

## 25Cr-7Ni 이상 스테인리스강의 응력부식 거동에 미치는 W첨가 효과

河 泰 泓 · 金 奎 泳

포항공과대학교 우주항공재료연구소

### Effect of W Substitution for Mo on Stress Corrosion Cracking Behavior of 25Cr-7Ni Duplex Stainless Steel

Tae Hong Ha and Kyoo Young Kim

Center for Advanced Aerospace Materials Pohang University of Science and Technology, Pohang 790-784

The effect of W substitution for Mo in duplex stainless steel (DSS) was investigated with respect to microstructure and stress corrosion cracking behavior. Homogenizing treatment was performed at 1100°C for 10 minutes, while aging treatment was performed at 900°C with different holding times. In homogenized condition, regardless of W substitution, all the specimens had the nearly equal volume-ratio of ferrite and austenite, and had no secondary phase precipitation. On aging, the W modification on suppression of secondary phase precipitation was very effective. Total amount of secondary phase precipitates was greatly reduced in the W-modified DSS in the early stage of the ageing treatment comparing to the commercial grade DSS without W modification. However, this effect was reduced rapidly as the aging time increased. Stress corrosion cracking(SCC) was examined in boiling 42% MgCl<sub>2</sub> solution by slow strain rate test(SSRT) and constant load test (CLT). Under the homogenized condition, the beneficial effect of W was clearly observed at the low applied stress levels where the electrochemical action plays a dominant role. In the commercial grade DSS without W modification, the crack propagated in a trans-phase mode, whereas in the W-modified DSS, the crack propagated in a mixed mode of trans-phase and inter-phase due to barrier effect of austenite phase against crack growth. Under the aged condition, the significant improvement in SCC resistance of the aged DSS specimens with W modification resulted from increase in toughness due to a relatively small amount of the brittle secondary phase precipitates. However, the cracks propagated in a trans-phase mode in the DSS specimens regardless of W modification.

*Keywords* : duplex stainless steel, stress corrosion, w substitution, Aging effect, crack behavior.

## 1. 서 론

이상 스테인리스강(Duplex Stainless Steel : DSS)은 오스테나이트 조직과 페라이트 조직이 비슷한 비율로 존재하여 뛰어난 내식성과 기계적 성질을 지니고 있다. 그러나 열간가공이나 용접시와 같이 고온에 노출되었을 때 금속간 화합물이 쉽게 석출되어 내식성 및 기계적 성질이 저하되는 단점을 가지고 있다. 고온노출시 석출되는 금속간 화합물 중에서도  $\sigma$ 상이 기계적 성질과 내식성을 감소시키는데 가장 큰 영향을 미친다. Mo나 W과 같은 합금원소는 금속간 화합물의 석출거동에 큰 영향을 미친다. Mo은 고온에서  $\sigma$ 상의 안정성을 높이고 TTT diagram에서  $\sigma$ 상 석출 곡선을 짧은 시간대로 당긴다고 알려져 있다.<sup>1-4)</sup> 또한 W도 Mo와 유사하게 950℃ 고온에서  $\sigma$ 상의 안정성을 높이지만, 900℃ 이하에서는  $\sigma$ 상 석출을 짧은 시간대로 앞당긴다고 보고되고 있다.<sup>5,6)</sup> 그리고 W이  $\chi$ 상의 석출을 조장하기 때문에  $\sigma$ 상의 석출을 상대적으로 감소시킨다는 보고도 있다.<sup>7)</sup> 반면에 W의 첨가는 고온에서 금속간 화합물의 형성을 촉진한다는 결과와<sup>8)</sup> Mo와 유사하게 금속간 화합물의 고온 안정성을 높이기 때문에 용해온도를 높이고 석출을 조장한다는 결과도 보고되고 있다.<sup>4)</sup>

텅스텐(W)은 70년대 후반부터 20Cr-25Ni-Mo-Cu 강에 마모 특성을 높이기 위하여 첨가되었는데, 부식저항성을 높인다는 것이 관찰되었다.<sup>9,10)</sup> Bui 등은  $\text{Cl}^-$  용액에 용해된 tungstate ( $\text{WO}_4^{2-}$ ) 이온은 합금원소으로써 첨가된 W와 유사하게 스테인리스강의 부동태 피막특성을 향상시킨다고 보고하였고,<sup>11)</sup> 합금화된 W은  $\text{H}_2\text{O}$ 와 반응하여  $\text{WO}_3$ 를 형성하여 금속/산화피막 간의 결합력을 높이고 부동태 산화 피막의 안정성을 높인다는 기구가 제안되었다.<sup>11)</sup> 또한 부동태 피막의 안정성에 미치는 W의 역할은  $\text{WO}_4^{2-}$  이온으로 존재하여 스테인리스강의 부동태 피막에 흡수되어 양이온의 유통성을 줄이고 음이온, 특히,  $\text{Cl}^-$  이

온의 침입을 막아준다는 이론이 제기되었다.<sup>12,13)</sup>

W첨가가 스테인리스강 부동태 피막의 전기화학적 특성에 미치는 영향은 Mo와 유사한 효과가 받아들여지고 있지만 명확한 기구가 규명되지는 않고 있다.  $\sigma$ 상 석출에 미치는 W의 역할은 명확하게 규명되지 않은 상태이고,  $\sigma$ 상 석출을 억제한다는 결과들도 충분한 기구 규명은 못하고 있다. 또한 W이 합금원소로써 이상 스테인리스강에 첨가되었을 때, 용력부식에 미치는 영향에 관한 체계적 연구가 아직 이루어지지 않고 있다.

본 실험에서는 이상 스테인리스강이 시효 열처리되었을 때, W이 금속간 화합물의 석출에 미치는 효과를 미세조직을 통하여 고찰한다. 그리고 일정변형을 실험과 일정하중 실험을 통하여 W 첨가가 용력부식에 미치는 영향을 조사하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시편준비

실험에 사용된 이상 스테인리스강은 25Cr-7Ni을 기본조성(25Cr-7Ni-3Mo-0.3N)으로 하여 Mo 당량(% Mo+0.5 % W)을 3.6으로 유지하면서 Mo의 일부를 W으로 치환하였다. 용해된 시편의 화학 조성은 Table 1과 같다. 진공 유도로를 이용하여 주조된 30kg ingot을 1250℃에서 3시간 동안 유지한 후 각각 12mm, 4mm까지 압연하여 시험편으로 사용하였다. 일정 변형률 시험에 사용된 시편은 12mm 압연판에서 봉상 인장 형태로 가공되었고, 일정하중 시험에 사용된 시편은 4mm 압연판에서 판상 인장 형태로 가공되었다. 균질화 열처리는 1100℃에서 10분간 유지한 후 수냉하였다. 시효 열처리는 이차상 석출 관찰을 위하여 균질화 열처리 후 900℃에서 13.5분, 30분간 유지한 후 수냉하였다.

### 2.2 미세조직 관찰

미세조직은 광학현미경(OM)과 주사전자현미

Table 1. Chemical Composition of Specimens

Element	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	W	Cu	N
Alloy A	0.021	0.49	0.68	0.003	0.002	25.6	6.08	3.62	—	0.19	0.28
Alloy B	0.025	0.51	0.78	0.002	0.003	24.8	6.38	1.56	4.35	0.19	0.29

경(SEM)을 사용하여 관찰하였다. 에칭은 여러 문헌에<sup>14-16)</sup> 나와 있는 Potentiostatic etching 방법을 이용하였다. 9M NaOH 용액 상온에서 포화 칼로멜 전극 대비 150mV로 백금 음극을 사용하여 2분간 에칭하였다.

### 2.3 인장 실험

인장 실험은 2×2.5×25mm의 판상 시편을 1200번 연마지로 표면을 연마한 후 Instron 4410 모델을 이용하여 상온에서 10<sup>-4</sup>/sec의 변형속도로 행하였다.

### 2.4 응력부식 실험

일정하중(Constant Load Test : CLT) 실험은 비등 42% MgCl<sub>2</sub> 용액에서 실시하였다. 하중은 0.2% off-set 항복강도의 90% 이하로 변화시켰다. 시편은 2×2.5×25mm의 판상 인장 시편 형태로 사용되었다. 응력부식 경향을 판단하는 주요 지표는 파괴가 일어날 때까지의 시간과 그때의 연신율을 자료로 사용하였다. 실험 후 파단면을 분석하여 응력부식 민감도를 판단하였다.

