

Alloy 600과 690의 Caustic IGA/SCC와 Pb SCC에 대한 고찰

정 한 섭 · 국 일 현
한국원자력연구소 원자력신소재개발팀

A Discussion on Caustic IGA/SCC and Pb SCC of Alloys 600 and 690

Han Sub Chung, Il Hiun Kuk

*Advanced Nuclear Materials Development Program Korea Atomic Energy Research Institute
P.O. Box 105 YUSUNG, TAEJON, KOREA, 305-600*

Effects of chemistry and material variables on intergranular attack and stress corrosion cracking(IGA/SCC) of Alloys 600 and 690 in high temperature water contaminated by caustics or lead are reviewed. The effect of the most important chemistry variables, pH and electrochemical potential, is clearly defined for caustic IGA/SCC. Alloys 600 and 690 tubes fail by caustic IGA/SCC mechanism even under low stress condition at nuclear steam generator operation temperature once the pH and electrochemical potential conditions are met. It is understood from electrochemical studies that caustic IGA occurs at active dissolution potential, and IGSCC near active-passive transition potential. It is believed that chromium plays an important role in the formation of passive film, and that higher chromium content of Alloy 690 leads to more stable passivation behavior than Alloy 600. Thermal treatment at 700°C for 15 hours is very beneficial to improve IGA/SCC resistance of Alloys 600 and 690. It is understood that the grain boundary chromium carbide precipitated during thermal treatment is not the sole factor which gives the beneficial effect of thermal treatment. Preliminary evidences indicating the grain boundary orientation as one of dominant factors which govern the resistance of Alloys 600 and 690 to caustic IGA/SCC were discussed. Alloy 600 is susceptible to IGA/SCC in high temperature water contaminated by lead in a wide range of pH from acidic to caustic. Alloy 600 fails by Pb SCC even at very low concentration of lead contamination and at low stress condition. Thermal treatment is beneficial for resistance of Alloy 600 to Pb SCC. Alloy 690 TT shows better resistance to Pb SCC than Alloy 600, but is still susceptible to SCC in acidic and caustic environment contaminated by lead. It is believed that lead accelerates dissolution of nickel and iron and inhibits formation of passive film.

1. 서 론

현재 가동중인 대부분의 가압경수로 원전의 중기발생기 전열관은 니켈합금인 Alloy 600으로

제작되었다. Alloy 600은 대체로 우수한 부식저항성을 보유하고 있으나 원전을 장시간 가동함에 따라서 전열관의 1, 2차측에서 다양한 부식손상이 유발되어 막대한 유지 보수 비용이 지출

되고 있는 실정이다. 기존의 Alloy 600 MA(Mill Annealed)의 부식저항성을 향상시키기 위해서 MA 후에 700°C, 15시간 열처리를 하여준 Alloy 600 TT(Thermally Treated), 또는 기존의 온도보다 고온에서 MA 처리를 하여준 HTMA(High Temperature mill annealed) 등이 개발되었으며, 더욱 나아가 최근에 건설되는 증기발생기에서는 Alloy 600 TT 또는 HTMA 보다 부식저항성이 훨씬 우수한 것으로 알려져 있는 Alloy 690 TT로 전열관 재질이 교체되고 있는 추세이다. 전열관 1차측에서는 PWSCC(Primary Water Stress Corrosion Cracking)가 주된 부식손상 원인이고 2차측에서는 증기발생기 가동중에 발생하는 불순물의 유입과 틈새농축에 의한 caustic 또는 산성분위기, 또는 Pb 오염 등에 의한 SCC, IGA(InterGranular Attack), wastage, 공식(pitting) 등이 주된 부식손상 기구이다. 이 중에서 특히 caustic IGA/SCC는 전세계적으로 가장 보편적인 2차측 부식손상 기구이다. 국내 원전에서도 심각한 caustic IGA/SCC를 경험한 바가 있으며 일부 Pb SCC를 경험한 사례도 있다. 뿐만 아니라 향후에도 국내 원전의 경우 전열관에 대한 부식손상으로는 caustic IGA/SCC와 Pb SCC가 가장 가능성이 높은 것으로 판단된다.

증기발생기 가동중에 2차급수에 미량 포함된 Na 이온 등이 전열관과 관판(tube sheet), 관지지판(tube support plate) 또는 퇴적 슬러지(sludge) 사이에 존재하는 틈새에 농축됨으로서 caustic 오염분위기가 형성된다. 특히 전열관을 통한 열전달반응이 진행하므로 전열관에 형성된 틈새에서는 불순물의 농축이 심화되어 심지어는 수십%이상 고농도의 caustic 오염분위기가 형성될 수 있는 것으로 알려져 있다.¹⁾ Alloy 600과 690은 caustic 분위기에서 IGA/SCC 등에 의한 부식손상이 유발된다. 또한 caustic 오염과 함께 탄산이온, 황화합물, 금속산화물 등의 불순물 오염이 함께 존재함으로써 손상이 가속화될 수도

있다.

Alloy 600은 Pb 오염분위기에서 SCC 손상이 발생한다. 증기발생기 2차측에서는 여러 가지 원인에 의해서 Pb가 유입될 수 있는 것으로 알려져 있다.²⁾ 일반적으로 그 양은 무척 작으나 전열관과 슬러지사이의 틈새 등에는 국부적으로 수백 ppm 이상 높은 농도가 형성될 수도 있다. 이 정도의 농도에서는 Alloy 600전열관에 쉽게 SCC가 발생할 수 있는 것으로 알려져 있다. 또한 일단 생성된 Pb 오염을 제거하기가 용이하지 않으므로 Pb SCC가 향후 증기발생기 전열관에 대한 위협적인 손상기구가 될 가능성이 있다.

Caustic IGA/SCC와 Pb SCC에 대해서는 이미 매우 많은 연구가 진행되었다. 그러나 아직도 이들 반응에대한 재질 및 부식분위기 영향 변수 등에 대해서는 완전한 이해가 부족하며 향후 계속 가동중인 증기발생기 전열관의 건전성을 위협하는 손상기구일 것으로 판단된다. 국내에서도 caustic IGA/SCC와 Pb SCC에 대한 연구를 시작하였으며, 이 시점에서 이들 부식 반응기구에 대한 심도있는 기술현황분석을 수행하는 것이 의미가 있는 것으로 판단된다. 이러한 취지에서, 본 논문에서는 Alloy 600과 690의 caustic IGA/SCC와 Pb SCC의 특성, 화학환경변수, 재질 등의 영향, 그리고 반응기구에 대한 문헌자료를 검토 분석하고 향후 연구방향의 이정표로서 제시하고자 한다.

2. 본 론

2.1 Caustic IGA/SCC

2.1.1 Caustic IGA/SCC의 특성

Alloy 600은 NaOH, KOH 등의 오염에 의한 높은 pH의 고온 수용액에서 IGA, IGSCC 등의 손상이 발생한다. IGA는 결정립계를 따라 국부적인 부식이 많은 경로로 비교적 균일한 깊이로 전파되는 현상을 의미하고 IGSCC는 소수의 균열

이 값이 전파되는 현상을 의미한다. IGA와 IGSCC를 명확하게 구분하는 것은 의미가 없으며 IGA가 전파하다가 응력의 영향에 의해서 소수의 깊은 IGSCC 균열로 전파되기도 한다. 또한 caustic IGA와 IGSCC를 통칭하여 IGA로 부르기도 한다.

