

316L(N) 스테인레스강의 크리프 특성에 미치는
붕소첨가와 ESR 제조공정의 영향

Effect of Boron Addition and ESR Process on the Creep
Properties of Type 316L(N) Stainless Steel

김우곤*, 김대환, 장진성, 국일현, 류우석

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150번지

요 약

316L(N) 스테인레스강의 크리프 성질에 대한 붕소첨가 영향과 ESR 공정의 효과를 조사하였다. 고온 기계적성질은 시편별로 큰 차이를 발견할 수 없었으나, 크리프 수명은 붕소를 0.0025% 첨가한 강에서 크게 향상되었으며, ESR 공정도 크리프 수명을 증가시키는 효과가 있음이 밝혀졌다. 이러한 결과는 동일한 파단 수명조건에서 붕소 첨가강 및 ESR 강이 크리프 연성은 크게 증가되었고, 크리프 속도는 반대로 낮추는 효과가 있었기 때문이다. 붕소 첨가강과 ESR 강은 저응력으로 갈수록 붕소를 첨가하지 않은 강에 비해 상대적으로 파단연성이 높았으므로, 저응력에서 크리프 수명이 크게 향상될 것으로 판단된다. 파단 양상은 스테인레스강에서 관찰되는 전형적인 입계에서의 wedge crack을 보였으며, 붕소는 cavitation 의 생성을 억제하는 효과가 있음이 관찰되었다. 결국 316L(N) 스테인레스강에서의 붕소첨가는 크리프 속도를 낮추어 3기 크리프 시작을 지연시키고, 입계에서의 cavitation 생성을 억제하여 크리프 수명이 증가되는 것으로 분석되었다.

Abstract

The effects of B-addition and ESR(electroslag remelting) process on the creep properties of 316L(N) stainless steel were investigated at 550°C in air. High temperature tensile strength for three heats was similar, but creep rupture time of B-doped and ESR-processed 316L(N) steels increased significantly in comparison with B-undoped steels. Also, the creep rupture elongation increased and minimum creep rate decreased inversely. Cross section of crept specimen showed the typical wedge cracks regardless of B-addition or ESR. The size and spacing of grain boundary cavitation in B-doped and ESR-processed steels were smaller than those of B-undoped steels. It was concluded that 0.0025% boron addition increases 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 스테인레스강이 주요 기기에 많이 사용되고 있다[1]. 특히 316계 스테인레스강은 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 크리프 연성을 떨어뜨리지 않는 316LN강이 개발되고 있으며, 미량원소의 첨가효과에 대한 연구가 많이 진행되고 있다[3-5].

붕소는 오스테나이트 스테인레스강에서 고온가공성을 향상시킬 목적으로 사용되었으나, 304 나 347 스테인레스강에 미량 첨가하면 크리프 강도나 연성이 증가된다는 사실이 밝혀져 관심 원소중의 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 파단수명과 연성을 증가시킬 것으로 예측된다. 한편 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 변형에서의 입계미끄럼과 cavitation 의 억제에 관한 완전한 이해가 되지 않고 있으며, 316LN 강외 고온기기 설계시 사용될 크리프 자료는 제한되어 있으며 부족하다.

한편 합금의 용해시 전기슬래그 재용해(Electroslag Remelting, ESR) 법으로 제조하면 합금에 존재하는 개재물(산화물, 황화물, 등의 불순물) 개재물의 양을 감소시키고 재료의 청정도의 증가와 함께 결함이나 편석이 없는 치밀한 조직을 얻을 수 있다. 그래서 ESR 법으로 제조한 강은 내식성과 내구성, 저주기 피로 파괴, 고온강도 및 연성, 특히 열간 가공성 등과 같은 재료의 성능을 향상시키는데, 316LN 강에 대한 고온크리프 특성의 향상 효과를 확인하는 것이 필요하다.

본 연구에서는 액체금속로의 후보 재료로 주목되는 316L(N) 스테인레스강(이하 MRP로 표기)에서 붕소를 0.0025% 첨가한 강 (이하 MRP-B 로 표기) 그리고 MRP강에서 ESR 공정을 추가한 ESR 강등 3 종류의 시편을 제작하여 크리프 특성에 대한 붕소영향 및 ESR 공정의 효과를 조사하고자 하였다. 크리프 시험으로 크리프곡선, 파단시간, 크리프 속도, 파단 연신율의 data 를 얻고 파면조직을 관찰하여 크리프 특성을 비교 분석하였다.

