

440A 강의 입계부식에 미치는 합금원소와 열처리의 영향(II) The Effect of Alloying Elements and Heat Treatment on the Intergranular Corrosion of 440A Martensitic Stainless Steel(II)

김영철 · 정병호 · 강창룡
Y. C. Kim, B. H. Jung, C. Y. Kang

(접수일 : 2010년 08월 03일, 수정일 : 2011년 01월 14일, 채택일 : 2011년 04월 12일)

Key Words : Alloying Element(합금원소), Heat Treatment(열처리), Intergranular Corrosion(입계부식), Degree Of Sensitization(DOS, 예민화도)

Abstract : 440A martensitic stainless steels which were modified with reduced carbon content(~0.5wt.%) and addition of small amount of vanadium, tungsten and molybdenum 0.4wt.%, 0.4wt.% and 0.68wt.% respectively were manufactured. Effects of alloying elements and tempering temperatures on the intergranular corrosion were investigated through the method of DL-EPR(Double-electrochemical potentiodynamic reactivation). It was thought that the highest DOS(Degree of sensitization) of specimens was obtained at the tempering temperature of 450 °C regardless of types of alloy because of the precipitation of Cr₇C₃. Addition of vanadium lowered DOS a little above the tempering temperature of 550 °C. It was considered to be effected by precipitation of VC carbides. Intergranular corrosion was influenced more by tempering temperature than by alloying elements of V, W and Mo.

1. 서 론

고 C-Cr의 마르텐사이트계 440A 스테인리스강은 퀴칭에 의한 경도가 높아 우수한 내마모성은 물론, 스테인리스강 중 최고의 경도를 나타낸다. 또한 이강은 중 탄소의 420J2 강보다 Cr 양이 높아 내식, 내산화성이 뛰어나 고급 날물, 외과용 칼날, 게이지, 베어링, 캠, 부쉬, 롤러 등의 내식, 내마모성을 요구하는 곳에 사용이 되며, 인성을 요구 될 때는 C가 다소 낮은 440A나 440B를 주로 사용 한다¹⁾. 또 스테인리스강은 일반부식에 대해 상당히 큰 내식성을 보유함에도 불구하고 국부적으로 부동태 피막이 파괴되면서 진행되는 공식, 입계부식, 응력부식 등에는 특히 민감하다. 304와 같은 일반적인 오스테나이트계 스테인리스강들은 통상 500~800°C의 예민화(Sensitization)도 범위에서 가열되고 서냉되면 과포화의 M₂₃C₆계 Cr 탄화물들이 입계에 주로 많이 석출되는데, 이 때 산성분위기에서 급격히 입계부식을 받게 되면 재료의 내식성에 악영향을 미치는 소위 입계 예민화 현

상이 발생하며, 또 이러한 온도범위에서 장시간 가열되고 서냉될 때에는 내식성이 더욱 나빠지는 것으로 알려져 있다²⁾. 따라서 입계부식에 의한 예민화 현상을 방지하기 위해 Ti 및 Nb을 첨가한 안정화 스테인리스강과 C가 0.03% 이하인 저탄소 오스테나이트계 스테인리스강들을 사용하고 있다. 특히 용접의 경우, 입계 예민화는 열영향부에서의 입계부식으로, 내식성이 저하되는 용접쇠약(Weld decay) 현상이 잘 알려져 있는데, 이 현상도 역시 500~800°C의 온도 범위에서 열 사이클을 받은 영역에 Cr 탄화물이 석출되어 입계근방에 Cr이 고갈되는 것이다^{3~6)}. 즉, 이러한 온도범위에 단시간 유지되고 또 이와 동시에 열응력이나 구속응력이 가해지는 용접 열영향부의 경우는 입계부식이 더 커질 수 있다는 것이다⁷⁾. 최근까지 스테인리스강의 입계부식은 이러한 현상이 잘 나타나는 500~800°C의 온도범위에 장시간 유지시킨 오스테나이트계 스테인리스강들의 연구^{8~9)}가 주를 이루고 있지만 페라이트계나 마르텐사이트계 스테인리스강의 입계부식에 대한 연구는 매우 적다. 마르텐사이트계 스테인리스강의 입계부식에 대한 대표적인 것은 저 탄소의 410 강에 대한 연구이다¹⁰⁾. 이 연구에서는 퀴칭, 템퍼링 처리 후 Oxalic acid 예칭 시험 및

