

## 원자력용 316LN 스테인레스강의 탄화물 석출 거동

오용준, 류우석, 윤지현, 홍준화, 국일현

한국원자력연구소

### 요 약

원자력용 316LN 스테인레스강의 입계탄화물 석출거동에 미치는 질소 및 Ti, B의 미량원소 영향을 시차열분석기(DSC)와 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 관찰하였으며, 이들 결과와 예민화 특성과의 관계성을 분석하였다. Ti과 B의 첨가는 316LN 강의 탄화물 석출온도를 높이며, 탄화물 석출에 필요한 활성화에너지 값은 미첨가강에 비해 높았다. TEM/EDX 분석결과, 예민화된 316LN 강은  $M_{23}C_6$  탄화물이 입계에 석출되며 입계에서 Cr 고갈층이 관찰되었다. 반면 Ti 및 B 첨가강은 750°C, 20시간 열처리 조건에서도 거의 입계석출물이 존재하지 않았으며 일부 소량 존재하는 입계 석출물은 EDX 분석결과 Mo-rich 상인 Laves 상으로 분석되었다. DSC와 TEM 분석 결과는 Oxalic 시험 및 Modified Strauss 시험에 의한 입계 부식시험결과와 잘 일치하였고, Ti 및 B의 첨가는 Cr의 확산을 저지시켜 입계탄화물의 석출 및 성장을 저지하는 역할을 하며, 316LN 강의 예민화 특성을 양호하게 하였다.

### 1. 서 론

탄화물 석출에 따른 입계부식저항성을 개선하고 고온강도를 유지하는 저탄소 고질소강인 316LN 스테인레스강은 경수로를 비롯한 액체금속로, 핵융합로 등의 구조재료로 활발히 연구되고 있다. 316LN 강의 예민화 연구 결과 질소함량이 증가할수록 입계부식저항성이 향상되며, 특히 Ti 및 B을 미량 첨가하면 저항성에 미치는 영향이 매우 큰 것으로 관찰되었다[1]. 입계부식의 주요 원인으로서는 현재 입계에 석출한 탄화물에 기인한 Cr 고갈층의 형성이라고 알려져 있다[2]. 316LN 강에서 질소는 Cr의 확산에 영향을 미쳐 입계탄화물 석출을 지연시키며 예민화 거동을 향상시킨다[3-5]. 그러나 저자들의 연구[1]에 의하면 예민화 거동에 미치는 영향은 질소에 비하여 Ti 및 B의 첨가가 훨씬 큰 것으로 나타났다. Ti 및 B의 효과를 규명하기 위해서는 이 미량원소들이 탄화물 석출 거동에 미치는 영향을 분석하여야 하나 현재까지 이에 대한 연구는 거의 없다.

본 연구에서는 316LN 강의 예민화에 미치는 Ti 및 B의 영향을 연구하기 위하여 316LN 강의 탄화물 석출온도를 시차열분석기(DSC)로 측정하고 이들 미량원소에 의한 석출온도 변화와 탄화물 석출 활성화에너지 변화를 분석하였다. 그리고 투과전자현미경(TEM)을 통하여 316LN 강의 입계탄화물을 관찰하고, 그 조성파 구조를 분석하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시편준비

본 연구에 사용한 합금의 화학성분은 표 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 시차열분석기(DSC) 시험

시차열분석용 시편은 1100℃, 30분 용체화처리한 강판으로부터 직경 5mm의 원반형 시편을 채취하였다. 사용한 DSC장비는 Netzsch model 404로서, 99.999% 순도의 아르곤 가스 분위기에서 1000℃까지 열분석하였다. 가열속도는 2℃/분 - 30℃/분의 범위에서 승온하였으며, 반응 peak의 온도로부터 활성화에너지는 Kissinger 식[6]을 이용하여 구하였다.

