2000 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

초내식성 스테인리스강 S32050의 가성 응력부식균열과 염화물 응력부식균열에 미치는 열처리의 영향

Effect of Thermal Treatment on Caustic Stress Corrosion Cracking an Chloride SCC of Super Austenitic Stainless Steel - S32050

이상권[1], 김영식[2], 박용수[1], 류우석[3]

1. 연세대학교(서울시 서대문구 신촌동 134번지)
2. 안동대학교(경북 안동시 송천동 388번지)
3. 한국원자력연구소(대전시 유성구 덕진동 150번지)

요약

초내식성 오스테나이트계 스테인리스강인 S32050에 대하여 가성 응력부식균열 및 염화물 응력부식균열 시험 결과, MA 시편보다 TT 시편 그리고 HTMA 시편의 저항성이 크게 향상되었으며, 응력부식균열 저항성에 영향을 미치는 인자들 - 재부동태화 속도, 잔류 응력, 결정립 크기, 전위 배열, 항복 강도 등 - 중에서 전위 배열이 가장 중요한 역할을 하는 것으로 판단된다. S32050의 Ni의 일부를 Mn으로 대체한 MN 합금계에 대한 부식 특성 평가 결과, Mn으로 인한 내식성의 큰 저하는 나타나지 않았으며, 냉간 가공으로 인하여 응력부식균열 저항성이 크게 저하되었는데 이는 가공으로 인한 취화에 기인된 것으로 보인다.

Abstract

This paper focused on the caustic SCC and chloride SCC of super austenitic stainless stee S32050. Thermal treatment(550°C 15hrs) and high temperature mill annealing(HTMA, 1,250°C 5min.) did enhance the SCC resistance than mill annealed specimen. It is considered that dislocation array is the most important factor on SCC resistance among some variables such as repassivation rate, residual stress, grain size, yield strength etc. Substituted Mn didn't affec the anodic polarization behavior of Mn-modified S32050, but cold working to the alloys reduced the SCC resistance because of the embrittlement by cold working.

1. corrus@mail.yonsei.ac.kr, 2. yikim@andong.ac.kr, 3. wsryu@kaeri.re.kr

1. 서론

예민화 스테인리스강의 입계 응력 부식 균열은 비등 경수로의 경우 심각한 손상 원인으로 알려져 있으나 가압 경수로의 경우는 냉각수 조건의 차이 때문에 거의 발생하지 않은 것으로 보고되었다. 그러나 고강도 핀, 볼트, 스프링 재료로 사용되고 있는 X-750 합금과 A-286 합금에서는 입계 응력 부식 균열 손상이 빈번히 발생하고 있다. X-750 합금의 입계 응력 부식 균열은 Westinghouse 발전소의 제어봉 안내관 하부에 부착된 Split pin에서 발견되었다. 1978년 일본 Minama unit 3에서 Split pin이 손상되어 증기 발생기 속에서 발견되어 핀을 조사한 결과 105개 중에서 104개에서 균열 존재 가능성이 검출되었다. 국내의 고리 1호기에서도 제8차 정기 보수 검사시에 제어봉 안내관의 Flexure head 2개가 절손되어 Housing plate 위에 떨어져 있는 것이 발견되었으며, 그 외에도 수 개의 Flexure가 헐거워져 있는 것이 확인되었다. X-750 합금의 입계 응력 부식 균열 손상 사례는 Westinghouse 발전소뿐만 아니라 Framatome, KWU 등 대부분 발전소에서 발견되었다. X-750 합금의 미세 조직이 입계 응력 부식 균열 현상과 직결되어 있는 것으로 판명되어 열처리 조건을 엄격히 규제하여 입계 응력 부식 균열 손상을 방지하고 있다. A-286 합금은 시효 경화된 오스테나이트 스테인리스강으로 B&W 발전소의 열차폐체 지지 볼트로 사용되어 왔다. 1981년 Oconee unit 1의 10주년 정기 검사에서 다수의 볼트가 손실되고 96개 중 94개가 손상된 것을 발견하였다. 그 후에도 손상은 계속 발견되어 A-286 합금의 열화 원인으로 간주되었다. A-286 합금의 입계 응력 부식 균열은 부식 환경, 마모 그리고 피로 등의 혼합적인 요소에 의하여 발생하고 있는 것으로 보고되고 있다. 실험실 연구에서 열처리전의 40-50% 정도의 냉간 가공 또는 볼트 제작 시 수행한 Hot heading이 입계 응력 부식 균열에 민감한 재료 조직을 갖게 하는 것으로 보고되었다. 용체화 처리된 재료를 냉간 가공하면 입계 주위에 전위가 집적하여 열처리 시에 입계에 우선적으로 석출물이 형성되게 된다. 볼트의 Hot heading 공정은 일반적으로 재결정 온도 부근에서 수행하는 단조 공정을 포함하고 있어 입계 응력 부식 균열 손상에 민감한 열영향 부위를 형성시킨다[1-4].