강창룡(교신저자) : 부경대학교(공과대학 금속공학과)
E-mail : metkey@pknu.ac.kr Tel. : (051)629-6346
정병호, 김영철 : 부경대학교 공과대학 금속공학과

DL-EPR(Double Electrochemical Potentiodynamic Reactivation) 시험의 두 가지를 실시하였으며, 예민화도가 큰 온도는 550°C에서 템퍼링한 경우이고 저온 템퍼링은 입계 예민화가 거의 나타나지 않는다고 하였으며, 또 입계부식의 평가는 DL-EPR 시험이 가장 우수하다고 하였다¹⁰⁾. 따라서 본 연구에서는 미세한 입계부식에 대한 예민화 현상을 쉽게 측정 가능한 전기화학적 DL-EPR^{11,12)} 법을 이용, 440A 스테인리스강의 입계부식에 미치는 V, W, Mo의 합금원소 첨가와 템퍼링 열처리의 영향에 대하여 조사하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용한 합금들은 탄소(C) 및 합금원소를 약간 변화시킨 4종류의 440A 합금으로, C량을 약 0.1~0.2% 감소시켜 모두 약 0.5wt.%C로 일정하게 하였다. Table 1은 실험에 사용한 합금의 화학조성을 나타낸다. 탈탄 방지를 위해 모든 열처리는 진공로에서 오스테나이트화 후 퀴칭하고 템퍼링을 실시하였다. 오스테나이트화 온도 및 시간은 1050°C, 60분으로 일정하게 하였다. 그리고 오스테나이트화 후 템퍼링 온도는 각각 350°C, 450°C, 550°C, 650°C 및 750°C로 하였으며, 120분 유지 후 공냉 하였다.

DL-EPR 분극시험용 시험편 크기는 12 mmφ로 가공하고 #1000까지 연마하여 시험편 표면의 평활도는 모두 일정하게 하였다. 분극시험 장치는 Model 273 Potentiostat(상대전극은 고밀도 탄소봉, 기준전극은 포화감홍전극(SCE)을 사용 사용하였으며 전해질 용액은 0.5M H₂SO₄ + 0.01M KSCN 혼합용액을 사용 하였다. 또 전해질 용액은 30 ± 1 °C로 유지하였으며, 탈기를 위해 N₂ 가스를 주입하였다. 분극시험은 시험편을 장착 후 -700 mV/min.에서 약 10분간 음극 전위를 인가하여 분극 시킨 후, 약 10분간 개방회로 상태로 유지하였다. 그리고 개방회로 전위보다 -50 mV 낮은 전위에서 100 mV/min.의 일정 주사속도로 정점 전위인 약 600 mV까지 전위를 인가하고, 그 후 동일 주사속도로 역주사시켜 재활성화 시켰으며 양극 전류가 제로가 되는 전위에서 시험을 완료하였다. 입

