

고 망간 스테인리스강의 공식특성 및 미세구조에 미치는 질소 첨가의 영향

임 연 수 · 김 정 수 · 안 세 진* · 권 혁 삼*

한국원자력연구소 증기발생기재료, *한국과학기술원 재료공학과

Effects of Nitrogen Addition on the Pitting Corrosion and Microstructure of High Mn stainless Steels

Yun Soo Lim, Joung Soo Kim, Se Jin Ahn* and Hyuk Sang Kwon*

Steam Generator Materials Team, Korea Atomic Energy Research Institute

*Dept. of Material Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology

Effects of nitrogen addition on the pitting corrosion and microstructure of high manganese Fe-20Mn-17Cr-14Ni-2.2Mo stainless steels were examined in de-aerated 0.1M KCl solutions at room temperature. The addition of nitrogen to the alloys increased the pitting potentials, and significantly reduced the peak current density and the number of occurrence of meta-stable pits, compared to that of nitrogen-free alloy. It was confirmed that the added nitrogen was solid-solutioned in the austenitic phase without forming any nitrides under the heat treatment at 1150°C for 20min. From the in-situ observation of the initiation and growth of pits with an optical microscope, pitting was found to occur consistently at MnS inclusions. The pitting corrosion behavior in the alloys was discussed in the view of the role of MnS and the change of passivation properties due to nitrogen addition in the alloys.

Keywords : high Mn stainless steels, Fe-20Mn-17Cr-14Ni-2.2Mo alloys, nitrogen alloying, pitting corrosion, MnS, in-situ monitoring.

1. 서 론

오스테나이트 조직을 갖는 고 망간 강(high Mn steels)은 고 강도, 고 성형성 구조재용 합금으로 용도가 확대되고 있다. 특히 1973년 우수한 기계적 특성 및 부식특성을 갖는 질소 첨가된 고 망간 스테인리스강이 개발된 이후,¹⁾ 이 합금을 선박, 발전소의 응축기(condenser) 등 해수 분위기용 구조물로 사용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 따라서 이러한 합금의 해수 중 염소이온에 의한 공식(pitting corrosion) 및 틈부식(crevice corro-

sion)과 같은 국부부식에 대한 거동을 이해하고, 저항성을 높이는 연구가 필수적이다. 스테인리스강의 공식저항성을 향상시키기 위해서는 합금원소의 조절, 열처리 개선에 의한 2차상 형성억제, 표면결함 제거 및 수질 개선 등 여러 가지 방법이 가능하다. 이 중 합금원소의 조절을 통하여 공식저항성을 향상시키고자 하는 연구가 집중적으로 수행되고 있다.²⁻⁶⁾

스테인리스강에 질소를 첨가시킬 경우, 잘 알려진 바와 같이, 인장강도 및 파괴인성과 같은 기계적 특성이 크게 향상된다. 뿐만 아니라, 고용 한

도 내의 질소 첨가는 염소 이온이 함유된 산/중성 분위기에서 스테인리스강의 공식특성을 향상시키는 것으로 알려져 있다.⁷⁻¹³⁾ Palit 등⁷⁾은 0.1N HCl, 1N HCl 및 1N NaCl 용액에서의 양극분극시험 결과로부터, 질소가 0.16wt% 포함된 316LN이 316L에 비해 공식전위(pitting potential, E_{pit})가 증가하고, 부동태 전류밀도(passivation current density, i_{pass})가 감소하며, 활성용해(active dissolution)가 억제됨으로써 공식저항성이 크게 향상되었음을 보고하였다. 또한 Pawel 등⁸⁾은 질소가 최대 0.17wt% 첨가된 주조 이상 스테인리스강(cast duplex stainless steels)에 대한 1N H_2SO_4 +0.5M NaCl 용액에서의 순환분극시험(cyclic polarization test)을 통해 Palit 등의 경우와 같은 결과를 얻었으며, 이는 첨가된 질소가 오스테나이트상에 분배(partition) 및 고용되어 전체적인 공식특성 향상을 가져온 것으로 해석하였다.

질소 첨가에 따른 스테인리스강의 공식저항성 향상을 설명하는 여러 가지 이론들이 제시되었다. 제안된 이론들을 대별하면 다음 3가지 경우 중 하나에 해당하는 데, 암모니아 생성 이론,⁹⁾ 부동태 피막과 기지금속 계면에서의 질소농축(nitrogen enrichment) 내지는 질화물 형성 이론,¹⁰⁻¹²⁾ 그리고 활성표면(active surface)에서의 질소농축 이론¹³⁾ 등이 대표적이다. 또한 304 스테인리스강에서 보다는 316 스테인리스강에서의 질소 첨가 효과가 더욱 큰 데, 이는 첨가된 질소와 Mo와의 상승효과(synergistic effect)에 의한 것으로 알려져 있다.^{11,12)}

1600°C/1기압의 질소가스 분위기에서, Fe-17Cr-14Ni 합금의 질소 고용도는 약 0.17wt%로 보고되었다.¹⁴⁾ 만일 합금의 조성, 열처리 온도/냉각속도 등에 의해 질소 첨가량이 고용한계를 넘게 되면 합금 중의 크롬과 반응하여 Cr_2N 과 같은 크롬 질화물이 석출될 수 있다.¹⁵⁾ 이 경우, Cr_2N 주위의 기지합금에 크롬 고갈영역을 형성함으로써 오히려 공식이나 입계부식과 같은 국부부식을 가속시키게 된다. 따라서 스테인리스강에 질소를 첨가시킬 경우, 합금의 조성 및 미세구조에 따라 질소 고용도의 한계 내에서 첨가시켜야 공식저항성의 향상을 기대할 수 있다.

망간은 스테인리스강의 오스테나이트 안정화 원소(austenite stabilizer)이며,¹⁶⁾ 질소의 고용도를 크게 증가시키는 원소로 잘 알려져 있다.^{17,18)} 따라서 망간이 함유된 스테인리스강은 기존의 304나 316 스테인리스강에 비해 질소 고용도를 크게 증가시킬 수 있게 된다. 일례로, 1600°C/1기압의 질소가스 분위기에서, Fe-15Cr 합금의 질소 고용도가 약 0.18wt%임에 반해, Fe-15Cr-20Mn 합금의 경우 질소 고용도가 약 0.44wt%로 보고되고 있다.¹⁸⁾

스테인리스강에 망간을 첨가시킬 경우, 염소 이온 분위기에서 공식특성에 미치는 영향에 대하여는 여러 가지 상반된 주장이 있으며, 최근까지도 논란의 대상이 되고 있다. Bandy 등⁴⁾은 망간이 최대 22.46wt% 포함된 고 크롬 스테인리스강에서 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 용액을 이용한 침지실험 및 분극시험 결과로부터, 망간이 공식저항성 향상에 아무런 기여를 하지 못한다고 보고하였다. 반면, Brigham 등⁵⁾은 18, 20 및 22 크롬 스테인리스강에 망간을 6-10wt% 첨가시킬 경우, 10% $FeCl_3$ 용액 침지실험에서 공식저항성이 크게 향상된 결과를 얻었다고 보고하였다.

