

원자력용 Type 316L 스테인레스강의 질소첨가에 따른 미세구조 및 예민화 특성 변화

오용준, 류우석, 윤지현, 홍준화, 국일현
한국원자력연구소

요 약

Type 316L 스테인레스강에 대한 질소첨가의 효과를 분석하기 위해 질소를 소량(0.024%) 첨가한 합금과 적정량(0.15%) 첨가한 합금을 용해하여 입계부식특성 평가를 하였다. Oxalic 시험 및 DL-EPR 시험 결과 적정량의 질소를 첨가한 합금이 소량 첨가한 합금보다 우수한 예민화 특성을 보였다. TEM에 의한 미세구조 분석 결과 저질소 합금의 경우 비교적 짧은 열처리 시간에 $M_{23}C_6$ type의 석출물이 입계를 따라 형성되고 시효시간이 경과 할수록 그 양이 급격히 증가하는 양상을 보인 반면에 적정 질소 첨가 합금의 경우 탄화물 생성이 비교적 긴 시효시간으로 늦추어져 예민화 실험 결과와 일치된 결과를 보였다. 두 합금 모두에서 탄화물 이외에 Mo의 함량이 매우 높은 석출물이 관찰되었는데 적정질소 첨가강의 경우 시효시간의 경과에 따라 초기의 작은 cluster들의 형태에서 시작하여 얇은 박막의 형태로 입계면을 따라 성장하는 양상을 보였고, 반면에 저질소합금의 경우 입계를 따른 작은 석출물들이 cluster들로 성장하였으나 장시간 시효가 진행됨에 따라 탄화물의 성장에 의해 박막 형태로는 성장하지 못하였다. Mo-rich 박막형상 석출물에 대한 분석 결과 20-면체 준결정상의 형태에 매우 가까운 결정구조를 보였으며 때로 η 상과 매우 밀접한 회절 패턴도 관찰되었다. 이러한 상은 적정 질소첨가 합금에서의 탄화물 생성 지연과도 관련이 있을 것으로 추정되었다.

1. 서 론

개선된 원자로 후보재료로 연구중인 오스테나이트계 Type 316L 스테인레스 합금은 용접부의 열적영향 및 중성자조사 등의 영향으로 인해 우수한 입계부식특성이 요구된다. 또한 액체금속로의 재료로 사용될 경우 고온 안정성이 매우 중요한 특성으로 요구된다. 입계부식 특성을 개선하기 위해서는 탄소함량을 최소로 유지해야 하는데 이는 강도저하를 초래하게 되므로 질소를 적정량 첨가하여 이를 보완하는 시도들이 많이 있어 왔다. 이러한 시도와 함께 질소의 첨가가 또한 예민화 저항성에도 좋은 영향을 미친다는 보고도 많이 있었다 [1,2].

본 연구에서는 질소첨가가 예민화에 미치는 영향을 알려진 두가지 시험방법 - 옥살산시

험 및 EPR 시험 - 으로 비교하여 정확히 파악해 보고자 하였다. 특히 Type 316 합금의 경우 Mo 첨가의 영향으로 다양한 석출물 양상을 보이는 것으로 알려져 있으므로, 미세구조 및 석출물 양상과 종류의 관찰을 통해 예민화 특성과의 관련성 여부를 파악하여 보고자 하였다. 이는 또한 앞으로 계속 연구될 용접부 등의 조사후 특성 및 미세구조 변화와도 연계될수 있는 기본 물성 및 실험 기술을 확보하는데도 기여할수 있을 것으로 사료된다.

2. 실험방법

2.1 합금 제조 및 열처리

용해 제조한 합금의 성분은 Table 1에 있는 바와 같이 질소의 함량이 각각 0.024% 및 0.15%가 되도록 하였다. 진공유도용해 방법으로 Ingot를 제조한 후 고온 압연을 통해 3mm의 판재로 만들었다. 열처리를 위해 20×10mm의 형태로 절단한 후 quartz tube에 넣어 진공 sealing하여 1100℃에서 약 30분간 용체화 처리를 한 후 수냉하였다. 용체화처리된 시편은 600℃부터 800℃의 범위에서 50℃ 간격으로 여러 가지 다른 유지시간을 유지하여 시효처리된 후 수냉하였다.

