

저방사화 Fe-Cr-Mn계 스테인리스강의 미세 조직 특성 및
부식 저항성에 미치는 Mn 및 W의 영향

이정훈, 박용수
연세대학교

김영식*
안동대학교

류우석, 홍준화
한국원자력연구소

요 약

핵융합로 제1벽 재료의 후보재로 고려되는 Fe-Cr-Mn계 스테인리스강을 진공 용해하여 이 합금의 미세 조직 및 기계적 성질 그리고 부식 특성에 미치는 Mn, W의 첨가 효과 및 소둔 열처리 온도의 효과에 대하여 실험하였다. 미세 조직 분석은 광학 현미경 관찰, XRD분석 등으로 행하였으며, 기계적 시험으로는 상온 인장 시험, 경도 시험 및 충격 시험을 행하였다. 그리고 부식 시험으로는 부식 환경을 염산과 황산으로 나누어 각 환경에서의 양극 분극 시험을 행하였다. Mn함량이 증가할수록 오스테나이트상이 증가하고 있으나, α' 마르텐사이트는 급격히 감소하는 대신 ϵ 마르텐사이트는 Mn함량이 20%일 때 최대값을 보인 뒤 감소하고 있다. Mn함량이 증가할수록 또한 소둔 온도가 상승할수록 항복 강도, 인장 강도 및 경도는 감소하였으며 연신율은 증가하였다. 이러한 결과는 합금 중의 오스테나이트 및 마르텐사이트 조직의 함량과 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다. 한편 합금 중의 Mn함량이 증가할수록 부식 환경에 관계없이 부식 저항성의 변화는 크지 않은 것으로 나타났다. 그러나 W함량이 증가하면 환경에 관계없이 임계 전류 밀도를 감소시키나, 부동태 전류 밀도는 HCl환경에서는 감소시키고 H₂SO₄환경에서는 오히려 증가시키는 상반된 효과가 나타났다.

1. 서 론

Fe-Cr-Mn계 스테인리스강은 Fe-Cr-Ni계 오스테나이트계 스테인리스강에 비하여 방사능 소멸시간이 작기 때문에 핵융합로 제1벽 재료의 후보재로 주목받고 있는 합금이다. 오스테나이트계 스테인리스강은 Fe-Cr-Ni계 합금이 일반화되어 있는 재료이었으나 제2차세계대전 전 후에 Ni의 부족 현상 때문에 Ni를 Mn으로 대체한 Fe-Cr-Mn강이 개발되게 되었다. 이러한 합금의 용도는 핵융합로 제1벽 후보 재료를 포함하여 내열강, 비자성강 등의 용도로 많은 연구가 진행되고 있다. 오스테나이트 조직을 형성하기 위해서는 많은 양의 Mn을 첨가하게 되는데 Mn의 오스테나이트 형성능은 Ni의 1/2 정도로 보고되어 있으며(1), 다량 첨가시 페라이트를 생성시키는 것으로 알려져 있다(2). Miyahara 등의 연구 결과에 의하면(3), 미세 조직 특성에 미치는 Mn을 제외한 오스테나이트 안정화 원소의 영향을 Ni당량식(=Ni + 30C + 25N)의 관점에서 살펴본 결과, Ni당량이 증가함에 따라 마르텐사이트상은 급격히 감소하고 오스테나이트상이 직선적으로 증가하며 Ni당량이 약 10 이상에서는 오스테나이트 단상의 조직을 나타

