

합금 600 및 합금 690의 가성 응력 부식 균열에 미치는
합금 원소 및 부식 조건의 영향

김택준, 박용수
연세대학교

김영식
안동대학교

국일현
한국원자력연구소

요 약

원자력 발전소의 증기 발생기 전열관으로 사용되는 합금 600MA는 미세 구조에 관계없이 가성 용액에서 입계 균열이 발생한다. 본 연구에서는 합금 600 2종과 합금 690 2종의 이음매없는 관 및 진공 용해한 합금 690M 2종의 MA 및 TT재에 대한 부식 조건의 변화에 응력 부식 균열 특성을 일정연신율법(CERT) 및 C-ring법으로 평가하였다.

가성 응력 부식 균열 저항성에 미치는 TT처리의 효과는 용액 조건에 관계없이 TT처리를 행하게 되면 응력 부식 균열에 대한 저항성이 증가하는 것으로 나타났으며, 분극 저항성과는 직접적인 관계가 나타나지 않고 다른 미세 조직 등에 의한 영향을 더 크게 받고 있는 것으로 판단된다. 가성 용액에서의 응력 부식 균열 저항성에 미치는 SO_4^{2-} 이온의 첨가 효과는 TT처리의 유무에 관계없이 응력 부식 균열 저항성을 크게 감소시키고 있다. 한편 합금 690의 가성 응력 부식 균열 저항성에 미치는 Mo의 효과는 Mo이 첨가될수록 응력 부식 균열 저항성이 증가하는 것으로 나타났다.

1. 서론

원자력 발전소의 2차측 수화학 처리 조건에 따라 설비의 틈새와 찌꺼기 덩어리들에 불순물과 처리용 약품이 결합하여 농축된 고알칼리성 환경으로 변화하게 된다. 즉, 증기 발생기에서의 수중에 처리용 약품이 단 몇 ppm 정도만 존재해도 틈새에서는 수 %정도의 유리된 OH⁻이온이 농축하게 되어 합금의 부식 손상을 가속하게 된다. 원자력 발전소의 증기 발생기 전열관으로 사용되는 합금 600MA는 미세 구조에 관계없이 가성 용액에서 입계 균열이 발생한다(1). 합금 600MA에 대한 소둔 온도와 탄소 함량이 315°C의 10% NaOH용액 중에서의 IGSCC민감도에 영향을 미치지 못한다는 사실이 발견되었다(1). Lee 등은(2) 최근에 140°C 50% NaOH 용액에서 MA소둔

재, MA소둔 + 용체화 소둔 그리고 여러 시간 에 걸쳐 700°C에서 열처리한 시편에 대한 체계적인 IGSCC실험을 수행하였다. IGSCC에 의한 심한 손상을 보이던 MA소둔재가 700°C에서 10시간 이상으로 열처리를 행하면 저항성이 크게 향상되는 결과를 얻었으나, 용체화 소둔재의 경우, 20분 열처리의 경우에는 저항성이 감소하지만 더 길게 열처리를 행하면 저항성이 증가하고 있다. 표준 TT조건(MA + 700°C 15hrs)이 좋은 효과를 보일지라도(1,2) 가성 IGSCC에 대한 효과는 경우에 따라서는 다르게 나타나고 있어(3,4) 계속된 연구가 필요로 된다.

한편 합금 600의 부식 저항성 향상을 위하여 개발된 합금 690은 Cr함량이 2배 가량 더 많이 첨가된 합금이다. Fe-Cr-Ni계 스테인리스강에서의 Cr함량 증가는 내식성의 향상과 밀접한 관련이 있으나 Ni-기 합금에서는 부식 저항성이 합금의 Ni함량과도 관련성이 크기 때문에 환경에 따라 다르게 나타나고 있다. 또한 Mo은 Cr과 더불어 스테인리스강의 내식성 향상에 탁월한 효과를 보이고 있는 원소이나 합금 690 등에서의 효과에 대하여는 자료가 빈약한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 합금 600 2종과 합금 690 2종의 이음매없는 관 및 진공 용해한 합금 690M 2종의 MA 및 TT재에 대한 부식 조건의 변화에 응력 부식 균열 특성을 일정연신율법(CERT) 및 C-ring법으로 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1 실험 합금

실험 합금은 이음매없는 관(두께 1.65mm, 외경 19mm)으로 제작한 합금 600 2종 및 합금 690 2종과 함께 진공 고주파 유도로서 용해, 주조하여 열간 압연 및 냉간 압연 등을 통하여 관상으로 자체 제작한 합금 690M0 및 690M2(두께 1.5mm)이다(5). 표 1에는 실험 합금의 성분에 대하여 요약하여 놓았다. 합금 600의 MA조건은 1,000°C로 합금 690은 1,060°C로 3분간 소둔하였으며, TT조건은 705°C에서 15시간 열처리하였다(이음매없는 관). 본 연구진이 자체 제작한 합금 690M은 1,200°C에서 10분간 소둔하였으며, TT는 705°C에서 5, 15, 50시간 동안 열처리하였다.

