2003 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

10wt.% NaOH 용액에서 열처리와 응력이 Alloy 600 의 SCC 거동에 미치는 영향

The Effect of Heat Treatment and Stress on SCC Behavior of Alloy 600 in 10wt.% NaOH Solution

엄설환, 김홍표, 김정수
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150
조성석
충남대학교
대전광역시 유성구 궁동 220

요약

Alloy 600 의 응력부식파괴(stress corrosion cracking, SCC) 거동을 315℃의 10wt.% NaOH 수용액에서 C-ring 을 이용하여 평가하였다. SCC 시험은 부식전위보다 200mV 높은 전위에서 수행하였다. 시편을 다양하게 열처리하여 입계의 예민화 정도와 입계탄화물의 밀도를 변화시켰다. C-ring 의 apex 에 가해준 응력은 상온 항복응력의 각각 150%와 250%가 되도록 하였다. 가해준 응력이 250%일때 열처리에 관계없이 10 일 이내에 균열이 발생하였고, 150%의 경우 HTMA 를 제외하고는 균열이 발생하지 않았다. 315℃의 10wt.% NaOH 수용액에서 SCC 저항성은 HTMA, HTMA+SEN, HTMA+TT 순서로 증가하였으며, 응력이 증가할수록 SCC 속도는 증가하였다. 균열이 발생한 시편을 10 도 간격으로 구분하여 관찰한 결과 HTMA+TT 가장 균일한 균열분포를 보였고, AES 분석을 통해 C-ring 의 외부표면과 균열부위의 최외각 표면에서 Cr 이 고갈되고, Ni 이 농축됨을 관찰했다.

ABSTRACT

Stress corrosion cracking (SCC) of Alloy 600 has been studied in 10wt.% NaOH at 315℃. SCC test was performed using C-ring specimen at the potential of +200㎷ above corrosion potential in 10wt.% NaOH solution. The tubing materials were systematically heat treated to control degree of sensitization and intergranular carbide distribution. Stress at the apex of C-ring specimen was in the range from 150 to 250% of room temperature yield strength. SCC of Alloy 600 was found in 10days for stress of 250% yield strength at the apex of C-ring but was not found in 10days for stress of 150% except for HTMA. The SCC resistance of Alloy 600 increased with a following sequence: HTMA, HTMA+SEN and HTMA+TT. SCC rate increased with stress at the apex of C-ring. The cracked C-ring specimen were sectioned by the 10 degree interval, and it was observed that HTMA+TT had most uniform crack distribution . The outermost surface films of both outer

surface and SCC fracture surface were enriched in Ni and depleted in Cr by Auger Electron spectroscopy analysis.

1. 서론

1960년대 이전에 스테인레스강을 원전의 증기발생기 전열관 재료로 사용했으나, 스테인레스강이 염소함유 분위기와 증류수에서 SCC에 취약한 것이 밝혀짐에 따라 대체 전열관 재료로 Alloy 600을 사용하기 시작했다. Alloy 600은 우수한 고온 내식성 때문에 원전 증기발생기 전열관 재료로 사용되고 있다. Alloy 600이 전열관 재료로 선택된 이후, Copson등[1-3]은 원전 1차 및 2차 냉각수 조건에서 Alloy 600이 우수한 내식성을 갖고 있다고 하였으나, Coriou등[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 염기성[6-9] 및 산성분위기[10-12]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 진행한다[6,7,15].

한편 가동중인 발전소에서도 사용시간이 길어짐에 따라 전열관 재료의 SCC에 의한 손상으로 sleeving과 plugging등의 보수작업과 심한 경우 증기발생기 교체까지 시행되고 있다. 증기발생기 2차측에서 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].

원전의 수명관리 관점에서 원전에서 전열관이 접촉할 수 있는 분위기에서 전열관 재료의 SCC를 평가함으로써 원전 증기발생기 전열관 재료의 수명을 예측할 수 있게 되고, 그럼으로써 전열관 손상에 대한 대안을 마련할 수 있게 된다.

본 연구에서는 국내 원전 증기발생기 전열관 재료로 사용된 Alloy 600의 염기성 분위기 SCC 저항성에 미치는 영향을 평가하여 재료 개선 및 수명평가의 기초자료로 활용하고자 하였다.

