

원자력용 316LN 스테인레스강의 예민화 특성에 미치는 미량원소의 영향

류우석, 오용준, 윤지현, 홍준화

한국원자력연구소

배윤경, 친병선

충남대학교

요 약

316LN 스테인레스강의 예민화 특성에 미치는 합금성분의 영향을 분석하기 위해 4종류의 다른 조성을 갖는 합금을 제조하여 Oxalic 시험, Modified Strauss 시험 그리고 DL-EPR 시험을 수행하여 각 시험조건에서의 예민화 특성을 관찰하였다. 실험결과, 질소 첨가는 예민화 저항성을 증가시키나 그 정도는 미약하여, 0.16 % 질소 첨가강의 예민화 곡선에서 꼭지점은 750°C, 3 시간에 위치하였다. 반면, Ti과 B 첨가는 316LN강의 예민화 거동에 매우 큰 영향을 미치며, 0.03 % Ti 및 0.0036 % B 첨가강의 예민화 곡선에서 꼭지점은 14 시간까지 나타나지 않았다. Effective Cr 량과 예민화 저항성과의 관계를 경험적으로 표현한 여러가지 관계식에 4종류의 스테인레스강을 적용시켜 본 결과 기존의 식으로는 Ti 및 B 첨가강에서 발생한 현저한 예민화 저항성 증가를 설명할 수가 없었다. Ti과 B의 성분을 고려한 새로운 관계식이 제안되어야 할 것으로 사료된다.

1. 서 론

원자력 발전소의 노내구조물 및 일차 경계 배관, 각종 볼트 등 상당한 부품이 스테인레스 강으로 만들어지는데 대개 열악한 부식 및 조사 환경에서 장시간 가동되므로 가동중 건전성을 유지하기 위해서는 제조시 불순물은 물론 모든 화학성분이 엄격히 규정에 따라 규제되고 있다. 일반적으로 알려진 바와 같이 스테인레스강의 높은 부식저항성은 Cr의 함량이 최소한 12-13% 이상에서 표면에 강한 산화막을 형성하기 때문에 가능하다. 그러나 1050°C 이상의 용체화 처리 온도 영역에서부터 서냉되거나 550°C - 850°C의 영역에서 장시간 유지될 경우 입계 Cr 탄화물의 형성으로 입계 영역의 예민화가 발생하며 부식저항성의 국부적인 저하를 일으키게 된다. 이러한 예민화 현상을 설명하는 여러 이론들이 있지만 대표적이며 일반적으로 받아들여지는 이론이 입계 Cr 고갈에 의한 부식저항성 저하이론[1]이다. 이외에 기지금속과 탄화물간의 Galvanic coupling에 의한 부식이론[2], 용질편석이론[3], 그리고 탄화물에 의한 입계변형이론[4] 등이 있다.

스테인레스강의 예민화 거동을 개선하기 위하여 탄소의 함량을 0.2 % 이하로 낮춘 저탄소 스테인레스강을 사용한다. 그러나 저탄소에 따른 강도 저하를 보충하기 위하여 최근들어 0.16 %까지 질소를 첨가한 저탄소 고질소강을 개발하고 있다. 특히 저탄소 고질소 강인 316LN 스테인레스강은 고온강도와 내부식성 등이 양호하여 원자력용 구조재료로서 주목을 받고 있다. 316LN강은

기존의 304 혹은 316강에 비해 고온가공성이 어려우며, 이를 보완하기 위해 Ti 및 B을 소량 첨가한다. Ti 및 B는 탄화물의 석출거동에 영향을 미치는 원소이다. 따라서 이들 원소가 첨가된 316LN 강 of 예민화 거동이 변할 것으로 추정되나, 이에 대한 연구는 거의 없다.

본 연구에서는 Ti 및 B이 316LN 스테인레스강의 예민화 거동에 미치는 영향을 분석하였다. 316LN의 기본적 화학조성에 Ti 및 B를 소량 첨가한 강과 첨가하지 않은 강을 각각 2 종류 용해하였다. 예민화 시험은 ASTM 규정에 따른 입계부식특성시험과 EPR(Electrochemical Potentiokinetic Reactivation)시험을 병행하였다.

