

Fe-Cr계 마르텐사이트 스테인리스강의 미세구조와 내식성에 미치는 첨가원소의 영향

전 유 택 · 박 용 수

연세대학교 공과대학 금속공학과

Effects of Alloying Elements on Corrosion Resistance and Microstructure of Fe-Cr Martensitic Stainless Steel

Yu-Taek Jeon and Yong-Soo Park

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University,

134 Shinchon-dong, Seodaemun-ku, Seoul, 120-749, Korea

The combined effects of austenite and ferrite stabilizers were investigated for the enhanced corrosion resistance in martensitic stainless steels. Addition of austenite stabilizers such as Ni and N suppressed the formation of ferrite phases while decreasing the Ms temperature leading to the formation of retained austenite. From the results of Schaeffler diagram, the effective compositions for enhanced corrosion resistance were suggested to exist in the range of Cr equivalent less than 19 and Ni equivalent of 12 to 16. Outside those ranges, ferrite and austenite phases were observed to form, the former decreasing both hardness and corrosion resistance, whereas the latter, hardness value only. With the increase of N content, the degree of constitutional distribution between the two phases decreased, leading to homogeneous distribution. Corrosion tests revealed that pits were formed at the interface of ferrite and martensite phases, followed by growing into the ferrite phase. The ferrite phase is believed to be a preferential attack site and cause decrease in corrosion resistance in the present alloys. The addition of N and Mo showed a remarkable improvement in corrosion resistance in more severe environments.

1. 서 론

마르텐사이트계 스테인리스강은 기본적인 내식성을 가지면서 인장강도와 항복강도가 높고 고온에서 내산화성이 우수하여 석유화학 플랜트, 화학 플랜트, 항공기의 구조물이나 엔진, 터빈 블레이드, 절삭 기구, 고온용 부품, 의료기기용 소

재 등에 널리 응용되고 있다. 그러나 마르텐사이트 스테인리스강은 다른 오스테나이트계 스테인리스강이나 페라이트계 스테인리스강에 비해서 내식성이 떨어진다고 알려져 있기 때문에 높은 강도가 필요하면서도 그다지 큰 내식성을 필요로 하지 않는 곳에 주로 응용되어 왔다.¹⁾ 이에 대한 이유는 마르텐사이트 조직을 얻기 위해서 내식성

을 향상시켜줄 수 있는 Cr이나 Mo, Ni 같은 합금원소 첨가량이 제한되어 있기 때문이다.

Fig. 1은 Fe-Cr계 스테인리스강의 상태도이다.²⁾ 고온에서 오스테나이트 단상구역인 γ loop가 약 13%의 Cr 함량에서 폐쇄되기 때문에 Cr을 13% 이상 첨가하게 되면 고온에서 페라이트 상이 마르텐사이트 상과 함께 잔류하게 된다. 이러한 페라이트상의 생성은 인장 특성을 저하시킬뿐만 아니라 마르텐사이트 상과 페라이트 상간에 첨가한 합금원소들의 조성적 분배를 유발시켜 내식성을 저하시키는 원인으로 작용하게 된다. 따라서 대부분의 마르텐사이트 스테인리스강들에 있어 Cr 첨가량은 대략 13% 정도이며, 13% 이상 첨가될 때에는 오스테나이트 안정화 원소인 C나 Ni등이 동시에 합금원소로 첨가되어 있다. 또한 현재 내식성을 개선시켜 준다고 알려져 있는 Mo, Cu, W, N도 소량 첨가되어 내식성을 개선시키고자 하는 노력이 진행되어 왔지만 첨가되는 합금원소 양이 제한되어 304형 스테인리스강 이상의 내식성을 얻기가 어려웠다. 이는 Co를 제외한 모든 합금원소들이 마르텐사이트 변태 개시 온도인 Ms를 저하시키므로 합금원소의 첨가량이 많아지게 되면 잔류 오스테나이트 상이 생성되어 경도 및 강도를 저하시키기 때문이기도 하다.

따라서 본 연구에서는 Cr과 Mo을 상향 첨가하여도 페라이트 조직이 생성되지 않도록 고온에서 오스테나이트 안정화 구역인 γ loop를 확장시켜 줄 수 있는 오스테나이트 안정화 원소들을 첨가하여 내식성을 향상시킬 수 있는 합금설계를 하고자 하였다. 합금들의 조성은 금속조직학적 상태도와 Schaeffler도,²⁾ Ms 계산식,³⁻⁵⁾ 공식저항지수인 PRE 관련식에⁶⁻⁸⁾ 대해 각 합금원소들이 미치는 영향을 고려하여 설정하였다. 미세구조는 마르텐사이트 조직이 얻어지도록 오스테나이트 안정화 원소와 페라이트 안정화 원소의 적절한 조합을 이루도록 하였다. 또한 Ms 온

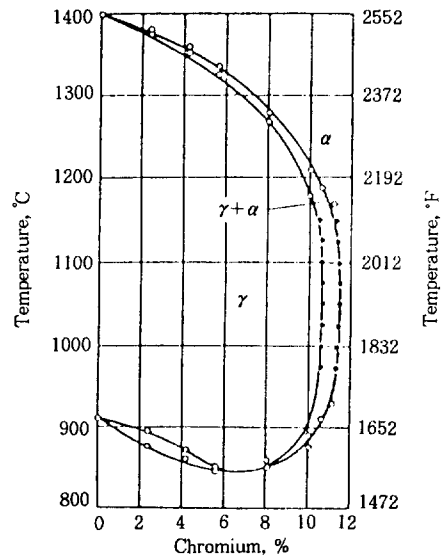


Fig. 1. A segment of an Fe-Cr phase diagram.

도가 상온 이상이 되어야만 상온으로 냉각시 마르텐사이트 변태를 얻을 수 있기 때문에 여러 연구자들에 의해 제안된 Ms식을 고려하여 합금 조성을 설정하였다. 이외에도 기존의 마르텐사이트 스테인리스강보다 우수한 내식성을 갖도록 하기 위해서 공식저항지수로 사용되고 있는 여러 PRE식들을 참고하여 조성을 설정하였다. 본 연구에서는 이렇게 설계된 합금들에 있어 각 합금원소들이 미세구조와 내식성에 미치는 영향을 고찰하고 우수한 부식 특성을 갖는 마르텐사이트 스테인리스강의 합금조성 범위를 Schaeffler도를 통해 밝혀보고자 한다.

