

시효열처리 및 UNSM 처리에 따른 316L 스테인리스강의 입계부식거동

이 정 희 · 김 영 식[†]경북 안동시 경동로 1375, 안동대학교 신소재공학부 청정에너지소재기술연구센터
(2015년 11월 3일 접수, 2015년 12월 9일 수정, 2015년 12월 14일 채택)

Intergranular Corrosion of 316L Stainless Steel by Aging and UNSM (Ultrasonic Nano-crystal Surface Modification) treatment

J. H. Lee and Y. S. Kim[†]Research Center for Energy and Clean Technology, School of Materials Science and Engineering,
Andong National University, 1375 Gyeongdongro, Andong, Gyeongbuk, 36729, Korea

(Received November 03, 2015; Revised December 09, 2015; Accepted December 10, 2015)

Austenitic stainless steels have been widely used in many engineering fields because of their high corrosion resistance and good mechanical properties. However, welding or aging treatment may induce intergranular corrosion, stress corrosion cracking, pitting, etc. Since these types of corrosion are closely related to the formation of chromium carbide in grain boundaries, the alloys are controlled using methods such as lowering the carbon content, solution heat treatment, alloying of stabilization elements, and grain boundary engineering. This work focused on the effects of aging and UNSM (Ultrasonic Nano-crystal Surface Modification) on the intergranular corrosion of commercial 316L stainless steel and the results are discussed on the basis of the sensitization by chromium carbide formation and carbon segregation, residual stress, grain refinement, and grain boundary engineering.

Keywords : 316L stainless steel, UNSM, Intergranular corrosion, Sensitization, Carbide formation, Carbon segregation, Residual stress, Grain refinement, Grain boundary engineering

1. 서론

가압경수로형 원자력발전소에서 발생하는 응력부식균열은 증기발생기 전열관 뿐 아니라, 원자로 압력용기의 노즐 및 주위 용접부에서도 자주 발견되고 있다. 특히 원자로 압력용기의 노즐은 Alloy 82/182 용접재로 316L과 용접되어 있으며 이러한 이중금속용접부가 고온 고압의 환경에 장기간 노출됨으로써 응력부식균열이 발생하고 있다. 이중금속 용접부에서의 응력부식균열은 용접으로 인한 잔류응력과 고온 고압의 환경이 만나서 발생하게 되는데, 이를 억제하기 위해서는 내식재료로 교체하는 방법과 수화화환경을 조절하는 방법, 잔류응력을 개선시키는 방법이 있다¹⁾. 먼저 내식재료로 교체하는 방법은 기존의 용접재료인 alloy 82/182를 내식성이 우수한 alloy 52/152로 적용하는 것이고,

수화화환경을 조절하는 방안은 응력부식균열의 개시 시간에 영향을 주는 용존수소를 조절하여 균열 개시 저항성을 높이는 것이다. 또한 잔류응력을 개선시키는 방안은 초기 용접 시에 유발되었던 인장잔류응력을 표면처리를 통해 압축잔류응력으로 변화시켜 주는 것이다. 압축잔류응력을 만드는 표면처리 기술의 종류로는 shot peening²⁻⁷⁾, laser shock peening⁸⁻¹¹⁾, water jet peening¹²⁾, ultrasonic peening¹³⁾, Ultrasonic Nanocrystal Surface Modification (UNSM)^{14,15)} 등이 있다.

잔류응력을 개선하는 방법 중에서 UNSM 처리는 초음파 진동에너지를 이용한 큰 하중이 부가된 볼로 1 초에 20,000 번 이상 금속 표면을 타격하는 방법인데, 탄성 및 소성을 발생시켜 표면 층의 조직을 나노결정 조직으로 개질시키면서 아주 크고 깊은 압축잔류응력을 형성시킨다¹⁶⁾. 지금까지의 표면처리 기술들은 정적인 하중만 부가하거나 동적인 하중만을 부가하였지만, UNSM 처리는 정적 하중에 동적

[†] Corresponding author: yikim@anu.ac.kr

하중도 부가하는 차별화된 기술이다. UNSM 의 기대 효과로는 피로강도 등 기계적 물성치를 향상시키고, 표면의 거칠기를 향상시켜 내마모성을 좋게 한다. 그리고 표층부의 결정을 나노화시키는 점이 있다^{14,15)}.

일반적으로 스테인리스강을 용접하거나 시효 열처리를 행하게 되면 입계에 크롬탄화물이 석출되고 그 주변에 크롬 성분이 고갈되어 부식환경에 노출되면 입계가 우선적으로 부식되는 문제점을 야기한다^{17,18)}. 또한 예민화가 되면 크롬탄화물 이외에도 합금조성에 따라서 다양한 석출물들이 입계 및 입내에 생성되기도 한다. 2 상 스테인리스강의 경우, 시효 시간에 따라 생성되는 오스테나이트 II 상은 페라이트 상으로부터 시그마 상과 같은 크롬 농축상이 만들어짐에 따라서 크롬 등의 성분이 부족하여 오스테나이트 상이 생성된 것을 의미하며 부식저항성이 부족한 것으로 알려져 있다¹⁹⁾. 이러한 스테인리스강의 입계부식에 대한 저항성을 향상시킬 수 있는 방법으로는 크게 2 가지로 분류할 수 있다¹⁷⁾. 만약에 재료 선정 시 입계부식에 관한 저항성이 요구될 경우에는 재료 중에 탄소함량이 낮은 재료를 선정하거나 안정화강을 선정하는 방법이 있다. 스테인리스강 중의 탄소함량이 0.03 % 이하가 되면 탄화물의 석출 시간이 매우 길기 때문에 예민화에 따른 문제를 개선할 수 있다. 또한 예민화에 따른 입계부식저항성의 저하는 주로 크롬탄화물의 생성에 기인되므로 비록 합금 중에 탄소량이 많더라도 크롬탄화물 대신에 Ti, Nb, Ta 등의 원소를 합금화 시킨 안정화 스테인리스강을 사용하면 입계부식저항성을 개선시킬 수 있다. 만일 이미 제조과정 중에 예민화가 된 경우라면 위의 방법은 현실적이지 못하며, 후속 열처리를 통하여 예민화 현상을 제거할 수 있다. 즉, 예민화된 스테인리스강을 용체화 소둔 열처리를 행하고 급냉하면 내식성을 저하시키는 상들이 기지조직 내로 용해되어 미세조직의 개선 및 물성의 개선을 얻을 수 있다.

한편 앞에서 서술된 기존의 입계부식 관련 이론 외에 최근에 다양한 관점의 이론들이 제안되고 있다. T. Watanabe에 의해서 제안된 결정입계공학 (Grain boundary Engineering)은 부식저항성과 같은 재료물성을 향상시키기 위하여 결정립계 구조를 의도적으로 조정하는 것을 의미한다²⁰⁻²²⁾. 대부분의 결정입계공학의 기구는 많은 쌍정의 생성과 관계되어 있으며, 이러한 쌍정은 $\Sigma 3$ 경계 중의 하나로서 이는 작은 적층결함에너지를 갖는 금속 및 합금에서 나타난다. 작은 Σ 경계 (이를 CSL(Coincidence Site Lattice 또는 special boundaries라 명명하고 있음))의 비율이 높을수록 특성 개선이 이루어지는 것으로 보고되고 있다²³⁻³³⁾. 또한 입계부식에 미치는 잔류응력의 영향에 대한 연구를 통하여 압축잔류응력이 존재하게 되면 부식을 억제시킬 수 있다고 보고하고 있으며³⁴⁾, 또한 최근의 결정립계 구조에 대한 연구결과에 따르면²⁴⁾, 결정립계 현상(결정립계 확산³⁵⁾, 석출

Table 1. Chemical composition of commercial 316L stainless steel (wt%)

	Cr	Mo	Ni	C	Mn	Si	P	S	Fe
316L	16.69	1.99	10.19	0.01	1.19	0.59	0.04	0.01	Bal

Table 2. Condition of UNSM treatment on 316L stainless steel

Alloys	316L stainless steel
Amplitude	30 μ m
Static load	10N
Pitch	0.07mm
Speed	1000mm/min
Tip diameter	2.38mm(WC)

^{36,37)}, 부식^{38,39)} 등)이 결정학적 특성과 결정립계의 원자구조⁴⁰⁾에 크게 의존하고 있음을 보고하고 있다. 입계탄화물 석출과 부식의 결정립계 구조 의존성에 대해서는 니켈⁴¹⁾ 및 니켈 합금⁴²⁾ 그리고 오스테나이트계 스테인리스강^{43,44)}에 대하여 보고되어 있다. 오스테나이트계 스테인리스강에 대해 보고된 Time-temperature-precipitation 곡선에서 쌍정입계는 탄화물 석출이나 부식에 기여하지 않는 것으로 보고하고 있는데 그 이유는 원자구조가 고경각 (high angle) 결정립계보다 매우 규칙적이고 정합적이기 때문이다^{45,46)}. 한편 316L의 결정립의 크기가 증가할수록 입계부식이 감소한다는 보고도 있다⁴⁷⁾.

