

Fe-Cr-Mn-N계 스테인리스강의 국부 부식 특성에 미치는 미세 조직의 영향

김 재 영 · 김 영 식* · 박 용 수
연세대학교 금속공학과, *안동대학교 재료공학부

Effect of Microstructure on the Localized Corrosion of Fe-Cr-Mn-N Stainless Steels

Jae Young Kim, Young Sik Kim* and Yong Soo Park

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University

*Department of Materials Science and Engineering, Andong National University

This paper dealt with the effect of microstructure on the localized corrosion of Fe-Cr-Mn-N stainless steels. The experimental alloys were made by vacuum induction melting and then hot rolled. The alloys were designed by controlling Cr_{eq}/Ni_{eq} ratio. Two alloys had austenitic phase and one alloy showed (austenite+ferrite) duplex phase. High nitrogen addition in austenitic alloys stabilized the austenitic structure and then suppressed the formations of ferrite and α' martensite, but martensite was formed in the case of large Cr_{eq}/Ni_{eq} ratio and low nitrogen addition. Pitting initiation site was grain boundary in austenitic alloys and was ferrite/austenite phase boundary in duplex alloy in the HCl solution. In sulfuric acids, austenitic alloys showed uniform corrosion, but ferrite phase was preferentially corroded in duplex alloy. The preferential dissolution seems to be related with the distribution of alloying elements between ferrite and austenite. Intergranular corrosion test showed that corrosion rate by immersion Huey test had a linear relation with degree of sensitization by EPR test.

Keywords : Fe-Cr-Mn-N alloy, austenitic and duplex stainless steels, pitting, preferential dissolution of ferrite, intergranular corrosion, EPR test.

1. 서 론

스테인리스강의 합금 원소 중에서 Ni을 같은 오스테나이트 안정화 원소인 Mn으로 완전히 대체하는 경우에는 Schaeffler도에서 예측되는 바와는 달리 오스테나이트 조직을 안정화시키지 못하는 것으로 알려져 있다. Klueh의 연구 결과에 따르면,¹⁾

Mn이 다량 첨가된 합금계에서는 Ni당량식 [$Ni_{eq} = Ni + 30C + 25N + 0.5Mn$]에서처럼 Mn이 Ni의 오스테나이트 형성능의 0.5배 밖에 기여를 하지 못한다. 그리고 Fe-Cr-Mn계 스테인리스강은 고온 강도와 방사능에 노출되었을 때 기계적 성질은 안정적이지만 Ni에 비해서 Mn은 내식성 향상에 도움을 주지 못한다. Miyahara 등의 연구 결과에 따르

면,²⁾ Fe-12%Cr-Mn계 스테인리스강에서 5-30% Mn 함량의 변화에서도 큰 내식성의 차이가 나타나지 않았다. Janik-Czachor³⁾는 Fe-18Cr-5Ni-Mn-0.35N계 합금의 내식성을 Mn의 첨가에 따라서 공식 저항성이 감소하고 있다고 보고하고 있으며, Lunarska⁴⁾는 Fe-18Cr-5Ni강에서 5.7-15%Mn의 첨가는 공식 저항성과 부동태화 특성을 저하시키는 것으로 보고하였다.

Fe-Cr-Mn계 스테인리스강에서는 질소를 Mn과 함께 첨가하여 오스테나이트 조직을 안정화시키는 동시에 내식성을 향상시킬 수 있다. 질소는 공식에 대한 저항성의 지표인 공식 저항 지수에 나타나 있듯이,⁵⁻⁶⁾ 매우 강력한 내식성 향상 원소이며, 고온 강도 향상 및 시그마상의 형성 억제 효과를 가지는 것으로 알려져 있다.⁷⁻⁸⁾ 그런데 Fourie⁹⁾는 Fe-17%Cr-15%Mn강에서 0.01-0.38%N 첨가에 대한 연구에서 질소는 합금의 부동태화에 큰 영향을 미치지 못하고, 부식 속도에서도 비슷한 경향을 보이는 것으로 보고하고 있으며, 공식 저항성에 있어서 질소는 0.01-0.12%함량에서 내공식성 향상을 보였지만, 그 이상의 첨가량에서의 내공식성 향상은 크지 않은 것으로 보고하고 있어 질소의 효과가 합금계에 따라서 다르게 나타나고 있음을 알 수 있다. 또한 일반적으로 스테인리스강에서 Cr과 질소의 함량은 내식성 유지에 가장 큰 역할을 하고 있다. 내식성을 크게 향상시킬 수 있는 Cr과 질소의 함량을 조절함으로써 (오스테나이트+페라이트) 2상계 스테인리스강을 제조할 수 있으며, Fe-Cr-Ni계 스테인리스강의 경우는 매우 다양한 2상 스테인리스강이 개발되어 있다.¹⁰⁾ 그러나 2상 조직을 갖는 Fe-Cr-Mn계 합금에 대한 부식 특성 연구가 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 Cr과 질소 그리고 Mn함량을 조절시킨 2종의 오스테나이트 Fe-Cr-Mn-N계 스테인리스강과 1종의 (오스테나이트+페라이트) 2상의 Fe-Cr-Mn-N계 스테인리스강을 제조하여, 미세 조직 특성에 대한 평가와 이러한 조직 변화가 공식, 선택 부식 및 임계 부식 민감도에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

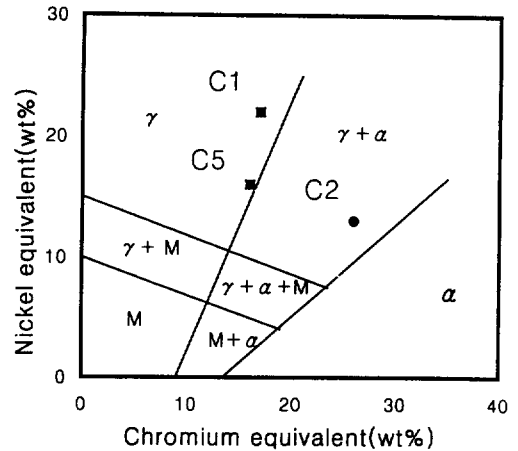


Fig. 1. Phase stability of the experimental alloys by a Schaeffler diagram.

