

## Alloy 600의 PWSCC에 미치는 용존산소의 영향

### Effect of dissolved oxygen on PWSCC of Alloy 600

맹완영, 최명식, 이진형, 김우철  
한국원자력연구소  
대전광역시 유성구 덕진동 150

#### 요약

Alloy 600의 입계응력부식에 미치는 용존 산소의 영향을 평가하기 위해 360°C, 210기압의 산소가 포화된 순수(aerated pure water) 및 산소가 제거된 순수(deaerated pure water) 환경에서 일정연신률 시험을 수행하였다. 시험 시간을 단축하기 위해 Hump 형태의 시편을 사용하였다. 열처리 및 가공 절차를 달리한 시편들에 대해 변형속도  $2.5 \times 10^{-7}/s$ 에서 시험하였다. 입계응력부식 저항성은 산소가 포화된 순수 환경에서가 산소가 제거된 환경에 비해 더 우수하였다. 산소가 포화된 환경에서 연신률 및 최대 하중이 산소가 제거된 환경에서 더 컸으며 용존 산소 농도에 따른 하중-변형 곡선의 형태도 상당한 차이를 보였다. 이와 같이 산소 포화 환경에서 입계응력부식 저항성 증가는 부식 전위의 증가와 그에 따른 조성 금속의 부동태 피막 형성에 기인한 부식전류의 감소에 기인하는 것으로 판단된다.

#### Abstract

CERT tests were carried out to evaluate the effect of dissolved oxygen on the PWSCC of Alloy 600 in aerated and deaerated pure water at 360°C. Hump specimens were used to shorten test time. Tests were conducted with the strain rate of  $2.5 \times 10^{-7}/s$  for the specimens of different heat treatment and bending procedure. The PWSCC resistance was better in aerated water environment than in deaerated water environment. The elongation and maximum load were larger in aerated water than in deaerated water, and the shape of load-deformation curves of the two tests in different environment shows significant difference. It was considered that the increase of PWSCC resistance in aerated water is due to the high corrosion potential of metal surface, and the according decrease of corrosion current due to the formation of protective oxide layer.

## 1. 서론

수 중에 존재하는 용존 산소 농도는 금속 재료의 부식 거동에 큰 영향을 준다. 보통 용존 산소의 농도가 증가하면 철강 재료의 부식 속도는 증가한다고 알려져 있다. [1]. 원전 배관 용 탄소강, 터빈재료용 저합금강 등 원전에 사용되는 구조 재료도 용존 산소의 농도가 증가하면 부식 속도가 증가하는 것으로 보고되고 있다[2]. 용존 산소 농도가 증가하면, 부식 속도가 증가하는 경향이 있고, 원전 계통 재료 표면의 포텐셜 증가를 유발하여 이와 관련한 많은 문제를 야기하므로 원전 수화학 환경의 용존 산소 농도는 엄격히 조절되고 있다[3, 4].

용존 산소 농도는 Alloy 600의 입계 응력 부식 거동에 큰 영향을 줄 것으로 사료되나 아직까지 상세한 연구가 보고되고 있지 않다. 본 연구에서는 원전 1차 계통 부식 환경에 존재하는 용존 산소가 Alloy 600의 입계 응력 부식 거동에 미치는 영향을 파악하기 위해서 용존 산소 농도를 달리한 부식 분위기에서 험프 시편을 이용하여 일정 연신률 시험을 수행하였다.

## 2. 시험방법

시험은 스테핑 모터 방식으로 작동하는 고온고압 CERT(constant elongation rate test) 시험장치를 이용하여 그림 1에 보인 바와 같은 Alloy 600 hump 시편에 대해 연신률  $2.5 \times 10^{-7}/\text{sec}$ 를 부과하여 수행하였다. 시험에 사용된 시편의 조성 및 기계적 특성은 표 1와 표 2에 보였다. 열처리 및 험프 가공을 달리한 시편들에 대해 1) 360°C 탈 산소된 수중(deaerated water, DO(dissolved oxygen) < 10 ppb), 2) 360°C, 산소포화 수중(aerated water, DO=8ppm)에서 응력부식 시험을 수행하였다. 험프 가공은 1) 치구 1에 의한 가공 및 2) 치구 1로 가공한 다음 치구 2로 재 가공한 2 종류 시편을 사용하였다.

