

고온에서 Inconel합금의 부식에 미치는 납(Pb)불순물의 영향

김 주 엽·이 응 조·황 성 식*·김 정 수*
고려대학교 금속공학과, *한국원자력연구소

Effect of Lead in Aqueous Solutions on the Corrosion of Inconel Alloys at High Temperature

Ju-Yup Kim, Eung-Cho Lee, Seong-Sik Hwang*, Joung-Soo Kim*

Division of materials science & Engineering, Korea university, 136-705, Korea.

**Steam generator Material, Korea Atomic Energy Research Institute,*

Yusong, P.O.Box 105, 305-600, Taejeon

The anodic polarization tests of the Alloys 600 and 690 were investigated to evaluate the effect of passive film for SCC in lead containing alkaline solutions at 315°C. After testing of anodic polarization, the surfaces of the Alloy 600 and Alloy 690 were analyzed by SEM and WDX. As the concentration of PbO increased, critical current density and passive current densities of Alloy 600 and Alloy 690 increased. This result was thought to be due to the anodic dissolution of constituents on the surface of the alloys by lead and lead oxide deposited on the surface of the specimens. As a result of AES analysis, Pb was observed to enhance Cr depletion from the outer surface of Alloy 600 and Alloy 690. SCC tests show that crack length, width and the number of crack were increased as the concentration of PbO increased. In addition, different cracking morphologies were found for these materials, depending on the Pb concentration.

Keywords : Pb, Alloy 600, Alloy 690, passive film, TGSCC, IGSCC.

1. 서 론

증기발생기 2차측에 나타나고 있는 응력부식균열에 Pb 또는 Pb화합물들에 의한 영향이 크다는 사실이 알려지면서 Alloy 600에서의 Pb부식기구를 규명하기 위한 연구들이 활성화되기 시작하였다.^{1,2)}

1965년에 처음으로 H.R.Copson과 S.W.Dean³⁾에 의하여 Pb분위기에서의 연구가 보고된 바 있지만, 그 당시에 가동되는 원전에서는 응력부식균열이 나타나지 않았기 때문에 큰 관심을 받지 못했다. 그러

나 최근에 St. Lucie Unit 1, Calver cliffs 1, Farley-2등 30기가 넘는 가동 중인 발전소에서 Pb로 인한 응력부식균열 사례들이 보고되면서 그에 대한 연구에 큰 관심을 가지게 되었다. Pb의 유입 원인이 어디인지 분명하지는 않지만 Pb가 Alloy 600의 부식거동에 영향을 준다는 사실이 명백해졌음에도 불구하고 아직까지 Pb가 영향을 주기 시작하는 임계 농도나 pH값의 영향 등에 대한 조사가 미흡한 실정이다. 합금이 수용액에 노출되면 피막이 형성되는데 이 피막은 재료 자체의 성질 및 pH값, 불

Table 1. Chemical composition of the specimens

Element Alloy	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Co	Ti	Cu
							Al	Nb	B	N	Fe
600HTMA	0.026	0.33	0.83	0.007	0.001	16.81	72.4	-	0.010	0.36	0.010
							0.16	-	0.0010	0.018	9.01
690TT	0.020	0.22	0.32	0.010	0.001	29.3	59.4	0.01	0.001	0.26	0.010
							0.014	0.01	0.0004	0.18	10.4

순물 종류와 그 농도, 실험 온도에 따라 다른 특성을 가지게 된다. 응력부식균열의 개시와 전과는 이때 형성된 산화 피막의 안정성과 밀접한 관련이 있으므로 Pb분위기에서의 피막 특성을 평가하는 것이 매우 중요하다.

따라서 본 연구에서는, 증기발생기 전열관 재료로 사용중인 Alloy 600과 현재 대체재료로 사용되기 시작한 Alloy 690을 시편으로 하여 Pb가 함유된 수용액 속에서 양극분극 거동과 피막특성을 분석하고 C-ring을 이용한 응력부식균열 시험을 통해 Pb가 Ni-기 합금의 응력부식균열에 작용하는 기구를 규명하는 것을 목표로 하고 있다.

2. 실험

2.1 시편준비

12 mm × 10 mm 판상의 Alloy 600과 Alloy 690의 시편을 1 μ m 직경의 알루미늄 분말로 연마하여 Inconel* 연결선에 점용접(spot welding)한 뒤 일정면적을 노출시킨 뒤 나머지 부분은 고온용 실리콘 밀봉제(high-temp silicone sealant)로 칠해 주었다. 그리고 연결선은 열 수축 테플론관(heat shrinkable teflon tube)으로 싸주었다.

Table. 1에 본 실험에 사용된 Alloy 600과 Alloy 690의 화학조성을 나타낸 것이다.

2.2 고온 양극분극시험

양극분극시험에 사용한 기준전극은 Ag/AgCl, 보조전극은 Pt선을 사용하였으며, 실험온도는 315 $^{\circ}$ C로 하였다. NaOH로 조절된 용액의 pH는 10으로 하였다. PbO의 형태로 첨가한 Pb농도는 0, 10,

100, 500 ppm으로 되게 하였으며, 시험 전에 99.99% 질소를 1시간 동안 불어넣어 수용액에 용해된 산소를 제거시켰다.

분극시험 초기에 부식전위(E_{corr})보다 0.2 V 낮은 전위에서 1800초 동안 음극반응시켜 표면산화막을 제거하였고 1 mV/sec의 속도로 양극방향으로 주사하였다. 장치는 EG&G 263A potentiostat와 IBM PC로 구성되었으며 M352 corrosion software를 사용하여 자료를 얻었다. Fig. 1은 315 $^{\circ}$ C에서의 양극분극시험 장치를 나타낸 것이다.

