2003 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

288 ℃에서 수소가 SA508 Cl.3 압력용기강의 인장 거동에 미치는 영향

Hydrogen Effect on Tensile Behavior of SA508Cl.3 Pressure Vessel Steel at 288 ℃

조 현 철, 이 상 규, 김 인 섭
한국과학기술원
대전광역시 유성구 구성동 373-1

요 약

고온에서 수소가 압력용기강의 인장 거동에 미치는 영향을 평가하기 위해, 수소를 주입한 SA508 Cl.3 압력용기강에 대한 인장 시험을 상온 및 288 ℃에서 수행하였다. 수소 주입 시편의 경우 as-received 시편에 비해 상온에서 항복 응력은 증가하고 연성은 감소하였다. 파면 관찰 결과에 의하면 수소 주입 시편의 경우 개재물 주위에서 유사 벽개 형태가 관찰되었다. 시편 내부로 흡수된 수소 원자에 의해 전위 이동이 억제되어 발생하는 경화 현상으로 판단된다. 반면, 288 ℃에서는 수소 주입 시편의 경우 연화 현상이 발생하고 연성이 감소하였다. 파면 관찰 결과, 수소 주입 시편의 경우 파면에서 부분적인 취성 영역이 관찰되었다. 이는 수소로 인한 보호 현상 및 수소와 동적 변형 시효 현상 사이의 상호 작용에 의한 것으로 판단된다.

Abstract

Tensile tests were performed at room temperature and 288 ℃ to investigate effect of hydrogen on tensile behavior of SA508 Cl.3 vessel steel. At room temperature, hydrogen induced a distinct hardening and a decrease in ductility. Quasi-cleavage features were investigated near inclusions for H-charged specimen. This result is considered to be due to interactions between charged hydrogen and dislocations. However, it was found that charged hydrogen induced a slight softening and a decrease in ductility at 288 ℃. Brittle-like regions appeared in the fracture surface of H-charged specimen tested at 288 ℃.

This result may be considered to be due to interactions between hydrogen and dynamic strain aging (DSA) and shielding effects by hydrogen.

I. 서론

여러가지 열화 기구는 원자력 발전소 구조재료의 건전성을 위협하는 요소이다. 피로, 부식, 방사선에 의한 취화 등이 주된 열화 기구로 동작한다고 보고되었다. 저합금강으로 제작되는 압력용기는 원자력 발전소의 안전성 및 건전성과 직접적인 관계가 있는 중요 구성 요소이다. 압력용기에서 발생 가능한 환경 조장 균열이 최근 관심분야로 부각되고 있다. 이러한 환경 조장 균열은 여러 기구의 상호 상승 작용에 의해 발생하고 가속되는데, 수소 유기 균열도 연관되어 있는 것으로 보고되었다[1]. 원전 가동 중 부식 반응, 수화학 환경 등 여러 가지 원인에 의해 압력용기 내부로 수소가 흡수된다. 그러므로 압력용기의 안전성 및 건전성에 수소가 미치는 영향은 명확히 규명되어야 한다.

재료의 기계적 특성에 수소가 미치는 영향에 대한 연구는 오랜 기간 수행되어져 왔다. 그러나 고온에서 수소의 역할에 대해서는 아직 논쟁이 있는 실정이다. 상대적으로 낮은 온도에서는 수소 취화 현상이 관찰되지만, 고온에서는 빠른 수소의 확산 속도와 탈착 속도로 인해 수소 취화 현상은 무시할 수 있는 정도라고 보고되었다[2]. 그러나 고온에서도 수소로 인한 취화 현상이 발생한다는 결과가 최근 보고되고 있다[1,3].

본 연구에서는 고온에서 SA508 Cl.3 압력용기강의 인장 특성에 수소가 미치는 영향을 관찰하고 분석하고자 하였다.

II. 시험 재료 및 시험 절차

1. 시험 재료

두산 중공업에서 제작된 250 mm 두께의 SA508Cl.3 압력용기강을 시험 재료로 사용하였다. 시험 재료는 880 ℃에서 7 시간 동안 오스테나이징한 후 수냉 과정을 거친다. 그 후에 655 ℃에서 9 시간 동안 템퍼링한 후 공냉 과정을 거친다. 표 1에 시험 재료의 화학 조성을 나타내었다. 광학 현미경을 통해 관찰한 시험 재료의 미세 조직을 그림 1에 나타내었다. 미세 조직 관찰 결과에 의하면 시험 재료는 레쓰가 잘 발단된 상부 베이나이트 조직이다.

2. 시험 절차

시험 재료의 인장 특성을 평가하기 위해 변형률 속도와 온도를 변수로 하여 인장 시험을 수행하였다. 시편은 게이지 길이 24 mm 및 지름 4 mm의 표준 인장 시편을 사용하였다.

