

2상 스테인리스강의 W첨가 및 시효처리가 내식성에 미치는 영향

박 희 상 · 박 용 수
연세대학교 금속공학과

The Effect of W Addition and Aging Treatment on the Corrosion Resistance of Duplex Stainless Steels

Hee Sang Park and Yong Soo Park

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University

Duplex stainless steels have been used in many applications for more than ten years, because of their high corrosion resistance and strength. But in the heating temperature range of 700~950°C, those steels are susceptible to precipitation of intermetallic phases which lead to the reduction in the corrosion resistance. The purpose of this study is to develop a new W-containing duplex stainless steel with an excellent corrosion resistance and to study the effect of matrix composition on precipitation of intermetallic phases and the resulting corrosion properties. We evaluated the effect of W on the corrosion resistance and investigated with respect to localized corrosion as a function of aging treatment at 850°C. A microstructural investigation was performed by optical and transmission electron microscope observation. It was found that there was a close relationship between localized corrosion and the formation of intermetallic phases. In the temperature of 850°C, where intermetallic phases form, the corrosion resistance was reduced due to the formation of secondary austenite. The adverse effect of secondary austenite was explained by the observed depletion in Cr and Mo, which lead to a local reduction in the corrosion resistance.

Keywords : duplex stainless steel, W addition, aging treatment, secondary austenite, corrosion resistance.

1. 서 론

2상 스테인리스강은 오스테나이트상과 페라이트상이 공존하는 스테인리스강으로 1930년대 이러한 스테인리스강이 처음 발견된 이후 오스테나이트/페라이트 두상이 공존에 따른 각 단상 합금의 장점을 살리면서 단점을 보완한 새로운 스테인리스강이 개발되어지고 있다.

2상 스테인리스강에서 내식성에 관여하는 합금

원소로는 Cr, Mo, N, W 등이 있는데 이들 원소 중 Cr, Mo는 내식성을 향상시켜주는 대표적인 원소로 이미 많은 연구가 행해졌다. 근래에 들어서는 질소에 대한 집중적인 연구가 이루어지고 있는데 질소 함량의 증가는 연성에 영향을 최소화하면서 기계적 성질 및 내식성을 크게 향상시켜준다고 알려져 있다.¹⁾ 이러한 원소들의 적절한 조합을 통한 내식성 향상 노력이 계속되어 최근에는 상당히 내식성이 향상된 초내식성 스테인리스강이 개발되

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

	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	N	W	Cu	Fe
S1	0.04	0.8	0.1	23.2	5.7	8.2	0.33	-	-	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
W1	0.03	0.5	0.5	22.7	4.7	7.2	0.31	1.6	-	bal
W2	0.02	0.5	0.5	22.8	3.7	6.2	0.34	3.5	-	bal
W3	0.05	1.3	1.2	25.2	4.4	6.4	0.33	1.3	1.7	bal
W4	0.03	1.0	1.8	21.0	6.8	5.2	0.26	2.5	-	bal
W5	0.03	0.8	0.8	20.1	4.3	6.7	0.31	4.8	1.2	bal
W6	0.03	0.8	0.8	22.6	3.4	7.0	0.34	5.0	1.2	bal

1) According to $PREW = Cr + 3.3 \times (Mo + 0.5W) + 30N$.

2) Sample annealed at the optimum solution treatment temperature.

+ 증류수 100ml) 용액을 사용하여 80℃에서 행하였으며 에칭 후에 아세톤과 증류수에서 초음파 세척 후 광학현미경으로 관찰하였다.

오스테나이트/페라이트 상비율 및 석출상의 상분율을 측정하기 위해 point count method을 사용하였는데 이 방법은 ASTM E562-89에 의거해서 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.

SEM/WDS(wavelength dispersive X-ray spectroscopy)을 이용하여 오스테나이트상/페라이트상 및 석출상의 조성을 분석하였다. 이 분석은 미세한 부위의 조성을 측정하는 것이기 때문에 최소한 3번 이상 측정 후 그 값의 평균을 분석 값으로 하였다. 분석에 사용된 SEM은 Akashi Beam Technology의 model D130S이며 WDS는 microspec의 model WDX 3PC를 이용하였다.

석출상 분석을 위해 TEM분석을 행하였다. 시편은 20~30 μ m로 mechanical polishing을 한 후 10% perchloric acid+90% acetic acid 용액에서 50V로 jet polishing을 하여 제작하였다. 200kv의 TEM을 이용하여 5,000~15,000배로 미세 구조를 관찰하였으며 diffraction pattern을 통하여 석출물의 구조

와 격자 상수를 결정하였으며 각 석출상의 조성을 정량 분석하였다. 사용된 TEM분석기는 EDS-EELS가 장치된 Philips CM200을 사용하였다.

2.3 부식시험

실험 합금의 소둔 및 시효 처리된 시편에 대해 내식성을 알아보기 위해 ASTM G48-92에 의거하여 6wt% FeCl₃ 용액(FeCl₃·6H₂O 100g+증류수 900ml)로 채워진 항온조에 #600 grit 수준으로 연마된 시편을 넣고 일정 온도로 유지시키면서 24hr 동안 침지시킨 후에 꺼내어 무게를 측정하였다. 이때 무게 감량이 10mg이상이거나 육안으로 공식이 발생하는 경우 그 온도를 임계공식온도(CPT: critical pitting temperature)라 한다. 본 실험에서는 용액의 온도를 25℃로부터 시작하여 공식이 발생할 때까지 5℃씩 증가시켰다.

