슈퍼 오스테나이트계 스테인리스강의 소성 변형률에 따른 부식특성 평가

고 대 환* · 신 용 택*,†

*동아대학교 공과대학 조선해양플랜트 공학과

Evaluation of Corrosion Characteristics According to Plastic Strain
on Super Austenitic Stainless Steel(Base Metal)

Dae-Hwan Ko*, and Yong-Taek Shin*,†

*Dept. of Naval Architecture and Offshore Engineering, Dong-A Univ., Busan, 49315, Korea

†Corresponding author : ytshin@dau.ac.kr

(Received November 2, 2018 ; Revised December 5, 2018 ; Accepted December 18, 2018)

Abstract

In this study, corrosion properties of UNS S32654 (654SMO), which is a kind of super austenitic stainless steel, were evaluated according to the change of strain. Strain of base metal was applied from 0% to 57%, and then microstructure evaluation, CPT, CCT and polarization tests were performed. As a result of microstructure, it was confirmed that the slip was increased as the strain increased. CPT of all strain ranges was 90 °C or more, and the CCT was from 80 °C to 90 °C, respectively. In the polarization test, it was difficult to find the change of the corrosion potential according to the change of the strain, and it was confirmed that plastic induced martensitic phase which could be generated by the deformation in the austenite stainless steel was not occurred by XRD. Finally, it was confirmed that there was no difference in the corrosion resistance characteristic of 654SMO steel according to the strain change

Key Words : UNS S32654(S32654), CPT(Critical Pitting Temperature), CCT(Critical Crevice Temperature), Plastic strain, Plastic strain induced martensite

1. 서 론

해양 플랜트가 점점 더 부식에 가혹한 환경에 노출됨에 따라 뛰어난 내식성에 대한 요구가 많아지고 있다. 그 중 니켈기 합금인 인코넬 625, 686 등은 높은 내식성과 뛰어난 기계적 성질을 가지고 있어 해양플랜트 및 각종 화학플랜트 산업에 많이 사용되는 강종이다. 하지만 이 강종의 경우 용접에 따른 제약이 존재할 뿐만 아니라¹⁾ 가격 경쟁력도 취약하다.

이를 대체하기 위하여, 슈퍼 오스테나이트계 스테인리스강에 대한 개발 연구가 진행되었고, 대표적인 UNS S32654강이 개발되었다. PREN(Pitting Resistance Equivalent Number)은 $\text{wt\%Cr} + 3.3\text{wt\%Mo} + 16\text{wt\%N}$ 으로 계산되는데²⁾ UNS S32654(654SMO)은 Cr의

함량이 24-25 wt%, Mo의 함량이 21-23 wt%, N의 함량이 0.45-0.55 wt%로³⁾ PREN값이 56이다. 이는 기존의 오스테나이트계 스테인리스강 보다 우수하기에 가혹한 환경(판형 열교환기, 화학 공정 장비 등)에 사용되어도 더욱 잘 견딜 수 있는 재료로 알려져 있다^{4,5)}.

지난 몇 년 동안 S32654에 대해 연구가 진행되었고, 그 중에는 MIC(Microbiologically Induced Corrosion)에 대한 저항성을 실험한 연구^{6,7)}, 시효된 S32654의 입계 부식에 대한 민감성을 조사한 연구⁸⁾, 그리고 열간 변형 시 S32654에서 발생하는 거동에 대한 연구가 이루어 졌다^{9,10)}.

주로 사용되는 오스테나이트계 스테인리스강인 316L의 경우 냉간 가공을 20%까지 하였을 때 내식성이 증가하지만, 30%, 40%까지 냉간 가공을 하게 되면 내식성이 급격히 떨어진다는 보고가 있고¹¹⁾, 질소 함량을

증가시킴에 따라 냉간 가공에 따라 공식에 대한 저항성이 떨어지는 것을 방지할 수 있다는 보고도 있다¹²⁾. 하지만 S32654의 변형률에 따른 내식성에 대한 연구는 보고된 바 없다. 산업체에서 이들 강종은 다양한 형태의 가공을 통하여 적용되고 있으며, 이중 냉간 가공을 통한 파이프 형태로 많이 적용되고 있어, 변형과 내식성의 관계가 중요한 의미를 갖는다. 이 경우, 곡률에 따른 파이프 내외부에 소성변형이 필연적으로 발생되며, 오스테나이트계 스테인리스강은 소성유기 마르텐사이트(α')의 변태로 인하여 내식성이 저하될 우려가 있다¹³⁻¹⁵⁾.

