한국부식학회지
J. Corros Sci. Soc. of Korea
Vol. 28 No. 1, February, 1999
〈연구논문〉

2상 스테인리스강의 내식성에 미치는 상 조성의 영향

박 희 상 · 박 용 수
연세대학교 금속공학과

The Effect of Phase Compositions on the Corrosion Resistance of Duplex Stainless Steels

Hee Sang Park and Yong Soo Park
Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University

Corrosion in duplex stainless steel is more complicated than that of single-phase stainless steel because of the existence of two phases(ferrite and austenite) with different compositions. In this study, the corrosion properties were investigated on super duplex stainless steels with ferrite fraction varing in the range 1.5～69%. The corrosion resistance of these steels was evaluated by critical pitting temperature, anodic polarization test and immersion test. Chemical compositions of the two phases were investigated by SEM-WDS. The distribution of alloying elements between two phases was determined with ferrite content. Solution heat treatment was performed in order to vary the ferrite/austenite ratio. Pitting resistance equivalent(PREW) values of two phases were calculated from measured chemical compositions of two phases. PREW calculated from bulk composition was not considered to be a good guide to assess corrosion resistance of duplex stainless steel. A better understanding could be achieved through calculating PREW values for two phases. The critical pitting temperature could be successfully determined by the PREW difference of two phases rather than the PREW of the inferior phase.

Keywords : duplex stainless steel, phase composition, ferrite fraction, critical pitting temperature, pitting resistance equivalent.

1. 서 론

2상 스테인리스강은 1927년 Bain과 Griffith가 스테인리스강에서 처음으로 2상 조직을 찾아낸 이후[1]계속적인 연구개발에 의해 1980년대에 들어서는 스웨덴 Avesta社의 SAF2507,[2] 프랑스 CLI社의 UR-52N^{+}[3] 등 내식성에서도 상당히 개선된 2상 스테인리스강이 개발되었다.

2상 스테인리스강은 1) 오스테나이트 스테인리스강에 비해 인장강도가 약 1.5배, 항복강도가 약 2배정도 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 사용환경에도 잘 견딜 수 있는 소재가 필요하게 되어 2상 스테인리스강과 같이 기계적 성질이 우수하며 혹독한 부식환경에서도 우수한 내식성을 갖는 소재가 산업의 구조 설비재로서 주목을 받게 되었다. 특히 발전소의 해수관련 설비 및 탈황설비 등에 경제적으로 대체될 전망이다.

그런데 2상 스테인리스강은 오스테나이트 스테인리스강에 비해 아직은 다소 안정된 내식성을 갖지 못하는 경향이 있다. 두 상의 조화로 인해 좋은 성질을 나타내기도 하지만 반대로 불안정한 면도 존재한다는 것이다. 즉 내식성 향상을 위해서는 두 상간의 내식성 균형이 맞아야지 균형을 이루지 못하면 같은 양의 내식성 향상 원소로 이루어진 오스테나이트 스테인리스강보다도 내식성이 떨어지는 결과를 초래하게 된다.

2상 스테인리스강 개발에 있어 특히 관심을 가져야 할 점으로는 첫째는 상의 불안정성으로 인한 석출상의 생성이며 둘째는 두 상이 공존함으로써 생길 수 있는 합금 원소의 분배와 두 상간의 상비율이 내식성에 미치는 영향이다. 석출상 형성과 이러한 석출상이 내식성 및 용접성에 미치는 영향을 알기 위한 연구는[4-6] 많은 부분이 이루어지고 있으나 후자인 합금 원소의 분배성,[7] 두상간 상비율 및 내식성 비교에 대한 연구[8]는 활발히 진행되지 못 하였다. 그러나 최근들어 기존의 2상 스테인리스강보다 한 단계 높은 재료 특성을 얻기 위해 이러한 관점의 연구가 진행되기 시작하였다.[9,10]

2상 스테인리스강에서 지금까지 통상적으로 알려진 오스테나이트상과 페라이트상의 상비율은 50대50이나 초내식성 2상 스테인리스강에서는 내식성 향상을 위해서 이 비율이 절대적인 수치가 될 수 없다.[11] 2상 스테인리스강 개발시 특히 질소를 다량 함유한 2상 스테인리스강에 대해 상비율 및 두 상간 내식성 균형에 대한 연구는 그 합금의 내식성을 향상시킴에 있어 대단히 중요하다. 그러나 현재까지 이에 대한 정량적이고 체계적인 연구가 아직 거의 이루어지지 않고 있어 이에 대한 연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 기존의 2상 스테인리스강보다 탁월한 내식성을 갖는 초내식성 2상 스테인리스강을 개발하기 위한 일환으로 상비율에 따른 두 상간 내식성균형을 파악하고자 하였다. 본 연구에 사용된 합금은 금속조직학적 상태도, Schaeffler도, 공식저항지수인 PREW식 등을 고려하여 상비율과 PREW값을 변화시켜 두 상간의 내식성 차이가 있게 설계하였다. 이렇게 설계된 합금의 내식성 평가를 위해 염소 이온 함유 용액 및 산용액에서 부식 시험을 행하였으며, 오스테나이트상 및 페라이트상의 화학 조성을 파악함으로써 두 상간 합금 원소 분배 정도 및 내식성 차이를 조사하여 2상 스테인리스강에 있어 상비율 및 두상간 내식성 차이가 그 합금의 내식성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1 실험 합금의 설계

실험 합금은 상비율을 변화시켜주면서 α, γ 두 상간 내식성 차이가 생기게 설계하였다. S1합금은 S2, S3합금보다 니켈 함량을 상향 첨가하여 페라이트 상분율을 낮게 설계하여 S1합금의 페라이트 상분율은 30%, S2합금은 60%, S3합금은 50%정도로 맞추었다. S2합금은 S1합금보다 Cr은 높고 Mo는 낮게 하였으며, S3합금은 S1합금보다 질소를 상향 첨가하여 두 상간 내식성 차이가 존재하게 하였다.

S4, S5, S6합금은 S1합금을 기준으로 하여 설계하였는데 S4, S5합금은 S1합금에 니켈 성분을 상향 첨가하여 S4합금의 페라이트 상분율은 20%, S5합금은 거의 페라이트상이 없게 니켈을 다량 첨가하였다. S6합금은 상비율 변화를 니켈 성분에 의해 변화시키지 않고 페라이트 형성 원소인 Cr, Mo와 오스테나이트 형성원소인 N을

같이 변화시켜 페라이트 상분율을 25%로 낮추어 주었다.

S7 및 S8합금은 W을 첨가한 합금으로 상비율에 변화를 주었는데 S7합금의 페라이트 상분율은 40%, S8합금은 70%로 하였다. S9합금은 S1합금에 비해 Cr, Mo함량을 변화시켜 상비율을 50%로 하였으며 S10합금은 S1합금에 비해 N 함량을 하향 첨가하여 두 상 중 γ상의 내식성이 떨어지게 설계하였다.

2.2 실험 합금 제조

실험 합금은 크롬/니켈 당량비에 의해 상비율을 예측하여 화학 조성을 결정한 뒤 진공 고주파 유도로에서 용해하였다. 제작된 시편은 1250℃, Ar 분위기 하에서 2시간 soaking한 후 최종 두께 5mm까지 열간 압연을 행하였다. 적정크기로 열간 압연 판재를 절단하여 1075℃에서 1150℃까지 25℃ 간격으로 30분간 소둔 열처리를 행하여 적정 소둔 온도를 찾은 후 각 실험 합금은 그 온도에서 소둔 열처리를 행하여 다음 실험에 필요한 시편을 제조하였다. 실험 합금의 화학 조성은 Table 1과 같으며 조성 분석에 사용된 분석기로는 N을 제외한 합금 원소는 OBLF QSN750 발광 분석기(optical emission spectrometer)를 사용했으며 N는 RECO TM114 질소 분석기를 사용하였다.

2.3 미세 조직 분석 시험

오스테나이트/페라이트 상비율 변화 및 석출상 생성유무를 관찰하기 위해 광학현미경을 이용한 조직 관찰을 행하였다. 관찰용 시편은 SiC paper를 사용하여 #2000까지 연마 후 1㎛ 다이아몬드 페이스트를 이용하여 마무리하였다. 에칭은 개량된 Murakami(30g $F_3Fe(CN)_6$+30g KOH+증류수 100ml)용액을 사용하여 80℃에서 행하였으며 에칭 후에 아세톤과 증류수에서 초음파 세척 후 광학현미경으로 관찰하였다.

실험 합금은 합금원소 및 열처리에 따라 오스테나이트/페라이트 상비율이 달라지는데 이러한 상비율 변화는 point count method와 image analysis에 의해 측정하였다. Point count method는 ASTM E562-89에 의거하여 측정하였는데 이 방법은 미세 조직 사진을 20부위로 나누고 각 부위는 50 grid point를 찍어 총 1000 grid point에 대해 조사하였다. grid point가 상 내에 존재할 경우 1로 경계에 존재할 경우는 1/2로 계산하여 측정하였다. 또한 에칭된 시편을 X100, X200 배율에서 Image Analyser를 사용하여 상비율을 조사하였다.

Table 1. Chemi calcompositions(wt%) of the experimental alloys

	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	N	W	Fe
S1	0.04	0.8	0.1	23.2	5.7	8.2	0.33	–	bal
S2	0.03	0.6	0.1	25.7	4.3	4.9	0.36	–	bal
S3	0.03	0.6	0.1	26.3	5.0	4.6	0.43	–	bal
S4	0.04	0.1	0.5	23.1	5.7	11.0	0.33	–	bal
S5	0.04	0.2	0.5	21.3	5.4	14.4	0.28	–	bal
S6	0.03	0.2	0.5	22.8	5.6	8.8	0.37	–	bal
S7	0.03	0.2	0.6	21.5	5.4	7.0	0.27	1.7	bal
S8	0.03	0.1	0.6	20.4	5.4	5.7	0.22	2.8	bal
S9	0.04	0.2	0.6	24.3	5.2	8.3	0.32	–	bal
S10	0.04	0.2	0.6	19.4	5.7	10.6	0.22	–	bal

*Sample annealed at the optimum solution treatment temperature.