### 2.3 TEM 시편 준비

시효열처리를 거친 시편을 0.5 mm의 두께로 diamond cutter로 절단한 후 약 80 $\mu$ m 정도의 두께까지 기계연마하여 직경 3mm의 disc로 만들었다. Twin jet polishing 법을 이용하여 Perchloric acid + 95% Acetic acid의 용액에서 70V, 0.1A 그리고 10℃의 조건에서 박막을 만든후 TEM 관찰을 행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

탄화물 석출거동을 관찰한 DSC 시험결과, 승온속도와 반응 peak 온도의 관계를 도표로 요약한 것이 표 2이다. 탄화물 석출 peak의 온도는 500 - 600 ℃의 온도범위에서 나타나며, 승온속도에 따라 고온으로 이동하였다. 질소 함량에 따른 peak 온도의 변화는 아주 미미하였으나, Ti 및 B의 첨가는 peak의 온도에 큰 영향을 미쳤다. 0.03 % Ti 및 0.003 % B 첨가강의 경우 탄화물 석출온도가 약 10 ℃ 이상 상승하였다. 이는 Ti 및 B의 첨가강이 양호한 예민화 저항성을 보이는 결과와 잘 일치한다.

승온속도와 peak 온도의 관계로부터 구한 활성화에너지는 Ti 및 B의 첨가강(6N02Ti, 6N04Ti)의 경우 약 60 - 70 Kcal/mol의 범위, Ti 및 B 미첨가강(6N01, 6N03)은 50 - 60 Kcal/mol의 범위로 계산되었다. 이 값은 오스테나이트 스테인레스강에서 Cr 확산의 활성화에너지인 약 60 Kcal/mol[7]과 유사한 것으로, 316LN 강의 탄화물 석출은 Cr 확산이 주요 인자로 작용함을 알려준다. Ti 및 B의 첨가는 활성화에너지를 약간 크게하여 Cr의 확산을 지연시킴으로써 예민화 거동을 양호하게 하는 것과 일치하나, 이들 원소와 Cr 확산의 관계를 규명하기 위해서는 더욱 세부적이고 많은 자료가 필요하다.

입계탄화물을 TEM/EDX를 사용하여 관찰 분석하였다. 그림 1은 6N03 시편의 예민화 조건인 650 °C에서 8 시간, 750 °C에서 20 시간 각각 예민화처리한 후 입계탄화물을 관찰한 사진이다. 석출물의 양은 두 조건 모두에서 전체 입계에 걸쳐 상당량이 관찰되었고, 각 석출물에 대한 EDX분석 결과는 전형적인  $M_{23}C_6$ 의 탄화물로 판명되었다. 그림 1(b)의 탄화물 사이의 입계 부근(화살표 표시부분)에서 분석한 EDX 결과는 입계 부근에서 Cr의 함량이 약 14 a/o 정도까지 낮아진 Cr 고갈이 관찰되었다. 입계로부터 멀어질수록 Cr의 함량은 증가하는 경향을 보이고 있다. 이러한 EDX 결과에 따르면 6N03 시편의 경우 탄화물의 입계 석출로 인해 입계 부근의 Cr 고갈이 상당량 발생하며 이로 인해 예민화 저항성이 저하된 것으로 판단되며, Oxalic 시험 및 Modified Strauss 시험 결과[1]와 일치한다.

한편 그림 2는 Ti 및 B를 첨가한 6N04Ti 시편을 위와 동일한 조건에서 예민화처리한 후 관찰한 입계석출물을 보여주고 있다. 750 °C, 20 시간의 경우에 그림에서 보는 바와 같은 아주 소량의 석출물이 낮은 빈도로 관찰되었을 뿐, 두 조건에서는 대부분의 입계에서 석출물을 관찰할 수 없었다. 그림 2(b)의 석출물에 대해 EDX 분석을 해본 결과 Mo의 함량이 14 - 27 %에 이르는 매우 높은 Mo-rich 상으로 나타났다. 한편 입계 부근에서 분석한 EDX 결과는 입계에서의 Cr 고갈이 전혀 발생하지 않았다. 이러한 EDX결과에 따르면 석출물은 탄화물이라기 보다는  $Fe_2Mo$ 의 Laves 상과 매우 유사한 것으로 판단되나, 좀더 많은 연구가 진행되어야 할 것이다. 입계탄화물이 거의 관찰되지 않은 TEM 결과는 Oxalic 시험 및 Modified Strauss 시험에서 예민화가 관찰되지 않은 결과[1]와 일치한다. 이 시편을 예민화가 나타난 조건인 650°C에서 50시간 열처리 한후 관찰한 TEM 결과는 입계에서 비교적 성장한 석출물이 관찰 되었으며, EDX 분석 결과  $M_{23}C_6$  탄화물이 석출된 것을 알 수 있었다.

