한국부식학회지
J. Corros Sci. Soc. of Korea
Vol. 25 No. 1, March, 1996
〈기술해설〉

Alloy 600의 Primary Water Stress Corrosion Cracking 반응기구에 대한 고찰

정 한 섭 · 국 일 현
한국원자력연구소 원자력신소재개발팀

A Discussion on the Mechanism of Primary Water Stress Corrosion Cracking of Alloy 600

Chung, Han Sub · Kuk, Il Hiun
Advanced Nuclear Materials Development Program,
Korea Atomic Energy Research Institute,
P.O Box 105 YUSUNG, TAEJON, KOREA, 305-600

Characteristics of Primary Water Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 nuclear steam generator tubing material were reviewed on the basis of literature data. Thermodynamic characteristics and effect of hydrogen overpressure, behavior in water and steam phase, and the effects of important variables, such as microstructure, temperature and stress and strain, were focused. The classical theory of Slip Dissolution and Film Rupture model, and Hydrogen Embrittlement model were found to be inadequate for the thorough explanation of PWSCC. Models proposed recently to overcome the difficulties encountered by the classical models, included Void-Linkage model, Internal Oxidation model, Corrosion Deformation Interaction model, Creep model, and Selective Dissolution-Vacancy-Creep model. Theoretical background and coincidence with experimental evidences of each model were discussed. Existance of grain boundary cavities near advancing crack tip is in controversy among different researches. Dependence of chemistry and structure of Alloy 600 surface film on the corrosion potential, which has to be revealed by further research efforts, may be helpful for understanding the mechanism of PWSCC.

1. 서 론

대부분의 가압경수로(Pressurized Water Reactor) 원전과 일부 가압 중수로(Pressurized Heavy Water Reactor) 원전의 증기 발생기 전열관은 Ni-Cr-Fe 합금인 Alloy 600이 사용되고 있다. Alloy 600의 화학조성 및 기계적 성질은 Table. 1,2에 나타낸 바와 같다. 원전 증기발생기는 수천개의 전열관이 U bend 구조로 구성되어 전열관 안쪽으로는 원자로에서 가열된 1차측 냉각재(Primary Coolant)가 흐르고 바깥쪽에서는 터빈과 복수기를 통과한 2차측물이 1차측의 열을 받아서 고온 고압 증기로 발생되는 원리로 가동되고 있다. 1차측 수질조건은 Table. 3에 제

Table 1. Chemical Requirements of Alloy 600 (ASME PV & B Code Section II SB 163 UNS N06600)

Element	Nickel	Copper	Iron	Manga-nese	Carbon	Chromi-um
Composi-tion, %	72.0 min.	0.5max.	6.0-10.0	1.0max.	0.15max	14.0-17.0

Silicon	Sulfur
0.5max	0.015 max

Table 2. Mechanical Properties of Alloy 600 Tube (ASME PV & B Code Section II SB 163 UNS N06600)

Mechanical Property	Tensile Strength	Yield Strength	Elongation
requirement	552 MPa min	241 MPa min	30% min

시되어 있다. 2차측 수질은 탈산소순수(deaerated demineralized water)로서 미량의 N_2H_4와 NH_3 또는 morpholin 등의 amine이 포함되어 있다. 1차측 수질은 매우 엄격하게 통제되고 있으나 2차측 수질은 가동중 해수의 오염이 발생할 수도 있고 열전달 부위에 존재하는 틈새에서 음이온, 양이온 또는 Pb 등의 불순물이 농축되어 전열관에 대한 부식성 분위기를 유발할 수가 있다.

Alloy 600이 증기발생기 전열관 재료로 채택된 이유는 설계상의 요구사항을 만족시킬뿐 아니라 우수한 내부식 특성을 나타내기 때문이다. 일반적인 증기발생기의 설계수명이 40년이므로 장시간동안 가동하기 위해서는 전열관의 부식이 억제되어야 한다. 그러나 실제로는 Alloy 600 전열관에 SCC(Stress Corrosion Cracking), pitting, IGA(Inter Granular Attack), wastage등 다양한 부식손상이 유발되어 증기발생기전열관의 부식은 가압경수로 원전의 효율적인 가동과 수명관리에 큰 위협 요인이 되고 있다. 따라서 증기발생기 전열관의 부식을 억제하기 위한 유지보수(maintenance) 기술의 개발과 내부식성 재료의 개발을 위해 지난 수십년간 막대한 연구비용이 지출되었다.

Table 3. PWR Primary Water Chemistry

Boron. ppm	300(as required for reactivity control)
Lithium, ppm	1.0(consistent with station Lithium program)
Chloride, ppb	<50
Fluoride, ppb	<50
Hydrogen, cc(STP)/Kg H_2O	25-50
Dissolved oxygen, ppb	<5
Conductivity, S/cm at 25℃	11
pH at 25℃	6.9
Sulfate, ppb	<50
Suspended Solids, ppb	<350

* Contents of born and lithium, pH, and conductivity are representitive values among different plants.

Alloy 600 전열관의 2차측 부식에 대해서는 본 기고에서는 언급을 생략하기로 하고 1차측 부식손상기구인 PWSCC(Primary Water Stress Corrosion Cracking)에 대해서만 고찰하기로 한다. 2차측 부식이 acidic, caustic 분위기 또는 Pb등의 오염에 의해서 발생하는 것과는 대조적으로 일명 Coriou cracking 이라고도 부르는 PWSCC는 니켈합금의 특성으로서 특별한 부식성 원소가 없는 고온의 순수에서도 SCC가 발생한다. 전열관 1차측은 가동기간내내 일정한 수질조건과 온도가 유지되며 작용 응력도 일정하다. 따라서 가동조건의 변화나 화학적인 처방에 의한 PWSCC의 억제 방안은 찾기가 힘들고 대신 PWSCC에 저항성이 강한 재질의 개발이 중요한 과제가 되었다. 그 결과 Alloy 600 전열관 제조공정상 final mill anneal 온도를 1030℃ 이상의 고온으로 처리해주는 HTMA(high temperatuure mill anneal) 공정과 final mill anneal후 700℃에서 약 15시간 열처리를 해주는 thermal treatment가 PWSCC 저항성을 크게 향상시켜줌이 확인되었다. 그러나 Alloy 600 HTMA 또는 Alloy 600TT(thermally treated)의 PWSCC 저항성도 설계수명을 보장하기에는 충

분하지 못할것으로 판단되어 최근에는 Cr 함량을 높힌 Alloy 690TT가 신규원전 또는 교체되는 증기발생기에 사용되고 있다. Alloy 690TT는 PWSCC가 발생하지 않는 것으로 알려져 있다. 기존의 Alloy 600 LTMA(low temperature mill annealed) 전열관을 사용한 증기발생기에서는 이미 PWSCC가 광범위하게 확산되어 있고 Alloy 600 HTMA, Alloy 600TT 전열관에서도 일부 PWSCC가 보고된 사례가 있다. 따라서 Alloy 600 전열관을 사용하는 모든 증기발생기에서 PWSCC는 중요한 전열관 손상기구로 작용할 것으로 예측된다. 이에 따라서 가동중인 증기발생기의 Alloy 600 전열관에 대한 PWSCC 수명 예측 및 이미 PWSCC가 발생된 전열관에 대한 균열성장속도 해석은 중요한 현안문제로 부각되었다.

PWSCC를 예측, 해석하기 위한 여러가지 모델이 이미 제안된 바가 있다. 모델 예측이 신뢰성을 가지기 위해서는 제안된 모델이 PWSCC의 mechanism과 부합되어야 한다. PWSCC mechanism에 대해서는 이미 많은 연구 결과가 발표된 바가 있으나 아직 정확한 mechanism이 파악되고 있지는 않다. PWSCC의 mechanism을 명확히 규명하기 위한 연구는 향후 계속 추진될 전망이며 이 시점에서 기존에 제안된 이론들을 정리하여 종합적으로 고찰해 보는 것이 의미있는 것으로 판단된다. PWSCC mechanism은 PWSCC의 특성을 모두 잘 설명할 수 있어야 한다. 본 기고에서는 문헌자료를 분석함으로서 PWSCC 특성을 검토하고 이미 제안된 PWSCC mechanism 모델을 종합적으로 고찰해 보고자 한다.

2. 본 론

2.1 PWSCC의 특성

2.1.1 열역학적인 특성과 수소의 영향

Fig. 1은 Alloy 600의 PWSCC가 발생하는

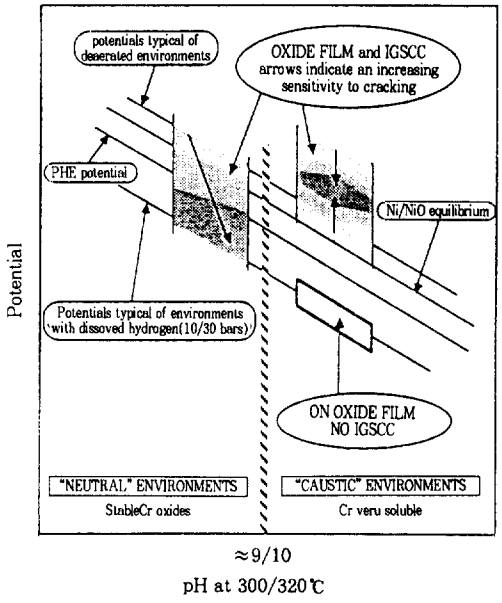


Fig. 1. Effect of pH and Potential on the Surface Films and Sensitivity to IGSCC of Alloy 600[1)]

ECP(Electrochemical Potential), pH 구역을 정의하고 있다.(1) PWSCC는 고온 pH 9~10 이하의 중성인 환원성 분위기 물에서 나타난다. 특히 RHE(Reference Hydrogen Eloctrode) 이하의 potential 범위에서 잘 나타난다. 이 구역은 Ni-H_2O계의 Pourbaix diagram과 비교해 보면 Ni/NiO의 평형전위와 근사하다. Alloy 600의 다른 주요 합금원소인 Cr 과 Fe의 Cr/Cr_2O_3, Fe/Fe_3O_4 평형전위는 이 보다 낮은 값을 보인다.[2)]

용존수소는 특히 PWSCC의 발생을 크게 촉진시키는 역할을 한다.[3~9)] 수소가 존재함으로서 Alloy 600의 ECP가 PWSCC가 쉽게 발생하는 영역으로 이동하기 때문인 것으로 판단된다. Fig. 2는 SSRT(Slow Strain Rate Test) 시험결과 파단면에 대한 IGSCC 비율을 Alloy 600의 ECP의 함수로 나타내고 있다.[8)] 용액의 pH에서 RHE는 -915 mV로서 RHE 부근에서부터 낮은 ECP 값에서 PWSCC가 뚜렷하게 나타남을 알수 있다.

