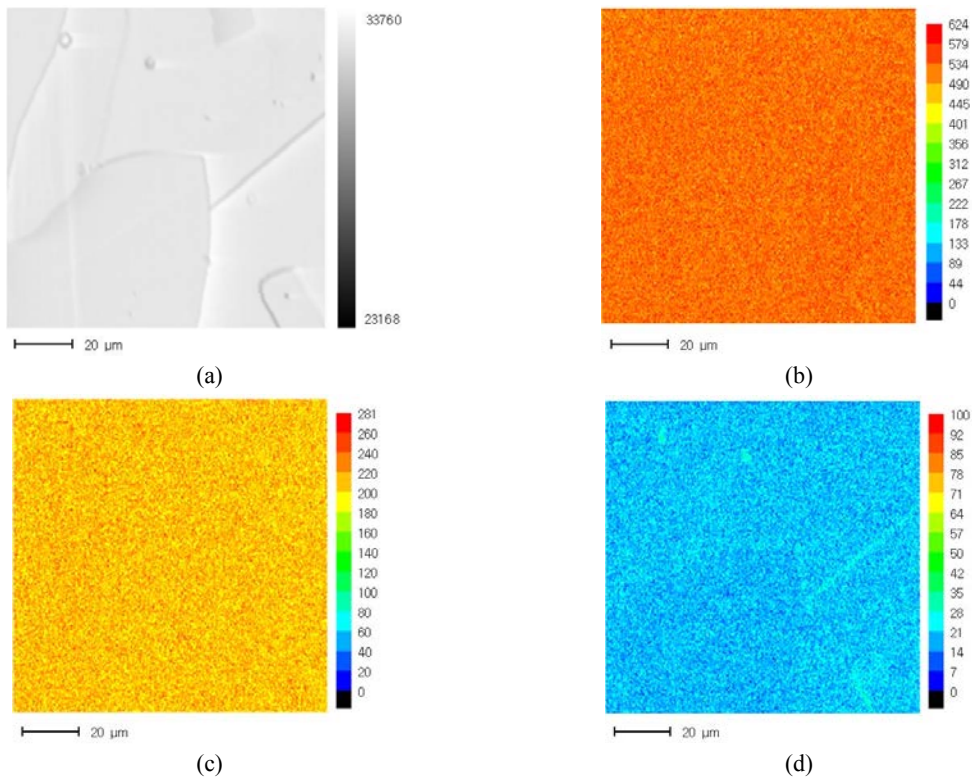


Fig. 12 Elemental distribution analyzed by EPMA in grain and grain boundary of seamless 304L stainless steel pipe (As-received); (a) SEM-image, (b) Fe, (c) Cr, (d) C.

