

텅스텐(W)이 함유된 25 Cr 이상(二相) 스테인리스강의 부식특성에 미치는 475 °C 시효처리의 영향

朴燦鎭 · 金俊植 · 權赫尙

한국과학기술원 재료공학과

Effect of Aging at 475 °C on the Corrosion Properties of 25 Cr Duplex ($\alpha + \gamma$) Stainless Steels Containing Tungsten

Chan-Jin Park, Jun-Sik Kim and Hyuk-Sang Kwon

Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejeon 305-701, Korea

Abstract : Duplex austenitic/ferritic stainless steels are known to undergo '475°C Embrittlement' due to spinodal decomposition in ferrite phase when exposed to temperatures of 300~550°C. Effects of aging at 475°C on the corrosion and mechanical properties of Fe-25Cr-7Ni-0.25N-xMo-yW (x = 0~3, y = 0~6) alloys were investigated by anodic polarization tests in HCl solution, a modified DL-EPR (double-loop electrochemical potentiodynamic reactivation) test and an impact test. Corrosion resistance of the alloys was degraded with aging at 475°C owing to depletion of Cr around α' precipitates where numerous micro pits were formed during anodic polarization. Specially for the over-aged alloys, a second anodic current loop appeared in the passive region during anodic polarization in 1M HCl solution. The current value of the second anodic loop as well as the ratio of the maximum current in reactivation loop to that in anodic loop (i_r / i_a) were found to be an effective measure of the precipitation of α' phase during the aging. However, the degradation in corrosion resistance of the alloys during the aging was retarded with an increase in the ratio of wt% W / wt% Mo of the alloys, suggesting that the W in duplex stainless steels delays the precipitation rate of α' phase due to a slower diffusion rate of W compared with that of Mo. Galvanic corrosion behaviors between austenite and ferrite phases for the aged and the unaged alloys were discussed by AFM (atomic force microscopy) observation. (Received May 27, 1999)

Key words : Duplex stainless steels, 475°C Embrittlement, Cr-rich α' phase, W addition, Mechanical degradation, Localized corrosion resistance, Second anodic current peak, Reactivation current peak, Galvanic corrosion, Local cell.

1. 서 론

이상 스테인리스강은 페라이트 상(α)과 오스테나이트 상(γ)이 약 50 : 50의 부피비로 미세하게 결합되어 있어 기존의 오스테나이트 스테인리스강에 비해 2~3배 이상의 높은 강도와 우수한 내식성을 보이며, 비교적 고가인 니켈(Ni)의 함량을 5~7%로 낮춰 경제적이다^{1,3)}. 특히 염화물 분위기에서 국부부식이나 응력부식에 대한 저항성이 뛰어나 석유화학산업, 펄프-제지산업, 오염방지설비, 발전소 등의 구조용 재료로서 그 수요가 꾸준히 증가하고 있다.

그러나 최근에 개발된 이상 스테인리스강은 내식성 향상을 목적으로 합금내에 Cr과 Mo의 함량을 증가시킴에 따라 250~1050°C의 온도범위에 노출시 σ , χ , Cr₂N 상 등의 이차상의 석출, 페라이트 상의 스피노달 분해에 의한 475°C 취성 등에 민감하게 되고 그로 인한 기계적 성질 및 내식성의 저하를 초래하게 된다⁴⁾. 특히 이상 스테인리스강은 300~550°C 구역에서 열처리한 후에 높은 경도와 낮은 인성을 나타내게 되는데 이러한 현상은 475°C 온도구역에서 취성 경향이 가장 두드러져 보통 '475°C 취성'으로 불리고 있다⁵⁾. 475°C 취성은 일찍이 페라이트 스테인리스강에서 관찰되었으며, 페라이트 상내에서의 스피노달 분해과정으로 Cr

함량이 높은 (약 90 at%) α' 상의 핵생성 및 성장에 따른 결과로 알려져 있다. α' 상은 페라이트 상내에서 전위의 이동도를 감소시키고 미세균열의 생성을 유발시켜 취성파괴를 야기시키며 또한 α' 상 주위에 Cr 고갈 영역을 형성시켜 내식성의 저하를 초래하게 된다^{6,8)}. 그러나 α' 상은 수 nm 크기의 매우 미세한 편석상으로 광학현미경으로 관찰이 불가능하며, 이로 인해 석출정도를 정량적으로 분석하기가 어려운 문제점을 가지고 있다. 따라서 과거의 페라이트 및 이상 스테인리스강의 '475°C 취성'에 관한 연구에는 주로 기계적 시험법들이 사용되었으나, 최근에는 α' 상 석출에 의한 부식특성의 변화를 통해 합금의 취화정도를 평가하려는 노력이 시도되고 있다^{9,11)}.

최근의 연구결과¹²⁻¹³⁾에 따르면 이상 스테인리스강의 성분 원소 중 Mo의 일부를 W으로 대체한 경우, 850°C의 고온에 노출시 시그마상(σ)의 핵생성 및 성장이 지연되어 기존의 Mo 함유 이상 스테인리스강 합금에 비해 고온 내취화성이 향상되는 것으로 나타났다. 그러나 σ 상 석출에 의한 고온 취성현상에 비해 비교적 저온에서 이루어지는 α' 상 석출에 있어 W 첨가효과에 대한 연구는 아직 수행된 바 없다. 확산 지배과정을 거치는 α' 상 석출의 경우에도 W을 첨가함으로써 α' 상 석출을 지연시킬 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 Fe-25Cr-7Ni-0.25N-xMo-yW (x = 0~3, y = 0~6) 합금의 부식특성에 미치는 저온 시효처리와 W 첨가의 영향을 조사하고, 이상 스테인리스강의 475°C 시효처리 시 α' 상의 석출거동을 효과적으로 평가할 수 있는 전기화학적 시험법을 개발하고자 하였다.

2. 실험 방법

합금설계 및 제작

Fe-25Cr-7Ni-0.25N의 기본조성에 PREW (= %Cr+3.3(%Mo+0.5%W)+30%N) 값이 대략 42의 동일한 값을 갖도록 Mo와 W 함량을 각각 3Mo, 2Mo-2W, 1.5Mo-3W, 6W으로 설계한 합금을 진공유도 용해를 통해 제조하였으며 합금의 조성을 표 1에 나타내었다. 본 연구에서는 표 1에 설계한 합금을 Mo와 W 함량을 기준으로 각각 3Mo, 2Mo-2W, 1.5Mo-3W, 그리고 6W 합금으로 명칭하였다. 용해된 합금은 1250°C에서 2시간 동안 균질화 처리 후 열간압연 하였다. 압연된 합금은 석출상 제거를 목적으로 1050°C에서 2시간 동안 가열 후 수냉하여 용체화처리 하였으며 최종적으로 475°C에서 1시간, 10시간, 100시간, 300시간 시효처리 후, 충격시험, 및 전기화학 시험용 시험편으로 가공하였다.

충격시험

475°C에서의 시효처리와 W 첨가가 이상 스테인리스강의 충격인성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 상온에서 사피 충격시험을 수행하였다. 충격시험편은 ASTM E 23의 표준 규격에 맞게 판재의 압연방향과 평행한 방향으로 채취하였고 시편의 V-notch는 판재의 두께 방향으로 가공하였다.