일정변형률 실험(SSRT)은 42% MgCl<sub>2</sub> 용액에서 Cortest사의 CERT system을 사용하여 2.5×10<sup>-6</sup>의 변형률로 실시하였다. 시편은 봉상 인장 시편(25mm gauge length×5mm diameter)형태로 사용되었다. 부식 저항성을 판단하는 지표는 용액에서 시편의 연신율이 공기중에서의 연신율에 비해 감소하는 정도를 자료로 사용하였다. 고정된 변형률에서는 연신율이 파괴까지의 시간과 비례함으로 파괴까지의 시간을 주요 자료로 사용하였다. 실험 후 파단면을 조사하여 응력부식이 일어났는지 여부를 판단하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 미세조직 관찰

Fig. 1에 1100℃에서 10분간 균질화 열처리 후에 나타난 미세조직을 나타내었다. 어두운 조직이 페라이트상이고 밝은 부분이 오스테나이트상이다. 이차 석출상은 관찰되지 않았고 ferrite-scope를 이용하여 페라이트 부피 분율을 측정한 결과, 모든 시편이 W첨가와와는 상관없이 45% 정도의 분율을 나타내었다.

시효 열처리된 시편에서 시효 시간과 이차상 석출과의 상관 관계를 보기 위하여 Back Scattered Electron(BSE)을 이용한 SEM(Scanning Electron Microscope)으로 관찰하였다. Fig. 2에 900℃에서 각각 13.5분, 30분간 시효 열처리를 하였을 때의 미세조직을 나타내었으며, 잔류 페라이트상의 부피 분율을 ferrite-scope로 조사하여 Table 2에 정리하였다. 페라이트 조직내, 혹은 조직간 경계면에 보이는 흰 부분이 이차 석출상이다. BSE를 이용한 SEM 사진은 조성에 따라 명암이 다르게 나타나 원자 번호가 큰 원소로 이루어진 상은 주위보다 밝게 나타난다. 즉, 상대적으로 원자 번호가 큰 Mo, W등의 함량이 많은 이차 석출상이 밝게 나타난다.

시효 시간이 짧을 때는 Mo 단독강(Alloy A)인 경우 이차상이 주로 페라이트 조직내와 조직간 경계면에서 석출상이 생성되고, W첨가 강(Alloy B)인 경우는 주로 조직간 경계면에서 석출하는 것을 알 수 있다. W이 첨가되지 않은 시편(Alloy A)에서는 거의 대부분의 페라이트상이 변태를 일으켜 많은 양의 석출물이 관찰된다. 반면에 W이 첨가된 강(Alloy B)에서는 입계면을 따라 소량의 석출물이 나타나 있다.

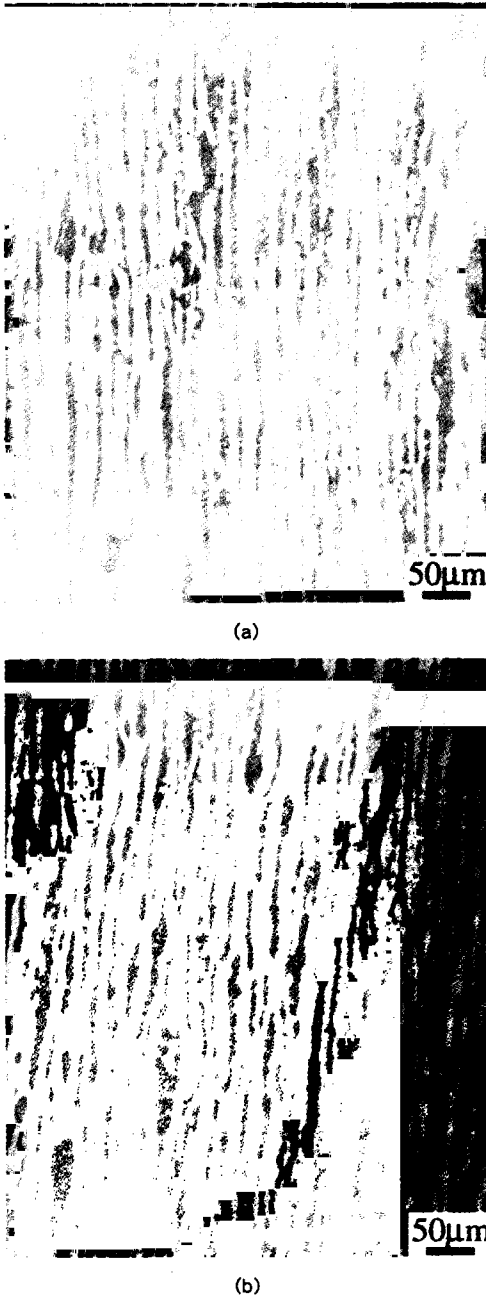


Fig. 1. Microstructures of homogenized specimens. (a) Alloy A, (b) Alloy B.

두 시편 모두 열처리 시간이 증가함에 따라 석출량이 증가한 것을 알 수 있다. Mo 단독 첨

Table 2. Volume fraction of ferrite for each specimen after heat treatment

Specimen	Aged		Homogenized
	13.5 min	30 min	
Alloy A	13%	9%	43%
Alloy B	24%	12%	42%

가강인 Alloy A는 시효 시간이 13.5분일 때와 30분일 때 큰 차이를 나타내지 않고 있다. 이는 석출초기에 대부분의 이차상이 석출된다는 것을 보여주고 있다. 이에 비해 W이 첨가된 Alloy B는 시효시간이 짧을 때는 입계를 따라 소량의 석출상이 관찰되지만 시효 시간이 길어짐에 따라 석출량이 급격히 증가하여 30분일 때는 Alloy A와 유사한 미세구조를 보여 주고 있다. 따라서 합금원소로 첨가된 W은 이차상의 초기 석출을 억제하는 역할을 하는 것으로 판단된다.

Jofesson의<sup>17)</sup> 컴퓨터 시뮬레이션 결과, 25Cr-7Ni의 경우 1%의  $\sigma$ 상이 석출하기 위해서는 1060℃에서 0.4Ks<sup>-1</sup>의 냉각속도만 있어도 가능하다고 보고하고 있다. 또한 25Cr-7Ni강은 900℃에서  $\sigma$ 상이 석출하기 위한 incubation time은 5분이내라는 결과도 보고되고 있다.<sup>18)</sup> 이와 같이  $\sigma$ 상은 매우 용이하게 석출이 일어난다는 것을 알 수 있다. 시효과정중  $\sigma$ 상의 석출 과정을 고려해보면, 페라이트에서 오스테나이트로 변태할 때 새롭게 형성된  $\alpha/\gamma$  계면에 Cr, Mo 등이 농축되어 상이 석출한다. 그러나 W첨가강의 경우는 W의 확산속도가 상당히 느리기 때문에 페라이트상으로 충분히 확산되지 못하고 입계면에 쌓여  $\chi$ 상의 석출을 조장하고, 따라서 입계면을 따라  $\chi$ 상이 연속적으로 석출되어 상대적으로 W, Mo 등이 결핍되게 되기때문에  $\sigma$ 상 석출을 억제한다는 결과가 보고되고 있다.<sup>19)</sup> Fig. 2(b)는 석출 초기에 이와 같은 보고 결과와 일치하는 미세조직이라고 보여진다. 하지만 시효열처리 시간이 길어짐에 따라  $\chi$ 상이  $\sigma$ 상으로 변태를 일으킴으로 W첨가강에서도  $\sigma$ 상의 석출량이 증가하게 되는 것이다.

Okamoto는<sup>20)</sup> W이 공식에 대한 저항성을 높

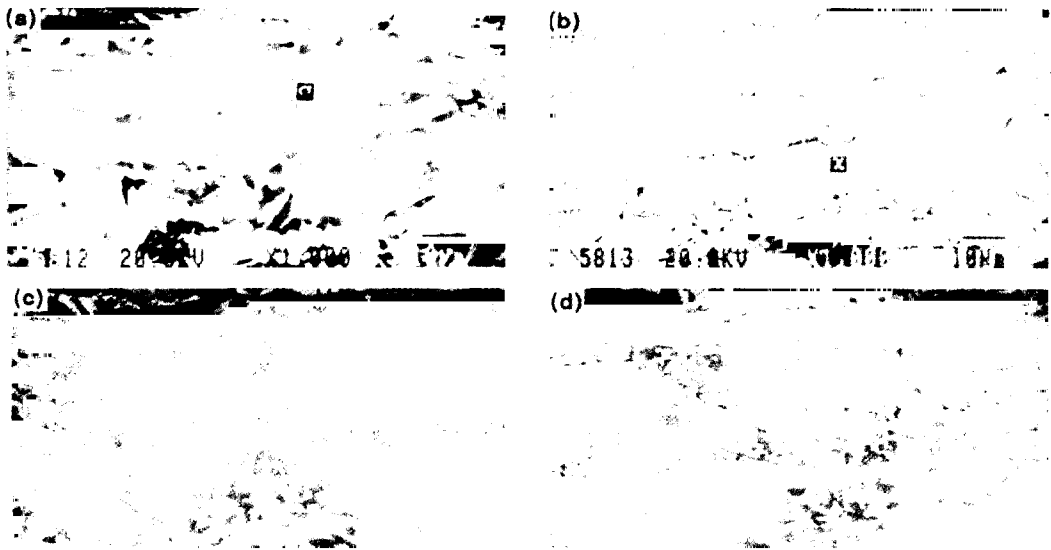


Fig. 2. Back scattered images of aged specimens. (a) Alloy A(13.5min), (b) Alloy B(13.5min), (c) Alloy A (30min), (d) Alloy B(30min).

