

'98추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

파형입계와 입계 Carbide 밀도가 전열관 재료의
응력부식파괴에 미치는 영향

Effects of serrated boundary and density of intergranular carbides
on stress corrosion cracking of Alloy 600

오창용, 김택기
충남대학교
김홍표, 국일현, 김정수
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요약

파형입계와 입계 carbide 밀도가 Alloy 600의 응력부식파괴(stress corrosion cracking, SCC)에 미치는 영향을 315°C의 40% NaOH 수용액에서 C-ring 시편을 이용하여 평가하였다. 입계 형태 및 carbide 분포를 보기위해 에칭하였다. SCC 시험은 부식전위보다 150mV 높은 전위에서 수행하였다. 파형입계를 갖는 시편은 직선입계를 갖는 시편에 비해 SCC 저항성이 컸으며 이것은 파형입계를 갖는 시편에서 입계에 수직하게 작용하는 인장응력 성분이 직선입계에서의 경우에 비해 더 적었기 때문으로 생각된다. 직선입계를 갖는 시편의 경우 입계 carbide가 많을수록 SCC에 저항성을 보였다.

Abstract

Effects of serrated boundary and density of intergranular carbides on stress corrosion cracking(SCC) of Alloy 600 have been studied in 40% NaOH at 315°C using C-ring specimen. Configuration of grain boundary and intergranular carbide density were controlled by heat treatment. SCC tests were performed at +150mV above corrosion potential. The specimen with serrated grain boundary showed higher SCC resistance than that with straight grain boundary. This seems to be caused by the fact that the specimen with serrated grain boundary has lower resolved tensile stress than that with straight grain boundary because of serration. SCC resistance increased with higher intergranular carbide density.

1. 서론

증기발생기 전열관은 초기(1970년대)에는, mill annealed(MA)상태로 사용되어 왔으나, 원자력발전소 가동조건하에서 장기적으로 사용할 경우, 여러가지 요인으로 인하여 1차축 응력부

식균열(primary water stress corrosion cracking, PWSCC)과 2차 계통에서의 입계응력부식 균열(intergranular stress corrosion cracking, IGSCC), 입계부식(intergranular attack, IGA)과 같은 다양한 부식손상이 일어나 가동중지 및 보수에 따른 큰 경제적 손실을 초래하는 등 많은 문제가 제기되었다. 그후 MA된 상태보다 thermal treatment(TT)한 것이 내식성이 훨씬 우수하다는 것이 판명됨에 따라 1970년대 후반부터는 Alloy 600TT를 사용하기 시작하였다. 그러나 Alloy 600TT 전열관에서도 장시간 가동시킨 원자력 발전소 및 aggressive한 분위기에서 수행한 실험결과에 의하여 IGSCC/IGA 및 PWSCC등이 일어나는 것이 관찰됨에 따라 최근에는 Alloy 600보다 IGSCC/IGA 및 PWSCC에 대한 저항성이 우수한 것으로 알려진 Alloy 690이 개발되어, 신규로 건설되는 발전소나 교체되는 증기발생기의 전열관으로 사용되고 있다.

가압경수로 원전의 효율적인 가동과 수명관리에 큰 위협이 되는 증기발생기 전열관의 가장 주된 부식손상기구는 응력부식균열(IGSCC/IGA/PWSCC)이다. 2차측 IGSCC/IGA는 튜브시트상단의 슬러지 퇴적부위, 확관전이부분 그리고 TSP(tube supporting plate)부위에서 주로 발생하며, 1차측에서 발생하는 IGSCC와는 균열이 발생되는 분위기만 차이가 있고 응력상태나 재료의 미세조직상태는 동일하다. 특히, IGA/IGSCC가 발생하는 분위기는 Cl^- 이온을 함유한 용액, SO_4^{2-} 를 함유한 용액 및 caustic용액이며[1], Cl^- 이나 SO_4^{2-} 이온의 유입은² 해수를 냉각수로 사용하는 복수기 전열관의 손상으로 인한 해수 유입에 의한 Cl^- 및 SO_4^{2-} 유입, 탈염기 수지의 누출로 sulphate 유입과 2차측에 있는 valve나 pump의 이음새를 통한 유입등에 의한다. Caustic 분위기를 만드는 OH^- 는 급수용 탈염장치 또는 복수 탈염장치로부터 누설된 가성소다, 증기발생기 2차측에 잔류 또는 보조보일러의 수처리에 인산소다를 사용한 경우 보조증기의 불순물로서 혼입되어 들어온 인산소다의 가수분해 또는 슬러지와의 반응에 의한 가성소다 또는 복수기 냉각수로 담수를 사용하는 경우 복수기관의 손상에 의한 냉각수의 누설에 의해 혼입되는 염류의 분해에 의한 가성소다 등이다. 슬러지가 쌓인 틈새에서는 국부비등이 일어나 고농도의 알칼리성 분위기가 형성되어 2차측 SCC를 야기시킨다.