이에 따라 본 논문에서는 먼저 슈퍼 오스테나이트계 스테인리스강인 UNS S32654의 모재에 있어, 냉간 가공에 따른 변형량을 달리하여 부식 특성을 평가하여 가공에 필요한 중요한 자료를 확보하고자 하였다. 용접부에 대한 부식특성 및 ALLOY 625와의 비교 특성은 차후에 본지에 소개하고자 한다.

2. 사용 재료

2.1 사용 모재

본 연구에서 사용한 모재는 슈퍼 오스테나이트계 스테인리스 강 중 UNS S32654이며, Table 1, 2와 같은 화학성분, 기계적 성질을 나타내었다³⁾.

2.2 시험편 제작

모재의 변형에 따른 내식 특성을 알아보기 위해 인장 시킨 재료를 시험편으로 제작하였고, 그 시험편들을 ASTM G48-11¹⁶⁾에 따라 CCT(Critical Crevice Temperature), CPT(Critical Pitting Temperature) 실험을 수행하였다. 모재는 표점거리 200mm의 test coupon을 0%부터 57%까지 인장하여 22mm × 22mm의 크기로 시험편을 제작하였다.

Table 1 Chemical composition of UNS S32654

Chemical composition (wt%)					
C	Mn	Cr	Ni	Mo	N
0.02	2-4	24-25	21-23	7-8	0.45-0.55

Table 2 Mechanical properties of UNS S32654

UNS	YS(MPa)	TS(MPa)	EL(%)	PREN
S32654	430	750	40	56

3. 실험 방법

미세조직 관찰 시험은 사포를 이용하여 1200번까지 연마했으며, 이후 1마이크로미터 크기 입자의 paste를 사용하여 폴리싱 하였다. 그 후 옥살산 10% 용액 200ml에 염산 5ml를 넣어 약 5초간 전기 에칭을 실시하였다. 미세조직은 광학현미경과 SEM(Scanning Electron Microscope)을 사용하여 관찰하였다. 부식 특성을 평가하기 위하여 CPT, CCT 시험을 수행하였다. CPT실험은 ASTM G48-11 method E¹⁶⁾에 따라 600ml 증류수 + 68.72g 염화제이철 + 16ml 염산 용액에 24시간 연속 침지실험을 수행하였다.

CCT실험은 ASTM G48-11 method F¹⁶⁾에 따라 틱새 와서를 체결한 시험편을 600ml 증류수 + 68.72g 염화제이철 + 16ml 염산 용액에 넣어 24시간 연속 침지실험을 실시하여 부식여부를 확인하였다. 부식 발생 기준은 현재 산업체의 해양공사 스펙을 반영하여, 부식 깊이가 0.025mm 이상¹⁶⁾ 혹은 실험 전과 후 무게를 측정하여 4g/m^2 이상¹⁷⁾으로 무게가 감소한다면 부식이 발생한 것으로 판단하였다. 또한, 변형률 변화에 따른 내식성 변화를 명확히하기 위하여 분극 시험을 실시하였다. 분극 시험은 동전위 분극시험으로 실행했으며, 일반 해수분위기인 3.5%NaCl용액에 상온에서 실험을 하였고, 작동 전극은 각각의 시험편, 보조전극은 백금박이며, 기준전극은 은-염화은으로 하였다. 또한 초기전위는 -0.5v에서 최종전위는 2v까지 step 높이는 1로 하여 총 2501개의 step으로 실험하였다.

마지막으로 변형률에 따른 조직 변태를 확인하기 위하여 XRD 시험을 수행하였다. XRD(X-Ray Diffraction) 시험은 Cu K α radiation을 사용하여 시험을 진행했으며, 회절각의 범위는 인장하지 않은 시험편과 57% 인장시킨 시험편의 경우 40°부터 100°까지 했고, 나머지 시험편은 40°부터 80°까지 범위를 제한하여 시험을 수행했다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 미세조직 관찰

미세조직 사진은 광학현미경과 SEM을 이용하여 관찰하였으며, Fig. 1에 나타내었다. 시험편의 변형률은 각각 10%, 15%, 22%, 44%이다. 기존의 오스테나이트계 스테인리스강의 경우 소성가공을 하게 되면 전위 밀도가 상승하며 이로 인해 오스테나이트 조직에서 마르텐사이트 조직으로의 변태가 쉽게 발생하게 된다. 하지만 본 실험에서 사용한 UNS S32654의 경우 Fig. 1에서 보이는 바와 같이 슬립선이 발생하고, 조직의 모양이 다각형에서 점점 일그러지며 변형률이 증가할수록

Fig. 1 Microstructure images of UNS S32654 base metal with strain (a) 10%, (b) 15%, (c) 22%, and (d) 44% using optical microscope (left-hand side) and SEM (right-hand side) respectively

그 정도가 두드러질 뿐 4.3절에서 보는 바와 같이 마르텐사이트 조직으로의 변화가 발생하지 않는 것을 보여준다.

