

시효 열처리에 따른 Fe-Cr-Mn-N계 스테인리스강의 예민화 거동

김재영 · 김영식* · 박용수

연세대학교 금속공학과, *안동대학교 재료공학부

Effect of Aging Treatment on The Sensitization of Fe-Cr-Mn-N Stainless Steels

Jae Young Kim, Young Sik Kim* and Yong Soo Park

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University

*Department of Materials Science and Engineering, Andong National University

In this work, the effects of aging treatment on the precipitation and mechanical properties of Fe-Cr-Mn-N stainless steels were studied. Experimental alloys were designed by the change of Creq/Nieq ratio, and two kinds of alloys having a austenitic phase and a duplex(austenite+ferrite) phase were manufactured. Optical microscope, scanning electron microscope, transmission electron microscope, and XRD were used to identify the precipitates formed by aging treatment. Mechanical properties were measured using techniques of a hardness test, a tensile test, and an impact test. In austenitic Fe-Cr-Mn-N steel, carbide and/or nitride were first precipitated in grain boundary by aging and then the increased aging time made intragranular precipitations which showed lamellar structures and grew from grain boundary into grain. Hardness, yield strength, and tensile strength were slightly increased, and the elongation and impact energy were largely decreased by aging treatment. However, duplex stainless steel showed the ferrite decomposition to sigma phase and austenite II phase as like in case of Fe-Cr-Ni steels. In case of duplex Fe-Cr-Mn-N steels, the effects of aging treatment on the hardness, yield strength, and tensile strength were relatively small, but its effects were strong on the decrease of elongation and impact energy.

Keywords : Fe-Cr-Mn-N steel, austenite, ferrite, duplex, aging, sensitization, precipitation, ferrite decomposition, strength, elongation, toughness.

1. 서 론

핵융합로 제 1내벽 재료의 후보재로서 방사능 소멸시간이 짧은 Fe-Cr-Mn계 스테인리스강은 오스테나이트계 Fe-Cr-Ni 스테인리스강을 대체 할 수 있는 재료로서 주목받고 있다. 저방사화를 고려하여 Ni은 오스테나이트 안정화 원소인

Mn으로, Mo은 페라이트 안정화 원소인 W으로 대체하여 이에 대한 특성 연구를 진행하여 오고 있다. 그런데 Ni을 완전히 Mn으로 대체하여 다량 첨가할 경우, Schaeffler 도표에서 예측되는 오스테나이트 안정화에 크게 기여하지는 못하는 것으로 보고되어 있다.¹⁻³⁾ 그리고 Fe-Cr-Mn계 스테인리스강은 고온 강도가 우수하고 방사능에

노출되었을 때 기계적 성질은 안정적이지만, Mn이 Ni에 비해 내식성 향상에 도움을 주지 못하고 오히려 악화시키는 작용을 한다. 따라서 부식 저항성의 관점에서 이에 대한 대책이 요구된다.

Fe-Mn계에 대한 Cr의 첨가는 내식성을 향상시키고 입자 파괴성을 감소시키지만, 15% 이상의 첨가는 고온에서 δ페라이트 및 σ상 형성을 촉진시킨다. 이러한 합금 원소들의 효과를 고려하여 수정된 Schaeffler 도표를 이용하여, Fe-Cr-Mn계의 Cr당량/Ni당량비를 변화시켜 계의 상안정성에 대한 연구가 진행되고 있다.⁴⁻⁶⁾ 혼용합으로 제 1내벽 재료의 운전온도는 200~400°C이기 때문에 고온에서의 상안정성이 요구된다. Fe-Cr-Ni계 오스테나이트 스테인리스강과는 달리 Fe-Cr-Mn계 합금에서의 예민화 거동에 대한 자료는 많지 않다. Fe-Cr-Mn계 스테인리스강과 Fe-Cr-Ni계 스테인리스강에서 탄화물 및 질화물의 석출은 유사한 온도 영역(550~800°C)에서 발생된다. Fe-Cr-Ni계 스테인리스강에서 질소는 탄화물을 석출을 지연시키고 Cr₂₃C₆ 탄화물에서의 탄소의 위치를 바꾸어 주는 것으로 알려져 있다.^{7,8)} 일반적으로 Fe-Cr-Mn강과 Fe-Mn강은 오스테나이트계 Fe-Cr-Ni강보다 더 많은 탄소와 질소를 함유할 수 있으며, 다양하고 더 복잡한 석출거동을 보여준다. 한편 일반적으로 Fe-Cr-Ni계 스테인리스강 중에서(오스테나이트+페라이트) 2상 조직을 보이는 합금의 경우에 시효 열처리를 행하면 페라이트가 시그마상과 오스테나이트 II상으로 분해되는 거동을 보이고 있다.^{9,10)} 이와 같이 생성된 시그마상은 경도가 높기 때문에 기계적 성질에 영향을 미칠 수 있으며, 크롬 성분이 농축되기 때문에 내식성의 변화에 영향을 미칠 수 있다. 또한 오스테나이트 II상은 부식 저항성이 기지 조직인 오스테나이트상보다 낮은 것으로 알려져 있다.¹¹⁾ 그러나 Fe-Cr-Mn계 스테인리스강의 경우, 2상 조직을 갖는 합금에 대한 연구가 거의 이루어지지 않고 있다.

