한국부식학회지
J. Corros Sci. Soc. of Korea
Vol. 21, No. 1, Mar., 1992
〈研究論文〉

AISI 304 스테인리스강의 예민화정도와 부동태파괴 전위에 미치는 질소의 영향

崔漢喆 金明守* 李昊宗** 李烘根*** 金官烋
전남대학교 공과대학 금속공학과
*산업과학기술연구소 전기도금연구실
**순천대학교 공과대학 금속공학과
***한국원자력 안전기술원

Effects of Nitrogen on the DOS and the Passive Film Breakdown Potential of AISI 304 Stainless Steel

Han-Cheol Choe,* Myung-Soo Kim,** Ho-Jong Lee,*** Hong-Geun Lee, Kwan-Hyu Kim
Dept. of Metallurgical Engineering, Chonnam National Univ., Kwangju, 500-757
** Electroplating Lab., RIST, Kwangyang, 544-090*
*** Dept. of Metallurgical Engineering, Suncheon National Univ., 540-070*
**** Korea Institute of Nuclear Safety, Daejeon, 305~353*

Effects of nitrogen on the degree of sensitization (DOS) and the passive film breakdown potential (Eb) of AISI 304 stainless steel were studied by potentiostat. AISI 304 stainless steel samples containing 0.02 ~ 0.10wt% nitrogen were sensitized by heat treatment at 650°C. The DOS was measured using the double-loop reactivation method of the electrochemical potentiodynamic reactivation (EPR) test with the potential scan rate of 150 mV/min in the electrolyte of 0.5M H_2SO_4 + 0.01M KSCN solution at 25°C. The passive film breakdown potnetial (Eb) and repassivation potential (Er) were detected by using the cyclic potentiodynamic polarization test (CPPT) in 0.5M HCl solution at 25°C. In addition, corrosion morphologies were observed by SEM and optical microscope. It was found that nitrogen additions up to 0.1wt% decreased DOS and increased Eb and Er of AISI 304 stainless steel, whereas the increasing sensitization time increased the DOS and decreased Eb and Er. The corrosion morphologies showed severe pits and intergranular attacks in the samples of low nitrogen content and high DOS.

1. 서 론

스테인리스강이 열영향(500~900℃)을 받으면 입계부식과 공식을 초래하며 이는 응력하에서 입계응력부식(intergranular stress corrosion cracking : IGSCC)[1,2]과 입내응력부식(transgranular stress corrosion cracking : TGSCC)[3,4]의 원인이 되어 스테인리스강 본래의 내식특성을 잃게 된

다. 여기에서 가장 문제되는 것이 $M_{23}C_6$형의 탄화물로서 이것이 입계나 입내에 석출됨에 따라 matrix사이에 Cr 농도차를 갖는 Cr결핍대(Cr depleted zone : CDZ)[5]가 생기게 되고 이 부위가 부식에 민감하게 된다. $M_{23}C_6$형성을 유발시키는 원소는 탄소이므로 종래에는 저탄소 스테인리스강을 사용하여 내식성을 향상시켜 왔으나 기계적성질의 저하 때문에 최근에는 질소를 첨가시켜 이를 개선하려는 노력이 시도되고 있다. 질소는 $M_{23}C_6$의 핵생성이나 성장을 억제하므로서 Cr의 활동도를 변화시켜 예민화를 방지하며 부식저항의 증가효과는 Mo이 공존할때 더 뚜렷하다[6]고 되어 있으나 Mo가 첨가되지 않은 304 스테인리스강이 장시간 예민화되었을 때 예민화정도와 부동태파괴전위 및 재부동태화전위를 조사하여 부식특성에 미치는 질소의 영향에 대한 보고는 많지 않다.

따라서 본 연구에서는 0.02~0.10wt% 범위의 질소를 함유한 AISI 304 스테인리스강을 대상으로 하여 질소가 부식특성에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실 험 방 법

본 연구에서 사용한 시편은 내부응력이 없도록 준비한 10×10×1.0㎜두께의 AISI 304스테인리스강판으로 화학조성은 Table 1과 같으며 이를 10^{-6}torr정도의 분위기에서 열처리하여 사용하였다. 열처리조건은 Fig. 1과 같으며 1050℃에서 1시간 균질화 처리후 0℃의 물에 급랭하고 이를 다시 650℃에서 3시간, 5시간 및 10시간 예민화시킨 다음 동일한 진공분위기에서 공랭하였다. 본 연구에서는 질소를 0.026wt% 함유한 시편은 2N, 0.052wt%의 경우는 5N 및 0.100wt%는 10N으로 분류하였으며 예민화 시간에 따라서는 3시간처리한 시편은 3S, 5시간 처리한 경우는 5S 및 10시간의 경우는 10S로 표시하였다.

질소함량이 DOS에 미치는 영향을 조사할 목적으로 Fig. 2와 같이 0.5M H_2SO_4+0.01M KSCN

Table 1. Chemical Composition of the Samples (wt.%)

	N	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Cu	Fe
2N	0.026	0.044	18.34	8.82	0.10	1.23	0.12	Bal.
5N	0.052	0.050	18.18	8.62	0.10	1.21	0.11	Bal.
10N	0.100	0.045	18.29	8.60	0.10	1.23	0.12	Bal.

