2003 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

Stainless강의 미세구조와 부식에 관한 합금원소의 영향

The Effect of Alloying Elements on Microstructure and Corrosion of Stainless Steel

김정욱, 이건영, 이호진, 유형종, 최진일
단국대학교
충남 천안시 안서동 산 29번지
최용
선문대학교
충남 아산시 탕정면 갈산리 100
주기남, 강영환
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

환경친화성이면서 극저온에서 사용할 수 있는 강재를 개발하기 위한 기반자료를 확보하기 위하여 용해, 열처리, 열간 압연 및 냉간 압연을 거친 AISI304강에 Ni 및 N을 미량 첨가 한 후 그 거동과 저온 특성을 조사하였고 원자력 압력 용기에 사용되는 저합금강에서의 내식성에 미치는 합금원소의 영향을 조사하였다. Ni와 N첨가는 Ms, Md 온도를 감소시키고 변형유기 마르텐사이트 변태에 대해 오스테나이트를 안정화시켰다. 시편은 냉간압연에 의해 외부에서 에너지가 가해지면 내부에 축적되는 내부변형에너지로 작용되어 변형유기 마르텐사이트 변태가 유발되어 재료가 강화되었으며 미량의 N첨가는 극저온인 -196℃에서의 실험에서 우수한 연성을 나타내었다. 또한 pH가 낮아지거나 Cl량이 증가하면 내식성은 감소하였는데 내식성은 pH 값에 보다 의존하였다.

Abstract

In order for us to secure foundation sources which make it possible to develop steel materials used in environment-friendly and cryogenic condition, we first added a small quantity of Ni and N to AISI 304 steel which completed the process of melting, heat treatment, hot rolling, and cold rolling, and then look into the AISI 3O4steel's behavior and special quality under cryogenic. Next we examined the effect of alloy element on corrosion resistance against low-alloy steels used in the nuclear pressure vessels. The addition of Ni and N educed the temperature of Ms and Md, and also stabilized Austenite in relation to transformed induced martensite transformation. If the cold rolling puts external energy on sample, sample acts as internal transformation energy accumulated inside, causing transformed induced martensite transformation and making materials more strong. By adding a small quantity of N, we knew that it displayed excellent ductility even in the experiment of 169℃. In addition to these results, the corrosion resistance decreases as the level of PH becomes lower, or the quantity of Cl become higher. The corrosion resistance was more dependent upon the level of PH.

1. 서 론

18Cr-8Ni-Fe강은 전 오스테나이트 조직의 경계선에 있으므로 소량의 δ ferrite가 존재할 가능성이 있으며 탄소가 없는 18% Cr강일 경우 1050℃의 용체화 처리 시 완전한 오스테나이트 조직을 얻기 위해서는 Ni 10% 이상을 필요로 한다. 그러나 탄소는 강력한 오스테나이트 형성 원소이기 때문에 C가 0.1%만 존재하여도 18Cr-8Ni-Fe강은 900℃ 이상에서 전부 오스테나이트 조직을 나타낸다[1]. 이와 같은 합금 원소간의 상호 작용에 관해서 많은 연구가 행해졌으나[2,3] 극저온에서 복합조직의 강을 상온에서 소성 변형시켜 잔류 오스테나이트가 마르텐사이트로 변태되는 소성 유기 변태강에 관한 연구는 저조하다. 그런데 구조용 저온재료의 성질 개선은 a) Ni, Mn, Al, N와 같은 합금원소, b) 제어압연 등을 통한 변형속도 변화, c) 결정립 미세화 같은 substructure 제어 등에 의존하며 이들이 미세구조에 영향을 미쳐 강도와 인성을 변화시킨다[4].

