

Fe-Cr-Mn계 스테인리스강의 미세 조직, 기계적 성질 및 부식 특성에 미치는 Mn, W 첨가의 영향

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

*현대하이스코 기술연구소, **안동대학교 재료공학부, ***연세대학교 재료공학부, ****한국원자력연구소

Effects of Mn and W addition 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 HYSCO, 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*

The effect of annealing and Mn/W additions on the microstructure, mechanical properties, and corrosion resistance of Fe-Cr-Mn type stainless steels were studied. The volume fraction of austenite phase was increased with Mn content and ϵ -martensite showed the maximum in 21% Mn content. This seems to be related to the low stacking fault energy in martensite transformation. Annealing temperature didn't affect greatly on the change of a microstructure in Fe-Cr-Mn steels. W addition to Fe-12Cr-17Mn steel induced the formation of ferrite and its content was increased with increasing annealing temperature. Increasing Mn content of the alloy, the elongation and impact energy were increased, but the yield strength and tensile strength were decreased. This behavior is due to the increment of the volume fraction of austenite phase. Mn content had not influenced on the anodic polarization behavior in chloride solution. In sulfuric acid, the secondary passivation occurred at high potential region by the formation of MnO_2 . Especially, W addition decreased the passive current density in chloride solution, but increased the passive current density in sulfuric acid solution. This seems to be related to the interaction between SO_4^{2-} ion and WO_4^{2-} ion in passive film.

Keywords : Fe-Cr-Mn stainless steel, manganese(Mn), tungsten(W), microstructure, mechanical property, corrosion, chloride ion, sulfuric acid, tungstate ion

1. 서 론

Fe-Cr-Mn계 스테인리스강은 Fe-Cr-Ni계 오스테나이트계 스테인리스강에 비하여 방사능 소멸 시간이 작기 때문에 핵융합로 제1벽 재료의 후보재료

주목받고 있는 합금이다. 오스테나이트계 스테인리스강은 Fe-Cr-Ni계 합금이 일반화되어 있는 재료이었으나, 제2차세계대전 전후에 Ni의 부족 현상 때문에 Ni를 Mn으로 대체한 Fe-Cr-Mn강이 개발되게 되었다. 이러한 합금의 용도는 핵융합로 제1벽

후보 재료를 포함하여 내열강, 비자성강 등의 용도로 많은 연구가 진행되고 있다. 오스테나이트 조직을 형성하기 위해서는 많은 양의 Mn을 첨가하게 되는데 Mn의 오스테나이트 형성능은 Ni의 1/2 정도로 보고되어 있지만[1], 다량 첨가시 페라이트를 생성시키는 것으로 알려져 있다[2]. Miyahara 등의 연구 결과에 의하면[3], 미세 조직 특성에 미치는 Mn을 제외한 오스테나이트 안정화 원소의 영향을 Ni 당량식(=Ni + 30C + 25N)의 관점에서 살펴본 결과, Ni 당량이 증가함에 따라 마르텐사이트상은 급격히 감소하고 오스테나이트상이 직선적으로 증가하여 Ni당량이 약 10 이상에서는 오스테나이트 단상만의 조직을 갖는 것으로 나타났다. 그러나 Ni과는 달리 Mn은 시그마 생성을 현저히 촉진시키는 특성을 지니는 것으로 보고하고 있다. 한편 Fe-Cr-Mn계 스테인리스강에서의 W은 Mo 대신에 첨가되어 부식 저항성의 향상과 더불어 고온 강도 및 고온 크리프 저항성 향상을 위하여 첨가하고 있다. Y. Hosoi 등의 연구 결과에 의하면[4], 2-3%W 첨가는 연성과 인성에 영향을 주지 않으면서 고온 인장 강도와 크리프 강도의 향상에 기여하는 것으로 보고하고 있다. 또한 W은 V과의 복합 첨가시에 그 효과가 더 크게 나타나는 것으로 알려져 있는데, 이러한 W과 V의 복합 첨가에 의한 고온 강도 향상 효과는 위계에 다량으로 형성되는 탄화물과 기지 내에 고밀도로 형성되는 VN과 WC와 같은 미세 석출물에 의한 높은 내부 응력에 기인한 것으로 보고하고 있다[5]. 한편 Fe-Cr-Ni계 스테인리스강에 첨가된 W은 낮은 pH영역에서 안정한 WO₃의 부동태 피막을 형성하여 내식성을 향상시키며 Mo과 특성이 매우 흡사하여 시그마상의 석출을 촉진시키거나 부식 저항성 향상 효과는 Mo 효과의 1/2정도로 알려져 있으며 페라이트 생성 원소이다. 이미 본 연구자들은 Fe-Cr-Mn계 합금의 미세 조직 및 부식 특성에 미치는 질소 함량과 열처리의 효과에 대하여 보고한 바 있다[6, 7].

