

## Fe-28Cr-4Mo-2W-1.5C계 주철의 부식 특성에 미치는 Ni함량 및 열처리의 영향

김 영 식 · 송 영 준

안동대학교 재료공학과

### Influences of Ni Content and Heat Treatment on the Corrosion Resistance of Fe-28Cr-4Mo-2W-1.5C Cast Iron

Young Sik Kim and Young Jun Song

*Department of Materials Engineering, Andong National University*

The influences of Ni content and heat treatment condition on the corrosion resistance of Fe-28Cr-4Mo-2W-1.5C cast alloys were evaluated by adopting an anodic polarization test and a pitting corrosion immersion test. The composition profiles of cross section of the specimen heat treated at various conditions were analyzed by EDS. The anodic polarization test showed that the corrosion resistance of the specimen heat treated in vacuum was better than that of the specimen heat treated in air, but sub-zero treatment had no effect on the corrosion resistance of the alloys. As Ni content increased, corrosion potential increased and critical current density decreased in 6N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The pitting corrosion rate of the experimental alloys was less than the commercial cast irons and STS 304L. Corrosion resistance of the heat treated alloys was dependent upon the concentration of Cr and C in the outer region of the alloys.

#### 1. 서 론

크롬은 주철의 고온 산화 및 내식성을 향상시키므로 크롬을 다량 첨가한 고크롬주철은 스테인리스강에 필적하는 내열 내식성을 지니고 있으나,<sup>1,2)</sup> 탄소 함량이 많으므로 탄화물이 많고 기계적 성질, 특히 연성이 낮으므로 강도를 위주로 하는 재료로는 사용에 제한이 있는 반면에 기지 속에 경도가 높은 탄화물이 다량 존재하므로 고크롬주철은 내마모 재료로서 널리 사용되고 있다. 그런데 화력발전소와 같이 화석 연료

의 연소에 의해서 발생하는 오염 물질의 특성은 부식성이 강한 경질 입자들로 이루어져 있다. 이 물질들이 그대로 방출될 경우, 심각한 환경 문제를 야기하게 된다. 따라서 환경 규제에 대한 대비 및 환경 보호를 위하여 화력 발전소에 설치되는 탈황 설비의 기능은 배출되는 연소 가스 중의 유해 성분, 특히 황산 물질들을 제거하는 설비이다. 이러한 탈황 설비의 가동에 의하여 생성되는 부산물 중의 하나가 탈황 설비 슬러리(Flue Gas Desulfurization slurry)이다. 회분과 슬러리에는 부식성 물질이 매우 많고 또한

경질의 고체 입자들이 다량 포함되어 있다.<sup>1)</sup> 이러한 탈황 설비에서 발생하는 부산물의 부식적 측면을 고려하여 모사한 용액이 탈황 용액 (Green Death Solution)이며, 대표적인 조성은 7.0v/o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 3.0v/o HCl + 1.0w/o FeCl<sub>3</sub> + 1.0w/o CuCl<sub>2</sub>이다.<sup>3)</sup> 이는 조성에도 나타나 있듯이, 강산성 용액임과 동시에 공식 유발 환경임을 알 수 있다. 따라서 이와 같은 탈황 설비에서 이러한 물질들을 이송하는 펌프류 또는 배관류에서는 공식, 침식 부식, 마모 등의 많은 손상이 발생되고 있다. 이러한 설비에 기존의 내식강을 사용해서는 단시간 내에 침식이나 마모에 의하여 고장이 유발될 가능성이 매우 크기 때문에 마모에 대한 저항성이 크고 동시에 부식에 대한 저항성이 큰 재료를 개발할 필요성이 있다.

이미 본 연구자는 전보에서<sup>4)</sup> Fe-28Cr-4Mo-2W-1.5C계 합금의 미세 조직 및 경도에 대하여 보고한 바 있다. Fe-28Cr-4Mo-2W-1.5C계 합금의 특징을 요약하면, 미세 조직은 오스테나이트 (+페라이트), (Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, (Cr,Fe,W,Mo)<sub>23</sub>C<sub>6</sub>로 이루어져 있으며 합금 중의 Ni첨가량 증가로 페라이트 조직은 소멸되고 탄화물의 형상이 괴상으로부터 공정, 판상의 형태로 크게 변화되고 있으나, 열처리 조건의 변화에 따른 미세 조직의 변화는 거의 없었다. 한편 실험 합금의 표면 경도는 HRC 45 전후로서 열처리 분위기를 대기 또는 진공 그리고 심냉 처리 등의 조건 변화에 의해서 경도값의 변화가 크게 나타나지 않았다. 이러한 고크롬 주철은 탈황 설비의 펌프 임펠러 등의 용도로 사용되며, 사용 환경이 황산이나 염소 이온 등이 다량 존재하는 부식성 환경임과 동시에 침식성 물질이 다량 존재하기 때문에 기존의 고크롬 주철(>27%Cr)에서는 단시간 내에 발생하는 공식, 침식 부식 등의 손상으로 설비의 신뢰도를 저하시키고 있다. 그런데 기존에 사용되고 있는 고크롬 주철 중에서 최근에 개발된 특허품 A500은<sup>1)</sup> 부식 속도가 AISI 316의 수준을 유지하고 있으면서도 마모에 대한

저항성도 27%Cr 백주철과 유사하며 기지 조직이 페라이트, 오스테나이트 및 2상계 합금으로 알려져 있으나 화학 조성은 알려지지 않았다.

