

시효 열처리 및 W 첨가에 따른 저방사화 Fe-Cr-Mn계 합금의 미세구조 변화에 관한 연구

Effects of Aging Treatment and W Addition on the Microstructure of Fe-Cr-Mn Stainless Steels

전유택¹, 주옥현¹, 김영식², 박용수¹

1. 연세대학교 금속공학과

2. 안동대학교 재료공학부

국문요약

본 연구에서는 TEM, SEM, 광학현미경, XRD를 사용하여 Fe-Cr-Mn-W계 스테인리스강의 시효 열처리에 따른 미세구조의 변화를 고찰하였다. 오스테나이트 단상 조직을 보였던 합금의 경우 시효 처리 시간이 증가함에 따라 입계에 $M_{23}C_6$ 형태의 탄화물이 석출되어 입내로 망상형태로 성장하는 경향을 보였다. $M_{23}C_6$ 탄화물은 기지와 정합관계로 성장하였으며 격자상수는 오스테나이트 격자상수의 대략 3배였다. 탄화물 석출 초기에는 Fe의 함량이 높았지만 시효 시간이 증가함에 따라 Cr 함량이 증가하였다. Fe-Cr-Mn계 스테인리스강의 내식성을 향상시키기 위하여 Mo 대신 W를 첨가하였을 때 이들 원소는 페라이트 안정화 원소의 역할을 하기 때문에 페라이트상이 생성되어 오스테나이트와 공존하였다. 페라이트 상은 시효 열처리 시 α 상과 2차 오스테나이트로 분해되었다. α 상은 주로 W가 농축되었으며 2차 오스테나이트 상은 내식성에 커다란 기여를 하는 Cr 및 W의 함량이 매우 낮았다. Ni의 첨가는 오스테나이트 상을 안정화시켜 페라이트 분율을 감소시켰다. 그러나 시효 처리시 미세구조의 변화는 Ni가 첨가되지 않았을 때와 거의 유사한 양상을 보였다.

Abstract

The effects of aging treatment on the precipitation behaviors of Fe-Cr-Mn-W stainless steels were studied using a transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, optical microscopy and XRD. In the austenitic stainless steel showing a single phase, $M_{23}C_6$ carbides were first precipitated in the grain boundary by aging and then grew from grain boundary into grain with aging time. Carbides showed lamellar structures. It was shown from the analysis of spot patterns that carbides had a coherent relation with matrix and their lattice parameter was roughly three times that of austenite. During initial stages of $M_{23}C_6$ carbide precipitation, the iron content was quite high. With increasing aging time, the chromium content increased. As the tungsten was added to improve the corrosion resistance of the Fe-Cr-Mn

stainless steels, ferrite phase was formed. These ferrite phase was decomposed to $\chi(x)$ phase and secondary austenite. χ phase was mainly enriched with tungsten, chromium and tungsten were depleted in the secondary austenite due to the formation of χ phase. M_2C_6 carbides were also formed in the grain boundary. Nickel stabilized the austenite phase and decreased the ferrite volume fraction. But nickel content was not sufficient to suppress the formation of ferrite, and precipitation behaviors were not changed.

1. 서론

Fe-Cr-Mn계 스테인리스강은 저방사능과 우수한 고온 기계적 성질을 인정받아 구미 각국 및 일본 등지에서 차세대 에너지원으로 주목을 받고 있는 핵융합에너지 고속 증식로의 제 1벽 및 구조재료로서의 적용이 검토되고 있는 재료이다. 재료의 저방사화를 위해 합금원소의 금속학적 효과를 고려하여, Ni의 대체로서 Mn, Mo의 대체로서 W을 사용하는 것이 효과적이다. Ni을 Mn으로 대체하여 오스테나이트 조직을 형성하기 위해서는 많은 양을 첨가해야 하는데, Mn의 오스테나이트 형성능은 Ni의 1/2 정도이며¹⁾ 다량 첨가시 페라이트를 생성시킬 수 있는 것으로 보고되고 있다²⁾. Fe-Cr-Mn계 스테인리스강은 고온 강도가 우수하고 방사능에 노출되었을 때 기계적 성질은 안정적이지만, Mn은 Ni에 비해 내식성을 저하시키는 역할을 한다. 따라서 부식 저항성의 관점에서 이에 대한 대책이 요구된다.

Fe-Cr-Mn계 스테인리스강에서의 W은 Mo대신에 첨가되어 부식저항성의 향상과 더불어 고온 강도 및 고온 크리프 저항성 향상을 위하여 첨가되고 있다. Y. Hosoi 등의 연구에 의하면³⁾, 2~3%의 W 첨가는 연성과 인성에 영향을 주지 않으면서 고온 인장 강도와 크리프 강도의 향상에 기여하는 것으로 보고하고 있다. 또한 W이 오스테나이트계 스테인리스강에 첨가될 때 낮은 pH 영역에서 안정한 WO_3 의 부동태 피막을 형성하여 내식성을 향상시키나 시효 열처리시 시그마상의 석출을 촉진시키는 것으로 보고되고 있다^{4, 5)}. 핵융합로 제 1 내벽 재료의 운전온도는 대략 400 °C 전후이기 때문에 구조재료로서의 상안정성이 요구된다. 즉, 석출상 생성으로 인한 재료의 특성 저하가 일어나지 않아야 한다. 그러나 탄화물이나 질화물, 시그마상, χ 상 외의 intermediate compound 등의 생성으로 인해 재료의 예민화가 발생한다. 또한 오스테나이트와 페라이트 2상 조직을 보이는 합금의 경우에는 시효 열처리시 페라이트가 시그마상과 오스테나이트 β 상으로 분해되는 거동을 보인다^{6, 7)}. 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 β 상은 부식 저항성이 기지 조직인 오스테나이트상보다 낮은 것으로 알려져 있다⁸⁾.

