CORROSION SCIENCE AND TECHNOLOGY, Vol.17, No.6(2018), pp.279~286 pISSN: 1598-6462 / eISSN: 2288-6524
[Research Paper] DOI: http://dx.doi.org/10.14773/cst.2018.17.6.279

8인치 직경의 304L 스테인리스강관의 부식특성에 미치는 제작공정의 영향

김 기 태[1] · 허 승 영[1] · 장 현 영[2] · 김 영 식[1,†]
[1]안동대학교 신소재공학부, 청정에너지소재기술 연구센터, 경상북도 안동시 경동로 1375
[2]KEPCO E&C, 미래전력기술연구소, 경상북도 김천시 혁신로 269
(2018년 10월 19일 접수, 2018년 11월 27일 수정, 2018년 11월 27일 채택)

Effect of Manufacturing Process on the Corrosion Properties of 304L Stainless Steel Pipe with 8-inch Diameter

K. T. Kim[1], S. Y. Hur[1], H. Y. Chang[2], and Y. S. Kim[1,†]
[1]Research Center for Energy and Clean Technology, School of Materials Science and Engineering, Andong National University, 1375 Gyeongdong-ro, Andong, Gyeongbuk, 36729, Korea
[2]Power Engineering Research Institute, KEPCO Engineering & Construction Company, 269, Hyeoksinro, Gimcheon, Gyeongbuk, 39660, Korea
(Received October 19, 2018; Revised November 27, 2018; Accepted November 27, 2018)

Austenitic stainless steels used in nuclear power plants mainly use pipes made of seamless pipes, which depend on imports. The manufacturing process and high cost are some of the problems associated with seamless pipes. Therefore, in this study, the corrosion characteristics of the seamless pipe and the SAW pipe were assessed to determine the safety and reliability of the SAW pipe in a bid to replace the seamless pipe. Microstructure was analyzed using an optical microscope and the degree of hardness was measured using a Rockwell B scale. Intergranular corrosion resistance was evaluated by ASTM A262 Practice A, C, and E methods. The degree of sensitization was determined using a DL-EPR test. Anodic polarization test was performed in deaerated 1% NaCl solution at 30 °C and the U-bend method was used to evaluate the SCC resistance in 0.01 M $Na_2S_4O_6$ at 340 °C and 40% NaOH solution at 290 °C. Weld metal of the SAW pipe specimen showed relatively high degree of sensitization and intergranular corrosion rate. However, annealing to SAW pipes improved the corrosion properties in comparison to that of the seamless pipe.

Keywords: *304L stainless steel, Seamless pipe, Welded pipe, Annealing, Nuclear power plant*

1. 서론

국내에 설치되어 가동되고 있는 가압경수로 원전의 원자로 1차측 가동온도는 약 340 ℃이고 압력은 150 kg/cm^{2}이다 [1]. 원전 1, 2차 계통에 사용되는 원전 재료는 각 부위별 가동 환경에 맞게 적절한 재료를 엄격한 기준에 의해 사용해야 되며, 주요 배관 재료로는 스테인리스강 또는 탄소강, 로내 부품에는 스테인리스강, Zr-합금이 사용되고, 열교환기 전열관에는 Ni-합금, Ti-합금, 그리고 고온 고방사선 분위기하의 내마모 내부식 부품은 고기능용 세라믹스 복합체 등과 같이 매우 다양한 소재가 사용되고 있다 [2].

300계열 오스테나이트 스테인리스강에 사용되는 환경은 reactor coolant (1차측, 원자로냉각재계통, safety Class), safety injection (1차측, 공학적 안전설비, safety class), containment spray (2차측, 공학적 안전설비, safety class), auxiliary steam (2차측, 보조증기계통, non-safety class)에 사용되고 있다 [3].

원전에 사용되는 고내식/고온용 오스테나이트계 크롬-니켈 합금강관은 주로 고가의 무계목관 (Seamless pipe)으로 제조된 파이프로 사용되고 있으며, 주로 일본에서 수입되고 있다. 특히 14인치 직경 이하의 강관은 전량 수입하고 있으나 이러한 무계목 방식으로 제조된 파이프는 강관제조시에 공정시간, 소재의 낭비, 제조시 편육 등 공정상 문제를 가지고 있으며 이로 인해 높은 가격과 두께 편차로 인한

† Corresponding author: yikim@anu.ac.kr

품질 저하로 설계상 규정이상으로 사용되기도 한다.

현재 용접강관의 품질이 향상되어 14인치 직경 이상의 용접강관이 원전기자재에 대부분 사용되고 있으므로 추가적으로 제조능력확보 및 안전성 및 신뢰성이 확보된다면 14인치 직경 이하에도 사용이 가능할 수 있다.

