

Alloy 600의 1차측 용력부식균열 거동에 미치는
결정입계 미세조직 변화의 영향

The Effect of Grainboundary Microstructure on the Primary Water
Stress Corrosion Cracking of Alloy 600

이덕현, 한정호, 허도행, 황성식, 김정수
한국원자력연구소

요 약

Alloy 600 합금에서 결정입계 형상 및 탄화물 분포 등의 입계 관련 미세조직이 1차측 용력부식균열 거동에 미치는 영향을 조사하였다. 열처리 조건을 달리하여 결정입계 미세조직을 변화시킨 재료들에 대해 360°C/2,900psig의 원전 1차측 냉각수 모사 조건에서 hump 형상 시편을 사용하여 정속 인장시험을 수행하였다. 파단시간(연신량)과 하중, 입계 균열의 최대 길이 및 균열 성장속도 등으로 평가한 용력부식균열에 대한 민감성은 연속적인 입계 탄화물이 존재하지 않는 경우에는 파형 입계를 갖는 재료가 직선형 입계를 갖는 재료보다 더 컸으나 연속적인 입계탄화물이 존재하는 경우에는 파형입계를 갖는 재료가 용력부식균열에 대한 저항성이 가장 컸다.

Abstract

The effect of grainboundary microstructure including grainboundary shape and carbide distribution on the primary water stress corrosion cracking of Alloy 600 was examined. The materials with various grainboundary microstructures controlled by different heat treatments were constant extension rate tested under simulated primary water condition of 360°C /2,900psig using hump specimens. The susceptibility in terms of failure time(or elongation), maximum load, maximum intergranular crack length and crack growth rate was higher for the serrated grainboundary material than for the straight one when discontinuous grainboundary carbides were formed. However, the serrated grainboundary material showed higher resistance to stress corrosion cracking than the straight one when continuous grainboundary carbides were formed.

1. 서 론

가압경수형 원자로의 증기발생기 전열관 및 관통 노즐 재료 등에 널리 사용되는 Alloy 600은 탈산소 고온고압수 분위기에서 용력부식균열 현상이 발생하며 이 현상은 온도, 용존수소농도, 용액 산도 등의 환경적 인자 외에 합금조성과 용력, 특히 제조 공정상 열처리조건에 따른 미세조직 변화 등 금속학적 변수에 크게 의존한다. 미세조직의 영향으로는 특히 입계 탄화물의 역할이 매우 큰 것으로 알려져 있으며[1] 이와 관련하여 입계내 용질 탄소농도 저하에 의한 효과[2,3], 입계 탄화물에 의한 크립변형 억제[4] 및 용력이완[5] 등 여러관점에서의 해석이 시도되고 있으나 아직 정확한 기구 규명은 이루어지지 못하고 있는 상황이다. 본 연구에서는 입계 관련 미세조직의 영향을 보다 정확히 이해하기 위하여 입계탄화물 외에 새로운 변수인 입계 형상의 영향[6]을 포함하여 1차속 용력부식균열 거동을 조사하였다.

II. 실험방법

재료

본 실험에서는 용질탄소 및 관련 탄화물의 영향이 크게 나타나도록 하기 위하여 표 1의 조성표과 같이 0.06 wt.%의 높은 탄소량을 갖는 Alloy 600 재료를 사용하였으며, 70% 냉간 압연한 후 표 2와 같이 최종 열처리조건을 달리하여 입계 미세조직을 임의로 조절한 5종의 재료를 제작하였다. 시편은 입계 미세조직적 특징에 따라 불연속 입계 탄화물을 갖는 직선형 입계 재료(DC), 불연속 입계 탄화물을 갖는 파형 입계 재료(DCS), 연속적 입계 탄화물을 갖는 직선형 입계 재료(CCT), 준연속적 입계 탄화물을 갖는 파형 입계 재료(SCCS)와 연속적 입계 탄화물을 갖는 파형 입계 재료(CCTS)로 분류하여 표기하였으며 그림 1에는 이들 재료 각각의 결정입계 미세조직을 나타냈다.