2.3 피막특성 평가

Pb를 함유한 수용액 중에서 합금 표면에 생성되는 피막의 특성을 알기위해, 먼저 Alloy 600과 Alloy 690 재료에 pH와 Pb농도를 변수로 하여 양극분극 시험 후 SEM(ABT사, 모델DS 130S)과 WDX(Microspec사, 모델 WDX-3PC)로 정량분석을 행하였다.

또한, 양극분극곡선상의 부동태 구역의 전위에서 얻어지는 피막의 특성을 분석하기 위하여, Alloy 600과 Alloy 690재료를 pH 10, Pb의 농도0, 100, 500 ppm인 용액에 부동태 생성 전위를 4시간 가해주는 실험을 수행하고 이 시편의 피막을 AES와 XPS로 분석하였다.

2.4 C-ring을 이용한 응력부식실험

2.4.1 시편준비

시험에 사용한 재료는 tube형태의 Alloy 600HTMA와 Alloy 690TT이다(Table. 1 참조). 이들 재료를 폭이 12 mm가 되게 절단하고 그 중 일부를 중심

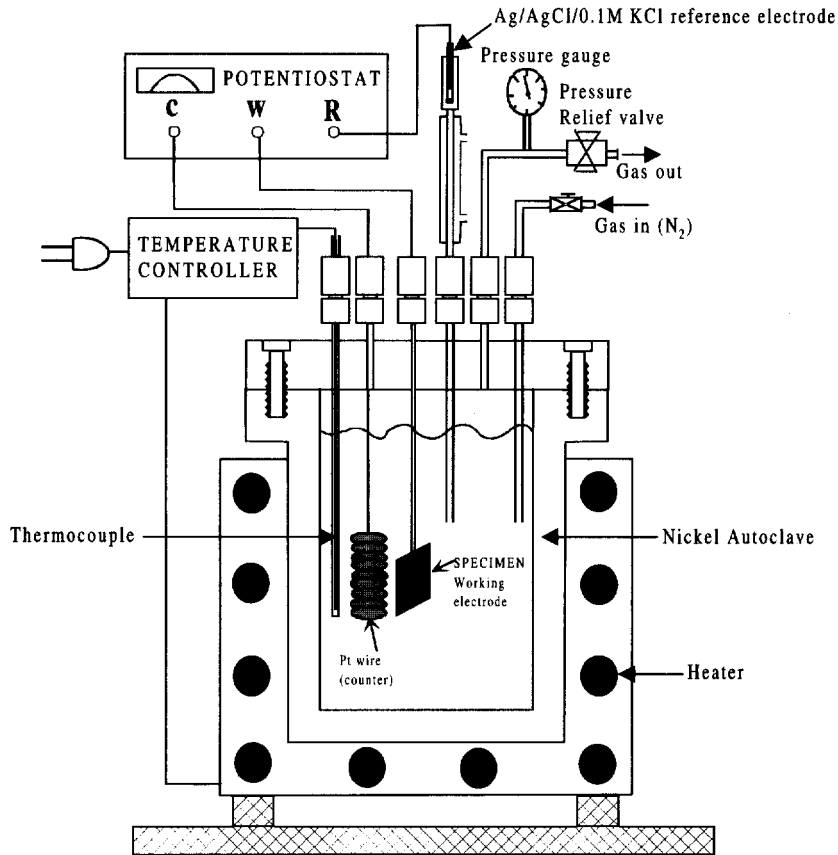


Fig. 1. High temperature electrochemical test system.

각 60° 가 되게 절단하여 제작하였다. 표면은 #600의 SiC 연마포로 연마해 주었다. 이들 시편에 재료별로 표시를 남긴 뒤 원하는 응력을 가하고 아세톤과 증류수로 세척하고 건조시킨 다음, 최대인장 부분이 위쪽으로 향하게 하여 시험용기에 넣었다. 이때 볼트 및 너트로 사용한 재료는 Alloy 600이었다.

2.4.2 응력부식균열 시험

Fig. 1에 나타난 바와 같은 Ni 재료로 된 1 갈론의 압력용기를 사용하여 시험하였다. 시험용액은 18 MΩ·cm의 전도도를 갖는 초순수에 NaOH 농도를 1 mol과 2.5 mol로 조절하여 첨가하였으며, Pb 농도를 0, 5,000 ppm으로 조절해 주었고, 시험 전에 99.99%의 질소가스로 1시간동안 탈기하였다. Table. 2에 C-ring을 이용한 응력부식균열 시험조건을 나타

내었다. 상대전극(counter electrode)과 기준전극(reference electrode)은 순수한(99%) Ni금속을 사용하였고 정전위 장치는 Brinkman사 제품이다. 시험온도는 315°C 이며, 시험시간은 20일로 하였다. 시험후 시편을 저속 다이아몬드 날 절단기로 절단하여 에폭시에 마운팅하고 알루미늄으로 연마한 뒤 균열생성 여부 및 전파양상을 광학현미경과 주사전자현미경으로 관찰하였다. 이때 균열전파속도는 균열 길이를 총 시험시간으로 나눈 값으로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 고온 양극분극거동 시험 결과

pH10에서 수행한 Alloy 600과 Alloy 690의 양극분극시험 결과는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 Alloy

Table. 2 Stress corrosion cracking test matrix (C-ring)

