

〈技術解説〉

化學裝置用 耐蝕性 金屬材料에 對한 考察

李 晁 熙*

Corrosion Resistant Alloys for Chemical Equipment. A Review

M. H. Lee

1. 서 론

금속의 부식(corrosion)이라 함은 금속이 그 존재하는 환경(environment)의 영향을 받아서 그 표면에 금속화합물의 부식생성물이 생기면서 금속이 상실되어 가는 현상을 총괄해서 말한다. 부식(腐蝕)에는 우리 주변에서 주로 볼 수 있는 수분을 수반하는 부식과 수분이 없는 고온(200°C 이상) 또는 부식가스에 의해서 침식(侵蝕)되는 두가지로 대별할 수 있으며 전자를 습식(wet corrosion) 후자를 건식(dry corrosion)이라 한다.

습식(wet corrosion)의 대부분은 전기화학적(電氣化學的) 과정에 의해서 부식이 진행된다. 일반적으로 균일하게 보이는 금속표면(金屬表面)도 현미경적으로 관찰하면 동일금속괴(同一金屬塊)나 판(板) 중에는 국부적으로는 불순물이 있고 조직, 조성 및 기계 가공의 차이가 있으므로 수분과 접촉하는 금속표면에 있어서 국부전지(local cell)를 구성하는 양극(anode)으로부터 금속은 금속이온으로 되어 용출(溶出)하며 이때 양극(anode)에서 생긴 전기(전자)가 금속체(金屬體)를 통하여 음극(cathode)으로 이동하여 계속 부식이 일어난다.

건식(dry corrosion)에 있어서는 부식성가스 예전데 고온산화(高溫酸化)의 경우에는 산소가스가 이온화하여 금속표면의 금속이온과 결합산소이온이 이동하여 산화피막층(酸化皮膜層)이 성장해서 침식작용(侵蝕作用)이 연속적으로 진행되어 금속이 소모(消耗)되면서 부식이 일어난다.

이와같이 습식(濕蝕)과 건식(乾蝕)은 그의 부식기구(mechanism of corrosion)가 근본적으로 틀리므로 주

로 습식(wet corrosion)을 상대로 한 내식재료(耐蝕材料)를 설명하고자 한다.

내식성재료에서도 여러종류가 많지만 일반적으로 건식의 경우는 보통 저탄소강(low carbon steel)이나 저합금강(low alloy steel) 사이에 많지만 습식의 경우에는 불수강(stainless steel)과 같은 고합금강(high alloy steel)이나 비합철금을 사용할 때가 많다. 더욱이 액체의 조성 습도에 따라서 보통 탄소강(carbon steel)도 좋고 전기방식(電氣防蝕)을 하는 데는 보통강(plain carbon steel)으로도 거의 사용할 수가 있다. 또 경제적으로도 대부분의 화학장치는 보통강(plain carbon steel)으로 만든다. 그러나 여기서는 비교적 내식성(耐蝕性)이 강한 재료로서 불수강(stainless steel)에 대하여 논하고자 한다.

2. Stainless steel의 성분(成分)

불수강(不銹鋼)은 1913년 Harry Brearley에 의하여 발명된 것으로 Thomas Fish 공장의 특허(特許)이다. 이 강은 산의 침식(侵蝕)에 견디고 stainless로 표시한 바와 같이 녹(錆)이 쉽게 안나는 것이다. 최초에는 보통강(普通鋼)에 CR을 12~13% 이상 함유하여 만든 내식성이 매우 향상된 13CR steel로서 발명되었지만 그 후에 Ni를 첨가함에 따라서 내식성(耐蝕性), 인성(靱性) 가공성(加工性)이 향상되어 18-8강(18% CR-8% Ni)이 발명되었고 다시 각각 13CR steel, 18-8 steel을 모체로 해서 각종 개량형(改良型)이 미국(美國)에서 40종이상(Table 1, 2, 3참조) 일본(日本)에서 10종 이상의 stainless steel이 규격화(規格化) 되어 내리 왔다.

Table 1. Ferrite stainless steel의 종류와 화학성분

AISI Type	C %	Mn %	Si %	P %	S %	CR %	Ni %	기타원소
405	<0.08	<1.00	<1.00	<0.040	<0.030	11.50~13.50	—	Al 0.10~0.30%
430	<0.12	<1.00	<1.00	<0.040	<0.030	14.00~18.00	—	Mo ZR <0.6%
430F	<0.12	<1.00	<1.25	<0.07	<0.07	14.00~18.00	—	Se >0.07%
446	<0.35	<1.00	<1.00	<0.040	<0.030	23.00~27.00	—	N <0.25%

* 豊山金屬工業株式會社 技術課長 (宿平工場)

Table 2. Austenite stainless steel의 종류와 화학성분

AISI Type	C %	Mn%	Si%	P %	S %	Cr%	Ni%	기 타 원 소
301	0.08~0.20	<2.00	<1.00	<0.40	<0.30	16.00~18.00	6.00~8.00	---
302	0.08~0.20	<2.00	<1.00	<0.040	<0.030	17.00~19.00	8.00~10.00	---
302B	0.08~0.20	<2.00	2.00~3.00	<0.40	<0.30	17.00~19.00	8.00~10.00	---
303	<0.15	<2.00	<1.00	<0.07	<0.07	17.00~19.00	8.00~10.00	Se>0.07% Mo/Zr<0.60%
304	<0.08	<2.00	<1.00	<0.40	<0.030	18.00~20.00	8.00~11.00	---
304L	<0.03	<2.00	<1.00	<0.40	<0.030	18.00~20.00	8.00~11.00	---
305	<0.12	<2.00	<1.00	<0.040	<0.030	17.00~19.00	10.00~13.00	---
308	<0.08	<2.00	<1.00	<0.040	<0.030	19.00~21.00	10.00~12.00	---
309	<0.20	<2.00	<1.00	<0.040	<0.030	22.00~24.00	12.00~15.00	---
309S	<0.08	<2.00	<1.00	<0.040	<0.030	22.00~24.00	12.00~15.00	---
310	<0.25	<2.00	<1.50	<0.040	<0.030	24.00~26.00	19.00~22.00	---
310S	<0.08	<2.00	<1.50	<0.040	<0.030	24.00~26.00	19.00~22.00	---
314	<0.25	<2.00	1.50~3.00	<0.040	<0.030	23.00~26.00	19.00~22.00	---
316	<0.10	<2.00	<1.00	<0.040	<0.030	16.00~18.00	10.00~14.00	Mo 2.00~3.00%
316L	<0.03	<2.00	<1.00	<0.040	<0.030	16.00~18.00	10.00~14.00	Mo 1.75~2.5%
317	<0.10	<2.00	<1.00	<0.04	<0.03	18.00~20.00	11.00~14.00	Mo 3.00~4.00%
321	<0.08	<2.00	<1.00	<0.04	<0.030	17.00~19.00	8.00~11.00	Ti>5xC%
347	<0.08	<2.00	<1.00	<0.040	<0.030	17.00~19.00	9.00~12.00	Nb>10xC%
347A	<0.08	<2.00	<1.00	<0.040	<0.030	17.00~19.00	9.00~12.00	Cb>8xC%
348	<0.08	<2.00	<1.00	<0.040	<0.030	17.00~19.00	9.00~13.00	TA<0.10%