4.2 부식특성

4.2.1 공식 부식 특성

ASTM 의거, 화학 성분을 고려하여 실험온도를 설정하였다. 변형을 주지 않은 시험편(변형률 0%)에 있어, 실험온도 70℃, 80℃, 85℃에서 공식이 발견되지 않았음을 확인하였으나, Fig. 2과 같이 75℃에서 깊이 0.029mm의 Pitting이 발견되었다. 더 높은 온도에서 피팅이 발생되지 않은 것으로 볼 때, 본 시험편에서는 표면의 개채물 등에 의한 영향으로 판단된다.

변형률 4%부터 20% 시험편의 경우, 70℃부터 85℃

Fig. 2 Pitting on UNS S32654 base metal without elongation at 75℃

Fig. 3 Temperature versus weight loss graph of UNS S32654 base metal CPT

까지 공식이 발생하지 않았으며, 무게 감소량도 선형적인 관계가 없었다. 추가로 36%, 44%인장한 시편을 85℃에서 CPT실험을 했으나 마찬가지로 공식은 발견되지 않았다. 각 시험편에 대한 무게감소는 Fig. 3에 나타났다. 그래프의 X축은 실험 온도이며, Y축은 무게 감소량이고, 빨간 선은 부식 발생 기준 중 무게 감소량을 나타낸 것이다.

전체적으로 모재의 CPT는 변형률과는 선형적 관계가 없고, 85℃까지 실험한 결과 무게 감소량은 공식 발생 기준인 4g/m²에 한참 미치지 못하며, 이에 따라 모재의 CPT는 변형률에 관계없이 90℃이상임을 알 수 있다. 이를 통해 UNS S32654강의 CPT특성이 우수함을 확인하였다.

4.2.2 틈부식 특성

CCT 실험 온도는 각각 60℃, 70℃, 80℃, 85℃에

Fig. 4 Crevice corrosion of S32654 strip without elongation at 80°C

서 실시하였다. 변형시키지 않은 시편의 경우 70°C에서 깊이 0.019mm의 부식이 확인되었지만, 이는 기준에 미치지 못하였다. 80°C에서는 Fig. 4에서 보여주는 바와 같이 깊이 0.46mm이상의 틈 부식이 발생하였다.

온도 85°C에서도 깊이 0.07mm의 틈 부식이 발생하였으며, 따라서 변형률이 부가되지 않은 시험편의 CCT는 80°C로 판단된다.

다음으로 4%, 8% 변형시킨 시편에서는 모두 90°C에서도 틈 부식이 관찰되지 않음을 확인하였다. 12% 변형시킨 시편의 경우 60°C와 70°C에서는 틈 부식이 관찰되지 않았지만 80°C에서 깊이 0.057mm의 틈 부식이 관찰되었다. 하지만 85°C에서 틈 부식이 관찰되지 않았고, 이에 따라 80°C에서 재 실험한 결과 틈 부식은 발생하지 않았다. 12%변형시킨 시편의 CCT는 90°C이상으로 판단된다.

16% 변형시킨 시편의 경우 70°C와 80°C에서 틈 부식이 관찰되지 않았고, 85°C에서 깊이 0.067mm의 틈 부식이 관찰되었다. 마지막으로 20% 변형시킨 시편의 경우 60°C와 70°C에서 틈 부식은 관찰되지 않았고, 80°C와 85°C에서 각각 깊이 0.08mm, 0.14mm의 틈 부식이 관찰되었다.

Fig. 5에서 각 온도별, 변형률에 따른 무게 감소량을 정리하였다. 그래프의 X축은 변형률, Y축은 무게 감소량이고, 빨간 선은 부식 발생 기준 중 무게 감소량을 나타낸 것이다.

다음으로 Fig. 6에 UNS S32654 모재의 변형률 별 CCT 온도를 평가하여 나타내었는데, 80도 이상의 높은 틈부식 저항성을 보여줌을 확인하였다.