따라서 본 연구에서는 경도는 기존의 27%Cr 백주철의 값을 유지하면서 내식성 향상을 위하여 W과 Mo함량을 증가시키고 Ni함량을 조절하여 기지 조직을 변화시킨 Fe-28Cr-4Mo-2W-1.5C계 합금의 부식 특성을 양극 분극 시험 및 공식 시험을 통하여 평가하고 이들 특성에 미치는 용체화 열처리 조건의 영향에 대하여 분석하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 합금 용해

시편은 순수한 상업용 품위를 갖는 전해철(99.9%), Cr(99.9%), Mo(99.8%), W(99.5%), Ni(99.9%) 등을 사용하여 다음과 같이 용해하였다.

용량이 80KW인 진공 고주파 유도로를 이용하여 진공 분위기에서 마그네시아 도가니를 사용해 용해한 후, 금형에 용탕을 주입하여 10Kg 중량의 잉코트(Ingot)를 제작하였다. 그후 절단과 연마를 통하여 표면 가공을 행한 후, 다음의 실험을 행하는데 사용하였다. Table 1은 용해한 합금(합금명:F1, F2, F3)과 비교제인 상업용 합금(합금명:A05, A49)의 화학 성분을 나타낸 것이다.

### 2.2 용체화 소둔 열처리

용체화 소둔 열처리는 대기 및 진공 분위기에서 1,050℃에서 3시간 동안 각 시편에 대하여 행한 뒤 수냉하였다. 또한 진공 중에서 열처리된 시편에 대하여 액체 질소를 이용하여 약 30분간 심냉처리(Sub-zero treatment)를 행하였다. 이와 같이 열처리 조건을 변화시킨 이유는 미세 조직의 변화와 이에 따른 부식 특성의 변

Table 1. Chemical composition of the experimental alloys(wt%)

Alloys	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	V	W	N	C	P	S	Fe
F1	28.1	2.03	4.04	0.53	0.04	0.51	2.22	0.011	1.49	0.003	0.015	bal.
F2	27.8	8.01	3.85	0.55	0.03	0.52	1.98	0.055	1.55	0.003	0.014	bal.
F3	28.2	14.98	4.12	0.54	0.08	0.51	1.60	0.017	1.54	0.003	0.014	bal.
A05	24.60	0.58	0.19	-	-	-	-	-	3.20	Cu 0.17	-	bal.
A49	27.75	2.60	1.80	-	-	-	-	-	1.51	Cu 2.04	-	bal.

화 여부를 확인하기 위한 것이다.

### 2.3 양극 분극 시험

적정 열처리 조건으로 열처리한 시편에 대하여 피복 동선을 시편의 한 면에 경납을 이용하여 연결하였다. 그후 시편을 호마이카로 고정시키고 반대면을 SiC 연마지로 600번까지 연마하고 세척한 다음 1cm<sup>2</sup>의 면적만이 시험 용액에 노출될 수 있도록 아랄다이트로 덮어 주었다. 이렇게 제작된 시편은 실험 직전까지 데시케이터에 보관하였다.

앞의 과정을 따라 제작된 시편은 다음 순서에 따라 양극 분극 실험을 행하였다.

(1) 1,000ml의 용량을 가진 분극 실험 용기에 실험 용액 500ml를 주입한다. 보조 전극은 고밀도 흑연봉을, 기준 전극은 포화 감홍 전극(SCE)을 사용하였다. 실험 용액은 3.5% NaCl, 6N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 등이다.

(2) 가열기와 온도조절기를 이용하여 용액의 온도를 고정시킨다.

(3) 시편을 장치하기 전 약 30분 동안 90ml/min의 속도로 질소가스를 용액 중에 주입하여 용존 산소를 제거하였다.

(4) 시편을 Potentiostat/Galvanostat(EG&G Model 273A)에 장치한 다음, 표면에 생성된 산화물을 제거하기 위하여 10분동안 -700mV(SCE)의 전위를 가해 표면을 활성화시킨다. 그후 10분 동안 시편을 개방 회로 상태(Open Circuit State)로 유지시킨다.

(5) 그뒤 부식 전위를 측정하고 이 전위로부터 양극 방향으로 1mV/sec의 속도로 Scanning 한다.

### 2.4 공식 시험

시험 용기는 1리터 용량의 유리 반응조를 사용하였으며 상부에 콘덴서를 설치하여 용액의 증발을 방지하여 주었다. 시편은 고무 튜빙으로 절연된 전선을 이용하여 45°의 각도로 기울인 상태에서 실험을 행하였으며, 매 시험마다 새로운 용액으로 교체하여 주었다. 시편의 크기는 1.5×1.5cm로 절단하였으며, 시편의 표면을 #600번까지 SiC연마지로 습식 연마한 다음 시험 전까지 데시케이터에 보관하였다.

