

저방사화 Fe-Cr-Mn계 합금의 기계적 특성 및 예민화 특성에  
미치는 시효 열처리 및 W 첨가에 관한 연구

A Study on the Effects of Aging Treatment and W Addition on  
the Mechanical Properties and Sensitization Behaviors of  
Fe-Cr-Mn Stainless Steels

전유택<sup>1</sup>, 주옥현<sup>1</sup>, 김영식<sup>2</sup>, 박용수<sup>1</sup>

1. 연세대학교 금속공학과
2. 안동대학교 재료공학부

국문요약

본 연구에서는 Fe-Cr-Mn계 스테인리스강의 기계적 특성과 예민화 거동에 미치는 W 첨가 및 시효 열처리의 영향에 관하여 고찰하였다. 인장시험, 충격시험, 경도시험결과 시효 처리 시간이 증가함에 따라 강도 및 연신율, 충격에너지 값이 감소하였으며 경도가 증가하여 재료가 취화되는 것으로 관찰되었다. 특히 W이 첨가된 합금에서는 페라이트 상의 분해로 생성된 chi 상에 의해 이러한 기계적 성질의 저하가 컸다. 입계에 석출된 탄화물은 강도 및 경도보다 충격에너지 값을 감소시켜 취성을 유발시키는 것으로 생각된다. Ni 첨가는 페라이트 상분율을 감소시켜 재료의 인성을 약간 증가시켰다. 양극 분극시험 결과 염화물 환경 하에서는 시효 열처리 시간이 증가함에 따라 공식전위가 현저히 감소되고 부동태 전류밀도가 증가하며 부동태 영역이 감소하여 내식성이 저하되었다. W는 소둔재의 공식전위를 증가시켰으나 시효재에 있어서는 W이 첨가되지 않은 합금들과 공식전위의 차이가 거의 없어 W 첨가 효과는 나타나지 않았다. 그러나 황화물 환경 하에서는 W 및 Ni 첨가가 입계전류밀도를 감소시켜 시효재의 경우에도 내식성에 어느 정도는 기여함을 알 수 있었다. EPR 시험에 의해 예민화도를 측정한 결과 시효 시간이 증가함에 따라 DOS 값이 증가하여 예민화가 촉진되었다. 특히 입계에 석출된 탄화물이나 페라이트 상에서 선택적으로 부식되어 국부적으로 파괴되는 양상을 보였다. Ni이 첨가되면 예민화에 필요한 시효시간이 보다 장시간으로 늘어남으로써 예민화 현상을 억제하는데 효과가 있음을 확인하였다.

## Abstract

The characteristics of the mechanical properties and sensitization behaviors in Fe-Cr-Mn stainless steels by W addition and aging treatment were studied. Yield strength, tensile strength, elongation and impact energy were decreased, and hardness was slightly increased by aging treatment. W-containing alloys showed especially a larger degree of brittle characteristics due to the hard  $\chi(x)$  phase formed from the decomposition of ferrite. Carbides precipitated in grain boundary had a bad effect on impact energy rather than strength and hardness. Ni addition suppressed the formation of ferrite and resulted in the some improvement of mechanical properties. Anodic polarization tests showed that the corrosion resistance of aged alloys was decreased by the formation of carbides and secondary austenites. It was observed that W addition made no improvement of the pitting potential and passive current density of aged alloys in the HCl solution. But Ni and W decreased critical current density in the sulfuric acid and made easier formation of passive film, contributing to corrosion resistance. From the results of EPR (Electrochemical Potentiokinetic Reactivation), DOS (Degree of Sensitization) was increased with aging time and carbides and ferrite was preferentially attacked. It was observed that Ni delayed the sensitization. It can be concluded from the previous results that the selective dissolution of ferrite is due to the ferrite decomposition to  $\chi(x)$  phase and secondary austenites. In the secondary austenite Cr and W which are known to improve the corrosion resistance were depleted. Therefore, it seems that ferrite phase became sensitive to corrosion.

## 1. 서론

Fe-Cr-Mn 계 스테인리스강은 본래 저방사화능(Low activation)과 우수한 고온 기계적 성질을 인정받아 구미 각국에서 핵융합 에너지 고속 증식로의 구조재료로서 적용이 검토되고 있는 재료 중의 하나이다. 제 1번 재료로서 초기에는 316형 스테인리스강 및 그 개량형인 PCA(Primary Candidate Alloy), JPCA(Japanese Primary Candidate Alloy) 등이 고속 증식로 연료 피복관 및 나팔관에 사용되었다<sup>1-4)</sup>. 따라서 고속 증성자에 의한 조사(Radiation) 효과와 대형 화학 장치의 구조 재료로서의 사용 실적이 풍부하다는 이유로 많은 연구가 이루어져 왔다. 그러나 316형 스테인리스강의 핵융합로 재료로의 적용 시 문제가 되었던 저방사화능을 개선하기 위해 상대적으로 반감기가 긴 Ni과 Mo을 Mn과 W으로 대체하였으나 부식 저항성의 저하를 초래하였다. 핵융합로 제 1번 재료의 가동 조건은 수용액이 존재하지 않는 고온의 건조한 분위기로서 수소에 의한 스웰링(Swelling) 현상이나 브리스터링(Bristering) 현상, 그리고 고온 환경에 의한 기계적 성질의 열화 현상이 문제가 되었다<sup>5-6)</sup>. 따라서 수용액 분위기 하에서의 부식 저항성에 대한 문제는 큰 관심을 두지 않았던 것이 현실이다. 그러나 점차 이 재료가 핵융합로 이

