

STS304 열화재의 부식 및 부식피로 특성

한지원[†] · 배동호^{*}

호서대학교 기계공학과 · ^{*}성균관대학교 기계공학과
(2010. 7. 21. 접수 / 2010. 11. 16. 채택)

Corrosion and Corrosion Fatigue Characteristics of Artificially Sensitized STS 304

Han Ji Won[†] · Bae Dong Ho^{*}

Department of Mechanical Engineering Hoseo University

^{*}Department of Mechanical Engineering Sungkyunkwan University

(Received July 21, 2010 / Accepted November 16, 2010)

Abstract : Stainless steel is useful material for various industrial facilities such as the nuclear and steam power plant and the heavy chemical industry due to its good corrosion resistance and mechanical properties. However, it has also a large problem that is sensitized in the welding process and its corrosion resistance and mechanical properties decreases by sensitization. Thus, corrosion and corrosion fatigue characteristics of artificially sensitized austenitic STS304 were investigated through the EPR test and corrosion fatigue test. Obtained results are as follows: 1) According to the sensitizing period increase, Cr deficiency layer is linearly expanded. 2) Degree of sensitization(Ia/Ir) proportionally increased with sensitizing period. However, after 4hrs, it showed constant value. 3) Cr-carbide(Cr₂₃C₆) in the grain boundary increased as sensitizing period increases until six hours. 4) corrosion fatigue strength of sensitized STS304 were remarkably reduced compare to non-sensitized ones.

Key Words : corrosion, corrosion fatigue, EPR test, sensitization

1. 서론

오스테나이트계 스테인리스강은 크롬-니켈의 합금 강으로서 내식성과 용접성이 우수하여 원자력과 화력발전설비, 중화학설비 등의 재료로 많이 사용되고 있다. 하지만 오스테나이트계 스테인리스강을 용접하게 되면, 냉각과정중 용접부의 열영향부(HAZ)는 탄소와 크롬이 화학반응을 일으켜 크롬탄화물(Cr₂₃C₆) 석출로 인한 예민화 현상에 의하여 입계부식(intergranular corrosion)에 매우 민감해진다^{1,2)}. 이러한 예민화 현상으로 내식성이 저하된 용접 열영향부는 사용환경에 의한 부식민감성이 모재에 비해 현저하게 증가하며, 여기에 피로하중이 작용하여 부식피로 손상이 발생하게 된다.

따라서 본 연구에서는 오스테나이트계 스테인리스강인 STS304 재료에 대해 용접 열 사이클의 냉각 과정에서 야기되는 예민화 현상을 인위적으로 발

생시켜서, 인공열화재의 부식과 부식피로 특성을 평가하고자 한다.

2. 전기화학적 부식 특성

2.1. 시험편

전기화학적 부식 특성을 평가하기 위한 시험편은 오스테나이트 스테인레스강인 STS304로 ASTM G-1083)에 의거하여 정육면체로 제작하였다.

STS304의 예민화 온도범위는 480~820°C 정도이다⁴⁾, 예민화가 가장 활발하게 진행되는 온도인 650°C에서 0, 2, 4, 6, 8, 24시간 동안의 6단계로 예민화 처리한 뒤 에폭시 수지를 사용하여 마운팅 하였다.

시험편은 전기화학적 분극실험 후 조직을 관찰하기 위하여 #400-grit SiC paper로 습식연마한 뒤, 표면과 마운팅간극 사이의 틈부식을 방지하기 위해 실리콘으로 페인팅을 하여 24시간 상온에서 건조시켰다. 사용된 재료의 화학적 성분과 기계적 성질은 Tables 1, 2와 같다.

[†] To whom correspondence should be addressed.
jwhan@hoseo.edu

Table 1. Chemical compositions of STS304 (wt.%)

C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S
0.08	2.0	1.00	18.0-20.0	8.0-10.5	0.045	0.03

Table 2. Mechanical properties of STS304

Yield strength(MPa)	Tensile strength(MPa)	Elongation(%)
314	654	30

2.2. 시험 장치

시험장치는 전위측정기(Potentiostat; Perkin-Elmer Co., Model 273A)를 사용하였다.

