

304 스테인레스강의 입계부식성에 미치는 결정립크기의 영향

金永鎬·柳度烈·李庸得

산업과학기술연구소 특수강연구부

Effect of Grain Size on the Intergranular Corrosion Property of Type 304 Stainless Steel

Y. H. Kim · D. Y. Ryoo · Y. D. Lee

Department of Special Steel, Research Institute of Industrial Science and Technology,

Pohang 690-330

The effect of grain size on the intergranular corrosion behavior of sensitized type 304 stainless steel was investigated. Cold rolled specimens were sensitized after annealing in the temperature range 1000 to 1160°C. Reactivation ratio in DL-EPR test and weight loss in ferric-sulfate test were measured. Also, the degree of intergranular attack in each sensitized specimen was investigated. At the initial stage of sensitization, the intergranular corrosion rate per unit area was independent of grain size, but the rate per unit grain boundary area was increased with increasing the grain size. However, when fully sensitized, the rate per unit area was decreased with increasing the grain size. TEM micrographs showed that the grain boundary carbides at larger grain size were coarser and denser.

1. 서 론

Type 304 강 의 성형성은 Orange Peel이 나타나지 않는 범위내에서 입도크기를 증가시킴으로 향상될 수 있다. 하지만, 스테인레스강의 내식성 측면에서 고찰하였을때 이러한 입도조절이 어떤 영향을 미치는지 예측하기 어려우므로 Type 304 강 의 입계부식성에 대한 입도크기의 영향을 여

러가지 시험을 통해 평가하고자 하였다.

금속조직에서 입계는 입내와 다른 여러가지 성질을 띠게 된다. 각 결정립사이의 격자방위차이에 의한 계면에너지,¹⁾ 응고나 상변태중에 발생되는 입계불순물편석,^{2, 3)} 그리고 스테인레스강과 같은 고합금 강종에서 흔히 발생되는 입계석출물 집중등이 입계의 물성에 크게 영향을 미치게 된다. 일반적인 부식이론에 의하면 입계의 면적이 클

수록, 즉 입도크기가 작을수록 부식성이 나빠질 것으로 예상되며, 특히 공식(Pitting)이나 틈부식(Crevice Corrosion)과 같은 국부부식(Localized Corrosion)의 경우에 입도크기의 영향이 보고되고 있다.^{4, 6)} 그리고 결정립도 크기의 증가로 인해 내입계부식성(Intergranular Corrosion)이 변화된다고 여러 문헌에서 보고하고 있다.^{4, 7-11)} 본질적으로 높은 에너지 영역인 입계가 입내에 비하여 열악한 내식성을 가지므로, 이러한 입계가 많이 존재하면 일반부식(General Corrosion)이 활발하게 일어나게 된다.⁴⁾ 하지만 입계에 석출물이 존재할 경우 입도크기가 클수록 단위 입계면적당의 석출물의 밀도가 높아져서 입계부식성과 같은 국부부식성에 나쁜 영향을 미칠수가 있다.^{4, 7, 10)}

이와같이, 입도크기를 크게 하였을 경우, 입계면적이 줄어들어서 내식성이 향상되는 효과와 함께 단위 입계면적당 석출물의 밀도가 증가하여 단위 입계당 부식이 활발해진다. 그러므로 입계석출물이 존재하는 오스테나이트계 스테인레스강에서 입도크기의 증가는 입계부식성을 향상시키는 요인 및 열화시키는 요인을 모두 가지게 된다. 이밖에 양극(Anode)으로 작용하는 입계의 면적에 비하여 음극(Cathode)인 입내의 면적비가 커지므로 Galvanic Corrosion에 의한 면적효과(Area Effect)로 인하여 입계에서의 부식이 가속화되는 요인도 있다. 이 들중 어느 요인이 지배적으로 작용할지는 입도

크기의 범위 및 예민화에 의한 석출물형성정도의 차이와도 관련이 있다. 본 논문에서는 냉연소둔 조건의 변화에 의하여 결정립크기를 변화시킨 Type 304 스테인레스강의 내입계부식성을 평가하고자 하였고, 결정립 크기가 다른 Type 304 스테인레스강의 내입계부식성을 평가하고자 하였고, 결정립 크기가 다른 Type 304 스테인레스강의 내입계부식성 평가에 타당한 시험방법을 단위입계면적당의 입계부식량의 관점으로 비교 검증하였다.

