

약 알칼리 수용액에서 Alloy 600의 응력부식균열에 미치는 Pb의 영향

황성식* · 박용수** · 정일석*** · 홍승열*** · 김우철*

*한국원자력연구소, **연세대학교 금속광학과, ***한국전력연구원

Effects of Pb on the Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in Weak Caustic Water

Seong Sik Hwang*, Yong Soo Park**, Ill Seok Jeong***, Sung Yull Hong***, Uh Chul Kim*

*Korea Atomic Energy Research Institute, Yusong, P.O.Box 105, 305-600, Taejon, KOREA

**Dept. of Metallurgical Engineering, Yonsei University, 120-749, Seoul, KOREA

***Korea Electric Power Research Institute, 305-380, Taejon, KOREA

The effects of lead on the stress corrosion cracking of Alloy 600 were investigated in weak caustic water at high temperature by Slow Strain Rate Test (SSRT). The extent and morphology of cracking were analyzed by Scanning Electron Microscope (SEM). The chemical compositions on the fracture surface were analyzed by Wavelength Dispersive X-ray spectroscopy (WDX). Alloy 600 was cracked severely under the condition of 100 ppm Pb, $1 \times 10^{-7} \text{sec}^{-1}$. PbO acted as a role of oxidizer on the surface of Alloy 600, and IGA and SCC occurred at a low concentration of PbO, while SCC only occurred at a high concentration of PbO. The strain rate is a critical factor in this SCC test, no SCC occurred in the solution containing 1000 ppm Pb at strain rates of 5×10^{-7} and $1 \times 10^{-6} \text{sec}^{-1}$. The transgranular stress corrosion cracking of Alloy 600 in lead doped water may be closely associated with the carbide morphology at a grain boundary, the lead concentration and the strain rate. And the transgranular cracking mechanism of Alloy 600 was interpreted on the base of the anodic dissolution followed by active slip step dissolution.

1. 서 론

가압경수로형 원자력 발전소(PWR)의 2차측에 오염물질인 Pb가 존재할 경우 증기발생기(S/G) 전열관으로 많이 사용되고 있는 Alloy 600에 응력부식균열(Stress Corrosion Cracking, SCC)이 일어나는 것으로 알려져 있다. Copson과 Dean¹⁾ 의해 Pb가 Alloy 600의 SCC저항성에 영향을 미친다고 보고된 이후, 운전 중인

발전소에서 Pb에 의한 SCC가 전 세계적으로 발견되어 여러 연구자들의 관심을 끌었고 Ni기 합금의 SCC거동에 미치는 Pb의 영향을 규명하기 위한 연구가 꾸준히 수행되고 있다.²⁻⁷⁾

Staeble⁸⁾ Alloy 600이 Pb에 의해 가장 민감하게 SCC를 일으키는 조건은 300°C~350°C의 온도에서 pH가 10 근처라고 보고하고 있다. Sakai⁹⁾ 등은 산성 용액에서 Pb가 Alloy 600의 Ni를 선택적으로 용출시켜 SCC를 일으키는 요

인을 제공한다고 한 반면, Helie¹⁰⁾ 등에 따르면, 중성의 수용액 속에서 Alloy 600재료에는 Pb에 의해서 SCC가 일어나나 Alloy 690이나 Alloy 800에서는 SCC가 일어나지 않는데, 이는 후자의 Cr함량(30%, 21%)이 전자의 Cr함량(15%)보다 높기 때문이라고 하였다. 또한, Alloy 600에서의 IGA는 염기성 용액은 물론 산성, 중성 용액에서 모두 일어나지만 Alloy 690이나 Alloy 800에서 IGA 및 SCC가 일어나기 위해서는 염기성 분위기가 형성되어야 한다는 주장에¹¹⁾ 근거하면 재료표면 피막의 Cr성분의 안정성이 Pb로 인한 SCC와 밀접하다는 것을 알 수 있으며 염기성 용액에서는 Cr 산화물의 안정성이 낮으므로 Alloy 690에서도 Pb에 의한 SCC가 일어날 가능성이 있다고 할 수 있다.

Garcia¹²⁾ 등은 4%NaOH+0.0004M Pb용액에서 생성되는 Alloy 690의 표면 피막 특성을 분석한 결과, Pb에 의해 Cr이 더욱 고갈된 피막이 생성됨을 관찰한 바 있다. 또한 본 연구자는 pH 4는 물론 pH 10의 약알칼리성 용액에서 Pb는 Alloy 600의 Ni성분을 선택적으로 녹여내는 경향이 있음을 발견하였으며, 피막 분석과 용출이온농도 분석 결과, 약알칼리성 용액에서는 대부분의 두께를 차지하는 내부 피막은 열역학적 안정성에 따르는(Cr농도가 낮은) 막의 생성이 Pb에 의해 가속화되며 최외각 피막은 Ni이 낮고 Cr이 많은 조성을 가지는 이중적 특성이 나타남을 관찰하였다.¹³⁾ 이와 같이 수용액 중에서 생성되는 Alloy 600 표면 피막은 산성 및 알칼리성 용액에서 각각 Ni 및 Cr이 고갈된 조성을 이루는데, Pb가 이러한 작용을 가속화한다고 할 수 있다.

한편, 재료의 열처리 상태에 따라서도 균열 전파 양상이 다르게 나타나는데 mill anneal한 재료에서는 입계균열(intergranular cracking), 열처리(thermally treated, sensitized)한 재료에서는 입내균열(transgranular cracking)을 일으키는 현상을 관찰하였으나^{9,14,15)} 기구는 밝혀져

있지 않다.

본 연구에서는 Pb의 첨가량 및 변형속도(strain rate)변화에 따른 Alloy 600의 SCC거동을 평가하고 입계탄화물의 분포 차이에 따른 SCC 변화 거동을 고찰하여 Pb에 의한 Alloy 600의 응력부식균열 양상을 이해하는 바탕을 마련하고자 한다.

2. 실험

2.1 시편준비

원자력발전소 증기발생기 전열관 재료로 사용되는 두 종류의 Alloy 600관을 사용하였으며 기계적 성질, 화학조성 및 열처리 이력은 Table 1에 나타난 바와 같다. 외경 22.23mm, 두께 1.27mm인 관을 길이방향으로 2등분하여 gauge부분의 길이가 25mm, 폭이 6mm인 인장시편을 만들었으며, gauge length 부분을 #600 SiC 연마포로 연마해주었고, 시험 전에 아세톤과 증류수로 세척하였다. Fig. 1은 시편의 형상을 보여주고 있다.

2.2 미세 조직 관찰

탄소 함량이 다른 두 시편의 탄화물 분포 형상을 관찰하기 위하여 상온의 인산용액(phosphoric acid 80ml, water 10ml) 속에서 2.5V, 30sec의 조건으로 전해 에칭하였고, 입계를 관찰하기 위해서는 5% Nital용액(Methanol 95ml, Nitric Acid 5ml)에서 2.5V, 30sec의 조건으로 전해 에칭하여 광학현미경과 주사전자현미경으로 관찰하였다.

