

AISI 321 강의 용접열영향부의 부식거동에 관한 연구

안 용 식 · 박 화 순 · 김 영 환* · 원 태 연** · 이 상 래***

부산공업대학교 재료공학과, *부산공업대학교 금속공학과

포철 기술연구소 스테인레스연구팀, *부산대학교 금속공학과

Corrosion Behavior of Heat Affected Zone of AISI 321 stainless steel

Yong-Sik Ahn, Hwa-Soon Park, Yeong-Hwan Kim*, Tae-Yeon Won**, Sang-Lae Lee***

Dept. of materials Eng., Pusan National University of Technology, Pusan 608-739

**Dept. of metal Eng., Pusan National University of Technology*

***Stainless Steel Research group, Posco Tech. Research Lab., PoHang 790-600*

****Dept. of Metallurgical Eng., Pusan National University, Pusan 609-735*

Intergranular corrosion behavior of heat affected zone(HAZ) has been investigated for Ti-stabilized austenitic stainless steel AISI 321. It was observed that grain boundaries at HAZ of the steel with Ti/C ratio of 6.2 were corroded significantly after sensitization heat treatment. The increase of the Ti/C ratio up to 9.6 results in the evident decrease of intergranular corrosion. Weld simulation and intergranular corrosion test in 65% HNO₃ was performed. Influence of various thermal cycles on the intergranular corrosion was investigated. These results are discussed in terms of the behavior of TiC and Cr₂₃C₆ precipitates.

1. 서 론

AISI 321 강은 내열용 스테인리스강이며 가장 널리 사용되는 오스테나이트계 스테인리스강인 AISI 304의 합금성분을 기본으로 하여 탄화물 안정화원소인 Ti를 적당량 첨가한 것으로서, 일반적인 스테인리스강에서 내식성이 급격히 감소하는 온도 즉 입계예민화 온도구간인 450~850°C 구간에서 사용하기 위해 개발된 강종이다. AISI 321 강은 특히 이 온도구간에서 발생하는 입계 부식에 대한 저항성 즉 고온내식성 및 내열강도

가 우수한 장점을 가지고 있어서 화학 및 정유 공장의 고온·고압용 파이프 및 열교환기, 보일러덮개로 부터 자동차와 항공기의 엔진터빈 및 배기관재료에 이르기까지 그 용도가 다양하며, 재료비가 다른 내열합금에 비해 저렴하여 수요가 차츰 확대되고 있다.

AISI 304와 같은 오스테나이트계 스테인리스강은 용접시 열영향부(HAZ)가 예민화 온도구간에 유지되면 결정립계에 크롬탄화물이 석출하게 된다. 크롬탄화물이 입계에 석출할 때에는 크롬의 낮은 확산속도 때문에 입계에 인접한 곳

에 위치하는 크롬성분만이 주로 탄화물 형성에 기인하기 때문에 결정립계 주위의 크롬함량을 급격히 감소시켜 결정립계 주변은 크롬함량이 상대적으로 부족한 크롬결핍층이 형성된다. 오스테나이트계 스테인리스강에서 크롬결핍층이 형성되면 이곳은 부식조건에서 부동태피막을 형성시키지 않고 전기화학적으로도 양극으로 작용하여 입계부식이 촉진된다. 이러한 현상이 용접 후 HAZ 부위에서 나타나는 것을 Weld Decay 현상^{1,2,3)} 이라 한다. 그러나 강중에 Ti이 적당량 함유되어 있는 AISI 321 강은 합금내에 고용탄소가 Ti에 의해 안정화되어 예민화온도 구간에서도 입계부식의 원인인 크롬탄화물이 생성되지 않아 Weld decay 현상이 잘 발생하지 않는다. 이것은 어닐링열처리 동안에 탄소를 Ti과 결합하게 하여 TiC 등의 석출물을 형성시켜 크롬카바이드 형성에 필요한 탄소를 안정화시켰기 때문이다. 그러나 강의 용접시 탄화물의 용해온도 (1200~1300℃) 이상으로 가열되는 용융경계부에서 TiC 등의 탄화물이 재용해되는 현상이 발생하여 이 부분이 입계부식에 민감하게 되는 Knife-line attack이 발생할 수 있다.⁴⁾ AISI 304 강에서는 용접 열영향부의 입계부식 감수성이 어느 정도까지 증가하여도 이 강종의 사용온도가 그다지 높지 않는 것을 고려해 볼 때 크게 문제가 되지 않으나, 321 강종은 구조물 등에서 입계부식에 가장 취약한 온도범위에서 많이 사용되기 때문에 용접 후 입계부식에 민감해질 경우, 이 재료는 사용온도에서 입계부식을 급속히 발생시키므로 치명적인 결함이 될 수 있다.⁵⁾

본 연구에서는 AISI 321 강의 합금성분에서 Ti 첨가량을 변화시켜 Ti/C비에 따른 용접 열영향부의 결정립계예민화 즉 내입계부식성을 조사하였고, 이를 위하여 고주파 유도가열장치에 의한 용접 열 cycle재현시험을 통하여 각 온도조건에 따른 조직변화와 석출물 형성거동 및 그에 따른 내입계부식성을 깊이있게 조사하였다.

