한국부식학회지
J. Corros Sci. Soc. of Korea
Vol. 25 No. 2, June, 1996
(연구논문)

Fe-Cr-Mn-W계 스테인리스강의 미세 조직 특성 및 부식 저항성에 미치는 질소 첨가와 소둔 열처리의 영향(I)

김 영 식 · 박 용 수* · 홍 준 화**
안동대학교 재료공학과, 연세대학교 금속공학과*, 한국원자력연구소 기반 연구 그룹**

Influences of Nitrogen Addition and Annealing on the Microstructure and Corrosion Resistance of Fe-Cr-Mn-W Stainless Steels(I)

Young Sik Kim, Yong Soo Park*, Jun Hwa Hong**
Department of Materials Engineering, Andong National University, 760-749
**Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University, 120-749*
***Basic Research Group, KAERI, 305-353*

Influences of nitrogen addition and annealing heat treatment on the properties of Fe-Cr-Mn-W stainless steels for the low activation material of a fusion reactor component were studied. OM, TEM, VSM, and XRD analyses were used to study the microstructural changes of the alloys. Mechanical properties were investigated by means of a tension test and a Vickers hardness test, and corrosion resistance was evaluated using an anodic polarization test, 6% $FeCl_3$ immersion test, 65% boiling nitric acid immersion test, and hydrogen embrittlement test.

Increasing nitrogen content in Fe-Cr-Mn-W alloys reduced ferrite content and improved partitioning coefficient of chromium between austenite and ferrite. The microstructures of the alloys observed by OM were in accordance with the thermodynamically calculated phase diagram, but ε martensite was formed by water quenching when the stable phase at annealing temperature was austenite. With increasing annealing temperature, corrosion resistance was improved, and anodic polarization resistance of high nitrogen bearing Alloy 6 was better than that of STS 304. The results of the corrosion tests showed that corrosion resistance of Fe-Cr-Mn-W alloys was affected by not only alloying elements but also the presence of the 2′nd phase.

1. 서 론

Fe-Cr-Mn계 스테인리스강은 본래 저방사화능(Low activation)과 우수한 고온 기계적 성질을 인정받아 구미 각국 및 일본 등지에서 차세대 에너지원으로서 주목받고 있는 핵융합 에너지 고속 증식로의 제1벽 및 구조재로서의 적용이 검토되고 있는 재료들 중의 하나이다. 고속 증식로 제1벽 후보재로서 초기에는 316형 스테인리스강 및 그 개량형인 PCA(Prime Candidate

Alloy), JPCA(Japanese Prime Candidate Alloy) 등이 고속 증식로 연료 피복관 및 나팔관에 사용되어 고속 중성자에 의한 조사(Radiation) 효과와 관련된 데이터가 많고 대형 화학 장치의 구조 재료로서의 사용 실적이 풍부하다는 이유로 많은 연구가 이루어져 왔다. 그러나 주요 합금 원소에 대한 방사화와 그 감쇠 거동을 계산한 결과, 316형 스테인리스강 및 PCA, JPCA 등에 다량으로 첨가되는 Ni 및 Mo 등은 동일한 조건에서 방사화되었을 경우에 안전한 수준까지 방사능이 감쇠하는데 다른 합금 원소에 비하여 상대적으로 장시간이 필요하다는 사실이 보고되었다.[1,2] 따라서 핵분열로보다도 더 많은 방사화가 되는 핵융합로 제1벽 및 구조 재료의 경우에로의 보수, 수리, 운전 정지 및 폐기 시에 방사화에 대한 안전성을 고려한다면 이러한 합금 원소들의 사용을 제한하여야 한다는 결론에 이르게 되었다. 이러한 관점에서 기존의 316형 오스테나이트계 스테인리스강에서 Ni과 Mo을 각각 Mn과 W으로 대체한 합금이 Fe-Cr-Mn-W계 스테인리스강이다. 그러나 이러한 합금 원소의 대체로 인하여 316형 스테인리스강의 핵융합로 재료로의 적용시 문제시되었던 저방사화능을 향상시키는 데에는 성공하였지만 부식 저항성의 저하를 초래하게 되었다. 핵융합로 제1벽 재료의 가동 조건은 수용액이 존재하지 않는 고온의 건조한 분위기로서 수소에 의한 브리스터링(Bristering) 현상이나 스웰링(Swelling) 현상 그리고 고온 환경에 의한 기계적 성질의 열화 현상이 주요한 문제였다. 따라서 수용액 분위기 하에서의 부식 저항성에 대한 문제는 큰 관심을 두지 않았던 것이 현실이지만 점차 이 재료가 핵융합로용 재료 이외에도 다른 용도의 구조 재료로서의 사용 가능성이 점차 증가하고 있어 재료의 기본 특성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으나 부식 특성에 대한 평가는 거의 없는 실정이다.[3-7]

따라서 본 연구에서는 Fe-Cr-Mn계 스테인리스강의 특성 개선을 위하여 Mo 대신에 W을 첨가하고 오스테나이트 안정화 원소이며 부식 저항성 향상에 탁월한 효과가 있는 질소를 변화시킨 합금을 용해하여 소둔 열처리에 따른 미세 조직의 변화, 기계적 성질 및 부식 특성에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법

2.1 실험 합금의 제조

실험 합금은 Fe-15Cr-15Mn-3W계에 질소를 변화시킨 합금 2종과 Fe-13Cr-15Mn-3W-0.3N계 합금 1종을 진공 고주파 유도 용해로를 이용하여 25kg 중량의 잉고트를 제조하였다. 주조한 잉고트를 표면 가공을 행하고 Ar 가스 분위기에서 1290℃로 120분간 균질화 열처리(Soaking)한 후 최종 두께 4mm로 열간 압연을 행하였다. 열연후 표면에 생성된 산화 스케일을 66℃로 유지된 10% HNO_3+3% HF 용액에서 제거한 뒤, 최종 두께 2±0.01mm로 냉간 압연을 행하였다. 냉연재에 대해 1100, 1150, 1200℃로 각각 10분간 소둔 열처리한 후 수냉하였다. 표 1은 실험 합금의 조성표이다.