따라서 본 연구에서는 Fe-Cr-Mn계 스테인리스강에 내식성에 기여하는 W과, 반감기가 길어 저방사화 합금에는 잘 첨가하지 않지만 소량 존재할 경우에 부식저항성과 오스테나이트 안정화에 기여하는 Ni을 첨가하였다. 이렇게 설계한 합금들에 대하여 시효 열처리를 행하여 미세구조의 변화와 석출상에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험 방법

2.1 실험합금 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, σ , α 상 등의 석출 온도구간으로 알려진 500°C ~ 800°C 범위 중 650°C에서 1시간, 10시간, 100시간 동안 행하여 수냉 후 시간에 따른 석출거동을 조사하였다.

2.2 미세구조 관찰

조직 관찰용 시편은 SiC 연마지로 2000 grit까지 연마하고 6 μ m와 0.6 μ m다이아몬드 분말을 사용하여 최종 폴리싱 후, 10% 옥살산 용액에서 전해 에칭을 행하고 광학 현미경과 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy)을 이용하여 조직의 변화 양상을 관찰하였다. 또한 관찰되는 상의 동정을 위해 X선 회절 분석 시험을 행하였다. X선 회절 분석은 가속전압 25kV, 주사속도 0.1 °/min로 석출물들의 주 피크가 관찰되는 30 ~ 50 °에서 행하였다.

시효처리에 따른 석출상의 형상과 구조, 조성은 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy)과 EDS를 사용하여 분석하였다. 시편은 먼저 두께 50 μ m로 연마하고 디스크 커터로 직경 3mm로 절취한 후 이온 밀러(ion miller)를 사용하여 5kV에서 1시간 이온 밀링하여 준비하였다. 제작된 시편은 200kV의 가속전압에서 명시야상과 암시야상, 회절도형을 관찰하여 분석되었다.

3. 결과

Fig. 1은 650°C에서 시효 처리한 시편들의 광학현미경 관찰결과이다. C11 합금은 오스테나이트 단상 조직을 보이며 시효 시간이 증가함에 따라 10% 이내의 결정립 성장이 관찰되고 Step mode에서 Dual mode나 Ditch mode로 바뀌는 예민화 특성을 보였다. 특히 100 시간 시효한 경우에는 입계로부터 입내로 석출물이 성장되는 경향을 보이며 예민화가 발생하였다. W이 첨가된 합금들은 오스테나이트와 페라이트의 2상 조직이 관찰되며 예민화는 주로 페라이트 상에서 발생하였다. 그러나 100 시간 시효에서는 페라이트 상뿐만 아니라 입계에서도 예민화가 심하게 발생함을 알 수 있다.

Fig. 2는 각 시편에 대한 X선 회절시험 결과이다. 2상 조직을 보였던 합금 C13와 C14는 1시간 시효시 페라이트 피크와 오스테나이트 피크가 함께 관찰되었다. 시효 시간이 10 시간 이상으로 증가했을 때는 페라이트 피크가 사라져 페라이트 상이 분해됨을 예상할 수 있다. Fig. 3은 이러한 페라이트 상의 분해거동을 보인다. 석출상은 페라이트와 오스테나이트 계면에서 생성되기 시작하여 페라이트 상내로 성장해 들어가며 100 시간 시효에서는 페라이트 상이 완전히 분해되는 양상을 보였다.

Fig. 4는 1시간, 100시간 시효 열처리한 C11 합금의 TEM 분석결과이다. 입계에서 석출상이 생성되어 입내로 망상 형태로 성장하였다. 이 석출상은 회절도형 분석결과 FCC 기지에 $M_{23}C_6$ 형태의 탄화물로서 기지와 같은 방위 관계를 갖고, 기지와 정합관계를 이루며 격자상수는 기지의 3 배임을 알 수 있다. EDS 분석결과 Cr 함량은 약 18% 정도로 기지의 13%에 비하여 50% 정도 농축되었다. 100시간 시효 열처리를 행하였을 때에는 입계에서 연속적인 탄화물과 불연속적인 탄화물들이 생성되었으며 1시간 시효 열처리를 했을 때와 같이 입계에서 입내로 망상 형태의 $M_{23}C_6$ 형태의 탄화물이 관찰되었다. C11 합금에서 관찰된 탄화물들은 모두 기지와 정합관계를 갖고 석출되었다. 입계에 석출된 연속탄화물과 불연속 탄화물들의 EDS 분석결과는 Table 2와 같다. 100시간 시효

처리를 했을 때 탄화물들 내의 Cr 함량은 60% 이상으로 1시간 시효 했을 때의 18%보다 현저히 농축되는 경향을 보였다. 또한 입계에서 입내로 성장하는 망상 형태의 탄화물도 1시간 시효한 것보다 조대해지는 것으로 관찰되었다.

