

# 11 wt% 크롬이 함유된 Ti 첨가 페라이트스테인리스강의 입계부식에 미치는 규소의 영향

현 영 민 · 김 희 산<sup>†</sup>

홍익대학교 재료공학부

(2013년 10월 25일 접수, 2013년 12월 19일 수정, 2013년 12월 20일 채택)

## Effect of Silicon on Intergranular Corrosion Resistance of Ti-stabilized 11 wt% Cr Ferritic Stainless Steels

Youngmin Hyun and Heesan Kim<sup>†</sup>

School of Mat. Sci. and Eng. Hongik University 2639 Chochiwon-eup, Sejong-ro, Sejong, 339-701, Korea

(Received October 25, 2013; Revised December 19, 2013; December 20, 2013)

Ti-stabilized 11 wt% Cr ferritic stainless steels (FSSs) for automotive exhaust systems have been experienced intergranular corrosion (IC) in some heat-affected zone (HAZ). The effects of sensitizing heat-treatment and silicon on IC were studied. Time-Temperature-Sensitization (TTS) curves showed that sensitization to IC was observed at the steels heat-treated at the temperature lower than 650°C and that silicon improved IC resistance. The sensitization was explained by chromium depletion theory, where chromium is depleted by precipitation of chromium carbide during sensitizing heat-treatment. It was confirmed with the results from the analysis of precipitates as well as the thermodynamical prediction of stable phases. In addition, the role of silicon on IC was explained with the stabilization of grain boundary. In other words, silicon promoted the formation of the grain boundaries with low energy where precipitation was suppressed and consequently, the formation of Cr-depleted zone was retarded. The effect of silicon on the formation of grain boundaries with low energy was proved by the analysis of coincidence site lattice (CSL) grain boundary, which is a typical grain boundary with low energy.

**Keywords :** intergranular corrosion, coincidence site lattice (CSL), grain boundary energy, silicon, EBSD

### 1. 서 론

엔진의 성능향상<sup>1)</sup>, 배기 유해 가스 감소<sup>2)</sup>, 자동차 보증 기간의 확대<sup>2-4)</sup> 요구 이외에 머플러의 심한 부식 환경<sup>5)</sup> 때문에 Al-coated 탄소강의 대체재로 페라이트계 스테인리스강(type 409L, type 439, type 436L)<sup>5)</sup>이 머플러 재료로 개발되었다. 개발된 스테인리스강 중에서 높은 경제성과 요구 수준이상의 내식성을 지닌 11 wt% 크롬을 함유하는 type 409L이 머플러 재료로 현재 가장 많이 사용되고 있다. 스테인리스강의 입계부식은 크롬 탄화물에 의해 야기된 크롬 고갈층의 형성<sup>6)</sup>에 의해 발생되므로 입계부식을 억제하기 위한 방안으로 안정화 원소(Ti, Nb)가 첨가된다. 그러나

Table 1에서 제시된 티타늄 양보다 많은 티타늄이 첨가되었음에도 불구하고 type 409L 강에서 관찰되는 입계 부식도 크롬고갈층이론으로<sup>7,8)</sup> 설명되었다. 단지 앞의 경우와 차이 점은 후자의 경우 크롬 고갈층이 크롬 탄화물에 의한 것이 아니라는 점이다. 또한 이들은<sup>7,8)</sup> 티타늄이 과잉 첨가 시 Ti-stabilized type 409L강의 입계부식저항성이 오히려 저하됨을 주장한다. 크롬고갈층이론 이외에 입계에 편석된 인과 황의 우선적 용해를 입계부식의 기구로 설명하기도 하지만 이들에 의한 입계부식 변화 정도는 미비하다<sup>9,10)</sup>. 최근에는 입계부식저항성이 결정립계 에너지에도 의존됨을 보였다. <sup>11-16)</sup> 이 의존성은 결정립계 에너지에 따라 크롬 고갈층의 형성에 영향을 미치는 석출물의 석출 속도가 변하기 때문이다. <sup>14-16)</sup> 그러나 이 결과는 강산화분위기에 노출된 스테인리스강에서 관찰된 입계부식 기구와는<sup>17)</sup> 다른 것이다. 즉, 후자의 경우는 크롬고갈층과는 무관하게 규소의 석출에 따

<sup>†</sup> Corresponding author: hskim@hongik.ac.kr

**Table 1. Chemical compositions of titanium and niobium in type 409 steels specified in ASTM A 240M-13**

UNS number	Chemical compositions (wt%)	
	Ti	Nb
S40910	$6\hat{I}(C+N) < Ti < 0.5$	0.17
S40920	$8\hat{I}(C+N) < Ti < 0.5$	0.10
S40930	$0.08+8\hat{I}(C+N) < Ti+Nb < 0.75$	
S40945	$0.05 < Ti < 0.2$	$0.18 < Nb < 0.40$
S40975	$6\hat{I}(C+N) < Ti < 0.75$	-

른 결정립계 에너지 변화로 인하여 높은 에너지를 지닌 결정립계가 우선적 용해되기 때문이다. 그러므로 Ti-stabilized type 409강의 입계부식기구를 규명하고 이를 근거로 적정 안정화 비를 제시하는 것이 필요하다.

