

AISI 316 스테인리스 鋼의 腐蝕舉動에 미치는 銳敏化의 影響

李 烘 根 · 崔 漢 喆 · 金 官 傑
전남대학교 공과대학

The Effects of Sensitization on Corrosion Behavior of AISI 316 Stainless Steel

H. G. Lee, H. C. Choe, K. H. Kim

Dept. of Metallurgical Eng. Chonnam National Univ.

The effects of sensitization on pitting and intergranular corrosion of AISI 316 stainless steel were studied by an EPR and potentiodynamic method. Different degrees of sensitization were achieved by heat treatment at 800°C for 60, 180 and 300 mins, respectively, after the solution treatment in a vacuum atmosphere of 10^{-6} torr. Intergranular corrosion behavior of these specimens was investigated by an EPR test in 0.5M $H_2SO_4 + 0.01M$ KSCN solution. In addition, pitting corrosion was surveyed by the potentiodynamic method in 0.5M HCl solution. The morphologies of the intergranular corrosion and the pitting corrosion were observed by a scanning electron microscope.

It was found that the microstructures of the sensitized specimens showed intergranular corrosion at the grain boundary and the twin boundary. As the sensitized time increased, the reactivation current density (I_R) increased and the breakdown potential (E_b) decreased. A very large number of pits were observed around the existing Cr-carbide, that is, twin boundary and grain boundary in the sensitized specimens.

1. 序 論

스테인리스 鋼 중에서 가장 많이 사용되는 304 스테인리스 鋼에 2~3%의 Mo를 첨가하여 孔蝕에 대한 저항성을 향상시킨 것^{1,2)}이 316 스테인리스 鋼이며 이는 核發電所의 蒸發器나 凝縮機 등으로 사용되고 있다. 그러나 이러한 316 스테인리스 鋼도 加工 또는 사용중에 銳敏化를 받으면 부식환경에서 粒界腐蝕

과 공식이 발생하게 되어 결국 應力腐蝕의 원인이 된다. 입계부식은 析出炭化物이 粒界, 雙晶粒界 및 粒內³⁻⁵⁾의 순으로 형성됨으로서 크롬 함유량에 부분적인 구배가 생겨 부식환경에서 일차적으로 侵蝕 받기 쉬운 부위를 제공하게 되어 粒界가 쉽게 침식 받는 현상이다. 이러한 침식은 제품이나 장치의 기계적 또는 물리적 성질에 크게 영향을 미치므로 이의 방지를 위한 꾸준한 연구가 계속되어오고 있으며 최근에는 Strauss test나 Huey test⁶⁾ 보다 정량적 방법인 electrochemical potentiokinetic reactiva-

*대한금속학회 1989 추계학술발표회에서 발표되었음

tion(EPR) test를 통하여 예민화^{7,8)} 정도를 조사하는 정교한 연구가 수행되어지고 있다. 한편 공식은 할로젠 이온의 존재하에서 심하게 나타나며^{9,10)} 분極曲線에서 보면 할로젠 이온의 농도가 不動態 皮膜破壞電位(E_b)에 크게 영향을 미친다. 이 전위는 합금원소나 전해액의 조성, pH, 온도, 열처리 조건 및 표면의 均質性¹¹⁾에 의해서 크게 좌우된다.

본 연구에서는 AISI 316 스테인리스鋼을 예민화시켜 전기화학적 방법인 EPR test와 potentiodynamic method 및 현미경 사진을 통하여 입체부식과 孔蝕舉動을 조사하였다.

2. 實驗方法

본 실험에서 사용한 시편은 内部應力이 없도록 준비한 1.0mm 두께의 AISI 316 스테인리스 鋼板으로서 그 조성은 Table 1과 같고 크기는 10×10 mm이며 이를 內徑 12mm의石英管에 넣고 10^{-4} torr의 진공 상태로 密封하여 熱處理하였다. 熱處理조건은 Table 2와 같으며 탄화물을 석출시키지 않은 溶體化處理 시편은 OS, 예민화 처리한 시편은 각각 60S, 180S 및 300S로 나타내었다. OS 시편은 1,100°C에서 1시간 均質化 처리후 水冷함으로써 탄소를 시편내에 過飽和 상태로 固溶시켰고 60S, 180S 및 300S 시편은 탄화물의 영향만을 고려하기 위하여 각 시편들을 0°C의 얼음물에 水冷한 후 800°C에서 60분, 180분 및 300분간 예민화시킨 다음 空冷하였다.