분극시험을 위해 사용된 전극은 Fig. 1에 표시된 바와 같이, 보조전극(counter electrode)으로 탄소봉 2개가 사용되었고, 기준전극으로 감홍전극(SCE)을 사용하였다.

전기화학 분극실험 뒤, 부식면의 조직을 관찰하기 위한 SEM 사진과 EDS 성분분석을 위하여 EDAX 환경주사현미경(Phillips Co.)을 사용하였다.

2.3. 실험 조건 및 방법

본 시험에서는 ASTM G-108에 의거하여 평형 전위상태에서 +300mV까지 0.166mV/s의 주사속도(scan rate)로 양극분극 시켰다. 또한 부동태 피막을 안정화시키기 위해 약 3분간 유지한 뒤, -500mV까지 같은 주사속도로 역분극 시켰다. 예민화도(DOS)은 anodic scan loop의 최대 전류밀도(Ia)와 reverse scan loop의 최대전류밀도(Ir)와의 비, 즉 Ir/Ia로 평가 하였다.

표준 EPR의 0.5M H₂SO₄+0.01MKSCN용액 1L 25°C 실험조건에서 시험하였다.

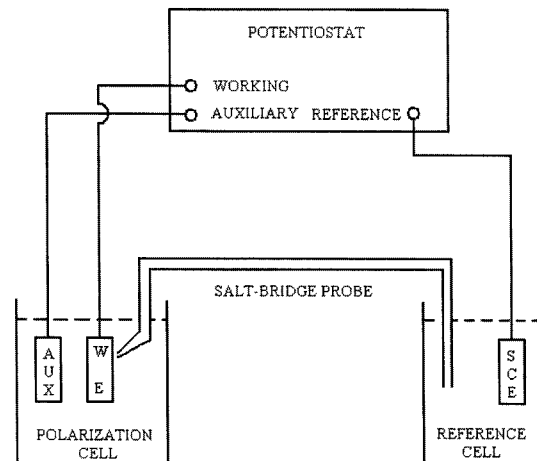


Fig. 1. Schematic diagram of a polarization test.

2.4. 실험 결과 및 고찰

Fig. 2는 예민화 처리 시간에 따른 분극 곡선을 예시한 것이고, Fig. 3은 Ir/Ia와 예민화 처리시간 관계를 도시한 것이다.

예민화 처리 시간이 증가함에 따라 Ir/Ia 값이 급격히 증가하다 6시간 이후에는 증가경향이 상당히 둔화되는 결과를 나타내었다. 이것은 재료성분으로 존재하고 있는 크롬(Cr)과 탄소(C)가 반응하여 입

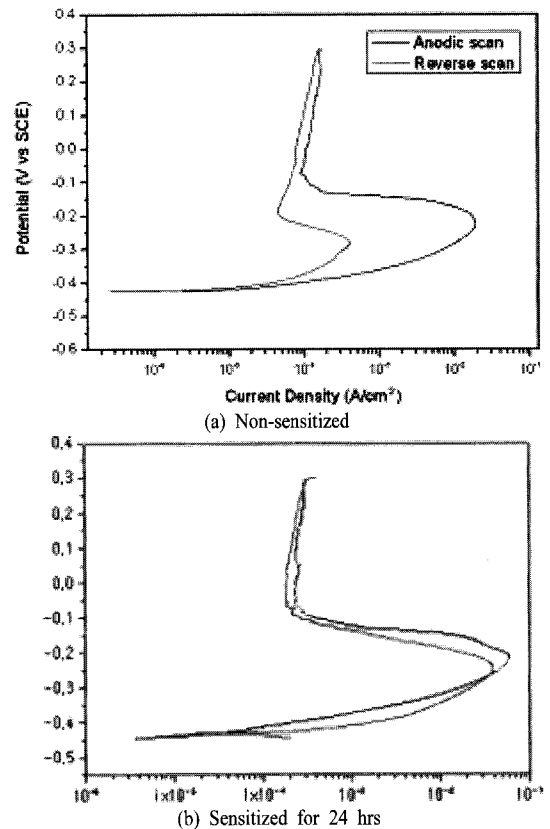


Fig. 2. DL-EPR curves of the sensitized specimen.

