

Nb 첨가된 페라이트계 스테인리스강의 인장 및 부식 특성

한다인¹ · 카프란 기젬¹ · 최상규² · 조상현² · 고영건^{3, #}

Tension and Corrosion Properties of Nb-added Ferritic Stainless Steel for Industrial Applications

D. I. Han, K. Gizem, S. K. Choi, S. H. Cho, Y. G. Ko

(Received November 8, 2021 / Revised December 1, 2021 / Accepted December 1, 2021)

Abstract

The role of Nb addition in the tension and corrosion responses of ferrite-based stainless-steel sheets processed by cold-rolling and annealing treatment at 1173 °K was studied to evaluate the possibility for commercialization. For this purpose, the grain sizes in the samples with and without Nb content were controlled to be reasonably identical by utilizing different heat treatments within the specific range for 60 seconds. The corrosion properties of both samples were evaluated based on the analysis of polarization curves. Room-temperature tension testing showed that the strength of the sample with Nb was much higher than that without Nb whereas the elongation of the sample with Nb was slightly lower than that without Nb. The polarization curves revealed that the addition of Nb contributed to the significant improvement in protective capabilities. We thought that such combinational behavior was mainly due to the formation of niobium carbides found in the ferritic matrix.

Keywords : Ferritic stainless steel, Microstructure, Tension, Corrosion

1. 서 론

모빌리티 전문기업인 테슬라의 급격한 성장에 따라 대표적인 고합금 특수강으로 주목받고 있는 스테인리스강은 Cr 첨가로 인해 내식성, 내마모성 및 가공성이 우수하여 전자 및 자동차 외장재 분야에서 널리 활용되고 있는 소재이다[1]. 최근 스마트 자동차 도입에 따라 사용량이 증대되고 있는 스테인리스강은 산업적으로 오스테나이트계가 주로 활용되고 있으며 페라이트계 및 듀플렉스 스테인리스강 역시 활용이 고려되고 있다. 오스테나이트계 스테인리스강은 기계적 및 화학적 물성이 상대적으로 우수하여 산업계에서 널리 사용되고 있지만 고가의

희유금속인 Ni 을 함유하고 있어 이를 대체함으로써 저가 대량생산을 달성할 있는 페라이트계 스테인리스강(ferritic stainless-steel, FSS)에 대한 관심이 높아지고 있다.

대개 스테인리스강 내식성은 대체적으로 Cr 함량에 의존하지만 Cr은 C와 화학적 결합력이 우수하여 고온 노출 혹은 용접 시 Cr₂₃C₆ 와 같은 Cr-탄화물이 입계에 석출되어 기지 내 Cr 을 급격히 고갈시켜 국부적인 입계부식이 발생한다. 특히, 페라이트계 스테인리스강은 오스테나이트계 스테인리스강보다 입내 Cr 확산속도가 약 100 배 빠르기 때문에 Cr 결핍영역(depleted area)이 쉽게 형성되고 탄소 고용도가 낮아 열적으로 입계부식 예민화(sensitization)가 발생한다[2]. 이와 같은 예민화 현상으로 인한 입계부식은 입계를 따라 나타나는 국부적인 부식으로 겉보기 부식보다 더 치명적인 영향을 줄 수 있어 페라이트계 스테인리스강 예민화를 유발하는 Cr-탄화물 석출을 제어하기 위해서는 (i) 탄소 함량을 최소화하

1. 영남대학교 신소재공학과, 대학원생

2. 현대비엔지스틸 기술연구소, 연구원

3. 영남대학교 신소재공학과, 교수

Corresponding Author : Department of Materials Science & Engineering,
Yeungnam University, Email: younggun@ynu.ac.kr
ORCID : 0000-0002-0172-4700

거나, (ii) 상대적인 탄소 안정화 원소인 Ti 혹은 Nb 을 첨가하거나, 혹은 (iii) ‘고온’ 조건에서 열처리하여 결정립 내부로부터 Cr 을 균일하게 확산시키는 방법이 있다[3].

