

## 장시간 시효처리가 316 스테인리스 강의 고온 기계적 성질에 미치는 영향

### The Effect of Long Term Thermal Aging on High Temperature Mechanical Properties in STS316

임 지 우\*, 정 찬 서\*, 임 병 수\*\*  
Ji Woo Im, Chan Seo Jeong, Byeong Soo Lim

#### ABSTRACT

At elevated temperature, very complex precipitations occur in STS 316. To investigate the effect of the precipitation on mechanical properties in STS 316, tensile tests and fatigue crack growth tests were carried out at 650°C using artificially degraded materials. The material degradation was simulated by aging for up to 20000 hrs. at 750°C, which is equal to 179000hrs (about 20yrs) of service life at 650°C, after conducting solution treatment for 20 min. at 1130°C. The result of the hardness test and the tensile test showed that both properties are closely related to the mean free distance of carbides. Also, from the results of fracture tests at 650°C,  $\Delta K_{th}$  values were found to decrease as aging time and microstructure, as the volume fraction of  $\sigma$  phase increased.

주요기술용어 : Long term thermal aging(장시간 시효처리), Precipitation(석출물), Tensile property(인장 특성), High temperature fatigue crack growth(고온 피로 균열 성장),  $\Delta K_{th}$ (하한계 응력 확대계수 범위), STS316(스테인리스 316)

#### 1. 서 론

스테인리스 강은 고온 강도 및 내 부식성이 우수하여 일반적으로 자동차의 배기 가스계나 물탱, 머플러에 사용된다. 특히 오스테나이트계 스테인리스 강은 가공성, 용접성 및 고온강도가 뛰어나기 때문에 자동차 외에도 고온 설비 등 작동 온도가 높은 설비들의 배관계통에 쓰이고 있다. 그리고 자동차 재료 기술이 발전되면서 자동차

의 수명이 장수명화되어 가고있는 현실이다.<sup>1)</sup> 또한 발전설비 계통에도 스테인리스강이 사용되고 있으나 현재 국내의 발전소, 석유 화학 설비 등의 고온 설비들 중 상당수들이 설계 수명을 다 하였거나 이를 넘어서 사용되고 있다. 이들 고온 설비들의 미세조직은 고온의 영향으로 끊임없이 변화되고 있으며 이러한 변화는 기계적 성질에 중요한 영향을 미치게 된다.<sup>2-6)</sup>

고온 구조물들은 반복되는 가동 및 중단에 따른 피로 손상을 받게 되며, 제작 시 결함이 존재하거나 운전 중 균열이 발생한 경우 균열의 성장 개시점과 균열 진행 속도가 잔여 수명을 평가하

\* 회원, 성균관대학교 대학원

\*\* 회원, 성균관대학교 기계공학부

는데 있어서 중요한 파라미터가 된다.

열화가 기계적 성질에 미치는 영향에 관한 연구로는 재질 열화가 크리프 특성에 미치는 영향,<sup>6,7)</sup> 파괴 인성 치와 충격 특성에 관한 연구,<sup>8)</sup> 상온 피로 균열 발생 및 진전에 관한 연구,<sup>9)</sup> 회전 굽힘 피로 강도에 미치는 영향<sup>3)</sup> 등이 보고되었다. 그러나 이에 비해 고온 피로 균열 성장 개시나 성장에 관한 연구는 상대적으로 널리 수행되지 않았다.

본 연구에서는 고온 설비재의 재질 열화가 고온 인장 강도와 피로 균열 성장 거동에 미치는 영향을 조사하기 위하여, STS316 강을 등온 시효 열처리(isothermal aging heat treatment) 방법으로 모의 열화 시켜, 고온 인장 실험 및 고온 피로 균열 성장 실험을 수행한 후 기계적 성질과 함께 금속학적인 분석 결과와 비교 검토하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시편의 준비 및 열화 방법

시편의 재료는 STS316으로 전형적인 오스테나이트 강이고 그 화학 조성은 Table 1과 같다.

