(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0010331
(43) 공개일자 2023년01월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C22C 38/38* (2006.01) *C21D 8/02* (2006.01)
*C22C 38/00* (2006.01) *C22C 38/22* (2006.01)
*G01N 17/00* (2020.01)
(52) CPC특허분류
*C22C 38/38* (2013.01)
*C21D 8/0226* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0090757
(22) 출원일자 2021년07월12일
심사청구일자 2021년07월12일

(71) 출원인
**한국재료연구원**
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
**하헌영**
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 재료연구소
**장재훈**
경상북도 포항시 남구 행복길 105
(74) 대리인
**특허법인(유한) 대아**

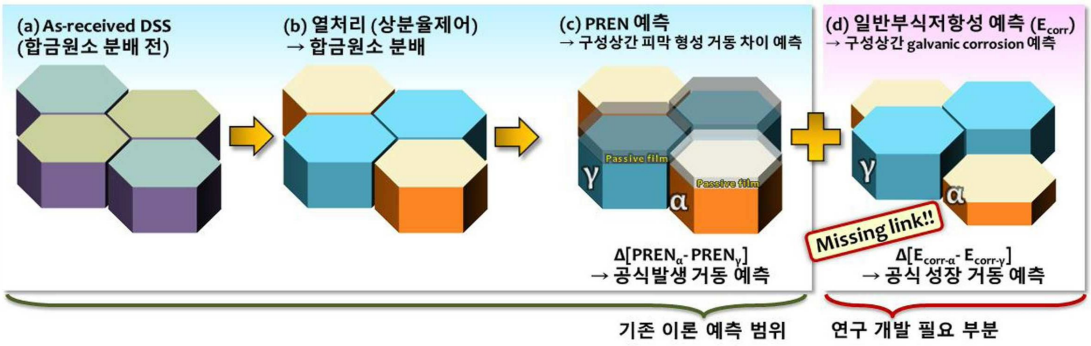
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **듀플렉스 스테인리스강의 제조 방법**

## (57) 요 약

본 발명은 이상 스테인리스강을 구성하는 각 상의 온도 별 조성을 결정하는 단계; 상기 결정된 각 상의 조성으로부터 각 상의 부식전위($E_{corr}$)를 결정하는 단계; 상기 각 상의 부식전위 차이가 최소가 되는 조성을 가지는 온도에서 열처리하는 단계;를 포함하는, 공식저항성이 우수한 이상 스테인리스강의 제조 방법에 관한 것이다.

## 대 표 도



(52) CPC특허분류
*C21D 8/0263* (2013.01)
*C21D 8/0278* (2013.01)
*C22C 38/001* (2013.01)
*C22C 38/22* (2013.01)
*G01N 17/006* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 0101024613
과제번호 2019R1C1C101024613
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 신진연구지원사업
연구과제명 인공신경망 기반 다상조직강 공식저항성 예측기법 정립(3/3)
기 여 율 1/1
과제수행기관명 한국재료연구원
연구기간 2021.03.01 ~ 2022.02.28

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

이상 스테인리스강을 구성하는 각 상의 온도 별 조성을 결정하는 단계;

상기 결정된 각 상의 조성으로부터 각 상의 부식전위($E_{corr}$)를 결정하는 단계;

상기 각 상의 부식전위 차이가 최소가 되는 조성을 가지는 온도에서 열처리하는 단계;를 포함하는,

이상 스테인리스강의 제조 방법.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 이상 스테인리스강을 구성하는 각 상의 온도 별 조성은 열역학적 계산을 이용하여 결정되는,

이상 스테인리스강의 제조 방법.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 결정된 각 상의 조성으로부터 각 상의 부식전위($E_{corr}$)를 결정하는 단계에서는 스테인리스강 합금 조성을 입력 값으로 하여 예측된 부식전위($E_{corr}$) 값을 출력하는 모델을 이용하는,

이상 스테인리스강의 제조 방법.

### 청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 결정된 각 상의 조성으로부터 각 상의 부식전위($E_{corr}$)를 결정하는 단계에서는 고용화 열처리 후 석출상이 포함되지 않는 미세조직을 가지는 스테인리스강의 분극 실험을 통해 측정된 부식전위($E_{corr}$) 값을 이용하는,

이상 스테인리스강의 제조 방법.

### 청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 고용화 열처리의 온도는 열역학적 계산을 이용하여 결정되는,

이상 스테인리스강의 제조 방법.

### 청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 결정된 각 상의 조성으로부터 각 상의 부식전위($E_{corr}$)를 결정하는 단계에서는 상기 측정된 부식전위($E_{corr}$)

값의 데이터를 이용하여 인공신경망 모델링을 통해 예측되는 부식전위($E_{corr}$) 값을 출력하는,

이상 스테인리스강의 제조 방법.

**청구항 7**

제 6 항에 있어서,

Bayesian 통계 기법과 인공신경망(ANN)을 통합시킨 Bayesian Neural Network를 통하여, 합금조성을 입력 값으로 예측되는 부식전위($E_{corr}$) 값을 출력하는 모델을 이용하는,

이상 스테인리스강의 제조 방법.

**청구항 8**

제 7 항에 있어서,

상기 인공신경망에는 총 2 단계의 숨김 층을 포함하는,

이상 스테인리스강의 제조 방법.

**청구항 9**

제 3 항에 있어서,

상기 각 상의 스테인리스강의 합금 조성은 열역학적 계산에 의해 결정되는,

이상 스테인리스강의 제조 방법.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 개선된 열처리 방법을 적용한 듀플렉스 스테인리스강의 제조 방법에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0002] 듀플렉스 스테인리스강(이하 이상 스테인리스 또는 DSS라 한다)는 이상 미세조직을 가지는 미세조직적 특성에 기인하여 페라이트계 스테인리스강의 강도와 함께 오스테나이트계 스테인리스강의 우수한 연신율과 공식저항성을 겸비한 소재로 널리 각광 받고 있다.

[0003] 또한 DSS는 전통적인 FeCrNi계 오스테나이트 스테인리스강에 비하여 유사한 성능을 나타내면서도 Ni 및 Mo 등의 고가 원소를 적게 포함하므로 경제성이 우수하고 가격안정성 또한 높은 특징이 있다.

[0004] 도 1은 DSS와 오스테나이트계 스테인리스 강의 원소재 비용 대비 공식저항성 지수를 나타낸다.(J. Charles, Past, present and future of duplex stainless steels, Duplex Conference, Grado, Italy, 2007)

[0005] )

[0006] 도 1에서 도시한 바와 같이, DSS 가 오스테나이트 단상 합금에 비하여 보다 낮은 원소재 비용으로도 동등한 수준의 공식저항성을 나타냄을 알 수 있다.

[0007] DSS의 가장 중요한 성능 중 하나인 공식저항성은 합금 조성뿐만 아니라 구성상의 분율 및 이에 따른 합금원소 분배에 민감하게 의존한다.

[0008] 따라서 DSS의 공식저항성을 극대화 할 수 있는 상분율을 도출하기 위하여 다양한 연구가 진행되었고, 그 결과 DSS 구성 상(phase) 각각의 pitting resistance equivalent number (PREN=[Cr]+3.3[Mo]-[Mn]+(16-30)[N], in wt%) 값의 구성 상 간의 차이가 최소인 상분율에서 가장 우수한 공식저항성이 나타난다고 알려져 왔다. PREN은

스테인리스강의 공식저항성을 결정하는 합금원소인 Cr, Mo, Mn, N 등의 조성으로부터 모재의 공식저항성 수준을 실험적으로 정량화한 경험식이다.

[0009] 이러한 이론에 기초하여, 신규 DSS의 최적 상분율은 각 상의 PREN balance를 고려하여 설계되어 왔다.

[0010] 그러나 기존의 PREN balance를 적용한 DSS 제조 방법은 (a) 상대적으로 높은 PREN을 가지는 상에서 공식이 우선적으로 발생하는 현상을 설명하지 못하며, 또한 (b) 공식저항성을 예측하기 위하여 사용하는 PREN 식의 선택이 임의적이라는 문제가 지적되었다.

[0011] 일반적으로 DSS에서는 공식이 발생한 후 성장할 때 구성 상(phase) 간의 galvanic corrosion(이종 금속 접합 부식: 조성이 다른 2 종의 구성상간 일반부식)이 필연적으로 일어난다.

[0012] 상기 기존 DSS 제조 방법의 한계는 상기 일반부식 현상이 간과되었기 때문이다.

[0013] 이에 따라 본 발명자들은 공식 저항성이 우수한 DSS를 제조하기 위해 기존의 PREN 뿐만 아니라 일반부식 저항성도 고려한 DSS의 제조 방법을 발명하였다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0014] 본 발명의 목적은 많은 실험과 시행착오 없이도 스테인리스강의 공식저항성을 예측하는 방법을 제공하는 것이다.