수소 주입 전 표면 스크래치를 제거하기 위해서 2400 번 연마지를 이용하여 하중 방향으로 연마 작업을 수행하였다. 연마 작업 후 전기 화학적 방법을 이용해서 시편에 수소를 주입하였다. 1N H_2SO_4 + 200 mg/l As_2O_3 용액에 시편을 담그고, 백금선을 양극, 시편을 음극

으로 하여 음극 분해 수소 주입 작업을 수행하였다. 5 mA/cm^2의 전류 밀도로 10 분 동안 수소 주입 작업을 수행하였다. 이 결과 시편에 1.2 ppm의 수소가 주입되었다. 수소 주입 후, 2400 번 연마지를 사용하여 하중 방향으로 연마 작업을 수행하였다. 수소의 탈착을 방지하기 위해서 전기 화학적 방법으로 시편에 구리를 도금하였다[4]. 6.925 g $Cu_2(CN)_2$ + 10.341 g NaCN + 4.603 g Na_2CO_3 + 0.061 g $Na_2S_2O_3$、$5H_2O$ + 증류수로 구리 도금 용액 1 L를 제작하였다[]. 제작한 용액의 pH는 12.3으로 권장 범위인 ph 12 ~ 12.5에 위치하였다. 구리 도금 용액에 시편을 담그고 백금선을 양극으로, 시편을 음극으로 사용하고 5 V의 전압을 7분 동안 인가하여 구리 도금 작업을 수행하였다. 이 결과 시편에 두께 1 ㎛의 구리가 시편에 도금된다. 이를 그림 2에 나타내었다.

상온 및 288 ℃, 3.472×10^{-5} ~ 0.972×10^{-2} s^{-1}의 변형률 속도에서 as-received와 수소 주입 시편을 이용하여 인장 시험을 수행하였다. 288 ℃에서의 인장 시험을 위해서 전기로를 사용하였다. 시험 온도까지 가열 후 30 분 정도 안정 단계를 거친 후 인장 시험을 수행하였다. 2개의 K형 열전대를 시편에 장착하여 온도를 측정하였는데, 온도 변화는 시험 온도에서 ±2 ℃ 정도를 유지하였다. 인장 시험 후 시편의 파면은 전자 주사 현미경을 통해 관찰하였다.

III. 시험 결과 및 토의

1. 상온 인장 시험

상온에서의 인장 시험 결과인 인장 곡선을 그림 3에 나타내었다. 그림 3에서 보는 바와 같이, 수소로 인한 강화 현상과 연성 감소가 발생하였다. SA508 Cl.3 압력용기강의 인장 특성은 변형률 속도, 수소 주입 여부에 따라 복잡하게 변화하는 것이 관찰되었다. 변형률 속도에 따른 as-received 시편과 수소 주입 시편의 항복 응력, 최대 인장 강도, 연신율, 그리고 연성 변화를 그림 4에 정리하였다. 수소 주입 시편의 경우 as-received 시편에 비해 항복 응력은 증가하고, 연신율 및 연성은 감소하였다. 최대 인장 강도의 경우 큰 변화는 없는 것이 관찰되었다. 항복 응력 증가 현상은 0.972×10^{-4} s^{-1}의 변형률 속도에서, 연신율 감소 현상은 0.972×10^{-3} s^{-1}의 변형률 속도에서 분명하게 관찰되었다. 파면 관찰 결과, as-received 시편의 경우에는 미세 공구의 결합으로 인한 전형적인 연성 파괴 형태가 관찰되었다. 반면에, 수소를 주입한 시편의 경우에는 개재물 주위에서 유사 벽개 형태가 관찰되었다. 이러한 파면 관찰 결과를 그림 5에 나타내었다.

재료의 내부로 흡수된 수소가 전위의 이동을 제한하여 연성 감소 및 경화 현상이 발생하는 것으로 판단된다[2]. 수소로 인해서 전위의 고착이 발생할 수도 있고, 전위의 이동 속도가 감소할 수도 있다. 인장 시험 결과에서 수소로 인한 경화 현상 및 연성 감소와 변형률 속도, 즉 전위의 이동 속도와의 연관성이 떨어지는 것을 관찰할 수 있다. 따라서 수소로 인한 전위의 고착이 연성 감소와 경화 현상의 주된 원인으로 판단된다.

재료 내부로 흡수된 수소는 MnS 개재물 주위에 고착된다[5]. 고착된 수소로 인해 개재물

주위의 수소 농도는 증가하게 된다. 이러한 수소 농도 증가에 의해서 개재물 주위에 공구가 생성되고, 이로 인해 연성이 감소하게 되는 것이다. 파면에서 관찰되는 개재물 주위의 유사 벽개 형태는 MnS 개재물 주위에 고착된 수소에 의한 것으로 판단된다.