2. 시험방법

AISI 321 강종을 기본으로 타 합금성분은 고정된 채, Ti 첨가량을 두가지로 변화시켜 진공유도 용해로에서 각각 20Kg ingot을 제조하였다. 시험에 사용된 시편의 합금성분은 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical element of Type 321 stainless steels

| Specimen | Ni | Cr | Mn | Si | C | N | Ti | Ti/C |
|----------|------|-------|------|------|-------|-------|-------|------|
| 1 | 9.63 | 18.9 | 1.64 | 0.58 | 0.031 | 0.022 | 0.193 | 6.20 |
| 2 | 9.32 | 18.27 | 1.56 | 0.65 | 0.024 | 0.020 | 0.231 | 9.60 |

Ingot은 폭 300mm, 두께 3.2mm까지 열간압연되었고, 열간압연 후에는 1080℃에 미리 가열된 box furnace에서 4분동안 열처리함으로써 압연조직 내의 δ -ferrite 및 입계탄화물 등을 제거시킨 후 수냉하였다. 열처리 후 열연판의 용접될 부분을 sand paper로 연마하여 스케일을 제거한 후 판의 폭방향으로 Gas Tungsten Arc Welding(GTAW) 법에 의해 비드용접(bead on plate)을 실시하였다. 이 때 전극의 직경은 2.4mm, 용접전류 120A, 용접속도 100mm/min, Ar Shield gas 유속은 10l/min이었다. 용접시 HAZ 각 위치에는 열전대를 삼입하여 각 용접부의 온도변화를 측정하였으며, 용접 후 판은 공냉되었다.

용접부 각 위치의 입계부식성을 정량적으로 평가하기에는 용접부의 크기가 너무 작고 용융경계부 및 경계부로 부터의 거리에 따른 HAZ부의 정확한 위치에서의 내식성을 상대적으로 비교할 수 없었기 때문에 용접시험시 열영향부(HAZ)에서 측정된 heat cycle을 참조로 하여 20(w)×55(L)×3(t)mm³ 도게 열연판을 절단하여 고주파 유도가열장치(Thermoresistor-W, Metal thermal cycle simulator)에 의한 heat cycle simulation을 실시하였으며, 이 때 균열대의 길이는 약 20mm로서 온도편차는 ±2℃ 이하이었

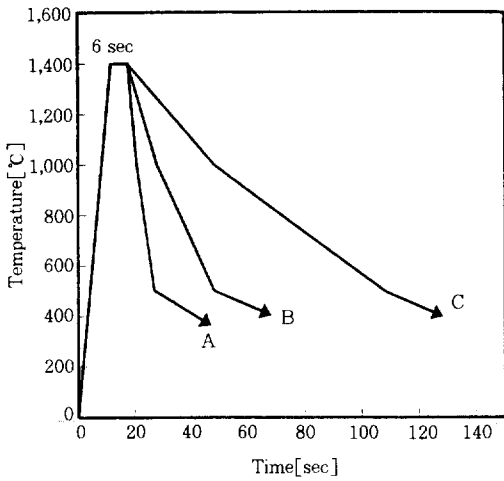


Fig. 1. Schematic profile of heat cycle.

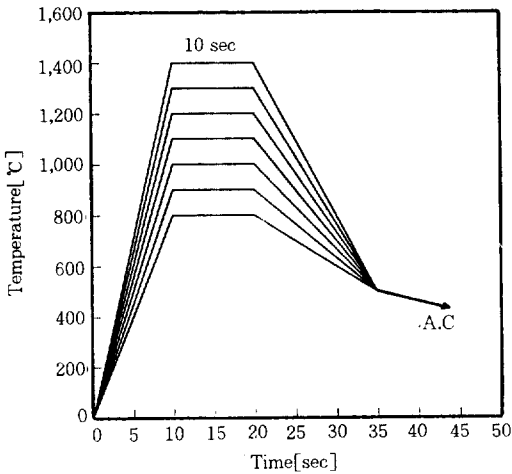


Fig. 2. Schematic profile of heat cycle.

다. Fig. 1, 2에는 시험된 Heat cycle의 변화를 도시하였다. Fig. 1은 용융경계부(Fusion boundary)의 열이력을 모사(heat cycle simulation)한 것으로서 1400°C까지 12초 동안에 상승시키고 6초간 유지한 후, 냉각시에는 500°C까지 각각 3가지의 냉각속도(A : Fast, B : Medium, C : Slow)로 냉각한 후 공냉한 사이클을 나타낸다. Fig. 2에서는 각 HAZ부의 조직변화 및 그에 따른

입계부식성을 조사하기 위해 800°C~1400°C 범위에서 10초간 유지한 heat cycle을 나타내며 가열 및 냉각속도는 그림에서와 같이 동일한 조건을 유지하였다.

