

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

장현영*, 박용수
연세대학교

김영식
안동대학교

요 약

핵융합로 제1벽재로서 주목받고 있는 저방사화 Fe-Cr-Mn-W계 오스테나이트 스테인리스강에 소량의 V를 첨가하고 그 기본 조성에 시그마상의 생성억제와 합금의 고온강도 향상에 효과가 있는 질소함량을 변화시켜 전보에서 보고한 소둔열처리의 영향에 이어 미세 조직 특성 및 부식 저항성에 미치는 시효열처리의 영향을 살펴보았다. 부식저항성 평가를 위해서는 양극분극시험, 침지시험, 수소취성 시험을 행하였으며, 석출상의 생성양상을 살펴보기 위해서는 광학현미경 관찰, 자성측정, EPR시험 및 경도시험을 행하였다. 시험결과, 질소의 함량이 증가할수록 시그마상의 석출이 억제되는 것을 알 수 있었으며, 시효시 실험합금의 부식저항성은 주로 600°C 부근에서 오스테나이트상의 입계에 석출하는 크롬탄화물과 500°C부터 비교적 넓은 온도 구간에 걸쳐 페라이트상으로 석출 변태되는 시그마상에 의해 지배되고 있음을 알 수 있었다.

1. 서 론

전보에서 보고한 바와 같이¹⁾ Cr-Mn강은 핵융합로 제 1벽재료가 고에너지 중성자에 의한 중조사로 재료가 방사화되는 이유로 인해 기존의 316계열 오스테나이트 스테인리스강의 주요 합금 원소인 Ni과 Mo를 상대적으로 저방사화 특성이 우수한 Mn과 W으로 대체하여 로의 보수, 관리, 사고에 의한 shutdown 및 로의 폐기시에 안전성을 향상시킨 재료이다. 이러한 이유로 인해 대체 첨가된 Mn은 보통 오스테나이트 형성원소로 생각되고 있지만 Fe-Cr합금계에서는 10%이상 첨가될 경우 페라이트 생성원소로 작용할 수 있으며, 첨가량이 증가하면 방사선 조사에 따른 스웰링 저항성은 커지나, 고온에서 시그마상을 생성시킨다는 것이 많은 연구자들에 의해 보고되고 있다.²⁾³⁾ 또한, W의 첨가도 내스웰링성을 향상시키는 효과가 있지만 Mn과 유사한 시그마상 생성 촉진 효과가 있다.²⁾⁵⁾ 한편, 첨가에 의해 고온강도 향상 효과를 갖고 있는 탄소와 질소는 특정 온도구간에서 합금내에 각각 탄화물과 질화물을 형성시킨다. 시효시에 나타나는 이러한 탄화물, 질화물 및 시그마상은 합금의 기계적 특성에 커다란 영향을 미칠뿐만 아니라 석출시 주변에 Cr, W과 같은 부동태 피막 안정화 원소를 고갈시켜 부식저항성에 부정적인 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 이러한 석출물의 석출양상을 예측하고 더 나아가서 이를 제어할 수 있는 기술확립에 목표를 두었다.

2. 실험 방법

2.1 실험 합금의 제조

실험 합금은 전보에서 보고한 표 1과 같은 실험 합금을 동일하게 이용하였다. 1200°C로 각각 10분간 열처리한 후 water quenching하여 얻은 소둔재에 대해 이후 500, 600, 700°C에서 각각의 온도에 대하여 1, 10, 100시간 시효열처리를 행하였다.

2.2 조직 관찰 및 기계적 시험

조직관찰용 시편은 경면으로 연마한 후, 에칭을 행하였으며 상분석을 위해 광학현미경 관찰, 전자현미경관찰, XRD, EDS 및 VSM 분석을 행하였다. 또한 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 H_2SO_4 용액을 사용하였다. 이 용액을 반응조에 넣고 시편을 POTENTIOSTAT(MODEL IM5d, ZAHNER ELECTRIK, GERMANY)에 연결하였다. 시험 결과는 전류 대 전위 도표로 작성하였다.