본 연구에서는 위의 목적을 위해 안정화 원소인 티타늄 그리고 미세합금 원소(황, 인, 망간, 규소)에 따른 11 wt% 크롬 스테인리스강의 입계부식 저항성을 평가하고자 침지 실험(modified Strauss test)을 실시하였고, 입계부식 저항성의 변화 원인을 밝히고자 TEM-EDS 및 inductively coupled plasma (ICP)를 이용하여 석출물을 분석하였으며, 마지막으로 결정립계 에너지의 의존성을 평가하기 위해 coincidence site lattice (CSL) 모델을 적용하여 electron backscatter diffraction (EBSD) 분석을 실시하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시편 및 열처리

Table 2에 표시된 조성을 지닌 4종의 type 409L강판을 가로와 세로 각각 2 cm 와 5 cm 크기로 가공하여, 탈지, 세척 및 건조를 시킨 후 진공 분위기의 quartz관에 삽입하고 봉합하였다. Heat affected zone (HAZ)을 모사하기 위하여 봉합된 유리관을 1200 °C에서 30분동안 균질화 열처리 한 후 수냉을 시켰다. 균질화 열처리된 시편을 진공 quartz 유리관을 이용하여 진공 분위기에서 예민화 열처리 후 수냉을 시켰다. 예민화 열처리 온도는 400 °C와 800 °C사이에서 50 °C간격으로, 유지시간은 각 열처리 온도에서 0.3, 3,

**Table 3. The rating of intergranular corrosion (IC) in the modified strauss test<sup>7)</sup>**

Rating of IC	Valuation Criteria	
high	1	Maximum pit depth ( $d_{max}$ ) < 5 mm
	2	$d_{max} > 5$
	3	Visible ditch with unaided eye
low	4	$d_{max} >$ thickness of specimen
	5	disintegration

30, 300 hours로 정하였다. 열처리된 시편의 부식 실험 및 분석을 위해 표면에서 두께 방향으로 약 0.1 mm 제거하여 열처리에 의해 야기될 수 있는 표면 오염의 영향을 최소화하였다.

### 2.2 입계부식저항성 평가

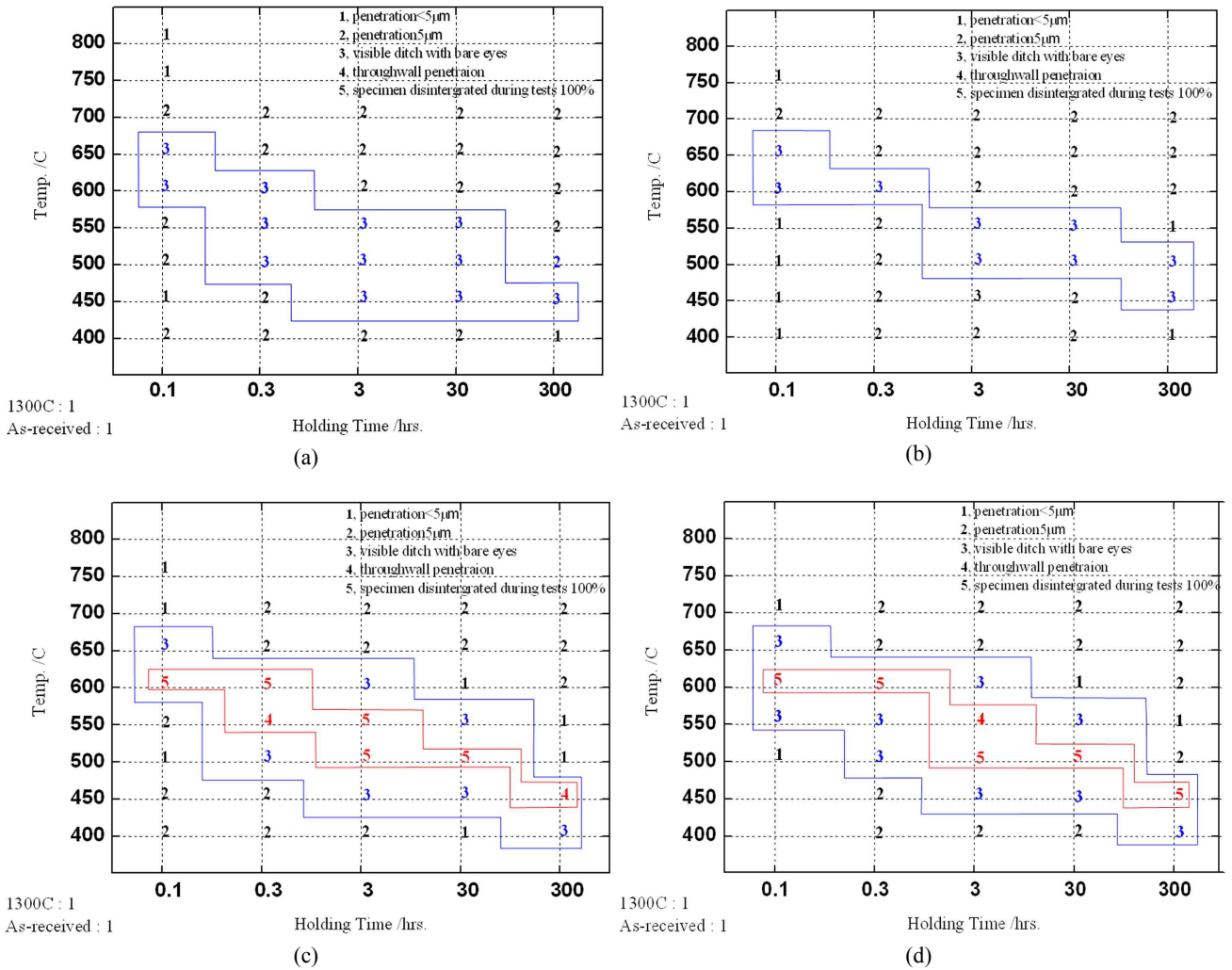
침지를 통한 입계부식저항성을 평가하기 위하여 modified Strauss test<sup>18,19)</sup>가 사용되었다. 이를 위해 SiC #1200으로 최종 연마 후 12시간 경과된 시편이 구리 불(약 360 g)과 접촉된 상태에서 구리 불과 시편 모두가 황산 구리 용액에 충분히 잠기도록 약 350 mL의 황산 구리 용액(6 wt%  $CuSO_4$  + 0.5 wt%  $H_2SO_4$ )이 사용되었다. 비등 온도에서 9시간 유지 시킨 후 입계부식저항성의 평가를 위하여 시편 표면에 잔류하고 있는 구리 금속과 산화스케일은 각각 60 °C에서 20 wt% 질산용액과 60 °C에서 1 wt% 불산이 포함된 20 wt% 질산용액을 이용하여 순차적으로 제거시켰다. 본 연구에서는 Table 3에 나타난 기준에 따라 3이상의 등급을 가진 시편은 입계부식에 “예민화” 된 것으로<sup>7)</sup> 판정하였다.