Davis[5]는 Mn, N와 같이 적층결함에너지를 감소시키는 원소는 연성-취성 천이 온도를 증가시키고 Ni과 같이 적층결함에너지를 증가시키는 원소는 천이온도를 감소시키며, 변형량과 적층결함에너지에 따른 glide, twin, shear band 등의 변형 형태를 나타냈으며 Pickering[6]은 항복응력과 원소 및 상과의 관계를 나타냈으나 주로 Fe-Mn-Cr계 조성에서 실험하였다. 본 연구에서는 오스테나이트와 페라이트 경계에 해당하는 18Cr-8-Ni(STS304)강을 기본 조성으로 하여, Fe-Ni합금 중 Ni함량에 따른 인장강도 변화에서 인장강도가 가장 높이 나타나는 10%Ni함량과 인성을 저하시키지 않는 범위에서 고용강화효과가 높은 0.2%N첨가 강을 제조하여 상온 및 저온에서 기계적 특성과 미세조직의 변화를 연계하여 첨가 원소인 N, N+Ni의 상관관계와 열처리 영향이 저온에서 오스테나이트 상의 안정화에 미치는 영향을 조사하였다.

또한, 원자력 압력 용기에 사용되는 저합금강의 내식성에 미치는 합금원소의 영향을 조사하기 위하여 현재 러시아에서 상용중인 2종의 저합금강에서의 상의 안정성과 황화물 응력 부식 균열 현상에 미치는 효과 등을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 304계 오스테나이트 스테인리스강 제조를 위해 용해는 진공 아크로 (Model AVAR4040-5)를 사용하여 강괴로 주조하고 균질화 처리와 열간압연을 거친 후 70% 냉간압연하여 두께 3mm의 냉연강판으로 제조하였다. Table 1은 최종시편의 화학조성을 나타낸 것인데 시험온도 -196℃에서는 인성이 현저히 저하하므로 이것을 보완하기 위해 오스테나이트 안정화 원소이며 오스테나이트강 중 극저온에서 인장강도가 비교적 높은 값을 나타내는 10%Ni과 인성을 저하시키지 않는 범위에서 고용강화 효과가 높은 0.2%N첨가를 선택하여 제조하였다. 상변화는 X선회절(Shimadzu DP1)을 이용하였고, 마르텐사이트 변태량 측정은 시편의 자기투자율을 측정하여 마르텐사이트양을 측정하도록 고안된 상용 Ferriscope(Joel)를 사용하여 측정하였다.

부식시험은 정전압 장치(potentiostat, Gammy 2000)를 이용하여 수행하였으며 황화물 응력 부식 균열의 저항성은 일정 연신율 장치를 사용하여 측정하였다. 황화물 응력 부식 균열 시험용 시편은 Fig. 1과 같이 봉상 인장시편으로써 표점 거리와 직경이 각각 27.5 mm와 ψ6.35 mm이었다. 부식용액의 조성은 NACE standard TM0284-96과 TM0177-090을 근거로 ($NaCl : CH_3COOH : D_2O$ = 50 : 5 : 945)에 H_2S 포화용액으로 선정하였다. 용존 산소를 제거하기 위하여 1시간동안 $N_2(g)$로 포화 시킨 후 $H_2S(g)$를 연속적으로 포화 시켰다. 시험 중에 25±1 ℃, pH= 2.7 ± 0.1로 유지시켰으며 기준전극과 상대전극은 각각 SCE (saturated calomel electrode)와 백금(Pt)전극을 사용하였다. 변형속도는 $5x10^{-5}$~$5x10^{-7}$ sec^{-1}이었다.