외에도 다른 용도의 구조 재료로서의 사용 가능성이 점차 증가하고 있어 재료의 기본 특성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으나 부식 특성이나 기계적 성질에 관한 연구는 거의 없는 실정이다<sup>7~12)</sup>. 또한 구조 재료로 사용되기 위해서는 높은 상 안정성이 요구되는데 이는 합금의 특성(예를 들면, 인장 강도, 크립 강도, 내식성, 연신율 등)을 유지하는데 가장 중요한 요건 중의 하나이다.

따라서 본 연구에서는 Fe-Cr-Mn 계 스테인리스강의 특성 개선을 위하여 Mo 대신에 W를 첨가하고 오스테나이트의 상안정성을 알아보기로 Ni를 소량 첨가하여 시효 열처리에 의한 기계적 특성과 예민화 거동에 대하여 연구하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 실험 합금의 제조

실험합금은 Schaeffler도를 고려하여 페라이트 형성원소인 W의 함량을 변화시켜 조성을 설정한 후 고주파 유도로를 사용하여 진공용해로 제작되었다. 제작된 실험 합금들의 화학조성은 Table 1과 같다. 열간 압연은 1270°C, Ar 분위기 하에서 2시간 soaking을 행한 후, 최종 두께 5mm로 행하였으며, 소둔 열처리는 1200°C, 30분간 실시한 후 수냉하였다. 시효 열처리는 Fe-Cr-Mn계 합금의 carbide,  $\sigma$ ,  $\chi$ 상 등의 석출 온도구간으로 알려진 500°C ~ 800°C 범위 중 650°C에서 1시간, 10시간, 100시간 동안 행하여 수냉 후 시효 시간에 따른 예민화 거동 및 기계적 특성 변화를 고찰하였다.

### 2.2. 기계적 시험

기계적 특성 시험으로 인장시험, 경도시험, 충격시험을 행하였다. 인장시험은 ASTM A370 규격의 sub-size로 가공하여 9mm/min 속도로 행하였다. 경도시험은 로크웰 경도기를 사용하여 150kg의 하중을 가하여 C-scale로 측정하였다. 충격시험은 ASTM sub-size의 시험편을 이용하여 샤피 충격시험기를 사용하여 충격에너지를 측정하였다.

### 2.3 부식 시험

실험합금들의 부식특성을 평가하기 위하여 양극분극시험을 행하였으며 입계 예민화 정도를 평가하기 위하여 EPR 시험을 행하였다.

#### 2.3.1 양극분극시험

양극분극시험용 시험편은 SiC 연마지를 사용하여 #2000 grit까지 연마하고 증류수로 세척한 후, 용액 중에 노출되는 시험편의 면적을 1cm<sup>2</sup>가 되도록 준비하였다. 시험 용액으로는 탈기된 30°C의 1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액과 0.01M HCl 용액을 사용하였으며, 장비는 EG&G PAR Model 263A Potentiostat/Galvanostat을 이용하였다. 상대전극(Counter Electrode)으로는 두 개의 고밀도 탄소봉을 사용하였고, 기준전극(Reference Electrode)으로는 포화 감홍전극(Saturated Calomel Electrode, SCE)을 사용하였다. 표면에 생성된 산화물이나 불순물을 제거하기 위하여 음극전위를 인가하여 10 분간 강제 환원한 후에 개방회로전

위 상태에서 다시 10 분간 유지하고 부식전위로부터 양극 방향으로 1mV/sec의 속도로 전위를 증가시키면서 분극시험을 하였다.

