

오스테나이트와 마르텐사이트 2상 조직을 갖는 202 스테인리스강의 공식에 미치는 오스테나이트의 영향

Effect of Austenite on the Pitting Corrosion of 202 Stainless Steel with Two Phases of Austenite and Martensite

김종식* · 김영화* · 김희원* · 구정엽* · 성지현** · 강창룡*†
Jong-Sig Kim*, Young-Hwa Kim*, Hee-Won Kim*, Jeong-Yeup
Koo*, Ji-Hyun Sung** and Chang-Yong Kang*†

(Received 21 September 2015, Revision received 28 December 2015, Accepted 28 December 2015)

Abstract: Effects of austenite on the pitting corrosion in 202 stainless steel with two phase of austenite and martensite were investigated through the electrochemical polarization test. Two phases structures of martensite and austenite were obtained by reversed annealing treatment at the range of 500°C-700°C for 10min. in 70% cold-rolled 202 stainless steel. Volume fraction of reversed austenite has increased rapidly with an increase of annealing temperature. Pitting corrosion has arisen mainly on martensite phase in 202 stainless steel with two phases of austenite and martensite. Pitting current density has decreased with an increase of volume fraction of austenite. Consequently, pitting corrosion at martensite has occurred largely with an increase of volume fraction of austenite. Pitting corrosion was affected by volume fraction of austenite.

Key Words : 202 Stainless steel, Reversed austenite, Two phases, Pitting corrosion, Annealing treatment

1. 서 론

304 등과 같은 기존 오스테나이트계 스테인리스강에서 Cr과 Ni의 양을 낮추는 대신에 Mn이 많이 첨가되어 있는 202 스테인리스강은 내식성, 가공성 등이 우수하여 여러 산업분야에서 많이 사용되고 있다.¹⁾ 그러나 항복강도가 낮아 내식성

과 강도가 동시에 요구되는 산업분야의 구조재료로서는 사용에 제한을 받고 있다. 따라서 강도를 높일 수 있는 적절한 방법이 강구되어야 할 필요성이 있다.

이러한 강에서 강도를 높일 수 있는 방법으로서는 오스테나이트를 가공에 의해 마르텐사이트로 변태시킨 후 역변태처리 하여 300nm 크기 이

*† 강창룡(교신저자) : 부경대학교 금속공학과
E-mail : metkcy@pknu.ac.kr, Tel : 051-629-6346

*김종식, 김영화, 김희원, 구정엽 : 부경대학교 금속공학과

**성지현 : 동아대학교 공동기기센터

*† Chang-Yong Kang(corresponding author) : Department of Metallurgical Engineering, Pukyong National University.

E-mail : metkcy@pknu.ac.kr, Tel : 051-629-6346

*Young-Hwa Kim, Hee-Won Kim, Jeong-Yeub Koo : Department of Metallurgical Engineering, Pukyong National University.

**Ji-Hyun Sung : Dong-A University Research Facilities Center.

하의 초 미세립 오스테나이트로 만들어 강인화하는 방법이 가장 이상적인 방법이다.²⁾ 그러나 여러 온도에서 가공량을 달리하여 가공하거나, 가공 후 온도와 시간을 달리하는 역변태 어닐링처리^{3,5)} 또는 가공과 역변태 어닐링처리를 함께 하는 가공열처리 하여⁶⁾ 마르텐사이트와 오스테나이트가 함께 존재하는 2상 조직으로 만드는 방법도 유용한 방법이라 판단된다. 지금까지 오스테나이트와 마르텐사이트 2상 조직을 얻기 위한 조건이나, 2상 조직을 갖는 강에서 기계적 성질 또는 감쇠능 등에 대한 연구는 일부 수행되었고, 그 결과 2상 조직 강의 제조 방법에 따라 오스테나이트와 마르텐사이트 조직의 성질과 상태가 달라지게 되고 그 결과 기계적 성질 뿐만 아니라 감쇠능 등도 달라지는 것으로 알려지고 있다^{2,4,5)}. 그러나 오스테나이트와 마르텐사이트 2상 조직을 갖는 강에서 내식성에 관한 연구는 아직 수행되지 않고 있다. 때문에 이러한 강의 사용범위를 확대하기 위해서는 이에 대한 연구가 필요하다.