계 예민화의 정도는 활성주사(양극 주사)시의 최대 양극전류밀도값(I_a)과 역주사 시의 최대 전류밀도값(I_r)의 비인 I_r/I_a로 입계 예민화도(Degree of sensitization, DOS)를 나타내었다. 부식 시험 전의 템퍼링 조직은 예비 시험 결과, 입계부식이 다른 합금에 비해 다소 적게 나타난 No.2 합금을 대표적으로 관찰하였으며, 부식 시험 후의 표면조직도 SEM으로 관찰하였다. 한편, 템퍼링 후에 생성된 석출물은 전해 추출한 잔사를 이용하여 XRD로 분석(Cu-Kα, 2θ = 20°~90°) 하였으며, XRD 분석은 입계부식이 다소 적게 나타난 V 첨가 No.2 합금에 대하여 대표적으로 실시하였다. 또 템퍼링 온도에 따른 HRc 정도 측정과 더불어 Carbon replica를 제작하여 TEM으로 석출물을 관찰 하였다. 그리고 입계 예민화 현상을 조사하기 위해 부식시험 전의 시험편을 이용하여 EPMA로 템퍼링 온도에 따른 입계 근방의 Cr 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 조직 관찰

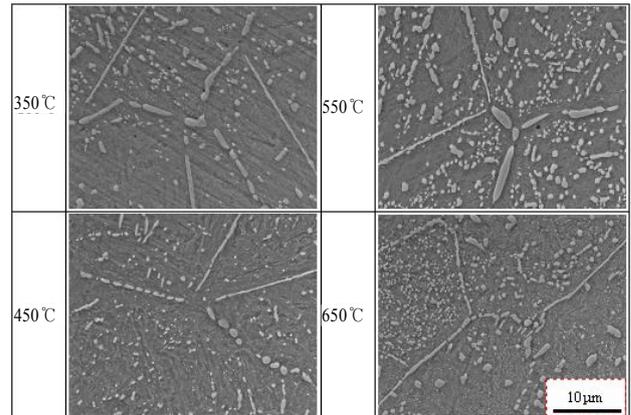


Fig. 1 SEM micrographs of No.2 alloy tempered at various temperatures

Fig. 1은 오스테나이트화 후 템퍼링 한 V 첨가 No.2 합금의 SEM 조직이다. 구 오스테나이트 입계나 입내에 다소 많은 탄화물들을 볼 수 있으며 특히 템퍼링 온도가 550°C 이상으로 증가함에 따라 입내

Table 1 Chemical composition of alloy used(wt.%)

Alloy	C	Si	Mn	Cr	N	O	S	Ni	V	W	Mo
No. 1	0.50	0.49	0.79	16.98	0.09	0.001	0.001	1.02	-	-	-
No. 2	0.51	0.50	0.80	17.17	0.10	0.015	0.001	1.02	0.40	-	-
No. 3	0.51	0.56	0.80	16.95	0.09	0.10	0.001	1.03	-	0.40	-
No. 4	0.51	0.51	0.80	17.02	0.09	0.10	0.001	1.04	-	-	0.68

에 미세한 탄화물들이 더 많이 석출하여 있음을 알 수 있다. Fig. 2는 전해 추출한 No.2 합금 잔사 시료의 XRD 분석 결과로, 저온의 350°C에서는 오스테나이트화 처리 시 미고용 된 Cr₂₃C₆ 탄화물 외에 새로이 생성된 Fe₃C 및 소량의 Cr₇C₃ 석출물들이 나타나 있다. 그러나 템퍼링 온도가 450, 550°C로 증가함에 따라 Fe₃C가 모두 분해되고 Cr₇C₃ 탄화물들도 점차 분해하기 시작하여 650°C에서는 Cr₇C₃ 탄화물들이 모두 사라지고 대부분 Cr₂₃C₆ 탄화물과 VC계 탄화물들만 석출됨을 알 수 있다. 특히 550°C 이상의 고온 템퍼링에서는 VC계의 V₄C₃ 탄화물이 석출되어 있는데, 550°C 이상의 온도에서만 VC계 탄화물이 석출하는 이유는 템퍼링 온도가 낮으면 V의 확산거리가 작아 VC계 탄화물의 석출이 어렵기 때문으로 생각된다. Fig. 3은 TEM에 의한 V 첨가 No.2 합금의 석출물을 분석한 것이다.

