

초내식 2상 스테인리스강의 내식성에 미치는 고용화 열처리의 영향

박 지 용 · 박 용 수 · 김 순 태
연세대학교 공과대학 금속공학과

A study on the effect of solution heat treatment on the corrosion resistance of super duplex stainless steels

Jee-Yong Park, Yong-Soo Park and Soon-Tae Kim
Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University

High temperature solution heat treatment (typically higher than 1100°C) is known generally to reduce the resistance to localized corrosion in super duplex stainless steels. This is attributed to the formation of zone depleted of alloying elements. In this study, the corrosion properties were investigated on super duplex stainless steels with various solution heat treatments. The corrosion resistance of these steels was evaluated in terms of critical pitting temperature and cyclic potentiodynamic polarization test. Chemical composition of the austenite and ferrite phases were analyzed by SEM-EDS. The following results were obtained. (1) By conducting furnace cooling, critical pitting temperature and repassivation potential increased. (2) By omitting furnace cooling, solution heat treatment produced Cr and Mo depleted zone in the phase boundary. (3) During furnace cooling, Cr and Mo rediffused through the phase boundary. This increased the corrosion resistance of super duplex stainless steels.

Keywords : solution heat treatment, super duplex stainless steels, critical pitting temperature, cyclic potentiodynamic polarization test, furnace cooling, rediffusion

1. 서 론

스테인리스강은 Cl^- 등의 공격성 음이온이 존재하는 부식 용액 및 고농도의 산 용액에서는 부식저항성이 충분하지 못하여 이러한 가혹한 부식 환경에서는 Ni-base 합금 및 Ti 합금이 쓰이고 있다. 그러나 이러한 Ni-base 합금 및 Ti 합금은 값이 매우 비싸고 전량 수입에 의존해야 하므로 경제적이고 내식성이 높은 합금의 개발 요구가 증가되고 있다. 이에 따라 스테인리스강의 합금 원소들을 조절함으로써 내식성을 증진시키는 노력이 계속되어 왔으며

최근에는 내식성이 매우 우수한 초내식성 2상 스테인리스강이 개발되고 있다. 2상 스테인리스강은 미세 조직에 있어서 두 가지 상이 함께 나타나는 스테인리스강을 말한다. 듀플렉스강에 존재하는 두 가지 상은 모두 상당량의 부피 분율을 차지하며 미세한 석출상이 아닌 비교적 조대한 결정립을 이루며 두 상이 공존한다. 듀플렉스 스테인리스강은 페라이트상, 오스테나이트상, 마르텐사이트상 중 두 가지 상으로 구성될 수 있지만, 대부분의 2상 스테인리스강은 페라이트상과 오스테나이트상으로 이루어져 있다.

2상 스테인리스강은 1927년 Bain과 Griffith가 스테인리스강에서 처음으로 2상 조직을 찾아낸 이후 계속적인 연구 개발에 의해 1980년대에 들어서는 스웨덴 Avesta社의 SAF2507, 프랑스 CLM社의 UR-52N등 내식성에서도 상당히 개선된 초내식성 2상 스테인리스강이 개발되었다. 2상 스테인리스강은 1) 오스테나이트 스테인리스강에 비해 인장강도가 약 1.5배, 항복강도가 약 2배 정도 높고, 2) 연신율은 오스테나이트 스테인리스강보다 떨어지지만 25% 이상이며, 3) 국부부식 및 응력부식균열(SCC)에 대한 저항성이 높으며, 4) 페라이트 스테인리스강에 비해서 인성과 용접부의 내식성이 좋다. 이상과 같은 우수한 성질을 갖으면서 가격이 저렴하여 점점 넓은 분야에 많은 양이 사용되고 있는 추세이다.

최근 산업이 고도로 현대화되면서 극한 사용 환경에도 잘 견딜 수 있는 소재가 필요하게 되어 초내식성 2상 스테인리스강과 같이 기계적 성질이 우수하며 혹독한 부식 환경에서도 우수한 내식성을 갖는 소재가 산업의 구조설비재로서 주목을 받게 되었다. 초내식성 2상 스테인리스강에 첨가되는 내식성 향상원소로 현재 주목받고 있는 합금원소로는 N, Mo 및 W 등을 들 수 있다.¹⁾ Mo에 의한 효과는 AISI 304에 2~3% Mo를 함유하고 있는 AISI 316의 향상된 내식성에서 이미 밝혀졌고, N함량 증가는 연성에 영향을 최소로 주면서 내식성 및 강도를 향상시켜 주는데 이는 최근 개발된 스웨덴의 Avesta社의 254SMO 및 SAF2507 등의 내식성 평가에서 충분히 밝혀졌다. 또한 W는 Mo를 대체할 수 있는 원소로 열역학적으로도 Mo와 같은 경향을 보이는 원소인데 상당량의 Cr을 함유한 스테인리스강에 첨가되면 공식저항성을 향상시켜준다.

