

## 붕소가 첨가된 316LN 스테인리스강의 크리프 특성

### Creep Properties of Boron-doped Type 316LN Stainless Steel

김우곤\*, 김대환, 장진성, 류우석

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150번지

#### 요 약

316LN 스테인리스강에서 붕소를 첨가하지 않은 B0강, 붕소를 25ppm 첨가한 강 (B25) 그리고 붕소를 50ppm 첨가한 강 (B50)의 3 종류의 시편을 제조하여 크리프 특성에 영향을 미치는 붕소의 첨가 효과를 조사하였다. 크리프 파단수명은 붕소를 첨가한 B25 및 B50 강에서 크게 향상되는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 붕소 첨가강이 동일한 파단 수명조건에서 크리프 파단연성이 높았으며, 크리프 속도는 반대로 낮추는 효과가 있었기 때문으로 나타났다. 파단 양상은 스테인리스강에서 관찰되는 전형적인 입계에서의 wedge crack을 보였으며, 붕소는 cavitation 의 생성을 억제하는 효과가 있음이 관찰되었다. 결국 316LN 스테인리스강에서의 붕소첨가는 크리프 속도를 낮추어 3기 크리프 시작을 지연시키고, 입계에서의 cavitation 생성을 억제하여 크리프 수명을 향상시키는 것으로 분석되었다.

#### Abstract

The creep properties of type 316LN stainless steels, boron-undoped(B0), 25ppm boron-doped(B25), and 50ppm boron-doped(B50), were investigated at 550°C in air. The creep rupture time of boron-doped B50 steel increased significantly in comparison with boron-undoped steels. Also, the creep rupture elongation increased and steady state creep rate decreased inversely. Cross section of crept specimen showed the typical wedge cracks regardless of boron-doped 316LN specimen. The size and spacing of grain boundary cavitation in boron-doped specimens were smaller than those of boron-undoped specimens. It was analyzed that boron-doped type 316LN stainless steels increased creep rupture time by delaying the onset of the tertiary stage due to suppression of grain boundary cavitation and wedge cracking.

#### 1. 서 론

21세기 미래형 원자로로서 이용이 기대되는 액체금속로는 운전온도(약 550°C)가 높아 사용되는 재료는 고온 열하중 설계를 행하며 이때 크리프, 크리프-피로 등의 성질이 중요하게 고려된다. 원자력발전소의 고온 구조재료로는 사용 경험이 많고 고온강도, 연성, 인성, 내식성 등이 우수한 오스테나이트 스테인리스강이 주요 기기에 많이 사용되고 있다[1]. 특히 316계 스테인리스강은 고온에서 장시간 사용시 조직의 안정성이 우수하여 크리프 특성이 304계에 비해 우수하다[2]. 이 강에서 탄소량을 0.03% 정도로 제한하여 고온에서 입계 탄화물의 석출을 줄이는 반면, 고용도가 C에 비해 큰 N을 기본 강화원소로 하여 고온강도와 크리프연성을 떨어뜨리지 않는 316LN강이 개발되고 있으며, 미량원소의 첨가효과에 대한 연구가 많이 진행되고 있다[3-5].

붕소는 오스테나이트 스테인리스강에서 고온가공성을 향상시킬 목적으로 사용되었으나, 304 나 316 스테인리스강에 미량 첨가하면 크리프 강도나 연성이 증가된다는 사실이 밝혀져 관심 원소 중의 하나가 되었다. 붕소의 거동은 명확하게 밝혀진 것이 없으나 일반적으로 입계 주위에 우선 농축되어 입계 탄화물의 석출을 지연시켜 주는 것으로 알려져 있어 **cavitation** 및 입계 미끄럼 등을 억제하여 크리프 파단수명과 연성을 증가시킬 것으로 예측된다. 붕소는 입계에 생성되는  $M_{23}C_6$  탄화물의 탄소원자를 붕소가 치환하게 되어  $M_{23}(CB)_6$ 를 형성하는데, 이러한 탄화물들은 입계를 강화시키고 **cavity** 생성을 억제하는 것으로 보고되고 있다[6]. 그러나 크리프 특성에 영향을 미치는 붕소효과에서 입계 미끄럼과 **cavitation**의 억제 효과에 관한 이해가 아직 완전하지 않으며, 316LN 강의 고온기기 설계시 사용될 크리프 특성 자료 또한 제한되어 있으며 부족하다.