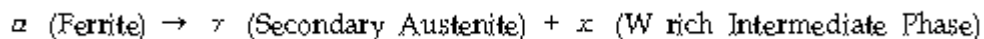
Fig. 5는 1시간, 100시간 시효 열처리한 CI3 합금의 TEM 분석결과이다. 페라이트 상 내부에 석출상이 관찰된다. 1 시간 시효 열처리한 시편의 경우 회절도형 분석결과 기지는 BCC이고, 석출물의 구조도 BCC 형태로 같은 $[-113]$ zone axis를 보였다. 그러나 BCC와 FCC의 회절 도형은 zone axis가 동일할 경우 동일한 회절 도형을 보이기 때문에 Kikuchi map을 이용하여 석출상이 존재하는 기지조직을 분석하였다¹⁰⁾. Fig. 6은 BCC Kikuchi $[113]$ 정대축에 대해 $[100]$ 면에서부터 Kikuchi 선을 따라가며 회절패턴을 분석한 결과이다. Kikuchi map에 따르면 BCC $[100]$ 면에서 tilting 하면 차례로 $[013]$, $[012]$, $[110]$ 면을 zone axis로 하는 회절 도형이 얻어져야 한다. Fig. 6의 분석결과 이러한 zone axis를 갖는 회절 도형들이 관찰되어 페라이트 상이 아직 분해되지 않은 것으로 밝혀졌으며, 앞서의 X-선 회절시험의 결과와도 일치하는 것으로 확인되었다. 이때 페라이트 기지내에서 관찰되는 석출상은 FCC 구조의 탄화물이나 BCC 구조의 금속간 화합물로 둘 다 해석이 가능하다. 만약 FCC 구조를 갖는 탄화물이라면 Cr의 농축이 관찰되어야 하며 BCC 구조를 갖는 금속간 화합물 중의 σ 상이라면 Cr 농축 및 W의 농축이 관찰되어야 하고, χ 상이라면 Cr의 농축은 거의 없고 W만 농축되어야 할 것이다. 그러나 Fe-Cr-Ni계 듀플렉스 스테인리스강의 경우 페라이트 상이 2차 오스테나이트와 금속간화합물 등으로 분해되는 것으로 알려져 있으며^{6, 7)}, Table 3의 EDS 분석결과를 살펴보면 이들 석출상의 Cr 함량은 페라이트상 내의 Cr 함량과 거의 유사하며, W만이 5배 이상 농축되는 경향을 보여서 탄화물이나 σ 상이라기 보다는 BCC 구조를 갖는 χ 상이라 할 수 있다. 100시간 시효 처리한 시편은 입계에 탄화물들이 관찰되었으며 1시간 시효 했을 때와 마찬가지로 페라이트가 분해되어 χ 상이 생성되었으며 시효시간이 증가함에 따라 성장하는 거동을 보였다. 이때의 기지조직은 회절도형 분석과 X-선 회절 분석결과 FCC 구조의 2차 오스테나이트 상으로 밝혀졌으며, EDS 조성분석에서 Cr의 함량은 매우 낮고 Mn 함량은 다소 증가하였다. 따라서 페라이트상이 분해되어 생성된 2차 오스테나이트 상은 낮은 Cr 함량으로 인하여 예민화에 보다 민감할 것으로 예상할 수 있다.

Fig. 7은 650°C에서 1시간, 100시간 시효 처리한 합금 CI4의 TEM 분석결과이다. CI3 합금에서 관찰되었던 동일한 형태의 χ 상이 페라이트상 내에서 석출되며 입계에 탄화물들이 불연속적으로 석출되었다. 이들의 EDS 분석 결과에서도 거의 유사한 조성을 보여 합금 CI3에서 관찰되었던 χ 상과 동일한 상으로 생각할 수 있다. 100시간 시효 처리한 시편에서는 입계에서 $M_{23}C_6$ 형태의 탄화물들이 망상형태로 성장하였으며, Cr이 60% 이상 농축되고 W도 2배 이상 농축된 경향을 보였다. 또한 페라이트 상의 분해로 CI3 합금과 유사한 χ 상이 생성됨을 확인할 수 있었다.

4. 고찰

오스테나이트 단상 조직을 보였던 CI1 합금의 경우 시효 처리 시간이 증가함에 따라 입계에서 $M_{23}C_6$ 형태의 탄화물이 석출되어 입내로 망상형태로 성장하는 경향을 보였다. 이때 탄화물은 기지와 정합관계로 성장하였으며 시간이 증가함에 따라 탄화물내 Cr 함량이 증가하는 경향을 보였다. $M_{23}C_6$ 형태의 탄화물의 격자상수는 오스테나이트 격자상수의 대략 3배이며, 형성 초기에는 Fe의 함량이 높지만 시간이 증가함에 따라 Cr 함량이 증가하는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 따라서 예민화 현상은 이러한 입계 탄화물 석출에 기인하며 시효처리 시간이 증가함에 따라 탄화물 석출이 가속화되기 때문에 주변 기지내에 Cr의 고갈로 인한 예민화 현상은 증가할 것으로 생각할 수 있다.

Fe-Cr-Mn계 스테인리스강의 내식성을 향상시키기 위하여 Mo 대신 W를 첨가하였을 때 이들 원소는 페라이트 안정화 원소의 역할을 하기 때문에 페라이트상이 생성되어 오스테나이트와 공존하였다. 시효 처리시 페라이트 상에서는 α 상이 생성되며 α 상 내에 W와 Cr 등이 농축되며 2차 오스테나이트 상으로 분해되는 양상을 보였다. 페라이트 상은 페라이트 안정화 원소인 W와 Cr 등이 상대적으로 농축되어 생성된다. 따라서 페라이트 상에서 Cr 및 W 원소가 α 상으로 농축되며 페라이트 상내에 고갈되면 상대적으로 오스테나이트 안정화 원소의 비율이 높아지게 되어 페라이트 상은 불안정하게 된다. 이러한 경향은 XRD와 TEM 분석결과에서도 관찰된다. 즉 1시간 시효처리 했을 때는 페라이트상이 관찰되지만 시효처리 시간이 길어질 때에는 이러한 페라이트상이 사라지는 것을 관찰할 수 있다. 따라서 시효처리시 다음과 같은 미세구조의 변화가 일어나는 것으로 생각할 수 있다.



그리고 페라이트상이 분해되어 새롭게 생성된 2차 오스테나이트 상은 내식성에 커다란 기여를 하는 Cr 및 W의 함량이 매우 낮기 때문에 내식성이 매우 낮을 것으로 예측할 수 있으며 따라서 예민화 현상에 민감할 것으로 예상된다.

