한국부식학회지
J. Corros Sci. Soc. of Korea
Vol. 26 No. 2, May, 1997
(연구논문)

409 스테인레스강의 용접부 부식에 미치는 합금원소(C, N, Ti, Nb)와 용접조건의 영향

조 미 자* · 박 상 수 · 김 대 룡
*포항전문대학 금속과, 경북대학교 공과대학 금속공학과

Effect of Alloying Elements(C, N, Ti, Nb) and Welding Conditions on the Weldment Corrosion of Type 409 Stainless Steel

Mee-Cha Cho*, Sang-Soo Park and Dai-Ryong Kim
*Department of Metallurgy, Pohang College, Pohang 791-940
Department of Metallurgical Engineering, Kyungpook National University Teagu 702-701. Korea

The effects of alloying elements and welding conditions on the intergranular corrosion(IGC) in weldment of the 409 stainless steels(SS) were investigated. The chemical etching method and the double loop electrochemical potentiokinetic reactivation(EPR) test were used for the IGC studies. The experimental results indicated as follows : In welding of the nonstabilized 409 SS, effects of carbon and nitrogen on the IGC were found to be similar. The higher C+N level was, the worse IGC resistance, because the width of attack increased due to the martensite phase formed along grain boundaries. In the nonstabilized 409 stainless steels(free of martensite phase), IGC could be explained by the chromium-depletion theory. For the stabilized 409 SS, fine knife line attack(KLA) revealed in the grain growth zone close to the fusion line. IGC resistance of the 409 SS weld was found to depend upon (Ti+0.75Nb)-[0.2+4(C+N)] level. The recommended optimum level required to ensure protection of weldment corrosion of 409 SS was (Ti+0.75Nb)-[0.2+4(C+N)]=0.12

1. 서 론

Type 409스테인레스강은 11.0%~11.5% Cr을 함유한 페라이트계 스테인레스강으로서, 부식저항이 좋고 Ni이 첨가되지 않아 제조단가가 저렴하며 가공성 및 용접성이 우수하기 때문에 주로 자동차 배기계의 front pipe, converter shell, middle pipe 및 muffler 등에 많이 사용되고 있다.

자동차 배기계는 고온의 배출가스에 의해 재료의 온도가 400~1000℃정도로 높고, 응축수가 생성되며, 아황산가스나 염소 등의 부식성 물질의 존재로 가혹한 부식 환경이 되기 쉽다. 특히 제조 공정상 용접이 불가피하고 용접부는 모재와 다른 열이력을 가지기 때문에 조직과 국부적인 조성의 변화로 기계적 성질과 내식성이 크게 저하된다. 그 일반적인 예로 용접시 용융금속부 부근의 입계부식이 있다. 용접 작업중 발생된

Table 1. Chemical composition of type 409 stainless steel

Specimen	Composition (weight %)							
	C	N	Si	Mn	P	S	Cr	Ti(Nb)
024C	0.024	0.007	0.52	0.33	<0.005	0.0031	12.36	-
024C-27Ti	0.024	0.007	0.53	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	0.024	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	-

열이력에 의해 Cr 탄화물을 입계에 석출시키고 그 영역에 부동태 형성에 필요한 최소 Cr함량보다 낮은 Cr 결핍 영역을 생성시켜서 용접부의 기계적 성질과는 달리 용접부의 내식성은 모재에 비해 크게 나빠져 문제를 야기시키므로 이에 관한 연구가 계속되고 있다.[1)]

페라이트계 스테인레스강에서의 입계부식이나 용접부 부식에 관한 연구결과는, 많이 사용되고 있는 430 스테인레스강에 관한 것이 대부분이다. 그리고 knife line attack[2)](KLA)이나 Ti로 안정화시킨 강이 고도의 산화성 환경에서 입계부식을 일으킨다는 보고[3,4)] 등의 연구결과가 409 스테인레스강에도 그대로 적용시킬 수 있는지 확인되지 않고 있다.

따라서 409 스테인레스강에서 합금원소 및 조성이 용접부 부식에 미치는 영향과 부식기구에 대한 체계적인 연구가 필요하다. 본 연구에서는 부식감량 및 침식깊이 측정을 위해 화학적 에칭시험, EPR(electrochemical potentiokinetic reactivation) 시험을 통하여 409 스테인레스강에 대한 C, N, Ti 및 Nb등의 합금원소와 용접조건이 예민화에 미치는 영향을 정량적으로 평가하고, Ti 또는 Nb로 안정화시킨 409강에서의 입계부식 연구가 보고된 바 없기 때문에 SEM, TEM, EDS분석등을 통하여 안정화된 409 스테인레스강에서 일어나는 용접부 입계부식에 대한 기구를 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시험편제작

본 연구에 이용한 강종은, C와 N을 최소로 제어한(<0.005%C, 0.007%N) 강종(이하 L-CN 강이라 칭함)을 모델합금으로 하여 C, N, Ti 및 Nb의 양을 변화시켜서 제조한 409계 스테인레스강으로서 그 화학조성은 Table 1과 같다. 모재의 페라이트를 유지하기 위하여 소둔할 때, 저탄소-질소를 함한 강의 경우에는 950℃에서 3분 동안 실시하였고, 고탄소-질소를 함한 강의 경우에는 마르텐사이트 생성을 방지하기 위하여 850℃에서 2시간 상소둔(box annealing)을 하였다. Table 1에서 시험편 종류를 나타내는 약어는 C, N, Ti 및 Nb의 함량 표시로서 숫자의 복잡성을 피하기 위하여 소숫점 이하 첫째자리부터 표기한 것이다.

부식시험을 위한 시험편의 용접조건은 Table 2와 같다. 입열량의 변화는 냉각곡선과 부식속도에 큰 영향을 미칠 것으로 생각되지만, 판의 두께가 1.5mm로 얇을 경우에 입열량의 변화는 비드밑까지 용입이 이루어지지 않거나 또는 비드폭이 너무 넓어지므로 의미가 없었다. 따라서 본 실험에서는 동일한 입열량에서 전류와 속도를 변화시킨 3가지 조건으로 용접하였다.

화학적 및 전기화학적 부식시험편은 모재, 열영향부 및 용융금속부가 다 포함되도록 용접중심선을 중앙으로 하여 1.5×1.5cm로 절단하였으

Table 2. Welding conditions

Current (A)	Welding speed(mm/sec)	Voltage (V)	Heat input (kJ/mm)
154	8	12	231
188	11	13.5	231
223	14	14.5	231

Process:GTAW welding(electrode negative),
Electrode:Tungsten
Diameter:2.38mm
Arc length:3mm
Electrode stickout:4mm
Argon flow rate:13L/min.

며, 이 시험편의 한쪽면을 SiC 연마지로 1000번(화학적 시험용)과 1200번(EPR 시험용)까지 마무리 하였다. 그리고 침식깊이를 측정하기 위하여 에폭시 수지로 밀폐하기 전에 측면도 연마하였다. 부식시험 전에 아세톤중에서 초음파탈지하고 증류수로 세정하였다.

2.2 용접 열이력 측정

예비실험을 거친 후 온도 측정을 위한 열전대 부착 위치를 시험편의 용접중심부로 부터 0, 2.5 및 5mm 떨어진 곳으로 선정하였다. 각 용접조건에 대하여 위의 세 위치에서 온도를 측정하여 용접 열이력곡선을 얻었다. 측정방법은, 판 두께의 반 정도를 0.8mmϕ의 드릴로 홈을 낸 후 R type 열전대를 점용접으로 부착하고 용접기에서 나오는 고주파를 여과할 수 있는 Yokugawa사의 OR 1400 oscilloscophic recorder에 연장선을 연결하여 열전대가 부착된 반대면을 용접하면서 측정하였다.

