

AISI 304 스테인리스강의 응력부식균열에 미치는 결정입도와 예민화의 영향

부 종욱*, 권 숙인**

*금성사 구미 연구소

**고려대학교 금속공학과

Effect of Grain Size and Sensitizing Treatment on the Stress Corrosion Cracking of AISI 304 Stainless Steel

J. U. Bu* and S. I. Kwun**

*Gumi Research Lab. Gold Star Co.

**Dept of Metallurgical Engr. Korea Univ.

ABSTRACT

The effects of grain size and sensitizing heat treatment on the stress corrosion susceptibility of AISI 304 stainless steel in boiling 42% MgCl₂ solution have been studied using the slow strain rate technique.

The resistance of stress corrosion cracking increased with decreasing the grain size. The mode of failure was strongly related to the grain size and the initial strain rate. The tendency of the transgranular cracking decreased as the grain size decreased and the initial strain rate increased. This observation can be explained by the slipdissolution model.

Any significant effect of sensitizing heat treatment on the stress corrosion cracking has not been observed. Therefore, it is considered that even though chromium carbides or chromium depleted zone at grain boundaries due to sensitization assist environmental reaction, they do not play an important role in stress corrosion cracking of AISI 304 stainless steel.

1. 서 론

일반적으로 응력부식은 분위기의 조건, 재료의 미세조직, 응력부과형태에 따라 영향을 받는다. 이들 중 결정입도에 관한 영향은 과거 몇몇 연구자들에 의해 보고되어져 왔으며 그 결과도 대체로 일치된 경향을 보이고 있다.

Uhlig¹⁾은 결정입자가 조대해짐에 따라 파단에 필요한 부과응력이 감소한다 하였으며 Barnwell²⁾이나 Green³⁾은 결정입자가 미세해짐에 따라 응

력부식에 의한 파단시간이 증가한다고 하였다. 또한 Proctor⁴⁾은 HSLA강에서 초기 오스테나이트의 결정입자가 미세할수록 Fracture Toughness(K_{IC})와 응력부식에 필요한 Threshold Stress(K_{Isc})가 동시에 증가한다고 하였으며 이는 석출경화형 스테인리스강에서의 Webster의 보고⁵⁾와도 일치하고 있다. 반면에 Louthan⁶⁾은 전위밀도가 응력부식에 미치는 영향에 대한 연구에서 결정입도의 영향은 거의 없다고 보고하였다.

이상과 같은 연구결과에도 불구하고 재료의 미세 조직 변화에 따른 응력부식 연구에서 대개의 경우 재료의 결정입도에 관한 영향은 고려되지 않고 있다. 이것은 실제로 결정입도의 영향이 다른 인자들의 그것에 비해 크게 나타나지 않는다는 것에도 그 이유가 있겠지만 이전에는 일정 하중법이나 일정 부하율 방법으로 행하였기 때문에 그 데이터의 산포가 컸으며 실험적 조건에 따라 저응력 상태에서의 실험이 제대로 행하여 지지 못함으로써 그에 따른 정확한 정량적 분석이 어렵지 않았나 생각된다.

따라서 본 연구에서는 최근 널리 응력부식실험에 이용되며 실험적 오차범위를 최소화시킨다고 알려진 SSRT(Slow Strain Rate Technique)에 의해 스테인리스강의 결정입도에 따른 염소 ion 분위기 내에서의 응력부식 감수성을 정량적으로 분석하고 그 파면의 양상과 균열의 경로를 비교하여 고찰하였다. 또한 스테인리스강에서 입계부식을 일으키는 예민화현상, 즉 입계석출로 인한 Cr 고갈영역의 응력부식 거동과 초기변형 속도에 따른 영향도 아울러 고찰하였다.