본 연구에서는 1,130°C에서 균열 후 바로 수냉한 경우와 균열 후 노냉을 거친 다음 수냉된 실험합금에 대해 순환 동전위 분극 시험, 임계공식온도 측정 및 상 상계 부근에서의 성분분석을 통해 초내식성 2상 스테인리스강의 내식성에 미치는 고용화열처리 조건에 대한 영향을 살펴보았다.

2. 실험방법

실험합금은 마그네시아 도가니를 사용하여 30kg

Table 1. Chemical composition of the experimental alloys

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N	W	Cu	Fe	PREW
No.1	0.05	1.01	1.58	8.89	23.8	5.05	0.23	0.72	1.43	Bal.	48.5
No.2	0.05	0.87	1.67	7.54	26.4	2.51	0.23	2.77	1.39	Bal.	46.2
No.3	0.01	0.42	1.86	7.23	27.4	2.45	0.39	2.92	0.05	Bal.	52

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

Table 2. Chemical composition of the commercial alloys

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N	W	Cu	Fe	PREW
CD4MCu	0.03	0.53	0.81	5.37	25.5	2.12	-	-	3.13	Bal.	32.5
Ferrallium255	0.03	0.52	0.5	6.2	25.5	3.52	0.21	-	0.7	Bal.	43.4
GR-5A	0.036	0.57	0.78	6.50	23.51	3.89	0.24	0.10	0.21	Bal.	43.6
SR-50A	0.03	0.81	1.53	21.3	23.4	6.3	0.29	-	0.3	Bal.	52.9

용량의 고주파유도로에서 대기용해하였다. 원자재는 상업용 고품위의 전해철(99.9%), Fe-60.2%Cr, Fe-60.9%Mo, Fe-57.5%Cr-6.5%N, 금속 W(99.9%), 금속 Si(99.9%), 금속 Mn(99.9%), 금속 Ni(99.9%)를 사용하였다. Mn과 Si는 탈산의 역할을 하며 탈산효과를 더욱 증대하기 위해 Ca-Si과 misch metal을 넣고 생성된 slag를 제거한 후 Fe-Cr-N을 마지막으로 장입하였다. 이렇게 용해한 용탕을 1,000°C에서 2시간 동안 소성처리된 세라믹 몰드에 후 주입하였다. Table 1.에 제작된 실험 합금의 조성을 나타내었다.

실험 합금의 내식성의 정도를 알아보기 위하여 비교재로 슈퍼 오스테나이트 스테인리스강인 SR-50A, 슈퍼 듀플렉스 스테인리스강인 GR-5A, 듀플렉스 스테인리스강인 Ferrallium 255, CD4MCu를 사용하였다. Table 2.에 상용 스테인리스강의 조성을 나타내었다.

제작된 실험 합금의 고용화 열처리는 1130°C에서 80분(두께 1mm당 10분 유지) 유지한 후 수냉(실험합금 1-1, 2-1, 3-1로 표기), 1130°C에서 80분 유지한 다음 1060°C까지 로냉한 후 수냉하는(실험합금 1-2, 2-2, 3-2로 표기) 두 가지 방법으로 행하였다. 실험합금에 대한 열처리 조건을 Fig. 1에 나타내었다.

미세조직을 관찰하기 위해 40wt% NaOH 용액에서 5V 전압으로 약 30초간 전해에칭하였다. Fig. 2는 1,130°C에서 80분동안 유지 후 1,060°C까지 로