### 2.3 상 평형 계산

Thermo\_Calc사의 상 평형 프로그램(TCC S-ver.)과 TCFE3 열역학 database를 이용하여 Table 2에 나타난 alloy no 1의 합금 성분에 대하여 온도에 따른 평형상의 종류 및 몰 분율 그리고 각 평형상을 구성하는 성분들의 농도를 예측하였다.

**Table 2. Chemical compositions and stabilization ratios in type 409L steels**

No	Thickness /mm	Chemical Compositions (w/o)							Ti/ {0.08+8(C+N)} [19]	Ti/ (3.42N+12C) [24]
		C	Si	Mn	P	Cr	Ti	Others		
1	1.0	0.0053	0.569	0.186	0.0201	11.13	0.209	0.11 Ni 0.069 Cu 0.001 S	1.13	2.30
2	0.3	0.0046	0.541	0.305	0.0209	11.09	0.224		1.31	2.85
3	0.3	0.0042	0.413	0.291	0.0231	10.98	0.195		1.30	2.96
4	0.3	0.0049	0.421	0.168	0.0189	10.99	0.197		1.13	2.40



**Fig. 1.** Effect of heat treatment on the intergranular corrosion resistance of various titanium-stabilized type 409L steels: (a) alloy no 1, (b) alloy no 2, (c) alloy no 3, and (d) alloy no 4.

**2.4 석출물 및 결정 방위 분석**

석출물은 두 가지 방법으로 분석 되었다. 전자는 replica 방법을 이용하여 석출물을 추출한 이후 Philips사의 transmission electron microscopy (CM-200)에 부착된 energy dispersive spectroscopy (EDS)를 이용하여 분석 하였다. 후자는 SPECTRO사의 유도결합 플라즈마 방출분광 분석기 (inductively coupled plasma-atomic spectrometer: ICP-AES)를 이용하여 석출물에 함유된 크롬, 규소, 알루미늄을 정량 분석하였다. ICP-AES 분석을 위해 10 wt% 테트라메틸암모늄(tetramethyl ammonium)이 함유된 아세틸프로피오닐 (pentanedione) 용액에서 기지만 선택적으로 용해시켜 석출물을 분리시켰다. 분리된 석출물을 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 및 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>와 섞어 열처리를 통하여 용융시킨 이후 최종적으로 염산 용액에 용해시켰다.

Electron backscatter diffraction (EBSD)를 이용하여

coincidence site lattices (CSL)를 지닌 결정립계의 빈번도를 측정하기 위하여 Bruker사의 EBSD(e-Flash<sup>HR</sup>)와 EDS (XFlash)가 부착된 Hitachi 사의 SEM(S-4300SE) 그리고 CLS 분석용 프로그램으로 Bruker사의 Esprit software (version 1.9.4)이 사용되었다. 여기서, S 값이 29이하인 결정립계를 “ordered boundary”로 정하고<sup>16)</sup> CLS 결정립계로 명명하였다. 시편을 60 wt% HNO<sub>3</sub>용액으로 최종 전해 연마한 후 0.45 cm<sup>2</sup>의 시편 면적에 대하여 EBSD 분석을 실시하였다. 또한 입체부식과 결정립계 에너지와의 상관성을 확인하기 위하여 상대적으로 짧은 시간 (1.5시간) 동안 modified Strauss test를 실시하였다. 침지 전후 동일 위치에서 EBSD 분석을 수행하기 위하여 전해 연마 후 미소경도계를 이용하여 시편 표면에 분석 위치를 표시하였다.

### 3. 실험 결과

#### 3.1 입계부식저항성

Fig. 1-(a)은 modified Strauss test로부터 측정된 입계 부식저항성을 열처리 온도와 열처리시간의 함수로 나타낸 그림으로 as-received나 균질화 열처리된 실험재 그리고 700°C 이상의 온도에서 열처리된 실험재의 입계부식저항성은 2이하인 반면 400 ~ 650°C 영역에서는 3 이상의 입계 부식저항성을 나타내었다. As-received 및 균질화 열처리된 시험재 그리고 700°C 이상의 열처리된 시험재의 높은 입계부식저항성은 관심 있는 온도영역에서 크롬의 높은 확산 속도<sup>6)</sup> 그리고 type 304 강과 달리<sup>20)</sup> Ti-stabilized type 409L강을 약 600°C 이상에서 열처리시 크롬이 거의 포함되지 않는 MC(M=Ti) 형태의 석출물이 석출로<sup>7)</sup> 인하여 크롬 고갈층이 형성되기 어렵다. 반면 400 ~ 650°C 영역에서 관찰된 예민화는 예민화 열처리 온도가 낮아짐에 따라 점차적으로 장시간 열처리된 시편에서 관찰되었다. 그러나 예민화가 관찰된 열처리 시간보다 장시간 열처리는 오히려 입계부식저항성을 회복시켰다. 상대적으로 낮은 예민화 열처리 온도 영역에서 관찰된 입계부식 발생 원인도 type 304 강의 입계부식 기구인 크롬 고갈층이론으로<sup>7,8)</sup> 설명된다. 그러나 type 409 강의 고갈층 형성원인은 다음과 같이 설명된다. T. M. Divine은<sup>7)</sup> 결정립계에 크롬 함유 탄화물( $Cr_{23}C_6$ , CrC)의 석출과 Cr-rich a' 상의 형성으로 인하여 크롬고갈층이 형성된다고 주장한 반면 J. K. Kim 등은<sup>8)</sup> Ti(C,N)에 주위에 티타늄과 친화력이 높은 크롬의 편석으로 인하여 크롬 고갈층이 형성된다고 주장하였다. 예민화 열처리된 Ti-stabilized type 409L 강의 입계부식 원인에 대하여는 '3.2 석출물 거동'에서 논의되었다.

