2004 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

금속의 응력부식파괴 현상 고찰

Review on Stress Corrosion Cracking of Metals

김영석, 정용무, 김성수, 임경수
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

본 연구의 목적은 지르코늄합금의 수소취성현상 (delayed hydride cracking), Ni계 합금의 응력부식파괴 및 스텐레스강의 수소취성 현상의 상호 비교를 통하여 많은 구조재 금속재료에서 나타나는 응력부식파괴 현상을 이해하는 것이다. 이를 위하여 Zr-2.5Nb 합금을 대상으로 크랙전파속도 (DHC 속도)의 응력집중세기 및 항복강도 의존성을 100-300 °C의 온도 범위에서 조사하였고 아울러 크랙성장의 불연속성 및 파단면 관찰을 통하여 지르코늄합금의 DHC 크랙성장 패턴을 조사하였다. 지르코늄합금의 DHC 현상과 Ni 계 합금/스텐레스강에서 나타나는 응력부식파괴 또는 수소취성 현상의 유사성을 고찰하였으며, 이를 토대로 지르코늄합금에 적용되는 우리의 DHC모델을 금속의 응력부식파괴 현상 및 수소취성 현상에 적용 타당성 여부를 논의하였다.

Abstract

The objective of this study is an understanding of stress corrosion cracking of metals that is recognized to mostly limit the lifetime of the structural materials by comparing the features of delayed hydride cracking of zirconium alloys with those of stress corrosion cracking (SCC) of Ni-based alloys and hydrogen cracking of stainless steels. To this end, we investigated a dependence of delayed hydride cracking (DHC) velocity on the applied stress intensity factor and yield strength, and correlated a temperature dependence of the striation spacing and the DHC velocity. We reviewed a similarity of the features between the DHC of zirconium alloys, the SCC of Ni-based alloys and turbine rotor steels, and the hydrogen cracking of stainless steels and discussed the SCC phenomenon in metals with our DHC model.

1. 서 론

수소가 미래의 지배적인 에너지 원으로 점차 그 중요성이 증대되고 있음에 따라 원자력을 이용한 수소생산, 수소저장 및 수소이용에 많은 연구비가 미국, 일본 및 유럽에서 투자되고 있다. 수소와 관련된 재료연구로서는 값싸고 고효율의 수소저장합금 및 연료전지 개발에 많은 연구가 집중되고 있다. 그러나 수소를 생산 및 저장 그리고 이용에 있어서 피할수 없는 것이 구조재 금속재료와 수소와의 반응으로 야기되는 수소취성이므로, 금속의 수소취성 기구 규명 및 억제 연구는 미래에 경제적이고 안정적인 에너지원으로 수소를 활용되기 위해서 선행적으로 반드시 구축해야 할 기술이다. 금속의 수소취성은 Zr, T, V 등과 같이 취성의 수소화물 석출로 인한 취화와 고강도 스텐레스강, Ni계 합금, 알루미늄계 합금 및 Cu 합금 등과 같이 취성의 수소화물을 석출시키지 않으면서도 취화되는 2 종류로 크게 나눌 수 있다 [1]. 특히 핵융합블랭킷 후보재료의 하나로 각광받고 있는 V계 합금도 수소취성을 보여 금속의 수소취성은 핵융합로 개발에서도 극복해야할 재료기술의 하나가 될 것이다 [1]. 핵분열성 원자로에서 부품 및 재료 건전성 관련되어 극복되어야 할 기술의 하나는 응력부식파괴 또는 환경조장파괴 억제 기술이며, 이것의 대표적인 사례가 바로 증기발생기관 및 원자로 head 관통부위에서 발생되는 Ni계 합금 (인코넬 600 및 690, X-750)의 응력부식파괴이다. 따라서 50년대 이후로 응력부식파괴 현상을 이해 또는 제어하고자 많은 연구가 지금까지 수행되고 있으나, 명확하게 응력부식파괴 현상의 제어기구를 이해하지 못하고 있는 실정이다.

금속의 수소취성과 응력부식파괴 현상의 공통적인 현상은 응력구배가 구동력이라고 하면서도 균열속도는 그림 1에 나타낸 바와 같이 응력집중세기에 무관하게 일정하며, 입내파단 형태로 크랙이 진전하면서 취성파단 패턴을 보인다는 것이다 [2]. 이러한 수소취성 패턴은 지르코늄합금에서도 동일하게 나타나고 있다. 특히, 지르코늄합금은 hcp 구조이기에 수소의 낮은 고용도로 쉽게 수소화물을 석출시키는 금속이며, delayed hydride cracking에 취약하여 중수로원전에 사용되는 Zr-2.5Nb 압력관은 잦은 가동 중 검사 및 교체 등을 경험한 바 있다 [3]. 따라서 지르코늄합금의 delayed hydride cracking의 기구가 규명된다면, 이를 보다 확장하여 금속의 수소취성 현상을 규명할 수 있고 아울러 수소취성과 매우 비슷한 특징을 보이는 응력부식파괴 현상도 규명할 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 지르코늄합금의 DHC 속도의 온도 및 항복강도 의존성, DHC 파단면 분석을 통하여 지르코늄합금의 수소취성 현상을 조사함과 동시에 DHC 현상을 완벽하게 설명할 수 있는 정성적 DHC 모델을 제시하였다. 아울러 수소화물을 석출시키지 않은 금속의 수소취성 현상은 문헌조사를 통하여 고찰하였으며, 지르코늄합금의 수소취성 현상과의 유사성 및 차이점을 검토하였다. 아울러 Ni계 합금에서 보고되는 응력부식파괴 현상도 문헌조사를 통하여 고찰하여 지르코늄합금의 수소취

성 또는 기타 금속의 수소취성 현상과의 유사 또는 차이점을 검토하였다. 이러한 금속의 수소취성 패턴의 상호비교를 통하여 우리가 구축한 지르코늄합금의 수소취성 모델 (또는 DHC 모델)을 일반 금속의 수소취성 현상 및 Ni계 합금의 수소취성 현상 적용 여부를 조사하였다.