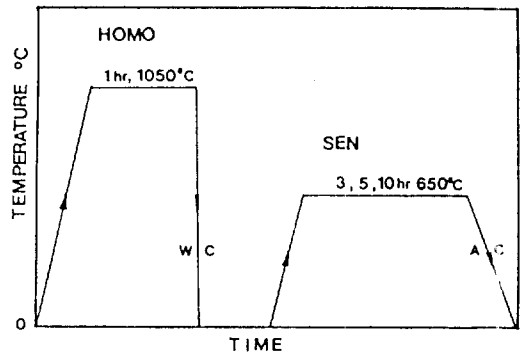

Fig. 1 Cycles of heat treatment for solution and sensitization.

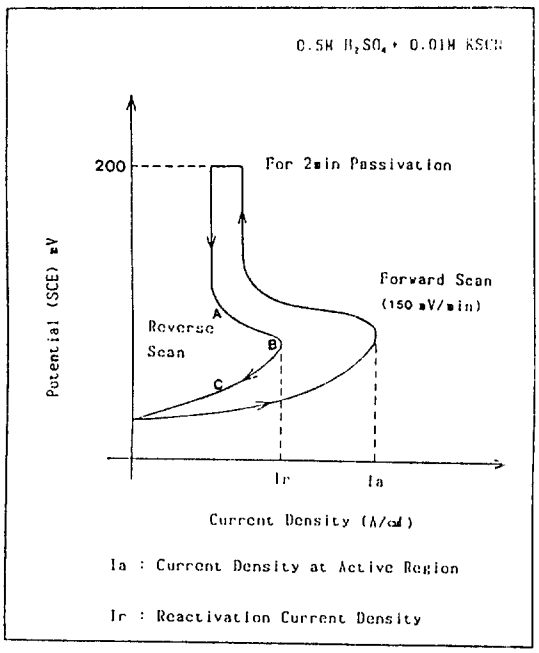

Fig. 2. Schematic diagram of the EPR.

혼합용액에서 150mV/min.의 potential scan rate로 200mV까지 forward scan을 행한후 2분동안 부동태피막을 형성시키고 다시 같은 potential scan rate로 reverse scan 시켜 얻은 곡선으로 부터 Ir(reactivation current density)과 Ia(current density at active region)를 구하고 Ir/Ia×100으로 DOS값을 측정하였으며, 재활성화시험과정에서 형성된 전하량은 Fig. 2의 면적 ABC[6]로서 DOS에 비례함을 이용하여 질소함량이 DOS에 미치는 영향을 비교 검토하였다.

EPR(electrochemical potentiokinetic reactivation)시험이 끝난 시편은 주사전자현미경을 통하여 입계부식거동을 조사하였다.

질소함량이 Eb와 Er에 미치는 영향을 알아 보기 위하여 0.5M HCl 전해액에서 150mV/min.의 potential scan rate로 Emax까지 forward scan을 행한후 같은 potential scan rate로 reverse scan 시킨 다음 부동태영역과 만나는 점에서 부식실험을 중지하였으며 질소함량이 증가함에 따라 공식 저항에 미치는 영향을 Eb와 Er값으로 조사하는 Fig. 3과 같은 CPPT(cyclic potentiodynamic polarization test)방법을 사용하였다. 여기서 사용한 Emax는 활성태 영역에서 최대 전류밀도(Ic)와 비슷한 범위인 10^{-3}A/cm²일때의 전위값이며 CPPT시험이 끝난 시편은 광학현미경의 Normalski pattern을 사용하여 공식거동을 조사하였다.

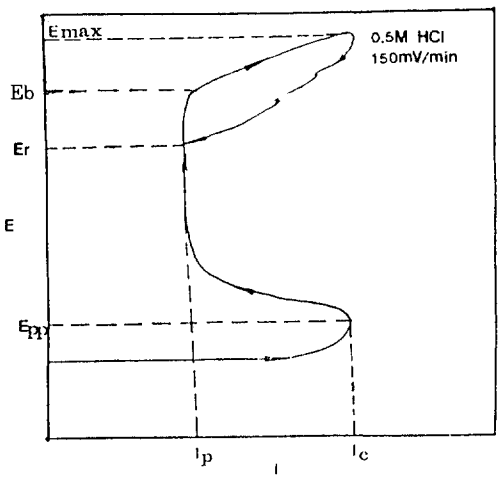

Fig. 3. Schematic diagram of the CPPT.

3. 결과 및 고찰

3. 1. DOS에 미치는 질소함량 및 예민화 시간의 영향

Fig. 4는 질소함량이 다른 시편을 650℃로 3시간동안 예민화처리한후 0.5M H_2SO_4+0.01M KSCN의 혼합용액에서 150mV/min.의 potential scan rate로 얻은 EPR시험 결과이다. 여기에서 보면 질소함량이 2N인 경우에는 Ia값이 0.30×10^{-1}A/cm²을 나타내고 Ir값은 1.10×10^{-3}A/cm²이며 질소함량이 더 많은 5N은 Ia가 0.1×10^{-1}, Ir이 2.70×10^{-4}A/cm²을, 질소함량이 10N인 경우에는 Ia가 0.90×10^{-2}, Ir은 1.30×10^{-4}A/cm²을 각각 나타내고 있다. 이와같이 동일한 예민화온도 구간에서도 질소함량이 증가함에 따라 Ia값과 Ir값이 감소함을 알 수 있는데 Ia값의 감소는 OH 확산에 관계[7]되기 때문이라고 알려져 있다. 질소함량 증가가 전류밀도를 감소시키는 기구에 대해서는 논란이 많으나 주로 Mo과 공존하는 경우