표 3에 본 연구의 시험 조건을 보였다. CERT 시험후, SEM으로 파면을 관찰하여 파단 모드를 관찰하여 입계응력 부식 발생 여부를 확인하였고 변위-하중 곡선 형상, 파단까지 걸리는 시간 및 최대 연신률을 비교하여 각 환경에서의 응력부식민감성을 상호 비교, 평가하였다. 입계 응력 부식 시험 후 파단면에 형성되는 산화 피막의 조성 분포를 알기 위해 Auger분석을 수행하였다.

## 3. 시험 결과

표 2에 입계응력부식 시험 조건 및 결과를 보였다. 이 결과는 시험 재료 및 험프 가공 조건이 상이한 3 쌍( 1)hptest9-hptest3, 2)hptest7-hptest25, 3)hptest21-hptest24)의 시편을 360°C의 산소가 포화된 순수(aerated pure water) 환경 및 탈 산소된 순수(deaerated pure water) 환경에서 입계 응력 부식 시험을 수행한 결과이다. 각 시험의 하중-변형 곡선을 그림 2 ~ 그림 4에 보였다.

3쌍의 시편 모두 산소 포화 환경에서의 하중-변형 거동은 탈 산소 환경에서의 하중-변형 거동과는 상당한 차이를 보인다. 그림 2을 보면 수중에 산소가 포화된 환경에서 수행된 시험(hptest-9)의 경우 하중-변형 곡선은 변형이 증가함에 따라 하중이 점진적으로 꾸준히 증가하여 최대 하중 값에 도달한 후 바로 파단에 이르는 형태를 가졌으나, 수중에 산소가 제거된 환경에서 수행된 시험(hptest-3)의 경우 변형이 증가함에 따라 변형 초기에 최대 하중에 도달하고 이 값이 최종 파단에 이를 때까지 장시간 유지되는 형태를 가졌다. 최대 하중

낮은 산소 포화 환경에서 260kg정도이고 탈 산소 환경에서는 80kg정도로 탈 산소 환경에서 시험한 경우 훨씬 작다. 파단까지의 변형은 산소 포화 환경에서 3.9mm, 탈 산소 환경에서 3.2mm정도로 연신률도 탈 산소 환경에서 작다. 이와 같은 경향은 그림 3과 그림 4에 보인 열처리가 다른 B 재료에 대한 시험(hptest7-hptest25) 및 험프 가공 방법이 다른 시편에 대한 시험(hptest21-hptest24)에서도 유사하다.

일정 연신률 시험 후, hptest-3 시험(탈 산소 수 환경) 및 hptest-9 시험(산소 포화 수 환경) 시편의 파단면을 SEM으로 관찰한 결과를 그림 5에 보였다. 탈 산소된 hptest-3인 경우 시험 초기에 입계 균열이 발생하여 시험의 최종부까지 입계 균열이 계속된 것을 볼 수 있고, 산소 포화된 hptest-9의 경우에는 입계 응력 부식 균열이 관찰되지 않는다. 다른 2쌍의 시험(hptest7-hptest25, hptest21-hptest24)에서도 유사한 파단면 형태를 보였다.

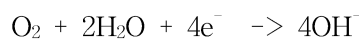
Auger 분석기에 의해 산화막의 조성을 분석한 결과를 그림 6에 보였다. 탈 산소 수 환경인 hptest-3인 경우 최외각 표면 부위에 Ni의 농도가 크고 Fe 농도가 큰 층이 나타나는데 반해 산소 포화 수 환경인 hptest-9의 경우 최외각 표면 부위에 Fe 농도가 큰 반면 Ni 농도가 작은 층이 형성된다.