Table 1. Chemical composition of the experimental alloys(wt%)

Alloys Designation	Alloy 600		Alloy 690		Alloy 690M	
	S600	I600	S690	I690	690M0	690M2
C	0.022	0.024	0.017	0.019	0.026	0.023
Mn	0.22	0.23	0.04	0.04	0.47	0.52
Si	0.18	0.17	0.22	0.18	0.30	0.32
Cr	15.55	14.99	28.30	29.09	30.2	31.52
Nb	-	-	-	-	0.6	0.55
Ti	0.18	0.35	0.22	0.20	0.24	0.29
Fe	7.22	8.63	7.47	10.37	5.64	5.52
Mo	-	-	-	-	-	3.07
P	0.003	0.003	0.003	0.003	-	0.027
S	0.001	0.001	0.001	0.001	0.003	0.005
Co	0.01	-	0.01	-	-	-
Cu	0.01	0.03	0.01	0.03	-	-
Al	0.08	0.26	0.25	0.41	-	-
N	8 ppm	55 ppm	257 ppm	94 ppm	-	-
O	8 ppm	12 ppm	18 ppm	14 ppm	-	-
H	-	4.6 ppm	-	1.3 ppm	-	-
Ni	bal.	bal.	bal.	bal.	bal.	bal.

2.2. 응력 부식 균열 시험

(1) 일정 연신율 시험 : 실험 합금의 응력 부식 균열에 대한 저항성을 평가하기 위하여 일정 연신율 시험(CERT, Constant Extension Rate Test)을 행하였다. 사용한 Cross Head Speed는 4.41×10^{-6} cm/sec이었다. 부식 환경은 비등 상태의 40% NaOH 또는 40% NaOH + 12% Na₂SO₄ 용액이었으며, -900mV(SCE)의 전위를 가하면서 응력 부식 균열 시험을 행하였다. 시편의 형상은 이음매없는 관을 가공한 것과 압연 판재를 가공한 것의 2종이었으며, 표점 거리가 35mm인 인장 시편으로 가공하였다(6).

(2) C-ring 시험 : C-ring 시험은 비등 상태의 40%NaOH + 12%Na₂SO₄용액을 이용하여 약 130% Y.S.(항복 강도)의 응력을 시편에 가한 상태로 70일 및 120일 동안 침지한 뒤 표면 관찰을 통하여 저항성을 평가하였다(6).

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 합금 600 및 합금 690의 가성 용액 중에서의 응력 부식 균열 특성

(1) 일정연신율법에 따른 응력 부식 균열 특성

그림 1은 TT처리의 효과를 보기 위하여 40% NaOH + 12% Na₂SO₄ 용액으로 하고 -900mV (SCE)의 양극 전위를 가하면서 일정 연신율 시험기로 인장 시험한 결과를 나타낸 것이다. 실험 합금은 합금 S600, S690, I600, I690이었다. TT처리에 의하여 연신율이 크게 증가하고 최대 응력도 상승하였다. 동일 환경에서 행한 양극 분극 저항성은 TT처리에 의하여 큰 영향을 받지 않았으나(7), 응력 부식 균열 특성은 TT처리의 영향을 크게 받고 있어 미세 조직 등의 영향이 더 크게 작용하고 있다고 판단된다. 그림 2는 비등 상태의 40% NaOH 또는 비등 상태의 40% NaOH

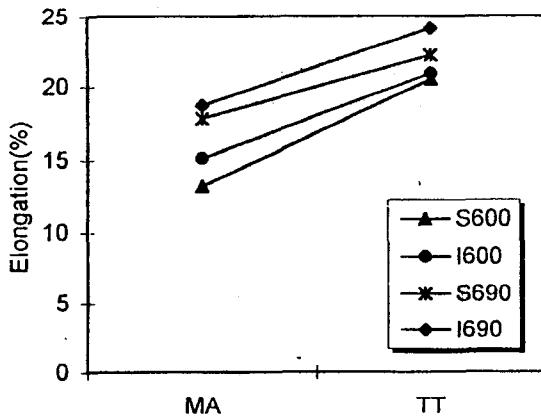


Fig. 1 Effect of TT on the SCC resistance in boiling 40% NaOH + 12% Na₂SO₄ by CERT