이러한 응력 부식 균열 현상은 노내 구조물, 증기발생기 전열관, 복수기 전열관 등에서도 빈번히 발생하며, 부식을 발생시키는 주요 화학종으로는 OH^-이온과 Cl^-이온을 들 수 있다. 지난 수년동안 본 연구팀에서는 가성 환경에서 발생하는 합금 600, 합금 690, 초내식성 스테인리스강의 응력 부식 균열 거동에 대하여 보고하여 왔다[5-10]. 이들 보고에서 합금 600 및 합금 690에 행하는 TT처리를 초내식성 스테인리스강에 대하여 행한 결과, 가성 응력부식균열 저항성이 크게 향상되었다. 따라서 본 연구에서는 응력부식균열 시험 환경을 가성 환경뿐만 아니라 고온의 염화물 용액 중에서 행하여 나타나는 응력부식균열 거동을 비교 연구하였다.

2. 실험 방법

진공 유도 용해로를 이용하여 질소 함량과 Mn함량이 변화된 6종류의 실험 합금들을 30Kg 주괴 형태로 용해하였다. 고 질소 함유 합금의 경우 목표하는 질소함량을 얻기 위해 질소가스를 주입하며 용해하였다. 실험 합금들의 화학적 조성은 표 1과 같다. 오스테나이트계 스테인리스강에 다량 함유된 니켈은 방사화 경향이 크므로 이를 유사한 특성을 지닌 망간으로 일부 대체하여 그 특성을 규명하고자 하였다.

Table 1. Chemical composition of the experimental alloys

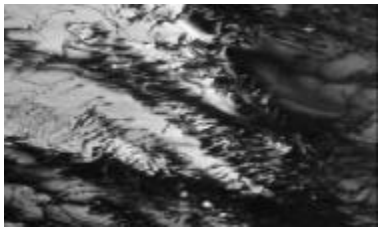
Alloys	SRN1	SRN2	SRN3	MN1	MN2	MN3
C	0.027	0.026	0.027	0.040	0.056	0.038
Mn	0.87	0.84	0.82	1.48	3.47	5.41
Si	0.50	0.44	0.49	0.52	0.51	0.51
Fe	bal.	bal.	bal.	bal.	bal.	bal.
P	0.030	0.031	0.028	0.006	0.007	0.009
S	0.002	0.002	0.002	0.013	0.004	0.004
Cr	20.67	20.78	21.42	20.98	23.07	22.89
Mo	6.09	6.14	6.03	6.10	6.11	6.02
N	0.00	0.18	0.35	0.30	0.40	0.48
Ni	23.29	22.77	23.01	18.81	18.55	18.21

주조된 주괴는 표면 가공 후, 1,250℃에서 2시간 동안 soaking하고 열간 압연을 행하여 4mm 두께의 판재로 가공하였다. 열간 압연 후, 1180℃-30min.간 고용화 열처리를 하였으며, $HF:HNO_3:H_2O$ (1:3:5)의 비율을 갖는 산세 용액에서 30분간 산세하여 표면에 형성된 산화피막을 제거한 후, 2.5mm까지 냉간 압연하였다. 이들 시편에 대하여 소둔 열처리(1,150°C 5 min.) 및 TT(550°C 15 hrs)처리를 행하였다. 이렇게 제작된 시편에 대하여 미세 조직 관찰(OM, SEM TEM), 양극 분극 시험, 경도 시험 및 응력 부식 균열 시험을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