앞에서 서술하였듯이 UNSM 처리를 금속표면에 행하게 되면 피로특성, 마모특성과 같은 기계적 물성이 개선됨과 동시에 표층부의 결정을 나노화시키는 특징이 있으므로 스테인리스강의 입계부식 특성에도 영향을 미칠 것으로 보이거나 이에 대한 연구는 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 상용 316L 스테인리스강에 대하여 열 에너지만을 가하는 시효열처리 및 기계적 에너지만을 가하는 UNSM 처리를 행하고 입계부식속도를 측정하여 시효 및 UNSM 이 입계부식에 미치는 영향을 분석하였다.

2. 연구 방법

2.1 시편

본 실험에 사용한 시편은 상용 316L 스테인리스강으로서 두께가 30 mm 인 판상이었다. 시효열처리를 행하지 않은 316L (316LM으로 명명)과 650 °C 에서 1 시간 및 48 시간 동안 시효한 시편을 각각 316LT, 316LS로 명명하였다. Table 1에 316L 스테인리스강의 화학적 조성을 나타내었으며, 이 조성을 기본으로 하여 ThermoCalc 프로그램으로 상태도를 작성하여 Fig. 1 에 나타내었다. 시효열처리 온도

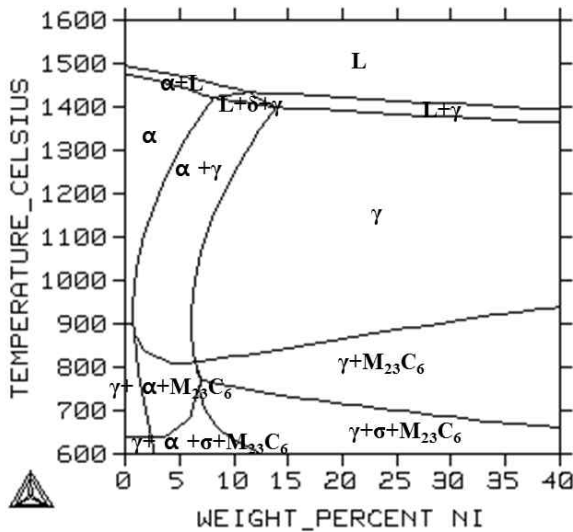


Fig. 1. Phase diagram of commercial 316L stainless steel plotted by using ThermoCalc program.

에서 안정한 상은 오스테나이트, 시그마, $M_{23}C_6$ 상으로 예측되었다. 두께가 30 mm 인 원소재를 두께 3 mm 로 wire cutting 을 통하여 판재로 절단한 뒤 표면에 대하여 UNSM 처리를 행하였다. Table 2 는 본 연구에서 수행한 UNSM 처리 조건을 요약한 것이다. UNSM 장비 (Design Mech- LM20 UNSM system) 를 이용하여 10N 의 정적 하중을 가하면서 30 μ m 의 진폭으로 초음파 타격 (분당 20,000 번 이상) 을 행하였다. Fig. 2 는 UNSM 처리의 기본 원리를 보여주고 있다¹⁶⁾.

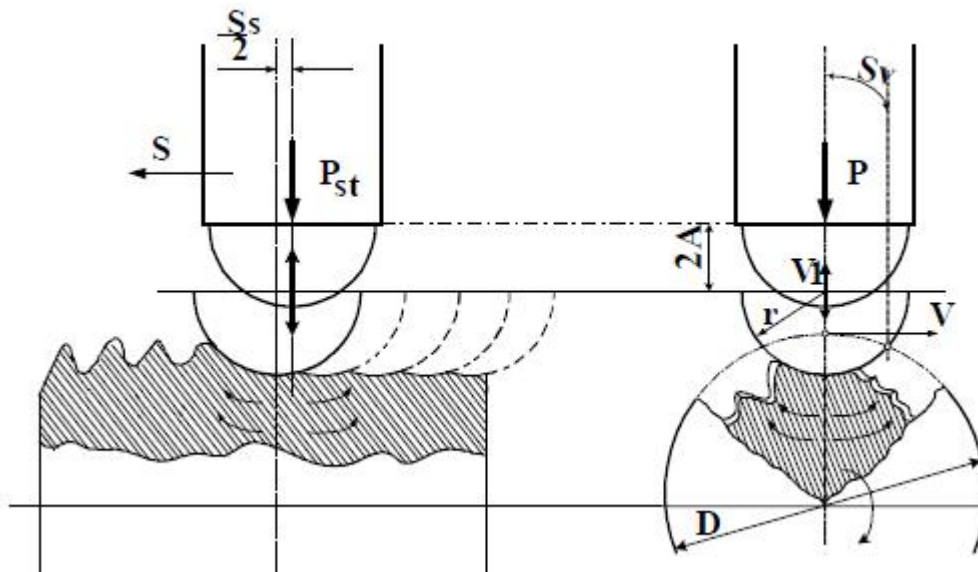


Fig. 2. Schematic diagram of UNSM treatment¹⁶⁾.

2.2 부식시험

2.2.1 입계부식속도 측정

입계부식속도를 측정하기 위해서 ASTM A 262 Practice C (Huey test) 에 의거하여 시험하였다⁴⁸⁾. 65 % HNO_3 용액을 사용하여 48 시간 비등 시험을 총 5 회 반복하였다. 입계부식시험 후, 시편의 무게 감량으로 입계부식속도를 구하였으며 부식속도가 너무 크게 나타나는 경우는 시험시간을 축소하여 시험하였다.

2.2.2 예민화도 측정

예민화도 측정은 (1)ASTM A 262 Practice A⁴⁸⁾, (2)Double-Loop Electropotentiokinetic Reactivation(DL- EPR)법⁴⁹⁾ 두 가지 방법으로 행하였다. ASTM A 262 Practice A (Oxalic acid etch test) 에 의한 정성적 예민화도 측정 시편은 상온에서 10 % Oxalic acid ($100g(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) + 900 ml$ 증류수) 용액을 사용하였으며, 시험 후 시편 표면의 현미경 조직을 관찰하여 입계의 상태를 분류 하였다. 정량적인 예민화도 측정을 위해 ASTM G 108 의 표준을 응용하여 전기화학적 예민화도를 측정하였다. 포텐시오스타트 (Gamry DC 105) 를 이용하였으며, 실험용액은 30 $^{\circ}C$, 1M $H_2SO_4 + 0.005M$ KSCN 을 사용하였고 Vertex Potential 은 +400 mV(SCE), Scan rate 는 0.833 mV/sec 의 속도로 주사하면서 실험을 행하였으며, 예민화도 (DOS, Degree of Sensitization) 는 전류밀도의 비 (I_r/I_a) 로 구하였다.

2.3 미세조직분석

광학현미경 관찰용 시편은 15 x 15 mm 의 크기로 절단한 후 SiC paper 를 이용하여 #2000 까지 연마하고, 다이아몬드 페이스트 (3 μm) 로 경면이 되도록 연마하였다. 단면 미세조직은 EBSD 를 이용하여 관찰하였으며, 표면의 미세조직은 aqua regia 용액으로 에칭한 후 광학현미경으로 관찰하였다.

2.4 잔류응력측정

잔류응력이 생긴 재료는 결정 구조가 변형되며 격자면 간격이 변하므로, 변형으로 인한 격자면 간격의 피크 (peak) 값을 XRD 로 측정하여 잔류응력을 계산할 수 있다⁵⁰⁾. XRD 측정 시, X-Ray 투사선은 시편 표면의 수직방향 (z-축) 과 일치시킨 다음 응력방향을 향하게 일정한 각도로 회전시켜 각 위치의 격자면 간격을 측정해서 Hookel 법칙을 이용하여 응력을 구하였다. XRD 측정장비는 Rigaku 사의 D/MAX RAPID-S 를 사용하였고, 측정 전압은 40 KV, 전

류는 30 mA 이다. 잔류응력의 측정은 표면에 대하여 행하였고, 응력계산은 Residual stress analysis II 프로그램을 사용하여 행하였다.