2. 실험방법

2.1 시편준비

본 연구에 사용한 합금의 화학성분은 Table 1과 같으며 진공유도 용해로를 사용하여 실험실적으로 초기 두께 120mm인 중량 30kg의 주괴로 용해하였다. 용해된 주괴를 1280℃에서 2시간 가열하고 실험 압연기를 이용하여 압연종료 온도가 950℃ 이상이 되게 7 pass에 걸쳐 두께 15mm까지 압연한 후 다시 1250℃에서 1시간 동안 재가열한후 3 pass에 걸쳐 두께 3mm까지 최종압연하였다. 내식성 시험을 위해 시편을 1cm×2cm의 시편으로 가공한 후 열처리중 탈탄을 막기위해 진공 quartz capsule에 넣어 진공 sealing한후 1100℃에서 30분동안 용체화 처리를 하였다. 용체화 처리된 시편을 650℃에서 850℃까지 50℃의 간격으로 30분에서 100시간까지 예민화 시효 열처리를 행하였다.

2.2 입계부식시험

오스테나이트 스테인레스강의 입계 부식 특성을 평가하는 방법은 ASTM A262에 잘 확립되어 있다. 먼저 screening을 위해 Practice A의 Oxalic 시험을 행하였다. 10%의 Oxalic Acid를 담은 스테인레스강 비이커에서 1 A/cm²의 전류밀도로 1.5 분동안 유지하였다. Oxalic 시험을 통해 입계 Ditch 구조를 보이는 시편에 대해 표면연마 후 입계 Cr 고갈현상을 잘 반영해주는 Practice E의 Modified Strauss 시험을 행하였다. copper-copper sulfate-16% sulfuric acid 용액을 응축기가 장착된 1ℓ 삼각 플라스크에 넣고 고순도 Cu wire를 감은 스테인레스강 시편을 플라스크에 넣어 72 시간동안 끓인 후 시편을 꺼내 bending 후 입계를 관찰하였다. 일부 시편에 대해서는 DL-EPR 시험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

Oxalic 시험결과 나타난 조직은 3 종류의 전형적인 양상으로 구분되는데, 입계가 연속적으로 패여있는 ditch 구조로 예민화 가능성이 매우 높은 상태와 일부 입계가 드러나 있으나 그 정도가 약하거나 결정립이 완전히 드러나 있지 않은 dual 구조로 약간의 예민화 가능성이 약간 있는 상태, 입계가 완만하게 결정학적으로 패인 흔적이 관찰되기도 하는 step 구조로 예민화가 되지 않은 상태였다. 입계가 완만하게 드러난 조직은 EPR 실험 결과 예민화가 일어나지 않은 step 구조임이 확인되었다. 이러한 기준으로 Oxalic 시험결과를 분류하여 도해적으로 나타내어 본 결과가 그림 1과 2이다. 그림 1은 질소함량이 각각 0.11과 0.16 % 첨가된 시편 6N01과 6N03의 결과로서, 질소함량이 많아질수록 탄화물 석출이 지연된다는 일반적 보고와 일치한다. 그러나 그 지연되는 정도

는 750 °C의 예민화온도에서 1 시간에서 3 시간 정도로 아주 미미함을 알 수 있다. 반면에 질소 함량이 유사한 상태에서 Ti 및 B을 미량 첨가한 강(6N04Ti)은 그림 2에서 보듯이 650°C - 850°C 온도범위에서 14시간 예민화처리를 하여도 step 혹은 dual 조직을 나타낼 뿐 거의 예민화가 되지 않았다.