이는 역할을 하지만 Mo와는 달리 금속간 화합물의 생성을 억제한다고 보고하였다. Charles는<sup>4)</sup> W이 Mo와 유사한 역할을 하여 석출 속도를 증가시키고 금속간 화합물의 용해 온도를 상승시킴으로 이차상의 석출을 조장한다고 보고하였다. 본 실험결과, W이  $\chi$ 상의 조기 석출을 촉진하여 내식성이나 기계적 성질에 나쁜 영향을 미치는  $\sigma$ 상의 석출은 억제한다는 것을 확인하였고, 이는 Nilsson의<sup>5)</sup> 결과와도 일치하고 있다.

위의 결과로부터 W의 첨가는 석출초기에 우선적으로 상이 석출됨으로  $\sigma$ 상 석출을 막아 주고 전체적인 이차상의 석출량을 감소시킨다고 할 수 있다. 900°C에서 시효 열처리 시간이 길어지면  $\chi$ 상이  $\sigma$ 상으로 변태를 일으킴으로 W이 첨가된 강종에서도 이차상의 석출량이 증가하여 Mo 단독 첨가강과 차이가 줄어든다.

### 3.2 일정 하중 실험

일정하중 실험은 균열 생성을 보기 위한 중요한 실험 방법이다. 같은 하중에서 파괴까지의 시간이 짧을수록 균열 생성이 쉽다는 것을 의미

한다. 일단 균열이 생성되어 임계 길이 이상으로 성장하면 기계적인 파괴가 지배적으로 일어나기 때문에 응력부식 균열 성장이라는 측면은 배제시킬 수 있다.<sup>21)</sup>

응력부식에 영향을 미치는 요소로는 재료의 전기화학적 성질과 기계적 성질이 있다. 따라서 응력부식 실험이전에 재료의 기계적 성질을 확인하여야 한다. 본 실험에 사용된 재료의 인장 실험 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 균질화 열처리된 시편의 경우는 항복강도( $\sigma_y$ ), 인장 강도, 연신율에서 비슷한 거동을 나타내었다. 시효 열처리 된 시편은 Alloy A의 경우, 균질화 처리된 경우보다 매우 낮은 연신율을 보이고 있지만, 시효 시간이 늘어남에 따라 연신율이나 인장 강도에 큰 차이를 나타내지는 않고 있다. 하지만 Alloy B의 경우 시효 시간이 증가함에 따라 연신율이 큰 폭으로 감소하고 있다. 이러한 결과는 미세조직 관찰결과(Fig. 2)에서 볼 수 있듯이 시효시간에 따른 이차상 석출량과 관계가 있다. Alloy A는 시효처리 초기에 대부분의 이차상이 석출되어 연신율의 급격

한 감소를 나타내고 있고, 또한 시효시간에 따른 석출량의 차이가 거의 없기 때문에 시효시간 13.5분과 30분간의 기계적 성질의 차이는 거의 나타나질 않는 것으로 보인다. 그러나 Alloy B는 시효처리 초기에 W의 이차상 석출억제 효과로 인하여 시효시간 13.5분의 시편인 경우 균질화 처리 시편의 연신율의 반정도 감소를 나타내고 있으나, 시효시간이 증가함에 따라 이차상 석출량은 증가하고 이와 동시에 연신율의 급격한 감소를 나타내고 있다.

Fig. 3에서와 같이 시효 열처리된 Alloy A와 Alloy B는 서로 다른 기계적 성질을 나타내기 때문에 일정하중 실험은 이를 보정하기 위하여 인장 실험에서 얻은 0.2% off-set 항복 강도의 67%에 해당하는 일정하중을 가하여 행하였다. Table 3은 비등 42% MgCl<sub>2</sub> 용액에서 행한 일정하중 실험 결과를 보여준다. 시효 열처리된 시편의 일정하중시험결과, 시효 시간이 짧을 때는 파괴시간에서 아주 극명한 차이를 나타내고 있다. 그러나 시효 시간이 길어지면, Alloy A는 변화를 보이지 않지만 Alloy B는 파괴까지의 시간이 급격하게 감소하여 결과적으로 두 합금간의 차이가 줄어들고 있다. 시효 열처리된 경우, 파괴까지의 시간 차이는 이차상 석출 정도로 설명할 수 있다. 시효 시간이 짧을 때, Alloy A는 많은 양의 석출물이 형성되어 Cr 결핍 지역이 넓어지기 때문에 부식에 민감하여 파괴까지의 시간이 짧다. 또한 연속적인 페라이트상이 대부분 변태를 일으켜 이차상으로 석출하게 되면 active path가 미리 존재하는 것과 같음으로 용력부식에는 더욱 취약하게 된다. 시효 시간이 길어지면 Fig. 2에서 보듯이 Alloy B도 석출량이 증가하여 용력부식에 민감해지게 됨으로 Alloy A와의 차이가 줄어들게 된다.

균질화 열처리된 시편의 파괴시간은 큰 차이를 보여주지 못하고 있다. 하지만 하중을 변화시켜 파괴까지의 시간을 살펴보면 다른 양상을 관찰할 수 있다. Fig. 4에 균질화 열처리된 시편

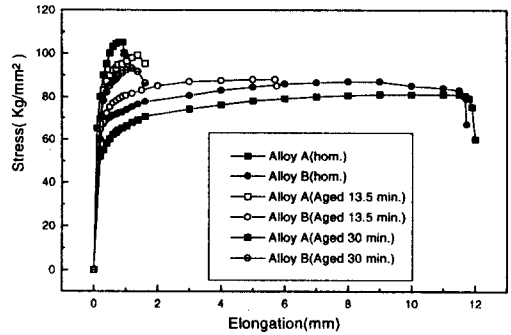


Fig. 3. Results of tensile test for homogenized and aged specimens.

Table 3. Results of CLT in boiling 42% MgCl<sub>2</sub> with load level of 67% of yield stress

Time to failure(hr)	Aged		Homogenized
	13.5min	30 min	
Alloy A	0.5	0.44	13.4
Alloy B	11.04	1.92	18.9

에 대하여 시편에 가하는 하중을 변화시키면서 행한 일정하중 시험결과를 나타내었다. 그림에서 normalized stress는 항복강도( $\sigma_y$ )에 대한 가해진 하중( $\sigma$ )의 비율이다. 실험은 비등 MgCl<sub>2</sub> 용액에서 500시간 동안 파괴가 일어나지 않을 경우 용력부식이 일어나지 않는다고 가정하고 중지하였다. 일반적으로 용력부식이 일어나는 환경에서 용력 변수에 대하여 일정 용력이하에서는 용력부식이 일어나지 않는 threshold stress( $\sigma_{th}$ )가 존재하게 된다. Fig. 4에서  $\sigma_{th}$ 가  $0.35 \sigma_y \sim 0.45 \sigma_y$ 에 존재하는 것으로 나타났는데 이는 지금까지의 MgCl<sub>2</sub> 용액에서 행한 다른 실험결과와<sup>22-23)</sup>도 일치하는 것이다. 또한, 용력이 클 때는 두 합금간에 차이를 나타내지 않고 있지만, 용력이 감소함에 따라 파괴 시간이 증가하여 각 합금에 대하여  $\sigma_{th}$ 가 나타나며 Alloy A는  $0.35 \sigma_y$ 인데 비하여 Alloy B는  $0.45 \sigma_y$ 로써 더 높은  $\sigma_{th}$ 를 나타내고 있다.

균질화 열처리된 시편은 미세구조와 기계적 성질에서 차이를 나타내지 않기 때문에, 용력이

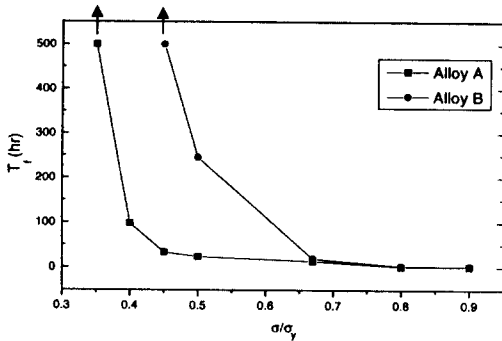


Fig. 4. CLT result for homogenized specimens in boiling  $MgCl_2$  at various load levels.

