

열처리와 조성이 증기발생기 전열관 재료의 응력부식파괴에 미치는 영향

김 흥 표 · 오 참 용* · 황 성 식 · 국 일 현 · 김 점 수

한국원자력연구소, *충남대학교

Effect of Heat treatment and Composition on Stress Corrosion Cracking of Steam Generator Tubing Materials

H. P. Kim, C. Y. Oh*, S. S. Hwang, I. H. Kuk and J. S. Kim

Korea Atomic Energy Research Institute, P. O. Box 105, Yuseong, Taejeon, Korea

**Chungnam University*

Effects of heat treatment and alloy composition on stress corrosion cracking(SCC) of steam generator tubing materials have been studied in 40% NaOH at 315°C at potential of +200mV above corrosion potential using C-ring specimen and reverse U bend specimen. The tubing materials used were commercial Alloy 600, Alloy 690 and laboratory alloys, Ni- χ Cr-10Fe. Commercial Alloy 600 and Alloy 690 were mill annealed or thermally treated. Laboratory alloy Ni- χ Cr-10Fe, and some of Alloy 600 and Alloy 690 were solution annealed. Polarization curves were measured to find out any relationship between SCC susceptibility and electrochemical behaviour. The variation in thermal treatment of Alloy 600 and Alloy 690 had no effect on polarization behaviour probably due to small area fraction of carbide and Cr depletion zone near grain boundary. In anodic polarization curves, the first and second anodic peaks at about 170mV and about at 260mV, respectively, above corrosion potential were independent of Cr content, whereas the third peak at 750mV above corrosion potential and passive current density increased with Cr content. SCC susceptibility decreased with Cr content and thermal treatment producing semicontinuous grain boundary decoration. Examination of cross sectional area of C-ring specimen showed deep SCC cracks for the alloys with less than 17%Cr and many shallow attacks for Alloy 690. The role of Cr content in steam generator tubing materials and grain boundary carbide on SCC were discussed.

Keywords : stress corrosion cracking, steam generator, Alloy 600, Alloy 690, 40% NaOH, polarization behaviour.

1. 서 론

Ni기 합금인 Alloy 600은 고온 내식성이 우수하기 때문에 원전 증기발생기 전열관 재료로 사용되고 있다. Alloy 600이 전열관 재료로 선택된 이후, Copson 등¹⁻³⁾은 원전 1차 및 2차 냉각수 조건에서 Alloy 600이 우수한 내식성을 갖고 있다고 하였으나, Coriou 등^{4,5)}은 고온의 순수한 물에서도 이 재료에서 응력부식파괴(stress corrosion cracking, SCC)가 발생하는 것을 실험실적으로 확인하였다. Alloy 600이 SCC에 의한 손상 가능성이 보고된 이후 Alloy 600의 SCC에 대해 많은 연구가 진행되어 Alloy 600이 염기성⁶⁻⁹⁾ 및 산성분위기¹⁰⁻¹²⁾에서 SCC에 취약함을 알게 되었고, 용액에 Pb가 첨가되면 SCC가 가속되는 것이 확인되었다.^{13,14)} 염기성 분위기에서 SCC는 부하전위에 상당히 의존하며, 부하전위가 부식전위(open circuit potential, OCP)보다 100~300mV 높은 영역에서 SCC가 급격하게 진행된다.^{6,7,15)}

한편 가동중인 발전소에서도 사용시간이 길어짐에 따라 전열관 재료의 SCC에 의한 손상으로 sleeving과 plugging 등의 보수작업과 심한 경우 증기발생기 교체까지 시행되고 있다. 증기발생기 2 차측에서 전열관의 손상은 대부분 틈새 부위에서 발생하며, 틈새 내부에 불순물이 농축하여 틈새의 산도(pH)가 산성이나 염기성 분위기로 되면 손상을 가속시킨다. 가동중인 2차측 증기발생기 전열관의 주 손상 원인의 하나가 염기성 분위기에서의 SCC이다. 틈새를 염기성으로 만드는 Na 이온은 냉각수 및 화학약품중의 불순물로 유입되거나 이온교환수지로부터 침출되어 유입되는 경우가 있다.¹⁶⁾ 염기성 분위기의 SCC를 억제하기 위해 환경적 측면에서 2차 계통 냉각수의 불순물 억제, 환원성 분위기 유지, molar ratio 조절, 부식 억제제의 첨가 등이 복합적으로 혹은 독립적으로 발전소에 적용되고 있다.¹⁷⁾

전열관 재료의 SCC 저항성을 향상시키기 위해

재료적 측면에서 Alloy 600의 열처리(thermally treated, TT)^{6,8)}와 더불어 Alloy 600의 대체 재료로 Alloy 690이 발전소에 사용되기 시작하였다.¹⁸⁾ Alloy 690은 산성 및 중성분위기에서 SCC가 거의 진행되지 않으나¹⁹⁾ 염기성 분위기에서 SCC가 발생하며 Alloy 690 TT의 SCC 저항성은 Alloy 600 TT와 동등하거나 우수하다는 것에 의견을 같이 하고 있다.²⁰⁾ Alloy 690과 Alloy 600의 차이는 Cr을 Alloy 690이 약 27-31% 함유하고 Alloy 600이 약 14-17% 함유하고 있다는 것이다. 최근 Jacko는¹⁶⁾ Alloy 600과 Alloy 600의 입계를 모사한 재료의 분극곡선을 고온의 염기성 분위기에서 얻었는데, 재료중의 Cr 농도에 따른 일관성 있는 경향을 보이지 않았다. 즉 부동태 전류밀도는 Cr 양이 16%인 Alloy 600에서 제일 적고 Cr이 8%인 재료가 그 다음이며, Cr이 13%인 재료는 부동화가 되지 않았다. 현재 Ni기 합금의 미세조직과 부하전위 등에 따른 SCC 저항성에 관하여 많은 연구가 진행되었으나, 미세조직 및 조성에 따른 분극 거동과 SCC저항성과의 관계는 잘 정립되어 있지 않다. 한편 예민화된 Alloy 600은 입계 Cr농도가 약 6~8%로 입계 주변의 Cr 고갈이 있는데 이 예민화된 재료는 Cr 고갈이 없는 MA 재료에 비해 염기성 분위기에서 오히려 더 큰 SCC 저항성을 보인다.²¹⁻²³⁾ 따라서 Ni기 합금의 염기성 분위기에서 SCC저항성을 재료내의 Cr 양의 관점에서 설명하기 곤란하다.

