

420J2 스테인리스강의 내식성에 미치는 저온 템퍼링의 영향

정병호 · 김현주 · 김무길 · 오이식 · 김동섭*
부경대학교 신소재공학부 금속공학과, *(주)유벨라

Effect of Low Tempering Temperature on Corrosion Resistance of 420J2 Stainless Steel

B. H. Jung, H. J. Kim, M. G. Kim, I. S. Oh and D. S. Kim*

Division of Materials Science & Engineering, Pukyong University, Pusan 608-739, Korea

*Youvella Co.,Ltd, Gyeongnam, Gimhae 621-841, Korea

Abstract The effect of low tempering in a temperature range of 150~400°C on corrosion resistance in 420J2 stainless steel austenitized at 1000°C was investigated by the application of salt spray test, electrochemical pitting test in 3.5% NaCl solution and DL-EPR test for intergranular corrosion in 0.5M H₂SO₄ + 0.01M KSCN solution. In salt spray test, good corrosion resistance was obtained in a tempering temperature range of 150~250°C. Pitting potential was increased to the tempering temperature of 250°C, but decreased with the increase of temperature up to 400°C And it was thought that the degradation of pitting corrosion resistance showed at the tempering temperature of around 400°C was due to the precipitation of Cr₇C₃ of M₇C₃ type. The degree of sensitization showed increasing tendency with the increase of tempering temperature, and also Cr depletion phenomena were observed in the vicinity of grain boundary.

(Received December 24, 2003)

Key words: Low tempering, 420J2 stainless steel, Corrosion resistance, Salt spray test, Pitting potential, DL-EPR test for intergranular corrosion

1. 서 론

C량이 약 0.26~0.4% 범위와 Cr을 약 13% 함유하는 마르텐사이트계의 420J2 스테인리스강은 고온의 오스테나이트화 상태에서 퀴칭시 마르텐사이트 조직으로 변태하여 현저히 경화하는 특징을 가지므로 취약한 조직을 나타내나, 오스테나이트화 후 템퍼링시 우수한 기계적 성질이 얻어지므로 강도와 경도가 함께 요구되는 구조체, 항공 우주기기, 의료기, 이화학기기, 특수 볼트·너트, 선박기관부, 양식기, 스프링용 강선 및 낚시 바늘에 이르기까지 그 사용 용도가 광범위하다[1,2]. 특히 100~350°C 범위의 저온 템퍼링은 경도와 강도가 그다지 저하되지 않고 내식성도 잃지 않으며 인성은 약간 회복되는 소위 용력제거 온도범위[3]이므로 이 구간의 온도는 사용 용도에 따라 많이 적용되고 있다. 그 외 450~500°C의 온도는 취성의 위험이 있어 피하고 있으며, 540~750°C의 온도범위는 인성은 크게 증가시키지만 경도와 내식성의 저하가 큰 고온 템퍼링에

속하므로 실제 적용은 적다고 할 수 있다. 일반적으로 마르텐사이트계 스테인리스강의 내식성 열화에 미치는 템퍼링 온도의 영향으로는 템퍼링 온도의 상승에 따라 생성되는 석출 탄화물[4]들이 고 Cr화 하는 과정에서 탄화물 근방의 기지에 Cr 결핍이 생겨 부식 저항성이 낮아지기 때문[5,6]이라고 하고 있으나 이에 대한 연구자료가 부족하고, 또 420J2와 C량만 틀리는 420J1 강 경우에서도 내식성에 관한 연구로 고온 템퍼링 온도 범위에서만 일부 설명[7,8]되어 있을 뿐, 저온 템퍼링에 관한 연구는 거의 없는 실정이다. 그러나 사용 용도에 따라 420J2 강 강도와 경도의 유지를 위해 저온 템퍼링을 실시하는 경우에는 내식성도 동시에 검토하는 것이 중요하나 이에 대한 자료가 부족하며, 특히 저온 템퍼링에 따른 내식성의 연구는 거의 없다[9]. 따라서 본 연구에서는 420J2 강을 1000°C에서 오스테나이트화 처리 후 150~400°C의 온도범위에서 저온 템퍼링시, 내식성에 미치는 템퍼링 온도의 영향을 기초적으로 조사하기 위하여 각 템퍼링 온도에 따라 염수분무시험