2. 실험방법

2.1 실험 합금의 제조

시편은 순수한 상업용 품질을 갖는 전해철(99.9%), Cr(99.9%), Mn(99.8%), Fe-63%Cr-7%N 등을 사용하여 용량이 80kW인 진공 고주파 유도로를 이용하여 진공 분위기에서 마그네시아 도가니를 사용해 용해한 후, 금형에 용탕을 주입하여 15kg 중량의 잉코트(Ingot)를 제조하였다. 제조된 잉코트를 Ar 가스 분위기에서 2시간 동안 1270℃로 soaking한 후, 최종 두께 5mm까지 열간 압연을 행하였다. Table 1은 실험 합금의 화학 조성을 보여 주고 있다. 적정 크기로 열간 압연 판재를 절단하여 소둔 열처리와 시효 열처리를 행하여 실험에 필요한 시편을 제작하였다.

2.2 조직 분석 시험

광학현미경을 이용한 조직 관찰은 상온의 (10g

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

Alloys	Cr	Mn	V	Si	C	N	P	S	Fe	Cr _{eq} /Ni _{eq}
C1	14.9	22.7	0.22	0.49	0.06	0.35	0.006	0.014	bal.	0.77
C2	23.5	13.8	0.23	0.63	0.07	0.35	0.006	0.014	bal.	1.45
C5	15.2	13.5	0.22	0.51	0.07	0.27	0.006	0.014	bal.	1.10

oxalic acid+100mL H₂O) 용액에서 에칭한 뒤 관찰하고 촬영하였다. 한편 X선 회절 분석용 시편은 SiC 연마지 #2000까지 연마하고 세척하였다. 가속전압 25kV, 주사속도 1°/min로 30~110° 범위에 대하여 회절 분석을 행하였다.

2.3 부식 시험

합금의 부식 특성을 살펴보기 위하여 양극 분극 시험을 행하였다. 양극 분극 시험 시편은 SiC 연마지 #600까지 연마한 후, 용액 중에 노출되는 면적이 0.5cm²가 되도록 준비하였다. 탈기한 30°C의 0.1 N NaCl용액을 사용하여 시편을 포텐시오스타트(Potentiostat, EG&G Model 263A)에 연결한 뒤, 1mV/sec의 주사 속도로 분극하였다.

합금의 입계 예민화 정도를 평가할 수 있는 EPR (Electrochemical Potentiokinetic Reactivation) 시험의 시편은 양극 분극 시험용 시편과 동일하게 준비하였으나, 시험 후의 시편 표면을 관찰하기 위하여 SiC 연마지 #2000까지 연마하였다. 준비한 시편을 탈기한 30°C의 (1% H₂SO₄+0.01 N Thioacetamide)의 혼합 용액에서 -700mV(SCE)로 10분간 음극 분극한 뒤 10분간 개방 회로 상태로 유지하였다. 그 뒤, 주사 속도 1.67mV/sec로 +300mV(SCE)까지 양극 방향으로 주사한 후 다시 반대로 부식 전위까지 재활성화시켜 그때 나타난 재활성화 전류 피크 (I_r)와 양극 전류 피크 (I_a)의 전류밀도비 (I_r/I_a)를 구하여 예민화 정도(DOS, Degree of Sensitization)를 평가하였다. 시험 후, 시편을 아세톤으로 초음파 세척하고 광학현미경 관찰을 행하여 Huey 시험 결과와 비교하였다.

EPR 시험과 마찬가지로 입계 예민화 정도를 평가할 수 있는 Huey 시험은 시편을 25×50mm의 크기로 절단한 뒤, SiC 연마지 #600까지 연마하고 표면적과 초기 무게를 측정하였다. 비등 상태의 65% HNO₃ 용액에서 24시간 동안 침지하여 무게 감량을 구하고 부식 속도를 mmpy 단위로 계산하였으며, 실험 후 표면을 광학현미경으로 관찰하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 Fe-Cr-Mn-N계 합금의 미세 조직 특성

구조 재료로 사용하기 위해서는 높은 상 안정성이 요구되는데 이는 합금의 특성(예를 들면, 인장 강도, 크립 강도, 내식성, 연신율 등)을 유지하는데 가장 중요한 요건 중의 하나이다. 그러나 고 Mn 스테인리스강의 상 안정성에 대해서는 많이 알려져 있지 않으나, 최근에 들어서 Fe-Cr-Mn-N계 합금에 대한 상안정성 연구가 활발히 진행되고 있다.^{21,22)} 한편 스테인리스강의 미세 조직을 예측하는데 널리 사용되는 도표가 Schaeffler도표이다. 그런데 이 도표도 Fe-Cr-Ni계에 적용되는 그림과 Fe-Cr-Mn계에 적용되는 그림이 다른 것으로 보고되어 있으며, 또한 적용한 합금계에 따라서 서로 다소간 차이가 있는 것으로 나타나고 있다.^{11,12)} Fig. 1은 아래의 당량식을 이용하여 Schaeffler도표에 실험 합금의 분석 조성을 적용한 것이다.

$$Cr_{eq} = \%Cr + 2\%Si + 1.5\%Mo + 5\%V + 5.5\%Al + 1.75\%N + 1.5\%Ti + 0.75\%W \quad (1)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + \%Co + 0.5\%Mn + 0.3\%Cu + 25\%N + 30\%C \quad (2)$$

그림에서 알 수 있는 바와 같이, 합금 C1과 합금 C5는 오스테나이트 단상의 합금으로, 합금 C2는 (오스테나이트+페라이트) 2상의 합금으로 예측되고 있다. Fig. 2는 이들 합금에 대한 광학 현미경 조직 사진이다. 소둔 조건은 1,100°C에서 30분간 열처리한 다음 수냉하였다. 합금 C1과 합금 C5는 불규칙한 결정립 크기를 보여 주고 있으며 쌍정이 관찰되고 있다. Fig. 1에서 예측된 결과를 보면, 합금 C5의 조직 안정성은 경계에 위치하고 있었으나 광학 현미경 조직 상으로는 다른 조직의 생성을 확인할 수 없었다. 한편 합금 C2는 2상의 조직을 보여주고 있다. 각 상의 조성을 확인하기 위하여 EDS분석을 행한 결과, 밝은 부위의 Cr은 22.5%, Mn은 15.2%로 분석되었으며, 어두운 부위의 Cr은 26.7%, Mn은 14.5%로 분석되었다. 이