Table 3. Martensite stainless steel의 종류와 화학성분

AISI Type	C %	Mn%	Si%	P %	S %	Cr%	Ni%	기 타 원 소
403	<0.15	<1.00	<0.50	<0.040	<0.030	11.50~13.00	---	---
410	<0.15	<1.00	<1.00	<0.040	<0.030	11.50~13.50	---	---
414	<0.15	<1.00	<1.00	<0.07	<0.030	11.50~13.50	1.25~2.50	---
416	<0.15	<1.25	<1.00	<0.04	<0.07	12.00~14.00	---	Mo, Zr<0.60%
420	<0.15	<1.00	<1.00	<0.04	<0.03	12.00~14.00	---	---
431	<0.20	<1.00	<1.00	<0.04	<0.03	15.00~17.00	1.25~2.50	---
440A	0.60~0.75	<1.00	<1.00	<0.04	<0.03	16.00~18.00	---	Mo<0.75%
440B	0.75~0.95	<1.00	<1.00	<0.04	<0.03	16.00~18.00	---	Mo<0.75%
440C	0.95~1.20	<1.00	<1.00	<0.04	<0.03	16.00~18.00	---	Mo<0.75%
501	<0.10	<1.00	<1.00	<0.040	<0.030	4.00~6.00	---	---
502	<0.10	<1.00	<1.00	<0.040	<0.030	4.00~6.00	---	---

3. stainless steel의 분류(分類)

(燒入)을 하지 않는다.

(가) 성분에 의한 분류

(다) 조직에 의한 분류

- ㉠ Cr을 주성분으로 한 것
- ㉡ Cr 또는 Ni을 주성분으로 한 것
- ㉢ Cr 또는 Ni 이외의 원소 Si, Mo, Cu, W, V, Cb, Ti등을 주로 함유한 것.

㉠ Cr을 주성분으로 한 것과 Cr 또는 Ni을 주성분으로 한 것과 같이 Cr만으로 된 것은 Ferrite (Body Centered Cubic Lattice, B.C.C의 결정) 조직으로 되어 있으며 강자성(強磁性)이고 열처리경화 불능이다.

(나) 성질에 의한 분류

- ㉠ Cr을 주성분으로 한 것 중에서 C량이 많은 것은 quenching(燒入)을 한다.
- ㉡ Cr을 주성분으로 한 것 중에서 C량이 적은 것은 거의 quenching(燒入)을 하지 않는다.
- ㉢ Cr 또는 Ni을 주성분으로 한 것과 Cr 또는 Ni 이외의 원소 Si, Mo, Cu, W, V등을 함유한 것과 같이 Cr, Ni을 함유한 것은 quenching

㉡ Cr 또는 Ni 이외의 원소 Si, Mo, Cu, W, V등을 함유한 것과 같이 Cr, Ni을 함유한 것은 Austenite (Face Centered Cubic Lattice, F.C.C의 결정) 조직으로 되어 있으며 비자성(非磁性)이고 가공경화 가능하다.

㉢ Cr 탄을 주성분으로 한 것과 같이 13% steel은 Martensite (Body Centered Cubic Lattice,

Table 4. Stainless steel의 분류와 용도

형식	강종	화학 성분(%)				용도
		C	Cr	Ni	기타	
Ferrite형	Cr계	<0.15	10~14	—	—	계유공업, 고압증기부품, 펌프, 말브터빈부품 건축재료, 가정용위사기구 식기류 정유공업, 절산공업, 송유관, 말브
		<0.15	14~16	—	—	
		<0.30	16~20	—	—	
Martensite형		<0.30	4~5	—	—	내식재료, 내열구조용 정유공업 구조용부품 항공기재료 식기류 의과재료, 식기류 공구, 말브, 게이지, 내마모용부품
		0.15~0.30	10~16	1~2	—	
		0.30~0.50	10~16	—	—	
		>0.50	16~18	—	—	
Austenite형	Cr-Ni계	0.25~0.4	16~20	6~10	—	건축, 차량, 취사요리기구 선박용부품, 항공기재료요리 화학공업, 제지, 정유공업 同上(내식성용점성계량) 同上(아황산공업, 유기산공업용)
		<0.2	16~20	6~10	—	
		<0.08	16~20	8~14	—	
		<0.08	16~20	8~14	Ti, Nb	
		<0.08	16~20	8~14	Mo, Cu	

B, C, Cr의 결정) 조직으로 되어 있으며 상자성(常磁性)이고 열처리경화 가능하다 Table 4.는 stainless steel의 분류와 용도를 참조하기 바란다.

성질과 동시에 변화하고 있다.

4. stainless steel의 내식성(耐蝕性)

Stainless steel의 내식성은 오로지 그 표면에 형성되는 말하자면 수동태(passivity)에 의하는 것이므로 사용의 환경(enviroment)이 수동태(受動態)를 보지(保持)하기 쉬운 것과 같은 조건이나, 아니냐에 따라서 내식성은 현저하게 다르다. 즉 일반적으로 강산화성(強酸化性)의 환경에 있어서는 stainless steel은 귀금속(貴金屬) 및 그 합금(合金)보다는 좋은 내식성을 보인다.

수동태(passivity)라고 하는 말은 전기화학적(電氣化學的)으로 활성인 금속이 어떠한 환경중에서 특히 불활성으로 되었을 때 또는 어떠한 환경중에서 금속의 부식이 일어남에 따라서 자유에너지를 감소라고 하는 구동력(驅動力)이 존재함에는 관계없이 내식성을 보이는 경우 등에 대해서 사용된다. 이와같은 상태는 산소에 쏘이든가 산화제를 포함한 산에 담그든가 혹은 양분극시(陽分極時) 시든가 하는등에 의해서 일어난다. 예를들면 Fe가 HNO₃, Na₂NO₂, K₂Cr₂O₇, Na₂FeO₄ 등의 액에 담으면 수동태가 되며 이러한 사실은 다른 철이족금속(遷移族金屬)이나 stainless steel을 포함한 그것들의 합금에 대해서도 같다.