2.3 부식시험

2.3.1 화학적 부식시험

화학적 부식시험에는 개량 Strauss액으로서 황산과 황산구리의 적정량을 산출하기 위한 예비실험을 거쳐서 결정한 [30% H_2SO_4+160g/L $CuSO_4 \cdot 5H_2O$]와 [30% H_2SO_4+110g/L $CuSO_4 \cdot 5H_2O$] 용액을 사용하였다. 실험중의 오차를 최소화시키기 위해 24개의 시험편을 동시에 에칭할 수 있는 부식조를 이용하였으며, 용액의 증발손실을 막기위해서 Allihn냉각기를 부착하였다.

부식시험은 2500mL의 용기에 1200mL의 부식액을 넣고 끓는 상태에서 시험편 걸이를 이용하여 부식시험편을 4분동안 침지시켰다. 끓는 온도는 약 120℃였다. 시험후 시험편을 증류수로 3~4차례 씻어내고 잘 건조하여 무게측정 및 조직을 관찰하였다. 입계부식량은 부식전후의 무게변화비를 백분율로 표시하였다.

$$\text{부식량}(\%)=\frac{\text{시험전 시편무게}-\text{시험후 시편무게}}{\text{시험전 시편무게}}\times 100$$

2.3.2 전기화학적 부식시험

전기화학적 부식시험에서는 1.5cm×1.5cm 용접시험편의 한쪽면 만을 노출시키고 뒷면은 전극을 연결한 후 에폭시 수지로 밀폐하여 시험전극을 제작하였다. 부식액은 각 약품의 농도를 변화시키면서 행한 예비실험을 거쳐 결정한 0.03M H_2SO_4+0.4M Na_2SO_4+0.001M KSCN 용액을 이용하였고 시험전 약 30분간 N_2가스를 불어 충분히 탈기시켰다. 기준전극으로는 염화제1수은전극(saturated calomel electrode)을, 상대전극으로는 고순도 흑연봉을 사용하여 EG & G사의 model 273 potentio/galvanostat를 이용하여 시험하였으며 EPR시험 조건은 Table 3과 같다.

입계부식 예민화도는 초기 anode 분극시의 최대전류밀도 I_a와 역행시의 최대전류밀도 I_r을 측정하여 최대전류 밀도비 I_r/I_a로 나타내었다.

EPR시험한 시험편의 침식깊이 측정은 에폭시 수지를 제거한 후 측단면을 400배의 배율로 관찰하여 가장 깊게 침식된 것 부터 10번째까지의 침식 깊이를 측정하여 평균값을 취하였다.

2.3 현미경 조직관찰 및 석출물 확인

화학적 또는 전기화학적 부식시험을 행한 시

Table 3. Experimental conditions of double loop EPR test

Instrument:EG & G model 273
Electrolyte:0.03M H_2SO_4+0.4M Na_2SO_4+0.001M KSCN
Initial E(mv):−700
Vertex E(mv):600
Final E(mv):−700
Scan rate(mV/s):1.67
Specimen preparation:1200 grid emery paper
Surface area:2.25cm^2
Temperature:25℃

험편의 표면상태는 광학현미경으로 관찰하였으며, 용접후에 생성된 입계석출물은 SEM, TEM, EDS 등으로 확인하였다. 광학현미경 관찰시에는 [340g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$+125mL HCl+40mL HNO_3+250mL H_2O], SEM과 EDS 분석시에는 [40g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$+3g $CuCl_2$+40mL HCl+500mL H_2O]액으로 부식시켰다. TEM 분석은 가속전압 160kV인 JEOL 모델 2CX를 사용하여 석출상의 image와 전자회절상을 얻었다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 용접 열이력

석출물의 분해 및 형성은 냉각속도의 영향이 크기 때문에 스테인레스강의 부식과 관련해 정량적인 측정이 필요하다.

부식속도에 미치는 용접조건의 영향을 평가하기 위하여, 용접금속부 근처인 용접중심부로부터 2.5mm 떨어진 위치와 용접중심부에서 5mm 떨어진 예민화 영역을 택하여 용접시의 온도를 측정하였다. Fig. 1의 (a)(b)는 용접중심선에서 각각 2.5mm 및 5mm 떨어진 위치에서 측정한 용접 열이력곡선이다.

용접중심선으로 부터 2.5mm 떨어진 용접부 가까운 결정성장부(Fig. 1(a))에서는 직접 아크열의 영향을 받으므로 순간적으로 1400℃ 가까이 승온되었다. 그런 후 800℃ 부근까지 급냉된 후 냉각속도가 느려지고 있다. 그리고 중심선으로부터 5mm 떨어진 예민화 영역(Fig. 1(b))에서는 금속을 통한 열전달에 의해 가열되기 때문에 순간적인 온도 상승이 없이 750~800℃정도의 온도까지 가열된 후 냉각되었다. Fig. 1의 (a)(b)는 모두 전류와 용접속도가 증가함에 따라 동일한 위치에서 800-500℃범위의 냉각속도는 근소하게 증가하였으며 중심에서 5mm거리의 경우가 2.5mm 거리보다 냉각속도차가 약간 컸다. 냉각속도는 판의 형상, 용접하기 전 판의 온도 및 입열량에 좌우되는데 본 연구에서는 이 3조건이 모두 동일하기 때문에 냉각속도와 비드가 차지하는 양이 동일해야 하지만 실제 냉각속도가 약간 다르게 나타난 것은 입열량의 인자인

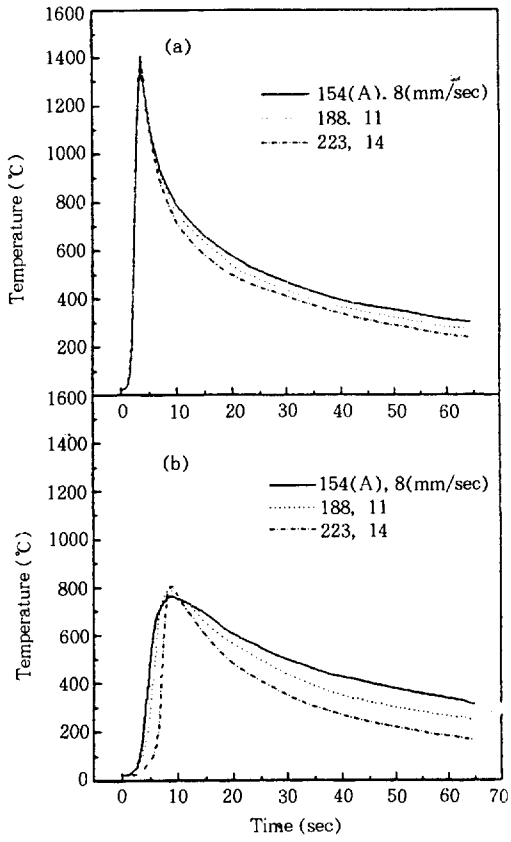

Fig. 1. Thermal cycles;(a)at 2.5mm distance from the weld centerline (b)at 5mm distance from the weld centerline.

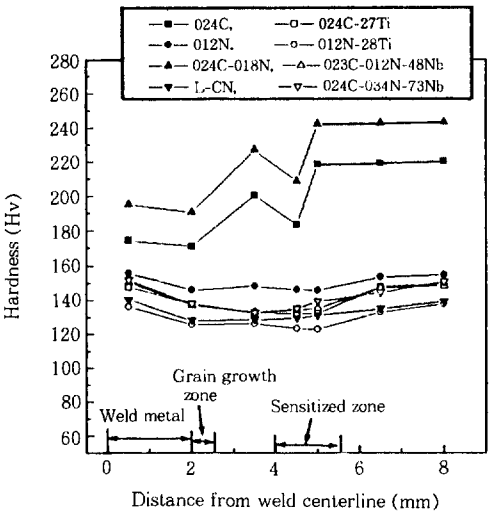

Fig. 2. Hardness distributions in weld zone.

