

工學碩士 學位論文

高耐蝕性 船舶用 濾過器 필터 材料
開發에 관한 研究

指導教授 南 起 祐

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함



釜慶大學校 産業大學院

材料工學科

姜 興 周

姜興周의 工學碩士 學位論文을 認准함

2002 年 6 月

主 審 工學博士 安 龍 植



委 員 工學博士 安 碩 煥



委 員 工學博士 南 起 祐

(印)

목 차

Abstract

1. 연구배경 및 목적	1
2. 재료 및 실험방법	3
2.1 재료	3
2.2 실험방법	7
3. 결과 및 고찰	10
3.1 부식전위	10
3.2 분극특성	16
3.3 경도분포	19
3.4 무게감소량	22
3.5 조직사진	25
4. 결론	32
참고논문	33

Study on Development of High Corrosion Resistance Material in the Marine Filter

Heoung-Joo Kang

*Department of Materials Science & Engineering
Graduate School of Industrial
Pukyong National University*

Abstract

A stainless steel that contains aggressive negative ion was known to arise decrease of corrosion resistance. Stainless steel of super corrosion resistance was developed for improvement of corrosion resistance. Duplex stainless steel is widely used under sever environment because of good mechanical properties and corrosion resistance. But duplex stainless steel is not stabilized than austenite stainless steel in corrosion resistance. Newly developed duplex stainless steel is the super duplex stainless steel which contain 25% of chromium. Because the pitting resistance equivalent number(PREN) of super duplex stainless steel is more than 40, it has better corrosion resistance and mechanical properties than the normal duplex stainless steel.

Now marine strainer filters that are used in a ship are made of 304 stainless steel and it becomes a economic problem in ship because these marine strainer filters that are made of 304 stainless steel are corroded for a shot period terribly. Therefore materials that can substitute for 304 stainless steel must be developed.

The object of this study is the development of the material for marine strainer

filter that have better corrosion resistance, super duplex stainless steel that has good corrosion resistance and high pitting resistance equivalent number(PREN) is applied as a material of marine strainer filter.

On this study, we evaluated the corrosion resistance of super duplex stainless steel that contains 25% Cr and can maintain long life under sever circumstances.

And corrosion resistance of super duplex stainless steel that has two structure(fibrous structure, dispersed structure) was evaluated through immersion test and impingement test under 35% HCl and sea water. And we compared super duplex stainless steel with 316L stainless steel and 304 stainless steel.

As the results, 1)corrosion resistance of super duplex stainless steel was superior than 304 stainless steel, 2)dispersed structure of super duplex stainless steel was stabilized than fibrous structure in corrosion, 3) corrosion rate was fast in order of 304 stainless steel, 316L stainless steel, fibrous structure of super duplex stainless steel and dispersed structure of super duplex stainless steel.

1. 연구배경 및 목적

스테인리스강은 Cl⁻ 등의 공격적인 음이온 등이 존재할 경우, 고농도의 산용액에 있어서 부식저항이 감소한다고 알려져 있다. 따라서, 최근 이러한 부식에 대하여 내식성 향상을 목적으로 초내식성 스테인리스강 등이 개발되고 있다^{1~6)}.

2상 스테인리스강은 오스테나이트 스테인리스강에 비해서 인장강도가 약 1.5배, 항복강도가 약 2배정도 높다. 연신율은 오스테나이트 스테인리스강보다도 다소 떨어지지만 약 25% 정도이며, 국부부식 및 응력부식균열에 대한 저항성이 높으며, 페라이트 스테인리스강에 비해서 인성 및 용접부의 내식성이 양호하다고 알려져 있다. 이와 같은 이유로서 현재 그 사용 범위가 점점 더 광범위해지고 있는 추세이다. 더욱이, 산업의 고도화와 더불어 가혹한 환경 하에서 잘 견딜 수 있는 소재의 필요성이 부각되면서, 2상 스테인리스강과 같은 기계적 성질 및 내식성에서 양호한 소재가 주목받고 있다. 그러나, 2상 스테인리스강은 오스테나이트 스테인리스강에 비해서 내식성에 있어서 다소 안정적이지 못한 경향이 있다. 그 이유는 2상의 특성상 2상의 조화로 인해서 좋은 방향의 성질을 나타내기도 하지만, 그와는 반대로 불안정한 면도 간과할 수 없는 실정이다. 다시 말해서, 내식성의 향상을 위하여 공존하는 2상간의 내식성의 균형이 잘 이루어져야만 양호한 내식성을 나타낼 수 있으나, 그렇지 못한 경우에는 오히려 오스테나이트 스테인리스강보다도 내식성이 떨어지는 결과를 초래할 수도 있다^{7,8)}.

현재 선박에서는 사용되고 있는 해수용 스트레이너의 필터는 316L 및 304 스테인리스강으로 제작되고 있고, 이것은 단기간(약2년여)에 걸쳐 심하게 부식하여 경제적인 선박운용에 있어서 심각한 영향을 미치고 있다. 그러므로 해수용 스트레이너 필터의 소재로서 316L 및 304 스테인리스강에 대체할 재료가 시급한 실정이다. 한편, 슈퍼 2상 스테인리스강은 내공식지수(pitting resistance

equivalent number, PREN)가 40 이상으로, 내식성과 기계적 성질이 기존의 2상 스테인리스강 보다 우수하다고 알려져 있다^{9~14)}. 이와 같이 내공식성 및 내극간부식성이 강하고 내공식 지수가 높다고 알려진 슈퍼 2상 스테인리스강을 316L 및 304 스테인리스강의 부식특성과 비교하여 선박용 여과기 필터의 소재로서 적용하고자 한다.

본 연구에서는 2종류의 조직(섬유상 및 분산상)을 가진 슈퍼 2상 스테인리스강을 이용하여 35% HCl 용액 및 해수 분위기 속에서 단순침지시험 및 유체의 충돌에 의한 유속시험으로부터 그 부식성을 조사하였고, 316L 스테인리스강 및 304 스테인리스강과의 결과와 함께 비교·검토하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 재료

본 연구에 사용한 재료는, 현재 선박에서 여과기의 필터로 사용하고 있는 316L 및 304 스테인리스강과 새로운 재료로서 적용하고자 하는 슈퍼 2상 스테인리스강을 사용하였다. 본 연구에 이용한 슈퍼 2상 스테인리스강은 고주파 진공유도 용해로에서 용해·제작하였으며, Fig. 1과 같은 열처리 과정에 의하여 체적분율을 변화시켜 적용하였다¹⁵⁾.

Fig. 2는 각 온도영역에서 Fig. 1과 같이 열처리를 행한 후 슈퍼 2상 스테인리스강에 나타난 체적분율에 의한 상 비율의 변화를 나타낸 것이다.

시험편의 크기는 15mm × 17mm × 5mm로 하였고, 그 개략도를 Fig. 3에 나타내었다. 이때, 시험편으로는 여과기 필터를 가상하여 드릴구멍을 가공한 것과 비교를 위하여 드릴구멍을 가공하지 않은 것을 사용하였다. 특히, 슈퍼 2상 스테인리스강에 있어서는 위에서 언급한 열처리에 의한 2상의 조성비율을 달리하여 만든 6종류의 시험편을 사용하였다. Table 1, 2 및 3에는 본 실험에 사용된 316L 스테인리스강, 304 스테인리스강 및 슈퍼 2상 스테인리스강의 화학 조성을 각각 나타내었다.

Table 1 Chemical compositions of 316L stainless steel [wt%]

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	P	S	Fe
0.03	1.0	2.0	16.0	12.0	2.0	0.045	0.03	Bal.

Table 2 Chemical compositions of 304 stainless steel [wt%]

C	Si	Mn	Cr	Ni	P	S	Fe
0.08	1.0	2.0	18.0	8.0	0.045	0.03	Bal.

Table 3 Chemical compositions of super duplex stainless steel [wt%]

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N	Cu	W	Fe
0.02	0.41	0.69	25.1	7.0	3.6	0.24	0.56	0.62	Bal.