2. 실험 방법

사용한 합금은 국내 원전에 사용된 Alloy 600과 상용 Alloy 600이었으며, 국내 원전에 사용된 Alloy 600의 as received 상태는 high temperature mill annealed (HTMA)이었으며, HTMA Alloy 600을 실험실에서 추가적으로 600℃에서 24시간 예민화 열처리(SEN), 715℃에서 15시간 열처리하여 예민화 재료(HTMA+SEN)와 TT재료(HTMA+TT)를 각각 제작하였다.

열처리에 따른 Alloy 600의 입계탄화물 분포를 관찰하기 위해 메탄올 98㎖+브롬(2㎖)에서 약 5초간 etching하여 SEM를 사용하였다.

응력부식 시험용액은 315℃의 10% NaOH이고, reference electrode는 external Ag/AgCl 이었다. 시험시편은 C-ring 형태로 만들었으며, ASTM G.38의 bolt loading 방법을 사용하여 시편 외부에 인장응

력이 가해지도록 하였고, C-ring apex에 작용하는 인장응력이 상온항복응력의 150과 250%가 되도록 하였다. 시편의 부식전압 및 양극 분극 곡선의 경향을 알기 위한 polarization curve 측정과 응력부식시험편에 +200㎷ vs. E_{corr}의 전압을 가해주기 위해 EG&G 273A potentiostat를 사용하였다.

응력부식시험 후 시편 표면 및 단면 그리고 파단면을 광학현미경과 SEM으로 관찰하였고, 시편의 단면을 apex를 기준으로 10도 간격으로 분할하여 구간별 균열밀도, 평균균열길이, 최대균열진전속도, 균열길이의 총 합을 광학현미경을 통해 측정하였다. 시편의 외부표면과 SCC 파괴면의 deposit 분석을 위해 Auger 전자현미경을 사용하여 depth profile을 관찰했다.

3. 결과 및 고찰

가. 열처리 전후의 미세조직 변화HTMA 600의 조성과 열처리 전후의 미세조직 변화를 Table 1, 2와 Fig.1에 나타내었다. SEN 600의 경우 Cr의 고갈이 가장 크게 관찰되었으며, 탄화물의 두께와 길이가 HTMA 600의 경우보다 증가했고, 입계의 line coverage는 TT 600의 경우보다도 컸다. TT 600의 경우, 탄화물의 두께와 길이가 가장 큼을 알 수 있다.

Table 1 chemical composition of HTMA 600

Designation	Ni	Cr	Fe	C	S	P	B	N	Si	Cu	Al	Ti
HT 600	75.14	15.46	8.42	0.025	0.001	0.008	0.0039	0.0042	0.16	0.011	0.21	0.29

Table 2. Cr concentration at grain boundary, intergranular carbide thickness, width and line coverage and SCC rate

Alloy	Cr depletion	Intergranular carbide			Max. CGR ($\times10^{-10}$m/sec)
	Min. Cr conc. (wt.%)	Length(μm)	Thickness(μm)	Line coverage(%)	250% of
HT 600	13.2	0.28	0.15	28	10.45
SN 600	7.3	0.41	0.20	89	9.96
TT 600	10.5	0.57	0.29	80	9.47

나. 분극곡선 및 SCC test

Alloy 600의 상온과 315°C에서의 분극곡선을 Fig.2에 나타내었다. 부식전위는 상온의 경우가 315°C에서 보다 약 300mV가 낮고, 부식 전류밀도는 상온의 경우가 315°C에서 보다 약 10^3배 작다. 부동태 전류밀도의 경우도 상온이 고온에 비해 현저히 낮으며, 부동태 전위 영역은 상온이 고온에 비해 넓고, 안정하여, 고온에 비해 상온에서 부식이 덜 될 것임을 보여준다. 고온 분극 곡선의 부식전압을 토대로 이 값보다 +200mV 높은 전압을 10일 동안 인가해주었다.