EPR 시험 : 양극분극시험과 동일하게 시편을 준비한 후 시험후의 시편표면을 관찰하기 위하여 SiC grit #2000까지 연마하였다. 연마한 시편을 0.5M H_2SO_4 + 0.01M KSCN 혼합용액에서 30°C 로 유지시키면서 cyclic voltametry방법으로 주사속도 1.67mV/sec로 부식전위로부터 약 +500mV인 0mV까지 양극방향으로 주사한 후 다시 역으로 부식 전위까지 재활성화시켜 그때 나타난 anodic current peak과 reactivation current peak의 전류밀도비인 예민화정도 (DOS, Degree of Sensitization)인 I_r/I_a 의 값을 계산하였다. 시험후의 시편은 아세톤으로 세척후 광학현미경 관찰을 행하였다.

공식 침지시험 : 시편은 전면을 SiC paper로 #600까지 연마 후 표면적과 초기 무게를 측정하여 준비하였다. 10w/o $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 용액을 22°C 로 유지하여 24시간 침지를 행하였다. 실험 후 최종무게를 측정하고 부식 속도를 mdd값으로 계산하였다.⁶⁾

수소 취성 시험 : 수소 취성 시험은 CERT를 이용하였으며, 시험용액으로는 25°C , 10% H_2SO_4 용액에 수소 분자 결합방지제로써 As_2O_3 를 25mg/l첨가하였다. 수소의 주입은 Potentiostat를 사용하여 음극 전위를 시편에 가해 $200\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도에 해당하는 수소를 발생시켰다.⁷⁾

3. 결과 및 고찰

1) 석출상의 생성양상과 X선 회절분석결과

광학 현미경으로 조직관찰을 행한 결과 4번 합금은 그림 1과 같이 시효온도와 시효시간이 증가할수록 석출상의 양이 증가함을 알 수 있으며, 특히, 700°C 시효제에 있어서는 석출상이 매우 다량으로 관찰되고 있다. X선 회절분석을 행한 결과, 그림 2-(a)에서 보는 바와 같이 페라이트 peak이 관찰되고 있음을 알 수 있으며, 시간이 증가함에 따라 페라이트 peak의 강도가 감소하고 있음을 알 수 있다. 그림 2-(b)에서는 그 석출물이 시그마상임을 알 수 있다. 따라서, 석출상은 페라이트상으로부터 변태한 시그마상이라고 결론지을 수 있다. 한편, 4번 합금보다 페라이트양이 적은 6번 합금도 광학 현미경 사진 관찰결과 시효온도와 시간이 증가할수록 석출상이 증가하는 경향을 보이고 있으나 그 정도는 4번 합금에 비해 적었다. 이는 6번 합금에 상향 첨가된 질소가 페라이트 분율을 낮춤과 동시에 크롬의 페라이트상내로의 농축을 4번 합금의 경우보다 완화시켜 시그마상의 석출구동력을 낮춘데 기인한 것으로 생각된다.

경도시험 결과는 모든 조성의 합금에 대해서 시효시간이 증가할수록 증가하는 경향을 보이고 있으며, 시효온도에 따른 결과는 오스테나이트, 페라이트 2상구조인 4, 6번 합금은 온도증가에 의해 대체적으로 경도치가 증가하는 경향을 보이고 있으나 5번 합금에 대해서는 큰 변화를 관찰할 수 없었다. 이러한 결과는 시효시간과 시효온도가 증가할수록 석출상의 양이 증가하는 조직관찰 결과와 일치하고 있다.