Fig. 3은 400℃ steam 분위기 RUB(Reversed

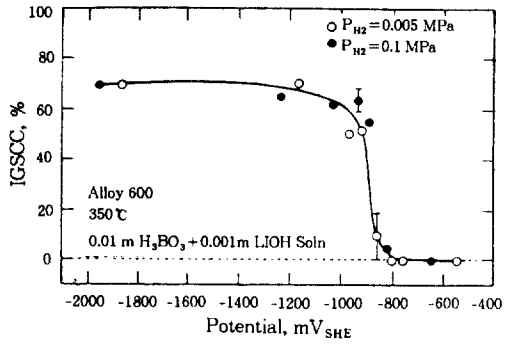


Fig. 2. Percentage of IGSCC on the Fracture Surface as a Function of Applied Potential vs. SHE[8]

U bend)시험에서 수소분압과 PWSCC 발생 시간과의 함수관계를 보이고 있다. 수소분압이 증가할수록 PWSCC 발생시간이 감소하는 거동을 뚜렷하게 확인할 수 있다.[9] 그러나 특기할 것은 수소분압이 0.05～0.1MPa이상 증가하면 PWSCC 발생시간이 오히려 길어지는 특성을 보이는 점이다. T. Magnin등은[10] 360℃ 물에서도 SSRT와 RUB 시험을 통해서 수소분압이 증가하면 PWSCC가 감소하는 거동을 확인하였다. 또한 SCC 시험후 시편에 잔류하는 수소량을 측정하여 PWSCC가 심한 정도와 금속에 흡수된 수소량을 비교하였으나 이들 사이에 아무런 상관관계도 발견할 수 없었다.

2.1.2 액상과 증기상에서의 PWSCC

G. Econmy등[6]은 368℃ 액상물과 증기에서 Alloy 600의 RUB 시험을 수행하였다. 이 경우에 액상물과 증기에서 정량적으로 동일한 PWSCC 발생경향이 확인되었다. 또한 320～427℃의 온도 범위에서 PWSCC 발생경향을 Arrhenius plot한 결과 액상/증기상의 경계효과가 관찰되지 않고 동일 line으로 열활성에너지 값 180kJ/mol이 측정되었다. 이와같은 결과로부터 PWSCC는 액상과 증기상에서 동일한 거동을 보임을 확인할 수 있다.

반면 C.H. Shen등[11]은 400℃, 27.3MPa의 순수한 수소분위기에서 RUB 시험을 한 결과 591시간 동안 PWSCC가 발생하지 않았다. PWSCC가 쉽게 발생하기 위해서는 액상이든 증기상이든 H_2O가 존재하여야 하는 것으로 판단된다.

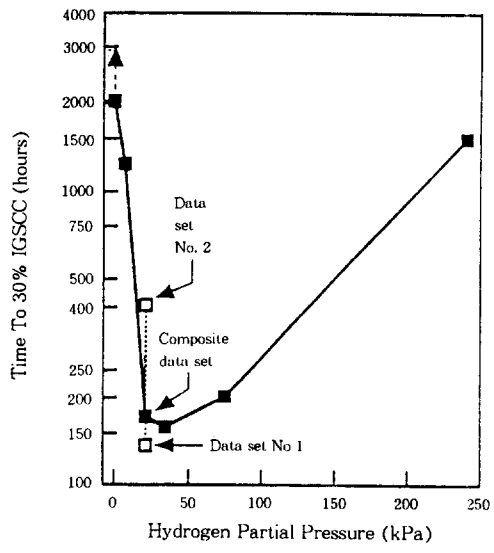


Fig. 3. Effect of Hydrogen Partial Pressure on PWSCC Susceptibilty(time to 30% IGSCC)[9]

2.1.3 미세조직의 영향

Alloy 600 전열관의 PWSCC 저항성은 열처리 조건에 의해서 크게 영향을 받는다. 특히 전열관 제조공정의 final mill anneal 온도가 큰 영향을 미친다. Final mill anneal 온도를 1030℃ 이상 고온으로 하여 크롬탄화물 입자를 모두 용해시킨후 냉각중에 결정립계에 크롬탄화물(Cr_7C_3 또는 $Cr_{23}C_6$)을 석출시킨 Alloy 600 HTMA 전열관은 Alloy 600 LTMA 전열관에 비해서 우수한 PWSCC 저항성을 나타낸다.[12～15] Mill anneal 된 전열관을 700℃에서 약 15시간 열처리하여 주는 thermal treatment가 PWSCC를 크게 향상시킴이 확인되어 1980년대 중반부터 Alloy 690TT가 채택되기전까지 건설된 증기발생기에는 대부분 Alloy 600TT가 사용되었다.[16～20]

Alloy 600 HTMA와 Alloy 600TT가 Alloy

600 LTMA보다 우수한 PWSCC 저항성을 나타내는 이유에 대해서는 많은 연구결과가 제안되었으며 이에 대한 가장 공통되는 해답은 결정립계 크롬탄화물 석출이다. 결정립계에 연속적인 또는 준 연속적인(semi continuous) 크롬탄화물이 석출된 조직이 가장 우수한 PWSCC 저항성을 나타낸다.[21] Thermal treatment는 mill anneal된 조직을 700℃에서 열처리해 줌으로서 matrix에 포화고용되어 있는 탄소가 결정립계에서 크롬탄화물상으로 석출되는 반응을 유도한다. 결정립계 크롬탄화물이 PWSCC 저항성을 향상시키는 이유에 대해서는 아직 명확하게 밝혀진바가 없으나 일단 연속 또는 준연속 결정립계 탄화물이 석출된 조직이 월등히 우수한 PWSCC 저항성을 나타내는 사실에 대해서는 이론의 여지가 없는 것으로 판단된다.[17,21]

한가지 특기할 사항은 결정립계 크롬탄화물의 석출에 따른 결정립계의 크롬농도의 저하, 즉 예민화(sensitization) 현상이 PWSCC 저항성에 미치는 영향이다. 스텐레스강의 경우에는 예민화에 의해서 SCC발생에 대한 저항성이 취약해지는 것이 정설이다.[22] 그러나 Alloy 600 전열관의 경우에는 PWSCC 저항성에 미치는 예민화의 영향이 뚜렷하지 않다.[23~26] 무엇보다도 예민화반응이 결정립계 크롬탄화물의 석출반응과 동시에 진행하기 때문에 예민화의 영향이 크롬탄화물 석출의 영향에 묻혀버리기 때문이다. T. Magmin등[10]은 700℃에서 1시간과 16시간 thermal treatment해준 Alloy 600에 대한 RUB시험과 SSRT 시험을 수행하였다. Thermal treatment 초기에 크롬탄화물 석출과 예민화 반응이 시작되어 시간이 지나면 크롬탄화물 석출반응이 완료되고 결정립계 예민화의 회복반응이 진행한다. 따라서 T.Magnin등의 실험은 유사한 결정립계 크롬탄화물 분포를 보이나 예민화 정도는 서로다른 두 조직에 대한 PWSCC 특성을 비교 평가하는 실험으로 볼 수 있다. 이 경우에도 두조직의 PWSCC 저항성은 유사하게 관찰되었다. 이상의 실험결과로부터 Alloy 600의 예민화는 PWSCC의 저항성에 아주 미미한 정도 이상의 영향은 미치지 않는것으로 판단된다.

2.1.4 온도의 영향

PWSCC에 대한 실험은 증기발생기 가동온도인 280~320℃보다 고온인 350~360℃의 수용액 또는 400℃까지 고온 증기에서 주로 수행되기 때문에 실험 data로부터 가동온도에서의 거동을 예측하기 위한 실용적인면에서 열활성에너지(activation energy)를 정확히 규명하는 것이 매우 중요하다. 그러나 Alloy 600 PWSCC의 열활성에너지 값은 문헌 data들이 심한 편차를 보인다. 80~220KJ/mol 범위에서 재질의 탄소함량, 냉간가공 정도, 하중방법 등에 따라서 특히 심한 편차를 보인다. 일반적으로 균열생성(crack initiation) 특성을 평가하는 RUB 시험 결과는 180~220kJ/mol 범위의 값을 나타내고 SSRT시험 또는 균열전파 실험으로부터 얻은 값은 이보다 낮은 값을 보이고 있다.[27~32] Fig. 4는 modified wedge opening loading(MWOL) 시편을 이용해서 구한 균열전파속도로부터 추정한 열활성에너지 값이 K_I(stress intensity factor)값에 따라서 크게 차이가 남을 보이고 있다.[31]

2.1.5 응력 및 변형의 영향

응력은 PWSCC의 발생에 결정적인 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 실제 증기발생기에서 PWSCC가 발생하는 부위는 roll transition 또는 U-bend등 높은 가공잔류응력이 존재하는 부위 또는 denting에 의해서 심한 변형이 유발되는 부위에 한정된다. Fig. 5는 일정하중 SCC시험에서 응력과 SCC파손시간과의 관계를 나타내고 있다.[29] 이때의 기울기는 -4.0으로 측정되었다.