Alloy 600의 caustic IGSCC 민감도는 전기화학적 전위차에 의존하고, 양극분극은 caustic IGSCC 민감도를 증대시킨다고 알려져 있으며, 전기화학적 전위차의 중요성은 양극분극이 염기성 용액에선 산화물에 의해 좌우되고 그런 산화물들은 증기발생기에 축적되는 침전물에서 발견된다는 사실에서 비롯된다^{3,4}. 예를 들면, Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 ^{3,4}들은 틈새에 축적된 침전물로 존재하며, 이로 말미암아 전열관 재료의 전위를 증가시키는 산화제로 작용하여 다양한 전기화학적 전위를 가지게 한다. 전위가 OCP(Open Circuit Potential)로부터 active-passive transition영역의 전위사이에서, caustic IGSCC 민감도는 증가한다.[5,6,7] Bandy와 Pessall등은 전기화학적 전위를 OCP에 대하여 100~200mV 높은 전위에서 10% NaOH 수용액에서 SCC가 가장 민감하다고 하였다.

본 연구에서는 Serrated boundary를 갖도록 열처리한 시편(① SA ②SA+SEN ③SA+TT ④SA+SERRATED ⑤SA+SERRATED+TT)과 as-received 상태가 high temperature mill annealed 상태인 Alloy 600 시편을 사용하여 다양한 입계 carbide 분포를 갖도록 열처리(① HTMA ② HTMA+SA ③HTMA+TT ④ HTMA+SEN) 한 시편을 사용하여 열처리가 증기발생기재료의 응력부식균열(SCC)에 미치는 영향을 알아보고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 Alloy 600 재료의 조성을 Table 1에 나타냈다.

파형입계를 갖도록 열처리한 시편에서 파형입계가 응력부식균열에 미치는 영향을 알아보기 위해 모든 시편의 grain size 크기가 동일하도록 다음과 같이 열처리 하였다. ① 1100°C에서 30분간 solution annealing 처리한 시편, ② SA(1100°C/30min)+TT(710°C/15hrs) 처리한 시편, ③ SA(1100°C/30min)+SEN(600°C/24hrs), ④ SA(1100°C/20min)+SERRATED(1100°C ~ 750°C, Cooling rate: 0.3°C/min로 서냉)+W.Q ⑤ SA(1100°C/20min)+SERRATED+TT(710°C/15hrs)+W.Q. 와 영광 3,4호기 재료로 as-receive 상태가 high temperature mill annealed인 재료를 ① HTMA, ② HTMA+SA(1100°C/30min), ③ HTMA+TT(710°C/12hrs), ④ HTMA+SEN(600°C/24hrs) 등으로 열처리 하여 시편을 준비하였다. 사용한 Alloy 600 시편의 탄화물 분포와 입계를 관찰하기 위하여 각각 인산에칭 및 질산에칭을 실시하여 광학현미경을 이용하여 관찰하였다.