[0015] 구체적으로 본 발명은 다양한 스테인리스강을 대상으로 조성 대 부식전위($E_{corr}$) 관계를 모델링을 활용하여 구현함으로써 DSS의 구성 상의 독립적인 부식거동을 정량화할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

[0016] 나아가 본 발명은 상이한 부식특성을 가지는 DSS 구성 상간의 개별 특성 및 상호 작용을 모델링을 통해 정량화하여 DSS의 전체적인 공식저항성을 예측하는 방법을 제공하는 것이다.

[0017] 더 나아가 본 발명은 상기 모델링을 통해 DSS의 공식 저항성을 최대화할 수 있는 열처리 공정을 확립함으로써 공식 저항성이 우수한 DSS 제조 방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0018] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 이상 스테인리스강의 제조 방법은, 이상 스테인리스강을 구성하는 각 상의 온도 별 조성을 결정하는 단계; 상기 결정된 각 상의 조성으로부터 각 상의 부식전위($E_{corr}$)를 결정하는 단계; 상기 각 상의 부식전위 차이가 최소가 되는 조성을 가지는 온도에서 열처리하는 단계; 를 포함할 수 있다.

[0019] 상기 이상 스테인리스강을 구성하는 각 상의 온도 별 조성은 열역학적 계산을 이용하여 결정될 수 있다.

[0020] 상기 결정된 각 상의 조성으로부터 각 상의 부식전위($E_{corr}$)를 결정하는 단계에서는 상기 각 상의 스테인리스강 합금 조성을 입력 값으로 하여 예측된 부식전위($E_{corr}$) 값을 출력하는 모델을 이용할 수 있다.

[0021] 바람직하게는, 상기 결정된 각 상의 조성으로부터 각 상의 부식전위($E_{corr}$)를 결정하는 단계에서는 고용화 열처리 후 석출상이 포함되지 않는 미세조직을 가지는 스테인리스강의 분극 실험을 통해 측정된 부식전위($E_{corr}$) 값을 이용할 수 있다.

[0022] 이 때, 상기 고용화 열처리의 온도는 열역학적 계산을 이용하여 결정될 수 있다.

[0023] 이 때, 상기 결정된 각 상의 조성으로부터 각 상의 부식전위($E_{corr}$)를 결정하는 단계에서는 상기 측정된 부식전위($E_{corr}$) 값의 데이터를 이용하여 인공신경망 모델링을 통해 예측되는 부식전위($E_{corr}$) 값을 출력할 수 있다.

[0024] 바람직하게는, Bayesian 통계 기법과 인공신경망(ANN)을 통합시킨 Bayesian Neural Network를 통하여, 합금조성을 입력 값으로 예측되는 부식전위($E_{corr}$) 값을 출력하는 모델을 이용할 수 있다.

[0025] 더욱 바람직하게는, 상기 인공신경망에는 총 2 단계의 숨김 층을 포함할 수 있다.

[0026] 이 때, 상기 각 상의 스테인리스강의 합금 조성은 열역학적 계산에 의해 결정될 수 있다.

## 발명의 효과

[0027] 본 발명에 의하면 많은 실험과 시행착오 없이도 기존의 스테인리스강 및 나아가 새로운 조성을 가지는 스테인리스강의 부식거동을 정량화할 수 있다.

[0028] 구체적으로 본 발명에 의하면 다양한 스테인리스강의 분극 실험을 통해 측정된 부식전위($E_{corr}$) 값을 이용하여 측정되지 않은 부식전위($E_{corr}$)값을 예측할 수 있다.

[0029] 나아가 본 발명은 DSS 구성 상의 독립적인 부식거동의 정량화를 통해 DSS의 전체적인 공식저항성을 예측할 수 있게 하는 효과가 있다.

[0030] 더 나아가 본 발명은 상기 정량화된 모델을 통해 공식저항성이 우수한 스테인리스강의 제조 방법을 효과적으로 제시할 수 있다.

[0031] 상술한 효과와 더불어 본 발명의 구체적인 효과는 이하 발명을 실시하기 위한 구체적인 사항을 설명하면서 함께 기술한다.

## 도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 DSS와 오스테나이트계 스테인리스 강의 원소재 비용 대비 공식저항성 지수를 나타낸다.

도 2는 DSS의 공식발생 및 성장의 거동을 도식적으로 나타낸 그림이다.

도 3은 본 발명의 DSS 제조 방법에서 상기 정량화된 단상 스테인리스강의 각 합금원소와 일반부식 저항성 관계가 사용되는 단계를 나타낸 모식도이다.

도 4는 표 1의 다양한 스테인리스강의 각 상 별 대표적인 조직사진을 도시한다.

도 5는 본 발명에서 이용된 인공신경망 구성을 나타낸 개략도이다.

도 6은 은 상기 표 2의 입력 데이터를 이용한 인경신경망 모델에 의해 얻어진 예측된 부식전위($E_{corr}$) 값과 실측된 부식전위($E_{corr}$) 값을 비교한 도면이다.

도 7은 은 본 발명에서 구성한 인경신경망 모델을 이용하여 Cr, Mn, Ni 합금원소가 스테인리스강의 부식전위에 미치는 영향에 대해 95%의 신뢰도에 대응하는 신뢰구간을 보여준다.

도 8은 본 발명에서 구성한 인경신경망 모델을 이용하여 Mo, W 합금원소가 스테인리스강의 부식전위에 미치는 영향에 대해 95%의 신뢰도에 대응하는 신뢰구간을 보여준다.

도 9는 본 발명에서 구성한 인경신경망 모델을 이용하여 C, N 합금원소가 스테인리스강의 부식전위에 미치는 영향에 대해 95%의 신뢰도에 대응하는 신뢰구간을 보여준다.

도 10은 $Fe_{balance}$-18Cr-6Mn-3Mo-3W-0.4N(모두 wt.%) 2 종의 이상 스테인리스강의 미세조직(EBSD) 사진이다.

도 11은 Febalance-18Cr-6Mn-3Mo-3W-0.4N(모두 wt.%) 2 종의 이상 스테인리스강의 2M NaCl 용액에서 측정한 동전위분극시험 및 정전위분극시험 결과이다.

도 12는 $Fe_{balance}$-18Cr-6Mn-3Mo-3W-0.4N(모두 wt.%) 2 종의 이상 스테인리스강의 공식발생부위를 관찰한 SEM 사진이다.

도 13은 HCl+NaCl 용액 침지 후 Ni-free 및 0.5 wt% Ni을 포함하는 $Fe_{balance}$-18Cr-6Mn-3Mo-3W-0.4N(모두 wt.%) 2종의 이상 스테인리스강에서 surface profiler를 이용하여 측정한 2상 간의 용해 높이 차를 도시한다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하, 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0034] 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 참조 부호를 붙이도록 한다. 또한, 본 발명의 일부 실시예들을 예시적인 도면을 참조하여 상세하게 설명한다. 각 도면의 구성요소들에 참조부호를 부가함에 있어서, 동일한 구성요소들에 대해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 부호를 가질 수 있다. 또한, 본 발명을 설명함에 있어, 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 수 있다.

[0035] 본 발명의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질, 차례, 순서 또는 개수 등이 한정되지 않는다. 어떤 구성 요소가 다른 구성요소에 "연결", "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 그 구성 요소는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되거나 또는 접속될 수 있지만, 각 구성 요소 사이에 다른 구성 요소가 "개재"되거나, 각 구성 요소가 다른 구성 요소를 통해 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.

[0037] 도 2는 DSS의 공식발생 및 성장의 거동을 도식적으로 나타낸 그림이다. 도 2(a) 상태의 DSS가 수용액 중에 노출되면, 도 2(b)와 같이 DSS의 표면에 부동태 피막이 형성된다.

[0038] 이 때 DSS를 구성하는 구성 상(phase) 각각의 특성에 따라 부동태 피막 형성 거동은 달라지며, 상대적으로 취약한 부동태 피막이 형성된 영역에서 공식이 발생하게 된다(그림 2(c)).

[0039] 따라서 DSS 구성 상 각각의 PREN을 평가하는 것은 그림 2(c) 단계까지 적용된다.

[0040] 그러나 발생한 공식이 안정한 공식으로 성장하는 단계(그림 2(d))는 DSS 구성 상 간의 galvanic corrosion(조성이 다른 2 종의 구성상간 일반부식)에 의해 지배되며, 이를 결정하는 인자는 구성 상 각각의 부식전위(corrosion potential, $E_{corr}$)의 차이가 된다.

[0041] 즉, DSS의 공식저항성을 예측하기 위한 기존 PREN 평가 방법은 공식의 시작단계 예측에 국한되므로 공식의 성장단계를 반영하지 못하는 한계가 있다.

[0043] 따라서 DSS 공식저항성 예측의 정확도를 향상시키기 위해서 선결되어야 할 주제는 DSS 구성 상 각각의 조성으로부터 일반부식저항성 수준을 예측하는 것이다.

[0044] DSS의 구성 상인 단상 스테인리스강의 일반부식저항성 수준은 강산성 용액에서 측정되는 $E_{corr}$ 으로 평가될 수 있다.

[0045] 따라서 DSS의 구성 상인 단상 스테인리스강을 구성하는 주요 합금원소에 따른 $E_{corr}$ 변화를 측정함으로써 각 합금원소와 일반부식 저항성 관계를 정량화하는 작업이 필요하다.