SSRT 시험으로 PWSCC를 재현하기 위해서는 1×10^{-7}/sec 이하의 매우 낮은 변형속도가 필요하다. 이보다 빠른 변형속도에서는 SSRT 시험에 의해서 PWSCC 가 잘 관찰되지 않는다.

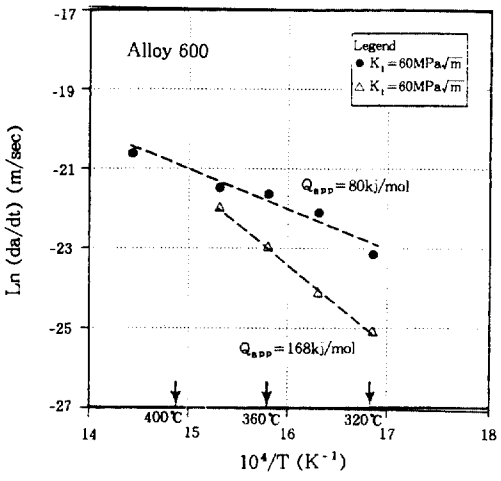


Fig. 4. Ln (da/dt) vs. 1/T for PWSCC Crack Growth Rate of Alloy 600 for Initial K_I of 60 and 80 MPa $\sqrt{m}$[31]

일반적으로 RUB 시험에서 SSRT 시험보다 PWSCC가 쉽게 관찰된다. N. Totsuka등[7]은 SSRT 시편 gauge 부분에 cold pressed hump를 만듬으로서 5×10^{-7}/ sec의 높은 변형속도에서도 PWSCC가 쉽게 재현됨을 확인하였다. 일정방향(uniaxial) 응력 또는 변형보다 냉간가공과 3차원 응력분포가 PWSCC를 쉽게 발생시키는 것으로 판단된다.

J.M. Boursier등[33]은 변형속도가 응력보다 PWSCC의 중요한 변수임을 증명하기 위하여 Fig. 6과 같은 실험을 수행하였다. ①,②은 각각 360, 740MPa까지 냉간가공된 시편을 300시간 동안 SSRT 시험을 한 경우고 ③은 850MPa까지 냉간가공된 시편에 대해서 일정하중 SCC 시험을 한 경우이다. 세경우 중에서 응력이 제일 작고 변형이 제일 많은 ①의 경우에서 가장 PWSCC가 심하게 관찰되었고 응력은 제일 크나 변형이 작은 ③의 경우에는 PWSCC가 거의 관찰되지 않았다.

2.2 Slip Dissolution 모델과 수소취성 모델

Alloy 600 의 PWSCC를 설명하기 위한 가장 고전적인 모델로서 slip dissolution(and film rupture) 모델과 수소취성 모델이 있다. Slip dissolution 모델은 F.P.Ford와 P.L.Andresen등[22]에 의해서 비등경수로에서 부식균열전파 속도를 해석하기 위하여 유용하게 활용된 바가 있다. 수소취성은 이미 언급한 바와 같은 PWSCC 발생에 미치는 뚜렷한 수소의 영향을 감안하면 가장 자연스럽게 제안될 수 있는 모델이다. 그러나 가장 고전적인 이들 두 모델로서는 위에서 제시한 PWSCC의 특성을 설명하기에 부족한 점이 많다. 본장에서는 이들 두 이론을 소개하고 다음장에서는 이들 이론을 보완하기 위한 최근 이론들을 제시하고자 한다.

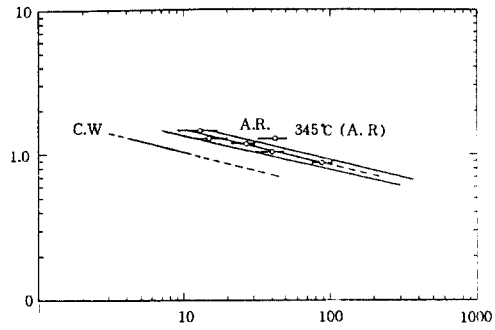


Fig. 5. PWSCC Failure Time vs. Stress. Constant Load in Pure H_2O, 365℃[29]

2.2.1 Slip Dissolution 모델

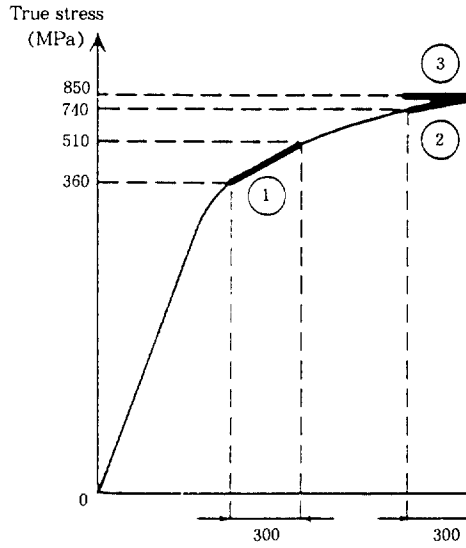
Fig. 7은 slip dissolution 모델의 원리를 도식적으로 보이고 있다. SCC에 의한 균열전파는 다음의 세 단계로서 요약된다.[22]

· 변형이 진행함에 따라서 균열끝단에서 금속보다 취성이 높은 산화보호 피막이 파손된다.

· 산화보호피막이 파손되면서 부식성분위기에 노출된 금속에 대한 양극용해(anodic dissolution) 반응이 진행한다.

· 양극용해 및 산화반응에 의해서 산화보호피막이 재생된다.

위에 나열한 3단계 반응이 진행하는 주기동안 평균균열전파속도 $\overline{V}_T$는 Faraday 법칙에 따라서 다음식으로 표현된다.[22, 34, 35]



Test	Kind of test	Crack depth (μm)
①	CERT:$5.10^{-8}s^{-1}$	30
②	CERT:$5.10^{-8}s^{-1}$ (2 tests)	19 12
③	Constant load (2 tests)	2 <2

Fig. 6. Comparative Crack Depths During the Slow Propagation Stage in CERTs ($5\times10^{-8}sec^{-1}$) and Constant-Load Tests (Primary water at 360℃, H2 : 700-800ml/kg)

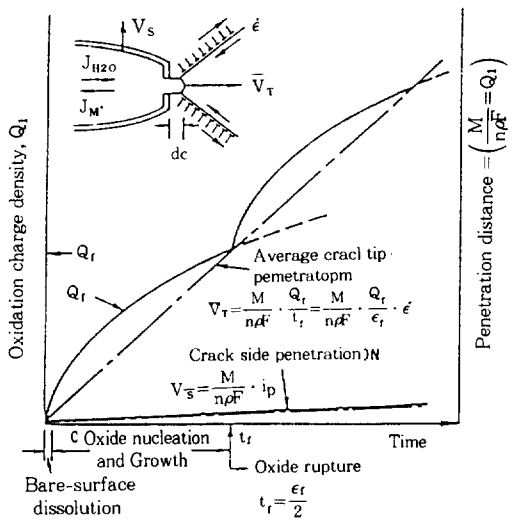


Fig. 7. Crack Propagation According to the Slip Dissolution and Film Rupture Model[22)]

$$\bar{V}_T=\frac{M}{z\rho F}\cdot\frac{Q_f}{t_f}=\frac{M}{z\rho F}\cdot\frac{Q_f}{\varepsilon_f}\cdot\varepsilon_{cf} \qquad (1)$$

M : 원자량

ρ : 밀 도

z : 양극용해반응의 원자가

F : Faraday 상수

ε_f : 피막의 파손변형

t_f : 피막파손주기

ε_{cf} : 균열끝단 변형속도

Q_f는 피막이 파손되면서 노출된 금속에 피막이 다시 재생된 후 다시 파손될 때까지의 총 전하량으로서 다음식으로 표현된다.

$$Q_f=\int_0^{t_f} i_d(t)\,dt \qquad (2)$$

$i_d(t)$는 부식성분위기에 노출된 금속에 다시 산화피막이 형성될때까지 사이에 양극전류밀도의 변화를 의미한다.

(1)(2)식을 계산하기 위해서는 ε_{cf}, ε_f, $i_d(t)$에 대한 값이 필요하다. ε_{cf} 값에 대해서는 P.Ford 등이 제안한 준 경험적인 식이 Table. 4와 같다.[22)] ε_f값은 약 10^{-3}정도로 제안된 바가 있다.[1)] $i_d(t)$ 거동은 potential step technique 또는 SSRT under controlled potential 등의 방법에 의해서 실험적으로 구할 수 있다.[1, 36)]

Fig. 8은 지금까지 소개한 방법으로 계산한

Table 4. Crack Tip Strain Rate Formulations, Stainless Steel at 288℃[22]

Constant Load

$\dot{\epsilon}_{ct}=6\times10^{-14}\ K^4(\dot{\epsilon}\ \text{in}\ \sec^{-14})$
K=Stress intensity(Ksirm root $\sqrt{\text{in}}$)

Slow Strain Rate Tests

$\dot{\epsilon}_{ct}=\dot{\epsilon}_{app}$(T/G cracking)
$=5\dot{\epsilon}_{app}$(I/G cracking)

균열전파속도와 실험적으로 구한 균열전파속도를 비교하여 보이고 있다.[1] P.Combrade등은 계산치와 실측치가 차이가 나는 이유가 균열끝단에서 sulfide 오염 때문이라고 보고 sulfide 오염 분위기에서 SSRT under controlled potential 방법으로 구한 $i_d(t)$값을 이용하여 계산한 균열전파속도는 실험치와 잘 일치함을 제안하였다.

