

Ni-Cr-Fe-합금에서 Cr 함량 변화의 영향

장진성, 김우곤, 정만교, 한창희, 국일현
한국원자력연구소

요 약

Cr 함량이 alloy 600과 alloy 690의 Cr함량 사이에 위치하는 Ni-Cr-Fe 합금을 진공유도 용해법을 이용하여 제조하였다. 합금 인고트에 대하여 열간 가공성 시험을 수행하여 열간 압연 조건을 구하였다. 열간 및 냉간 압연을 거친 시편을 900~1200℃사이의 여러 온도에서 소둔 열처리하였고, 열처리한 시편에 대하여 기계적 특성과 부식특성을 측정, 분석하였다. Cr 함량은 기계적 강도에는 다소 영향을 미치는 것이 발견되었으나 연신율에는 거의 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 부식속도는 Cr 함량 변화보다 소둔 열처리 온도에 따라 증가하였으며, 1100℃에서 열처리한 경우에는 부식속도가 얼마간 감소하는 것으로 나타났다.

1. 서 론

'70년대에 미국에서 개발된 이래 '80년대 중반에 들어서부터 원자력발전소 증기발생기 전열관 소재로 채택되기 시작한 alloy 690 합금은 종래의 전열관 소재인 alloy 600에 비하여 Cr 함량을 약 2배로 증가된 소재이다 [1, 2]. 이는 전열관 제조 시 가공 및 열처리 후 소재의 예민화에 따른 Cr depleted zone에서의 Cr 함량을 일정한 값 이상으로 유지시키므로써 응력부식균열에 대한 저항성을 높이고자하는 의도에서 개발된 소재이다 [3, 4]. 연구결과 alloy 690이 alloy 600보다 대부분의 부식현상에 대하여 실험실적 연구에서 우월하다는 것이 판명됨에 따라 [5, 6, 7] '84년에 미국의 Point Beach 1에서 alloy 690 TT 전열관으로 교체한 것을 시작으로 근래에 이르러서는 증기발생기 교체 시 혹은 신규 건설 시에 전열관 소재로 alloy 690 TT가 주로 채택되고 있다 [8]. 우리 나라에서도 고리 1호기의 증기발생기 교체 시 alloy 690을 사용하기로 결정되었으며, 올진 5, 6 호기부터는 alloy 690을 전열관 소재로 채택할 계획이다.

그러나 현재까지의 국내 외 증기발생기의 사고 이력들로 미루어 볼 때 alloy 690 전열관을 사용한다 하더라도 부식문제를 포함하여 여러 양상의 문제들이 모두 해결될 가능성은 낮다고 보아야 할 것이므로, alloy 690 전열관 소재에 대한 손상을 대비하는 연구는 계속

되어져야 하리라고 생각한다.

본 연구에서는 증기발생기 전열관의 여러 문제들 가운데 특히 부식문제의 규명을 위한 연구의 일환으로 Cr 함량이 합금의 미세조직 및 부식특성을 포함한 여러 특성에 어떠한 영향을 미치는가를 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 alloy 600과 alloy 690의 Cr 함량 (각 각 16 및 30 wt%) 사이에 위치하는 21, 24, 26 wt% Cr 합금을 제조하였다. 고순도 금속 모재들을 진공유도용해하여 합금을 제조하였다. 진공도는 2×10^{-1} torr 정도였고 출탕 전의 용탕 온도는 1520°C 정도였다. 22 Kg을 용해하여 용탕에서의 성분분석을 위하여 시료를 채취한 후 2개의 10 Kg급 주철 주형에 나누어 인코트 주조하였다. 제조된 인코트 가운데 하나는 고온가공성 시험을 위하여 사용하였다. 주조 결함을 줄이기 위하여 20% 열간 압연한 후 고온가공성 시험편을 채취하였다. 사용한 시험기는 일본 Shimadzu 사 제품 Thermechmaster 였고, Ar 분위기 하에서 5 K/sec 속도로 시험편을 가열하여 시험 온도에 도달한 후 3분간 유지한 후, 시험편이 파손될 때까지 100 mm/sec 속도로 당긴 후 공냉시켰다.