용접시편은 용접부단면을 중심으로 양쪽길이 30mm 되게 절단하여 tube furnace에서 650°C, 2시간 동안 진공속에서 예민화열처리되었다. 예민화열처리된 용접시편은 ASTM A262-91, practice A test 법인 10% 옥살산 부식시험을 하여 광학현미경으로 관찰하였다. 또한 Heat cycle simulation 시험을 행한 시편은 가열시 균열대의 길이를 고려하여 15(w)×20(L)이 되게 절단하여 위와 같은 방법으로 650°C, 2시간 동안 예민화 열처리하였으며, 예민화열처리 후 표면을 sand paper #400까지 연마한 후, 65% boiling HNO₃ 용액에서 48시간씩 5회 침지하여 무게감량을 측정하는 Huey test를 실시하였다. 입계부식속도의 비교는 주로 Mills Per Year [MPY] 단위를 많이 사용하므로 본 연구결과에서도 MPY를 사용하였고 무게감량을 MPY 단위로 환산하는 식은 다음과 같다.⁶⁾

$$MPY = (12,000 \times 287 \times W) / (A \times d \times t)$$

w : 무게감량 [g]

t : 침지시간 [h]

A : 시편의 표면적 [cm²]

d : 시편의 밀도 [g/cm³], Cr-Ni 강에서는 일반적으로 7.9g/cm³

열 사이클 시험 후 δ-ferrite량은 ferritescope (Fischer)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 용접부의 조직과 내식성

Fig. 3은 예민화열처리 후 옥살산 부식시험한 용접부의 단면조직을 (a) 용융경계부(fusion boundary), (b) 용융경계부에서 0.2mm 거리의 HAZ부, (c) 용융경계부에서 1mm 거리의 HAZ

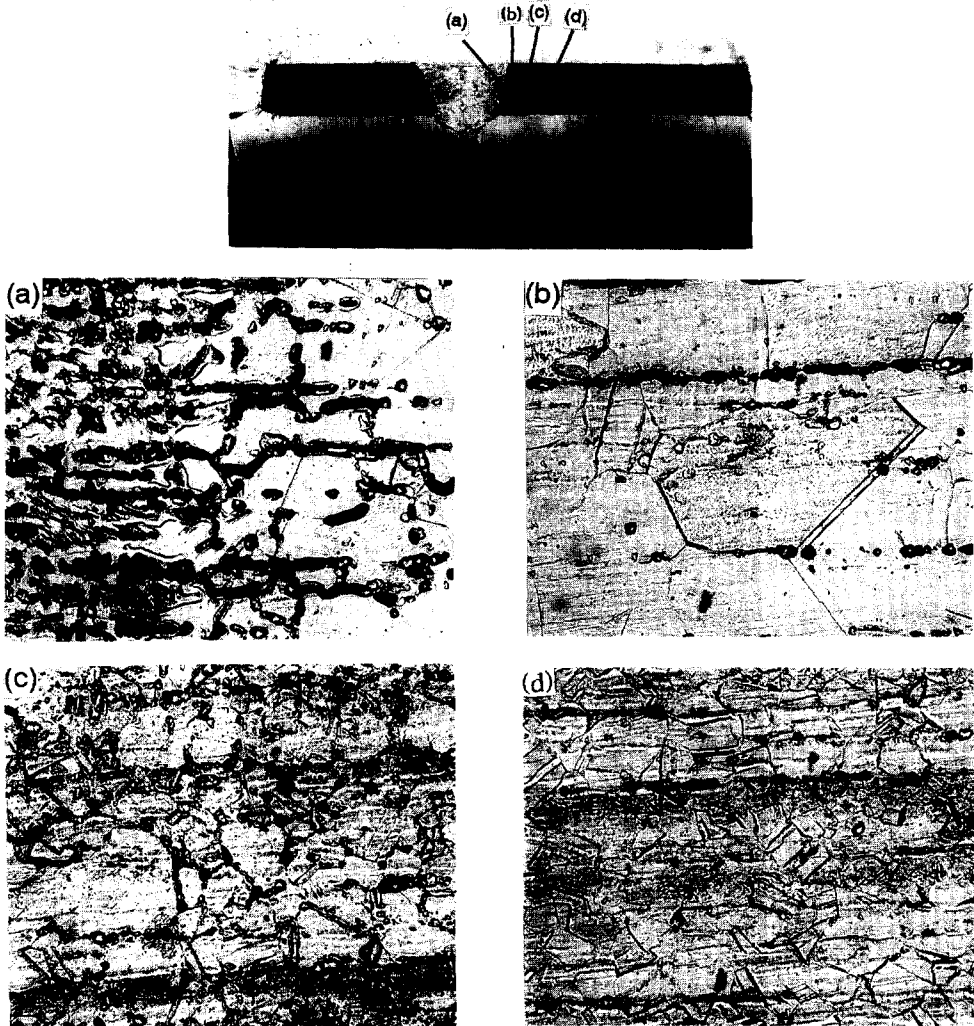


Fig. 3. Optical micrographs of welded joint of Ti/C=9.6 steel after sensitization (650°C, 2hr) and oxalic acid etch test.