Table 1. Chemical Composition of Alloy 600 (wt.%).

C	Mn	Fe	S	Si	Cu	Ni	Cr	Al	Ti	Co	P	B	N
0.06	0.26	8.31	<0.001	0.3	0.12	75.12	15.25	0.16	0.36	0.04	0.009	0.002	0.01

Table 2. Characteristics of Test Materials with Different Grainboundary Microstructures

Material	Grainboundary Microstructure	Heat Treatment Condition	Average Grain Size
DC	Discrete Carbides on Straight Grainboundary	1125°C -3min.→1000°C (20°C/min.)→WQ.	~57 μ m
DCS	Discrete Carbides on Serrated Grainboundary	1125°C -3min.→1000°C (20°C/min.)→700°C (1°C/min)→WQ	~81 μ m
CCT	Continuous Carbides by TT on Straight Grainboundary	DC+700°C -16hrs.→WQ	~88 μ m
SCCS	Semi-Continuous Carbides on Serrated Grainboundary	1125°C -5min.→1000°C (20°C/min.)→700°C (1°C/min)→WQ	~114 μ m
CCTS	Continuous Carbides by TT on Serrated Grainboundary	1125°C -5min.→1000°C (20°C/min.)→700°C (1°C/min)→700°C -16hrs.→WQ	~120 μ m

실험장치, 조건 및 시편

정속인장시험(Constant Extension Rate Test ; CERT)은 pressure balanced pull rod 및 관련 치구가 부착된 1 liter 용량의 316SS autoclave를 사용하여 수행하였으며 loop system을 연결하여 autoclave내부로 실험 용액을 연속 공급하였다[7]. 원전의 가동 조건과 동일한 2ppm Li + 1200ppm B의 용액을 시간당 160cc의 속도로 흘려 배출하였으며 실험부위의 온도 및 압력은 $360 \pm 1^\circ\text{C} / 2900 \pm 50\text{psig}$ 로 조절하였고 용액의 용존수소는 35cc STP/kg H₂O, 산소농도는 10ppb 이하로 조절하였다. 시편은 1차측 용력부식균열 특성을 단기간에 평가할 수 있는 hump 형상 시편[8]을 사용하였으며 ZrO₂를 사용하여 autoclave와 전기적으로 절연시켰고 인장속도는 0.3 μ m/min. 였다.

III. 실험결과 및 고찰

5 종류 재료에 대한 정속 인장시험 결과로부터 각 재료의 파단시간 및 최대하중의 변화를 그림 2에 함께 표시하였다. Hump 형상 시편을 사용한 정속 인장시험에서 균열생성이 충분히 빨리 일어나 파단시간의 대부분을 입계균열의 전파과정이 차지한다면[7], 파단시간 및 하중은 균열성장에 대한 저항성을 반영하는 것으로 생각할 수 있다. 이러한 관점에서 보면, DCS, DC, SCCS, CCT, CCTS 재료의 순으로 1차측 용력부식균열에 대한 저항성이 증가하였음을 예상할 수 있다. 각 파단 시편에서 관찰한 파단면상에서 측정된 최대 입계 균열의 길이와 이를 전체 실험시간으로 나누어 구한 입계 균열의 성장속도 값을 그림 3에 나타냈는데 역시 최대 입계 균열의 길이 및 성장속도가 DCS, DC, SCCS,

CCT, CCTS 재료의 순으로 감소하는 일관된 결과가 얻어졌다.

그림 4는 각 재료의 화단면 사진으로 응력부식균열에 대한 저항성이 가장 큰 CCTS 재료를 제외하고는 결정입계가 큰 소성변형 없이 응력부식에 의해 파괴되어 그림 2에 나타난 입계 단면조직의 입계면 형상들이 직접 관찰됨을 알 수 있다. 반면에 CCTS 재료에서는 입계 파면상의 파형 굴곡이 현저히 줄어들었고 shear-stretch 형태[9]의 연성 파괴 양상의 증거가 나타났다. 이러한 파면 형태는 입계 또는 그 인접부위가 큰 소성변형을 수반한 후 파괴되는 granulated 형태의 파괴[10]에 의한 것으로 보인다.