Fig. 1-(b) ~ 그림 1-(d)는 그림 1-(a)처럼 다른 실험재의 예민화 거동도 alloy no 1와 유사함을 나타내었다. 그러나 입계부식저항성 측면에서 보면 alloy no 1은 alloy no 2과 유사하였고 alloy no3은 alloy no 4과 유사하였지만 전자에 속한 실험재가 후자에 비해 입계부식저항성이 우수함을 보였다. Table 2에 나타난 바와 같이 안정화 비뿐만 아니라 탄소 및 질소의 농도가 유사하여 실험재간 입계부식저항성의 차이를 단순히 크롬 고갈층의 형성과 관련된 석출물의 석출속도로 설명하기는 어렵다. 이밖에 실험재의 결정립 크기(ASM No =  $-3.36 \pm 0.1$ )도 유사하므로 크롬 고갈층의 형성을 결정립 크기의 의존성으로<sup>21,22)</sup> 설명하기도 어렵다. 이 밖에도 Table 2에 요약된 실험재에 따른 미세 성분(S, Mn, P, Si)의 차이를 비교한 결과 입계부식 저항성이 높은 alloy no 1과 2에서 상대적으로 높은 규소 농도가 관찰되었다. 규소의 농도에 따른 입계부식저항성의 변화에 대하여 '3.2 석출물 거동'와 '3.3 CSL와 입계부식 상관성'에서 논의되었다.

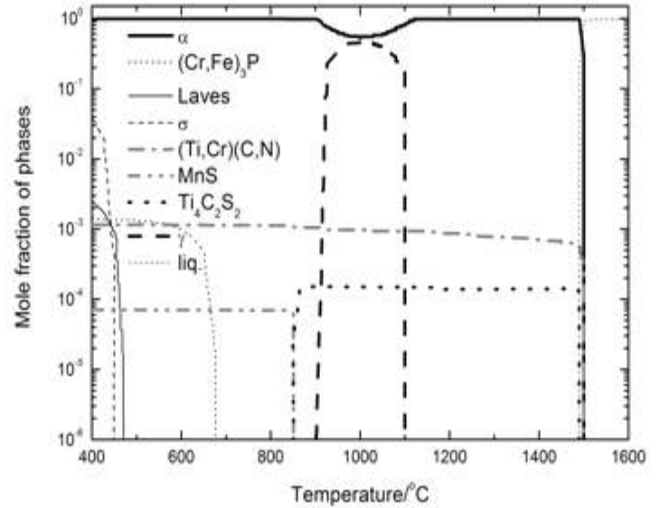


Fig. 2. Calculated mole fractions of the stable phases in alloy no 1 according to phase equilibrium.

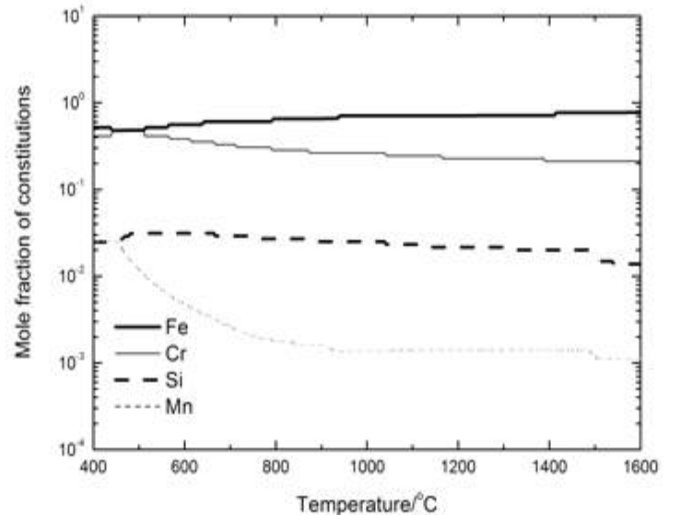


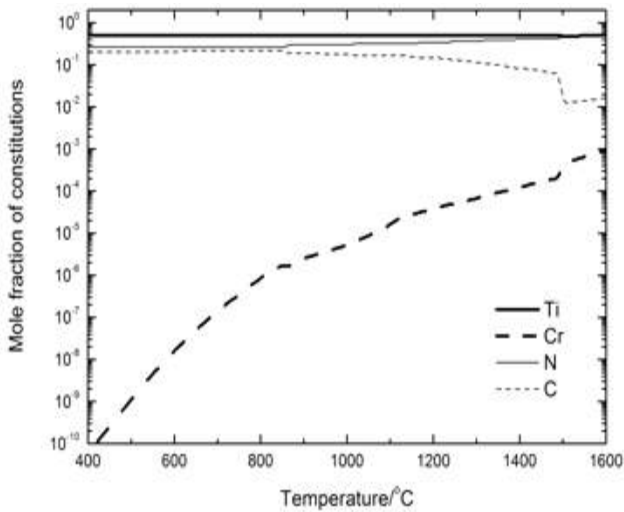
Fig. 3. Calculated mole fractions of constitutions of sigma phase in alloy no 1.