### 2.3.2 EPR(Electrochemical Potentiokinetic Reactivation) 시험

EPR 시험은 석출물에 의한 입계 예민화 정도를 평가하는 전기화학적 방법이다. 시험편은 양극분극시험용 시험편과 동일하게 준비하고 시험 후의 시험편 표면을 관찰하기 위하여 SiC grit #2000까지 연마하였다. 준비된 시험편은 30°C의 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.01M KSCN 혼합용액에서 양극분극시험에서와 동일한 방법으로 30 분간 탈기시키고, 10 분간 강제 환원 후, 10 분간 개방회로 전위로 유지하였다. 그 후 cyclic voltametry 방법으로 주사 속도 1.67mV/sec로 200mV까지 양극 방향으로 주사한 후, 다시 역으로 부식 전위까지 재활성화시켜 그 때 나타난 양극 전류 피크 (I<sub>a</sub>)와 재활성화 피크 (I<sub>r</sub>)의 전류밀도비 (I<sub>r</sub>/I<sub>a</sub>)의 값을 구하여 예민화정도 (DOS, Degree of Sensitization)를 평가하였다. 시험 후 시험편은 아세톤으로 세척하고 광학현미경을 사용하여 표면에서의 예민화된 조직을 관찰하였다.

## 3. 결과

### 3.1 기계적 특성

Fig. 1은 각 합금의 시효 열처리에 따른 경도 변화이다. 시효 시간이 증가함에 따라 경도가 증가하였으며 W이 첨가된 합금의 경도 증가가 큰 경향을 보였다. 또한 페라이트 상분율이 컸던 C13 합금의 경도가 C14에 비하여 큰 값을 보였다. 이는 앞서의 미세 구조 관찰에서 입계를 따라 석출된 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 탄화물 석출 및 페라이트 분해에 의해 생성된 경한 chi 상에 기인된 것으로 생각된다.

Fig. 2는 시효 열처리에 따른 충격시험결과이다. C11 합금은 시효시간이 증가함에 따라 충격에너지 값이 지속적으로 감소하여 입계에 형성된 탄화물에 의해 취성이 유발됨을 알 수 있다. 페라이트와 오스테나이트 2 상으로 이루어진 C13 합금과 C14 합금은 C11 합금에 비하여 매우 낮은 충격에너지 값을 보였다. C13 합금은 앞서의 경도시험 결과에서처럼 가장 낮은 충격 에너지 값을 보였다. 이는 페라이트 분해에 의해 생성된 chi 상에 기인하며 C13 합금의 페라이트 상분율이 크기 때문으로 사료된다. 즉 페라이트 상분율이 클수록 페라이트상의 분해로 생성되는 chi 상이 많기 때문이다.

Fig. 3과 Fig. 4는 시효재와 소둔재에 대한 인장시험 결과이다. C11 합금의 경우 항복강도 인장강도에는 큰 변화가 관찰되지 않으며 100시간 시효에서만 연신율의 현저한 저하가 관찰된다. W이 첨가된 합금은 항복강도와 인장강도 연신율이 시효처리 시간이 증가함에 따라 감소하여 페라이트 상 분해에 의해 재료의 취성이 유발되는 것으로 보인다.

### 3.2 일반부식특성

Fig. 5는 1시간, 10시간, 100시간 시효 열처리한 합금과 1200°C에서 30분간 소둔 열처리한 한 합금에 대해 탈기된 30°C, 0.01M HCl 용액에서 양극분극실험을 행한 결과이다.

시효 열처리 시간이 증가함에 따라 공식전위가 현저히 감소되고 부동태 전류밀도가 증가하며 부동태 영역이 감소하는 경향을 보였다. W는 소둔계의 공식전위를 증가시켰으나 시효재에 있어서는 W이 첨가된 합금과 첨가되지 않은 합금간에 공식전위의 차이가 거의 없어 W 첨가 효과는 나타나지 않는 것으로 관찰되었다.

Fig. 6은 1 vol%  $H_2SO_4$  용액에서의 양극분극시험 결과이다. W은 소둔계의 임계전류 밀도를 현저히 감소시켜 부동태화에 매우 유용한 원소임을 알 수 있다. 또한 Ni 첨가도 임계전류밀도를 저하시키는 것으로 관찰되었다. 시효 처리를 했을 때에는 부동태 전류 밀도와 임계 전류밀도가 증가하였다. 임계전류밀도의 증가는 부동태가 일어나기 위해 표면에서 용해가 보다 많이 일어나야 함을 의미하며 부동태 전류밀도의 증가는 표면에 형성된 부동태 피막을 통해 금속 이온들의 용해가 보다 크게 일어남을 나타낸다. 따라서 시효처리 시간이 증가함에 따라 부동태화가 어려움을 알 수 있다. Ni이 첨가된 합금은 시효했을 때에도 상대적으로 임계전류밀도가 매우 작아 Ni이 황산 분위기하에서 내식성 증가에 기여함을 알 수 있다.

