

Fe-Cr-Mn계 스테인리스강의 기계적 특성 및 부식 저항성에 미치는 시효 열처리의 영향

이정훈, 박용수
연세대학교

김영식
안동대학교

류우석, 홍준화
한국원자력연구소

요 약

Fe-Cr-Mn계 스테인리스강을 진공 용해하여 최적 소둔 조건인 1,200°C에서 30분동안 소둔 열처리한 후 미세 조직, 기계적 특성 및 부식 특성에 미치는 시효 열처리의 영향에 대하여 실험하였다. 미세 조직 분석은 광학 현미경 관찰, XRD분석, SEM분석, TEM분석 등으로 행하였고, 기계적 시험은 인장 시험, 충격 시험, 경도 시험을 행하였다. 부식 저항성을 평가하기 위해 황산, 염산분위기에서 양극 분극 시험을 행하였다.

시효 열처리에 따른 미세 조직간의 상분을 변화는 거의 없었지만 입계를 중심으로 제2상이 석출되었고, 그 양은 시효 시간이 증가함에 따라 증가하였다. 인장 강도 및 연신율은 낮은 시효 온도에서는 시효 온도와 시효 시간에 따라 큰 차이를 보이지 않았지만 고온으로 갈수록 시효 시간이 증가함에 따라 다소 감소하는 경향이 나타났다. 충격에너지는 1시간 시효시에는 시효 온도에 따라 큰 변화를 보이지 않았지만 10시간, 100시간 시효한 경우 시효 온도가 상승함에 따라 감소하였다. 이러한 경향은 고온에서 시효한 경우 입계성장이 가속화되어 나타난 것으로 판단된다. 시효 시간이 증가함에 따라 부식 환경에 관계없이 부식 저항성이 감소하였다. 850°C에서 시효한 경우 가장 우수한 내식성을 보였고, 650°C에서 낮은 내식성을 나타냈는데 이는 이 온도 구간에서 탄화물 등의 제2상의 석출에 의한 것으로 판단된다.

1. 서 론

Fe-Cr-Mn계 스테인리스강은 방사능 소멸 기간이 긴 Ni를 방사능 소멸 기간이 짧고, 우수한 고온 기계적 성질을 갖는 Mn으로 대체하여 핵융합로 제1벽 재료의 후보재와 핵융합 장치의 냉각수 계통의 접합부 재료로서 주목받는 재료이다. Mn은 N의 고용한계를 증가시키며, N과 함께 첨가할 경우 Ni보다 우수한 기계적 특성을 갖는다. Mn의 양이 수%이하로 적을 경우 오스테나이트 형성능은 Ni의 1/2정도이고(1), Fe-16%Cr-Mn계 합금의 경우 6%이상의 Mn은 페라이트를 형성시키는 것으로 보고되었다(2). 또한 Mn은 고온에서 오스테나이트의 영역을 확대하는 것 뿐 아니라, 오스테나이트를 안정화시켜 생각하는 동안 마르텐사이트 변태를 억제하는 역할을 한다. Fe-Cr-Mn계 스테인리스강의 오스테나이트상을 안정화시키기 위해 C, N을 첨가하는데 C, N은 마르텐사이트 변태를 억제하고, 기계적 성질과 내식성을 증가시키는 역할을 한다. 하지만 N의 경우 저방사화능이 다소 떨어져 그 양을 제한하고 있다(3). 이러한 Fe-Cr-Mn계 스테인리스강을 500°C~700°C에서 시효할 경우 입계 주변에 Cr 고갈영역이 나타나 에민화현상을 나타내고(4), 시효 시간이 길어질 경우 σ 상이 석출한다(5). σ 상은 소둔재를

500°C~700°C에서 시효할 경우 Mn 함량이 30%이상의 경우만 석출이 되고, 냉간후 시효한 경우 Mn의 함량에 관계없이 석출된다(6). σ 상의 석출은 기계적 성질 뿐만아니라 내식성 저하의 주요한 요인으로 보고되었다(7). σ 상 석출을 억제하기 위해 C, N, Ni를 첨가하는데 C의 경우 같은 온도구간에서 입계 예민화를 촉진시키는 역할을 한다.