2.3 응력부식균열(SCC)시험

SCC 시험은 Fig. 2에 나타난 SSRT(Slow Strain Rate Tester)를 이용하여 수행하였다. 이 장치는 일본 Toshin Kogyo사 제품으로서 Hastelloy C-276 재료로 된 2ℓ용량의 압력용기를 갖추어 고온, 고압하에서 인장시험이 가능하

Table 1. Mechanical properties and chemical compositions of the Alloy 600

Sample No.	Heat No.	UTS, (KSI)	YS, (KSI)	Elongation, (%)	Thermal treatment	Chemical composition, (wt%)								
						C	Si	Mn	S	Cr	Ni	Cu	Al	Fe
1	906007 Mitsubishi	94	42	46	MA at 960°C 10min	0.01	0.1	0.3	<0.001	15.4	75.1	0.2	0.22	8.0
2	NX8688 Inco.	97	40	50	MA at 980°C 2.25min.	0.04	0.30	0.21	0.001	15.21	75.34	0.12	0.22	8.08

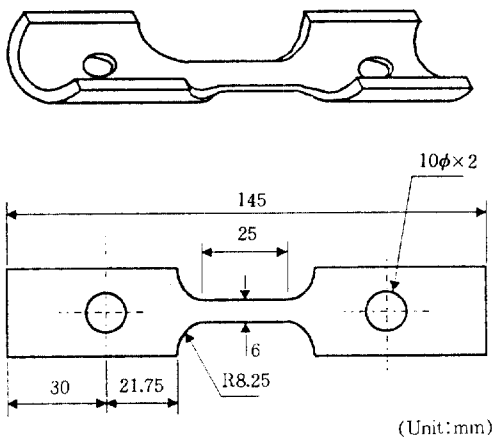


Fig. 1. Dimension of the SSRT specimen.

도록 설계하였다. 최저 strain rate는 $3.23 \times 10^{-8} \text{ sec}^{-1}$ 이며 stepping motor로 인장속도를 조절한다. 하중계는 2ton 용량이며, 변위는 LVDT(Linear Variable Differential Transformer)로 측정되고 pull rod에는 온도상승에 따른 압력차를 보상해 주는 압력균형(pressure balancing)장치가 부착되어 있다. 시험 중에 얻어지는 하중과 변위값은 IBM PC를 이용하여 수집하였다.

시험용액의 제조에는 전도도가 약 $1M\Omega \cdot \text{cm}$ 정도의 초순수를 사용하였으며, 여기에 NaOH를 첨가하여 상온 pH가 10이 되도록 하였고 용액 중에 PbO를 첨가하여 Pb의 농도가 100, 1000, 5000, 10000ppm인 4가지 조건에서 시험을 수행하였다. 시험온도는 340°C이며 용액의 온도가 340°C에 도달한 후 10Kg의 초기하중을 가하였으며, 인장속도는 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ 로 하였

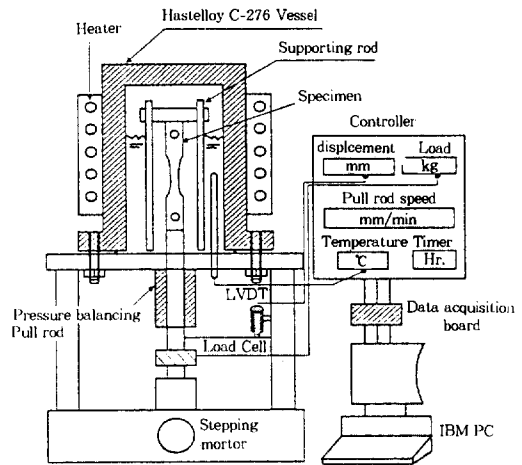


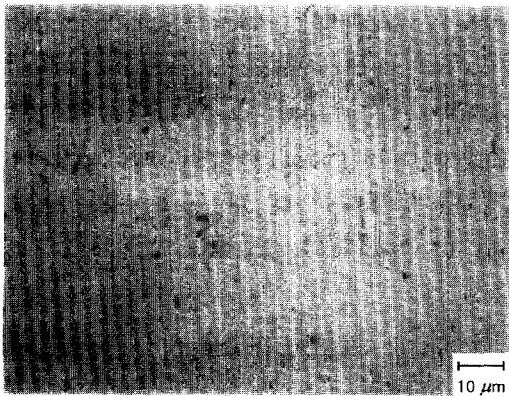
Fig. 2. Schematic of the SSRT facility.

다. 파단이 일어난 후 시편을 꺼내어 별도의 세척과정 없이 절단하여 주사전자현미경(SEM, ABT사 model DS-130S)과 파장분석기(WDX, Microspec사 model WDX-3PC)로 파면의 균열 전파 양상과 SCC 민감도를 평가하고 균열표면에 대한 성분분석을 하였다.

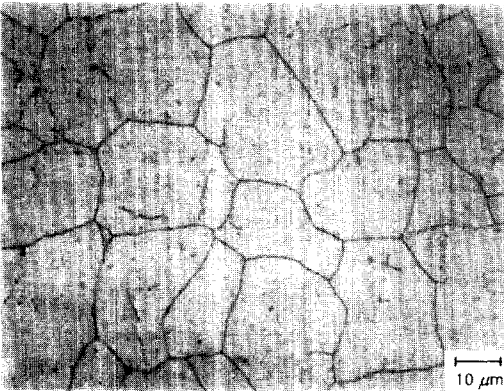
3. 결과 및 고찰

3.1 미세조직

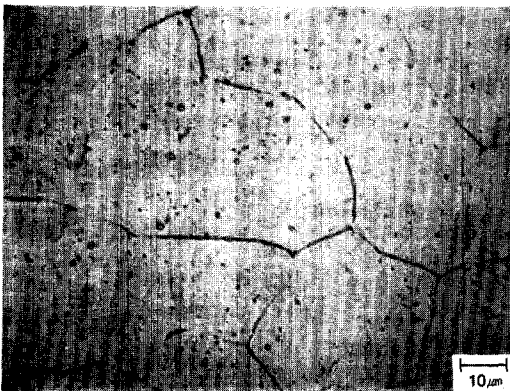
탄소함량이 다른 두 종류 시편의 탄화물 분포 특성에 대한 광학현미경 및 SEM 관찰결과를 각각 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. 광학현미경 관찰 결과, 탄소함량이 0.01%인 경우, Fig. 3-a에서 보듯이 탄화물이 거의 존재하지 않으며 Fig. 3-b에서와 같이 입계만 뚜렷이 관찰되고 있다.



