한국부식학회지
J. Corros Sci. Soc. of Korea
Vol. 25 No. 3, September, 1996
〈연구논문〉

Pb가 함유된 10% NaOH 수용액 속에서 Ni-기 합금의 응력부식균열

황 성 식* · 박 용 수** · 김 우 철*
한국원자력연구소, 연세대학교 공과대학 금속공학과

Stress Corrosion Cracking of Ni Base Alloys in 10% NaOH Solution Containing Pb

Seong Sik Hwang,* Yong Soo Park,** 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

Stress corrosion cracking(SCC) tests were carried out for Alloy 600 MA, 600 TT and 690 TT to evaluate an effect of Pb on the crack susceptibility and morphology in 10% NaOH solution at 340℃. Microstructures of the alloys were analyzed by optical and scanning electron microscopes. The elements on a crack surface and in an oxide film were analyzed by WDX. The carbon(0.01%) of the Alloy 600 is fully dissolved into the matrix after annealing at 960℃ for 10 minutes. Alloy 600 MA was the most susceptible to SCC in 10% NaOH solution containing PbO. Alloy 690 TT was the most resistant to SCC from the view point of a number of cracks, however, less resistant than Alloy 600 TT for the crack propagation rate of the maximum crack. The crack of Alloy 600 MA propagated intergranularly, but that of Alloy 600 TT and 690 TT propagated transgranularly in the solution of 10% NaOH with 5000ppm Pb. It was found that the Cr composition of an Alloy 600 TT was enriched in the outer film, whereas the Ni was depleted in the outer layer.

1. 서 론

1960년대부터의 실험실적 연구나, 80년대부터 가동중 원자력발전소에서 인출한 전열관 2차계통 표면의 검사과정에서 Pb로 인한 응력부식균열이 발견되고 있다.[1-5] 증기발생기 2차계통으로 Pb성분이 유입되는 근원은 여러 가지가 있으며, 프랑스의 경우에는 가동중 검사 때에 터빈의 고정자와 회전자 사이의 간격을 측정하는 도구로 쓰이는 Pb 금속조각이 가장 주된 원인이었던 것으로 밝혀졌다.[4] Pb로 인한 응력부식균열은 기존에 발견되던 황화물이나 염기성 분위기에서의 양상과는 다른 특징을 가져 새로운 관심사항으로 대두되었다. 즉, Pb성분이 검출되는 국내외의 발전소에서 입내균열과 입계균열이 혼합된 균열이 발견되었던 것이다. 90년대에 들어와서는 Pb성분이 이러한 혼합형태의 균열의 요인인 것으로 받아들여지게 되어 그 작용기구를 밝히려는 연구가 활발히 진행중이다.

Pb가 Ni-기 합금의 응력부식균열에 미치는 영향을 평가하는 관점에는, 용액의 pH나 열처리 이력에 따른 재료의 미세조직, 합금조성, 불순물

의 영향 등이 있는데 Pb의 작용기구로서 기존에 많이 보고되어 있는 염기성 분위기에서의 응력부식균열이 가속화되는 것이라는 보고가 있으나, 산성 또는 중성용액에서도 Pb에 의해 응력부식이 가속화된다는 점을 고려할 때 아직까지 Pb에 의한 응력부식균열 기구가 정확히 규명되지 않는 실정이다.

본 연구에서는 Pb가 함유된 염기성 수용액 속에서 응력부식균열 시험을 통해 재료의 미세조직의 차이에 따른 균열 저항성을 평가하고 파괴양상의 변화를 관찰하여 Ni-기 합금의 응력부식균열에 대한 Pb의 작용기구를 살펴보고자 한다.

2. 실 험

2.1 시 편

본 실험에 사용된 세 가지 합금의 화학조성, 기계적 성질 및 열처리 이력을 Table 1에 나타내었다. Alloy 600 재료의 경우 소둔한(mill annealed, 600 MA) 상태와 열처리(thermally treated, 600 TT) 된 두 종류이며, Alloy 690은 열처리한 상태의 재료(690 TT)로서 세 재료 모두 증기발생기 전열관 재료로 쓰이는 상용합금이며 외경이 22.23mm이고 두께가 1.27mm인 관(tube) 형태이다. 이 재료를 절단 가공하여 Fig. 1과 같이 C-ring 형태로 제작하였으며, 원하는 응력을 가해준 후 아세톤과 증류수에 세척하고 건조시킨 다음 시험용기에 넣었다.

2.2 응력조절

C-ring을 이용한 응력부식 시험에서는 시편의 외경 정점(apex) 부위에 원하는 응력이 가해지도록 주의하여야 한다. 본 연구에서는 ASTM G38의 규정에 따랐으며 시편의 외경 변화와 가해진 응력간에는 아래 식과 같은 관계가 있다.

$$OD_f = OD - \Delta$$

$$\Delta = f\pi D^2/4EtZ \qquad (1)$$

여기서 OD : 응력을 가하기전 C-ring의 외경
ODf : 응력을 가한 후 C-ring의 외경
Δ : 응력을 가할 때의 외경변화
f : 원하는 응력

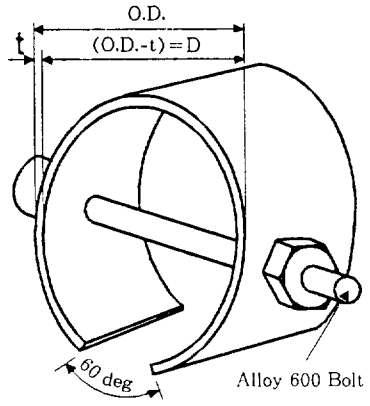


Fig. 1. Dimension of the C-ring test specimen.

Table 1. Mechanical properties and chemical composition of the specimens

Material	Heat No.	UTS (MPa)	YS (MPs)	EL. (%)	Thermal Treatment	Chemical composition(wt%) C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Co	Mo	Ti	Cu	Al	Fe	B	N
1.600MA	906007 Mitsubishi	648	289	46	MA[1] at 960℃ 10min	0.01	0.1	0.3	–	<0.001	15.4	75.1	–	–	0.17	0.2	0.22	8.0	–	–
2.600TT	750602 Sandvik	693	303	43	Annealed at 970℃→TT[2] at 715℃ 12hr	0.016	0.32	0.84	0.008	0.003	16.49	72.3	0.016	–	0.32	0.01	0.22	9.36	–	–
3.690TT	753175 Sandvik	722	334	49	Annealed at 1080℃ 1min →TT at 725℃, 10hr	0.02	0.36	0.31	0.010	0.001	30.0	59.6	–	0.013	0.33	0.01	0.023	9.26	0.001	0.033

[1] MA : Mill annealed.
[2] TT : Thermally treated.