### 3.3 예민화 특성

Oxalic Etch 시험법은 입계 예민화 현상을 정성적으로 Step, Dual, Ditch mode로서 관별한다. 그러나 정량적인 시험결과를 주지 못하며 대개 파괴적이라는 단점이 있다. 따라서 입계의 예민화된 정도를 정량적으로 보여주는 방법으로서 EPR 시험을 사용한다. Fig. 7은 EPR 시험으로부터 측정된 예민화 정도(DOS, Degree of Sensitization)를 시효 시간에 따라 도시한 그래프이며 Fig. 8은 EPR 시험 후의 표면 관찰 결과이다. 시효 시간이 증가함에 따라 DOS 값이 증가하여 예민화가 진행됨을 알 수 있다. W 및 Ni이 첨가되지 않은 CI1 합금과 W만 첨가된 CI3 합금은 시효 시간이 10 시간으로 증가할 때까지 DOS 값이 증가하였다. 그러나 W과 Ni이 첨가된 CI4 합금은 다른 합금들에 비하여 10 시간 시효까지 DOS가 낮은 값을 보여 Ni이 예민화 현상을 지연시키는 것으로 관찰되었다. EPR 시험 후, 표면 관찰결과에서 CI1 합금은 10 시간 시효했을 때 입계가 예민화 현상에 의하여 깊게 부식되어 100 시간 시효했을 때의 표면과 비슷한 양상을 보였다. 또한 페라이트와 오스테나이트 두 상으로 이루어진 합금들에서는 1 시간 시효시 주로 페라이트 상에서만 선택적으로 부식되고 국부적으로 파괴되는 양상을 보였으며 입계에서는 거의 예민화가 발생하지 않았다. 그러나 10시간 시효에서는 CI3 합금의 경우 입계에서 부분적으로 예민화 현상에 의하여 부식이 발생하였으며 페라이트 상이 파괴되어 떨어져 나가는 특성을 보였다. CI4 합금은 10시간 시효에서도 입계에서의 선택적 부식 현상은 매우 미약하였다. 페라이트상의 선택적 부식은 CI3와 유사한 경향을 보였다. 100시간 시효에서는 두 합금 모두 페라이트상이 심하게 부식되고 입계에서도 예민화가 발생한 것을 확인할 수 있다. EPR 시험으로부터 얻어진 DOS 값의 변화와 표면관찰 결과는 잘 일치하는 경향을 보였다.

## 4. 고찰

인장시험, 충격시험, 경도시험 결과 시효 처리 시간이 증가함에 따라 재료에 취성이

유발되었다. 특히 W이 첨가된 합금들에서 이러한 재료의 취성으로 인해 경도가 증가하며 충격에너지 값이 감소하고 강도가 저하되는 특성을 보였다. 또한 Ni이 첨가되어 페라이트 상분율이 상대적으로 적은 C14 합금의 인성이 C13 합금보다 우수한 것으로 관찰되었다. 이러한 경향은 페라이트 상분율의 결과와 연관되는 것으로 생각된다. C13 합금은 페라이트의 상분율이 약 21% 정도이며 C14 합금은 약 8% 정도의 페라이트 상분율을 보였다. 페라이트 상은 앞서의 미세조직 관찰 결과에서 시효 열처리시 2차 오스테나이트와 chi 상으로 분해되었다. 이때 생성된 chi 상은 주로 W 원소가 농축된 상으로 매우 경하다는 특징을 가지며 여러 연구자들 의하면 재료의 취성을 유발시키는 것으로 알려져 있다. 따라서 페라이트 상분율이 큰 C13 합금이 페라이트 분해에 의해 chi 상이 많이 생성되기 때문에 인성 저하가 보다 클 것으로 유추할 수 있다. 이러한 경향은 기계적 특성 시험 결과들과 잘 일치하였다. 반면 W과 Ni이 첨가되지 않은 오스테나이트 단상 조직의 C11 합금은 시효 열처리에 의해 인장특성 및 경도값의 변화는 거의 없으나 충격에너지는 감소하였다. 이로부터 입계에 석출된 탄화물은 강도 및 경도에는 큰 영향을 주지 않으나 충격에너지 값을 감소시켜 취성을 유발시키는 것으로 생각된다.

일반 부식시험과 예민화 시험 결과 시효처리 시간이 증가함에 따라 부식저항성이 저하되고 예민화에 민감한 경향을 보였다. 특히 C13, C14 합금에서 페라이트상은 시효 시간이 증가함에 따라 선택적으로 부식되어 떨어져 나가는 경향을 보였다. 이는 페라이트 상이 분해되며 생성된 2 차 오스테나이트 상의 Cr 및 W 함량이 매우 낮기 때문에 부식에 상대적으로 민감하여 예민화 현상을 촉진시키는 것으로 생각된다. Ni의 첨가는 EPR 시험결과 시효시 예민화특성을 지연시키는 것으로 관찰되었다. 이는 양극분극시험 결과 Ni이 첨가된 경우 임계전류밀도 값이 저하되는 현상과 관련있는 것으로 생각된다. 스테인리스강의 내식성은 표면에 형성되는 수직 A 두께의 부동태 피막에 의해 결정된다. 부동태 피막은 임계전류밀도가 낮을수록 형성이 용이해지며 보다 우수한 내식성을 갖는 것으로 알려져 있다. 따라서 Ni의 첨가는 임계전류밀도를 저하시켜 부동태 피막 형성을 용이하게 때문에 예민화 현상을 저하시키는 효과가 있는 것으로 생각된다.