내는 것으로 나타났으나, Ni과는 달리 Mn은 시그마 생성을 현저히 촉진시키는 특성을 지니고 있다. 한편 Fe-Cr-Mn계 스테인리스강에서의 W은 Mo 대신에 첨가되어 부식 저항성의 향상과 더불어 고온 강도 및 고온 크리프 저항성 향상을 위하여 첨가하고 있다. Y. Hosoi 등의 연구 결과에 의하면(4), 2-3%W 첨가는 연성과 인성에 영향을 주지 않으면서 고온 인장 강도와 크리프 강도의 향상에 기여하는 것으로 보고하고 있다. 또한 W은 V과의 복합 첨가시에 그 효과가 더 크게 나타나는 것으로 알려져 있는데, 이러한 W과 V의 복합 첨가에 의한 고온 강도 향상 효과는 입계에 다량으로 형성되는 탄화물과 기지 내에 고밀도로 형성되는 VN과 WC와 같은 미세 석출물에 의한 높은 내부 응력에 기인한 것으로 보고하고 있다(5). 한편 Fe-Cr-Ni계 스테인리스강의 경우, W은 오스테나이트계 스테인리스강에 첨가할 때 낮은 pH영역에서 안정한 WO₃의 부동태 피막을 형성하여 내식성을 향상시키며 Mo과 특성이 매우 흡사하여 시그마상의 석출을 촉진시키나 부식 저항성 향상 효과는 Mo 효과의 1/2정도로 알려져 있으며 페라이트 생성 원소이다. 이미 본 연구자들은 Fe-Cr-Mn-W-V계 합금의 미세 조직 및 부식 특성에 미치는 질소 함량과 열처리의 효과에 대하여 보고한 바 있는데(6,7), 질소가 다량 첨가된 합금의 경우에는 STS 304 스테인리스강의 양극 분극 저항성보다 우수하게 나타난 결과를 얻었다.

따라서 본 연구에서는 Fe-Cr-Mn계 스테인리스강에서 Mn함량과 W함량을 변화시켜 제조한 합금에 대하여 미세 조직 특성, 기계적 성질 및 부식 특성에 미치는 소둔 열처리의 효과에 대하여 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 실험 합금의 제조

실험 합금은 전산 설계 기법에 의하여(8) 합금 조성을 결정한 다음, 이미 보고된 바와 같은 방법으로 제작하였으며(6,7) Ar 가스 분위기에서 2시간 동안 1290°C로 soaking한 다음, 최종 두께를 5.5mm로 열간 압연을 행하였다. 표 1은 실험 합금에 대한 화학 성분이다. 열간 압연 판재에 대하여 1100, 1150, 1200°C로 각각 30분간 소둔한 뒤 수냉하였다.

Table 1. Chemical Composition of the experimental alloys(wt.%)

Alloys	Cr	Mn	Ti	W	V	N	C	P	S	Fe
MC1	11.85	15.81	0.0012	-	0.029	0.0031	0.18	0.012	0.015	bal.
MC2	11.72	21.21	0.0013	-	0.030	0.0050	0.19	0.012	0.018	bal.
MC3	12.01	27.11	0.0015	-	0.032	0.0089	0.16	0.013	0.018	bal.
MC4	11.85	17.44	0.0012	-	0.028	0.0042	0.20	0.011	0.008	bal.
MC5	12.05	21.94	0.0024	-	0.030	0.0028	0.18	0.012	0.007	bal.
MC6	11.86	17.17	0.0004	3.21	0.026	0.0021	0.16	0.010	0.007	bal.

2.2 조직 관찰 및 기계적 시험

조직 관찰은 광학 현미경을 이용하여 행하였으며 조직의 결정 구조 확인을 위하여 X-선 회절 분석 및 Image analyser를 이용하여 조직 사진으로부터 제2상의 함량을 구하였다. 기계적 시험은 상온 인장 시험을 10mm/min의 속도로 행하였으며, 로크웰 경도계 (B-sclae, 하중 100g)를 이용하여 경도 시험을 실시하였고, 0°C에서 샤르피 충격 시험을 행하였다.

2.3 양극 분극 시험

시험 시편을 #600까지 연마한 후 용액 중에 노출되는 면적을 1cm²로 하였다. 시험 용액은 탈기한 30°C의 0.01M HCl용액과 5% H₂SO₄ 용액을 사용하였다. 이 용액을 반응조에 넣고 시편을 Potentiostat (Model IM5d, Zahner Elektrik, Germany)에 연결한 뒤, 1mV/sec의 주사 속

도로 시험하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 미세 조직 특성 및 기계적 성질에 미치는 Mn, W 및 소둔 열처리의 영향

그림 1은 실험 합금에 대한 XRD분석을 통하여 소둔 열처리 후의 각 상을 구한 것이며 그림에는 1200°C 소둔재만을 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 합금 중의 Mn함량이 증가할수록 오스테나이트상이 증가하고 있으나, α' 마르텐사이트는 급격히 감소하는 대신 ϵ 마르텐사이트는 Mn함량이 20%일 때 최대값을 보인 뒤 감소하고 있다. 이러한 경향은 소둔 온도가 1100°C 및 1150°C의 경우에도 거의 비슷하게 나타났으며 Miyahara 등(3)의 $Ni_{eq}^* (=Ni+30C+25N)$ 에 따른 상분율의 변화 거동과 유사하게 나타났다.

