

2상 스테인리스강의 오스테나이트-페라이트상간의 내식성 차이를 고려한 합금 설계 연구

박 회 상 · 박 용 수
연세대학교 금속공학과

A Study on Alloy Design of Duplex Stainless Steel; Consideration on the Difference of Corrosion Resistance between Ferrite and Austenite

Hee Sang Park and Yong Soo Park

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University

A method for predicting corrosion resistance of duplex stainless steels is described. The difference of corrosion resistance between the ferritic and the austenitic phase was most critical in determining the overall corrosion resistance of duplex stainless steels. Calculation method for predicting chemical composition of the two phases was presented in this study. The distribution of alloying element between austenite and ferrite was measured by WDS analysis and predicted by calculation. The chemical composition of two phases obtained in the WDS was compared with that obtained by calculation method presented in this study. Based on measured and calculated chemical composition of the two phases, pitting resistance equivalent(PREW) values were estimated. These steels showed the maximum corrosion resistance when two phases had equal PREW values. PREW values of austenite and ferrite predicted by this calculation can provide the first useful approximation in assessing corrosion resistance of duplex stainless steels. This calculation method can reduce the number of laboratory melts when developing new duplex stainless steels.

Keywords : duplex stainless steel, alloy design, pitting resistance equivalent, critical pitting temperature.

1. 서 론

스테인리스강은 Cl^- 등의 공격성 음이온이 존재하는 부식용액 및 고농도의 산용액에서는 부식저항성이 충분하지 못하여 이러한 가혹한 부식 환경에서는 Ni-base합금 및 Ti합금이 쓰이고

있다. 그러나 이러한 Ni-base합금 및 Ti합금은 값이 매우 비싸고 전량 수입에 의존해야 하므로 경제적이고 내식성이 높은 합금의 개발 요구가 증가되고 있다.

이에 따라 스테인리스강의 합금 원소들을 조절함으로써 내식성을 증진시키는 노력이 계속되

어 왔으며 최근에는 내식성이 매우 우수한 초내식성 스테인리스강이 개발되고 있다. 즉 스테인리스강의 부동태 피막을 더욱 치밀하게 하고 파괴 시 더 빠른 시간에 다시 형성할 수 있는 원소를 첨가하는 노력이 진행되고 있는데 현재 주목받고 있는 첨가원소로는 N과 Mo가 있으며¹⁾ 또한 Mo를 대체할 수 있는 원소로 W를 들 수 있다.²⁾

Mo에 의한 효과는 AISI 304에 2~3% Mo를 함유하고 있는 AISI 316의 향상된 내식성에서 이미 밝혀졌고 N함량 증가는 연성에 영향을 최소화 주면서 내식성 및 강도를 향상시켜주는 데 이는 최근 개발된 스웨덴의 Avesta社의 254SMO 및 SAF2507 등의 내식성 평가에서 어느 정도 밝혀지고 있다.³⁾

2상 스테인리스강에서는 합금 원소의 종류 및 함량에 따른 내식성 등의 재질특성에 관한 연구가 국외 뿐만 아니라 국내에서도 활발히 전개되고 있다. 오스테나이트 스테인리스강의 결점인 염화물에서의 용력부식균열저항성 저하를 개선 하면서 인장강도 및 내충격성이 뛰어나며,⁴⁾ 공식 및 틈부식 저항성은 오스테나이트 스테인리스강에 뒤지지 않는 우수한 재질 특성을 갖는 내식구조용 재료로 그 용도가 급격히 확대되고 있다.

그런데 2상 스테인리스강에 있어서는 600~900℃ 온도로 열이 가해지면 석출상의 생성으로 인해 재질 특성이 크게 저하되기 때문에 이러한 문제를 해결하면서 우수한 내식성을 갖는 2상 스테인리스강을 개발함을 위해 합금을 설계함에 있어 특히 신경써서 고려해야할 점으로는 다음과 같은 사항을 들 수 있다.

- 1) 재질 특성 향상을 위해 첨가되는 합금 원소의 종류와 함량 범위
- 2) 600℃이상 가열시 생성될 수 있는 석출상의 종류와 생성 속도
- 3) 고질소 함유 2상 스테인리스강에 있어서는 질소 고용한도 파악
- 4) 내식성 및 기계적 성질에 크게 영향을 주

는 오스테나이트/페라이트 상비율

5) 오스테나이트/페라이트 상간의 내식성 균형

이러한 고려해야할 사항 중 1), 2), 3)항은 여러 연구자^{5,6)}에 의해 심도있게 연구된 바 있으나 4), 5)항에 대한 연구는 우수한 내식성을 갖는 2상 스테인리스강을 개발하기 위해서는 철저한 연구 고찰이 되어야 하는데 아직 체계적으로 이루어지지 않고 있는 실정이다. 2상 스테인리스강의 내식성 향상 연구의 궁극적인 목표는 보다 우수한 내식성을 갖는 강의 개발이다. 그런데 이러한 연구에 있어 오스테나이트/페라이트 상간의 내식성 균형을 간과한 채, 단순히 각종 합금 원소의 첨가량에 따른 내식성 변화 및 전체 공식저항지수 값을 높여주는 정도로 합금 설계가 된다면 바람직한 연구 방법이 아닐 뿐 아니라 이렇게 해서는 절대로 우수한 2상 스테인리스강을 개발할 수 없다고 본다. 따라서 본 연구에서는 탁월한 내식성을 갖는 초내식성 2상 스테인리스강을 개발하기 위해서 상비율 및 두 상간 내식성 차이가 있는 합금에 대해 오스테나이트상 및 페라이트상의 화학 조성을 조사하고, 두 상간 내식성 차이에 따라 내식성 평가를 행하였다. 또한 오스테나이트상 및 페라이트상의 화학 조성을 예측할 수 있는 계산 방법을 찾아 보았고, 이 방법으로 구한 조성으로 두 상의 내식성을 공식저항지수 값으로 파악함으로써 그 합금의 내식성을 미리 추정할 수 있는 방안을 모색하여 보았다.

그리고 공식저항지수 식에서 N의 계수는 아직 일정한 값으로 통일되어 사용하지 못하고 있는데 본 연구에서는 그 값을 오스테나이트/페라이트 상간의 내식성 균형을 통해 도출하여 보았다.

2. 실험방법

2.1 실험 합금의 제조

실험 합금은 순수한 상업용 품위를 갖는 전해

철, 금속Cr, 금속Mo, 금속Ni, Fe-Cr-N(60%Cr-7%N), 금속W, 금속Si, 금속Mn 등을 사용하여 용량이 80KW인 고주파 유도로를 이용하여 진공 분위기에서 마그네시아 도가니를 사용하여 용해한 후 금형에 용탕을 주입하여 15kg 중량의 ingot를 제조하였다.

제조된 ingot는 Ar가스 분위기에서 2시간동안 1270°C로 soaking한 후 최종 두께 5mm까지 열간 압연을 행하였다. 적정 크기로 열간 압연 판재를 절단하여 1075°C~1150°C 범위 내에서 25°C 간격으로 소둔 열처리를 행하여 적정 소둔 온도를 도출한 후 각 실험 합금은 그 온도에서 소둔 열처리를 행하여 다음 실험에 필요한 시편을 제조하였다. Table 1은 실험 합금의 화학 조성을 보여주고 있다.

2.2 미세 조직 분석 시험

오스테나이트/페라이트 상비율 및 부식 시험 후 부식발생 부위를 확인하기 위해 광학현미경을 이용한 조직관찰을 행하였다. 관찰용 시편은 SiC 연마지를 사용하여 #2000까지 연마 후 1 μ m 다이아몬드 페이스트를 이용하여 마무리하였다. 에칭은 개량된 Murakami(30g K₃Fe(CN)₆+30g KOH+중류수 100mL)용액을 사용하여 80°C에서 행하였으며 에칭 후에 아세톤과 중류수에서 초음파 세척 후 광학현미경으로 관찰하였다.