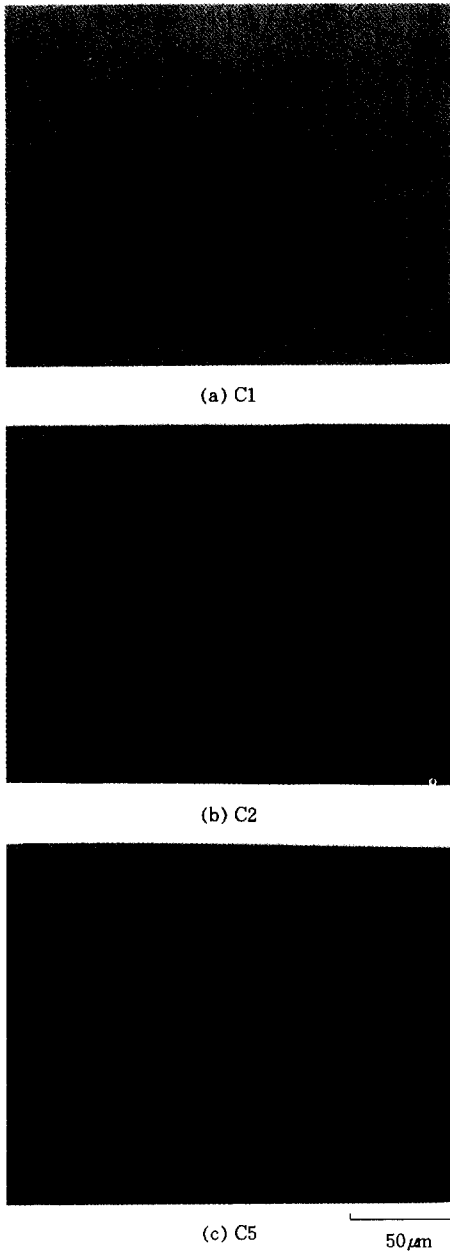


Fig. 2. Optical micrographs of austenitic (C1 & C5) and duplex (C2) Fe-Cr-Mn-N stainless steels annealed at 1,100 °C for 30min.

러한 성분 분석 결과로부터 밝은 부위에는 오스테나이트 안정화 원소인 Mn이 더 많이 분포되어 있고 어두운 부위에는 페라이트 안정화 원소인 Cr이

더 많이 분포되어 있어 전자는 오스테나이트 상이며 후자는 페라이트상임을 알 수 있다. 이러한 미세 조직의 식별을 더 명확히 하기 위하여 X-선 회절 분석을 행하였다. Fig. 3은 그 결과로서, 소둔 열처리를 1,050, 1,100, 1,150 °C에서 각각 30분간씩 행한 시편에 대하여 측정된 것이다. 합금 C1은 오스테나이트 피크만이 검출되고 있으며, 합금 C2는 오스테나이트와 페라이트 피크가 함께 검출되고 있어 앞의 광학 현미경 조직 사진과 EDS분석 결과와 연관하여 볼 때 밝은 부위는 오스테나이트 상이며 어두운 부위는 페라이트상임을 확인하였다. 합금 C2의 페라이트 함량을 광학 현미경 사진으로부터 점분석을 행한 결과, 1,050, 1,100, 1,150 °C 각각의 소둔 온도에서 41, 50, 56%로 점차 증가하고 있다. 이러한 경향은 페라이트 조직이 고온에서 안정한 조직이기 때문에 소둔 온도의 상승에 따라 페라이트 함량이 다소 증가하는 것으로 판단된다. 한편 합금 C5의 경우는 오스테나이트 상이 주된 조직이나 ϵ 마르텐사이트 피크가 검출되고 있다. 이는 Fig. 2의 광학 현미경 조직에서는 확인할 수 없었던 결과이다. 그러나 이러한 결과는 질소가 첨가되지 않은 Fe-12Cr-xMn계 합금에 대한 결과¹³⁾에서도 보고되어 있듯이, 합금 중의 Mn함량이 증가할수록 오스테나이트 상이 증가하나, α' 마르텐사이트는 급격히 감소하는 대신 ϵ 마르텐사이트는 Mn함량이 20%일 때 최대값을 보인 뒤 감소하며, Miyahara 등²⁾의 연구 결과에서도 마르텐사이트의 생성을 보고하고 있다. 즉, 합금 C1과 C5에서는 질소가 다량 첨가되므로써 오스테나이트 조직을 안정화시키고 페라이트와 α' 마르텐사이트의 형성을 억제하였으나 질소 함량이 다소 낮아서 Cr/Ni 당량비가 높은 합금 C5에서는 미량의 ϵ 마르텐사이트가 생성된 것으로 판단된다.

3.2 국부 부식 특성에 미치는 미세 조직의 영향

스테인리스강의 국부 부식 저항성은 표면에 형성되는 부동태 피막의 특성에 크게 의존하며, 이를 합금 원소 첨가량에 따라서 제안된 공식 저항 지수(Pitting Resistance Equivalent, PRE)의 크기를 보면 부식 저항성을 예측할 수 있다.⁵⁻⁶⁾ 대부분의

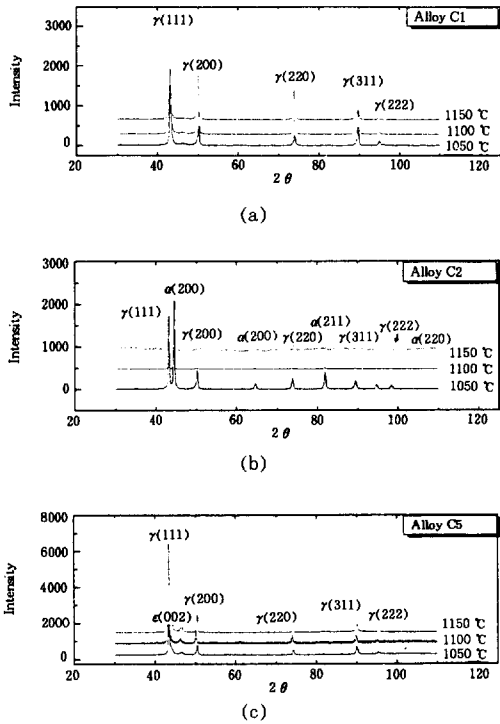


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the experimental alloys with annealing temperature : (a) Alloy C1, (b) Alloy C2, (c) Alloy C5.