D: 평균직경($OD-t$)
t: 관두께
E: 탄성계수
Z: 보정계수

이 관계식으로부터 상온항복강도의 150%의 응력을 가해주었다. 항복강도의 100%이상의 응력을 가할 때 주의할 점은 단순히 Hooke의 법칙에 따라 계산된 변형률만을 가하게 되면 원하는 응력에 도달하지 못하게 된다는 점이다. 즉, Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이 $1.5\times\sigma_{ys}$에 해당하는 응력을 주기 위해서 계산된 ε_1의 변형률만으로는 σ_1의 응력이 가해질 뿐이며 탄성 변형률이 ε_e에 이르러야 $1.5\times\sigma_{ys}$에 해당하는 응력이 가해진다. 이렇게 하기 위해서는 그림에서와 같이 시편에 응력을 가했다 풀었다하는 과정을 반복하여 탄성범위를 크게 해주어야 한다. 이렇게 될 때 최종적인 ε_e값이 위의 식 (1)에 나타난 Δ 값과 비례하고, 탄성영역에서 적용가능한 식 (1)을 이용하여 항복응력 이상의 응력을 줄 수 있다.

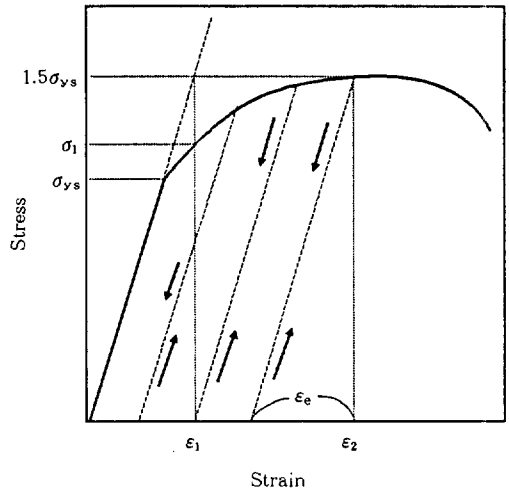


Fig. 2. Schematic of the loading procedure for the stress over the yield stress.

2.3 미세조직 관찰

니켈 합금은 미세조직의 차이에 따라 응력부식균열 저항성에 차이를 보이는 것으로 알려져 있기 때문에, 본 연구에서는 사용된 재료 각각의 탄화물의 분포를 조사하였다. 상온의 인산용액(phosphoric acid 80mℓ, water 10mℓ) 속에서 2.5V, 30sec의 조건으로 전해에칭하여 광학 현미경과 주사전자 현미경으로 탄화물 분포를 관찰하였으며 입계의 모습은 5% Nital 용액(Methanol 95mℓ, Nitric acid 5mℓ) 속에서 2.5V, 30sec의 조건에서 에칭한 뒤 관찰하였다.

2.4 양극분극시험

실험합금중 600 MA와 690 TT에 대하여 양극분극실험을 수행하였다. 시편을 판상으로 편 후 약 3cm^2 노출면적이 되도록 절단하여 아세톤과 증류수로 세척하고 열수축 테플론으로 감싼 Alloy 600으로 된 연결봉에 점용접하였다. 시험전에 다시 증류수에 세척하여 시험용기속에 넣었다. 1ℓ의 Alloy 625 재료로 된 압력용기에 초 순수로 제조한 10% NaOH용액을 넣고 Pb를 100ppm 첨가하여 시편을 넣은 뒤 밀폐하고 99.99%의 질소가스로 30분간 탈기시킨 다음 시험온도인 200℃에 도달하기를 기다린 후에 1mV/sec의 속도로 양극방향으로 주사하였다. 기준전극과 보조전극은 각각 99%의 Ni선 및 판재를 이용하였다. 이 시험에서 얻어진 자료를 근거로 하여 응력부식시험에서 가해줄 전위를 찾았다.

2.5 응력부식균열시험

Fig. 3에 나타낸 바와 같은 합금 625 재료로 된 1 gallon의 압력용기를 사용하여 시험하였다. 시험용액은 1 MΩ·cm의 전도도를 갖는 초 순수에 NaOH 농도를 10%로 조절하여 첨가하였으며 PbO로 Pb 농도를 0, 100, 5000ppm으로 조절해 주었고, 시험전에 80℃까지 온도를 올려 99.99%의 질소가스로 1시간동안 탈기하였다.

상대전극(counter electrode)과 기준전극(Reference Electrode)은 순수한(99%) Ni금속을 사

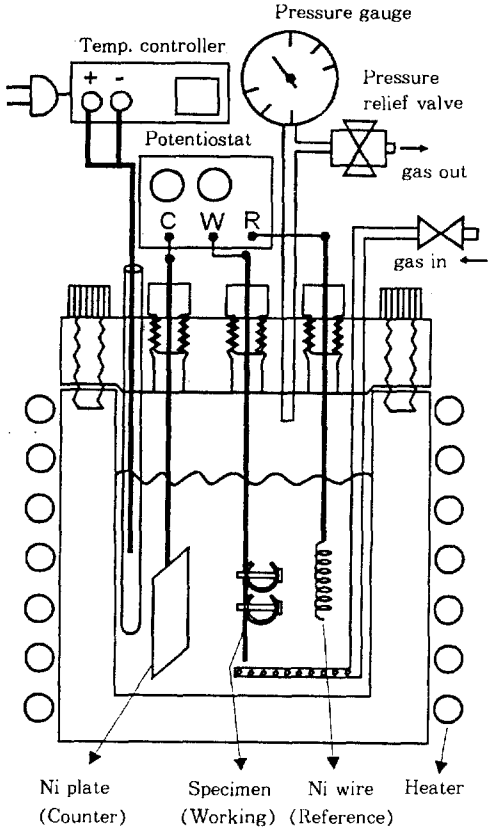


Fig. 3. Schematic of the SCC(C-ring) test vessel.

용하였고 정전위 장치는 Brinkman사 제품이다. 시험온도는 340℃이며, 시험시간은 3.8일, 10일, 20일로 하였다. 시험후 시편을 저속 다이아몬드 날 절단기로 절단하여 마운팅 하고 균열생성여부 및 전파양상을 광학현미경과 주사전자 현미경으로 관찰하였다.

균열생성전파에 미치는 Pb의 영향을 조사하기 위하여 균열 근처의 Pb성분 분포를 WDX (Microspec, Model WDX-3PC)를 이용하여 분석하였다. 또한 피막의 특성변화를 알아보기 위해, 가능한 한 피막의 면적이 많이 노출되도록 시편을 경사지게 마운팅 한 뒤 WDX를 이용하여, 합금원소의 농도 분포를 측정하였다. Table 2에 응력부식균열 시험조건을 요약하여 나타내었다.

Table 2. SCC test matrix

Test No	Material	Applied stress	Temp, ℃	Solution	Time, hr	Potential, mV.vs.Ni
1	Alloy 600MA Alloy 600TT Alloy 690TT	150 ± 5 % of σ_{RTYS}[1)]	340	10% NaOH (Deaerated)	91	+49, +54
2				10% NaOH (〃)	240	+94, +116
3				10% NaOH +100ppm Pb (〃)	480	+95, +125
4				10% NaOH +5000ppm Pb (〃)	480	+95

3. 결과 및 고찰

3.1 탄화물 분포에 대한 고찰

Fig. 4는 세 가지 실험합금을 인산용액 및 Nital 용액으로 전해 에칭하여 얻어진 탄화물 분포에 대한 미세조직 관찰 결과이다. Fig. 4(a)는 600 MA 재료로서 탄화물이 거의 없는 것으로 나타나고 있다. 이는 기지조성의 탄소함량이 0.01%로 낮고 960℃에서 10분간 소둔한(mill annealed) 조건에서 탄소가 기지속으로 완전히 용해되어 들어갔기 때문으로 생각된다. Fig. 4(b)는 600 MA의 입계를 우선적으로 부식시키는 5% Nital에서 전해 에칭한 후 주사전자 현미경으로 관찰한 것인데 입계가 아주 매끄럽게 나타나고 있다. 이 사진으로 부터도 입계 탄화물이 존재하지 않음을 확인할 수 있다.

