

Alloy 600 험프 시편의 입계응력부식 균열에 미치는 변형 속도의 영향

맹 완 영 · 최 명 식 · 김 우 철
한국원자력연구소

Effect of strain rate on the intergranular stress corrosion cracking of alloy 600 hump specimens

W. Y. Maeng, M. S. Choi, U. C. Kim
Korea Atomic Energy Research Institute

The IGSCC(Intergranular Stress Corrosion Cracking) susceptibility of alloy 600 was investigated using constant elongation rate test(CERT) technique. Tests were carried out for hump type specimens at the strain rates range of $1.25 \times 10^{-7}/\text{sec} \sim 5 \times 10^{-7}/\text{sec}$ at 360°C in aerated and in deaerated water. The IGSCC susceptibility of alloy 600 increased as the strain rate decreased in deaerated water. But the IGSCC susceptibility of alloy 600 decreased as the strain rate decreased in aerated water. It is considered that the dissolution and the repassivation kinetics in the two environments is so different to induce different IGSCC susceptibility of alloy 600 with the variation of the strain rates. The increase of IGSCC susceptibility of alloy 600 with the decrease of the strain rate in deaerated water is due to the increase of the dissolution at the crack tip. And the opposite trend of IGSCC susceptibility with the decrease of the strain rate in aerated water is due to the high degree of repassivation at the crack tip.

Keywords : IGSCC(Intergranular Stress Corrosion Cracking), Alloy 600, CERT(Constant Elongation Rate Test), Hump specimen, Strain rate.

1. 서 론

재료의 응력부식균열 거동은 재료의 변형 거동과 긴밀한 관계를 가진다. 재료에 외력이 작용하면 변형이 일어나거나 균열이 생성, 성장하게 된다. 재료에 변형이 일어나는가 혹은 응력부식균열이 유발되는가는 재료에 형성되는 응력 조건과 부식 조건에 좌우된다. 일정 연신률 시험에 의해 재료의 응력 부식 균열 특성을 평가할 때 시편의 변형 속도가 바

뀌면 균열 선단에 형성되는 응력 조건은 동일하나 부식 조건이 변화하게 되어 응력부식균열 거동 변화가 유발된다.

변형속도에 따른 응력부식균열 거동의 변화는 다양한 재료-부식 환경에서 보고되고 있다.¹⁾ Magnin 등²⁾에 의하면 316 스테인레스강은 153°C 의 MgCl_2 용액 속에서 변형속도 $10^{-7}/\text{sec} \sim 10^{-4}/\text{sec}$ 범위에서 일정연신률 시험을 수행 시, 변형속도가 $3 \times 10^{-5}/\text{sec}$ 이상일 때는 최대 인장 응력이 공기 중 시험

값과 유사하여 연성 파괴 경향을 보이다가 3×10^{-5} /sec 이하일 때는 최대 인장응력이 크게 감소하기 시작하여 변형속도가 10^{-6} /sec일 경우에 1/3배 정도로 감소하여 취성 파괴 경향을 보인다고 보고하였다. 티타늄(Ti)은 3% NaCl 용액 분위기에서 좁은 범위의 변형속도 영역에서 입내 응력부식균열이 일어나고 이 범위 외의 변형속도에서는 연성파괴가 일어난다고 보고되고 있다.³⁾

그리고 Berry 등⁴⁾의 연구에 의하면 탄소강은 80°C의 carbonate-bicarbonate 용액에서 응력부식균열 민감성이 변형속도에 의존한다고 보고하였다. 변형속도가 10^{-5} /sec 이하일 때 변형속도가 작아질수록 SCC의 민감성이 커진다. 또한 이들은 평균 균열 진전속도도 변형 속도에 의존하는 것을 관찰하였다. 82°C에서 전위 -1.010V(Cu-CuSO₄ 전극기준)를 부과한 탄소강 시편을 33% NaOH 용액에서 응력부식균열 진전 시험을 수행하였을 때, 변형 속도가 3×10^{-6} /sec 이상일 때는 응력부식균열이 전혀 일어나지 않았지만, 변형 속도가 감소하여 2.5×10^{-6} /sec에서 1×10^{-7} /sec 범위에서는 응력부식균열이 발생하여 10^{-6} mm/sec 정도의 속도로 균열이 성장하는 것을 발견하였다.

