

정전위 전해에칭법에 의한 스테인레스 강의 입계 석출물 분석

박신화[†] · 안병량 · 홍기정 · 이도형

산업과학기술연구소 분석실

(1993. 2. 15. 접수)

Analysis of the grain boundary precipitates in stainless steel by potentiostatic etching dissolution method

Shin Hwa Park[†], Byung Ryang An, Ki Jung Hong and Do Hyung Lee

Anal. Lab., Research Institute of Science and Technology, Pohang Kyungbuk, 790-330, Korea

(Received Feb. 15, 1993)

요약 : 강 중 석출물을 추출분리한 후 이를 정량분석하는 것을 목적으로 개발된 정전위 전해법을 304 스테인레스 판재 및 선재 제조시에 발생한 결함 원인 분석에 활용하여 시료의 조직을 관찰하였으며, 결함 원인을 조사하였다. 스테인레스 선재 및 판재의 균열 전파 양상은 정전위 전해법을 이용하여 에칭한 후 주사전자현미경으로 관찰하였고, 입계를 따라서 존재하는 조대한 석출물은 EDS 및 EPMA를 이용하여 성분분석을 행하였다. 이들 조대한 석출물의 구조분석은 X-선 회절 패턴을 이용하여 행하였다. 판재 및 선재 두 경우 모두 균열은 입계를 따라서 전파하고 있었으며, 입계에는 $M_{23}(C, B)_6$ 이외에 조대한 M_2C 석출물이 존재하는 것으로 확인되었다. 이들 석출물들의 분석에 정전위 전해에칭법을 이용함으로써 양호한 시료를 얻을 수 있었다.

ABSTRACT : The potentiostatic etching dissolution method, which had been used for the quantification of precipitates in steel, was applied to investigate the origin of cracks occurred in 304 stainless steel during processing. The morphology of crack propagation was observed by SEM. EDS and EPMA were used for the analysis of chemical composition of large precipitates on the grain boundary. The crystal structure of these large precipitates was determined by X-ray diffraction and electron diffraction. In both a stainless steel plate and a wire, the crack propagated along the grain boundary. Large precipitates on the grain boundary were identified to be M_2C and $M_{23}C_6$. Potentiostatic etching dissolution method was found to be appropriate to the sample preparation for the analysis of precipitates in stainless steel.

Key words : Potentiostatic etching dissolution, M_2C carbide, $M_{23}C_6$ carbide, Intergranular fracture

1. 서론

강의 기계적 특성은 석출물 및 개재물의 존재 상태에 의해서 영향을 많이 받는 것으로 알려져 있다. 따라서 이들 석출물 및 개재물을 강 중에 존재하는 상태로 분석하는 것은 강의 기계적 특성을 개선하기 위해서 매우 중요하므로 이에 대한 많은 분석법이 개발되어져 왔다.^{1,2}

그 중 가장 흔히 사용되는 방법은 산성 용액이나 알칼리 용액 또는 중성 용액에서 에칭한 후 주사전자현미경과 EDS 등의 분석장치를 이용하여 분석하거나 미세 석출물일 경우에는 박막시료로 제조하거나 추출복제시료로 제조하여 투과전자현미경과 EDS, 회절패턴 해석 등을 통하여 성분분석 및 결정구조 해석을 하는 방법과 석출물 및 개재물을 추출분리한 후 정량하여 이를 정량분석하는 방법들이 있다.^{3~5}

70년대 후반 알코올을 용매로 하고 금속과 안정한 킬레이트 화합물을 이루는 킬레이트제를 첨가하고 전도성을 주기 위해 염화물을 첨가한 용액을 사용하는 정전위 전해법에 의한 강 중 석출물 및 개재물 분석법이 소개되기 시작하면서 80년대에 많은 연구가 진행되었으며, 탄화물, 질화물, 인화물 등 여러 가지 화합물에 대한 분석법이 소개되었다.^{6~9}

본 연구에서는 실용되고 있는 304 스테인레스강의 제조 공정 중에 발생한 입계 균열의 원인을 규명하기 위하여 이러한 정전위 전해에칭법을 입계 석출물의 상 분석용 시료 준비에 활용하여 보았으며, SEM, EPMA, TEM, XRD 등 각종 분석장비들을 이용하여 석출물의 분포와 결정구조 및 균열전파에 대해서 조사하였다.

2. 실험방법

냉간압연 도중에 가장자리에 균열이 발생한 304 스테인레스 판재와 신선 도중에 결함이 발생한 스테인레스 선재의 결함 원인을 조사하기 위해서, 두께 2mm인 판재는 10×10mm로 절단하였고, 직경 5mm인 선재는 길이 10mm로 절단한 후 분석하였다. 균열 양상 및 석출물의 분포상태를 관찰하기 위해서 판재의 경우에는 판면에 평행으로, 선재의 경우에는 선재 길이 방향으로 1 μ m 입도의 다이아몬드 분말까지 기계적 연마를 행한 다음 Fig. 1에 도시된 실험실에서 자체 제작한 정전위

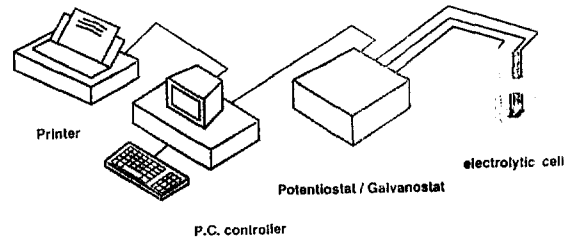


Fig. 1. A schematic diagram of potentiostatic electrolysis apparatus.