내식성 평가를 위해 침지 시험도 행하였는데 약 15×15×4mm의 모양으로 절단된 시편을 SiC연마지로 600grit까지 연마하여 시편을 준비하였다. 이렇게 준비된 시편으로 표면적을 측정하고 초음파 세척기를 사용하여 아세톤과 증류수로 세척하고 건조시킨 후 초기무게를 측정하였다. 소둔 상태의 시편은 비등 상태의 10wt% FeCl₃(FeCl₃·6H₂O 180g+증류수 900ml)용액에서, 시효처리된 시편은 60℃ 6wt% FeCl₃ 용액(FeCl₃·6H₂O 100g+증류수 900ml)에서 시험을 행하였으며 24hr 동안 침지한 후에 꺼내어 흐르는 물에서 부식생성물을 제거하였다. 그 다음 시편을 아세톤에서 10분간 초음파 세척하였고 건조 후 0.0001g 단위까지 무게를 측정하였다. 이렇게 구해진 무게감량에 대해 mpy단위로 부식속도를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 내식성에 미치는 W의 영향

Table 2에는 실험 합금의 최적 소둔 온도 및 그 온도에서의 임계공식온도 값 뿐만 아니라 Cr/Ni 당량비, 상비율, 공식저항지수(PREW) 등을 함께 나타내었다. 최적 소둔 온도는 최상의 내식성을 얻게 되는 소둔 온도로 이 온도가 1075℃보다 낮아지

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

	Annealing temperature (°C)	Cr_{eq}/Ni_{eq} ^a	Ferrite content (%)	PREW ^b	CPT (°C)
S1	1125	1.88	33	51.9	100
S7	1125	2.09	44	50.1	92.5±2.5
S8	1075	2.50	69	49.8	82.5±2.5
W1	1125	1.98	36	50.2	90
W2	1100	1.96	42	51.0	85±5
W3	1100	2.05	43	51.8	90±5
W4	1075	2.60	76	55.3	70±5
W5	1150	1.97	38	51.5	95±5
W6	1100	1.93	36	52.4	82.5±2.5

^a $Cr_{eq} = Cr + 2.0 Si + 1.5 Mo + 0.75 W + 15V + 5.5 Al + 1.75 Nb + 1.5 Ti$, $Ni_{eq} = Ni + 0.5 Mn + 30 C + 25 M + 0.3 Cu + Co$.

^b $PREW = wt\% Cr + 3.3(wt\% Mo + 0.5wt\% W) + 30wt\% N$.

면 석출상이 생기게 되어 내식성이 급격히 떨어지게 되고 1150°C 이상으로 소둔 처리하면 페라이트 상분율이 높아지게 되어 오스테나이트/페라이트 상간의 내식성 차이가 커져서 내식성이 저하되기 때문에 소둔 온도로는 적당하지 못하다. 따라서 최적의 소둔 온도는 1075°C~1150°C 범위 내에서 결정되어진다.

공식저항지수(PRE: pitting resistance equivalent)는 균일부식보다 공식과 같은 국부부식이 문제시되는 스테인리스강에 있어 이를 정량화 시킨 값으로 본 연구에서는 현재 공식저항지수 식에 있어 아직까지 정확하게 질소의 효과가 정립되지 못한 상황이므로⁹⁾ 본 연구에서는 30을 N계수로 사용한 공식저항지수 식에 W 계수를 Mo의 1/2로 본 Hiroshi Okamoto에 의해 제안된 다음과 같은 공식저항지수(PREW) 식을 사용하였다.¹⁰⁾

$$PREW = wt\%Cr + 3.3(wt\%Mo + 1/2wt\%W) + 30wt\%N$$

그런데 이러한 공식 저항 지수 식은 단상의 스테인리스강에서는 이 값이 클수록 내식성이 우수한 경향을 보이고 있으나 2상 스테인리스강에서는

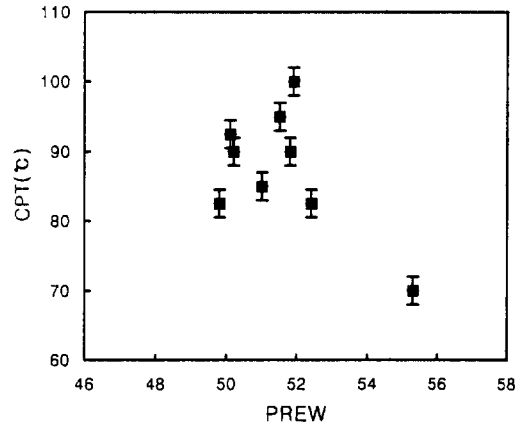


Fig. 1. Comparison between CPT's of the experimental alloys as determined by 6% FeCl₃ test and PREW of bulk composition.

항상 그러한 경향을 보이지 않는다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 W가 함유된 실험합금에 있어 PREW값 변화에 따른 내식성 평가를 임계공식온도로 나타내었는데 실험합금의 PREW값은 50이상인 초내식성 합금으로 PREW값 증가에 따라 내식성이 향상되는 경향을 전혀 보이고 있지 않았다. 즉 단상으로 이루어진 스테인리스강에서는 내식성을 평가하는 척도가 PREW값일 수 있으나 2상 스테인리스강에서는 합금의 PREW값으로 그 합금의 내식성을 평가하기 어렵다고 볼 수 있다.

Table 3은 실험 합금의 오스테나이트상 및 페라이트상의 화학 조성을 SEM-WDS에 의해 정량적으로 분석한 결과이다. Cr, Mo, W는 페라이트상 형성원소로 오스테나이트상보다 페라이트상에 더 많이 함유되는데 Mo와 W는 두 상간의 분배 정도가 커서 그 정도가 더욱 큼을 알 수 있었다. 반대로 오스테나이트상 형성 원소인 Ni는 오스테나이트상의 함량이 높은 것으로 분석되었다. 합금원소 중 N는 소둔 상태에서의 페라이트상의 포화 고용도가 0.05%이기 때문에 페라이트상의 N의 함량은 0.05%이하이며 실제로 페라이트상의 N값을 분석한 H. Vannevik의 연구 결과에서도 N의 함유 정도가 극히 낮은 것으로 보고하고 있으며,¹¹⁾ L. F. Garfias-Mesias는 페라이트상의 N 함량을 포화 고용도 값인 0.05%을 사용하여 오스테나이트상