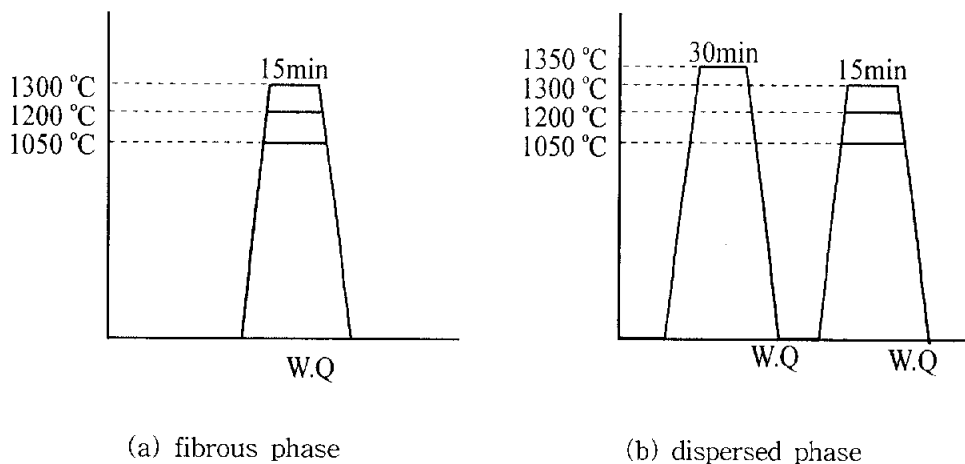


Fig. 1 Schematic diagram of heat treatment cycle

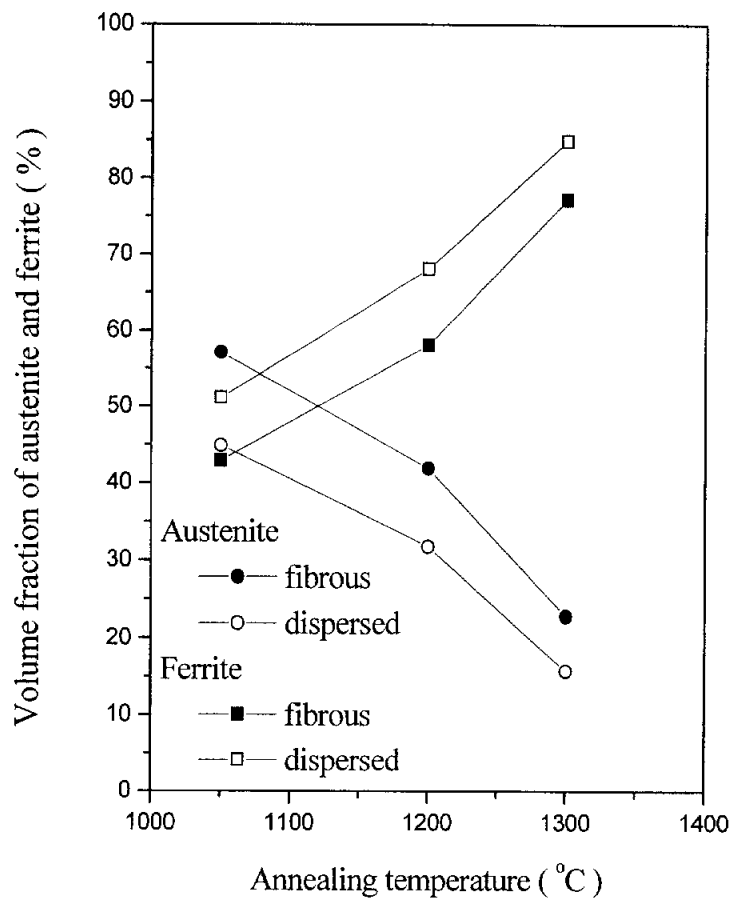
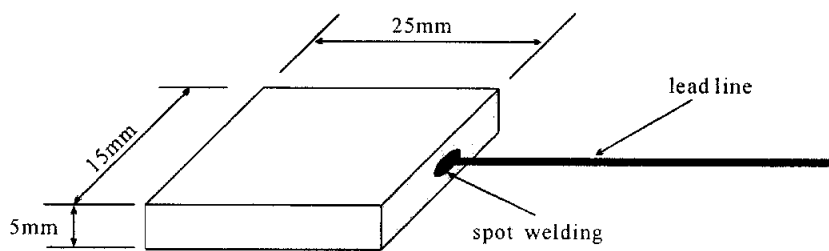
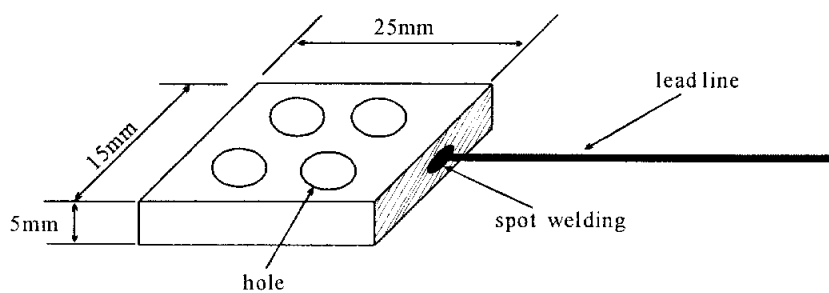


Fig. 2 Effect of annealing temperature on the volume fraction of austenite and ferrite in super duplex stainless steel



(a) Non-hole specimen



(b) Hole specimen

Fig. 3 Shape and dimensions of corrosion specimens (unit: mm)

2.2 실험방법

Fig. 3과 같이 제작한 시험편을 이용하여, Fig. 4와 같은 방법으로 천연해수 (pH=7.52) 분위기 중에서 침지시험(immersion test)을 실시하였다. Fig. 3과 같은 시험편은 표면을 사포 #80~2000까지 연마한 후, 오일 랩핑하고 아세톤으로 탈지하였다. 시험편에는 spot 용접을 실시하여 부식전위를 측정할 수 있도록 하였다. 이때, spot 용접부 등이 부식에 의한 영향을 받지 않도록 하기 위하여 일액형 RTV 고무실리콘을 사용하여 유효노출면적을 남기고 전부 피복·절연시켰다.

해수 침지시험은 침지시킨 후, 매 24시간마다 부식전위를 측정하였고, 시험 종료 후 무게감소량을 측정하였다. 무게감소량은 시험 전에 측정하고, 시험 종료 후에 물로 세척한 다음 초산+불화수소산+중류수로 만든 약 25℃의 용액에 10분간 침지시켜 시험편 표면에 부착되어 있는 부식생성물을 제거시킨 후, 중류수 및 아세톤으로 세척하고 단시간에 건조시켜 측정하였다.

산성용액에서의 내식성 평가는 침지시험에서 사용한 시험편과 동일한 크기로 제작된 것을 이용하여 35% HCl 용액에서 시험을 행하였다. 시험의 방법은 해수 침지시험과 동일하다.

펌프를 사용한 유속시험(impingement test)은 Fig. 5와 같은 장치를 사용하여 시험편의 표면에 해수를 분사하여, 침지시험과 동일한 방법으로 내부식성을 검토하였다. 유체의 분사를 위하여, 길이 50mm, 직경 5mm의 노즐을 제작하여 6m/s의 속도로 해수를 시험편에 분사시켰다.

각 시험편에 대한 양극분극시험은 Fig. 6과 같은 장비를 사용하여 실시하였다. 각각의 시험 종료 후에는 부식된 표면의 상태를 광학현미경 및 전자현미경으로 조사하였고, 시험전과 시험 후에 있어서의 경도를 조사하여 비교하였다.

