

'99 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

국산시제 Alloy 600 및 690 재료의 Pb 농도에 따른 Pb-SCC 평가

Pb-SCC Evaluation of Korean-made Alloys 600 and 690 with Pb Concentrations

이민철, 박인규, 이창순
전문대학교
충남 아산시 탕정면 갈산리 100

황성식, 김정수
한국원자력연구소
대전광역시 연구단지

요 약

원자력 발전소 증기발생기 전열관의 국산시제 2차축 응력부식균열 저항성에 대한 Pb성분의 효과를 평가하기 위하여 상용시제 C600MA, C600TT, C690TT와 국산시제 K600MA, K690TT 재료들에 대해서 Pb를 1000, 3000, 5000ppm 첨가한 4% NaOH 수용액 속에서 C-ring 시험을 하였다. 재료들에 대한 미세 구조는 광학현미경과 주사전자현미경으로 관찰하였다. Pb가 첨가되지 않은 순수한 4% NaOH 수용액에서는 어떠한 균열도 발생되지 않았고 Pb의 증가에 따라 응력부식균열 저항성이 감소하였다. 600MA 재료의 5000ppm Pb 시험에서는 압축응력을 받은 부위에서도 IGA가 발견되었다. Pb-SCC 저항성은 Cr 함량에 따라 증가하는 것으로 나타났다.

Abstract

C-ring tests were performed for commercial Alloys C600MA, C600TT, C690TT and Korean-made Alloys K600MA, K690TT in order to evaluate an effect of Pb on stress corrosion cracking resistance in 4% NaOH solution with 1000, 3000 and 5000ppm Pb. Microstructures of the alloys were analyzed by optical and scanning electron microscopes. No crack was found in pure 4% NaOH solution without Pb, and SCC resistance was decreased with the increase of Pb concentrations. IGA was found for C600MA in 5000ppm Pb at the compressive residual stressed region. Pb-SCC resistance was increased with Cr concentration.

1. 서론

1980년대부터 가동중 원자력발전소 증기발생기 전열관 2차계통에서 Pb로 인한 응력부식균열(SCC : Stress Corrosion Cracking)이 발견되고 있다.^{1,5)} Pb로 인한 응력부식균열은 기존에 발견되었던 황화물이나 염기성 분위기에서의 양상과는 다른 입내균열(TGSCC : Trans-Granular SCC)과 입계균열(IGSCC : Inter-Granular SCC)이 혼합된 특징을 가져 새로운 관심사항으로 대두되었다. 90년대에 들어와서는 Pb성분이 이러한 혼합형태의 균열의 요인인 것으로 받아들여지게 되어 그 작용기구를 밝히려는 연구가 활발히 진행중이다.

증기 발생기 2차측에서는 여러 가지 원인에 의해서 Pb가 유입될 수 있는 것으로 알려져 있으며¹⁾ 일반적으로 그 양은 무척 작으나 전열관과 슬러지 사이의 틈새 등에는 국부적으로 수백 ppm 이상 높은 농도가 형성될 수 있다. 이 정도의 농도에서는 Alloy 600 전열관에 쉽게 SCC가 발생할 수 있는 것으로 알려져 있다. 또한 일단 생성된 Pb 오염을 제거하기가 용이하지 않으므로 Pb SCC가 향후 증기발생기 전열관에 대한 위협적인 손상기구가 될 가능성이 높다.

Pb가 Ni-기 합금의 응력부식균열에 영향을 미칠 수 있는 원인으로는 용액의 pH나 열처리 이력에 따른 재료의 미세조직, 합금조성, 불순물의 영향 등을 들 수 있다. Staehle는⁶⁾ Alloy 600이 Pb에 의해 가장 민감하게 SCC를 일으키는 조건은 300°C ~ 350°C의 온도에서 pH가 10 근처라고 보고하고 있다. Sakai 등³⁾은 산성 용액에서 Pb가 Alloy 600의 Ni를 선택적으로 용출시켜 SCC를 일으키는 요인을 제공한다고 한 반면, Helie 등⁷⁾에 따르면, 중성의 수용액 속에서 Alloy 600재료에는 Pb에 의해서 SCC가 일어나지만 Alloy 690이나 Alloy 800에서는 SCC가 일어나지 않는데, 이는 후자의 Cr함량(30%, 21%)이 전자의 Cr함량(15%)보다 높기 때문이라고 하였다. 또한, Alloy 600에서의 입계공격(IGA : Inter-Granular Attack)은 염기성 용액은 물론 산성, 중성 용액에서 모두 일어나지만 Alloy 690이나 Alloy 800에서 IGA 및 SCC가 일어나기 위해서는 염기성 분위기가 형성되어야 한다는 주장에⁸⁾ 근거하면 재료표면 피막의 Cr성분의 안정성이 Pb로 인한 SCC와 밀접하다는 것을 알 수 있으며 염기성 용액에서는 Cr 산화물의 안정성이 낮으므로 Alloy 690에서도 Pb에 의한 SCC가 일어날 가능성이 있다고 할 수 있다.