Modified Strauss 시험을 수행하여 예민화 정도를 측정 한 시험결과 또한 Oxalic 시험결과와 동일한 경향을 보였다. 그림 3은 Oxalic 시험을 수행한 시편(6N03, 6N04Ti)을 이용하여 측정 한 Strauss 시험결과이다. Oxalic 시험결과에서 step 이나 dual 구조를 나타낸 시편은 Strauss 시험에서 균열을 거의 보이지 않아 예민화 되지 않음이 판명되었다. Ditch 구조를 나타낸 시편은 대부분 Strauss 시험에서 균열을 보였으나, 짧은 시간 예민화처리한 시편의 경우는 Strauss 시험에서 예민화되지 않음을 보였다. 6N03 시편은 예민화곡선(TTS curve)에서 예민화 꼭지점이 750°C, 3 시간에 놓였다. 이 결과는 Oxalic 시험결과와 함께 0.16 % 질소 첨가강의 경우 질소함량이 0.04 % 이하의 316L 강에 비해 다소 예민화 저항성이 증가하였다고 보이나, 그 정도는 아주 미미함을 알려준다. 한편, 6N04Ti 시편은 14 시간 예민화 처리한 경우의 어느 것도 균열을 보이지 않았다. Ti 및 B을 첨가한 강은 예민화 곡선에서 예민화 꼭지점이 14 시간 이후이며, 따라서 Ti 및 B의 첨가는 316강의 예민화 저항성을 매우 향상시키며, 그 효과는 질소 첨가에 비하여 우수하다.

여러 연구자들은 합금의 조성과 예민화 시간사이의 상관관계를 경험적인 수식으로 표현하고자 노력하여 왔는데 대표적으로 Cihal[5]에 의한 관계식과 Briant에 의한 관계식[6] 등 effective Cr 함량과 연계된 많은 관계식이 제안되었다. Bruemmer[7]는 이러한 여러 관계식들을 다양한 시편에 대한 실험결과와 비교하여 정리해 본 결과 Cihal의 관계식이 가장 잘 일치한다고 보고하였다. 본 연구에서는 Cihal의 관계식 및 Nitrogen Modified 관계식 그리고 Fullman의 관계식[8]에 대입하여 예민화의 결과를 비교하여 본 결과 표 2와 같은 결과를 얻었다. 4 종류의 시편은 계산식에 따라 약간씩 값의 차이를 보이나 대부분 거의 같은 effective Cr 함량의 값을 나타낸다. 6N04Ti 시편의 경우처럼 Ti 및 B이 첨가한 강은 본 실험에서 뚜렷이 예민화 저항성이 높았으나 기존의 식으로는 그 저항성 차이를 나타내기 어렵다. 즉 Cr, Mo, Ni, N 그리고 C등을 고려한 기존의 식 이외에 Ti과 B의 첨가 효과를 고려한 식으로 새롭게 표현이 되어야 할 것으로 사료된다.

4. 결 론

1) 316LN강의 예민화 특성을 판별하기 위한 Oxalic 시험, Modified Strauss 시험 그리고 DL-EPR 시험 결과 질소첨가는 강의 예민화 저항성을 증가시키나 그 정도는 미약하여, 0.16 % 질소 첨가강의 예민화 곡선에서 꼭지점은 750°C, 3 시간에 위치하였다.

2) Ti과 B 첨가가 316LN강의 예민화 거동에 미치는 영향은 매우 크며, 0.03 % Ti 및 0.0036 % B 첨가강의 예민화 곡선에서 꼭지점은 14 시간까지 나타나지 않았다.

3) Effective Cr함량에 따라 예민화 저항성을 판별하는 Cihal의 관계식, N-modified 관계식 그리고 Fullman의 관계식으로는 Ti 및 B의 첨가강의 예민화 저항성 증가를 설명할 수 없었다.

감사의 글

본 연구는 정부주도 원자력 중장기 연구과제(원자력신소재 구조용강개발 분야)로 수행된 것임. 시험시편의 제조에 협조해 주신 산업과학기술연구소 이용득, 김광태 박사에게 감사드립니다.

