

Mn 계 스테인레스강의 열역학 계산 및 합금 설계

이병주
한국표준과학연구원

류우석, 홍준화
한국원자력연구소

요 약

상평형 계산 기법을 이용하여 Mn 계 스테인레스강의 합금 설계 방안을 제시하였다. 고온가공성, 내식성 및 인성 등 각각의 특성에 영향을 미치는 미세조직상의 요인 및 상호 연관성을 분석하였으며, 이러한 미세 상 조직과 Cr, Mn, W, N 등 합금 원소와의 상관 관계를 열역학 계산을 통해 예측함으로써 최적의 특성을 나타낼 수 있는 미세조직을 얻기 위한 최적 조성의 도출 방향을 제시하였다.

1. 서 론

Mn 계 스테인레스강의 개발 연구는 강도, 가공성, 내식성 등 일반적인 요구 특성 이외에 σ 상 석출로 인한 인성 저하를 피하는 문제가 커다란 과제로 되어 있다. Austenite 계 스테인레스강의 경우 강도는 합금 성분 조절에 의한 고용강화 효과를 기대할 수도 있지만 입도 조절, 압연 등 공정상의 요인이 더 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 반면, 고온가공성, 내식성 및 인성 등은 미세조직상의 요인에 의해 크게 좌우되며 합금 성분 조절을 통해 바람직한 미세조직을 유도함으로써 우수한 특성을 갖는 합금 개발의 여지를 남긴다.

본 연구는 W, V 을 포함하는 Mn 계 스테인레스강에 대해, 상평형 열역학에 이론적 기초를 둔 열역학 계산을 통하여, 강 특성 개선을 위한 최적의 합금 및 공정 설계 방안을 제시함을 목적으로 하였다. 고온가공성, 내식성 및 인성 등 각각의 특성에 영향을 미치는 미세조직상의 요인을 분석하고, 미세 상 조직의 안정성에 미치는 Cr, Mn, W, N 등의 영향을 열역학 계산을 통해 예측함으로써 최적의 특성을 나타낼 수 있는 미세조직을 얻기 위한 최적 조성을 도출하고자 하였다.

2. 열역학 계산

일반적인 300 계열 austenite 계 스테인레스강은 Fe-Cr-Ni 3원계가 주 합금계이다. 그러나 원천 재료로서 Ni 이 갖는 단점 때문에 Ni 을 Mn 으로 대체한 Fe-Cr-Mn 계 스테인레스강 개발

연구가 진행되어 왔고, 내식성 향상을 위해 첨가된 Mo 역시 같은 이유로 W 으로 대체되고 있으며 본 연구의 최종 목표 역시 이러한 Cr-Mn-W 계 스테인레스강의 개발 범주에 속한다. 원전 구조용 스테인레스강 개발 연구의 일환으로서, 본 연구는 공정 개발을 위한 실험 연구를 주로하는 타 기관과의 공동 연구 형태로 진행되었다. 대상 합금계는 Fe-15Cr-15Mn-1Si-3W-0.2V-0.1C-[0.15, 0.25, 0.35]N 8 원 합금계로서 N 함량이 주 실험변수이며, 실제 실험 소재로서 얻어진 합금은 Y1 (14.32Cr-14.93Mn-.75Si-3.17W-.2V-.08C-.16N), Y2 (13.32Cr-15.41Mn-1.04Si-3.21W-.22V-.094C-.28N) 및 Y3 (15.42Cr-14.98Mn-0.91Si-3.24W-.22V-.091C-.32N) 의 3종류이다. 다원 합금계의 열역학 계산은 이를 구성하는 각 2, 3, 4 원 합금계에 대해 수식화된 열역학 자료를 이용하여 이루어지게 된다. 상평형 계산의 이론적 기초와 스테인레스강 합금계의 열역학 수식화 현황 및 계산 예, 합금 설계에의 적용 예 등은 이미 발표된 바 있다 [1-5].