부, (d) 기지조직(Base 부)으로 각각 구분하여 나타낸다. 용융부와 HAZ부가 기지조직은 서로 뚜렷히 구분되고 있고, 부식시험 후의 HAZ 부는 용융경계부에서 약 2.5mm 거리까지로 결정립계에 크롬탄화물이 부분적으로 석출되어 있는 dual structure를 나타내고 있었다. Fig. 3(a)의 좌측부위는 용융부로서 응고시 형성된 δ -ferrite 상이 오스테나이트 기지내에 위드만스테텐 조직

(Widmanstaetten structure)을 나타내고 있으며, 그중에서 δ -ferrite 상이 있던 부위만 부식되어 있다. 본 시험에서는 예민화처리하지 않은 재료를 가지고 옥산살부식시험을 한 경우 δ -ferrite 상이 부식되지 않았지만, 같은 시편을 가지고 예민화열처리하였을 경우 δ -ferrite 상이 있던 위치가 부식되어 떨어져 나가 있는 것을 관찰하였다.

Fig. 3(b)와 같은 형태의 조직은 용융경계부로부터 약 1mm까지 유사한 상태를 나타내고 있었으며 용접열의 영향에 의해 결정립이 조대화한 것 이외에는 별다른 큰 특징을 관찰할 수 없었다. 또한 Fig. 3(a)의 용융경계부 조직에서도 knife-line attack이 발생하는지의 여부를 판단할 수 있는 근거를 발견할 수 없었다. 용접열의 영향을 받지 않은 기지조직(Fig. 3(d))은 결정립계에 탄화물이 전혀 석출하지 않은 step structure를 보여주고 있으며, 용융경계부에서 1~2.5mm 거리에 놓여 있던 부분은 Fig. 3(c)와 같이 결정립계에서 약간의 Cr-탄화물이 석출한 dual structure를 나타내고 있는데, Ti/C=6.2 시편에서는 이 부위의 석출물의 밀도가 현저히 증가함을 관찰하였다. 용융경계부에서 1~2.5mm 부위는 용접시 온도측정 결과 800~1200°C의 온도까지 상승되었던 부분으로서 위의 온도범위에서 10~15초 동안 유지되는 것으로 조사되었다. 즉 이 위치는 용접시 온도사이클을 고려해 볼 때 고용탄소의 안정화가 없는 AISI 304 강에서는 크롬탄화물의 석출에 의해 weld decay가 나타나는 부위이다. 그러나 Ti에 의해 안정화된 AISI 321 강에서는 304 강과 달리 HAZ 부에서 Ditch structure가 나타나지는 않았고, 탄화물 석출 정도는 weld decay를 발생시킬 정도로 심각한 수준에는 훨씬 미치지 못하였다. 한편 Ti/C=9.6인 시편에서는 Ti/C=6.2 시편과 비교하여 HAZ 부에서 입계석출물의 밀도가 현저히 적게 관찰되었다.

3.2 용접시 냉각속도가 입계부식성에 미치는 영향

용접시 용융경계부와 인접한 HAZ부에서 발생하는 온도이력을 모사한 열사이클 시험(Fig. 1)은 1400°C 까지 12초 사이에 상승하고 6초간 유지하는 것으로 하였으며, 다른 조건을 일정하게 유지한 채 냉각속도를 3가지로 변화하여 용접시 입열량변화 및 예열조건 등에 따른 내식성

의 영향을 조사하고자 하였다. 열사이클시험 후 시편은 에민화열처리 되었고, 65% boiling HNO₃ 용액에서 Huey test를 실시하였다.

Fig. 4는 시험결과를 나타내며 그림에서 점선으로 연결된 1A, 1B, 1C 시편은 Ti/C=6.2인 시편의 시험결과이고, 실선으로 연결된 2A, 2B, 2C 곡선은 Ti/C=9.6 시편의 시험결과이다. 전체적으로 보면 부식속도는 시간이 지남에 따라 점점 가속화되고 있는데 이것은 입계부식이 진행됨에 따라 표면의 결정립이 떨어져 나가 무게감량을 더해 주었기 때문이라고 여겨진다. 또한 Fig. 1에서도 나타낸 바와 같이 시편번호 뒤의 A, B, C 기호는 각각 냉각속도 fast, medium, slow를 나타낸다. 동일한 냉각속도 조건하에서는 Ti/C=9.6인 Ti/C=6.2인 강종보다 전체적으로 내입계부식성이 우수함을 알 수 있으며, 두 강종 모두에서 냉각속도가 가장 느렸던 시편(1C, 2C)의 내입계부식성이 가장 우수하였고, 냉각속도가 빠를수록 부식속도가 빠르게 나타났는데 이것은 두가지 원인으로서 설명될 수 있다. 첫째는 냉각속도가 느릴수록 1400°C에서 생성되었던 δ -ferrite의 분해가 잘 발생할 수 있기