2. 지르코늄합금의 수소취성 패턴

70년대에 처음으로 delayed hydride cracking (DHC) 현상에 의한 중수로 원전에 사용되는 압력관의 파손이 처음으로 보고된 이후로 이 현상을 이해하고자 집중적인 연구가 캐나다 AECL연구소를 중심으로 수행되어왔다. 지금까지 DHC 현상은 인장응력이 작용하는 크랙선단으로 수소가 확산해가 재배열된 수소화물로 석출되면 크랙선단에 석출된 수소화물이 깨지면서 크랙이 진전하며 수소화물이 다시 석출할 때까지는 크랙이 멈추어있다가 앞에서 설명한 과정이 반복되어 수소화물이 석출되면 크랙이 다시 성장하는 불연속적인 성장을 보인다는 것이다 [4]. Dutton과 Puls는 수소를 인장응력이 작용하는 크랙선단으로 이동하게 하는 구동력은 크랙선단에 형성된 인장응력구배라는 개념하에 DHC 모델을 제시하였다 [5,6]. 그러나 이들 모델은 응력집중세기에 무관하게 일정한 DHC 크랙속도 (그림 1)를 설명할 수 없을 뿐만 아니라, 시험온도에 도달하는 방식에 따른 DHC 속도의 차이점도 만족스럽게 설명할 수 없다.

그림1에 나타낸 바와 같이 지르코늄합금에서 DHC 크랙은 외부응력집중세기, K_{app}가 임계응력집중세기, K_{IH}보다 적을 때는 성장하지 않지만 (단계 1) 반대로 클때는 빠르게 성장하다가 K_{app}에 무관하게 일정한 속도로 수렴하고 (단계 II), 매우 큰 K_{app}에서는 불안정적으로 급격하게 성장한다는 것이다. 그림 2는 Ambler [7]등의 결과로 가열방식으로 DHC 시험온도에 도달하면 시험온도가 낮을 때는 DHC 크랙이 성장하지만 시험온도가 점차 증가함에 따라 DHC 속도가 감소하여 결국에는 DHC 크랙의 성장은 일어나지 않는다는 것을 보여준다. 특히 180 ^{o}C인 450K 이상의 시험온도에서는 가열방식으로 DHC 시험 시, DHC 크랙성장은 일어나지 않았다. 그러나 냉각방식으로 시험온도에 도달하면 시험온도가 낮아질수로 낮은 DHC 속도를, 반대로 시험온도가 높을수록 높은 DHC 속도를 보여 시험온도에 도달하는 방식에 따라 DHC 거동이 달라진다는 것을 보여준다.

지르코늄합금에서 나타나는 DHC 현상의 또 하나의 특징은 그림 3에 나타낸 바와 같이 크랙이 불연속적으로 성장하여 나타나는 파단면에서 관찰되는 줄무늬선 (striation lines)이다. 이러한 줄무늬선과 DHC 속도의 관계가 무엇인지 지금까지 이해하지 못하였으나, 우리가 처음으로 DHC 속도의 활성화에너지는 줄무늬선의 활성화에너지와 수소 확산속도의 활성화에너지로 결정된다는 것을 실험적으로 보여주었다 [8]. DHC 파단면은 그림 4에 나타낸 바와 같이 전형적인 취성파단면이며, 파면

에서의 X-ray 회절패턴 분석은 DHC 파면은 δ-Zr 상, 즉 {111}면의 δ-수소화물만이 관찰된다 (그림 5). 이러한 결과는 수소화물 파단으로 DHC 크랙이 성장하였다는 것을 실험적으로 보여주는 것이다. 그림 3에 나타난 줄무늬선은 그림 6에 나타낸 바와 같이 항복강도 제곱에 반비례하므로, 항복강도가 크랙선단에서 형성되는 수소 농도구배를 결정하여 DHC 속도를 지배하는 가장 중요한 인자이다. 다시말해, 줄무늬선은 크랙선단에 수소화물이 석출될 수 있는 최대한의 소성역 크기 즉 최대한으로 크랙선단으로 이동할 수 있는 수소량을 결정한다. 이것이 DHC 속도가 강한 항복강도 의존성을 나타내는 하는 것이다 (그림 6).

