

〈研究 論文〉

Fe—Cr—Ni 鋼(ASTM A 447)의 Sigma相 生成과 바나듐 침식

姜 聖 君*, 朴 弼 相*, 趙 鍾 琇**

Vanadium Attack with Sigma Phase Occurrence in Fe-Cr-Ni Alloy (ASTM A 447)

Sung K. Kang, Phil S. Park & Jong S. Cho

Abstract

The vanadium attack of sigma phase occurrence in high chromium-nickel steel (ASTM A447) has been studied in fuel oil combustion environment. 80mole% V_2O_5 -20 mole% Na_2SO_4 was used as corrosive synthetic ash. Using metallograph and scanning electron microscope, various changes of microstructure of the specimen were observed in the corrosion process. The vanadium attack was affected by carbide rather than sigma phase in initial period of the test, but in the later period, sigma phase occurrence was more related for the attack. Vanadium attack seemed to be propagated along the boundary of matrix and sigma phase. Finally, sigma phase itself might be flaked out from grain boundary. However, stress corrosion cracking might be propagated through sigma phase which is brittle.

초 록

고크롬을 함유한 ASTM A447 재질을 시편으로 850°C의 80 mole% V_2O_5 +20 mole% Na_2SO_4 인조재 및 연료유 연소분위기에서의 σ 相 생성 및 바나듐 침식기구를 금속 현미경 및 주사현미경에 의해 금상학적으로 조사하였다. 유회의 부식 주성분인 바나듐에 의한 침식은 초기에는 Carbide의 영향이 크며 시간이 경과함에 따라 σ 相의 영향이 큰 것 같다. 부식은 입계에 석출된 σ 相과 소지금속과의 계면을 통하여 진행하여 결국 σ 相 자체도 떨어져 나가며 응력부식균열은 입계에 석출된 취화부분인 σ 相 중양을 통하여 진행되는 것 같다.

1. 서 론

Fe—Cr—Ni 鋼은 耐熱, 耐蝕성이 우수한 고온재료로 그 이용도가 많으나 고온에서 장시간 사용하면 σ 相이 생성되어 고온취화 현상이 생기며¹⁾, 중유등 저급유를 연료로 사용하는 연소분위기에서는 연료유속의 유회에 함유된 바나듐, 유황, 나트륨 등의 불순물로 인하여 가속부식을 받아 큰 문제가 되고 있다²⁾. 1927년 Bain에 의해 처음 발견된 σ 相은 Fe—Cr 간의 금속간 화합물로 대부분의 Fe—Cr—Ni 系의 불순물의 열처리에 의해 생성되므로 σ 相의 고온취성과 부식 및 용접성과의 관계는 오래전부터 관심을 끌어 많은 연구가 있었다^{3), 4), 5)}. 지금까지 연구된 바로는 耐酸性에 對한 연

구가 추가되고 있으며, 높은 농도 질산 속에서 σ 相은 입계에서 현저한 耐蝕性 감소를 일으키는 것으로 알려져 있다. 이러한 입계부식은 σ 相의 Fe—Cr 화합시 소지금속의 조성보다 많은 Cr 양을 필요로 하므로 그 주위의 크롬 함량을 감소시켜 극부전지의 형성에 의해 부식을 촉진시킨다는 크롬 결핍론과 전기 화학적 부식 이론이 있으나^{5), 6)}, 아직 확실한 이론이 나오지는 않았다. 더욱 고온에서의 연소분위기에서 유회에 의한 가속부식 및 σ 相의 고온취성은 많이 연구되어 있으나 σ 相과 유회부식과의 관계는 전혀 연구된 바 없다. 따라서 본 연구에서는 80mole % V_2O_5 -20 mole% Na_2SO_4 系 인조재 분위기 및 연료유 연소분위기에서 고Cr—Ni 강을 대상으로 시간에 따른 σ 相 생성 및 그 주위의 부식현상을 주로 금상학적으로 조사 규명하여 보았다.

* 한양대학교 공과대학 재료공학과 조교

** 한양대학교 공과대학 재료공학과 교수

2. 실험방법

1. 부식시험

Table 1의 조성을 갖는 ASTM A447 재질을 시편으로 하여 다음 두 가지 부식조건에서 시간에 따른 σ 상 생성과 부식 진행 과정을 금속현미경과 주사현미경으로 조사하였다.

Table. 1. The chemical composition of ASTM A447

composition	Ni	Cr	C	Mn	Si	P	S
%	10-14	23-28	0.2-1.48	2.5 (max)	1.75 (max)	0.05	0.005

a) 인조재 속에서의 부식

시편을 $1 \times 1 \times 0.2$ cm로 잘라 600 mesh emery 저로 연마한 후 공기 분위기의 튜브 전기로를 사용하여 850°C 의 80 mole% $\text{V}_2\text{O}_5 + 20$ mole% Na_2SO_4 인조재 속에서 20시간, 45시간에 걸쳐 부식시켜 작은 σ 상 성장에 따른 부식현상을 만들었다. 이어상의 시간에서는 인조재의 혹독한 부식작용으로 시편의 부식도가 커서 부식진행을 볼 수 없었다.

b) 연료유(방카 C油) 연소분위기에서의 부식

600 mesh emery 지로 연마된 $1\text{cm} \times 2\text{cm} \times 10\text{cm}$ 의 시편을 850°C 의 연료유 연소분위기 속에서 5,000시간 동안 부식시켜 큰 σ 상 성장에 따른 부식현상을 만들었다.