전류와 용접속도의 변화로 열의 분포가 다르기 때문이다.

각 강종들의 용접부 위치에 따른 경도 변화는 Fig. 2와 같다. C 함량이 많은 024C-018N강과 24C강의 경도값이 다른 강들보다 높게 나타났으며 이는 모재 뿐만 아니라 용접부 및 열영향부에서도 마르텐사이트가 생성되었기 때문이다. 용접부가 모재보다 경도값이 낮은 이유는 마르텐사이트의 생성원리와 관련된다. 고탄소-질소를 함유한 페라이트계 스테인레스강은 약 1000 ℃ 온도로 가열될 때 오스테나이트가 생성되고, 냉각될 때 마르텐사이트로 변태되며, 마르텐사이트는 입계조직으로 나타난다.[6] 본 연구의 시료는 Cr양이 낮고 C, N양이 다르기 때문에 850 ℃ 이상의 온도 구간에서도 오스테나이트와 페라이트가 공존하게 된다. 따라서 용접열에 의해 고온에서 고용된 C, N이 입계에 축적되어 생긴 오스테나이트 상의 빠른 냉각에 의해 마르텐사이트가 생성되었다. 그러나 용접부나 열영향부에서 마르텐사이트 생성에 기여할 C, N의 양이 감소되어 입계부근에 비교적 적은 마르텐사이트가 생성되므로 경도의 증가에 미치는 영향이 적었다고 생각된다. 탄소 함량이 같을지라도 질소가 0.018% 함유한 강의 경도값이 더 크게 나타난 것은 N의 기여 때문임을 알 수 있었다. 024C강과 024C-018N강을 제외한 나머지 강종은 위의 두 강종에 비해 낮은 경도값을 나타내었다. Ti, Nb로 오스테나이트 내의 C, N을 고정시킨 안정화강은 낮은 경도값을 나타내었고, 012N강, L-CN강도 낮은 경도값을 나타내는 것은 탄소당량이 낮아 마르텐사이트의 생성이 없기 때문이다. 또 안정화강이나 C량이 적은 비안정화강에서 열영향부의 경도값이 모재나 용융금속부의 경도값보다 낮은 경향을 나타내는데 이는 열영향부에서 용접후의 냉각 속도가 조금 더 느리기 때문이다.

3.2 화학적 부식시험

409 스테인레스강의 입계부식 예민화를 평가하기 위해 개량한 [30% H_2SO_4+160g/L $CuSO_4 \cdot 5H_2O$] 용액은[7] 용접한 비안정화강에서는 예민화 영역의 선택부식이 잘 관찰되지만, Ti나 Nb가 첨가된 안정화강의 경우에는 예민화 영역의 입계부식이 거의 발생되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 활성화 방지제인 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$의 양을 변화시킨 몇 가지 개량 Strauss용액을 제조하여 각 강종의 용접부 부식이 가장 잘 관찰될 수 있는 조건을 선택하여, 비안정화강인 경우는 [30% H_2SO_4+160g/L $CuSO_4 \cdot 5H_2O$]용액을, 안정화강의 경우는 [30% H_2SO_4+110g/L $CuSO_4 \cdot 5H_2O$]용액을 사용하여 화학적 부식시험을 실시하였다.

Fig. 3은 [30% H_2SO_4+160g/L $CuSO_4 \cdot 5H_2O$]액으로 부식시험 했을 때, 강종별 부식감량을 나타낸 것이다. 열이력곡선의 차이는 있을지라도 시험편의 두께가 얇아서 입열량을 변화시키는 것이 곤란했기 때문에, 동일한 강종에서 용접부 부식에 미치는 용접조건의 영향은 거의 나타나지 않았다. 비안정화강에서는 C나 N의 원자종류에 관계없이 C+N의 양이 증가함에 따라 부식량이 증가하였다. 이것은 409 스테인레스강

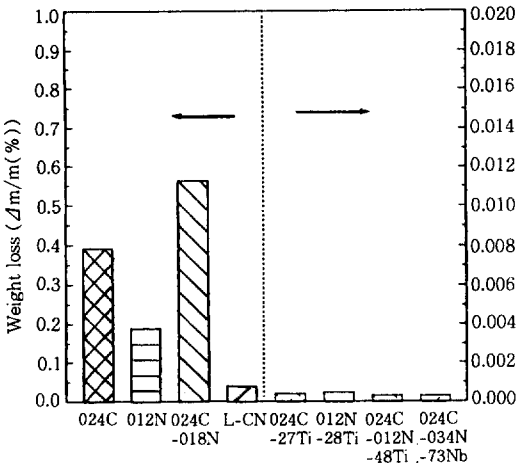

Fig. 3. Weight loss of 409 stainless steels in 160g /L $CuSO_4 \cdot 5H_2O$,30% H_2SO_4 solution.

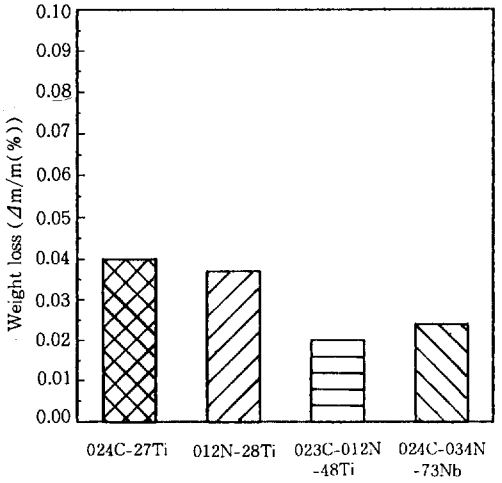

Fig. 4. Weight loss of stabilized 409 stainless steels in 110g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 30% H_2SO_2 solution.

의 용접시 열영향부에서 Cr결핍에 미치는 C와 N의 영향이 유사함을 의미하였다. 그러나 안정화강에서는 부식의 정도를 비교하기 곤란할 정도로 부식량이 적게 나타났다.

이 안정화강을 [30% H_2SO_4+110g/L $CuSO_4 \cdot 5H_2O$]액으로 부식시험하여 얻은 결과인 Fig. 4를 보면, Fig. 3의 경우보다 부식 감량이 10배 이상 증가하여 첨가원소에 따른 변화를 알 수 있었다. 0.27%, 0.28%로 Ti양이 비슷할 때는 C나 N의 양에 무관하게 부식정도가 비슷했다. 단독으로 함유한 C, N양과 동일한 C와 N을 동시에 함유한 경우는 Ti양이 각각의 함유량 합인 0.55%보다 낮은 0.48% 함유되어도 부식정도는 거의 반으로 감소되었다. 안정화강의 용접부에서는 Cr결핍영역의 선택적 부식과는 양상이 다른 용접 비드부 부근에 KLA로 여겨지는 미세한 부식이 관찰되었다. KLA의 원인은 용접 비드부 근방의 좁은 영역이 융점가까운 온도로 가열될 때, Ti화합물 및 Nb화합물이 용해하여 생긴 C, N이 그후 냉각되면서 탄질화물 석출 온도로 유지됨에 의해 σ, $M_{23}C_6$, M_6C, Laves(Fe, Cr)$_2$Nb가 석출하여 그 주위의 Cr결핍영역이 선택적으로 부식되거나, 석출상이 선택적으로 부식되는 것으로서, 오스테나이트계의 용접부에서 볼수 있는 특이한 입계부식 형태로 간주하고 있다. 용접 비드부로 부터 먼 열영향부분에서 나타나는 입계부식과는 달리 KLA는 용접 비드부에 인접해서 좁은 띠모양으로 발생되며 Cr함량이 15% 이상의 강에서 많이 보이고 Cr함량이 낮은 SUS410, 416, 409 등에는 거의 발생하지 않는 것으로 보고[8]되고 있다.