전기화학적 양극분극 시험

시효처리와 W 첨가가 합금의 부식특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 탈기된 80°C의 4 M NaCl 용액과 30°C의 1 M HCl 용액내에서 양극분극시험(anodic polarization test)을 수행하였다. 양극분극시험은 1 L 용량의 멀티네크 플라스크에 작동전극은 시효처리된 이상 스테인리스강 합금을, 대전극으로는 백금전극을 기준 전극은 포화 칼로멜 전극(saturated calomel electrode, SCE)을 장착하여 측정하였다. 시험 전 30분 이상 질소를 불어넣어 용액내에 용존산소를 충분히 제거하였으며 시험 중에도 계속 질소를 주입하며 주었다. 시편을 용액내에 침지 후 공기중에서 형성된 피막을 제거하기 위하여 염화물 용액의 경우 -900 mV_{SCE}, 산성용액의 경우 -600 mV_{SCE}의 전위를 5분 동안 인가하였으며 합금

이 안정된 부식전위(corrosion potential, E_{corr})에 도달할 때까지 유지하였다. 합금이 안정된 부식전위에 도달한 후에는 부식전위로부터 0.5 mV·sec⁻¹의 주사속도로 전위를 인가하면서 그때 시편표면에서 발생하는 전류밀도값을 측정하였으며, 전류값이 1 mA·cm⁻² 이상으로 급격히 증가하는 전위를 피팅전위값(pitting potential, E_{pit})으로 하였다.

DL-EPR 시험 (double-loop electrochemical potentiokinetic reactivation test)

475°C에서 시효처리후 α' 상 석출로 인한 주변의 Cr 고갈 정도를 평가하기 위하여 Schultze 등¹⁴⁾이 제안한 60°C, 0.5 M H₂SO₄ + 0.001 M TA(thioacetamid)의 개량된 용액내에서 EPR 시험을 수행하였다. 이 시험법에서는 기존의 표준 EPR 시험법에서 활성제로 이용된 KSCN 대신 TA를 사용하여 오스테나이트 상과 페라이트 상간의 갈바닉 효과에 의한 페라이트 상의 용해를 최소화하면서 Cr 고갈정도를 비교적 정확히 평가할 수 있도록 하였다. -500 mV_{SCE}~200 mV_{SCE} 까지 1 mV·sec⁻¹의 주사속도로 전위를 인가 후, 같은 속도로 -500 mV_{SCE} 까지 역주사하여 그때 측정되는 활성화 최고전류(activation current, i_a) 대 재활성화 최고전류(reactivation current, i_r)의 비로 Cr 고갈정도를 평가하였다.

AFM(atomic force microscope) 분석

시효처리한 합금을 30°C, 1 M HCl 용액내에서 1시간 동안 침지 후 자연부식상태에서 페라이트 상과 오스테나이트 상간의 갈바닉 부식거동을 AFM(atomic force microscope)을 이용하여 분석하였다. AFM을 이용하여 오스테나이트 상과 페라이트 상을 포함하는 방향으로 선주사(line scan) 후 상계면에서 두 상간의 단차를 측정하였다.

조직 및 상관찰

양극분극 시험 후 시편의 표면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였으며, 양극분극시편의 경우 시험 전 시편 표면을 1 μm 다이아몬드급까지 연마하였다. 475°C에서 시효처리에 의하여 석출된 α' 상은 투과전자현미경(TEM)으로 관찰, 분석하였다. 투과전자현미경 관찰을 위해 시효처리한 시편을 60 μm 까지 기계적으로 연마 후 상온의 5% 피크리산(picric acid) + 95% 아세트산(acetic acid) 용액에서 화학 연마하였으며 메틸알콜(methanol)로 최종 세척하였다.

3. 실험 결과

α' 상 관찰

용체화 처리 후 475°C에서 300시간 시효처리 된 3 Mo 합금을 투과전자현미경(TEM)으로 관찰한 결과를 그림 1에 나타내었다. 그림 1에 따르면 페라이트 상 기지내에 α와 α'으로 스피노달 분해가 일어났음을 보여주는 무수한 점상의 무늬가 나타났으며 상계면이나 입계에서 기타 석출물들은 관찰되지 않았다. 회절무늬 분석결과 α' 상은 BCC(body centered cubic) 구조로 약 2.90 Å의 격자상수를 갖는 것으로

Table 1. Chemical compositions (wt%) of designed duplex stainless steels.

Alloy designation	Cr	Ni	Mo	W	N	Fe
3Mo	24.60	6.60	3.12	-	0.25-0.30	bal.
2Mo-2W	25.01	6.81	2.15	2.10	0.25-0.30	bal.
1.5Mo-3W	24.82	6.79	1.60	3.25	0.25-0.30	bal.
6W	24.34	6.54	-	6.30	0.25-0.30	bal.

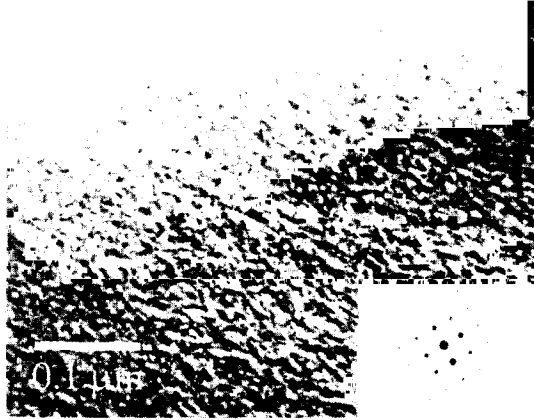


Fig. 1. TEM bright field image and selected area diffraction pattern for [001] zone axis of the ferrite phase of 3Mo alloy aged for 300 hours at 475°C.

로 나타나 페라이트 기지상과 거의 동일한 구조를 갖는 것으로 확인되었다. 따라서 475°C 시효처리 후 이상 스테인리스강의 기계적 성질과 부식특성의 변화는 페라이트 상내에서 α' 상 석출에 따른 결과로 사료된다.

시효처리와 W 첨가가 염화물 분위기에서 합금의 핏팅 부식 저항성에 미치는 영향

이상 스테인리스강의 주요 성분원소인 Mo와 W은 주기율표 상에서 같은 VIB 족에 속해 있어 유사한 물리적 특성을 보이며 스테인리스강의 국부부식 저항성을 향상시키는 원소로 알려져 있다. Okamoto¹⁵⁾는 이상 스테인리스강에서 핏팅부식저항성에 대한 W의 기여도를 Mo의 1/2배로 밝히고 있으며 핏팅부식저항성을 나타내는 척도로 식 (1)과 같이 주요 합금원소의 함으로 이루어진 PREw 값이 널리 쓰이고 있다.

$$PREw = \%Cr + 3.3(\%Mo + 0.5\%W) + 30\%N \quad (1)$$

그런데 최근의 Kim 등의 연구결과¹³⁾에 따르면 동일한 PREw 값을 가지면서 Mo를 일부 W으로 대체한 합금에 대해 NaCl 용액내에서 핏팅전위(pitting potential)와 임계핏팅온도(critical pitting temperature)를 측정할 결과 W의 함량이 증가할수록 이상 스테인리스강의 핏팅전위와 임계핏팅온도가 증가하는 것으로 나타났다. 이는 이상 스테인리스강의 핏팅부식저항성에 미치는 Mo와 W의 상호 상승작용이 있음을 보여주는 결과이다. 그러나 Kim의 연구에서는 Mo에 비해 W 함량이 높은 합금들에 대해서는 실험결과를 충분히 제시하지 못하였다.

