

초내식성 오스테나이트계 스테인리스강의 증기발생기 전열관
적용가능성 평가

김택준, 박용수
연세대학교

김영식
안동대학교

요 약

본 연구에서는 Ni-기 합금인 합금 600과 합금 690, Fe-기 합금인 합금 800 및 초내식성 오스테나이트계 스테인리스강인 SR-50A에 대하여 부식 환경의 변화에 따른 특성 평가를 행하였다. 전기화학적 부식 평가는 양극 분극 시험을 통하여 행하였으며 부식 환경은 NaCl, HCl, NaOH(+Na₂SO₄) 용액이었다. 응력 부식 균열 시험으로는 CERT(Constant Extension Rate Test)를 행하였으며 부식환경은 40%NaOH, 40%NaOH +12%Na₂SO₄ 용액이었다. CERT시험 후 그 파면을 SEM관찰하여 파괴 양상을 관찰하였다. 각 합금의 양극 분극 특성을 부식 환경에 따라 평가한 결과, 부식 용액의 종류에 따라 서로 다른 분극 거동을 보이고 있는데 산성과 중성 용액에서는 SR-50A가 가장 큰 저항성을 보이는 반면, 강 알칼리용액인 NaOH용액에서는 Ni-기 합금의 저항성이 Fe-기 합금의 저항성보다 우수하게 나타났다. 응력 부식 균열 저항성은 전반적으로 Fe-기 합금보다 Ni-기 합금이 우수하게 나타났다. 파단면을 SEM관찰한 결과 합금 800과 SR-50A(tube)는 용액에 관계없이 입내 파괴 모드를 나타내고 있으며, 합금 600과 SR-50A판재는 입계 파괴 양상을 보이고 있다. 또한 가성 용액 중에 Na₂SO₄를 첨가할 경우, 부식 속도를 가속화시키고 응력 부식 균열 저항성을 감소시키고 있다.

1. 서론

합금 600 및 합금 690은 Ni-Cr-Fe계 단상의 합금으로서 고온의 수용액에서의 내식성을 요하는 곳에 사용되는 합금으로서 이들 합금은 PWR형 및 BWR형 원전의 구조재로서 사용되고 있다. 특히 합금 600은 PWR형 원전의 증기 발생기 전열관으로 널리 사용되고 있는 합금이며, 합금 600의 부식 저항성 향상을 위하여 개발된 합금 690은 Cr함량이 2배 가량 더 많이 첨가된 합금이다.

Fe-Cr-Ni계 스테인리스강에서의 Cr함량 증가는 내식성의 향상과 밀접한 관련이 있으나 Ni-기 합금에서는 부식 저항성이 합금의 Ni함량과도 관련성이 크기 때문에 환경에 따라 다르게 나타나고 있다.

이러한 Ni-기 합금외에 Fe-기 합금으로, 원전 건설 초기에 사용되었던 304형 스테인리스강은 운전실적이 만족스럽지 못하였다. 그러나 1949년에 개발된 합금 800은 Ni과 Cr을 상향 첨가한 합금으로 운전실적이 매우 우수한 것으로 나타나고 있다. 합금 800은 INCO사에서 600의 경제적인 대체 재료로 개발되어, Kraftwerk Union에 의하여 건설된 독일의 PWR형 원전에 사용되었으며(1), 프랑스에서는 LMFBR의 열교환기 전열관에 사용되었고 우리나라에서는 중수로형 원전인 월성 원자력발전소에서 사용중이다. 이와 같이 증기 발생기 전열관 재료로 사용되고 있는 재료로는 Ni-기 및 Fe-기 합금으로 요약할 수 있다. 스테인리스강에 대한 지속적인 연구로 현재 개발되어 있는 스테인리스강 중에서 초내식성 오스테나이트계 스테인리스강은 그 특성이 매우 우수하여, 가혹한 부식 환경에서의 내식 재료로 사용 실적이 급증하고 있다. 특히 Cl^- , SO_4^{2-} , Cu^{2+} 이온 등 PWR형 원전의 2차측에서 유입될 수 있는 주요 불순물에 대한 공식 저항성이 우수하기 때문에 새로운 경제적인 대체 재료로서 주목할만 하다고 할 수 있다.