3. 응력부식파괴 또는 수소취성 (hydrogen cracking) 패턴

그림 7은 1960년대에 보고한 금속의 수소취성 패턴을 설명하는 개괄적 그림이다. 외부 응력집중세기가 K_H보다 이상이어야만 크랙이 성장하고 $K>K_H$ 조건에서 크랙속도는 외부 응력집중세기에 무관하게 일정해진다. 아울러 온도가 일정온도 이상에서는 온도에 비례하여 증가하지만 그 이상의 온도에서는 오히려 속도의 감소를 보인다. 이러한 수소취성 패턴은 그림 1에 나타낸 지르코늄합금의 DHC속도 패턴과 매우 유사하다. 그림 8-(a) 및 (b)은 18Ni maraging강의 수소분위기에서의 크랙전파속도 및 160 ^{o}C 물에서 터빈로터강의 응력부식파괴 속도를 외부 응력집중세기의 각각 함수로 나타낸 것이다 [9]. 그림 9는 Staehle가 보고한 Ni계 합금의 환경조장균열 현상을 여러 단계로 나누어 크랙형성과 크랙진전속도의 관계를 개략적으로 나타낸 그림이다 [10]. 그림 7-9에 나타냈듯이 응력부식파괴 및 수소취성파괴의 공통적인 특징은 놀랍게도 외부응력집중세기에 무관하게 일정한 크랙진전속도이며, 이것은 다시말해 크랙선단에 작용하는 외부응력이 크랙진전을 일으키는 필요조건만을 만족시켜주면 크랙은 진전하고 크랙진전속도는 외부 응력에 결정되는 것이 아니라 다른 인자에 의하여 결정된다는 것을 보여준다. 이러한 개념은 지르코늄합금의 DHC 현상에 동일하게 적용될 수 있으며, 실제 우리가 제시한 DHC 모델에서 외부 응력집중세기는 크랙선단에만 수소화물을 빠르게 석출시켜 크랙선단과 벌크지점 간의 수소농도 차이를 야기시키는 역할만을 하기에 크랙진전속도에 미치는 영향은 없다 [8].

그림 10은 터빈로터강의 응력부식파괴 속도의 항복강도 의존성을 보여준다 [11]. 항복강도가 커질수록 응력부식파괴속도는 지수함수적으로 증가하며, 항복강도가 매우 높으면 항복강도의존도는 더욱 커진다는 것을 보여준다. 그림 11은 수소화물이 석출되지 않는 것으로 알려진 Cu계 합금에서 acoustic emission count 수와 직류전압법으로 측정한 전류치의 상관관계를 보여주는 것으로 크랙진전속도가 불연속적이라는 것을 입증하는 결과이다 [12]. 아울러 파단면에서도 그림 12에 나타낸 바와 같이 줄무늬선이 나타났으며, 이러한 줄무늬선 패턴은 그림 3에 나타낸 지르코늄합금의 줄무늬선과 놀랍게도 같다.

4. 결 론

지르코늄합금, 고강도 스텐레스 강, Ni계 합금, Cu계 합금의 크랙진전속도는 모두 외부응력집중세기 크기에 따라 3단계로 구성되어있다: 1단계는 외부응력집중세기가 임계응력집중세기보다 작아 크랙성장이 없는 단계, 2단계는 외부응력집중세기가 임계응력집중세기보다 커 크랙속도가 급격히 증가하다가 일정한 값으로 수렴하는 단계 그리고 3단계는 크랙진전속도가 외부응력집중세기 증가에 따라 급격하게 증가하는 단계. 2단계에서의 크랙진전속도는 외부응력집중세기에 무관하게 일정하였으며, 이러한 패턴은 DHC (지르코늄합금), Ni계의 응력부식파괴 및 금속의 수소취성에 무관하게 동일하게 나타났다. 아울러 지르코늄합금의 DHC 현상에서 관찰되는 크랙속도의 항복강도 의존성 및 크랙의 불연속적인 성장 패턴은 응력부식파괴 또는 Cu계 합금의 수소취성 패턴에서도 동일하게 나타났다. 결론적으로 지르코늄합금의 DHC 현상 특성은 응력부식파괴 및 금속의 수소취성 패턴의 특성과 놀랍게도 동일하므로, 지르코늄합금의 DHC 현상을 설명할 수 있는 모델을 적용하면 지금까지 규명되지 않은 금속의 수소취성 뿐만 아니라 금속의 응력부식파괴 현상도 규명할 수 있을 것으로 예상된다. 앞으로 이러한 결론을 실험적으로 확인하기 위한 추가적인 연구가 요구된다.

참 고 문 헌

1. A. Zielinski, “Hydrogen Assisted Degradation of Some Non-Ferrous Metals and Alloys”, J. Materials Processing and Technology 109 (2001) p. 206.
2. G.E. Kerns and R.W. Staehle, Scripta Met., 6 , 631 (1972).
3. B.A. Cheadle, E.G. Price, “Operating Performance of CANDU Pressure Tubes”, Atomic Energy of Canada Limited Report, AECL-9939, 1989.
4. C.E. Coleman and J.F.R. Ambler, “Delayed Hydrogen Cracking in Zr-2.5 wt.%Nb Alloy”, Reviews on Coatings and Corrosion, 3, 105 (1979).
5. R. Dutton, K. Nuttal, M.P. Puls and L.A. Simpson, Metallurgical Transactions *A*, 8A, 1553 (1977).
6. M.P. Puls, L.A. Simpson and R. Dutton, in Fracture Problems and Solutions in the Energy Industry, L.A. Simpson, Ed., Pergamon Press, Oxford, 1982, pp. 13-25.
7. J.F.R. Ambler, in Zirconium in the Nuclear Industry: Sixth International Symposium, ASTM STP 824, D.G. Franklin and R.B. Adamson, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1984, pp. 653-674.
8. Y.S. Kim et al, To be presented at the 14^{th} Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry to be held in June, 2004.