## 5. 결론

1) 인장시험, 충격시험, 경도시험결과 시효 처리 시간이 증가함에 따라 강도 및 연신율, 충격에너지 값이 감소하였으며 경도가 증가하여 재료가 취화되는 것으로 관찰되었다. 특히 W이 첨가된 합금에서는 페라이트 상의 분해로 이러한 재료의 취성이 크게 관찰되었다.

2) 양극분극시험 결과 염화물 환경 하에서는 시효 열처리 시간이 증가함에 따라 공식전위가 현저히 감소되고 부동태 전류밀도가 증가하며 부동태 영역이 감소하여 내식성이 저하되었다. W는 소둔재의 공식전위를 증가시켰으나 시효재에 있어서는 W이 첨가된 합금과 첨가되지 않은 합금간에 공식전위의 차이가 거의 없어 W 첨가 효과는 나타나지 않는 것으로 관찰되었다. 황화물 환경 하에서도 시효 시간이 증가함에 따라 임계전류밀도가 증가하여 부동태화가 어려움을 알 수 있었다. 그러나 W 및 Ni 첨가는 임계전류밀

도를 감소시켜 시효재의 경우에도 내식성에 어느 정도는 기여함을 알 수 있었다.

3) EPR 시험에 의해 예민화도를 측정된 결과 시효시간이 증가함에 따라 DOS 값이 증가하여 예민화가 촉진되었다. 특히 입계에 석출된 탄화물이나 페라이트 상에서 선택적으로 부식되어 국부적으로 파괴되는 양상을 보였다. Ni이 첨가되면 예민화에 필요한 시효시간이 보다 장시간으로 늘어남으로써 예민화 현상을 억제하는데 효과가 있음을 확인하였다.

## 감사의 글

본 논문은 기초전력공학공동연구소 원자력안전연구센터의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다

## 참고문헌

1. 諸住正太郎編, 核融合爐材料としてフェライト系ステン리스鋼の脆性, 昭和60年度文部省科學研究費補助金研究成果報告書
2. Proc. of the Workshop on Ferritic / Martensitic Steels, vol II, JAERI, Tokyo, Japan, Ed. F. Abe, A. Hishinuma, A. Kohyama, and M. Suzuki, Oct, 1992
3. F. M. Mann, Fusion Technology, 6, 273, 1984
4. F. Abe, T. Noda, H. Araki, and S. Nakazawa, J. Nuclear Materials, 191-194, 668, 1992
5. 細井祐三, 低放射化鐵鋼材料の研究開發の現況, 日本金屬學會會報, vol. 32, 652-653, 1993
6. Peter Schiller, "Review of materials selection for fusion reactor, J. nuclear materials, 206, 115, 1993
7. G. Piatti et al., J. of Nuclear Materials, 191-194, 662(1992)
8. R. A. Laura, "High Manganese High Nitrogen Austenitic Steels", ASM(1993)
9. Y. Hosoi et al., ibid., 191-194, 686(1992)
10. L. I. Ivanov et al., ibid., 191-194, 681(1992)
11. 斐東樹 et al., 鐵と鋼, 81, 12, 66(1995)
12. 김영식, 박용수, 홍준화, 한국부식학회지, 25, 2, 237(1996)

Table 1 Chemical Compositions of the experimental alloys (wt%)

	C	Si	Mn	Ni	Cr	V	W	N
C11	0.09	0.52	14.4	-	16.1	0.29	0.01	0.40
C13	0.11	0.50	13.5	-	14.5	0.24	3.60	0.43
C14	0.07	0.51	13.9	1.57	15.1	0.17	3.57	0.43