Material	Test No.	Pb concentration, ppm	Test condition	Solution
1. Alloy 600HTMA(A) 2. Alloy 600HTMA(B) 3. Alloy 690TT 4. Alloy 600MA-SA (1100°C/30 min) 5. Alloy 600MA-SER (1100°C/30min→0.3°C/min. to 750°C then WQ)	1	0	Stress : 150±5% of $\sigma_{RTYS}^{1)}$ Temp. 315°C, Time : 20 days Potential : +125mV	1 Mole NaOH (Deaerated)
	2	5000		
1. Alloy 600HTMA(Notch) 2. Alloy 690TT(Notch)	3	10		1 Mole NaOH (Deaerated)
1. Alloy 600HTMA(Notch) 2. Alloy 690TT(Notch)	4	5000		2.5 Mole NaOH (Deaerated)

1) σ_{RTYS} : Room Temperature Yield Stress

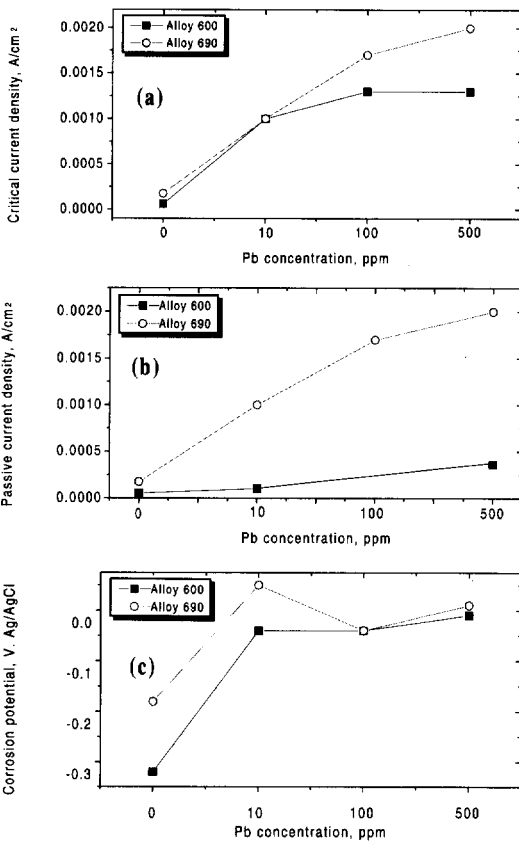
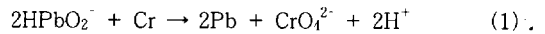
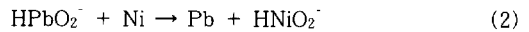


Fig. 2. Effect of Pb content (a) Critical current density, (b) Passive current density, (c) Corrosion potential of Alloy 600 and Alloy 690 in pH 10.

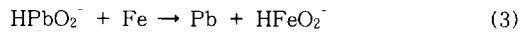
600의 경우 Pb가 10 ppm만 첨가하더라도 부식전위가 크게 증가하고 임계전류밀도와 부동태 전류밀도의 증가를 보인다. Pb의 양이 100, 500 ppm으로 증가 하더라도 부식전위의 변화는 없고 임계전류밀도만 약간 증가하는 경향을 보였다. Alloy 690의 경우도 Alloy 600과 마찬가지로 Pb가 10 ppm만 첨가하더라도 부식전위, 임계전류밀도, 부동태전류밀도의 큰 증가를 보였다. 재료별로 살펴보면 Pb의 첨가량이 증가함에 따라서 Alloy 690이 Alloy 600에 비해서 임계전류밀도의 증가가 더 크게 나타났으며 부동태 전류밀도 역시 더 큰 증가를 보였다. Feron⁴⁾ 등은 PbO가 Alloy 600과 Alloy 690의 기지 조성인 Ni, Cr, Fe를 산화시키고 자신은 금속상태로 환원하는 반응이 열역학적으로 가능하다고 하였으며 본 실험 온도에서의 Eh-pH diagram⁵⁾으로부터 다음의 반응식으로 나타낼 수 있다.



$$\Delta G^\circ : -109000 \text{ cal/mol}$$

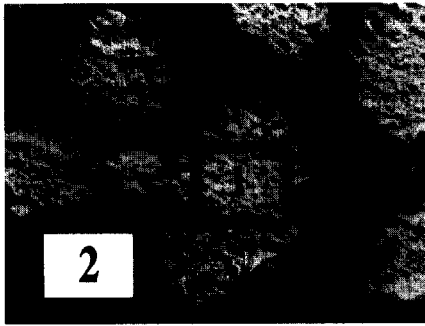


$$\Delta G^\circ : -74165 \text{ cal/mol}$$

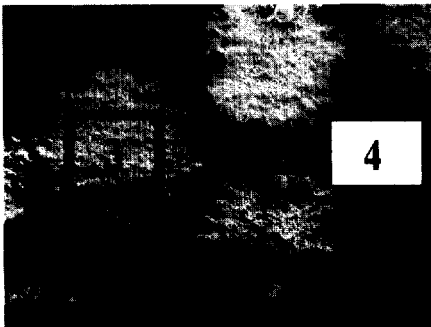


$$\Delta G^\circ : -14680 \text{ cal/mol}$$

상기 식에서 Pb의 생성은 Fe와 Ni에 비해 Cr에서의 그 가능성이 크므로 위와 같은 양극분극시험



(a) Alloy 600, 500 ppm Pb, pH 10



(b) Alloy 690, 500 ppm Pb, pH 10

Fig. 3. Morphologies of the precipitates on the Alloy 600 and 690 surfaces after anodic polarization test in aqueous solution containing 500 ppm Pb, pH 10.

