

0.1M NaHSO₄와 NaOH용액에서 Alloy 600의 응력부식파괴 Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in 0.1M NaHSO₄ and NaOH Solution

김홍표*, 임연수, 김정수

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

Alloy 600의 응력부식파괴(stress corrosion cracking, SCC) 거동을 360°C의 0.1M NaHSO₄과 315°C의 1, 10와 40% NaOH 수용액에서 C-ring을 이용하여 평가하였다. SCC시험은 부식전위, 부식 전위보다 200mV 높은 전위에서 수행하였다. C-ring시편 apex 응력을 상온 항복응력의 150과 250%가 되도록 하였다. 시편을 다양하게 열처리하여 입계의 예민화 정도와 입계탄화물의 밀도를 변화시켰다. 입계의 예민화 정도는 modified Huey test로 측정하였다. 0.1M NaHSO₄용액에서 C-ring apex에서의 응력이 항복응력의 약 250%일 때 Alloy 600 35일 이내에 관통균열을 보였다. NaHSO₄용액에서 SCC저항성은 HTMA+SEN, HTMA, HTMA+TT 순서로 증가하였다. 315°C의 1% NaOH용액에서는 35일 동안 부하전위와 응력에 관계없이 C-ring 시편에 SCC는 관찰되지 않았다. 315°C의 10와 40% NaOH 용액에서 SCC저항성은 HTMA, HTMA+SEN, HTMA+TT순서로 증가하였으며, 응력이 증가할수록 NaOH 농도가 높을수록 SCC속도는 증가하였다. modified Huey test에서 무게감량은 HTMA+SEN, HTMA, HTMA+TT순서로 감소하였다. 산성용액에서 SCC저항성은 Huey test에서의 예민화 경향과 일치하였다. 그러나 염기성 용액에서는 HTMA+SEN재료가 가장 예민화되었음에도 불구하고 HTMA보다 더 SCC에 저항성을 가졌으며, 이것은 HTMA+SEN이 HTMA보다 입계에 더 많은 입계탄화물이 존재하는 것에 기인하는 것으로 판단된다. 즉 시험 분위기에 따라 SCC에 영향을 주는 금속학적 인자의 상대적 기여도가 변화하는 것을 알 수 있었다.

Abstract

Stress corrosion cracking (SCC) of Alloy 600 has been studied in 0.1M NaHSO₄ of 360°C and 1, 10 and 40% NaOH of 315°C. SCC test was performed using C-ring specimen at potential of 0 and +200mV above corrosion potential. Stress at the apex of C-ring specimen was controlled to be 150 and 250% of room temperature yield strength. The tubing materials were systematically heat treated to control degree of sensitization and intergranular carbide distribution. Degree of sensitization was measured with modified Huey test. The SCC rate of Alloy 600 was higher than 3.4x10⁻⁷(mm/sec) for stress of 250% of yield

strength irrespective of microstructure. SCC rate of HTMA, HTMA+SEN, HTMA+TT were 1.8×10^{-8} , 3.1×10^{-8} and 2.6×10^{-9} (mm/sec), respectively in 0.1M NaHSO₄ for stress of 150% yield strength at the apex of C-ring. SCC resistance increased with a following sequence in 0.1M NaHSO₄: HTMA+SEN, HTMA and HTMA+TT. No SCC was found on specimen exposed to 1% NaOH for 35 days irrespective of applied potential and stress. The SCC resistance of Alloy 600 increased with a following sequence in 10 and 40% NaOH solution: HTMA, HTMA+SEN and HTMA+TT. SCC rate increased with both NaOH concentration and stress at the apex of C-ring. Weight loss in modified Huey test increased with a following sequence: HTMA+TT, HTMA, HTMA+SEN. In 0.1M NaHSO₄, SCC rate was enhanced as Alloy 600 become sensitization while in NaOH solution SCC rate was accelerated as Alloy 600 has less intergranular carbide. This suggest that microstructural dependency of SCC rate depends on environment.

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, Copson등¹⁻³⁾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 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 plugging등의 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 손상원인의 하나가 염기성 분위기에서의 SCC이다. 틈새를 염기성으로 만드는 Na 이온은 냉각수 및 화학약품중의 불순물로 유입되거나 이온교환수지로부터 침출되어 유입되는 경우가 있다¹⁶⁾. 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 있다¹⁷⁾.