粒界腐蝕거동을 조사하기 위한 EPR 시험용 전해액으로는 0.5M H_2SO_4 + 0.01M KSCN의 혼합액을, 부동태 피막의 형성에는 0.5M H_2SO_4 용액을, 공식 실험에서 0.5M HCl 용액을 사용하였고 Cl^- , SO_4^{2-}

Table 1. Composition of the sample.

Composition Sample	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Fe
AISI 316	0.05	0.68	0.90	0.026	0.006	17.03	10.11	2.16	Bal

Table 2. Samples and their Heat Treatment

Samples	The condition of heat treatment
OS	W.C.(0°C) after holding 60 min at 1100°C
60S	W.C.(0°C) after holding 60 min at 1100°C + A.C. after 60 min second holding at 800°C
180S	W.C.(0°C) after holding 60 min at 1100°C + A.C. after 180 min second holding at 800°C
300S	W.C.(0°C) after holding 60 min at 1100°C + A.C. after 300 min second holding at 800°C

및 SCN^- 이외의 영향을 피하기 위하여 기본 용액으로 증류수를 사용하였다. 실험전극은 그 表面部로만 전류가 흐르도록 하였고¹²⁾ 基準電極으로는 포화칼로멜 전극을, 補助電極으로는 백금전극을 사용하였으며 실험을 非酸化性 雰圍氣에서 진행시키기 위하여 淨化한 Ar가스¹³⁾를 실험시작전부터 충분히 흘려 보내 脫空氣된 분위기에서 수행하였다.

粒界腐蝕은 mounting된 시편을 0.5M H_2SO_4 용액에서 potentiostat를 이용하여 100mV/min의 potential scan rate로 측정된 분극곡선으로부터 안정된 부동태 형성전위를 얻은 다음 0.5M H_2SO_4 + 0.01M KSCN의 혼합용액에서 100mV/min의 potential scan rate로 Fig.1과 같은 분극곡선을 350mV까지 측정하고 이 전위에서 2분간 유지하여 부동태 피막을 형

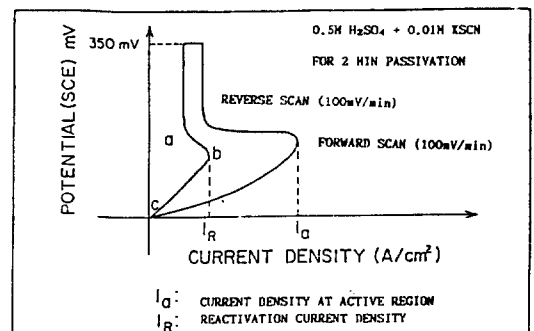


Fig 1. EPR technique for IGC test.

성시킨 다음 EPR 시험을 실시하고 SEM 사진을 통해 부식거동을 조사하였다. 또한 孔蝕舉動은 Fig. 2와 같은 0.5M HCl 용액에서 potentiodynamic method를 이용하여 측정된 분극곡선과 부식실험후의 전자현미경 사진을 통해 예민화가 공식에 미치는 영향을 조사하였다.

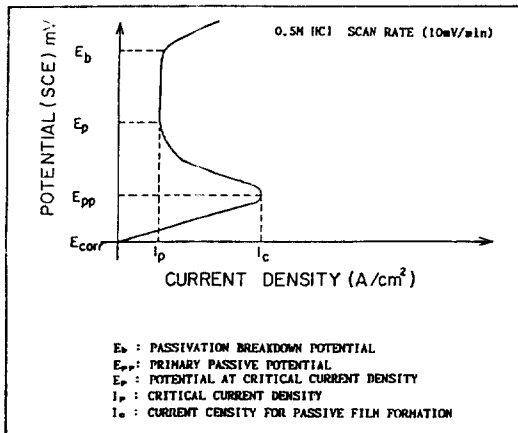


Fig. 2. The potentiodynamic polarization curve for PC test.