Ni의 첨가는 오스테나이트 상을 안정화시켜 페라이트 분율을 감소시켰다. 그러나 시효 처리시 미세구조의 변화는 Ni이 첨가되지 않았을 때와 거의 유사한 양상을 보였다. 따라서 Mo 대신 상대적으로 방사능 반감기가 짧은 W를 첨가하여 내식성을 향상시키고자 할 경우에는 이들 합금원소 첨가로 인한 페라이트 상의 생성을 억제해야만 시효과정에서 α 상과 같은 Intermediate phase의 생성을 막을 수 있게 된다. 이러한 Intermediate phase는 재료의 예민화를 촉진시킬 뿐만 아니라 매우 경한 상이기 때문에 재료의 취성을 유발하여 기계적 성질을 저하시키는 원인이 되기도 한다. 따라서 내식성 및 기계적 성질의 저하를 막기 위해서는 W를 첨가하였을 때 페라이트 상의 생성을 억제할 수 있을 만큼의 오스테나이트 안정화 원소의 첨가가 필수적임을 알 수 있다.

4. 결론

(1) 오스테나이트 단상 조직을 보였던 C11 합금의 경우 시효 처리 시간이 증가함에 따라 입계에서 $M_{23}C_6$ 형태의 탄화물이 석출되어 입내로 망상형태로 성장하는 경향을 보였다. 이때 탄화물은 기지와 정합관계로 성장하였으며 시간이 증가함에 따라 탄화물 내 Cr 함량이 증가하는 경향을 보였다.

(2) W이 첨가된 C13와 C14 합금의 경우 페라이트와 오스테나이트의 2상 조직을 보였으며 시효 처리 시간이 증가함에 따라 입계에 불연속 혹은 연속적인 $M_{23}C_6$ 형태의 탄화물이 형성되었다. 그리고 페라이트 상은 입내에 W 등이 주로 농축된 α 상과 Cr 및 W함량이 고갈된 2차 오스테나이트 상으로 분해되었다.

(3) W 첨가에 의한 페라이트상 생성을 억제하기 위하여 Ni을 첨가하였을 때 Ni의 양이 충분하지 못하여 페라이트 상이 존재하면 시효 특성에 별 영향을 주지 않는 것으로 관찰되었다.

감사의 글

본 논문은 기초전력공학공동연구소 원자력안전연구센터의 지원에 의해 수행되었으며 이

에 감사드립니다.

참고문헌

1. A.L. Schaeffler, *Metal Progress*, 36, 680(1989)
2. F.C. Hull, *Welding J.*, 52, 193S(1973)
3. Y. Hosoi, Y. Shimoide, M. Abraham, M. Kutsuna and K. Miyahara, *J. of Nuclear Materials*, 191-194, 686(1992)
4. N. Bui, A. Irhizo, F. Dabosi, and Y. Limouzin-Marie, "On the Mechanism for Improved Passivation by Additions of Tungsten to Austenitic Stainless Steels", *NACE Corrosion*, 182, 491
5. A. Irhizo, Y. Segui, N. Bui, and F. Dabosi, "The Role of Alloyed Tungsten on the Conductivity of Stainless Steels Passive Layers", *Corrosion Science*, 769, 1986
6. J. O. Nilsson, *Materials Science and Technology* 8, 685(1992)
7. 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
8. J. O. Nilsson and A. Wilson, *Materials Science and Technology* 9, 545(1993)
9. Donald Peckner, *Handbook of Stainless Steels*, 4-41
10. 이확주, "투과전자현미경 분석학", pp.379, 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

Table 2 EDS results of the Alloy C11 Aged at 650°C (wt%)

	1hr, aging		100 hrs, aging	
	γ	$M_{23}C_6$	γ	$M_{23}C_6$
Fe	73.2	68.6	68.7	22.1
Cr	12.9	17.8	16.2	65.9
Mn	13.9	13.7	15.2	12.1

Table 3 EDS results of the Alloy C13 Aged at 650°C (wt%)

	1 hr, aging			100 hrs, aging		
	γ	α	χ	γ	$M_{23}C_6$	χ
Fe	64.6	66.3	46.1 ~ 50.3	71.9	14.9	56.3
Cr	18.6	20.2	20.5 ~ 19.5	12.5	63.5	17.6
Mn	15.3	11.3	17.2 ~ 18.4	13.1	10.1	14.4
W	1.4	2.2	16.2 ~ 11.4	2.5	11.5	11.8