2. 실험방법

2.1 시편조건

본 시험에 사용된 시편은 POSCO에서 생산된 Type 304 냉연강판으로 냉간압연까지 현장에서 처리되고 마지막 냉연소둔만 실험실에서 시행되었다. 사용된 합금의 조성은 표 1과 같이 기본 조성은 AISI 및 SUS 규격과 같으나 고온에서의 열간가공성과 내산화성 개선을 위한 미량의 B, Ti을 첨가하였으며, 냉간압연을 하여 최종두께 0.71 mm의 냉연강판을 만들었다. 냉연소둔조건에 따른 각 시편의 결정립크기와 경도값은 표 2와 같다. 소둔온도를 1000°C에서 1160°C로 변화시킴에 따라 결정립크기는 11.0 μ m에서 42.7 μ m의 범위로 변하였고, 이상의 네가지 시편에 대한 입계부식성을

Table 1. Chemical Composition of STS 304

Alloying Element	C	Si	Mn	Ni	Cr	N	Cu	Ti	B
wt %	0.041	0.56	1.11	8.61	18.24	0.039	0.25	0.01	0.0025

Table 2. Grain Size and Hardness of Specimens annealed at different Conditions

No.	Annealing Conditions		ASTM Grain Size Number	Grain Size (μ m)	Hardness (Hv)
	Temp.(°C)	Time(min)			
1	1000	2	10	11.0	199.9
2	1080	2	8.7	17.3	183.1
3	1120	2	6.9	32.3	174.1
4	1160	2	6.1	42.7	164.9

여러가지 시험방법으로 평가하였다.

2.2 예민화여처리 및 조직관찰

각 시편을 650°C에서, 10, 30, 60, 120분의 네가지 조건으로 예민화시킨후 예민화정도를 관찰하기 위하여 10% Oxalic Acid에서 1A/cm²으로 90초간에칭하였다. 광학현미경에서 배율 400배로 조직을 관찰하여 ASTM A262A의 평가방법에 기준하여 STEP, DUAL, DITCH 조직의 판정을 하였다. 입계의 탄화물을 직접 관찰하기 위하여 Thin Foil을 제작한 후 JEOL 200CX를 이용하여 TEM 조직관찰을 하였다.

2.3 입계부식성 시험

예민화 후 각 시편의 입계부식성은 크게 두가지로 평가되었다. 첫째, 전기화학적 방법으로 최근에 많이 이용된 Potentiostat를 이용한 DL-EPR (Double Loop-Electrochemical Potentiokinetic Reactivation) 시험을 하였다.¹²⁻¹⁴⁾ 측정된 Data는 그림 1과 같이 재활성화 최대전류(I_r)와 초기활성화 최대전류(I_a)의 비(I_r/I_a), 즉 재활성화율(Reactivation Ratio)로 계산되었다. 이 결과에 입계면적보정치를 곱하여 단위입계면적당 재활성화율(Normalized Reactivation Ratio)을 측정하였다.^{12, 13, 15)} 재활성화율 및 단위입계면적당 재활성화율의 계산식은 아래의 식(1), (2)와 같으며 DL-EPR의 구체적인 시험조건은 표 3과 같다.

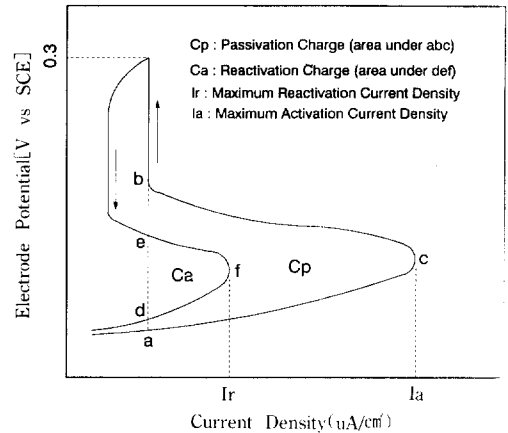


Fig. 1 Schematic diagram of the DL-EPR method for type 304 stainless steel.