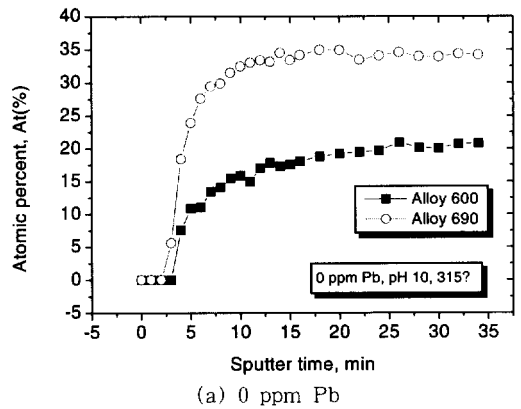
의 결과는 Alloy 600에 비해서 Cr함량이 상대적으로 많은 Alloy 690이 양극분극하는 동안에 Pb에 의한 기지금속의 용해와 시험초기에 표면에 석출한 Pb가 양극용해되면서 나타나는 중첩효과라고 생각된다. 또한 Sakai⁶⁾ 등은 pH가 중성에서 염기성으로 갈수록 Cr의 고갈이 커지고 Ni은 농축된다고 주장하였다.

3.2 피막특성분석

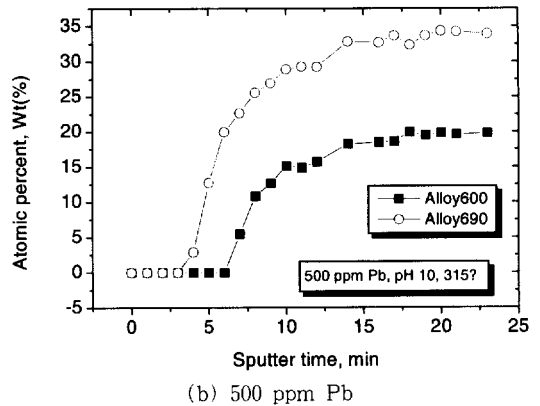
Fig. 3은 양극분극시험 후의 Alloy 600의 표면을 SEM으로 관찰하고 석출물의 부위를 WDX로 정량 분석한 결과인데(Table. 3 참조), 석출물의 부위는 Pb외에 Cr, Ni 및 Fe의 산화물로 이루어져 있음을 알 수 있다. 이에 비하여 Alloy 690의 경우, 석출물 부위는 거의 대부분 Pb로만 이루어 짐을 알 수 있다. pH 10인 수용액에서 Alloy 600과 Alloy 690에

Table 3. Summary of WDX analyses.

Materials	pH	분석부분	Pb (%)	Cr (%)	Fe (%)	Ni (%)
Alloy 600	10	1(석출상)	77.05	14.11	3.46	5.37
	10	2(석출상 주변)	1.33	28.61	10.27	59.79
Alloy 690	10	3(석출상)	97.11	0.42	0.82	1.64
	10	4(석출상 주변)	1.36	29.34	10.35	58.95



(a) 0 ppm Pb



(b) 500 ppm Pb

Fig. 4. Effect of Pb on the Cr ratio of surface oxide formed on the Alloy 600 and Alloy 690 at 315°C, in pH 10 and for 20days.

부동태 전위를 4시간 가해준 후 피막의 조성을 깊이 방향으로 측정된 결과, Alloy 600과 Alloy 690 모두에서 피막 외각에서 Cr의 함량이 줄어든 것을 알 수 있다. Fig. 4에서와 같이 PbO를 첨가하지 않

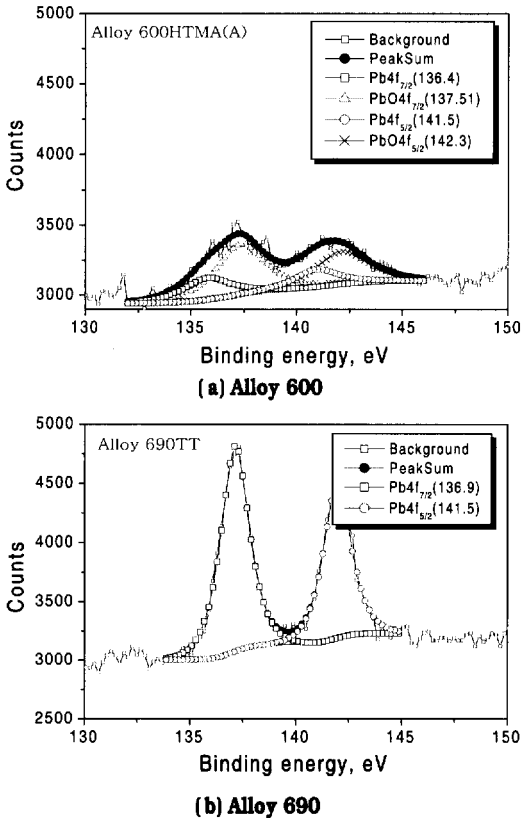


Fig. 5. XPS spectra of SCC test at pH 10 in aqueous solution containing 500 ppm lead at 315°C and in pH 10.

은 경우에 Alloy 600과 Alloy 690에서의 Cr의 고갈은 거의 비슷하지만 PbO가 500 ppm 첨가된 경우를 보면 Alloy 600에서의 Cr의 성분 고갈이 Alloy 690에 비해서 훨씬 많은 것을 알 수 있다. 알칼리성 용액에서 Cr성분의 선택적 고갈은 Eh-pH 도로부터 유추할 수 있으며,⁵⁾ 그러한 경향은 Pb에 의해 가속화되는 것으로 생각된다.