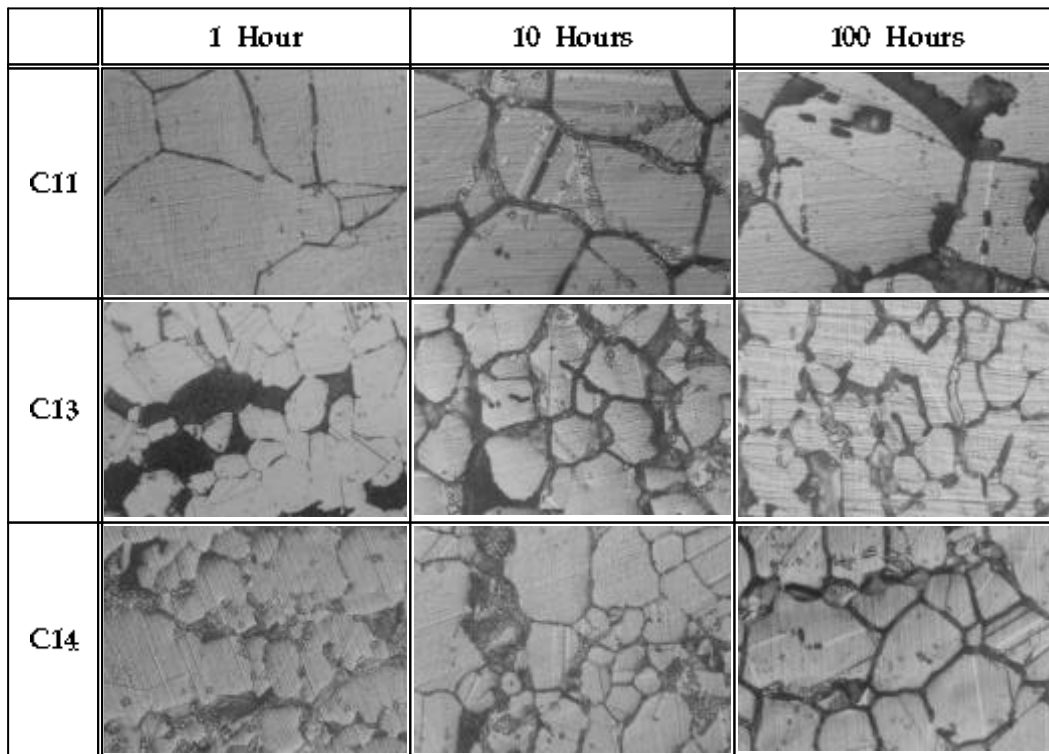


Fig. 1. Optical micrographs of C11, C13, and C14 alloys aged at 650°C

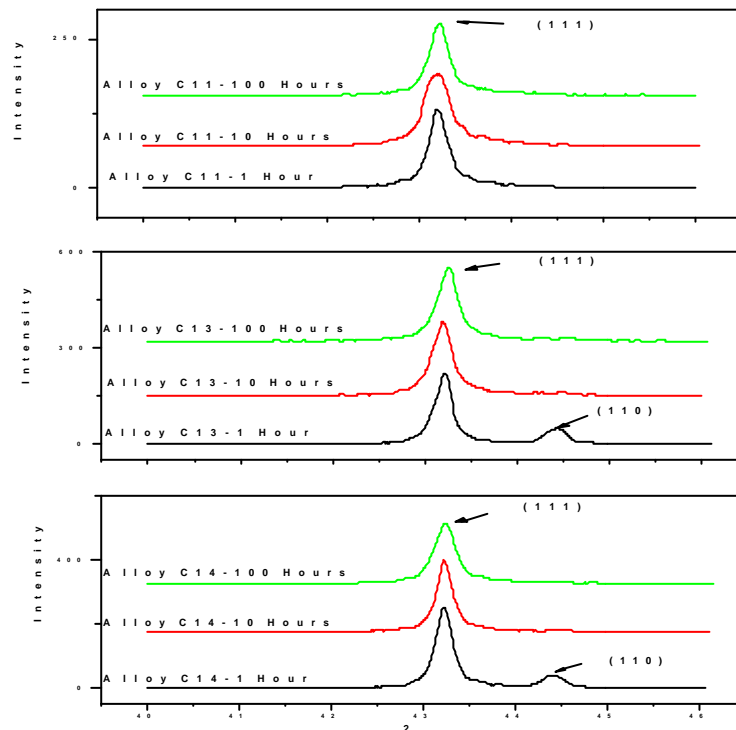


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of C11, C13, and C14 alloys aged at 650°C