3. 결과 및 고찰

Ni, N첨가에 의한 상변화

마르텐사이트에 대한 오스테나이트 안정도는 조성, 온도 및 소성변형에 의해 결정되므로 Fickering[6]의 식을 고려하여 Table 1 조성의 Ms, Md 온도를 구한 것이 Table 2인데 Ni, N 첨가는 Ms, Md 온도를 감소시키며 N첨가 시 급격히 낮아진 것은 N이 변형에 의한 마르텐사이트 변태에 대한 오스테나이트를 안정화 시키는 강력한 원소임을 보이고 있다. 즉 Ms 온도 부근의 저온영역에서는 오스테나이트가 마르텐사이트로 변태하기 위해 필요한 구동력이 상대적으로 적기 때문에[7] 비탄성 변형의 초기단계에서 변형유기 마르텐사이트 변태를 유발하기에 충분한 내부변형에너지가 재료내부에 축적되나 Md 온도에 가까워지면 구동력 부족분이 커지므로 내부변형에너지가 충분히 커진 후 변형유기 마르텐사이트 변태를 일으키는 것으로 고려된다. Fig. 2는 저온에서의 비탄성 변형량에 따른 변형유기 마르텐사이트 변태량을 나타낸 것인데 낮은 시험온도에서 높은 마르텐사이트분율을 보이고 있다. 이것은 저온일수록 마르텐사이트 변태를 일으키기 용이하다는 것을 의미하며 초기에 급격히 분율이 높아지는 것은 변태를 일으키는데 충분한 내부변형에너지가 재료내부에 축적된 것으로 고려된다. 그런데 냉간 가공에 의해 변형에너지형태

로 외부에서 에너지가 가해지면 전위 등이 재료내부에 축적되는 내부변형에너지로 작용되어 이 내부변형에너지의 연속적인 이완과정에 의해 변형유기 마르텐사이트 변태가 일어나는데 그 변태 속도식은[8] 다음과 같다.

$$\frac{f}{f_s} = 1 - \exp\{ -\beta(\varepsilon - \varepsilon_0)^n \}$$

f : 마르텐사이트 체적분율
f_s: 최대 마르텐사이트 체적분율
β: 오스테나이트 안정화계수
ε : 비탄성변형율
ε_o: 임계 비탄성변형율
n : 변형모드 변수

Fig. 3은 304+0.2N강의 비탄성변형에 따른 변태속도를 나타낸 것인데 상온에서는 변태속도(df/dε)가 거의 일정하나 -196℃에서는 변태속도가 초기에 급격히 증가한 후 감소하고 있는데 이것은 -196℃에서는 안정화 계수값 β값이 매우 커서 마르텐사이트 변태가 빠른 속도로 일어나서 포화값에 도달한 후 감소하는 것으로 고려되며 저온일수록 오스테나이트 안정화계수 값이 커져 최대 변태속도에 해당하는 비탄성 변형량이 감소하는 것을 보인다. Fig. 4는 용체화처리 후 -196℃에서 영점하(sub-zero) 처리한 상태에서 X선회절분석 결과인데 Ni, N 첨가한 강은 JCPDS카드와 비교하면 (111)면과 (200)면의 주된 피크를 갖는 오스테나이트 단상의 고용체가 형성되었음을 알 수 있으며 특히 N 첨가는 (111)면의 피크가 (200)면의 주된 피크를 갖는 결정으로 전환되는 것을 보이나 304강에서는 오스테나이트와 페라이트 2상이 존재하는 것으로 보아 Ni, N 첨가는 이미 언급한 Ms, Md 온도를 감소시켜 오스테나이트를 안정화 시킨다는 것과 일치하고 있다.

Photo. 1는 충격시험 후 파면의 전자현미경 조직을 나타낸 것인데 N첨가는 입자가 미세화 되나 침상의 형태로 변화되며 여기에 Ni이 첨가되면 침상으로의 변화가 완화되는 것으로 보아 Ni은 N첨가에 의한 인성감소를 완화해서 높은 강도와 연성을 동시에 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 또 -196℃에서의 파면은 입자경계가 상온보다 명확하게 나타나고 있는데 이것은 저온에서의 충격 흡수에너지가 상온보다 낮은 것에 기인하여 입자간 결합력이 약해진 것으로 고려된다.