공식에 의한 손상 외에도 증기 발생기 전열관 합금에서 발생하는 응력 부식 균열은 원전의 안전성 때문에 원전 가동에 매우 큰 어려움을 초래할 수 있다(2,3). 즉, 원전의 불시 정지를 야기시켜 전열관 판막을 공사를 필요로 하게 된다. 원자력 발전소의 2차측 수화학 처리 조건에 따라 설비의 틈새와 찌꺼기 덩어리들에 불순물과 처리용 약품이 결합하여 농축된 고알카리성 환경으로 변화하게 된다. 즉, 증기 발생기에서의 수중에 처리용 약품이 단 몇 ppm 정도만 존재해도 틈새에서는 수 %정도의 유리된 OH^- 이온이 농축하게 되어 합금의 부식 손상을 가속하게 된다. 따라서 현재까지는 합금 600과 690과 같이 알카리성 분위기에서 응력 부식 균열 저항성이 뛰어나다고 알려진 Ni-기 합금에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔으나(4~7), 최근에 개발된 초내식성 오스테나이트계 스테인리스강에 대한 원전 증기발생기 전열관 재료로서의 적용연구는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 INCO사에서 무게목관으로 제조된 합금 600, 합금 690의 2종과 Sandvik사의 합금 800 및 CLI사에서 제작한 초내식성 오스테나이트계 스테인리스강인 SR-50A(UNS NO. S32050) 판재와 국내의 삼미중합특수강(주)에서 제조한 무게목관을 대상으로 부식 조건의 변화에 따른 분극 특성과 알카리 용액에서의 응력부식균열 저항성을 평가하여 초내식성 오스테나이트계 스테인리스강의 원전 증기발생기 전열관 적용 가능성을 평가해 보고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 실험 합금

실험 합금은 Ni-기 합금인 합금 600과 합금 690의 2종 그리고 Fe-기 합금인 합금 800, SR-50A이다. 여기서 합금 600, 합금 690, 합금 800은 무게목관이고, SR-50A는 무게목관과 5.6mm 두께의 열전판재를 2.6mm두께로 냉연한 뒤 1150°C에서 5분간 소둔 열처리를 행한 2종류이다. 합금 600의 MA조건은 1,000°C로 합금 690은 1,060°C로 3분간 소둔하였으며, TT조건은 705°C에서 15시간 열처리 하였다. 합금 800은 Sandvik사에서 제조한 Sanicro30을 사용하였다. 표 1에는 실험 합금의 성분에 대하여 요약하여 놓았다.

Table 1. Chemical composition of the experimental alloys(wt%)

Alloys	I600TT	I690TT	Incoloy 800	SR-50A(plate)	[tube]
C	0.024	0.019	0.03	0.02	[0.02]
Mn	0.23	0.04	0.69	0.92	[1.24]
Si	0.17	0.18	0.50	0.20	[1.34]
Ti	0.35	0.20	0.29	-	-
Fe	8.63	10.37	bal.	bal.	[bal.]
P	0.003	0.003	0.016	0.02	[0.027]
S	0.001	0.001	0.005	0.002	[0.023]
Cr	14.99	29.09	20.5	22.28	[22.34]
Mo	-	-	-	6.13	[6.54]
N	0.006	0.009	0.023	0.26	[0.275]
Ni	75.60	60.09	31.3	21.61	[21.44]

2.2 부식 시험 및 미세 조직 관찰

각 시편을 SiC 연마지로 600번까지 연마한 후 1cm²의 면적만을 노출시키고 1mV/sec의 주사속도로 양극 분극 시험을 행하였다. 사용한 부식 용액은 50°C의 산성 용액(0.5N HCl), 50°C의 중성 용액(3.5% NaCl) 및 비등 상태의 알칼리성 용액(4%, 40% NaOH, 40% NaOH + 12% Na₂SO₄), 이었다. 조직 관찰은 5% Nital 용액에서 전해에칭을 행한 후 광학현미경을 이용하여 관찰하였다. 결정립 크기의 측정은 ASTM E112에 의거하여 구하였다.