있어 그 뿐만 아니라 거동에 대한 연구가 필요하다.

따라서 저방사화 재료의 기초 연구로서 본 연구에서는 오스테나이트 조직 안정성 향상을 위하여 질소를 0.35wt% 첨가한 Fe-Cr-Mn-N계 합금에 대하여 Cr과 Mn함량을 변화시켜 오스테나이트 단상의 합금과(오스테나이트+페라이트) 2상의 합금을 제조하였다. 기지 조직이 다른 Fe-Cr-Mn-N계 합금의 예민화 거동에 미치는 시효 열처리의 효과를 규명하기 위하여 650°C에서 1, 10, 100시간 동안 열처리된 시편에 대하여 미세 조직 분석 및 기계적 특성 평가 시험을 행하였다.

2. 실험방법

2.1 실험 합금의 제조

실험 합금은 각 합금계에 따른 크롬 당량과 니켈 당량을 고려하여 화학 조성을 결정한 뒤 진공 고주파 유도로에서 용해하였다. 제조된 잉고트를 Ar 가스 분위기에서 2시간 동안 1270°C로 soaking한 후, 최종 두께 5mm까지 열간 압연을 행하였다. Table 1은 실험 합금의 화학 조성을 보여주고 있다. 적정 크기로 열간 압연 판재를 절단하여 1100 °C로 30분간 소둔한 시편(합금 C1은 오스테나이트 단상의 합금이며, C2는 2상계 합금으로서 페라이트 함량이 42%이다)에 대하여 650°C에서 1시간, 10시간, 100시간 동안 시효 열처리를 행하여 다음 실험에 필요한 시편을 제조하였다.