[10]을 실시하여 초기 발청시간을 비교하였으며, 또 3.5% NaCl 용액에서 전기화학적 공식시험[11]도 실시하여 공식전위를 비교하였다. 아울러 DL-EPR 방법에 의한 입계부식시험[12,13]도 실시하여 템퍼링 온도에 따른 입계예민화도를 비교·조사하였다.

2. 실험방법

Table 1은 본 실험에 사용한 인발가공된 420J2 강 봉재(5 ϕ)의 화학조성을 나타내었다.

420J2 강의 오스테나이트화 처리는 아르곤 분위기의 열처리로를 이용, 1000°C에서 1시간 유지 후 유냉하고 즉시 염욕에서 템퍼링 열처리를 실시하였는데, 템퍼링은 50°C 간격으로 150°C에서 400°C까지 저온 템퍼링 온도구간에서 1시간 유지 후 공냉하는 조건으로 하였다. 오스테나이트화 처리 후 템퍼링 온도에 따른 경도값은 마이크로 비커어스 경도기를 이용하여 측정하였고, 미세조직은 Methanol 100 ml + HCl 20 ml의 혼합부식액에서 에칭 후 SEM을 이용하여 관찰하였다.

특히 본 실험의 템퍼링 온도 중 가장 높은 400°C의 경우는 템퍼링시 생성된 석출탄화물을 조사하기 위해 박막 시편을 제조, 10% Perchloric acid + 90% Methanol의 혼합용액에서 Jet polishing 하고 200kV의 TEM을 이용하여 관찰하였다. 템퍼링 후의 내식특성 평가로는 KSD 9502에 의거한 염수분부시험, 전기화학적 공식시험 및 DL-EPR 법의 입계부식 시험을 실시하였다. 염수분부시험에서는 템퍼링 온도에 따른 초기 발청시간 및 표면 발청상태를 조사하였다. 그리고 공식시험은 pH 6과 30°C의 3.5% NaCl 전해액에서 동전위 분극시험을 실시, 템퍼링 온도에 따른 공식전위(pitting potential)를 비교하였으며 표면공식부는 SEM으로 관찰하였다. 특히 공식시험시의 시험편은 12mm ϕ 의 시편홀더에 맞도록 마운팅하여 #1000번의 에머리지를 이용, 표면의 연마상태를 일정하게 한 후 분극시험장치(2734 Potentiostat / Galvanostat, EG & G)에 장착하

였다. 또 공식시험시 전해액은 N₂로 30분간 탈기하고 -700 mV에서 강제 환원시켜 표면 산화물을 제거하고 개방회로 전위에서 5분간 안정화 시킨 후 개방회로 전위보다 -50 mV 낮은 전위에서 주사 속도 20 mV/min으로 동전위 분극시험을 실시, 시료의 부동태 피막이 파괴되어 양극전류밀도가 증가하기 시작하는 전위 즉, 공식전위를 측정하고 비교하였다.

한편, 입계부식시험은 Novak 등[12]이 제안한 30°C의 0.5M H₂SO₄+0.01M KSCN 용액을 사용하였는데, N₂로 탈기 후 주사속도 300 mV/min으로 200 mV_{SCE}까지 인가후, 부식전위까지 동일한 주사속도로 역주사(reverse scanning)시키는 DL-EPR(Double Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation) 방법을 통하여 템퍼링 온도에 따른 활성주사(양극주사)시의 최대 양극전류밀도값(Ia)과 역주사시 최대전류밀도값(Ir)의 비로 입계예민화도(Degree of Sensitization, DOS%)를 조사하였다. 또한 SEM-EDS를 이용, 입계 부식된 표면의 관찰과 더불어 입계부식부 근방의 Cr 성분을 선분석하여 입계부식의 원인을 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 미세조직과 경도