국내 및 해외에서는 얇은 관제조에는 14인치 직경 이하의 배관도 성형이나 용접이 가능하여 사용되고 있으나 원전에 사용되는 스케쥴 40이상의 재료에는 강관제조능력의 한계로 인해 적용이 제한되어 왔다 [3].

오스테나이트 스테인리스강에 많이 사용되는 용접 방법에는 SAW (submerged arc welding), GTAW (gas tungsten arc welding), PAW (plasma arc welding)이 있으며 그 외의 방법으로 SMAW (shielded metal arc welding), GMAW (gas metal arc welding) 등을 들 수 있으며 [4], 본 연구에서는 SAW를 사용하여 배관을 용접하여 평가하였다.

오스테나이트 스테인리스강 용접부의 미세조직은 용접재료가 용융되었다가 응고된 용착금속, 용접 열영향을 받아 모재조직이 변화된 HAZ (heat affected zone)와 용접 열영향을 전혀 받지 않는 모재 부위로 크게 구분된다. HAZ부위는 용접시 최고온도가 상태도의 고상선 (Solidus line)이하까지 올라간 곳으로 모재 조직이 조대화되고 크롬 탄화물이 입계에 석출될 수 있다 [5-10]. 이러한 HAZ부의 물성변화가 무계목관의 물성과 차이를 유발할 수 있으므로 본 연구에서는 SAW용접관의 물성변화에 미치는 소둔열처리 온도의 영향을 평가하고 무계목관의 물성과 비교하였다.

2. 연구방법

Table 1 Specimen identification and heat treatment condition

Specimen	Heat treatment
SP8 (Seamless pipe)	As-manufactured
SAW8B (SAW welded pipe-Base metal)	As- manufactured
SAW8B-1010	1,010 ℃
SAW8B-1060	1,060 ℃
SAW8B-1110	1,110 ℃
SAW8W (SAW welded pipe-Weld metal)	As-welded
SAW8W-1010	1,010 ℃
SAW8W-1060	1,060 ℃
SAW8W-1110	1,110 ℃

2.1 시편 제작

시편은 국내 기업에서 제공한 8인치 304L 무계목강관 (SP8)과 SAW 용접강관으로 나뉘며 SAW 용접강관의 경우 모재부 (SAW8B)와 용접부 (SAW8W)로 나누어 시편을 제작하였다. SP8의 경우 제공받은 시편 그대로 평가하였으며, SAW8B와 SAW8W는 제공받은 시편 그대로와, 1,010 ℃, 1,060 ℃, 1,110 ℃로 열처리를 진행하여 분석하였다. 자세한 시편 정보는 Table 1에 나타내었다.

2.2 미세조직 분석

2.2.1 미세조직 관찰

미세조직 분석은 광학현미경 관찰을 통하여 이루어졌다. 관찰용 시편을 15 mm × 15 mm의 크기로 절단한 후 SiC paper #2000까지 연마, 다이아몬드 페이스트 (3 μm)를 이용하여 경면연마를 실시하였다. 현미경 관찰을 위하여 10% Oxalic acid 용액으로 전해 에칭한 후 광학현미경 (ZEISS AXIOTECH 100HD)으로 미세조직을 관찰하였다.

2.2.2 경도 측정

경도 측정은 로크웰 경도계 B스케일로 측정하였다. 측정용 시편을 15 mm × 15 mm의 크기로 절단한 후 SiC paper #120까지 연마 후 측정을 실시하였다. 측정은 총 7회 측정 후 최댓값 및 최솟값을 제외한 나머지 값의 평균으로 구하였다.

2.3 입계부식시험

2.3.1 옥살산 에칭 시험에 따른 예민화도 측정

ASTM A262 Pr.A 표준에 따라 [11], 시편을 15 mm × 15 mm × 3 mm 크기로 절단 후 구리 동선과 점 용접하여 SiC paper #600까지 연마 하였으며, 1 cm^2의 면적만 노출되도록 에폭시 수지를 도포하여 제작하였다. 정성적 예민화도 측정은 상온의 10% 옥살산 용액 (100 g ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) + 900 ml증류수)을 사용하여 1 A의 전류를 90초간 가한 뒤 표면을 관찰하여 입계의 예민화정도를 분류하였다.

2.3.2 입계부식속도 측정을 위한 질산 침지시험

ASTM A262 Pr.C 표준에 따라 [11], 시편을 15 mm × 15 mm × 3 mm 크기로 절단한 다음, 675 ℃에서 1시간 동안 예민화 열처리를 실시 후 시편 표면을 SiC paper #120까지 전면 연마하였다. 준비된 시편의 무게를 측정 후 65% HNO_3 용액을 사용하여 48시간 비등 시험을 총 5회 반복하였다. 입계부식시험 후, 시편의 무게 감량으로 입계부식속도를 구하였다.