2. 288 ℃ 인장 시험

288 ℃에서의 SA508 Cl.3 압력용기강 인장 곡선을 그림 6에 나타내었다. 상온에서의 시험 결과와는 달리 수소로 인한 연화 현상과 연신율 감소가 발생하는 것이 관찰되었다. 변형률 속도에 따른 as-received 시편과 수소 주입 시편의 최대 인장 강도와 연신율의 변화를 그림 7에 정리하였다. 수소 주입 시편의 경우, as-received 시편에 비해 최대 인장 강도와 연신율이 감소하였다. 수소로 인한 연화 현상은 0.972×10^{-3} s^{-1}의 변형률 속도에서 뚜렷하게 관찰되었고, 연신율 감소 현상은 0.972×10^{-4} s^{-1}의 변형률 속도에서 뚜렷하게 관찰되었다. 그리고 변형률 속도가 낮은 구간에서 최대 인장 강도와 연신율이 더 높은 경향이 관찰되는데, 이는 동적 변형 시효 현상에 의한 것으로 판단된다. 288 ℃에서의 인장 시험 후 파면 관찰 결과를 그림 8에 나타내었다. 그림 8에 나타난 바와 같이, as-received 시편과 수소 주입 시편 모두 전형적인 연성 파면 형태가 관찰되었다. 수소를 주입한 시편의 경우 as-received 시편과 달리 평평한 취성 파면 형태가 곳곳에서 관찰되었다. 그리고 수소를 주입한 경우 dimple의 크기가 as-received 시편보다 감소하는 것이 관찰되었다. 이러한 dimple 크기 측정 결과를 그림 9에 나타내었다. Dimple 크기 측정은 파면 중심에서 임의로 dimple 100개를 선택하여 측정하는 방법을 사용하였다[6].

재료 내부로 흡수된 수소는 온도에 따라 다른 역할을 수행하는 것으로 보고되었다[2]. 저온에서 수소는 일반적으로 전위의 이동을 제한하거나 이동 속도를 감소시켜서 경화 현상을 유발한다. 반면, 고온에서 수소는 전위와 다른 전위, 원자, 그리고 석출물들과의 상호 작용을 보호하는 역할을 수행하여 연화 현상을 유발하게 된다. 288 ℃ 인장 시험에서 발생하는 연화 현상은 상기 기술한 수소의 보호 작용과 수소로 인한 내부 원자 결합력 약화에 따른 마찰력의 감소에 의한 것으로 판단된다[2,7]. 동적 변형 시효 현상과 수소로 인한 국부 변형이 연화 현상의 또 다른 원인이라고 볼 수 있다[8]. 동적 변형 시효 현상에 의해 Lüders bands 내부에 국부 변형이 발생하는데, 이러한 Lüders bands에 수소가 고착된다. Lüders bands 내부의 수소 농도 증가로 인해서 국부 변형은 더욱 증가하게 된다. Lüders bands 내부에서 국부 변형이 증가하게 되면, 미세 공구가 증식되고 이로 인해 내부 응력이 감소하게 된다. 이로 인해 연화 현상이 발생하는 것으로 판단된다. 변형 도중 생성된 미세 공구에 수소는 쉽게 고착된다. 미세 공구에 고착된 수소로 인해서 내압이 발생하고, 이러한 내압에 의해서 공구들이 서로 쉽게 연결되고 미세 공구의 증식도 발생하게 된다[9]. 이러한 현상은 파면에서 관찰되는 평평한 파면 및 dimple 크기의 감소와 관련이 있는 것으로 판단된다.

Ⅳ. 정리

상온 및 288 ℃에서의 인장 시험 결과를 다음과 같은 정리하였다.

1. 상온에서 인장 시험 결과, 재료 내부로 주입된 수소로 인해 경화 현상과 연성 감소 현상이 발생하였다. 이는 수소로 인한 전위의 고착에 의한 것으로 판단되며, MnS 개재물 주위에 고착된 수소로 인해 개재물 주위에서 유사 벽개 파면이 관찰되었다.
2. 288 ℃에서 인장 시험 결과, 재료 내부로 주입된 수소로 인해서 연화 현상과 연성 감소 현상이 발생하였다. 이는 수소가 전위를 보호하여 전위의 이동 속도가 증가하고 증식하기 때문으로 판단된다. 그리고 동적 변형 시효와 수소로 인해 국부 변형이 증가하고 이로 인한 미세 공구의 증식도 연화 현상의 원인이 된다고 판단된다. 수소는 생성된 미세 공구에 쉽게 고착되는데, 이러한 수소로 인해서 내압이 발생하게 된다. 발생한 내압에 의해서 공구들이 서로 연결되고 미세 공구의 증식도 발생하는데, 이로 인해 파면에서 취성 영역이 관찰되며 dimple 크기도 감소하는 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 한전기술연구원에서 지원하는 압력용기 재료의 환경피로 손상관리 적용기술 개발 과제의 위탁 하에 수행되었음.