Alloy 600의 caustic IGA/SCC를 유발하는 pH 범위에 대해서는 많은 시험결과가 제시되어 있다. S. Suzuki 등과¹⁾ T. Tsuruta 등은³⁾ 300, 325°C 탈기된(deaerated) NaOH 용액에서 SSRT(Slow Strain Rate Test)를 수행하여 Alloy 600 MA와 Alloy 690 TT의 caustic IGSCC 특성을 평가한 결과 caustic IGSCC가 발생하기 위한 임계 NaOH 농도는 각각 0.4% ($\text{pH}_{325^\circ\text{C}} = 10.3$), 8% ($\text{pH}_{325^\circ\text{C}} = 11.3$)임을 제안하였다. H. Kawamura 등은⁴⁾ 350°C SSRT 시험을 통해서 Alloy 600 MA의 caustic IGSCC를 위한 임계 NaOH 농도가 0.1% ($\text{pH}_{350^\circ\text{C}} = 10$)임을 제안하였다. F. Vaillant 등은⁵⁾ 350°C에서 C-ring, RUB(Reversed U Bend), 캡슐시험 등을 수행하여 caustic IGSCC가 발생하는 NaOH 농도범위가 Alloy 600 MA와 TT에서는 4~500g/l, Alloy 690 TT는 40~100g/l임을 제안하였다. Caustic IGA/SCC를 위한 임계 pH는 실험방법, 응력조건, 재질변수 등에 따라서 어느 정도의 차이는 보일 수 있는 것으로 사료되나 많은 연구결과들이 Alloy 600의 caustic IGSCC를 위한 임계 pH_T (온도 T에서의 pH) 값이 약 10으로서 일치되는 경향을 보이며 pH가 높을수록 IGA가 가속되는 경향을 제시하고 있다. J.P.N. Paine 등이⁶⁾ 요약한 바에 따르면 1~10% 범위에서는 NaOH 농도가 높을수록 IGSCC가 증가하며 그 이상의 농도에서는 IGSCC 증가경향이 뚜렷하지 않다.

IGSCC에 영향을 미치는 또 하나의 주된 변수는 ECP(Electro Chemical Potential)이다. R. Bandy 등은^{7,8)} C-ring, 철사(하중을 가한 경우 또는 가하지 않은 경우), 캡슐 시편을 이용하여 292~360°C caustic 분위기에서 Alloy 600의

ECP에 따른 IGA/SCC 거동을 평가하였다. ECP가 부식전위 부근이거나 또는 안정된 산화보호 피막이 형성되는 ECP 이상에서는 IGSCC전파속도가 급속히 저하됨을 알 수 있었다. 부식전위 부근에서는 매우 느린속도의 IGA/SCC 만이 관찰되었다. Fig. 1은⁷⁾ 300°C, 10% NaOH+0.1% Na_2CO_3 용액에서 Alloy 600 C-ring 시편의 ECP에 따른 IGSCC 균열전파속도를 보이고 있다. 부식전위보다 약 200mV 높은 ECP에서 가장 IGSCC가 빨리 진행되는 거동을 보이고 있다. Fig. 2는 동일한 조건에서 Alloy 600의 양극분극곡선을 나타내고 있다. IGSCC가 가장 잘 일어나는 ECP 영역이 양극용해-부동태 전이영역과 일치하고 있다. 즉, IGA는 양극용해 조건에서, IGSCC는 양극용해-부동태 전이조건 부근에서 발생하는 현상이다. 이들의 연구결과에 따르면 IGA와 IGSCC는 근본적으로 동일한 결정립계부식반응이나 ECP에 따라서 서로 다른 부식 손상으로 나타나는 것으로 판단된다.

Fig. 3은 Pourbaix 도표에서 PWSCC와 caustic IGSCC가 가장 잘 나타나는 영역을 보이고 있다.⁹⁾ Caustic IGSCC 영역은 Ni/NiO 평형전위보다 약간 높은 ECP에 해당한다. 이는 부동태 피막이 생성되기 시작하는 ECP 조건에서 IGSCC가 가장 잘 발생하고, 부동태 피막이 형성되지 않거나 또는 안정된 부동태 피막이 형성되는 조건에서는 IGSCC가 발생하지 않는다는 R. Bandy 등의^{7,8)} 제안과 일치한다. P. Combrade 등은⁹⁾ GDS(Glow Discharge Spectroscopy) 표면구조 관찰결과를 근거로 산화보호피막이 형성되는 조건에서 IGSCC가 관찰되고 산화보호피막이 형성되지 않는 조건에서 IGA가 발생함을 제안하였으며 이는 앞서 소개한 전기화학적 설명과 일치한다. 표면피막구조에 대한 연구결과는 후에 상세히 언급하기로 한다.

Fig. 1의 결과만을 고려하면 저산소 수용액에서 Alloy 600의 부식전위에서는 caustic IGSCC가 발생하지 않는 것으로 생각되나 실제로는 분

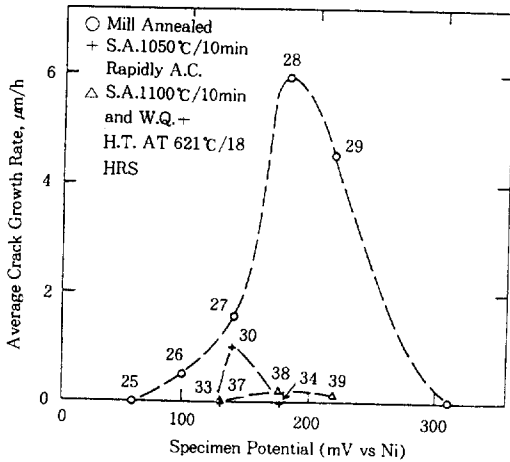


Fig. 1. Relationship between electrochemical potential and average crack propagation rate of C-rings under three different metallurgical conditions in 10% NaOH+0.1% Na₂CO₃ solution at 300 °C. Numbers on figure refer to specimen nos.⁷⁾

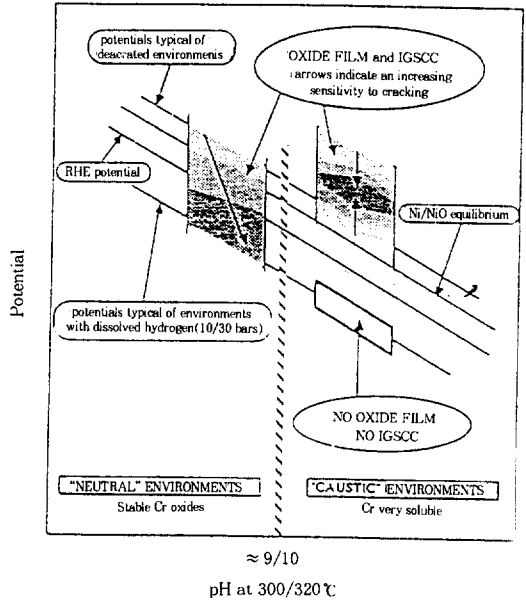


Fig. 3. Effect of pH and potential on the sensitivity to IGSCC of Alloy 600.⁹⁾

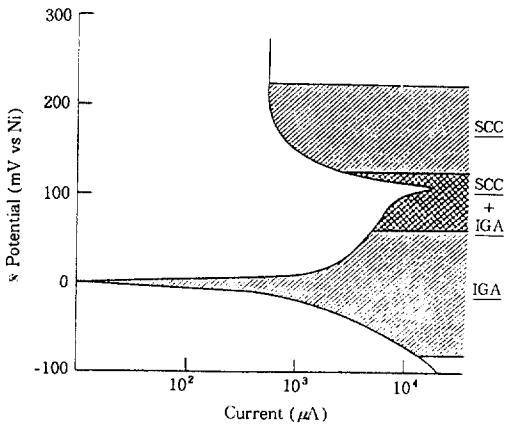


Fig. 2. Superimposition of the potential areas for IGA and SCC on the polarization curves in 10 % NaOH+0.1% Na₂CO₃ solution at 300 °C at a scan rate of 20mV/min.⁷⁾

극을 가하지 않은 상태의 실험조건에서도 caustic IGSCC가 발생한 사례는 무척 많이 보고되어 있다.^{4,5,7,8)} 사실, 대부분의 caustic IGSCC 시험이 분극이 가해지지 않은 상태의 저산소 caustic 용액에서 수행되었으며 예외없이 IGSCC가 발생하였다. 부식전위보다 100~200 mV 높은 분극을

가한 상태에서는 부식전위에서보다 IGSCC의 발생이 크게 촉진되나 부식전위에서도 높은 응력 상태에서 오랜 시간동안 유지하면 IGSCC가 발생하는 것으로 이해된다. 이상으로부터 IGA와 IGSCC는 그 발생영역이 상당히 중복되며 IGA가 발생하는 영역에서도 응력 또는 온도가 증가하면 IGSCC가 발생할 수 있는 것으로 판단된다.