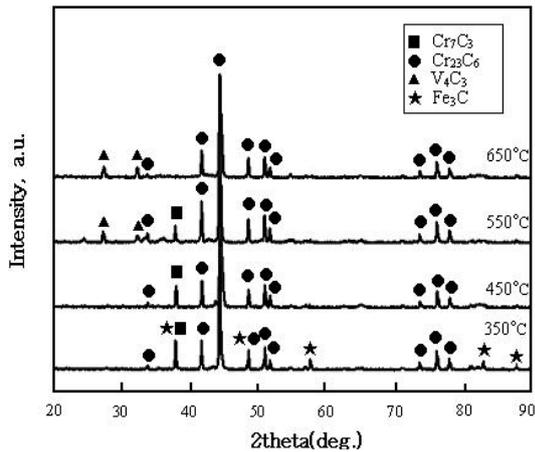


Fig. 2 XRD results of alloy No.2 specimen tempered at various temperatures

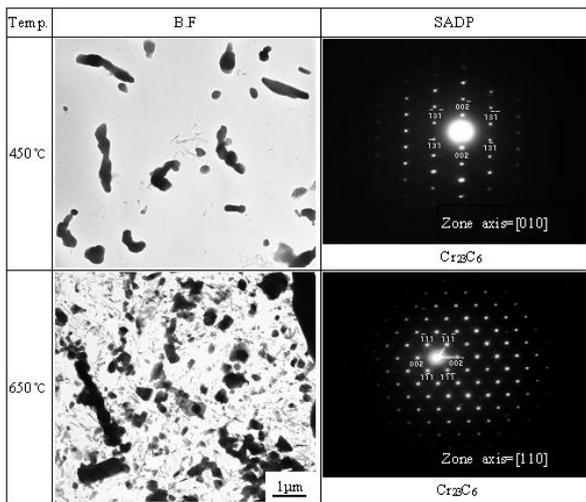


Fig. 3 TEM micrographs of specimens tempered at 450 °C and 650 °C

템퍼링 온도가 증가함에 따라 석출물 량이 많아지는 것을 알 수 있으며 석출물들은 Cr₂₃C₆의 M₂₃C₆계 탄화물로 확인되었고 550°C 이상의 템퍼링 온도에서 XRD로 확인된 VC계 탄화물은 분석되지 않았다. 이것은 V₄C₃ 석출물이 너무 미세하여 카본 레플리카 방법으로는 분석이 어려웠기 때문이며, 특히 650°C에서 관찰된 Cr₂₃C₆ 주위의 미세 석출물들은 XRD에서 분석된 V₄C₃ 탄화물로 추정된다.

3.2 입계 예민화 현상

Fig. 4는 Ni만 첨가한 No.1 합금의 템퍼링 온도에 따른 분극 곡선(Fig. 4의 a)과 DOS 값을 나타낸 것이다. Fig. 4의 (b)에서와 같이 DOS 값은 450°C > 550°C > 750°C > 650°C > 350°C 순으로 높게 나타나 있으며, DOS 값이 높으면 상대적으로 예민화가 많이 발생한 것이라 볼 수 있다. 350°C에서 상대적으로 가장 낮은 DOS 값을 나타내고 있는 이유는 템퍼링 온도가 낮아 탄화물들의 석출이 적고 또 석출 탄화물도 M₃C계 탄화물들이 주로 생성되었기 때문으로 생각된다. 또 450°C에서 DOS 값이 가장 높게 나타나고 있는데, 이것은 450°C 근방에서는 M₇C₃계의 Cr₇C₃ 탄화물들이 주로 많이 석출되었기 때문으로 생각된다. Fig. 5는 V 첨가 No.2 합금의 템퍼링 온도에 따른 분극곡선과 DOS 값을 나타낸다.

