

AISI 304강과 AISI 430강의 부식 및 기계적 특성에 미치는 결정립 크기와 상의 영향

이 윤 주·김 영 식*·박 용 수**

산업과학기술연구소 용융도금 연구실

안동대학교 재료공학과* 연세대학교 금속공학과**

Effects of Grain Size and Phase on Corrosion Resistance and Mechanical Properties of AISI 304 and AISI 430 Alloys

Yun Ju Rhee · Young Sik Kim* · Yong Soo Park**

Hot dip galvanizing lab., RIST, 544-090, Kwangyang

*Dept. of materials engineering, Andong National University, 760-749, Andong**

*Dept. of metallurgical engineering, Yonsei University, 120-749, Seoul***

The aim of this work is to investigate effects of grain size and phase on the corrosion resistance and mechanical properties of commercial austenitic AISI 304 alloy and ferritic AISI 430 alloy that have been treated at high temperature.

The grain growth rate of the ferritic alloy is higher than that of the austenitic alloy with heat treatment. The mechanical strengths of the alloys decreased, but the anodic polarization behaviors were improved with an increase in the grain size. The effects of the grain size and the phase on stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement behavior were evaluated and discussed as well.

1. 서 언

1900년대 초에 개발된 스테인리스강은 다른 강종에 비해 뛰어난 내식성과 기계적 성질때문에 화학플랜트, 정유공장, 발전소 등의 기간 산업 분야와 미려한 외관때문에 건축 내외장재로 각광을 받고 있으며 그 수요도 꾸준히 증가하고 있다.

그러나 내식성의 측면에서 볼 때 우수한 스테인리스강도 몇몇 가지의 부식에 대해서는 민감한 것으로 나타나고 있다. 특히 본 논문에서 검토할 응력 부식 균열(SCC)과 수소 취성(HE) 거동은 합금계에 따라서 서로 다른 거동을 보이고 있는데, 오스테나이트계 스테인리스강은 고온의 염화물 환경 하에서 SCC에 매우 민감하나 페라이트계

스테인리스강은 같은 환경에서의 SCC에 대해 저항성이 큰 것으로 알려져 있다.^{1,2)} 또한 페라이트계 스테인리스강은 HE에 대한 저항성이 작으며, 오스테나이트계 스테인리스강은 HE에 대한 저항성이 높은 것으로 알려져 있으나 페라이트계 스테인리스강에 대한 수소 취성 연구만큼 오스테나이트계 스테인리스강에 대한 연구가 그리 많지 않아 논란의 여지가 많이 남아 있다.³⁾

한편 결정입계는 인접하는 금속 결정 사이의 경계 지역으로서, 순수한 금속에서는 이 지역의 높은 에너지에도 불구하고 활성도가 그리 크지 않으나, 입계에서 조성이 불균일하게 되면 부식의 측면에서 중요한 지점이 된다. 예를 들면, 예민화된 스테인리스강의 입계 부식이나 입계 균열, 그리고 공식에 대한 핵생성처 등을 생각할 수 있으며, 이는 입계와 인접 결정 간의 갈바닉 전지를 형성하기도 한다. 그런데 이러한 입계는 결정립 크기에 의존하고 있는데, 결정립이 클수록 입계의 면적은 감소하게 된다. 또한 결정립의 크기는 용접이나 열처리 등으로 인한 재결정에 의해서 성장하기도 한다. 기계적 성질에 미치는 결정립 크기의 영향은 Hall-Petch의 실험식으로 널리 알려져 있다.^{4,5)} 그러나 부식 특성에 미치는 영향에 대해서는 그 효과가 작은 것으로 알려져 있고,⁶⁾ SCC에 미치는 결정립 크기의 영향에 대한 연구는 조금 보고되었으나^{5, 7, 8, 9)} HE에 미치는 영향에 대해서는 거의 전무한 실정이며, 결정립 미세화를 통한 여러 성질의 변화에 대한 연구는 많이 행해지고 있으나 결정립 성장에 대한 연구는 그리 많지 않은 실정이다.

따라서 본 연구에서는 오스테나이트계 및 페라이트계 스테인리스강의 상용 합금인 AISI 304와 AISI 430을 실험 합금으로 하여 고온 열처리에 따른 결정립 성장이 가지 조직에 따라 응력 부식 균열과 수소 취성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

2. 연구방법

2.1 시편의 제작 및 조직 관찰

본 연구에 사용된 시편은 판상(두께 2mm)의 상용 AISI 304합금 및 AISI 430합금으로서 그 화학 조성은 표 1과 같다. 결정립 크기를 성장시키기 위하여 진공 분위기 하에서 열처리를 하였다. 두 합금 모두 열처리온도는 1,100°C, 열처리 시간은 10분에서 3시간까지 행하였으며, 페라이트계 스테인리스강은 1,000°C 이상의 고온에서 열처리를 할 경우 상온에서의 인성과 연성이 급격히 감소하는 고온 취성 현상이 발생할 가능성이 있으므로^{10, 11)} 이에 대한 효과를 제거하기 위하여 900°C에서 30분간 다시 열처리를 하여 주었다.¹¹⁾

Table 1. Chemical Compositions of the Stainless Steel Specimens(w/o)

Specimen	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	P	S	Fe
AISI 304	0.03	17.95	7.91	0.25	1.25	0.42	0.01	0.03	Bal.
AISI 430	0.06	17.31	tr.	tr.	0.13	0.42	0.015	0.03	Bal.

위의 과정으로 제작한 시편의 미세 조직을 관찰하기 위하여 Glyceregia(10ml HNO₃+20ml HCl+20ml Glycerol)¹²⁾를 etchant로 사용하여 에칭한 후, 광학 현미경으로 관찰 및 사진 촬영을 하였다. 결정립 크기는 3중점법으로 구하였다.¹³⁾

2.2 양극 분극 시험

적절한 크기(13×13mm)로 절단한 시편의 한 면에 같은 종류의 스테인리스강봉을 납땀하여 연결시키고, 강봉을 고무튜브로 씌운 다음 호마이카로 응고, 고정하였다. SiC연마지를 사용하여 100번에서부터 1500번까지 연마한 후 세정하고 1cm²의 시편 면적만이 노출되도록 나머지 부분은 락카로 절연시켜 주었다. 그 후 시험 직전까지 시편을 데시케이터에 보관하였다.

시험 용액으로는 0.5N NaCl+1N H₂SO₄ 혼합 용액을 사용하였다. 양극 분극 시험 전에 시험 용액 중의 용존 산소를 제거하기 위하여 90ml/min의 속도로 질소 가스를 30분 동안 주입한 다음, 시편을 반응 용기에 넣고 POTENTIOSTAT/GALVANOSTAT에 연결하였다. 그뒤 -700mV(SCE)의 전위를 10분간 유지한 다음, 개방회로 상태에서 10분간 반응 용기의 기상 부분에만 질소 가스를 주입하고 나서 부식 전위를 측정하고 60mV/min의 속도로 양극 분극시키는 방법으로 저항성을 평가하였다.

2.3 응력 부식 균열 및 수소 취성 시험

SCC 시험에 사용된 용액은 비등 상태의 42% MgCl₂ 용액이며, 부식 반응조 및 시편의 형상은 그림 1과 같다. 시편은 SiC 연마지로 100번에서

600번까지 연마하였으며, 표점 거리 부분 외에는 테프론 테이프로 감아주어 부식액과의 접촉을 방지하여 주었다. 시험 방법은 일정 연신율법(Constant Extension Rate Test, CERT)이었으며, Cross Head Speed는 4.41×10⁻⁵cm/sec, 초기 변형 속도는 1.35×10⁻⁵/sec이었다.