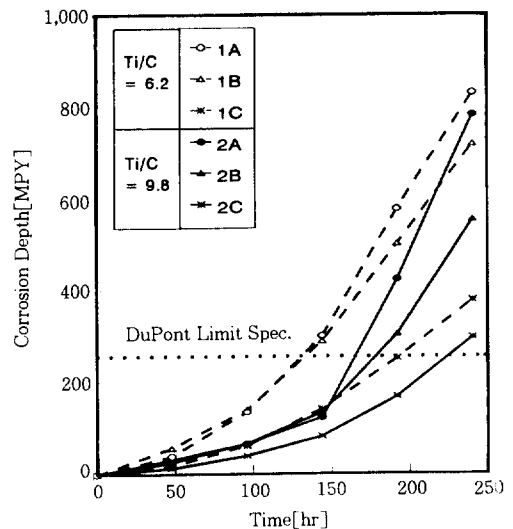


Fig. 4. Effect of cooling rate and Ti/C ratio on the intergranular corrosion in 65% boiling HNO₃ solution.

Table 2. Delta-ferrite content of weld simulated specimens

| | A (fast) | B (med.) | C (slow) | D (1400) | E (1300) | F (1200) | G (1100) | H (1000) | I (900) | J (800) |
|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|------------|
| Ti/C=6.2 | 7.6 | 7.3 | 6.5 | 9.5 | 1.9 | 1.1 | 1.5 | 1.2 | 1.3 | 1.1 |
| Ti/C=9.6 | 8.2 | 8.1 | 6.7 | 7.9 | 1.0 | 0.55 | 0.47 | 0.40 | 0.48 | 0.50 |

때문에 잔류되어 있는 δ -ferrite량이 적어 부식 무게감량이 적게 나타날 수 있다는 것인데, δ -ferrite 함량을 측정된 결과, Table 2의 A, B, C 시편의 결과에 의하면 실제로 냉각속도가 느릴수록 δ -ferrite 함량이 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 고온에서 형성된 primary-ferrite가 오스테나이트로 변태하기 위해서는 확산이 일어날 수 있는 온도에서의 유지시간이 길수록 즉 냉각속도가 느릴수록 유리하기 때문이다.⁶⁾ 둘째로 생각될 수 있는 원인은 느린 냉각속도에서 냉각하는 도중에 일부 재용해되었던 Ti 원소가 TiC로 재결합한 결과 부식 무게감량이 저하하였다는 이론인데 석출물을 관찰한 결과 냉각속도가 느린 C 시편에서 약간의 TiC 석출물이 관찰되고 있으며 이에 대해서는 뒤에 다시 언급된다.

참고로 Fig. 4의 결과를 DuPont 회사에서 240시간 이후의 최대무게감량으로 정한 기준인 MPY=250 이하에 적용시키면 Ti/C=9.6 강종에서 냉각속도가 slow였던 2C 시편만 기준치 근처에 존재하지만 전체 시편이 불합격된다는 결론에 도달한다. DuPont Limit Specification은 어닐링열처리 후 AISI 321 강종의 내입계부식성에 대한 평가인 점을 고려할 때, 용접부의 입계부식성을 직접적으로 비교하는데에는 약간의 상이점이 있다. 그러나 위의 결과는 용접시 냉각속도를 느리게 함으로써 용융경계부의 내입계부식성의 저하를 감소시킬 수 있다는 것과, Ti/C 비가 클수록 용융경계부의 내입계 부식성이 상승한다는 것을 나타내고 있다.

3.3 HAZ부의 온도가 입계부식성에 미치는 영향

HAZ 각 부위의 용접시 열이력을 모사한

(Fig. 2) 시편의 예민화열처리 후 Huey test 결과를 Fig. 5 및 Fig. 6에 나타내었다. 이 heat cycle에서는 다른 조건은 고정된 채 800°C~1400°C 범위에서 10초간 유지하면서 유지온도만 변화시켰다.

Fig. 5 및 6에서 보면 1400°C에서 유지한 시편들의 내입계부식성이 가장 열악하고, 1300°C 이하의 온도에서 유지한 시편들의 경우 내입계부식성이 그다지 나쁘지 않은 것으로 나타나 있다. 1400°C에서 유지시 입계부식속도가 가속화되는 이유를, 이 온도에서 TiC 탄화물이 재용해되어 예민화열처리시 Cr-탄화물을 석출시킴으로써 야기한 결과라고 볼 때, 1300°C에서 내입계부식성이 저하하지 않은 이유는 TiC 등의 탄화물이 재용해되지 않았기 때문이라고 생각된다. 이러한 결과는 일반적으로 알려진⁷⁾ TiC의 재용해온도가 약 1230°C라고 한 것과 일치하지 않음

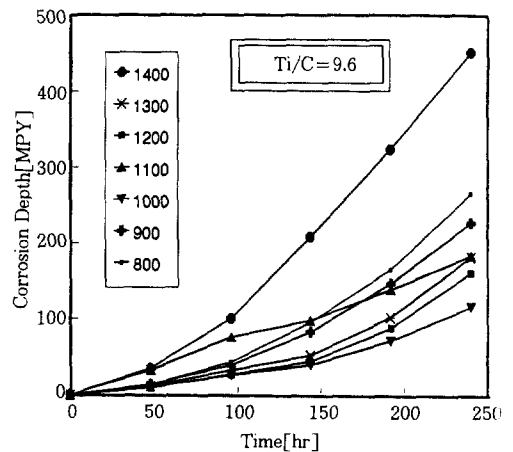


Fig. 5. Effect of holding temperature on the inter-granular corrosion in 65% boiling HNO₃ solution for steel with Ti/C=6.2.