2.3 응력부식균열 시험 및 파면 관찰

각 시편을 CERT용 시편으로 가공한 후 인장방향으로 SiC 연마지로 600번까지 연마한 후 초기 strain rate를 1.26×10⁻⁶ /sec 로 비등상태의 40% NaOH, 40% NaOH + 12% Na₂SO₄ 용액중에서 인장하였다. 가속화 실험을 위하여 비등상태에서 양극 용해 전위인 -900mV(vs. SCE) 의 전위를 인가하면서 실험하였다. 이 실험후 파단면을 주사 전자 현미경으로 관찰하여 파괴 양상과 저항성과의 관계를 고찰하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 부식 환경에 따른 양극 분극 특성

그림 1은 중성용액인 탈기한 50°C, 3.5% NaCl용액 중에서 1mV/sec의 분극속도로 실험합금을 양극 분극한 결과이다. 중성 용액에서 나타나는 전형적인 분극 거동을 보이고 있으며, SR-50A를 제외한 모든 합금에서 공식이 발생되고 있다. 이는 Mo와 N의 상향첨가로, Cl⁻이온에 대한 공식 저항성(PRE)이 타 합금보다 높기 때문이다. 그림 2는 탈기한 50°C의 0.5N HCl용액 중에서 1mV/sec의 분극 속도로 양극 분극한 결과이다. 중성 용액 중에서의 분극 거동과는 달리 활성화-부동태 거동을 보이고는 있으나, SR-50A를 제외하고는 임계 전류 밀도를 지나서 형성되는 부동태 구역의 전류 밀도가 매우 크고, 뚜렷한 부동태 거동을 보이지는 않음을 관찰할 수 있다. 따라서 산성과 중성용액 에서는 SR-50A가 매우 우수한 공식 저항성을 나타내는 것을 알 수 있다.

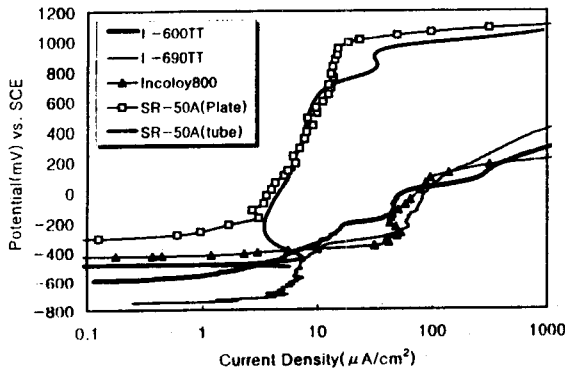


Fig. 1 Anodic Polarization behavior of experimental alloys (1mV/sec, deaerated 3.5wt% NaCl, at 50°C)

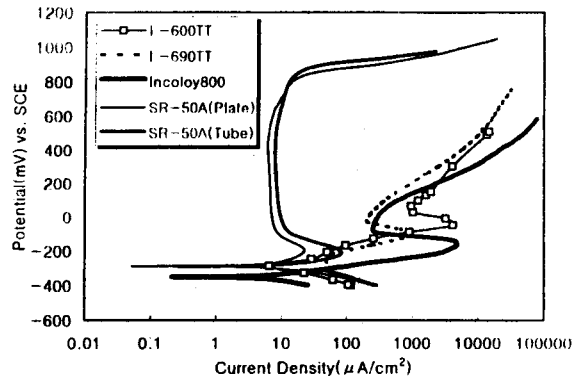


Fig. 2 Anodic Polarization behavior of experimental alloys (1mV/sec, deaerated 0.5N HCl, at 50°C)