HE 시험의 시편 및 장치는 SCC 시험과 동일하며 시험 용액으로는 25℃, 10% H₂SO₄ 용액에 수소 분자 결합 방지제로써 As₂O₃를 25mg/l 첨가하였다. 수소의 주입은 POTENTIOSTAT/GALVANOSTAT를 사용하여 음극 전위를 시편에 가해 200mA/cm²의 전류 밀도에 해당하는 수소를 발생시켰다. 이때 상대 전극으로는 고밀도 흑연봉을 사용하였고 수소 주입의 최대화를 목적으로 실험이 시작하기 30분전부터 미리 수소를 발생시켰으며 탈기를 위한 질소 주입도 90ml/min의 속도로 병행하였다.

2.4 기계적 시험

결정 입도에 따른 합금의 기계적 성질을 측정하기 위하여 SCC 시험과 동일한 판상의 시편을 사용하여 SiC 연마지로 100번에서 600번까지 연마한 후, 두 가지 경우에 대하여 실험하였다. 첫째는 만능시험기(Toyo UTM-III-500)를 사용하여 Cross Head Speed를 2mm/min로 인장하는 시험이며, 둘째는 SCC와 HE 시험 결과의 참고 자료로써 활용하기 위하여 CERT 장치를 이용하여 대기 중에서 Cross Head Speed를 4.41×10⁻⁵cm/sec로 인장하는 시험이다.

2.5 주사 전자 현미경(SEM) 관찰 및 X-선 회절 분석

SCC와 HE에 의한 파단면을 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경(Model ABT SR-50)을 사용하였으며, 시험 전후의 상변태 여부를 확인하기 위하여 X-선 회절 분석을 행하였다. X-선 회절 분석의 조건으로는 25KV, Cu-target, 그리고 Mn-filter를 사용하였다.

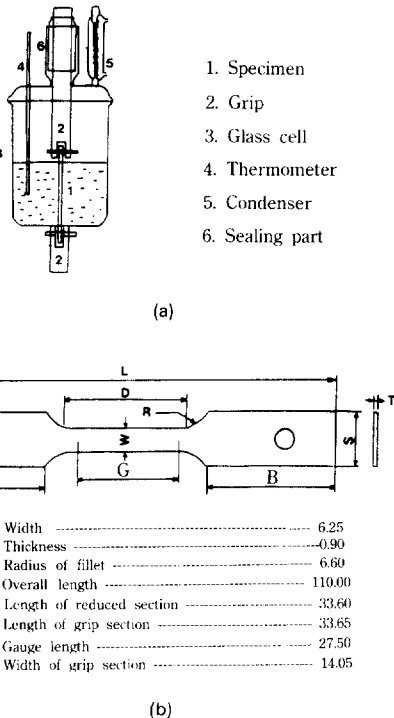


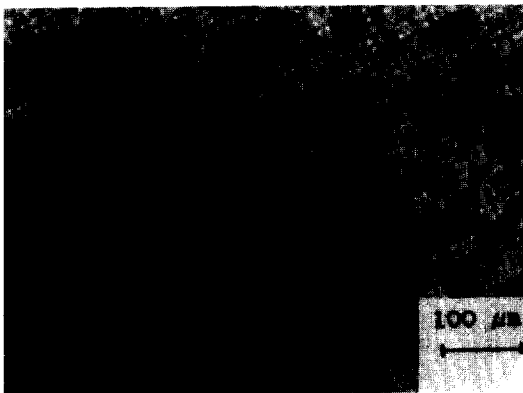
Fig.1. Schematic diagram of (a) the scc test cell and (b) the tensile specimen(D : mm)

3. 연구결과 및 고찰

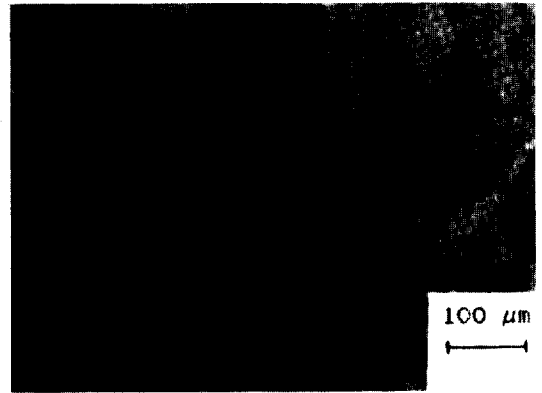
3.1 열처리에 따른 결정립 성장과 기계적 성질의 변화

사진 1은 오스테나이트계 AISI 304합금을 1,100℃에서 10분, 1시간, 3시간 동안 열처리 하여 얻은 시편에 대한 조직 사진이다. 사진에서 알 수 있는 바와 같이, As-received 시편의 경우는 평균 결정립 크기(이하에서는 결정립 크기로 한다.)가 평균 30μm인데 비하여 열처리 시간이 길어질수록 결정립이 성장하여 10분 열처리재는 평균 58μm, 1시간 열처리재는 94μm 그리고 3시간 열처리재는 평균

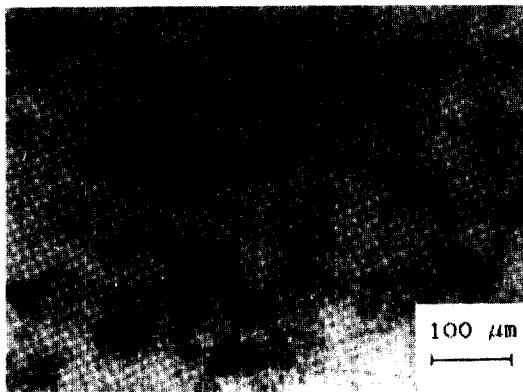
121μm의 크기를 보여주고 있다. 또한 사진 2는 페라이트계 AISI 430합금에 대한 것으로서, AISI 304합금과 마찬가지로, 1,100℃에서 10분, 2시간, 3시간 동안 열처리하고 고온 취성을 방지하기 위하여 900℃에서 30분간 열처리한 시편의 조직 사진이다. As-received 시편의 결정립 크기는 평균 14μm인데 비하여 10분 열처리재는 평균 44μm, 2시간 열처리재는 평균 185μm 그리고 3시간 열처리재는 평균 247μm의 크기를 보여주고 있다. 한편 오스테나이트와 페라이트 상의 관점에 볼 때, 10분간 열처리한 시편의 결정립 크기와 3시간 열처리재의 결정립 크기 간의 차이가 오스테나이트계(AISI 304)의 경우는 평균 63μm, 페라이트계



(a)



(b)



(c)



(d)

Photo. 1. Microstructures of AISI 304 alloys : (a) as-received, (b) 1100℃, 10min, (c) 1100℃, 1hr, (d) 1100℃, 3hr