안정화원소량과 예민화도의 관계를 정확히 평가하기 위해서는 C, C+N량과 Ti량 사이의 관계가 고찰되어야 한다. 페라이트계 스테인레스강에서 Ti나 Nb의 첨가량이 증가할수록 내식성이 향상되지만 과잉의 Ti는 고용경화와[6] 표면결함을 발생할 수 있고 Nb는 용융금속부의 연성을 저하시킬 수 있으므로[9] C, N의 안정화에 필요한 최소한의 양을 평가하는 것이 중요하다. Dundas와 Bond[10]는 0.02%와 0.05%의 (C+N)을 함유한 18Cr-2Mo 강에서 C+N의 안정화에 필요한 Ti의 최소량이 0.2+4(C+N)라고 밝혔으며 ASTM에 의해서도 이를 받아들이고 있다. 그러나 본 실험에 사용한 강종은 Dundas 등이 사용한 강종과 다르므로 Ti≥[0.2+4(C+N)]에서 부등호 좌측변의 값이 적용될 수 있는지 재

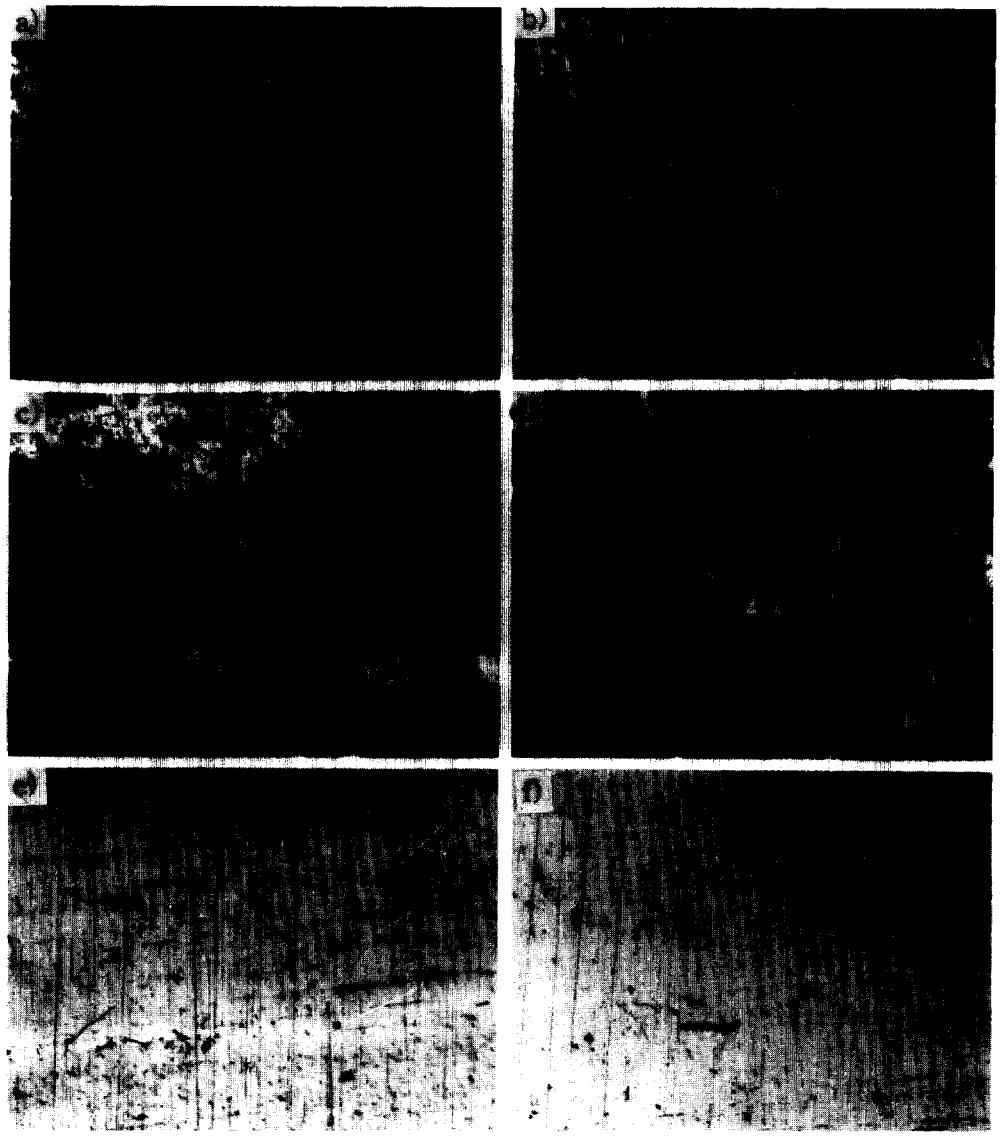

Fig. 5. Chemically etched microstructures of 409 stainless steels in sensitized zone: (a) 024C, (b) 012N, (c) 024C-018N, (d) L-CN (e) 024C-27Ti (f) 023C-012N-48Ti.

고되어야 하며, 용접부의 전기화학적 부식시험 결과로서 다시 고찰하겠다. 한편 Ti로 안정화시킨 강과 Nb로 안정화시킨 강의 부식저항을 비교해 보면Nb의 효과가 Ti의 75%(계산상으로 76.2%임) 정도로 나타났다. 따라서 409 스테인레스강의 내식성에 미치는 합금원소의 상대적인 영향은 $(Ti+0.75Nb)\geq[0.2+4(C+N)]$로 나타낼 수 있다.

Fig. 5는 비 안정화 강과 안정화 강을 [30% H_2SO_4+160g/L $CuSO_4\cdot 5H_2O$]용액으로 화학적 에칭시험한 후 예민화영역의 조직사진을 나타낸 것으로서, L-CN강의 부식 정도가 조금 적게 나타났고, 그외 비안정화강들은 강종간의 차이를 구분하기 어려울 정도로 결정립 탈락이 컸다.

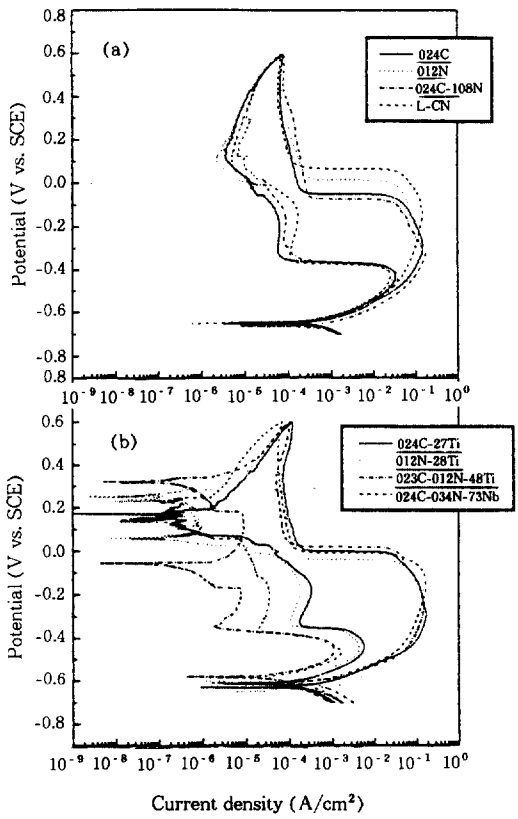

Fig. 6. The potential-current curves in the double-loop EPR test of 409 stainless steels for welding current 188A and welding speed11mm/sec; (a) nonstabilized (b) stabilized.