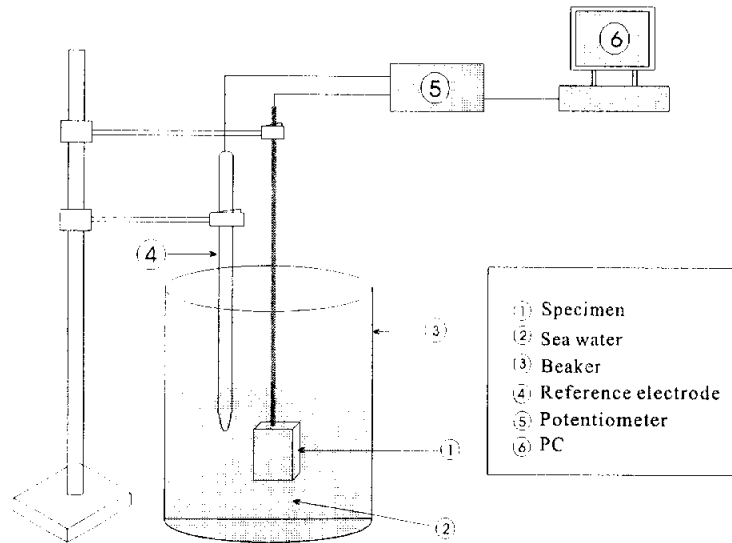


Fig. 4 Schematic diagram of immersion test

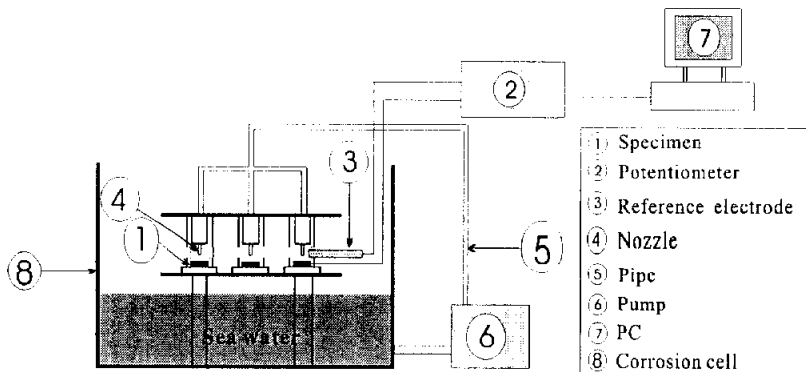


Fig. 5 Schematic diagram of impingement test

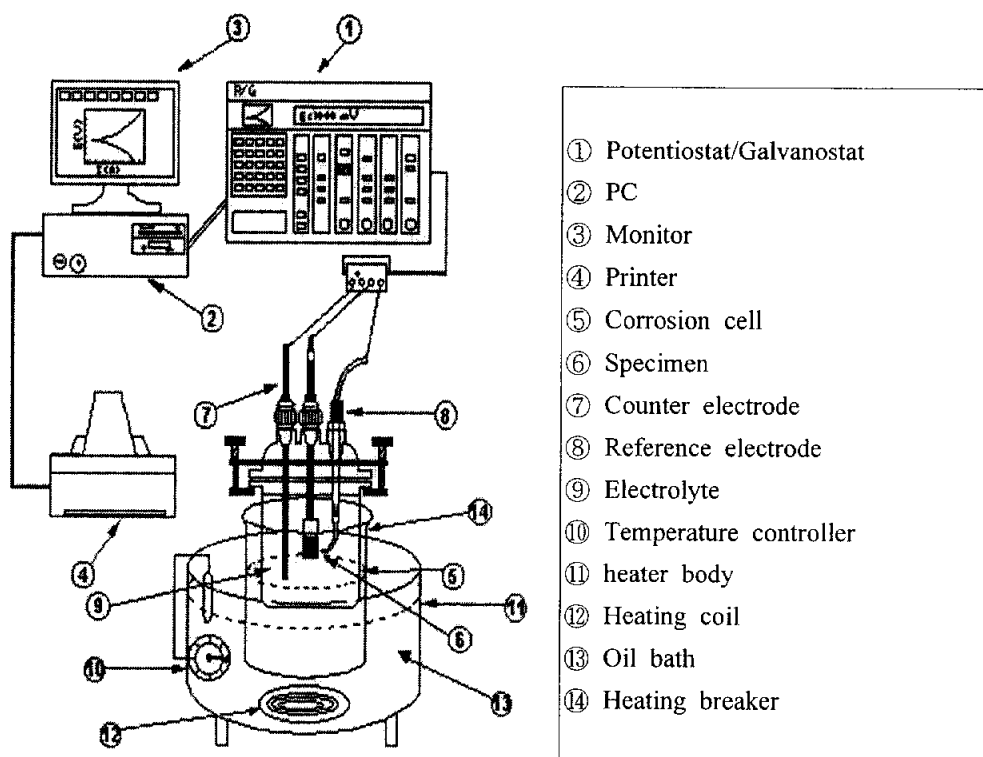


Fig. 6 Schematic diagram of anode polarization test

3. 결과 및 고찰

3.1 부식전위

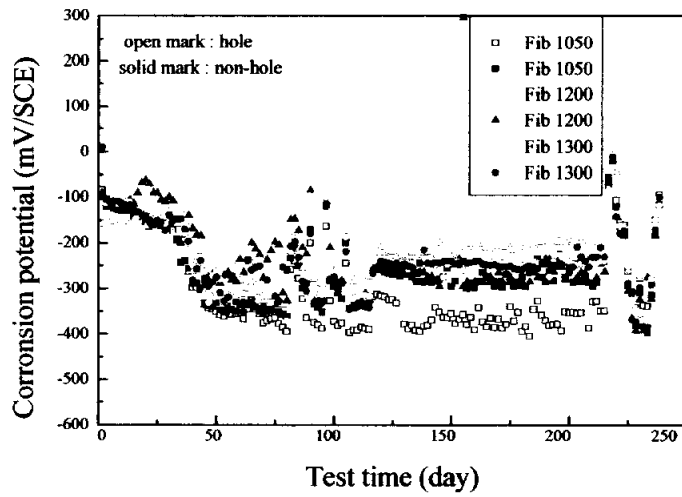
침지시험 및 유속시험으로부터 얻은 시간경과에 따른 각 시험편의 부식전위를 Fig. 7과 Fig. 8에 각각 나타내었다. Fig. 7과 Fig. 8에 나타난 데이터들은 매 24시간마다 10분 간격으로 여러 차례 측정한 후, 그 평균 값을 기록한 것이다.

Fig. 7(a)은 냉간압연한 재료를 2상 공존구간인 1050℃, 1200℃ 및 1300℃에서 15분간 유지 후 수냉한 것으로, 오스테나이트 조직이 일방향으로 길게 뻗은 섬유상을 갖는 슈퍼 2상 스테인리스강 시험편의 부식전위를 나타내었다. Fig. 7(b)은 1350℃에서 30분간 가열 후 수냉하여 페라이트 단상조직을 얻은 다음, 오스테나이트 조직과 페라이트 조직이 공존하는 1050℃, 1200℃ 및 1300℃의 온도에서 15분간 유지 후 급랭시킴으로서 페라이트 조직의 기지에 오스테나이트 조직이 분산된 슈퍼 2상 스테인리스강 시험편의 부식전위를 나타내었다. 그리고, Fig. 7(c)는 316L 및 304 스테인리스강의 부식전위를 각각 나타내었다. Fig. 7 및 8의 흰색 기호는 드릴구멍을 가공한 시험편이며, 검은색 기호는 드릴구멍을 가공하지 않은 시험편의 결과이다. 시험시간은 총 240일간 연속해서 침지하였다.

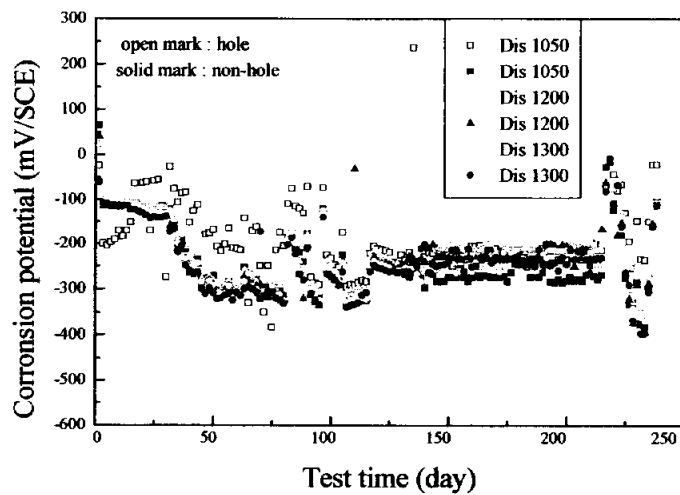
전반적으로 부식전위의 변화는 슈퍼 2상 스테인리스강의 섬유상, 분산상, 316L 및 304 스테인리스강이 거의 비슷한 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. 30일 정도에서 부식이 활성화되어 부식전위가 감소되는 경향이며, 110일을 전후로 하여 부식이 다소 안정화되면서 약간 상승하는 경향을 보이고 있다. 슈퍼 2상 스테인리스강은 드릴구멍을 가공한 쪽이 그렇지 않은 경우보다도 부식이 느린 경향을 보이지만, 2시험편에서 큰 차는 보이지 않고 있다. 240일간의 침지기간 동안 슈퍼 2상 스테인리스강의 섬유상 및 분산상은 대체적으로 동일한 경향을 보이고 있으나, 오스테나이트 조직 체적분율이 감소된 1300℃

에서 열처리를 한 경우에 있어서 다소 높은 전위값을 보이고 있다. 이것은 높은 온도에서 열처리를 하였을 경우, 오스테나이트 조직의 분율이 페라이트 조직의 분율에 비하여 낮은 분포를 형성하지만, 2개의 상비율이 달라지면서 각 상에 함유되어 있는 합금 원소도 다르기 때문이라고 생각한다. 그러나 섬유상과 분산상을 비교하였을 때, 열처리 온도의 변화에 따른 부식전위의 차이는 그다지 크게 나타나지 않음을 알 수 있다. 316L과 304 스테인리스강을 비교하였을 때도 그 차이는 보이지 않고 있다.