그림 2는 그림 1과 같은 방법으로 구한 소둔 온도에 따른 각 상의 분율을 나타낸 것이다. 그림에 나타난 합금 MC4 이외에 MC1, 2, 3, 5에서도 소둔 온도가 상승할수록 오스테나이트상이 증가하고 있으며 α' 및 ϵ 마르텐사이트상은 감소하고 있다. 한편 그림 2b는 합금 MC6에 대한 것으로 W를 함유됨에 따라 조직 관찰시 페라이트상이 도입되었으나, XRD분석시 α' 마르텐사이트

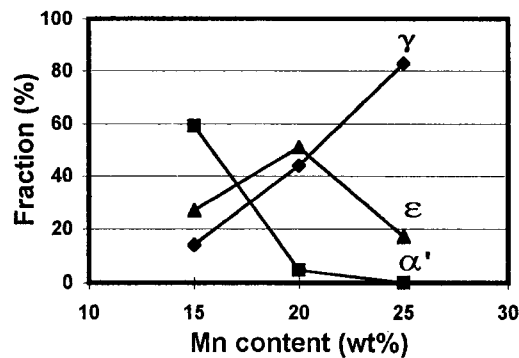


Fig. 1 Effect of Mn contents on the volume fraction of constituent phases in Fe-12Cr-Mn alloys solution annealed at 1200°C for 1.8ks

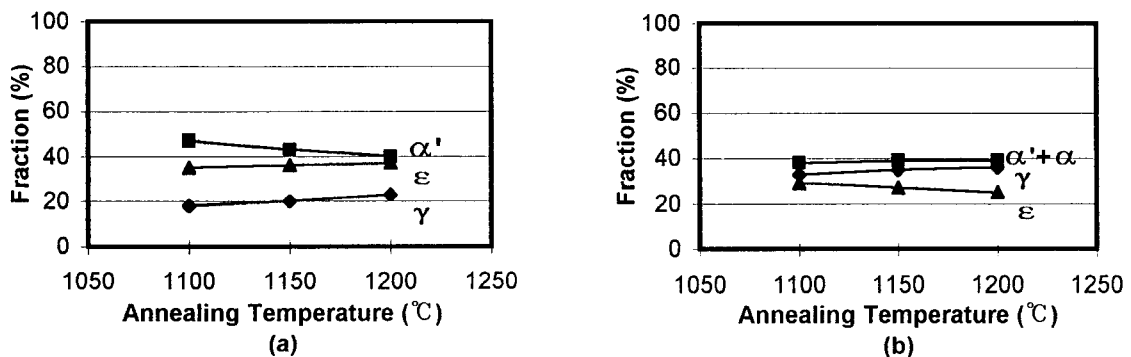


Fig. 2 Effect of annealing temperature and W content on the volume fraction of constituent phases in Fe-12Cr-17Mn alloys : (a) MC4, (b) MC6

와 페라이트를 구분할 수 없었다. 따라서 조직 사진에 대한 Image analyser 분석을 통하여 페라이트 함량을 분리한 결과를 그림 3에 나타내었다. 소둔 온도가 상승할수록 페라이트 함량이 증가하고 있으며 이는 평형 상태도 상에서 예측된 결과와 일치하고 있다(8).

