

저방사화 Cr-Mn-W-V계 스테인리스강의 미세 조직 특성 및 부식 저항성에 미치는 질소첨가와 소둔 열처리의 영향

장현영*, 박용수
연세대학교

김영식
안동대학교

요 약

핵융합로 제1벽재로서 주목받고 있는 저방사화 Cr-Mn-W계 오스테나이트 스테인리스강에 소량의 V를 첨가하고 그 기본 조성에 시그마상의 생성억제와 합금의 고온강도 향상에 효과가 있는 질소함량을 변화시켜 미세 조직 특성 및 부식 저항성에 미치는 영향을 살펴 보았다. 질소함량의 변화에 의한 영향과 더불어 소둔열처리 온도의 영향도 살펴보았다. 부식저항성 평가를 위해서는 양극분극시험, 침지시험, Huey시험을 행하였으며, 기계적 성질 평가를 위해서는 경도시험 및 인장시험을 행하였다. 그 결과 질소량이 증가할수록 오스테나이트상이 안정화되어 그 양이 증가하며 고용강화에 의해 경도치도 함께 증가함을 알 수 있었다. 경도치는 또한 소둔온도가 증가함에 의해 감소함을 알 수 있었다. 한편 소둔온도가 증가할수록 페라이트량이 증가함을 확인하였다. 부식 저항성은 질소량이 증가할수록 소둔온도가 증가할수록 향상됨을 알 수 있었다.

1. 서 론

차세대의 새로운 에너지원으로서 핵융합로를 사용하는 방법이 주목되어 최근 10년간 활발한 연구가 미국,일본 등에서 진행되고 있다. 중수소와 삼중수소의 융합반응에 의해 핵융합에너지를 얻음에 있어서 고속중성자로에 대한 문제점은 첫째는 에너지를 얻어낼 수 있는 임계플라즈마 조건의 확립, 둘째는 핵융합로 구조재료의 요구특성 확립으로 요약될 수 있다. 재료측면의 문제점중에서도 직접적으로 반응하에 있게 되는 제1벽구조재의 문제점과 그 요구특성은 다음과 같다. 제1벽 재료는 다음과 같은 조건에 놓이므로서 제반적인 문제가 발생하게된다. 첫째는 고온상태에서의 기계적 성질의 손상이며, 둘째는 고에너지 중성자의 조사에 의한 방사화와 void swelling현상, 셋째는 중수소 이온및 삼중수소 이온조사에 의한 blistering현상, sputtering현상 등이다.¹⁾

저방사화 재료는 핵융합로를 수리하거나 노를 폐기할 때, 혹은 운전정지 했을 경우나 사고등을 조사할 경우에 방사화된 재료의 방사능이 가능한 급속히 안전한 수준까지 감소하는 재료를 칭한다.¹⁾ 운전중지후의 감마선 감쇠거동에 의한 각종원소의 저방사화능의 양상을 살펴본 결과 Mo와 Ni은 반감기가 큰 핵종을 생산하는 반면, C, Si, V, W 등은 반대의 양상을 보였다.¹⁾ 따라서, 기존의 오스테나이트계 스테인리스강에서 Ni, Mo를 각각 Mn, N, C 및 W, Ta 등으로 대체하여 저방사화를 꾀한 재료가 Cr-Mn-W강이다.¹⁾²⁾ 보통 오스테나이트 형성원소로

생각되고 있는 Mn은 Fe-Cr합금에서는 10%이상 첨가될 경우 페라이트 생성원으로 작용할 수 있으며, 이러한 경향은 용체화 열처리 온도가 높을수록 증가한다.²⁾ 한편 망간량이 증가하면 방사선 조사에 따른 스웰링 저항성이 커지나, 양이 증가하면 고온에서 시그마상을 생성시킨다.^{2,3)} 또한 W의 첨가도 내스웰링성을 향상시키는 효과가 있다.^{2,5)} Fe-15%Cr합금의 경우 15~20%의 망간량이 오스테나이트 안정화에 더욱 유효하다고 생각된다. 이 합금계의 고온강도는 탄소와 질소의 첨가로 향상되며 700℃부근의 고온에서 생성되는 시그마상 생성의 억제에도 기여하는 것으로 알려져 있다.^{2) 3) 4)} 본 연구에서는 이러한 배경에 의해 Cr과 Mn을 각각 15%로 고정하고 시그마상의 생성을 억제하는 것으로 알려져 있는 N를 각각 0.15, 0.25, 0.35%로 변화시킨 세 조성의 합금에 대해 질소의 첨가와 소둔 열처리 온도에 따른 미세 조직 특성의 변화 및 부식 저항성에 대한 영향을 살펴보았다.