(a)

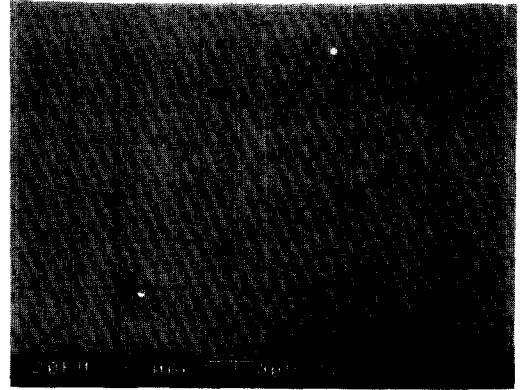


(b)

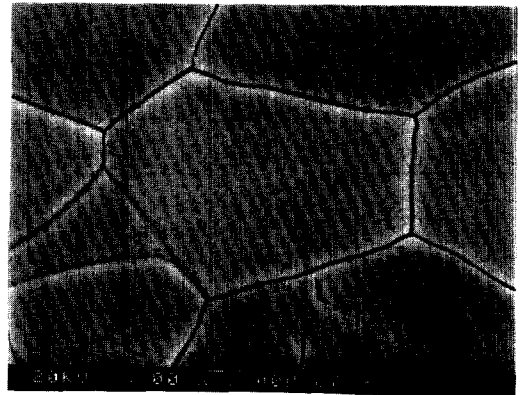


(c)

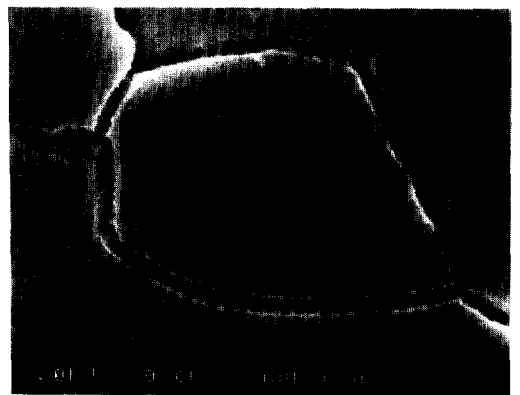
Fig. 3. Optical micrographs of carbide morphology of the Alloy 600MA after etching. a) 0.01% carbon-phosphoric acid, b) 0.01% carbon-Nital, c) 0.04% carbon-phosphoric acid.



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. SEM micrographs of carbide morphology of the Alloy 600MA after etching. a) 0.01% carbon-phosphoric acid, b) 0.01% carbon-Nital, c) 0.04% carbon-phosphoric acid.

Table 2. Summary of the SSRT matrix and results

Test No	Sample No.	Material	C %	Test condition			Results					
				Temp.	pH	Pb, (ppm)	Strain rate, (sec ⁻¹)	UTS, (KSI)	Elongation, (%)	SCC ratio, (%)	Time to failure, (Hrs)	Crack mode
1	1	Alloy 600	0.01	340℃	10	0	1×10 ⁻⁷	97	46	0	1368	Ductile
2						100	1×10 ⁻⁷	55	12	84	365	IG
3						1,000	1×10 ⁻⁶	104	52	0	171	Ductile
4						1,000	5×10 ⁻⁷	101	49	0	343	Ductile
5						10,000	1×10 ⁻⁷	53	11	99	316	IG(+TG)
6	2		0.04			5,000	1×10 ⁻⁶	72	36	64	100	TG

탄소함량이 0.04%의 경우(Fig. 3-c)에는 입계 뿐만 아니라 입내에도 그 존재량이 많은 것이 특징이다. 이러한 분포특성의 차이는 고배율로 관찰한 SEM 조직사진으로부터 더욱 분명히 구별된다. 즉, 탄소량이 0.01%의 경우(Fig. 4-a,b) 입계 탄화물이 거의 보이지 않으며 뚜렷한 입계만 나타났다. 반면, 탄소량이 높은 0.04%재료의 경우(Fig. 4-c) 탄화물이 입계에 거의 연속적으로 석출된 형태를 보이고 입내에도 구형의 탄화물이 다량 존재함으로써 이들 두 재료의 미세조직이 크게 차이를 알 수 있다.

일반적으로 mill anneal한 재료는 입계 및 입내에 다량의 탄화물이 존재하며 SCC저항성이 낮은 반면, 열처리(700℃,15시간)를 하면 입계에 준 연속적인 탄화물(semi-continuous carbide)이 석출하여 SCC저항성이 높아지는 것으로 알려져 있다.^{16,17)} 위에서 언급한 탄소함량이 0.01%재료의 경우는 탄소함량이 낮고 비교적 긴 소둔시간(10분)에서 재료내부에 거의 다 용해되어 들어 갔기 때문이며, 0.04%의 경우에는 기지 내의 높은 탄소함량과 짧은 소둔시간(2.25분)의 영향으로, 탄화물이 입계에 많이 석출하므로써 열처리한 조직과 유사한 미세조직을 나타내는 것으로 판단된다.

3.2 Pb농도의 영향

탄소함량이 다른 두 가지의 Alloy 600재료를 응력부식시험한 결과를 Table 2에 요약하여 나타내었다. SCC의 민감도를 나타내는 척도에는

최대인장강도, 연신율, 단면감소율, 파단시간 등이 있으나 전체파단면에 대한 SCC파괴면의 면적비를 나타내는 SCC 면적분율(SCC ratio, A_{SCC}/A_{total})이 널리 쓰이고 있으며, 이 값은 주사전 자현미경으로 촬영한 파괴면의 사진으로 부터 각각의 면적을 측정하여 계산할 수 있다.

탄소함량이 0.01%인 재료에 대해 일정변형률 조건($1 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$)에서 Pb농도를 0, 100, 10000ppm으로 변화시켰을 때 SCC면적비 및 UTS의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. Pb농도가 100ppm으로 되었을 때 SCC 면적비는 84%로 증가하여 Pb로 인한 SCC 가속화 효과가 뚜렷이 나타났으며, Pb가 10000ppm의 경우 SCC 면적비가 99%로서 거의 전지역에서 SCC가 관찰되었다. 한편, UTS값도 Pb가 없는 경우 97ksi이었으나, Pb가 100ppm에서 55ksi로 감소하며 그 이상의 Pb첨가량 증가에 따라서는 UTS의 감소 경향이 두드러지지 않는 않았다. Fig. 6은 위와 같은 조건에서 얻어진 응력-변형곡선으로서 Pb농도가 100, 10000ppm 두 경우 모두에 있어서 최대인장강도 및 연신율이 급격히 떨어지는 결과를 보임으로써 Pb농도가 100ppm만 되더라도 Alloy 600의 SCC에 큰 영향을 미친다는 것을 간접적으로 알 수 있다.