2.2 미세 조직 특성 평가 시험

2.2.1 광학 현미경 관찰

조직 관찰용 시편은 1.5×1.5cm로 절단한 뒤, SiC paper, #2000까지 연마하고 #5000 Diamond paste로 정마하여 경면으로 준비한 후 아세톤으로 초음파 세척하여 합금 4 및 합금 6은 2상 스테인리스강의 에칭액으로 알려진 Modified Murakami(30gKOH+30gK_3FeCN_6+100ml Distilled Water, 95℃)로 60~150초 가량 용액에 노출시켜 에칭을 행하였으며, 합금 5는 오스테나이트계 스테인리스강의 대표적인 에칭액인 Methanolic aqua regia(45ml HCl+15ml HNO_3+20ml Methyl Alcohol, 25℃)로 60~150초 가

Table 1. Chemical composition of the experimental alloys

Alloys	Alloy 4	Alloy 5	Alloy 6
C	0.080	0.094	0.091
Mn	14.93	15.41	14.98
Si	0.75	1.04	0.91
Cr	14.82	13.32	15.42
W	3.17	3.21	3.24
V	0.20	0.22	0.22
N	0.16	0.28	0.32
Fe	Balance	Balance	Balance
P	0.009	0.009	—
S	0.007	0.006	0.006

량 노출시켜 에칭하였다. 에칭한 시편에 대하여 초음파 세척 후 광학 현미경 관찰을 행하였다.

2.2.2 전자 현미경 관찰

전자 현미경 관찰용 시편은 조직 관찰용 시편과 같은 크기로 절단하여 두께 40㎛이하로 연마한 후 5ml $HClO_4$+95ml Acetic Acid 혼합 용액에서 40V로 전해 연마하여 준비하였다. 준비한 시편에 대하여 알콜로 세척후, 가속 전압 100kV의 투과 전자 현미경(TEM)으로 관찰하였다.

2.2.3 X선 회절 분석

X선 회절 분석용 시편은 1.5×1.5cm의 크기로 절단한 후 SiC paper, #600까지 연마 후 세척하여 준비하였다. 준비된 시편에 대하여 가속 전압 30kV, 주사 속도 15°/min, 주사각도 30°~130°로 회절하여 얻어진 회절 피크를 분석하였다.

2.2.4 자성 측정

자성 측정용 시편은 2×2×2mm의 크기로 절단하여 전면을 #100 SiC paper로 연마하여 각 조건에 대하여 2개씩 준비하였다. 준비한 시편에 대하여 Model VSM-5-15(TOEI KOGYO Co. Ltd) 자성 측정기를 이용하여 포화 자화값을 2회 측정하여 페라이트의 포화 자화값으로 나눈 후 보정을 행하여 평균 페라이트양을 계산하였다.

2.2.5 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 분석

EDS분석용 시편은 조직 관찰을 위해 에칭한 시편에 대하여 과에칭을 실시하여 준비하였다. 준비한 시편을 가속 전압 30kV로 하여 소둔재에 대해 Cr, Mn에 대한 점분석을 행하였다.

2.3 기계적 성질 평가 시험

2.3.1 인장 시험

인장 시편은 최종 냉연재에 대해 기계 가공하여 준비하였으며 평행부를 #600까지 SiC paper로 연마하였다. 준비된 시편에 대하여 변형율을 3×10^{-4}mm/mm/sec로 하여 시험하였다.

2.3.2 경도 시험

조직 관찰용 시편과 마찬가지로 경면처럼 연마한 후 비커스 경도계를 이용하여 측정하였다. 각 조건에 대한 모든 시편에 대해 10회 측정후 평균값을 취하였으며 하중은 모든 시편에 있어서 10kgf로 일정하게 하였다.

2.4 부식 저항성 평가시험

2.4.1 양극 분극 시험

1.5×1.5cm의 크기로 절단한 시편의 뒷면에 STS 304 스테인리스강봉을 경납을 이용하여 연결하고 고무 튜브를 씌운 다음 상업용 호마이카로 웅고, 고정시켰다. SiC 연마지로 #600까지 연마한 후 증류수로 세정하고 시편의 노출 면적을 1cm²로 하고 나머지 부분은 아랄다이트(araldite)로 칠하여 주었다. 시험 용액은 3.5wt % NaCl 용액을 사용하였다. 이 용액을 반응 조에 넣고 시편을 포텐시오스타트(Model IM5d, Zahner Electric, Germany)에 연결하였다. 용액중의 용존 산소의 영향을 배제하기 위하여 고순도(순도 99.99%) 질소 가스를 100ml/min의 속

도로 30분 간 주입하였다. 그 뒤 시편 표면에 생성되어 있는 산화물의 영향을 제거하기 위하여 -458mV(SHE)의 전위를 10분 동안 가하고 10분 동안 개방 회로 전위(open circuit potential) 상태로 유지한 뒤 부식 전위를 측정하고 부식 전위보다 50mV 낮은 전위부터 양극 방향으로 주사하였다. 이때 주사 속도(scanning rate)는 1mV/sec이었다. 보조 전극(counter electrode)으로는 고밀도 탄소봉을 사용하였으며, 참조 전극(reference electrode)으로는 포화 감홍 전극(SCE, Saturated Calomel Electrode)을 사용하였다. 시험 결과는 전류 대 전위 도표로 작성하였다.

2.4.2 65% HNO_3 침지 시험

시편은 양극 분극 시험용 시편 크기와 동일하게 절단한 후 전면을 SiC paper로 #600까지 연마후 표면적과 초기 무게를 측정하여 준비하였다. 준비된 시편을 시편 걸이에 걸쳐 끓는 65% HNO_3 용액에 담궈 각 조건에 대해 48시간 동안 실험을 행하였다. 용액의 증발을 막기 위해 반응조에는 뚜껑을 진공 grease로 밀봉하고 냉각기를 설치하였으며, 온도 조절기를 부착하여 비등 상태를 유지시켰다. 실험후 시편은 세척후 건조시켜 최종 무게를 측정하고 부식 속도를 mdd 단위로 계산하였다.

2.4.3 6% $FeCl_3$ 침지 시험

질산 침지 실험과 동일하게 시편을 준비한 후 6% $FeCl_3$ 용액을 22℃로 유지하여 24시간 침지를 행하였다. 실험 후 최종 무게를 측정하고 부식 속도를 mdd 단위로 계산하였다.