지수들은 Fe-Cr-Ni계 합금에 대하여 제안된 것으로서, 본 합금과 같은 Fe-Cr-Mn계 합금에 곧바로 적용될 수 있는 식은 없다. 그러나 많은 제안식들 중에서 다음과 같이 Mn의 효과를 고려한 식⁶⁾을 적용하여 본 합금계의 공식 저항성을 예측할 수 있다.

$$P.R.E = \%Cr + 3.3\%Mo + 30\%N + 0.5\%Ni - 0.5\%Mn - 30\%C \quad (3)$$

위 식에 의거하여 공식 저항 지수를 구하면, 합금 C1은 12.3, 합금 C2는 25.0, 합금 C5는 14.4의 값을 가지며, 비교 합금으로 사용한 STS 304 합금은 20.0의 값을 보이고 있다. Fig. 4는 30°C의 탈기된 0.01 M HCl 용액(a)과 1% H₂SO₄(b) 용액 중에서 구한 양극 분극 곡선이다. 계산된 공식 저항 지수를 보면, C2 > STS 304 > C5 > C1의 순서대

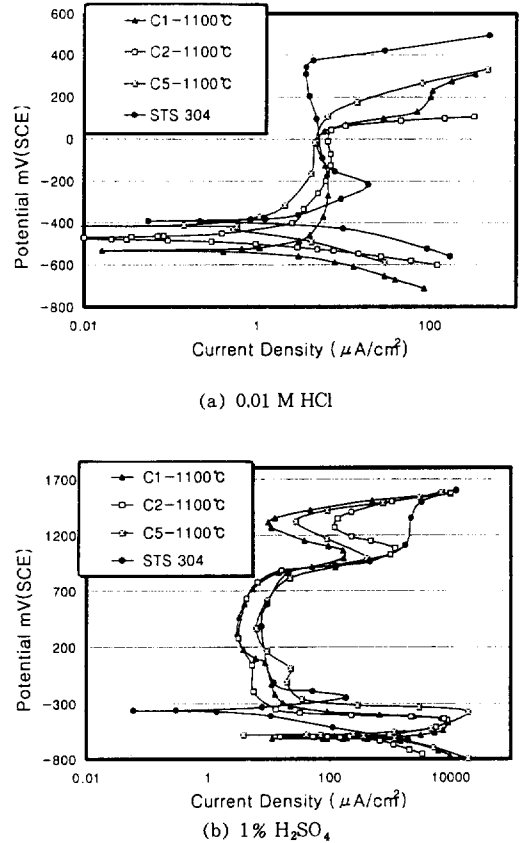
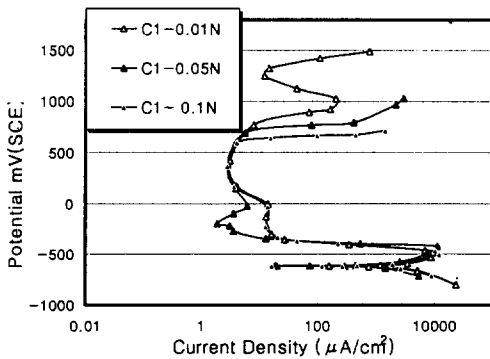


Fig. 4. Anodic polarization curves of the experimental alloys in deaerated. (a) 0.01 M HCl and (b) 1% H₂SO₄ at 30°C.

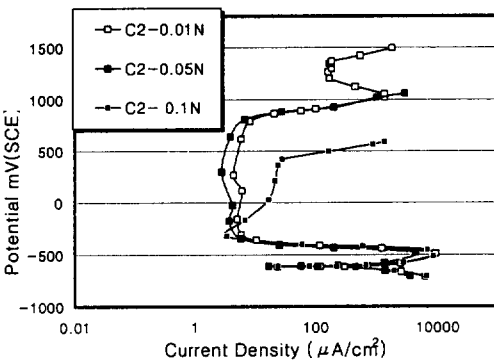
로 공식 저항성이 저하할 것으로 예측할 수 있으나 Fig. 4(a)에 나타난 바와 같이 STS 304의 공식 전위가 가장 높고 C5 > C1 = C2의 순서로 나타나고 있다. 이러한 현상에 대한 원인으로서는 크게 2가지를 생각할 수 있는데, 첫 번째는 위 식이 Fe-Cr-Mn계 합금에 곧바로 적용될 수 없다는 점과 둘째는 합금 C2의 공식 저항성 저하가 크게 나타났는데 이는 미세 조직과 밀접한 관련이 있는 것으로 생각된다. 즉, 앞의 EDS결과에서 나타났듯이, 오스테나이트 상은 22.5%Cr-15.2%Mn, 페라이트 상은 26.7%Cr-14.5%Mn의 조성을 보이고 있다. 한편 합금 중에 첨가된 질소는 페라이트 상에는 거의 고용이 되지 않기 때문에(최대 0.05%N), 나머지 대부분의 질소는 오스테나이트 상에 고용되었을 것이

다.¹⁴⁾ 그러므로 합금 C2의 페라이트상의 공식 저항 지수는 19.9, 오스테나이트 상은 33.4의 값으로 계산되며, 이와 같이 두 상 간의 내식성 차이가 매우 크기 때문에 부식 저항성이 약한 페라이트상의 부식을 오스테나이트상과의 갈바닉 부식 효과로 더욱 가속시킨 점도 또 다른 원인 중의 하나라고 생각된다(물론 Mn함량이 매우 높은 Fe-Cr-Mn계 합금의 공식 저항성을 예측할 수 있는 새로운 공식 저항 지수에 대해서는 계속된 연구가 필요하다).