낮을 때 파괴시간에 큰 차이가 나는 것은 전기 화학적 거동의 차이라고 할 수 있다.  $W$ 이 미치는 전기 화학적 영향은 다른 연구자들에 의해서 부동태 피막의 안정성을 높인다는 것으로 보고 되고 있는데,<sup>11,13,24)</sup> 본 실험 결과에서 그 차이를 명확하게 알 수 있다. 반대로 응력이 높을 때는 기계적 성질이 파괴를 주도하게 됨으로 파괴시간에 큰 차이를 나타내지 않는 것으로 해석 할 수 있다.

응력부식시험 후 파면 관찰은 응력부식을 해석하는데 중요한 단서를 제공한다. 인장 실험 후에 관찰한 파면을 Fig. 5에 나타내었다. 균질화 열처리된 시편은 두 합금 모두 전형적인 연성 파괴 형태를 보여주고 있다. 시효 열처리한 시편은 시효 시간이 30분일 때는 이차상의 석출로 인해서 모두 취성 파괴의 전형적인 형태를 보여주고 있다. 시효 시간이 13.5분일 때, Alloy A는 시효 시간이 30분일 때와 유사하게 취성 파괴를 나타내고 있는 반면, Alloy B는 연성 파괴와 취성 파괴가 혼재하고 있다는 것을 알 수 있다. 이는 Fig. 2의 미세구조와 Fig. 3의 인장 실험결과를 잘 나타내고 있다.

일정 하중실험 후에 파단면을 관찰하면 항상 두 가지 형태가 혼재하고 있다. 파면의 가장자리는 파괴가 일어날 때까지 균열이 진행된 형태이며, 가운데 부분은 기계적인 파괴가 지배적으

로 일어난다.

비동 42%  $MgCl_2$  용액에서 67%  $\sigma_y$ 의 하중에서 행한 CLT 실험후의 파면을 Fig. 6에 나타내었다. 균질화 열처리된 시편은 두 합금 모두 공기중에서의 파면과는 달리 cleavage 파면을 명확하게 보여주고 있어 응력부식 균열 전파에 의해서 파괴가 일어났다는 것을 알 수 있다. Alloy A는 페라이트, 오스테나이트 상의 구분에 관계없이 응력부식이 진행된 것을 보여주고 있다. 하지만 Alloy B는 cleavage slip step이 주로 페라이트상을 따라 존재하고 있어 응력부식이 주로 페라이트상에서 진행된다는 것을 보여주고 있다. 또한 오스테나이트상은 균열 전파에 대하여 저항성을 가진다는 것을 Fig. 6(b)에 화살표로 표시한 바와 같이 오스테나이트상 내에는 slip step이 일어나지 않는 것으로부터 알 수 있다. 이런 균열 전파 양상의 차이가 파괴 시간의 차이를 나타내는 주요 인자라고 보여진다.

Fig. 6에서 시효 열처리된 Alloy A는 시효 시간이 30분일 때는 파면에 응력부식의 흔적을 찾아보기 힘들며 공기중에서 행한 인장실험후의 파면과 거의 유사하다. 이는 30분간 시효 열처리 할 경우 이차상 석출로 재료의 연성 저하로 인해  $MgCl_2$  용액에서 균열 생성이 쉽고 일단 균열이 생성되면 균열 첨단에서 응력집중이 높아짐으로 재료가 기계적인 균열 전파로 인해서 파괴가 일어난다는 것을 나타낸다. Alloy B는 시효시간이 30분일 때 재료의 연성 저하로 인한 취성 파괴 형태를 보여주고 있지만 응력부식의 발생 흔적을 Fig. 6(f)의 파면(화살표)에서 어느 정도 찾아 볼 수 있다. 시효 열처리 시간이 13.5분인 Alloy A는 시효 시간이 30분인 Alloy B와 유사한 형태를 나타내고 있다. 하지만 13.5분 열처리된 Alloy B는 공기중에서의 파면과 유사한 연성 파괴 흔적과 응력부식이 일어난 cleavage 형태가 혼재하고 있는 것을 잘 보여주고 있다. 이는  $W$ 이 첨가되어 급속간 화합물의 석출을 억제하여 재료가 어느 정도 연성을 가짐

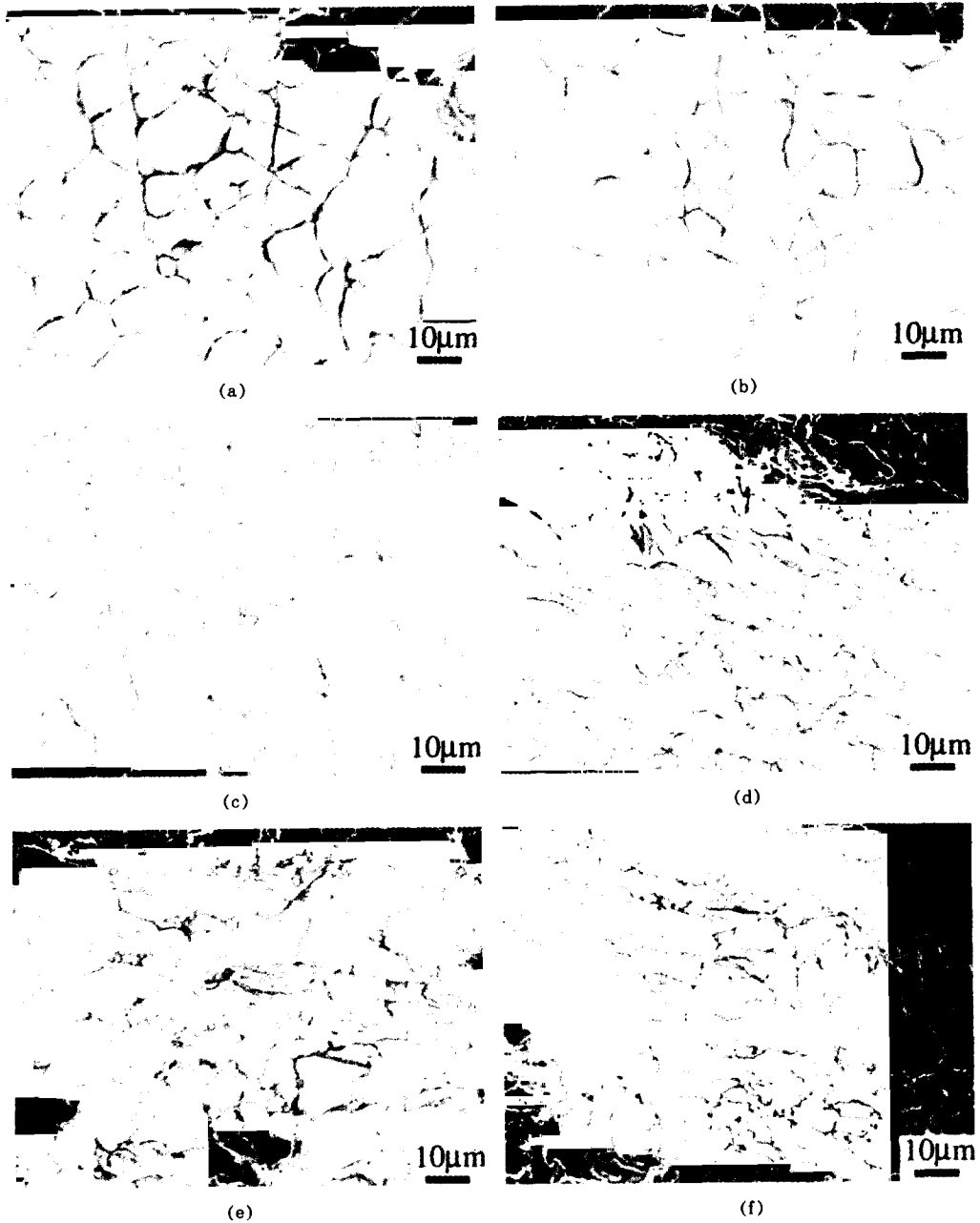


Fig. 5. Fracture surface after tensile test. (a) Homogenized Alloy A, (b) Homogenized Alloy B, (c) Aged Alloy A(13.5min), (d) Aged Alloy A(30min), (e) Aged Alloy B(13.5min), (f) Aged Alloy B(30min).

으로 균열 전파에 따른 저항성이 높아 균열이 생성되어도 바로 파괴가 일어나지 않고 용력부식이 진행되어서 파괴가 일어난다는 것을 보여

주고 있다.