모든 시편은 시효처리를 실시하기 전에 1130°C에서 20분간 용체화 처리(solution treatment)를 한 후 수냉하였다.

용체화 처리 후 시편은 750°C에서 4000시간, 6000시간, 14000시간, 20000시간 동안 시효처리하였다.

시효 열처리에 사용된 전기로의 온도 조절은 시편에 K형 열전대를 부착하여 750±1°C의 정확성을 유지하도록 하였다.

시효 처리를 행한 750°C의 선택은 316강의 TTP (Time-Temperature-Precipitation)선도<sup>10,11)</sup>에서 결정하였으며, 이 온도는 316강의 고온 사용 범위

Table 1 Chemical composition of STS 316(wt.%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
0.046	0.58	1.04	0.020	0.005	10.55	16.59	2.10	rem

Table 2 Calculated equivalent aging time  $t_{eq}$  at 650°C and actual aging time  $t$  at 750°C

t(h)	4000	6000	14000	20000
$t_{eq}$ (h)	36000	54000	125000	179000

인 450~700°C에서의 석출물(M23C6,  $\sigma$ ,  $\eta$  상)들이 가장 빨리 석출되는 온도이다. 더 높은 온도의 경우 석출 속도는 빨라지지만 실제 사용온도 범위에서는 석출되지 않는  $\chi$ 상이 석출된다.

750°C에서의 각 시효시간은 Arrhenius 형 함수에 기초한 다음 식으로 실제 고온설비의 작동 온도인 650°C에서의 상당 시효 시간(equivalent aging time)으로 계산될 수 있다.<sup>12)</sup>

$$t_{eq} = t \exp\left\{\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right\} \quad (1)$$

여기서,  $t_{eq}$ 와  $T_0$ 는 상당 시효시간과 상당 시효온도이고  $t$ 와  $T$ 는 실제 시효 시간과 실제 시효온도이다.  $Q$ 는 316 스테인리스의 활성화 에너지(172 kJ/mol)<sup>13)</sup>이다. 그리고  $R$ 은 일반 기체 상수(8.31 J/molK)이다.

Table 2에 식(1)을 기초하여 구한 650°C에서의 상당 시효시간을 나타내었다.

### 2.2 실험 장치 및 방법

#### 2.2.1 미세 조직 실험

미세조직 관찰은 Nikon EPIPHOT 광학현미경을 이용하여 관찰하였고, 광학 현미경에 부착된 영상 처리 장치를 이용하여 석출 상들의 면적을 측정 한 후 Saltykov가 제안한 면적 측정법<sup>14)</sup>으로 석출 입자의 평균 직경과 단위 부피당 개수, 부피 분율과 상간 거리 등을 측정하였다. 그리고 현미경에 부착된 사진기를 이용하여 미세조직을 촬영하였다.

미세조직 부식 방법은  $\sigma$ 상을 관찰하기 위해서는 Murakami 시약을 95°C로 가열하여 20분간, 탄화물을 관찰하기 위해서는 Glyceregia 시약에

서 1분간 부식하였다.<sup>15)</sup> Murakami 시약을 사용하면  $\sigma$  상은 푸른색으로 탄화물은 검은 색으로 부식된다.

### 2.2.2 인장시험 및 경도시험

인장 시험은 10ton 용량의 전기 유압식 Shimadzu Dynamic Testing System (EHF-EG10-20L)으로 ASTM E 21<sup>16)</sup>에 준하여 650°C에서 고온 인장 시험을 수행하였다. 고온 유지를 위한 전기로는 3-zone 형 전기 저항선 방식 전기로로 온도 조절은 K형 열전대를 시편의 상, 중, 하 세군데에 부착하여 시편의 온도가 실험온도의  $\pm 1^\circ\text{C}$  내에서 유지되도록 하였다. 인장 시편의 형상을 Fig. 1에 나타내었다.

경도 측정은 Rockwell 경도 시험기 B 스케일로 각 시효 열화재들을 각 10회 측정하여 평균을 취하였다.