#### 4. 고찰

본 연구의 시험 결과 (파단면의 형태, 하중-변형 곡선의 형태, 최대 하중 및 연신률)에 근거하면 환경 수중에 용해된 산소의 농도는 Alloy 600의 입계응력부식 거동에 큰 영향을 준다. 수중에 산소가 포화된 부식 환경(hptest-9, hptest-25, hptest-24)에서는 산소가 제거된 부식 환경(hptest-3, hptest-7, hptest-21)에서 보다 Alloy 600의 입계응력부식균열 저항성이 양호하였다.

산소 포화 환경에서 입계응력부식균열 저항성이 증가하는 것은 산소 농도 증가에 따른 부식 전위(corrosion potential)의 증가와 관련이 있는 것으로 사료된다.

금속 재료의 부식은 조성 금속의 산화 반응과 수중에 용해된 수소이온 혹은 산소의 환원 반응의 조합으로 이루어진다. 수중에 용존 산소 농도가 증가하면 부식 과정 중 환원 반응은 주로 다음과 같은 산소의 환원에 의해 일어난다.



이 환원 반응에서 산소의 농도가 높아지면 이 반응에 대한 평형 전위가 높아진다. 산소의 환원 반응에 대한 평형 전위가 높아지면 산소의 환원 반응에 대한 분극 거동(전극 전위 vs. 부식 전류)도 그에 따라 변화하게 된다. 즉 전극 전위 변화에 대해서 산소의 환원에 의해 발생하는 전류의 양이 변화하게 된다.

부식 전위(corrosion potential)는 산소의 환원 반응에 의해 발생한 전류와 조성 금속의 산화 반응에 의해 발생한 전류가 상쇄되는 점에서 결정된다. 용존 산소의 농도가 증가할수록 부식 전위는 높아진다. 산소 농도가 낮을 경우에는 부식 전위가 낮아서 조성 금속이 active한 영역에서 부식 전류가 결정되지만, 산소 농도 증가에 의해 부식 전위가 높아지면 조성 금속이 부동태를 형성하는 전위 영역에서 부식 전류가 결정되는 경우가 존재할 수 있다(실제로는, 부식 전위가 먼저 결정되고 다음에 부식 전류가 결정되는 것은 아니고, 부식 전위와 부식 전류가 동시에 결정되는 것이지만 설명의 편의를 위해 이와 같이 기술함). 이 부동태

를 형성하는 전위 영역에서는 조성 금속의 산화에 의해 발생하는 전류가 극히 적으므로 부식이 현저하게 감소하게 된다. 본 연구의 경우에도 산소의 농도 증가에 따른 입계응력부식 균열 저항성 증가는 이와 같이 설명될 수 있다. 용존 산소의 농도가 큰 영역에서는 부식 전위가 높게 형성되고 이 전위 영역에서 조성 금속의 표면에 부동태가 형성되어 입계응력부식 균열 저항성이 증가하게 된다. 그림 6에 보인 산화막의 조성 변화도 이와 같이 용존 산소 농도 변화에 따른 부동태 피막 형성 과정이 변화하였기 때문인 것으로 사료된다.

## 5. 결론

Hump 시편을 이용한 PWSCC 민감성 시험에서 용존 산소 농도는, 재료의 열처리 특성 및 가공 방법보다 응력부식균열 거동에 더 결정적인 영향을 미친다. Alloy 600의 PWSCC 저항성은 탈 산소 수중(deaerated water)에 비해 산소 포화 수중(aerated water)에서 더 우수하였다. 용존 산소 농도가 높은 수중에서 PWSCC 저항성이 우수한 이유는, 산소 농도 증가에 따른 산소 환원 평형 전위의 증가와 그에 따른 분극 거동의 변화 및 조성 금속의 부동태 형성에 기인한 부식 전류의 감소에 기인하는 것으로 판단된다.