국내의 경우 고리 1호기는 Alloy 600MA가 사용되었고 고리 2, 3, 4호기, 영광 1, 2호기, 울진 1, 2호기는 Alloy 600TT가 사용되었으며 월성 1호기는 Alloy 800이 사용되었다. 1980년대에 들어 Alloy 600TT 재료에서 응력부식균열이 발생하여 Alloy 690의 사용을 검토하기 시작했다.

본 연구에서는 Pb가 함유된 염기성 수용액 속에서 C-ring을 이용한 응력부식균열 시험을 통해 국산 시제 Alloy 600 및 690의 균열 저항성을 평가하고 파괴양상의 변화를 관찰하여 Ni-기 합금의 응력부식균열에 대한 Pb의 작용기구를 살펴봄과 동시에 합금 간의 응력부식균열 저항성을 비교 평가하였다.

2. 실험방법

2.1 C-ring 실험

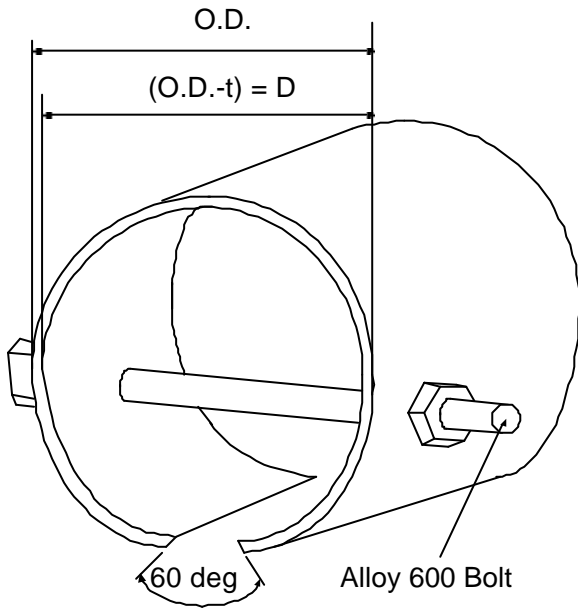
본 실험에 사용된 다섯 가지 합금의 화학조성과 기계적 성질을 Table 1에 나타내었다. Alloy 600 재료의 경우 소둔한(mill annealed, C600MA) 상태와 열처리(thermally treated, C600TT)된 두 종류이고 Alloy 690은 열처리한 상태의 재료(C690TT)로서 세 재료 모두 증기발생기 전열관 재료로 쓰이는 상용

Table 1. Mechanical properties and chemical composition of the specimens

Material	UTS (MPa)	YS (MPa)	EL (%)	Chemical composition(wt%)															
				C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Co	Mo	Ti	Cu	Al	Fe	B	N	Sn
C600MA	648	289	46	0.01	0.1	0.3	-	<0.001	15.4	75.1	-	-	0.017	0.2	0.22	8	-	-	-
C600TT	709	291	38	0.025	-	0.21	<0.001	<0.001	15.07	74.89	0.02	-	0.32	0.011	0.21	9.08	-	-	0.15
C690TT	722	334	49	0.02	0.36	0.31	0.01	0.001	30	59.6	-	0.013	0.33	0.01	0.023	9.25	0.001	0.033	-
K600MA	690	258	32	0.024	0.019	0.02	0.003	0.001	15.5	76.7	0.01	-	0.2	0.01	0.1	7.4	-	-	-
K690TT	760	282	39	0.019	0.05	0.25	0.004	0.001	29.2	61.5	-	-	0.23	0.01	-	8.68	-	-	-

C : commercial K : Korean-made

합금이며 외경이 22mm, 두께가 1.27mm이고, 창원에서 개발중인 K600MA, K690TT는 개발합금으로써 외경이 19mm, 두께가 1.1mm의 관(tube) 형태이다, 이 재료들을 절단 가공하여 Fig. 1과 같이 C-ring 형태로 제작하였다.