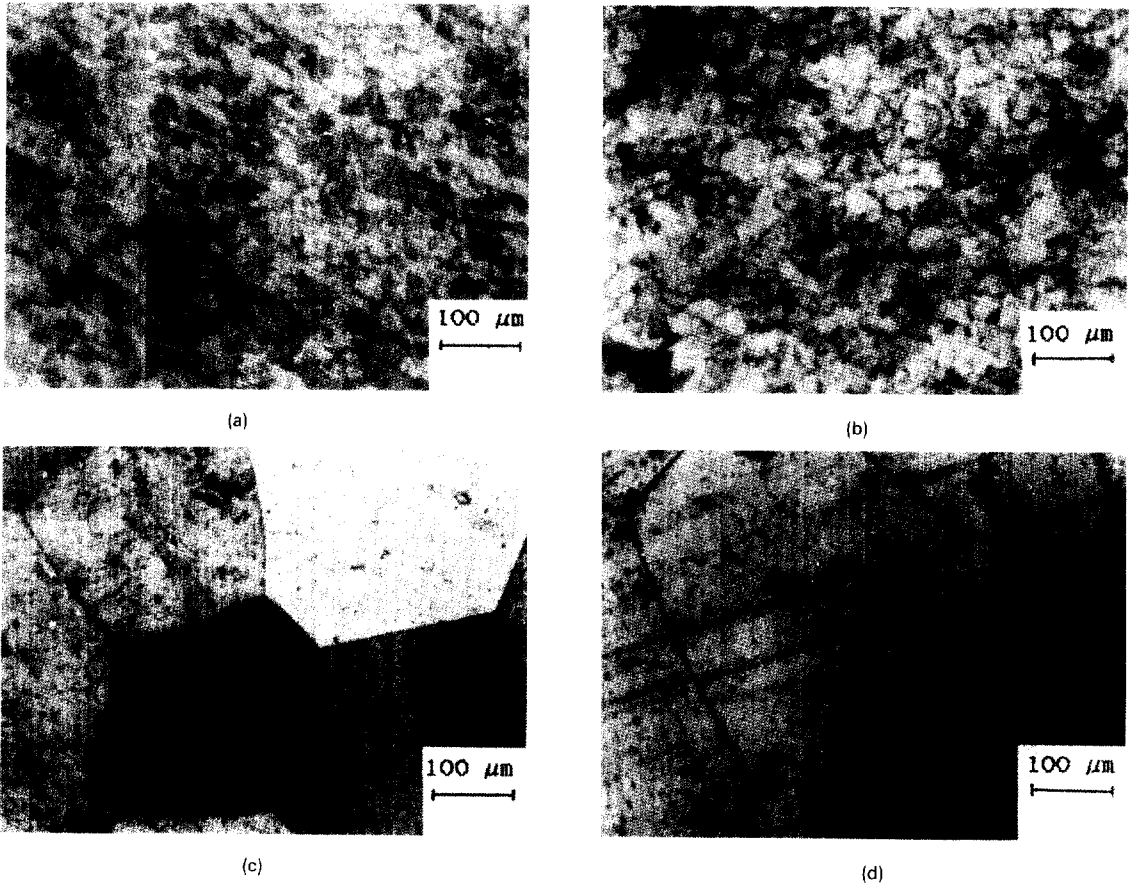


Photo. 2. Microstructures of AISI 430 alloys : (a) as-received, (b) 1100°C, 10min + 900°C 30min, (c) 1100°C, 2hr + 900°C, 30min, (d) 1100°C, 3hr + 900°C, 30min

(AISI 430)의 경우는 평균 203 μm 로서 기지 조직이 페라이트상일 때 열처리에 따른 결정립 성장이 더욱 빠른 것을 알 수 있다. 이는 페라이트 구조 내에서의 원자 이동도(Atomic Mobility)가 더 크기 때문에¹⁵⁾ 페라이트계 스테인리스강의 경우가 오스테나이트계 스테인리스강의 경우보다 결정립 성장이 더 빠른 것으로 생각된다. 또한 페라이트계 스테인리스강의 경우는 고온 취성을 방지하기 위하여 900°C에서 30분간 재열처리를 행하였는데, 이 온도는 재결정이 일어날 수 있는 온도이기 때문에 적은 정도이지만 결정립이 성장하는데에 이러한 재열처리의 효과도 기여했으리라고 생각

된다.

표 2는 열처리에 따른 결정립 크기의 변화와 기계적 시험 결과를 요약해 놓은 것이다. 페라이트계 스테인리스강과 오스테나이트계 합금의 항복 응력이 큰 차이를 보이지 않은 것에 비하여 볼 때, 최대 인장 응력의 경우는 큰 차이를 보이고 있다. 즉, 오스테나이트계의 경우가 페라이트계의 경우보다 더 큰 값을 나타내고 있는데, 이것은 오스테나이트계 합금의 경우가 페라이트계 합금에 비해 가공 경화의 정도가 더 크기 때문으로 생각된다. 또한 연신율도 오스테나이트계 합금의 경우가 더욱 큰 값을 보이고 있는데, 이 역시 기지

Table 2. Grain Size and Mechanical Properties of the Stainless Steel Specimens

Specimen	Heat Treatment	Average Grain Size(μm)	Y. S. (kg/mm^2)	U. T. S. (kg/mm^2)	Elongation (%)
AISI 304A	As-received	30	36.9	73.8	61.6
AISI 304B	1100°C-10min	58	29.8	69.2	62.1
AISI 304C	1100°C-1hr	94	27.6	67.8	64.0
AISI 304D	1100°C-3hr	121	26.4	67.1	63.1
AISI 430A	As-received	14	30.1	52.5	23.5
AISI 430B	1100°C-10min +900°C-30min	44	26.4	43.1	22.5
AISI 430C	1100°C-2hr +900°C-30min	185	24.1	41.0	20.1
AISI 430D	1100°C-3hr +900°C-30min	247	22.3	40.5	21.5

조직의 구조 차이에 차이에 기인한다고 볼 수 있다. 그런데 재료의 구조와 특성 간의 관계는 매우 복잡하고 아직까지도 완전히 이해되고 있지 않고 정량화되어 있지도 않다. 단지 이들 관계에 영향을 미칠 수 있는 중요한 인자로는 결정립 크기, 고용 효과, 마르텐사이트, 석출물 등이 고려되고 있다.¹⁵⁾

결정립 크기가 기계적 성질에 미치는 영향을 살펴보면, 표 2에서 알 수 있는 바와 같이 오스테나이트계 합금의 연신율이 약간 증가했다가 감소하는 현상을 제외하고는 결정립 크기가 증가할수록 항복 응력, 최대 인장 응력 그리고 연신율이 감소하고 있다. 결정립 크기와 항복 응력과의 관계는 이미 Hall-Petch의 실험식에 잘 표현되어 있듯이^{4, 5, 15)} 이와 같은 경향을 보이고 있다. 또한 결정립 크기와 연신율과의 관계는 결정립이 미세할수록 연신율이 $d^{-1/2}$ (d : 결정립 직경)에 비례관계로 증가한다고 보고하고 있는데,¹⁶⁾ 실험 결과 역시 결정립이 증가할수록 연신율은 감소하고 있어 이 보고와 일치된 경향을 보여 주고 있음을 알 수 있다.

3.2 부식 특성에 미치는 결정립 크기와 상의 영향

가. 양극 분극 특성

다른 강종에 비해 우수한 내식성을 보이는 스테인리스강도 염화물 이온이 포함된 환경에서는 공식이나 틈부식과 같은 국부 부식에 대한 저항성이 감소되는 결점을 지니고 있다.

따라서 결정립의 크기에 따른 NaCl 수용액에서의 부식 저항성을 양극 분극 시험을 통하여 평가하였다. 그런데 0.5N NaCl 수용액의 단일 용액에서는 결정립의 크기에 따른 부식 저항성의 변화가 그리 크게 나타나지 않았기 때문에, 부동태 형성을 돕는 황산을 첨가하여 30°C의 0.5N NaCl+1N H₂SO₄ 혼합 용액을 시험 용액으로 사용하였으며 양극 분극 속도는 60mV/min이었다.

그림 2는 오스테나이트계 합금(AISI 304)의 양극 분극 곡선이며, 그림 3은 페라이트계 합금(AISI 430)의 양극 분극 곡선이다. 오스테나이트계 합금의 경우, 결정립 성장에 따라서 부식 전위의 변화는 거의 없으나, 임계 전류 밀도가 감소하고 부동태 전류 밀도가 현저히 감소하고 있다. 비록 +400mV(SCE) 부근에서 공식이 발생하여 전류 밀도가 급격히 증가하고는 있으나 결정립의 크기가

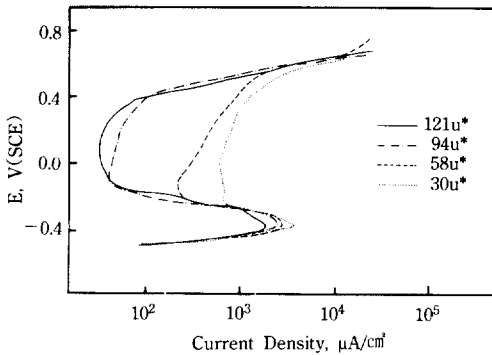


Fig. 2. Effect of grain size on the anodic polarization behaviors of AISI 304 alloys in deaerated 0.5N NaCl+1N H₂SO₄ at 30°C
(* : average grain size)

