

고온고압 수화학분위기가 원자로 압력용기강재 SA508 cl.3의 피로균열 성장속도에 미치는 영향

이상규, 김인섭
한국과학기술원
대전시 유성구 구성동 373-1

요약

고온고압 수화학 분위기를 모사한 조건에서 피로균열성장 거동에 관한 연구를 수행하였다. 고온고압 분위기 모사를 위해 Load machine, Autoclave, Water loop, 균열측정장치(Reversing DCPD) 그리고 전기 화학변수 측정장치 등을 설치하였다. 우선 공기분위기 및 상온수화학 분위기에서의 시험을 통해 안정성을 확인하였으며, 안정한 조건에서 고온수화학분위기에서 실험을 수행하였다. 수화학 분위기에서 용존 산소에 상관없이 취성파면이 관찰되었다. 용존산소의 양이 적을 경우(10ppb이하) 발견된 취성파면의 양은 연성파면에 비해 훨씬 적었으며, 용존산소가 높을 경우(8000ppb) 취성파면의 양이 많이 발견되었다. 산소포화된 고온수화학 분위기 피로시험결과는 피로균열성장이 주로 취성파면에 의해 이루어졌으며, 균열성장속도 또한 크게 증가하였다.

1. 서론

고온고압 수화학 분위기에서 환경인자에 의해 빠른 피로균열성장을 보이는 현상은 응력부식균열(Stress Corrosion Cracking) 기구가 순수 기계적인 피로균열성장 기구에 더하여 지기 때문으로 해석되며, 모델의 개발은 이러한 Superposition을 가정하여 수행되고 있다. 주된 기구로 slip dissolution model, hydrogen embrittlement model, surface mobility model 등이 제안되고 있다[1]. 현재 저합금강의 경우 많은 Data base가 구축되어 있고, 구조물 건전성 평가에 필요한 ASME Sec. XI App. A 기준곡선이 모델 개발과 더불어 계속 변형 발전되어 건전성 평가에 적용되고 있는 추세이다[2, 9].

현재까지 국외의 여러 연구집단에서 다양한 조건의 실험들이 진행되어 왔으나, 다양한 조건에서 얻어지는 다양한 결과를 일관되게 해석하는 모델 개발은 미미하다 할 수 있다. 또한 재료의 제조공정의 차이가 균열성장속도에 아주 큰 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다[12]. 국내 생산되는 재료에 대한 고온고압 수화학시험 결과는 전무하므로 국산 재료에 대한 실제 발전소 분위기 모사 조건에서의 피로균열 성장특성 평가 연구는 건전성 확보를 위해 반드시 수행하여야 할 과제이다. 본 논문에서는 고온고압 수화학 분위기에서의 피로균열성장속도 특성 평가에 필요한 장비 설계개념 및 국산 압력용기재인 SA508 cl.3의 환경유기 균열 형성 가능성에 대한 보고를 하고자 한다.

2. 시험 System

시험 System은 Autoclave, Water loop 그리고 Load machine으로 구성되어 있다. Autoclave와 Load machine Actuator 사이의 Sealing은 Pressure balancing mechanism에 의해 Friction이 최소화 되도록 설계 제작되었다. 압력의 급격한 천이를 막기 위해 Accumulator를 설치하였고, Autoclave의 온도는 3-band furnace를 이용하여 조절하였다. Autoclave와 water loop는 최대온도 360℃, 최대 압력 170kgf/cm²을 모사하도록 사양을 정하였으며, Loop의 유속은 5liter/h이고 균열선단에서의 유속을 가능한 빠르게 하기 위하여 노즐을 설계하였다. 균열성장을 모니터링 하기 위하여 Reversing DCPD system을 사용하였다. Reversing DCPD은 하중 주기마다 전류의 극성을 바꾸어 시편에 입력전류를 제공하여 얻어지는 전압강하를 평균하므로, 고온에서의 Thermal EMF, Thermal Drift 등의 문제를 극복할 수 있는 장점이 있다[3]. 수화학 분위기에서 DCPD 방법은 시편의 전기화학 전위에 영향을 줄 수 있을 뿐만 아니라 Gavanic Coupling을 형성할 수 있으므로, 이를 방지하기 위하여 산화된 지르칼로이 튜브 및 판을 절연제로 사용하였다. 고온 고압 수화학 분위기에서의 시편의 전기화학 전위를 측정하기 위하여 External pressure balancing type Ag/AgCl Reference Electrode를 사용하였다.