나머지 한 인코트는 불 균일한 표면 층을 제거한 후 열간 압연하였다. Ar 분위기 하의 1290°C에서 2시간 소둔 열처리한 후 두께가 4.8 mm되기까지 압연하였다. 열간 압연 후 생긴 약간의 edge crack을 제거하고 표면을 산세처리 한 후 50% 냉간 압연하였다. 냉간 압연한 시험편은 900°C에서 1200°C사이의 여러 온도에서 15분간 대기 열처리한 후 공냉하였다. 열처리가 끝난 시료들에 대하여는 인장시험과 부식시험을 수행하였다. 인장시험은 ASTM E-8M에 따라 subsize rectangular 인장시험편을 준비하여 수행하였으며 strain rate는 1.0×10^{-3} /sec 정도였다. 그리고 부식시험은 시험편을 30×30×2.4 mm 크기로 준비하여 ASTM A 262 Practice C에 준하여 수행하였다. = 120 SiC 연마지로 시험편의 전 표면을 연마한 후 세척, 건조하고 끓는 25% 질산용액에 48시간 침전시켜 부식시험을 행하였다.

위의 실험 과정들을 Fig. 2에 간략히 나타내었다.

3. 결과 및 분석

표 1에 진공유도법으로 제조한 합금의 성분분석 결과를 나타내었다.

대부분의 금속성분은 ICP (Inductively Coupled Plasma)방법을 이용하여 분석하였으며, 탄소와 황 그리고 산소와 질소는 LECO사의 전문 분석기를 사용하여 분석하였다. Cr 함량은 원래 의도하였던 수준에 맞게 Heat 1, 2, 3에서 각 각 20.8, 24.1, 26.1 wt%로 나타났으나, 탄소함량이 전 합금에서 비교적 낮은 값을 나타내주고 있다. 이는 탄소를 초기에 장입하고서, 추가 장입 분까지 완전 용해된 후 10분간 유지한 후 출탕하였는데 결과적으로 이 기간이 다소 길었던 것으로 판단된다. 질소 함량은 통상의 진공유도용해

경우보다 낮은 값을 보여주고 있으나, 산소함량이 150~200 ppm 수준으로 별로 양호하지 않은 것으로 나타났다.

20% 열간 압연 인코트에 대하여 열간 가공성 시험 결과를 그림 2에 그래프로 나타내었다. 크롬함량에 따른 단면 감소율을 보면 각 시험 온도에서 결과치가 다소 분산되어 있는데 1150, 및 1200℃에서는 3가지 합금 모두에서 양호한 가공성을 보여주고 있다. 그러나 1100℃이하의 온도에서는 가공성이 상대적으로 낮게 나타나고 또한 심하게 분산된 양상을 보여주고 있다. 이것으로 보아 Ni-Cr-Fe 합금의 경우 열간 가공 온도는 Cr 함량에 크게 관계없이 1150℃ 이상은 되어야 할 것으로 판단되었다. 그리고 이보다 낮은 온도에서의 결과 치들의 분산은 주조조직에 내재되어있는 결함들에 기인하는 것으로 판단된다.

열간 및 냉간 압연한 시편을 여러 온도에서 소둔 처리한 후 인장 시험한 결과를 그림 3에 나타내었다. Cr 원소가 Ni 기지 내에서 고용강화 효과를 일으키므로 소둔 열처리 온도에 관계없이 Cr함량이 많아짐에 따라 공통적으로 인장강도와 항복강도가 증가하는 것을 보여주고 있다. (그림 3 a, b)

냉간 가공 후 소둔 열처리에 따라서 (900℃에서도) 인장강도와 항복강도는 급격히 감소하고 연신율은 10%미만 수준에서 40% 수준까지 증가하였다. 이는 다른 대부분의 금속에서와 마찬가지로 열처리에 따른 회복 및 재결정이 일어나므로써 가공 경화되었던 미세조직의 이완에 따른 것인데, 50% 냉간 가공한 인코넬 600의 경우 재결정 온도가 720℃로 보고되어 있고 [9], alloy 690의 경우에도 850℃에서 소둔 열처리한 경우에도 Vickers Hardness가 상당히 감소하는 것으로 보고된 바 있으므로 [10], 900℃에서 15분간 소둔 열처리한 경우에도 재결정이 충분히 일어난 것으로 판단된다. 소둔 열처리 온도가 상승함에 따라 뒤따르는 결정립 성장 때문에 항복강도는 지속적으로 감소하는 것을 발견할 수 있으나, 연신율은 소둔 열처리 온도나 Cr 함량의 변화에 대하여 크게 변하지 않은 것을 알 수 있다.

