

C, N 및 안정화원소(Ti, Nb)가 Type 409계 스테인리스강의 입계부식에 미치는 영향

조 미 자 · 김 대 룡
포항전문대학 금속과, 경북대학교 금속공학과

Effects of Carbon, Nitrogen and Stabilizing Elements(Ti, Nb) On the Intergranular Corrosion of Type 409 Stainless Steel.

Mee-Cha Cho and Dai-Ryong Kim

Dept. of Metallurgy, Pohang College, Pohang, 791-940, Korea.

Dept. of Metallurgical Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea.

The effects of carbon, nitrogen and titanium(niobium) on the intergranular corrosion(IGC) behavior of type 409 stainless steel were investigated. The alloys were heat treated at three different annealing temperature for times varying between 6 minutes and 5 hours and then tested for intergranular corrosion susceptibility in acidified copper-copper sulfate solution. For the nonstabilized alloys, susceptibility to IGC increased due to precipitate chromium carbides and nitrides at grain boundaries by annealing at 550°C and 1050°C. Sensitization was due to the precipitation behavior produced during isothermal annealing in the 550°C and during slow cooling from 1050°C of specimen. In the effect of addition elements on the IGC, alloys containing 0.024%C plus 0.018%N were shown the most severe IGC with eventual grain dropping when they were annealed at 550°C. Influence of carbon on IGC was dominant for short heating time at 1050°C and that of nitrogen was dominant for long heating time. The stabilized alloys have good resistance to IGC because the amount of titanium and niobium was sufficient to stabilize carbon and nitrogen in this chemical etch solution.

1. 서 론

페라이트계와 오스테나이트계 스테인리스강의 입계부식 예민화 거동의 차이는 C와 N의 용해도 차, 결정구조에 따른 침입원소들의 확산속도 차, Cr탄화물과 Cr질화물의 석출속도 차 등에 기인한다고 알려져 있다.¹⁾ 지금까지 스테인리스강종의 침입원소가 입계부식에 미치는 영향에

대한 연구는 거의가 오스테나이트계에 한정되어 있다. 오스테나이트계 스테인리스강에서 이들 침입원소의 영향을 보면, C량이 0.025%이하일 때 황산구리-황산용액중에서의 입계부식을 완전히 방지할수 있고,²⁰ N을 0.24wt%까지 첨가할 때 결정입계 부근의 Cr농도를 증가시켜서 오스테나이트 기지와 결정입계사이의 Cr농도 구배를 낮게 하므로써 Cr탄화물의 성장을 막아 예민

화를 지연시키는 효과를 나타내나, 0.25wt% 이상 첨가하면 예민화의 지연효과가 없어진다고 한다.^{3,4,5,6)} 또 대부분의 상용 duplex 스테인리스강은 중요합금 원소로서 N을 첨가하는데 이 N은 오스테나이트를 안정화시키고, 염소가 있는 환경에서 부식저항을 향상시키는 것으로 알려져 있다.⁷⁾

한편, 페라이트 스테인리스강에서는 오스테나이트계 스테인리스강에 비해 기지내에서 침입 원소들의 확산속도가 빠르고 용해도가 낮기 때문에 침입원소들의 농도가 낮더라도 특정 온도에 노출될 경우 Cr탄화물 또는 질화물의 석출로 인해 입계부식에 현저한 영향을 미친다. 이러한 결점을 보완하기 위해 극저 C, N인 소위 고순도 페라이트계 스테인리스강이 개발되었고, 또 여기에 안정화 원소 Nb, Ti등의 원소를 첨가하여 입계부식 저항성을 향상시키고 있다. 페라이트계 스테인리스강에 첨가하는 안정화원소에 관한 연구에 의하면 Ti와 Nb가 효과적임을 밝혀진 바 있으며,⁸⁾ Nb로 안정화시킨 강은 강한 산화성 분위기에서 입계부식이 일어나지 않는데 반해, Ti로 안정화시킨 강은 입계부식을 일으키는 것으로 알려져 있다.¹⁾ 이 때의 부식 기구는 TiC의 직접적 용해 가능성을 들고 있다.

페라이트계 스테인리스강인 type 409계는 Cr 함량이 10.5~11.75%인 강으로서, 각분야에서 수요가 증대되고 있으나 그 입계부식 거동에 대해서는 체계적으로 연구된 바 없다. 이러한 type 409강의 입계부식 현상을 정확하게 이해하기 위해서는 합금중에 함유된 C, N 및 Ti(Nb) 등 합금원소 영향을 정량적으로 평가해 볼 필요가 있다. 본 연구에서는 C, N, Ti(Nb)량을 달리하는 8종의 AISI 409계 스테인리스강종에 대하여 가열온도, 유지시간, 냉각방법등을 변화시켜면서 열처리하여, 화학적 에칭법을 이용하여 이들 강종들의 부식감량을 측정하였고, 표면 부식 상태를 광학 현미경, SEM, TEM 및 EDS로 관찰 분석하여 C, N, Ti(Nb)등이 409 스테인리스강의

입계부식에 미치는 영향을 정량적으로 평가하여 입계부식 예민화기구를 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시편제작

본 연구에 사용한 시료는 탄소와 질소의 양이 극히 낮은 페라이트 스테인리스강(extra low-interstitial ferrite stainless steel)의 (C+N)수준인⁸⁾ 200ppm이하로 제어한(<0.005% C, 0.007% N) 강종(이하 L-CN강이라 칭함)을 기준합금으로 하여 C, N, Ti 및 Nb등의 양을 변화시켜서 제조한 409계 스테인리스강으로서 그 화학조성은 Table. 1과 같다. Table. 1에서 시험편 종류를 나타내는 약어는 C, N, Ti 및 Nb등의 강종 함량표시로서 숫자의 복잡성을 피하기 위하여 소숫점 이하 첫째자리부터 표기한 것이다.

시료 합금은 모두 진공 아아크 로에서 용해시켰으며 열연, 소둔, 산세, 냉연, 소둔 및 skin pass를 거쳐 두께 1.5mm의 판재로 제조하였다. 이 냉연판재를 15mm×15mm 크기로 절단하고, Ar 가스 분위기의 관상로를 이용하여 550, 800, 1050℃에서 6분~5시간 동안 유지한 후 수냉 및 공랭하여 예민화시켰다. 각 조건으로 예민화 열처리한 시편은 에머리 연마지로 습식연마하여 1000번 까지 마무리한 후 부식시험에 사용하였다.

2.2 입계부식 시험

ASTM 표준⁹⁾으로 권장하고 있는 옥살산 에칭 시험(oxalic acid etch test)법은 Cr탄화물과 Cr결핍영역이 모두 용해되므로 시험 결과에 대한 신뢰성이 결여되기 때문에, 정상적인 비예민화 열처리후에도 결정입계를 따라 Cr탄화물이 석출되는 409계 페라이트강에 적용하기에는 부적당하다.