본 연구에서는 316L 스테인리스강의 기본조성에 망간을 20wt% 첨가한 고 망간 스테인리스강 Fe-20Mn-17Cr-14Ni-2.2Mo에 질소를 각각 0.004wt%, 0.314wt% 및 0.387wt% 첨가시켜 3 종류의 시험시편을 제조한 후, 양극분극시험을 통해 공식저항성에 대한 질소의 역할을 알아보았다. 그리고, X-선 회절기, 광학현미경 및 성분분석기가 부착된 전자현미경 관찰을 통하여 질소 첨가에 따른 상구조(phase structure)와 미세구조의 변화 및 기지합금에 존재하는 2차상이나 비금속 개재물 등을 관찰하였다. 또한, 광학현미경을 이용하여 공식개시 및 진행에 대한 in-situ 관찰을 하였으며, 이를 통해 이 합금에서의 공식거동을 파악하고자 하였다. 마지막으로, 첨가된 질소가 공식특성에 미치는 영향을 합금조성 및 이에 따른 상구조와 미세구조, 그리고 양극분극시험 결과로부터 논의하였다.

Table 1. Chemical compositions of the test steels(wt%, balance Fe)

Designation	Mn	Ni	Cr	Mo	Si	Al	C	O	P	S	N
M1	20.06	14.39	16.62	2.26	0.01	0.009	0.0028	0.0050	<0.001	0.002	0.004
M2	20.12	14.26	16.96	2.18	0.01	0.018	0.0019	0.0021	<0.001	0.003	0.314
M3	20.34	14.43	16.63	2.32	0.01	0.003	0.0067	0.0025	<0.001	0.002	0.387

2. 실험방법

2.1 시편준비

실험에 사용된 합금은 망간이 20wt% 가량 첨가된 스테인리스강으로, 기지합금에 질소 첨가량을 달리 하여 진공유도 용해법에 의해 제조하였다. 용해후조된 합금을 열간압연과 냉간압연을 통해 두께가 2mm인 판재를 만들고, 1150℃에서 20분간 용체화처리 후 수냉하였다. 다음 Table 1은 각 시편의 화학조성을 나타낸다.

2.2 분극시험

분극시험에 사용된 시편의 크기는 1×1cm이었다. 피복된 구리선을 시편에 spot welding하고 epoxide resin으로 마운팅한 후, SiC 연마지로 #2000까지 연마하였다. 시편과 마운팅 사이에 틈부식이 일어나지 않도록 시편의 가장자리를 실리콘 봉합제로 얇게 봉합하였다. 분극시험은 EG&G Potentiostat/Galvanostat(Model 263A)와 기준전극(reference electrode)으로 포화감홍전극(saturated calomel electrode, SCE), 그리고 상대전극(counter electrode)으로 백금전극을 사용하여 수행하였다. 이후 모든 전위값은 SCE에 대한 상대적인 값을 나타낸다. 시험용액은 중성의 0.1M KCl이었으며, 상온에서 수행하였다. 측정시 용존산소의 영향을 최소화하기 위하여 시험 시작 약 30분전부터 시험이 끝날 때까지 시험용액에 질소 가스를 흘려주었다. 시편을 용액에 약 2시간 가량 침지시켜 안정한 부식전위(E_{corr})에 도달하게 한 후, E_{corr} 보다 100mV 낮은 전위부터 0.2mV/sec의 주사속도로 분극곡선을 측정하고 실험합금의 질소첨가량에 따른 분극거동의 변화를 관찰하였다. 또한 분극시험을 끝낸 시편은 공식발생을 확인하기 위하여 광학현미경 관찰을 하였다.

2.3 미세구조 관찰

질소 첨가가 합금의 미세구조 및 상변태에 미치는 영향을 알아보기 위하여 X-선 회절, 광학현미경 및 TEM/EDS 관찰을 하였다. 광학현미경 관찰용 시편은 표면을 다이아몬드 페이스트로 1 μ m까지 연마한 후, 염산 10%+질산 10%+초산 15%+중류수 65% 조성의 에칭액을 이용하여 화학에칭을 하였다. TEM 관찰용 시편은 이온 밀링법으로 제작하여, Oxford Link EDX Analyser(Model ISIS-5947)가 부착된 JEOL 2000FX II(가속전압 200kV)를 이용하여 관찰하였다. SEM/EDS를 이용하여 이 합금에서의 주요한 공식개시처로 생각되는 비금속 개재물(inclusion)의 특성을 관찰하였다.

2.4 공식과정의 in-situ 관찰

질소 가스에 의한 탈기과정을 제외하고 분극시험과 동일한 부식환경에서, Seiko Instrument Inc. 제품의 SPA3700 주사탐침현미경(scanning probe microscopy, SPM)을 사용하여 공식개시 및 진행과정을 in-situ 관찰하였다. 이 제품은 원래 atomic force microscopy(AFM), Kelvin-probe force microscopy(KFM) 등 각종 SPM 실험 뿐 아니라, 시료대 위에 용액셀을 부착하고 electrochemical(EC) controller를 사용하면 부식실험도 할 수 있도록 설계되어 있다. 다음 Fig. 1는 실험장치를 나타내는 사진이다.

PC(A)는 전체 실험과정을 제어하며, 부식실험 결과, 즉 분극곡선은 모니터(B)에 표시된다. 시스템 본체부(C)의 시료대 위에 용액셀(D)이 장착되어 있으며, 사진의 하단에 있는 EC controller(E)에 의해 부식실험 과정을 제어한다. 부식 진행과정은 시료대 위에 장착된 광학현미경(F) 및 이와 연결된 VTR(video tape recorder)(G)를 통해 관찰하며, 필요한 경우 공식이 진행되는 과정을 녹화하여

Fig. 1. Experimental apparatus for *in-situ* observation of the initiation and growth of pitting corrosion.

분석하였다.

3. 결과 및 분석

3.1 분극거동

Fig. 2는 질소 첨가량을 달리한 각 시편의 대표적인 양극분극 곡선을 나타내고 있으며, 질소첨가에 따른 E_{pit} 의 변화를 Table 2에 나타냈다.

Fig. 2 및 Table 2에서 보는 바와 같이, 질소가 다량 첨가된 시편(Fig. 2(b), Fig. 2(c))의 공식전위 E_{pit} 는 질소가 거의 첨가되지 않은 시편(Fig. 2(a))에 비해 각각 54, 185mV 증가하였다. 따라서, 질소 첨가에 의해서 공식저항성이 향상되었음을 잘 알 수 있다. 반면, 부동태 전류밀도 i_{pass} 는 각 시편의 경우 거의 차이를 보이지 않았다. 여기서 주목할 만한 점은 양극분극곡선의 부동태 영역에서 나타나는 전류요동(current fluctuation 혹은 current transient)으로써, 질소 첨가량에 관계없이 전 합금에 걸쳐 발생하였다. 전류요동 현상을 자세히 관찰하기 위하여, 부동태 영역에서의 인가전위에 따른 전류밀도 변화를 전류밀도-인가전위 축을 달리 하여 Fig. 3에 나타냈다.