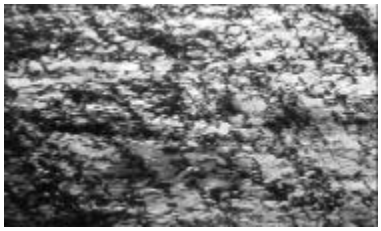
3.1 질소 변화된 SRN1, 2, 3 합금의 응력 부식 균열 특성

그림 1은 비등상태의 40% NaOH 용액 중에서 일정연신율시험기(CERT)를 이용하여 활성태 전위인 -900mV(SCE) 전위를 가하면서 1.06 x 10^{-6}/sec의 초기 변형율로 시험한 결과를 보여주고 있다. 시험 재료는 SRN2 합금이며, 시험 시편의 열처리 조건은 1,150°C에서 5분간 소둔한 시편(MA)과 다시 550°C에서 15시간 동안 TT처리한 시편(TT), 그리고 1,250°C로 5분간 소둔한 시편(HTMA)의 세 가지이다. 이미 보고한 바와 같이[10, 11], 가성 응력부식균열 저항성에 미치는 인자를 요약하면, 결정립 크기가 증가할수록 응력 부식 균열 저항성은 증가하고 질소 함량이 증가할수록 전위의 교차 슬립이 억제되어 전위 엉킴 현상이 감소하나, TT 처리를 함으로써 교차 슬립이 원활하게 일어나 전위 엉킴 현상이 더욱 증가한다. 또한 TT 처리를 함으로써 실험 합금의 잔류응력은 현저하게 감소하여 거의 해소되었고, 결정립 크기는 증가하였으며, 소둔재에 비하여 강도의 저하 없이 응력 부식 균열 저항성이 현격히 증가하였다. 즉, TT처리를 행하게 되면 전위의 엉킴 현상이 증가하여 가성 응력부식균열 저항성이 향상되며, 고온 소둔으로 결정립의 크기가 증가하면 저항성이 증가하였다.

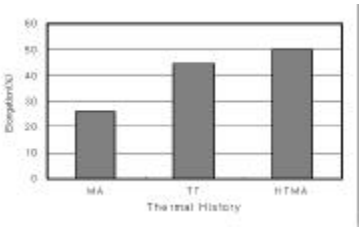


SRN2-MA (1,150°C 5min.)

SRN2-HTMA (1,250°C 5min.)



SRN2-TT (550°C, 15hrs)



Caustic SCC vs Thermal History

Fig. 1. Caustic stress corrosion cracking and dislocation array by thermal history

그림 1에서 알 수 있는 바와 같이, TT처리를 행하게 될 경우, 전위의 엉킴 현상이 증가한 결과를 보여주며 또한 응력부식균열 저항성이 크게 증가하였다. 특히 고온 소둔을 하는 경우에도 전위 엉킴 현상이 매우 두드러지게 나타났으며 응력부식균열 저항성이 더욱 크게 향상되었다. 즉, 이러한 거동에 기초하여 볼 때 응력부식균열 저항성에 영향을 미치는 인자들 - 재부동태화 속도, 잔류응력, 결정립 크기, 전위 배열, 항복 강도 등 - 중에서 전위 배열이 가장 중요한 역할을 하는 것으로 판단된다.

그림 2에서 그림 5는 일정연신율시험기를 이용하여 비등상태의 45% $MgCl_2$ 중에서 두 가지의 초기 변형률로 시험한 결과를 보여준다.

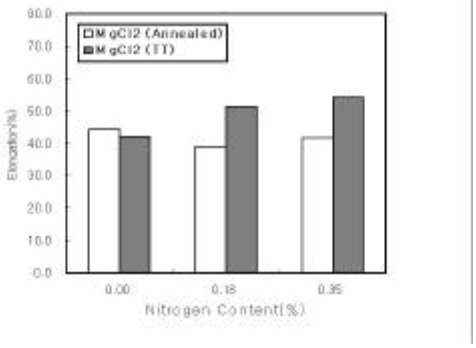


Fig. 2. SCC resistance of experimental alloys by annealing and thermal treatment in boiling 45% $MgCl_2$(strain rate 1.06×10^{-5}/sec)

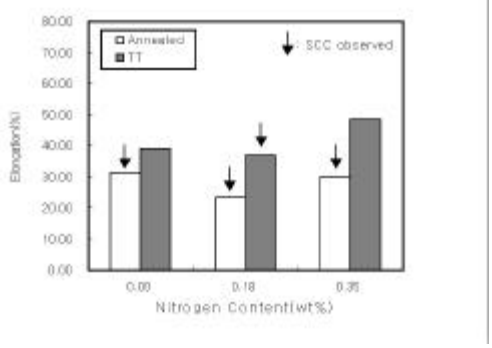


Fig. 3. SCC resistance of experimental alloys by annealing and thermal treatment in boiling 45% $MgCl_2$(strain rate 1.06×10^{-6}/sec)