3. 시험 조건 및 방법

시험에 이용된 재료는 한국중공업에서 생산된 원자로 압력용기강 재료인 SA508 cl. 3이다. 재료의 화학적 조성을 표에 정리하였다. 피로균열 특성에 대한 수화학 인자의 영향에 대한 비교자료확보를 위해 공기분위기에서의 피로시험을 수행하였다. 또한 수화학분위기에서의 균열성장 측정법 확립 및 수화학 인자의 영향을 확인하기 위하여 상온 약산성 분위기에서 피로시험을 수행하였다. 공기분위기와 상온 수화학 분위기에서의 하중조건은 R-ratio 0.5, 하중 주파수 1Hz 조건에서 실험이 수행되었다. 원자로 가동 분위기(288℃, 150kgf/cm²)에서의 피로시험에서는 R-ratio = 0.5, f = 0.5Hz로 하였으며, 용존산소량의 영향을 확인하기 위하여 DO free (<10ppb), air saturated (~8ppm) 조건에서 수행하였다. 피로 시험 후 균열 성장기구 확인을 위해 주사전자현미경으로 파면을 관찰하였으며, 균열 길이 보정을 위하여 Post - Test Correction을 수행하였다.

4. Results and Discussion

4.1 공기분위기에서의 피로시험

수화학 인자의 영향에 대한 비교자료 확보를 위해 공기분위기에서 피로시험을 수행하였으며, 그 결과를 그림 1에 나타내었다. 그리고 ASME Air Line[2] 및 Japan Data Base[4]와 비교하였다. 타기관의 결과와 유사한 경향을 보이고 있으며, 하중비만을 고려한 ASME air line에 비해 온도변화 및 하중비를 동시에 고려한 Japan data base가 본 실험결과와 비교적 일치하고 있다. 상온에 비해 288℃의 속도가 빠른 원인은 고온에서 균열선단의 산화에 의해 전위의 가역성이 방해를 받기 때문으로 판단된다[5].

4.2 상온 약산성 분위기에서의 피로시험

하중 주파수는 1Hz, 하중비(R-ratio)는 0.5 조건에서 수행되었다. 그림 2는 pH 4.6 약산성 분위기에서의 피로시험결과를 나타낸다. 약산성 분위기에서 피로균열성장속도의 기울기가 변화된 양상을 보이고 있

다. ΔK 값이 $10\text{-}20\text{MPam}^{0.5}$ 와 $20\text{MPam}^{0.5}$ 이상에서의 기울기가 서로 다르며, 균열성장 모드(Mode)의 변화 때문인 것으로 파면조사에서 확인되었다. 파면조사의 결과를 그림 3, 4, 5에 나타내었다. 그림 3의 경우($\Delta K = 15\text{MPam}^{0.5}$) 입계간 균열이 주된 성장모드임을 보이고 있으며, 그림 4($\Delta K = 20\text{MPam}^{0.5}$)에서 서서히 입계간 균열성장이 사라지고 있음을 보여준다. 그림 5($\Delta K = 25\text{MPam}^{0.5}$)는 공기분위기와 유사하게 Ductile fracture mode를 보이고 있다. 작은 하중에서 입계간 균열이 보인 것은 약산성 용액에 의해 취약한 입계가 우선적으로 용해되기 때문인 것으로 생각되며, 입계간 균열이 형성될 때 균열성장 속도의 하중 의존성이 낮아지는 것으로 나타났다. 상기의 과정에서의 파면과 시험결과의 일치 및 동일 조건에서의 균열성장속도의 재현 등으로 수화학분위기시험 시스템의 안정성도 확인되었다.