ASTM G48 표준 규격에 의거하여 20의 6% FeCl<sub>3</sub> 용액과 20℃의 탈황 용액(I: 4.2v/o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1.8v/o HCl + 0.6w/o FeCl<sub>3</sub> + 0.6w/o CuCl<sub>2</sub>, II: 7.0v/o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 3.0v/o HCl + 1.0w/o FeCl<sub>3</sub> + 1.0w/o CuCl<sub>2</sub>)에서 24시간 동안 침지하여 부식 속도를 mdd(mg/dm<sup>2</sup>/day) 단위로 구하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 고크롬 주철의 양극 분극 특성에 미치는 합금 성분 및 열처리 조건의 영향

일반적으로 주철은 미세 조직상 탄화물 등의 석출물이 다량 생성되어 있기 때문에 경도나 내마모성은 우수할지라도 내식성 측면에서는 다른 합금에 비하여 비교적 낮은 저항성을 보이는 특징이 있다. 그러나 본 연구에서는 전보에서<sup>4)</sup> 보고한 합금에 대하여 화력 발전소의 탈황 설비와 같은 부식 환경이 극심한 조건에서 내식성 평가를 전기화학적인 평가 방법과 침지 시험법을 통하여 행하였다.

Fig. 1은 합금 F1에 대하여 탈기한 30℃, 3.5% NaCl 용액 중에서 1mV/sec의 분극 속도로 양극 분극한 결과를 열처리 조건 별로 비교한 것이다. 대기 중에서 열처리한 시편(F1-1050A

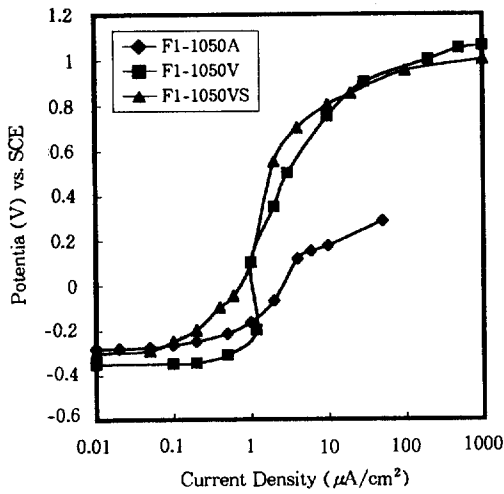


Fig. 1. Effect of heat treatment conditions on the anodic polarization behavior of Alloy F1(1,050°C, 3hrs) in deaerated 30°C 3.5% NaCl.

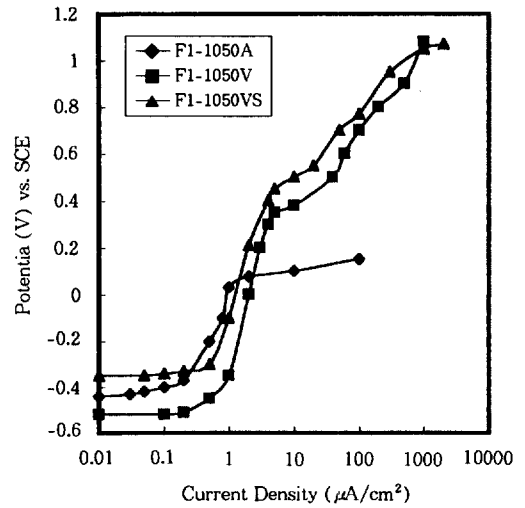


Fig. 2. Effect of heat treatment conditions on the anodic polarization behavior of Alloy F2(1,050°C, 3hrs) in deaerated 30°C 3.5% NaCl.

로 표시함. 이하 다른 합금에 대해서도 동일한 방법으로 표시하였음)에서만 낮은 전위에서 공식이 발생되었으며, 진공(F1-1050V로 표시함) 또는 심냉 처리 시편(F1-1050VS로 표시함)에서는 공식이 발생되지 않고 산소 발생 전위까지 낮은 부동태 전류 밀도를 유지하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 2는 합금 F2에 대하여 탈기한 30°C, 3.5% NaCl 용액 중에서 1mV/sec의 분극 속도로 양극 분극한 결과를 열처리 조건 별로 비교한 것이다. 대기 중에서 열처리한 경우에서 낮은 전위에서 공식이 발생되었으며, 진공 또는 심냉 처리 시편에서는 약 400mV(SCE) 부근의 전위에서 공식이 발생되고 있으나 급격한 전류 증가 현상은 나타나지 않았다.

Fig. 3은 합금 F3에 대하여 탈기한 30°C, 3.5% NaCl 용액 중에서 1 mV/sec의 분극 속도로 양극 분극한 결과를 열처리 조건 별로 비교한 것이다. 대기 중에서 열처리한 경우에서만 낮은 전위에서 공식이 발생되었으며, 진공 또는 심냉 처리 시편에서는 공식이 발생되지 않고 산소 발생 전위까지 낮은 부동태 전류 밀도를 유지하고

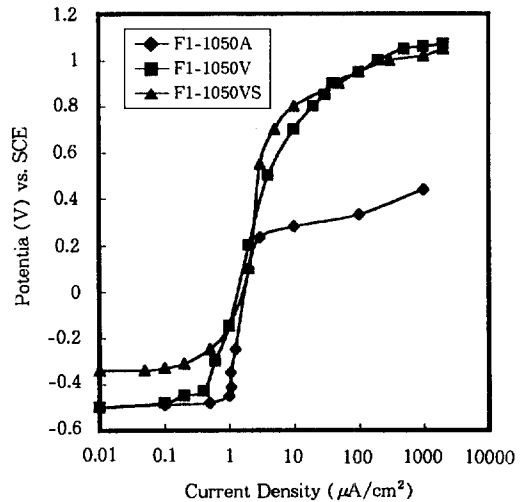


Fig. 3. Effect of heat treatment conditions on the anodic polarization behavior of Alloy F3(1,050°C, 3hrs) in deaerated 30°C 3.5% NaCl.