따라서 본 연구에서는 이상 스테인리스강의 국부부식저항성에 미치는 475°C 시효처리와 W 첨가효과를 밝히기 위해 이차상을 포함하지 않은 용체화 처리 상태의 이상 스테인리스강의 국부부식 저항성에 미치는 Mo와 W의 영향을 조사하였다. Mo와 W의 함량을 3Mo, 2Mo-2W, 1.5Mo-3W, 6W으로 변화시킨 합금을 탈기된 80°C, 4M NaCl 용액에서 양극분극시험을 수행하였으며, W의 함량에 따른 핏팅전위값을 그림 2에 나타내었다. 그림 2에서 3Mo, 2Mo-

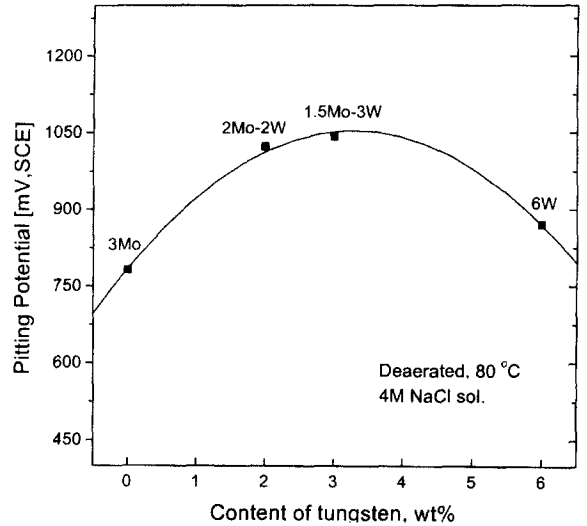


Fig. 2. Pitting potential of designed alloys as a function of W content in deaerated 4M NaCl solution at 80°C.

2W, 1.5Mo-3W으로 Mo와 W의 무게비가 1:2인 점까지 W의 함량이 증가함에 따라 네 합금의 핏팅전위값이 782, 1023, 1043 mV_{SCE}으로 증가하다가 Mo를 W으로 전량 대체한 6W 합금의 경우 핏팅전위값이 다시 871 mV_{SCE}로 떨어져 3Mo 합금과 유사한 핏팅부식저항성을 갖는 것으로 나타났다. 이는 같은 PREw 값을 가짐에도 불구하고 핏팅부식저항성을 향상시키는 Mo와 W 함량을 1:2로 합금하였을 때 (즉, 1.5Mo-3W 합금) 핏팅부식저항성이 최대를 나타내며, Mo나 W 중 한 원소의 비율이 현저히 낮은 경우 (3Mo 혹은 6W 합금)에는 이상 스테인리스강의 핏팅부식저항성이 단순히 식 (1)을 따르는 것으로 사료된다.

이상 스테인리스강의 핏팅부식저항성에 미치는 475°C 시효처리의 영향을 조사하기 위하여 3Mo, 2Mo-2W, 1.5Mo-3W, 6W 합금을 80°C, 4 M NaCl 용액에서 양극분극시험을 수행하였으며, 측정된 핏팅전위값을 그림 3에 나타내었다. 그림 3에 따르면 3Mo, 2Mo-2W 합금은 시효시간이 증가함에 따라 핏팅전위값이 점차적으로 감소하는 경향을 보인 반면에 1.5Mo-3W, 6W 합금은 시효시간에 상관없이 600 mV_{SCE} 이상의 높은 핏팅전위값을 유지하는 것으로 나타났다. 전체적으로 합금의 % W/% Mo의 비가 증가할수록 시효시간에 따른 합금의 핏팅부식 저항성의 감소 경향이 지연되는 것으로 나타났다. 시효시간이 증가함에 따른 핏팅전위값의 감소

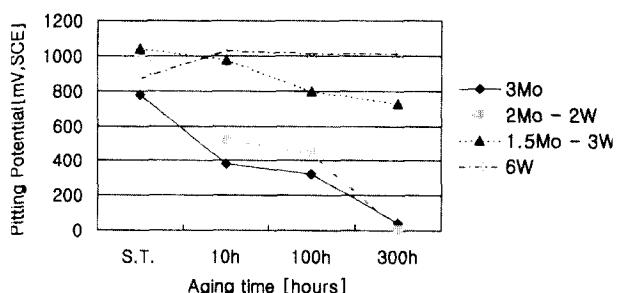


Fig. 3. Effects of aging on the pitting potentials of the designed alloys (3Mo, 2Mo-2W, 1.5Mo-3W, and 6W alloy).

는 페라이트 기지내에 α' 상 석출에 따른, 주위에 Cr 고갈 영역의 형성에 기인하는 것으로 사료된다. Lizlvs 등¹⁶⁾은 18Cr-2Mo-Ti 안정화 페라이트 스테인리스강에 대한 연구에서 475°C에서 시효처리 후 NaCl 용액에서 핏팅전위를 측정 한 결과 시효시간이 증가함에 따라 핏팅전위값이 감소하며, 페라이트 기지내에서 Cr-rich 한 α' 상의 석출이 핏팅부식 저항성이 감소의 원인인 것으로 보고하였다. 아울러 본 연구에서는 이상 스테인리스강에 W를 첨가함으로써 시효시간에 따른 핏팅부식저항성의 감소경향이 지연되는 것으로 나타났으며, 이는 이상 스테인리스에서 W의 첨가가 α' 상의 석출을 지연시키기 때문인 것으로 사료된다.

시효처리가 산성용액에서 합금의 부식특성에 미치는 영향

그림 4는 본 연구에서 제조한 합금의 양극분극거동에 미치는 시효처리의 영향을 보여주고 있다. 시효시간이 100시간, 300시간으로 증가함에 따라 각 합금의 임계전류밀도값(critical current density, i_c)과 부동태 전류밀도값(passive current density, i_p)이 증가하며 이상 스테인리스강의 내식특성이 저하되는 것으로 나타났다. 또한 300시간 시효처리된 시편의 경우 300 mV_{SCE} 부근에서 전류밀도값이 급격히 증가하면서 이차 양극전류피크(second anodic current peak, i_{sc})가 나타났다. 이는 Cr-rich 한 α' 상이 상당부분 석출하여 주위에 Cr 고갈 영역을 광범위하게 형성하였기 때문인

것으로 사료된다. α' 상 주위 Cr 고갈영역에서 전위가 증가함에 따라 비활(active) 원소인 Fe 등이 용해되고 그 결과 표면에 Cr, Ni 등의 귀한(noble) 원소들의 농도가 증가하여 다시 재부동태 되므로 이차 양극루프가 나타나게 된다. 3Mo 합금의 경우 이차 양극전류피크값이 가장 크게 나타났으며, 2Mo-2W, 1.5Mo-3W, 6W으로 갈수록 이차 양극전류 피크값이 줄어드는 것으로 나타나 W 함량이 증가할수록 α' 상의 석출이 지연되는 것으로 사료된다.