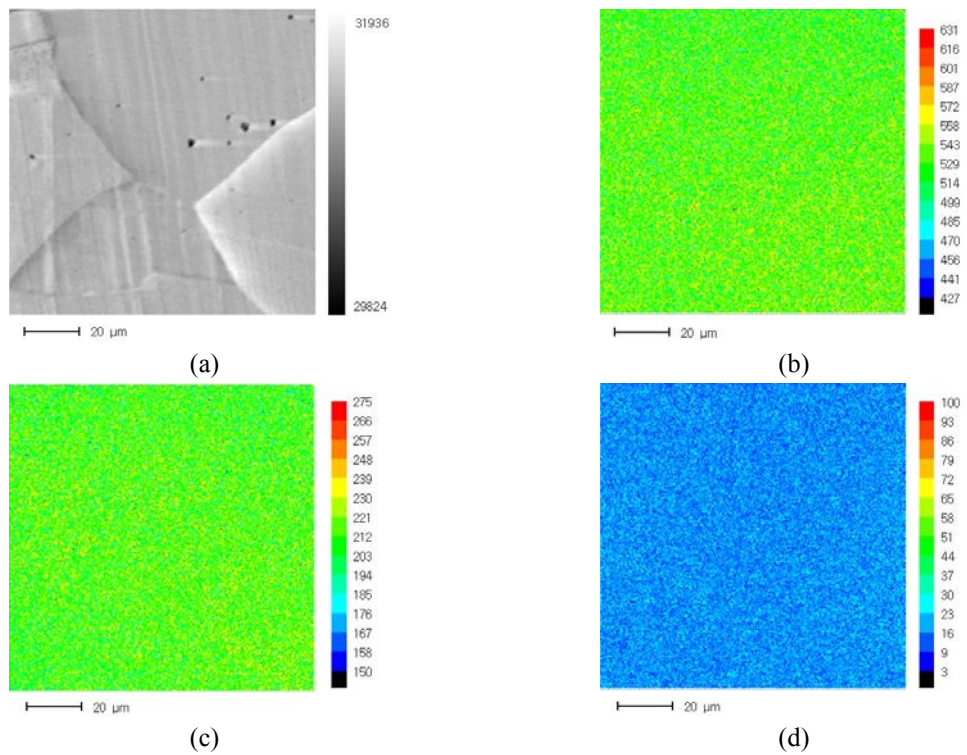


Fig. 13 Elemental distribution analyzed by EPMA in grain and grain boundary of seamless 304L stainless steel pipe (annealed at 1,060 °C); (a) SEM-image, (b) Fe, (c) Cr, (d) C.

10시간 100시간)에 따른 양극분극곡선을 나타내고 있다. 1,060 °C 에서 소둔열처리만 진행한 시편에 비해, 시효열처리를 행함에 따라서 부동태전류밀도가 급격히 증가하고 공식전위가 감소하는 경향을 알 수 있다. 시효열처리를 행함에 따라서 급격히 부식저항성이 감소되는 것이 예민화와 어떠한 관계가 있는지 확인하기 위해 DL-EPR법을 이용하여 예민화도를 측정하였으며 Fig. 11에 나타내었다. 시효열처리 시 모두 예민화도가 증가하는 것을 확인하였으며, 100 시간 시효열처리를 진행하였을 때 16.21%의 매우 큰 값을 나타내었다.

위의 여러 실험을 토대로 분석한 결과 ‘제조상태 그대로’ 시편의 부식특성이 낮은 이유는 입계예민화에 의해 부식저항성이 감소되었다고 추정할 수 있다. 여러 연구자들이 입계예민화에 대해 제시한 이론에 의하면 [8-15], 1시간 시효열처리를 행한 시편은 Cr 탄화물이 생성되지 않는 조건임에도 불구하고 [9] 내식성은 감소하였으며, 예민화도가 증가하였다. 이와 같은 현상에 대해서 미세조직적 정밀 분석을 위해 각각의 시편에 대하여 EPMA를 통해 결정립계

주변의 주요원소분포를 분석하였다.

Fig. 12는 ‘제조상태 그대로’ 시편의 결정립계 주변 주요원소 분포로서 Fig. 12a는 SEM-Image, Fig. 12 b는 Fe, Fig. 12 c는 Cr, Fig. 12 d는 C를 나타내고 있다. Fe와 Cr의 경우 넓은 범위에 걸쳐서 고르게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있으나 C의 경우 입계를 따라 농축되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이후 1,060 °C에서 30분간 소둔열처리를 진행한 시편에 대해서 동일한 조건으로 EPMA 분석을 진행하였으며 Fig. 13에 나타내었다. Fe와 Cr는 ‘제조상태 그대로’ 시편과 마찬가지로 넓은 범위에 걸쳐 분포되어 있으며 입계를 따라 탄소의 농축은 관찰되지 않았다. 이는 소둔열처리를 통하여 확산에 의해 기지금속 중으로 고용된 것으로 판단된다.