오스테나이트상 및 페라이트상의 조성을 파악하기 위해 SEM-WDS(wavelength dispersive X-ray spectroscope)로 분석하였다. 이 분석은 미세한 부위에 대한 분석이므로 최소한 3번 이상 측정한 후 그 분석 값의 평균치를 사용하였다. 분석에 사용된 SEM은 Akashi Beam Technology의 model D130S이며 WDS는 microspec의 model WDX 3PC를 이용하였다.

2.4 부식 시험

실험 합금의 내식성 변화를 임계공식온도(CPT) 시험에 의해 알아보았는데 이는 ASTM G48-92에 의거하여 6wt%$FeCl_3$ 용액($FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 100g+증류수900ml)을 사용하여 #600까지 연

마한 시편을 25℃부터 5℃/day 간격으로 온도를 올리고 용액을 24시간마다 갈아주면서 시험하였다. 시험 후 시편 표면에 Pit가 육안으로 관찰되거나 무게 감량 10mg이상일 때의 온도를 임계공식온도로 정하였다.

부식 시험으로 양극분극 시험을 행하였는데 이 시험의 시편은 SiC 연마지로 #600까지 연마한 후 용액 중에 노출되는 면적이 0.5cm^{2}가 되도록 준비하였다. 포텐시오스타트(EG&G PAR model 173 potentiostat/galvanostat)를 이용하였으며 상대전극(counter electrode)으로는 포화 감홍 전극(saturated calomel electrode, SCE)을 사용하였다. 시험은 탈기한 70℃, 0.5N HCl+1.0N NaCl 혼합 용액에서 1mv/sec 주사속도로 행하였다.

산용액에서의 내식성 평가를 위해 침지 시험을 행하였다. 약 15×15×4mm의 모양으로 절단된 시편을 SiC연마지로 #600까지 연마하여 시편을 준비하였다. 준비된 시편의 표면적을 측정하고 아세톤과 증류수로 세척하고 건조시킨 후 초기 무게를 측정하였다. 이렇게 준비된 시편은 끓는 상태의 5wt% H_2SO_4용액 및 25℃ 35% HCl용액 등에서 시험을 행하였으며 24hr동안 침적한 후에 꺼내어 흐르는 물에서 부식 생성물을 제거하였다. 그 다음 시편을 아세톤에서 초음파 세척하였고 건조 후 0.0001g 단위까지 무게를 정확히 측정하였다. 이렇게 구해진 무게 감량에 대해 mmpy단위로 계산하여 부식 속도를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 오스테나이트상과 페라이트상 조성차이에 따른 내식성 변화

내식성이 가장 높게 되는 소둔 온도를 최적 소둔 온도로 보면 Fig. 1은 실험합금의 최적 소둔 온도를 얻기 위해 소둔 온도에 따른 6%$FeCl_3$ 용액에서의 임계공식온도 변화를 알아본 것이다. 소둔 온도는 석출상이 생성되는 온도보다 높은 온도이어야 하므로 1050℃부터 25℃간격으로 1175℃까지 열처리를 행하였다. 내식성 시험을 행하기 전에 광학현미경으로 석출상 생성 유무를 확인하였는데 1050℃에서는 모든 실험 합금에서 석출상이 생성되었으며 생성 정도는 각 합금의 합금 조성에 따라 차이가 있었다. 본 실험 합금은 Cr, Mo, N등의 합금 원소가 상향 첨가된 초내식성 2상 스테인리스강으로 석출상이 높은 온도에서 생성되므로 최적 소둔 온도도 따라서 높아질 밖에 없었다.

최적 소둔 온도가 S3, S8, S9합금은 1075℃, S1, S4, S5, S7, S9합금은 1125℃, S2, S6합금은 1150℃로 이러한 온도에서 실험 합금이 얻을 수 있는 최고의 임계 공식 온도을 갖게 되었다. 이렇게 최적 소둔 온도는 각 합금마다 다른데 이는 2상 스테인리스강에 있어 소둔 온도에 따라 오스테나이트상 및 페라이트상의 상비율이 달라지기 때문에 이로 인해 각 상의 합금 원소도 같이 달라지기 때문이다. 이로 인해 두 상간 내식성 차이가 생기는데 그 차이가 가장 작아질 때의 온도가 최적 소둔 온도로 볼 수 있다. 페라이트상에는 Cr, Mo, W 등의 내식성 향상 원소가 편중되어 있고 오스테나이트상에는 N가 심하게 집중되어 있다.[12] 소둔 온도가 높을수록 고온에서 안정상인 페라이트 상분율이 증가되는데 이렇게 되면 페라이트상 내에서는 Cr, Mo, W등의 농도가 낮아지고 반대로 오스테나이트상 내의 질소 농도는 크게 증가하게 된다. 이로 인해 두 상간 내식성 차이가 더 커지게 되어 임계 공식 온도가 떨어지게 된다.

Table 2에서는 실험 합금에 대해 최적 소둔 온도 및 그 때의 임계 공식 온도 값 뿐만 아니라 Cr/Ni 당량비, 상비율, 공식저항지수(PREW) 등의 값을 함께 나타내었다. 공식저항지수는 균일 부식보다는 공식 같은 국부부식이 문제시되는 스테인리스강에 있어 이를 정량화시킨 값으로 내식성 평가에 큰 중요성을 갖는다.

Table 2. Optimum annealing temperature, Cr_{eq}/Ni_{eq}, Ferrite content, PREW and CPT values for the experimental alloys

	Annealing temperature (℃)	Cr_{eq}/Ni_{eq}[a]	Ferrite content (%)	PREW[b]	CPT[c] (℃)		Annealing temperature (℃)	Cr_{eq}/Ni_{eq}	Ferrite content (%)	PREW	CPT (℃)
S1	1125	1.88	33	51.9	100	S6	1150	1.65	27	52.4	100
S2	1075	2.25	59	50.7	70±5	S7	1125	2.09	44	50.1	92.5±5
S3	1075	2.11	52	55.7	75±5	S8	1075	2.50	69	49.5	82.5±5
S4	1125	1.54	24	51.7	100	S9	1125	1.83	50	51.1	92.5±5
S5	1125	1.30	1.5	47.5	82.5±2.5	S10	1075	1.61	16	44.8	75±5

[a] Cr_{eq}=Cr+2.0 Si+1.5 Mo+0.75 W+15 V+5.5 Al+1.75 Nb+1.5 Ti, Ni_{eq}=Ni+0.5 Mn+30 C+25 N+0.3 Cu+Co, [b] PREW=wt% Cr+3.3(Wt% Mo+0.5wt% W)+30wt% N, [c] According to ASTM G48A(6%$FeCl_3$ solution).

공식저항지수는 초기에는 Garner가 도출한 Cr 당량식을 통해 실험적으로 구한 식인 wt%Cr+3.3wt%Mo으로부터 시작되어 그 후 N가 부동태 피막의 특성을 향상시킨다는 것이 알려지면서 Cr과 Mo외에도 N의 영향이 고려된 새로운 공식저항지수 식들이 많은 연구자에 의해 다음과 같이 제안되어 왔다.[13]

$$\text{공식저항지수(PRE)} = \text{wt\%Cr} + 3.3\text{wt\%Mo} + K\text{wt\%N}$$

여기서 질소의 효과를 나타내는 계수인 K는 연구자[14]에 따라 12.8, 13, 16, 27, 30, 70 등으로 사용되어 온 것으로 보아 아직까지 정확하게 질소의 효과가 정립되지 못한 상황이지만 이중에서도 널리 쓰여지는 N계수로는 16과 30이다. 질소 효과에 대해 완전히 정립되어 N계수가 일정한 값으로 정해지기 전까지는 본 연구에서는 질소의 계수로 30을 사용하기로 하였다. 또한 W가 첨가된 합금에 대해서는 W가 내식성에 주는 효과를 Mo의 1/2로 본 Hirroshi Okamoto에 의해 제안된 다음과 같은 식을 사용하였다.[15]

$$\text{W가 고려된 공식저항지수(PREW)} = \text{wt\%Cr} + 3.3(\text{wt\%Mo} + 1/2\,\text{wt\%W}) + 30\,\text{wt\%N}$$

PREW값이 낮은 S1합금이 PREW값이 큰 S3

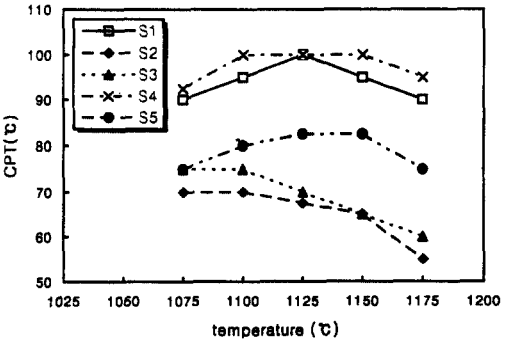
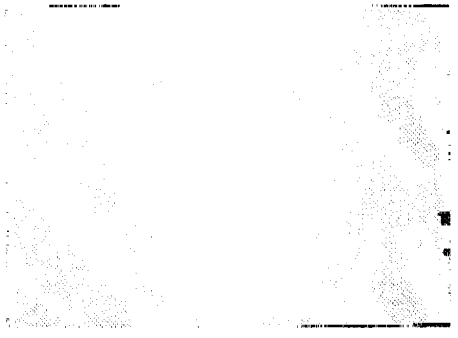


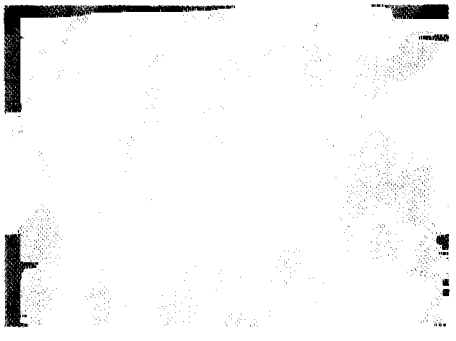
Fig. 1. Variation of critical pitting temperature with annealing temperature.