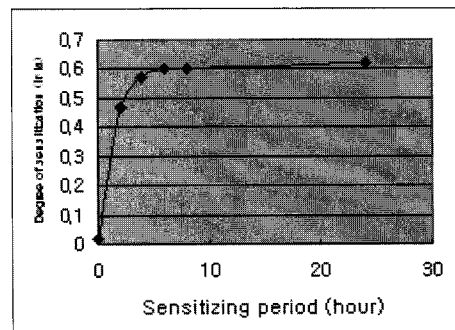
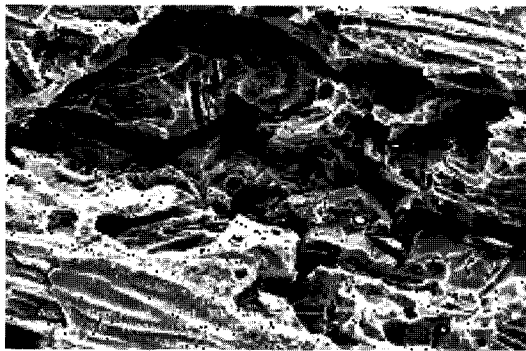


Fig. 3. Relation between degree of sensitization and sensitizing period.



(a) Microstructure (x1000)



(b) Microstructure (x5000)

Element	Wt.%	Element	Wt.%
C	07.06	C	03.34
O	09.96	O	07.90
Cr	46.76	Cr	19.69
Fe	31.40	Fe	62.52
Ni	04.83	Ni	08.75

Point "a"

Point "b"

Fig. 4. Micro structure (x5000) and quantitative analysis at points "a" and "b" sensitized for 24hrs.

계에 크롬탄화물이 석출 되면서 예민화 처리시간이 2-4시간까지는 예민화에 의한 부식민감도가 증가하나 6시간 이후에는 크롬과 반응하는 탄소의 양이 상대적으로 감소되었기 때문에 나타난 현상이라 할 수 있다. Fig. 4는 24시간 동안 인공열화 시킨 시편을DL-EPR 시험 후 크롬탄화물($Cr_{23}C_6$)석출로 인한 입계부식 정도(a)와 성분분석 결과(b)를 예시한 것이다.

표에서처럼 Point "b"에서 크롬이 현저하게 감소함을 보이는 것은 크롬산화물이 생성됨으로 크롬이 석출되었기 때문으로 사료된다.

3. 부식피로특성 평가

3.1. 시험편

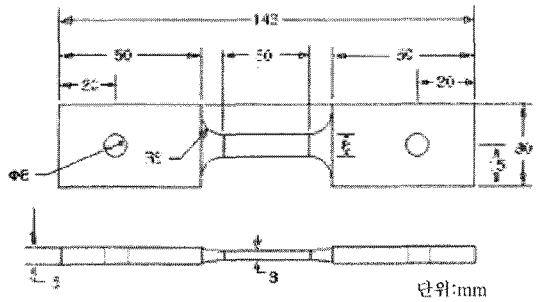


Fig. 5. Configuration of smooth specimen for corrosion fatigue test.

STS304인공 예민화재의 부식피로 강도를 평가하기 위한 시험편은 예민화에 의한 부식민감성 평가 결과를 바탕으로 650°C에서 24시간 동안 인공열화한 재료와 건전재(non-sensitized material)를 가지고 Fig. 5와 같이 평활시험편(smooth specimen)으로 제작하였다.