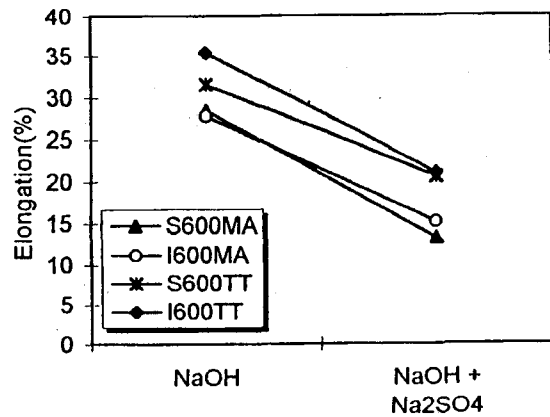


Fig. 2 Effect of sulfate ion on the SCC resistance by CERT

+ 12% Na₂SO₄ 중에서 -900mV(SCE)의 전위를 가하면서 일정 연신율 시험한 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이, SO₄⁻ 이온을 첨가함에 따라 연신율이 매우 크게 감소하고 있으며, 최대 응력도 감소하였다. 이와 같이 SO₄⁻ 이온의 첨가에 따라서 응력 부식 균열에 대한 저항성이 저하하고 있는데, 이온 첨가에 따른 각 합금의 파단 시간 감소율을 구하였다(8). 합금 S600MA는 53.5%, 합금 S600TT는 34.9%, 합금 I600MA는 45.5%, 합금 I600TT는 40.9%로 나타났다. SO₄⁻ 이온의 영향을 MA재보다는 TT재의 경우가 더 작게 받고 있었다. 이와 같이 SO₄⁻ 이온 첨가에 따른 저항성 감소는 SO₄⁻ 이온의 작용(9,10)이 응력 부식 균열 개시 시간을 단축시키고, 가성 환경에서의 보호성 피막인 Ni산화물의 형성을 억제시키며, 부동태 피막의 파괴 후 재부동태화를 억제시키는 등의 효과가 있기 때문으로 해석된다.

그림 3은 40% NaOH + 12% Na₂SO₄ 용액으로 하고 -900mV (SCE)의 양극 전위를 가하면서 일정 연신율 시험기로 인장 시험한 결과를 합금 600과 합금 690의 관점에서 비교한 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이, 합금 690의 연신율이 합금 600의 연신율보다 증가하고 있음을 알 수 있으며, 이는 합금 690 중에 다량 첨가된 Cr의 작용에 의한 결과로 생각된다. 그림 4는 응력 부식 균열 시험 중의 최대 인장 응력과 연신율과의 관계를 도표화한 것이다. 데이터의 분산은 어느 정도 있지만 응력 부식 균열에 대한 저항성, 즉 연신율의 증가와 최대 인장 강도와는 비례적인 관계가 있음을 알 수 있다.

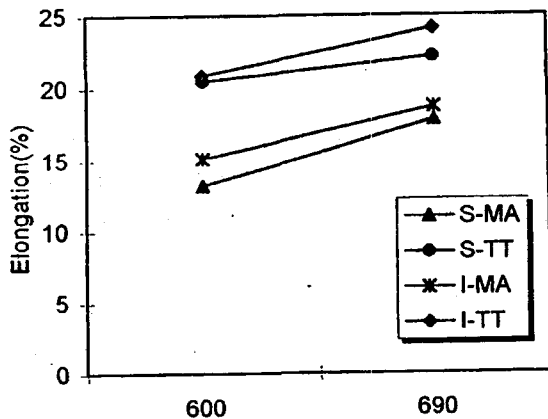


Fig. 3 Comparison of SCC resistance between Alloy 600 and Alloy 690 in boiling 40% NaOH + 12% Na₂SO₄ by CERT