2. 실험방법

2-1. 시편준비

본 실험에서 사용된 시편의 재료는 삼미특수강(주)에서 제작한 두께 2mm의 시판용 AISI 304 스테인리스강 판재이며 그 화학조성은 Table. 1과 같다. 이러한 판재를 12×80mm로 절단하여 아르곤 분위기에서 용체화처리를 행하였다. 이때 용체화처리 온도와 시간은 결정입도를 달리하기 위해 Fig. 2와 같은 열처리를 하였다. 이와 같은 열처리 한 시편들의 일부는 650℃의 Lead Bath 중에서 10시간 유지시켜 예민화처리를 행하였다. 열처리가 끝난 시편들은 Fig. 1에 보이는 형태의 인장시편으로 가공한 후 표면을 #1200 SiC 연마지까지 곱게 연마하였다.

2. 2. 예민화정도의 측정

예민화정도는 양극 분극곡선을 얻어 측정하였다. 시편은 12×15mm가 되게 절단하여 #1200 SiC 연마지까지 연마한 후 0.05μm Al₂O₃ 분말로 재연마하여

Table. 1. Chemical composition of the specimens.

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Al
0.06	0.56	1.15	0.024	0.012	8.48	18.31	0.01	0.01	0.008

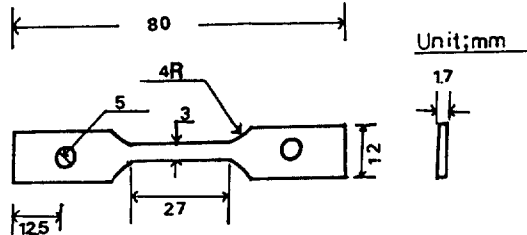


Fig. 1. Schematic diagram of test specimens.

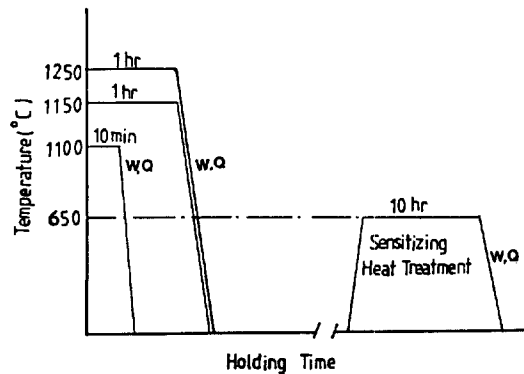


Fig. 2. Heat treatments used in this investigation.

알콜로 깨끗이 씻어낸 후 12×8mm만 남기고 실리 콘 접착제로 감싸주어 다른 부위에서의 전기화학적 거동을 막았다. 실험용액은 1N HClO₄+0.2N NaCl 용액을 사용하였고 Reference Electrode로는 SCE (Saturated Calomel Electrode)를 사용하였으며, Counter Electrode는 Pt망을 사용하였으며 Scanning Rate는 30mV/min로 하였다.

2-3. 응력부식실험

인장시편의 시편은 게이지의 중앙부 10mm만 남기고 모두 Teflon Tape를 감아 다른 부위에서의 응력부식을 막았다. 응력부식은 42% MgCl₂의 끓는점인 143℃에서 SSRT장치로 행하였으며 이때 실험도중 용액의 농도변화를 막기위해 Condenser를 부착시켰다. 이 실험장치의 계략도는 참고문헌⁸⁾에 나타나 있다.

Table 2. The grain size and mechanical properties of test specimens.

Specimen No.	Heat Treatment	Grain Size (μ)	ASTM NO.	Yield Strength (kg/mm ²)	Tensile Strength (kg/mm ²)	Elongation (%)
1	as received	30	7.2	35.5	76.65	68.78
2	1100°C × 10min	91	4.0	28.6	74.2	68.9
3	1150°C × 1 hr	138	2.8	27.92	74.0	69
4	1250°C × 1 hr	243	1.1	26.72	73.82	67.8
5	same as No. 1 + 650°C × 10hr	-	-	30.2	76.0	57.4
5	same as No. 2 + 650°C × 10hr	-	-	27.05	73.2	56.2
7	same as No. 3 + 650°C × 10hr	-	-	25.73	71.77	56.6
8	same as No. 4 + 650°C × 10hr	-	-	24.12	69.5	56.6