3. 실험결과 및 고찰

3-1 시편의 예민화 조직

예민화 처리의 결과를 확인하기 위하여 시편을 10^{-6} torr의 眞空度로 열처리한후 10%의 옥살산 용액에서 전해에칭한 조직은 Photo 1과 같다. Photo 1에서 (a)의 상부는 용체화 처리한 시편으로 雙晶粒界가 뚜렷하게 보이며 結晶粒도 작게 나타나 있고 第二相은 존재하지 않는 것으로 생각되며 하부는 용체화 처리한 시편의 Cr분포를 EPMA를 통하여 확인한 것으로서 Cr이 균일하게 분포되어 있어 용체화처리가 잘 되었음을 알 수 있다. (b)는 300분간 예민화처리한 시편의 조직사진으로서 전해에칭결과 입계가 훨씬 두꺼워졌을 뿐 만 아니라 結晶粒도 상당히 粗大해져 있음을 볼 수 있다. 이때 석

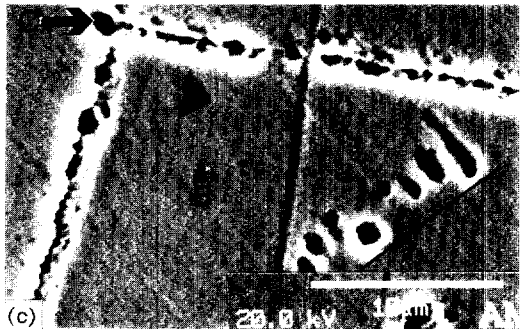
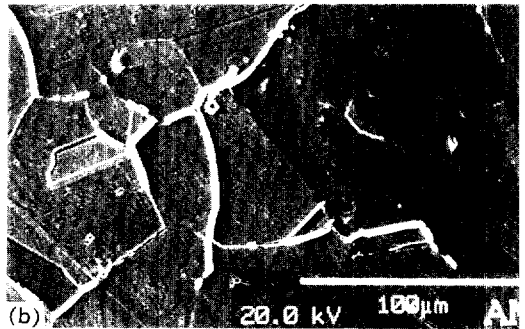
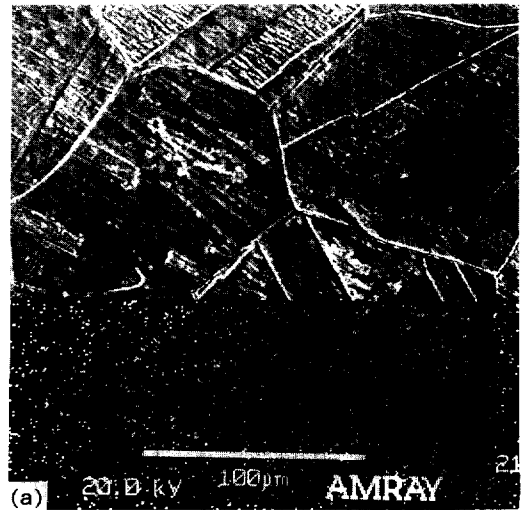


Photo 1. Microstructure of samples

- (a) 0 min. sensitized, $\times 300$ X-ray image by Cr K α radiation at A point
- (b) 300min. sensitized, $\times 300$
- (c) 300min. sensitized, $\times 2560$ electrolytic etching in oxalic acid.

출탄화물의 존재를 확인하기 위하여 (b)를 약 2,560 배로 확대한 (c)에서 보면 탄화물의 존재부위가 침식 받았으며 쌍정입계에 etch-pit D가 형성되어 있음을 볼 수 있다.

Fig 3.과 4는 EDX로 조사한 각 원소들의 스펙트럼이며 Fig. 3은 Photo 1(c)의 입내 B 부분의 것이고 Fig. 4는 입계근처인 C 부분의 것으로서 여기에서 나타나는 Cr 함량의 차이로부터 입계부위에 Cr 탄화물이 석출⁽³⁾되었음을 알 수 있다.

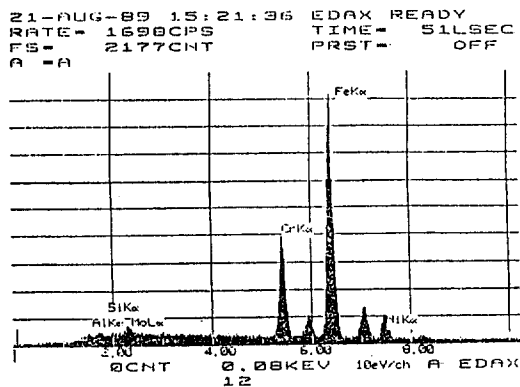


Fig 3. Energy-dispersive X-ray spectrum of B position.