따라서 본 연구에서는 Fe-Cr-Mn계 스테인리스강에서 σ 상을 억제하기 위해 C를 첨가하고, Mn 함량을 변화시켜 시효시 나타나는 미세 조직 특성, 기계적 특성 및 부식 저항성을 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 실험 합금의 제조

실험 합금은 이미 보고된 바와 같은 방법으로 제작하여(8), 1,200°C에서 30분 동안 소둔 열처리한 후 550°C, 650°C, 750°C, 850°C에서 각각 1시간, 10시간, 100시간 시효한 후 수냉하였다. 표 1은 실험 합금에 대한 화학 성분이다.

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

Alloys	Cr	Mn	Ti	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.

2.2. 조직 관찰 및 기계적 시험

조직 관찰은 광학 현미경을 이용하여 행하였고, 미세 조직간의 상분율을 구하기 위해 XRD분석을 이용하였다. SEM분석, EDS분석, TEM분석을 통하여 미세 조직의 구조 및 석출상을 확인하였다. 기계적 시험은 인장 시험을 10mm/min의 속도로 행하였고, 0°C에서 샤르피 충격 시험을 행하였으며, 로크웰 경도계(B-scale)를 이용하여 경도 시험을 행하였다.

2.3. 양극 분극 시험

시험 시편을 #600까지 연마한 후 용액 중에서 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 속도로 시험하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 미세 조직 특성에 미치는 시효 열처리의 영향

그림 1은 실험 합금에 대한 XRD분석에 의한 시효 열처리후 미세 조직간의 상분율을 나타낸 것이며, 그림에는 MC1만을 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 시효 온도와 시간에 따라 마르텐사이트를 비롯한 각 상들의 분율에는 큰 차이를 찾을 수 없으며 소둔재의 상분율과 거의 일치하는 것을 알 수 있다(8). MC2, MC3에서도 같은 결과를 얻었으며, 이것은 Mn함량이 낮은 경우 Ms 온도가 높아 시효후 수냉하면 주된 상들의 분율에는 큰 변화가 없는 것으로 판단된다. 시효 온도가 증가할수록 결정립이 조대화되었고, 시효 시간이 길어질수록 이러한 변화는 심화되었다.

3.2. 기계적 특성에 미치는 시효 열처리의 영향

그림 2는 시효 온도와 시간에 따른 인장 특성을 나타낸 것으로 그림에는 MC1만을

나타내었다. 1시간 시효한 경우 인장 강도와 항복 강도, 연신율에는 거의 변화가 없지만, 10시간, 100시간 시효한 경우 시효 온도가 증가할수록 인장 강도와 연신율이 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 앞서 살펴본 미세 조직 특성에서 시효 온도, 시간에 따라 상분율에는 거의 변화가 없지만 시효 시간이 증가할수록 고온에서 결정립생장이 가속화되어 낮은 시효 온도에서 보다 결정립이 조대화되었기 때문에 Hall-Petch식에 의해 인장 강도가 감소된 것이다.