본 실험에 사용한 부식시험용액은 strauss액을 개량한 [30% H₂SO₄ + 160g/ℓ CuSO₄·5H₂O]으로서, 이 용액은 Cr탄화물은 용해되지 않고

Table 1. Chemical composition of type 409 stainless steels.

Specimen	Composition(weighy %)							Ti (Nb)
	C	N	Si	Mn	P	S	Cr	
024C	0.024	0.007	0.52	0.33	(0.005	0.0031	12.36	-
204C-27Ti	0.024	0.007	0.053	0.31	"	0.0031	12.01	0.27
012N	0.002	0.012	0.52	0.32	"	0.0027	12.27	-
012N-28Ti	0.002	0.012	0.53	0.32	"	0.0028	12.10	0.28
024C-018N	0.024	0.018	0.53	0.33		0.0030	12.42	-
023C-012N -48Ti	0.023	0.012	0.57	0.30	"	0.0030	11.96	0.48
024C-034N -73Nb	0.24	0.034	0.55	0.32	"	0.0038	12.29	0.73 (Nb)
L-CN	(0.005	0.007	0.54	0.32	"	0.0031	12.48	-

Cr결핍영역만을 용해시키는 새로운 에칭법이며 매우 짧은 시간에 저크롬 스테인리스강, 특히 409 강의 입계부식 예민화를 평가하는데 적합하다.¹⁰⁾ 부식액 제조시 30% H₂SO₄용액을 끓이면서 CuSO₄를 용해시켰으며 용액의 증발손실을 막기 위해서 Allihn냉각기를 부착한 부식조를 사용하였다.

부식조는 18개의 시편을 동시에 에칭할 수 있도록 특별히 제작하였다. 2500ml의 부식조에 1200ml의 부식액을 넣고 끓는 온도까지 도달시킨 후 시편을 4분동안 침지시켰다. 시험후 시편을 증류수로 3~4차례 씻어내고 잘 건조하여 무게측정 및 조직관찰을 하였으며, 입계부식량은 부식전후의 무게변화 비를 백분율로 표시하였다.

2.3 현미경 조직관찰 및 석출물 확인

부식시험을 행한 시편의 표면상태를 광학현미경으로 관찰하였으며, 열처리과정에서 생성된 입계석출물 또는 입내석출물의 분포상태, 석출물의 조성 및 결정구조는 SEM, TEM, EDS등으로 확인하였다. SEM과 EDS 분석시에는 시편의 표면을 [10ml HNO₃+10ml 아세트산+15ml HCl+2 drop glycerol]액으로 부식시켰다. TEM 시편은 extraction replica로 제작하였으며, 가속 전압 160kV인 JEOL 모델 2CX를 사용하여 석

출상의 image와 전자회절상을 얻었다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 입계석출물

C와 N을 함유하는 비안정화 강에 대해 각 온도에서 등온 처리 후의 석출물 분포 양상을 TEM으로 관찰하였다. 550℃에서 1시간 유지후 공랭시킨 비안정화강들의 TEM 관찰 조직을 Fig. 1에 나타내었다. 석출물 분포를 보면, C와 N의 함량이 매우 낮은 L-CN강의 경우에도 입계에 불균일한 석출물이 드문 드문 존재하며 입내석출물은 거의 없다. 그러나 024C강에서는, 입계에는 물론 입내에도 석출물이 다량 존재하며, 입계에 수지상의 탄화물이 존재한다. 012N강의 경우, 입내 석출물은 드물고 입계에만 석출물이 존재하였고, 024C-018N강의 경우는 입내, 입계 모두 석출물이 존재하였다. 4 강종중에서 024C-012N강의 경우가 입계에 석출물이 가장 많이 존재하였으며, 그 다음이 024C강이었다. 이들 석출물은 모두 Cr-rich 화합물임을 확인하였다. 따라서 이 석출물은 M₂₃C₆이나 Cr₂N으로 추정된다.

각 온도에서 등온 유지하여 공랭시킨 비안정화 012N강의 TEM 조직은 Fig. 2와 같다. 550℃에서 1시간 등온 유지한 경우(Fig. 2 a), 많은 미세한 석출물이 입계에 고르게 분포되어 있고, 1050℃에서 3시간 등온 유지한 경우(Fig. 2 b)는 550℃에서 보다 약간 더 미세한 석출물이 입계에 불균일하게 존재한다. 이는 550℃에서 등온으로 유지되는 동안에 생성된 석출물의 크기가 1050℃에서 부터 공랭 과정에서 생성된 석출물보다 더 크음을 보여주고 있다. 그리고 800℃에서 30분(Fig. 2 c)과 3시간(Fig. 2 d) 등온 유지한 경우를 보면, 두 경우 모두 대체로 균일하게 분포하는 조대한 석출물이 입계에 많이 존재하며, 30분보다 3시간으로 장시간 등온 유지함에 따라 더욱 석출물들이 성장하여 조대화했

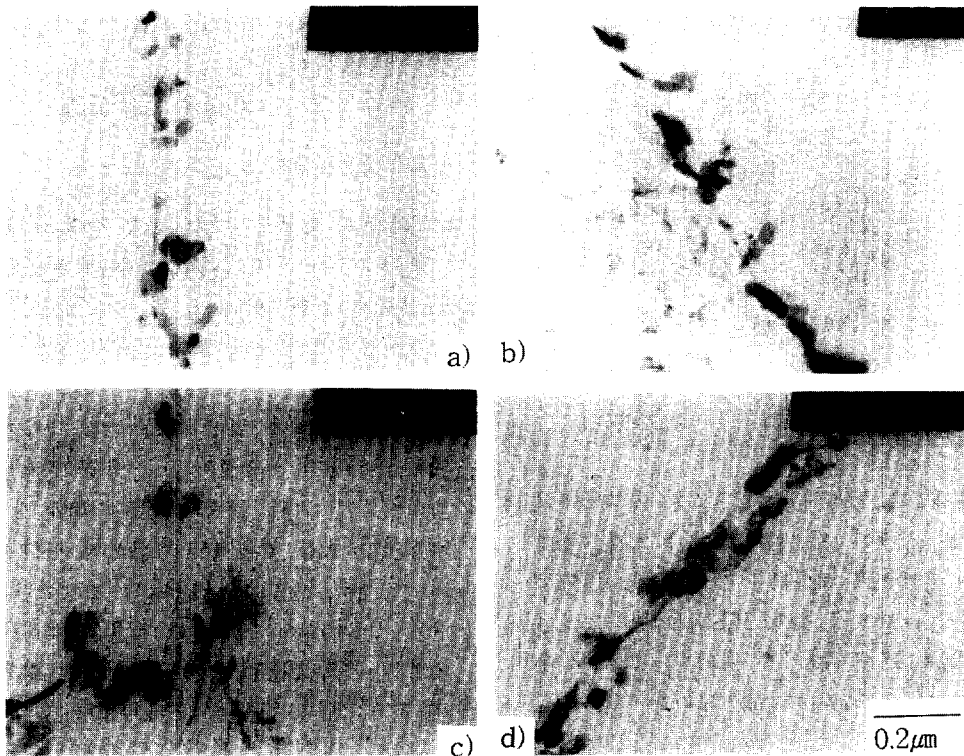


Fig. 1. TEM micrographs of the precipitates around grain boundary of sensitized alloy annealed at 550°C for 1hr and air cooled, a) L-CN, b) 0.024C c) 0.012N, d) 0.024C-0.018N.