2. 실험방법

실험 합금들은 대기유도용해로를 이용하여 제작하였으며 화학적 조성은 Table 1과 같다. 제작된 시편들은 1250°C, Ar 분위기 하에서 1시간 soaking을 한 후 두께 4mm로 열연하였으며, 1050°C에서 90분간 오스테나이트화 열처리를 한 후 수냉하였다. 실험합금들의 부식특성에 관한 비교재료는 as-received 상태의 420J2 마르

Table 1. Chemical composition of experimental alloys

	C	N	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V
M1	0.28	0.156	0.48	0.55	3.01	15.03	3.07	0.28
M2	0.24	0.159	0.52	0.57	2.06	14.86	3.06	0.27
M3	0.22	0.159	0.48	0.58	2.02	14.99	1.56	0.26
M4	0.25	0.164	0.52	0.56	2.06	15.14	3.93	0.27
M5	0.21	0.08	0.48	0.54	2.16	15.02	3.08	0.28
M6	0.27	0.042	0.51	0.54	2.11	15.03	3.04	0.27
304L	0.015	-	0.41	1.09	10.12	18.36	-	-
316L	0.011	0.019	0.52	1.78	12.26	17.43	2.21	-
420J ₂	0.30	-	0.74	0.43	0.23	13.54	-	-

텐사이트 스테인리스강과 304L, 316L 오스테나이트 스테인리스강을 선택하여 실험합금들로부터 얻은 결과들의 비교기준으로 삼았다. 조직관찰은 Vilella's reagent(4% picral+HCl)을 사용하여 에칭한 후 광학현미경과 SEM을 사용하여 조직의 변화양상을 관찰하였으며 석출물은 EDS 분석을 사용하여 정량적 조성분석을 행하였다. 또한 X-ray 회절시험에 의해 상의 미세구조를 분석하였으며, 미세조직 변화에 따른 기계적 성질의 변화는 경도측정을 행함으로써 살펴보았다.

부식시험으로는 양극분극시험과 침지시험을 행하였다. 양극분극시험은 EG&G PAR Model 173 Potentiostat/Galvanostat을 이용하였으며 상대전극(Counter Electrode)으로는 고밀도 탄소봉을 사용하였고, 기준전극(Reference Electrode)으로는 포화감홍전극(Saturated Calomel Electrode, SCE)을 사용하였다. 시험은 35°C, 3.5wt% NaCl 용액과 0.1N HCl 용액에서 30분간 질소 가스를 주입하여 탈기후, 음극영역에서 10분간의 음극환원을 시켜주고 개방회로상태로 10분간 안정화 시켜준뒤 부식전위로부터 양극방향으로 1mV/sec의 주사속도로 양극분극시험을 행하였다. 침지시험은 ASTM G 48 규정에 의거하여 22°C, 6wt% FeCl₃ 용액에서 48시간 침적후에 무게감량을 측정하여 부식속도를 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 미세구조특성

Fig. 2은 1050°C에서 90분간 오스테나이트화 열처리를 한 후 각 시편에 대한 XRD결과이다. M1~M4 합금의 경우 마르텐사이트와 오스테나이트 피크가 동시에 관찰되었다. M1 합금은 오스테나이트 피크가 다른 합금에 비해 크게 나타나 오스테나이트 상이 많이 존재함을 알 수 있다. 이는 M1 합금이 오스테나이트 안정화 원소인 Ni과 C이 다른 합금들에 비해 보다 많이 첨가되어 상대적으로 오스테나이트 상이 안정화되어 나타난 것으로 생각된다. 특히 M4 합금의 경우, Fig. 3의 조직관찰 결과, 페라이트 상도 관찰되어 세 개의 상이 공존하고 있음을 알 수 있다. 이렇게 세 상이 공존하는 이유는 페라이트 안정화 원소인 Cr과 Mo의 작용을 억제하는 오스테나이트 안정화 원소의 양이 충분하지 못하고 첨가된 합금원소의 양이 많아 Ms 온도가 저하되었기 때문이다.

M1~M4 합금에 있어 전체적으로 관찰되는 오스테나이트 상은 마르텐사이트 변태 완료 온도인 Mf가 상온 이하이기 때문이라 생각할 수 있다. Ms 온도에 미치는 각 합금원소들의 영향에 대해서는 많은 연구자들의 Ms 결과식들이 있지만 연구자들마다 사용한 합금의 기본 조성이 다르기 때문에 계산된 Ms 온도들에도 많은 차이가 발생한다.³⁻⁵⁾ 이 중 다음과 같은 Steven과 Andrew 등에 의해⁴⁾ 제안된 Ms 식들이 마르텐사이트 스테인리스강들의 Ms 온도 계산에 응용될 수 있다.

$$M_s = 561 - 474C - 33Mn - 17Cr - 17Ni - 21Mo \\ - (10Co - 7.5Si)$$

-----> (Steven and Haynes)

$$M_s = 539 - 423C - 30.4Mn - 12.1Cr - 17.7Ni \\ - 7.5Mo - (10Co - 7.5Si)$$

-----> (Andrew)

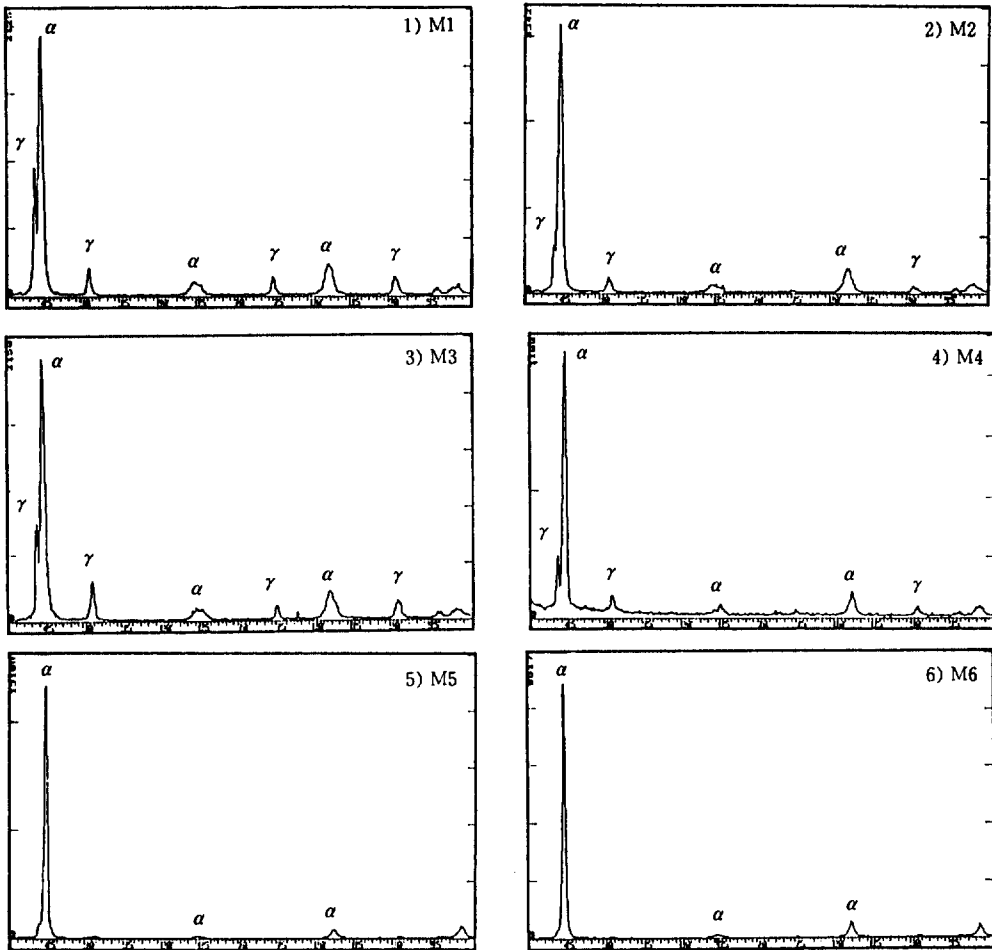


Fig. 2. XRD results of M1~M6 alloys after austenitization heat treatment.