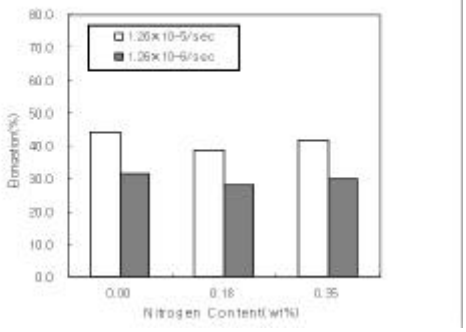


Fig. 4. Effect of strain rate on SCC resistance of annealed alloys in boiling 45% $MgCl_2$

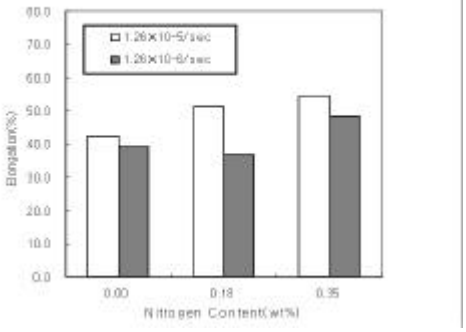


Fig. 5. Effect of strain rate on SCC resistance of thermally treated alloys in boiling 45% $MgCl_2$

빠른 변형률인 $1.06x10^{-5}$/sec에서는 모든 조건에서 응력부식균열이 관찰되지 않았고 단지 기계적인 파괴 현상만이 관찰되었다(그림 2). 그러나 $1.06x10^{-6}$/sec의 변형률에서는 SRN1-MA

SRN2-MA & TT, SRN3-MA의 시편에서 응력부식균열이 관찰되었다(그림 3). 한편 그림 4와 그림 5의 결과를 살펴보면, 초기 변형률에 관계없이 대체적으로 질소 함량이 증가할수록 소둔재의 경우는 저항성이 감소하고 있으며, TT재의 경우는 증가하고 있다.

그림 6은 1.06×10^{-6}/sec의 변형률로 행한 앞의 실험으로 생긴 파단면에 대하여 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 사진이다. 사진에서 알 수 있듯이 SRN1-MA, SRN2-MA & TT, SRN3-MA 시편에서 입내 파괴 양상을 보이고 있으며, 나머지 TT 시편들은 기계적인 파괴 양상인 딤플 모양을 보이고 있어 그림 3의 결과와 잘 일치하고 있다. 그림 7은 이들 파단 시편의 옆면에 대해서 에칭 하여 균열의 전파 양상을 광학현미경을 이용하여 관찰한 사진이다. 사진에서 알 수 있듯이 모두 입내 파괴 양상을 보이고 있어 그림 6의 주사전자현미경 파단면 사진과 잘 일치하고 있다.

