

304L 스테인리스강의 열처리에 따른 입계부식민감도 연구

장형민 · 김동진 · 김홍표[†]

한국원자력연구원 안전재료기술개발부, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

Sensitivity to Intergranular Corrosion According to Heat Treatment of 304L Stainless Steel

Hyung-Min Jang, Dong-Jin Kim, and Hong-Pyo Kim[†]

Korea Atomic Energy Research Institute, 34057, 989-111 Daedeok-daero, Yuseong-gu, Daejeon, Korea

(Received January 10, 2020; Revised February 26, 2020; Accepted February 26, 2020)

Even though 304 low-carbon (304L) stainless steel was developed to enhance the resistance to intergranular corrosion and stress corrosion cracking, it is occasionally subject to degradation in harsh environments. The degree of sensitization (DOS) of 304L stainless steel was studied as a function of sensitization using a double-loop electrochemical potentiokinetic reactivation (DL-EPR) method. Sensitizing heat treatment was performed in an Ar atmosphere at 500°C, 600°C, and 700°C, with heat treatment times varying from 0 to 96 h. DOS was measured by the ratio of the peak current density value of the forward scan to that of the reverse scan. After the EPR experiment, the specimen surface was observed by scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. The DOS of the specimens heat-treated at 600°C increased with heat treatment times up to 48 h and then decreased due to a self healing effect. The DOS was higher in specimens heat-treated at 600°C than those at 500°C or 700°C. Corrosion of the sensitized specimens occurred mainly at the δ - γ phase boundary. The corrosion morphology at the δ - γ phase boundary changed with sensitizing heat-treatment conditions due to differences in chromium activity in γ austenite and δ ferrite.

Keywords: Intergranular corrosion, Degree of sensitization, Self healing effect, Double loop electrochemical potentiokinetic reactivation, δ - γ phase boundary

1. 서론

304 high carbon (304H) 스테인리스강은 기계적인 물성이 좋으나, 용접이나 고온 환경에 노출될 때 입계에 크롬 탄화물이 석출하면서 입계 주변에 Cr 고갈 영역을 형성하면서 입계 부식에 민감해질 수 있다. 이런 입계 부식을 완화하기 위해 탄소 함량이 적은 304 low carbon (304L) 스테인리스강이나 Nb와 Ta로 탄소를 carbide 상태로 안정화시킨 347 스테인리스강을 사용한다. 304L 스테인리스강은 304H 스테인리스강에서 탄소 함량을 낮춘 합금으로 입계/상경계에 크롬 석출물을 억제시켜 입계 부식에 강하다 [1].

입계 부식은 재료의 수명을 단축시키고, 특정 환경에서 응력 부식균열을 가속시킬 수 있기 때문에 주의를 기울여야 하는 부식 형태의 하나이다. 304 스테인리스강이 개발된 1930 년대에 분석 기술이 발달하지 않아 입계 부식이 발생하는 원인을 알 수 없어 입계 부식이 발생하는 재료를 막연히 예민화(sensitization) 되었다 라고 했고 지금까지 이 용어를 사용하고 있다. 현재는 장비의 발달로 입계 부식이 일어나는 원인이 밝혀진 상태이다. 예민화는 크게 세 가지 원인에 의해 나타난다고 보고 되고 있다. 첫 번째로 고온에서 노출 시 입계/상경계에 크롬 석출물에 의한 원인이다 [2]. 두 번째로 반응성이 큰 원소 등이 고온의 환경에서 입계/상경계에 편석 되는 경우이다 [3]. 세 번째로 중성자 조사를 받는 환경에 노출 시 입계/상경계 주변에 Cr 이 고갈되면서 예민화가 발생할 수 있다 [4]. 그러나 예민화가 일어나는