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

	Phase	%	Cr	Mo	Ni	N ^a	W	PREW ^b
S1	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
S7	austenite	56	21.6±0.3	4.1±0.5	9.1±0.3	0.46	1.4±0.4	51.2
	ferrite	44	23.0±0.4	6.4±0.6	6.0±0.2	0.05	2.3±0.3	49.5
S8	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
W1	austenite	64	22.9±0.3	3.4±0.5	8.5±0.4	0.48	1.9±0.4	51.6
	ferrite	36	24.2±0.2	5.6±0.6	5.7±0.3	0.05	3.0±0.5	49.2
W2	austenite	58	23.6±0.2	2.9±0.5	7.8±0.2	0.56	3.6±0.3	55.9
	ferrite	42	23.7±0.2	4.1±0.3	5.3±0.5	0.05	6.2±0.3	48.9
W3	austenite	57	24.3±0.3	3.6±0.5	7.7±0.3	0.54	0.9±0.4	53.9
	ferrite	43	26.5±0.4	5.3±0.6	5.3±0.4	0.05	1.8±0.4	48.5
W4	austenite	24	20.2±0.2	5.1±0.6	7.8±0.5	0.93	1.7±0.6	67.6
	ferrite	76	21.8±0.3	7.0±0.4	5.4±0.4	0.05	2.7±0.3	50.9
W5	austenite	62	19.4±0.3	3.5±0.5	7.9±0.3	0.46	3.8±0.4	51.1
	ferrite	38	21.5±0.2	5.6±0.6	5.9±0.3	0.05	6.4±0.2	52.0
W6	austenite	64	22.1±0.4	3.2±0.7	7.3±0.2	0.50	3.9±0.5	54.2
	ferrite	36	23.4±0.2	4.2±0.5	5.1±0.5	0.05	6.2±0.5	49.0

^a Nitrogen in ferrite is taken as a saturation value ≈ 0.05%, the rest partition to the Austenite.

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

및 페라이트상의 N 값을 정하였다.¹²⁾ 따라서 본 연구에서도 페라이트상의 N 함량을 0.05%로 가정하고 합금 bulk상태의 N 함량을 측정 후 다음 식에 의해 오스테나이트상의 N 함량(N_f)을 구하였다. 여기서 N_b 는 bulk상태의 N함량이고 F_a 는 페라이트상의 상분율이다.

$$N_f = (N_b - 0.05F_a) / (1 - F_a)$$

Fig. 2는 W가 함유된 실험합금에 대해 오스테나이트상 및 페라이트상 중 내식성이 낮은 상의 PREW값에 따른 내식성 변화를 임계공식온도로 나타낸 것이다. 낮은 내식성을 갖는 상의 PREW값이 클수록 임계공식온도 값이 높아지는 경향을 보이지 않았다. L. F. Garfias-Mesias 및 H. Vannevik의 연구결과에 의하면^{11,13)} 내식성이 낮은 상의 PRE값이 클수록 그 합금의 임계공식온도가 높아진다고 하는데 이는 본 연구결과와 상당히 다른 결과이다. 이렇게 다른 결과를 얻게 된 이유로는 두 상간의 내식성 차이에서 찾을 수 있다. 내식성이 낮은 상의 PREW값이 아무리 높아도 두 상간

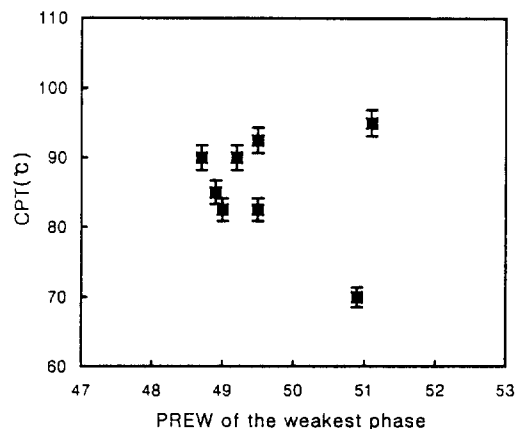


Fig. 2. Comparison between CPT's of the experimental alloys as determined by 6% FeCl₃ test and PREW of the inferior phase.

의 내식성 차이가 크게 되면 그 합금의 내식성은 좋을 수가 없다는 것이다. W4 및 W5합금에 있어 내식성이 낮은 상의 PREW값은 51 정도로 거의 비슷하지만 W4합금은 임계공식온도가 70°C이고 W5합금은 95°C로 각 합금의 내식성은 크게 차이가 난다. 그런데 두 합금에 있어 크게 차이가 나는

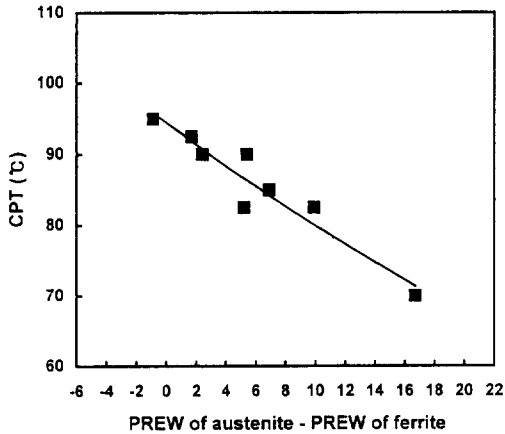


Fig. 3. Change in critical pitting temperature with the difference of PREW between austenite and ferrite phases of the experimental alloys.

점은 두상간의 내식성 차이이다. 즉 내식성이 우수한 W5합금의 두 상간 PREW차이는 거의 없는 반면 W4합금의 두 상간 PREW차이는 16정도로 매우 컸다.

따라서 본 연구에서는 오스테나이트상과 페라이트상의 PREW값 차이에 따라 그 합금의 내식성을 임계공식온도로 알아보았는데 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 본 연구의 실험 합금은 bulk상태의 PREW값을 50~52정도로 큰 차이가 없게 하였는데 이는 bulk상태의 PREW값에 따른 내식성 차이를 최소화하기 위한 의도이었다. 이러한 합금을 대상으로 두 상간 내식성 차이를 PREW값으로 파악하여 그 차이에 따라 내식성의 변화를 알아보면 두 상간 PREW값 차이가 클수록 내식성은 떨어지는 현상을 보였다. 두 상간의 PREW값 차이가 16일 때는 70°C정도의 임계공식온도를 갖었으나 PREW차이가 거의 없게 되면 임계공식온도가 95°C로 증가하였다. 본 연구의 실험 합금은 질소 함량이 높은 고질소 함유강으로 질소는 대부분이 오스테나이트상에 존재하기 때문에 오스테나이트상의 내식성이 상대적으로 높아지게 되어 오스테나이트상의 PREW값이 페라이트상의 PREW값보다 크게 된다.