전해장치를 이용하여 에칭을 행하였다.

에칭은 시료를 양극으로 하고 대극으로 백금을 사용하였으며, 전해 용액으로는 10% AA(10% Acetylacetone + 1% Tetramethylammoniumchloride + Methanol) 용액을 사용하였고 기준 전극으로는 SCE (Saturated Calomel Electrode) 전극을 사용하였다. 전해전압은 석출물은 용해되지 않고 기지조직만 용해되도록 하기 위해 기지조직이 용해되기 시작하는 전압보다 약 50mV 정도 높은, 기준전극인 SCE 전극에 대해 -50mV 전압으로 전해에칭한 후 주사전자현미경과 EPMA 및 EDS를 이용하여 분포상태 및 성분분석을 행하였다.

석출물의 상 확인작업은 추출복제시료 제조에 의한 투과전자현미경을 이용한 전자회절패턴과 추출 잔사를 얻은 다음 X-선 회절기를 이용하는 방법을 사용하였다. 추출 복제시료 제조는 통상의 추출 복제시료 제조와 동일하게 기계적 연마, 석출물을 표면에 돌출시키기 위한 1차 에칭, 1차 에칭한 시료 표면에 탄소막 증착, 예리한 칼로 2mm² 정도의 크기로 선을 그려서 탄소막을 시료와 분리하기 용이하도록 해줌과 동시에 3mm 그리드에 탄소막을 올려 놓기 용이하도록 한 다음, 2차 에칭을 실시하여 탄소막과 시료를 분리하는 방법을 이용하여 제조하였다.¹⁰ 하지만 본 실험에서는 1차 및 2차 에칭법을 기존의 방법과는 달리 앞서 주사전자현미경 관찰에 이용했던 정전위 전해 에칭법을 사용하여 행하였으며, 전해에칭 조건도 동일하였다.

추출잔사를 얻어서 X-선 회절기를 이용하여 상 분석하는 방법에서도 시료는 정전위 전해에칭법을 이용하여 준비하였다. 에칭 조건은 앞서의 에칭 조건과 동일하였으며, 시료를 약 2g 정도 용해한 후 추출 잔사를

0.2 μm 크기의 기공을 가진 필터를 이용하여 필터하였다. 필터된 추출 잔사를 X-선 회절기를 이용하여 석출물의 상 확인작업을 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

석출물 분포상태 관찰

Fig. 2는 스테인레스 판재를 냉간압연하는 도중에 형

성된 균열을 정전위 전해법으로 에칭한 후 주사전현미경으로 관찰한 결과이다. (a)는 균열의 전파 모습을 약 200배로 확대 관찰한 결과인데, 이 결과에 의하면 균열은 결정입계를 따라서 전파하고 있음을 확인할 수 있다. (b)는 균열이 전파하고 있는 부위의 결정입계를 따라서 존재하는 조대한 석출물을 확대하여 관찰한 결과이다. (c)와 (d)는 각각 결정입내의 건전부와 결정입계에 존재하는 조대 석출물 부위를 EDS로 분석한 결

