

# 주조 오스테나이트 스테인리스강의 열취화 활성화에너지 분석

이경근<sup>†</sup> · 홍석민 · 김지수 · 안동현 · 김종민

## Analysis of Activation Energy of Thermal Aging Embrittlement in Cast Austenite Stainless Steels

Gyeong-Geun Lee<sup>†</sup>, Suk-Min Hong, Ji-Su Kim, Dong-Hyun Ahn and Jong-Min Kim

(Received 31 May 2024, Revised 9 June 2024, Accepted 11 June 2024)

### ABSTRACT

Cast austenitic stainless steels (CASS) and austenitic stainless steel weldments with a ferrite–austenite duplex structure are widely used in nuclear power plants, incorporating ferrite phase to enhance strength, stress relief, and corrosion resistance. Thermal aging at 290–325°C can induce embrittlement, primarily due to spinodal decomposition and G-phase precipitation in the ferrite phase. This study evaluates the effects of thermal aging by collecting and analyzing various mechanical properties, such as Charpy impact energy, ferrite microhardness, and tensile strength, from various literature sources. Different model expressions, including hyperbolic tangent and phase transformation equations, are applied to calculate activation energy (Q) of room-temperature impact energies, and the results are compared. Additionally, predictive models for Q based on material composition are evaluated, and the potential of machine learning techniques for improving prediction accuracy is explored. The study also examines the use of ferrite microhardness and tensile strength in calculating Q and assessing thermal embrittlement. The findings provide insights for developing advanced prediction models for the thermal embrittlement behavior of CASS and the weldments of austenitic steels, contributing to the safety and reliability of nuclear power plant components.

**Key Words :** Cast austenitic stainless steel(주조 오스테나이트 스테인리스강), Thermal embrittlement(열취화), Thermal aging(열시효), Activation energy(활성화에너지), Room-Temperature Charpy impact energy(상온 샤피 충격에너지) Microhardness(미세경도)

## 1. 서 론

주조 오스테나이트 스테인리스강(cast austenitic stainless steel, CASS)과 오스테나이트 스테인리스 용접부에는 페라이트 상이 오스테나이트 기지 내에서 듀플렉스(duplex) 구조로 존재하여, 강도 강화, 응력 완화, 그리고 부식 저항성 향상에 기여한다. 이로 인하여 우수한 기계적 특성을 나타내므로 원자력 발전소의 내부 구조물 및 압력 경계 부품으로 광범위하게 사용된다<sup>(1,2)</sup>

하지만 원전 가동 온도인 290~325°C에서 열시효(thermal aging)에 따른 취화(embrittlement) 현상이 발생할 수 있다. 열취화를 유발하는 주요 재료학적 현상으로는 페라이트 상에서 스피노달 분해와 G-상 석출이 있다<sup>(3-9)</sup>. 스피노달 분해는 기지 내 페라이트가 Fe-rich  $\alpha$ 상과 Cr-rich  $\alpha'$ 상으로 분해되는 현상을 의미하며, 이는 재료의 인성과 연성을 감소시킨다. G-상 석출은 장시간 열시효 동안 발생하며, 페라이트 내부에 미세한 석출물이 형성되어 재료의 취화를 촉진한다.

이러한 CASS 재료의 열취화를 정확히 예측하고 평가하는 것은 원전의 안전성 확보와 가동 중단 방지를 위해 매우 중요하다. 특히 상용 원전에 사용되는 부품의

<sup>†</sup>책임저자, 회원, 한국원자력연구원 재료안전기술연구부  
E-mail : gglee@kaeri.re.kr  
TEL : (042)868-4688 FAX : (042)868-8549

열취화 평가를 위해서는 장기간 실험이 필요하므로, 기존에 보고된 실험 데이터 분석을 통해 취화 속도를 체계적으로 분석하고 이해하는 것이 필수적이다.

본 연구에서는 문헌상에 보고된 CASS 재료의 열시효와 관련된 다양한 기계적 물성 데이터를 수집하고<sup>(1,10,11)</sup>, 이를 바탕으로 취화 속도 계산에 꼭 필요한 열취화 활성화에너지(Activation Energy, Q)를 다양한 수식을 적용하여 그 차이를 비교·분석하였다. 또한 CASS 조성에 따른 열취화 Q 예측식을 평가하고 최신 기계학습 기법의 도입 가능성을 검토하였다. 아울러 상온 충격에너지 이외에 페라이트 미세경도와 인장강도를 활용하여 열취화 Q를 계산하고, 열화 예측을 위한 대안으로서의 가능성을 확인하였다.

## 2. 본 론

### 2.1 열취화 활성화에너지 Q

열취화 활성화에너지는 시효 온도와 시효 시간에 따라 재료의 취성이 어떻게 변화하는지 그 기구(mechanism)를 이해하는 데 사용된다. 특정 온도 구간에서 활성화에너지가 일정하면, 해당 온도 구간 내에서 동일한 열화 기구가 유지된다고 가정할 수 있다. 반대로, 온도 구간에 따라 활성화에너지가 달라지면, 이는 열화 기구가 변할 수 있음을 시사한다<sup>(12)</sup>. 이러한 정보는 재료의 열화 기구를 분석하고 이해하는 데 도움을 준다. 실용적인 관점에서 보면, 활성화에너지를 알면 아레니우스 방정식에 기반하여 열화 속도를 계산할 수 있기에, 재료가 특정 온도에서 얼마나 빨리 열화되는지를 예측하는 데 도움을 준다. 따라서 고온 조건에서의 실험 데이터를 이용하여, 실제 사용 조건에서의 장기적인 열화 행동을 예측할 수 있다. 이는 가속 실험을 통한 건전성 평가에서 중요한 인자로 고려된다.

두 개의 독립적인 실험 변수인 시효 온도와 시효 시간을 이용하여 취성을 평가하는 것은 단일 변수를 사용하는 것보다 분석 및 가시화(visualizing)가 복잡하므로 열취화 연구에서는 열화 변수(aging parameter, P)를 도입하는 경우가 많다. 열화 변수 P는 재료의 취성이 같은 경우에 시효 온도와 시효 시간을 적절히 조합하는 수식이다. 열취화 연구 초창기부터 널리 사용되는 형태는 식 (1)이며<sup>(1)</sup>, 연구자들에 따라서 다른 형태의 수식이 P로 사용될

수 있다<sup>(13)</sup>.

$$t = 10^P \exp\left(\frac{Q}{R} \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{673}\right)\right) \quad (1)$$