이러한 결과는 Sarver[6)] 등이 Alloy 600과 690의 열처리 온도와 탄소 용해도의 관계에 대해 제시한 다음 실험식에 근거하여 이해할 수 있다.

$$\text{Alloy 600; } ℃ = 1449 + 130.3 \times 4\ln(\%C) \quad (2)$$

$$\text{Alloy 690; } ℃ = 1453.1 + 66.9 \times \ln(\%C) \quad (3)$$

본 실험에서 사용한 600 MA의 경우 탄소함량이 0.01%이므로 위 식으로부터 849℃ 이상에

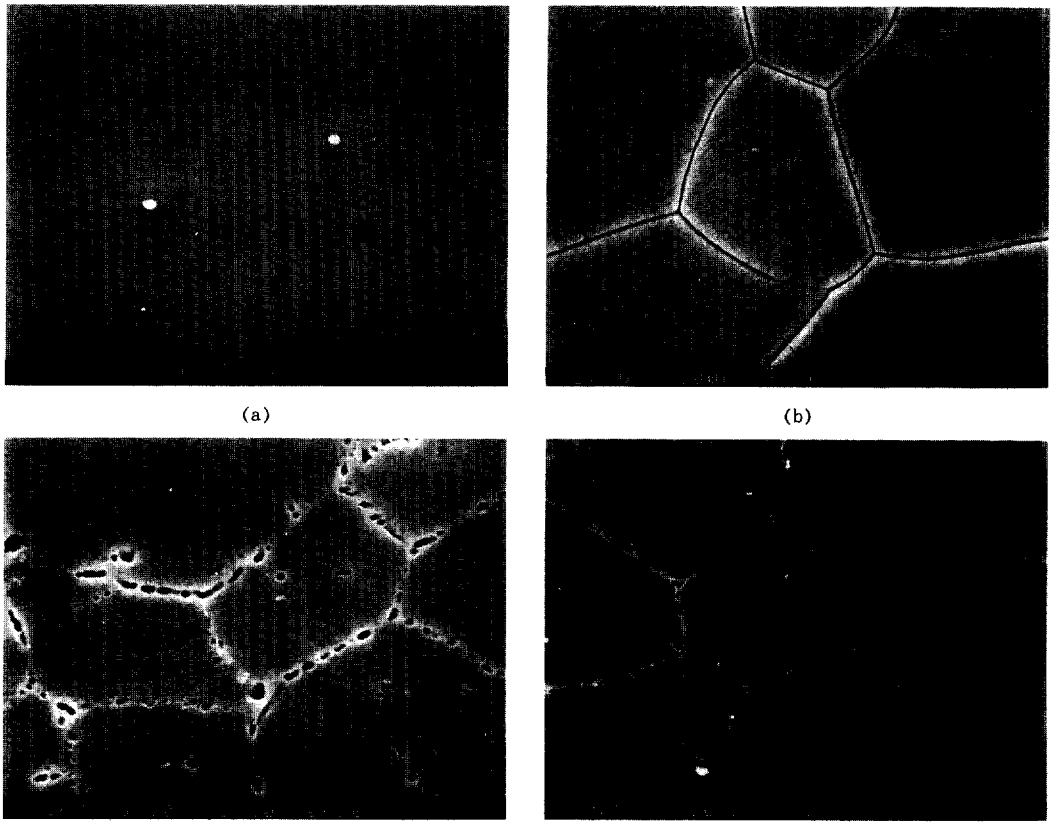


Fig. 4. Microstructure of the Alloy 600 MA, 600 TT, 690 TT (a) Alloy 600 MA (Phosphoric acid etching), (b) Alloy 600 MA(Nital etching), (c) Alloy 600 TT (Phosphoric acid etching), (d) Alloy 690 TT(Phosphoric acid etching).

서 탄소가 완전히 용해됨을 알 수 있다. 960℃에서 소둔한 600 MA의 경우 탄소가 기지속으로 완전히 용해되었기 때문에 조직관찰상 탄화물이 나타나지 않는 것으로 해석할 수 있다.

Fig. 4(c)는 600 TT 재료로서 탄소함량이 0.016%이며, 탄소의 완전용해 온도인 910℃보다 높은 970℃에서 소둔하고 715℃에서 12시간 열처리(thermally treated) 해준 결과, 입계에 준 연속적인(semi-continuous) 탄화물이 매우 많이 생성되었고 입내에서도 일부 발견되고 있다. 690 TT의 경우인 Fig. 4(d)에도 준 연속적인 입계탄화물이 나타나나 600 TT에 비해 비교적 적게 나타나고 있다. 이는 0.02%의 탄소가 완전히 용해되는 온도인 1191℃보다 낮은 1080℃에서 소둔처리하고 725℃에서 열처리 해준 결과, 탄화물 생성이 적었기 때문으로 여겨진다.

3.2 양극분극 시험결과

Fig. 5에서 보는 바와 같이 두 재료가 거의 유사한 거동을 나타냈으며 600 MA의 경우에 부동태가 나타난 후에 2개의 새로운 용해 피크가 나타나는 특징을 보였다. 다른 연구자에[7] 따르면 약 +600mV근처의 두 번째 피크는 부동태화 되었던 Cr산화물의 과 부동태화에 의해 나타나는 것으로 알려져 있다. 이 그림으로부터 양극용해 전위인 +95mV와 양극용해에서 부동

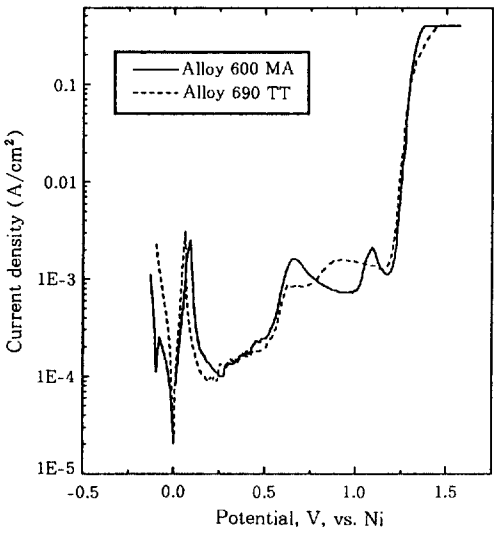


Fig. 5. Anodic polarization curves for Alloy 600MA and Alloy 690TT in 10% NaOH solution containing 100ppm Pb at 200℃.

태 구역으로 천이가 일어나는 +125mV를 응력부식균열 시험에서 가해줄 전위로 삼았다.

