

Type 316L 스테인리스 강의 공식에 미치는 Ca 처리효과

이 용 현 · 이 수 찬 · 김 용 환 · 김 희 산
포항제철 기술연구소 스테인레스 연구그룹

The Effect of Calcium Treatment on Pitting Corrosion of Type 316L Austenitic Stainless steel

Yong Heon Lee, Soo Chan Lee, Yong Hwan Kim, and Heesan Kim

1,Goedong-dong, Gyungbuk, 790-785, Stainless Steel Research Group, POSCO

Pitting in chloride containing aqueous solution occurs mainly on manganese sulphide. Adding a slight amount of Ca as an alloying element prevents the MnS formation, since Ca is a stronger sulphide former than Mn. In this work, calcium treated Type 316L austenitic stainless steels have been investigated electrochemically to evaluate the effect of modified inclusions on pitting corrosion. Staircase polarization measurements were performed in 3.5% NaCl solution, where the occurrence of pits in materials caused current spikes. During staircase polarization test, steels with calcium treatment show low and discontinuous current spikes while those without calcium treatment show high and continuous current spikes. The results show that calcium treatment in Ca/S ratio of 1~2 leads to an increase in the pitting potential of several hundred mV. A relationship between the calcium treatment and pit initiation sites was described.

Keywords : Type 316L, calcium treatment, inclusion modification, pit initiation

1. 서 론

일반적으로 Type 316L 오스테나이트계 스테인리스강은 열간압연 온도 영역에서 열간 가공성이 저하되는데, 이는 슬라브 가열온도(약 1250°C)에서 재고용된 S가 열간압연시 온도가 저하됨에 따라 입계에 편석되거나 또는 황화물로 석출하기 때문이다.⁽¹⁾

열간압연 과정에서 열간가공성에 미치는 S의 영향을 최소화하기 위해서는 S 함량을 저감하거나 Mn에 비해서 S와 결합력이 큰 Ca를 첨가하는 방법이 있다. 약 30ppm의 Ca 첨가에 의해서 금속중의 S는

CaS로 고정되어, 고온에서 재고용되는 S량이 거의 없어 입계에 S가 편석되거나 재석출 되기 어렵다. 따라서 S고정에 Mn보다 Ca이 효과적이라고 할 수 있다. Ca 첨가는 S외에 O의 제거도 가능하며, 결과적으로 개재물의 형상과 크기도 조절하는 것이 가능하다.

Ca 처리를 하지 않은 강에 존재하는 MnS같은 비금속 개재물은 염화물을 포함하는 산성용액에서 용해도가 매우 높기 때문에 스테인리스 강에서 공식은 주로 MnS에서 개시된다.^(2~4) Ca 처리를 할 경우 선상의 MnS가 형성되는 대신 미세한 Ca과 Al을 함유하는 개재물이 형성된다. 그러나 이러한 개

재물 역시 구조적으로 기지금속과 불연속성을 나타내므로 부동태 필름 및 공식에 대한 저항성에 영향을 미칠 것으로 판단된다.

본 연구에서는 Type 316L 오스테나이트계 스테인리스강에서 MnS와 silicate를 주 개재물로 갖는 경우와 Ca 처리에 의해 변형된 개재물을 갖는 경우의 각각의 강종에 대해서 염화물 환경에서 공식저항성 및 우선 공식발생장소를 비교 평가하였다.

2. 실험방법

2.1 재 료

Type 316L 스테인리스강 기본 조성에 Table 1에 나타낸 바와 같이 Ca/S는 0.5~7.3, Ca/Al은 0.1~6.5의 비율로 첨가한 50kg 잉고트를 제조하였다. 이후 잉고트를 열간압연을 통해 최종 두께 3mm로 만들었다. 열간 압연된 시험편은 1100°C에서 10분간 소둔 열처리를 하였으며 냉각과정에서 크롬산화물 석출을 배제하기 위하여 수냉하였다. 소둔 열처리 시 열간압연판 표면에 형성된 스케일을 제거하기 위해서 질산과 불산의 혼산용액에서 산세한 후에 최종 시험편으로 사용하였다. 최종 시험편의 단면부위의 개재물을 SEM-EDS를 이용하여 분석하였다

2.2 전기화학시험

Ca 처리에 따른 Type 316L 스테인리스강의 공식 저항성을 평가하기 위해서 질소를 이용하여 탈기된 3.5% NaCl 용액에서 staircase polarization을 이용하였다. 시험편은 emery paper #600을 이용하여 최종적으로 연마하였다. Staircase polarization 방법에서 전위를 동전위 분극시험으로 측정된 공식

전위 이하 약 200mV 부터 50mV 간격으로 귀환 방향으로 높이면서 각각 주어진 전위에서 5분간 유지하였다. 이때 주어진 전위에서 피트가 발생할 경우 급격한 전류피크가 관찰된다. 따라서 staircase polarization 방법에서 전류피크가 지속적으로 증가하는 전위를 공식전위로 설정하였다.