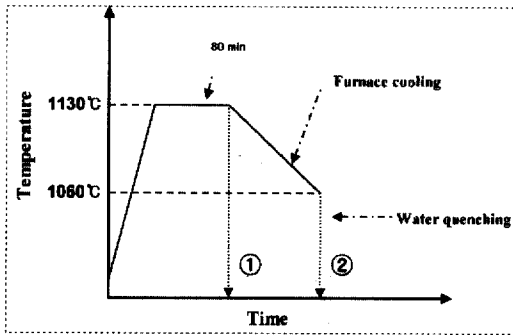


Fig. 1. Various solution heat treatments for the experimental alloys

냉한 다음 수냉한 실험 합금 No.1-2, No.2-2, No.3-2의 광학 현미경사진 결과이다. 실험합금 No.1-2의 페라이트상 대 오스테나이트 상비율은 59% : 41%이며, 실험합금 No.2-2는 56% : 44%이고, 실험합금 No.3-2는 43% : 57%이다. 실험합금 No.1-2, No.2-2의 미세 조직 사진의 밝은 부위는 40wt% NaOH 전해에칭으로 부식이 적게 일어나는 오스테나이트상이고 어두운 부분은 에칭에 의해 부식이 많이 일어나는 페라이트상이었으나, Murakami Etchant (30g K₃Fe(CN)₆ + 30g KOH + 100ml 증류수)에 의해 관찰된 실험합금 No.3-2의 미세 조직은 위의 경우와 반대의 명암이 나타남을 알 수 있었다.

오스테나이트상 및 페라이트상의 조성을 파악하고 두 상간 계면의 합금원소분포를 알아보기 위해 SEM-EDS로 분석하였다. 이 분석은 미세한 부위에 대한 분석이므로 최소한 3번 이상 측정 한 후 그 분석값의 평균치를 사용하였다. 분석에 사용

된 기기는 JEOL사의 JSM-5600 모델을 사용하였다. 상의 위치를 파악하기 위하여 40wt% NaOH 용액에서 5V 전압으로 약 30초간 전해에칭한 후 미세 경도기로 α, γ 상의 위치를 표시하였다.

실험 합금의 내식성 변화를 임계공식온도 시험에 의해 알아보았는데 이는 ASTM G 48 A-92에 의거하여 6wt% FeCl₃ 용액을 사용하였으며 #600까지 연마한 시편을 10°C부터 5°C/day 간격으로 온도를 올리고 용액을 24시간마다 갈아주면서 시험하였다. 시험 후 누적 무게 감량이 10mg 이상일 때의 온도를 임계공식온도로 정하였다. 부식시험으로 순환 동전위 시험(CPPT : Cyclic Potentiodynamic Polarization Test)을 행하였는데 순환 동전위 시험용 시편은 단면적이 약 1cm² 되도록 절단된 시편의 뒷면에 피복된 동전을 경납(95Sn-5Sb)을 이용하여 접합시킨 후 호마이카로 mounting을 하였다. 시편의 한쪽 면을 SiC 연마지를 사용하여 600 grit까지 연마하고 증류수로 세척한 후 시편의 노출면적을 1cm²으로 하고 나머지는 투명락카로 칠해 주었다. 모든 준비된 시편을 시험 전까지 데시케이터 안에 보관하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 부식 특성 관찰

3.1.1 임계공식온도측정 시험 결과

Fig. 3는 6wt% FeCl₃ 용액에서 실험 합금 및 비교재에 대한 임계공식온도(CPT)측정 결과이다. 실험 합금 No.1의 경우 No.1-2의 CPT는 65°C이며

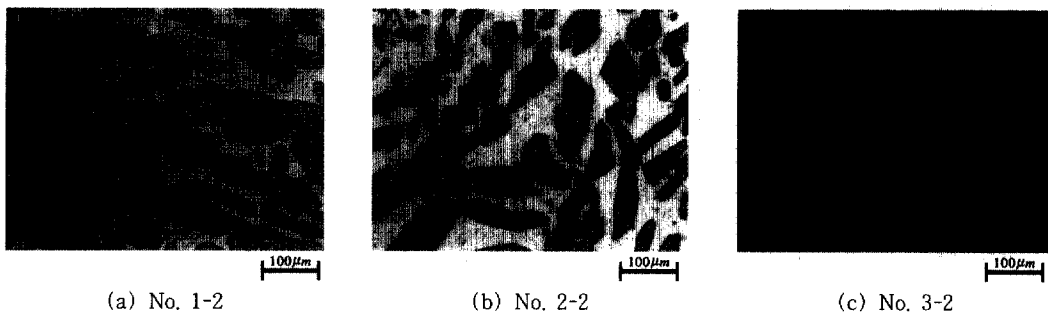


Fig. 2. Optical micrographs of the experimental alloys

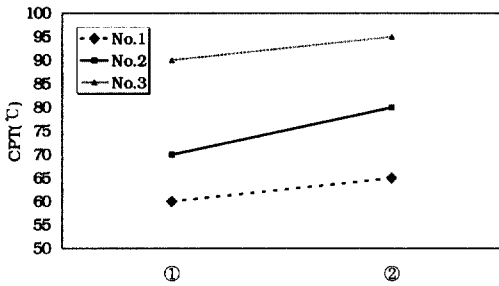


Fig. 3. Effect of cooling method after holding for 80 min. at 1,130°C on critical pitting temperature (CPT) (①: water quenching, ②: water quenching after furnace cooling)