여기서 t는 시효 시간(h), T는 시효 온도(K), Q는 열취화 활성화에너지 Q (kJ/mol), R은 가스 상수로 8.3145 J/mol·K이다. 이 식을 식 (2)와 같이 변형하면, 시효 온도와 시효 시간 그리고 열취화 활성화에너지에 따른 열화 변수 P를 구할 수 있다. 이 식에서 P의 기준온도는 400°C이고 시효 시간은 10의 지수로 표현된다. 따라서 400°C 10 h 시효할 경우 P=1이 되고, 만일 10,000 h 시효할 경우, P는 4가 된다.

$$P = \log_{10}(t) - \log_{10}(e) \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{673}\right) \quad (2)$$

경수로의 일반적인 가동 온도인 약 320°C에서의 열취화에 대한 최적 추정치는 이보다 고온에서 수행한 실험실 데이터를 외삽하여 도출된다. 이때 동일한 취화 기구가 유지되는 온도 구간에서만 외삽이 유지될 수 있다. 일반적으로 열시효의 활성화에너지는 290~400°C까지 일정하다고 가정한다. 450°C 이상에서 실험할 경우, 취화 기구의 변화로 인해 활성화에너지가 달라지는 것으로 보고되었다<sup>(12)</sup>. 일부 연구자들은 350°C 근처에서도 활성화에너지가 달라진다고 보고하였다(6,14). 그림 1은 가상의 CASS 재료에 대해서 300°C 300,000 h를 end-of-

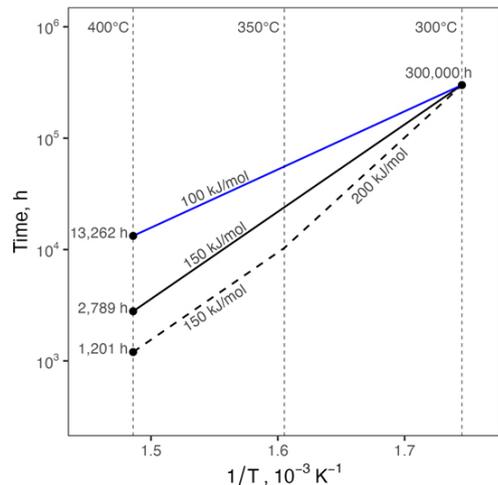


Fig. 1 Schematic illustration of selecting accelerated aging conditions based on single and multiple activation energies.

life로 설정했을 때, 400℃ 가속실험에 필요한 시효 시간을 활성화에너지에 따라 나타낸 것이다. 만일 활성화에너지가 특정 온도 구간에서 상수로 유지된다면 Fig. 1의 흑색 및 청색 실선과 같이 직선으로 나타난다. 하지만, 온도 구간 내에서 활성화에너지가 바뀔 경우, 점선처럼 기울기가 변화한다. Fig. 1에서처럼 원전의 end-of-life 조건을 300℃ 300,000 h로 고정할 경우, 활성화에너지가 낮아질수록 400℃ 가속 실험에서 필요한 실험 시간이 길어진다. 반대로 400℃ 10,000 h 실험 결과를 통해 end-of-life 취화 특성을 예측할 경우, 활성화에너지가 커질수록 실제 경수로 가동 온도에서 장시간까지 외삽한 취화 특성을 추정할 수 있다.

## 2.2 상온 Charpy 충격에너지를 이용한 Q 계산

열취화 활성화에너지에서 동일 물성의 기준이 되는 기계적 특성은 일반적으로 Charpy 시편을 사용한 상온 충격에너지를 이용한다<sup>(1)</sup>. 다양한 기계적 물성 중에 상온 충격에너지가 활성화에너지를 결정하는 데 사용되는 이유는 충격 인성이 열취화에 의하여 민감하게 변화하고, 다른 파괴인성 실험에 비하여 상대적으로 수행이 쉽기 때문이다.

Trautwein와 Gysel은 CASS 재료의 16개 heat에 대하여 1960년대 중반부터 300, 350, 400℃에서 시효 실험을 시작하여 최대 70,000 h까지 시효 시험을 수행하였다. 이후 추가적인 2개의 heat을 이용하여 350, 400, 500℃까지 추가 실험을 수행하였다<sup>(15)</sup>. 이때 시편의 취성을 평가하기 위하여 Charpy 시편과 유사한 충격 시편을 이용해 상온 충격에너지를 측정하고 이 결과를 종합하여 CASS의 열취화 활성화에너지를 ~100 kJ/mol로 보고하였다. 이후, 1985년부터 Argonne National Laboratory(ANL)에서는 다수의 CASS heat을 이용하여 열취화 실험을 수행하고, 충격시험, 인장시험, J-R시험 등 다양한 기계적 특성을 측정하여 보고서로 정리하였다<sup>(1,10,11)</sup>. 이때 기준에 보고된 활성화에너지를 비교하기 위해 충격에너지 자료를 주로 사용하였기에 상온 충격에너지 자료가 많이 축적된 것이다.

상온 Charpy 충격에너지 자료를 이용하여 Q를 구하는 데에는 특별한 취화 기구를 고려하지 않고 경험적 모델식이 사용되었다. 열취화 연구 초창기에는 식 (3)과 같이 일반적인 쌍곡선 탄젠트(hyperbolic tan, tanh)를 이용하여 활성화에너지를 계산하였으나<sup>(10)</sup>, 이후에는  $C_V$ 를

$\log_{10}$ 으로 변환하여 식 (4)와 같이 계산하였다. 이는 로그 변환 시 음수값이 배제되고 큰 충격에너지에서 큰 분산이 발생하는 현상을 포괄할 수 있기 때문이다<sup>(16)</sup>.

$$C_V = C_{Vsat} + \beta \left[ 1 - \tanh \left( \frac{P - \theta}{\alpha} \right) \right] \quad (3)$$

$$\log_{10} C_V = \log_{10} C_{Vsat} + \beta \left[ 1 - \tanh \left( \frac{P - \theta}{\alpha} \right) \right] \quad (4)$$

여기서  $C_V$ 는 상온 충격에너지(J/cm<sup>2</sup>),  $C_{Vsat}$ 는 포화(최소) 충격에너지(J/cm<sup>2</sup>), P는 열화 변수, 그리고  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\theta$ 는 곡선의 형태를 결정하는 매개변수이다.