응력부식균열 시험시 변형 속도가 임계값 이상일 경우에는 공기 중에서의 변형과 유사한 거동을 갖는 연성 파괴 양상을 보인다. 변형 속도가 임계값 이하로 점차 감소하면 균열 선단의 부식에 의해 용해량이 증가하여 응력부식균열 경향이 증가하여 취성 파괴 양상으로 변하게 된다. 변형 속도가 극단적으로 작아지면 재부동태화의 진전에 의해 균열 선단의 부식에 의한 용해량이 다시 감소하게 되어 공기중 파괴 거동과 유사하게 된다. 응력부식균열 민감성이 증가되는 변형 속도 범위는 재료-부식 환경에 따라 달라지게 된다.

Alloy 600 합금은 원자력발전소의 증기발생기 전열관 재료로 사용되는데 증기발생기의 부식 환경이 가혹하기 때문에 PWSCC, Fretting 등 다양한 부식 문제가 발생하게 된다. 본 연구에서는 alloy 600 합금을 고온 고압의 탈 산소 수 증 및 산소 포화수 중에서 일정 연신률 시험을 수행하여 변형 속도가 변화함에 따른 재료의 응력부식균열 거동 변화를 파악하고자 하였다.

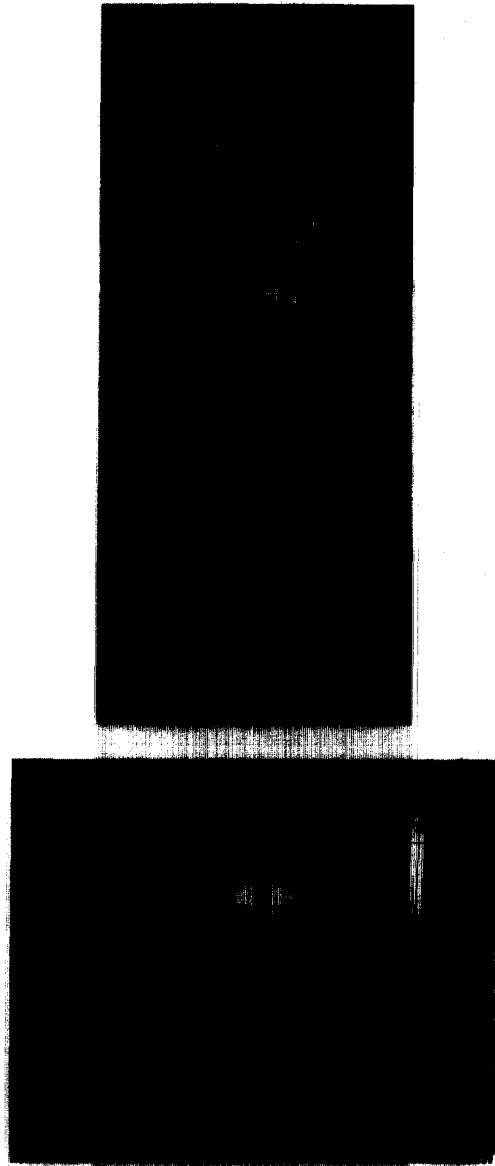


Fig. 1. Apparatus for CERT(Constant Elongation Rate Test) and high pressure loop for controlling dissolved oxygen content.

2. 시험 방법

응력부식균열 시험은 스테핑 모터 방식으로 작동하는 그림 1에 보인 바와 같은 고온 고압 CERT (Constant elongation rate test) 시험 장치를 이용하여 그림 2와 같은 형태의 alloy 600 hump 시편

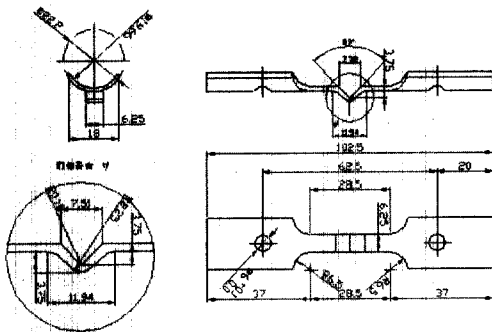


Fig. 2. Geometry of the hump specimen for CERT.