No.1-1의 CPT는 60°C로 로냉을 거친 시편의 CPT가 5°C 높음을 알 수 있다. 실험 합금 No.2의 경우에는 No.2-2의 CPT는 80°C, No.2-1의 CPT는 70°C로 로냉한 시편의 경우에 CPT가 10°C 상승하는 것으로 나타났다. 실험 합금 No.3의 경우 No.3-1의 CPT는 90°C이며 No.3-2의 CPT는 95°C이다. 위의 결과에서 볼 때 로냉을 거친 시편의 경우에 CPT가 약 5~10°C 상승함을 알 수 있다. 이는 로냉하는 동안 크롬고갈지역으로 크롬의 재확산이 일어나 공식저항성이 향상된 것으로 생각된다. Mo가 다량 첨가된 실험 합금 No.1의 경우에는 오스테나이트상 입계에 Mo의 고갈지역의 생성도 내식성을 저하시키는 요인으로 생각되며 로냉을 거치는 동안 Mo의 재확산이 일어나는 것으로 생각된다. 따라서 내식성 향상을 위해서는 로냉하는 과정을 거치는 고용화 열처리 방법이 필요할 것으로 생각되며 그 온도는 1060°C가 가장 양호할 것으로 판단된다. 실험 합금의 내식성 우위를 파악하기 위하여 비교재로 슈퍼 오스테나이트 스테인리스강인 SR-50A, 슈퍼 듀플렉스 스테인리스강인 GR-5A, 듀플렉스 스테인리스강인 Ferralium 255, CD4MCu을 사용하였는데 (Fig. 4), 실험 합금중 CPT가 가장 높은 No.3-2(95°C)의 경우 SR-50A(95°C)와 내식성이 비슷하며 GR-5A(45°C), Ferralium 255(30°C), CD4MCu(20°C)보다 월등히 우수한 내식성을 나타내었다.

3.1.2 순환 동전위 분극 시험 결과

재료표면에 형성된 부동태피막을 파괴시킨 후, 재부동태화를 시켰을 때 다시 부동태화되는 정도는

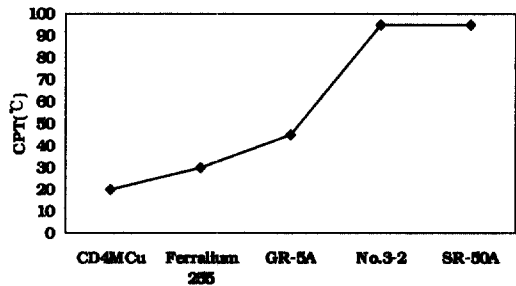
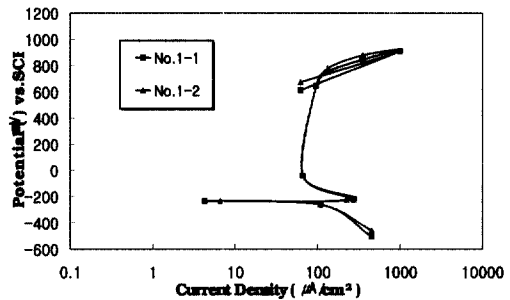
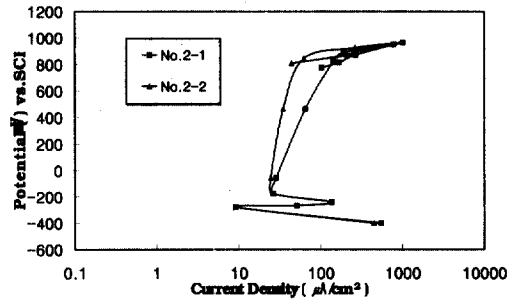


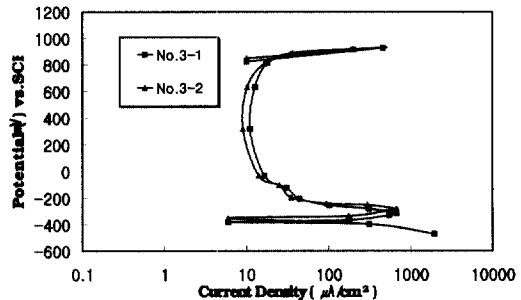
Fig. 4. Comparison of critical pitting temperature of the experimental alloy (No.3-2) with that of the commercial stainless steels



