

EDS와 나노압입을 이용한 주조 스테인리스강의 열화특성 평가

백 승[†], 구재민^{**}, 석창성^{*}

Evaluation of the Degradation Characteristics of CF-8A Cast Stainless Steel Using EDS and Nano-indentation

Seung Baek, Jae-Mean Koo, Chang-Sung Seok

Key Words : Indentation(압입), Degradation(열화), Cast stainless steel(주조 스테인리스강)

Abstract

Cast austenitic stainless steel piping pump, valve casings, and elbows are susceptible to reductions in toughness and ductility because of long term exposure at the operating temperatures in LWR(light water reactor). In this paper, we have measured the material properties of long term aged CF-8A cast stainless steel, accelerated aging at 400°C. These studies have been carried out using Indentation tests(automated ball indentation and nano-indentation) and EDS(energy dispersive spectroscopy). The fracture toughness of CF-8A cast stainless steel was also determined by using standard fracture toughness and Automated Ball Indentation.

1. 서론

주조 스테인리스강은 부식 저항성이 뛰어나고 용접성이 좋아 국내뿐만 아니라 미국, 프랑스, 러시아 등 각국 발전설비의 냉각계통 부품 등의 재료에 많이 채택되었다. 주조 스테인리스강은 Type 304 또는 Type 316 스테인리스강과 조성은 비슷하지만 기계적 강도가 다른 CF-8, CF-8M, CF-8A 등급이 있다. 이러한 발전설비의 냉각계통 부품의 경우 가동되는 환경에 따라 열피로, 열진동, 열취화, 응력부식균열, 각종 산에 의한 부식등 다양한 원인에 의해 경년열화

현상이 나타나 발전설비의 안정성에 영향을 미칠 수 있기 때문에 주조 스테인리스강의 열화에 따른 물성변화와 관련된 연구가 오래전부터 수행되었다.

일반적으로 주조 스테인리스강의 열취화가 진행되면 초기에는 인장강도와 항복강도가 증가하고 연성취성 천이온도도 증가하는 것으로 알려져 있다. 이때 항복강도보다 인장강도의 변화가 큰 것으로 보고 되었다.⁽¹⁻²⁾ 주조 스테인리스강이 열화에 따라 기계적 성질이 변하는 이유는 페라이트 내에서 발생하는 스피노달 분해(spinodal decomposition)로 인해 나노미터 크기의 미세한 입자로 Cr-rich α' 상과 Ni-rich, Si-rich G상이 생성되기 때문이다.⁽³⁾ 열취화 현상은 일반적으로 400°C 이상에서 활발하게 일어나지만 400°C보다 낮은 온도에서도 발생한다고 알려져 있고 경수로 운전온도인 300°C 내외에서도 열취화 현상이 발생하는 것으로 보고 되고 있다.⁽⁴⁾

이와 같은 열취화 현상은 설비가 사용되면서부터 진행되지만 발전설비의 안전성에 영향을 미치지까지는 수년에서 수십년 정도 소요되기 때문에

† 성균관대학교 대학원

E-mail : sbaek@skku.edu

TEL : (031)290-7477 FAX : (031)290-7482

* 성균관대학교 기계공학부

** 성균관대학교 기계공학부

장기간에 걸친 관찰과 연구가 필요하며, 특히 국내에서 원전 건설 초기에 냉각계통에 사용된 주조 스테인리스강의 열화에 따른 기계적 물성변화를 평가하는 연구가 필요한 실정이다.

Mathew 등의 연구자는 정적 주조방식으로 주조한 CF-8 주조 스테인리스강 시편을 18개월 동안 400°C에서 열화시킨 후 인장시험과 자동압입시험법을 이용하여 열취화를 평가하였다.⁶⁾ 최근에는 미소물성을 확인할 수 있는 나노 압입(nano indentation) 기술이 발달하여 박막뿐만 아니라 벌크소재의 물성측정에도 사용되고 있다.

본 연구에서는 국내 원전에서 1차 배관계통에 사용된 재료인 CF-8A 주조 스테인리스강을 정적 주조 방법으로 시편을 제작하고 30년, 40년 모의 열화된 시편을 사용하여 충격시험, 파괴저항시험 등과 같은 파괴시험과 함께 불 압입자를 이용한 자동압입과 오스테나이트, 페라이트, 입계에서 나노압입 시험을 수행하였다. 또한, 열화에 따른 성분변화를 확인하기 위해 EDS(energy dispersive spectroscopy)를 이용하였다.