Fig. 3에 C-ring에 응력을 가해주는 개략적인 모식도를 보이고 있다. 이 경우 외부 표면에는 인장응력이 걸리고, 내부 표면에는 압축응력이 걸리게 되며, apex부위에 최대 하중이 걸리게 된다. Table 3에 상온 항복응력의 150 및 250%를 가해주었을 때의 열처리에 따른 최대 균열 성장 속도를 보이고 있다. 예민화 처리한 재료의 값이 가장 클 것으로 예상되었지만, HTMA재료의 내SCC특성이 가장 떨어졌고, TT 재료가 가장 내부식성이 높은 것으로 나타났는데, 이것은 Cr고갈보다는 탄화물의 형상(길이, 두께) 및 입계에서의 분포 양상이 10% NaOH용액에서는 더욱 중요함을 보여준다. Fig. 4에 열처리 유무에 따른 최대 균열진전 구역의 모습을 보였다. Fig. 5는 C-ring의 apex를 중심으로 10도 간격으로 나눈 개략적인 모습을 보이고 있다. Fig. 6에 구간별 균열 밀도와 평균 균열 길이의 분

포를 나타내고 있고, Fig. 7에는 구간별 최대 균열진전 속도와 균열의 총길이를 보이고 있다. Fig. 6과 7로부터 알 수 있는 것은 TT 600 재료가 평균 균열길이가 구간별로 가장 균일하고, 균열 밀도가 다른 재료에 비해 시편의 정점을 중심으로 밀집되어 있어서 최대응력이 걸리는 정점에서의 응력집중을 막아 주기 때문에 균열 전파 속도를 늦추는 것으로 사료된다.

Table 3. Maximum SCC rate($x10^{-10}$m/sec) in 10wt % NaOH at 315℃.

Stress(% of yield strength)	HTMA	HTMA+SEN	HTMA+TT
150	0.35<	No crack	No crack
250	10.45	9.96	9.47

나. AES 분석

Fig. 8과 9는 HTMA, TT재료의 부식시험 후의 표면과 균열 개시부 및 균열 선단에 대한 탄소와 산소를 포함한 산화물층의 깊이 분석(A)과 산소와 탄소를 제외한 전체 금속성분의 합에 대한 각각의 금속성분의 원자비를 나타낸 depth profile이다. Fig. 10은 normalizig 후의 HTMA, SEN, TT재료들을 외부표면, SCC 파괴 개시부, 선단부로 각각 분류하여 그 곳에서의 열처리에 따른 동일 금속의 깊이에 따른 조성변화를 나타낸 것이다. HTMA의 경우, 산소가 검출되는 외부 표면 산화층의 깊이는 약 4.7μm였고, TT의 경우는 약 10μm이었다. 외부표면에서 TT재료의 산화층이 깊은 것은 열처리시의 산화로 인한 것으로 생각된다. 균열개시부와 균열 선단부의 경우 HTMA재료는 관통균열된 후 균열개시부 및 선단부위까지도 산화층이 확산된 것으로 사료된다. 그러나 열처리 종류에 따른 큰 차이는 발견할 수 없었다. Normalizing 후의 외부표면, 균열개시부, 균열선단부 3부위 모두의 최외각 표면에서 Ni의 enrichment와 Cr의 depletion이 공통적으로 보인다.

4. 결론

10일 동안 10wt.% NaOH용액에서 C-ring apex에서의 응력이 항복응력의 약 250%일 때 Alloy 600의 SCC저항성은 HTMA, HTMA+SEN, HTMA+TT의 순으로 증가하였으며, 항복응력의 150%를 인가해 주었을 경우 HTMA의 경우는 대단히 작은 속도인 $0.358x10^{-10}$m/sec을 나타냈고, HTMA+SEN과 HTMA+TT의 경우는 균열이 발생하지 않았다. 응력이 증가할수록 SCC속도는 증가하였다. HTMA+SEN재료가 가장 예민화되었음에도 불구하고 HTMA보다 더 SCC에 저항성을 가졌으며, 이것은 HTMA+SEN이 HTMA보다 입계에 더 많은 입계탄화물이 존재함과 동시에 구간별 균열 밀도 및 평균 균열길이의 관계에 기인하는 것으로 판단된다.

부식시험 후에 C-ring을 정점으로부터 10도 간격으로 나누어 균열의 분포를 관찰한 결과 TT재료가 응력분포에 대해 가장 균일하게 균열이 분포함을 알 수 있었다.