2.3.3 입계균열에 대한 민감도 측정을 위한 구리-황산구리-16%황산 시험

ASTM A262 Pr.E 표준에 따라 [11], 시편을 130 mm

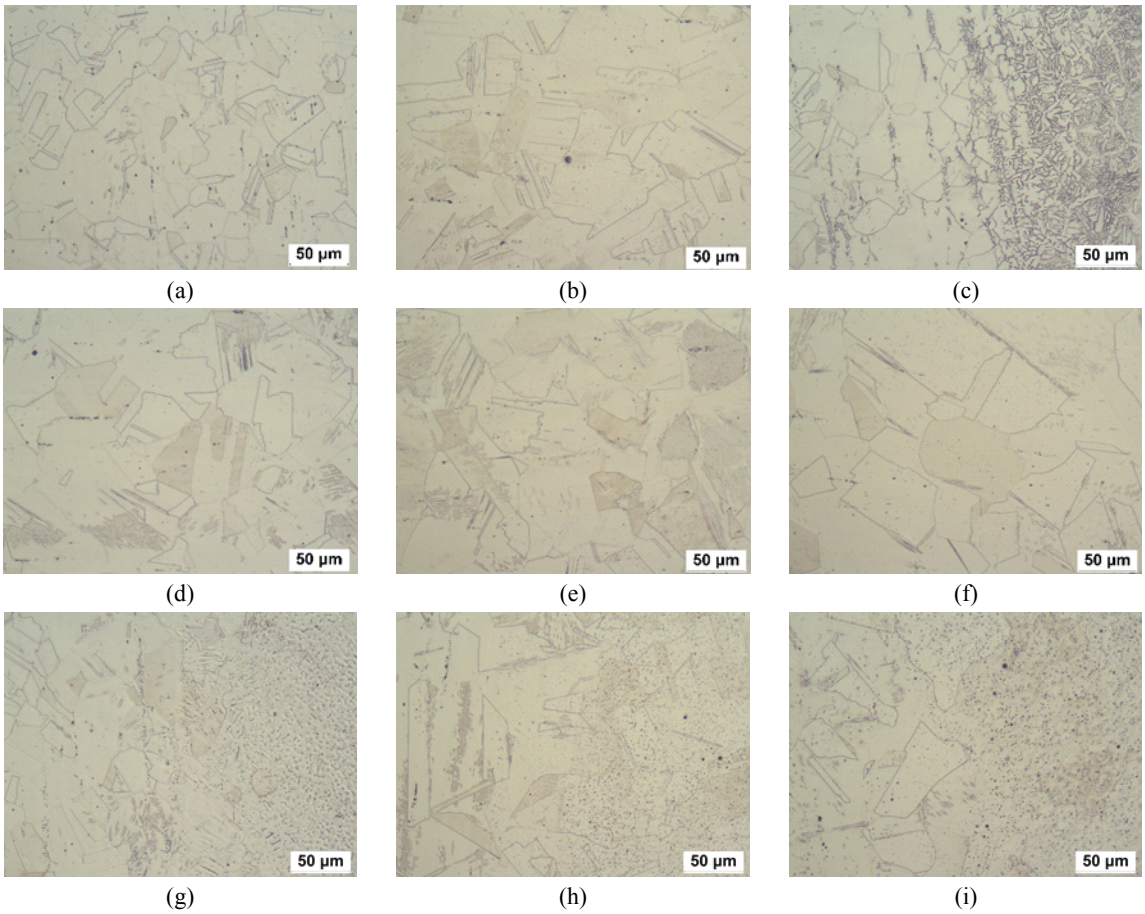


Fig. 1 Effect of manufacturing process and annealing on the microstructure of 304L stainless steel pipe; (a) SP8, (b) SAW8B, (c) SAW8W, (d) SAW8B-1010, (e) SAW8B-1060, (f) SAW8B-1110, (g) SAW8W-1010, (h) SAW8W-1060, (i) SAW8W-1110.

× 15 mm × 3 mm 크기로 절단한 다음, 675 ℃에서 1시간 동안 예민화 열처리를 실시 후 시편 표면을 SiC paper #120으로 전면 연마하였다. 연마된 시편을 시험 셀에 넣은 후 시편 표면을 충분히 덮을 수 있도록 구리 쇼트를 투입하였다. 시험 용액은 700 ml 증류수에 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 100g을 용해시키고 H_2SO_4 100 ml를 첨가한 후 증류수로 1000 ml까지 희석시켰다. 이렇게 제조된 용액을 구리쇼트에 덮인 시편에 400 ml를 첨가하여 15시간동안 비등시험을 실시하였다. 침지 후 시편을 세척하고 내부 지름이 6 mm가 되도록 굽힘실험을 하였다. 굽힘실험 후 시편을 ASTM A262 Pr.E 규격에 따라 비디오 현미경으로 관찰하였다.