3. 결과 및 고찰

3 - 1. 열처리에 따른 결정입도와 기계적 성질

여러가지 열처리의 결과 Image Analyzer로 측정한 평균결정입도와 기계적 성질이 Table.2에 나타나 있다. 예상하였던대로 용체화처리 온도와 시간의 증가에 따라 결정입자는 30 μ m으로부터 243 μ m까지 성장하였으며 예민화처리에 의한 결정립의 성장은 일어나지 않았다. 결정입자가 조대해짐에 따라 Hall-Petch식이 예시하듯 항복응력과 인장응력은 감소하였으나 연신율은 별 영향이 없었다.

그러나 예민화처리를 행하였을 경우 항복응력과 인장응력의 감소는 예민화 처리를 행하지 않은 경우에 비해 매우 적었으나 연신율은 많이 감소하였음을 알수 있는데 이러한 현상은 Aust^등의 결과와도 일치하는 경향으로서 이것은 다음과 같이 설명할수 있을 것이다. 즉 650°C에서 예민화처리를 행하게 되면 탄화물의 석출이 입내에서는 거의 일어나지 않고 입계에서만 생성되어¹⁰⁾ 입계주위가 Cr 고갈영역이 됨으로서 오스테나이트의 안정도가 떨어져 실온에서 소성변형시 이러한 입계주위는 일부

가 마르텐사이트로 변태할 것이며¹¹⁾ 따라서 이곳에서의 균열생성이 용이하여 연성의 저하를 초래할 것이다.

3 - 2. 결정입도에 따른 예민화정도

각기 다른 결정입도의 시편과 예민화 처리한 시편을 예칭하여 광학현미경으로 관찰 한 결과중 대표적으로 결정입도가 91 μ m인 경우가 Fig.3에 나타나 있다. 예민화된 경우는 입계의 탄화물 석출이 뚜렷히 나타나고 있다. 그러나 이러한 광학현미경으로는 결정입도에 따른 예민화 정도를 구별하기 어려워져서 예민화시킨 시편들에 대해 양극 분극실험을 행하였는데 그 결과를 Fig.4에 나타내었다.

모든 결정입도에 대해 -200mV SCE 근처에서 부식속도가 가장 최대인 Active 영역이 나타났으며 Passive 영역인 275mV SCE 근처에서 Second Peak를 보이고 있다. 이와같이 Passive 영역 부근에서 전류밀도가 증가하는 것은 결정입계 근처의 Cr 고갈영역에서 Depassivation Effect가 일어났기 때문이다¹²⁾. 따라서 이 Second Peak에서 나타나는 전류밀도는 결정입계에서의 Cl⁻ 이온의 침식정도, 즉

