2000춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

# Alloy 600과 Alloy 690의 염기성 분위기의 응력부식파괴

# Caustic Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 and Alloy 690

김홍표*, 임연수, 김정수,

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

박중규 원창환

충남대학교

## 요 약

Alloy 600과 Alloy 690의 응력부식파괴(stress corrosion cracking, SCC) 거동을 315°C의 10%와 40% NaOH 수용액에서 C-ring을 이용하여 평가하였다. SCC시험은 시편에 부식전위보다 200mV 높은 전위를 가한 상태에서 수행하였다. 시편을 다양하게 열처리하여 입계의 예민화 정도와 입계탄화물의 밀도를 변화시켰다. 입계의 예민화 정도는 modified Huey test로 측정하였다. 고온 mill anneal한 HTMA Alloy 600은 315°C의 10% NaOH 용액에서 SCC 속도가 약 $10^{-7}$mm/sec이었고, 315°C의 40% NaOH 용액에서 $5x10^{-6}$mm/sec였다. NaOH농도가 40%보다 적으면 315°C에서는 NaOH 농도가 증가할수록 SCC속도가 증가하였다. 315°C의 10% NaOH에서 저온 mill anneal한 LTMA Alloy 600은 HTMA Alloy 600에 비해 SCC 속도가 약 7배 정도 빨랐다. HTMA 재료를 추가적으로 예민화(SEN) 처리(600°C/24Hrs)와 TT열처리(715°C/15Hrs)함에 SCC저항성은 HTMA, HTMA+SEN, HTMA+TT순서로 증가하였다. 그러나 modified Huey test에서 무게감량은 HTMA+SEN, HTMA, HTMA+TT순서로 감소하였다. HTMA+SEN재료가 가장 예민화되었음에도 불구하고 HTMA보다 더 SCC에 저항성을 갖는 것은 HTMA+SEN이 HTMA보다 입계에 더 많은 입계탄화물이 존재하는 것에 기인하는 것으로 판단된다. 염기성 분위기에서 SCC 저항성은 LTMA, HTMA, TT 순서로 증가하였다.

## Abstract

Stress corrosion cracking (SCC) resistance of Alloy 600 and Alloy 690 have been studied in 10% and 40% NaOH of 315℃. SCC test was performed using C-ring specimen at potential of +200㎷ above corrosion potential. The tubing materials were systematically heat treated to controll degree of sensitization and intergranular carbide distribution. Degree of sensitization was measured with modified Huey test. The SCC rate of high temperature mill annealed(HTMA) Alloy 600 was about $10^{-7}$mm/sec in the 10% NaOH solution at 315°C and about $5x10^{-6}$mm/sec in the 40% NaOH solution at 315°C. SCC rate increased with NaOH concentration at 315°C if NaOH concentration is less than 40%. The SCC rate of low temperature mill annealed Alloy 600 was about 25 times faster than the HTMA Alloy 600. Additional heat treatment of HTMA Alloy 600 such as sensitization treatment(SEN) at 600℃ for 24Hrs and thermal treatment(TT) at 715℃ for 15Hrs enhanced SCC resistance of Alloy 600.

SCC resistance increased with a following sequence: LTMA, HTMA, HTMA+SEN, HTMA+TT. Weight loss in modified Huey test decreased with a following sequence: HTMA+SEN, HTMA, HTMA+TT. HTMA+SEN was more resistant to SCC than HTMA even though degree of sensitization was higher in HTMA+SEN than in HTMA. This suggest that beneficial effect of intergranuar carbide override harmful effect of sensitization.

## 1. 서론

Ni기 합금인 Alloy 600은 고온 내식성이 우수하기 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 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].

원전의 수명관리 관점에서 원전에 사용된 재료의 수명에 영향을 주는 것들을 평가하는 것이 필요하다. 전열관 재료는 SCC, pitting, fretting, denting등에 의한 손상이 발생하고 있으며, 이중 SCC에 의해 주로 손상이 일어난다.