탄소 함량 제어 및 Ti 첨가의 경우 기계적 강도의 기준 미달 혹은 가공 시 표면 줄무늬가 형성되어 산업적인 활용이 제한되기 때문에 본 연구에서는 Nb 첨가 및 센치미어(Senzimir) 압연가공과 응력완화 후-열처리(온도: 1173 K)를 수행하여 이에 따른 강도 혹은 부식 경향성을 살펴보고자 하였다. 특히, Nb 첨가에 의해 결정립 크기가 변하기 때문에 결정립 크기 효과를 배제하기 위해서 후-열처리 조건을 특정 온도 구간내에서 설정하여 Nb 첨가에 관계없이 결정립 크기가 유사한 두가지 페라이트계 스테인리스강을 제어하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 소재는 창원 현대비앤지스틸에서 제공한 페라이트계 스테인리스강으로 대략적인 화학조성을 Table 1 에 나타내었다. 부차적으로 첨가된 미량 원소 및 그들의 정량은 기업 내부자료로 본 연구에서는 상세하게 제시하지 않았다. 페라이트계 스테인리스강의 기계적 및 부식 물성에 영향을 미치는 합금원소 Nb 의 영향을 알아보기 위해 Nb 이 첨가되지 않은 소재와 Nb 가 중량비 0.4 % 함유된 판재를 사용하였다. 두 판재는 상온 조건에서 센치미어 방식으로 압하율 75 %까지 변형하였으며 1173 K 에서 60 초 동안 고온 후-열처리 수행한 후 공냉하였다. 결정립 크기를 유사하게 제어하기 위해 Nb 효과를 고려하여 특정 구간 내 두 온도조건을 사용하였다.

이 후, 시편을 기계적 연마 후 미세조직을 관찰하기 위해 HCl 30%, C₃H₈O₃ 20%, 그리고 HNO₃ 10% 혼합 용액에서 50 초 동안 부식하고 광학현미경(optical microscopy, OM) 관찰을 통해 미세조직을 분석하였

다. 석출물 분석을 위해 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM) 및 에너지 분산형 분광분석(energy dispersive spectroscopy, EDS) 분석 하였다. 기계적 물성을 알아보기 위해 ASTM-E8 규격 인장시편을 압연방향에 따라 채취한 후 상온 인장시험을 수행하였다. 이때 변형률 속도는 1.0×10^{-3} /s 이며 각 조건당 3 개 실험하여 평균값을 제시하였다. 연신율 특성을 살펴보기 위해 인장시험 후 파단면을 관찰하였다.

Nb 첨가에 따른 부식특성을 조사하기 위해 동일 표면적 조건에서 전기화학적 특성 평가는 작동 전극은 각 시편으로 하였고, 보조 전극은 백금으로 하였으며, 기준 전극은 은-염화은(Ag/AgCl) 전극으로 구성된 표준 3 전극 전해질 셀에서 Reference 1000 (Gamry Interface)을 사용하여 수행하였다. 전기 화학 측정 전 시편을 상온에서 3.5wt% NaCl 용액에 침지한 후 60 분 동안 개방회로 전위(open circuit potential)에서 안정화시켰다. 동전위 분극시험(potentiodynamic polarization test)은 개방회로 전위 아래 -0.4 mV 에서 +0.4 mV 까지 전위를 변화시켜 5 mV/s 주사속도로 부식 전류밀도의 변화를 관찰하였다. 측정된 동전위 분극곡선으로부터 Tafel 외삽법으로 부식전류밀도(i_{corr}) 및 부식전위(E_{corr}) 값을 계산하였다. 임피던스 시험(impedance test)의 경우 100 kHz 에서 10 mHz 까지의 주파수 범위에서 전위를 인가하여 측정된 임피던스 결과에 등가회로 모델(equivalent circuit model)를 적용하여 분석하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 후-열처리 미세조직

Fig. 1 은 Nb 가 첨가되지 않은 상대재 및 첨가된 시편의 미세조직 사진이다. 후-열처리를 통해 응력완화(stress-relaxation)가 발생하였는지 관찰하기 위해 압연 가공 시 시편의 옆면을 관찰하였다. 후-열처리를 1 분간 수행 후 두 조건 모두 평균 결정립 크기가 약 20 μm 로 유사하게 측정되었다. 하지만 동일한 에칭 조건에도 불구하고 Nb 첨가된 경우 결정립 명암비가 상대적으로 유사하였는데 이는 입계 에너지와 연관된 것으로 생각된다. Fig. 1(c)에서 관찰되는 바와 같이, Nb 가 함유되지 않은 경우와 달리 Nb 가 첨가된 시편에서만 미세조직상에서 균일하게 초미세 입자들이 관찰되었다. Fig. 1(d)와 같이 초미세 입