따라서 본 연구에서는 Fe-Cr-Mn계 스테인리스강에서 Mn 함량과 W 함량을 변화시켜 제조한 합금에 대하여 미세 조직, 기계적 성질 및 부식 특성에 미치는 소둔 열처리의 효과에 대하여 규명하고자 하였다.

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.

2. 연구 방법

2.1 실험 합금의 제조

실험 합금은 전산 설계 기법에 의하여[8] 합금 조성을 결정한 다음, 이미 보고된 바와 같은 방법으로 제작하였으며[6, 7] Ar 가스 분위기에서 2시간 동안 1290°C로 soaking한 다음, 최종 두께 5.5mm로 열간 압연을 행하였다. 표 1은 실험 합금에 대한 화학 성분이다. 열간 압연 판재에 대한 소둔 열처리는 1100, 1150, 1200°C에서 각각 30분간 유지한 후 수냉하였다.

2.2 조직 관찰 및 기계적 시험

조직 관찰은 상온의 50 ml HCl + 20 ml HNO₃ + 30ml Ethanol 용액에서 에칭을 한 후 광학 현미경을 이용하여 행하였다. 또한 X-선 회절 분석 및 Image analyser를 이용하여 조직의 결정 구조 분석 및 제2상의 함량을 측정하였다.

기계적 시험은 상온 인장 시험을 10mm/min의 속도로 행하였으며, 고온 인장 시험은 850°C에서 실시하였다. 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 1cm²로 하였다. 시험에 사용된 기본 용액은 탈기한 30°C의 0.01M HCl 용액과 5% H₂SO₄ 용액을 사용하였다. 이 용액을 반응조에 넣고 시편을 Potentiostat (EG&G Model 263A)에 연결한 뒤, 1mV/sec의 주사 속도로 시험하였다.

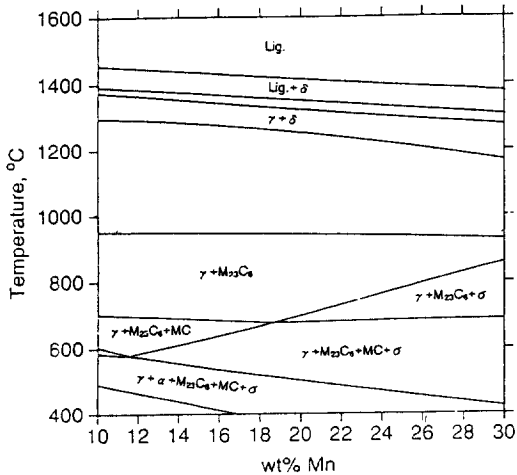


Fig. 1. Calculated phase diagram of Fe-12Cr-xMn-0.2C alloys

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 Fe-Cr-Mn계 합금에 대한 열역학적 및 실험 적 미세 조직

Fig. 1은 Fe-12Cr-xMn-0.2C계 합금에 대하여 Mn 함량에 따른 각 온도에서의 안정상을 구해 놓은 평형 상태도이다[8]. 소둔 열처리를 행한 1,100 ~ 1,200°C 사이에서는 오스테나이트 상이 안정하고, 그 이상의 온도에서는 δ 페라이트 상이 형성됨을 알 수 있다. Mn 함량이 증가함에 따라서 오스테나이트 구역은 축소되고 500 ~ 700°C 구간에서 σ 상이 석출될 수 있음을 예측할 수 있다. 한편 W이 첨가된 합금 MW에 대한 전산 설계에 의한 상태도에 따르면[8], 소둔 열처리 온도 구간인 1,100 ~ 1,200°C 사이에서 온도가 증가할수록 bcc 구조를 갖는 페라이트가 증가되고 오스테나이트 조직이 감소하는 것을 확인하였다. 이것은 W이 bcc 구조를 갖는 페라이트 형성을 촉진하는 원소이기 때문이다.