Cr 함량별 소둔 열처리 온도에 따른 부식시험 결과를 그림 4에 나타내었다. 전반적으로 소둔 열처리 온도가 올라감에 따라 부식속도가 높아지고 있는 것을 발견할 수 있는데 이는 열처리 온도가 상승함에 따라 결정립계를 따라 탄화물이 많이 석출되고 이에 따라 결정립계 주위에 예민화가 많이 되었기 때문인 것으로 판단된다. 그리고 많은 경우에 1100℃에서 열처리한 경우 부식속도가 감소 혹은 유지되는 경향을 보여주고 있는데 이 온도는 실제 전열관 제조 시 mill annealing 온도 영역과 일치하는 것으로서 앞으로 이 온도와 주위의 다른 온도에서 이 소재의 거동을 더욱 자세히 살펴볼 필요가 있다고 판단된다. 또한 실제 경우에는 이 소둔 열처리 후에 700℃ 부근에서 진공열처리를 하므로 이에 따른 영향도 함께 고려하여 연구를 계속 진행할 계획이다.

4. 요약

Ni-Cr-Fe 합금에서 Cr 함량이 alloy 600과 alloy 690 사이에 위치하는 합금을 제조하고 Cr 함량에 따른 기계적 성질, 부식특성을 평가, 분석하였다.

기계적 강도는 Cr함량에 의존하나 연신율은 Cr 함량에 별로 영향을 받지 않았다. 부식 특성은 실험 결과치의 분산으로 인하여 Cr 함량보다 마지막 소둔 열처리 온도에 많이 의존하는 것으로 나타났으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 부식속도도 대부분의 경우 증가하였다. 단 1100℃ 부근에서 부식속도가 얼마간 저하되는 현상을 보여주었다.

<감사의 글>

시험 합금의 일부 원소에 대한 성분분석 (C, S, O, N)과 고온가공성 시험을 도와주신 삼미중합특수강 중앙연구소 이동희님에게 감사드립니다.

References

1. ASTM B 163 Annual Book of ASTM Standards, vol 02.04, 1994 American Society of Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA
2. INCONEL alloy 600, INCONEL alloy 690, Inco Alloys International, Inc. Huntington, WV, USA
3. T.M. Angeliu, G.S. Was, in Proceedings of the Fourth Int Sym on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, pp. 5-64 Aug, '91, Montrey, CA, USA
4. K. Norring, K. Stiller, and J. Nilsson, in Proceedings of the Fifth Int Sym on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, pp. 482 Aug, '91, Montrey, CA, USA
5. J.M. Sarver, P.E. Doherty, D.M. Doyle, G. Palumbo, in Proceedings of the Sixth Int Sym on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, pp. 465, Aug, '95, Breckenridge, CL USA
6. J.M. Sarver, J.R. Crum, and W.L. Mankins, Corrosion, vol 44, pp. 288, '88
7. D.A Mertz, P.T. Duda, P.N. Pica, G.L. Spahr, in Proceedings of the Sixth Int Sym on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, pp. 477, Aug. '95, Breckenridge, CL USA
8. H. Henniecke, Int Nucl. Eng. pp. 23, Jul. '91
9. D.A Douglas and I.R. Weir, ORNL-2406, Metallurgy Division, Oak Ridge National Laboratory, '58
10. J. Jang and I.H. Kuk, in Proceedings of the Int Sym on Material Chemistry in Nuclear Environment, pp.155, Mar. '96 NRIM, Japan