실험 후에 균열 진행을 보다 자세히 관찰하기 위하여 인장 방향과 평행하게 절단하여 광학현



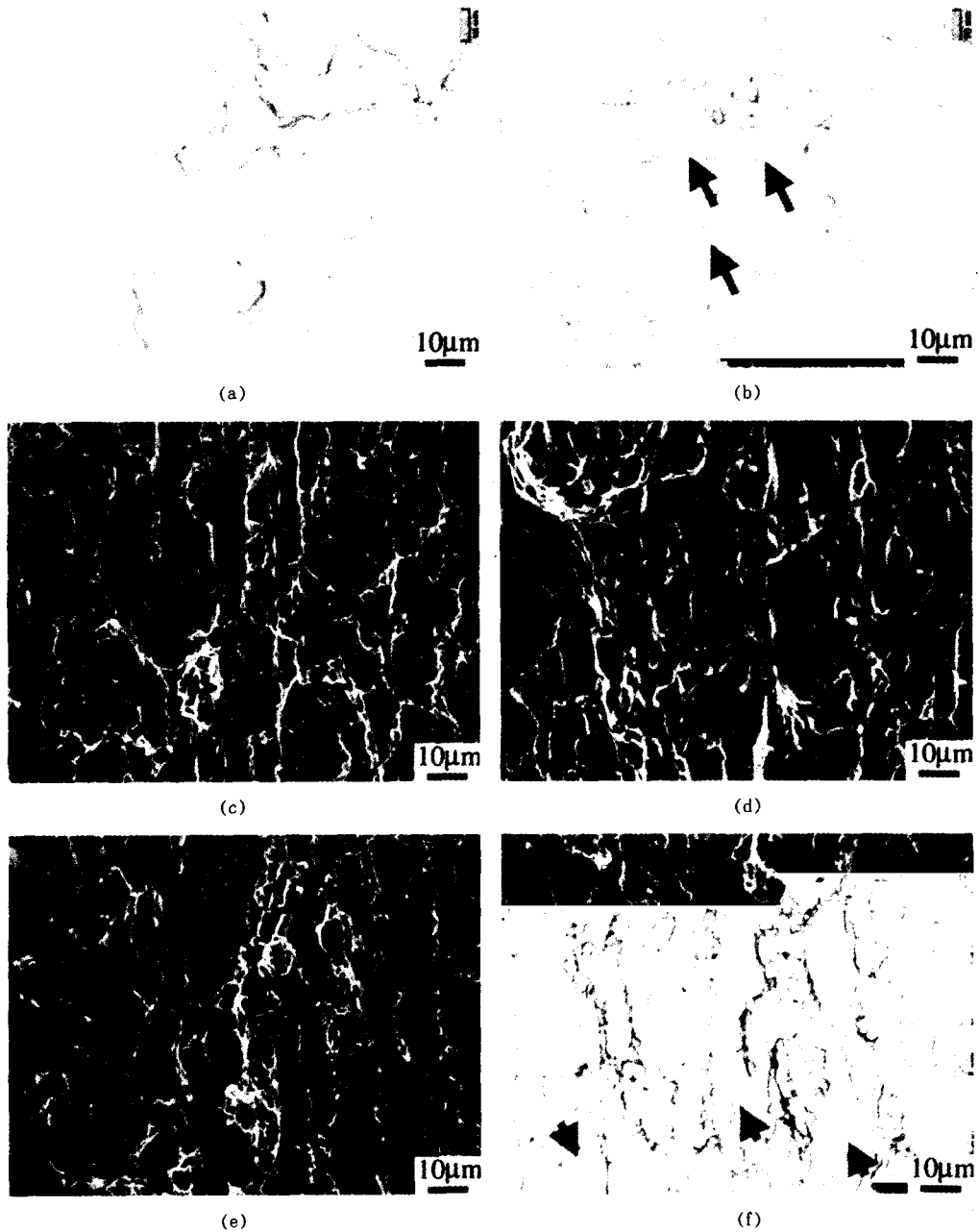


Fig. 6. Fracture surface after CLT in boiling 42%  $MgCl_2$  with 67% of by (a) Homogenized Alloy A (b) Homogenized Alloy B (c) Aged Alloy A (13.5 min.) (d) Aged Alloy A (30 min.) (e) Aged Alloy B (13.5 min.) (f) Aged Alloy B (30 min.).

미경으로 관찰하였고, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 균질화 열처리한 경우, 파면 분석 결과

와 유사하게 Alloy A의 경우 균열은 trans-phase 형태로 진행되었다. 그러나 Alloy B의 경

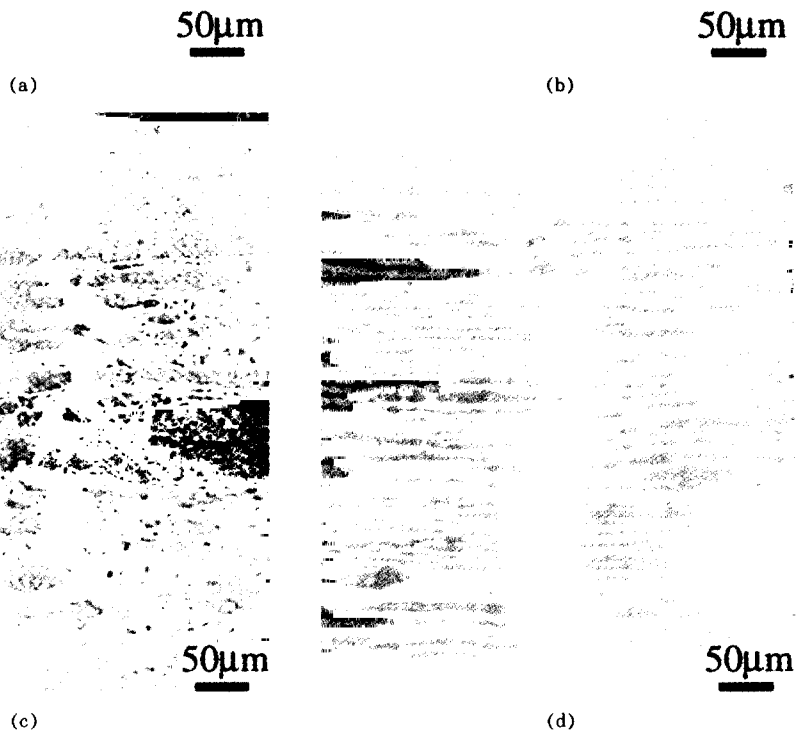


Fig. 7. Optical micrographs showing cracking path after CLT. (a) Homogenized Alloy A, (b) Homogenized Alloy B, (c) Aged Alloy A(13.5min), (d) Aged Alloy B(13.5min).

우, 균열이 초기에는 trans-phase 형태이지만, 시간이 지남에 따라 오스테나이트에 의해서 진행이 방해될 받아 균열 첨단에서 조직간 경계

면, 또는 페라이트상을 따라 진행되었다. 또한 Alloy A는 균열이 날카로우며, Alloy B는 균열 폭이 넓은 것을 알 수 있다. Alloy B는 오스테

나이트상에 의해서 균열의 진행이 방해받게 됨으로 균열의 무더짐(blunting)이 일어난 형태를 나타내고 있어 파괴 시간이 더 길게 나타난 것을 효과적으로 설명해주고 있다.

이상의 결과로부터 Mo 일부를 W으로 치환한 경우 응력부식 저항성이 향상 된다는 것을 알 수 있다. 일반적으로 이상 스테인리스강의 응력부식은 페라이트상이 저항성을 가진다고 알려져 왔고,<sup>24)</sup> Shimodaira는<sup>25)</sup> 이상 스테인리스강에서 응력부식 균열 진행시 페라이트상이 균열 전파를 막는다는 keying effect를 보고하고 있다. 이는 주로 페라이트상의 항복강도가 오스테나이트상보다 훨씬 높다는 것으로 설명되어져 왔다. 그러나 균질화된 Alloy A의 응력부식 균열은 미세조직에 상관없이 진행되고 있다. 이것은 본 실험에 사용된 시편이 일반적인 이상 스테인리스강보다 질소의 함량이 훨씬 높아 오스테나이트상의 내식성뿐만 아니라 기계적 성질도 강화시켜 페라이트상과 유사한 성질을 갖기 때문이라고 생각된다. 실제로 micro-vickers hardness 시험 결과를 Table 4에 정리하였는데, 오스테나이트 조직의 경도가 페라이트 조직의 경도보다 약간 높게 나타나고 있다. 즉, 질소첨가로 인하여 오스테나이트 조직이 강화되었음을 보여주고 있다. 반면에 균질화 처리된 Alloy B의 응력부식 균열은 주로 페라이트 조직을 통하여 진행되고 있다. 균질화된 시편의 일정하중 실험시 균열전파과정의 차이는 시간에 따른 변위를 보면 알 수 있다. Fig. 8은 균질화된 시편의 항복강도 67%의 일정하중을 가한 경우 시간에 따른 변위를 나타낸 것이다. 그림에서 초기의 직전부분은 크립에 의한 변형이고, 직선에서 벗어나는 부분이 균열의 시작점이다. 균열시작점은 Alloy A와 Alloy B 모두 거의 비슷한 시점에서 나타나고 있으나, 균열전파속도는 Alloy A가 Alloy B보다 빠르기 때문에 두 시편의 파괴시간에서 차이가 생기는 것이다. 이는 Alloy B의 균열진행이 오스테나이트 조직에 의해 방해받기 때문이