Table 1. chemical composition of tested alloy 600 specimens.

Alloy 600	Ni	Cr	Fe	Mn	C	Cu	Si	S
wt. %	75.1	15.4	8	0.3	0.01	0.2	1	0.001

Table 2. Mechanical properties and heat treatment history of tested alloy 600 specimens.

Material (ASTM B-167)	Heat No.	UTS (kg/mm ²)	Y. S. (kg/mm ²)	Elong. (%)	H. Treat.	Grain Size (ASTM No.)
Alloy 600	906007	66.20	29.58	46.00	960C, 10min	6.89

에 대해 변형속도 $1.25 \times 10^{-7}/\text{sec}$, $2.5 \times 10^{-7}/\text{sec}$, $3.75 \times 10^{-7}/\text{sec}$, $5 \times 10^{-7}/\text{sec}$ 를 부과하면서 변형률 효과를 파악하고자 하였다. Alloy 600 합금은 B & S AIRCRAFT Alloy 사에서 제작된 튜브형태의 재료를 사용하였고 험프 시편은 자체 제작한 금형을 사용하여 성형하였다. 시험에 사용된 alloy 600 시편의 조성 및 기계적 특성을 표 1, 2에 나타내었다. 시험은 210 기압, 360°C에서 탈 산소된 수 중 (deaerated water, dissolved oxygen(DO) < 10 ppb) 및 산소가 포화된 수 중(aerated water, 8ppm)에서 수행하였다. 수 중에 존재하는 용존 산소 농도는 저수 탱크에 시험 종료 시까지 연속적으로 분당 60cc 정도의 질소가스를 흘려줌으로서 10 ppb 이하로 농도를 유지하였다. 시험 속도를 가속화하기 위해 그림 2에 보인 바와 같은 중심부위가 험프(hump)형태의 시편을 사용하였다. CERT 시험 후, SEM으로 파단 모드를 관찰하여 입계응력부

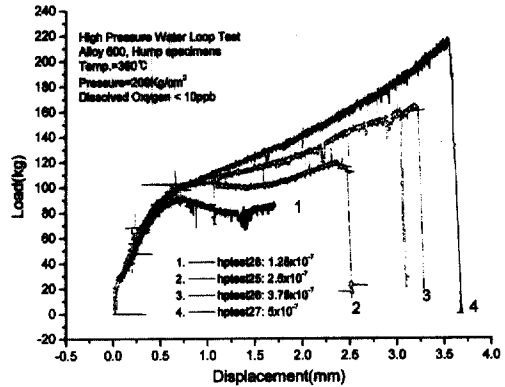


Fig. 3. Load-deformation curves of alloy 600 hump specimens for CERTs in deaerated water at 360°C at different strain rates.

Table 3. Variation of SCC parameters (IGSCC ratio, Elongation and max. stress) for CERTs in deaerated water at 360°C with different strain rates.

Test No.	strain rate (/sec)	Elong. (%)	IGSCC (%)	max. stress (kg/mm ²)
hptest-26	5.00×10^{-7}	12.2	> 60	28.1
hptest-27	3.75×10^{-7}	11	> 70	21.2
hptest-25	2.50×10^{-7}	8.5	> 90	15.4
hptest-28	1.25×10^{-7}	7	> 90	12.8

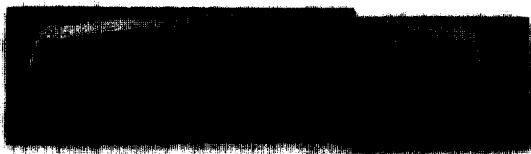
식 발생 여부를 확인하였고 변위-하중 곡선 형상, 파단까지 걸리는 시간 및 최대 연신률을 비교하여 각 변형 속도에서 입계응력부식균열 민감성을 상호 비교, 평가하였다.

