

'96 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

정전위법에 의한 Alloy 600의 입계응력부식균열 거동 연구

맹완영, 강영환*, 松島志延**

*한국원자력연구소, **일본금속재료연구소

Abstract

IGSCC(Intergranular stress corrosion cracking) behaviors of Alloy 600 were studied by the electrochemical test methods of controlling specimens electrode potentials in the active-passive transition region of anodic polarization curve. Anodic polarization and static potential tests of stressed C-ring type MA Alloy 600 were carried out in 10% NaOH at 300 °C for 7days. It was confirmed that IGSCC of Alloy 600 was accelerated by maintaining the specimen potential in the susceptible active-passive transition region of anodic polarization curve. An intergranular crack was initiated on the surface area of C-ring specimens where protective oxide layer was broken down. And the depth of the crack growth was about 100 μ m during the testing periods.

1. 서 론

Alloy 600은 caustic 분위기 등 다양한 부식환경에서 강한 SCC 저항성 때문에 원자로의 증기 발생기 열전도관 및 압력용기 헤드 관통관의 재료로 널리 사용되고 있다. 그러나 원자로에 사용되는 Alloy 600은 다양한 손상사례가 보고되고 있다[1, 2] 이러한 파손의 원인 중의 하나는 caustic 분위기에서 일어나는 SCC에 의한 것으로 알려져 있다[3, 4]

종래의 immersion 시험은 300°C의 caustic 분위기에서 재료에 균열이 유발되려면 장시간(수개월)이 소요되고 장시간 시험함에 따른 시험 환경의 오염문제가 있어 신뢰성 있는 자료 확보

가 어렵다. [5] 본 시험에서는 부식환경 중 에서 시험편의 포텐셜을 Active-Passive transition 영역의 한 값으로 일정하게 유지함으로써 IGSCC의 유발시간을 단축하고 그 결과로 시험환경의 오염문제를 최소한으로 하는 방법을 연구하였다. 그리고 이와 같은 방법으로 유발된 Caustic환경에서 Alloy 600의 IGSCC 균열의 형태 및 특성을 분석하여 균열의 생성 및 성장 거동을 파악하고자 하였다.

2. 시험 방법

IGSCC 시험은 다음과 같은 절차를 거쳐서 수행하였다. 응력이 부과된 C-ring형태의 Alloy 600시편을, Caustic Solution(NaOH 10%)의 고온 고압 분위기(300℃, 75기압)에서 정전위 시험하였다. 정전위 시험 장치에 의해 시편의 포텐셜을 IGSCC에 민감한 값으로 일정하게 유지되도록 하여 쉽게 균열이 유발되도록 하였다. 그리고 생성된 균열의 형태 및 특성을 분석하여 균열의 거동을 파악하고자 하였다.

먼저, 시편의 포텐셜 측정의 재현성을 보기 위해서 시험 분위기의 온도가 300°C에 도달하여 안정화 되었을 때의 여러 Alloy600 시편의 자연전위를 측정하였다. 그 결과, 그림1과 같이 300°C에서 동일한 값으로 안정화되므로 포텐셜 측정은 재현성이 충분함을 확인할 수 있다. 한편, 재료가 IGSCC에 민감한 영역은 Anodic Polarization의 곡선의 Active-Passive Transition 영역이다[6]. 시편 포텐셜에 따른 Alloy 600의 Active-Passive Transition 영역을 파악하기 위해 정전위 시험의 조건과 동일한 고온, 고압의 Caustic Solution 분위기에서 Anodic Polarization 시험을 하여 Active-Passive Transition 영역을 결정하였다. Anodic Polarization 시험은 open circuit potential로부터 분당 25mV로 noble한 방향으로 1200mV만

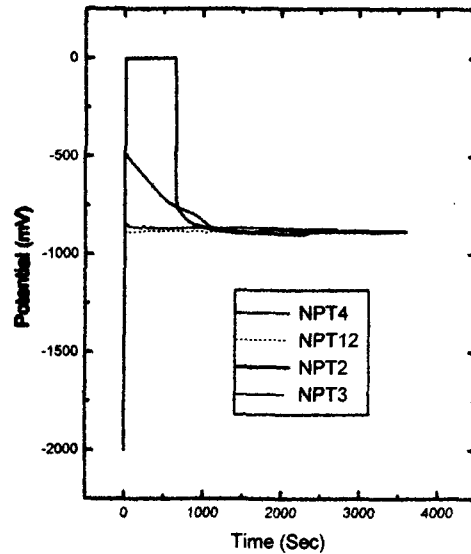


그림 1 Alloy 600의 자연전위(10% NaOH, 300C, 75 기압)

를 증가시키면서 전류밀도를 측정하였다. 정전위 시험은 위와 같이 결정된 Active-Passive Transition 영역에 해당하는 -800mV로 시편의 포텐셜을 유지시키면서 7일간 시험하고 시편 표면의 전류밀도 측정하였다.