그림 3은 비등상태의 40% NaOH용액 중에서 양극분극한 결과이다. 모든 합금의 부식전위는 비슷하게 나타났으며, -200mV(SCE)에서 200mV(SCE) 사이의 구간에서 Ni함량이 가장 많은 합금 600의 전류밀도가 가장 낮고, Ni함량이 가장 적은 SR-50A가 높은 전류밀도를 보이고 있다. 이렇게 부동태 전류밀도의 차이가 나타나는 것은, Cr이 선택적으로 용해된 후 Ni가 주된 피막형성 원소로 작용하기 때문에 나타난 것으로 생각된다.

그림 4는 비등상태의 40% NaOH에 12%의 Na₂SO₄를 첨가한 용액중에서 양극분극한 결과이다. 이 용액조건에서는 첫 번째 부동태 구간, 즉 Cr의 피막이 중요하게 작용하는 경우에서의 전류 밀도의 차이가 크게 나타나고 있는 반면, 두 번째 부동태 구간의 전류밀도는 비슷하게 나타나고 있다. 이를 합금원소의 측면에서 보면, Cr의 함량이 가장 많은 합금 690TT의 전류밀도가 가장 낮고, Cr량이 가장 낮은 600TT가 가장 높은 전류밀도를 보이고 있는데, 이는 SO₄²⁻이온이 존재할 때 Cr피막의 역할이 크게 작용하기 때문이다.

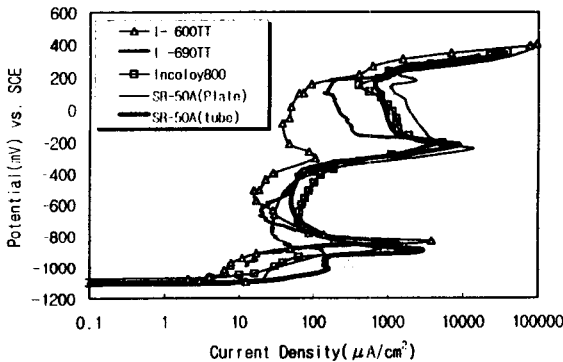


Fig. 3 Anodic Polarization behavior of experimental Alloys (in boiling 40% NaOH solution, 1mV/sec)

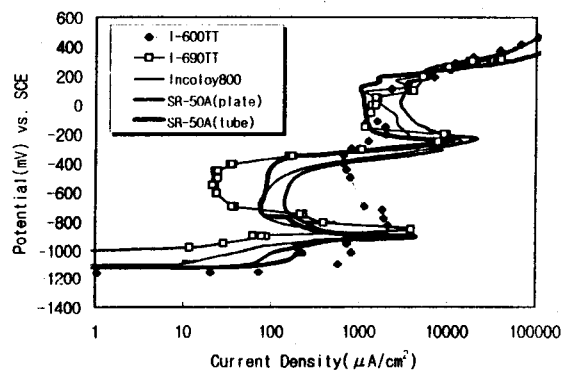


Fig. 4 Anodic Polarization behavior of experimental Alloys (in boiling 40%NaOH + 12%Na₂SO₄ solution, 1mV/sec)

그림 5는 합금 800에 대하여 가성 용액의 농도를 변화시키면서 비등 상태에서 양극 분극 시험한 결과이다. 그림 6은 SR-50A tube에 대해 그림 5와 같은 조건으로 분극한 결과이다. 이는 합금 690TT의 경우와 유사한 결과를 보이고 있는데(8), 합금 690TT의 경우에는 NaOH의 농도가 4%에서 40%로 높아지면, 부동태 전류밀도가 크게 증가하지만, 12% Na₂SO₄를 첨가하더라도 전류밀

도의 증가는 두드러지지 않고 있다. 두 합금 모두 합금 600TT 보다 Cr의 함량이 상향 첨가되어 SO_4^{2-} 이온의 영향을 적게 받기 때문으로 생각된다. 합금 600TT에 대하여 가성 용액의 농도를 변화시키면서 비등 상태에서 양극 분극 시험한 결과를 보면(8), 40%NaOH 농도보다 12% Na_2SO_4 를 첨가한 경우에는 부동태 전류 밀도가 매우 크게 증가하고 있다.