2.3 공식개시점 확인실험

공식저항성에 미치는 개재물의 형상과 성분의 영향을 조사하기 위해서 우선 시험편 표면을 1 μ m까지 diamond로 연마를 하였다. Aluminate 개재물의 확인을 위하여 연마시 alumina 사용은 피하였다. 연마후 공기중에서 수시간 방치후 30°C, 3.5% NaCl 시험용액에서 30분간 유지후 동전위 분극시험을 이용하여 시험편의 전류밀도가 100 μ A/cm에 도달하였을 때 시험을 중지하고 시험편을 꺼냈다. 제거된 시험편의 공식발생부위를 SEM을 통해 조사하여, 공식이 시작되는 위치에 존재하는 개재물의 종류와 형태를 분석하였다

3. 실험결과 및 고찰

3.1 Ca 처리

Ca 처리를 위해서는 우선 강에 존재하는 산소를 제거하기 위해서 Al을 첨가한다. Al 함량을 변화시킨 재료에 대해서 JIS G 0555 법을 사용하여 시험 내부에 존재하는 silicate와 aluminate의 양을 분석하였다. Al 함량을 변화시킨 재료의 Ca 함량은 10~50ppm 이다. Fig.1에서 알 수 있듯이 Al 함량이 증가함에 따라서 silicate량은 급격하게 감소하여, Al 함량이 약 70ppm에서 silicate는 거의 aluminate로 바뀌는 것을 알 수 있다. 따라서 silicate를 alu-

Table 1. Chemical composition of experimental alloys (wt%)

	C	Si	Mn	S	Cr	Ni	Mo	Ca	Al	Others
Type 316L	≤0.03	≤0.6	0.7	≤0.002	17.5	12.2	2.2	0.001~0.0095	0.002~0.035	Ca/S:0.5~7.3 Al/O:0.1~6.5
30Cr-4Mo	0.01	0.3	0.3	0.0022	30	0	4	0	0	Nb:0.33
	0.01	0.3	0.3	0.0022	30	0	4	0	0	Nb:0.31, Ti:0.09
	0.01	0.3	0.3	0.0022	30	0	4	0	0.05	Nb:0.30, Ti:0.11
	0.01	0.3	0.3	0.0022	30	0	4	0.002	0.05	Nb:0.32, Ti:0.10

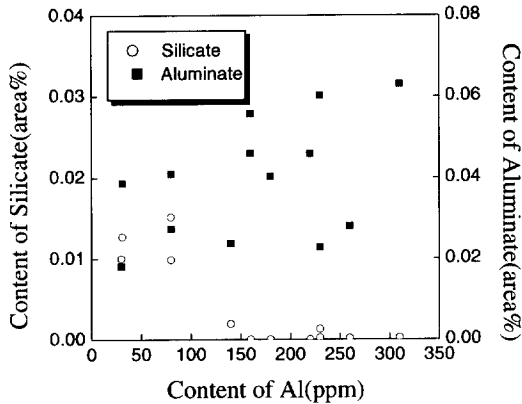


Fig. 1. The aluminum and silicon inclusion content with aluminum addition

Fig. 2. MnS Inclusion morphology of the untreated steel

minate로 치환하기 위해서는 70ppm 이상의 Al이 필요하였다.

적절한 함량의 Al 첨가와 더불어 Ca 처리된 재료와 처리되지 않은 재료의 잉고트 표면으로부터 2mm 내부의 위치에서 50mm x 50mm 면적에 존재하는 개재물의 수를 평가하였다. Ca 처리를 한 경우 개재물 수는 1/2로 감소하며, 개재물의 크기도 감소하는 결과를 나타내었다. Ca 처리에 의해서 강중에 존재하는 개재물은 silicate에서 aluminate로 변화되며, 개재물의 수와 크기의 감소를 가져오는 효과를 나타내었다.

