

'98 춘계 학술발표회 논문집  
한국원자력학회

## 고온의 염기성 수용액에서 Ni기 합금의 응력부식파괴

김홍표, 황성식, 국일현, 김정수

한국원자력연구소  
대전광역시 유성구 덕진동 150번지

오창용

충남대학교

### 요 약

Alloy 600 및 alloy 690과 Ni-8Cr-10Fe 합금 등의 응력부식(stress corrosion cracking, SCC) 거동을 고온의 염기성 분위기에서 C-ring 시편을 사용하여 연구하였다. Alloy 600과 alloy 690을 여러 조건에서 열처리하여 etching한 후 탄화물의 분포와 입계 주변의 Cr고갈 정도 등의 미세조직을 광학현미경과 주사 전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. 이들 재료에 대한 SCC 시험을 315°C의 40% NaOH 수용액에서 일정한 부하전위(부식전위 + 200mV)를 가하면서 수행하였으며, 동일 조건에서의 분극거동도 측정하였다. Alloy 600 MA(mill anneal) 및 TT(thermal treatment)의 SCC 저항성은 alloy 690 TT와 Ni-8Cr-10Fe SA(solution anneal)보다 낮았다. Alloy 600 TT 재료는 alloy 600 MA 및 SA 재료에 비해 SCC 저항성이 더 컸다. 고용 탄소농도는 alloy 600의 SCC 저항성에 큰 영향을 주지 못했다. 대부분의 Alloy 600은 균열전파 입계균열을 보였으나, 일부에서는 입계 및 입내 혼합양상(mixed mode cracking)을 보였다. 염기성 분위기에서 Ni기 합금의 SCC 거동을 미세조직, 분극거동의 관점에서 고찰하였다.

### 1. 서론

Ni기 합금인 alloy 600은 상당히 큰 고온 내식성을 갖고 있기 때문에 원전 증기발생기 전열관 재료로 사용되고 있다. Alloy 600이 전열관 재료로 선택된 초기에 Copson등은 원전 1차 및 2차 냉각수 조건에서 alloy 600이 우수한 내식성을 갖고 있다고 하였으나, Coriou등은 고온의 순수한 물에서도 응력부식파괴가 발생하는 것을

실험실에서 확인하였다.

이후 alloy 600의 SCC에 대해 많은 연구가 진행되어 alloy 600이 염기성 및 산성분위기에서 SCC에 취약함을 알게 되었다. 그래서 alloy 600의 SCC 저항성을 증가시키는 것과 더불어 alloy 600의 대체 재료로 alloy 690이 사용되게 되었다. Alloy 690은 산성 및 중성분위기에서 SCC가 거의 진행되지 않으나 염기성 분위기에서 SCC가 발생하며 alloy 690 TT의 SCC저항성은 alloy 600 TT와 동등하거나 우수하다는 것에 의견을 같이 하고 있다. alloy 690과 alloy 600의 차이는 Cr을 alloy 690이 약 30% 함유하고 alloy 600이 약 15% 함유하고 있다는 것이다. 그래서 alloy 690의 큰 SCC 저항성을 Cr농도에 기인하는 것으로 생각하고 있다.

한편 예민화된 alloy 600은 입계 Cr농도가 약 6~8%로 입계 주변의 Cr 고갈이 있는데 이 예민화된 재료는 Cr 고갈이 없는 MA 재료에 비해 염기성 분위기에서 오히려 더 큰 SCC 저항성을 보인다. 따라서 Ni기 합금의 염기성 분위기에서 SCC저항성을 재료내의 Cr농도의 관점에서 설명하기 곤란하다. 그래서 본 연구에서는 Ni기 합금의 염기성 분위기 SCC현상을 이해하고 재료 개선 및 재료 개발의 기초자료로 활용하고자 alloy 600과 alloy 690의 미세조직과 Ni-8Cr-10Fe합금의 x에 따른 SCC현상을 연구하고자 하였다.