9. R.P. Gangloff and R.P. Wei, “Gaseous Hydrogen Embrittlement of High Strength Steels”, Metallurgical Transactions A, 8A, 1043 (1977).
10. R.W. Staehle, “Initiation ad Propagation of SCC in Inconels for Steam Generator Applications”, The 2nd Seminar on Nuclear Materials and Related Technology, 6-1, 1996.
11. R.M. Magdowski and M.O Speidel, “Clean Steels for Steam Turbine Rotors-Their Stress Corrosion Cracking Resistance”, Metallurgical Transactions A, 19A (1988) p. 1583.
12. E.N. Pugh, “Progress Toward Understanding the Stress Corrosion Problem”, Corrosion-NACE, 41 (1985) p.517.

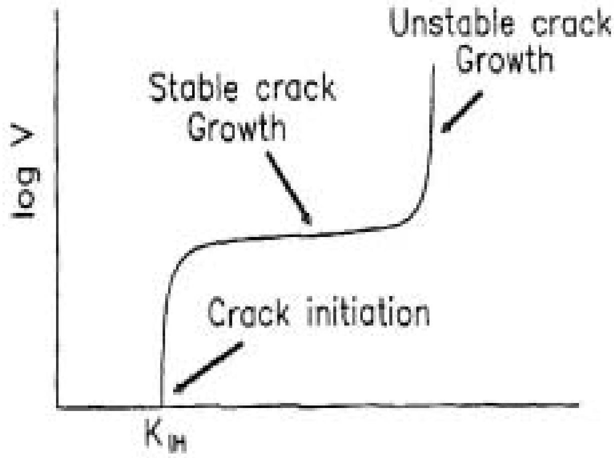


Fig. 1. Dependence of the crack growth velocity with applied stress intensity factor.

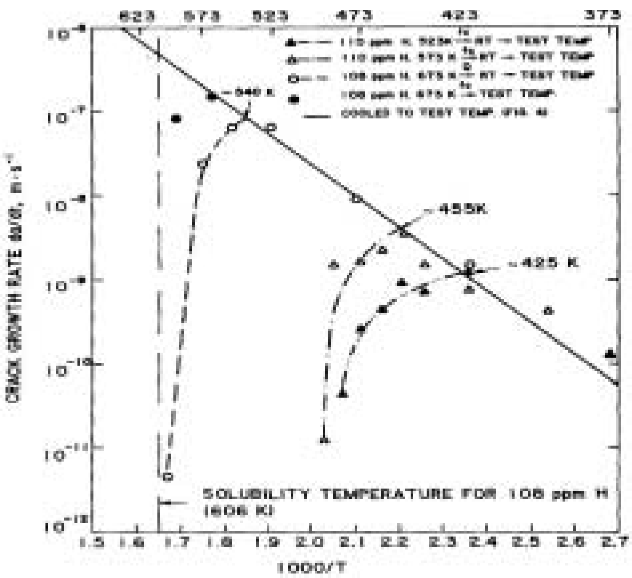


Fig. 2. Crack growth velocity of the Zr-2.5Nb tube with an approach to the test temperature by either heating-up or cool-down.