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 산성과 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)이었다. 상용 Alloy 600은 low temperature mill annealed(LTMA)이었고, 상용 Alloy 690은 TT재료이었다. HTMA Alloy 600을 실험실에서 추가적으로 600°C에서 24시간 예민화 열처리(SEN)하여 예민화 재료(HTMA+SEN)와 715°C에서 15시간 열처리하여 TT재료(HTMA+TT)를 제작하였다.

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.

응력부식 시험용액은 315°C의 1, 10와 40% NaOH 수용액이었고, reference electrode와 external Ag/AgCl 이었다. 시험시편은 C-ring 형태로 만들었으며, bolt loading 방법을 사용하여 시편 외부에 인장응력이 가해지도록 하였다. C-ring apex에 작용하는 인장응력이 상온항복응력의 150과 250% 되게 하였다. 응력부식시험은 시편에 0와+200mV vs OCP의 전압을 EG&G 273A potentiostat로 가해준 상태에서 수행하였다. 응력부식시험 후 시편 표면 및 옆면 그리고 파단면을 광학현미경과 SEM으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 산성용액에서 SCC

360°C의 0.1M NaHSO₄용액에서 C-ring apex에서의 응력이 항복응력의 250%일 때는 Alloy 600은 미세조직에 상관없이 모두 관통균열을 보였으며, 그래서 SCC속도는 3.4×10^{-7} 보다 컸음을 알 수 있었다. SCC속도를 Table 1에 나타냈다. NaHSO₄용액에서 SCC저항성은 HTMA+SEN, HTMA, HTMA+TT순서로 증가하였다. 가한 응력이 항복응력의 150%이때 C-ring의 옆면사진을 Fig.1에 나타냈다. 또한 C-ring의 외면과 내면의 단면을 Fig.2에 나타냈다. Fig.2에서 C-ring의 내면에서는 SCC가 관찰되지 않음을 볼 수 있고, 따라서 C-ring의 외면에서 관찰되는 균열은 인료에 작용하는 인장응력과 관계되고, C-ring의 내면에는 균열이 없는 것은내면에 압축응

력이 작용하는 것과 관계됨을 알 수 있다. C-ring외면에 상온항복응력의 250%이 작용한 경우 관통균열을 보이는데 이것은 균열이 발생하기전 총 인장응력의 합은 총 압축응력의 합과 동일해서 시편두께의 약 1/2외부에서는 인장응력이 작용하고 1/2내부에서는 압축응력이 작용한다. 그런데 균열이 진전함에 따라 시편의 두께는 점점 얇아지는 것과 동일한 것이기 때문에 균열 앞에는 늘 인장응력이 작용하게 된다. 균열 앞의 응력은 균열길이와 C-ring 외면에 발생한 균열에 의한 응력완화의 효과가 결합되어 나타난다.

Table 1 Maximum SCC rate(mm/sec) in 0.1M NaHSO₄ of 360°C.

나. 염기성용액에서 SCC

Stress(% of yeild strength)	HTMA	HTMA+SEN	HTMA+TT
150	1.8×10^{-8}	3.1×10^{-8}	2.6×10^{-9}
250	$>3.4 \times 10^{-7}$	$>3.4 \times 10^{-7}$	$>3.4 \times 10^{-7}$

1) 315oC의 1% NaOH

315oC의 1% NaOH용액에서는 35일 동안 부식전위에 대해 0와 +200mV의 부하 전위와 상온 항복응력의 150과 250%를 C-ring apex에 35일 동안 가했을 때 SCC는 관찰되지 않았다.

2) 315oC의 10% NaOH

10% NaOH에서 600의 최대 SCC 속도를 Table 2에 나타냈다. 그리고 Fig. 2에 SCC 시험 후 C-ring 시편의 측면을 나타냈다. SCC저항성은 HTMA, HTMA+SEN과 HTMA+TT 순서로 증가하였다. 산성용액에서는 HTMA+SEN이 가장 SCC저항성이 적었으나, 10%NaOH 용액에서는 HTMA가 SCC저항성이 가장 적었다. HTMA+TT는 산성용액뿐 아니라 10%NaOH 염기성용액에서도 SCC 저항성이 가장 컸다.

