

시효 열처리에 따른 Fe-Cr-Mn계 스테인리스강의 미세 조직, 기계적 성질 및 부식 특성

전 유 택* · 김 영 식** · 박 용 수*** · 류 우 석**** · 홍 준 화****

*연세강관 기술연구소, **안동대학교 재료공학부, ***한국원자력연구소

Influences of aging heat treatment on the microstructure, mechanical properties, and corrosion resistance of Fe-Cr-Mn type stainless steels

*Yu Taek Jeon, **Young Sik Kim, ***Yong Soo Park, ****Woo Seok Ryu, ****Jun Hwa Hong

**Technical Laboratories, Hyundai Pipe Co. LTD., 540-856*

***Department of Materials Engineering, Andong National University, 760-749*

****Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University, 120-749*

*****Korea Atomic Energy Research Institute, 305-353*

This work dealt with the effect of aging treatment on the microstructure, mechanical properties, and corrosion resistance of Fe-Cr-Mn type stainless steels. Computer assisted phase analysis and metallurgical evaluation were conducted to characterize the effects of aging. It was shown from the result of computer assisted phase analysis that stable phases were austenite and carbide($M_{23}C_6$). As Mn content increased and aging temperature was lowered, sigma phase was more stable. Increasing aging temperature, the content of austenite phase was increased and the content of martensite was decreased, but the formation of sigma phase wasn't detected in this work. Increasing aging time and temperature, tensile strength and elongation were decreased. Impact energy and hardness were decreased when Mn content of the alloys increased. Increasing Mn content of the alloys, primary passive current density was lowered and secondary passive current density was decreased.

Keywords : Fe-Cr-Mn stainless steel, austenite, martensite, computer assisted phase analysis, aging, microstructure, mechanical properties, secondary passivation

1. 서 론

Fe-Cr-Mn계 스테인리스강은 본래 저방사화능과 우수한 고온 기계적 성질을 인정받아 구미 각국 및 일본 등지에서 차세대 에너지원으로서 주목받고 있는 핵융합에너지 고속 증식로의 제 1 벽 및 구조 재료로서의 적용이 검토되고 있는 재료이다. Fe-Cr-

Mn계 스테인리스강에서 Mn은 오스테나이트를 형성시키는 원소로서 Ni과 비슷한 역할을 한다. 하지만 Mn은 Ni에 비해 저가이고, N의 고용한계를 증가시키며, N와 함께 첨가할 경우 Ni 보다 우수한 기계적 특성을 나타내는 특징을 가지고 있다.

고망간 오스테나이트계 스테인리스강은 1882년 1.2%C-12%Mn 강이 개발된 후, 제2차 세계대전

전에는 독일에서, 한국전쟁중에는 미국에서 Ni의 부족현상으로 Ni를 대체하여 Mn을 적용시킴으로써 본격적으로 개발되었다. 그 당시 AISI 200 시리즈가 개발되어 초기에는 모든 Ni이 Mn으로 대체되었고, 질소가 함께 첨가되어 고강도, 내마모, 내부식, 내산화성을 갖는 우수한 재료로 개발되어졌다. 독일에서는 1901년에 Krupp에 의해 생산된 전기 발전기의 원형 비자성 재료로 사용되었던 Fe-8Mn-8Ni-4Cr강이 2차 세계대전 후에 Fe-18Mn-4Cr-0.5C강으로 대체되었다. 비자성 재료 이외에도 초전도 자성 재료로도 많은 연구가 진행되었다.

Fe-C-Mn 삼원계 상태도 상에서 A_{cm} 온도 이상에서는 오스테나이트 상이 안정한 상임을 알 수 있으나, 이 오스테나이트 상의 안정성은 Mn과 C의 함량에 영향을 받는다[1, 2, 3]. C의 함량이 높은 경우 마르텐사이트로의 변태가 억제되어 오스테나이트 단상이 주로 얻어진다. 또한 고망간 스테인리스강의 가장 기본적인 Fe-Cr-Mn계 스테인리스강의 상태도에 대해서는 Fe-Mn, Fe-Cr간의 연속적인 고용 한계가 있어 시그마상의 석출이 있는 것으로 밝혀졌으며, Cr이 15% 이상 첨가되면 δ 페라이트가 형성되기 때문에 내식성을 향상시키기 위해서 그 이상의 Cr 첨가를 대신하여 N와 Ni의 첨가가 요구된다[4].

