

질소강화 type 304L stainless steel 의 예민화 저항성 평가

윤지현, 오용준, 류우석, 홍준화
한국원자력연구소

요 약

본 연구에서는 정량적 전기화학 시험법인 DL-EPR test 와 ASTM 에 규정된 screening test 인 oxalic acid etch test 를 통해 질소강화 type 304L stainless steel 의 예민화 저항성을 평가하고, 두 시험법의 결과 사이의 상관관계를 알아보며, 질소함량이 예민화 저항성에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다. 실험결과 일정수준에서 질소함량이 증가할수록 예민화가 지연되는 경향을 볼 수 있었고, 이런 현상은 두 시험법의 결과에서 공히 나타났다. 또한 DL-EPR test 와 oxalic acid etch test 간의 상관관계가 비례적으로 나타났으며, 각 oxalic acid etch 조직에 해당하는 DL-EPR test 결과값 (I_r/I_a) 을 얻을 수 있었다.

1. 서 론

스테인레스강은 부식손상에 대한 저항성이 우수하므로 내구성을 요구하는 구조용재료로 널리 사용되고 있다. 특히 높은 안전성을 요구하는 원자력 발전소에서는 원자력환경에서의 스테인레스강의 주된 열화원인 중 하나인 입계손상을 발생시키는 예민화를 방지하기 위해 탄소함량을 엄격히 제한한 type 304L 계통의 오스테나이트계 스테인레스강이 주로 사용되어 왔다. 이 재료는 일반적으로 내식성, 가공성, 용접성 등이 우수하다고 알려져 있으나 원자력환경의 특수성을 고려한 보다 고내식성의 스테인레스강의 개발이 요구되고 있고, 근래에는 탄소의 저감으로 인한 강도의 저하를 질소첨가로 강화한 스테인레스강의 개발도 활발히 연구되고 있음을 감안하면, 이러한 새로운 합금에 대한 기초실험자료가 절실히 필요한 실정이다.

스테인레스강은 약 500~900 (°C) 온도에서 일정시간 이상 노출되면 입계에 Cr-rich $M_{23}C_6$ 가 형성된다. 이 때 입계주위에는 Cr 함량이 12 % 이하로 떨어지는 Cr 고갈영역이 생겨 입계에 손상을 받게 되어 내식성을 상실하는 예민화 현상이 일어나는 것으로 알려져 있다. 따라서 스테인레스강의 예민화를 막기 위한 가장 좋은 방법은 탄소함량의 저감이지만, 이로 인해 재료의 기계적 강도의 저하를 가져오게되어 질소첨가로 보강하는 합금법이 개발되었다. 그런데 질소의 첨가는 스테인레스강의 기계적 성질 뿐만 아니라, 예민화 저항성에도 영향을 미칠 수 있을 것으로 예상된다. 오스테나이트 스테인레스강의 입계손상 감수성을 측정하는 시험법들은 ASTM Standard A262 에 규정되어 있으나, 이 방법들은 파괴적이고, 정량적이지 못한 단점이 있어 근래에는 비파괴적, 정량적 전기화학시험법인 EPR test 도 널리 이용되고 있다. 그 중에서도 본 연구에 사용된 Double-Loop EPR (이하 DL-EPR) test 는 시편 연마상태나 입도에 영향을 받지 않는 장점이 있어 예민화도 (Degree of Sensitization) 측정

의 주류를 이루고 있다. 본 연구에서는 ASTM Standard A262-Practice A 에 규정된 oxalic acid etch test 와 DL-EPR test 를 이용해 질소강화 type 304L 스테인레스강의 예민화 저항성을 평가하였으며 각 시험법의 결과 사이의 상관관계를 고찰하고, 아울러 질소함량이 예민화 거동에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시편준비

본 연구에 사용된 합금의 화학성분은 Table 1. 에 나타내었다. 진공유도 용해로에서 용해된 스테인레스강을 열간압연하여 3mm 두께의 판재로 만들었다. 이 열연판을 20mm×10mm 로 절단하여 석영 진공챔슬로 밀봉한 상태에서 1100℃ 에서 30분간 용체화처리하고 600, 650, 750 (℃) 에서 20, 40, 70, 100 시간 동안 예민화열처리하였다.