$$\text{Reactivation Ratio} = \frac{I_r}{I_a} \times 100(\%) \quad (1)$$

$$\text{Normalized Reactivation Ratio} = \frac{I_r}{I_a \times 5.09544 \times 10^{-3} \exp(0.34696 N)} \times 100(\%) \quad (2)$$

N : ASTM Grain Size Number

두번째 방법으로 스테인레스강의 내입계부식성 평가방법으로 널리 이용되고 있는 침지시험으로 ASTM A262B에 규정된 Streicher 시험을 하였다. 50% H₂SO₄ 용액 636cc에 Na₂SO₄ 25g을 넣은 용액을 사용하였고, 끓는 용액에 시편을 48 시간 동안 침지하여 침지된 후의 무게감량을 측정하

Table 3. Test Matrix of DL-EPR

Test Parameter	Test Condition
Test Solution	0.5M H ₂ SO ₄ +0.01M KSCN
Test Temperature	Room Temperature
Surface Roughness of Specimen	#1200 grit
Initial Potential	-50mV(vs E _{CORR})
Vertex Potential	300mV(vs SCE)
Final Potential	0mV(vs E _{CORR})
Scan Rate	1.7mV/sec
Surface Area of Specimen	1cm ²

였다.

2.4 입계침식도 직접관찰

DL-EPR 시험시 입계의 침식폭 및 깊이와 재활성화율 및 단위입계면적당 재활성화율과의 관계를 정량적으로 고찰하고, 입도크기에 따른 입계부식성평가 방법을 검증하기 위하여 DL-EPR 시험후 입계침식도를 통계적으로 직접 측정하였다. 통상적인 DL-EPR시험방법으로는 입계침식정도가 약하므로, 여러가지 조건에서 시험후 시편의 입계침식이 선명하게 관찰되는 시험조건을 설정하였다. 시험과정은 먼저, Scan Rate를 0.84mV/sec로 낮춰서 DL-EPR시험을 한 후, 시편표면을 Potentiostat으로 구리도금을 하여 절단된 단면을 관찰하였다. 입계관찰을 용이하게 하기 위하여, 10% Oxalic Acid에서 표면의 침식된 입계가 손상되지 않는 조건으로 약하게 에칭하여 그림2와 같이 입계침식을 측정하였다. 측정된 침식의 폭과 깊이는 아래의 식 (3), (4)와 같이 계산하여 평균치를 도출하였다.

$$W = \frac{\sum W_i \times N_i}{(N_a + N_n)} \quad (3)$$

$$D = \frac{\sum D_i \times N_i}{(N_a + N_n)} \quad (4)$$

- W : Average Size of Attack Width
- D : Average Size of Attack Depth
- W_i : i_{th} Size of Attack Width
- D_i : i_{th} Size of Attack Depth
- N_i : Number of Grain boundary according to Attack Size W_i and D_i
- N_a : Number of Attacked Grain Boundary
- N_n : Number of Not Attacked Grain Boundary.

이밖에 침지시험후 각 시편의 입계부식표면을 SEM을 이용하여 관찰하였다.

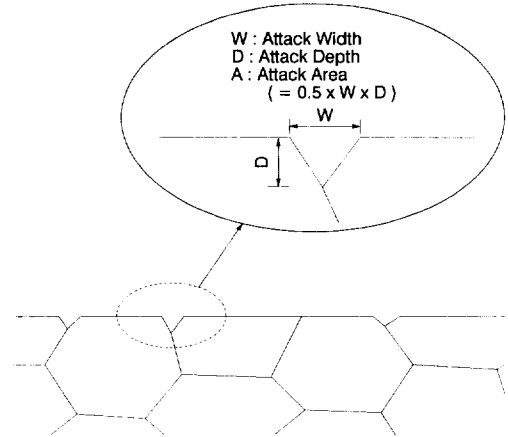


Fig. 2 Schematic diagram showing a cross section of intergranularly attacked type 304 stainless steel during DL-EPR test.