본 연구에서는 액체금속로의 후보 재료로 주목되는 316LN 스테인리스강에서 붕소를 첨가하지 않은 강(B0), 붕소를 0.0025% 첨가한 강 (B25), 그리고 붕소를 0.0050% 첨가한 강(B50)의 3 종류 시편을 제조하여 크리프 특성에 영향을 미치는 붕소 효과를 조사하고자 하였다. 크리프 시험으로 크리프곡선, 파단시간, 크리프 속도, 파단 연신율의 **data**를 얻고 파면 미세조직을 관찰하여 크리프 특성을 비교 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시편제조

시험에 사용된 316LN 강의 3 Heats에 대한 화학조성은 표 1과 같다. 표에서 처럼 316LN 강에서의 크리프 성질에 대한 붕소첨가 효과를 비교하기 위해 붕소를 첨가하지 않은 B0 강, 붕소를 0.0025%를 첨가시킨 B25 강, 붕소를 0.0050%를 첨가시킨 B50 강을 제조하였다. 합금 용해시 질소의 목표량을 0.10% 하였으며 인은 0.020%로 하였다. 크리프 시편은 진공유도용해 공정으로 제조된 30kg 잉곳을 1270°C 의 알곤 분위기에서 2시간 유지 후 열간 압연하여 두께를 15mm 로 줄인 다음, 이것을 1100°C 에서 1시간 동안 알곤 분위기에서 용체화 처리 후 수냉하였다. 시편의 가공방향은 압연방향이 시편의 길이방향이 되도록 하였으며, 게이지 길이가 36mm, 직경이 6mm 인 봉상의 크리프 시편을 가공하였다. 시편의 게이지 길이부에 대해서는 연마지 #1000번까지 길이방향으로 표면 연마하였다.

Table 1. Chemical composition for 3 heats of type 316LN stainless steels (wt. %)

| Elements<br>Heats | C      | Si   | Mn   | P     | S     | Cr    | Ni    | Mo   | B      | N     |
|-------------------|--------|------|------|-------|-------|-------|-------|------|--------|-------|
| B0                | 0.021  | 0.70 | 0.97 | 0.021 | 0.006 | 17.30 | 12.34 | 2.36 | -      | 0.10  |
| B25               | 0.0231 | 0.67 | 0.96 | 0.020 | 0.006 | 17.28 | 12.43 | 2.38 | 0.0025 | 0.10  |
| B50               | 0.023  | 0.63 | 0.97 | 0.025 | 0.005 | 17.27 | 12.45 | 2.34 | 0.0050 | 0.091 |

### 2.2 크리프 시험

크리프 시험은 **arm ratio**가 20:1 인 일정하중방식 시험기를 사용하였으며, 시간경과에 따른 시편의 변형량은 **extensometer**로 부터의 변위를 LVDT 를 거쳐 PC로 자동으로 읽어 들인 후 저장하였다. 시험온도는 550°C, 시험응력은 290 MPa~350 MPa 범위에서 수행하였고, 시편의 온도측정은 시편의 게이지 길이 중앙부에 열전대를 설치하여 측정하였으며, 온도편차는 ASTM 의 오차 범위 내인 ±2°C 이내로 제어하였다. 그리고 크리프 파단된 시편의 OM 및 SEM 분석을 위한 시편준비는 염산, 초산, 질산, 물을 10%:15%:10%:65% 비로 혼합한 용액에서 5 분간 에칭하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 크리프 특성

Fig. 1 은 316LN강에서 B0, B25, B50의 3종류 강에 대하여 크리프 시험에서 얻은 응력과 파단 시간과의 관계를 나타낸 결과이다. 3강의 크리프 파단 수명을 비교하여 보면 B0 강에 비해 붕소를 첨가한 B25, B50 강이 크리프 파단시간이 현저히 증가되고 있음을 보여준다. Fig. 2는 최소 크리프속도 또는 정상상태 크리프 속도(steady state creep rate)와 응력과의 관계를 3 heats 에 대하여 비교하여 나타낸 것이다. 최소 크리프속도는 제 2기 정상상태 크리프곡선의 기울기를 계산하여 얻어진 것으로 같은 응력조건에서 크리프속도는 B0 강이 가장 높고 B50 강이 가장 낮다. 따라서 316LN 강에서 붕소의 첨가는 크리프 속도를 낮추는 효과가 있음이 확인되고 있다.