Fig. 1은 1000°C에서 오스테나이트화 후 템퍼링 온도에 따른 SEM 조직이다. 템퍼링 온도에 크게 관계없이 기지조직은 전부 템퍼드 마르텐사이트이며, 템퍼링시 생성된 미세 석출물들은 주로 마르텐사이트의 입내와 일부 구 오스테나이트 입계에서 관찰되고 있으나 SEM 조직으로는 명확하지 않다. 그러나 350°C 이하의 저온 템퍼링 영역에서는 일반적으로 잘 알려져 있는[5] M₃C계의 (Fe,Cr)₃C 탄화물들이 주로 존재할 것으로 추정되었다. 한편 400°C의 템퍼링에서는 Fig. 1의 (d)와 같이 마르텐사이트의 분해가 다소 많이 진행되어 있음을 알 수 있어 Fig. 2에서와 같이 TEM으로 미세조직과 석출탄화물들의 회절패턴을 분석해 본 결과, 분해가 적게 일어난 래

Table 1. Chemical composition of 420J2 stainless steel(wt.%)

C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S
0.32	0.30	0.25	12.5	0.14	0.015	0.004

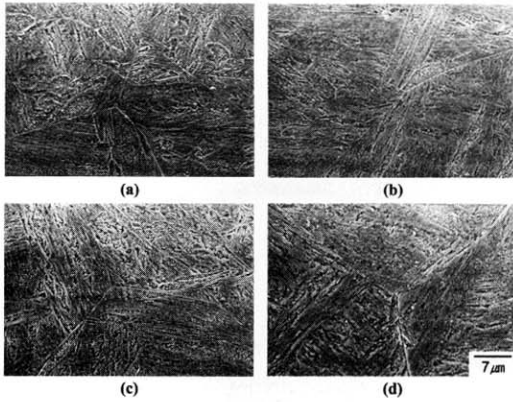


Fig. 1. SEM micrographs of 420J2 stainless steel tempered at (a) 150°C, (b) 250°C, (c) 350°C, (d) 400°C following austenitizing at 1000°C.

스마트텐사이트의 경계나 내부에 방향성을 가진 얇은 판상의 석출물들이 나타나 있었으며 이러한 판상의 석출물들은 M_7C_3 계의 Cr_7C_3 탄화물임이 확인되었다. 그러나 400°C의 템퍼링시에는 Fig. 2에서 확인된 M_7C_3 계의 Cr_7C_3 탄화물 외에도 M_3C 계 탄화물도 일부 존재할 것으로 생각되었다.

특히 M_7C_3 계 탄화물들은 마르텐사이트계 스테인리스강에서 Cr_7C_3 또는 $(Fe,Cr)_7C_3$ 탄화물로 잘 알려져 있고, 또 템퍼링시 석출되는 여러 가지 Cr 탄화물 중 Cr과의 대치량이 약 60%로 가장 크다고 알려져 있어[14] 기지의 Cr 고갈에 영향을 미쳐 내식성의 열화뿐 아니라 경도값 상승의 주요 원인이 될 수 있다고 생각되었다.

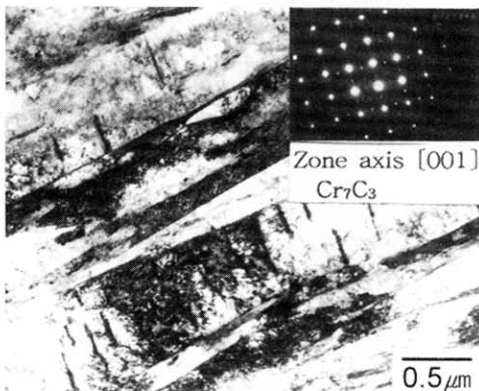


Fig. 2. TEM micrograph and diffraction pattern of carbide formed at 400°C tempering.

