

합금원소(W, Mo)가 이상 ($\alpha+\gamma$) 스테인리스강의 국부 부식과 시그마상 (σ) 형성에 미치는 영향

김 준 식 · 박 찬 진 · 권 혁 상

한국과학기술원 재료공학과

Effects of Alloying Elements (W, Mo) on the Localized Corrosion and Formation of Sigma (σ) Phase of Duplex Stainless Steels

Joon-Shick Kim, Chan-Jin Park and Hyuk-Sang Kwon

Department of Materials Science and Engineering

Korea Advanced Institute of Science and Technology

Effects of tungsten addition on the corrosion and formation kinetics of second phases of 25Cr-7Ni-xMo-yW-0.25N ($x=1.5\sim 3$, $y=0\sim 3$) were investigated by mechanical and electrochemical methods. For the designed alloys, the resistance to pitting and stress corrosion increased as the W/Mo (wt%/wt%) ratio increased. During aging at 850°C, the alloys were rapidly embrittled by the precipitation of σ phase with the rate of embrittlement being delayed significantly with an increase in W content. Among the designed alloys, the alloy containing 3W-1.5Mo exhibited the highest resistance to pitting and stress corrosion in the solution annealed condition, and also the highest resistance to the embrittlement induced by aging at 850°C. The degree of degradation in the corrosion and mechanical properties of the alloys during aging was closely associated with the amount of σ precipitates. Tungsten retarded the nucleation and growth of the σ phase during aging, thereby delaying the degradation in corrosion and mechanical properties of the alloys. The retardation of the precipitation of σ phase by W during aging is due to its inherently slower diffusion rate compared with that of Mo. Furthermore, W in the alloys caused a preferential precipitation of the chi (χ) phase along the grain boundaries, and hence inhibited the nucleation and growth of the phase by depleting the W and Mo around the χ precipitates.

Keywords : duplex stainless steels, tungsten, molybdenum, pitting resistance equivalent, embrittlement, sigma phase, chi phase.

1. 서 론

이상 스테인리스강은 우수한 가공성을 제공하는 오스테나이트 (γ)상과 우수한 내식성을 제공하는

페라이트 (α)상이 약 50:50으로 매우 미세하게 결합된 구조를 가지고 있다. 따라서, 기존의 오스테나이트 스테인리스강에 비해 강도가 2~3배 가량 높고, 염화물 분위기에서 용력 부식 저항성이

우수하며, 공식(pitting corrosion)과 틈 부식(crevice corrosion)에 대한 저항성이 매우 뛰어나다. 또한, 비교적 고가인 Ni의 함량이 일반 오스테나이트 스테인리스강의 약 1/2 정도이므로, 경제적이다. 이상 스테인리스강은 우수한 내식성과 고 강도가 함께 요구되는 용도에 가장 적합한 소재로 평가되어, 제지 산업, 해양, 화학 공정, 농업, 정유, 발전 산업 등의 구조재 및 파이프 재료로 사용되며, 최근에는 인체용 재료로 의료산업에 사용되는 등 다양한 분야에 쓰이고 있다.

일반적인 이상 스테인리스강의 합금조성은 22~25% Cr, 5~7% Ni, 3~4% Mo, 그리고 0.15~0.35% N으로 구성되어 있다. 이중 합금 원소 Mo는 염화물 분위기의 수용액에서 공식 및 용력 부식 저항성을 크게 향상시키는 것으로 알려져 있다.^{1,2)} 그러나, 합금에 첨가되는 Mo의 양이 증가하면, 600~900℃의 고온에서 노출 시 합금 내에서 시그마(σ)나 카이(χ)와 같은 취약한 2차상의 형성이 촉진된다.^{3,4)} 특히, σ 상은 Cr과 Mo 함량이 높은 BCT (body centered tetragonal) 구조의 금속간 화합물⁴⁻⁶⁾로서 이상 스테인리스강에서 발생하는 2차상들 중에서도 가장 많은 부피를 차지하고 합금을 취화시키기 때문에^{4,7)} 가장 해로운 상으로 알려져 있다. χ 상은 MnS 구조를 가지는 금속간 화합물^{5,8)}로 알려져 있다. 그런데, χ 상은 종종 합금 내에서 σ 상과 함께 존재하기 때문에, 기계적 성질 및 내식성에 미치는 χ 상의 영향을 σ 상의 영향과 따로 분리해 내기는 어렵다.

이상 스테인리스강은 조직 내에서 약 1% 부피의 매우 적은 양의 σ 상만 형성되어도 충격 인성과 내식성이 크게 저하되는 것으로 알려져 있다. 그러므로, 특히 두꺼운 파이프나 직경이 큰 봉재를 생산하는 경우, 고온에서 냉각 시 상대적으로 냉각 속도가 느린 내부에서 시그마 상이 석출할 수 있기 때문에 문제가 된다. 뿐만 아니라, σ 상은 Cr과 Mo의 농도가 높아 석출 시 그 주위의 Cr과 Mo를 고갈시켜 내식성의 저하를 가져온다. 그러므로, 이상 스테인리스강을 적절히 활용하기 위해서는 이와 같은 시그마상의 형성 속도를 제어하는 것은 매우 중요하다.^{9,10,11)} 최근에 22 Cr 및 25 Cr 이상

스테인리스강에 대해 합금 원소중의 Mo을 일부 W으로 치환함으로써 시그마 상의 형성속도를 상당히 지연시킬 수 있으며, 또한 내식성도 향상시킬 수 있다는 결과들이 보고된 바 있다.^{12,13)} 그러나 과거의 연구에서는 이상 스테인리스강의 국부부식 저항성의 척도로 널리 이용되는 PRE(= $\%Cr+3.3(\%Mo+0.5\%W)+30\%N$) 값이 서로 다른 합금들을 비교함으로써, W/Mo(wt%/wt%) 비율의 변화에 따른 이차상 석출속도의 변화를 체계적으로 다루지는 못하였다.

본 연구에서는 같은 PRE값을 가지는 합금을 비교함으로써, 기본적으로 유사한 내식성을 갖는 이상 스테인리스강 합금의 국부부식 및 이차상 형성 속도에 미치는 W 첨가의 영향에 대해 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 합금 제작

본 시험에 사용된 3종류의 이상 스테인리스강들은 모두 PRE (= $\%Cr+3.3(\%Mo+0.5\%W)+30\%N$) 값이 약 42로 동일한 값을 갖도록 설계되었는데, 기본조성을 Fe-25Cr-7Ni-xMo-yW-0.25N($x+1/2y=3$)으로 하여, Mo와 W 함량을 3Mo, 3W-1.5Mo, 2Mo-2W으로 변화시켰다. 진공유도용해법으로 제조한 25 kg 주괴(ingot)로부터, 1250℃에서 균질화 처리 후 열간 압연 및 냉간 압연을 거쳐 판재로 제조되었는데, 열연재는 12 mm, 냉연재는 3 mm를 최종 두께로 하였다. 이렇게 제조된 합금의 조성을 Table 1에 나타내었다.

이하에서는, 각 합금을 그 조성에 따라 3Mo, 3W-1.5Mo 그리고 2W-2Mo로 명명한다. 모든 합금들은 1050℃에서 2시간 용체화 처리하였으며, 시효처리가 합금의 여러 가지 특성에 미치는 영향을 평가하기 위해 850℃에서 각각 30분, 1시간 그리고 10시간 시효처리 하였다.