Table 1. Chemical compositions of the experimental alloys

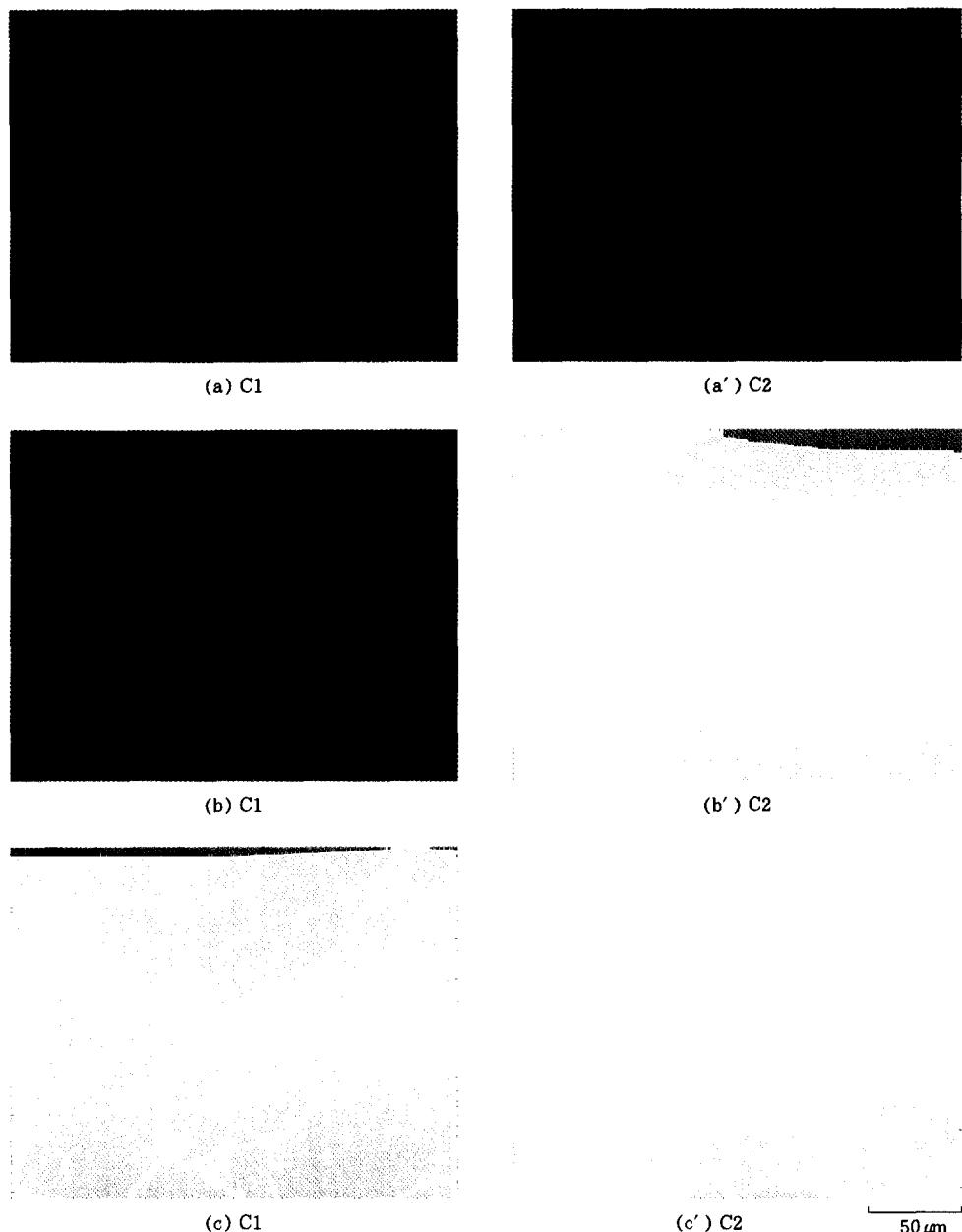


Fig. 1. Optical micrographs of austenitic(C1) and duplex(C2) Fe-Cr-Mn-N stainless steels aged at 650°C (a & a' : 1hr, b & b' : 10hrs, c & c' : 100hrs) (Condition : electropolished in 10g oxalic acid+100mL H₂O).

2.2 미세 조직 분석 시험

광학현미경을 이용한 조직 관찰은 상온의(10g

oxalic acid+100mL H₂O) 용액에서 전해 에칭 한 뒤 관찰하고 촬영하였다. 또한 투파전자현미경을 이용한 미세 조직 관찰용 시편은 두께를

50 μm 이하로 연마한 뒤, 20°C의 혼합 용액(5mL HClO₄+95mL 아세트산)에서 40V로 jet polishing하여 제작하였다. 준비한 시편에 대해서 종류 수로 세척한 후, 가속 전압 200kV의 투과전자 현미경(TEM)으로 image와 SAD(Selected Area Diffraction), CBED(Convergent Beam Electron Diffraction) pattern을 촬영하였다. 한편 X선 회절 분석용 시편은 SiC 연마지 #2000까지 연마하고 세척하였다. 가속전압 25kV, 주사속도 0.1°/min로 40~50°범위에 대하여 회절 분석을 행하였다.

2.3 기계적 시험

인장 시험 시편은 열간 압연 판재를 ASTM A370 규격의 sub-size로 가공하였다. 인장 시험은 상온에서 5mm/min의 속도로 행하였다. 한편 로크웰 경도계(B-scale)를 이용하여 표면 경도를 측정하였으며, 30°C에서 샤르피 충격 시험을 행하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 시효 열처리에 따른 예민화 거동

650°C에서 시효 열처리를 행한 시편에 대한 광학 현미경 조직은 Fig. 1과 같다. 그림에서 보는 바와 같이, 오스테나이트 단상의 합금인 C1은 1시간 시효재의 경우 입계 석출물이 생성되므로써 불연속적인 입계 석출물의 형상을 보이다가 10시간 시효재에서는 입계가 완전히 연결된 모양으로 예민화가 진전되고 100시간 시효재의 경우는 입계로부터 입내로 성장해 가는 2차 석출물이 출현하고 있음을 보여주고 있다. 그러나 (오스테나이트+페라이트) 2상계 합금인 C2는 1시간 시효재의 경우에 페라이트/오스테나이트 상경계에 석출물이 출현하였으며, 10시간과 100시간 시효재의 경우는 페라이트상이 분해가 되고 오스테나이트 입계에 석출물이 생성됨을 보여주고 있다. 이와 같이 Fe-Cr-Mn-N계 스테인