2. 재료 및 시편제작

사용된 CF-8A 주조 스테인리스강은 국내 원전에서 1차 냉각 배관계통에 채택된 재료로, 본 시험에서는 정적 주조방식을 사용하여 제작하였다. Table 1에 시험에 사용하기 위해 주조된 CF-8A의 성분을 나타내었다. CF-8A는 CF-8M과 다르게 열취화를 촉진시키는 몰리브덴이 포함되지 않거나 사용되어도 1/4~1/6정도로 작은 양을 사용한다. 30년, 40년 모의 열화재를 만들기 위해 사용한 가속열화 조건을 Table 2에 나타내었다. 주조 스테인리스강의 열화에 큰 영향을 미치는 것은 페라이트의 양으로 알려져 있다. 이것은 페라이트내에서 스피노달 분해가 발생하기 때문인데, 시험에 사용된 CF-8A 주조 스테인리스강의 δ 페라이트의 양은 20%(Vol %)로 측정되었다.

3. 물성시험 결과

나노압입 시험에는 MTS사의 Nano-XP, 자동불압입 (ABI) 시험에는 자체 개발한 시험장비를 사용하였다. ABI 시험은 압입하중에 따른 압입깊이 선도를 구할 수 있고, 이로부터 인장강도, 항복강도, 변형률 경화지수 등을 측정하는 시험법이다. 본 시험에서는 ABI 시험으로 압입하중-깊이선도를 구하고 Haggag의 식을 이용하여 항복강도를 계산하였다.⁶⁾

Table 1. Chemical compositions (wt. %)

Element	CF-8A	CF-8M
Carbon	0.04	0.04
Manganese	0.6	0.6
Silicon	1.2	1.2
Sulfur	0.02	0.02
Phosphorus	0.03	0.03
Chromium	20	20
Nickel	9	9
Molybdenum	-	2.5

Table 2. Simulated aging time for CF-8A

Service Time (yrs)	Service Time (hr)	Service Temp (°C)	Sim. Temp (°C)	Sim. Aging Time (hr/month)
30	210,240	290	400	2,679 / 3.7
40	280,320			3,572 / 5

Fig. 1은 320°C에서 인장시험을 수행하여 공칭응력-공칭변형률 선도를 나타낸 것이다. 30년 모의 열화재와 40년 모의 열화재는 건전재와 비교하여 강도가 감소하지만 그 정도는 비슷함을 알 수 있다.

Fig. 2는 상온 및 320°C 인장시험과 상온 ABI 시험을 통해 구한 항복강도를 서로 비교한 것이다. 건전재의 항복강도는 상온 인장시험에서 257MPa,

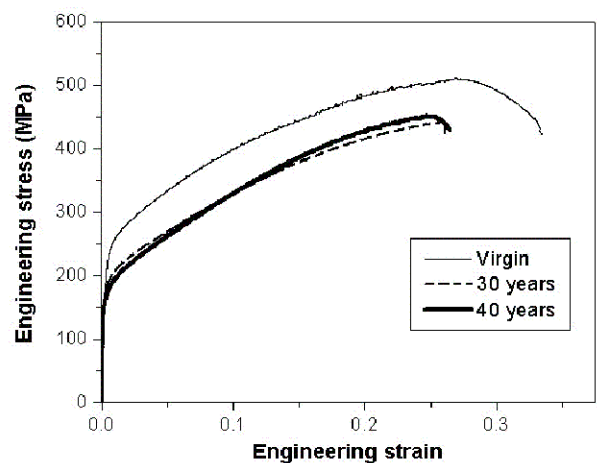


Fig. 1 Effect of thermal aging on engineering stress - engineering strain curves at 320°C