본 연구에서는 증기발생기 전열관 재료의 염기성 분위기 SCC 현상을 이해하고 재료 개선 및 재료 개발의 기초자료로 활용하고자 Alloy 600과 Alloy 690의 미세조직과 Ni기 합금의 Cr양에 따른 분극거동과 SCC 현상을 연구하고자 하였다.

2. 실험방법

사용한 합금은 Alloy 600, Alloy 690, 그리고 Ni-xCr-10Fe 합금 등이었고 Alloy 600의 as received 상태는 mill annealed(MA), thermally

treated(TT) 혹은 pilgered된 상태였고, Alloy 690은 TT상태였다. 실험실에서 MA처리를 모사하기 위해 as pilgered Alloy 600을 1090°C의 노에 장입 후 4분 유지 후 공냉하였고, TT처리를 모사하기 위해 as pilgered Alloy 600을 1090°C의 노에 장입 후 4분 유지 후 수냉한 재료를 720°C에서 12시간 추가 열처리하였다. Ni- χ Cr-10Fe 합금과 일부 Alloy 600, Alloy 690을 실험실에서 solution anneal(SA)처리하여 carbide의 영향을 배제한 Ni기 합금(Ni- χ Cr-10Fe)에서 단지 재료 중의 Cr 양에 따른 SCC 저항성을 평가하였다. Alloy 600에서 탄소 함량이 0.08%인 것을 제외한 모든 것과 Ni- χ Cr-10Fe 합금의 SA처리는 1100°C에서 30분간하여 carbide를 모두 용해시킨 후 수냉하였고 Alloy 690과 0.08%C를 함유한 Alloy 600은 1150°C에서 30분간 SA처리 후 수냉하였다. 사용한 재료의 조성을 Table 1에 나타냈다.

열처리에 따른 Alloy 600의 carbide의 분포를 보기 위해 인산 80ml + 증류수 10ml인 용액에서

2.5~3V의 전압을 15~30sec동안 etching하였으며, 입계를 보기 위해서 메탄올 95ml + 진한 질산 5ml인 용액에서 2.5~3V의 전압으로 약 15~30sec동안 질산 etching하였다. Alloy 690은 메탄올 98ml + 브롬(2ml)에서 약 5초간 etching하였다.

분극시험은 $5 \times 10(\text{mm}^2)$ 인 시편을 $0.3\mu\text{m}$ alumina powder까지 polishing한 것을 Alloy 600 wire에 spot welding 한 후 Alloy 600 wire를 절연 및 밀봉하였다. 이렇게 한 후 Conax fitting을 이용하여 시편을 autoclave뚜껑에 설치하였다. Reference electrode와 counter electrode로 각각 external Ag/AgCl electrode와 Pt를 사용하였다. 이 논문에서 전위값은 external Ag/AgCl에 대한 상대적인 값이다. 분극 시험용액은 탈염수에 시약급 NaOH를 첨가한 40% NaOH 수용액이었으며, 시편을 시험용액 속에 잠입 후 autoclave를 가열하여 용액의 온도가 시험온도에 도달하면 OCP(open circuit potential)보다 300mV 낮은 전위에서 30분 동안 시편을 전 처리하였다. 그 후 EG & G 273 potentiostat로 -300mV vs OCP부터

Table 1. Chemical compositions of Ni base materials

materials	C	Cr	Ni	Fe	Si	Mn	P	S	Cu	Ti	Al
Ni-10Cr-10Fe(SA10Cr)	0.02	10.5	79.7	10.1	0.3	0.3	<0.01	<0.001		0.1	N/A
Ni-15Cr-12Fe(SA15Cr)	0.003	15.3	72.2	12.1	0.005	0.26	0.01	0.001		0.25	
Ni-17Cr-9Fe(SA17Cr)	0.026	16.8	72.3	9.0	0.3	0.8	0.008	0.001	0.01	0.3	0.20
Ni-21Cr-10Fe(SA21Cr)	0.007	20.8	69.7	10.2	0.02	0.24	0.007	0.001		0.26	
Ni-30Cr-10Fe(SA30Cr)	0.02	29.57	58.9	10.54	0.22	0.32	0.009	0.001	0.01	0.26	0.019
Alloy 600SA1	0.01	15.4	75.1	8.0	0.1	0.3		<0.001	0.2		
Alloy 600SA2	0.04	15.98	75.34	8.03	0.2	0.21		0.001	0.12		0.22
Alloy 600SA3	0.08	15.3	75.58	7.65	0.3	0.41		0.001	0.02	0.3	0.15
Alloy 600MA1	0.01	15.4	75.1	8.0	0.02	0.3		<0.001	0.2		
Alloy 600MA2	0.04	15.98	75.34	8.03	0.2	0.21		0.001	0.12		0.22
Alloy 600MA3	0.026	15.29	76.11	7.59	0.15	0.24	0.006	0.001	0.015	0.32	0.23
Alloy 600MA4	0.026	16.8	72.3	9.0	0.3	0.8	0.008	0.001	0.01	0.3	0.20
Alloy 600MA5	0.022	15.55		7.22	0.18	0.22	0.003	0.001	0.01	0.18	
Alloy 600TT1	0.016	16.49	72.3	9.36	0.32	0.84	0.008	0.003	0.01	0.3	0.2
Alloy 600TT2	0.025	15.07	74.89	9.08	0.15	0.21	0.001	0.001	0.011	0.32	0.21
Alloy 600TT3	0.022	15.55		7.22	0.18	0.22	0.003	0.001	0.01	0.18	
Alloy 690TT1	0.020	30.0	59.6	9.26	0.36	0.31	0.01	0.001		0.33	0.023
Alloy 690TT2	0.020	29.57	58.9	10.54	0.22	0.32	0.009	0.001	0.01	0.26	0.019
Alloy 690TT3	0.018	29.15		8.19	0.16	0.27	0.004	0.001	0.01	0.16	