따라서 경도변화를 조사하기 위해 150~400°C까지의 템퍼링에 따른 경도값을 조사한 결과, Fig. 3과 같이 150°C의 템퍼링에서는 오스테나이트화 후 유냉한 상태 그대로와 비슷한 경도값을 나타내었으나 약 300°C까지는 템퍼링 온도의 상승에 따라 경도값은 감소하는 경향을 보였다. 그러나 350~400°C로 템퍼링 온도가 상승함에 따라 다시 경도값이 증가하는 2차 경화현상[15]을 나타내었는데, 이것은 350°C 이하에서 템퍼링시 주로 존재하는 M_3C 계의 탄화물들이 일부 용해되어 M_7C_3 계의 Cr_7C_3 탄화물들로 석출되고 또 이러한 M_7C_3 계 탄화물들은 기지와 정합으로 석출되어 격자 스트레인을 증가[15]시키기 때문이라고 생각되었다.

3.2. 내식특성

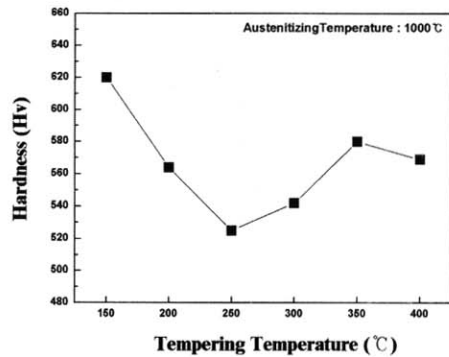


Fig. 3. Hardness change with tempering temperature (austenitizing temp. ; 1000°C).

(1) 염수분무(Salt spray) 시험

Fig. 4에 420J2 스테인리스강 봉재를 오스테나이트화 처리 후, 템퍼링 온도에 따른 염수분무 시험 결과를 나타내었다. Fig. 4에서와 같이 템퍼링 온도의 증가에 따라 초기 발청시간이 감소하는 경향을 보이고 있는데, 150~250°C 범위에서는 약 110~120 시간으로 거의 유사하고 길게 나타나 염수에 의한 내식성이 우수함을 알 수 있고, 또 300°C를 경계로 350°C와 400°C로 템퍼링 온도가 증가함에 따라 초기 발청시간이 약 17~45 시간 범위로 짧아짐을 알 수 있어 상대적으로 염수에 의한 내식성이 나쁘다고 평가할 수 있다. Fig. 5는 템퍼링 온도에 따른 염수분무 시험시 초기발청이 나타난 시험편의 외관으로, 대체적으로 템퍼링 온도가 높을수록 초기발청량도 더

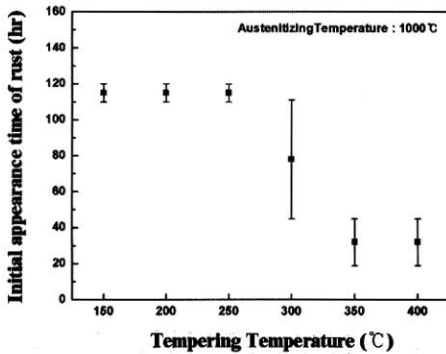


Fig. 4. Relation between initial appearance time of rust and tempering temperature for the specimens after salt spray test.

큰 것을 알 수 있다. 이와 같이 염수에 의한 내식성의 평가에서도 템퍼링 온도에 따라 차이가 나는 것은 템퍼링시 석출되는 Cr 탄화물 등의 미세조직이 초기 발청시간에 영향을 미쳤기 때문이라고 생각되었다.

(2) 공식(pitting) 시험

염화물 환경하에서 스테인리스강에 잘 나타나는 국부부식의 하나인 공식은 환경인자로 시험용액의 조성 및 온도, pH, 그리고 시험편의 표면상태가 공식에

Tempering Temp. (°C)	Feature of initial rust
150	
200	
250	
300	
350	
400	

Fig. 5. Feature of initial rust of 420J2 stainless steel bar after salt spray test.