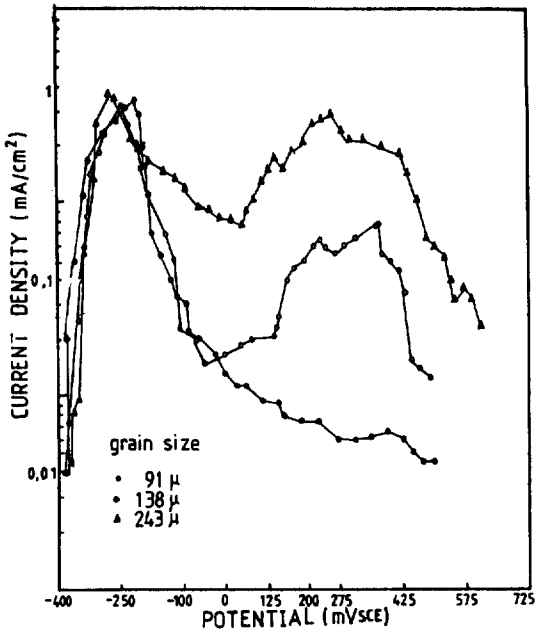
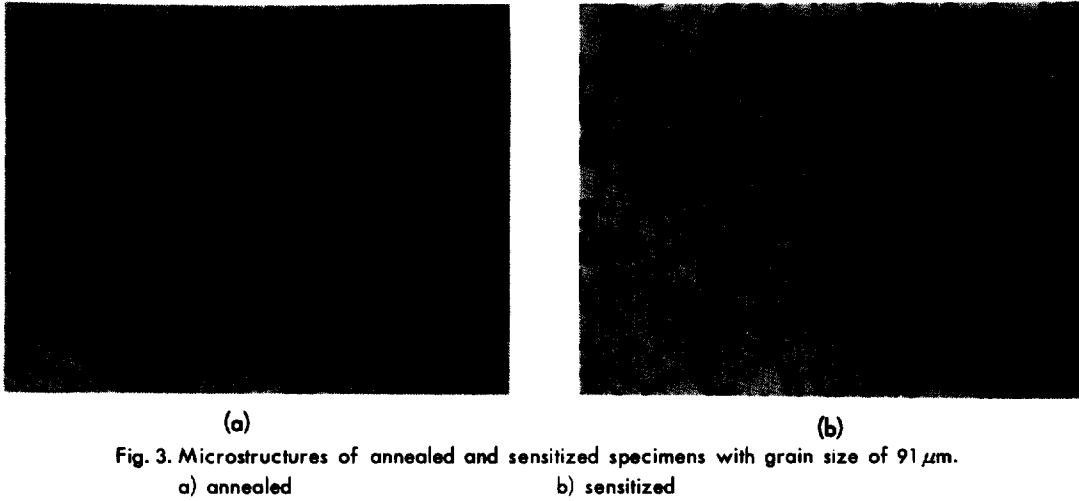


Fig. 4. Anodic polarization curves in 1N HClO₄+0.2N NaCl for AISI 304 stainless steel sensitized for 10hr at 650°C for different grain sizes

예민화정도를 정량적으로 측정, 비교할 수 있는 좋은 척도라 하겠다. Fig. 4에서 보듯이 결정입자가 조대해짐에 따라 예민화정도가 증가하고 있는데 이것은 탄화물의 분포상태와 입계침식의 장소가 되는 Cr 고갈영역의 상호관계로 추론할 수 있겠다. 즉 결정입자가 조대해짐에 따라 결정입계의 면적은 작아지

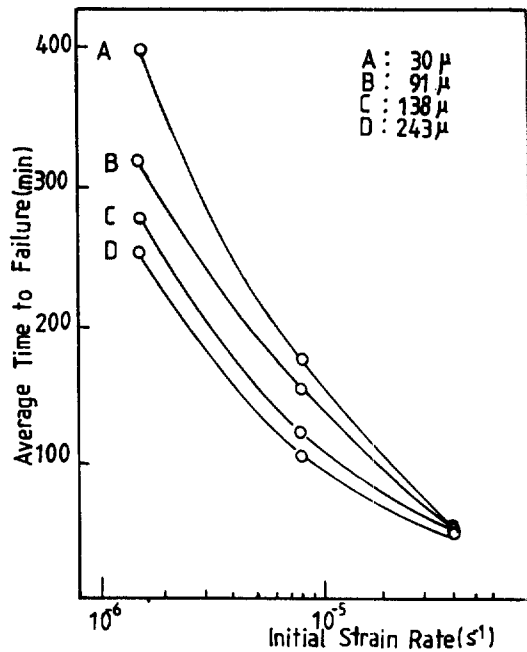


Fig. 5. Initial strain rate vs. average time to failure in 42 % MgCl₂ for different grain sizes

며 이에 따른 탄화물의 분포밀도가 커지므로 Cr-고갈영역이 넓어지기 때문이라 사려된다.