2. 실 험

시험에 사용된 316L(N) 강의 3 Heats에 대한 화학조성은 표 1과 같다. 표에서 처럼 316L(N) 강에서의 크리프 성질에 대한 붕소첨가효과 및 ESR 공정의 효과를 비교하기 위해, 붕소를 첨가하지 않은 MRP 강, 붕소를 0.0025%를 첨가시킨 MRP-B 강, MRP 강에서 ESR(Electroslag Remelting) 공정을 추가하여 제조한 ESR 강을 제조하였다. 합금용해시 질소의 목표량을 0.10% 하였으며 인은 0.020%로 하였다. 크리프 시편은 진공유도용해로 제조된

30kg 잉곳을 1270°C 의 알곤 분위기에서 2시간 유지 후 열간압연하여 두께를 15mm 로 줄인 다음 이것을 1100°C 에서 1시간 동안 알곤 분위기에서 용체화 처리하여 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 표면연마하였다. 고온 인장시편은 크리프 시험과 동일한 조성의 잉곳에 대하여 열간압연으로 두께를 3.3mm까지 줄인 다음, 크리프 시편과 같은 조건으로 용체화 열처리를 하여 게이지 길이 25.0mm, 두께 3.0mm인 판상시편을 제조하였다.

크리프 시험은 arm ratio 가 20:1 인 일정하중방식 시험기를 사용하였으며, 시간경과에 따른 시편의 변형량은 extensometer로 부터의 변위를 LVDT 를 거쳐 PC 로 자동으로 읽어 들인 후 저장하였다. 시험온도는 550°C, 시험응력은 300~350 MPa 범위에서 수행하였고, 시편의 온도측정은 시편의 게이지 길이 중앙부에 열전대를 설치하여 측정하였으며, 온도편차는 ASTM 의 오차 범위 내인 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 이내로 제어하였다. 고온 인장시험은 INSTRON 4505를 사용하여 변형속도를 $2 \times 10^{-3} \text{sec}^{-1}$ 로 하였고, 시험온도는 상온에서부터 700°C 까지 하였다. 그리고 크리프 파단된 시편의 OM 및 SEM 분석을 위한 시편준비는 염산, 초산, 질산, 물을 10%:15%:10%:65% 비로 혼합한 용액에서 5 분간 예칭하였다.

Table 1. Chemical composition of 3 heats(wt. %)

| Elements Heats | C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Mo | B | N |
|-------------------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|------|--------|------|
| MRP | 0.021 | 0.70 | 0.97 | 0.021 | 0.006 | 17.30 | 12.34 | 2.36 | - | 0.10 |
| ESR | 0.021 | 0.70 | 0.97 | 0.021 | 0.006 | 17.30 | 12.34 | 2.36 | - | 0.10 |
| MRP-B | 0.023 | 0.67 | 0.96 | 0.020 | 0.006 | 17.28 | 12.43 | 2.38 | 0.0025 | 0.10 |

ESR : Electroslag Remelting(ESR) process in MRP steel

3. 결과 및 고찰

3.1 고온인장 특성

Fig. 1 은 316L(N)강의 3 heats 에 대한 700°C 까지 고온 인장강도 특성을 비교한 것을 나타낸다. 최대인장강도 및 항복강도에 있어서 3 heats 의 전체적인 경향을 보면 큰 차이는 없으며, 최대항복강도의 경우 600°C 이상이 되면 현격히 감소되고 있다. 고온연신율은 Fig. 2 의 결과에서 처럼 3 heats 모두 온도에 따라 큰 차이가 없으나, ESR 강이 약간 높은 값을 보인다. 그리고 3 heats에 대하여 온도별 고온인장 파면을 주사전자 현미경으로 관찰한 결과 시편별로 큰 차이를 발견할 수 없었으며, 파면형태는 전형적인 연성과괴 양상을 보였다. 그리고 온도가 증가할수록 dimple 들의 크기가 증가하는 경향을 보였다.

3.2 크리프 특성

Fig. 3 은 316 MRP, ESR, MRP-B 강의 응력-파단시간의 관계를 나타낸 결과이다. 그림에서 3 heat 의 크리프 파단수명을 비교하여 보면 MRP 강에 비해 붕소가 첨가된 MRP-B 강이 파단시간이 현저히 증가됨을 알 수 있다. 그리고 MRP 강에 비해 전기슬래그 공정으로 제조

한 ESR 강에서도 크리프 수명이 향상됨을 보인다.