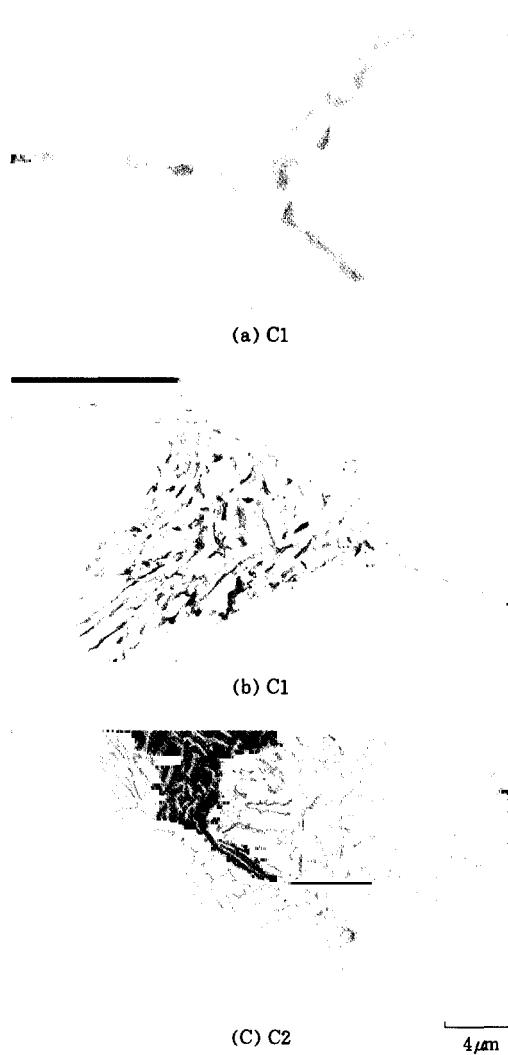


Fig. 2. Scanning electron micrographs of austenitic (C1) and duplex (C2) Fe-Cr-Mn-N stainless steels aged at 650°C for 100 hrs (a) grain boundary precipitate of C1, (b) secondary precipitate of C1, (c) ferrite decomposition of C2 (Condition : electropolished in 10g oxalic acid+100mL H₂O).

리스강의 석출 거동이 기지 조직의 차이에 따라서 서로 다른 거동을 하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 2는 광학 현미경으로 관찰된 기지 조직에 따른 석출 거동의 변화를 확인하기 위하여 주사 전자 현미경을 이용하여 합금 C1과 합금 C2의 650°C-100시간 시효재의 석출물을 관찰한

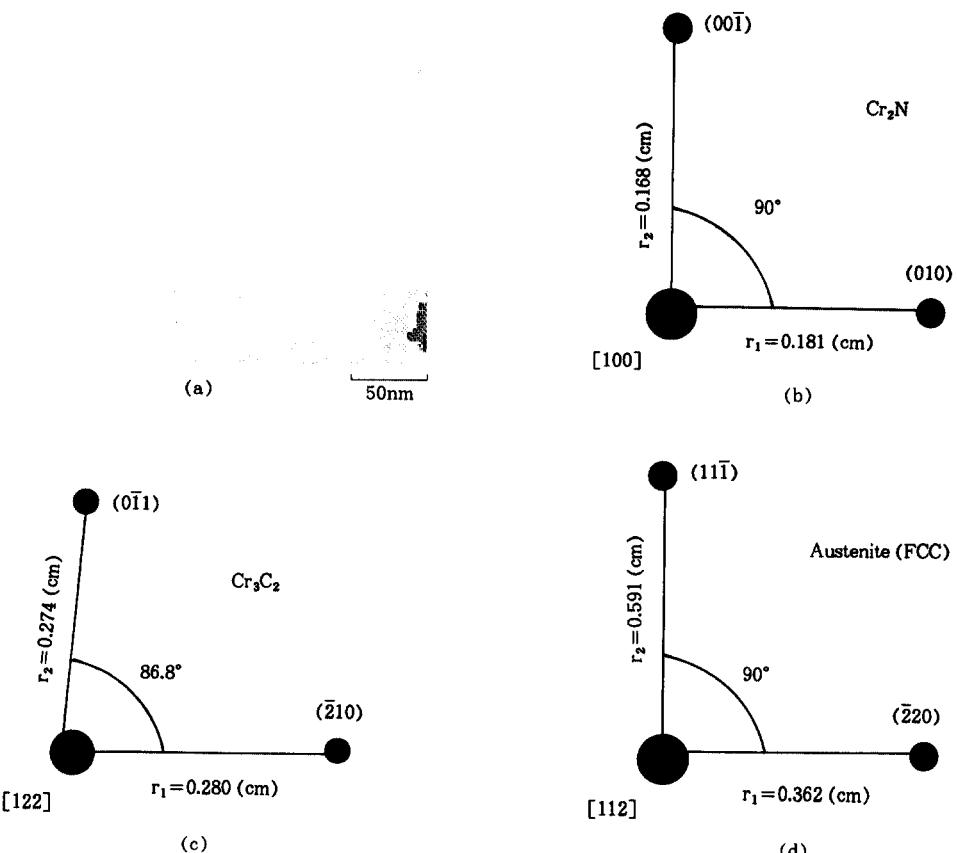


Fig. 3. TEM analysis of austenitic(C1) Fe-Cr-Mn-N stainless steels aged at 650°C for 100hrs : (a) TEM image of grain boundary precipitate, (b) pattern analysis of Cr_2N , (c) Cr_3C_2 , (d) austenite.

것이다. (a)는 합금 C1의 입계에 석출된 1차 석출물을 보여주고 있으며, (b)는 합금 C1의 입계로부터 입내로 성장하고 있는 2차 석출물을 보여주고 있다. 한편 (c)는 2상계 합금인 C2의 조직으로서 석출물이 보이지 않는 매끈한 부분이 오스테나이트상이며, 페라이트상은 작은 미세조직으로 분해가 일어났음을 확인할 수 있다.