## 2. 실험방법

Alloy 600, alloy 690과 Ni-8Cr-10Fe합금의 조성을 표 1에 나타냈다. 시험시편은 as-received 상태 혹은 다음과 같은 열처리를 한 후 제작하였다. 용체화처리(solution anneal, SA)는 1100°C에서 30분 동안 하고 수냉후 600°C에서 24시간 예민화(sensitization, SEN)처리 혹은 705°C에서 12시간 열처리(thermal treatment, TT)하였다. 이렇게 열처리한 시편 및 as-received 시편에서 크롬탄화물의 분포를 인산 에칭하여 관찰하였다. Ni-8Cr-10Fe합금은 SA처리하였다. SCC시험을 위해 C-ring 시편을 만들었으며, C-ring시편 외부에 인장응력이 가해지도록 bolt loading하였다. SCC 시험은 315°C의 40% NaOH수용액에서 Ni autoclave를 사용하여 시편에 부식전위에서 +200mV 양극 분극시킨 상태에서 수행하였다. 분극곡선을 SCC 시험과 동일한 조건에서 얻었다. Reference electrode와 counter electrode로 external Ag/AgCl electrode와 Pt를 각각 사용하였다. SCC시험후 파단면을 SEM을 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Alloy 600에서 입계에 반연속적인 크롬탄화물이 있는 상태(TT)가 저온 MA과 고온 MA 혹은 입내와 입계에 크롬 탄화물이 있는 어느 경우보다도 더 SCC 저항성이 컸다. 이런 결과는 Airey가 10% NaOH수용액에서 얻은 결과와 동일한 경향을 보인다. Yamanaka와 Theus등은 입계에 반연속적인 크롬탄화물이 존재하면 SCC저항성이 증가되는 것에 대해 다음과 같은 가능성을 제시하였다. ① 입계 크롬탄화물의 불용성

에 의한 SCC억제 ② 입계 크롬탄화물에 불순물 흡착에 의한 입계 정화 ③ 입계주변 크롬고갈영역존재 ④입계 크롬탄화물 용해에 의한 내식성 부동태 피막형성 ⑤입계 크롬탄화물이 전위원으로 작용하여 입계에서 응력완화 ⑥ 입계 크롬탄화물의 coherency에 의한 입계 강화 ⑦ 입계 크롬탄화물에 의한 입계 sliding억제 ⑧입계 크롬탄화물의 존재로 인한 입계를 따른 유해원자의 확산감소 ⑨석출에 의한 strain energy 감소 등이 작용할 것으로 예측한다. 그러나 아직까지 크롬탄화물이 어떻게 SCC를 억제하는가에 대해서는 명확하지 않다.

탄소농도가 0.01~0.04인 상용 Alloy 600을 1100℃에서 30분 SA처리한 것과 탄소농도가 0.08%인 Alloy 600을 1150℃에서 30분 SA처리한 것을 SCC test한 결과 모든 재료가 SCC에 민감하였으며, 고용 탄소농도는 SCC저항성에 큰 영향을 주지 않는 것으로 평가되었다. 대부분의 Alloy 600은 입계를 따라 SCC가 전파하였으나, 한 재료는 입계 및 입내를 따라 SCC가 전파하는 혼합 균열전파 양상을 보였다(그림 1). Alloy 690 SA와 Alloy 690 TT는 주어진 시험기간동안에 SCC가 관찰되지 않았다. Ni-8Cr-10Fe합금도 alloy 600 보다 큰 SCC저항성을 보였다. 따라서 염기성 분위기의 SCC 저항성은 특정 Cr농도에서 가장 크게 나타나는 것으로 판단된다.

Alloy 600과 alloy 690 그리고 Ni-8Cr-10Fe의 분극곡선은 그림.2에 각각 나타내었다. Alloy 600의 경우 모두 SA처리한 시편으로 분극곡선은 재료의 조성에 거의 무관함을 볼 수 있다. 315℃에서 유지시간이 증가함에 따라  $i_{passive}$ 는 감소하는 것을 볼 수 있다. Breakdown potential보다 높은 transpassive 영역과 Flade potential 보다 낮은 active영역에서 Alloy 600과 Alloy 690의 분극곡선은 거의 동일하다. Alloy 600의  $i_{passive}$ 는 Alloy 690과 Ni-8Cr-9Ni보다 더 적었으며 특히 SCC가 일어나는 Flade potential부근에서  $i_{passive}$ 가 적었다.

#### 4. 결론

Alloy 600의 경우 입계에 반연속적인 크롬탄화물이 있을때 SCC에 가장 큰 저항성을 보였으며, 고용 탄소농도는 SCC저항성에 큰 영향을 주지 않았다. 대부분의 alloy 600은 입계균열전파 양상을 보였으나 한 재료는 입내 및 입계 혼합 균열전파양상을 보였다. Alloy 600은 alloy 690과 Ni-8Cr-10Fe합금에 비해 SCC저항성이 더 적었다. 따라서 염기성 분위기의 Ni기 합금의 SCC 저항성은 특정 Cr농도에서 가장 적게 나타난다. Active to passive 전이영역 부근에서 Alloy 600의  $i_{passive}$ 가 Alloy 690이나 Ni-8Cr-10Fe보다 더 적었으며 이것이 Alloy 600의 SCC 민감도와 관련되는 것으로 생각된다.