그림 4는 1200°C에서 소둔한 합금에 대한 상온 인장 시험 결과이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 합금 중의 Mn 함량이 증가할수록 연신율은 증가하나 항복 강도 및 인장 강도는 감소하고 있다. 이러한 경향은 그림 1의 결과에서 살펴보았듯이, Mn 함량의 증가에 따라서 오스테나이트 조직이 증가하기 때문으로 판단된다. MC1,2,3 합금의 경우, 소둔 온도가 상승할수록 항복 강도 및 인장 강도는 대체적으로 감소하고 있었으며 연신율은 증가하였으나 MC3 합금의 연신율은 소둔 온도에 관계없이 73%로 일정하게 나타났다. 이는 오스테나이트 조직이 작은 경우에는 소둔 온도 상승에 따른 오스테나이트 조직의 영향을 크게 받으나 오스테나이트 조직이 70% 이상으로 많은 MC3 합금의 경우에는 소둔 온도 변화에 따른 오스테나이트 분율의 영향을 크게 받지 않는 것으로 생각된다. 그림 5는 각 온도로 소둔한 시편에 대하여 0°C에서 행한 샤르피 충격 시험 결과를 도표화한 것이다. 합금 중의 Mn 함량이 증가할수록, 즉 오스테나이트 조직의 양이 증가할수록 충격 에너지는 상승하고 있으며, 소둔 온도에 따라서는 큰 차이점을 발견할 수는 없었다.

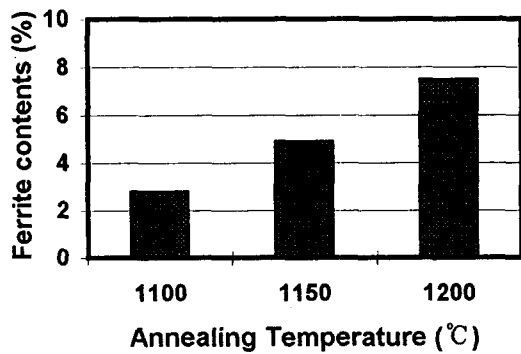


Fig. 3 Ferrite contents of alloy MC6 determined by image analyser with annealing temperature

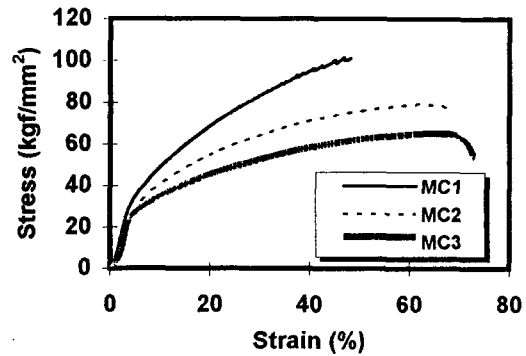


Fig. 4 Stress-Strain curves of Fe-12Cr-Mn alloys solution annealed at 1,200°C for 1.8ks

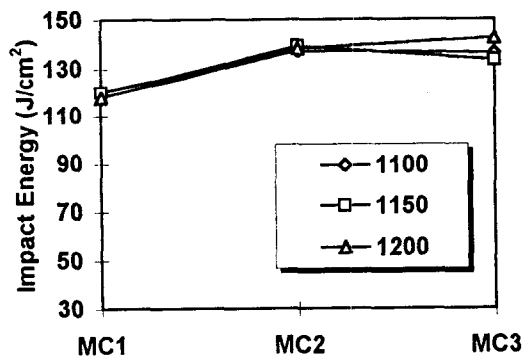


Fig. 5 Effect of Mn contents on impact energy of Fe-12Cr-Mn alloys with annealing temperature (Charpy test at 0°C)

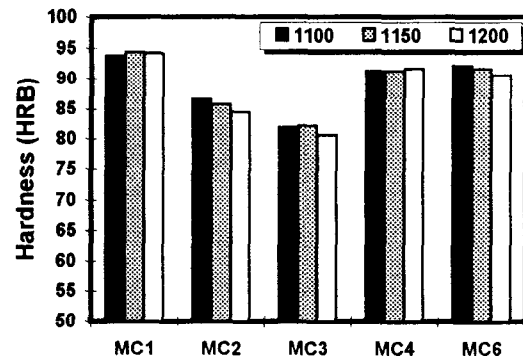


Fig. 6 Effect of alloying elements and annealing temperature on the hardness of Fe-12Cr-Mn alloys

그림 6은 소둔 합금의 경도값에 미치는 합금의 Mn 및 W의 효과를 보여주고 있다. 합금 중의 Mn함량이 증가할수록(MC1,2,3) 경도값은 저하하고 있으며 이는 Mn함량 증가에 따른 오스테나이트 상의 증가에 기인된 결과로 생각된다. 또한 합금 중에 W를 첨가하면(MC4,6) 경도값의 변화는 거의 없는 것으로 나타났는데, 이는 오스테나이트 조직과 도입된 페라이트 조직에 의한 결과로 생각된다. 한편 소둔 온도가 상승할수록 경도값은 저하하고 있는데, 이는 조직 분석 결과에서 나타났듯이 오스테나이트 조직의 증가에 기인된 결과로 판단된다.