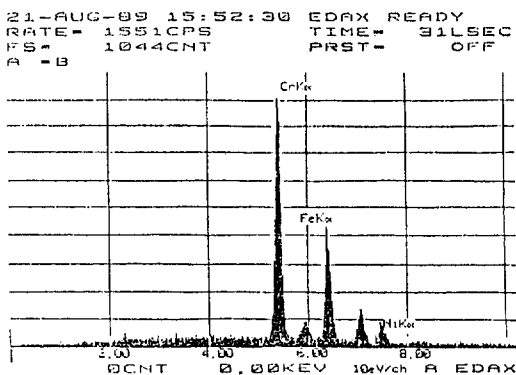


Fig 4. Energy-dispersive X-ray spectrum of C position.

3-2 EPR 시험에 의한 粒界腐蝕거동

Fig. 5는 EPR 시험에 사용할 부동태 피막형성의 電位값을 얻을 목적으로 0.5M H_2SO_4 용액에서 potentiodynamic method에 의하여 약 150mV/min의 potential scan rate로 측정된 분극곡선으로서 a는 용체화 처리한 시편, b는 60분, c는 180분 및 d는 300분간 예민화 처리한 시편의 것이다. 여기에서 예민화가 증가될 수록 부동태 피막형성 전류밀도(i_c)가 높아져 황산 용액에서 내식성이 감소됨을 알 수 있고 이 분극곡선으로 부터 가장 안정된 상태인 약 350mV의 전위를 EPR 시험용 不動態化 전위로 선택하였다.

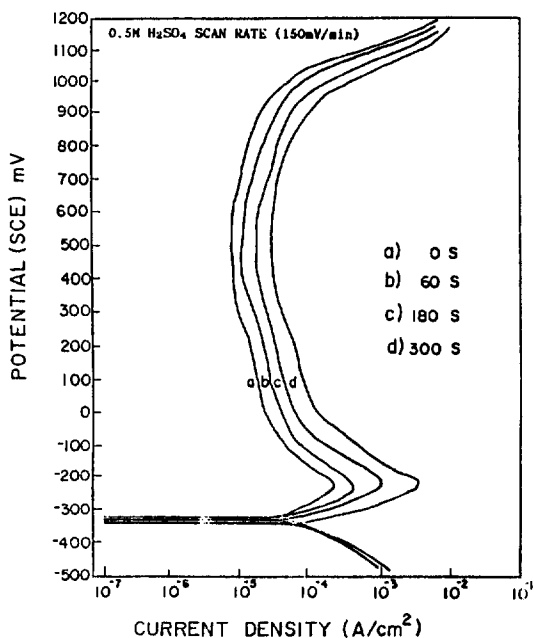


Fig 5. Measured plot of potentiodynamic polarization curve of samples in 0.5M H_2SO_4 solution. (a) 0 min sensitized (b) 60 min sensitized (c) 180 min sensitized (d) 300 min sensitized

Fig. 6은 용체화 처리한 시편의 EPR 시험곡선이 다. 여기에서 보면 再活性化시킨 곡선의 活性態 구간이 예리한 모습(b부분)을 보이며 재활성화 전류

밀도(I_R)가 약 $8.0 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 로서 시편이 거의 예민화 되어 있지 않고 粒界腐蝕을 나타내는 넓이 (a b c)도 좁게 나타나 있어 입계부식에 대한 저항성이 강함을 알 수 있다.

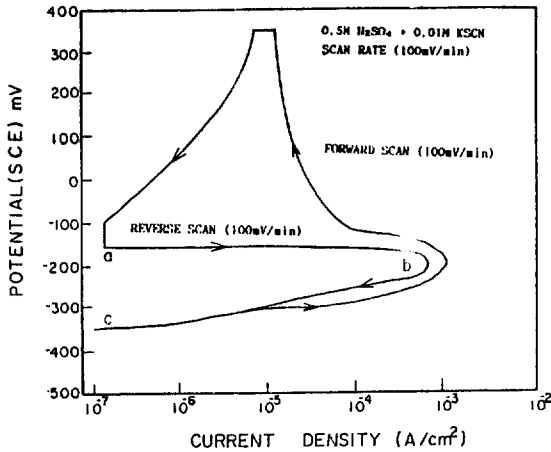


Fig 6. Anodic polarization curve showing activation and reactivation of 0S sample in 0.5M H_2SO_4 + 0.01M KSCN at 25°C.