### 2.2.3 고온 피로 균열 성장 실험

피로실험은 10ton 용량의 전기 유압식 Shimadzu Dynamic Testing System으로 650°C에서 20Hz, 하

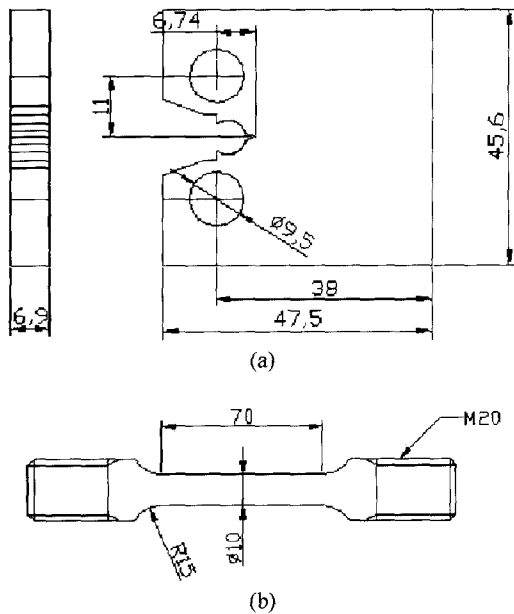


Fig. 1 Geometry of specimen(a: fatigue crack growth test specimen, b: tensile test specimen)

중비 0.1로 ASTM E 647<sup>17)</sup>에 준하여 수행하였으며, 모든 시편은 예비균열을 2mm 내었으며, Bucci<sup>18)</sup>가 제안한 방법으로  $\Delta K_{th}$ 값을 결정하였다. 시편의 불안정 파단 전에 실험을 중단하여 상온에서 피로 파단을 시켜 최종 균열 길이를 확인한 후 직류 전위차법(DC Potential Drop Method)<sup>17)</sup>으로 예측한 균열 길이 데이터를 선형 보정<sup>19)</sup>하였다. Fig. 1에 피로 균열 성장 실험 시편을 나타내었다.

## 3. 3 실험 결과 및 고찰

### 3.1 미세조직 분석

Fig. 2에 36000시간부터 179000시간까지 모의 열화된 시편의 미세조직 사진을 나타내었다. 탄화물은 시효 초기 입계에서 먼저 석출된 후 입내에 석출되기 시작하였으며,  $\sigma$  상은 조대화된 입계 탄화물 주변에서 석출되며, 36000시간 이상의 시편에서는 입계의 탄화물은 기지에 재용해되며,  $\sigma$  상이 조대화된다. Weiss 등의 보고<sup>11)</sup>에 따르면, 처음에는 입계에 탄화물과 금속간 화합물( $\chi$ ,  $\eta$ )들이 석출되나 입내에 Cr, Mo 등의 금속원자가 고갈됨에 따라 다시 탄소가 입내로 재용해되고 입계는  $\sigma$  상의 핵생성이 유리하게 변하게 된다.

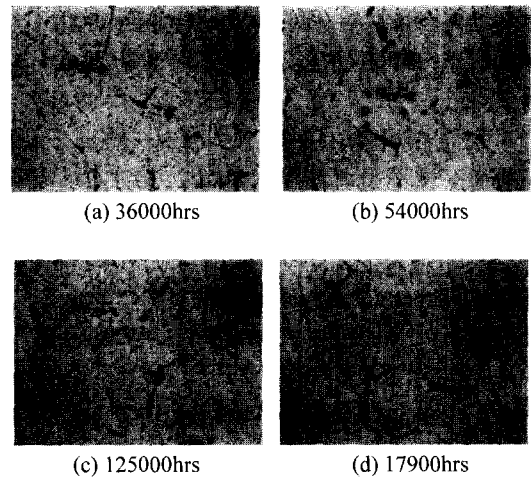


Fig. 2 Optical microstructures of aged specimens(etchant: Murakami's reagent)

$\chi$  상은 일반적으로 800°C 이상에서 석출되므로 본 연구의 시효처리 과정에서는 거의 발생하지 않고  $\eta$  상이 주로 석출되었으리라 사료되나, 광학 현미경으로 식별하기 힘든 크기의 상으로 본 연구에서는 광학 현미경으로 식별이 가능한 M23C6 탄화물과  $\sigma$  상을 중심으로 분석하였다.