3.3 응력부식균열 저항성 평가

Pb가 함유된 염기성 분위기에서 증기발생기 전열관 재료로 쓰이는 합금의 응력부식 저항성은 600 MA, 600 TT, 690 TT의 순으로 커지는 것으로 알려져 있다.[4] 또한 Pb 성분은 염기성 분위기에서 Alloy 600이나 Alloy 690의 응력부식균열을 가속화 시키는데, 이때 Alloy 600의 경우 순수한 100g/ℓ의 NaOH 용액에서 3000시간 후에 균열이 생기는 반면 Pb가 존재할 경우 ^^시간만에 균열이 생기는 현상이 관찰된 바 다. pH의 영향에 있어서 Alloy 600 MA나 TT 는 거의 모두 pH값이 중성보다 높거나 낮으면 응력부식균열(SCC)이 더 잘 일어나는 반면, Alloy 690은 pH가 10이상으로 높을 때 균열이 잘 발생한다고 보고되고 있다.[4]

Table 3은 C-ring을 이용한 SCC 시험결과이다. 시험번호 1과 2는 10% NaOH 용액에서 91시간, 240시간 침지한 것인데 균열을 관찰할 수

Table 3. SCC test Result

Test No	Potential, mV, vs.Ni	Material	Cracking	Average crack propagation rate, ㎛/Hr(Maximum crack)
1	+49 +54	Alloy 600MA Alloy 600TT Alloy 690TT	No	–
2	+94 +116	〃	No	–
3	+95	600MA	IGA+IGSCC	0.3(1.45)
		600TT	No	–
		690TT	No	–
	+125	600MA	IGSCC	0.46(2.1)
		600TT	IGSCC	0.19(0.21)
		690TT	No	–
4	+95	600MA	IGSCC	0.8(2.3)
		600TT	TGSCC	0.12(0.19)
		690TT	TGSCC	0.1(1.5)

– IGA : Intergranular Attack.
– IGSCC : Intergranular Stress Corrosion Cracking.
– TGSCC : Transgranular Stress Corrosion Cracking.

없었다. 시험번호 3은 10% NaOH에 100ppm의 Pb를 첨가하고 480시간동안 침지한 경우인데 Alloy 600 MA 재료에서만 균열이 발생하였다. 이는 Pb 첨가의 효과와 침지시간이 길어진 효과가 합쳐져 나타난 결과로 해석되며 두 변수중 하나를 고정하고 실험하여 주된 인자를 결정하는 연구를 계속 진행중이다. 시험 3에서 전위를 +125mV로 가해주었을 때에는 Alloy 600 TT 재료에서도 균열이 발생하였다. 이로부터 시편에 가해준 전위에 따라 SCC 저항성이 달라진다는 것을 확인할 수 있으며, 앞서의 양극분극 시험결과에서도 보듯이 +125mV는 양극용해에서 부동태 구역으로 천이하는 지역임을 알 수 있다. 이러한 결과는 Pb가 존재하는 염기성 분위기에서의 응력부식균열이 양극용해와 부동태 피막생성의 경쟁이 일어나는 과정에 의해 생성됨을 암시한다. 시험 4는 10% NaOH 용액에 Pb를 5000ppm 첨가하여 20일간 침지한 경우인데

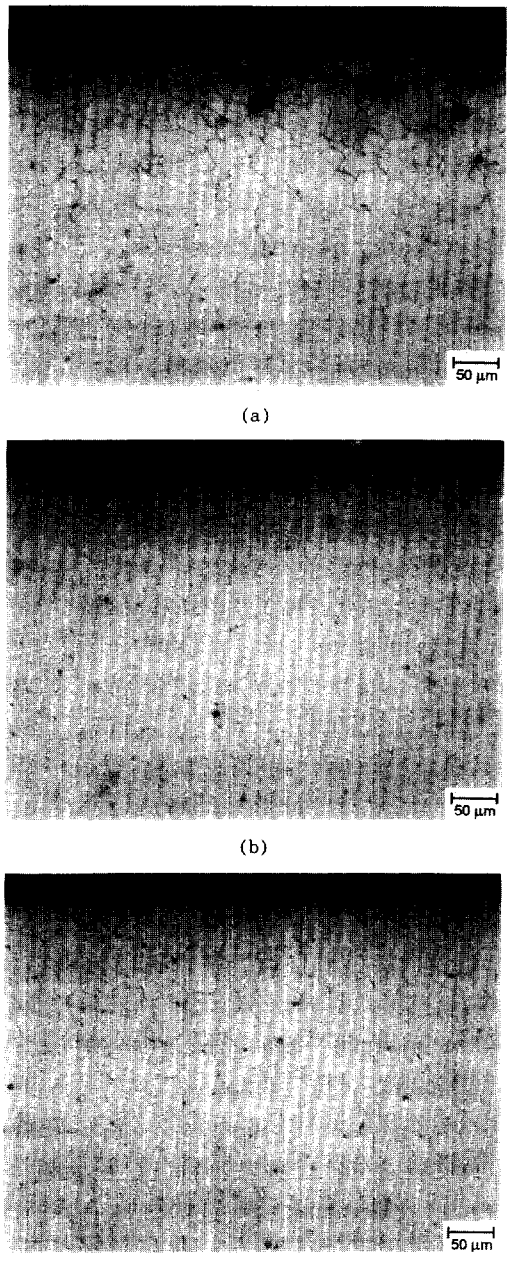


Fig. 6. Optical micrographs showing the cross section of Alloy 600MA, 600TT, 690TT tested for 480 hrs under the +95mV vs. Ni in 10% NaOH+ 100ppm Pb. (a) Alloy 600MA, (b) Alloy 600TT, (c) Alloy 690TT.

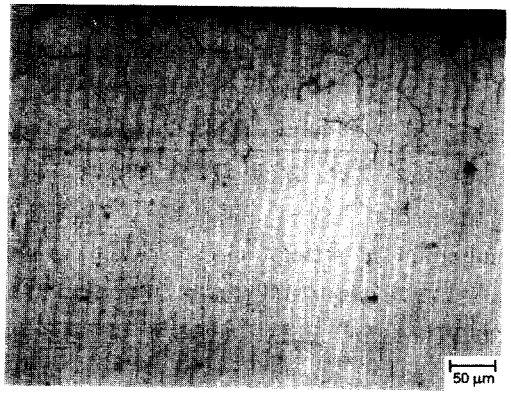
세 재료 모두 응력부식균열이 발생하여 Pb 첨가가 응력부식균열을 가속화시킴을 알 수 있었다.

Fig. 6은 시험 3에서 전위를 +95mV로 가해준 시편들의 단면 조직을 나타낸 것이다. Fig. 6 (a)는 600 MA 재료로서 입계공격(intergranular attack, IGA)과 SCC가 동시에 일어나고 있으며 (b)와 (c)는 각각 600 TT와 690 TT재료로서 균열이 발생하지 않았음을 보여주고 있다.