[0046] 상기의 정량화된 단상 스테인리스강의 각 합금원소와 일반부식 저항성 관계는 도 3에 도시된 바와 같은 순서에 따라 DSS의 제조 방법에 활용될 수 있다.

[0047] 도 3은 본 발명의 DSS 제조 방법에서 상기 정량화된 단상 스테인리스강의 각 합금 원소와 일반부식 저항성 관계가 사용되는 단계를 나타낸 모식도이다.

[0048] 먼저 DSS의 조성이 결정(도 3(a))되면, 각 열처리 온도 별 합금원소의 분배가 열역학적으로 결정되므로(도 3(b)) DSS를 구성하는 각 구성 상의 조성은 예측될 수 있다.

[0049] DSS의 구성 상 각각의 PREN은 각 구성 상의 조성으로부터 계산될 수 있다(도 3(c)).

[0050] 이에 더하여 본 발명을 통해 조성으로부터 각 구성 상의 부식 전위($E_{corr}$) 예측을 통해 일반부식저항성 예측이 되면(도 3(d)), DSS 구성 상 간 공식 및 일반부식특성의 차이가 가장 적은 합금 조성 및 상분율이 결정될 수 있다.

[0051] 결국 DSS 구성 상 간 공식 및 일반부식특성의 차이가 가장 적은 합금 조성 및 상분율을 가지는 열처리 조건에서 DSS가 열처리 되면, 공식 저항성이 가장 우수한 DSS가 제조될 수 있다.

[0052] 따라서 본 발명은 기존 DSS 공식저항성 예측이론의 missing link인 조성-일반부식저항성의 관계식을 도출함으로써 DSS 공식저항성 예측의 정확도를 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 공식저항성이 우수한 DSS를 제조하기 위한 열처리 공정 조건 및 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0054] 이하 본 발명의 DSS 제조 방법을 구체적으로 설명한다.

[0055] 앞에서 설명한 바와 같이, DSS의 구성 상 각각의 단상 스테인리스강의 일반부식저항성을 예측하기 위해서는 상기 단상 스테인리스강의 조성으로부터 $E_{corr}$ 을 결정해야 한다.

[0056] 단상 스테인리스강의 합금원소에 따른 상기 $E_{corr}$의 결정을 위해서는 먼저 DSS의 구성 상인 단상 스테인리스강을 구성하는 주요 합금원소에 따른 $E_{corr}$ 변화를 측정함으로써 각 합금원소와 일반부식 저항성 관계를 정량화하는 작업이 필요하다.

[0057] 이를 위해 본 발명은 다양한 스테인리스강을 대상으로 조성에 따른 부식전위(corrosion potential, $E_{corr}$)를 동일한 조건에서 측정하였다.

[0058] 그러나 모든 성분 및 조성범위에 따른 스테인리스강의 부식전위를 측정하는 것은 현실적으로 불가능하다.

[0059] 왜냐하면 지나치게 많은 시간과 비용이 소요될 뿐만 아니라 나아가 새로운 성분 및 조성범위를 가지는 새로운 스테인리스강의 부식전위는 측정이 불가능하기 때문이다.

[0060] 따라서 본 발명에서는 다양한 스테인리스강의 측정된 조성(입력값)과 부식전위(출력값)를 바탕으로 조성- $E_{corr}$의 관계를 인공신경망(artificial neural network, ANN) 모델링을 활용하여 구성한 후, 이 결과를 DSS 구성상의 독립적인 부식거동 정량화에 적용하였다.

[0061] 본 발명자들은 상기 방법을 통해 상이한 부식특성을 가지는 DSS 구성 상 간 개별 특성 및 상호작용에 의한 DSS의 전체적인 공식저항성을 예측하는 방법을 정립하였고, 상기 예측방법을 이용하여 공식저항성이 우수한 DSS의 제조 방법을 발명하였다.

[0063] 이하 본 발명의 DSS 제조 방법을 실시예를 통해 보다 구체적으로 설명한다.

[0065] [실시예]

[0066] 1. 다양한 조성의 단상 스테인리스강의 부식전위 측정

[0067] 본 발명에서는 Fe, Cr, Ni, Mn, C, N, Cu, W를 포함하는 다양한 조성의 스테인리스강의 부식 전위를 측정하였다.

[0068] 먼저 본 발명에서는 자체 제조한 $Fe_{balance}$-(13-23)% Cr-(0-12)% Ni-(0-20)% Mn-(0-0.56)% C-(0-1.07)% N-(0-2.1)%Mo-(0-2)%Cu-(0-4)%W (wt% 기준) 조성범위의 합금 54종에 대해 동일한 부식환경(1 M HCl, pH 0.6)에서 분극시험을 이용하여 $E_{corr}$ 를 측정하였다.

[0069] 제조된 합금의 분석된 조성(OES, ICP 이용)과 측정된 $E_{corr}$ 값을 아래의 표1에 나타내었다.

*표 1*

[0071] 제조된 합금의 분석 조성(wt.%) 및 1 M HCl에서 측정한 $E_{corr}$ ($V_{SCE}$)

| #. | 조성계 | Fe | Cr | Ni | Mo | Mn | C | N | Cu | W | Average $E_{corr}$, $V_{SCE}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | FeCrMnN | Balance | 18.0 | | | 10.0 | 0.03 | 0.33 | | | -0.55 |
| 2 | | | | | | | | 0.39 | | | -0.55 |
| 3 | | | | | | | | 0.44 | | | -0.55 |
| 4 | | | | | | | | 0.51 | | | -0.55 |
| 5 | | | | | | | | 0.54 | | | -0.54 |
| 6 | | | | | | | | 0.61 | | | -0.54 |
| 7 | FeCrNiMnN | Balance | 18.0 | 1.0 | | 10.0 | | 0.33 | | | -0.54 |
| 8 | | | | | | | | 0.56 | | | -0.53 |
| 9 | | | | | | | | 0.84 | | | -0.53 |
| 10 | | | | 2.0 | | | | 0.37 | | | -0.52 |
| 11 | | | | 2.6 | | | | 0.35 | | | -0.50 |
| 12 | FeCrMnNC | Balance | 18.0 | | | 10.0 | 0.15 | 0.42 | | | -0.54 |
| 13 | | | | | | | 0.20 | 0.36 | | | -0.54 |
| 14 | | | | | | | 0.24 | 0.35 | | | -0.54 |
| 15 | | | | | | | 0.30 | 0.32 | | | -0.53 |
| 16 | | | | | | | 0.38 | 0.38 | | | -0.54 |
| 17 | FeCrMn | Balance | 23.0 | | | | | | | | -0.55 |
| 18 | | | | | | 3.0 | | | | | -0.55 |
| 19 | | | | | | 6.0 | | | | | -0.56 |
| 20 | | | | | | 8.0 | | | | | -0.57 |
| 21 | FeCrMnNiNCu | Balance | 18.0 | 0.5 | | 10.0 | | 0.46 | 0.8 | | -0.54 |
| 22 | | | 15.0 | | | | | 0.50 | 0.9 | | -0.54 |
| 23 | FeCrMnNiMoCN | Balance | 18.0 | 0.4 | 0.5 | 18.0 | 0.48 | 0.58 | | | -0.50 |
| 24 | FeCrMnNC-Cu,Mo,W | Balance | 18.0 | | | 10.0 | 0.56 | 0.39 | 2.0 | | -0.52 |
| 25 | | | | | 1.0 | | 0.47 | 0.40 | | | -0.50 |
| 26 | | | | | 2.0 | | 0.48 | 0.38 | | | -0.47 |
| 27 | | | | | | | 0.48 | 0.39 | | 2.0 | -0.49 |
| 28 | | | | | | | 0.56 | 0.41 | | 4.0 | -0.44 |
| 29 | | | | | 1.0 | | 0.53 | 0.38 | | 2.0 | -0.47 |
| 30 | FeCrMnNiNC-Mo,W | Balance | 18.0 | 1.0 | | 10.0 | 0.52 | 0.34 | | | -0.49 |
| 31 | | | | | 1.0 | | 0.51 | 0.39 | | | -0.45 |
| 32 | | | | | 2.0 | | 0.49 | 0.42 | | | -0.48 |
| 33 | | | | | | | 0.55 | 0.36 | | 2.0 | -0.44 |
| 34 | | | | | | | 0.54 | 0.43 | | 4.0 | -0.43 |
| 35 | | | | | 1.0 | | 0.52 | 0.39 | | 2.0 | -0.43 |
| 36 | FeCrN | Balance | 20.0 | | | | | 1.07 | | | -0.55 |
| 37 | FeCrMnN | | | | | 5.0 | | 0.73 | | | -0.54 |
| 38 | FeCrMnNC | Balance | 13.0 | | | 20.0 | 0.15 | 0.40 | | | -0.56 |
| 39 | | | | | | | 0.19 | 0.41 | | | -0.56 |
| 40 | | | | | | | 0.42 | 0.40 | | | -0.55 |
| 41 | | Balance | 15.0 | | | 15.0 | 0.21 | 0.42 | | | -0.56 |
| 42 | | | | | | | 0.30 | 0.35 | | | -0.55 |
| 43 | | | | | | | 0.49 | 0.36 | | | -0.54 |
| 44 | | | | | 2.1 | | 0.33 | 0.38 | | | -0.48 |
| 45 | FeCrMnNiNC | Balance | 18.0 | 5.5 | | 9.0 | | 0.30 | | | -0.49 |
| 46 | | | | | | | 0.20 | 0.13 | | | -0.44 |
| 47 | | | | | | | | 0.30 | | | -0.48 |
| 48 | | | | | | | 0.10 | 0.23 | | | -0.45 |
| 49 | FeCrNiMnN | Balance | 18.0 | 8.0 | | 1.0 | 0.04 | | | | -0.42 |
| 50 | FeCrNi | Balance | 18.0 | 8.0 | | | | | | | -0.44 |
| 51 | | | | | | | | | 2.0 | | -0.38 |
| 52 | FeCrNi | Balance | 18.0 | 12.0 | | | | | | | -0.41 |
| 53 | FeCrNiMn | Balance | 19.0 | 10.0 | | 4.0 | | | | | -0.42 |
| 54 | | | | 8.0 | | 8.0 | | | | | -0.44 |