2) 자성측정으로 예측된 석출상의 생성양상

시효제에 대한 자성 측정 결과, 오스테나이트 단상인 합금 5번의 경우는 소둔제와 동일하게 자성이 거의 측정되지 않았으며, 오스테나이트, 페라이트 이상구조인 4, 6번 합금의 경우에는 소둔제보다 대체적으로 시효온도가 증가할수록 페라이트분율이 감소하는 양상을 보였다. 그림 3

과 같이 4번 합금은 500℃에서는 페라이트 분율이 크게 감소하고 있는 반면에 600℃이후로는 페라이트 분율의 감소거동이 크게 변화하지 않았다. 6번 합금의 경우에는 시효온도와 시간이 증가할수록 700℃, 10시간까지 계속해서 페라이트 분율이 감소하다가 700℃, 100시간에서 그 감소거동이 둔화되고 있음을 알 수 있다. 따라서, 4번 합금의 경우에는 페라이트로 부터 변태되는 비자성 제3상(시그마를 비롯한 중간상)이 500℃에서 집중적으로 형성되고 그 이상의 온도에서는 더 이상의 석출이 거의 진행되지 않는 것으로 생각되며, 6번 합금의 경우에는 700℃까지 계속해서 석출상이 형성되고 있다고 할 수 있다.

3) 시효열처리에 따른 양극 분극 저항성 및 침지 시험에서의 부식속도의 변화

양극분극 시험, 침지시험 결과, 그림 4-(a)와 같이 4번 합금의 경우에 500℃에서는 시효시간의 증가에 의해 저항성이 감소하다가 600℃이상에서는 다시 회복되는 양상을 보이고 있으며, 6번 합금은 600℃까지도 저항성이 계속 감소하다가 700℃에서 회복되는 양상을 보이고 있다. 5번 합금에 있어서는 500℃에서는 저항성에 큰 변화가 없었고, 600℃에서 그림 4-(b)와 같이 대폭 감소하는 양상을 보였다. 700℃에서는 5번 합금을 비롯하여 모든 조성의 합금에 있어서 소둔재보다는 낮은 저항성을 보이고 있으나 다른 온도에 비해서는 저항성이 회복되는 양상을 보이고 있다. 4번 합금이 6번 합금보다 더 낮은 온도에서 저항성이 회복되는 결과는 6번 합금에 다량 첨가된 질소의 영향으로 시그마상의 생성이 억제되어 4번 합금이 좀 더 낮은 온도에서 시그마상이 생성이 포화되기 때문인 것으로 생각되며 고온으로 갈수록 회복되는 양상은 비록 석출상의 양은 늘어나고 있지만 전체적으로 균일하게 분포되어 있고 크롬의 재분배에 의한 크롬 농축정도가 완화된기 때문인 것으로 생각된다. 5번 합금에 있어서 600℃에서 가장 낮은 저항성을 보이고 있는 이유는 입계의 크롬농축 석출물의 출현이 집중적으로 일어나기 때문인 것으로 생각된다.

4) 입계의 크롬 고갈양상에 미치는 시효열처리의 영향

5번 합금에 대해서 시험을 행한 결과, 그림 5-(a)와 같이 600℃에서 시효시간이 증가함에 따라 DOS값이 크게 증가하는 것을 알 수 있으며, 시험 후의 시편표면은 시간이 증가함에 따라 급격히 입계가 예민화되어 입계가 ditch형태로 녹아나간 모양을 보여주고 있다. 결론적으로 5번 합금은 600℃부근에서 예민화도가 급격히 증가하는 것으로 보아 이 온도 부근에서 크롬탄화물이 급격히 석출하여 입계가 심하게 예민화됨을 알 수 있다. 4번 합금의 경우에는 500℃에서 시효시간이 증가함에 따라 페라이트 뿐만 아니라 오스테나이트 입계도 예민화되고 있으며, 그에 따라 DOS값도 증가하고 있음을 알 수 있다. 600, 700℃에서도 페라이트와 오스테나이트 모두가 각각에 대해 시그마상과 크롬탄화물의 석출에 의해 예민화된 상태를 관찰할 수 있으며, DOS값은 모든 온도구간에 있어서 큰 변화가 없었다. 따라서, 4번 합금에 대해서는 부식 저항성에 있어서 500℃에서 석출되어 600℃부근에서 페라이트상에 포화되는 시그마상의 영향이 지배적이고 상대적으로 양이 적은 오스테나이트입계에 석출하는 크롬탄화물의 영향은 크지 않음을 알 수 있다. 합금 6번은 그림 5-(b)와 같이 500℃에서 거의 예민화가 일어나지 않아 1시간 시효한 시편에 대해서는 오스테나이트입계는 step의 형태로 미약하게 드러나고 페라이트가 녹아나가고 있음을 관찰할 수 있다. 또한 DOS값도 5%정도의 낮은 값을 보여주고있다. 따라서, 500℃에서 높은 DOS값을 보여 주었던 4번 합금보다는 시그마상의 석출이 억제되고 있음을 알 수 있다. 600℃에서는 시간이 증가함에 따라 매우 급격히 DOS값이 증가하여, 페라이트는 심하게 녹아나가고 오스테나이트입계도 뚜렷이 드러나 ditch형태를 보이고 있음을 알 수 있다.