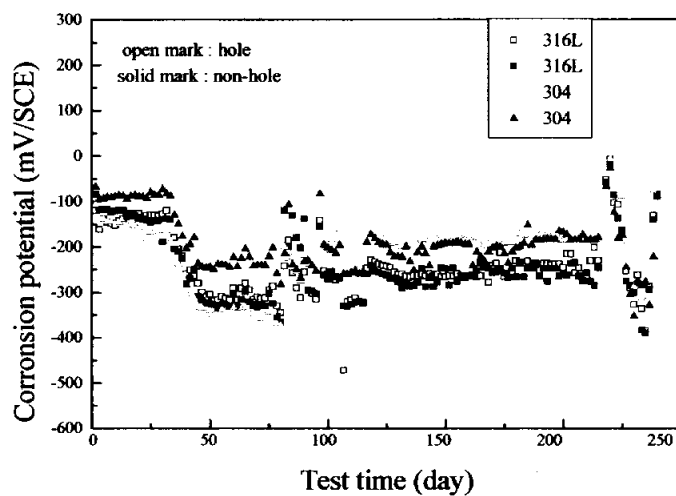
Fig. 8은 2종류의 시험편에 대하여 유속을 모의한 부식시험의 결과를 나타낸 것이다. 길이 50mm, 직경 5mm의 노즐을 통하여 6m/s의 속도로 해수를 시험편에 분사시킨 경우, 침지시험의 결과와 반대로 시험의 초기에 드릴구멍을 가공한 시험편이 부식에 더욱 민감한 반응을 나타내었다. 이것은 드릴구멍을 가공함으로써 드릴구멍의 표면조도가 다소 거칠어졌기 때문이라고 생각되며, 유체의 충돌에 의해 전위가 다소 감소되었다고 생각된다. 110일 전후에서는 침지시험과 같이 드릴구멍이 없는 시험편의 부식전위가 더욱 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 부식전위의 분포가 상당히 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 그 이유는 침지시험에 비하여 유속시험은 유체의 충돌에 의하여 시험편 표면부가 불안정한 상태로 계속 노출되기 때문이라고 생각된다. 섬유상 및 분산상을 가진 슈퍼 2상 스테인리스강의 유속시험에 의한 부식전위의 변화에 있어서는 열처리 온도가 높을수록 부식전위가 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 열처리 온도가 높을수록 페라이트의 상 분율이 차지하는 분포가 크며(Fig. 2), 따라서 오스테나이트 조직보다 페라이트 조직들이 유체의 충격에 많이 노출됨으로서 부식에 대한 민감성이 증가하였기 때문으로 생각된다.



(a) fibrous phase

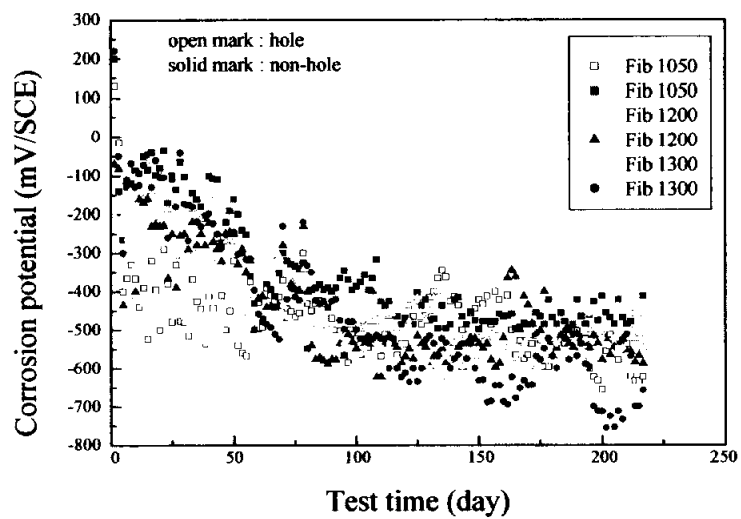


(b) dispersed phase

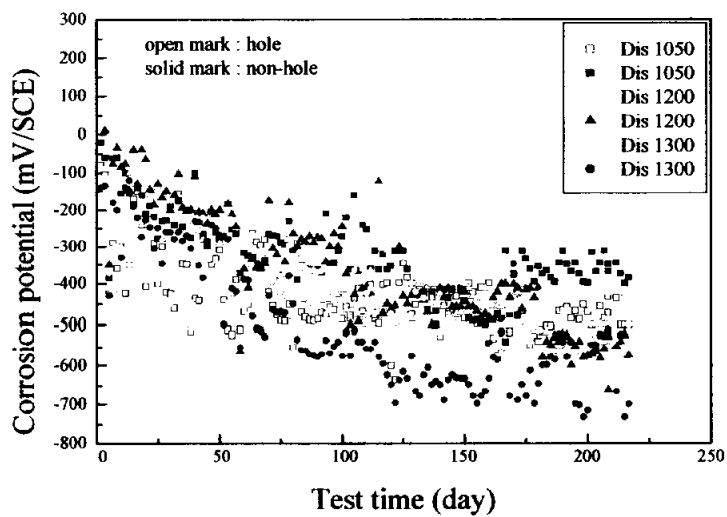


(c) 316L and 304 stainless steel

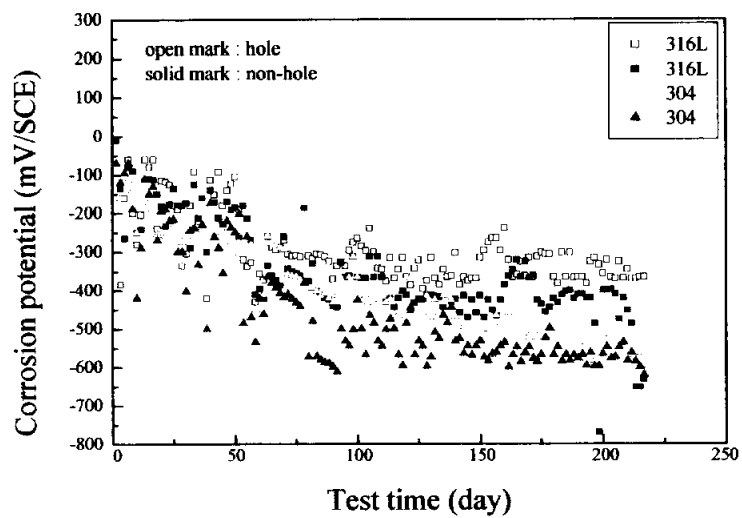
Fig. 7 Corrosion potential versus test time of super duplex stainless, 316L and 304 stainless steel by immersion test



(a) fibrous phase



(b) dispersed phase



(c) 316L and 304 stainless steel

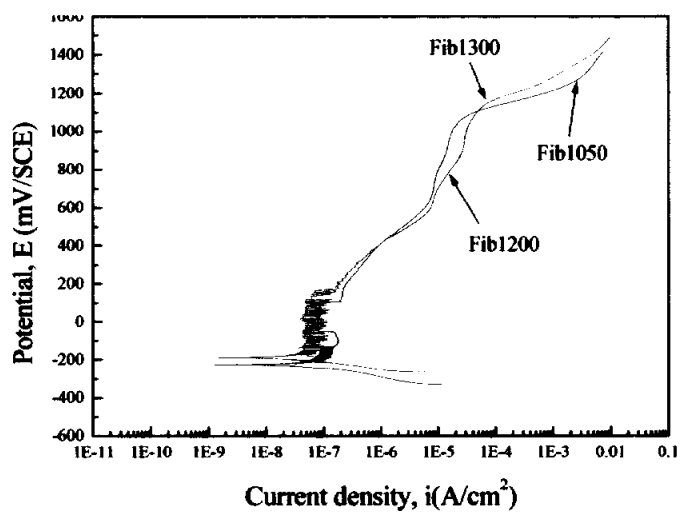
Fig. 8 Corrosion potential versus test time of super duplex stainless,
316L and 304 stainless steel by impingement test

3.2 분극특성

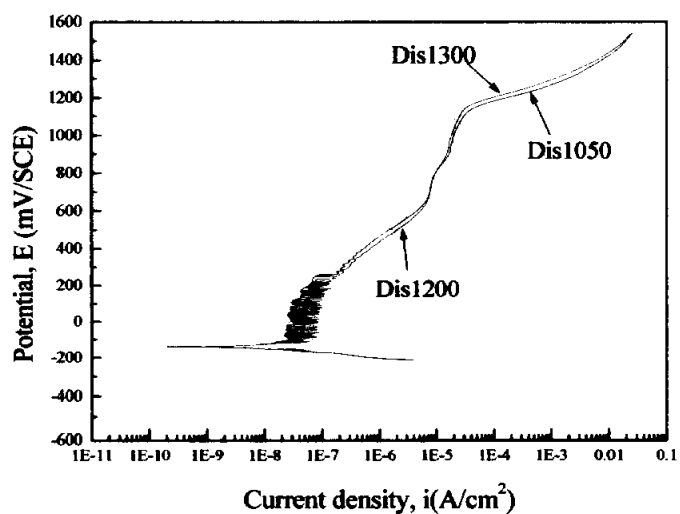
Fig. 9는 본 연구에 사용한 316L, 304 및 슈퍼 2상 스테인리스강의 천연해수 분위기의 양극분극특성을 나타내는 그래프이다.