Revlín[5], Uhrenius[6, 7], Namekara[8] 등은 소둔 온도 이하 저온에서의 Fe-Cr-Mn계 상태도를 구하여 α' 마르텐사이트와 ϵ 마르텐사이트, δ 페라이트와 시그마 상 등을 나타내고 있다. 그러나 더욱 복잡한 합금계에서는 특별한 상태도가 요구되고, 이에 대한 실험적 연구가 필요하며, 이들 각 상의 석출에 따른 기계적 성질 및 부식 저항성의 변화는 이러한 강종을 상업화하는데 있어서 매우 중요한 사항이다. 또한 스테인리스강을 500 ~ 700°C의 온도에서 가열할 경우, 일반적으로 예민화 현상이 일어나 결정립계 주위에 크롬 고갈 지역이 형성됨으로써 부식 저항성을 저하시키고 재료의 취성을 유발시켜 기계적 성질을 감소시킨다[9]. 그리고 이러한 현상은 방사선 조사에 의한 편석에 의해서도 야기될 수도 있다[10, 11].

따라서 본 연구에서는 Mn 함량을 변화시킨 Fe-Cr-Mn계 스테인리스강을 1,200°C로 소둔한 뒤 각

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

Alloys	Cr	Mn	Ti	W	V	N	C	P	S	Fe
M1	11.9	15.8	0.0012	-	0.029	0.003	0.18	0.012	0.015	bal.
M2	11.7	21.2	0.0013	-	0.030	0.005	0.19	0.012	0.018	bal.
M3	12.0	27.1	0.0015	-	0.032	0.009	0.16	0.013	0.018	bal.
MW	11.9	17.2	0.0004	3.21	0.026	0.002	0.16	0.010	0.007	bal.

각 550, 650, 750, 850°C에서 1시간, 10시간, 100시간 동안 시효 처리를 하여 실험 시편을 제작하였다. 이들 시편에 대하여 미세 조직, 기계적 성질 및 부식 특성에 미치는 합금 원소의 영향 및 시효 열처리의 영향을 분석하고자 하였다.

2. 연구 방법

2.1 실험 합금의 제조

실험 합금은 상업용 프로그램을 이용한 전산 설계 기법에 의하여[12, 13, 14] 합금 조성을 결정한다음, 이미 보고된 바와 같은 방법으로 제작하였으며[15] Ar 가스 분위기에서 2시간 동안 1290°C에서 soaking한 다음, 최종 두께 5.5mm로 열간 압연을 행하였다. 표 1은 실험 합금에 대한 화학 성분이다. 열간 압연 관재에 대하여 1200°C로 각각 30분간 소둔한 뒤 수냉하였다. 시효 열처리에 따른 영향을 평가하기 위하여 소둔 시편에 대하여 각각 550, 650, 750, 850°C에서 1시간, 10시간, 100시간 동안 시효한 뒤 평가하였으며, 전산 설계 기법으로 각 온도에서의 상안정성을 구하였다.

2.2 조직 관찰 및 기계적 시험

조직 관찰은 광학 현미경을 이용하여 행하였으며, HCl 50ml + HNO₃ 20ml + Ethanol 30ml 용액을 이용하여 상온에서 에칭하였다. 조직의 결정 구조 확인을 위하여 X-선 회절 분석을 행하였다. 기계적 시험은 상온 인장 시험을 10mm/min의 속도로 행하였다. 또한 로크웰 경도계 (B-scale, 하중 100g)를 이용하여 경도 시험을 실시하였고, 0°C에서 샤르피 충격 시험을 행하였다.