Fe-Cr-Mn 합금은 austenite 형성 원소로서 Mn 의 역할 및 σ 상의 석출 거동에 미치는 Mn 의 영향이 Fe-Cr-Ni 계에서 Ni 의 그것과는 다르다. 따라서 본 연구에서는 Fe-Cr-Ni 과 Fe-Cr-Mn 3 원계 상평형 특성을 비교하고 차이점을 분석한 후, Fe-15Cr-15Mn-N 4 원 합금계의 상평형 특성으로 부터 출발, 개발 대상 합금계인 Fe-15Cr-15Mn-1Si-3W-0.2V-0.1C-N 8 원 합금계와의 차이를 알아보는 한편, 실험 합금인 Y1, Y2, Y3 강에 대한 열역학 계산을 통하여 실험적으로 보고된 미세 조직 상의 특성에 대한 비교, 평가가 가능하도록 하였다. 또한 열처리 조건 및 제 2 상의 석출 특성과 관련, 보다 나은 합금 설계가 이루어질 수 있도록 Cr, Mn, W 및 N 함량이 상평형 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

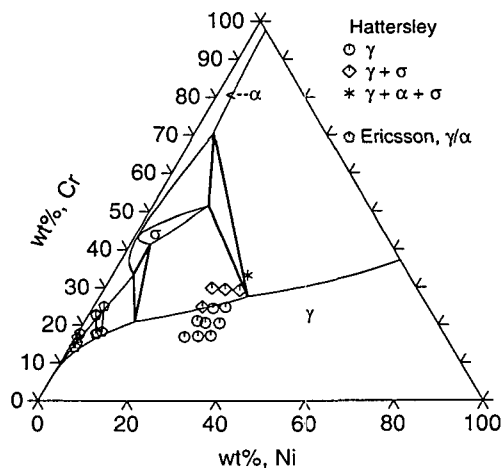


Fig.1 Calculated isothermal section of the Fe-Cr-Ni system at 850°C [6], in comparison with experimental data.

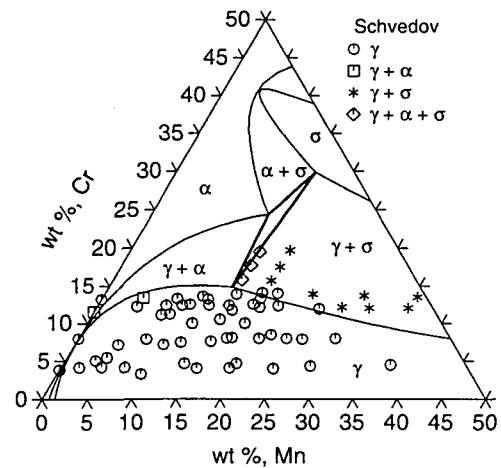


Fig.2 Calculated isothermal section of the Fe-Cr-Mn system at 850°C [7], in comparison with experimental data.

Fig.1 과 Fig.2 는 각각 Fe-Cr-Ni 과 Fe-Cr-Mn 3 원계의 850°C 에서의 상태도 등온단면도를 나타낸다. 두 합금계는 Fe-rich 영역에서 α/γ 2 상 안정 영역이 존재하고 Cr 량이 증가함에 따라 σ 상이 석출한다는 점에서 공통점을 가진다. 그러나 Ni 의 경우 그 양이 증가함에 따라 σ 상의 안정성이 떨어지고 α (ferrite) 에 비해 γ (austenite) 의 안정성이 커지는 반면, Mn 의 증가는 Fig.2 에서 볼 수 있는 바와 같이 Mn 량이 10-15% 이상인 경우 더 이상 austenite 안정화 원소로서의 역할을 하지 않으며, Mn 증가에 따라 σ 상이 오히려 더욱 안정해 진다는 점에 유의해야 한다. 또 하나 Fe-Cr-Mn 기저 합금계에서 중요한 점은 $\alpha+\gamma/\gamma$ 나 $\sigma+\gamma/\gamma$ 상경계가 Fe-Cr-Ni 계에 비해 Mn 조성 축에 평행하게 존재함으로 해서 $\alpha(\delta)$ 나 σ 상의 안정성이 Cr 함량에 따라 매우 민감하게 달라질 수 있다는 점이다.