2.2.2 Slip Dissolution 모델과 수소취성 모델의 문제점

Slip dissolution 모델은 비등경수로 분위기에서 스텐레스강, 인코넬합금등의 SCC 균열성장속도를 예측하는데 유용하게 활용되었다. 그러나 Alloy 600의 PWSCC 현상을 설명하기에는 다음과 같은 문제점들이 뚜렷하게 부각된다.

첫째, PWSCC의 열역학적인 특성과 수소의 뚜렷한 영향을 설명할 수가 없다. 비등경수로 분위기에서 SCC가 발생하기 위해서는 부식전위가 임계전위보다 높아야 가능하다. 반면 PWSCC는 ECP가 어느이상 높을때는 발생하지 않고 Ni/NiO 평형전위 이하에서 ECP가 낮을수록 발생경향이 증가한다. 둘째, Alloy 600의 예민화가 PWSCC에 미치는 영향이 뚜렷하지 않음이다. 예민화는 결정립계에서의 양극용해 반응을 증대시키고 보호피막형성 반응을 지연시키는 효과를 주는 것으로 알려져 있으므로 slip dissolution 모델을 가정한다면 예민화는 PWSCC 발생경향을 증가시켜야 한다.

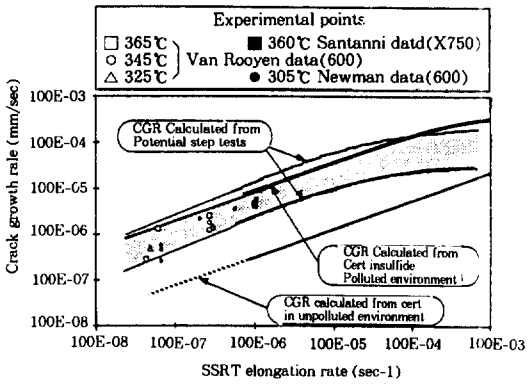


Fig. 8. Comparison of Experimental Crack Growth Rate with Slip Dissolution and Film Rupture Model Predictions[1]

셋째, 열활성에너지 값이 80~220kJ/mol의 큰 값을 나타낸다. Slip dissolution 모델이 잘 적용되는 비등경수로 분위기에서 스텐레스강의 SCC 균열전파에 대한 열활성에너지 값은 약 17kJ/mol로 알려져 있다.[37] 비등경수로의 SCC 균열전파 반응의 속도지배단계는 액상확산 반응으로 제안되었으나 PWSCC 경우에 측정되는 80~220KJ/mol의 높은 값은 고상확산 반응이 속도지배단계임을 암시하고 있으나 slip dissolution 모델에 이를 적용하기는 어렵다.

고전적인 수소취성모델로서 PWSCC를 설명하기에도 역시 어려움이 많다. 특히 참고문헌(9)와 (10)의 연구결과는 360℃의 물 또는 400℃ 증기분위기에서 수소분압이 0.05-0.1MPa이상 높은 값으로 증가하면 PWSCC의 발생이 오히려 지연되는 특성을 보인다. 그리고 SCC 시험후 시편에 잔류하는 수소량과 PWSCC 경향사이에 아무런 상관관계가 없음이 확인되었다. 또 참고문헌 (11)의 결과는 수소가 존재하는 증기분위기에서는 PWSCC가 발생하나 순수한 수소분위기에서는 PWSCC가 발생하지 않았음을 보이고 있다. PWSCC가 발생하기 위해서 H_2O가 필요함은 어떤 형태이든지 산화반응이 필요함을 의미한다.

2.3 최근 모델

PWSCC에 대한 slip dissolution 모델과 수소취성모델이 한계성을 가짐에 따라서 새로운 모델들이 여럿 제안되었다. 기공연결(void linkage) 모델, 내부산화(internal oxidation) 모델, 부식변형 상호작용(corrosion defomation interaction), 크립(creep) 모델, 선택용해-기공-크립(selective dissolution-vacancy-creep;SDVC) 모델 등이 제안된 바가 있다. 본 장에서는 각 모델들의 이론적인 논리와 실험증거에 대해서 개별적으로 고찰해 보고자 한다.

2.3.1 기공 연결 모델(Void-Linkage Model)

Y. Shen 과 P. G. Shewmon등[11, 31, 38]은 고온고압 수소분위기에서 강의 수소파괴가 탄소와 수소의 결합에 의한 메탄미세기공형성에 의한 것이라는 사실로부터 Alloy 600에서도 유사한 반응기구가 작용할 수 있음에 착안하여 Alloy 600 결정립계에 메탄 기공이 생성되고 이들 미세기공이 합쳐지는 반응에 의해서 PWSCC가 진행하는 기공연결 모델을 제안하였다. 수직방향의 인장응력을 받고 있는 결정립계에서 인접한 두개의 기공이 결정립계를 통한 Ni원자의 확산에 의해서 서로 합쳐지는 반응를 고려함으로서 PWSCC 균열전파속도를 해석하였다. Alloy 600 PWSCC에 대한 기공연결모델은 다음과 같다. (Fig. 9)

- 균열끝단에서 부식반응이 진행하면서 국부적으로 fugacity가 높은 수소가 생성되어 금속내부에 침투한다
- Alloy 600 기지에 과포화 고용되어 있는 탄소와 수소가 반응하여 균열끝단에서 가까운 결정립계에 메탄 미세기공이 형성된다.
- 결정립계에 형성된 미세기공이 금속원자 결정립계 확산반응을 통하여 서로 연결된다.
- 균열끝단에 인접한 미세기공이 연결되어 성장하면서 균열이 전파된다.

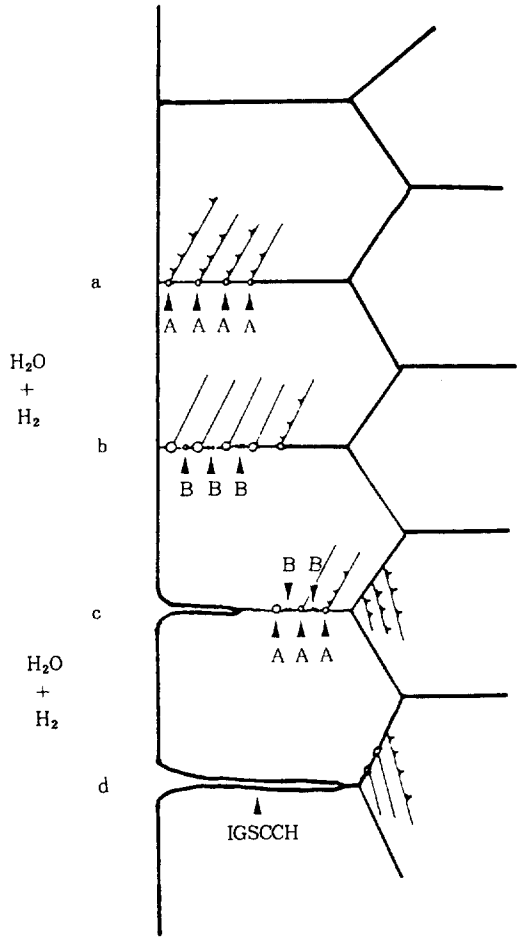


Fig. 9. Schematic Diagram of Void-Linkage Model ; (a) nucleation of A bubbles by the slip impingement on the grain boundary, (b) nucleation of B bubbles between existing bubbles, (c) continuation of the bubble nucleation processes, and (d) bubbles linking up to form IGSCC fracture.[38]

열역학 계산에 의하면 수백 MPa 이상의 높은 내부압력을 가지는 메탄 기공의 생성 및 성장은 가능한 것으로 판단된다. 특히 slip line이 결정립계와 만나는 곳에서 기공의 생성이 촉진될 수 있는 가능성도 있다. PWSCC 균열끝단 부위에 대한 replica TEM 관찰에 의하면 균열끝단 20 μm 깊이까지 결정립계 기공이 관찰되었다.[11,38] TEM 관찰결과 Type A, Type B 두가지 종류의

기포가 관찰되었다. Type A 기공은 0.05μm 정도의 크기로서 0.2μm 정도의 거리를 두고 결정립계에 배열되어 있었다. Type B 기공은 0.01~0.02μm의 미세한 기공으로서 Type A 기공 사이에 2~3개씩 배열되어 있었다. Type A 기공 간격과 slip line 간격이 유사한 점으로 미루어 slip line이 결정립계와 만나는 위치에서 기공이 생성되는것으로 제안되었다. 연속한 두개의 기공이 금속원자의 확산반응을 통해서 서로 합쳐지는 모델에 대한 계산결과 PWSCC 균열전파속도에 대한 근사적인 추정이 가능하였다. 이 경우에 결정립계를 통한 금속원자의 확산이 속도지배단계로 판단된다. Ni원자의 결정립계 확산반응의 열활성에너지 값은 115KJ/mol로서 이는 앞서 제시한 PWSCC의 열활성에너지 값의 범위에 포함된다.

2.3.2 내부산화모델(Internal Oxidation Model)

내부산화는 기지금속 대부분은 산화가 되지않고 소량 존재하는 Cr, Al등의 합금원소만이 산화되는 부식손상형태이다. 내부산화는 특히 산소분압이 낮은 조건에서 니켈합금에서 심각한 손상 원인이 되고있다. 일반적으로 700~800℃ 이상의 고온에서는 결정립간 파손이, 그 이하의 온도에서는 결정립계 파손이 진행한다. 450℃ 이하의 온도에서는 내부산화에 대한 실험적인 자료들이 거의 없다. 그러나 P.M. Scott등[39,40]은 360℃ 이하의 저온에서도 내부산화가 진행할 수 있다는 가설아래 PWSCC를 내부산화모델로서 설명할 수 있음을 제안하였다.