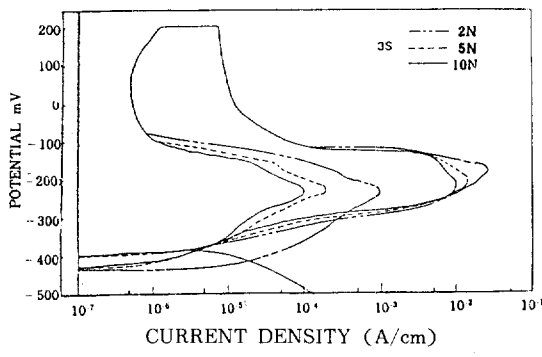

Fig. 4. EPR curves for 3hr sensitized AISI 304 stainless steel with various nitrogen contents in 0.5M H_2SO_4+0.01M KSCN solution at 25℃.

질소와의 상승효과(synergistic effect)[8]에 의한 것으로 설명되고 있다. 그러나 본실험에서 사용한 시편은 AISI 304 스테인리스강이므로 예민화 과정에서 질소가 입계에 형성되는 $M_{23}C_6$형 탄화물의 핵생성 및 성장을 억제[9, 10]하는데 기여하므로서 계면근처의 matrix부위에서 Cr농도를 증가시키는 효과때문인 것으로 생각된다. 또 Ir/Ia ×100값을 이용하여 DOS를 구해 보면 2N의 경우는 3.6, 5N의 경우는 2.7을, 10N시편은 1.5를 나타내어 같은 예민화시간 동안이라도 질소함량이 10N인 시편에서 예민화 감소 효과가 크게 나타남을 알 수 있다. 이와 같이 질소가 증가 할수록 입계부식이 감소되므로 IGSCC에 대한 민감성의 둔화를 예측할 수 있다. 또한 예민화정도를 reactivation test동안 측정된 전하량[6]으로 산정할 수도 있는데 이때 전하량은 곡선의 면적이다. 거시적인 이 방법은 Fig. 2에서와 같이 ABC 면적이 DOS에 비례함을 비교해볼때 질소함량의 증가에 따라 DOS는 감소함을 확인할 수 있다.

Fig. 5는 5시간 예민화한 후 0.5M H_2SO_4+0.01M KSCN의 혼합용액에서 potential scan rate를 150mV/min.로 하여 얻은 EPR시험 결과이다. 여기에서 보면 2N의 Ia는 0.50×10^{-1}이며 Ir은 2.90×10^{-3}A/cm²이고 5N은 Ia가 0.3×10^{-1}, Ir이 1.20×10^{-3}/Acm², 10N의 경우는 Ia가 0.10×10^{-1}, Ir은 3.30×10^{-4}A/cm²을 각각 나타내고 있어 예민화시간이 5시간으로 증가하므로서 Fig. 4에서 보다 질소의 효과가 크게 나타나고 있다. 즉 예민화 시간이 길어짐에 따라 Ia와 Ir이 전반적으로 증가하며 활성태구간에서 임계전류밀도(Ia)가 크게 증가함을 보이고 있다. 이는 예민화과정에서 $M_{23}C_6$가 증가[11]되어 그 site가 선택적으로 SCN^-에 의해 침식받았기 때문이다. 또 Ir/Ia×100값을 이용하여 DOS를 구해 보면 2N의 경우는 5.8로 Fig. 4에서 3시간 예민화한 경우인 3.6보다 2.2정도 증가하였으나 5N의 경우는 4.2로 3S의 2.7보다 DOS가 1.5증가되어 질소효과가 나타남을 알 수 있고 질소함량을 0.10wt%로 증가시킨 10N 시편은 3.3을 나타내어 예민화시간이 증가함으로서 DOS는 증가하지만 같은 예민화조건에서 질소함량이 10N인 시편의 경우가 DOS가 가장 낮음을 알 수 있다. 또 ABC면적도 3S경우보다는 넓어 졌지만 같은 5S조건에서는 질소함량이 10N인 시편이 가장 좁게 나타나 있다.

Fig. 6은 예민화시간을 더 증가시켜 10시간으로한 후 0.5M H_2SO_4+0.01M KSCN의 혼합용액

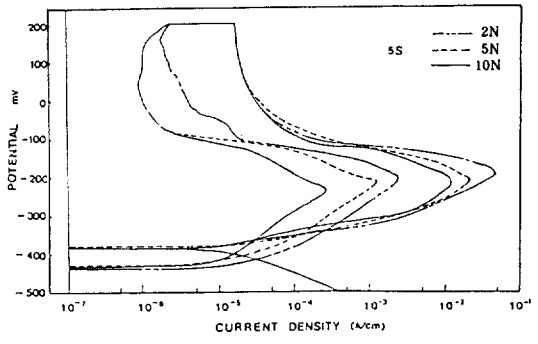

Fig. 5. EPR curves for 5hr sensitized AISI 304 stainless steel with various nitrogen contents in 0.5M H_2SO_4+0.01M KSCN solution at 25℃.