2. 실험 방법

2.1 실험 합금의 제조

실험 합금은 각 원소의 영향을 고려하여 15%Cr-15%Mn-3%W에 소량의 V을 첨가하고 그 기본 조성에 N를 0.15, 0.25, 0.35%로 변화시켜 진공 고주파 유도 용해로로 25 kg의 ingot으로 제조하였다. 표 1은 실험 합금의 조성을 보여주고 있다. 제조한 ingot를 주조후 표면 가공을 행하여 섭씨 1290℃에서 120분간 균질화 열처리한 후 최종 두께 4mm로 열간압연을 행하였다. 열연후 최종두께 $2 \pm 0.01\text{mm}$ 로 냉간압연을 행하였다. 냉연재에 대해 1100, 1150, 1200℃로 각각 10분간 열처리한 후 water quenching하였다.

2.2 조직 관찰 및 기계적 시험

조직관찰용 시편은 경면으로 연마한 후, 에칭을 행하였으며 상분석을 위해 광학현미경관찰, 전자현미경관찰, XRD, EDS 및 VSM 분석을 행하였다. 또한 인장시험 및 경도시험을 실시하였다.

2.3 내식성 평가 시험

양극 분극 시험 : 시험시편은 #600까지 연마한 후 용액 중에 노출되는 면적을 1cm^2 로 하였다. 시험 용액은 3.5 wt% NaCl용액과 1N H₂SO₄ 용액을 사용하였다. 이 용액을 반응조에 넣고 시편을 POTENTIOSTAT(MODEL IM5d, ZAHNER ELECTRIK, GERMANY)에 연결하였다. 시험 결과는 전류 대 전위 도표로 작성하였다.

Huey Test : 시편은 전면을 SiC paper로 #600까지 연마 후 표면적과 초기 무게를 측정하여 준비하였다. 준비된 시편을 120℃로 끓는 65% HNO₃ 용액에 담귀 48시간 실험 후 최종 무게를 측정하고 부식 속도를 mdd단위로 계산하였다.⁶⁾

공식 침지시험 : Huey Test실험과 동일하게 시편을 준비한 후 10w/o FeCl₃6H₂O 용액을 22℃로 유지하여 24시간 침지를 행하였다. 실험후 최종무게를 측정하고 부식 속도를 mdd값으로 계산하였다.⁷⁾

수소 취성 시험 : 수소 취성 시험은 CERT를 이용하였으며, 시험용액으로는 25℃, 10% H₂SO₄용액에 수소 분자 결합방지제로써 As₂O₃를 25mg/l첨가하였다. 수소의 주입은
- 592 -

Potentiostat를 사용하여 음극 전위를 시편에 가해 $200\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도에 해당하는 수소를 발생시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세 조직 특성에 미치는 질소 및 소둔 온도의 영향

그림 1은 실험 합금에 대한 광학 현미경 조직 사진으로서, 합금 4 및 합금 6은 2상 조직을 나타내고 있으며 합금 5는 단상의 조직을 보이고 있다. 이러한 각 상에 대하여 XRD, EDS, VSM분석을 행한 결과를 표 2에 나타내었다. 표 2와 그림 1에서 알 수 있는 바와 같이, 합금 4 및 합금 6의 섬모양의 상은 페라이트상으로 확인되었으며, 합금 5는 단상의 대부분 오스테나이트 조직을 갖고 있음을 알 수 있다. 질소량의 증가에 따라서 섬모양의 페라이트상의 분율이 감소하고 있으며, 각 합금에 대하여 소둔 온도가 높을수록 페라이트 함량이 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 소둔온도가 높을수록 확산구동력이 증가하여 페라이트 안정화 원소인 Cr, Si 등의 이동속도가 증가함에 따라, $\gamma + \delta$ 상 평형 분배효과에 의해 페라이트 생성 속도가 증가된 것으로 생각된다.⁸⁾ 이는 그림 2의 평형 상태도 상에서도 확인할 수 있다.¹⁰⁾ 상태도에서 알 수 있는 바와 같이, 합금 4 및 합금 6은 전 소둔 온도 구역에 걸쳐서 2상 안정 구역에 위치하고 있으나 합금 5는 1200°C 의 경우만이 오스테나이트 단상 구역에 위치하고 있다.