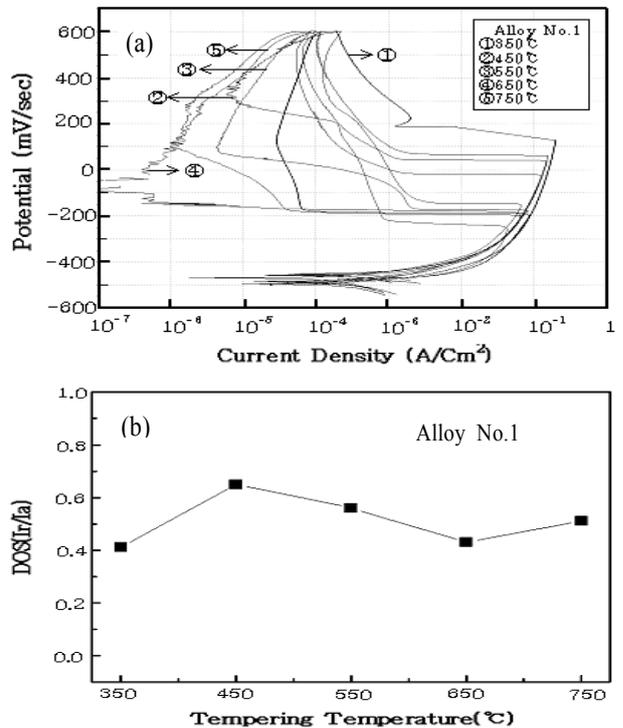


Fig. 4 Polarization curves of DL-EPR test(a) and DOS(b) in alloy No.1 specimens

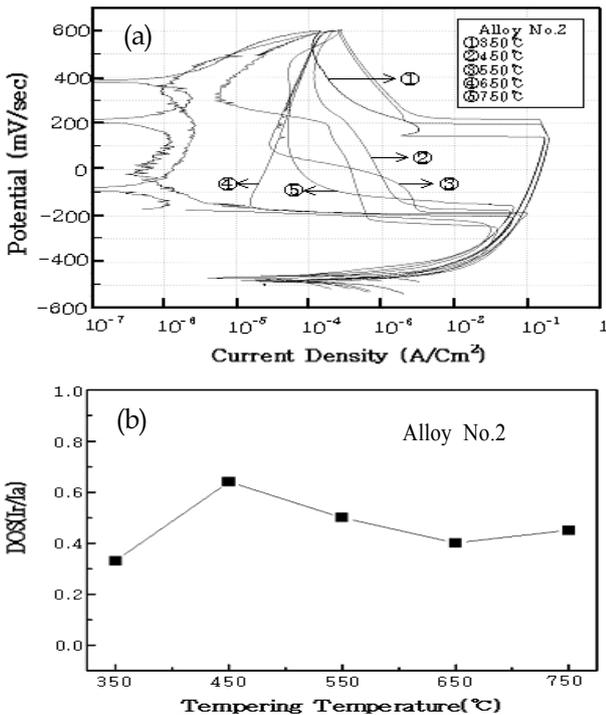


Fig. 5 Polarization curves of DL-EPR test (a) and DOS(b) in alloy No.2 specimens

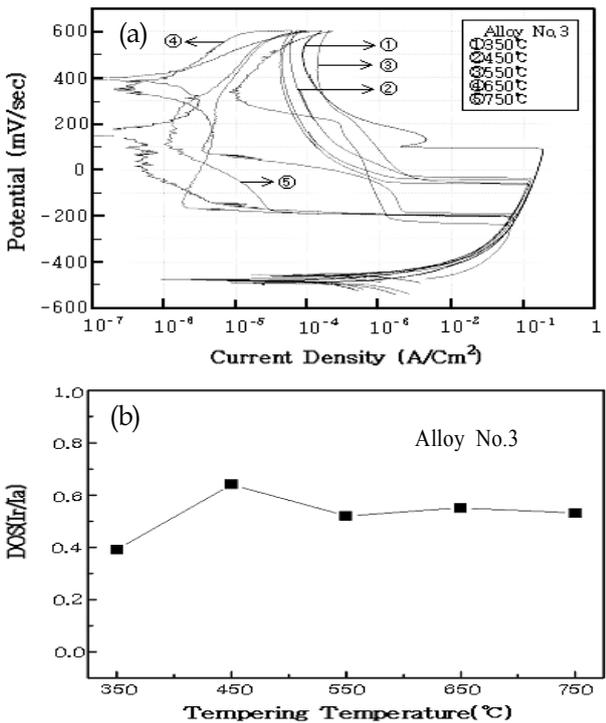


Fig. 6 Polarization curves of DL-EPR test(a) and DOS(b) in alloy No.3 specimens

No.1 합금의 경우와 유사하게 450°C > 550°C > 750°C > 650°C > 350°C 순으로, 450°C의 경우가 상대적으로 가장 높은 DOS 값을 보이고 있지만 550°C 이상

에서는 전체적으로 No.1합금보다 낮은 DOS값을 보이고 있어 입계 예민화가 적은 것을 알 수 있는데, 이것은 VC계 탄화물의 석출 때문으로 생각된다. Fig. 6은 W 첨가 No.3 합금의 템퍼링 온도에 따라 측정된 분극곡선과 DOS 값을 나타낸다.

Fig. 6(b)에서 알 수 있듯이 450°C > 550°C, 650°C, 750°C > 350°C 순으로 높은 DOS 값을 나타내고 있어 No.2 합금과 비슷한 형태의 경향성을 보이나 평균적인 DOS 값은 더 높다. 그리고 550°C 이상의 템퍼링에서는 450°C에 비해 DOS 값이 약간 더 낮아 입계 예민화가 적게 발생한 것을 알 수 있지만 큰 차이는 아니다. 