있음을 알 수 있다.

Fig. 1, 2, 3의 분극 곡선에서 대기 중에서 열처리한 합금 F1, 합금 F2, 합금 F3의 분극 특성을 비교하면, 그림에서 알 수 있듯이, 합금 간에 비교적 큰 부식 전위의 차이가 있는데 이는 실

협 용액에서의 부식 기구가 산소 환원형 부식이기 때문으로 판단된다. 또한 모든 합금에서 공식이 발생하여 급격히 전류 밀도가 증가하고 있으며, 공식 전위는 합금 F3의 경우가 가장 높게 나타났다. 또한 1050°C의 진공 중에서 열처리한 합금 F1, 합금 F2, 합금 F3의 분극 특성을 비교하면, 대기 중에서 열처리한 시편과는 달리, 합금 F1과 합금 F3는 공식이 발생되지 않았다. 단지 합금 F2만 +400mV(SCE) 부근의 전위에서 공식이 발생하였으나 급격한 전류의 증가 현상은 나타나지 않았으며, 대기 중에서 열처리한 시편보다 수 100mV 이상의 공식 전위 상승이 나타났다. 한편 1050°C의 진공 중에서 열처리한 뒤 액체 질소 중에서 심냉 처리한 합금 F1, 합금 F2, 합금 F3의 분극 특성을 비교하면, 진공 중에서 열처리한 시편과 마찬가지로 합금 F2에서만 핏트가 관찰되었으며, 다른 합금에서는 핏트가 생성되지 않았다.

이상의 연구 결과를 종합해 볼 때, 대기 중에서 열처리한 시편보다 진공 중에서 열처리한 시편의 부식 저항성이 매우 향상되고 있음을 알 수 있으며, 심냉 처리에 의해서는 큰 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 또한 합금 별로는 합금 F2의 부식 저항성이 가장 작게 나타났으며, 합금 F1과 합금 F3의 저항성은 유사하게 평가되었다.

한편 Fig. 4는 본 연구에서 개발한 합금(대기 중에서 열처리한 시편)과 상용 합금과의 내식성 차이가 어느 정도인가를 보여주는 분극 곡선이다. 실험 조건은 탈기한 35°C 3.5% NaCl 용액으로 분극 속도는 1mV/sec이었다. 이 실험 조건에서 합금 A05는 양극 분극에 의하여 부동태를 형성하지도 못하고 급격히 전류 밀도가 증가하고 있으며, 합금 A49도 약간의 부동태를 형성한 뒤 급격히 부식되고 있음을 알 수 있다. 이에 비하여 본 연구에서 개발한 합금은 상용 합금보다는 공식 전위가 높고 부동태 전류 밀도는 작게 나타났다. Fig. 5는 진공 중에서 열처리

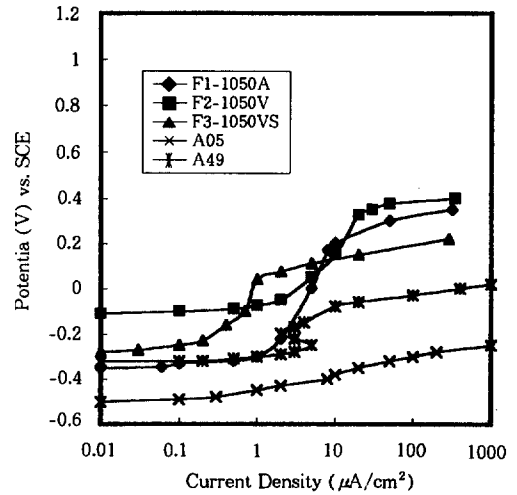


Fig. 4. Anodic polarization curves of commercial alloys and Alloy F (1,050°C, 3hrs in vacuum) in deaerated 35°C 3.5% NaCl.

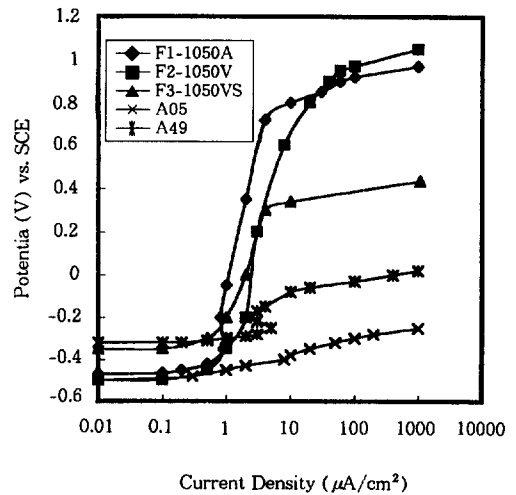


Fig. 5. Anodic polarization curves of commercial alloys and Alloy F (1,050°C, 3hrs in vacuum) in deaerated 35°C 3.5% NaCl.