3. 실험결과

3.1 미세조직관찰

각 예민화조건에 따른 Oxalic 에칭의 결과를 그림 3에 보였다. 10분간 예민화된 시편에서 입도가 작은 경우, Step에 가까운 조직을 보다가 입도가 커지면서 보다 선명한 Ditch 조직으로 변함을 알 수 있다. 30분간 예민화된 시편의 경우, 역시 이와 비슷한 결과를 보이고 있고, 입도가 작은 시편에서 예민화정도가 10분 처리시편에 비하여 좀더 증가함을 관찰할 수 있다. 하지만, 120분 예민화된 경우 모든 시편에서 선명한 Ditch 조직이 발견되었다. 이상의 예민화조직을 입도크기와 예민화 시간에 대해 도시해 보면 그림 4와 같이, 결정립 크기가 클수록 예민화가 빠르게 진행됨을 알 수 있다.

3.2 DL-EPR 시험결과

예민화시편에 대한 DL-EPR 시험의 결과를 그림 5에 보였다. 예민화 초기단계(예민화시간 10, 30, 60분)에서는 결정립크기에 따른 뚜렷한 경향을 보이지 않으나, 예민화시간이 120분일 때 결정립이

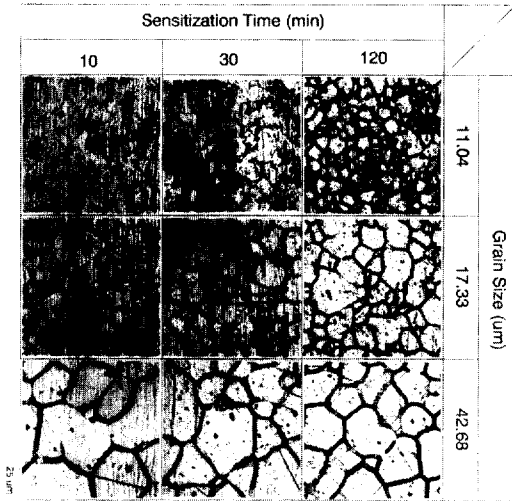


Fig. 3 Microstructures of specimens having different grain size and aged at the different sensitization conditions at 650°C for 10, 30 and 120 minutes, etched using oxalic acid.

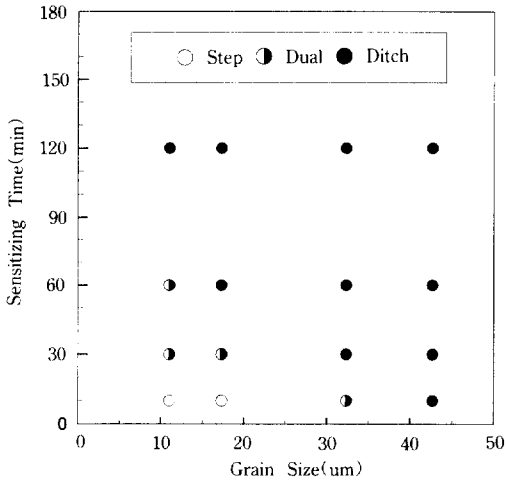


Fig. 4 Relationships between the grain size variation and oxalic acid etched structure of type 304 stainless steel aged at several sensitization conditions at 650°C for 10, 30, 60, and 120 minutes.

작을수록 재활성화율이 상당히 높게 측정된다. 하지만, 단위입계면적당 재활성화율을 도시하면

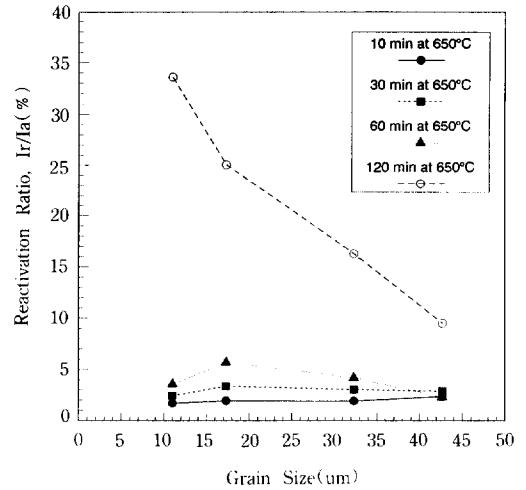


Fig. 5 DL-EPR test results of type 304 stainless steels having different grain size after aging at different sensitization conditions.