[†]Corresponding author: hpkim@kaeri.re.kr

장형민: 석사과정, 김동진: 책임연구원, 김홍표: 책임연구원

사례를 보면 대부분은 첫 번째 원인에 의한 경우가 많다. 현재 δ -ferrite를 함유하지 않은 304 스테인리스강의 경우 예민화에 대한 연구가 많이 진행되었다 [5-7]. 그러나 δ -ferrite를 함유한 304 스테인리스강의 경우 예민화에 대한 연구가 많이 진행되지 않은 실정이며, 침지시험을 통해 얻은 대부분의 연구결과는 δ -ferrite를 함유한 304 스테인리스강은 예민화에 저항성을 갖는다고 보고하고 있다. 304L 스테인리스강은 304 스테인리스강에서 탄소 함량을 낮춘 합금으로 입계/상경계에 크롬 석출물을 억제 시켜 입계 부식에 강하다고 보고되고 있다 [1]. 탄소 함량을 낮추고 강도를 높인 304 low carbon high nitrogen (304 LN) 스테인리스강을 최근 원자력 발전소 원자로 내부 구조물 재료로 사용하는 공급사도 있다. 한국형 원전인 OPR 1000 과 APR 1400은 304H 스테인리스강을 내부 구조물 재료로 사용하고 있으며, 이 재료는 δ -ferrite를 포함하고 있다. δ -ferrite는 열간 압연 시나 용접 시 고온 균열을 억제하기 때문에 재료에 일부 포함되어 있다. 본 연구는 δ -ferrite를 포함하는 304L 스테인리스강에서 δ -ferrite가 예민화에 미치는 영향을 평가하였다. 예민화를 평가하는 방법은 크게 2가지 방법으로 나눌 수 있다. 예민화된 시편을 부식 용액에 침지 시켜 현미경을 통해 관찰하는 고전적 방법과 전기화학적 예민화 평가 방법이 있다. 본 연구에서는 전기화학적 방법 중 하나로 알려진 double loop electrochemical potentiokinetic reactivation (DL EPR) 방법을 이용하여 열처리 시 δ -ferrite가 예민화에 미치는 영향을 JIS 50580 기준을 따라서 평가하였다.

2. 실험방법

2.1 시편 조성 및 열처리

본 연구에서 사용된 재료는 열간 압연 후 밀 어닐링 한 304L SS로 δ -ferrite가 조직 내 포함되어 있으며, 조성을 Table 1에 나타냈다. 이 재료에서 가로 10 mm, 세로 10 mm 그리고 높이 8 mm인 직육면체 모양으로 방전가공으로 절단하여 열처리하였다. 열처리는 직육면체 시편을 Ar 분위기 3 zone furnace에서 수행하여 시편 표면에서 산화, 탈탄이나 질화물이 생성되는 것을 방지하였다. Fig. 1은 재료 내의 탄소 농도에 따른 304 스테인리스강의 예민화 온도와 시간 범위를 나타낸 것이다 [8]. 열처리는 500 °C, 600 °C, 700 °C에서 0시간부터 96시간까지 실시하였다.

Table 1 Chemical composition of SS304 specimen (wt%)

C	Cr	Ni	Si	Mn	Ti	Ca	Fe
0.024	18.13	8.11	0.45	1.43	0.002	0.17	Bal.

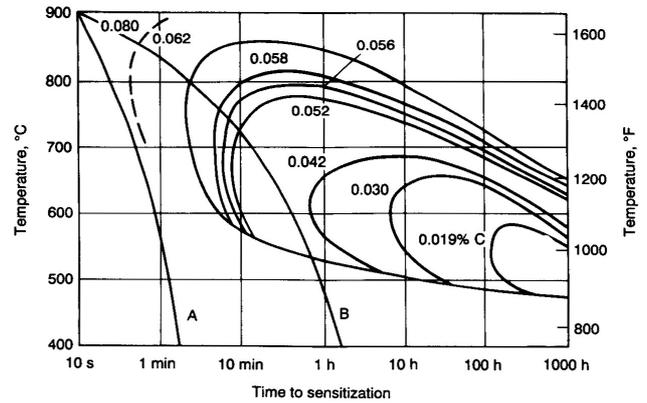


Fig. 1 Sensitization temperature range depending on the carbon content of SS304L.