#### 3.2 석출물 거동

Fig. 2는 온도에 따른 계산된 평형상의 몰 분율을 나타낸 그림으로 예민화가 관찰된 400 ~ 650°C 온도에서(Fig. 1) (Ti,Cr)(C,N), MnS, (Cr,Fe)<sub>3</sub>P, laves, s상이 예측되었다. 그러나 예민화 의존성이 관찰되지 않은 망간, 황 그리고 인을 주 구성 원소로 하는 석출물인, MnS, (Cr,Fe)<sub>3</sub>P과 규소가 구성원소로 포함되지 않는 laves상은 예민화에 영향을 미치지 않는다. 규소를 함유하고 있는 상인, s상은 460°C 이하의 온도 영역에서 안정한 상으로 s상의 몰 분율 뿐만 아니라 Fig. 3에 예측된 결과처럼 s상중 크롬의 농도도 높으므로, s상이 고갈층의 형성에 기여할 수 있을 것으로 판단되었으나 규소는 s상의 형성을 가속시켜<sup>23)</sup> 입계부식저항성을 감소시키므로 Fig. 1의 결과와 일치하지 않는다. 또한 s상과

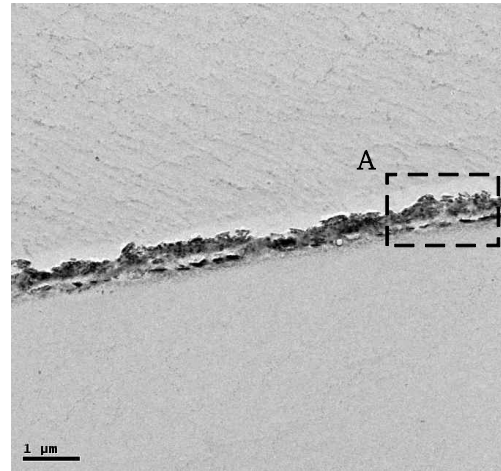
**Table 4. Concentrations of aluminum, silicon, and chromium in precipitates formed during sensitization heat treatment**

Alloy no	Heat treatment conditions temperature (°C)/time (hours)	Rating of IC (From Fig. 1.)	Chemical concentrations (wt%)		
			Al	Si	Cr
2	550 / 30	3	ND	0.071	0.0057
4	550 / 30	5	ND	0.0071	0.0057
2	600 / 0.1	3	ND	0.0032	0.0056
4	600 / 0.1	5	ND	0.0035	0.0073

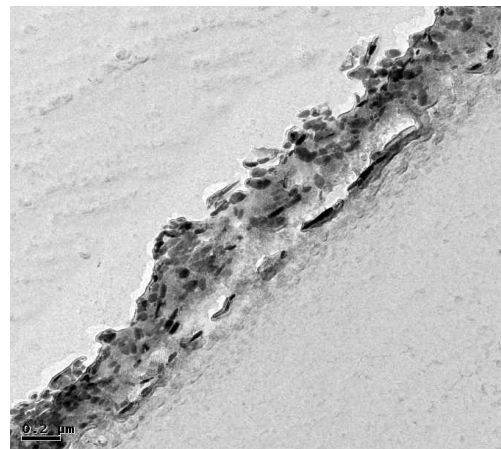


**Fig. 4.** Calculated mole fractions of constitutions of (Ti,Cr)(C,N) in alloy no 1 according to phase equilibrium.

유사하게 T.M. Divine에 의해 입계부식의 원인으로 언급된 Cr-rich a' 상도 규소에 의하여 석출이 가속되므로<sup>6)</sup> 규소에 의한 입계부식저항성 향상을 Cr-rich a' 상의 석출 속도에 미치는 규소의 영향으로 설명하기 어렵다. 마지막 남은 예측된 석출상, (Ti,Cr)(C,N)은 Fig. 4에 표시된 (Ti,Cr)(C,N)을 구성하는 원소의 농도 계산 결과로부터 N과 Ti의 단지 일부만이 각각 C와 Cr으로 치환된 TiN이다. 앞선 연구자의 TEM 분석 결과는<sup>8)</sup> 계산 결과에 비해 Ti site 및 N site에 각각 Cr 및 C의 농도가 높았다. 이는 평형론의 한계 또는 열역학 자료의 미비성에 의한 것인지는 알 수 없으나 적어도 상평형 계산에서 예측되지 못한 탄화물이 존재함을 의미하며 이는 강 중 질소의 농도가 낮은 경우 크롬의 농도가 높은 MC, M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, M<sub>3</sub>C<sub>7</sub> 형태의 탄화물이 존재할 수 있다는 주장<sup>7)</sup>과 잘 일치한다. TEM-EDS 분석을 통하여 예민화 열처리된 Ti-stabilized type 409L강의 결정립계 부근의 석출물을 분석한 결과를 나타낸 Fig. 5와 Fig. 6은 결정립계 부근에 크롬이 함유된 M-carbide의 형태로 석출물이 존재함을 보여준다. 이외에 강 중 모든 형태의 석출물에 함유된 크롬, 알루미늄, 규소의 농도를 분석한 결과는 Table 4에 표시된 바와 같이 석출물에 함유된 크롬의 농도는 입계부식저항성에 따라 반비례하지만 규소의 농도는 입



(a)

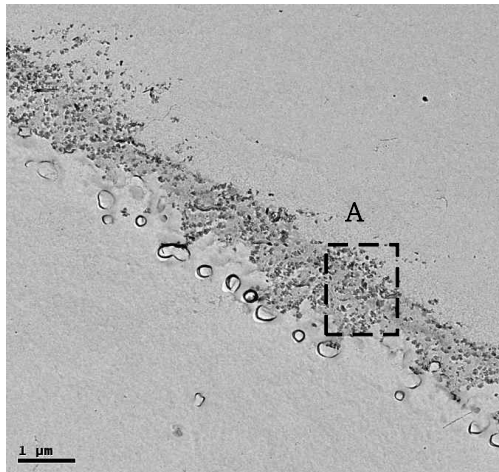


(b)