이와 같이 ‘제조상태 그대로’ 시편의 경우 입계를 따라 농축되어 있는 탄소가 내식성을 약화시키고 있음을 확인하였으며, 소둔열처리를 통해 입계에 농축되어 있는 탄소를 기지금속 중으로 고용시켜 줌으로써 내식성이 향상되는 것으로 판단된다.

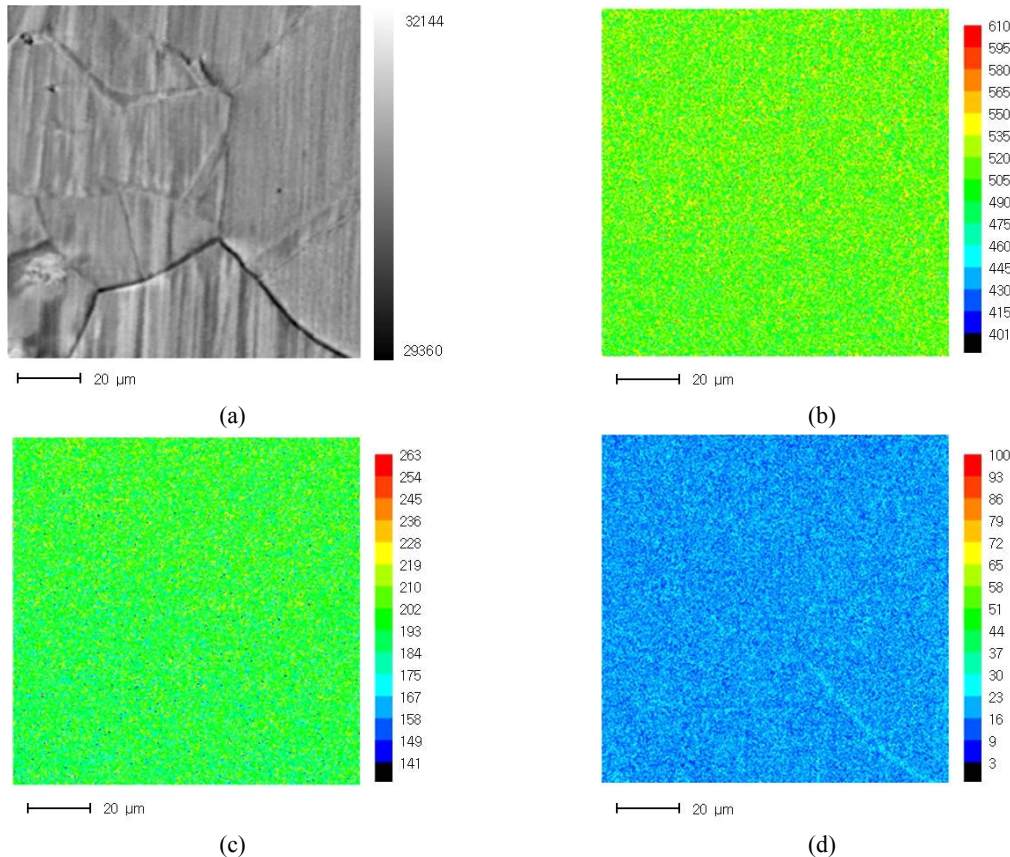


Fig. 14 Elemental distribution analyzed by EPMA in grain and grain boundary of seamless 304L stainless steel pipe (aged at 600 °C for 1h); (a) SEM-image, (b) Fe, (c) Cr, (d) C.