영향을 미치며, 또 야금학적 인자로서 합금원소, 열처리 및 냉간가공에 따라 그 정도에 차이가 있음은 일반적인 사실이다. 따라서 본 연구에서는 실험방법에서와 같이 공식시험시의 환경인자를 일정하게 하고 템퍼링 온도에 따른 공식전위를 전기화학적 분극시험을 통하여 조사하였는데, Fig. 6은 3.5% NaCl 용액에서 공식시험한 결과이다. Fig. 6에서와 같이 각 분극곡선은 염화물 이온 존재시 스테인리스강에 잘 나타나는 형태로 활성화 - 부동태의 전이과정을 거치지 않고 그대로 부동태 상태에서 공식과 같은 과부동태가 되는 전형적인 형태를 잘 나타내고 있다. 또 부동태 피막이 어떤 국부적인 장소에서 파괴되기 시작하는 공식전위는 템퍼링 온도가 낮은 경우보다 350°C 및 400°C로 높은 경우가 대체적으로 더 낮은 값을 보이고 있다. 이러한 공식전위는 양극전류가 국부부식의 개시와 함께 급격히 증가하는 전위로 일반적으로 이 값이 낮을수록 비(base)한 즉, 공식에 대한 부식저항성이 낮다고 평가할 수 있다[16].

따라서 Fig. 7에 각각의 분극곡선에서 측정된 공식전위 값을 템퍼링 온도에 따라 비교하여 보았다. Fig. 7에서와 같이 150°C에서 250°C까지는 공식전위가 다소 증가하나 400°C로 템퍼링 온도가 상승함에 따라 감소하는 경향으로 400°C 근방에서 가장 낮은 값을 나타내고 있어, NaCl과 같은 염화물 환경에서 부식저항성이 낮은 즉, 공식에 대한 내식성이 저하되었다고 평가할 수 있다. 이와 같이 400°C 근방의 템퍼링 온도에서 공식에 대한 내식성 열화의 원인은 미세조직에서 설명한 바와 같이 템퍼링 온도

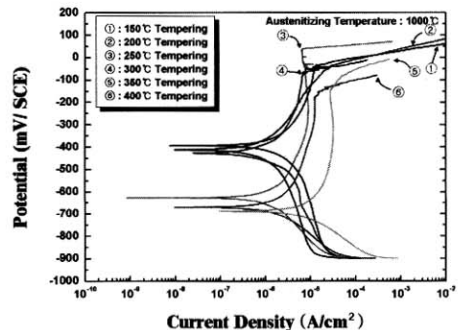


Fig. 6. The polarization curves of pitting corrosion test in 3.5% NaCl solution (pH; 6, Temp.; 30°C) of 420J2 stainless steel after tempering treatment.

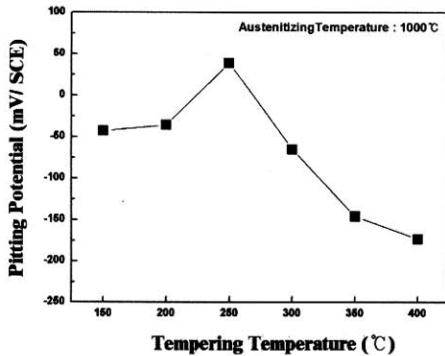


Fig. 7. Pitting potential of 420J2 stainless steel corrosion tested in 3.5% NaCl solution at 30°C after tempering treatment.

가 400°C로 상승함에 따라 그 이전에 주로 존재하였던 M_3C 계의 탄화물들이 일부 용해하여 Cr 대치량이 가장 큰 M_7C_3 계의 Cr_7C_3 탄화물로 석출되기 때문에 기지의 Cr량을 크게 감소시켜 내식성을 저하시켰기 때문이라고 생각된다.