기타 Pb가 H₂SO₄중에서 Zn, Al가 NaSiO₃중에서 Fe가 농H₂SO₄중에서 Ag가 HCl중에서 또는 Mg가 HF중에서 수동태로 된다고 하나 이것들은 부식생성피막(腐蝕生成皮膜)에 의한 내식성이고 전위(電位)의 변화는 비교적 적다. 그러나 K₂Cr₂O₇에 의한 Fe의 수동태의 경우에는 Fig. 1에 표시한 것과 같이 전위의 변화도 극히 큰 것으로서 이 경우에는 내식성과 전기화학적

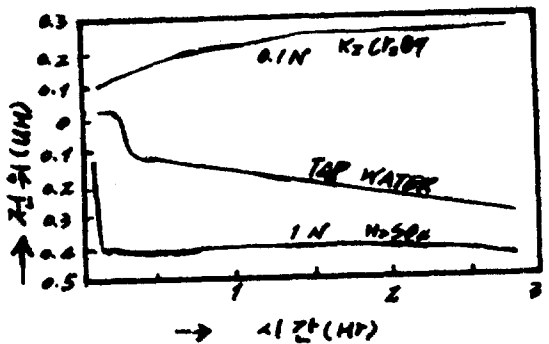


Fig. 1 Stainless Steel 전위의 환경에 따른 변화

그러나 전위가 귀하여 컸으므로 반드시 수동태화(受動態化) 하였다고는 할 수 없다. 양분극(陽分極)의 특히 큰 것 같은 조건일 때는 그렇게 되지 않는다.

수동태란 현상은 옛날 1700년대에 Kier 혹은 Wenzel이 Fe가 농질산(濃窒酸)중에서 부식되지 않는 것을 발견한데서 시작되나 수동태란 말은 Schonbein에 의하여 농질산중에 철의 기동(舉動)을 설명하기 위하여 비로서 사용되었다.

수동태(passivity)라고 하는 흥미있는 현상에 대해서는 현재까지 극히 많은 보고와 논의가 쌓여져 있다. 그후 양분극이 수동태를 돕는다는 것을 알고 부니 수동태의 전기화학적 성질에 대해서도 많은 연구를 하게 되었다. 전하는 바에 의하면 Schonbein는 유명한 Faraday에게 그의 연구를 설명하여 그로부터 Faraday는 이 문제에 흥미를 갖게 되었다고 한다. 금속이 수동태로 되든가 어떤가는 환경에 의하여 변한다.

일반적으로 산화성환경(酸化性環境)은 수동태를 도우며 환원성환경(還元性環境)은 수동태를 파괴한다. 거기

서 양분극은 수동태를 도우며 양분극은 반대의 작용을 한다. stainless steel도 그보다 전위의 낮은 금속을 접촉시키면 수동태를 파괴하여 음극부식(陰極腐蝕)을 일으킬 수가 있다. 하로겐이온 특히 염소이온은 수동태를 파괴한다. 공기중에서는 안정한 Al, Cr, 또는 stainless까지도 침지(浸漬)한 액중에 염소이온이 있으면 부분적으로 수동태가 파괴되어 점식(點蝕)을 일으킨다. 그래서 이 경우 점식부는 양극(anode)이며 더구나 그 면적이 적기 때문에 침식(浸蝕)은 극히 심하다. 온도가 높은것이나 자장(磁場)등도 수동태에 악 영향을 미친다고하나 일단 자장내에서 수동태화 한 것은 활성화하기 어렵게 된다.

철의 농질산중에서의 수동태는 일시적인 것이나 철에다가 12% 이상의 Cr을 합금시키면 이 수동태를 많은 환경에 대해서 극히 안정하도록 할수 있다는 것을 알게 될것은 1900년대의 초기이며 마침 그 무렵에 유명한 Tammann의 내산화계에 관한 제안도 있었다. 이것은 어떠한 금속에 그보다 내식성이 많은 고용체(solid solution)를 만드는 다른금속을 함유시켰을 경우에 일정량 이상을 첨가하면 급격히 그 합금의 내식성이 좋아지는 한계량이 있다고 하는것이며 오직 이 한계량은 원자조성으로서 대체로 1/8 혹은 그 배수에 상당한다고 하는 것이다. 예를 들면 10%질산에 대한 철의 내식성에 미치는 Cr의 영향을 보면 Fig. 2와 같이 되어서 Cr의 양이 적은 동안은 도리어 내식성이 악화하나 Cr가 1/8 mol 이상이 되면 급격히 내식성이 좋아진다. 이 1/8mol은 중량조성으로 하면 11.74%에 해당하며 Tammann은 13% Cr stainless steel의 내식성은 이것에 의하여 설명할 수 있다고 하였다.

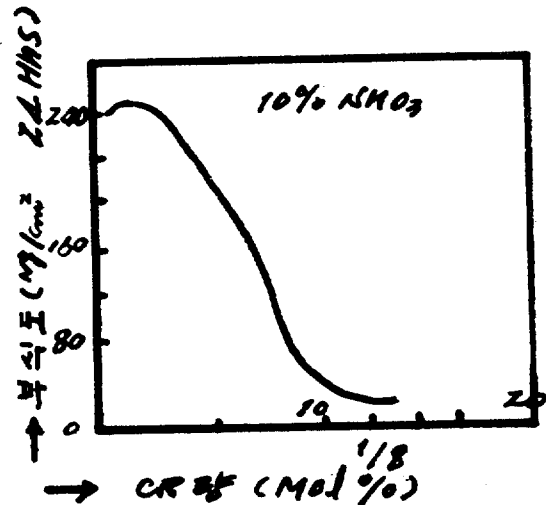


Fig. 2 철의 내식성에 대한 Cr첨가의 영향

철(鐵)에다가 Ni을 첨가한 경우에는 Fig. 3와 같은 법칙이 성립하나 Tammann의 내식한계에 관해서는 그밖에 제 Table 5. 와 같이 많은 실례(實例)가 있다. 그러나 이 법칙은 산에 의한 부식과 같이 부식생성물이 용이하게 용해되는 경우에는 잘 맞으나 중성용액류의 경우 등에는 잘 맞지 아니한다.