3 - 3. 결정입도에 따른 응력부식 감수성

응력부식의 여러가지 기구중 Slip Step Dissolution Model이 있다. 이 Model에 의하면 응력부식균

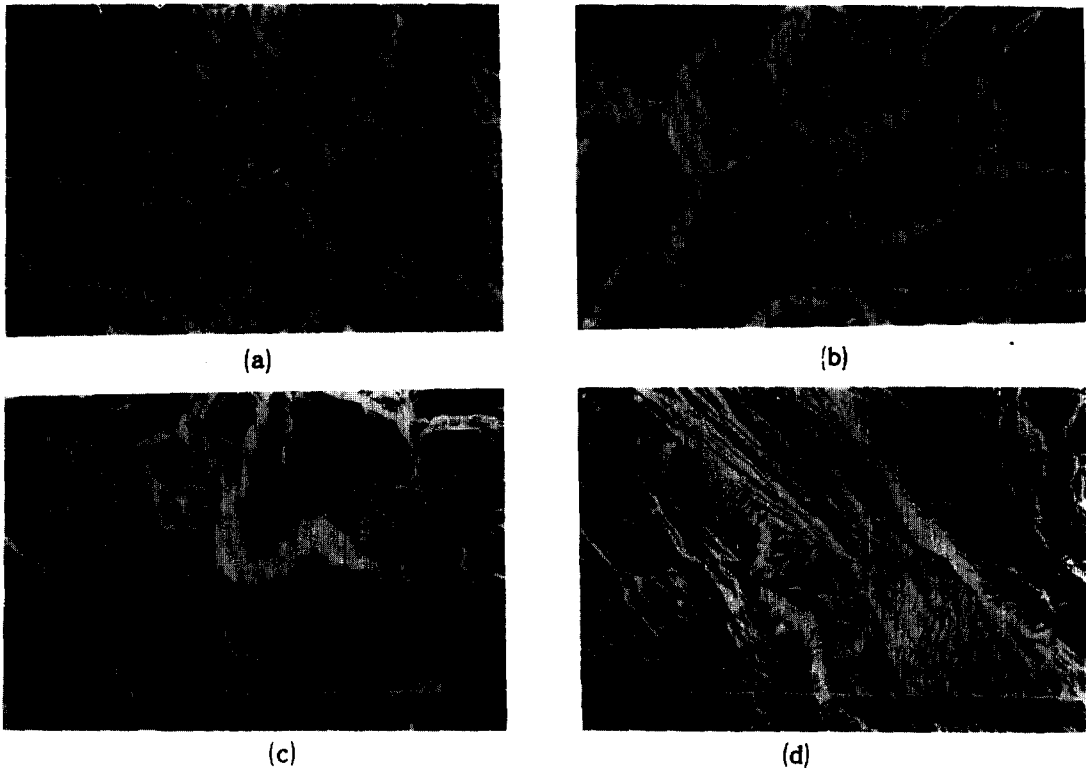


Fig. 6. Fractographs of annealed specimens with different grain sizes $\dot{\epsilon}=8.23 \times 10^{-5}/s$
 a) 30 μm b) 91 μm c) 138 μm d) 243 μm

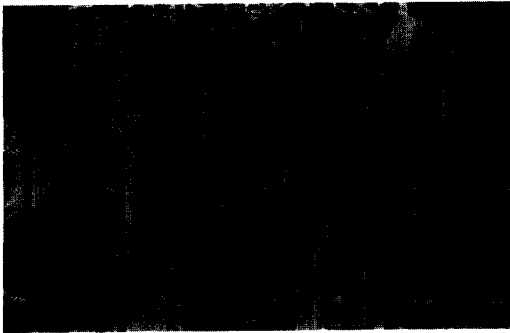
열은 표면에 Slip Step을 형성하여 균열핵생성을 일으킨후 이 Slip Step의 Anodic Dissolution에 의해 균열이 전파되는 작업을 계속적 반복적으로 행함으로서 전파된다는 것이다¹³⁾.