4.2.3 분극 전위 특성

Fig. 7에서는 원소재 및 변형률에 따른 부식전위의 변화를 보여주고 있다. 전체 시편의 부식전위 E_{pit} 은 약

Fig. 5 Temperature versus weight loss graph of UNS S32654 base metal CCT

Fig. 6 Elongation versus CCT for UNS S32654 base metal

Fig. 7 Potentiodynamic result of UNS S32654 to be strained

Fig. 8 X-ray diffraction of UNS S32654 base metal with strain (a) 0%, (b) 22%, and (c) 44%

1.22~1.42V를 보여주고 있고, 부동태 구간은 0%, 16%, 20%, 36%, 44%에서 각각 84.14mV, 112.06mV, 89.7mV, 207.23mV, 190.6mV로 나타났다. 하지만 이는 변형률량과는 선형적 관계를 보여주지 않고 있으며, Fig. 8에서 보이는 바와 같이 변형률에 따른 부식 특성의 차이는 없는 것으로 확인되었다.

4.3 변형에 따른 조직변화

이상의 결과에서 변형률 변화에 따른 CCT, CPT 및 분극 특성의 변화는 없는 것으로 나타났다. 일반적인 오스테나이트계 스테인리스강의 거동과 다른 결과를 보이고 있어, 변형에 따른 조직 변화 여부를 확인하고자

하였다. Fig. 8에서 변형률 변화에 따른 XRD 시험 결과를 나타내었는데, 보는 바와 같이 오스테나이트 조직을 나타내는 (111), (200), (220), (300) 에서만 피크가 발생하였다. 기존의 오스테나이트계 스테인리스강의 경우 소성 변형을 하게 되면 소성 유기 마르텐사이트(α')가 생성되며 생성된 α' 때문에 추가적으로 다른 피크가 발생된다^{15,18)}. 그러나, 본 연구에서 사용한 S32654에서는 추가적으로 다른 피크가 발생하지 않고 오스테나이트 조직을 나타내는 피크만 발생한 것으로 봤을 때, 소성변형에 따라 상의 변화가 이루어지지 않음을 확인할 수 있다. 이는 오스테나이트 안정화 원소인 Ni, Mn, N이 기존의 오스테나이트계 스테인리스강보다 많이 첨가되어 소성 변형에 따른 α' 생성에 영향을 미치지 않은 것으로 판단된다. 이에 따라 UNS S32654의 경우 변형률에 따라 내식성이 저하가 발생되지 않은 것으로 판단된다.

5. 결 론

본 연구에서는 UNS S32654강 모재에 있어 변형에 따른 내식성을 평가하였고, CPT, CCT, 분극 시험, 그리고 XRD 실험을 통하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1) CPT실험 결과, UNS S32654 모재는 모두 90°C 이상으로 나타났으며, 변형률과 CPT의 선형적 관계는 나타나지 않았다.

2) CCT실험 결과, 변형률에 따라 80°C, 90°C, 90°C, 90°C, 85, 80°C로 5~10°C의 차이를 보였으나, CPT와 같이 변형률과의 선형적 관계는 보이지 않았다.

3) 분극 시험 결과 전체 시편의 부식전위 E_{pit} 은 약 1.22~1.42V에 나타났고, 이는 변형률과 관계없이 나타났으며, 부동태 구간은 0%, 16%, 20%, 36%, 44%에서 각각 84.14mV, 112.06mV, 89.7mV, 207.23mV, 190.6mV로 나타났다.

4) XRD를 이용해 소성 변형에 따른 소성유기 마르텐사이트(α')의 생성 여부를 판단했지만, UNS S32654의 경우 소성 변형을 하여도 오스테나이트 조직이 α' 로 상 변태를 하지 않았으며, 이는 오스테나이트 조직 안정화 원소인 Ni, Mn, N이 기존의 오스테나이트계 스테인리스강에 비해 많이 첨가되어 α' 으로 변태에 영향을 미치지 않은 것으로 판단된다. 따라서 UNS S32654는 변형에 따른 내식 특성의 변화는 없는 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 2016년도 개인연구지원사업(NRF-2016R-