Fig. 7은 Pb 100ppm, 변형률 $1 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ 의 조건에서 SCC가 발생된 시편의 파단부와 파면을 관찰한 결과이다. Fig. 7-(a)는 인장시편의 측면에서 발생된 균열의 모습으로서 균열의 인접 부위에 심한 입계공격(Intergranular Attack,

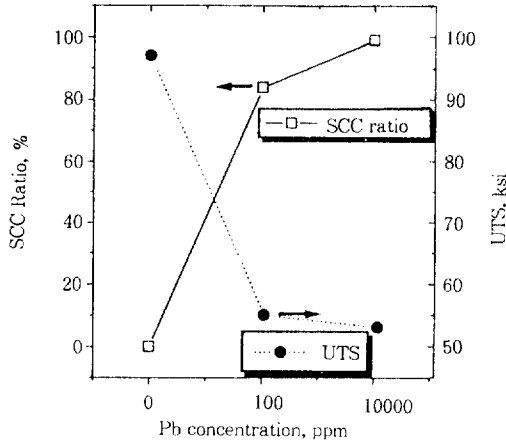


Fig. 5. Effect of Pb contents on the SCC susceptibility of Alloy 600 MA in water of pH 10 at 340 °C, strain rate is $1 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$.

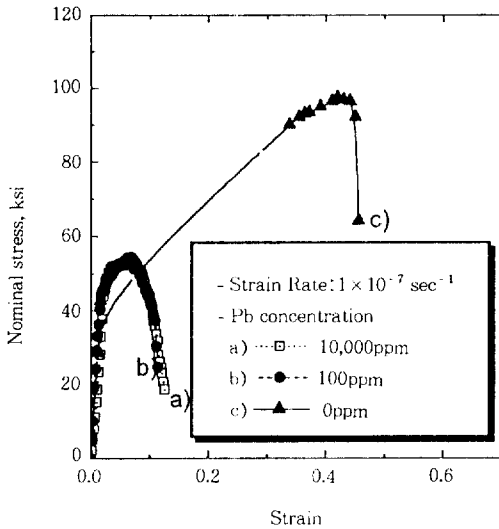
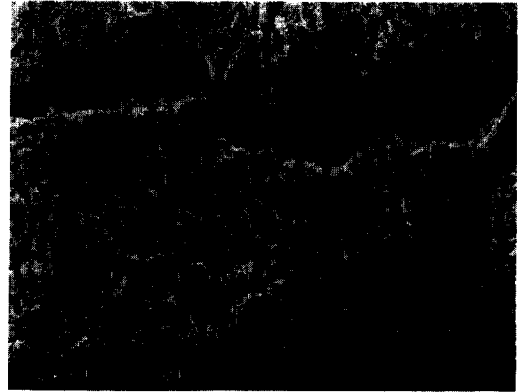


Fig. 6. Effect of Pb contents on the stress-strain curves of Alloy 600MA at 340 °C, pH 10.

IGA)이 일어났으며 많은 부식생성물이 생겼다. 그리고 Fig. 7-(b)의 파면형태로부터 입계응력부식균열이 일어났음을 분명하게 알 수 있다. 반면, Fig. 8에 나타낸 바와 같이 Pb 10000ppm, 동일 변형률 조건에서는 전혀 다른 SCC양상을 볼 수 있다. 즉, Pb 100ppm조건의 결과와 달리 IGA가 전혀 관찰되지 않고 있으며 입계뿐만 아



(a)

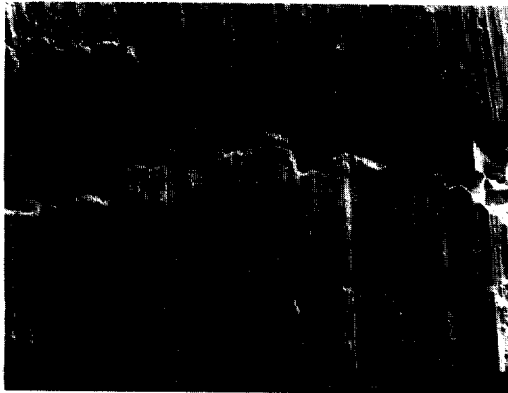


(b)

Fig. 7. Fracture surface of the Alloy 600MA(0.01 % carbon) fractured by SSRT at 340 °C, pH of 10, Pb content of 100ppm, strain rate of $1 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ a) Side view of the gauge section, b) Fracture surface.

니라 일부 입내(transgranular)균열양상을 보임으로써 앞서 이들 두 재료의 기계적 성질이 큰 차이를 보이지 않지만, Pb농도 차이에 따라 전혀 다른 균열 양상이 나타난다는 사실을 확인할 수 있다.

이와 같은 결과는 용액중의 PbO 농도차이에 따라 시편에 가해진 부식전위가 달라지는데 기인되는 것으로 생각할 수 있다. 즉, PbO 첨가량 증가에 따라 Alloy 600의 부식전위가 증가한다고 알려진 점과¹⁸⁾ Alloy 600의 경우, 10% NaOH와 1% Na₂CO₃혼합용액에서 얻어지는 양



(a)



(b)

Fig. 8. Fracture surface of the Alloy 600MA(0.01 % carbon) fractured by SSRT at 340°C, pH of 10, Pb content of 10,000ppm, strain rate of $1 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ a) Side view of the gauge section, b) Fracture surface.

극분극곡선상의 임계전류밀도 부근의 부식전위에서 IGA와 SCC가 동시에 일어나고 활성태-부동태(active-passive)전이구역의 전위에서는 입체 파괴균열이 주로 발생된다는 점을¹⁹⁾ 고려할 때, 본 연구결과에 있어서 PbO가 Alloy 600의 부식전위를 높여 Fig. 7에서와 같이 IGA와 SCC의 동시발생을 유발시켰으며 PbO가 더 많이 첨가되면 전위상승폭이 더욱 커져 IGA의 발생 없이 SCC만 발생된 것으로 해석할 수 있다.

3.3 변형률의 영향

변형률의 영향을 평가하기 위해서 84%의 SCC를 일으켰던 Pb 100ppm 조건 보다 Pb농도가 높은 1000ppm의 조건을 선택하고, 변형률을 $1 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ 과 $5 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ 로 하여 인장시험을 수행하였다. 앞서의 결과(시험번호 2)에서 Pb농도가 100ppm만 되더라도 $1 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ 에서 84%의 SCC가 발생되었다는 점을 고려할 때, 1000ppm의 Pb농도에서 $1 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ 로 인장속도를 느리게 하면 SCC면적비율이 84%이상으로 크게 나타날 것으로 예상하였으나 변형률을 달리한 두 조건 모두에서 SCC가 발생되지 않는 결과를 얻었다.(Table 2참조) 이러한 결과는 Pb농도가 10배로 증가하더라도 변형률이 임계속도 이상으로 빨라지면 SCC가 일어나지 않는다는 것을 의미하고 있다. 이러한 점은 Fig. 9의 응력-변형 곡선으로 부터도 확인된다. 즉 이들 조건에서의 연신율이 거의 50%로서 매우 높게 나타나고 있으며 Pb를 첨가하지 않은 $1 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ 조건의 곡선과 거의 같은 특성을 보이고 있다. (Fig. 6참조) Fig. 10은 Pb 1000ppm, $1 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ 의 인장조건에서 얻어진 시편의 파단면으로서 완전연성파괴의 모습을 보여준다. 이상의 결과로부터 변형률이 SCC를 일으키는데 있어서 매우 중요한 인자임을 알 수 있으나, 현재까지의 본 연구결과에서 각 용액조건에서의 변형률의 변화에 다른 SCC평가가 완전히 수행되지 못한 상태이므로 이에 대한 앞으로의 연구를 통해 이들의 상관관계를 더욱 분명히 규명할 예정이다.