Table 4. Hardness of each phase for homogenized specimen(Micro-Vickers Test)

Phase	$\alpha$	$\gamma$
3.6Mo	251	285
4.4W	265	280

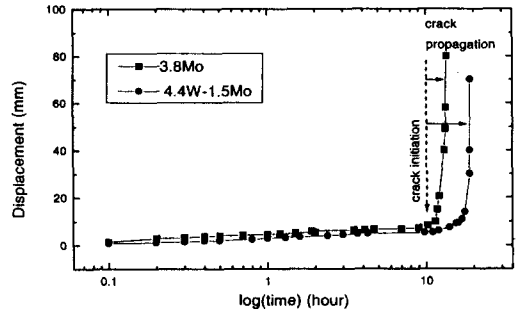


Fig. 8. Results of CLT for homogenized specimens in boiling  $MgCl_2$  with 67% Y.S.

다. 그러나 아직까지 W이 첨가된 시편에서 균열 진행을 설명할 수는 없지만, W이 첨가되어서 이상스테인리스강의 전기화학적 거동이 달라지는 것으로부터 유추할 수 있다. 이상 스테인리스강은 일반 스테인리스강보다 상당히 높은 부동태 안정성을 나타낸다. 따라서 이상 스테인리스강은  $Cl^-$ 와 같이 침투성이 강한 이온들의 존재로 부동태가 처음으로 파괴되는 전위조건하에서 균열이 가장 활발하게 나타날 것이다. Lee는<sup>26)</sup> 최근에  $80^\circ C$ , 1M HCl 용액하에서 이상 스테인리스강에서 Mo를 W으로 치환한 경우 공식전위의 향상과 부동태 전위밀도 감소를 나타내었다고 보고하였다. 이와같이 W이 첨가되어 부동태 피막의 안정성을 높인다면 slip-step 용해기구에 의한 균열진행을 막을 수 있을 것으로 판단된다. 또한 W첨가강의 오스테나이트 조직의 응력부식에 대한 안정성은 본 실험에 사용된 이상 스테인리스강은 많은 질소(0.2% 이상)를 함유하고 있는 강이기 때문에 질소과 오스테나이트 조직내의 W, Mo와의 부동태 피막 안정성에 복합적으로 상승효과를 일으킨 이유에 기인한

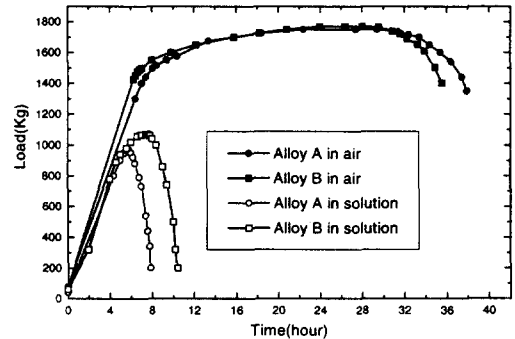
것으로 추측된다. 여러 연구자들에 의해 질소와 Mo가 함께 존재할 때 부동태 피막 안정성을 향상시킨다고 보고되었다.<sup>27,28)</sup> 또한 이상 스테인리스강에서 W과 Mo가 함께 존재하는 경우 공식 저항성이 향상된다는 보고도 있다.<sup>29,30)</sup>

시효 열처리된 시편의 경우, 두 합금 모두 응력부식 균열이 trans-phase 형태로 진행되었다. 이는 두 합금 모두에서 양에 차이는 있지만 금속간 화합물이 석출함에 따라 전기화학적 전위가 균질화 열처리된 시편과는 다른 양상을 가지게 되기 때문이라고 판단된다. 이상 스테인리스강에서 자연전위 및 공식전위는 합금 조성, 페라이트/오스테나이트 분율, 가공경화 정도, 미세조직 등에 따라 변하게 되는데, 금속간 화합물이 석출되면 상당히 다른 양상을 나타내게 된다.<sup>31)</sup> 따라서 시효 열처리된 시편에서 균열 진행 양상을 설명하기 위해서는 보다 자세한 실험이 요구된다. 하지만 균열의 형태를 살펴보면, 균질화 열처리된 시편의 경우와 같이 Alloy A는 날카로우며 Alloy B는 넓고 무더짐이 일어난 것을 볼 수 있어, 파괴 시간의 차이를 설명하고 있다.

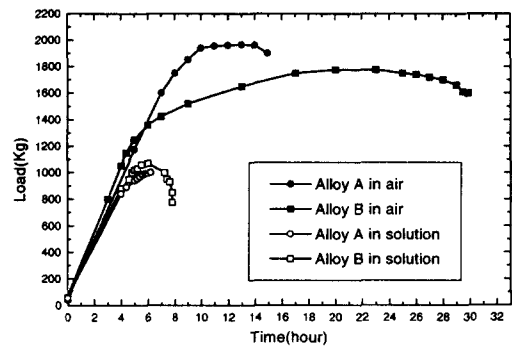
### 3.3 일정변형률 실험

균질화 열처리된 시편과 시효 열처리된 시편을 비등 42% MgCl<sub>2</sub> 용액에서 일정변형률 실험을 행한 결과를 대기 중에서 행한 결과와 함께 Fig. 9에 정리하였다. 모든 실험에서  $2.5 \times 10^{-6}/\text{sec}$ 이라는 일정한 초당 변형률(strain rate)로 실험을 행하여서 시간변화량이 변형률 변화량과 같기 때문에 시간을 횡축으로 나타내었다.

균질화 열처리된 시편의 대기중에서 행한 실험 결과를 보면 인장 시험결과(Fig. 3)와 유사하게 최대 응력이나 파괴 시간(연신율)에 차이를 나타내지 않고 있다. 비등 42% MgCl<sub>2</sub> 용액에서의 결과는 일정 하중 실험 결과와 유사하게 W이 첨가된 Alloy B가 최대하중이나 파괴까지의 시간이 길게 나타나 응력부식 저항성이 더 뛰



(a)



(b)

Fig. 9. Results of SSRT in boiling 42% MgCl<sub>2</sub> with strain rate of  $2.5 \times 10^{-6}/\text{sec}$ . (a) Homogenized DSS, (b) Aged DSS(13.5min).

어나다는 것을 보여주고 있다.

시효 시간이 13.5분인 시편의 경우 비등 42% MgCl<sub>2</sub> 용액에서는 Alloy B가 파괴까지의 시간이 조금 길게 나타났다. 이는 일정하중실험 결과와 연관하여 응력부식에 대한 저항성이 금속간 화합물 석출량의 감소로 인하여 증가하였다고 볼 수 있다. 하지만 일정변형률실험에서는 재료의 기계적 성질에 따라 파괴까지의 시간이 크게 좌우되는데, 공기중에서 행한 인장 실험결과, Alloy B가 Alloy A보다 큰 연신율을 나타내어 기계적 성질 차이에 의해서 파괴까지의 시간이 다르게 나타났다고도 해석될 수 있다. 따라서 이 경우는 공기중에서의 결과에 비하여 응력의 감소폭을 비교해 응력부식 민감도를 확인해

**Table 5. Decrease in maximum load of aged DSS in SSRT**

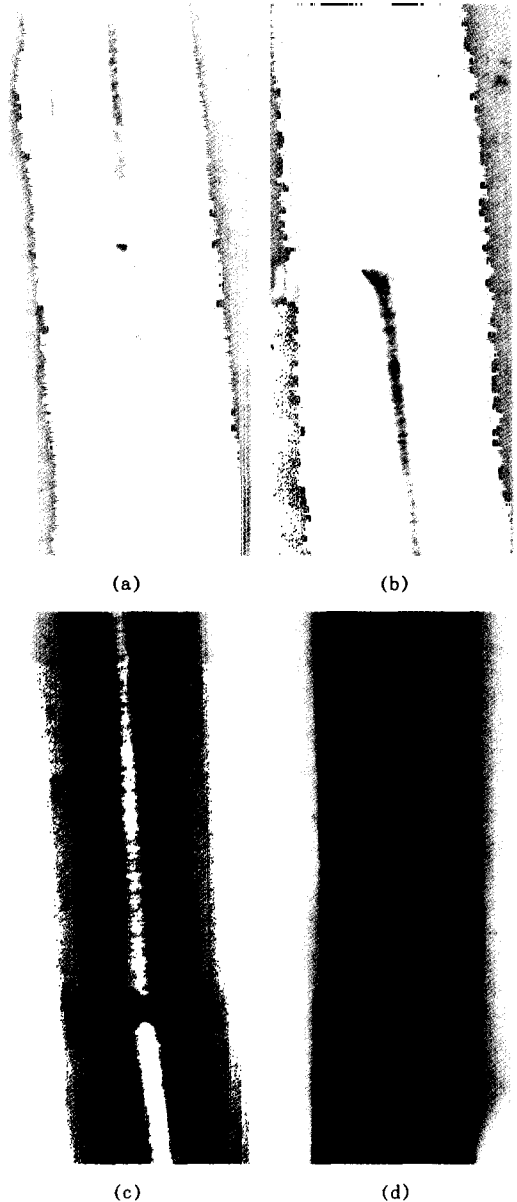
Load(kg)	Max. load <sub>in air</sub>	Max. load <sub>in solution</sub>	Max. load <sub>in solution</sub> / Max. load <sub>in air</sub>
Alloy A	1950	990	0.51
Alloy B	1780	1080	0.61