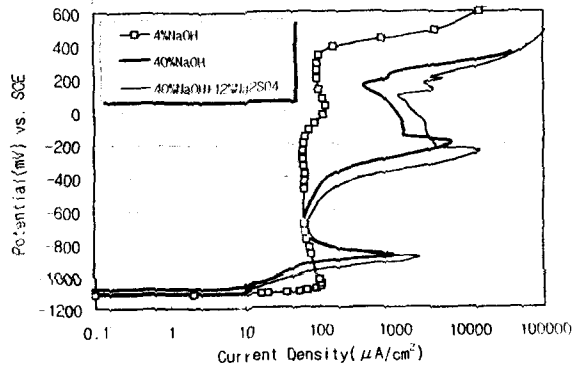


Fig. 5 Effect of solution concentration on the anodic Polarization behavior of Incoloy 800 (in boiling caustic solution, 1mV/sec)

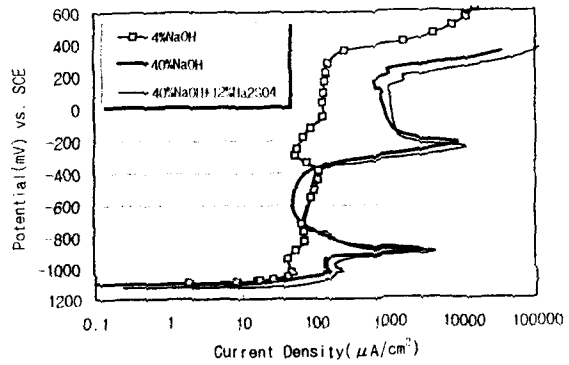


Fig. 6 Effect of caustic concentration on the anodic Polarization behavior of SR-50A tube (in boiling caustic solution, 1mV/sec)

3.2 알카리성 부식용액에서의 응력부식균열 저항성

그림 7은 비등상태의 40% NaOH 용액에서 실험합금을 초기 strain rate 1.26×10^6 /sec 의 속도로 인장하여 측정된 결과를 연신율로 나타낸 것이다. Ni-기 합금인 합금 600의 저항성이 가장 크게 나타났으나, 오스테나이트계 스테인리스강들은 거의 유사한 저항성을 보이고 있다. 그림 8은 40%NaOH 에 12% Na_2SO_4 를 첨가한 용액에서 모든 합금에 대해 CERT시험한 결과이다. 합금 690의 응력부식균열 저항성이 가장 높게 나타났으며, SR-50A의 경우에는 이음매 없는 관과 판재 형태의 관이 서로 다른 연신율을 보이고 있다. 이는 제조공정상의 차이때문으로 생각된다. CERT 시험후 파단면을 주사전자 현미경으로 관찰한 결과, 40%NaOH + 12% Na_2SO_4 용액에서 시험한 합금 690은 입내파괴 양상, 그리고 합금 600은 입계파괴를 보였다.(8) Fe-기 합금인 합금 800과 SR-50A 이음매없는 관은 두 용액조건에서 입내파괴 양상을, 그리고 SR-50A 관재는 입계파괴 양상을 보이고 있다.