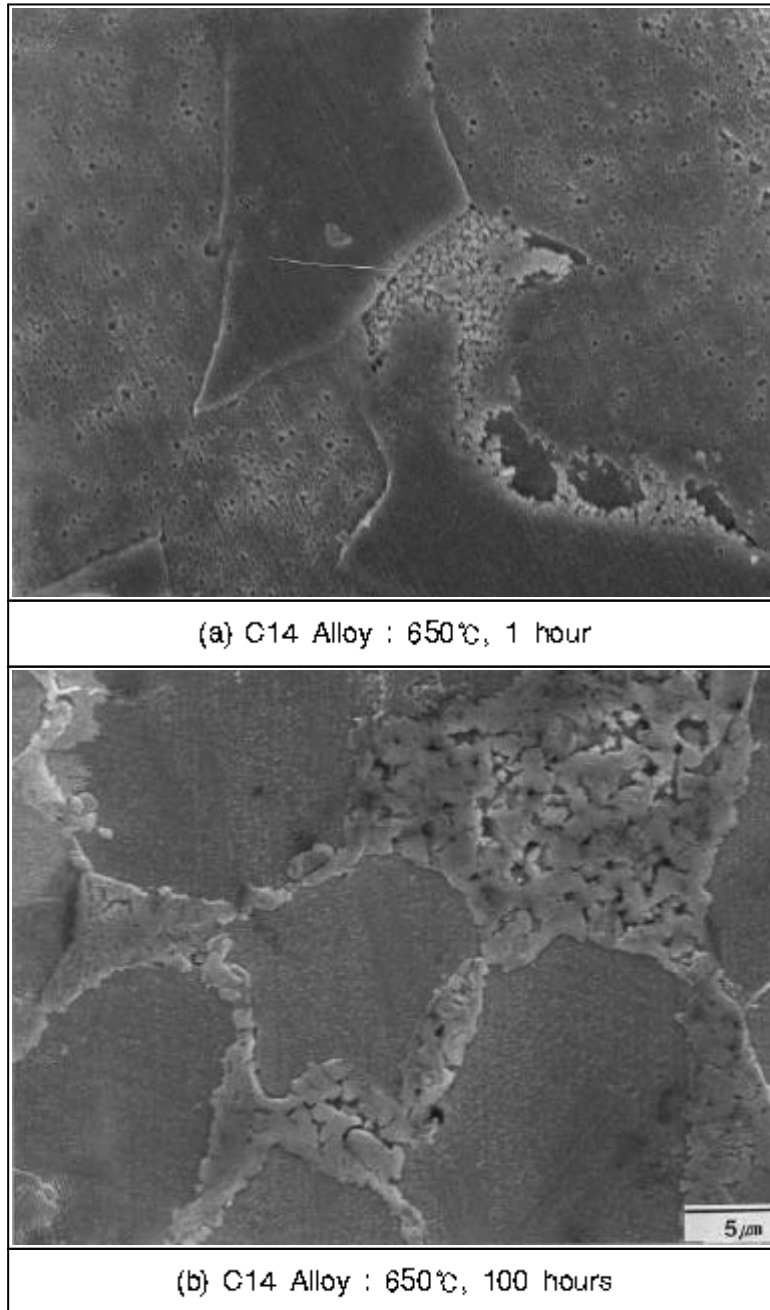


Fig. 3. Scanning electron microphotographs of the C14 alloy aged at 650°C

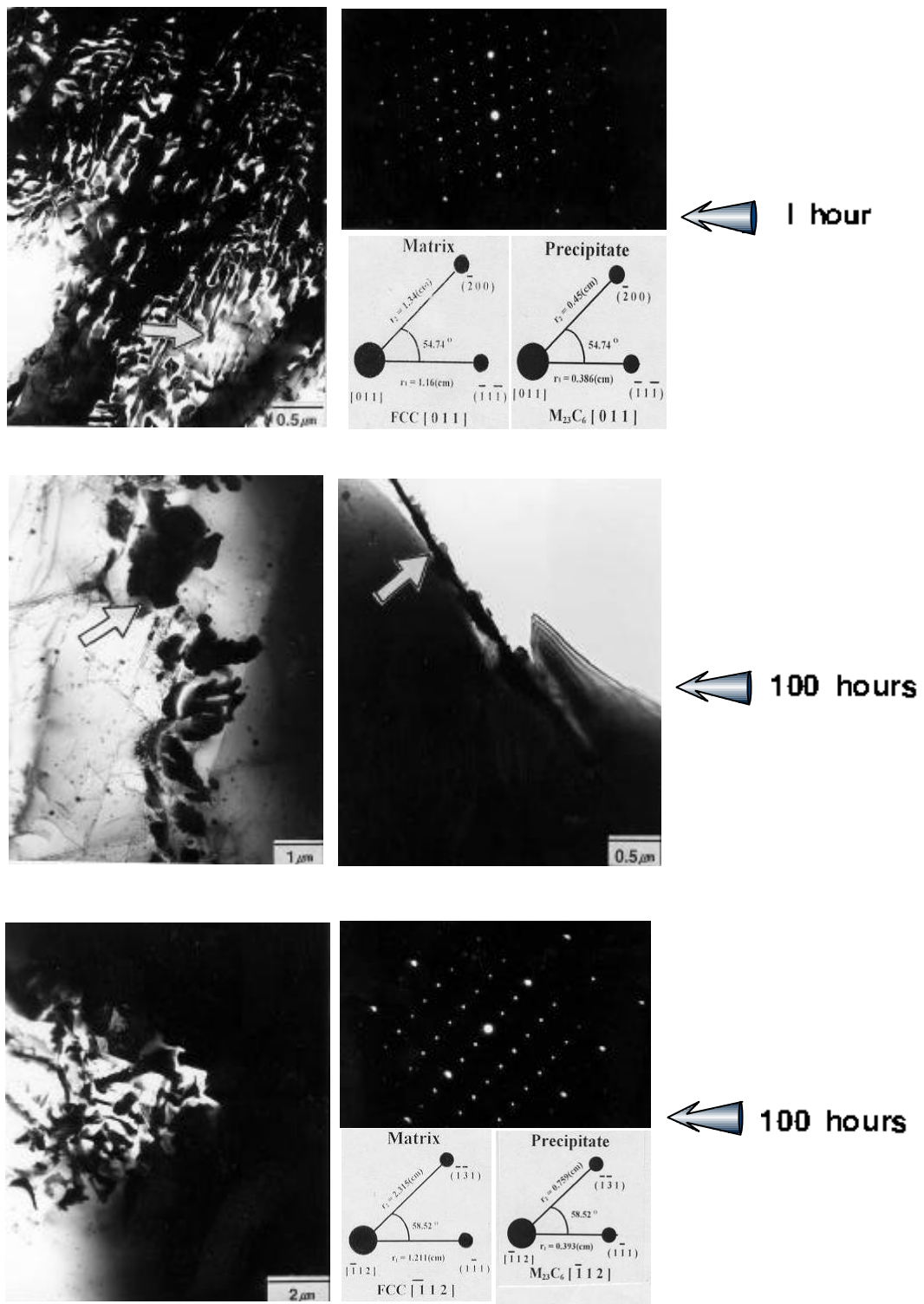


Fig. 4. Transmission electron microscopy