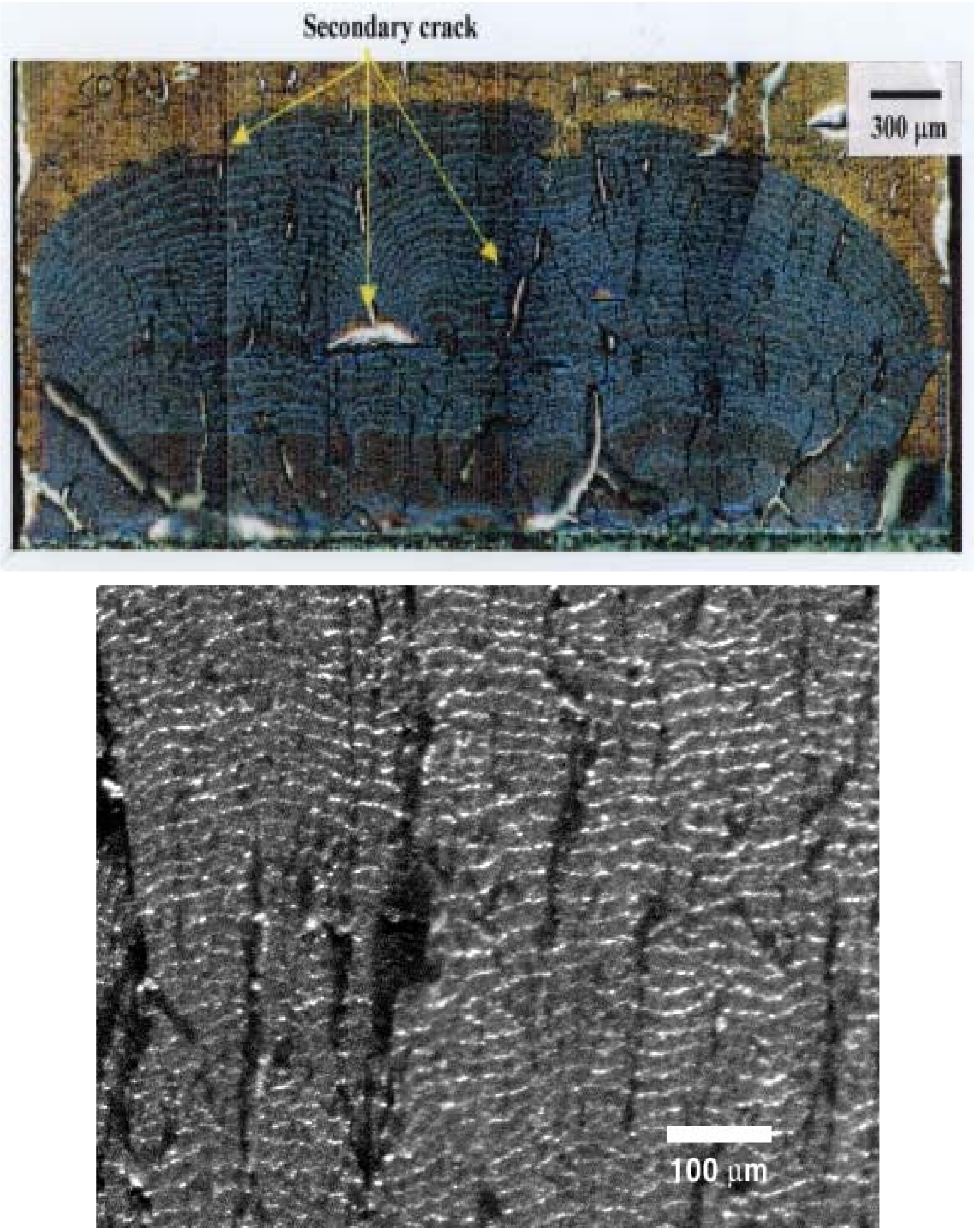


Fig. 3. Striation lines observed on the fractured surfaces of the Zr-2.5Nb tube after the DHC test.

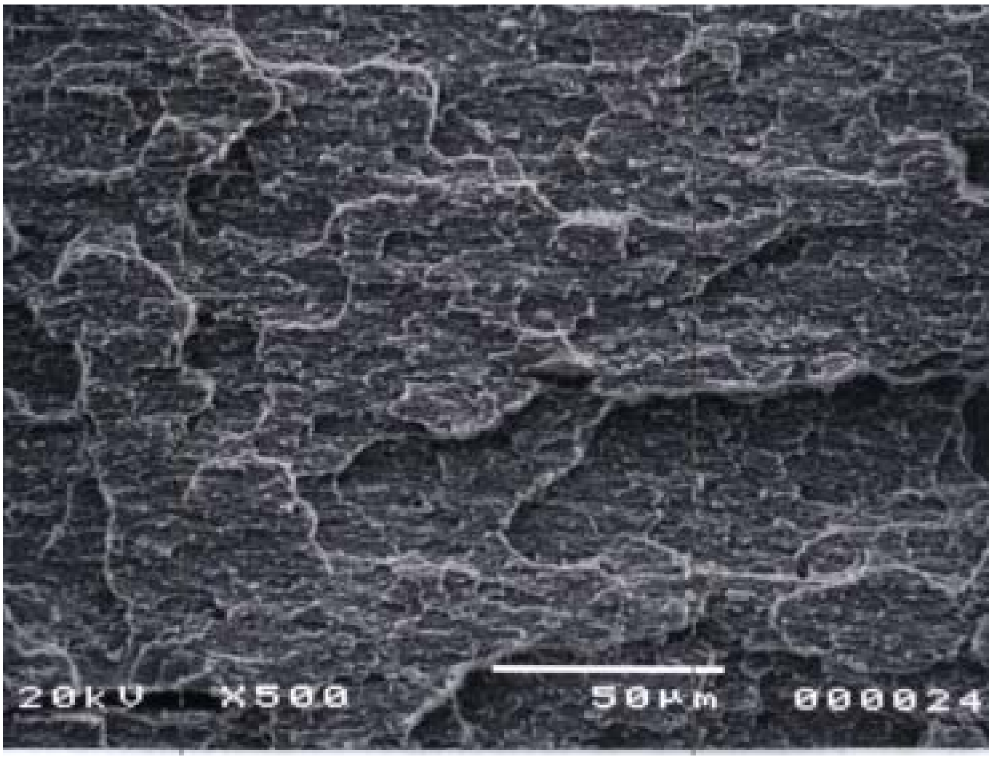
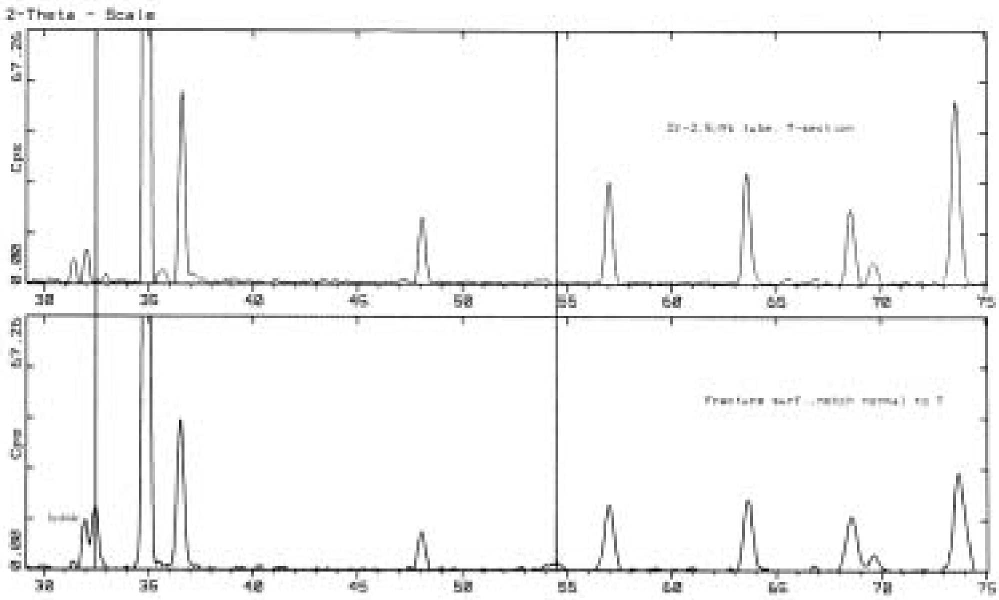


Fig. 4. Brittle fracture pattern observed on the DHC fractured surface of the Zr-2.5Nb tube.