Fig. 9(a)는 섬유상 슈퍼 2상 스테인리스강에 대한 양극분극곡선을 나타낸 것이다. 그래프에서 1050℃, 1200℃ 및 1300℃로 열처리 된 3종류의 시험편에 있어서 분극곡선의 형태는 거의 비슷한 양상을 보이고 있으며, 전위의 상승과 함께 전류밀도도 증가하는 경향을 나타내고 있다. Fig. 9(b)에는 분산상 슈퍼 2상 스테인리스강에 대한 양극분극곡선을 나타내었다. Fig. 9(a)와 같은 경향을 나타내고 있다. Fig. 9(c)는 316L 및 304 스테인리스강의 양극분극곡선을 나타낸 것이다. 316L은 Fig. 9(a) 및 (b)의 경우와 비슷한 경향을 보이고 있으나, Fig. 9(a) 및 (b)가 더 높은 전위대를 형성하고 있다. 따라서, Fig. 9(a) 및 (b)가 내부식성이 강한 것이라 생각된다. 이에 비해 304 스테인리스강은 뚜렷한 부동태 영역을 나타내지만, 가장 낮은 전위대를 나타내면서 가장 부식에 민감한 특성을 나타내고 있다.

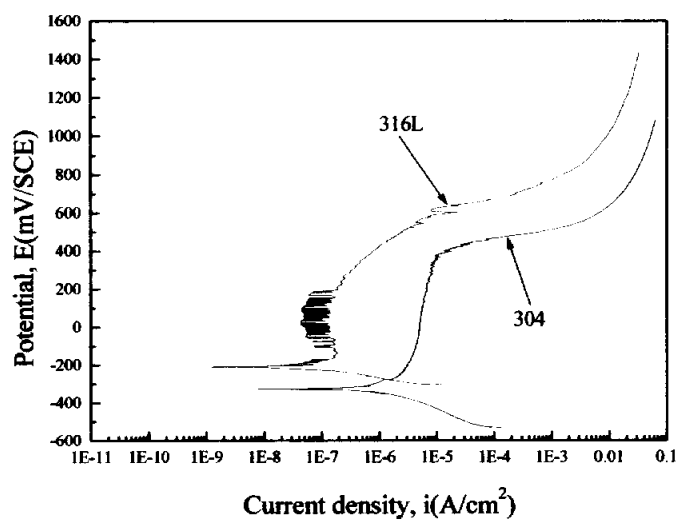
이와 같이 316L 및 304 스테인리스강은 슈퍼 2상 스테인리스강에 비하여, 부동태피막의 형성 이후 그 피막이 파손되면서 재차 부식에 노출되고 다시금 부동태 피막을 형성하기까지 부식에 민감해지는 활성화 기간이 더 길다는 것을 나타낸다. 따라서, 316L 및 304 스테인리스강이 슈퍼 2상 스테인리스강 보다 부식에 민감한 반응을 나타내는 것으로 판단된다. 그러나 전반적으로 섬유상 및 분산상 슈퍼 2상 스테인리스강은 열처리 온도에 관계없이 316L 및 304 스테인리스강에 비하여 부동태화 전위가 높게 나타나고 있으므로 내식성이 우수한 것으로 판단된다.



(a) fibrous phase



(b) dispersed phase



(c) 316L and 304 stainless steel

Fig. 9 Anode polarization curve of super duplex stainless, 316L and 304 stainless steel in sea water (pH=7.52)

3.3 경도분포

Fig. 10 및 11은 240일간 시험한 침지시험 및 유속시험 후의 Vickers경도 분포를 나타낸 것이다. 침지시험 및 유속시험 후의 시험편의 유효표면적에 대하여 수십 회에 걸쳐 경도값을 측정하고, 그 평균값을 구하여 나타내었다.

Fig. 10에는 침지시험 후의 경도분포를 나타내었다. 그래프에서 분산상을 가진 슈퍼 2상 스테인리스강의 경도가 대체적으로 높게 나타나고 있고, 오스테나이트 조직과 페라이트 조직의 상비율이 50:50인 Dis 1050에서 가장 높은 경도값을 보이고 있다. 이것은 오스테나이트 조직의 상비율이 다른 시험편에 비하여 높고, 분산상은 페라이트기지에 필름 형상으로 오스테나이트 조직이 분산되어 존재하여 섬유상 비하여 부식에 민감하지 않다고 생각된다. 이것에 대하여, 열처리온도가 높아짐에 따라 오스테나이트 조직보다 페라이트 조직이 차지하는 비율이 증가하므로, 부식에 노출되는 페라이트의 비율이 많아져서 부식에 민감한 경향을 보였다고 생각된다. 전반적으로 316L 및 304 스테인리스강보다는 다소 높은 경도값을 유지하고 있는데, 이것은 단일상인 316L 및 304 스테인리스강에 비하여, 슈퍼 2상 스테인리스강이 2상간의 내식성에 있어서 상호 협력이 어느 정도 일어나기 때문인 것으로 판단된다. 이것에 대하여는 다른 파라미터, 예를 들어 성분조성, 조성량 혹은 결정립크기 등을 분석하여 2상간의 내식성에 있어서 얼마만큼 균형을 유지하고 있는가에 대하여 검토해 볼 여지가 있다고 생각된다.

Fig. 11은 유속시험 후의 경도값을 나타내었는데, 침지시험의 경우보다도 상당히 경도가 감소되고 있음을 알 수 있다. 특히, 열처리온도가 높아질수록 경도값에 있어서 차이가 없음을 알 수 있다. 이것은 열처리온도가 높아질수록 페라이트 조직이 차지하는 비율이 증가되기 때문에, 페라이트 조직이 증가한 만큼 내력이 높아지기 때문이라고 생각한다. 그러나, 316L 및 304 스테인리스강은 슈퍼 2상 스테인리스강 보다 약간 낮은 경도값을 나타내었다. 이것은

316L 및 304 스테인리스강은 오스테나이트 조직 단상으로 존재하고, 오스테나이트 조직이 상대적으로 페라이트 조직보다 내력이 낮기 때문으로 생각된다. 그러나, 현재 단계의 결과만으로는 정확한 결론을 내리기가 힘들다. 그 이유는 유속을 좀더 크게 변화시키고, 분사시간을 더욱 더 연장시키면 오히려 내력이 큰 페라이트 조직이 침식에 의한 영향이 나타나 침식과 부식의 가속화 현상이 발생할 가능성도 있기 때문이다. 그러므로, 페라이트 조직의 분포가 상대적으로 많은 열처리온도가 높은 시험편이 침식에 의한 영향으로 경도값의 변화가 발생할 수 있다. 특히, 이것은 304 스테인리스강과 같이 316L 및 슈퍼 2상 스테인리스강보다 C의 함량이 많은 경우 침식과 부식의 가속화현상이 더욱 크게 나타나리라고 예상된다. 따라서, 금후 유속의 변화에 의한 실험이 필요하다고 생각한다.