2.3 양극 분극 시험

시험 시편을 #600까지 연마한 후 용액 중에 노출되는 면적을 1cm^2 로 하였다. 시험에 사용된 용액은 탈기한 30°C 의 5% H_2SO_4 용액을 사용하였다. 이 용액을 반응조에 넣고 시편을 Potentiostat (EG & G Model 263A)에 연결한 뒤, $1\text{mV}/\text{sec}$ 의 주사 속도로 시험하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 Fe-Cr-Mn계 합금의 미세 조직에 미치는 시효 열처리의 영향

Fig. 1은 Fe-Cr-Mn-0.2C계 합금에 대하여 550°C 에서 작성된 상태도이다. 합금 MC1, MC2, MC3의 조성을 그림에 각각 ①, ②, ③으로 표시하였다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 550°C 에서 안정한 상은 오스테나이트 및 시그마상, M_{23}C_6 임을 알 수

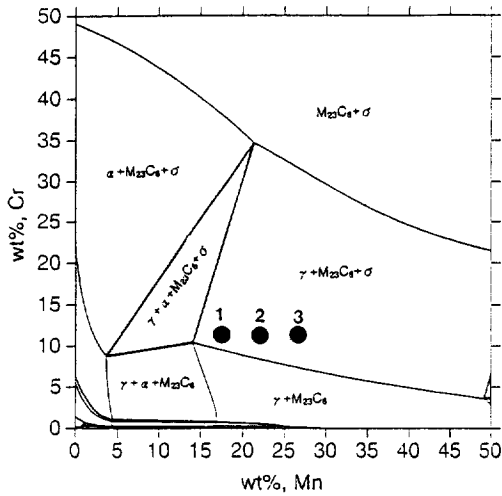


Fig. 1. Calculated phase diagram of Fe-xCr-xMn-0.2C Alloys at 550°C

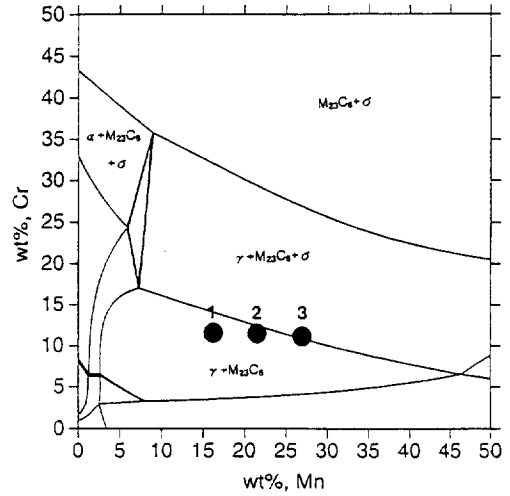


Fig. 3. Calculated phase diagram of Fe-xCr-xMn-0.2C Alloys at 750°C

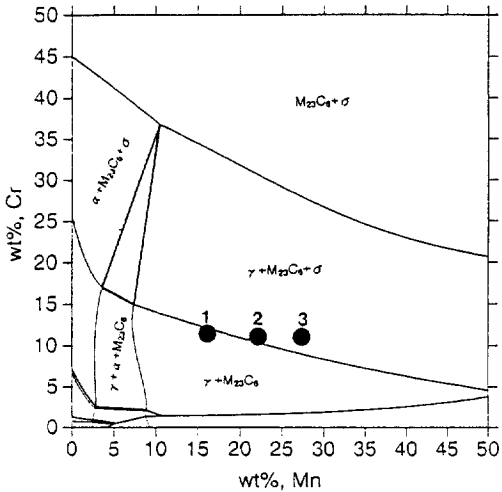


Fig. 2. Calculated phase diagram of Fe-xCr-xMn-0.2C Alloys at 650°C

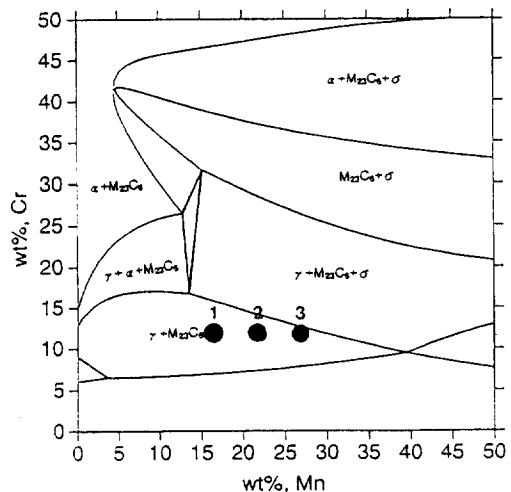


Fig. 4. Calculated phase diagram of Fe-xCr-xMn-0.2C Alloys at 850°C

있다. Fig. 2는 동일 합금계에 대하여 650°C에서 작성된 상태도이다. 650°C에서 안정한 상이 합금 MC1은 오스테나이트와 $M_{23}C_6$ 이며, MC2는 시그마상의 계면에 위치하고 있으며, 합금 MC3의 안정상은 오스테나이트 및 시그마상, $M_{23}C_6$ 임을 알 수 있다. Fig. 3은 동일 합금계에 대하여 750°C에서 작성된 상태도이다. 750°C에서 안정한 상은 합금 MC1과 MC2의 경우는 오스테나이트상과 $M_{23}C_6$ 이며, MC3는 시그마상 생성의 계면에 위치하고 있다. Fig. 4는 동일 합금계에 대하여 850°C에서 작성된 상태도이다. 합금 MC1, 2, 3 모두 오스테나이트상과 $M_{23}C_6$ 가 안정한 상임을 알 수 있다.