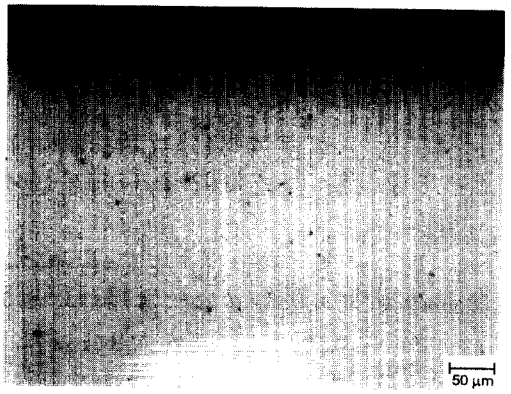
Fig. 7은 시험 3에서 전위를 +125mV로 가하여 준 경우이다. (a)에서 보듯이 600 MA 재료에서 입계 응력부식균열이 생긴 모습을 알 수 있고, (b)의 600 TT재료에서도 깊이가 얕은 입계 응력부식균열이 발생하였다. 690 TT재료는 여전히 균열이 발생하지 않았음을 (c)에서 보여주고 있다.

Fig. 8은 시험 4의 경우로서 Pb농도를 5000ppm으로 증가시켜 실험한 결과이다. 600 MA의 경우 시험3에서는 IGA와 더불어 SCC가 관찰되었으나 Pb농도가 증가된 분위기에서는 SCC만이 주로 관찰되는 양상을 보여주고 있다 (Fig. 8(a)). Fig. 8(b), (c)에서 보는 바와 같이 600 TT, 690 TT 재료에는 입내 응력부식균열이 발생하였는데, 이는 다른 연구자들에[3,8,9] 의해서도 확인된 바 있다. 앞서의 미세조직관찰 결과에 비추어 볼 때 입내균열은 입계에서의 탄화물 분포와 밀접한 관련이 있으며 또한 Pb농도와도 연관된다. 즉, 입계에서의 준 연속적인 탄화물과 일정농도 이상의 Pb가 존재할 경우 균열은 입내로 생성 전파한다는 것을 알 수 있다.

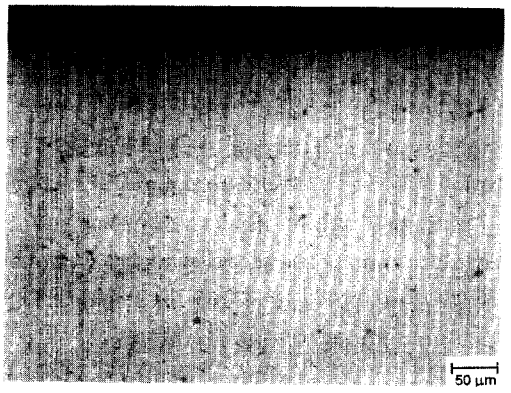
Fig. 9는 입계응력부식균열과 입내응력부식균열의 모습을 대표적으로 보여주고 있는데 Fig. 9(a)는 600 MA 재료(시험 3)이며 Fig. 9(b)는 690 TT재료(시험4)이다. 입계균열의 경우에는 불안정한 산화피막의 파괴에 이어 입계가 공격을 받게 되며, 이에 따라 금속이 용출되어 나오고 산소가 침입해 들어가서 금속 이온과 반응하



(a)

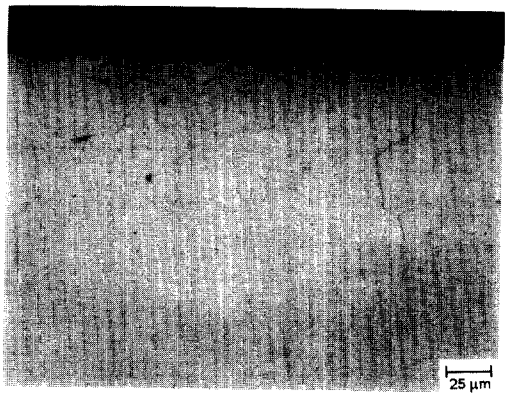


(b)

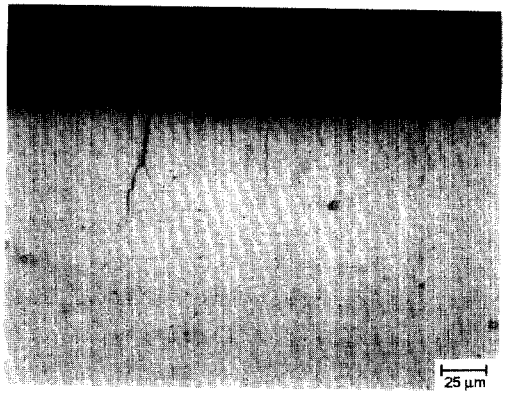


(c)

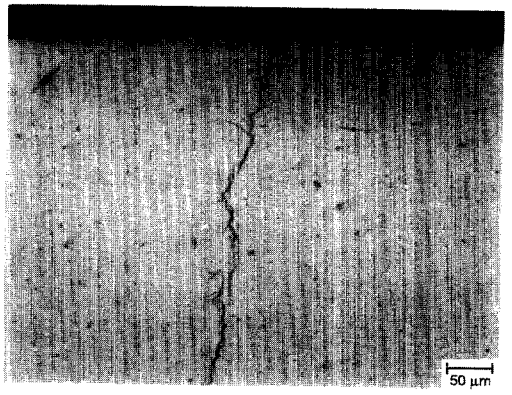
Fig. 7. Optical micrographs showing the cross section of Alloy 600MA, 600TT, 690TT tested for 480 hrs under the +125mV vs. Ni in 10% NaOH+ 100ppm Pb. (a) Alloy 600MA. (b) Alloy 600TT, (c) Alloy 690TT.



(a)

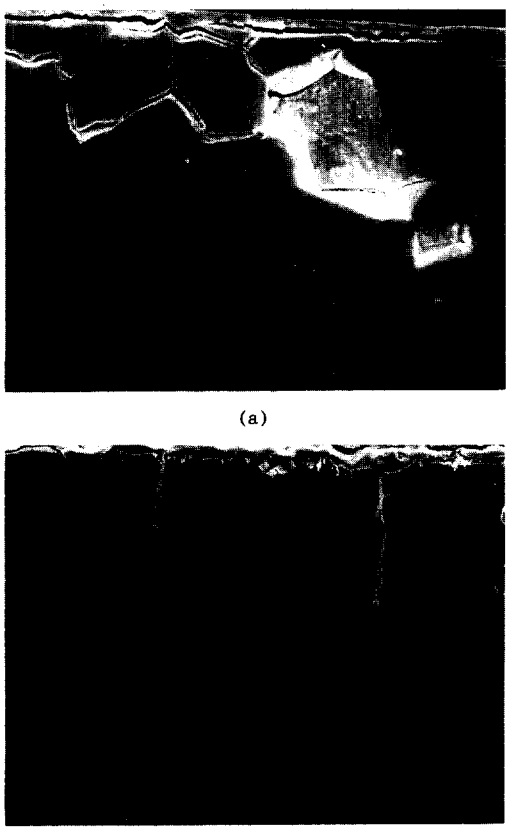


(b)



(c)

Fig. 8. Optical micrographs showing the cross section of Alloy 600MA, 600TT, 690TT tested for 480 hrs under the +95mV vs. Ni in 10% NaOH+ 5000ppm Pb. (a) Alloy 600MA, (b) Alloy 600TT, (c) Alloy 690TT.