Caustic 분위기에서 탄산염, 황화합물, 금속산화물 등의 불순물이 첨가될 때 IGA/SCC가 어떻게 영향을 받을 것인가에 대해서도 많은 연구가 있었다. 그러나 대부분의 첨가물에서 뚜렷한 경향은 관찰되지 않았다. W.M. Connor 등에¹¹⁾ 따르면 caustic 오염이 없는 상태에서도 12% Na₂CO₃를 첨가하면 40% NaOH+10% KOH 용액에서의 동일한 정도의 IGA가 관찰되었다. 여러 연구자들의 결과가 일치하는 것은 Cr₂O₃의 영향이다.⁶⁻¹¹⁾ Cr₂O₃ 분말이 첨가되면 예외없이 IGA가 크게 증가하는 거동이 관찰되었다. Fe₃O₄의 영향에 대해서는 서로 다른 결과가 관찰되고 있다. R.Bandy 등은^{7,8)} IGA가 억제되는 경향을,

W. M. Connor 등은¹¹⁾ 별 영향이 없는 것으로 제안하였으며 F. Vaillant 등이⁵⁾ 최근에 발표한 결과에서는 Fe_3O_4 가 첨가되면 IGA를 크게 촉진시킨다. 금속산화물의 영향은 대부분 금속산화물의 산화 환원반응에 의해서 Alloy 600의 ECP가 영향을 받았기 때문인 것으로 판단된다. 이런 효과는 실험방법과 첨가 산화물의 양에 의해서 크게 달라질 수 있다. 또한 산화물에 대한 세척이 충분하지 못한 경우 황 등의 불순물이 산화물과 함께 유입되었을 수도 있다. R. Bandy 등,^{7,8)} F. Vaillant,⁵⁾ M. Helie¹⁰⁾ 등등의 연구결과를 종합하면 의도적으로 황화물 등의 불순물을 첨가하지 않은 순수한 caustic 용액에서도 Alloy 600의 IGA/SCC가 발생할 수 있는 것으로 판단된다. 그러나 caustic 용액 또는 Alloy 600에 불순물로 함유되어 있는 소량의 황이 어떤 중요한 작용을 하는지에 대해서는 불확실한 것으로 판단된다. M. Helie 등이¹⁰⁾ 수행한 IGA 시험결과에 따르면 황이 함유되지 않은 40% NaOH 용액에서 상업용 Alloy 600 전열관에서는 IGA가 관찰되었으나 고순도 Alloy 600(0.0002wt% S)에서는 IGA가 관찰되지 않았다. 그러나 Cr_2O_3 첨가되어 부식전위가 상승한 경우에는 IGA가 관찰되었다.

Caustic IGSCC는 용력과 온도가 높을수록 가속된다.^{7,8,10,11)} 항복용력보다 낮은 용력조건에서도 caustic IGSCC가 발생할 수 있으며 용력이 커지면 IGSCC가 크게 증가한다. IGA 발생에는 용력이 결정적인 영향을 미치지 않는 것으로 판단되며 R. Bandy^{7,8)} 등이 수행한 등온켄슬시험 결과에 따르면 압축응력을 받는 경우에도 IGA가 발생한다.

2.1.2 표면피막에 대한 고찰

Caustic IGA/SCC 반응특성을 이해하기 위해서는 표면 피막의 특성에 대한 이해가 필요하다. 표면피막의 화학조성, 구조, 두께, 부식보호 피막으로서의 역할 등이 IGA/SCC 발생에 영향

을 미칠 수 있기 때문이다. 그러나 이들 특성을 고온에서 직접 측정할 길은 없으므로 고온 caustic 용액에 노출되었던 시편에 대해서 AES (Auger Electron Spectroscopy), XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 등을 이용하여 표면구조를 분석해 볼 수 밖에 없다. 이 경우에 냉각과정에서 일부 피막특성이 변질되거나 또는 용액으로부터 석출반응이 진행할 가능성을 배제할 수 없으며, 또한 IGA 또는 IGSCC 균열 끝단과 자유표면에서의 피막 특성이 다를 수도 있다. 그러나 표면산화피막의 특성은 용액의 pH, 온도, ECP, 또는 오염불순물의 존재여부 등의 요인에 의해서 영향을 받을 수 있으며 이는 caustic 용액에서 Alloy 600 또는 690의 부식특성을 이해하는데 많은 도움이 된다.

저산소 분위기 고온 수용액에 노출된 Alloy 600의 표면 산화보호피막 조성을 AES를 이용하여 분석한 여러 연구결과 등을 종합하면 pH가 낮은 용액에서는 Cr 함량이 증가한, 그리고 높은 pH(10 이상)에서는 Ni 함량이 증가한 산화피막이 관찰된다.¹²⁻¹⁴⁾ 이는 열역학적으로도 중성의 수용액에서는 Cr 산화물(Cr_2O_3)이 안정하고 pH가 높을 때에는 Ni 산화물(NiO 또는 $NiFe_2O_4$)이 안정하다는 사실과 일치한다.^{9,15)} 또한가지 많은 연구 결과가 일치할 보이는 현상은 저산소 caustic 용액에 노출되었던 Alloy 600의 표면은 Ni 함량이 높은 외부층과 Cr 함량이 높은 내부층으로 구분되는 이중구조의 산화피막이 관찰된다는 점이다.¹⁵⁻¹⁷⁾ Fig. 2에 나타난 양극분극곡선을 참고하면 양극용해반응이 진행되는 부식전위 영역과 부동태피막이 형성되는 ECP 영역에서 서로 다른 피막이 형성될 것임을 예상할 수 있다. H. Nagano 등과¹⁶⁾ K. Yamanaka 등은⁷⁾ 4% NaOH 용액에 노출된 Alloy 600 표면을 IMMA(Ion Micro Mass Analyzer)와 XPS 관찰한 결과 부식전위 보다 100 mV 높은 조건에서는 이중구조 산화피막이 관찰되고 부식전위 영역에서는 Ni 수산화물 또는 Ni산화물로 구성되

는 매우 얇은 피막이 관찰되었다.

P. Combrade 등이⁹⁾ GDS 분석한 결과에 따르면, 고온 저산소 caustic 용액에 노출된 Alloy 600 표면은 Cr 농도가 높은 산화피막이 형성되어 있었다. 그리고 이 경우에는 ECP 조건에 따라서 IGSCC가 관찰되든가 또는 진행하지 않음을 알 수 있었다. 반면 황화물에 오염된 caustic 용액에서는 표면피막에서 Cr 농도가 증가하는 경향이 관찰되지 않았고 피막두께도 무척 얇음을 알 수 있었다. 그리고 이와같은 피막조건이 IGA가 발생하는 경우와 일치함을 제안하였다. P.Combrade 등과^{9,18)} B. Sala 등은¹⁹⁾ 황화물에 오염된 저산소 caustic 용액에 노출된 Alloy 600 표면이 산화물 보다는 황화물 형태로 존재함을 관찰하였다. 또 함께 수행된 일정전위 SSRT 시험에서 황화물에 오염된 caustic 용액에서는 황화물 오염이 없는 경우보다 Alloy 600의 양극용해 전류가 높으며 변형에 의해서 유발되는 양극용해 전류밀도의 증가폭도 훨씬 작음을 알 수 있었다. 이는 황화물 오염이 caustic 용액에서 Alloy 600의 부동태 형성을 억제함을 의미한다.

Lumsden 등은^{14,20)} 320, 350℃ 10% NaOH 용액에 노출된 Alloy 600 표면을 AES 분석한 결과 수천 Å 두께의 피막이 형성되었으며 Fe, Cr 이 선택적으로 용해되었음을 알 수 있었다. B.Sala 등도²¹⁾ 유사한 현상을 관찰하였으며 결정립계를 통한 Fe와 Cr의 선택적 용해가 IGA의 주요반응기구임을 제안한 바가 있다.

T.M.Angeliu 등은²²⁾ Ni-Cr-Fe 합금에서 Cr 함량을 변화시키면서 caustic IGSCC 저항성, 재부동태화 특성을 평가하고 표면피막 구조를 분석한 결과 Cr 함량이 증가할수록 IGSCC 저항성이 향상되고 재부동태화 속도가 증가하며 표면 산화피막에서 Cr₂O₃ 생성이 증가함을 확인하였다. S.Suzuki 등은¹⁾ 280℃ 수용액에서 pH에 따른 Alloy 600과 690의 부식용해 거동을 EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) 로 측정된 결과 Alloy 600은 pH_T가 10 이상부터

Alloy 690은 11 이상부터 1/Rp(Rp; polarization resistance) 값이 크게 증가하는 거동을 관찰하였다. Alloy 600과 690의 부식거동이 차이가 나는 이유는 Cr 함량의 차이(15% : 30%)에서 기인하는 것으로 판단된다. 즉 높은 Cr 함량의 Alloy 690이 600 보다 caustic 용액에서 높은 부식저항성을 보이는 결과로서 T. M. Angeliu 등의²²⁾ 실험결과와 일치한다.