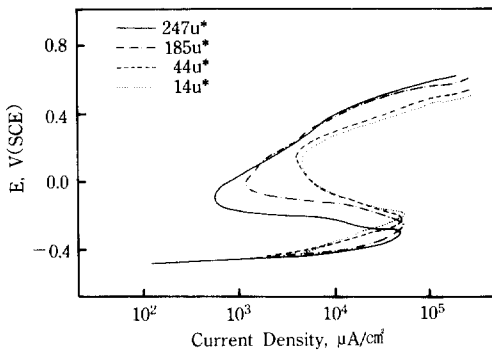


Fig. 3. Effect of grain size on the anodic polarization behaviors of AISI 430 alloys in deaerated 0.5N NaCl+1N H₂SO₄ at 30°C
(* : average grain size)

클수록 부동태 전류 밀도가 뚜렷히 감소하고 있어 그 효과가 나타나는 것을 알 수 있다. 그런데 이에 비하여 페라이트계 합금은 동일 환경에서 결정립이 성장함에 따라서 부식 전위와 입계 전류 밀도에 큰 변화가 없으며, 단지 부동태 영역에서 전류 밀도가 감소하고 있으나 그 효과가 그리 크지 않음을 알 수 있다.

한편 기지 조직의 관점에서 볼 때, As-received 시편의 경우에 오스테나이트계 합금이 페라이트계

합금보다 내식성이 더욱 우수하게 나타나고 있으며, 결정립 성장의 효과도 페라이트계 합금에서보다 오스테나이트계 합금에서 더욱 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이렇게 기지 조직에 따른 양극 분극 저항성이 차이가 나는 것은 결정 구조의 영향보다는 각 합금계에 첨가되어 있는 합금 원소의 영향이라고 볼 수 있다. 즉, 오스테나이트계 합금에는 양극 분극 저항성을 안정화시키는 Ni이 포함되어 있기 때문이라고 생각된다.

결정 입계는 인접하는 금속 결정들 사이의 경계 지역으로서 순수한 금속에서는 이 지역의 높은 에너지에도 불구하고 활성도는 크지 않다. 그러나 입계에서 조성이 불균일하게 되면 부식 측면에서 중요한 지점이 된다. 이러한 입계의 조성 변화는 석출없이 용질들의 편석이 일어나는 경우와 열역학적으로 안정하거나 준안정한 다른 상이 형성되는 경우, 그리고 기지와 이러한 상의 경계에서 일어나는 화학적 변화와 관계된 경우이다.¹⁷⁾ 입계의 효과가 가장 크게 나타나는 것은 스테인리스강의 경우에는 시효 열처리나 용접에 의한 예민화 현상 등일 것이다. 그러나 본 연구는 이와는 달리 고온에서 열처리를 행하여 결정립 크기를 변화시켰기 때문에 오히려 국부 부식에 민감한 지역인 불균일성 지역, 결정 입계, 편석 그리고 석출물 등의 소멸 또는 감소되는 효과를 초래하였다고 볼 수 있다. 따라서 고온 열처리에 의해 결정립 크기가 성장하여 이에 따라 결정 입계의 면적이 감소하는 현상은 균질성의 증가를 의미하며 이것이 양극 분극에 대한 저항성을 증가시키는 요인이 되었다고 생각된다.^{18, 19)} 그런데 페라이트계 합금에서 결정립 성장의 효과가 그리 크게 나타나지 않았던 것은 기지 조직의 구조에 따라서 결정립 성장의 효과가 다르게 나타나는 것이 아니고 단지 페라이트계 합금(AISI 430) 그 자체가 30°C, 0.5N NaCl+1N H₂SO₄ 환경에서 양극 분극에 대한 저항성이 작기 때문에 결정립 성장의 효과가 크게 나타나지 못한 것으로 판단된다.

나. 응력 부식 특성

그림 4와 그림 5는 각각 AISI 304합금과 AISI 430 합금에 대해 결정립 크기에 따른 공기중에서의 인장 시험시 파단 시간($T_{F(air)}$)과 응력 부식 균열 시험시 파단 시간($T_{F(SCC)}$)을 도표화한 것이다. 본 연구에서 행한 실험 방법은 일정연신율법이였으며, 부식 용액은 비등 상태의 42% $MgCl_2$ 용액이었다. SCC를 파단 시간의 관점에서 보면 두 합금계 모두 결정립 크기가 성장함에 따라서 SCC에 대한 민감도가 증가하는 것으로 나타났다. 그런데 공기 중과 $MgCl_2$ 중에서 행한 시험시의 파단 시간차, $\Delta T_{F(air-SCC)}$ 를 보면 오스테나이트계 합금인 AISI 304의 경우가 페라이트계 합금인 AISI 430보다 그 차이가 훨씬 큰 것을 알 수 있어 응력 부식의 영향이 합금계에 따라 다르게 미치고 있음을 예

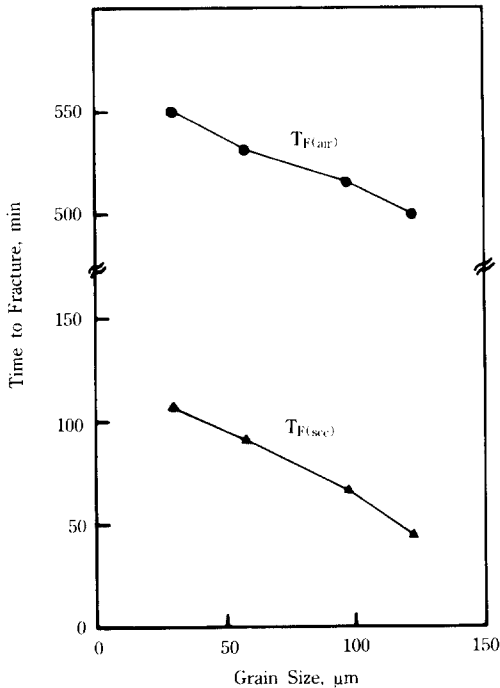


Fig. 4. Effect of grain size on the time to fracture of AISI 304 alloys strained at 4.41×10^{-5} cm/sec in boiling 42% $MgCl_2$ solution

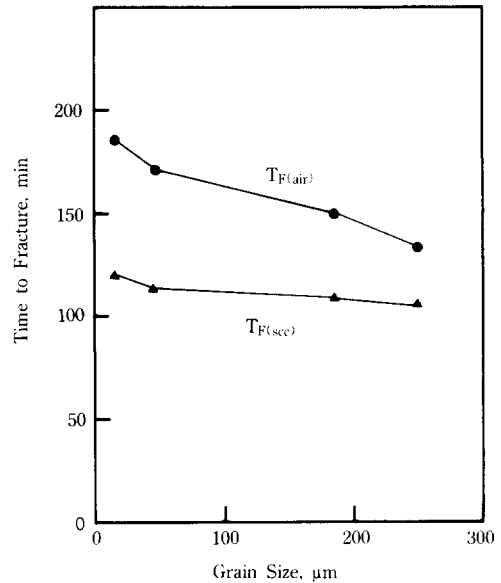


Fig. 5. Effect of grain size on the time to fracture of AISI 430 alloys strained at 4.41×10^{-5} cm/sec in boiling 42% $MgCl_2$ solution

상할 수 있다. 또한 결정립의 성장에 따른 파단 시간의 차이도 AISI 304의 경우는 -445분에서 -454분으로 큰 변화가 없으나, AISI 430의 경우는 -62분에서 -29분으로 감소하고 있다.