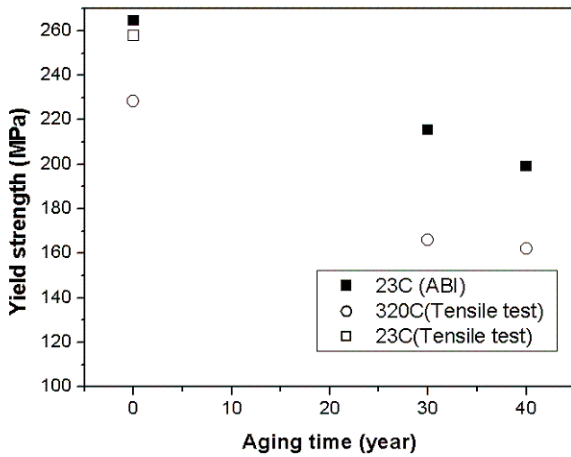


Fig. 2 Effect of thermal aging on yield strength

상온 ABI 시험에서 265MPa로 약 3%의 오차를 보여 비교적 잘 일치하였고, 320°C 인장시험에서와 같이 30년 모의 열화재와 40년 모의 열화재의 항복강도 감소율도 비슷한 것을 확인할 수 있었다.

30년과 40년 모의 열화재는 건전재와 비교하여 320°C 인장시험의 경우 27~29% 강도감소를 상온의 경우 19~21% 강도감소를 나타냈다. Mathew 등의 연구자가 발표한 내용을 보면 CF-8의 기계적 강도는 초기부터 12개월까지는 증가하다가 1년 이후 감소하는 경향을 보였지만 18개월째의 강도가 6개월째의 강도와 비슷했다고 보고 하였다.⁽⁶⁾

Mathew의 연구와 같이 열화 초기에 강도가 증가하면서 일시적으로 감소하는 경향이 보고된 것도 있으나, 일반적으로 지금까지 보고된 연구들은 주조 스테인리스강이 열화되면 강도가 증가하고 인성은 감소된다고 하였다.

이러한 인성저하와 강도증가의 주원인은 페라이트 내에서 스피노달 분해가 발생하여 수 나노미터 크기의 작은 결정들이 생성되어 강도가 증가하고 인성이 저하되는 것으로 알려졌다. 그러나 Figs. 1~2와 같이 본 연구에서는 주조 스테인리스강도 열화가 진행되면서 항복강도와 인장강도가 감소될 수 있음을 확인하였다.

Figs. 3~4는 열화시간과 온도에 따른 충격에너지 감소와 스피노달 분해 현상, G상 생성 온도와 시간을 나타낸 그림이다.⁽⁸⁻⁹⁾ Fig. 4는 CF-8M의 열화진행에 따른 상변화에 대한 선도로 스피노달 분해의 상한 온도가 있음을 나타내고 있다. 주조 스테인리스강의 열취하는 페라이트 양과 화학조성에도 민감한 영향을 받는 것으로 알려져 있다. Fig. 3을 보면 400°C에서 3,572시간을 가속 열화하여 모사된 40년 모의열화재의 경우 스피노달 분해현상에 의해 재료거동이 지배되어 강도가 증가해야

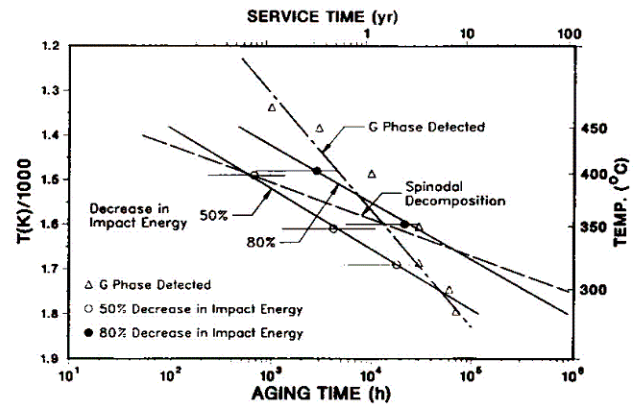


Fig. 3 Arrhenius plots for precipitation of G phase and reduction in Charpy impact energy for cast stainless steels⁽⁸⁾

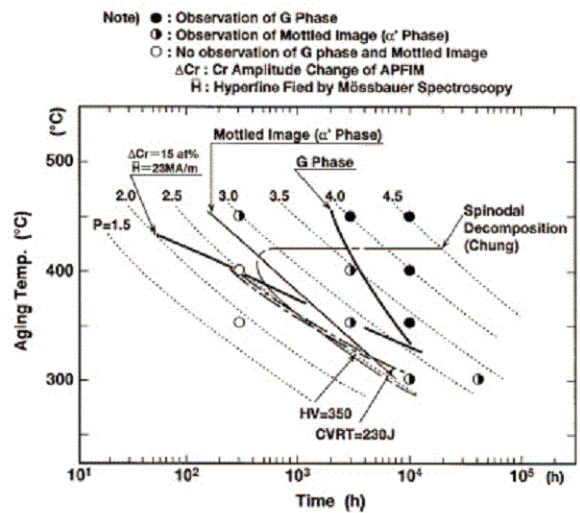


Fig. 4 Approximate time-temperature transformation diagram of aged CF-8M material⁽⁹⁾