Table 1 Chemical composition of ferritic stainless steel

Sample	C	Mn	Cr	Nb	Fe
FSS	0.04	0.3	17.2	-	balanced
Nb-FSS	0.02	0.2	18.5	0.41	

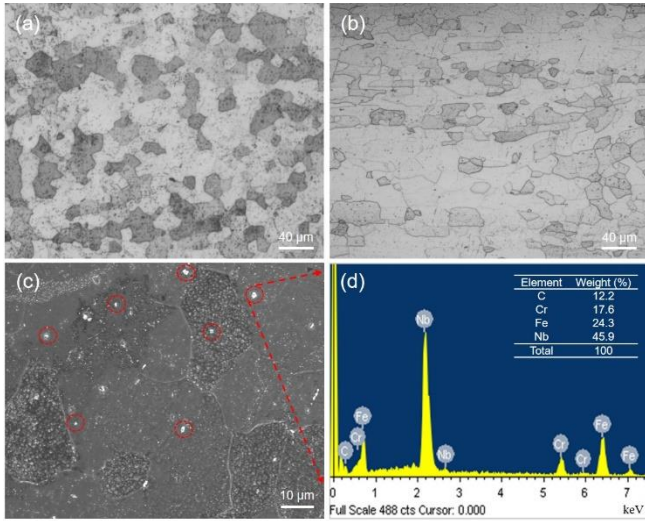


Fig. 1 (a) and (b) Optical images of ferritic stainless-steel (FSS) samples with and without Nb content, and (c) and (d) SEM and EDS images of FSS with Nb

자의 성분분석 결과 NbC 인 것으로 확인되었다. 이는 상온에서 75% 정도의 비교적 높은 압하량이 부과되어 Nb 석출에 유리하였으며 1173 K 에서 후-열처리를 수행하였을 때 Nb 원소의 탄소와의 친화력 (chemical affinity)이 Cr 보다 높기 때문에 Cr-탄화물 형성 대신 MC 형태의 Nb-탄화물이 석출되었기 때문이다[4].

3.2 기계적 물성

Fig. 2(a)는 Nb 첨가 유무에 따른 두가지 시편의 상온 인장실험 결과이다. 우선, Nb를 함유하고 있지 않은 시편의 항복 및 최대인장 강도는 약 290 및 350 MPa인데 비해, Nb를 함유한 시편의 경우 항복 및 최대인장 강도는 약 460 및 550 MPa를 나타내어 항복 및 최대인장 강도는 각각 170 및 200 MPa 정도 향상되었다. Fig. 1(a), (b)에서 살펴본 바와 같이 평균 결정립 크기가 거의 유사하기 때문에 이와 같은 강도값의 향상은 Nb 첨가에 의한 고용강화 및 NbC 석출경화 효과에 의한 것으로 생각된다. 항복 이후 최대인장 강도까지 유동응력이 향상되는 정도를 가공경화라고 하며 기본적인 Holloman 식을 바탕으로 아래 식을 사용하여 가공경화지수 값을 계산하였다.

$$n = d(\ln\sigma)/d(\ln\epsilon) \quad (1)$$

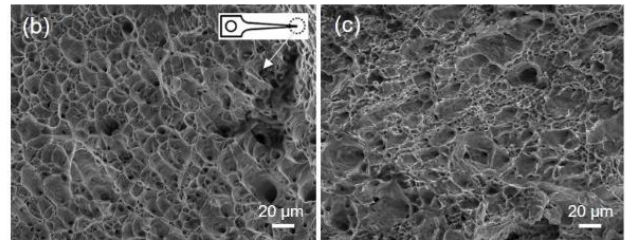
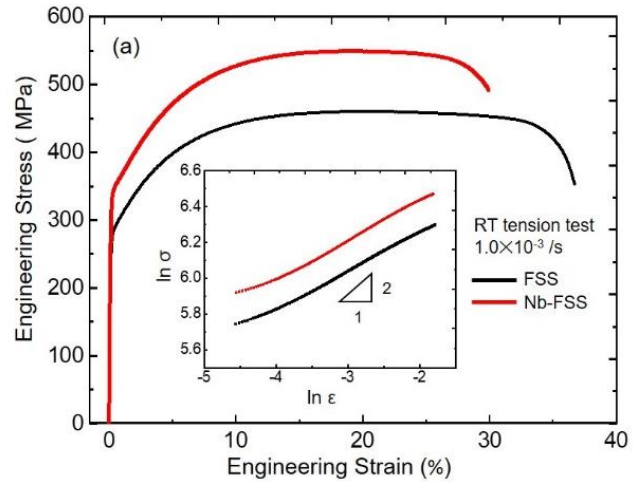