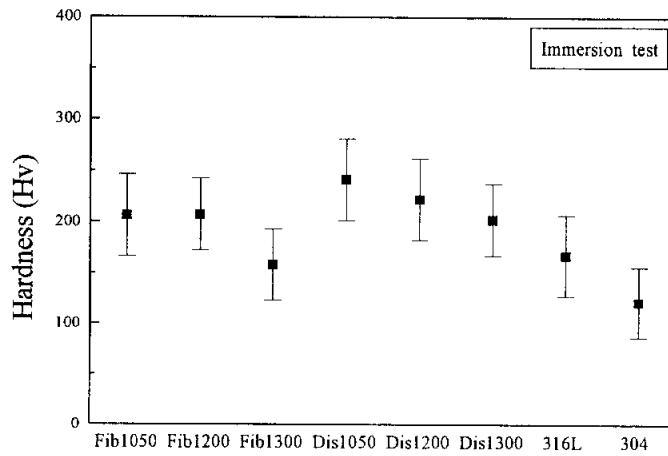


Fig. 10 Vickers hardness distributions after immersion test

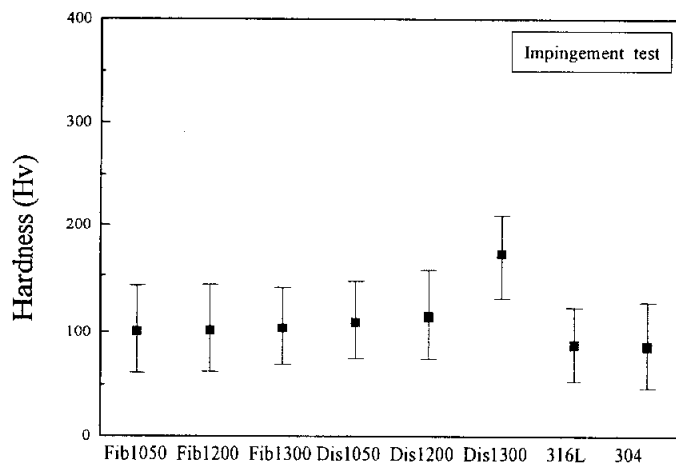


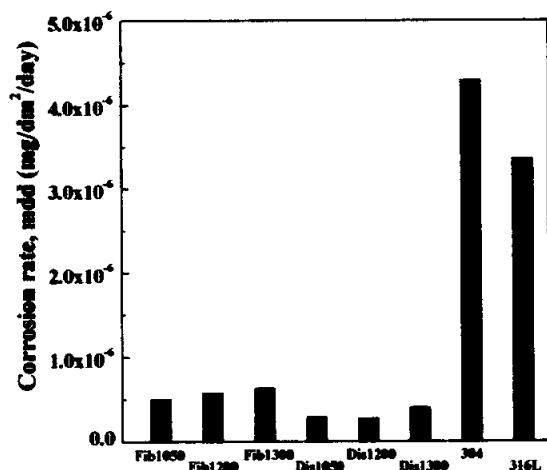
Fig. 11 Vickers hardness distributions after impingement test

3.4 무게감소량

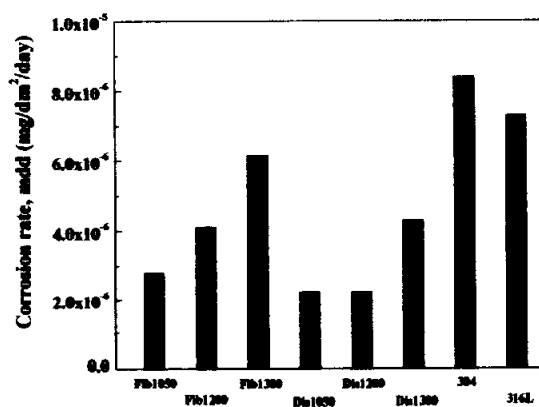
해수분위기 및 35% HCl 용액에서의 부식시험 결과 얻어진 무게감량을 Fig. 12(a), (b) 및 Fig. 13(a), (b)에 각각 나타내었다.

Fig. 12(a)는 천연해수에서 240일간 침지시킨 후의 각 시험편에서의 무게 감소율을 나타낸 것이고, Fig. 12(b)는 천연해수의 유체 충돌에 의하여 240일간 시험을 행한 후의 각 시험편의 무게감소율을 나타낸 것이다. 침지시험에서 1050℃ 열처리한 슈퍼 2상 스테인리스강의 분산상은 섬유상의 약 2배, 316L 스테인리스강의 약 11배, 304 스테인리스강의 약 14배 내부식성을 나타내었다. 그리고, 유속시험에서는 1050℃ 열처리한 슈퍼 2상 스테인리스강의 분산상은 섬유상의 약 2배, 316L 스테인리스강의 약 3배, 304 스테인리스강의 약 3.5배 내부식성을 나타내었다.

Fig. 13(a)와 (b)는 35% HCl 용액에서 96시간(304 스테인리스강은 72시간) 동안 침지시킨 다음 24시간 간격으로 측정한 무게 감소의 변화를 나타낸 것이다. 35% HCl 용액에서 침지시험 한 결과는 해수분위기에서 실시한 결과와 유사하게 나타났다. 72시간 동안 무게 감소의 변화는 1050℃ 열처리한 슈퍼 2상 스테인리스강의 분산상은 섬유상의 약 1.6배, 316L 스테인리스강의 약 4.2배, 304 스테인리스강의 약 36배 내부식성을 나타내었다.

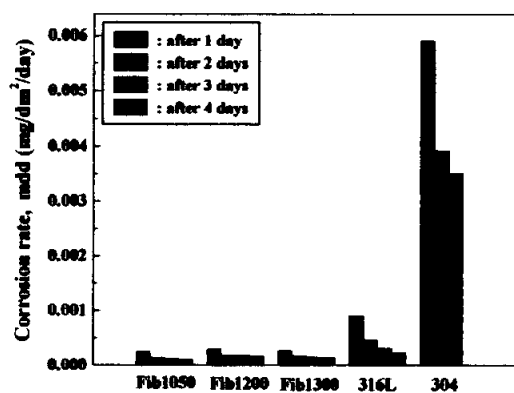


(a) immersion test

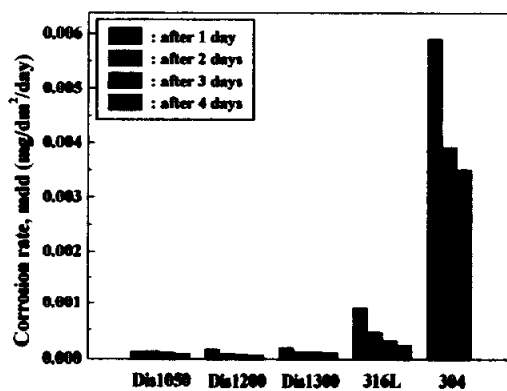


(b) impingement test

Fig. 12 Corrosion rate of super duplex stainless, 316L and 304 stainless steel after 240 days in sea water
(Note : day of mdd = 240 days)



(a) fibrous phase



(b) dispersed phase

Fig. 13 Corrosion rate of super duplex stainless, 316L and 304 stainless steel in 35% HCl

3.5 조직사진

Fig. 14는 각 열처리온도에서 얻어진 슈퍼 2상 스테인리스강의 조직을 나타낸 것이다. 열처리 온도를 달리하여 오스테나이트 조직의 체적분율이 다른 섬유상과 분산상을 갖는 미세조직의 사진으로서, 흰색 부분은 오스테나이트 조직이며, 검은 부분은 페라이트 조직을 나타낸다. 섬유상은 오스테나이트의 조직이 압연방향을 따라 섬유형태로 존재하고 있음을 알 수 있다. 2상 영역의 열처리 온도가 높아짐에 따라 연속상으로 존재하던 섬유형태의 오스테나이트 조직이 조대화되면서 연속적이지 못하고 끊어진 상태로 존재하고 있고, 오스테나이트 조직의 체적분율이 감소하고 있음을 알 수 있다. 이것에 비하여, 분산상은 페라이트 조직의 입계 및 입내에 오스테나이트 조직이 필름과 같은 형태로 분산되어 존재하고, 2상 영역의 열처리온도가 높아질수록 오스테나이트 조직의 체적분율이 적어지면서 입자크기가 조대화되고 있다.

Fig. 15, 16 및 17은 해수에서 침지시험, 유속시험 및 산성용액에서 침지시험을 실시한 후의 광학현미경과 주사전자현미경에 의한 조직사진들을 나타낸 것이다.

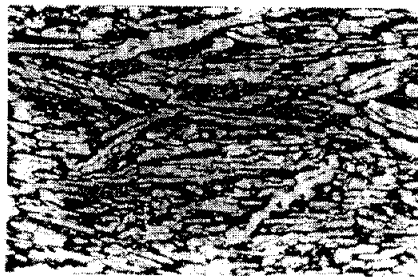
Fig. 15는 해수분위기에서 240일간 침지시험한 후의 각 시험편의 광학현미경 사진을 나타낸 것이다. 이 사진에서 316L 및 304 스테인리스강에서 부식피트가 크게 형성되고 있음을 알 수 있다. 이것에 반해, 슈퍼 2상 스테인리스강은 열처리온도가 높아질수록 부식이 활성화되는 경향을 보여주고 있다. 이것은 앞에서 언급한 것과 같이 열처리온도가 높아질수록 페라이트 조직의 증가로 인하여 오스테나이트 조직에 비하여 페라이트 조직이 집중적으로 부식이 되는 것이 원인이라 생각된다. 슈퍼 2상 스테인리스강에서도 비록 크기는 작으나 미세한 부식피트가 확인되었다.