참고 문헌

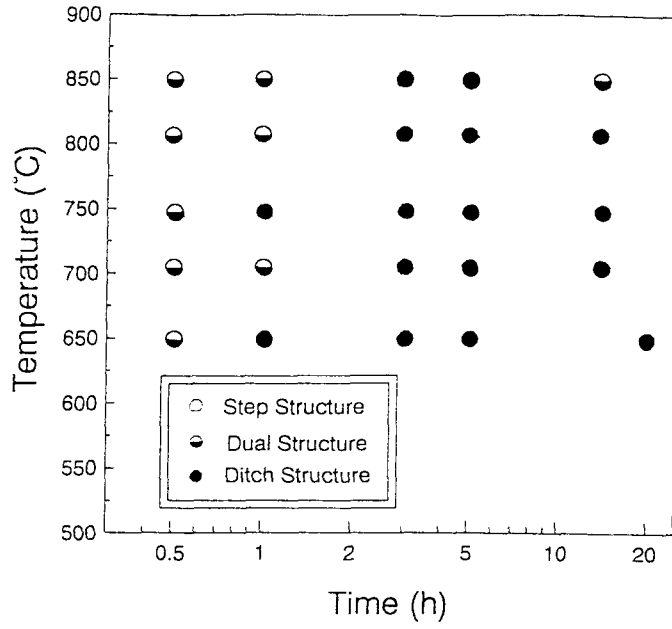
1. E. C. Bain, R. H. Aborn, Trans. Amer. Soc. Steel Treat., Vol. 18, p.837, 1930.
2. Kinzell, J. Metals, N.Y., Vol. 4, p.469, 1952.
3. K. T. Aust, Trans. AIME, Vol. 245, p.2117, 1969.
4. M.A. Streicher, J. Electrochem. Soc., Vol. 106, p.161, 1959.
5. V. Cihal, "Intergranular Corrosion of Cr-Ni Stainless Steel," presented at Unieux Conference, May 1969.
6. C. L. Briant, R. A. Mulford, E. L. Hall, Corrosion, Vol. 38, No. 9, p. 468, 1982.
7. S. M. Bruemmer, Corrosion, Vol. 42, No. 1, p. 27, 1986.
8. R. L. Fullman, Acta Met., Vol. 30, p. 1407, 1982.

표 1. 316LN 스테인레스강 시편의 화학조성

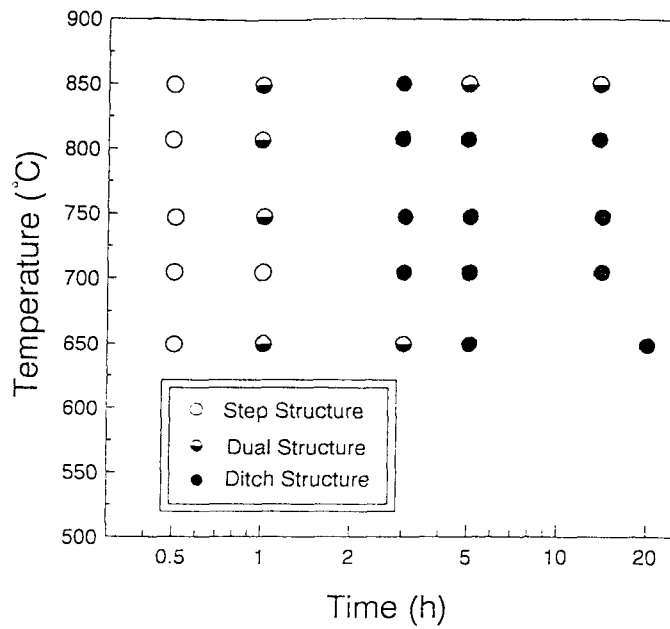
specimen	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	N	Ti	B
6N01	0.020	0.60	0.90	17.57	12.04	2.43	0.20	0.11	-	-
6N02Ti	0.023	0.59	0.90	17.58	12.04	2.24	0.19	0.13	0.031	0.0037
6N03	0.020	0.58	0.90	17.38	12.01	2.35	0.20	0.16	-	-
6N04Ti	0.019	0.64	0.89	17.61	12.09	2.35	0.20	0.15	0.030	0.0036