이러한 미세 조직의 영향은 Fig. 5의 결과를 보면 더욱 명확해진다. Fig. 5는 탈기된 30°C의 1% H₂SO₄ 용액에 NaCl의 농도를 증가시키면서 발생하는 공식 현상을 오스테나이트 단상의 합금 C1과



(a) Alloy C1



(b) Alloy C2

Fig. 5. Effect of chloride concentration on the anodic polarization curves of austenitic(C1) and duplex(C2) Fe-Cr-Mn-N alloys annealed at 1,100°C (Solution : deaerated 1% H₂SO₄ + xN NaCl at 30°C).

(오스테나이트+페라이트) 2상의 합금 C2에 대해서 구한 결과이다. 황산 용액에 0.01 N NaCl을 혼합한 용액에서 구한 분극 곡선은 Fig. 4(b)의 결과와 유사하게 고전위에서 2차 부동태가 나타나지만 NaCl의 농도를 0.05 N NaCl로 증가시키면서는 2차 부동태가 사라진 점은 두 합금이 거의 동일하다. 그런데 NaCl의 농도를 0.1 N로 크게 증가시키자 오스테나이트 단상의 합금 C1의 공식 전위는 다소 약간 낮아진데 비하여 2상의 합금 C2의 공식 전위는 매우 크게 낮아지고 있어 공식 민감도가 더 크다는 것을 알 수 있다. 이러한 거동이 미세 조직과 관련이 있다는 증거는 Fig. 6(a)와 (b)에서도 나타난다. Fig. 6(a)와 (b)는 Fig. 5의 공식 민감도 실험을 행한 뒤의 시편을 관찰한 사진이다. (a)는 합금 C1의 공식 발생처를 보여주고 있는데 결정입계에서 피트가 성장하고 있음을 알 수 있다. 그러나 (b)는 2상의 합금 C2의 시험 후 표면으로서, 페라이트/오스테나이트 상경계에서 피트가 발생하고 있음을 알 수 있다.

한편 Fig. 4(b)는 탈기된 30°C의 1% H₂SO₄ 용액 중에서 구한 양극 분극 곡선이며, Fig. 6(c)와 (d)는 분극 시험 후의 합금 C1과 합금 C2의 시험 표면을 관찰한 사진이다. 분극 거동을 살펴보면, STS 304합금의 부식 전위가 가장 높고 임계 전류 밀도가 가장 작은데 이것은 합금 중에 첨가된 Ni 원소의 영향으로 판단된다. 그러나 부동태 전류 밀도는 다른 합금과 유사하거나 약간 크게 나타났다. 그리고 Fe-Cr-Mn-N계 합금의 분극 거동은 세 합금이 거의 유사하며 특징적인 점은 고전위에서 2차 부동태가 나타난다는 것이다. 이 현상은 합금 중에 다량 첨가된 Mn의 효과로서 Mn산화물이 생성되기 때문^{13,15)}에 나타난 것으로 판단된다. 또한 분극 후의 부식된 시편 표면을 보면(Fig. 6(c)와 (d)) 미세 조직의 효과를 더욱 더 잘 알 수 있다. 즉, (c)는 오스테나이트 단상의 합금 C1의 표면으로서 결정립의 결정 방향에 따라서 부식 정도가 약간씩 다르게 나타났으며 동일 결정립내에서는 균일하게 부식되어 결정립계를 확인할 수 있을 정도이다. 그러나 (d)는 2상의 합금인 C2의 표면으로서 페라이트상만 우선적으로 용해되고 오스테나

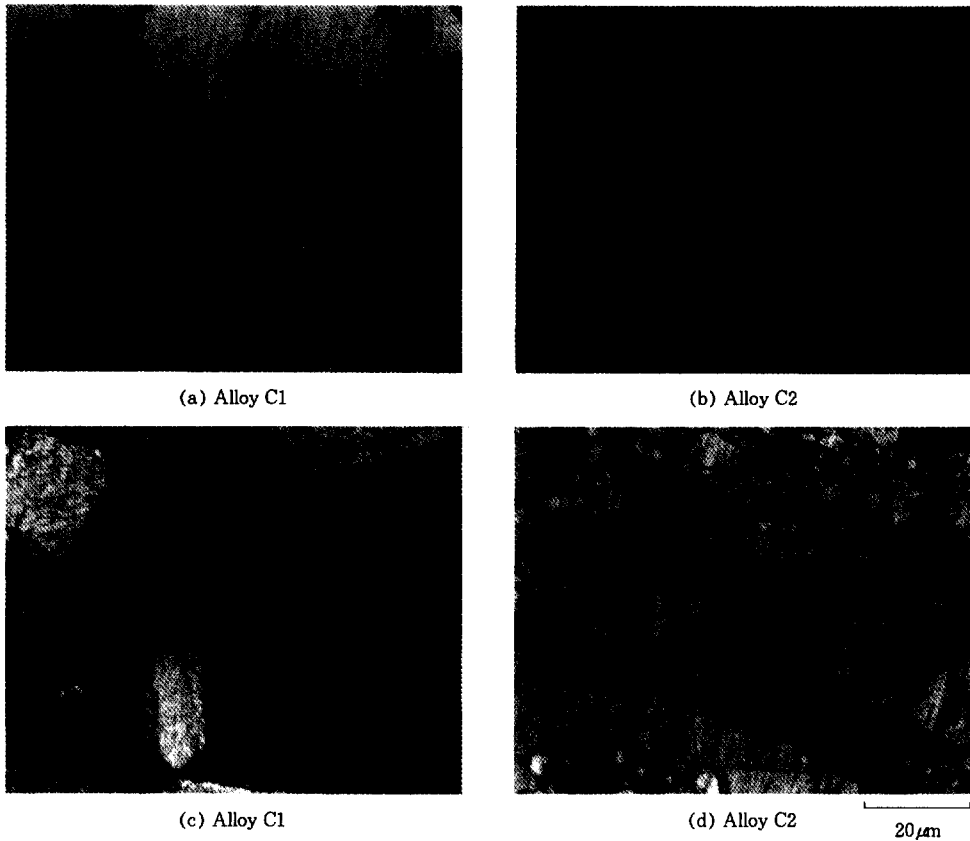


Fig. 6. Optical micrographs on corroded surface after testing in Fig. 5(a & b) and Fig. 4b(C & d) : (a) & (c)-Austenitic alloy C1, (b) & (d) Duplex alloy C2.