PWSCC는 Ni/NiO 평형전위 부근의 전위값에서 잘 발생하며 수소분압이 커지면 PWSCC 발생경향이 증가하다가 수소분압이 어느이상 증가하면 발생경향이 오히려 감소한다. Alloy 600에 내부산화모델을 적용한다면 Ni은 산화되지 않고 Cr 또는 Fe만이 산화되는 전기화학전위범위에서 PWSCC가 발생한다. 전기화학전위가 Ni/NiO 평형전위보다 높으면 표면에 $NiCr_2O_4$ spinel 산화물피막이 형성되면서 산소의 침투가 억제되므로 PWSCC가 억제된다. 전기화학전위가 PWSCC 발생범위 이하로 낮아지면 산소의 침투반응 구동력이 낮아진다.

금속 내부로 침투한 산소가 어떻게 거동하여 균열을 유발할 수 있는가에 대해서는 CO_2등의 기공을 형성하거나, 또는 내부산화물을 형성하거나, 또는 결정립계에 편석된 산소 또는 산화물층을 형성하는 가능성을 생각할 수 있다. 이 세 경우중 어느 경우에도 취성이 가능하다. P. M. Scott등[40]은 20~50μm 얇은 판상 인장시편을 PWSCC가 발생하는 분위기에 노출시킨 후 상온 대기중에서 인장시험을 하였다. 전체적으로는 연성파괴가 진행하지만 표면에서 약 5m 깊이까지는 결정립계가 취화되었음을 확인하였다(preexposure embrittlement). 550℃, 10^{-6} Pa의 고온 고진공분위기에서 100시간 열처리에 의해서도 preexposure embrittlement는 회복되지 않았다. 이는 취화의 원인이 수소가 아닌 산소에 의한 것임을 뒷받침한다. 이와같은 고온 고진공 분위기에서는 시편내부에 잔류하는 수소가 제거될 수 있기 때문이다. 균열끝단에 대한 thin foil TEM 관찰결과 PWSCC 균열끝단 부근에서 기공이나 산화물의 존재는 확인할 수가 없었다. 이상의 시험결과는 금속내부로 침투한 산소원자의 거동에 대한 세가지 가능성 중에서 PWSCC가 산소원자가 침투하여 결정립계에 편석되어 취화됨으로서 발생한다는 가설을 뒷받침한다. 순수한 니켈에서 결정립계를 통한 산소의 확산반응의 열활성에너지 값은 115kJ/mol이다.

2.3.3 부식 변형 상호작용 모델(Corrosion Deformation Interaction Model)

J.M. Boursier 등[10,33]은 이미 소개한 바와 같이 응력과 변형속도 둘 중에서 어느 것이 PWSCC를 결정하는 중요한 변수인가를 실험하여 응력보다는 변형속도가 중요한 변수임을 제안하였다. 일정하중 상태에서 변형속도는 크립

으로 정의된다. J.M. Brousier등은 일정하중 조건에서 크립이 PWSCC를 결정하는 주요변수임을 감안하여 360℃에서 PWSCC가 발생하는 분위기와 아르곤 또는 대기분위기에서 크립변형속도를 비교한 결과 PWSCC가 발생하는 분위기에서 크립변형속도가 크게 증가함을 확인하였다. PWSCC를 유발하는 부식성 분위기에서 크립변형속도가 증가하는 거동은 T.M.Angeliu등[41]에 의해서도 확인된 바가 있다. J.M. Boursier등은 PWSCC를 결정짓는 주요변수가 응력이 아니고 변형속도인 점과 크립변형속도가 부식성분위기에 의해서 크게 증가하는 점을 근거로하여 부식변형상호작용 모델을 제안하였다(그림10). 부식변형상호작용 모델은 다음과 같이 요약될 수 있다.

– 결정립계에 인접한 균열끝단에서 slip line에 의해서 표면 피막이 파손되고 {111} slip plane 상에서 국부적인 양극용해가 진행한다.

– {111} slip plane상에서 국부부식에 의한 국부적인 소성변형의 증가현상이 발생한다.

– 국부부식에 의한 응력집중효과의 증대, 또는 부식반응시 발생한 수소의 흡수에 의한 국부적인 임계전단응력(critical shear stress)의 감소 등의 효과에 의해서 부식반응이 균열끝단의 국부적인 변형속도를 증가시키는 작용을 한다.

– 국부적인 변형에서 생성된 전위는 결정립계, 석출물등의 장애물(obstacle)을 만나면서 전위집적(dislocation pile up) 현상이 유발되고 국부적인 응력이 증가한다.

– 전위집적이 어느 이상 형성되면 국부적으로 K_{IC} 조건이 만족된다. 특히 부식반응에 의해서 생성된 수소가 흡수되면 국부적으로 재료의 K_{IC} 값이 감소될 수도 있다.

– 파손에 의해서 응력이 해소될 수 있다. 이때 결정립계를 통한 파손이 진행할 수도 있고(그림 10, c-2) {111} 또는 {100} microfacet을 형성하면서 파손이 진행할 수도 있다(Fig. 10, c-1). 격자면에 대한 응력해석 결과에 따르면 microfacet를 형성하는 경우에는 결정립계를 따라 zig-zag micro cracking이 진행할 것이 예측된다.

J.M.Boursier등[10]은 zig-zag cleavage-like microfacet의 존재를 확인하기 위하여 PWSCC 파단면에 대한 SEM 관찰을 하였다. 전체적으로는 결정립계 파손이 진행되나 결정립계에서 부분적으로 1-15%정도의 microfacet가 존재함이 관찰되었다.

부식변형상호작용 모델은 부식반응에 의해서 생성된 수소가 국부적으로 임계전단응력을 감소시키거나 K_{IC}값을 감소시키는 간접적인 작용을 하는것으로 가정하고 있다. 산화/부식반응에 의해서 생성된 fugacity가 높은 수소는 금속에 흡수되어 국부적으로 작용할 뿐 시편 잔류 수소량에는 영향을 미치지 못한다고 제안함으로서 PWSCC가 심함정도와 시편 잔류 수소량사이에 아무런 상관관계가 없다는 실험적인 사실을 설명하였다. 수소분압은 단지 금속표면의 산화 피막 특성을 변화시켜 산화/부식반응에 영향을 미치는것으로 설명하였다. 그러나 PWSCC가 특정한 ECP범위에서만 발생하는 사실에 대해서는 확실한 해답을 제시하지 못하고 있다.

2.3.4 크립모델

G.S.Was등[41~45]은 Ni-Cr-Fe-C 합금의 360℃, Ar 분위기 크립특성을 평가하였다. 정상상태 크립 변형속도는 응력의 5~8 지수승에 비례하였으며 열활성에너지 값은 282kJ/mol로서 Ni-20 Cr 합금에서 Ni원자의 자기확산(self diffusion)에 대한 열활성에너지값 285kJ/mol과 유사하였다. 360℃의 저온 크립 변형은 dislocation creep, grain boundary sliding, grain boundary cavitation등이 가능하다. 360℃ 크립변형에 대한 grain boundary sliding 과 grain boundary cavitation량을 측정한 결과 이 두 성분은 전체 크립변형의 십여% 이하로서 전체 변형량의 대부분은 dislocation creep임을 알수 있었다.[42, 43]

360℃, Ar분위기에서 크립변형된 Ni-Cr-Fe-C 합금의 결정립계에서도 미세기공이 관찰되었다.

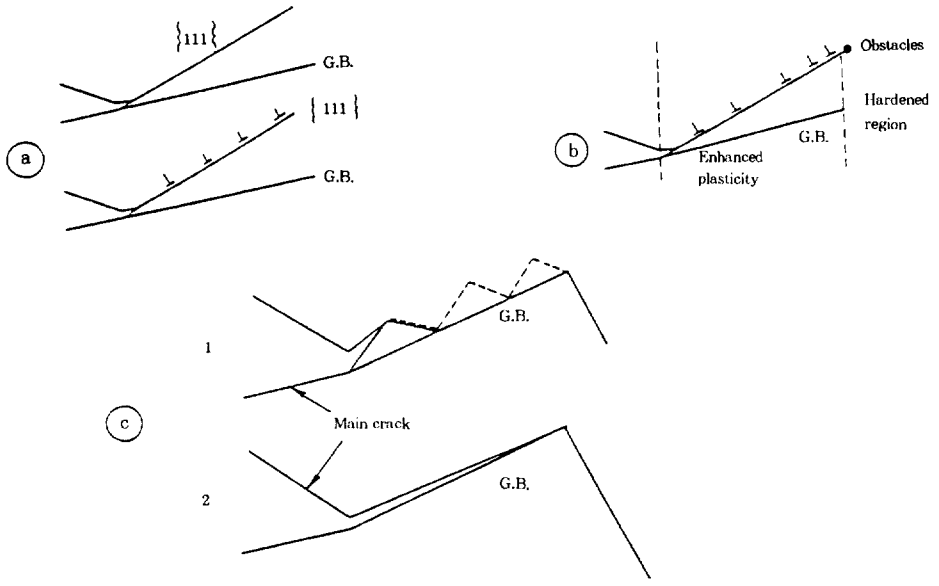


Fig. 10. Schematization of the Corrosion Deformation Interaction Model[10]

불활성기체분위기이므로 합금원소 또는 불순물 등과 기체원자가 반응하여 기공이 생성될 가능성이 없는 경우임에도 결정립계 미세기공이 생성되었음으로 미루어 부식성분위기의 영향이 없이도 순수한 크립변형만에 의해서도 결정립계 미세기공이 생성될 수 있음이 제안되었다.[43] Cr과 C 함량을 변화시키면서 Ar분위기 크립시험과 PWSCC시험, Ar분위기 SSRT시험을 수행하였다.[41] Cr과 C 함량이 증가하면서 크립변형이 크게 감소함이 확인되었다. 그리고 크립변형속도가 감소할수록 PWSCC와 Ar분위기 IGSCC경향이 감소하는 상관관계가 확인되었다. 이상에 소개한 시험적인 근거로 다음과 같은 크립모델이 제안되었다(Fig. 11).