Fig 7.은 60분간 예민화 처리한 시편의 EPR 시험 곡선으로 용체화 처리한 시편의 $8.0 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 보다 훨씬 큰 약 $1.0 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 의 I_R 값을 나타내고 있어 입계부식이 발생되고 있음을 알 수 있다.

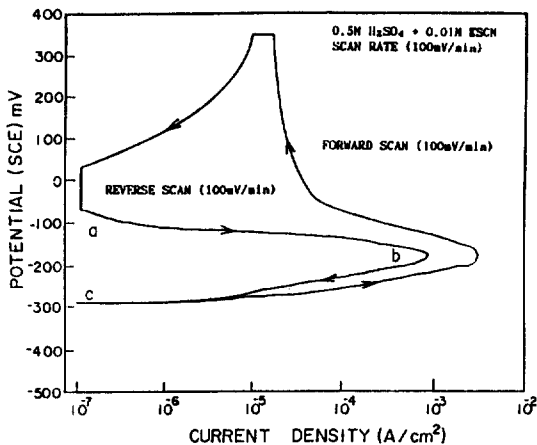


Fig 7. Anodic polarization curve showing activation and reactivation of 60S sample in 0.5M H_2SO_4 + 0.01M KSCN at 25°C.

Fig. 8은 약 180분간 예민화 처리한 시편의 EPR 시험곡선으로 I_R 값이 60분간 처리한 경우보다 증가한 $2.0 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 을 보여 입계에서 더 침식받고 있음을 알 수 있다.

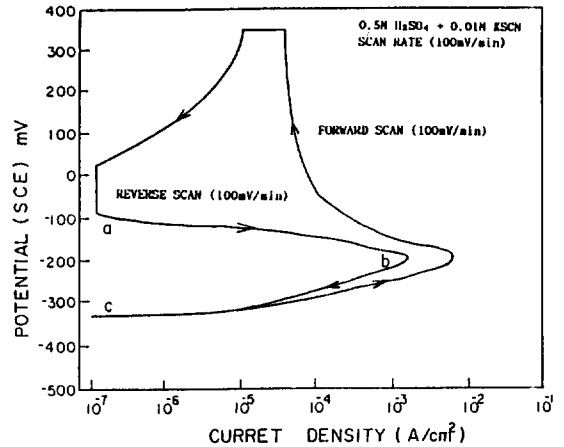


Fig 8. Anodic polarization curve showing activation and reactivation of 180S sample in 0.5M H_2SO_4 + 0.01M KSCN at 25°C.

Fig 9.는 300분간 예민화시킨 EPR 시험 곡선이며 이때의 電流密度는 $6.0 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 정도로서 180분간 예민화 처리한 경우보다 입계가 더 쉽게 침식받고 있음을 의미한다.

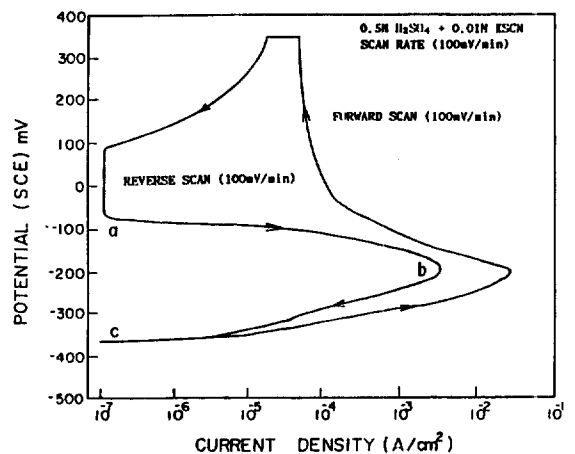


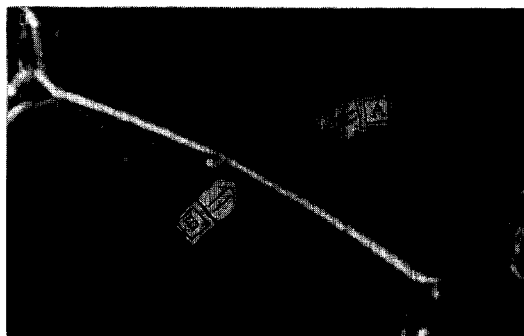
Fig 9. Anodic polarization curve showing activation and reactivation of 300S sample in 0.5M H_2SO_4 + 0.01M KSCN at 25°C.