3. 결 과

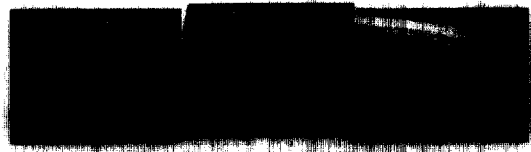
산소가 제거된 360°C의 수중 (DO(dissolved oxygen) < 10 ppb)에서 변형 속도를 $1.25 \times 10^{-7}/\text{sec} \sim 5 \times 10^{-7}/\text{sec}$ 로 하여 CERT 시험을 수행하였을 때 하중-변형 거동 변화를 그림 3과 표 3에 나타냈다. 그림 3을 보면 변형에 따른 하중 변화가 변형 속도에 따라 큰 차이를 보이는 것을 알 수 있다. 변형 초기인 0.5mm까지는 하중이 급격히 증가하다가 변형이 진행됨에 따라 하중 증가 기울기가 감소한다. 변형속도가 작은 경우에는 초기에 최대 하중 근처에 도달한 후 하중이 약간 감소하는 경향을 보이나, 이후 하중이 일정하게 유지되다가 최종적으로

파단 변형 근처에 이르면 다시 증가하는 경향을 보인다.

그림 3을 보면 변형속도가 $5 \times 10^{-7}/\text{sec}$ 에서는 최대 하중 220kg, 최대 변형 3.7mm 정도이나 변형속도가 $1.25 \times 10^{-7}/\text{sec}$ 에서는 최대 하중 80kg, 최대 변형 약 2mm 정도가 된다. 변형 속도가 1/4로 감소함에 따라 최대하중 및 최대변형이 약 1/2 정도 감소하였다. 시험이 수행된 변형속도 범위에서는 변형속도가 감소함에 따라 최대 하중 및 최대 변형이 감소하는 경향을 보인다.



(a) Hptest-25, strain rate: $2.5 \times 10^{-7}/\text{sec}$

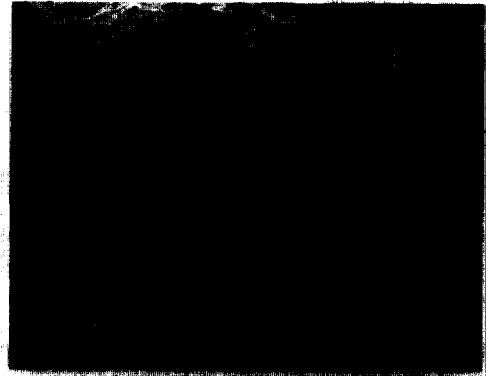


(b) Hptest-26, strain rate: $2.5 \times 10^{-7}/\text{sec}$

Fig. 4. Morphology of fracture surfaces of alloy 600 after CERT in deaerated water at 360°C at different strain rates.

그림 4는 변형속도 $2.5 \times 10^{-7}/\text{sec}$ 및 $3.75 \times 10^{-7}/\text{sec}$ 로 CERT 시험 후 파단면 전체를 SEM으로 관찰한 사진이다. 변형속도가 $2.5 \times 10^{-7}/\text{sec}$ 일 경우 입계 파괴가 시편의 내측 표면에서부터 진행되어 시편 전체 두께의 1/5 정도에 해당하는 최외각의 일부 부분에서 최종적으로 불안정 파단이 일어날 때까지 거의 대부분의 파면이 입계파괴로 형성되었다. 반면에 변형속도가 $3.75 \times 10^{-7}/\text{sec}$ 일 경우 표면에서 시작된 입계파괴가 시편 전체 두께의 1/2 또는 2/3 정도 되는 지점까지 진행되다가 불안정 파단이 일어난다. 입계파괴분율은 변형속도가 감소하면 증가하는 경향을 보인다.

그림 5는 산소가 제거된 360°C의 수중 (DO (dissolved oxygen) < 10 ppb)에서 변형속도가 $2.5 \times 10^{-7}/\text{sec}$ 및 $3.75 \times 10^{-7}/\text{sec}$ 일 때 입계파괴된 영역을 SEM으로 확대하여 관찰한 그림이다. 모두 전



(a) Hptest-25, strain rate: $2.5 \times 10^{-7}/\text{sec}$



(b) Hptest-26, strain rate: $4.75 \times 10^{-7}/\text{sec}$

Fig. 5. Morphology of fracture surfaces of alloy 600 after CERT in deaerated water at 360°C at different strain rates (magnified view).