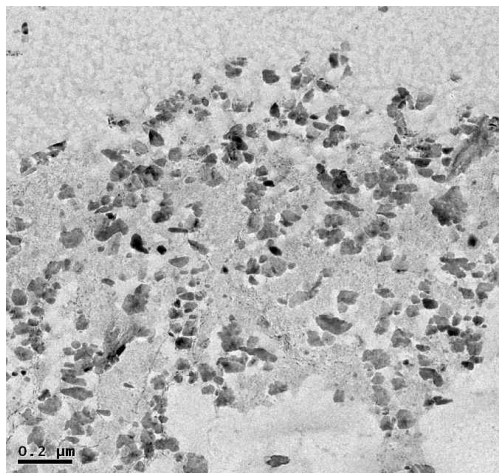
Element	Atomic %
C	72.3
Ti	2.3
Cr	10.8
Fe	9.9

(c)

**Fig. 5.** TEM - EDS of alloy no 1 heat-treated at 500°C for 30 hours showing (a) precipitates along the grain boundary, (b) higher magnification of marked 'A' in (a), and (c) the result on EDS analysis of precipitates in (b).



(a)



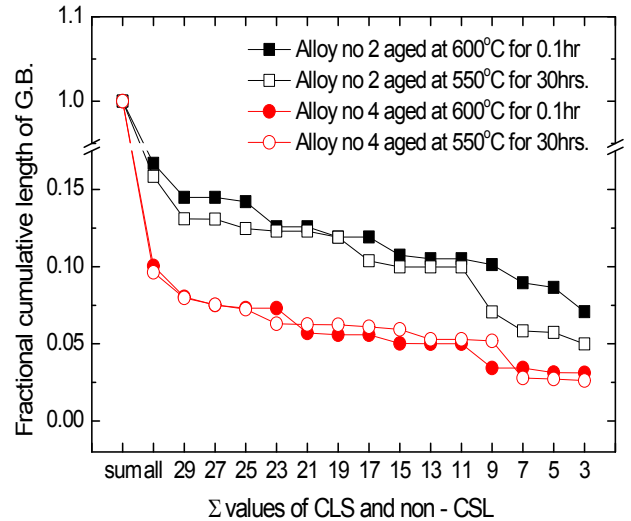
(b)

Element	Atomic %
C	74.1
Cr	15.1
Fe	10.8

(c)

**Fig. 6.** TEM - EDS of alloy no 1 heat-treated at 600oC for 0.1 hour showing (a) precipitates along the grain boundary, (b) higher magnification of marked 'A' in (a), and (c) the result on EDS analysis of precipitates in (b).

계부식저항성에 무관함을 보여준다. 이는 크롬 함유 석출물의 양에 의해 야기된 크롬 고갈층으로 인하여 입계부식저항성이 감소되지만 규소는 크롬과는 다른 원인으로 입계부식 저항성에 영향을 미침을 의미한다. 타 연구자의 결과<sup>7,8)</sup>와 본 실험 결과 및 실험재 성분을 이용하여 다양한 안정화 원소 공식을 이용하여 계산된 안정화 비를 Table 5에 나타내었다. 안정화 비를 나타낸 기존의 식 중에서 C.S. Brossia에 의해 제시된



**Fig. 7.** Effect of silicon n cumulative length of CSL boundaries with S £ 29 of alloy no 2 and no 4 heat-treated at 600oC for 0.1 hour and at 550oC for 30 hours.

식<sup>24)</sup>만이 예민화 실험결과와 일치하였다. 이를 근거로 도출된 적정 티타늄의 첨가량은 식(1)과 같다:

$$wt\%Ti > 3 \times (12 \times wt\%C + 3.42 \times wt\%N) \quad (1)$$

석출물 분석 결과와 상평형 계산 결과 그리고 예민화와 안정화 비와의 관련성으로부터 Ti-stabilized type 409L 강의 입계부식은 크롬 탄화물의 석출에 의한 크롬 고갈층의 형성에 의한 것인 반면 규소는 크롬처럼 크롬이 포함된 석출물에 의해 크롬 고갈층을 야기시키는 것이 아니다.

### 3.3 CSL와 입계부식 상관성

Fig. 7는 S값이 29이하인 CSL 결정립계 분율을 EBSD를 사용하여 측정한 결과를 나타낸 그림으로 입계부식저항성이 높은 alloy no 1과 2에서 상대적으로 낮은 결정립계 에너지를 지닌 CSL 결정립계의 분율이 높았다. 이처럼 안정한 결정립계에서 높은 입계부식저항성은 크롬 고갈층을 조장하는 탄화물의 석출을 억제하기<sup>16)</sup> 때문이다. CSL 결정립계에서 입계부식의 억제를 확인하고자 modified Strauss test 전후 alloy no 4의 입계부식 정도를 Fig. 8에 나타내었다. CSL 결정립계에서 부식은 발생하지 않고 높은 에너지를 지닌 결정립계(random boundary)에서 부식이 발생되었지만 모든 random boundary에서 부식이 발생된 것은 아니다. 이는 random 결정립계들의 에너지 차이 이외에 각각의 결정립계를 연결하는 연결점(triple point)에서 에너지 차이가 이 점에 연결된 주변 결정립계에 크롬 고갈층이 형성되