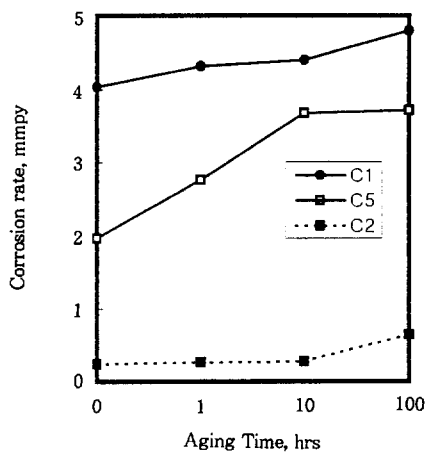


Fig. 7. Corrosion rate in boiling 65% HNO₃ for 24hrs of austenitic(C1 C5) and duplex(C2) Fe-Cr-Mn-N alloys.

이트 상은 거의 부식되지 않았음을 알 수 있다. 이러한 거동으로부터도 Fe-Cr-Mn-N계 스테인리스강의 부식 특성에 미세 조직의 영향이 매우 크다는 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 실험 합금의 입계 부식 민감도를 평가하기 위하여 비등 상태의 65% HNO₃ 용액 중에서 24시간동안 침지하여 얻은 부식 속도이다. 시험 시편은 1,100℃ 소둔재와 650℃에서 1시간, 10시간, 100시간 동안 시효한 4종류를 사용했다. 비등 질산에서의 부식 저항성은 2상계 합금 C2가 오스테나이트계 합금 C1, C5보다 월등하게 높았고, C1보다 C5가 질산에서의 부식 저항성이 더 높았다. 세 합금 모두 시효 시간이 길어질수록 부식 속도가 증가하고 있으며, 이는 오스테나이트 합금의 경우는 탄화물 또는 질화물의 형성과 밀접한 관련이

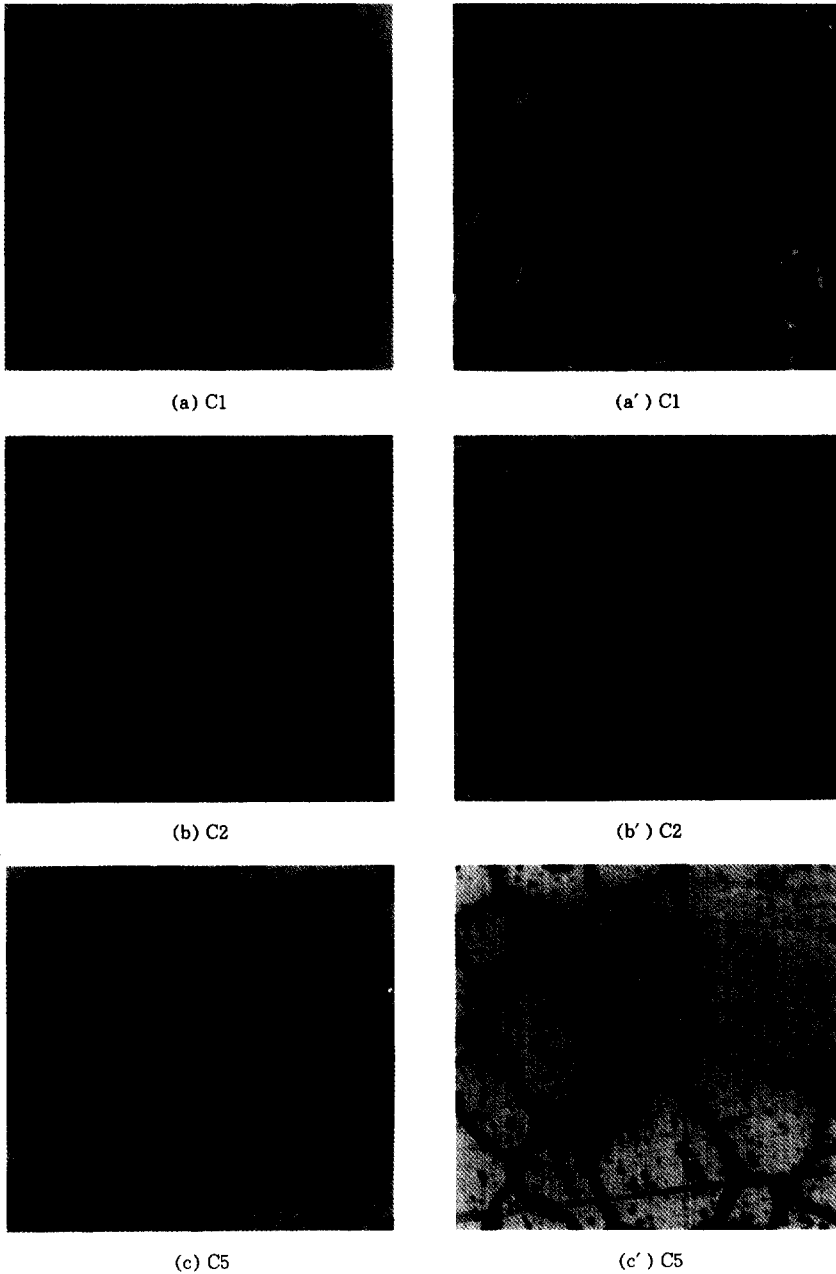


Fig. 8. Optical micrographs on corroded surface after Huey test of austenitic(C1 & C5) and duplex(C2) alloys(a & b & c : 10 hrs, a' & b' & c' : 100 hrs aged at 650 °C).