(a)

(b)

Fig. 9. SEM micrographs showing the typical cracking modes. (a) Intergranular cracking in Alloy 600MA in test 3, (b) Transgranular cracking Alloy 690TT in test 4.

여 생기는 산화물이 균열내부를 채우면서 균열이 전파한다. 한편, 입내균열의 경우에도 표면피막이 깨진 곳에서 균열이 시작되었으며 입내균열내부를 따라 산화물이 생성되는 모습을 보인다. 690 TT에서와 같이 열처리에 의하여 준 연속적인 입계 탄화물이 생성되는 재료(Fig. 4(d) 참조)에서는 입계의 탄화물에서 외부응력을 풀어주는 작용을 하는 전위가 생성되어 균열저항성이 커지고[10] 활동적인 슬립계(active slip system)가 표면과 교차하고 이곳의 피막이 깨질 때 균열의 생성 및 전파가 이루어지는 것으로 여겨진다.

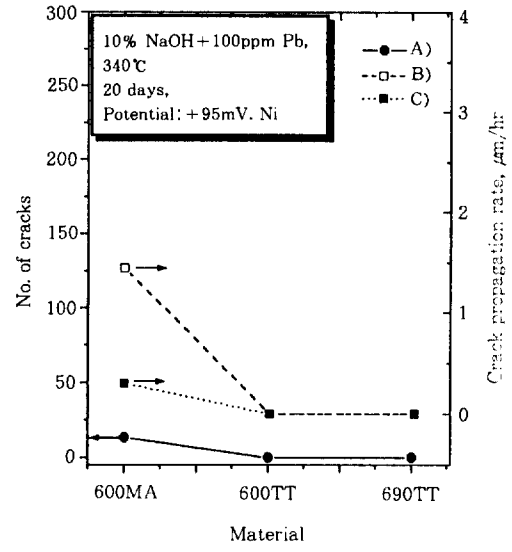


Fig. 10. Comparison of the stress corrosion cracking resistance(Pb=100ppm, +95mV, vs. Ni) A) No. of cracks(>100μm) within the limited distance, B) Propagation rate of the maximum crack, C) Propagation rate of the average cracks

Fig. 10은 100ppm의 Pb를 첨가하고 전위를 +95mV로 가해준 경우 세 가지 재료의 균열저항성을 비교한 것이다. A)는 광학현미경 사진에서 균열이 발생한 외부면을 따라 2000μm내에 100μm 이상의 길이를 갖는 균열수를 센 것이며, B)는 최대 균열길이를 시험시간인 480시간으로 나눈 값이고, C)는 평균균열의 전파속도이다. 이 조건에서는 600 MA 재료만 균열이 발생했고 600 TT와 690 TT재료에서는 균열이 생기지 않았다.

Fig. 11은 100ppm의 Pb와 +125mV 전위의 조건에서 얻어진 결과로서 600 MA의 경우 균열의 수는 +95mV 조건에서와 유사하나 최대균열의 전파속도가 증가하였고 평균균열의 전파속도도 조금 증가하였다. 이 조건에서는 세 가지 관점 모두 600 MA < 600 TT < 690 TT의 순으로 저항성이 큰 것을 알 수 있다.

Fig. 12는 5000ppm의 Pb를 첨가하고 전위를 +95mV로 가하여 준 경우로서 600 MA의 균열

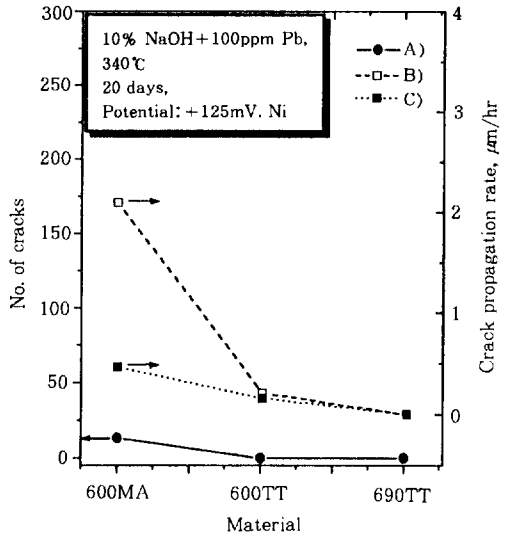


Fig. 11. Comparison of the stress corrosion cracking resistance(Pb=100ppm, +125mV, vs. Ni) A) No. of cracks(>100μm) within the limited distance, B) Propagation rate of the maximum crack, C) Propagation rate of the average cracks.

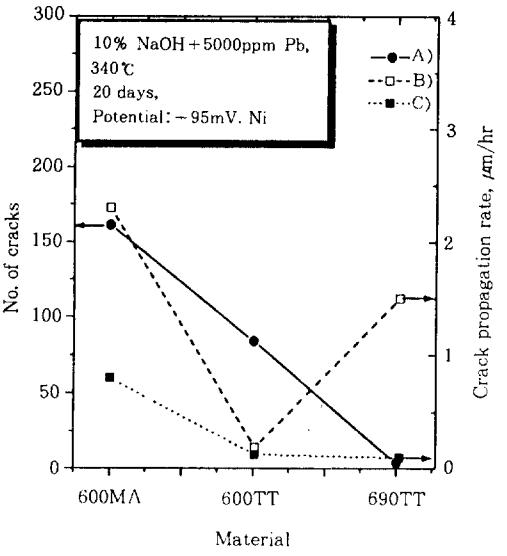


Fig. 12. Comparison of the stress corrosion cracking resistance(Pb=5000ppm, +95mV, vs. Ni) A) No. of cracks(>100μm) within the limited distance, B) Propagation rate of the maximum crack, C) Propagation rate of the average cracks.

의 수가 앞서의 100ppm Pb 조건보다 훨씬 많아졌다. A)값이 클수록 균열의 개시가 쉽다는 것을 의미하며, B)가 클수록 일단 생성된 균열의 전파속도가 빠르다는 것을 의미한다. 690 TT의 경우 몇 개의 균열만이 급격히 성장하여 관두께의 57%까지 자란 것이 있으나 대부분의 균열은 아주 미세하게 자라는데 그쳤다. 이 경우 C)값은 특이하게 성장한 균열을 제외한 미세균열들의 평균길이를 침지시간으로 나눈 것이다. 이 경우에도 앞서의 100ppm Pb조건과 같이 세 가지 인자 모두 600 MA가 가장 크게 나타나며 600 TT, 690 TT 순으로 균열저항성이 증가함을 알 수 있다.

그러나 690 TT의 최대균열 전파속도인 C)값은 오히려 600 TT보다 크게 나타났다. 따라서 690 TT의 경우 균열의 수나 평균 균열전파속도는 낮으나 일단 생성된 몇 개의 균열이 매우 빠르게 성장함을 의미한다. 이 결과로부터 690 TT 재료는 Pb 분위기에서 응력부식균열의 개시측면에서는 저항성이 크나 한 번 생긴 균열의 전파는 600 MA 보다는 느리지만 600 TT재료보다 오히려 빠르다는 사실에 주목할 필요가 있다.