1200mV vs OCP까지 1mV/sec의 분극속도로 분극시켰다. 시험온도는 100, 200, 280, 315℃이었다.

용력부식 시험용액은 315℃의 40% NaOH 수용액이었고, reference electrode와 counter electrode는 분극시험시 사용한 것과 동일한 것이었다. 시험시편은 C-ring 및 reverse U bend(RUB) 형태로 만들었으며, bolt loading 방법을 사용하여 시편 외부에 인장응력이 가해지도록 하였다. 용력부식시험은 시편에 +200mV vs OCP의 전압을 EG&G 263A potentiostat로 가해준 상태에서 수행하였다. 용력부식시험 후 시편 표면 및 옆면 그리고 파단면을 광학현미경과 SEM으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 분극 곡선

SCC민감도와 분극거동사이의 관계를 알아보기 위해 온도에 따른 Alloy 600의 분극거동(Fig. 1)과 재료의 조성에 따른 분극거동(Fig. 2)을 측정하였다. 100℃에서 분극곡선은 -1000mV에서 anodic peak 와 -250mV에서 anodic peak를 보여준다. 이 분극곡선은 Cragnolino 등²⁴⁾이 140℃의 25 M NaOH수용액에서 얻은 결과와 유사한 경향을 보이며 -250mV의 peak는 Cr의 부동태 피막 파괴(breakdown potential)와 관계된 것이다. -250mV에서 부동태 피막으로부터 Cr이 선택적으로 용해됨에 따라 Ni가 농축된 부동태 피막이 형성되어 다시 부동화가 되는 것으로 생각된다. 온도가 200℃로 증가함에 따라 부동태 영역에서 Cr breakdown potential보다 더 높은 전위에서 새로운 peak가 관찰되었다. 280℃에서는 Cr과 관련된 peak의 크기가 뚜렷하게 나타나지 않았고, Cr breakdown potential보다 높은 영역에서 부동태 전류밀도가 크게 증가하였다. 또한 passivation potential과 Cr breakdown potential 사이에 새로운 peak가 나타났으며, 이 peak는 315℃에서도 관찰되었다. 부동태 영역에서 관찰

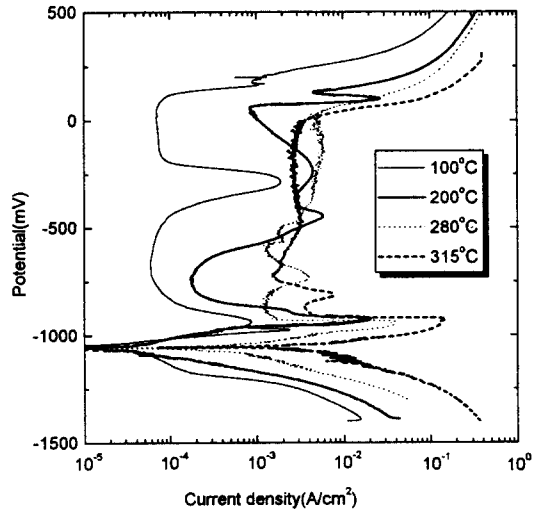


Fig. 1. Effect of temperature on polarization behaviour of alloy 600.

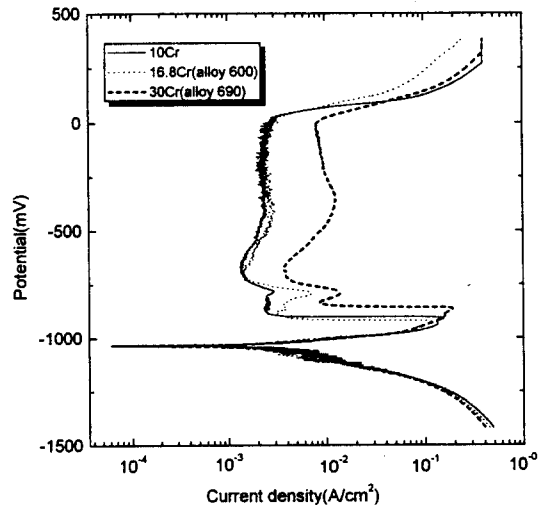


Fig. 2. Effect of Cr content of Ni base alloy on polarization behaviour at 315℃.