300시간 시효처리 후 이차 양극전류피크가 나타나는 원인을 규명하기 위하여 1.5Mo-3W 합금에 대해 30°C, 1 M HCl 용액에서 600 mV_{SCE} 까지 전위를 인가 후, 표면부식상태를 주사전자현미경으로 관찰하여 이를 그림 5에 나타내었다. 그림 5에 따르면 용체화 처리된 시편은 활성화 영역을 거치며 페라이트 상과 오스테나이트 상에서 균일한 부식이 관찰된 반면(그림 5(a)), 300시간 시효처리한 시편의 경우 페라이트 입내에서 심하게 국부부식이 일어났음을 확인하였으며 부식된 정도가 심하지 않은 페라이트 상 부분에서는 수많은 미세피트(micro-pit) 들이 관찰되었다(그림 5(b)).

대부분의 이차상들이 상계면이나 입계등에서 석출하는 것과는 달리 α' 상의 경우 페라이트 상의 스피노달 분해과정 중에 페라이트 입내에 형성되며, 따라서 페라이트 상 입내와 입계 모두 부식에 취약하게 된다. 용체화 처리된 시편의 경우 양극분극시험 중에 먼저 활성화 영역을 거치면서 그림 5

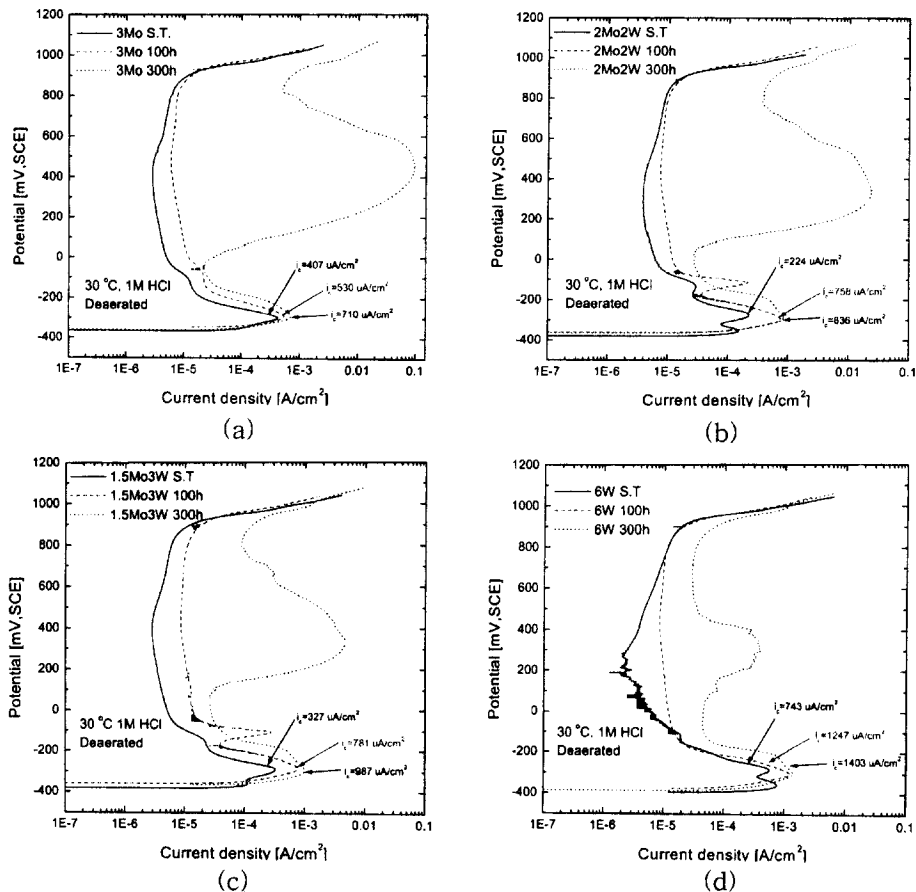


Fig. 4. Anodic polarization responses of (a) 3Mo, (b) 2Mo-2W, (c) 1.5Mo-3W, and (d) 6W alloy in 1M HCl solution at 30°C.

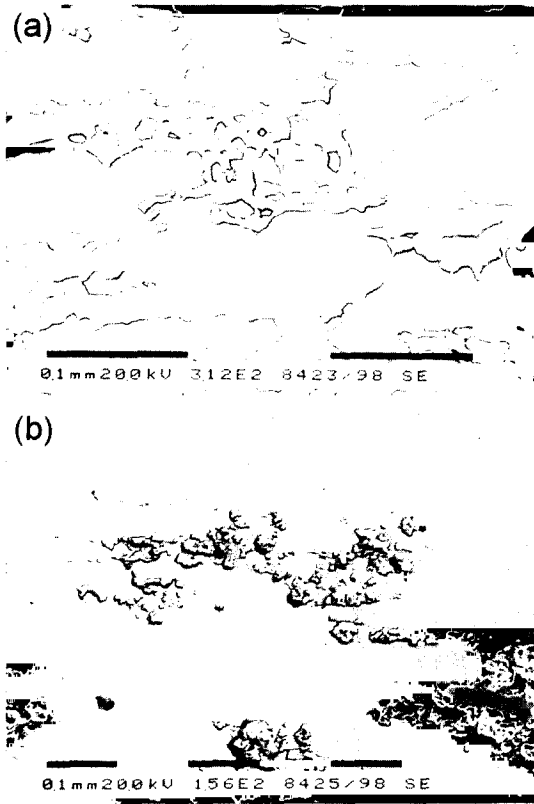


Fig. 5. SEM images for the surfaces of 1.5Mo-3W alloy after anodic polarization tests in 1 M HCl solution at 30°C: (a) solution annealed and (b) aged for 300 hours.

(a)와 같이 페라이트 상과 오스테나이트 상에서 균일부식이 일어난 반면에, 시효처리된 시편의 경우 균일부식이 일어나는 활성화 영역을 지나 300 mV_{SCE} 근처에서 페라이트 입내의 α' 상 주위의 Cr 고갈영역에서 핏팅부식이 발생하게 되고 수많은 미세핏팅들이 성장함에 따라 그림 5(b)와 같이 나타나게 된다.

이상의 결과에서 HCl 용액에서 양극분극시험 결과 300 mV_{SCE} 근방의 전위에서 발생하는 이차 양극전류피크는 페라이트 상내에서 α' 상 석출로 인한 Cr 고갈 부위의 용해반응에 따른 결과이며, W/Mo 비가 증가함에 따른 이차 양극전류피크값의 감소는 W이 α' 상의 석출을 지연시키는 데 따른 결과이다.