## 참고문헌

1. H. H. Uhlig, D. N. Triadis, and M. Stern J. Electrochem. Soc., Vol 103, p. 59, 1955.
2. Lyle, J., F. F., 1982, "Stress Corrosion Cracking Characterization of 3.5NiCrMoV Low Pressure Turbine Rotor Steels in NaOH and NaCl Solutions," CORROSION/82, Paper No. 243, NACE, Houston, TX.
3. N. Nagano, "Effects of Environmental and Metallurgical Factors on the IGA/SCC of Alloy 600," Proceedings:1991 EPRI Workshop on Secondary-Side Intergranular Corrosion Mechanisms, EPRI TR-101103, August 1992.
4. Survey of Corrosion Product Generation Transport and Deposition in Light Water Nuclear Reactors, Palo Alto, Calif.: Electric Power Research Institute, March 1979, NP-522.

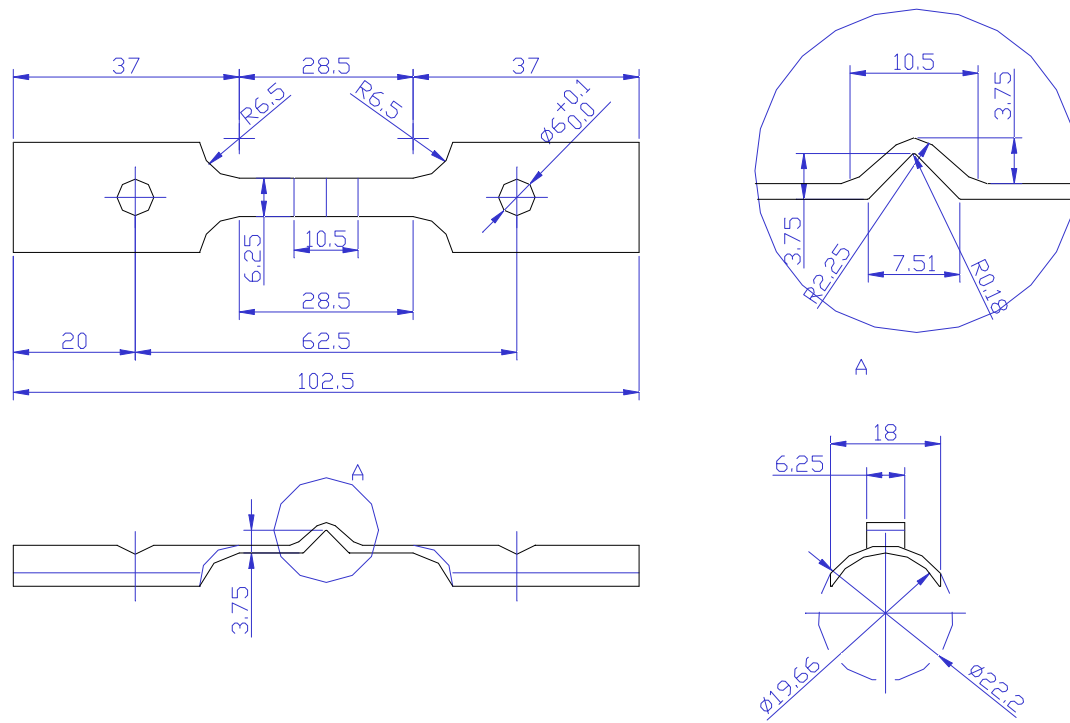


Fig. 1 Geometry of hump specimen for PWSCC tests.

Table 1 Composition of tested alloy 600

Alloy 600	Ni	Cr	Fe	Mn	C	Cu	Si	S
A	74.8	15.8	8					
B	75.1	15.4	8	0.3	0.01	0.2	1	0.001

Table 2 Material properties of test specimens

Materials (ASTM B-167)	Heat No.	Tensile Strength (Kg/mm <sup>2</sup> )	Yield Strength	Elong. (%)	Heat Treatment	Grain Size (ASTM No.)
A	6028 x 0.04 PAL	64.00	34	45	not known	
B	906007	66.20	29.58	46.00	960C x 10min	6.89

Table 3 CERT test condition and results(strain rate= $2.5 \times 10^{-7}$ ), 360C)