이상의 열역학적 상태도에 기초하여 합금 설계를 행한 뒤, 진공 고주파 유도 용해로에서 용해하고 열간 압연 및 소둔 열처리를 행하여 각 합금에 대한 광학 현미경 조직 관찰을 행하였다. Fig. 2는 각 실험 합금에 대한 광학 현미경 조직 사진이다. Mn

함량이 16%인 M1의 경우 대부분 침상 형태의 래스(lath)형 α' 마르텐사이트 상이 관찰되었고, 21% Mn의 M2는 모재와 방향성을 가지는 ϵ 마르텐사이트 조직 내에 미세한 침상형의 α' 마르텐사이트 조직이 관찰되었다. 27% Mn을 포함한 M3의 경우는 대부분 오스테나이트 조직이며 부분적으로 마르텐사이트로 보이는 상들이 관찰되었다. W이 첨가된 MW는 M1과 마찬가지로 주로 침상형의 α' 마르텐사이트 상이 관찰되었으며 그 사이에 방향성을 가지는 페라이트 조직도 나타났다. W이 첨가되지 않은 M1, M2, M3 합금은 소둔 온도가 상승함에 따라서 조직상의 큰 변화를 보이지 않았으나, 합금 MW의 경우 Image analyzer를 이용하여 페라이트 함량을 분석한 결과, 소둔 온도의 상승에 따라서 페라이트량이 증가하였다. 즉, 1,100°C 소둔재는 약 3%의 페라이트를, 1,150°C 소둔재는 약 5%, 1,200°C 소둔재는 약 7% 정도의 페라이트 조직을 보였다.

따라서 이러한 조직의 확인 및 정량화를 위하여 각 조건에 대하여 XRD분석을 행하였다. Fig. 3은 합금 M1, M2, M3의 1,150°C 소둔재에 대한 XRD 분석 결과로부터 Mn 함량에 따라서 각 상의 양을 나타낸 그림이다. 합금 중의 Mn 함량이 증가할수록 오스테나이트상이 증가하고 있으나, α' 마르텐사이트는 급격히 감소하고 ϵ 마르텐사이트는 Mn 함량이 21%일 때 최대값을 보인 뒤 감소하였다. 이러한 경향은 소둔 온도가 1,100°C 및 1,200°C의 경우에도 거의 비슷하게 나타났으며, Miyahara 등[3]의 Nieq*(=Ni+30C+25N)에 따른 상분율의 변화 거동과 유사하게 나타났다. 그 원인은 Tomota[9]의 결과에서 Mn 함량이 20%일 때 적층결함 에너지가 극소값을 나타내어 ϵ 마르텐사이트로의 변태가 용이하기 때문이다. 즉, ϵ 마르텐사이트가 오스테나이트와 같이 조밀구조(close packed structure)를 가지고, 오스테나이트의 (111)면과 ϵ 마르텐사이트의 (0001)면의 원자 배열이 서로 같으며, 단지 원자층의 적층 순서만이 다르기 때문에 적층결함 에너지가 낮아지는 경우에 오스테나이트로부터 ϵ 마르텐사이트로의 변태가 쉽게 진행될 수 있다. 이 결과를 열역학적 계산에 의한 전산 설계 상태도와 비교하면, 소둔 온도에서는 모두 오스테나이트 단상을 유

Fig. 2. Optical micrographs of the experimental alloys

지하는 것으로 예측되었으나 Mn 함량이 작을수록 실온 이상의 마르텐사이트 변태 개시 온도(M_s)를 가지는 것으로 생각된다. 한편 W이 첨가된 합금 MW의 경우는 소둔 온도에 관계없이 ($\alpha'+\alpha$), ϵ , γ

의 함량이 각각 40%, 35%, 25%로 거의 일정하게 유지되었다. 비슷한 Mn 함량을 갖는 합금 M1의 α' 마르텐사이트 함량인 약 70%와 비교하여 보면, 합금 MW의 α' 량이 35%로서 그 양이 절반으로 감소