- SSRT 시험중에 변형량과 응력이 아직은 작은 초반에 결정립계에서 기공이 생성된다.
- Necking이 일어날 무렵에는 결정립계 기공이 서로 연결되어 성장한다.
- 가장 변형이 심한 부위에서 파손이 일어나는데 이때 판단면에서 관찰되는 수많은 미세 dimple들은 결정립계 기공의 흔적이다.

J.M.Boursier등[33]은 PWSCC에서 크립이 매우 중요한 변수임을 전제로 thermal treatment가 Alloy 600의 크립에 미치는 영향을 시험하였다. Thermal treatment가 PWSCC 저항성을 크게 향상시키는 만큼 크립변형도 크게 억제시킬수 있을것으로 기대되었으나 시험결과는 그와 정반대로 Alloy 600TT 의 크립변형 속도가 Alloy 600MA 보다 크게 관찰되었다.

크립모델은 PWSCC의 높은 열활성에너지 값과 응력의존성을 설명할 수는 있으나 부식성분위기의 영향을 설명하기에는 미흡하다. G.S.Was가 제안한 크립모델은 탄소함량이 수십 ppm 이하로 낮은 시험용합금의 Ar분위기 IG cracking 현상을 설명하기 위한 것으로 이해된다.

2.3.5 선택용해-기공-크립 모델(Selective Dissolution-Vacancy-Creep;SDVC Model)

T.Saario등[37]은 PWSCC 반응의 높은 열활성에너지 값은 PWSCC 반응기구가 고상확산(solid state diffusion) 반응임을 의미한다는 전제아래 다음과 같은 가설을 제안하였다(Fig. 12).

- PWSCC의 속도지배단계는 산화보호피막을 통한 Fe 양이온의 선택적 용해반응이다. PWSCC

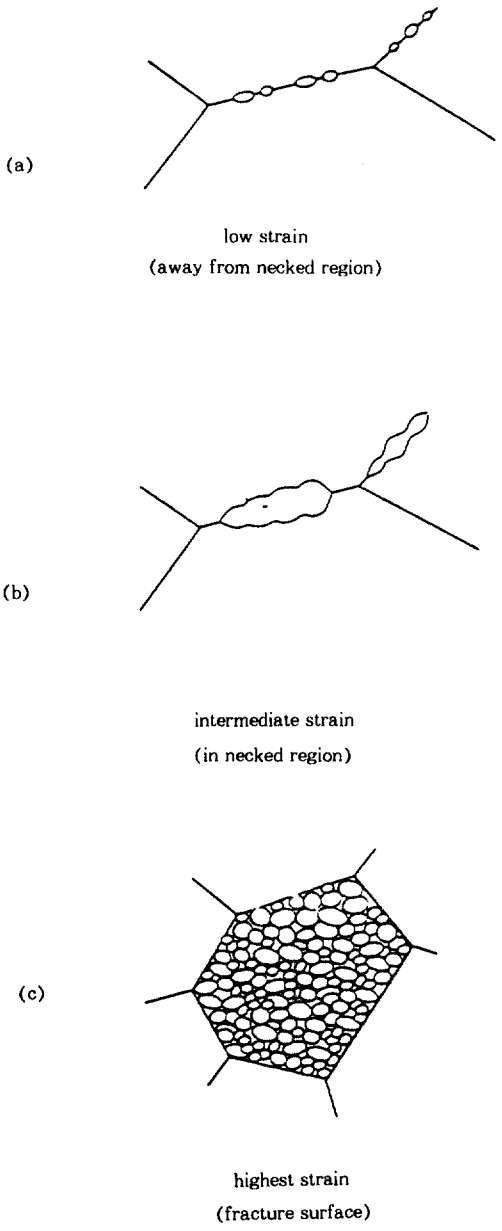


Fig. 11. Evolution of Grain Boundary Damage Accumulation Resulting from Creep in a SSRT Experiment at 360℃ ; (a) The presence of grain boundary voids at low stress/strain, (b) void link up at an intermediate strain in the necked region, and (c) complete failure in the highest-strain region of the fracture surface.[43]

가 발생하는 분위기에서 Ni, Cr 보다 Fe가 많이 용해되고 보호피막을 통한 확산 속도도 가장 빠름은 시험적으로 입증되었다. Fe 양이온이 피막/용액 경계로 이동하는 반응은 양이온 vacancy가 피막/금속 경계로 이동하는 반응과 동시에 진행한다. 양이온 vacancy의 이동은 확산과 전기장에 의한 이동을 고려할 수 있는데 Alloy 600의 경우처럼 피막의 전기저항이 클 경우에는 피막 양극단에 높은 전위차가 유발될 수 있으므로 전기장에 의한 이온의 이동효과가 크다.

– 피막/금속 경계에 도달한 vacancy는 균열끝단 삼차원 응력분포가 높은 곳으로 이동한다. vacancy의 이동은 국부적인 크립을 유발한다.

– 균열끝단에 shear band가 형성되고 shear band의 전위밀도가 낮은 부위에 vacancy가 임계치 이상으로 커지면 파손이 진행한다.

SDVC 모델은 vacancy 이동에 대한 표면 피막의 특성이 PWSCC에 매우 중요한 변수임을 제안하고 있다. 또한 부식성 분위기에 의해서 크립이 증가하는 거동도 SDVC 모델에서 설명될 수 있다.

2.4 PWSCC mechanism에 대한 고찰

지금까지 PWSCC의 특성과 PWSCC 반응기구를 설명하기 위해서 제안된 모델들을 검토하였다. PWSCC 모델은 앞서 제시한 PWSCC의 특성에 대한 일관성있는 설명이 가능하여야 하고, PWSCC crack growth kinetics에 대한 정확한 모델해석이 가능하여야 하며, 미세조직 및 표면 피막 특성등에 대한 시험적인 증거와도 일치하여야 한다. 이러한 기준에서 본다면 지금껏 제시한 그 어느 모델도 아직은 PWSCC를 명확히 설명하기 위한 완벽한 모델은 되지 못하는 것으로 판단된다.

R.B. Rebak등[46]은 문헌에 제시되어 있는 PWSCC 균열전파속도 data를 Fig. 13과 같이 모은 후에 slip dissolution 모델을 비롯하여 서로 다른 네종류의 모델을 이용하여 균열전파속도를

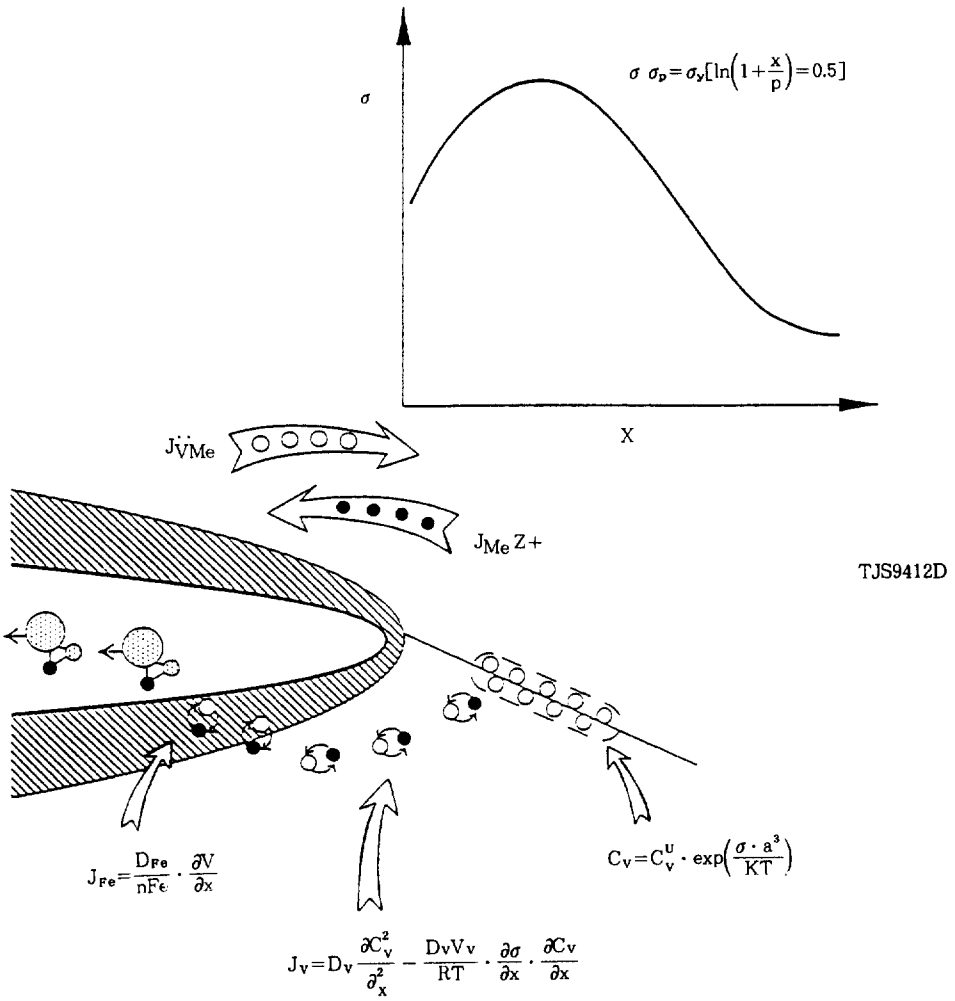


Fig. 12. Schematization of the Selective Dissolution-Vacancy-Creep Model[37]

해석한 결과 어느 모델로도 Fig. 13의 data를 예측할 수 있었다. 균열전파속도 data의 편차가 심하여 어느 모델이 실제 data를 더 정확하게 예측할 수 있는지 판단하기가 어려웠다. Alloy 600의 PWSCC 균열전파속도에 대해서는 재질, 냉간가공, 화학적인분위기, 하중방법등의 영향에 대한 규명이 선행되어야 할 것으로 판단된다. 제반 변수의 영향이 규명되면 보다 신뢰성 있는 균열전파속도 data base가 구축될 수 있을 것으로 기대된다.

