'95 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

원자력용 316L 스테인레스 강의 고온기계적 성질에 미치는 질소의 영향

김대환, 류우석, 남호윤, 김영철, 홍준화
한국원자력연구소

요 약

원자력용 316L강에 질소를 첨가한 경우의 고온 인장성질을 조사하였다. 온도가 증가하면 인장강도는 감소하다가 온도범위가 300℃ ~ 500℃에서는 일정한 값을 나타낸후 급격한 감소를 나타내었고 연신율은 감소하다가 400℃에서 최소값을 나타낸후 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 질소를 첨가하면 인장강도증가와 함께 연신율도 증가하였다. 동적변형시효 온도구간에서 변형속도변화에 따른 인장강도 및 연신율의 변화는 매우 작다. 동적변형시효를 위한 활성화에너지를 구해본 결과 동적변형시효를 일으키는 원소는 Cr이다. 질소를 첨가하면 동적변형시효가 발생되는 온도가 고온 쪽으로 이동되었는데 이것은 질소가 Cr과의 상호작용에의해 Cr의 확산속도를 낮추기 때문이다. 가공경화지수는 동적변형시효와 회복의 영향으로 400℃에서 최대값을 나타내었으며 이 온도는 연신율이 최소값을 나타내는 온도와 인장강도가 일정하게되는 온도와 일치하므로 강도강화기구는 동적변형시효로 판명되었다.

1. 서론

오스테나이트 스테인레스강은 고온강도, 연성, 인성, 내식성 등이 우수해서 경수로 및 고속로의 일차계 구조재료로서 국제적으로 사용되고 있다. 304 및 316형태의 스테인레스강은 제조된 경험도 많고 특성도 우수할 뿐만 아니라 사용환경과 중성자조사 등에 대한 내구성도 양호하고 설계에 필요한 데이터 베이스도 구축되어 있어서 차세대원자로 및 고속로의 구조재료로서 유망한 재료이다. 종래의 304 및 316 스테인레스강은 강도를 확보한다는 관점에서 탄소량을 0.04% 이상 함유하도록 되어 있었으나 온도가 올라가면 탄화물을 석출시켜서 부식성질을 현저히 저하시키므로 최근에는 탄소의 함량을 낮추는(316L) 경향이다. 그러나 저탄소 스테인레스 강은 강도저하를 유발하므로 강도를 확보하기 위해서 고용강화효과가 탄소보다 큰 질소를 탄소대신 첨가한 새로운 강(316LN)이 개발되고 있다. 질소가 첨가되면 항복강도, 최대인장강도는 증가하지만 연신율은 거의 감소하지 않는 양호한 구조재료로 보고되고[1] 있으나 경수로 및 고속로의 가동온도가 300℃ ~ 600℃에 이르는 고온에서 사용되고 있으므로 질소가 고온 기계적성질에 미치는 영향에대한 이해가 이루어져야 한다. 따라서 본 연구에서는 온도와 변형속도를 변화시키면서 질소가 인장성질에 미치는 영향에 대해서 관찰하였다.

2. 실험방법

실험에 사용된 스테인레스 강은 저탄소강인 316L 및 저탄소에 질소를 첨가한 강인 316LN강으로 그 화학조성은 표1과 같다.

표 1. 인장시험에 사용된 시편의 화학조성

wt%	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	N	O	Ti	B	Fe
316L	0.018	0.5	1.0	12.3	18.2	2.2	-	0.012	-	-	-	Balance
316LN	0.021	0.65	0.90	12.06	17.45	2.41	0.19	0.1	0.008	0.036	0.003	Balance

인장시험편은 1100℃에서 1시간 유지 후 수냉한 고용열처리상태로서 탄소 및 질소가 완전히 고용된 오스테나이트 조직이었다. 시편의 형상은 gage length가 25 mm이고 직경이 4mm인 봉상시편(Cylindrical)이었다. 시험온도 범위는 상온에서 750℃까지 변화시켰고 변형속도는 1×10^{-2}/sec, 2×10^{-3}/sec, 2×10^{-4}/sec으로 변화시켰다.