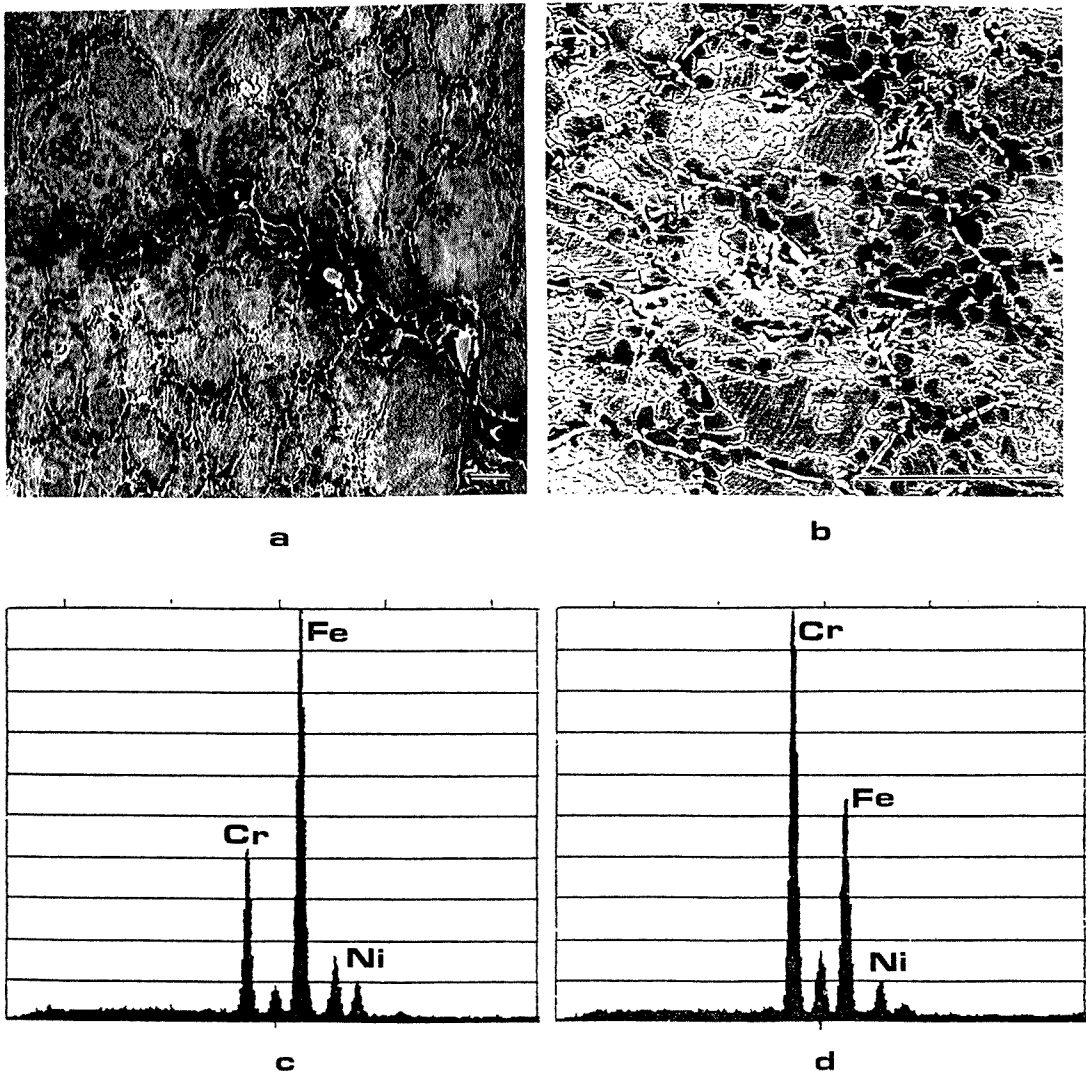


Fig. 2. Scanning electron micrographs of defects in 304 stainless steel plate. (a) the morphology of a crack propagation(intergranular fracture), (b) an enlarged image of grain boundary precipitates, (c) EDS spectrum from an inner grain and (d) EDS spectrum from a large precipitate on a grainboundary. Bar = 25 μm .

과로 건전부를 분석한 결과는 304 스테인레스강의 조성인 18Cr-8Ni을 나타내는데 반해서, 입계의 조대 석출물의 경우에는 Cr 피크가 Fe 피크보다 더 높게 나타났다. EDS 분석결과에 의하면 결정입계에 존재하는 조대한 석출물은 Cr계 석출물임을 알 수 있다. 이들 석출물이 탄화물인지를 확인하기 위하여 EPMA로 분석

한 결과가 Fig. 3의(a)~(c)이다. (a)는 결정입계의 탄화물을 2,000배로 확대한 2차 전자상이고, (b)와 (c)는 (a)에 대해서 각각 Cr K α 와 C K α 특성 X-선에 대해 면분석한 결과들로, 이들 결과에 의하면 입계에 석출한 조대 석출물은 크롬 탄화물임을 확인할 수 있다.