Fig. 3(a)는 질소가 거의 첨가되지 않은 M1 시편(0.004wt%N), 그리고 Fig. 3(b)와 Fig. 3(c)는 각각 M2 시편(0.314wt%N) 및 M3 시편(0.387wt%N)의 인가전위에 따른 전류밀도의 변화를 나타낸다. Fig. 3(a)-3(c)로부터 잘 알 수 있듯이, 질소

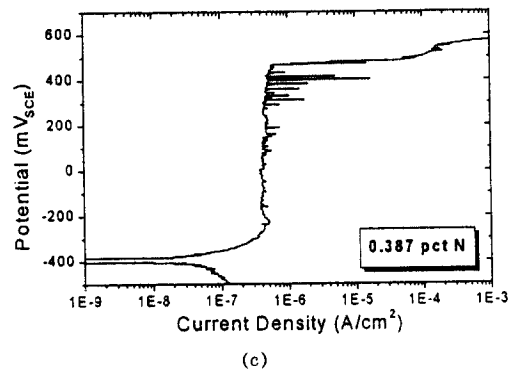
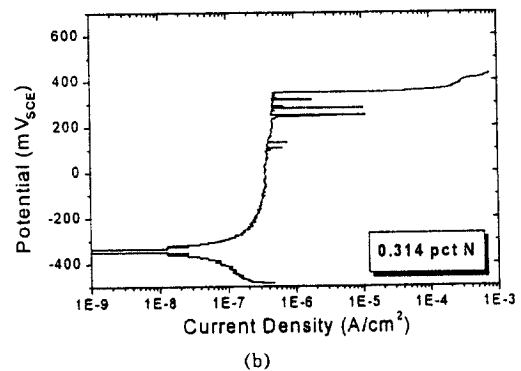
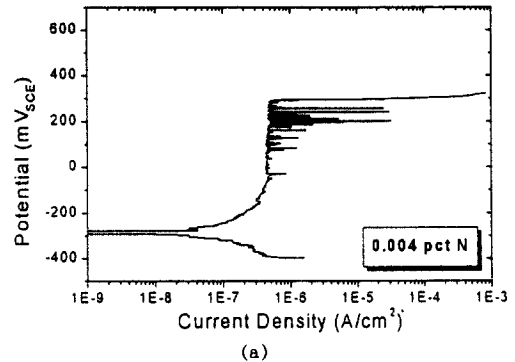


Fig. 2. Anodic polarization curves of high Mn stainless steels with nitrogen contents of (a) 0.004wt%, (b) 0.314wt%, and (c) 0.387wt%, respectively, tested in de-aerated 0.1M KCl at room temperature.

첨가에 의해 전류요동의 발생 빈도 및 각 피크의 폭이 크게 감소된 것을 확인하였다. 전류요동의 발생은 부동태 피막에서 준안정/불안정 피트(meta-

Table 2. Polarization data of Fe-20Mn-17Cr-14Ni-2.2Mo-xN alloys in de-aerated 0.1M KCl solutions

Alloys (x)	$E_{pit}(mV_{SCE})$	$E_{pit}(mV)$
M1 (0.004wt%)	296	
M2 (0.314wt%)	350	54
M3 (0.387wt%)	481	185

ΔE_{pit} : difference of pitting potentials between the specimen with xN and that with 0.004wt%N, respectively.

stable/unstable pit)의 반복적인 생성 및 소멸(혹은 부동태 피막의 국부적인 파괴 및 회복 즉, 재부동태화)과 관련이 있는 것으로 알려져 있다.^{7,19)} 이러한 전류요동의 억제에는 질소 첨가에 의해 합금의 부동태 특성이 향상되었음을 의미한다. 즉, 공격적인 부식환경에서 부동태 피막이 안정하여 잘 파괴되지 않거나, 혹은 피막이 국부적으로 파괴되어 공식이 개시되더라도 부동태 피막을 쉽게 재형성함으로써 부동태 상태로 빨리 회복될 수 있음을 나타낸다. 또한 질소 첨가에 따른 공식 전위의 증가도 역시 이러한 부동태 특성의 향상에 기인한다. 이 합금에 있어서 전류요동과 공식발생과의 관계에 대해서는 후에 자세히 논의하고자 한다.

3.2 미세구조 관찰

Fig. 4은 각 시편의 X-선 회절패턴을 나타낸다. 회절패턴 분석 결과, 오스테나이트 단일상만이 존재하였다. 또한 SEM/EDS 및 TEM/EDS 관찰로부터 어떠한 질화물도 형성되지 않았음을 알 수 있었다. 따라서, 질소 첨가량이 최대 0.387wt%인 M3 시편의 경우에도 1150°C/20분 열처리 후, 첨가된 질소는 모두 기지합금에 고용된 것으로 판단된다.

광학현미경 관찰에 의한 이 합금의 대표적인 미세조직을 Fig. 5에 나타냈으며, 전체적으로 비슷한 양상을 나타냈다. 그림에 보이는 검은 반점은 에칭시, 이 합금에 존재하는 개재물 부근에서의 과도에칭에 의한 것이다.

Fig. 6과 Fig. 7은 질소가 0.317wt% 첨가된 M2 시편에 존재하는 각각의 대표적인 황화물과 알루미늄

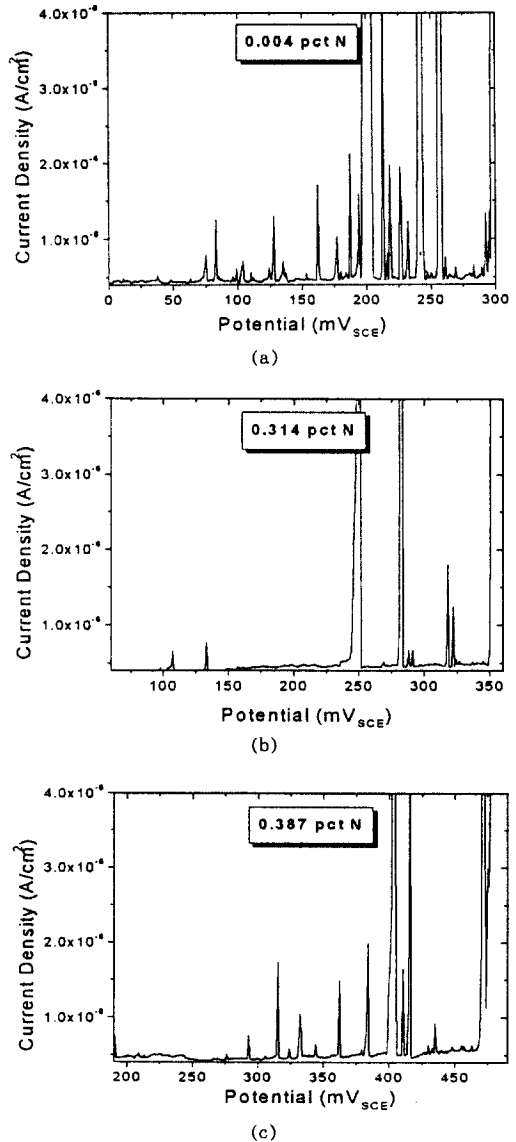
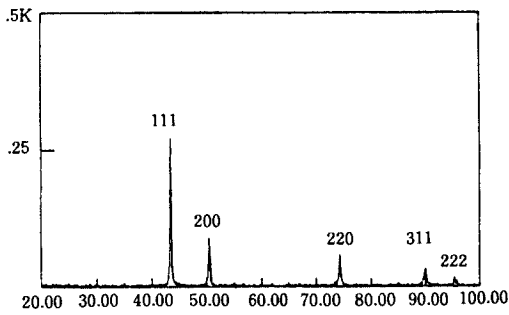
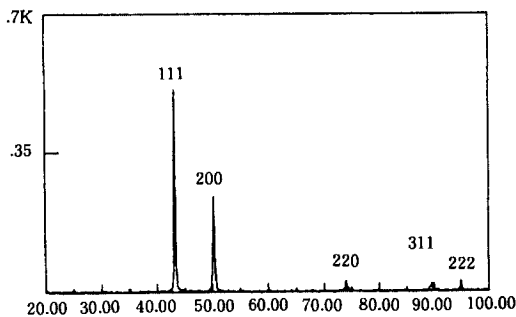