이상과 같은 결정입계 미세조직에 따른 1차축 응력부식거동의 변화를 살펴보면 다음과 같은 사실을 알 수 있다. 즉, 결정입계 탄화물이 불연속적으로 분포하는 경우에는 직선형 입계(DC)보다는 파형 입계를 갖는 재료(DCS)가 응력부식균열에 더 민감하였는데 이는 결정입계상의 응력 집중 및 변형의 불균질성이 응력부식균열을 가속화시킨다는 직접적인 증거이다. 한편 그림 1에서 확인할 수 있듯이 이들 두 재료에서 입계 탄화물의 양이 직선형 입계재료에 비해 파형 입계 재료가 더 많았음에도 불구하고 응력부식균열에 대한 민감성이 더 크게 나타난 결과를 보면 입계탄화물의 형성은 입계 및 그 주변의 고용탄소량 등을 감소시키는 화학적 효과보다는 응력집중을 완화하고 변형의 균질성을 증가시키는 변형기구적 효과가 더 크게 작용하는 것으로 보인다.

연속 또는 준연속적인 입계 탄화물이 존재하는 경우에는 입계 탄화물의 연속성 정도와 입계 형상 모두에 의존하는 경향을 보였다. 즉, 국부적으로 입계 탄화물의 연속성이 끊어진 준연속적 입계 탄화물을 갖는 파형 입계 재료(SCCS)가 연속적인 입계 탄화물을 갖는 재료에 비해 민감성이 더 컸으며, 연속적인 입계 탄화물을 갖는 재료의 경우 파형 입계 재료(CCTS)가 직선 입계 재료(CCT)보다 저항성이 더 컸다. 이러한 실험결과로부터 결정입계면상의 입계 탄화물 분포 정도(coverage)가 변형기구적 효과를 지배한다는 사실을 알 수 있으며, 연속적인 입계 탄화물이 존재하는 경우에는 탄화물의 변형기구적 효과는 동일하나 파형 입계를 갖는 재료의 경우 입계면상에 존재하는 수많은 파형 굴곡면에 의해 균열 성장 방향이 미시적으로 계속 변화하고 이로 인하여 균열선단의 정지(arrest) 및 둔화(blunting) 확율이 훨씬 커지기 때문에 직선형 입계를 갖는 재료보다 저항성이 증가한 것이라고 사려되며 파면상에서 큰 소성변형후 국부적인 높은 전단응력에 의한 연성 파괴의 일종인 shear-stretch 양상이 관찰된 사실이 이러한 해석을 뒷받침해 준다. 한편 응력부식균열에 대한 저항성이 크게 나타난 연속적인 입계 탄화물을 갖는 재료들(CCTS와 CCT)은 모두 TT 열처리가 적용된 경우이므로 장시간 열처리에 의한 결정입계 및 그 주변의 화학적 변화에 의한 영향도 전혀 배제할 수는 없으며 이에 관해서는 지속적인 연구의 필요성이 있다.

IV. 결 론

Alloy 600 합금에서 결정입계 형상 및 탄화물 분포 등의 입계 관련 미세조직이 1차측 용력부식균열 거동에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 결정입계 탄화물이 불연속적으로 분포하는 경우에는 직선형 입계보다는 파형 입계를 갖는 재료가 용력부식균열에 더 민감하였다. 결정입계상의 용력 집중 및 변형의 불균질성이 용력부식균열을 가속화시키는 것으로 보인다.
2. 연속 또는 준연속적인 입계 탄화물이 존재하는 경우에 용력부식균열은 입계탄화물의 연속성 정도와 입계 형상 모두에 의존하였다. 결정입계 탄화물의 형성은 재료내 화학적 변화보다는 변형기구적 변화를 통하여 더 큰 영향을 미치는 것으로 사려된다.
3. 연속적인 입계 탄화물이 존재하는 경우 파형 입계를 갖는 재료가 직선 입계를 갖는 재료보다 용력부식균열에 대한 저항성이 컸는데 이는 파형 입계면상에 존재하는 수많은 파형 굴곡면에 의해 균열 성장 방향이 미시적으로 계속 변화하고 이로 인하여 균열선단의 정지(arrest) 및 둔화(blunting) 확율이 훨씬 커지기 때문으로 해석된다.