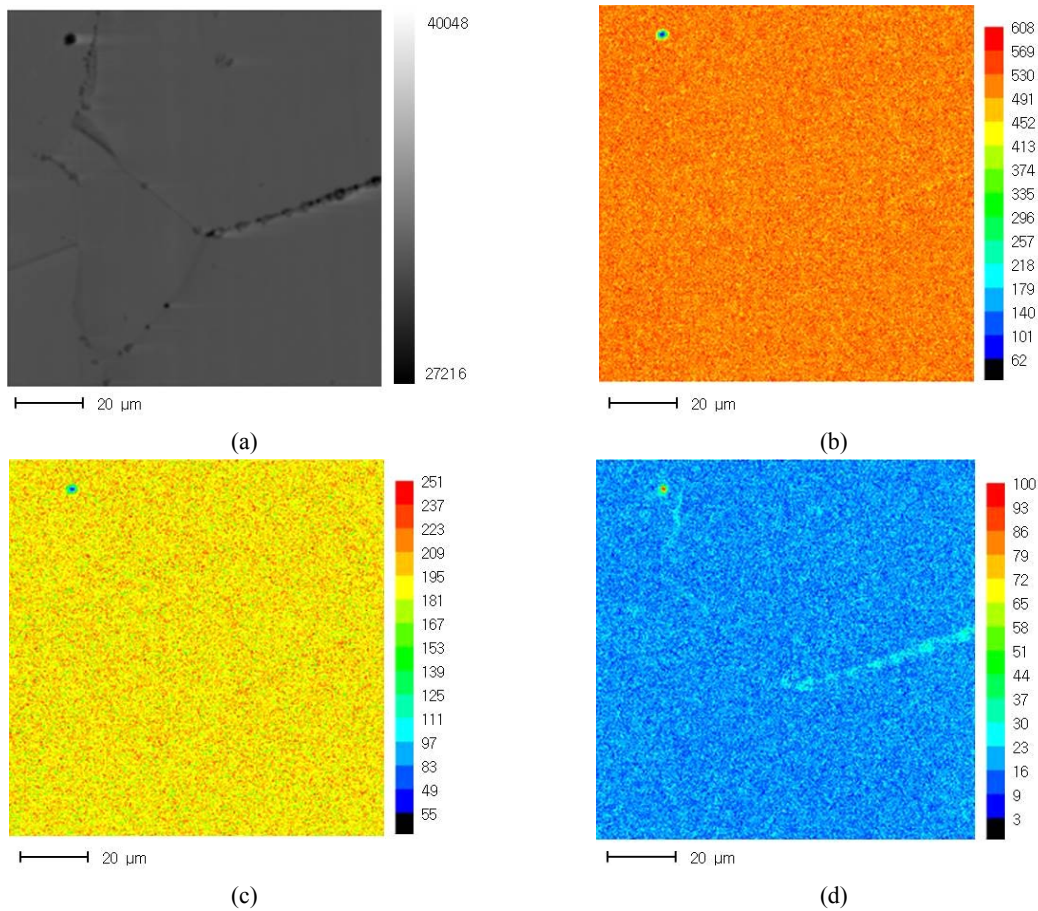


Fig. 15 Elemental distribution analyzed by EPMA in grain and grain boundary of seamless 304L stainless steel pipe (aged at 600 °C for 100h); (a) SEM-image, (b) Fe, (c) Cr, (d) C.