2.2 양극 분극 및 임계 공식 온도 측정 시험

W의 첨가가 합금의 공식(pitting corrosion) 저항성에 미치는 영향을 평가하기 위해 3Mo, 3W-1.5Mo 그리고 2W-2Mo 각 합금에 대해 탈기된

Table 1. Chemical compositions of duplex stainless steels(wt%) and those of austenite and ferrite phases which involved in each of the duplex stainless steel

Name	Cr	Ni	Mo	W	N	Fe	PRE
3 Mo	overall	25.26	6.39	2.72	0	0.232	bal. 41.2
	α	26.77	4.93	3.43	-	-	bal.
	γ	23.27	8.25	2.36	-	-	bal.
3W-1.5Mo	overall	25.29	6.89	1.55	2.86	0.260	bal. 42.9
	α	26.95	4.72	2.15	3.98	-	bal.
	γ	23.46	8.47	1.20	2.21	-	bal.
2W-2Mo	overall	25.70	7.00	1.94	2.05	0.251	bal. 43
	α	26.88	4.93	2.80	2.65	-	bal.
	γ	23.10	8.73	1.65	1.85	-	bal.

(deaerated) 4M NaCl 용액에서 양극 분극시험 및 임계 공식 전위 측정을 수행하였다. 양극 분극시험은 공식 저항성을 정량적으로 빠르게 실험할 수 있는 전기 화학적 측정 방법이며, 양극 분극 곡선으로부터 공식이 일어나는 전위(pitting potential, E_p)를 측정하여 각 합금에 대한 공식 저항성을 평가한다. 임계 공식 온도(critical pitting temperature, CPT)¹⁴⁻¹⁶는 공식이 형성되는 최저 온도로 정의되며, 최근에 이상 스테인리스강의 공식 저항성을 평가하는데 있어 선호되고 있는 값이다.

각 시험은 ASTM G5에 명시된 1L 용량의 멀티넥 플라스크(multineck flask)에 작동전극(working electrode)을 각 시편으로 하고, 대전극(counter electrode)으로는 백금전극을 그리고 기준전극(reference electrode)으로는 포화 칼로멜 전극을 설치하여 수행하였다.¹⁷⁾

양극 분극 시험을 위해 포텐시오스탯(potentiostat)을 이용하여, 탈기한 80 °C, 4M NaCl 용액에서 0.5 mV/s의 속도로 전위를 주사하였으며, 전류가 갑자기 증가하기 시작하는 전위를 공식 전위로 하였다. CPT를 측정하기 위해 시편을 40 °C의 탈기한 4M NaCl 용액에 침지 후, 600 mV까지 1 mV/s의 속도로 전위를 증가시켰다. 그 다음, 인가 전위를 600 mV로 유지하면서 자체 제작한 온도 제어기를 이용하여 온도를 0.5 °C/min의 주사속도로 증가시켜 주면서 온도에 따른 전류를 측정하였으며 전류가 갑자기 증가하는 온도를 CPT로 정하였다.

CPT 측정 시험은 동일한 시편에 대해 적어도 4번 이상 수행하였다.

2.3 저속 변형 속도 시험(SSRT, slow strain rate test)

이상 스테인리스강에서 용력 부식 저항성에 미치는 W 첨가의 영향을 평가하기 위해 저속 변형 속도 시험(SSRT)을 실시하였다. 시편을 용액 중에서 일정한 속도로 인장한 후, 용액 중에서의 파괴 변형률을 공기 중에서의 파괴변형률로 나눈 파괴 변형비($\epsilon_{sol}/\epsilon_{air}$)로 용력 부식 민감도를 평가하였다. SSRT는 다른 용력 부식 시험에 비해 비교적 짧은 시간에 용력 부식 저항성을 평가할 수 있으며, 특히 정량적인 데이터를 얻을 수 있는 장점을 가지고 있는 시험방법이다.¹⁸ 일정변형속도 시험기(CERT, constant extension rate tester)를 이용하여 35 %와 42 % 비등 MgCl₂용액에서 $2.4 \times 10^{-6} s^{-1}$ 의 변형속도로 SSRT를 수행하였다.

2.4 충격 시험 및 인장 시험

이상 스테인리스강에 대해 W 첨가 및 시효 처리가 인성 및 인장 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해, 용체화 처리한 시편 및 850 °C에서 30분, 1시간, 10시간 시효 처리한 시편에 대해 상온에서 샤피 V-노치 충격 시험(Charpy V-notch impact test)과 인장 시험을 실시하였다. 표준 충격 시편은 12 mm 두께의 열연 시편으로부터 제조하였으며, 인장 시편은 3mm의 냉연 판재를 길이 방향이 압연 방향과 수평이 되도록 절단한 후, 인장부가 길이 25 mm, 폭 6.35 mm가 되도록 제작하였다.

2.5 미세 조직 관찰 및 상 분석

시효 처리된 시편에 대한 σ 나 χ 상과 같은 2차 상의 석출 거동을 XRD(X-ray diffraction), SEM(scanning electron microscope) 그리고 BS-SEM(back scattered scanning electron microscope)으로 관찰하였다. XRD 시험은 모노크로메터(monochromator)가 장착된 Cu K α 방사(radiation)를 사용하여, 35~85°범위에서 4°/min의 주사 속도로 측정하였다. SEM을 이용하여 σ 상의 석출거동을

관찰을 위해, 각 시편을 1 μm 다이아몬드 급까지 연마한 후 10g KOH/100ml H₂O의 용액에서 DC 5V 하에서 10~30초 간 전해 에칭하였다. σ 상과 χ 상의 석출 거동을 구분하여 관찰하기 위하여 BS-SEM를 이용하였는데, 이때 각 시편을 0.05 μm 감마 알루미늄사이드(gamma aluminide) 급까지 연마한 후 관찰을 수행하였다.

2차상의 조성을 분석하기 위해 SEM에 장착된 EDS(energy dispersive spectroscopy)를 이용하였으며, χ 상과 같이 보다 작은 상의 조성 분석을 위해 TEM(transmission electron microscopy)-EDS를 이용한 분석을 병행하였다. 이상 스테인리스강 포일(foil)을 5%의 퍼크로릭(perchloric) 산에서 전해 에칭하여 TEM 분석 시편을 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 양극 분극 거동 및 용력 부식 저항성

Fig. 1은 용체화 처리한 3Mo, 3W-1.5Mo 그리고 2W-2Mo 합금에 대해 80 $^{\circ}\text{C}$, 탈기 4 M NaCl 용액에서의 전형적인 양극 분극 거동을 보여준다. 세 합금 모두 약 -630 mV_{SCE}의 자연 부식 전위를 가진다. 3Mo, 3W-1.5Mo 그리고 2W-2Mo 각 합금에 대한 공식 전위(E_p)는 각각 609, 758 그리고 515 mV_{SCE}를 나타내었는데, 3W-1.5Mo 합금이 가장 높은 공식 전위를 나타내고 있다. 이러한 값들은 여러 번의 양극 분극 시험 결과들 중 각 합금에 대해 평균에 가까운 공식 전위를 보인 결과들을 나타낸 것들이다. 이러한 결과는 3Mo, 3W-1.5Mo, 2W-2Mo 이상 스테인리스강의 경우, PRE값이 41.2, 42.9, 43.0로 비슷한 값을 가짐에도 불구하고 3W-1.5Mo 합금이 가장 높은 국부 부식 저항성을 있음을 보여준다. 다른 연구자에 의해서도 유사한 결과가 보고된 바가 있는데, Oh 등¹³⁾이 각각 3Mo, 3W, 6W 그리고 3W-1Mo를 함유한 22Cr 기지의 이상 스테인리스강(22Cr-5.5Ni-0.15N)에 대해 80 $^{\circ}\text{C}$, 3.5% NaCl 용액에서 공식 전위를 측정 한 결과에 따르면, 3W-1Mo를 함유한 합금이 가장 높은 공식 전위를 나타내는 것으로 보고하였다.