**Table 5. Effect of titanium concentration on sensitization of various Ti-stabilized type 409L steels**

No	Chemical compositions/wt%				SD0*	SD1*	SD2*	SD3**	P/F	Source
	C	N	C+N	Ti						
1	0.034	0.013	0.047	0.4	2.0	1.1	0.88	0.88	F	Ref. [7]
2	0.033	0.007	0.04	0.49	2.5	1.5	1.23	1.17	F	Ref. [7]
3	0.033	0.006	0.039	0.53	2.7	1.7	1.35	1.27	F	Ref. [7]
4	0.009	0.002	0.011	0.15	2.8	1.7	0.89	1.31	F	Ref. [7]
5	0.015	0.013	0.028	0.47	5.2	2.1	1.55	2.09	F	Ref. [7]
6	0.0053	0.013	0.0183	0.246	7.7	1.7	1.09	2.28	F	Ref. [8]
7	0.0053	0.0079	0.0132	0.209	6.6	2.0	1.13	2.31	F	Table 2
8	0.012	0.013	0.025	0.45	6.3	2.3	1.61	2.39	F	Ref. [7]
9	0.0049	0.0068	0.0117	0.197	6.7	2.1	1.13	2.40	F	Table 2
10	0.012	0.01	0.022	0.46	6.4	2.6	1.80	2.58	F	Ref. [7]
11	0.012	0.014	0.026	0.5	6.9	2.4	1.74	2.61	F	Ref. [7]
12	0.012	0.014	0.026	0.52	7.2	2.5	1.81	2.71	F	Ref. [7]
13	0.012	0.012	0.024	0.51	7.1	2.7	1.88	2.76	F	Ref. [7]
14	0.0046	0.0068	0.0114	0.224	8.1	2.5	1.31	2.86	F	Table 2
15	0.011	0.013	0.024	0.51	7.7	2.7	1.88	2.89	F	Ref. [7]
16	0.0042	0.0045	0.0087	0.195	7.7	2.8	1.30	2.96	F	Table 2
17	0.006	0.018	0.024	0.4	11.1	2.1	1.47	2.99	F	Ref. [7]
18	0.004	0.007	0.011	0.23	9.6	2.6	1.37	<b>3.20</b>	<b>P</b>	Ref. [7]
19	0.015	0.038	0.053	1.04	11.6	2.5	2.06	<b>3.36</b>	<b>P</b>	Ref. [7]
20	0.003	0.028	0.031	0.45	25.0	1.8	1.37	<b>3.42</b>	<b>P</b>	Ref. [7]
21	0.004	0.007	0.011	0.31	12.9	3.5	1.85	<b>4.31</b>	<b>P</b>	Ref. [7]
22	0.001	0.022	0.023	0.42	70.0	2.3	1.59	<b>4.81</b>	<b>P</b>	Ref. [7]
23	0.015	0.01	0.025	1.08	12.0	5.4	3.86	<b>5.04</b>	<b>P</b>	Ref. [7]
24	0.002	0.011	0.013	0.42	35.0	4.0	2.28	<b>6.82</b>	<b>P</b>	Ref. [7]

SD0\*(= wt%Ti/(6wt%C)); SD1\*(= wt%Ti/[8( wt% C+ wt% N)]); SD2\*(= wt% Ti/[0.08+8(wt% C+ wt% N)]) from Table 1; SD3\*\*= wt%Ti/(3.42wt% N+12wt% C) from ref. [24]

는데 영향<sup>11)</sup> 때문으로 생각된다.

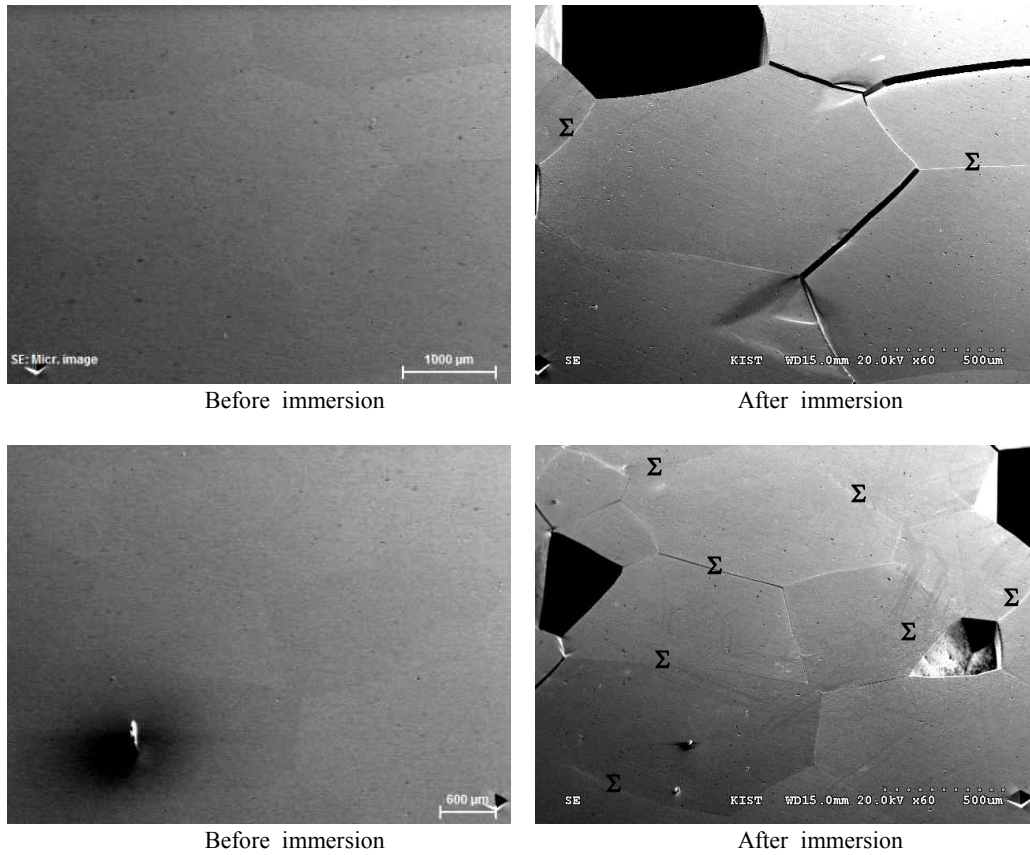
현재의 연구 결과로 규소가 결정립계 에너지에 어떻게 영향을 미치는지 알 수는 없으나 아마도 1200°C에서 균질화 열처리 시 결정립 성장에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 그러므로 규소에 의하여 균질화 열처리 동안 grain boundary character distribution (GBCD)에 변화가 발생된다면 이후 예민화 열처리 동안 크롬함유 석출물의 형성 속도의 차이로 인하여 입계부식저항성의 차이가 발생된다고 할 수 있다.