3. 연구결과

3.1 시효열처리의 영향

일반적으로 스테인리스강에 대하여 열 에너지만을 가하는 시효열처리를 행하게 되면 예민화현상이 발생되어 크롬탄화물이 입계에 생성되고 크롬고갈영역이 만들어짐으로 인하여 입계부식이 발생하는 것으로 알려져 있으나¹⁷⁾, 안정화 스테인리스강의 경우는 입계에 석출된 TiC 주변에 미반응 Cr 의 편석으로 인하여 크롬 고갈영역이 형성되어 입계부식이 발생하기도 한다⁵¹⁻⁵⁴⁾. 따라서 일반적으로 탄화물의 형성을 억제하기 위하여 저탄소 스테인리스강을 개발하였으며 공업적으로는 탄소함량이 0.03 % 이하가 되면 입계부식이 크게 억제되는 것으로 보고되고 있다¹⁷⁾. 그러

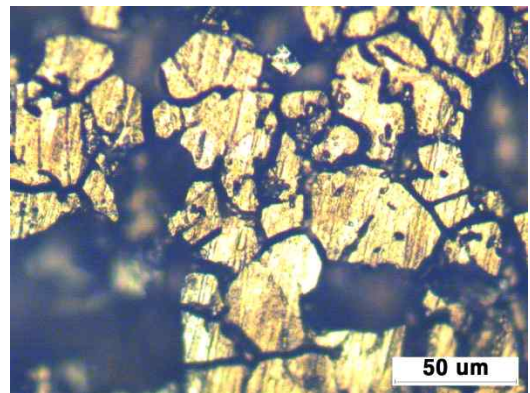
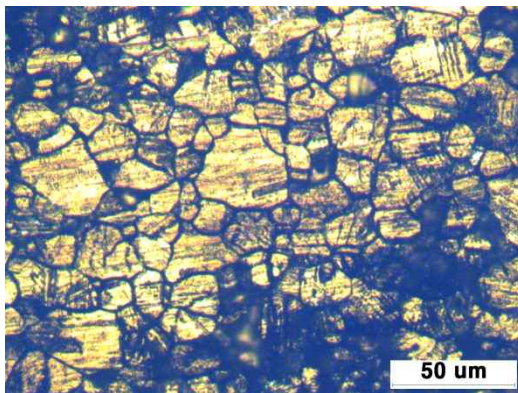
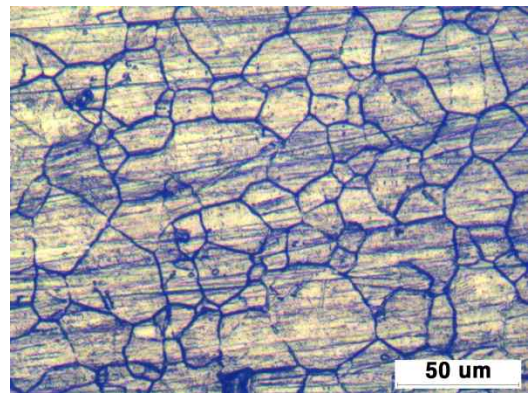
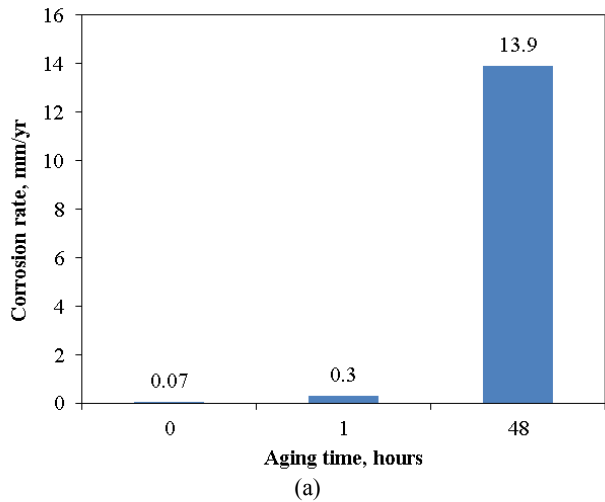


Fig. 3. Effect of aging time on intergranular corrosion rate by ASTM A262 Pr. C; (a) Corrosion rate, (b) 316LM(144hrs immersion test), (c) 316LT(144hrs immersion test), (d) 316LS(48hrs immersion test).

나 탄소함량이 0.01 %인 실험합금 316L 스테인리스강 시편에서 시효열처리를 행하지 않은 경우 ASTM A262 Pr. C 법에 따라서 구한 입계부식속도 (316LM, 144 시간 침지 시험, 0.07 mm/y)는 작은 값을 보이나, 시효열처리를 1 시간 정도만 행하여도 입계부식속도가 0.30 mm/y (316LT, 144 시간 침지시험)로 크게 증가하며, 48 시간 동안 시효열처리를 행하면 그 속도가 13.8 mm/y (316LS, 48 시간 침지시험)로 극히 급증하는 현상을 보였다 (Fig. 3(a)). 각각의 침지시험 후 표면상태를 보아도 316LM의 경우는 입계

가 드러나는 수준이나(Fig. 3(b)), 1 시간 동안 시효열처리를 행한 316LT의 경우는 입계가 부식되고 일부 결정립이 탈락되며(Fig. 3(c)), 48 시간 시효열처리를 행한 316LS의 경우는 심한 입계부식과 많은 결정립 탈락이 관찰된다 (Fig. 3(d)).

이러한 현상에 대한 원인을 다음과 같이 탄화물의 형성 관점에서 분석하였다. Fig. 1에 나타난 평형상태의 관점에서 보면, 시효열처리를 행한 650 °C에서 탄화물 및 시그마상 등이 열역학적으로 생성될 수 있는 것으로 예측되었다. 그러나 속도론적 관점에서 보면 316L 스테인리스강의 경우에는 Time-temperature-precipitation 곡선에서 650 °C로 장시간 시효열처리를 행하면 탄화물이 생성되는 것으로 보고되어 있으며⁵⁵⁾ 650 °C에서 1 시간 시효 시에는 탄화물 형성이 없고 48 시간 정도 시효열처리를 행할 경우, $M_{23}C_6$ 형 탄화물이 형성되는 임계시간 부근이다⁵⁶⁾. 그래서 대표적인 예민화도 측정법인 ASTM A262 Practice A 법과 DL-EPR 법으로 예민화도를 측정하였다. Fig. 4는 ASTM A262 Practice A 법으로 촬영한 예민화도 측정사진으로서 모든 시편에서 'Step structure' 수준의 낮은 예민화도를 보이나 시효시간이 길어질수록 입계의 모양이 점점 선명해짐을 알 수 있다 (따라서 이 방법은 예민화도의 측정 시 변별력이 크지 않음을 알 수 있다). 또한 전기화학적 예민화도 측정법인 DL-EPR 법으로 구한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 316LM, 316LT, 316LS 시편의 DOS 값이 0.010, 0.012, 0.81 %로 측정되어 시효시간이 길어질수록 예민화도가 증가함을 확인할 수 있으나 1 시간 시효열처리를 행한 316LT의 예민화 정도가 316LM과 큰 차이가 없게 측정되어 탄화물 석출이 없을 것으로 예측되는 조건에 대한 예민화도 측정이 어려움을 알 수 있다.

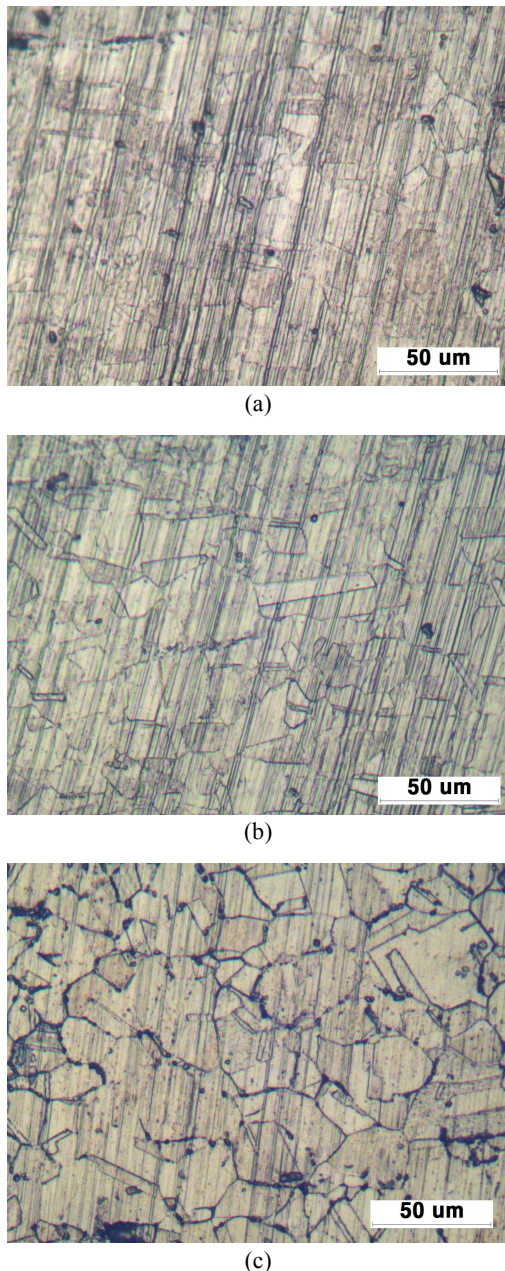


Fig. 4. Degree of sensitization determined by ASTM A262 Practice A; (a) 316LM, (b) 316LT, (c) 316LS.