실험 합금의 오스테나이트/페라이트 상비율을 격자점 계산법(point count method)과 상 분석(image analysis)에 의해 측정하였다. 격자점 계산법은 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 상내에 존재할 경우 1로 경계에 존재할 경우는 1/2로 계산하여 측정하였다. 또한 에칭된 시편을 X100, X200 배율에서 Image Analyser를 사용하여 상비율을 조사하였다.

오스테나이트상 및 페라이트상의 조성을 파악

Table 1. Chemical compositions(wt%) of the experimental alloys

	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	N	W	Fe	$\alpha\%$ ^a	PREW ^b
S1	0.04	0.8	0.1	23.2	5.7	8.2	0.33	-	bal	33	51.9
S2	0.03	0.6	0.1	25.7	4.3	4.9	0.36	-	bal	59	50.7
S3	0.03	0.6	0.1	26.3	5.0	4.6	0.43	-	bal	52	55.7
S4	0.04	0.1	0.5	23.1	5.7	11.0	0.33	-	bal	24	51.7
S5	0.04	0.2	0.5	21.3	5.4	14.4	0.28	-	bal	1.5	47.5
S6	0.03	0.2	0.5	22.8	5.6	8.8	0.37	-	bal	27	52.4
S7	0.03	0.2	0.6	21.5	5.4	7.0	0.27	1.7	bal	44	50.1
S8	0.03	0.1	0.6	20.4	5.4	5.7	0.22	2.8	bal	69	49.8
S9	0.04	0.2	0.6	24.3	5.2	8.3	0.32	-	bal	50	51.1
S10	0.04	0.2	0.6	19.4	5.7	10.6	0.22	-	bal	16	44.8

^a Sample annealed at the optimum solution treatment temperature.

^b According to PREW=Cr+3.3×(Mo+0.5 W)+30 N.

하기 위해 SEM/WDS (wavelength dispersive X-ray spectroscopy)로 분석하였다. 분석에 사용된 SEM은 Akashi Beam Technology의 model D130S이며 WDS는 microspec의 model WDX 3PC를 이용하였다.

오스테나이트상과 페라이트상의 질소 원소의 분배정도를 알아보기 위해 SAES (scanning auger electron spectroscopy)분석을 행하였다. 분석 시편은 SiC 연마지 및 diamond paste로 연마하였으며 상의 위치를 파악하기 위해 개량된 Murakami용액으로 에칭한 후 미세 경도기로 α , γ 상의 위치를 표시하였으며 그 다음은 시편 표면의 에칭층을 제거하기 위해 약하게 재연마한 후 α 상과 γ 상의 질소 함량을 분석하였다. 분석에 사용된 장비는 Perkin-Elmer Physical Electronics의 PHI-SAM 610 system이었다.

2.3 부식 시험

실험 합금의 내식성 변화를 임계공식온도 시험에 의해 알아보았는데 이는 ASTM G48-92에 의거하여 6wt% FeCl₃ 용액(FeCl₃·6H₂O 100g+중류수900ml), 10wt% FeCl₃ 용액(FeCl₃·6H₂O 180g+중류수900mL), green death용액(7.0vol% H₂SO₄+3.0vol% HCl+1.0wt% FeCl₃+1.0wt%

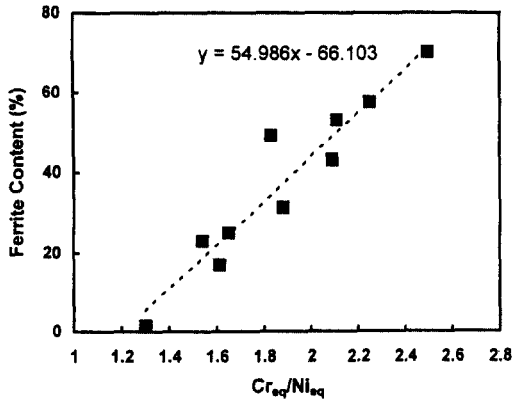


Fig. 1. Ferrite content plotted as a function of Cr_{eq}/Ni_{eq} for the experimental alloys.

$CuCl_3$) 등을 사용하였으며 #600까지 연마한 시편을 25℃부터 5℃/day 간격으로 온도를 올리고 용액을 24시간마다 갈아주면서 시험하였다. 시험 후 시편 표면에 Pit가 육안으로 관찰되거나 무게 감량 10mg이상일 때의 온도를 임계공식은도로 정하였다.

또한 부식 시험으로 침지 시험을 행하였는데 이 시험의 시편은 SiC 연마지로 #600까지 전면 연마한 후 증류수로 세척한 후 에세톤으로 탈지하였다. 침지 시험은 10wt% $FeCl_3$ 용액에서 행하였으며 비등(boiling)상태에서 24시간 침지시킨 후 꺼내어 흐르는 물에서 세척하고 아세톤 초음파 세정을 통하여 pit내의 부식생성물을 제거하고 0.0001g까지 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig.1은 Cr/Ni 당량비에 따른 γ/α 상비를 변화를 알아본 결과이다. 본 실험 합금에서는 Cr/Ni 당량비를 1.3~2.5로 변화시켰는데 Cr/Ni 당량비에 따라 페라이트 상분율이 거의 비례적으로 증가하였다. 이러한 비례 관계를 식으로 구하였는데 이는 합금 설계시 합금의 상비율을 결정하는데 사용되어질 수 있다. 2상 스테인리스강의 상비율을 구하는데 널리 사용되는 상태도로는 schaeffler도

Table 2. Partition coefficient a/γ between ferrite and austenite phases for several elements in the experimental alloys

alloys	partition coefficient						
	Cr	Mo	Ni	N	W	Si	Mn
S1	1.05	1.44	0.65	-	-	1.16	-
S2	1.01	1.53	0.76	-	-	1.27	-
S3	1.02	1.64	0.71	-	-	1.32	-
S4	1.12	1.51	0.65	-	-	1.16	0.91
S5	1.13	1.56	0.79	-	-	1.11	0.96
S6	1.08	1.43	0.69	-	-	1.18	0.94
S7	1.06	1.56	0.66	-	1.71	1.14	0.88
S8	1.05	1.67	0.66	-	1.63	1.30	0.88
S9	1.10	1.63	0.66	-	-	1.14	0.89
S10	1.12	1.51	0.68	-	-	1.18	0.88
average	1.07	1.55	0.69	-	1.67	1.19	0.90

를 들 수 있는데 이 표에서 사용되는 Cr_{eq} 및 Ni_{eq} 식은 문헌마다 다소 차이가 있는 것으로 나타나고 있다.⁷⁻⁹⁾ 본 연구에서는 이들 Cr_{eq} 및 Ni_{eq} 식 중에서 고합금 2상 스테인리스강에서 가장 잘 맞는 것으로 생각되지는 다음과 같은 식을 선택하여 Cr/Ni 당량비와 페라이트 상분율의 관계를 구하였다.

$$Cr_{eq} = Cr + 2.0Si + 1.5Mo + 0.75W + 15V + 5.5Al + 1.75Nb + 1.5Ti$$

$$Ni_{eq} = Ni + 0.5Mn + 30C + 25N + 0.3Cu + Co$$

Table 2는 실험 합금의 각 합금 원소의 분배 계수를 나타낸 것으로 분배 계수는 페라이트상의 합금 원소 함량을 오스테나이트상의 함량으로 나누어준 값으로 표시된다. 페라이트 형성 원소인 Cr, Mo, W, Si 등은 1보다 큰 값을 갖게 되며 오스테나이트 형성원소인 Ni, Mn 등은 1보다 작은 값을 갖는다. 만일 페라이트상과 오스테나이트상 사이에 합금 원소의 분배가 이루어지지 않고 균일하게 분포한다면 분배 계수는 1이 된다. Cr의 분배 정도가 크지 않아 분배 계수의 평균값이 1.07이고 Mo와 W은 각각 1.55,

1.67이었다. 오스테나이트 형성 원소인 Ni는 분배 계수가 0.69정도이었다.