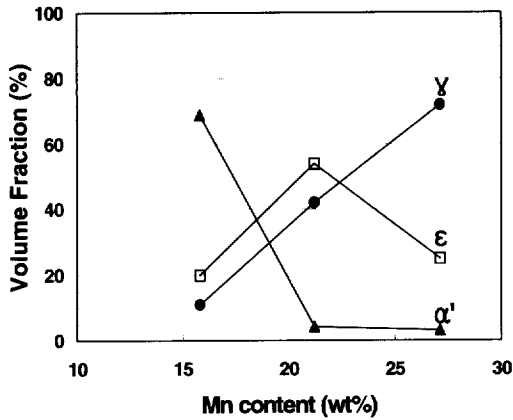


Fig. 3. Effect of Mn contents on the volume fraction of constituent phases in Fe-12%Cr-xMn alloys annealed at 1150°C for 30 minutes

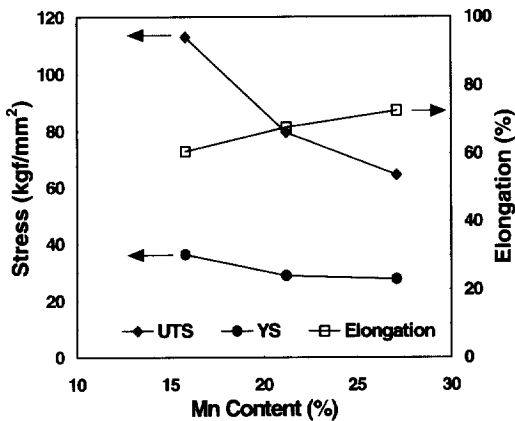


Fig. 4. Effect of Mn contents on the mechanical properties of Fe-12%Cr-xMn alloys annealed at 1200°C for 30 minutes (Tension Test : Room Temperature)

하였는데 이는 W 첨가에 의해서 마르텐사이트 변태가 억제되었기 때문으로 판단된다.

이상의 결과로부터 Fe-Cr-Mn계 합금의 미세 조직 특성을 요약하면 다음과 같다. : 합금 중의 Mn 함량이 증가할수록 오스테나이트 조직의 분율은 증가하고 있으며, ε-마르텐사이트 함량은 약 21%Mn에서 최대로 나타났다. 이는 Mn 함량에 따른 마르텐사이트 변태시 적층 결합 에너지와 관련이 있는 것으로 판단된다. 소둔 온도에 따라서는 뚜렷한 경향을 찾기는 어려웠으며, Fe-12Cr-17Mn계에 W을

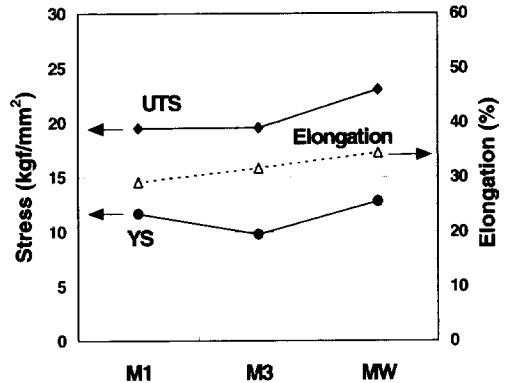


Fig. 5. Effect of alloying element on high temperature mechanical properties of experimental alloys annealed at 1200°C for 30 minutes (Tension test : 850°C)

약 3% 첨가한 경우, 페라이트 조직이 형성되었고, 소둔 온도가 상승할수록 페라이트 함량이 증가하였다.

3.2 Fe-Cr-Mn계 합금의 기계적 성질에 미치는 소둔 열처리의 영향

Fig. 4는 1200°C에서 소둔한 합금에 대한 상온 인장 시험 결과이다. 합금 중의 Mn 함량이 증가할수록 연신율은 증가하나 항복 강도 및 인장 강도는 감소하고 있다. 이러한 경향은 앞의 미세 조직 관찰에서 살펴보았듯이, Mn 함량의 증가에 따라서 오스테나이트 조직이 증가하기 때문으로 판단된다. 1100°C, 1150°C에서의 인장시험 결과도 이와 유사한 경향을 보였다.

Fig. 5는 1,200°C에서 소둔한 합금 M1, M3, MW에 대하여 850°C의 온도에서 고온 인장 시험한 결과이다. 합금 중의 Mn 함량이 증가할수록(M1 : M3) 연신율은 증가하지만 최대 인장 강도 및 항복 강도는 다소 감소하고 있다. 이는 Mn 함량의 증가에 따른 오스테나이트 조직의 분율 증가에 따른 결과로 생각된다. 한편 W 함량이 증가할수록(M1 : MW), 연신율도 증가하고 최대 인장 강도 및 항복 강도가 증가하고 있다. 많은 문헌에 이미 보고되어 있듯이 W이 고온 강도를 향상시킨다는 보고와 일치된 경향이며[4], 연신율의 저하없이 고온 인장 강도를 향상시키고 있다.