Andrew의 Ms 식을 살펴보면 C과 N의 경우 Ms 온도를 현저히 저하시키며 그 외 첨가되는 원소들도 차이는 있지만 Ms 온도를 모두 저하시킨다는 것을 알 수 있다. 따라서 마르텐사이트 스테인리스강에 있어 Ms 온도가 상온 이상 되기 위해서는 첨가원소의 양이 제한되게 된다. 즉 내식성을 향상시키기 위해서 Cr과 Mo를 많이 첨가하게 되면 생성되는 페라이트상을 억제하기 위해 오스테나이트 안정화 원소의 첨가가 필요하며, 이로 인한 전체적인 합금원소 첨가량의 증가는 Ms 온도를 저하시켜 마르텐사이트 조직을 얻을 수 없게 한다. 결국 마르텐사이트 스테

인리스강에 있어 첨가 원소의 종류와 양은 마르텐사이트 단상 조직을 얻는데 매우 중요하다.

일반적으로 Mf 온도는 Ms 온도보다 100~150℃ 정도 낮고 잔류 오스테나이트 상을 없도록 하기 위해서는 Ms 온도가 약 200℃ 이상은 되어야만 한다고 알려져 있다.⁵⁾ 그러나 Ni이 첨가된 414, 431계 마르텐사이트 스테인리스강의 Mf 온도는 Ms 온도보다 약 35~45℃ 정도 낮다.⁹⁾ 따라서 본 실험합금들에 있어 Ni이 2% 이상은 첨가되어 있기 때문에 Ms와 Mf 온도의 차이를 고려하면 Ms 온도가 최소한 90℃ 이상은 되어야 잔류 오스테나이트 상을 억제할 수 있음

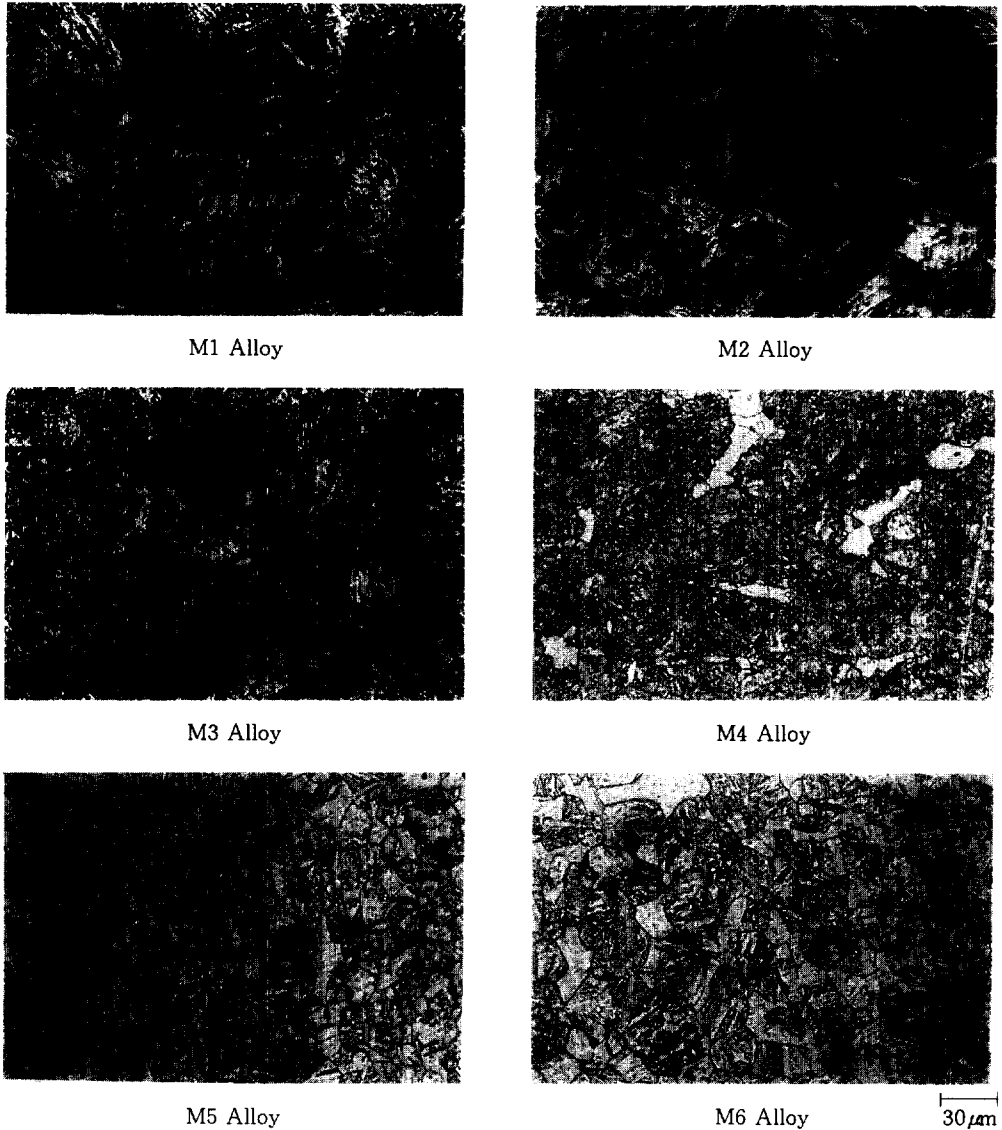


Fig. 3. Optical microstructure of M1~M6 alloys after austenitization heat treatment.

을 알 수 있다. 실제 dilatometer를 이용하여 M2 합금과 비슷한 조성의 0.04C-14.8Cr-2.77Mo-2.3Ni-0.14N 합금과 0.04C-14.4Cr-3.31Mo-0.05Ni-0.1N 합금의 Ms 온도를 측정된 결과 약 130°C와 200°C이었다. 이들 합금으로부터 위의 Ms 계산식을 사용하여 M2 합금의 탄소 함량을 고려하면 Ms 온도는 약 50°C 근처일 것으로 추측되고

Mf 온도는 상온 근처나 이하일 것이기 때문에 잔류 오스테나이트가 생성될 수 있음을 알 수 있다. 또한 2% Ni의 첨가로 인해 Ms 온도가 70°C 정도 저하되는데 이는 Ms 계산식에 의해 주어진 값보다 훨씬 큰 값으로 Ni이 Ms 온도 저하에 큰 역할을 함을 알 수 있다. Steven등과 Andrew에 의해 제안된 Ms 계산식을 사용하면

M1 합금이 가장 낮은 Ms 온도를 가지며 그 다음이 M4, M2, M3의 순으로 증가한다. 따라서 이러한 합금 순서로 잔류 오스테나이트의 양이 많을 것으로 추측할 수 있으며, XRD결과에서도 이와 같은 경향을 관찰할 수 있다.