3.2 Ca/S 및 Al/O 비에 따른 개재물 조성 및 형상변화

스테인리스강의 개재물 조성과 형상에 미치는 Ca

Fig. 3. Inclusion morphology of calcium treated steel(Ca/S ratio of 1.26, Al/O ratio of 3.4)

Fig. 4. Inclusion morphology of calcium treated steel(Ca/S ratio of 1.56, Al/O ratio of 4.48)

처리 영향을 조사하기 위해서 Ca 처리하지 않은 재료와 Ca 처리를 한 재료의 단면조직을 SEM-EDS를 이용하여 조사하였다 Fig. 2는 Ca 처리를 하지 않은 재료의 단면에 형성되어 있는 MnS 개재물로서 압연방향에 따라서 길게 연신되어 있는 것을 알 수 있다. Ca 처리를 한 재료의 단면 SEM 사진을 Fig. 3에 나타내었다. Ca/S비를 1.56, Al/O:비를 4.48로 Ca 처리한 재료의 단면에 존재하는 개재물은 각형의 aluminate가 합쳐 되어 구형의 Ca-aluminate로 변화된 것을 보여준다. 그러나 개재물이 완전하게 구형의 CaO-Al₂O₃로 변화되지 않았다. 그러나 Fig. 4에 나타낸 것과 같이 Al/O비가 1.35이지만 Ca/S비가 2.38로 증가함에 따라 개재물은 거의 구상화가 이루어진다. 즉 Ca/S비가 1.56에서 2.38로 높아짐에 따라서 각형의 aluminate는 약

Fig. 5. Inclusion morphology of calcium treated steel(Ca/S ratio of 7.23, Al/O ratio of 5.36)

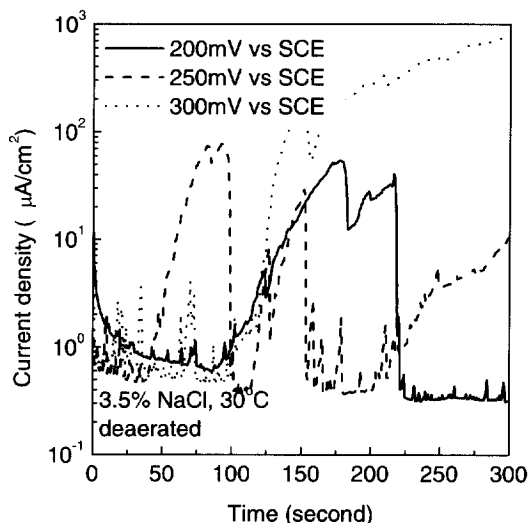


Fig. 6. Staircase polarization result for untreated steel

2~3 μm 의 미세한 Ca-aluminate로 구상화가 완전하게 일어난다. 또한 TiN 가운데 Ca-aluminate가 존재하는 것으로 부터 Ca-aluminate가 TiN의 핵 생성 장소로 이용되고 있다는 것을 알 수 있다. Fig. 5는 Ca/S비를 7.23으로 높이고 Al/O비를 5.36으로 변화시켰을 때 316L강에 존재하는 개재물 형태를 보여주고 있다. 형성된 개재물은 Ca-aluminate와 CaS로 이루어져 있다. 산소와 반응 후 과잉의 Ca는 S와 단독으로 결합하여 CaS를 형성한다. 위의 결과로부터 적절한 Ca/S비와 Ca/Al비에 의해서 강 중에 존재하는 개재물은 구형의 미세한 Ca-aluminate로 형상이 바뀌게 된다. 그러나 과잉의 Ca 첨

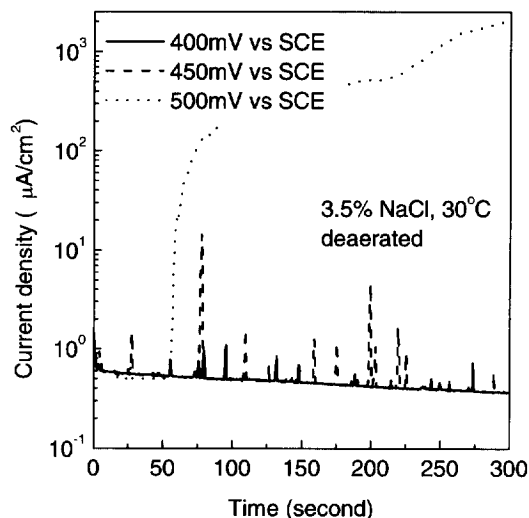


Fig. 7. Staircase polarization result for Ca-treated steel (Ca/S ratio of 1.26, Al/O ratio of 3.4)

가는 CaS를 형성하게 되고, 이러한 단독 CaS는 스테인리스강의 내식성을 저하시키는 요인으로 작용할 것으로 판단된다.