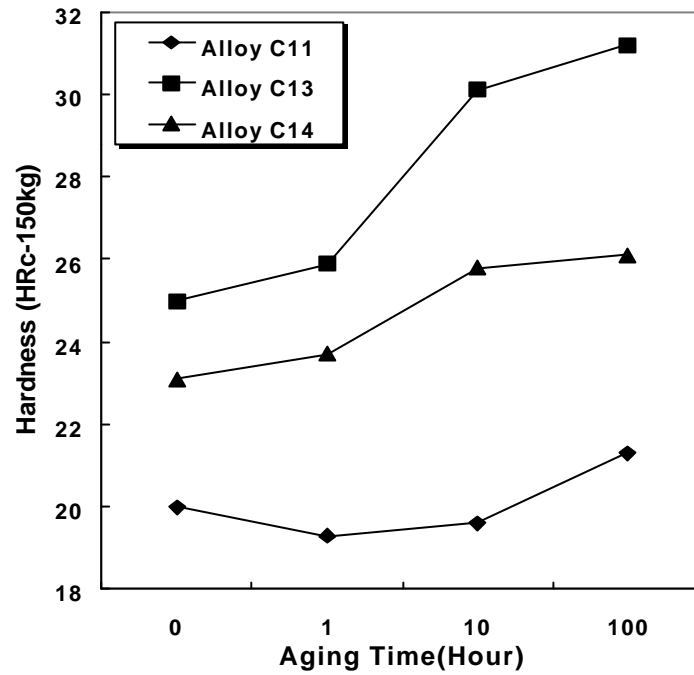


Fig. 1. Effects of aging time on the hardness of C11, C13, and C14 alloys aged at 650°C

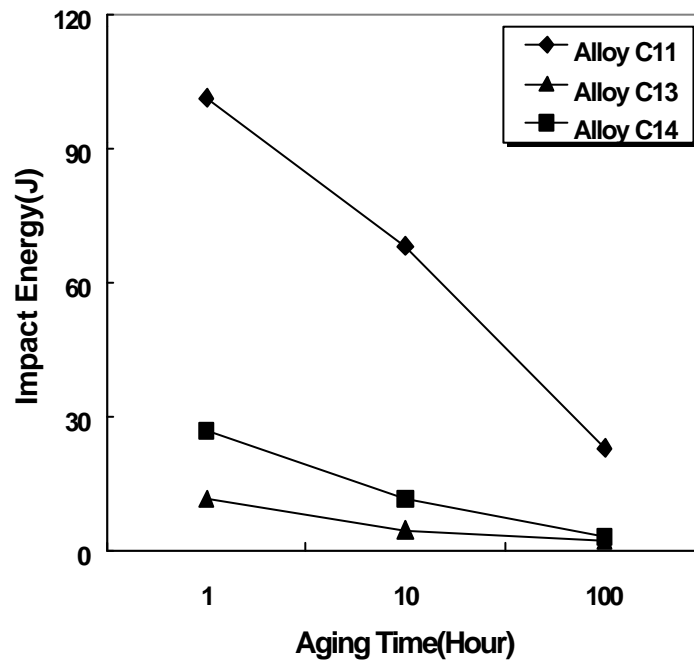


Fig. 2. Effects of aging time on the impact energy of C11, C13, and C14 alloys aged at 650°C



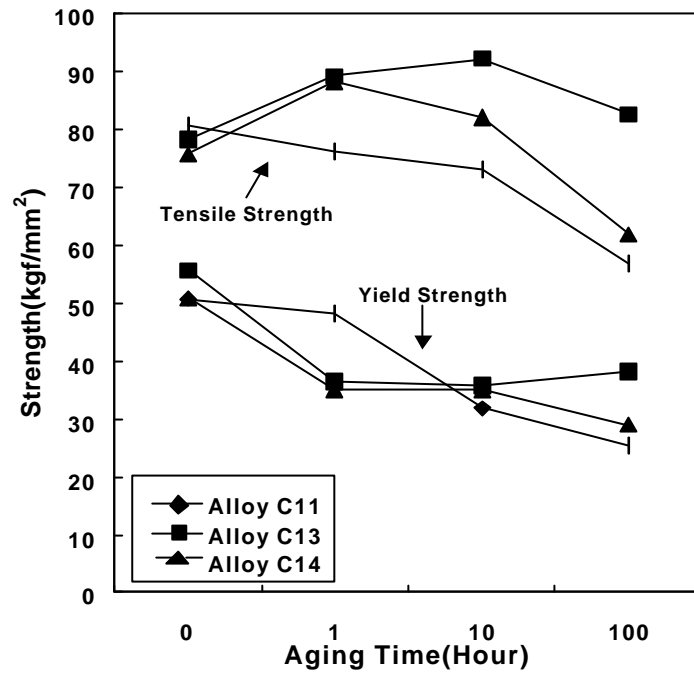


Fig. 3. Effects of aging time on the mechanical properties of C11, C13, and C14 alloys aged at 650°C