페라이트상의 질소 포화 고용한도는 0.05wt%로 페라이트상의 질소 함량은 포화 고용한도 이하로 함유됨이 H. Vannevik¹⁰⁾ 및 J. Charles¹¹⁾의 연구 결과로부터 실측된 바 있다. L. F. Garfias-Mesias의 연구^{12,13)}에서는 이러한 질소의 페라이트상 포화고용한도를 인용하여 합금 bulk 상태의 질소 함량을 측정함으로써 다음 식에 의해 오스테나이트상의 질소 함량(N_γ)을 구해냈다. 이 식에서 N_b 는 bulk상태의 질소 함량이고 $F\alpha$ 는 페라이트상의 상분율이다.

$$N_\gamma = (N_b - 0.05 F\alpha)/(1 - F\alpha) \quad (1)$$

따라서 본 연구에서도 이러한 방법에 의해 두 상간의 질소 함량을 계산하여 구하였으며 이렇게 구해진 오스테나이트상 및 페라이트상의 질소 함량이 정확한지를 확인하기 위해 두상에 대해 SAES(scanning auger electron spectroscopy)에 의해 질소 함량을 분석을 행하였다. Table 3에 그 결과를 나타내었는데 SAES에 의한 두 상의 질소 함량은 식 (1)에 의해 구한 질소 값보다 큰 값을 나타내었다. 이는 C. Olsson의 연구결과¹⁴⁾에 의하면 시편 표면의 부동태 피막층에서는 질소가 농축되어 질소 함량이 기지층보다 상대적으로 높은 값을 갖는다고 보고하고 있으며 또한 R. Sriman의 연구결과¹⁵⁾에서도 합금에 첨가된 모든 질소가 오스테나이트상에만 존재한다고 가정한 값보다도 SAES 분석값은 더 높게 분석되었는데 이는 본 연구 결과와 일치한다. 페라이트상의 질소함량은 페라이트상 질소 고용한도가 0.05%로 그 이상 함유될 수 없는데 SAES분석에 의하면 0.05%이상으로 분석되었다. 또한 C. Olsson에 의하면 2상 스테인리스강 표면층에서는 질소가 확산되는데 오스테나이트상 표면층의 질소가 페라이트상으로 이동함으로써 페라이트상의 부동태 피막층 및 oxide/

Table 3. Nitrogen content in austenite and ferrite phase for the experimental alloys by SAES (scanning auger electron spectroscopy) analysis and by nitrogen analysis of bulk

alloys	phase	N content by SAES analysis	N content by nitrogen analysis of bulk*
S1	γ	0.71	0.47
	α	0.23	0.05
S2	γ	1.31	0.81
	α	0.35	0.05
S3	γ	1.33	0.85
	α	0.43	0.05
S4	γ	0.55	0.42
	α	0.18	0.05
S6	γ	0.80	0.49
	α	0.19	0.05
S7	γ	0.78	0.46
	α	0.23	0.05
S8	γ	1.05	0.76
	α	0.31	0.05

*Nitrogen in ferrite is taken as a saturation value $\approx 0.05\%$, the rest partitions to the austenite. : nitrogen in austenite=(nitrogen in bulk-0.05 \times ferrite fraction)/(1-ferrite fraction).

metal 경계층에 질소가 농축된다고 보고하고 있다.¹⁴⁾

S1합금의 질소 함량을 기준으로 실험 합금의 상대적인 값을 Table 4에서 나타내었다. 즉 S1합금의 질소 함량을 1로 기준 삼아 실험 합금의 질소 함량의 상대적인 비율을 구하였는데 bulk상태를 분석해서 얻은 오스테나이트상 질소 함량의 실험 합금간 상대적인 비율과 SAES에 의해 구한 오스테나이트상 질소 함량의 각 실험 합금간 상대적인 비율을 비교하여 보면 큰 차이가 없는 것으로 보아 bulk상태를 질소 분석기로 측정해서 식 (1)에 의해 구해진 γ 상의 질소 값은 비교적 정확함을 확인할 수 있었다.

Fig. 2는 실험 합금 bulk상태의 질소 함량과 오스테나이트상의 질소 함량 관계를 나타낸 그림으로 합금의 상비를 변화에 따라 bulk상태의 질소 함량과 오스테나이트상의 질소 함량의 비율이 달라짐을 보여주고 있다. 즉 두 상간 상비

Table 4. Comparison between nitrogen content in austenite phase by SAES(scanning auger electron spectroscopy) analysis and by nitrogen analysis of bulk

	SAES analysis	nitrogen analysis of bulk
$S1_{\gamma}/S1_{\gamma}^*$	1	1
$S2_{\gamma}/S1_{\gamma}$	1.72	1.88
$S3_{\gamma}/S1_{\gamma}$	1.81	1.90
$S4_{\gamma}/S1_{\gamma}$	0.89	0.77
$S6_{\gamma}/S1_{\gamma}$	1.04	1.15
$S7_{\gamma}/S1_{\gamma}$	0.98	1.12
$S8_{\gamma}/S1_{\gamma}$	1.61	1.49

* $S1_{\gamma}$: Nitrogen content in austenite phase for S1 alloys.

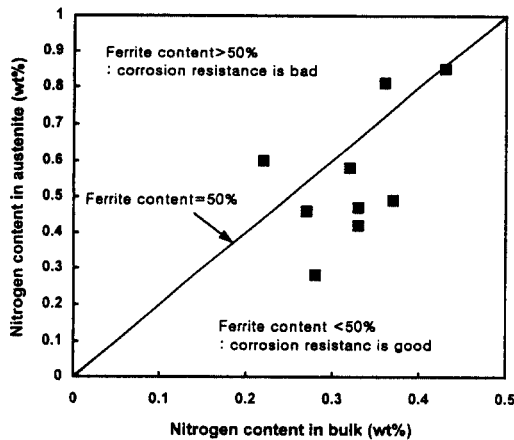


Fig. 2. Comparison between nitrogen content in bulk and nitrogen content in austenite phase.

율이 50대50인 합금의 경우 페라이트상의 질소 함량이 미미하기 때문에 오스테나이트상의 질소 함량은 bulk상태 질소 함량의 2배정도가 된다. 그러나 오스테나이트 상분율이 커지게 되면 오스테나이트상의 질소 함량은 그 비율만큼 낮아지게 된다. 이 그림에서는 페라이트 상분율이 50%로 bulk상태 질소 함량의 2배되는 선을 표시하였는데 이 선보다 높은 값을 갖는 합금은 페라이트 상분율이 높은 합금으로 S2, S3합금이 이에 해당되는데 이들 합금의 내식성은 떨어진다. 이는 고질소 함유 2상 스테인리스강에서는

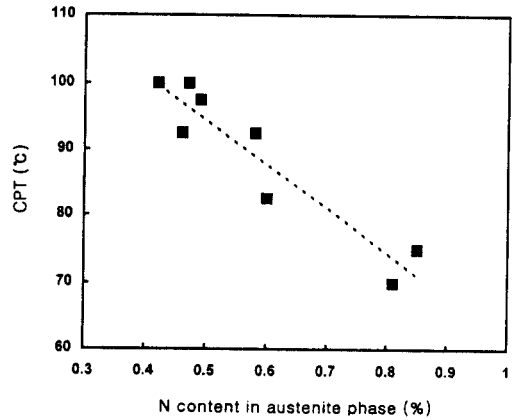


Fig. 3. Effect of N content in austenite phase on the critical pitting temperature for the experimental alloys.