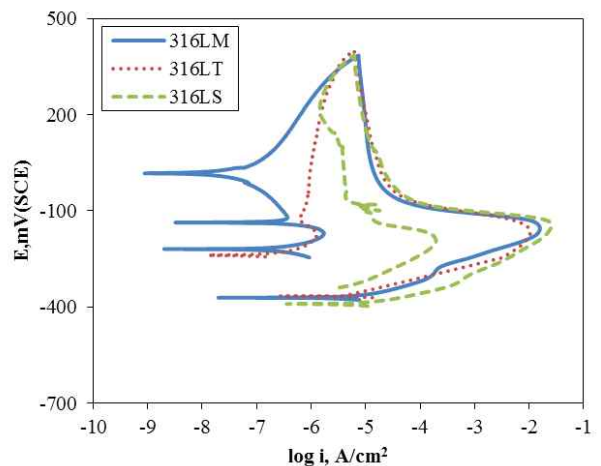


Fig. 5. Degree of sensitization determined by double-loop EPR test.

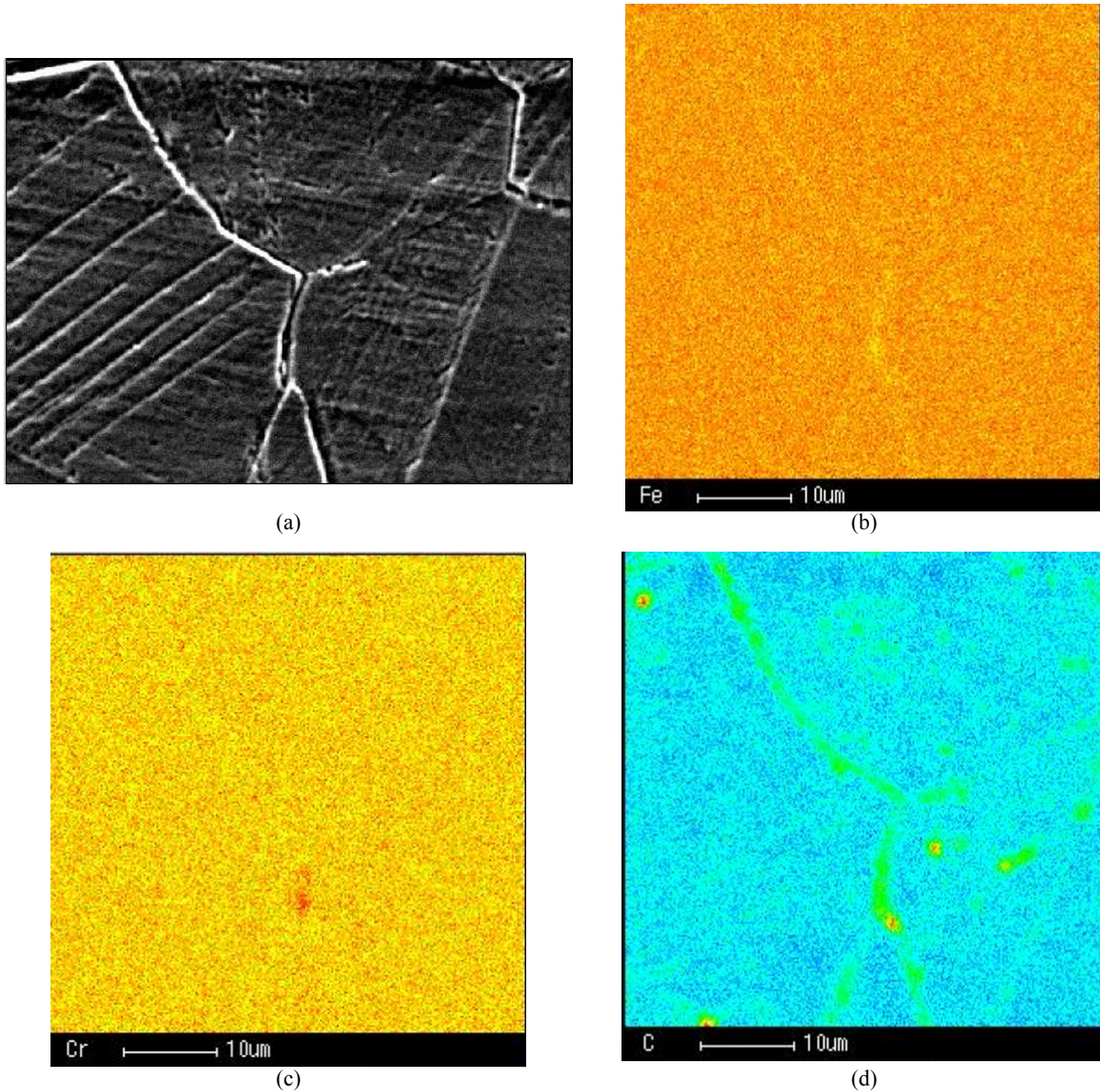


Fig. 6. Grain boundary segregation of 48-h sensitized 316LS analyzed by EPMA; (a) SEM image, (b) Fe, (c) Cr, (d) C.

먼저 650 °C 에서 48 시간 동안 시효열처리를 한 316LS 시편에 대하여 탄화물 형성 여부를 확인하기 위해 EPMA 분석을 행하여 Fig. 6에 나타내었다. 316LS의 경우, 입계를 따라서 Fe가 적은 양이기는 하지만 고갈됨을 확인할 수 있고, Cr은 약하게 입계를 따라서 편석됨과 동시에 입계 중에 고농도로 농축된 부위를 확인할 수 있다. 특히 C의 경우, 크롬이 농축된 부위에 집중적으로 농축된 부위가 일치하고 있어 크롬탄화물의 생성을 확인할 수 있으나, 매우 특이한 점은 결정립계에 탄소가 편석되어 있다는 점이다 (이러한 현상은 탄소의 확산속도가 Cr의 속도보다 더 크기 때문에 기인된 것으로 판단된다). 한편 1 시간 동안 시효열

처리를 한 316LT에 대하여 EPMA 분석결과를 Fig. 7에 나타내었다. 면분석 상으로 Fe와 Cr의 편석을 확인하기는 어려운 상태였으나, C의 경우, 약하게 결정립계를 따라서 편석이 되어 있음을 알 수 있다 (추후 이에 대한 상세분석이 필요하다). 즉, Fig. 6과 Fig. 7의 원소분포분석을 통하여 시효열처리를 행하면 스테인리스강의 결정립계에 확산속도가 빠른 C가 우선적으로 편석하게 되고 확산해온 Cr과 반응하여 크롬탄화물 등이 석출되어 입계부식이 심하게 발생되나 (316LS와 같이 속도론적으로 탄화물 석출이 예측된 조건의 경우), 비록 열역학적으로 탄화물 석출이 예측되나 속도론적으로 탄화물이 석출될 것으로 예측되지 않은 316LT