후기

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. G. S. Was, "Grainboundary Chemistry and Intergranular Fracture in Austenitic Nickel-Base Alloys-A Review," *Corrosion*, vol.46, 4, p319, 1990
2. C. H. Shen, *et al*, "Intergranular SCC of Alloy 600 and X-750 in High Temperature Deaerated Water/Steam," *Metallurgical Transaction A.*, vol.22A, p1857, 1991
3. T. M. Angelu, *et al*, "The Role of Carbon and Chromium on the Mechanical and Oxidation Behavior of Nickel-Base Alloys in High Temperature Water," *Fifth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System*, NACE, p475, 1991
4. G. S. Was, "Role of Carbides in SCC Resistance of Alloy 600 and Controlled-Purity Ni-16% Cr-9% Fe in Primary Water at 360°C," *Corrosion*, vol.54, 9, p675, 1998
5. S. M. Bruemmer, *et al*, "Microstructure and Microdeformation Effect on IGSCC of Alloy 600 Steam Generator Tubing," *Corrosion* 87, Paper Number 88, 1988

6. 이창규 외, "Ni-Cr-Fe합금에서 Cr함량 및 파형입계가 응력부식균열 저항성에 미치는 영향," '97 추계학술발표회 논문집, 한국원자력학회, p207, 1997
7. 이덕현 외, "원전 증기발생기 전열관용 INCONEL Alloy 600 의 1차측 응력부식균열에 미치는 냉간변형의 영향," 한국재료학회지, vol.8, 8, p726, 1998
8. N. T. Totsuka, *et al*, "Effect of Hydrogen on the Intergranular SCC of Alloy 600 in High Temperature Aqueous Environments," Corrosion, vol.43, 8, p505, 1987
9. C. M. Brown, *et al*, "Fracture Toughness, Tensile and SCC Properties of Alloy 600, Alloy 690, and Their Welds in Water," Corrosion 96, Paper Number 90, 1996
10. R. B. Rebak, *et al*, "Effects of Carbides on Susceptibility of Alloy 600 to SCC in High-Temperature Water," Corrosion, vol.49, 11, p867, 1993