C-ring을 이용한 응력부식 시험에서는 시편의 외경 정점(apex) 부위에 원하는 응력이 가해지도록 ASTM G38의 규정에 따랐으며 시편의 외경 변화와 가해진 응력간의 관계식은 다음과 같다.

$$OD_f = OD - \Delta$$

$$\Delta = f\pi D^2 / 4EtZ \quad \dots \dots \dots (1)$$

- 여기서 OD : 응력을 가하기전 C-ring의 외경
- OD_f : 응력을 가한 후 C-ring의 외경
- Δ : 응력을 가할 때의 외경변화
- f : 원하는 응력
- D : 평균직경($OD - t$)
- t : 관두께
- E : 탄성계수
- Z : 보정계수

Fig. 1. Dimension of the C-ring test specimen.

항복강도의 100% 이상의 응력을 가할 때 주의할 점은 단순히 Hooke의 법칙에 따라 계산된 변형률만을 가하게 되면 원하는 응력에 도달하지 못하게되므로, 시편에 응력을 가하고 제거하는 과정을 되풀이하여 탄성범위를 크게 함으로써 각 재료에 대한 항복강도의 150%를 가해 주었다.⁹⁾

2.2 응력부식균열시험

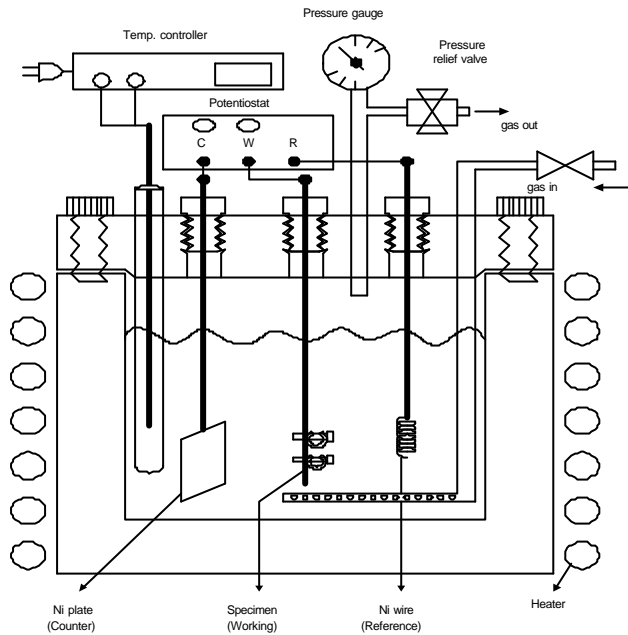


Fig. 2. Schematic of the C-ring test vessel

응력부식균열 시험용 압력용기는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 스테인리스로 제작하고 내부를 Ni로 brazing한 것을 사용하여 시험하였다. 시험용액은 1 M Ω ·cm의 전도도를 갖는 초순수에 NaOH 농도를 4%로 조절하여 첨가하였으며 PbO의 형태로 Pb 농도를 0, 1000, 3000, 5000ppm으로 조절해 주었고, 시험전에 80℃까지 온도를 올려 99.99%의 질소가스로 1 시간 동안 탈기하였다.

상대전극(counter electrode)과 기준전극(reference electrode)은 순수한(99%) Ni금속을 사용하였다. 시험온도는 340℃이고 +125mV를 가해주었으며 시험기간은 20일로 하였다. 시험 후 시편을 저속 다이아몬드 절단기로 절단하여 마운팅하고 균열생성여부 및 전파양상을 광학현미경으로 관찰하였다. Table 2에 응력부식균열 시험조건을 요약하여 나타내었다.