음을 보여준다. 800°C 유지시에는 이렇게 조대한 석출물이 입계에 존재하지만 입계주위에 Cr 결핍영역이 해소되므로 입계부식 저항성이 우수하였다. 이들 석출물도 역시 Cr화합물임을 확인하였으며 이 강종은 N이 다량 함유되어 있으므로 Cr질화물로서 Cr_2N 일 것으로 추정된다.

Ti로 N을 안정화시킨 012N-28Ti강을 1050°C에서 3시간 유지시킨 후의 TEM 조직은 Fig. 3과 같다. 012N-28Ti강은 Ti첨가로 인해 결정립이 매우 크고, 입계에 미세하고 균일한 형상의 석출물이 고르게 분포되어 있으며, EDS 분석 결과 Ti화합물이었다.

1050°C에서 3시간 가열하여 공랭시킨 안정화강종에서 024C-034N-73Nb강의 결정입계 및 입내의 석출물에 대한 TEM 조직, 전자회절상 및 EDS 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 결정입

계 및 입내 석출물 모두 크게 성장해 있으며 입계 석출물은 수지상으로 나타났다. Nb도 Ti와 마찬가지로 Cr보다 C, N과의 친화력이 더 크므로 C, N을 Nb(C,N)등으로 안정화시킴으로서 입계에 Cr탄화물, 질화물 석출을 방지하여 입계부식 저항성이 향상된다. 회절상의 분석에 의하여 석출물이 Nb화합물임을 확인하였고, 본 시료에서의 수지상 Nb석출물은 $(Fe,Nb)C,N^{1,11}$ 일 것으로 추정된다.

3.2 입계부식에 미치는 C 및 N의 영향

Fig. 5에 550°C, 800°C 및 1050°C에서 일정시간 동안 가열하여 냉각시킨 비안정화강 시료의 에칭시험 결과로부터 얻은 가열시간에 따른 부식감량을 나타내었다. 550°C의 경우, 공랭하거나 수냉한 모든 시료의 입계부식에 의한 부식감량

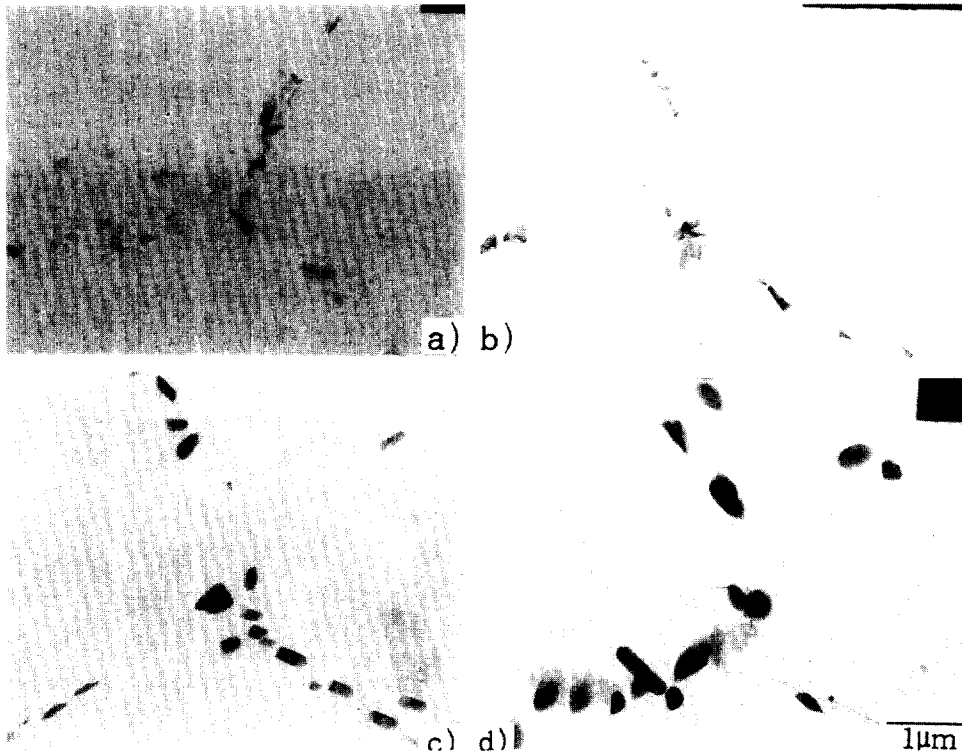


Fig. 2. TEM micrographs of the precipitates around grain boundary of sensitized 0.012N alloys, air cooled.
a) 550°C, 1hr b) 1050°C, 3hr c) 800°C, 30min. d) 800°C, 3hr.

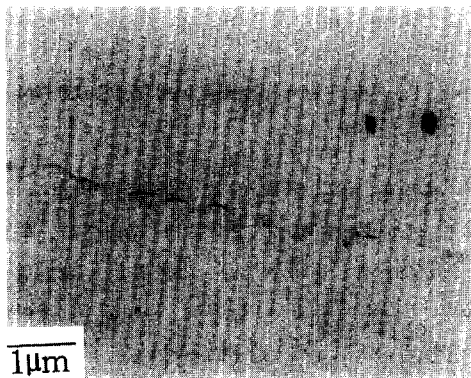


Fig. 3. TEM micrographs of the precipitates around grain boundary of stabilized 0.012N-28Ti alloy annealed at 1050°C for 3 hr and air cooled.

은 유지시간이 길어짐에 따라 증가하는 경향을 나타내고 있으며, 특히 침입형 원소의 함량이 상대적으로 높은 024C-018N강과 024C강의 부

식감량이 크게 나타났다. 기준 합금인 L-CN강은 가열초기 뿐만 아니라, 5시간 가열한 후에도 부식감량이 매우 낮았다. 이 강은 침입원소의 함량이 낮으므로, 소량의 C나 N은 고용상태로서 존재하여 입계 부식저항이 좋았다. 페라이트계 스테인리스강에서 N의 용해도는 650°C에서 0.007~0.02%이다.^{8,12)} 그런데 012N강의 부식감량이 L-CN보다 큰것으로 미루어 012N강의 질소 함량은 550°C에서의 고용 한도를 벗어났음이 확실하지만, 유지 시간에 따른 부식감량은 024C강이나 024C-018N강보다 훨씬 적다. 많은 양의 C와 N이 복합 첨가된 024C-018N강에서는 30분 유지했을 때 부식감량이 급격히 증가하였으며, 5시간 유지할 때는 비안정화 4강종중에 가장 부식저항이 나쁘다. 024C강을 550°C에서 등온 유지한 후 공랭시킬 때도, 시간에 따른 부식감량