이상의 열역학적 계산에 기초하여 본 실험 합금의 시효시 상안정성을 예측하면 시효 온도가 550°C로 낮을 때에는 오스테나이트 및 시그마상, $M_{23}C_6$ 이 안정한 상이 되어 시그마상의 석출이 가능한 것으로 예상할 수 있으며, 시효 온도가 상승할수록 또한 Mn 함량이 적을수록 시그마상의 생성 가능성이 감소하고 있음을 알 수 있다. 그러나 이러한 계산은 열역학적 계산에 주로 의존한 것이므로 동역학적으로 이러한 상의 석출 여부는 확인되어야 할 것이다.

Fig. 5는 Mn을 약 16% 함유한 합금 MC1에 대하여 각 온도에서 100시간 동안 시효 열처리한 시편에 대한 XRD 분석을 통하여 구한 주요 조직에 대한 양을 구한 것이다. 여기서 열역학적으로 생성

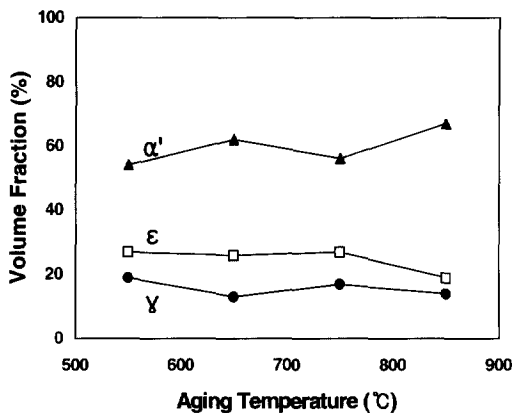


Fig. 5. Effect of aging temperature on the volume fraction of constituent phases of the MC1 alloy aged for 100 hours

될 수 있는 시그마 상은 검출되지 않았으나, 미량 존재할 수 있는 탄화물은 XRD 분석을 통하여 정량화하는 것이 매우 어렵기 때문에 오스테나이트상과 마르텐사이트상에 대하여만 그림에 나타내었다. 소둔 상태에서의 조직 분율은 오스테나이트가 15%, α' 마르텐사이트가 60%, ϵ 마르텐사이트가 25% 정도였다[16]. 약 15 ~ 20% 정도의 오스테나이트상이 잔류하고 있으며 나머지는 변태에 의하여 마르텐사이트 조직이 검출되었다. 각 조직의 양에 있어서는 시효 온도에 따라서 큰 변화가 나타나지 않았다. 1시간 및 10시간 시효재의 경우도 100시간 시효재와 유사한 경향을 나타내었다.

Fig. 6은 Mn을 21% 가량 함유한 합금 MC2에 대하여 각 온도에서 100시간 동안 시효 열처리한 시편에 대한 XRD 분석을 통하여 구한 주요 조직에 대한 양을 나타낸 것이다. 소둔 상태에서의 조직 분율은 오스테나이트가 42%, α' 마르텐사이트가 5%, ϵ 마르텐사이트가 53% 정도였다[16]. 합금 MC1에 비하여 잔류 오스테나이트양이 20 ~ 40% 정도로 증가하였으며, 시효 온도에 따라서 오스테나이트는 증가하고 있으며 대신 ϵ 마르텐사이트양이 감소하고 있다. 그 경향은 시효 시간이 1시간에서 10시간, 100시간으로 증가할수록 뚜렷해지고 있다.