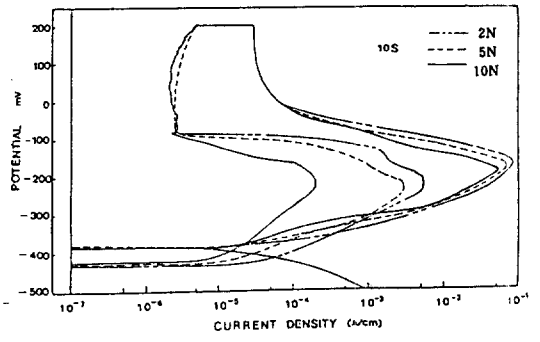

Fig. 6. EPR curves for 10hr sensitized AISI 304 stainless steel with various nitrogen contents in 0. 5M H_2SO_4+0.01M KSCN solution at 25℃.

에서 potential scan rate를 150mV/min로 하여 얻은 EPR시험 결과이다. 여기서도 2N의 경우 Ia는 0.90×10^{-1}을 보이며 Ir값은 7.00×10^{-3}A/㎠이다. 한편 5N은 Ia가 0.70×10^{-1}, Ir이 4.10×10^{-3}A/㎠이며 10N의 경우 Ia가 0.60×10^{-1}, Ir은 2.80×10^{-4}A/㎠을 각각 나타내 예민화 시간이 10시간으로 증가되었을 때가 5시간의 경우보다는 질소의 효과가 더 크게 나타나며 임계전류밀도 역시 크게 증가하여 입계에 탄화물이 많이 석출되어 있음을 예측할 수 있다. 또 Ir/Ia×100 값을 이용하여 DOS를 구해 보면 2N의 경우는 7.8로 5S경우의 5.8보다 2.0정도 증가하였으나 5N의 경우는 DOS가 5.9로 5S의 4.2보다 1.7정도 증가되어 질소효과가 크게 나타남을 알 수 있고 질소함량을 0.10wt%로 증가시킨 10N 시편은 5S경우보다 1.5정도 증가하였다. 또한 전하량을 나타내는 면적도 3S나 5S에 비해 10S의 경우가 상당히 넓어 예민화정도가 증가되나 질소함량에 따라 그 정도가 둔화함을 알 수 있다.

Table 2는 각 시편에 대한 EPR시험 결과를 종합하여 나타낸 것으로 여기서 보면 Ia와 Ir값은 질소함량이 증가 할수록 감소하며 예민화시간이 길어질수록 증가함을 알 수 있다.

Table 2. EPR Results for AISI 304 Stainless Steel

SEN	N	Ir (A/㎠)	Ia (A/㎠)	DOS (Ir/Ia×100)
3S	2N	1.10×10^{-3}	0.30×10^{-1}	3.6
	5N	2.70×10^{-4}	0.10×10^{-1}	2.7
	10N	1.30×10^{-4}	0.90×10^{-2}	1.5
5S	2N	2.90×10^{-3}	0.50×10^{-1}	5.8
	5N	1.20×10^{-3}	0.30×10^{-1}	4.2
	10N	3.30×10^{-4}	0.10×10^{-1}	3.3
10S	2N	7.00×10^{-3}	$0.90\times'0^{-1}$	7.8
	5N	4.10×10^{-3}	0.70×10^{-1}	5.9
	10N	2.80×10^{-4}	0.60×10^{-1}	4.8

Fig. 7은 질소 함량에 따른 DOS의 변화를 나타낸 것으로 10시간 예민화한 경우의 기울기가 제일 크게 나타나 질소의 함량에 따른 효과가 현저하게 증가하고 있음을 알 수 있다.

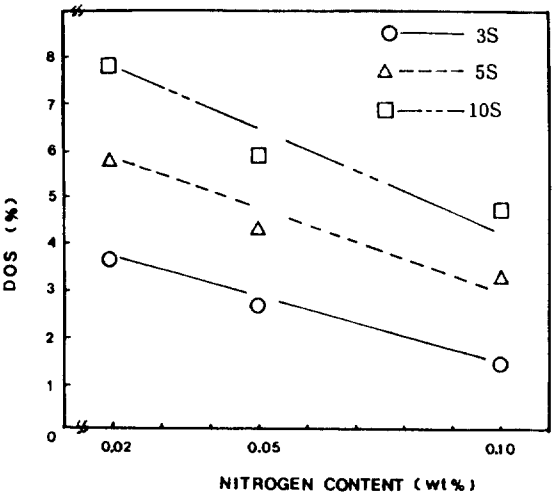

Fig. 7. Effect of N content on DOS of AISI 304 ss.

3. 2 EPR시험후 주사전자현미경에 의한 입계부식 morphology

Photo. 1은 EPR시험후 각시편의 전자현미경사진을 질소함량과 예민화 시간별로 배열해 놓은 것으로서 동일한 예민화처리시간에서도 질소함량이 증가함에 따라 입계부식이 현저히 감소하고 있음을 보이고 있다. 이는 EPR시험에서 얻은 곡선의 결과와는 물론, DOS값과도 잘 일치 된다. 즉 질소는 입계부위에서 $Cr_{23}C_6$의 핵생성을 저지하며 석출탄화물과 기지조직의 계면에서 Cr 함량을 증가시키고 질소함량에 따라 Bulk Dc,[12] 가 감소하므로서 CDZ의 폭이 좁아져 입계부식이 감소한 것으로 생각되며 0.16wt%의 질소까지는 Cr_2N을 거의 형성하지 않는다는 보고[13]로부터 주로 탄화물 형성에 의한 것임을 알 수 있다.