Table 2. C-ring test matrix

Test, No.	Solution	Material	Applied stress	Temp.(°C)	Time(hr)	Potential(mV)
1	4% NaOH	C600MA C600TT C690TT K600MA K690TT	150 ± 5% of σ_{RTYS}	340	480	125
2	4% NaOH + 1000ppm Pb					
3	4% NaOH + 3000ppm Pb					
4	4% NaOH + 5000ppm Pb					

3. 결과 및 고찰

일반적으로 염기성 분위기에서 Pb에 의한 상용합금의 응력부식 저항성은 Alloys 600MA, 600TT, 690TT의 순으로 증가하는 것으로 알려져 있다.⁴⁾ 또한 Pb는 염기성 분위기에서 Alloy 600, Alloy 690의 응력부식균열을 증가시킨다. Alloy 600의 경우, 순수한 100g/l의 NaOH 용액에서는 3000시간이 지나야 균열이 생기는 반면, 용액 속에 Pb가 존재할 경우 480시간만에 균열이 생기는 현상이 관찰된 바 있다.⁴⁾

Table 3. C-ring test results

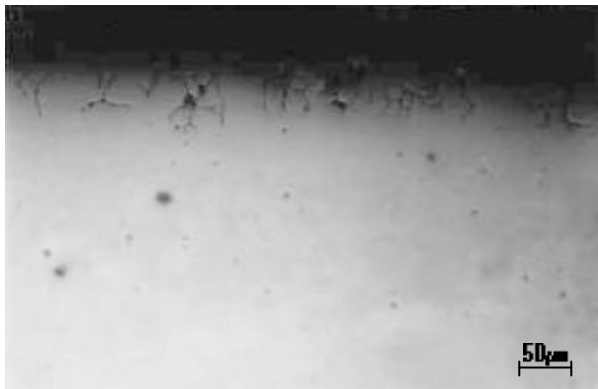
Test No.	Solution	Material	Cracking Type			Maximum Crack Depth(μm)
			IGA	IGSCC	TGSCC	
1	4% NaOH	C600MA	×	×	×	
		C600TT	×	×	×	
		C690TT	×	×	×	
		K600MA	×	×	×	
		K690TT	×	×	×	
2	4% NaOH + 1000ppm Pb	C600MA	○	×	×	70
		C600TT	×	×	×	
		C690TT	×	×	×	
		K600MA	○	×	×	20
		K690TT	×	×	×	150
3	4% NaOH + 3000ppm Pb	C600MA	○	○	×	190
		C600TT	○	×	×	40
		C690TT	×	×	×	
		K600MA	○	×	×	40
		K690TT	×	×	×	
4	4% NaOH + 5000ppm Pb	C600MA	○	○	×	260
		C600TT	○	×	×	80
		C690TT	×	×	×	
		K600MA	○	×	×	
		K690TT	×	×	×	

○ : observed

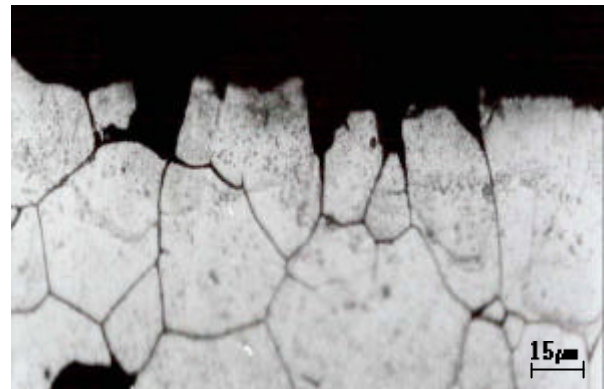
× : not observed

Table 3은 C-ring을 이용한 SCC 시험결과이다. 시험번호 1은 Pb를 첨가하지 않은 4% NaOH 용액에서 +125mV를 가하여 480시간 동안 침지한 결과이며 모든 시편에서 균열이 발생하지 않았다. 시험번호 2는 4% NaOH에 1000ppm Pb를 첨가하고 +125mV를 가하여 480시간 침지한 경우로서, C600MA 재료에서는 Fig. 3(a)에서 보이는 바와 같이 최대 70 μm 깊이의 IGA가 발생하였고 K600MA 재료에서는 Fig. 3(b)에 나타나있는 바와 같이 20 μm 의 아주 얇은 IGA가 발생하였다. 그러나 C600TT, C690TT 및 K690TT 재료에서는 어떠한 균열도 발생하지 않았다.