2.3.4 DL-EPR 시험

정량적인 예민화도 측정을 위해 ASTM G108의 표준을 응용하여 [12] 전기화학적 예민화도를 측정하였다. 포텐시오스타트 (Gamry DC 105)를 이용하여 실험을 진행하였으며, 기준전극으로는 포화감홍전극 (SCE)을, 상대전극으로는 고밀도 흑연봉을 이용하였다. 실험용액은 30 ℃, 0.5 M H_2SO_4 + 0.01 M KSCN을 사용하였고 Vertex Potential는 + 400 mV(SCE), 1.677 mV/sec의 속도로 주사하면서 실험을 행하며, 예민화도 (degree of sensitization, DOS)는 전류밀도의 비 (Ir/Ia)로 구하였다.

2.4 전기화학적 시험

2.4.1 양극분극시험

시편을 15 mm × 15 mm × 3 mm의 크기로 절단 후 구리선을 점 용접하여 연결한 뒤, 시편 표면을 SiC paper # 600까지 연마한 후 1 cm^2의 면적만 노출되도록 나머지 부분을 에폭시 수지로 도포하여 제작하였다. 양극분극시험은 포텐시오스타트 (Gamry DC 105)를 이용하였으며, 기준전극으로는 포화감홍전극 (SCE)을, 상대전극으로는 고밀도 흑연봉을 이용하였다. 실험 용액은 200 cc/min로 30분 동안 질소가스로 탈기하였으며 0.33 mV/sec의 속도로 주사하면서 실험을 행하였다. 실험용액은 30 ℃, 1% NaCl 용액을 사용하였다.

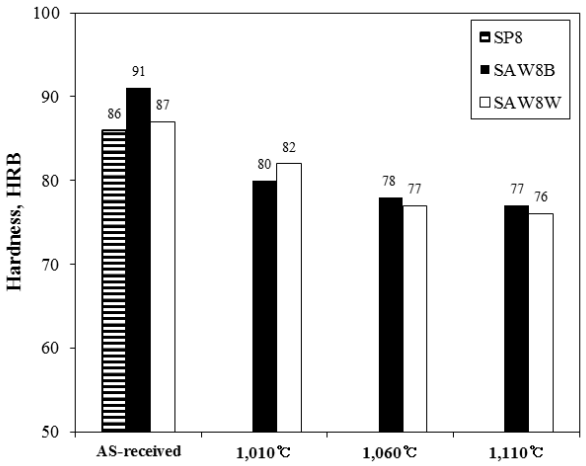


Fig. 2 Effect of annealing on the surface hardness of 304L stainless steel pipe.

2.5 응력부식균열 시험

응력부식균열 시험은 ASTM G30표준에 따라 [13] 강관으로부터 d사이즈로 가공하여 U-Bender를 사용하여 응력을 부가하였다. 가공된 시편은 오토클레이브 장치를 이용해 두 가지 환경에서 응력부식균열 시험을 진행하였다. 각각 340 ℃, 150 bar의 0.01 M의 $Na_2S_4O_6$ 환경과 290 ℃, 50 bar의 40% NaOH 환경에 노출시켜 500시간마다 침투탐상시험을 진행하여 표면 변화를 관찰하였다.

침투탐상시험은 염색 침투탐상시험을 진행하였으며, 시험방법으로는 시편을 세척한 뒤 침투액을 도표하고 5~15분간 침투시킨 다음 세척액으로 표면을 세척하고 현상액을 도포하여 손상부위에 결함이 있는지 관찰하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1 미세조직 및 경도의 변화에 미치는 제작공정의 영향

Fig. 1은 8인치 직경을 갖는304L 스테인리스강관의 미세조직으로 10% 옥살산 용액으로 전해 에칭한 사진이다. Fig. 1a~c 는 제조공정의 영향으로 SP8에 비해 SAW8B의 결정립 크기가 더욱 크게 나타났으며, SAW8W의 경우에는