야한다. Table 5에 공기중에서의 결과에 비하여 용액속에서의 최대하중 감소량을 나타내었는데, 최대하중 감소는 Alloy B가 훨씬 작아 용력부식 저항성이 더 우수한 것을 알 수 있다.

Fig. 10에 실험후 파단된 시편을 나타내었다. 균질화 열처리된 시편은 모두 파면 주위에 심한 균열의 발생을 볼 수 있어 용력부식이 진행되었음을 알 수 있다. 하지만 Alloy A는 균열이 잘게 많이 발생하였고, Alloy B는 균열이 넓고 적게 발생하였다는 것을 알 수 있다. 이는 일정하중에서의 균열 발생 형태와 유사한 결과로 판단된다. 시효 열처리된 시편은 Alloy B의 경우, 시편이 어느 정도 연신되었고 파단면 주위에 균열 발생을 볼 수 있어 용력부식이 일어났음을 알 수 있다. Alloy A는 거의 연성이 없이 파괴가 일어난 것을 볼 수 있다.

실험후의 파면을 Fig. 11에 나타내었다. 13.5분간 시효 열처리된 시편 Alloy A의 경우, 인장 실험후 파면과 거의 유사하나, 공기중 파면에서 관찰되는 dimple 형태는 거의 관찰되지 않았다. 이 시효처리된 Alloy A에는 많은 이차상이 형성되어 있어 석출물 주위의 부식저항성이 상당히 저하된다. 따라서 많은 석출물들은 균열전파를 빠르게 진행시키는 요인을 제공하고, 파면에서 다른 시편들에서 관찰되는 용력부식의 특징인 cleavage 파면이 확실히 나타나지 않는 것으로 생각된다. Alloy B는 cleavage 형태의 파면을 일부 보이고 있어 용력부식이 진행되었음을 알 수 있다.

균질화 열처리된 시편의 경우, Alloy A는 전형적인 trans-phase 형태의 균열 진행을 보여주고 있으며, Alloy B는 trans-phase 형태의 파면



**Fig. 10. Macrographs after SSRT in boiling 42% MgCl<sub>2</sub> with strain rate of  $2.5 \times 10^{-6}$ /sec. (a) Homogenized Alloy A, (b) Homogenized Alloy B, (c) Aged Alloy A(13.5min), (d) Aged Alloy B(13.5min).**

파 inter-phase 형태의 파면이 존재된 양상을 보여주고 있으나 inter-phase 형태에 보다 가깝다.

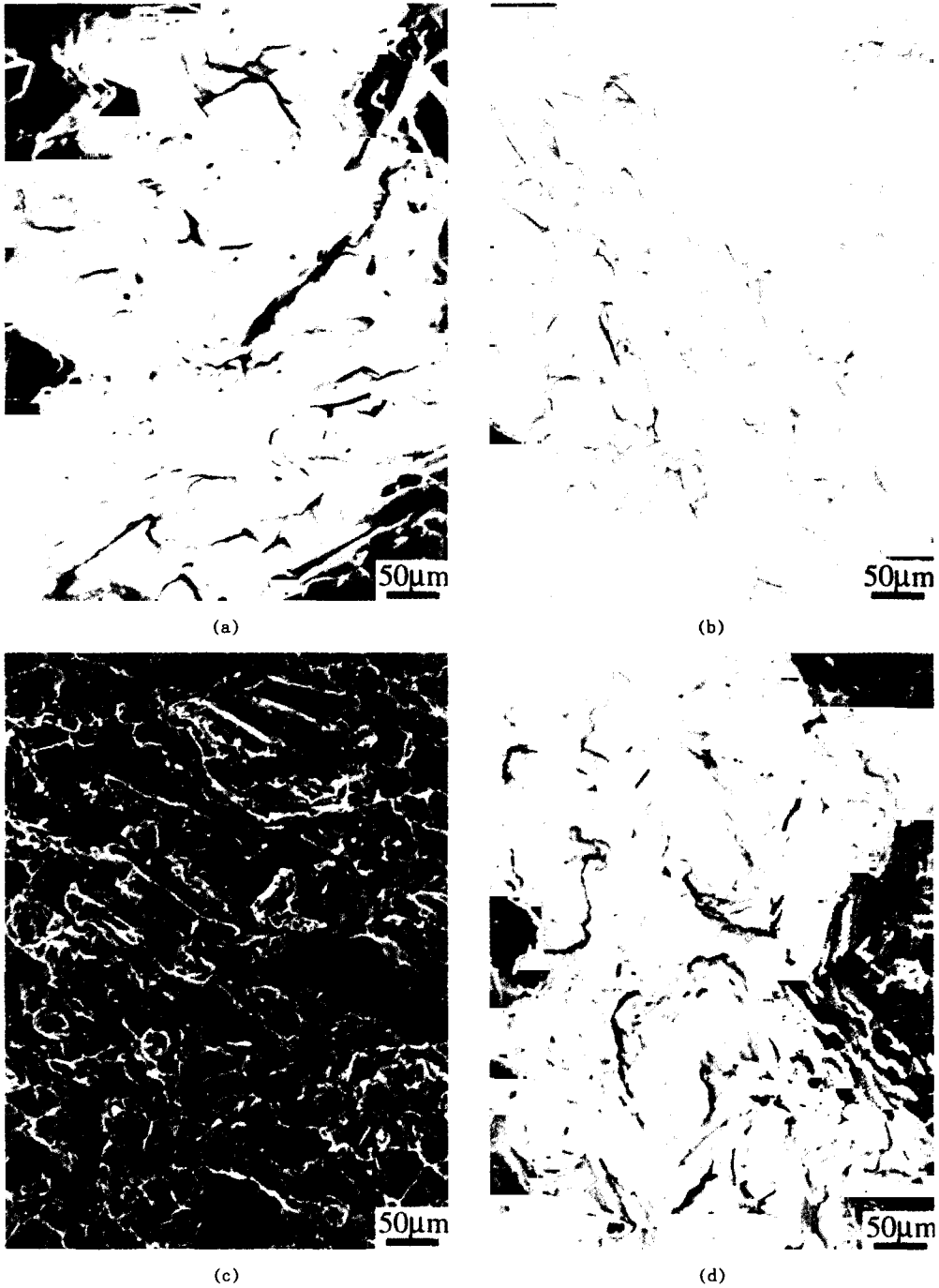


Fig. 11. Fracture surface after SSRT in boiling 42% MgCl<sub>2</sub> with strain rate of  $2.5 \times 10^{-6}$ /sec. (a) Homogenized Alloy A, (b) Homogenized Alloy B, (c) Aged Alloy A(13.5min), (d) Aged Alloy B(13.5min).