Alloy 600과 Alloy 690 표면에 석출한 Pb의 화학적 결합상태를 살펴보기 위해 XPS 분석을 행하였다. 피막전체의 특성을 고찰하고자 take off angle을 90°로 하였고 분석 시편은 WDX 및 AES 분석에 사용한 것과 같은 것이었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 Alloy 600 표면에 석출한 Pb성분은 금속상태의 Pb는 물론 첨가제인 PbO로도 존재하는 것을 알 수 있다. 이에 반해 Alloy 690의

표면에 석출한 Pb는 금속상태의 Pb로만 존재하는 것을 알 수 있는데 이는 첨가제인 PbO가 Cr성분이 많은 Alloy 690의 표면에서 환원반응이 잘 일어난다는 것을 알 수 있다. Blajiev⁷⁾는 Eh-pH diagram 상에서 metallic lead가 18Cr10NiTi위에 석출 가능하다고 하였으며 석출한 Pb가 모두 HPbO_2^- 로 용해되는 것이 아니고 PbO로 될 수도 있으며 일부의 Pb는 표면에 그대로 있을 수가 있다고 하였으며 lead oxide가 산소발생을 가속화시켜 SCC를 조장한다고 하였으므로 Alloy 600 표면에서의 lead oxide가 많으므로 Alloy 690에 비하여 SCC에 민감할 것으로 보인다.

3.3 C-ring을 이용한 SCC 시험결과 및 고찰

3.3.1 Pb첨가에 따른 응력부식균열 관찰

Pb 성분은 염기성 분위기에서 Alloy 600이나 Alloy 690의 응력부식균열을 가속화시킨다고 알려져 있으며,²⁾ pH의 영향에 있어서 Alloy 600MA나 TT는 pH값이 중성보다 높거나 낮으면 응력부식이 더 잘 일어나는 반면, Alloy 690의 경우는 pH가 10 이상으로 높을 때 균열이 발생할 수도 있다고 했다.⁸⁾

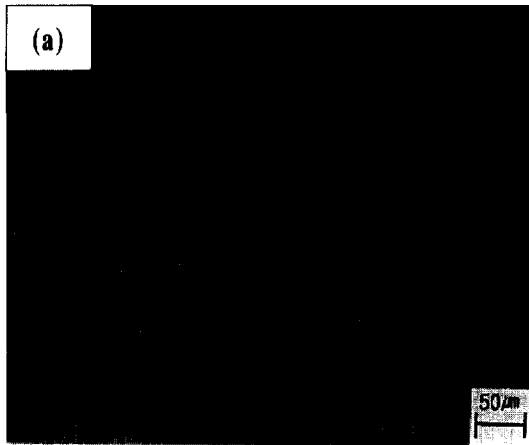
이상의 이론에 근거하여 미세조직에 따른 PbSCC 현상을 이해하기 위한 목적으로 미세조직이 다른 Alloy 600HTMA, Alloy 690TT, Alloy 600MA-SA, Alloy 600MA-SER재료로 C-ring시편을 이용하여 SCC 시험을 수행하였다. 응력부식균열을 가속화시킬 목적으로 +125mV ocp의 전위를 가해주었으며 그 결과를 Table. 4에 나타냈다.

시험 1은 1 mol NaOH 용액에서 Pb를 첨가하지 않았을 때의 결과인데, Alloy 690TT 재료를 제외한 모든 시편에서 균열이 관찰되었으며 그 형태는 대부분 IGSCC이었다. 시험 2는 Pb를 5000 ppm 첨가했을 때의 결과인데 역시 Alloy 690TT를 제외한 모든 시편에서 응력부식균열이 발생하였으며 시험 1에 비해 crack 수와 균열전파속도가 훨씬 증가하였고 IGSCC보다 TGSCC가 훨씬 많이 발생하였다. Pb의 농도만 증가시켜 얻은 결과로부터 Pb가 염기성분위기에서의 응력부식균열을 조장하며 균열 전파 양상을 바꾼다는 사실을 확인할 수 있다.

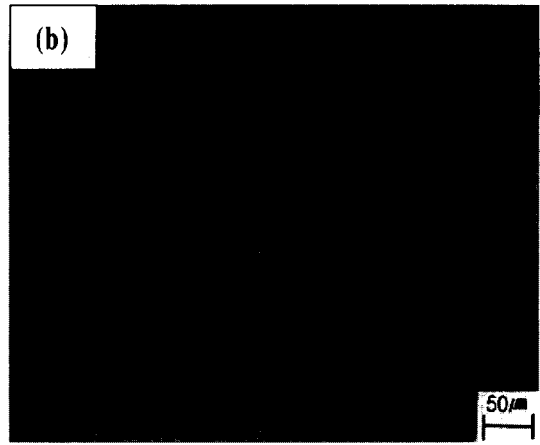
Table 4. Summary of the C-ring tests.