(a)

(b)

Fig. 5. XRD patterns determined (a) at a distance of 20 mm from the fractured surface and (b) at the fractured surface of L90 CB specimen after DHC testing at 250 ^{o}C, demonstrating the hydrides sitting on the fractured surface.

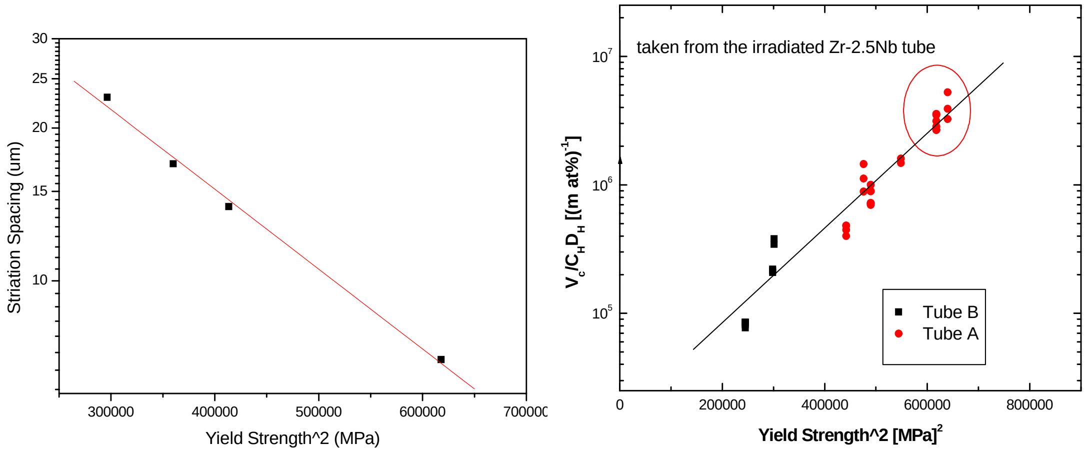
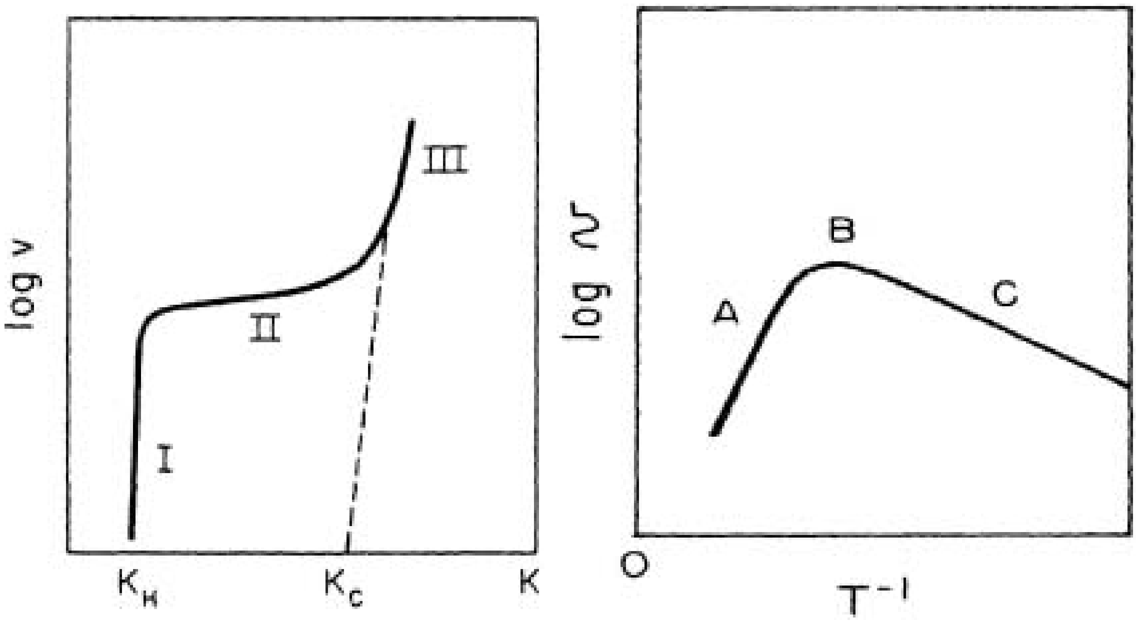
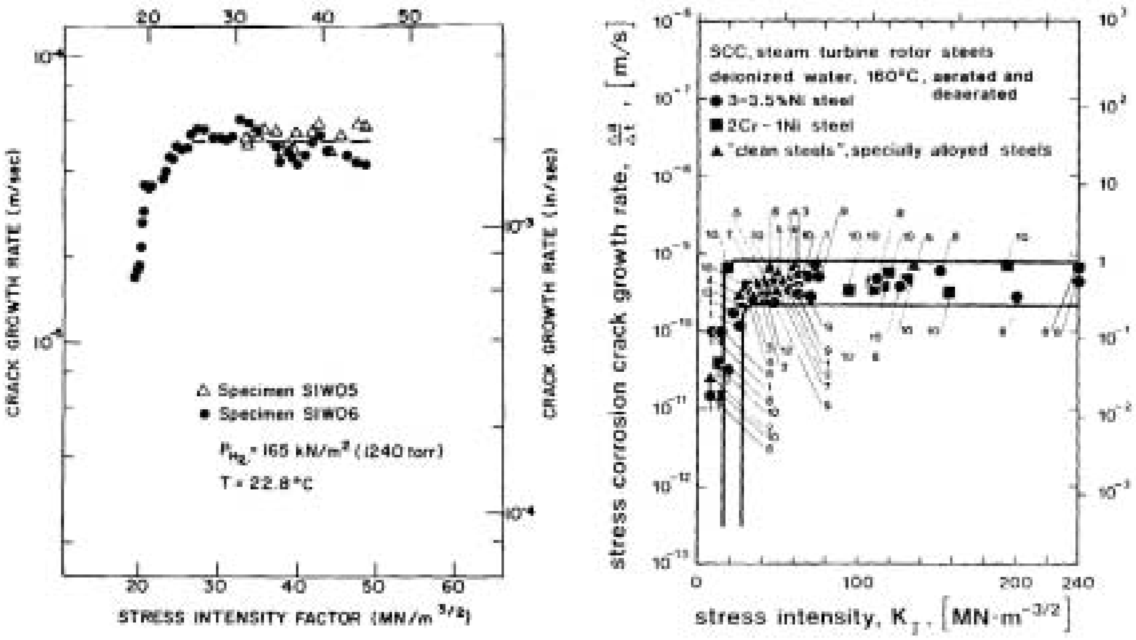