합금보다도 임계공식온도가 높았다. 오스테나이트 및 페라이트 단상으로 이루어진 스테인리스강에서는 합금 원소 첨가량에 의해 내식성이 좌우되지만, 2상 스테인리스강에 있어서는 어떤



S1

S2

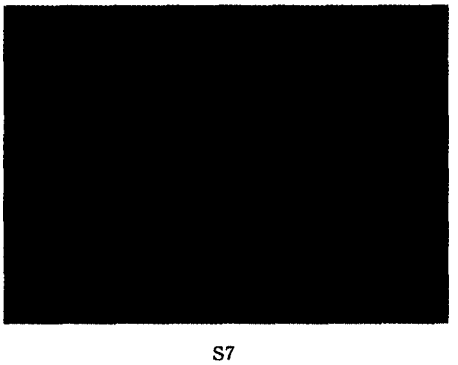


S3

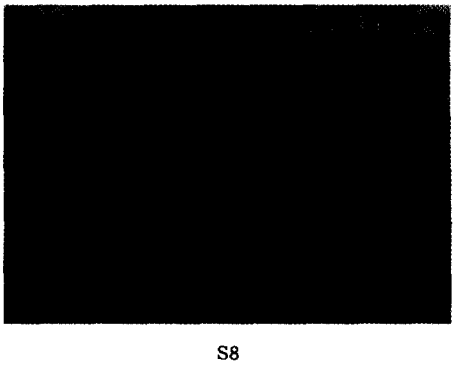
S4

S5

S6



S7



S8

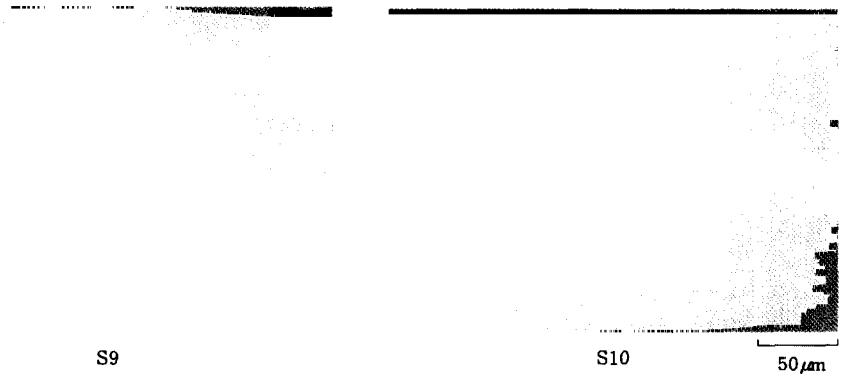


Fig. 2. Optical microstructure of the experimental alloys after the solution annealing temperature.

특정 합금 원소의 첨가 또는 스테인리스강의 내식성을 나타내는 공식저항지수인 PREW값에 의해 내식성이 단순하게 평가되어질 수 없다. 2상 스테인리스강의 내식성은 bulk상태의 PREW값에 의해 어느 정도 영향을 받을 수 있으나 그보다는 선행조건으로 오스테나이트상 및 페라이트상 사이의 상비율에 따른 두 상간의 내식성 균형이 우선적으로 잘 맞아야 한다고 사료된다.

Fig. 2는 실험 합금의 미세 조직을 광학현미경으로 관찰하여 나타낸 것이다. 실험합금의 소둔 조건은 최적 소둔 온도에서 30분간 열처리한 후 수냉 처리하였으며 미세 조직 사진의 밝은 부위는 murakami에칭용액에서 거의 부식되지 않는 오스테나이트상이고 어두운 부위는 에칭에 의해 부식되는 페라이트상으로 각 실험 합금의 상비율을 확인할 수 있었다. 실험 합금은 압연 공정을 통해 제조된 판형 가공재이기 때문에 페라이트상(또는 오스테나이트상)이 일정 방향으로 연신되어 있는 조직을 띠고 있었다. S5합금은 Schaeffler도표에서 오스테나이트 단상구역과 2상 구역의 경계선상에 위치하고 실제 페라이트 상분율은 1.5%정도로 페라이트상은 오스테나이트상 기지에 조대하게 분포되어 있었다.

Fig. 3은 실험 합금의 bulk상태 PREW값에 따른 6% $FeCl_3$ 용액에서의 임계공식온도의 변화를 알아본 것이다. 실험합금은 PREW값이 낮은 S10합금과 PREW값이 높은 S3합금를 제외

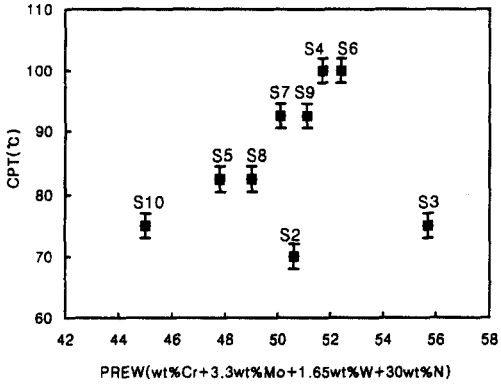


Fig. 3. Comparison between CPT for the experimental alloys as determined by 6%$FeCl_3$ test and PREW of bulk composition.

하고는 48~52 정도의 값을 갖는데 내식성은 이러한 bulk상태의 PREW값에 따라 변화되지 않았다. 일반적으로 PREW는 합금의 내식성을 나타내는 지수로 오스테나이트 또는 페라이트 단상 스테인리스강에서는 그 값이 클수록 내식성이 높아지는 정비례 관계를 갖는다.[16] 그러나 본 연구에서는 이러한 정비례 관계를 갖지 않았다. 실험합금 중 S2, S3합금은 PREW값이 높으면서도 내식성은 크게 떨어졌다.

Fig. 4는 실험 합금의 페라이트 상분율에 따른 6% $FeCl_3$ 용액에서의 임계공식온도 변화를 나타낸 그림이다. 지금까지 개발된 대부분의 상용 2상 스테인리스강의 상비율이 50대 50이다.[17] 그러나 본 연구에 의하면 50대50의 상비율에서 우

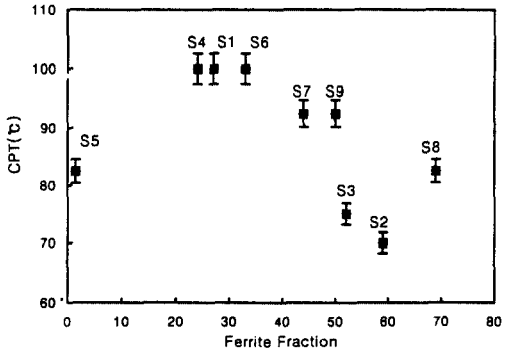


Fig. 4. Comparison between CPT for the experimental alloys as determined by 6% $FeCl_3$ test and Ferrite fraction.

수한 내식성을 얻지 못 하였고 페라이트 상분율이 25%~35%에서 가장 우수한 내식성을 보이고 있다. 이는 상비율이 내식성에 큰 영향을 주는 요인은 아니라고 판단된다.

본 연구의 실험 합금은 상용 2상 스테인리스강에 비해 질소 함량이 높은데 이러한 고질소 함유 2상 스테인리스강에서는 상비율이 50대50보다는 페라이트 상분율이 낮은 쪽에서 최상의 내식성을 얻을 수 있었다. 즉 합금에 첨가된 질소의 대부분은 오스테나이트에 집중되어 있기 때문에 질소 함량을 올려주면 상대적으로 페라이트상보다 오스테나이트상의 내식성이 올라가게 된다. 이러한 두 상간의 내식성 불균형을 상쇄시키기 위해서는 오스테나이트 상분율을 크게 하여 오스테나이트상의 내식성을 낮추어 줌으로써 두상간의 내식성의 균형을 이룰 수가 있다. 이러한 내식성 균형을 이루는 상비율이 본 실험 합금에서는 대략 페라이트 상분율이 25%~35%인 상비율에서 최고의 내식성을 얻게 되었다. 그러나 합금의 화학 조성이 변하게 되면 그에 따라서 최적의 상비율도 달라지게 되기 때문에 2상 스테인리스강의 최상의 상비율은 그 합금의 조성에 따라 달라진다고 볼 수 있다.

이와 같이 상비율 변화는 그 합금의 내식성에 크게 영향을 주는데 이는 두상간 면적 차이로 인한 갈바닉 효과로도 설명되어질 수 있다. 2상 스테인리스강에는 두 상간 면적차이로 인한 갈바닉 효과와 두상간 합금 원소 편차로 인해 생기게 되는 조성적 차이로 인한 갈바닉 효과가 공존하게 된다.[18-20] 면적 차이로 인한 갈바닉 효과는 부식이 일어날 때 양극으로 작용하는 내식성이 약한 상의 면적이 증가함에 따라 양극의 전류밀도는 감소하게 되므로 약한 상의 면적이 50%까지는 내식성이 증가하게 되지만 그 이상으로 증가되면 면적효과가 작용하지 않고 내식성이 낮은 상 그 자체의 부식이 심화되어 그 합금의 내식성을 감소시키게 된다.[21] 그러나 이러한 면적 효과는 본 연구에서는 상비율이 50대50보다 페라이트 상분율이 30%에서 최상의 내식성을 얻은 것으로 보아 두 상간 면적 차이로 인한 갈바닉 효과가 두 상간 조성적 차이로 인한 갈바닉 효과보다 영향을 주는 정도가 미미한 것으로 판단된다. 즉 2상 스테인리스강에서 우선적으로 두 상간 조성적 차이를 최대한 줄여주면 갈바닉 부식이 일어나게 되는 조건이 없어지기 때문에 두상간 면적 차이로 인한 갈바닉 효과는 큰 의미가 없게 된다.