#### 4. 결론

침지실험, 석출물 거동 분석 그리고 EBSD를 이용한 CSL 결정립계 조사를 통하여 Ti-stabilized type 409L강의 입계부식의 원인 및 입계부식저항성에 미치는 규소의 영향에

대하여 다음과 같은 결론을 도출하였다:

1. Ti-stabilized type 409L강은 700°C 이상의 온도에서 열처리에 의해 예민화되지 않은 반면, 400 ~ 650°C의 온도에서 열처리에 의해 예민화가 발생되었다.
2. 400 ~ 650°C의 온도 영역에서 예민화는 비록 평형상은 아닐지라도 크롬이 함유된 탄화물의 석출이 크롬 고갈층을 형성시켰기 때문이다. 그러므로 입계부식을 억제시키기 위하여 첨가되는 최소 티타늄 첨가량은  $wt\%Ti > 3 \times (12 \times wt\%C + 3.42 \times wt\%N)$ 이다.
3. EBSD를 이용한 CSL 분율 측정 결과로부터 규소가 균질화 열처리 동안 상대적으로 결정립계를 안정화시켜 크롬함유 탄화물의 석출을 억제시킴에 따라 입계부식저항성이 향상됨을 알 수 있었다. 그러나 균질화 열처리에 의해 결정립이 성장하는 동안 결정립계 안정화에 미치는 규소의 영향이 규명되지 않았으므로 이에 추가적인 연구가



**Fig. 8.** SEM micrographs of alloy no 4 heat-treated at 600°C for 0.1 hour before and after immersion test with marked 'S', meaning a CSL boundary.

필요하다.

### 감사의 글

본 연구는 포스코의 지원 하에 이루어졌으며 이에 감사를 드립니다.

### 참고문헌

1. T. Utsunomiya and T. Adachi, Nisshin Steel Tech. Rep., **68**, 49 (1993).
2. E. Sato and T. Tanoue, Nippon steel tech. Rep., **64**, 13 (1995).
3. T. Ujiro, M. Kitazawa, and S. Satoh, Zairy & omacr, **45**, 1192 (1996).
4. A. Miyazaki, J. Hirasawa, and S. Satoh, Kawasaki steel Tech. Rep., **43**, 21 (2000).
5. D. Kim and H. Kim, J. Kor. Met. & Mater., **46**, 652 (2008).
6. J. K. L. Lai, K. H. Lo, and C. H. Shek, Stainless Steels: An introduction and their recent developments, p.16, Bentham Science Publishers (2012).
7. T. M. Divine and A. M. Ritter, Metall. Trans. A **14A**, 1721 (1983).
8. J.-K. Kim, B.-J. Lee, and B.-H. Lee, Y.-H. Kim, and K.-Y. Kim, Scripta Mater., **61**, 1133 (2009).
9. R. A. Mulford, E. L. Hall, and C. L. Briant, Corrosion, **39**, 32 (1983).
10. L. P. Lozovatskaya and L. I. Grishina, Protect. Met., **29**, 462 (1993).
11. M. Kumar, W. E. King, and A. J. Schwartz, Acta Mater., **48**, 2081 (2000).
12. M. Shimada, H. Kokawa, Z. J. Wang, Y. S. Sato, and I. Karibe, Acta. Mater., **50**, 2331 (2002).
13. H. Y. Bi, H. Kokawa, Z. J. Wang, M. Shimada, and Y. S. Sato, Scripta Mater., **49**, 219 (2003).
14. E. A. Trillo and L. E. Murr, J. Mater. Sci., **33**, 1263 (1998).
15. E. A. Trillo and L. E. Murr, Acta Materialia, **47**, 235 (1999).
16. H. Kokawa, M. Shimada, and Y. S. Sato, JOM, **52**, 34 (2000).
17. A. Camus, A. Desestret, M. Froment, and P. Guiraldeng, NASA-TT-F-16048 Washington D.C. (1975).
18. J.-K. Kim, Y.-H. Kim, J.-S. Lee, and K.-Y. Kim, Corros. Sci., **52**, 1847 (2010).
19. J. D. Fritz and I. A. Franson, Mater. Perform., **16**, 57 (1997).
20. T. M. Divine, A. M. Ritter, and B. J. Brummond, Metall. Trans. A **12A**, 2063 (1981).



21. R. Beltran, J. G. Maldonada, L. E. Murr, and W. W. Fisher, *Acta Mater.*, **45**, 4351 (1997).
22. E. Almanza and L. E. Murr, *J. Mater. Sci.*, **35**, 3181 (2000).
23. J. K. L. Lai, K. H. Lo, and C. H. Shek, *Stainless Steels: An introduction and their recent developments*, p.57, Bentham Science Publishers (2012).
24. C. S. Brossia, and K. L. Martion, *Corrosion* 98 no 542, NACE, TX, Houston (1998).