2.4.4 수소 취성 시험(Hydrogen Embrittlement Test)[8]

수소 취성 시험법은 일정 연신율 시험 장치(CERT)를 이용하였다. 실험 장치의 개요는 1분에 1700회전하는 1마력 모터 및 1/30으로 감속되는 감속기 2대, 1/15로 감속되는 워엄 및 워엄 기어와 3단 변속 기어를 사용하여 cross head speed는 4.41×10^{-6}cm/sec로, 초기 변형률은 1.6×10^{-6}/sec로 하여 실험을 행하였다. 시험 용액으로는 25℃, 10% H_2SO_4용액에 수소 분자 결합 방지제로써 As_2O_3를 25mg/l 첨가하였다. 수소의 주입은 포텐시오스타트를 사용하여 음극 전위, -1400mV(SHE)를 시편에 가해 약 200 mA/cm^{2}의 전류 밀도에 해당하는 수소를 발생시켰다. 이때 보조 전극으로는 백금 전극을 사용하였고 수소 주입의 최대화를 목적으로 실험을 시작하기 30분 전부터 미리 수소를 발생시켰으며 탈기를 위한 질소 주입도 90ml/min의 속도로 병행하였다. 시편은 시험을 하기 전에 SiC 연마지로 #600번까지 연마하였으며 평행부의 단면적을 균일하게 하였다. 최종 연마 방향은 압연 방향에 평행하게 하였다. 그 이후 아세톤으로 탈지하고 증류수로 세척한 후 건조하여 시험 전까지 데시케이터에 보관하였다. 실험 후 파면에 대하여 파면 양상을 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경 관찰을 행하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 질소의 첨가와 소둔 열처리에 따른 합금의 미세 조직 특성 및 기계적 성질

그림 1은 실험 합금의 조성에 대하여 열역학적 계산에 의해 작성한 상태도이다.[9] 그림 1a는 Fe-15Cr-15Mn-3W계를 질소 함량에 대하여 작성한 그림이며, 그림 1b는 Fe-13Cr-15Mn-3W계를 질소 함량에 대하여 작성한 상태도이다. 각 합금의 조성에 대하여 소둔 온도별로 상태도 내에 표시하여 놓았다. 그림 1a에서 알 수 있듯이, 합금 4 및 합금 6은 오스테나이트 기지에 페라이트가 제 2상으로 존재할 것으로 예상되며 페라이트는 고온으로 갈수록 안정할 것으로 예상된다. 그림 2는 실험 합금에 대한 광학 현미경 관찰 사진이다. 상태도에서 예상되었듯이 조

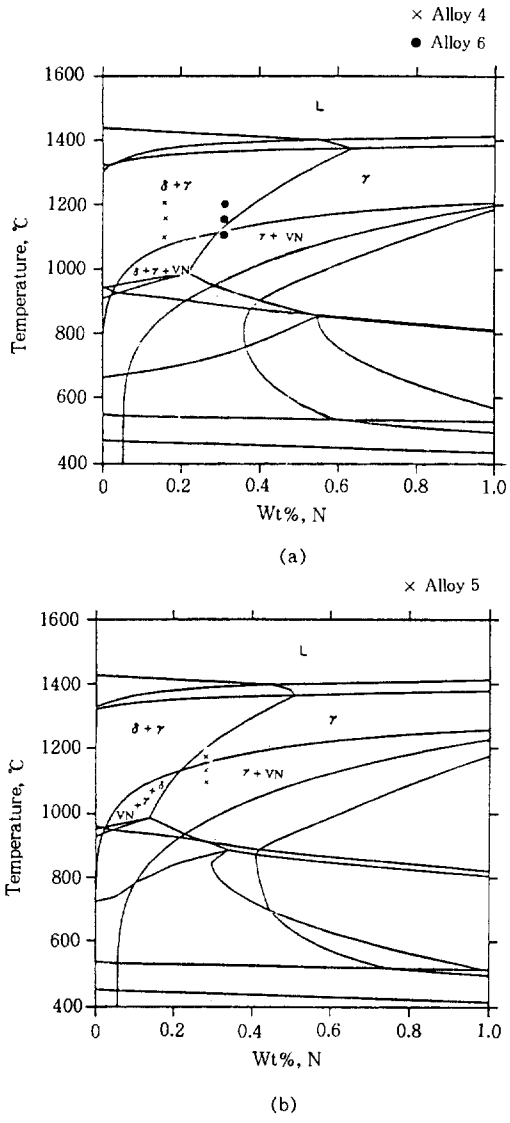

Fig. 1. Calculated phase diagrams of the experimental alloys (a) Alloy 4 and Alloy 6, (b) Alloy 5.

직관찰 결과에서도 소둔 온도가 상승할수록 또한 질소의 함량이 작을수록 페라이트량이 증가하는 것을 알 수 있다(그림 2a 및 2b). 이와 같은 경향은 X선 회절 분석 결과와도 일치하고 있다.[10] 즉, 각 조건에 대해 Fe target으로 X선 회절 분석을 행한 결과, 모든 합금에 대해 회절각 2θ가 30°~130°범위에서 오스테나이트 주 피크인 (111) : 55.3°, (200) : 64.9°, (220) : 98.7°, (311) : 125.5°이 검출되었으며, 합금 4에 있어서는 소둔 온도가 증가할수록 오스테나이트 단상에서 페라이트 피크인 (110) : 56.6°, (200) : 84.5°, (211) : 111.2°의 회절 강도가 점차 증가하는 결과를 나타내었다. 이는 광학 현미경 조직 관찰 결과, 합금 4에서 소둔 온도가 증가할수록 페라이트양이 증가하는 경향과 일치하고 있다. 그림 1b는 합금 5에 대한 상태도로서 Cr 함량이 합금 4 또는 합금 6보다 2% 가량 적은 13%로서 오스테나이트 단상일 것으로 예상되며, 그림 2에서 알 수 있는 바와 같이, 오스테나이트 단상 조직에 마르텐사이트 조직으로 추정되는 제2상이 관찰되고 있다. 합금 5에 대한 X-선 회절 분석 결과,[10] 오스테나이트 피크만이 관찰되었다. 합금 4, 합금 5 및 합금 6에 대하여 투과 전자 현미경 관찰을 행하였으나 합금 4 및 합금 6에서는 마르텐사이트 조직을 관찰할 수 없었으며, 합금 5의 광학 현미경 관찰에서 검출된 제2상에 대하여 회절 분석을 행한 결과, hcp구조를 갖는 ε마르텐사이트임을 확인하였으며 격자 상수는 a=2.54Å, c=4.38Å로 분석되었다. 이와 같이 합금 4 및 합금 6에서는 마르텐사이트 조직이 관찰되지 않고 합금 5에서만 마르텐사이트 조직이 관찰되고 있는 것은 소둔 온도에서의 조직과 관련이 있는 것으로 생각된다. 즉, 합금 4 및 합금 6의 소둔 온도에서의 조직은 오스테나이트 조직 이외에 페라이트 조직이 함께 존재하는 2상 안정 구역인데 비하여 합금 5의 소둔 온도에서의 조직은 오스테나이트 단상 조직이다. 따라서 소둔 후 수중 소입시 합금 4 및 합금 6에서는 페라이트 조직의 존재에 영향을 받아 마르텐사이트 변태가 억제되는 반면, 합금 5의 경우에는 오스테나이트 단상 조직으로부터 마르텐사이트 변태에 의하여 ε마르텐사이트 조직이 생성되는 것으로 판단된다.