5) 시효 열처리에 따른 수소 취성 저항성의 변화

수소 취성 시험 결과는 표 2와 같이 6번 합금의 경우에 있어서 700℃에서 시효시간이 증가함에 의해 수소취성에 대한 민감도가 증가하며 또한, 시효 온도가 500, 600, 700℃로 증가함에 의해서도 100시간 시효시편에 대하여 민감도가 증가함을 알 수 있다. 이는 시효중에 생성된 취성의 석출상이 출현하여 연신율을 감소시킬뿐만 아니라, 입계에 석출한 석출물의 영향으로 용액으로부터 흡수된 수소가 보다 쉽게 고에너지상태의 입계에 모여들기 때문인 것으로 생각된다.⁷⁾ 한편, 질소의 함량에 따른 합금별로는 5번 합금 700℃-100시간 시효한 시편이 4, 6번 합금 700℃-100시간 시효한 시편에 비해 저항성이 우수함을 보여주었다.

3. 결론

1) 500, 600, 700℃에서 시효 열처리를 행한 결과 질소가 0.25%로 첨가되고, Cr이 13%정도로 하향 첨가된 오스테나이트 단상의 5번 합금은 600℃에서 시효한 시편에 대하여 탄화물의 입계 석출에 의해 시효시간이 증가할수록 가장 나쁜 시효특성을 보였다. 700℃에서는 Cr의 재분배에 의한 각종 부식 시험에서의 부식 저항성의 회복양상을 관찰할 수 있었다. 질소가 각각 0.15, 0.35%로 첨가되고 Cr이 15%첨가된 오스테나이트, 페라이트 2상구조의 4, 6번 합금은 단상인 5번 합금과는 달리 페라이트로부터 변태되는 고크롬 시그마상의 석출이 500℃부터 진행되어 500℃에서도 시효시간이 증가함에 따라 각종부식 시험에서 부식저항성이 저하되는 양상을 보여주었으며, 600℃에서는 오스테나이트 입계에서의 크롬탄화물 석출과 페라이트상으로부터의 시그마상 석출이 동시에 진행되어 500℃보다 시효시간이 증가함에 따라 각종 부식저항성에 있어서 더욱 심한 저하 현상을 보였다. 700℃에서는 5번 합금의 경우와 마찬가지로 크롬의 재분배에 의해 각종 부식저항성이 회복되는 양상을 보였다.

2) 실험합금에서 시효시 부식저항성에 주된 영향을 주는 시그마상과 크롬탄화물의 석출을 억제하기 위해서는, 첫째, 합금의 미세조직을 오스테나이트 단상이 되도록 제어해야 하며, 둘째, 합금에 첨가되는 탄소의 함량을 충분한 수준까지 낮추거나 안정화시키는 방안을 강구해야 할 것이다. 다만, 탄소는 오스테나이트상의 안정과 합금의 고온강도 향상효과를 함께 고려해야 할 것으로 판단된다.