된 여러 peak 중 Cr breakdown potential과 관련된 peak를 제외한 나머지 peak들이 어떤 화학반응과 관련된 것인지는 알 수 없었다. 온도가 증가함에 따라 임계 전류밀도, 부동태 전류밀도 및 각각의 peak에서 전류밀도가 증가함을 볼 수 있다. 그리고 passivation potential에서

peak는 실제로 두 개의 peak로 구성되어 있는데, 온도가 낮을 때는 아래쪽 peak가 우세하지만 온도가 증가할수록 위쪽 peak가 점점 아래쪽 peak보다 우세해지는 것을 보여준다. 온도에 따른 분극 곡선으로부터 부동태 피막의 특성이 온도 및 전위에 크게 의존함을 알 수 있다.

315°C에서 SA 처리한 Ni기 합금에서 Cr양에 따른 분극 곡선은 매우 유사한 경향을 보여준다(Fig. 2). 양극분극곡선은 passivation potential의 peak까지 포함해서 3개의 peak를 보인다. 각각의 peak 전위(mV)와 peak에서의 전류밀도 그리고 부동태 전류밀도를 Table 2에 나타냈다. 임계 전류밀도는 16%Cr재료(Alloy 600)에서 $1.1 \times 10^{-1} \text{A/cm}^2$ 이고 10%Cr재료(Ni-8Cr-10Fe)와 30%Cr재료(alloy 690)은 각각 1.7×10^{-1} 와 $2 \times 10^{-1} \text{A/cm}^2$ 이었다. 그리고 Alloy 690의 경우 active region이 Alloy 600이나 Ni-10Cr-10Fe 합금보다 더 넓었다. Cr breakdown potential (OCP+700(mV))에서의 peak의 전류밀도 및 Cr breakdown potential 보다 높은 영역에서 부동태 전류밀도는 Cr농도가 클수록 증가하였다. 그리고 passivation potential 부근의 active region에서 역시 서로 인접해 있는 2개의 peak가 Cr농도에 관계없이 나타났다. 2차 peak는 합금의 조성에 관계없이 약 OCP+260(mV)에 위치했으며 2차 peak에서 전류밀도는 Cr양이 증가함에 따라 증가했다. 그러나 1차 peak와 2차 peak사이의 부동태 전류밀도는 Cr=8~17%에서 $3 \times 10^{-3} \text{(A/cm}^2\text{)}$ 으로 거의 일정하였으나 Cr=30%일 때의 부동태 전류밀도는 $8 \times 10^{-3} \text{(A/cm}^2\text{)}$ 으로 약 3배의 높은 값을 보였다. 양극분극곡선에서 새로운 peak의 출현은 peak 전후에 부동태 피막의 성질이 변화하든지²⁴⁾ 아니면 석출물, 계재물이나 제 2상의 용해와 관련된 것이다.²⁵⁾ 1차 peak와 2차 peak사이의 전위영역(Fig. 3)이 10% NaOH 수용액에서 SCC가 발생하는 영역^{6,7,15)}과 일치하는 것으로 보아 이 영역에서 생성되는 부동태 피막은 SCC를 잘 발생시키는 것으로 판단

Table 2. Peak potentials(mV vs open circuit potential) and current densities(A/cm²) of Ni base alloys

material	Ni-10Cr-10Fe	alloy 600 (15.3Cr)	alloy 600 (16.5Cr)	alloy 690 (30Cr)
1st peak(mV) & current density	150 1.7×10^{-1}	140 1.1×10^{-1}	130 1.1×10^{-1}	180 2.1×10^{-1}
passive current density	2.5×10^{-3}	3.1×10^{-3}	3.2×10^{-3}	8×10^{-3}
2nd peak(mV) & current density	270 3×10^{-3}	250 8×10^{-3}	260 7×10^{-3}	250 14×10^{-3}
passive current density	1.5×10^{-3}	1.2×10^{-3}	1.5×10^{-3}	10×10^{-3}
3rd peak(mV) & current density	580 2×10^{-3}	580 3×10^{-3}	580 3×10^{-3}	700 10×10^{-3}
passive current density	2×10^{-3}	2.3×10^{-3}	2.5×10^{-3}	7×10^{-3}

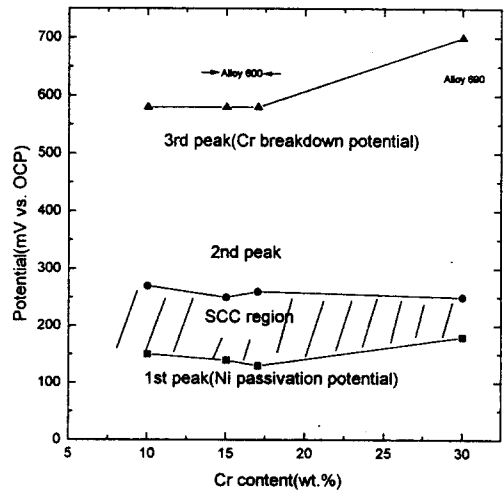


Fig. 3. Effect of Cr content on peak potentials of Ni base alloys.

된다.

3.2 응력부식파괴

SA처리한 Ni base합금에서 Cr양이 많을수록 SCC저항성이 증가하였다(Table 3). SCC시험 후 C-ring 시편의 옆면을 Fig. 4에 나타냈다. 10% Cr 재료인 경우 through wall 균열을 보여 다른