Fig. 4는 선재 결함의 경우를 분석한 결과로 (a)는

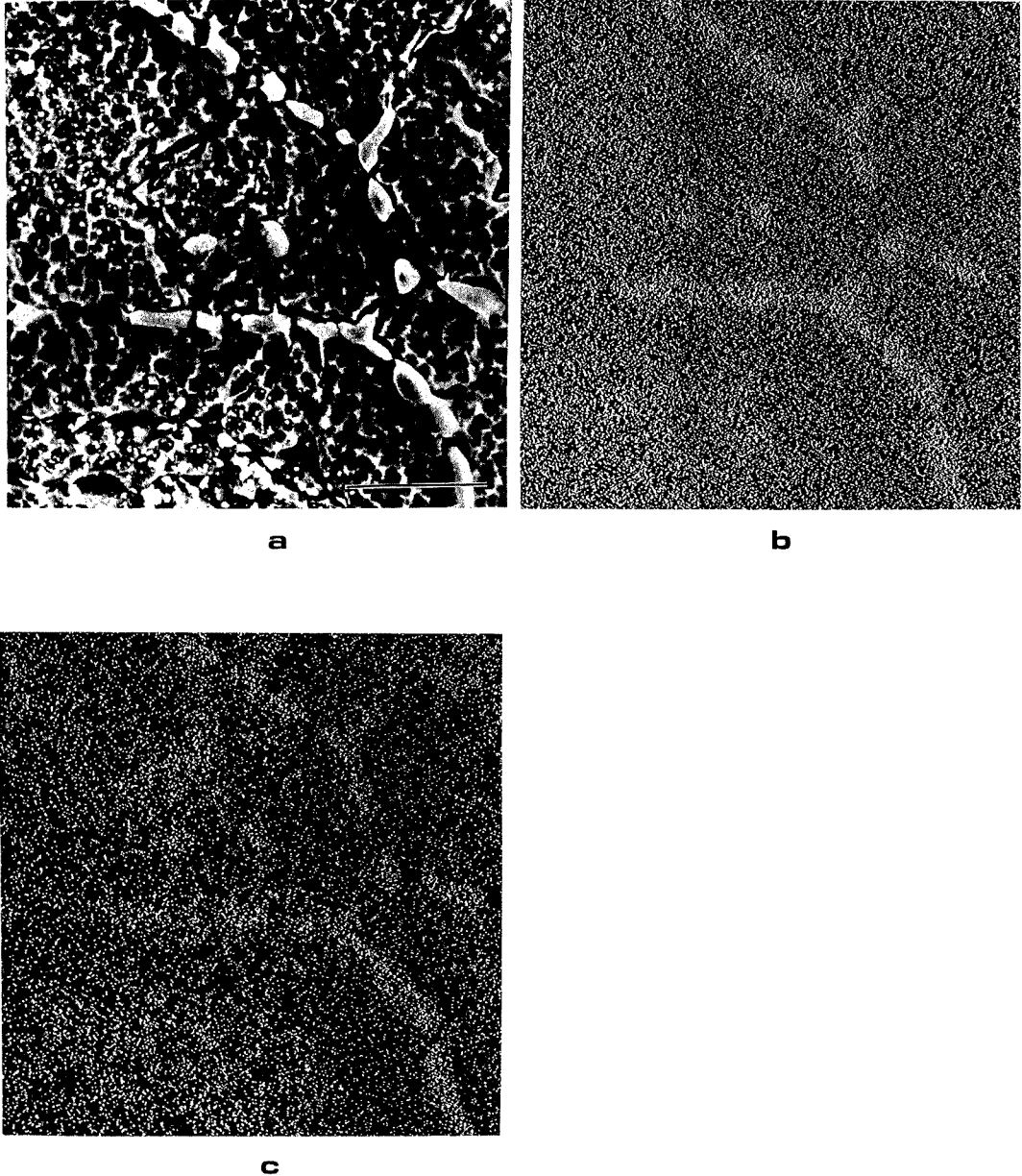


Fig. 3. EPMA analysis of precipitates in 304 stainless steel plate. (a) secondary electron image of enlarged grain boundary precipitates, (b) Cr K α X-ray map of (a) and (c) C K α X-ray map of (a). Bar = 5 μ m.

200배의 2차 전자상이며, (b)는 이를 2,000배로 확대 관찰한 결과이고, (c)와 (d)는 각각 Cr K α 와 C K α 의 특성 X-선에 대해 면분석한 결과이다. 이 결과도 앞서의 결과와 동일하게 입계 및 입내의 조대한 석출물은

Cr계 탄화물임을 알 수 있다.

10% AA 용액에서 정전위 전해에칭법을 이용하여 전해에칭한 후 석출물의 분포상태를 관찰한 결과 석출물은 전혀 손상을 입지 않고서 기지조직만 용해되어서