[0073] 부식 전위($E_{corr}$) 측정 결과, 조성이 합금의 $E_{corr}$ 값에 가장 지배적인 영향을 미치며, 미세조직적인 인자(결정립 크기, 상분율(2상계의 경우), 등)은 상대적으로 그 영향력이 적은 것으로 나타났다.

[0074] 그러나 조직적 특성 중 석출상이 있는 경우에는, (1) 모재의 조성에 변화를 일으키며 (2) 또한 $E_{corr}$ 측정을 위한 전기화학 시험 시 국부적인 부식을 가속화하기 때문에 결과적으로 $E_{corr}$ 측정값의 신뢰도를 낮출 가능성이 있다.

[0075] 따라서 본 발명에서는, 측정된 $E_{corr}$에 합금의 조성 외 다른 조직적 인자가 영향을 미칠 가능성을 배제하는 작업이 필요하였다.

[0076] 이에 따라 상기 표 1에 제시된 모든 합금은 주조-열간압연 후 고용화 열처리를 통하여 석출상의 형성이 없도록 미세 조직을 제어하였다.

[0077] 상기 고용화 열처리 온도는 ThermoCalc(DB: TCFE10)을 이용한 열역학 계산을 통하여 결정하였다.

[0078] 상기 표 1의 모든 합금의 미세조직은 OM(광학현미경)과 SEM(주사전자현미경)을 이용하여 조사되었다.

[0079] 도 4는 표 1의 다양한 스테인리스강의 각 상 별 대표적인 조직사진을 도시한다.

[0080] 상기 미세조직 조사 결과, 각 합금은 오스테나이트( γ ) 단상, 페라이트( α ) 단상, 또는 마르텐사이트 단상을 가지며 석출상은 없는 것으로 확인되었다.

[0081] 표 1의 모든 스테인리스강 합금에 대해, 분극시험을 통해 1M HCl 용액에서 $E_{corr}$ 를 측정하였다.

[0082] 분극시험은 각 합금당 2-4회 수행되어 재현성 있는 결과를 얻었으며, 각 합금 별로 대표 $E_{corr}$ 값 2 개씩이 추출되었다.

[0084] 2. 조성-$E_{corr}$ 관계식의 도출

[0085] 앞에서 설명한 바와 같이, 상기 표 1의 전체 합금들의 $E_{corr}$ data로부터 유의미한 조성-$E_{corr}$ 관계식을 도출하기 위하여 ANN(artificial neural network, 인공신경망) 모델링을 활용하였다.

[0086] 도 5는 은 본 발명에서 이용된 인공신경망 구성을 나타낸 개략도이다.

[0087] ANN 모델링은 데이터에 기반하여 독립인자들이 종속인자들에 미치는 영향을 평가하기 위한 기계학습방법이다.

[0088] 비선형 다차원 회귀 분석 방법으로 동물의 신경망을 모사하여 각 독립변수들의 교호작용 및 비선형적인 거동을 예측하는데 활용될 수 있다.

[0089] 본 발명에서 학습에 사용된 data들의 주요 통계지표는 표 2에 요약되어 있다.

*표 2*

[0090] 수집된 조성 및 $E_{corr}$ data의 주요 통계지표.

| n=148 | Min | Max | Mean | SD |
|---|---|---|---|---|
| Cr | 0 | 100 | 17.2391 | 9.4359 |
| Ni | 0 | 100 | 3.8373 | 9.3237 |
| Mo | 0 | 16.08 | 0.7553 | 1.9922 |
| Mn | 0 | 21.48 | 6.9282 | 5.716 |
| C | 0 | 0.563 | 0.144 | 0.2034 |
| N | 0 | 1.07 | 0.2366 | 0.2311 |
| Cu | 0 | 2.99 | 0.1524 | 0.5305 |
| W | 0 | 3.8 | 0.3014 | 0.8802 |
| Si | 0 | 0.464 | 0.0914 | 0.1036 |
| Al | 0 | 0.15 | 0.005 | 0.0249 |
| $E_{corr}$ | -0.6842 | -0.1883 | -0.48 | 0.0665 |

[0091] 본 발명에서는 Bayesian 통계 기법과 ANN을 통합시킨 Bayesian Neural Network를 통하여, 합금조성을 입력 값으로 $E_{corr}$를 출력하는 모델을 구현하였으며 NeuroMat 소프트웨어를 통해 학습을 진행하였다.

[0092] 본 발명에서는 인공지능망 내에 총 2 단계의 숨김 층을 포함하도록 하였으며, 최대 20개까지의 노드들에 대한 모델링을 진행한 후, 모델 확인 data를 통해 여러 모델들의 결과 값 평균에 대해 모델의 예측 정도를 측정하였고 가장 예측 정합도가 높은 모델 조합을 선택하였다.

[0093] 도 6은 상기 표 2의 입력 데이터를 이용한 인경신경망 모델에 의해 얻어진 예측된 부식전위 값과 실측된 부식전위 값을 비교한 도면이다.

[0094] 도 6에서 도시하는 바와 같이 학습 data가 대부분 측정 값에 가까운 분포를 보임을 알 수 있다.

[0095] 도 6의 결과는 본 발명에서 사용된 모델이 스테인리스강 $E_{corr}$값을 예측하는데 효과적으로 적용될 수 있음을 보여준다.

[0096] 도 7은 본 발명에서 구성한 인경신경망 모델을 이용하여 Cr, Mn, Ni 합금원소가 스테인리스강의 부식전위에 미치는 영향에 대해 95%의 신뢰도에 대응하는 신뢰구간을 보여준다.

[0097] 먼저, Cr(도 7(좌)) 및 Mn(도 7(중))은 각각 0-30 wt% 및 0-22 wt%까지 FeCrNiMnCNCuW 기지 합금에 첨가되면, $E_{corr}$을 선형적으로 감소시킨다.

[0098] 반면 Ni(도 7(우))은 0-20 wt% 첨가 시, 모재의 $E_{corr}$을 점진적으로 증가시킨다.

[0099] Cr 및 Mn은 Fe에 대비하여 전기화학적으로 active한 금속이며 Ni은 Fe대비 noble한 금속이므로 $E_{corr}$에 상기 합금 원소들의 전기화학적 영향들이 잘 반영되었음을 확인할 수 있다.

[0100] 도 8은 본 발명에서 구성한 인경신경망 모델을 이용하여 Mo, W 합금원소가 스테인리스강의 부식전위에 미치는 영향에 대해 95%의 신뢰도에 대응하는 신뢰구간을 보여준다.

[0101] Mo(도 8(좌)) 및 W(도 8(우))은 모두 스테인리스강에 첨가되어 모재의 $E_{corr}$를 상승시키므로 모재를 noble하게 변화시킨다고 평가할 수 있다.

[0102] 이 때, Mo의 첨가량이 약 7 wt% 이상으로 증가하면 조성에 따른 $E_{corr}$의 증가세($\Delta E_{corr}/\Delta$[Mo, wt%])는 감소하는 특징이 나타난다.

[0103] 도 9는 본 발명에서 구성한 인경신경망 모델을 이용하여 C, N 합금원소가 스테인리스강의 부식전위에 미치는 영향에 대해 95%의 신뢰도에 대응하는 신뢰구간을 보여준다.

[0104] C(도 9(좌)) 및 N(도 9(우))의 스테인리스강의 부식전위에 미치는 영향은 상반되게 나타난다.

[0105] 먼저 C의 함량 증가는 스테인리스강의 $E_{corr}$를 대체로 상승시키며, N의 함량 증가는 반대로 $E_{corr}$를 감소시킨다.

[0106] 특히 N의 함량에 따른 모재의 일반부식저항성 변화에 대해서 지금까지는 많은 서로 다른 결과들이 존재해 왔는데, 본 발명에서는 N 첨가가 일반부식저항성을 악화시키는 것에 대한 통계적인 근거를 최초로 제공한 것이다.