W과 Mo의 첨가량에 따른 국부부식 저항성의

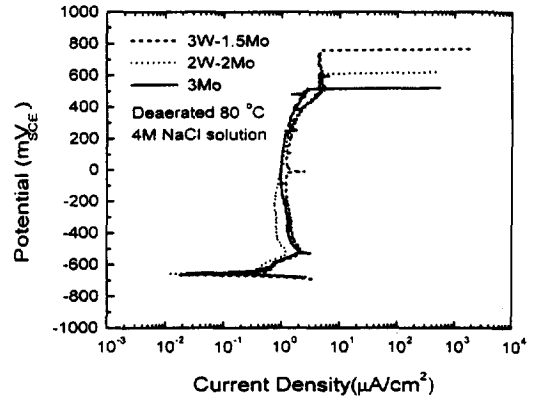


Fig. 1. Effects of the substitution of W for Mo on the anodic polarization response in deaerated 4 M NaCl solution at 80 $^{\circ}\text{C}$.

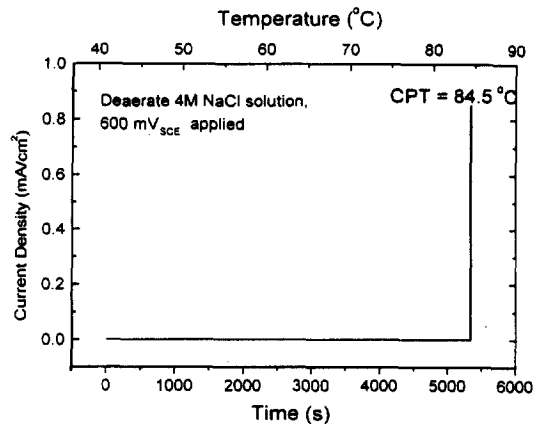


Fig. 2. Current vs. time curve to measure the critical pitting temperature of solution annealed 3Mo polarized to 600 mV_{SCE} in deaerated 4 M NaCl solution.

변화를 재확인하기 위해, 각 합금에 대해 CPT를 측정하였다. 양극 분극 시험의 경우 변수가 전위가 되고, CPT의 경우는 온도가 변수가 된다. 최근에는 공식 저항성에 대한 지수로 CPT 값이 더욱 선호되고 있는 추세이다.^{14-16,19)} Fig. 2는 3Mo 합금에 대해 측정된 전형적인 전류-시간 곡선을 보여주는 데, 이 경우 이 합금의 CPT 값은 양극 전류값이 갑자기 증가하기 시작하는 온도인 84.5 $^{\circ}\text{C}$ 이 된다. 다른 합금에 대한 전류-시간 거동도 비슷한 형태를 보이며, CPT 시험 후, 각 시편의 표면에는 단 한 개의 피트(pit) 만이 뚜렷하게 관찰되었다.

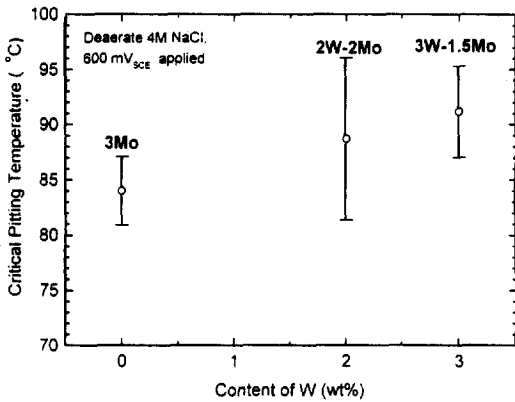


Fig. 3. Effect of W on critical pitting temperature of 25Cr duplex stainless steels polarized to 600 mV_{SCE} in deaerated, 4 M NaCl solution.

Fig. 3은 용체화 처리한 3Mo, 3W-1.5Mo, 2W-2Mo 합금에 대한 CPT 값들을 보여준다. 2W-2Mo 및 3W-1.5Mo에 대한 평균 CPT는 각각 88.5 °C와 91 °C로 나타났으며, 이는 세 시험 합금이 비슷한 수준의 PRE값을 가지지만 W와 Mo의 비가 증가함에 따라 3Mo→2W-2Mo→3W-1.5Mo의 순서로 국부 부식 저항성이 증가함을 보여준다. 이러한 결과는 앞의 Fig. 1에서 나타난 공식 전위 측정 결과와도 일치한다.

용력 부식 저항성에 대한 W의 첨가 효과를 고찰하기 위해, 용체화 처리된 각 합금에 대해 저속 변형 속도 시험(SSRT)을 행하였다. 탈기된 35% 비농 MgCl₂ 용액에서는 모든 합금이 용력 부식을 일으키지 않았다. 그러나, 42% 비농 MgCl₂ 용액에서는 용력 부식이 발생하였으며, 이에 대한 SSRT 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 용력 부식 시험 후 관찰한 3Mo 및 3W-1.5Mo 합금에 대한 파단면은 의사 벽개(quasi-cleavage) 형태를 보였으며, 대부분 입내 파괴 경향을 보였으나, 일부에서 입계 파괴가 일어남을 확인하였다. Fig. 4의 용력-변형률 곡선들로부터 각 합금의 파괴 변형률 및 파괴 시의 최대 용력 값을 구하여 Table 2에 나타내었는데, 3W-1.5Mo 합금이 가장 높은 용력 부식 저항성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이 결과는 또한 25 Cr 기지 이상 스테인리스강의 용력 부식 저항성이 W와 Mo의 비율이 특정한 값을 가지는 경우

Table 1. Maximum stresses and strain to failure ratio of 3Mo, 3W-1.5Mo and 2W-2Mo alloy strained at a rate of 2.4×10^{-6} /s in boiling 42% MgCl₂ solution

Name	Maximum Stress (MPa)	Strain to Failure Ratio ($\epsilon_{f, sol.} / \epsilon_{f, air}$)
3Mo	245	0.063
3W-1.5Mo	376	0.057
2W-2Mo	341	0.088

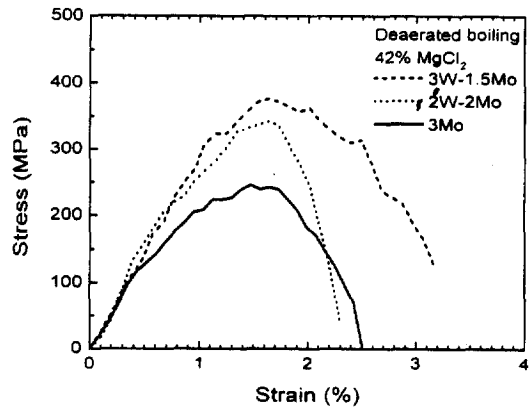


Fig. 4. Stress vs. strain curves for solution annealed alloys of 3Mo, 3W-1.5Mo and 2W-2Mo in deaerated boiling 42% MgCl₂. The specimens were strained at 10^{-6} /s by slow strain rate tester.