4.3 고온 고압 수화학 시험결과

고온 고압 수화학 분위기 시험은 우선 용존산소량의 영향을 확인하기 위하여 질소 가스 주입으로 산소를 제거한 조건과 산소 포화된 조건에서 각각 수행되었다. 그림 7은 고온 고압 수화학 분위기에서의 실험결과를 나타낸다. 산소가 제거된 경우 전기화학 전위가 $-450 \sim -500\text{mV SHE}$, 산소 포화된 경우는 200mV SHE 였으며, 결과는 타기관에서 보고한 용존산소량에 따른 전기화학 전위 경향에 일치한다[11]. 산소가 제거된 경우에는 공기분위기와 동일한 피로균열성장속도를 보이며, 산소 포화 조건에서는 낮은 하중에서 높은 속도를 보이고 있고, 하중이 높은 경우는 공기분위기와 유사한 속도를 보이고 있다. 용존산소는 금속의 전기화학 전위를 상승하게 하므로 균열성장속도를 가속화 시키는 것으로 알려져 있으며, 시험결과는 그 경향을 잘 따르고 있다[6].

고온수화학 분위기 시험 후 파면조사를 수행하였다. 산소가 제거된 경우는 전반적으로 Ductile fracture 양상을 보였으며, 일부 취성파면이 나타났으나 양은 연성파면에 비해 아주 적었다. 산소 포화 조건의 파면조사 결과를 그림 8과 9에 나타내었다. 산소가 포화된 경우 심각한 산화가 발생하였고, 또한 취성파면이 넓은 범위에서 발생하였다. 취성파면이 발생한 곳에는 Hole이 존재하였다. 이 Hole은 MnS 개재물의 용해로 인해 생성된 것으로 알려져 있으며[7], 본 연구에 사용된 재료는 황의 함량이 낮기 때문에 그림 6에서와 같이 황개재물이 미세하게 분포하고 있음을 확인 할 수 있었다.

일반적으로 모사된 가압경수로 조건에서의 환경유기균열을 설명하기 위해서 두가지 기구(Dissolution - controlled and hydrogen-induced mechanism)가 제안되고 있다[7]. 전자의 경우 균열진전이 균열선단에서의 금속양극용해에 의해 이루어짐을 가정하고 있고, 그에 반해서 후자는 수소취성에 의해 균열선단의 기계적인 분리가 쉬어져서 균열진전이 빠름을 가정하고 있다. 두 기구 모두 균열선단에서의 보호막이나 산화막의 파괴가 균열성장속도 지배인자로 고려하기 때문에 실험적으로 두기구를 분리하기는 아주 어렵다. 본 연구에서는 균열이 개재물을 중심으로 다소 방사형으로 성장한 파면의 특성상 수소취성에 가까운 것으로 판단되었다. 즉 그림 10의 과정과 같이 금속 개재물이나 전위에 수소원자가 충분히 포획되어 미소균열이 개재물 주변에서 형성되고, 균열선단에서 결합되어 전파된 파면 양상 때문이다. 용존산소량이 높을 때 보다 넓은 범위에서 취성파면 양상이 나타나는 현상도 수소취성기구에 의해 정성적으로 잘 설명될 수 있다. 용존산소가 높을 때 전기화학 전위는 높아지며 이로 인해 MnS의 용해가 더욱 쉬워진다[8]. MnS의 용해는 균열선단에서의 수소흡수를 촉진하기 때문에 MnS 용해가 용이한 산소포화

조건에서 수소취성에 의한 취성파면이 많이 발견된 것으로 보인다. 균열선단에서의 수소취성의 발생은 수소 포획이 가능할 때 생기며, 미세하게 존재하는 비금속 개재물이 수소를 포획하고 그로 인해 취성의 환경유기 균열이 발생하는 것으로 해석된다.