Fig. 6. Yield strength dependence of the striation spacing and the DHC velocity of the Zr-2.5Nb tube.



(a) (b)

Fig. 7. Crack growth velocity as a functon of applied stress intensity factor and temperature for steels exposed to hydrogen.



(a) (b)

Fig. 8. (a) Crack growth rate of the 18 Ni maraging steel in 165 KN/m^2 at 23 ^{o}C and (b) SCC in steels exposed to water at 160 ^{o}C.

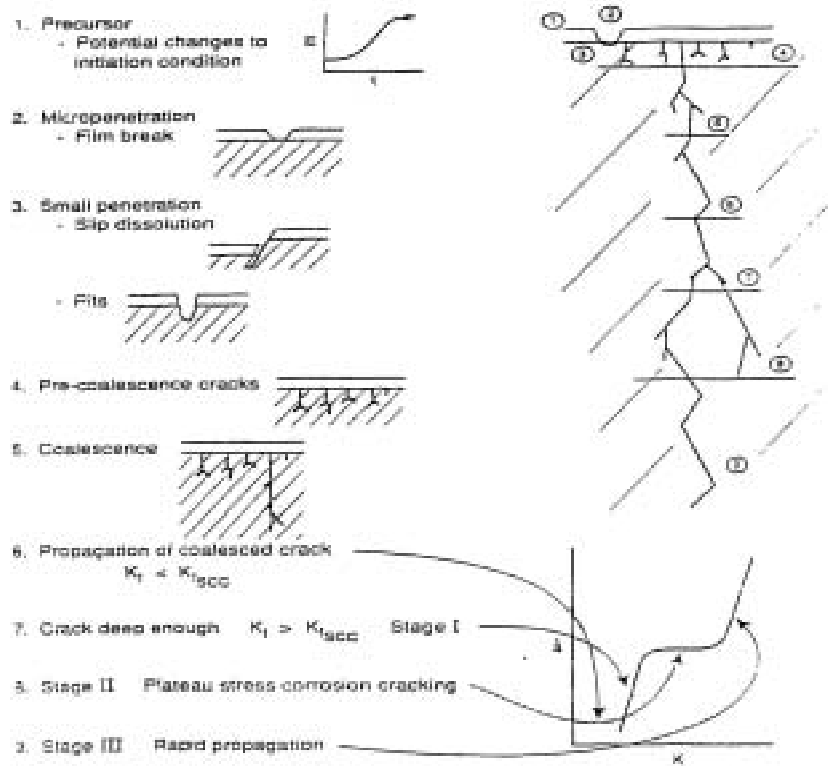


Fig. 9. Typical crack growth pattern and the correlation of the growth rate and applied stress intensity factor with the stages of the environmental assisted cracking of Ni-based alloys.

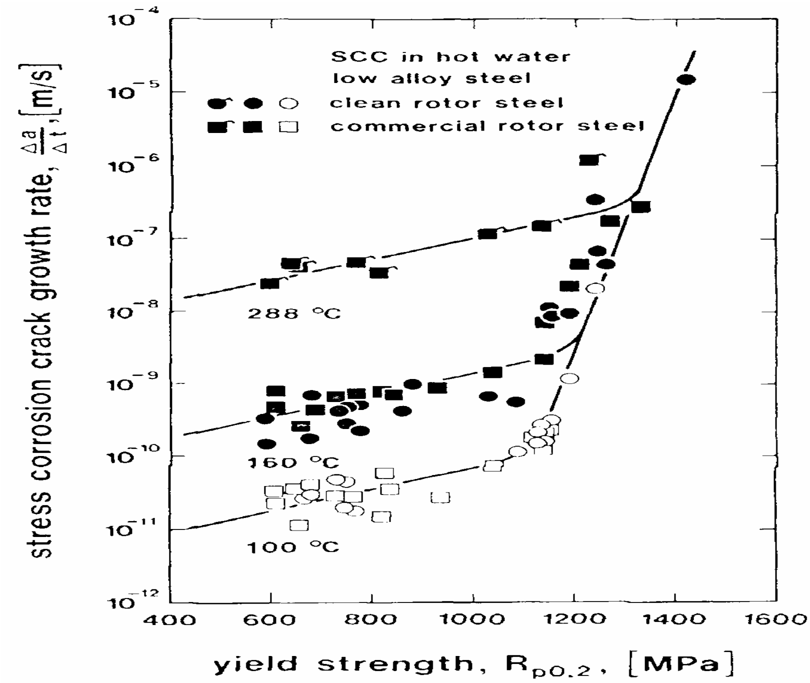


Fig. 10. Stress corrosion growth rate of steam turbine rotor steels with yield strength.