SCC시험은 C-ring 시편을 사용하였으며, Alloy 600 재질로 된 볼트와 너트를 사용하여 C-ring 시편의 outer apex에 최대 인장응력이 가해지도록 bolt loading 하였으며, 이때 가한 응력은 C-ring의 정점에서의 응력이 최대의 응력이 가해지도록 C-ring의 두발이 만날 때까지(till leg tough, TLT) bolt loading 하였다. SCC시험용 C-ring 시편 제작은 ASTM G38-73에 따랐다. SCC 시험은 315°C, 40% NaOH 수용액에서 용량이 3.81인 Ni autoclave를 사용하여 수행하였다. 시험용액은 초순수에 NaOH를 첨가하여 40% NaOH 수용액을 제조하였다. NaOH 수용액을 autoclave에 주입하고 고순도 질소 가스를 사용하여 상온에서 1시간 동안 purging하여 탈산하였다. 그후 autoclave를 가열하면서 시편의 OCP(Open Circuit Potential)를 측정하였다. 용액의 온도가 315°C에 도달하고 OCP(Open Circuit Potential)가 안정화 된 후 시험을 수행하였다. Reference electrode와 counter electrode로 각각 external Ag/AgCl electrode와 Pt wire를 사용하였다. 시편은 autoclave와 절연이 되도록 하였으며, SCC시험을 수행하기 전에 양극분극곡선을 얻어 active-passive transition 영역에 해당하는 potential 조건을 선택하였다.

SCC시험은 OCP+150mV의 전위에서 48시간동안 수행하였다. 인가전위는 EG&G 263 potentiostat를 이용하여 가하였다. SCC시험이 끝난 후 과단면을 SEM으로 관찰하였고, 광학현미경으로 이용하여 C-ring 시편 측면의 균열을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

파형입계

Fig.1은 열처리 후 시편을 인산 etching한 시편의 미세조직사진이다. Cr depletion을 갖도록 예민화된 시편의 경우, Cr carbide가 입계를 따라 연속적으로 형성되어 있으며, 반면에 serrated grain boundary를 갖는 시편과 serrated+thermally treatment 처리한 시편의 경우에는 Cr carbide 석출물이 입계를 따라 준연속적으로 분포하고 있음을 확인할 수 있다. 특히, serrated+thermally treatment 처리한 시편에서는 부분적으로 twin boundary에서도 석출물이 형성되었다. Thermally Treatment 처리한 시편은 입계를 따라 준연속적으로 석출물이 분포하고 있으며, intragranular carbide도 관찰된다.

Table 2와 Fig.4은 315°C, 40% NaOH 수용액에서 solution annealed/sensitized/thermally treated/serrated/serrated+thermally treated 시편에 OCP+150mV를 48시간동안 potential을 가한 실험 결과를 보여주며. Fig.2는 시험 후 광학현미경을 이용하여 C-ring 시편 측면의 Crack

을 촬영한 사진이다. serrated / serrated+thermally treatment 처리한 시편에서 다른시편에 비하여 전체적으로 비교적 SCC depth가 작은 crack이 관찰되었다. Fig.3는 각 시편에서 관측된 Max. SCC depth를 보여주며, Solution Annealing 처리한 시편과 Sensitization 처리한 시편에서는 거의 through wall에 해당하는 깊은 균열들을 관찰 할 수 있었다. 특히, SA & SEN처리한 시편에서 관찰된 Crack은 주로 깊은 균열들로 2~3개의 Crack들이 관찰되었다. SERR < SERR+TT < TT처리한 시편순으로 crack depth가 작은 값을 나타내었고, 또한 S ERR처리한 시편의 경우에는 SERR+TT/TT처리한 시편에 비하여 더 작은 SCC depth distribution을 보여주었다.

Serrated/serrated+TT/thermally treated 시편에서는 입계에 많은 Cr carbide가 분포하고 있으며, 또한 시험결과 이시편들은 SCC에 대하여 상당한 저항성을 가지고 있다. 입계에 Cr carbide가 많을수록 SCC 저항성을 보이는 것 같다. 유사한 grain size 크기와 입계에서의 Cr carbide분포가 유사한 과형입계를 갖는 시편과 직선입계를 갖는 시편의 경우, 과형입계를 갖는 시편이 SCC에 대해 상당한 저항성을 갖았다. 이것은 과형입계를 갖는 시편에서 입계에 수직하게 작용하는 인장응력 성분이 직선입계에서의 경우에 비해 더 적었기 때문으로 생각된다.