저합금강에서의 부식거동

황화물 응력 부식 균열의 양극 용해 모델[9]과 수소 유기 취성 모델[10]에 중요한 영향을 주는 Cl^-와 H^+의 영향을 조사하기 위하여 pH=2.7에서 Cl^-의 농도가 2000ppm과 4000ppm에서 부식거동을 조사하고 pH=2.3에서의 부식시험을 수행하였다. Table 3은 15Ch2MFA 과 15Cr2NHFA 강의 부식 시험 결과인데 Cl^-량이 증가하면 부식속도와 부식전위가 증가한다. 부식속도가 증가는 Cl^-에 의하여 부동태 피막의 파손이 가속되어 증

가하는 것으로 알려져 있으며 부식전압이 증가하는 이유는 수용액중의 Fe^{+2}량의 증가로 인하여 Fe의 산화전위가 증가하는 양극이온 효과로 사료된다. 또한 Cl^-량이 일정하고 pH를 낮추면 용액내의 H^+량이 증가하는데 이는 두 시편에 대하여 모두 부식속도와 부식전위가 증가하였다. Table 4는 황화물응력 부식 저항이 낮은 $2.0x10^{-6}$ sec^{-1}이하의 변형속도에서의 부식성 분위기에 따른 기계적 특성의 변화인데 변형속도가 낮아지면 감소하였으며 황화물 분위기에서는 급격히 감소하였다. 황화물 응력부식균열에 의한 연신율의 감소는 $2.0x10^{-6}$ sec^{-1}변형속도에서 15Ch2MFA과 15Cr2NHFA에 대하여 각각 92%, 90%이며, $5.0x10^{-7}$ sec^{-1}로 낮아지면 82%, 81%로써 변형속도가 낮아지면 시편에 대하여 연신율의 증가가 관찰되었다. 10^{-5}~10^{-7} sec^{-1}의 변형속도 구역에서 황화물 응력부식균열의 저항성은 감소하였으며 $5.0x10^{-7}$ sec^{-1}변형속도 15Ch2MFA이 15Cr2NHFA보다 황화물 응력부식균열의 저항성이 우수하게 관찰되었다.

4. 결 론

304강에 니켈과 질소첨가에 따른 변형유기 마르텐사이트 변태 현상, 초저온에서의 미세조직의 변화 및 저합금강에서의 부식 거동을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 304강은 오스테나이트와 페라이트가 존재하나 Ni, N 첨가는 Ms, Md 온도를 감소시키고 변형유기 마르텐사이트 변태에 대해 오스테나이트를 안정화시켜 오스테나이트 조직만이 나타났다.

2. 변형유기 마르텐사이트 변태는 소성변형 중 재료내부에 축적되는 내부변형에너지를 구동력으로 하며, 상온보다 극 저온에서 마르텐사이트 체적분율이 높고 변태속도가 빠른데, 이것은 저온에서는 오스테나이트가 마르텐사이트로 변태하기 위한 구동력이 상대적으로 작아 변태를 유발하기에 충분한 내부 변형에너지가 재료내부에 축적된 것에 기인한 것이다.

3. 충격 시험 후 파면조직에서 질소첨가는 결정립이 침상으로 변화하나 니켈 첨가에 따라 침상으로의 변화를 억제하여 인성감소를 완화하였다.

4. 저합금강의 평균 경도는 각각 183.8과 179.8 Hv 유사하였으며 부식전류와 부식전압은 2.4×10^{-4}, 6.8×10^{-4} Acm^{-2}와 -515.9, -523.6mV_{SHE}로 관찰되었다. 초산과 황화수소가포화된 수용액에서 pH가 낮아지거나 Cl^-량이 증가하면 내식성은 감소하였으며 그 정도는 pH에 보다 의존하였다. 황화물 응력부식균열의 저항성은 변형속도가 감소하면 감소하였으며 Ni과 Cr이 강화된 15Ch2MFA강이 15Cr2NHFA강보다 내식성이 있다.

5. 참고 문헌

[1] Richard P. Reed and Alan E. Clark: "Materials at Low Temperature" American Society for Metals (1983) p390.
[2] Y. Y. Lee and S. K. Kim: J. Korean Inst. .Metals Mater. 30 (1992) p1104.
[3] G. R. Chansi, E. R. Parker and V. F. Zackey: Metall. Trans 2 (1971) p133.