Table 3. Chromium carbide distribution and SCC test results of Ni base alloys

materials	intragranular carbide	intergranular carbide	susceptibility	specimen
Ni-10Cr-10Fe(SA10Cr)	n.d	n.d	X	C-ring
Ni-15Cr-12Fe(SA15Cr)	n.d	n.d	X	C-ring
Ni-17Cr-9Fe(SA17Cr)	n.d	n.d	X	C-ring
Ni-21Cr-10Fe(SA21Cr)	n.d	n.d	O	C-ring
Ni-30Cr-10Fe(SA30Cr)	n.d	n.d	O	C-ring
Alloy 600SA1	n.d	n.d	X	RUB
Alloy 600SA2	n.d	n.d	X	RUB
Alloy 600SA3	n.d	n.d	X	RUB
Alloy 600MA1	n.d	n.d	X	C-ring
Alloy 600MA2	h	s	X	C-ring
Alloy 600MA3	n.d	m	X	C-ring
Alloy 600MA4	n.d	m	X	C-ring
Alloy 600MA5	n.d	h	O	C-ring
Alloy 600TT1	s	m	X	C-ring
Alloy 600TT2	m	m	△	C-ring
Alloy 600TT3	h	h	△	C-ring
Alloy 690TT1			O	C-ring
Alloy 690TT2			O	C-ring
Alloy 690TT3			O	C-ring

n.d : not detected, s : slightly precipitated, m : mildly precipitated, h : heavily precipitated, X : through wall crack, △ : large crack, O : not visible at a magnification of 10.

부분의 균열을 실었다. 크롬양이 20%보다 적은 경우 옆면은 응력을 받은 부분이나 받지 않은 부분은 거의 동일하게 부식되었으며, Cr양이 많을 수록 작은 균열이 있었다. Cr=30%인 경우 응력을 받은 부분에 작은 균열이 많았고 부식도 응력을 받지 않은 부분에 비해 가속되었다.

Cr 양의 증가에 따른 SCC 저항성의 증가를 크게 세 가지 ① 전기 화학적 성질(부동태 피막)의 변화 ② stacking fault energy 변화에 따른 slip mode 변화 ③ coincidence site lattice (CSL) boundary 비율의 변화 등의 관점에서 볼 수 있다. 첫째 전기 화학적 관점에서 Cr양에 따른 부동태 피막 성질의 변화를 보았다. Fig. 2에서 Cr 양이 증가함에 따라 분극저동이 변화하며 SCC가 발생하는 영역(OCP+100~OCP+300)에서 Cr양이 증가함에 따라 부동태 전류밀도가 증가하였다. 부동태 전류밀도가 증가하면 SCC저항성이 증가한다는 것이 일반적인 원리는 아니나, Cr양에 따라 부동태 피막이 변화하고

그래서 SCC저항성에 영향을 주는 것으로 볼 수 있다. 둘째로 Ni에 Cr이 첨가되면 stacking fault energy가 증가하여²⁶⁾ cross slip이 용이해진다. 동일한 양의 변형이 된다고 가정할 때 cross slip이 많이 될수록 입계에 응력 집중이 적게되는 반면에 planar slip을 하면 입계에 전위의 pile up에 의해 입계에 작용하는 응력이 커지게 된다. 그러나 소성변형 양이 증가함에 따라 planar slip을 하던 재료도 homogeneous slip을 하고 또한 tangled structure를 보인다. 따라서 SC crack tip에서 소성변형이 매우 많이 된다는 것을 고려하면 Cr증가에 따른 SCC저항성증가를 stacking fault energy의 변화만으로 설명하기 어렵다. 셋째로 Cr 양의 증가에 따라 CSL boundary가 많아져서 SCC 저항성이 증가 될 것이라는 것이다. 일반적인 Alloy 600의 CSL boundary($\Sigma < 29$)의 비율은 약 37%인데²⁷⁾ Alloy 690의 CSL boundary($\Sigma < 29$)의 비율은 약60-70%로¹⁸⁾ Cr 양이 증가함에 따라 CSL boundary가 증가한다.

