

증기발생기 전열관 재료의 2차측 응력부식균열 민감성

김 동 진[†] · 김 현 옥 · 김 홍 표

한국원자력연구원 원자력재료개발부
(2011년 6월 21일 접수, 2011년 7월 13일 수정, 2011년 7월 15일 채택)

Outer Diameter Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Steam Generator Tubing Materials

Dong-Jin Kim[†], Hyun Wook Kim, and Hong Pyo Kim

Nuclear Materials Division, Korea Atomic Energy Research Institute,
1045 Daedeok-daero, Yuseong-gu, Daejeon, 305-600, Korea

(Received June 21, 2011; Revised July 13, 2011; Accepted July 15, 2011)

Alloy 600 (Ni 75 wt%, Cr 15 wt%, Fe 10 wt%) as a heat exchanger tube of the steam generator (SG) in nuclear power plants (NPP) has been degraded by various corrosion mechanism during the long-term operation. Especially lead (Pb) is known to be one of the most deleterious species in the secondary system causing outer diameter stress corrosion cracking (ODSCC). Oxide formation and breakdown is requisite for SCC initiation and propagation. Therefore it is expected that a property change of the oxide formed on SG tubing materials by lead addition into a solution is closely related to PbSCC. In the present work, the SCC susceptibility was assessed by using a slow strain rate test (SSRT) in caustic solutions with and without lead for Alloy 600 and Alloy 690 (Ni 60 wt%, Cr 30 wt%, Fe 10 wt%) used as an alternative of Alloy 600 because of outstanding superiority to SCC. The results were discussed in view of the oxide property formed on Alloy 600 and Alloy 690. The oxides formed on Alloy 600 and Alloy 690 in aqueous solutions with and without lead were examined by using a transmission electron microscopy (TEM), equipped with an energy dispersive x-ray spectroscopy (EDXS).

Keywords : Alloy 600, Alloy 690, ODSCC, lead, oxide

1. 서 론

가압경수로용 원자력발전소의 증기발생기 전열관 재료로 사용되는 Alloy 600 (Ni 75 wt%, Cr 15 wt%, Fe 10 wt%)에는 공식, 입계부식, 응력부식균열 등과 같은 국부부식이 발생되어 왔다. 이러한 재료 열화를 억제하고자 하는 다양한 노력에 힘입어 상당한 효과를 거두었지만, 아직도 응력부식균열이 빈번히 일어난다.

동일한 조성의 Alloy 600에 대해 별도의 열처리를 통해 입계를 따라 탄화물이 연속적으로 발달시켜 응력부식균열 저항성을 크게 개선한 Alloy 600TT 전열관을 채용한 미국의 17개 발전소 중 10개의 발전소에서 가동연수가 증가함에 따라 응력부식균열이 발생되었다.

특히 납은 전열관의 2차측 응력부식균열을 일으키는 주요한 요인으로 알려져 있다. 납은 급수에는 매우 낮은 양이 존재하고, 발전소 구조재에 매우 미량의 합금원소로써 존재하지만, 전열관과 관관상단 사이 틈에서 용해도 차이로 인

해, 슬러지에 농축된다. 이렇게 농축된 농도가 불과 1 ppm 수준이더라도 납 유기 응력부식균열을 유발할 수 있다고 알려져 있다.¹⁾⁻⁴⁾ 심지어 Alloy 600의 취약성을 크게 개선시켜, 새로운 증기발생기 전열관 재료로 대체되어 사용되고 있는 Alloy 690 (Ni 60 wt%, Cr 30 wt%, Fe 10 wt%)도 알칼리 용액에서는 납에 민감하다는 일부의 보고가 있다.^{5),6)}

Alloy 600TT 전열관을 채용한 미국 발전소 중 응력부식균열이 발생한 Seabrook 발전소에서 인출한 전열관의 균열 선단, 입계 주위에서도 납이 수% 관찰되어 납이 응력부식균열 민감성과 밀접한 관계가 있음이 또 다시 확인되었다.

응력부식균열은 재료의 표면에 존재하는 산화막을 깨뜨리고, 다시 재형성되는 과정을 통해 개시 및 성장하므로 산화막의 전기화학적 특성, 기계적 특성, 형성 동역학 등과 밀접한 연관을 가지게 된다. 또한 산화막의 특성을 제어함에 의해 납 유기 응력부식균열을 효과적으로 제어할 수 있을 것이다. 그러나 응력부식균열 저항성과 산화막 특성을 서로 연계하고자 하는 시도는 적었다.

따라서 본 연구에서는 Alloy 600과 Alloy 690에 대해

[†] Corresponding author: djink@kaeri.re.kr

315 °C의 납을 첨가 혹은 첨가하지 않은 0.1 M NaOH, 2.5 M NaOH 알칼리 수용액 환경에서 응력부식균열 평가를 수행하였고, 동일한 환경에서 형성된 산화막의 특성을 분석하여 응력부식균열 저항성과 산화막과의 상관성을 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

응력부식균열 시험은 SSRT(Slow Strain Rate Test) 를 이용하였으며, 모든 SSRT 시험은 315 °C, 부식전위에서 2×10^{-7} /sec의 인장 속도로 시험하였다. 시편외경은 19.05 mm이고, 두께가 1.09 mm인 Alloy 600 HTMA (high temperature mill annealed)와 690 TT (thermally treated)를 사용하였다. 원주방향으로 120° 씩 3등분으로 튜브시편을 가공하여 인장시험편을 제작하여 SSRT 시험하였다.