2.2 예민화 평가

예민화 평가 실험은 DL EPR 방법으로 수행하였다. 작동 전극은 열처리한 직육면체 시편에서 압연 방향 (longitudinal direction)에 수직인 면이 시험 용액에 노출되도록 하였다. 육면체 시편에서 용액에 노출되는 표면과 반대쪽 표면에 Ni 전극선을 점용접 (spot welding) 하고 전극선을 테플론 튜브로 실링 한 다음에 직육면체 시편과 전극선을 에폭시 수지로 콜드 마운팅 한 후 시험할 표면을 그라인딩 한 후 1 μ m 크기의 Al_2O_3 로 폴리싱 하였다. 카운터 전극 (Counter electrode)으로 Pt 와이어를, 그리고 기준 전극으로 포화 칼로멜 전극 (SCE)를 각각 사용하였다. DL EPR 시험 용액은 0.5 M H_2SO_4 + 0.01 M KSCN 이었다. DL EPR은 개방회로 전위 (open circuit potential)에서 90초간 홀딩 하여 부식 전위를 측정된 뒤 0.6 V/hr의 스캔 속도 (scan rate)로 개방회로 전위에서 0.5 V_{SCE} 까지 전위를 올리고 0.5 V_{SCE} 에서 다시 개방회로 전위까지 전위를 내리면서 데이터를 얻었다. DL EPR 시험 시 forward scan 시의 activation current density



Fig. 2 EPR corrosion experiment cell.

(I_a)로 reverse scan 시의 reactivation peak current density (I_r) 을 나눈 값을 degree of sensitization (DOS)으로 나타냈다. 실험은 상온에서 실시하였다. Fig. 2는 시험 용액을 부식 셀 (corrosion cell)에 채우고 작동 전극, 카운터 전극과 기준 전극을 설치 후 potentiostat에 연결한 것을 보여준다.

2.3 부식 표면 SEM 및 EDS 분석

DL EPR 실험 후 시편 표면을 JSM-IT100주사전자현미경 (scanning electron microscope, SEM)으로 관찰하였다. 전자빔의 가속 전압은 20 KV로 하였고 프로브 전류는 60 uA로 하였다. 또한 주사전자현미경 장비에 부착된 Oxford instruments X-act 실리콘 드리프트 검출기를 이용하여 에너지 분산형 X-선 검출 분광기 분석 (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)을 하였다.

3. 결과

3.1 500 °C 예민화

500 °C 에서 열처리한 시편의 DL EPR 곡선을 Fig. 3에 그리고 DOS를 Fig. 4에 각각 나타냈다. 4시간까지의 열처리 시간 동안에는 DOS는 약 6×10^{-4} 으로 거의 일정하다가 48시간부터 96시간 사이에는 DOS는 2.0×10^{-3} 에서 2.7×10^{-3} 으로 서서히 증가하였다. EPR 시험 후 시편 표면을 SEM으로 관찰한 것을 Fig. 5에 나타냈다. 4시간부터 96시간 사이에서 열처리 시간이 증가할수록 δ - γ 상경계에서 부식도 조금씩 증가하였으나 그 양은 매우 미미하였다. 특정 δ - γ 상경계에서 Cr 탄화물이 석출하면서 그 주변에 Cr 고갈 영역이 생긴 것으로 판단된다. 만약에 무게 감량 법으로 DOS를 측정했다면 측정이 거의 불가능했을 것으로 보인다. 500 °C 열처리 온도에서 γ - γ 입계에서 부식은 관찰되지 않았다.

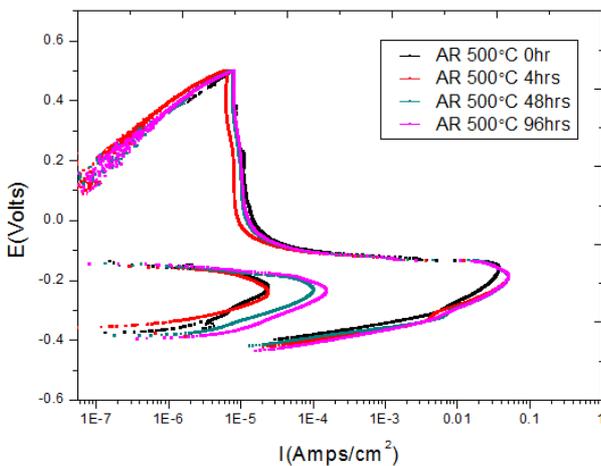


Fig. 3 EPR curve of AR sensitized at 500 °C for various times.