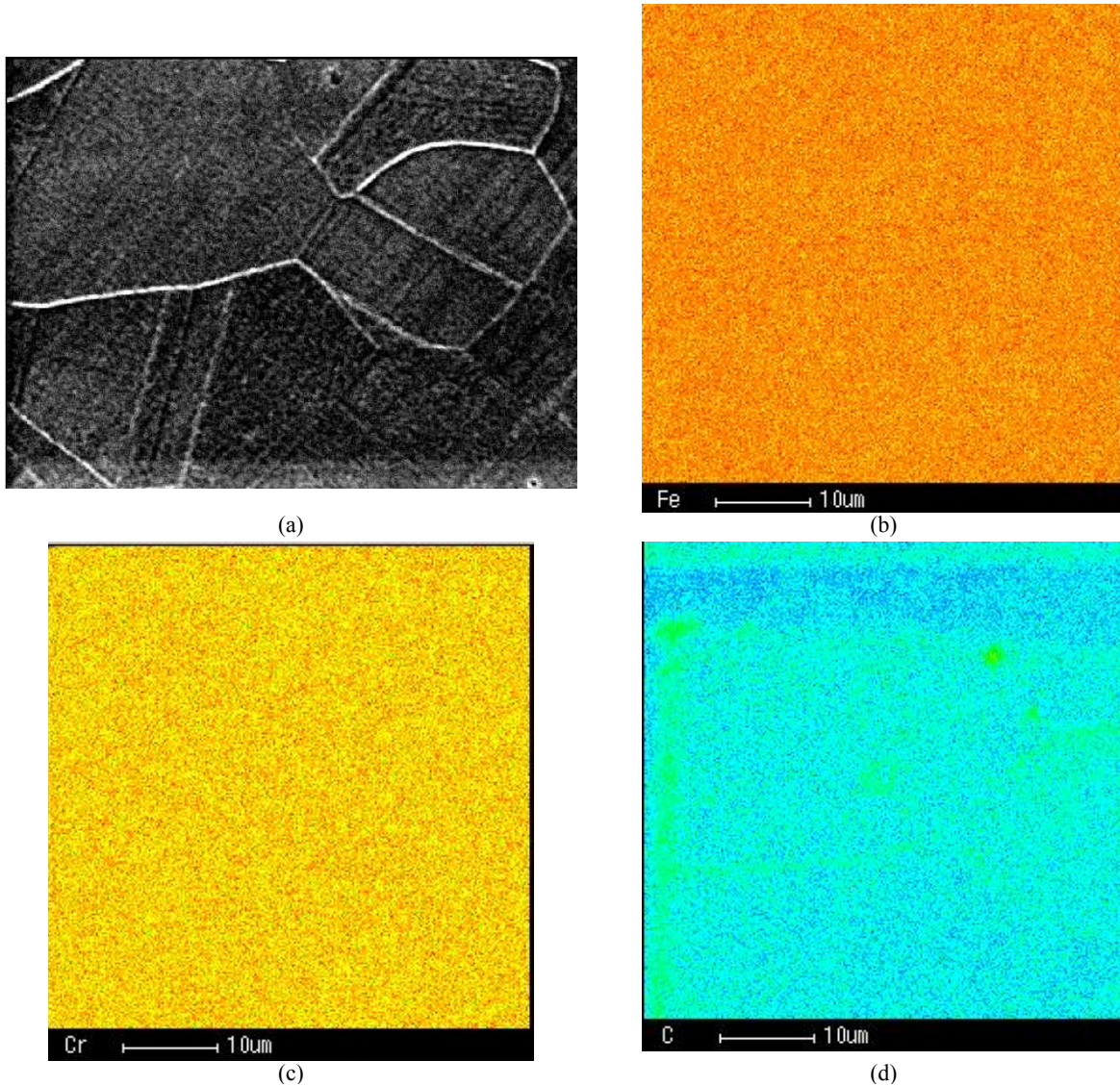


Fig. 7. Grain boundary segregation of 1-h sensitized 316LT analyzed by EPMA; (a) SEM image, (b) Fe, (c) Cr, (d) C.

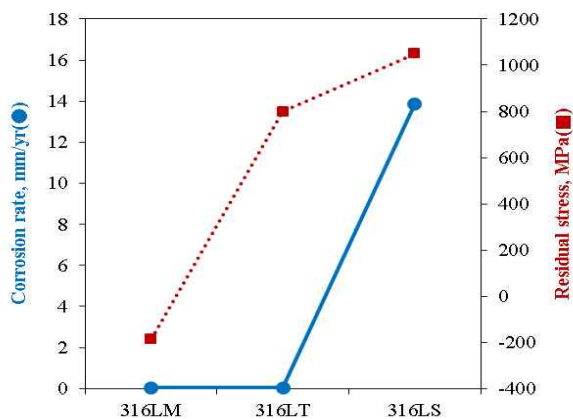


Fig. 8. Effect of aging on the relationship between the intergranular corrosion rate and the residual stress of the surface.

와 같은 조건의 시편은 시효열처리에 의해서 탄화물 형성이 되지는 않았더라도 탄소가 결정립계에 편석되어 입계부식속도가 증가하는 것으로 판단된다.

앞에 서술하였듯이, 시편 중에 존재하는 잔류응력은 부식 특성에 큰 영향을 미친다³⁴⁾. Fig. 8은 시효열처리 시간에 따른 입계부식속도와 잔류응력의 관계를 나타낸 그림이다. 시효열처리 시간이 증가할수록 잔류응력이 +방향으로 증가하여 입계부식속도가 증가하는 경향을 보이고 있어 시편 표면에 형성된 잔류응력이 입계부식에 영향을 미치는 인자임을 확인할 수 있다.

한편 응력부식균열 저항성은 결정립의 방향이나 크기 등과 밀접한 관련이 있으며, Laser shock peening 이나 Water jet peening 등의 표면개질에 의해서 표면의 조직이 크게

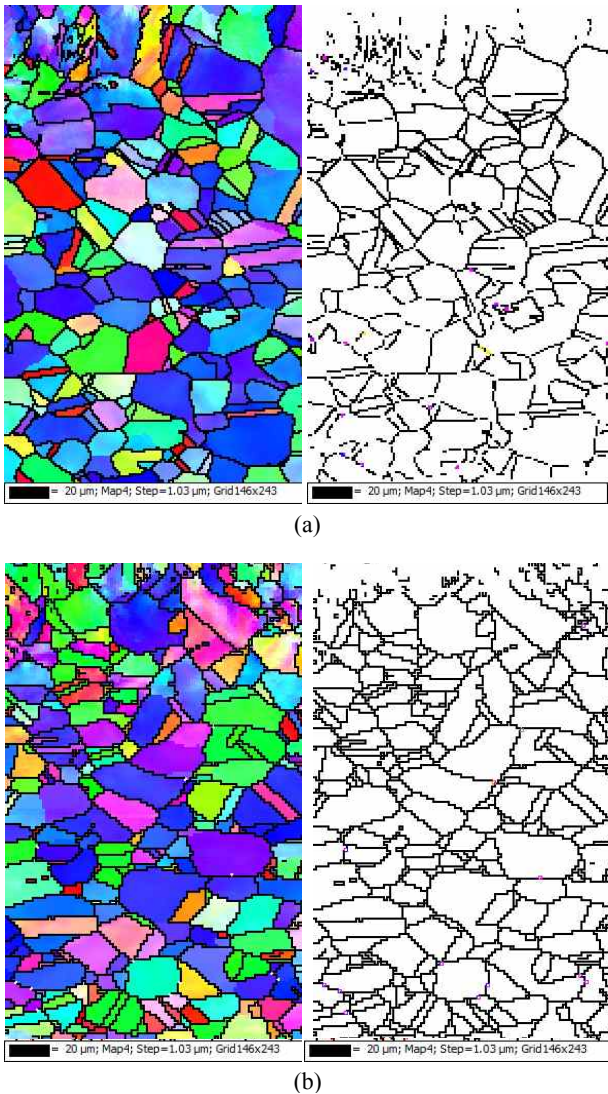


Fig. 9. Inverse pole figure (left) and orientation relationship boundaries (right) of the cross-section by EBSD; (a) as-received 316LM (b) 48hr-sensitized 316LS.

변화되므로 이러한 결정립의 변화를 통해서 부식저항성의 변화를 해석하고 응용하는 결정립계공학이 대두되어 많은 연구를 행하고 있다. 이러한 결정립계공학에서 많이 사용하는 방법이 EBSD (Electron backscatter diffraction) 분석이다. Fig. 9는 316LM과 316LS의 단면에 대한 IPF (Inverse Pole Figure)와 Orientation relationship boundary를 측정된 결과이다. IPF는 인접 결정립의 방향의 차이를 색깔의 변화로 표시한 것이며, Orientation relationship boundary는 소경각 결정립계 및 대경각 결정립계를 모두 나타낸 것이다. 그런데 그림에서 알 수 있듯이, 시효열처리를 행하더라도 미세조직적 변화가 크게 나타나지 않았으며 이 분석결과를 이용하여 입계부식의 거동을 해석하기 어려움을 알 수 있다.

3.2 UNSM의 영향

시편 표면에 UNSM 처리를 행하게 되면 표면의 미세조직이 미세화되고 경도가 상승하는 등 많은 물성 변화가 나타난다. 이러한 UNSM 처리가 입계부식에 어떠한 영향을 미치는지를 평가하였다. 우선 650 °C에서 1시간 동안 시효열처리를 행한 시편의 경우, ASTM A262 Pr. C법에 의거하여 평가한 1주기부터 5주기까지 부식속도가 급격히 증가하여 UNSM 처리를 행하지 않은 316LT 및 UNSM 처리한 316LTU 시편의 입계부식속도는 각각 1.121 및 1.639 mm/y로 매우 크게 측정되었다. 또한 650 °C에서 48시간 동안 시효열처리를 행한 시편의 경우, ASTM A262 Pr. C법에 의거하여 평가한 1주기부터 부식속도가 급격히 증가하여 2주기 시험 후 종료하고 부식속도를 구하였다. 2주기 시험 후 UNSM 처리를 행하지 않은 316LS 및 UNSM 처리한 316LSU 시편의 입계부식속도는 각각 28.16 및 11.97 mm/y로 매우 크게 측정되었다. 이와 같이 에민화열처리를 행한 시편의 경우는 UNSM 처리 여부와 관계없이 ASTM A262 Pr. C법의 시험 조건에서는 너무 부식속도가 크게 나타나기 때문에 입계부식에 미치는 UNSM의 효과를 평가할 수 없었다. 따라서 각 시편에 적합한 조건으로 시험을 행하였다.