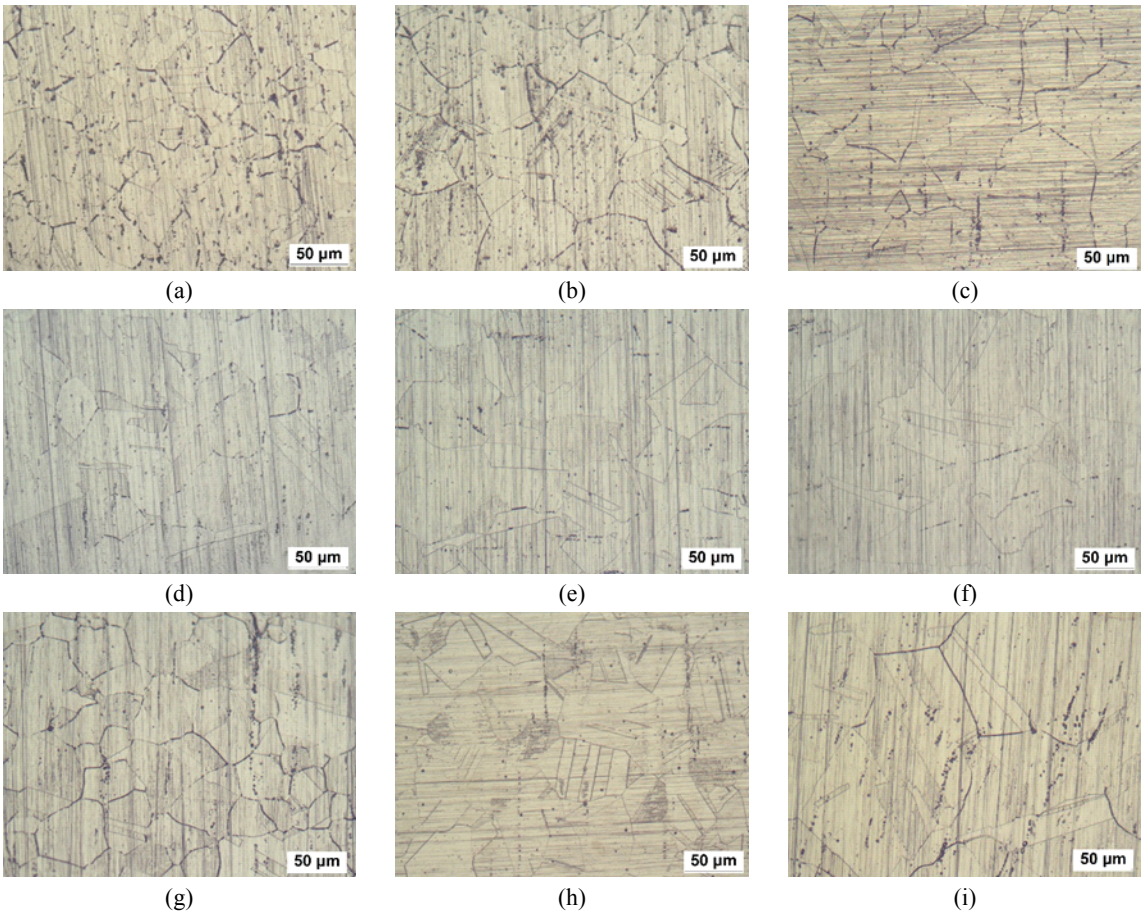


Fig. 3 Effect of manufacturing process and annealing on the sensitization of 304L stainless steel pipe; (a) SP8, (b) SAW8B, (c) SAW8W, (d) SAW8B-1010, (e) SAW8B-1060, (f) SAW8B-1110, (g) SAW8W-1010, (h) SAW8W-1060, (i) SAW8W-1110.

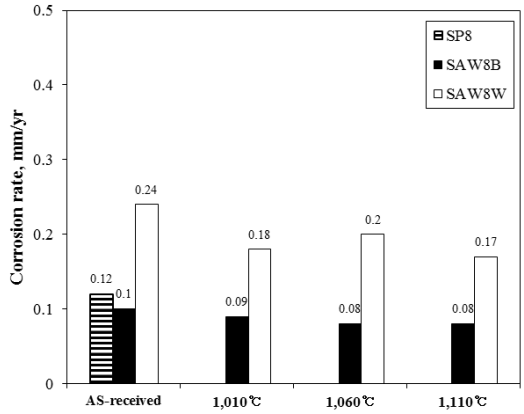


Fig. 4 Effect of annealing temperature on the intergranular corrosion rate of 304L stainless steel pipe by ASTM A262 Practice C method.

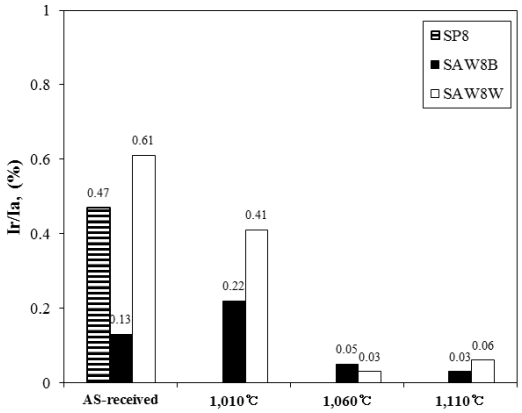


Fig. 5 Effect of annealing temperature on the degree of sensitization of 304L stainless steel pipe.