Fig. 7은 Mn을 약 27%가량 함유한 MC3에 대한 시효재 XRD 분석 결과이다. 소둔 상태에서의 조직 분율은 오스테나이트가 83%, α' 마르텐사이트

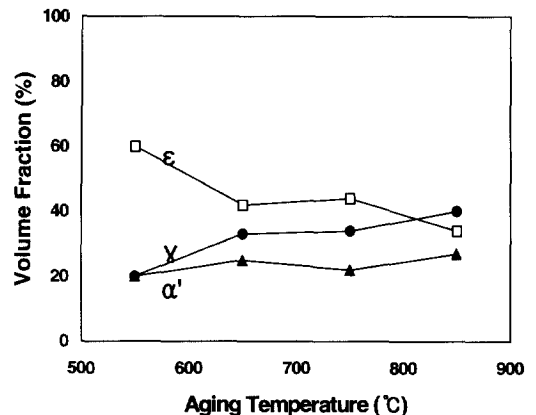


Fig. 6. Effect of aging temperature on the volume fraction of constituent phases of the MC2 alloy aged for 100 hours

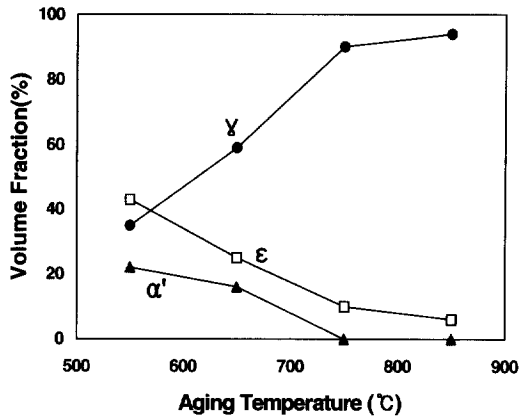


Fig. 7. Effect of aging temperature on the volume fraction of constituent phases of the MC3 alloy aged for 100 hours

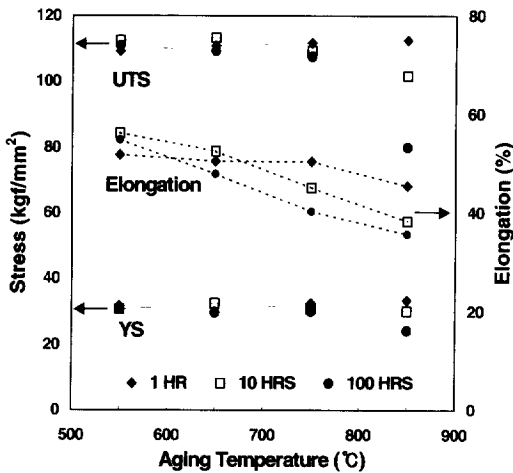


Fig. 8. Effect of aging temperature on mechanical properties of the MC1 alloy

가 0%, ϵ 마르텐사이트가 17% 정도였다[16]. 다른 합금에 비하여 오스테나이트상의 양이 매우 높게 나타나 있으며 α' 마르텐사이트는 검출되지 않았다.

이상의 결과로부터 시효 열처리에 따른 Fe-Cr-Mn계 합금의 미세 조직 변화를 요약하면 전반적으로 시효 온도에 따라서 오스테나이트 양이 증가하였으며 Mn의 함량이 증가함에 따라 오스테나이트상이 안정화되며 마르텐사이트 양이 감소하였다.