한 시편에 대하여 동일하게 평가하여 상용 합금과의 내식성을 비교해 놓은 그림이다. 합금 F1, F2, F3의 공식 저항성이 상용 합금보다 매우 우수하다는 것을 알 수 있다. 이와 같이 상용 합금보다 우수한 내식성을 보이는 이유는 실험 합

금 중에는 상용 합금보다 Mo이 약 2-4% 더 첨가되어 있고, 더구나 상용 합금 중에 첨가되지 않은 W이 약 2% 가량 첨가되었기 때문이다. Mo의 첨가가 내식성을 향상시키는 이유에 대해서는 이미 많은 연구자들이 보고하고 있으며,<sup>5,6,7)</sup> W의 첨가에 의해서도 Mo과 유사한 기구를 통해서 내식성이 향상되고 있음을 보고하고 있다.<sup>8,9)</sup> 공업적으로 원소의 효과를 보여주는 전형적인 예는 공식 저항 지수(PRE, Pitting Resistance Equivalent)이다. 즉, 다음과 같이 표시된다.

$$PRE = \%Cr + 3.3\%Mo + 30\%N$$

$$PREW = \%Cr + 3.3(\%Mo + 0.5\%W) + 30\%N$$

즉, 윗식에도 나타나 있듯이, 공식에 대한 저항성에 Mo과 W이 크게 기여하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 6은 대기 중에서 열처리한 합금 F1, F2, F3를 탈기한 50°C, 6N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 중에서 1mV/sec의 분극 속도로 양극 분극한 결과이다. 합금 중의 Ni첨가량이 증가할수록 부식 전위가 상승하고 있으며, 임계 전류 밀도가 감소하고 있다. 그러나 부동태 전류 밀도는 합금 F1의 경우가 가장 큰 값을 보이며, 합금 F2의 경우가 가장 작은 값을 보이고 있어 Ni첨가 효과를 분석할 수 없었다. 한편 진공 중에서 열처리한 시편에 대한 분극 특성도 합금 중의 Ni첨가량이 증가할수록 부식 전위가 상승하고 있으며 임계 전류 밀도는 감소하였다. 부동태 전류 밀도는 대기 중에서 열처리한 시편보다는 합금 간의 차이가 비교적 작아졌음을 알 수 있었다.

Fig. 7은 탈기한 50°C, 6N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 중에서 합금 F1에 대하여 1mV/sec의 분극 속도로 양극 분극한 결과를 열처리 조건 별로 비교한 것이다. 열처리 조건이 변화하여도 부식 전위와 임계 전류 밀도의 변화는 거의 없으며, 단지 부동태 전류 밀도가 대기 중에서 열처리한 경우보다 진공 중에서 열처리하였을 때 더 작게 나타

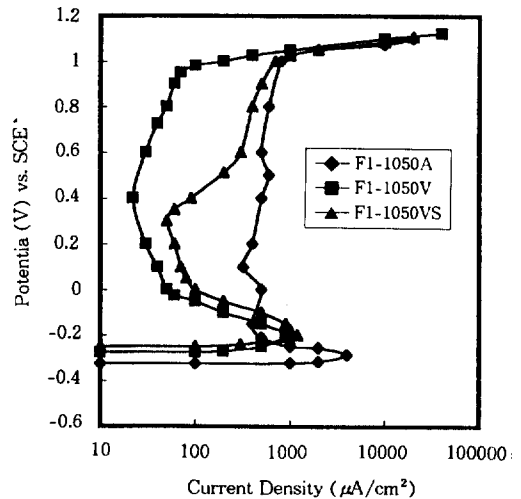


Fig. 6. Anodic polarization curves of Alloy F(1,050 °C, 3hrs in air) in deaerated 50°C 6N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

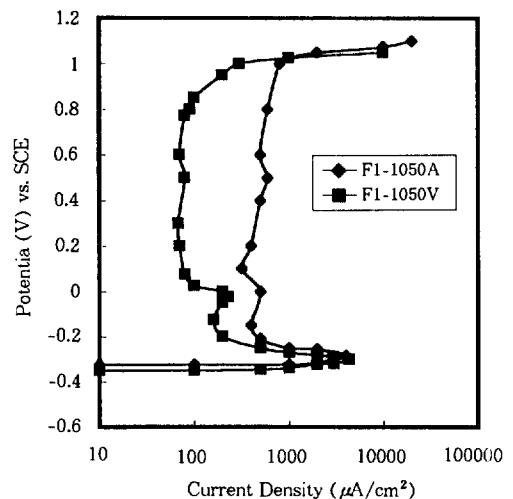


Fig. 7. Effect of heat treatment conditions on the anodic polarization behavior of Alloy F1(1,050 °C, 3hrs) in deaerated 50°C 6N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

나고 있다. 동일 조건으로 합금 F2 및 합금 F3에 대하여 양극 분극 시험을 행한 결과, 부식 전위와 임계 전류 밀도는 큰 변화가 없었으며 부동태 전류 밀도는 유사하거나 진공 중에서 열처리한 경우가 약간 작은 값을 보였다. 이상의 6N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서의 양극 분극 시험 결과, 합

금 중에 Ni을 첨가할수록 부식 전위는 상승하고 임계 전류 밀도는 감소하나 부동태 전류 밀도는 일관된 경향을 발견하지 못하였다. 또한 열처리 조건의 변화가 부식 전위와 임계 전류 밀도에는 거의 영향을 주지 않고 부동태 전류 밀도에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

### 3.2 고크롬 주철의 공식 저항성에 미치는 합금 원소 및 열처리 조건의 영향

탈황 설비와 같이 극심한 부식 환경에서 사용되는 재료의 내식성을 평가하기 위해서 ASTM G48에 규정된 6% FeCl<sub>3</sub> 용액과 탈황 설비의 환경을 모사한 탈황 용액(Green death solution) 중에서 공식 침지 시험을 행하였다.