한편, 1000ml의 순수 속에 10g의 PbO(9282ppm)를 첨가하고 1×10^{-6} , 2.5×10^{-7} , $5 \times 10^{-8} \text{ sec}^{-1}$ 의 변형률에 변화를 주어 실험하였을 때 SCC저항성에 큰 차이가 없다고 하는 최근의 보고가¹⁰⁾ 있으나 이러한 결과는 Pb첨가량이 너무 많아 변형률의 변화효과가 나타나지 않았기 때문이라고 생각된다.

Parkins,²⁰⁾ Kim²¹⁾ 등에 의하면, 피막의 파괴

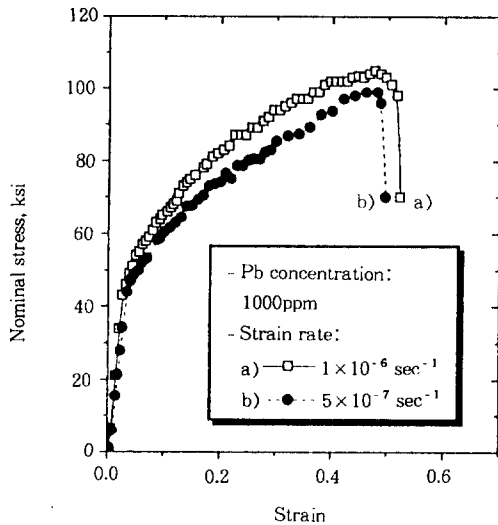


Fig. 9. Stress-Strain curves of the Alloy 600MA (0.01% carbon), pH 10, Pb content of 1000ppm. (No SCC occurred at the strain rate of 1×10^{-6} , 5×10^{-7} sec^{-1}).

에 이온 기지금속의 노출속도와 그 지역이 전기 화학작용에 의해 부동태화되는 속도가 균형을 이룰 때 SCC가 가장 심하게 일어나며 이러한 조건을 만족하는 임계 변형률이 있는데 그보다 빠르거나 느릴 때는 SCC가 덜 일어난다. Diegle²²⁾ 등에 의하면, SCC를 일으키는 변형률의 상부한계 (upper limit)는 재료의 변형보다 이에 상응하는 균열의 전파가 느려 균열의 형상을 유지하지 못하기 때문에 나타나며, 아주 느린 변형조건에서는 부동태 피막에 가해지는 응력의 증가속도가 피막용출로 인한 응력의 감소속도에 미치지 못하게 되어 균열의 전파를 일으키기 위한 피막의 파괴가 일어나지 않게 되는데 이것이 하부한계 (lower limit)를 결정하는 요인중의 하나이다. 하부한계를 결정하는 또 다른 가능성은 변형률이 작을 경우, 보다 안정한 피막생성이 가능하여 용출반응이 억제되기 때문이라는 것과, 피막의 변형과 그로 인한 이온의 활동도 증가가 상호 상승작용하여 재료표면에 가해지는 응력이 감소(stress relaxation)된다는 등의 이론이 있다.²²⁾

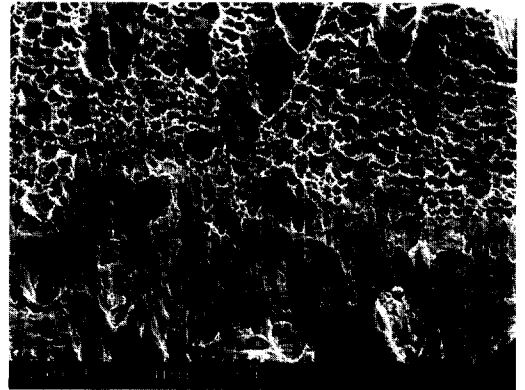


Fig. 10. Ductile-dimpled fracture surface of the Alloy 600MA fractured by SSRT at 340°C, Pb content of 1000ppm, strain rate of 1×10^{-6} sec^{-1} .

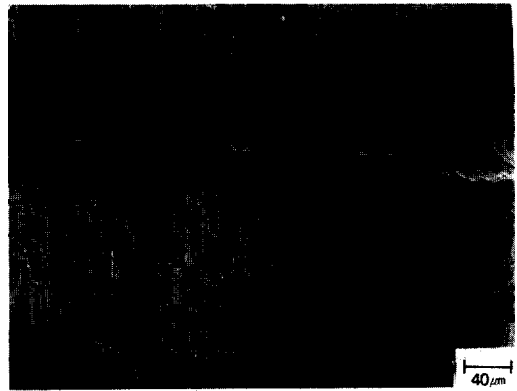
일반적으로 논의되고있는 Alloy 600의 응력부식균열기구인 slip step dissolution model을 생각할 때, 재료가 인장응력을 받으면 피막의 파괴가 일어나, 이곳에서 균열이 시작되고 노출된 기지금속위에 새로운 피막이 형성되며, 또 그것이 파괴되어 균열이 전파하기 위해서는 기지금속의 노출 후에 피막이 생성될 수 있는 시간이 필요함을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서 SCC가 심하게 일어난 경우는 변형률이 SCC를 일으키는 일정범위에 들어, 인장에 의해 노출된 기지금속위에 부동태 피막이 생성되는 속도와 피막파괴속도가 균형을 이루었던 것으로 추정할 수 있으며, 이로부터 본 실험에서의 SCC가 slip step dissolution 기구에 의해 이해될 수 있다고 판단된다.

3.4 균열 전파양상의 변화

Pb가 존재하는 수용액 분위기에서 일어나는 Ni기 합금의 SCC중 특히 관심을 끄는 것은 열처리(thermally treated)한 재료에서 나타나는 입내 균열현상이다. 따라서 본 연구에서는 탄소함량이 많음으로 인해서 열처리를 통해 얻어지는 조직과 유사한 입계탄화물 형상을 갖는 시편을 준비하여 SCC시험을 수행하였다(시험번호 6 참조).