(3W-1.5Mo)에 상대적으로 우수한 용력 부식 저항성을 갖는 것을 나타내고 있다. 이처럼, 국부 부식 저항성과 용력 부식 저항성에 대한 W의 효과가 동일한 양상을 보이는 것은 용력 부식과 국부 부식이 서로 밀접한 관계를 가지고 있음을 의미한다.

3.2 시효처리가 이상 스테인리스강의 기계적 성질에 미치는 영향

850 °C에서 시효 처리한 3Mo, 3W-1.5Mo, 2W-2Mo 합금에 대해 상온에서 샤피-충격 시험한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 용체화 처리만을 실시한 조건에서는 3Mo, 3W-1.5Mo 그리고 2W-2Mo 합금이 각각 272.8, 284.2 그리고 262 J의 높은 충격 인성치를 나타내었으며, 시효처리에 따라 충격 인성이 감소하였다. 시효처리에 따른 충격 인성의 감소는 2차상의 석출에 기인하며, 특히, σ 상의 석

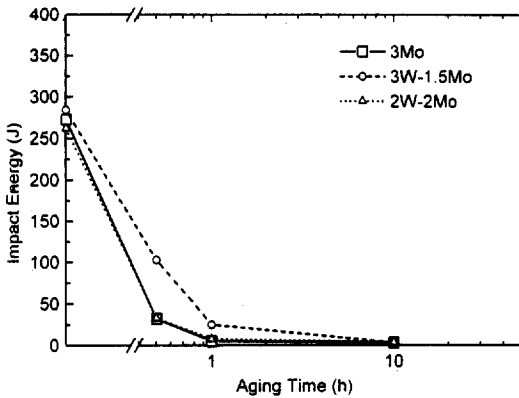


Fig. 5. Effects of aging at 850 °C on the Charpy impact toughness of the designed alloy: 3Mo, 3W-1.5Mo and 2W-2Mo.

출은 다량의 Cr과 Mo를 포함하는 스테인리스강의 충격 인성에 매우 치명적인 것으로 알려져 있다.¹¹⁾ 설계된 합금들 중에서 3W-1.5Mo 합금이 850 °C 취성에 대해 가장 높은 저항성을 보이는 것으로 나타났는데, 30분 시효처리한 시편들의 경우 3W-1.5Mo 합금이 103 J의 비교적 높은 충격 인성 값을 보이는 반면, 다른 합금들은 약 32 J의 낮은 충격 인성 값을 나타내었다. 1시간 이상 시효처리한 경우에는 모든 합금의 충격 인성 값이 매우 낮은 값을 가지는데, 이는 이러한 시효처리 조건하에서는 σ 상이 충분히 형성되어 더 이상 시효 처리를 하더라도, 충격 인성의 감소가 더 이상 일어나지 않음을 의미한다. Nilsson⁷⁾은 SAF 2507의 경우 850 °C에서 10분 시효처리한 경우 충격 인성 값이 겨우 16 J 정도였다고 보고하였다. 또한, Golovanenko 등²⁰⁾은 25 % Cr, 3 % Mo를 포함하는 ZI-130 합금에 대해 800~900 °C에서 약 30분간 시효 처리한 경우 충격 인성값이 10 J 이하로 나타났다고 보고하였다. 이러한 결과는 W 없이 3~4 %의 Mo만을 포함하는 합금의 충격 인성의 취화 속도가 상당히 빠름을 보여준다. 반면, Oh 등¹³⁾은 3 % W 혹은 3 % W과 1 % Mo를 함유한 22 Cr 기지의 이상 스테인리스강이 3Mo를 함유하는 합금에 비해 850 °C에서 30분 시효 시 더 높은 충격 인성을 나타내었다고 보고하였으나, 이 결과에서 3Mo와 같은 PRE값을 가지는 6W 합금은 850 °C에서의 내취화성이 오히

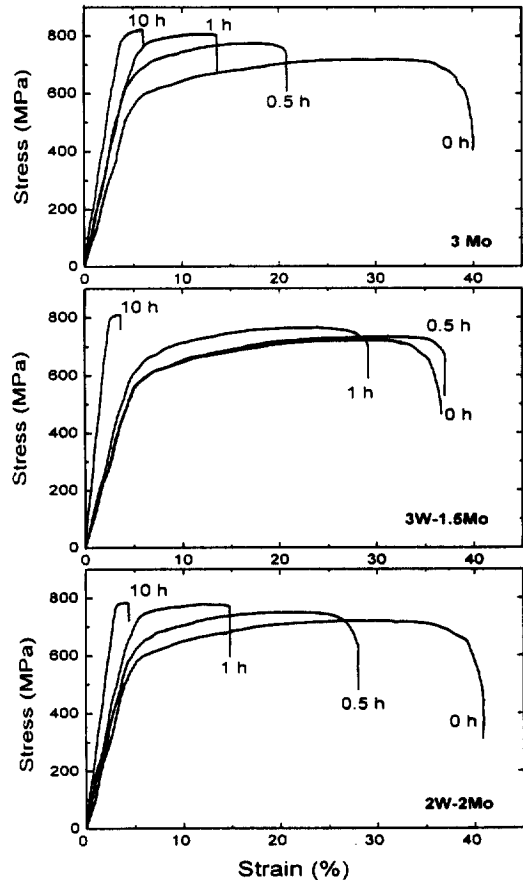


Fig. 6. Effects of aging at 850 °C on the stress-strain behavior of 25Cr duplex stainless steel.

려 3Mo보다도 나쁜 것으로 나타났다. 이는 이상 스테인리스강에서 W으로 Mo를 부분적으로 대체하는 경우 인성이 퇴화되는 것을 효과적으로 지연시킬 수 있음을 의미한다.

Fig. 6은 3Mo, 3W-1.5Mo 및 2W-2Mo 합금의 인장 특성에 미치는 850 °C 시효처리의 영향을 보여준다. 용체화 처리된 조건에서 이 합금들은 각각 39.8, 36.0 그리고 40.8 %의 연신율과 619.3, 610.9 그리고 594.1 MPa의 항복 강도를 나타내고 있다. 이러한 연신율 및 항복강도 값들은 상용화된 기존의 이상 스테인리스강들에 비해서도 꽤 높은 값들이며, 이는 주로 본 연구에서 실험된 합금들의 높은 순도에 기인한다. 시효 시간이 증가함에 따라 연신율이 감소하고 영 계수(Young's modulus)가

Table 3. Elongation(%) of 3Mo, 3W-1.5Mo and 2W-2Mo with aging at 850 °C

Name	Aging Time(h)			
	0	0.5	1	10
3Mo	39.8	23.6	13.6	5.0
3W-1.5Mo	36.0	37.0	29.2	3.6
2W-2Mo	40.8	28.0	14.8	4.4

증가하는데, 이는 시효 처리에 따라 합금들이 점차 취화됨을 나타낸다. 각 합금들에 대해 850 °C에서의 시효시간에 따른 연신율의 변화를 Table 3에 요약하였다.