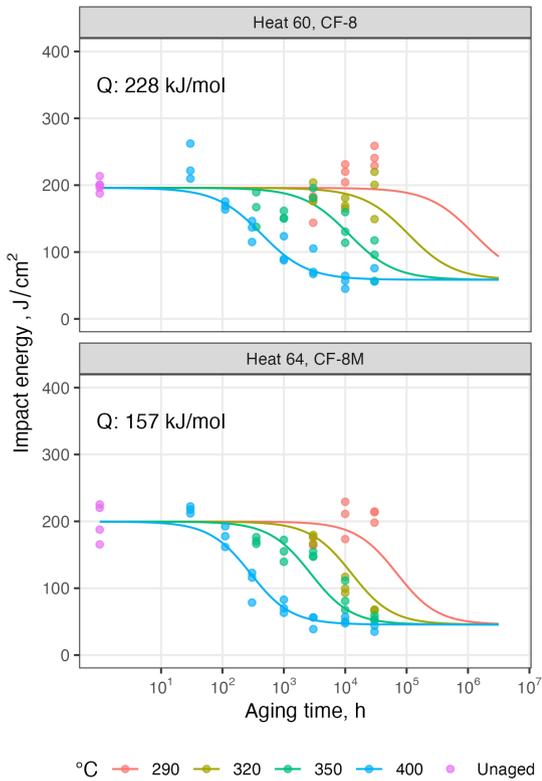
식 (4)에 식 (2)를 대입하고 heat 별로 시효 온도 및 시효 시간에 따른 상온 충격에너지 결과를 모두 모아서 비선형회귀 또는 수치 최적화로 적합(fitting)하면, 그 heat의 활성화에너지  $Q_{CV}$ 를 구할 수 있다. 만일 충분한 상온 충격에너지 데이터가 존재하지 않을 경우, CR-4513 Rev.2에서는 초기 충격에너지와 포화 충격에너지를 이용하여  $\alpha$ 와  $\beta$ 는 추산할 수 있는 식을 제공한다.  $\theta$ 는 약 2.9로 보고되었는데, 이는 P가 2.9, 즉 400℃에서  $10^{2.9} \approx 794$  h 경과 시 초기 충격에너지와 포화 충격에너지의 평균에 도달하는 것을 의미한다.

Fig. 2는 CR-5385 보고서에서 제공한 CF-8 Heat 60과 CF-8M Heat 64의 열시효에 따른 상온 충격에너지 자료 중에서 290~400℃의 결과만을 이용하여 식 (4)로 적합한 결과를 보여준다. 400℃ 결과를 기준으로 시효 온도가 낮아짐에 따라 충격에너지 곡선이 우측으로 평행 이동하는 것을 알 수 있다. 이때 활성화에너지가 클수록 평행 이동하는 거리가 증가한다.

Heat 60과 Heat 64에 대하여 본 연구에서 계산한  $Q_{CV}$ 는 각각, 228 kJ/mol, 157 kJ/mol로 1991년에 출간된 CR-4513 Rev.0에서 보고한 227 kJ/mol, 156 kJ/mol와 거의 유사하다. 이후 1994년에 출간된 CR-4513 Rev.1과 2016년에 출간된 CR-4513 Rev. 2에서는 Heat 60과 Heat 64에 대하여 각각, 211 kJ/mol, 147 kJ/mol로 보고되었다. 이러한 차이에 발생한 이유에 대해서 보고서에 정확히 기술되지 않았지만, 50,000 h 이상의 시효 실험 결과가 추가되었기 때문으로 생각된다.

## 2.3 활성화에너지 모델식 간 비교

Tucker 등은 물리적 현상을 고려하지 않는 tanh를



**Fig. 2** Room temperature Charpy impact energy for Heat 60 (CF-8) and Heat 64 (CF-8M), observed experimentally (solid points) and estimated using the tanh model (solid lines).

활성화에너지의 기본 수식으로 사용하는 대신에, 재료 분야의 상변태 및 관련 현상을 묘사하는데 널리 사용되는 Kolmogorov–Johnson–Mehl–Avrami (KJMA) 모델을 이용하여 활성화에너지를 계산하였다<sup>(17)</sup>. KJMA 모델은 기계적 물성의 변화가 상분율의 변화와 선형적으로 비례하는 것으로 가정할 수 있는데, CASS의 열취화는 페라이트 상분해에 의하여 기계적 성질이 변화하므로 KJMA 모델식을 적용할 수 있다. 기본 KJMA 모델 수식을 상온 충격에너지를 구할 수 있도록 변형하여 식 (5)에 나타내었다.

$$C_V = C_{Vsat} - (C_{Vsat} - C_{Vint}) e^{-k(T)t^n} \quad (5)$$

여기서  $C_{Vint}$ 은 초기 충격에너지이고,  $C_{Vsat}$ 는 포화 충격에너지이다.  $n$ 은 아브라미 지수(Avrami exponent) 이고, 속도계수  $k(T)$ 는 식 (6)과 같이 아레니우스 형태로 계산된다.

$$k(T) = k_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (6)$$

아브라미 지수  $n$ 은 일반적으로 핵생성(nucleation) 및 성장 기구, 그리고 새로 발생하는 상의 기하학적 특성과 관련이 있다. 이 변수는 종종 정수 값을 가지지만, 항상 그런 것은 아니다<sup>(17)</sup>.  $n$  값이 크면 결정화가 점점 빠르게 진행됨을 의미하고  $n$ 이 1인 경우, 결정화가 시간에 따라 선형 비례하여 진행된다. 식 (5)와 식 (6)을 결합하면, 식 (7)과 같이 두 개의 exp 함수로 구성된 수식을 얻을 수 있다.

$$C_V = C_{Vsat} - (C_{Vsat} - C_{Vint}) \cdot \exp \left\{ -\exp \left[ n \left( \ln(k_0) - \frac{Q}{RT} + \ln(t) \right) \right] \right\} \quad (7)$$

식 (7)에 상온 충격에너지 또는 다른 기계적 특성 데이터가 충분한 수량으로 제공될 경우, 활성화에너지  $Q$  및  $n, k_0$ , 그리고 초기 기계적 특성 및 포화 기계적 특성까지 구할 수 있다.

모델 수식의 변화에 따라  $Q_{CV}$ 가 얼마나 달라질 수 있는지 확인하기 위하여, Fig. 2에서 계산한 CF-8M Heat 64 데이터에 대해서 각 모델 수식을 적용하여  $Q_{CV}$ 를 계산해보았다. 여기서 시효 시험을 수행하지 않은 시편(unaged)의 경우, 매개변수 적합에 중요하게 이용되는데 본 연구에서는 Unaged 시편은 시효 온도를 260°C, 시효 시간을 1 h로 가정하였다.

Fig. 3은 heat 64의 상온 충격에너지 자료에 대해 네 가지 방법으로 적합한 결과를 나타낸 것이다. 첫 번째는 식 (4)와 같이 log10 변환을 포함하는 CR-4513 수식을 사용한 경우, 두 번째는 식 (3)과 같이 log10 변환을 포함하지 않는 CR-5385 수식을 사용한 경우, 세 번째는 KJMA 모델에서  $n$ 을 데이터에 맞춰 적합한 경우, 네 번째는 KJMA 모델에서  $n$ 을 1로 가정한 경우이다.