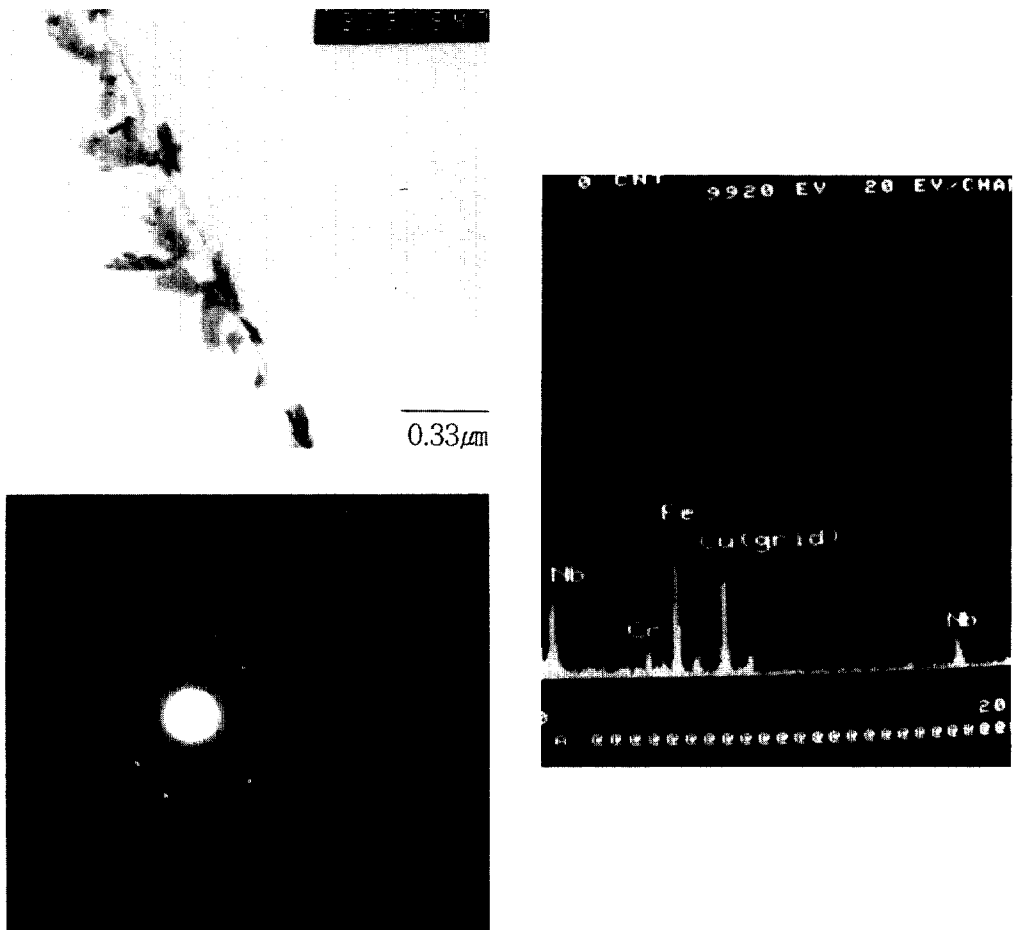


Fig. 4. TEM, electron diffraction pattern and EDS analysis of grain boundary precipitates in 0.024C-0.034N-0.73 Nb alloy annealed at 1050 °C for 3 hr and air cooled.

이 상당히 크다. 페라이트강을 550 °C에서 가열하면 고용체내의 C와 N이 신속히 입계등의 고에너지 계면(high energy surface)상에 Cr rich 탄화물과 질화물로 석출하면서 입계부근에 Cr결핍영역을 생성시키며, 이 온도에서 원자공공기구(vacancy mechanism)에 의한 Cr확산 속도는 침입원자기구(interstitial mechanism)에 의해 일어나는 C나 N의 확산보다 훨씬 느려서¹³⁾ 장시간 유지하더라도 Cr결핍정도가 완화되지 않고 상대적으로 더 많은 Cr화합물이 생성됨에 따라, 입계석출물 부근의 Cr결핍영역이 증가되어 선택적인 부식량이 컸다. 550 °C에서 가열 후 수

냉한 경우도 시간에 대한 부식감량의 변화는 공랭하였을 때와 유사한 경향을 나타내었다. 따라서 550 °C에서 입계부식을 유발하는 Cr화합물 석출은 등은 유지되는 동안에 생성되는 것이라고 판단된다. 그리고 등은 유지되는 동안에 Cr탄화물, 질화물이 석출되는 550 °C에서는 N보다 C에 의한 영향이 더 크다. 이것은 C가 N보다 Cr과의 친화력이 더 클 뿐만 아니라 탄화물내의 Cr/C비가 질화물내의 Cr/N비보다 크고, C가 N보다 원자 반경이 더 적으므로, 확산속도가 빨라서 탄화물 석출에 의한 입계 주위의 Cr결핍 효과가 더 심화되기 때문이라 생각된다. 일반적

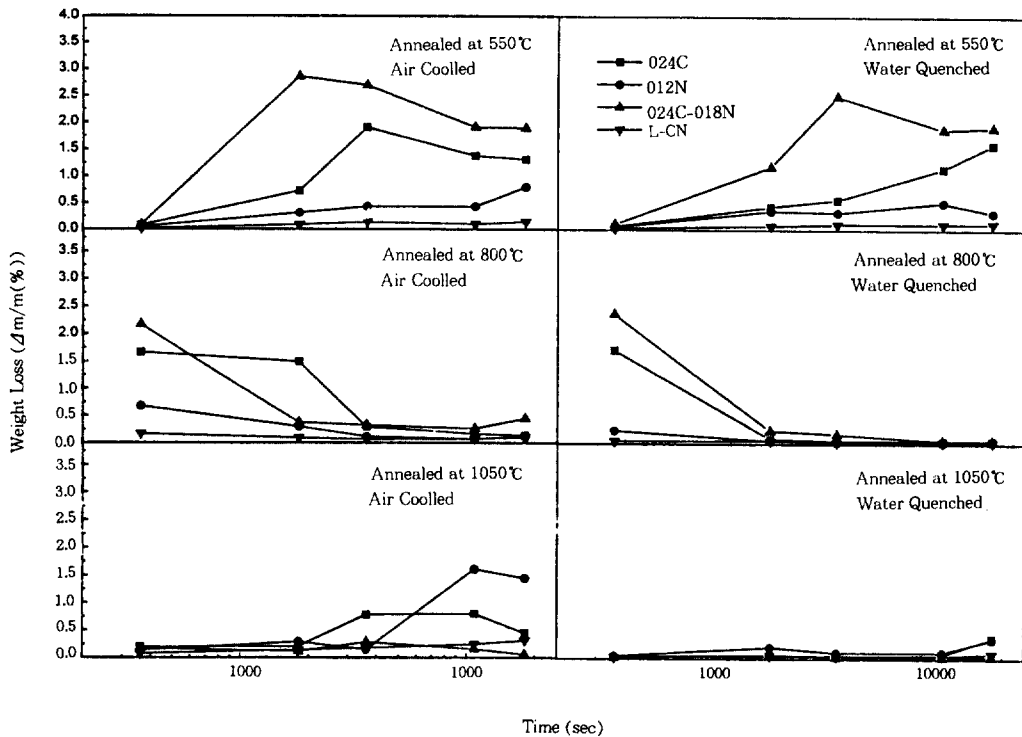


Fig. 5. Effect of hold time on corrosion rate of nonstabilized 409 stainless steels.