인성과 마찬가지로, 연성의 퇴화 속도도 합금의 조성, 특히 W과 Mo의 비에 따라 차이를 보인다. Mo에 대한 W의 비가 증가할수록 (3Mo→2W-2Mo→3W-1.5Mo), 연성의 퇴화 속도가 감소한다. 3Mo와 2W-2Mo의 경우 1시간 시효 시 연신율이 15 % 이하로 감소하는 반면, 3W-1.5Mo의 경우는 같은 조건에서 29.2 %로 상대적으로 높은 연신율을 나타내고 있다.

3.3 시그마(σ) 상 성장에 미치는 대한 W 첨가의 영향

설계된 합금들에서 시효처리에 따른 기계적 성질의 점진적인 퇴화는 σ 나 χ 와 같이 2차상의 석출과 밀접하게 관련된 것으로 보인다. 더욱이, 각 합금들에 대한 인성 및 연성의 퇴화 속도의 차이는 W의 함량과 밀접한 관계를 갖는 것으로 보여진다. Fig. 7은 850 °C에서 1시간 시효처리 한 합금들에 대한 XRD 분석 결과를 보여주는데, 페라이트, 오스테나이트 및 σ 상에 대한 회절 피크가 관찰되고 있다. 3Mo와 2W-2Mo 합금에 대해서 45~50°의 2 θ 값에서 크지는 않지만 뚜렷한 σ 상의 회절 피크가 관찰되는데 반해, 3W-1.5Mo에 대해서는 이러한 피크가 발견되고 있지 않은데, 이는 앞의 두 합금들에 비해서 σ 상의 석출 양이 작기 때문이다. 이는 Fig. 8의 SEM 사진으로부터 더욱 분명히 확인할 수 있는데, 850 °C에서 1시간 노출된 경우 σ 상의 석출량은 3Mo, 2W-2Mo, 그리고 3W-1.5Mo 합금의 순서로 감소된다. 이상의 결과는 앞서 기계적 성질에 대해서 나타난 경향과 잘 일치한다. 다

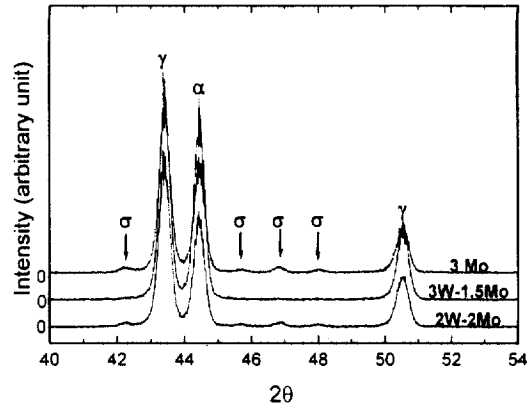
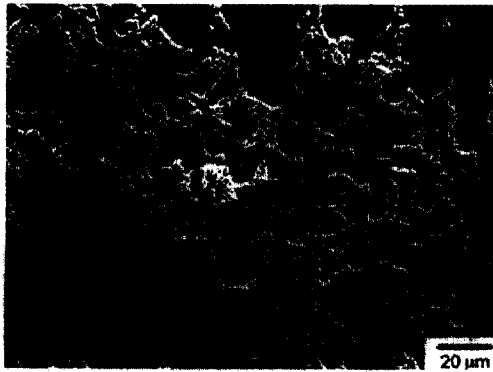


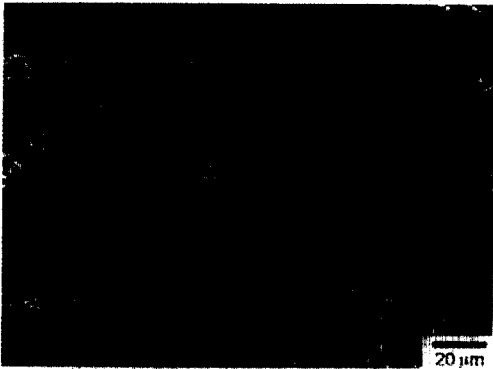
Fig. 7. XRD patterns, obtained by Cu K α radiation with monochromator, of the designed alloys aged for 1h at 850 °C showing the effects of the substitution of Mo by W on the growth of σ phase.

시 말해 이상 스테인리스강에서 Mo를 W으로 대체함으로써, σ 상의 형성 속도가 감소하고, 따라서 σ 상으로 인한 인성 및 연성의 퇴화 속도가 지연되는 것으로 사료된다. 한편, Fig. 7의 XRD 분석 결과에서 σ 상 이외의 다른 2차상은 발견되지 않았는데, 이는 이러한 상들의 부피 분율이 매우 작기 때문인 것으로 사료된다.

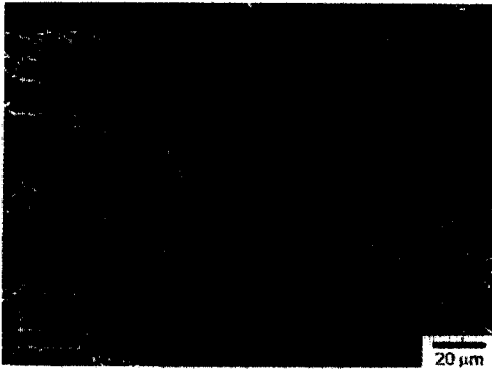
제2상 석출에 미치는 W의 영향을 관찰하기 위해 연마된 시편의 표면용 BS (back scattered) -SEM을 이용하여 관찰하였다. Fig. 9는 850 °C에서 10분간 시효 처리한 시편들에 대한 BS-SEM 이미지를 보여준다. Fig. 9 (a)에서 나타난 바와 같이, 3Mo 시편에 대해서 소량의 σ 상이 관찰되는데, 이러한 σ 상들은 무거운 Mo를 많이 함유하고 있어 밝게 보인다. 대부분의 σ 상들은 3개 이상의 입자들이 만나는 접합 부근에서 핵 생성되어, 입계를 따라 각각의 형상을 가지고 석출하였다. 가장 어렵게 보이는 부분이 페라이트 상이며, 오스테나이트는 페라이트 보다는 밝지만 이 BS-SEM 이미지 상에서는 여전히 어렵게 보인다. 반면, Fig. 9 (b)에 나타난 3W-1.5Mo의 경우에는, σ 상보다도 더 밝게 보이는 작은 입자들이 σ 상과 함께 입계를 따라 석출되어 있다. 이와 같이 보다 밝게 보이는 입자들은 χ 상으로서 σ 상에 비해 더 많은 Mo와 W을



(a)



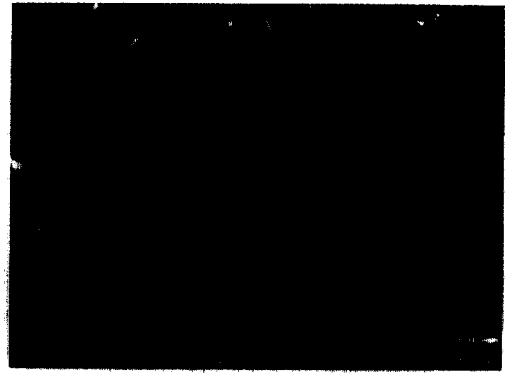
(b)



(c)

Fig. 8. SEM micrographs showing the σ phase precipitate during aging at for 1h 850 °C. Each specimen was electrochemically etched in 10 g KOH+ 100 ml H₂O solution under DC 5 V for about 30 s.