페라이트 상분율을 높여주면 내식성이 떨어지게도 되는데 이러한 결과는 소둔 온도에 의해 페라이트 상분율을 변화시킨 L. F. Garfias-Mesias의 연구결과¹⁶⁾와도 일치된다. 실험 합금의 오스테나이트상의 질소 함량에 따른 임계공식온도 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 본 연구의 실험합금과 같이 높은 질소 함량을 갖는 2상 스테인리스강에서는 오스테나이트상의 질소 함량이 높아지면 오스테나이트/페라이트 상간의 내식성 차이가 더 심해지게 되어 내식성이 낮아지게 된다. 그러므로 2상 스테인리스강에서 질소 함량을 높이게 되면 상비율을 낮게 조절하여 오스테나이트상의 질소 함량을 적정 수준으로 맞추어야 그 합금이 얻을 수 있는 최상의 내식성을 갖는다.

2상 스테인리스강에서 두 상에 존재하는 합금 원소의 함량 차이를 분배 계수로 나타내었는데 오스테나이트/페라이트 상비율 변화가 분배계수에는 어떠한 영향을 줄 수 있는지 알아보았다. Fig. 4는 실험 합금의 페라이트 함량에 따른 Cr, Mo, Ni 등의 합금원소에 대한 분배계수의 변화를 나타낸 것으로 이들 합금 원소의 분배 계수가 페라이트 상분율 증가에 따라 변화되는 경향을 보이지 않았다. 그러나 상비율이 변할 때 분

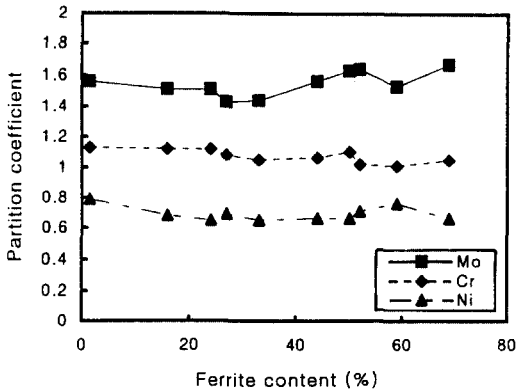


Fig. 4. Variation of the partition coefficient with ferritic content.

배계수에는 변화가 없다할지라도 두 상에 함유된 조성 함량에는 차이가 생긴다. 예를 들어 오스테나이트/페라이트 두 상간 상비율이 50대50인 2상 스테인리스강에서는 Mo의 분배계수가 1.55이므로 bulk상태의 Mo 함량이 5%이면 대략적으로 오스테나이트상은 Mo 함량이 4%이고 페라이트상은 Mo 함량이 6%가 된다. 그러나 오스테나이트상이 30%이고, 페라이트상이 70%인 2상 스테인리스강에서는 오스테나이트상의 Mo 함량이 50대50인 2상 스테인리스강의 경우인 4%보다 높은 4.5%정도가 되고 또한 페라이트상의 Mo함량도 50대50인 2상 스테인리스강의 경우인 6%에서 6.5%로 높은 경향을 보였다. 즉 페라이트 상분율이 낮은 합금은 오스테나이트 및 페라이트상의 Mo 함량이 페라이트 상분율이 높은 합금에 비해 같이 높아지는 경향을 보였다. 이러한 연구결과는 2상 스테인리스강 합금 설계시 상당히 의미있는 정보를 제공해 주는 것으로 상비율을 변화시킴으로써 합금 원소의 효과를 달리할 수가 있다. 오스테나이트 상분율을 높여주면 페라이트 형성 원소인 Cr, Mo, W 등의 오스테나이트상 및 페라이트상에서의 함량이 오스테나이트 상분율이 낮을 때보다 커지기 때문에 그만큼 이들 합금 원소의 효과가 커지게 되는 것이며 반대의 경우도 마찬가지로 페라이트

상분율이 높아지면 오스테나이트 형성원소인 Ni, N 등의 합금원소의 효과가 증대되는 것으로 볼 수 있다.

이러한 합금 원소의 두 상에서의 함량 증감 효과를 합금의 상비율과 합금 원소의 분배 계수를 통해 다음과 같은 계산법에 의해 도출해낼 수 있었다. 오스테나이트상 및 페라이트상에서의 합금원소 함량이 상비율에 따라 변하는데 그 정도를 앞으로는 '편향 계수'라 칭하고자 제안한다. 페라이트 상분율은 f_a , A라는 합금 원소의 분배 계수를 P_A 라 할 때 합금 원소 A의 편향 계수를 구하려면 다음 두 식을 만족시켜주어야 한다.

$$f_a \times D_a + (1 - f_a) \times D_\gamma = 1 \tag{2}$$

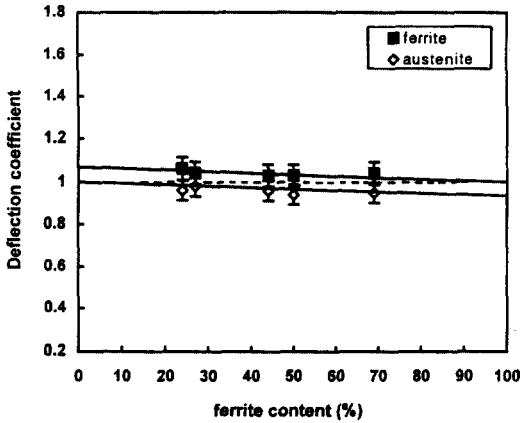
$$D_a / D_\gamma = P_A \tag{3}$$

여기서 D_a 는 페라이트상의 합금 원소 A의 편향 계수이고, D_γ 는 오스테나이트상의 합금 원소 A의 편향 계수로 (2) 및 (3)식을 통해 D_a 과 D_γ 를 도출하여 보면 다음과 같다.

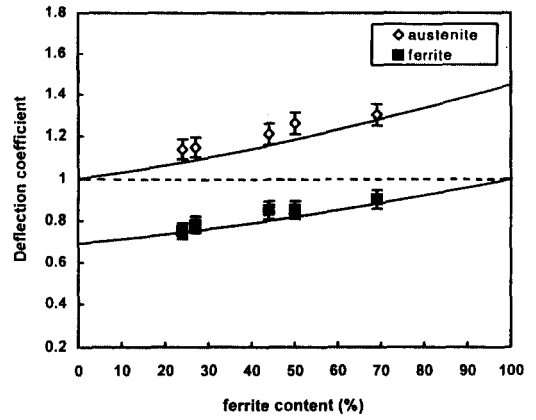
$$D_a = P_A / [f_a(P_A - 1) + 1] \tag{4}$$

$$D_\gamma = 1 / [f_a(P_A - 1) + 1] \tag{5}$$

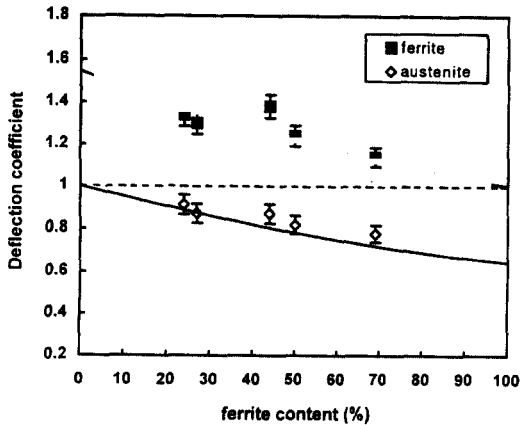
그런데 여기서 분배 계수는 상비율 및 소둔 온도 변화에 일정한 값을 갖는다는 가정이 필요하다. 분배 계수가 상비율에 무관한 것은 Fig. 4 결과에 의해 입증된 바 있으며 소둔 온도의 관련성은 M. B. Cortie의 연구결과¹⁷에 의하면 저질소 함유 2상 스테인리스강에서는 소둔 온도에 의해 분배계수가 크지는 않지만 영향을 받으나 0.15wt%이상의 고질소 함유 2상 스테인리스강에서는 소둔 온도에 거의 영향받지 않는다고 보고하였다. 따라서 (4), (5)식은 타당성을 갖는 합리적인 식이라고 판단되어진다. Fig. 5는 상비율



(a)



(c)



(b)

Fig. 5. Relation between deflection coefficient of Cr, Mo and Ni and ferrite content. (a) Cr: partition coefficient of Cr=1.07, (b) Mo: partition coefficient of Mo=1.55, (c) Ni: partition coefficient of Ni=0.69.