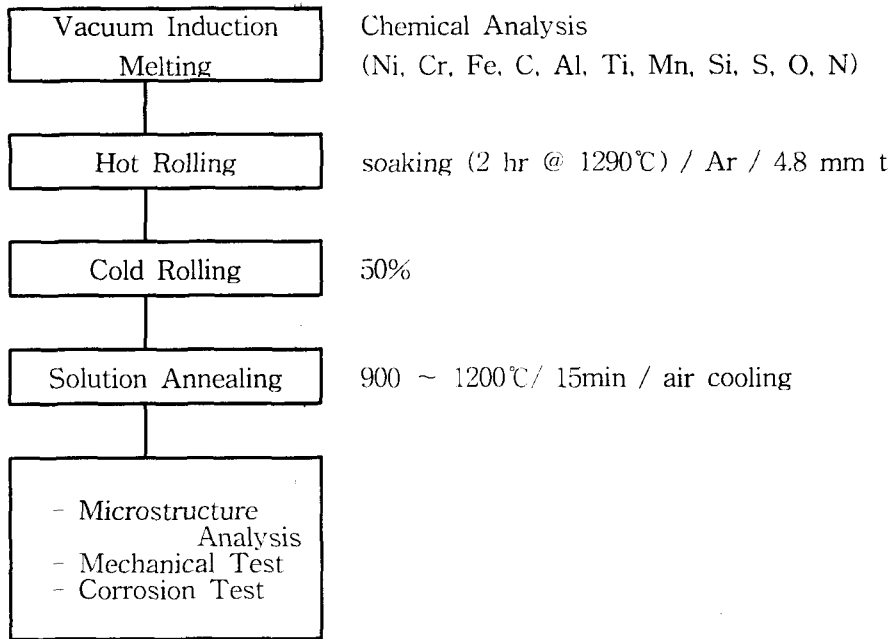


Fig. 1 Flow Diagram of Experimental Procedures

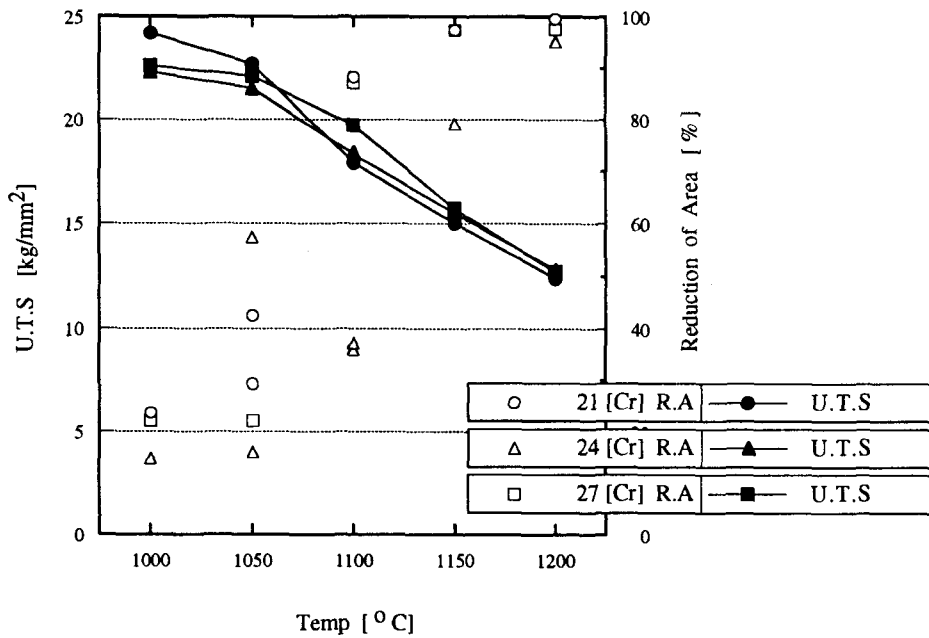
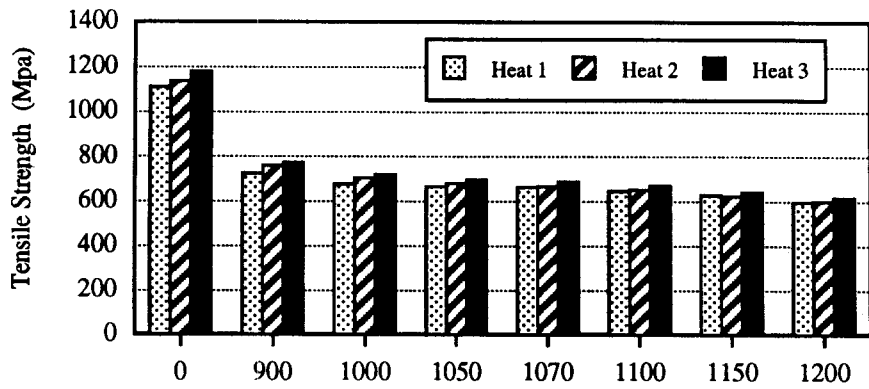
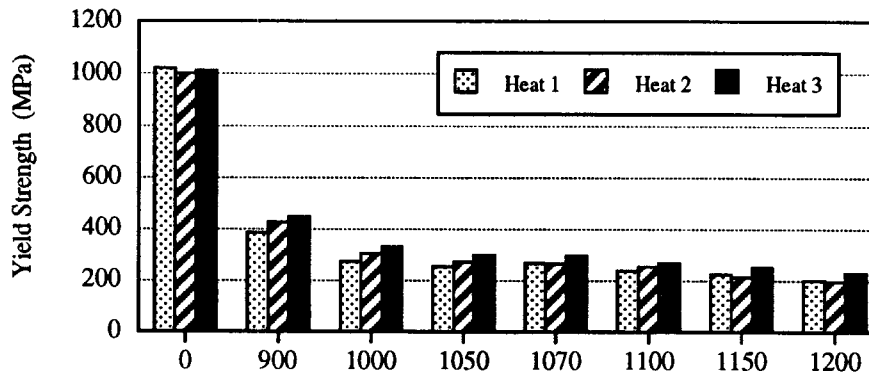