Fig. 8은 20°C FeCl<sub>3</sub> 용액 중에서 24시간 동안 침지 시험을 행한 뒤 무게 감량을 mdd단위로 나타낸 그림이다. 시험 시편은 상용 고크롬 주철 2종과 대기 및 진공 중에서 열처리한 합금 F1 그리고 대표적인 상업용 스테인리스강인 STS 304L, STS 316L이었다. 상용 고크롬 주철에 비하여 실험 합금 F1의 부식 저항성이 매우 우수한 것을 알 수 있으며 대기중에서 열처리한 경우보다 진공 중에서 열처리한 시편의 부식 속도가 약간 더 작았다. 즉, 실험 합금의 부식 저항성이 상용 고크롬 주철에 비하여 수십배 더 우수하게 나타났다. 한편 실험 합금 F1의 내식성은 대표적인 상용 스테인리스강인 STS 304L보다 우수하며, STS 316L보다는 부식 속도가 다소 크게 나타났다.

Fig. 9는 부식 환경을 20°C 4.2v/o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+1.8v/o HCl+0.6w/o FeCl<sub>3</sub>+0.6w/o CuCl<sub>2</sub>(Dilute Green Death Solution)으로 하여 24시간 동안 침지한 뒤 부식 속도를 구한 것이다. 상용 고크롬 주철에 비하여 실험 합금 F1의 부식 속도는 약 80-940배 정도가 더 작았다. 특히, 진공 중에서 열처리한 시편의 속도가 대기 중에서 열처리한 시편보다 약 10배 정도 더 작게 나타났다. 또한 동일 환경에서 실험 합금 F1의 부식

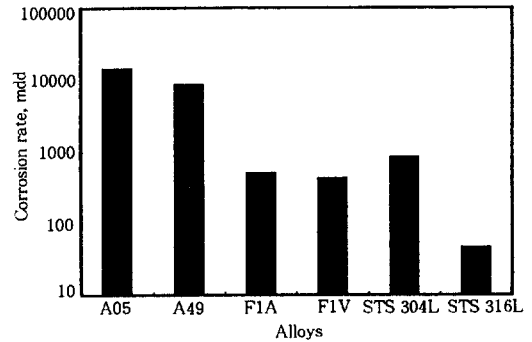


Fig. 8. Corrosion rate of commercial irons and steels and Alloy F1 (1050°C, 3hrs) in 20°C 6% FeCl<sub>3</sub>.

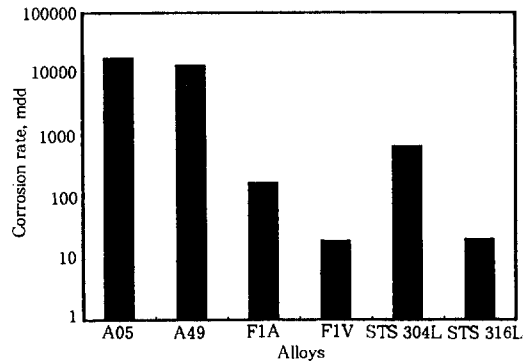


Fig. 9. Corrosion rate of commercial irons and steels and Alloy F1 (1050°C, 3hrs) in dilute 20°C Green Death Solution (4.3v/o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+1.8v/o HCl+0.6w/o FeCl<sub>3</sub>+0.6w/o CuCl<sub>2</sub>).

속도가 STS 304L의 부식 속도보다 작았으며, STS 316L의 부식 속도는 대기 중에서 열처리한 합금 F1보다는 작았으나 진공 중에서 열처리한 합금 F1의 부식 속도와 거의 유사하게 나타났다. Fig. 10은 일반적인 탈황 설비의 부식 환경을 모사한 Green Death Solution (7v/o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+3v/o HCl+1w/o FeCl<sub>3</sub>+1w/o CuCl<sub>2</sub>) 중에서 행한 침지 시험 결과이다. 대기 중에서 열처리한 시편보다 진공 중에서 열처리한 시편의 부식 속도가 약 10배 정도 더 작게 나타나고 있어 앞의 분극 시험 결과와 비교하여 볼 때, 일반적으로 진공 중에서의 열처리가 합금의 내식

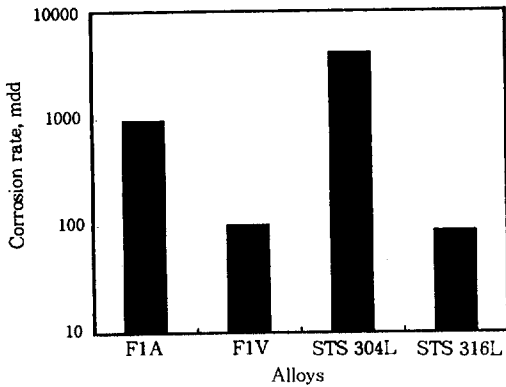


Fig. 10. Corrosion rate of commercial steels and Alloy F1(1050°C, 3hrs) in 20°C Green Death Solution(7v/o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+3v/o HCl+1w/o FeCl<sub>3</sub>+1w/o CuCl<sub>2</sub>).