Test No.	Materials	Test condition	Pb conc. ppm	Result			
				Average growth rate $\mu\text{m/hr}$	Max. growth rate $\mu\text{m/hr}$	# of cracks/sample ²⁾	Cracking
1	Alloy 600HTMA (A)	1M NaOH, Sterss:150±5% of σ_{RTYS} ¹⁾ Temp:315°C Time:20day potential : 125mV	0	0.070	0.251	9.2	IGSCC
	Alloy 600HTMA (B)			0.056	0.151	6.5	IGSCC
	Alloy 690TT			0	0	0	No
	Alloy 600MA-SA			0.077	0.274	10.7	IGSCC
	Alloy 600 MA-SER			0.020	0.035	5.7	IGSCC
2	Alloy 600HTMA (A)	1M NaOH, Sterss:150±5% of σ_{RTYS} ¹⁾ Temp:315°C Time:20day potential : 125mV	5000	0.121	0.231	21.3	IG + TGSCC
	Alloy 600HTMA (B)			0.086	0.211	18.2	IG + TGSCC
	Alloy 690TT			0	0	0	No
	Alloy 600MA-SA			0.107	0.201	12.2	IG + TGSCC
	Alloy 600 MA-SER			0.071	0.141	13.6	IG + TGSCC
3	Alloy 600HTMA (A)	1M NaOH, Sterss:150±5% of σ_{RTYS} ¹⁾ Temp:315°C Time:20day potential : 125mV	10	Notch 부분에 IGSCC 발생			
	Alloy 690TT			No crack			
4	Alloy 600HTMA (A)	2.5M NaOH	5000	Notch 부분에 IGSCC 발생			
	Alloy 690TT			Notch 부분에 IGSCC + TGSCC			

1) σ_{RTYS} : Room Temperature Yield Sterss. 2) Total number of cracks/number of pieces(Within 1500 μm)



(a) 0 ppm Pb

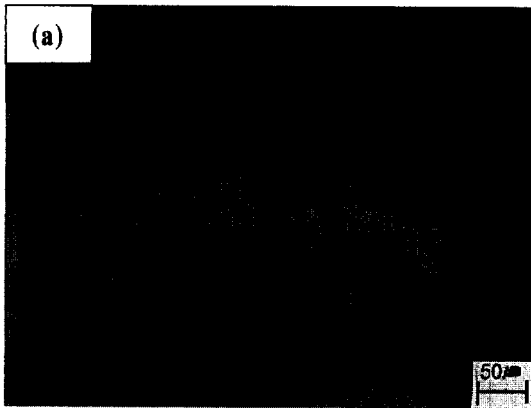


(b) 5000 ppm Pb

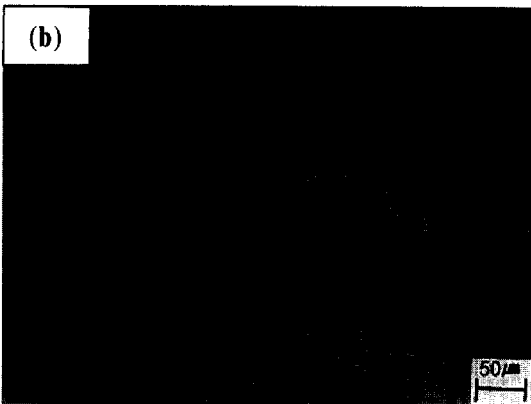
Fig. 6. Optical micrographs showing the cross section of Alloy 600HTMA tested in 1 mol NaOH solution (a) without Pb and (b) with 5000 ppm Pb at +125 mV (vs Ni) for 20 days.

Fig. 6은 시험 1에서 Pb를 첨가하지 않았을 때의 Alloy 600HTMA 과의 단면 모습과 시험 2에서 Pb를 5000 ppm 첨가했을 때의 단면 모습을 나타낸 것이다. (a)에서 보듯이 Pb가 첨가되지 않았을 때는

깊이가 얇은 IGSCC가 발생했음을 알 수 있고, Pb를 5000 ppm 첨가한 경우, (b)와 같이 폭이 넓고 깊은 균열이 관찰되었을뿐만 아니라 균열의 형태도 TGSCC임을 알 수 있다. 하지만 Alloy 690TT의



(a) 0 ppm Pb



(b) 5000 ppm Pb

Fig. 7. Optical micrographs showing the cross section of Alloy 690TT tested in 1 mol NaOH solution (a) without Pb and (b) with 5000 ppm Pb at +125 mV (vs Ni) for 20 days.

경우, Fig. 7에서와 같이 Pb가 첨가된 경우에도 균열이 발생하지 않았다.

Fig. 8은 Alloy 600HTMA재료와 Alloy 690TT에 인위적으로 흠을 파고 1 mol의 NaOH 용액에 Pb를 10 ppm 첨가했을때의 결과를 보여주고 있다(시험 3). (a)에서 보듯이 Alloy 600HTMA는 IGSCC가 발생함을 알 수 있고, Alloy 690TT의 경우에는 SCC가 일어나지 않음을 (b)에서 보여주고 있다.

Fig. 9는 위와 동일한 시편을 2.5 mol NaOH 용액에 5000 ppm Pb를 첨가했을 때의 결과를 보여주

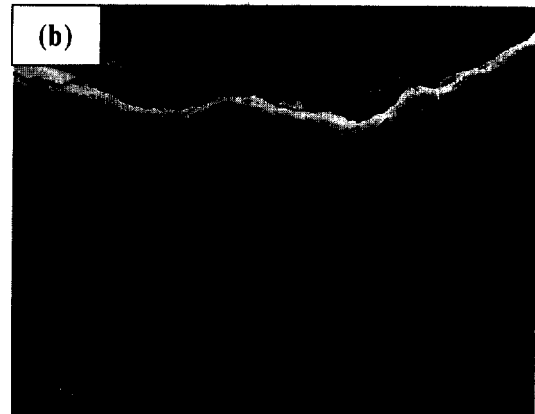
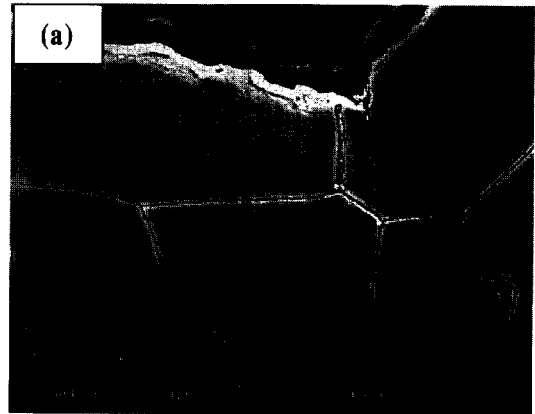


Fig. 8. SEM micrographs showing the cross section of notched (a) Alloy 600HTMA and (b) Alloy 690TT in 1 mol NaOH solution containing 10 ppm Pb at + 125 mV (vs. Ni) for 20 days.