Fig. 3. Current-potential traces illustrating the occurrence of anodic current transients in the passive regions of high Mn stainless steels with nitrogen contents of (a) 0.004wt%, (b) 0.314 wt%, and (c) 0.387wt%, respectively, tested in de-aerated 0.1M KCl at room temperature.

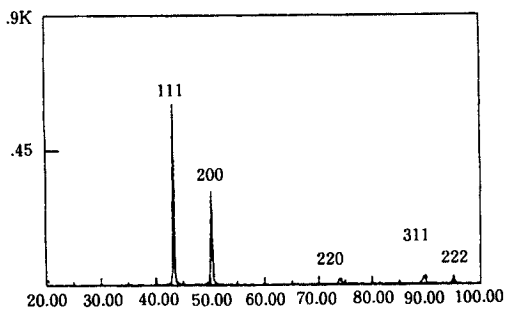
미늄 화합물의 SEM 사진 및 주요 구성원소의 X-선 mapping 사진을 나타낸다. Fig. 6으로부터 이 개재물은 금속성분이 주로 망간인 황화물이고, 또



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of high Mn stainless steels with nitrogen contents of (a) 0.004wt%, (b) 0.314wt%, and (c) 0.387wt%, respectively, annealed at 1150°C for 20min.

한 Fig. 7에 나타난 개재물은 금속성분이 알루미늄으로 이루어진 화합물로 확인되었다. 망간 황화물은 긴 타원형태, 그리고 알루미늄 화합물은 둥글거나 각진 형태를 하고 있었다.

이러한 개재물들의 정확한 조성을 얻기 위해

Fig. 5. Optical micrographs of high Mn stainless steels with nitrogen contents of (a) 0.004wt%, (b) 0.314wt%, and (c) 0.387wt%, respectively. Chemical etching with a solution of 10% HCl+10% HNO₃+15% acetic acid+65% distilled water at room temperature.

M2 시편을 이용하여 TEM/EDS 관찰을 하였으며, Fig. 8(a), (b)는 이 시편에 존재하는 각각의 대표적인 황화물 및 알루미늄 화합물의 EDX 스펙트럼을 나타낸다. Fig. 8에서 Cu 피크는 시편 지지대로부터 발생한 것이다.

이로부터 시편에 존재하는 개재물은 MnS와 Al₂O₃

Fig. 6. (a) SEM image, (b) X-ray map of manganese, and (c) X-ray map of sulfur in a sulfide inclusion, which is typically found in the M2 specimen with 0.317wtN.

임을 확실히 나타내고 있다. MnS와 Al_2O_3 는 Fig. 6과 Fig. 7에서와 같이 단독으로 존재하는 경우도

Fig. 7. (a) SEM image and (b) X-ray map of aluminium in an alumina inclusion, which is typically found in the M2 specimen with 0.317wt%N.

있지만, Al_2O_3 와 MnS가 함께 붙어 있는 경우가 Fig. 9에서와 같이 TEM 관찰시 종종 발견된다. 이 경우 Al_2O_3 은 MnS의 핵 생성처로 작용한 것으로 생각된다.

3.3 공식과정의 in-situ 관찰

Fig. 10(a), (b)는 질소 첨가량이 0.314wt%인 M2 시편의 부동태 영역을 지나 안정된 공식전위에 도달한 후, 각각 공식이 발생하기 전과 발생한 직후의 모습을 나타내고 있다. 그리고 Fig. 10(c), (d)는 공식이 발생한 후 각각 10초 및 2분이 경과하였을 때의 공식진행 과정을 보여주고 있다.

Fig. 1에 표시된 모니터(B) 상에서 전류가 급격히 증가하기 시작하는 시점을 공식개시점으로 하

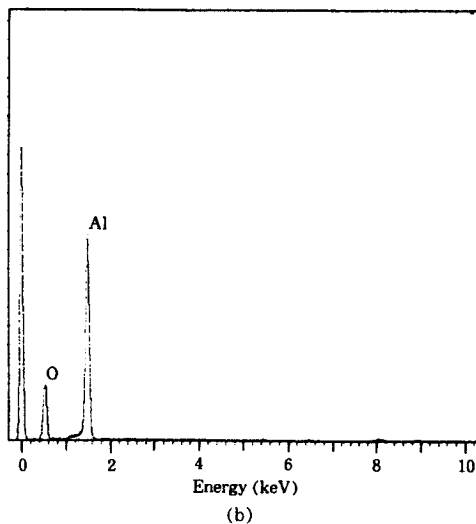
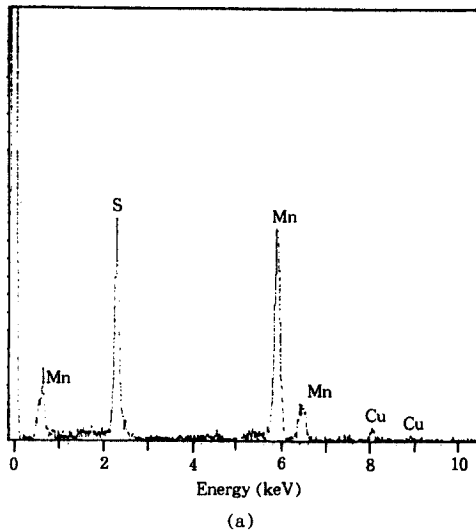


Fig. 8. Representative TEM / EDX spectra of (a) a sulfide inclusion and (b) an alumina inclusion, respectively, in the M2 specimen with 0.314wt%N.

였으며, 일단 공식이 발생하면, 인가된 전압을 제거하여 공식이 자발적으로 진행되도록 하였다. Fig. 10(a)에서 화살표로 표시된 부분은 이 시편에 존재하는 개재물을 나타내며, Fig. 10(b)의 화살표로 표시된 부분은 이제 막 발생한 피트를 나타낸다. 따라서 개재물과 공식개시처는 일치하며, 공식

Fig. 9. TEM image of MnS attached on Al_2O_3 in the M2 specimen, showing that MnS had nucleated and grown on Al_2O_3 .