시효처리한 합금의 Cr 고갈 정도 평가

475°C 시효처리로 인해 α' 상 주위에 형성되는 Cr 고갈 정도를 평가하기 위하여 60°C, 0.5 M H₂SO₄ + 0.001 M TA(thioacetamid) 용액에서 DL-EPR 시험을 수행하였으며, 1.5Mo-3W 합금에 대해 개량된 EPR 용액에서 DL-EPR 시험한 결과를 그림 6에 제시하였다. 그림 6에 따르면 용체화 처리된 시편의 경우 재활성화 피크가 나타나지 않았으나 300시간 시효처리된 시편의 경우 큰 재활성화 전류피크가 관찰되었다. 그림 6(a)에 경우 역주사시 나타나는 두 군데의 피크 (각각 -324 mV_{SCE}, -362 mV_{SCE})는 각각 수소 환원반응과 금속의 용해반응에 의한 것으로 그림 7과 같이 설명될

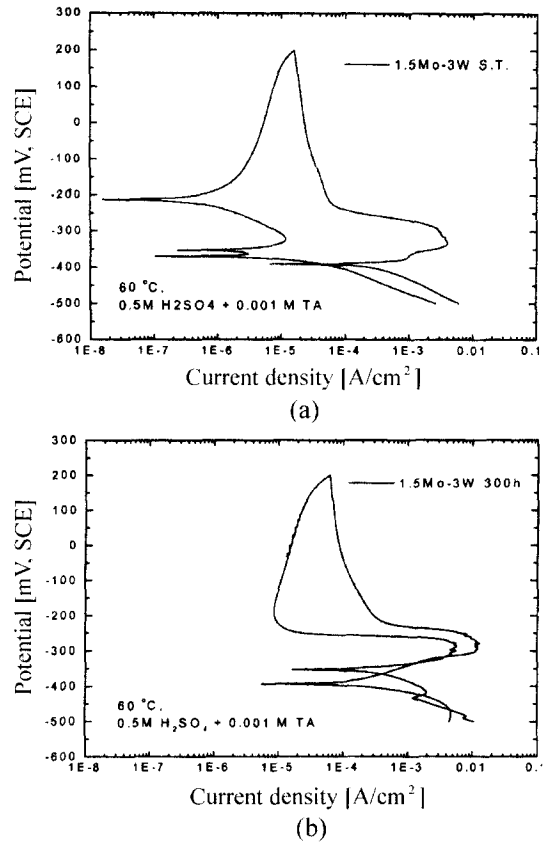


Fig. 6. EPR tests for the 1.5Mo-3W alloy in 0.5 M H₂SO₄+ 0.001 M TA (thioacetamid) solution at 60°C.

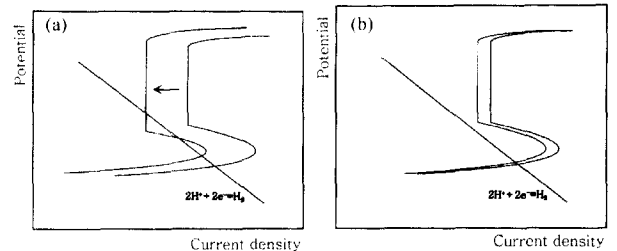


Fig. 7. Schematic of the EPR behaviors for solution annealed and aged sample.

수 있다. 일반적으로 외부에서 측정되는 전류는 금속의 용해반응과 수소환원 반응곡선에 의해 결정되게 되는데, 용체화 처리된 시편의 경우 양방향(positive direction)으로 주사시 활성화 영역을 거치면서 Fe가 용해되어 금속표면에 피막 보호성을 높이는 원소인 Cr, Ni 함량이 높아지게 되고 그 결과 금속의 용해반응곡선을 그림 7(a)와 같이 왼쪽으로 이동하게 되어 수소환원 반응곡선과 3군데에서 교점을 가지게 된다. 따라서 역주사시 곡선의 각 교점에서 겹보기 전류(net current) 값이 0을 나타내게 되어 수소 환원반응피크와 용해반응피크가 나타나게 되며, 재활성화 전류피크는 나타나지 않는다. 반면에 시효처리된 시편의 경우 큰 활성화 전류는 대부분 α' 상에 의한 것으로 활성화 영역을 거침에도 α' 상은 남아있게 된다. 그 결과 역주사시에도 금속의 용해곡선의 개형을 거의 변화시키지 않아 역주사시 큰 재활성화

전류값을 나타내게 된다.

Ishikawa⁹⁾ 등은 25 Cr 기지 이상 스테인리스강을 0.5 M H₂SO₄ + 0.01 M KSCN 용액에서 DL-EPR 시험을 수행한 결과 시효시간이 증가할수록 재활성화 전류값이 증가하는 경향을 나타냈다고 보고하였다. 또한 주사 진동 전극 기법 (scanning vibrating electrode technique, SVET)을 이용하여 반경 20 μm 이상의 페라이트 영역에 대해 선별적으로 EPR 시험을 수행한 결과, 오스테나이트 상의 경우 하나의 활성화 전류피크가 나타나는 반면에 페라이트 상에서는 여러 개의 재활성화 전류피크가 나타났다고 보고하였으며, 이는 시효처리된 페라이트 상에서 Cr-rich 한 상과 Fe-rich 한 상으로 스피노달 분해에 따른 결과라고 밝히고 있다.

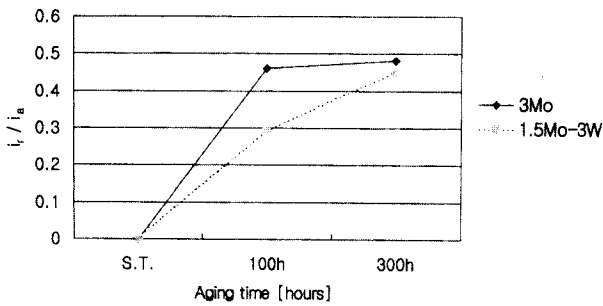


Fig. 8. Reactivation/activation current peak ratio (i_r/i_a) for 3Mo and 1.5Mo-3W alloy with aging at 475°C in modified DL-EPR tests.

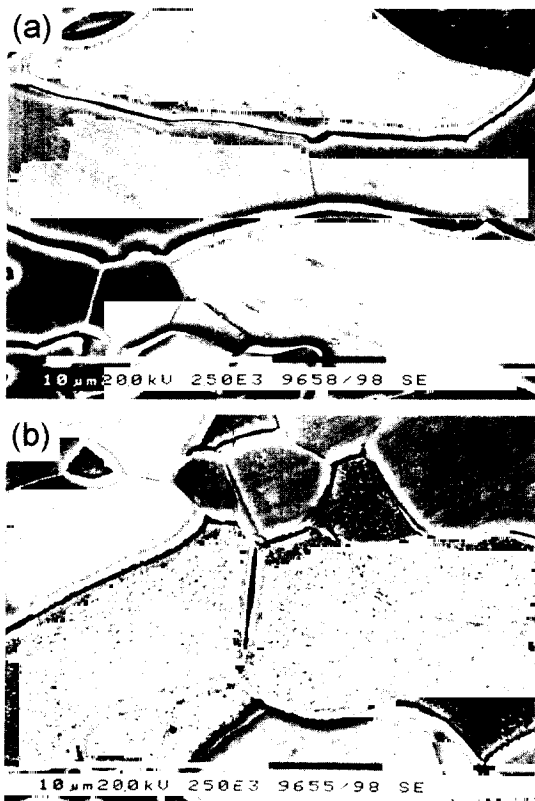


Fig. 9. Surface morphologies of 1.5Mo-3W alloy after DL-EPR tests; (a) solution annealed and (b) aged for 100 hours.