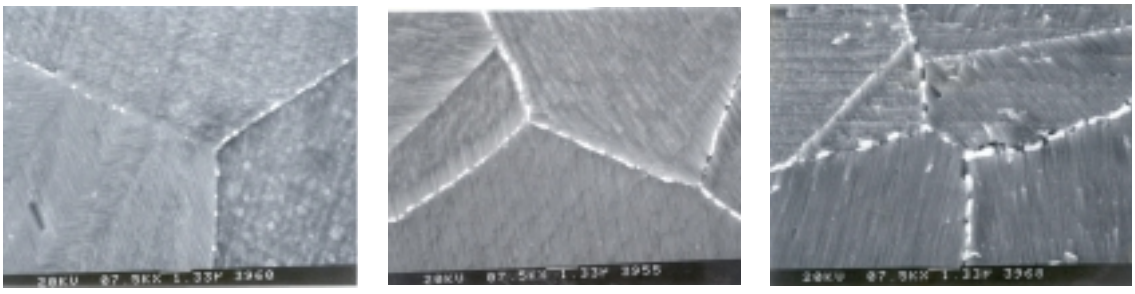
AES분석을 통해 10wt.% NaOH용액에서는 deposit layer의 최외각 부분은 재료의 조성에 비해 Cr이 고갈되고, Ni가 농축한 것을 관찰할 수 있었으며, 재료의 열처리와는 무관하였다.

후기 본 연구는 과학기술부가 주관하는 원자력 연구개발 중장기 계획사업으로 수행된 것입니다.

참고문헌

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. Hermandez-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.

Figures.



HTMA 600 SEN 600 TT 600

Fig. 1. Intergranular carbide distribution in Alloy 600 observed after etching in bromine solution.

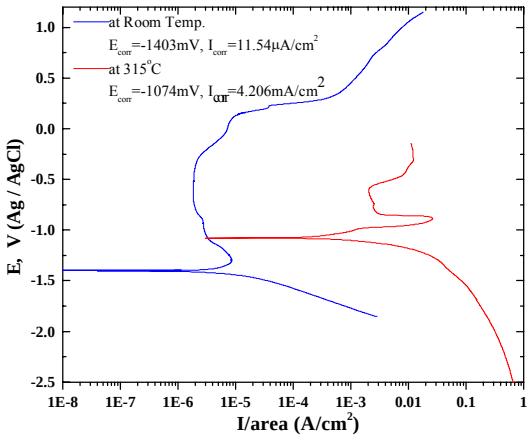


Fig. 2. Polarization curve of Alloy 600 in 10wt% NaOH solution at room temperature and 315ºC.

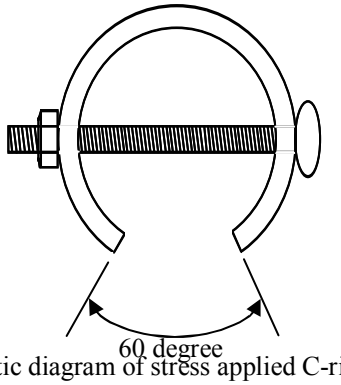
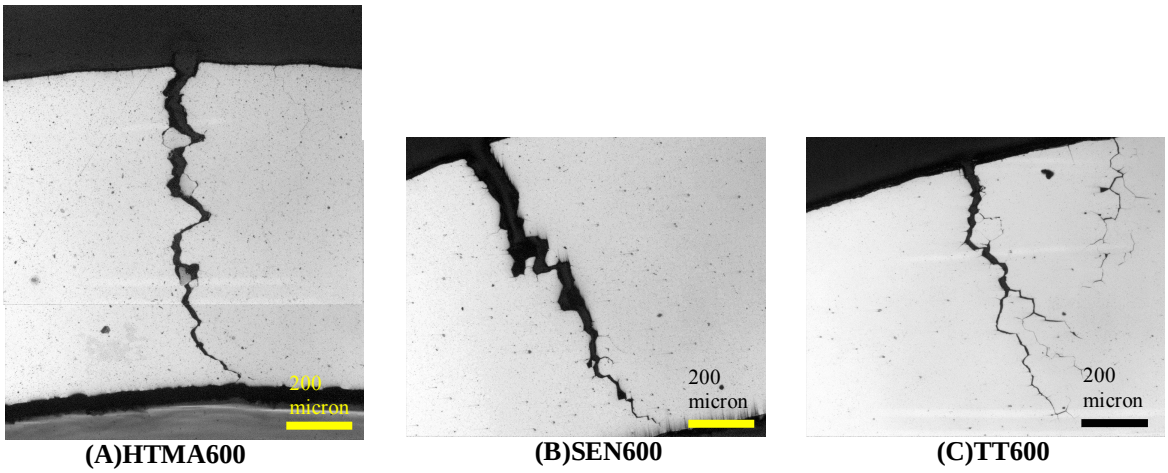


Fig. 3 . Schematic diagram of stress applied C-ring specimen.