Test No.	Materials	E <sub>m</sub>	Time to Fracture (hours)	Elong.at fracture (mm)	EI (%)	Fracture mode	IGSCC Area(%)	Max. Load (kg)	Max. stress (kg/mm <sup>2</sup> )	cold work
hptest-9	A	wat	146	3.93	e 13f 10	no SCC	0	260	35.3	1
hptest-3	A	water(DO<10ppb)	119	3.2	10.67	IG+TG	> 90	100	13.6	1
hptest-7	B	wat	120	3.24	e 10f 80	IG+ductil	~50	194	24.3	) 1
hptest-25	B	water(DO<10ppb)	105	2.55	8.50	IG+TG	> 90	120	15.4	1
hptest-21	B	water(DO: sat.)	152	3.7	12.33	no SCC	0	245	31.4	1+ 2
hptest-24	B	water(DO<10ppb)	105	2.55	8.50	IG+TG	> 90	97	12.4	1+ 2

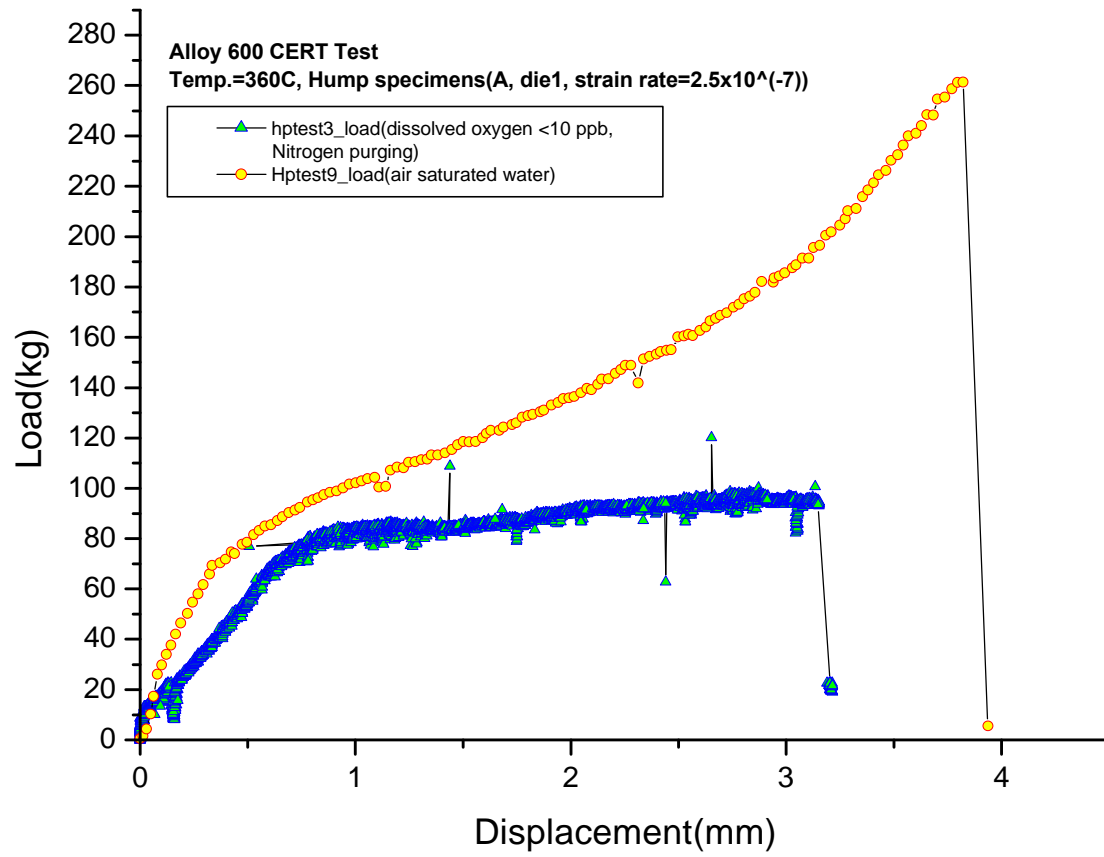