먼저 CR-4513에서 제시된 식 (4)의 결과와 CR-5385에서 제시된 식 (3)의 결과를 비교해 보면,  $Q_{CV}$ 의 값에 약간의 차이가 발생한 것을 알 수 있다. CR-4513 모델 매개변수를 추정하기 위해 Sum of Squared Residuals (SSR)를 수치 최적화를 이용하여 최소화했을 때, CV를 log10 변환된 값에 대해 계산하면  $Q_{CV}$ 가 157 kJ/mol로 계산되었다. log10 변환된 값을 원래 값인 10의 지수로 다시 역변환하여 SSR을

계산할 경우, CR-5385와 거의 동일한 163 kJ/mol이 나왔다. 따라서 이 차이는 log10 변환에 의한 차이로 보인다.

KJMA 모델식의 경우,  $n$ 을 데이터에 따라서 계산하거나,  $n$ 을 1로 고정하였을 때 모두  $Q_{CV}$ 가 162 kJ/mol이 추정되었다. Tucker 등은 모델 합금의  $n$ 이 0.5~0.7 정도로 보고하였으나<sup>(17)</sup>, Heat 64의 경우  $n$ 은 1에 가까웠다. 이는 재료별로 편차를 보이는 것으로 생각된다. KJMA 모델에 의하여 계산된  $Q_{CV}$ 는 CR-5385의 결과와 상당히 유사하였다. 하지만 곡선의 변화 양상은 조금 차이가 있었는데, tanh 모델의 경우, 큰 값과 작은 값 사이를 대칭적으로 변화하는 반면, KJMA 모델은 x축이 log10 스케일 상으로 시효 초기에 천천히 감소하고 나중에 빠르게 포화하는 비대칭성을 나타내었다. 주목할 점은 CR-4513의 경우, 포화 충격에너지를 계산할 때 다른 방법보다 약간 낮게 계산되는 특징이 있었다.

Heat 60의 경우에도  $n$ 을 적합하거나 1로 고정하더라도  $Q_{CV}$ 는 크게 변화하지 않았다. 데이터의 산포에 따른 아웃라이어, 활성화에너지 계산용 온도 구간, 그리고 초기 및 포화 충격에너지 설정에 의해서  $Q_{CV}$ 는 크게 변화하는 것을 확인할 수 있었다. 결국 상온 충격에너지 계산에는

tanh 형태나 KJMA 모델의 형태 모두 적용할 수 있으며, 약간의 편차는 존재하더라도 경향 자체는 크게 변화하지 않는다는 것을 확인하였다.

## 2.4 조성을 이용한 활성화에너지 예측

상온 충격에너지를 이용하여 열취화 활성화에너지를 구하기 위해서는 충격시험 특성상 많은 시편이 필요하다. CASS 부품들의 활성화에너지를 실험을 통하여 계산하는 것은 쉽지 않은 일이기 때문에, 조성에 따른 활성화에너지의 변화를 연구하는 작업이 오래전부터 수행되었다. Mager 등은 Trautwein의 연구 결과 중 300~400°C의 데이터를 종합하여 열취화 활성화에너지를 조성으로 예측하는 식 (8)을 제안하였다<sup>(3)</sup>.

$$Q_{CV} = -182.6 + 19.3Si + 11.08Cr + 14.4Mo \quad (8)$$

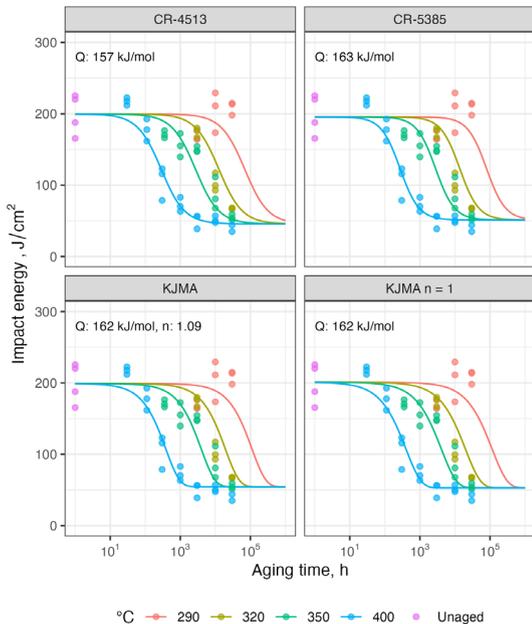
여기서  $Q_{CV}$ 의 단위는 kJ/mol이고, Si, Cr, Mo는 wt% 이다. 이후, Chopra와 Chung이 ANL의 데이터와 Framatome의 데이터를 추가하여 식 (9)와 같이 두 개의 수식으로 표현하였다<sup>(18)</sup>.

$$\begin{aligned} Q_{CV}^{ANL} &= 90.54 + 9.62Cr - 8.12Ni - 7.53Mo \\ &\quad + 20.59Si - 123.0Mn + 317.7N \\ Q_{CV}^{GF} &= -66.65 + 6.90Cr - 5.44Ni - 8.08Mo \\ &\quad + 17.15Si + 44.1Mn + 297.1N \end{aligned} \quad (9)$$

여기서 위첨자 ANL은 ANL과 Framatome의 실험 결과를, 위첨자 GF는 Georg Fischer Co.의 실험 결과에 대한 수식을 의미한다. 해당 논문에서는 두 개의 데이터 세트를 통합하여 수식을 만드는 것이 어려웠다고 언급하였다. 실제로 두 수식에서 ANL 데이터 세트는 Mn이 활성화에너지를 감소시키는 것으로 나타났지만, GF 데이터 세트는 Mn이 활성화에너지를 증가시키는 경향을 보여 상반된 결과를 보였다.

CR-4513 Rev.2에서는 앞서 보고된 자료에 추가된 실험 결과를 정리하여 CASS 재료 등급에 따른 활성화에너지 수식을 식 (10)과 같이 제안하였다<sup>(1)</sup>.

$$\begin{aligned} Q_{CV}^{CFS/CFS} &= 10[74.52 - 7.20\theta - 3.46Si - 1.78Cr + 148N - 61C] \\ Q_{CV}^{CF8M} &= 10[74.52 - 7.20\theta - 3.46Si - 1.78Cr + 4.35N + 23M] \end{aligned} \quad (10)$$



**Fig. 3** RT Charpy impact energy for various models applied to Heat 64 data: CR-4513 (top-left), CR-5385 (top-right), KJMA (bottom-left), and KJMA with  $n = 1$  (bottom-right).