[4] G. B. Olson and M. Cohen: Metall. Trans. 6A (1975) p791.
[5] Joseph R. Davis: "Stainless Steel" (1994) p495 - 504.
[6] F. B. Pichering: "Physical Metalllurgy and Design of Steels" (1978) p226.
[7] T. N. Durlu: Acta Metall. 26 (1978) P1855.
[8] T. K. Ha and Y. W. Chang: Acta Metall Mater 46 (1998) p2741.
[9] Nishimura, corrosion, vol. 49 (1993) p472.
[10] R.N. Parkins, NATO Conference Series VI, vol.5, Plenum Press, (1983) p969.

감사의 글

본 연구는 2003년도 HANARO 공동 이용 활성화 사업의 일환으로 수행되어 이에 감사드립니다.

Table 1. Composition of selected stainless steels wt%

Type	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Co	N
304	Bal.	0.06	0.87	1.32	0.03	0.02	0.44	7.76	17.83	0.21	0.15	
304+2Ni	Bal.	0.06	0.84	1.25	0.03	0.01	0.43	9.58	17.46	0.20	0.14	
304+0.2N	Bal.	0.05	0.86	1.20	0.04	0.01	0.46	7.74	18.09	0.21	0.17	0.19
304+2Ni+0.2N	Bal.	0.05	0.85	1.24	0.03	0.01	0.43	9.64	17.74	0.21	0.18	0.2
15Ch2MFA	Bal.	0.13	0.19	0.3	0.02	0.02		<0.4	2.5	0.7		
15Cr2NHFA	Bal.	0.13	0.19	0.6	0.01	0.01		<1.0	1.2	0.6		

Table 2. The expected value of M_s and M_{d30}

Type	304	304+2Ni	304+0.2N	304+2Ni+0.2N
M_s(℃)	-43.54	-92.19	-271.58	-273 이하
M_{d30}(℃)	47.23	16.93	-38.03	-76.09

Table 3. Effect of Cl^- and pH on corrosion rate and potential

	HCl (2000ppm) pH=2.3		$FeCl_2$ (1000ppm) pH=2.7		$FeCl_2$ (2000ppm) pH=2.7	
	*i*corr (A/cm^2)	Ecorr (mV_{SHE})	*i*corr (A/cm^2)	Ecorr (mV_{SHE})	*i*corr (A/cm^2)	Ecorr (mV_{SHE})
15Ch2MFA	5.7×10^{-4}	-472.8	9.3×10^{-5}	-564.2	1.8×10^{-4}	-504.3
15Cr2NHFA	7.4×10^{-4}	-483.6	4.3×10^{-5}	-575.5	5.4×10^{-4}	-521.5

Table 4. Mechanical properties and SSCC behaviors of RPV steels

Environment		Strain rate [sec^{-1}]	Ultimate tensile strength [MPa]	Yield strength [MPa]	Elongation [%]	Time [Hr]
15Ch2MFA	SSCC	5.0×10^{-7}	497.3	485.2	2.3	3.3
		2.0×10^{-6}	525.0	468.1	5.1	7.6
	Air	5.0×10^{-7}	638.1	475.5	28.9	158.6
		2.0×10^{-6}	635.2	489.4	29.8	51.4
15Cr2NHFA	SSCC	5.0×10^{-7}	594.4	515.3	2.7	3.9
		2.0×10^{-6}	558.3	469.6	5.3	7.7
	Air	5.0×10^{-7}	682.1	546.9	27.4	159.7
		2.0×10^{-6}	689.8	494.7	28.9	58.7