입계 Carbide

입계에 존재하는 Cr carbide 분포가 SCC 저항성에 미치는 영향을 알아보기 위해, high temperature mill annealed상태인 영광 3,4호기 재료를 사용하여 ① HTMA, ② HTMA+SA(1100°C/30min), ③HTMA+TT(710°C/12hrs), ④HTMA+SEN(600°C/24hrs) 등으로 열처리하였며, 동일한 방법으로 caustic SCC test를 수행하였다. Fig.2에 SCC test 가 종료된 후 시편 C-ring의 측면 cracks을 촬영한 사진이다. Fig.2에서 HTMA상태인 C-ring 시편은 다수의 깊은 균열들이 관찰되었다. 이는 미세조직과 관계없이, 모든 mill annealed(MA)시편은 caustic 용액에서 심한 SCC를 보인다는 실험결과와 일치한다^{11,12}. 반면에 sensitized 시편에서는 깊은 균열 몇 개만이 관찰되었다. Crum¹⁰ & Airey¹¹는 TT처리가 넓은 범위의 탄소량에 걸쳐서 가성 용액에서의 소둔재의 IGSCC 저항성을 크게 향상시킨다고 하였듯이, thermally treated 시편에서는 sensitized 시편에서 관찰한 깊은 균열들은 관찰할 수 없었고, 비교적 얕은 crack들이 다수 확인되었다. Solution annealed시편에서는 crack 을 관찰 할 수 없었다. 이는 미세조직사진을 보면 알 수 있듯이, 열처리 과정중 grain growth가 상당히 진행되어 C-ring의 정점에 최대의 인장응력이 작용하지 못함으로 발생한 결과로 사려된다. Crum¹⁰ & Airey¹¹가 TT(thermally treatment)가 288°C 10% NaOH에서 MA 재료에 대하여 확연히 IGSCC 저항성을 향상시킨다는 주장과 시험결과와 일치하였다.

4. 결론

과형입계를 갖는 시편은 직선입계를 갖는 시편에 비해 SCC 저항성이 컸으며 이것은 과형입계를 갖는 시편에서 수직하게 작용하는 인장응력 성분이 직선입계에서의 경우에 비해 더 작았기 때문으로 생각된다. 직선입계를 갖는 시편의 경우 입계 carbide가 많을수록 SCC에 저항성을 보였다.

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

참고문헌

- 원전증기발생기 개량 전열관 재료(Inconel 690)의 pitting 부식특성 평가 연구, KAERI/AR-343/91 한국원자력연구소, 1991.
- 원전 2차계통 부품의 안전성 평가 기술 연구, KINS/AR-045/90, 한국원자력안전기술원, 1990.
- G. Pinard-Legry, proceedings :1983 workshop on secondary-side stress corrosion cracking and Intergranular corrosion PWR steam Generator Tubing, EPRI Report NP-4458, March, 1986, Appendix 11.
- P. Malagola, proceedings :1984 work shop on secondary-side stress corrosion cracking and intergranular corrosion PWR steam Generator Tubing, EPRI Report NP-4478, March, 1986, B3-1.
- R. Bandy, R. Roberge and D. Van Rooyen, Corrosion, 1985, vol. 41, p.142
- N. Pessel, G.P. Airey, and B. P. Lingenfelter, Corrosion, 1979, vol. 35, p.100
- K.H. Crum, Corrosion, 1982, vol. 38, p. 40
- G.K. Dey, Proc. Int. Conference on Rapid Solidification Processing and Technology, ed. by O. N. Mohanty and C. S. Sivaramakrishnan, Jamshedpur, India, March 1989
- J. Singh and J. Mazumder, Met. Trans. 19A(1988) 1981.
- J.R. Crum, Corrosion, 1982, vol. 38, p.40
- G.P. Airey, Corrosion, 1980, vol. 36, p.9
- Ph. Berge, J.R. Donati, B. Prieux and D. Villard, Corrosion, 1977, vol. 33, p.425. p. 133.