그림 6에서와 같이 모든 예민화조건에서 결정립의 크기가 증가할 때 재활성화율이 높아짐을 볼 수 있다. 즉 단위입계면적당 입계부식량은 결정립이 커질때 증가하며, 이러한 현상은 예민화 초기에서 비교적 뚜렷하게 보인다.

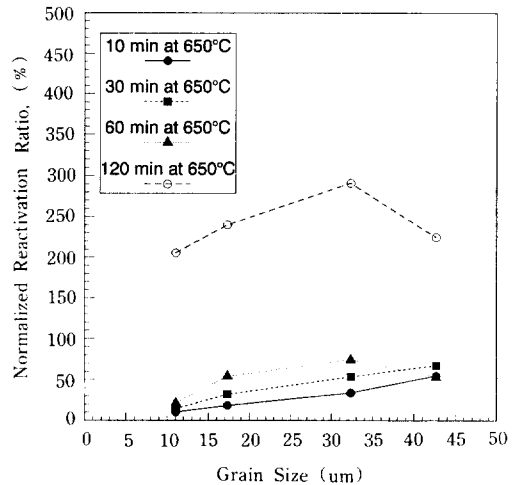


Fig. 6 DL-EPR test results correlated with the grain boundary area of type 304 stainless steel having different grain size after aging at different sensitization conditions.

3.3 침지시험결과

두가지 조건으로 예민화 처리된 시편들의 결정립 크기에 따른 무게감량의 변화를 그림 7에 보였다. 예민화가 60분간 처리된 시편에서는 결정립 크기의 영향이 두드러지게 나타나진 않지만, 120분간 예민화된 시편에서는 결정립이 작을수록 무게감량이 매우 크게 측정된다. 즉 예민화가 약하게 됐을 때는 결정립 크기의 영향이 거의 보이지 않으나, 충분히 예민화가 되면 그 영향이 매우 중요하게 된다.

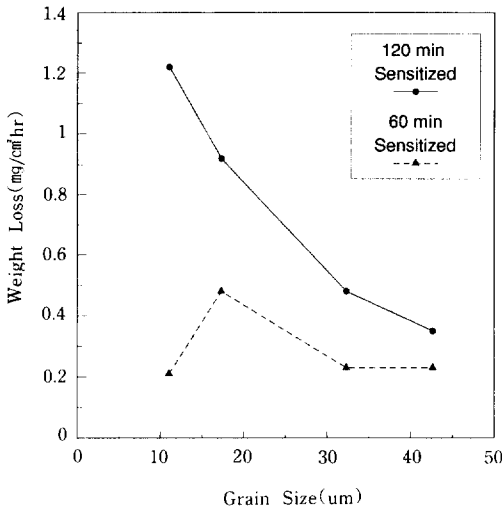


Fig. 7 The effect of grain size on weight loss of sensitized type 304 stainless steel (650°C for 1hr and 2hr) tested in ferric-sulfate solution.

3.4 입계침식도 직접관찰결과

입계침식도 측정시편은 650°C에서 120분간 예민화된 후 Scan Rate 0.84mV/sec에서 DL-EPR 시험이 되었고, 상기 기술한 바와 같이 구리도금을 하여 단면을 절단하였다. 시험된 시편의 결정립 크기는 11.0µm와 42.7µm의 두가지이다. 각각의 시편에서 DL-EPR 시험 후 입계침식의 단면을 그림 8에 보였고 측정된 깊이와 폭이 평균치를 그림 9에 비교하였다. 침식폭과 깊이 모두 결정립이 큰