하지만 실험 결과는 감소하는 것으로 나타났다. 이것은 스피노달 분해현상 외에 다른 열화메커니즘의 영향을 받을 수 있음을 의미하는 것이다.

Fig. 5는 320°C에서 파괴저항시험을 수행하여 구한 파괴인성과 ABI로 구한 상온에서의 압입변형에너지 (indentation deformation energy)를 나타낸 것이다. 압입변형에너지는 건전재와 열화재에 대해 동일한 압입깊이로 압입할 때 압입하중 증가에 따른 압입깊이의 변화로부터 압입시 필요한 변형에너지를 의미하는 것이다. 파괴인성과 압입변형에너지가 열화의 진행에 따라 감소하는 경향을 보이고 있지만 건전재를 기준으로 30년, 40년 열화재의 파괴인성은 각각 24%, 38% 감소한 반면 압입변형에너지는 18%, 23% 감소하는 것으로 나타났다.

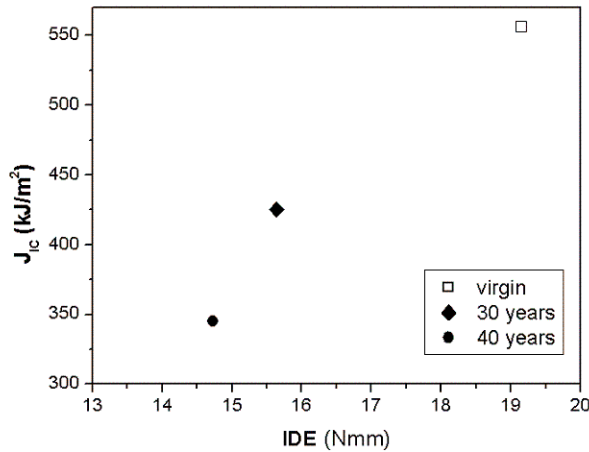


Fig. 5 Correlation between indentation energy to deformation and fracture toughness

ABI를 이용하여 구한 열화진행에 따른 압입변형 에너지의 변화는 파괴저항 시험으로 구한 파괴인성의 변화보다 둔감한 것으로 나타났다.

4. EDS와 나노압입 결과

주조 스테인리스강의 파괴인성이 감소하는 원인은 열화가 진행됨에 따라 페라이트내에서 스피노달 분해로 인해 Cr-rich α' 상과 Si-rich, Ni-rich G상이 증가하기 때문으로 알려져 있다. 이러한 현상들로 인해 생성되는 조직들은 수 나노에서 수십 나노미터로 매우 작은 조직을 가지고 있어 강도의 증가와 함께 파괴인성의 감소를 가지고 오는 것이다. 그러나 본 시험에서는 강도의 감소와 함께 파괴인성도 같이 감소하였다.