표 3은 각 합금의 기계적 성질을 요약해 놓은 것이다. 비커스경도값은 2상 스테인리스강의 경우, 질소 함량이 증가할수록 증가되는 경향을 보이고 있는데, 이는 질소원소의 고용강화효과에 기인된 결과로 생각되며, 합금 5의 경도값은 질소량이 적은 합금 4의 경도와 유사한 값을 보이고 있는데 이는 낮은 Cr함량 및 높은 질소량에 기인되어 기지 조직이 연질의 오스테나이트 단상이기 때문으로 판단된다. 소둔온도별로는 온도가 상승할수록 경도값이 감소하는 경향을 나타내었다. 한편 인장시험결과, 각 합금의 인장강도가 954MPa 이상으로서 이는 기존 오스테나이트 스테인리스강인 STS 304, 316, 320, 321등 보다 매우 큰 값을 가지는 것으로 나타났으며 연신율은 유사하게 나타났다.⁹⁾ 소둔온도에 따라서는 온도가 상승할수록 대체적으로 강도 저하와 연신율 증가가 관찰되었으며, 질소 함량의 증가에 따라서는 뚜렷한 경향이 나타나지 않았다.

3.2 부식 저항성에 미치는 질소 및 소둔 온도의 영향

그림 3은 30°C , 3.5% NaCl용액중에서 행한 양극 분극 시험 결과로서, 질소함량이 증가할수록 부식 저항성이 뚜렷이 향상되고 있으며, 합금 6의 경우는 STS 304합금의 저항성보다 더 우수하게 나타났다. 이러한 거동에 대한 원인은 기지 조직에 따른 효과보다는 실험 합금 중에 다량 함유되어 있는 질소의 효과에 기인된 것으로 생각된다. 한편 1200°C 소둔재에서 합금 4의 부동태 전류밀도가 합금 4 및 6에 비하여 다소 높은 것은 EDS결과와 비교해 볼 때, 합금 4의 오스테나이트상에서의 Cr함량과 페라이트상내의 Cr함량차가 크기 때문에 γ 단상 조직인 합금 5와 $\gamma - \delta$ 2상조직이나 그 Cr분배차가 크지 않은 합금 6보다 부동태 특성이 저하하여 나타난 것으로 판단된다.

그림 4는 각 실험 합금에 대한 Huey Test 결과이다. 질소첨가량이 증가할수록 명확히 내식성이 향상됨을 볼 수 있다. 이러한 거동에 대한 원인 역시 기지 조직에 따른 효과보다는 실험 합금 중에 다량 함유되어 있는 질소의 효과에 기인된 것으로 생각된다. 그러나 이들 합금의

부식 속도가 다른 스테인리스강 등에 비해 매우 큰 값을 가지고 시험후 조직사진에서도 알 수 있듯이 입계보다는 페라이트를 중심으로 전면부식성향을 나타내기 때문에 이는 본 실험합금의 입계부식 저항성 평가라기 보다는 전면 부식 저항성을 뒷받침해 줄 수 있는 평가자료로 생각된다.

4. 결론

1) 질소량이 증가할수록 오스테나이트상이 안정화되어 그 양이 증가함을 알 수 있었으며, 소둔온도가 증가할수록 페라이트량은 증가함을 확인하였다. 한편, 질소량이 증가할수록 고용강화에 의해 경도치가 증가하며, 소둔온도가 증가할수록 감소함을 알 수 있었다.

2) 양극분극시험 및 Huey 시험, 침지시험 등 모두 Cl^- 분위기하에서 질소량이 증가할수록, 그리고 소둔온도가 증가할수록 내식성이 향상되었다. 한편 합금 6의 부식저항성은 대표적인 스테인리스강인 STS 304와 유사하게 나타났다. 이는 합금중에 다량 함유된 질소에 의한 영향으로 판단된다.