따라서 파단 시간의 변화만으로는 결정립 성장에 SCC 저항성의 변화에 대해 기계적 성질의 변화에 기인하는지, 아니면 재료의 부식 저항성의 변화에 기인하는지를 판단하기가 어렵다. 왜냐하면, 이미 결정립 성장에 이해서 합금의 기계적 특성이 변화되었기 때문이다. 즉, 표 3에서 보면, 결정립 성장에 따른 파단 시간의 감소($\Delta T_{F(g.s)}$)가 공기 중에서는 -49분(AISI 304), -47분(AISI 430)이다. 그런데 SCC 시험의 경우는 -58분(AISI 304), -14분(AISI 430)으로서 결정립 성장에 따른 파단 시간의 차이가 오스테나이트계 합금은 공기 중에서의 파단 시간 감소보다 더 크며, 페라이트계 합금은 더 작다. 그러므로 이와 같은 실험 결과를 더욱 명료하게 해석하기 위하여 '파단 시간 손실율 (Loss of Fracture Time, L_{TF})'이라는 인자를 이

Table 3. Fracture Time(T_F) and Loss of Fracture Time(L_{TF}) with Grain Growth

Specimen	Fracture Time(min)		$\Delta T_F(\text{air-scc})$ (min)	L_{TF} , %
	in air	in scc		
AISI 304A	550	105	-445	81
AISI 304B	531	90	-441	83
AISI 304C	518	68	-450	87
AISI 304D	501	47	-454	91
$\Delta T_{F(\text{g.s})}$	-49	-58	+9	+10
AISI 430A	184	122	-62	34
AISI 430B	167	116	-51	31
AISI 430C	150	110	-40	27
AISI 430D	137	108	-29	21
$\Delta T_{F(\text{g.s})}$	-47	-14	+33	-13

래와 같이 구성하였다.

$$L_{TF}, \% = (1 - T_{F(\text{SCC})} / T_{F(\text{air})}) \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

‘파단 시간 손실율’의 물리적 의미는, 첫째는 그 값이 클수록 응력 부식 균열이 일어나는데 있어서 재료가 부식 환경에 민감하다는 것을 의미하며 그 값이 작을수록 부식 환경에 덜 민감하다는 것을 의미한다. 즉, 오스테나이트계 합금의 경우, 파단 시간 손실율이 80% 이상을 보이고 있는데, 이는 비등 상태의 42% MgCl_2 용액에서 SCC가 발생하는데 있어서 그 합금이 이러한 부식 환경에 민감하다는 것을 의미하며, 같은 부식 환경일지라도 페라이트계 합금의 경우는 파단 시간 손실율이 34% 이하로서 이 합금은 같은 부식 환경에 대해 민감하지 않음을 의미한다. Troiano와 Hehemann의 연구 결과에 의하면,²⁰⁾ SCC는 임계 균열 전위(E_{CC})보다 더 귀한 전위에서 발생하는데, 응력 부식 균열시 오스테나이트계 스테인리스강의 개방 회로 전위(Open Circuit Potential, E_{OC})가 E_{CC} 보다 높게 되어 응력 부식에 민감하게 되나, 페라이트계 합금은 비록 염화물 환경에서의 부식 저항성은 작으나 임계 균열 전위보다 E_{OC} 가 활성(Active)인 상태로 있게 되어 SCC 저항성이 크게 나타나는 것으로 보고하고 있다. 이는 본 연구에서 도입한 파단 시간 손실율, L_{TF} 가 오스테나이트계

합금의 경우는 높게 나타나고 페라이트계 합금의 경우는 낮게 나타나고 있어 파단 시간 손실율, L_{TF} 가 응력 부식 균열시 부식 민감도를 알리줄 수 있음을 의미한다. 따라서 그림 4와 그림 5의 SCC에 의한 파단 시간을 보면 페라이트계 합금인 AISI 430의 파단 시간이 오스테나이트계 합금인 AISI 304 파단 시간보다 더 크다는 것은 파단 시간 손실율의 차이가 보여 주듯이 응력 부식 균열이 일어날 때 합금계에 따라 부식에 대한 민감도가 다르다는 것을 보여주는 것이다. 이는 이미 많은 문헌에서 보고되었듯이 고온의 염화물 환경에서의 응력 부식 균열 저항성이 오스테나이트계 합금이 페라이트계 합금보다 떨어진다는 것은 주지의 사실이다.

둘째는 합금에 어떠한 변수가 가해졌을 때(예를 들면, 결정립 크기가 성장하거나 예민화 정도가 증가하거나 또는 합금 성분의 변화 등), 이 변수에 따른 파단 시간 손실율의 증감 여부에 따라 응력 부식 균열의 발생시 부식에 대한 재료의 저항성의 감소 또는 증가 여부를 판단할 수 있음을 의미한다. 즉, 그림 6에서 보면, 결정립의 크기가 증가함에 따라 오스테나이트계 합금의 파단 시간 손실율은 증가하고, 페라이트계 합금의 파단 손실율은 감소하고 있다. 이는 응력 균열 발생시 결정립 성장이 재료의 부식 저항성에 영향을 미치고 있음을 의

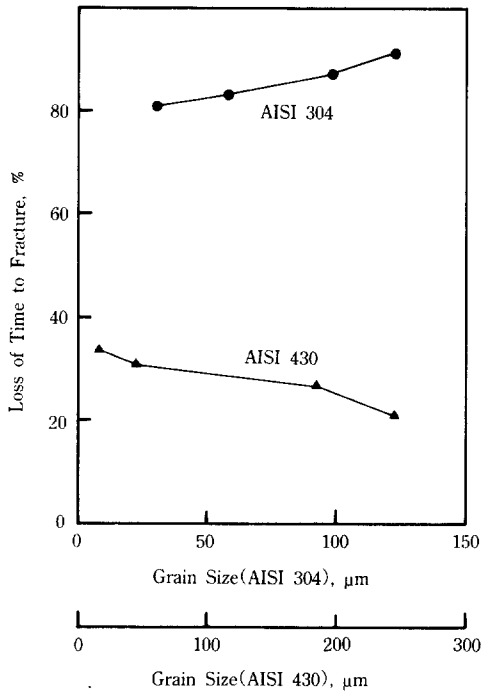


Fig. 6. Effect of grain size and phase on the loss of time to fracture for experimental alloys strained at $4.41 \times 10^5 \text{ cm/sec}$ in boiling 42% MgCl_2 solution

미한다. 따라서 파단 시간 손실율의 증가는 부식 저항성의 감소를, 파단 시간 손실율의 감소는 부식 저항성의 증가를 의미한다.

파단 시간($T_{p(SCC)}$)과 파단 시간 손실율($L_{TF(air-scc)}$)로써 본 연구 결과를 해석하면 다음과 같다. 첫째 AISI 304합금은 결정립의 크기가 증가함에 따라 $T_{F(SCC)}$ 는 감소하고 L_{TF} 는 증가하고 있다. 이는 결정립이 성장함에 따라 SCC에 대한 저항성이 감소하고 있는데, 이는 슬립 밴드 형성의 변화에 기인한다고 볼 수 있다.⁹⁾ 즉, 결정립의 크기가 증가할수록 재료에 주어진 소성 변형량을 수용하기 어렵게 되어 슬립 밴드의 형성이 용이해질 것이며, 또한 이를 오스테나이트계 스테인리스강의 SCC 기구로 널리 받아들여지고 있는 슬립 용해 모형(Slip Dissolution Model)과 결합하여 해석하면, 결정립의 성장에 따라 슬립 밴드의 형성이 용이

해지므로, 비록 양극 분극 시험에서 결정립 성장에 따라 염화물 이온에 대한 저항성이 증가할지라도 용이한 슬립 밴드의 형성과 E_{OC} 가 E_{CC} 보다 높게 되므로²⁰⁾ 고온의 MgCl_2 의 부식 작용이 증가하여 SCC에 대한 민감도가 증가하고 결국은 파단 시간이 감소하게 되는 것이다. 이 현상을 응력 부식 파단면의 주사 전자 현미경 사진을 통하여 확인해보면 사진 3의 (a), (b)에 나타나 있듯이 결정립이 성장할수록 파단 양상이 입계에서 입내 파괴로 천이함을 볼 수 있다. 따라서 MgCl_2 환경에서 결정립 성장에 따른 오스테나이트계 합금의 SCC 저항성은 결정립 성장에 따른 기계적 성질의 변화보다 그에 따른 민감성의 증가가 더 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