이러한 이유는 Cr이 많은 M₂₃C₆계 탄화물의 많은 석출로 인해 입계 근방의 Cr 고갈 영역이 커지는 일반적인 입계 예민화 현상과 더불어 고온 템퍼링에 의한 Cr의 확산도 동시에 일어나 Cr 고갈영역의 증가가 약간 감소하였기 때문으로 생각되지만 확실치 않다. Fig. 7은 Mo이 첨가된 No. 4 합금에 대한 결과로, No.1~3의 합금과 비슷한 형태를 보이고 있다. 그러나 No.2 합금보다는 DOS 값이 평균적으로 높고 또 W 첨가 No.3 합금에 비해서는 약간 낮은 DOS 값을 보이고 있어 Mo의 첨가는 V를 첨가한 No.2 합금 다음으로 DOS 값이 낮아 입계 예민화의 감소에 약간의 영향을 미쳤음을 알 수 있다. 이상의 결과에서 Ni 단독과 Ni+W를 각각 첨가한 No.1과 No.3 합금은 V 및 Mo를 각각 소량 첨가한 No.2 및 No.4 합금에 비해 상대적으로 높은 DOS 값을 나타내었다. 이러한 결과는 Ni 및 W 원소를 소량 첨가한 경우가 V 및 Mo를 소량 첨가한 경우에 비해 입계 예민화 현상의 억제 효과가 거의 없다는 것을 의미한다. 그러나 V를 소량 첨가한 No.2 합금은 Mo를 소량 첨가한 No.4 합금보다 더 낮은 DOS 값을 나타내어 0.4Wt.%로 비록 소량 첨가하였음에도 불구하고 V의 첨가는 550°C의 템퍼링 온도 이상에서 입계부식에 대한 저항성을 약간 증가시킨 결과를 나타내었다. Fig. 8은 템퍼링 온도에 따른 표면 SEM 조직으로, DOS% 저하에 영향이 거의 없었던 W 첨가 No.3 합금에 대하여 나타내었다. 450°C 경우의 입계부식 정도가 다른 템퍼링 온도에 비해 상대적으로 더 크게 발생하였음을 알 수 있는데, 그 이유는 450°C 템퍼링은 M₇C₃계 탄화물이 주로 석출되기 때문으로 생각된다. Fig. 9는 350, 450, 750°C로 각각 템퍼링 한 No.3 합금에 대해 입계 근방의 Cr 농도 Profile을 나타낸 것이다. 750°C의 경우, Cr 고갈 영역인 입계근방의 Cr 농도는 350°C와