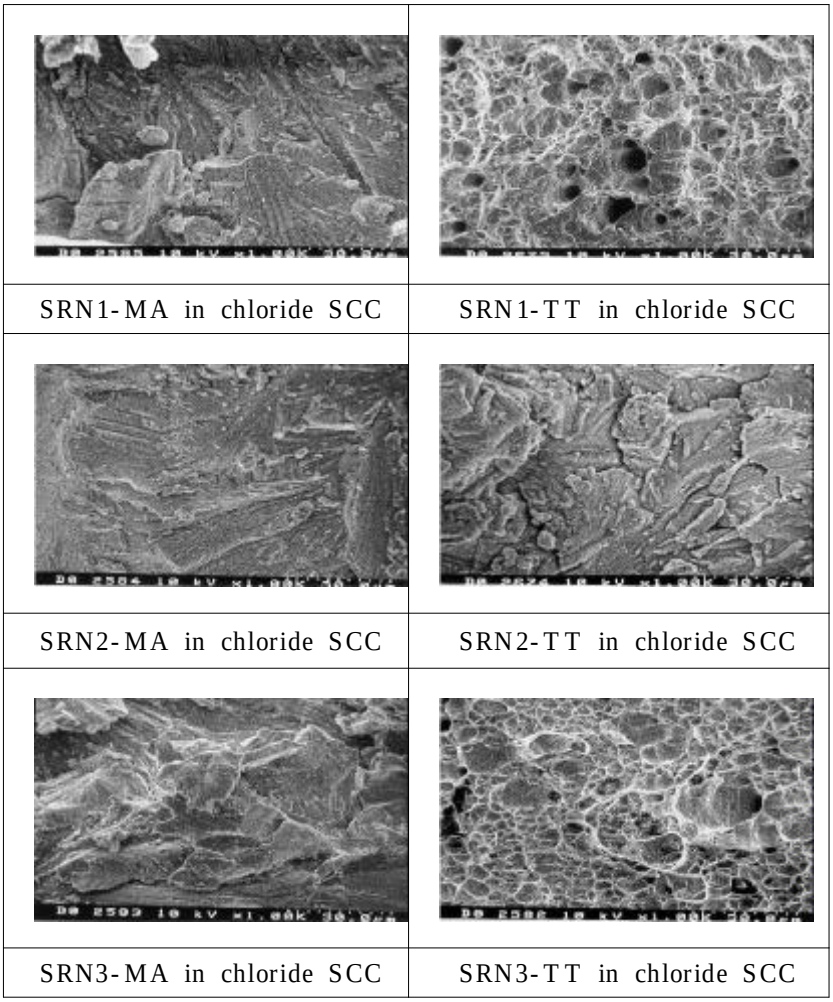


Fig. 6. SEM fractography for SRN1,2,3 after chloride SCC test

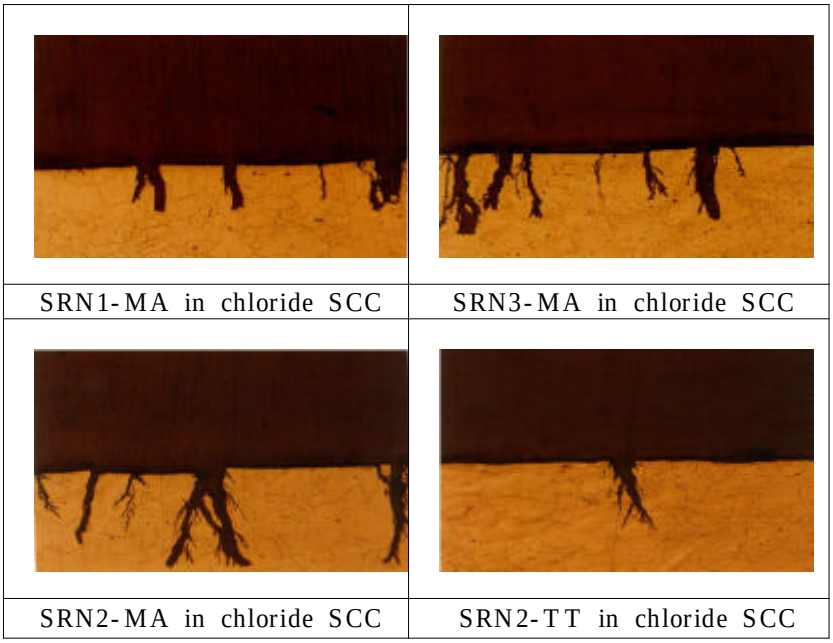


Fig. 7. Crack morphology of SRN1,2,3 after chloride SCC test

그림 8은 위의 파단된 시편에 대하여 TEM관찰을 행한 사진이다. 질소량이 증가할수록 전위 엉킴의 정도가 감소하고 있으며, TT처리를 행하게 되면 전위 엉킴의 정도가 더 심화되어 감을 알 수 있다. 즉, 앞의 가성 응력부식균열 시험 결과와 유사하게 염화물 응력부식균열 저항성도 전위 엉킴 정도로 잘 설명됨을 알 수 있다.

3.2 Mn 변화 합금 및 냉간 가공 효과

스테인리스강의 합금 원소 중에서 Ni을 같은 오스테나이트 안정화 원소인 Mn으로 완전히 대체하여 다량 첨가되는 경우에는 Schaeffler도에서 예측되는 오스테나이트 조직의 안정화에 크게 기여하지 못하는 것으로 알려져 있다. Klueh의 연구 결과에 따르면[11], Mn이 다량 첨가된 합금계에서는 Ni당량식[Ni_{eq} = Ni + 30C + 25N + 0.5Mn]에서처럼 Mn이 Ni의 오스테나이트 형성능의 0.5배의 기여밖에 하지 못한다. 그리고 Mn이 다량 첨가된 합금의 경우, Ni에 비해서 Mn은 내식성 향상에 도움을 주지 못한다. Miyahara 등의 연구 결과에 따르면[12], Fe-12%Cr-Mn계 스테인리스강에서 5-30%Mn 함량의 변화에서도 큰 내식성의 차이가 나타나지 않았다. Janik-Czachor는 Fe-18Cr-5Ni-Mn-0.35N계 합금의 내식성을 평가한 결과, Mn의 첨가에 따라서 공식 저항성이 감소하고 있다고 보고하고 있으며[13], Lunarska는 Fe-18Cr-5Ni강에서 5.7-15%Mn의 첨가는 공식 저항성과 부동태화 특성을 저하시키는 것으로 보고하였다[14].