탄소함량이 0.04%로서 재료 1보다 그 함량이 4배가 많은 시편을 Pb 5000ppm, $1 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ 조건으로 인장시험한 후의 파면의 형태를 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11-(a)에서 보는 바와 같이 심한 응력부식이 일어났음을 알 수 있고, (b)에서와 같이 균열전파양상은 입내균열이 대부분인 것으로 관찰되었다. SCC를 일으킨 면적비는 64%로 평가되어, Pb 100ppm, 변형률 $1 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ 인 시험번호 2에서 84%의 균열을 보인 것에 비하면 적게 나타났는데 이는 변형률이 10배 빨라져 SCC가 일어날 시간이 적었기 때문으로 생각된다.

0.01%의 탄소가 함유된 시편1에서는 입계공격(IGA) 또는 입계균열이 대부분을 이루는 파괴 양상이나, 0.04%의 탄소가 함유된 2번시편에서는 입내균열이 대부분을 차지하고 있는데, 이는 Pb농도차이에 따른 전위의 변화, 변형률, 탄소함유량 및 입계탄화물의 분포등 여러 가지 요인에 의한 복합작용의 결과인 것으로 해석된다.²³⁾ 즉, 본 연구에서 균열전파양상이 다르게 나타난 점은, 위의 요인들 중에서 탄소함유량 및 열처리 이력의 차이에서 비롯되는 탄화물의 분포특성과 연관지어 해석해 볼 수 있다. Mill anneal한 재료에서 입계 및 입내에 구형으로 존재하던 탄화물이 700°C 부근에서 열처리하게 되면 입계에 준 연속적인 탄화물이 생기고 열처리 시간이 길어짐에 따라 그 연속성이 증가한다. 이러한 탄화물이 높은 응력하에서 전위의 방출원(emission source)으로 작용하여 입계응력부식균열 저항성이 증가된다는 이론에¹⁷⁾ 근거하여 볼 때 열처리한 재료에서의 입내균열과, 본 연구에서 수행한 높은 탄소함량의 재료에서 나타나는 입내균열거동은 유사한 기구에 의한 결과로 해석된다. 즉, 앞서의 미세조직 관찰에서 언급한 바와 같이 입계에 석출한 연속적인 탄화물에서 생기는 새로운 전위의 발생으로 입계에서의 응력집중은 해소되나 Pb가 존재하면 피막중 Ni, Cr성분이 공격을 당하여 불안정한 막으로



(a)



(b)

Fig. 11. Fracture surface of the Alloy 600MA(0.04 % carbon) fractured by SSRT at 340°C, pH of 10, Pb content of 5000ppm, strain rate of $1 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$. Transgranular cracking occurred for the specimen with high carbon content, at fast strain rate.

a) Side view of the gauge section, b) Fracture surface.

변하고, 이곳이 균열의 개시점이 되며 결정립내부의 우선적인 슬립면을 따라 급작스런 균열의 전파가 일어나게 되는 것이다. 금속표면에서 시작된 균열이 슬립단과 만나게 되면 slip step dissolution 기구에 의한 입내균열전파가 일어날 수 있으며 균열의 전파로 기지금속이 노출되고 부식환경에서 이 지역이 국부적 공격을 받게 된다. 그 슬립단에서 재 부동태화가 일어나서 균열은 더 이상 전파하지 않는 crack arrest 지역

이 생기고 그 다음의 슬립단에서의 응력집중이 부동태화된 피막을 다시 깨뜨려 용출 반응이 일어나면 균열은 성장하게 되는 것이다.²⁴⁾

Airey¹⁶⁾ 등의 연구결과에 의하면 탄화물 석출 구간인 649°C~704°C에서 열처리한 Alloy 600이 Pb에 의해 입내균열을 나타낸다고 보고하였으며, Sakai등도⁹⁾ 700°C에서 15시간 열처리한 Alloy 690이 입내균열을 일으킨다고 보고하여 미세조직의 변화가 균열전파양상과 밀접한 관련이 있음을 주장하였다.

3.5 입내균열에 미치는 Pb의 작용기구에 대한 고찰

Pb의 작용기구를 규명하기 위한 연구에는, 재료표면에 생성되는 피막의 특성분석과 여러 가지 인장방법에 의한 SCC시험 및 여러 가지 형태의 Pb화합물에 의한 영향, 그리고 용액의 pH에 의한 영향, 합금의 조성 및 열처리상태에 따른 저항성변화측정등 여러 가지 방법이 이용되고 있다^{9,10,12,13,15)}. Helie는¹⁰⁾ 이러한 연구결과를 정리하여 Pb의 작용기구를 아래와 같이 4가지의 가능성이 있는 것으로 분류하였다.

- 1) Ni, Cr, Fe와 Pb이온간의 반응
- 2) 부동태 피막의 특성변화
- 3) 기존반응의 촉매작용
- 4) 금속상태 Pb의 작용가능성

Fig. 12는 Pb 5000ppm의 조건에서 인장하여 얻어진 균열시편 표면의 성분원소에 대한 X-ray사진인데, 금속상태인 것으로 생각되는 Pb로 농축된 석출상이 존재함을 알 수 있다.(Fig. 12-b) Helie¹⁰⁾ 등에 따르면 PbO가 Alloy 600의 기지조성인 Ni, Cr을 산화시키고 자신은 금속상태로 환원되는 반응이 열역학적으로 가능하며 성분분석으로 확인한 바 있다. 이러한 결과는 Pb이온과 기지조성인 Ni, Cr과의 반응가능성을 뒷받침해 준다. 또한 부동태 피막의 특성에 미치는 Pb의 작용에 대해 밝혀진 바에 따르면 산성에서는 Ni성분을 고갈시키고²⁵⁾ 알칼리성에서는

Cr성분을 고갈시킨다.^{12,13)} 이와 같은 연구결과로부터 pH조건에 따라 서로 다른 열역학적 안정성(산성용액에서는 Cr산화물이 안정하고, 염기성용액에서는 Ni산화물이 안정함)의 경향을 더욱 가속화시킨다고 할 수 있으며 이런 의미에서 기존반응의 촉매 작용을 하는 것으로 볼 수도 있다.

한편, Diegle²²⁾ 등은 저속인장 시험편에서 활동적인 슬립단(active slip step)이 시편표면과 만나게 되면 이 지역에서 국부용해가 일어나 입내균열이 시작된다고 하였으며, 낮은 적층결합 에너지를 가져 cross slip이 어려운 FCC금속에서 이 가능성이 높다고 하여 FCC구조인 Alloy 600에서의 입내균열가능성을 유추해 볼 수 있다.

빠른 변형률에서 입내균열이 일어나는 현상은 Kim²¹⁾ 등에 의해 관찰된 바 있는데, 일정한 속도 이상에서는 균열의 전파속도가 변형률에 무관한 것은 물론, 균열 전파 양상은 입계에서 입내로 천이한다고 하였다. 이상에서와 같은 연구결과를 종합해 볼 때, 본 실험에서 관찰한 입내균열은 아래와 같은 요소들의 복합작용에 의한 것이라고 요약할 수 있을 것이다.

