

초내식 수퍼페라이트계 스테인리스강의 용접부 기계적 성질에 미치는 질소 및 석출물의 영향

Effect of nitrogen and precipitates on the mechanical properties of high corrosion resistance superferritic stainless steels weld metal

황의순*, 이창희*, 안상곤**, 이용득**

*한양대학교 공과대학 금속공학과

**POSCO 기술연구소 STS연구그룹

1. 서론

현재 대부분의 부식 환경에 쓰이는 구조용 재료로는 주로 오스테나이트계 스테인리스강이 사용되고 있다. 이러한 오스테나이트계 스테인리스강은 일반적인 부식환경에서의 내식성이 우수하고 저온에서의 인성이 우수하다. 그러나 오스테나이트계 스테인리스강은 고가인 Ni과 Mo등을 상당량 함유하고 있어 경제적인 측면에서 고가원료의 함량을 낮추고도 동등한 정도의 내식성을 보유하는 대체 재료의 개발이 요구되어져 왔다. 이러한 요구를 만족시키는 재료로써 페라이트계 스테인리스강이 주목받게 되었다. 페라이트계 스테인리스강은 Ni가 거의 첨가되지 않으므로 큰 원가절감 효과를 가지고 있으면서, Cr함량을 증가시켜 오스테나이트계 스테인리스강과 동등한 내식성을 나타낸다. 또한 Cl 이온이 존재하는 부식환경에서 내식성과 내공식성은 오스테나이트계 스테인리스강보다 우수하다.^{1,2} 이러한 페라이트계 스테인리스강의 장점을 극대화하기 위해 선진제강회사에서는 Cr함량을 높이고 Mo를 함유한 수퍼 페라이트계 스테인리스강(26Cr-4Mo, 29Cr-4Mo-2Ni)을 이미 개발하여 해수 열 교환기용 소재로 공급하고 있다. 그러나 페라이트계 스테인리스강은 몇 가지 사용상의 한계를 가지고 있으며, 그러한 문제 중에서도 현장 적용시에 가장 문제가 되는 것은 용접 후에 발생되는 심각한 인성과 연성의 저하이다.^{3,4,5} 페라이트계 스테인리스강에서의 인성, 연성의 저하는 재료의 조성(특히, 탄소와 질소의 함량)과 열사이클에 의해 크게 좌우된다. 이에 본 연구에서는 26Cr-2Mo 수퍼페라이트계 스테인리스강의 질소함량 변화에 따른 인성거동을 살펴보고 용접부 인성감소기구를 제시하였다.

2. 본론

2.1 실험방법

본 연구에서 사용한 재료는 26Cr-2Mo의 기본조성을 갖는 페라이트계 스테인리스강으로 화학적 조성은 Table 1과 같다. 두께 4.9mm의 판재형태의 시편에 1path에 1.25KJ의 입열량으로 X형의 용접부 형상을 갖도록 앞, 뒤로 2path GTA용접을 실시하였다. 용접시 Ar보호가스에 각각 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 4, 9%의 질소를 첨가하여 용접후 용접부에서의 질소함량을 100ppm에서 1600ppm까지 변화시켰다. 용접부 질소 함량 측정은 열전도도법(LECO, TC136)에 의해 3회 측정하였다. 이러한 각각의 시편의 기계적 성질을 측정하기 위해 quarter-size Charpy V-notch impact test와 미소경도측정, notch-tensile test를 실시하였다. 미세 조직 관찰은 광학현미경과 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope), 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope)을 이용하여 결정립의 크기, 석출물의 크기, 형상, 분포 등을 관찰하였다. 용접부로 부터 석출물을 추출하여 질소함량 변화에 따른 석출물의 양을 정량화하고, EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)와 SAD(Selected Area Diffraction) pattern 분석을 통하여 석출물을 구성하고 있는 원소들을 확인하였다.