3.4 피막의 특성변화

응력부식균열의 개시는 재료표면에 생성되는 피막의 구조 및 조성과 밀접한 관련이 있다.[11-13] Pb가 존재할 경우에 피막의 특성변화를 관찰함으로써 응력부식의 개시를 이해하는 바탕을 마련할 수 있을 것이다.

Fig. 13은 응력부식의 개시가 부동태 피막의 파괴와 연관이 있음을 단적으로 보여주고 있다. 즉, 공격을 받은 피막 아래의 입계로 공격성 이온이 침투해 들어가 입계에 산화물이 형성되고 부식이 더욱 진행되어 결정립 하나가 완전히 떨어져 나가게 되는 것이다. 이런 과정에서 그 주위의 피막 손상이 더욱 커져 그곳이 집중적으로 부식되고 있음을 보여주고 있다.

Fig. 14(a)는 600 TT 산화피막의 단면을 촬

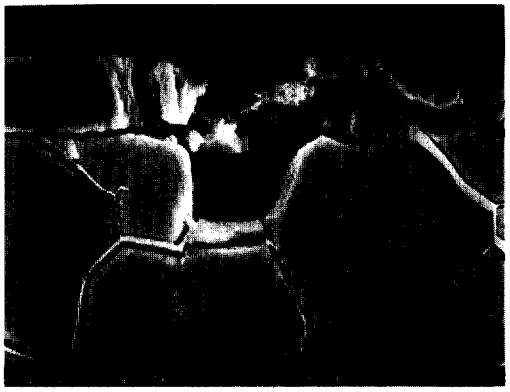
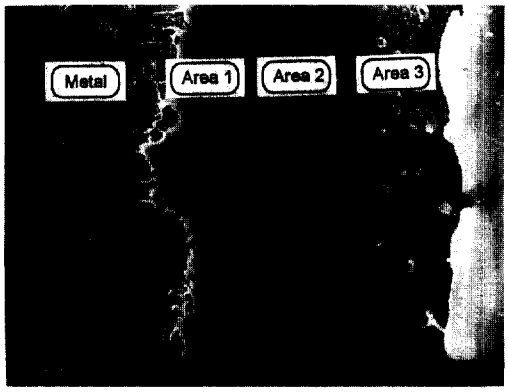


Fig. 13. SEM micrograph showing the breakdown of the passive film related to the initiation of the crack.(Alloy 600MA in test 3).

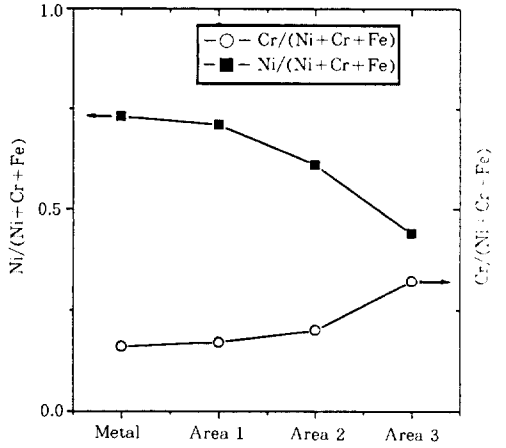
영한 것으로서, 피막의 금속과 접해있는 쪽(내부피막)과 용액 접촉부(외부피막)에서의 외관상 구조가 다르게 보인다. 이러한 피막의 조성을 확인하기 위해 피막의 두께 방향으로 기지금속, 내부피막, 가운데 피막, 외부피막의 4곳을 선택하여 Ni, Cr, Fe의 양을 측정하였으며, 이를 토대로 Ni과 Cr의 구성비를 구한 결과를 Fig. 14 (b)에 나타내었다. Alloy 600의 경우 합금조성 중 Ni, Cr, Fe의 총구성비는 98.5%로서 대부분을 차지하며 이 총량에 대한 Ni 및 Cr의 상대적인 비를 측정하였다. Ni비(Ni/Ni+Cr+Fe)는 금속 내에서는 73%로 나타났으며 외부피막으로 갈수록 감소하여 가장 바깥에서는 44%로 낮은 값을 보였다. Cr비(Cr/Ni+Cr+Fe)는 금속 내에서 기지조성인 16%로 나타났으며 최외각피막에서는 32%로 높아졌다.

Fig. 15(a)는 690 TT의 피막모습이며 600 TT와는 다른 모습을 보이고 있는데 Ni비와 Cr비가 기지조성에서와 거의 같게 유지된다는 면에서 (Fig. 15(b)) 600 TT와는 다른 특징을 가짐을 알 수 있다.

600 TT의 경우에서와 같이 외부피막으로 갈수록 Ni성분이 고갈되는 현상이 Pb의 효과인지, 그 밖의 다른 이유인지는 아직 분명하지 않다.



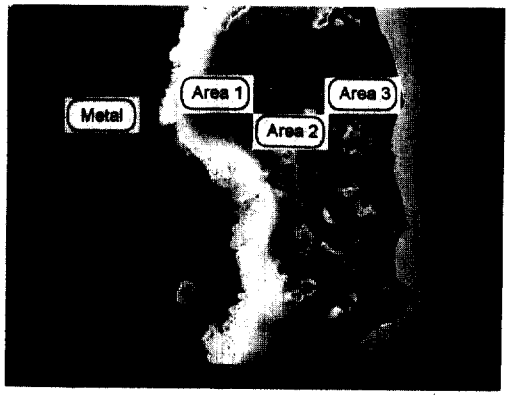
(a)



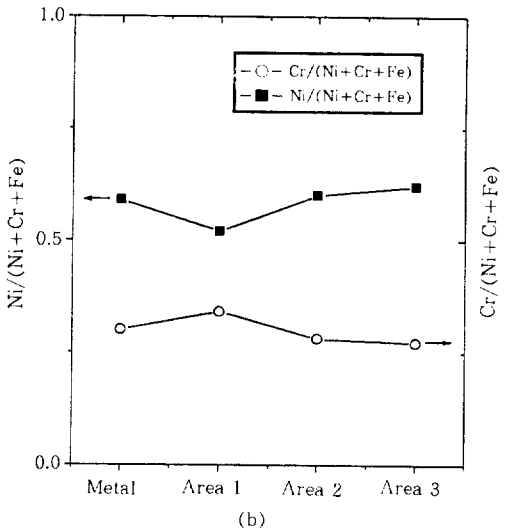
(b)

Fig. 14. (a) Oxide film formed on the Alloy 600TT immersed in 10% NaOH+5000ppm Pb at 340℃ for 480 hrs, (b) Element profile at the oxide film of 600TT.