[0107] 한편 최근 들어 상용 γ(오스테나이트) 스테인리스강에서 고가의 Ni을 배제하고 Mn, N, C 등의 γ 안정화 원소를 활용하려는 시도들이 보고되고 있다.

[0108] 본 발명에서는 상기 도 7 및 9의 결과를 바탕으로 N 및 Mn의 첨가의 경우 일반부식저항성을 열화시키지만 C의 첨가는 모재의 일반부식저항성을 오히려 향상시킴을 것을 입증하는 정량적인 데이터를 제공한다.

[0110] 3. 다양한 조성의 DSS의 열처리 조건 제공

[0111] 상기 1 및 2에서 각각 설명한 다양한 조성의 단상 스테인리스강의 부식전위 측정 및 조성-$E_{corr}$ 관계식의 도출 결과는 공식 저항성이 우수한 DSS를 제조하는 방법을 제공할 수 있다.

[0112] 구체적으로 상기 1 및 2에서의 측정 및 도출 결과는 종래의 DSS 뿐만 아니라 새로운 성분 및 조성범위를 가지는

DSS의 공식 저항성이 가장 우수한 열처리 조건을 제공하는데 이용될 수 있다.

[0113] 먼저 DSS의 성분 및 조성 범위가 결정되면, ThermoCalc 계산을 통해 DSS를 구성하는 각 상의 온도에 따른 성분 및 조성범위가 결정될 수 있다.

[0114] 다음으로 상기 ThermoCalc를 통해 계산된 온도에 따른 각 상의 성분 및 조성범위와 상기 2에서 도출된 조성-$E_{corr}$ 관계식을 통해 상기 각 상의 온도에 따른 부식전위($E_{corr}$)가 결정될 수 있다.

[0115] 상기 계산된 각 상의 온도에 따른 부식전위의 결과를 바탕으로, 각 상의 부식전위의 차이가 최소화되는 온도에서 DSS를 열처리한다.

[0116] 따라서 본 발명은 기존 DSS 뿐만 아니라 새로운 성분 및 조성범위를 가지는 DSS까지 별도의 실험이나 시행착오 없이도 공식저항성이 우수한 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0118] [실험예]

[0119] 본 발명에서는 Ni-free 및 0.5 wt% Ni을 포함하는 $Fe_{balance}$-18Cr-6Mn-3Mo-3W-0.4N(모두 wt.%) 2 종의 이상 스테인리스강(각각 0Ni 및 0.5Ni로 표기)을 제조하고 내공식성을 평가하였다.

[0120] 상기 두 합금은 고용화 열처리를 통해 γ(오스테나이트):α(페라이트) 부피분율 약 1:1을 가지며 결정립크기가 유사하고 석출상이 존재하지 않는 건전한 2상 조직을 가지도록 제어되었다(도 10).

[0121] 상기 두 합금을 2 M NaCl 용액에서 동전위/정전위 분극시험한 결과(도 11), 0.5 wt% Ni을 포함하는 강이 Ni-free 강보다 높은 공식저항성을 가지는 것으로 나타났다.

[0122] 또한 공식발생처를 관찰한 결과, 두 합금 모두에서 공식은 γ(감마)상에서 발생하여 성장하는 것이 확인되었다(도 12).

[0123] 본 발명의 상기 실험예에서 주목할 점은, Ni을 1.5 wt% 이상 포함하는 상용 DSS (UNS S32304, S31803, S32750 등)에서는 γ(오스테나이트) 상이 α(페라이트) 상에 비해 noble 하므로 용해 시 α(페라이트)상이 선택 용해되는 것으로 관찰되나, 본 발명에 사용된 강과 같이 Ni 함량이 극저로 설계된 DSS에서는 α(페라이트)상 대비 γ(오스테나이트)상이 선택 용해된 것을 볼 수 있다.

[0124] 또한 기존 보고에 따르면, Ni은 일반적으로 PREN 식의 구성원소로 사용되지 않으며 스테인리스강의 공식저항성 향상에는 직접적인 영향을 미치지 않는 것으로 보고되었고 피막 형성에도 관여하지 않는 것으로 알려져 있다.

[0125] 그러나 본 발명에서는 소량의 Ni 첨가만으로도 DSS 공식저항성의 분명한 향상을 가져오는 것으로 나타났다.

[0126] Ni 첨가에 따라 공식저항성이 향상한 원인은 γ(오스테나이트)-α(페라이트)상간 galvanic corrosion 속도가 감소하기 때문으로 확인되었다.

[0127] 도 13은 HCl+NaCl 용액 침지 후 Ni-free 및 0.5 wt% Ni을 포함하는 $Fe_{balance}$-18Cr-6Mn-3Mo-3W-0.4N(모두 wt.%) 2종의 이상 스테인리스강에서 surface profiler를 이용하여 측정한 2상 간의 용해 높이 차를 도시한다.

[0128] 본 발명에서는 2상 간의 galvanic corrosion rate를 2상 간의 선택용해 높이차를 측정하여 정량화하였다.

[0129] 0Ni 합금의 경우 2상 간의 용해 높이 차는 0.51㎛인데 비해 0.5Ni 합금의 경우 2상 간의 용해 높이 차는 0.34㎛로 감소하였다.

[0130] 0.5wt%의 Ni의 첨가는 α(페라이트)상 대비 보다 active한 γ(오스테나이트)상의 nobility를 상승시켜 2상간 galvanic corrosion으로 인한 부식을 감소시켰다.

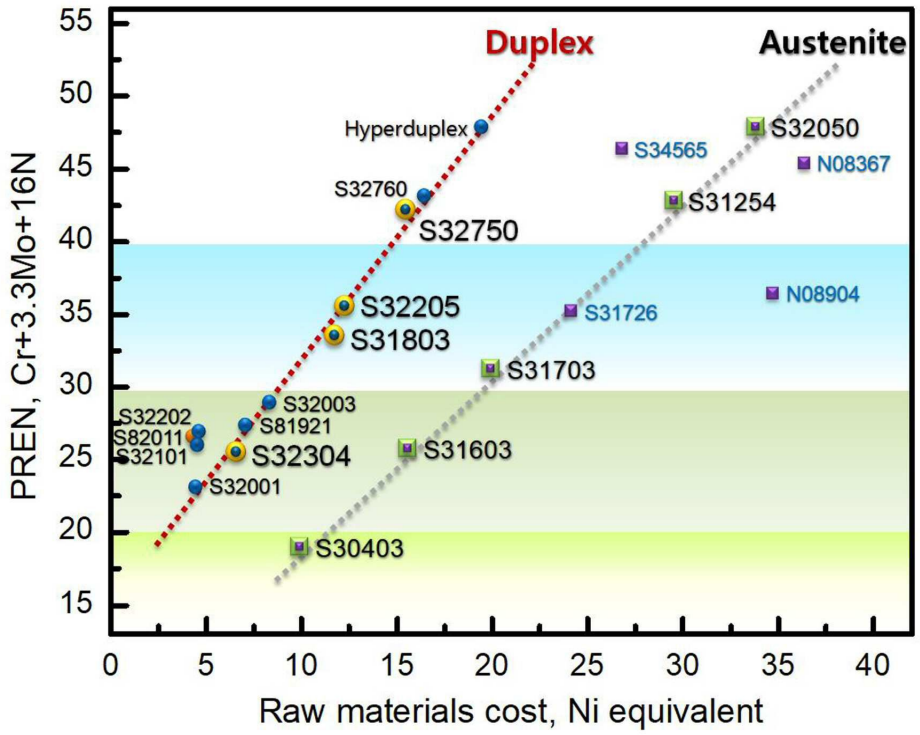
[0131] 이는 발생한 공식 내부의 모재 용해속도의 감소를 의미하므로 0.5wt%의 Ni의 첨가는 DSS의 공식 성장을 억제하는데 기여한 것으로 판단할 수 있다.

[0133] 이상과 같이 본 발명에 대해서 예시한 도면을 참조로 하여 설명하였으나, 본 명세서에 개시된 실시예와 도면에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술사상의 범위 내에서 통상의 기술자에 의해 다양한 변형이 이루어질 수 있음은 자명하다. 아울러 앞서 본 발명의 실시예를 설명하면서 본 발명의 구성에 따른 작용 효과를

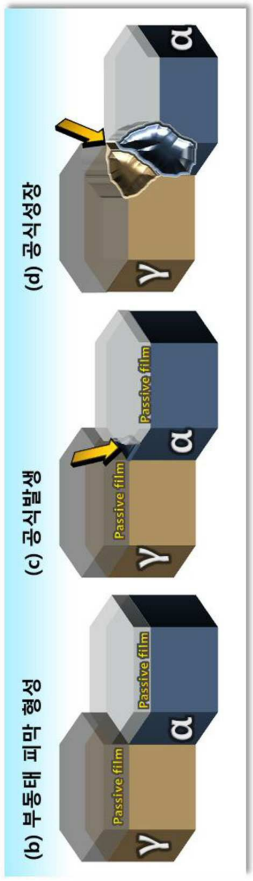
명시적으로 기재하여 설명하지 않았을지라도, 해당 구성에 의해 예측 가능한 효과 또한 인정되어야 함은 당연하다.