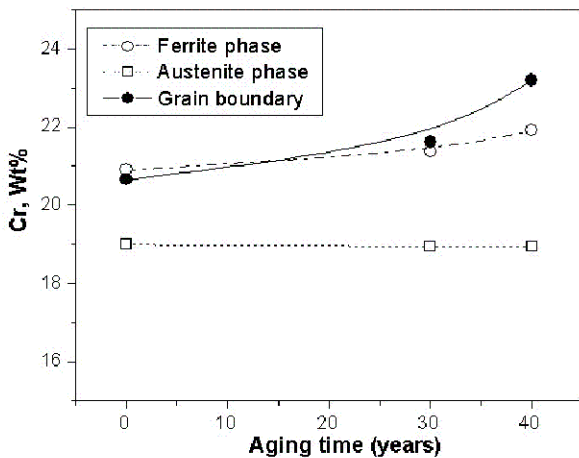


Fig. 6 Variation of Cr(wt%) with aging time

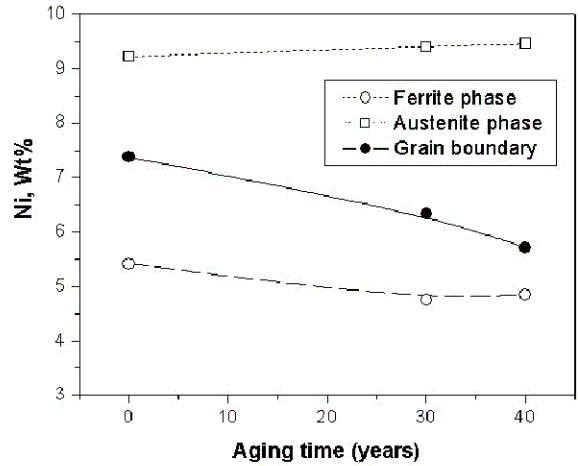


Fig. 7 Variation of Ni(wt%) with aging time

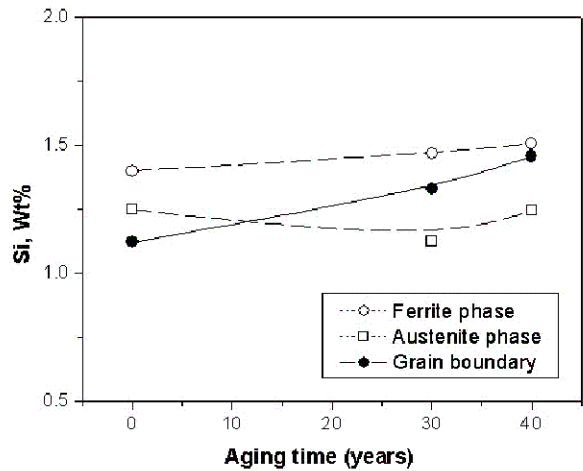


Fig. 8 Variation of Si(wt%) with aging time

이러한 현상의 원인을 확인하기 위해 EDS(energy dispersive spectroscopy)를 이용하여 건전재와 열화재의 페라이트 입내, 페라이트-오스테나이트 경계, 오스테나이트상에서의 Cr, Ni, Si의 성분변화를 확인하였고 시편내의 각기 다른 장소에서 10회 이상 측정된 결과를 평균값으로 나타냈다.

Fig. 6은 미세조직 내에서의 Cr의 변화를 나타낸 것으로 열화가 진행됨에 따라 페라이트 입내, 입계에서 Cr의 양이 증가하는 것을 볼 수 있다. G상의 경우 C와 Mo이 증가하면 G상의 생성량도 많은 것으로 보고되고 있으나 열취화에 직접적인 영향보다는 간접적인 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.⁽⁷⁾

Ni-rich, Si-rich G상과 관련 있는 Ni과 Si의 변화를 나타낸 Figs. 7-8을 보면 Ni은 입계와 페라이트에서 모두 감소하고, Si는 입계에서 꾸준히 증가하지만

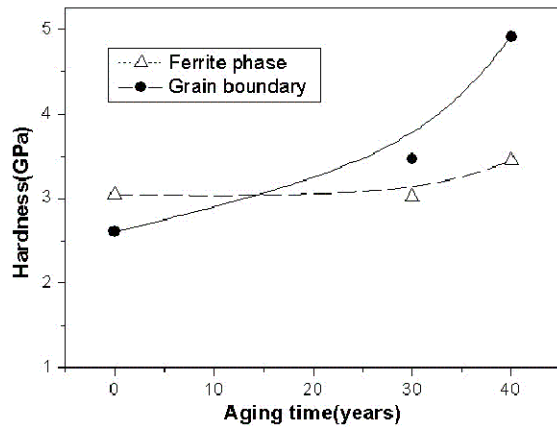


Fig. 9 Variation of Hardness with aging time

페라이트와 오스테나이트에서의 변화는 작은 것을 확인할 수 있다.

특히, Fig. 6에서 40년 모의 열화재의 경우 페라이트 내에서 Cr의 증가율은 건전재와 비교하여 작게 증가하지만 입계에서 Cr은 꾸준히 증가하는 것을 알 수 있다. 또한, Fig. 8에서 페라이트내의 Si 증가율보다 입계에서 Si 증가율이 크고 꾸준히 증가함을 확인할 수 있었다. 이것으로 열화가 진행됨에 따라 스피노달 분해로 인한 Cr-rich α' 상과 Si-rich, Ni-rich G상의 발생과 관계되는 Cr, Si와 같은 원소들이 페라이트 내부보다 입계에서 더 많이 석출됨을 알 수 있다.