Table 1

Alloys	C	S	P	O	N	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo
316L1	0.024	0.0017	0.025	0.0038	0.024	0.69	0.96	0.19	12.1	17.6	2.33
316L9	0.024	0.0038	0.026	0.0081	0.150	0.69	0.90	0.20	10.9	18.2	2.40

2.2 예민화 시험

시효처리된 합금의 예민화 특성을 평가하기 위해 ASTM A262의 practice A Oxalic acid test를 수행하였다. 실험 시편은 6면을 모두 정밀 연마한 후 옥살산 용액에 담가 1A/cm²의 전류밀도를 가하여 결정입계가 깊이 패인 ditch 구조를 보이는 경우에 대해 예민화된 상태로 평가하였다. 보다 정량적인 평가를 위해 일부 열처리 조건에 대해서는 DL-EPR (Double Loop-Electrochemical Potentiokinetic Reactivation) 실험을 행하였다. 실험은 30℃의 용액 (0.5 mol H₂SO₄ + 0.01 mol KSCN)에서 1.67 mV/sec의 scan rate 조건으로 N₂ gas를 bubbling 하면서 수행하였다.

2.3 미세구조 분석

전자현미경(TEM) 미세구조 분석을 위해 일부 시편에 대해서는 TEM 박막(thin foil)시편을 제작하였다. TEM 박막시편은 예민화 시험후의 시편을 약 50 μ m 까지 기계적 연마 후 3mm의 disc로 punch하였고, twin-jet polishing의 방법으로 thinning하여 준비하였다. 또한 석출물에 대한 보다 정확한 분석을 위해 matrix의 효과를 배제한 extracted carbon replica의 방법으로 시편을 준비하였다. 10% Bromine + 90% 메탄올 용액에서 미리 연마된 시편의 표면을 가볍게 etching한 후 표면에 carbon deposition을 하였고 뒤이어 etching 용액과 동

일한 용액에서 carbon 막을 제거하여 Cu grid로 떼서 건조 시킨후 TEM 관찰을 행하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

예민화 실험 결과는 Fig. 1과 2에 나타나 있다. Fig.1은 옥살산시염으로 평가된 결과인데 질소가 0.15% 첨가된 합금이 0.024% 첨가된 합금보다 우수한 예민화 저항성을 보이는 것을 알 수 있다. Fig.2는 보다 정량적인 평가를 위해 700℃의 온도에서 각각 다른 시간 열처리된 시편에 대해 DL-EPR 실험을 수행한 결과를 보여주고 있다. 대개 약 5%이상을 예민화 된 것으로 평가하는데, 본 실험결과 옥살산 실험의 결과와 비교할 때 대체적으로 예민화 시작 시간이 보다 장시간 쪽으로 이동된 결과를 보여 주고 있으며 0.15%의 질소를 첨가한 합금이 0.024%의 경우보다 상당히 우수한 예민화 저항성을 보여주고 있는 것이 관찰되었다.

이러한 예민화 실험 결과를 미세구조적 관점에서 분석하기 위해 각 열처리 조건에서의 시편들에 대해 TEM 분석을 하였다. Fig.3은 열처리 시간에 따른 결정립계에서의 석출물 양상을 보여주고 있는데 질소 함량이 낮은 L1 시편의 경우 10 시간의 열처리 후에 이미 상당한 양의 탄화물이 결정립 계면을 따라 형성되었으며 열처리 시간이 증가할수록 그 양도 증가하는 것을 알 수 있다. 반면에 0.15%의 질소가 첨가된 L9 시편은 L1 시편에 비해 석출물의 성장이 상당히 지연되어 나타나는 것을 알 수 있으며 약 50시간의 장시간 열처리 조건에서는 비슷한 탄화물 분포를 보여주고 있었다. 두 종류 시편 모두 형성된 탄화물은 대부분 $M_{23}C_6$ type으로 확인되었는데 L9 시편의 경우 장시간 열처리 조건에서 M_6C type의 탄화물도 관찰되었다. Fig.4는 $M_{23}C_6$ type의 탄화물에서 칼날 형상으로 성장한 M_6C type 탄화물을 보여주고 있다. EDX 분석결과 Fig.4(b)에서 보는 바와 같이 $M_{23}C_6$ 에 비해 Ni의 함량이 상당히 높은 것을 알 수 있는데 이는 M_6C 의 전형적인 성분 분포와 일치한다[3]. Thier 등의 보고에 따르면 질소의 함량이 증가할수록 M_6C 의 형성 가능성이 증가 한다고 하였는데[4] 본 관찰 결과에서도 질소의 함량이 다소 높은 L9 합금에서만 관찰이 되었다. M_6C 에 대한 CBED pattern 분석결과 격자상수가 약 $10.90(\pm 0.01)A$ 으로 측정되었는데 이는 기존에 알려진 결과($11.0A$) [4] 보다 다소 작은 결과를 보였다. 질소의 함량이 높아질수록 질소가 탄화물의 탄소 격자에 들어가서 격자상수를 낮춘다는 보고가 있었는데[4], 질소의 함량이 다소 높은 L9 합금에서 형성된 M_6C 도 이러한 mechanism과 관련이 있는 것으로 추정된다.