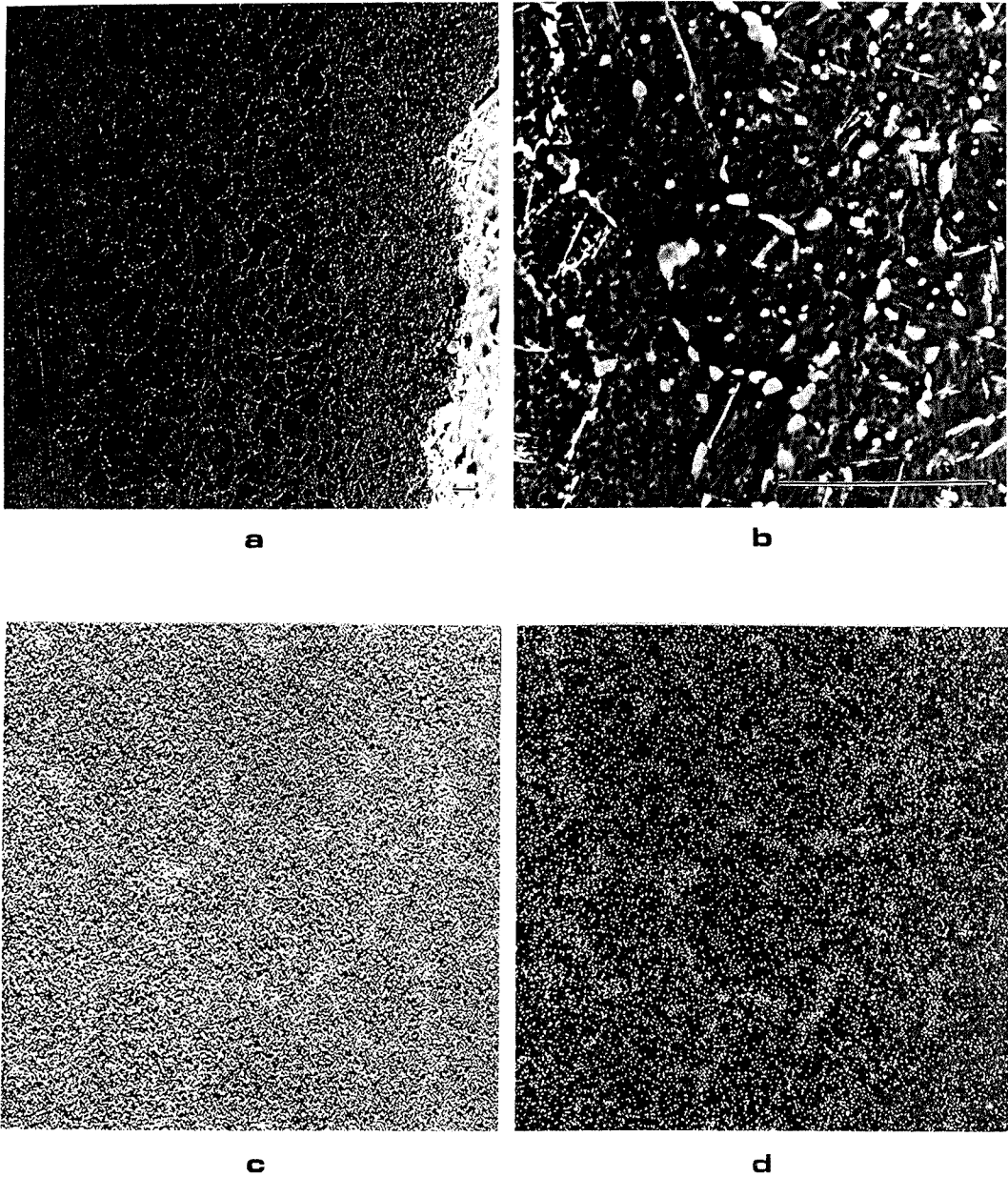


Fig. 4. Scanning electron micrographs and EPMA analysis of precipitates in 304 stainless steel wire. (a) secondary electron image of small edge crack, (b) an enlarged image of large precipitates, (c) Cr K α X-ray map of (a) and (d) C K α X-ray map of (a). Bar=15 μ m.