Table 3은 오스테나이트상과 페라이트상의 화학 조성을 SEM에 부착된 WDS 를 사용하여 정량적으로 분석한 결과이다. 이 경우 Cr, Si, Mn 등의 원소는 두 상간의 편차가 심하지 않으나 Mo, W는 편차가 상당히 심하다. 이러한 두 상간의 농축 정도를 다음과 같이 각 원소에 대해 분배 계수(partition coefficient)로 나타낼 수 있었다.[22]

$$P_m = M_\alpha / M_\gamma$$

여기서 P_M는 합금 원소 M의 분배 계수, M_α는 페라이트상의 합금 원소 M의 함량, M_γ는 오스테나이트상의 합금 원소 M의 함량이다. 합금의 조성에 따라 분배 계수가 달라질 수 있는데 본 실험 합금에서는 Cr의 분배 계수는 1.1, Mo

Table 3. Average composition (wt%) of austenite and ferrite phases for the experimental alloys

	Phase	%	Cr	Mo	Ni	N[a]	W	Si	Mn	PREW[b]
S1	austenite	67	23.7±0.3	4.5±0.2	10.3±0.5	0.47	–	0.73±0.01	0.07±0.01	52.7
	ferrite	33	25.0±0.3	6.5±0.5	6.7±0.5	0.05	–	0.85±0.02	0.06±0.01	48.1
S2	austenite	41	26.3±0.2	3.0±0.2	6.4±0.6	0.81	–	0.59±0.05	0.07±0.01	60.4
	ferrite	59	26.7±0.2	4.6±0.1	4.9±0.3	0.05	–	0.75±0.03	0.07±0.01	43.3
S3	austenite	48	27.3±0.3	3.3±0.2	6.0±0.2	0.85	–	0.49±0.03	0.07±0.01	63.5
	ferrite	52	27.8±0.2	5.4±0.1	4.3±0.3	0.05	–	0.65±0.03	0.08±0.01	47.1
S4	austenite	76	23.1±0.3	4.7±0.4	12.5±0.4	0.42	–	0.12±0.03	0.59±0.02	51.2
	ferrite	24	25.8±0.3	7.1±0.5	8.2±0.5	0.05	–	0.14±0.03	0.54±0.02	50.7
S5	austenite	98.5	21.7±0.4	4.8±0.7	16.2±0.3	0.28	–	0.18±0.03	0.57±0.02	45.9
	ferrite	1.5	24.5±0.3	7.5±0.8	12.9±0.3	0.05	–	0.20±0.03	0.55±0.02	50.8
S6	austenite	63	23.0±0.4	4.6±0.5	10.1±0.4	0.49	–	0.17±0.03	0.57±0.02	53.0
	ferrite	27	24.9±0.4	6.6±0.5	7.0±0.5	0.05	–	0.20±0.03	0.54±0.02	48.2
S7	austenite	56	21.6±0.3	4.1±0.5	9.1±0.3	0.46	1.4±0.4	0.14±0.04	0.59±0.02	51.2
	ferrite	44	23.1±0.4	6.4±0.6	6.0±0.2	0.05	2.4±0.3	0.16±0.03	0.52±0.02	49.5
S8	austenite	31	20.1±0.1	3.6±0.7	7.8±0.1	0.62	2.8±0.5	0.10±0.02	0.61±0.01	55.2
	ferrite	69	21.1±0.2	6.0±0.7	5.2±0.2	0.05	4.2±0.4	0.13±0.02	0.54±0.01	49.4
S9	austenite	50	23.8±0.1	4.0±0.5	10.7±0.2	0.58	–	0.14±0.01	0.59±0.01	54.5
	ferrite	50	26.2±0.1	6.5±0.4	7.1±0.2	0.05	–	0.18±0.02	0.53±0.02	49.2
S10	austenite	84	19.7±0.1	5.1±0.6	12.1±0.3	0.25	–	0.22±0.01	0.59±0.01	44.3
	ferrite	16	22.1±0.3	7.7±0.7	8.3±0.4	0.05	–	0.26±0.02	0.52±0.02	49.0

[a] Nitrogen in ferrite is taken as a saturation value ≒0.05%, the rest partition to the austenite.
[b] According to PREW=Cr+3.3×(Mo+0.5W)+30 N.

은 1.5, W는 1.6정도이었다. 합금 원소 중 N는 소둔 온도에서의 페라이트상 포화 고용도가 0.05% 이므로 페라이트상에는 0.05%이하로 N가 존재하게 되고 나머지는 오스테나이트상 내에 존재한다고 볼 수 있다.[23] Table 4에 나타낸 바와 같이 오스테나이트상과 페라이트상의 화학 조성값에 의해 각 상의 PREW값을 계산하였다. S2 및 S3합금은 오스테나이트상의 PREW값이 페라이트상의 PREW값보다 훨씬 크고, S1과 S4합금은 두 상간의 PREW값 차이가 적었다.

Fig 5는 오스테나이트상과 페라이트상 중에서 내식성이 낮은 상의 PREW값에 따라 내식성의 변화를 알아본 것이다. 이렇게 내식성이 낮은 상으로 그 합금의 내식성을 평가한 것은 H. Vannevik[24] 및 L.F.Garfias-Mesias[25]에 의해서 행해졌는데 이들 연구에서는 내식성이 낮은 상의 PREW값이 클수록 임계공식온도가 높아진다는 결과를 얻은 바 있다. 그러나 본 연구에서는

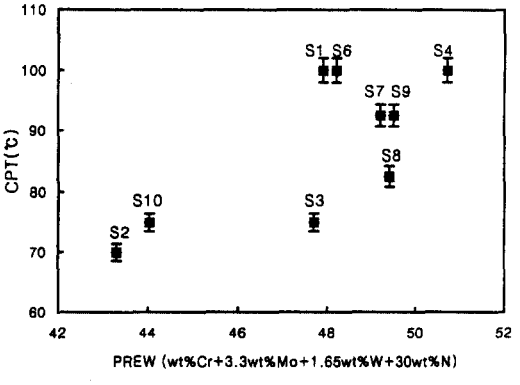


Fig. 5. Comparison between CPT for the experimental alloys as determined by 6%$FeCl_3$ test and PREW of the weakest phase.

이러한 관계에 많이 벗어나는 결과를 얻었다. S1과 S3합금의 경우 내식성이 낮은 상의 PREW값은 48로 비슷하나 S1합금의 임계공식온도는 100℃이고, S3합금의 임계공식온도는 75℃로 내식성에 있어서 큰 차이를 보이고 있고 S7과 S8합금의 경

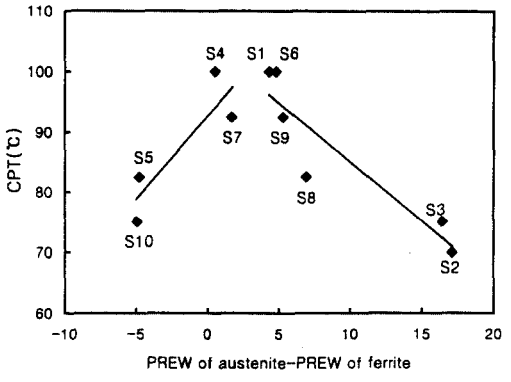
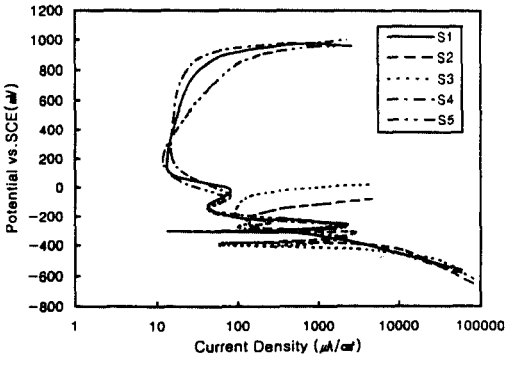


Fig. 6. Variation of Critical pitting temperature with the difference of PREW between the phases for the experimental alloys.

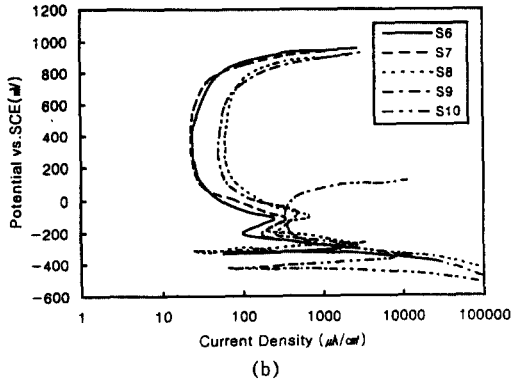
우에서도 내식성이 낮은 상의 PREW값은 49.5로 비슷하나 S7합금의 임계공식온도는 92.5℃이고, S8합금의 임계공식온도는 82.5℃로 내식성에 차이를 보인다. 그러므로 단지 내식성이 낮은 상의 PREW값으로 그 합금의 내식성을 평가하는 방법은 정확한 평가 방법이라고 볼 수 없었다.