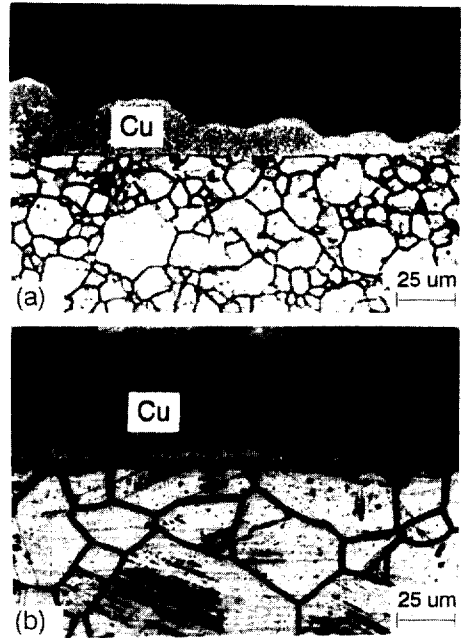


Fig. 8 Cross-sectional micrographs of sensitized (650°C for 2hr), intergranularly attacked during DL-EPR test and Cu-electroplated type 304 stainless steels with different grain size of 11.04µm (a) and 42.68µm (b)

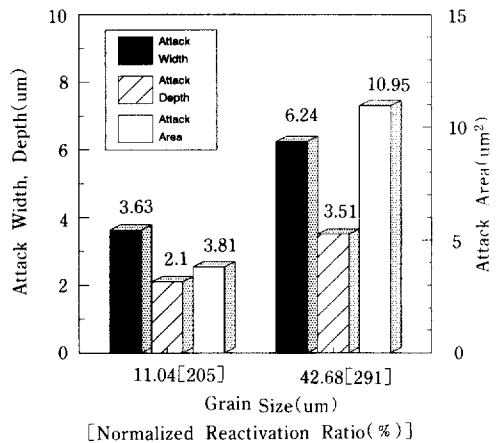


Fig. 9 Comparison of the amount of intergranular attack (width, depth and area) and grain size (or, normalized reactivation ratio) of sensitized (650°C for 2hr) and DL-EPR tested type 304 stainless steel.

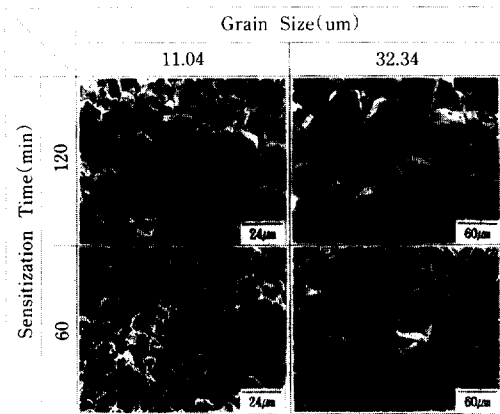


Fig. 10 SEM micrographs of sensitized (650°C for 1hr and 2hr) type 304 stainless steel dissolved in ferric-sulfate solution.

시편에서 크게 측정되었고, 이 결과를 각 시편에서 측정된 단위입계면적당 재활성화율과 비교해 보면 단위면적당 재활성화율이 높은 시편에서 입계침식도 커짐을 알 수 있다. 침지시편의 표면관찰 결과를 그림 10에 보였다. 결정립이 작은 시편에서는 표면의 모든 결정립들이 떨어져 나오는 현상이 전반적으로 관찰되지만, 결정립이 큰 경우 표면에 그대로 붙어있는 결정립들이 자주 관찰되었다.

4. 고 찰

Type 304 스테인레스강의 입계부식성에 대한 입도크기의 영향은 다음과 같은 세가지로 분류할 수 있다. 결정립이 커지면, 첫째 입계면적이 감소하여 입계부식되는 영역이 줄어든다.⁷⁾ 따라서 입계부식량은 감소한다. 두번째, 입계면적이 줄어들음으로 인하여 상대적으로 단위입계면적당 탄화물의 양이 증가한다.^{4, 7, 10)} 따라서 단위입계에서 입계부식의 정도가 강하게 발생하여 내입계부식성이 나빠진다. 그리고 마지막으로, 음극(Cathode)으로 작용하는 입내의 면적에 대한 양극(Anode)인 입계면적의 비가 작아진다. 이 경우 면적효과에

기인한 Galvanic Corrosion이 가속화되어 입계부식이 활발해진다.