크리프 속도를 3 heats 에 대하여 비교하여 보면 Fig 4 와 같다. 그림은 550°C 에서 최소 크리프속도(minimum creep rate, $\dot{\epsilon}_{min}$)-응력과 관계를 나타낸 것으로, 최소 크리프속도는 제 2기 정상상태 크리프곡선의 기울기를 계산하여 얻었다. 그림에서 처럼 같은 응력조건에서 크리프속도는 MRP 강이 가장 높고 MRP-B 강이 가장 낮으며, ESR 강이 중간치를 보이고 있다. 따라서 316L(N) 강에서 봉소의 첨가는 크리프 속도를 낮추는 효과가 있는 것이 확인되고 있다. 또한 ESR 공정으로 제조한 강에서도 MRP 강에 비해 낮은 크리프 속도를 보인다. 이와 같은 결과에 대하여 응력-파단 연신율의 결과를 보면 Fig 5 에서 알 수 있듯이 크리프 연성이 MRP 강에 비해 MRP-B 및 ESR 강이 좋기 때문으로 분석되며, 특히 저응력 조건으로 갈수록 상대적으로 높아지기 때문에 저응력에서 보론 첨가강과 ESR 강이 크리프 수명이 더욱 향상될 것으로 판단된다.

Fig. 6 은 3 heats 에 대한 파단시간-파단연신율의 결과로서 동일한 파단시간에 대하여 파단연신율은 MRP 강에 비해 보론 첨가강과 ESR 강이 높음을 알 수 있다. 그리고 Fig. 7 의 결과에서도 알 수 있듯이 단면감소율도 MRP 강에 비해 높음을 알 수 있다. 따라서 봉소는 크리프 연성을 증가시키는 효과가 있으며, ESR 공정도 고온 크리프 연성을 증가시키는 효과가 있음이 확인되고 있다.

Fig. 8 은 크리프 파단시간과 최소크리프속도의 관계를 이용하여 장기 크리프 수명을 알아보기 위해 550°C 에 대하여 모든 크리프 data 를 log-log 로 나타내었다. 3 heats 의 조성별 및 ESR 공정에 관계없이 일직선상에 있음을 보인다. 따라서 3 heats 의 크리프 변형 기구는 변화되지 않음을 알 수 있다. 최소 크리프속도로 부터 고온 크리프수명을 예측할 수 있는 Monkman-Grant 관계식 (1)을 사용하여,

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

모든 data 를 최소자승법으로 fitting 후 상수 m, C 값을 계산하면 $m=0.874$, $C=-3.856$ 으로 계산되었다. 통상 금속합금의 경우 m 은 통상 0.8-0.95 를 가지며, 온도상수 C 는 2-15 범위를 갖는 것으로 알려져 있다[7]. 따라서 기울기 상수 m 과 온도상수 C 를 이용하여 시험온도에서의 크리프 파단수명을 추정할 수 있다.

3.3 파면 조직 관찰

Fig 9 는 550°C 에서 300 MPa 응력 하에서 크리프 파면조직을 관찰한 SEM 사진이다. 3 종류의 시편별로 파면조직은 큰 차이를 발견할 수 없었으며, 전체적으로 입계파괴 양상을 보인다. 그리고 파단시간이 길어짐에 따라 입계파괴(intergranular fracture) 양상이 전영역에 걸쳐 증가하는 경향을 보였다. 이 결과는 파단시간이 길어질수록 파단연신율이 감소하는 경향과 잘 일치하고 있다.

Fig 10 은 550°C 에서의 파단된 시편의 직하부분을 채취하여 cavity 생성을 시편별로 관찰한 미세조직 사진이다. 작용응력에 의하여 입계에서 316 스테인레스강의 전형적인 wedge crack 이 관찰되었으며, MRP-B 강이 MRP 강에 비해 cavity 량이 훨씬 적고 또한 ESR 강도 MRP강에 비해 적은 것을 알 수 있다. 따라서 봉소는 cavity 생성을 억제하는 효과가 있음이

확인되고 있으며, ESR 공정도 상당한 효과를 보임을 알 수 있다. 향후 316L(N) 강에서 붕소 첨가 영향 및 ESR 공정의 효과에 대하여 입계 탄화물 석출현상과의 관계 그리고 탄화물과 크리프 cavity 와의 미세구조 분석은 앞으로 계속 진행될 것이다.