함유하고 있다. χ 상은 오직 3W-1.5Mo 시편에서만 관찰되고 있다. 많은 연구자들이 W를 첨가하지 않은 SAF 2507과 같은 합금에서 χ 상의 석출을



(a)



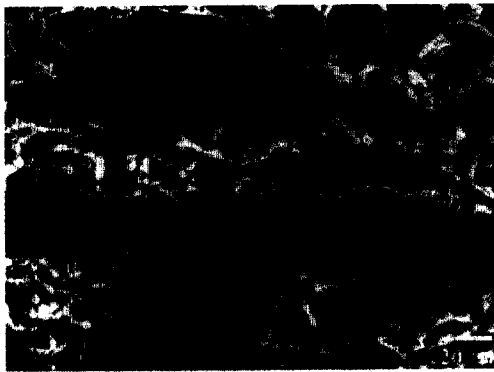
(b)

Fig. 9. Back scattered SEM micrographs showing the phase existed in a) 3 Mo b) 3W-1.5Mo alloys; aged for 10 min at 850 °C.

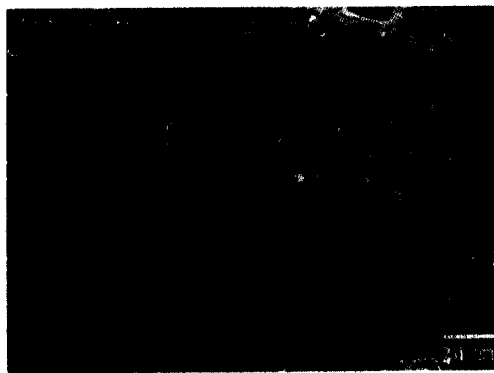
보고하였다.^{4,7,21)} 그러나, 본 연구에서는 SAF 2507과 거의 동일한 조성의 3Mo합금의 경우 이러한 χ 상의 석출을 발견할 수 없었다. 이를 확인하기 위해, 5분간 시효 처리한 3Mo 합금을 BS-SEM으로 관찰하였으나, 이 경우 σ 나 χ 상과 같은 2차상이 발견되지 않았다.

Fig. 9에서 3Mo와 3W-1.5Mo 두 합금에 대해 석출상의 발생 빈도를 관찰하면, 상당히 흥미로운 결과가 얻어진다. 상기의 그림에서 명백히 알 수 있듯이, 3Mo 합금과 비교할 때, W를 함유한 합금에서 이차 상은 보다 미세하고, 수적으로 더 많이 분포한다. 그러나, 전체적인 2차상의 부피는 3Mo의 경우가 3W-1.5Mo보다 더 크게 나타났다.

Fig. 10은 850 °C에서 1시간 시효 처리한 3Mo와



(a)



(b)

Fig. 10. Back scattered SEM images of the alloys aged for 1h at 850 °C, clearly showing a) σ phase in 3Mo, b) σ and χ phases together in 3W-1.5Mo.

3W-1.5Mo 합금의 BS-SEM 이미지를 보여주고 있다. 10분간 시효처리한 경우와 마찬가지로 3Mo 합금에서 χ 상이 발견되지 않았다. 반면, 3W-1.5Mo 합금에는 조그만 χ 입자들이 많이 석출되어 있다. 더욱이, 3Mo의 경우 모든 페라이트/오스테나이트 입계가 σ 상으로 덮여 있는 반면, 3W-1.5Mo의 경우, 많은 입계들에서 σ 상이 석출되지 않고 있으며, 몇몇 입계에서는 단지 χ 입자들만이 석출되어 있는 것으로 보인다. 이와 같이 χ 입자들은 850 °C에서 1시간 시효 후에도 아주 미세한 크기로 남아 있는 반면, σ 상들은 크게 성장하여 상당량의 페라이트 상들을 잠식하였다. χ 상은 페라이트에서 σ 로 가는 중간단계의 전이 상으로 알려져 있는데,¹³⁾ 이와 같은 불안정성으로 인해 χ 상은 그 자체로서

Table 4. Chemical compositions(wt%) of austenite and ferrite phases in 3 Mo alloy solution-treated at 1050 °C and σ phase in the same alloy aged at 850 °C for 1h, measured via EPMA(electron probe micro analysis)

	Fe	Cr	Ni	Mho
ferrite (α)	bal.	26.77	4.93	3.43
austenite (γ)	bal.	23.27	8.25	2.36
sigma (σ) ^a	bal.	30.82	3.03	9.72

^aMeasured by SEM-EDS.

Table 5. Chemical compositions(wt%) of various phases in 3W-1.5Mo alloy aged at 850 °C for 10 min measured via TEM-EDS

	Fe	Cr	Ni	Mo	W
ferrite (α)	63.15	27.00	4.94	1.72	3.19
austenite (γ)	64.73	22.18	9.37	1.31	2.41
sigma (σ) ^a	58.43	27.91	4.33	3.07	6.27
chi (χ)	50.05	19.40	4.44	3.56	22.54

^aMeasured by SEM-EDS.

는 크게 성장하지 못하는 것으로 보인다.

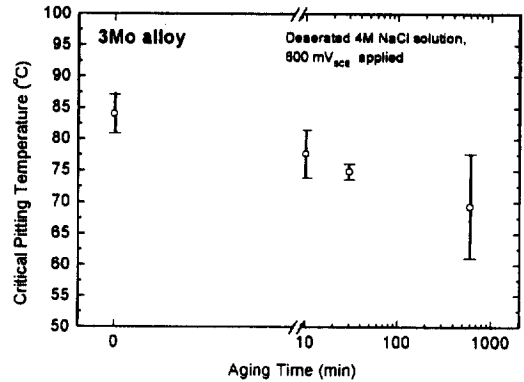
Okamoto 등¹²⁾은 25 Cr 기지의 이상 스테인리스강에서 Mo의 첨가로 인해서 σ 상의 형성속도가 증가할 뿐 아니라, 상 변태 영역이 높은 온도 쪽으로 이동하지만, W은 단지 σ 상의 형성 영역을 고온 쪽으로 이동시키는 역할만을 한다고 보고하였다. 그들의 결과에 따르면, 850 °C에서 시효처리시, 3W-2Mo를 함유하는 25 Cr 이상 스테인리스강이 4W이나 3Mo를 함유하는 경우에 비해 σ 상의 석출이 느리게 일어났다. 따라서, 본 실험의 연구 결과와 기존의 결과로부터, W과 Mo에 의한 상승 효과(synergistic effect)가 σ 상의 성장을 억제하는데 매우 큰 효과를 나타내는 것으로 사료된다.