Table 3에는 Saltykov의 면적법<sup>20)</sup>으로 계산을 수행한 입내 M23C6의 단위 체적당 수(NV)와 부피 분율(VV), 평균 입자 직경( $\bar{D}$ )과 탄화물 상간 평균 거리(mean free distance of carbides,  $\lambda$ )를 나타내었고, Table 4에는  $\sigma$  상의 단위 체적당 수(NV)와 부피 분율(VV), 평균 입자 직경( $\bar{D}$ )을 나타내었다. 미세조직 분석은 통계적 신뢰성을 갖도록 임의의 3곳을 택하여 조사하고 그 평균값을 기록하였다.

입계 탄화물은 36000시간 이상의 열화재에서는 거의 관찰할 수 없었다. 입내 탄화물의 분석결과, 열화 시간이 증가함에 따라 단위 체적당 탄화물의 수는 감소하고 평균 직경은 증가하는 경향을 보였다.

$\sigma$  상은 열화 시간이 증가함에 따라 평균 직경과 부피 분율은 증가하는 경향을 보였으며, 단위 체적당 탄화물의 수는 점차 감소하였다. 이는 인

접하고 있는  $\sigma$  상들이 서로 성장 합체하여 조대화되었기 때문이다.

### 3.2 인장실험 및 경도실험 결과

Fig. 3의 경도 실험 결과, 125000시간의 열화재에서 가장 높은 경도값이 나타났으며 열화재들은 모두 비열화재에 비해 경도가 증가하였다. 650°C에서 수행한 인장 실험의 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 항복 및 인장 강도는 125000시간 열화재의 경우가 가장 크게 나타났다.

열화시간에 따른 항복강도 및 경도의 변화와 미세조직 분석 결과를 비교해 본 결과, 항복 강도와 경도값에는  $\sigma$  상보다는 탄화물의 석출분포가 더 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

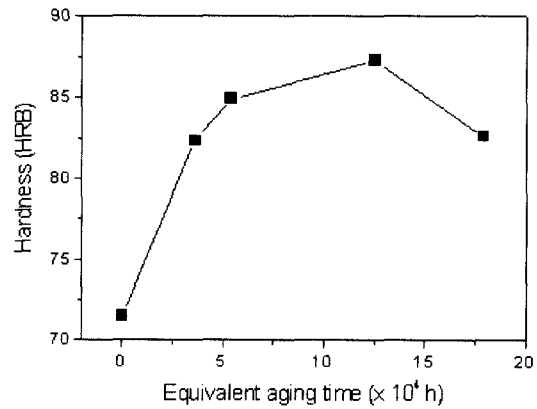


Fig. 3 Hardness test results of each aged specimen(Rockwell B scale)

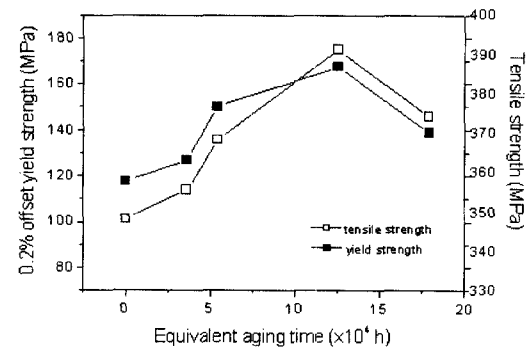


Fig. 4 650°C tensile test results of aged specimens(Tensile strength and yield strength)

Table 3 Calculated values of carbide distribution

time(hr)	36000	54000	125000	179000
N <sub>v</sub> (mm <sup>-3</sup> )	2.52E+8	2.43E+8	2.31E+8	1.58E+8
V <sub>v</sub> (%)	7.01	8.67	10.37	11.31
$\bar{D}$ ( $\mu$ m)	0.81	0.88	0.95	1.11
1/ $\lambda$ ( $\mu$ m <sup>-1</sup> )	1.29	1.38	1.50	1.32