4. 결 론

질소를 0.1% 첨가한 316L(N) 스테인레스강(MRP)에서 붕소를 0.0025% 첨가한 강 (MRP-B) 그리고 MRP강에서 ESR 공정을 추가한 ESR 강의 3 종류의 시편을 제작하여 크리프 특성에 대한 붕소영향 및 ESR 공정의 효과를 조사하였다. 고온 기계적 성질은 3종류의 시편에서 큰 차이를 발견할 수 없었다. 크리프 수명은 붕소를 0.0025% 첨가한 강에서 크게 향상되었으며, ESR 공정도 크리프 수명을 증가시키는 것으로 나타났다. 붕소 첨가강과 ESR 강은 저응력으로 갈수록 붕소를 첨가하지 않은 강에 비해 상대적으로 파단면성이 높았으므로, 저응력에서 크리프 수명이 크게 향상될 것으로 판단된다. 파단면은 스테인레스강에서 관찰되는 전형적인 입계에서의 wedge crack 을 보였으며, 붕소는 cavitation 의 생성을 억제하는 효과가 있음이 관찰되었다. 결국 316L(N) 스테인레스강에서의 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)

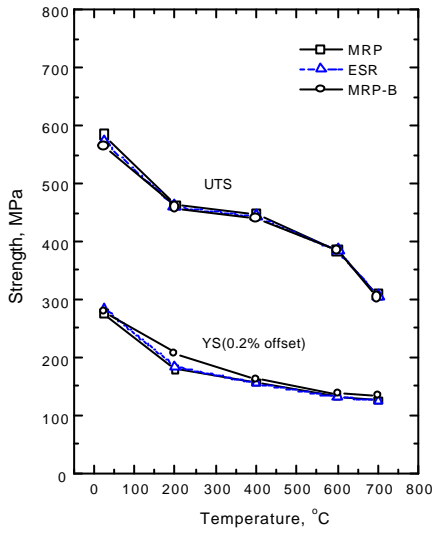


Fig.1 Tensile strength of 3 heats with temperatures at 2×10^{-3} /sec.

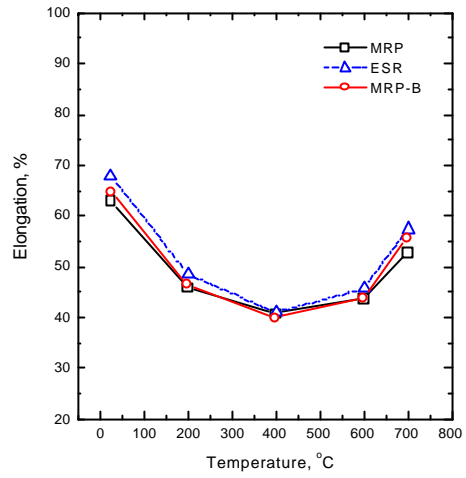


Fig.2 Elongation of 3 heats with temperature at 2×10^{-3} /sec.

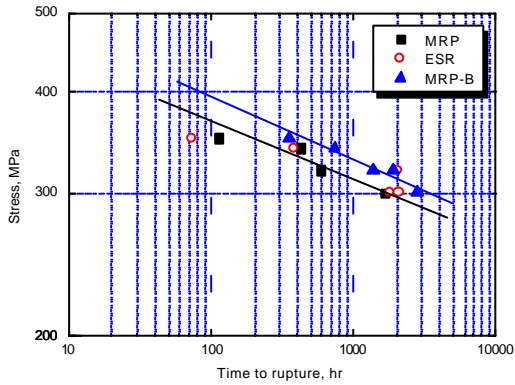


Fig.3 Plots of stress-rupture time showing the effect of boron and ESR casts on the creep life of type 316 stainless steels tested at 550°C

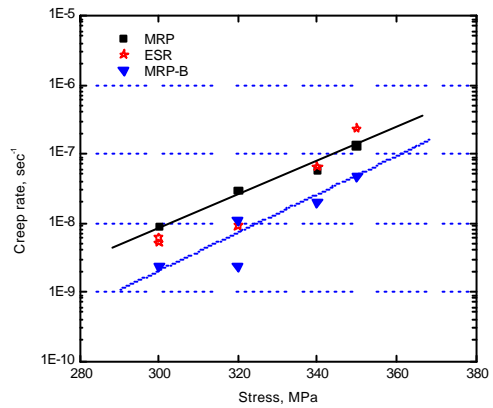


Fig.4 Minimum creep rate vs. applied stress for 316L(N) heats at 550°C .