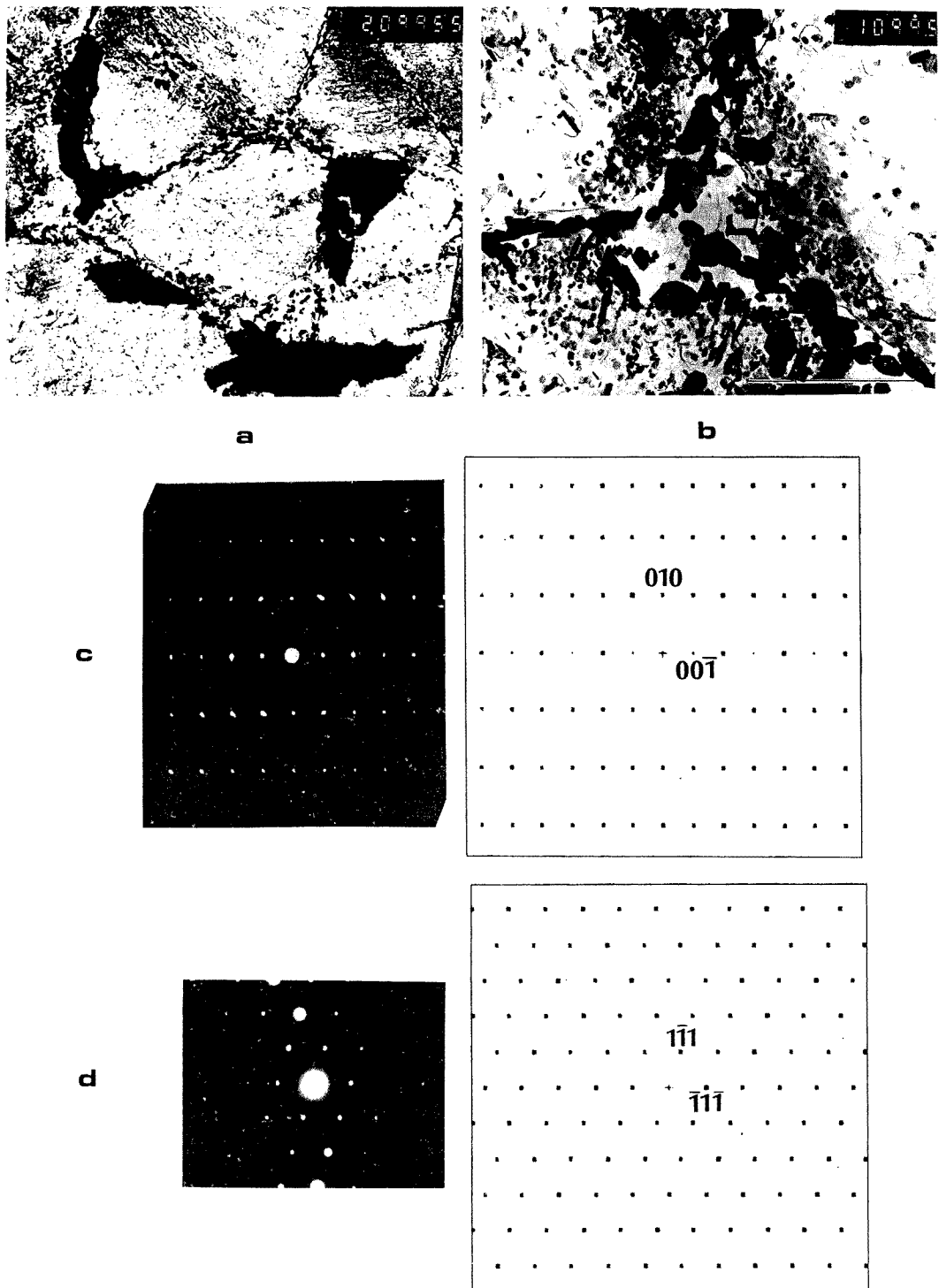


Fig. 5. Extraction replicas taken from intergranular fractured 304 stainless steel plate. (a) A TEM micrograph of large precipitates (M_2C) over than $1\mu m$ and small precipitates ($M_{23}C_6$) less than $1\mu m$, (b) enlargement of A area ($M_{23}C_6$) in (a), (c) electron diffraction pattern and computer simulated pattern of M_2C taken with the zone axis $B=[100]$ and (d) electron diffraction pattern and computer simulated pattern of $M_{23}C_6$ taken with the zone axis $B=[110]$. Bar= $2.5\mu m$.

석출물들을 깨끗하게 관찰할 수 있었다. 판재 시료의 경우에는 조대한 석출물들이 결정입계를 따라서 존재하고 있었으며, 선재의 경우에는 입계 및 입내에 다량 존재하고 있는 것을 관찰할 수 있었다.

석출물의 상 분석은 투과전자현미경과 X-선 회절분석기를 이용하여 행하였는데, Fig. 5는 판상시료를 앞서의 주사전자현미경 관찰시 행했던 정전위 전해에칭법으로 추출복제시료로 제조한 후 투과전자현미경으로 관찰한 결과이다. 저배율로 관찰한 (a)의 경우에는 입계를 따라서 존재하는 수 μm 크기의 조대한 석출물

석출물의 상 분석

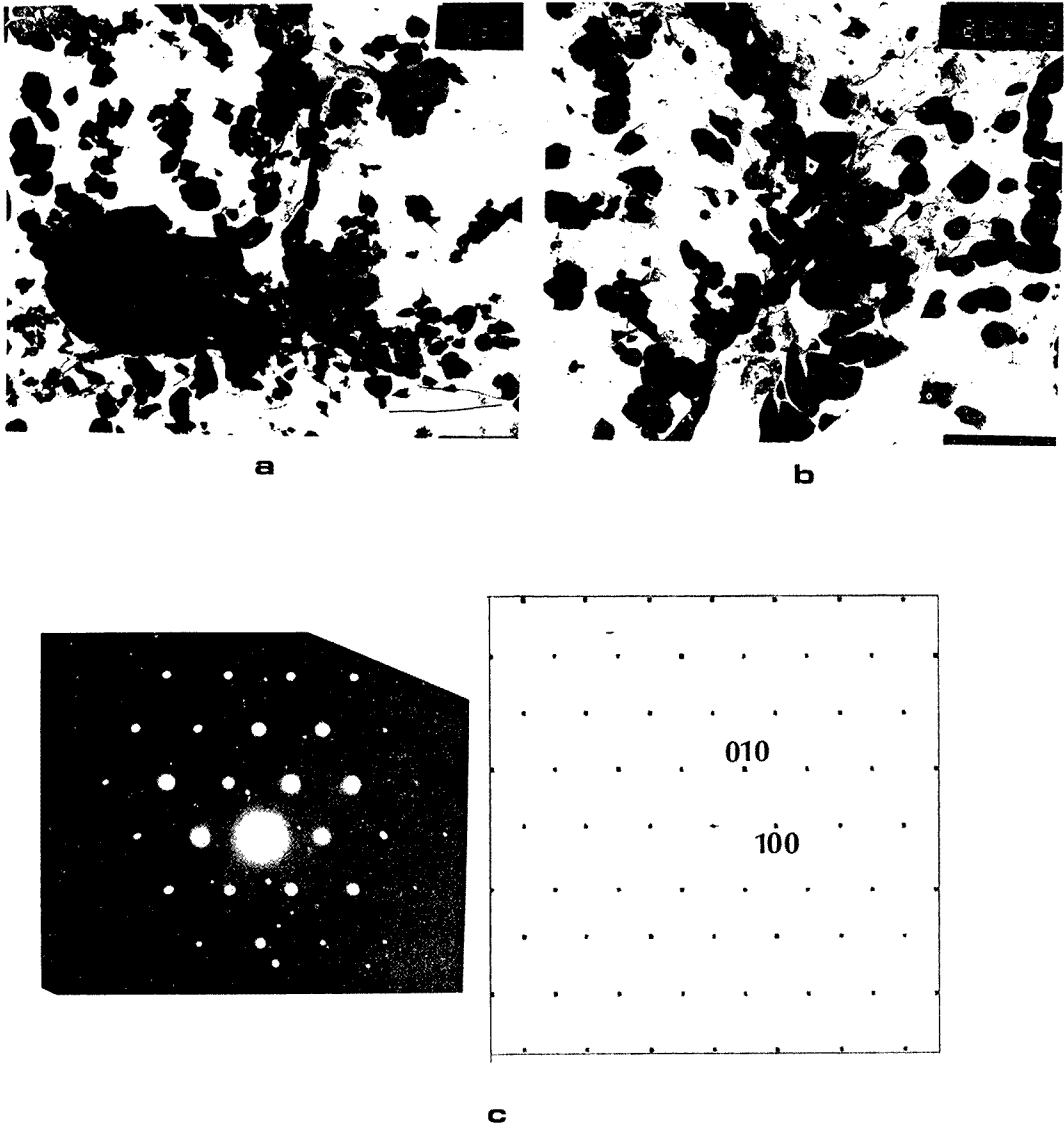


Fig. 6. Extraction replicas taken from 304 stainless steel wire. (a) and (b) a TEM micrograph of large M₂C precipitates, and (c) electron diffraction pattern and computer simulated pattern of M₂C taken with the zone axis B=[001]. Bar=10 μm .