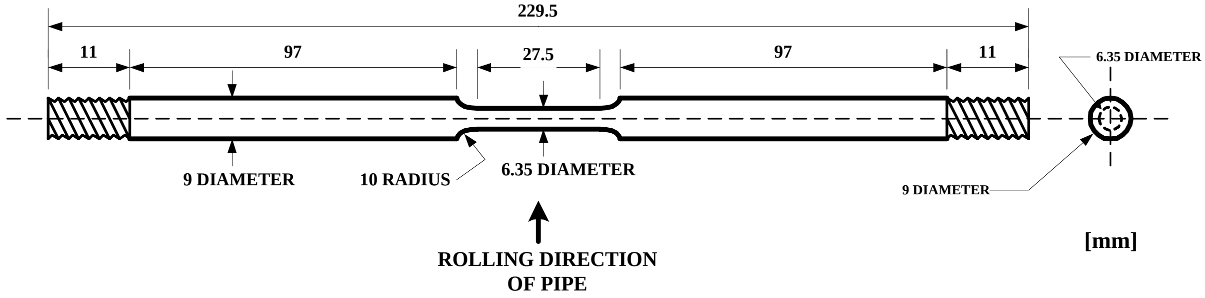


Fig. 1 Schematic diagram of SSCC specimen

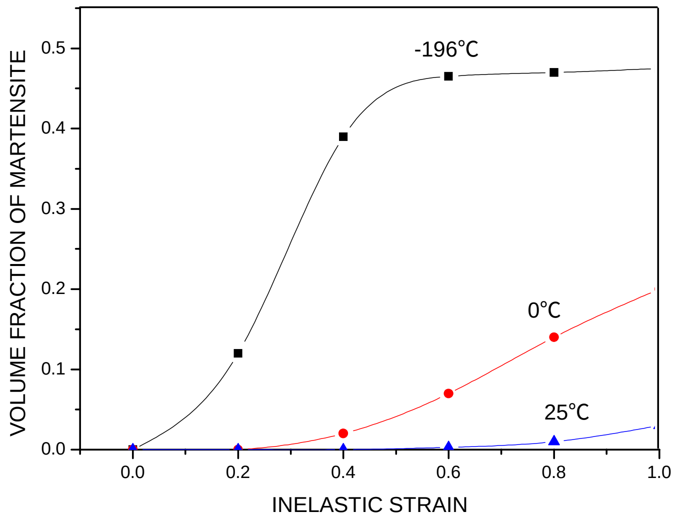


Fig. 2 Volume fraction of deformation induced martensite as a function of inelastic strain

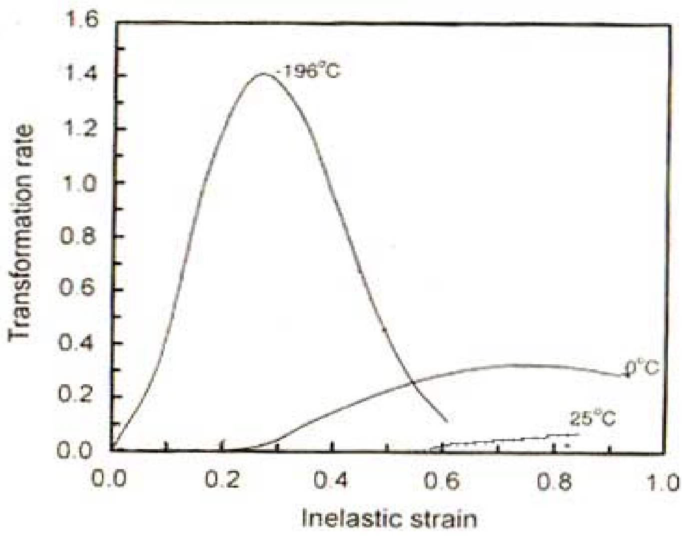


Fig. 3 Relationship between transformation rate df/dε and inelastic strain at the various test temperatures in 304N+0.2N stainless steel.