Fig. 2 Load - deformation curves for hptest 3 and hptest 9

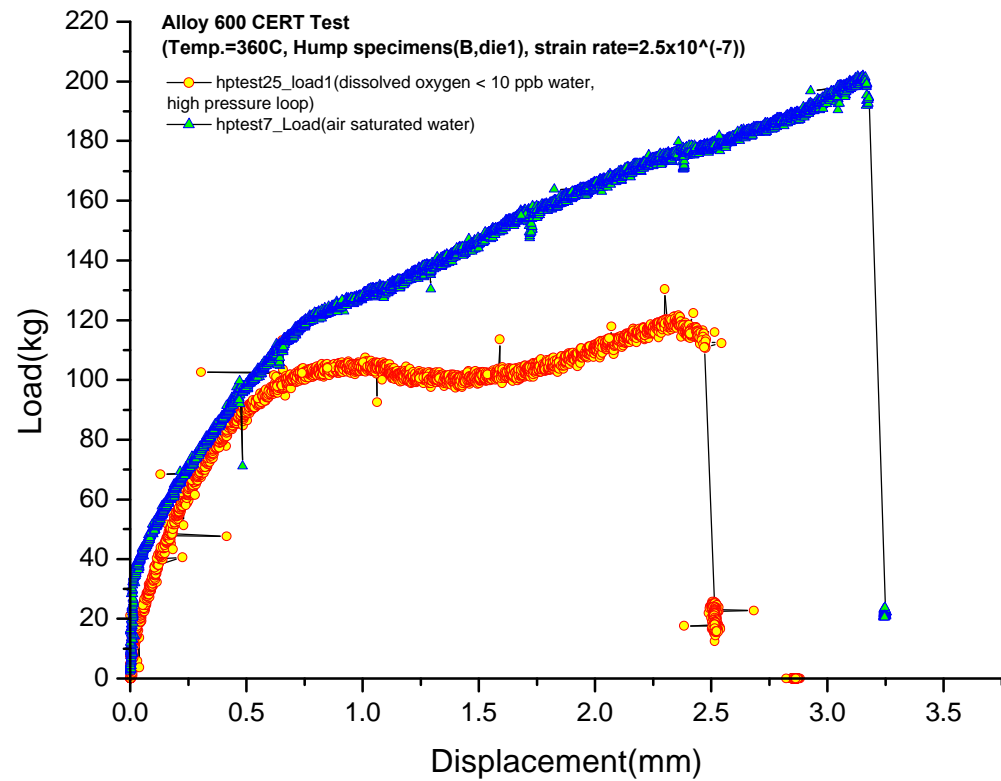


Fig. 3 Load -deformation curves for hptest 7 and hptest 25



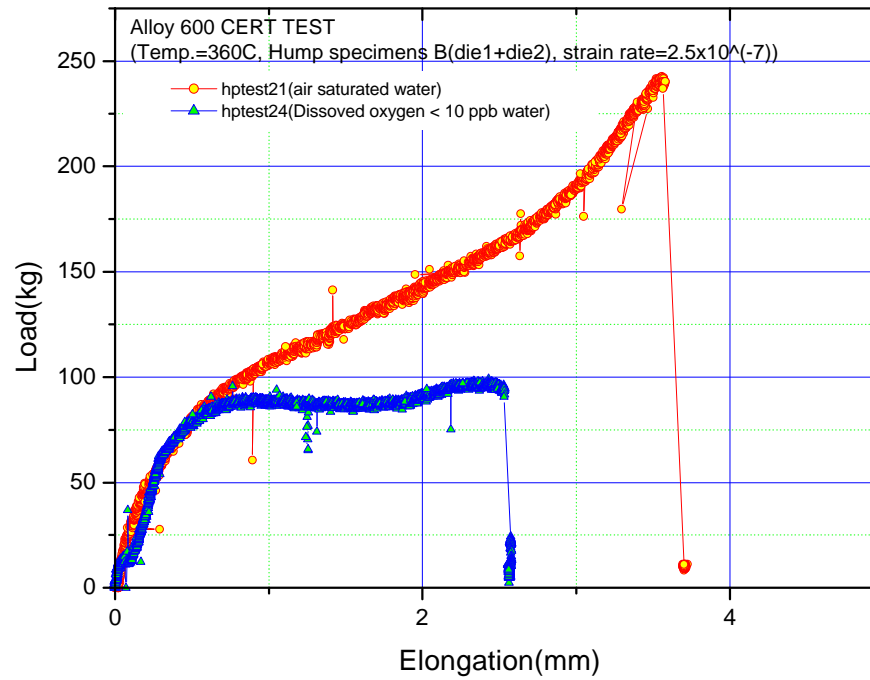
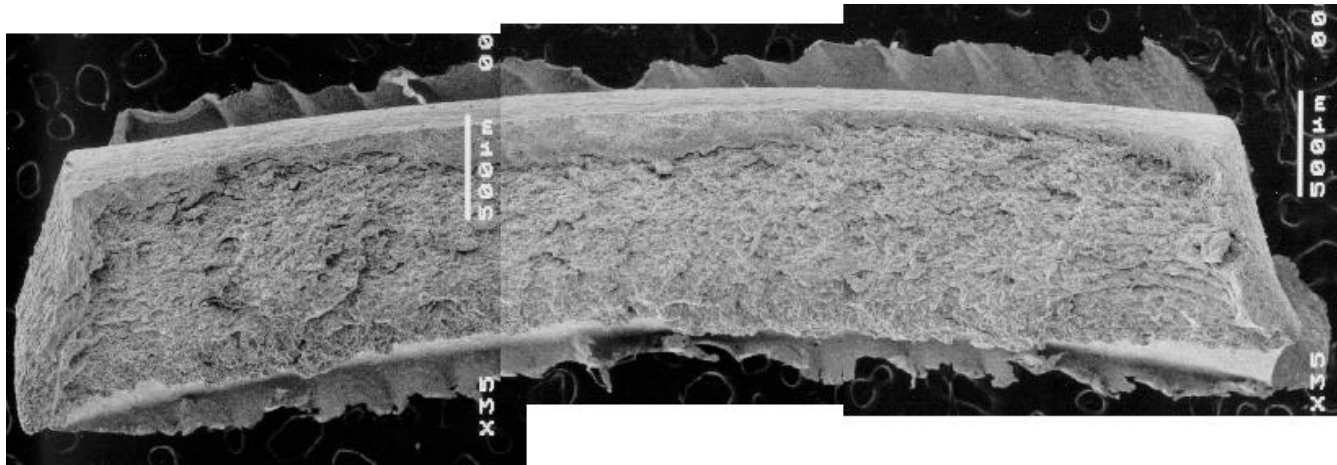
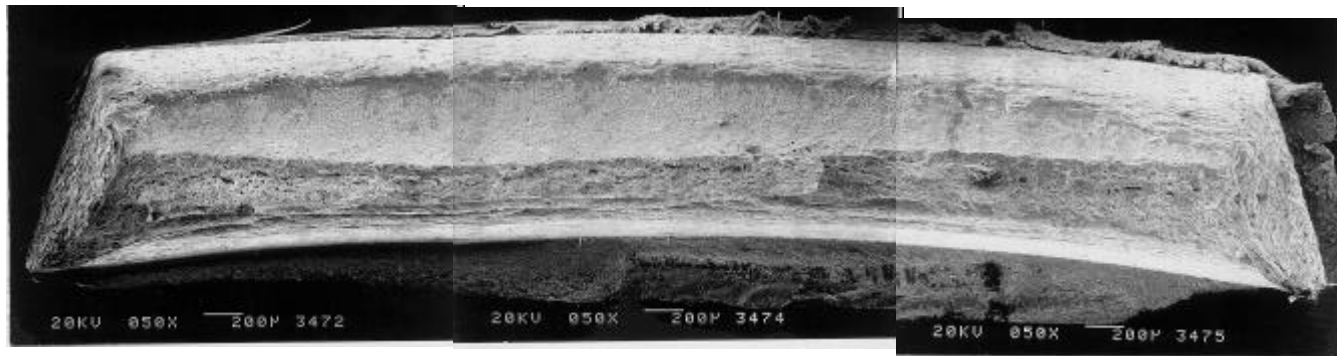