Fig. 9는 MTS사의 Nano-XP로 입계와 페라이트 입내에서 나노압입을 수행하여 열화에 따른 경도변화를 보여주고 있다. Berkovich 압입자로 시편내의 각기 다른 장소에서 500nm 깊이로 10회 압입하고 평균값을 나타내었다. Fig. 6의 Cr의 증가율 변화와 유사한 경향을 보이고 있다. 페라이트에서 경도의 증가가 작은 것은 페라이트 내에서 Cr 석출물의 증가가 작았던 것과 관련이 있다.

페라이트 내에서 스피노달 분해가 강하게 발생했다면 Cr-rich α' 의 증가로 인해 Cr의 양도 열화진행에 따라 증가해야 하지만 페라이트에서의 Cr의 증가량과 경도의 증가가 작은 것을 볼 때 스피노달 분해가 아닌 다른 메커니즘이 재료거동에 지배적인 영향을 주었음을 유추할 수 있다.

40년 모의 열화된 시편의 입계에서 측정된 경도가 건전재보다 2배 크게 나타났다. 이것은 입계에서의 Cr 석출물의 꾸준한 증가와 관련이 있으며, 어떤 원인으로 인해 Cr 석출이 페라이트 내보다는 입계에서 활발하게 발생하여 입계에서의 경도가 크게

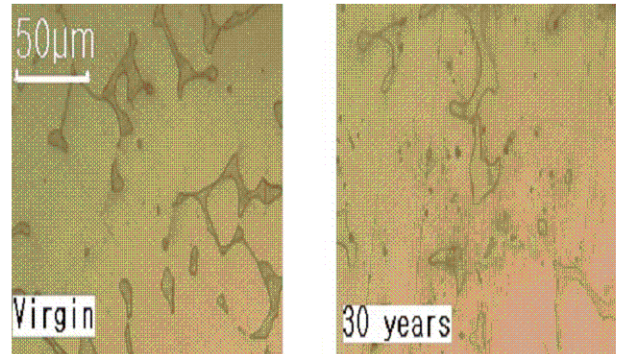


Fig. 10 Microstructures of CF-8A stainless steel

증가하고 이로 인해 재료가 취약해짐을 알 수 있다.

Fig. 10은 건전재와 30년 모의 열화재로 2상 구조를 갖는 전형적인 주조 스테인리스강의 미세조직을 보여주고 있다. 열화가 진행됨에 따라 계재물이 증가하는 것을 볼 수 있다. 계재물에 대한 EDS 분석결과 황(sulfur)이 30년 모의 열화재에서 5%(Wt%), 40년 모의 열화재에서 6%(Wt%)로 황의 석출량이 증가하는 것을 확인하였다.

본 실험에서 사용된 조건으로 제작된 CF-8A 주조 스테인리스강은 페라이트내에서 Cr과 Si의 양이 열화가 진행됨에 따라 증가량이 매우 작은 것과 인장시험 및 각종 압입시험 결과를 고려할 때 스피노달 분해가 재료거동에 지배적인 영향을 미치지 못했음을 알 수 있었다.

항복강도와 인장강도의 감소는 Figs. 6~10의 EDS, 나노 압입, 조직사진 등을 고려할 때 열화가 진행됨에 따라 꾸준히 증가했던 입계에서의 Cr 탄화물과 황이 포함된 계재물의 영향이 주요 원인이라고 판단된다. 그리고, 모의 열화재를 제작시 선택했던 가속열화 온도 400°C는 Figs. 3~4에서 나타낸 것과 같이 스피노달 분해가 일어날 수 있지만 조건에 따라 400~475°C 구간에서 475°C 취성 현상이 발생될 수 있음을 고려할 때 미약하게 발생된 475°C 취성현상으로 내식성이 저하되어 물성변화에 영향을 미쳤을 가능성도 배제할 수 없다. 열화진행에 따라 꾸준히 입계에서 증가했던 Cr 석출물과 황 계재물은 재료의 내식성 저하를 일으키고, 이런 취약점을 가진 재료가 장기간 열화되어 파괴인성과 강도의 저하를 발생시킨 것으로 판단된다. Mathew의 연구에서도 부분적이기는 하지만 12개월에서 강도가 최대치를 보이고 이후 18개월까지는 감소하여 6개월 때의 강도와 비슷해졌다는 보고가 있었다.⁶⁾