Fig. 2 (a) Engineering stress-strain curves and strain hardening exponent as an inset, (b) and (c) SEM images in the vicinity of the fractured tip in FSS samples with and without Nb content.

계산된 가공경화지수 값은 두 시편의 경우 균일 연신율 구간 내에서 약 0.21로 유사하였으며 이는 Nb 첨가에 상관없이 인장 변형 시 가공경화 거동은 유사함을 의미한다.

한편, Nb를 함유하지 않은 시편 및 Nb를 함유한 시편의 연신율은 약 31 및 37 %로 Nb 이 첨가된 시편이 높았다. 이에 대한 설명을 위해 파면관찰을 수행하였으며 파면조직을 Fig. 2(b), (c)에 제시하였다. 확인할 수 있는 바와 같이 두 시편 모두 미세 덩플 (dimple)로 구성된 전형적인 연성과괴 경향을 나타내었지만 Nb 미첨가 시편은 균일한 크기의 덩플을 형성한데 비해 Nb 시편의 경우 대체적인 연성과괴 경향을 보이지만 국부적으로 준벽개면(quasi-cleavage like)을 나타내어 Fig. 2(a)의 인장곡선에서 보이는 것과 같이 Nb를 함유하고 있는 시편의 연신율이 Nb를 함유하지 않은 시편보다 낮은 값을 나타냈다.

본 연구를 통해 제어된 페라이트계 스테인리스강의 강도 및 연신율 향상 정도를 살펴보기 위해서 기존에 보고된 유사한 소재 연구결과와 비교하였다.

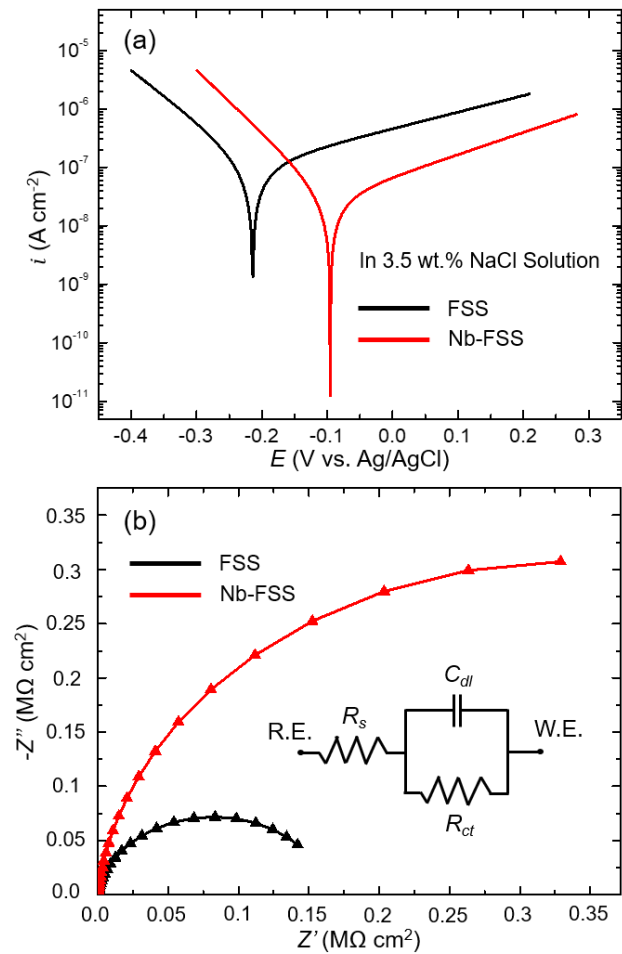


Fig. 3 (a) Potentiodynamic polarization and (b) electrochemical impedance curves of FSS samples with and without Nb content. An inset shows the equivalent circuit model used here