일반적으로 오스테나이트와 페라이트는 합금을 이루는 각종 원소에 대해서 각기 다른 친화도를 보이는데, 오스테나이트 안정화 원소로 불리는 Ni, 질소, Mn 등은 오스테나이트상에 농축

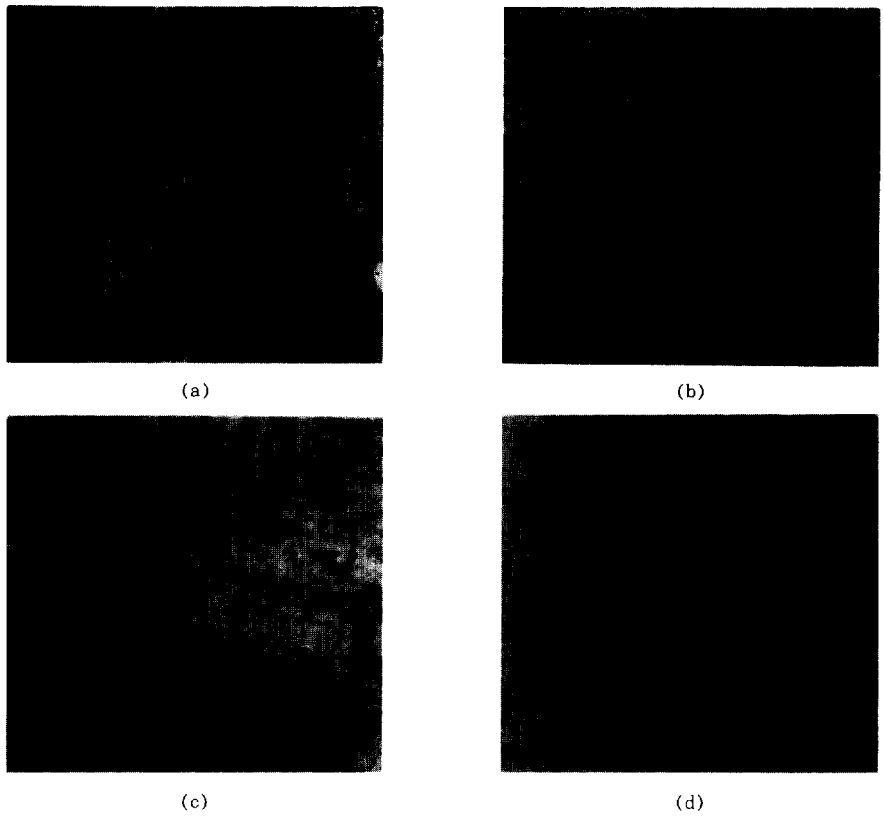

Fig. 2. Optical micrographs of the experimental alloys (a) Alloy 4 annealed at 1100℃ (b) Alloy 4 annealed at 1200℃ (c) Alloy 5 annealed at 1200℃ (d) Alloy 6 annealed at 1200℃.

되어 있으며, 페라이트 안정화 원소로 불리는 Cr, Mo, W 등은 페라이트상에 농축되는 경향을 보인다. 이러한 현상은 "분배(partitioning)"라고 불리우는 것으로서, 그 분배의 정도는 분배 계수(partitioning coefficient)로서 나타낸다. 분배는 실제적으로 여러 가지 중요한 의미를 갖게된다. 특히, Cr, Mo, 질소의 분배는 오스테나이트상과 페라이트상의 일반적인 부식 저항성, 공식 및 틈부식 저항성, 응력 부식 균열 민감도 그리고 기계적 성질에 커다란 영향을 미치게 된다. 또한 페라이트상 내에서의 시그마상 생성 등에 대한 민감도에도 크게 영향을 미친다. 보통 2상 스테인리스강에 다량 첨가되는 질소는 여러 가지 잇점을 부여하는 것으로 알려져 있는데,[7] 첫째는 오스테나이트상을 안정화시키며, 둘째는 강도 향상에 기여하고, 셋째는 부식 저항성을 향상시키며, 넷째는 각종 유해한 금속간화합물 형태의 석출을 억제하는 효과를 갖는다. 질소가 합금 원소의 분배에 미치는 영향은 Cr의 경우에는 분배 계수를 1에 가깝게 하는 효과를 가지고 있으며, 다른 Ni이나 Mo의 경우에는 큰 영향이 없는 것으로 보고되고 있다.[11]

이러한 배경에 근거하여 Cr의 분배 양상을 살펴보기 위해 각 합금의 각 상에 대하여 EDS분석을 행하여 그 결과를 표 2에 정리하였다. 합금 4 및 합금 6에 있어서 기지와 제2상에 대해서 Cr과 Mn의 함량을 점분석을 행한 결과, 제2상은 기지에 비해 Cr이 농축되어 있고 Mn은 낮게 함유되어 있었다. 주목할 것은 합금 4의 기지와 제2상간의 Cr함량 차는 약 2%를 넘는 반면에

Table 2. EDS results of the elements in ferrite and austenite phase

Alloys	Analyzed Point	Elements	wt.%
Alloy 4	Matrix	Cr	14.9
		Mn	15.4
	Second Phase	Cr	16.9
		Mn	14.0
Alloy 5	Matrix 1	Cr	14.7
		Mn	16.1
	Matrix 2	Cr	14.2
		Mn	16.3
	Matrix 3	Cr	14.5
		Mn	14.8
Alloy 6	Matrix	Cr	15.9
		Mn	15.7
	Second Phase	Cr	16.7
		Mn	13.8

금 6의 경우에는 약 1%미만으로 페라이트 내의 조성이 합금 4와 합금 6 간에 차이가 있음을 알 수 있다. 그러나 합금 5의 경우에는 여러 점에 대한 분석 결과, 합금 조성이 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 그림 3에 크롬의 각 상별 분배 양상과 분배 계수를 나타내었다. 분배 계수는 다음과 같은 식으로 주어진다.[11]

$W_i = W^r_i / W^a_i$

W_i = partitioning coefficient

W^r_i = mass percentage of i in the γ phase

W^a_i = mass percentage of i in the α phase

그림에서 보는 바와 같이, 질소가 0.32%로 첨가된 합금 6의 분배 계수가 0.16%질소를 함유하고 있는 합금 4의 분배 계수보다 더 커서 1에 가까운 것을 알 수 있다. 이러한 사실은 합금의 부식저항성에 커다란 영향을 미치는 Cr이 상의 구별없이 더 균일하게 합금 6에 분포되어 있다는 것을 의미한다. 따라서 합금 6에 첨가된 질소의 영향과 더 높은 Cr의 분배 계수의 상승 효과에 의해서 합금 4의 내식성보다 우수한 부식저항성을 보일 것으로 예상된다.