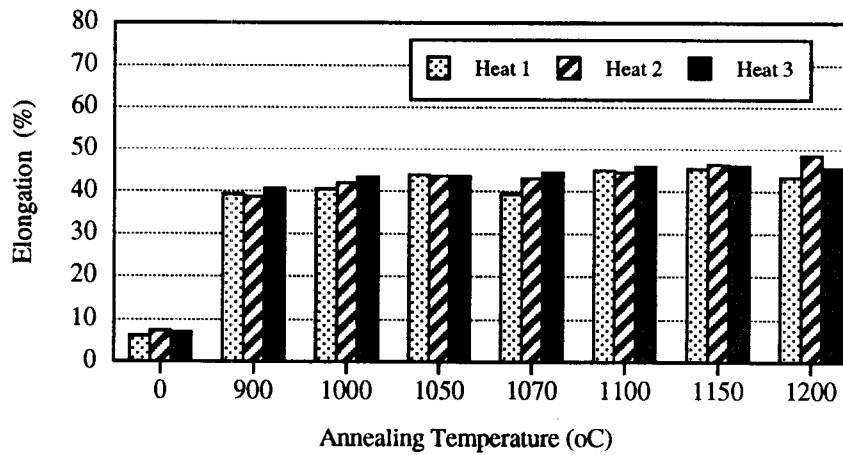
Fig. 2 Hot Workability of Ni-Cr-Fe Alloys with Various Cr Content



(a)



(b)



(c)

Fig. 3 Mechanical Test Results of Ni-Cr-Fe Alloys with Various Cr Contents along Annealing Temperature (a) U.T.S (b) Y.S (c) Elongation

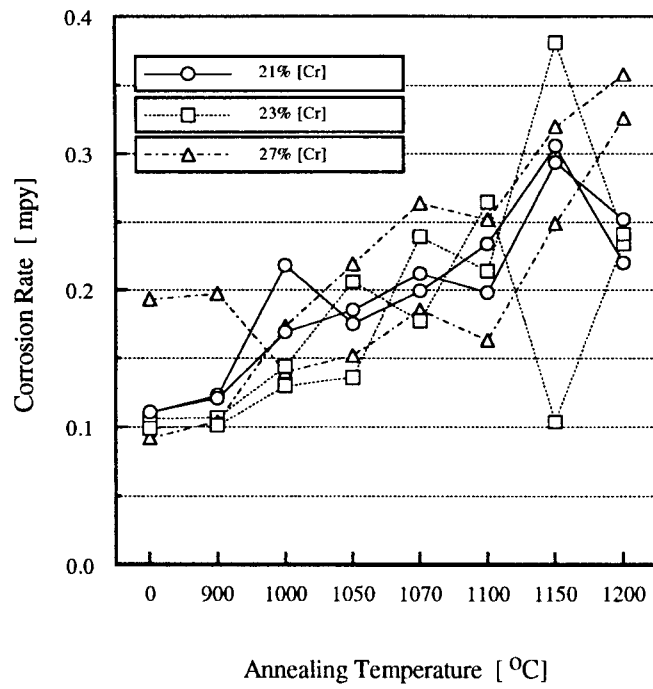


Fig. 4 Corrosion Test Results of Ni-Cr-Fe Alloys with Various Cr Content along Annealing Temperatures

Table 1. Chemical Analysis of Ni-Cr-Fe Alloy with Various Cr Contents

	Ni	Cr	Fe	C	Mn	Ti	S ppm	P	O	N
1	Bal.	20.8	10.2	0.0084	0.24	0.26	9.5	74	142	16
2	Bal.	24.1	10.1	0.0092	0.24	0.27	18	73	152	27
3	Bal.	26.1	10.0	0.0129	0.26	0.27	11	72	198	36