Fig. 8은 공식시험 후 시험편 표면에 나타난 핏트(pit)의 형태를 SEM으로 관찰하여 대표적으로 나타내었는데, 템퍼링 온도에 따른 핏트의 형태나 량에는 큰 차이가 없었고 발생한 핏트들은 입계나 입계가 만나는 위치에서 주로 나타남이 확인되었다. 또 핏트의 가장자리는 매우 불규칙하고 이의 바닥은 핏트의 성장에 의해 일부 파괴되어 형성된 오목한 cavity 형태로 발전된 모양도 보이고 있다.

(3) DL-EPR 입계부식(Intergranular corrosion) 시험 일반적으로 DL-EPR 시험은 시험편을 부동태 영

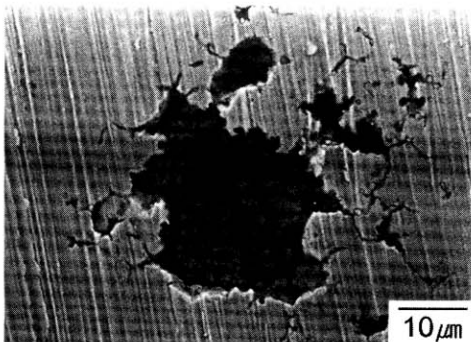


Fig. 8. Micrographs of pits after pitting corrosion test of 420J2 stainless steel in 3.5% NaCl solution (tempering temp.; 400°C).

역에서 활성영역으로 역분극시키면 예민화된 재료는 재활성화 하지만, 예민화되지 않은 재료는 거의 활성화하지 않는다는 사실을 이용하여 양극분극시의 최대 전류밀도 I_a 값과 역분극시의 최대전류밀도(재활성화 전류) I_r 값의 비를 예민화지수(DOS)로 사용, 입계 부식의 정도를 평가하고 있다.

Fig. 9는 대표적으로 템퍼링 온도가 200, 300 및 400°C인 경우에 DL-EPR 방법으로 시험한 분극곡선들로, 활성주사시와 역주사시 분극곡선이 거의 일치하는 vertex 전위는 약 200 mV 이었다. 분극시험에서 일정주사 속도로 양극주사시 최대전류밀도값(I_a)은 금속이 녹아나올 때의 산화물에 의해 더 이상 전류가 흐르지 못하는 상태이며 또 전위가 증가함에 따라 부동태 피막이 형성되기 시작하는 시기이므로 전류가 갑자기 떨어지는 지점을 나타내는데, Fig. 9에서와 같이 템퍼링 온도가 높을수록 더 낮은 값을 보이고 있음을 알 수 있다. 또 양극주사시 전위의 증가로 흐르는 부동태 전류값이 일정하지 않고 다소 감소되는 모양을 보이는데 이것은 전위의 증가에 따른 부동태 피막의 두께 증가가 적었기 때문이며, vertex 전위까지 각 템퍼링 온도에 따른 분극곡선들이 잘 일치되지 않는 현상은 시험편 표면의 상태가 일정하지 않았기 때문이라고 생각되었다.

한편, 역주사시 전류의 양이 증가하기 시작하는 것은 Cr 고갈영역이 재활성화되기 때문이며, 이 때의 최대전류밀도값(I_r)은 부동태 피막중 Cr 고갈영역에서 입계부식촉매제(입계활성화제)인 KSCN에 의해 파괴되는 전류값이다[17]. Fig. 10은 Fig. 9의 분극

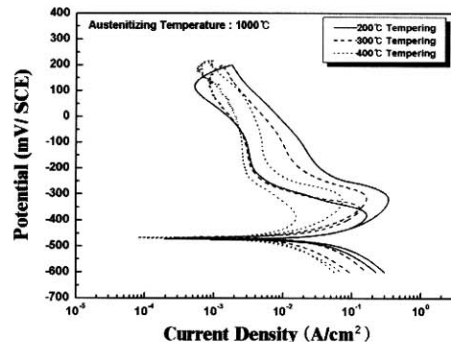


Fig. 9. The polarization curves of double EPR test in 0.5M H_2SO_4 + 0.01M KSCN solution of the specimens after tempering at 200°C, 300°C and 400°C.