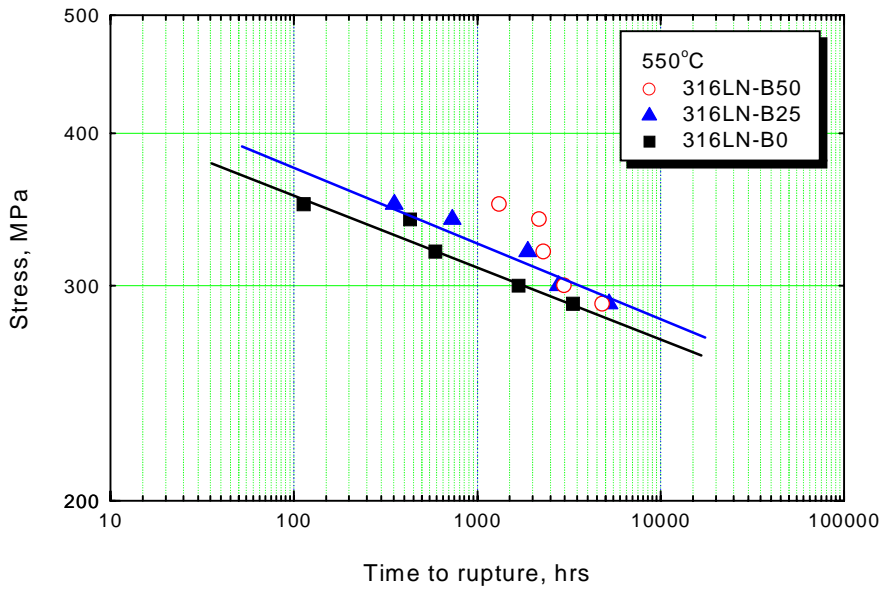


Fig. 1 Stress vs. time to rupture for 3 heats of type 316LN stainless steels

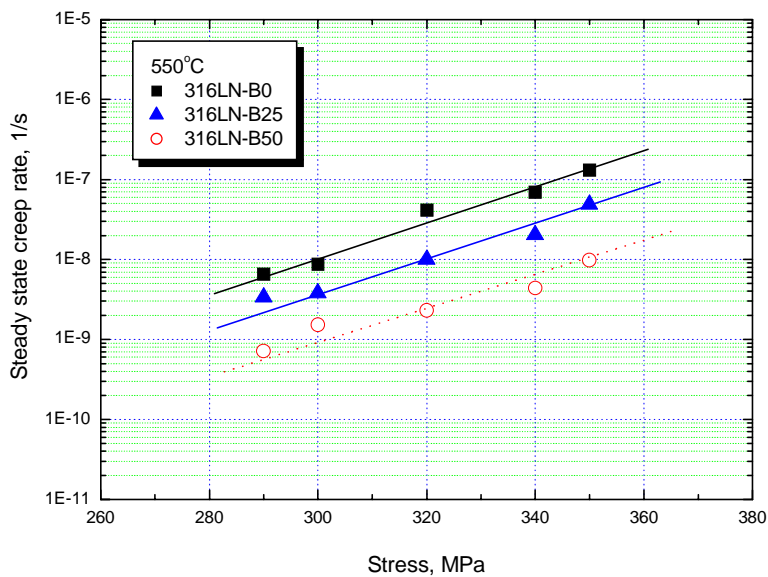


Fig. 2 Steady state creep rate vs. stress for 3 heats of type 316LN stainless steels

Fig. 3은 550°C 및 300 MPa 의 응력조건에서 3강에 대한 시간에 따른 크리프 변위량을 나타낸 크리프 곡선 결과이다. 붕소를 50ppm 첨가한 B50강이 크리프 파단시간이 길고, 제2기 크리프 속도는 가장 낮다. 그리고 B50강은 대부분의 크리프 시간을 제2기 크리프 영역이 차지하고 있으므로 결국 제3기 크리프 시작시간을 지연시키는 효과가 있는 것으로 볼 수 있다. 그러나 파단 연신율은 오히려 B25강 보다 낮은 결과를 보였다.