- 1) 빠른 변형률
- 2) Pb에 의한 피막내의 Ni, Cr성분의 용해작용 (피막의 불안정성 증가)
- 3) 입계탄화물이 전위의 증식원으로 작용

Fig. 13은 이러한 과정에 의한 입내균열전파의 가능성을 보여주고 있다. (a)에서 보는 바와 같이 하나의 입자 안에서도 서로 다른 방향으로의 균열전파 모습이 보여, 여러 개의 슬립계가 작용했음을 짐작할 수 있으며 crack arrest도 관찰되고 있다. (b)에서는, 균열이 멈추어 섰던 앞부분 전체는 아니지만 일부 지역에 Pb석출상이 관찰되고 있는데 이것이 Pb의 균열전파에 대한 작용가능성을 뒷받침해 주고 있다. Fig. 14는 이러한 과정에 의한 입내균열전파 양상을 도식적으로 나타내 낸 것이다. 우선, 불안요소를 가진 지역에서 Pb에 의한 Ni, Cr성분의 용출로 피막이 불안정하

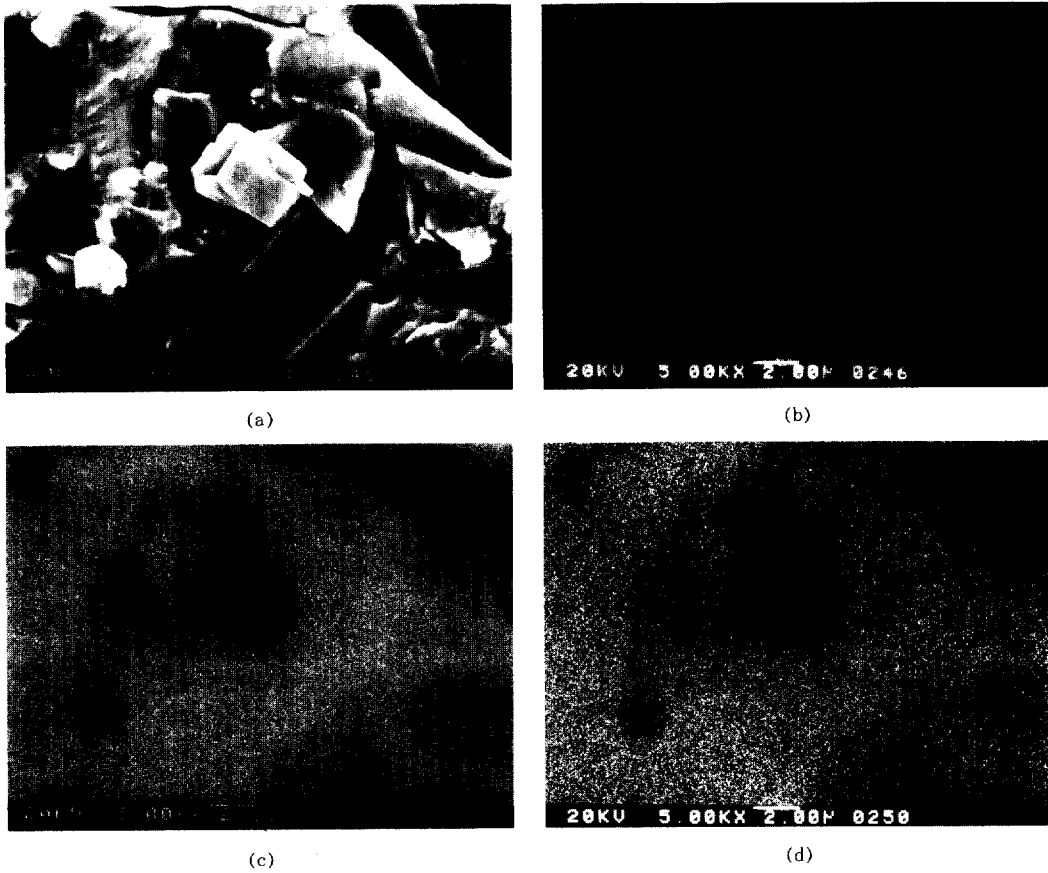


Fig. 12. SEM image and element map on the fracture surface of Alloy 600MA(0.04% carbon), 340°C, pH of 10, Pb content of 5000ppm, strain rate of $1 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$. a) SEM Image, b) Lead, c) Nickel, d) Chromium.

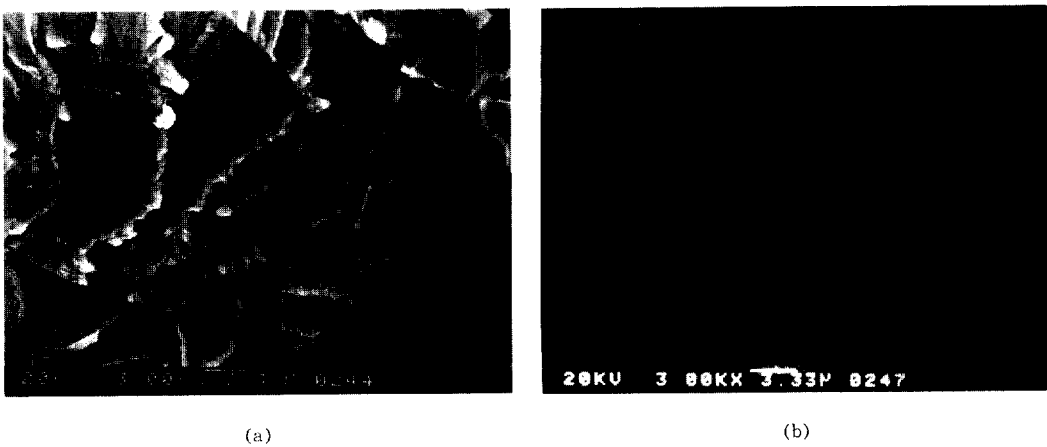


Fig. 13. a) Fracture surface showing a crack arrest and a different slip plane in a grain. b) Lead-rich particles at the front of the crack arrest.