이상에 소개한 연구결과를 종합하면 다음과 같다. Alloy 600의 caustic IGA가 발생하는 조건은 표면 산화보호피막의 형성이 부족한 부식전위영역이거나 또는 황화물 오염이 존재하는 경우이며 이때에는 Alloy 600이 부동태 상태가 아닌 양극용해 상태이고, IGSCC는 표면에 산화보호피막이 형성되는 조건에서 발생하는 것으로 판단된다. 부동태가 형성되는 조건에서는 바깥쪽은 Ni 함량이 높은, 그리고 안쪽에는 Cr 함량이 높은 이중구조 산화보호피막이 관찰된다. 반면 부동태가 형성되지 않고 양극용해가 진행되는 조건에서는 매우 얇은 피막이 관찰되며 Cr 함량의 증가거동도 관찰되지 않는다. 이 경우에 Cr과 Fe의 선택적 용해거동이 일부 연구결과에서 관찰되고 있다. Cr 함량이 caustic 수용액에서 Alloy 600의 부동태 형성에 도움을 주는 듯하며 Alloy 690이 600보다 우수한 caustic IGA/SCC 저항성을 나타내는 이유도 높은 Cr 함량에 의한 부식저항성이 높은 표면피막 형성과 관련이 있을 수 있을 것으로 판단된다. 그러나 Alloy 600 표면피막의 특성은 pH, 반응온도 뿐만이 아니고 ECP, 황화물 등 불순물 함량, 반응시간, 수용액에 존재하는 부식생성물의 존재여부 등에 의해서 크게 영향을 받을 수 있다. 지금까지 소개한 연구결과들에서 pH와 온도 조건은 정확히 명시되어 있었으나 ECP, 황 함량 및 용액의 순도 등에 대해서는 구체적인 언급이 없다. 용액의 ECP와 순도가 엄격히 조절되는 조건에서 노출된 Alloy 600의 표면구조에 대한 추가 연구가 필요할 것으로 판단된다.

2.1.3 재질변수의 병행

G. P. Airey,²³⁾ J. R. Cels 등,²⁴⁾ J. M. Sarver 등은²⁵⁾ Alloy 600 전열관을 621~700°C 온도범위에서 열처리(thermal treatment) 하여줌으로서 IGSCC 저항성을 크게 향상시킬 수 있음을 이미 1970년대 말에 제안한 바가 있다. Fig. 4는 Alloy 600 MA를 700°C에서 열처리를 하면서 열처리 시간에 따른 예민화(sensitization) 정도의 변화와 caustic IGSCC에 대한 민감도의 변화를 보이고 있다.¹⁶⁾ 약 한시간 후에 예민화의 정도가 최대로 관찰되고 10여시간이 경과하면 TT 열처리를 하기전의 수준으로 감소한다. TT 열처리 초기 단계에서는 결정립계에 미세한 크롬산화물이 석출되면서 Cr이 고갈되어(Cr depletion) 예민화정도가 증가하다가 어느 이상 시간이 경과하면 크롬산화물입자가 성장하는 반응과 함께 결정립계에서 가까운 금속기질로부터 Cr 원자가 확산이동하여 예민화를 소멸(healing) 시키기 때문이다. K. Norring 등과²⁶⁾ A.J. Smith 등에²⁷⁾ 따르면 Alloy 690의 경우에는 $M_{23}C_6$ (M; Cr rich)가, Alloy 600의 경우에는 M_7C_3 탄화물이 주로 석출된다. 반면, K. Yamanaka 등(28)에 따르면 Alloy 600에서 MA 온도가 높을 때는 $M_{23}C_6$ 가, MA 온도가 낮을때에는 M_7C_3 가 주로 석출된다고 한다. Fig. 4에 나타낸 결과에서 흥미가 있는 것은 Alloy 600의 예민화가 caustic IGSCC의 발생에 영향을 미치지 않는다는 점이다. 이는 스테인리스강의 경우에 예민화가 입계부식을 촉진시키는 일반적인 경향과는 전혀 다르다. Fig. 4에서는 일단 TT 열처리 초기단계를 경과하면 예민화가 최대로 관찰되는 조건에서도 Alloy 600의 caustic IGSCC 저항성이 충분히 확보가 된다. Alloy 600의 예민화 반응은 크롬산화물 석출과 동시에 진행하므로 다른 변수는 그대로 두고 예민화만의 영향을 평가하기는 어렵다. H. Nagano 등은¹⁶⁾ 0.007~0.07%의 낮은 탄소농도 범위에서 50ppm까지 B를 첨가한 Alloy 600의

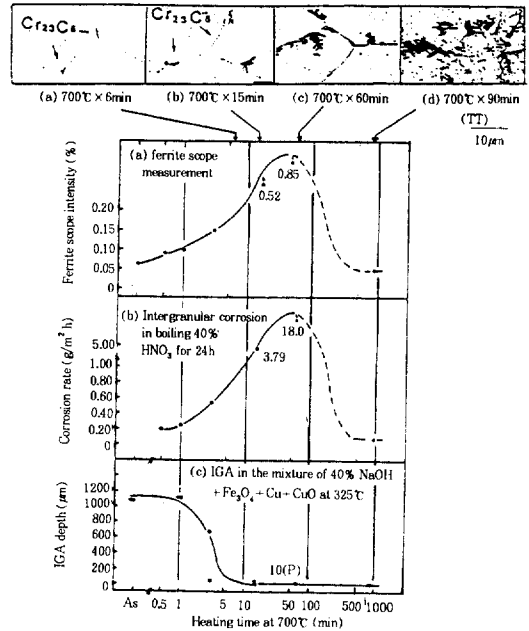


Fig. 4. Effect of heating time at 700°C on the IGA of mill annealed Alloy 600 immersed in the sludge cup containing the mixture of 40% NaOH+ Fe_2O_3 +Cu+CuO at 325°C in comparison with ferrite scope measurements and intergranular corrosion rates.¹⁶⁾

IGSCC 저항성을 350°C, 50% NaOH 용액에서 측정하였다. Alloy 600 MA에서는 B 농도가 증가하면 IGSCC 민감도가 크게 증가하는 거동이 관찰되었으나 Alloy 600 TT에서는 B 농도의 영향이 전혀 관찰되지 않았다. Alloy 600에 첨가된 B는 결정립계에 크롬산화물 또는 크롬 탄소-붕화물 등으로 석출되면서 예민화를 유발하는 것으로 알려져있어 예민화가 IGSCC에 어느 정도 영향을 미치는지는 하지만 TT 열처리를 하는 경우에는 TT 열처리의 영향이 훨씬 크므로 예민화의 영향은 관찰되지 않음을 제안하였다. TT 열처리가 IGSCC 저항성을 크게 향상시키는 Alloy 600 뿐만이 아니고 Alloy 690에서도 뚜렷이 관찰된다.²⁹⁻³¹⁾