오스테나이트 및 페라이트 2상 구조를 갖고

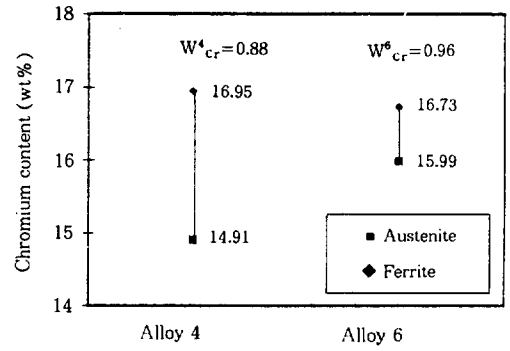

Fig. 3. Effect of nitrogen on the partitioning of Cr in ferrite and austenite phases.

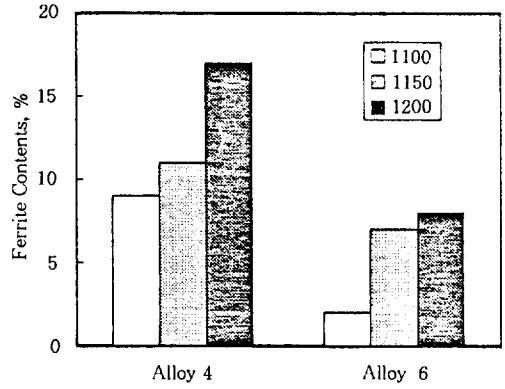

Fig. 4. Effect of nitrogen and annealing temperature on the ferrite content of the alloys.

는 합금 4 및 합금 6에 대해서 페라이트의 상대적인 상분율을 측정하기 위해 행한 VSM 자성 측정기를 이용하여 구하였다. 그림 4는 그 결과로서 오스테나이트 안정화 원소인 질소가 합금 6에 비해 적게 첨가된 합금 4의 페라이트분율이 합금 6보다 높았으며 소둔 온도가 상승할수록 δ 페라이트상이 안정하기 때문에 그 분율이 증가하였다. 단상으로 확인된 합금 5에서는 자성이 측정되지 않았다. 또한 제2상의 분율을 VSM 자성 측정 이외에 X-선 회절 분석 및 광학 현미경 조직에 대한 점분석법을 이용하여 분석한 결과 측정법 간에 유사한 결과를 얻었다.

표 3은 각 합금에 대한 인장 시험 및 경도합

Table 3. Mechanical properties of the experimental alloys with annealing.

Alloys	Annealing Temp.(℃)	Yield Strength (MPa)	Tensile Strength (MPa)	Elongation (%)	Hv
Alloy 4	1100	539	978	52.99	321
	1150	613	926	56.88	254
	1200	593	981	56.38	236
Alloy 5	1100	621	1029	56.31	278
	1150	598	1019	57.22	255
	1200	527	946	59.02	301
Alloy 6	1100	620	1013	40.31	256
	1150	565	957	56.08	257
	1200	592	891	40.50	250

시험 결과를 요약한 것이다. 인장 시험 결과, 각 합금의 인장 강도가 954MPa 이상으로 기존 오스테나이트계 스테인리스강인 STS 304, 316보다 큰 값을 나타내었으며, 연신율은 유사하게 나타났다. 소둔 온도에 따라서는 온도가 상승할수록 대체적으로 강도 저하와 연신율 증가가 관찰되었다. 합금 4와 합금 6의 경우에, 질소 함량의 증가에 따라서는 강도의 변화는 크지 않았으나 연신율의 감소가 나타났다. 경도값은 대체적으로 소둔 온도가 높을수록 감소하는 경향을 나타내며 질소 함량 차이에 의해서는 큰 변화를 보이지는 않았다.

3.2 부식 저항성에 미치는 질소 첨가 및 소둔 열처리의 영향

그림 5는 탈기한 30℃, 3.5% NaCl용액 중에서 합금 4에 대하여 행한 양극 분극 시험 결과이다. 소둔 온도에 따른 양극 분극 저항성(Anodic polarization resistance)은 1100℃ 소둔재와 1150℃ 소둔재의 경우에는 거의 유사한 공식 전위를 보이고 있으나 1200℃ 소둔재의 경우에는 부동태 전류 밀도도 가장 작고 공식 전위도 높게 나타나고 있다. 그림 6은 탈기한 30℃, 3.5% NaCl용액 중에서 합금 5에 대하여 행한 양극 분극 시험 결과이다. 소둔 온도에 따른 양극 분극 저항성은 1200℃ 소둔재의 경우에 가장 저

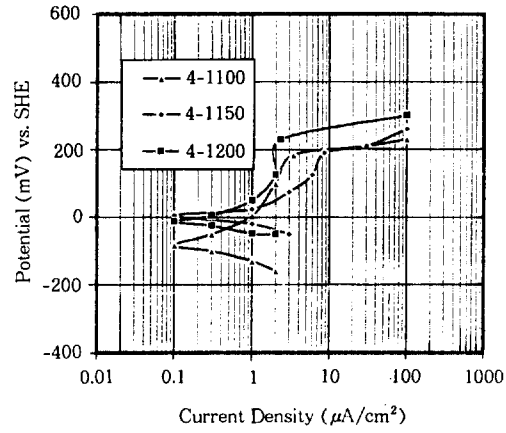

Fig. 5. Anodic polarization curves of Alloy 4 with annealing(deaerated 30℃ 3.5% NaCl, 1mV/sec).

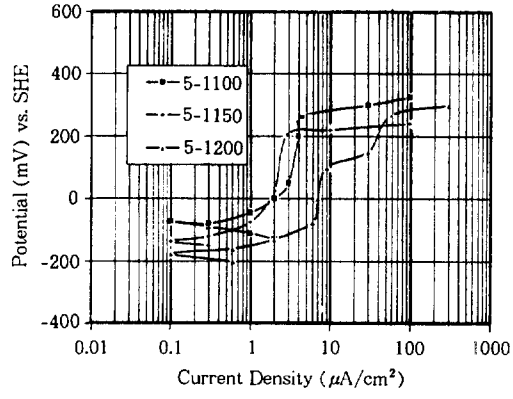

Fig. 6. Anodic polarization curves of Alloy 5 with annealing(deaerated 30℃ 3.5% NaCl, 1mV/sec).