본 실험에서의 결정입도에 따른 응력부식 저항성이 Fig.5에 나타나 있다. 초기 변형속도가 느릴수록 응력부식 저항성은 민감하게 나타났으며 결정입자가 미세할수록 저항성이 증가하고 있다. 이렇게 변형속도가 느려질수록 결정입도에 따라 응력부식 저항성의 차이가 커지는 것은 느린 변형속도에서는 Slip Step의 형성속도가 Slip Step의 Dissolution 속도보다 느리기 때문에 Slip Step의 형성이 응력부식속도를 좌우하게 되는데 결정입자가 조대해질수록 주어진 소성변형량을 수용하기 어려워 Slip Step의 형성이 용이해지기 때문이다. 이러한 해석은 일정하중법 실험에서 결정입자가 미세할수록 균열핵생성이 어렵다¹⁴⁾든지 $K_{I,sc}$ 가 증가한다¹⁵⁾는 결론

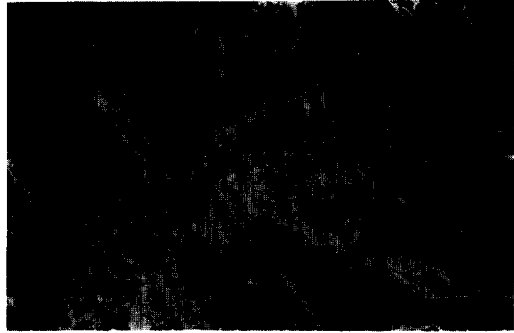
과 비슷하다 하겠다. 또한 이러한 결론은 파단면에서도 나타났는데 Fig.6에서 보듯이 결정입자가 조대해질수록 입내균열의 경향이 두드러지게 증가하고 있음을 알수 있다.

3 - 4. 초기 변형속도에 따른 파면의 양상

초기 변형속도에 따른 파면을 조사해 본 결과 일반적으로 초기 변형속도가 감소할수록 입내 균열에 의한 응력부식 파괴면적이 입계균열파괴에 의한 면적보다 점차 많아졌다(Fig.7). 초기 변형속도가 가장 빠른 $4.16 \times 10^{-5}/s$ 인 경우 응력부식에 의한 파괴는 입계균열로 진행되어 가다가(Fig.7a) 최종 파단단계에서는 기계적 연성파괴를 일으켰다. 이러한 양상은 초기 변형속도가 큰 경우 Slip Step형성속도가 Slip Step Dissolution 속도보다 빨라 Slip Dissolution 속도가 응력부식파괴의 율속을 하게된다. 이때는 Slip Step형성이 용이하게 되어 계속적으로 형



(a)



(b)

Fig. 7. Fractographs of annealed specimens fractured at different initial strain rate.

a) $\dot{\epsilon} = 4.16 \times 10^{-6} / s$

b) $\dot{\epsilon} = 1.65 \times 10^{-6} / s$

성된 전위가 결정입계에 집적하게 되어 결정입내의 응력이 증가하게 되고 이 응력이 충분히 커지게 되면 입계에 소성변형을 일으켜 입계균열을 용이하게 한다.

한편 초기변형속도가 가장 느린 $1.65 \times 10^{-6} / s$ 인 경우에는 입내균열이 지배적이었는데 (Fig. 7b) 이것은 초기변형속도가 느려지면 Slip Step 형성속도가 율속단계가 되어 Slip Step이 형성되자마자 곧 Dissolution이 일어나 활성화된 면을 따르는 입내균열이 용이해 진다. 여기서 입내균열과 입계균열이 혼합되어 나타나는 경우를 생각하면 처음에는 Slip Step Dissolution이 용이하여 입내균열을 보이나 균열이 진행함에 따라 균열선단 부위에서의 변형집중현상에 의해 실제적인 변형속도가 초기에 비해 증가되어 율속단계가 Slip Step 생성으로부터 Slip Step Dissolution으로의 전이가 일어나기 때문이라 사려된다.