3.3 Ca/S 및 Al/O 비에 따른 내식성 변화

스테인리스강에서 공식은 주로 비금속 황화물에서 일어나며, 주로 MnS가 언급되고 있다.^(2~4) 그러나 스테인리스강에 Ca 처리를 하게 되면 MnS는 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CaS}$ 계의 개재물로 바뀌게 되며, 또한 silicate는 aluminate로 바뀌게 된다. 따라서 이러한 개재물이 공식개시에 어떠한 영향을 미치는지를 살펴보았다.

Fig. 6은 Ca 처리를 하지 않은 재료의 staircase polarization 방법에 의한 전위와 전류와의 관계를 보여준다. 200mV의 전위에서도 핏트의 개시가 관찰되며 100초 이상의 용해가 지속되는 것을 알 수 있다. 300mV에서는 핏트의 지속적인 성장을 확인할 수 있다. 이러한 결과로부터 Ca 처리를 하지 않은 재료의 공식전위는 300mV인 것을 알 수 있다. Fig. 7은 Ca/S비를 1.26, Al/O를 3.4로 변화시킨 재료의 공식전위를 측정된 결과로서 핏트 발생시 나타나는 current spike의 출현빈도가 현저하게 감소되는 경향을 보여주며, 공식전위는 포화감홍전극 대비 500mV를 나타내었다. 실험 후 핏트 개수를

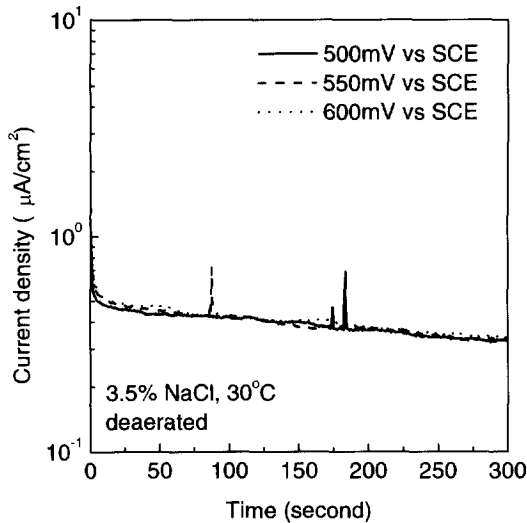


Fig. 8. Staircase polarization result for Ca-treated steel (Ca/S ratio of 1.56, Al/O ratio of 4.48)

확인한 결과 Ca 처리재의 핏트 수는 미처리재에 비해서 현저하게 감소하였다. Ca/S비를 1.56으로 높이고, Al/O비를 4.48로 조절한 재료의 공식시험결과를 Fig. 8에 나타내었다. Ca/S비가 높아짐에 따라서 600mV에서도 공식은 관찰되지 않고 있으며, current spike의 수도 현저하게 감소하였다. S에 대한 적정비율의 Ca첨가에 의해 스테인리스강의 내식성은 크게 향상되었다. 그러나 Ca/S비가 2를 넘게 되면 공식저항성이 감소하는 경향을 보여준다. Fig. 9는 Ca/S비를 7.23으로 높이고 Al/O 비를 5.36으로 변화시킨 강에 대한 공식시험결과로서 Ca효과를 감소하는 경향을 보여준다. 즉 S에 대한 적정비의 Ca첨가는 MnS로 존재하는 S를 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CaS}$ 계의 개재물로 변화시켜 내식성의 향상을 기대할 수 있는 반면에 과잉의 Ca 첨가는 내식성의 저하를 수반하였다.

3.4 공식 개시점

스테인리스강의 내공식성은 PREN(pitting resistance equivalent number) 지수에 비례해서 증가한다고 알려져 있다. 즉 합금원소중 Cr, Mo, N 함량이 높을수록 Cl^- 분위기에서 공식에 대한 저항성은 향상된다. 그러나 공식은 모재에 비해서 주로 비금속 개재물, 특히 sulphide에서 발생하기 쉽다. 따