의 변화에 따른 오스테나이트/페라이트 두상에서의 각 합금 원소에 대해 분배 정도를 보여주는 그림으로 WDS로 분석한 값과 (4)식 및 (5)식을 같이 표시하여 주었다. (a)는 합금 원소 중 Cr에 대한 그림으로 Cr은 오스테나이트/페라이트 상간 분배 정도가 작아 편향 정도를 알아보기 어려웠다. (b)는 Mo에 대한 경우로 이 합금 원소는 분배 계수가 크기 때문에 편향 정도가 큼을 알 수 있었다. Mo는 페라이트 형성 원소로 페라이트상의 편향 계수는 1보다 크며, (4)식에 의해 예측된 페라이트상의 편향 계수 식의 선과 실제 WDS 분석 값을 비교하면 비슷한 경향을 보이고 있으며 페라이트 상분율이 클

수록 페라이트상의 Mo 편향 계수가 낮아지는 경향을 보이고 있었다. 1보다 작은 오스테나이트상의 Mo 편향 계수도 페라이트상의 편향 계수와 같이 페라이트 상분율이 클수록 편향 계수는 낮아지는데 이 경우도 WDS 분석 값이 예측 편향 계수 식의 선에서 크게 벗어나지 않음을 알 수 있었다. (c)는 Ni 합금 원소의 경우로 Ni는 오스테나이트 형성 원소이므로 오스테나이트상 편향 계수가 1보다 크며 페라이트 형성 원소인 Cr, Mo의 경우와 반대로 페라이트 상분율이 커질수록 Ni의 편향 계수는 높아지는 경향을 보였다. 이 합금 원소에서도 예상 편향 계수 식 선과 실측된 값과는 큰 차이를 보이지 않았다.

이상과 같이 구해진 각 합금 원소의 오스테나이트상 및 페라이트상의 편향 계수를 bulk상태의 화학 조성 값에 곱해서 구한 예상 오스테나이트상 및 페라이트상의 화학조성과 실제 WDS 분석에 의한 두 상의 화학 조성을 비교하여 Table 5에 나타내었다. 또한 Fig. 5에는 예상 값과 실측 값의 차이를 분명히 보여주기 위해 각 합금 원소별로 막대 그래프로 표시하였다. 그런

Table 5. Chemical composition in austenite and ferrite phase for the experimental alloys

alloys	analysis value										Calculation value									
	austenite phase					ferrite phase					austenite phase					ferrite phase				
	Cr	Mo	W	Ni	N	Cr	Mo	W	Ni	N	Cr	Mo	W	Ni	N	Cr	Mo	W	Ni	N
S1	23.7	4.5	—	10.3	0.47	25.0	6.5	—	6.7	0.05	22.8	4.9	—	9.2	0.47	23.9	7.4	—	6.1	0.05
S2	26.3	3.0	—	6.43	0.81	26.7	4.6	—	4.8	0.05	24.4	3.3	—	5.6	0.81	26.6	5.0	—	3.6	0.05
S3	27.3	3.3	—	6.0	0.85	27.8	5.4	—	4.3	0.05	25.1	4.0	—	5.5	0.85	27.4	6.0	—	3.7	0.05
S4	23.0	4.7	—	12.5	0.42	25.8	7.1	—	8.2	0.05	22.6	5.1	—	12.4	0.42	24.7	7.6	—	8.2	0.05
S5	21.7	4.8	—	16.2	0.28	24.5	7.5	—	12.9	0.05	21.3	5.4	—	16.2	0.28	23.2	8.1	—	10.7	0.05
S6	23.0	4.6	—	10.1	0.49	24.9	6.6	—	7.0	0.05	22.3	4.9	—	9.9	0.49	24.3	7.4	—	6.5	0.05
S7	21.6	4.1	1.4	9.1	0.46	23.1	6.4	2.3	6.0	0.05	20.7	4.4	1.3	7.9	0.46	22.5	6.6	2.0	5.2	0.05
S8	20.1	3.6	2.8	7.8	0.62	21.1	6.0	4.2	5.2	0.05	19.1	3.9	2.2	6.4	0.62	20.8	5.9	3.1	4.2	0.05
S9	23.8	4.0	—	10.7	0.58	26.2	6.5	—	7.1	0.05	23.3	4.1	—	9.3	0.58	25.4	6.2	—	6.2	0.05
S10	19.7	5.1	—	12.1	0.25	22.1	7.7	—	8.3	0.05	19.1	5.3	—	11.9	0.25	20.8	8.0	—	7.9	0.05

Table 6. PREW value of austenite and ferrite phase by WDS analysis and caculation

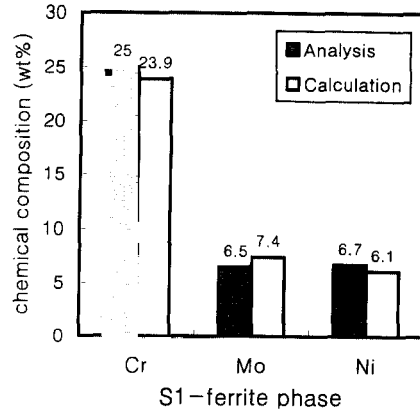
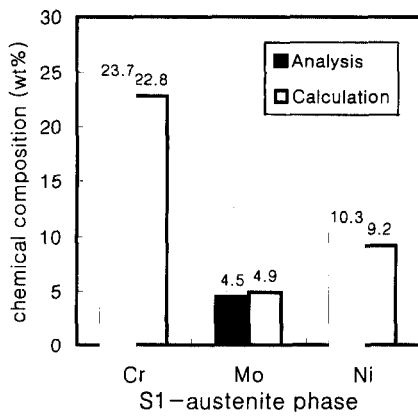
alloys	analysis value			calculation value		
	PREW of austenite	PREW of ferrite	PREW of austenite- PREW of ferrite	PREW of austenite	PREW of ferrite	PREW of austenite- PREW of ferrite
S1	52.7	48.1	4.6	52.9	49.7	3.2
S2	60.4	43.3	17.1	59.5	44.6	14.9
S3	63.5	47.1	16.4	63.4	48.6	14.8
S4	51.2	50.7	0.5	52.0	51.3	0.7
S5	45.9	50.8	-4.9	47.4	51.4	-4.0
S6	53.0	48.2	4.8	53.3	50.3	3.0
S7	51.2	49.5	1.7	50.8	49.2	1.6
S8	55.2	49.4	5.8	54.2	47.1	7.1
S9	54.5	49.2	5.3	54.3	47.3	7.0
S10	44.3	49.0	-4.7	44.0	47.9	-3.9

데 예상 값과 실측 값과는 큰 차이는 아니지만 차이가 생길 수 있는데 이는 WDS에 의한 분석 오차일 수도 있고 계산에 의한 예상 값의 오차일 수도 있다. 계산에 의해 생길 수 있는 오차의 발생 요인으로는 상비율 및 분배 계수를 구할 때 소둔 온도가 상이함으로 생긴 오차일 수 있으나 그 차이는 앞에서 언급한 바와 같이 크지는 않기 때문에 본 연구에서 구한 오스테나이트상 및 페라이트상의 예상 합금 원소 함량은 비교적 정확하다고 판단되어진다.