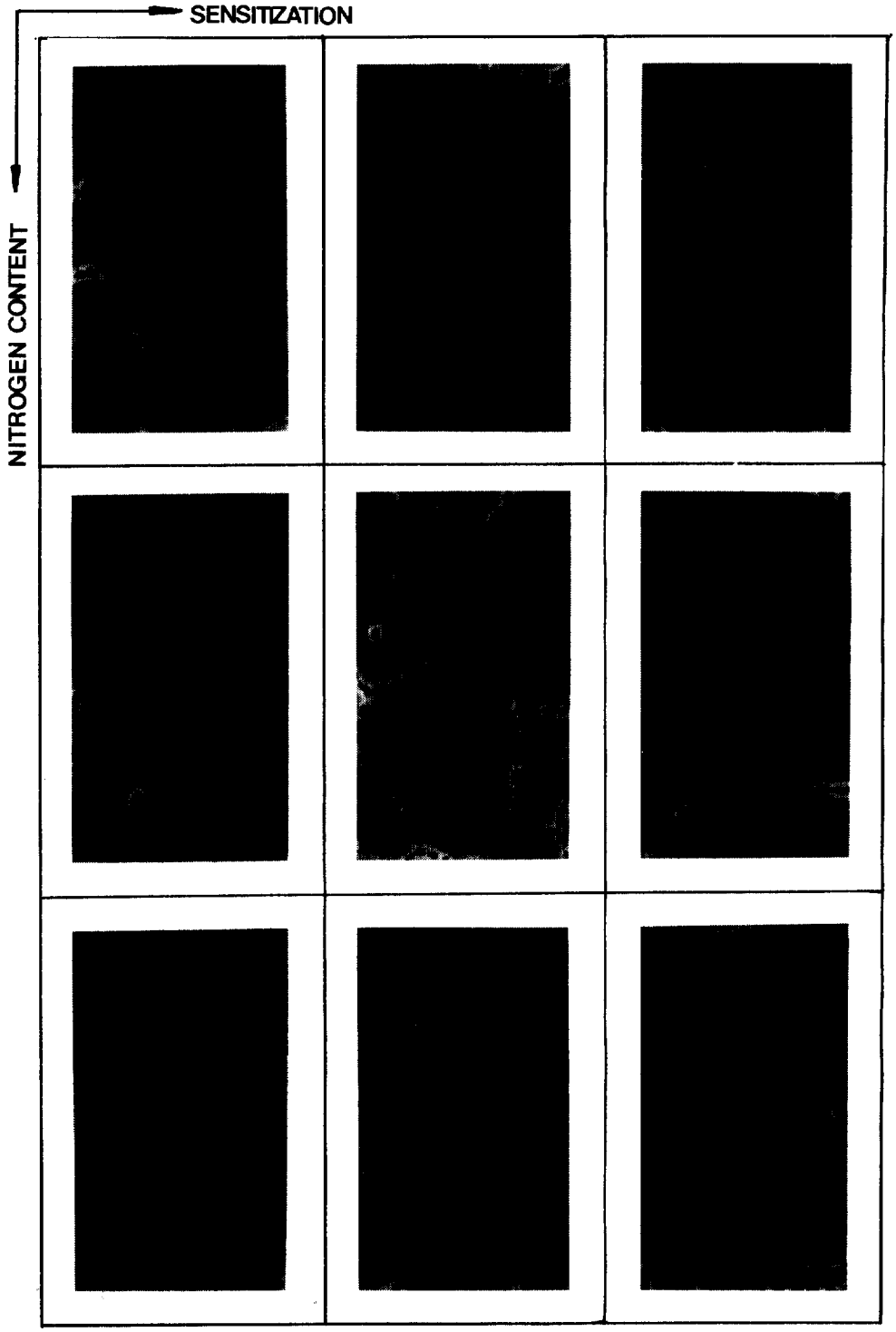

Photo.1. Scanning electron micrographs showing intergranular corrosion behavior after EPR testing in 0.5M H_2SO_4 + 0.01M KSCN solution at 25℃.

3.3 부동태파괴 및 재부동태화 전위에 미치는 질소함량과 예민화시간의 영향

Fig. 3은 3시간 예민화시킨 경우에 질소함량이 부동태파괴 전위와 재부동태화 전위에 미치는 영향을 조사하기 위하여 0.5M HCl용액에서 150mV/min의 potential scan rate로 Emax까지 forward scan을 행한 후 같은 potential scan rate로 reverse scan시킨 다음 부동태영역과 만나는 점에서 부식실험을 중지하여 얻은 CPPT곡선이다. 여기에서 보면 Eb 값은 2N의 경우 40mV, 5N은 70mV, 10N은 200mV이며 각각의 Er값은 2N이 25mV, 5N은 40mV, 10N은 100mV를 나타내 동일한 시간의 처리에서도 질소함량이 증가함에 따라 부동태파괴 전위값이 상당히 증가함을 알 수 있다. 이는 부식이 진행하는 동안 질소가 금속과 산화물의 경계에 축적되어 Cr의 용출과 확산을 억제한 결과 크롬이 부동태피막내에 보존[14]되기 때문이며 표면층 부위나 부동태피막에서 음이온 선택층을 형성함으로서 부동태피막 형성을 촉진[15, 16]하였을 뿐만아니라 예민화시킨 시편이므로 $Cr_{23}C_6$의 석출이 억제된 결과로 생각된다. 이로부터 질소가 첨가되면 재부동태화를 쉽게 할 수 있어 Er값이 증가된 것으로 판단된다.