## 도면

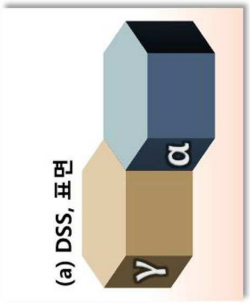
### 도면1



도면2

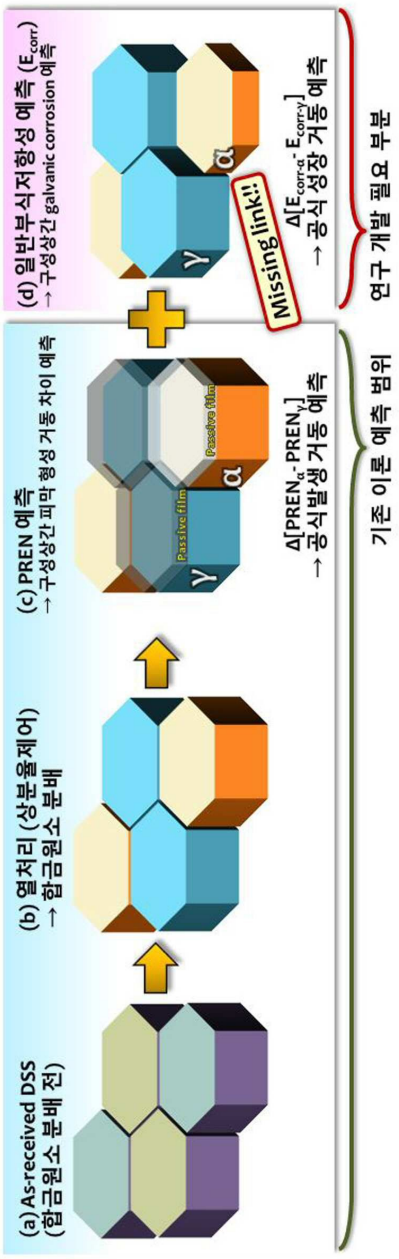



▲ 수용액 접지 후




▲ 수용액 접지 전

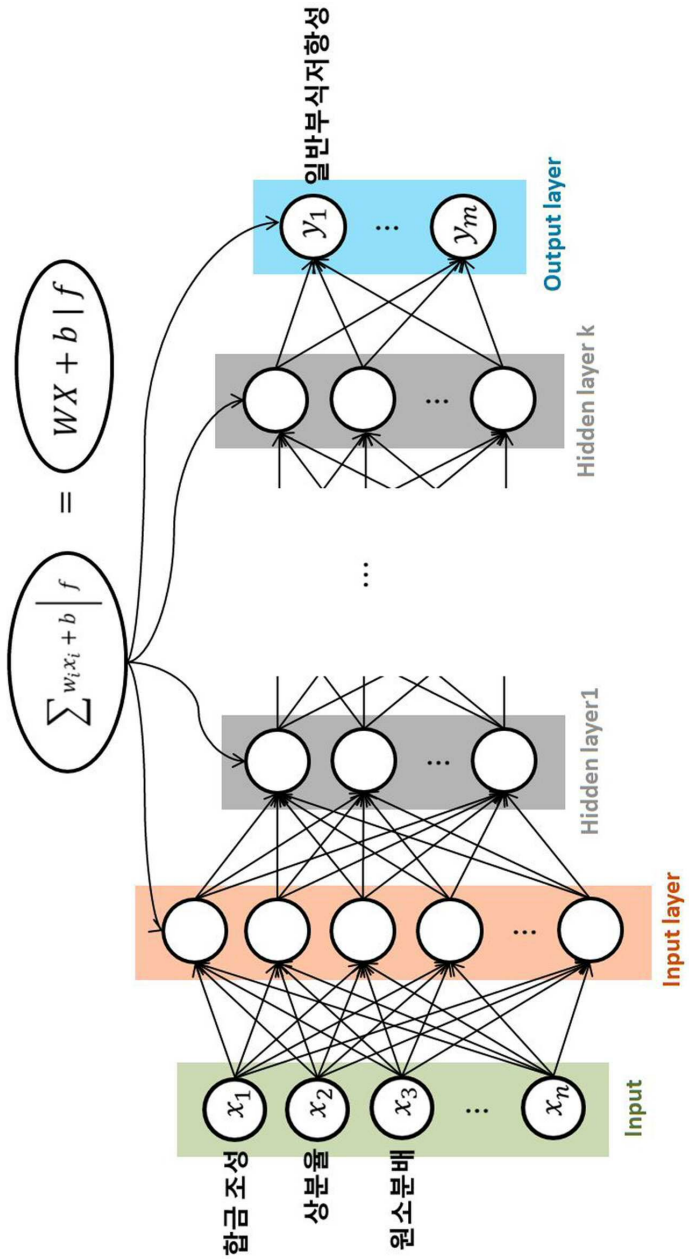
도면3


(a) As-received DSS
(합금원소 분배 전)
(b) 열처리 (상분율제어)
→ 합금원소 분배
(c) PREN 예측
→ 구성상간 피막 형성 거동 차이 예측
Δ[PREN$_\alpha$- PREN$_\gamma$]
→ 공식발생 거동 예측
Passive film
γ
α
Missing link!!
(d) 일반부식저항성 예측 (E$_{corr}$)
→ 구성상간 galvanic corrosion 예측
Δ[E$_{corr-\alpha}$- E$_{corr-\gamma}$]
→ 공식 성장 거동 예측
기존 이론 예측 범위
연구 개발 필요 부분

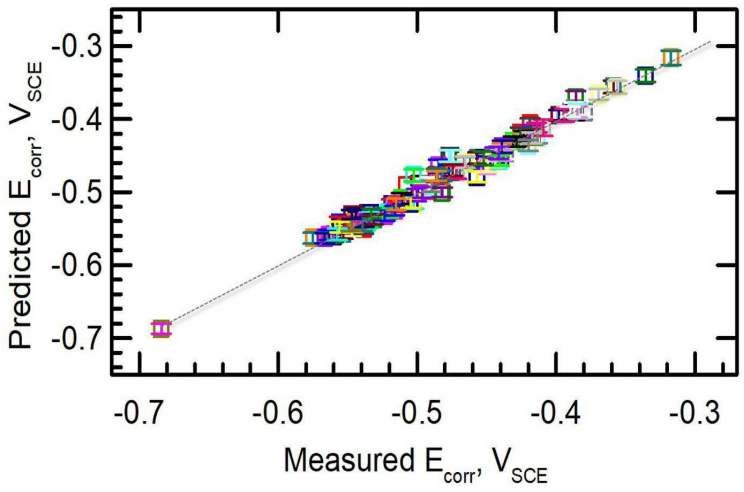
도면4


γ phase
#.6: Fe18Cr10Mn0.61N
50 μm
α phase
#.17: Fe23Cr
300 μm
Martensite
#.50: Fe18Cr8Ni
100 μm

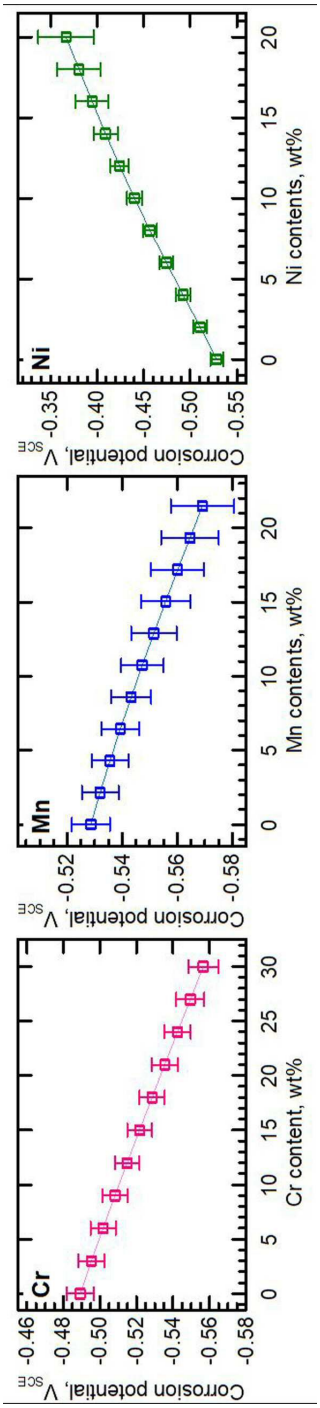
도면5


일반부식저항성
Output layer
Hidden layer k
Hidden layer1
Input layer
Input
합금 조성
상분율
원소분배
$y_1$
$y_m$
$x_1$
$x_2$
$x_3$
$x_n$
$WX + b \mid f$
$\sum w_i x_i + b \mid f$