3. 실험결과 및 토의

온도에 따른 항복강도, 최대인장강도, 연신율의 변화를 그림 1, 2, 3에 각 각 나타내었다. 316LN 강과 316L 강의 경우는 온도에따라서 같은 경향을 나타내어서 여기서는 316LN 강과 316L강의 변형속도가 2×10^{-3}/sec의 경우만 도시하였다. 인장강도는 약 300℃까지는 급격히 감소하다가 300℃ ~ 500℃ 에서는 일정한 값을 나타내고 그 이상의 온도에서는 다시 급격한 감소를 나타낸다. 연신율의 경우는 400℃까지는 감소하다가 400℃에서 최소치를 나타내고 다시 증가하는 경향을 나타냈다.

질소를 함유한 오스테나이트 강의 항복강도의 증가는 기지의 강화, 결정입계의 강화, 질소원자의 고용강화등이 있다. 기지강화는 강화정도가 매우 작고 온도에 거의 의존하지 않는다. 질소농도가 증가하면 결정입도를 미세화하여 강도를 증가시킨다고 알려져 있는데 질소량과 열처리 온도를 변화시키면서 결정입도를 조사한 보고[2]에따르면 질소량을 0.1wt% 첨가는 결정입도 미세화에 크게 기여하지 않는다고 하였으므로 결정입계강화는 작아서 온도가 증가함에따라 강도가 증가하는 원인은 고용강화의 영향으로 생각된다.

온도가 올라가면 어떤 온도와 변형속도하에서 기지내의 용질원자들과 전위와의 상호작용에 의해서 유동곡선상에 serration, 즉 동적변형시효가 발생되는데 현상적으로 동적변형시효가 생기면 연신율이 감소하고 응력은 증가하는 경향을 나타낸다. 동적변형시효가 발생되는 구간을 316L과 316LN 스테인레스 강의 경우를 그림 4, 5에 각 각 나타내었다. 동적변형시효의 발생은 약 350℃ ~ 700℃정도의 온도범위에서 발생되는데 이 온도범위는 온도증가에따라 인장강도가 일정한 값을 나타내는 온도범위를 포함하는 점을 고려할때 온도가 증가해도 인장강도가 저하하지 않는 것은 동적변형시효의 영향때문으로 생각된다. 질소를 첨가할 수록 동적변형

시효가 발생되는 온도가 고온쪽으로 이동하였으므로 질소는 동적변형시효를 지연시키는 효과가 있음을 알 수 있다. 동적변형시효가 발생되는 온도에서 활성화에너지를 구해보면 동적변형시효가 시작되는 온도에서는 174kJ/mol 이었고 동적변형시효가 끝나는 온도에서는 316kJ/mol 이었다. 이 값은 Shi[3]가 310 스테인레스 강의 경우 350℃ 이상의 온도에서 구한 307.8 ~ 358.7kJ/mol과 유사한 값이었다. Shi는 250℃ 이하의 저온에서는 탄소, 질소와 공공과의 상호작용이 일어난다고도 하였으나 350℃ 이상의 온도에서는 Cr과 전위의 상호작용에의한 것이라고 하였으므로 본 실험에서 동적변형시효를 일으키는 주요 원소는 Cr이라고 생각된다. 질소를 첨가하면 동적변형시효가 지연되는 것은 질소가 Cr과 상호작용을 하여 질소가 Cr의 확산이 지연되기 때문으로 생각된다.

동적변형시효가 발생되는 온도에서 변형속도를 감소시킬때 질소를 첨가하면 항복강도 및 연신율은 2×10^{-3}/sec에서 최소값을 보이고 질소첨가유무에는 관계없이 최대인장강도는 증가하는 경향을 나타내었지만 변화량은 매우 작다. 최대인장강도는 변형속도가 감소할수록 증가하는 경향을 나타내는 것은 동적변형시효가 발생되어 강도가 증가하였기 때문이고 600℃ 에서의 변형속도의 감소에따라 최대인장강도가 감소하는 것은 회복이 발생되어 전위의 상승이나 annihilation에의해 전위밀도가 감소하거나 전위 link 길이를 증가시키기 때문이다[6].