Fig. 10은 각 시편의 열처리 상태에 맞도록 ASTM A262 Pr. C법의 시험 시간을 변경하여 시험한 결과를 정리하였다. 먼저 As-received 상태의 316LM 시편의 경우 (Fig. 10(a)), ASTM A262 Pr. C법에 따라서 평가하는 4주기까지는 UNSM 처리를 행한 시편의 부식속도가 다소 크게 나타났으며 그 이후에 역전되는 현상이 보이는 하지만 316LM과 316LMU 최종 평균 입계부식속도 (5주기 시험 후 평균 부식속도임)는 각각 0.142 및 0.235 mm/y이었다. 주목할만한 거동은 UNSM 처리를 행하지 않은 시편의 경우는 시험주기가 증가할수록 서서히 부식속도가 증가하는 경향을 보이고 있으나, UNSM 처리를 행한 시편은 5주기까지 거의 일정한 부식속도를 보이고 있다는 점이다. 한편 650 °C에서 1시간 동안 시효열처리를 행한 시편의 경우 (316LT), 시험 시간을 9시간 단위로 6주기 동안 시험하여 그 결과를 Fig. 10(b)에 나타내었다. 두 종류의 시편 모두 작은 입계부식속도를 보이고 있으나, 316LT 및 316LTU 시편의 입계부식속도는 각각 0.715 및 0.582 mm/y로 UNSM 처리를 행하게 되면 속도가 감소되고 있음을 확인할 수 있다. 또한 650 °C에서 48시간 동안 시효열처리를 행한 시편의 경우, 시험 시간을 3시간 단위로 6주기 동안 시험하여 그 결과를 Fig. 10(c)에 나타내었다. 두 종류의 시편 모두 작은 입계부식속도를 보이고 있으나, 316LS 및 316LSU 시편의 입계부식속도는 각각 3.078 및 2.346 mm/y로 UNSM 처리를 행하게 되면 속도가 감소

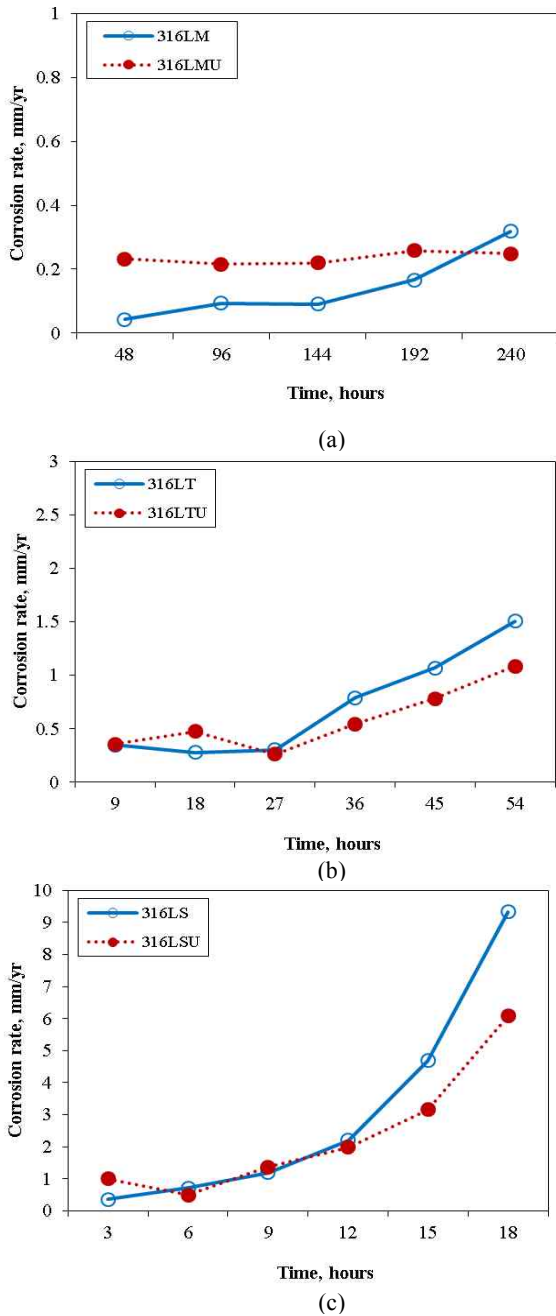


Fig. 10. Effect of UNSM treatment on the intergranular corrosion rate of (a) 316LM(48h-5 periods test), (b) 316LT (9h-6 periods test), (c) 316LS(3h-6 periods test).

하고 있고 시험 주기가 증가할수록 그 속도차이가 더 발생함을 확인할 수 있다.

4. 고찰

이상의 결과를 요약하면 다음과 같다; 첫째, 시효열처리를 행하게 되면 저탄소 (0.01%C) 316L 스테인리스강입에

도 불구하고 입계부식속도가 크게 증가하고 있는데 열역학적 및 속도론적으로 탄화물이 형성될 수 없는 조건에서도 (650 °C 에서 1 시간 시효재-316LT) 입계부식속도가 증가하였다. 둘째, 예민화열처리를 행하지 않은 시편의 경우 (316LM)는 낮은 입계부식속도를 보이나 UNSM 처리재의 부식속도가 약간 크게 나타났다. 그러나 1 시간 (316LT) 및 48 시간 (316LS) 시효재의 경우는 UNSM 처리를 행하게 되면 입계부식속도가 감소하였다.

먼저 650 °C 에서 48 시간 동안 시효열처리를 행한 시편의 경우 (316LS), 입계부식속도가 크게 나타났는데, 이는 Fig. 6 에 나타낸 바와 같이 결정립계에 크롬탄화물의 형성으로 크롬고갈지역의 생성과 입계에 농축된 탄소의 편석에 기인되어 Fig. 4 와 Fig. 5 에서 측정된 것처럼 예민화도가 증가되고 입계부식이 심하게 발생된 것으로 판단된다. 그런데 Fig. 3 에 나타낸 바와 같이, 650 °C 에서 1 시간 시효열처리를 행한 316LT 시편의 경우는 열역학적으로는 탄화물이 석출될 수 있는 것으로 예측되나 속도론적으로는 탄화물이 석출되지 않는 조건임에도 불구하고⁵⁴⁾, Fig. 4 및 Fig. 5 에서 측정된 것처럼 예민화도가 작으나 입계부식속도는 증가하였다. 이러한 거동은 Fig. 6 및 Fig. 7 에 나타낸 바와 같이, 비록 크롬탄화물이 결정립계에 형성되지 않았다 하더라도 탄소가 편석됨으로 인하여 입계부식이 유발되는 것으로 판단되며, Fig. 8 에 나타낸 바와 같이 시효열처리에 따른 잔류응력의 변화로 인하여 인장잔류응력이 증가하여 입계부식속도가 증가하는 것으로 판단된다. 단, 시효열처리에 따른 결정립과 결정립계의 각도의 변화는 입계부식속도와 상관관계가 거의 없는 것으로 보인다.

한편 Fig. 10 에 나타낸 바와 같이 As-received 316LM 에 대하여 UNSM 처리를 행하게 되면 입계부식속도가 증가하나, 시효열처리를 행한 시편에 UNSM 처리를 행하게 되면 입계부식속도가 감소하였다. 이러한 거동을 잔류응력의 관점에서 분석하기 위하여 Fig. 11 에 316LM, 316LT 및 316LS 에 대하여 UNSM 처리를 행할 경우 입계부식속도와 잔류응력의 관계를 나타내었다. 316LM 의 부식속도는 48 시간씩 5 주기 시험 결과로부터 구한 것이며, 316LT 및 316LS 의 부식속도는 각각 9 시간씩 6 주기 및 3 시간씩 6 주기 시험 결과로부터 구하여 나타내었다 (UNSM 이 시효재의 입계부식에 미치는 영향을 판단하는 데이터는 표준시험조건이 아니라 시험시간을 대폭 축소된 조건의 결과를 사용하였다. 그 이유는 UNSM 처리를 스테인리스강에 행하게 되면 처리된 층의 두께가 약 수십 μm 정도로 매우 얇게 형성되므로¹⁵⁾ 표준시험조건처럼 강한 부식환경에서 시험을 행하면 UNSM 처리층이 모두 부식되어 그 효과를 판단할 수 없기 때문이다.). 한편 Fig. 11(a) 의 316LM 에 대한 잔류응력 측정 결과를 보면, UNSM 처리를 행함에 따라서 시편에 잔존하는 잔류응력이 +방향으로 증가하게 되며 입