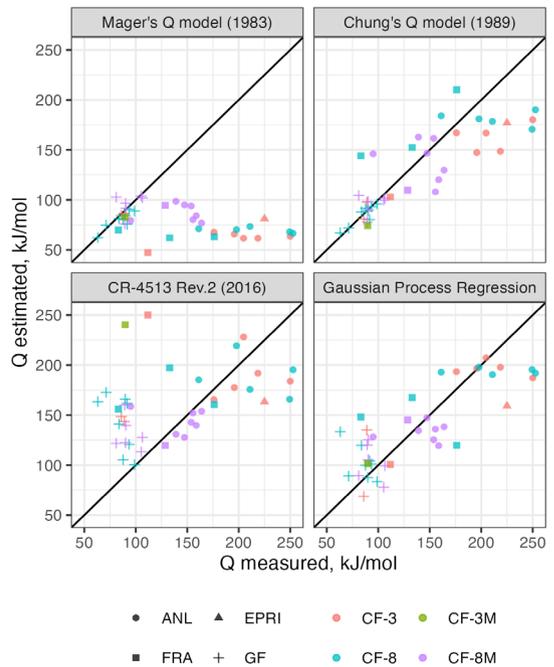
여기서  $\theta$ 는 식 (4)에서 정의된 값으로 시효 온도가 280~330 °C에서는 2.9, 280 °C 이하에서는 3.3, 330~360 °C에서는 2.5를 사용하는 것으로 제시되었다. 이 수식은 ASTM A351 사양의 재료에 대해서만 유효하며, 특히 Mn의 경우 최대 1.2 wt% 허용되고 이를 초과하면 1.2 wt%로 입력해야 한다. 계산된  $Q_{CV}$ 는 65~250 kJ/mol의 범위로 추산되며, 65 kJ/mol 이하일 경우 65 kJ/mol로, 250 kJ/mol 이상일 경우 250 kJ/mol로 고정된다.

CR-4513 Rev.2의 Table 2에는 약 40종의 CASS 재료의 다양한 heat에 대해서 조성과 활성화에너지가 정리되어 있다. 이 자료에 대해서 식 (8)-(10) 까지의 수식을 적용하여, 예측한  $Q_{CV}$ 와 측정된  $Q_{CV}$  사이의 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 추가로 소량의 데이터에 대해서도 각 데이터 포인트 사이를 유연하게 보간(interpolation)하여 부드러운 곡선을 만들 수 있는 기계학습 기법인 Gaussian Process Regression (GPR)을 이용하여 모델을 만들고  $Q_{CV}$ 을 추정하였다<sup>(19)</sup>.

Mager의 모델은 GF 데이터를 이용하여 모델링을 했기 때문에 그 데이터에 대해서는 잘 맞지만, 이후의 실험 결과인 ANL/FRA 데이터에 대해서는 과소 예측하였다. 식 (9)로 표현되는 Chung의 모델은 데이터를 GF와 기타의 ANL/FRA로 분리하여 별도의 계수를 제공함으로써, 두 데이터 모두 잘 맞는 결과를 보인다. 그러나 새롭게 계산될 CASS 재료의 경우, GF나 ANL/FRA 데이터 세트 중 어느 것에도 속하지 않기 때문에, 경향을 파악하는 추론 관점에서 의미가 있지만 예측 성능을 증시하면 적절하지 않을 수 있다.

CR-4513 Rev.2의 모델은 CASS 재료의 등급을 고려하고 재료 조성만을 이용하기 때문에 예측 모델로 사용될 수 있다. 하지만 GF 데이터의 경우 과대 예측하는 경향이 있으며, FRA 데이터 중 일부 CF-3 및 CF-3M 재료의 경우 지나치게 큰 예측을 보였다.

GPR을 이용한 모델은 총 40개 데이터 사이를 부드러운 곡선으로 보간할 수 있어서 기존의 선형 방정식에 비해 예측 성능이 높다. 그러나 GPR은 수식 형태의 모델을 제공하지 않고 보유한 데이터를 기반으로 예측하는 기계학습 기반 모델이므로, 정확한 경향을 확인하기 위해서는 정교한 분석과 해석이 필요하다. GPR을 산업 및 규제에 사용하기 위해서는 비선형 방정식 형태로의 변환이 요구된다. 하지만, 현재 보유한 데이터의 수량이



**Fig. 4** Measured values of  $Q$  for CF-3, CF-8, and CF-8M CASS materials compared to values estimated from different models. Symbols represent different data sources: ANL (Argonne National Laboratory), EPRI (Electric Power Research Institute), FRA (Framatome), GF (Georg Fischer).

부족하여 조성으로  $Q$ 를 정확하게 예측하는 모델을 만드는 것은 어려울 수 있다. 하지만 비선형관계를 고려한  $Q$  예측모델은 열취화 연구 분야 확장에 도움이 될수 있으므로 향후 이와 관련된 연구를 수행할 예정이다.

### 2.5 페라이트의 미세경도를 이용한 Q 계산

상온 충격에너지를 측정하기 위한 Charpy 시험은 다른 시험 방법에 비해 쉽게 수행될 수 있지만, 상대적으로 측정 편차가 커서 신뢰할 수 있는 값을 얻기 위해서는 많은 시편이 필요하다. Trautwein과 Gysel은 상온 충격에너지 시험뿐 아니라 페라이트의 미세경도(microhardness)도 추가로 평가하여 열화 변수  $P$ 에 따른 경향을 도출하였다<sup>(15)</sup>. 그러나, 이를 이용한 활성화에너지는 추정하지 않았다.

Tucker 등은 두 종류의 실험 합금에 대해 충격 인성의  $Q$ 와 페라이트 미세경도의  $Q$ 를 식 (7)을 이용하여 평가하였다. 그 결과, 한 합금은 두 물성 모두 유사하게  $Q$ 가 189 kJ/mol로 추산됐지만, 다른 합금은 페라이트 미세경도  $Q$ 가 147 kJ/mol으로 212 kJ/mol인 충격 인성  $Q$ 보다 작았다. 해당 논문은 이를 설명하기 위해 페라이트

내의 미세구조를 TEM 등으로 관찰하고 상변태 기구의 차이로 인해 발생한 현상이라고 보고하였다<sup>(17)</sup>.

Liu 등도 CASS 재료에 대해 충격에너지 측정 결과와 미세경도 측정 결과를 동시에 보고하였다<sup>(20)</sup>. 이때 충격에너지 데이터는 산포가 매우 커서 활성화에너지를 추산하지 않았고, 대신 미세경도 결과만을 사용하여 초기 미세경도 560 HV와 포화 미세경도 260 HV로 설정한 후 식 (5)에서  $n$ 을 1로 고정하여 각 온도별로 독립적으로 속도 상수  $k$ 를 계산하고, 선형회귀를 통해 활성화에너지를 51 kJ/mol로 계산하였다<sup>(20)</sup>.