따라서 본 연구는 202 스테인리스강에서 가공 후 역변태 어닐링처리하여 오스테나이트와 마르텐사이트가 함께 존재하는 2상 조직 강을 만든 다음 공식에 미치는 오스테나이트의 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 시료

기존 오스테나이트계 스테인리스강에서 Cr을 14%, Ni을 5%로 낮추는 대신에 Mn이 6% 첨가되어 있는 상온에서 오스테나이트 조직을 갖는 202 스테인리스강 공시재를 시료로 사용하였다. 그 시료의 화학조성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1 Chemical composition of specimen(wt.%)

C	S	P	Si	Mn	Ni	C	Cu	Mo	Co
0.06	0.01	0.08	0.6	6.2	5.6	14.2	1.91	0.1	0.16

2.2 마르텐사이트와 오스테나이트의 2상 조직 강의 제조

오스테나이트 조직을 갖는 202 스테인리스강을 먼저 상온에서 70% 냉간압연하여 오스테나이트 조직의 97% 이상을 마르텐사이트로 변태시켰다. 다음 이를 500~750℃ 사이의 온도에서 10분 어닐링처리하여 마르텐사이트의 일부를 오스테나이트로 역변태 시켜 가공유기 마르텐사이트와 역변태 오스테나이트가 함께 존재하는 2상 조직 강을 제조하였다.

2.3 미세조직 관찰 및 정량분석

시료의 미세조직은 광학현미경과 주사전자현미경 및 투과전자현미경(Hitach, 200kV)을 사용하여 관찰하였다. 또한 역변태 어닐링처리에 따른 오스테나이트의 체적분율은 X-선 회절시험에 의해 측정 하였다. 이 때 X-회절 시험은 Cu-K α 선을 사용하여 10° ~ 80° 범위를 1°/min의 속도로 회절시험 하였다.

2.4 내식성 시험

내식성은 Potentiostat / Galvanostat 시험기(EG&G사, Model2734)를 사용하여 3.5% NaCl 용액에서 분극시험하여 조사하였다. 분극시험 시 표준전극은 고밀도 탄소봉을 사용하였고, 주사 속도는 일정하게 20mV/min.의 속도로 시험하여 분극곡선을 얻었고, 동시에 공식전위 E_p를 측정하였다. 그리고 공식시험 후 표면 조직을 주사전자현미경으로 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 미세조직

Fig. 1은 Mn이 많이 첨가되어 있는 202 스테인리스강의 미세조직을 광학현미경으로 관찰하여

나타낸 것이다. 오스테나이트 조직 내 부분적으로 쌍정들이 존재하고 있는 전형적인 오스테나이트계 스테인리스강의 조직임을 알 수 있다.



Fig. 1 Optical micrograph of 202 austenitic stainless steel

Fig. 2는 가공에 의해 생성되는 마르텐사이트를 조사하기 위하여 70% 냉간가공한 시료의 미세조직을 투과전자현미경으로 관찰하여 나타낸 것이다. 여기서 a)는 명시야, b)는 암시야 상으로 나타낸 것이고, c)는 명시야와 암시야로 나타낸 상의 제한시야 회절패턴 (SADP)과 이를 분석하여 나타낸 것이다. BCT결정구조를 갖는 밴드형상의 α' -마르텐사이트가 특정한 방향성을 띠고 생성되어 있는 것을 알 수 있다.⁷⁾

Fig. 3은 어닐링처리에 의해 생성된 역변태 오스테나이트를 조사하기 위하여 70% 냉간압연 한 시료를 600℃와 700℃에서 10분 어닐링처리하였