Table 4 Calculated values of  $\sigma$  phase distribution

time(hr)	36000	54000	125000	179000
NV(mm <sup>-3</sup> )	1.19E+6	1.29E+6	8.56E+5	7.29E+5
VV(%)	2.02	2.75	3.39	4.09
$\bar{D}$ ( $\mu$ m)	3.19	3.44	4.23	4.75

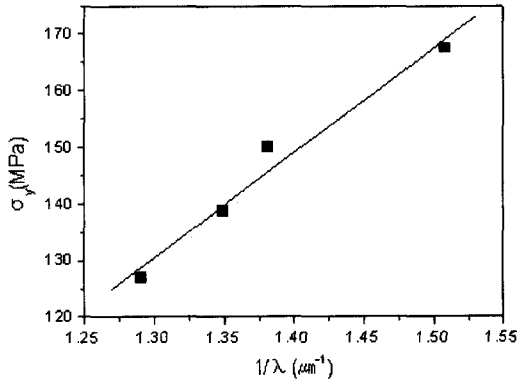


Fig. 5 Effect of carbides mean free distance on yield strength

Fig. 5에는 탄화물의 상간 거리 역수와 항복강도의 관계를 나타내었는데 탄화물의 상간 거리의 역수가 증가할수록 항복 강도가 증가하였다. 이러한 결과는 전위의 움직임을 방해하는 석출물 사이의 거리와 강도간의 잘 알려진 관계<sup>21)</sup>와 일치하였다. 따라서 316 스테인리스 강은 650°C에서 54000~125000시간 부근에서 시효 경화의 효과를 가짐을 알 수 있다.

### 3.3 고온 피로 균열 성장 실험 결과

장시간 사용된 설비재의 피로 균열 성장 저항성의 변화를 고찰하기 위하여 비 시효재와 시효재를 이용하여 피로 균열 성장 실험을 650°C에서 수행하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

Table 5는 Fig. 6의 각 시효 열화재의  $\Delta K_{th}$  값과  $da/dN-\Delta K$  선도의 제 2영역에서 성립하는 Paris 법칙의 상수 C와 지수 m 값을 나타낸 것이다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 응력 확대 계수 범위 값이 증가할수록 균열 성장 속도에 미치는 열화 시간의 영향은 줄어들었으나 열화재의  $\Delta K_{th}$  값은 열화되지 않은 재료에 비해 현저히 낮아졌다. 따라서 현장에서 36000시간(약 4년) 이상된 설비는  $\Delta K_{th}$  값이 이미 30% 가량 낮아졌으며, 균열전파 속도 또한 매우 빠르게 증가하는 것을 간과하여 잔여 수명 평가시 수명을 과대 평가하지 않도록 세심한 주의를 기울일 필요가 있다.

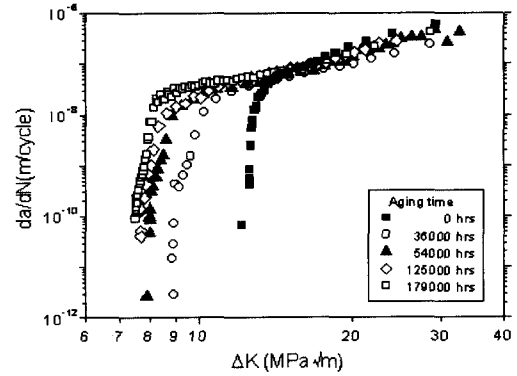


Fig. 6 Fatigue crack growth rate versus stress intensity factor range for each aged specimen

Table 5 C, m and  $\Delta K_{th}$  values of aged specimens at 650°C, R=0.1, 20Hz

time(hr)	0	36000	54000	125000	179000
$\Delta K_{th}$ (MPa√m)	12.56	9.00	8.09	7.63	7.52
C	2.18E-12	1.35E-10	5.65E-11	9.39E-11	2.88E-10
m	3.80	2.22	2.61	2.49	2.10

$\Delta K_{th}$  값은 Fig. 7과 같이 시효시간에 대해서 초기에 급격히 감소하다가 점차 경사가 완만해지는 경향을 보였으며 시효 열화 시간(t)과  $\Delta K_{th}$ 는 지수 함수를 이용하여 식(2)의 관계로 나타낼 수 있다.