Fig. 4는 550°C의 시험온도에서 3강에 대한 파단시간과 파단 연신률의 결과를 비교한 것이다. 그림에서처럼 동일한 파단시간에 대하여 파단 연신률은 B0 강에 비해 보론 첨가한 B25, B50 강이 높음을 알 수 있다. 그러나 크리프 연성은 B25강에 비해 오히려 B50강이 낮은 값을 보이고 있지만 전체적으로 보면 붕소는 고온 크리프 연성을 증가시키는 효과가 있음이 확인되고 있다. 그리고 B25강 보다 B50강이 오히려 크리프 파단 연신률이 낮은 결과는 붕소의 적정한 첨가량에서만 크리프 연성을 향상시키는 효과가 있는 것으로 생각할 수 있다. 따라서 316LN 강에서 적정량 이상의 붕소첨가는 크리프 파단시간을 증가시킬 수는 있지만 크리프 연신률을 고려하면 오히려 좋지 못한 결과를 가져오는 것으로 판단할 수 있다.

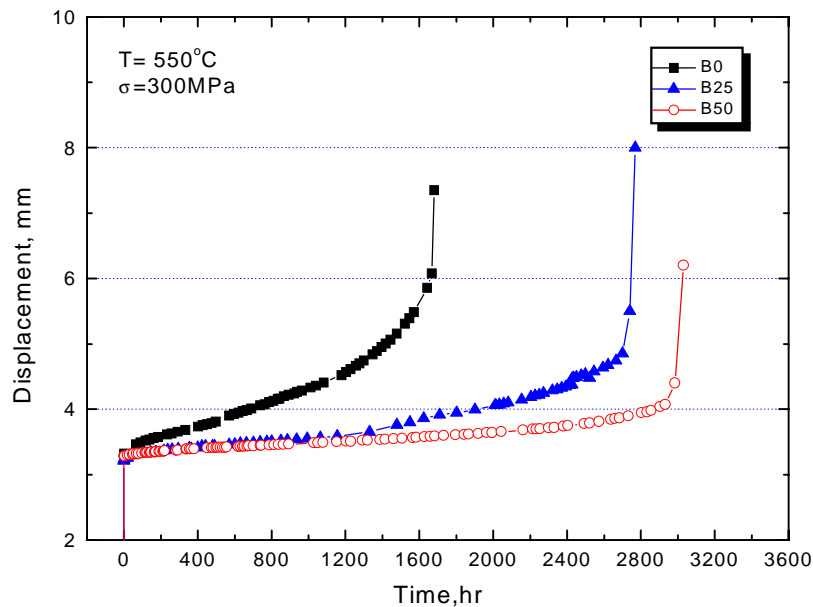


Fig. 3 Displacement vs. time for 3 heats of type 316LN stainless steels

이와 같이 316LN 강에서 붕소의 첨가는 노외 고온 크리프 특성을 향상시킬 수는 있다. 그러나 원자력 발전소의 노내 구조 구조물로 사용될 316LN 강의 경우에 대하여는 붕소 첨가가 중성자 조사에 의한 재료 손상을 가져오기 때문에 그 량을 제한하고 있다. 즉 붕소는 고속 중성자 흡수율이 다른 원소에 비하여 높기 때문에 고속 중성자 조사에 의한 입계손상을 일으키고, 또한 열중성자와 입계에 편석된 붕소와 반응 생성물인 He 에 의한 입계취화를 가져와 크리프 파단 연성과 강도를 약화시키는 단점이 있다.