EPR 시험결과 예민화 시간이 길수록 재활성화 곡선의 면적(a b c)이 넓어졌고 I_R 값도 증가되었는데 이 결과는 입계에 Cr고갈영역이 형성되기 때문이라는 보고¹⁶⁾에서 뒷받침된다. 또한 예민화 시간이 길어짐에 따라 Cr 고갈대가 넓어지면 EPR시험 곡선에서 I_R 값이 증가하는데 이는 316 스테인리스鋼의 경우 재활성화 곡선이 예민화 시간과 온도에 관계된다는 보고¹⁷⁾와 합치된다.

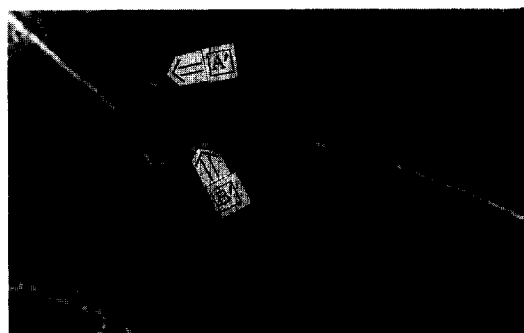
Photo. 2는 EPR 시험후 시편의 粒界腐蝕 상태를 SEM을 통하여 촬영한 사진이다. 여기에서 (a)는 용체화 처리한 시편의 粒界腐蝕 상태로서 A의 쌍정계면과 B의 입계에서 보이는 부식상태가 두께는 다르나 線狀으로 되어 있다. 한편 180분간 예민화 처리한 경우인 (b)에서 보면 (a)와는 달리 쌍정계면의 A' 점들이 불균일하게 침식되어 있고 결정입계인 B'도 B와는 달리 불연속적인 침식상태를 나타내고 있다. 이로부터 용체화 처리한 시편의 粒界腐蝕 상태는 탄화물 석출에 의한 것이 아니고 結晶의 方向性 차이에 기인한 것으로 생각되며 이는 다른 연구¹³⁾에서도 보고된바 있고 이 결과는 Fig. 8의 EPR test 곡선에서 고찰한 입계부식 정도와 잘 일치되고 있다. (c)는 300분간 예민화처리한 시편의 粒界腐蝕 사진으로 180분간 처리한 경우보다 침식부위가 훨씬 넓어졌으며 입계의 교차점에서 특히 심하게 침식받고 있음을 볼 수 있고 EPR 시험에서 보여준 I_R 값의 증가가 사진상의 침식정도와 잘 일치함을 확인할 수 있다.

3-3 Potentiodynamic method에 의한 공식거동

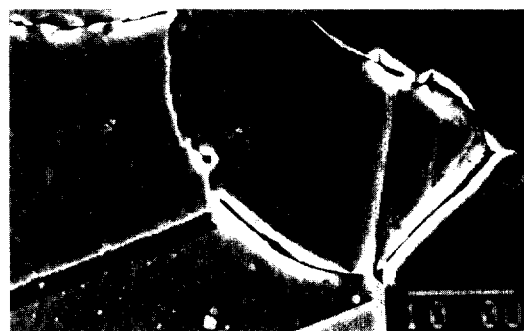
예민화시킨 AISI 316 스테인리스鋼을 0.5M HCl 용액에서 potentiodynamic method에 의해 얻은 분극곡선은 Fig. 10과 같다. 여기에서 보면 a는 용체화 처리한 시편의 분극곡선으로 E_b 값이 약 350mV의 비교적 높은 부동태 파괴 전위를 보이며 E_p 값은 약 100mV, E_{pp} 값은 -240mV, I_p 값은 $1.5 \times 10^{-5} A/cm^2$, I_c 값은 $2.0 \times 10^{-4} A/cm^2$ 로서 耐蝕性이 양호함을 알 수 있다. 곡선 b는 60분간 예민화 처리한 시편의 분



(a)



(b)



(c)

Photo 2. Scanning electron micrographs showing intergranular corrosion behavior of OS, 300S sample after EPR testing in 0.5M $H_2SO_4 + 0.01M$ KSCN solution at 25°C.