450°C의 경우보다 상대적으로 높아 입계 예민화 현상이 더 적게 나타났다고 볼 수 있다. 이러한 이유는 $M_{23}C_3$ 와 같은 Cr-rich 탄화물의 생성에 의한 입계 근방의 Cr 농도 저하와 더불어 고온 템퍼링에 의한 Cr의 확산 증가로 입계 근방에서 Cr 고갈이 다소 감소하였기 때문으로 생각된다.

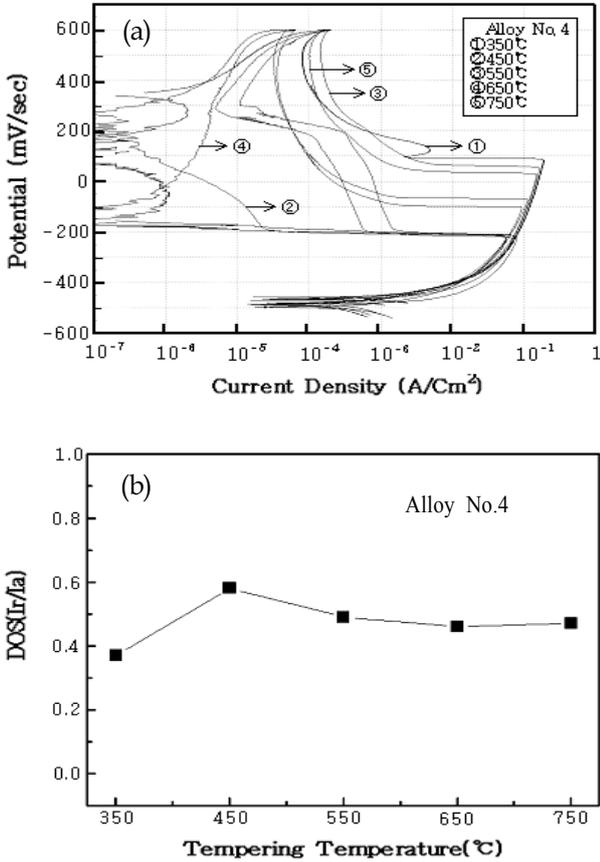


Fig. 7 Polarization curves of DL-EPR test(a) and DOS(b) in alloy No.4 specimens

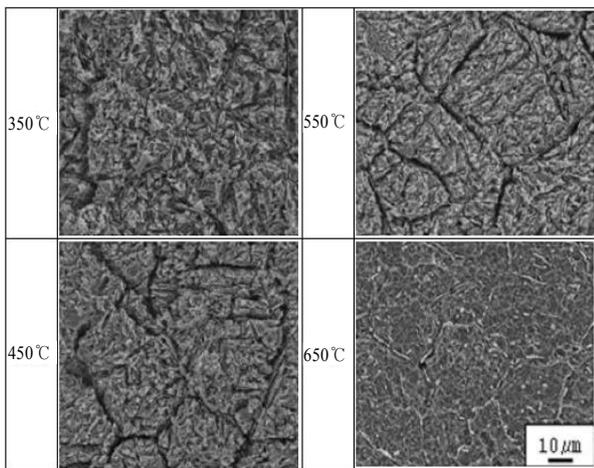


Fig. 8 Surface morphology of specimens after corrosion test

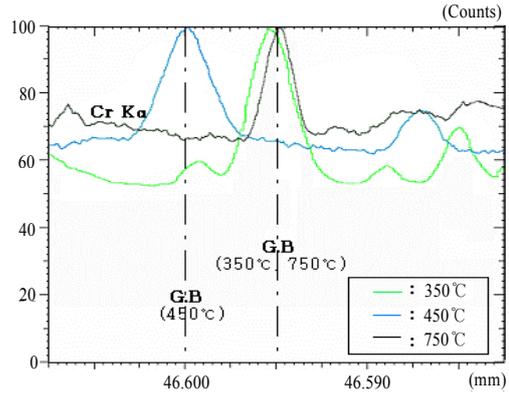


Fig. 9 Chromium concentration profiles near the grain boundary

4. 결론

440A 강의 입계 부식에 미치는 첨가 원소와 템퍼링 열처리의 영향을 전기화학적인 DL-EPR 시험을 통하여 조사한 결과는 다음과 같다.

- 1) 첨가 원소에 관계없이 입계 예민화는 450°C의 템퍼링에서 가장 높게 나타났으며, 이것은 Cr_7C_3 탄화물 석출 때문으로 생각되었다.
- 2) 550°C 이상의 템퍼링 온도에서 V를 첨가한 합금은 예민화가 상대적으로 적게 나타났으며, 이것은 VC계 탄화물의 석출 때문으로 생각되었다.
- 3) 입계부식은 소량 첨가한 V, W 및 Mo 원소보다 템퍼링 온도가 더 큰 영향을 미쳤다.

참고 문헌

1. 長谷川正義, 1992, “스테인리스강 便覽(III 실용료)”, 世和, 서울, PP. 369-402.
2. Nobuo Fukutome, 1964, “Effect of Thermal Cycles on Corrosion Resistance in a Type of 304 Stainless Steel”, Journal of JWS, Vol. 33, No. 9, PP. 735-742.
3. Hiroshi Ikawa, Yoshikumi Nakao et al., 1978, “Study on Weld Decay in SUS 304”, Journal of JWS, Vol. 47, No. 3, PP. 147-153.
4. Yoshihiko Mukai, 1972, “Corrosion of Austenitic Stainless Steel Welds”, Journal of JWS, Vol. 41, No. 2, PP. 147-161.