3Mo 합금과 1.5Mo-3W 합금의 시효시간에 따른 Cr 고갈정도 변화경향을 그림 8에 나타내었다. 실험결과 100시간 시효처리된 3Mo 합금의 경우 1.5Mo-3W 합금에 비해 I_r/I_a 비가 큰 것으로 나타나 Cr 고갈정도가 더 심한 것으로 확인되었다. Cr 고갈 영역의 형성은 Cr-rich 한 α' 상 석출에 따른 결과이며, 따라서 이 그림은 Mo만 함유된 기존의 25 Cr 기지 3Mo 합금에 비해 W을 첨가한 1.5Mo-3W 합금에서 α' 상 석출이 느리게 일어남을 보여준다. 그림 9에서는 각각 용체화 처리한 그리고 300시간 시효처리한 1.5Mo-3W 합금을 DL-EPR 시험법으로 에칭한 후 나타난 미세조직상의 변화를 보여주고 있다. 용체화 처리한 시편의 경우 시편 곳곳에서 불순물에 의한 것으로 보이는 미세한 핏트들이 몇 군데서 발견되었을 뿐 오스테나이트 상과 페라이트 상 모두 매끈한 표면상태를 보인 반면에, 시효처리한 시편의 경우 페라이트 입내에 수많은 미세한 핏트들이 고르게 분포하고 있음을 확인하였다. EPR 시험에 의해 용해된 페라이트 상내의 영역들은 스피노달 분해 과정에서 α' 상 주변에 형성된 Cr 고갈영역으로 475°C에서 시효처리 후 EPR 시험결과 재활성화 전류피크가 발생한 원인이 페라이트 상내에서 α' 상 석출에 의한 것임을 확인시켜 주는 결과이다.

시효처리가 합금의 충격인성에 미치는 영향

3Mo와 1.5Mo-3W 합금을 475°C에서 1시간, 10시간, 100시간, 300시간 시효처리 후 상온에서 샤피-충격시험 한 결과를 그림 10에 나타내었다. 그림 10에 따르면 시효시간이 증가함에 따라 합금의 충격인성이 저하되는 것으로 나타났으며, 300시간 시효처리 후에도 1.5Mo-3W 합금이 3Mo 합금에 비해 높은 충격인성값을 유지하고 있는 것으로 확인되었다. 이는 앞서 수행된 전기화학적 시험결과와 일치하는 결과이며, HCl 용액 내에서 양극분극시험에서 측정된 이차 양극전류피크와 EPR 시험에서의 i_r/i_a 등의 측정을 통해 합금의 취화정도를 효과적으로 평가할 수 있는 것으로 사료된다.

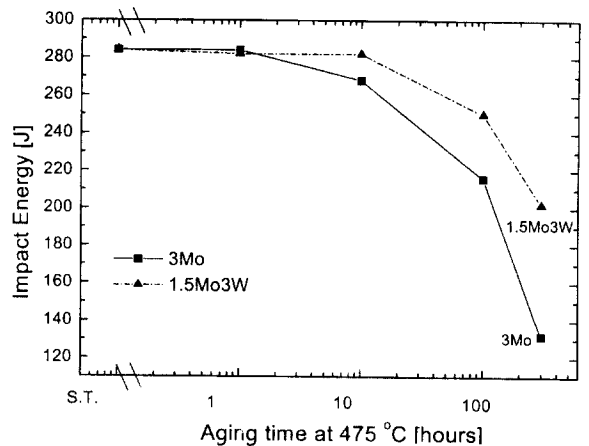


Fig. 10. Effect of aging at 475°C on the charpy-impact toughness of the designed alloys; 3Mo, 2Mo-2W, 1.5Mo-3W, and 6W.

오스테나이트 상과 페라이트 상간의 갈바니 부식거동에 미치는 시효처리와 W 첨가효과

갈바니 부식이란 두 개의 다른 금속이 전기적으로 연결된 상태에서 용액중에 침지되어 있을 때 더 비한(active)한 금속이 우선적으로 부식되고 귀한(noble) 금속은 상대적으로 보호받는 현상이다. 이상 스테인리스강은 오스테나이트 상과 페라이트 상의 이상(two phase)으로 이루어져 있어 산성용액에 침지하였을 때 오스테나이트 상은 거의 부식되지 않은 반면에 페라이트 상이 선택적으로 용해하게 된다¹⁷⁾. 시효처리를 수행하지 않은 시편과 100시간, 300시간 시효처리한 시편을 외부에서 전위를 인가하지 않은 상태에서 30°C, 1 M HCl 용액에 1시간 동안 침지 후, AFM(atomic force microscope)을 이용하여 오스테나이트 상과 페라이트 상간의 높이를 측정하였다. 그리고 오스테나이트 상의 높이를 기준

Table 2. Dissolution depth of ferrite grain relative to that of neighboring austenite grain for both 3Mo and 1.5Mo-3W alloys with aging at 475°C.

Aging time	0 h	100 h	300 h
3Mo	6783	320	186
1.5Mo-3W	5506	802	436

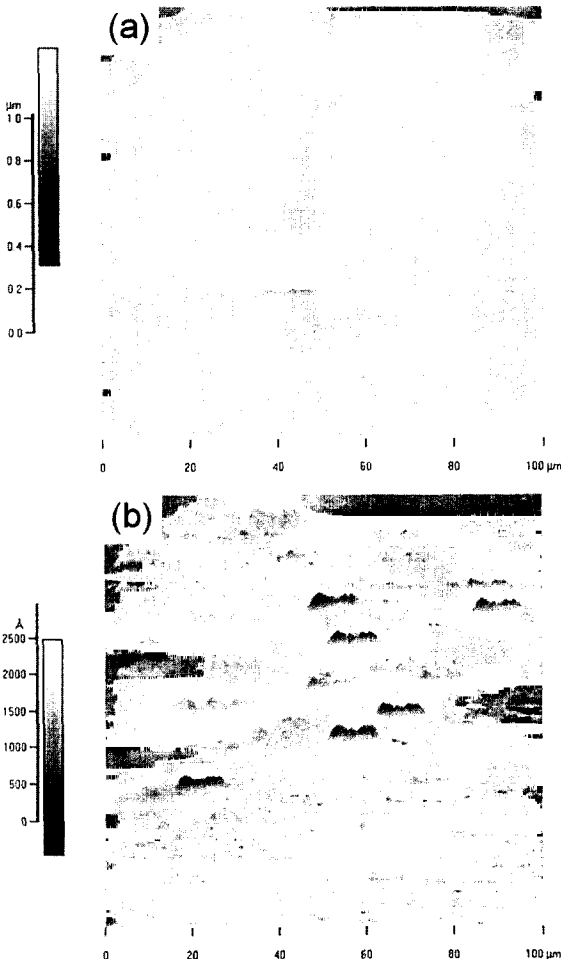


Fig. 11. AFM images of 1.5Mo-3W alloy after immersion tests in HCl solution.