analysis of the C11 alloy aged at 650°C

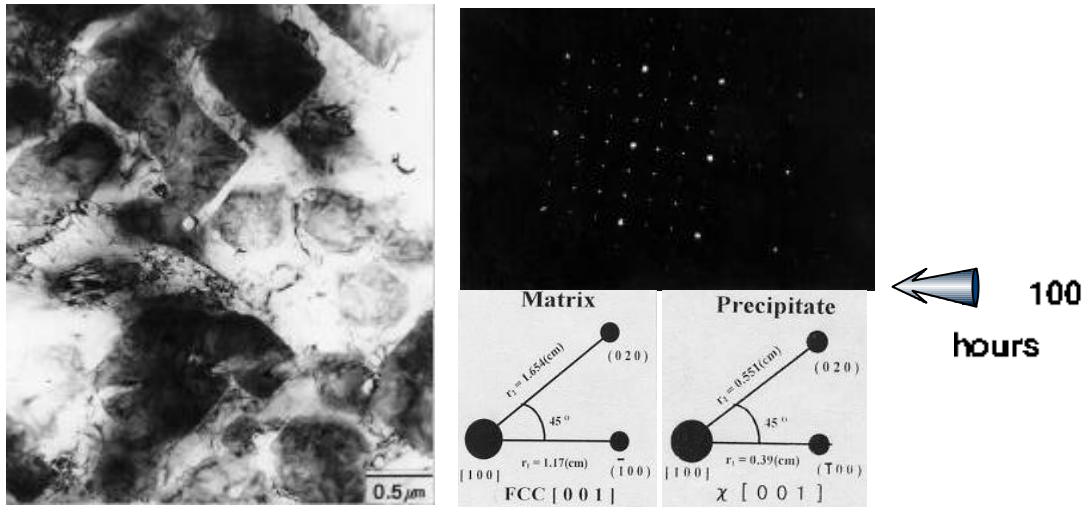
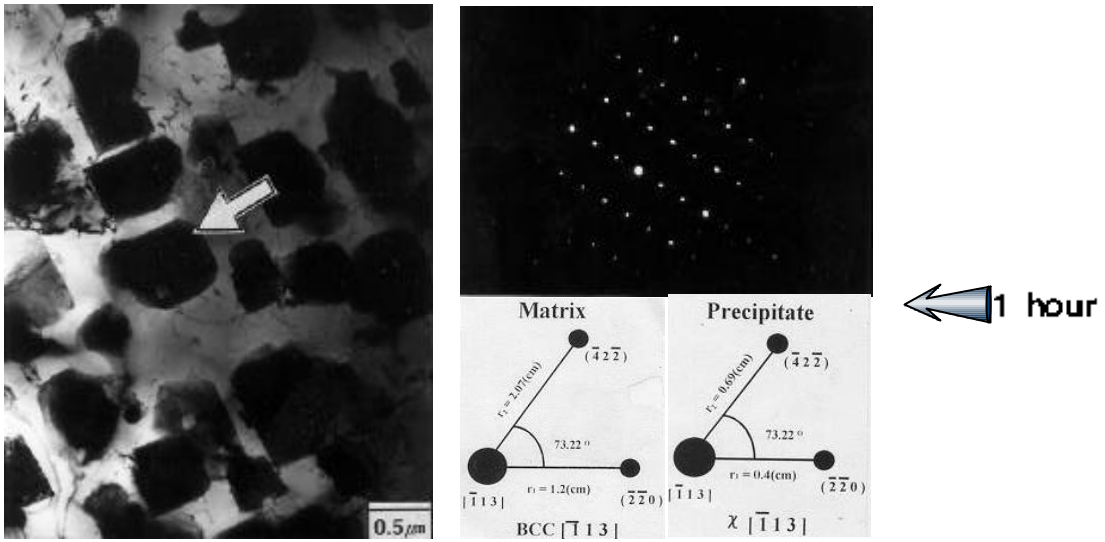


Fig. 5. Transmission electron microscopy analysis of the C-13 alloy aged at 650°C