Fig. 5는 크리프 파단시간과 최소 크리프 속도의 관계를 이용하여 장기 크리프 수명을 알아보기 위해 550°C 에 대하여 모든 크리프 data를 Monkman-Grant의 log-log 좌표로 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 3강에 대한 크리프 속도와 시간과의 관계는 각 강의 조성별에 관계없이 1차 관계를 잘 나타내고 있음을 보인다.



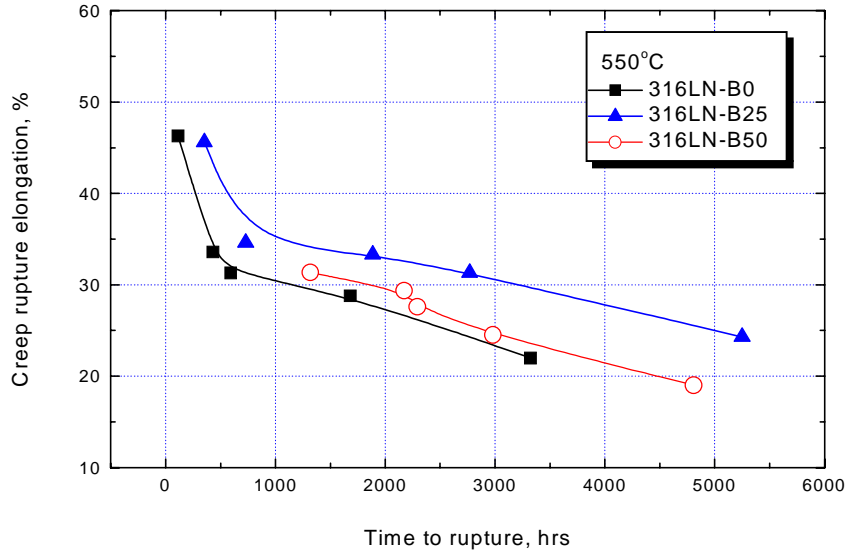


Fig. 4 Creep rupture elongation vs. time to rupture for 3 heats of type 316LN stainless steels

따라서 3 heats 의 크리프 변형 기구는 변화되지 않음을 알 수 있다. 최소 크리프속도로 부터 고온 크리프수명을 예측할 수 있는 Monkman-Grant 관계식 (1)은

$$\log t_r + m \log \dot{\epsilon}_{\min} = C \quad (1)$$

로 모든 data 를 최소자승법으로 fitting 후 기울기 상수 m 값을 계산하면  $m=1.11$ 로 계산되었다. 통상 금속합금의 경우 m 은 통상 0.8-0.95 를 갖는 것으로 알려져 있다[7]. 따라서 기울기 상수 m 과 온도상수 C 를 이용하여 시험온도에서의 크리프 파단 수명을 추정할 수 있다.

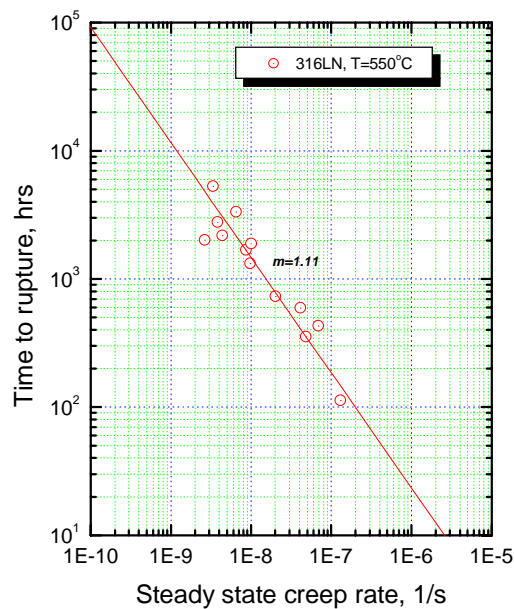


Fig. 5 Relationship time to rupture and steady state creep rate for 3 heats in 550°C of type 316LN stainless steels

### 3.2 파면 조직 관찰

Fig. 6은 550°C 에서 300 MPa 응력 하에서 B0강과 B25강에 대하여 크리프 파면조직을 관찰한 SEM 사진이다. 전체 3종류의 시편별로 파면조직을 관찰한 결과 큰 차이를 발견할 수 없었으며, 전체적으로 입계파괴 양상을 보였다. 그러나 B50강에서는 입계 파괴부에서 입자크기가 B0나 B25강에 비해 작았음을 관찰 수 있었으며, 파단시간이 길어짐에 따라 입계파괴(intergranular fracture) 양상이 전 영역에 걸쳐 증가하는 경향을 보였다. 이 결과는 파단시간이 길어질수록 파단 연신률이 감소하는 경향과 잘 일치하였다.