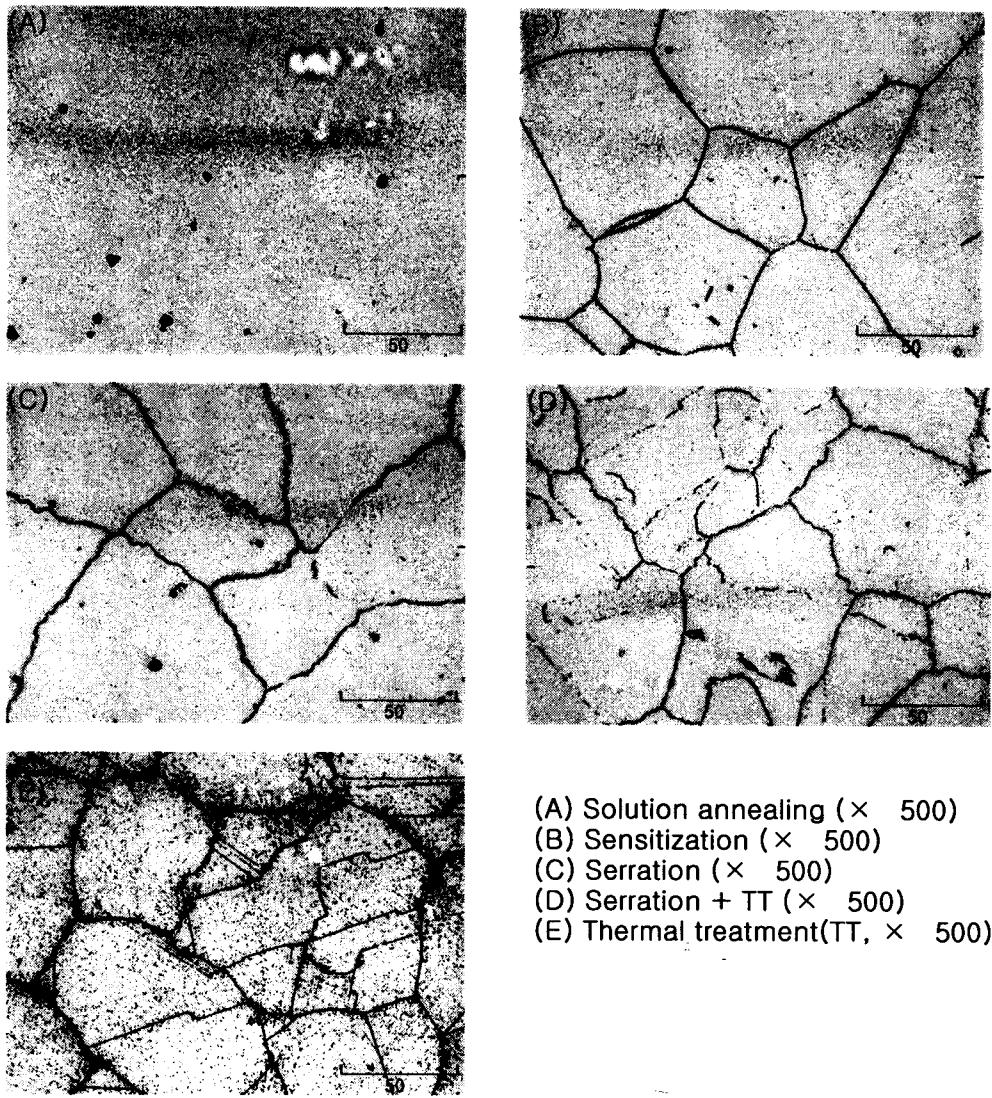
Heat No.	Material	C	Cr	Ni	Fe	Si	Mn	P	S	Cu	Ti	Al	Co	B	N
NX8688	Alloy 600	0.04	15.4	75.1	8.0	0.1	0.3		<0.001	0.2					
753813	Alloy 600 HTMA	0.026	16.65	72.5	9.31	0.53	0.82	0.003	0.001	0.01	0.3	0.07	0.011	0.001	0.016

Table 1. Chemical composition of Alloy 600

Table 2. Distribution of SCC crack depths of various specimen tested in 40% NaOH at