Fig. 6. Effect of Mn and W contents and annealing temperature on the hardness of the experimental alloys

또한 각 온도로 소둔한 시편에 대하여 0°C에서 행한 샤르피 충격 시험을 행한 결과, 합금 M1은 118 ~ 120 J/cm²의 충격 에너지를, 합금 M2는 133 ~ 135 J/cm²의 충격 에너지를, 합금 M3는 134 ~ 139 J/cm²의 충격 에너지를 보였다. 합금 중의 Mn 함량이 증가할수록, 즉 오스테나이트 조직의 양이 증가할수록 충격 에너지는 상승하고 있으나, 소둔 온도에 따라서는 큰 차이점을 발견할 수는 없었다. 충격 시험 후 파면을 SEM을 통해 관찰한 결과, 모두 연성 파괴의 형태를 보였는데 M1에 비해 M2와 M3가 딥플(dimple)의 크기가 다소 컸다. 이는 Mn 함량이 증가할수록 충격 에너지 값이 상승하는 경향과 일치한다.

Fig. 6은 소둔 합금의 경도값에 미치는 Mn의 효과를 보여주고 있다. 합금 중의 Mn 함량이 증가할수록(M1 → M2 → M3) 경도값은 저하하고 있으며, 이는 Mn 함량 증가에 따른 오스테나이트 상의 증가에 기인된 결과로 생각된다. 또한 소둔 온도가 상승할수록 경도값은 대체적으로 저하하고 있는데, 이는 조직 분석 결과에서 나타났듯이 오스테나이트 조직의 증가에 기인된 결과로 판단된다. 합금 중에 W를 첨가한 경우에도(M1 : MW) 경도값이 저하되는 경향을 보였는데 이는 소둔 온도가 증가함에 따라 α' 마르텐사이트 조직이 감소하고 결정립 크기가 증가하였기 때문으로 생각된다.

이상의 결과로부터 기계적 성질에 미치는 소둔 열처리 및 합금 원소의 영향을 요약하면 다음과 같

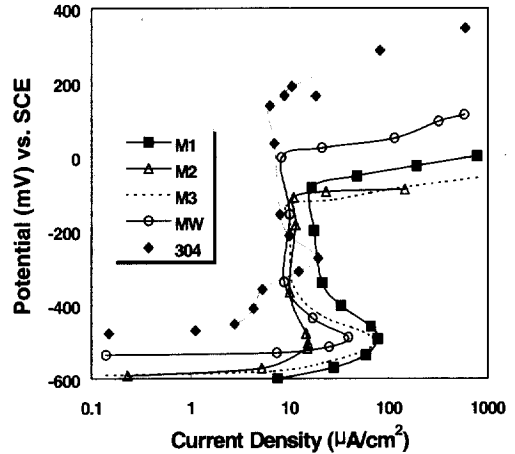


Fig. 7. Anodic polarization curves of the experimental alloys annealed at 1200°C for 30 minutes (Test Condition : 30°C, 0.1M NaCl, 1mV/sec)

다. : 합금 중의 Mn 함량이 증가할수록 연신율은 증가하나 항복 강도 및 인장 강도는 감소하고 있다. 이러한 경향은 Mn 함량의 증가에 따라서 오스테나이트 조직이 증가하기 때문으로 판단된다. 고온 인장 시험시, W 함량이 증가할수록 연신율도 증가하고 최대 인장 강도 및 항복 강도가 증가하고 있다. 합금 중의 Mn 함량이 증가할수록, 즉 오스테나이트 조직의 양이 증가할수록 충격 에너지는 상승하고 있으며, 소둔 온도에 따라서는 큰 변화가 없었다.