Fig.3 은 Fe-15Cr-15Mn-N 합금계의 N 함량 변화에 따른 상태도 수직단면도를 계산한 결과이다. 균질화 또는 용체화 열처리 영역에 해당하는 γ 단상 영역이 비교적 넓은 온도 범위에 걸쳐 존재하고 있으며 Cr_2N (hcp) 의 석출로 인해 N 함량 증가에 따라 γ 단상 영역은 고온 쪽으로 이동함을 알 수 있다. 이 합금계는 고온, 저 N 영역에서 δ/γ 2 상 영역이 비교적 넓게 존재하며 온도 강하에 따라 Cr_2N 이외에 σ 상이 석출하는 것이 특징이다. σ 상의 석출이 N 함량 증가에 따라 억제되는 것은 일반적으로 알려져 있는 바와 정성적으로 일치한다. 앞서, Fe-Cr-Mn 기저 합금계에서 δ/γ 2 상 영역과 σ 상 안정 영역은 Cr 함량에 따라 민감하게 변화할 것임을 지적한 바 있으며, 이는 Fig.4 에 제시한 바와 같은 Fe-12Cr-15Mn-N 상태도 수직단면도를 통해 확인할 수 있다. Cr 함량이 15 에서 12% 로 감소함에 따라 δ/γ 2 상 영역과 σ 상 안정 영역이 대폭 줄어들었음을 알 수 있다.

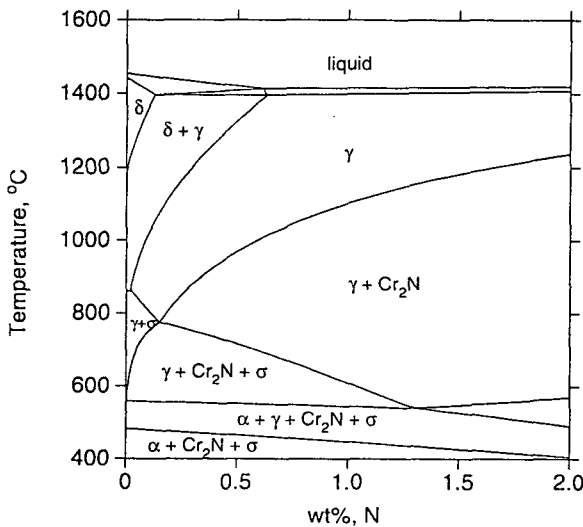


Fig.3 Calculated vertical section of the Fe-15Cr-15Mn-N alloys.

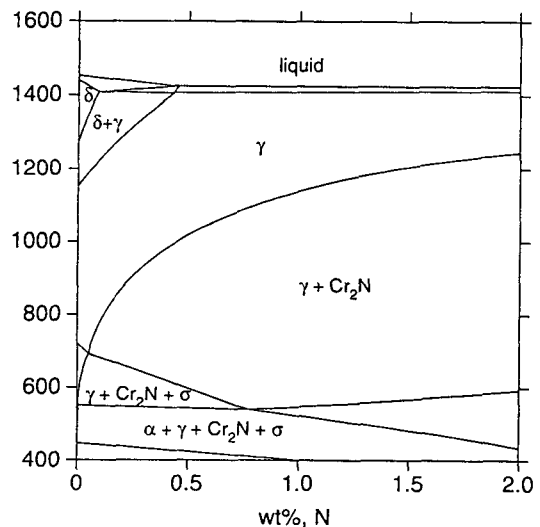


Fig.4 Calculated vertical section of the Fe-12Cr-15Mn-N alloys.