이와 같이 Mn이 다량 첨가된 경우 질소를 첨가하더라도 내식성이 향상되지 않는 경우도 있으나, 고내식 스테인리스강에서는 질소를 Mn과 함께 첨가하여 오스테나이트 조직을 안정화 시키는 동시에 내식성을 향상시킬 수 있다. 질소는 공식에 대한 저항성의 지표인 공식 저항 지수에 나타나 있듯이[15, 16], 매우 강력한 내식성 향상 원소이며, 고온 강도 향상 및 시그마상의 형성 억제 효과를 가지는 것으로 알려져 있다[17, 18]. 그런데 Fourie는 Fe-17%Cr-15%Mn 강에서 0.01 - 0.38%N 첨가에 대한 연구에서 질소는 합금의 부동태화에 큰 영향을 미치지 못하고, 부식 속도에서도 비슷한 경향을 보이는 것으로 보고하고 있으며[19], 공식 저항성에 있어서 질소는 0.01 - 0.12%함량에서 내공식성 향상을 보였지만, 그 이상의 첨가량에서의 내공식성 향상은 크지 않은 것으로 보고하고 있어 질소의 효과가 합금계에 따라서 다르게 나타나고 있음을 알 수 있다.

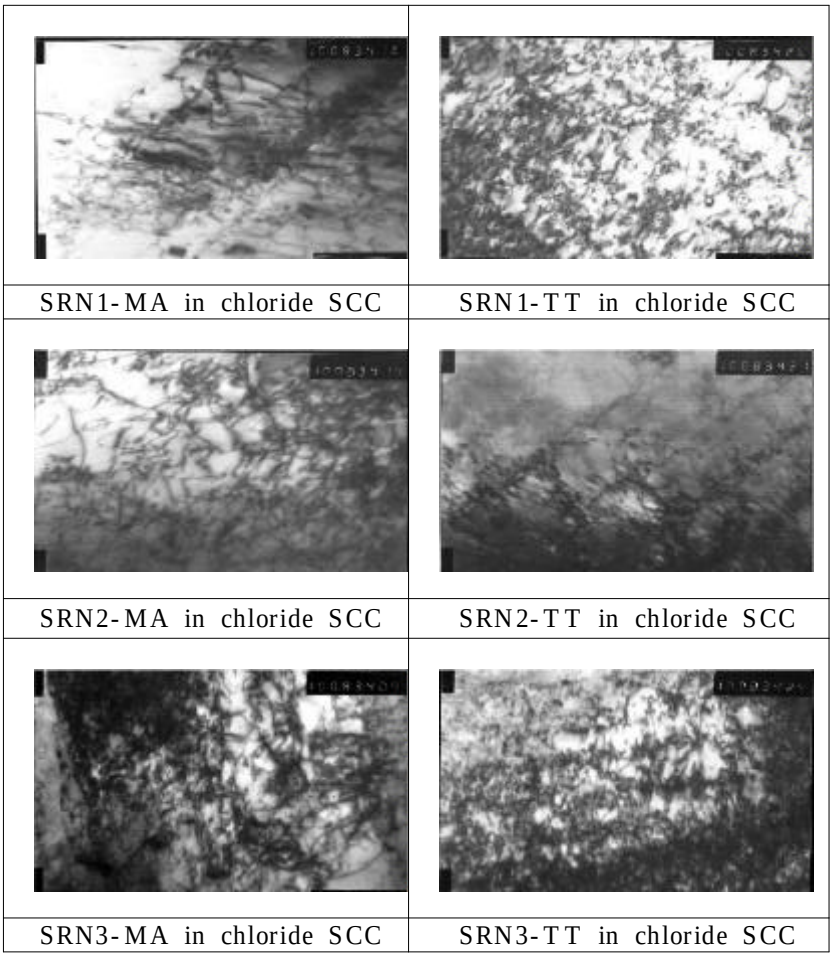


Fig. 8. Dislocation array after chloride SCC test with thermal history

그러나 크롬과 질소가 다량 첨가되어 있는 합금에서는 Mn의 효과가 질소의 고용도를 높히는 작용을 한다. 또한 스테인리스강에 다량으로 첨가되는 Ni 및 Mo 등은 동일한 조건에서 방사화 되었을 경우에 안전한 수준까지 방사능이 감쇠 하는데 다른 합금 원소에 비하여 상대적으로 장시간이 필요하다는 사실이 보고되었다[20, 21]. 이러한 관점에서 기존의 S32050 합금에 다량 함유된 Ni의 일부를 Mn으로 대체하여 제조한 합금계가 MN1,2,3 합금이다.