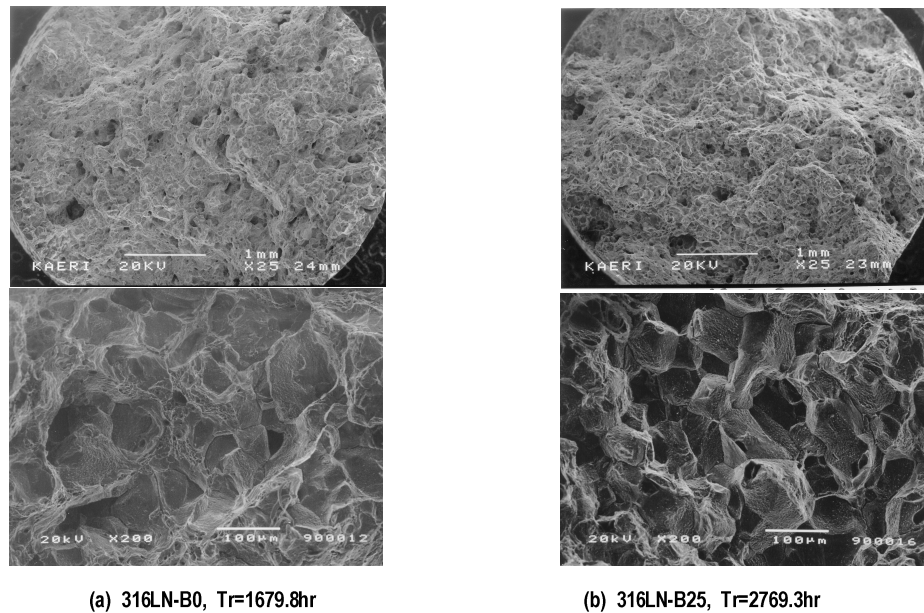


Fig. 6 SEM micrographs for type 316LN-B0 and -B25 specimens

Fig. 7 은 550°C 에서의 파단된 시편의 직하부분의 길이방향으로 cavity 생성을 시편별로 관찰한 미세조직 사진이다. 작용응력에 의하여 입계에서 316 스테인리스강의 전형적인 wedge crack 이 관찰되었으며, B50강의 경우 B0나 B25강에 비해 cavity 분포가 전 시편에 분포되지 않으며 주로 파면 바로 아래 부분에서 많았으며 그 크기도 작았다. 시편내부에는 cavity가 거의 작은 크기로 분포되는 것으로 보아 붕소는 cavity 생성을 억제하는 효과가 있는 것으로 판단되었다.