참고 문헌

1. S. G. Lee, I. S. Kim, Strain rate effects on the fatigue crack growth of SA508 Cl.3 reactor pressure vessel steel in high-temperature water environment, Journal of Pressure Vessel Technology, 123, 2001, p.173-178

2. H. K. Birnbaum, P. Sofronis, “Hydrogen-enhanced localized plasticity-a mechanism for hydrogen-related fracture”, A176, Materials Science and Engineering, 1994, p.191-202

3. W. Y. Chu, Y. B. Wang, and L. J. Qiao, “Interaction between blue brittleness and stress corrosion”, Journal of Nuclear Materials, 280, 2000, p.250-254

4. G. R. Caskey, Jr. A. H. Dexter, M. L. Holzworth, M. R. Louthan, and Jr. R. G. Derrick, “The effect of oxygen on hydrogen transport in copper”, Corrosion, 32(9), 1976, p.370-374

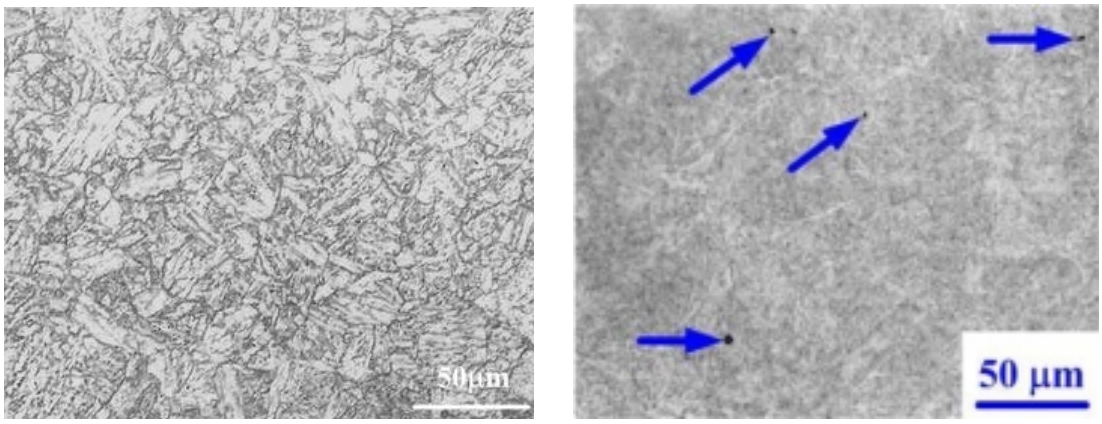
5. Tuyen D. Le, B. E. Wilde, “An autoradiographic technique for studying the segregation of hydrogen absorbed into carbon and low alloy steels”, Corrosion, 39(7), 1983, p.258-265

6. IN-GYU PARK, ANTHONY W. THOMPSON, “Hydrogen-assisted ductile fracture in spheroidized 1520 steel: Part I. Axisymmetric tension”, Metallurgical Transactions, 21A, 1990, p.465-477

7. P. J. Ferreira, I. M. Robertson, H. K. Birnbaum, “Hydrogen effects on the character of dislocations in high-purity aluminum”, Acta Metallurgica, 47(100), 1999, p.2991-2998

8. Byun Ho Lee, In Sup Kim, “Dynamic strain aging in the high-temperature low-cycle fatigue of SA508 Cl.3 forging steel”, Journal of Nuclear Materials, 226, 1995, p.123-129

9. R. Garber, I. M. Bernstein, and A. W. Thompson, “Hydrogen assisted ductile fracture of spheroidized carbon steels“, Metallurgical Transactions 12A, 1981, p.225



(a) (b)

그림 1. SA508Cl.3 압력용기강의 미세 조직: (a) 광학 현미경 관찰 (b) 황 개재물 분포

표 1. SA508Cl.3 압력용기강의 화학 조성

	C	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Mo	Al	Cu	V
wt%	0.21	0.25	1.24	0.002	0.007	0.88	0.21	0.47	0.008	0.03	0.004