Fig. 16은 해수분위기에서 240일간 유속시험한 후의 각 시험편의 광학현미경 사진을 나타낸 것이다. 이 사진에서도 위의 Fig. 15의 경우와 같이 316L 및

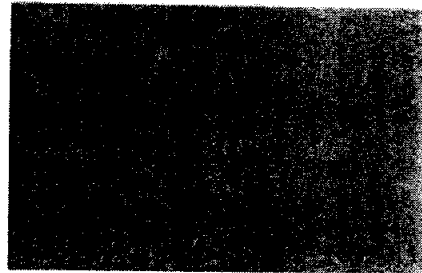
304 스테인리스강에서 부식피트가 크게 형성되고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 이유는 부식의 영향과 유체의 충돌에 의한 침식작용이 중첩됨으로서 부식이 가속화되어졌기 때문이라고 생각한다. 슈퍼 2상 스테인리스강에 있어서도 그 정도는 적지만 역시 부식과 침식의 상호작용에 의해 침지시험의 경우보다도 부식피트가 활성화되어지고 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 17은 35% HCl 용액에 96시간 침지한 후의 주사전자현미경 사진을 나타낸 것이다. 해수에 침지한 경우와 비슷한 경향을 나타내었다. 즉, 슈퍼 2상 스테인리스강은 열처리온도가 증가할수록 심하게 부식되는 양상을 나타내었다. 특히, 열처리온도의 높아질수록 부식되는 영역이 페라이트 조직에 집중되며 페라이트 조직에서 더 많이 그리고 더욱 깊게 부식되었다. 그 정도는 분산상보다 섬유상에서 더욱 심해지고 있음을 알 수 있다. 이러한 원인은 Fig. 14에서 언급하였다. 이에 비해, 316L 및 304 스테인리스강은 국부적으로 부식이 진행되는 경향이며, 이것은 탄소가 부식되므로서 나타나는 현상인 것으로 판단된다. 특히, 304 스테인리스강은 상당히 많은 양이 부식되어 녹아 없어진 것을 실험 중 육안으로 관찰할 수 있었다.

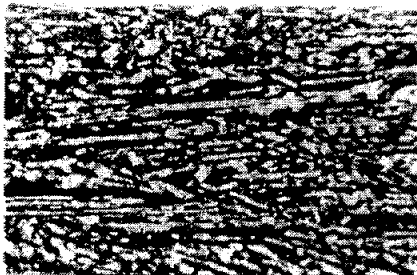
Fig. 18은 Dis1300시험편을 35% HCl 용액에서 96시간 침지시킨 후, SEM을 사용하여 Cr원소에 대하여 Line profile을 실시한 것이다. 사진에 나타나는 흰색 부분은 오스테나이트 조직이다. Line profile결과, 페라이트 조직은 부식에 의하여 오스테나이트 조직보다 현저하게 Cr이 감소하였다. 이상에서 슈퍼 2상 스테인리스강의 부식은 페라이트 조직에서 침식이 주를 이루는 것으로 생각된다.



(a) Fibrous phase
Temp. : 1050 °C



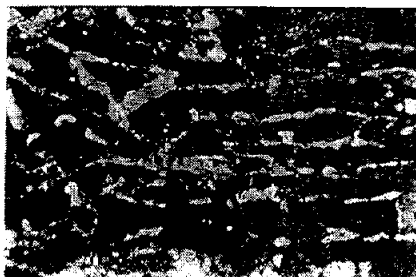
(b) Dispersed phase
Temp. : 1050 °C



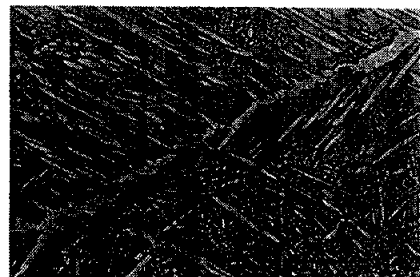
(c) Fibrous phase
Temp. : 1200 °C



(d) Dispersed phase
Temp. : 1200 °C



(e) Fibrous phase
Temp. : 1300 °C

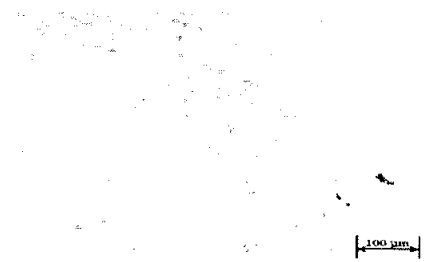


(f) Dispersed phase
Temp. : 1300 °C

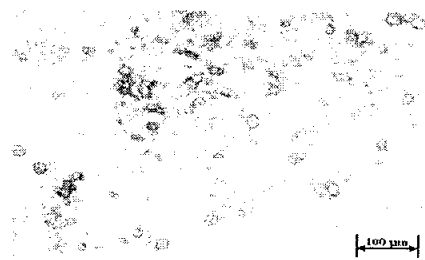
Fig. 14 Optical micrographs of super duplex stainless according to heat treatment temperature (x200 / white: austenite structure, black: ferrite structure)