Fig. 4 Load - deformation curves for hptest 21 and hptest 24



a) Hptest-3 (360C, deaerated water)



b) Hptest-9 (360C, aerated water)

Fig.5 Fracture surface of Alloy 600 after PWSCC tests in deaerated and aerated water(360C)

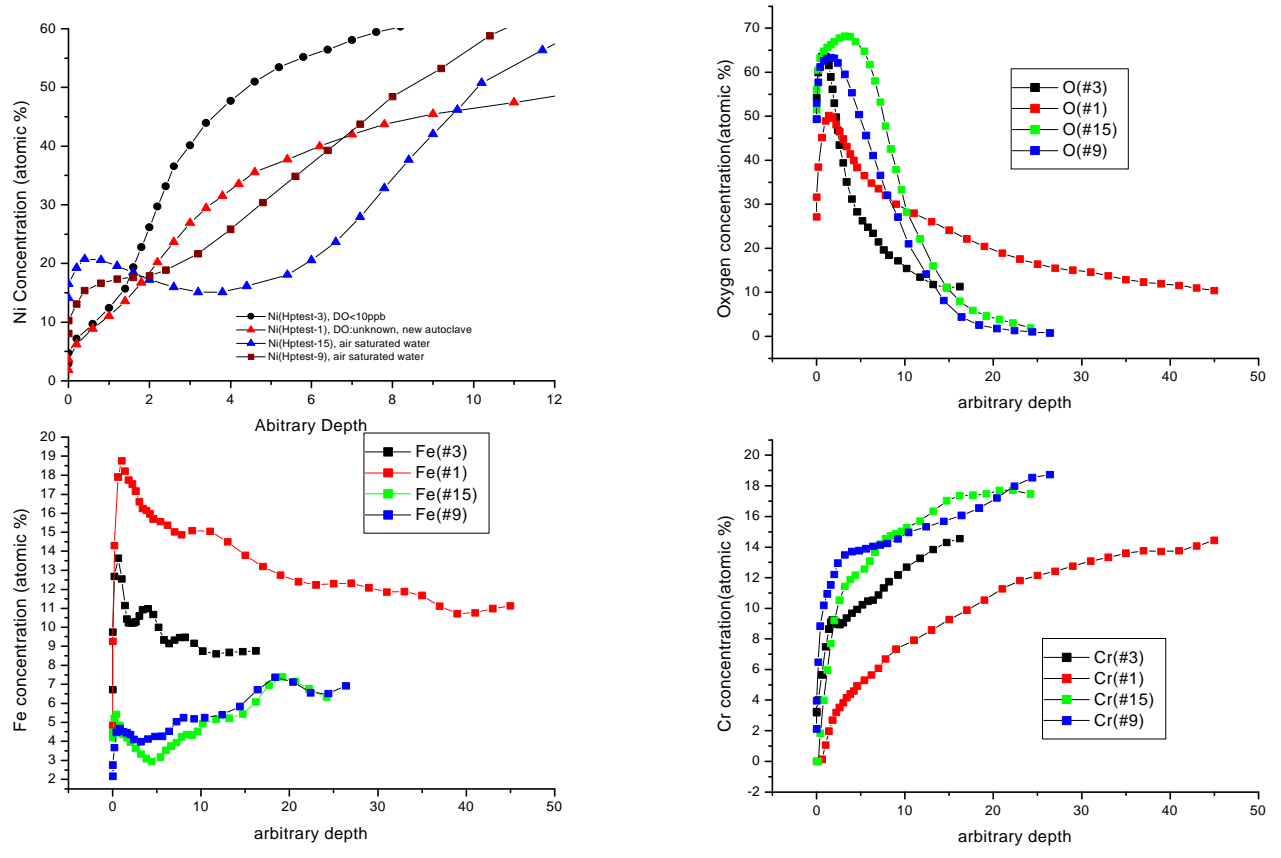


Fig.6 Surface oxide characteristics after CERT tests  
(depth profile by AES, # n = hptest - n)