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 600, Alloy 690, 그리고 상용 Alloy 600과 Alloy 690합금 등이었다. 국내 원전에 사용된 Alloy 600의 as received 상태는 high temperature mill annealed(HTMA)이고 Alloy 690은 thermally treated(TT) 이었다. 상용 Alloy 600은 low temperature mill annealed(LTMA)이었고, 상용 Alloy 690은 TT재료이

었다. HTMA Alloy 600을 실험실에서 추가적으로 600oC에서 24시간 예민화 열처리(SEN)하여 예민화 재료(HTMA+SEN)를 제작하거나 아니면 715oC에서 15시간 열처리하여 TT재료(HTMA+TT)를 제작하였다.

열처리에 따른 Alloy 600의 carbide의 분포를 보기 위해 인산 80㎖+증류수 10㎖인 용액에서 2.5 3V의 전압을 15 30sec동안 etching하였으며, 입계를 보기 위해서 메탄올 95㎖+진한 질산 5㎖인 용액에서 2.5 3V의 전압으로 약 15 30sec동안 질산 etching하였다. Alloy 690은 메탄올 98㎖+브롬(2㎖)에서 약 5초간 etching하였다.

응력부식 시험용액은 315℃의 10%와 40% NaOH 수용액이었고, reference electrode와 external Ag/AgCl 이었다. 시험시편은 C-ring 형태로 만들었으며, bolt loading 방법을 사용하여 시편 외부에 인장응력이 가해지도록 하였다. 응력부식시험은 시편에 +200㎷ 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. 10% NaOH에서 SCC

10% NaOH에서 국내 원전에 사용된 HTMA Alloy 600, TT Alloy 690 그리고 상용재료인 LTMA Alloy 600의 최대 SCC 속도를 Fig. 1에 나타냈다. 그리고 Fig. 2에 SCC 시험 후 C-ring 시편의 측면을 나타냈다. 국내 원전에 사용된 HTMA Alloy 600은 조성, 항복응력, 인장강도, 입계크기 그리고 미세조직이 매우 비슷하였다(Table 1). 그래서 국내 원전에 사용된 재료의SCC 속도는 10% NaOH 용액에서 약 $10^{-7}$mm/sec로 거의 동일한 값을 보이는 것으로 생각된다. 반면에 LTMA Alloy 600 재료인 NX8688의 SCC 속도는 $2.4x10^{-6}$으로 HTMA재료에 비해 약 25배 정도 빨랐다. LTMA Alloy 600이 HTMA Alloy 600보다 SCC에 더 민감한 것은 LTMA Alloy 600이 적은 결정립을 갖고 있고 그래서 항복응력과 인장강도가 크고 또한 입내탄화물을 갖고 있는 것이 그 원인으로 판단된다. 한편 TT Alloy 690은 10% NaOH 용액에서 시험기간동안 SCC를 관찰할 수 없었으며, 이것은 Alloy 690이 Alloy 600에 비해 약 2배의 Cr 함량을 갖고 있기 때문인 것으로 판단된다. Table 2는 교체된 고리 1호기 전열관의 규격을 나타낸 것이다.

### 나. 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 1. Specification of Alloy 600 used in domestic power plants.

| 재료 | 항복응력 (ksi) | 인장강도 (ksi) | 연신율 (%) | 결정립 크기 | Cr (%) | C (%) | 기타 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| spec. | >35 | >80 | 30 | | 14-17 | <0.15 | |
| YK34 | 40 | 100 | 44 | 5.5 | 16.8 | 0.025 | |
| YK56 | 35.5 | 94 | 47 | 5.0 | 15.8 | 0.026 | |
| UJ3 | 37.5 | 98 | 43 | 6 | 15.5 | 0.025 | |
| UJ4 | 37 | 96 | 44 | 6 | 15.3 | 0.025 | |

Table 2. Specification of Alloy 690 used in domestic power plants.

| 재료 | 항복응력 (ksi) | 인장강도 (ksi) | 연신율 (%) | 결정립 크기 | Cr (%) | C (%) | 기타 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| spec. | >40 | >85 | 30 | | >58 | <0.15 | |
| KR1 | 48 | 106 | 44 | | 58.9 | 0.02 | |

나. 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 3. Effect of heat treament on weight loss measured in boiling $HNO_3$ for 48Hrs(Modified Huey test), distribution of intergranualar carbide and maximum SCC crack propagation rate.