시험번호 3은 4% NaOH에 3000ppm Pb를 첨가하고 +125mV를 가하여 480시간 침지한 경우로서, C690MA 재료에서는 Fig. 4(a)에서 보이는 바와 같이 최대 190 μm 의 IGSCC가 발생하였고, C600TT와

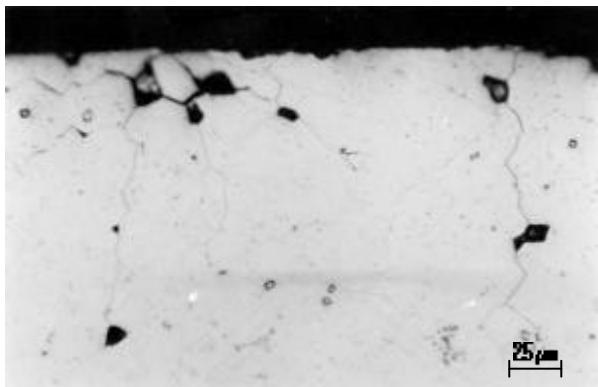


(a)

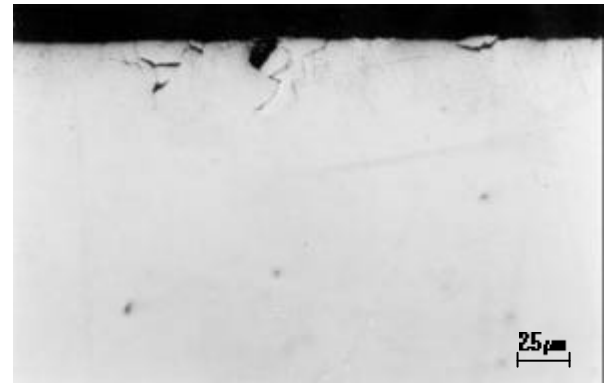


(b)

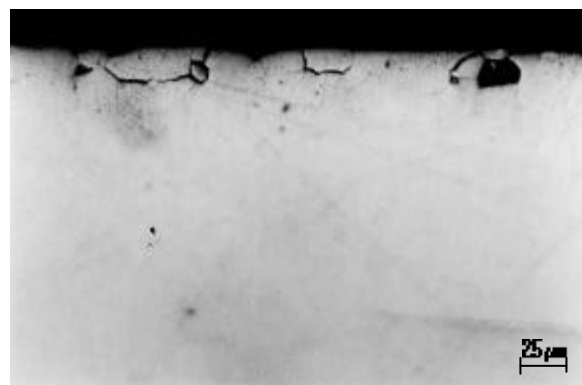
Fig. 3. Optical micrographs showing the cross section of Alloys C600MA, K600MA tested for 480hrs under the +125mV in 4% NaOH + 1000ppm Pb. (a) C600MA, (b) K600MA



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. Optical micrographs showing the cross section of Alloys C600MA, C600TT, K600MA tested for 480 hrs under the +125mV in 4% NaOH + 3000ppm Pb. (a) C600MA, (b) C600TT, (c) K600MA