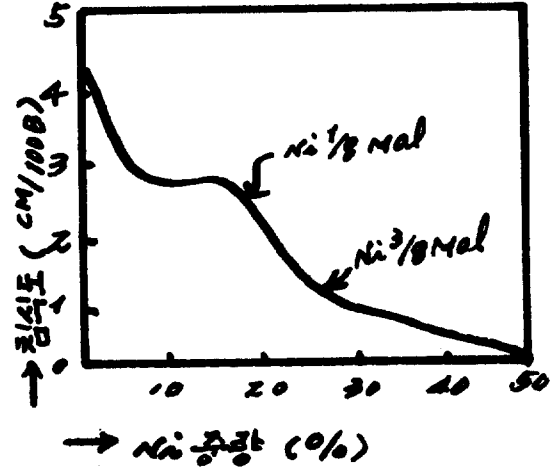


Fig. 3 철의 내식성에 대한 첨가의 영향

Table 5. Tammann의 내산화계

금속	첨가 성분	내산화 한계
Ag	Au	2/8, 4/8
Cu	Au	1/8, 2/8, 4/8
Zn	Au	2/8, 4/8
Zn	Ag	2/8
Pd	Au	4/8
Pd	Ag	4/8
Mn	Ag	6/8
Mg	Ag	7/8
Ni	PT	2/8
Ni	W	1/8
Ni	Mo	1/8
Fe	Cr	1/8
Fe	Ni	1/8, 2/8
Fe	Si	2/8
Fe	V	4/8

5. stainless steel의 입계부식(粒界腐蝕)

18-8 steel을 고온도에서 급냉한것을 400~800°C에 장시간 보지(保持)하면서 Ferrite나 σ 상은 나타나지 않으나 탄화물(炭化物)을 입계에 석출하여 입계부식(intergranular corrosion)이 일어나기 쉬운 상태로 된다. 이러한 상태로 된 steel을 민감화(sensitize)되어 있다고 부르며 용접 후에 내식성의 감소로서 문제로 되는 것이다. 입계부식(粒界腐蝕)의 원인은 결정입계에 국

히 집결하여 존재하는 Cr원자가 C원자와 결합하여 70% 이상의 Cr농도의 탄화물을 만들고 그 때문에 입계부근의 소지(matrix)는 12%Cr이하의 Cr농도로 되어 이 부분이 결정립의 타부분에 대하여 양극적(陽極的)으로 작용하여 부식액중에서의 용해가 입계에서 집중적으로 일어남 으로서이다.

에감화(sensitize)되어 있는 steel의 strip을 일종의 strauss 시험액 (47cc H₂SO₄+13g CuSO₄·5H₂O per 11 of water) 중에서 72HRS boiling 시키던 개개의 austenite grain은 입계(粒界)의 부식을 받아서 거의 전부가 혼어진 분연속의 것으로 되어 이것을 꾸부리면 붕괴하게 된다.

입계부식의 진행한 도합(度合)은 부식의 진행한 부분에서는 전기를 흐르지 못하게 함으로서 전기 전도도의 감소하는 정도로 알수 있다.

Fig. 4.는 Bain Adorn & Putherford등이 0.08% C의 18-8steel을 1050°C에서 solution treatment 후 급냉한 것을 200~800°C의 정도의 온도에서 3min 1hour 또는 1,000hours 가열하였을때 일어나는 입계부식의 정도를 strauss액중의 100시간당의 침식(侵蝕)을 표시한 것이다.

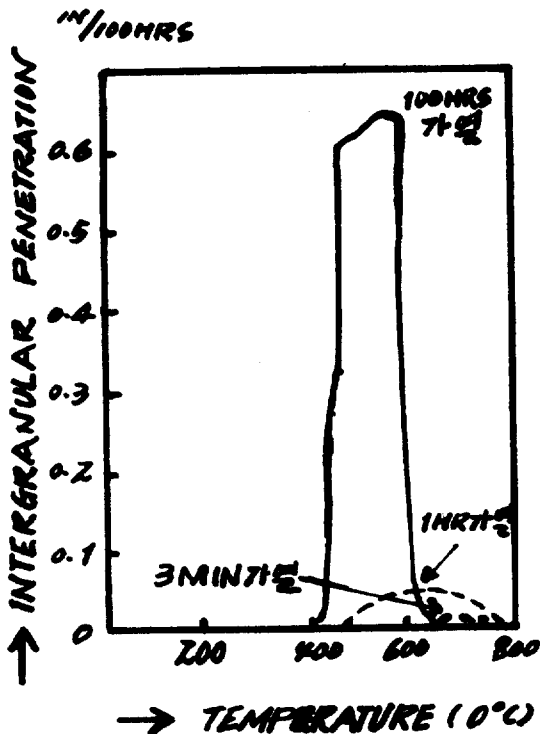


Fig. 4 0.08% C를 contain 하는 18-8 steel의 입계부식 즉 입계부식(粒間腐蝕)은 3min간에 700°C부근에서

조금 일어날 뿐이나 1hour 후에는 조금 낮은 온도에서는 maximum range를 나타내며 1,000hrs 후에는 더 낮은 온도범위에서 대단히 큰 peak는 더욱 낮은 온도인 410°C 부근에서 볼 수 있다. 650°C부근에서는 1시간 후에 나타난 peak가 1,000hrs 후에는 일정할 수가 없게 되는 것은 석출(析出)하였던 탄화물(炭化物)이 재차 용해하기 때문에 일어나는 것이 아니며 1,000Hrs 라는 장시간의 가열로 탄화물입(炭化物粒)이 성장하여 입계석출물(粒界析出物)이 연속상태로 되지 않는 것과 Cr%에 부족한 입계부근의 소지(素地) 중에 입내(粒內)로부터 Cr 원자가 확산(diffusion)하여 이 것들을 때문에 회복을 보기 때문이다.

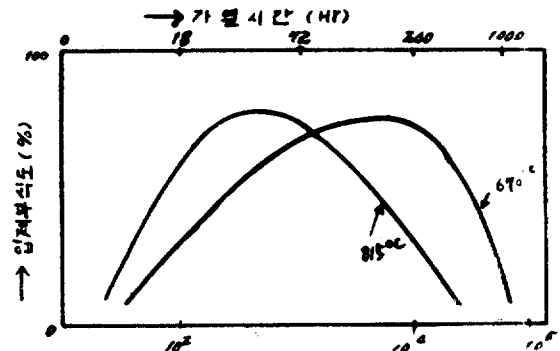


Fig. 5 18-8 Stainless steel의 가열시간에 의한 입계부식의 변화 (by Gillmor)

가열온도에 보지(保持)하는 시간 입계부식도에도 미치는 영향을 준다. Fig. 5는 0.14% C, 18.67% Cr, 0.08% Ni의 steel을 815°C 및 760°C에 보지하는 시간이 입계부식도(腐蝕度)에 미치는 영향을 10% nital solution을 사용하여 시험한 결과이다. 18-8 stainless steel의 입계부식의 검출액은 Strauss solution (47cc H₂SO₄ and 13g CuSO₄·5H₂O diluted with water to 1,000cc)와 더 강한 것으로 입계부식의 검출이 용이한 것(15 vol. % HNO₃ and 3 vol. % HF의 열용액)을 사용한다.

18-8 steel의 입계부식(粒界腐蝕)에 미치는 C와 N의 작용을 비교하면 N는 C에 비하여 입계부식이 일어나기 쉽으나 15vol. % HNO₃+3vol. % HF의 열용액(熱溶液)으로서는 입계부식의 영향을 인정할 수 없다고 한다.