체적으로 입계파괴 형태를 띠면서 국부적으로 입내 파괴 양상을 보인다. 변형속도가 $2.5 \times 10^{-7}/\text{sec}$ 인 경우 입계의 경계가 뚜렷하여 요철이 심한 파단면이 형성되나 변형속도가 $3.75 \times 10^{-7}/\text{sec}$ 인 경우에는 국부적으로 입내 파단된 표면에서 비교적 매끈하고 평탄한 면을 쉽게 관찰할 수 있다.

한편, 산소가 포화된 360°C 수중에서 변형속도가 $1.25 \times 10^{-7}/\text{sec}$ 및 $2.5 \times 10^{-7}/\text{sec}$ 일 때 CERT 시험결과를 그림 6에 하중-변형 곡선으로 나타냈다. 변형속도가 $1.25 \times 10^{-7}/\text{sec}$ 일 경우 최대하중 270kg, 최대 변형 3.75mm 정도이고 변형속도가 $2.5 \times 10^{-7}/\text{sec}$ 일 경우 최대 하중은 200kg, 최대변형 3.25mm 정도이다. 변형속도가 $1.25 \times 10^{-7}/\text{sec}$ 일 경우 변형속도가 $2.5 \times 10^{-7}/\text{sec}$ 일 경우에 비해 최대 하중 및 최대

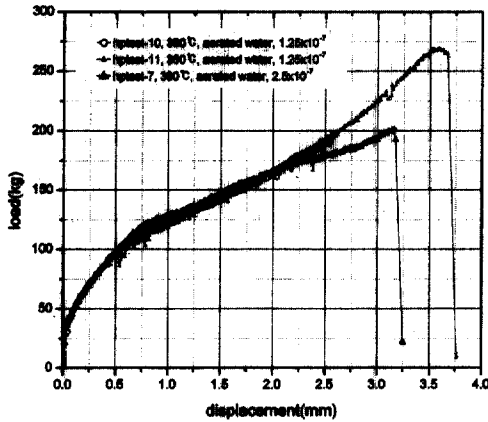


Fig. 6. Load-deformation curves of alloy 600 hump specimens for CERTs in aerated water at 360°C at different strain rates.

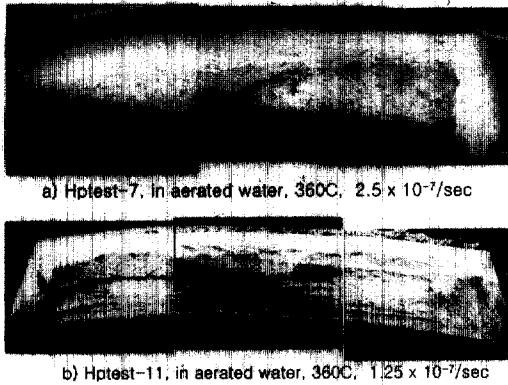
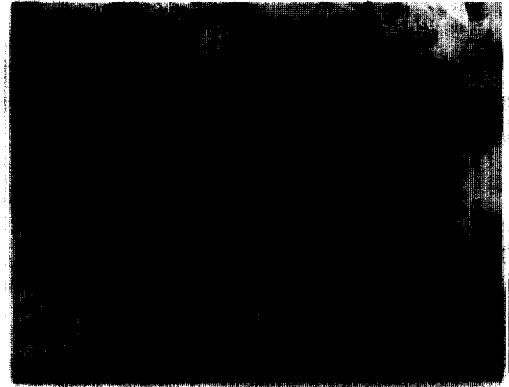


Fig. 7. Morphology of fracture surfaces of alloy 600 after CERT in aerated water at 360°C at different strain rates.