TT 열처리에 의해서 Alloy 600과 690의 IGSCC 저항성이 크게 증가하는 거동에 대한 정

확한 반응기구는 아직 불확실하다. TT 열처리에 의해서 유발되는 가장 뚜렷한 미세조직의 변화는 금속기지에 과포화되어 있는 탄소원자가 M_7C_3 또는 $M_{23}C_6$ 탄화물로 결정립계에 석출된다는 점이다. K. Yamanaka 등은²⁸⁾ 크롬탄화물과 Alloy 600 금속기지와의 사이에 전기화학적인 양극용해거동의 차이가 존재하는가를 확인하기 위하여 314°C, 40% NaOH 용액에서 Fe, Ni, Cr, Alloy 600, $Cr_{23}C_6$ 각각에 대한 양극분극곡선을 측정하였다. 그 결과 $Cr_{23}C_6$ 의 부식전위는 Alloy 600과 동일하고 caustic IGA/IGSCC가 발생하는 전기화학전위 조건에서 양극용해속도도 거의 유사하였으며 결정립계 $Cr_{23}C_6$ 입자가 전기화학적인 작용에 의해서 IGA/IGSCC를 억제할 수 있는 어떤 근거도 확인할 수 없었다. 역시 K. Yamanaka 등은¹⁷⁾ Ni-Cr-Fe 합금에서 Cr 농도를 0~30%로 변화시키면서 280°C, 4% NaOH 용액에서 급속인장전극 방법으로 재부동태화 속도를 측정하였다. Cr 농도가 15% 이내에서는 재부동태화 속도가 유사하였으나 그 이상의 농도에서는 Cr 농도가 높아지면 재부동태화 속도가 뚜렷이 증가함을 확인하였다. 이는 Alloy 600에서 예민화가 caustic IGSCC에 미치는 영향이 뚜렷하게 관찰되지 않는 현상과 Cr 농도가 높은 Alloy 690이 600보다 우수한 caustic IGA/SCC 저항성을 나타내는 현상과 그 거동이 일치한다. 일부 연구결과들은 Alloy 600의 TT 열처리중에 결정립계에 B, P 등 불순원소들의 농도가 증가하는 경향을 제안하였다. 그러나 결정립계 불순원소의 농도와 IGSCC와의 사이에 어떤 상관관계를 나타내는 시험결과가 제시된바는 없는 것으로 판단된다.

TT 열처리에 의해서 Alloy 600과 690의 IGSCC 저항성이 크게 향상될 수 있음이 확인된 이후 정확한 반응기구는 모르는 채 결정립계 크롬탄화물이 Alloy 600과 690의 IGSCC 저항성을 향상시키는 직접적인 요인인 것으로 잠정적으로 가정되어 왔다. 그러나 다음에 제시하는 바와

같이 최근에는 결정립계 크롬탄화물의 석출이 caustic IGSCC 저항성을 향상시키는 직접적인 요인은 아닌 것임을 나타내는 연구결과가 제안되고 있어 흥미를 끈다.

F. Vaillant 등은⁵⁾ Alloy 600 전열관 제조공정에서 탄소함량을 0.014~0.045% 범위에서, MA 온도를 950~1150°C 범위에서 변화시켜 여덟 종류의 서로 다른 시편을 제조하였다. 300°C 항복강도는 125~300 MPa의 넓은 분포를 나타내었으며 크롬탄화물 석출구조도 심한 결정립계 석출부터 심한 결정립간 석출까지로 다양하였다. 이들 전열관 시편을 TT 열처리를 하지 않은 상태에서 350°C, 저산소 100g/l NaOH 용액에서 5,000 시간동안 캡슐 시험을 수행함으로써 IGSCC의 용력의존성을 평가하였다. 이때 IGSCC가 발생할 수 있는 임계 용력(σ_{Th})이 재료의 350°C 항복강도와 다음과 같은 상관관계가 있음을 제안하였다(Fig. 5 참조).

$$\sigma_{Th} = 0.64YS_{350^\circ C} + 50 \quad (1)$$

이 연구 결과는 결정립계 크롬탄화물 석출입자만이 Alloy 600의 IGSCC 저항성을 결정짓는 유일한 주된 변수가 아님을 입증하고 있다.

D. A. Mertz 등은³²⁾ Alloy 690 TT의 결정립계를 연속(continuous) 결정립계, 준연속(semicontinuous) 결정립계, 불연속(discontinuous) 결정립계 탄화물등 세가지 서로 다른 구조로 만들어 caustic IGSCC 저항성을 평가하였다. 연속결정립계탄화물은 500배 배율의 광학현미경 관찰에서 결정립계 탄화물 석출상이 연속된 띠로 관찰되는 경우로서 일반적인 Alloy 690 TT가 여기에 해당되며, 준연속탄화물은 역시 500배 관찰에서 탄화물 석출입자들이 연속된 띠가 아니라 독립된 입자로 관찰되는 경우로서 Alloy 690 TT를 995°C 6시간 열처리함으로써 이와 같은 조직을 얻을 수 있었으며, 불연속 탄화물은 결정립계선에서 크롬탄화물 석출물이 없는 부분의 길

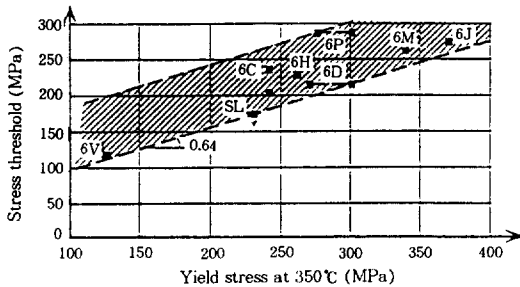


Fig. 5. Relationship between the stress threshold and YS350°C in sodium hydroxide 100 g/l, 350°C (capsule).⁵⁾

이가 석출물이 존재하는 부분보다 현저하게 크게 나타나는 경우로서 Alloy 690 TT 시편에 변형에 의한 결정립계 이동 방법을 적용함으로써 부분적으로 이와같은 조직을 만들 수 있었다. 이들 시편에 대해서 307°C, 저산소 25% NaOH 용액에서 RUB 시험으로 IGSCC 저항성을 평가한 결과 탄화물 구조에 관계없이 모두 동일한 정도의 IGSCC 경향을 나타내었다.

P. Lin 등은³³⁾ Alloy 600의 결정립계 구조가 결정립계 부식저항성에 뚜렷한 영향을 줄 수 있음을 제안하였다. 이들 저자에 따르면 결정립계 구조에 대한 coincidence site lattice(CSL) 모델을 기준으로 전체 결정립계중 % 낮은 Σ CSL($\Sigma < 29$) 구조를 갖는 결정립계의 비율을 높임으로서 Alloy 600의 결정립계부식을 크게 억제시킬 수 있다. Fig. 6은 ASTM G-28의 비등 ferric sulfate-sulfuric acid 시험결과 결정립계 부식과 % 낮은 Σ CSL($\Sigma < 29$) 결정립계 비율과의 상관관계를 보이고 있다. Fig. 6의 결과가 꼭 caustic IGSCC 시험결과는 아니지만 결정립계 구조가 입계부식에 대한 저항성을 크게 변화시킬 수 있음은 무척 흥미있는 결과이다. J. M. Sarver 등은³⁴⁾ 서로 다른 용해방법, MA 온도, 전열관계 조공정(pilgering 또는 pilgering 후 cold drawing)으로 제작된 Alloy 690의 caustic IGSCC 특성을 315°C, 저산소 10% NaOH 분위기에서 인가전위 SSRT 방법으로 비교 평가하였다. TT

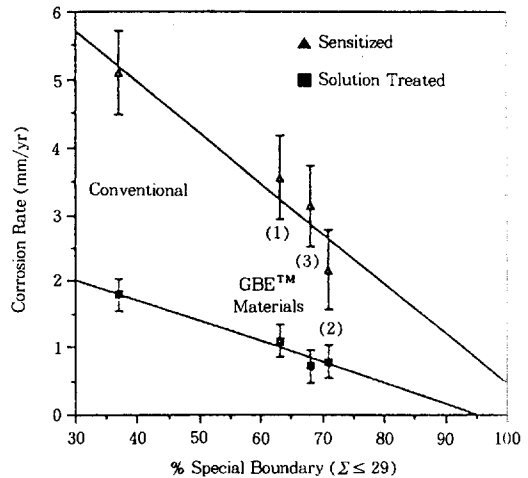


Fig. 6. Intergranular attack of Alloy 600 via G-28 test as a function of % special boundaries for solution treated(lower curve) and sensitized (upper curve) materials.³³⁾

열처리에 의해서 IGSCC 저항성이 뚜렷하게 증가함이 관찰되었고 Alloy 690 TT 중에서는 MA 온도가 높은 경우에 우수한 IGSCC 저항성을 나타내는 듯 하였다. 또한 이들 저자는 EBSD (electron back scattered diffraction pattern) 방법으로 % 낮은 Σ CSL($\Sigma < 29$)를 측정하였다. 흥미있는 것은 모든 Alloy 690 시편에서 % 낮은 Σ CSL($\Sigma < 29$)가 60 이상으로 Alloy 600에 비해서 현저히 높게 나타난 점이다. 현재까지 Alloy 690 이 600보다 현저하게 우수한 IGSCC 저항성을 나타내는 이유에 대해서 정확한 이해가 부족하였으며, 따라서 Alloy 600과 690이 가공 및 열처리 이력에 관계없이 서로 크게 차이가 나는 % 낮은 Σ CSL($\Sigma < 29$)를 나타내는 현상은 흥미있는 결과이다. 그러나 결정립계구조의 영향에 대한 연구는 아직 초보단계이므로 결정립계 구조와 용력부식균열 저항성과의 상관관계에 대한 추가 연구가 필요할 것으로 판단된다.