Fig. 4는 실험 합금의 내식성을 비등 상태 10% FeCl₃용액에서 침지 시험에 의한 부식속도로 구한 것으로 오스테나이트와 페라이트상간의 PREW값

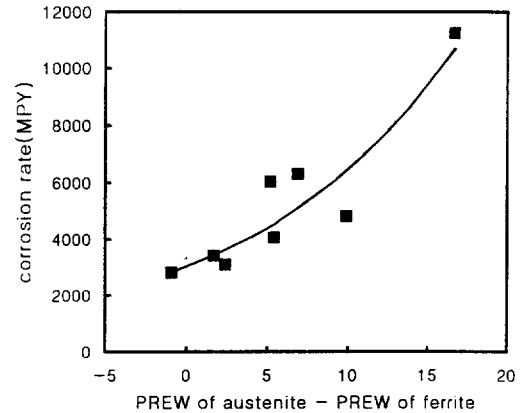


Fig. 4. Change in corrosion rate in boiling 10% FeCl₃ solution with the difference of PREW between austenite and ferrite phases of the experimental alloys.

차이에 따라 부식속도의 변화를 나타내었다. 두 상간 PREW값 차이가 적을수록 부식속도가 낮아지는데 이는 Fig. 3의 임계공식온도 시험결과와 큰 차이가 없었다.

Hiroshi Okamoto의 제안에 따르면¹⁰⁾ 공식저항지수식에 W를 첨가하여 수정 보완된 지수식인 PREW식은 W의 계수를 Mo 계수의 1/2로 보았다. 이렇게 보는 근거로는 20% NaCl 용액에서 공식전위로 구한 내식성 평가 결과와 W의 원자량이 Mo의 2배라는 점을 들었다. 그런데 본 연구에서는 이러한 Okamoto의 근거가 완벽하지는 않다고 여겨진다. 그 이유로는 Okamoto가 실험 대상으로 한 합금이 2상 스테인리스강인데 이러한 합금에서는 본 연구에서 밝혀낸 바와 같이 두 상간의 내식성 차이로 인한 내식성 저하 요인을 고려해 주지 않았다는 점이다. 따라서 본 연구에서는 W의 내식성 기여정도인 W의 계수값을 구해내기 위해 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 PREW식에서 Cr, Mo, N의 계수는 각각 1, 3.3, 30으로 하고 오스테나이트/페라이트상간 PREW값이 같을 때의 W 계수를 구하여 그 값에 따른 임계공식온도의 변화를 알아보았다. 여기서 N의 계수를 30으로 정한 것은 현재 널리 사용되고 있는 값이기도 하고 또한 2상 스테인리스강에서 두상간의 내식성 차이를 고려한 이전 연

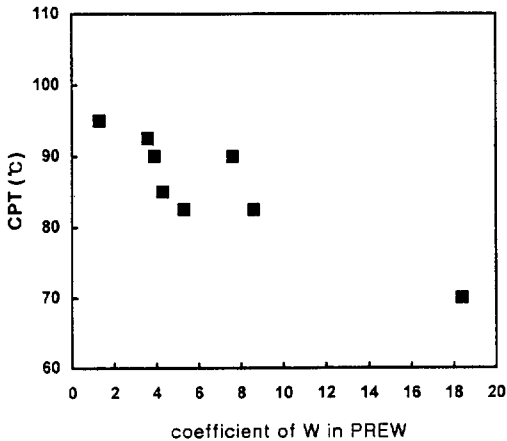


Fig. 5. Change in CPT with coefficient of W in PREW when the PREW of the austenite phase is equal to that of the ferrite of the experimental alloys.

구결과에서도 30이었기 때문이다. 이러한 평가를 통해 임계공식온도가 최상일 때의 W의 계수를 구하였는데 가장 높은 임계공식온도를 갖는 합금은 W5합금이며 이 합금의 두 상간 PREW값이 같을 때의 W 계수는 1.3정도이었다. 이 값은 본 연구에서 사용한 PREW식의 W 계수인 1.65보다 작다. 따라서 W가 공식저항성에 기여하는 정도가 현재에 알려진 정도보다 낮다고 사료되어진다.

또한 W의 내식성 기여 정도를 알 수 있는 다른 근거로는 Table 4에 나타낸 바와 같이 W가 첨가된 합금과 이전에 연구된 W가 첨가되지 않은 합금¹⁴⁾을 비교함으로써 알 수 있었다. 이들 합금은 모두 bulk상태의 PREW값이 51정도로 비슷하며 두상간의 PREW값 차이가 4이하인 합금으로써 이들 합금에 있어 합금 원소 첨가량 및 합금 원소 분배로 인한 내식성 차이를 최소화하였다. 이들 합금 중 W가 첨가된 합금인 S7, W1, W3, W5합금의 임계공식온도가 90~95°C인 반면에 W가 첨가되지 않은 합금인 S1, S4, S6합금의 임계공식온도가 비등온도인 100°C이었다. 이와 같이 내식성에 있어 차이가 생기는 것은 W 계수값이 너무 높아 W가 첨가된 합금은 실제 그 합금의 내식성보다 PREW값이 높게 계산된 것으로 생각되어진다. W 계수값을 1.65보다 낮은 1.3으로 계산한다면 W 첨가된 합금의

Table 4. Effect of W addition on the corrosion resistance of the experimental alloys

Alloys	PREW	PREW of austenite	PREW of ferrite	PREW of austenite-ferrite	CPT (°C)	
W addition alloys	S7	50.1	51.2	49.5	1.7	92.5
	W1	50.2	51.6	49.2	2.4	90
	W3	51.8	53.9	48.5	5.4	90
	W5	51.5	51.1	52.0	-0.9	95
W non-addition alloys	S1	51.9	52.7	48.1	4.6	100
	S4 ^a	50.17	51.2	50.7	0.5	100
	S6 ^b	52.4	53.0	48.2	4.8	100