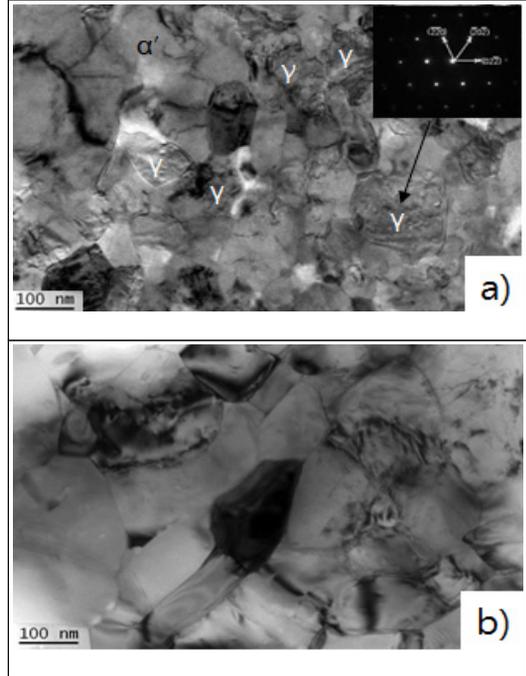


Fig. 3 TEM micrographs showing the reversed austenite obtained by annealing treatment at 600℃ and 700℃ for 10min. in 70% cold rolled 202 austenitic stainless steel

a) 600℃ b) 700℃

을 때의 미세조직을 투과전자현미경으로 관찰하여 나타낸 것이다. 600℃에서 10분 어닐링처리 한 시료의 사진 a)에서는 200nm 크기 이하의 역변태

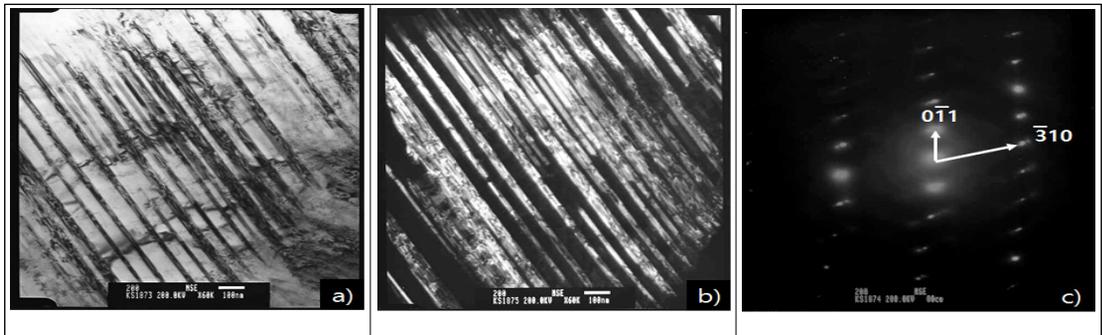


Fig. 2 TEM micrographs showing the deformation induced α' - martensite in 70% cold rolled 202 austenitic stainless steel

a) Bright filed b) Dark filed c) SADP and Indexing of SADP(BCC), Z=[133]

오스테나이트가 가공유기 마르텐사이트 내에서 존재하고 있는 2상 조직으로 되어 있다. 그러나 700분 어닐링처리한 시료의 사진 b)에서는 가공유기 마르텐사이트의 대부분이 오스테나이트로 역변태되는데 기인되어 많은 전위를 갖는 200nm 크기 이하인 초 미세립 오스테나이트 단상조직으로 되어 있는 것을 알 수 있다.²⁾

3.2 역변태 거동

Fig. 4는 역변태 어닐링처리 시 생성되는 오스테나이트에 미치는 어닐링처리 온도의 영향을 조사하기 위하여 냉간가공 하여 97% 이상의 마르텐사이트 조직을 갖는 시료를 500℃와 750℃ 사이의 여러 온도에서 10분 어닐링처리한 다음 역변태된 오스테나이트의 양을 조사하여 나타낸 것이다. 역변태된 오스테나이트의 양은 어닐링 온도가 550℃까지는 서서히 증가하다 어닐링 온도가 550℃ 이상이 되면 온도증가와 함께 빠르게 증가하고, 700℃가 되면 가공에 의해 생성된 마르텐사이트의 대부분이 오스테나이트로 역변태되어 온도가 그 이상 증가하여도 큰 변화가 없는 것을 알 수 있다.