은 개재물 자체 혹은 개재물과 금속의 계면에서 시작되었음을 보여준다. 각 피트의 성장속도는 모두 일치하지는 않았지만, 대부분은 Fig. 10(c), (d)에서처럼 매우 빠르게 성장하였다. 그러나 질소 첨가량과 공식 성장(혹은 진행) 속도 사이의 상관관계는 파악되지 않았다. 3.2절에서 확인된 바와 같이, 이 합금에는 MnS와 Al_2O_3 2가지 종류의 개재물이 존재하며, 따라서 잘 알려진 바와 같이 MnS가 이 합금에서의 주요 공식개시처인 것으로 생각된다.

각종 합금에서 공식개시처로서의 MnS의 역할은 이미 많은 연구자들²⁰⁻²³⁾에 의해 보고된 바 있다. Castle 등^{20,21)}은 각종 황화물(Mn 및 Cu 황화물) 및 산화물(Al, Ti 및 Cr 산화물)이 개재되어 있는 316 스테인리스강에서의 공식개시 현상을 연구하였다. 그들은 SEM 및 Auger spectrometer에 의한 직접 관찰결과로부터, 황화물이나 산화물이 단독으로 존재하거나 혹은 함께 붙어 있는 경우에 관계없이, 염소 이온 분위기 하에서의 용해는 항상 망간이 풍부한 황화물 부근에서 선택적으로 일어남을 보였다. 따라서 고 망간 스테인리스강을 이용한 본 실험의 경우에도, 공식은 MnS에서 발생하였음을 충분히 유추할 수 있다.

Fig. 11은 공식이 충분히 진행된 후의 피트를 나타내고 있는데, lace-like 형태를 보이고 있었다.

Fig. 10. Selective frames from in-situ video recording showing pitting process occurring on the surface of the M2 Specimen with 0.314wt%N in aerated 0.1M KCl at room temperature: (a) before pit initiation, (b) just after pit initiation, (c) after 10 seconds following pit initiation, and (d) after 2 minutes following pit initiation. Arrows in (a) and (b) indicate an inclusion and an early stage of pit initiation, respectively.

4. 고 찰

앞의 실험결과로부터 몇 가지 중요한 사실을 얻을 수 있었다. 1) 질소 첨가량에 관계없이 공식은 항상 MnS 부근에서 발생하며, 2) 첨가된 질소(최대 0.387wt%)는 기지합금에 고용된 형태로 존재하고, 마지막으로, 3) 고용된 질소는 이 합금의 공식저항성을 높인다는 점이다. 이러한 실험결과를 토대로, 질소가 첨가된 고 망간 스테인리스강에서의 공식특성을 합금조성 및 이에 따른 상구조, 주요 공식개시처로 판명된 MnS, 그리고 부동태 영역에서의 양극분극거동 등의 관점에서 고찰해 보고자 한다.

지금까지는 망간이 스테인리스강에 있어서 오스테나이트상의 안정화에 기여하는 원소로 알려져

Fig. 11. The typical pit morphology showing a lace-like pattern of the corroded surface.

있으나,¹⁶⁾ 최근에는 다른 실험 및 연구결과들이 발표되고 있다.²⁴⁻²⁶⁾ Hull²⁴⁾은 스테인리스강에서 합금

원소 첨가가 상형성에 미치는 영향을 주조상태의 합금을 이용하여 조사하였다. 그 결과, Fe-20Mn-16Cr-15Ni-2Mo 합금의 경우 완전히 오스테나이트화 하지 않고 델타 페라이트 상이 약 6.2% 정도 공존함을 보고하였다. 그리고, 낮은 함량의 망간은 오스테나이트상 형성을 촉진하나(austenite former), 망간의 함량이 높아지면 오히려 페라이트 형성을 촉진시킨다고 결론지었다. Suutala²⁵⁾도 역시 동일한 결과를 보고하였다. 또한 Raghavan²⁶⁾은 Fe-Cr-Mn-Ni 4원계 합금계에서의 열역학적인 계산을 통하여, 합금조성이 Fe-15Mn-17Cr-14Ni인 경우, 1150°C 등온상태도에서의 평형상은 오스테나이트 영역에서 오스테나이트/오스테나이트+페라이트 상경계(phase boundary 혹은 tie line) 근처에 위치함을 보였다. 더욱이 망간의 첨가량이 증가할수록, 오히려 오스테나이트상의 형성이 억제되는 결과를 얻었다.

만일 용고 중 오스테나이트상에 델타 페라이트 상이 남아 있거나, 열처리 과정에서 페라이트상이 형성되는 경우, 두 상에서의 조성차이에 의해 페라이트 혹은 오스테나이트 영역에서 공식이 개시되거나, 오스테나이트상/페라이트상 계면에서 균일한 산화피막이 형성되지 못하여 두 상의 계면에서 공식이 개시될 수 있다.^{8,27,28)} 따라서 위에 언급한 연구결과로부터, 망간이 약 20wt% 정도로 다량 함유된 본 실험 시편의 경우, 소량의 페라이트상이 공존할 가능성이 있다. 그러나, 질소가 거의 첨가되지 않은 M1 시편(0.004wt%N)에 있어서도 페라이트상은 관찰되지 않았으며, 오스테나이트상으로만 구성되어 있었다(Fig. 4).

스테인리스강에 망간을 첨가시킬 경우, 오스테나이트상에서 질소 고용도를 크게 높일 수 있다.^{17,18)} Uggowitzer 등¹⁵⁾은 Fe-14Cr-20Mn 합금에 0.385 wt%N을 첨가시켜 오스테나이트상 영역에서의 석출거동을 관찰한 결과, 900°C 이하에서는 Cr₂N이 석출하였으나, 900°C 이상에서는 첨가된 질소가 모두 기지합금에 고용되어 오스테나이트 단일상만 형성되었음을 확인하였다. 따라서, 본 실험에 사용된 Fe-20Mn-17Cr-14Ni-2.2Mo 합금에서 높은 질소 고용도는 합금에 함유된 망간(20wt%)과 높은 열처리온도(1150°C/20분),

그리고 기지합금의 오스테나이트 구조에 기인하는 것으로 생각된다. 그리고, 고용된 질소는 고용효과에 의한 기계적 특성 향상 뿐 아니라, 오스테나이트 안정화 원소로 작용하여 상의 안정성에 기여하게 된다.^{18,29)}

스테인리스강에 흔히 존재하는 황화물은 강력한 공식 개시제로 작용한다. 또한 스테인리스강 중에 존재하는 합금원소의 종류 및 상대적인 농도에 따라 다양한 종류의 황화물이 생성될 수 있다. 저 망간 스테인리스강에서 흔히 관찰되는 황화물은 FeS, MnS, CrS 혹은 (Mn,Cr)S나 (Mn,Fe)S와 같이 이들이 혼합된 형태의 복합 황화물로 존재한다.^{30,31)} 만일 Ti나 V 등과 같은 안정화 원소를 첨가시킬 경우, TiS나 VS가 형성되기도 한다. 본 실험의 경우에는 MnS만이 관찰되었으며, 따라서 이러한 결과는 이 합금에 다량 함유된 망간에 기인하는 것으로 판단된다.