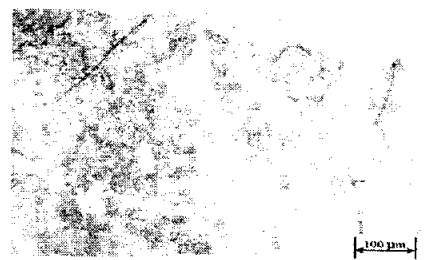
(a) Fibrous phase
Temp. : 1050°C



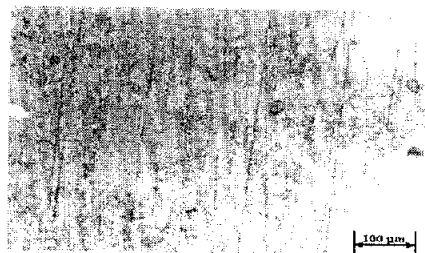
(b) Dispersed phase
Temp. : 1050°C



(c) Fibrous phase
Temp. : 1200°C



(d) Dispersed phase
Temp. : 1200°C



(e) Fibrous phase
Temp. : 1300°C



(f) Dispersed phase
Temp. : 1300°C

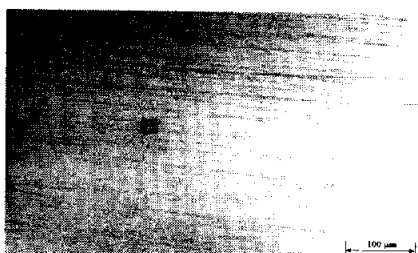


(g) 316L

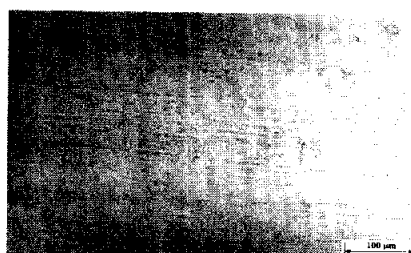


(h) 304

Fig. 15 Optical micrographs after immersion test in sea water during 240 days



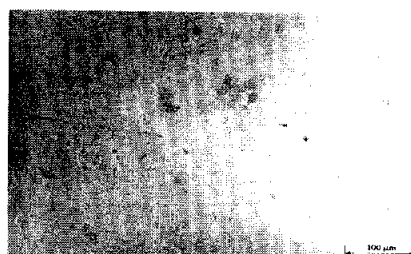
(a) Fibrous phase
Temp. : 1050°C



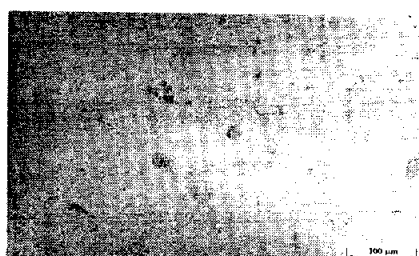
(b) Dispersed phase
Temp. : 1050°C



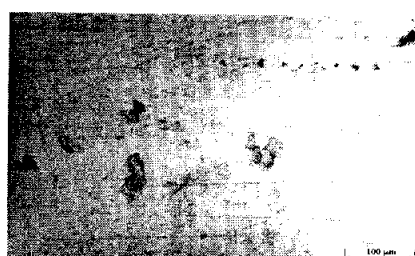
(c) Fibrous phase
Temp. : 1200°C



(d) Dispersed phase
Temp. : 1200°C



(e) Fibrous phase
Temp. : 1300°C



(f) Dispersed phase
Temp. : 1300°C

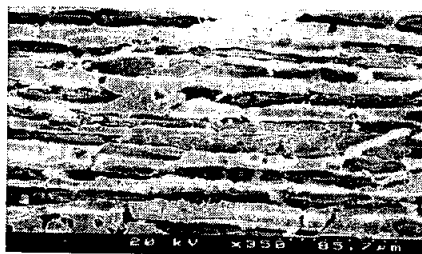


(g) 316L



(h) 304

Fig. 16 Optical micrographs after impingement test in sea water during 240 days



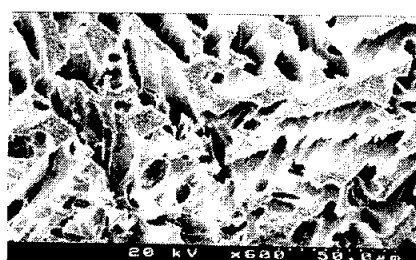
(a) Fibrous phase
Temp. : 1050 °C



(b) Dispersed phase
Temp. : 1050 °C



(c) Fibrous phase
Temp. : 1200 °C



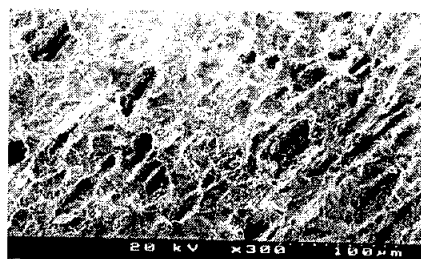
(d) Dispersed phase
Temp. : 1200 °C



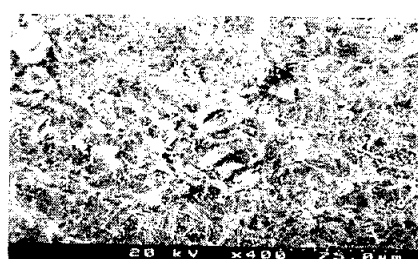
(e) Fibrous phase
Temp. : 1300 °C



(f) Dispersed phase
Temp. : 1300 °C



(g) 316L



(h) 304

Fig. 17 SEM micrographs after immersion test in 35% HCl during 96 hours
(304 : 72 hours)

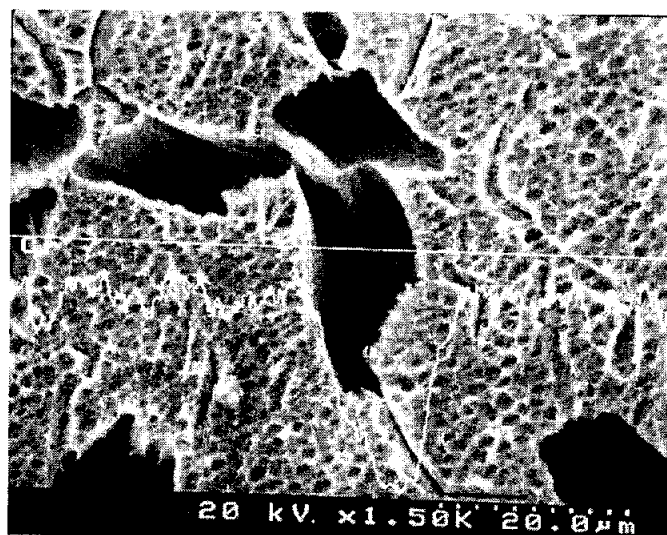


Fig. 18 SEM line profile after immersion test in 35% HCl during 96 hours for Dis1300

4. 결론

- (1) 기존의 선박용 여과기 필터 재료로서 사용하고 있는 316L 및 304 스테인리스강보다 슈퍼 2상 스테인리스강이 양호한 내식성을 나타내었다. 2상의 조성비율에 따라서도 내식성의 차이를 나타내었다.
- (2) 단순침지 및 균일 수분사 속도에 의한 유속시험에 의한 부식시험을 실시한 결과, 슈퍼 2상 스테인리스강은 304 스테인리스강보다 부식피트가 적게 형성되었다. 이것으로 슈퍼 2상 스테인리스강의 경우가 내공식성이 우수하다고 생각된다.
- (3) 슈퍼 2상 스테인리스강에서 분산상이 섬유상보다 부식에 있어서 더욱 안정화되는 경향을 나타내었다.
- (4) 침지시험보다 유속시험의 부식속도가 빨라졌다. 이것은 유속시험이 부식과 침식의 상호작용이 발생하였기 때문이라고 생각한다. 해수 분위기에서 240일간 침지시험 및 유속시험을 한 결과 1050℃ 열처리한 분산상이 가장 좋은 내부식성을 나타내었다. 침지시험에서 1050℃ 열처리한 분산상은 섬유상의 약 2배, 316L의 약 11배, 304의 약 14배 내부식성을 나타내었다. 그리고 유속시험에서는 1050℃ 열처리한 분산상은 섬유상의 약 2배, 316L의 약 3배, 304의 약 3.5배 내부식성을 나타내었다.
- (5) 35% HCl 강산성의 용액 중에서 72시간 부식시험 결과, 부식속도는 304, 316L, 섬유상 및 분산상 슈퍼 2상 스테인리스강의 순으로 빠르게 나타났다. 1050℃ 열처리한 분산상은 섬유상의 약 1.6배, 316L의 약 4.2배, 304의 약 36배 내부식성을 나타내었다.

참고 논문

- 1) 大和久 重雄, “JIS 鐵鋼材料入門”, 大河出版, 1978
- 2) 임우조, 양학회, 인현만, 이진열, “부식과 방식”, 원창출판사, 1994
- 3) Fontana, M. G., “Corrosion Engineering”, McGraw-Hill Book Co., N.Y. 2nd Edition, 1981
- 4) Wraglen, G., “금속의 부식과 방식개론”, 형설출판사, 1997
- 5) 伊藤伍郎, “腐食と防食”, コロナ社, 1982
- 6) 강창룡, 김효정, 김창규, 김익수, 주동원, 성장현, “25Cr-7Ni-3Mo 2상 스테인리스강의 미세조직과 기계적성질”, 한국열처리공학회지, Vol. 11, No. 3, pp. 192-199, 1998
- 7) 박희상, 박용수, “2상 스테인리스강의 내식성에 미치는 상 조성의 영향”, 한국부식학회지, Vol. 28, No. 1, pp. 59-77, 1999
- 8) 박희상, 박용수, “2상 스테인리스강의 오스테나이트-페라이트상간의 내식성 차이를 고려한 합금 설계 연구”, 한국부식학회지, Vol. 28, No. 1, pp. 78-92, 1999
- 9) Charles J., “Super duplex stainless steel : structure and properties”, Proc. of duplex stainless steels '91, Les editions de physique, France, Vol.1, pp. 151-168, 1991
- 10) Charles J., “Structure and mechanical properties of duplex stainless steels”, Fourth International Conference, Duplex Stainless Steels, Scotland, Paper X 1, 1994
- 11) Nicholls J. M., “Corrosion properties of duplex stainless steels”, Fourth International Conference, Duplex Stainless Steels, Scotland, Paper III, 1994
- 12) Robert N. Gunn, “Duplex stainless steels”, Woodhead Publishing, Ltd., pp.

67-72, 1997

- 13) 小川武史, 戸梶恵郎, 加藤容三, “二相ステンレス鋼におけるき裂と微小き裂の疲労き裂進展特性”, 日本機械學會論文集A, Vol. 56, No. 524, pp. 752-758, 1990
- 14) 이상기 도재운, 남기우, 강창룡, 이해우, “슈퍼 2상 스테인리스강의 피로균열진전 특성에 미치는 미세조직의 영향”, 한국해양공학회지, Vol. 14, No. 2, pp. 65-69, 2000
- 15) 이상기, “슈퍼 2상 스테인리스강의 σ 상 석출에 따른 피로균열진전특성과 음향방출신호의 시간-주파수 해석”, 부경대학교 석사학위논문, 2001
- 16) 안석환, 임우조, “해수환경중 캐비테이션 침식-부식 하에서의 응력부식균열 거동(1)”, 한국어업기술학회지, Vol. 36, No. 2, pp. 132-138, 2000
- 17) 안석환, 임우조, “해수환경중 캐비테이션 침식-부식 하에서의 응력부식균열 거동(2)”, 한국어업기술학회지, Vol. 36, No. 2, pp. 139-146, 2000