따라서 본 연구에서는 내식성이 낮은 상의 PREW값으로 내식성을 평가하는 방법보다는 Fig. 6에 나타낸 바와 같이 오스테나이트상 및 페라이트상 두 상간의 PREW값 차이로 내식성을 평가하였다. Fig. 6은 오스테나이트상의 PREW값에서 페라이트상의 PREW값을 뺀 값으로 두상의 내식성 차이를 나타냈으며 이 값에 따라 임계공식온도의 변화를 알아본 것이다. 두 상간의 PREW값 차이가 작거나 거의 없으면 임계공식온도는 100℃이나 두 상간의 PREW값 차이가 클수록 임계공식온도가 낮아졌다. 이처럼 내식성 향상을 위해서는 두 상간의 내식성 차이를 줄여주는 것이 중요한데 이는 두 상간의 갈바닉 부식과 연관지어 설명되어진다. Y. H. Yau의 연구결과에 의하면[20] 2상 스테인리스강에서와 같이 아주 작은 공간 내에서도 내식성에 차이가 존재하는 두 상이 존재하면 두 상간에는 갈바닉 부식이 발생한다는 것이다. 즉 내식성이 약한 상은 그 주위에 내식성이 높은 상으로 둘러싸여 있기 때문에 그 자체의 내식성보다 더 내식성이 떨어진다는 것이다. 따라서 두 상간의 내식성 차이가 클수록 약한 상의 내식성에 의해 좌우되기보다는 약한 상의 내식성에 갈바닉 효과로 인해 생긴 내식성 저하까지 합해져서 그 합금의 내식성이 더 크게 떨어지게 된다고 판단된다. 또한 오스테나이트상 및 페라이트상 중 내식성이 약한 상의 부식 속도와 그러한 약한 상과 동일한 화학조성을 갖는 단상의 합금이 단독으로 있을 때의 부식 속도를 비교한다면 2상 스테인리스강으로 존재할 때 더 심하게 부식된다. 이렇게 2상 스테인리스강의 두상간에 갈바닉 효과가 존재한다고 E. Symniotis에 의해 고찰된 바 있다.[26]

Fig. 7은 70℃, 0.5N HCl+1.0N NaCl용액에서의 양극분극 시험 결과이다. 2상 스테인리스강의 양극분극 곡선에서는 오스테나이트상 및 페라이트상 두 상간에 내식성 차이로 인해 생긴 갈바닉 전위(E_g)가 바로 부식 전위(E_c)이다.[20] 즉 갈바닉 전위(E_g)는 내식성이 약한 금속의 양극분극 곡선과 내식성이 우수한 금속의 음극분극 곡선이 교차하는 점의 전위인데 내식성에 차이가 존재하는 두 상으로 이루어진 2상 스테인리스강에서는 이 전위가 부식 전위(E_c)가 되는 것이다. 본 연구에서도 내식성이 떨어지는 S2 및 S3합금의 부식 전위는 S1, S4합금과 같이 내식성이 우수한 합금에 비해 100mV정도 낮은데 이는 S2, S3합금은 내식성이 떨어지는 페라이트상의 양극분극 곡선 저하로 부식 전위도 낮아진 것으로 보아진다. S1, S4, S5, S6, S7합금은 공식 전위가 산소 발생 전위 이상이며 안정된 부동태 영역을 형성하였다. 또한 시험 후 시편 표면을 관찰하여 보면 이들 합금에서는 pit가 관찰되지 않은 것으로 보아 높은 전위에서 전류가 급증하는 것은 pit의 발생에 의한 것이 아니고 산소 발생에 의한 전류밀도의 증가로 볼 수 있다. S2, S3, S10합금은 공식전위가 150mV이하이고 부동



(a)



(b)

Fig. 7. Anodic polarization curves of the experimental alloys in 0.5N HCl+1.0N NaCl solution at 70℃.

Table 4. PREW values of austenite and ferrite phase by WDS analysis

	PREW of austenite	PREW of ferrite	PREW of austenite -PREW of ferrite
S1	52.7	48.1	4.6
S2	60.4	43.3	17.1
S3	63.5	47.1	16.4
S4	51.2	50.7	0.5
S5	45.9	50.8	-4.9
S6	53.0	48.2	4.8
S7	51.2	49.5	1.7
S8	55.2	49.4	5.8
S9	54.5	49.2	5.3
S10	44.3	49.0	-4.7

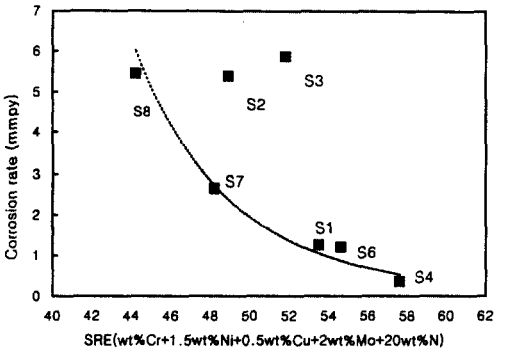


Fig. 8. Relation between corrosion rate in boiling 5% sulfuric acid and sulfuric acid resistance equivalent values.

태 영역을 형성하지 못한 것으로 보아 내식성이 떨어진다고 볼 수 있다. S8, S9합금은 S6, S7합금보다는 부동태 전류밀도 값이 높지만 산소 발생 전위까지 공식이 발생하지 않았다. 이러한 양극분극 곡선 결과는 Fig. 1의 임계공식온도 시험 결과와 큰 차이가 없지만 6%$FeCl_3$ 용액에서의 임계공식온도가 90℃이상인 합금들은 70℃ 0.5N HCl+1.0N NaCl 용액 조건하에서는 내식성 차이를 분명하게 구별할 수 없었다.

3.2 산용액에서 α, γ상 조성차이에 따른 내식성 변화

Table 5는 실험 합금의 bulk상태, 오스테나이트상, 페라이트상에 대해 황산저항지수(sulfuric acid resistance equivalent : wt%Cr+1.5wt%Ni+0.5wt%Cu+2wt%Mo+20wt%N)[27] 및 비등상태의 5%황산용액에서의 부식속도를 나타내었다. 또한 Fig. 8은 황산저항지수(SRE)값에 따른 부식 속도 변화를 나타낸 그림이다. S2, S3합금의 두 상간 황산저항지수 차이는 14~16로 크고 S1, S4, S6, S7합금은 두 상간 황산저항지수 차이가 6~8이다. 이들 합금은 bulk상태의 황산저항지수가 클수록 부식속도가 낮아지게 된다. 그런데 두상간 황산저항지수 차이가 각각 14와 15.7인 S2와 S3합금은 차이가 6~8인 다른 합금에 비해 부식속도가 2~4배정도로 큼을 알 수

Table 5. SRE values of austenite and ferrite phase by WDS analysis and corrosion rate in boiling 5%H_2SO_4 solution

	SRE of bulk	SRE of austenite	SRE of ferrite	SRE of austenite-SRE of ferrite	corrosion rate (mmpy)
S1	53.5	57.6	49.0	8.6	1.5
S2	48.9	58.2	44.2	14.0	5.5
S3	51.8	59.9	44.2	15.7	6.0
S4	57.6	59.6	53.4	6.2	0.4
S5	54.6	57.2	49.6	7.6	1.2
S6	48.2	52.7	45.9	6.8	2.7
S7	44.2	54.1	41.8	12.3	5.5

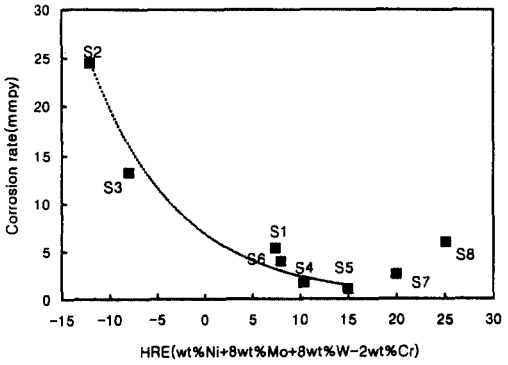


Fig. 9. Relation between corrosion rate in 35% hydrochloric acid at 25℃ and hydrochloric acid resistance equivalent values.

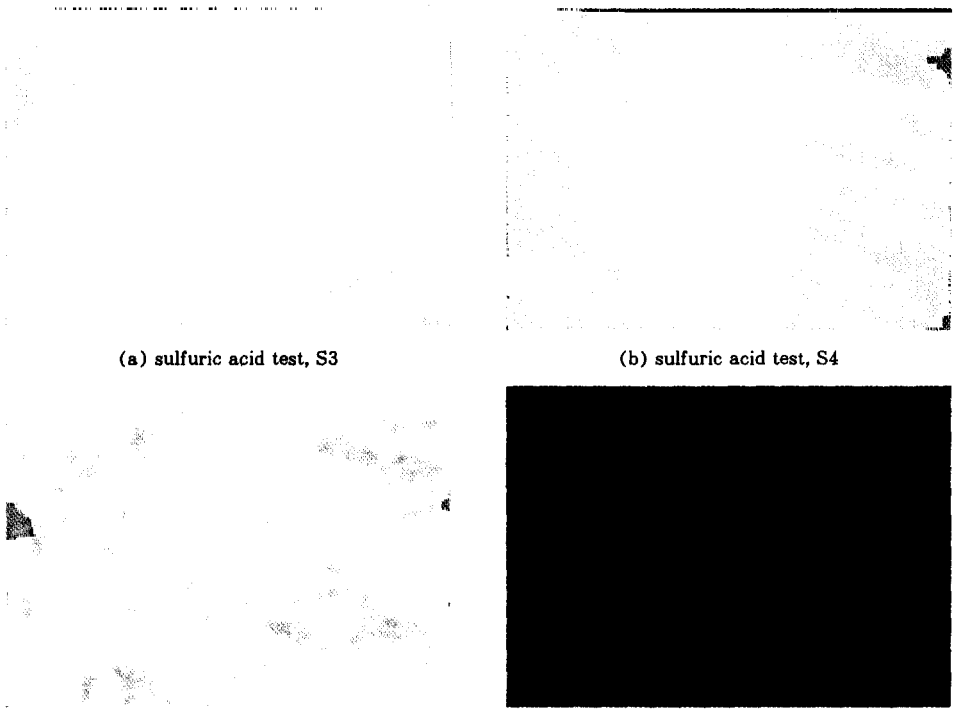
있었다. 즉 S2와 S7합금은 bulk상태의 황산지수 값이 48정도로 비슷하나 두 상간 황산저항지수 차이가 S2는 13.9이고 S7은 6.7로 두상간 내식성 차이가 훨씬 큰 S2합금은 부식 속도가 S7합금에 비해 2배 이상 컸으며 S3합금은 bulk상태의 황산저항지수가 51.8이고 두 상간 황산저항지수 차이가 15.7인데 bulk상태의 황산저항지수가 53.5이고 두상간 황산저항지수가 8.6인 S1합금에 비해 4배의 부식 속도를 보였다. 따라서 2상 스테인리스강에서는 $FeCl_3$ 용액에서의 부식 평가에서와 마찬가지로 황산용액에서의 부식 평가도 두 상간의 내식성차이를 고려해 주는 것이 중요하다.