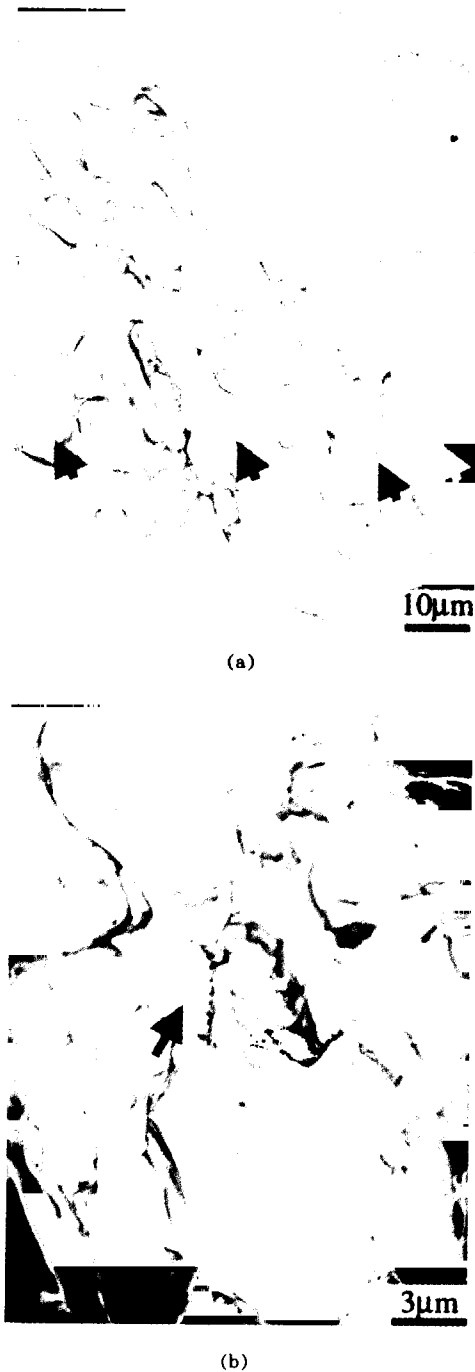


Fig. 12. Fracture surface of homogenized Alloy B in boiling 42%  $MgCl_2$  after SSRT. (a) Homogenized Alloy B, (b) Higher magnification of (a).

이는 일정하중 실험의 균열 형태와 유사하게, Alloy B의 경우, 균열 진행이 오스테나이트상에 의해서 방해받게 됨으로 페라이트상이나 조직 경계면을 따라 균열이 진행되었다고 볼 수 있다. 실제로 Fig. 11 (b)의 일부분을 더 높은 배율에서 관찰한 결과를 보면 Fig. 12(a)에서 표시된 부분들이 Fig. 12(b)와 같이 오스테나이트상은 micro-dimple을 나타내고 있어 오스테나이트상이 응력부식의 균열진행에 대하여 저항성을 지니는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 과

25Cr-7Ni 이상 스테인리스강에 Mo의 일부를 W으로 치환하여 미세조직과 연관시켜, 응력부식 실험을 하였을 때 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Mo의 일부를 W으로 치환한 경우, 균질화 열처리 후에는 미세조직에 차이를 나타내지 않았다. 시효 열처리시 W은 초기 석출을 억제하고 전체적인 이차상의 석출을 현저히 억제하는 것이 확인되었다. 시효 열처리 시간이 증가함에 따라 이차상의 석출량은 두 강종에서 모두 증가하여 W의 석출억제 효과는 줄어든다.

2. 일정하중 시험 결과, 비등 42%  $MgCl_2$  용액에서 균질화 열처리된 시편은 두 강종 모두 응력부식이 현저하게 발생하였으나, W이 첨가된 강종은 오스테나이트상이 균열전파를 억제하는 역할을 하여 상대적으로 뛰어난 응력부식 저항성을 나타내었다.

3. 일정하중 시험 결과, 비등 42%  $MgCl_2$  용액에서 시효 열처리한 시편은 시효 시간이 짧을 때, W첨가 효과를 잘 나타내었다. Mo 단독 첨가강은 시효에 의하여 재료의 연성이 급격히 감소하여 균열전파가 용이함으로 기계적 취성에 의한 파괴가 일어났고, W첨가강은 응력부식이 발생하였지만 재료의 연성으로 인하여 더 긴 파괴 시간을 나타내었다.

4. 일정 변형을 실험 결과, 비등 42%  $MgCl_2$

용액에서 시효 열처리한 시편은 W첨가강이 기계적 성질뿐만 아니라 하중 감소가 더 작아 응력부식 저항성이 우수한 것으로 나타났다. 균질화 열처리된 시편은 두 합금 모두 응력부식이 발생하였으나 W이 첨가된 강종이 더 긴 파괴 시간을 나타내어 W첨가 효과를 잘 보여주고 있었다.

5. 균열 진행 양상을 SSRT와 CLT 실험을 통하여 관찰한 결과, Mo 단독 첨가강은 trans-phase 형태로 균열이 진행되고 많은 이차 균열이 발생하는 것이 관찰되었다. Mo의 일부를 W으로 치환한 강종에서는 주로 페라이트 내부, 또는  $\alpha/\gamma$ 상계면을 따라 균열이 진행되고 이차 균열의 감소가 확인되었다.

## 후 기

본 연구는 POSCO 연구비와 포항공대 자체 연구비 지원에 의해 수행되었기에 이에 감사드립니다.

## References

1. K. Ravindranath and S. N. Malhotra, *Corrosion*, **50**, 318 (1994).
2. M. E. Wilms, V. J. Gadgil, J. M. Krougman and F. P. Ijsseling, *Corrosion Science*, **36**, 871 (1994).
3. J. O. Nilsson and A. Wilson, *Materials Science and Technologies*, **9**, 168 (1993).
4. J. Charles, Proc. conf. duplex stainless steel, Paris, '91, 510 (1991).
5. J. O. Nilsson, T. Huhtala, P. Jonsson, L. Karlsson and A. Wilson, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **27**, August, (1996).
6. B. W. Oh, Proc. conf. Innovation of stainless ateel, Florence, Italy, **3**, 59 (1993).
7. K. Kondo, M. Ueda, K. Ogawa, and M. Igarashi, Proc. conf. Innovation of stainless steel, Florence, Italy, **2**, 191 (1993).
8. T. Huthala, J. O. Nilsson, A. Wilson, and P. Jonsson, Proc. conf. Duplex stainless ateel 94, Glasgow, Scotland, paper43 (1994).
9. J. P. Audouard, A. Desestret and G. Vallier, Proc. 5th Congrss on Corrosion, Paris, 147 (1973).
10. M. El Safty, N. Bui, F. Dabosi, J. P. Audouard, A. Desestret and G. Vallier, Proc. 2nd Int. Congrss on Phosphorous Compounds, Boston, Imphos Edition, 473 (1980).
11. N. Bui, A. Irhzo, F. Dabosi, and Y. Limouzine-Maire, *Corrosion*, **39**, 491 (1983).
12. A. Irhzo, 3rd Cycle thesis, Institute National Polytechnique, Toulouse, France (1981).
13. A. Irhzo, Y. Segui, N. Bui and F. Dabosi, *Corrosion Science*, **26**, 769 (1986).
14. J. H Potieter and P. de Visser, *Materials Science and Technology*, **9** (1993).
15. E. M. L. E. M. Jackson, P. de Visser and L. A. Cornish, *Materials Characterization*, **31**, 185 (1993).
16. J. H Potieter, L. M. Matthews and P. de Visser, *Journal of Materials Science*, **27**, 3667 (1992).
17. B. Jofesson, J. O. Nilsson and A. Wilson, Proc. Conf. Duplex Stainless Steel '91, France, 67 (1991).
18. Jianchun Li, Tiyan Wu and Yves Riquier, *Materials Science and Engineeing*, **A174**, 149 (1994).
19. Y. H. Lee, Y. D. Lee, K. T. Kim and K. Y. Kim "Effect of W substitution on and phase precipitation and toughness in duplex stainless steel", *Materials Science and Technologies*, Accepted, **8** (1997).
20. H. Okamoto, K. Tsuda, S. Azuma, M. Ueda, and K. Ogawa, Proc. conf. Duplex stainless steel 94, Glasgow, Scotland (1994).
21. Denny A. Jones, Principles and prevention of corrosion, 2nd ed., p. 256.
22. S. Bernhardersson, J. Oredsson and C. Mertenson, Duplex Stainless Steels, pp267, edited by R. A. Rula, ASM (1983).
23. P. Balladon, J. Freycenon, and J. Heritier,



- ASTM STP, **743**, 167 (1981).
24. J. W. Flowers, F. H. Beck and M. G. Fontana, *Corrosion*, **19**, 186 (1963).
25. S. Shimodaira, M. Takano, Y. Takizawa and H. Kamide, Proc. Conf. Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of iron base Alloy, Houston, TX, NACE, **5**, 1003 (1973).
26. Yong Heon Lee, "Effect of Tungsten on the Corrosion Resistance and Precipitation Behavior of Duplex Stainless Steel", Ph. D. Dissertation, POSTECH (1998).
27. Y. C. Lu and C. R. Clayton, *Corrosion Science*, **29**, 927 (1989).
28. Claes-Olof A. Olsson, *Corrosion Science*, **37**, 3 (1995).
29. B. W. Oh, Proc. Conf. Innovation of Stainless Steel, Florence, Italy, **3**, 59 (1993).
30. K. Kondo, M. Ueda, K. Ogawa, and M. Igarashi, Proc. Conf. Innovation of Stainless Steel, Florence, Italy, **2**, 191 (1993).
31. E. Symnotis, *Corrosion*, **51**, 8 (1995).