(a) No.1



(b) No.2



(c) No.3

Fig. 5. Cyclic potentiodynamic polarization behavior of the experimental alloys (50°C, 0.5N HCl + 1.0N NaCl)

국부부식에 대한 저항성^{4,5)}과 관계가 있다. 이와 같이 재부동태화 전류밀도를 측정하기 위하여 순환 동전위법(Cyclic potentiodynamic polarization test : CPPT)을 사용하였다. 전위 주사 속도는 60mV/min, 탈기한 50°C, 0.5N HCl + 1.0N NaCl 혼합용액에서 실험하였으며 1mA/cm²의 양극전류밀도에서 역주사하여 재부동태화전위를 측정하였다.

Fig. 5는 실험 합금에 대한 50°C, 0.5N HCl+1.0N NaCl 혼합용액에서의 CPPT 결과이다. Fig. 6은 실험 합금중 가장 좋은 내식성을 보인 No.3-2와 비교재로 사용된 슈퍼 오스테나이트 스테인리스강인 SR-50A, 슈퍼 듀플렉스 스테인리스강인 GR-5A, 듀플렉스 스테인리스강인 Ferralium 255, CD4MCu의 CPPT결과를 나타내었다. 실험 합금 No.3-2의 내식성은 SR-50A와 비슷하며 GR-5A, Ferralium 255, CD4MCu보다 높은 것으로 나타났으며 이는 CPT 측정시험과 일치된 결과를 보였다.

Fig. 7은 열처리 변화에 따른 실험 합금의 공식 전위(E_{pit})의 변화를 나타낸 것으로 로냉을 거친 시편과 거치지 않은 시편의 공식전위(E_{pit})는 10~40mV정도의 차이를 보인다. 약 800 mV (S.C.E) 이상의 전위에서 급격히 전류밀도가 증가하는 것은 물이 분해되면서 산소가 발생함과 동시에 전자들을 방출하기 때문인 것으로 판단되며, 실제 분극 시험 후 모든 실험 합금의 시편에서 공식으로 인한 Pit를 관찰할 수 없었다. Fig. 8은 열처리 변화에 따른 실험 합금의 재부동태화 전위(E_{rep})의 변화를 나타낸 것이다. 실험 합금 No.1의 경우 No.1-1의 E_{rep} 가

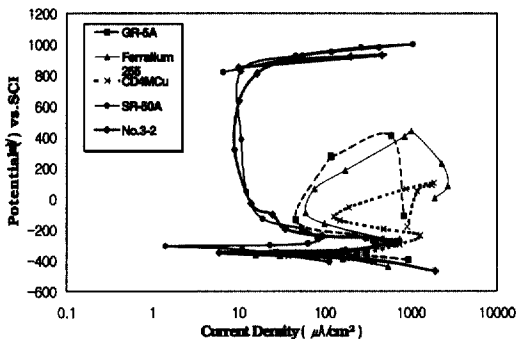
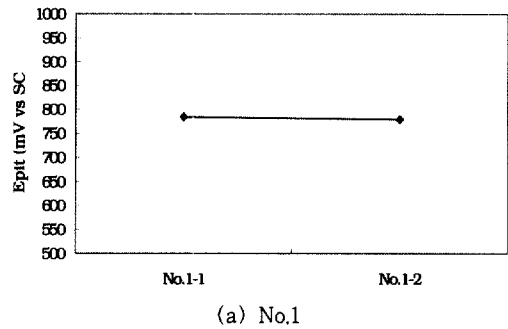


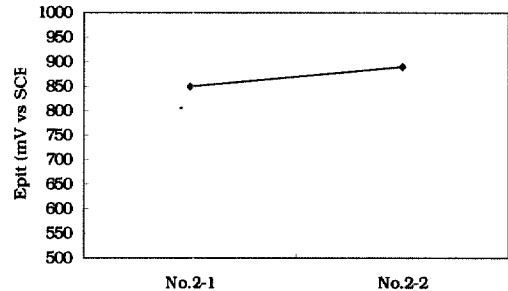
Fig. 6. Cyclic potentiodynamic polarization behavior of the experimental alloy No.3-2 and commercial alloys (50°C, 0.5N HCl + 1.0N NaCl)

650mV이며 No.1-2의 E_{rep} 는 715mV로 65mV정도 상승하였다. No.2의 경우에는 No.2-2의 E_{rep} 가 No.2-1의 E_{rep} 보다 45mV정도 상승하였다. No.3의 경우에는 No.3-2의 E_{rep} 가 No.3-1의 E_{rep} 보다 20mV정도 상승하였다. 로냉을 거친 시편의 경우 20~65mV정도의 E_{rep} 의 상승을 관찰할 수 있었다. 즉 로냉을 거친 시편이 높은 전위값에서 재부동태화됨을 확인할 수 있었다.