(a) 0 min sensitized, $\times 1,500$

(b) 180min sensitized, $\times 1,500$

(c) 300min sensitized, $\times 1,500$

극곡선으로 E_b 값이 250mV로서 용체화 처리한 경우보다 약 55mV 낮아 석출탄화물이 공식에도 영향미침을 알 수 있다. 또 E_p 값은 80mV, E_{pp} 값은 -220mV이며 I_p 값은 $2.5 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, I_c 값은 $3.0 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 으로서 용체화 처리한 시편보다는 내식성이 저하되어 있다. 곡선 c는 180분간 예민화시킨 시편의 분극곡선인데 이때는 E_b 값이 60분 처리한 경우보다 상당히 감소된 118mV로서 예민화 시간이 길수록 내식성이 더 저하됨을 보이며 이는 석출탄화물에 의한 영향으로 생각된다. 곡선 d는 300분간 예민화 처리한 경우의 분극 곡선으로 E_b 값은 38mV가 낮은 80mV이고 E_p 값은 10mV, E_{pp} 값은 -180mV이며 I_p 는 $3.0 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, I_c 는 $10 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 을 보이고 있어 전반적으로 예민화가 증가될수록 부동태 파괴전위가 감소하며 활성태 구간에서의 I_c 는 증가하였다.

Table. 3은 예민화가 증가함에 따라 anodic polarization parameter가 변하는 값들을 종합한 것으로 이를 Fig. 10과 비교할때 316 스테인리스 鋼의 부동태 피막은 Cl^- 분위기에서 내식성이 저하되며 석출탄화물이 증가할수록 부동태 피막이 쉽게 파괴됨을 확인할 수 있고 이 결과는 Brookes¹⁵⁾와 Matalamar¹⁶⁾ 등의 보고와 일치하는 경향이다.

Photo 3은 potentiodynamic method로 부식실험한 시편의 주사전자현미경 조직사진으로 (a)에서 보면 기지내에는 조그마한 공식만이 나타나 있는데 이들은 가공중의 결함자리이거나 不純物의 존재 부위가 침식받은 것으로 생각되며 또한 입계가 침식

Tabel 3. Effects of Sensitization on Anodic Polarization Parameters of AISI 316 in 0.5M HCl Solution.

AISI 316 Samples	E_b mV(SCE)	E_p mV(SCE)	E_{pp} mV(SCE)	I_p $\times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$	I_c $\times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$
0S	305	100	-240	1.5	2.0
60S	250	80	-220	2.5	3.0
180S	118	50	-200	2.7	6.0
300S	80	10	-180	3.0	10

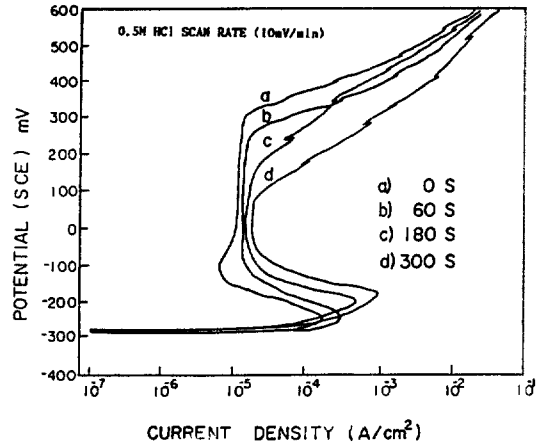
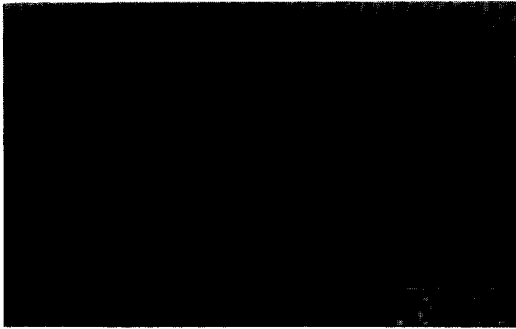


Fig 10. Anodic polarization curve showing break-down potential (E_L) of samples in 0.5M HCl at 25°C.