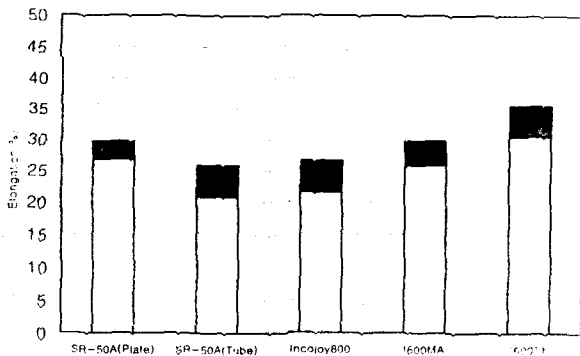


Fig. 7 SCC resistance of experimental alloys by CERT (applying $-900mV$ (vs. SCE), in boiling 40%NaOH solution)

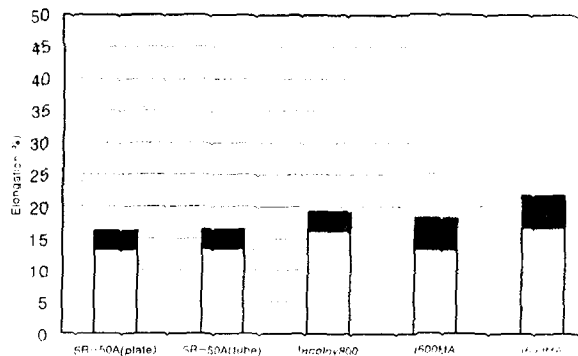


Fig. 8 SCC resistance of experimental alloys by CERT (applying $-900mV$ (vs. SCE), in boiling 40%NaOH + 12% Na_2SO_4)

4. 결론

- 1) 부식 환경에 따라 양극 분극 특성을 평가한 결과, Cl⁻이온을 함유하고 있는 산성과 중성 용액에서는 초내식성 오스테나이트계 스테인리스강인 SR-50A이 공식저항성이 가장 우수하게 나타났다. 한편 가성용액중에서의 양극분극특성은 Ni-기 합금의 경우가 Fe-기 합금의 경우보다 우수하게 나타났다.
- 2) 가성용액 중에서의 용력 부식 균열 저항성은 Ni-기 합금의 경우가 Fe-기 합금보다 크게 나타났다으며, 입내파괴가 주된 파괴모드였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술처에서 시행한 원자력연구개발사업의 일환으로 한국원자력연구소의 신소재 개발 - 인코넬 합금 개발 과제의 위탁 연구로서 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- 1) 원전 증기발생기 전열관 2차측 용력부식균열 파손평가 연구, 한국에너지 연구소, 1989
- 2) J.F. Sykes and M.J. Angwin, *Proceedings of the second international symposium on environmental degradation of materials in nuclear power systems-water reactors*, held in Monterey, Calif. Sept. 9-12, 1985
- 3) N.J. Angwin, *Pitting in steam generator tubing*, EPRI NP-3574-SR, EPRI, Oct. 1984
- 4) 김영식, 김택준, 박용수, 국일현, "합금 600 및 합금 690의 가성 용력 부식 균열에 미치는 합금 원소 및 부식 조건의 영향", 한국원자력학회 춘계학술발표회 논문집 제2권, p.481, 1996. 11. 2.
- 5) 김영식, 엄태식, 박용수, "합금 690의 미세 조직 및 부식 특성에 미치는 Mo 및 열처리의 영향", 한국부식학회 춘계학술발표회, 1996. 5. 18.
- 6) A. Mignone, M. F. Maday, A. Borello, and M. Vittori, "Effect of chemical composition, thermal treatment, and caustic concentration on the SCC behavior of Alloy 800", *Corrosion*, Vol.46, No. 1, NACE, 1990
- 7) 김영식, 엄태식, 박용수, 정한섭, 국일현, "원전 증기발생기 전열관 합금의 국부 부식 저항성에 미치는 합금 원소 및 부식 조건의 영향", 한국원자력학회 춘계학술발표회 논문집 제 3권, p.117, 1996. 6. 1.
- 8) 박용수 등, "인코넬 합금 개량", 한국원자력연구소 위탁 연구 3차년도 보고서, 연세대학교, 1996