고 있다. (a)는 Alloy 600HTMA 재료인데 IGSCC가 일어난 부위에 산화물들이 채워져 있음을 볼 수 있다. 이러한 산화물들이 균열내부를 채우면서 균열이 전파된 것으로 생각된다. Alloy 690TT 재료는 시험 2에서와 같은 Pb농도에 NaOH의 농도를 2.5 mol로 증가시킴에 따라 (b)와 같이 약간의 IGSCC와 전형적인 TGSCC가 발생함을 알 수 있다. 또한 Alloy 600HTMA와 마찬가지로 균열내부를 따라 산화물이 존재하는 모습을 보인다. Alloy 690TT의 경우 Fig. 10-(a)에서와 같이 Pb농도의 증가에 대해서만은 균열이 발생하지 않은 반면에 Pb농도와 NaOH의 농도를 증가시켰을 때의 경우, Fig. 10-(b)와 같이 균열이 발생함을 알 수 있다.

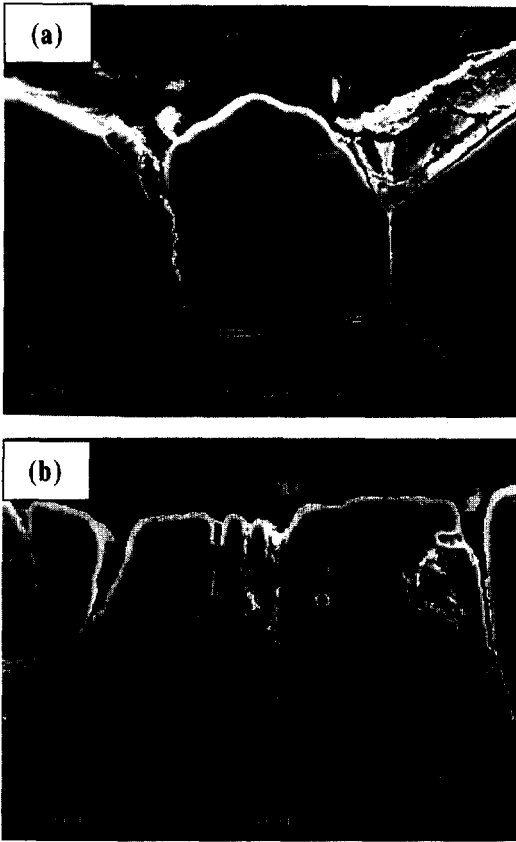
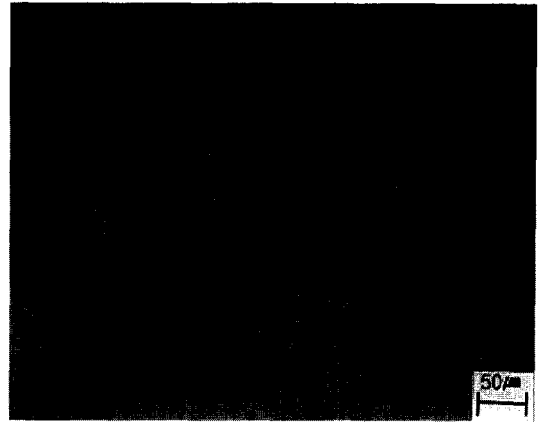


Fig. 9. SEM micrographs showing the cross section of notched (a) Alloy 600HTMA (b) Alloy 690TT in 2.5 mol NaOH solution containing 5000 ppm Pb at + 125 mV (vs. Ni) for 20 days.

3.3.2 SCC 저항성 평가

위에서 살펴본 균열관찰결과를 토대로 하여 균열 발생수, 균열길이, 균열전파속도 등에 대한 정량적 해석을 통하여 Alloy 600MA, Alloy 600TT, Alloy 690TT 세 재료의 균열 저항성을 평가하였으며, 그 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 여기에서 a)는 광학 현미경 사진에서 균열이 발생한 면을 따라 1500 μm 내의 균열수를 셀 것이며, b)는 최대 균열길이를 시험시간인 480시간으로 나눈 값이고, c)는 평균균열의 전파속도를 나타낸다.

Pb를 첨가하지 않은 경우 Alloy 690TT재료보다 Alloy 600HTMA재료가 최대 균열의 전파 속도,



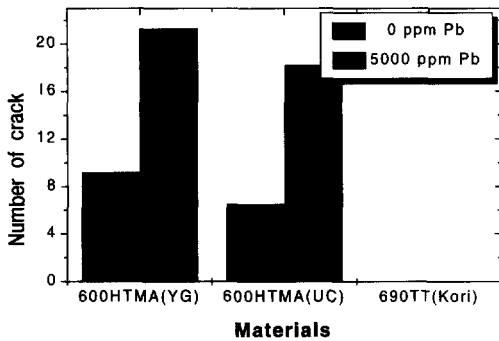
(a) 1 M NaOH, 5000 ppm Pb



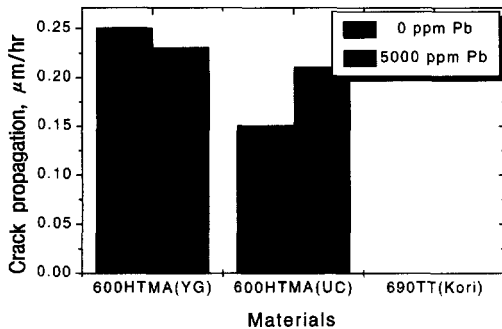
(b) 2.5 M NaOH, 5000 ppm Pb

Fig. 10. Optical micrographs showing the cross section of Alloy 690TT tested in (a) 1 M NaOH solution and (b) in 2.5 M NaOH solution with 5000 ppm Pb at +125mV (vs Ni) for 20 days.