M5와 M6 합금은 마르텐사이트 피크만이 관찰되었지만, Fig. 3의 조직관찰결과 미세조직이 두 상으로 이루어졌음을 알 수 있다. 이렇게 XRD결과 두 상의 피크가 관찰되지 않는 이유는 페라이트와 마르텐사이트 두 상이 거의 비슷한 구조로 이루어졌기 때문이다. Walter와 Nishiyama등에 의하면³⁻¹⁰⁾ Fe-Cr-Ni계 스테인리스강에서 마르텐사이트와 페라이트는 같은 BCC 구조를 하고 있으며 마르텐사이트 상의 경우 BCC 격자중 한 축이 약간 증가하지만 거의 BCC 격자 구조와 같기 때문에 이 두 상은 거의 같은 각도에서 회절이 일어나게 된다. 또한 -196℃의 액체 질소에서 subzero 열처리 후 조직을 관찰하여도 이러한 조직상의 변화는 관찰되지 않았다. 따라서 Fig. 3의 합금 M5와 M6의 미세구조에서 마르텐사이트 상외에 관찰되는 상은 페라이트 상으로 생각할 수 있다. 앞서의 0.04C-14.8Cr-77Mo-2.3Ni-0.14N 합금의 Ms 온도가 130℃임을 감안하면 M5와 M6 합금의 Ms 온도는 100℃ 이상이며 Mf 온도는 약 60℃ 이상이 될 것으로 추측되기 때문에 잔류 오스테나이트 상이 생성되지 않은 것으로 생각된다. 합금 M2에서도 매우 소량의 페라이트가 관찰되었으며 M4 합금에서는 페라이트 상의 분율이 M2 합금에 비해 보다 많이 관찰되었다. 이렇게 마르텐사이트 상외에도 페라이트 상이 관찰되는 이유는 페라이트 안정화 원소인 Cr과 Mo가 다량 첨가되었기 때문이다. 즉, Fe-Cr 2원계 상태도에서 오스테나이트 안정화 원소인 Ni, C, N 등을 첨가하면 오스테나이트 단상 구역인 γ loop가 확장되면서 오스테나이트와 페라이트의 2상 구역도 함께 확장된다.²⁾ 만약 오스테나이트 안정화 원소의 첨가량이 부족하면 고온에서 오스테나이트

화 열처리시 합금의 화학적 조성이 페라이트와 오스테나이트 상이 공존하는 2상 구역에 위치하게 된다. 오스테나이트는 냉각에 의해 마르텐사이트 상으로 변태가 일어나지만 페라이트 상은 마르텐사이트 상으로의 변태가 일어나지 않기 때문에 상온까지 존재하게 된다.

Fig. 4은 각 합금의 마르텐사이트 분율을 측정된 결과이다. 마르텐사이트 상 분율은 Point count method와 Image analyzer와 XRD를 이용하여 구하였다. M2와 M3 합금은 거의 90% 이상의 마르텐사이트로 이루어져 있으며 페라이트와 소량의 오스테나이트로 이루어진 M4 합금은 약 82% 정도의 분율을 보이고 있다. M5와 M6 합금은 페라이트 분율에 따라 약 83%와 65%의 분율을 보이고 있다. XRD 분석에서 가장 큰 오스테나이트 피크를 보였던 M1 합금은 다량 존재하는 잔류 오스테나이트상에 의해 약 70%의 낮은 마르텐사이트 분율을 보이고 있다.

Fig. 5은 각 합금에 대한 경도시험결과이다. M1~M4 합금을 -196℃의 액체질소에 subzero 처리하면 경도값이 증가하는데, 이는 subzero 처리에 의해 잔류 오스테나이트가 마르텐사이트 상으로 변태되기 때문이다. 특히 XRD 시험에서 오스테나이트 피크가 크게 관찰되었던 M1 합금의 경도값 증가가 가장 크게 나타났으며, M5와 M6 합금은 subzero 처리에 의해 마르텐사이트 상으로 변태될 잔류 오스테나이트 상이 없었기 때문에 경도값의 증가는 관찰되지 않았다.

Fig. 6는 마르텐사이트 분율에 따른 경도값의 변화이다. 마르텐사이트 분율에 따라 경도의 급격한 변화는 관찰되지 않으며 70% 이상에서는 HRC 47 이상의 값을 보이고 마르텐사이트 분율이 증가함에 따라 경도값이 거의 선형적으로 증가하였다. 이렇게 경도값이 마르텐사이트 분율에 따라 선형적으로 증가하는 이유는 마르텐사이트 기지에 페라이트상이 균일하게 분포되어 복합재료에서와 같이 경한 상인 마르텐사이트 함량이 증가함에 따라 경도값이 증가하는 것으

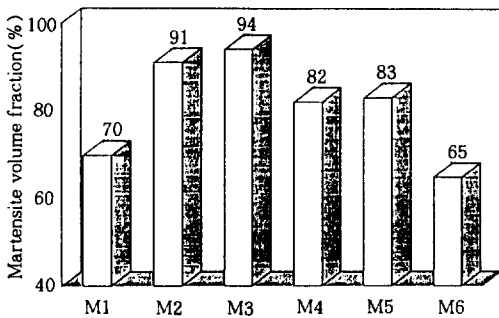


Fig. 4. Martensite volume fraction of the experimental alloys.

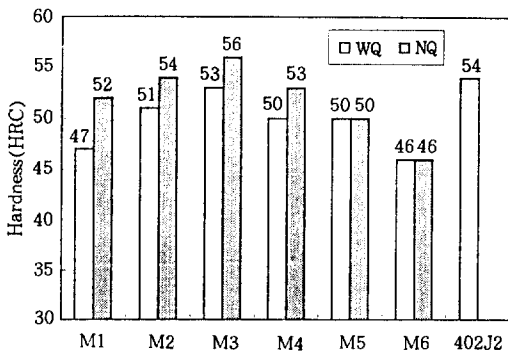


Fig. 5. Rockwell hardness of the alloys.

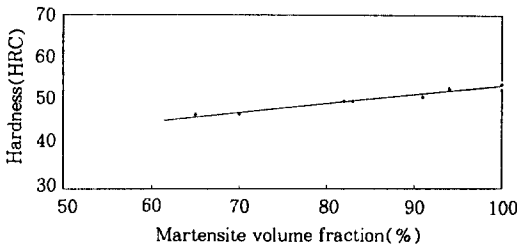


Fig. 6. Variation of hardness with martensite volume fraction.

로 생각된다. 실제로 페라이트와 마르텐사이트 상에 대하여 100g 하중을 가하여 Microvickers 경도값을 측정 한 결과, 마르텐사이트 상의 경우 366~404이었으며, 페라이트 상은 약 268~306이었다. 이들 값을 rockwell 경도값으로 환산해보면 마르텐사이트 상의 경우 실제 측정 한 rockwell 경도값보다 낮은 값이며, 페라이트 상

은 페라이트 단상으로 있을때보다는 높은 값으로 경도값에 각 상이 서로 완충적인 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

Table 2은 이상 조직을 나타내는 합금 M4, M5, M6를 SEM으로 관찰한 후 EDS 분석결과이다. 전체적으로 Cr과 Mo가 페라이트 상에 농축되어 있음을 알 수 있다. 이는 Mo와 Cr이 페라이트 안정화 원소이므로 페라이트상에 농축되고 Ni과 N, C은 오스테나이트 안정화 원소로 오스테나이트 상에 농축이 일어나기 때문이다.¹¹⁾ 마르텐사이트는 오스테나이트 조직이 무확산 변태에 의해 생성되었기 때문에 기본 조성은 같다고 할 수 있다. Cr과 Mo가 각 상에 농축된 정도는 다음과 같이 각 원소에 대한 분배계수 (partition coefficient)를 계산하여 알 수 있다.