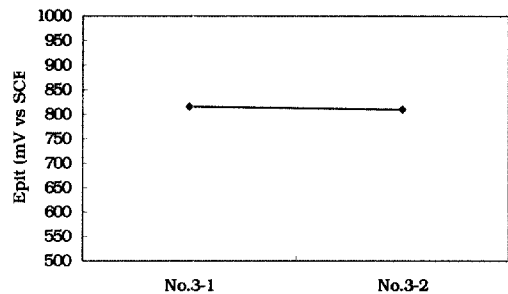
Fig. 9는 열처리 변화에 따른 실험 합금의 $|E_{rep} - E_{corr}|$ 의 변화를 나타내었는데 공식과 틈부식을 포함한 국부부식에 대한 저항성은 $|E_{rep} - E_{corr}|$ 의 값으로



(a) No.1



(b) No.2



(c) No.3

Fig. 7. Pitting potential (E_{pit}) of the experimental alloys (50°C, 0.5N HCl + 1.0N NaCl)

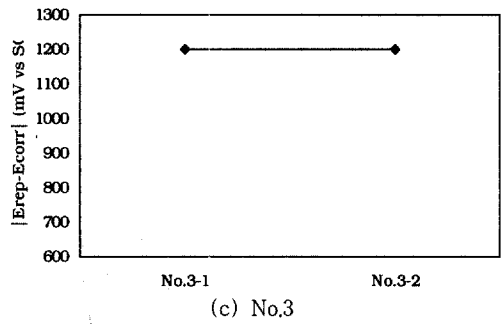
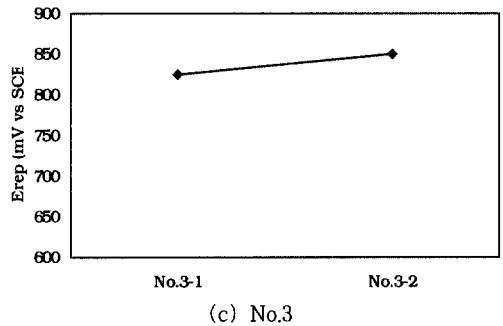
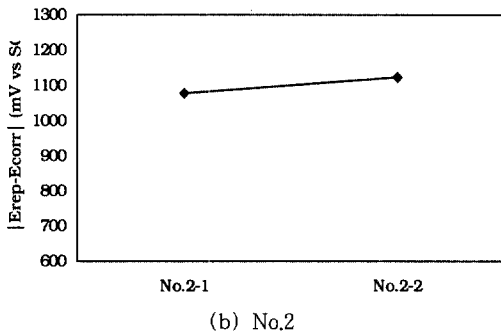
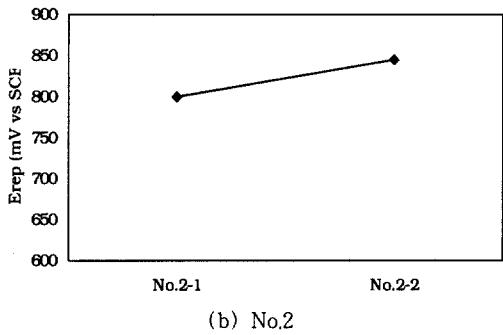
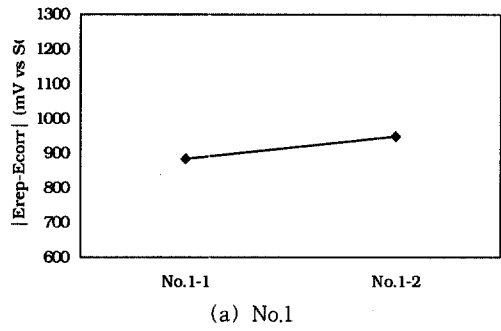
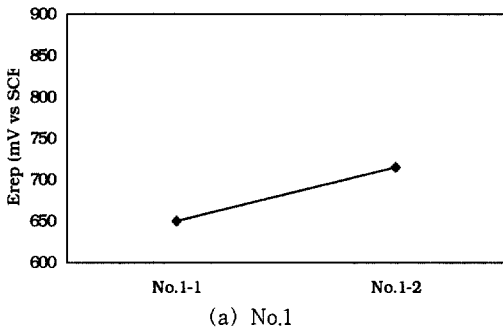