Table 6. HRE values of austenite and ferrite phase by WDS analysis and corrosion rate in 35% HCl solution at 25℃

	HRE of bulk	HRE of austenite	HRE of ferrite	HRE of austenite-HRE of ferrite	corrosion rate (mmpy)
S1	7.4	-1.1	8.7	-9.7	5.4
S2	-12.1	-22.2	-11.7	-10.4	24.9
S3	-8.0	-22.2	-11.7	-10.5	13.5
S4	10.4	4.2	13.4	-9.3	1.7
S5	15.0	11.2	23.9	-12.7	1.0
S6	8.0	0.9	10.0	-9.1	4.0
S7	20.0	9.9	29.4	-19.5	2.6
S7	25.1	18.4	44.9	-26.4	6.1

본 연구의 실험 합금 모두 페라이트상보다 오스테나이트상의 황산저항지수가 큰 것으로 보아 오스테나이트상이 황산용액에서 내식성이 우수한데 이는 Fig. 10의 황산용액에서의 침지 시험 후 부식된 부위를 관찰한 결과로 알 수 있었다. 황산 용액에서의 부식 형태는 국부적으로 부식되지 않고 전면이 부식되는 양상을 보인다. S3, S4합금 모두 오스테나이트상은 거의 부식되지 않고 페라이트상만이 심하지는 않지만 전면 부식이 발생하였다.

Table 6은 실험합금의 bulk상태, 오스테나이트상, 페라이트상에 대해 염산저항지수(hydrochloric acid resistance equivalent : wt%Ni+8wt%Mo+8wt%W−2wt%Cr)[27] 및 25℃, 35%염산용액에서의 부식 속도를 나타내었으며 Fig 9에서는 염산저항지수(HRE)값에 따른 25℃, 35%염산용액에서의 부식 속도 변화를 보여주고 있다. 두 상간 염산저항지수 차이가 9~10정도로 비슷한 차이를 보이는 S1, S2, S3, S4, S5, S6 합금은 bulk상태의 염산저항지수가 클수록 부식 속도가 작아지게 된다. 그런데 두 상간 염산저항지수 차이가 각각 19.5와 26.4인 S7과 S8합금은 bulk상태의 염산저항지수가 크지만 그 값에 비하면 내식성이 크게 떨어졌다. 따라서 염산용액에서도 두 상간의 내식성차이에 의해 내식성이 좌우된다고 볼 수 있다. Fig. 10은 염산에서의 침



(a) sulfuric acid test, S3 (b) sulfuric acid test, S4

(c) hydrochloric acid test, S2 (d) hydrochloric acid test, S4

Fig. 10. Microstructure of S2, S3, S4 alloys showing the preferential attack after immersion test in boiling 5% H_2SO_4 solution and 35% HCl solution at 25℃.

지 시험 후 부식된 부위를 보여주는 미세 조직 사진으로 염산저항지수 값이 낮으며 두 상간 염산저항지수 차이가 큰 S2합금은 상구별을 할 수 없을 정도로 심하게 부식되었다. S4합금은 bulk 상태의 염산저항지수가 크면서 두 상간 염산저항지수 차이가 크지 않아 S2 합금에 비해서는 훨씬 적게 부식되었는데 주로 부식된 부위는 상경계이며 오스테나이트상에서는 입계를 따라 부분적으로 부식된 흔적이 관찰되었다. 이상과 같이 황산 및 염산 등의 산용액에서의 부식도 $FeCl_3$ 용액에서와 같이 두 상간의 내식성차이로 인한 갈바닉 부식이 존재한다고 사료되어진다.

3.3 내식성에 미치는 소둔 열처리의 영향

내식성이 가장 높게되는 소둔 온도가 합금마다 다르다. 실험합금 중 S1, S3, S4, S8합금에 대해 1050℃부터 1350℃까지 소둔 온도를 올려주면서 각 소둔 온도에서의 상비율 변화 및 이에 따른 두 상간 내식성 차이를 알아봄으로써 2상 스테인리스강에서 소둔 온도가 내식성에 얼마나 크게 영향을 주고 있는지를 파악하여 보았다. Fig. 11은 소둔 온도를 1050℃를 50℃간격으로 1350℃까지 변화시켜 페라이트 상분율를 구해보았다. 소둔 온도를 올려줌에 따라 페라이트상 상분율이 증가하였는데 페라이트 상분율이 낮은 S1, S4합금은 소둔 온도를 높은 온도로 올려주어도 페라이트 상분율이 높은 S3, S8합금보다는 페라이트 상분율이 크게 증가하지 않았다. 또한 S1, S3, S4, S8합금의 소둔 열처리에 따른 미세 조직 변화를 Fig. 12 및 Fig. 13에 나타내었는데 이들 합금은 석출상 형성 원소인 Cr, Mo, W의 함량이 높기 때문에 다른 2상 스테인

Table 7. Average composition(wt%) of austenite and ferrite phases in S1, S3, S4, S8 alloys with annealing temperature

	annealing temperature	Phase	%	Cr	Mo	Ni	N[a]	W	PRW[b]
S1	1125℃	austenite	67	23.7±0.3	4.5±0.2	10.3±0.5	0.47	—	52.7
		ferrite	33	25.0±0.3	6.5±0.5	6.7±0.5	0.05		48.1
	1200℃	austenite	58	23.8±0.2	4.4±0.3	10.5±0.5	0.53	—	54.2
		ferrite	42	24.8±0.2	6.4±0.5	7.2±0.4	0.05		47.4
	1250℃	austenite	47	23.3±0.3	4.2±0.4	10.1±0.5	0.65	—	56.7
		ferrite	53	24.2±0.3	5.6±0.3	6.9±0.3	0.05		44.2
	1350℃	austenite	33	23.0±0.2	3.7±0.3	12.0±0.6	0.89	—	61.2
		ferrite	67	23.8±0.3	5.2±0.5	7.6±0.5	0.05		42.5
S3	1050℃	austenite	65	27.3±0.1	3.8±0.5	5.8±0.5	0.63	—	58.7
		ferrite	35	27.5±0.2	5.9±0.3	4.0±0.2	0.05		48.5
	1150℃	austenite	48	27.3±0.3	3.3±0.2	6.0±0.2	0.85	—	63.5
		ferrite	52	27.8±0.2	5.4±0.1	4.3±0.3	0.05		47.1
	1200℃	austenite	36	26.7±0.2	3.4±0.4	6.1±0.3	1.10	—	70.9
		ferrite	64	27.4±0.2	5.0±0.2	4.4±0.4	0.05		45.4
	1250℃	austenite	25	25.6±0.3	3.0±0.3	6.5±0.5	1.56	—	82.3
		ferrite	75	26.2±0.3	5.1±0.4	4.9±0.2	0.05		44.5
S4	1125℃	austenite	76	23.1±0.3	4.7±0.4	12.5±0.4	0.42	—	51.2
		ferrite	24	25.8±0.3	7.1±0.5	8.2±0.5	0.05		50.7
	1200℃	austenite	66	23.1±0.3	4.7±0.3	12.7±0.3	0.47	—	52.7
		ferrite	34	24.8±0.2	7.2±0.5	8.7±0.4	0.05		50.1
	1250℃	austenite	58	23.2±0.1	4.5±0.3	12.9±0.3	0.47	—	54.0
		ferrite	42	25.2±0.2	6.8±0.2	8.6±0.3	0.05		49.1
	1350℃	austenite	50	23.7±0.3	4.4±0.4	13.4±0.5	0.61	—	56.5
		ferrite	50	25.4±0.1	6.5±0.3	9.1±0.5	0.05		48.4
S8	1075℃	austenite	31	20.1±0.1	3.6±0.7	7.8±0.1	0.62	2.8±0.5	55.2
		ferrite	69	21.1±0.2	6.0±0.7	5.2±0.2	0.05	4.2±0.4	49.4
	1200℃	austenite	25	19.4±0.2	3.7±0.4	7.7±0.6	0.76	2.4±0.3	58.4
		ferrite	75	20.0±0.2	5.8±0.5	5.4±0.4	0.05	3.9±0.3	48.0
	1250℃	austenite	22	19.4±0.3	3.5±0.3	8.0±0.5	0.82	2.1±0.2	59.0
		ferrite	78	20.0±0.2	5.8±0.4	5.4±0.5	0.05	3.4±0.3	46.3

[a] Nitrogen in ferrite is taken as a saturation value ≒0.05%, the rest partition to the austenite.
[b] According to PREW = wt%Cr + 3.3 × (wt%Mo + 0.5wt%W) + 30wt%N.

리스강에 비해 석출상이 생성되는 온도가 상당히 높아 1050℃에서 페라이트상에 석출상이 생성되었다.