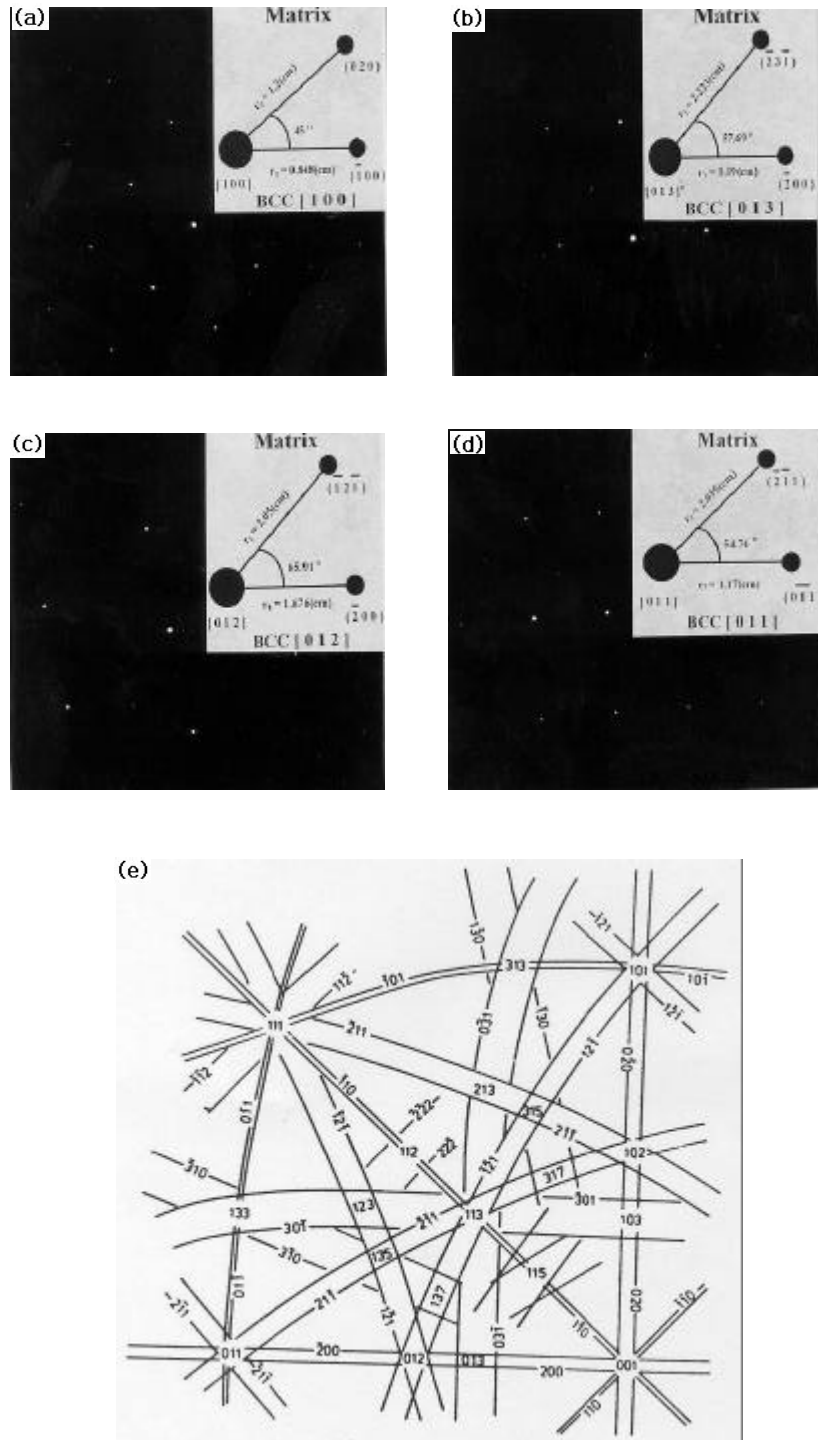
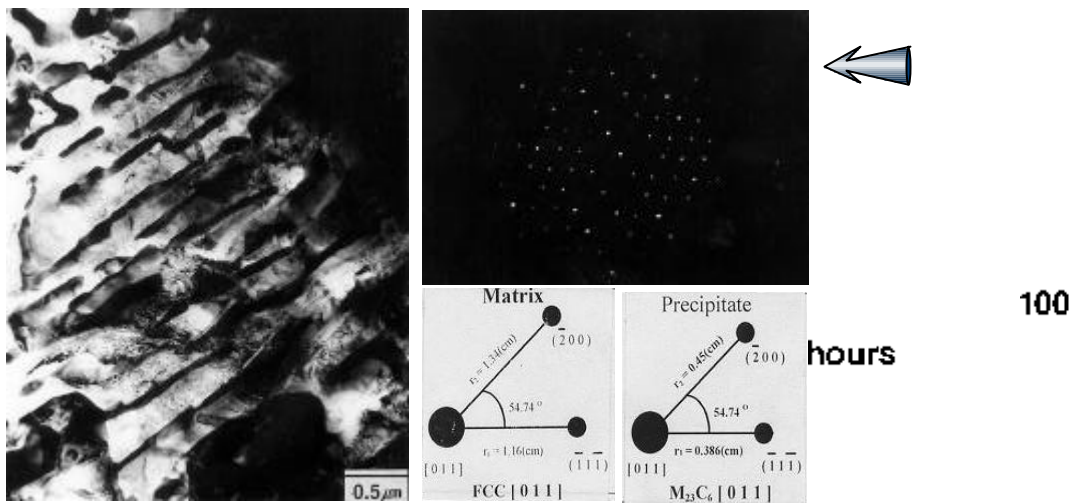
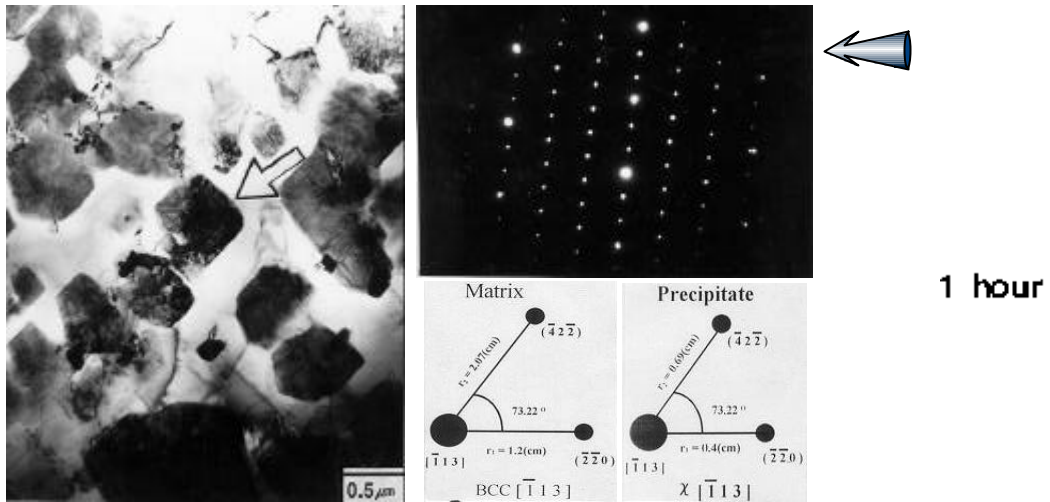


Fig. 6. Transmission electron diffraction patterns for the C13 alloy aged at 650°C for 1 hour

- (a) bcc [100]
- (b) bcc [013] (+15° , -10.8°)
- (c) bcc [012] (+8.5° , +0.2°)
- (d) bcc [011] (-25.5° , +10.2°)
- (e) Kikuchi map for the bcc [113]



100 hours



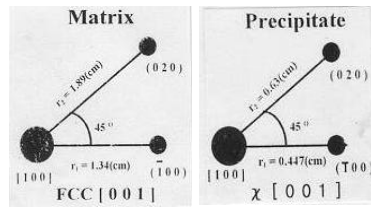


Fig. 7. Transmission electron microscopy analysis of the C14 alloy aged at 650°C