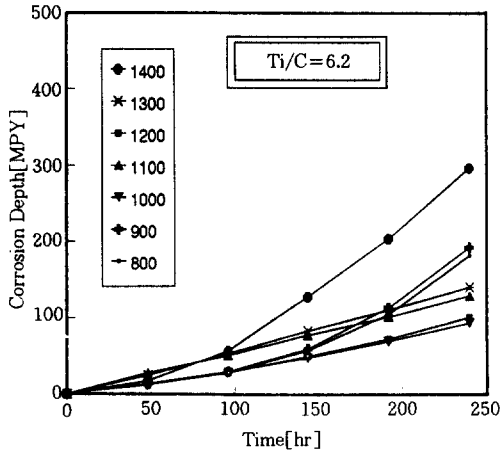


Fig. 6. Effect of holding temperature on the inter-granular corrosion in 65% boiling HNO_3 solution for steel with $\text{Ti/C}=9.6$.

며, SEM 관찰결과 1300°C에서 10초간 가열한 시편에서 다량의 TiC 석출물이 용해되지 않은 채 잔존하고 있었다. 이와 같이 높은 온도에서 TiC가 용해되지 않았던 이유는 1300°C가 TiC의 용해온도 이상이었던더라도 10초 유지시간이 TiC가 재용해하기에는 너무 짧았기 때문이라고 사료된다. 본 시험에서와 같이 3.2mm 정도의 얇은 판재를 용접할 경우에는 1300°C까지 온도가 상승하는 HAZ 부위가 이 온도에서 약 10~15초간 유지되고 있지만, 두꺼운 판재를 큰 입열량으로 느린 속도로 용접할 경우에는 1300°C까지 상승하는 HAZ부 역시 유지시간이 장시간화함에 따라 이러한 경우 TiC 석출물의 재용해 여부에 관해서는 앞으로 조사가 더 필요하다고 사료된다.

한편 1300°C 이하의 온도에서 가열한 시편들은 모두 DuPont Limit Spec.인 250 MPY 이하의 범위에 놓여있다. 또한 1000~1300°C 범위에서 유지한 시편보다 800°C, 900°C에서 유지한 시편의 내입계부식성이 다 나쁜 것으로 나타났다. 이것은 이 온도에서 가열하는 동안 크롬탄화물이 석출하였기 때문이라고 생각되나 원인규

명에 대해서는 더욱 조사가 필요하다.

3.4 내식성에 미치는 미세조직의 영향

Fig. 7(a, b, c)는 Ti/C 비가 6.2인 강종을 가지고 1400°C에서 열사이클 모사시험을 행한 후 예민화열처리를 하지않은 채(a,b), 또는 한 후(c) 옥살산 부식을 행한 시편의 조직을 나타내고 있다. (a), (b) 그림에서 얇은 띠모양을 이루며 기지조직과 구별되어 관찰되고 있는 상은 EDX 분석 결과 몇개의 조대한 Ti(C, N)을 제외하면 모두 δ -ferrite인 것으로 밝혀졌다. EDX 분석결과 δ -ferrite pool의 화학조성은 기지조직보다 Cr이 약 4.5% 많고 Ni이 3.5% 적었다. 또한 AISI 321 강의 어닐링한 시편에서 존재하는 미세한 TiC 석출물은 이 시편들에서 SEM, TEM 관찰에 의해서도 거의 발견되지 않고 있다. 한편 동일한 시편을 예민화열처리한 후 옥살산 부식시험한 Fig. 7(c)를 보면 원래의 δ -ferrite가 있던 위치에 Cr-탄화물이 발생하여 부식되어 패여나가거나, 모두 떨어져 나간 것을 관찰할 수 있는데, 이것은 얇은 띠모양을 이루고 석출하여 있던 δ -ferrite 상 또는 δ/γ -상경계가 Cr-석출물의 핵생성위치로 작용하였기 때문이라고 생각된다. 이와 같이 δ/γ -상경계가 γ -입계보다 크롬탄화물이 석출하는 장소를 우선적으로 제공하는 경향은 이미 Strickler⁸⁾ 등에 의해 보고되어 있다.