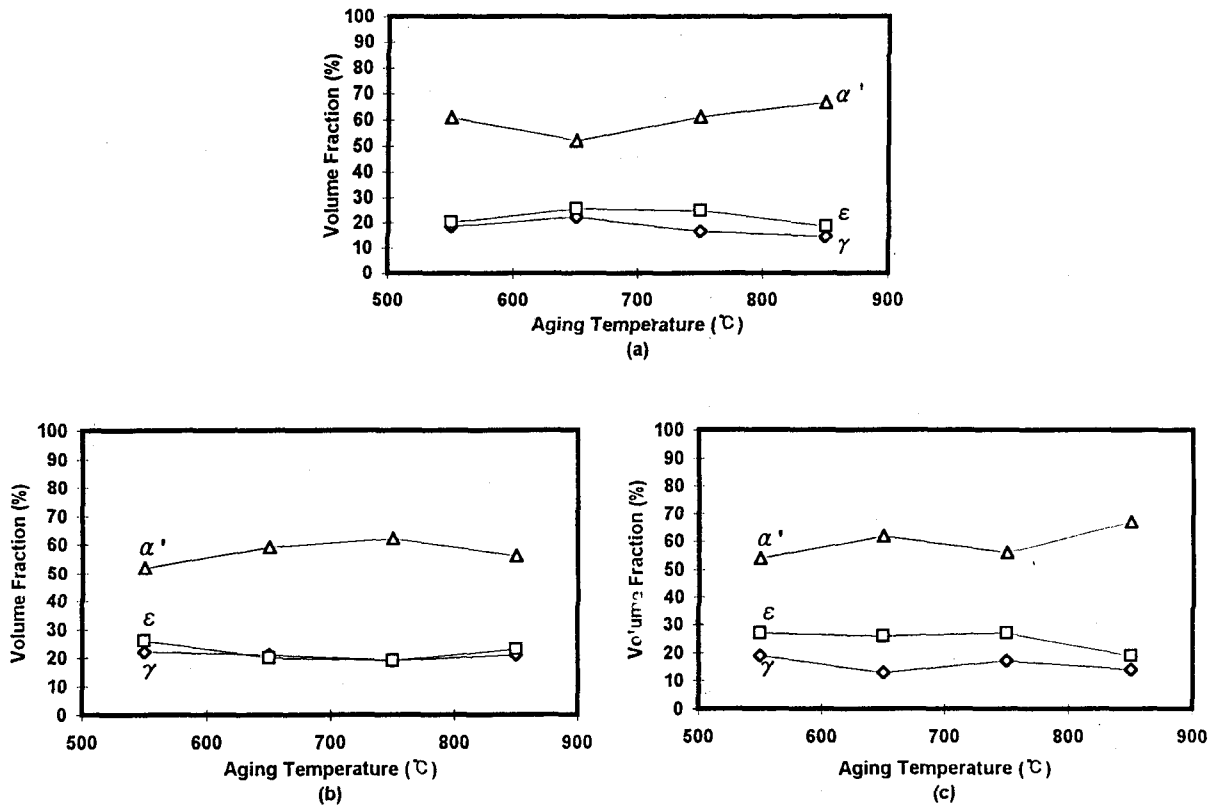


Fig. 1. Effect of Aging Temperature and Time on the volume fraction of constituent phases in MC1(Fe-12Cr-15Mn) : (a) aging 1hr, (b) aging 10hrs, (c) aging 100hrs

그림 3은 시효 온도와 시간에 따른 각 합금의 충격에너지를 나타낸 것이다. 전체적으로 시효 시간이 증가함에 따라 충격에너지는 감소하였고, 시효 온도가 상승할수록 감소폭이 증가하였다. 1시간 시효한 경우는 시효 온도가 상승함에 따라 충격에너지의 큰 변화는 없지만, 10시간, 100시간 시효한 경우는 시효 온도가 상승함에 따라 충격에너지가 상당히 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 인장 특성과 마찬가지로 고온에서 장시간 시효할수록 결정립이 조대하게 성장하여 충격에너지가 감소한 것으로 판단된다.

실험 합금에 대하여 경도를 측정된 결과, 경도 증가에 주된 역할을 하는 마르텐사이트의 분율에 비례하여 Mn함량이 증가할수록 경도는 감소하였고, 시효 온도에 따라서는 큰 변화가 없었다. 또한 1시간 시효한 경우와 100시간 시효한 경우를 비교하였을 때 시효 시간에 따른 경도 변화도 관찰할 수 없었다. 이것은 장시간 시효시 결정립이 증가하면서 또한 입계 석출물이 나타나 경도에는 변화가 나타나지 않은 것으로 판단된다.