그림 9는 MN합금을 탈기된 50°C의 0.5N HCl + 1N NaCl 용액 중에서 1mV/sec의 속도로 주사하면서 구한 분극 곡선이다. 그림에서 알 수 있듯이, Mn의 첨가에 따라서 분극 거동의 큰 변화는 관찰되지 않았다. 이는 합금 원소 중에서 Mn의 증가에 따라서 질소량도 함께 증가되도록 합금이 용해되었기 때문으로 보인다. 그러나 어느 합금이던 간에 뚜렷한 부동태를 보이고 있다.

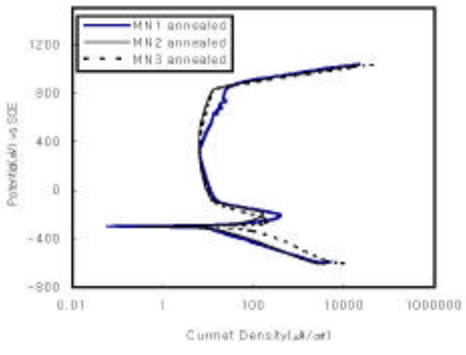


Fig. 9. Anodic polarization behavior of MN alloys in deaerated 0.5N HCl + 1N NaCl at 50℃

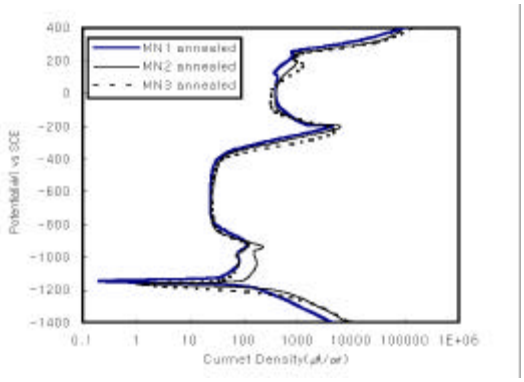


Fig. 10. Anodic polarization behavior of MN alloys in 40% NaOH at boiling point

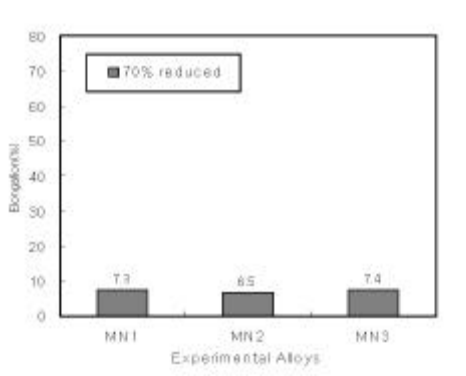


Fig. 11. SCC resistance of cold worked MN alloys in 45% boiling $MgCl_2$(strain rate 1.06×10^{-6}/sec)

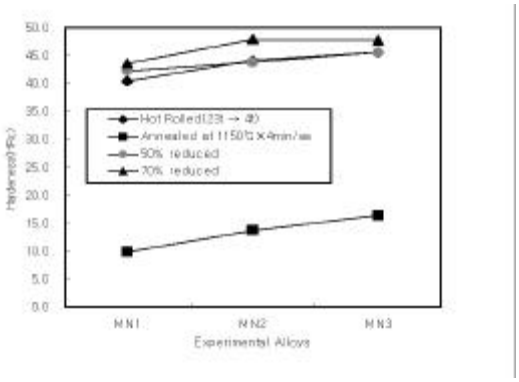


Fig. 12. Hardness of MN alloys with material processing and cold working

그림 10은 비등 상태의 40% NaOH 용액 중에서 1mV/sec의 속도로 주사하면서 구한 분극 곡선이다. 그림에서 알 수 있듯이, Mn의 첨가에 따라서 분극 거동의 큰 변화는 관찰되지 않았다. 그림 9와 그림 10의 분극 거동을 Mn이 다량 첨가되지 않은 합금의 내식성과 비교해 볼 때[7-9], 거의 유사한 거동을 보이고 있는 것으로 나타나 본 합금계에서는 Mn의 첨가에 따른 내식성의 저하는 나타나지 않은 것으로 생각된다.

한편 그림 11은 냉간 압연을 두께 기준으로 70% 가한 시편에 대하여 비등상태의 45% $MgCl_2$ 용액 중에서 일정연신율시험기를 이용하여 1.06×10^{-6}/sec의 초기 변형률로 구한 응력부식균열 저항성을 보여주고 있다. 앞의 시험 결과와 비교하면 매우 낮은 연신율을 보이고 있다. 이 현상에 대한 원인은 그림 12에서 알 수 있듯이 냉간 압연에 의하여 경도가 급격히 상승하여 취화된 결과라고 판단된다.