| Material | weight loss ($kg/m^2/sec$) | distribution of intergranular carbide | maximum SCC crack propagation rate(m/sec) |
|---|---|---|---|
| HTMA Alloy 600 | $115\times10^{-9}$ | discrete | $5.0\times10^{-9}$ |
| HTMA+SEN Alloy 600 | * | semicontinous | $2.9\times10^{-9}$ |
| HTMA+TT Alloy 600 | $22\times10^{-9}$ | semicontinous | $1.4\times10^{-9}$ |

* : completely disintergrated

입계에 반연속적인 크롬탄화물이 존재하면 SCC저항성이 증가되는 것에 대해 다음과 같은 가능성을 제시되었다. ① 입계 크롬탄화물의 불용성에 의한 SCC억제 ② 입계 크롬탄화물에 불순물 흡착에 의한 입계 정화 ③ 입계주변 크롬고갈영역존재 ④ 입계 크롬탄화물 용해에 의한 내식성 부동태 피막형성 ⑤ 입계 크롬탄화물이 전위원으로 작용하여 입계에서 응력완화 ⑥ 입계 크롬탄화물의 coherency에 의한 입계 강화 ⑦ 입계 크롬탄화물에 의한 입계 sliding억제 ⑧ 입계 크롬탄화물의 존재로 인

한 입계를 따른 유해원자의 확산감소 ⑨ 석출에 의한 strain energy감소 등이 작용할 것으로 예측한다. 그러나 아직까지 크롬탄화물이 어떻게 SCC를 억제하는가에 대해서는 명확하지 않다.

40% NaOH에서 TT Alloy 690은 거의 SCC가 시험기간 동안에 관찰되지 않았다. 이것 역시 10% NaOH에서와 마찬가지로 Alloy 690이 Alloy 600에 비해 약 2배의 Cr 함량을 갖고 있기 때문인 것으로 판단된다.

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 분극거동이 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 증가하여 cross slip이 용이해 진다. 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 energy 의 변화만으로 설명하기 어렵다. 셋째로 Cr 양의 증가에 따라 CSL boundary가 많아져서 SCC 저항성이 증가 될 것이라는 것이다. 일반적인 Alloy 600의 CSL boundary($\sum<29$)의 비율은 약 37%인데 Alloy 690의 CSL boundary($\sum<29$)의 비율은 약60-70%로 Cr 양이 증가함에 따라 CSL boundary가 증가한다. 또한 Alloy 600의 CSL boundary의 비율을 특별한 thermomechanical 처리를 하여 37%에서 60-70%로 증가시켜 입계부식 저항성을 증가시켰고, 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 억제의 주된 요인으로 작용하지는 않는 것으로 판단된다. 현재 Ni기 합금에서 Cr양이 증가함에 따라 위의 세 가지 인자의 변화가 얼마만큼 SCC에 기여하는가를 판단하기는 어렵다.

## 4. 결론

고온 mill anneal한 HTMA Alloy 600은 315°C의 10% NaOH 용액에서 SCC 속도가 약 $10^{-7}$mm/sec이었고, 315°C의 40% NaOH 용액에서 $5\times10^{-6}$mm/sec였다. NaOH농도가 40% 보다 적으면 315°C에서는 NaOH 농도가 증가할수록 SCC속도가 증가하였다. 315°C의 10% NaOH에서 저온 mill anneal한 LTMA Alloy 600은 HTMA Alloy 600에 비해 SCC 속도가 약 7배 정도 빨랐다. HTMA 재료를 추가적으로 예민화(SEN) 처리(600°C/24Hrs)와 TT열처리(715°C/15Hrs)함에 SCC저항성은 HTMA, HTMA+SEN, HTMA+TT순서로 증가하였다. 그러나 modified Huey test에서 무게감량은 HTMA+SEN, HTMA, HTMA+TT순서로 감소하였다. HTMA+SEN재료가 가장 예민화 되었음에도 불구하고 HTMA보다 더 SCC에 저항성을 갖는 것은 HTMA+SEN이 HTMA

보다 입계에 더 많은 입계탄화물이 존재하는 것에 기인하는 것으로 판단된다. 염기성 분위기에서 SCC 저항성은 LTMA, HTMA, TT 순서로 증가하였다.

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. 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.