최근 437 type stainless steel (18%Cr, 11%Ni 0.07~0.08% C, 0.05~0.30% N Cb를 contain)의 에감화 처리 후의 내식성이 상세하게 조사되어 시간, 온도 민감화 곡선 (Time-Temperature-Sensitizing diagram)이 결정되고 있다.

Austenite stainless steel의 sensitization을 제각각의

법에 의하여 극복 할 수 있다. 첫째로 고온도로 가열하여 Cr carbide를 austenite중에 용체화(溶體化) 시켜서 급냉하는 방법 (700°C이상 가열) 둘째로 Cr carbide의 석출이 일어나지 않도록 저탄소(低炭素)로 하여 두는 방법

산소제강(酸素製鋼)에 의하여 Heroult type arc Fur-

이 없이 입계부식은 일어나지 않는다. 이와같이 Ti, Cb, Ta, 등이 adding 되어 있는 steel을 안정화(stabilize)되어 있다고 부른다.

Ti, Cb, Ta를 Cantain하는 steel을 약 0.15%까지는 입계부식에 대하여 안정하나 steel중 C%의 증가에 따라서 약간 내식성이 손실된다. Ti, Cb등의 Carbide

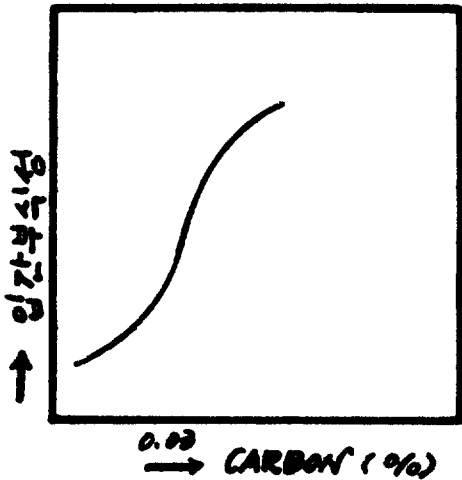


Fig. 6 (A) Austenitic stainless steel의 C%와 입계부식성

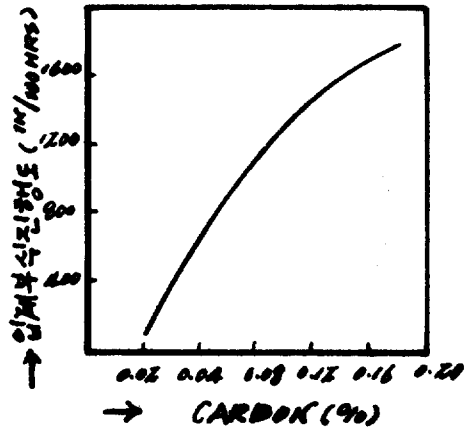


Fig. 6 (B) 18-8 stainless steel에 대한 부식성 (E. C Bain)

nace (전호로)로서 불수강 scrap의 재생이 가능하도록 되어 18-8 steel의 C%를 0.03% 까지도 감소하게 되어서 입계부식의 정도는 대단히 적어 졌었다.

다음 fig. 6 (A, B)은 탄소 농도와 입계부식성과의 관계를 표시한 것이다.

Fig. 6 (A), (B) 2 개의 그림에서 0.02~0.03% C는 입계부식(粒界腐蝕)이 일어나지 않음을 알 수 있다. Carbon을 0.03%이하로 할때는 강중에 산화물이 혼입하든지 Austenite외에 부분적으로 Ferrite가 생기고 제강로(steel making Furnace)의 내화물의 손모(損耗)도 심하게 된다.

세째로 Cr Carbide의 석출(析出)을 일으키지 않게 Ti, Cb, Ta 등을 합금화(合金化)시킨것을 사용하는 방법이 있다. adding 할 이들의 양은 C%에 의하여 상이(相異)하다.

Ti% = (4-6) × C% 또는 C%에서 0.02%를 가한것의 6 배

$$Cb\% = (8-10) \times C\%$$

$$Ta\% = (15-17) \times C\%$$

이들의 원소를 가하면 C는 Tic, Cab, TaC등의 탄화물로서 Austenite에 거의 불용(不溶)의 성분으로서 나타남으로 austenite martix중의 Cr농도를 감소시킴

는 austenite중에 전혀 고용하지 않는것이 아니며 근소하게 austenite중에 고용(固溶)하여 온도의 상승과 같이 조금씩 증가한다. 강에 N가 동시에 공존(共存)하고 있을때도 N가 안정화원소로서 고정(固定)되어 탄

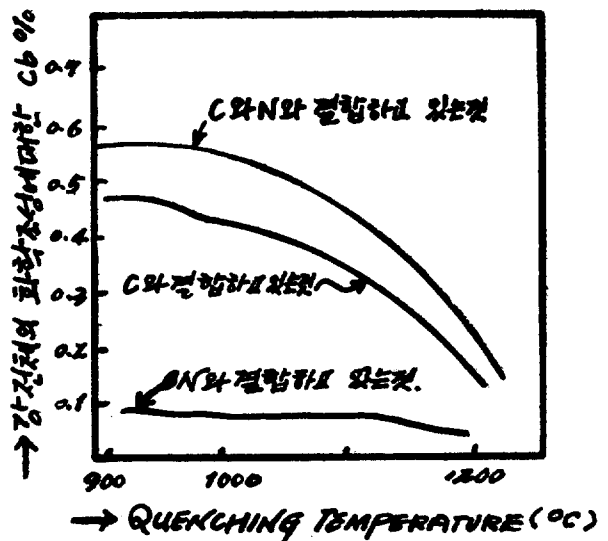


Fig. 7 Holding Time 1Hr.

소 때와 같이 말할 수가 있다.

Fig. 7는 Bangart(1956) 등이 0.05% C, 0.027% N, 1% Mn, 18%Cr 11% Ni, 0.54% Cb를 함유하는 austenite steel을 여러가지 온도에서 수냉(water cooling)하였을때의 결과를 표시한 것이다.

즉 900°C때 거의 전부 Cb를 석출하고 있다.

소입온도(攪入溫度)의 상승에 따라 고용체(solid solution) 중에 녹아드는 Cb의 양은 점차 커진다. 200°C 때는 약 0.31% Cb가 고용(固溶)하고 나머지의 0.23% Cb가 C 및 N와 결합하여 불용상태로서 존재하였다. 이와 같은 사실이 있음으로 내식강(耐蝕鋼)이어서 안정화한것이라 하여도 1100°C~1250°C에서 급냉하여서는 아니된다. 만약 이와같은 고온도에서 급냉하여 탄소 용체화(溶體化)한 상태로 있으면 이것을 600~700°C에 단시간 가열하면 강중의 Cr%가 높으며 (Ti Cb등에 비해서) 그 확산(擴散) 속도가 Ti, Cb보다 크므로 우선 Cr Fe₂₂C₆가 석출하여 steel은 용이하게 입간부식을 일으키게 된다.