시험에 사용된 재료는 975C에서 Meal Annealing한 Alloy 600이고 항복강도가 35kg/mm² 정도의 강도를 가진 시편이다. 시편의 응력은 ASTM G38-73에 제시된 계산방법에 의거하여 부과하였다. 부과된 응력은, ASTM에 규정된 응력계산이 소성변형시에도 적용된다고 가정하였을 때, 시편이 소성변형을 겪는 응력에 해당하는 70kg/mm²의 응력을 부과하였다. C-ring의 응력부과용 볼트는 고온, 고압수에서 표면산화된 Zircaloy 합금을 사용하여 tube와 절연하였다. 오토크레이브의 용기는 1리터 용량의 Alloy 690으로 제작된 것을 사용하여 시험하였고 참조 전극은 Ag/AgCl 전극을 사용하였다.

3. 시험 결과 및 고찰

본 시험의 기본적인 idea는 시편의 포텐셜을 active-passive transition 영역에 유지함으로써 IGSC를 쉽게 유발시키는 것이다. 이 영역에서 IGSC가 쉽게 유발되는 원인은 이 영역에서는 보호 산화막과 산화막 없이 노출된 금속표면이 혼재하므로 국부적으로 anodic 용해가 심한 곳이 존재하게 되기 때문이다. 이 active-passive transition 영역은 재료의 Anodic Polarization 거동에 의해 결정되는데 그림 2는 Alloy 600 및 690의 고온, 고압(300°C, 75기압)에서 10%의 NaOH 용액에서 Anodic Polarization 경향을 보인 것이다. Corrosion Potential이 -885mV 정도이고 포텐셜이 증가함에 전류밀도가 급격히 증가하다가 최대 정점을 지나면서 Active-Passive transition 영역이 나타난다. 이 시험결과에

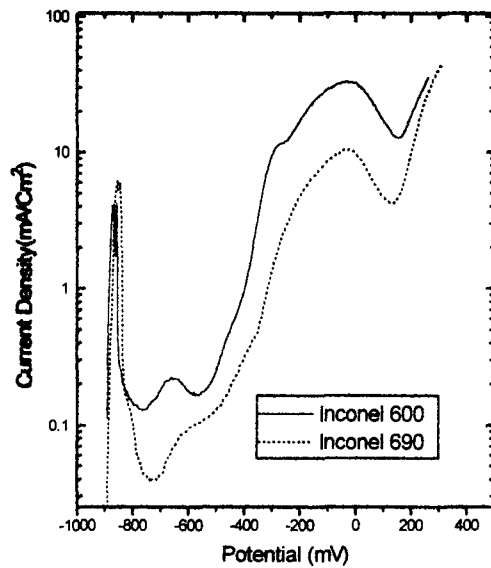


그림 2 인코넬합금의 Anodic Polarization Curve(10% NaOH, 300C, 75 기압)

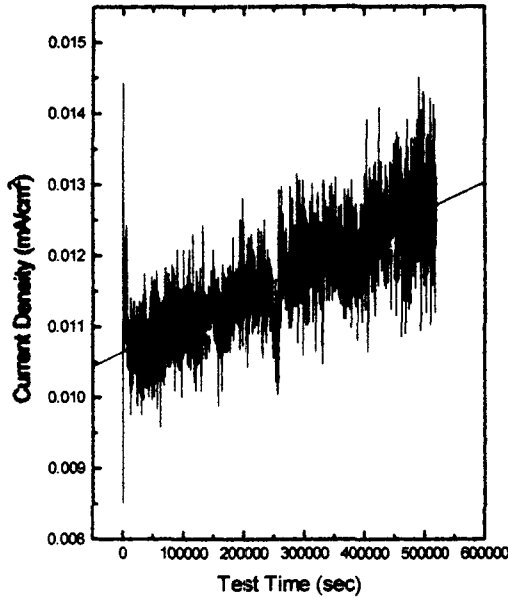


그림 3 정전위 시험 중 표면 전류밀도 변화(-800mV, 10% NaOH, 300C, 75 기압)



그림 4 정전위 시험에 의해 발생한 응력부식균열 (10% NaOH, 300C, 75 기압, -800mV, 7 일)

의거하여 정전위 시험 포텐셜을 - 800mV로 결정하였다.