3.3 Mn과 W 그리고 소둔 열처리에 따른 부식 특성

Fig. 7은 1,200°C로 소둔한 합금에 대하여 탈기한 30°C 0.1M NaCl 용액 중에서 1mV/sec의 분극 속도로 시험한 양극 분극 곡선이다. 전형적인 활성태-부동태 거동을 보이고 있으며 -100 mV(SCE) 이상의 전위에서는 전류가 급격히 증가되는 공식 부식이 관찰된다. Mn 함량의 증가에 따라 공식 전위가 약간 감소하며, 이들 합금은 Fe-Cr-Ni계 스테인리스강인 STS 304보다 낮은 공식 전위를 보이고 있다. 그러나 합금 중에 텅스텐을 첨가한 결과(M1 : MW), 부식 전위와 공식 전위가 상승하고 임계 전류 밀도와 부동태 전류 밀도가 감소하여 내식성이 증가함을 확인할 수 있다.

Fig. 8은 1,200°C에서 소둔한 합금에 대하여 탈기한 30°C, 0.01M HCl 용액 중에서 1mV/sec의 분극

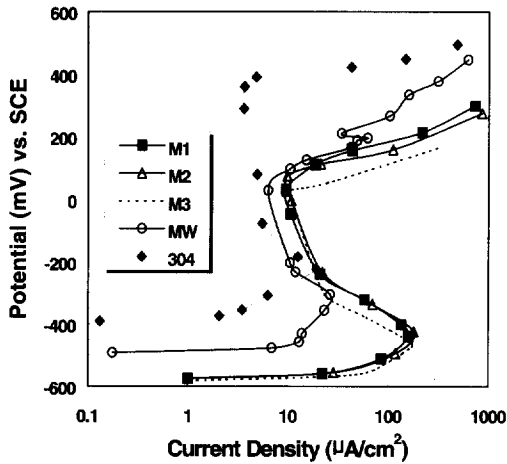


Fig. 8. Anodic polarization curves of the experimental alloys annealed at 1200°C for 30 minutes (Test Condition : 30°C, 0.01M HCl, 1mV/sec)

속도로 시험한 양극 분극 곡선이다. 이 경우도 STS 304 스테인리스강보다 낮은 내식성을 보이고 있다. 즉, NaCl 용액에서와 마찬가지로 Mn 함량에 따라서는 커다란 내식성의 차이는 없었으며 공식 전위가 약간 다르게 나타났다. 미세 조직 관찰 결과, Mn 함량에 따라 α' 마르텐사이트 분율이 급격히 감소하고 오스테나이트 분율이 증가하는 경향이 나타났지만 내식성의 변화는 없었다. 오스테나이트 조직이 가장 많았던 합금 M3가 다소 낮은 부식 저항성을 보이고 있는 것은 Fe-12Cr-Mn계 스테인리스강에서는 상분율보다 Mn 함량에 더 의존하는 것으로 판단된다. 마르텐사이트 상은 오스테나이트상의 무확산 변태에 의하여 생성되기 때문에 두 상간에는 조성 차이가 존재하지 않는다고 할 수 있다. 따라서 2상 스테인리스강에서처럼 두 상간의 조성차에 의한 갈바니 부식이 일어나지 않을 것으로 생각할 수 있다. 또한 마르텐사이트 상은 전위가 많이 도입된 상이기 때문에 열역학적으로 불안정하여 상대적으로 오스테나이트 상에 비하여 내식성이 나쁠 것으로 생각할 수 있다. 그러나 오히려 오스테나이트 함량이 많은 M3 시편의 부식 저항성이 낮아 상분율보다 Mn 함량이 내식성에 더 큰 영향을 주는 것으로 생각된다. 한편 W 함량이 증가할수록(M1 : MW) 임계 전류 밀도와 부동태 전류 밀도가 감소하고 공식 전위가 상승하고 있다. 이는 Fe-Cr-Ni

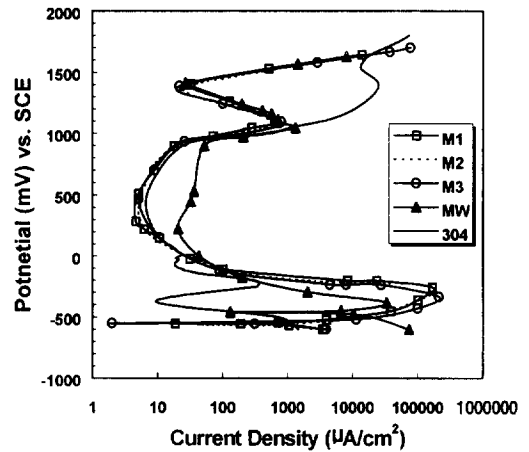


Fig. 9. Anodic polarization curves of the experimental alloys annealed at 1200°C for 30 minutes (Test Condition : 30°C, 5% H₂SO₄, 1mV/sec)

계 스테인리스강에서 나타나는 W의 효과와 일치된 경향을 보여주고 있다[10-13].