으로 type 430계 페라이트강에서는 950°C 이상의 온도에서 냉각하는 동안 예민화되는 것으로 발표되고 있으나¹⁴⁾ C와 N의 함량이 높은 경우에는 550°C부근의 열처리에 의해서도 Cr화합물 생성으로 입계부식 예민화가 일어남을 확인할 수 있었다.

800°C에서 가열한 후 공랭과 수냉한 경우를 보면, 두 경우 모두 가열 초기에는 부식감량이 매우 크지만 등온 유지 시간이 길어짐에 따라 급속히 감소하였다. 가열 초기에 부식감량이 큰 것은 Cr 확산속도가 빠르므로¹⁴⁾ C와 C+N에 의해 Cr화합물이 형성되면서 입계 부근에 Cr결핍영역을 생성시켰기 때문이다. 그리고 이 온도에서 등온 유지 시간이 길어짐에 따라 입계의 선택적 부식이 급속히 감소한 것은, 입계의 석출물 크기가 증가하고 석출물의 조성을 분석한 결과로부터, Cr석출물중의 Cr이 Cr결핍영역으로 확산되어 석출물 주위의 Cr결핍을 해소시키

기 보다는 기지에서 부터 Cr이 입계부근으로 확산(rediffusion)하여 Cr결핍영역을 해소시켜 입계의 선택적 부식이 감소되었다고 판단된다. 만, 800°C 가열 유지후 냉각시킬 때 수냉과 공랭에서 024C강의 부식감량 경향에 약간의 차이가 나타나는 것은, 과정의 차이일 뿐으로 1시간 이후에는 Cr결핍이 해소되었다. 800°C에서 짧은 시간(6분)동안 유지할 때 합금원소의 영향을 보면, 024C-018N강과 024C강의 부식감량이 550°C에서 예민화된 경우와 비슷하였으며, 두 강종 중에서 C와 N을 함께 함유한 024C-018N강의 부식감량이 더 컸다. 그리고 012N강의 경우는 가열 초기부터 부식감량이 매우 낮게 나타나 N 원소에 의한 영향이 적음을 알 수 있다. 800°C에서 30분 유지후 수냉하면 024C강과 024C-018N강은 입계부식 감수성이 신속히 완화된 매우 적은 부식감량을 나타내고 있다.

한편, 1050°C에서 가열한 시편의 예칭시험 결

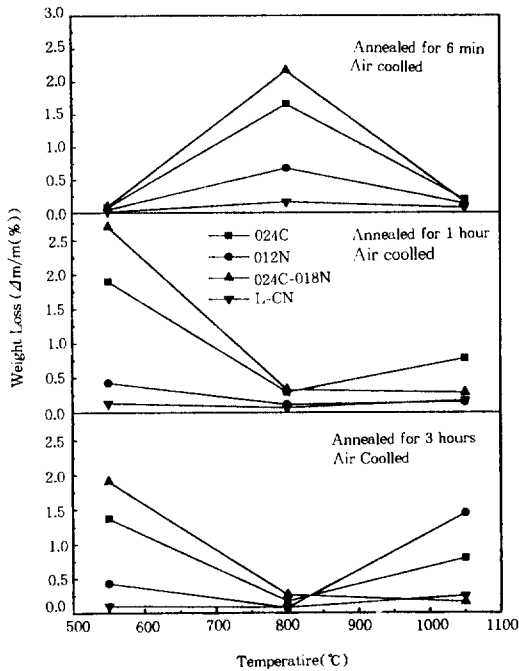


Fig. 6. Effect of annealing temperature on corrosion rate of nonstabilized 409 stainless steels.

과를 보면, 수냉한 경우는 4강종 모두 유지 시간에 관계없이 부식감량이 비교적 적게 나타났다. 그러나 공랭한 경우에는 024C강과 012N강에서는 유지 시간이 길어짐에 따라 부식감량이 증가되었다. 이는 1050°C에서 장시간 유지되는 동안에 Cr화합물이 용해되어 있는 상태이기 때문에 급냉시키면 입계부식이 발생되지 않으나 서냉시키면 냉각과정중에 Cr탄화물이나 질화물이 석출되어 Cr결핍영역을 생성시키므로 입계부식이 발생되고 있음을 시사한다. 따라서 더 장시간 등은 유지하여 공랭시킨다면 더 심한 입계부식을 일으킬 것이라 예상된다. 1050°C에서 공랭시킨 경우의 합금원소 영향을 보면, 024C강은 30분 이상 유지될 때 부터, 012N강은 1시간 이상 유지할 때 부터 부식감량이 증가되기 시작하였다. 그리고 C보다 N에 의한 입계부식 예민화가 장시간쪽으로 이동되었으며, 3시간 이상 유지할 때는 N의 영향에 의한 부식감량이 C에 의

한 것 보다 훨씬 컸다. 그러나 024C-018N강에서 냉각속도와 등은 유지 시간에 관계없이 낮은 부식감량을 보이고 있는 것이 예상밖이나 이러한 현상의 원인은 아직 밝히지 못하였다.

각 온도에서 6분, 1시간 및 3시간 가열한 후 공랭시킬 때, 유지 온도에 따른 부식감량을 Fig. 6에 나타내었다. 여기에서 보면 가열 온도가 부식감량에 큰 변화를 줄 뿐만 아니라 유지 시간도 부식감량을 크게 변화시켰다. 6분 동안 가열한 경우, 550°C와 1050°C에서는 입계부식 감량이 매우 적은데, 이들 온도에서 짧은 시간 가열할 때는 Cr탄화물이나 질화물이 석출되지 않아서 Cr결핍영역이 발생되지 않음을 의미한다. 그러나 800°C에서는 부식감량이 매우 크다. 이것은 800°C에서 짧은 시간 가열 처리할지라도 C와 N의 확산 속도가 빨라서 많은 Cr화합물이 석출됨과 동시에 그 입계부근의 Cr결핍영역 발생으로 입계부식이 심화되었기 때문이다. 800°C에서 유지 시간(6분)이 짧을 때, 첨가원소의 영향에 의한 부식감량 증가는 024C-018N강이 가장 크고 024C강, 012N강, L-CN강의 순으로 적어진다.