3.2. 실험장치

공기중 피로강도 평가를 위한 실험장치는 10ton 용량의 유압식 피로 시험기(MTS 810)를 사용하였으며, 부식피로강도평가는 부식피로시험 전용으로 자체 설계 제작한 Fig. 6의 수평식 피로시험기(capacity: 3ton)를 사용하였다. 부식피로시험을 위한 부식조(corrosion cell)는 시험편 외에 다른 금속이 부식용액과 접촉되어 발생하는 갈바닉부식(galvanic corrosion)을 방지하고, 장기간의 실험동안 내구성을 유지하면서 동시에 설정된 환경(온도, 압력)이 일정하게 유지되도록 하기 위해, Fig. 7과 같이 제작하였다. 부식용액은 실험 기간 중 화학적 평형이 일정하게 유지됨으로써, 부식작용이 원활하게 진

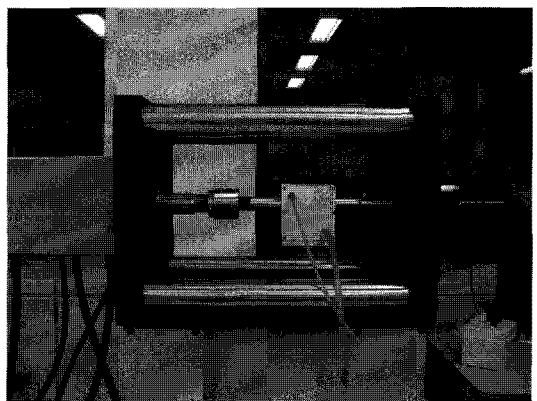


Fig. 6. Horizontal type corrosion fatigue tester.

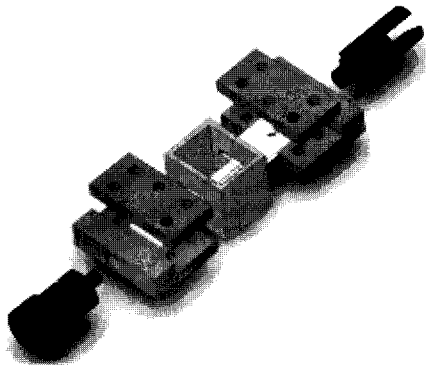


Fig. 7. Configuration of grip and cell for corrosion fatigue test.

행될 수 있도록 순환장치와 유량계를 이용하여 일정한 속도(0.5L/min)로 순환되게 하였다.

그리고 부식피로균열의 발생과 거동은 D-CPD법⁵⁾을 이용하여 측정하였다. 시간경과에 따른 재료의 부식피로에 의한 전위변화 측정은 직류공급 장치(regulated DC power supply)를 사용하였으며, 출력전압 측정장치(voltmeter)는 충분한 분해능과 정확성 및 안전성을 고려하여 0.05~0.5μV까지 측정 가능한 Nano-voltmeter(Hewlett Packard Co, 34420A)를 사용하였다.

3.3. 실험 조건 및 방법

STS304강의 부식피로강도를 평가하기 위해서 650℃에서 24시간 동안 인공열화한 시험편을 사용하였으며, 부식피로 시험조건은 Table 3과 같다. 건전재와 인공 열화재(sensitized material)의 공기중 및 부식환경에서의 피로강도 평가를 통하여 STS304의 열영향에 의한 예민화가 부식피로강도 및 특성에 미치는 영향을 평가하였다. 부식피로시험 건전재의 항복강도에 대해 0.8sy(sy: yield strength of STS304)인 하중을 최대하중으로 시작하여 10% 하중 감소법을 이용하여 ΔP-일정의 조건 하에서 부식피로 시험을 수행하였다.

하중반복속도(frequency)는 공기 중의 경우는 25Hz로 하였으나, 부식피로의 경우는 시험편과 수용액 간에 충분한 전기화학적 부식 반응이 반영된 균열생성이 이루어지도록 저주기 영역 내의 0.1Hz로 실시하였다³⁾.

부식용액은 인공해수에 해당하는 3.5wt.% NaCl 수용액이고, 시험기간 중 시편과의 부식반응으로 인한 화학적 평형을 일정하게 유지하도록 시험이 끝날 때까지 순환하였으며, 탱크(tank)내의 수용액은

Table 3. Corrosion fatigue test condition

	Contents	
	Loading condition	Load ratio $5(P_{min}/P_{max})$
Load range(ΔP)(N)		Constant
Max. load P_{max} (N)		6912
Load frequency(Hz)		0.1(25 in air)
DCPD	Input current(A)	2.5
Environmental condition	Solution	3.5wt.% NaCl
	Temperature	R.T