하되어 나타나고 있으며, 1100℃ 소둔재의 저항성이 가장 우수한 것으로 나타났다. 그림 7은 탈기한 30℃, 3.5% NaCl용액 중에서 합금 6에 대하여 행한 양극 분극 시험 결과이다. 앞의 합금 4와 합금 5의 양극 분극 곡선과는 달리 훨씬 저항성이 우수하다는 것을 알 수 있다. 즉, 합금 4와 합금 5의 공식 전위는 소둔 온도에 따라 200mV에서 300mV 사이의 값을 보이고 있는데에 비하여 합금 6의 공식 전위는 400mV 이상의 전위를 보이고 있다. 합금 6의 소둔 온도에 따른 부동태 전류 밀도는 큰 차이가 없으며 공

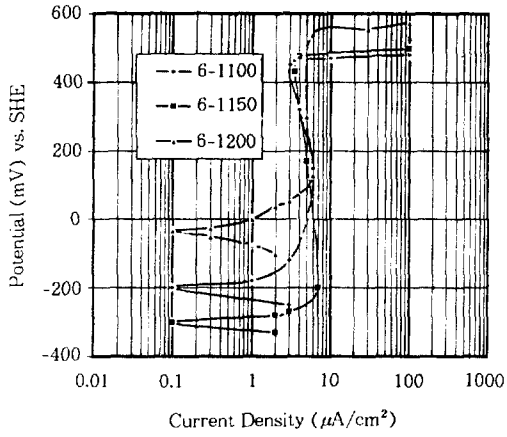

Fig. 7. Anodic polarization curves of Alloy 6 with annealing(deaerated 30℃ 3.5% NaCl, 1mV/sec).

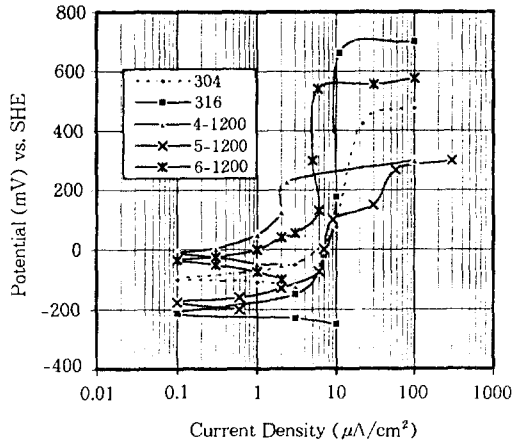

Fig. 8. Comparison of anodic polarization resistance of Fe-Cr-Mn-W-N alloys and Fe-Cr-Ni alloys(deaerated 30℃ 3.5% NaCl, 1mV/sec)

식 전위는 1200℃ 소둔재의 경우가 가장 높음을 알 수 있다. 그림 8은 실험 합금 중에서 1200℃ 소둔재의 양극 분극 곡선과 동일 조건에서 STS 304 및 STS 316 스테인리스강에 대하여 행한 분극 저항성을 함께 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이, STS 316 스테인리스강의 양극 분극 저항성이 가장 우수하게 나타났으며 그 다음은 실험 합금 6, STS 304 스테인리스강, 실험 합금 4 그리고 합금 5의 순서로 저항성이 저하하고 있다.

스테인리스강에서 발생되고 있는 부식 손상을 억제할 수 있는 인자들은 치밀하고 강한 부동태 피막, 높은 강도, 안정한 오스테나이트 조직, 저탄소 함량 등이다. 특히 강한 부동태 피막의 형성은 공식 또는 틈부식에 대한 저항성을 높힐뿐만 아니라 응력 부식 균열의 발생을 억제해 주는 것으로 보고되고 있어 가장 중요하다고 볼 수 있다. 그런데 염소 이온 환경 중에서의 부동태 피막이 얼마만큼 강한가는 부동태 피막의 형성에 결정적으로 기여하는 Cr, Mo, N 등의 함량을 이용하여 대략 정량적으로 표시할 수 있다. 즉, 스테인리스강의 국부 부식에 대한 저항성을 지수화하여 이를 정량화한 공식 저항 지수(PRE, Pitting Resistance Equivalent)값으로 나타내고 있다. 지금까지 제안된 PRE식은 Garner의 식, Heubner 등의 식, Rockel 등의 식, Ujiro 등의 식 등이 있다.[12] 그러나 이와 같은 식들은 주로 Cr, Mo 및 질소로만 수식화되어 본 실험 합금에는 적용하기가 어려운 점이 있다. 그런데 본 실험 합금 중에 첨가된 W의 효과에 대하여는 Mo의 효과의 0.5배로 보고되고 있으며,[13] 또한 Speidel 등은 C와 Ni, Mn등이 미치는 영향도 함께 고려하여 PRE식을 발표하였다.[14] 따라서 Fe-Cr-Mn-W-N계 합금의 PRE식은 이상과 같이 제안된 식들을 다음과 같이 조합할 수 있다.

$$PRE = Cr + 3.3(Mo + 0.5W) + 30N + 0.5Ni - 0.5Mn - 30C \quad (2)$$

위 식에는 본 실험 합금의 주요 원소인 Cr, W, Mn 및 질소의 효과를 정량화하여 부식 저항성을 예측할 수 있을 것으로 판단된다. 따라서 위 식을 이용하여 각 합금의 PRE값을 구해보면, 합금 4의 경우에는 15.0, 합금 5의 경우는 16.5, 합금 6의 경우는 20.1의 값을 보이며, STS 304은 21.0, STS 316은 29.4의 값을 갖는다. 이러한 PRE값은 STS 316>STS 304>합금

6>합금 5>합금 4의 순서로 낮아지고 있다. 이 값과 양극 분극 저항성의 순서를 비교하여 보면, 대략적으로 일치하고 있으나 합금 6의 저항성이 STS 304보다 높게 나타난 점과 합금 4의 저항성이 합금 5의 저항성보다 크게 나타난 점은 예외라고 할 수 있다. 합금 6의 양극 분극 저항성이 STS 304보다 우수하게 나타난 것은 합금의 제조 이력의 차이에 의한 효과와 합금 6의 경우는 오스테나이트-페라이트 2상 스테인리스강으로서 이러한 조직 차이의 효과 등에 기인하는 것으로 생각된다. 또한 PRE값이 합금 4보다 높은 합금 5의 양극 분극 저항성이 합금 4보다 작게 나타난 것은 합금 5에 생성된 마르텐사이트 조직에 의한 내식성 저하 효과에 기인하는 것으로 판단된다. 이와 같이 합금의 내식성에 미치는 영향 인자는 합금 원소 이외에 미세 조직의 차이에 의한 효과가 동시에 작용하고 있음을 알 수 있다.