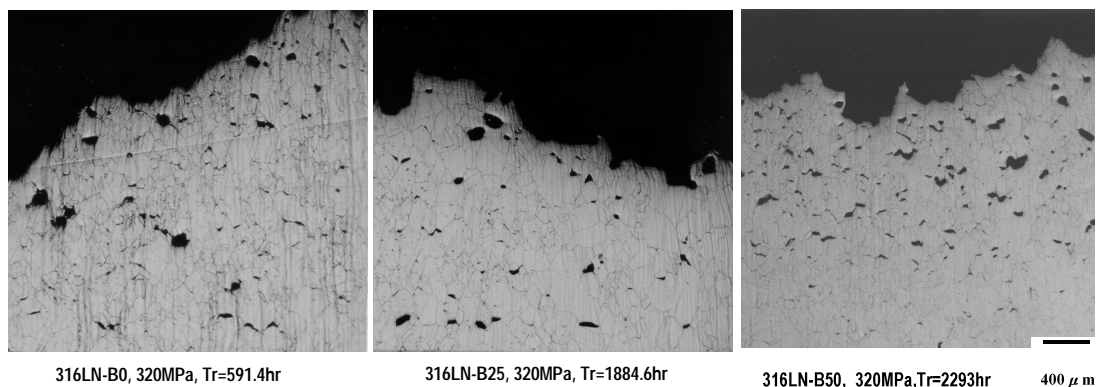
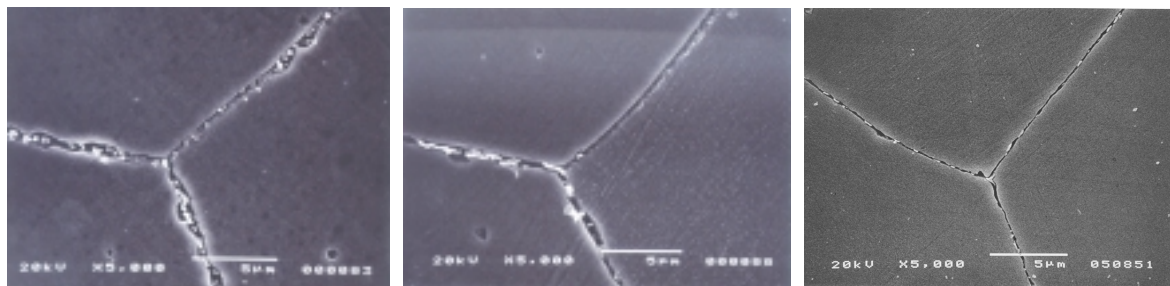


Fig. 7 Crept cavity for type 316LN-B0, B25 and B50 specimens

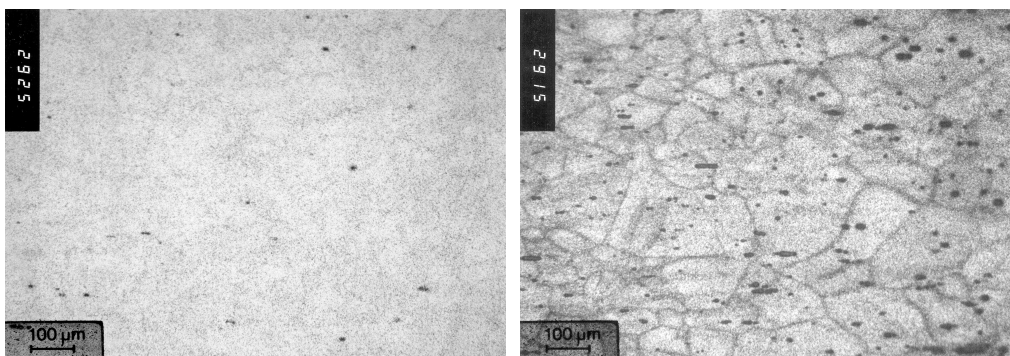
Fig. 8은 3강에 대하여 크리프 파면 직하부의 석출물 분포를 관찰한 사진으로 석출물들은 입계를 따라서 생성되고 있음을 보인다. 붕소 첨가강에서 비교적 적은 량의 석출물들이 관찰되었고, 그 크기도 작았다. 이러한 석출물들은 cavity의 생성장소가 되므로 붕소 첨가강에서의 크리프 수명의 향상 원인으로 생각할 수 있다.