표 2. 316LN 시험시편의 effective Cr 량의 계산값

Formular for effective Cr	6N01	6N02Ti	6N03	6N04Ti	Remarks
Cr+1.6Mo-0.2Ni-100C	17.05	16.46	16.73	17.05	Cihal(1.6Mo)
Cr+1.6Mo-0.2Ni-100C +9.2N	18.06	18.24	18.52	18.43	Cihal (N modified)
Cr+1.45Mo-0.19Ni-100C +0.13Mn-0.22Si-0.51Al- 0.20Co+0.01Cu+0.61Ti+ 0.34V-0.22W	16.79	16.25	16.50	16.82	Fullman



(a)



(b)

Fig. 1. Time-Temperature-Sensitization diagram of ASTM A262 Practice A(Oxalic acid test)
 (a) 6NO₃ specimen (0.11% N); (b) 6NO₃ specimen (0.16% N)

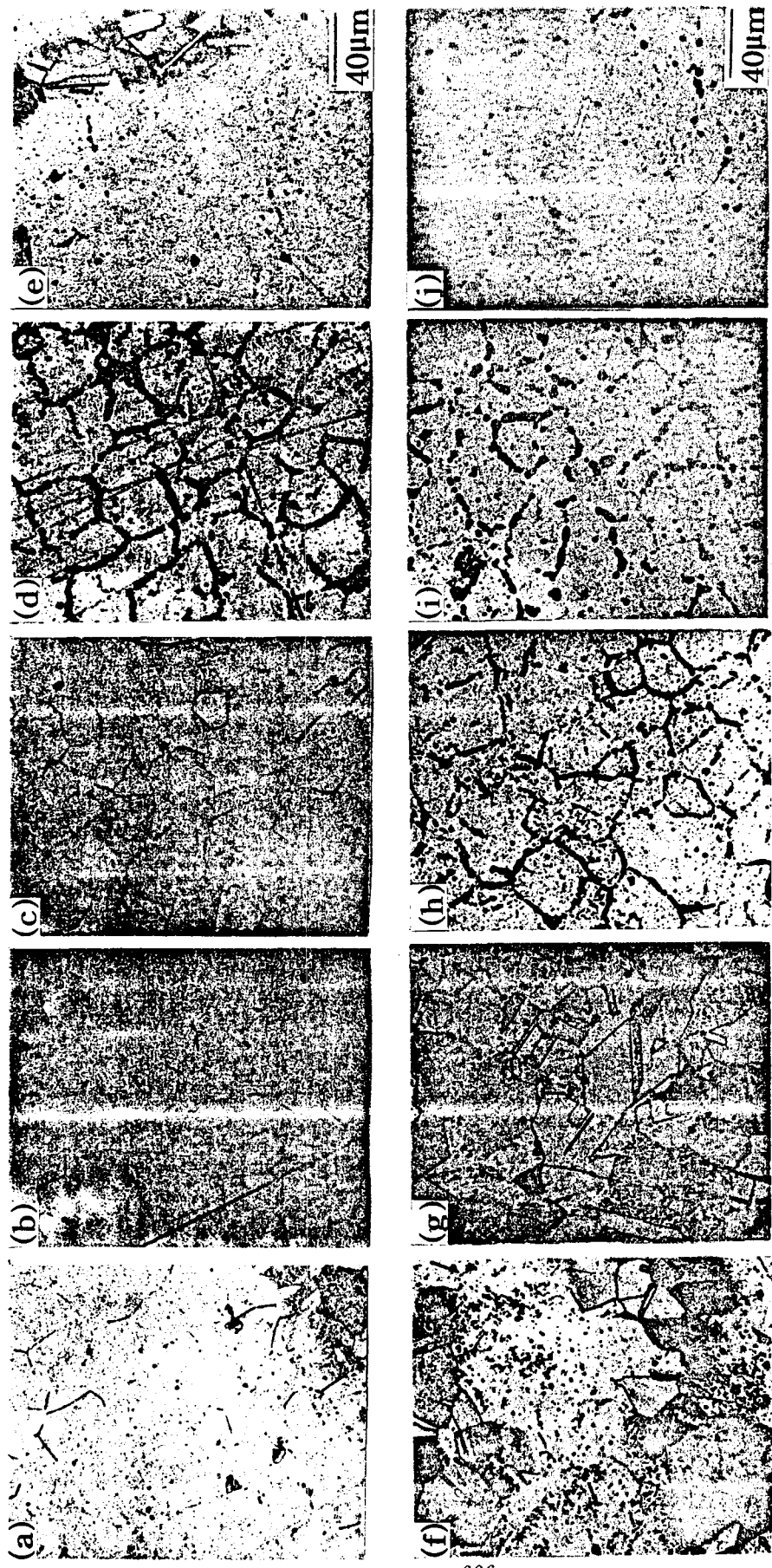


Fig. 2. Etch structures of 6N04Ti specimen after ASTM A262 Practice A(Oxalic acid test).
 (a) 650 °C, 1 h; (b) 700 °C, 1 h; (c) 750 °C, 1 h; (d) 800 °C, 1 h; (e) 850 °C, 1 h
 (f) 650 °C, 14 h; (g) 700 °C, 14 h; (h) 750 °C, 14 h; (i) 800 °C, 14 h; (j) 850 °C, 14 h

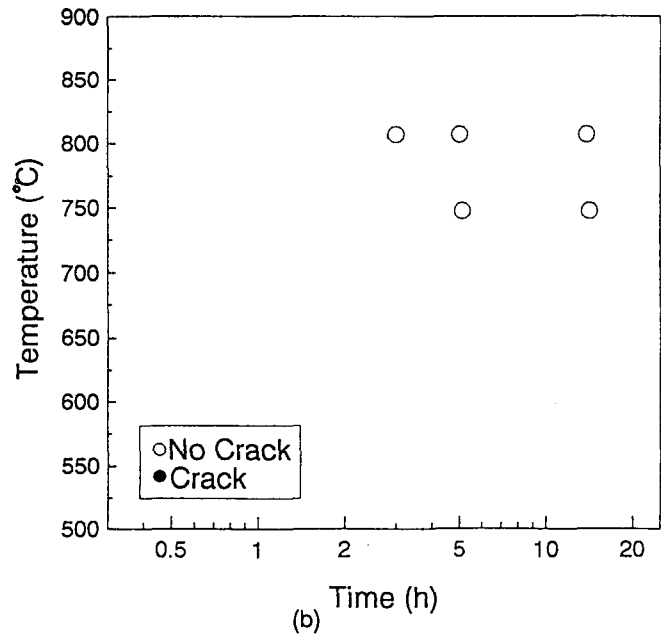
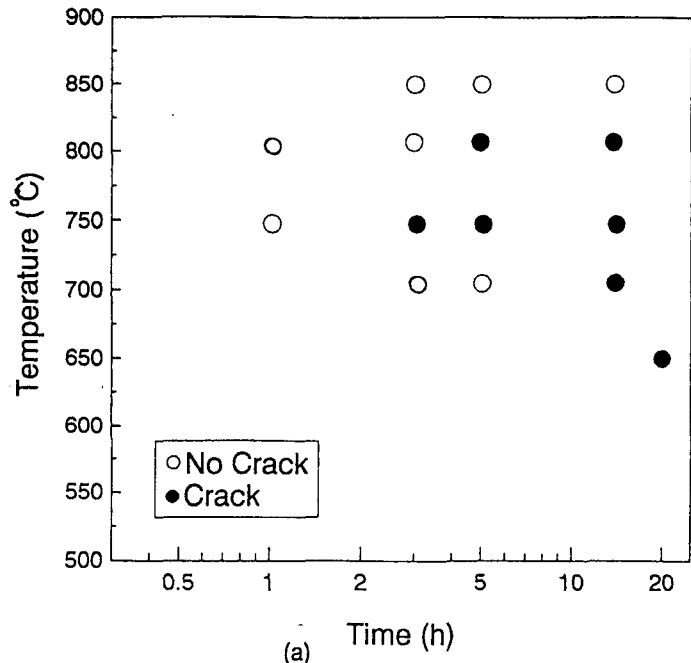


Fig. 3. Time-Temperature-Sensitization diagram of ASTM A262 Practice E(Modified Strauss test). (a) 6N03; (b) 6N04Ti (0.03 % Ti + 0.0036 % B)