2.2. Oxalic acid etch test

예민화 열처리된 시편을 ASTM A262-Practice A 에 따라 10% oxalic acid 용액에서 DC power supply 를 사용하여 전류밀도 1A/cm² 의 정전류로 90초간 부식시켰다. 시험후 세척한 시편을 광학현미경으로 조직을 촬영하고 조직의 입계부식 정도에 따라 Ditch, Dual, Step 의 세가지 등급으로 평가하였다.

2.3. DL-EPR (Electrochemical Potentiokinetic Reactivation) test

Oxalic acid etch test 시험결과 TTS (Time-Temperature Sensitization) curve 의 nose 가 위치한다고 추정되는 650℃ 에서 예민화열처리를 한 시편에 대해서 DL-EPR test 를 실시하였다. 모시편에 테프론 피복 동선을 부착한 상태로 cold mounting 을 한 후, 부식액에 노출될 부위를 제외한 부분을 araldite 로 masking 하여 시편을 가공하였다. 시편을 working electrode, SCE (Saturated Calomel Electrode) 를 reference electrode, graphite rod 를 counter electrode 로 하는 corrosion cell 내에 장착하였다. 실험온도는 30(±1)℃ 였으며 0.5M H₂SO₄+0.01M KSCN 용액을 부식액으로 사용하였다. 실험은 Gamry CMS105 DC Corrosion Measurement System 을 이용하여 개방전위에서 약 3 분간 corrosion potential 을 측정하고 1.67 mV/s 의 속도로 300 mV (vs SCE) 까지 anodic scan 을 한 후 동일한 속도로 다시 corrosion potential 까지 reverse scan 하였다. 이때 용액중 용존산소의 영향을 배제하기 위해 정제 N₂ gas 로 실험전에 30 분 이상 deaeration 처리하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. Oxalic acid etch test 결과

ASTM A262-Practice A 에 규정에 따라 실험된 시편의 etching 조직을 관찰하여 심한 입계손상 나타내는 ditch, 중간정도의 손상을 보이는 dual, 거의 손상되지 않은 step 조직의 세가지로 판정하여 예민화 저항성을 평가하였다. Fig. 1 에 그 결과를 도시하였다.

Fig. 1 에서 보는 바와 같이 A 시편이 가장 입계부식을 많이 받은 것으로 나타났으며, F 와 C 시편에서 가장 적은 입계부식이 나타났다. 그 원인은 Cr 탄화물 형성의 직접적인 원인이 되는 탄소와 Cr 탄화물형성을 지연시키는 것으로 알려져 있는 질소의 효과로 분석해 볼

수 있는데, A 시편은 0.022 wt% 의 높은 탄소함량과 0.042 wt% 의 낮은 질소함량으로 인해 입계에 Cr 탄화물의 생성이 용이했고 이로 인해 다른 시편에 비해 입계에 많은 Cr 고갈을 가져와 낮은 예민화 저항성을 보인 것으로 생각된다. 반면 C 시편의 경우에는 비록 질소의 함량은 적지만 다른 시편에 비해 월등히 낮은 탄소함량이, F 시편의 경우에는 비교적 낮은 탄소함량과 가장 높은 질소함량이 높은 예민화 저항성의 원인인 것으로 분석된다. 또한, 예민화열처리 시간이 증가할수록 입계부식이 진전되는 현상이 전 시편에 걸쳐 보이며 70 시간 이상 열처리한 모든 시편에서 step 조직은 관찰되지 않았다. 그러나 대부분의 시편에서 대동소이한 결과를 보임으로써 분석을 명확히 하는데는 어려움이 따르고 이는 oxalic acid test 가 예민화저항성을 정량적으로 측정하는데는 한계를 가진다는 것을 말해주고 있다. 650 °C 에서 예민화가 발생하는 시간이 가장 짧은 것으로 판단할 때 TTS (Time-Temperature Sensitization) curve 의 nose 는 650 °C 부근에 위치할 것으로 사료된다. 이것은 본 연구자들이 이미 보고한 바와 같이 316L stainless steel 의 nose 가 750 °C 부근에 형성되는 것과는 상당히 다른 결과를 보였으며, 304L 의 경우에 nose 에 해당하는 예민화 열처리 시간도 장시간으로 지연되어 있다 [1]. 이 원인에 대해서는 추후에 더 심도있는 연구가 있어야 할 것으로 사료된다.

3.2. DL-EPR test 결과

Oxalic acid etch test 결과에 근거해 가장 예민화가 많이 발생한 650 °C 에 대해서 DL-EPR test 를 실시한 결과를 Fig. 2 에 요약하였다.