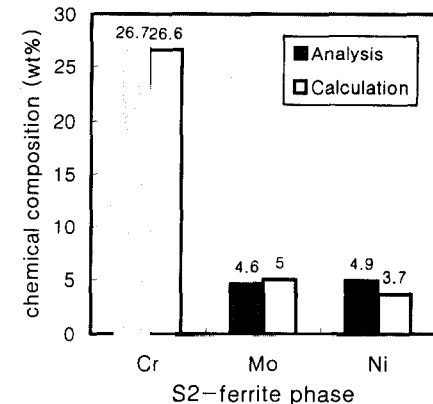
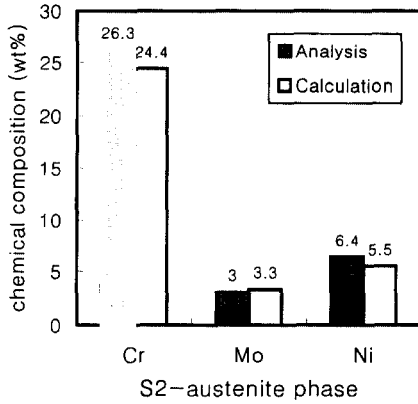
Table 6은 오스테나이트상 및 페라이트상의 합금 원소 조성차이로 인한 내식성 차이를 알아보기 위해 두상의 화학 조성을 WDS에 의한 분석 값과 편향 계수를 통해 계산된 예상값에 대

해 공식저항지수라는 정량화된 값으로 오스테나이트상 및 페라이트상의 내식성 및 이들 두 상간의 내식성 차이를 나타낸 표이다. 현재 사용되는 공식저항지수는 여러 가지가 있는데¹⁸⁾ 본 연구에서는 $wt\%Cr + 3.3wt\%Mo + 30wt\%N$ 식에 W 효과까지 첨부된 $wt\%Cr + 3.3(wt\%Mo + 0.5wt\%W) + 30wt\%N$ 식 (19)을 사용하였다. WDS에 의해 분석된 값으로 구한 두 상의 공식저항지수(PREW) 값과 편향 계수에 의해 계산된 예상 조성 값으로 구해진 두 상의 공식저항지수 값을 비교하면 두상의 조성 비교와 마찬가지로 그 차이는 크지 않았다.

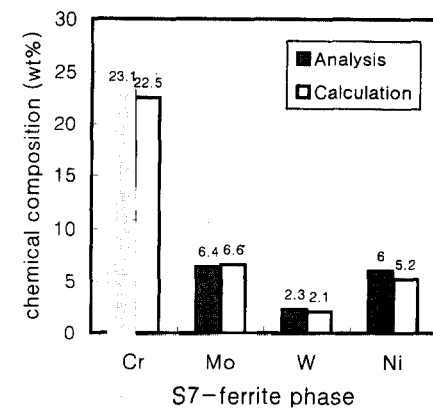
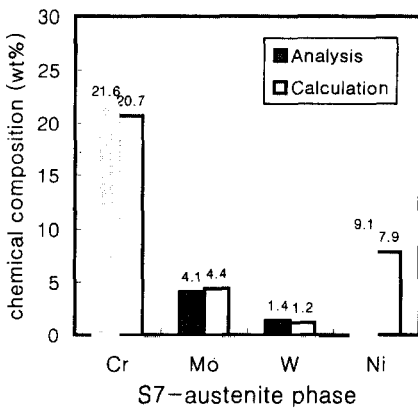
Fig. 7은 두 상간의 PREW값 차이에 따라 임계공식온도가 어떻게 변하는지를 알아본 결과이



(a)



(b)



(c)

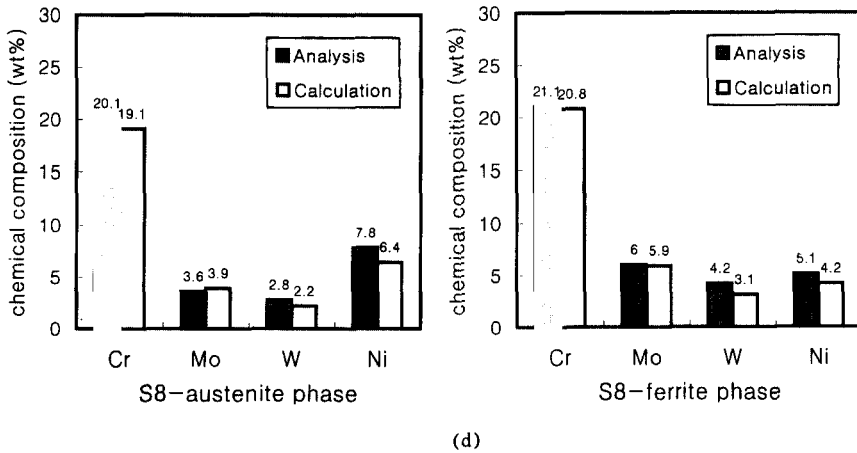


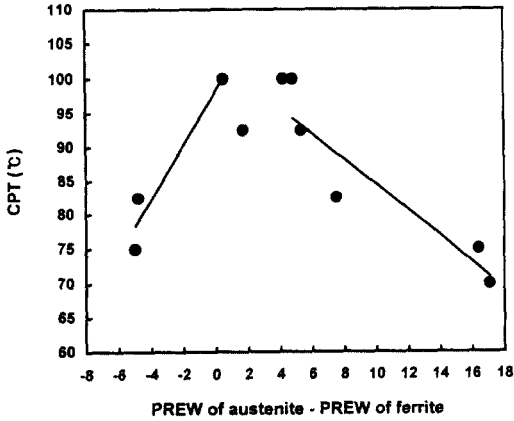
Fig. 6. Chemical composition in austenite and ferrite phase by analysis and by calculation for S1, S2, S7, S8 alloys.

다. (a)는 WDS에 의해 측정된 조성 값에 대한 것으로 두 상간 PREW값 차이가 0~4 정도로 작아야 내식성이 우수하며 그 차이가 클수록 내식성이 떨어짐을 보여주고 있다. 여기서 PREW값 차이가 0보다 작은 것은 오스테나이트상의 PREW값이 페라이트상의 PREW값보다 작아 오스테나이트상의 내식성이 떨어지는 경우이다. (b)는 편향 계수에 의해서 얻은 예상 조성 값으로 구해진 두 상의 PREW값 차이로 (a)의 분석으로 구한 PREW값과 비교하여 볼 때 큰 차이가 없었다. 따라서 2상 스테인리스강의 합금 설계시 α , γ 상의 조성 함량을 본 연구에서 제시한 계산 방법으로 구함으로써 실제 합금을 제조하기 전에 그 합금의 내식성을 예측하는 것이 가능하다고 본다.