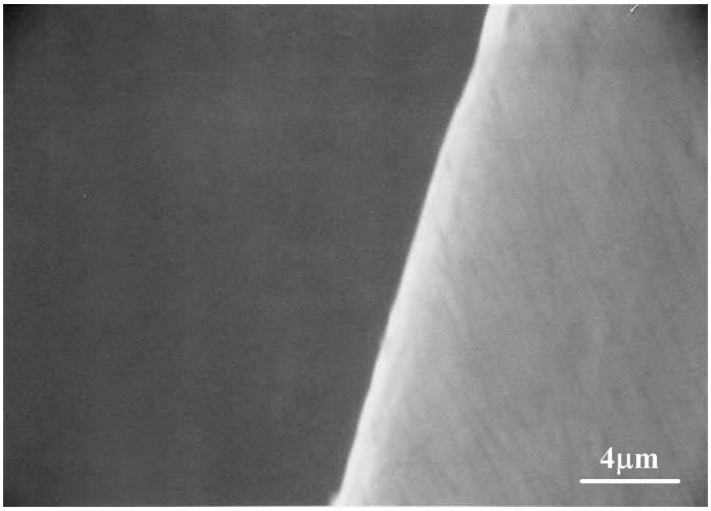


그림 2. 구리 도금 두께

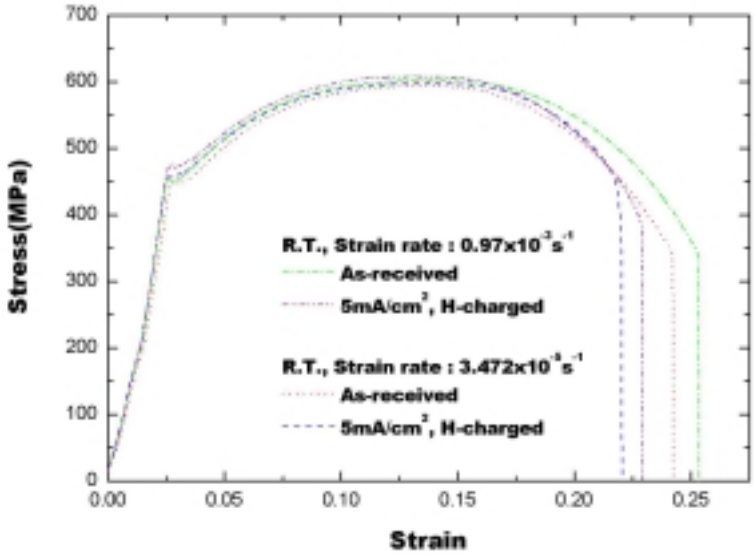
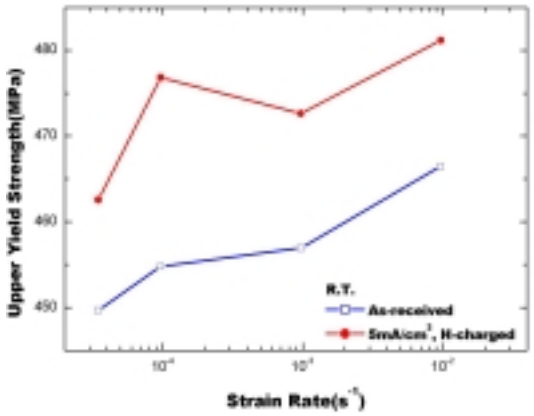
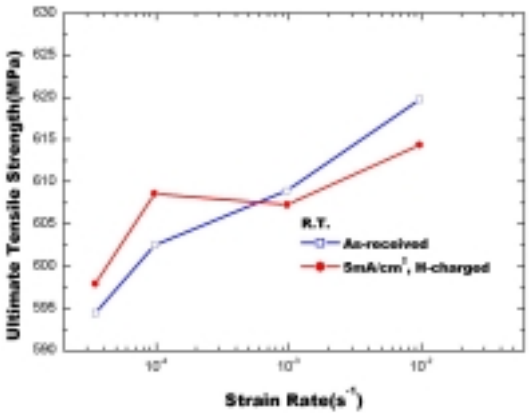


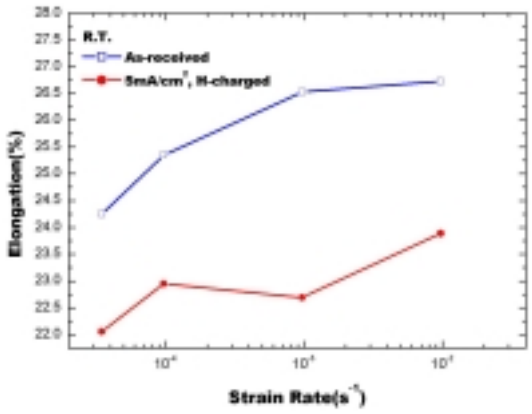
그림 3. 상온에서의 SA508 Cl.3 압력용기강의 인장 곡선



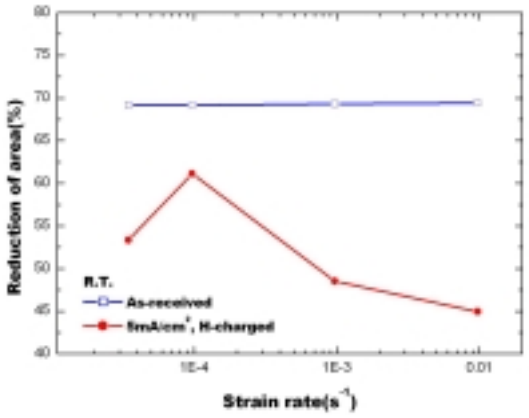
(a)