2. σ 상의 검출

연료유 연소분위기에서 5,000시간 부식되어 뚜렷하게 σ 상이 생성 성장될 수 있는 시편을 대상으로 Vilella 시약(5 ml HCl, 1 gr picric acid, 100 ml alcohol)과 2N NaOH에서의 전해 etching, FeCl_3 수용액 중에서의 전해 농축법 및 micro hardness 측정에 의해 σ 상을 검출하였다.

3. 실험결과 및 검토

1. σ 상의 검출

a) Vilella 시약으로는 각 상의 윤곽이 나타나며 2N NaOH 수용액에서의 전해 etching에 의해 σ 상만 감색으로 착색된다²⁾.

Fig. 1을 보면 입계에서 σ 상이 集積되어 연이어 있고 粒内에서는 침상으로 나타나 있다.



Fig. 1. Continuous grain boundary agglomerate of sigma phase in chromium steel (2N NaOH electrolytic etching, $\times 150$)

b) FeCl_3 수용액 (45 gr $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 로 만든 100 ml의 수용액)중에서 Ni 판 음극을 사용하여 4.25 volt, 0.75A로 5분간 양극에서 전해 etching 시키면 Fig. 2와 같이 σ 상만 남고³⁾ 나머지는 부식되는데 흰 부분이 σ 상이고 검은 부분은 다른 상이 부식되어 초점이 맞지 않는 부분인데 a)에서와 일치된 양상을 갖고 있다.



Fig. 2. Appearance of sigma phase by FeCl_3 electrolytic etching ($\times 150$)

c) σ 상의 micro hardness는 D. P. H 560이고 소지 금속인 austenite는 D. P. H 240이다. 이 시험법은 경도가 비슷한 σ 상과 carbide와의 구별은 못하나, ferrite와 austenite 및 σ 상과의 구별에는 아주 적합했다.

2. 부식시편

a) 인조재 속에서의 부식

80 mole% V_2O_5 —20 mole% Na_2SO_4 인조재속에서의 시편의 부식은 연료유 연소분위기 보다도 더욱 심하다.

Fig. 3, 4 는 이 인조재 분위기에서 각각 20시간, 45 시간 동안 부식된 시편의 조직이다. 화살표로 표시된



Fig. 3. The specimen corroded for 20 hours in 80 V_2O_5 —20 mole% Na_2SO_4 ($\times 150$)



Fig 4. The specimen corroded for 45 hours in 80 V_2O_5 —20 mole% Na_2SO_4 ($\times 150$)

입계에 희게보이는 相은 단시간으로 작게 성장된 σ 相과 carbide 가 공존하는 부분이나 σ 相과 carbide 가 같은 온도 범위내에서 생성되고 carbide 가 먼저 생성되므로 대부분이 단시간에 생성된 carbide 인 것 같다.

또한 이 주위의 검은 부분은 스텐레스강의 민감화 처리에 의해 소지금속에 함유된 불순물의 편석과 같은 양상으로 입계부식을 촉진시키나 불연속적이므로 침식은 큰 것 같지 않다.

그러나 이것은 시간의 증가에 따라 Fig.4와 같이 연속적으로 변하며 입계 침식은 진행하기 쉽게 된다.

이상으로 보아 단시간내의 마나뎀침식은 σ 相 보다나 carbide 의 영향이 크며 부식은 carbide 주위에서 발달되어 입계를 따라 진행되는 것 같다.

b) 연료유 연소분위기 속에서의 부식

Fig. 5 는 부식이 많이된 바깥부분의 조직으로 입계 부식에 따라 결정입이 떨어져나간 형상이다. 이러한

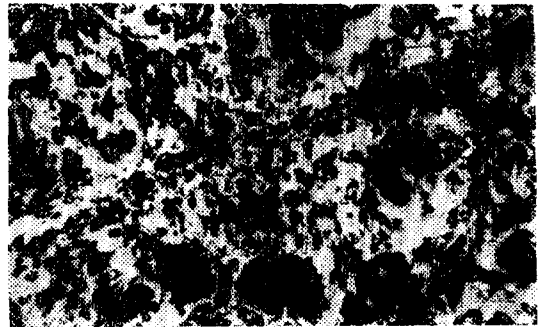


Fig. 5. Grain loss of specimen due to intergranular corrosion in fuel oil combustion environment ($\times 150$)

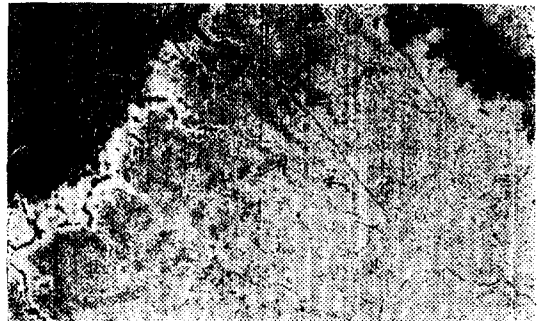


Fig. 6. Intergranular attack of the specimen in fuel oil combustion environment ($\times 150$)

입계부식의 진행 과정은 부식이 조금 덜 당한 내부의 계면조직 Fig. 6에 잘 나타나 있다. 粒界를 따라 연이어있는 흰 부분들(화살표)이 고온에서 장시간 가열에 의해 크게 성장된 σ 相이고 carbide는 확산으로 조직 전체에 분산되어 있는 것 같다.