A 시편이 가장 높은 Ir / Ia (reverse scan 시 최대전류밀도 / anodic scan 시 최대전류 밀도) 값을 보여 가장 높은 예민화저항성을 C 와 F 시편이 가장 높은 Ir / Ia 값을 나타내고 있어 가장 높은 예민화저항성을 보이고 있는데 이는 oxalic acid etch test 의 결과와 일치한다. 그러나 DL-EPR test 의 경우에는 시편과 예민화열처리시간에 따른 경향이 명확해 oxalic acid test 에 비해 정밀한 분석과 정량적 해석이 가능한 장점을 보이고 있다. 이는 oxalic acid etch test 에서는 탄소와 질소함량이 상당히 다른 B 와 D 시편에 대해 동일한 결과를 보이나, DL-EPR test 에서는 D 시편이 (특히 짧은 예민화열처리 시간에서) 좋은 예민화저항성을 보이는 것으로 명확히 구분되는 것으로 증명될 수 있다. 다만 시편 A 와 B 에서는 20 시간에서 이미 높은 Ir / Ia 값을 나타내서 예민화열처리 시간의 증가에 따른 비례관계를 보이고 있지 않다. 단시간 열처리에서도 높은 예민화도를 보이는 원인은 두 시편이 0.02 wt% 이상의 비교적 높은 탄소함량을 가지고 있어 입계탄화물 형성이 다른 시편에 비해 용이했던 데 있다고 보인다. 또한 이 시편들에서 열처리 시간의 증가에 따른 Ir / Ia 값의 증가가 없는 사실은 EPR test 가 일정 예민화도를 넘어선 영역에서는 Ir / Ia 값이 포화되어 심한 입계손상을 받은 재료를 평가하는데 부적절하다는 기존의 보고와 일치한다 [2].

3.3 DL-EPR test 와 oxalic acid etch test 의 연관성

두 시험법에 의해 얻은 결과를 비교해 보면, 대체적으로 DL-EPR 실험 결과와 oxalic acid etch test 결과 간의 비례적 상관관계를 만족하고 있음이 관찰된다. 그림 1 의 () 안에 보인바와 같이, Oxalic acid etch test 에서 얻어진 부식 조직에 대한 DL-EPR test 결과를 정량화해보면 ditch 조직에 해당하는 DL-EPR 의 Ir / Ia 값은 약 10 % 이상, Dual 조직에 해당하는 값은 약 1 % ~ 10 % 인 것으로 판단된다. 이는 0.1 % ~ 5 % 사이에서 dual 조직을 보인다는 기존의 보고 [3] 와는 틀린데 이는 oxalic acid etch test 에 있어서, 분석이 연구자의 주관에 의해 많이 다를 수 있는 점이 주요한 원인인 것으로 사료된다.

3.4. 질소 함량이 type 304L stainless steel 의 예민화 저항성에 미치는 영향

질소함량의 차이에 따른 예민화도의 차이를 관찰할 때, 다른 시편에 비해 탄소함량이 월등히 낮은 C 시편을 논외로 한다면 0.042 wt% 에서 0.130 wt% 사이에서 질소함량의 증가에 따라 예민화가 지연되고 있는 경향을 보이고 있다. 이런 현상을 설명하는 이론으로는 질소가 탄소와 강한 친화력을 갖는 원소로서 탄화물과 입계에서의 Cr 과 탄소의 평형 mechanism에 영향을 미친다는 보고와 [4] 질소첨가는 stainless steel 의 passive potential 구간을 확장시켜서 passivity 를 향상시키고, 그 증거로서 passive film 과 metal 계면에 nitrogen 의 농축이 관찰된다는 보고 [5] 가 있기는하나, 그 이론적인 배경 대해서는 아직 명확히 밝혀진 바가 없어 추후에 더 깊은 연구가 진행되어야 할 것으로 사료된다.