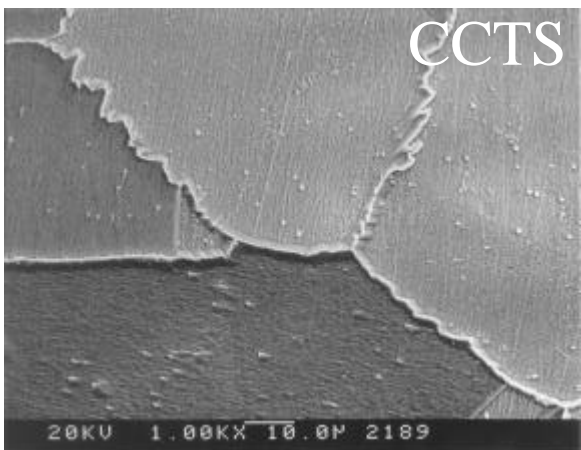
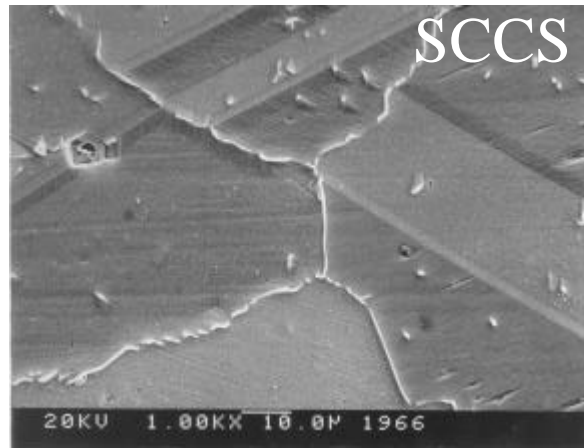
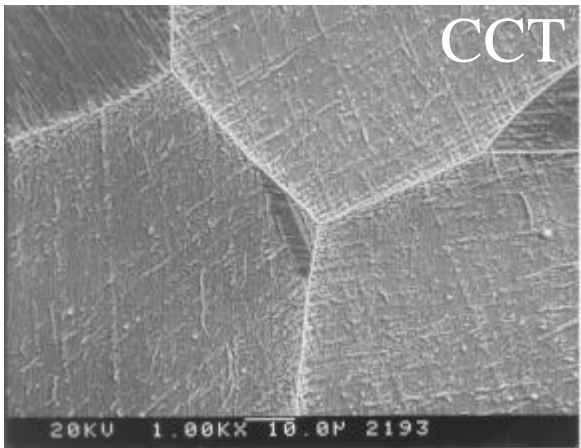
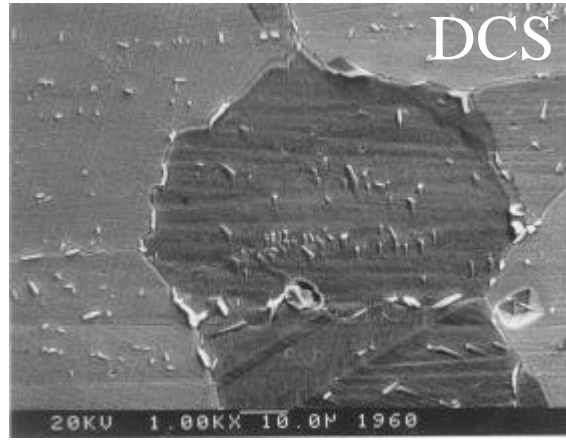
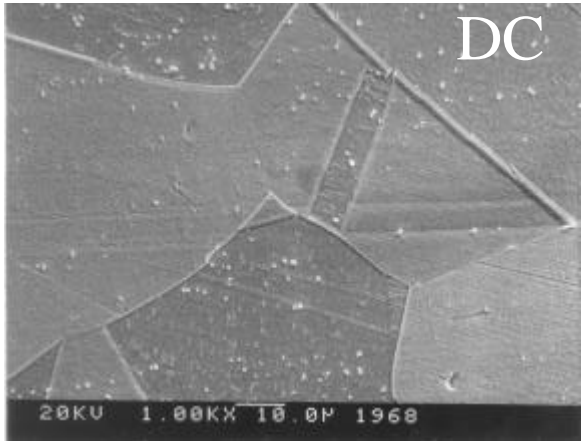