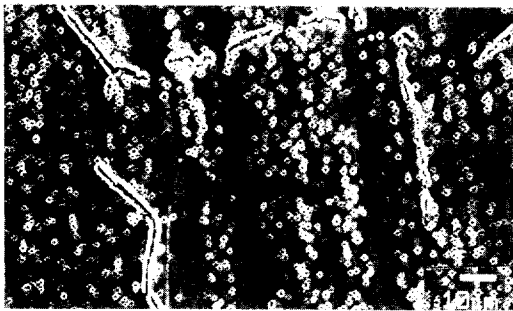
을 받지 않은 것으로 보아 석출탄화물이 존재하지 않음을 알 수 있으며 이때는 E_b 값은 불순물이나 가공중의 결함 자리가 침식받았을때 나타난 것으로 보여 용체화 처리한 시편은 Cl^- 분위기 하에서 부식에 대한 저항성이 우수함을 알 수 있다. (b)는 300분간 예민화 처리한 시편의 현미경 사진으로 입내와 입계에 무수히 많은 공식이 형성되어 있음을 알 수 있다. 특히 입계에서는 석출 탄화물이 존재하였던 부위들이 일차적으로 침식 받았음을 확인할 수 있어 Fig. 10의 분극곡선 결과와 잘 일치하고 있다. (c)는 300분간 예민화 처리한 시편의 현미경 사진을 2000배로 확대한 것으로 탄화물이 존재하였던 부위에 공식이 발생하였음을 볼 수 있어 예민화가 증가됨에 따라 공식이 심히 발생함을 확인할 수 있다.

4. 結 論

AISI 316 스테인리스 鋼을 예민화 시켰을때 공식과 粒界腐蝕에 미치는 영향을 전기화학적 방법과 조직사진을 통해 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.



(a)



(b)



(c)

Photo 3. Scanning electron micrographs showing pitting corrosion behavior of OS, 300S samples after anodic polarization in 0.5M HCl solution at 25°C.

(a) 0min sensitized, $\times 300$

(b) 300min sensitized, $\times 500$

(c) 300min sensitized, $\times 2,000$

粒界腐蝕 실험결과

- 1) AISI 316 스테인리스강은 H_2SO_4 용액에서 약 $-200 \sim -900mV$ 정도의 넓은 부동태 영역을 나타낸다.
- 2) 예민화 시간이 길어질수록 재활성화 전류밀도가 증가하며 재활성화 곡선의 면적이 넓어진다.
- 3) 탄화물의 존재 부위에서 粒界腐蝕이 쉽게 발생하며 용체화 처리한 경우는 입계가 선형으로 침식받고 예민화된 경우는 불규칙하게 침식받는다.

孔蝕 실험결과

- 1) 예민화 시간일 길어질수록 부동태 파괴전위가 저하된다.
- 2) 예민화가 증가될수록 활성태 구간에서 전류밀도는 높아지고 전위는 낮아진다.
- 3) 탄화물 존재 부위에서 공식이 쉽게 발생하며 예민화 시간이 길수록 입내에서도 많은 공식이 발생한다.

後 記

본 논문은 한국과학재단 '89 기초연구비에 의하여 수행된 연구의 일부로서 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M.A.A Tullmin et al., NACE, vol.44, No.9, pp.664-669, 1988
2. R.O. Carson et al., Hand Bood of Stainless steels, McGraw-Hill Inc. p.131, 1977
3. N.D. Tomashov, G.P. Chernova et al., NACE, vol. 20, pp.166-173, 1964
4. M. Smialowski, Z. Szklaska-Smialowska, et al., Corrosion Science, vol.9, pp123-135, 1969
5. E. Lunarska, Z. Szklavska-Smialowska et al., NACE, vol.31, No.7, pp.231-234, 1975
6. J. H. Payer et al., NACE, vol.31, No. 1, pp.30-35, Jan 1975

7. P. Muraleedharan et al., Corrosion science, vol. 45, No.2, pp.142-148, 1989
8. A. Bose et al., NACE, vol.43, No.10, pp.624-631, 1989
9. J.M. Kolotyrkin, Corrosion-science, vol. 19, p.261, 1963
10. P. Forchhammer et al., Werkst. U. Korr., vol. 20, p.1, 1969
11. Z. Szklarska-Smialowska et al., NACE, vol. 27, No.6, pp.223-233, 1971
12. C.L. Briant AND E. L. HALL, NACE, vol. 43, pp.539-546, 1987
13. 최한철, 김관휴, 대한금속학회지, vol.24, No.10, pp.48-57, 1986
14. Schafmeister, P., Arch. Eisenhuttwes., p.405, 1937
15. H.C. Brooks et al., NACE, vol.45, No.4, pp.287-293, 1989
16. G. Matamala, NACE, vol.43, No.2, pp.97-100, 1987
16. G. Matamala, NACE, vol.43, No.2, pp.97-100, 1987