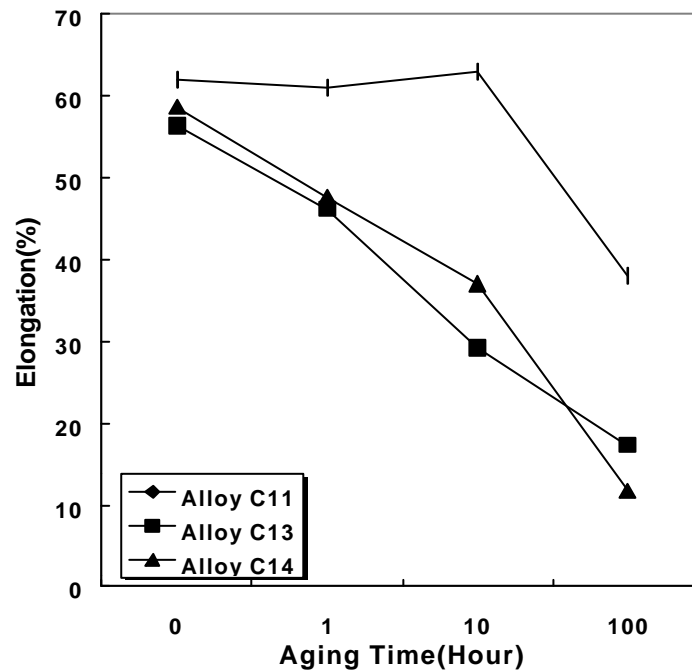


Fig. 4. Effects of aging time on the elongation of C11, C13, and C14 alloys aged at 650°C

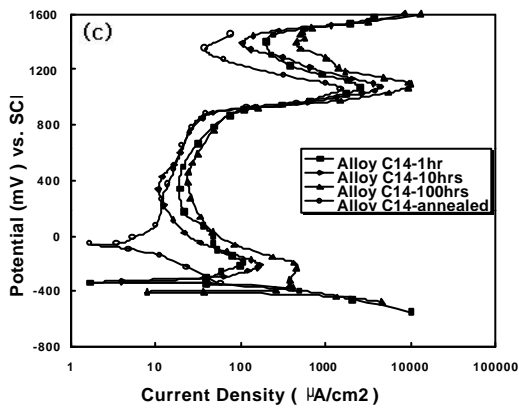
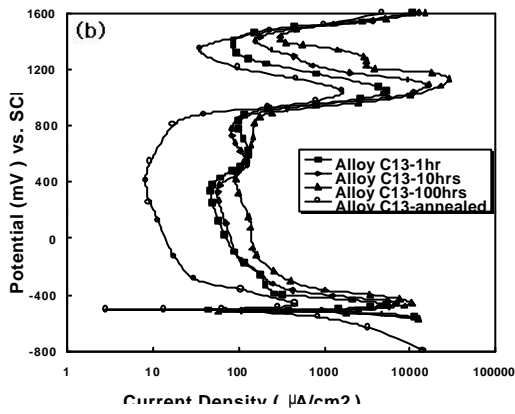
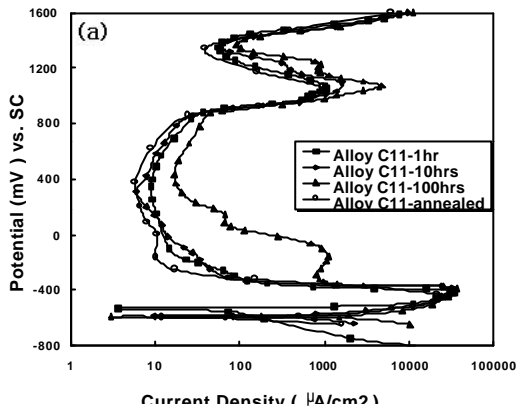


Fig. 5. Anodic polarization curves of alloys in 1%  $H_2SO_4$  solution at 30°C  
 (a) alloy C11, (b) alloy C13,  
 (c) alloy C14

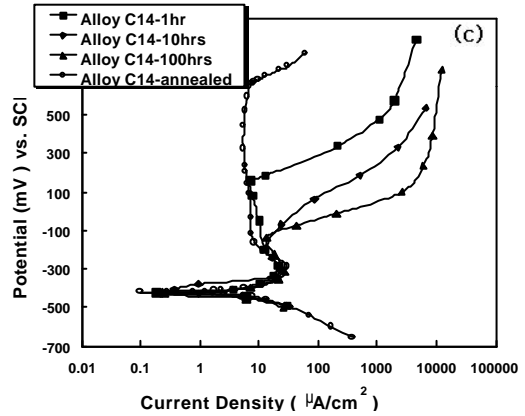
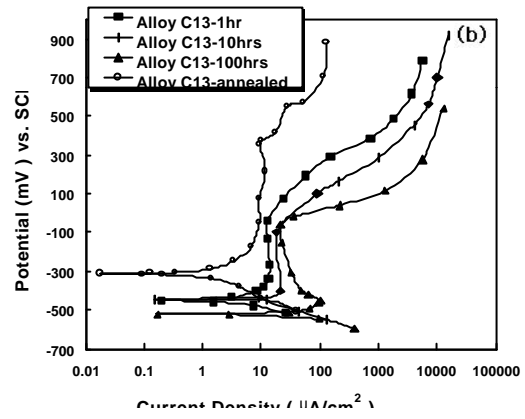
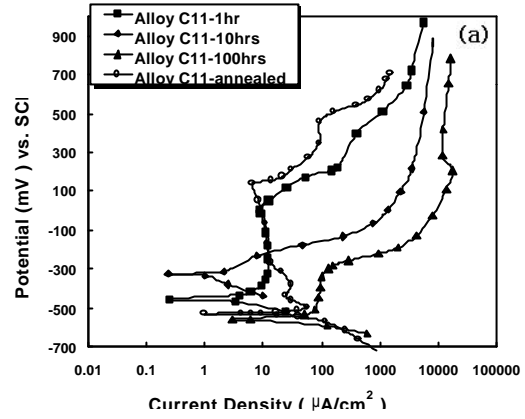