둘째, AISI 430합금은 결정립 크기가 증가함에 따라서 $T_{F(SCC)}$ 와 L_{TF} 가 같이 감소하고 있다. 부식에 대한 재료의 민감도가 감소하는데도 불구하고 (L_{TF} 의 감소) SCC 저항성이 저하하는 것($T_{F(SCC)}$)은 결정립 성장에 따른 부식 민감도의 감소 정도보다 기계적 성질의 감소가 더 큰 영향을 주는 것으로 생각할 수 있다. 또한 결정립 성장에 따른 부식 민감도의 감소는 사진 3의 (c)와 (d)의 파단 사진에서도 알 수 있듯이 결정립이 작은 시편은 파면이 심하게 부식되었으나 결정립이 큰 시편은 부식의 영향을 덜 받았음을 알 수 있다. 그리고 실험이 끝난 후 인장 방향과 평행한 방향의 시편 부위를 촬영한 결과를 사진 4에 나타냈다. 결정립이 작은 시편은 핏트가 많이 발생하였으나 큰 시편은 적게 발생하는 것으로 보아 페라이트계 합금의 SCC에는 공식이 중요한 역할을 하는 것으로 생각된다. 그러나 이와 같이 비록 결정립 성장에 의해 부식 민감도는 감소하나, MgCl_2 환경에서 결정립 성장에 따른 페라이트계 합금의 SCC 저항성에는 금속 조직의 변화가 더 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

요약하면, MgCl_2 환경에서의 결정립 성장에 따른 SCC에 대한 저항성은 페라이트계 스테인리스강이 오스테나이트계 스테인리스강보다 더 크며, 그



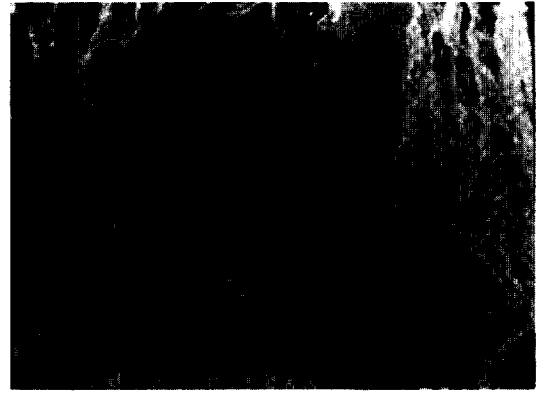
(a)



(b)

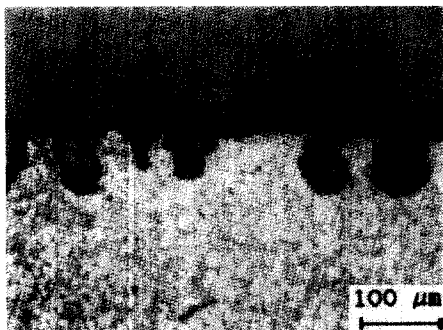


(c)

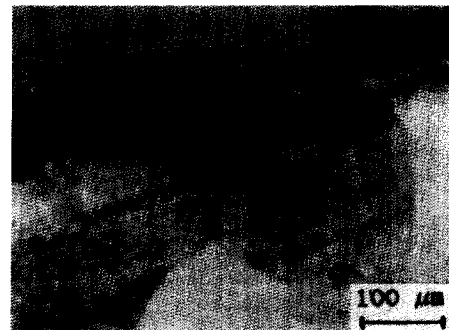


(d)

Photo. 3. SEM-fractographs of experimental alloys strained at 4.41×10^{-5} cm/sec in boiling 42% $MgCl_2$ solution ; (a) $30\mu m$ and (b) $121\mu m$ (AISI 304 alloys), (c) $14\mu m$ and (d) $247\mu m$ (AISI 430 alloys)



(a)



(b)

Photo. 4 Optical micrographs on the cross section of AISI 430 alloys undergoing stress corrosion in boiling 42% $MgCl_2$ solution ; (a) $14\mu m$, (b) $247\mu m$

이유는 응력 부식 균열시 오스테나이트계 합금의 부식 민감도가 페라이트계 합금의 민감도보다 크기 때문이다. 또한 결정립 크기에 따라서는 오스테나이트계 합금의 경우는 재료의 부식성 변화가 큰 영향을 미쳐(높은 L_{TF} 및 결정립 성장에 따른 L_{TF} 의 증가) SCC 저항성이 저하하며, 페라이트계 합금의 경우는 재료의 낮은 부식 민감도(낮은 L_{TF}) 및 부식성 감소(결정립 성장에 따른 L_{TF} 의 감소)에도 불구하고 결정립 성장에 따른 기계적 성질의 변화가 더 큰 영향을 미쳐 SCC 저항성이 저하한다.

다. 수소 취성

그림 7과 그림 8은 각각 AISI 304합금과 AISI 430합금을 25°C, 10% H₂SO₄ 용액에서 수소 주입을 하지 않거나 또는 200mA/cm²의 음극 전류 밀도에 해당하는 전류를 가해 수소를 주입하면서 일정 연신율법으로 인장한 결과를 취성 여부를 판단하기

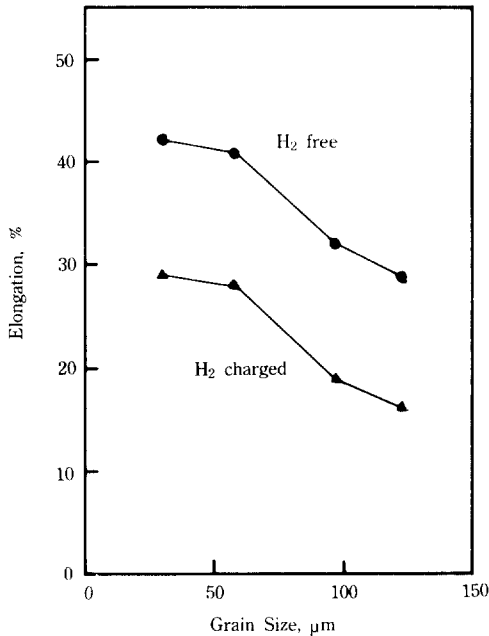


Fig. 7. Effect of grain size on the elongation of AISI 304 alloys strained at 4.41×10^{-5} cm/sec in 10% H₂SO₄ solution at 25°C with and without hydrogen charging

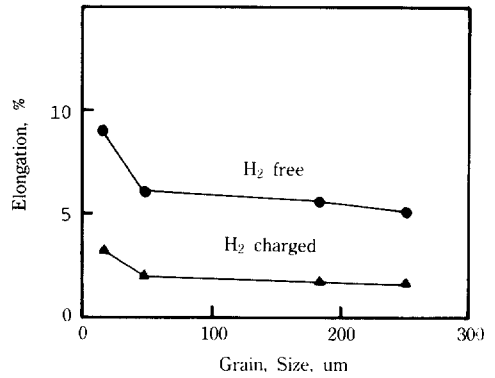


Fig. 8. Effect of grain size on the elongation of AISI 430 alloys strained at 4.41×10^{-5} cm/sec in 10% H₂SO₄ solution at 25°C with and without hydrogen charging

위하여 연신율로써 표시하였다. 수소 취성 시험도 앞의 응력 부식 균열 시험에서와 같이 수소 주입에 따른 취성 정도를 평가하기 위해서는 결정립 성장에 따른 연신율 감소(ΔE) 이외에 연신율의 손실 (Loss of Ductility, L_D (%))이라는 인자를 아래와 같이 구성하여 도입하였다.

$$L_D, \% = (1 - \text{수소를 주입한 시편의 연신율} / \text{수소 주입치 않은 시편의 연신율}) \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

'연신율의 손실', L_D 의 물리적 의미는 취성 정도를 표시해 주는 인자로써, 그 값이 크다는 것은 취성 정도가 크다는 것을 의미하며, 재료에 가해지는 변수(본 연구에서는 결정립의 성장)에 의해 그 값이 증가한다는 것은 재료에 주입된 수소에 의한 영향을 많이 받았음을 의미하는 것이다.