Fig. 9는 중성자 조사에 의한 오토라디오그래프(autoradiographs) 방법으로 316LN 강의 결정입계에서 생성되는 붕소원자의 편석 정도를 관찰한 미세조직 사진이다. 사진에서 가로방향은 시편의 길이방향을 나타낸 것으로 (a)의 사진은 290 MPa / 550°C 조건에서 크리프 파단 후의 B0강에 대한 것이며, (b)의 사진은 B25강의 시편에 대한 것이다. 붕소를 첨가한 B25강에서 결정립계를 따라서 붕소원자의 편석을 분명하게 보여주고 있다. 이러한 붕소의 편석은 실험전 열처리나 고온 크리프 시험 중에 발생하여 스테인리스강의 석출현상에 영향을 미쳐 cavitation 및 grain boundary sliding 등을 억제하여 크리프 파단수명과 연성의 증가를 야기시킨다. 오스테나이트 스테인리스강에 붕소가 첨가될 경우 입계에 생성되는  $M_{23}C_6$  탄화물의 탄소원자를 붕소가 치환하게 되어  $M_{23}(CB)_6$  를 형성하게 되는데, 이때 격자상수의 증가로 오스테나이트 기지와 불일치가 감소하게 된다. 이러한 불일치의 감소는 오스테나이트 탄화물의 계면에너지를 감소시켜 cavity 생성을 억제하는 것으로 보고되고 있다. 따라서 결정립계에서 관찰된 붕소 편석은 크리프 수명에 좋은 영향을 주었던 것으로 판단되며, 향후 316LN 강에서의 붕소첨가 효과에 대하여 입계 탄화물 석출현상과의 관계 그리고 탄화물과 크리프 cavity와의 미세구조 분석은 앞으로 계속 진행될 것이다.



(a) B0,300MPa Tr=1679.8 hr      (b) B25,300MPa, Tr=2679.3 hr      (c) B50, 300MPa, Tr= 2982hr

Fig. 8 SEM micrographs showing precipitates for B0, B25 and B50 specimens at 300MPa/550°C



(a) 316LN-B0 (5sec/24MW)      (b) 316LN-B25 (5sec/24MW)

Fig. 9 Autoradiographs(5sec/24MW) on gage section after creep test at 290 MPa / 550°C of 316LN-B0 and B25 specimens

#### 4. 결 론

질소를 0.1% 첨가한 316LN 스테인리스강에서 붕소를 첨가하지 않은 B0강, 붕소를 25ppm 첨가한 강 (B25) 그리고 붕소를 50ppm 첨가한 강 (B50)의 3 종류의 시편을 제조하여 크리프 특성에 영향을 미치는 붕소의 첨가 효과를 조사하였다. 크리프 수명은 붕소를 첨가한 B25 및 B50 강에서 크게 향상되는 것으로 나타났다. 동일한 파단시간에서 붕소 첨가강의 크리프 연신율은 붕소를 첨가하지 않은 강에 비해 상대적으로 높았다. 크리프 파단면은 스테인리스강에서 관찰되는 전형적인 입계에서의 wedge crack 을 보였으며, 붕소는 cavitation 의 생성을 억제하는 효과가 있음이 관찰되었다. 결국 316LN 스테인리스강에서의 붕소첨가는 크리프 속도를 낮추어 3기 크리프 시작을 지연시키고, 입계에서의 cavity 생성을 억제하여 크리프 수명이 증가되는 것으로 분석되었다.

#### 후 기

본 연구는 과기처에서 시행한 원자력중장기연구개발사업중 원자력재료기술개발과제 노심재료 및 종합 DB 구축분야에서 수행한 것입니다.

#### 참고문헌

- [1] 류우석 외, "액체금속로 구조재료 개요", KAERI/AR-487/98, (1998)
- [2] T. Nakazawa, et al., "Relation between creep rupture elongation and time-to-rupture in type 304 and 316 stainless steels", *ISIJ*, Japan pp 98-105 (1989)
- [3] T. Nakazawa, et al., "Effects of nitrogen and carbon on creep properties of type 316 stainless steels", *Proc. high nitrogen steels conf., HNS 88*, pp 218-224 (1988)
- [4] M.D. Mathew et al., "Influence of carbon and nitrogen on the creep properties of type 316 stainless steel at 873K", *Materials Science and Engineering*, A148 pp 253-260 (1991)
- [5] J. K. Solberg, "The influence of carbon and nitrogen on the high temperature creep properties of AISI type 316 austenitic stainless steel", *Materials Science and Engineering*, pp 39-44 (1982)
- [6] P. Marshall, "Austenitic Stainless Steels-Microstructure and Mechanical Properties", Elsevier Applied Science Publishers LTD, pp 257-259 (1984)
- [7] Hermann Riedel, et al., "Fracture at high temperature", *Spring-Verlag Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo*, p 390 (1986)