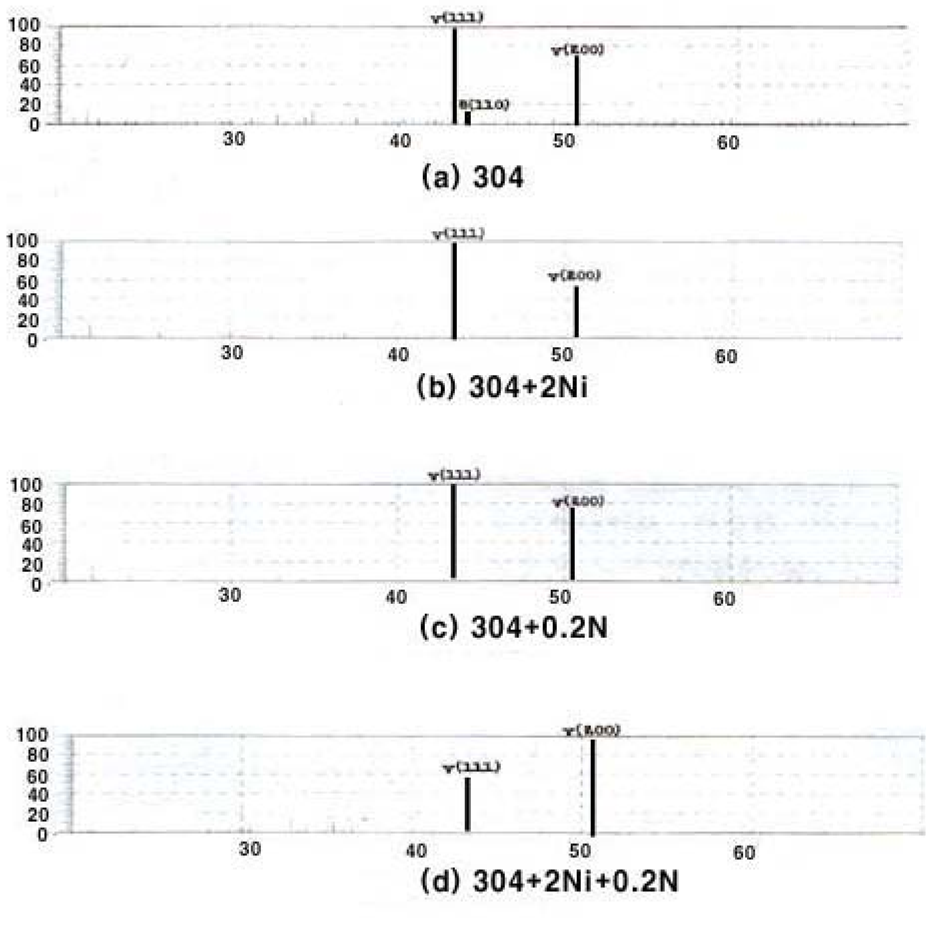
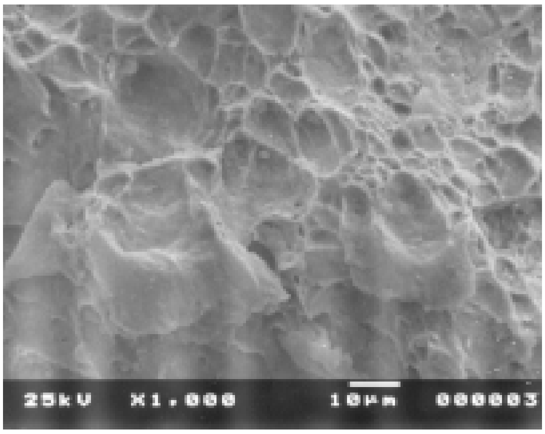
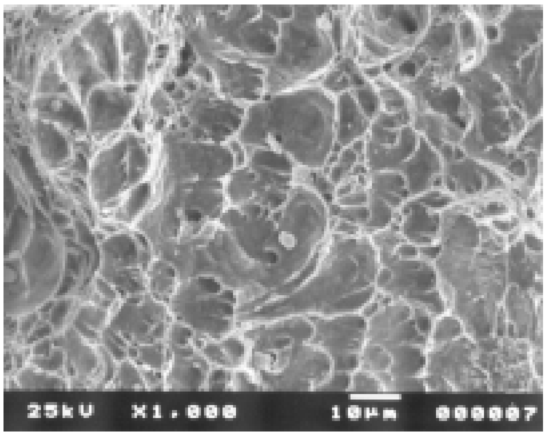