변형이 크다. 산소가 포화된 수중에서는 산소가 제거된 수중에서의 시험과 상반된 거동을 보이는데 변형속도가 작은 경우 오히려 최대 하중 및 최대 변형이 크다. 그림 7에 SEM 파면을 보였는데 변형속도가 큰 $2.5 \times 10^{-7}/\text{sec}$ 일 경우가 변형 속도가 작은 $1.25 \times 10^{-7}/\text{sec}$ 일 경우에 비해 입계 파괴분율이 작은 것을 관찰할 수 있다. 그림 8에는 그림 7의 파단면에서 응력부식균열이 발생된 부분을 확대하여 보았다. 응력부식균열이 일어난 부분은 입계응력부식균열(IGSCC)에 의해 파단이 진행된 것을 확인할 수 있다.

이상의 결과를 정리하면 용존산소가 제거된 환경에서는 변형속도가 작아질수록 입계응력부식 민감



(a) Hptest-7, in aerated water, 360C, $2.5 \times 10^{-7}/\text{sec}$



(a) Hptest-11, in aerated water, 360C, $1.25 \times 10^{-7}/\text{sec}$

Fig. 8. Morphology of fracture surfaces of alloy 600 after CERT in aerated water at 360°C at different strain rates (magnified view).

성이 커지는 경향을 보이거나 산소가 포화된 수중에서는 산소가 제거된 환경에 비해 입계부식 민감성이 작아지고 변형속도가 커질수록 입계응력부식 민감성이 커지는 경향을 보이는 것이 관찰되었다.

4. 고 찰

탈 산소 수중에서는 변형속도가 감소하면 최대 연신률이 감소하고 변형-하중 곡선 상에서 동일 변형에 대응하는 하중 및 최대 하중도 감소하나 파단면상의 입계응력부식균열 분율은 증가한다. 반면에 산소포화 수중에서는 변형속도가 감소하면 연신률이 증가하고 변형-하중 곡선 상에서 동일 변형에 대응하는 하중 및 최대 하중도 증가하나 입계응력

부식균열 분율은 감소한다.

일정 변형을 시험(CERT)은 시편의 단위 시간당 변형(시편의 거시 변형)을 일정하게 유지시키면서 대응하는 하중의 변화를 관찰하여 재료의 응력부식 균열 민감성을 평가하는 시험이다. 험프 시편을 사용한 CERT 시험에서 거시적 변형이 유발되기 위해서는 험프 시편의 1) 굴곡부가 전체적으로 균일하게 변형되어 연성 파괴되든지 혹은 2) 굴곡부에 국부적인 균열이 생성, 성장하여 균열의 개구부가 열리는 취성 파괴가 일어나야 한다.

험프 시편을 사용한 일정 변형을 시험에서 최대 연신률이 변화한다는 것은 험프 시편의 굴곡부에서 1) 연성 파괴 경향(굴곡부의 균일 변형)과 2) 취성 파괴 경향(굴곡부의 국부적인 균열 생성 및 성장)의 정도가 변화하는 것을 의미한다. 또한 최대 연신률이 감소한다는 것은 험프 시편의 굴곡부에서 연성 파괴 경향에 비해 취성 파괴 경향이 증가하는 것을 뜻한다. 따라서 최대 연신률이 감소한다는 것은 굴곡부 전체에 걸친 균일한 변형에 의해 재료의 거시적 변형이 유발되기보다는 굴곡부에 국부적인 균열이 생성, 성장하여 균열의 개구부가 열려서 시편의 거시적 변형이 유발된다는 의미이다.

응력부식균열은 재료 표면에 있는 보호피막이 파괴되고 이 파괴된 부위에서 금속의 용해가 국부적으로 집중되어 생성된다. 이렇게 생성된 균열은 1) 균열 선단 피막의 재부동태화(repassivation), 2) 균열 선단의 슬립에 의한 산화막 파손, 3) 균열 선단에서 금속의 용해 과정을 반복하며 성장한다.⁵⁾