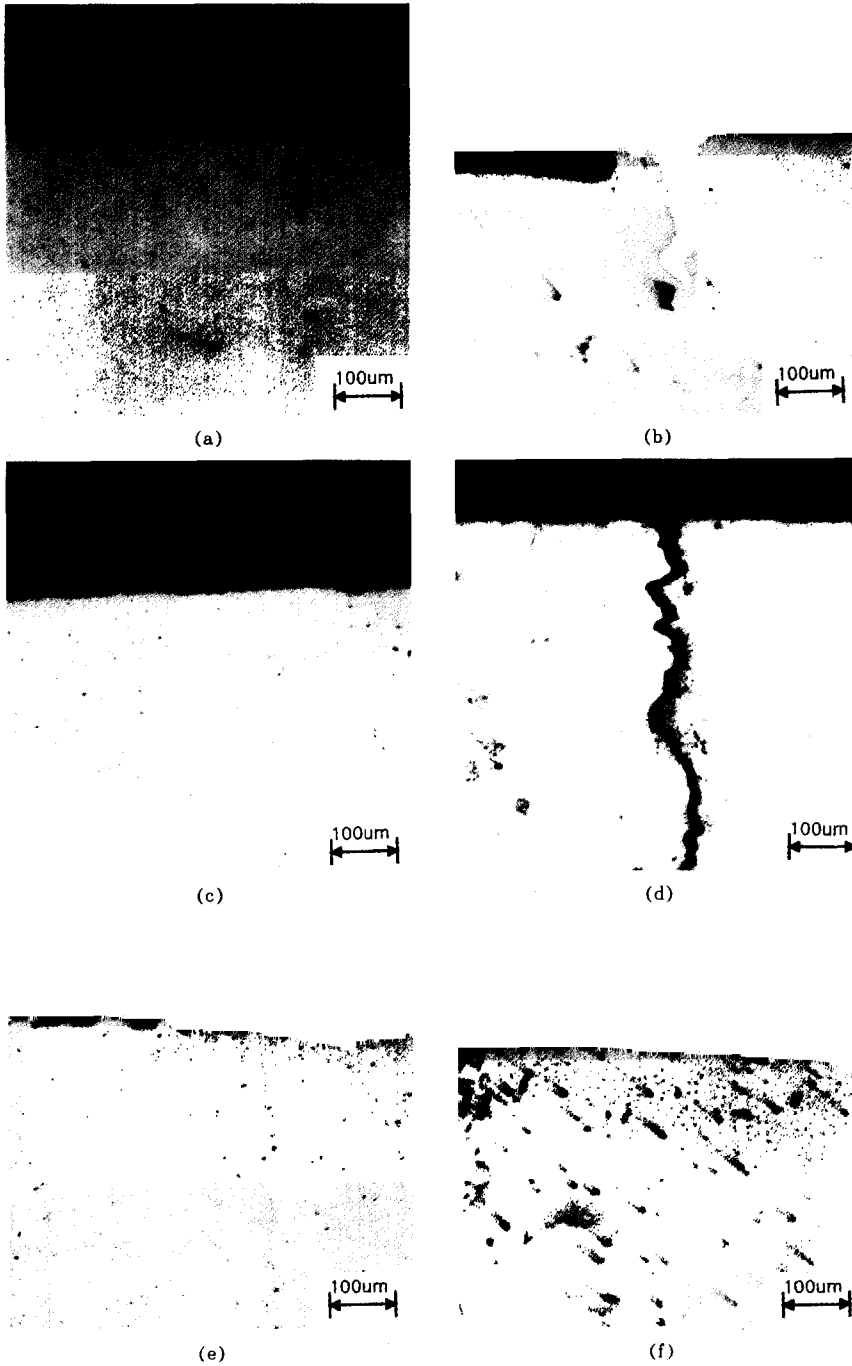


Fig. 4. Optical micrograph of cross sectional area of C-ring specimen after SCC test : (a) stress free region of Ni-10Cr-10Fe, (b) stressed region of Ni-10Cr-10Fe, (c) stress free region of Ni-15Cr-12Fe, (d) stressed region of Ni-15Cr-12Fe, (e) stress free region of Ni-30Cr-10Fe, (f) stressed region of Ni-30Cr-10Fe.

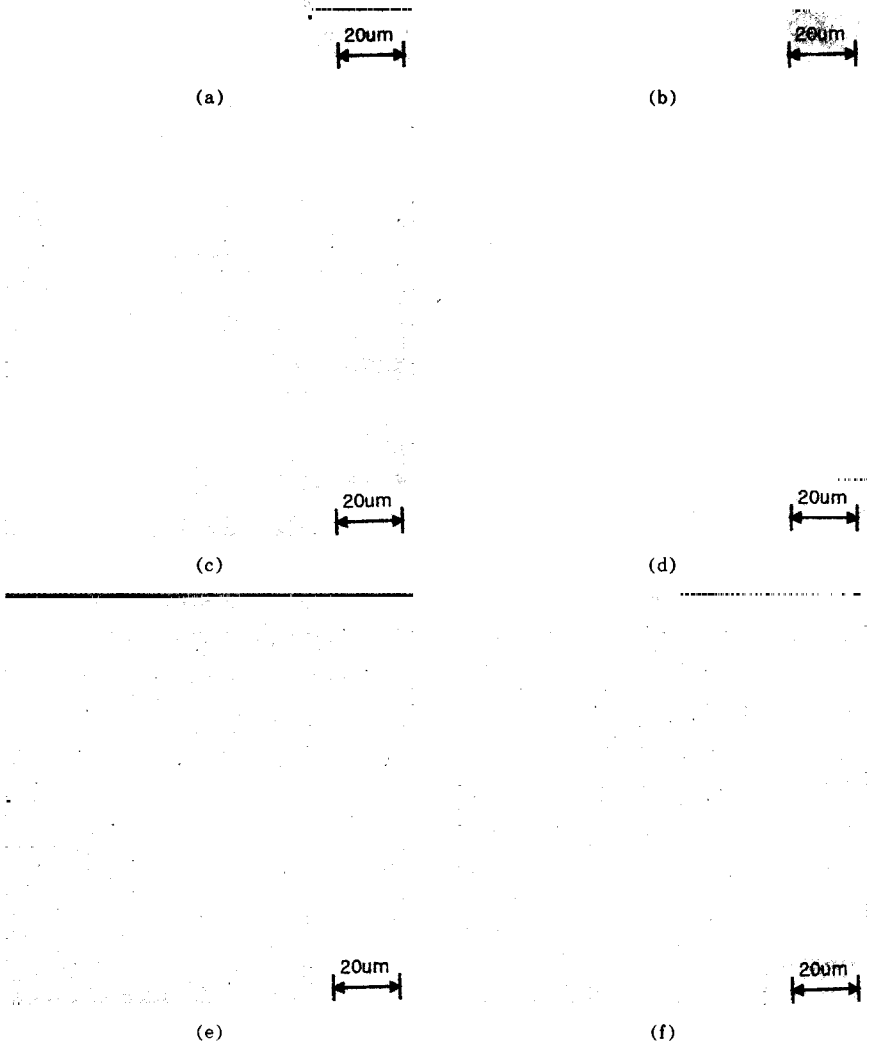
또한 Lin 등²⁷⁾은 Alloy 600의 CSL boundary의 비율을 특별한 thermomechanical 처리를 하여 37%에서 60-70%로 증가시켜 입계부식 저항성을 증가시켰고, Crawford 등²⁸⁾은 고순도 3원계 Ni-Cr-Fe계 합금의 CSL boundary 비율을 증가시켜 primary water 분위기에서 SCC저항성을 증가시켰다. 그렇지만 Alloy 600이 Alloy 690과 비슷한 비율(60-70%)의 CSL boundary를 갖는다 해도 Alloy 690이 SCC에 보다 큰 저항성을 갖는다. 따라서 CSL boundary가 SCC 억제에 주된 요인으로 작용하지는 않는 것으로 판단된다. 현재 Ni계 합금에서 Cr양이 증가함에 따라 위의 세 가지 인자의 변화가 얼마만큼 SCC에 기여하는가를 판단하기는 어렵다.