이들 강종에서 무게감량의 차이가 나는 것은 결정립의 탈락 깊이가 다르기 때문이다. 그리고 안정화 강의 경우에는 조직사진상으로 입계부식이 전혀 없었다.

3.3 전기화학적 부식시험

전기화학적 입계부식 평가법 중에 double loop EPR(DL-EPR) 시험은 시험시간이 짧고 비파괴적으로 실행할 수 있으며 시료표면의 정밀연마가 필요없는 장점이 있어서 오스테나이트계 스테인레스강의 입계부식평가법으로 많이 이용되고 있다.[11] 그러나 오스테나이트계 스테인레스강 보다 내식성이 약한 409스테인레스강에 적

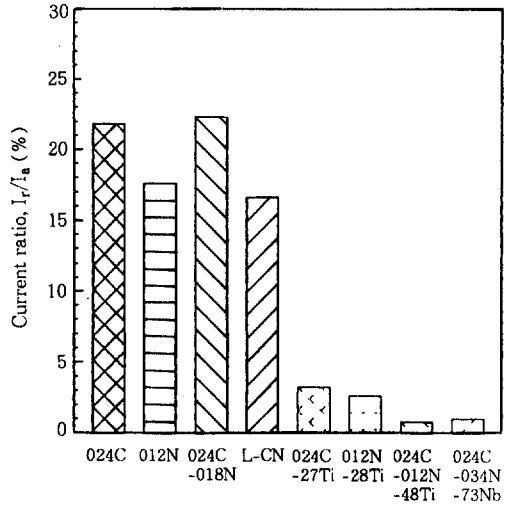

Fig. 7. Reactivation current ratio of 409 stainless steels.

용시키기 위해서는 예민화 영역의 선택적 부식이 일어나는 시험조건을 조정하는 것이 필요하다. 따라서 본 실험에서는 내식성이 가장 적은 024C-018N 강종에 대하여, H_2SO_4와 KSCN의 농도를 변화시켜서 예비실험한 결과 선택적인 입계부식을 발생시키는 최적 농도는 H_2SO_4와 KSCN가 각각 0.03M, 0.001M임을 알았다.

Fig. 6은 비 안정화 강과 안정화 강의 용접부 시험편을 0.03M H_2SO_4+0.4M Na_2SO_4+0.001M KSCN 용액중에서 EPR시험하여 얻은 분극곡선이다. 비안정화강의 I_r/I_a값은 024C-018N강, 024C강, 012N강, L-CN강이 각각 22.33%, 21.84%, 18.45%, 17.63%로 모두 심한 입계부식을 나타내었다. 그리고 I_r/I_a값이 적은 강종일수록, 침입원소량이 적을수록 활성화과정의 부동태 시작 전위가 높게 나타나서 양극 분극 거동이 확장되었다. 그러나 Fig. 6(b)의 안정화 강 분극곡선에서는 활성화 과정의 최대전류밀도와 부동태 시작전위가 모두 유사하였지만, 재활성화 과정에서는 강종에 따라 분극곡선의 형태가 많이 달랐다. 이는 선택적 부식만이 관계됨을 의미한다. Fig. 6(b)에서, 역주사 시킬때 결정입계의 react-

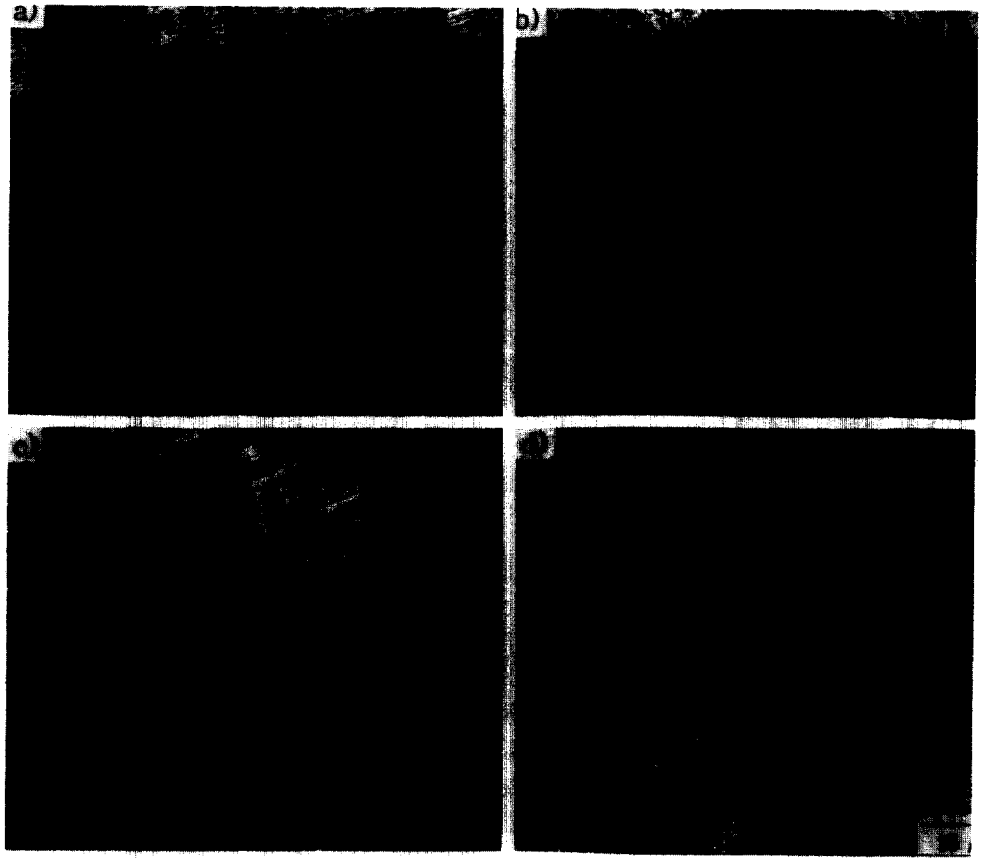

Fig. 8. Electrochemically etched microstructures of nonstabilized 409 stainless steels in grain growth zone : (a) 024C, (b) 012N, (c) 024C-018N, (d) L-CN.

ivation 전위보다 높은 전위측의 전류밀도가 비정상적으로 급변하여 제2의 cathodic loop이 나타나는 현상은 시험편 표면의 부동태막에 있는 원소들의 환원과정과 관계되는 것이며[12] 통상적으로 DL-EPR 시험에 의한 부식속도에 영향을 미치지 않는 것으로 알려져 있다.