4. 결 론

질소강화 type 304L stainless steel 의 예민화 저항성을 DL-EPR test 와 oxalic acid etch test 를 통해 분석한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Oxalic acid etch test 의 결과 650 °C 부근에서 TTS curve 의 nose 가 형성되는 것으로 예상되었다.
2. Oxalic acid etch test와 DL-EPR test 결과에서 공히 예민화열처리 시간에 따른 예민화 증가를 관찰하였다. 다만 Oxalic acid etch test 는 정량적평가에, DL-EPR test 는 심각한 예민화를 평가하는데는 한계가 있다는 결론을 얻었다.
3. Oxalic acid etch test 의 부식조직에 해당하는 DL-EPR test 의 I_r / I_a 값은, step 이 1 % 이하 dual 이 1~10 % , ditch 가 10 이상인 것으로 나타났다.
4. 0.13 wt% 까지 질소가 첨가되었을 경우, 함량이 많을수록 예민화 저항성이 증가하였다. 즉 질소가 예민화의 원인이 되는 Cr 탄화물의 생성을 억제하는 효과를 나타낸다고 사료된다.

참 고 문 헌

1. 오용준, 류우석, 윤지현 등. - 춘계원자력학회논문집, pp. 73, 1996
2. W. L. Clake, R. L. Cowan, and W. L. Waker - ASTM STP 656, pp.99, 1978.
3. Azar. P. Majidi, et., al., - Corrosion, Vol 40, pp.585, 1984
4. C. L. Briant - Corrosion, Vol.36, pp.497, 1980.
5. F. B. Pickering - Proceeding of High Nitrogen Steels, The Institute of metals, Lille in France on May 18-20, 1988. pp.18.
6. H. S. Betrabet, et al., Corrosion, Vol.43, No.2, pp.77, 1987

감사의 글

실험에 도움을 준 충남대학교 서무홍, 기아특수강의 배윤경 씨와 합금용해를 해주신 POSCO 연구소 여러분께 감사드립니다.