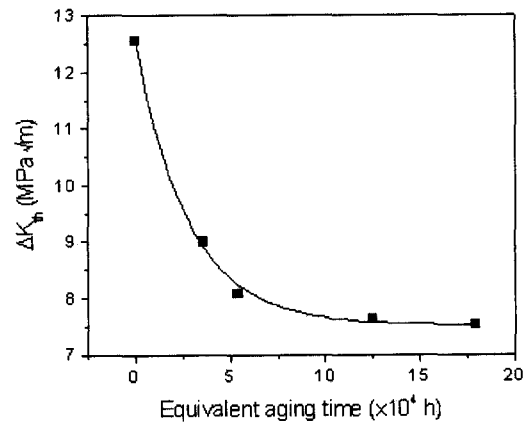


Fig. 7 Effect of equivalent aging time on  $\Delta K_{th}$  value

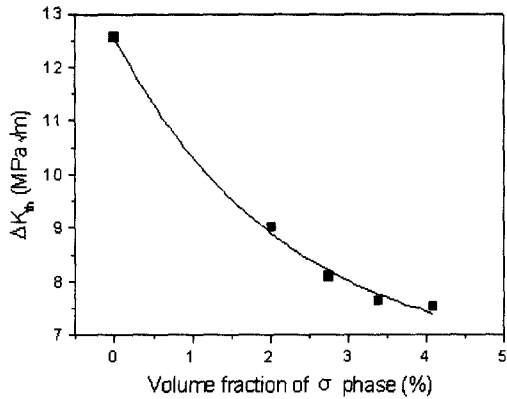


Fig. 8 Relationship between volume fraction of  $\sigma$  phase and  $\Delta K_{th}$

$$\Delta K_{th} = 4.72 \exp\left(-\frac{t}{28540.49}\right) + 7.52 \quad (2)$$

Fig. 8에  $\Delta K_{th}$ 와  $\sigma$ 상의 부피 분율과의 관계를 나타내었다.  $\Delta K_{th}$ 는  $\sigma$ 상이 증가할수록 감소하는 경향을 보였다.

이 연구 결과는 장기사용된 재료의 열화도에 따른 강도평가 및 자동차재료의 수명평가의 기초가 될 것이다.

#### 4. 결론

650°C에서 최장 179000시간에 해당하는 모의 열화를 시킨 STS316을 이용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 열화재의 항복 강도와 경도 값에 영향을 미치는 주된 인자는 탄화물의 상간 거리이며 상간 거리가 줄어들수록 항복강도와 경도는 증가하였다.
- 2) 열화시간이 증가할수록  $\Delta K_{th}$ 값은 감소하였으며, 응력 확대 계수 범위가 증가할수록 균열 성장 속도에 미치는 열화 시간의 영향은 줄어들었다.
- 3) 피로균열 성장 개시에 영향을 미치는 인자로  $\sigma$ 상을 들 수 있으며  $\Delta K_{th}$ 값은  $\sigma$ 상의 부피 분율이 증가할수록 감소하였다.