(b)

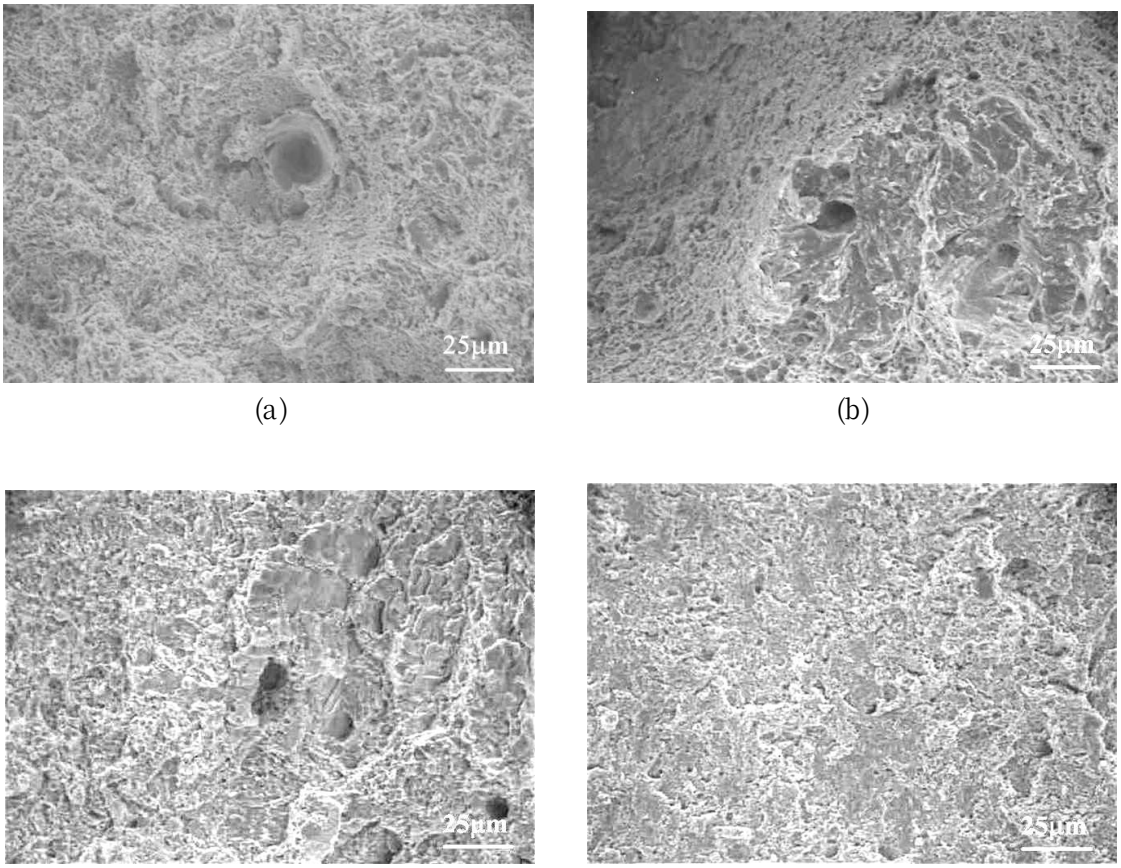


(c)



(d)

그림 4. 수소 주입 여부에 따른 인장 특성의 변화: (a) 항복 응력 (b) 최대 인장 강도 (c) 연신율 (d) 연성



(a) (b)

(c) (d)

그림 5. 상온에서 인장 시험 후 파면 관찰: (a) 0.972×10^{-2} s^{-1}, as-received (b) 0.972×10^{-2} s^{-1}, H-charged (c) 0.972×10^{-3} s^{-1}, H-charged (d) 0.972×10^{-4} s^{-1}, H-charged