2.2 Pb SCC

Table 1은 Alloy 600과 690의 PbSCC에 대한 문

Table 1. Summary of PbSCC data

Alloy	Environment	Loading	Results	Reference
Alloy 690 TT	- deoxygenated high purity water, 323°C - pH 1.7~13.0; 13 different solutions	C-ring; 0.5% total strain 4,000 hours	only (0.1M NaOH + 0.1M PbO) caused TG/IG SCC of Alloy 690 TT	(35)
Alloy 600 MA Alloy 600 TT	- 3,000 and 300ppm Pb as PbCl ₂ , pH 4.5 340°C	C-ring (20, 90, 150% RTYS)	A600MA; IGSCC A690TT; general corrosion with TGSCC little stress effect at high Pb concentration	(12)
Alloy 600 MA	PbCl ₂ + PbO pH _T 4.5 360°C	C-ring (20, 93% RTYS 2,000 hours)	IGA/IGSCC in both liquid and vapor phase IGSCC at stresses as low as 20% RTYS	(36)
Alloy 600 MA Alloy 690 TT Alloy 800	- 350°C molten Pb - 1% PbO or PbS in deoxygenated 320 and 360°C water	SSRT RUB	A600MA; TGSCC + side IGA (aq.) IGSCC (molten Pb) A690 & 800 almost immune to SCC	(37)
Alloy 600 Alloy 600 TT Alloy 600	0~2% PbO pH 3.99~13.82 320, 350°C	C-ring	A600 MA & TT; SCC in caustic and AVT water with lead A600MA in caustic shows more IGA than SCC A690TT shows TGSCC in caustic + PbO	(38)
Alloy 600	10,000ppm PbO	SSRT	mixed TG/IG SCC uniform SCC propagation front	(39)
Alloy 690 TT	10~1,000ppm PbCl ₂ pH 3, 4.5 288°C	SSRT	A690TT is susceptible to SCC	(40)
A600MA & TT A690TT	10% NaOH + 1% PbO 350°C	C-ring capsule RUB	A600MA; IGSCC A600TT; TG/IG SCC A600T; TGSCC ※ A600 shows significant increase of IGA	(4)
Alloy 600 Ni-Cr-Fe alloys	- lead oxide, lead powder, Pb ₃ (PO ₄) ₂ , PbCl ₂ , PbSO ₄ - 288~343°C - deaerated water, air saturated water - from acid to alkaline atmosphere	U bend C-ring	A600 is susceptible to PbSCC in a wide range of environment Thermally treated or sensitized A600 shows better resistance to PbSCC than A600MA, and showed tendency of more TGSCC mode	(2) / re-view (23) (44)

헌자료를 요약하여 정리한 결과를 보이고 있다. 동일한 Alloy 600 재료일 경우에도 재료의 열처리 조건, 미세조직 특성에 따라서 PWSCC, caustic IGA/SCC 등 응력부식균열 경향은 크게 다를 수 있다. 또한 동일한 분위기에서도 SSRT, C-ring, U-bend, 캡슐 시험 등 하중방법과 하중변수

에 따라서 서로 다른 경향을 나타낼 수 있다. 따라서 Table 1에 요약 제시된 여러 연구결과들이 부분적으로는 서로 일치하지 않을 수 있다. 그러나 Table 1의 자료를 종합적으로 분석하면 다음과 같은 경향을 확인할 수가 있다.

Alloy 600은 다양한 수질조건에서 납오염에 의

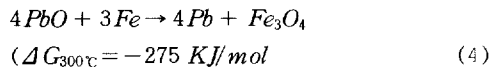
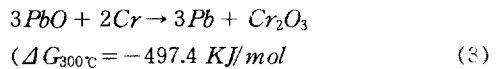
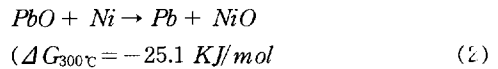
한 SCC가 발생할 수 있다. 산성과 중성, 그리고 알칼리성 분위기에서 모두 응력부식균열이 발생한다. 그리고 저산소수뿐만이 아니라 포화산소수(8ppm)에서도 납오염에 의해서 응력부식균열이 발생한 실험결과가 있다.²⁾ 그리고 순수한 납 분말, PbO, PbCl₂, Pb₃(PO₄)₂, PbSO₄ 등 다양한 납 화합물에 의해서도 응력부식균열이 유발됨을 알 수가 있다. PbCl₂는 상온에서 약 10,000ppm의 용해도를 가지나 PbO는 320°C에서 약 50ppm의 낮은 용해도를 가진다.³⁷⁾ 그러나 PbCl₂ 뿐만이 아니라 PbO 또는 납 분말에 의해서도 응력부식균열이 발생하며 이는 매우 낮은 농도의 Pb²⁺ 이온 농도에서도 납에 의한 응력부식균열이 발생할 수 있음을 의미한다. 따라서 증기발생기 2차측에 퇴적된 슬러지의 납 농도가 0.2~0.02%의³⁸⁾ 낮은 값을 보일 때에도 국부적으로 응력부식균열을 유발할 수 있는 Pb 이온농도가 유지될 수 있음을 알 수 있다. B.P. Miglin 등에³⁶⁾ 따르면 pH_T 4.5의 PbCl₂+PbO 오염용액에서 20% RTYS의 낮은 응력조건에서도 응력부식균열이 관찰되었으며, 액상에서 뿐만이 아니라 증기상에서도 Alloy 600의 IGA/IGSCC가 관찰되었다. M.Helie는³⁷⁾ 350°C 용융 납 분위기에서도 SSRT 시험에 의해서 Alloy 600의 IGSCC가 발생할 수 있음을 확인하였다. 이 경우에는 두 번에 걸친 시험이 서로 큰 차이를 나타내는 것으로 미루어 용융납의 표면접촉(wetting)이 IGSCC를 유발하는 중요한 전제조건일 수 있음을 제안하였다.

Alloy 600의 PWSCC 또는 caustic SCC의 경우에는 거의 예외없이 균열이 결정립계를 통하는 IGSCC 형태를 나타내는 반면 납이 오염되었을 경우에는 IGA/IGSCC 또는 TG 또는 TG/IGSCC 형태를 나타낸다는 차이점이 있다. 현재로서는 균열전파형태가 어떻게 결정되는지에 대해서는 불확실하다. 단 참고문헌 (2,5,23)의 결과를 참고하면 예민화되었거나 TT 처리된 Alloy 600이 MA 경우보다는 납오염에 의한 응력부식균열에 대한 저항성이 높으며 동시에 TGSCC를 나타

내는 경향이 강한 것으로 판단된다.

Alloy 690TT는 Alloy 600 MA 또는 TT에 비해서 월등히 우수한 PWSCC 또는 caustic IGSCC 저항성을 나타낸다. 납오염이 Alloy 600 전열관의 SCC를 유발하는 주요 위험요인으로 파악된 이상 Alloy 690의 PbSCC 저항성을 검증할 필요가 있다. Alloy 690의 PbSCC에 대한 참고문헌(5,12,35,37,38,40)의 결과를 요약하면 산성 또는 염기성 분위기에서 Alloy 690 TT도 납오염에 의해서 응력부식균열이 발생하며 이때 균열전파형태는 TGSCC를 나타낸다. 그러나 중성의 수용액에서는 PbSCC가 관찰되지 않는 것으로 판단된다.