#### 후 기

본 논문은 한국과학재단 산하 성균관대학교 산업설비 안전성평가 연구센터의 연구비 지원으로 이루어진 것으로서, 이에 관계자 여러분들께 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) 김응서 외 공역, 자동차 기술 핸드북, 한국자동차공학회, Vol.4, pp.8-12, 1996.
- 2) J. W. Im, S. J. Won, M. J. Kim, B. S. Lim, "Creep-Fatigue Crack Growth and Creep Rupture Behavior in Type 316 Stainless Steels - Effect of Hold time and Aging Treatment," International Journal of Automotive Technology, Vol.1, No. 2, pp.71-77, 2000.
- 3) 서창민, 허정훈, 남승훈, "시효열화시킨 1Cr-1Mo-0.25V강의 고온하의 회전 굽힘 피로강도에 관한 연구," 대한기계학회 논문집, 제20권 제9호, pp.2819-2832, 1996.
- 4) 정희돈, "2.25Cr-1Mo강의 열화와 기계적 성질변화에 관한 연구," 대한기계학회 논문집, 제20권 제5호, pp.1372-1381, 1996.
- 5) J. H. Bulloch, "Near Threshold Fatigue Crack Propagation Behaviour of CrMoV Turbine steel," Theoretical and Applied Fracture Mechanics, Vol. 23, pp.89-101, 1992.
- 6) 권재도, "장기사용 Cr-Mo강 열화 재의 파괴인성 평가와 수명예측," 대한기계학회 논문집 제16권, pp.1421-1428, 1992.
- 7) A. M. Abdel-Latif, J. M. Corbett, D. Siedy, D. M. R. Taplin, "Effect of Microstructural Degradation on Creep Life Prediction of 2.25Cr-1Mo Steel," Fifth Canadian Conference on Fracture, pp.1631-1620, 1981.
- 8) 윤기봉, 윤석호, 김승태, 서창민, 남승훈, "시효열화시킨 1Cr-1Mo-0.25V 강 of 고온에서의 JIC 및 Tmat의 평가," 대한기계학회 논문집, 제18권 제11호, pp.2860- 2870, 1994.
- 9) 권재도, "재질열화가 균열진전에 미치는 영향과 수명예측에 관한 연구," 대한기계학회 논문집, 제13권 제5호, pp.821-927, 1989.

- 10) N. Shinya, "316스텐레스강의 크리프 破斷 性質と微細組織變化," Tetsu-to-Hagane, S1260, p.206, 1982.
- 11) B. Weiss, R. Stickler, "Phase Instabilities During High Temperature Exposure of 316 Austenitic Stainless Steel," Metallurgical Transactions. Vol. 3, pp.851-866, 1972.
- 12) K. Taguchi, "The Influence of Thermal Ageing on the Tensile and Fatigue Properties of Advanced 316 Steel for FBR Structures," Sixth International Conference on Creep and Fatigue, pp.221- 225, 1996.
- 13) R. A. Perkins, T. P. Carlson, "The Volume Diffusion of Carbon in Fe-17wt.Pct.Cr-12wt.Pct. Ni," Metallurgical Transactions, Vol.5, pp.1511-1514, 1974.
- 14) ASM Handbook Committee, Metallography and Microstructure, ASM Handbook 9th ed., Vol.9, pp.123-134, 1998.
- 15) ASM Handbook Committee, Metallography and Microstructure, ASM Handbook 9th ed., Vol.9, pp.279-296, 1998.
- 16) ASTM Fatigue and Fracture committee, "Standard Test Method for Measurement of Fatigue Crack Growth Rates," Annual Book of ASTM Standards Section 3, Vol.03.01, E 647, pp.578-614, 1995.
- 17) ASTM Mechanical Testing Committee, "Standard Test Methods for Elevated Temperature Tension Tests of Metallic Materials," Annual Book of ASTM Standards Section 3, Vol.03.01, E 21, pp.129-136, 1995.
- 18) R. J. Bucci, "Development of a Proposed ASTM Standard Test Method for Near-Threshold Fatigue Crack Growth Rate Measurement," Fatigue Crack Growth Measurement and Data Analysis, ASTM STP 738, pp.5-28, 1997.
- 19) K. Schwalbe, R. A. Ainsworth, A. Saxena, T. Yokobori, "Recommendations for Modification of ASTM E 1457 to Include Creep-brittle Materials," Engineering Fracture Mechanics, Vol.62, pp.123-142, 1999.
- 20) 김정근, 김기영, 박해웅, 금속현미경 조직학, 도서출판골드, pp.567-569, 1999.
- 21) G. E. Dieter, "Mechanical Metallurgy," McGraw-Hill, Materials Science and Engineering Series, pp. 212-218, 1998.