4. 참고 문헌

- 1) '95춘계 학술발표회 논문집, Vol. 2, pp. 591-596
- 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 Tanioand 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 G48 - 76. (1980)
- 7) 이윤주, 김영식, 박용수, 한국부식학회지 1992, Vol. 21, No. 2, pp. 95 - 110

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

Table 1 Chemical Composition of Experimental Alloy

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 2 Effect of Ageing Temperature, Ageing Time and Nitrogen Addition on the Hydrogen Embrittlement Resistance of the Aging Treated Experimental Alloys

Alloy Condition	Elongation(%)	L ₀
4-700°C-100hrs	19	68
5-700°C-100hrs	21	64
6-500°C-100hrs	27	54
6-600°C-100hrs	16	73
6-700°C-1hr.	22	63
6-700°C-10hrs	17	71
6-700°C-100hrs	8	86

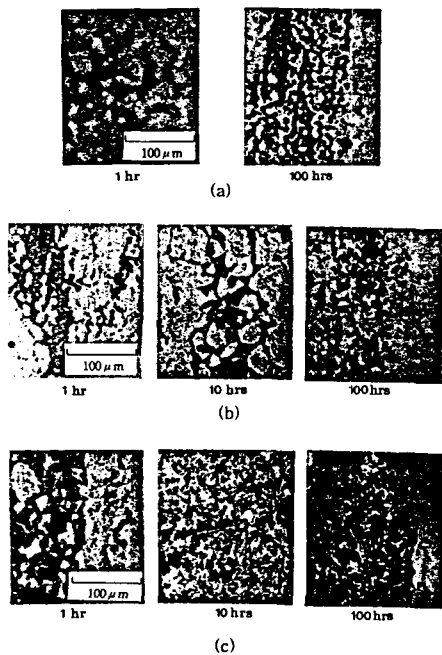


Fig. 1 Optical Micrographs of the Experimental Alloy 4, Aging Treated at
(a) 500°C (b) 600°C (c) 700°C

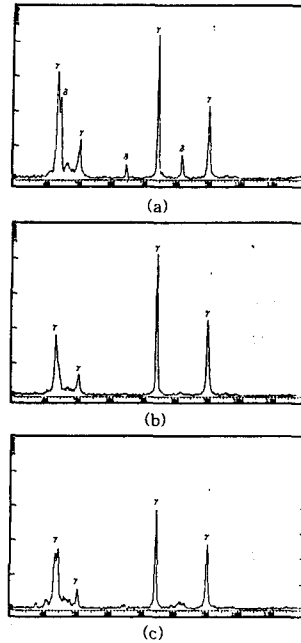


Fig. 2a X-Ray Diffraction Patterns of the Experimental Alloy 4, Aging Treated at 700°C for
(a) 1hr. (b) 10hrs (c) 100hrs

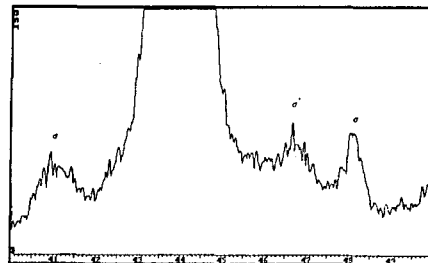


Fig. 2b X-Ray Diffraction Pattern of the Experimental Alloy 4, Aging Treated at 700°C for 100hrs
(Scan rate : 1° /min, Scan range : 40° ~ 50°)

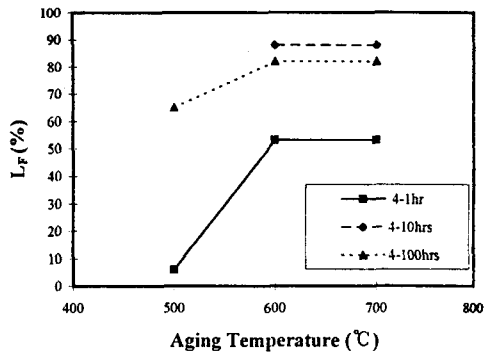


Fig 3a Effect of Aging Temperature and Aging Time on the Formation of High-Cr Precipitates of the Experimental Alloy 4