3 - 5. 예민화 처리에 따른 응력부식 감수성

650°C에서 10시간 동안 예민화 처리를 시킨 시료에 대해 응력부식 실험을 행한 결과가 Fig. 8에 나타나 있는데 예민화 처리를 시키지 않은 Fig. 5와 비교해 볼때 예민화 처리는 파단시간에 커다란 영향을 미치지 않았다. 이러한 결과는 실온에서 인장시험시 예민화 처리를 한 재료가 연성이 저하한 결과와 상충되는 결과이므로 혹시 예민화 처리재에서 Crack Yarning 효과가 일어나지 않았나 하는 의구심에서 표면에 나타난 균열수를 조사해 본 결과 (Fig. 9) 대단한 차이는 발견되지 않았다. 또한 응력부식

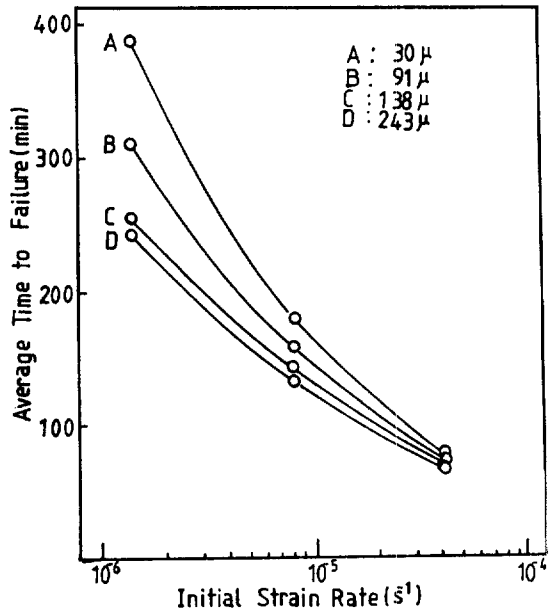


Fig. 8. Initial strain rate vs. average time to failure in 42% MgCl₂ of sensitized specimens for different grain sizes

파괴된 시편의 파면을 조사해 본 결과 예민화 처리를 하지 않은 경우에 입계균열을 보였던 초기 변형속도가 가장 빠른 경우와 결정입자가 제일 미세한 경우조차도 예민화 처리를 한 경우에는 모두 입내균열을 나타내었다 (Fig. 10). 이러한 현상들은 몇몇 연구가들에 의해서도 보고 된바 있는데^(14,15) 이들 연구들의 대부분은 환경인자의 영향만을 보고하고 있다. 그러나 본 실험결과로는 환경적인 인자 이외에도 입

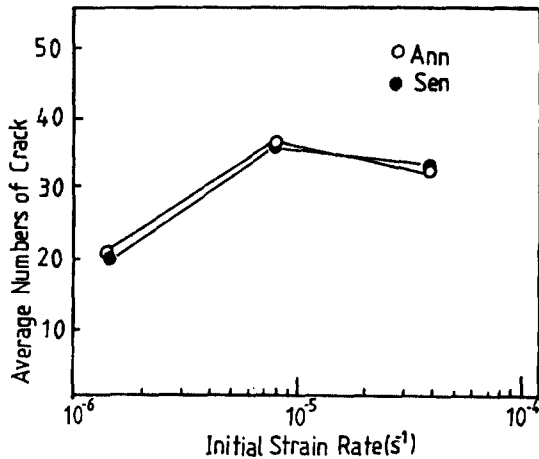


Fig. 9. Numbers of visible crack vs. initial strain rate of annealed and sensitized specimens for grain size 91 μm.