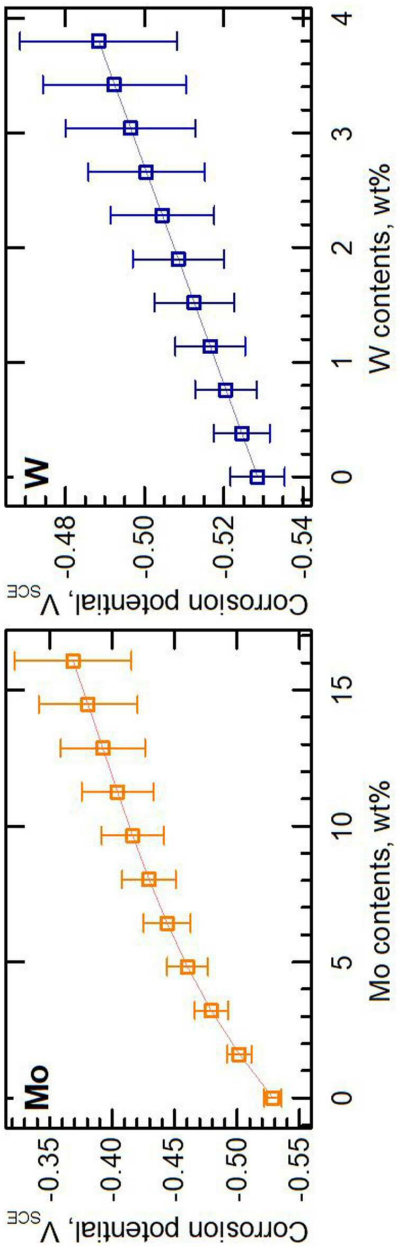
도면6


Predicted $E_{corr}$, $V_{SCE}$
-0.3
-0.4
-0.5
-0.6
-0.7
-0.7
-0.6
-0.5
-0.4
-0.3
Measured $E_{corr}$, $V_{SCE}$

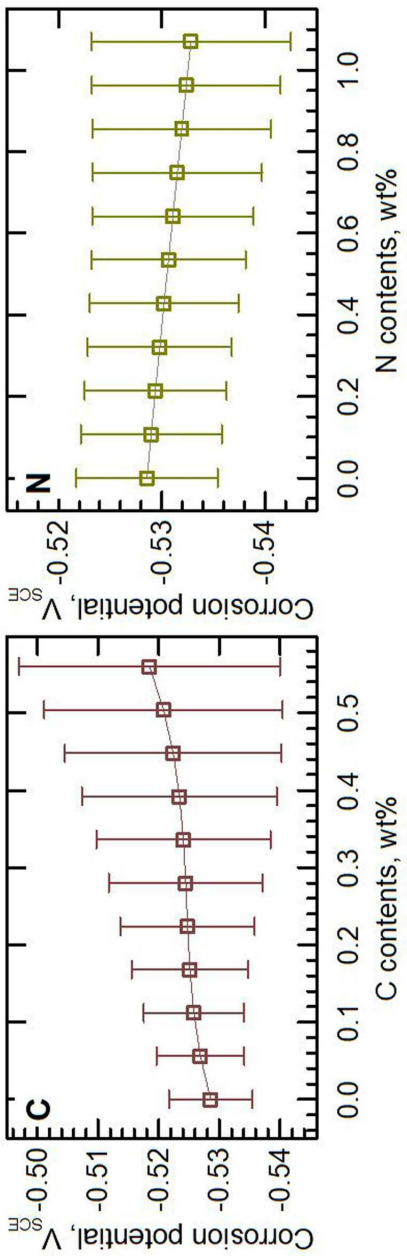
도면7


Corrosion potential, $V_{SCE}$
-0.46
-0.48
-0.50
-0.52
-0.54
-0.56
-0.58
Cr
0
5
10
15
20
25
30
Cr content, wt%
Corrosion potential, $V_{SCE}$
-0.52
-0.54
-0.56
-0.58
Mn
0
5
10
15
20
Mn contents, wt%
Corrosion potential, $V_{SCE}$
-0.35
-0.40
-0.45
-0.50
-0.55
Ni
0
5
10
15
20
Ni contents, wt%

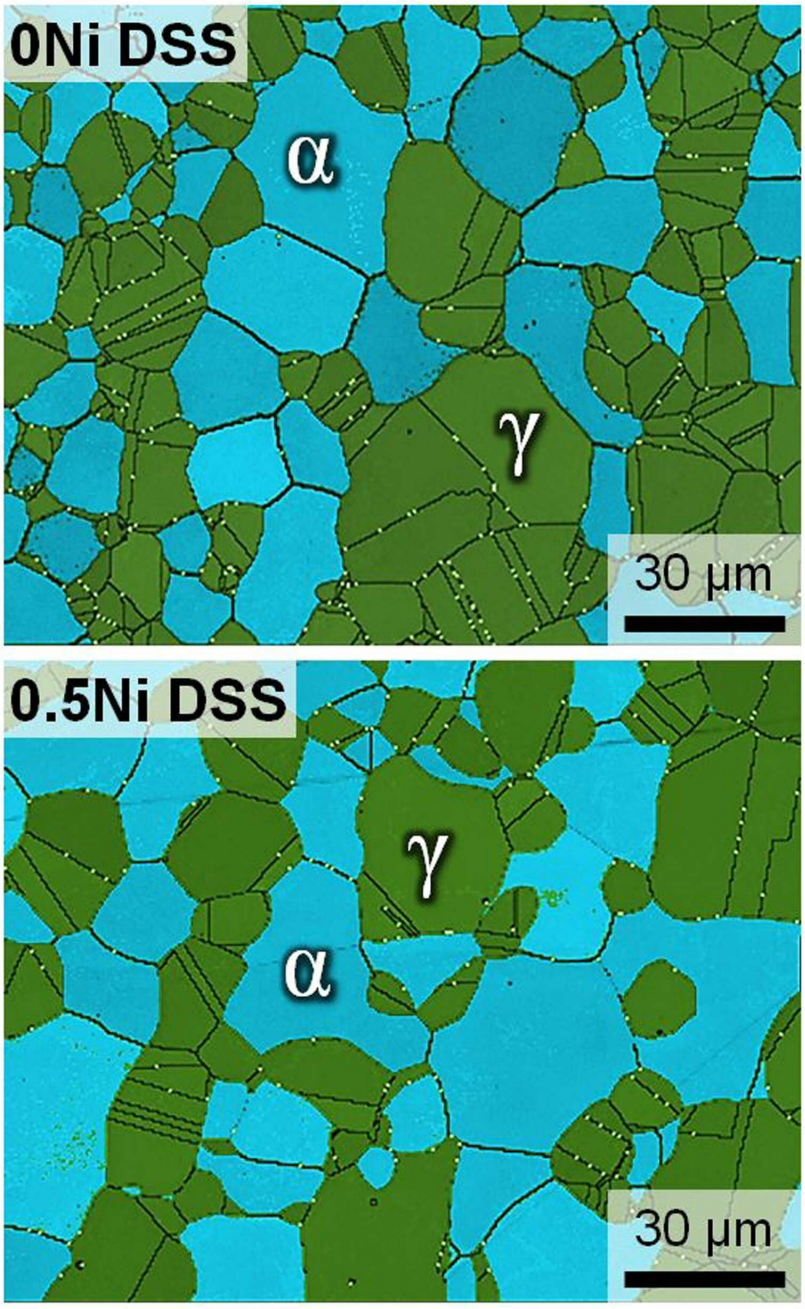
도면8


W
Corrosion potential, V$_{SCE}$
-0.48
-0.50
-0.52
-0.54
0
1
2
3
4
W contents, wt%
Mo
Corrosion potential, V$_{SCE}$
-0.35
-0.40
-0.45
-0.50
-0.55
0
5
10
15
Mo contents, wt%