이러한 석출상을 식별하기 위하여 투과 전자현미경을 이용하여 분석을 행하였다. Fig. 3은 오스테나이트 단상 합금인 C1의 입계 석출물(시효 온도 650°C, 100시간 시효재)에 대한 TEM 분석 결과이다. (a)는 결정립계에 생성된 석출물에 대한 사진이며, 입계에 생성된 석출물

을 분석한 결과, (b)와 (c)에 나타낸 바와 같이 Cr_2N 과 Cr_3C_2 의 석출물들이 혼재되어 있음을 확인하였다. 또한 기지 조직에 대한 분석 결과, 오스테나이트임을 확인하였다(Fig. 3(d)). 그런데 앞의 Fig. 2(b)에서 확인된 2차 석출물을 투과 전자 현미경으로 관찰한 결과, Fig. 4(a)와 같이 불연속한 막대 형상을 가진 층상의 구조로 이루어져 있음을 관찰하였다. 그럼에 나타낸 바와 같이, 밝은 바탕인 기지 조직은 패턴 분석을 행한 결과 오스테나이트 조직으로 확인되었다(Fig. 4(b)). 그러나 층상 조직인 막대 형상의 석출물에 대한 패턴 분석은 명확히 분석되지 않았으며, 따라서 이들 석출물들에 대한 TEM-

Table 2. Chemical compositions of some precipitations determined by TEM-EDS

Alloys	Matrix	Location	Chemical compositions(wt.%)			Typical ppt	Referred figures
			Cr	Mn	Fe		
C1	austenite	grain boundary	98.9	1.1	0.0	Cr_2N	Fig. 3
C1	austenite	grain/g.b. (lamellar)	89.6	6.4	4.0	carbide nitride	Fig. 4
C2	ferrite	dark	31.5	8.9	59.6	sigma	Fig. 5
		bright	19.1	11.8	69.1	austenite II	Fig. 5

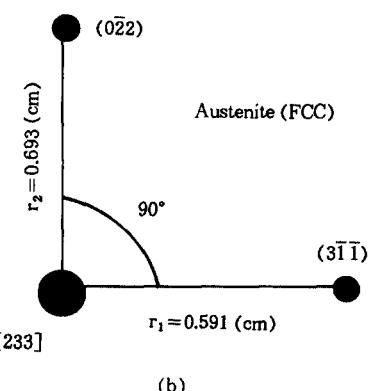
EDS 분석을 행하였다. Table 2는 각 합금과 각 석출물에 대한 TEM-EDS 분석 결과를 보여주고 있다. 합금 C1의 석출물에 대한 성분 분석 결과, 대부분 크롬이 매우 농축된 것으로 나타났다. 따라서 결정립계에 석출된 1차 석출물의 조성은 중량 퍼센트로 98.9%가 Cr으로서 Table 2와 Fig. 3에 나타낸 바와 같이, 크롬탄화물 또는 크롬질화물임을 알 수 있다. 그런데 입계에서 입내로 성장하는 2차 석출물은 오스테나이트 기지 조직에 막대 형상의 라멜라 형상을 하고 있으며, 막대 모양의 석출물에 대하여 EDS 분석을 행한 결과 Cr이 89.6%로서 이들도 비록 구조 분석은 완벽하게 이루어지지 않았지만 탄화물 또는 질화물로 예상된다. 또한 이를 석출물에 대한 식별을 더욱 명확히 하기 위하여 Fig. 5(a)에 나타낸 바와 같이 X-선 회절 분석을 행하였다. 이는 주사 속도를 $0.1^\circ/\text{min}$ 의 느린 속도로 40~50도 구간을 회절시켜 얻은 결과로서, 비록 오스테나이트 피크에 겹쳐서 명확히 구분이 되지는 않지만 탄화물 등의 생성을 예측할 수 있다.

Fig. 6은 Fig. 1과 Fig. 2(c)에서 관찰된 2상 스테인리스강의 분해된 페라이트 부분을 TEM으로 분석한 결과이다. Fig. 6(a)에서 알 수 있는 바와 같이, 시효 열처리에 의해서 페라이트가 층상의 석출물로 분해가 일어나고 있음을 보여주고 있다. 밝은 부분은 오스테나이트 조직으로 분석되었으나, 검은 석출상은 명확히 구조 분석이 되지를 않았다. 따라서 이 부분에 대해서도



(a)