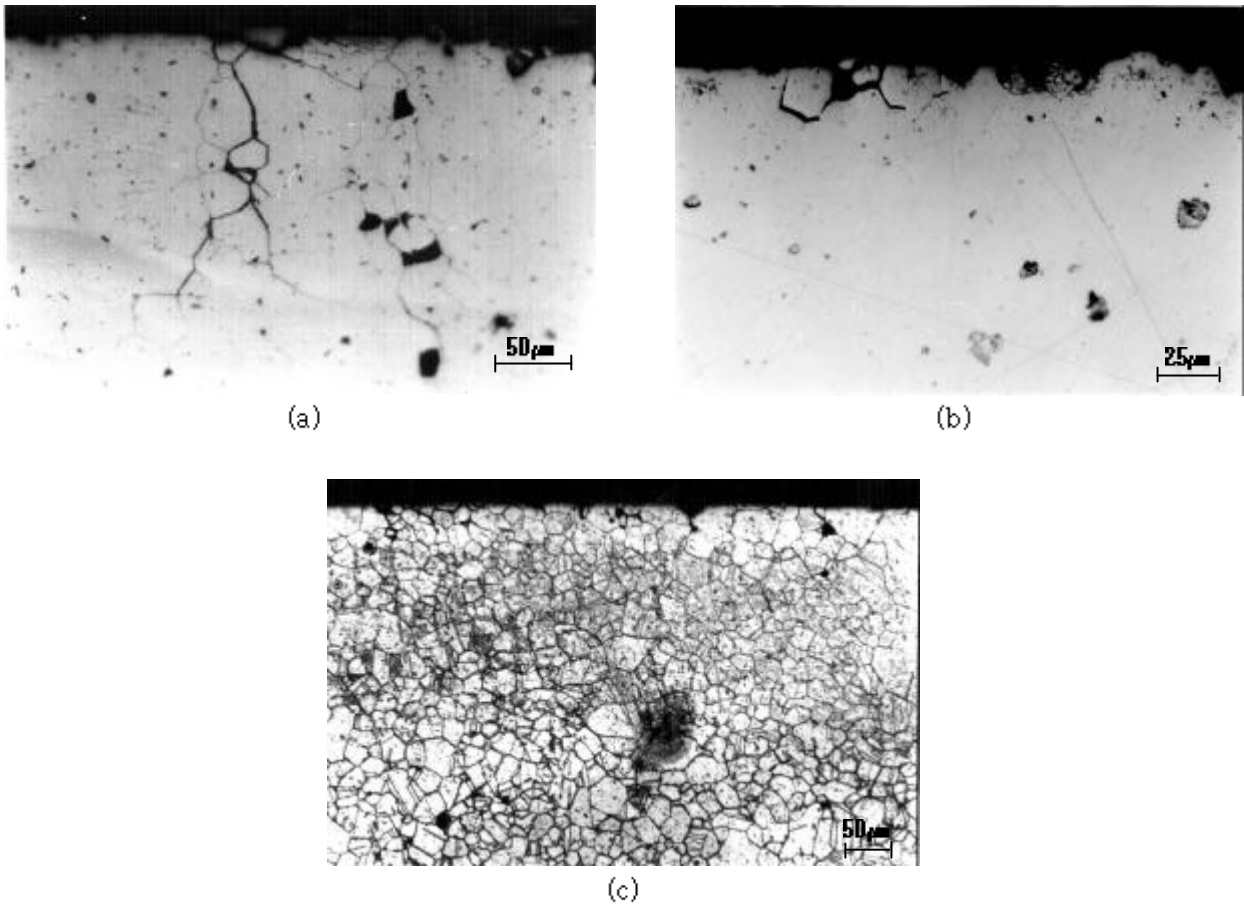


Fig. 5. Optical micrographs showing the cross section of Alloys C600MA, C600TT tested for 480 hrs under the +125mV in 4% NaOH + 5000ppm Pb. (a) C600MA, (b) compressive region of C600MA, (c) C600TT

K600MA 재료에서는 Fig 4(b), (c)에 각각 나타나 있는 바와 같이 최대 40µm의 IGA가 발생하였으며 C690TT, K690TT 재료에서는 균열이 발생하지 않았다.

시험번호 4는 4% NaOH에 5000ppm의 Pb를 첨가하고 +125mV를 가하여 480시간 동안 침지한 결과이며 C600MA 재료에서는 Fig. 5(a)에 보이는 바와 같이 최대 260µm의 매우 깊은 IGSCC가 발생하였다. 일반적으로 재료는 정점 부위에서 응력부식균열이 일어났으나 C600MA 재료는 Fig. 5(b)에 나타나있는 바와 같이 압축응력을 받은 부위에서도 IGA가 발생하였다. 이 결과는 IGA가 응력에 영향을 받지 않는다는 것을 나타낸다. 또한 C600TT 재료에서는 Fig. 5(c)에 보여주는 바와 같이 최대 80µm 깊이의 IGA가 발생하였다. 반면에 C690TT, K690TT 재료에서는 어떠한 균열도 발생하지 않았다. 이전의 여러 연구자들에^{39,101)} 의하면 C600TT, C690TT 재료에서는 입내 응력부식균열을 보인다고 확인되었지만 본 실험에서는 C600TT 재료에서 IGA만이 발생하였다.

이러한 결과들로 미루어 볼 때 용액 속에 Pb가 첨가됨으로써 SCC 저항성이 저하된다는 것을 확인할 수 있고, 또한 Pb 농도의 증가에 따라 SCC 저항성이 현저히 저하된다는 것을 알 수 있다. 각각의 재료들에 대한 SCC 저항성을 비교해보면 C600MA < K600MA < C600TT < C690TT, K690TT 순으로 증

가하였다.