개발 대상인 최종 8 원 합금계는 위의 Fe-Cr-Mn-N 이외에 Si, W, V, C 등을 포함하고 있다. Si 은 대상 합금강의 상평형 특성에 커다란 영향을 주지는 않을 것이나, W 의 추가는 laves 상, V 의 추가는 VN (fcc) 질화물, C 의 추가는 $M_{23}C_6$ 및 W 과 연관되어 M_6C 탄화물의 석출을 예상하게 해 준다. 실제로 Fe-15Cr-15Mn-1Si-3W-0.2V-0.1C-N 8 원 합금계의 N 함량에 따른 상태도 수직단면도 계산 결과를 Fig.5 에 나타내었다. 예상한 대로 VN, $M_{23}C_6$, laves 상이 모두 나타나고 있으며, Fig.5 의 온도, 조성 범위를 벗어난 저온 영역 또는 고 N 영역에서 M_6C 역시 나타나고 있음을 확인할 수 있었다. 새로운 석출상의 출현 이외에도 8 원 합금계 상태도 (Fig.5) 의 특징은 앞의 4 원 합금계 상태도 (Fig.3) 에 비해 고온 δ/γ 2 상 영역의 확장 및 VN 의 석출로 γ 단상 영역이 대폭 줄어들고 σ 상 석출 개시 온도가 대폭 상승하였다는 점이다. C 을 제외한 Si, W, V 등이 모두 ferrite 안정화 원소이고 동시에 모두 σ 상을 안정화시키는 원소들이라는 점을 생각할 때 위와 같은 변화는 정성적으로 예측이 가능하다. 그러나 애초에 목표로 했던 .15N, .25N 및 .35N 강 의 경우 균질화 열처리를 할 수 있는 γ 단상 영역이 아예 존재하지 않거나 매우 좁은 온도 범위에 걸쳐 존재함을 알 수 있으며, 따라서 실제 공정 상에서 균일한 austenite 조직을 얻는 것은 거의 불가능할 것이 예상된다.

실제 실험 연구가 진행되었던 Y1, Y2, Y3 강은 각 합금 원소, 특히 Cr 과 N 의 양이 목표 조성과는 약간의 차이가 있어 상평형 관계 역시 Fig.5 의 상태도와는 약간 다를 것이다. Y1 과 Y2 및 Y3 강에 대한 열역학 계산 결과는 다음과 같다. Y1 (.16N) 강은 예상한 대로 γ 단상 영역이 존재하지 않는다. 또한, 용융/응고 과정에서 δ -ferrite 가 물분율로 최고 81% 정도까지 형성 될 수 있으며 실제 실험 연구에서 균질화 열처리가 이루어진 1290°C 에서도 물분율 50% 이상의 δ -ferrite 가 안정하게 존재한다. Y2 (.28N) 강 의 경우는 Cr 량이 13.32% 로 적은 관계로 Fig.5 로 부터 예상했던 것 보다는 사정이 좀 나은 편이다. Y2 강은 1100 와 1200°C 사이에 γ 단상 영역이 약 50°C 정도 범위로 존재하며 1290°C 에서의 δ -ferrite 평형 물분율도 20% 이하임을 알 수 있다. Y3 강은 N 함량이 Y2 강에서 보다 많음에도 불구하고 Cr 함량이 Y2 (13.32%Cr) 보다 많이 포함되어 있기 때문에 (15.42%Cr), 오히려 Y1 과 가까운 상평형 거동을 보이고 있으며 1290°C 에서 δ -ferrite 평형 물분율은 37% 에 달한다. 열간 압연 과정 중의 $\delta \rightarrow \gamma$ 변태를 고려한다면, Y1 과 Y3 강은 δ/γ 이상 조직, Y2 강은 거의 γ 단상 조직을 나타낼 것임을 예상할 수 있으며 이는 실제 실험 연구 결과 [8] 와 정성적으로 일치하는 것이다.