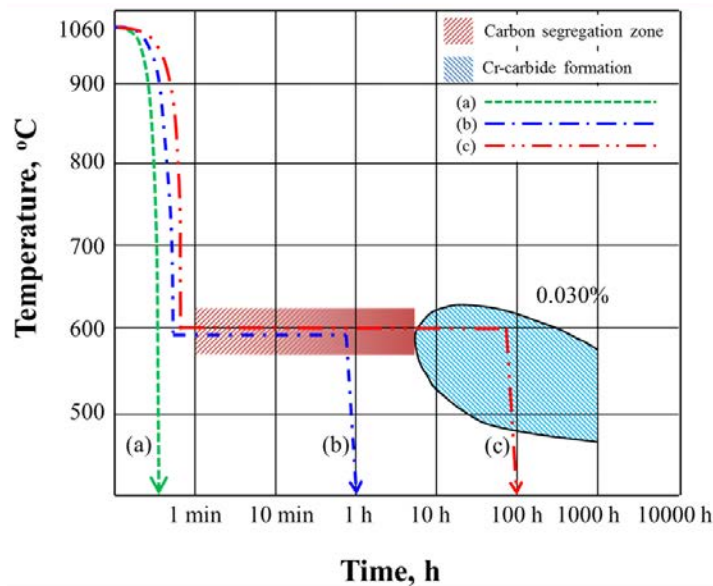


Fig. 16 Carbon segregation and carbide formation by thermal history after annealing of seamless 304L stainless steel pipe; (a) water quenched specimen after annealing, (b) 1h-aged specimen after annealing, and (c) 100h-aged specimen after annealing.

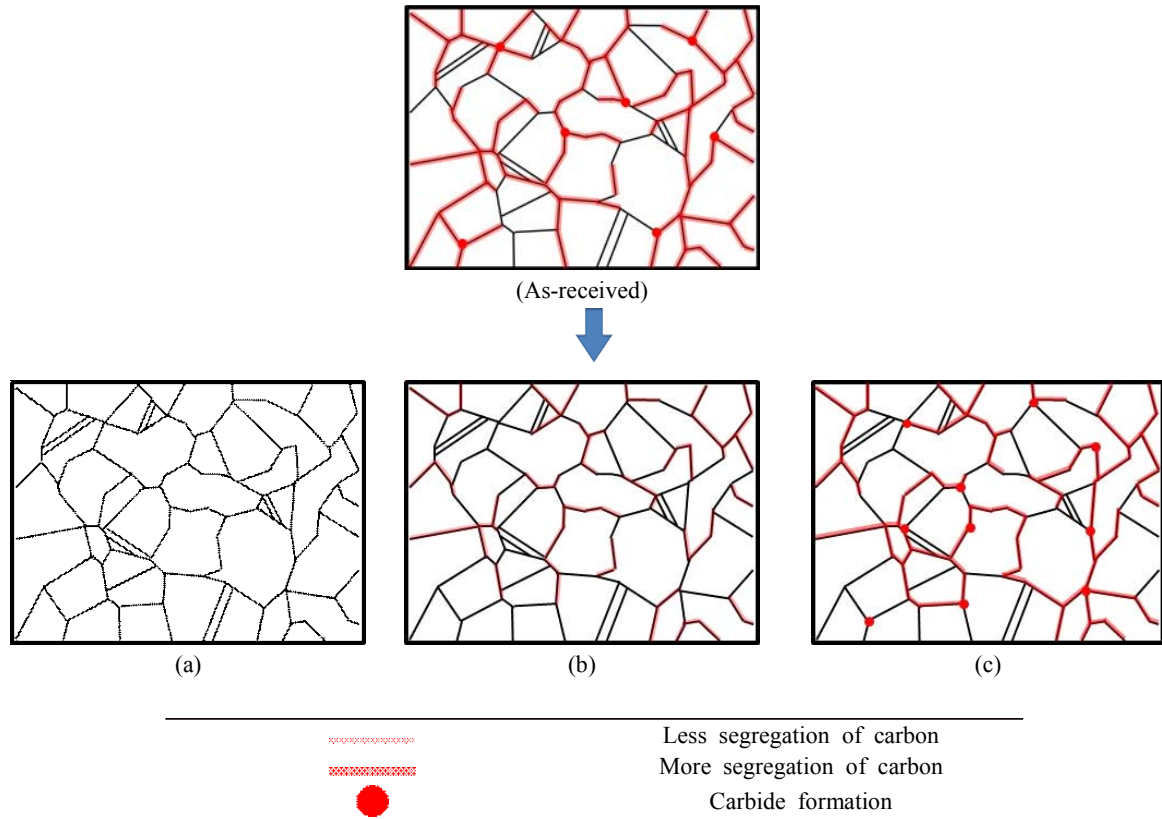


Fig. 17 Microstructural change by thermal history of austenitic stainless steel; (a) annealed specimen, (b) weakly sensitized specimen by carbon segregation, (c) strongly sensitized specimen by carbon segregation and carbide formation.