Fig. 9는 부식 환경을 탈기한 30°C, 5% H₂SO₄으로 하여 시험한 결과로서 Mn과 W 함량의 효과를 보여주고 있다. 그림에서 알 수 있듯이, Mn 함량의 증가에 따른 양극 분극 저항성의 큰 변화는 없는 것으로 나타났다. 그런데 Fe-Cr-Mn계 합금의 경우는 1.2 VSCE 이상에서 2차 부동태화 현상이 나타나 전류 밀도가 감소하고 있는 반면, Cr 함량이 많은 Fe-Cr-Ni계 합금인 STS 304는 전류 밀도가 급격히 증가하고 있다. 이는 실험 용액 조건에서 산소의 발생에 기인된 전류 밀도의 증가와 고전위에서의 Cr의 이온화 경향[14]이 복합적으로 작용하여 STS 304 합금의 경우 전류 밀도가 급격히 증가하고 있는 것으로 판단된다. 그러나 Fe-Cr-Mn계 합금의 경우에는 고전위에서 MnO₂가 안정한 상태로써 시편 표면에서 발생한 산소와 Mn과의 결합에 의하여 MnO₂가 생성되므로[14] 2차 부동태화 현상이 나타나고 1.5 V_{SCE} 이상의 고전위에서는 다시 산소 발생과 합금 성분의 이온화에 의하여 전류 밀도가 증가하고 있는 것으로 판단된다.

한편 5% H₂SO₄ 환경에서의 W의 효과는 Mn의 효과와는 달리, W이 첨가되면 임계 전류 밀도를 감소시키지만 부동태 전류 밀도는 오히려 증가시키고 있다. 이러한 결과는 0.01M HCl 환경에서 나타

난 W의 효과와 비교하면 매우 다른 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 즉, 환경에 관계없이 W이 첨가되면 입계 전류 밀도는 감소시키지만, 부동태 전류 밀도는 HCl 환경에서는 감소시키나 H₂SO₄ 환경에서는 오히려 증가시키고 있다는 사실이다. 이는 Fe-Cr-Ni계 스테인리스강에서 나타나는 Mo의 효과와 일치된 것으로 이를 부동태 피막에 존재하는 이온의 이온 선택성의 관점으로 이해될 수 있다 [15-17]. 즉, W이 첨가된 합금에 대한 5% 황산 용액 중에서 형성시킨 부동태 피막 중에 존재하는 W의 화학적 상태는 금속 상태의 W^M, WO₂, WO₃, WO₄²⁻ 등으로 보고되었다[18]. 한편 W 또는 Mo를 스테인리스강에 첨가할 경우, 염산 용액에서는 부동태 전류 밀도를 크게 감소시키고 황산 용액 중에서는 증가시키기도 하고 감소시키기도 한다. 즉, 부동태 피막 중에서 SO₄²⁻ 및 S이 다량 검출된 경우는 황산 용액 중에서의 부동태 전류 밀도를 증가시키나[16, 17], SO₄²⁻ 및 S이 검출되지 않은 경우[18]는 부동태 전류 밀도가 감소하고 있다. 부동태 피막 중에 존재하는 원자 상태의 금속 및 산화물도 피막의 안전성에 중요한 역할을 하지만 피막 중에 고상 반응으로 생성된 WO₄²⁻ 및 MoO₄²⁻ 이온의 역할이 부동태 피막의 2극 모형에 기초하여 볼 때 부동태 전류 밀도의 증가 또는 감소에 매우 중요하다[18]. 특히 황산 용액 중에서 합금 원소의 첨가에 의해서 부동태 전류 밀도가 증가하거나 감소되는 상반된 효과가 나타나는 것은 피막 중에 존재하는 SO₄²⁻ 이온과의 상호 작용에 의존하는 것으로 보인다.