Pb 오염이 부식에 미치는 영향을 고려할 때 가장 먼저 생각할 수 있는 것이 Pb에 의한 Alloy 600과 690의 부동태 형성 및 양극용해 특성의 변화이다. Pb산화물은 열역학적으로 다음의 반응에 의하여 Cr, Ni, Fe를 산화시킬 수 있다.⁴¹⁾



D. Costa 등은⁴²⁾ 상온 0.1 M HClO₄, 0.05 M H₂SO₄ 용액에서 0.01~0.1 M 또는 10⁻⁵~5x10⁻⁵ M Pb²⁺ 이온이 오염되었을 때 Ni, Cr, Alloy 600, 690의 전기화학부식특성을 평가하였다. 그 결과를 요약하면 Ni은 납이온 오염에 의해서 양극용해가 크게 촉진되나 Cr, Alloy 600, Alloy 690에서는 납이온의 오염에 의한 양극용해의 촉진현상이 관찰되지 않았다. 그들은 XPS 분석을 통해 Ni 표면에서는(Ni-Pb)-음이온 복합체가 형성되어 Ni의 용해가 촉진되나 Cr 표면에서는 이와같은

반응이 일어나지 않음을 제안하였다. Alloy 600과 690 표면은 산성 또는 중성의 수용액에서 Cr 농도가 증가한 피막이 형성되므로 Ni의 양극용해가 증가하지 않음을 제안하였다. T. Sakai 등은⁴³⁾ 상온 pH가 3, 4.5, 7인 280°C PbCl₂ 수용액에 노출된 Alloy 600의 표면피막을 AES, XPS를 이용하여 분석하였다. 피막두께가 납 오염에 의해서 1/2~1/3로 크게 감소하였음을 알 수 있었고, 납 오염이 없을 경우에도 관찰되는 Cr 증가-Ni 감소 피막형성 경향이 납 오염에 의해서 더욱 뚜렷하게 관찰되었다. 이는 D. Costa 등이⁴²⁾ 제안한 납 오염에 의한 Ni 용해촉진 현상과 일치한다. 또한 T. Sakai 등은 Alloy 600에 대한 용해실험을 통해서 실제로 납 오염에 의해서 Ni과 Fe의 용해가 촉진됨을 확인하였다. A.M. Lanch 등은¹³⁾ 4% NaOH+0.002 M PbO 용액과 0.75M Na₂SO₄+0.25M FeSO₄+0.1 M PbO 용액에서 생성된 Alloy 600의 표면피막을 분석한 결과 Pb 오염에 의해서 표면피막 두께가 크게 감소함을 확인하였다.

Alloy 600은 납오염이 없다고 하더라도 고온의 산성, 중성, 또는 염기성 분위기에서 응력부식균열이 발생할 수 있다. 따라서 납 오염이 Alloy 600의 응력부식균열에 미치는 역할은 응력부식균열을 유발하지 않는 분위기를 유발하는 분위기로 바꾼다고 하기 보다는 기존의 응력부식균열이 발생하는 분위기에서 응력부식균열을 크게 촉진시키는 역할을 하는 것으로 이해된다. M. Helie 등은^{37,39)} 10,000ppm의 PbO에 의해서 오염된 중성의 280~360°C 물에서 Alloy 600의 응력부식균열을 SSRT 시험으로 평가하였다. 5×10^{-8} , 2.5×10^{-7} , 1×10^{-6} /sec의 세조건에서 시험한 결과 변형속도의 영향은 관찰할 수 없었으며, 납 오염에 의해서 균열전파속도가 크게 증가함을 확인하였다 (320°C 기준; 1.8×10^{-10} , 1.1×10^{-11} m/sec). 그러나 균열전파속도에 대한 결보기 활성화에너지 값은 125KJ/mol 로서 동일하였다. 이는 반응기구의 변화없이 균열전파속도만을 증가시킨다는 가정을 뒷받침한다.

F. Vaillant 등은⁵⁾ 350°C 10% NaOH+1% PbO 용액에서 Alloy 600의 응력부식균열을 평가한 결과 납오염에 의해서 IGA가 크게 증가함을 제안하였다. M.L. Castano 등은³⁸⁾ C-ring 시편을 이용하여 PbO에 의해서 오염된 다양한 pH의 용액에서 Alloy 600과 690의 응력부식균열을 평가한 결과 Alloy 600 MA의 경우에는 caustic 분위기에서 납오염이 존재하면 IGA가 크게 증가하여 응력부식균열 보다도 IGA가 더 중요한 손상기구가 됨을 제안하였다. IGA는 IGSCC에 비해서 부동태피막이 형성되지 않고 양극용해가 진행되는 경우에 발생한다고 하는 P. Combrade 등과^{9,18)} B. Sala 등의²¹⁾ 제안을 감안한다면 Pb 오염에 의한 Ni과 Fe의 용해촉진이 납오염의 영향에 대한 주된 요인인 것으로 판단된다.

현재로서는 납오염에 의한 Alloy 600과 690의 응력부식균열 반응기구를 정확하게 파악하기는 힘들다. 현재까지의 연구결과를 종합하면 납오염에 의한 Alloy 600과 690의 용해속도 증가와 부동태 피막 특성의 변화가 주된 원인인 것으로 추정된다. 납오염에 의한 응력부식균열 반응기구를 규명하기 위해서는 전기화학전위의 영향, pH에 따른 용해거동의 변화 및 부동태 피막 특성의 변화 등에 대한 추가 연구가 필요할 것으로 판단된다. 그러나 순수한 용융납 분위기에서 Alloy 600의 응력부식균열이 관찰되며 액상이 아닌 증기상에서도 응력부식균열이 발생한다는 실험결과는 용융점이 낮은(343°C) 납에 의한 직접적인 손상가능성도 배제할 수 없음을 제시하고 있다.

3. 결 론

Alloy 600과 690의 caustic IGA/SCC와 PbSCC에 미치는 화학적인 인자와 재질특성 인자의 영향을 기존에 발표된 문헌자료를 근거로

고찰하였다.

Caustic IGA/SCC의 가장 중요한 화학환경 변수인 용액의 pH와 재료의 ECP의 영향은 이미 정확하게 파악되어 있다. 용력과 온도도 역시 중요한 변수이나 원전 증기발생기 전열관 표면 잔류용력과 가동온도 조건에서도 caustic IGA/SCC를 유발하는 화학환경 조건이 존재하면 IGA/SCC가 발생할 수 있다. 전기화학적 고찰에 의하면 IGA는 양극용해조건에서, IGSCC는 부동태 형성조건에서 발생함을 알 수 있다. Alloy 600의 부동태피막 형성에는 Cr이 중요한 역할을 하는 것으로 판단된다. 이는 Cr 농도가 높은 Alloy 690이 600보다 높은 부식저항성을 나타내는 사실과도 일치한다. 700℃ 15시간 열처리(thermal treatment)가 Alloy 600과 690의 caustic IGA/SCC 저항성을 크게 향상시킬 수 있다. TT 처리에 의한 부식저항성의 증대 효과에 대한 이유를 결정립계 Cr 탄화물 석출만으로는 설명할 수 없다는 증거가 제시되었다. 결정립계구조(% 낮은 Σ CSL($\Sigma < 29$))가 Alloy 600과 690의 부식저항성에 큰 영향을 미칠 수 있음이 확인되었으며 이에 대한 추가 연구가 필요한 것으로 판단된다.

Alloy 600은 산성, 중성, 그리고 염기성 분위기 모두에서 Pb 오염에 의한 용력부식균열이 발생할 수 있다. PbSCC는 수용액뿐만이 아니라 용융납 분위기, 또는 증기상에서도 발생이 가능하다. TT 처리가 Alloy 600의 Pb SCC에 대한 저항성을 증가시키며 이경우에 TGSCC 형태를 나타내는 경향이 강하다. 용력부식균열에 대한 저항성이 우수한 Alloy 690 TT도 중성분위기에서는 Pb 오염에 의한 용력부식균열 저항성이 충분한 것으로 판단되나, 산성 또는 염기성 분위기에서는 PbSCC가 발생할 수 있다. Pb는 합금원소인 니켈의 용해를 촉진시키며 산화보호피막의 두께를 감소시키는 작용을 함을 확인할 수 있었다. 그러나 용융점이 낮은 납이 Alloy 600 또는 690에 직접 손상을 가하는 가능성도 배제

할 수 없다.