있으며 2상계 합금은 페라이트상의 시그마+오스테나이트 II 상으로의 분해 현상과 관련이 있는 것으로 판단된다.¹⁶⁾ 비등 질산 중에서의 침지 시험 후 시편 표면을 촬영한 것이 Fig. 8이다. 그림에서

알 수 있듯이, 오스테나이트 단상 합금인 C1과 C5는 결정립계가 우선적으로 부식되어 있고 심한 경우는 결정립이 떨어져 나간 모양도 보이고 있다. 그러나 2상계 합금인 C2의 경우는 결정립계보다는

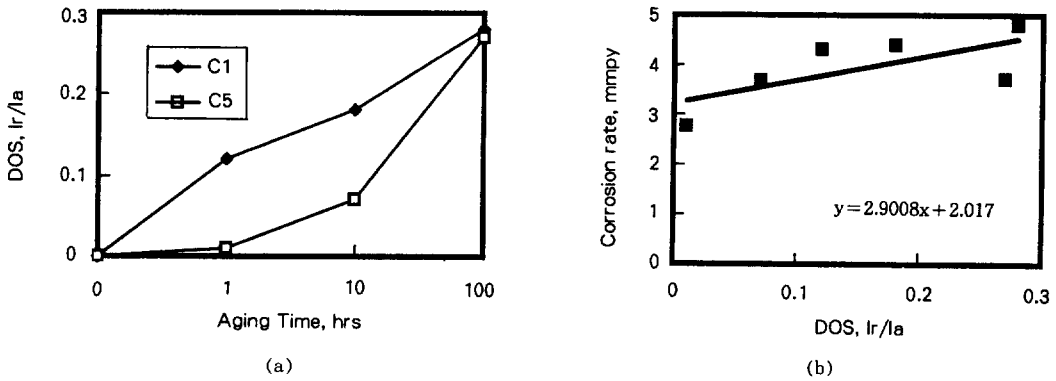


Fig. 9. Relation between Dos by EPR test and corrosion rate by Huey test ; (a) DOS with aging time, (b) linear relation between two testing methods.

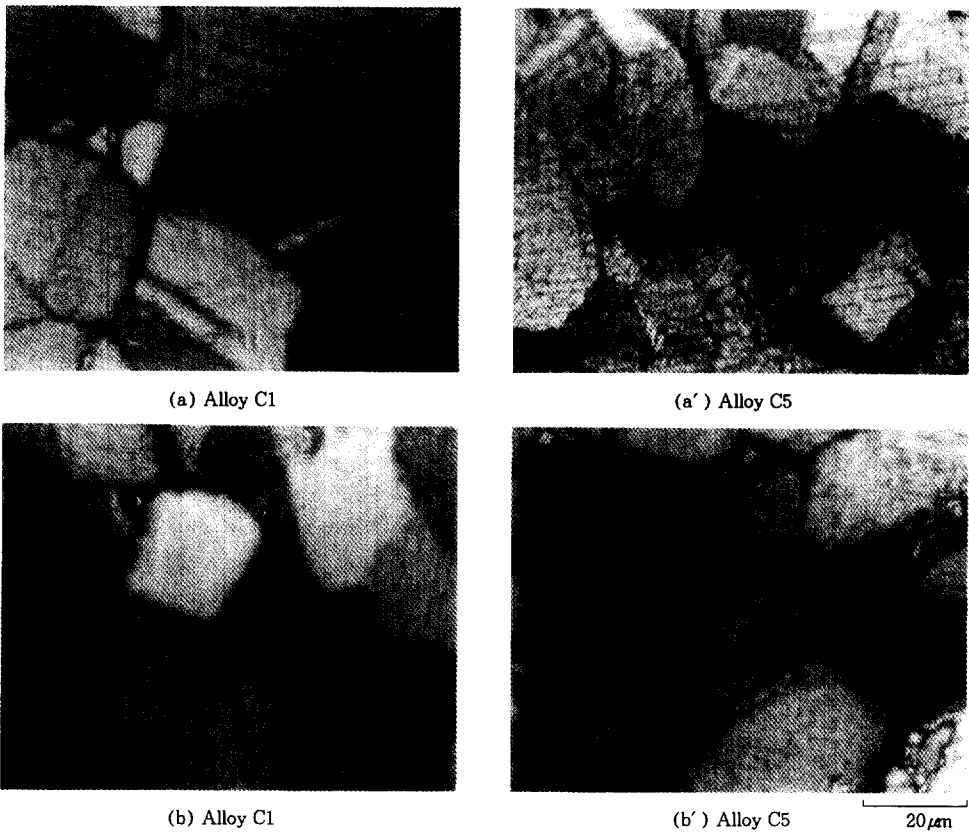


Fig. 10. Optical micrographs on corroded surface after EPR testing : (a) & (a')-10 hrs aged, (b) & (b')-100 hrs aged at 650°C.

페라이트 상을 우선적으로 부식시키고 있어 질산 용액 중에서 평가한 부식 속도를 입계 부식 속도로 판단할 수 없었다. 따라서 전기화학적 방법을

통한 입계 부식 민감도 측정을 오스테나이트 단상의 합금 C1과 C5에 대해서만 수행하였다.