그림과 표 4에서도 알 수 있는 바와 같이, 수소 주입에 따른 연신율의 감소(ΔE)는 오스테나이트계 합금의 경우는 -12.6에서 -13.3%, 그리고 페라이트계 합금의 경우는 -5.04에서 -3.1%로써 연신율의 감소는 확인할 수 있지만 이 값으로 취성의 정도를 평가하는에는 곤란하다고 생각된다. 왜냐하면 연신율의 감소는 오스테나이트계가 페라이트계 합금보다 더 크다. 그렇다면 오스테나

Table 4. Elongation and Loss of Ductility by Hydrogen Embrittlement Test

Specimen	Elongation(%)		ΔE	L_D , %
	Hydrogen Free	Hydrogen Charged		
AISI 304A	42	29.4	-12.6	30
AISI 304B	41	28.3	-12.7	31
AISI 304C	32	18.9	-13.1	41
AISI 304D	29	15.7	-13.3	46
AISI 430A	8	2.9	-5.1	63
AISI 430B	6	2.2	-3.8	64
AISI 430C	5.4	2.0	-3.4	62.5
AISI 430D	5	1.9	-3.1	62.5

이트계가 페라이트계 합금보다 수소 취성에 민감하다는 결론에 도달하게 되는데 일반적으로 페라이트계 합금이 오스테나이트계 합금보다 수소 취성에 민감한 것으로 알려져 있어 ΔE 는 취성 정도를 평가하는데는 큰 도움이 되지 못한다. 따라서 그림 9에는 연신율의 손실, L_D 를 결정립 크기에 대해 도표화하였다. 오스테나이트계와 페라이트계 합금을 비교해 보면, 오스테나이트계보다 페라이트계의 L_D 값이 훨씬 크므로 수소 취성에 대한 민감도가 페라이트계 합금이 더 크다는 것을 알 수 있다. 이와 같이 오스테나이트계 합금이 수소에 대해 저항성을 보이는 이유는 오스테나이트 조직이 수소 원자 확산 계수가 페라이트 조직보다 1,000-10,000배 정도 낮고 수소 용해도는 100-1,000배 정도 크기 때문이다.²¹⁻²³⁾

그림 9를 보면 결정립의 성장에 따라서 AISI 304합금의 수소 취성에 대한 민감도가 증가하고 있으나 AISI 430은 큰 변화가 없다. 오스테나이트계 AISI 304합금의 결정립 성장에 따른 수소 취성 민감도의 증가 현상에 대한 원인은 다음과 같이 두 가지로 생각할 수 있다. 첫째는 수소의 용해도가 결정립의 크기와는 무관하기 때문에²⁴⁾ 주입된 수소는 우선적인 Trap site인 결정 입계²⁵⁾에 모여 미세 균열을 형성할 수 있는데, 결정립이 클 경우 Trap site로 작용하는 결정 입계의 면적이 줄어들어 수소가 분산하지 못하고 모이게 되어 균열형성이 조장될 수 있다. 둘째는 마르텐사이트의 형성 여

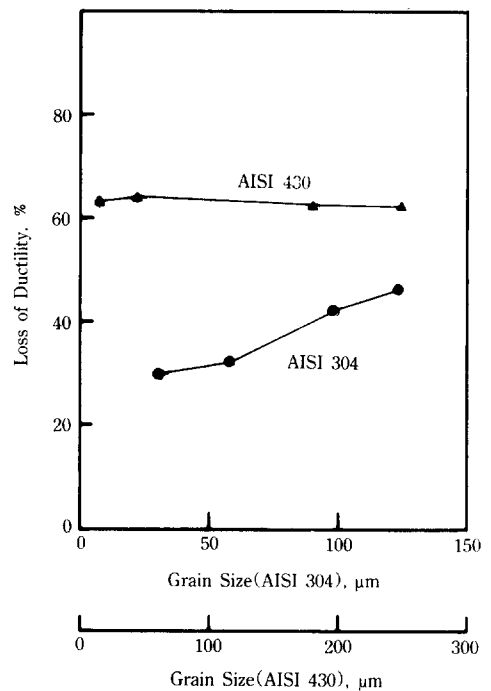


Fig. 9. Effect of grain size and phase on the loss of ductility for experimental alloys strained at $4.41 \times 10^{-5} \text{cm/sec}$ in 10% H_2SO_4 at 25°C

부이다. 수소 취성 실험 전후에 마르텐사이트의 형성 여부를 확인하기 위하여 X-선 회절실험을 행하였다. 그림 10은 그 결과로써 시험 전에는 마르텐사이트가 없었으나 시험 후에는 결정 입도에 관계없이 α (bcc)와 ϵ (hcp)상이 검출되었다. 그런데 ϵ 상의 경우 γ 상과 격자 상수 값이 동일하기 때문에

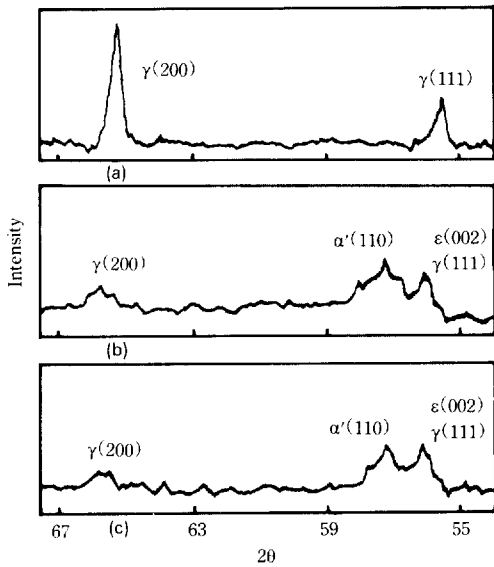


Fig. 10. Changes in X-ray diffraction patterns of AISI 304 alloys : (a) before test, and after test with grain size, (b) 30 μm , (c) 121 μm

광학 현미경 관찰을 행하였다. 사진 5는 그 결과로서 결정립이 클수록 판(Plate)상의 ϵ 상이 많이 관찰되었다. 따라서 오스테나이트계 AISI 304합금의 경우, 결정립의 크기가 증가할수록 수소 취성에 대한 민감도가 증가하는 원인은 다음과 같이 생각된다. 결정립이 클수록 주입된 수소가 분산될 수 있는 결정 입계의 면적이 감소하여 수소가 모일 가능성이 커져 이 수소들이 미세 균열을 형성하여 이곳에 모인 수소 기포가 소성변형을 일으켜 소성유기 마르텐사이트를 형성하게 된다. 이렇게 생성된 마르텐사이트는 균열 전파의 우선적인 경로가 되므로^{26, 28)} 결정립 성장에 따라서 수소 취성에 대한 민감도가 증가하는 것이다.