(A)HTMA600 **(B)SEN600** **(C)TT600**

Fig. 4. Cross sectional area of (A)HTMA 600, (B)SEN 600 (C)TT 600 showing maximum SCC length exposed to 10wt.% NaOH at 315℃ for 10days.

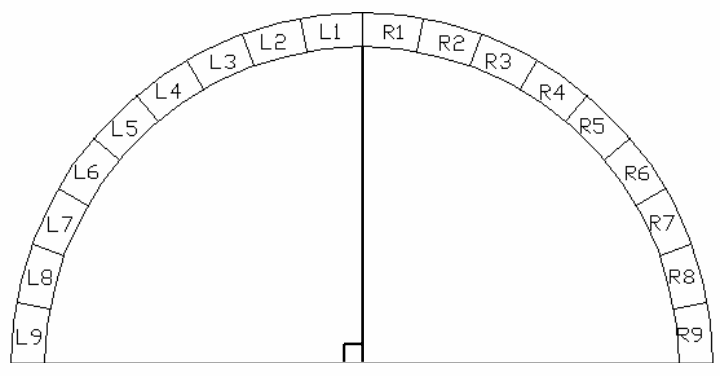


Fig. 5 Schematic diagram of sectional district of C-ring specimen by the 10 degree.

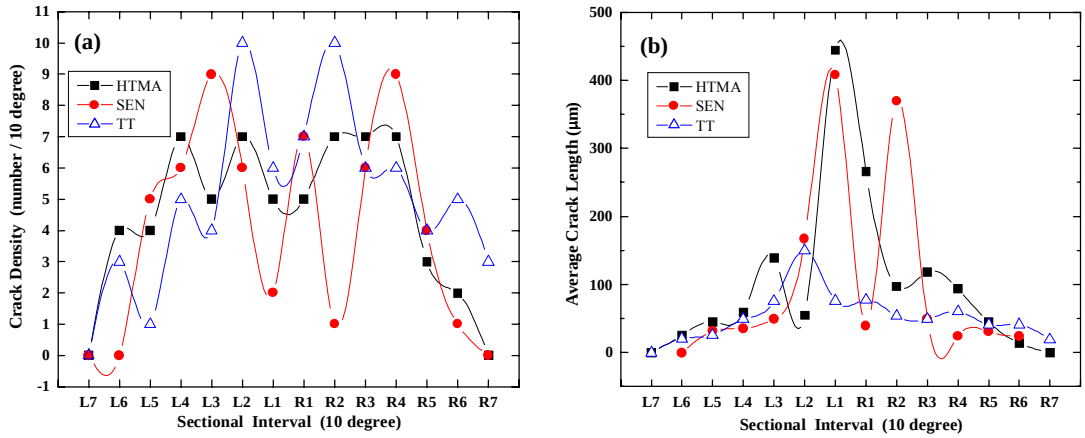


Fig. 6 Crack density(a) and average crack length(b) distribution in sectional district of C-ring specimen by the 10 degree interval.

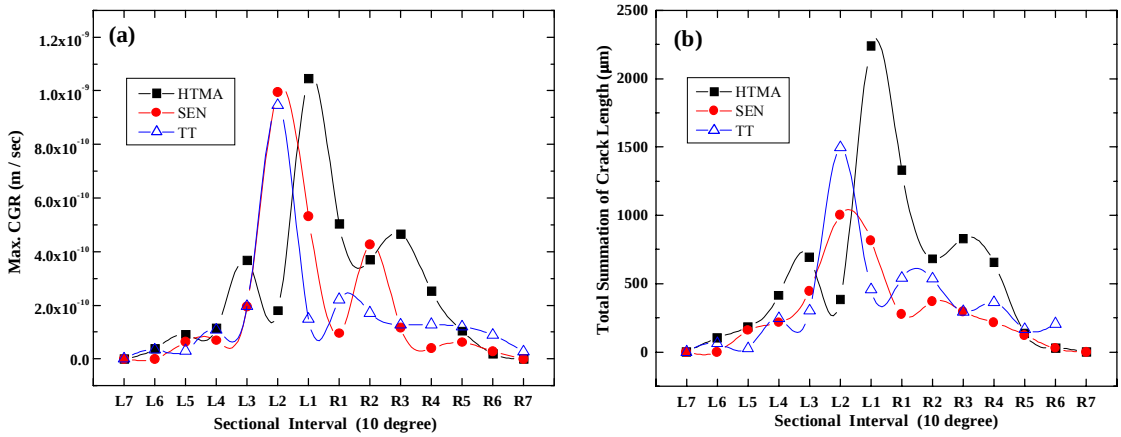


Fig. 7 Distribution of Max. CGR(a) and total crack length summation(b) in sectional district of C-ring specimen by the 10 degree interval.