상은 충격에너지와 페라이트 미세경도 간의  $Q$  차이 정량적으로 확인하기 위하여 Liu의 연구 자료를 디지털이저로 수집하고 식 (7)에서  $n$ 을 1로 고정하여  $Q$ 를 추산하였다. Liu와는 달리 초기 물성과 포화 물성을 미리 설정하지 않고 수치 최적화 기법을 이용하여 비선형회귀로 매개변수를 적합하였다. Fig. 5는 이러한 방식으로 구한 상온 충격에너지와 페라이트 미세경도의  $Q$ 를 나타낸 것이다. 상온 충격에너지의  $Q$ 는  $42 \pm 18$  kJ/mol로, 미세경도의  $Q$ 인  $63 \pm 9$  kJ/mol에 비해 낮았다. 특히, 각  $Q$ 의 표준편차는 각각 18 kJ/mol과 9 kJ/mol로 상온 충격에너지  $Q$ 의 편차가 더 큰 것을 알 수 있다.

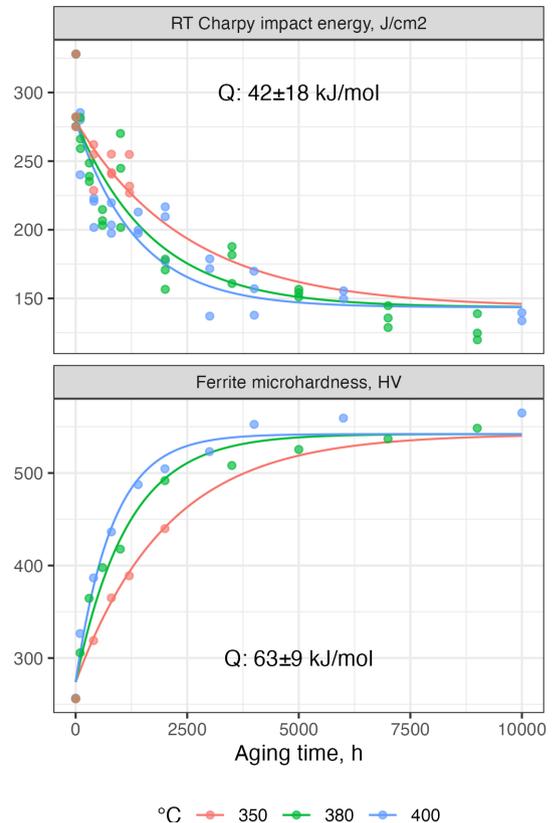
Tucker와 Liu의 결과에서 볼 수 있듯이 동일한 재료에서도 시험방법의 차이에 따라  $Q$ 값의 차이가 발생할 수 있으며, 다른 재료에서는 더 큰 차이가 있을 수 있다. 하지만, 열취화 거동이 페라이트의 상변태에 의한 특성 변화가 주된 원인을 감안해보면, 페라이트 미세경도 측정을 통해  $Q$ 를 계산하는 방법이 연구 관점에서 충분히 타당하다고 판단된다.

최근 많이 연구되고 있는 오스테나이트 스테인리스강 용접부의 경우, CASS 재료에 비해 재료를 얻을 수 있는 범위가 한정적이므로, 열취화 또는 조사 취화 측정에 페라이트 미세경도<sup>(14,17)</sup> 또는 나노 필라(pillar) 압축강도<sup>(21)</sup>를 이용한  $Q$  계산이 대안으로 사용되는 경우가 많다. 비록 페라이트의 기계적 특성과  $Q$ 와 상온 충격에너지  $Q$  간의 대응 관계는 동일한 heat에 대해서 측정된 데이터가 많지 않아 정확히 알기는 어렵지만, 열시효 특성 평가를 위한 비교 방법으로 페라이트의 미세경도 또는 물성을 측정하는 것은 충분한 근거가 있다.

규제 및 산업적인 응용을 위해서는 최종적으로 CASS 또는 SS 용접부의 열취화 여부를 J-R 시험을 통해서 얻는

것이 바람직하지만, 현실적으로 다양한 환경 조건, 특히 중성자 조사등을 포함한 환경에서 J-R 시험을 수행하는 것은 쉽지 않다. 따라서 충격시험 결과와 J-R시험 결과, 그리고 페라이트 특성 변화 자료를 종합적으로 수집하는 것이 중요하며, 각 시험별 관계를 분석하여 열취화 여부를 판정하고  $Q$ 를 예측하는 것이 향후 연구에 중요한 요소로 생각된다.

참고로 Liu 등이 보고한 페라이트 미세경도  $Q$ 는 51 kJ/mol이고 본 연구에서 계산한 값은 63 kJ/mol로 차이가 있다. 이는 원본 데이터 사용 여부 차이에 의한 것도 있지만, 시효 전 시편의 초기 미세경도 및 장시간 시효 후 포화 미세경도를 어떻게 설정하느냐에 따라서  $Q$ 가 민감하게 달라지기 때문이다. 따라서 정확한 활성화에너지 계산을 위해서는 400°C에서 10,000 h 시간 이상 충분히 시효 시킨 결과와 정확한 초기 물성을 측정하는 것이 매우 중요하다.



**Fig. 5** RT Charpy impact energy (top) and ferrite microhardness (bottom) as a function of aging time for different temperatures (350°C, 380°C, and 400°C).

### 2.6 상온 인장강도를 이용한 열취화 Q 계산

CR-6142 보고서에는 앞서 언급한 상온 충격시험에 사용된 재료 heat 중에서 일부에 대해 인장시험 결과가 보고되어 있다<sup>(11)</sup>. 인장특성의 경우, 열취화에 민감하게 변화하는 페라이트와는 달리 오스테나이트의 물성이 열시효 조건에서 크게 변화하지 않기 때문에, 일반적으로 재료의 취성을 평가하기 위해서 사용되지는 않는다. 하지만, 일반적으로 재료의 거동을 평가하기 위한 기본 물성으로 시효 전후에 많이 측정된다. 따라서 인장 특성에 대한 활성화에너지를 계산해보고, 이를 상온 충격에너지의 활성화에너지와 비교하는 것도 확인해 볼 만한 중 하나이다.

인장특성 중 인장강도가 항복강도에 비하여 열취화에 민감하게 변화하기 때문에<sup>(11)</sup> 본 연구에서는 시효에 따른 상온 인장강도의 변화를 식 (7)을 이용하여 활성화에너지를 계산하였다. CR-6142 보고서에서 활성화에너지를 구할 수 있을 만큼 충분한 인장 특성 데이터를 보유한 heat은 총 6종이다. 식 (7)에서  $n$ 을 1로 고정할 경우, 실제 구해야 할 매개변수는 상온 인장강도 활성화에너지  $Q_{TS}$ , 시효 전 초기 인장강도  $UTS_{int}$ , 시효 후 포화 인장강도  $UTS_{sat}$ , 속도계수 초기값  $k_0$ 으로 총 4종이다. 이중  $UTS_{sat}$ 의 경우, heat 별로 장기간 시효 시편의 데이터 중 가장 높은 UTS를 사용하였다.