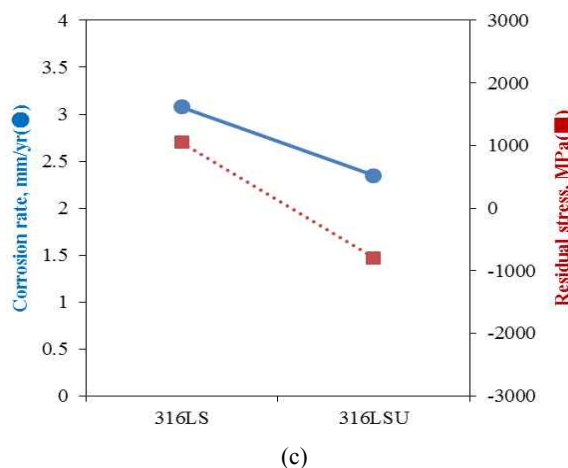
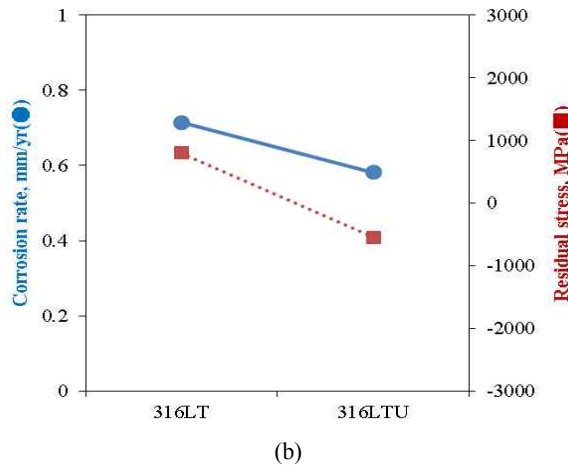
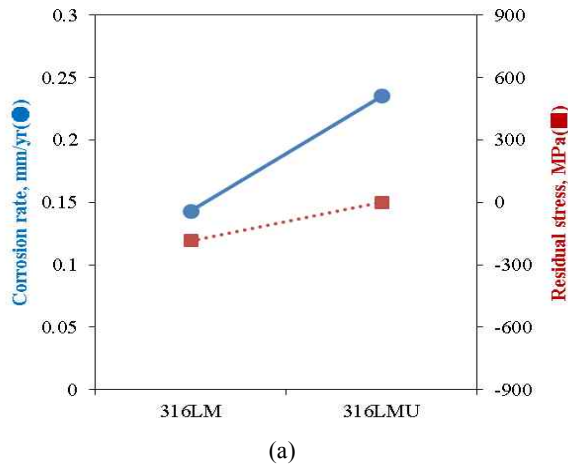


Fig. 11. Relationship between intergranular corrosion rate and residual stress of the surface; (a) as-received 316LM, (b) 1hr-aged 316LT, (c) 48hrs-aged 316LS.

계부식속도는 다소 증가하는 경향을 보이고 있다. 한편, UNSM 처리에 의하여 잔류응력이 증가하는 이유는 처리 전 시편의 상태가 소둔열처리를 행한 시편이므로 낮은 잔류응

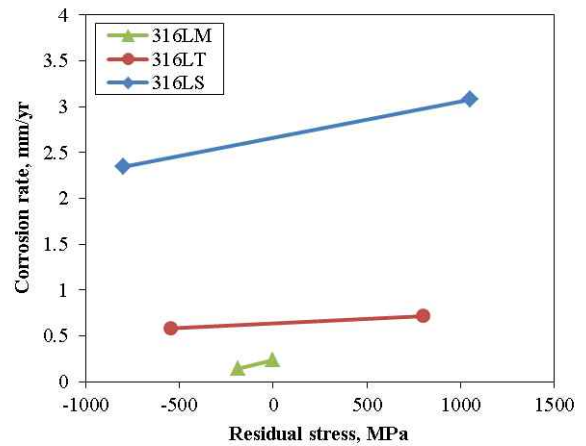


Fig. 12. Dependence of residual stress on intergranular corrosion.

력을 보이고 있으며 이러한 시편에 대하여 UNSM 처리를 행하여 많은 기계적 에너지가 가해졌기 때문으로 추정된다. Fig. 11(b) 및 Fig. 11(c)의 316LT 및 316LS의 결과를 보면, UNSM 처리를 행함에 따라서 시편 중의 잔류응력이 -방향으로 감소하며 입계부식속도는 다소 감소하는 경향을 보인다. 즉, 시편 중에 잔존하는 잔류응력이 +방향으로 증가하게 되면 입계부식이 증가되고 -방향으로 감소하게 되면 입계부식이 저감된다고 요약할 수 있다. 달리 말하면 압축 잔류응력이 존재하게 되면 부식속도가 감소하는 것이다. 이러한 경향은 Fig. 8의 결과에서 이미 확인된 바가 있으며, 다른 연구자들에 의해서도 보고되고 있는데^{34,57,58}, 그 원인은 압축응력이 증가할수록 원자간 간격이 감소하여 부동태 피막의 성장과 유지가 용이하므로 부식 저항성이 향상된다고 해석하고 있다³⁴. 그러나 동일한 합금에 대하여 UNSM 처리를 행하게 되면 잔류응력이라는 관점에서 부식속도를 해석할 수 있으나, Fig. 12에 나타난 시험시편 전부의 입계부식속도를 잔류응력이라는 관점에서 분석하면 해석하기 어려움을 알 수 있다. 따라서 시편 중의 잔류응력이 입계부식속도에 영향을 미치는 인자이기는 하지만 제 1 요인인지에 대해서는 연구가 계속되어야 할 것으로 판단된다. 한편 Fig. 13에는 316LMU 및 316LSU의 단면에 대하여 EBSD로 측정된 Inverse pole figure와 Orientation relationship boundary를 보여주고 있다. UNSM 처리를 행하지 않은 동일 시편에 대하여 측정된 Fig. 9와 비교하면, UNSM 처리를 행함으로써 표면부의 결정립이 매우 미세화되어 있음을 확인할 수 있다. 따라서 결정립계공학의 관점에서 분석하면, UNSM 등에 의해서 생성되는 소경각 결정립계 등은 대경각 결정립계에 비하여 매우 규칙적이고 정합적이기 때문에 탄화물 석출이나 부식에 민감하지 않은 것으로 보고하고 있고³³, UNSM 처리에 의하여 입자가 미세하게 되면 입계를 통한 크롬 등의 확산속도가 증가하므로^{59,60}

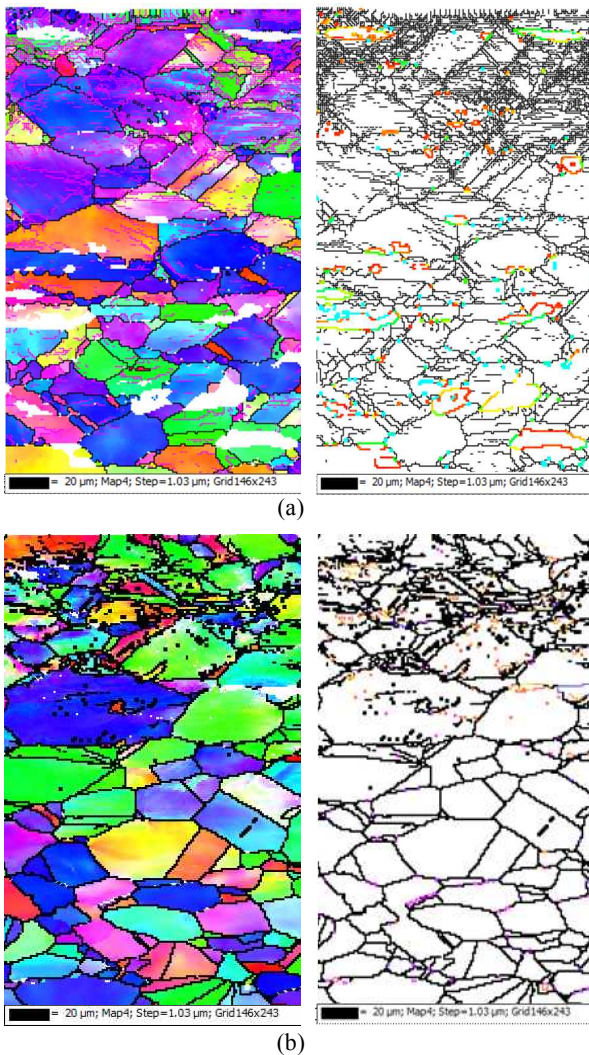


Fig. 13. Inverse pole figure (left) and orientation relationship boundaries (right) of the cross-section by EBSD; (a) UNSM-treated 316LMU (b) UNSM-treated 316LSU.

입계부식속도가 감소하여야 하지만, Fig. 13(a)처럼 표면의 결정립이 매우 미세화 되었음에도 불구하고 Fig. 11(a)에 나타난 바와 같이 입계부식속도는 증가하고 있다. 따라서 앞에서 서술된 것처럼 UNSM 처리에 의한 입자 미세화가 입계부식저항성을 향상시키는 직접적인 원인으로 판단하기는 어렵다. 오히려 Fig. 8 과 Fig. 11 에 나타난 바와 같이 잔류응력의 변화가 입계부식 특성을 설명할 수 있는 직접적 원인으로 생각된다.

5. 결론

316L 스테인리스강에 대하여 시효열처리 및 UNSM 처리를 행하고 입계부식속도 측정을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 650 °C 에서 시효 열처리를 행한 결과, 예민화도의 상승과 입계부식속도가 증가하였다. 이와 같이 열에너지가 가해지는 경우의 입계부식특성은 결정립계에 형성된 크롬탄화물의 형성 및 탄소의 편석과 밀접한 관련이 있으며, 또한 시편에 형성된 잔류응력의 증가와 상관관계가 있는 것으로 판단된다.
- 2) 시효열처리를 행하지 않은 시편에 대하여 UNSM 처리를 행하면 입계부식속도가 증가하나, 시효열처리를 행한 시편에 대하여 UNSM 처리를 행하면 입계부식속도가 감소하였다. 이와 같이 기계적 에너지가 가해지는 경우의 입계부식특성은 잔류응력이 감소할수록 입계부식저항성이 향상되는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2014 년 한미 미래원자력시스템개발 공동연구과제의 지원을 받아 수행하였음.