또한 시효열처리시 Cr 탄화물을 생성하지 않는 조건인 1시간의 조건에서 부식특성 감소원인을 분석하기 위해 EPMA분석을 진행하였다. Fig. 14는 1,060 °C에서 30분간 소둔열처리 후 600 °C에서 1시간 시효열처리한 시편의 결정립계 주변의 주요원소 분포를 나타내고 있다. Fig. 14d에 나타난 탄소의 분포를 보게 되면 ‘제조상태 그대로’ 시편과 유사하게 입계를 따라 탄소가 농축되어있는 것을 확인할 수 있었다. 한편 Fig. 15에 나타난 바와 같이, 1,060 °C에서 30분간 열처리 후 600 °C에서 100시간 시효열처리 한 시편은 일부 Cr과 탄소가 함께 농축되어 있으며 Cr 탄화물이 생성된 것으로 판단된다.

최근에 보고된 연구자료에 의하면 [16,17], Cr 탄화물을 생성하지 않은 조건임에도 불구하고 내식성이 감소하는 이유에 대하여 다음과 같이 요약할 수 있다. Cr 탄화물을 생성하기 위해선 확산속도가 비교적 빠른 탄소가 Cr 보다 먼저 결정립계에 도달하게 된다. Cr 탄화물이 생성되려면 충분한 시간 동안 열이 가해져야 하지만, 그렇지 못할 경우 우선적으로 결정립계에 탄소가 편석하게 된다. 이러한 탄소의 편석이 결정립과 마이크로 갈바니 부식을 일으켜 입계부식을 발생시킨다. 따라서 본 연구에서 관찰된 600 °C에서 1시간

시효열처리를 행한 시편의 내식성이 감소하는 이유가 위와 같은 메커니즘에 기인된 결과로 판단된다.

열처리의 시간과 냉각속도에 따라서 이와 같은 메커니즘을 요약하여 Fig. 16에 나타내었다. Fig. 16은 304L 스테인리스강의 냉각속도에 따른 탄소 편석 및 Cr 탄화물의 생성 시간을 그래프로 나타낸 것이다. Fig. 16a의 경우 1,060 °C에서 소둔 열처리 후 급냉한 경우, Fig. 16 b는 1,060 °C 소둔열처리 후 600 °C에서 1시간 시효열처리를 행한 경우, Fig. 16 c는 1,060 °C 소둔열처리 후 600 °C에서 100시간 시효열처리를 행한 것을 나타내었다. 이런 각각의 열처리에 따라서 어떠한 조직이 나타나는지 Fig. 17의 모형도에 나타내었다.

Fig. 17의 (As-received)는 ‘제조상태 그대로’ 시편의 조직으로 입계에 탄소 편석이나 Cr 탄화물이 존재하고 있으나, Fig. 17a에 나타난 바와 같이 1,060 °C에서 소둔 열처리 후 급냉을 하게 되면 입계에 존재하는 탄소의 편석이나 Cr 탄화물이 기지조직으로 고용됨을 알 수 있다. Fig. 17b는 1,060 °C에서 소둔 열처리 후 600 °C에서 1시간 시효를 하게 되면 Cr 탄화물은 생성되지 않으나 탄소가 편석되어, ‘제조상태 그대로’ 시편이나 1시간 시효재의 부식

특성 저하원인이 결정립과 결정립계 편석된 탄소와의 갈바닉 부식에 의해 입계부식속도가 증가될 수 있음을 보여준다. Fig. 17c는 1,060 °C 에서 소둔 열처리 후 600 °C에서 100 시간 시효열처리 상태를 모사한 것으로서, 조직 내에 탄소 편석 영역 및 Cr 탄화물 등이 생성하여 입계예민화가 많이 진행되었음을 보여준다.