EPR(Electrochemical Potentiokinetic Reactiva-

tion) 시험법은 빠른 시간에 비파괴적으로 예민화 정도를 전기 화학적인 방법으로 정량화 시켜주는 시험법이다. 하지만 지금까지 제안된 EPR 시험법은 상용 Fe-Cr-Ni계 오스테나이트계 스테인리스강의 예민화 정도를 평가하는 조건으로 확립되어 있다. 기존의 합금에 대한 EPR 시험 조건으로는 0.5 M $H_2SO_4 + 0.01$ N KSCN의 용액이 사용되고 있다.¹⁷⁾ 또한 최근에 Alloy 600의 입계 부식 민감도를 EPR 법으로 측정하기 위한 조건이 제안되어 있다.¹⁸⁾ KSCN은 activator 또는 depassivator 시약으로서 예민화 정도를 평가하기 위해 사용되어 왔다.¹⁹⁾ 하지만 Fig. 7에 나타난 바와 같이, 내식성이 부족한 오스테나이트계 합금에선 이러한 시약이 매우 가혹한 부식 매체로 작용하여 지금까지 예민화 정도를 정량화하는데 큰 어려움이 있었다. 그래서 본 합금계에 새로이 확립된 EPR 조건으로 1% $H_2SO_4 + 0.01$ N CH_3CSNH_2 을 도입하게 되었다.²⁰⁾

시험 후 I_a (anodic current density)와 I_r (re-activation current density)의 비를 비교하여 예민화의 정도인 DOS(Degree of Sensitization)값을 구하였다. Fig. 9(a)는 합금 C1 및 합금 C5의 시효 시간에 따른 DOS값을 보여주고 있다. 시효가 진행됨에 따라서 DOS값도 상승하고 있는 경향을 보이고 있으며, 합금 C1의 값이 합금 C5의 값보다 크게 나타나고 있는 점은 Fig. 7의 결과와 유사하다. 한편 Fig. 9(b)는 비등 질산에서 구한 부식 속도와 EPR 시험으로 구한 DOS값의 연관성을 확인하기 위하여 작성한 도표이다. 데이터가 어느 정도 분산되어 있으나, 두 시험법간의 선형성을 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 10에 나타난 EPR 시험 후의 표면 상태를 보면 결정립계가 우선적으로 부식되었음을 확인할 수 있다. 그러나 결정립 내부도 부식된 점은 Fe-Cr-Mn계 스테인리스강의 입계 부식 속도 평가를 위한 계속된 연구가 필요함을 보여주고 있다.

4. 결 론

1) 오스테나이트계 Fe-Cr-Mn계 합금에 질소가 다량 첨가되므로써 오스테나이트 조직을 안정화시켜 페라이트와 α' 마르텐사이트의 형성을 억제하

였으나 질소 함량이 낮아서 Cr/Ni당량비가 클 경우에는 ϵ 마르텐사이트가 생성될 수 있는 것으로 판단된다.

2) 염산 용액 중에서의 오스테나이트계 Fe-Cr-Mn-N계 합금의 공식 발생처는 결정립계이며, 2상계 합금의 발생처는 페라이트/오스테나이트 상계로 나타났다. 또한 황산 용액 중에서의 부식 경향은 오스테나이트 단상의 합금은 균일하게 부식되나, 2상계의 합금은 페라이트상만 우선적으로 용해되고 오스테나이트 상은 거의 부식되지 않았다. 이러한 부식 경향은 상간의 합금 원소 분포와 밀접한 관련이 있는 것으로 생각된다.

3) Fe-Cr-Mn-N계 합금에 대한 비등 질산에서 구한 입계 부식 속도와 EPR 시험간의 선형적 비례 관계가 있는 조건을 확인하였으며, 2상계 합금에 대한 새로운 전기화학적 평가 방법에 대한 연구는 계속되어야 할 것으로 판단된다.

후 기

본 논문은 기초전력공학공동연구소 원자력안전 연구센터의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. R. L. Klueh, P. J. Maziasa, E. H. Lee, *Materials Science and Engineering A* **102**, 115 (1988).
2. K. Miyahara, R. Sugihara, T. Satoh and Y. Hosoi, *Proceedings of International Conference on Stainless Steels*, p. 139, Chiba, ISIJ, 1991.
3. Janik-Czachor, M. E. Lunarska, Z. Szklarska, *Corrosion* **31**, 394 (1971).
4. E. Lunarska, *Corrosion* **31**, 231 (1975).
5. G. Herbsleb, *Werkst. Korros.* **33**, 334 (1982).
6. G. Rondelli, B. Vicentini, A. Cigada, *Werkst. Korros.* **46**, 628 (1995).
7. H. Y. Chang, Y. S. Park, and Y. S. Kim, *Proceedings of Korean Nuclear Society Spring Meeting* Vol. 2, p. 591 (1995).
8. H. Y. Chang, Y. S. Park, and Y. S. Kim, *Proceedings*

- of Korean Nuclear Society Autumn Meeting vol. 2, p. 784 (1995).
9. J. W. Fourie and A. P. Bentley, "High Manganese, High Nitrogen Austenite steel", 2nd Conference, Chicago, Illinois, 2-4 November, 1992.
 10. J. Charles, "The Duplex Stainless Steels -materials to meet your needs", Duplex Stainless Steels '91, p. 3, 1991.
 11. A. L. Schaeffler, *Metal Progress* **56**, 680 (1960).
 12. R. H. Espy, *Welding J.* **61**, 149s (1982).
 13. J. H. Lee, Y. S. Park, Y. S. Kim, U. S. Ryu, J. H. Hong, *Proceedings of the Korean Nuclear Society Spring Meeting* vol.3, pp. 335-340(1996).
 14. L. F. Garfias-Mesias and J. M. Sykes, *13th International Corrosion Congress*, Paper No. 360, 1996.
 15. M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", NACE, Houston, p. 493, 1974.
 16. J. Y. Kim, Y. S. Kim, and Y. S. Park, *J. of Corrosion Science Society of Korea* submitted (1998).
 17. M. F. Maday, A. Mignone, and M. Vittori, *Corrosion Science* **28**, 887 (1988).
 18. M. K. Ahn, J. H. Lee, and H. S. Kwon, *J. Corrosion Science Society of Korea* **22**, 165 (1993).
 19. A. Majidi and M. A. Streicher, *Corrosion* **40**, 584 (1984).
 20. Zh. Fang, Y. S. Wu, and L. Zhang, *13th International Corrosion Congress*, Paper No. 434, 1996.
 21. J. Kunze, P. Broz, J. Sopousek, and W. Gruner, *Steel Research*, **67**, 26 (1996).
 22. C. Qiu, *Metallurgical Transaction A* **24**, 2393 (1993).