그림 9는 22℃ 6% $FeCl_3$ 용액 중에서 24시간 동안 침지하여 얻은 공식 시험 결과이다. 각 소둔 온도별로 공식 저항성을 살펴보면, 합금의 PRE값이 증가할수록 공식 저항성이 향상되고 있으나 합금 4와 합금 5의 경우에는 PRE값의 증가 효과만큼 내식성 향상이 이루어지지 않고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 앞의 양극 분극 실험 결과와도 일치하는 경향으로서, 각 합금의 미세 조직과 관련이 있는 것으로 판단된다. 한편 질소가 가장 많이 함유되어 있는 합금 6의 경우는 다른 합금에 비하여 뚜렷한 내식성 향상을 관찰할 수 있다. 그림 10은 65% 비등 질산 중에서의 부식 속도를 소둔 온도별로 나타낸 것이다. 본래 이 시험법은 입계 부식 저항성을 평가하는 실험이지만 실험 후 시편의 표면을 관찰해 본 결과, 입계 부식보다는 균일 부식이 되고 있어 그림의 부식 속도는 65% 비등 질산 용액에 대한 균일 부식 속도로 생각할 수 있다. 소둔 온도가 상승할수록 전체적인 부식 저항성은 향상되고 있음을 알 수 있으며, 합금별로 볼

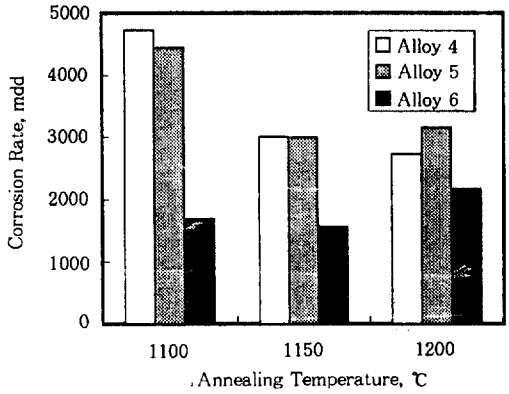

Fig. 9. Effect of nitrogen and annealing temperature on the corrosion rate of the alloys(22℃, 6% $FeCl_3$, 24hrs immersion test).

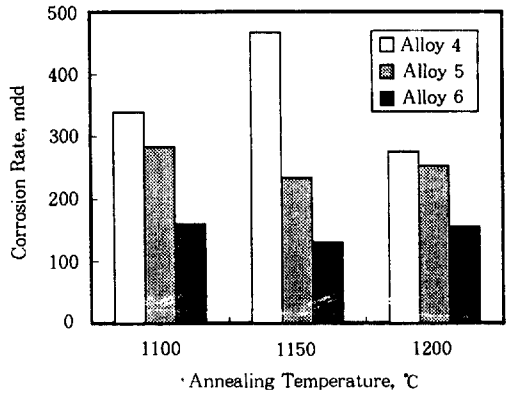

Fig. 10. Effect of nitrogen and annealing temperature on the corrosion rate of the alloys(boiling 65 % HNO_3, 48hrs immersion test).

때는 합금 6의 내식성이 가장 우수하고 그 다음은 합금 5의 내식성 그리고 합금 4의 내식성의 순서로 저하하고 있다. 이 결과도 합금 4의 1150℃ 소둔재의 부식 속도를 제외하고는, 양극 분극 시험 및 공식 시험 결과와 유사한 경향을 보이고 있는 것을 알 수 있다.

그림 11은 실험 합금 중에서 1200℃ 소둔재에 대하여 일정 연신율법으로 행한 수소 취성 시험 결과이다. 수소 취성 시험은 25℃, 10% H_2SO_4+ 25mg As_2O_3/l의 용액 중에서 수소 주입을 하지

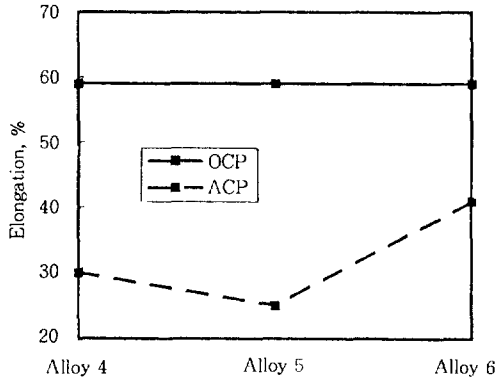

Fig. 11. Effect of nitrogen on the hydrogen embrittlement resistance of the alloys by CERT(25℃, 10 % H_2SO_4 + 25mg As_2O_3/l, initial strain rate : $1.6x10^{-6}$/sec, OCP : Open Circuit Potential, ACP : Applied Cathodic Potential, -1.4V(SHE)).

않은 경우에서의 파단까지의 연신율과 -1400mV (SHE)의 음극 전위를 시편에 가하여 약 200mA/cm^{2}의 음극 전류 밀도를 발생시키면서 행한 파단까지의 연신율을 나타낸 것이다. 전기화학적으로 수소 주입을 하지 않은 경우에는 합금별로 연신율의 차이가 나타나지 않았다. 그러나 전기화학적으로 시편 표면에 수소를 발생시키면서 행한 경우의 연신율은 합금 4는 30%, 합금 5는 25% 그리고 합금 6은 41%로 나타났다. 또한 수소 주입에 따른 취성 정도를 평가하기 위해서는 이러한 연신율 감소 이외에 '연신율 손실'(Loss of Ductility, LD(%))이라는 인자를 아래와 같이 구성하여 도입하였다.[8]