5. 결론

공기 분위기 및 수화학 시험결과 다음과 같은 잠정적인 결론을 내릴 수 있었다.

- (1) 낮은 하중, 약산성 분위기에서는 입계의 선택적 용해가 균열성장에 주된 기구가 되어 입계간 균열 성장 모드를 보인다.
- (2) 낮은 황 함유량에도 불구하고 SA508 cl. 3의 경우 고온 고압 수화학 분위기에서 용존산소량과 하중의 조합으로 취성파면과 같은 환경유기 균열이 발생한다.

[참고문헌]

1. A. Turnbull, " Modelling of Environment assisted cracking", Corr. Sci., Vol(34), No(6), 921(1993)
2. ASME Sec. XI App. A, reference curve, 1988
3. Catlin, W. R., et. al. " The reversing DC electrical Potential Method," ASTM STP 877, 67-85(1985)
4. Hideo Kobayashi, Haruo Nakamura, " Construction of a fatigue-crack-growth Database for Nuclear-Component Ferritic Steels in Japan and its Statistical Analysis", Inter. J. of Press. Ves. and Piping, vol(44), 67(1990)
5. J. E. King, P. J. Cotterill, " Role of oxides in fatigue crack propagation", Mat. Sci. and Tech., vol(6), 19(1990)
6. Yasuyuki Katada et. al. , " Effect of dissolved oxygen concentration on fatigue crack growth behavior of A533B steel in high temperature water", ISIJ, Vol(33), No(8), 877(1993)
7. Torronen, K, et. al., "Fractography and mechanisms of environmentally enhanced fatigue crack propagation of a reactor pressure vessel steel", ASTM STP 801, 287(1981)
8. John Hwan Chun, " Modeling of chemistry related to environmentally assisted cracking in low alloy stees", PhD thesis, MIT (1995)
9. Ernest D. Eason, et al., PVP-Vol(286), 81-95 , ASME (1994)
10. R. W. Nicholes et. al, " International Cooperative Group on Cyclic Crack Growth Tenth Anniversary Report", Inter. J. of Press. Ves. and Piping, Vol. 40, 331-399(1989)
11. J. D. Atkinson et. al. NUREG/CP-0067, Vol(2), 153(1986)
12. D. R. Tice, et. al., 8'th Inter. Symp. on Environmental Degradation of mat. in Nucl. Power Systems- Water Reactor, Vol(2), 907(1997)

표1 Chemical compositions of test material

	C	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Mo	Al	Cu	V
SA508 Cl. 3	0.21	0.25	1.24	0.002	0.007	0.88	0.21	0.47	0.008	0.03	0.004