5. 참 고 문 헌

1. S. Suzuki, "IGA resistance of TT Alloy 600 and concentration behavior of broached egg crate tube support conuration", Proceedings of the 5th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Monterey (1991), p. 861.
2. A. K. Agrawal, and J. P. N. Paine, "Lead cracking of Alloy 600-a review", Proceedings of the 4th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Jeju Island (1989) p. 7-1.
3. T. Tsuruta, S. Okamoto, T. Kitera, H. Takamatsu, and T. Matsunaga "IGA/SCC crack propagation rate measurements on alloy 600 SG tubing and evaluation of crevice environments using a side stream model boiler", Proceedings of the 7th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors (1995), p. 187.
4. H. Kawamura, and H. Hirano, "Intergranular attack and stress corrosion cracking propagation behavior of inconel alloy 600 in high temperature water", Proceedings of the 6th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Sandiego, (1993), p. 71.
5. F. Vaillant, D. Buisine, and B. Prioux, "Comparative behavior of alloys 600, 690, and 800 in caustic environment", p. 219 of ref. (3).

6. J. P. N. Paine, R. S. Pathania, and C. E. Shoemaker, "Effect of caustic environment on intergranular attack and stress corrosion cracking of alloy 600", Proceedings of the 3rd International Symposium on the Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Plants-Water Reactors, Traverse City, (1987), p. 501.
7. D. Van Rooyen and R. Bandy. "Mechanism of Intergranular attack and stress corrosion cracking of Alloy 600 by high temperature caustic solution containing impurities", EPRI NP-5129 (1987).
8. R. Bandy, R. Roberge, and D. van Rooyen, "Intergranular attack and stress corrosion cracking of alloy 600 in high temperature caustic solutions containing contaminants", EPRI NP-4051 (1985).
9. P. Combrade, O. Cayla, M. Foucault, D. Cancon, A. Gelpi, and G. Slama, "About the role of surface films on alloy 600 corrosion in high temperature deaerated environments", p. 525 of ref.(6).
10. M. Helie, and G. Santarini, "Intergranular corrosion mechanism of alloy 600", EPRI NP-5396 (1987).
11. W. M. Connor, D. Smith-Megawan, G. Economy, R. H. Kunig, and R. G. Aspen, "Evaluation of environmental effects on intergranular attack of alloy 600", EPRI NP-4802 (1986).
12. T. Sakai, T. Senjuh, K. Aoki, T. Shigemitsu, and Y. Kishi, "Lead induced stress corrosion cracking of alloy 600 and 690 in high temperature water", p. 764 of ref. (1).
13. A. M. Lancha, D. Gomez-Briceno, M. Garcia, E. L. Toribio, "AES and SEM/EDS analysis of deposits in pulled steam generator tubes", p. 89 of ref. (4).
14. Z. S. Smialowska, "Factors influencing IGSCC of Alloy 600 in primary and secondary waters of PWR steam generators", p. 6-1 of ref. (2).
15. L. Bjornkvist, K. Norring, and L. Nyborg, "Comparative study of water chemistry and surface oxide composition on Alloy 600 steam generator tubing", p. 207 of ref.(4).
16. H. Nagano and H. Kajimura, "clarification of stress corrosion cracking mechanism on Ni base alloys in steam generators for their long lifetime assurance", p. 291 of ref. (3).
17. K. Yamanaka, and J. Murayama, "Straining electrode behavior and corrosion film of nickel base alloys in high temperature caustic solution", p. 5-96 ref. (2).
18. P. Combrade, M. Foucault, D. Vancon, P. Marcus, J.-M. Grimal, and A. Gelpi, "Effect of sulfur on the protective layers on alloy 600 and 690 in low and high temperature environments", p. 5-79 ref. (2).
19. B. Sala, P. Combrade, R. Erre, R. Benoit, and M. L. Calvar, "Chemistry of sulfur in high temperature water reduction of sulfates", p. 502 of ref. (1).
20. J. B. Lumsden and P. J. Stocker, "The relationship between surface oxide composition and chemistries in S/G crevices", p. 6-38 of ref. (2).
21. B. Sala, P. Combrade, R. Erre, and A. Gelpi, "Local Chemistry and formation of deposits on the secondary side of steam generators a laboratory study", p. 215 of ref. (4).
22. 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. (1).
23. G. P. Airey, "The effect of carbon content and thermal treatment on the SCC behavior of Inconel 600 steam generator tubing", *Corrosion* vol. **35**, Vol. 3, p. 129 (1979).
 24. J. R. Cels, "Stress corrosion cracking of stainless steel and nickel alloys at controlled potentials in 10% caustic soda solution at 550F", *J. Electrochem. soc.* vol. **123**, p. 1152 (1976).
 25. I. L. Wilson, F. W. Pement, R. G. Aspden, "Caustic stress corrosion behavior of Fe-Ni-Cr nuclear steam generator tubing alloys", *Nuclear Technology* vol. **31**, p. 70 (1976).
 26. K. Norring, K. Stiller, J-O Nilsson, "Grain boundary microstructure chemistry, and IGSCC on Alloy 600 and Alloy 690", p. 482 of ref.(1).
 27. A. J. Smith, R. P. Stratton, "Thermal Treatment, Grain Boundary Composition and Intergranular Attack Resistance of Alloy 690", p. 855 of ref.(1).
 28. K. Yamanaka, "The Role of Grain Boundary Chromium Carbides on the IGA Resistance of Nickel Base Alloy 600", p. 105 of ref.(4).
 29. J. R. Crum, J. M. Martin, and D. L. Vuillaume. "Contribution to Optimized specifications for procurement of Inconel Alloy 690 PWR steam generator tubing", p. 5-16 of ref.(2).
 30. A. Smith, and R. Stratten, "Relationship between composition, microstructure and corrosion behavior", p. 5-33 of ref.(2).
 31. J. M. Sarver, J. M. Monter, and B. P. Miglin, "The effect of thermal treatment on the microstructure and SCC behavior of Alloy 690", p. 5-47 of ref. (2).
 32. D. A. Mertz, P. T. Duda, P. N. Pica, and G. L. Spahr, "Role of microstructure in caustic stress corrosion cracking of Alloy 690" p. 477 of ref.(3).
 33. P. Lin, G. Palumbo, U. Erb, and K. T. Aust, "Influence of grain boundary character distribution on sensitization and intergranular corrosion of Alloy 600", *Scripta Metall.* vol. **33**, No. 9, pp. 1387-1392 (1995).
 34. J. M. Sarver, P. E. Doherty, D. M. Doyle, and G. Palumbo, "The influence of manufacturing processes on the microstructure, grain boundary characteristics and SCC behavior of Alloy 690 steam generator tubing", p. 465 of ref. (3).
 35. B. P. Miglin, and J. M. Sarver, "Preliminary studies of lead stress corrosion cracking of Alloy 690", p. 7-18 of ref. (2).
 36. B. P. Miglin, J. M. Sarver, K. Aoki, D. W. Koch, and H. Taksmatsu, "Accelerated IGA/SCC testing of Alloy 600 in contaminated PWR environment", p. 757 of ref.(1).
 37. M. Helie, "Lead assisted stress corrosion cracking of Alloy 600, 690, and 800", p. 179 of ref.(4).
 38. M. L. Castano, D. G. Briceno, and F. H. Arroyo, "Influence of lead contamination on the stress corrosion resistance of Nickel alloys", p.189 of ref.(4).
 39. M. Helie, I. Lambert, and G. Santarini, "Some considerations about the possible mechanisms of lead assisted stress corrosion cracking of steam generator tubing", p. 247 of ref. (3).
 40. K. K. Chung, J. K. Lim, S. Moriya, Y. Watanabe, and T. Shoji, "Lead induced stress corrosion cracking of alloy 690 in high temperature water", p. 233 of ref.(3).

41. H. E. Barner and R. V. Scheuerman, "Handbook of thermochemical data for compounds and aqueous species", John Wiley & Sons editors, New York, (1978).
42. D. Costa, H. Talah, P. Marcus, M. L. Calvar, and A. Gelpi, "Interaction of lead with nickel-base alloys 600 and 690", p. 199 of ref. (3).
43. T.Sakai, K. Aoki, T. Shigemitsu, and Y. Kishi, "Effect of lead water chemistry on oxide thin film of Alloy 600", Corrosion Vol. 48 No. 9 (1992), p. 745.
44. P. K. De, and S. K. Ghosal, "A Comparative study of stress corrosion cracking of steam generator tube materials in water at 315 °C", Corrosion Vol. 37 No. 6 (1981) p. 341.