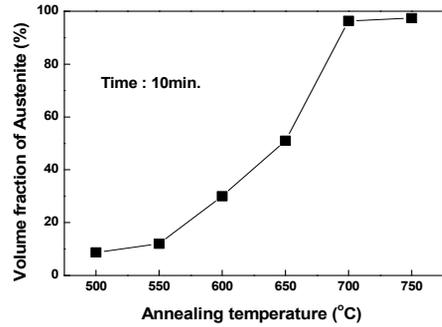


Fig. 4 Effect of annealing temperature on volume fraction of reversed austenite in 202 austenitic stainless steel

3.3 공식에 미치는 오스테나이트 영향

Fig. 5는 오스테나이트와 마르텐사이트 2상 조직을 갖는 202 스테인리스강의 공식에 미치는 오스테나이트의 영향을 조사하기 위하여 70% 냉간가공한 시료에 대하여 온도를 달리하는 역변태 어닐링처리하여 오스테나이트의 체적분율을 달리한 다음 공식시험하였을 때 얻은 양극 분극곡선을 나타낸 것이다. 역변태 온도, 즉 오스테나이트

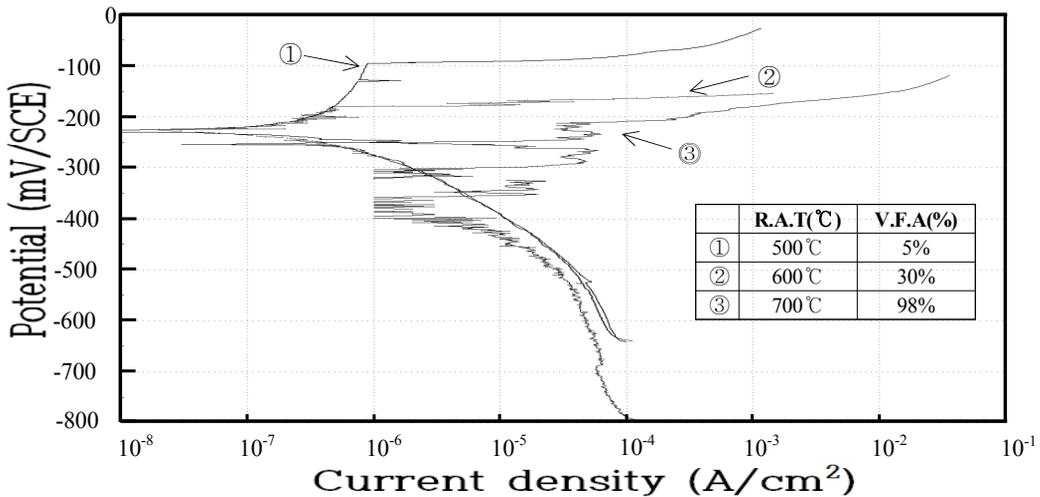


Fig. 5 Anodic polarization curve of 202 austenitic stainless steel with two phases of austenite and martensite

체적분율의 크기에 관계없이 동일하게 분극곡선의 형태는 활성 - 부동태 천이과정을 거치지 않고 부동태 상태에서 전형적인 공식과 같은 과부동태 형태로 되는 양상을 나타내고 있다.⁷⁾ 한편 오스테나이트의 양이 증가함에 따라 부동태영역 구간이 좁아지고 있는 경향을 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 따라서 이 결과로부터 오스테나이트의 양이 증가할수록 내공식성이 약간 낮아지고 있다는 것을 알 수 있다.