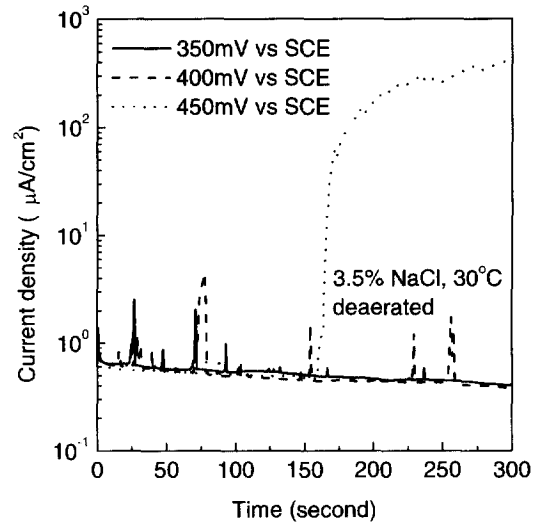


Fig. 9. Staircase polarization result for Ca-treated steel (Ca/S ratio of 7.23, Al/O ratio of 5.36)

라서 동일 PREN을 갖더라도 내식성의 차이는 발생하게 된다.

Type 316L 스테인리스 강에 Ca 처리를 하게 되면 MnS는 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CaS}$ 계의 개재물로 바뀌게 되며, 또한 silicate는 aluminate로 바뀌게 된다. 따라서 이러한 개재물이 공식개시에 어떠한 영향을 미치는지를 조사하였다. Staircase polarization 방법에 의한 공식저항성 시험결과 Ca와 Al은 PREN 지수에 포함되지 않는 원소이지만 염화물환경에서 시험합금의 공식저항성을 향상시키는 효과를 나타내었다. Ca은 거의 기지에 고용되지 않기 때문에 Ca 첨가에 의한 내식성의 향상은 개재물의 조성 및 형상변화 관점에서 살펴보았다. Fig. 10은 Ca 처리를 하지 않은 재료의 공식 시험 후 공식이 발생된 부위를 SEM과 EDX mapping으로 관찰한 사진이다. 공식은 주로 silicate와 기지금속 계면에서 시작된 후 합체에 의해 큰 구멍을 형성하고 있다. 이러한 결과로부터 Ca 처리를 하지 않은 재료의 낮은 공식저항성은 기존에 보고된 MnS 이외에 silicate 개재물에 기인하는 것을 알 수 있다.

Ca 처리를 하지 않은 경우 공식은 주로 silicate와 기지금속 계면에서 발생하고 있다. E-pH 상태에서 silicate는 강알칼리용액을 제외하고는 매우 강한 내식성을 갖는 산화물로 알려져 있지만 silicate

Fig. 10. Micrograph of localized attack at oxide and matrix interface and EDX maps(a) SEM micrograph (b) image of O (c) image of Si (d) image of Mn

Fig. 11. Micrograph of localized attack at oxide and matrix interface and EDX maps (a) SEM micrograph (b) image of Ca (c) image of Al (d) image of O (e) image of S

자체의 용해 가능성을 검토하였다.

Ca 처리를 하지 않은 316L강은 공식이 발생하는 낮은 pH, 높은 염소이온농도에서 부식속도가 크기 때문에 기지금속과 개재물 사이에서 발생하는 공식 개시점을 확인하기 어렵다. 따라서 Ca 처리를 하지 않은 강의 주 공식기점으로 작용하는 silicate의 영향을 규명하기 어렵기 때문에 새로운 시험 합금계

를 이용하였다. 새로운 합금은 공식발생 시험용액에서 기지금속의 부식이 발생되지 않는 30Cr-4Mo 합금에 개재물 조성의 영향을 보기 위해서 Ca, Al, Ti, Si, Nb를 첨가하였다. 위의 조성을 갖는 시험편을 용해 후 압연을 하지 않고 잉고트를 절단하여 공식 개시점을 확인하는 시험편으로 사용하였다. 압연에 의해서 기지금속과 개재물간의 변형차이에 의

Fig. 12. SEM micrograph showing pitting on aluminate of the untreated steel

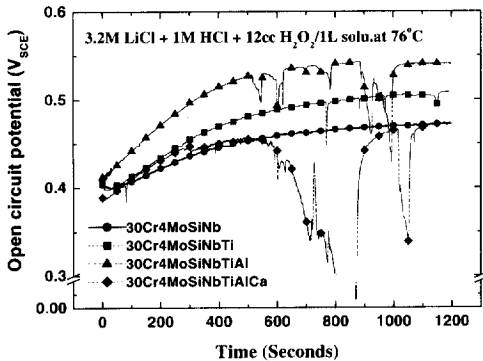


Fig. 13. Variation of potential with time for experimental alloys

한 미소 크랙의 발생이 일어날 수 있기 때문이다.