Fig. 6은 각 heat에 대한  $Q_{TS}$ 을 계산하여 추정치를 실선으로 나타낸 그림이다. 재료 등급별 활성화에너지를 비교했을 때, CF-8M 등급의 재료는 CF-3 및 CF-8 등급의 재료에 비하여 낮은  $Q_{TS}$ 를 나타내었다. 이는 ANL에서 실험한 CF-8M 재료가 상대적으로 낮은  $Q_{CV}$ 를 보였다는 CR-4513 보고서의 결과와 유사하다<sup>(1)</sup>. 또 확인할 수 있는 것은 같은 재료 등급이라 할지라도 heat 별로 초기 인장강도의 편차가 크며, 포화 인장강도 또한 다양하게 나타난다는 것이다.

Fig. 7은 동일한 heat에 대해서 CR-4513에서 보고한  $Q_{CV}$ 와 본 연구에서 추정한  $Q_{TS}$ 를 비교한 그림이다. 모든 heat에 대해서 일관되게  $Q_{TS}$ 가 낮게 나타났다. 이는 인장시험 결과가 열취화에 둔감한 오스테나이트의 특성이 반영되어 시효 온도에 따라서 인장강도 변화량이 많지 않기 때문으로 생각된다. P1 heat의 경우, 다른 heat에 비하여 상당히 차이가 컸는데, Fig. 6에서 볼 수 있듯이 320°C와 350°C 30,000 h 시효 결과가 400°C 10,000 h

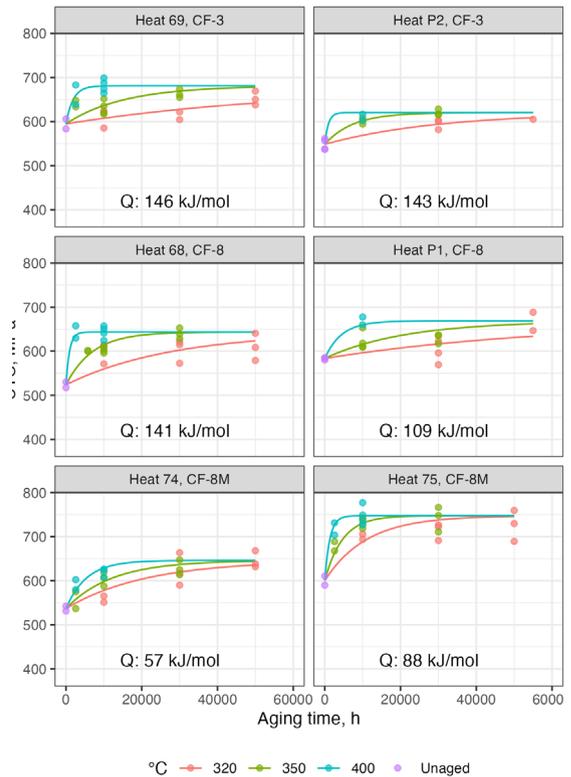


Fig. 6 UTS as a function of aging time for various heats. Aging temperatures are 320°C, 350°C, and 400°C, with unaged samples shown for comparison.

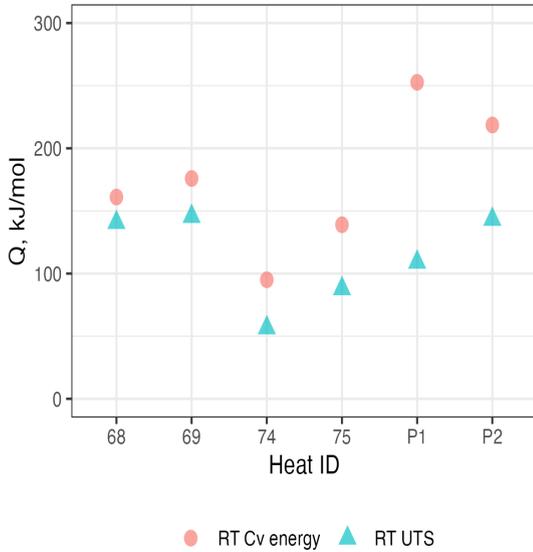
결과에 비해 상당히 낮게 나왔기 때문이다.

정리해 보면, 상온 인장특성을 이용한 활성화에너지 계산도 가능하지만, 일반적으로  $Q_{CV}$ 보다 작게 나오기 때문에 이를 고려하여 가속 실험 조건 등을 고려해야 하는 것을 알 수 있다.

### 3. 결 론

본 연구에서는 페라이트-오스테나이트 듀플렉스 재료의 열취화 활성화에너지 계산 방법에 대해 다양한 접근법을 검토하였다. 가장 널리 사용되는 상온 Charpy 충격에너지를 이용한 Q 계산 방법에 대해 tanh 모델, KJMA 모델을 적용하고 그 결과를 비교하였다. 이를 통해 실험식의 형태에 따른 Q 값의 차이는 약간 존재할 수 있지만, 전반적인 경향성은 유사함을 확인하였다.

CASS 조성을 바탕으로 Q를 예측하는 기존 모델식을



**Fig. 7** Comparison of activation energy values for RT Charpy impact energy (circles) and room temperature UTS (triangles) for various heats: 68, 69, 74, 75, P1, and P2.

적용하였다. 기계학습 모델은 예측 성능은 선형 모델들보다 약간 우수하였으나, 실제 산업 및 규제기관의 적용을 위해서는 추가 연구를 통한 비선형 방정식으로 수식화하는 것이 필요하다.

페라이트 미세경도를 이용한 열취화  $Q$  계산 결과, 미세경도  $Q$ 가 상온 충격에너지  $Q$ 와는 다소 차이가 발생하였다. 이는 충격 인성이 페라이트의 상변태 경향과 일치하지 않기 때문으로 보인다. 하지만, 실험의 용이성 및 상대적으로 작은  $Q$ 의 편차로 인하여 열취화 거동 평가를 위한 방법으로 활용할 수 있을 것으로 판단된다. 상온 인장강도를 이용한  $Q$  계산 시에는 CASS 재료의 오스테나이트 상의 특성으로 인해 인장강도  $Q$ 가 상온 충격에너지  $Q$ 보다 작음을 확인하였다.

종합적으로, CASS 열취화 예측을 위해서 다양한 물성 측정 결과를 활용하고, 새로운 예측 모델 개발을 통해 정확한  $Q$  예측이 필요할 것으로 판단된다. 본 연구에서 검토한 활성화에너지 분석은 향후 열취화 연구에 유용하게 활용될 것으로 기대한다.