5. 참고문헌

- 1) 細井祐三, 日本金屬學會報 1993, 10. Vol. 32 pp. 652 - 659
- 2) Yoshimitsu Okazaki, Kazuya Miyahara, Noboru Wade and Yuzo Hosoi, J.Japan Inst. Metals, Vol. 53, No.5(1989) pp. 502 - 511
- 3) Yoshimitsu Okazaki, Kazuya Miyahara, Yuzo Hosoi, Mitsura Tanio and Hazime Komatsu, J.Japan Inst. Metals, Vol. 53, No.5(1989) pp. 512 - 521
- 4) Yoshimitsu Okazaki, Noboru Wade, Kazuya Miyahara and Yuzo Hosoi, J.Japan Inst. Metals Vol. 53, No.5(1989) pp. 522 - 528
- 5) T. Noda, F. Abe, H. Araki and M. Okada, J. of Nuclear Materials 141-143(1986) 1102 - 1106
- 6) ASTM A262 - 86 (1980)
- 7) ASTM G48 - 76. (1980)
- 8) Phase Transformation in Metals and Alloys, D.A.Porter, K.E.Easterling, 1981, Von Nostrand Reinhold Co, Ltd. pp. 337-344
- 9) A.H. Bott, F.B. Pickering and G.T. Butterworth, J. of Nuclear Materials 141 - 143(1986) pp. 1088 - 1096
- 10) 이병주, 한국표준 과학연구소, Private Communication, 1995

<본 연구는 과학기술처에서 시행한 원자력연구개발사업의 일환으로 한국 원자력 연구소의 신소재 개발 - 구조 용강 개발 과제의 위탁 과제로서 이에 감사드립니다.>

Elements	Alloy 4	Alloy 5	Alloy 6
C	0.080	0.094	0.091
Mn	14.93	15.41	14.98
Si	0.75	1.04	0.91
Cr	14.82	13.32	15.42
W	3.17	3.21	3.24
V	0.20	0.22	0.22
N	0.16	0.28	0.32
Fe	BALANCE	BALANCE	BALANCE
P	-(0.009)	-(0.009)	-(-)
S	-(0.007)	-(0.006)	-(0.006)

Table 1. Chemical Composition of Experimental Alloys

Alloy	Annealing Temperature(°C)	VSM	XRD	EDS			
		Ferrite(%)	Ferrite(%)	Alloy	Analyzed Point	Element	wt. %
4	1100	9.34	22.7	4	Matrix	Cr	14.91
	1150	11.19	26.8			Second Phase	Mn
	1200	17.15	42.3	Cr	16.95		
5	1100	0.3277	no peak	5	Matrix 1	Mn	14.02
	1150	0.6505	no peak			Cr	14.68
	1200	0.2976	no peak			Mn	16.08
6	1100	1.938	small peak	5	Matrix 2	Cr	14.23
	1150	6.653	small peak			Mn	16.29
	1200	8.341	small peak			Cr	14.49
6	1100	1.938	small peak	6	Matrix 3	Mn	14.84
	1150	6.653	small peak			Cr	15.99
	1200	8.341	small peak			Mn	15.78
6	1100	1.938	small peak	6	Second Phase	Cr	16.73
	1150	6.653	small peak			Mn	13.83
	1200	8.341	small peak				

Table 2. XRD, VSM, EDS Results of Experimental Alloys

Alloy	Annealing Temperature(°C)	Yield Strength(MPa)	Tensile Strength(MPa)	Elongation (%)	Hv
4	1100	539	978	52.99	304
	1150	613	926	56.88	262
	1200	593	981	56.38	259
5	1100	621	1029	56.31	298
	1150	598	1019	57.22	258
	1200	527	946	59.02	310
6	1100	620	1013	40.31	548
	1150	565	957	56.08	544
	1200	592	891	40.50	521