2.2 실험결과

보호가스내의 질소첨가량에 변화를 주어 용접한 각각의 시편에서의 질소함량변화를 측정한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 질소함량변화에 따른 인성변화를 알아보기 위해 Charpy V-Notch Impact Test를 실시하여 충격천이온도(Ductile-Brittle Transition Temperature)를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 페라이트계 스테인리스강은 탄소와 질소의 용해도가 낮기 때문에 강내에 존재

하는 대부분의 탄소와 질소는 용해되지 못하고 Cr이나 안정화 원소와 결합하여 탄화물이나 질화물의 형태로 석출하게 된다.^{6,7} 탄화물과 질화물은 우선적으로 결정립계에 석출하게 되며, 용접시에는 급격한 냉각속도에 의해 확산에 필요한 충분한 시간을 얻지 못하므로 결정립계와 입내에 동시에 석출하게 된다. 이러한 탄화물과 질화물의 석출경화에 의해 용접부는 취화된다. 이러한 현상은 광학현미경과 SEM을 이용한 미세조직 관찰 결과 뚜렷히 관찰된다. Fig. 3은 서로 다른 질소함량을 갖는 용접부의 단면을 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 것으로 입내에 형성된 침상의 미세한 석출물이 증가하였다. SAD pattern 분석결과 이러한 침상의 석출물은 Cr₂N임을 알 수 있었고, 이 밖에도 입계와 입내에 Ti(C,N), Nb(C,N), NbN, NbC, TiC, Cr₂₃C₆ 등의 석출물이 관찰되었다. 이러한 석출물들은 인장시 미소균열과 공공을 형성시키며 미소균열과 공공에서 형성된 균열은 석출물을 따라 전파된다.

3. 결론

- (1) 미세조직 관찰 결과 용접부에서는 모재에서 관찰되지 않았던 침상의 Cr₂N이 입내에 석출되었음을 알 수 있었으며, Cr₂N의 양은 질소함량 증가에 따라 증가하였다. 입계에 석출된 석출물은 질소함량 증가에 따라 증가하며 약 765 ppm의 질소함량을 갖는 용접부에서 결정립계를 따라 연속적인 석출형태를 나타내었다.
- (2) 용접부 미소 경도 측정결과 모재에서는 205 Hv로 용접부보다 낮은 경도를 나타내었으며 용접부에서는 최소 210 Hv에서 최대 265 Hv로 질소함량의 증가에 따라 증가함을 알 수 있었다. 경도의 증가는 석출물의 증가 정도와 일치하는 경향을 나타내었다. 초미소경도 측정을 통하여 200 ppm이하의 질소함량을 갖는 용접부는 석출경화와 동시에 고용강화효과에 의해 경화가 발생됨을 알 수 있었다.
- (3) Charpy V-Notch Impact Test 결과 모재의 DBTT는 -2.4 °C로 측정되었으며 모재와 같은 질소함량을 갖는 용접시편의 충격천이 온도는 35.3 °C로 측정되었다. DBTT는 질소함량이 증가함에 따라 증가하여 가장 높은 용접부 질소함량을 갖는 1639 ppm의 용접부에서 143.6 °C를 나타내었다. 740 ppm의 질소함량을 갖는 용접부에서의 갑작스런 DBTT의 증가는 결정립계를 따라 연속적으로 형성된 석출물에 기인한다.
- (4) 노치인장 시험을 통하여 측정한 용접부 연성은 용접부 질소함량이 증가함에 따라 감소하였으며, 파괴시 균열의 시작과 전파를 관찰하기 위하여 파괴직전에 하중을 제거하여 관찰한 결과, 주응력축에 평행하며 비교적 조대한 크기를 갖는 석출물에서 미소균열과 공공이 형성되며 이러한 미소균열과 공공에서 시작된 균열은 석출물을 따라 전파한다.

참고문헌

1. R. F. Steigerwald, : *Materials Performance*, 13(9), 1974, 9.
2. R. F. Steigerwald, A. P. Bond, H. J. Dundas & E. A. Lizlovs, : *Corrosion*, 33(8), 1977, 279.
3. Baeriecken, E., W. A. Fischer, and K. Lorenz : Studies of the Transformation Behavior, the Notch Impact Toughness and the Tendency Toward Intercrystalline Corrosion in Iron-Chromium Alloys with Chromium Contents up to 30%, *Stahl Eisen*, vol. 81, no. 12, pp. 768-778, 1961
4. Demo, J.J. : Mechanism of High Temperature Embrittlement and Loss of Corrosion Resistance in AISI Type 446 Stainless Steels, *Corrosion*, vol27, pp.531-544, 1971.
5. Plumtree, A. and R. Gullberg, : The Influence of Interstitial Contents on the Ductile-Brittle Temperature of Fe-25Cr Ferritic Stainless Steels, *J. Test. Eval.*, vol.2, no.5, pp.331-3336, 1974
6. Demo, J.J. : Weldable and Corrosion Resistance Ferritic Stainless Steels, AIME Meeting, New Developments in Ferritic and Duplex Steels, October 1972; *Trans. TMS-AIME*, vol.5, pp. 2253-2256, 1974.
7. Bond, A.P. : Mechanism of Intergranular Corrosion in Ferritic Stainless Steels, *Trans Metall. Soc. AIME*, vol. 245, pp.2127-2134, 1969