Fig. 14는 소둔 온도에 따른 6%$FeCl_3$ 용액에서의 임계공식온도 변화를 나타낸 그림이다. 실험합금은 Fig. 1에서 구한 최적 소둔 온도에서 임계공식온도가 가장 높았으며 최적 소둔 온도 이상으로 올려주면 온도가 높을수록 내식성은 떨어지게 된다. S4합금은 S1합금에 비해 소둔 온도에 따라 내식성이 떨어지는 정도가 적은데 이는 S4합금이 소둔 온도 변화에 따른 상비율 변화가 적기 때문에 그 만큼 두 상간의 조성 편

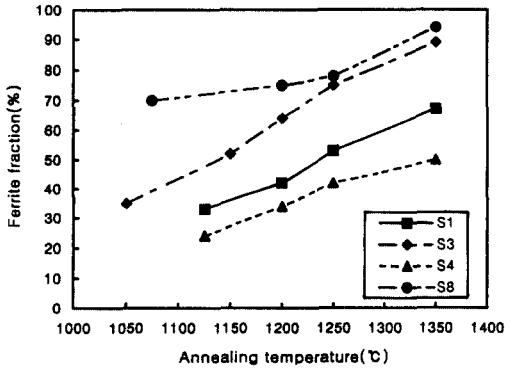


Fig. 11. Ferrite fraction as a function of annealing temperature for S1, S3, S4, S8 alloys after annealing for 30minutes.

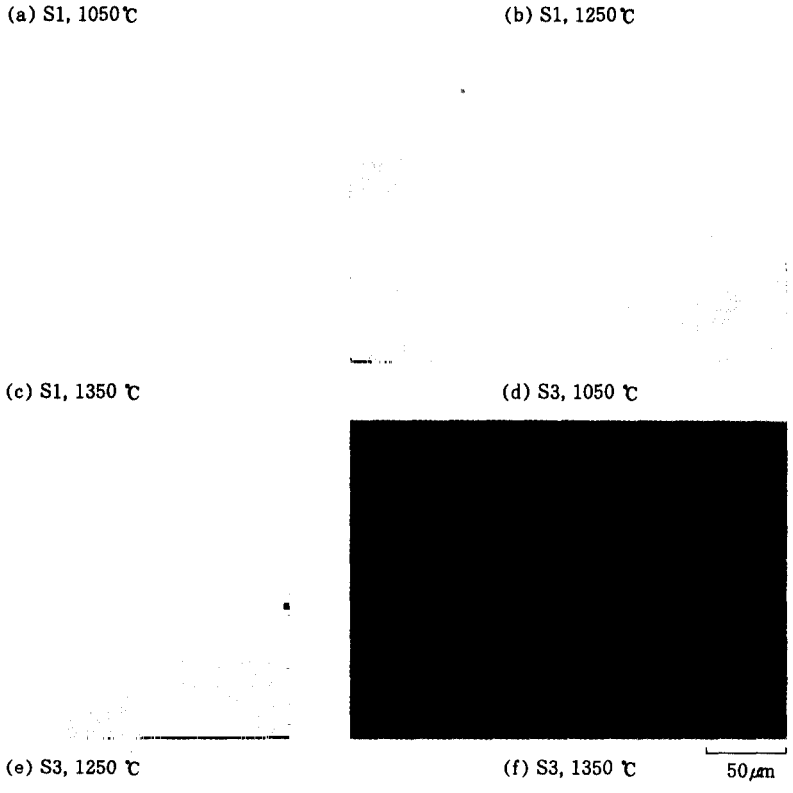


Fig. 12. Variation of Optical microstructure in S1, S3 alloys with annealing temperature. (a) S1, 1050℃, (b) S1, 1250℃, (c) S1, 1350℃, (d) S3, 1050℃, (e) S3, 1250℃, (f) S3, 1350℃.

차가 적기 때문인 것으로 보아진다. N. Shridar는 합금 원소 중 질소와 소둔 온도의 관계를 알아보았는데[28] 고질소 및 저질소 함유 2상 스테인리스강에 대해 소둔 온도에 따라 부식 속도를 알아본 결과 고질소 함유 2상 스테인리스강이 소둔 온도에 민감하게 내식성이 변한다고 하였다. 본 연구의 실험합금도 고질소 함유 2상 스테인리스강이기 때문에 소둔 온도에 더욱 크게 영향을 받는다고 보아진다. 그런데 이는 질소가 페라이트상의 포화 고용한이 극히 작아 오스테나이트상에 대부분의 질소가 집중되기 때문에 합금의 질소 함량이 높은 경우 소둔 온도 상승으로 오스테나이트 상분율이 작아지면 오스테나이트상의 내식성 증가폭이 더욱 커지게 되므로

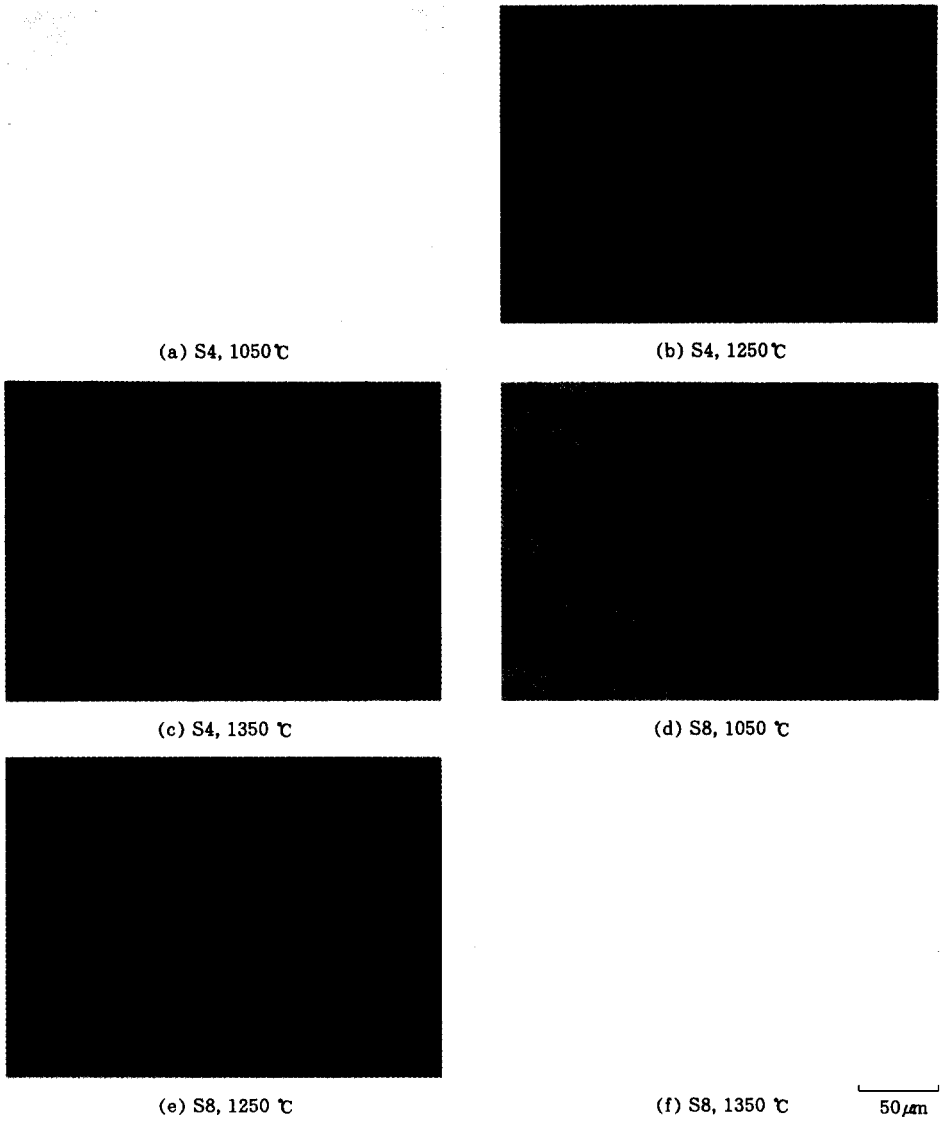


Fig. 13. Variation of Optical microstructure in S4, S8 alloys with annealing temperature. (a) S4, 1050℃, (b) S4, 1250℃, (c) S4, 1350℃, (d) S8, 1050℃, (e) S8, 1250℃, (f) S8, 1350℃.

내식성에 크게 영향을 준다고 판단되어진다. S3 합금은 1050 ℃에서는 광학현미경에 의해서도 찾기가 어려울 정도로 석출상이 적었으나 임계 공식온도가 떨어지는 것으로 보아 석출상이 내식성에 상당히 민감하게 작용하는 것으로 판단되어진다.

본 연구의 실험 합금은 소둔 온도 상승에 따른 상비율 변화 정도($\Delta\alpha/\Delta T$)가 다르게 나타나는데 온도 상승에 따른 상비율 변화율에 크게 영향을 주는 합금 원소로 Ni을 들 수 있었다. Fig. 15은 소둔 온도에 따른 상비율 변화 정도를 Ni 함량에 따라 나타낸 그림으로 Ni 함량이 클수록 온도 상승에 따른 상비율 변화가 적은 경향을 보였다. 그러므로 내식성을 떨어지지 않

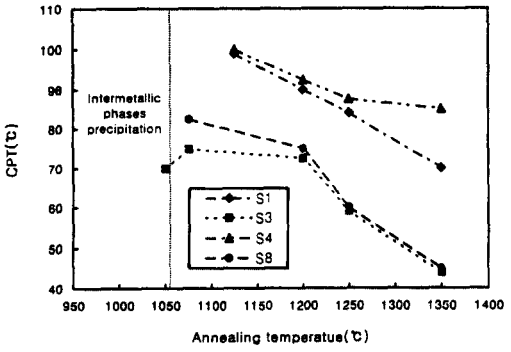


Fig. 14. Variation of critical pitting temperature with annealing temperature.