EPR시험에 의한 각 강종의 I_r/I_a 값을 도표로 나타낸 것이 Fig. 7과 같다. 비안정화강의 예민화도는 안정화 강보다 약 10배 정도 더 컸다. 비안정화 강의 경우에 C와 N에 관계없이 C+N량에 비례하는 화학에칭시험 결과와는 달리, 024C-018N강에서 가장 컸지만 024C강과의 차이는 적었다. 특히 C나 N만 함유한 강에 비해, C와 N을 동시에 함유한 024C-018N에서 C나 N량에 따른 영향이 적었다. 이는 용접금속부의 조직과 관계지을 수 있다. Fig. 8은 EPR 시험후 용접금속부 조직사진을 나타낸 것으로서 024C강과 024-018N강에서 마르텐사이트 생성으로 입계의 부식폭이 넓어진 것을 볼 수 있다. 마르텐사이트 조직에서는 C, N의 고용도가 높기 때문에 Cr탄질화물 생성이 저지되어 Cr결핍영역의 발생이 감소되나, Cr함량이 페라이트보다 낮기 때문에 양극적이어서 우선적으로 부식이 일어나므로 입계의 부식폭이 넓어졌다. 024C강과 024C-018N강에서는 마르텐사이트 생성때문에 재활성화 비율이 크게 증가하였다. 부식 정도가 비슷한 012N강과 L-CN강의 경우는 마르텐사이트 조직이 없었다. 안정화 강의 경우는 화학적

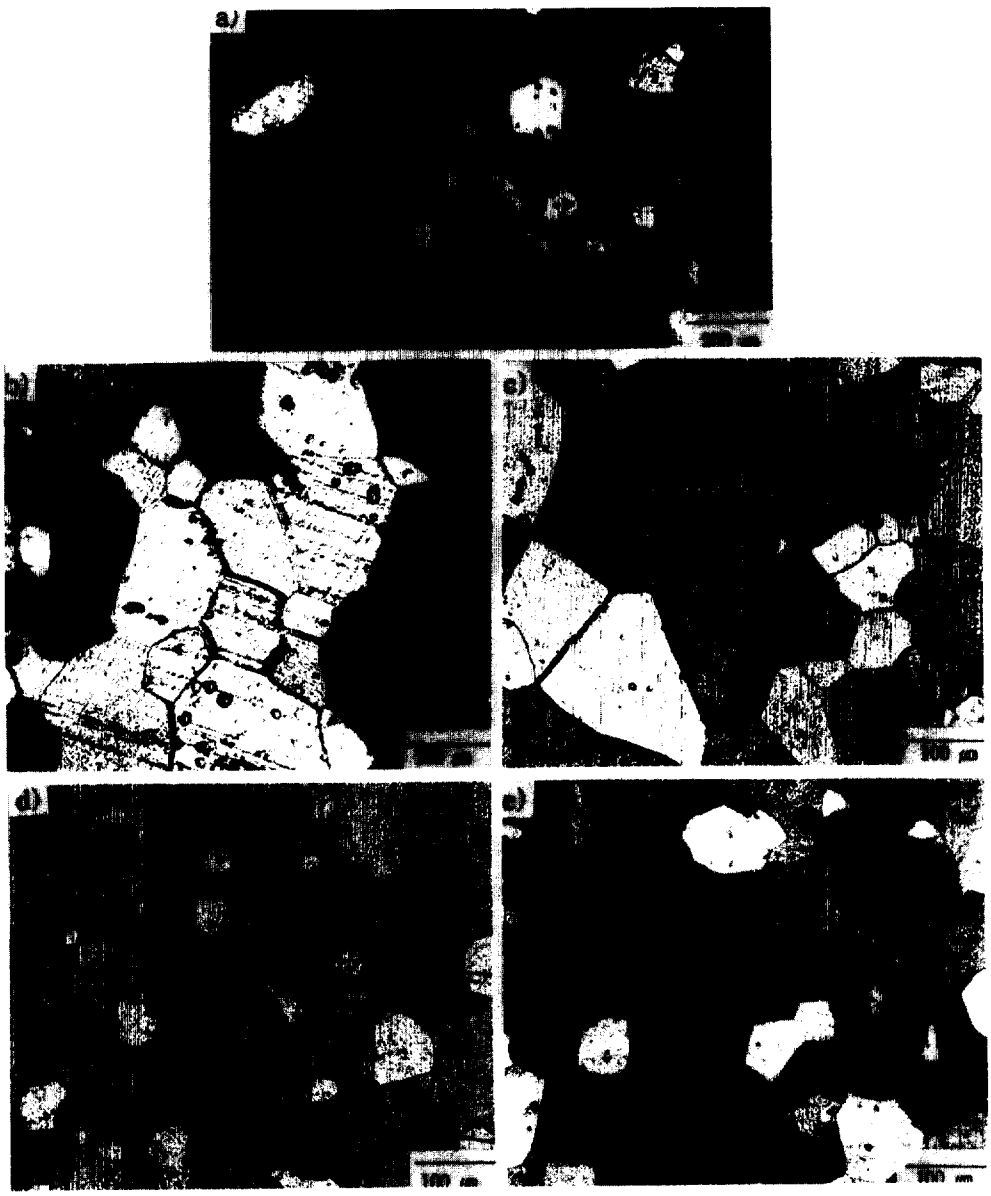

Fig. 9. Electrochemically etched microstructures of stabilized 409 stainless steels in grain growth zone : (a) general microstructure showing KLA, (b) 023C-27Ti, (c) 012N-28Ti, (d) 023C-012N-48Ti, (e) 024C-034N-73Nb.

에칭시험의 결과와 마찬가지로 C, N양에 관계없이 Ti함유량에 좌우되었으며, 같은 정도의 Ti를 함유한 강에서는 비슷한 I_r/I_a값을 나타내었다.

Fig. 9는 안정화 강들의 EPR 시험후의 조직 사진이다. 안정화 강의 부식은 KLA에 의한 용접 비드에 인접한 결정성장부에서 일어나며, Fig. 9 (a)가 이러한 KLA의 일반적인 경향을 보여주고 있다. Ti의 양이 비슷하고 C, N의 양

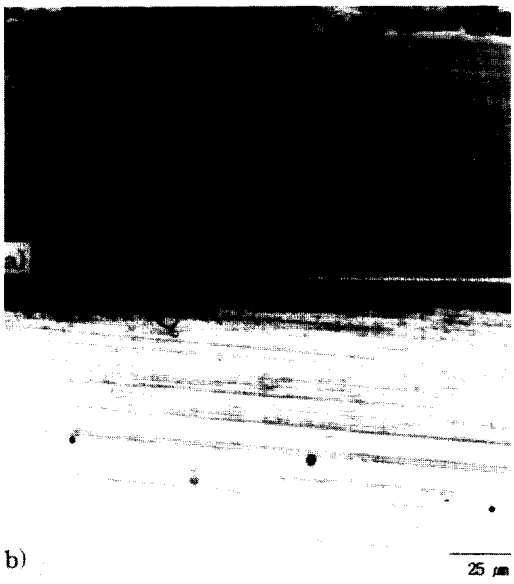

Fig. 10. Cross sectional micrographs showing grain boundary penetration during the EPR test; (a) 024C-012N, (b)024C-27Ti.

이 다른 경우 두 강종(Fig. 9 (b), (c))의 부식형태는 인접 입계를 따라 부식되었고, 용접시에 TiC나 TiN 등이 재용해되는 온도까지 상승하는 용접금속부 부근에서의 입계가 조금 더 심하게 부식된 것을 볼 수 있다. TiN은 1300℃이상에서 고용되고, TiC는 850℃이상에서 용액중으로 들어가므로[5] 용접중에 TiN, TiC는 용액중에 존재하다가 후속 냉각동안에 TiC는 TiN주위나 입계, 아입계 및 용선에 석출하는 것으로 추측된다. C와 N을 함께 함유한 강(Fig. 9 (d), (e))에서는 용접금속부 부근에서만 약하게 입계부식이 나타났다. 이와 같이 023C-27Ti강과 012N-28Ti강에서는 Ti의 함량이 C, N을 안정화 시키는데 불충분하였고, 023C-012N-48Ti강과 023C-034N-73Nb강은 C, N을 안정화 시키는데 충분한 Ti, Nb량을 함유하고 있음을 알 수 있다. 따라서 용접부에서 입계부식 억제에 필요한 (Ti+0.75Nb)-[0.2+4(C+N)]의 값은 012N-28Ti강의 Ti-[0.2+4(C+N)]값과 023C-034N-73Nb강의 (Ti+0.75Nb)-[0.2+4(C+N)]값 사이에 존재할 것이다. 이와 같이 409 스테인레스강의 Cr량이 Dundas 등[10]이 실험한 시료의 Cr량 보다 6%정도가 낮아 예민화가 쉽게 되기 때문에 C, N의 안정화에 필요한 Ti량이 증가해야한다.