References

1. S. S. Hwang, *Corros. and Protect.*, **12**, 1 (2013).
2. V. Azar, B. Hashemi, and M. R. Yazdi, *Surf. Coat. Tech.*, **204**, 3546 (2010).
3. D. H. Hur, M. S. Choi, D. H. Lee, M. H. Song, S. J. Kim, and J. H. Han, *Nucl. Eng. Des.*, **227**, 155 (2004).
4. P. Sanjurjo, C. Rodriguez, I. F. Pariente, F. J. Belzunce, and A. F. Canteli, *Procedia Eng.*, **2**, 1539 (2010).
5. O. Badran, N. Kloub, and M. Al-Tal, *American J. Appli. Sci.*, **5**, 1397 (2008).
6. M. E. Matarneh, *Adv. Theor. Appli. Mech.*, **5**, 45 (2012).
7. H. Kumar, S. Singh, and P. Kumar, *J. Eng. Sci. Emerging Technol.*, **5**, 12 (2013).
8. P. Peyre, C. Braham, J. Ledion, L. Berthe, and R. Fabbro, *J. of Mater. Eng. Perform.*, **9**, 656 (2000).
9. U. Trdan and J. Grum, *Corros. Sci.*, **59**, 324 (2012).
10. C. S. Montross, T. Wei, L. Ye, G. Clark, and Y. W. Mai, *J. Fatigue*, **24**, 1021 (2002).
11. A. Telang, C. Ye, A. Gill, S. Teyseyre, S. R. Mannava, D. Qian, and W. K. Vasudevan, *proceedings of the 16th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System-Water Reactors*, the Grove Park Inn in Asheville, NC, USA, August (2013).
12. M. A. M. Azhari, Effects of waterjet treatment on surface integrity of metals and its optimization, Dr.-Ing. Dissertation, Technische Universitat Kaiserslautern, Mai (2014).
13. A. K. Gujba and M. Medraj, *Materials*, **7**, 7925 (2014).
14. C. Ye, A. Telang, A. S. Gill, S. Suslov, Y. Idell, K. Zweiacker, J. M. K. Wieszorek, Z. Zhou, D. Qian, S. R. Mannava, and V. K. Vasudevan, *Mater. Sci. Eng A*, **613**, 274 (2014).
15. H. S. Lee, D. S. Kim, J. S. Jung, Y. S. Pyoun, and K. Shin, *Corros. Sci.*, **51**, 2826 (2009).
16. Y. S. Pyun, J. H. Park, C. M. Suh, A. Amanov, and J.

- H. Kim, *Adv. Mater. Research*, **275**, 174 (2011).
17. K. R. Trethewey and J. Chamberlain, *Corros. Sci. Eng.*, 2nd ed. Longman Scientific & Technical, England (1995).
 18. A. J. Sedriks, *Corrosion of stainless steels*, A Wiley-Interscience Publication, New York (1996).
 19. X. G. Wang, D. Dumortier, and Y. Riquier, *Duplex Stainless Steel '91*, p. 127, France (1991).
 20. V. Randle and G. Owen, *Acta Mater.*, **54**, 1777 (2006).
 21. P. Lin, G. Palumbo, U. Erb, and K. T. Aust, *Scripta Metall. Mater.*, **33**, 1387 (1995).
 22. G. Palumbo, K. T. Aust, E. M. Lehockey, U. Erb, and P. Lin, *Scripta Mater.*, **38**, 1685 (1998).
 23. Y. Pan, B. L. Adams, T. Olson, and N. Panayotou, *Acta Mater.*, **44**, 4685 (1996).
 24. M. Shimada, H. Kokawa, Z. J. Wang, Y. S. Sato, and I. Karibe, *Acta Mater.*, **50**, 2331 (2002).
 25. S. Kumar, B. S. Prasad, V. Kain, and J. Reddy, *Corros. Sci.*, **70**, 55 (2013).
 26. M. Kumar, W. E. King, and A. J. Schwartz, *Acta Mater.*, **48**, 2081 (2000).
 27. D. N. Wasnik, V. Kain, I. Samajdar, B. Verlinden, and P. K. De, *Acta Mater.*, **50**, 4587 (2002).
 28. P. M. Ahmedabadi, V. Kain, B. K. Dangi, and I. Samajdar, *Corros. Sci.*, **66**, 242 (2013).
 29. R. Jones and V. Randle, *Mater. Sci. Eng. A*, **527**, 4275 (2010).
 30. M. Michiuchi, H. Kokawa, Z. J. wang, Y. S. Sato, and K. Sakai, *Acta Mater.*, **54**, 5179 (2006).
 31. V. Randle, *Acta Mater.*, **52**, 4067 (2004).
 32. Y. Hyun, H. Kim, *Corros. Sci. Tech.*, **12**, 265 (2013).
 33. A. Telang, A. S. Gill, D. Tammana, X. Wen, M. Kumar, S. Teysseyre, S. R. Mannava, D. Qian, and V. K. Vasudevan, *Mater. Sci. Eng. A*, **648**, 280 (2015).
 34. O. Takakuwa and H. Soyama, *Chemical Eng. Sci.*, **5**, 62 (2015).
 35. I. Kauris and W. Gust, *Fundamentals of grain and interface boundary diffusion*, p. 275, Ziegler Press, Stuttgart, Germany (1988).
 36. JLe Coze, M. Biscondi, J. Levy, C. Goux, *Mem. Sci. Rev. Metall.*, **70**, 397 (1973).
 37. JLe Coze, M. Biscondi, *Can. Metall. Q.*, **13**, 59 (1974).
 38. M. Froment, *J. Phys. Paris*, **36**, C4 (1975).
 39. X. R. Qian, Y. T. Chou, *Philos. Mag. A*, **45**, 1075 (1982).
 40. P. H. Pumphrey, *Special high angle boundaries, grain boundary structure and properties*, p. 13, Academic Press, London (1976).
 41. G. Palumbo, K. T. Aust, *Acta Metall. Mater.*, **38**, 2343 (1990).
 42. P. Lin, G. Palumbo, U. Erb, K. T. Aust, *Scripta Metall. Mater.*, **33**, 1387 (1995).
 43. H. Kokawa, H. Shimada, Y. S. Sato, *J. Mater.*, **52**, 34 (2000).
 44. H. Kokawa, T. Koyanagawa, M. Shimada, Y. S. Sato, and T. Kuwana, *Properties of complex inorganic solids*, A. Meike ed., p. 1, Kluwer Academic Plenum, New York, (2000).
 45. R. V. Stickler, *Mem. Sci. Rev. Metall.*, **60**, 489 (1963).
 46. V. Cihal and I. Kacova, *Corros. Sci.*, **10**, 875 (1970).
 47. S. X. Li, Y. N. He, S. R. Yu, and P. Y. Zhang, *Corros. Sci.*, **66**, 211 (2013).
 48. ASTM A262, *Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steels*, ASTM (2002).
 49. G. H. Aydog˘du and M. K. Aydinol, *Corros. Sci.*, **48**, 3565 (2006).
 50. K. S. Lee, J. K. Lee, K. O. Song, and J. H. Park, *Trans. Korean. Soc. Mech. Eng. A*, **35**, 453 (2011).
 51. J. K. Kim, Y. H. Kim, J. S. Lee, and K. Y. Kim, *Corros. Sci.*, **52**, 1847 (2010).
 52. J. K. Kim, Y. H. Kim, B. H. Lee, and K. Y. Kim, *Electrochim. Acta*, **56**, 1701 (2011).
 53. J. K. Kim, Y. H. Kim, S. H. Uhm, J. S. Lee, and K. Y. Kim, *Corros. Sci.*, **51**, 2716 (2009).
 54. J. K. Kim, B. J. Lee, B. H. Lee, Y. H. Kim, and K. Y. Kim, *Scripta Mater.*, **61**, 1133 (2009).
 55. B. Weiss and R. Stickler, *Metall. Trans.*, **3**, 851 (1972).
 56. H. Sahlaoui, K. Makhoulouf, H. Sidhom, and J. Philibert, *Mat. Sci. Eng. A*, **372**, 98 (2004).
 57. N. M. Alanazi, A. M. El-Sherik, S. H. Alamar, and S. Shen, *Int. J. Electrochem. Sc.*, **8**, 10350 (2013).
 58. X. Zhao, P. Munroe, D. Habibi, and Z. Xie, *J. of Asian Ceramic Soc.*, **1**, 86 (2013).
 59. T. Wang, J. Yu, and B. Dong, *Surf. Coat. Techn.*, **200**, 4777 (2006).
 60. W. Ye, Y. Li, and F. Wang, *Electrochim. Acta*, **51**, 4426 (2006).