Fig. 8. Repassivation potential (E_{rep}) of the experimental alloys (50°C, 0.5N HCl + 1.0N NaCl)

Fig. 9. $|E_{rep}-E_{corr}|$ of the experimental alloys (50°C, 0.5N HCl + 1.0N NaCl)

나타낼 수 있는데 $|E_{rep}-E_{corr}|$ 의 값이 큰 경우가 공식과 틈부식을 포함한 국부부식에 대한 저항성이 강하고 재부동태화⁶⁾하는 능력이 좋다. 실험 합금 No.1의 경우 No.1-1의 $|E_{rep}-E_{corr}|$ 는 884mV이며 No.1-2의 $|E_{rep}-E_{corr}|$ 는 949mV로 약 65mV 높음을 알 수 있으며, No. 2의 경우는 35mV, No. 3의 경우는 25mV 정도 상승함을 알 수 있다. 따라서 로냉한 시편의 경우 50mV 정도 $|E_{rep}-E_{corr}|$ 의 값이 상승함을 알 수 있고 이는 로냉하는 경우 국부 부식에 대한 저항성이 증가함을 나타낸다.

3.2 SEM-EDS 분석 결과

로냉을 거쳐서 고용화 열처리를 한 경우와 그렇지 않은 경우의 두 상간의 계면부근에서의 합금 원소 Cr과 Mo의 함량차이를 알아보기 위하여 EDS 분석을 행하였다. 두 상을 구별하기 위하여 미세 경도기로 각 상에 표시를 남긴 후(Fig. 10) 오스테나이트상 입내와 페라이트상 입내에 대하여 Cr과 Mo 함량을 측정하였으며 두 상간의 입계 부근에도 함량을 측정하였다. 초내식 2상 스테인리스강은 Cr고갈 지역의 생성으로 인해 내식성이 저하되므로 Cr분석

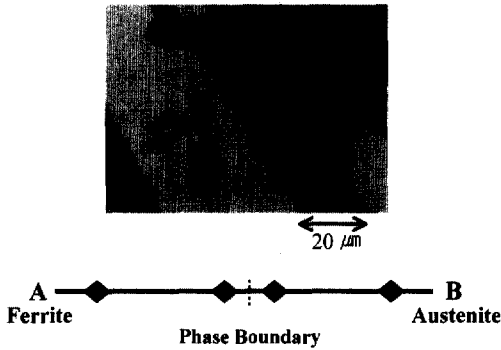


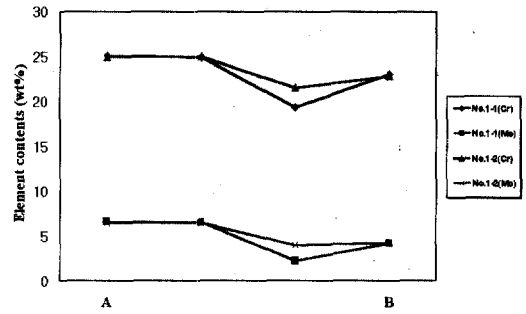
Fig. 10. Points of Vicker's hardness to analyze chemical compositions of each phase

을 행하였으며 Mo가 첨가된 2상 스테인리스강의 경우 Mo의 고갈도 내식성에 악영향을 미치므로 Mo의 분석도 행하였다.

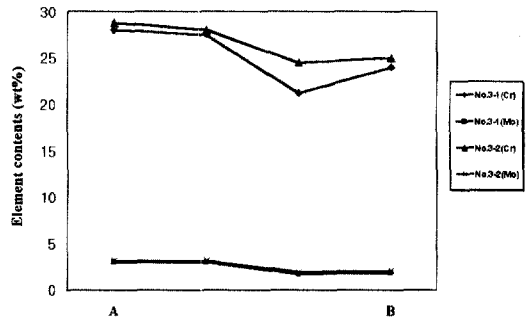
Fig. 11 (a)에는 No.1-1과 No.1-2에 대한 EDS 분석 결과를 나타내었는데 No.1-1의 경우에 계면 부근의 오스테나이트상에 Cr의 고갈 지역이 나타남을 알 수 있다. 오스테나이트입내는 Cr의 함량이 23.07%인데 반해 계면에 인접한 오스테나이트상에는 Cr의 함량이 19.35%로 분석되었다. 로냉한 No.1-2의 경우에 계면에 인접한 오스테나이트상에는 Cr의 함량이 21.55%로 증가하여 Cr의 재확산이 일어났음을 알 수 있다. 또한 실험 합금 No.1은 Mo가 다량 함유되어 있는데 Mo의 고갈 지역도 관찰되었다. 오스테나이트입내에 비하여 계면에 인접한 오스테나이트상에는 Mo의 함량이 2.24%로 Mo의 함량이 차이가 남을 알 수 있다. No.1-2의 경우에 Mo의 재확산으로 인해 계면에 인접한 오스테나이트상에는 Mo가 3.99%로 증가하였다. 실험 합금 No.1의 경우에는 로냉으로 인한 내식성의 향상은 두 상간의 계면의 Cr과 Mo의 재확산에 기인한 것으로 생각된다.