이상의 세가지 요인중 마지막 Galvanic Corrosion의 효과는 본시험에서 선택된 입도크기범위에서는 미소할 것으로 생각된다. 따라서 첫번째와 두번째의 요인만 고려해 보면, 이 두가지의 요인들이 서로 상쇄관계를 가지므로 입계부식성의 차이는 이중에서 어느 한쪽의 지배적인 요인에 의해 좌우된다고 할 수 있다. 본 실험에서 DL-EPR시험에서의 재활성화율과 침지시험에서의 무게감량은 두가지 요인의 복합적인 결과이나, Oxalic Etching에 의한 예민화조직의 판정과 단위면적당 재활성화율, 그리고 입계침식 직접관찰의 결과는 입계면적의 영향을 배제하여 두번째 요인에 의한 결과만을 보여준다. 그러므로, 본 실험에서 결정립의 크기가 증가할 때 예민화도 즉, 단위입계면적당 입계부식속도가 증가됨을 여러실험의 결과에서 확인하였고, 이러한 결과는 그림 11에 보인 TEM 탄화물 관찰결과와도 일치한다. 즉, 결정립도가 작은 시편에서 초기예민화가 느리게 진행되고 형성된 탄화물의 크기가 미소하였지만, 결정립이 큰 경우 예민화초기에서도 탄화물의 식출이 활발하였고, 그 크기도 상대적으로 큰편이었다. Cr 탄화물이 크고 다량으로 존재할수록 Cr 고갈층이 깊고 넓게 발생되므로, 결정립도크기가 다를때 입계부식성은 차이를 보이게 된다.

결정립크기가 다른 스테인레스강의 내입계부식성 평가시 전기화학적 시험방법인 DL-EPR에서 측정된 단위입계면적당 재활성화율은 기존의 시험방법인 Oxalic Etching과 직접적으로 일치되는 결과를 보여준다. 두가지 시험의 결과는 모두 실제로 관찰된 입계침식의 정도와 연관이 있으며, 따라서 시험편의 결정립크기가 다를때 입계면적으로 보정된 재활성화율의 측정은 Oxalic Etching 및 Strauss Test를 대신하여 재료의 예민화도를 평가할 수 있을 것으로 생각된다.

전체 입계부식량의 측정을 통한 예민화가 충분히 된 스테인레스강의 내입계부식성이 평가시 결정

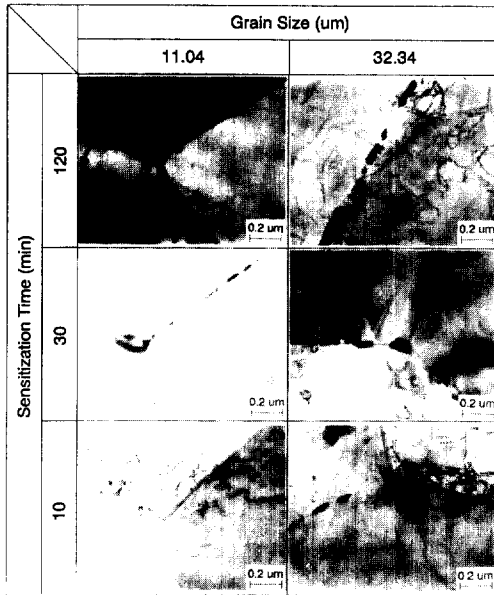


Fig. 11 Transmission electron micrographs showing carbide morphology at grain boundaries in several type 304 stainless steels with different grain size after aging at 650°C for 10, 30, and 120 minutes.

립크기가 증가하면 입계면적이 줄어들어서 내입계부식성이 우수하게 된다. 하지만, 예민화가 초기단계에서 단위입계면적당의 내입계부식성 즉, 예민화 발생정도는 입도크기가 큰 시편에서 민감하게 된다. 그러므로, 용접부위등과 같이 예민화 발생여부가 중요한 경우와 입계부식에 의한 치명적인 파손이 공식이나 틈부식과 같은 국부부식에 의해 가속화됨을 고려해 볼 때, 단위입계면적당의 입계침식정도에 대한 고려가 중요하다고 생각된다.