이러한 사실은 Huey Test 후 표면부위의 단면층을 관찰한 Fig. 8의 그림에서도 잘 나타나는데 부식에 의해 균열이 진행된 부위는 δ -ferrite가 석출해 있던 위치에 집중되어 있음을 잘 알 수 있다. 즉 1400°C까지 상승하는 부분 즉 HAZ 부 중에서도 용융경계부에 인접한 HAZ부의 내식성저하는, TiC의 재용해에 의해 형성된 고용탄소가 결정립계에 크롬탄화물을 생성되게 하고, 그 과정에서 입계 주위에 크롬결핍층을 형성시킴으로서 입계부식을 촉진시킨 효과 이외에도, 이 온도에서 다량 형성된 δ -ferrite 상

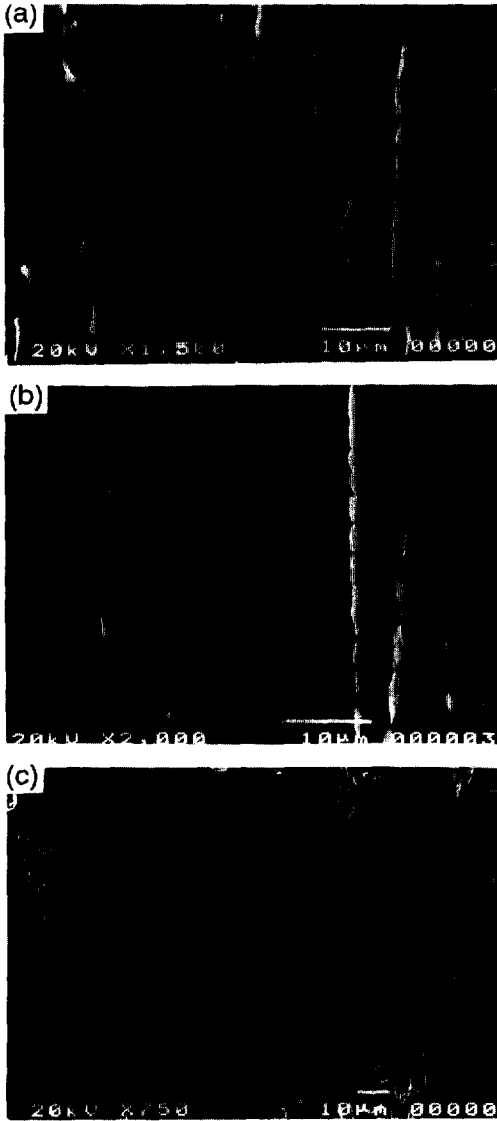


Fig. 7. Scanning electron micrographs of Ti/C=6.2 specimens oxalic acid etch tested after heat cycle simulation at 1400°C.

(a),(b):not sensitized, (c):sensitized

경계에서 크롬탄화물이 형성되어 발생한 것으로 판단되며 이러한 효과가 칼날선부식(Knife-line attack)을 더 촉진시키는 것으로 사료된다. 따라서 냉각속도가 느릴수록 부식감량이 감소하는 경향은 δ-ferrite 함량의 감소에 기인하는 효과



Fig. 8. Cross section of intergranular corrosion of Ti/C=6.2 steel with fast cooling rate heat cycle simulated at 1400°C and Huey tested.

가 클 것으로 판단된다.

Fig. 5, 6의 Huey Test 결과에 대해 언급할 때 1300°C에서 부식이 그다지 급속한 속도로 발생하지 않는 이유를, 유지시간이 짧아 TiC 석출물의 용해가 발생하지 않았기 때문이라고 하였는데, 실제 이 온도에서 시험한 시편의 경우 내브에 많은 양의 TiC 석출물이 발견되고 있었다. Fig. 9에서는 조직내부에서 발견될 석출물을 TEM 및 회절 pattern으로 조사한 결과를 나타내고 있는데, Leitnaker⁹⁾ 등의 결과에서와 같이 조대한 TiN 및 Ti₄C₂S₂ 형태의 석출물들이 Ti/C 비 및 가열온도 등에 관계없이 다량 발견되고 있다. 미세한 TiC 석출물의 경우 1400°C에서 가열한 경우 냉각속도가 느릴 때에만 약간 발견할 수 있었다. 1300°C 이하의 온도에서 열사이클 재현시험한 시편의 경우 가열온도에 관계없이 많은 양의 TiC가 존재하고 있었고 이것이 탄소를 안정화하여 우수한 내식성을 유지하게 한 요인이다. 또한 TiC는 열간압연 직후 즉 어닐링 열처리 전에도 다량 관찰될 수 있었는데 이것은 이 탄화물이 주조시 응고 중 또는 열간압연 중에도 석출하고 있음을 의미한다. 첨가된 Ti의 전량이 탄소와 결합한다고 가정할 경우 Ti:C (atomic ratio) = 1:1 일 때 Ti의 원자량