^a S4 : 23.1 Cr+5.7 Mo+11.0 Ni+0.33 N+0.1 Si+0.5 Mn.¹⁴⁾

^b S6 : 22.8 Cr+5.6 Mo+8.8 Ni+0.37 N+0.2 Si+0.5 Mn.¹⁴⁾

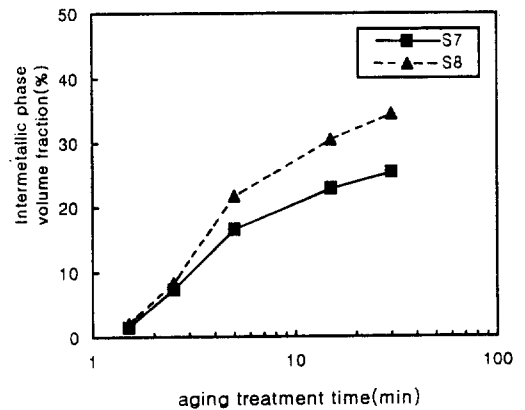


Fig. 6. Change in intermetallic phase volume fraction with aging treatment time for S7 and S8 alloys heat treated at 850 °C.

PREW값은 1~2정도 낮아져야 할 것이다.

3.2 시효 열처리에 따른 내식성 변화

실험 합금 중 S7, S8합금을 대상으로 시효특성을 알아보았다. S8합금은 S7합금을 기준으로 하여 Ni와 N을 변화시켜 페라이트 상분율을 높여주었다. 페라이트상에는 페라이트상 형성 원소이면서 석출상 구성 원소인 Cr, Mo 등이 농축되어 있는데 페라이트 상분율이 커지면 이들 원소의 농축 정도가 낮아지게 된다. 이러한 Cr, Mo 함량의 저하에

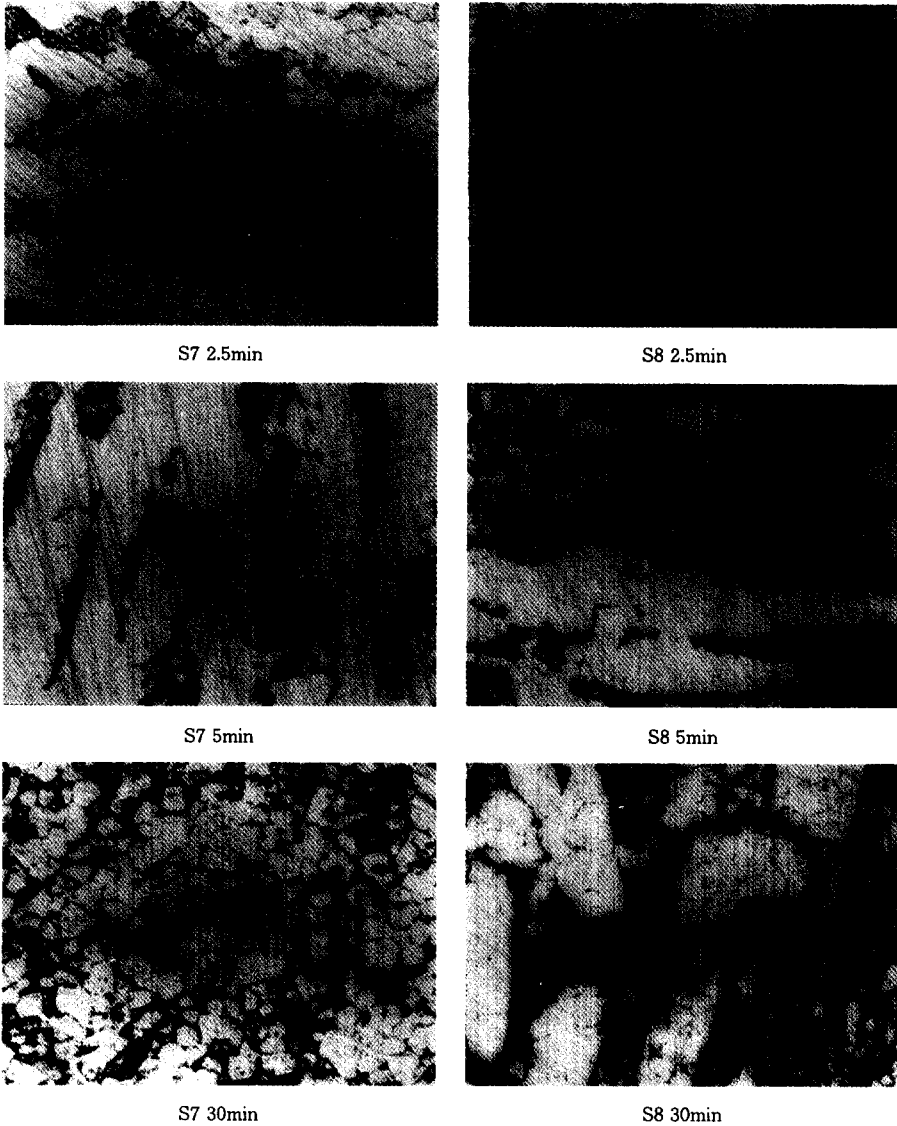


Fig. 7. Optical microstructures with different aging treatment time for S7 and S8 alloys heat-treated at 850 °C.

의해 σ , χ 등의 석출상 생성속도가 낮아짐으로써²²⁾ 시효재의 내식성 향상을 목적으로 S8합금을 설계 하였다. Table 3의 SEM-WDS 분석에 의하면 S8합금의 설계 의도대로 페라이트상에서의 Cr, Mo의 함량이 S7합금보다 낮았다.