PWSCC의 열역학적인 특성과 수소의 영향에 대해서는 대부분의 실험결과가 일치를 보인다. 그러나 수소분압이 작을때는 PWSCC가 수소에 의해서 크게 가속되다가 수기압이상 높은 수소분압에서는 수소분압이 증가할수록 PWSCC가 오히려 감소하는 특이한 거동에 대한 설명이 용이하지 않다. 특히 고압의 순수 수소분위기에서 PWSCC가 발생하지 않음을 보인 C.H. Shen등[11]의 시험결과는 PWSCC가 발생하기 위해서는 어떤 형태이든 산화반응이 필요함을 반증하는 것

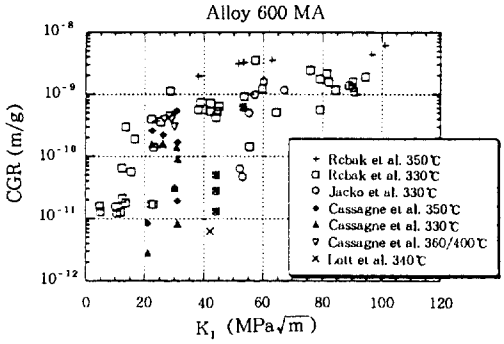


Fig. 13. Collected Data of Crack Growth Rate vs. K_I. Region I for K_I<30 MPa $\sqrt{m}$, Region II for K_I >30MPa $\sqrt{m}$, Overlapped Symbols(X & O)[46]

으로 판단된다. $\frac{2}{3}Cr + H_2O \rightleftarrows \frac{1}{3}\ CrO_2 + H_3$와 같은 반응의 평형조건을 고려하면 산화반응이 진행하면서 열역학적으로 매우 fugacity가 높은 수소가 국부적으로 생성될 수 있음을 알 수 있다. Slip dissolution 모델을 가정하면 수소분압이 높아질경우 NiO 보다 Ni이 안정하여 Alloy 600 표면에 산화피막이 형성되지 않으므로 PWSCC가 억제될 수 있다는 논리전개가 가능하다. 수소취성 모델을 가정한다면 수소분압이 높을 경우 산화반응이 억제되어 fugacity가 높은 수소의 생성이 억제되므로 시편내부의 수소유입이 감소할 수 있다는 추론이 가능하다. 이 두경우중에서 어느 경우를 가정하더라도 수소분압이 높을 경우에는 시편에 잔류하는 수소량이 감소하여야 한다. 그러나 시편내의 수소잔류량을 측정한 참고문헌(9),(10)의 결과는 높은 수소 분압조건에서 시편 수소잔류량이 감소하는 흔적은 관찰되지 않았다. 특히 참고문헌(10)에서는 PWSCC 심함정도와 시편 잔류수소량과는 전혀 상관관계가 없음을 확실하게 보여주고 있다. T. Magnin등[10,33] 부식변형상호작용모델은 부식/산화반응과 변형의 상호작용이 PWSCC의 일차적인 원인으로 작용하고 산화반응에서 생성된 수소는 국부적으로 임계전단응력과 K_{IC} 값을 낮추어 주는 이차적인 작용을 하는 것으로 수소의 역할을 설명하고 있다. 그러나 이 모델은 PWSCC가 특정한 ECP 범위에서 발생하는 현상을 설명하지 못한다.

부식변형상호작용모델, 크립모델, SDVC 모델 등은 모두 부식성분위기가 존재함으로서 Alloy 600의 크립속도가 크게 증가함을 중요한 실험적인 근거로서 제시하고 있다. 그러나 T.Magmin 등 10)의 크립시험결과에 따르면 Alloy 600뿐만이 아니라 Alloy 690에서도 PWR 주냉각재분위기에서 크립속도가 크게 향상되는 거동이 관찰된다. Alloy 690에서는 PWSCC가 발생하지 않는것으로 알려져 있다. 크립이 PWSCC를 일으키는 직접적인 원인이라고 가정한다면 Alloy 600과 690에서 동일하게 가속된 크립 또는 부식변형 상호작용이 진행하는데 Alloy 690에서는 PWSCC가 발생하지 않음을 설명할 길이 없다. 또한 thermal treatment 에 의해서 Alloy 600의 크립속도가 오히려 증가하는 거동도 설명되지 않는다. 그러나 가동중인 증기발생기 전열관은 대부분의 경우에 일정하중 상태이므로 크립이 주된 변형기구이다. Slip dissoltion 모델을 가정하더라도 균열끝단 변형속도는 크립에 의해서 결정된다. 특히 PWSCC의 주된 하중변수가 응력이 아닌 변형속도라고 가정한다면 PWSCC에 미치는 크립의 영향은 결코 간과될 수 없는 것으로 판단된다.

Y. Shen등[11,31,38]의 기공연결 모델과 G.S.Was 등[41~45]의 크립모델은 TEM 관찰결과 균열끝단에 인접한 결정립계에서 실제로 미세기공이 관찰됨을 근거로 하고 있다. P.M.Scott등[39]이 계산한 바에 따르면 열역학적으로 수백 MPa 이상의 내부압력을 가지는 CH_4, H_2, CO_2 등 미세기공의 형성이 가능하다. G. S. Was가 관찰한 미세기공은 수십 ppm 이하의 낮은 탄소농도를 가지는 재료가 Ar 분위기에서 크립변형될 때 생성된 기공이므로 탄소와 수소, 산소등의 반응에 의해서가 아니고 순수 크립변형에 의해서 생성된 것으로 볼 수 있다. 그러나 F.Gourguer등[40]

과 C.D.Thompson등[47]이 Alloy 600 균열끝단에 대해서 thin film TEM 관찰한 결과는 PWSCC 균열끝단 인접한 부위에 기공이 전혀 관찰되지 않았고 기타 석출물, 산화물상 등도 전혀 관찰되지 않았다. 유사한 실험에서 전혀 다른 TEM 결과가 관찰된 것이 뜻밖이며 현재로서는 균열끝단 인근의 기공형성 여부에 대해서 결론을내릴수가 없다.

표면 피막의 특성이 PWSCC mechanism을 규명하는데 중요한 정보가 될 수 있을것으로 판단된다. PWR 주냉각재 또는 저산소순수분위기에서 형성되는 Alloy 600 피막은 Cr_2O_3를 근간으로하는 구조를 보이고 있다.[1, 41, 48] Slip dissolution 모델에 따르면 보호산화피막의 형성이 PWSCC의 중요한 단계가 된다. 내부산화모델에서는 표면피막이 산소유입의 장애피막으로 작용할 수 있음을 제안하고 있다. SDVC모델에서는 표면피막을 통한 vacancy 이동이 PWSCC의 속도제어단계로 가정하고 있다. PWR 주냉각재에 수십 ppb의 Zn을 주입시키므로서 Alloy 600의 PWSCC를 억제시킬수 있음이 제안된 바가 있다.[49] 소량의 Zn을 주입함으로서 PWSCC가 억제될 수 있음은 표면피막의 미세한 변화가 PWSCC에 큰 영향을 미칠 수 있음을 반증하고 있다. PWR의 주냉각재 또는 순수분위기에서 ECP의 변화에 따른 표면피막구조와 합금원소용출에 대한 특성을 정확히 규명한다면 PWSCC mechanism 규명에 도움이 될 것으로 판단된다.

3. 결 론

· PWSCC의 특성에 대해서 다음에 제시한 다섯가지 요소를 기준으로 문헌자료를 요약하고 검토하였다.

- 열역학적인 특성과 수소의 영향
- 액상과 증기상의 영향
- 미세조직의 영향
- 온도의 영향
- 응력 및 변형의 영향

· PWSCC를 설명하기 위하여 제안된 slip dissolution 모델, 수소취성모델과 최근에 소개된 기공연결모델, 내부산화모델, 부식변형 상호작용모델, 크립 모델, 선택용해-기공-크립 모델 등 다섯가지 모델을 간략히 요약하고 각 모델의 이론 및 실험적인 주요 근거와 문제점에 대해서 고찰하였다.

4. 참 고 문 헌

1. P. Combrade , O, Cayla, A. Gelpi and G. Slama, "About the Role of Surface Films on Alloy 600 Corrosion in High Temperature Deaerated Environments", Proceedings of the 3rd International Symposium on the Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Plants-Water Reators, Traverse City, 1987, p. 525.
2. C. M. Chen, K. Aral, and G. J. Theus, "Computer Calculated Potential pH Diagrams to 300℃", EPRI NP-3137 (1983).
3. R. S. Pathania and A. R. McIlree, "A Review of the Effect of Hydrogen on Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in 360℃ Water", P. 551 of ref. (1)
4. R. S. Rebak and Z. S. Smialowska, "Effect of Partial Pressure of Hydrogen on IGSCC of Alloy 600 in PWR Primary Water", Corrosion vol 47, No. 10, p. 754 (1991).
5. N. Totsuka et al, "Effect of Hydrogen on the Intergranular Stress Corrosin Cracking of Alloy 600 in High Temperature Agueous Environments", Corrosion, vol 43, No 8, p. 505 (1987).
6. G. Economy, R.J. Jacko, and F.W. Pement, "IGSCC Behavior of Alloy 600 Steam Generator Tubing in Water or Steam Tests

Above 360℃", Corrosion, vol. 43 No. 12, p. 721 (1987).