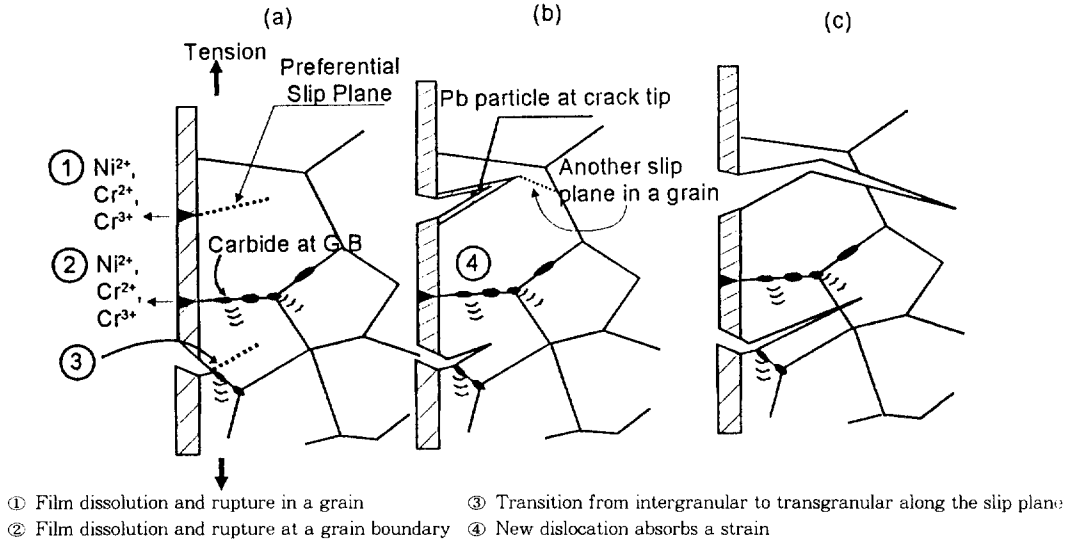


Fig. 14. Transgranular cracking of thermally treated Alloy 600 in water containing Pb.

게 되어 균열이 개시된다.(Fig. 14-a) 입계 탄화물이 응력장을 해소하는 전위원(dislocation source)으로 작용하여 strain을 낮추는 반면, 입내의 우선적인 슬립면을 따라 균열이 전파한다.(Fig. 14-b) 노출된 기지금속위의 피막생성이 이루어진 후 응력집중지역의 피막이 깨어지면서 새로운 슬립단이 노출되고 이러한 과정의 반복으로 균열이 전파하게 되는 것이다.

이상에서 살펴본 바와 같이 Pb는 Alloy 600의 피막특성에 영향을 미쳐 피막의 불안정성을 초래하여 균열개시점을 제공하고, 비교적 연속적인 입계탄화물을 갖는 조직의 경우 입계에서는 탄화물에 의한 균열전파가 억제되는 반면, 입내의 우선 슬립계를 따라 균열이 전파되어 입내파괴가 일어나는 것으로 생각된다.

4. 결 론

1. $1 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ 의 인장속도와 100ppm의 Pb농도에서 Alloy 600의 SCC 민감도는 매우 크게 나타난다.
2. 100ppm의 Pb농도에서는 심한 IGA와 SCC가 혼합되어 나타나나, 10000ppm Pb에서는 SCC만

관찰되었는데, 이는 PbO의 산화작용의 결과 시편에 가해진 전위가 달랐기 때문으로 생각된다.

3. Pb가 존재하는 약 알칼리성 수용액에서의 SSRT 시험에서 변형률은 SCC를 일으키는데 있어서 중요한 인자가 된다.

4. Pb가 존재하는 경우, 탄소함량이 높은 Alloy 600에서 입내파괴 균열이 일어났는데 이는 열처리를 통해서 얻어지는 조직과 유사한 입계탄화물 분포와, 빠른 strain rate에 기인하는 것으로 생각된다.

5. Pb가 존재하는 경우 Alloy 600의 입내균열 거동은 피막의 국부적인 양극용해에 이은 slip step dissolution model을 적용하는 것이 타당하다.

5. 참 고 문 헌

1. H. R. Copson and S. W. Dean, corrosion, 21(1), 1 (1965).
2. G. O. Hayner, C. R. Frye, G. J. Theus, S. L. Harper, J. Moaba and J. P. N. Paine, Proc. of 3rd Int'l Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Traverse City,

- Michigan, USA, Aug.30-Sept.3, p. 3, 1987 (The Metallurgical Society, Narrendale, Pennsylvania, 1988).
3. A. Rocher, F. Cattant, D. Buisine, B. Prioux and M. Heile, Contribution of Materials Investigation to the Resolution of Problems Encountered in PWRs, Fontevraud III, France, Sept. 12-16, p. 538, 1994 (SFEN, France, 1994).
 4. 김우철외, 고리원자력 2호기 증기발생기 세관손상원인조사, 1990.
 5. J. M. Sarver, Proc. of EPRI Workshop on Secondary-Side Intergranular Corrosion Mechanisms, EPRI NP-5971, Sept. 1988, pp. C11-1~C11-22.
 6. A. K. Agrawal, J. P. N.Paine, Proc. of 4th Int'l Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Jekyll Island, Georgia, USA, Aug. 6-10, 1989. pp. 7-1~7-17, (NACE, Houston, 1990).
 7. B. P. Miglin, & J. M. Sarver, International Symposium Fontevraud II, France, Sept. 10-14, p. 314, 1990(SFEN, France, 1990).
 8. R. W. Staehle, Proc. of the 1st Int'l Conference on Environmental-induced cracking of metals, Kohler, Wisconsin, USA, October. 2-7, 1988 (NACE, Houston, 1990).
 9. T. Sakai, T. Senjuh, K. Aoki, T. Shigemitsu and K. Kishi, Proc. of 5th Int'l Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Monterey, California, USA, Aug 25-29, 1991, p. 764 (ANS, La Grange Park, 1992).
 10. M. Helie, et al., Proc. of 7th Int'l Symposium Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Breckenridge, Colorado. USA, Aug. 7-10, 1995 p. 247 (NACE, Houston, 1995).
 11. M. Helie, Proc. of 6th Int'l Symposium Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Sandiego, California, USA, Aug. 1-5, 1993 p. 179 (TMS, Pennsylvania, 1993).
 12. M.Garcia, A. M. Lancha, C. Maffiotte, p. 571 of the Ref(3).
 13. S. S. Hwang, Uh Chul Kim, Yong Soo Park, Submitted to J. of Nuclear Materials.
 14. Inco. Internal report, PR. 358. 3.
 15. F.Vaillant, p. 219 of the Ref (10).
 16. G. P. Airey, Corrosion, 35, 129 (1979).
 17. S. M. Bruemmer, Corrosion, 44, 782 (1988).
 18. 황성식, 김우철, 박용수, 한국부식학회지, 인쇄증.
 19. J. P. N.Paine, R. S. Pathania and C. E. Shoemaker, p. 501 of the Ref(2).
 20. R. N. Parkins, Stress Corrosion Cracking-The slow strain rate technique, ASTM. STP-665, p. 5, 1979.
 21. U. C. Kim, D. V. Rooyen, Proc. of 2nd Int'l Symposium Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Monterey, California, USA, Sept. 9-12, p. 448, 1985. (ANS, La Grange Park. 1986).
 22. R. B. Diegle, W. K. Boyd, p. 26 of the Ref (20).
 23. Private communication with R. W. Staehle in June 1996.
 24. R. N. Parkins, Parkins Symposium on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, p. 3, TMS, U.S.A., 1991.
 25. T.Sakai, S.Okabayashi, K. Aoki, K. Matsumoto and Y. Kishi, corrosion/90, paper No. 520.