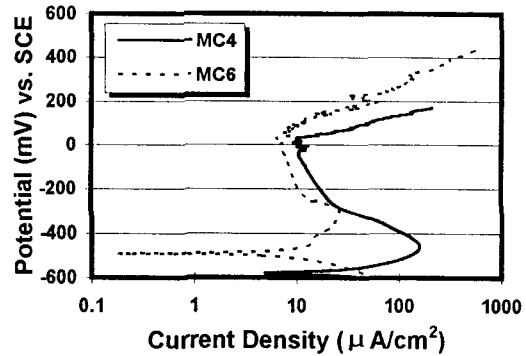
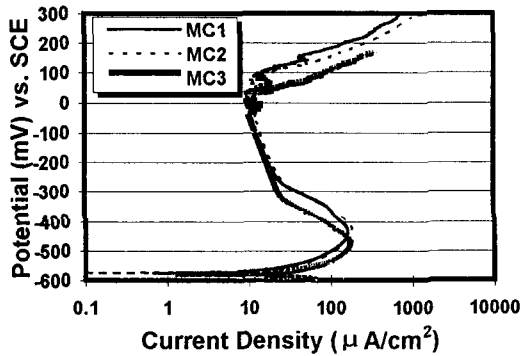


Fig. 7 Anodic Polarization curves of Fe-12Cr-Mn alloys solution annealed at 1,200°C for 1.8ks (Test solution : deaerated 30°C 0.01M HCl, 1mV/sec) Fig. 8 Anodic polarization curves of Fe-12Cr-17Mn-W alloys solution annealed at 1,200°C for 1.8ks (Test solution : deaerated 30°C 0.01M HCl, 1mV/sec)

3.2 Mn, W 및 소둔 열처리에 따른 부식 특성

그림 7은 1200°C로 소둔한 합금에 대하여 탈기한 30°C 0.01M HCl 용액 중에서 1mV/sec의 분극 속도로 시험한 양극 분극 곡선이다. 전형적인 활성태-부동태 거동을 보이고 있으며 0 mV(SCE) 이상의 전위에서는 전류가 급격히 증가되는 공식 부식이 나타나고 있으나 Mn함량의 증가에 따라 임계 전류 밀도가 약간 증가하고 공식 전위가 감소하는 것으로 나타났다. 그림 8은 위와 같은 조건으로 시험한 결과로서 W의 효과를 보여주고 있다. 즉, W함량이 증가할수록 임계 전류 밀도와 부동태 전류 밀도가 감소하고 공식 전위가 상승하고 있다. 이는 Fe-Cr-Ni계 스테인리스강에서 나타나는 W의 효과와 일치된 경향을 보여주고 있다.

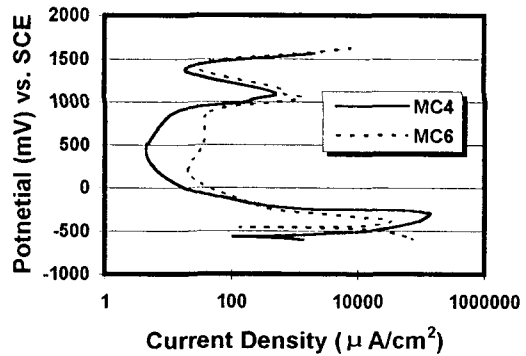
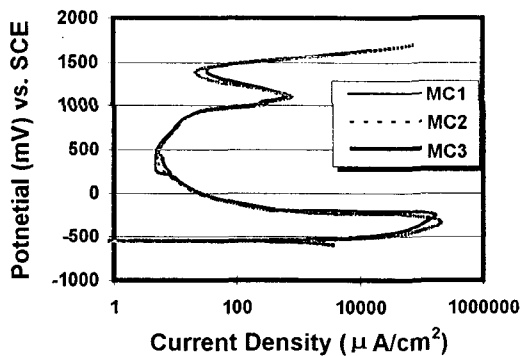