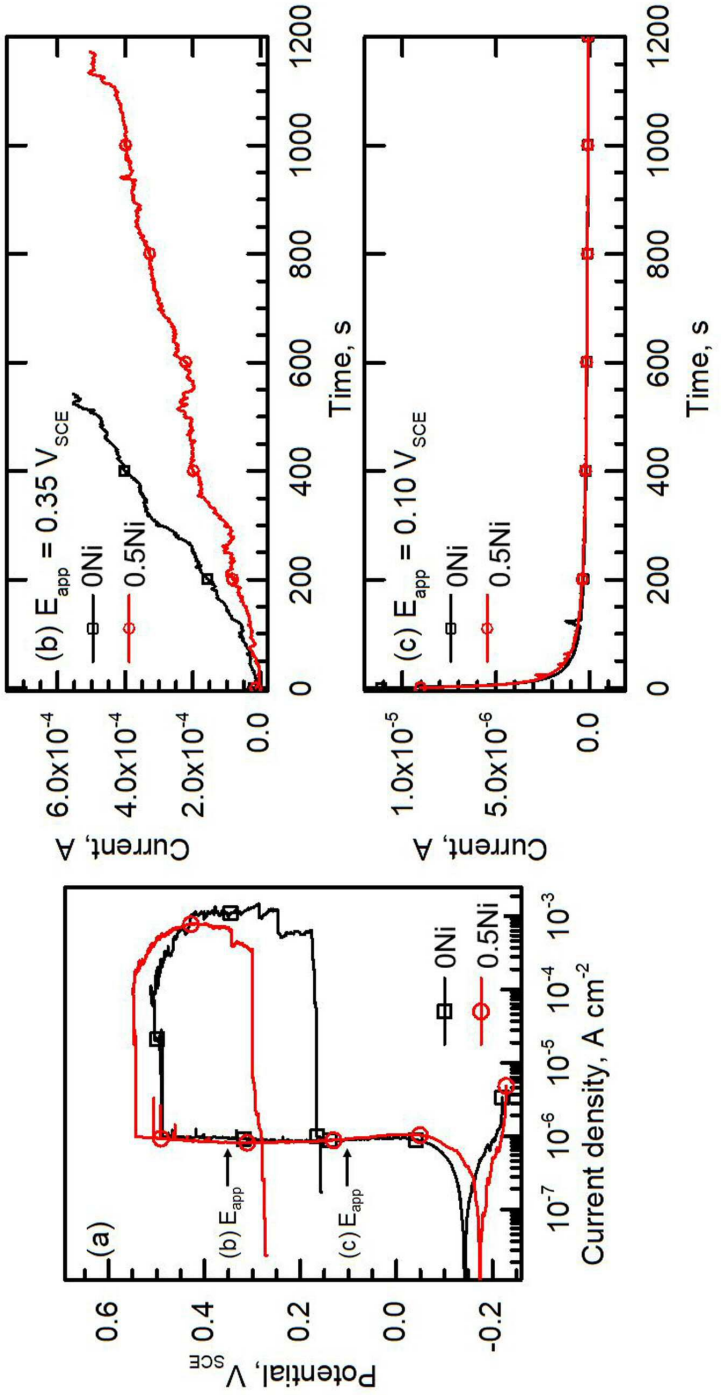
도면9


N
Corrosion potential, $V_{SCE}$
-0.52
-0.53
-0.54
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
N contents, wt%
C
Corrosion potential, $V_{SCE}$
-0.50
-0.51
-0.52
-0.53
-0.54
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
C contents, wt%

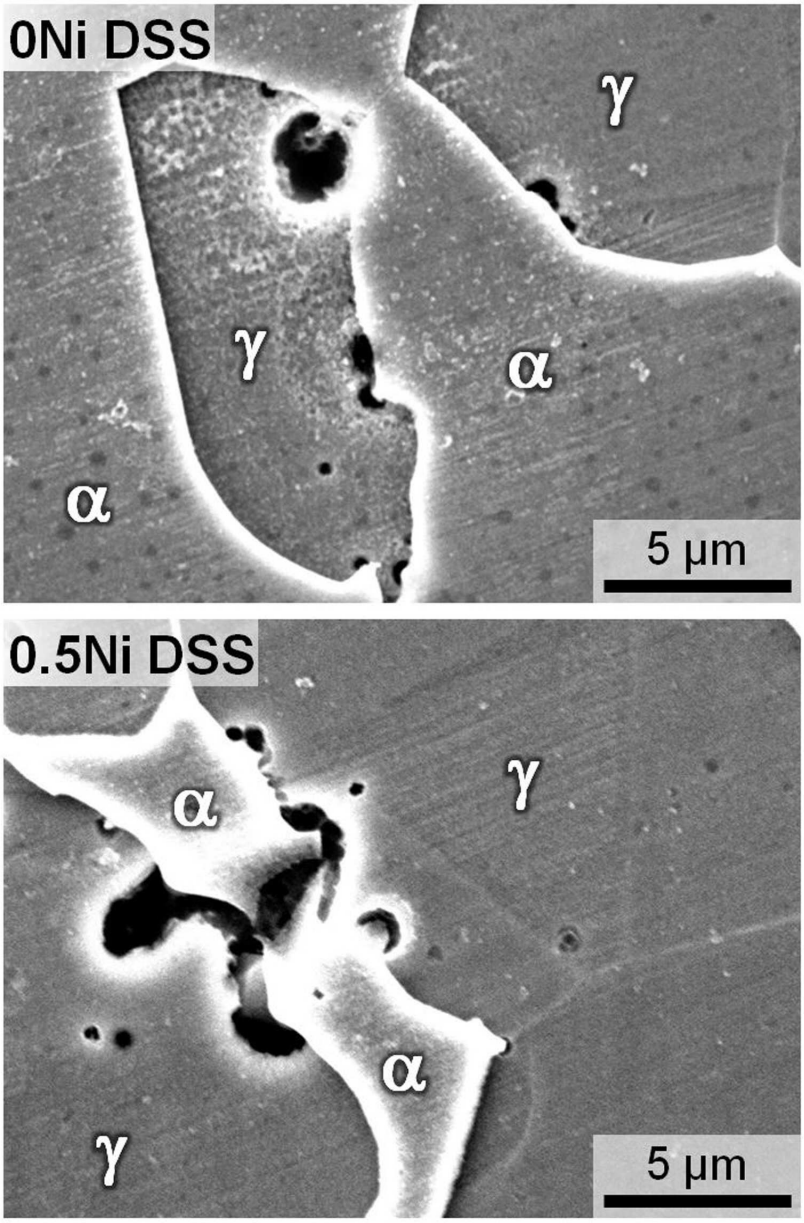
도면10



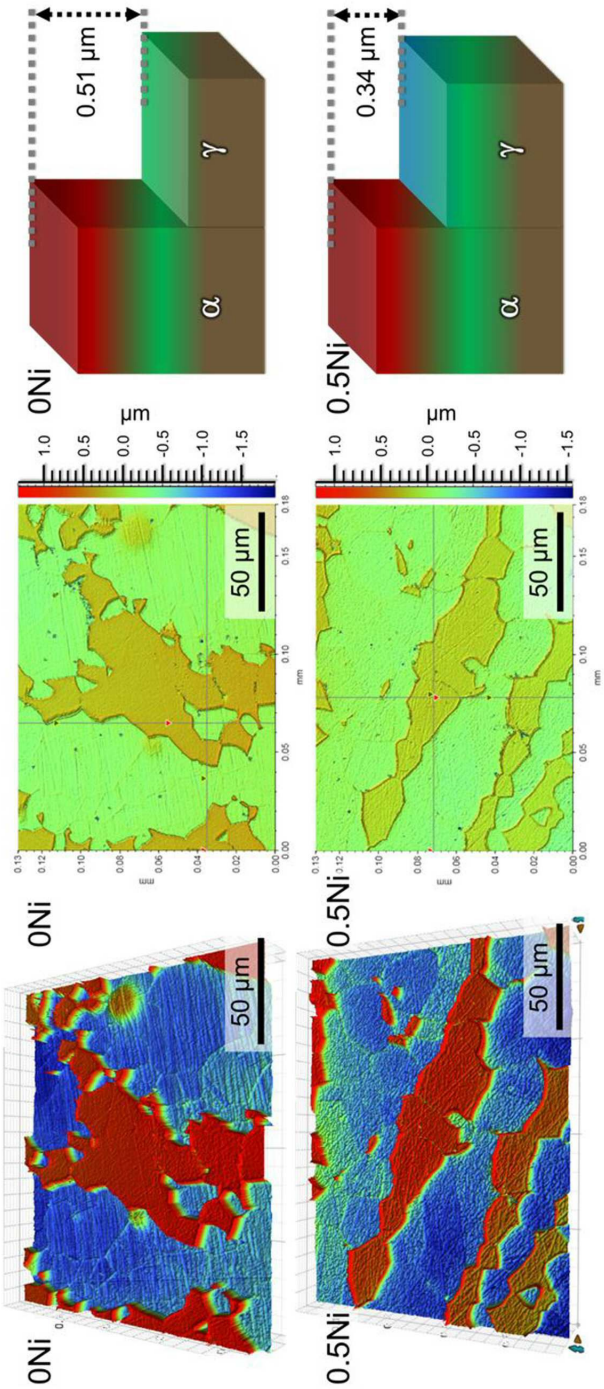
도면11


(a)
Potential, V$_{SCE}$
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
(b) E$_{app}$
(c) E$_{app}$
0Ni
0.5Ni
$10^{-7}$ $10^{-6}$ $10^{-5}$ $10^{-4}$ $10^{-3}$
Current density, A cm$^{-2}$
(b) E$_{app}$ = 0.35 V$_{SCE}$
0Ni
0.5Ni
6.0x10$^{-4}$
4.0x10$^{-4}$
2.0x10$^{-4}$
0.0
Current, A
0
200
400
600
800
1000
1200
Time, s
(c) E$_{app}$ = 0.10 V$_{SCE}$
0Ni
0.5Ni
1.0x10$^{-5}$
5.0x10$^{-6}$
0.0
Current, A
0
200
400
600
800
1000
1200
Time, s

도면12



도면13


0Ni
0.51 μm
α
γ
μm
1.0
0.5
0.0
-0.5
-1.0
-1.5
50 μm
0Ni
50 μm
0.5Ni
0.34 μm
α
γ
μm
1.0
0.5
0.0
-0.5
-1.0
-1.5
50 μm
0.5Ni
50 μm