입계탄화물의 관찰결과, 탄화물 석출거동은 예민화 시험결과를 잘 설명해 주었다. Ti 및 B 첨가 316LN 강은 미첨가강에 비해 탄화물 석출온도가 높으며 석출시간 또한 지연되었다. 이러한 사실은 Ti 및 B의 미량원소가 Cr 확산을 저지하며 입계탄화물 석출을 지연하는 역할을 하는 것을 나타내나, 추후 충분한 연구가 계속되어야 할 것이다.

#### 4. 결 론

1) 316LN 강에 Ti과 B의 첨가는 탄화물의 석출온도를 높이며 그 효과는 질소함량의 변화에 의한 것보다 더 크다. 탄화물 석출의 활성화에너지는 Cr 확산에 필요한 활성화에너지와 유사하며, Ti 및 B의 첨가는 활성화에너지를 높여주었다.

2) 예민화된 6N03 시편의 TEM/EDX 분석결과,  $M_{23}C_6$  탄화물이 입계에 석출되어 있으며, 입계에는 Cr 고갈층이 존재함이 관찰되었다.

3) 6N04Ti 시편은 750°C, 20시간 열처리 조건에서도 거의 입계석출물이 존재하지 않았으며 일부 소량 존재하는 입계 석출물은 EDX 분석결과 Mo-rich 상인 Laves 상으로 분석되었다. 예민화 영역인 650°C, 50 시간 열처리한 조건에서는 비교적 크게 성장한 입계탄화물이 관찰되었으며 조성은  $M_{23}C_6$  탄화물이었다.

4) 이상의 DSC, TEM 분석결과는 Oxalic 시험 및 Modified Strauss 시험에 의한 입계 부식시험결과와 잘 일치하였으며, Ti 및 B의 첨가는 Cr의 확산을 저지시켜 입계탄화물의 석출 및 성장을 저지하는 역할을 하며, 316LN 강의 예민화 특성을 양호하게 하였다.

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. 류우석 외, '95 춘계학술발표회 논문집, 한국원자력학회, 1995.
2. E. C. Bain, R. H. Aborn, Trans. Amer. Soc. Steel Treat., Vol.18, p.837, 1930.
3. "Austenitic Stainless Steels - Microstructure and Mechanical Properties", P. Marshall ed., Elsevier Applied Science Publishers, 1984.
4. H.S. Betrabet, et al., Corrosion-NACE, Vol.43, No.2, p.77, 1987.
5. T. Thorvaldsson and A. Salwen, Scripta Metallurgica, Vol.18, p.739, 1984.
6. H.E. Kissinger, Analy. Chem., Vol.29, p.1702, 1957.
7. J.K.L. Lai, Mat. Sci. Eng., Vol.58, p.195, 1983.

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 스테인레스강의 승온속도에 따른 탄화물 석출 peak 온도

승온속도	2 °C/분	5 °C/분	15 °C/분	30 °C/분
6N01	510 °C	535 °C	564 °C	575 °C
6N02Ti	538 °C	570 °C	577 °C	605 °C
6N03	521 °C	534 °C	564 °C	572 °C
6N04Ti	533 °C	552 °C	575 °C	603 °C



(a)



(b)

Fig. 1. Grain boundary carbide morphology of sensitized 6NiU3 specimen  
(a) heat treated 8 hours at 650 °C  
(b) heat treated 20 hours at 750 °C



(a)



(b)

Fig. 2. Grain boundary morphology of 6N04Ti specimen  
(a) heat treated 8 hours at 650 °C  
(b) heat treated 20 hours at 750 °C