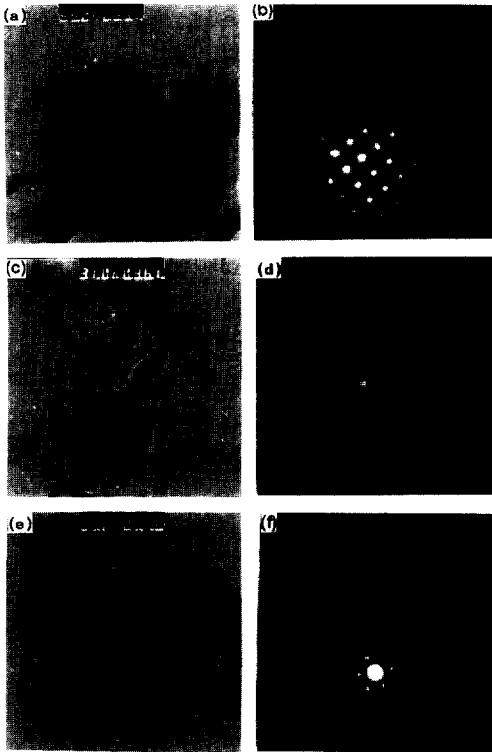


Fig. 9. Electron micrographs taken by extraction replica method showing the various precipitates and their diffraction pattern of 321 steel.; (a), (b):TiN, (c), (d):TiC, (e), (f):Ti₆C₂S₂

(47.9)이 C 원자량(12)의 4배이므로 Ti:C(weight ratio)=4:1가 된다. 따라서 전체 Ti이 탄소와만 결합한다면 Ti/C=4일 때 크롬카바이드를 형성시킬 미고용탄소가 잔류하지 않을 것이다. 그러나 본 연구에서 시험한 강종의 Ti/C 비가 4보다 높은 6.2일 때에도 강의 입계부식성이 열악하였는데 이에 대한 원인은 위에서 관찰된 석출물로서 설명할 수가 있다. 즉 Ti 원소가 S 및 N과도 결합하기 때문에 전체 미고용탄소를 안정화시키기 위해서는 더 많은 Ti이 필요하였던 것으로 사료되며, 첨가되는 Ti의 첨가량을 최소화하면서 우수한 내입계부식성을 구하기 위해서는 N 및 S 원소의 함량을 감소시키는 것이 효

과적이라고 생각된다.

4. 결 론

AISI 321 강에서 Ti/C 첨가량을 변화시키고 이에 따른 용접시 입계부식성의 변화를 조사해 본 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) Ti/C 비가 6.2인 AISI 321 강을 용접 후 예민화열처리하면 HAZ 영역에서 일부 크롬석출물이 발생하고, fusion boundary에 인접한 부분에서는 TiC 석출물의 재용해에 의한 내식성의 급격한 감소현상인 Knife-line attack이 발생하는데, HAZ에서 형성된 크롬탄화물의 경우 Ti/C 비를 9.6까지 상승시키면 뚜렷히 감소하고, Knife-line attack의 경우 고온에서 TiC 석출물의 재용해현상에 의해서 발생하였기 때문에 Ti량의 증가에 의해서도 제거되지 않는다.

2) 열cycle 재현시험 결과, 용접시 발생하는 Knife-line attack 현상은 HAZ부에서 1400℃ 이상으로 상승하는 곳에서 TiC의 재용해에 의해 발생한다고 판단되며, 이 온도에서 TiC 석출물의 용해에 의해 생성된 고용탄소가 탄화물 형성 온도구역에서 예민화열처리시 크롬탄화물을 형성하여 입계부식을 촉진시켰기 때문이라고 판단된다. 또한 용접시 용접부의 냉각속도가 느릴수록 내입계부식성이 우수하였는데, 이것은 느린 냉각속도에서 냉각중 δ -ferrite의 분해가 더 많이 발생하였고, 일부 TiC 탄화물이 석출하였기 때문이라고 사료된다.

3) 열cycle 재현시험 결과 용접시 HAZ 부에서 온도가 1300℃ 이하까지 상승하는 구역은 내식성의 감소가 뚜렷하지 않으며, 이것은 이 온도에서 TiC 석출물이 재용해되지 않았기 때문에 크롬탄화물에 의한 입계예민화가 발생하지 않은 것이다.

4) AISI 321 강에서 Ti/C ratio가 6.2 정도임에도 불구하고 용접 및 예민화열처리 후 HAZ 부에서 약간의 크롬탄화물이 형성되는 이유는

Ti 원소가 전량 C와 결합하지 않고, S 및 N 특히 그 중에서도 S 성분과 결합하여 Ti_4C_2 등의 화합물을 형성하는데 소비되기 때문이며, Ti/C ratio 9.6에서는 HAZ에서 크롬탄화물의 석출이 극히 적었다.

본 연구는 1993년도 포항종합제철주식회사의 연구비 지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. B. Strauss et al.:Z. anorg. allg. Chem., **188**, (1930) 309.
2. E. C. Bain et al.:Trans. Am. Soc. Steel Test, **21** (1933) 481.
3. L. R. Honnaker:Chem. Eng. Progr., **54** (1958) 79.
4. M. L. Holzworth, F. H. Beck, and M. G. Fontana:Corrosion, **7** (1951) 441.
5. S. Alm and P. Kiessling:J. Inst. Metals, **91** (1963) 190.
6. 문영훈, 허성도 : 대한용접학회지 **5권 1호** (1987) 16.
7. A. Jones:Principles and Prevention of Corrosion, Maxwell Macmillan, New York, 1992.
8. R. Strickler et. al:Trans. ASM, **54** (1961) 362.
9. J. H. Leitnaker and J. Bentley:Met. Trans., **8A** (1977) 1605.