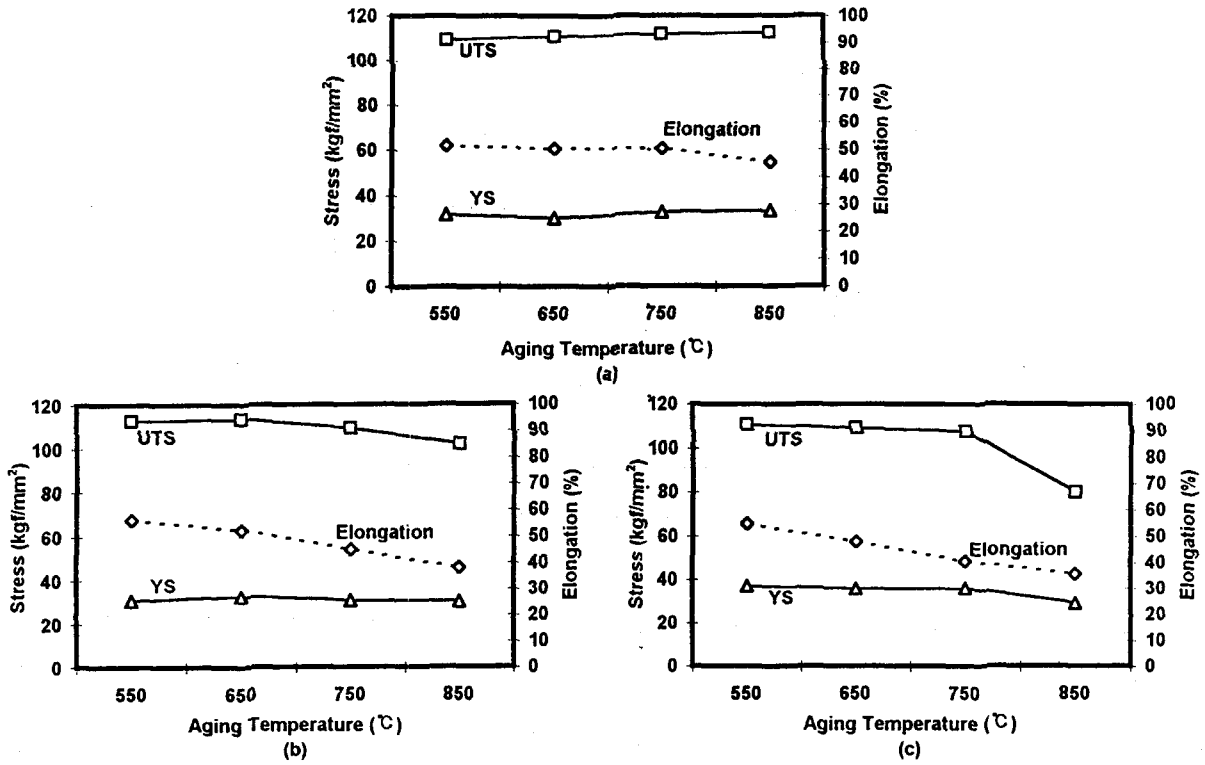


Fig. 2. Effect of Aging Temperature and Time on tensile properties of MC1(Fe-12Cr-15Mn)
 (a) aging 1hr, (b) aging 10hrs, (c) aging 100hrs