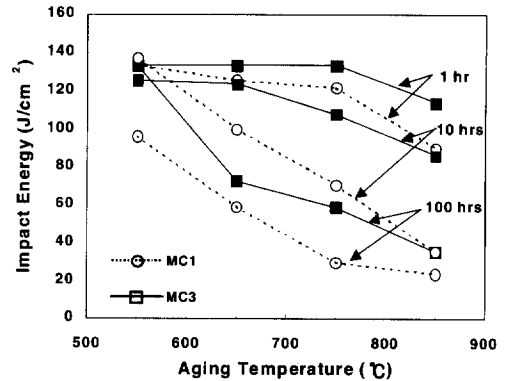


Fig. 9. Effect of aging temperature and time on impact energy of the MC3 alloy

3.2 시효 열처리에 따른 기계적 성질의 변화

Fig. 8은 합금 MC1에 대하여 시효 온도에 따른 상온 인장 시험 결과를 시효 온도와 시효 시간에 대하여 도표화한 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 시효 시간이 짧을수록 시효 온도에 따라서 연신율, 최대 인장 강도 및 항복 강도의 변화는 크지 않지만, 시효 시간이 길어질수록 또한 시효 온도가 높을수록 최대 인장 강도와 연신율은 크게 감소하고 있으나 항복 강도는 약간 저하하고 있다. 850°C에서 각 시효 시간에 따라서 $\{\alpha'+\epsilon\}$ 마르텐사이트의 양은 각각 85%, 80%, 85%이고, 오스테나이트의 양은 각각 15%, 20%, 15% 가량이므로 고온 시효에서 저하된 최대 인장 강도와 연신율 거동을 설명할 수 없다. 따라서 고온 시효의 경우는 시효 시간이 길수록 탄화물의 생성을 예상할 수 있으며, 이렇게 생성된 탄화물이 기계적 성질에 주된 영향을 미쳤을 것으로 생각된다. Fe-Cr-Mn계에 질소가 약 0.4% 첨가된 연구결과들에서도 이러한 석출물들에 의해 시효처리 온도와 시간에 따라 유사한 경향을 보였다[17-20]. 한편 다른 두 합금의 경우도 같은 경향을 보였다[12].

Fig. 9는 합금 MC1과 MC3에 대한 샤르피 충격 시험 결과이다. 시효 온도가 상승할수록 충격 에너지가 감소하고 있으며, 시효 시간이 길어질수록 그 효과를 가속시키고 있음을 알 수 있다[19-20]. 또한 Mn 함량이 증가할수록 충격에너지의 감소 속도가 둔화되었다. 이는 Mn 함량이 증가할수록 오스테

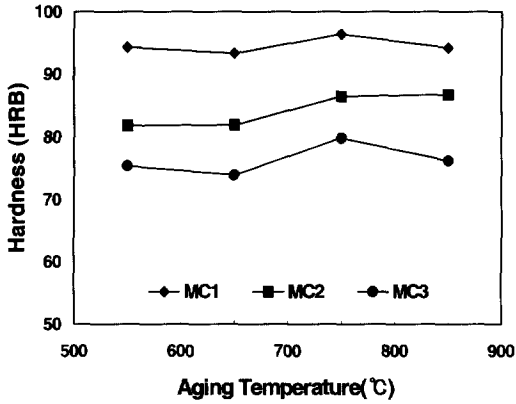


Fig. 10. Effect of Mn contents and aging temperature on hardness of the experimental alloys aged for 100 hours

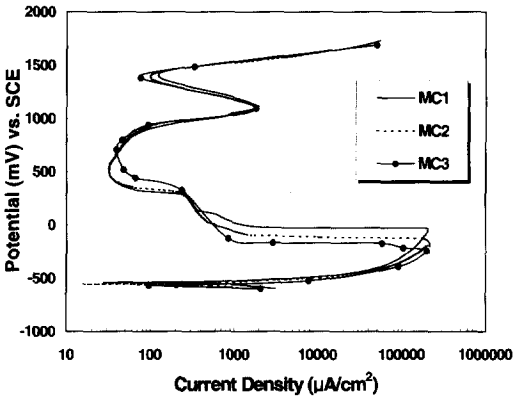


Fig. 11. Anodic polarization curves of the experimental alloys aged at 550°C for 100 hours (Test Condition : 30°C, 5% H₂SO₄, 1mV/sec)

나이트 상 내에서의 탄소 고용도가 증가되기 때문에 탄화물의 석출이 상대적으로 억제된 것에 기인한 것으로 사료된다. 합금 MC2의 경우도 Fig. 9와 유사한 경향을 나타냈다[12].

Fig. 10은 각 합금의 시효 열처리에 따른 경도의 변화를 나타낸 것으로 경도는 로크웰 B 스케일로 측정하였다. 그림은 100시간 시효재의 경도 변화로서 Mn 함량이 증가할수록, 즉 오스테나이트의 양이 증가할수록 경도값은 감소하고 있으며, 시효 온도가 상승할수록 경도값이 다소 증가하는 경향이 있는 것으로 나타났다.