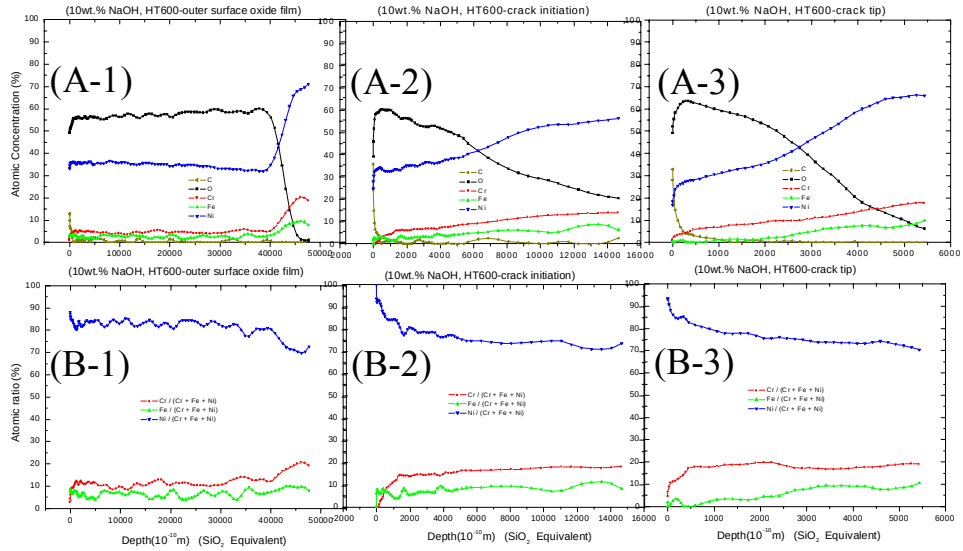


Fig. 8. AES depth profiles at passive film of the HT 600 after applied potential to 0.2Vocp exposed to 10wt.% NaOH for 10days: (A)before and (B)after normalization

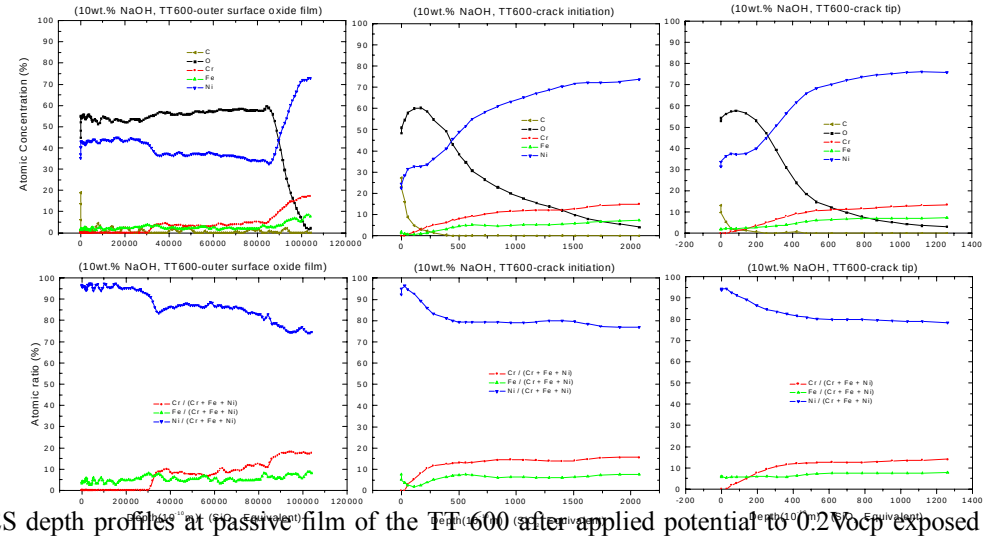


Fig. 9 AES depth profiles at passive film of the TT 600 after applied potential to 0.2Vocp exposed to 10wt.% NaOH for 10days: (A)before and (B)after normalization