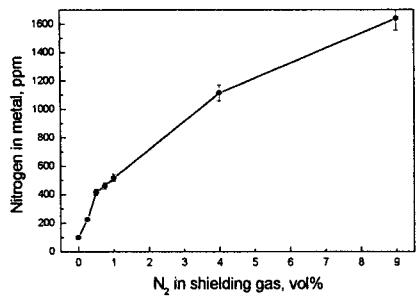


Fig. 1 Nitrogen concentration in welds after welding under nitrogen/argon mixture shielding gas containing indicated nitrogen volume %

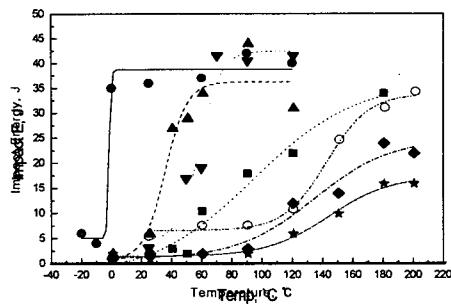


Fig. 2 Effects of nitrogen contents on the DBTT of base metal and weld metals.

●: Base metal ■: 101ppm ▽: 417ppm
 ▲: 517ppm ○: 740ppm ◆: 1113ppm
 ★: 1639ppm

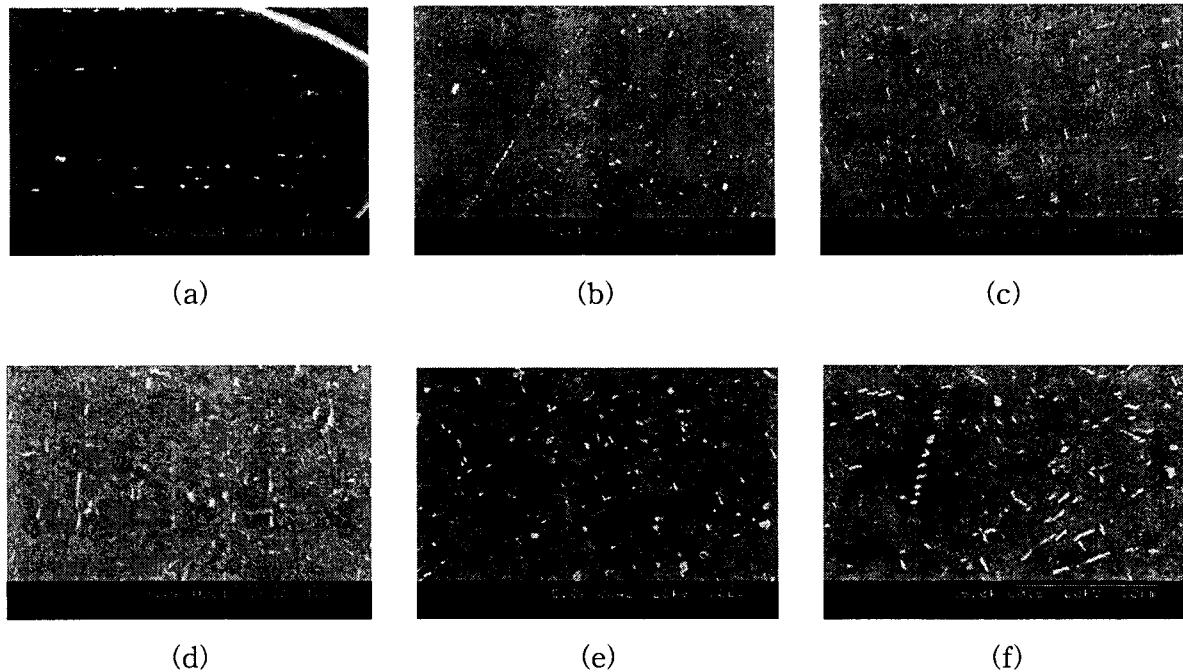


Fig. 3. Within the grain SEM microstructures of base metal and weld metal (a) Base metal (b) 102 ppm (c) 226 ppm (d) 417 ppm (e) 740 ppm (f) 1113 ppm