우선, Nb이 함유된 페라이트계 스테인리스강의 경우 가공 후 1073 K에서 48 시간 동안 열처리를 수행한 결과 450 MPa 및 20 % 상온 물성값을 보고하였다[5]. 한편 다른 연구에서 Nb를 함유하는 페라이트계 스테인리스강을 1123 K 조건에서 2 시간 동안 열처리한 수행한 결과 520 MPa 및 27 % 수준의 인장 값을 달성하였다[6].

기존 결과와 비교할 때 본 연구에서 달성한 값은 향상된 값을 확인할 수 있다. 따라서 합금원소 뿐만 아니라 냉간 소성가공 후 응력완화를 위한 후-열처리 온도조건에 따라 기계적 물성의 변화경향이 큰 것으로 생각된다. 산업적인 관점에서 볼 때 기존 연구결과와 같이 저온에서 장시간 동안 열처리를

수행하는 것보다 본 연구에서 사용한 1173 K에서 1 분 조건은 산업적인 활용도가 높을 것으로 생각된다.

3.3 전기화학적 물성

Fig. 3 은 부식물성 평가를 위한 두가지 다른 전기화학적 실험 결과로 부식환경 조건으로 해수분위기와 유사한 중량비 3.5 % NaCl 용액을 사용하였고 실험의 상대성이 높은 전기화학적 실험은 시편 당 3 회 수행하였다. 분극곡선 개형으로부터 공식(pitting corrosion)이 발생하지 않음을 확인할 수 있다. 이때 양극- 및 음극-분극곡선 기울기(β_a , β_c) 값은 Tafel 외삽법으로부터 결정하였으며 이를 바탕으로 부식전위(E_{corr}) 및 부식전류밀도(i_{corr}) 값을 측정하였다. 분극저항(R_p) 값은 아래 Stern-Geary 식에 따라 계산하였다.

$$R_p = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.303 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad (2)$$

일반적으로 분극곡선이 높은 부식전위와 낮은 부식전류밀도 값을 가지면 부식항성이 높음을 의미하는데, Nb 시편은 상대적으로 약 2 배 정도 높은 부식전위(-0.09 V)와 약 3.8 배 정도 낮은 부식전류밀도($3.0 \times 10^{-8} \text{ A cm}^2$) 값을 보이기 때문에 Nb 첨가는 내식성 향상에 크게 기여한다. 식 (2)를 통해 계산된 Nb 미첨가 및 첨가 시편의 분극저항값은 2.65×10^5 및 $1.00 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ 이며 분극저항 값 역시 약 10 배 이상 향상되었다.

한편, 내식성 정량화가 가능한 전기화학적 임피던스 분광법을 통해 얻은 Nyquist 곡선과 등가회로(설명: R_s 는 용액저항, R_{ct} 및 C_{dl} 은 전하이동 저항 및 커패시턴스) 이론을 통한 모델 결과를 Fig. 3(b)에 제시하였으며 다양한 전기화학적 변수값을 Table 2 에 나열하였다. 전체개형을 비교할 때 Nb 첨가 시편은 Nb 미첨가 시편에 비해 직경이 더 큰 반원을 보이고

Table 2 Chemical modeling by equivalent circuit model

Sample	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} ($\text{S.s}^n \text{ cm}^2$)
FSS	2.41	164×10^3	29.00×10^{-6}
Nb-FSS	2.77	676×10^3	20.52×10^{-6}

있기 때문에 진동수 조건에 상관없이 상대적으로 우수한 내식성을 가짐을 재차 확인할 수 있다. Table 2와 같이 Nb 첨가는 R_{cr} 값을 약 4.1 배 정도 증가시켰으며 분극저항 값의 증가와 잘 일치한다.