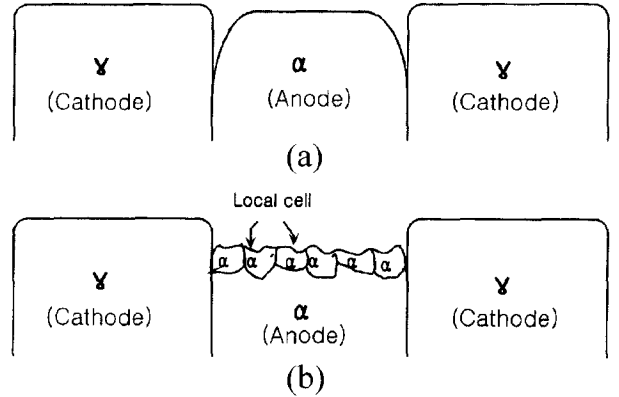


Fig. 12. Schematic of galvanic corrosion behaviors of solution annealed and aged sample.

으로 페라이트 상의 용해깊이를 조사하였으며 그 결과를 표 2에 나타내었다. 측정결과 오스테나이트 상의 높이를 기준으로 시효시간이 증가함에 따라 페라이트 상의 용해깊이가 감소하는 것으로 나타났다. 특히 초기 용체화 처리 상태의 시편과 시효처리된 시편의 경우 두 상간의 단차에 큰 차이를 보여 두 경우에 있어 부식형태의 변화가 일어났음을 짐작할 수 있다. 합금간에는 시효시간이 증가함에 따라 1.5Mo-3W 합금이 3Mo 합금에 비해 큰 단차를 보이는 것으로 나타났다. 그림 11에서는 1.5Mo-3W 합금의 용체화 처리된 시편과 300시간 시효처리된 시편의 AFM 이미지를 보여주고 있다. 용체화 처리된 시편의 경우엔 페라이트/오스테나이트 상계면에서 페라이트 상의 부식이 일어난 반면에 300시간 시효처리된 시편의 경우 페라이트 상의 전체적인 균일부식이 관찰되었다.

이상의 결과들을 그림 12에서 도식적으로 설명하였다. 용체화 처리된 시편의 경우 오스테나이트 상과 페라이트 상간에 갈바니 부식이 일어나게 되고, 용액의 흐름이나 이온, 전자의 이동이 크지 않은 상황에서 상계면 부근의 페라이트 상의 용해가 일어나게 된다. 반면에 시효처리된 시편의 경우 오스테나이트 상과 페라이트 상간의 갈바니 부식과 더불어 페라이트 입내에 Cr-rich α' 상 영역과 주위에 Fe-rich 영역간에 수 nm 정도 크기의 수많은 지역셀(local cell)들을 구성하게 되어 전체적으로 페라이트 상에서 균일한 부식이 일어나게 된다. 이와 같은 갈바니 부식거동의 차이로 인해 표 2의 결과처럼 용체화 처리된 시편의 경우에는 상계면 부근에서 좁은 영역에 걸쳐 큰 단차를 보이는 반면, 시효시간이 증가함에 따라 페라이트 상의 전체에 걸쳐 균일한 부식이 일어나게 되므로 두 상간의 단차가 점차 줄어들게 된다. 즉 페라이트 상에서 균일한 부식이 일어날수록 오스테나이트 상과 페라이트 상의 단차는 감소한다. 시효처리한 시편의 경우 오스테나이트 상에 대한 페라이트 상의 단차가 클수록 α' 상 석출에 대한 저항성이 크다고 볼 수 있으며, Mo이 W으로 일부 치환된 1.5Mo-3W 합금이 3Mo 합금에 비해 α' 상 석출을 지연시키는 것으로 나타났다.

4. 고 찰

이상 스테인리스강을 475°C 온도에서 시효처리시 페라이

트 입내에서 Cr-rich 상인 α' 상의 석출로 인해 기계적 성질과 내식성이 저하되는 것으로 나타났다. 이는 Cr을 많이 포함하는 α' 상의 석출로 인해 페라이트 상의 미세경도가 증가하게 되고 인성이 저하되며 α' 상 주위에 미세한 Cr 고갈영역을 형성시켜 합금의 내식성을 저하시키는데 따른 결과이다. 페라이트 상에서 α' 상의 형성은 스피노달 분해 과정에 의한 것으로 알려져 있다. 스피노달 분해는 일반적으로 핵생성에 필요한 에너지 장벽이 필요없는 변태과정이다. 스피노달 반응이 일어나는 온도구역에서 시효처리시 자유에너지를 낮추는 쪽으로 조성의 작은 유동(compositional fluctuation)에 의해 Cr-rich 상과 Fe-rich 상으로 상분리가 일어나게 된다. 이러한 과정들은 그림 13¹⁸⁾과 같이 조성구배의 반대방향으로 역확산(up-hill diffusion)을 수반하게 되며 평형조성에 도달할 때까지 반응이 진행되게 된다. 시효처리시 초기 기계적 성질의 변화는 이와 같은 조성적 유동현상 때문인 것으로 알려져 있다.

Mo와 W은 모두 475°C 취성을 촉진시키는 원소로 알려

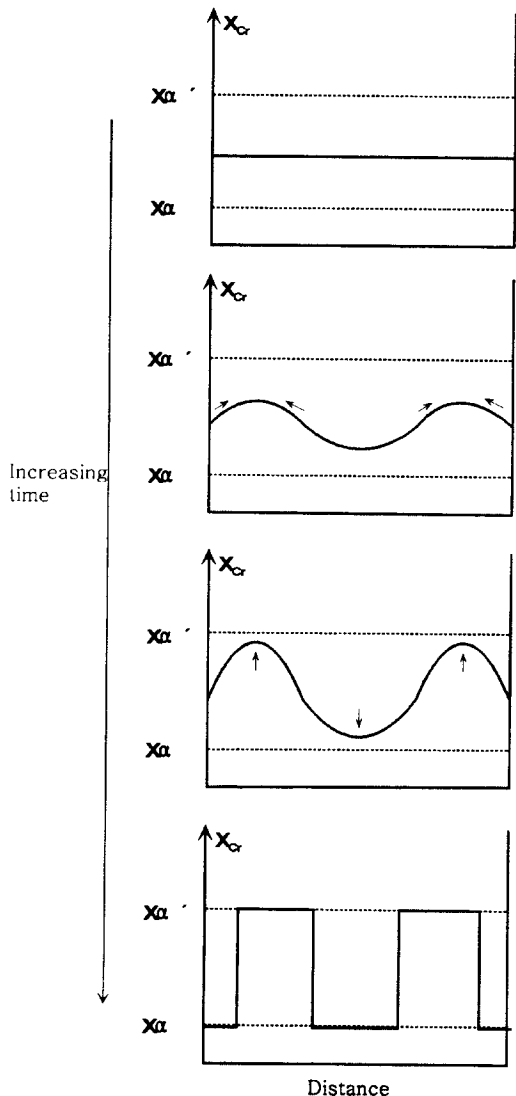


Fig. 13. Schematic composition profiles at increasing time in an alloy quenched into the spinodal region.