4. 결 론

1) 합금 중의 Mn 함량이 증가할수록 오스테나이트의 상분율은 증가하였으며, ε-마르텐사이트 함량은 약 21%Mn에서 최대로 나타났다. 이는 Mn 함량에 따른 마르텐사이트 변태시 적층결합 에너지와 관련이 있는 것으로 판단된다. 소둔 온도에 따라서는 뚜렷한 경향을 찾기는 어려웠으며, Fe-12Cr-17Mn 계에 W를 약 3% 첨가한 경우, 페라이트 조직이 도입되었으며, 소둔 온도가 상승할수록 페라이트 함량이 증가하였다.

2) 합금 중의 Mn 함량이 증가할수록 연신율은 증가하나 항복 강도 및 인장 강도는 감소하였다. 이러한 경향은 Mn 함량의 증가에 따라서 오스테나이트 상분율이 증가하기 때문으로 판단된다. 고온 인장 시험시, W 함량이 증가할수록 연신율도 증가하고 최대 인장 강도 및 항복 강도가 증가하였다. 합금 중의 Mn 함량이 증가할수록, 즉 오스테나이트 조직의 양이 증가할수록 충격 에너지는 상승하고 있으며, 소둔 온도에 따라서는 큰 변화가 없었다.

3) Mn 함량의 증가에 따른 양극 분극 저항성의 변화는 크지 않았으나 황산 용액 중에서는 고전위에서 MnO₂의 생성에 기인된 2차 부동태화가 나타났다. 특히, 염화물 이온 용액 중에서는 합금 중의 W 함량이 증가할수록 부동태 전류 밀도가 감소하였으나, 황산 용액 중에서는 부동태 전류 밀도가 증가하였다. 이는 부동태 피막 중의 SO₄²⁻ 이온과 WO₄²⁻ 이온과의 상호 작용에 의한 것으로 추정된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술처와 한국원자력연구소에서 시행한 원자력연구개발사업의 결과의 일부로서 이에 감사드립니다.

References

1. A. L. Schaeffler, *Metal Progress*, **36**, 680 (1989).
2. F. C. Hull, *Welding J.*, **52**, 193S (1973).
3. K. Miyahara, R. Sugihara, T. Satoh and Y. Hosoi, *Proceedings of International Conference on Stainless Steels*, p.139, Chiba, ISIJ, (1991).
4. Y. Hosoi, Y. Shimode, M. Abraham, M. Kutsuna and K. Miyahara, *J. of Nuclear Materials*, **191-194**, 686 (1992).
5. D. S. Bae and K. Miyahara, *Jpn. Inst. Met.*, **58**, 154 (1994).
6. H. Y. Jang, Y. S. Park, and Y. S. Kim, *Proceedings of Korean Nuclear Society '95 Spring Meeting*, **2**, p.591 (1995).

7. Y. S. Kim, Y. S. Park, and J. H. Hong, *this Journal* **25**, 236 (1996).
8. Y. S. Park, "Enhancement of Corrosion Resistance of Stainless Steels for Nuclear Power Plant", Final report, KAERI/CM-029/95, EESRI, (1996).
9. Y. Tomota, *Tetsu-to-Hagane*, **315-325**, 77 (1991).
10. A. Belfrouh, C. Masson, D. Vouagner, A. M. DeBecdelievre, N. S. Prakash, and J. P. Audouard, *Corrosion Science*, **38** 1639 (1996).
11. Y. S. Park and Y. S. Kim, *Proceedings of 13th International Congress*, paper no. 384, (1996).
12. Y. H. Lee, K. T. Kim, and Y. D. Lee, *Proceedings of Corrosion Science Society Fall Meeting of Korea*, p.57, (1995).
13. N. Bui, A. Irhzo, F. Dabosi, and Y. Limouzin-Maire, *Corrosion*, **39**, 491(1983).
14. M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", NACE, Pergamon press (1974).
15. Y. S. Kim and Y. S. Park, *this Journal*, **18(2)**, 67 (1989).
16. Y. S. Kim, *Metals and Materials*, **4** 183 (1998).
17. Y. S. Kim, Y. S. Park, B. Mitton, and R. Latanision, Proceedings of the symposium on critical factors in localized corrosion III, eds. R.G. Kelly, G.S. Frankel, P.M. Natishan, and R.C. Newman, p.89, The Electrochemical Society, Inc. (1999).
18. Y. S. Kim and J. Kim, *this Journal*, **26**, 435 (1997).