각 온도에의 인장곡선으로 부터 구한 가공경화지수를 그림 6에 나타내었다. 온도가 증가할수록 가공경화지수가 증가하다가 400℃에서 최대값을 나타내고 그 이후로는 감소하는 경향을 나타낸다. 이것은 400℃까지는 질소의 고용강화 및 동적변형시효에의해서 가공경화지수가 증가하다가 500℃부터는 회복이 일어나므로 최대값이 나타난다. 가공경화지수가 최대로 되는 400℃는 연신율이 최소가 되는 온도와 일치하는 것으로 연신율의 최소값은 동적변형시효와 회복의 상호작용의 결과로서 나타난다고 생각되고 연신율의 최소값이 질소를 첨가하면 증가하는 것은 질소가 동적변형시효를 억제하여 발생한 결과로 생각된다. 질소를 첨가하지 않은 경우는 600℃ 이상에서는 온도가 증가함에따라 연신율응 급격한 증가를 나타내지만 질소를 첨가하면 완만히 증가하는 것으로부터 질소는 회복도 지연시키는 것으로 생각된다.

재료에 원소를 첨가해서 고용강화되는 원인은 solute atom과 전위와의 elastic, modulus, 적층결함, electric, 단범위규칙, 장범위규칙등과의 작용에 의해서이다. Douglass[3] 등은 오스테나이트 스테인레스강에서 적층결함에너지를 측정한 결과 질소는 적층결함에너지에는 영향을 주지 않는다고 하였고 elastic 및 electric강화는 온도가 증가하면 무시할수 있고 장범위규칙은 316 타입의 스테인레스 강에서는 나타나지 않으므로 질소를 첨가할 경우에 온도가 증가해도 효과적인 강화기구로서는 위에서 언급한 기구들 중에서 modulus와 단범위규칙과 전위와의 상호작용을 들 수가 있다. Storvik[4]은 스테인레스강에 질소를 첨가하여 TEM관찰결과 dipole전위를 관찰함으로서 질소는 Fe_3Ni, $FeCr_3$ 같은 단범위규칙상을 형성한다고 하였고 Byrnes[5]는 Fe-27Cr-32Ni의 오스테나이트 스테인레스강에서의 인장시험결과 질소가 첨가됨으로써 강화되는 기구는 온도범위에 따라서 두 가지 기구가 존재한다고 했는데 200℃ 이하의 온도범위에서는 질소원자 근처 매우 작은 범위에서 발생

되는 modulus 변화에 의해서 이고 그 이상의 온도범위에서는 질소원자와 Cr등과의 상호작용에 의한 단범위규칙에 의한 것으로 주장하였다. 이상의 결과를 볼때 질소를 첨가한 경우 질소에 의해 동적변형시효가 억제됨에도 불구하고 질소를 첨가한 강의 항복강도와 최대인장강도가 증가하는 것은 700℃까지도 질소에 의한 고용강화 및 단범위규칙과 동적변형시효 등이 발생되었기 때문으로 생각된다.