SEM-EDX mapping 결과 첨가되는 미량성분의 종류에 따라서 Si를 첨가한 경우 silicate가 형성되고, Ti의 경우 TiN을 형성하였으며, Ca, Al을 첨가하는 경우 CaO-Al₂O₃계의 개재물이 관찰되었다. Fig. 13은 30Cr-4Mo에 미량원소를 첨가한 시험편들의 산 용액에서 시간에 따른 자연전위변화를 측정된 것이다. 30Cr-4Mo강에 Si, Nb, Ti를 첨가하는 경우 시간에 따른 자연 전위의 측정결과 전위의 변화가 없는 것에 비하여 Al과 Ca를 첨가하는 경우 전위의 급격한 변화가 나타나고 있다. 위 실험으로부터 silicate는 공식발생 용액에서 화학적으로 매우 안정하다는 것을 알 수 있다.

따라서 Type 316L 스테인리스강에서 Ca 처리를 하지않은 경우 부식은 주로 silicate와 기지금속의

계면에서 발생한 것은 silicate의 용해에 기인하는 것이 아니라 재료의 압연과정에서 silicate와 기지금속간의 변형량 차이에 기인한 틈의 형성때문이다. 즉 재료의 압연시 대형의 silicate가 부셔지고 silicate와 기지 금속간의 변형차이에 기인하여 틈이 형성된다. 또한 개재물의 밀도가 높을수록 틈 형성은 용이해지고, 이러한 틈에서 공식은 쉽게 발생된다. 또한 개재물의 밀도가 높을수록 핏트의 합체가 용이하게 일어나기 때문에 핏트의 성장속도가 매우 빠르게 된다. Staircase polarization 시험시 pits 발생에 의해 나타나는 current spikes는 이러한 현상을 잘 설명해주고 있다.

Ca/S비를 1.56, Al/O비를 4.48로 Ca 처리를 한 재료의 공식 개시점을 관찰하였다. Ca 처리를 할 경우 첨가된 Al에 의해서 우선적으로 Al₂O₃가 형성되고 Ca가 aluminate에 접촉하면서 aluminate의 산소와 반응하여 CaO가 되고 CaO 주위의 산소 포텐셜이 낮아지게 되면 Ca는 S와 결합하여 CaS를 형성하게 된다. Fig. 11은 Ca 처리재의 Al₂O₃-CaO-CaS 개재물 중에서 가장 바깥쪽에 존재하는 CaS의 용해가 일어난 것을 보여주고 있다. CaS는 MnS와 같이 Cl⁻ 용액에서 용해가 쉽게 일어난다. 또한 Fig. 12에서 알 수 있듯이 Ca 처리재에 종종 존재하는 사각형의 TiN 위에 존재하는 alumina에서도 용해가 일어난다. 그러나 매우 밀집해서 존재하는 silicate와 달리 크기가 매우 작고 형성되는 수도 매우 적다. 즉 Ca 처리재의 경우 일단 핏트가 형성되더라도 인접 핏트와 합체가 어렵기 때문에 안정적으로 성장하기는 어렵다. 이러한 결과는 staircase polarization 실험에서도 Ca 처리재의 current spikes는 매우 드물게 나타났으며, 전류밀도의 크기도 매우 작은 결과와 잘 일치하고 있다.

4. 결 론

Type 316L강의 공식저항성에 미치는 Ca 처리 효과를 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ca 처리를 하지 않은 경우 Type 316L 강 of 공식은 주로 silicate와 기지금속의 계면에서 발생되었다. 계면에서 쉽게 공식이 발생하는 것은 응고시 형성되는 대형 silicate가 압연에 의해 많은 조각으

로 부식될 때 기지금속과의 변형차이에 의해 쉽게 틈이 형성되기 때문이다.

2. Ca 처리에 의해 재료내부에 존재하는 개재물의 절대량이 감소하며, 주로 미세한 CaO-Al₂O₃ 형태의 개재물이 형성된다. 이러한 개재물은 silicate에 비해서 염화물을 포함한 산 용액에서 화학적으로 불안정하여 공식이 쉽게 발생하지만 절대량이 적고, 크기가 작기 때문에 쉽게 재부동태화가 이루어져 공식저항성을 높여주었다.

Reference

1. D.J.Allen and D.A.Wolstenholme, *Met. Technol.*, **9**, 266 (1982).
2. J.E.Castle and R.Ke. *Corros. Sci.*, **30**, 409(1990).
3. S.E.Lott and R.C.Alkire, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 973(1989).
4. M.A.Baker, ph.D. Thesis, University of Surrey(1990).