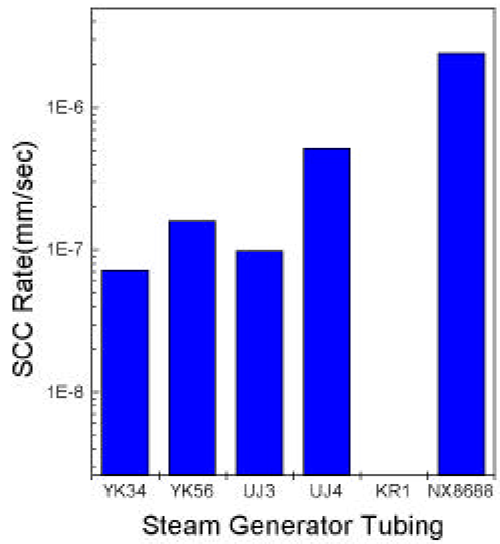
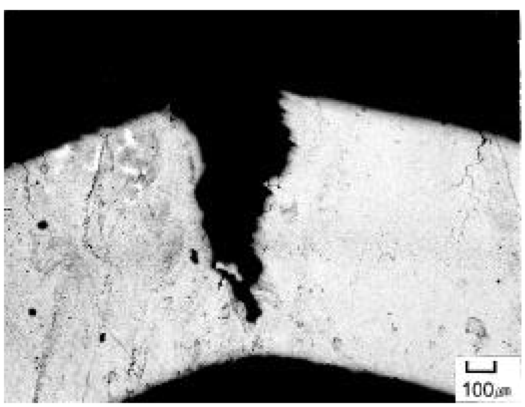
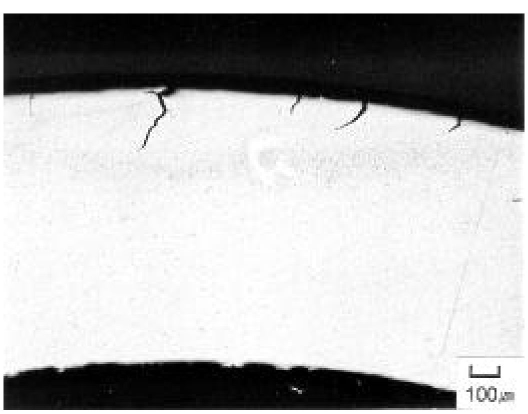



Fig.1 SCC rate of archive steam generator tubing materials
in 10 wt.% NaOH of 315°C at applied potential of)
200mV above corrosion potential.




HTMA


HTMA+SEN




HTMA+TT

Fig. 2 Effect of heat treatment on SCC resistance of Alloy 600 in 40% NaOH at 315°C.

Fig. 3 Effect of heat treatment on SCC resistance of Alloy 600 in 10% NaOH at 315°C

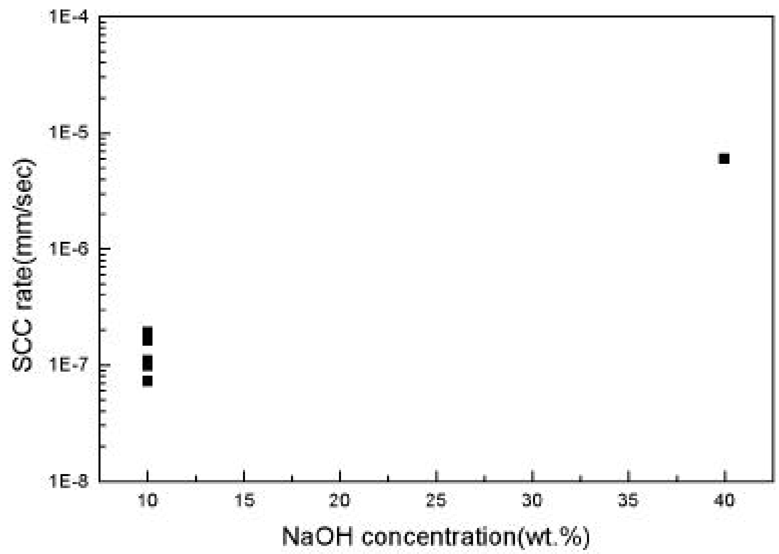



Fig. 4 Effect of NaOH concentration on SCC resistance of Alloy 600 at 315°C.