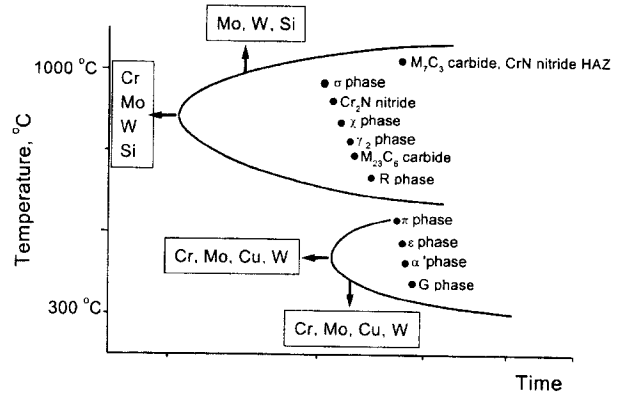


Fig. 14. Typical precipitates which may occur in duplex stainless steels.

져 있으며 그림 14¹⁹⁾와 같이 α' 상에 대한 C-곡선을 왼쪽과 아래쪽으로 이동시키는 역할을 한다. 그런데 W은 Mo에 비해 원자량이 두배 이상 큰 원소이며, 따라서 W이 첨가된 합금에서는 Mo 만 첨가된 합금에 비해 α' 상의 석출 및 조대화 과정중에 필요한 확산과정이 지연된다. 이는 W 첨가 합금의 C-곡선을 기존의 3Mo 합금에 비해 오른쪽으로 이동시키는 결과를 가져오게 된다. 또한 확산이 느린 W이 첨가된 합금에서는 스피노달 분해과정을 진행시키기 위한 초기 조성변화의 과장, 즉 초기 조성의 유동이 나타날 때 α' 상 핵간의 거리가 최소화되려는 경향이 나타나게 되고, 따라서 Mo 만 첨가된 합금에 비해 큰 과냉도(undercooling)를 초래하게 된다. 따라서 W이 첨가된 합금은 기존의 3Mo 합금에 비해 C-곡선이 오른쪽으로 이동된 상태에서 아래쪽에 위치하게 된다. 이와 같은 이유로 Mo를 W으로 대체한 합금은 3Mo 합금에 비해 우수한 내취화성을 가지는 것으로 사료된다. 그러나 본 연구에서는 475°C 보다 다소 높거나 낮은 온도에서 네 합금을 비교할 수 있는 근거를 제시하지는 못하였으며 위와 같은 이론을 뒷받침하기 위해서는 이에 대한 추후연구가 필요하다.

5. 결론

같은 PREw (= 42.4) 값을 갖는 Fe-25Cr-7Ni-0.25N-xMo-yW (3Mo, 2Mo-2W, 1.5Mo-3W, 6W) 합금을 475°C에서 시효처리 후 기계적 성질시험, 부식시험, 조직관찰을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 475°C에서 시효처리한 네 합금에 대해 염화물 용액에서 국부부식저항성을 측정할 결과, 시효시간이 길어짐에 따라 합금의 핏팅부식저항성이 감소하는 것으로 나타났으며, 합금내에 W의 함량이 증가할수록 핏팅부식 저항성 감소는 지연되었다.

2. 설계된 합금에 대해 산성용액에서 양극분극시험을 수행한 결과, 시효시간에 따라 임계전류밀도값과 부동태 전류밀도값이 증가하는 것으로 나타났으며, 특히 300시간 시효처리된 시편의 경우 Cr-rich 한 α' 상 석출에 따라 이차 양극전류피크가 관찰되었다. 이차 양극전류피크의 크기는 W/Mo

(wt% / wt%)의 비가 증가할수록 감소하는 것으로 나타나 W의 첨가로 α' 상의 석출이 지연되는 것으로 사료된다.

3. DL-EPR 시험결과, 시효처리된 시편의 경우 재활성화 전류피크가 나타났으며, α' 상 주위에 Cr 고갈영역이 형성되는 것으로 확인되었다. 1.5Mo-3W 합금의 경우 100시간 시효처리 후 3Mo 합금에 비해 작은 활성화 전류값을 보여 α' 상 석출에 대한 저항성이 보다 우수한 것으로 나타났다.

4. 산성용액에서 침지 후 AFM(atomic force microscope) 분석한 결과, 용체화 처리된 시편의 경우 오스테나이트 상과 페라이트 상간의 갈바니 부식효과에 의해 상계면 부근의 페라이트 상의 용해가 일어나는 반면에 시효처리된 합금은 두 상간의 갈바니 부식과 더불어 페라이트 입내에 Cr-rich α' 상과 주위의 Fe-rich 영역간에 수많은 local cell 들을 구성하는 것으로 나타났다.

5. EPR 시험을 수행 후 시효처리된 합금의 표면조직을 관찰한 결과, 페라이트 상내에 고르게 분포되어 있는 Cr 고갈영역을 확인하였으며, 투과전자현미경을 통한 조사에서는 페라이트 입내에 석출된 무수한 점상무늬를 나타내는 α' 상을 관찰할 수 있었다.

6. 시효시간이 증가함에 따라 α' 상 석출로 인하여 이상 스테인리스강의 충격인성이 저하되는 것으로 나타나 전기화학적 시험결과와 일치하는 경향을 보였으며, 전기화학적 시험결과가 이상 스테인리스강의 취화정도를 잘 반영하는 것으로 사료된다.

REFERENCES

1. S. Bernhardsson : Proc. Conf. 'Duplex Stainless Steels 91',

- (1991) 185
 2. S. Karlsson : Proc. Conf. 'Stainless Steels 84', (1985) 438
 3. R. Kiesseling and S. Bernhardsson : Proc. Conf. 'Duplex Stainless Steels 91', (1991) 605
 4. J. O. Nilsson : Mat. Sci. & Tech., **8** (1992) 685
 5. I. Von Hagen and M. Keller : J. of Met. (1989) 325
 6. R. N. Wright : "Toughness of Ferritic Stainless Steels", ASTM STP 706, ed. R.A. Rula, 2
 7. N. Sridhar, J. Kolts and L. H. Flashe : J. of Met., March (1983) 31
 8. M. J. Marcinkowski, R. M. Fisher and A. Szirmae : Trans. AIME 230 (1964) 676
 9. X. C. Jiang, T. Yoshimura, and Y. Ishikawa : J. of Electrochem. Soc. **139** (1992) 1001
 10. Y. S. Yi, T. Shoji : J. of Nuclear Mat., **231** (1996) 20
 11. J. S. Kim, J. S. Park and Y. K. Yoon : J. Kor. Inst. Met & Mater., **33** (1995) 1026
 12. B. W. Oh, J. I. Kim, S. W. Jeong, H. S. Kwon, S. H. Hong and Y. G. Kim : 'Proceedings of 1st European Stainless Steel Conference', **3** (1993) 59
 13. J. S. Kim and H. S. Kwon : Corrosion, **55** (1999) 512
 14. S. Shultze, J. G. Ilnner, K. Eick, P. Veit, and I. Garz : 'Duplex Stainless Steels 97', (1997) 639
 15. H. Okamoto : Proc. Conf. 'Application of Stainless Steels 92', **1** (1992) 1251
 16. E. A. Lizlovs and A. P. Bond : J. of Electrochem. Soc., May; (1975) 589
 17. E. Symniotis : Corrosion 46 (1990) 2
 18. D. A. Porter and K. E. Easterling : "Phase transformations in metals and alloys", Champman & Hall (1991) 308
 19. J. Charlse : Proc. Conf. 'Duplex Stainless Steels 91', (1991) 3