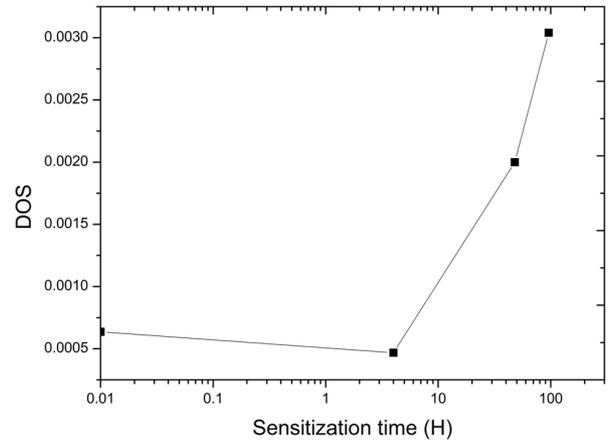


Fig. 4 DOS of AR sensitized at 500 °C for various times.

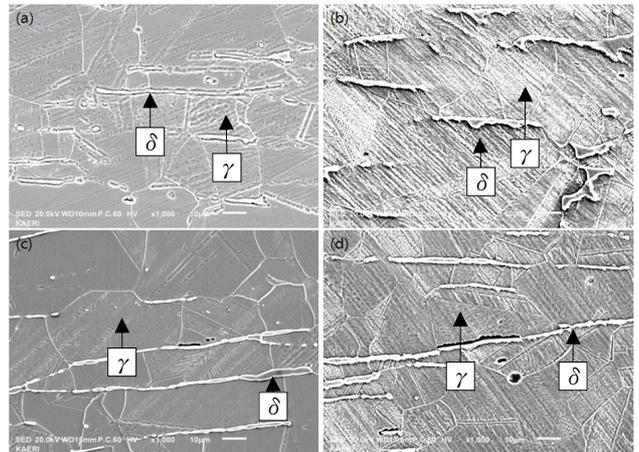


Fig. 5 SEM image after EPR test for AR sensitized at 500 °C (a) 0 h (b) 4 hrs (c) 48 hrs (d) 96 hrs.

3.2 600 °C 예민화

600 °C 에서 열처리한 시편의 DL EPR 곡선을 Fig. 6에 그리고 DOS를 Fig. 7에 각각 나타냈다. 0시간 열처리 시간의 DOS는 약 6×10^{-4} 이었고, 4시간부터 48시간까지 DOS는 1.5×10^{-2} 에서 9×10^{-2} 으로 급격히 증가하여 48시간 열처리 시간에서 최고값을 보였고 96시간에서는 4.8×10^{-2} 로 감소하였다. 열처리 시간이 증가할수록 DOS가 증가하다가 48시간 이상부터 DOS가 감소한 것은 Cr 석출물 생성에 수반한 Cr 고갈 영역에 그레인 내부에 있는 Cr이 확산되어서 Cr 고갈 영역의 Cr 농도가 증가해서 DOS가 감소한 것이다. 이러한 현상을 자기 치유 효과 (self healing effect)라고 한다. DL EPR 시험 후 시편 표면을 SEM으로 관찰한 것을 Fig. 8에 나타냈다. 600 °C 에서도 δ - γ 상경계에서만 부식이 관찰되었다. 이것은 Cr 탄화물이 δ - γ 상경계에만 우선적으로 석출하면서 그 주

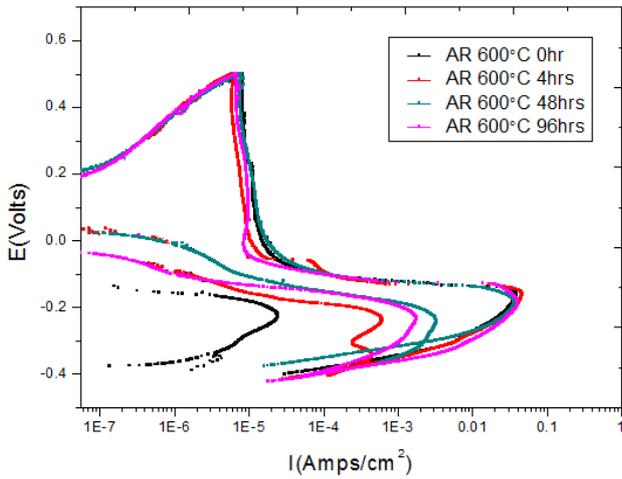


Fig. 6 EPR curve of AR sensitized at 600 °C for various times.