7. N. Totsuka, E. Lunarska, G. Cragnolinq, and Z.S. Smialowska, "A Sensitive Technique for Evaluating Susceptibility to IGSCC of Alloy 600 in High Temperature Water", Scripta Met. vol.20, pp. 1035-1040 (1986).
8. N. Totsuka, and Z. S. Smiolowska,"Effect of Electrode Potential on the Hydrogen-Induced IGSCC of Alloy 600 in an Aqueous Solution at 350℃", Corrosion, vol. 43, No. 12, p. 734 (1987)
9. G. Economy et al., "Influence of Hydrogen Partial Pressure on the IGSCC Behavior of Alloy 600 Tubing in 360℃ Water or 400℃ Steam", CORROSION 87, Paper No. 92 (1987)
10. T. Magnin, J. M. Boursier, D. Noel, R. Rios, and F. Vaillant, "Corrosion Deformation Interaction During Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in Primary Water", Proceedings of the 6th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Sandiego, 1993, p. 669.
11. C. H. Shen, and P. G. Shewmon, "A Mechanism for Hydrogen - Induced Intergranular Stress Corrosion Cracking in Alloy 600", Met. Trans. A, vol. 21A, p. 1261 (1990).
12. C. M. Owens, "Corrosion Performance of Alloy 600 and 690 Steam Generator Tubing in Standard and Modified Nitric Acid Tests", CORROSION 87, Paper No. 91 (1987).
13. G. Perrat et al., "Selection of Annealing Temperatures for Thermally Treated Alloy 600 and 690 SG Tubing", Paper No. 3 of EPRI Workshop on Thermally Treated Alloy 690 Tubes for Nuclear Steam Generator (1986).
14. P. K. De et al., "A Comparative Study of Stress Corrosion Cracking of Steam Generator Tube Materials in Water at 315℃", Corrosion, vol. 33, No 1, p. 20 (1977).
15. A. A. Stein et al., "Relationship of Annealing Temperature and Microstructure to Primary Side SCC of Alloy 600 Steam Generator Tubing and the Prediction of SCC in Primary Water", Proceedings of the 2nd International Symposium on Environmentar Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Monterey (1987).
16. F. Cattant, D. Garriaga-Majo, F. de Keroulas, P. Todeschini, and J.C. Van Duysen, "Effectiveness of 700℃ Thermal Treatment on Primary Water Stress Corrosion Sensitivity of Alloy 600 Steam Generator Tubes:Laboratory Tests and in Field Experience", Proeedings of the 5th International Symposium on Environmentar Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Monterey (1991), p. 901.
17. R. B. Rebak, Z. Xia, and Z. S. Smialowska, "Effects of Carbides on Susceptibility of Alloy 600 to Stress Corrosion Cracking in High-Temperature Water", Corrosion, vol. 49. No. 11, p. 867 (1993).
18. G. P. Airey, "The Effect of Carbon Content and Thermal Treatment on the SCC Behavior of Inconel 600 Steam Generator Tubing", Corrosion, vol. 35, No. 3, p. 129 (1979).
19. EPRI NP-5192 "Microstructural Effects on Microdeformation and Primary-Sids Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 Tubing"

(1987).

20. EPRI NP-5072 "Specially Prepared Alloy 600 Tubing" (1987)
21. G. S Was "Grain-Boundary Chemistry and Intergranular Fracture in Austenitic Nickel-Base Alloys-A Review" Corrosion, vol. 46, p. 319 (1990).
22. F. P. Ford and P. L. Andresen, "Development and Use of a Predictive Model of Crack Propegation in 304/316L, A533B/A508 and Inconel 600/182 Alloys in 288℃ Water" p. 789 of ref. (1)
23. R. A. Page and A. McMinn,"Relative Stress Corrosion Susceptibilities of Alloys 690 and 600 in Simulated Boiling Water Reactor Environments" Metall. Trans. A, vol. 17A (1986) P. 877
24. C. C. Briant, C. S. O'Toole, and E. L. Hall, "The Effect of Microstructure on the Corrosion and Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in Acidic and Neutral Environments", Corrosion, vol. 42, No. 1 (1986) p. 15.
25. D. Van Rooyan, Corrosion, "Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 and 690 and Nos. 82 and 182 Weld Metals in High Temperature Water", vol, 39, No. 10 (1983) p. 409.
26. J. K. Sung and G. S. Was, "The Role of Grain Boundary Chemistry in Pure Water Intergranular Stress Corrosion Cracking of Ni-16Cr-9Fe Alloys", Proceedings of the 4th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Jekyll Island (1989) , p. 6-25.
27. T. S Bulischeck and D. Van Rooyen, "Effect of Environmental Varables on the Stress Corrosion Cracking of Inconel 600 Steam Generator Tubing", Nucl. Tech., vol. 55 (1981) p. 383.
28. T. S Bulischeck and D. Van Rooyen, "Stress Corrosion Cracking of Inconel Alloy 600 Using the Constant Strain Rate Test", Corrosion vol. 37 (1981), p. 597.
29. R. Bandy and D. Van Rooyen, "Stess Corrosion Cracking of Inconel Alloy 600 in High Temperature Water-An Update", Corrosion, vol. 40 (1984) , p. 425.
30. N. Totsuka and Z. S. Smialowska, "Activation Energy for IGSCC of Alloy 600 in an Aqueous Solution Containing Dissolved H_2 at 300 to 350℃", Scripta Metall., vol 21 p. 45 (1987).
31. Y. Shen and P.G. Shewman,"IGSCC Crack Growth of Alloy 600 and X-750 in Steam" Corrosion, vol. 47, No. 7 (1991) p. 712
32. T. Cassagne and A. Gelpi, "Grack Growth Rate Measurements on Alloy 600 Steam Generator Tubing in Primary and Hydrogenated AVT Water", p. 679 of ref. (10).
33. J. M. Boursier, D. Desjardins, and F. Vaillant, "The Influence of the Strain-Rate on the Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in High Temperature Primary Water", Corrosion Science, vol. 37, No. 3, p. 493 (1995).
34. T. Shoji, S. Moriya, and M. Tada, "Computer Simulation of Environmentally Assisted Cracking of RPV steel in LWR Environment", p. 8-28 of ref. (26).
35. S.Moriya, S. Takada, and T. Shoji, "Significance of Loading Mode on Stress Corrosion Cracking" , p. 61 of ref. (10).
36. P. Combrade, M. Foucault, P. Marcus, and G. Slama, "On the Role of Sulfur on the Dis-

solution of Pressure Vessel Steels at the Tip of Propagating Crack in PWR Environments", p. 8-48 of ref. (26).

37. T. Saario, P. Aaltonen, P. Karjalainen-Roikonen, J. Piippo, K. Makela, S. Tahtinen, and H. Hanninen, "Selective Dissolution-Vacancy-Creep Model for IGSCC of Alloy 600", Proceedings of the 7th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors 1995, p. 841.
38. Y. Shen and P. G. Shewmon, "Intergranular Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 and X-750 in High-Temperature Deaerated Water/Steam", Metall. Trans. A. vol. 22 A, p. 1857 (1991).
39. P. M. Scott and M. Le Calvar, "Some Possible Mechanisms of Intergranular Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in PWR Primary Water", p. 657 of ref. (10).
40. A. F Gourgues, P. M. Scott, and E. Andrieu, "A Study of the Mechanism of Primary Water Stress Corrosion Cracking of Alloy 600", p. 829 of ref. (37).
41. T. M. Angeliu, J. K. Sung, and G.S. Was, "The Role of Carbon and Chromium on the Mechanical and Oxidation Behavior of Nickel-Base Alloys in High Temperature Water", p. 475 of ref. (16).
42. T. M. Angeliu, D. J. Paraventi, and G.S. Was, "Creep and Intergranular Cracking Behavior of Nickel-Chromium-Iron-Carbon Alloys in 360℃ Water", Corrosion, vol. 51, No. 11, p. 837 (1995).
43. T.M. Angeliu and G.S. Was, "Creep and Intergranular Cracking of Ni-Cr-Fe-C in 360℃ Argon", Metall Trans. A, vol. 25A , p. 1169 (1994).
44. J. K. Sung and G. S. Was, "The Role of Grain Boundary Chemistry in Pure Water Intergranular Stress Corrosion Cracking of Ni-16Cr-9Fe Alloys", p. 6-25 of ref. (26).
45. J. K. Sung , J. W. Jones, and G. S. Was, "Communications; Effect of Carbon on the Low-Temperature Creep Behavior of Ni-164-9Fe", Metall Trans. A, vol. 23A, P. 1033 (1992).
46. R. B. Rebak, and Z. S. Smialowska, "About the Mechanism of Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in High Temperature Water", p. 866 of ref. (37).
47. C. D. Thompson, H. T. Krasodomski, N. Lewis, and G. L. Makar, "Predication of PWSCC in Nickel Base Alloys Using Crack Growth Rate Models", p. 867 of ref (37).
48. L. Bjornkvist, K. Norring, and L.Nyborg, "Comparative Study of Water Chemistry and Surface Oxide Composition on Alloy 600 Steam Geneator Tubing", p. 207 of ref. (10).
49. W. A. Byers and R. J. Jacko, "The Influence of Zinc Additions and PWR Primary Water Chemistry on Suface Films that form on Nickel Base Alloys and Stainles Steels", p. 837 of ref. (10).