Table 4. Penetration depth values of the 409 stainless steels(μm)

024C	024C −27Ti	012N	012N −28Ti	024C 018N	023C −012N −48Ti	024C −34N −73Nb	L−CN
24.5	7.3	22.3	6.5	27	3.5	4.5	18.5

비안정화강과 안정화강을 EPR 시험한 후 열영향부의 단면조직이 Fig. 10과 같다. 비안정화강에서는 기지쪽으로 깊게 입계부식이 진행되었고, 가장 바깥층의 부식 손상 때문에 표면이 거칠다. 안정화강에서는 표면 부근에 부분적으로 경미하게 침식되었을 뿐 선택적 입계부식은 보이지 않았다. 가장 많이 침식된 것부터 10개까지의 침식깊이를 측정하여 평균을 취한 침식깊이 값은 Table 4와 같다.

비안정화강의 평균 침식깊이는 안정화강보다 4배 정도 더 컸지만 EPR 시험결과에서 얻은 비안정화강과 안정화강의 부식감량 차이보다는 적었다. 이와 같은 현상은, 침식깊이 측정의 경우는 재료에 문제를 야기시킬 정도로 깊게 침식된 부분만 예민화도 평가에 포함시켰고, EPR 시험에서는 깊게 침식된 입계 뿐만아니라 모든 침식된 입계가 전류밀도 측정에 포함되었기 때문이다. 비안정화강의 침식깊이에 미치는 C, N의 영향은, EPR 시험에 의한 최대전류밀도비에서 나타난 결과와는 달리, C에 못지 않게 N의 영향도 컸다. 이것은 C가 0.024% 첨가된 강이 마르텐사이트의 존재로 입계의 부식폭이 넓었지만, 마르텐사이트가 존재하는 영역은 측정에 포함되지 않고 예민화 영역만이 측정에 포함되었기 때문이다. 안정화강의 경우, 침식깊이의 값은 화학에칭시험의 부식감량 시험이나 EPR시험의 최대전류밀도비와 유사한 경향을 보였다.

Fig. 11은 용접부 부식시험에 이용한 화학에칭

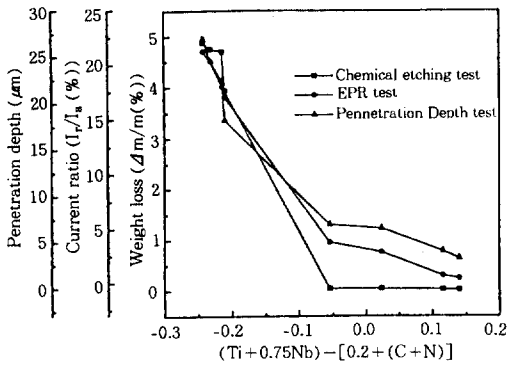

Fig. 11. Effect of (Ti+0.75Nb)−[0.2+4(C+N)] on the weldment corrosion resistance of 409 stainless steels(Chemical etching solution: 110g $CuSO_4$, 30 % H_2SO_4, Electrochemical etching solution: 0.03M H_2SO_4,0.001M KSCN, 0.4M Na_2SO_4).

시험, EPR시험 및 침식깊이 측정시험으로부터 얻은 결과를 (Ti+0.75Nb)-[0.2+4(C+N)]의 값에 대하여 나타낸 것이다. 내식성은 (Ti+0.75Nb)-[0.2+4(C+N)]의 값에 비례하였으며, 이 값이 클수록 내식성이 우수하였다. (Ti+0.75Nb)-[0.2+4(C+N)]값이 음의 값을 가지는 경우, 특히 -0.2이하인 비안정화강에서는 부식감량, 최대전류밀도비 및 평균 침식깊이가 매우 높아 입계부식이 현저함을 보여주고 있다. 그리고 (Ti+0.75Nb) -[0.2+4(C+N)]값이 증가할수록 3가지 시험에서 모두 부식량이 현저히 감소하였다. 화학에칭시험한 안정화강은(Ti+0.75Nb)−[0.2+4(C+N)]값이 -0.05 이상일 경우 부식량

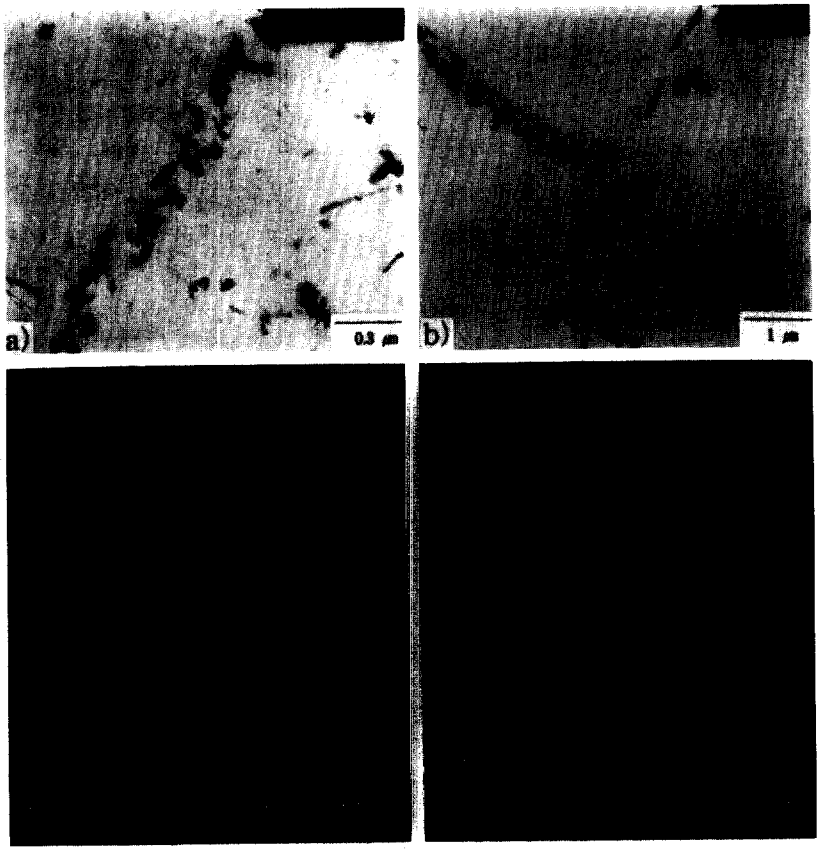

Fig. 12. TEM and EDS analysis showing stabilization of C, N by Ti or Nb;(a) 024C-27Ti, (b) 024C-034N-73Nb.