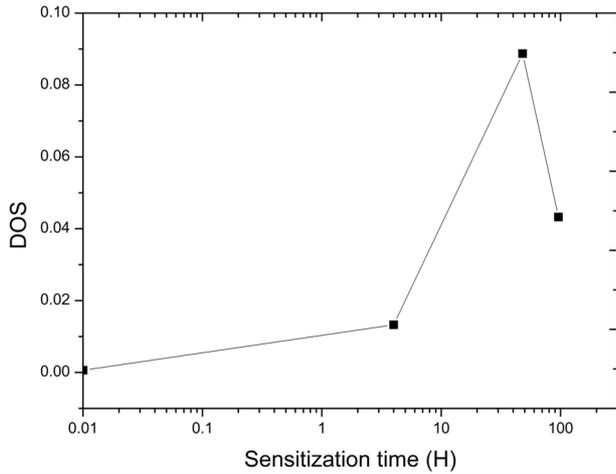


Fig. 7 DOS of AR sensitized at 600 °C for various times.

변에 Cr 고갈 영역이 생긴 것으로 판단된다. $\gamma-\gamma$ 입계에서 부식은 관찰되지 않았다.

3.3 700 °C 예민화

700 °C 에서 열처리한 시편의 DL EPR 곡선을 Fig. 9에 그리고 DOS를 Fig. 10에 각각 나타냈다. 0시간 열처리 시편의 DOS는 약 6×10^{-4} 이었고, 4시간, 48시간, 96시간 열처리 시편의 DOS는 0시간 열처리 시편의 DOS 보다 높게 나타났다. EPR 시험 후 시편 표면을 SEM으로 관찰한 것을 Fig. 11에 나타냈다. 700 °C 에서도 $\delta-\gamma$ 상경계에서만 부식이 관찰되었다. 이것은 Cr 탄화물이 $\delta-\gamma$ 상경계에만 우선적으로 석출하면서 그 주변에 Cr 고갈 영역이 생긴 것으로 판단된다. 700 °C 열처리 온도에서 $\gamma-\gamma$ 입계에서 부식은 관찰되지 않았다.

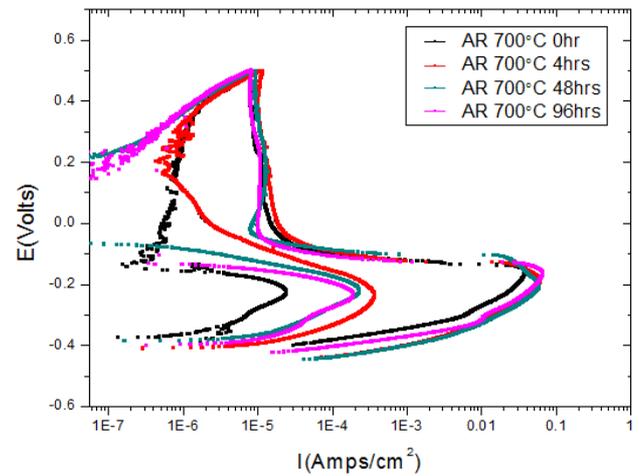


Fig. 9 EPR curve of AR sensitized at 700 °C for various times.

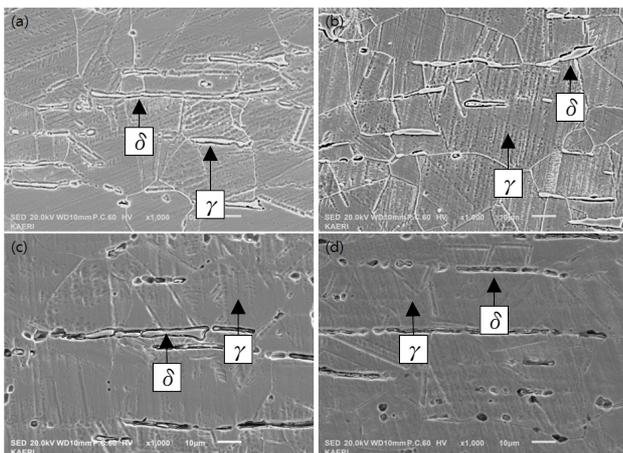


Fig. 8 SEM image after EPR test for AR sensitized at 600 °C (a) 0 h (b) 4 hrs (c) 48 hrs (d) 96 hrs.