3Mo와 3W-1.5Mo 합금의 페라이트, 오스테나이트 기지와 σ , χ 상에 대해 EPMA, SEM-EDS 그리고 TEM-EDS로 분석한 조성을 Table 4과 Table 5에 나타내었다. σ 와 χ 상에는 페라이트와 오스테나이트 기지에 비해 많은 양의 Mo와 W이 함유되어 있다. 특히, 3Mo-1.5W에만 형성되는 χ 상은 22 wt%의 W을 함유하고 있는데, 이는 같은 합금에서 σ 상의 W 함량인 6.27 wt%보다 훨씬 높은 값이다. 그러나, 3W-1.5Mo에 대해 Mo의 농도는 χ

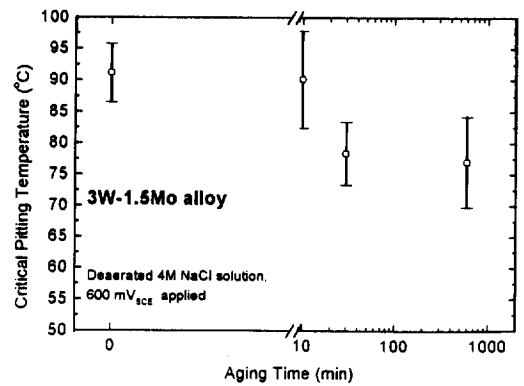
와 σ 에서 각각 3.56과 3.07 wt%로서 두 상간에 큰 차이가 없다. 따라서, 시효처리시 W은 σ 보다는 χ 에 집중적으로 편석되는 것을 알 수 있다. 이는 W이 χ 상에 대한 강력한 안정화 원소라는 것을 의미하며, W의 이러한 특성으로 인해 χ 상이 3W-1.5Mo나 2W-2Mo와 같이 W을 포함하는 합금에서만 형성되는 것으로 사료된다. Nilsson 등²²⁾은 W이 비평형 χ 상의 형성에 필요한 자유 에너지를 낮추어 그 형성을 용이하게 한다고 보고한 바 있다.

상기의 SEM과 BS-SEM 이미지로부터, 이상 스테인리스강의 기계적 성질의 퇴화는 σ 상의 석출과 직접적인 관계가 있으며, 또한 W을 Mo로 대체할 경우 σ 상의 성장을 억제시켜 기계적 성질의 퇴화를 지연시킨다는 사실을 확인하였다. 따라서, W이 어떤 작용을 통해 이상 스테인리스강에서 σ 상의 석출과 성장을 억제하는가를 밝히는 것은 매우 중요하다. 2차상의 석출은 W과 Mo와 같은 원소의 확산에 기인하므로, 먼저 확산 시 이 두 원소의 확산 속도를 비교하는 것이 타당하다. 철이나 철계 합금에서 850 °C에서 W의 확산 속도는 Mo에 비해 10~100 배정도 느린 것으로 보고된 바 있다.²³⁻²⁵⁾ 3W-1.5Mo에서 석출하는 σ 상은 Table 5에 나타난 것처럼 고농도의 W을 함유하므로 σ 상의 성장을 위해 W이 공급되는데 걸리는 시간이 더욱 길어질 것이다.

또한 W이 함유된 이상 스테인리스강의 경우 W이 χ 상의 석출을 촉진시킴에 따라 σ 의 핵 생성과 성장을 억제하는 효과도 고려할 수 있다. 시효 초기에 형성되는 χ 상은 σ 상의 핵 생성 자리인 입계에 우선적으로 석출되어 그 주위의 W과 Mo를 고갈시킴으로써 σ 의 핵 생성과 성장을 방해하는 것으로 사료된다. Fig. 9 (b)를 보면, 입계에 적은 수의 σ 상에 비해 χ 상이 많이 석출되어 있음을 알 수 있다. 특이할 만한 사실은 σ 상의 핵 생성과 성장을 저해하는 W의 효과는 3W-1.5Mo의 경우, 즉 W의 양이 특정한 비가 첨가될 때 뚜렷하게 향상한다는 것인데, 이와 같은 W과 Mo의 상승 효과에 대해서는 좀더 많은 연구가 필요하다.



(a)



(b)

Fig. 11. Effect of aging at 850 °C on resistance to critical pitting temperature of (a) 3Mo and (b) 3W-1.5Mo alloy.

3.4 시효 처리가 공식 저항성에 미치는 영향

시효 처리에 따른 3Mo 합금과 3W-1.5Mo 합금의 입계 공식 온도(CPT) 값의 변화를 Fig. 11에 나타내었다. 3Mo 합금의 경우 시효 시간이 증가함에 따라 평균 CPT가 서서히 감소하였으며, 용체화 처리한 시편의 경우 84 °C를 600분 시효 처리한 시편의 경우 69 °C의 CPT를 나타내었다. 3W-1.5Mo 시편의 경우, 10분 시효처리한 시편의 경우, 용체화 처리한 시편에 비해 CPT 값에 거의 변화가 없었으며 평균 90 °C의 값을 나타내었다. 그러나, 3W-1.5Mo를 30분 시효 처리한 경우에는 3Mo와 마찬가지로 CPT 값이 용체화 처리한 시편에 비해

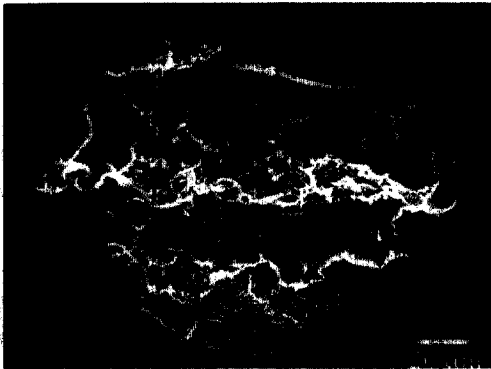


Fig. 12. Pit morphology of 3Mo alloy aged for 10h at 850 °C after CPT measurement test in deaerated 4M NaCl solution under 600 mV_{SCE} anodic polarization.

비해 약 10~15 °C 감소하였다. 이러한 결과는 W의 첨가가 25Cr 이상 스테인리스강의 공식 저항성의 퇴화 속도를 지연시킨다는 것을 의미한다.

시효처리에 따른 CPT의 감소는 σ 상의 석출에 따른 Cr이나 Mo 혹은 W의 고갈에 기인한다. Wilms 등²⁶⁾의 연구에 따르면, 24.01Cr-7.11Ni-3.89Mo-0.29N 이상 스테인리스강에 대한 해수에서의 공식 저항성이 시효 시간이 7분 이상이 되었을 때 크게 감소하였다. 그들은 또한, 공식이 σ 상 주위의 Cr과 Mo 고갈 영역에서 발생하였으며, σ 상 자체는 그대로 부식되지 않고 남아 있다고 보고하였다. 이러한 사실은 Fig. 12의 피트의 SEM 사진에서 확인되었는데, σ 상 사이에서 Cr과 Mo/W이 고갈된 것으로 사료되는 영역이 용해된 반면, 미세하게 석출된 σ 상 자체는 부식되지 않고 남아있다.

앞의 Fig. 5와 Fig. 6에서 보인 바와 같이 σ 상의 형성으로 인해 인성이나 연신율과 같은 기계적 성질은 크게 저하된 반면, CPT 값은 600분 시효한 경우에도 용체화 처리 한 시편에 비해 15 °C 정도밖에 감소하지 않았다. 이와 같이 공식 저항성이 크게 감소하지 않는 이유는 Table 6에 나타난 바와 같이, 실제로 σ 상에 포함 되는 Cr의 농도가 모상의 페라이트 상보다 약 3~4 % 정도밖에 높지 않기 때문에 σ 상이 형성되더라도 주위의 크롬 고갈이 심각하지 않기 때문인 것으로 사료된다. 따라서, 시그마 상의 형성으로 인한 주위의 Mo와 W의

Table 6. Chemical composition(wt%) of σ phase measured via SEM-EDS for 3Mo and 3W-1.5Mo aged at 850 °C for 1h

	Cr	Ni	Mo	W	Fe
σ in 3Mo	30.82	3.03	9.72	-	bal.
σ in 3W-1.5Mo	30.10	3.39	7.12	6.57	bal.