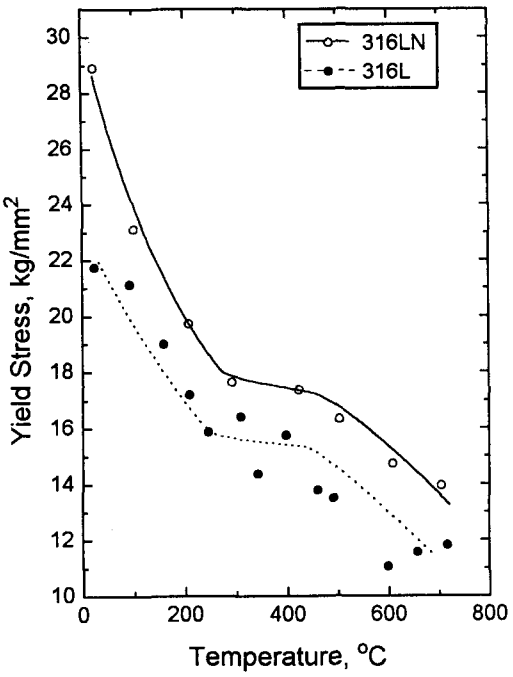
4. 결론

316L 및 316LN 스테인레스 강으로 온도와 변형속도를 변화시키면서 인장시험한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 질소를 첨가하면 각 온도에서 항복강도, 최대인장강도는 증가하였고 연신율은 동적변형시효가 발생되는 온도에서 증가하는 경향을 나타내었다.
2. 질소를 첨가하면 동적변형시효가 일어나는 온도가 고온 쪽으로 이동한다.
3. 동적변형시효가 시작되는 온도에서의 활성화에너지는 174kJ/mol이고 끝나는 온도에서는 316kJ/mol이었는데 이 값을 여러 연구자들의 결과와 비교해 볼때 동적변형시효를 일으키는 원소는 Cr인 것으로 생각된다.
4. 가공경화지수는 400℃에서 최대값을 나타내었는데 이 온도는 연신율이 최소값를 나타내는 온도이고 동적변형시효가 발생되는 온도이므로 연신율의 최소값은 동적변형시효에 의해서이다.

Reference

1. J. O. Nisson and T. Throrvaldsson, Scandinavian Journal of Metallurgy 15, pp83-89, 1985.
2. 이용득. KAERI/CM-084/94, 1995
3. D. L. Douglass, G. Thomas and W. R. Roser, Corrosion NACE, January, vol.20, pp15t-28t, 1964.
4. P. Storvik, Kjeller report-KR-137, 1969
5. M.L.G. Byrnes, M. Grujijic, and W.S. Owen, Acta Metall., vol.35, No.7, pp1853-1862, 1987
6. L. Shi and D. O. Northwood, Acta Metall. vol. 43, No. 2, pp453-460, 1995



1. The variation of yield stress with temperature at strain rate of $2x10^{-3}$/sec.

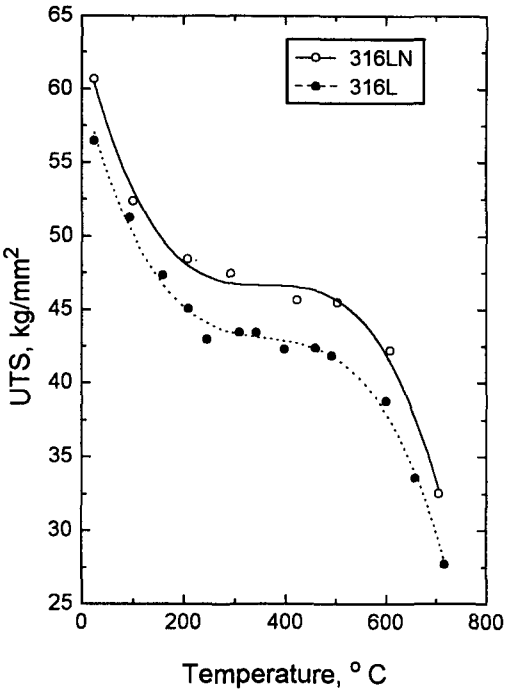
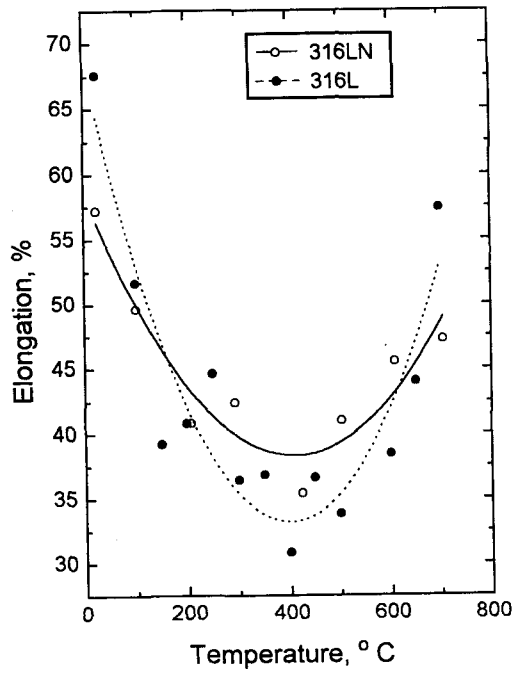


Fig. 2. The variation of UTS with temperature at strain rate of $2x10^{-3}$/sec.