Fig. 9는 5시간 예민화처리한후 Fig. 8의 경우와 같이 실험하여 얻은 곡선이다. 여기에서 보면 2N의 경우 Eb값은 3S 시편의 것에 비해 20mV가 감소한 20mV를, 5N도 역시 70mV에 비해 20mV가 감소한 50mV를, 질소함량이 가장 많은 10N은 3S의 200mV 보다 120mV가 감소한 80mV를 각각 보이며 이로 부터 예민화가 처리시간이 길어짐에 따라 내공식에 대한 질소효과가 크게 나타나지 않음을 알 수 있다. Er은 2N이 3S의 25mV보다 115mV가 감소한 −90mV을, 5N은 40mV보다 110mV 감소한 −70mV을, 10N은 100mV보다 90mV가 감소한 10mV를 각각 나타내 이역시 예민화시간이 길어지면 질소의 효과는 크지 않음을 알 수 있다.

Fig. 10은 예민화 시간을 10시간으로 증가시켰을 때의 질소영향을 조사하기 위하여 앞에서와 동일한 방법으로 실험하여 얻은 CPPT곡선이다. 여기에서 볼때 Eb값은 2N의 경우 5S 시편의 것에 비해 45mV가 감소한 −25mV, 5N의 경우는 5S의 50mV보다 60mV가 감소한 −10mV,

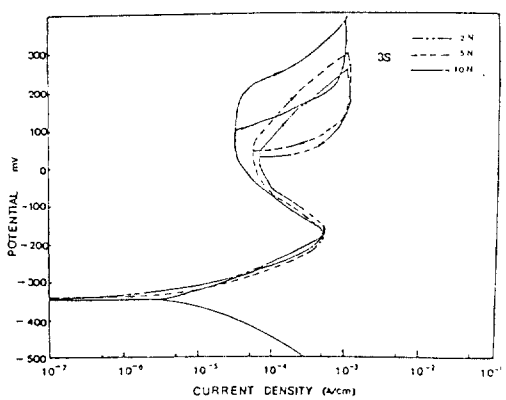

Fig. 8. CPPT curves for 3hr sensitized AISI 304 stainless steel with various nitrogen contents in 0.5M HCl solution at 25℃.

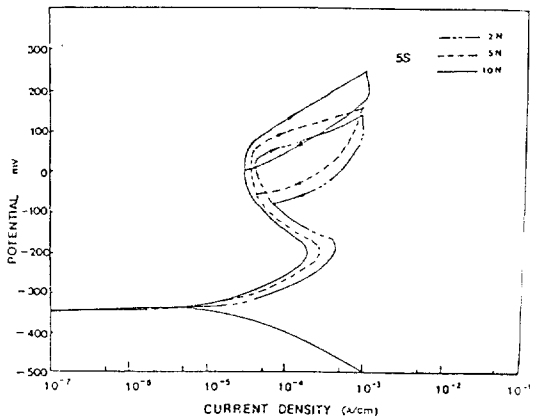

Fig. 9. CPPT curves for 5hr sensitized AISI 304 stainless steel with various nitrogen contents in 0.5M HCl solution at 25℃.

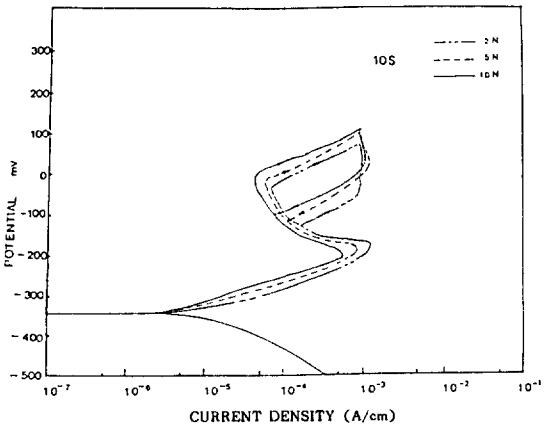

Fig. 10. CPPT curves for 10hr sensitized AISI 304 stainless steel with various nitrogen contents in 0.5M HCl solution at 25℃.

10N은 5S의 80mV보다 75mV가 감소한 5mV를 각각 보이고 있다. 따라서 질소함량이 많아질수록 부동태파괴 전위가 높으며 예민화처리시간이 길어질수록 그 값은 감소되고 있다. Er값은 2N이 3S의 −90mV보다 35mV가 감소한 −125mV를, 5N은 −70mV보다 40mV감소한 −110mV을, 10N은 10mV보다 100mV가 감소한 −90mV를 각각 나타내고 있어 Er값도 질소함량에 따라 증가하나 예민화시간이 길어짐에 따라 질소의 효과는 크지 않음을 알 수 있는데 이는 탄화물의 석출로 인해 많은 pit가 형성되었기 때문일 것으로 생각된다.

Table 3은 CPPT곡선으로부터 얻은 data를 정리한 것으로 Eb와 Er은 질소함량이 증가할 수록 높은 값을 보이나 예민화 시간이 길어짐에 따라 감소함을 알 수 있다.

Fig. 11은 예민화 시간이 증가된 시편의 질소함량에 따른 부동태파괴전위의 변화를 나타낸 것으로 3S시편의 경우 질소함량에 따라 Eb가 크게 증가하나 5S 및 10S의 경우는 많은 석출물의 영향으로 인해 증가경향이 크지 않다.