한편, 결정립계면에서 탄화물 이외에 다른 종류의 석출물도 관찰이 되었는데 대부분 Mo의 함량이 높은 석출물로 확인이 되었다. 특히 본 연구에서의 관찰결과 기존에 보고되지 않은 특이한 형태의 석출물이 입계에서 형성, 성장되는 것이 관찰되었는데 Fig.5는 L9 시편에 대해 관찰된 결과를 보여주고 있다. 10시간의 열처리후 탄화물의 성장이 그다지 이루어지지 않은 상태에서 입계에서 아주 작은 크기의 Mo-rich 상이 cluster를 이루면서 생성되는 것을 Fig.5(a)에서 알 수 있다. 이러한 상은 50시간 열처리후 두께방향의 성장은 거의 이루어지지 않은 아주 얇고 넓은 박막의 형태로 성장되는 것이 관찰되었다. 또한 이러한 상 경계를 따라서 dendrite 형태의 특이한 석출물 양상이 관찰되었는데 EDXS에 의한 성분분석 결과 및 SADP에 의한 회절분석 결과 동일하거나 매우 유사한 결정구조를 갖는 것이 관찰되었다. Fig.5(c)는 Fig5(b)의 석출물의 박막 위치 및 가장자리 석출물 모두에서 동일하게 얻은 회절 패턴인데 특이하게도 5-fold 대칭의 회절패턴을 보였다. 이러한 패턴은 결정 및 비결정의 중

간적인 형태를 띠는 "20면체 준결정상(icosahedral quasicrystalline)"[5]의 전형적인 패턴과 일치하였다. EDXS 분석결과 합금조성은 Cr 함량에서 상당한 범위를 갖고 있었으나 평균적으로 Fe 30%(±3%), Cr 22%(±4), Mo 33%(±2%), Ni 3%(±1%), Si 6%(±3%)의 값으로 Mo의 함량이 상당히 높은 반면에 Cr은 matrix와 크게 다르지 않았다.

질소의 함량이 0.024%인 L1 합금의 경우 Fig.6(a)에서 보는 바와 같이 위에서 언급된 Mo-rich 상이 상당히 초기부터 관찰되기는 하였으나 열처리 시간이 증가함에 따라 그 증가는 상당히 둔화되었고 Fig.6(b)에서 보는 바와 같이 L9 합금에서 관찰된 film 형태로 까지 성장한 모양은 관찰하기가 어려웠으며 대신에 탄화물의 양이 상당히 많이 관찰되었다. 이상의 결과를 종합해 볼 때 질소의 함량이 높은 L9 합금의 경우 초기 탄화물 생성이 질소의 영향으로 인해 상당히 지연된 반면에 Mo-rich 석출물은 질소에 큰 영향없이 생성, 성장되는 것으로 관찰되었으며, film 형태의 Mo-rich 상이 광범위 탄화물 성장 이전에 상당한 부분의 결정립계를 차지하고 있어서 탄화물의 형성을 더욱 지연시킨 것으로 예측되었다. 반면에 L1 시편의 경우 질소의 함량이 낮아서 초기부터 탄화물의 생성 및 성장이 대부분의 입계에서 지배적으로 이루어졌으며, 비교적 초기부터 형성되었던 Mo-rich 상의 성장 또한 시효처리 시간의 경과에 따라 탄화물의 성장에 의해 압도된 것으로 판단된다.

4. 결 론

Oxalic 시험 및 DL-EPR 시험결과 0.15%까지는 질소의 첨가량이 증가할수록 예민화 저항성이 증가하였으며 미세조직 관찰결과 이는 질소가 입계 탄화물의 생성 및 성장을 억제함으로써 입계 Cr의 고갈을 억제하였기 때문인 것으로 확인되었다. 열처리 시간에 따라 형성된 탄화물은 대부분 $M_{23}C_6$ 로 확인되었으나 질소가 적정량 첨가된 합금의 경우 M_6C 탄화물도 관찰되었다.