1시간 가열한 후 공랭시킬 때 유지 온도에 따른 부식감량은, 550°C로 등은 유지한 경우가 가장 컸으며, 이는 Cr탄화물이나 질화물의 입계석출로 인한 입계주위의 Cr결핍이 급증하였음을 의미한다. 그러나 800°C에서는 4 강종 모두 부식감량이 현저하게 감소했으며, 가열 초기에 발생된 입계부근의 Cr결핍영역이 유지 시간 증가로 인해 해소되었음을 보여주고 있다. 1시간 유지할 때 온도에 따른 침입원소의 영향을 보면, 550°C에서는 C+N의 영향과 C의 영향에 의한 부식감량이 800°C 경우에 비해 매우 크게 나타났다. 800°C에서는 침입원소의 양과 종류에 관계없이 입계에 생성된 Cr화합물 부근의 Cr결핍영역이 완화되어 각 강종의 부식감량이 적었다. 그리고 1050°C에서 1시간 유지할 때, 024C강에서만 부식감량이 약간 증가하였다.

등은 유지시간이 3시간으로 증가되면, 550°C

의 경우는 1시간 유지시킬 때와 마찬가지로 024C-018N강과 024C강의 부식감량이 크고, 800℃에서 최저 값을 나타냈다. 그리고 1050℃에서는 012N강의 부식감량이 1시간 유지시킬 때보다 더 컸다. 가열 중에 예민화가 심하게 나타난 경우인 550℃에서 3시간 유지했을 때 부식감량에 미치는 합금원소의 영향을 보면, C와 C+N이 우세하였고, 냉각 중에 예민화되는 1050℃에서 3시간 유지했을 때는 N의 영향이 컸다. 그리고 024C-018N강과 L-CN강의 부식감량은 낮게 나타났으며 이 두 강종은 1050℃에서 예민화되지 않았다. 800℃에서 3시간 유지한 경우는 1시간 유지한 경우와 마찬가지로 부식감량이 낮다. 550℃와 1050℃에서 유지한 경우, C, N 및 C+N의 부식감량에 미치는 온도의 영향이 각각 다른 이유는 아직 정확히 설명할 수 없으나 저온인 550℃에서의 이들 침입원소들의 영향은 기존 페라이트계 연구자들의 일반적인 연구 결과와 비슷하다. 그러나 고온인 1050℃에서의 이들 거동은 달랐으며 특히 장시간 가열한 경우에 N의 영향이 가장 현저한 것은 1050℃에서 장시간 유지한 후 서냉시키는 과정에서 Cr질화물이 Cr탄화물보다 더 석출이 잘 일어나는 것으로 판단되나, 이러한 현상은 열역학적 분석으로 더 깊게 연구해야 할 과제라고 생각된다.

비안정화강들을 550℃에서 6분 및 5시간 동안 가열한 후 공랭하여 화학적 에칭한 표면을 광학현미경으로 관찰한 조직은 Fig. 7과 같다. 6분 가열할 때는 4강종 모두 입계부식이 일어나지 않아서 연마흔이 손상되지 않은 채로 존재하며 희미하게 결정립이 보일 뿐이다. 이것은 550℃에서 6분 유지시에는 4 강종 모두 입계부식을 일으킬 정도의 Cr화합물이 형성되지 않음을 보여주고 있다. 5시간으로 유지 시간이 길어지면 입계부식량이 크게 증가하며 심한 입계부식에 의해 결정립이 탈락한 부분도 관찰된다. 또 5시간 등은 처리한 경우, L-CN강에서는 C량이 적게 함유되어 있기 때문에 결정립의 크기가 상당

히 크고¹⁵⁾ Cr탄화물이나 질화물의 생성이 적어서 입계부식이 거의 일어나지 않았다. 024C, 012N 및 024C-018N 강종에서 end grain pitting¹⁶⁾처럼 연속적으로 심하게 침식되어 표층부의 결정립이 많이 떨어져 나갔으며, 012N강과 024C-018N강에서는 ditched 조직을 보였다. 550℃에서 유지시켰을 때 024C-018N강에서는 C와 N 두 원소의 복합적인 작용으로 입계부식을 더 강하게 일으켜 탈락된 결정립이 가장 많았다. 그리고 입계부식이 국부적으로 넓게 발생한 012N강보다 024C강의 부식감량이 더 큰 것은, 다른 강종에 비해 024C강의 결정립이 작아서 황산구리-황산용액 중에서는 예민화가 같은 정도일지라도 결정립이 작은 시료가 결정립이 큰 시료보다 더 많이 부식되기 때문¹⁷⁾인 것도 관계된다.

800℃에서 6분과 1시간동안 등은 유지후 수냉한 비안정화강 시편의 에칭조직은 Fig. 8과 같다. 6분 유지할 때는 심하게 입계부식이 일어났지만 유지시간이 1시간으로 길어짐에 따라 입계부식이 해소되었다. 6분 유지할 경우, L-CN강은 입계부식이 없으나 024C강은 step조직으로, 부식된 step의 폭이 넓고 탈락된 결정립도 있다. 012N강에서는 얇은 침식이 일어났고, 024C-018N강도 결정립이 탈락될 정도로 부식되었으나 024C에 비해 침식된 입계의 폭은 좁다. 1시간으로 등은 유지 시간이 길어지면 모든 강종에서 입계부식이 거의 없는 조직으로서 입계의 위치만 희미하게 보이며, 연마흔이 그대로 존재하는 상태로 예민화가 해소된 조직을 보이고 있다.

3.3 입계부식에 미치는 안정화 원소(Ti, Nb)의 영향

안정화 원소인 Ti 또는 Nb를 적당량 첨가한 안정화강도 비안정화강과 마찬가지로의 열처리를 거쳐서 화학적 부식시험을 하였다. 각 온도에서 일정 시간 등은 유지 후 공랭시킨 각 시료의 유지 시간에 따른 부식감량은 Fig. 9와 같다. 이를