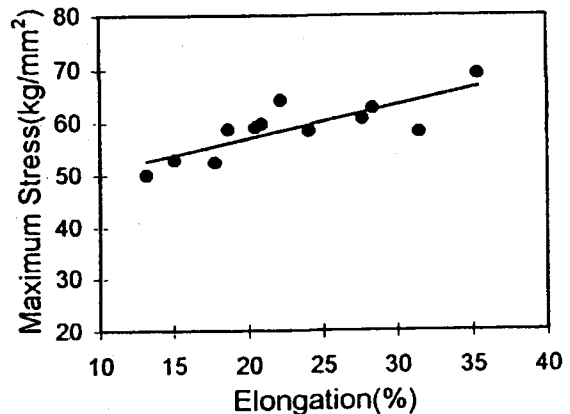


Fig. 4 Relationship between Elongation and Maximum stress

주사전자현미경을 이용하여 파단면을 관찰한 결과, 비등 상태의 40% NaOH 용액 중에서 파단된 시편에서는 대부분 연성 파괴 모드를 나타내고 있었다. 또한 비등 상태의 40% NaOH + 12% Na₂SO₄ 용액 중에서 파단된 시편 중에서도 합금 S600MA 및 합금 I600TT 시편에서만 입계 균열이 관찰되었으며 다른 시편에서는 대부분 연성 파괴 모드를 나타내고 있었다. 이는 본 실험 조건인 대기압 하 및 4.41x10⁻⁶cm/sec의 속도에서 행하는 가성 응력 부식 균열 조건에서는 파단 시간과 파괴 모드와의 상관 관계를 구하기 어려웠다.

(2) C-ring빔에 따른 응력 부식 균열 특성

C-ring 시험은 비등 상태의 40%NaOH + 12%Na₂SO₄용액을 이용하여 약 130% Y.S.(항복 강도)의 응력을 시편에 가한 상태로 70일 및 120일 동안 침지한 뒤 표면 관찰을 통하여 저항성을 평가하였다. 시험이 끝난 뒤, 침지한 시편의 옆면을 연마하여 에칭하여 부식 손상 정도를 관찰하였으며, 이음매없는 관의 Apex부위를 전자현미경으로 관찰하였다. 가성 용액에 의하여 모든 시편이 심하게 부식되었으며, 가장 심하게 부식된 시편의 경우는 결정립이 부식이 되어 떨어져 나간 모습을 보여주고 있다. 전체적으로 볼 때 응력 부식 균열이 발생되어 균열이 전파된 모습을 관찰하기 어려웠으며, 오히려 입계 부식 또는 입내 부식의 형태로 부식이 진전되다가 결정립이 떨어져나가고 있음을 확인할 수 있다. 사진 관찰과 시험 후 시편의 육안 관찰을 통해서 전반적인 부식 저항성을 요약하면, TT처리한 시편의 경우가 MA재보다는 부식 저항성이 우수하였으며 합금 690의 경우가 합금 600보다는 우수하였다. 부식의 전파 양상은 응력 부식 균열이라기 보다는 입계 부식의 경향이 훨씬 컸으며, 부식의 진전이 입계와 관련없이 진행되고 있는 점도 특기할 만 하다.

3.2. 가성 용액 중에서의 응력 부식 균열 저항성에 미치는 Mo첨가 효과

그림 5는 Mo이 첨가되지 않은 합금 690M0과 Mo을 첨가한 합금 690M2에 대한 것으로서 TT처리의 효과를 보여주고 있는 것으로 시험 방법은 일정연신율법으로 행하였다. TT처리는 704°C에서 15시간 동안 행하였다. MA재에 비하여 TT처리를 행하므로써 파단까지의 연신율이 증가하고 있음을 알 수 있다. 합금 중에 Mo의 첨가 여부에 관계없이 TT처리를 행할 경우 저항성이 향상되고 있음을 알 수 있다.

그림 6은 가성 응력 부식 균열 저항성에 미치는 Mo의 효과를 보여주고 있다. 이처럼 일정 연신율법으로 행한 결과에 따르면, Mo은 합금 690MA 또는 합금 690TT재에 관계없이 응력 부식 균열 저항성을 증가시키고 있음을 알 수 있다. 그러나 이러한 결과는 325°C, 10% NaOH용액 중에서 500시간 동안 행한 U-bend시험 결과(11)와는 상반되는 것이기 때문에 향후 계속된 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다.