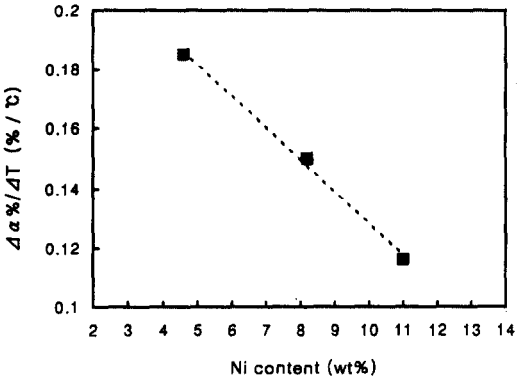
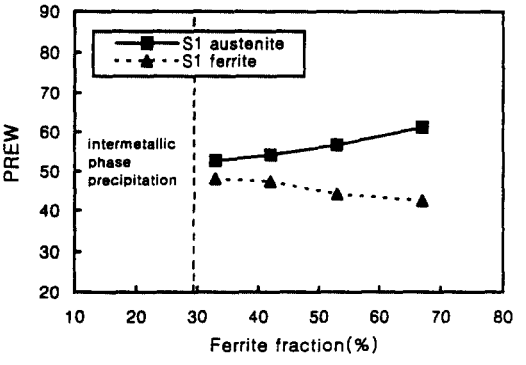


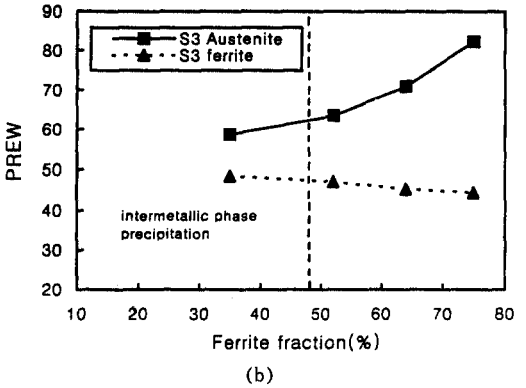
Fig. 15. Variation of $\Delta\alpha$(α:ferrite fraction)/ΔT (T : temperature) with Ni content in experimental alloys.

는 범위 내에서 Ni를 상향 첨가시키면 적정 소둔 온도 범위가 넓어지기 때문에 실제 합금 열처리 시 안정적인 제조가 가능하리라 사료되어진다.

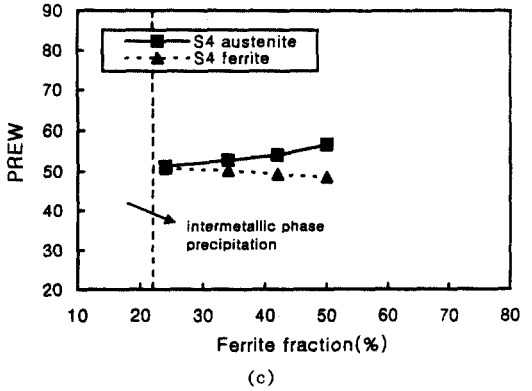
Table 7은 소둔 온도에 따른 상비율 변화, 오스테나이트상 및 페라이트상의 조성 변화를 나타낸 표이다. 소둔 온도에 따른 두 상간 내식성 차이를 파악하기 위해 두 상의 내식성을 PREW 값으로 구해보았다. Fig. 16은 소둔 온도에 따른 각 합금의 두 상의 PREW값 변화를 나타낸 것으로 소둔 온도 증가에 따라 두 상간의 PREW 값 차이가 커지게 되는데 이를 통해 소둔 온도가 높을수록 내식성이 떨어짐을 쉽게 파악할 수 있었다. S1, S4합금은 최적 소둔 온도에서 두



(a)

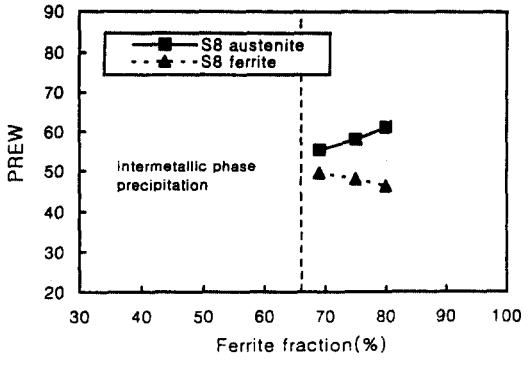


(b)



(c)

상간 PREW값 차이가 크지 않았으나, S3, S8합금은 최적 소둔 온도에서 두 상간 PREW값 차이가 컸다. 그런데 이렇게 두 상간 PREW값 차이가 커도 이 온도가 최적 소둔 온도가 되는 것은 이들 합금의 경우 두 상간 PREW값 차이가



(d)

Fig. 16. Variation of PREW values of austenite and ferrite with ferrite fractions for S1, S3, S4, S8 alloys.

없게 되는 소둔 온도가 석출상이 생성되는 온도 범위에 속하기 때문이다. 따라서 이 경우에는 석출상 생성 온도보다 높으면서 석출상이 생기지 않는 온도로는 가장 낮은 온도가 두 상간 PREW값 차이가 가장 작기 때문에 이 온도가 최적 소둔 온도가 된다. 이와 같이 2상 스테인리스강은 소둔 온도에 따라 내식성이 크게 좌우된다.

4. 결 론

상비율 및 α, γ 두 상간 내식성 차이가 존재하는 2상 스테인리스강에 대해 내식성 평가 및 두 상의 조성 분석을 행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 2상 스테인리스강은 오스테나이트 및 페라이트 두 상간의 내식성 차이가 없어야 우수한 내식성을 갖는다. 그렇지 못하면 PREW값이 높을지라도 내식성은 떨어질 수가 있다.

2. 2상 스테인리스강에서 상비율이 내식성에 미치는 영향을 알아보면 상비율이 변함으로써 α, γ 두 상의 화학 조성이 달라지게 되고 이로 인해 두 상간의 내식성 차이에 변화가 생기기 때문에 내식성이 달라지게 된다.

3. 2상 스테인리스강에서는 합금 원소로 첨가된 질소는 오스테나이트상에 집중되기 때문에 질소 함량을 높일수록 두 상간의 내식성 차이를 줄이기 위해서 페라이트 상분율을 낮추어 주어야 한다.

4. 2상 스테인리스강의 내식성은 오스테나이트 및 페라이트 두 상 중 PREW값이 낮은 상에 의해 좌우되기보다는 두 상간의 PREW값 차이에 의해 더 좌우된다고 판단되어지는데 이는 두 상간의 조성 차이로 인한 갈바닉 효과로 설명되어질 수 있다.

5. 염소이온(Cl^-)이 함유된 용액에서뿐만 아니라 황산 및 염산용액 등의 산용액에서도 2상 스테인리스강 내식성은 오스테나이트 및 페라이트 두 상간 내식성 차이에 의해 영향을 받는다. 즉 이러한 용액에서의 두 상간 내식성 차이가 적을수록 부식속도는 낮아진다.

6. 2상 스테인리스강에서 내식성이 가장 좋게 되는 소둔 온도는 오스테나이트상 PREW값과 페라이트상 PREW값이 같게 될 때의 소둔 온도인데 이 온도가 석출상 생성 온도 범위에 포함되면 석출상 생성 온도 직상이 최적 소둔 온도가 된다.

후 기

본 연구는 한국과학재단의 지원에 의해 수행된 연구의 일부이며 지원에 감사합니다.

References

1. J. O. Nisson, Material Science and Technology, p. 685 (1992).
2. European Patent, No. 0220141A2.
3. European Patent, No. 0566814A1.
4. F. H. Hayes, M. G. Hertherington and R. D. Longbottorn, Material Science and Technology, p. 263 (1990).
5. J. Charles, Duplex Stainless Steels '91, p. 3 (1991).

6. X. G. Wang, D. Dumortier and Y. Riquiier, Duplex Stainless Steels '91, p. 127 (1991).
7. S. Herzman, W. Robert and M. Lindenmo, Duplex Stainless Steels '86, p. 257 (1986).
8. R Nemoto, K Osozawa, K Osada and M Tsuda, Stainless Steel '84, p. 149 (1984).
9. N. Sridhar and J. Kolts, *Corrosion*, **43**, 646 (1987).
10. D. Tromans, *Corrosion*, **45**, 804 (1989).
11. Y. S. Park and Y. S. Kim, 13th International Corrosion Congress, paper 384 (1996).
12. F. Jomrd and M. Derdereau, Duplex Stainless Steels '91, p. 719 (1991).
13. E. Alfonsson and R. Quarfort, Acom. 1, p. 92 (1992).
14. T. Ujiro, K. yoshioka and O. hashimoto, Proceeding of International Conference on Stainless Steels, p. 86 (1991).
15. Hiroshi Okamoto, Applications of Stainless Steel '92, p. 360 (1992).
16. M. B. Rockel, W. Herda and U. Brill, Proceeding of International Conference on Stainless Steels, p. 78 (1991).
17. S. Bernhardsson, Duplex Stainless Steels '91, p. 185 (1991).
18. M. G. Fontana, Corrosion Engineering, Third edition, Mcgraw-Hill Co, Singapore p. 46 (1982).
19. G. O. Davis, J. Kolts and N, Sridhar, *Corrosion*, **42**, 329 (1986).
20. Y. H. Yau and M. A. Streicher, *Corrosion*, **43**, 366 (1987).
21. Florian Mansfeld, *Corrosion*, **27**, 436 (1971).
22. M. B. Cortie and J. H. Potgieter, *Metallurgical Tranasctions A*, **22A**, 2173 (1991).
23. L. F. Garfias-Mesias, J. M. Sykes and C. D. S. Tuck, *Corrosion Science*, **38**, 1319 (1996).
24. H. Vannevik, J. O. Nilsson, J. Frodigh and P. Kangas, *ISIJ International*, **36**, 807 (1996).
25. L. F. garfias-Mesias and J. M. Sykes, *Corrosion*, **54**, 40 (1998).
26. E. Symniotis, *Corrosion*, **46**, 2 (1990).
27. J. Charles, F. Dupoiron, J. C. Gagnepain, M. Verneau, R. Cozar and B. Mayonobe, Creusot-Loire Industrie FGD Equipment Metallic solution, p. 41 (1995).
28. N. Shridar and J. Kolts, *Corrosion*, **43**, 646 (1987).