Marcus[14] 등의 0.5M 황산용액에서 Ni-Cr-Fe계 합금의 부동피막의 생성과정 연구결과에 따르면 Cr이 선택적으로 녹아 나와 표면에 농축되고 OH^-가 흡착되는 과정에 의해 외각피막은 Cr성분이 농축된다고 하였으나, 본 실험에서는 분위기가 염기성일 뿐 아니라 그 피막이 두꺼워 이러한 결과와[15] 비교하여 이해하기는 어려운 실정이다. 또한 약한 염기성 분위기에서 Pb첨가가 피막의 Cr성분을 고갈시키는 경향이 있다는 연구결과와 비교할 때, 본 연구결과에서는 Ni성분



(a)

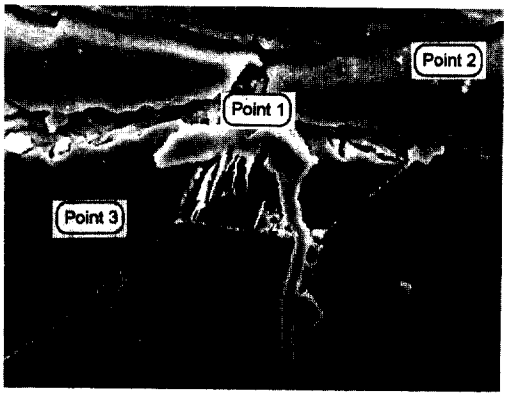


(b)

Fig. 15. (a) Oxide film formed on the Alloy 690TT immersed in 10% NaOH+5000ppm Pb at 340℃ for 480 hrs., (b) Element profile at the oxide film of 600TT.

이 줄어들고 Cr성분이 농축되는 상반된 경향을 보이고 있으므로 이러한 현상에 대해서는 앞으로 더 연구하여 밝혀야 할 과제이다.

Fig. 16(a)는 입내균열이 시작되는 부위를 촬영한 것이며 (b), (c), (d)는 각각 균열이 시작되는 부근의 표면산화물, 내부균열상부, 균열이 없는 결정립 내에서의 Pb성분을 WDX를 이용하여 검출한 결과이다. 표면산화물에서는 물론 균열 속까지 Pb성분이 침투해 들어가 있음을



(a)

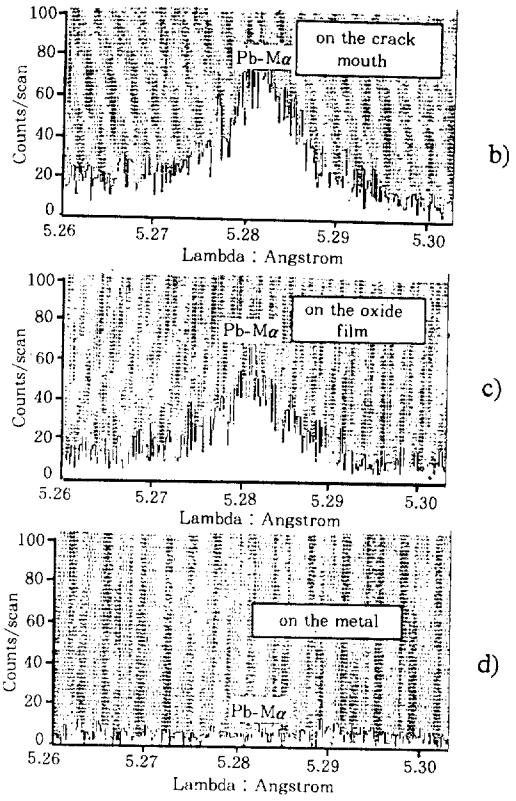


Fig. 16. (a) SEM micrograph of the transgranular crack of Alloy 690TT tested in 10% NaOH+500ppm Pb at 340℃ for 480 hrs., (b) X-ray peak of Pb-M α on the crack mouth(Point 1 in Fig. 16-a), (c) X-ray peak of Pb-M α on the crack mouth (Point 2 in Fig. 16-a), (d) X-ray peak of Pb-M α on the crack mouth(Point 3 in Fig. 16-a).

확인할 수 있으며 이로부터 Pb성분이 균열성장을 도왔음을 알 수 있다.

4. 결 론

1. 340℃의 10% NaOH용액에서 240시간 침지한 Alloy 600 MA, 600 TT, 690 TT 재료는 150%의 응력을 가하더라도 응력부식균열이 생기지 않는다.

2. Alloy 600 MA는 양극용해가 일어나는 전위에서는 입계공격 및 입계응력부식 균열이 생기며 부동태로 천이가 일어나는 전위에서는 SCC가 주로 발생한다.

3. 10% NaOH+PbO의 용액조건에서 응력부식균열 저항성은 Alloy 600 MA, 600 TT, 690 TT순으로 커진다.

4. 5000ppm의 Pb를 첨가한 10% NaOH용액 속에서 Alloy 600 MA는 입계균열을 보이나 Alloy 600 TT, 690 TT는 입내균열을 보인다.

5. Alloy 690 TT의 경우 균열 발생은 어려우나 일단 생긴 균열의 전파는 Alloy 600 TT보다 빠르다.

6. Pb의 존재로 인해 Alloy 600 TT와 690 TT 표면 피막은 특성이 서로 다르게 나타나는데, 600 TT의 경우에는 외부피막으로 갈수록 Ni이 고갈된다.

5. 참 고 문 헌

1. A. K. Agrawal, J. P. N. Paine, Proceedings of 4th Int'l Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors-Aug. 6-10, 1989. Jekyll Island, Georgia, p. 7-1, NACE, Houston, USA (1990).
2. B. P. Miglin, J. M Sarver, Proceedings of 5th Int'l Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System-Water Reactors-Aug. 25-29, 1991, Monterey, California, p. 757, ANS, La Grange park, USA (1992).
3. T. Sakai, T. Senjuh, K. Aoki, T. Shigemitsu, Y. Kishi, Proceedings of 5th Int'l Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System-Water Reactors-Aug. 25-29, 1991, Monterey, California, p. 764, ANS, La Grange park, USA (1992).
4. A. Rocher, F. Cattant, D. Buisine, B. Prieux, M. Helie, Contribution of Materials Investigation to the Resolution of problems Encountered in PWRs, Fontevraud III, Sept. 12-16, 1994, p. 537, SFEN, France (1994).
5. F. Vaillant, Proceedings of 7th Int'l Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors-Aug. 7-10, 1995, Breckenridge, Colorado, p. 219, NACE, Houston, USA (1995).
6. J.M.Sarver, J.R. Crum, W.L. Mankins, corrosion, 44(5), 288 (1989).
7. K. H. Lee, G.Cragnolino, D. D. Macdonald, corrosion, 41(9), 540 (1985).
8. Inco. internal Report PR 358.3.
9. G. P. Airey, Corrosion, 35(3), 129 (1979).
10. S. M. Bruemmer, Corrosion, 44(11), 782 (1988).
11. T. Sakai, S. Okabayashi, K. Aoki, K. Matsumoto, Y. Kishi, CORROSION/90, paper No. 520, NACE, Houston, USA (1990).
12. M. Garcia, A. M. Lancha, C. Maffiotte, Contribution of Materials Investigation to the Resolution of Problems Encountered in PWRs, Fontevraud III, Sept. 12-16, p. 571 (1994).
13. D. Feron, I. Lambert, Proceedings of 12th

Int'l conference on properties of water and steam-Sept. 12-15, Orlando, FL, USA (1994).

14. P. Marcus, J.M.Grimal, corrosion science, 33 (5), 805 (1992).
15. S. S. Hwang, Uh Chul Kim, Yong Soo Park, submitted to J. of Nuclear Materials.