Fig. 1. Microstructures of Test Materials, Bromine-Methanol Etching

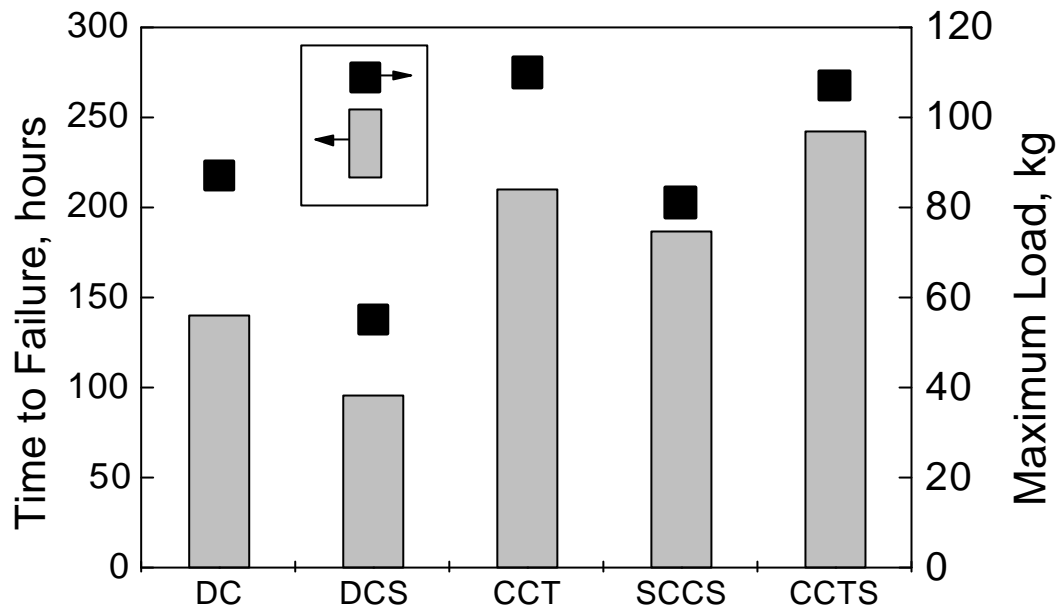


Fig.2. Time to Failure and Maximum Load of CER Tested Specimens

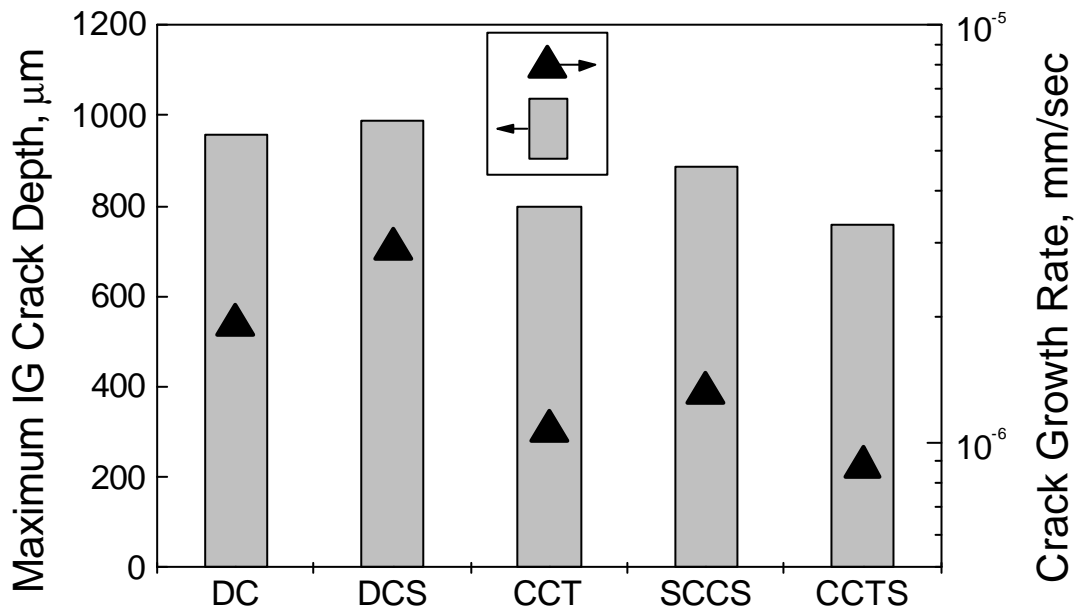


Fig.3. Maximum IG Crack Depth and Crack Growth Rate of CER Tested Specimens