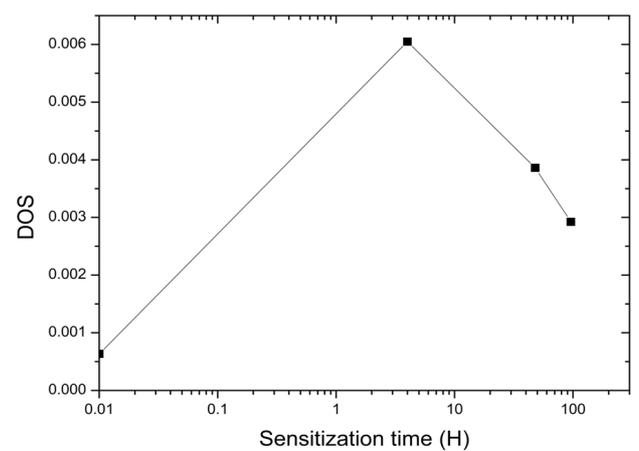


Fig. 10 DOS of AR sensitized at 700 °C for various times.

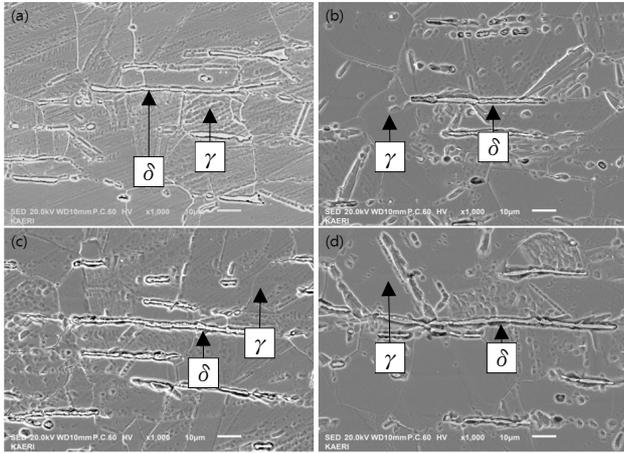


Fig. 11 SEM image after EPR test for AR sensitized at 700 °C (a) 0 h (b) 4 hrs (c) 48 hrs (d) 96 hrs.

3.4 δ-ferrite 와 오스테나이트 EDS 조성 분석

δ-ferrite 부분과 오스테나이트 부분의 조성을 EDS 장비를 이용하여 분석하였다. Table 2에 δ-ferrite와 오스테나이트의 조성을 나타내었다. Spectrum1 부분과 Spectrum3 부분은 오스테나이트 부분의 조성을 분석한 것이고 오스테나이트 부분의 Cr 함량이 19% 정도임을 알 수 있다. Spectrum2 부분은 δ-ferrite 부분의 조성을 분석한 것이고 Cr 함량이 29% 정도임을 알 수 있다.

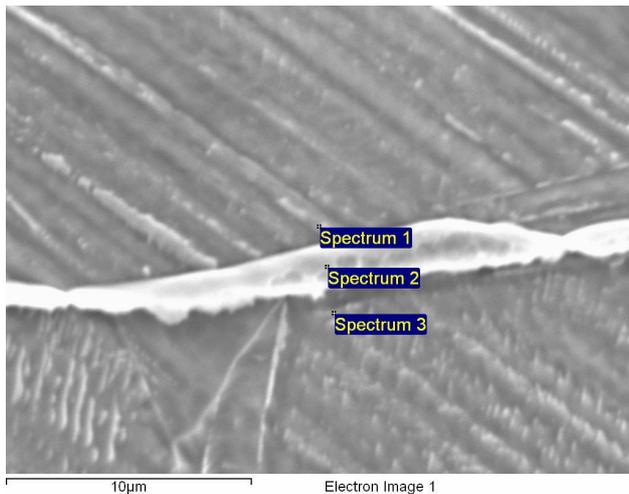


Table 2 EDS analysis of δ phase and γ phase (wt%)

Spectrum	Si	Cr	Mn	Ni	Fe
Spectrum1(γ phase)	0.47	18.53	1.32	8.21	Bal.
Spectrum2(δ phase)	0.55	29.45	1.26	3.45	Bal.
Spectrum3(γ phase)	0.41	19.21	1.64	8.44	Bal.