Fig. 8는 소입온도와 600~700°C의 단시간 가열에 의한 입간부식의 관계를 용용상태에서 안정화 처리한 steel에 대하여 설명한 것이다. 이와같은 관계로부터 안정

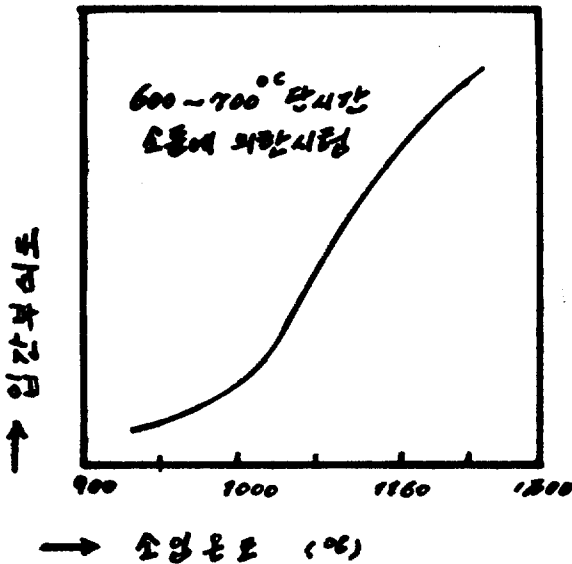


Fig. 8 18Cr-10Ni의 Ti, Cb 포함한 stainless steel의 소입온도와 입간부식성

화 austenite steel이 만약 고온도에서 급냉 당하여 있을 때는 850~900°C에 재차 가열하여 안정화 원소의 화합물을 석출(析出)시켜 주는 안정화 소둔(stabilizing-annealing)이 필요하게 된다. 용접시의 모재나 용접봉으로서서는 안정화 처리된 steel을 사용할 필요가 있다. 용접봉중의 Ti는 산화 질화를 방지 쉬우므로 용착금속

(溶着金屬)에 들어가기 쉽으나 Cb는 산화 질화에 의한 손실이 적어서 일반적으로 그 반 이상이 용착금속에 남으므로 용접분에는 Cb를 가한것이 피당한것이며 Ti는 모재(Base metal)에 사용하는 것이 좋다. 18-8 steel중의 안정화 원소는 주로 탄화물로서 존재한다고 보나 질화물(窒化物)도 고려에 넣어야 할 것이다. E. J Dulis와 G. B smith는 18Cr-8Ni Steel안의 개재물(介在物)을 X선적으로 조사하였는데 1260°C에서 보지(保持)하여 개재물을 성장시켜 austenite중에 분산한 입자(粒子)를 인정할 수 있으나 이 개재물은 C와 N가 거의 동량(同量)으로 존재하는 CbC와 CbN와의 고용체로 볼 수 있다. Binder, Brown and Franks등은 Cb로서 18-8 steel중에서 탄소를 고정(固定)하는데의 최소 필요량 Cb%로서

$$Cb\% = 0.093 + 77 \times (\%C - 0.013) + 6.6 \times (\%N - 0.022)$$

7.7=CbC를 만들때의 Cb와 C와의 원자량비 93:12이다.

0.013=sensitize되어 있을 때의 austenite중의 carbon 고용한(固溶限)

0.022=sensitize되어 있을 때의 austenite중의 질소의 고용한(固溶限)

6.6=CbN을 만들때의 Cb와 N와의 원자량비이다. Mo, Si, Cb, Ti등의 합금원소의 존재는 18-8 steel에 Rare하고 Brittle한 phase(시그마상)을 생성하기 쉽게 하는데 주의 하여야 한다. phase는 대개 Ferrite에서 부터 생기며 austenite에서는 드물게 생기므로 이 phase의 생성(生成)을 방지하려하는 안정한 austenite 조직의 steel로 하여 두는 것이 좋다.

Mo는 Ni%가 높은 austenite steel에 가하여 내열성을 개량하는데 대단히 좋은 효과가 있다. 약 3%까지 Si는 주조성(鑄造性)과 내식성을 개량하는 외에 slip 마찰을 하는 표면의 galling을 일으키지 않게 하는데 유용하다.

일반으로 Cr%의 높은 steel은 질소를 합금화시키는 것은 용이하며 가하여진 질소는 austenite 조직에서 안정하므로 Ni의 일부를 질소로 치환하는 것도 가능하게 되며 또한 합질소재(含窒素材)의 제철은 18-8 steel에 뒤떨어지지 않는 것을 얻을수가 있다.

6. Stainless Steel의 열처리(熱處理)

stainless steel은 기계적성질을 주기 위하여 대부분이 가공과정에 적당한 열처리를 사용한다. 일반적으로 불수강(stainless steel)의 열처리(Heat treatment)는 첫째로 열간이나 냉간가공(cold work) 받은 불수강의 내부응력(internal stress)을 제거하여 재료의 연성(Ductility)

을 회복해준다. 또는 용접시에 생기는 석출탄화물 (precipitated carbide)을 재고용(再固溶) 시키므로써 용접 부분의 내식성을 좋게 하여준다. 이러한 목적을 위해서는 소둔(annealing)이나 응력제거(stress relieving)을 행하여야 한다. 둘째로 불수강의 강도(strength)와 경도(Hardness)을 증가시켜 주어야 한다. 이러한 목적을 위해서는 경화처리(硬化處理)나 소려(Tempering)을 행하여야 한다.

일반적으로 stainless steel의 열처리법이나 목적은 대체로 보통강과 비슷하다.

그러나 불수강의 열처리는 세가지 종류의 강이라 그 조직이나 성분이 서로 다르므로 특별히 고려하여야 된다.

(1) Austenitic stainless steel의 열처리 질화법(Nitriding method)과 같은 표면경화처리(Case Hardening) 이외에 Cr-Ni계 stainless steel은 열처리에 의하여 경화(硬化)할수 없다.