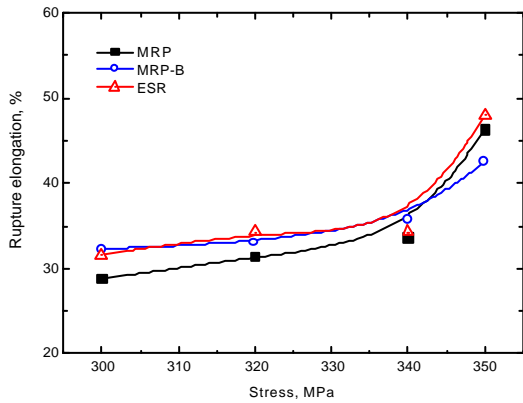


Fig.5 Rupture elongation vs. applied stress for 316L(N) heats.

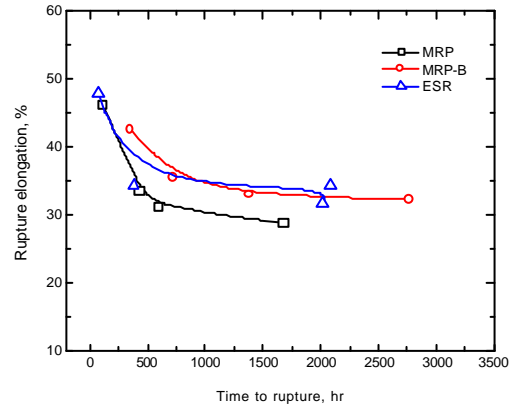


Fig.6 Rupture elongation vs. rupture time for 316L(N) heats at 550°C .

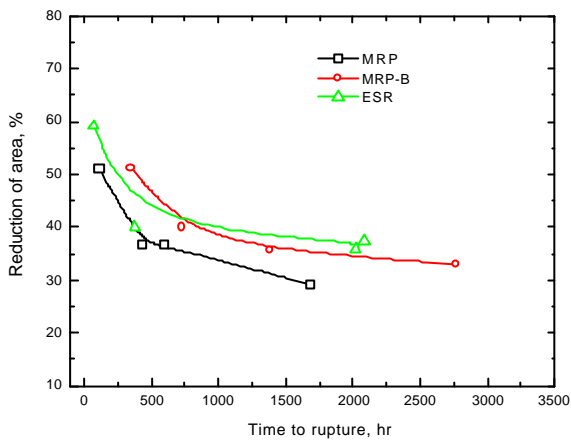


Fig. 7 Plots of reduction of area(RA)-rupture time(Tr) of MRP, MRP-B and ESR casts at 550°C.

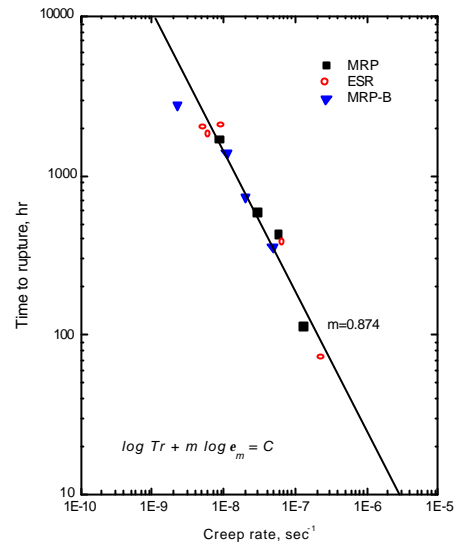
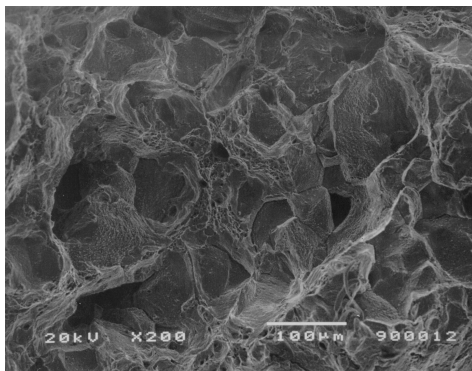
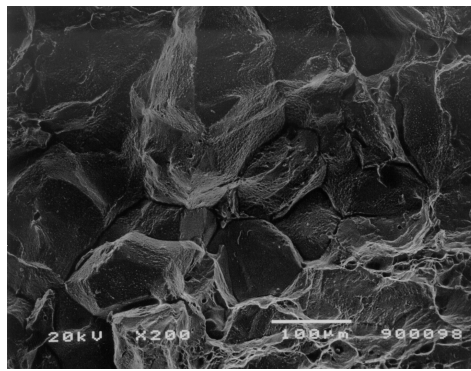