한편 페라이트계 AISI 430합금의 경우 결정립 크기에 따른 수소 취성에 대한 민감도가 큰 변화를 보이고 있지 않은데 그 이유를 다음과 같이 생각할 수 있다. 그림 11은 시험전후의 시편에 대한 X-회절 분석 결과로서 수소에 의한 상변태는 확인할 수 없었다. 따라서 주입된 수소가 결정립 크기와는 관계없이 작용하였음을 알 수 있다. 또한 체심입

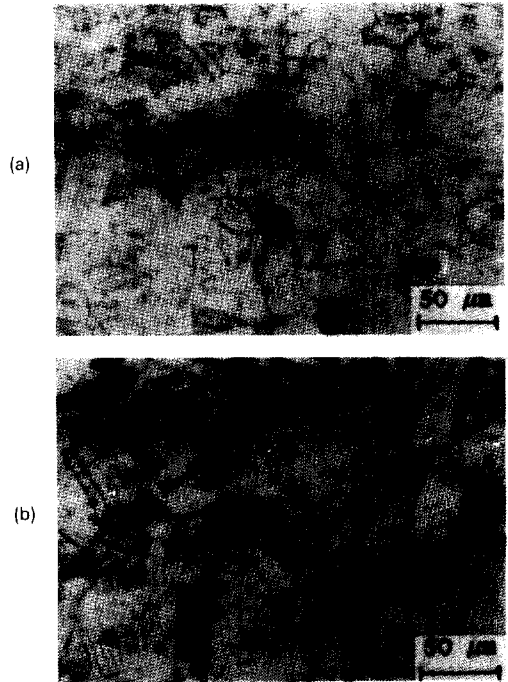


Photo. 5 Optical micrographs of AISI 304 alloys after the hydrogen embrittlement test : (a) 30 μm and (b) 121 μm

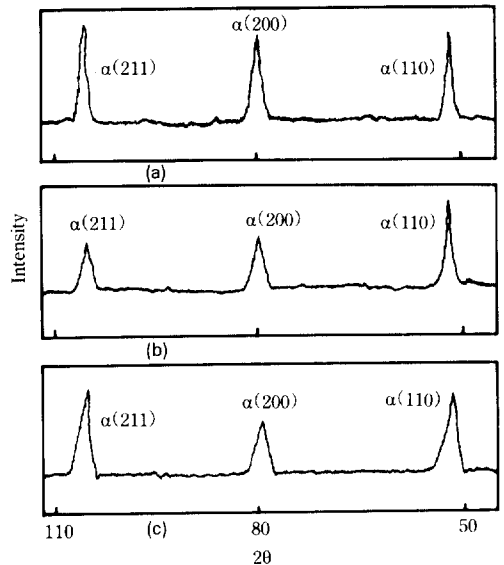


Fig. 11. Changes in X-ray diffraction patterns of AISI 430 alloys ; (a) before test, and after test with grain size, (b) 14 μm , (c) 247 μm

방격자 구조의 경우에 주된 수소의 Trap Site가 결정 입계보다는 탄화물로 알려져 있다.²⁵⁾ 그런데 체심 입방 격자 구조인 AISI 430합금의 수소 취성에 대한 저항성이 기본적으로 매우 작으며, 또한 본 연구는 고온에서 시편을 열처리하였기 때문에 우선적인 Trap Site인 탄화물이 거의 석출되지 않았으므로 결정립 크기에 따른 수소 취성 민감도에 변화가 없었던 것으로 판단된다.

4. 결 론

오스테나이트계와 페라이트계의 상용 합금인 AISI 304와 AISI 430을 고온열처리에 의해 결정립 크기를 성장시켜 그 크기와 상에 따른 기계적 성질과 부식 특성에 미치는 영향을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 고온 열처리에 따른 결정립 성장 정도가 오스테나이트계 합금보다 페라이트계 합금의 경우가 더 큰데, 이는 페라이트 구조 내에서의 원자 이동도가 더 크기 때문으로 생각된다. 또한 오스테나이트계 합금이 페라이트계 합금보다 기계적 성질이 우수하며, 결정립 성장에 따라서는 두 합금계 모두 기계적 성질이 저하되고 있다.

2) 결정립의 크기가 성장할수록 양극 분극 저항성이 향상되는데 이는 고온 열처리에 따른 합금의 균질성의 증가에 기인하는 것으로 생각된다. 또한 오스테나이트계 합금이 페라이트계 합금보다 저항성의 향상 정도가 더 크다. 이러한 결과는 시험 환경에서 페라이트계 합금의 기본적인 내식성이 크지 않아 결정립의 성장 효과가 뚜렷하게 나타나지 않은 것으로 판단된다.

3) 비등 상태의 42% MgCl₂ 환경에서의 응력 부식 균열에 대한 저항성은 페라이트계 합금이 오스테나이트계 합금보다 우수하게 나타났으며, 결정립 성장에 따라서는 두 합금 모두 SCC 저항성이 감소하였으나 그 정도는 오스테나이트계가 더 컸다. 이는 응력 부식 균열시 오스테나이트계 합금의 부식 민감도가 페라이트계 합금보다 크며,

또한 결정립 성장에 따라서 오스테나이트계 합금의 부식 민감도는 증가하고 페라이트계 합금의 부식 민감도가 감소하는 현상에 기인하는 것으로 생각된다.

4) 수소 취성에 대한 저항성은 오스테나이트계 페라이트계보다 우수하게 나타났으며, 이는 오스테나이트 조직이 수소 원자 확산계수와 수소 용해도가 페라이트 조직과 차이를 보이는 것에 기인한다. 또한 결정립 성장에 따라서는 오스테나이트계의 저항성은 감소하고 페라이트계 합금의 저항성은 큰 변화를 보이지 않았다. 그 원인은 오스테나이트 조직에서 수소의 우선적인 Trap Site는 결정 입계로서 결정립이 성장할수록 결정 입계 면적이 감소하고 이에 따른 소성 유기 마르텐사이트의 형성때문이라고 생각되며, 페라이트계 조직의 우선적인 수소의 Trap Site는 탄화물로서 결정립 성장을 위해 고온에서 열처리를 행하였기 때문에 탄화물이 분해되었기 때문으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. P. R. Rhodes, Corrosion, 25, 462(1969)
2. T. W. Mohr and A. R. Troiano, *ibid.*, 37, 199 (1981)
3. S. S. Birley and D. Tromans, *ibid.*, 27, 63 (1971)
4. E. O. Hall, Proc. Phys. Soc. London, 643, 747(1951)
5. N. J. Petch, J. Iron Steel Inst. London, 173, 25(1953)
6. S. Barnartt, Corrosion, 18, 322(1962)
7. E. G. Coleman, D. Weinstein and W. Rostoker, Acta Met., 9, 491(1961)
8. A. N. Stroh, Advances in Physics, 6, 418(1957)
9. V. L. Barnwell, J. R. Myers and R. K. Saxer, Corrosion, 22, 261(1966)
10. A. J. Sedriks, 'Corrosion of Stainless Steels', A Wiley-Interscience Pub., p. 27, 1979

11. D. Peckner and I. M. Bernstein, 'Handbook of Stainless Steels', McGraw-Hill Book Co., p. 5-20, 1977
12. G. F. Vander Voort, 'Metallography', McGraw-Hill Book Co., p. 649, 1984
13. G. F. Vander Voort, *ibid.*, p. 446
14. JIS G0579, "Method for Making Anodic Polarization Measurement for Stainless Steels", 1979
15. F. B. Pickering, 'Physical Metallurgy and the Design of Steels', Applied Sci. Pub., London, 1978
16. K. J. Irvine et al., J. Iron Steel Inst., 207, 1017(1969)
17. 박용수, '금속 부식', 민음사, 1988
18. N. D. Tomashov and G. P. Tchernova, Corrosion, 20, 166t(1964)
19. Z. Szklarska-Smialowska, Corrosion Science, 7, 65(1970)
20. A. R. Troiano and R. F. Hehemann, 'Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking', R. Gibala and R. F. Hehemann eds., ASM, p. 232, 1984
21. M. R. Louthan, Corrosion Science, 15, 565(1975)
22. P. Cotterill, 'The Hydrogen Embrittlement of Metals', Pergamon Press, 1961
23. M. F. McGuire, Corrosion, 29, 215(1973)
24. S. Nomura, Trans. ISIJ, 20, 215(1980)
25. P. Lacombe, M. Aucouturier and J. Chene, Ref. 20, p. 90, 1984
26. P. Maulik and J. Burke, Scripta Metallurgica, 9, 17(1975)
27. A. R. Troiano, Corrosion, 21, 53(1965)
28. C. Briant, Metallurgical Trans., 10, 181(1979)