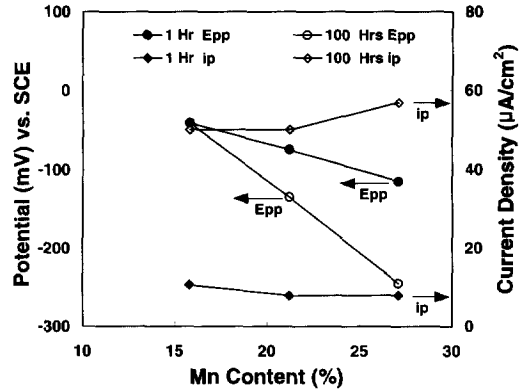


Fig. 12. Effect of Mn contents on corrosion properties of the experimental alloys aged at 550°C (Test Condition : 30°C, 5% H₂SO₄, 1mV/sec)

3.3 시효 열처리에 따른 Fe-Cr-Mn계 합금의 양극 분극 특성

Fig. 11은 550°C에서 100시간 시효 처리한 합금들을 탈기한 30°C 5% H₂SO₄ 용액 중에서 1 mV/sec의 주사 속도로 양극 분극 시험한 결과이다. 전체적인 분극 거동은 합금에 따라서 큰 변화는 없으나, 초기 부동태화 전위(E_{pp}), 2차 부동태화 피크 부분이 약간 변화되고 있다. 즉, 합금 중에 Mn 함량이 높을수록 초기 부동태화 전위가 낮아지고 있으며, 2차 부동태화 전류 밀도가 감소하고 있다. 이 현상에 대한 원인은 Mn 함량의 증가에 따른 오스테나이트 조직의 증가에 의해서 부동태화가 보다 쉽게 이루어진 것으로 생각되며, 2차 부동태화 피크는 그 원인이 Mn에 기인된 것으로 합금 중의 Mn 함량이 높을수록 MnO₂에 의한 부동태 전류 밀도가 작게 나타난 것으로 보인다. Pourbaix의 E-pH도에 의하면 산성 용액에서 약 1V까지는 Mn²⁺ 이온이 안정한 상태이기 때문에 1V 이하의 전위에서는 Mn 이온의 선택적 용해가 발생한다. 따라서 1차 부동태 구간에서 Mn 함량이 증가할수록 전류밀도가 다소 증가하는 이유는 이러한 Mn의 선택적 용해로 판단되며 1V 이상에서는 MnO₂가 안정하기 때문에 그 이상의 전위에서는 Mn의 용해가 더 이상 일어나지 않고 표면에 MnO₂ 산화물이 형성되어 2차 부동태를 형성하기 때문에 2차 부동태 전류밀도는 감소하는 것으로 예상된다[21].

Fig. 12는 양극 분극 곡선 상에서 초기 부동태화 전위 및 부동태 전류 밀도를 합금 별로 작성한 그림이다. 이때의 시효 조건은 550°C, 1시간과 100시간이다. 1시간 시효재의 경우, Mn 함량이 증가할수록 초기 부동태화 전위는 감소하고 있으나 부동태 전류 밀도는 거의 변화되지 않고 있다. 100시간 시효재의 경우, Mn 함량이 증가할수록 초기 부동태화 전위는 감소하고 부동태 전류 밀도는 거의 비슷한 값을 보이고 있다. 또한 시효 온도를 증가시켰을 때 낮은 온도에서의 시효와는 달리 Mn 함량에 따른 뚜렷한 경향을 보이지는 않았다.

4. 결 론

(1) 열역학적 계산에 기초한 본 실험 합금의 시효시 상안정성은 시효 온도가 550°C로 낮을 때에는 오스테나이트 및 시그마상, $M_{23}C_6$ 이 안정한 상이 되어 시그마상의 석출이 가능한 것으로 예상할 수 있으며, 시효 온도가 상승할수록 또한 Mn 함량이 적을수록 시그마상의 생성 가능성이 감소하고 있음을 알 수 있었다. 그러나 미세 조직 관찰 결과, 전반적으로 시효 온도의 상승에 따라서 오스테나이트 양이 증가하는 경향이며 마르텐사이트양이 감소하고 있으며 시그마상의 생성은 본 실험 조건에서는 확인되지 않았다.