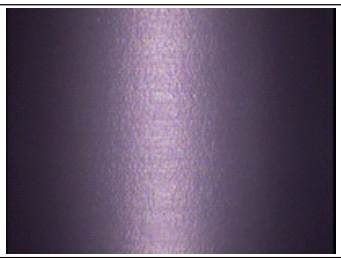
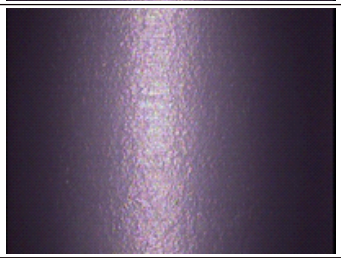
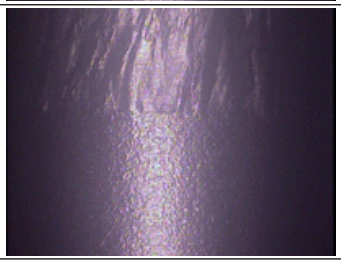
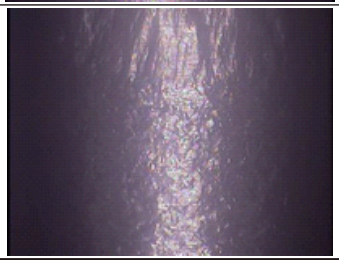
	Optical micrograph (x40)	Liquid penetration test
SP8		
SAW8B		
SAW8W		
SAW8W 1,110°C		

Fig. 6 Surface appearance of 304L stainless steel pipe after the corrosion test in boiling 6% $CuSO_4$ + 16% H_2SO_4 by ASTM A262 Practice E method.

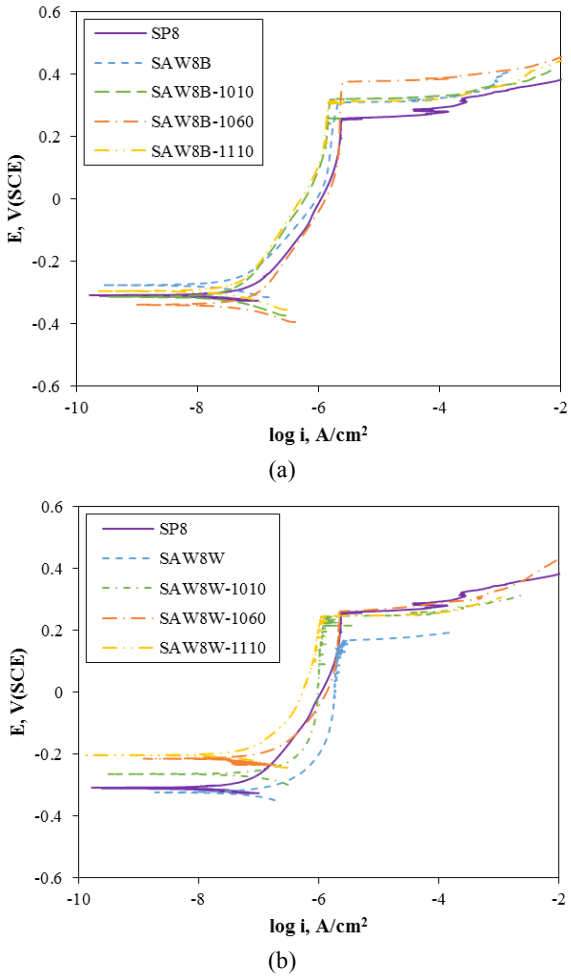


Fig. 7 Effect of annealing temperature on the anodic polarization curves of 304L stainless steel pipe in deaerated 1% NaCl at 30 °C.

용접부에서 수지상정의 모양이 나타나는 것을 알 수 있다. Fig. 1d~f는 SAW8B 시편에 각각 1,010 °C, 1,060 °C, 1,10 °C로 열처리한 시편의 미세조직으로 열처리 온도가 증가함에 따라서 결정립 크기도 함께 커지는 경향을 보이며, Fig. 1g~i인 SAW8W도 마찬가지로 열처리 온도의 상승에 결정립이 다소 커지고, 용접부의 수지상정 모양이 다소 완화되는 경향을 보인다. 이러한 미세조직의 변화가 경도에는 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위해 로크웰 경도 B 스케일을 이용하여 측정하였으며 Fig. 2에 나타내었다. 무계목관 SP8의 경도는 86HRB이나, 미열처리 용접관 모재 SAW8B와 용접부 SAW8W는 각각 91HRB와 87HRB의 경도를 보이고 있다. 용접관에 대하여 소둔열처리를 행하게 되면 소둔 온도의 상승에 따라 경도가 점차 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 결정립의 조대화에 의한 경도 감소로 판단된다.