과 미세한 석출물들을 관찰할 수 있다. 아주 조대한 수 μm 크기의 탄화물은 (c)의 전자회절패턴 해석결과 M_2C 로 확인되었고, 이보다는 미세한 (b)에서 확대 관찰한 결정립계를 따라서 놓여 있는 $1\mu\text{m}$ 이하의 석출물들은 M_{23}C_6 로 (d)에서 확인되었다. Fig. 6은 선재시료를 추출복제시료로 제조하여 관찰한 결과로, 이 경우도 Fig. 5의 경우와 아주 유사한 결과를 나타냄을 알 수 있다. 선재시료의 경우에는 판재 시료보다도 M_2C 형의 석출물이 입도는 미세하였으나 양은 증가한 양상을 보였으며, 입내에도 분포하는 경향을 보였다.

석출물 입도가 수 μm 정도의 크기를 가지는 경우에는 추출복제시료 제조시 석출물과 탄소막을 시료로부터 분리하는 데 장시간이 소요되므로, 기존의 산성 용액과 직류전압 발생장치를 이용하여 추출복제시료를 제조할 경우에는 석출물이 부분적으로 용해되기도 하는데 반해 본 실험에서는 48시간 정도를 전해에칭하여도 석출물은 손상된 모습을 전혀 보이지 않았다.

Fig. 7은 선재시료의 석출물을 정전위 전해에칭법을 이용하여 추출분리한 후 이들 추출잔사를 필터한 다음 X-선 회절패턴을 얻은 결과로 이 결과에 의하면 추출

잔사는 M_2C 및 M_{23}C_6 로 구성되어 있음을 알 수 있다. 이 결과는 앞서의 추출복제시료 제조에 의한 투과전자현미경 분석결과와 일치하였다.

이상의 결과에서 보듯이 정전위 전해에칭법을 이용하여 주사전자현미경으로 관찰하거나, 투과전자현미경으로 관찰하거나, 추출 잔사를 얻어서 분석하거나 석출물에 대한 분석결과는 거의 동일하였으며, 앞서 F. Kurosawa 등에⁶ 의해서 조사되었듯이 Cr계 탄화물은 SCE에 대해 -50mV 전압에서는 아주 안정함을 확인할 수 있었으며, 이들의 결과가 주로 주사전자현미경에 의한 직접관찰과 추출 잔사를 얻어서 분석하는 방법에 국한되어 있었는데, 본 연구에서는 이 방법을 석출물의 상 확인을 위해서 투과전자현미경용 추출복제시료 제조에도 적용해 본 바 아주 만족할 만한 결과를 얻을 수 있었다.

스테인레스강에서 형성되는 석출물은 여러 가지 종류가 있는 것으로 알려져 있으며, 그 중에서 주로 형성되는 석출물은 M_{23}C_6 인 것으로 알려져 있고, 탄소 농도가 상당히 높을 경우에는 M_7C_3 가 형성되는 것으로 알려져 있다.¹¹ M_{23}C_6 와 같은 탄화물은 입체에 주로 석출