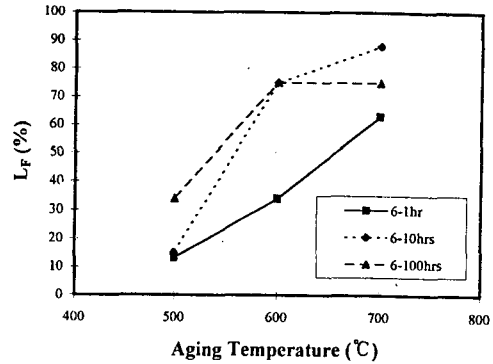


Fig 3b Effect of Aging Temperature and Aging Time on the Formation of High-Cr Precipitates of the Experimental Alloy 6

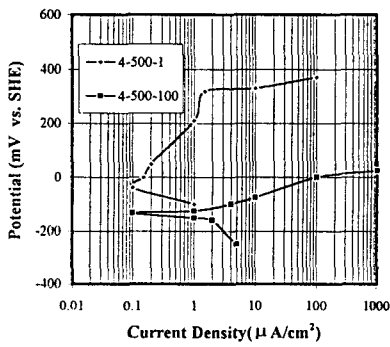


Fig 4a Anodic Polarization Curves for Aged Alloy 4 at 500°C in 30°C, 3.5%NaCl, 1mV/sec.

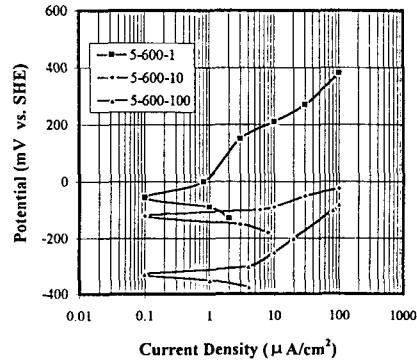


Fig 4b Anodic Polarization Curves for Aged Alloy 5 at 600°C in 30°C, 3.5%NaCl, 1mV/sec.

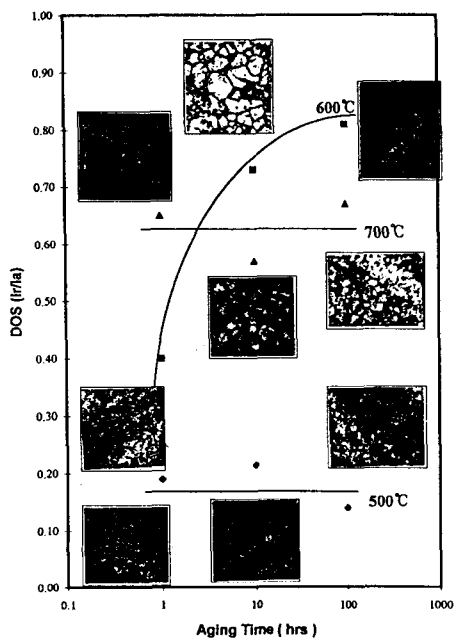


Fig. 5a Relationship between Aging Treating and the DOS of the Experimental Alloy 5

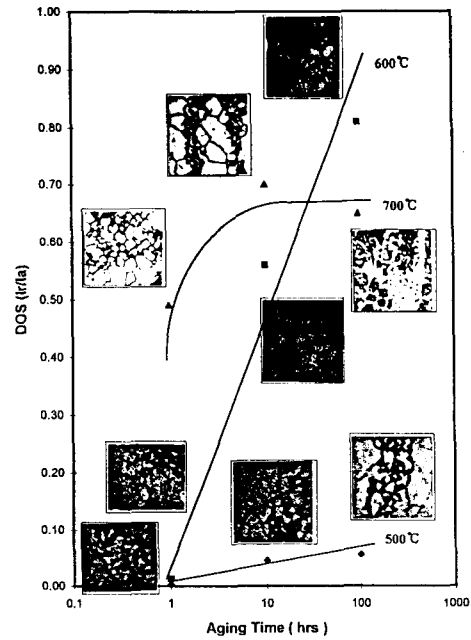


Fig. 5b Relationship between Aging Treating and the DOS of the Experimental Alloy 6