탄화물 이외에 Mo의 함량이 높은 film 형태의 석출물이 관찰되었는데 이는 20면체 준결정상의 형태를 띠고 있었다. Film type 석출물은 L1 및 L9 시편 모두에서 관찰되었으나 특히 질소의 함량이 높은 L9 시편에서 성장이 상당량까지 진행된 반면에 L1 시편의 경우 열처리 시간의 경과에 따라 입계에서 다량 생성, 성장되는 탄화물에 의해 압도되어 그다지 성장하지 못하는 양상을 보였다.

참고문헌

1. S. M. Bruemmer and D. G. Atteridge, NUREG/GR-001, p.65, 1992
2. C. L. Briant, R. A. Mulford and E. L. Hall, Corrsion, vol.38, no.9, p.468, 1982
3. P. J. Maziasz, ASTM STP 979, p.116, 1988
4. H. Thier, A. Baumel, and P. Schmidtman, Arch. Eisenhuettenwesen, vol.40, p.333, 1969
5. H. Sidhom and R. Portier, Phil. Mag. Lett., vol.59, no.3, p.131, 1989

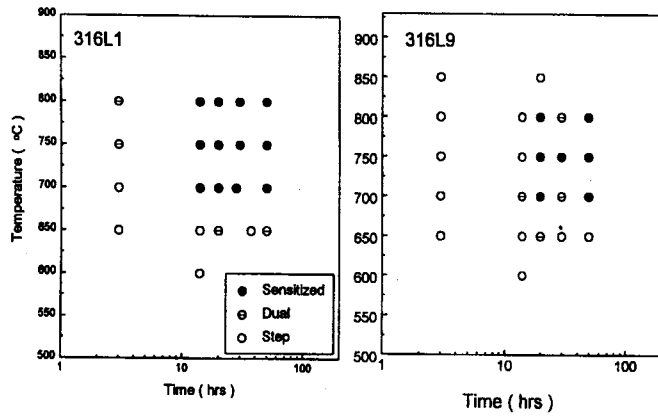


Fig. 1 Oxalic test results for L1 and L9 alloys.

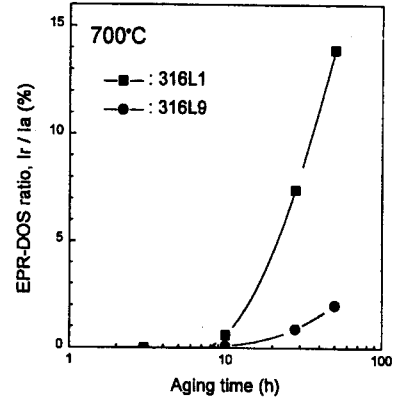


Fig. 2 DL-EPR test results.

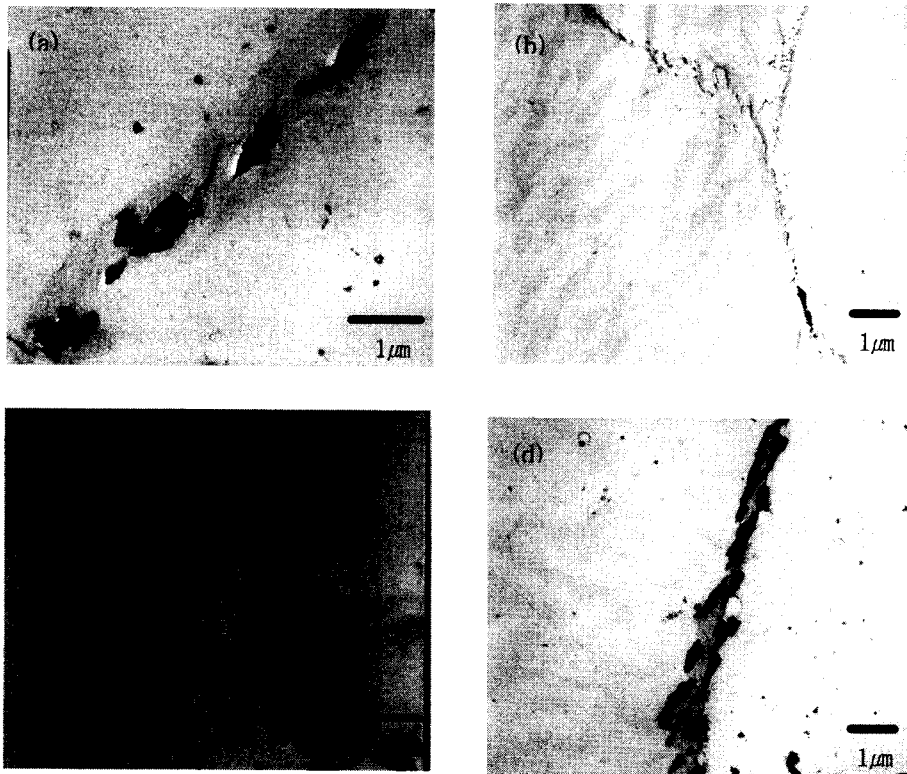


Fig. 3 Carbide distribution with respect to the aging times for L1 and L9 alloys.