3) 40% NaOH에서 SCC

40% NaOH에서 HTMA, HTMA+SEN, HTMA+TT Alloy 600의 SCC 속도를 Table 3에 나타냈다. 그리고 SCC test후의 C-ring 시편의 측면을 Fig. 3에 나타냈다. 입계탄화물은HTMA, HTMA+SEN, HTMA+TT 많아졌으며, SCC 저항성도

이 순서로 증가하였다. 입계 예민화는 HTMA+SEN, HTMA, HTMA+TT 순서로 적게 되었다. 따라서 입계탄화물의 양호한 영향이 입계예민화의 나쁜 영향을 능가해서 SCC 저항성은 입계탄화물이 많을수록 증가한 것으로 생각된다.

Table 2 Maximum SCC rate(mm/sec) in 10%NaOH of 315°C.

Stress(% of yeild strength)	HTMA	HTMA+SEN	HTMA+TT
150	6.3×10^{-7}	very small crack	no crack
250	$>1.2 \times 10^{-6}$	$>1.2 \times 10^{-6}$	$>1.2 \times 10^{-6}$

Table 3 Maximum SCC rate(mm/sec) in 40%NaOH of 315°C.

Stress(% of yeild strength)	HTMA	HTMA+SEN	HTMA+TT
150	5.0×10^{-9}	2.9×10^{-9}	1.4×10^{-9}
250	$>1.2 \times 10^{-6}$	$>1.2 \times 10^{-6}$	$>1.2 \times 10^{-6}$

다. Modified Huey test

25% 비등 HNO₃ 용액에서 48시간 무게 감량을 측정한 것을 Table 4에 나타냈다. 이 결과는 HTMA+SEN은 상당히 많이 예민화 된 것을 보여주며, HTMA+TT는 고온에서의 열처리 때문에 크롬고갈구역이 회복된 것을 나타낸다.

Table 4. Effect of heat treatment on weight loss measured in boiling HNO₃ for 48Hrs(Modified Huey test), distribution of intergranular carbide

	HTMA	HTMA+SEN	HTMA+TT
weight loss(kg/m ² /sec)	115×10^{-9}	completely dissoved	22×10^{-9}
intergranular carbide distribution	discrete	semicontinuous	semicontinuous

산성용액에서 SCC저항성은 Huey test에서의 예민화 경향과 일치하였다. 그러나 염기성 용액에서는 HTMA+SEN재료가 가장 예민화되었음에도 불구하고 HTMA보다 더 SCC에 저항성을 가졌으며, 이것은 HTMA+SEN이 HTMA보다 입계에 더 많은

입계탄화물이 존재하는 것에 기인하는 것으로 판단된다. 즉 시험 분위기에 따라 SCC에 영향을 주는 금속학적 인자의 상대적 기여도가 변화하는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

0.1M NaHSO₄용액에서 C-ring apex에서의 응력이 항복응력의 약 250%일 때 Alloy 600의 SCC속도는 미세조직에 상관없이 3.4×10^{-7} (mm/sec)보다 컸으며, C-ring apex에서의 응력이 항복응력의 150%일 때는 HTMA, HTMA+SEN과 HTMA+TT의 SCC속도는 각각 1.8×10^{-8} , 3.1×10^{-3} 과 2.6×10^{-9} (mm/sec)등 이었다. NaHSO₄용액에서 SCC저항성은 HTMA+SEN, HTMA, HTMA+TT순서로 증가하였다. 315°C의 1% NaOH용액에서는 35일 동안 부하전위와 응력에 관계없이 C-ring시편에 SCC는 관찰되지 않았다. 315°C의 10와 40% NaOH 용액에서 SCC저항성은 HTMA, HTMA+SEN, HTMA+TT순서로 증가하였으며, 응력이 증가할수록 NaOH 농도가 높을수록 SCC속도는 증가하였다. modified Huey test에서 무게감량은 HTMA+SEN, HTMA, HTMA+TT순서로 감소하였다. 산성용액에서 SCC저항성은 Huey test에서의 예민화 경향과 일치하였다. 그러나 염기성 용액에서는 HTMA+SEN재료가 가장 예민화되었음에도 불구하고 HTMA보다 더 SCC에 저항성을 가졌으며, 이것은 HTMA+SEN이 HTMA보다 입계에 더 많은 입계탄화물이 존재하는 것에 기인하는 것으로 판단된다. 즉 시험 분위기에 따라 SCC에 영향을 주는 금속학적 인자의 상대적 기여도가 변화하는 것을 알 수 있었다.