4. 결론

이음매 없는 304L 스테인리스강관의 '제조상태 그대로' 시편에 대한 부식특성 평가를 행하고 소둔열처리 및 시효열처리의 영향을 분석한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) '제조상태 그대로' 시편의 부식특성 분석 결과, 예민화도 및 입계부식속도가 다소 크게 평가되었으며, 결정립계 부근에서 탄소의 편석이 관찰되었다. 그러나 소둔열처리를 행하면 결정립계에서의 탄소편석이 사라졌으며, 다시 시효열처리를 행한 결과, 예민화도가 컸던 100시간 시효재는 입계 탄소편석 및 Cr탄화물이 관찰되었으나 예민화도가 작았던 1시간 시효재에서는 결정립계에 탄소만 편석된 것으로 나타났다.

2) Cr 탄화물이 생성되지 않는 시효열처리 조건 (600 °C-1h aging)임에도 불구하고 예민화도가 증가하고 입계부식특성이 감소하는 이유는 최근 보고된 입계부식 메커니즘에 따르면 [17,21] 시효 열처리 시 탄소의 빠른 확산속도에 의해 결정립계에 탄소가 편석되므로 결정립계에 형성된 탄소편석과 결정립간의 부식과 연관된 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. (No. 20151520202490)

References

1. Y. S. Kim, *Energy Materials and its Degradation*, p. 16, Hanteemedia, Seoul (2013).
2. D. Feron, *Nuclear Corrosion Science and Engineering, 1st ed.*, p. 473, Woodhead Publishing, Cambridge, UK (2012).
3. A. M. Harris, G. B. Schaffer, and N. W. Page, *Scr. Mater.*, **34**, 67 (1996).
4. A. Yamane, *J. Japan Soc. Tech. plasticity*, **52**, 156 (2011).
5. K. Komori, *Inter. J. Mech. Sci.*, **47**, 1838 (2005).
6. ASTM A312/312M, Standard specification for seamless, welded, and heavily cold worked austenitic stainless steel pipes (2013).
7. ASTM A 262, Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steels (2002).
8. K. R. Trethewey and J. Chamberlain, *Corrosion Science Engineering, 2nd ed.*, Longman Scientific & Technical, England (1995).
9. A. J. Sedriks, *Corrosion of Stainless Steel, 2nd ed.*, p. 238, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA (1996).
10. X. G. Wang, D. Dumortier, and Y. Riquier, *Proc. Duplex Stainless Steel '91 Conf.*, p. 127, Beaune Bourgogne, France (1991).
11. A. A. Ogbu and T. J. Davies, *Scr. Mater.*, **37**, 259 (1997).
12. A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy, F. Viejo, M. Carboneras, and R. Arrabal, *Acta Mater.*, **55**, 2239 (2007).
13. D. N. Wasnik, V. Kain, I. Samajdar, B. Verlinden, and P. K. De, *Acta Mater.*, **50**, 18 (2002).
14. E. L. Hall and C. L. Briant, *Metall. Mater. Trans. A*, **15**, 793 (1984).
15. J. D. Gate and R. A. Jago, *Mater. Sci. Technol.*, **3**, 450 (1987).
16. J. H. Lee, K. T. Kim, Y. S. Poun, and Y. S. Kim, *Corros., Sci. Tech.*, **15**, 226 (2016).
17. K. T. Kim, J. H. Lee, and Y. S. Kim, *Mater.*, **10**, 17 (2017).
18. ASTM G 108, Standard test method for electrochemical reactivation (EPR) for detecting sensitization of aisi type 304 and 304l stainless steels (2004).
19. KS D 0247, Method for making anodic polarization measurement for stainless steels (2013).
20. ASTM E1382-97, Standard test methods for determining average grain size using semiautomatic and automatic image analysis (2012).
21. J. K. Kim, Y. H. Kim, B. H. Lee, and K. Y. Kim, *Electrochim. Acta*, **56**, 1701 (2011).