4. 고찰

4.1 δ-ferrite와 예민화

체심 입방 구조 (body-centered cubic)인 δ-ferrite에서 Cr의 확산 계수는 면심 입방 구조 (face-centered cubic) 구조인 오스테나이트에 비해 약 100배 크다 [9]. 탄소의 확산 계수는 Cr의 확산 계수에 비해 매우 커서 Cr 탄화물 석출 시 율속 반응은 Cr의 확산속도이다 [9]. 그리고 탄소의 고용도는 δ-ferrite에 비해 오스테나이트에서 더 크다 [10]. 이런 사실을 감안하면 600 °C 예민화 재료의 경우 δ-ferrite에서 확산한 Cr이 δ-γ 상경계에서 초기 Cr 탄화물 생성을 하였을 것으로 판단된다. δ-γ 상경계에서 생성된 Cr 탄화물은 이후 δ phase와 γ phase에서 확산한 Cr과 탄소에 의해 성장한 것이다. 반면에 γ-γ 입계에서는 γ phase에서만 확산한 Cr이 Cr탄화물을 생성하기 때문에 δ-γ 상경계에 비해 Cr 탄화물 석출이 어렵다. 따라서 δ-ferrite가 있는 304L 스테인리스강에서의 예민화는 δ ferrite가 없는 304L 스테인리스강에서의 예민화 영역이나 예민화 시간 측면에서 완전히 다를 수 있다. δ ferrite가 없는 304L 스테인리스강에서는 γ-γ 입계에서 Cr 탄화물이 생성되어야 하기 때문에 예민화가 더 오랜 시간 열처리해야 생길 것이고 예민화도 γ-γ 입계에서만 발생할 것이다.

4.2 열처리 온도와 예민화

48시간 열처리한 시편에서 온도에 따른 DOS (Fig. 12)를 보면 온도가 600 °C 일 때 DOS가 최대이다. 600 °C에서 예민화 속도 보다 500 °C에서 예민화 속도가 느린 것은 Cr 확산속도에 기인하는 것으로 Cr 확산 kinetic과 관련된 것이다. 반면에 600 °C에서 예민화된 것에 비해 700 °C에서 예민화 속도가 느린 것은 Cr 탄화물 석출과 관련된 깃스 자유 에너지/RT ($\Delta G^{\circ}_T/RT = -\ln a_{Cr}^{23} \cdot a_c^6$) 감소가 600 °C에 비해 700 °C에서 더 적기 때문이다. 여기서 a_c 와 a_{Cr} 는 탄소와 크롬의 activity이다. 탄화물 석출시 local equilibrium은 $\Delta G^{\circ}_T = RT \cdot \ln(a_{Cr23C6}) / ((a_{Cr}^{23}) (a_c^6))$ 로 주어진다. 즉 $\Delta G^{\circ}_T/RT = -\ln(a_{Cr}^{23}) (a_c^6)$ 이다. 온도(T)가 증가하면 a_c 가 증가하며, $a_c = \gamma X_c$ 로 X_c 는 용해도이다. 즉 온도가 증가하면 탄소 용해도가 증가해서 탄화물 석출에 대한 driving force가 감소한다. TTT diagram에서 탄화물 석출은 nose를 갖는데, 이것은 탄화물 석출이 확산속도와 더불어 driving force에 영향을 받기 때문이다. 온도가 너무 낮으면 driving force는 크나 확산속도가 낮아 석출이 느려지고 온도가 너무 높으면 반대 현상이 일어나서 늦어진다. 이런 이유로 700 °C에서 예민화가 더 적게 발생한다. Cr탄화물과 평형을 이루는 γ-austenite와 δ-ferrite에서 a_c 와 a_{Cr} 를 곱한 값이 커서 미소량의 탄화물 석출로 γ-austenite와