3. 합금 설계

3.1 합금 설계를 위한 접근 방법

본 연구에서 Mn 계 스테인레스강의 합금 설계는 앞서 밝힌 바와 같이 고온가공성, 내식성 및 인성을 고려하여 이루어졌다. Austenite 계 스테인레스강에서 고온 가공성은 잔류 δ -ferrite 양의 영향을 받는 것으로 알려져 있다 [9]. 이러한 δ -ferrite 양은 속도론적인 문제를 고려하지 않는 한 정확한 예측이 불가능하나 본 연구에서는 응고시 나타날 수 있는 최대량과 1290, 1200°C 에서의

평형량을 계산함으로써 상대 비교가 이루어질 수 있도록 하였다. 내식성 중 공식 저항성은 PRE (pitting resistance equivalence: $\%Cr+3.3\%Mo+1.65\%W+16\%N$) 값으로 평가할 수 있고 입계 부식은 $M_{23}C_6$ 의 석출로 인한 기지 내의 Cr-depletion 으로 인한 것으로 알려져 있으므로 $M_{23}C_6$ 의 안정성과 연관지을 수 있다. 응력부식 저항성은 stacking fault energy 가 클수록 높아진다는 점이 일반적으로 알려져 있으며 실제로 fcc 와 hcp 구조 간의 Gibbs 에너지 차이로서 근사적인 stacking fault energy 를 계산한 결과 입내 응력부식저항성과 상당한 상관 관계가 있음이 밝혀진 바 있다 [5]. 또한 인성을 저하시키는 요인으로서 σ 상의 석출을 들 수 있다. 입계 부식 및 인성과 관련하여 $M_{23}C_6$ 와 σ 의 안정성은 각 상의 석출구동력을 계산함으로써 간접적인 평가가 이루어지도록 하였다.

3.2 최적 조성의 도출

본 연구에서의 최적 조성 도출은 타 특성을 해치지 않는 범위 내에서 σ 상의 석출 개시 온도를 되도록 낮추고 열처리를 위한 γ 단상 영역을 충분히 확보할 수 있는 합금 강종의 설계를 위한 합금 원소의 조정 가능성을 알아보는 것이 주 과제가 될 것이다. 앞서 Fe-Cr-Mn-N 4 원 합금계의 상태를 통해 확인하였듯이 Cr 함량의 저하는 δ/γ 2 상 영역 및 σ 상 안정 영역을 줄이기 위한 매우 효과적인 방법이다. 여기에 내식성을 고려한다면 Cr 함량은 12% 정도가 하한선이다. 또한, γ 단상 영역을 좀 더 확보하기 위한 수단으로서 Mn 함량의 증가를 생각할 수도 있고, σ 상 안정성을 줄이기 위해 W 함량을 줄이는 것도 생각할 수 있다. 특히, W 은 creep 저항성을 기대하게 하는 석출상 중 하나인 VN 의 안정성에 커다란 영향을 주지 못하는 것으로 계산되었으며, 따라서 강도에 부정적인 영향을 미치지 않으면서 σ 상 안정성을 저하시키기 위한 방법으로서의 W 함량의 저하는 매우 매력적인 방법이라 생각된다.