## 후 기

이 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (RS-2022-

00144399).

## 참고문헌

- (1) Chopra, O. K., 2016, "Estimation of Fracture Toughness of Cast Stainless Steels during Thermal Aging in LWR Systems," U.S. Nuclear Regulatory Commission, Washington, DC, *NUREG/CR-4513 Rev.2*.
- (2) Chopra, O. K., 2018, "Effects of Thermal Aging on Fracture Toughness and Charpy-Impact Strength of Stainless Steel Pipe Welds," U.S. Nuclear Regulatory Commission, Washington, DC, *NUREG/CR-6428 Rev.1*.
- (3) Mager, T., Petrequin, P. and Slama, G., 1983, "Effect of Aging on Mechanical Properties of Austenitic Stainless Steel Castings and Welds," *International Seminar on Assuring Structural Integrity of Steel Reactor Pressure Boundary Components*, Monterey, CA, Aug. 29-30.
- (4) Chopra, O. K. and Ayrault, G., 1985, "Aging Degradation of Cast Stainless Steel: Status and Program," *Nucl. Eng. Des.*, Vol. 86, pp. 69-77. doi: [https://doi.org/10.1016/0029-5493\(85\)90210-9](https://doi.org/10.1016/0029-5493(85)90210-9)
- (5) McConnell, P., Sheckherd, W. and Norris, D., 1989, "Properties of Thermally Embrittled Cast Duplex Stainless Steel," *J. Mater. Eng.*, Vol. 11, pp. 227-236. doi:<https://doi.org/10.1007/BF02834840>
- (6) Bonnet, S., Bourgoïn, J., Champredonde, J., Guttman, D. and Guttman, M., 1990, "Relationship between Evolution of Mechanical Properties of Various Cast Duplex Stainless Steels and Metallurgical and Aging Parameters: Outline of Current EDF programmes," *Mater. Sci. Technol.*, Vol. 6, pp. 221-229. doi:<https://doi.org/10.1179/mst.1990.6.3.221>
- (7) Li, S., Wang, Y., Wang, X. and Xue, F., 2014, "G-phase Precipitation in Duplex Stainless Steels after Long-term Thermal Aging: A High-resolution Transmission Electron Microscopy Study," *J. Nucl. Mater.*, Vol. 452, pp. 382-388. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.05.069>
- (8) Kong, B. S., Hong, S., Jang, C. and Kim, M.-W., 2017, "Numerical Analysis on Feedback Mechanism of Supersonic Impinging Jet using Large Eddy Simulation," *Trans. of the KPVP*, Vol. 13, No. 1, pp. 92-100. doi:<https://doi.org/10.20466/KPVP.2017.13.1.092>
- (9) Choi, M.-J. and Kim, S.-W., 2023, "Analysis of Oxide Layers in Phase Boundary Crack of Cast Austenitic Stainless Steel," *Trans. of the KPVP*, Vol. 19, No. 2, pp. 171-178. doi:<http://dx.doi.org/10.20466/KPVP.202.19.2.171>
- (10) Chopra, O. K. and Sather, A., 1990, "Initial Assessment of the Mechanisms and Significance of Low-Temperature Embrittlement of Cast Stainless Steels in LWR Systems," U.S. Nuclear Regulatory Commission, Washington, DC, *NUREG/CR-5385*.

- (11) Chopra, O. K. and Sather, A., 1994, "Tensile-Property Characterization of Thermally Aged Cast Stainless Steels," U.S. Nuclear Regulatory Commission, Washington, DC, *NUREG/CR-6142*.
- (12) Chung, H. M., 1992, "Aging and Life Prediction of Cast Duplex Stainless Steel Components," *Int. J. Pres. Ves. Piping*, Vol. 50, pp. 179-213. doi:[https://doi.org/10.1016/0308-0161\(92\)90037-G](https://doi.org/10.1016/0308-0161(92)90037-G)
- (13) Byun, T. S., Collins, D. A., Lach, T. G. and Carter, E. L., 2020, "Degradation of Impact Toughness in Cast Stainless Steels during Long-term Thermal Aging," *J. Nucl. Mater.*, Vol. 542, 152524. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152524>
- (14) Chandra, K., Kain, V., Bhutani, V., Raja, V. S., Tewari, R., Dey, G. K. and Chakravartty, J. K., 2012, "Low Temperature Thermal Aging of Austenitic Stainless Steel Welds: Kinetics and Effects on Mechanical Properties," *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 534, pp. 163-175. doi:<https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.11.055>
- (15) Trautwein, A. and Gysel, W., 1982 "Influence of Long-Time Aging of CF8 and CF8M Cast Steel at Temperatures Between 300 and 500°C on Impact Toughness and Structural Properties," *Stainless Steel Castings. ASTM STP 756*, American Society for Testing and Materials, pp. 165-189.
- (16) Pumphrey, P. H. and Akhurst, K. N., 1990, "Aging Kinetics of CF Stainless Steel in Temperature range 300-400°C," *Mater. Sci. Technol*, Vol. 6, pp. 211-219. doi:<https://doi.org/10.1179/mst.1990.6.3.211>
- (17) Tucker, J. D., Miller, M. K. and Young, G. A., 2015, "Assessment of Thermal Embrittlement in Duplex Stainless Steels 2003 and 2205 for Nuclear Power Applications," *Acta. Mater.*, Vol. 87, pp. 15-24. doi:<http://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.12.012>
- (18) Chopra, O. K. and Chung H. M., 1989, "Cast Stainless Steel Aging: Mechanisms and Predictions," *17<sup>th</sup> Water Reactor safety Information Meeting*, Rockville, MD., Oct. 23-25.
- (19) Williams, C. and Rasmussen, C.E., 1995, "Gaussian Processes for Regression," *Proceedings of the 8th International Conference on Neural Information Processing Systems*, Cambridge, MA, USA, pp. 514-520.
- (20) Liu, T., Wang, W., Qiang, W. and Shu, G., 2018, "Mechanical Properties and Kinetics of Thermally Aged Z3CN20.09M Cast Duplex Stainless Steel," *Inter. J. Min. Met. Mater.*, Vol. 25, No. 10, pp. 1148-1155. doi:<https://doi.org/10.1007/s12613-018-1666-8>
- (21) Kong, B. S., Shin, J., Subramanian, G. O., Chen, J., Jang, C., Na Ye., Jang, D., Lee, H. J. and Yang, J.-S., 2020, "Evaluation of Thermal Ageing Activation Energy of  $\delta$ -ferrite in an Austenitic Stainless Steel Weld using Nanopillar Compression Test," *Scripta Mater.*, Vol., 186, pp. 236-241. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.05.046>