성을 크게 향상시킨다는 것을 알 수 있다. 한편 STS 304L의 부식 속도는 실험 합금 F1의 속도보다 크게 나타났으며, STS 316L의 부식 속도는 진공 중에서 열처리한 합금 F1의 속도와 유사하게 나타났다. 이러한 침지 시험의 결과로부터 실험 합금의 부식 저항성은 상용 고크롬 주철보다 매우 우수하며, 대표적인 상업용 스테인리스강인 STS 304L과 STS 316L의 중간 정도의 저항성을 보이는 것으로 평가되었다. 이와 같이 탄소 함량이 1.5%인 실험 합금의 내식성이 우수하게 나타나는 원인은 합금 성분 중에서 다량 함유된 Mo과 W에 의한 부동태 피막의 안정성 향상에 기인된다고 판단된다.

3.3 열처리 분위기에 따른 고크롬 주철의 부식 특성

앞의 양극 분극 시험과 침지 시험 결과, 대기 중에서 열처리한 경우보다 진공 중에서 열처리한 시편의 내식성이 더 우수한 것으로 평가되었다. 따라서 이 현상에 대한 원인 분석을 단면 미세 조직 비교와 단면 조성 분석을 통하여 검토하였다.

Fig. 11은 합금 F2를 1050°C에서 3시간 동안 열처리하고 수냉한 시편의 단면 조직을 열처리

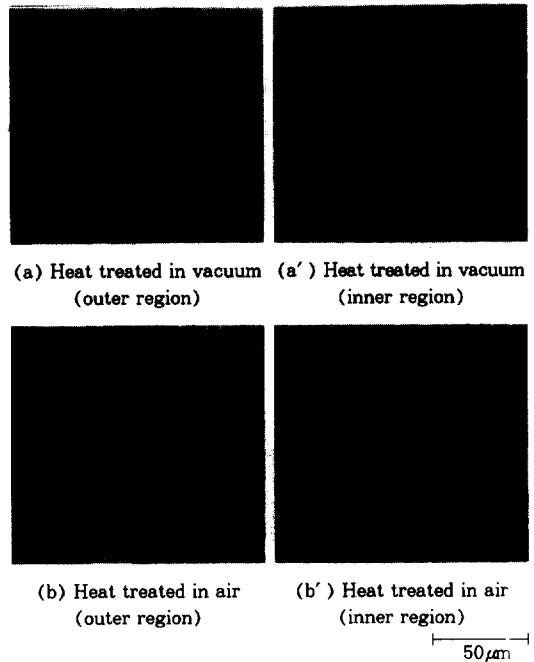


Fig. 11. Optical Micrographs for cross section of Alloy F2(1,050°C, 3hrs in air or vacuum).

분위기에 따라 비교한 것이다. 단면 조직은 두께 15mm의 시편을 열처리한 뒤 중간을 절단한 단면에 대하여 촬영한 조직이다(시편의 외층 부위가 초점이 맞지 않는 것은 시편 연마시 최외층의 수십 µm는 제거되기 때문에 초점을 최외층으로부터 수십 µm 안쪽에 맞추었다.). (a)는 진공 중에서 열처리한 시편의 바깥쪽을 촬영한 조직이고 (a')는 진공 중에서 열처리한 시편의 중간을 촬영한 조직이다. 또한 (b)는 대기 중에서 열처리한 시편의 바깥쪽을 촬영한 조직이고 (b')는 대기 중에서 열처리한 시편의 중간을 촬영한 조직이다. 열처리 분위기와 관계없이 시편의 단면 조직이 내외부에 따라서 다소 다르게 나타나고 있다. 그러나 이러한 조직의 차이를 열처리 분위기 변화에 따른 것이라기 보다는 주철 자체의 조직이 부위에 따라서 상당한 차이를 보이고 절단면에 따라서 다르기 때문에 나타난 조직의 불균일성에 따른 결과로 판단된다. 실험 합금 F1과 합금 F3의 단면에 대해서도 동일한



관찰을 해 본 결과, 합금 F2와 유사한 결론을 얻을 수 있었다. 따라서 이와 같은 조직의 불균일성으로는 진공 중에서 열처리한 시편이 대기 중에서 열처리한 시편의 내식성보다 우수한 점을 설명할 수 없었다.

최근의 연구 결과에 따르면,<sup>10)</sup> 저합금강을 산화성 분위기에서 열처리할 경우 열처리 온도가 상승할수록 표면 쪽에 미세한 기포 형태의 구멍들이 산재되어 있고 그 성분은  $\text{SiO}_2\text{-MnO}$ 로 보고하고 있다. 또한 산화층이 생기는 범위도 온도의 상승과 함께 급격히 증가하는 것으로 보고하였다. 본 실험 합금에서는 Fig. 11에 나타낸 바와 같이 표면 외층에 두꺼운 산화층이 생성되지 않았으며, 내부에도 기포 형태의 구멍들을 관찰할 수 없었다. Fig. 12는 앞에서 언급된 단면에 대하여 EDS를 이용하여 탄소와 Cr에 대해서 분석한 결과를 나타낸 것이다. 분석된 성분의 비교는 최외층으로부터  $26\mu\text{m}$ 되는 지점에서의 농도와 시편 중심에서의 농도의 비를 구하여 나타낸 것이다(주철의 조직은 기지와 탄화물로 혼합되어 이루어져 있고 각 부위에서의 조성 차이가 매우 심하므로 기지와 탄화물의 각 부위에 대하여 3번씩 분석하여 평균한 조성을 나타내었다). 합금의 종류에 관계없이 대기 중에서 열처리한 경우가 최외층에서의 탄소 농도가 높고, Cr의 경우는 탄소의 경우와 반대로 진공 중에서 열처리한 시편의 최외층에 Cr이 더 많이 존재하였다. 이와 같이 표면 부근의 조성이 열처리 조건에 따라서 차이가 나는 이유는 열처리 분위기에 따라 고크롬 주철의 중요 원소인 탄소와 Cr의 화학 반응에 기인하는 것으로 판단된다. 즉, 고온에서 장시간 열처리할 때 특히 Cr은 표면에 Cr산화물을 생성하는데 대기 중에서 열처리하면 Cr산화물 생성에 따른 Cr고갈층이 표면 근처에 생성되기 때문이다.