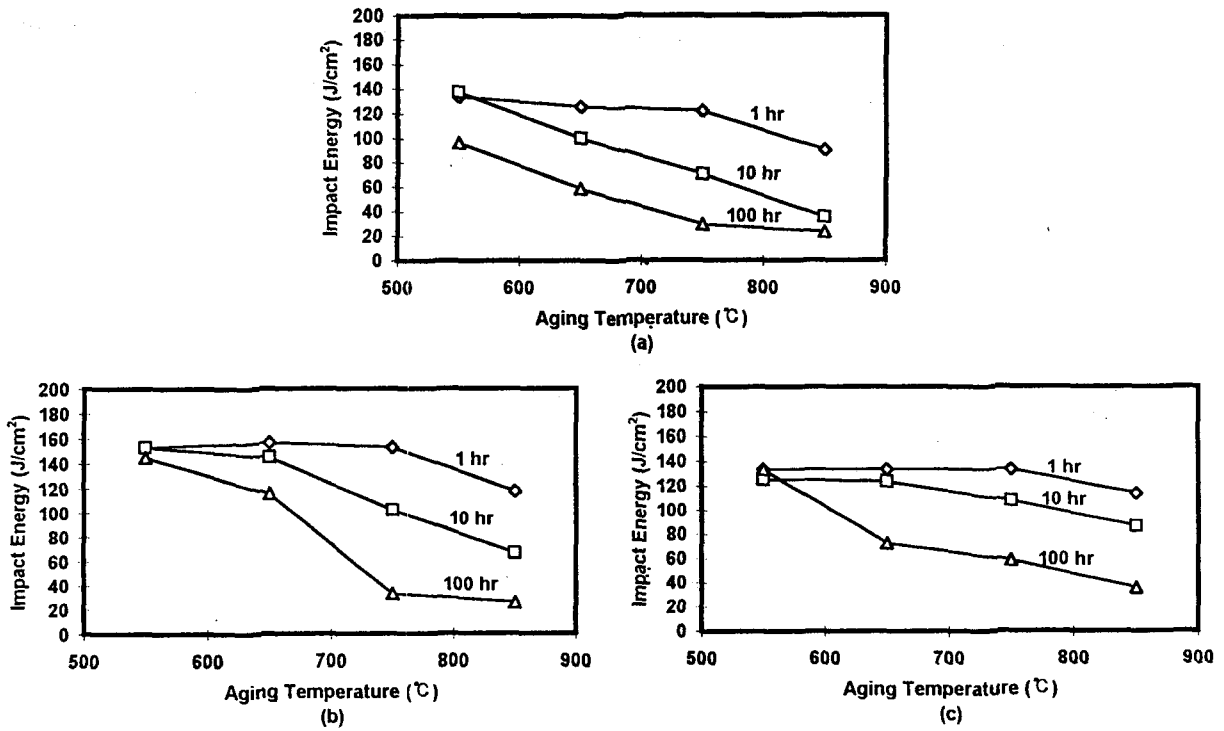


Fig. 3. Effect of Aging Temperature and Time on impact energy of experimental alloys
 (a) MC1, (b) MC2, (c) MC3

3.3. 부식 저항성에 미치는 시효 열처리의 영향

그림 4는 시효 온도와 시간에 따른 5% H₂SO₄ 용액에서의 양극분극곡선을 나타낸 것으로 그림에서는 MCI만을 나타내었다. 모든 조건에서 높은 임계 전류 밀도 값을 얻을 수 있었으며, 시효 시간에 관계없이 650℃에서 시효한 경우 가장 높은 부동태 전류 밀도를 나타내었다. 이는 이 온도에서 안정한 제2상이 석출하여 Cr고갈 영역을 형성시켰기 때문이다. 850℃에서 시효한 경우 시효 시간에 관계없이 가장 낮은 부동태 전류 밀도를 나타냈는데 이는 고온에서 결정립의 성장으로 전체 결정입계 면적이 감소하여, 제2상의 핵생성 수가 감소하였기 때문이다.

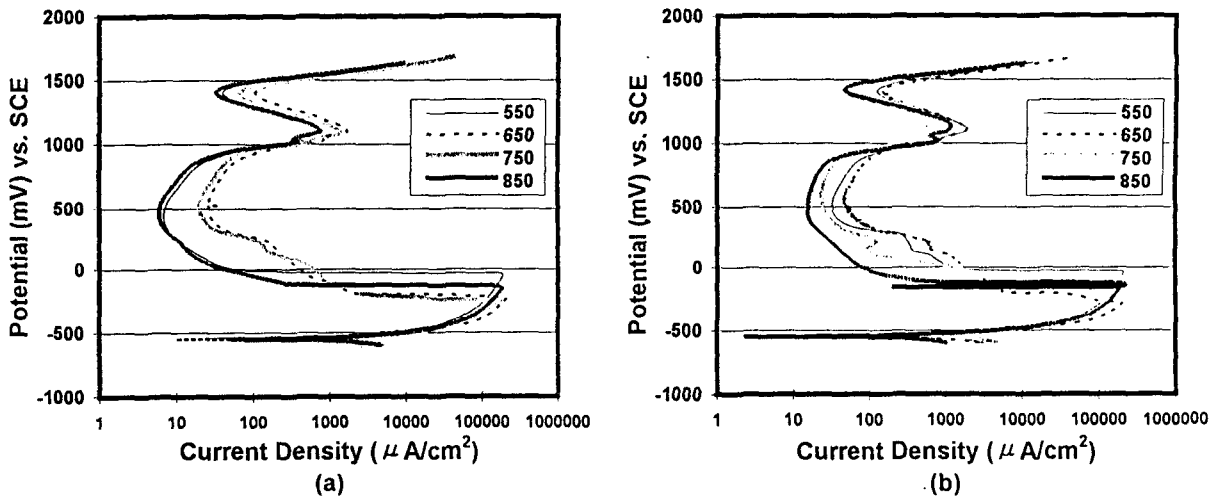


Fig. 4. Anodic Polarization Curves of experimental alloy MCI
(Test solution : deaerated 30℃ 5% H₂SO₄, 1mV/sec)
(a) aging 1hr, (b) aging 10hrs