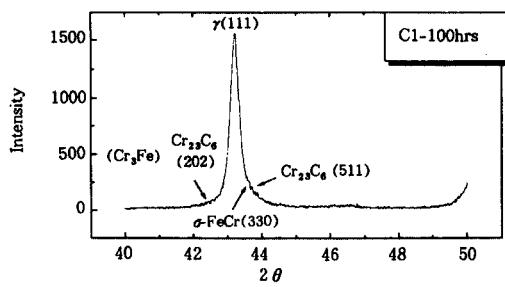
50nm



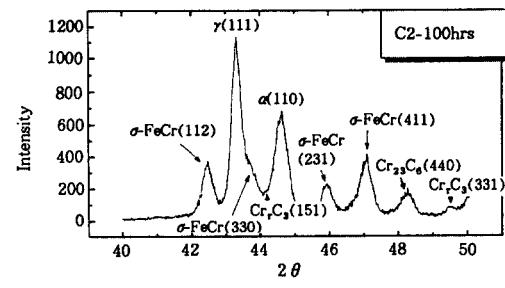
(b)

Fig. 4. TEM analysis of austenitic(C1) Fe-Cr-Mn-N stainless steels aged at 650°C for 100hrs : (a) TEM image of secondary precipitate, (b) pattern analysis of matrix.

TEM-EDS 분석을 행하여 Table 2에 나타내었다. 밝은 부분은 크롬이 19.1%, 망간이 11.8%로서 구조 분석에서 나타난 오스테나이트 조직임을 알 수 있다. 그러나 검은 석출상은 크롬이 31.5%, 망간이 8.9%로 분석되었다. 이 결과는 소둔 상태에서의 페라이트와 오스테나이트 조직에서의 조성이 크롬은 각각 26.7%와 22.5%이고 망간은 각각 14.5%와 15.2%인 것과 비교하면, 다소 다른 값을 보이고 있다. 한편 Fig. 5(b)의 XRD 분석 결과를 살펴보면, 시그마상이 다량 검출되



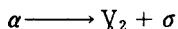
(a)



(b)

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of austenitic (C1) and duplex(C2) Fe-Cr-Mn-N stainless steels aged at 650°C for 100hrs.

고 있다. 따라서 충상의 석출물의 생성은 Fe-Cr-Ni계 2상 스테인리스강의 시효 특성에서 잘 나타나고 있는⁹⁻¹¹⁾ 다음 식과 같은 페라이트상의 분해가 Fe-Cr-Mn계 2상 스테인리스강에서도 나타난 결과로 판단된다.



또한 Table 3에서 보는 바와 같이, 합금 C2에 대하여 소둔재와 시효 시간에 따른 시효재의 자성을 VSM(Vibration Sample Magnetometer)을 이용하여 측정하였다. 소둔 상태에서 42.1%의 자성을 보이던 2상 스테인리스강이 시효 시간이 길어짐에 따라서 급격히 감소하여 100시간 시효 재의 경우 2.5%로 거의 페라이트상이 자성이 없는 다른 조직으로 분해가 일어났음을 증명하고 있다. 그러므로 Fig. 6에 나타난 충상의 조직



(a)



(b)

Fig. 6. TEM analysis of duplex(C2) Fe-Cr-Mn-N stainless steels aged at 650°C for 100hrs : (a) TEM image, (b) CBED pattern of precipitate.

Table 3. VSM Analysis of the alloy C2 with aging time at 650°C

Condition	1100°C	650°C-1hr	650°C-10hrs	650°C-100hrs
Fraction(%)	42.1	35.4	8.1	2.5

중에서 밝은 부분은 V₂로 판단되며, 검은 부분은 시그마상으로 판단된다.