(2) 시효 시간이 짧을수록 시효 온도의 상승에 따라서 연신율, 최대 인장 강도 및 항복 강도의 변화는 크지 않지만, 시효 시간이 길어질수록 또한 시효 온도가 높을수록 최대 인장 강도와 연신율은 크게 감소하고 있으나 항복 강도는 약간 저하하고 있다. 한편 시효 온도가 높아질수록 충격 에너지는 감소하였으며 시효 시간이 길어질수록 그 효과를 가속화하였다. 그러나 합금 중의 Mn 함량이 증가할수록 충격 에너지의 감소 속도가 둔화되었다. 이는 증가된 Mn 함량에 의한 오스테나이트 조직의 증가와 관련이 있는 것으로 판단된다. 또한 Mn 함량이 증가하여 오스테나이트 조직의 양이 증가할수록 시효재의 경도는 감소하고 있었다.

(3) 시효 열처리에 따라서 5% 황산 용액 중에서의 양극 분극 저항성의 변화는 크지 않았지만, Mn 함량이 높을수록 초기 부동태화 전위는 감소하였으

며 부동태 전류 밀도는 큰 변화가 없었으며 2차 부동태 전류밀도가 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술처와 한국원자력연구소에서 시행한 원자력연구개발사업의 결과의 일부로서 이에 감사드립니다.

References

1. M. Hansen, "Constitution of Binary Alloys", McGraw Hill Book Co. (1958).
2. C. H. Shin, B. L. Averbach, and M. Cohen, *MIT Report*, (1953).
3. E. S. Bain and W. Waring, *Transaction AIME*, **100**, 228, (1932),
4. P. Schafmeister and R. Ergang, *Arch. F. D. Eisenhtwsn*, **12**, 507, (1939),
5. V. G. Rivlin and G. V. Raynor, *Int. Met. Rev.*, **28**, 23, (1983),
6. G. Kirchner and B. Uhrenius, *Acta Met.*, **22**, 523, (1974),
7. G. Kirchner, G. Larbo, and B. Uhrenius, *Practiche Metalog.*, **8**, 641, (1971),
8. J. Namekata and K. Higashi, *Tetsu-to-Hagene*, **66**, 355, (1980),
9. G. E. C. Bell, P. F. Tortorelli, E. A. Kenik and R. L. Klueh, *J. Nuclear Materials*, **135**, 179, (1991),
10. D. I. R. Norris(Ed.), *Proceedings of Symposium on Radiation-Induced Sensitization of Stainless steels*, Berkeley Nuclear Laboratory, Central Electricity Generating Board, (1986),
11. T. Inazumi, G. E. C. Bell, E. A. Kenik and K. Kiuchi, *Corrosion*, **46**, 786, (1990),
12. Y. S. Park, "Enhancement of Corrosion Resistance of Stainless Steels for Nuclear Power Plant", Final Report - KAERI/CM-029/95, EESRI, (1996),
13. B. J. Lee, "Computer Assisted Phase Analysis,

- Evaluation and Alloy Design of Nuclear Structural Steels", KRIS-94-097-IR, Korea Research Institute of Standards and Science, (1994),
14. B. J. Lee, "Computer Assisted Phase Analysis, Evaluation and Alloy Design of Nuclear Structural Steels", KRIS-95-106-IR, Korea Research Institute of Standards and Science, (1995),
15. Y. S. Kim, Y. S. Park, and J. H. Hong, *this Journal*, **25**, 236 (1996),
16. Y. T. Jeon, Y. S. Kim, Y. S. Park, W. S. Ryu, and J. H. Hong, *this Journal*, **30**, 69 (2001).
17. J. Y. Kim, Y. S. Kim, Y. S. Park, *this Journal*, **28**, 12, (1999),
18. J. Y. Kim, Y. S. Kim, Y. S. Park, *this Journal*, **28**, 131, (1999),
19. Y. T. Jeon, U. H. Joo, Y. S. Kim, Y. S. Park, *this Journal*, **29**, 133, (2000),
20. Y. T. Jeon, U. H. Joo, Y. S. Kim, Y. S. Park, *this Journal*, **29**, 189, (2000),
21. M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", NACE, Pergamon press, (1974),