4. 결론

(1) 가성 응력부식균열 및 염화물 응력부식균열 시험 결과, MA 시편보다 TT 시편 그리고 HTMA 시편의 저항성이 크게 향상되었으며, 응력부식균열 저항성에 영향을 미치는 인자들 - 재부동태화 속도, 잔류 응력, 결정립 크기, 전위 배열, 항복 강도 등 - 중에서 전위 배열이 가장 중요한 역할을 하는 것으로 판단된다. 또한 본 실험 조건에서의 응력부식균열 파괴 양상은 모두 입내 파괴이었다.

(2) Ni의 일부를 Mn으로 대체한 MN 합금계에 대한 부식 특성 평가 결과, Mn으로 인한 내식성의 큰 저하는 나타나지 않았으며, 냉간 가공으로 인하여 응력부식균열 저항성이 크게 저하되었는데 이는 가공으로 인한 취화에 기인된 것으로 보인다.

감사의 글

본 연구는 한국원자력연구소 원자력 중장기과제의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. 한국원자력연구소, “가압 경수로 노내 구조물 재료 개요”, KAERI/TR-434/94, 1994

2. B. M. Ma, "Nuclear Reactor Materials and Applications", Van Nostrand Reinhold co., New York, 1983

3. Proceedings of the 8th International Symposium on Environment Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, August 10-14, 1997(Published by American Nucle Society, Inc. La Grange Park, Illinois, USA)

4. Proceedings of the International Symposium on Contribution of Materials Investigation to the Resolution of Problems Encountered in Pressurized Water Reactors, Organized by French Nuclear Energy Society, Sep. 14-18, 1998

5. **박용수 등**, "PRE 50**급 초내식성 스테인리스강의 증기발생기 전열관 적용 가능성 평가 연구**", **한국원자력연구소 위탁연구보고서**, 1997

6. Y. S. Kim, T. J. Kim, and Y. S. Park, "Influences of thermal treatment on the caustic stre corrosion cracking of super austenitic stainless steel - S32050", 1998 Gordon Researc Conference on Aqueous Corrosion, Paper II-31, Colby-Sawyer College, New London, NH, USA, July 5 - 10, 1998

7. **김수한**, **박용수**, **류우석**, **국일현**, **김영식**, **한국부식학회 춘계학술발표회 논문집**, p. 102, **인하대학교**, 1999. 5. 15

8. Y. S. Kim, S. H. Kim, Y. S. Park, and W. S. Ryu, 1999 Fall Meeting of The Corrosio Science Society of Korea, p. 89, Sunchunhyang University, Nov. 12, 1999

9. **김영식**, **김수한**, **박용수**, **류우석**, **한국원자력학회** 2000**년도 춘계학술발표회 논문집**, 5B-3, **고리원자력발전소**, 2000. 5. 27

10. **김영식**, **김수한**, **박용수**, **류우석**, **한국원자력학회** 2000**년도 춘계학술발표회 논문집**, 5B-4, **고리원자력발전소**, 2000. 5. 27

11. R. L. Klueh, P. J. Maziasa, E. H. Lee, *Materials Science and Engineering A* **102**, 115(1988)

12. K. Miyahara, R. Sugihara, T. Satoh and Y. Hosoi, *Proceedings of International Conferenc Stainless Steels*, p.139, Chiba, ISIJ, 1991

13. Janik-Czachor, M. E. Lunarska, Z. Szklarska, *Corrosion* **31**, 394(1971)

14. E. Lunarska, *Corrosion* **31**, 231(1975)

15. G. Herbsleb, *Werkst. Korros.* **33**, 334(1982)

16. G. Rondelli, B. Vicentini, A. Cigada, *Werst. Korros.* **46**, 628(1995)

17. H. Y. Chang, Y. S. Park, and Y. S. Kim, *Proceedings of Korean Nuclear Society Spring M* Vol. 2, p. 591(1995)

18.H. Y. Chang, Y. S. Park, and Y. S. Kim, *Proceedings of Korean Nuclear Society Autumn Meeting* vol. 2, p. 784(1995)

19.J. W. Fourie and A. P. Bentley, "High Manganese, High Nitrogen Austenite steel", 2nd Conference, Chicago, Illinois, 2-4 November, 1992

20.**細井祐三, 日本金屬學會報**, 32, 652(1993)

21.F.M. Mann, Fusion Technology, 6, 273(1984)