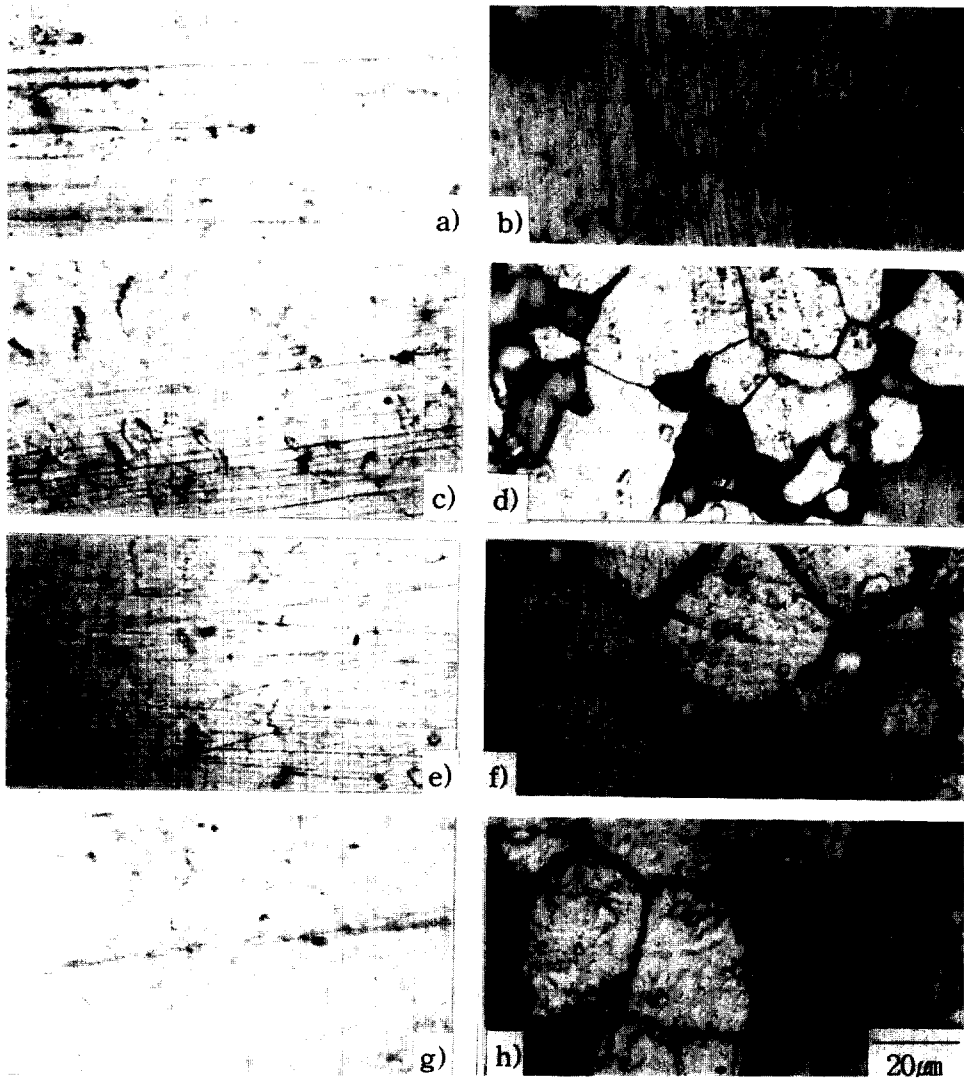


Fig. 7. Chemically etched microstructures of nonstabilized 409 stainless steels for air cooling after annealing at 550 °C.

a) L-CN, 6 min, b) L-CN, 5hr, c) 0.024C, 6 min, d) 0.024C, 5hr, e) 0.012N, 6min, f) 0.012N, 5hr, g) 0.024C-0.018N, 6min, h) 0.024C-0.018N, 5h.

보면 비안정화강과는 달리, 모든 온도에서 가열 유지 시간에 따른 부식감량은 C나 N량에 관계없이 0.04%이하로 매우 낮아, 입계부식 저항이 우수함을 나타내고 있다. 그림 중 800 °C에서 30분 등온처리한 합금중에서 0.024C-27Ti강과 0.023C-0.012N-48Ti강의 부식감량이 약간 높게 나타났는데 이것은 입계부식과 관련지을 수 없을

정도의 적은 수치로서 광학 현미경 관찰에 의해서 이들 안정화강들에서도 입계부식이 전혀 일어나지 않았음을 확인하였다. Dundas와 Bond¹⁸⁾가 제안한 페라이트강의 안정화에 필요한 Ti나 Nb의 양은 $Ti(or Nb) = 0.20 + 4(C+N)$ 식에 의해 구할 수 있다. 이 식에 의하여 본 실험에 사용한 안정화강의 Ti와 Nb의 양을 구해 보면, Ti

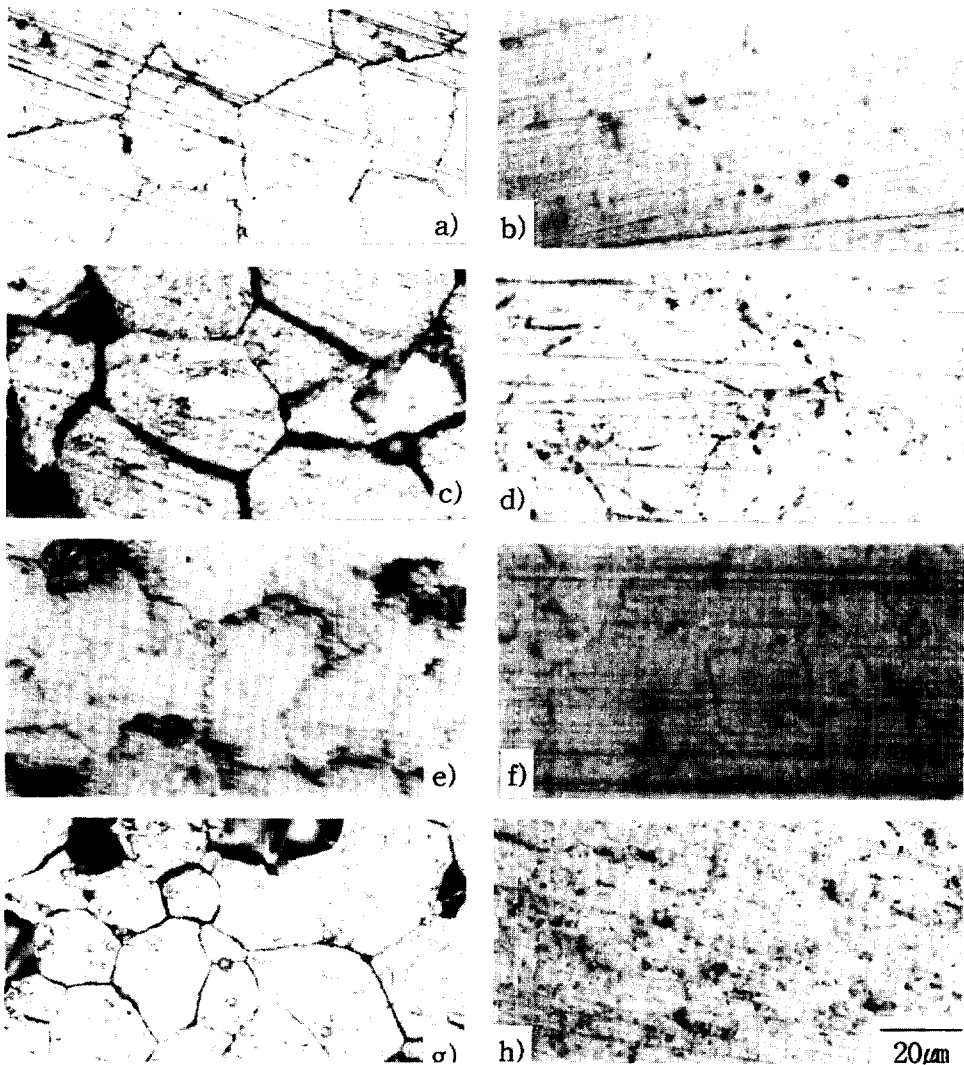


Fig. 8. Chemically etched microstructures of nonstabilized 409 stainless steels for water quenching after annealing at 800 °C.

a) L-CN, 6 min, b) L-CN, 1hr, c) 0.024C, 6 min, d) 0.024C, 1hr, e) 0.012N, 6min, f) 0.012N, 1hr, g) 0.024C-0.018N, 6min, h) 0.024C-0.018N, 1hr.