이와 같은 결과는 Nb 첨가로 인한 Nb 탄화물 형성이 전기화학실험 시 스테인리스강의 부동태 두께 변화 및 치밀한 피막 형성에 기인한다고 사료된다 [2,3]. 더불어 Nb의 첨가는 국부적인 공식의 시작점으로 작용하는 Cr-탄화물 형성으로 인한 Cr-고갈 영역 발생을 억제하여 부식 저항성 향상에 도움이 될 수 있다. 이 뿐만 아니라 첨가된 Nb가 고온 후-열처리 시 탄화물 형태의 stoichiometry 석출물로 존재함으로써 입계 예민화 현상을 막아 내식성 향상에 기여한 것으로 보인다.

하지만, 석출물에 의한 부식성 변화를 관찰하기 위해 장기간 강제 부식 후 부식물(corrosion debris) 관찰과 같은 미세조직학적인 접근이 향후 필요하다.

4. 결 론

본 연구에서는 스테인리스강의 Nb 첨가에 의한 기계적 및 부식 물성에 미치는 영향에 대해 살펴보았다. 후-열처리 조건 제어를 통해 평균 결정립 크기는 20 μm 로 유사하였고 Nb 첨가 시편의 경우 기저조직 내 초미세 NbC 석출물이 관찰되었으며 그들의 분포는 비교적 균일하였다. 기계적 물성과 관련하여, 6% 내외 연신율 감소는 관찰되었지만 Nb 첨가에 의한 고용강화 및 석출경화로 인해 항복 및 인장강도 값은 170 및 200 MPa 정도 크게 향상되었다. 또한, Nb 첨가된 시편의 분극저항값은 첨가되지 않은 경우에 비해 약 10 배 정도 향상되었는데 속도론적인 측면에서 부식 전류밀도값이 약 3.8 배 정도 낮았기 때문이다. 이는 Nb 첨가에 의해 Cr-탄화물 발생이 상대적으로 저감되었으며 이로서 입계 예민화 정도가 감소하였기 때문으로 생각된다. 따라서 Nb 첨가는 스테인리스강의 강도 및 내식성 향상에 기여한다.

따라서 페라이트계 스테인리스강에 있어 Nb 첨가는 Ni을 대체할 수 있는 기술로 생각되며 후-열처리 시 고온(1197 K)을 사용하여 공정 시간을 60 초 내외

수준으로 획기적으로 감소시켰기 때문에 현 수준에서 산업적인 활용이 가능한 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 2021년도 산업통상자원부 재원으로 한국산업기술진흥원(KIAT) ‘산업혁신인재성장지원사업’의 지원을 받아 수행된 연구임(과제번호: P0002019).

REFERENCES

- [1] G. M. Sim, J. C. Ahn, S. C. Hong, K. J. Lee, K. S. Lee, 2005, Effect of Nb precipitate coarsening on the high temperature in Nb, Mater. Sci. Eng. A Vol. 396, No. 1-2 pp. 159-165, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.01.030>
- [2] J. M. Kim, Y. T. Shin, S. H. Lee, J. H. Lee, S. R. Lee, S. H. Kim, H. W. Lee, 2014, A study on microstructure change and pitting corrosion resistance of ferritic stainless steel weldment according to Nb contents, Kor. J. Met. Mater. Vol. 52, No. 12, pp. 995-1002. <http://doi.org/10.3365/KJMM.2014.52.12.995>
- [3] N. D. Nam, J. G. Kim, 2010, Effect of niobium on the corrosion behavior of low alloy steel sulfuric acid solution, Corr. Sci. Vol. 52, No. 10, pp. 3377-3384. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.06.010>
- [4] J. H. Lee, Y. W. Choi, S. K. Jang, S. J. Kim, 2014, Effects of alloy elements on electrochemical characteristics improvement of stainless steel in sea water, J. Kor. Soc. of Mar. Eng. Vol. 38, No. 7, pp. 890-899. <https://doi.org/10.5916/jkosme.2014.38.7.890>
- [5] H. Yan, H. Bi, X. Li, Z. Xu, 2009, Precipitation and mechanical properties of Nb-modified ferritic stainless steel during isothermal aging, Mater. Charact. Vol. 60, No. 3, pp. 204-209. <http://doi.org/10.1016/j.matchar.2008.09.001>
- [6] Y.-K. Hu, W.-M. Mao, 2021, Annealing treatment for improving the mechanical properties of 00Cr18Nb ferritic stainless steel prepared by investment casting, Mater. Res. Exp. Vol. 8, p. 086503. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac18f6>