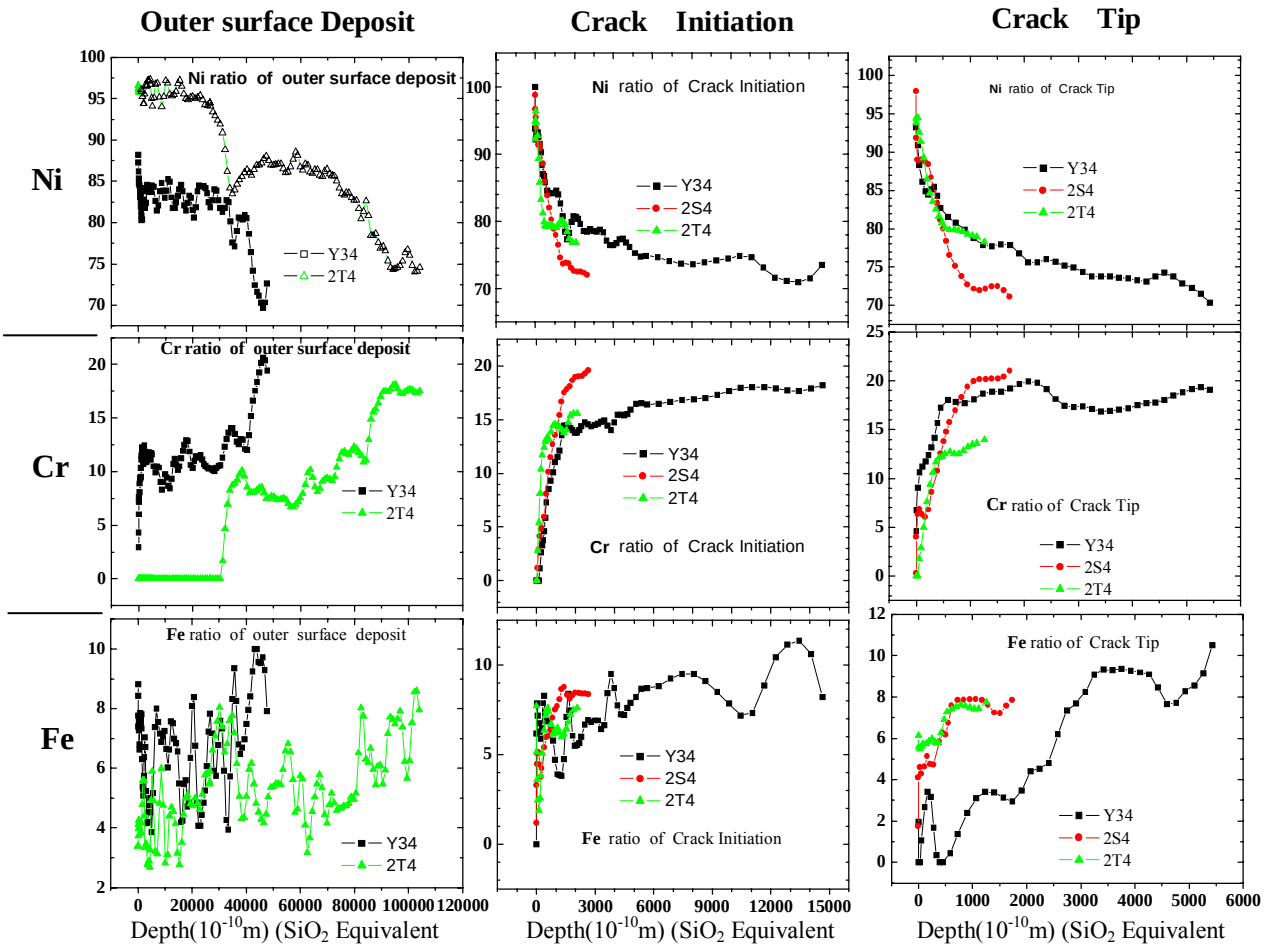


Fig. 10 AES depth profiles at passive film of the HT600, TT 600 and SEN600 after applied potential to 0.2Vocp exposed to 10wt.% NaOH for 10days ; plots are after normalization.