Fig. 9 Anodic polarization curves of Fe-12Cr-Mn alloys solution annealed at 1,200°C for 1.8ks (Test solution : deaerated 30°C 5% H₂SO₄, 1mV/sec) Fig. 10 Anodic polarization curves of Fe-12Cr-17Mn-W alloys solution annealed at 1,200°C for 1.8ks (Test solution : deaerated 30°C 5% H₂SO₄, 1mV/sec)

그림 9는 부식 환경을 탈기한 5% H₂SO₄으로 하여 시험한 결과로서 Mn함량의 효과를 보여주고 있다. 그림에서 알 수 있듯이, Mn함량의 증가에 따른 양극 분극 저항성의 변화는 없는 것

으로 나타났다. 한편 그림 10은 5% H₂SO₄ 환경에서의 W의 효과를 보여주고 있다. Mn의 효과와는 달리, W이 증가하면 임계 전류 밀도를 감소시키지만 부동태 전류 밀도는 오히려 증가시키고 있다. 이러한 결과는 0.01M HCl 환경에서 나타난 W의 효과와 비교하면 매우 다른 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 즉, 환경에 관계없이 W이 증가하면 임계 전류 밀도는 감소시키지만, 부동태 전류 밀도는 HCl환경에서는 감소시키나 H₂SO₄ 환경에서는 오히려 증가시키고 있다는 사실이다. 이는 Fe-Cr-Ni계 스테인리스강에서 나타나는 Mo의 효과와 일치된 것으로 이를 부동태 피막에 존재하는 이온의 이온 선택성의 관점에서 설명하고 있는데(9) W의 작용 기구에 대하여는 계속된 연구가 필요하다고 생각된다.

4. 결론

1) Fe-Cr-Mn계 스테인리스강의 경우, Mn함량이 증가할수록 오스테나이트상이 증가하고 있으나, α'마르텐사이트는 급격히 감소하는 대신 ε마르텐사이트는 Mn함량이 20%일 때 최대값을 보인 뒤 감소하고 있다.

2) Mn함량이 증가할수록 또한 소둔 온도가 상승할수록 항복 강도, 인장 강도 및 경도는 감소하였으며 연신율은 증가하였다. 이러한 결과는 합금 중의 오스테나이트 및 마르텐사이트 조직의 함량과 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다.

3) 합금 중의 Mn함량이 증가할수록 부식 환경에 관계없이 부식 저항성의 변화는 크지 않은 것으로 나타났다. 그러나 W함량이 증가하면 환경에 관계없이 임계 전류 밀도를 감소시키나 부동태 전류 밀도는 HCl환경에서는 감소시키나 H₂SO₄ 환경에서는 오히려 증가시키는 효과가 나타났다.

감사의 글

본 연구는 과학기술처에서 시행한 원자력연구개발사업의 일환으로 한국원자력연구소의 신소재 개발 - 구조용강(원자로재료) 개발 과제에 위탁 연구로서 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- 1) A.L. Schaeffler, *Metal Progress*, 36, 680(1989)
- 2) F.C. Hull, *Welding J.*, 52, 193S(1973)
- 3) K. Miyahara, R. Sugihara, T. Satoh and Y. Hosoi, *Proceedings of International Conference on Stainless Steels*, p.139, Chiba, ISIJ, 1991
- 4) Y. Hosoi, Y. Shimoide, M. Abraham, M. Kutsuna and K. Miyahara, *J. of Nuclear Materials*, 191-194, 686(1992)
- 5) D.S. Bae and K. Miyahara, *日本金屬學會誌*, 58, 2, 154(1994)
- 6) 장현영, 박용수, 김영식, *한국원자력학회 '95 춘계 학술발표회 논문집*, 제2권, p. 591, 1995
- 7) 장현영, 박용수, 김영식, *한국원자력학회 '95 추계 학술발표회 논문집*, 제2권, p. 784, 1995
- 8) B.J. Lee, Private Communication, 1996
- 9) 김영식, 박용수, *한국부식학회지*, 18, 2, 67(1989)