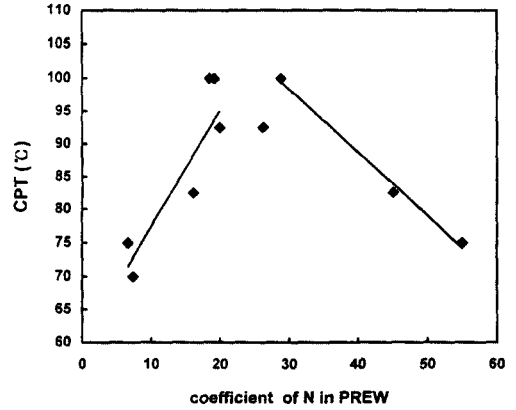
2상 스테인리스강의 내식성을 평가함에 있어 많이 사용되는 공식저항지수 식에 있어서 Cr 및 Mo는 각각 1 및 3.3으로 이 계수 값은 여러 공식저항지수 식에서 거의 공통적으로 사용되어진다.¹⁸⁾ 또한 W이 포함된 PREW식에서의 W의 계수도 1.65로 아직까지는 이 계수 값만을 사용하고 있다. 그러나 N의 계수 값은 연구자에 따라 16, 26, 30, 72 등으로 아직까지 통일된 계수를 쓰지 못하고 있는 실정이다.²⁰⁾ 따라서 본 연

구에서는 N의 계수를 2상 스테인리스강의 두 상간 내식성 균형을 통해 얻고자 하였다. PREW의 Cr, Mo, W는 각각 1, 3.3, 1.65로 일정하게 놓고 오스테나이트상의 PREW값과 페라이트상의 PREW값이 같게 될 때의 N계수 값을 구하였으며 그 값에 따른 실험 합금의 임계공식온도 변화를 알아보았는데 이를 Fig. 8에 나타내었다. 본 연구에서는 임계공식온도가 가장 높은 합금의 N의 계수 값을 공식저항지수 식의 N 계수로 보았다. (a)는 두 상의 조성 값을 WDS로 측정된 분석 값에 의한 경우로 오스테나이트상의 PREW값과 페라이트상의 PREW값이 같을 때의 N 계수가 17~29사이의 범위에서 임계공식온도가 100°C로 가장 높았다. (b)는 본 연구에서 제시한 계산 방법으로 구한 예상 조성 값으로 두 상의 PREW값을 구한 경우로 (a)의 결과와 유사한 경향을 보이고 있다. 그런데 Fig. 8의 결과로는 정확한 N의 계수 값을 얻지 못하였다.

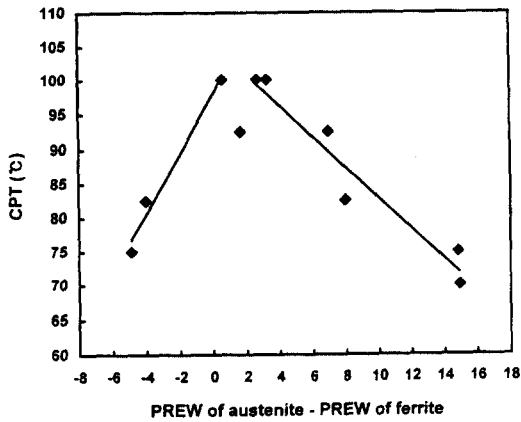
따라서 6% FeCl₃ 용액에서의 임계공식온도 값이 100°C인 S1, S4, S6 합금을 대상으로 이 용액보다도 더 가혹한 부식조건이라고 볼 수 있는 10% FeCl₃ 용액 및 green death 용액(7.0vol% H₂SO₄ + 3.0vol% HCl + 1.0wt% FeCl₃ + 1.0wt%



(a)



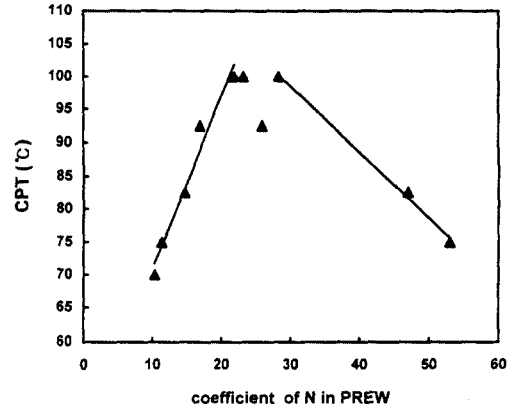
(a)



(b)

Fig. 7. Variation of critical pitting temperature with the difference of PREW between austenite and ferrite phase for the experimental alloys.

CuCl₃)에서 임계공식온도 시험을 행하여 이들 합금의 내식성 우열을 가려보고자 하였다. 그런데 이들 합금은 bulk상태의 PREW값은 거의 52 정도로 비슷하지만 상비율은 서로 상이하기 때문에 두상의 조성에는 상당한 차이가 있었다. S4합금은 S1합금에 Ni를 상향 첨가하여 오스테나이트 상분율을 높였고 S6합금은 상비율을 Ni로 변화시키지 않고 페라이트 형성 원소인 Cr, Mo와 오스테나이트 형성 원소인 N으로 상비율을 변화시켜 설계한 합금이다. Fig. 9는 10%



(b)

Fig. 8. Variation of critical pitting temperature with the coefficient of N in PREW of the austenite phase is equal to that of the ferrite for the experimental alloys.

FeCl₃ 용액에서의 임계공식온도 결과로 오스테나이트상의 PREW값과 페라이트상의 PREW값이 같을 때의 N 계수가 29인 S4합금의 임계공식온도가 100°C로 가장 높고 N 계수가 20 정도인 S1, S4합금은 S4합금보다 임계공식온도가 낮았다. 또한 Fig. 10은 Green death 용액에서의 임계공식온도를 나타낸 그림으로 이 경우에서도 오스테나이트상의 PREW값과 페라이트상의 PREW값이 같을 때의 N 계수가 29인 S4합금의 임계공식온도가 100°C로 각각 임계공식온도가 90°C, 92.5°C인

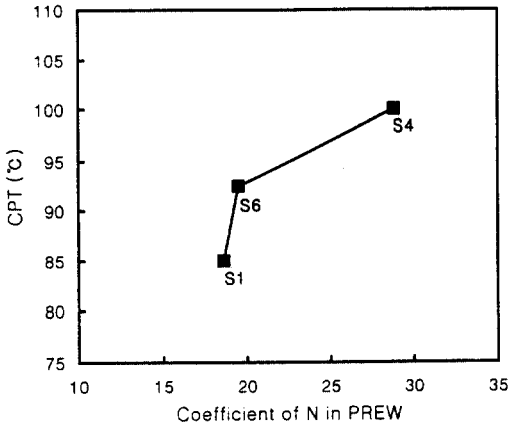


Fig. 9. Chang in CPT in 10% FeCl₃ solution with the coefficient of N in PREW when the PREW of the austenite phase is equal to that of ferrite phase for S1, S4 and S6 alloys.

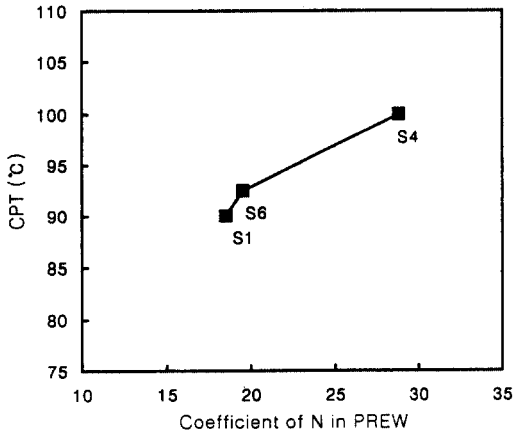


Fig. 10. Change in CPT in green death solution with the coefficient of N in PREW when PREW of the austenite phase is equal to that of the ferrite phase for S1, S4 and S6 alloys.

S1, S4합금보다 높은 내식성을 갖고 있다. γ 상의 PREW값과 α 상의 PREW값이 같을 때의 N 계수가 29인 S4합금이 6% FeCl₃ 용액보다 혹독한 두 용액에서의 시험을 통해 오스테나이트상의 PREW값과 페라이트상의 PREW값이 같을 때의 N 계수가 20정도인 S4, S5합금보다 내식성이 우수함을 알 수가 있었다. 따라서 본 연구

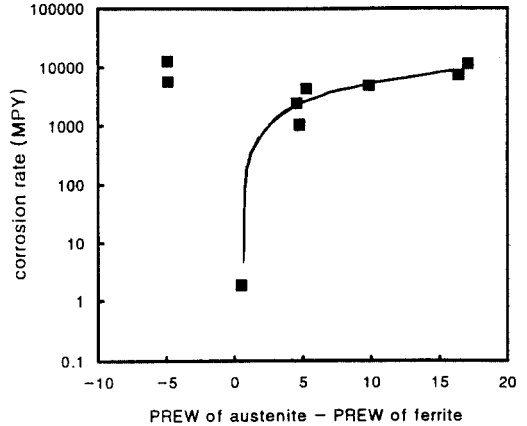


Fig. 11. Change in corrosion rate in boiling 10% FeCl₃ solution with the difference of PREW between austenite phase and ferrite phase for the experimental alloys.