3.2 입계부식 특성에 미치는 제작공정의 영향

Fig. 3은 제조공정 및 열처리에 따른 304L 스테인리스강관의 ASTM A262 Pr.A 시험 후 미세조직 사진을 나타내고 있다. Fig. 3a~c 의 SP8과 SAW8B 및 SAW8W의 예민화정도는 'step', 'dual', 'ditch' 3단계 중에서 'dual' 수준 이하의 정도를 보이고 있다고 판단된다. SAW8B에 대하여 소둔열처리를 행한 Fig. 3d~f 또한 'Step'으로 나타났다. 반면, SAW8W 열처리재인 Fig. 3g~i 의 경우 낮은 열처리 온도에서는 'Dual' 수준을 보이다 열처리 온도가 증가함에 따라서 'Step' 수준으로 개선됨을 확인할 수 있다.

Fig. 4는 304L 무계목관과 용접관에 대하여 ASTM A262 Pr. C법을 통해 [12] 얻은 입계부식속도를 나타낸 그림이다. SP8의 입계부식속도는 0.12 mm/yr의 속도를 보이고 있는 반면, SAW8B 및 SAW8W는 각각 0.1 mm/yr 및 0.24 mm/yr로서 용접부에서 다소 큰 부식속도를 보이고 있다. 이러한 용접관에 대하여 소둔열처리를 행하고 입계부식속도를 측정한 결과, 용접관 모재의 경우는 0.09 ~ 0.08 mm/yr의 수준으로 개선되었으며, 용접관 용접부의 경우는 0.17 ~ 0.2 mm/yr의 수준으로 개선되었다.

Fig. 5는 8인치 직경을 갖는 304L 무계목관과 용접관에 대하여 ASTM A262 Pr.E에 따라 [12] 입계부식시험 후 U벤딩한 후 표면을 3D현미경으로 관찰한 사진 및 침투탐상한 결과이다. SP8 및 SAW8B에 대한 시험결과, 입계부식에 의한 균열이 관찰되지 않았다. 또한 SAW8W 및 소둔열처리를 행한 SAW8W-1110에 대한 시험결과에서도 입계부식에 의한 균열이 관찰되지 않았다.

Fig. 6은 8인치 직경을 갖는 304L 무계목관과 용접관의 예민화도를 DL-EPR 방법으로 측정하여 예민화도 (DOS)를 비교한 그림이다. 무계목관 SP8의 예민화도는 0.47%로 측정되었으며, 미열처리 용접관 모재 및 용접부는 각각 0.13% 및 0.61%로 측정되었다. 용접을 행하게 되면 열영향부의 예민화도가 증가한 결과를 정량적으로 확인할 수 있다. 그런데 이러한 예민화도를 보이는 용접관에 대하여 소둔열처리를 행한 결과, 소둔온도가 상승할수록 예민화도가 모재 및 열영향부에 관계없이 크게 감소함을 알 수 있다. 이러한 결과는 앞의 다른 입계부식시험 결과와 일치된 경향을 보인다.

3.3 양극분극거동에 미치는 제작공정의 영향

Fig. 7은 30 °C 탈기된 1% NaCl 용액 중에서 시험한 양극분극 곡선이다. Fig. 7a 는 SP8 과 SAW8B를 비교한 그림이고, Fig, 7b 는 SP8과 SAW8W를 비교한 그림이다. Fig. 7a 를 보면 SAW8B의 공식전위는 + 310 mV(SCE)로 SP8의 공식전위 + 257 mV(SCE) 보다 높은 공식전위를 나타냈으며, 열처리를 행함에 따라서 공식전위가 더욱 상승하는 경향을 보인다. 또한 열처리를 통해 가장 높은 공식