$$\text{Partition Coefficient of Cr} = \frac{Cr_{[a]}}{Cr_{[a']}}$$

$$\text{Partition Coefficient of Mo} = \frac{Mo_{[a]}}{Mo_{[a']}}$$

이때 Cr과 Mo의 분배계수 값이 1보다 크면 페라이트 상에 성분이 농축되며 1보다 작을 경우에는 마르텐사이트 상에 농축된다고 할 수 있다. Mo와 N가 세 합금중에서 가장 많이 첨가된 M4 합금은 다른 합금 M5와 M6에 비해 Cr과 Mo가 두상에 농축된 정도가 가장 작게 나타났다. M4 합금에 비해 질소와 Mo가 덜 첨가된 M5 합금의 경우 Cr과 Mo이 페라이트 상에 보다 농축되었고, M5 합금보다 질소가 더 적게 첨가된 합금 M6의 경우 Mo의 농축이 보다 심화되고 있음을 알 수 있다. Cortie 등에 의하면¹²⁾ 이상 스테인리스강에 N를 첨가하면 페라이트와 오스테나이트 상간에 Ni, Cr, Mo등 합금원소들의 농축이 억제되며 두 상간에 성분이 균일해진다고 보고하고 있다. 본 합금들에서도 N의 함량이 증가함에 따라 Cr과 Mo의 농축이 억제되며 특히 Mo의 농축이 감소되는 경향을 보였다. 더욱이 Mo 첨가량이 가장 많았던 M4 합금의 경우 Mo

Table 2. Composition analysis of micro-area by EDS

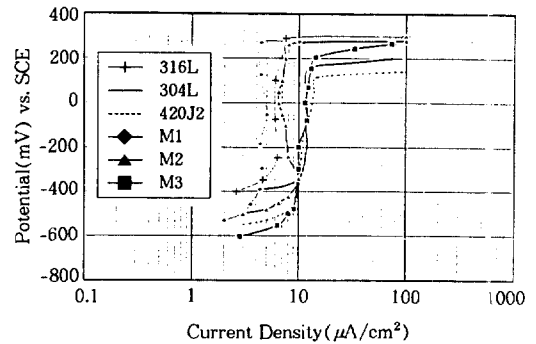
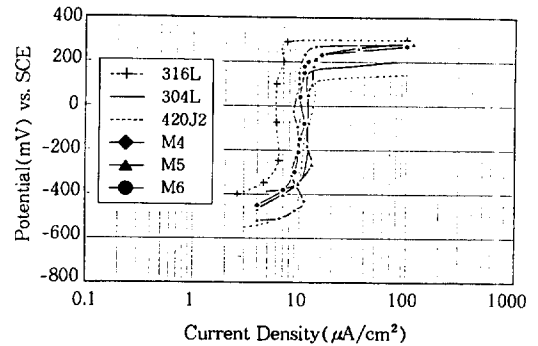
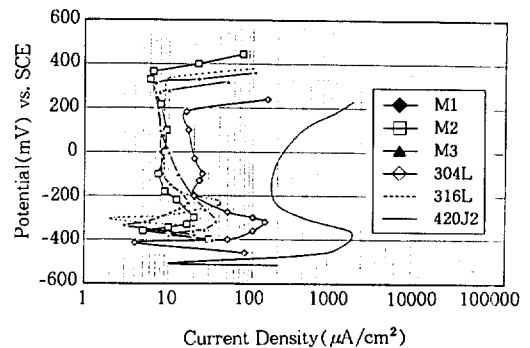
		Fe	Cr	Mo	$\frac{Cr_{(a)}}{Cr_{(a)}}$	$\frac{Mo_{(a)}}{Mo_{(a)}}$
		(wt.%)	(wt.%)	(wt.%)		
M4	Martensite	81.46	14.43	3.40	1.02	1.33
	Ferrite	80.17	14.73	4.51		
M5	Martensite	82.77	14.42	2.22	1.12	1.58
	Ferrite	79.72	16.22	3.51		
M6	Martensite	82.57	14.63	2.21	1.08	1.65
	Ferrite	79.86	15.80	3.64		

의 분배계수가 1에 가까워, N를 첨가함으로써 두 상간에 Cr과 Mo 원소들이 보다 균일해짐을 확인할 수 있었다.

3.2 부식특성

Fig. 7와 Fig. 8은 3.5wt% NaCl의 중성용액에서 각 합금들에 대한 양극분극시험 결과이다. M1, M2, M4 합금의 경우, 공식전위가 약 260~300mV(SCE) 정도로 316L과 비슷한 공식전위를 나타내었다. M3 합금의 공식전위는 240mV(SCE), M5, M6 합금의 경우는 210~230mV(ECS)로 모든 합금이 420J₂뿐만 아니라 304L보다 우수한 공식전위를 나타내었다. 이와 같이 중성용액에서는 316L과 M1, M4 합금의 경우 조금 낮은 부동태 전류밀도를 보였으나 전체적으로 모든 합금이 비슷한 전류밀도로 큰 차이를 보이지 않고 있다.

Fig. 9과 Fig. 10은 0.1M HCl (pH=1)의 산성용액에서의 양극분극시험 결과이다. 중성용액에서의 결과와 같이 M1, M2, M4의 경우 약 350mV(SCE) 이상으로 316L과 비슷한 공식전위를 나타냈으며, M3 합금은 300mV(SCE), M5와 M6 합금의 경우는 200~240mV(SCE)로 304L보다 높은 공식전위를 보였다. 부동태 전류밀도에서도 모든 합금이 304L이나 420J₂에 비해 훨씬 낮고 316L과 유사한 값을 보였으며 임계전류밀도에 있어서도 316L보다 좋은 결과를 나타냈다. M2 합금에 비해 Mo의 첨가량이 1.5% 적은 M3 합금의 경우 PRE(Pitting Resistance

Fig. 7. Anodic polarization curves of M1~M3, 304L, 316L and 420J₂ in 3.5wt% NaCl solution at 35°C.Fig. 8. Anodic polarization curves of M4~M6, 304L, 316L and 420J₂ in 3.5wt% NaCl solution at 35°C.Fig. 9. Anodic polarization curves of M1~M3, 304L, 316L and 420J₂ in 0.1M HCl solution at 35°C.

Equivalent) 값이 약 5 정도 낮지만, M2 합금보다 질소의 함량이 적은 M5와 M6 합금의 경우는 PRE값이 약 2.4와 3.6 정도 낮다. 이들 PRE

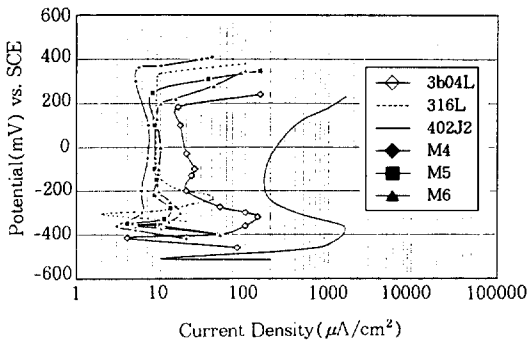


Fig. 10. Anodic polarization curves of M4~M6, 304L, 316L and 420J₂ in 0.1M HCl solution at 35°C.