본 연구에서는 8 원 합금계의 목표 조성에서 Cr 을 12% 로 저감시킨 경우, 이에 더하여 Mn 을 20% 로 증가시키거나, W 을 2% 로 낮춘 각각의 경우에 대해 상평형 관계의 변화를 분석함으로써 더 나은 합금 설계의 가능성을 타진하고자 하였다. Fig.6 은 목표 조성에서 Cr 만을 12% 로 낮춘 합금계에 대해 계산된 상태도 수직단면도이다. 목표 조성에서 Cr 을 12% 로 낮추고 Mn 을 20% 로 높인 합금계 및 12Cr-2W 에 해당하는 합금계에 대한 같은 계산 결과를 Fig.7 과 Fig.8 에 나타내었다. 12Cr 합금계의 경우 15Cr (Fig.5) 인 경우와 비교할 때, γ 단상 영역이 저 N 영역까지 비교적 넓은 온도 범위로 확보되었으며, laves 상 안정 영역이 상승한 반면 σ 상 안정 영역은 저온 영역으로 매우 크게 수축하였음을 알 수 있다. Mn 을 20% 로 증가시킨 경우는 γ 단상 영역이 오히려 약간이나마 줄어들어 이 조성 범위에서 Mn 이 더 이상 austenite 형성 원소로서 작용하지 않는다는 것을 보여 준다. Mn 은 N 의 고용한도를 높이는 역할을 하는 것으로도 알려져 있으나 현재와 같은 고 N 강에서는 별 의미가 없으며, 오히려 σ 상을 크게 안정화시킴으로써, 방사성 특성 등 다른 특성을 고려하지 않는 한, 현 조성에서 Mn 함량 증가는 조직학적으로 별 장점이 없는 것으로 생각된다. 반면 W 을 2% 로 감소시킨 경우는 δ -ferrite 의 감소, γ 단상 영역의 확장, σ 상 석출의 억제 등 Cr 을 15% 에서 12% 로 줄였을 때 나타나는 변화들이 다시 한

번 나타나고 있음을 알 수 있다. 본 연구에서 열역학 계산을 수행한 여러 강 종에 대해 상평형 정보 및 3.1 절에서 언급한 접근 방법과 관련된 석출 특성의 계산 결과를 정리하여 Table 1 과 Table 2 에 나타내었다. Table 2 의 결과는 Cr 과 W 의 함량을 줄인 경우 γ 단상 영역의 확보는 물론, 인성, 고온가공성, 입계부식 및 응력부식저항성 면에서 가장 좋은 특성이 예상됨을 보여 주고 있다. 단 PRE 값이 떨어지는 만큼, 공식 저항성을 고려한 실험 연구가 아울러 이루어져야 할 것이다.

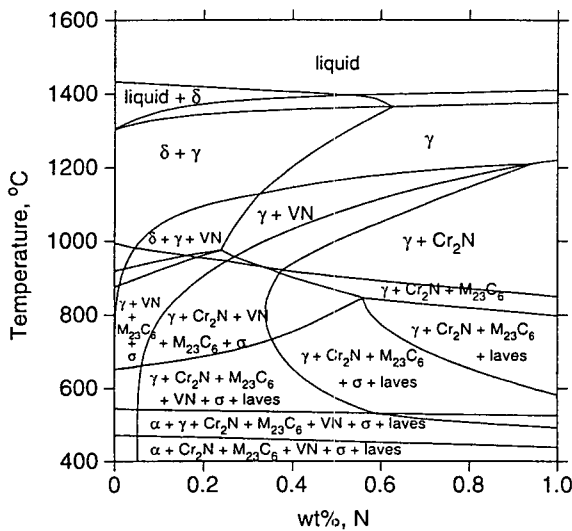


Fig.5 Calculated vertical section of the Fe-15Cr-15Mn-1Si-3W-.2V-.1C-N alloys.

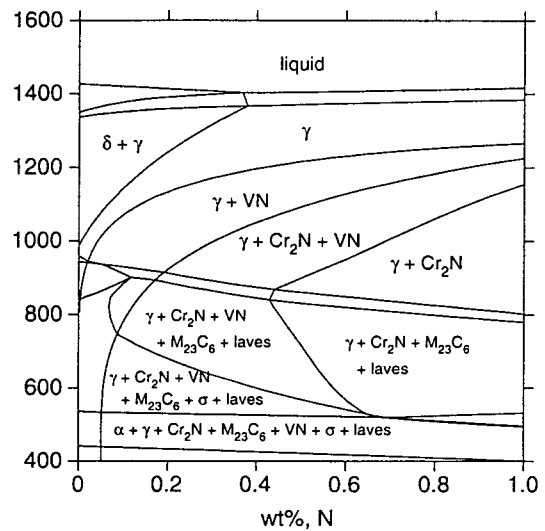


Fig.6 Calculated vertical section of the Fe-12Cr-15Mn-1Si-3W-.2V-.1C-N alloys.