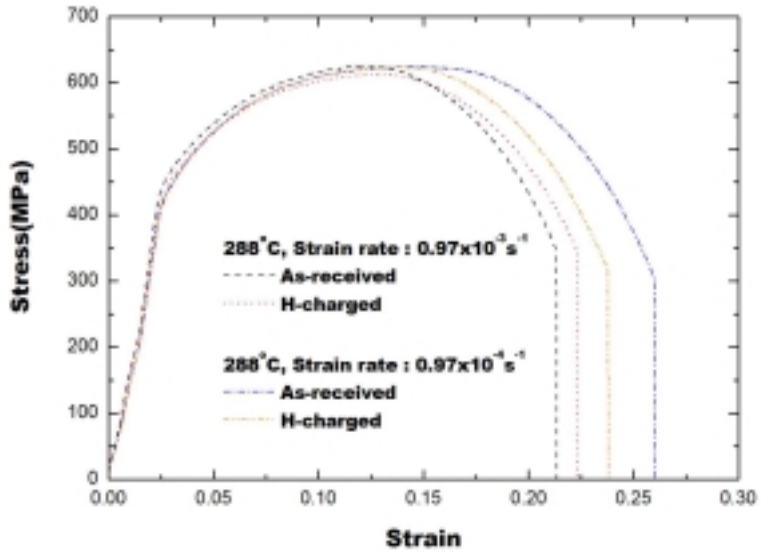
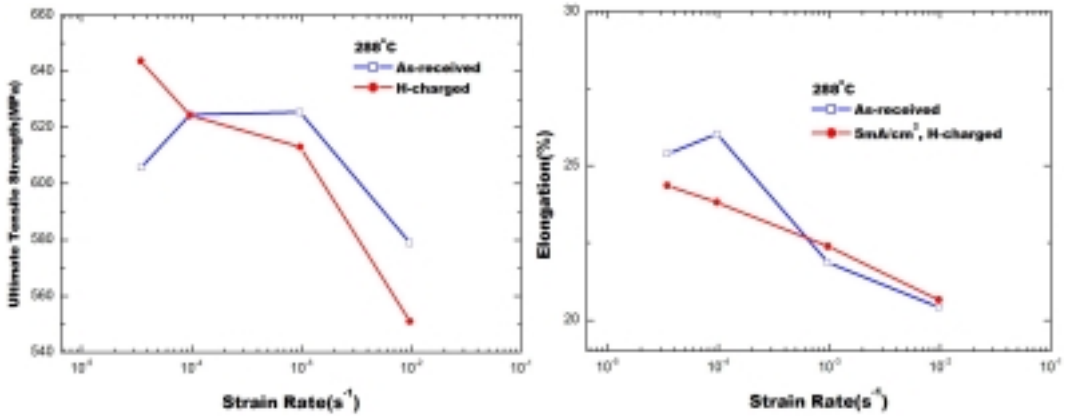
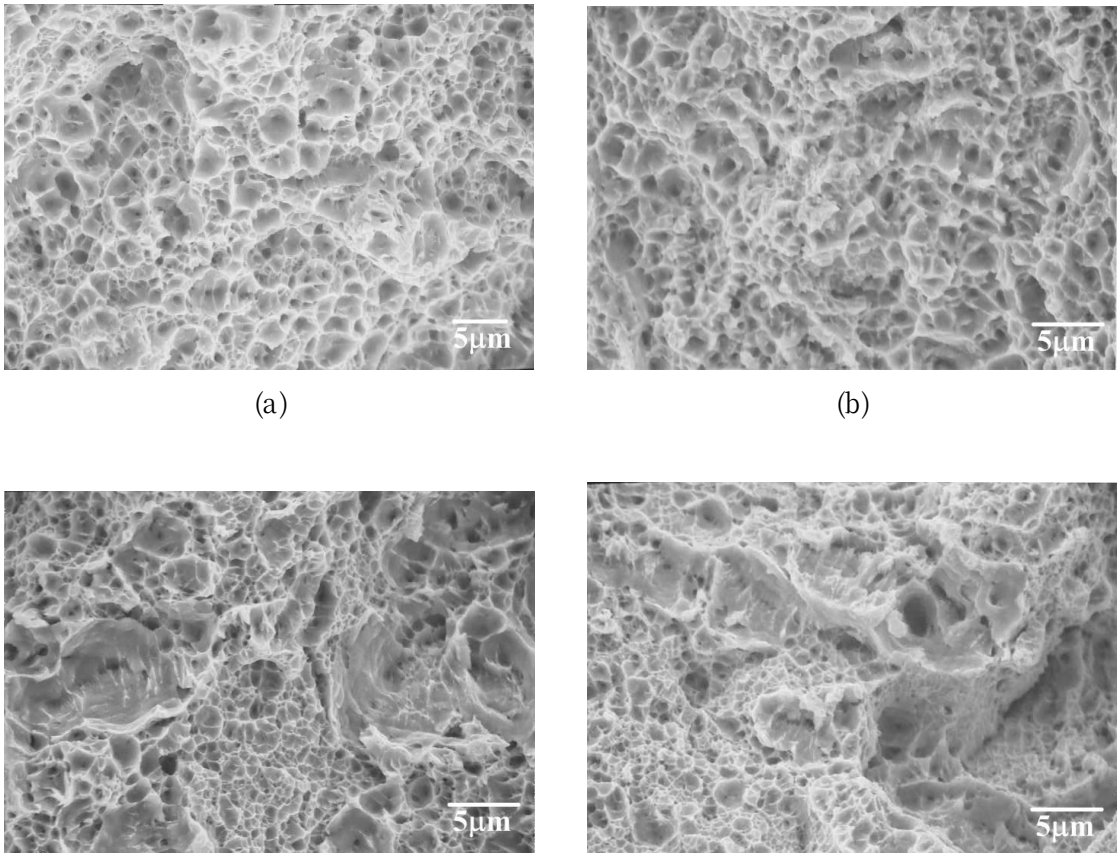