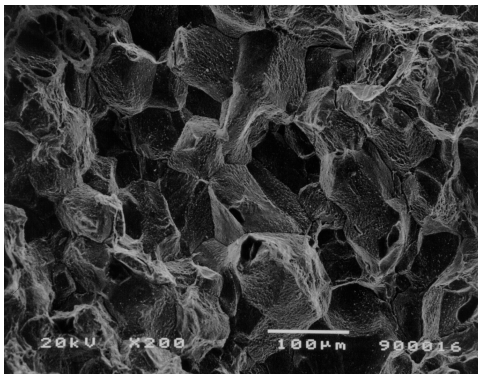
Fig. 8 Minimum creep rate vs. time to rupture of 316L(N) heats at 550°C.



MRP, Tr=1679hr, 300MPa



ESR, Tr=2017hr, 300MPa



MRP-B, Tr=2769hr, 300MPa

Fig. 9 SEM fractographs of 316L(N) MRP, MRP-B and ESR casts crept at 300 MPa and 550°C .

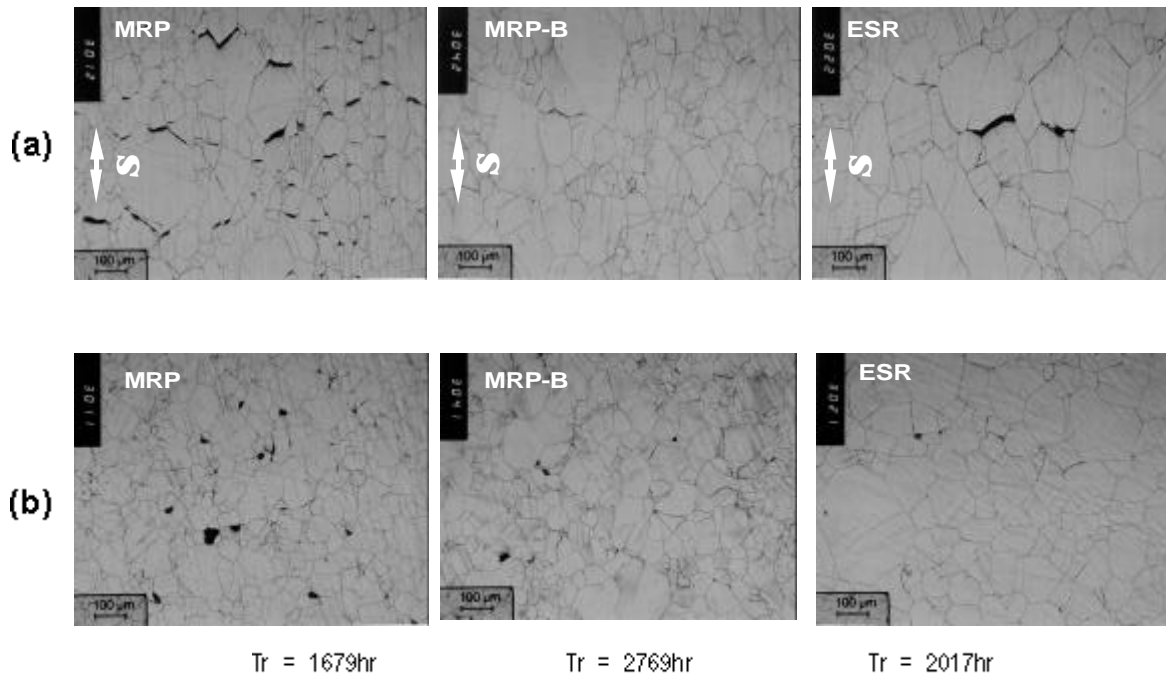


Fig. 10 OM micrographs showing cavity formations of 316L(N) MRP, MRP-B and ESR casts crept at 300 MPa and 550°C; (a) is vertical cross section, stress axis is vertical and (b) is perpendicular cross section of stress axis