그러나 가공경화능(work hardenability)이 크기때문에 냉간가공 후에는 반드시 소둔(annealing)이나 응력제거처리에 대하여 잘 알아야 하며 특히 Austenitic Stainless steel의 용접작업에 용접부분의 결함을 제거하는 Annealing에 대하여 조심하여야 된다. 소둔(燒鈍)을 행한 Austenitic stainless steel은 연화(Softening)이 되고 취성의 연성(Ductility)을 갖게 된다. 이것은 냉간가공(冷間加工)으로 인하여 모든 내부응력을 완전히 제거할 수 있기 때문이다. 그리고 내부응력제거뿐만 아니라 용접과 같이 고온작업중 결정입계(Grain Boundary)에 발생되기 쉬운 Chromium Carbide를 완전히 제거하여 주기 때문이다. Austenitic Stainless steel의 열처리중 가열 냉각과정이나 용접작업에 있어서 가장 중요하게 고려되어야 할 점은 강재(鋼材)를 480~760°C온도 범위에서 수분 동안이라도 두어서는 안된다는 것이다. 그것은 이 온도범위에서 결정입계의 Cr함량을 감소시켜 결정입계부식(inter-crystal corrosion)을 받게 되며 강재는 연성(韌性)이 저하된다. 이와같이 480~760°C범위로 가열되어 Cr-Carbide가 석출되고 부식받기 쉬운 상태를 예감화(Sensitize) 되었다고 하며 예감화현상(銳感化現象)은 용접작업시에 일어나기 쉬우므로 주의하지 않으면 안된다.

Sensitizing은 다량의 탄소혼재하에서 발생하기 쉬우므로 탄소함량을 극히 저제한 소위 ELC (Extra low carbon) 계 Austenitic Stainless Steel인 304 L이나 316 L과 같은 강재는 그 탄소함량이 0.03%이하로 극히 미량하기 때문에 이런 현상을 일으키지 않고 안심하고 열처리 또는 용접작업을 할수 있다.

이외에도 Sensitizing되지 않은 강재로서 소위 안정화

(Stabilize) Austenitic Stainless Steel이 있는데 이것은 강재속에서 C와의 친화력이 Cr보다 커서 탄소량을 저하시켜주는 동시에 Cr-Carbide형성을 억제하는 원소인 Cb, Ta, Ti과 같은 Stabilizing element를 첨가시키므로 방지할 수 있다. 이러한 강재로서는 AISI Type 348, 321 S. S. 등을 들수 있으며 보통 안정화 원소의 첨가량은 탄소함량의 5~10배이다. 이와같이 ELC Type austenitic stainless steel은 안심하고 고온부분에 사용할 수 있으며 용접작업 후에도 annealing이 불필요한 강재이다. 그리고 소둔작업은 강재를 균일하게 급속히 annealing temperature (약 1050~1100°C)로 가열한 후 적당한 시간 보지(保持)한후에 반드시 Water quenching으로 급냉하여 예감화를 방지하여야 한다. 만약 심한 급냉에 의하여 변형의 위험성이 있는 복잡한 것들은 air blasting이나 Steam blasting을 한다. 응력제거는 소둔처럼 강재의 강도(強度)을 저하시킬 필요없이 탄성(彈性)을 향상시키고 가공응력(加工應力)을 제거하기 위해서는 저온소둔인 응력제거를 행하여야 한다.

냉간가공(cold cooiking)한 강재를 340~430°C 온도범위로 가열한후 1 Inch 두께 당30분간 Holding 후에 냉각시키면 대부분의 가공응력을 제거하고 항복강도(降服強度)와 탄성한계(彈性限界)를 증가시킬 수 있다.

이러한 방법은 Sensitizing 온도범위 이하에서 행하여야 아무 위험성이 따르지 않으므로 소둔(annealing)보다 많이 행하여지고 있다.

(2) Ferritic stainless steel의 열처리 Austenitic stainless steel과 같이 Ferritic stainless steel도 열처리에 의해서 경화할 수 없으므로 열처리는 응력제거를 위한 annealing 작업뿐이다. Ferritic stainless steel의 소둔작업은 Austenitic grade annealing temperature보다 낮은것이 특색이다. 일반적으로 790~850°C로 가열한후 급냉하는 편이 충격치(impact value)가 증가한다.

(3) Martenitic stainless steel의 열처리 탄소강(carbon steel)이나 저합금강(low alloy steel)처럼 Martenitic stainless Steel은 열처리를 경화할 수 있으며 어떤 경우에는 공구강, 경도정도도 높게 경화처리할 수 있다. 경화처리 후에도 때에 따라서 annealing, stress relieving 처리등 광범한 열처리가 행하여지고 있다. 경화(Hardening) 작업은 High carbon grade 외에는 경화하기 위해서 가열작업중 예열(preheating)할 필요가 없지만 440A, 440B, 440C와 같은 High Carbon grade는 가열도중 약 540°C까지 균일하게 가열하고 나서 790°C까지는 서서히 가열한 후에 소려온도(1000~1100°C)까지 가열하여야 한다. 경화온도에서 적당한 시간동안 보지(保持)한 후에는 반드시 air quenching 하여야 한

다. 만약 water quenching 하면 quenching crack이 되기 때문이다. 그리고 소입(quenching)한 후 소려작업은 반드시 강재가 300°C이라도 냉각된 후에 하여야 한다.

소려(tempering)은 고온보다 저온에서 장시간(보통

1~4시간) 행하는 것이 좋으며 냉간은 공기, 수중, 기름(油中)에서 행하여도 좋다.

이상 불수강의 세가지 열처리에 대하여 설명하였지만 Table 6, 7의 기계적성질은 참조하기 바란다.

Table 6. Annealed Austenitic S. S의 기계적성질

grade	Condition	Tensile Strength (psi)	Yield Strength (psi)	% Elongation in 2"	Rockwell Hardness
301	Annealed	117,000	33,000	68	B85
	25% Cold-Rolled	165,000	127,000(Min)	24(Min)	C38
	45% Cold-Rolled	225,000	200,000(Min)	7(Min)	C46
302	Annealed	94,000	36,000	61	B80
	20% Cold-Rolled	139,000	121,000	22	C29
	50% Cold-Rolled	177,000	151,000	6	C38
304L	Annealed	80,000	30,000	55	B76
316	Annealed	85,000	35,000	55	B80
321	Annealed	87,000	35,000	55	B80
347	Annealed	92,000	35,000	50	B84

Table 7. Annealed Ferritic or Martensitic S. S의 기계적성질

grade	Condition	Tensile Strength (psi)	Yield Strength (psi)	% Elongation in 2"	Rockwell Hardness
410	Annealed	75,000	40,000	30	B82
	180°F QU. 600°F	180,000	140,000	15	C39
420	Annealed	95,000	50,000	25	B92
	1900°F QU. 600°F	230,000	195,000	8	C54
440B	Annealed	107,000	62,000	18	B96
	1900°F QU. 600°F	288,000	270,000	3	C55

7. Stainless steel의 선정(選定)

불수강(不銹鋼)을 사용하는 경우 그 용도에 따라 강종을 선택하려면 그 성질을 충분히 알지 않으면 안된다.

그의 주요한 것은 내식성(耐蝕性), 기계적강도, 냉간가공성, 용접성, 및 피절삭성 등이다. 일반적으로 절삭용 혹은 내마모용으로써 비교적 높은 강도를 요구하는 경우는 내식성이 다소 약하더라도 Martensite계의 Stainless Steel을 정한다.