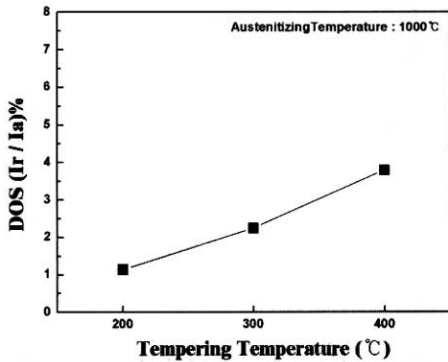
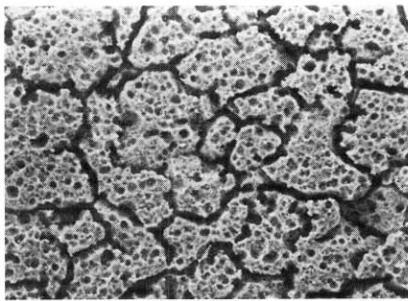


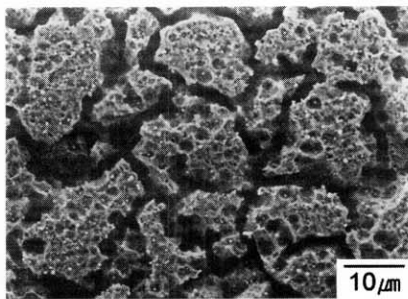
Fig. 10. Degree of sensitization in a solution of 0.5M H₂SO₄ + 0.01M KSCN of the specimens after tempering at 200°C, 300°C and 400°C.

곡선에서 얻어진 결과를 이용, 입계부식의 정도를 알 수 있는 입계예민화도 DOS(Ir/Ia) %를 템퍼링 온도에 따라 계산하여 나타내었다.

Fig. 10에서와 같이 DOS %는 템퍼링 온도가 높을수록 증가하는 경향을 보이고 있어 템퍼링 온도가 높아지면 입계부식이 더 커짐을 알 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 11. Micrographs showing surface of specimens tempered at 200°C(a) and 400°C(b) for 1h after intergranular attack.

Fig. 11은 입계부식 시험한 시험편 표면의 SEM 사진으로, 200°C보다는 400°C 템퍼링의 경우가 입계부식의 정도가 더 큰 것을 알 수 있다. 그러나 시험편 표면에는 입계부식뿐 아니라 공식 등도 많이 나타나고 있어 본 실험에 사용된 H₂SO₄ 및 KSCN의 농도가 420J2 강의 경우에는 매우 가혹함을 알 수 있다. 따라서 420J2 강에 대한 DL-EPR 시험시 사용용액의 농도와 주사속도 등 최적의 조건을 설정, 입계만 선택적으로 부식되어 입계부식을 명확히 평가할 수 있는 연구가 추후 더 필요한 것으로 생각되었다[18].

Fig. 12는 입계부식의 원인을 검토하기 위하여 SEM-EDS로 입계부식된 시험편의 입계 근방에 Cr 성분의 선분석을 실시한 결과이다. SEM 사진에서와 같이 입계는 일부 용해되어 탈락된 형태를 나타내나 입계 근방은 Cr 성분이 입내보다 감소되어 있는 것으로 보아 420J2 강의 입계부식도 입계근방의 영역에서 Cr 농도가 고갈되고, 또 이 부분이 국부적인 양극영역이 되어 발생하는 일반적인 입계부식기구와 동일한 것으로 판단되었다.