고용탄소가 SCC에 미치는 영향을 평가하기 위해 SA 처리한 Alloy 600SA1(=0.01% C), Alloy 600SA2(=0.04% C) 그리고 Alloy 600SA3(=0.08% C)으로 RUB시험의 SCC민감도를 평가하였다. Alloy 600SA1, Alloy 600SA2 그리고 Alloy 600SA3는 서로 탄소농도의 차이뿐만 아니라 다른 성분의 조성도 조금씩 차이가 있으나 탄소의 농도에 관계없이 SA 처리한 재료는 매우 SCC에 민감하였으며(Table 3) 이 결과는 Airey 등²³⁾이 purified anneal 처리하여 탄소농도를 0.006%에서 0.028%까지 변화시킨 Alloy 600 재료에서 탄소 농도가 SCC 저항성에 별로 영향을 주지 않은 것과 일치한다.

Carbide etching시 입계가 거의 연속적으로 decoration된 Alloy 600은 SCC 저항성이 향상되었다(Table 3). Carbide의 분포를 보기 위해 인산 에칭한 것을 Fig. 5에 나타냈다. 인산 에칭이 많이 될수록 carbide의 양이 많다는 것으로부터 Table 3의 Alloy 600의 carbide분포를 정량화 하였다. 본 연구에서 사용한 Alloy 600TT1과 Alloy 600TT2는 상용재료로서 많은 입내 carbide를 갖고 있었으며, Alloy 600MA3와 Alloy 600MA4에 비해 상당히 적은 입계 크기를 갖고 있었다. Alloy 600MA5도 Alloy

600TT1 보다 더 입계 carbide decoration이 많이 되었으며 Alloy 600MA5은 Alloy 600TT3보다 SCC저항성이 더 컸다. 또한 MA재료사이에 입계 carbide가 많은 재료일수록 SCC저항성이 증가하였다 따라서 SCC저항성을 가장 증대시키는 금속학적 인자는 입계의 carbide로 볼 수 있다. Airey 등²³⁾은 10%NaOH 수용액에서 Alloy 600TT 재료가 Alloy 600MA 재료보다 SCC저항성이 컸는데 이것은 입계에서의 carbide decoration의 관점에서 평가할 필요가 있다. 즉 TT처리를 한 재료라 할지라도 mill anneal 온도가 낮으면 입계에 연속적인 carbide decoration이 안되어 MA처리 재료보다도 SCC에 더 민감할 수 있다. 따라서 TT처리 시 MA 온도 및 TT처리온도 및 시간이 매우 중요함을 알 수 있다.

Yamanaka²⁹⁾와 Theus 등³⁰⁾은 입계에 반연속적인 크롬탄화물이 존재하면 SCC저항성이 증가되는 것에 대해 다음과 같은 가능성을 제시하였다. ①입계 크롬탄화물의 불용성에 의한 SCC억제 ②입계 크롬탄화물에 불순물 흡착에 의한 입계 정화 ③입계주변 크롬고갈영역존재 ④입계 크롬탄화물 용해에 의한 내식성 부동태 피막형성 ⑤입계 크롬탄화물이 전위원으로 작용하여 입계에서 응력완화 ⑥입계 크롬탄화물의 coherency에 의한 입계 강화 ⑦입계 크롬탄화물에 의한 입계 sliding억제 ⑧입계 크롬탄화물의 존재로 인한 입계를 따른 유해원자의 확산감소 ⑨석출에 의한 strain energy감소 등이 작용할 것으로 예측한다. 그러나 아직까지 크롬탄화물이 어떻게 SCC를 억제하는가에 대해서는 명확하지 않다. 그렇지만 입계주변 크롬고갈영역이 존재하므로 SCC저항성이 증대될 것으로 판단되지 않는다. 예민화된 Alloy 600 입계는 Cr고갈영역을 갖는다. 따라서 예민화된 alloy 600의 입계는 Cr이 10-15%인 SA처리한 Ni- χ Cr-10Fe와 유사하다고 볼 수 있다. 이런 재료에서 Cr양이 증가할수록 SCC저항성이 증가하는 것(Table 3)으로



부터 입계 주변 Cr 고갈이 SCC 저항성을 증가시킨 것으로 보기는 어렵다. 따라서 예민화된

재료의 SCC 저항성 증가는 입계 carbide 존재에 의한 SCC 저항성 증가와 Cr 고갈영역 존재에

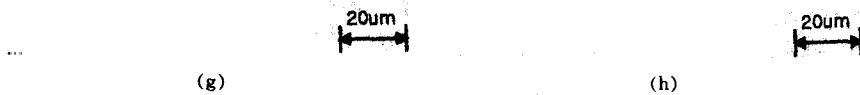


Fig. 5. Carbide distribution in alloy 600 (500) : (a) alloy 600MA1, (b) alloy 600MA2, (c) alloy 600MA3, (d) alloy 600MA4, (e) alloy 600MA5, (f) alloy 600TT1, (g) alloy 600TT2, (h) alloy 600TT3.