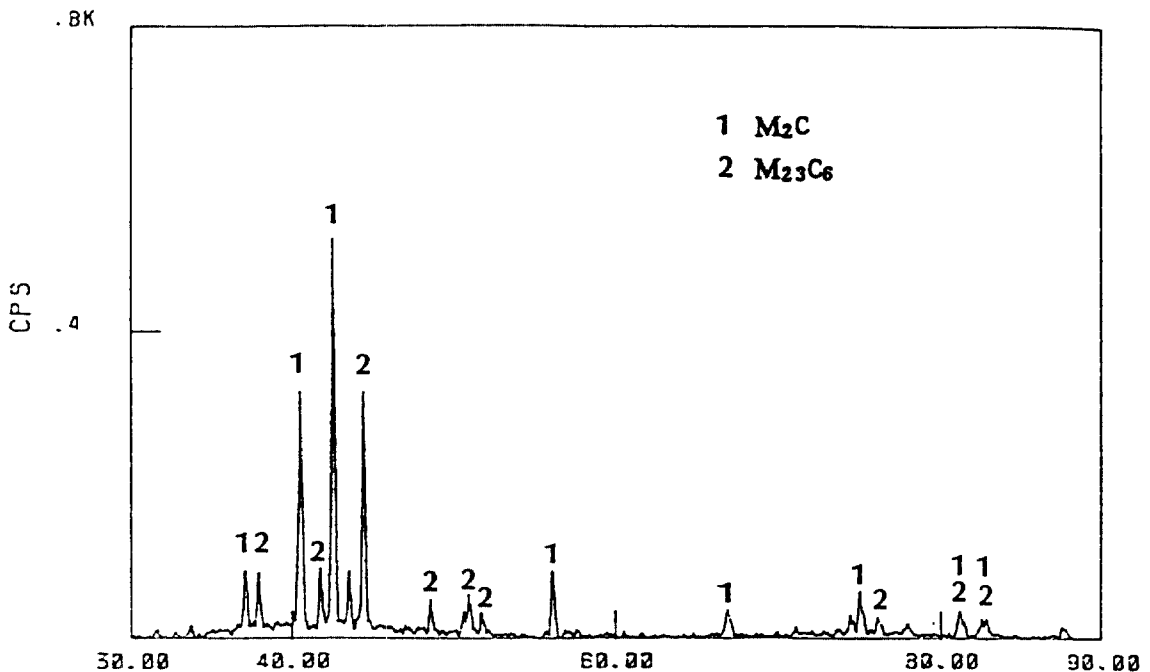


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of extracted residues from 304 stainless steel wire.

해서 입계부식 및 입계파단을 일으켜 인장강도값을 저하시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있으므로, 강의 기계적 특성을 저하시킨다. 따라서 이러한 석출물의 형성을 억제하기 위해서 Ti, Nb 등을 첨가하는 경우가 있는데, 이럴 경우에는 MC, 즉 TiC, NbC 등의 탄화물이 형성되어, 고용된 탄소농도를 낮추어 주므로 $M_{23}C_6$ 석출물의 형성을 억제하기도 하는 것으로 알려져 있으며¹², 이 외에 Mo이나 Nb를 첨가한 경우에 발견되는 M_6C 탄화물 등이 존재하는 것으로 알려져 있다.¹¹ 이외에도 질화물, 붕화물 및 금속간 화합물 등의 석출물이 형성되는 것으로 알려져 있다.¹¹ 실용되고 있는 스테인레스강의 제조공정 중에서 시료를 채취하였기 때문에 정확한 열이력은 알 수 없지만 본 실험에서 조사한 냉간압연 도중에 균열이 발생한 판상시료와 신선 도중에 결합이 발생한 선재시료 두 경우 모두 입계를 따라 $1\mu\text{m}$ 이하의 조대한 $M_{23}C_6$ 석출물이 존재하고 있었으며, 이보다 훨씬 더 조대한 수 μm 정도의 M_6C 탄화물도 상당량 존재하고 있는 것을 Fig. 5~Fig. 7의 결과에서 알 수 있다. 따라서 입계 균열에는 일반적으로 입계균열에 가장 많이 기여하는 것으로 알려진 $M_{23}C_6$ 이외에 M_6C 도 많이 기여하였을 것으로 생각된다.

4. 결론

스테인레스 실용강에 존재하는 결합을 분석하기 위하여 10% AA 용액을 사용하여, 정전위 전해에칭법으로 각종 시료를 준비한 후 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 스테인레스강의 결정입계 균열을 유발시킨 원인은, 통상 결정입계에 석출하여 기계적 강도를 저하시키는 것으로 알려진 조대한 $M_{23}C_6$ 이외에 수 μm 크기의 입도를 가진 M_6C 석출물도 균열 발생에 기여하는 것

으로 판단되었다.

2) 1차 에칭 후 석출물의 분포상태를 직접 주사전자 현미경으로 관찰하거나, 추출잔사를 얻어서 이를 분석하는 데 활용되었던, 정전위 전해에칭법을 스테인레스강의 추출복제시료 제조에 활용해 본 결과 기존의 직류전압 발생장치를 이용하여 10% Perchloric acid 등의 산성용액에서 시료를 제조하는 것에 비해서 석출물이 용해되지 않는 아주 양호한 결과를 얻을 수 있었다.

인용문헌

1. R. W. K. Honeycombe, 日本金屬學會會報, **22**, 377 (1983).
2. f. Kurosawa and M. Saeki, 鐵と鋼, **4**, 483(1990).
3. T. Ishii and M. Ihida, 鐵と鋼, **1**, 86(1971).
4. O. Kammori and I. Taguchi, 鐵と鋼, **1**, 158(1971).
5. F. Kurosawa, I. Taguchi and M. Tanino, 日本金屬學會誌, **45**, 72(1981).
6. F. Kurosawa, I. Taguchi and R. Matsumoto, 日本金屬學會誌, **44**, 1288(1980).
7. F. Kurosawa, I. Taguchi, M. Tanino and R. Matsumoto, 日本金屬學會誌, **45**, 63(1981).
8. F. Kurosawa, I. Taguchi and R. Matsumoto, 日本金屬學會誌, **5**, 539(1980).
9. I. Taguchi, 日本金屬學會會報, **20**, 58(1981).
10. P. J. Goodhew, "Thin foil preparation for electron microscopy", Vol. 11, p.159, A. M. Glaeret, Elaeret, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 1985.
11. C. J. Novack, "Handbook of stainless steel", p. 4. 1, D. Peckner and I. M. Bernstein, McGraw Hill, New York, U.S.A.
12. P. Marshall, "Austenitic stainless steels : Microstructure and Mechanical Properties", p. 30, Elsevier, New Yord, U.S.A.