(Pitting Resistance Equivalent) 값들을 고려하면 M6 합금의 내식성이 M3 합금보다 좋아야하나 산성 용액에서의 공식전위는 오히려 M6 합금이 낮은 값을 보인다. 따라서 Mo보다 N가 내식성 향상에 보다 크게 기여함을 관찰할 수 있다. 일반적으로 임계전류밀도를 낮춰 주는 원소로는 Cr, Ni, Mo, V 등이 있으며 공식전위를 높여주는 원소로는 Cr, Mo, N, W, Si, V, Ni 등이 알려져 있으나¹³⁾ 실험 합금의 경우 316L에 비해 Cr, Ni이 적음에도 불구하고 이와 같은 결과를 가져온 것은 3%로 상량첨가된 Mo와 N의 첨가에 따른 상승효과의 작용으로 보인다. 실제로 N와 Mo가 임계전류밀도를 낮추고 공식전위를 증가시킨다는 실험결과들이 많이 보고되고 있으며,¹³⁻¹⁹⁾ 본 연구에서도 N와 Mo가 함께 첨가되었을 때 그 작용이 더 커지는 것으로 나타났다.

Fig. 11는 PRE(Pitting Resistance Equivalent)와 공식전위와의 관계를 나타낸 그래프이다. PRE값은 균일부식보다는 공식같이 국부부식이 문제시되는 스테인리스강에 있어 이를 정량화시킨 값으로 내식성 평가에 커다란 중요성을 갖는다. PRE값은 초기 Garner가 도출한 Cr-equivalent로 알려진 실험식(wt% Cr+3.3wt% Mo)으로부터, 그 이후 N가 부동태 피막의 특성을 향상시킨다는 것이 알려지면서 Cr과 Mo외에도 N의 영향이 고려된 새로운 PRE식들이 많은

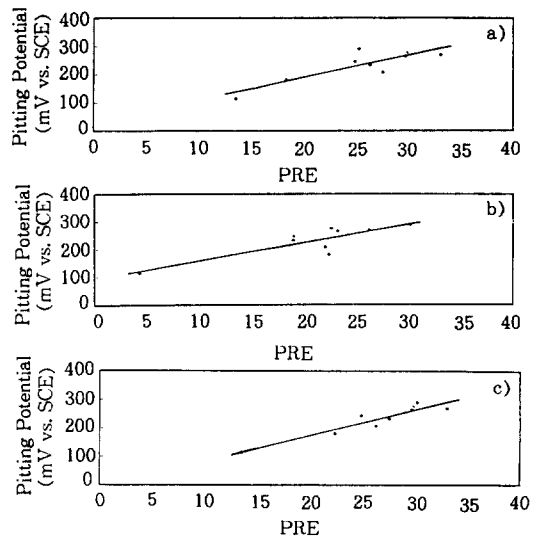


Fig. 11. Variation of pitting potential with PRE, a) Herbsleb's PRE, b) Speidel's PRE, c) Herbsleb's PRE + Speidel's PRE.

연구자들에 의해 제안되어 왔다.⁶⁻⁸⁾ Fig. 11의 (a)와 (b)에서처럼 Herbsleb의 PRE식과 Speidel의 PRE식을 단독 적용했을 때는 마르텐사이트 스테인리스강과 오스테나이트 스테인리스강의 내식성이 선형으로부터 벗어남을 관찰할 수 있다. Fig. 11의 (C)에서 알 수 있듯이 304L 및 316L 스테인리스강의 경우는 Speidel의 PRE를 420J₂를 비롯한 본 실험합금들은 Herbsleb의 PRE를 적용하였을 때 선형에 가까운 경향을 보이고 있다. 따라서 본 연구에서는 304L과 316L의 오스테나이트계 스테인리스강의 경우 Speidel의 PRE를 적용하였으며 420J₂를 비롯한 본 합금의 마르텐사이트계 스테인리스강의 경우는 Herbsleb의 PRE를 적용하였다.

$$\text{Herbsleb's PRE} = \text{Cr} + 3.3 \times [\text{wt}\%] \text{ Mo} + 30 \times [\text{wt}\%] \text{ N}$$

$$\begin{aligned} \text{Speidel's PRE} = & \text{Cr} + 3.3 \times [\text{wt}\%] \text{ Mo} \\ & + 30 \times [\text{wt}\%] \text{ N} + 0.5 \\ & \times [\text{wt}\%] \text{ Ni} - 0.5 \times [\text{wt}\%] \text{ Mn} \\ & - 30 \times [\text{wt}\%] \text{ C} \end{aligned}$$

Herbsleb's PRE 식은 Cr, Mo, N와 같이 내식성을 향상시키는 원소만을 고려한 반면 Speidel's PRE 식은 Mn, C와 같은 석출물 형성에 의해 내식성을 저하시키는 원소를 포함하고 있으며 또한 오스테나이트계 스테인리스강에 다량 첨가된 Ni의 작용을 고려하였다. 따라서 오스테나이트 상의 안정화를 위하여 Ni이 다량 첨가되고, C가 거의 첨가되어 있지 않은 304L과 316L의 경우는 Ni에 의한 내식성 향상 효과와 적게 첨가된 C함량에 의해 PRE 감소에 큰 영향을 받지 않는 Speidel의 PRE가 적합하다고 할 수 있다. 그러나 본 합금과 같이 마르텐사이트계 스테인리스강은 0.2% 이상의 C와 2% 정도로 낮은 함량의 Ni을 포함하고 있어 Speidel의 PRE를 따를 경우 304L 수준의 내식성을 보일 것으로 예상할 수 있다. 그러나 C를 최대한 고용하여 석출물을 억제할 수만 있다면 C에 의한 내식성의 감소를 막을 수 있으며 본 합금의 부식 시험 결과와 같이 316L 정도의 내식성을 나타낼 수 있다. 따라서 C에 의한 내식성 감소를 따르지 않는 Herbsleb의 PRE가 더 적합함을 알 수 있다. 이러한 PRE 값들은 합금설계시 설정된 조성들의 상대적 내식성을 미리 평가할 수 있는 기준이 되기 때문에 매우 중요하다.

Fig. 12은 M4 합금뿐만 아니라 페라이트가 존재하는 M5, M6 합금을 양극분극시험 후, 생성된 피트에 대한 표면 관찰 결과이다. 주로 페라이트와 마르텐사이트 계면에서 피트가 생성되어 페라이트 상으로 피트가 성장되어 들어가는 것을 관찰할 수 있다. 이렇게 페라이트 상과 마르텐사이트 상의 계면에서 피트가 주로 생성되는 것은 이 계면에 마르텐사이트 변태에 의한 부피 팽창의 결과, 생성된 응력에 기인된 것으로 생각된다. 즉 고온에서 열처리시 생성된 오스테나이트 상은 냉각중 lath 마르텐사이트로 변태가 일어나며 체적이 증가하고, 이 체적증가에 따른 탄성에너지는 주위의 페라이트 상쪽으로 작용하게 된다. 이러한 탄성에너지의 영향은

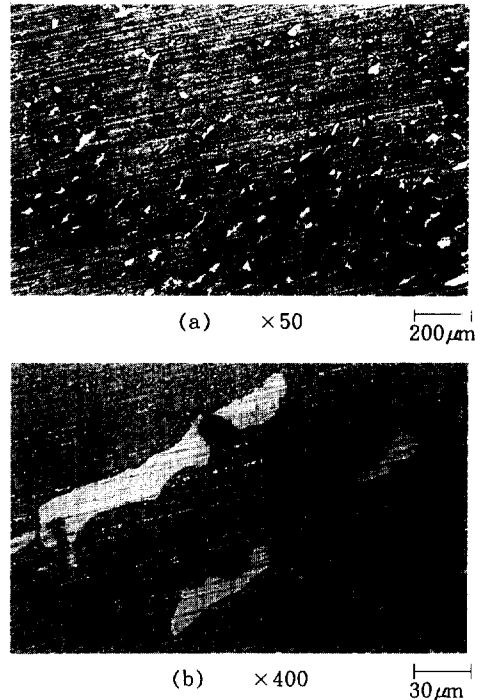


Fig. 12. Pit morphology of M4 after anodic polarization test in 0.1 M HCl solution at 35°C.