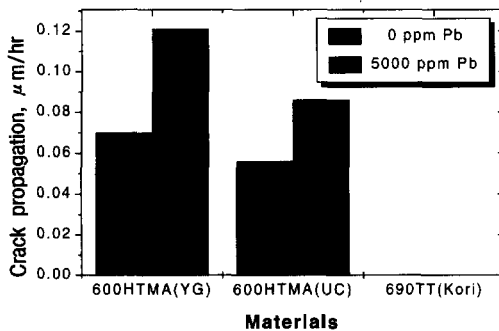
균열 수, 평균균열의 전파 속도가 모두 크게 나타났으며 Pb를 5000 ppm 첨가한 조건에서의 결과로부터 몇가지 중요한 사실을 확인하였다. 즉, Alloy 600HTMA의 균열발생수가 앞서의 Pb를 첨가하지 않은 조건 보다 훨씬 많아졌다. 이것은 Pb가 수용액중에 첨가됨에 따라 균열의 개수가 쉬워졌다는 것을 의미한다. 또한, Alloy 600HTMA의 평균 균열전파 속도와 최대 균열전파 속도가 Pb를첨가하지 않았을 때 보다 크게 나타났으며 균열의 폭이 넓어



(a) Number of cracks



(b) Growth rate of maximum crack



(c) Growth rate of average crack

Fig. 11. Comparison of SCC susceptibility of the alloys without Pb and with 5000 ppm Pb contaminated water at 315°C.

진 것으로 보아 수용액 중에 Pb의 농도가 높을수록 SCC 저항성이 작아진다는 것을 알 수 있다.

이상에서와 같이 Pb가 존재하는 염기성 용액에서 수행한 균열저항성 평가 실험으로부터 다음과 같은 사실을 확인하였다.

- 탄화물의 분포에 따른 재료의 미세조직에 따라 IGSCC, TGSCC 등의 균열전파 양상이 다르다.
- Pb의 농도가 높아짐에 따라 균열의 성장 속도가 증가하며 균열의 양상도 IGSCC에서 TGSCC로 변화된다.
- SCC 저항성은 Alloy 600HTMA(A) < Alloy 600HTMA(B) < Alloy 690TT순으로 큰 것으로 평가되었으며, Alloy 690TT의 경우, NaOH의 농도가 증가함에 따라 Crack이 생겼으며 그 형태는 거의 대부분 TGSCC 이다.

4. 결 론

증기발생기 전열관 재료로 사용되는 Alloy 600과 Alloy 690에 대해 양극분극시험과 부동태 피막의 특성을 분석하고 C-ring을 이용하여 응력부식균열 시험을 수행하였으며 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. 315°C 시험에서는 Pb가 10 ppm만 첨가되더라도 부식전위, 임계전류밀도 그리고 부동태 전류밀도의 증가가 뚜렷함을 알 수 있다.
2. 알칼리성 수용액에서는 Pb 첨가에 따라 외각층의 Cr성분이 고갈되는 경향이 촉진되며 이러한 경향은 Alloy 600에서 더 크다.
3. Alloy 600과 Alloy 690 표면에 석출한 Pb는 metal과 oxide로 존재했다.
4. 1 mol NaOH+PbO 혼합 수용액중에서 응력부식균열 저항성은 Alloy 600HTMA(A), Alloy 600HTMA(B), Alloy 600TT순으로 커진다.
5. 2.5 mol의 NaOH 수용액 중에 Pb가 5000 ppm 첨가되었을 때 Alloy 690TT에 균열이 나타났으며 균열의 형태는 거의 입내균열이었다.

후 기

본 연구는 과학기술부가 주관하는 원자력연구개발 중장기 계획사업으로 수행된 것입니다.

References

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, p7-1, NACE, Houston, USA (1990).
2. A.Rocher,et al., Contribution of Materials Investigation to the Resolution of Problems Encountered in PWRs, Fontevraud III, France, Sept.12-16 (1994).
3. H.R.Copson, S.W.Dean, corrosion, 21, p.1 (1965).
4. D.Feron, I.Lambert, Proceedings of 12th Int'l conference on properties of water and steam, Sept. 12-15, Orlando, FL, USA (1994).
5. M.Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, p49, NACE (1974).
6. T.Sakai, S.Okabayashi, K.Aoki, K.Matsumoto and Y.Kishi, corrosion/90, paper No. 520
7. O. Blajiev Proceedings: Contribution of Materials Investigation to the Resolution of Problems Encountered in PWRs, Fontevraud IV, Sept. 14-18, 1998, p450, SFEN, France (1998).
8. B.P.Miglin, J.M.Sarver, Proceedings : 4th Int'l Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors-Aug. 6-10, 1989. Jekyll Island, Georgia, p7-18, NACE, Houston, USA (1990).