이상의 실험 결과로부터 대기 중에서 열처리된 시편의 내식성보다 진공 중에서 열처리한 시편의 내식성이 높게 나타나는 이유는 대기 중에

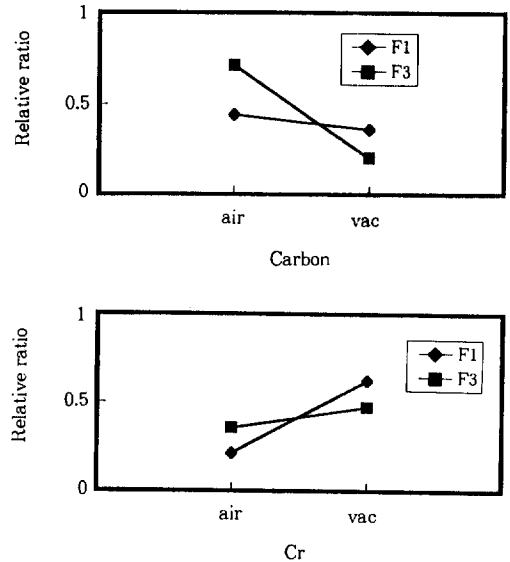


Fig. 12. Effect of heat treatment conditions on the distribution of C and Cr.

서 열처리한 시편의 표면 외층에 산화물 층 또는 내부 산화물이 생성되었기 때문에 부식 저항성이 감소하는 것이 아니라 진공 중에서 열처리한 시편 외층의 합금 성분 분포가 대기 열처리의 경우보다 탄소는 적게 존재하고 Cr은 많이 존재하므로써 내식성에 큰 영향을 미치는 Cr의 농도 차이에 따른 결과로 판단된다.

#### 4. 결 론

표면 경도가 41-46 HRC를 보이는 Fe-28Cr-4Mo-2W-1.5C계 합금에 대하여 용체화 열처리 조건과 Ni함량의 변화에 따른 부식 특성에 대하여 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 6N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액에서의 양극 분극 시험 결과, 합금 중에 Ni를 첨가할수록 부식 전위는 상승하고 임계 전류 밀도는 감소하나 부동태 전류 밀도는 일관된 경향을 발견하지 못하였다. 한편 대기 중에서 열처리한 시편보다 진공 중에서 열처리한 시편의 부식 저항성이 매우 향상되었으며, 심냉 처리에 의해서는 큰 영향을 받지 않았

다. 또한 실험 합금의 부식 저항성은 상용 고크롬 주철보다 매우 우수하게 나타났다.

2) 침지 시험에 따른 공식 저항성은 진공 중에서 열처리한 시편이 대기 중에서 열처리한 시편의 저항성보다 우수하게 나타났다. 그 부식 저항성은 상용 고크롬 주철보다 수십배 우수하며 STS 304L과 STS 316L의 중간 정도의 부식 저항성을 갖는 것으로 평가되었다.

3) 대기 중에서 열처리한 시편의 내식성보다 진공 중에서 열처리한 시편의 내식성이 높게 나타나는 이유는 대기 중에서 열처리한 시편의 표면 외층에 산화물 층 또는 내부 산화물이 생성되었기 때문에 부식 저항성이 감소하는 것이 아니라 진공 중에서 열처리한 시편 외층의 합금 성분 분포가 대기 중에서의 경우보다 탄소는 적게 존재하고 Cr은 많이 존재하므로써 내식성에 큰 영향을 미치는 Cr의 농도 차이에 따른 결과로 판단된다.

## 후 기

본 연구는 안동대학교 지역협력연구센터(RRC) “신에너지 금속재료연구센터”의 연구 프로그램의 결과로서 지원에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. Warman International, Technical Bulletin, No. 3(1990), No. 12(1991), No. 19(1992)
2. 류성곤, 구조, 16, 2, 141 (1996).
3. P. Perus, “FGD equipments metallic solutions”, Creusot Loire Industrie, 1995.
4. 김영식, 송영준, 한국부식학회지, 26, 4, 265 (1997).
5. 김영식, “Mo 및 질소 첨가 스테인리스강의 내식성 향상 기구”, 안동대학교 신에너지 금속재료연구센터 특별 프로그램 연구 보고서, 1996.
6. K. Sugimoto et al., Corrosion, 32, 347 (1976).
7. C. R. Clayton et al., J. Electrochem. Soc., 133, 2465 (1986).
8. Y. S. Park and Y. S. Kim, Proceedings of 13th International Corrosion Congress, Paper No. 384, 1996.
9. Y. H. Lee et al., Stainless Steels '96, pp. 112-115, 1996.
10. 유호천, 1997년도 한국부식학회 춘계 학술 발표회 논문집, pp. 59-60, 1997.