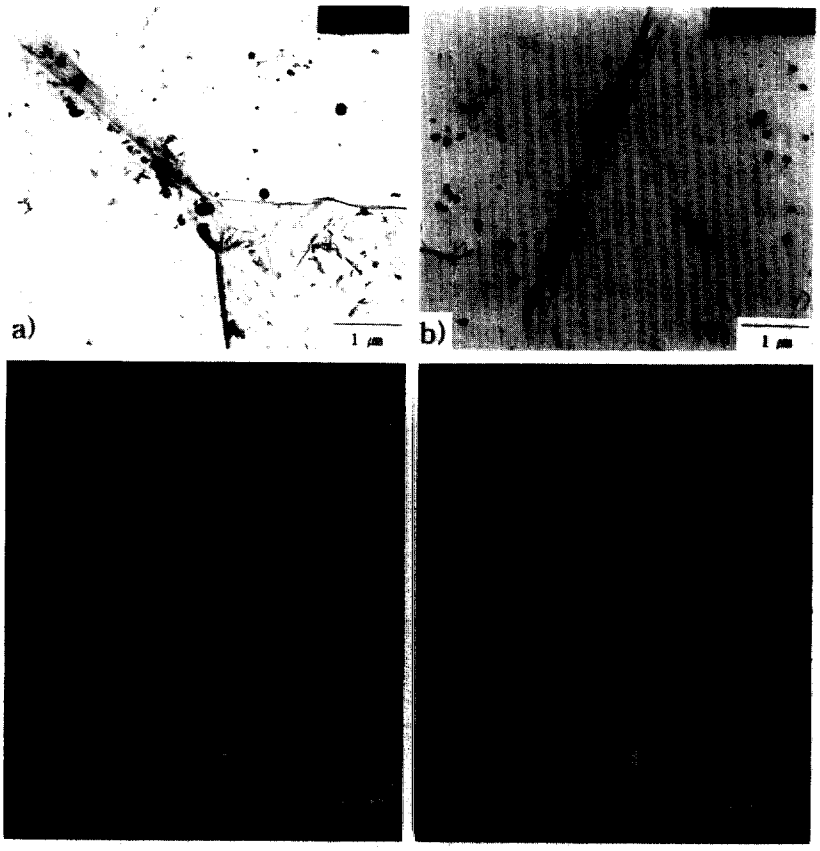

Fig. 13. TEM and EDS analysis sof grain boundary precipitates in nonstabilized and stabilized steels; (a) 024C, (b) 024C-27Ti.

은 거의 없어 입계부식에 대한 내식성이 우수하였으나, 조직사진 관찰과 EPR 시험 및 침식깊이 측정 결과를 종합적으로 검토해 보면(Ti+0.75Nb)−[0.2+4(C+N)]값이 0.024일 때는 충분히 안정화되지 않았으나 0.12일 때는 충분하였다. 따라서 Ti, Nb량의 과잉 첨가를 방지하고 용접부의 입계부식에 대한 내식성을 부여하기 위한 (Ti+0.75Nb)-[0.2+4(C+N)]의 최적 값은 0.12로 판단된다.

3.4 입계석출물 확인

안정화강의 경우는 입계에 미세한 석출물들이 다량 존재하며 입내에도 존재하였다. Fig. 12는 Ti나 Nb가 C, N과 석출물을 형성하여 C, N을 안정화시킨 것을 나타낸 것이다. Ti로 안정화시킨 Type 409 강에서 석출한 Ti탄질화물 및 Nb탄질화물의 크기는 이미 알려진 바[13]와 같이 각각 약 0.1～10μm^3 및 1～100μm^3였다.

Fig. 13은 각각 비안정화강과 안정화강의 부식영역인 2.5mm, 5mm부근의 입계 석출물에 대한 TEM 관찰 및 EDS분석 결과를 나타낸 것으로서, 이 석출물들이$(CrFe)_{23}C_6$임을 알았다. 따라서 비안정화강에서의 부식기구는 C, N량이 많을 때는 마르텐사이트 생성이 주된 요인이 되고, 마르텐사이트 생성이 없을 때는 Cr화합물 생성에 의한 Cr결핍설로 설명이 가능하다. 즉 용접열에 의해 950℃ 이상에서 C나 N이 고용되었다가 냉각과정중에 500～700℃에서 Cr-rich탄

질화물 석출로 인해 발생된 석출물 주위의 Cr결핍영역이 우선적으로 부식된다. Type 409 안정화강의 부식기구는 1150℃이상의 용접열에 의해 Ti(C,N)이나 Nb(C,N)중의 일부가 분해하여 생긴 C, N이 냉각과정에서 생성한 탄질화물로 인하여 결정경계면 상에 있는 석출 입자들 사이에 부식이 일어나는 KLA[2,14] 임을 확인할 수 있었으며, 이것은 Cr결핍에 의한 부식 만큼 심하지는 않으나 무시할 수 없는 침식이었다.

4. 결 론

용접공정이 필수적인 자동차 배기계에 이용이 증가되고 있는 Type 409 스테인레스강의 용접부 입계부식에 미치는 합금원소와 용접조건의 영향을 연구하였다. 본 연구에 의해 얻어진 중요한 결과는 다음과 같다.

1. 얇은 두께의 1.5mm 판재에서 동일 강종의 용접부 입계부식에 미치는 용접조건의 영향은 무시할 정도였다.

2. 비안정화강의 경우에는 C와 N이 용접부 부식에 거의 같은 정도의 영향을 미쳤다. C+N을 많이 함유한 강에서는 마르텐사이트의 생성에 의한 입계부식 폭이 넓어져 용접부 입계부식이 심화되었다. 그리고 마르텐사이트의 생성이 없는 비안정화강에서는 Cr탄질화물의 석출에 의한 Cr 결핍설로 설명이 가능하다.

2. 안정화강의 경우에는 용접 비드부에 인접한 결정성장부 입계에서 미세한 knife line attack이 나타났다.

3. 409 스테인레스강의 용접부에서 입계부식 저항성은 (Ti+0.75Nb)−[0.2+4(C+N)]의 값에 의존하였으며, 용접부 부식의 억제는 (Ti+0.75Nb)-[0.2+4(C+N)]의 값이 0.024일때는 미흡하였으나, 0.12이상일 때 효과적이었다.

후 기

본 연구는 1995년도 포항제철 주식회사의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 깊은 감사를 드립니다

5. 참 고 문 헌

1. A. A. Hermas, K. Ogura, S. Takagi and T. Adachi; *Corrosion*, **51**, 3 (1995).
2. M.G.Fontana; *"Corrosion Engineering"*, **2nd Ed.**, Mcgraw-Hill, New York, 83 (1986).
3. J. J. Demo and A. P. Bond: *Corrosion*, **31**, 1, 21 (1975).
4. Sindo Kou; *"Welding Metallurgy"*, a Wiley-interscience, New York, 376 (1987).
5. J. P. Hoffman: *Middelburg Steel & Alloys*, **8410-014**, 305 (1984).
6. R. A. E. Hopper: *Sheet Metal Ind.* **Jan.**, 15 (1978).
7. 조미자; 한국부식학회지. **22**, 41 (1993).
8. Yoshihiro Hisamatsu and Hiroyuki Ogawa: 鐵と鋼, **63**, 5, 25 (1977).
9. S. D. Washko and J. F. Grubb; *ISIJ*, 1062 (1991).
10. H. J. Dundas and A. P. Bond; *ASTM, STP*, **656**, 154 (1978).
11. M. Akashi, T. Kawamoto and F. Unemura; *Boshoku Gijutsu*, **29**, 163 (1980).
12. S. Frangini and A. Mignone: *Corrosion*, **48**, 9, 715 (1992).
13. T. J. Rickert, J. A. Salsgiver and S. D. Washko: Proceedings of International Conference on Stainless Steels, Chiba, *ISIJ*, 877 (1991).
14. F. G. Wilson and F. B. Pickering: *J. of The Iron and Steel*, **Jan.**, 37 (1972).