황화물 중 공식개시의 관점에서 가장 해로운 것은 MnS와 FeS로 알려져 있다.²²⁾ 일레로, Oldfield³²⁾는 316L 스테인리스강에 망간을 최대 1.5wt% 첨가시킬 경우 틈부식저항성이 오히려 저하되는 결과를 얻었다. 이에 대하여는 Sedriks³¹⁾가 밝힌 바와 같이, 망간의 첨가량이 증가함에 따라 합금에 존재하는 황화물의 조성이(Cr,Mn)S에서 MnS로 변화함에 기인하는 것으로 설명할 수 있다. MnS는 전기 전도체이며, 부동태화된 스테인리스강 표면의 전위로 분극될 수 있다. 이 전위에서 MnS는 열역학적으로 불안정하며 용해가 일어나게 된다.²³⁾ 특히 용액 중에 염소 이온이 포함되어 있는 경우, MnS의 높은 전기 전도도로 인하여 주위의 산화 피막에 비해 MnS 표면에서 염소 이온의 선택적인 흡착이 더욱 잘 일어나게 된다.²²⁾ MnS 위에서 선택적으로 흡착된 염소 이온은 황화물의 양극 용해(anodic dissolution)를 더욱 조장하게 되며, 황화물의 양극 용해(혹은 산화)가 진행됨에 따라 피트내의 Mn²⁺ 및 Cl⁻ 이온 증가, 산성화(acidification) 등, 피트가 자발적으로 성장할 수 있는 전기화학적 환경을 제공하게 된다.

황화물의 조성과 더불어, 크기 및 형태도 공식개시 여부에 큰 영향을 미친다. 본 시험시편에서 흔히 관찰되는 MnS는 크기가 매우 조대하고 긴 타원형태를 하고 있다. Stewart 등¹⁹⁾은 304 스테인리

스강을 레이저 표면용융(laser surface melting) 시켰을 경우 공식저항성이 향상되었음을 보고하였으며, 이러한 결과를 레이저 표면용융시 빠른 냉각에 의한 황화물의 미세화에 기인하는 것으로 결론지었다. 그리고, 그들은 안정된 피트(stable pit)가 형성되기 위한 개재물의 임계크기(critical size)를, 중성의 0.028M NaCl 용액에서, 반경이 약 500nm (구형으로 가정하였을 경우) 정도로 추정하였다. 따라서, 만일 황화물의 크기가 임계크기 이하이면 치명적인 피트가 형성되는 공식개시처로 작용하지 않는다고 결론지었다. 이러한 Stewart 등의 연구결과는, 피트가 안정적이고 자발적으로 성장하기 위해서는 황화물의 양극용해에 의해 유입되는 염소 이온의 농도가 피트내에서 어느 일정한 값 이상이어야 한다는 사실을 의미하며, 이는 또한 양극분극 시험 시 실험용액의 염소 이온 농도가 증가할수록 공식이 잘 일어난다는 일반적인 사실과 일치한다.

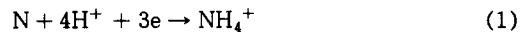
공식저항성에 미치는 질소 첨가의 효과는 활성 용해(active dissolution) 영역 및 부동태 영역에서의 분극거동으로부터 고찰하여 볼 수 있으나, 본 실험에서 사용한 것과 같은 중성용액조건(de-aerated 0.1M KCl)에서는 활성용해 영역이 잘 나타나지 않으므로 이 영역에서의 질소 첨가 효과에 대한 정보는 얻을 수 없었다. 따라서 부동태 영역에서 질소 첨가가 공식저항성에 미치는 영향에 대해 알아보고자 한다. 이 영역에서의 질소 첨가 효과는, Fig. 2와 Fig. 3에 나타난 바와 같이, 전류요동의 발생 빈도와 각 피크 높이의 감소, 그리고 공식전위의 증가로 나타났다.

Fig. 12는 Baker 등²¹⁾이 제시한 MnS에서의 공식개시 모델을 도식적으로 나타내며, 이를 통해 부동태 영역에서의 전류요동 현상을 추정해 볼 수 있다.

염소 이온을 함유한 부식환경에서 MnS가 용해됨에 따라 MnS와 접하는 기지금속 계면이 부식환경에 노출되며, 기지금속의 용해에 의해 순간적인 부식전류의 증가를 야기하게 된다. 이때, MnS와 H₂O의 가수분해 결과 생긴 S₂O₃²⁻ 등 S를 포함하는 음이온은 피트 외부로 분출되며, 이에 따라 피트 내로 전기화학적 균형을 유지하기 위해 염소 이온이

유입된다. 혹은 산성화된 피트내의 분위기에 의해 생성된 S나 H₂S 등이 피트 외부로 방출되기도 한다(Fig. 12(a)).²⁰⁾ 유입된 염소 이온의 농도가 기지금속 표면에서 MnCl₂ 염화물 피막을 형성할 수 있는 임계치(critical value) 이하이면, 기지금속은 재부동태화되고 부식전류 밀도값은 부동태 전류밀도값으로 다시 환원된다(Fig. 12(b)). 만일 MnS의 크기가 Stewart 등의 연구결과에 의한 임계크기 이상이고,¹⁹⁾ 형성된 미소 피트의 기하학적인 형태가 용해된 Mn²⁺ 이온이 피트 외부로 확산되어 나가기 힘든 폐쇄환경을 제공할 경우, 피트 내에서의 염소 이온 농도가 MnCl₂ 염화물을 형성할 수 있는 농도 이상이 되어 기지금속 표면에 MnCl₂ 피막을 형성한다(Fig. 12(c)). MnCl₂는 FeCl₂와 더불어 기지금속 표면에서의 재부동태화를 방지함으로써, 피트가 안정적이고 자발적으로 성장할 수 있는 환경을 제공한다.^{33,34)}

공식발생에 있어서 첨가된 질소의 역할에 대해서는 여러 가지 보고가 있다. Osozawa 등⁹⁾은 질소가 0.2wt% 첨가된 21Cr-22Ni-1.5Mo 스테인리스강에 대한 20% FeCl₃ 용액에서의 침지시험 후, 용액 분석으로부터 암모니움 이온을 검출하였다. 이들은 이러한 실험결과를 토대로 피트 내에서 (1)식과 같은 질소 용해반응을 가정하였다.