후기 본 연구 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. Prioux, 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.

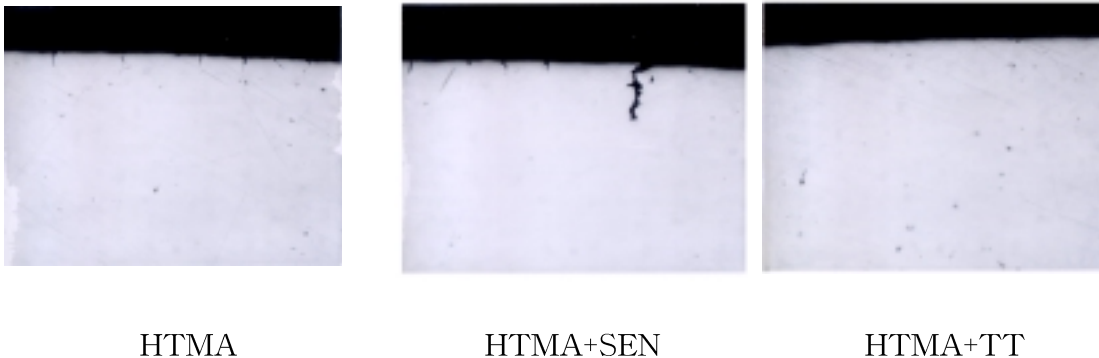
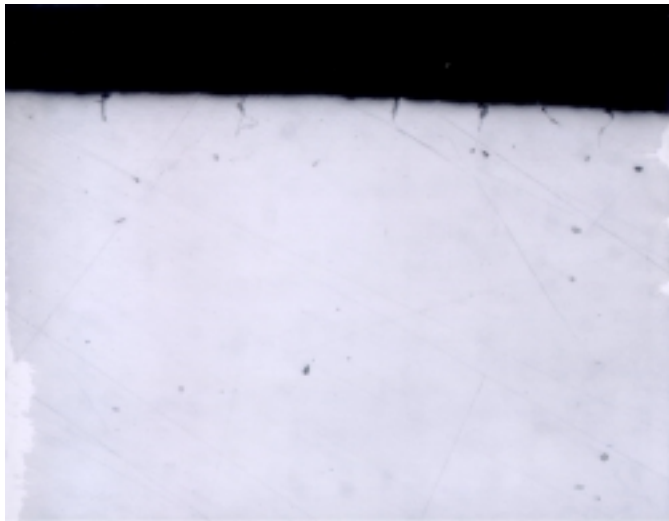
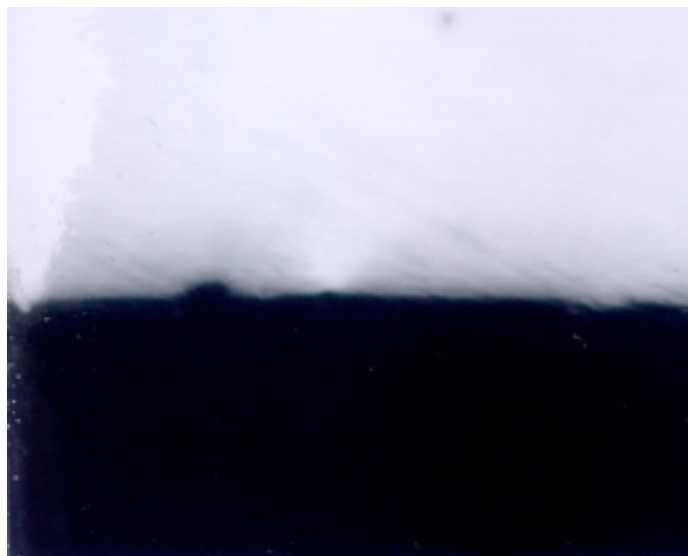


Fig.1 Outer Crosssectional area of C=ring specimen exposed to 0.1M NaHSO₄ of 360°C for 34days.



Outer region of cross sectional area



Inner region of cross sectional area

Fig.2 Crosssectional area of C-ring specimen