(a) 10h, L1 (b) 10h, L9 (c) 50h, L1 (d) 50h, L9

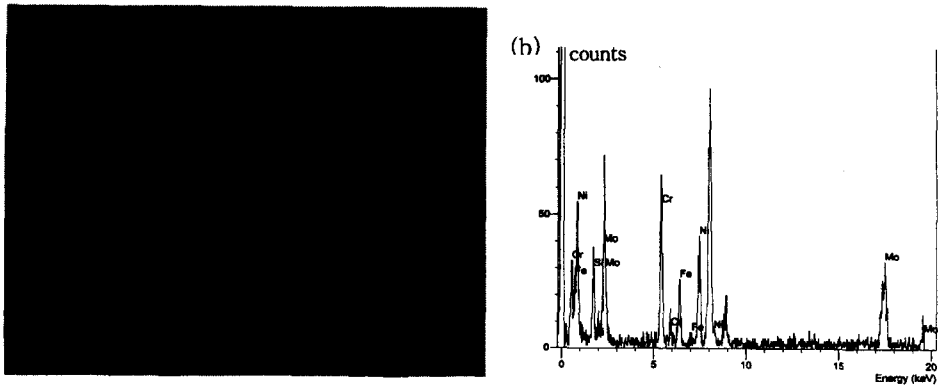
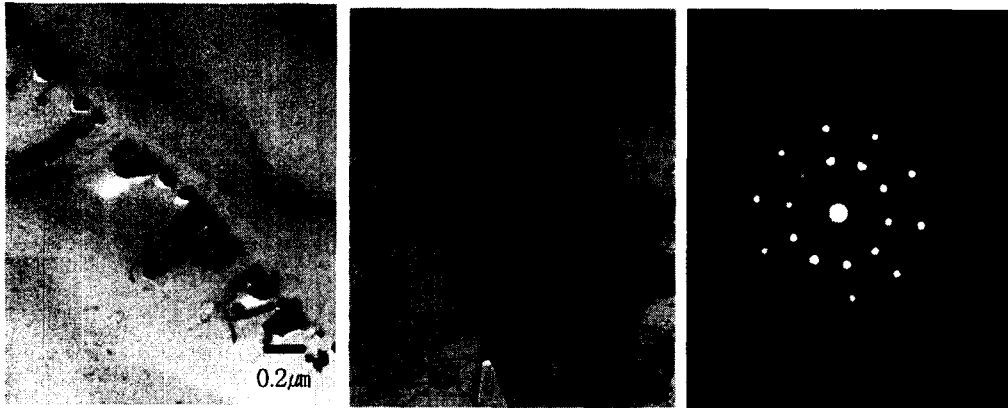


Fig. 4 M_6C carbide morphology (a) and EDXS (b)



(a) 10h, L9

(b) 50h, L9

(c) Microdiffraction

Fig. 5 Mo-rich phase on the grain boundary and microdiffraction pattern in L9 alloy.

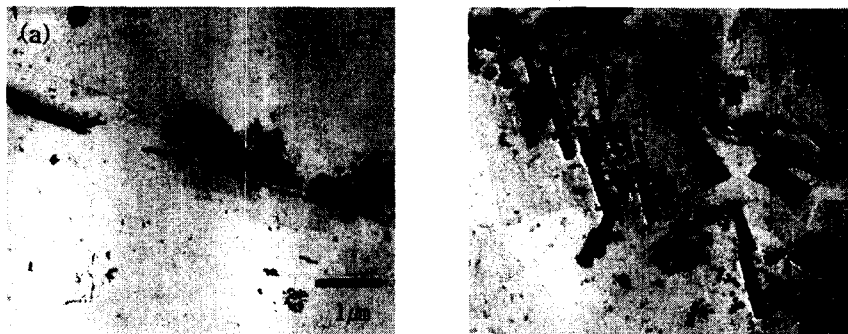


Fig. 6 Mo-rich phase in L1 alloy. (a) 10h, (b) 50h