Table 3. Mechanical Test Results of Experimental Alloys

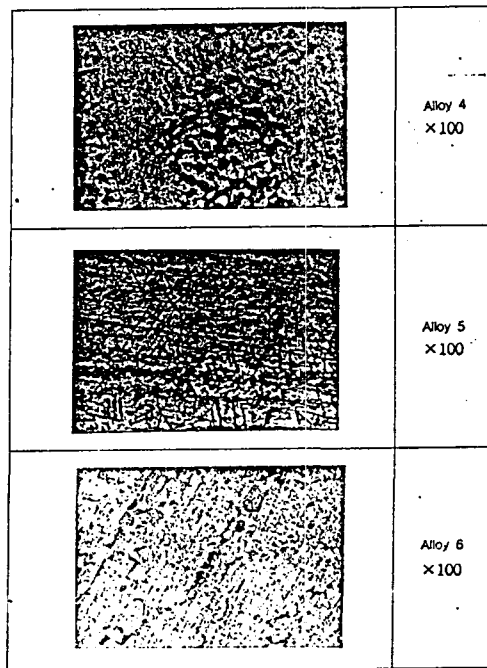


Fig. 1. Optical Micrographs of The Experimental Alloys

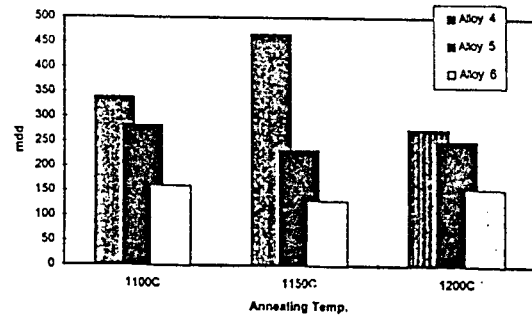


Fig. 4. Huey Test Results of The Experimental Alloys

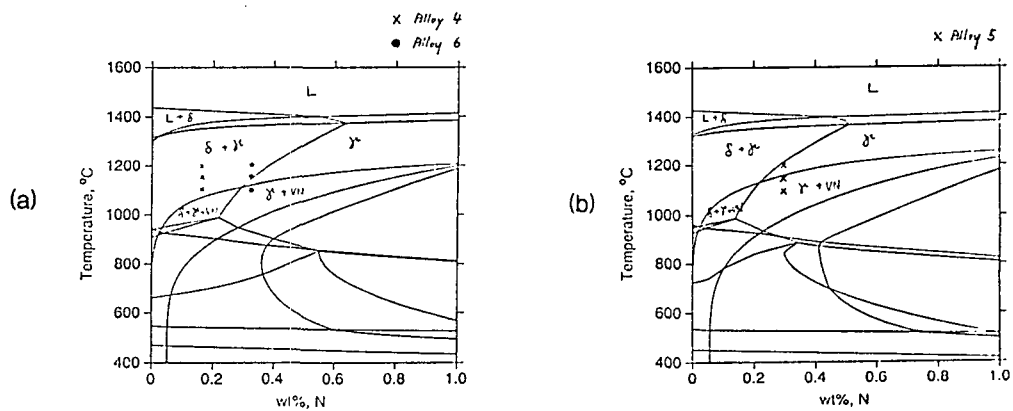


Fig. 2. Phase Diagrams of The Experimental Alloys

(a) Alloy 4, 6 (b) Alloy 5

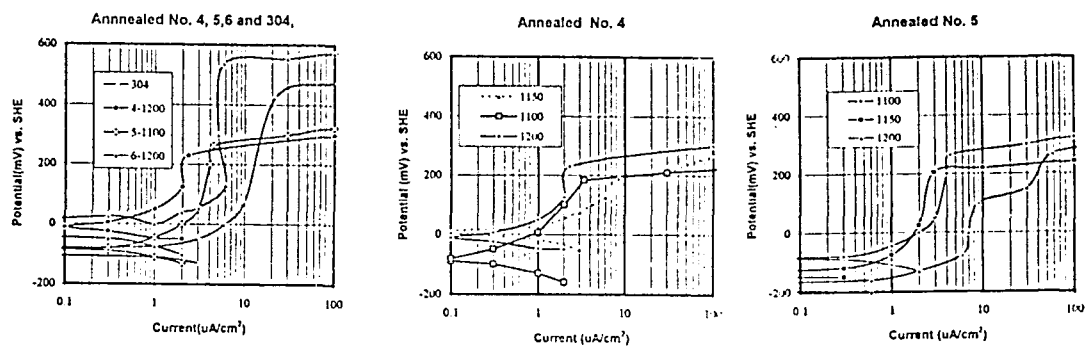


Fig. 3. Anodic Polarization Test Results of The Experimental Alloys