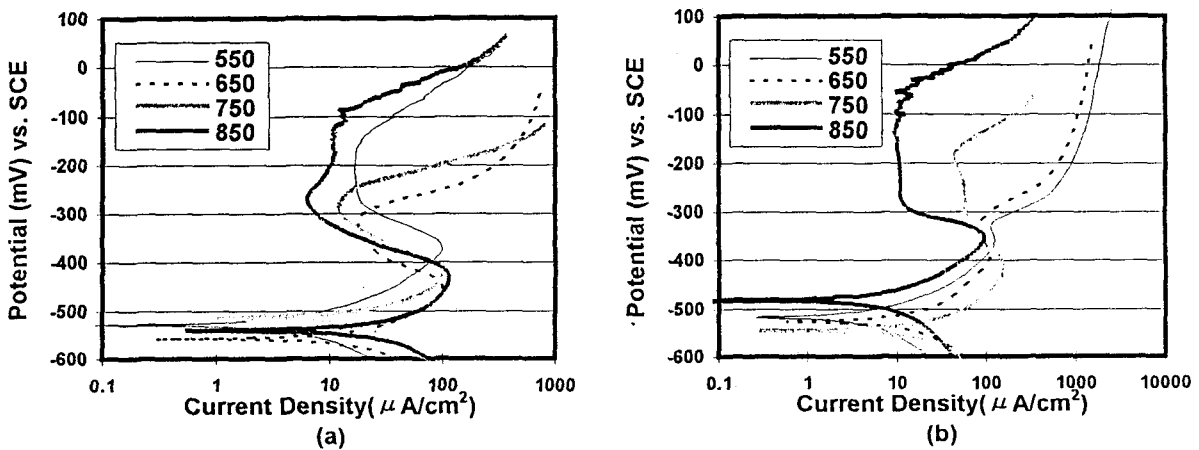


Fig. 5. Anodic Polarization Curves of experimental alloy MCI
(Test solution : deaerated 30℃ 0.01M HCl, 1mV/sec)
(a) aging 1hr, (b) aging 10hrs

그림 5는 시효 온도와 시간에 따른 0.01M HCl 용액에서의 양극 분극 곡선을 나타낸 것으로 그림에서는 MC1만을 나타내었다. 1시간 시효한 경우 650℃와 750℃에서는 부동태 구간이 나타나지 않았고, 공식 전위는 650℃에서 가장 낮게 나타났다. 100시간 시효한 경우는 550℃, 650℃에서 부동태 구간이 나타나지 않았고, 공식 전위는 거의 비슷하게 나타났다. 850℃에서 시효한 경우 시효 시간에 관계없이 안정적인 부동태 구간과 높은 공식 전위를 갖는 것으로 나타나 황산의 경우와 마찬가지로 입계 면적 감소에 의해 제2상 석출이 억제되어 양극 분극 저항성이 높게 나타났다.

4. 결 론

1) Fe-Cr-Mn계 스테인리스강을 시효한 경우 미세 조직간의 상분율은 시효 온도와 시간에 따라 거의 변화가 없었으며, 입계를 중심으로 제2상이 석출하였다. 850℃에서 시효한 경우 시효시간이 증가함에 따라 입계성장이 두드러져 입계 면적을 감소시켰다.

2) 시효 시간이 짧은 경우 시효 온도에 따라 인장 강도, 연신율이 크게 변화하지 않았지만 10시간 이상 시효한 경우 시효 온도가 증가함에 따라 인장 강도, 연신율이 감소하였고, 충격에너지도 크게 감소하였다. 이것은 Hall-Petch 식에 의해 결정립 성장과 밀접한 관계가 있는 것으로 생각된다.

3) Fe-Cr-Mn계 스테인리스강을 650℃에서 시효한 경우 제2상이 석출하여 황산 및 염산 분위기에서 높은 전류 밀도와 낮은 공식 전위를 나타내었다. 높은 온도에서 시효한 경우 입계 면적이 감소하여 높은 양극 분극 저항성을 나타내었다.

감사의 글

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

참고 문헌

- 1) A. L. Schaeffler, *Metal Progress*, 36, 680(1949)
- 2) F. C. Hull, *Welding J.*, 52, 193(1973)
- 3) F. M. Mann, *Fusion Technology*, 6, 273(1984)
- 4) T. Inazumi, G.E.C. Bell, E.A. Kenik, K. Kikuchi, *Corrosion*, 46, 786(1990)
- 5) P. Schaeffmeister, R. Ergang, *Arch. Eisen.*, 12, 507(1939)
- 6) Y. Okazaki, et al, *J. Japan Inst. Metals*, 53, 5, 512(1989)
- 7) G.L. Edgemon, P.F. Tortorelli, G.E.C. Bell, *J. Nucl. Mater.*, 191-194, 997(1992)
- 8) 이정훈, 박용수, 김영식, 한국원자력학회 '96 춘계 학술발표회 논문집, 제3권, p.335(1996)