

전기화학적 방법을 이용한 이상 스테인리스강의 '475 °C 취성' 평가
Evaluation of '475 °C Embrittlement' of Duplex Stainless Steels by
Electrochemical Method

박찬진* , 권혁상 (한국과학기술원)

1. 서론

오스테나이트 상 (γ)과 페라이트 상 (α)이 50:50으로 미세하게 결합되어 있는 이상 스테인리스강은 300 ~ 550 °C의 온도범위에 노출시 페라이트 상의 스피노달 분해에 의한 '475 °C 취성'이 나타나게 된다. 이는 Fe-Cr계에 존재하는 고용간극에 의해 페라이트 상내에서 BCC 구조의 Fe이 많은 상 (알파상, α)과 Cr이 많은 상 (알파프라임상, α')으로 분리가 일어나기 때문이다. 이로 인해 전위의 이동도를 감소시켜 재료의 취성과파괴를 야기하게 되고, 아울러 Cr 고갈영역을 출현으로 인한 내식성을 떨어뜨리게 된다. 그러나 475 °C 취성의 원인으로 지목되고 있는 α' 상은 몇 nm크기의 미세한 편석상으로 광학현미경을 통한 관찰이 불가능하여 주로 투과전자현미경 (TEM)을 통한 관찰이 이루어지고 있으나, 이 또한 정량적인 분석은 어려운 실정이다. 따라서 과거의 페라이트 및 이상 스테인리스강의 '475 °C 취성'에 관한 연구에서는 주로 기계적 성질의 변화를 통해 α' 상 석출정도를 평가하는 방법들이 이용되어 왔다. 그러나 이상 스테인리스강의 기계적 성질의 변화를 통한 평가방법은 기계적 성질에 미치는 α' 상과 탄화물이나 G-상등의 기타 상들에 의한 영향을 분리해 내기 어려울 뿐 아니라 α' 상의 석출시점에 대한 정보를 주지 못하고 있다. 따라서 α' 상의 석출에 의한 이상 스테인리스강의 '475 °C 취성'을 정확히 평가할 수 있는 새로운 시험법의 개발이 요구되고 있다.

본 연구에서는 이상 스테인리스강을 475 °C에서 시효처리 후, 합금의 '475 °C 취화' 정도를 전기화학적 방법을 통해 평가하였으며, 더 나아가서 합금원소 (W) 첨가를 통해 이상 스테인리스강의 '475 °C 취성'을 지연시킬 수 있는 방안을 제시하고자 하였다.

2. 실험방법

PREw(=%Cr+3.3(Mo+0.5W)+30%N)이 약 42로 동일한 값을 가지면서 Mo와 W의 함량을 3Mo, 2Mo-2W, 1.5Mo-3W, 6W으로 변화시킨 Fe-25Cr-7Ni-xMo-yW-0.25N

이상 스테인리스강 합금을 진공유도용해를 통해 제조하였다. 제조한 합금은 1050 °C 에서 2시간동안 용체화 처리 후, 475 °C에서 1시간, 10시간, 100시간, 300시간 동안 시효처리 하였다. 시효처리 후 투과전자현미경 관찰을 통해 석출상을 확인하였으며, 80 °C 4M NaCl 용액과 30 °C 1M HCl 용액에서 양극분극시험, 0.5M H₂SO₄+0.001M TA(thioacetamid) 용액내에서 EPR시험, AFM (Atomic force microscope) 분석을 통해 합금의 '475 °C 취화'정도를 평가하였다.

3. 결과요약

1. 탈기된 80 °C, 4M NaCl 용액에서 양극분극시험 한 결과 475 °C에서 시효시간이 길어짐에 따라 합금의 핏팅부식저항성이 감소하는 것으로 나타났으며, 합금내에 W의 함량이 증가할수록 우수한 핏팅부식저항성을 보이는 것으로 사료된다.
2. 30 °C, 1M HCl 용액에서 양극분극시험 결과, 시효시간에 따라 임계전류밀도값과 부동태 전류밀도값이 증가하는 것으로 나타났으며, 특히 300시간 시효처리된 시편의 경우 Cr-rich한 α' 상 석출에 따라 이차 양극전류피크가 관찰되었다. 이차 양극전류피크의 크기는 W/Mo(wt%/wt%)의 비가 증가할수록 감소하는 것으로 나타나 W의 첨가로 α' 상의 석출이 지연되는 것으로 사료된다.
3. 개량된 DL-EPR 시험결과, 시효처리된 시편의 경우 재활성화 전류피크가 나타났으며, α' 상 주위에 Cr고갈영역이 형성되는 것으로 확인되었다. 1.5Mo-3W 합금의 경우 100시간 시효처리 후 3Mo합금에 비해 작은 활성화전류값을 보여 α' 상 석출에 대한 저항성이 보다 우수한 것으로 나타났다.
4. 산성용액에서 침지 후 AFM (atomic force microscope) 분석한 결과, 용체화 처리된 시편의 경우 오스테나이트 상과 페라이트 상간의 갈바니 부식효과에 의해 상계면 부근의 페라이트 상의 용해가 일어나는 반면에 시효처리된 합금은 두 상간의 갈바니 부식과 더불어 페라이트 입내에 Cr-rich α' 상과 주위의 Fe-rich영역간에 수많은 local cell들을 구성하는 것으로 나타났다.
5. EPR 시험을 수행 후 시효처리된 합금의 표면조직을 관찰한 결과, 페라이트 상내에 고르게 분포되어 있는 Cr고갈영역을 확인하였으며, 투과전자현미경을 통한 조사에서는 페라이트 입내에 석출된 무수한 점상무늬를 나타내는 α' 상을 관찰할 수 있었다.
6. 상기 시험결과를 샤프 충격시험한 결과와 비교한 결과, 전기화학적 시험법에 의한 시험결과가 이상 스테인리스강의 '475 °C 취화' 정도를 잘 반영하는 것으로 나타났다.