Alloy 600의 IGSCC 특성을 확인하기 위해 C-ring 시편의 포텐셜을 Anodic Polarization의 그림2의 Active-Passive transition 영역인 - 800mV에 유지하고 10%의 NaOH의 고온고압환경(300℃, 75 기압)에서 정전위 시험을 수행하였다. 정전위 시험 중에는 부식이 진전함에 따라 시편의 표면으로 부터 발생하는 부식전류는 그림3과 같은 경향을 보인다. 시간이 증가함에 따라 전류밀도가 0.01mA/Cm²정도에서 점차 증가하는 경향을 보인다. 그림 2의 anodic polarization 곡선에서 포텐셜이 -800mV 일 경우 0.2mA/Cm² 정도이다. 이 값에 비해 전류밀도가 200배 정도 감소한 양이다. 이와 같이 전류밀도가 감소한 이유는 시편의 표면에 보호 산화막이 형성된 것에 기인하는 것으로 사료된다. 한편, 이 표면 전류밀도는 시간이 경과함에 따라 점차 증가하게 되는데 이것은 IGSCC에 의해 늘어나는 노출 표면적이 증가하게 되고 이 것에 의해 부식전류가 증가하는 것을 반영하는 것이라 판단된다.

C-ring시편에 ASTM에 규정된 계산방법에 의해 응력을 70kg/mm²정도 부과하여 소성 변형시킨 시편을 위에서 기술한 환경에 1

주일간 유지한 결과 그림4와 같은 균열이 발생함이 관찰되었다. 그림에서 보듯이 SCC에 의한 균열은 입계를 따라서 진전되어 가는 IGSCC(Intergranular Stress Corrosion Cracking)임을 확인할 수 있고 관찰된 균열의 진전 길이는 $100\mu\text{m}$ 이상인 것으로 판단된다. 그리고 주위의 산화막과 비교하면 균열이 시작된 곳의 산화막은 파손되어 손상된 영역을 관찰할 수 있다. 균열의 생성은 이 영역의 보호막이 파손 되면 caustic 용액에 노출된 금속표면에서의 전류 밀도는 그림 2의 포텐셜과 전류밀도의 관계 곡선에서 active 영역이 active-passive 영역으로 변하지 않고 active 영역의 기울기 그대로 extrapolation된 선과 x좌표의 부과된 정전위에 해당하는 -800mV 에서 수직으로 연장한 선과 교차하는 점의 전류밀도를 갖는다. 이 값은 대단히 큰 값(약 100mA)이므로 이 곳에서 부터 입계의 용해가 일어나서 IGSCC가 생성되어 입계를 따라 진전되어 가는 것으로 보인다.

4. 결론

소성변형된 C-ring형태의 Alloy 600시편을, Caustic Solution(NaOH 10%)의 고온 고압 분위기(300°C , 75기압)에서 anodic polarization 곡선의 active-passive transition영역의 포텐셜로 일정하게 유지하고 1주일 동안 정전위(-800mV)시험하였을 때, $100\mu\text{m}$ 정도 깊이의 IGSCC 균열이 유발되는 것을 확인하였다. 그러므로 부식환경 중 재료의 포텐셜이 Active-Passive Transition 영역에 있을 때 IGSCC에 의한 균열의 생성 및 성장 속도가 가속화되는 것으로 판단된다. 이와 같은 사실은 재료의 IGSCC 시험 및 메카니즘 등의 연구에 적용되어 단 시간 내에 재료의 IGSCC 저항성을 상호비교할 수 있고, 생성된 균열의 형태 및 특성을 분석하여 균열의 거동을 파악하는데 활용될 수 있으리라 생각된다.

5. 참고문헌

- 1) L. Stieding, B. Stellwag, N. Wieling and R. Rieb, "Steam Generator Tubing and associated operating Performance", Kerntechnik, 55, No. 6, p.340(1990)
- 2) S. J. Green and J. P. N. Paine: Nucl. Tech., 55, P.10(1981)
- 3) D. Van Rooyen, Corrosion, Vol. 31., No. 9, p.327(1975)
- 4) E. Serra, Stress Corrosion Cracking of Alloy 600, EPRI NP-2144-SR, Electric Power

Research Institute, Palo Alto, California, 1981

- 5) N.Pessall, G. P. Airey, and B. P. Lingenfelter, "The influence of Thermal Treatment on the SCC Behavior of Inconel Alloy 600 at Controlled Potentials in 10% Caustic Soda Solutions at 315C", Corrosion, Vol.35, No.3, March, P.100(1979)
- 6) K. H. Lee, G. Cragolino, and D. D. Macdonald, "Effect of Heat Treatment Applied Potential on the Caustic Stress Corrosion Cracking of Inconel 600", Corrosion, Vol. 41. No.9, September , P.540(1985)