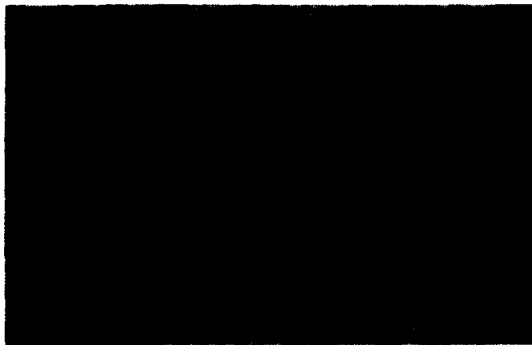


Fig. 10. Fractograph of sensitized specimen with grain size of 30 μm at $\dot{\epsilon} = 8.23 \times 10^{-4} / s$

계의 탄화물이나 Cr고갈영역 같은 미세조직과 기계적인 거동 및 전기화학반응과의 상호관계도 고려되어야 한다는 것을 암시한다. 따라서 예민화 처리된 재료가 본 응력부식 실험에서 파단시간이 단축되지 않은 이유는 입계주위의 Cr 고갈영역이 소성변형을 받더라도 오스테나이트의 변태온도가 50°C 이므로¹⁰⁾ 143°C인 MgCl₂ 용액내에서는 변태가 일어나지 않아 취화되지 않았기 때문이라 사려된다.

4. 결 론

끓는 42% MgCl₂ 용액 중에서 AISI 304 스테인리스강에 대해 결정입도와 예민화에 따른 응력부식 감수성을 SSRT 방법으로 연구하여 다음의 결론을 얻었다.

(1) 결정입자가 조대해질수록 응력부식 저항성은 감소하였으며 파면은 입계균열로 부터 입내균열로의 천이경향이 보였다.

(2) 초기 변형속도가 작을 경우 그 파단면은 입내균열이 지배적이었는데 이것은 변형속도에 따른 응력부식 율속기구의 차이에 기인한다.

(3) 예민화정도는 결정입자가 조대해짐에 따라 증가하였으며 이것은 탄화물의 분포상태에 기인한 것이라 사려된다.

(4) 예민화 처리는 본 실험조건에서 응력부식파단 시간에는 영향을 미치지 않았다.

5. 참고문헌

1. H. H. Uhlig, "Proceeding of Conference, Fundamental Aspect of SCC", NACE, P. 86, 1967.
2. V. L. Barnwell, J. R. Myers and R. K. Saxer, Corrosion, 22, 261 (1966)
3. R. J. Green and J. R. Myers, Corrosion, 24, 137 (1968).
4. R. P. M. Proctor and H. W. Paxton, Trans. ASM, 62, 989 (1969).
5. D. Webster, Trans. ASM, 62, 759 (1969).
6. M. R. Louthan Jr., J. A. Donovan and D. E. Rawl Jr., Corrosion, 29, 108 (1973).
7. R. N. Parkins, ASTM STP, 665, 5 (1979).
8. 李彦宗, 權肅仁, 大韓金屬学会誌, 24, 1200 (1986)
9. K. T. Aust, J. S. Armijo, E. F. Koch and J. H. Westbrook, Trans, ASM, 61, 271 (1968).
10. R. W. Cochran and R. W. Staehle, Corrosion, 24, 369 (1968).
11. C. L. Briant, "Metallurgical Aspects of Environmental Failures", Elsevier Sci. Pub., 1985.
12. P. Chung and S. Smialowska, Corrosion, 37, 39 (1981).
13. R. W. Staehle, "The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys" ed. J. Scully, P223, 1971.
14. I. L. Wilson and R. G. Aspden, "SCC and HE of Iron Base Alloys", NACE, P1189, 1973.
15. 小若正倫, 工藤科夫, 鉄과鋼, 63, 328 (1977).
16. S. S. Hecker, M. G. Stout, K. P. Staudhammer and J. L. Smith, Met. Trans. A, 13A, 627 (1982).