S7, S8합금에 대해 850°C에서 시효 열처리를 행 하였는데 Fig. 6에 시효시간에 따른 석출상 부피

분율의 변화를 나타내었다. 석출상 분율은 image analyzer 및 point count법으로 측정하였다. 850°C에서는 두 합금 모두 1.5분 정도의 짧은 시간에서도 석출상이 생성되었으며 시효시간이 길어짐에 따라 석출상 분율은 증가하였다. L. Scoppio에 의 하면¹⁵⁾ 2상 스테인리스강에서 시효시간에 따른 석출상 분율의 증가는 Johnson-mehl law에 따른다고

하는데 본 연구 결과도 그러한 경향을 보이는 것으로 여겨진다. S8합금의 페라이트상 Cr, Mo 함량을 낮게 하여 석출상 생성정도를 낮추어 보려는 본 연구의 의도와는 달리 S8합금이 S7합금보다 더 많은 석출상이 생성되었다. 이는 석출상이 생성되는 상인 페라이트 상분율의 증가로 인해 비록 Cr, Mo 함량이 낮아져서 석출상 생성 속도는 약간 늦어질 수 있지만 페라이트 상분율의 증가로 인해 석출상이 생성할 수 있는 site가 더 많이 제공되었기 때문에 페라이트 상분율의 증가량 만큼 석출상 분율이 커진 것으로 판단되어진다.

Fig. 7은 850℃에서 시효 시간에 따른 S7, S8합금의 석출상 생성 정도를 보여주는 미세 조직 관찰 사진이다. 시효시간을 2.5분간 행하여도 석출상이 생성되는데 이 때에도 상경계 뿐만 아니라 페라이트상내에서도 균일하게 분포되어 있었다. 시효시간이 길어짐에 따라 석출상 분율은 점점 커져 30분 시효 시에는 페라이트상의 1/2정도가 석출상으로 변해있음을 알 수 있었다.

Fig. 8은 850℃에서 시효 시간에 따른 내식성 변화를 임계공식온도로 알아본 그림이다. 시효 열처리를 안한 소둔 상태에서부터 시효시간을 5분간 주었을 때까지는 두 합금 모두 시효시간 증가에 따라 급격히 임계공식온도가 떨어졌다. 이는 석출상이 내식성에 상당히 민감하게 작용함을 보여주는 것이며 또한 소둔 상태의 내식성이 S8합금보다 S7합금이 우수한데 시효처리를 하여도 두 합금간의 내식성 차이에 큰 변화가 없는 것으로 보아 소둔 상태의 내식성이 어느 정도 시효 처리 상태에도 영향을 준다고 볼 수 있다.

시효 처리된 시편에 대해 60℃, 6%FeCl₃용액에서 침지 시험을 행하였는데 시효시간에 따른 부식 속도 변화를 Fig. 9에 나타내었다. S8합금의 부식 속도가 S7합금보다 전반적으로 큰데 이는 Fig. 8의 임계공식온도 시험 결과와 비슷한 경향을 보인다고 볼 수 있다. 그런데 이러한 내식성 차이는 두 합금의 석출상 분율 차이로 인한 결과로 파악되어진다. 즉 시효시간에 따라 석출상 분율은 증가하고 이와 비례하여 부식속도도 높아지는데 S7과 S8합금의 비교에서도 마찬가지로 같은 시효시간에서

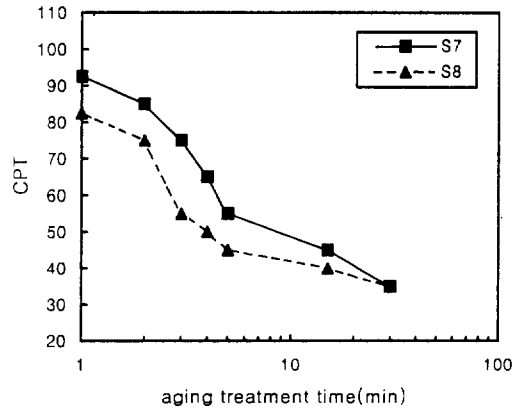


Fig. 8. Change in CPT in 6% FeCl₃ solution with aging treatment time for S7 and S8 alloys heat-treated at 850℃.

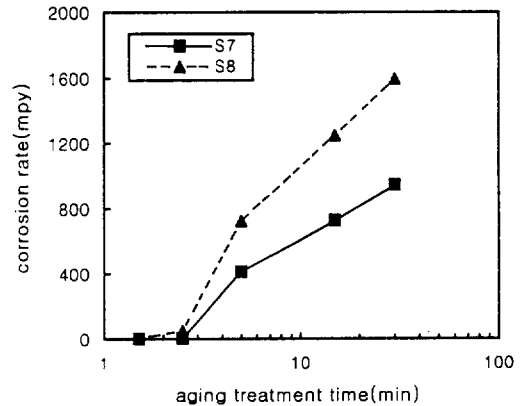
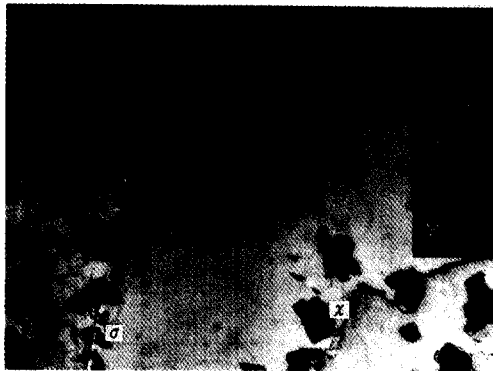


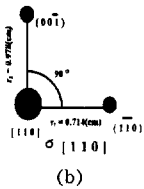
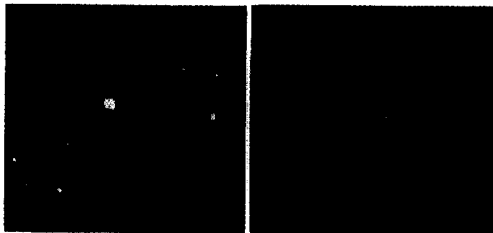
Fig. 9. Change in corrosion rate in 6% FeCl₃ solution at 60℃ with aging treatment time-related samples of S7 and S8 alloys.

석출상 분율이 큰 S8합금이 부식속도가 높은 결과를 얻었다. L. Scoppio의 연구에서는 시효온도를 달리하여 시효시간에 따라 석출상 분율 변화와 부식속도를 구하였는데¹⁵⁾ 시효시간에 따라 석출상이 증가하고 이에 따라 내식성이 저하하는 것은 본 연구 결과와 같았다.