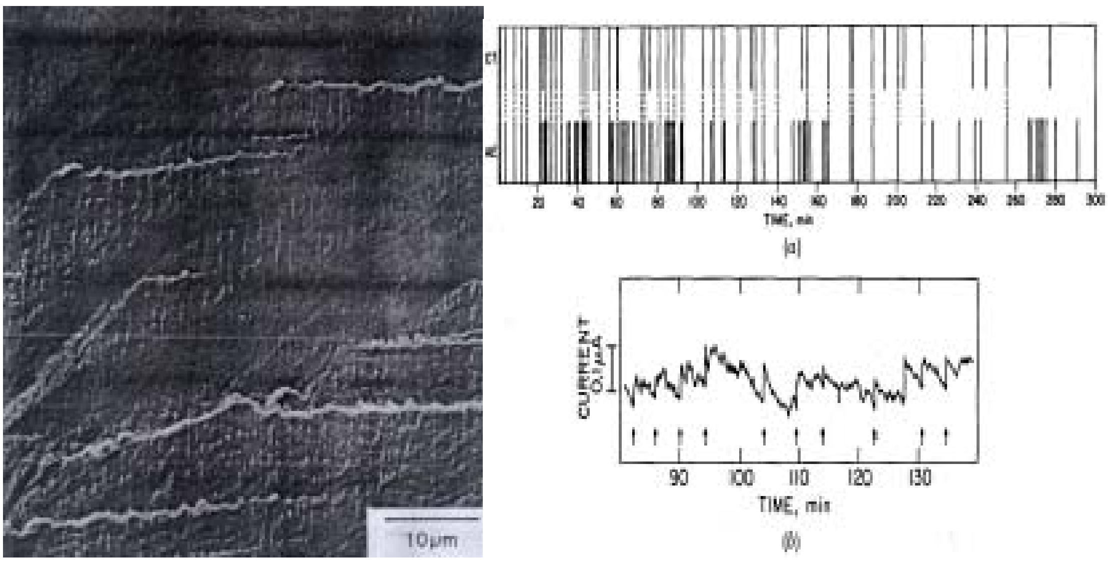


Fig. 11. Correlation of acoustic and electrochemical events for around 20 μm of decelerating crack growth in copper under constant displacement. The arrows indicate transients which had a very short rise time and were simultaneous with acoustic events.

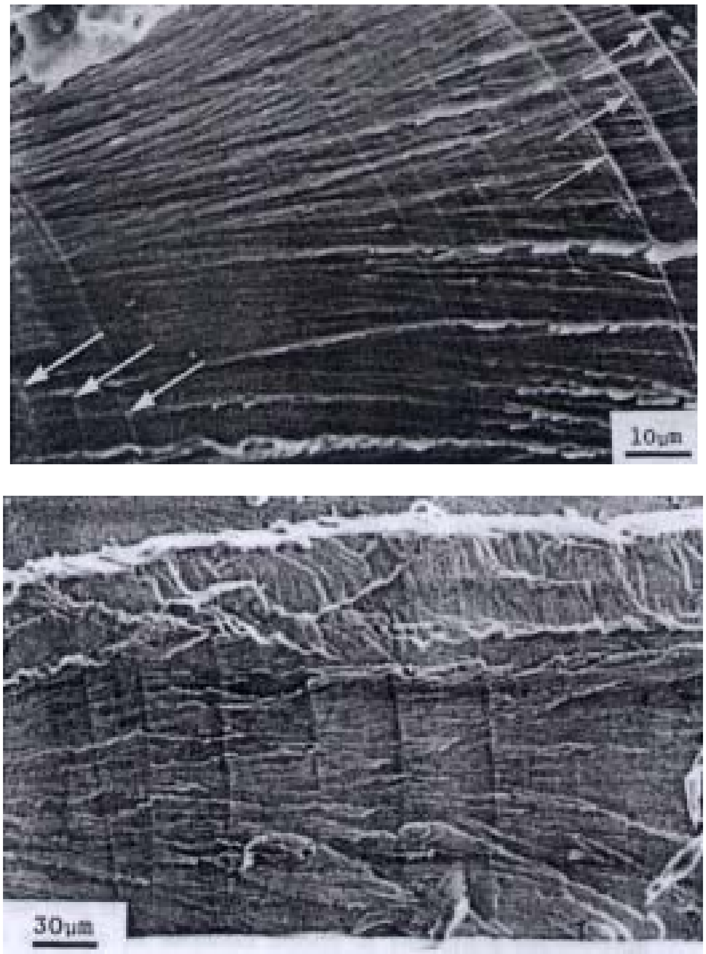


Fig. 12. Striation lines observed on the copper-based alloys after stress corrosion cracking tests.