δ 페라이트의 양이 20%(Vol %)인 모의 열화된

CF-8A 주조 스테인리스강의 열화특성을 평가한 결과 장기간 모의 열화에 따른 강도감소와 파괴인성 저하의 원인은 입계에서의 Cr석출물과 황 계재물의 증가, 가속열화 온도조건 등에서 발생하는 복합적인 원인들 때문이라 말할 수 있다.

5. 결 론

인장시험, 파괴저항시험, 샤피 충격시험, ABI시험, 나노 압입시험, EDS 결과를 바탕으로 30년, 40년 모의열화된 CF-8A 주조 스테인리스강의 기계적 물성변화를 측정하고 분석한 결과 다음과 같은 사항을 확인할 수 있었다.

(1) 30년, 40년 모의 열화시킨 CF-8A 시편의 강도와 파괴인성을 측정한 결과 열화가 진행됨에 따라 강도와 인성이 모두 감소하는 것으로 나타났다.

(2) EDS 분석결과 열화진행에 따른 Cr 석출물, Si 석출물은 페라이트 내보다 입계에서 꾸준히 증가하는 것을 알 수 있었다.

(3) 400°C에서 모의 열화재를 제작하는 경우 스피노달 분해가 약하게 발생할 수 있음을 확인하였고, 열화진행에 따른 입계에서의 Cr 석출물과 황의 꾸준한 석출 등과 같은 여러 가지 원인들이 복합적으로 작용하여 강도와 파괴인성이 감소할 수 있음을 확인하였다.

(4) ABI를 이용하여 열화된 주조스테인리스강의 파괴인성 저하를 간접적으로 확인하였고, 나노 압입을 통해 입계, 입내에서의 경도변화를 확인한 결과 경도증가는 열화진행에 따른 Ni, Si 석출물보다는 Cr 석출물의 변화량과 밀접한 관련이 있음을 확인하였다.

후기

본 연구는 BK 21 사업의 연구비 지원을 받아 이루어졌으며 이에 관계자 여러분들께 감사드립니다.

참고문헌

- (1) Chopra, O.K., Chung, H.M., 1986, " Long term Embrittlement of Case Duplex Stainless Steels in LWR Systems", NUREG/CR-4744 Vol. 1, No.2, ANL-87-16
- (2) Chopra, O.K., Sather, A., 1990, "Initial Assessment of the Mechanisms and Significance of Low-Temperature Embrittlement of Cast stainless Steels in LWR Systems", NUREG/CR-5385, ANL-89-17
- (3) Chopra, O.K., 1992, "Thermal Ageing of Cast Stainless Steels in LWR Systems: Estimation of Mechanical Properties, Nuclear Plant System/Components Ageing Management and Life Extension", ASME, PVP Vol. 228, pp. 79-92
- (4) Shah, V.N., Macdonald, P.E., 1993, "Aging and Life Extension of major Light Water Reactor Components", ELSEVIER, pp. 146-186
- (5) Haggag, F. M., Murty, K. L., Liaw, P. K., 1997, "Non-destructive Evaluation and Materials Properties", Warrendale, PA, USA,
- (6) Mathew, M.D., Lietzan, L.M., Murty, K.L., Shah, V.N., 1999, "Low Temperature Aging Embrittlement of CF-8 Stainless Steel", Material Science and Engineering, A269, pp. 186-196
- (7) Chopra, O.K., Chung, H.M., 1987, "Investigations of the mechanics of Thermal ageing of Cast Stainless Steels", NRC
- (8) Seiichi, K., Naruo, S., Genta, T., Fukuhisa, M., Yasushi, K., L'ubos, M., 1997, "Microstructural changes and fracture behavior of CF-8M duplex stainless steels after long-term aging", Nuclear Engineering and design, 174, pp. 273-285
- (9) Chopra, O.K., 1990, " Thermal aging of cast stainless steels : Mechanisms and predictions", ASME, PVP-vol 195