C600MA에서만 IGSCC가 발생하였고, Pb 농도 증가에 따라 즉, 3000ppm Pb에서는 $190\mu\text{m}$, 5000ppm Pb에서는 $260\mu\text{m}$ 로 최대 균열 깊이는 증가하였다. K600MA에서도 IGA가 발생하였으나 상용 C600MA에 비하여 Pb-SCC 저항성이 증가한 것으로 나타났다. C600TT의 경우에는 3000ppm Pb 이상에서만 IGA가 발생하였고 IGA의 깊이는 Pb 농도 증가에 따라 증가하였으며 C690TT와 K690TT에서는 5000ppm Pb에서도 균열이 관찰되지 않았다.

Helie 등⁷⁾에 의해서 보고된 바와 같이 각 재료에 대해서 부동태피막에 중요한 역할을 하는 것으로 판단되는 Cr의 함량을 비교해 볼 때 Pb 성분을 5000ppm 첨가했을 경우에도 SCC를 보이지 않은 C690TT와 K690TT의 경우는 Cr 함량이 30%로 그 외의 합금들 보다 약 두 배의 함량을 보이고 있다. 즉 Cr 함량의 증가에 따라 Pb-SCC의 저항성은 증가하는 것으로 나타났다.

4. 결 론

1. 340°C 의 4% NaOH 용액속에서 480시간 침지한 C600MA, C600TT, C690TT, K600MA, K690TT 재료는 150%의 응력을 가하더라도 응력부식균열이 일어나지 않았다.
2. Pb의 농도가 증가함에 따라 재료들의 응력부식균열 저항성은 C600MA < K600MA < C600TT < C690TT, K690TT 순으로 감소하였다.
3. 5000ppm의 Pb를 첨가한 4% NaOH 용액속에서 C600MA 재료는 압축응력을 받은 부위에서도 입계공격이 발생하였으며, IGA의 응력 무관성을 나타낸다.
4. 국산시제 K600MA, K690TT의 경우가 상용시제 C600MA, C600TT, C690TT의 경우보다 상대적으로 높은 SCC 저항성을 보였다.
5. Cr 함량이 30%인 C690TT, K690TT의 경우가 15%인 C600MA, C600TT, K600MA의 경우보다 높은 SCC 저항성을 보이며, Cr 함량에 따라 Pb-SCC 저항성은 증가하는 것으로 나타났다.

후 기

본 연구는 원자력 연구 개발 중장기 계획사업으로 수행된 것입니다.

참 고 문 헌

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, p. 7-1, NACE, Houston, USA (1990)
2. B. P. Miglin, J. M Sarver, Proceedings of 5th Int'l Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System-Water Reactors-Aug. 25-29, 1991, Monterey, California, p. 757, ANS, La Grange park, USA (1992)
3. T. Sakai, T. Senjuh, K. Aoki, T. Shigemitsu, Y. Kishi, Proceedings of 5th Int'l Symposium on

- Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System-Water Reactors-Aug. 25-29, 1991, Monterey, California, p. 764, ANS, La Grange park, USA (1992)
4. A. Rocher, F. Cattant, D. Buisine, B. Prieux, M. Helie, Contribution of Materials Investigation to the Resolution of problems Encountered in PWRs, Fontevraud III, Sept. 12-16, 1994, p.537, SFEN, France (1994)
 5. F. Vaillant, Proceedings of 7th Int'l Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors-Aug. 7-10, 1995, Breckenridge, Colorado, p. 219, NACE, Houston, USA (1995)
 6. R. W. Staehle, Proc. of the 1st Int'l Conference on Environmental-Induced Cracking of Metals, Kohler, Wisconsin, USA, October, 2-7 (1988)
 7. M. Helie, et al., Proc. of 7th Int'l Symposium Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Breckenridge, Colorado, USA, Aug. 7-10, p. 247 (1995)
 8. M. Helie, Proc. of 6th Int'l Symposium Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Sandiego, California, USA, Aug. 1-5, p. 179 (1993)
 9. 황성식외, J. Corros Sci. Soc. of Korea, Vol. 25 No. 3, September(1996)
 10. Inco, Internal Report PR 358.3.
 11. G. P. Airey, Corrosion, 35(3), 129(1979)