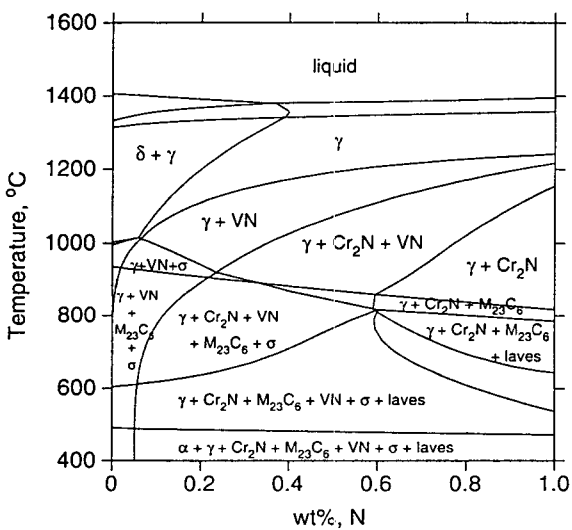


Fig.7 Calculated vertical section of the Fe-12Cr-20Mn-1Si-3W-.2V-.1C-N alloys.

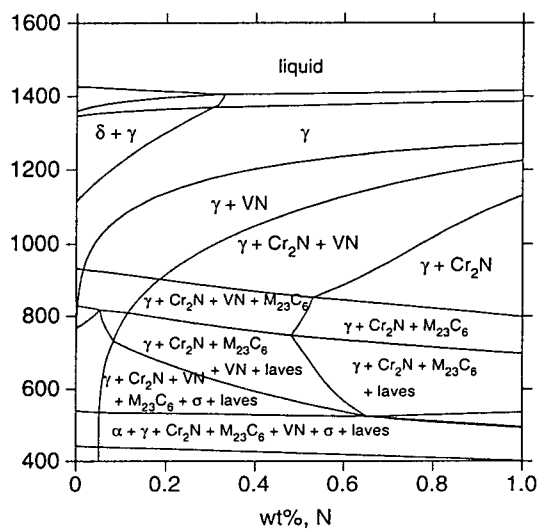


Fig.8 Calculated vertical section of the Fe-12Cr-15Mn-1Si-2W-.2V-.1C-N alloys.

Table 1 Calculated information on phase equilibria of experimental and candidate alloys. Base composition of candidate alloys : 1Si-.1C-.2V (wt%)

Steels	Temp. range of single γ	Precipitation Temperatures ($^{\circ}\text{C}$)					
		VN	Cr ₂ N	M ₂₃ C ₆	Laves	σ	α
Y1	-	1070	856	911	692	977	542
Y2	1196/1154	1154	973	913	867	913	528
Y3	-	1132	977	922	696	983	539
15Cr-15Mn-3W-.16N	-	1080	867	962	678	961	540
15Cr-15Mn-3W-.28N	-	1118	965	940	707	952	537
12Cr-15Mn-3W-.16N	1207/1114	1114	881	920	896	701	531
12Cr-15Mn-3W-.28N	1303/1165	1165	984	896	869	645	529
12Cr-20Mn-3W-.16N	1160/1092	1092	857	915	629	964	487
12Cr-20Mn-3W-.28N	1267/1142	1142	955	898	659	907	485
12Cr-15Mn-2W-.16N	1272/1118	1118	876	908	800	689	533
12Cr-15Mn-2W-.28N	1355/1169	1169	981	888	778	636	531