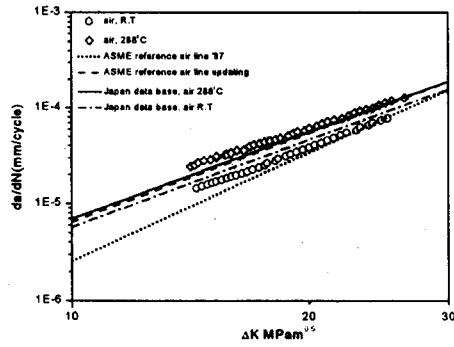


그림 1. 공기분위기에서의 피로시험결과 및 타기관 데이터 베이스와 비교

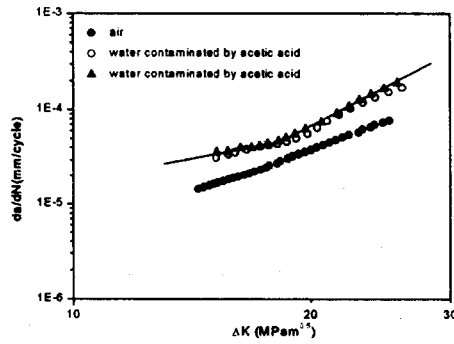


그림 2 상온 수화학분위기에서의 피로시험결과

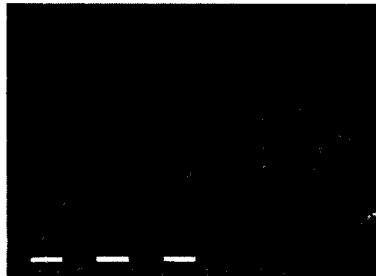


그림 3 상온 수화학 분위기에서 하중에 의한 파면모드 변화 $\Delta K \approx 15 \text{ MPam}^{0.5}$

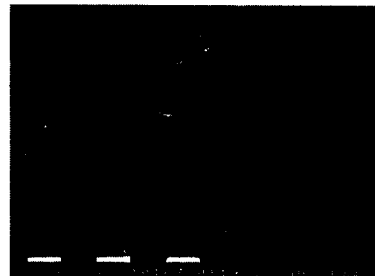


그림 4 상온 수화학 분위기에서 하중에 의한 파면모드 변화 $\Delta K \approx 20 \text{ MPam}^{0.5}$



그림 5 상온 수화학 분위기에서 하중에 의한 표면모드 변화 $\Delta K \approx 25 \text{ MPam}^{0.5}$

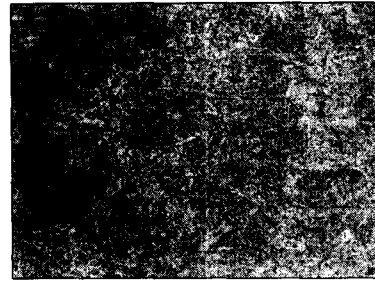


그림 6 Inclusion etching in dilute aqueous CrO_3 after preetching in nital ($\times 200$)

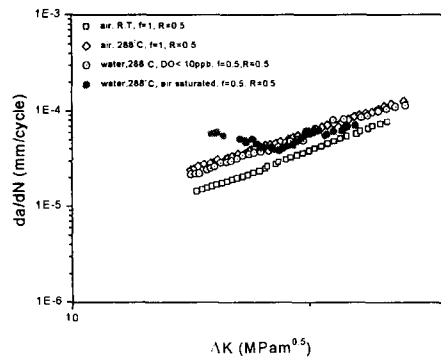


그림 7 고온 수화학 분위기에서의 시험결과

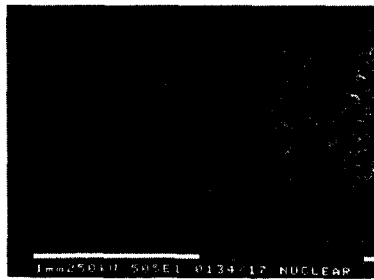


그림 8 고온수화학 분위기에서의 피로파면 - 산소포화조건, 저배율

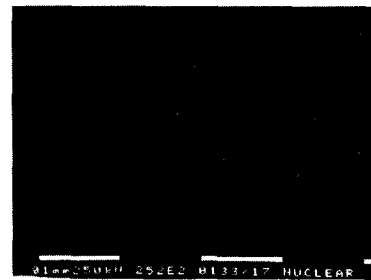


그림 9 고온수화학분위기에서의 피로파면 - 산소포화조건, 고배율

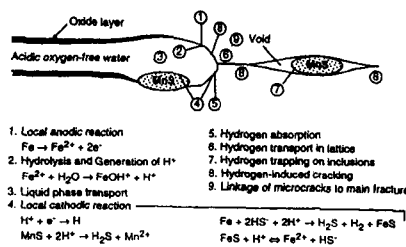


그림 10 수소취성기구의 개념도