페라이트 상과 마르텐사이트 상의 계면에서 가장 크게 작용하기 때문에 계면에서 피트의 발생이 용이할 것으로 생각된다. 그리고 일단 피트가 생성되면 페라이트 상쪽으로 성장을 하는데 이는 각 상에 따른 합금원소의 분배계수에 따른 농축현상에 의한 일종의 갈바닉 부식 현상으로 생각된다. 이는 앞서의 EDS 분석 결과 페라이트 상은 페라이트 안정화 원소인 Cr과 Mo가 농축되어 있지만, 페라이트 상에 고용될 수 있는 침입형 원소의 양은 매우 작다. 따라서 페라이트 상내에서 질소의 함량은 마르텐사이트 상에 비해 매우 작다고 할 수 있다. 질소는 Mo와 공존시 내식성을 향상시키는 합금원소로 알려져 있으며 PRE식에서도 PRE에 기여하는 인자는 Cr의 30배이며 Mo의 약 10배에 해당하는 만큼 국부부식 저항성을 현저히 향상시키는 합금원소이다. 이러한 질소 원소가 페라이트 상내에 상대적으로 많이 결핍됨으로 해서 페라이트 상은

상대적으로 공식 저항성이 매우 낮다고 할 수 있다. 또한 Symnietis등의²⁰⁾ 연구에 의하면 페라이트 상과 오스테나이트 상의 전위를 측정 한 결과 페라이트 상의 전위가 보다 낮아 active한 상으로서 오스테나이트 상보다 먼저 부식된다고 하였다. 이는 본 연구에서도 페라이트 상이 마르텐사이트 상보다 먼저 공식이 발생하여, 앞서 연구자들의 결과와 비슷한 경향을 관찰할 수 있다.

그러나 M1, M2 합금은 XRD와 subzero 열처리 후 경도시험 결과를 볼 때, 오스테나이트가 존재함에도 불구하고 내식성에 있어 M4 합금과 비슷한 결과를 나타내었다. 이는 마르텐사이트 상이 오스테나이트의 무확산 변태로 생성되어 조성의 차가 없기 때문인 것으로 보인다. 이것은 M1이 M2 합금보다 많은 오스테나이트를 포함함에도 내식성에 있어 거의 차이가 없는 것과 일치하는 결과이다. M5와 M6 합금의 경우는 내식성에 기여하는 N가 다른 합금에 비해 적게 첨가되어 있으며 이외에도 페라이트상의 존재로 인해 가장 낮은 공식전위를 나타내고 있다. M3 합금은 조직상으로 가장 많은 마르텐사이트 분율을 갖지만 다른 합금에 비해 Mo의 양이 1.5%로 적게 첨가되어 있어 M1, M2, M4 합금과 316L에 비해 공식전위가 떨어지는 결과를 나타냈다.

Mo와 N의 변화량에 따른 내식성의 변화를 Fig. 13과 Fig. 14에 나타내었다. Mo의 양이 1.5%에서 3%로 상승함에 따라 내식성이 증가하였으나 4%의 Mo 첨가는 페라이트상의 존재로 큰 효과를 나타내지 못했으며 N의 경우도 첨가량이 증가함에 따라 내식성이 크게 상승하는 것을 볼 수 있다. 이런 Mo와 N의 효과는 중성용액에서보다 산성용액에서 공식전위뿐만 아니라 임계 전류밀도에 있어서 현저한 효과를 나타내고 있는데 이는 Mo에 N가 첨가되었을 때 나타나는 상승효과로 보인다.

Mo와 N의 작용을 더 명확히 구분하기 위하여 35°C, 0.1M HCl용액에서 비슷한 공식전위를 보

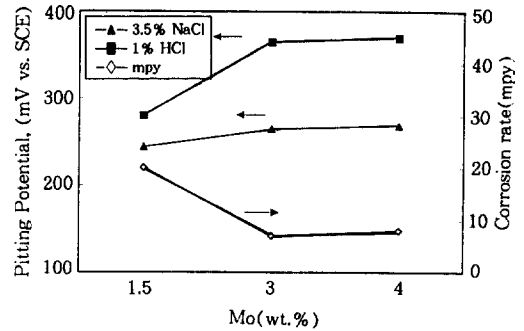


Fig. 13. Effect of Mo on corrosion resistance in Cl⁻ environments.

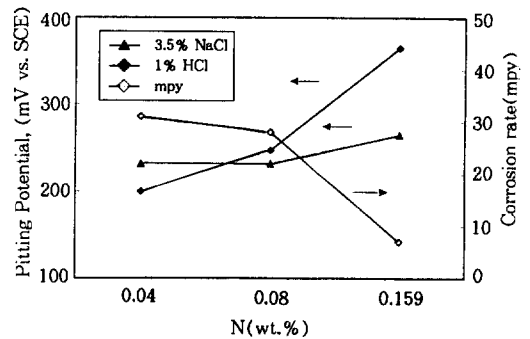


Fig. 14. Effect of N on corrosion resistance in Cl⁻ environments.

인 M2, M4 합금과 316L을 50°C로 온도를 올려 보다 가혹한 분위기에서 양극분극실험을 행하였다. Fig. 15에서 부동태 전류밀도는 35°C에서와 마찬가지로 큰 차이를 보이지 않았지만 M2 합금은 316L에 비해 약 100mV 이상 높은 공식전위를, M4 합금도 50mV 이상 높은 공식전위를 나타내었다. 따라서 Mo와 N를 동시에 첨가함으로써 316L 스테인리스강 이상의 내식성을 마르텐사이트 스테인리스강에서도 얻을 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 16은 본 연구에 사용된 합금들과 이전에 연구된 합금들에²¹⁾ 대하여 크롬당량(Cr_{eq})과 니켈 당량(Ni_{eq})를 계산하여 작성한 Schaeffler 도이다. Schaeffler도에서 마르텐사이트 영역에는 완전한 마르텐사이트 조직을 갖는 합금과 미량

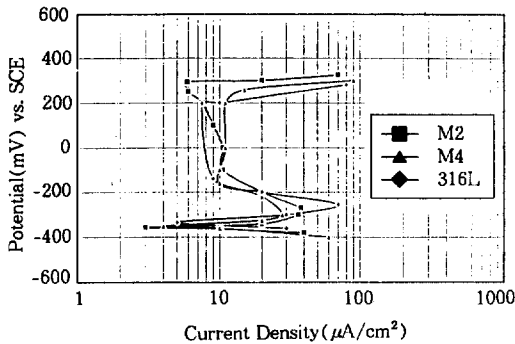


Fig. 15. Anodic polarization curves of M2, M4, 304L, 316L and 402J₂ in 0.1M HCl solution at 50°C.