4. 결 론

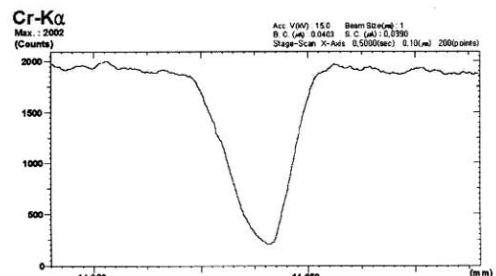
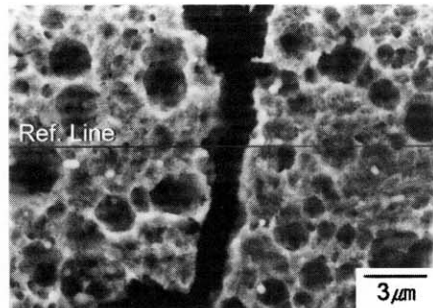


Fig. 12. SEM-EDS analysis of the specimen tempered at 400°C for 1h.

1000°C에서 오스테나이트화 처리한 420J2 스테인리스강의 내식성에 미치는 150~400°C 범위의 저온 템퍼링의 영향을 조사하기 위하여 미세조직과 더불어 염수분무시험, 전기화학적 공식시험 및 DL-EPR 입계부식시험을 통하여 기초적인 연구를 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 150~250°C의 템퍼링 온도구간에서는 염수분무 시험시 초기 발청시간이 길어 염수에 의한 우수한 내식성을 나타내었으나, 400°C로 템퍼링 온도가 상승함에 따라 내식성은 저하되었다.

2. 3.5% NaCl 용액에서 분극시험시 공식전위는 250°C의 템퍼링 온도까지는 증가하였다. 그러나 400°C 근방으로 템퍼링 온도가 상승함에 따라 공식 전위는 감소하는 경향으로 공식에 대한 부식저항성이 낮아졌는데, 이것은 M_7C_3 계의 Cr_7C_3 석출 때문으로 생각되었다.

3. DL-EPR 방법에 의한 입계부식 시험시, 입계에 민화도 DOS %는 템퍼링 온도의 상승으로 증가하는 경향을 보였으며, 입계근방은 Cr 성분의 고갈현상이 관찰되었다.

참고문헌

1. 日本鐵鋼協會編 : 鋼의 熱處理, 機電研究社, (1979) 563-568.
2. ASM International Handbook Committee : Stainless Steel, ASM International Materials Park, (1996) 17-18.
3. 日本熱處理技術協會編 : 特殊鋼의 熱處理, 日刊工業, No.4, (1970) 233-235.
4. Y. G. Kim et al : J. of the Korean Society for Heat Treatment, 5(1992) 117.
5. 長谷川正義 : 스테인리스鋼 便覽, 世和, (1992) 45-46.
6. 中野平, 橫山忠正, 川谷洋司 : 鐵 と 鋼, 62(1979) 1239.
7. Y. G. Kim et al : J. of the Korean Society for Heat Treatment, 7(1994) 33.
8. J. J. Hauser et al : Trans. ASM., 54(1961) 514-525.
9. Y. T. Jeon and Y. S. Park : J. Corros. Sci. Soc. of Korea, 26(1997) 368-380.
10. 한국공업표준협회 : KS 핸드북(철강), KSD 9502 (1987) 192-197.
11. Z. Szklarska-Smialowska : Pitting Corrosion of Metals, National Association of Corrosion Engineering (1986) 43.
12. P. Novak, S. Stefee and F. Franz : Corrosion, 31 (1975) 344.
13. H. P. Kim, S. S. Hwang : J. Corros. Sci. Soc. of Korea, 27(1998) 52-64.
14. 長谷川正義 : 스테인리스鋼 便覽, 世和, (1992) 36.
15. F. B. Pickering et al : International Metals Review, December, (1964) 63-77.
16. K. M. Moon : J. Corros. Sci. Soc. of Korea, 18(1989) 3-11.
17. M. F. Maday, A. Mignone and M. Vittori : Corros. Sci, 28 (1988) 887.
18. M. K. Ahan et al : J. Corros. Sci. Soc. of Korea, 22(1993) 166-175.