Fig. 6. Anodic polarization curves of alloys in 0.01M HCl solution at 30°C  
 (a) alloy C11, (b) alloy C13,  
 (c) alloy C14

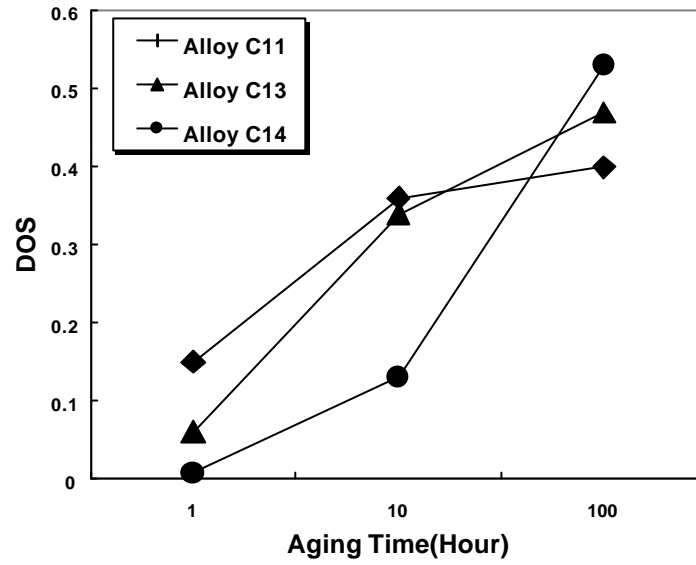


Fig. 7. The variation of the DOS(Degree of sensitization) values of C11, C13, and C14 alloys with aging time

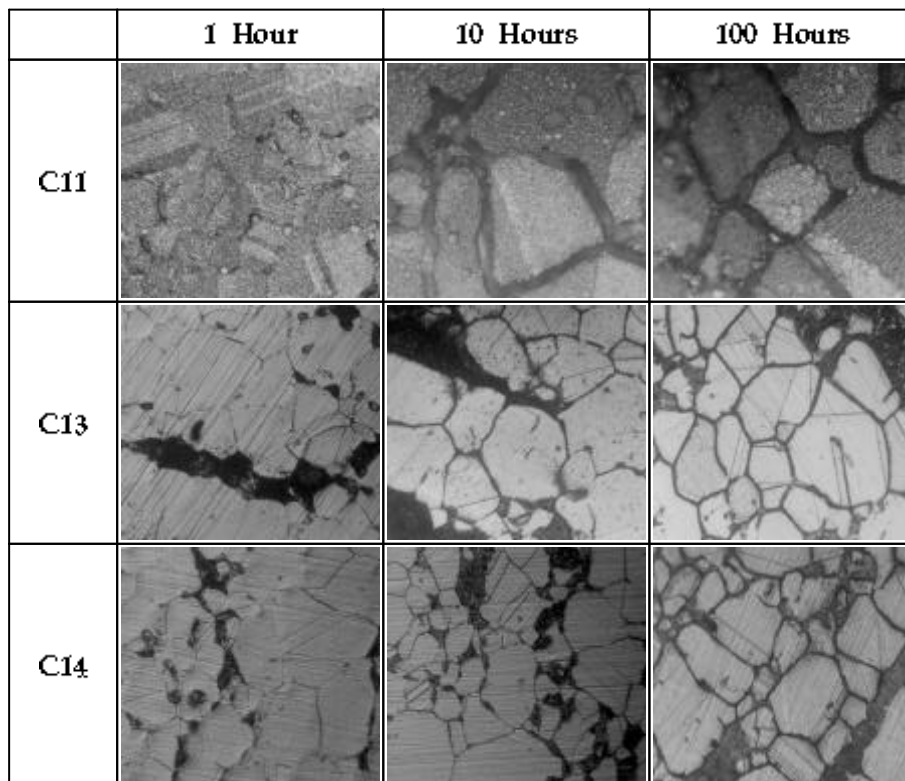


Fig. 8. Optical micrographs of C11, C13, and C14 alloys aged at 650°C after EPR test