$=0.36$, $Nb=0.43$ 으로서 본 실험의 시료 모두 C와 N을 안정화시키기에 충분한 Ti, Nb량을 함유하고 있다.

안정화강을 각 온도에서 3시간 동안 등온 유지 후 공랭시켜 부식시험한 결과가 Fig. 10과 같다. 안정화원소인 Ti, Nb는 페라이트 형성원소이고 입계에 TiC , TiN , NbC 등을 석출시키므

로써 Cr결핍영역을 발생시키지 않기 때문에 각 온도에서 장시간 등온 유지하여도 안정화강에서는 부식감량이 매우 낮아 입계부식 저항성이 우수하다. 550 °C나 1050 °C에서는 800 °C 경우보다 약간 높은 값을 나타내나, 550 °C와 1050 °C에서 등온 처리한 강의 현미경 조직관찰로 입계부식이 전혀 일어나지 않았음을 확인하였고, 따라서

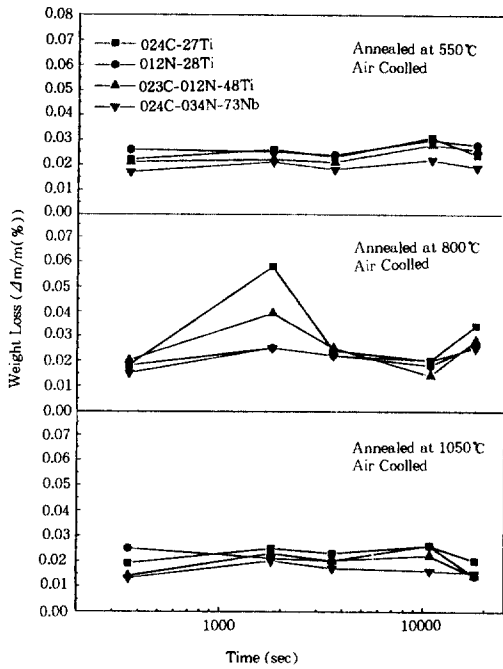


Fig. 9. Effect of annealing temperature on corrosion rate of nonstabilized 409 stainless steels.

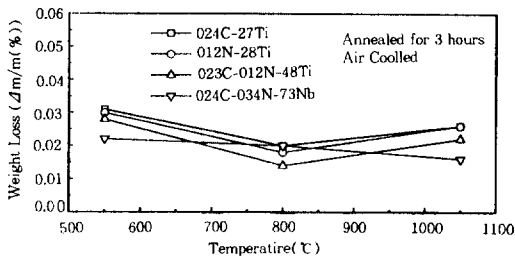


Fig. 10. Effect of annealing temperature on corrosion rate of stabilized 409 stainless steels.

모든 강종은 충분히 안정화되어 있다고 판단되며, Nb로 안정화시킨 강에서는 온도가 상승함에도 불구하고 부식감량이 약간 낮아지는 거동을 보이는 것이 특이하다.

4. 결 론

Type 409 스테인리스 강에 대하여 C, N, Ti

(Nb)이 입계부식에 미치는 영향을 화학적 예측 시험에 의해 정량적으로 평가하여 이들 원소가 입계부식 예민화거동에 미치는 연구를 수행하였다. 본 연구에서 얻어진 중요한 결과는 다음과 같다.

1. 비안정화강의 경우에는 550°C의 저온과 1050°C의 고온에서 유지한 후 냉각시킬 때 입계부식 예민화 현상이 심화되었다. 550°C에서 등은 유지되는 동안에는 입계에 석출하는 Cr탄화물 또는 질화물에 의해 예민화되며, 1050°C에서의 예민화는 냉각되는 동안에 생성되는 입계석출물에 의해 발생된다고 판단된다. 그리고 800°C의 경우는 가열 초기에 심하게 예민화되나 유지시간이 증가됨에 따라 Cr결핍영역이 해소되어 예민화가 발생되지 않는다.

2. 비안정화강의 경우, 550°C에서는 C와 N이 함께 함유될 때 부식감량에 미치는 영향이 가장 컸고, N의 영향은 적었다. 1050°C에서 장시간 등은 유지시킬 때, C보다 N의 영향이 우세하였다.

3. Ti와 Nb가 강종의 C, N을 충분히 안정화시킬 정도로 존재하는 경우에는 유지 온도와 시간에 관계없이 입계부식이 전혀 나타나지 않았다.

“본 연구는 1994년도 포항제철 주식회사의 연구비 지원으로 수행되었음”

5. 참 고 문 헌

1. J. J. Demo and A.P. Bond; *Corrosion*, **31**, 21, (1975).
2. J. J. Heger and J. L. Hamilton; *Corrosion*, **11**, 22, (1955).
3. H. S. Betrabet, K. Nishimoto, B. E. Wilde and W.A.T. Clark; *Corrosion*, **43**, 77, (1987).
4. T. A. Mozhi, W. A. T. Clark, K. Nishimoto, W.B. Johnson and D.D. Macdonal; *Corrosion*, **41**, 55 (1985).
5. S. J. Pawel, E. E. Stansbury and C. D.

- Lundin; *Corrosion*, **45**, 125, (1989).
6. A. A. Hermas, K. Ogura, S. Takagi and T. Adachi; *Corrosion* **51**, 3, (1995).
7. N. Sreidhar, J. Kolts; *Corrosion* **43**, 646, (1987).
8. A. P. Bond; *Trans. Met. Soc., AIME*, 245, 2127 (1959).
9. *Annual Book of ASTM Standards*, Designation A262-88.
10. 조미자; *본지*, **22**, 41, (1993).
11. Y. Hisamatsu and H. Ogawa; *鐵と鋼*, 第63年, 第5號, 585(1977).
12. A. Omsen, L. Eliasson; *J. Iron and Steel Inst.* **209**, 830, (1971).
13. Robert J. Hodges; *Corrosion*, **27**, 119, (1971).
14. J. J. Demo; *Corrosion*, **27**, 531, (1971).
15. 橋本嘉雄, 蓮香 要, 南野 繁, 條原和充: *鐵斗鋼*, 第76年, 第10號, 1743, (1990).
16. F. G. Wilson and F. B. Pickering; *Journal of The Iron and Steel Inst.* **Jan.**, 37, (1972).
17. Michael A. Streicher; *J. of Electrochemical Soci.*, **106**, 161, (1959).
18. H. J. Dundas, A. P. Bond; *ASTM, STP*, 656, 154, (1978).