Fig. 11 (b)는 No.2-1과 No.2-2에 대한 EDS 분석 결과이다. 실험 합금 No.2의 경우에도 로냉으로 인한 Cr의 재확산이 일어났음을 알 수 있으며 소량 함유된 Mo의 고갈지역은 관찰되지 않았다. 실험 합금 No.3의 경우도 실험 합금 No.2와 비슷한 경향을 보이고 있음을 Fig. 11 (c)에서 알 수 있다.

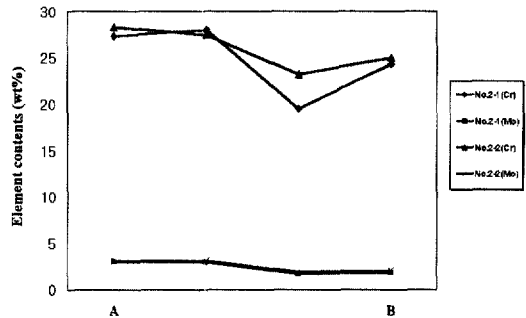
로냉하지 않은 시편의 경우에 두 상간의 계면을 따라 Cr과 Mo의 고갈지역이 관찰되었는데 이러한



(a) No.1



(b) No.2



(c) No.3

Fig. 11 EDS results of the experimental alloys

고갈지역은 로냉하는 과정에서 합금 원소의 재확산으로 인하여 완화됨을 알 수 있다. 이러한 고갈지역은 두 상간의 galvanic 부식을 촉진시켜 내식성을 저하시키는 것으로 생각된다.

4. 결 론

초내식 2상 스테인리스강의 고용화 열처리시험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 1100°C 이상의 온도에서 열처리 한 후 바로 수냉하면 오스테나이트상과 페라이트상간의 계면 부근에서 합금원소의 고갈지역이 생성된다. Mo가 상향 첨가된 실험 합금 No.1의 경우에는 Cr뿐 아니라 Mo의 고갈지역도 생성되었으며 Mo의 함량이 적은 실험 합금 No.2, No.3의 경우에는 Cr의 고갈지역은 관찰되었으나 Mo의 고갈지역은 관찰되지 않았다.

2. Cr과 Mo의 고갈지역은 국부부식의 개시점으로 작용하며 두 상간의 galvanic 부식을 촉진시켜 내식성이 저하되는 것으로 생각된다.

3. 1100°C 이상의 온도에서 1060°C까지 로냉한 후 수냉하면 Cr과 Mo의 고갈지역이 완화되며 내식성도 향상되는데 이는 로냉하는 동안 Cr과 Mo의 재확산이 일어나기 때문으로 생각된다.

4. 본 실험 합금의 경우 1130°C에서 시편 두께당 10분 유지 후 1060°C까지 로냉한 다음 수냉한 실험 합금(No. 3-2)의 공식저항성은 상용 슈퍼 듀플렉스 스테인리스강 (GR 5A)보다 월등히 우수한 내식성을 나타내었다.

5. 후 기

이 연구는 과학기술부의 국가지정연구실사업에 의하여 수행되었으며, 지원에 감사드립니다.

References

1. Y.S.Kim and Y.S.Park, *this Journal*, **18**, 67 (1989)
2. P. Marshall, Austenitic Stainless Steel - Microstructure and Mechanical Properties, *Elsevier applied science publishers*, p17 (1984)
3. S. Hertzman, B. Lehtinen and E. S. Barrdahl, *Application of Stainless Steels '92*, p345 (1992)
4. M. Pourbaix, *Corrosion*, **26**, 431(1970)
5. ASTM G 61-86, Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys (1986)
6. M. Pourbaix, *Corrosion Science*, **3**, 239 (1963)