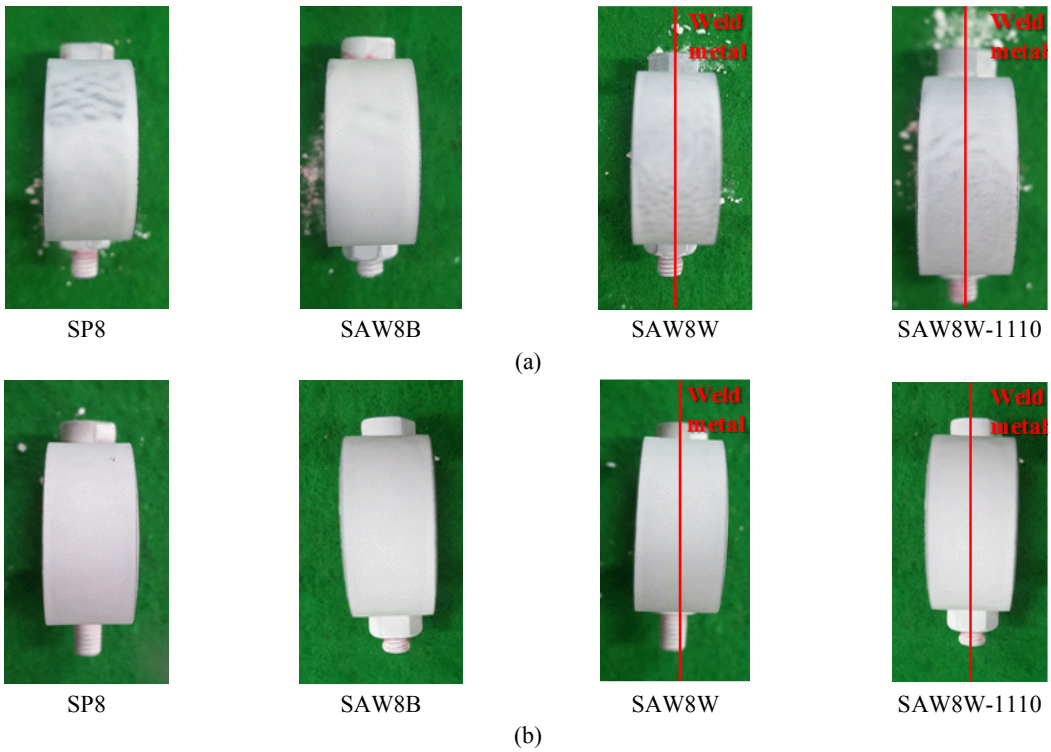


Fig. 8 Surface appearance after liquid penetration test on 304L stainless steel pipe after SCC test using U-bend test method; (a) 340 °C, 0.01M $Na_2S_4O_6$ for 500 hrs, (b) 290 °C, 40% NaOH for 500 hrs.

전위(+ 376 mV(SCE))를 갖는 온도는 1,060 °C로 나타났다. Fig. 7b의 경우 SAW8W의 공식전위(+ 167 mV(SCE))가 SP8의 공식전위(+ 257 mV(SCE))에 비해 90 mV 낮게 나타났으나 열처리를 통해 SP8과 동등한 수준의 공식전위로 상승하였으며 부동태전류밀도 또한 작아지는 것으로 나타났다.

3.4 응력부식특성에 미치는 제작공정의 영향

Fig. 8은 응력부식균열 시험 후 침투탐상한 결과로 Fig. 8a는 340 °C 150 bar 0.01 M $Na_2S_4O_6$환경에서의 시험결과이고, Fig. 8b는 290 °C, 40% NaOH 환경에서의 시험결과이다. 두 가지 환경에서의 모든 시편이 균열은 관찰되지 않았다.

4. 결론

8인치 304L 스테인리스강관의 제조공정 및 열처리의 영향을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 제조공정에 따른 미세조직 분석결과, 모든 시편이 오스테나이트 단상의 조직을 보였으며, 용접부의 경우 덴드라이트 조직이 나타났다. 또한 SP8에 비해 SAW8B의 결정립 크기가 조금 더 크게 나타났으며, 열처리를 함에 따라 결정립이 성장하고, 결정립 성장에 따른 경도 감소가 나타났다.

2. 미열처리 용접관-SAW8W 시편이 가장 높은 예민화도와 입계부식속도를 보였으나, 소둔열처리를 행함으로써 감소되어 무계목관-SP8의 입계부식 특성과 유사하게 나타났다.

3. 미열처리 용접관-SAW8W의 공식전위가 무계목관-SP8에 비해 낮은 값을 보였지만, 소둔열처리를 행함으로써 무계목관-SP8 보다 높은 공식전위를 갖는 것으로 개선되었으며, 응력부식특성은 두 경우 유사하게 평가되었다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원 (KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. (No. 20151520202490)

References

1. EPRI, PWR Primary Water Chemistry Guidelines, Volume 1, Revision 4 (1999).
2. S. H. Hong, Trends Met. & Meter. Engineering, **13**, 8 (2000).
3. Dongyeon steel, *Development of high-quality SAW welded pipes to replace seamless pipe in nuclear power plant,* MOTIE (2015).
4. K. Weman, *Welding Processes Handbook*, p. 3, Woodhead Publishing, New York, USA (2003).

5. A. J. Sedriks, *Corrosion of Stainless steels, 2nd ed.*, p. 18, John Willey & Sons, Inc., New York, USA (1996).
6. K. T. Kim, J. H. Lee, and Y. S. Kim, *Materials*, **10**, 713 (2017).
7. J. H. Lee, K. T. Kim, Y. S. Pyoun, and Y. S. Kim, *Corros. Sci. Tech.*, **15**, 226 (2016).
8. K. R. Trethewey and J. Chamberlain, *Corrosion Science Engineering, 2nd ed.*, Longman Scientific & Technical, England (1995).
9. E. L. Hall and C. L. Briant, *Metall. Mater. Trans. A*, **15**, 793 (1984).
10. J. D. Gate and R. A. Jago, *Mater. Sci. Technol.*, **3**, 450 (1987).
11. ASTM A 262, Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels (2002).
12. ASTM G 108, Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI type 304 and 304L Stainless Steels (2004).
13. ASTM G 30, Standard Practice for Making and Using U-Bend Stress-Corrosion Test Specimens (2003).