한편 강도는 어느정도 필요하지만 내식성을 주로 할 경우에는 Ferrite계의 저탄소, 높은 Cr계통의 것이나 Austenite계의 Stainless Steel을 선정한다.

Ferrite Stainless Steel은 일반적으로 500°C 이상으로 온도가 상승하면 기계적 강도가 급격히 저하하며 온

도에 있어서 조립화(粗粒化)하여 취성(脆性)을 나타낼 위험이 있다. 단 내산화(耐酸化)는 Austenite계 Stainless Steel에 떨어지지 않는다.

Austenite계 stainless steel은 500°C이상의 온도에서도 Ferrite계 Stainless처럼 급격히 강도가 저하하지 않고 고온(高溫)에서도 우수한 기계적 성질을 나타낸다.

Table 8. 은 Stainless Steel의 개요를 분류표시한 Stainless Steel의 선정을 명기하였다.

8. 내식성 금속재료의 선정

금속재료의 내식성은 차라리 환경(環境)에 지배되는 것이 금속재료 그것의 특성은 아니다. 따라서 환경에 적당한 금속재료(金屬材料)를 선택하는 것이 중요하다. 사실에 있어서 모든 환경에 대해서 완전한 내식성(耐蝕性)을 발휘할 수 있는 보편적으로 내식적인 금속재

Table 8. Stainless Steel의 선정

	적삭성을 요하는 경우	내식성을 요하는 경우	기계적 강도를 요하는 경우	냉간가공을 요하는 경우	용접성을 요하는 경우
일반기계기구용	416, 430 F 303.	SuS1, 7, 8 405, 431 304, 316, 307	SUS 4, 5, 6 430, 431 301, 302, 305	SUS 7, 8 301 304	SUS 1, 7, 8 304 L 308
내 보 용	51420 (SAE) 51440F(SAE)	SUS 2 420	SUS 3 440A 440B 440C 501	SUS 5.6 302	SUS 5
가열 부품용	303	SUS 9, 12, 13 321, 347	SUS 2, 11, 14 403, 410, 446 430, 309, 310 314, 316 317	SUS 9, 13 321	SUS 9, 13, 16 316 L 209 S 310 S

로는 별로 없다. 금(Au)이나 백금(Pt)이라 할지라도 그것들이 수동태(受動態)에서 보호적인 화합물의 박층(薄層)을 표면에 생성하지 않을 경우에는 부식(腐蝕)을 받게 되는 것이다. 그에 반해서 원소의 에네르기에에서 보일 함유하고 있는 에네르기가 커서 부식되기 쉽다고 생각되는 Aluminium, Chrome등도 표면에 안정한 산화물박층(酸化物薄層)을 생성해서 그 재생(再生)할 수 있는 환경에서는 내식적(耐蝕的)인 것이다. 즉 하나의 금속재료의 내식성은 환경(Environment)에 따라서 발휘되는 것이지 특별한 내식성합금(耐蝕性合金) 또는 내식성 금속재료라고 할 수 있는 것은 없는 것이다. 말하자면 내식성 금속재료는 일반적으로 보아서 많은 환경에 내식성이 있는 것을 개념적으로 말하고 있는 것이다.

시판하는 내식성철합금(耐蝕性鐵合金)이라는 13% Cr, S.S (martensitic stainless steel) 또는 18% CR, S.S(ferritic stainless steel)은 대기중, 수중, 또는 산화성의 질산수용액에는 완전히 견디나 비산화성(非酸化性)의 염산(HCl) 황산(H₂SO₄)등의 수용액에는 완전히 견디는다고는 할 수 없다.

또 동(Cu)이나 동합금(Cu alloy) monel metal (Cu 30%, Ni 70% 합금) Pb등은 희염산 (dil HCl) 희황산 (dil. H₂SO₄)등에는 잘 견디나 질산수용액에는 전혀 견디지 못한다. 연(Pb)은 한마디로 내식성이라고 하는 것은 잘못이며 특히 내황산적(耐黃酸的)이라고 하는 것이 타당한 것으로 사료된다.

9. 결론(結論)

금속부식(金屬腐蝕)은 금속제품의 사용기간을 단축

한다. 더 한층 그의 단축은 불필요한 금속표면에 있어서의 화학변화를 원인으로 하면 전혀 무가치하며 사용에 따르는 마멸이라든가 피로현상에 의한 파괴와는 위치가 다른 것이다.

금속제품을 만드는 금속체(金屬體)의 부식에 의하여 그의 기계적성질은 약화되지만 특히 국부적인 부식에 의한 파괴와는 예기하지 않을 때에 일어나는 것이다. 금속방식(金屬防蝕)은 금속제품의 사용기간을 연장하며 파괴의 위험을 피하고 시간적, 경제적 손실을 감소하며 생산성(生産性)을 향상하기 때문에 필요하다. 특히 철제품(鐵製品)의 경우에는 그의 보관과 운송의 사이에 있어서의 발청(發錆)에 의한 상품가치와 성능의 저하를 없애기 위한 방청(防錆)은 대단히 중요한 것이다. 또한 실제에 있어서 금속부식에 의한 회수, 불가동해되는 금속량(金屬量)도 무시할 수 없는 것이다. 재공과 더불어 감소되어가는 금속원자 확보라는 입장에 있어서도 금속방식(金屬防蝕)의 필요성이 더욱 필요하게 되었다. 금속방식(金屬防蝕)의 목적은 금속제품(金屬製品)을 구성하는 금속체의 부식에 의한 소모를 억제하고 제품전체의 파괴가 혹은 연장시켜서 금속제품의 가치와 성능을 보존하며 사용기간을 길게 연장할 수 있다는 것이다. 금속방식을 행하는 합리적인 방법과 수단을 총괄해서 방식기술(防蝕技術)이라 하고 또한 방식의 방법과 수단을 결정하고 그것을 끊임없이 계속하고 그것을 효과적으로 실시해서 행하는 것을 방식관리(防蝕營理)라 하며 부식의 문제에 대하여서는 금속재료의 취급과 적합한 선택이 중요한 것이다. 그래서 여기서는 내식성 금속재료에 대한 Stainless Steel에 대해서만 논하였고 비철금속(非鐵金屬)에 대한 내식성 금속재료

는 지면관계로 생략하기로 한다.

참 고 문 헌

1. 金屬防蝕技術の實際(山木洋一)
2. スランソス鋼便覽(長谷川正義)
3. 金屬熱處理技術便覽(日刊工業新聞社)
4. KOCO 石油技術
5. Metal Properties (ASME Hand Book)
6. Metal Hand Book
7. Structure and properties of alloys