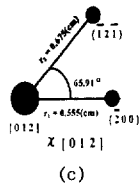
시효 처리된 S7, S8합금에서 생성된 석출상의 종류 및 조성을 파악하기 위해 TEM 분석을 행하였다. Fig. 10은 S7합금을 850℃에서 5분간 시효 열처리후 석출상 생성부위를 TEM으로 관찰한 사진이다. (a)에서는 입계 주위의 σ, χ상을 보여주는



(a)



(b)



(c)

Fig. 10. Transmission electron microscopy analysis of S7 alloy aged for 5 minutes at 850 °C, (a) TEM micrographs, (b) σ phase diffraction pattern, (c) χ phase diffraction pattern.

데 χ 상은 약 1 μ m 정도 크기로 상경계 또는 입계 주위에 주로 분포하고 일부는 입내에도 존재하였다. σ 상은 χ 상보다 크기도 작고 생성량도 적고 주로 입계 주위에 분포하였다. (b)와 (c)는 각각 σ 상 및 χ 상의 회절 패턴이다. Fig. 11은 850 °C에서 5분간 시효처리한 S8합금에 대한 TEM 분석 결과로 (a)에서는 상경계 주위에서 페라이트상이 분해되어 석출상과 제2오스테나이트상이 생성되었음을 보여주고 있고 (b)는 제2오스테나이트상의 [001] zone axis에 대한 회절 패턴이다.

이러한 석출상에 대해 TEM-EDS로 조사된 석출상의 조성율 Table 5에 나타내었다. 850 °C에서 시



(a)



(b)

Fig. 11. Transmission electron microscopy analysis of S8 alloy aged for 5 minutes at 850 °C (a) TEM micrographs, (b) secondary austenite phase diffraction pattern.

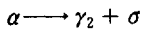
Table 5. Chemical composition of intermetallic phase heat-treated at 850 °C by TEM-EDX

Alloys	Heat treatment	Phase	Cr	Mo	Ni	W	Si	Mn	Fe
S7	850 °C, 5min	σ	28.1	12.7	2.8	2.3	0.3	0.8	bal
		χ	21.2	25.1	3.0	5.8	0.4	0.7	bal
	850 °C, 30min	χ	21.9	24.0	2.4	4.3	0.4	0.6	bal
S8	850 °C, 5min	σ	25.5	11.7	3.7	6.3	0.2	0.8	bal
		χ	18.1	26.3	2.1	14.6	0.3	0.4	bal

효처리시 석출되는 상으로는 거의 대부분이 σ , χ 상이다. 2상 스테인리스강에서 생성되는 석출상에 대한 많은 연구에서도 σ , χ 상이 주 석출상으로 관찰된다고 보고하고 있다.¹⁶⁻¹⁹⁾ 본 연구에서는 이러한 석출상이 시효시간에 따라 석출상 조성은 어떻게 변하는지를 알아보았다. S7합금을 850 °C에서 5

분과 30분 시효시킨 시편을 대상으로 석출상 조성을 조사한 결과 시효시간을 길게 하여도 석출상의 분율은 증가하나 조성에는 큰 변화가 없음을 알 수 있었다. 또한 합금 조성에 따른 석출상 조성 변화를 알아보기 위해 S7 및 S8합금을 850℃에서 5분간 시효한 시편에 대해 조사하였다. 석출상의 조성은 이들 석출상이 생성되어지는 site인 페라이트상의 조성과 관련되어진다. 석출상 구성 원소로는 Cr, Mo, W인데 S7합금의 페라이트상의 Cr, Mo 함량이 S8합금보다 높으며 W는 S7합금이 낮는데 이들 합금의 석출상 조성도 페라이트상의 Cr, Mo, W 조성에 따라 변화됨을 알 수 있었다.

2상 스테인리스강에서 페라이트상은 Cr, Mo, W의 함량이 오스테나이트상보다 높고 또한 페라이트상은 이러한 원소의 확산속도가 훨씬 빠른 BCC 구조를 갖고 있기 때문에 거의 대부분의 석출상이 페라이트상에서 생성된다. 그리고 이러한 석출상은 다음과 같이 페라이트상이 분해됨으로써 생성되어진다.²⁰⁾



이와 같이 페라이트상 분해시 석출상으로 많은 양의 Cr, Mo가 확산되어감으로 해서 석출상 주위에는 Cr, Mo의 함량이 상당히 낮아지게 되어 이러한 부위는 오스테나이트상의 변태가 이루어지는데 바로 이 상이 제2오스테나이트상이다. J. O. Nilsson의 연구결과에 의하면²¹⁾ 제2오스테나이트상은 Cr 및 Mo함량이 크게 떨어지기 때문에 석출상이 생성된 시효재에 대한 내식성 평가에 있어서는 제2오스테나이트상이 내식성 저하에 제일 크게 영향을 준다고 한다. 그러나 이러한 제2오스테나이트상이 내식성을 지배한다는 주장이 나오기 전까지만 해도 σ 상 또는 Cr_2N 과 같은 석출상 주위에 수백 nm 정도의 아주 작은 영역을 이루고 있는 Cr, Mo 결핍층이 내식성을 좌우한다고 하였다. 그런데 석출상 근방의 결핍층은 시효시간이 길어지게 되면 Cr, Mo의 확산으로 인해 결핍 정도가 완화되어 그

Table 6. Chemical composition of ferrite and secondary austenite phase heat-treated of 850℃ by TEM-EDX

Alloys	Heat treatment	Phase	Cr	Mo	Ni	W	Si	Mn	Fe
S7	850℃ 5min	ferrite	22.6	6.6	6.2	1.2	0.4	0.9	bal
		secondary austenite	18.1	3.7	8.4	1.0	0.3	0.8	bal
	850℃ 30min	ferrite	22.2	6.4	6.8	1.6	0.5	0.9	bal
		secondary austenite	17.7	3.4	7.8	1.4	0.3	0.9	bal
S8	850℃ 5min	ferrite	20.7	5.5	5.4	2.4	0.3	0.8	bal
		secondary austenite	16.4	2.7	5.9	2.0	0.2	0.8	bal