이와 같이 Fe-Cr-Mn-N계 스테인리스강의 시효 열처리에 따른 조직의 안정성을 보면, 앞의 결과에서도 명확히 구분이 되었듯이, 오스테나

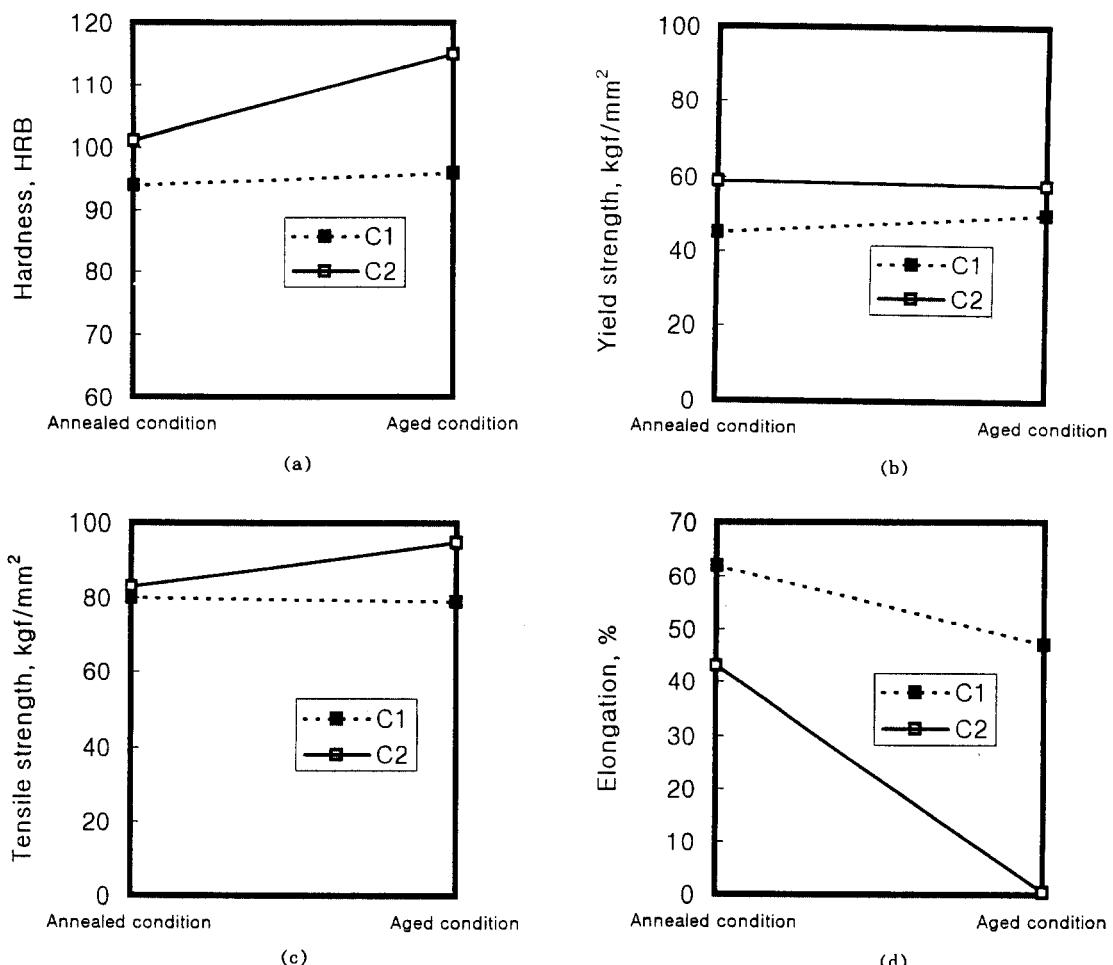


Fig. 7. Effect of aging treatment(65°C, 100hrs) on (a) hardness, (b) yield strength, (c) tensile strength, and (d) elongation of austenitic(C1) and duplex(C2) Fe-Cr-Mn-N stainless steels.

이트 단상의 조직이 (오스테나이트+페라이트) 2상의 조직보다 훨씬 안정된 조직을 유지하고 있음을 알 수 있다.

3.2 기계적 성질 변화에 미치는 시효 열처리의 영향

Fig. 7은 시효 열처리에 따른 기계적 성질의 변화를 기지 조직에 따라서 보여주고 있다. Fig. 7(a)는 표면 경도의 변화로서, 경도는 로크웰 B 스케일로 측정하였다. 오스테나이트계 합금 C1의 경도값은 거의 변화가 없지만 2상계 합금인

C2의 경도값은 크게 상승하고 있다. 앞의 조직 변화에서 오스테나이트 단상의 합금 C1도 시효 시간의 증가에 따라서 입계에 석출물이 생성되기는 하였지만 이것이 경도 변화에는 큰 영향을 미치지 못한 것으로 보인다. 그러나 2상계 합금인 C2는 소둔재보다 경도값이 크게 증가하고 있는데 이는 페라이트 조직이 시효 열처리에 의해서 경도가 높은 시그마상으로 변태가 되었기 때문에 나타난 결과로 판단된다.

Fig. 7(b), (c), (d)는 각각 항복 강도, 인장 강도 및 연신율의 변화를 보여주고 있다. 시효

열처리에 따라서 기지 조직과 관계없이 항복 강도와 인장 강도는 큰 변화가 없거나 다소 증가하는 경향을 보이고 있다. 그러나 연신율은 모두 크게 감소하고 있는데, 특히 2상계 합금인 C2의 연신율은 소둔재의 43%에서 650°C-100시간 시효재의 0.4%로 급격히 감소하고 있다. 이러한 거동의 차이는 시효 열처리에 따른 미세 조직의 변화와 밀접한 관련이 있는 것으로서, 오스테나이트 단상계 합금의 미세 조직은 탄질화물의 석출 등으로 연신율이 약간 감소하였지만, 2상계 합금은 페라이트상이 경도가 높은 시그마상으로의 변태 때문에 급격히 연신율이 저하되는 것으로 판단된다.⁹⁾ 한편 인장 시험 후의 파단면에 대한 주사전자현미경 관찰 결과, 소둔재의 경우는 기지 조직에 관계없이 연성 파면을 보였으나 시효재의 경우는 연성 파면이 감소하였고 특히 2상계 합금의 파면은 벽개 파면을 보이고 있어 연신율의 감소와 일치하고 있음을 확인하였다.