Table 2 Calculated information on precipitation behavior of experimental and candidate alloys. Base composition of candidate alloys : 1Si-.1C-.2V (wt%)

Steels	Df (G/RT) of σ at 700 $^{\circ}\text{C}$	Df(G/RT) of M ₂₃ C ₆ at 800 $^{\circ}\text{C}$	Max.% δ	δ % at 1290 $^{\circ}\text{C}$	δ % at 1200 $^{\circ}\text{C}$	SFE	PREN
Y1	1.40E-1	2.03E-1	81	57	34	-	-
Y2	1.03E-1	1.67E-1	40	17	1	3427	23.1
Y3	1.33E-1	1.87E-1	54	37	5	-	-
15Cr-15Mn-3W-.16N	1.37E-1	2.25E-1	79	54	34	-	-
15Cr-15Mn-3W-.28N	1.15E-1	2.01E-1	54	34	16	-	-
12Cr-15Mn-3W-.16N	7.88E-2	1.73E-1	55	19	0	3519	19.5
12Cr-15Mn-3W-.28N	5.53E-2	1.45E-1	23	0	0	3419	21.4
12Cr-20Mn-3W-.16N	1.24E-1	2.07E-1	49	24	5	3453	19.5
12Cr-20Mn-3W-.28N	1.06E-1	1.71E-1	21	5	0	3354	21.4
12Cr-15Mn-2W-.16N	3.06E-2	1.88E-1	47	5	0	3552	17.9
12Cr-15Mn-2W-.28N	1.18E-2	1.48E-1	13	0	0	3450	19.8

4. 결론

결론적으로, σ 상을 안정하게 하지 않으면서, 용체화 처리시 ferrite, 탄질화물 등의 석출을 피하고 균일한 austenite 조직을 얻을 수 있기 위해서는 Mn 이나 N 을 증가시키기 보다는 Cr 과 W 함량을 줄이는 것이 효과적임을 제안한다. 이때, Cr 과 W 함량의 하한선은 공식 저항성에 대한 실험 연구 결과로부터 N 함량과 연관시켜 결정하여야 한다. Cr₂N 이 강의 특성에 미치는 영향은 아직 정량적으로 보고된 바 없으나, 이의 석출이 문제를 야기시킬 경우 N 함량을 줄이거나 Mn 함량을 증가시키는 방법을 고려할 수 있다. 열역학 계산을 통해 얻어진 상평형 관계와 이에 미치는 합금 원소의 영향 등을 고려하여 실험 연구가 진행될 경우 보다 좋은 합금 설계가 이루어질 수 있을 것으로 기대한다.

후 기

본 연구는 과학기술처 원자력 중장기 과제의 일환으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. 이동녕, 이병주, “상평형열역학”, 문운당, 1995.
2. 이병주, “스테인리스강 합금계에서의 열역학 계산,” 대한금속학회지 (1995), 인쇄중
3. B.-J. Lee, “Applications of Thermodynamics in the Synthesis and Processing of Materials P.Nash, B.Sundman, Eds., Proc. of ASM/TMS fall meeting, Rosemont, Oct. 2-6, 1994.
4. 이병주 외, “컴퓨터 계산에 의한 합금강 상평형 및 상안정성 평가기술개발”, 한국표준과학연구원 연구보고서, KRISS-94-036-IR, 1994
5. 이병주 외, “컴퓨터 계산에 의한 원전 구조용 합금강의 상분석, 평가 및 합금설계”, 한국표준과학연구원 연구보고서, KRISS-94-097-IR, 한국원자력연구소, 1994.
6. 이병주, 대한금속학회지, 31, 107 (1993)
7. B.-J. Lee, Metall. Trans. 24A, 1919 (1993)
8. 박용수, 김영식, 연세대학교, private communication, (1995).
9. 이용득, 김광태, 포항기술연구소, private communication, (1994).