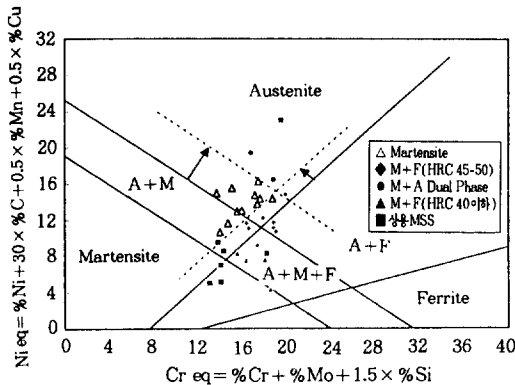


Fig. 16. Locations of the experimental alloys on the Schaeffler diagram.

의 잔류 오스테나이트가 포함되어 있어도 경도 값이 HRC 51 이상이 되는 합금들을 도시하였다. 이들 영역에서는 페라이트 생성에 의한 강도 및 내식성의 저하가 관찰되지 않는 구역으로 높은 강도와 내식성을 갖는 합금을 개발하기 위해서는 이들 영역의 합금조성을 갖도록 설계하는 것이 바람직하다고 할 수 있다. 경도값이 HRC 45-50사이의 값을 갖는 마르텐사이트+페라이트의 2 상 영역은 점선으로부터 페라이트 쪽으로 갈수록 페라이트 상의 분율이 증가하며 상간 계면에서 핏트가 발생하여 페라이트 상이 선택적으로 부식되며 강도도 저하되는 구역이었다. 또한 크롬 당량이 14 이상일 경우 니켈 당량이 12 이하가 되면 페라이트의 상분율이 급격히 증가하며 경도값이 HRC 42 이하로 저하된

다. 따라서 내식성 향상을 위해 Cr이나 Mo를 첨가하여 크롬 당량이 14 이상으로 높아지면 페라이트 상의 생성을 억제하기 위해 니켈 당량도 12 이상이 되어야 함을 알 수 있다.

4. 결 론

Fe-Cr계 마르텐사이트 스테인리스강의 내식성 향상을 위해 여러 합금원소를 상향첨가하거나 새로이 첨가하여 미세구조와 양극분극거동에 미치는 이들 합금원소의 영향을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 완전한 마르텐사이트 조직을 얻는데 합금원소의 종류와 첨가량은 매우 임제적인 특성을 보였다. 본 연구에서 얻은 Schaeffler도에서 마르텐사이트 조직을 얻을 수 있는 최대 크롬 당량은 약 19 이었으며 니켈 당량은 약 16이었다. 따라서 내식성 향상을 위한 최적의 화학조성은 Cr의 경우 내식성 유지에 필요한 13~14%에 약 3% 정도의 Mo를 첨가하여 크롬 당량이 19 이하가 되도록 하는 것이 좋다. 또한 재료의 연성에 나쁜 영향을 주는 탄소는 HRC 50이상의 경도값을 얻는데 필요한 약 0.2%~0.3% 정도로 제한하고 내식성을 향상시킬 수 있는 N와 Ni로 대체하는 것이 좋다. 그러나 Ni의 경우 여러 연구자들에 의해 제안된 Ms식보다 실제 Ms 온도를 현저히 저하시키므로 약 2% 이상의 첨가는 M1 합금에서처럼 잔류 오스테나이트 상의 생성을 증가시키므로 바람직하지 않았다.

2. EDS 조성분석결과 마르텐사이트와 페라이트 상에서 합금원소들의 조성적 분배가 발생하였으며 이러한 상간 합금원소들의 농축정도는 질소 함량이 증가함에 따라 감소하여 조성보다 균일하게 분포되는 경향을 보였다.

3. 본 실험합금의 경우 N와 Mo를 첨가함으로써 기존의 마르텐사이트 스테인리스강보다 내식성을 현저히 개선시킬 수 있었으며, N와 Mo의 첨가효과는 보다 가혹한 분위기하에서 재료의

내식성에 크게 기여함을 관찰할 수 있었다.

4. 양극분극시험 후 조직관찰결과 핏트의 주된 생성처는 페라이트와 마르텐사이트의 계면이었으며 성장은 페라이트상 쪽으로 일어났다. 따라서 페라이트 상은 부식의 선택적 공격 위치로 작용하며 재료의 내식성을 저하시키는 원인이 되었다.

후 기

본 연구는 교육부에서 시행한 96년도 신소재 분야 학술연구비 지원에 의해 수행된 결과로서 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. J. Sedricks, "Corrosion of Stainless Steel", pp 1-8, John Wiley & Sons, New York, U. S. A., 1979
2. D. Peckner and I. M. Bernstein, "Handbook of stainless steels", pp 6-1~6-22, McGraw-Hill Company, New York, U. S. A., 1977
3. J. L. Walter, M. R. Jackson, and C. T. Sims, "Alloying", pp 231-236, Metals Park, Ohio, U. S. A., 1988
4. C. Y. Kung and J. J. Rayment, Metallurgical Transactions A, **13A**, 328-331, (1982)
5. Pickering, "The metallurgical evolution of stainless steel", pp 43-62, American society for metals, London, England, 1979
6. E. Alfonsson and R. Qvarfort, Acom, **1**, 92, (1992)
7. M. O. Speidel and R. M. Pedrazzoli, Materials Performance, 59-61, (1992)
8. T. Ujira, K. Yoshioka and O. Hashimoto, "Proceedings of international conference on stainless steels", p.86, 1991
9. P. M. Unterweiser and H. E. Boyer, "Heat treat-er's guide standard practices and procedures for steel", p. 421, American Society for Metals, U. S. A., 1982
10. Z. Nishiyama, "Martensitic transformation", p. 21, Academic Press, New York, U. S. A., 1978
11. J. Charles, "The duplex stainless steels 91", vol. 1, pp 13~15, J. Charles and S. Bernhardsson, France, 1991
12. M. B. Cortie and J. H. Potgieter, Metallurgical Transactions A, **22A**, p.2173, (1991)
13. A. J. Sedricks, Corrosion, **42**, 376-339, (1986)
14. Y. C. Lu, R. Bandy, C. R. Clayton, and R. C. Newman, J. Electrochem. Soc., **130**, 1774-1775, (1983)
15. R. Beneke and R. F. Sandenbergh, Corrosion Science, **29**, 543, (1989)
16. I. Olefjord and C. R. Clayton, ISIJ International, **31**, p.134, (1991)
17. T. C. Lu, M. B. Cues and C. R. Clayton, Corrosion Science, **35**, p.89, (1993)
18. 김영식, 박용수, 본지, **18**, 97, (1989)
19. 김영식, 박용수, 본지, **18**, 67, (1989)
20. E. Symniotis, Corrosion, **46**, p.2, (1990)
21. 공개특허 96-23185