그림 6. 288 ℃에서 SA508 Cl.3 압력용기강의 인장 곡선



(a) (b)

그림 7. 288 ℃에서 수소 주입에 따른 인장 특성 변화: (a) 최대 인장 강도 (b) 연신율



(a) (b)

(c) (d)

그림 8. 288 ℃에서 인장 시험 후 파면 관찰: (a) 0.972×10^{-2} s^{-1}, as-received (b) 0.972×10^{-2} s^{-1}, H-charged (c) 0.972×10^{-3} s^{-1}, H-charged (d) 0.972×10^{-4} s^{-1}, H-charged

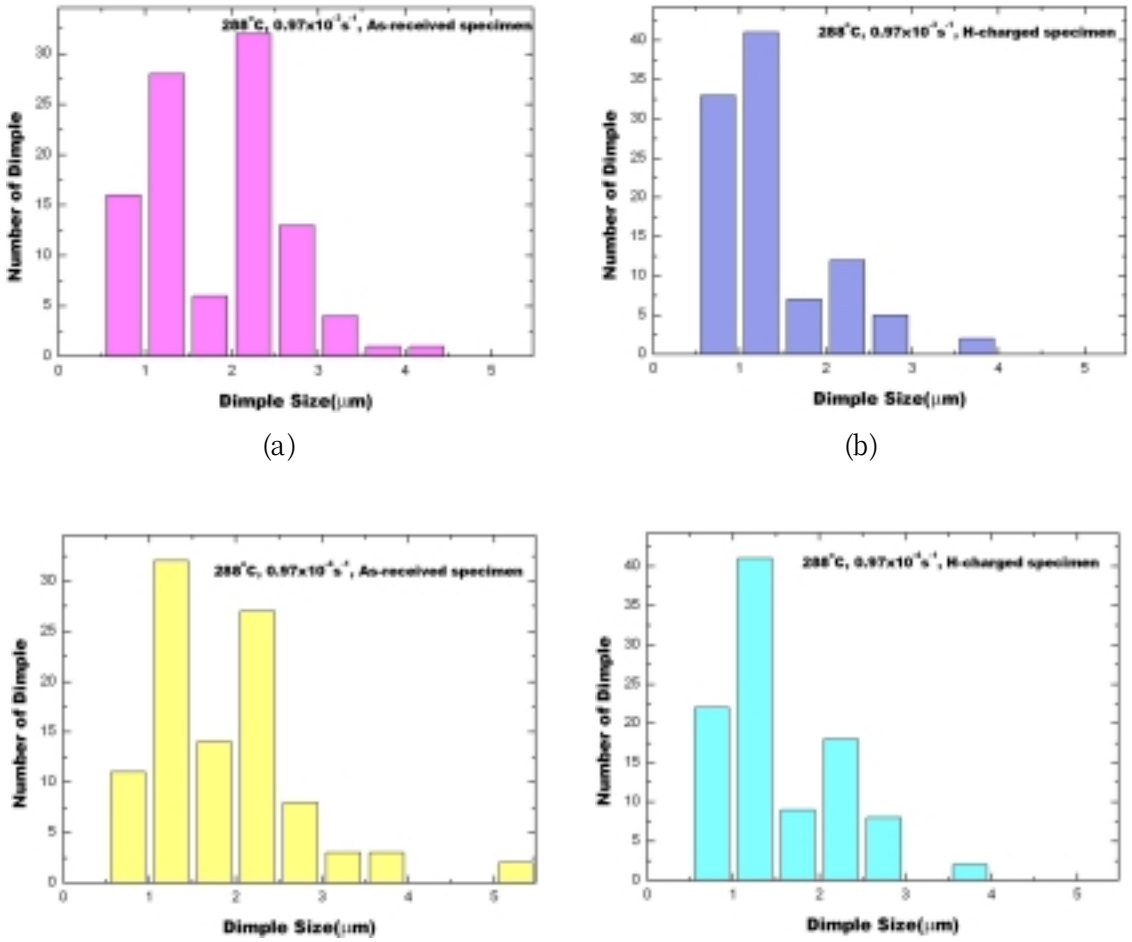


그림 9. Dimple 크기 측정 결과: (a) (a) 0.972×10^{-3} s^{-1}, as -received (b) 0.972×10^{-3} s^{-1}, H -charged (c) 0.972×10^{-4} s^{-1}, as -received (d) 0.972×10^{-4} s^{-1}, H -charged