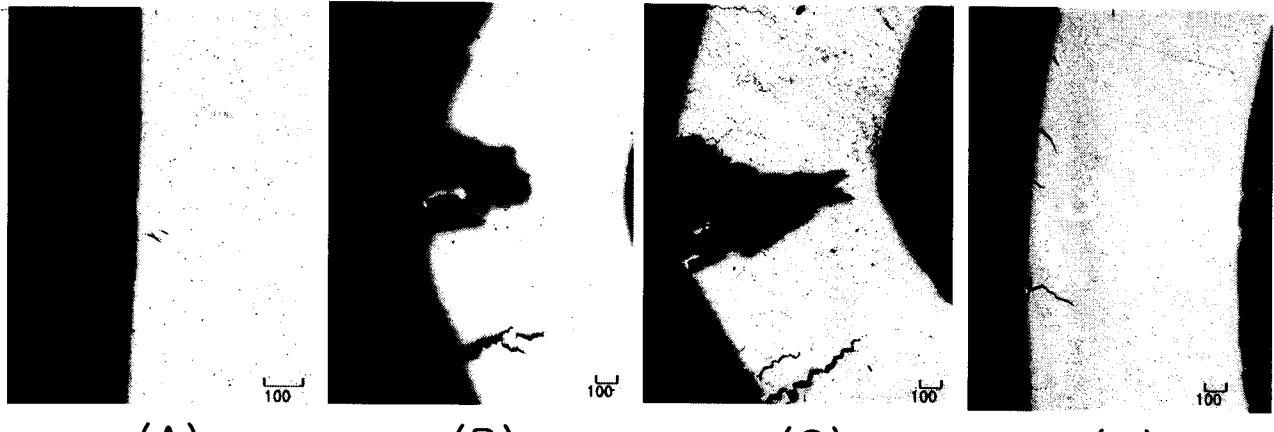
%wall thick- ness specimen	<2%	2~5%	5~10%	10~25%	25~50%	50~75%	>75%
SEN	0	0	0	0	5	1	0
TT	0	13	16	15	0	0	0
SERR	4	16	1	0	0	0	0
SERR+TT	0	7	17	7	0	0	0
SA	0	0	0	2	2	0	1

315°C.



- (A) Solution annealing ($\times 500$)
- (B) Sensitization ($\times 500$)
- (C) Serration ($\times 500$)
- (D) Serration + TT ($\times 500$)
- (E) Thermal treatment(TT, $\times 500$)

Fig. 1. Variation in carbide distribution with heat treatment

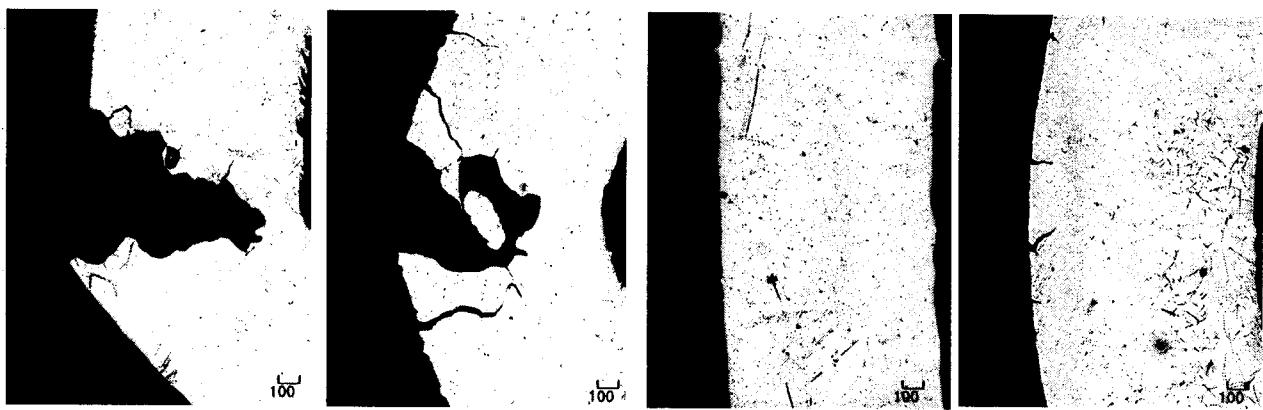


(A)

(B)

(C)

(D)



(E)

(F)

(G)

(H)



(I)

- (A) HTMA + SA
- (B) HTMA + SEN
- (C) HTMA
- (D) HTMA + TT
- (E) SA
- (F) SA + SEN
- (G) SA + SERR
- (H) SA + SERR + TT
- (I) SA + TT

Fig. 2. Optical micrograph of cross sectional area of C-ring specimen