#### 참고문헌

1. J.R. crum and T. Nagashima, Review of Alloy 690 Steam Generator Studies, Eighth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems -Water Reactors, August 10 - 14, 1997, Amelia Island,

Florida.

2. H. Kajaura, et.al, corrosion Resistance of TT Alloy 690 Manufactured by Various Melting Processes in High Temperature NaOH Solution, ibid.

3. K. Yamanaka, The Role of Grain Boundary Chromium carbides on the IGA Resistance of Nickel Base Alloy 600, sixth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power systems - Water Reactors.

4. G. J. Theus, et.al , EPRI NP-3061

표 1. Ni기 합금의 화학조성

원 소 재 료	C	Cr	Ni	Fe	Si	Mn	P	S	Cu	Ti	Al	Mo
Ni-8Cr-10Fe	0.006	8.1	83.2	10	0.3	0.3	<0.01	<0.001		0.3	N/A	
Alloy600MA 1	0.01	15.4	75.1	8.0	0.1	0.3		<0.001	0.2			
Alloy 600MA2	0.026	16.8	72.3	9.0	0.3	0.8	0.008	0.001	0.01	0.3	0.20	
Alloy 600MA3	0.026	15.29	76.11	7.57	0.15	0.24	0.006	0.001	0.015	0.32	0.23	
Alloy 600TT1	0.016	16.49	72.3	9.36	0.32	0.84	0.008	0.003	0.01	0.3	0.2	
Alloy 600TT2	0.025	15.07	74.89	9.08	0.15	0.21	0.001	0.001	0.011	0.32	0.21	
Alloy 600TT3	0.022	15.55		7.22	0.18	0.22	0.003	0.001	0.01	0.18		
Alloy 690TT1	0.020	30.0	59.6	9.26	0.36	0.31	0.01	0.001		0.33	0.023	0.013
Alloy 690TT2	0.020	29.57	58.9	10.54	0.22	0.32	0.009	0.001	0.01	0.26	0.019	0.01
Alloy 600TT3	0.018	29.15		8.19	0.16	0.27	0.004	0.001	0.01	0.16		

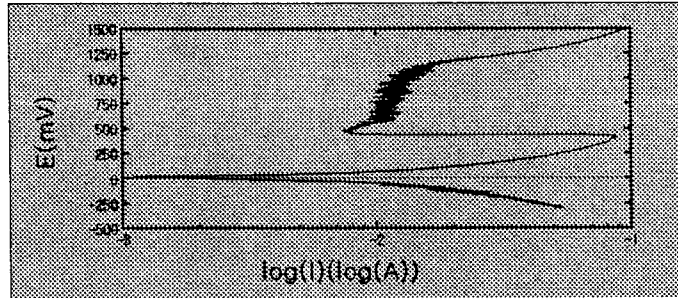


(a)

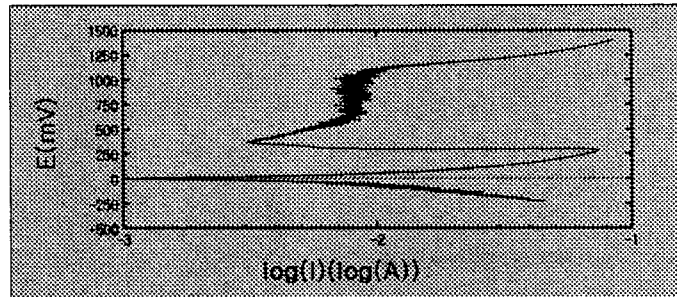


(b)

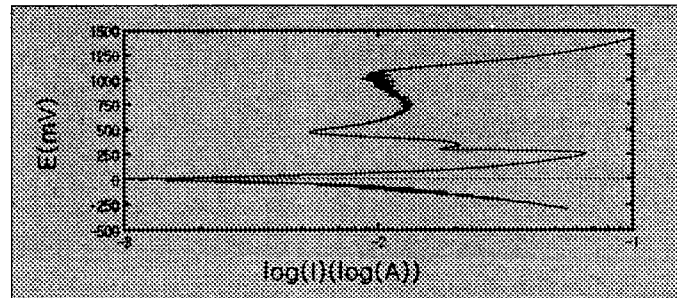
그림 1. Alloy 600 의 파단 양상. (a) 입계전파, (b) 입계, 입내 혼합전파



(a) Ni - 8Cr - 10Fe



(b) Alloy 600



(c) Alloy 690

그림 2 Ni기 합금의 분극곡선