Fig. 8은 시험 온도 30°C에서의 합금 C1과 C2에 대한 샤르피 충격 시험 결과이다. 오스테나이트 단상 합금 C1의 소둔재와 시효 10시간 까지 충격 에너지의 감소는 미소하지만, 시효 100시간에서는 충격 에너지가 크게 감소하였다. 앞의 미세 조직 변화의 효과가 인장 특성의 변화보다는 충격 특성의 변화에 더 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다. 한편 2상계 합금인 C2의 충격 에너지는 소둔재의 경우도 오스테나이트 단상 합금 C1보다 크게 낮으며, 시효가 진행됨에 따라서 급격히 충격 에너지가 감소하는 것으로 나타나고 있어 시효 열처리에 따른 미세 조직 변화, 즉 시그마상의 효과가 매우 크게 작용하고 있다.^{9,12)} 즉, Hochmann 등의 연구 결과에 따르면,¹²⁾ 2상 스테인리스강을 600-900°C의 온도 범위에서 시효 열처리를 하는 경우 취성이 나타나는데 충격 인성의 저하는 주로 시그마상에 의해서 야기된다는 것이다. 따라서 단상과 2상의 합금을 동일 조건으로 시효 열처리를 하는

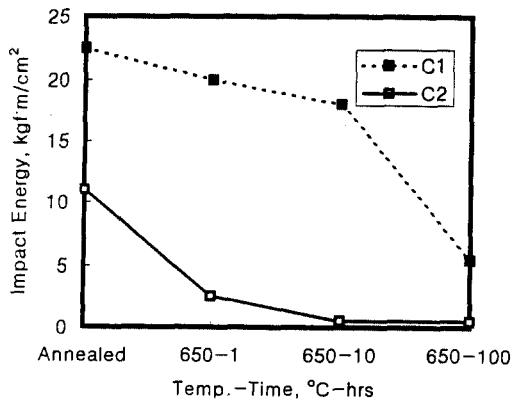


Fig. 8. Effect of aging treatment on the impact energy of austenitic(C1) and duplex(C2) Fe-Cr-Mn-N stainless steels.

경우에 2상 스테인리스강에서 생성되는 페라이트의 분해에 따른 시그마상의 생성이 충격 인성에 가장 영향을 준다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

1) 오스테나이트 단상의 Fe-Cr-Mn-N계 스테인리스강은 시효 열처리에 따라서 결정립계에 탄질화물이 생성되고 시효 시간의 증가에 따라서 충상 조직을 갖는 석출물이 결정입계로부터 입내로 성장하는 거동을 보였다. 그러나 (오스테나이트+페라이트) 2상계 합금은 페라이트 조직이 시그마상과 오스테나이트 II상으로 분해되는 상반된 거동을 보였다.

2) 오스테나이트 단상계 합금의 경도, 항복 강도 및 인장 강도는 시효가 진행됨에 따라서 약간 상승하였으며 연신율과 충격에너지는 크게 감소하였다. 한편 시효 열처리에 따른 2상계 합금의 경도, 항복 강도 및 인장 강도 변화는 크지 않았으나, 연신율 및 충격 에너지의 감소는 매우 컸다. 탄질화물의 석출과 특히 2상계 합금의 경우는 페라이트 조직의 시그마상으로의 변태가 기계적 특성 변화에 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다.

후 기

본 논문은 기초전력공학공동연구소 원자력안전연구센터의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. R. L. Klueh, P. J. Maziasa, and E. H. Lee, *Materials Science and Engineering A* **102**, 115 (1988).
2. D. L. Olsen, *Welding J.* **65**, 281 (1985).
3. A. L. Schaeffler, *Welding J.* **26**, 1 (1947).
4. E. R. Szumachowski and D. J. Kotecki, *Welding J.* **63**, 156 (1984).
5. F. C. Hull, *Welding J.* **52**, 193 (1973).
6. R. H. Espy, *Welding J.* **61**, 149 (1982).
7. H. Thier, A. Baumel, and E. Schmidtmann, *Arch. f.d. Eisenhtws* **40**, 333 (1969).
8. C. Da Casa, V. B. Nileshwar, and D. A. Melford, *J. of the Iron and Steel Institute* **207**, 1325 (1969).
9. J. O. Nilsson, *Materials Science and Technology* **8**, 685 (1992).
10. X. G. Wang, D. Dumortier and Y. Riquier, "Structural evolution of Zeron 100 duplex stainless steel between 550 and 1100°C", *Duplex Stainless Steels*, p. 127, 1991.
11. J. O. Nilsson and A. Wilson, *Materials Science and Technology* **9**, 545 (1993).
12. J. Hochmann, A. Desestret, P. Jolly, and R. Mayoud, *Mét. Corr. Industrie* **591-592**, 390 (1974).