의한 SCC저항성 감소의 상대적인 기여의 관점에서 평가해야 한다. 또한 입계 크롬탄화물에 의한 입계 sliding억제가 염기성 분위기의 SCC 저항성의 향상에 기여했다고 보기 어렵다. Super alloy에서 grain boundary sliding에 의한 creep은 serrated grain boundary를 갖는 시편에서 억제된다.³¹⁾ 그러나 serrated boundary를 갖도록 열처리한 Alloy 600시편의 SCC저항성은 40% NaOH 수용액에서 별로 향상되지 않았기³²⁾ 때문에 입계 sliding이 SCC에 영향을 준 것으로 판단되지 않는다. 입계 Cr carbide가 어떤 형태로 SCC 저항성을 증가시키는가에 관한 것은 불분명하나 탄소가 고용상태로 존재하는 것은 SCC에 별로 영향을 주지 않으나 입계 carbide로 존재하면 SCC저항성을 상당히 증가시켰다.

4. 결 론

1) Alloy 600의 분극곡선은 온도가 증가함에 따라 부동태 영역에 추가로 anodic peak를 보였고 anodic peak의 전류밀도 및 부동태 전류밀도는 증가하였다. 또한 Cr 양이 증가함에 따라 anodic peak에서의 전류 밀도 및 부동태 전류밀

도도 증가했다.

2) SA처리한 Ni- χ Cr-10Fe합금에서 Cr 양이 증가할수록, Alloy 600에서는 입계에 연속적인 carbide decoration이 될수록 SCC에 높은 저항성을 보였다. 또한 SA Alloy 600에서 고용 탄소농도는 SCC 저항성에 거의 영향을 주지 않았다.

3) 40% NaOH 수용액에서 SCC는 passivation과 2차 anodic peak사이에서 진행되는 것으로 판단되며, 이 부분에서 Cr 양이 증가할수록 부동태 전류밀도는 증가하였고 SCC저항성은 향상되었다. Cr이 17% 보다 적은 경우 용력을 받은 부분이나 받지 않은 부분에서 동일한 형태의 부식이 진행되었으나, Cr이 30%인 Alloy 690의 경우 용력을 받은 부분에 작은 균열이 많았고 부식도 많이 되었다.

References

1. H. R. Copson and W. E. Berry, Corrosion, Vol. 16, No. 2, p. 79t, 1960.
2. H. R. Copson and W. E. Berry, Corrosion, Vol. 18, No. 1, p. 21t, 1962.
3. H. R. Copson and S. W. Dean, Corrosion, Vol.

- 21, No. 1, p. 1, 1965.
4. H. Coriou, L. Grall, Y. LeGall and S. Vettier, Stress corrosion cracking of Inconel in high temperature water, Saclay, North Holland Pub. Co., Amsterdam, The Netherlands. p. 161, 1959.
 5. H. Coriou, L. Grall, C. Mathieu and M. Pelas, Corrosion, Vol. 22, No. 10, p. 280, 1966.
 6. N. Pessall, G. P. Airey and B. P. Lingenfelter, Corrosion, Vol. 35, No. 2, p. 100, 1979.
 7. R. Bandy, R. Roberge and D. van Rooyen, EPRI NP-4458, p. A10-1, 1986.
 8. Ph. Berge, J. R. Donati, B. Prieux, and D. Villard, Corrosion, Vol. 33, p. 425, 1977.
 9. G. J. Theus, Corrosion, Vol. 33, p. 2, 1977.
 10. J. F. Newman, EPRI NP-3043, 1983.
 11. W. H. Cullen, M. J. Partridge and F. Hernandez-Arroyo, Proceedings of Sixth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, p. 197, 1993.
 12. E. Pierson, J. Stubbe, W. H. Cullen, S.M. Kazanjian and P. N. Paine, Proceedings of Seventh International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors p. 303, 1995.
 13. M. Helie, Sixth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, p. 179, 1993.
 14. S. S. Hwang, K. M. Kim and U. C. Kim, Eighth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, p. 200, 1997.
 15. S. Suzuki, T. Kusakabe, H. Yamamoto, K. Aorika and T.Ochi, Fifth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, p. 861, 1991.
 16. R. J. Jacko, EPRI NP-6721-SD, 1990.
 17. J. A. Gorman and A. P. L. Turner, Proceedings of meeting, Improving the Understanding and Control of Corrosion on the Secondary Side of Steam Generators, Airlie, VA, October 9-13, 1995, NACE, Houston, p. 85, 1996.
 18. P. E. Doherty, D. M. Doyle, J. M. Sarver and B. P. Miglin, *ibid*, p. 401.
 19. W. H. Cullen, *ibid*, p. 273.
 20. F. V. Vaillant, D. Buisine, B. Prieux, J. C. Fournel and A. Gelpi, *ibid*, p. 321.
 21. J. R. Crum, Corrosion 38, 1, p. 40, 1982.
 22. J. R. Crum, Corrosion 42, 6, p. 368, 1986.
 23. G. P. Airey, EPRI NP-1354, 1980.
 24. G. Cragolino, X. Liu,, J. Mankowski, H. C. Park and D. D. Macdonald, EPRI NP-4459, p. A12-1, 1986.
 25. H. P. Kim, To be submitted.
 26. L. E. Murr, Interfacial Phenomena in a Metals and Alloys, Addison Wesley Publishing Company, p. 145, 1975.
 27. P. Lin, G. Palumbo, U. Erb and K. T. Aust, Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 33, No. 9, p. 1387, 1995.
 28. D. C. Crawford and G. S. Was, Met. Trans.A Vol. 23A, No. 4, p. 1195, 1992.
 29. K. Yamanaka, Sixth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, p. 105, 1993.
 30. G. J. Theus, et. al., EPRI NP-3061, 1983.
 31. H. Iizuka and M. Tanaka, J. of Materials Science Vol. 21, p. 2803, 1986.
 32. H. P. Kim, to be submitted.