1D1A3B03936138)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

ORCID: Dae-Hwan Ko: <http://orcid.org/0000-0001-5130-1418>

ORCID: Yong-Taek Shin: <http://orcid.org/0000-0001-5136-1824>

References

1. TWI, CRA Weld Overlay - Influence of welding process and parameters on dilution and corrosion resistance, Available at, <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/published-papers>
2. NACE, Pitting Corrosion, Available at, <https://www.nace.org/pitting-corrosion/>
3. ASTM A240/A240M-18, Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and General Applications, *ASTM International* https://doi.org/10.1520/A0240_A0240M-18
4. Outokumpu, Ultra 654SMO, UNS S32654 datasheet, Available at, <http://steelfinder.outokumpu.com/start/Default.aspx>
5. Yong-Taek Shin, UNS S32654 for Demanding Offshore Applications (Special Issue), *Journal of Welding and Joining* 2015 October, 33(5), 9-13 <https://doi.org/10.5781/JWJ.2015.33.5.9>
6. Yuqiao Dong, Baota Jiang, Dake Xu, Chengying Jiang, Qi Li and Tingyue Gu, Severe Microbiologically influenced corrosion of S32654 super austenitic stainless steel by acid producing bacterium *Acidithiobacillus caldus* SM-1, *Bioelectrochemistry*, 123 (2018), 34-44 <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2018.04.014>
7. Huabing Li, Chuntian Yang, Enze Zhou, Chunguang Yang, Hao Feng, Zhouhua Jiang, Dake Xu, Tingyue Gu and Ke Yang, Microbiologically influenced corrosion behavior of S32654 super austenitic stainless steel in the presence of marine *Pseudomonas aeruginosa* bio-film, *Journal of Materials Science & Technology*, 33 (2017), 1596-1603 <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.03.002>
8. Shucui Zhang, Zhouhua Jiang, Huabing Li, Hao Feng and Binbin Zhang, Detection of susceptibility to intergranular corrosion of aged super austenitic stainless steel S32654 by a modified electrochemical potentiokinetic reactivation method, *Journal of Alloys and Compounds*, 695 (2017), 3083-3093 <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.342>
9. En-xiang PU, Han Feng, Min Liu, Wen-jei Zheng, Han Dong and Zhi-gang Song, Constitutive Modeling for Flow Behaviors of Superaustenitic Stainless steel S32654 during Hot Deformation, *Journal of Iron and Steel Research International*, 23(2) (2016), 178-184 [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(16\)30031-0](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(16)30031-0)
10. Enxiang Pu, Wenjie Zheng, Jinzhong Xiang, Zhigang Song and Ji Li, Hot deformation characteristic and processing map of superaustenitic stainless steel S32654, *Materials Science & Engineering A*, 598 (2014), 174-182 <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.01.027>
11. U.Kamachi Mudali, P.Shankar, S.Ningshen, R.K. Dayal, H.S.Khatak and Baldev Raj, On the pitting corrosion resistance of nitrogen alloyed cold worked austenitic stainless steels, *Corrosion Science*, 44 (2002), 2183-2198 [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00035-5](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00035-5)
12. Qingchuan Wang, Bingchun Zhang, Yibin Ren and Ke Yang, Eliminating detrimental effect of cold working on pitting corrosion resistance in high nitrogen austenitic stainless steels, *Corrosion Science*, 123 (2017), 351-355 <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.04.006>
13. A.Kurc, M.Kciuk and M.Basiaga, Influence of cold rolling on the corrosion resistance of austenitic steel, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 38(2) (2010), 154-162
14. L.Peguet, B.Malki and B.Baroux, Influence of cold working on the pitting corrosion resistance of stainless steels, *Corrosion Science*, 49 (2007), 1933-1948 <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.08.021>
15. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu, Pedro, Sheyla Santana de Carvalho de Lima Neto, Ricardo Pires dos Santos, Valder Nogueira Freire, Paulo Maria de Oliveira Silvab and Sérgio Souto Maior Tavares, Deformation Induced Martensite in an AISI 301LN Stainless Steel, Characterization and Influence on Pitting Corrosion Resistance, *Materials Research*, 10(4) (2007), 359-366 <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392007000400007>
16. ASTM G48-11 (2015), Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution, *ASTM International* <https://doi.org/10.1520/G0048-11R15>
17. Welding and Inspection of piping, NORSOK Standard, M-CR-601, Rev.1 (1994) <https://www.nace.org/home.aspx>
18. Amar K. De, David C. Murdock, Martin C. Mataya, John G. Speer and David K. Matlock, Quantitative measurement of deformation-induced martensite in 304 stainless steel by X-ray diffraction, *Scripta Materialia*, 50 (2004), 1445-1449 <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.03.011>