Table 3. CPPT results for AISI 304 Stainless Steel

SEN	N	Eb(mV)	Er(mV)
3S	2N	40	25
	5N	70	40
	10N	200	100
5S	2N	20	−90
	5N	50	−70
	10N	80	10
10S	2N	−25	−125
	5N	−10	−110
	10N	5	−90

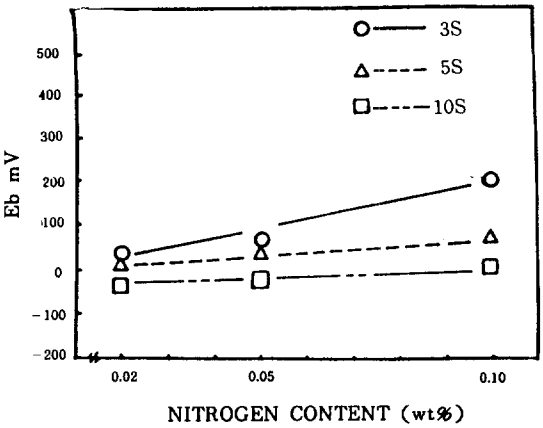

Fig. 11. Effect of N content on the breakdown potential Eb.

Fig. 12는 예민화 처리 시간이 길어진 경우 질소함량에 따른 재부동태화전위의 변화를 나타낸 것이다. 여기에서 보면 3S와 5S의 경우는 질소함량의 증가에 따라 Eb와 비슷한 기울기로 증가하나 10S의 경우는 많은 석출물의 영향으로 인해 재부동태화가 어려워 기울기의 변화가 거의 일정하게 나타난 것으로 생각된다.

Fig. 13은 앞의 EPR시험에서 구한 DOS변화에 따른 Eb의 변화를 나타낸 것으로 질소함량이 많은 10N의 경우가 질소함량이 적은 것에 비해 DOS의 변화에 따라 큰 Eb값을 나타내고 있음을 알 수 있다.

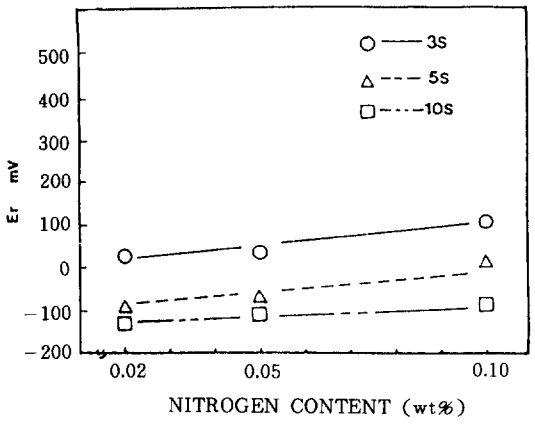

Fig 12. Effect of N conent on the repassivation potential Er.

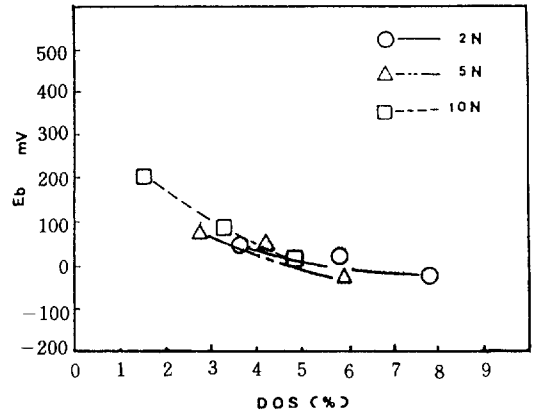

Fig. 13. Effect of DOS on the breakdown potential with various contents.

3. 4 CPPT후 광학현미경에 의한 공식 morphology 관찰

Photo.2는 질소함량이 공식 morphology에 미치는 영향을 조사한 것으로, 여기에서 보면 3시간 동안 예민화시킨 경우 질소함량이 증가함에 따라 공식의 수와 크기가 줄어들며 또 예민화시간이 증가 할수록 공식은 주로 입계부위에서 관찰될 뿐만 아니라 그 크기와 수도 크게 증가하였는데 이는 CPPT 결과와 잘 일치하고 있다.

4. 결 론

AISI 304 스테인리스강의 예민화정도와 부동태파괴전위에 미치는 질소의 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) AISI 304 스테인리스강은 질소함량이 0.02에서 0.10wt%로 증가함에 따라 예민화 정도가 둔화하며, 예민화처리시간이 길어지면 증가한다.

2) EPR시험후의 주사전자현미경 사진 고찰결과, 예민화가 증가하고, 또 질소함량이 감소하면 입계부식이 심하게 나타난다.

3) Eb와 Er은 질소함량이 많아질수록, 예민화시간이 짧을 수록 증가하며 질소함량이 0.10wt%일때 Eb는 가장 높은 값을 나타내나 이때의 예민화정도는 가장 낮은 값을 보인다.