즉, 용해된 질소는 피트 내의 수소 이온과 반응하여 암모니움 이온을 생성하며(암모니아 생성 이온), 이러한 반응결과 피트 내의 pH가 낮아지는 것을 방지하게 되고, 피트가 안정되게 성장하기 전에 부동태화되는 것을 촉진한다고 주장하였다. 하지만, Bandy 등³⁵⁾이 지적한 바와 같이 질소 용해는 음극반응(cathodic reaction)으로써, 본 실험의 경우와 같이 충분히 높은 공식전위(혹은 산화전위) 부근에서는 열역학적으로 위의 반응이 일어나기 힘들게 된다. 또한 Newman 등¹³⁾은 구체적인 실험을 통해, 피트 내에서의 암모니움 이온 생성을 통한 pH 증가는 미미함(질소가 0.25wt%인 경우, H⁺ 농도감소는 0.04M 정도)을 보였다. 더욱이, 본

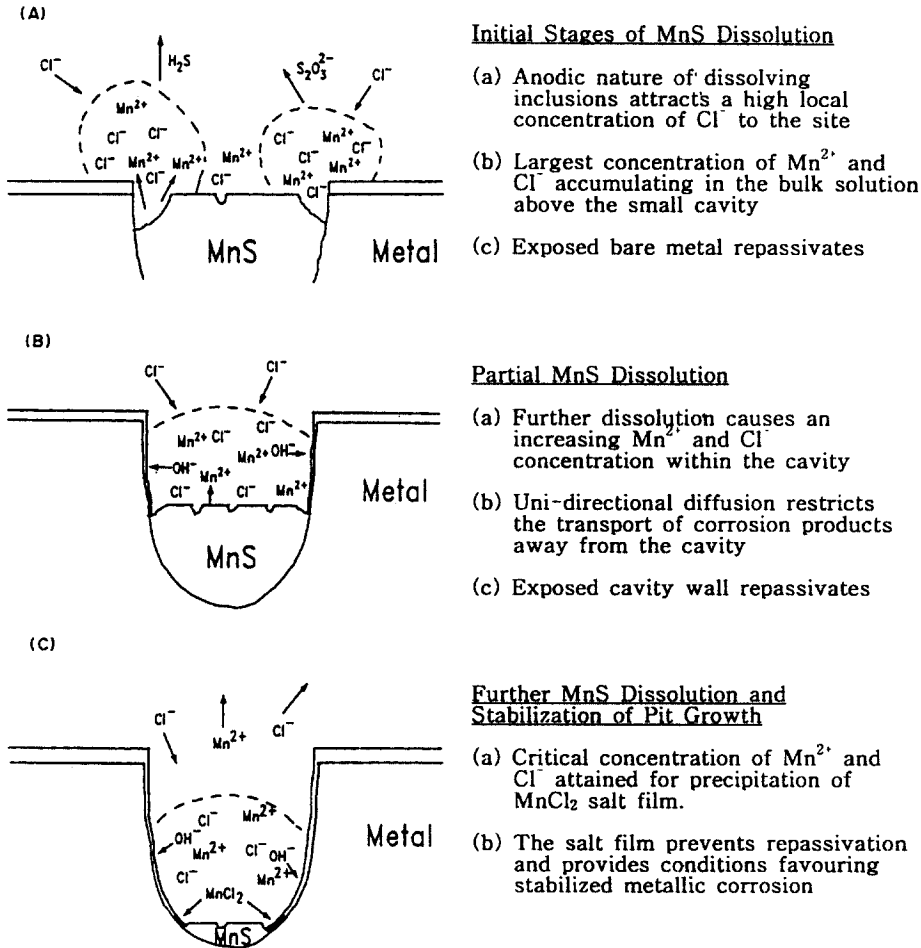


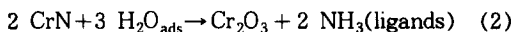
Fig. 12. A proposed model for pit initiation at MnS inclusions, after M.A. Baker and J. E. Castle.²¹⁾

실험의 경우에서와 같이 주요 공식개시처가 기지 금속이 아닌 비금속 개재물인 경우, 공식개시 초기 단계에서 첨가된 질소의 암모니움 이온 형성을 통한 공식 억제효과는 그리 크지 않을 것으로 생각된다.

부동태 영역에서의 질소 첨가 효과는 질소농축 혹은 질화물 형성 이론¹⁰⁻¹²⁾에 의해 설명될 수 있다. Vanini 등¹¹⁾은 Fe-17Cr-13Ni-0.15N, Fe-18Cr-10Ni 그리고 304 스테인리스강 등 3종의 시편을 0.5M H_2SO_4 산성용액에서 양극분극시험을 한 결과, Mo가 없는 경우의 질소 첨가는 공식저항성 향상에 기여하지 못함을 보였다. 또한 시편을 부동태 처리 후 XPS 표면분석한 결과, 질소가 양극편석

(anodic segregation)에 의해 표면에 농축되었음을 관찰하였으며, 농축된 질소는 부동태 피막에서 질화물의 형태로 크롬과 결합하고 있는 것으로 추정하였다. 또한 Olefjord 등¹²⁾도 Fe-20Cr-20Ni-6Mo-0.011N 및 Fe-20Cr-20Ni-6Mo-0.2N 2종류의 시편을 0.1M HCl+0.4M NaCl 용액에서 실험한 결과, 전체적인 양극분극 거동에서는 큰 차이를 보이지 않은 반면, 부동태 영역에서의 공식 발생 거동에는 큰 차이가 있음을 관찰하였다. 즉, 500mV_{SCE}로 분극된 시편의 경우, 22°C 실험 용액에서 질소가 첨가되지 않은 시편은 불안정한 피트의 개시 및 소멸에 의한 전류요동이 매우 심한 반면, 질소를 첨가한 시편의 경우 전류요동이 거의 없었다. 그리고

65°C에서는 질소가 첨가되지 않은 시편은 심한 공식이 발생하였으나, 질소를 첨가한 시편의 경우, 즉시 재부동태화되어 부동태 상태를 유지하였다. 이들도 역시 ESCA 분석으로부터, 부동태 과정에서 산화피막과 기지금속의 계면에 질소가 편석되어 있음을 보였으나, Vanini 등¹¹⁾의 결과와는 달리 크롬 질화물은 형성되지 않았다고 주장하였다. Willenbruch 등¹⁰⁾은 전기화학적으로 표면질화(surface nitriding)시킨 4종류의 스테인리스강에 대한 0.1M HCl 용액에서의 양극분극시험을 통해, 표면 질화에 의해 모든 종류의 시편에 있어서 부식 특성이 향상(즉 i_{crit} 감소, E_{corr} 증가 및 i_{pass} 감소)됨을 보였다. 또한 XPS 표면분석을 통해, 부동태 피막과 기지금속 계면에 Cr, Ni(그리고 Mo)가 농축되었음을 관찰하였으며, 이러한 금속이온들과 질소의 복합 질화물이 형성된 것으로 추정하였다. 이들의 실험 중에서 특기할 만한 사항은, 316 스테인리스강의 주요 합금원소인 Fe, Cr, Ni, Mo를 표면 질화시킨 후 양극분극 거동을 관찰한 결과, Cr과 Mo의 경우는 부식 특성이 향상된 반면, Ni는 거의 변화가 없었으며, Fe의 경우는 오히려 표면질화에 의해 활성용해가 더욱 조장되었다는 점이다. 이러한 사실로부터 그들은 316 스테인리스강에 질소를 첨가할 경우, 활성용해 영역에서 Fe의 선택적인 용해가 일어나며, 따라서 기지금속 표면에서는 질소와 더불어 Cr 및 Mo가 농축된다고 설명하였다. 또한, 기지금속 표면에 형성된 크롬 질화물은, 다음 (2)식과 같은 계면반응을 통해, 기지금속이 부식환경에 노출되었을 때 부동태 피막의 형성을 용이하게 함으로써 공식저항성을 향상시킬 수 있다고 주장하였다.¹⁰⁾



지금까지의 논의를 토대로 이 합금에서의 공식 발생 과정을 유추하면 다음과 같다.