에 의하면 PREW식에 있어서 N계수는 29~30이 가장 적합하다고 판단되어진다.

Fig. 11은 비등 상태 10%FeCl₃ 용액에서 침지 시험을 통해 얻은 부식속도를 실험합금의 두 상간 PREW값 차이와 연관지어 나타낸 결과이다. 여기에서도 두 상간 PREW값 차이가 적을수록 부식속도가 낮아지는데 이는 Fig. 7 및 Fig. 9의 임계공식온도 시험결과와 큰 차이가 없었다. 오스테나이트 및 페라이트 두 상간 PREW값 차이가 0에 가까워 10% FeCl₃ 용액에서 임계공식온도가 100℃인 S4합금의 부식속도는 아주 낮아 1mpy 정도이었으며 이외의 실험합금은 1000mpy이상의 큰 부식속도를 보였다.

실험 합금의 부식 발생 부위를 파악하기 위해 10%FeCl₃ 용액에서 침지 시험 후 시편의 표면을 관찰하였으며 그 결과를 Fig. 12에 나타내었다. (a)는 S2합금의 경우로 이 합금은 심하게 부식되었으며 부식 발생부위도 두 상 중 내식성이 크게 떨어지는 페라이트상이었다. (b)는 S4합금을 부식 시험 후 표면 관찰한 것으로 거의 공식이 생성된 흔적을 찾아보기 어려웠다. (c)는 S6합금의 경우로 S2합금처럼 심하게 부식되지 않았지만 내식성이 떨어지는 페라이트상에서 부분



(a)

(b)

(c)

Fig. 12. Microstructure of experimental alloys showing the preferential attack after immersion test in boiling 10% FeCl₃ solution for 24hr.

적으로 부식된 흔적을 찾아 볼 수 있었다. 이러한 부식 양상은 2상 스테인리스강에서 두 상간의 내식성 차이를 줄여주는 것이 내식성 향상을 위해 매우 중요하다는 것을 보여준 증거라 할 수 있다.

새로운 2상 스테인리스강을 개발시 설계된 합금을 제조하여 그 합금의 내식성을 직접적으로

평가하기 전에 합금 설계된 조성만으로도 본 연구에서 제시한 방법으로 두상의 조성을 구하면 그 합금의 내식성을 예측할 수가 있기 때문에 실제 용해주조를 통한 실험합금의 제조 수를 크게 줄이는 것이 가능하다고 본다.

4. 결 론

1. 2상 스테인리스강에서는 질소가 거의 대부분 오스테나이트상에 존재하기 때문에 질소 함량을 높일수록 오스테나이트상의 질소 함량이 커지게 되어 두 상간의 내식성 차이가 심해져서 내식성이 저하되기 쉽다. 이러한 두 상간 내식성 차이를 줄여주기 위해서는 우선적으로 오스테나이트/페라이트 상비율로 조절해 주는 것이 바람직하다.

2. 합금 설계된 합금의 상비율과 합금 원소의 분배 계수를 파악함으로써 다음과 같은 식에 의해 오스테나이트상 및 페라이트상의 화학 조성을 예측할 수 있다.

A라는 합금성분의 오스테나이트상 조성 함량

$$= \{A \text{의 분배계수} / [\text{페라이트상 분율} \times (A \text{의 분배계수} - 1) + 1]\} \times \text{bulk상태의 A 조성 함량}$$

A라는 합금성분의 페라이트상 조성 함량

$$= \{1 / [\text{페라이트상 분율} \times (A \text{의 분배계수} - 1) + 1]\} \times \text{bulk상태의 A 조성 함량}$$

이상의 식으로 구한 α , γ 상의 화학 조성은 실제로 분석한 화학 조성과는 큰 차이가 없음을 알 수 있었다. 또한 α , γ 상의 화학조성을 파악함으로써 α , γ 상의 내식성을 공식저항지수로 나타낼 수가 있었다.

3. 2상 스테인리스강에서 오스테나이트 상분율이 50% 이상이면 페라이트 형성 원소인 Cr, Mo, W의 첨가 효과가 커지며, 오스테나이트 상분율이 50% 이하이면 오스테나이트 형성 원소인 N, Ni의 첨가 효과가 커진다. 이는 합금설계시

상비율이 매우 중요한 고려 사항을 보여주는 것이다.

4. 공식저항지수 식에서 N의 계수는 16과 30이 가장 많이 사용되는데 2상 스테인리스강에서 오스테나이트 및 페라이트 두상간의 내식성 균형을 고려하여 N의 계수를 도출한 바로는 29~30이 가장 적합한 값이라고 판단되어진다.

5. 2상 스테인리스강에 있어 이상과 같은 방법에 의해 오스테나이트상과 페라이트상의 화학 조성을 예측함으로써 실제로 설계된 합금을 제조하기 전에 그 합금의 화학 조성만으로 내식성을 미리 예측할 수가 있어 새로운 2상 스테인리스강 개발시 실험 합금의 제조 수를 줄일 수가 있다.

후 기

본 연구는 한국과학재단의 지원에 의해 수행된 연구의 일부이며 지원에 감사합니다.

References

1. Y. S. Kim, Y. S. Park, *this journal*, **18**, 67 (1989).
2. Y. H. Lee, et al., *Stainless steels '96*, p. 112 (1996).
3. Bengt Wallen, Mats Liljas and Peter Stenvall, *Stainless steel '92*, p. 23 (1992).
4. T. A. Mozhi, *Corrosion*, **42**, 197 (1986).
5. J. O. Nilsson, *Material Science and Technology*, **8**, 685 (1992).
6. J. Foct, et al., *Duplex stainless steels '91*, p. 49 (1991).
7. R. W. K. Honeycombe, *Steels microstructure and properties*, p. 214 (1981).
8. A. L. Schaeffler, *Metal Progress*, **56**, 680 (1960).
9. F. B. Pickering, *The metallurgical evolution of stainless steels*, p. 132 (1979).
10. H. Vannevik, J. O. Nilsson, J. Frodigh and P. Kangas, *ISIJ International*, **36**, 807 (1996).
11. J. Charles, 4th international conference DSS '94, paper K1 (1994).
12. L. F. Garfias-Mesias, J. M. Sykes and C. D. S. Tuck, *Corrosion Science*, **38**, 1319 (1996).
13. L. F. Garfias-Mesias and J. M. Sykes, *Corrosion*, **54**, 40 (1998).
14. Claes-Olof A. Olsson, *Corrosion Science*, **37**, 467 (1995).
15. R. Sriman and D. Tromans, *Corrosion*, **45**, 804 (1989).
16. L. F. garfias-Mesias and J. M. Sykes, *Corrosion Congress*, paper 360 (1996).
17. M. B. Cortie and J. H. Potgieter, *Metallurgical Transactions A*, **22A**, 2173 (1991).
18. E. Alfonsson and R. Quarfort, *Acom*, **1**, p. 92 (1992).
19. Hiroshi Okamoto, *Proceeding of International Conference on Stainless Steels*, p. 360 (1992).
20. R. F. A. Jargelius-Pettersson, *Corrosion*, **54**, 162 (1998).