고갈이 공식 저항성 감소에 보다 큰 역할을 하는 것으로 보인다.

앞의 Fig. 11에서 3Mo의 경우 10분간 시효 시에 CPT가 7~8 °C 정도 감소한 반면, 3W-1.5Mo의 경우 거의 변하지 않는 것으로 나타났다. 이러한 사실은 두 합금에서 형성되는 석출물의 크기와 분포에 기인한다. Fig. 9에서 3Mo 합금의 경우, 비교적 조대한 σ 상이 석출한 반면, 3W-1.5Mo 합금의 경우 상대적으로 작은 크기의 σ 상과 χ 상이 석출하였다. 따라서, 시효에 따른 공식 저항성의 감소는 σ 상이 어느 정도 크기 이상으로 성장할 때 비로소 나타나는 것으로 사료된다. 결과적으로, 3W-1.5Mo 합금의 공식 저항성 퇴화 속도가 3Mo 합금에 비해 낮은 것을 결과적으로 W 첨가에 의한 시그마 상 형성속도의 감소에 기인하는 것으로 결론지을 수 있다.

4. 결 론

1. 25Cr-7Ni-xMo-yW-0.25N (3Mo,3W-1.5Mo, 2W-2Mo) 합금에 대해 열화물 분위기에서의 공식 저항성 및 용력 부식 저항성은 Mo에 대한 W의 비가 커질수록 증가하였으며 3W-1.5Mo 합금이 가장 높은 공식 및 용력 부식 저항성을 나타내었다.

2. 설계된 모든 합금은 용체화 처리 조건에서 260~285 J 정도의 충격 인성, 36~41 %의 연신율 그리고 595~620 MPa의 항복 강도를 나타내어 우수한 기계적 성질을 보이는 것으로 나타났다. 이들 합금들은 850 °C 시효처리 후 급속하게 취화되었으며, 합금 내의 W의 첨가량이 증가함에 따라 취화속도가 지연되는 것으로 나타났다. 특히 3W-1.5Mo 합금은 시효 시에 다른 합금들에 비해 우수한 내취화성을 나타내었으며, 850 °C에서 30분 시효 시에도 약 103 J으로 나머지 두 합금에 비해 상당히 높

은 사피-충격 인성을 나타내었다.

3. 설계된 합금들 내에서 W은 χ 상 안정화 원소로 작용하는 것으로 나타났다. W을 함유한 합금에서는 시효 초기에 χ 상이 우선 형성하여 입계를 따라 W이나 Mo등을 고갈시킴으로 인해 σ 상의 핵생성과 성장을 방해하는 것으로 사료된다. 또한 Mo에 비해 확산속도가 느린 W을 첨가한 3W-1.5Mo 합금의 경우 3Mo 합금에 비해 σ 상의 성장속도를 지연시키는 것으로 사료된다.

4. 시효처리에 따른 내식성과 기계적 성질의 감소는 시그마 상의 형성 양과 밀접한 관련을 가지고 있다. 합금 원소 중 Mo에 대한 W의 비가 증가함에 따라 σ 상의 핵생성 및 성장이 지연되어 시효 초기의 내식성 및 기계적 성질의 퇴화가 지연된다.

5. 시효 처리된 합금에서 피트는 시그마 상이 밀집하여 석출한 지역에서 발생하였으며, σ 상 사이의 Cr과 Mo/W이 고갈된 모상 영역이 용해되면서 피트가 점차 성장하는 것으로 나타났다.

후 기

본 연구는 과학기술부 특정연구개발사업의 일환으로 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

References

1. A. J. Sedriks, *Corrosion*, **42**, 376 (1986).
2. R. F. Steigerwald, A. P. Bond, H. J. Dundas, and E. A. Lizlovs, *Corrosion*, **33**, 279 (1977).
3. R. F. Steigerwald, *Corrosion*, **33**, 338 (1977).
4. J. O. Nilsson, *Material Science and Technology*, **8**, 685 (1992).
5. C. S. Barrett and T. B. Massalski, *Structure of Metals*, 3rd ed., p. 266, Pergamon Press, Oxford, England (1980).
6. R. G. Barrows and J. B. Newkirk, *Metallurgical Transactions*, **3**, 2889 (1972).
7. J. O. Nilsson and A. Wilson, *Material Science and Technology*, **9**, 545 (1993).
8. J. S. Kasper, *Acta Metallurgica*, **2**, 456 (1954).
9. James D. Redmond, *Materials Engineering*, **27**, 153 (1986).
10. A. J. Sedriks, *Corrosion*, **45**, 510 (1989).
11. J. Charles, *4th International Conferences on Duplex Stainless Steels*, Paper KI, TWI, Glasgow, Scotland (1994).
12. H. Okamoto, K. Tsuda, S. Azuma, M. Ueda, K. Ogawa and M. Igarashi, *4th International Conferences on Duplex Stainless Steels*, Paper 91, TWI, Glasgow, Scotland (1994).
13. B. W. Oqiproh, J. I. Kim, S. W. Jeong, H. S. Kwon, S. H. Hong and Y. G. Kim, *Proceedings of 1st European Stainless Steel Conference*, Vol. 3, p. 59, Associazione Italiana Di Metallurgia, Milano, Italy (1993).
14. L. F. Garfias-Mesias, J. M. Sykes and C. D. S. Tuck, *Corr. Sci.*, **38**, 1319 (1996).
15. V. M. Salinas-Bravo and R. C. Newman, *Corr. Sci.*, **36**, 67 (1994).
16. R. Qvarfort, *Corr. Sci.*, **29**, 987 (1989).
17. ASTM G 5-87, *Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements*, ASTM, Philadelphia, PA (1987).
18. R. N. Parkins, *Stress Corrosion Cracking- The Slow Strain-Rate Technique*, ASTM STP 665, p. 5, ASTM, Philadelphia, PA (1979).
19. M. J. Schofield, *4th International Conferences on Duplex Stainless Steels*, Paper 29, TWI, Glasgow, Scotland (1994).
20. M. J. Schofield, *4th International Conferences on Duplex Stainless Steels*, Paper 115, TWI, Glasgow, Scotland (1994).
21. R. Lagneborg, *Proceedings of International Conference on Stainless Steels*, p. 11, ISIJ, Chiba, Japan (1991).
22. J.-O. Nilsson, T. Huhtala, P. Jonsson, L. Karlsson and A. Wilson, *Metallurgical and Materials Transaction*, **27A**, 2196 (1996).
23. V. T. Borisov, V. M. Golikov and G. V. Sherbedinskiy, *Physics of Metals and Metallography*,

- 22, 175 (1996).
24. H. M. Lee, S.M. Allen and M. Grujicic, *Metallurgical Transactions*, **22A**, 2869 (1991).
25. J. E. Shackelford, W. Alexander and J. S. Park, *Materials Science and Engineering Handbook*, 2nd Ed., p. 219, CRC Press, Boca Raton, Florida (1994).
26. M. E. Wilms, V. J. Gadgil, J. M. Krougman and F. P. Ijsseling, *Corr. Sci.*, **36**, 871 (1994).