(1) 염소를 함유한 부식용액에서 MnS의 우선적인 용해, (2) MnS의 용해에 따라 기지금속 노출, 그리고 MnS와 기지금속 계면에서의 미소 피트 형성, (3) 노출된 기지금속의 재부동태화 및 미소 피

트의 염소 이온 유입/피트내 pH 감소, (4) 만일 미소 피트 내의 염소 이온 농도가 임계치 이상이면 MnCl_2 피막 형성 및 기지금속의 재부동태 억제, (5) 안정된 피트의 자발적 성장

그리고 첨가된 질소는 위의 과정 중, MnS 주위의 노출된 기지금속 표면에서의 재부동태를 용이하게 함으로써 공식저항성을 향상시키는 것으로 생각된다. 또한 미소 피트 내에서의 암모니움 이온 형성에 의한 pH 증가도 역시 미미하기는 하지만 공식 특성을 향상시키는 데 일조를 하는 것으로 생각된다.

5. 결 론

고 망간 스테인리스강 Fe-20Mn-17Cr-14Ni-2.2Mo 합금의 공식특성에 대한 질소 첨가의 영향을 알아보기 위하여 질소를 각각 0.004, 0.314, 0.387wt% 첨가시킨 후, 상온의 0.1M KCl 용액에서 분극시험 및 공식과정의 in-situ 관찰을 하였다. 그리고 각 합금의 상구조 및 미세구조 관찰을 하였다. 이러한 실험결과를 바탕으로 하여, 이 합금에서의 공식거동에 관해 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 질소 첨가에 의해 이 합금의 공식전위가 크게 증가하였다. 또한, 부동태 영역에서 준안정/불안정 피트의 발생과 관련된 전류요동 현상이 억제되는 것으로 보아 첨가된 질소는 이 합금의 부동태 특성을 향상시키는 것으로 생각된다.

2) 합금은 모두 오스테나이트상으로 구성되어 있었으며, 어떠한 질화물도 형성되지 않았다.

따라서, 첨가된 질소(최대 0.387wt%)는 모두 오스테나이트 기지합금에 고용된 것으로 확인되었다. 이 합금에 존재하는 주요한 비금속 개재물은 MnS와 Al_2O_3 이었다.

3) 공식과정의 in-situ 관찰결과, 질소 첨가량에 상관없이 공식은 항상 개재물 위치에서 시작되었다. 따라서, 이 합금에 존재하는 MnS가 주요한 공식개시처이며, stoichiometric MnS의 형성은 이 합금에서의 높은 망간 함량에 의한 것으로 판단된다.

4) 304 및 316 스테인리스강에서와 마찬가지로, 고망간 스테인리스강에서도 첨가된 질소가 오스테

나이트상에 고용된 형태로 존재할 경우, 염소 이온을 함유한 중성 분위기에서의 공식저항성을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

후 기

본 실험의 일부는 일본금속재료연구소(NRIM)에서 수행하였으며, 시편을 제공하고 장비의 사용을 지원하여 주신 NRIM의 Katada Yasuyuki 박사님께 감사를 드립니다.

References

1. *Metal Progress*, **104**, 112, 130, and 166 (1973).
2. B. R. Nijhawan, P. K. Gupte, S. S. Bhatnagar, B. K. Guha and S. S. Dhanjal, *J. Iron Steel Inst.*, **205**, 292 (1967).
3. A. G. Hartline, *Metall. Trans.*, **5**, 2271 (1974).
4. R. Bandy and D. van Rooyen, *Corrosion*, **39**, 227 (1983).
5. R. J. Brigham and E. W. Tozer, *Corrosion*, **32**, 274 (1976).
6. R. F. A. Jargelius-Pettersson, *Corrosion*, **54**, 162 (1998).
7. G. C. Palit, V. Kain and H. S. Gadiyar, *Corrosion*, **49**, 977 (1993).
8. S. J. Pawel, E. E. Stansbury and C. D. Lundin, *Corrosion*, **45**, 125 (1989).
9. K. Osozawa and N. Okato, in *Passivity and Its Breakdown on Iron and Iron-Based Alloys*, eds. R. W. Staehle, H. Okada, p. 135, NACE, Houston, TX (1976).
10. R. D. Willenbruch, C. R. Clayton, M. Oversluizen, D. Kim and Y. Lu, *Corros. Sci.*, **31**, 179 (1990).
11. A. Sadough Vanini, J. -P. Audouard and P. Marcus, *Corros. Sci.*, **36**, 1825 (1994).
12. I. Olefjord and L. Wegrelius, *Corros. Sci.*, **38**, 1203 (1996).
13. R. C. Newman and T. Shahrabi, *Corros. Sci.*, **27**, 827 (1987).
14. D. S. Shahapurkar and W. M. Small, *Metall. Trans. B*, **18B**, 225 (1987).
15. P. J. Uggowizer and M. O. Speidel, *Proc. Stainless Steels '91*, Chiba, Japan, June 10-13, Iron and Steel Institute of Japan, p. 762-770 (1991).
16. *Metals Handbook*, vol. 3, ASM, Metals Park, OH, 41 (1980).
17. C. Qiu, *Metall. Trans. A*, **24A**, 629 (1993).
18. C. Qiu, *Metall. Trans. A*, **24A**, 2393 (1993).
19. J. Stewart and D. E. Williams, *Corros. Sci.*, **33**, 457 (1992).
20. J. E. Castle and R. Ke, *Corros. Sci.*, **30**, 409 (1990).
21. M. A. Baker and J. E. Castle, *Corros. Sci.*, **34**, 667 (1993).
22. G. Wranglen, *Corros. Sci.*, **14**, 331 (1974).
23. G. S. Eklund, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 467 (1974).
24. F. C. Hull, *Weld. J.*, **52**, 193s (1973).
25. N. Suutala, *Metall. Trans. A*, **13A**, 2121 (1982).
26. V. Raghavan, *Metall. Mater. Trans. A*, **26A**, 237 (1995).
27. L. F. Garfias-Mesias, J. M. Sykes and C. D. S. Tuck, *Corros. Sci.*, **38**, 1319 (1996).
28. P. E. Manning, C. E. Lyman and D. J. Duquette, *Corrosion*, **36**, 246 (1980).
29. D. Peckner and I. M. Bernstein, *Handbook of Stainless Steels*, Part 4, p. 12, McGraw-Hill Book Co., New York, (1977).
30. R. Kiessling and N. Lange, *Non-metallic Inclusions in Steels*, 2nd ed., Part II, p. 97, The Metal Society, London, UK (1978).
31. A. J. Sedriks, *Int. Metals Rev.*, **28**, 295 (1983).
32. J. W. Oldfield, *Corrosion*, **46**, 574 (1990).
33. F. Hunkeler, G. S. Frankel and H. Boehni, *Corrosion*, **43**, 189 (1987).
34. G. S. Frankel, L. Stockert, F. Hunkeler and H. Boehni, *Corrosion*, **43**, 429 (1987).
35. R. Bandy and D. van Rooyen, *Corrosion*, **41**, 228 (1985).