5. Hiroshi Ikawa, 1972, “Welding of Austenitic Stainless Steel”, Journal of JWS, Vol. 41, No. 2, PP. 115-126.

6. R.Stickler and A.Vinckier, 1961, Trans. ASM, Vol. 54, PP. 362-380.
7. Koichi Uesaki, Koya Kora et al., 1974, "Effect of Thermal Cycle and Stress Corrosion Resistance in SUS 304 Stainless Steels", Journal of JWS, Vol. 43, No. 7, PP. 702-713.
8. H.C. Choe et al., 1992, "Effect of Heat Treatment on Intergranular Corrosion of AISI 304 Stainless Steel", J. Corros Sci. Soc. of Korea, Vol. 21, No. 4, PP. 239-248.
9. P. CHUNG et al., 1981, "The Effect of Heat Treatment on the Degree of Sensitization of Type 304 Stainless Steel", Corrosion-NACE, Vol. 37, No. 1, PP. 39-50.
10. N. Alonso-Falleiros, M. Magri, and I.G.S. Falleiros, 1999, "Intergranular Corrosion in a Martensitic Stainless Steel Detected by Electrochemical Tests", Corrosion, Vol. 55, No. 8, PP. 769-778.
11. T.M. Devine, 1990, "The Mechanism of Sensitization of Austenitic Stainless Steel", Corrosion Science, Vol. 30, No. 2/3, PP. 135-151.
12. P. Aaltonen et al., 1983, "Electrochemical Methods for Testing the Intergranular Corrosion Susceptibility of Stainless Steels", Corrosion Science, Vol. 23, No. 4, PP. 431-432.