7일(168시간)마다 교체하였다. 시험편의 부식진행에 따른 재료의 손상깊이를 측정하기 위한 DCPD(direct current potential drop) 측정조건으로는 먼저 시험편의 두께와 열영향에 의한 전기적 잡음(electrical noise)을 고려하고, 미세한 균열의 발생을 정밀하게 측정하고자 2.5A, 0.5V로 공급하였다. 또한 전압선(voltage wire)과 전류인가선(current input wire)은 비교적 저항이 낮은 직경 3mm의 피복 구리선(copper wire)을 사용하였다.

3.4. 실험 결과 및 고찰

부식피로 균열의 발생과 거동을 평가 위해 DCPD법을 이용하여 모니터링(monitoring)하였으며, 결과는 Fig. 8과 같다. 전체적으로 c주파수가 증가함에 따라 전압은 서서히 증가하다 파단 시점에서 급격히 증가하는 경향을 나타냈다. 또한 하중이 낮아질수록 전압이 일정한 값을 갖는 범위가 넓게 형성되는 것을 알 수 있으며, 전압이 임계값과 일정한 범위를 갖는다는 것을 알 수 있었다. 부식피로에 의해 재료가 열화되고 균열이 발생하여 파단에 이르는 일련의 과정을 직접 관찰하고 확인하는 것은 매우 어렵다. 그래서 Fig. 8의 결과로부터, 부식환경 하에서 시간 경과에 따른 재료의 변질에 의한 전기적 출력변화를 이용하여 간접적으로 모니터링하는 DCPD법은 기초적으로 부식피로상황을 예측하는 데 유용하게 적용될 수 있는 가능성을 확인할 수 있다.

Fig 9는 650℃, 24시간 동안 예민화 처리된 STS 304의 부식피로강도를 $\sigma_{max}-N_f$ 의 관계로 나타낸 결과이다. 부식환경의 영향을 고려하지 않은 경우의 피로강도와 비교 검토하기 위해서 실시한 공기 중 피로시험 결과와 비교해 볼 때, 고하중 값에서는 비슷한 주파수 값에서 피로 파괴가 발생하지만, 저하중 값으로 갈수록 동일한 하중에 대해서 부식피로 수명 N_f (number of cycles to failure)의 차이가 현저하게 나타나는 것을 알 수 있다. 이것은 예민화

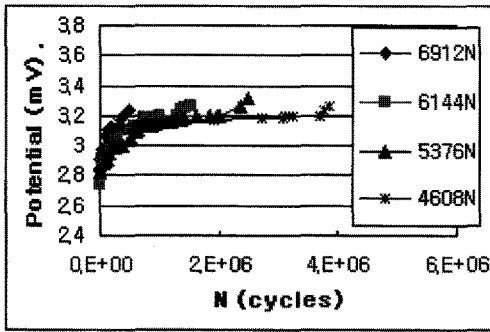


Fig. 8. Relationship between V and N.

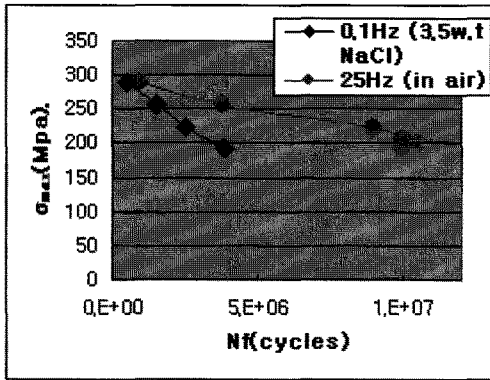


Fig. 9. Relationship between σ_{max} and N.