Fig. 6에서 부식의 형태는 스케일 부분에서 σ 相이 연속적으로 석출되어 있는 입계를 따른 입계부식임을 알수 있다. σ 相은 생성시 소지조성보다 많은 크롬과의 결합으로 주위의 크롬함량을 감소시켜, σ 相 자체는 耐蝕성이 증가하나 그 양쪽의 소지금속과 계면은 耐蝕성이 감소한다고 한다. Fig. 7의 주사현미경 조직에서 내부의 σ 相은 아직 침식 받지 않았으며 계면 부근의 침식된 부분은 σ 相이 그대로 남고 그 주위가 부식

된 것으로 보이며(화살표 부분) 더욱 부식의 진행에 따라 σ 相 그 자체도 떨어져 나간 것으로 보여 위의 이론과 일치하는 것 같다. 그러나 응력부식균열은 Fig. 8과 같이 입계에 석출된 脆化 부분인 σ 相 중양을 가로질러 진행한다. 따라서 연료유 연소분위기에서 부식은 σ 相이 주요한 요소가 되며 크롬결핍에 의한 입계부식 형태를 갖는 것 같다.

4. 결 론

1. 유회의 주부식성분인 바나듐에 의해서 σ 相과 소지금속과의 계면이 먼저 침식되고 그 후 σ 相 그 자체도 떨어져 나가는 것 같다.
2. 부식초기에는 carbide의 영향이 크나 시간이 경과 함에 따라 σ 相의 영향이 큰 것 같다.
3. 바나듐 침식에 의한 응력부식균열은 脆化부분인 σ 相에서 발단하여 진행되는 것 같다.

후 기

本論文의 研究에 있어 재정적 지원을 하여준 문교부 당국에 감사드리며, 주사현미경 조사에 협조하여주신 한양대학교 산업과학연구소 주사현미경실 崔權氏께 감사 드립니다.

참고문헌

1. J. H. Jackson, Symposium on the Nature, Occurrence and Effect of Sigma Phase, Special Technical Publication, No. 110, ASTM 9 (1950), 100
2. A. Des Brasnna and N. J. Grant, Trans. A. S. M. 44 (1952), 117
3. M. H. Lewis., Acta Metallurgica, 14 (1966), 1421
4. A. J. Lena., Metal Progress 59 (1954), 95
5. Donard Warren., Corrosion, 15 (1959), 213
6. A. Joshi and D. F. Stein., Corrosion, 28 (1972), 321
7. J. J. Gilman., Trans., A. S. M. 44 (1952), 566
8. W. J. Barnett and A. R. Troiano, Metal Progress, 53 (1948), 366

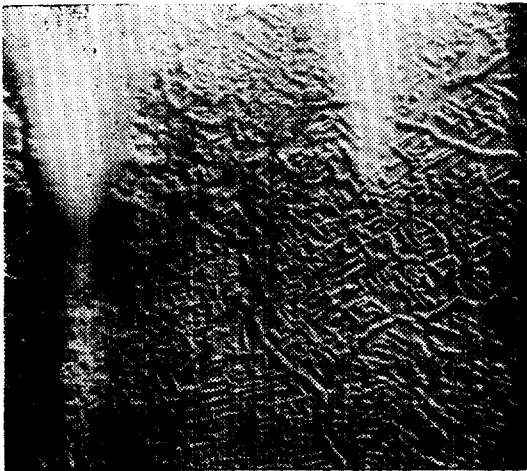


Fig. 7. Scanning electron microstructure of corrosion specimen ($\times 600$)

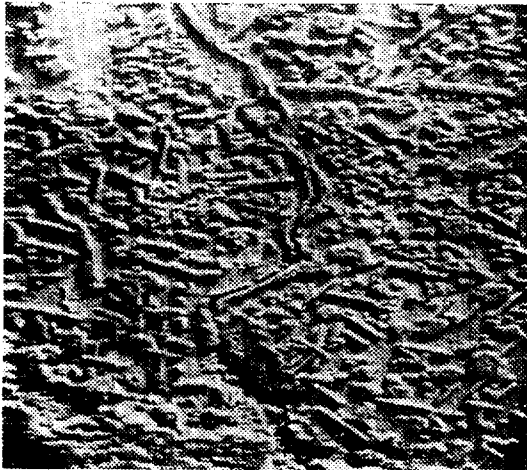


Fig. 8. Scanning electron microstructure of corrosion specimen ($\times 1000$)