만큼 내식성에 있어서도 상승 효과가 있어야 하는데 이러한 결과를 얻지 못한 것으로 보아 석출상 주위의 Cr, Mo 결핍층보다는 제2오스테나이트상이 내식성에 더 크게 영향을 준다고 보고하고 있다.¹⁵⁾

S7, S8합금의 시효 처리시 페라이트상과 제2오스테나이트상의 조성을 분석하여 Table 6에 나타내었다. S8합금 시효재도 소둔재와 마찬가지로 페라이트상의 Cr, Mo 조성치는 S7합금보다 낮았으며 제2오스테나이트상의 Cr, Mo도 페라이트상의 조성보다 비례해서 S8합금이 낮았다. 그런데 이는 시효재의 내식성 평가에 있어 상당히 중요한 결과이다. 왜냐하면 페라이트상의 Cr, Mo 함량이 높으면 석출상의 생성속도는 빨라지게 되어^{22,23)} 짧은 시간의 시효처리로도 내식성 저하가 생겨날 수는 있으나 일단 석출상이 생성된 상태에서는 페라이트상의 Cr, Mo 함량을 높게 함으로써 시효재의 내식성을 올릴 수 있기 때문이다. 그러므로 S8합금이 S7합금보다 시효재에 있어 내식성이 떨어지는 것은 이상과 같이 제2오스테나이트상의 조성 차이와 깊은 관련이 있다고 판단되어진다. 또한 S7합금에서 시효시간 증가에 따라 제2오스테나이트상의 조성 변화를 조사하여 보았는데 이 경우 제2오스테나이트상의 조성에 있어 큰 차이가 없었다 따라서 시효시간에 따른 내식성 저하는 석출상 생성시 동시에 생겨나는 제2오스테나이트상의 생성량이 증가하기 때문인 것으로 생각되어진다.

4. 결 론

1. W가 함유된 2상 스테인리스강에서 오스테나이트상과 페라이트상중 내식성이 낮은 상의 PREW값이 높아도 두 상간 PREW값 차이가 크면 내식성은 크게 떨어지게 된다.

2. 2상 스테인리스강에서 오스테나이트 및 페라이트 두 상간 내식성 균형을 고려하여 W이 포함된 공식저항지수(PREW)식에서 W의 계수를 도출한 바로는 Mo 계수의 1/2보다 낮은 대략 1.3 정도가 적합하다고 판단되어진다.

3. 850℃로 시효 처리된 2상 스테인리스강에서 시효시간이 길어져도 석출상 조성은 변화되지 않았다. 그러나 시효시간에 따라 내식성은 저하되는데 이는 석출상 및 제2오스테나이트상의 증가에 의한 것으로 판단되어진다.

4. 시효 처리된 2상 스테인리스강에서 석출상이 일단 생성된 상태에서는 시효재의 내식성은 페라이트상의 조성에 좌우된다. 왜냐하면 석출상이 존재하는 시효재에서 가장 내식성에 취약한 상은 제2오스테나이트상인데 이 상의 조성은 페라이트상의 조성에 의존해서 변화되기 때문이다.

후 기

본 연구는 한국과학재단의 지원에 의해 수행된 연구의 일부이며 지원에 감사합니다.

References

1. R. Bandy and D. Van Rooyen, *Corrosion*, **41**(4), 228 (1985).
2. Hiroshi Okamoto, Applications of Stainless Steel '92, p. 360 (1992).
3. Y. H. Park, MS Thesis, KAIST (1996).
4. N. Bui, A. Irhzo, F. Dabosi and Y. Limouzin-maire, *Corrosion*, **39**(12), 491 (1983).
5. T. Huhtala, J. O. Nilsson, A. Wilson and P. Jonsson, Fourth International Conference Duplex Stainless Steels, paper 43 (1994).
6. J. O. Nilsson, *Material Science and Technology*, **8**, 685 (1992).
7. S. Hertzman, B. Lehtinen and E. S. Barrdahl, Application of Stainless Steels '92, p. 345 (1992).
8. J. Charles, Duplex stainless steels '91, p. 3 (1991).
9. E. Alfonsson and R. Quarfort, *Acom*, **1**, p. 92 (1992).
10. Hiroshi Okamoto, Proceeding of International Conference on Stainless Steels, p. 360 (1992)
11. H. Vannevik, J. O. Nilsson, J. Frodigh and P. Kangas, *ISIJ International*, **36**(7), 807 (1996).
12. L. F. Garfias-Mesias, J. M. Sykes and C. D. S. Tuck, *Corrosion Science*, **38**(8), 1319 (1996).
13. L. F. Garfias-Mesias and J. M. Sykes, *Corrosion*, **54**(1), 40 (1998).
14. P. S. Park, Y. S. Park, *this journal*, **28**(1), 59 (1999).
15. L. Scoppio and M. Barteri, Application of Stainless Steel '92, p. 260 (1992).
16. Carl-Johan Maderud, Jan-Olef Andersson and Matsliljas, Application of Stainless Steel '92, p. 370 (1992).
17. Emlen Jackson and LM Matthews, Proceeding of international Conference on Stainless Steels, p. 730 (1991).
18. K. Kondo, M. Ueda, K. Ogawa, H. Okamoto and M. Igarashi, *Innovation Stainless Steel*, **2**, 191 (1993).
19. Y. H. Lee, K. T. Kim, Y. D. Lee, B. W. Kim and K. Y. Kim, *Stainless Steel '96*, p. 112 (1996).
20. B. Josefsson, J. O. Nilsson and A. Wilson, Duplex stainless steels '91, p. 67 (1991).
21. J. O. Nilsson, A. Wilson, B. Josefsson, and T. Thorvaldsson, Application of Stainless Steel '92, p. 280 (1992).
22. S. Atamert and J. E. King, *Journal of materials Science Letters* **12**, 1144 (1993).
23. J. Charles, 4th international conference DSS '94, paper K1 (1994).