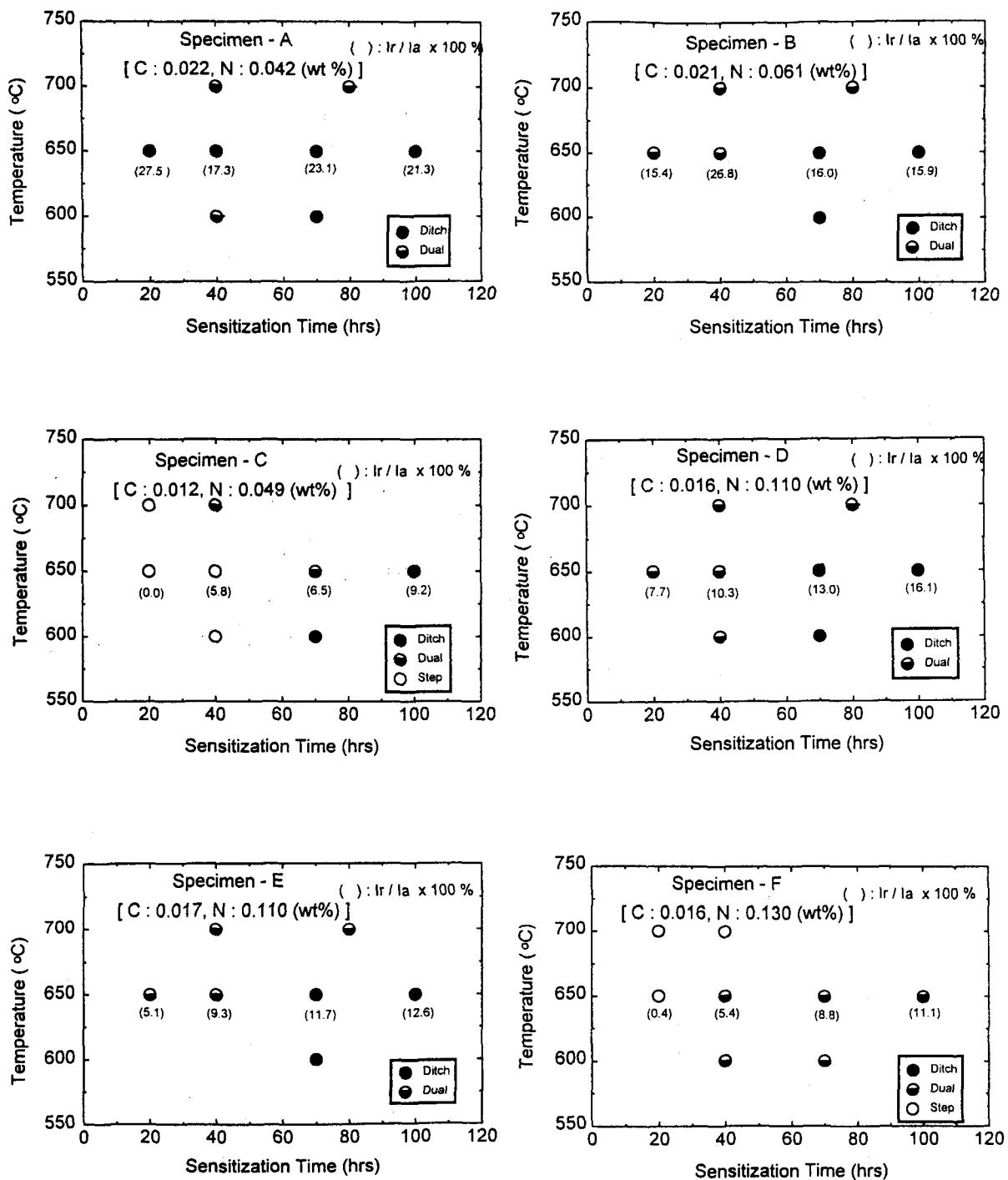


Fig. 1. Oxalic Acid Etch Test Result for 304L Stainless Steels.

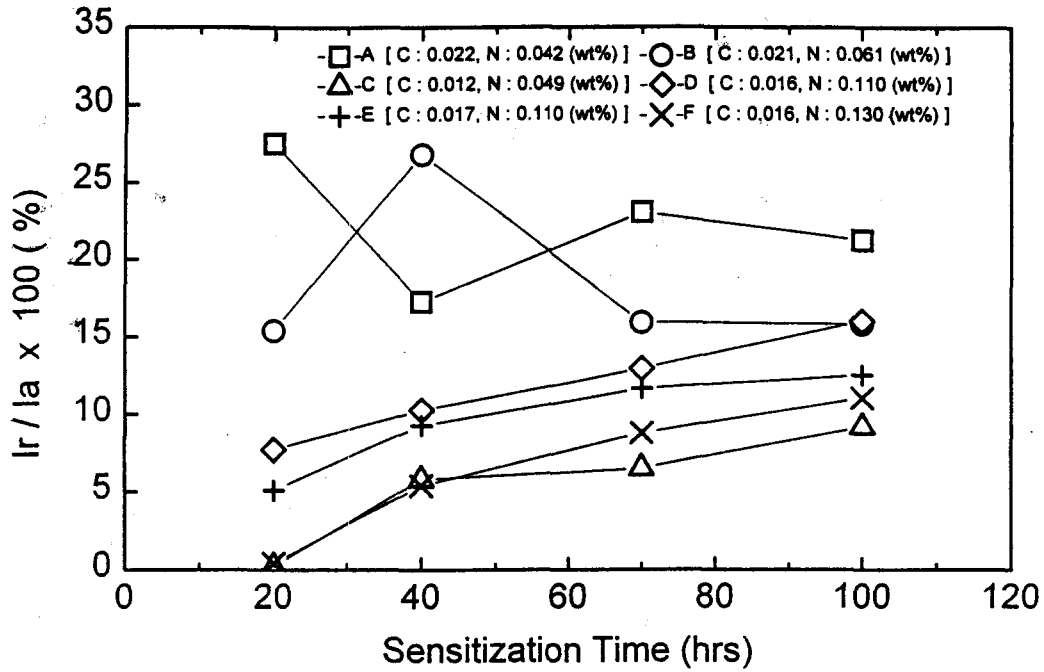


Fig. 2. Result of DL-EPR test for Type 304L Stainless Steels

성분 시편	C	S	O	P	N	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo
A	0.022	0.0026	0.0079	0.025	0.042	0.64	1.05	0.21	10.1	18.2	0.16
B	0.021	0.0016	0.0160	0.026	0.061	0.60	1.06	0.21	10.1	18.2	0.15
C	0.012	0.0022	0.0035	0.027	0.049	0.65	1.05	0.21	9.3	18.4	0.15
D	0.016	0.0017	0.0100	0.027	0.110	0.60	1.03	0.21	9.4	18.5	0.14
E	0.017	0.0016	0.0140	0.005	0.110	0.60	1.07	0.21	9.6	18.4	0.14
F	0.016	0.0015	0.0140	0.005	0.130	0.62	1.07	0.21	8.7	19.2	0.15

Table 1. Chemical composition of specimens. (wt%)