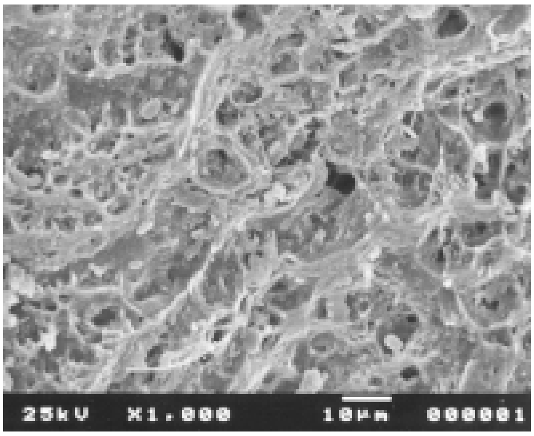
Fig. 4 X - ray diffraction analysis of tension specimens at - 196℃



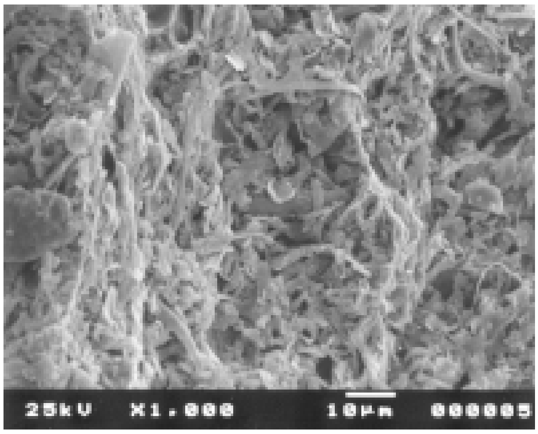
(a) 304 at 25℃



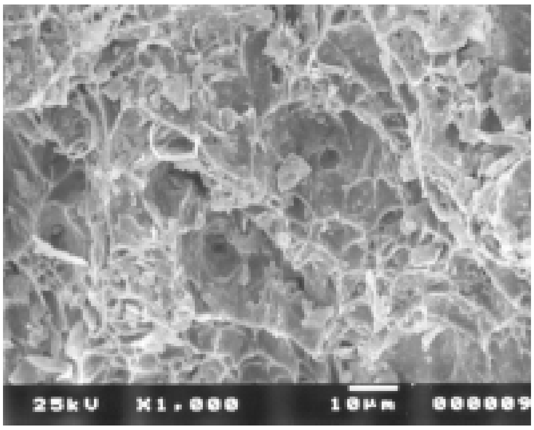
(b) 304 at -196℃



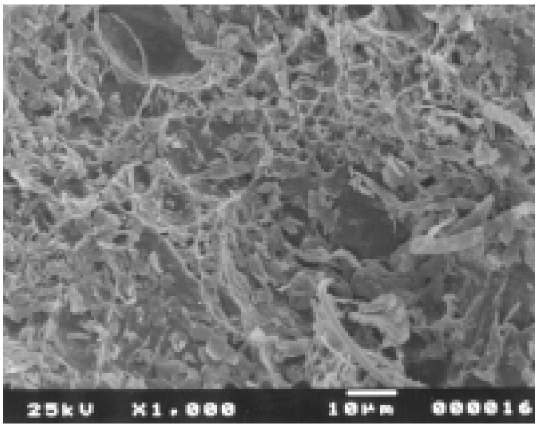
(c) 304 + 0.2N at 25℃



(d) 304 + 0.2N at -196℃



(e) 304 + 2Ni at -196℃



(f) 304 + 2Ni + 0.2N at 196℃

Photo. 1 SEM photos of specimens after impact test at 25℃ and -196℃