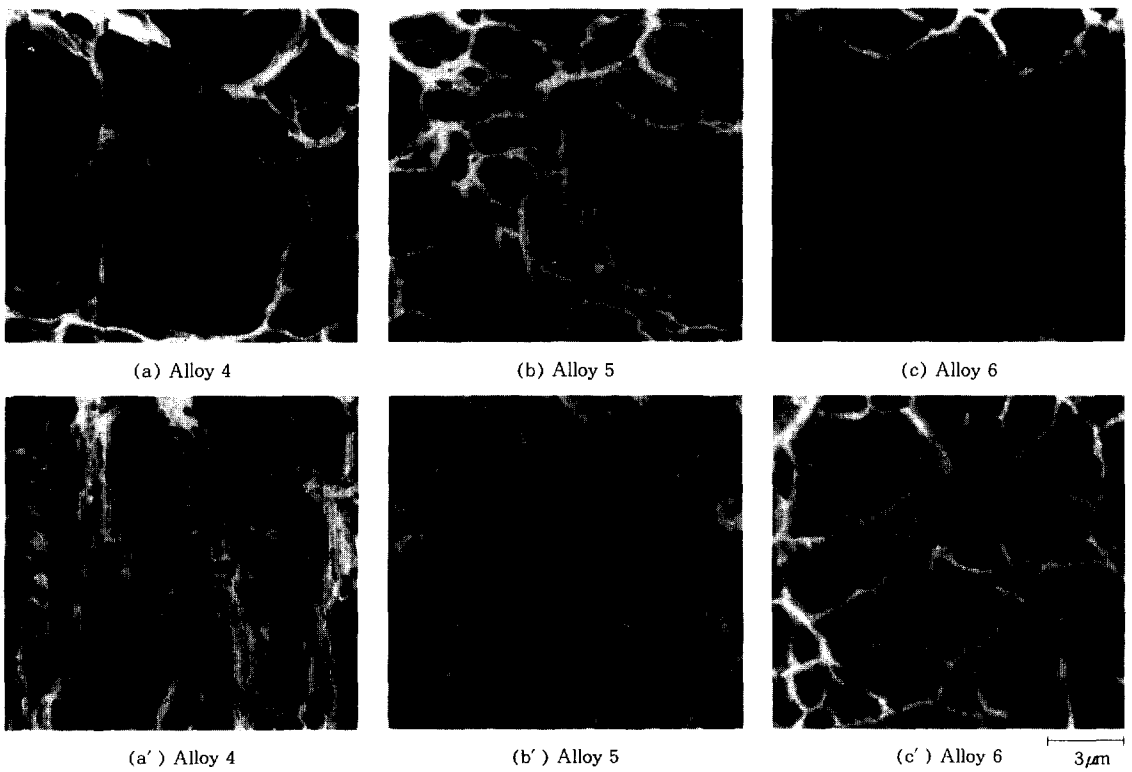

Fig. 12. SEM micrographs of fractured surface of the alloys annealed at 1200℃ by CERT(a, b, c : tested under open circuit potential, a′, b′, c′ : tested under applying potential, -1400mV(SHE)).

LD, %=(1−수소를 주입한 시편의 연신율/수소를 주입치 않은 시편의 연신율)×100 (3)

'연신율 손실', L_D의 물리적 의미는 취성 정도를 표시해 주는 인자로써, 그 값이 크다는 것은 취성 정도가 크다는 것을 의미하며, 재료에 가해지는 변수에 의해 그 값이 증가한다는 것은 재료에 주입된 수소에 의한 영향을 많이 받았음을 의미하는 것이다. 따라서 연신율의 손실 인자를 고려하여 그 저항성을 평가하여 보면 합금 4의 L_D는 49%, 합금 5의 L_D는 58% 그리고 합금 6의 L_D는 31%로 나타났다. 또한 일정 연신율 시험 후의 파단면에 대한 주사 전자 현미경 관찰을 행한 결과는 그림 12와 같다. 그림의 파단면 주사 전자 현미경 사진을 살펴보면 합금 4, 5, 6 모든 합금에 있어서 수소를 주입치 않는 상태에서 실험한 시편의 파단면(그림 12a, b, c)은 딤플 형태의 연성 파괴를 보이고 있는 반면에, 수소를 전기화학적으로 주입하면서 수소 취성 실험을 행한 시편의 파단면(그림 12a′, b′, c′)은 딤플 형태의 연성 파괴 양상이 없어진 것을 알 수 있다. 그러나 합금 6의 파면은 수소 주입을 행하더라도 딤플 형태의 연성 파면을 나타내고 있으며 단지 딤플의 깊이가 감소하고 있어 수소에 의한 영향을 받았다는 것을 알 수 있다. 합금 5가 오스테나이트 조직을 갖고 있음에도 불구하고 저항성이 가장 낮게 나타난 이유는 마르텐사이트 조직에 의한 수소 원자의 흡수가 용이해진 데 기인한 것으로 생각되며, 합금 6의 저항성이 합금 4의 저항성보다 우수한 이유는 합금 6에는 질소가 가장 많이 함유되어 있어 페라이트상이 적고 오스테나이트상이 안정하기 때문에 수소 취성에 대한 저항성이 가장 크게 나타난 것으로 판단된다.

3. 결 론

1) Fe-Cr-Mn-W계 스테인리스강에 질소 함량을 변화시킨 결과, 질소 함량이 증가할수록 페라이트 함량이 감소하고 있으며 오스테나이트와 페라이트 상에서의 합금 원소의 분배 계수를 향상시켰다. 또한 실험 합금에 대하여 열역학적으로 작성한 상태도와 합금의 소둔 조직이 잘 일치하고 있으며 소둔 온도에서의 안정상이 오스테나이트 단상인 경우에는 소둔 후 수냉에 의하여 ϵ마르텐사이트상이 생성되었다.

2) 소둔 온도가 상승할수록 양극 분극 저항성, 공식 저항성 및 65% 질산에서의 부식 저항성은 향상되고 있으며, 질소가 가장 많이 함유된 실험 합금 6의 양극 분극 저항성은 STS 304 스테인리스강보다 우수하였다.

3) 수소 취성에 대한 저항성 등의 부식 저항성은 각 합금의 PRE값으로 대표되는 합금 원소의 영향 이외에 미세 조직의 변화에 따른 영향을 받는 것으로 나타났다.

후 기

본 연구는 과학기술처와 한국원자력연구소에서 시행한 원자력연구개발사업의 결과의 일부로서 이에 감사드립니다.

5. 참 고 문 헌

1. 細井祐三, 日本金屬學會報, **32**, 652(1993).
2. F. M. Mann, *Fusion Technology*, **6**, 273 (1984).
3. G. Piatti et al., *J. of Nuclear Materials*, **191-194**, 662(1992).
4. Y. Hosoi et al., *ibid.*, **191-194**, 686(1992).
5. L. I. Ivanov et al., *ibid.*, **191-194**, 681(1992).
6. 裵東樹 et al., 鐵と鋼, **81**, 12, 66(1995)
7. R. A. Lura, "High Manganese High Nitrogen Austenitic Steels", ASM, 1993.
8. 이윤주, 김영식, 박용수, 본지, **21**, 2, 95 (1992).

9. 이병주, "컴퓨터 계산에 의한 원전 구조용 합금강의 상분석, 평가 및 합금 설계", KRISS-95-106-IR, 한국원자력연구소, 1995.
10. 박용수 등, "원자력용 스테인레스강 부식 특성 개선", KAERI/CM-083/94, 한국원자력연구소, 1995
11. M. B. Cortie et al., *Metallurgical Transaction A*, **22A**, 2173(1991)
12. 김영식, 본지, **24**, 3, 212(1995)
13. H. Okamoto, "Application of stainless steel '92", edited by H. Nordberg and J. Bjoklund, Stockholm, Sweden, Vol.1, p. 360, 1992.
14. M. O. Speidel et al., *Material Performance* Sep., 59(1992)