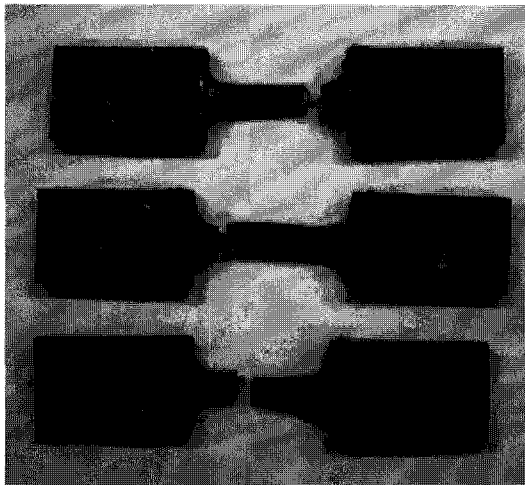


Fig. 10. Conditions of the tested specimens.

로 인해 재료의 내식성이 저하됨으로써 재료표면에 국부부식이 일어나 균열이 생성되고 진전하여 파단이 발생한 결과 때문인 것으로 보여진다. 또한 고하중 범위일수록 부식피로파단이 전기화학적 부식 작용의 영향에 의한 것보다는 외력에 의해 야기되

며, 저 하중 범위에서는 외력의 영향 이외에 부식의 영향이 조합되어 발생하는 것으로 생각된다. 도출된 결과로부터 두 곡선간의 기울기 차이가 크게 나타나는 것을 알 수 있다. Fig.10은 부식피로 실험 후 파단된 시편의 형상을 나타낸 것으로 시험편의 피로파단 위치가 일정하지 않게 나타난 것으로 볼 때, 본 연구에서는 노치(notch)가 없는 평활시험편을 사용하였기 때문에 임의의 위치에서 부식피트(pit)⁶⁾와 균열이 생성되고 진전함으로써 파단된 것으로 판단된다.

공기 중 피로한도(fatigue limit; 10^7 cycles)는 0.65 σ_y 로 평가되지만, 3.5wt.% NaCl 수용액의 부식환경이 가해지면, 부식피로한도는 상당히 낮은 수준의 응력 범위가 될 것으로 예상된다. 그리고 낮은 수준의 응력 범위에서도 장시간 시험이 진행된다면, 부식의 영향에 의해 피로한도에 해당하는 응력내에서도 시험이 파단 될 가능성이 있음을 알 수 있다. Fig. 9의 결과로부터 염수환경을 고려한 예민화재의 부식피로 설계 및 설계기준을 위한 응력 범위와 피로수명계산을 위한 실험식은 식 (1)과 같다.

$$P_{max} = 79012 N_f^{-0.1839} \quad (1)$$

4. 결론

오스테나이트계 스테인리스강인 STS304 재료를 예민화 온도인 650℃에서 예민화 처리시간을 변수로 하여 인공열화시킨 후, 예민화재에 대한 부식민감성과 부식피로특성을 평가하여 얻어진 결론은 다음과 같다.

- 1) 오스테나이트계 스테인리스강인 STS 304의 예민화는 예민화 처리시간에 비례적이지 않으며, 부식민감성도 예민화 처리시간보다 예민화 정도의 영향이 더 크다.
- 2) 부식피로 상황과 수명을 예측하는데 DCPD법이 유용하게 적용될 수 있는 가능성을 확인하였다.
- 3) 오스테나이트계 스테인리스강인 STS 304가 예민화되면 염화물 환경하의 부식피로 강도가 현저하게 저하된다.

감사의 글 : 이 논문은 2009년도 호서대학교학문연구 조성비에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- 1) ASM Specialty Handbook "Stainless Steels", pp. 241~243, 1996.
- 2) R. Winston Revie, "Uhlig's Corrosion Handbook, 2nd Edition" John Wiley & Sons, Inc., pp. 609~619, 2000.
- 3) ASTM, "Standard Test Method for Electrochemical Reactivation for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels," ASTM G108-94 Vol. 03.02, pp. 469~477, 2002.
- 4) ASM HANDBOOK, "Fatigue and Fracture", Vol. 19, pp. 193~209, 1996.
- 5) G. A. Hartman, D. A. Johnson, "D-C Electric - Potential Method Applied to Thermal / Mechanical Fatigue Crack Growth", Experimental mechanics, Vol. 27, No. 1, pp. 106~112, 1987.
- 6) 임우조, 양학희, 인현만, 이진열, "부식과 방식", 원창출판사, pp. 167~186, 1994.