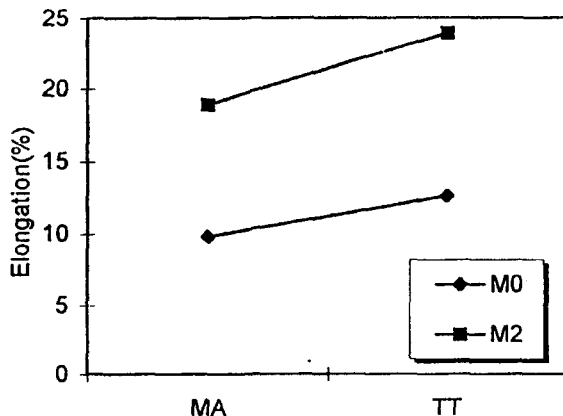


Fig. 5 Effect of TT on the SCC resistance of Alloy 690M in boiling 40% NaOH + 12% Na₂SO₄ by CERT

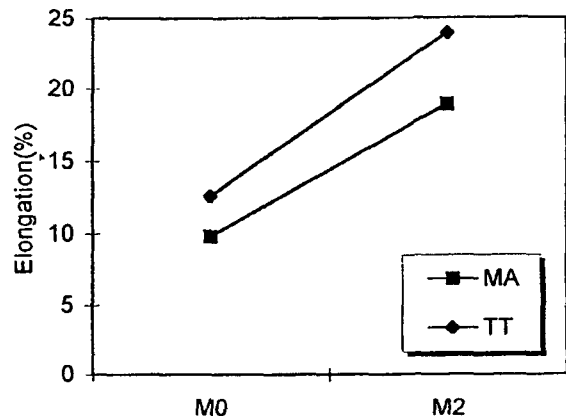


Fig. 6 Effect of Mo on the SCC resistance of Alloy 690M in boiling 40% NaOH + 12% Na₂SO₄ by CERT

4. 결론

1) 가성 용력 부식 균열 저항성에 미치는 TT처리의 효과는 용액 조건에 관계없이 저항성을 향상시키는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 가성 용액에서의 양극 분극 시험 결과와 비교할 때 분극 저항성과는 직접적인 관계가 나타나지 않고 미세 조직 등에 의한 영향을 더 크게 받고 있는 것으로 판단된다. 한편 가성 용액에서의 용력 부식 균열 저항성에 미치는 SO_4^{2-} 이온의 첨가 효과는 TT처리의 유무에 관계없이 용력 부식 균열 저항성을 크게 감소시키고 있다. 이러한 거동에 대한 이유는 SO_4^{2-} 이온에 의한 부식성의 가속에 의한 결과로 생각된다.

2) C-ring시험에 따른 부식 저항성은 TT처리한 시편의 경우가 MA제보다는 우수하였으며 합금 690의 경우가 합금 600보다는 우수하였다. 부식의 전과 양상은 용력 부식 균열이라기 보다는 입계 부식의 경향이 훨씬 컸으며, 부식의 진전이 입계와 관련없이 진행되고 있는 점도 특기할 만 하다.

3) 합금 690M의 용력 부식 균열 저항성에 미치는 Mo의 효과는 Mo이 첨가될수록 용력 부식 균열 저항성이 증가하는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 과학기술처에서 시행한 원자력연구개발사업의 일환으로 한국원자력연구소의 신소재 개발 - 니켈 합금 개발 과제의 위탁 연구로서 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- 1) G.P. Airey, *Corrosion*, 36, 9(1980)
- 2) K.H. Lee and D.D. Macdonald, *Corrosion*, 41, 540(1985)
- 3) A.R. McIlree et al., *Corrosion*, 31, 441(1975)
- 4) R.S. Pathania, *Corrosion*, 34, 149(1978)
- 5) 전유태, 박용수, 김영식, *한국원자력학회 '95춘계학술발표회 논문집*, 제2권, p. 597(1995)
- 6) 박용수 등, "인코넬 합금 개량", 한국원자력연구소 위탁연구 2차년도 보고서, 연세대학교, 1995
- 7) 엄태식, 박용수, 김영식, 국일현, *한국원자력학회 '96춘계학술발표회 논문집*, 제3권, p.117(1996)
- 8) 박용수 등, "인코넬 합금 개량", 한국원자력연구소 위탁연구 3차년도 보고서, 연세대학교, 1996
- 9) J.P.N. Paine et al., *Proceedings of Third International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactor*, Sep., p.501, 1987
- 10) P. Combrade et al., *Proceedings of Third International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactor*, Sep., p.525, 1987
- 11) H. Nagano et al., *Proceedings of Workshop on Thermally Treated Alloy 690 Tubes for Nuclear Steam Generator*, Paper No.10, 1986