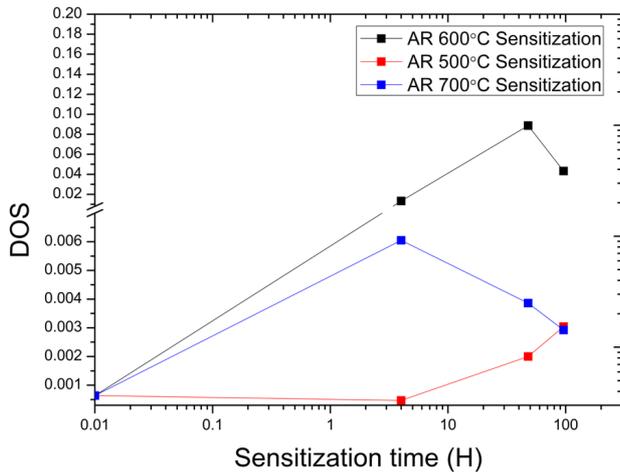


Fig. 12 DOS graph according to heat treatment condition.

δ -ferrite에서 탄소농도와 크롬농도가 평형농도에 도달하여 Cr 고갈이 적다. 그리고 탄소농도가 초기 농도 ($C_0 = 0.024$ wt%)에서 평형농도 (C_{eq})으로 감소하면서 Cr 고갈된 영역에서 Cr농도는 $\Delta G^\circ = RT \ln(a_C \cdot a_{Cr})$ 식에 따라 약간 증가하며, Cr증가속도는 열처리 온도가 높을수록 크다.

5. 결론

- EPR 실험 후 부식은 $\delta - \gamma$ 상경계에서 부식이 관찰되었으나, $\gamma - \gamma$ 입계에서 관찰되지 않았다. 이것은 BCC 구조인 δ -ferrite는 Cr 확산 계수가 FCC 구조인 오스테나이트에 비해 컸기 때문이다.
- 600 °C 예민화 시편에서 예민화 시간에 따라 DOS도 빠르게 증가하였지만 48시간 이상부터 DOS는 오히려 감소하였으며, 이것은 자기 치유 효과에 기인하는 것이다.
- 600 °C 온도에서 DOS가 최대를 보였다. 500 °C에서 DOS가 작은 것은 Cr 확산 계수가 작은 것에 기인하고

700 °C에서 DOS가 작은 것은 Cr 탄화물 석출에 대한 깃스 자유 에너지 감소가 작은 것에 기인하는 것이다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단의 재정지원으로 수행되었고, 이에 감사드립니다.

References

1. Coil, & Bar - AMS 5513, 5511, 5647, 304 Stainless steel and 304L Stainless Steel Sheet. <https://www.upmet.com/products/stainless-steel/3043041>
2. L. Ernest and C. L. Briant, *Metall. Trans. A*, **15A**, 794 (1984).
3. J. S. Armijo, *Corrosion*, **24**, 24 (1968). <https://doi.org/10.5006/0010-9312-24.1.24>
4. L. Tan, R. E. Stoller, K. G. Field, Y. Yang, H. Nam, D. Morgan, B. D. Wirth, M. N. Gussev, and J. T. Busby, *JOM*, **68**, 517 (2016). <https://doi.org/10.1007/s11837-015-1753-5>
5. A. H. Tuthill, *Weld. J.*, **5**, 36 (2005).
6. W. E. White, *Mater. Charact.*, **28**, 349 (1992). [https://doi.org/10.1016/1044-5803\(92\)90021-9](https://doi.org/10.1016/1044-5803(92)90021-9)
7. A. J. Sedriks, *Corrosion of Stainless Steels*, 2nd ed., p. 18, John Wiley & Sons, New York (1996).
8. R. M. Davison, T. DeBold, and M. J. Johnson, *Metals Handbook, Vol. 13, Corrosion*, 9th ed., p. 547, ASM, Metals Park, OH (1987).
9. P. I. Williams and R. G. Faulkner, *J. Mater. Sci.*, **22**, 3537 (1987). <https://doi.org/10.1007/BF01161455>
10. D. E. Jiang and Emily A. Carter, *Physical Review B*, **67**, 214103 (2003). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.214103>