3. The variation of elongation with temperature at strain rate of $2x10^{-3}$/sec.

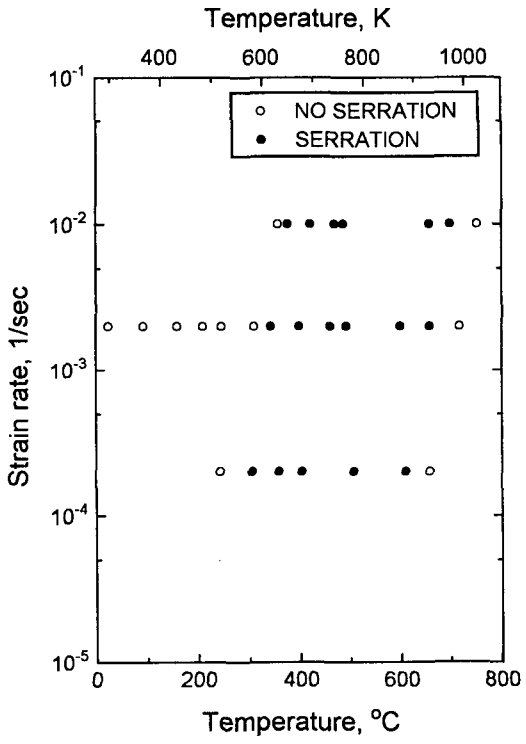


Fig. 4. Test conditions where serrations occurred during tensile test of 316L

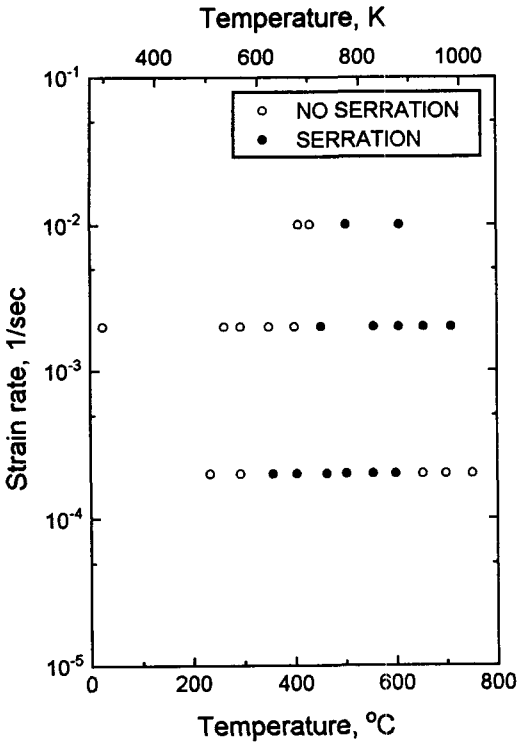


Fig.5. Test conditions where serrations occurred during tensile test of 316LN

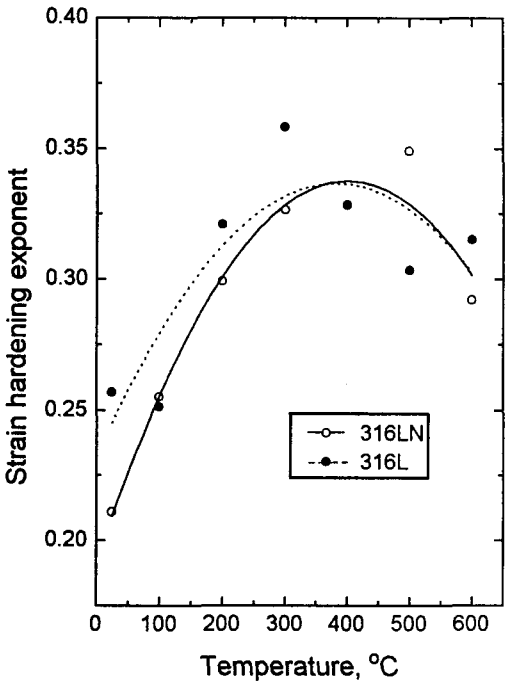


Fig. 6. Temperature dependence of strain hardening exponent at strain rate of $2x10^{-3}$/sec.