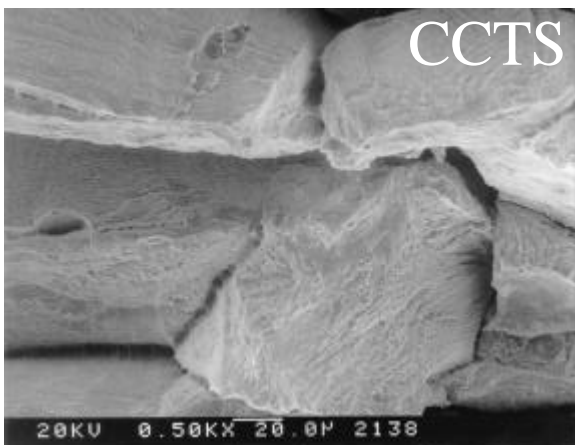
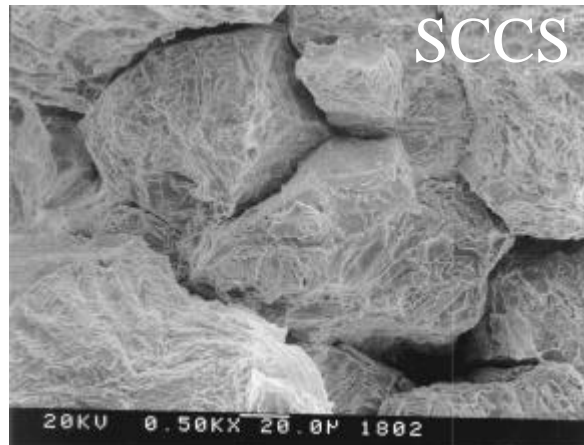
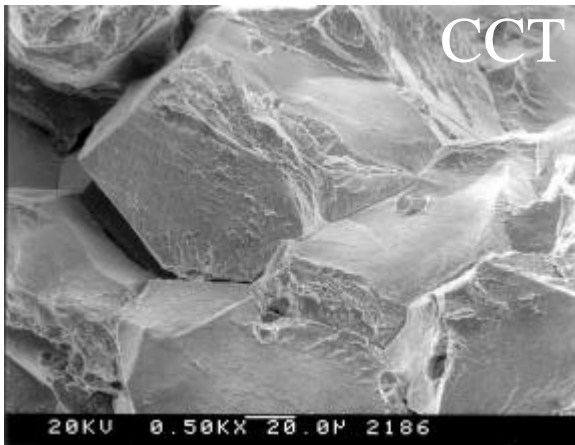
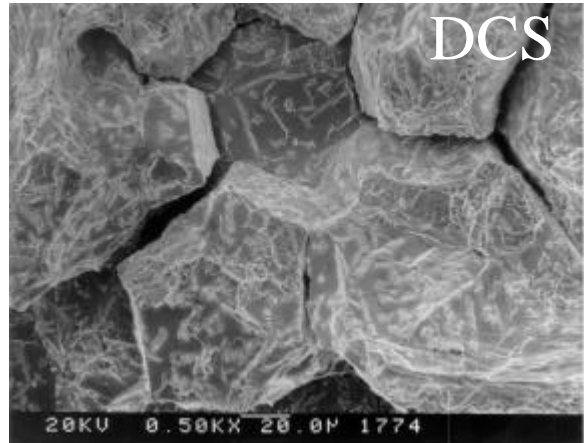
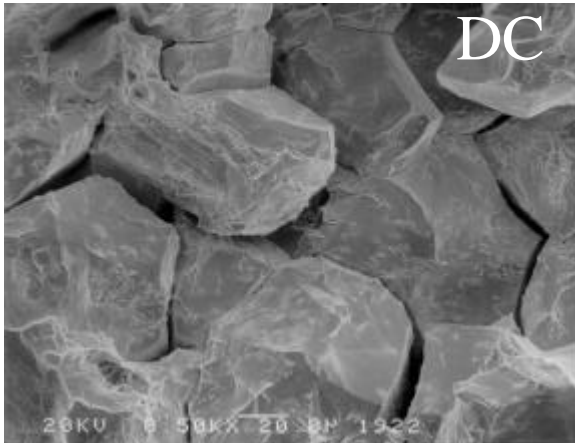


Fig. 4. SEM Fractographs of Test Materials