DL-EPR에 의한 입계부식성 평가는 침지시험에 비하여 약한 예민화조건에서의 상대적인 평가에 용이하다고 알려져 있다.^{14, 16)} 본 시험에서도 재활성화율과 무게감량을 비교도시한 그림 12에서와 같이 예민화초기의 무게감량추정치가 심한 편차를 보이고, 예민화가 충분히 진행된 조건에서는 두 가지 측정치가 일정한 관계로 비례함을 알 수 있다.

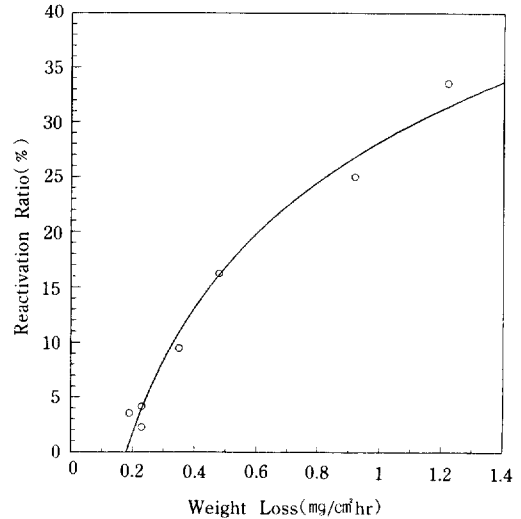


Fig. 12 Correlation of DL-EPR and ferric-sulfate tests for type 304 stainless steel.

5. 결 론

- 1) Type 304 스테인레스강에서 결정립도가 커지면 예민화 초기단계에서 예민화를 가속화시키며, 단위입계면적당 입계부식량을 증가시킨다.
- 2) 결정립도가 커지면 예민화후 관찰되는 탄화물의 크기는 비교적 조대하였고, 단위입계면적당 석출되는 탄화물의 수도 많았다.
- 3) 예민화가 충분히 되었을 때 결정립도가 증가하면 전체입계부식량은 감소된다.
- 4) 결정립도가 다른 시편의 예민화도평가지 DL-EPR 시험에서 단위입계면적당 재활성화율은 Oxalic Etching 조직 및 입계침식도의 결과와 직접적으로 일치된다.

참 고 문 헌

1. B. W. Bennett and H. W. Pickering, Metall. Trans. 18A, 1117(1987)
2. A. Joshi and D. F. Stein, Corrosion, 28, 321 (1972)

3. C. L. Briant, *Corrosion*, 36, 497(1980)
4. Masayoshi Hasegawa and Motoaki Osawa, *Corrosion*, 40, 371(1984)
5. R. K. Dayal, N. Parvathavarthini, P. Rodriguez and J. B. Gnanamoorthy, *Trans. Indian Inst. Metals*, 40, 74(1980)
6. R. K. Dayal, N. Parvathavarthini, J. B. Gnanamoorthy, P. Rodriguez and Y. V. R. K. Prasad, *Mater. Letters*, 2, 248(1984)
7. S. Yamamoto and Y. Kobayashi : International Conference on Recrystallization in metallic Materials, T Chandra(ed.), The Minerals, Metals & Materials Society, Pennsylvania, 169 (1990)
8. C. P. Doshi and W. W. Austin, *Corrosion*, 21, 332(1965)
9. D. Sinigaglia, P. Fassina, D. Wenger, and G. Re, *Corrosion*, 38, 92(1982)
10. Michael A. Streicher, *J. Electrochem. Soc.*, 106, 161(1959)
11. Tetsuya Akiyama and Toshio Terasaki, *J. Japan Inst. Metals*, 52, 792(1988)
12. Azar P. Majidi and Michael A. Streicher, *Corrosion*, 40, 584(1984)
13. A. Bose and P. K. De, *Corrosion*, 43, 624 (1987)
14. Fumio Umemura and Teruaki Kawamoto, *Bull. Japan Inst. Metals*, 22, 894(1983).
15. A. Mignone, A. Borello, and A. La Barbera, *Corrosion*, 38, 390(1982)
16. Azar P. Marjidi and Michael A. Streicher, *Corrosion*, 40, 393(1984)