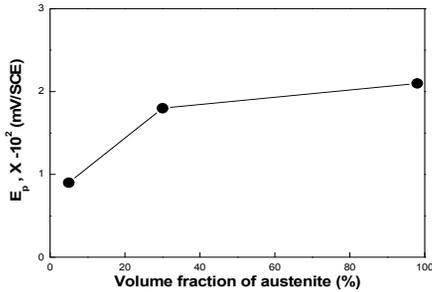


Fig. 6 Effect of volume fraction of austenite on the pitting potential E_p of 202 austenitic stainless steel with two phases of austenite and martensite

Fig. 6은 공식특성에 미치는 오스테나이트의 영향을 공식시험에서 얻은 공식전위 E_p 값으로 알아보기 위하여 공식시험에서 얻은 양극 분극곡

선에서 측정된 공식전위 E_p 값을 오스테나이트의 체적분율에 대해 나타낸 것이다. 공식전위 E_p 값은 오스테나이트의 체적분율이 증가함에 따라 서서히 감소하고 있는 것을 알 수 있다. 일반적으로 공식전위 E_p 는 양극전류가 국부부식의 개시와 함께 급격히 증가하는 전위로서 이 공식전위 E_p 값이 낮아질수록 공식에 대한 저항이 낮아지고 또 이 값이 높아질수록 공식에 대한 저항성이 높아진고 알려져 있다.⁸⁾ 따라서 이러한 이론과 Fig. 6인 본 연구에서 얻은 결과를 연관시켜 분석해 보면 오스테나이트의 체적분율이 증가할수록 공식 저항성이 낮아지고 있는 것을 알 수 있다. 따라서 내식성이 나빠지는 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 공식에 미치는 오스테나이트의 영향을 공식시험한 시료의 표면을 알아보기 위하여 70% 냉간가공 후 온도를 달리하는 역변태 어닐링처리한 다음 공식시험한 시료의 표면상태를 주사전자현미경으로 나타낸 것이다. 세 시료가 동일하게 부식은 주로 마르텐사이트 상에서 일어나 있는 것을 알 수 있고, 이 때문에 부식시험에 의해 생성되는 Pit도 마르텐사이트상에서 생성되어 있는 것을 알 수 있다. 또한 오스테나이트의 체적분율이 증가할수록 마르텐사이트 상에서 생성된 Pit의 양도 많고, 크기도 큰 것을 알 수 있다. 따라서 오스테나이트의 체적분율이 증가할수록 내식성이 나빠지고 있다는 것을 알 수 있다.

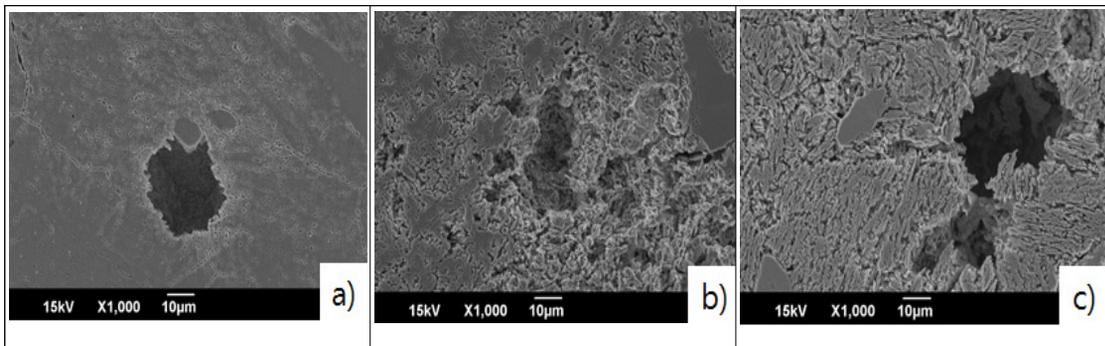


Fig. 7 SEM micrographs showing the morphology of pits formed on the after anodic polarization test in 202 austenitic stainless steel with two phases of austenite and martensite a) 500°C b) 600°C c) 70°C