4) CPPT후에 나타나는 공식은 질소함량이 증가할수록, 예민화시간이 짧을수록 현저히 감소하며 주로 입계부위에서 발생한다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 '89 기초연구비에 의하여 수행된 연구의 일부로서 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. H. Uhlig and R. A. White, Trans. ASM **56,** (1956) 866
2. S. Barnartt and D. Van Rooyzn, J. electrochem. soc., **109,** (1962) 343
3. S. Szklarska-Smialowska and G. Cragnolino Corros., **36,**(1980) 653
4. P. L. Andresen et al, Corros., **38,** (1982) 53
5. E. C. Bain, R. H. Aborn, J. J. B Rutherford, Trans. Amer. Soc. Steel Treat., **21,** (1933) 481
6. R. Beneke and R. F. Sandenbergh, Corros. Sci., **29,**(1989) 534
7. J. M West, Electrodeposition and corrosion processes, VNR, London, (1971) 86

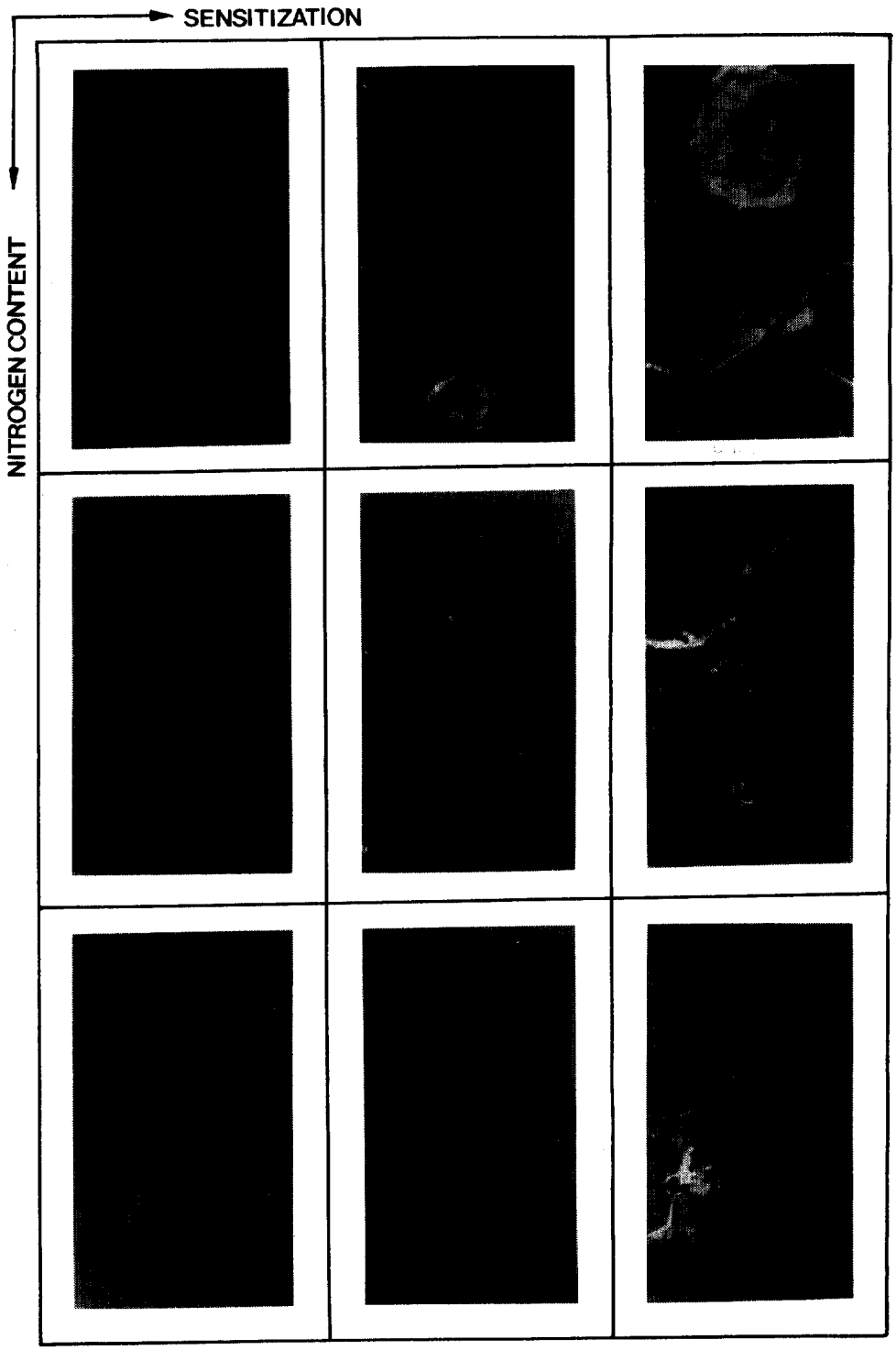

Photo. 2. Representative microstructures following the CPPT.

8. R. A. Mulford, E. L. Hall, C. S. Briant, Corros., **39**, (1983) 132
9. A. J. Sedriks, Corros., **42**, (1986) 376
10. C. L. Briant, R. A. Mulford, E. S. Hall, Corrosion, **38**,(1982) 468
11. 최한철, 김관휴, 대한금속학회지, **24**, (1986) 48
12. H. S. Betrabet, K. Nishimoto et al, Corros., **43**, (1987) 77
13. T. A. Mozhi, W. A. T Clark et al, Corros., **41**, (1985) 555
14. Y. C. Lu, et al., J. Electrochem. Soc., Vol. 130, No. 10, (1983) 1774
15. S. J. Pawel et al, Corros., **45**, (1989) 125
16. 김영식, 박용수, 한국부식학회지, **18**, (1989) 97