탈 산소 수증에서 변형속도가 감소하면 험프 시편의 굴곡부에 취성 파괴경향이 증가하여 최대 연신률이 감소하는데 그 이유는 다음과 같이 설명된다. 거시 변형 속도가 빠른 경우는 굴곡부의 균열 진전 속도가 충분히 커서 균열의 벌어짐에 의해 거시 변형을 유지할 수 있을 정도로 빠를 경우에만 취성 파괴가 일어난다. 슬립-산화에 의한 균열 성장 모델에 의하면⁵⁾ 균열은 균열선단의 부식 용해량과 비례하여 성장한다고 알려져 있다. 또한 금속 표면에 부동태 피막이 형성되지 않으면 금속의 부식 용해량은 시간에 의존한다. 탈 산소 수증에서는 산소 농도가 낮아서 부동태 피막의 형성이 용이하지 않다. 따라서 거시 변형속도가 빠르면 균열 선단의 부

식 용해량이 충분하지 않아서 균열의 성장에 따른 개구 변위의 증가에 의한 거시 변형이 용이하지 않다. 그러나 탈 산소 수증에서 거시 변형 속도가 늦으면 균열선단 표면이 보호막 없이 노출되는 시간이 상대적으로 길어지고 그로 인하여 선단표면에서 부식 용해량이 증가하게 된다. 따라서 변형속도가 늦으면 균열의 성장에 의한 개구 변위의 증가에 의해 거시적인 변형을 유지하는 것이 가능하다.

균열 선단에서 금속의 부식 용해량이 많으면 동일 변형에 대응하는 하중도 감소하고 최대 하중도 감소하게 된다. 이런 하중의 감소는 기계적인 하중에 의한 균열 성장보다 부식 용해량의 증가에 따른 부식 현상에 기인한 균열의 성장 때문인 것으로 판단된다. 따라서 탈 산소 수증에서는 본 시험의 변형 속도 영역에서 변형속도가 감소함에 따라 입계응력 부식균열 민감성이 증가하게 한다.

한편, 산소 포화 수증에서는 보호피막이 잘 생성되어 탈 산소 수증에서와는 다른 입계응력부식균열 거동을 보인다. 산소 포화 수증에서는 보호피막 형성이 용이하므로 변형속도가 감소하여 부식 환경에 오래 노출될수록 오히려 균열 선단 표면에서 단위 시간당 금속 부식 용해량이 감소하게 된다. 따라서 산소포화 수증에서 변형속도가 감소하면 균열 선단 표면에서 부식 용해량이 감소하고 균열은 성장이 둔화되어 입계응력부식균열에 대한 민감성이 감소한다.

5. 결 론

210기압, 360°C의 탈산소 수증 및 산소 포화 수증에서 변형속도가 변화함에 따라 alloy 600 합금의 입계응력부식균열(IGSCC) 민감성은 현저한 차이를 보였다. 360°C의 탈 산소 수증에서 alloy 600이 변형속도 $1.25 \times 10^{-7}/\text{sec} \sim 5 \times 10^{-7}/\text{sec}$ 범위에서 변형될 때, 변형 속도가 감소하면 입계응력부식균열(IGSCC) 민감성은 증가하나, 360°C의 산소 포화 수증에서는 변형속도가 감소하면 입계응력부식균열(IGSCC) 민감성이 감소한다. 이와 같은 입계응력 부식 거동은 탈 산소 수증 및 산소 포화 수증에서 균열 선단 표면에 형성되는 부동태 피막의 형성 거동 및 부식 용해 량과 긴밀한 관련을 가지는 것으로

로 판단된다. 이러한 관계를 규명하기 위해서는 부동태 피막 형성 정도 및 부식 용해량을 정량화 할 수 있는 추가적인 실험이 필요할 것으로 사료된다.

References

1. C. D. Kim and B. E. Wilde, ASTM STP 665, p.97, (1979).
2. T. Magnin, R. Chieragatti and R. Oltra, "Mechanism of Brittle Fracture in a ductile, 316 alloy during stress corrosion", *Acta metall. mater.*, **38**, 1313, (1990).
3. Powell, D. T. and Scully, J. C., *Corrosion*, **24**, 1515, (1968).
4. Berry, W. E., Fifth Symposium on Line Pipe Research, American Gas Association, Inc., Houston, Tex., Nov. paper V, pp. 1-40, (1974).
5. F. P. Ford, *Corrosion*, **52**, 375, (1996).