이상의 결과로부터 공식은 주로 마르텐사이트 상에서 일어나고 있고, 오스테나이트의 체적분율이 증가할수록 마르텐사이트 상에서 더 많은 부식이 일어나고 있는 것을 알 수 있다. 또한 이와 같이 공식이 마르텐사이트 상에서 주로 일어나는 이유는 마르텐사이트는 오스테나이트보다 전위 등과 같은 결함의 밀도가 높고, 가공에 기인된 응력 등을 많이 가지고 있다. 때문에 공식은 오스테나이트 상보다는 마르텐사이트 상에서 주로 일어나게 된다고 판단된다. 뿐만 아니라 오스테나이트의 양이 증가할수록 공식이 많이 일어나는 이유는 공식은 주로 마르텐사이트에서 일어나기 때문에 마르텐사이트의 양이 적어질수록 공식이 일어나는 면적이 상대적으로 적어지게 되어 마르텐사이트에서 일어나는 공식은 국부적으로 더 빠르게 진행되기 때문이라 생각된다. 따라서 이러한 부식거동에 기인되어 오스테나이트의 양이 증가할수록 공식이 많이 일어나게 된다고 생각된다.

4. 결 론

오스테나이트와 마르텐사이트 2상 조직을 갖는 202 스테인리스강의 공식에 미치는 오스테나이트의 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 오스테나이트와 마르텐사이트의 2상 조직은 500℃에서 700℃ 사이의 온도에서 10분 유지 후 수냉하는 역변태 어닐링처리에 의해 얻어졌다.
- 2) 역변태 오스테나이트의 양은 역변태 어닐링 온도 증가와 함께 빠르게 증가하였다.
- 3) 오스테나이트와 마르텐사이트 2상 조직을 갖는 202 스테인리스강에서 공식은 주로 마르텐사이트 상에서 일어났다.
- 4) 공식전위는 오스테나이트의 양이 증가함에 따라 감소하였다. 따라서 공식은 오스테나이트의 양이 많아질수록 마르텐사이트 상에서 많이 일어났다.
- 5) 공식은 오스테나이트의 양에 영향을 받았다.

References

1. G. Gemmel, 1992, "Applications of stainless steel", ASM International, Stockholm, Sweden, pp. 664.
2. Y. H. Kim, Y. S. Ahn, H. Y. Jeong, C. Y. Kang, B. H. Jeong and C. G. Kim, 1995, "Strength of Metastable Austenitic Stainless Steels by Reversion Treatment", Journal of the Kor. Inst. of Met. & Mater., Vol. 33, No. 11, pp. 1431-1437.
3. C. Y. Kang, T. Y. Hur, Y. H. Kim, C. J. Koo, H. S. Han and S. H. Lee, 2012, "Effect of Deformation Temperature on Mechanical Properties of High Manganese Austenitic Stainless Steel", Journal of Ocean Engineering and Technology, Vol. 26, No. 3, pp. 55-60.
4. C. Y. Kang and T. Y. Hur, 2012, "Effect of Reverse Transformation on the Mechanical Properties of High Manganese Austenitic Stainless Steel", Journal of the Kor. Inst. of Met. & Mater., Vol. 50, No. 6, pp. 413-418.
5. Y. H. Kim, Y. S. Ahn, H. Y. Jeong, C. Y. Kang, B. H. Jeong and C. G. Kim, 1995, "Mechanical Properties of Ultrafine Grain (α + γ) Two Phase Stainless Steel", Journal of the Kor. Inst. of Met. & Mater., Vol. 33, No. 1, pp. 42-48.
6. J. Y. Lee, J. N. Kim and C. Y. Kang, 2015, "Effect of thermo-mechanical treatment on the damping capacity of 316L stainless steel", Journal of the Kor. Inst. of Met. & Mater., Vol. 62, No. 12, pp. 919-925.
7. J. H. Lee, G. J. Seo, B. H. Jeong and C. Y. Kang, 2014, "Effect of Aging Treatment on Pitting Corrosion of Super Duplex Stainless Steel Weld Metal", Journal of the Kor. Soc. for Pow. Sys. Eng., Vol. 18, No. 2, pp. 70-76.
8. F. Tehovnic and B. Arzensek et al., 2011, "Microstructure Evolution in SAF 2507 Super Duplex Stainless Steel", Material and Technology, Vol. 45, No. 4, pp. 339-345.