시편이 파단된 뒤 주사전자 현미경 (SEM, scanning electron microscopy)으로 파면 및 균열 양상을 조사하고, 파면의 균열 형상 및 균열 면적을 조사하여 응력부식균열 거동 및 민감성을 분석하였다.

외경이 22.23 mm이고, 두께가 1.24 mm인 튜브로부터 10 X 10 X t (가로 X 세로 X 두께) mm³ 크기의 Alloy 600 TT 과 Alloy 690 TT 시편 (1m diamond suspension 까지 연마)을 준비하여 315 °C에서 14일 동안 별도의 전위를 인가하지 않고 침지시험을 진행하였다. 침지시험 후 투과전자현미경(TEM, transmission electron microscopy), EDXS 분석을 통해 부동태 막의 구조와 성분을 분석하였다.

SSRT 시험과 침지시험을 위한 용액은 동일하게 0.1 M NaOH 용액과 2.5 M NaOH 용액을 사용하였으며, 10000 ppm 의 PbO를 넣었을 때와 넣지 않았을 때, 납의 오염방지를 위해 별도의 오토클레이브에서 시험을 진행하였다.

SSRT 시험과 침지시험을 위한 고온, 고압 시험을 위한 오토클레이브는 니켈 오토클레이브이며, 각각 1 L, 3.78 L 용량이었다. 용액의 탈기를 위해 20시간 동안 질소 purging 을 시행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)와 (b)는 Alloy 600 HTMA 와 Alloy 690 TT 에 대해 315 °C의 0.1 M NaOH 용액에 납 10000 ppm 첨가 유무에 따른 SSRT 시험시 얻어진 인장곡선이다. 먼저 Alloy 600의 경우, 납이 첨가되지 않았을 때, 연신율이 대략 57%인 반면 납이 첨가되면, 약 24%로 급감한다. 최대인장강도 또한 약 250 MPa 정도 급감한다. 그러나 Alloy 690의 경우, 납 첨가 전후에, 0.1 M NaOH 용액에서 연신율이 각각

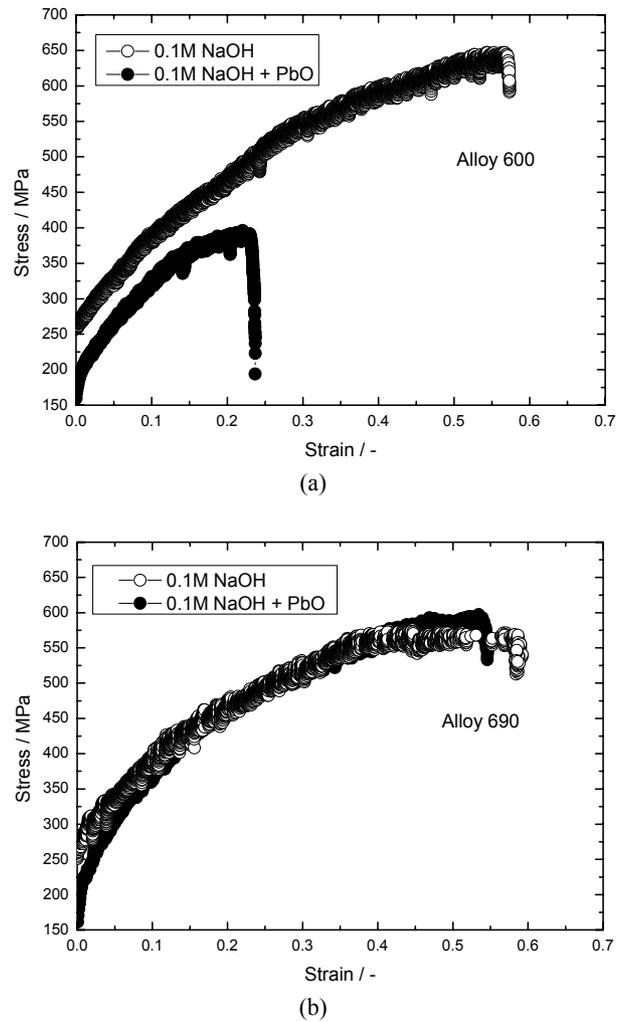


Fig. 1. Stress-strain curves obtained from SSRT test for (a) Alloy 600 and (b) Alloy 690 in 0.1M NaOH with/without 10000 ppm PbO at 315 °C.

59%, 55%로 거의 변화가 없다. (동일한 조건에서 여러 번 인장시험 반복 수행시 연신율은 수%의 변화폭을 가짐) 최대인장강도 또한 거의 유사하다. 이로부터 Alloy 600은 0.1 M NaOH 용액에서 납에 의해 응력부식균열 민감성이 크게 증가한 반면에 Alloy 690은 미미함을 알 수 있다. 이를 보다 자세히 관찰하기 위해 파면과 시험편의 옆면을 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 그 옆면 관찰결과를 Fig. 2(a)와 (b)에 표시하였다. 예상했던대로 Alloy 600은 납 첨가시 옆면에 응력부식균열에 의해 벌어진 부분이 다량 관찰되며 깊이 또한 더 깊다. 반면, Alloy 690의 경우, 납을 첨가하였을 때에도 표면에 응력부식균열의 흔적은 거의 없다.

파면을 주사전자현미경을 이용해 관찰하여, 응력부식균열이 발생한 면적과 전체시편의 단면적 비율을 통해 응력부식균열이 발생한 분율을 구하였다. Alloy 600의 경우, 납이 첨가되지 않았을 때, SCC 비율이 "0"이었으나, 납이 첨가되

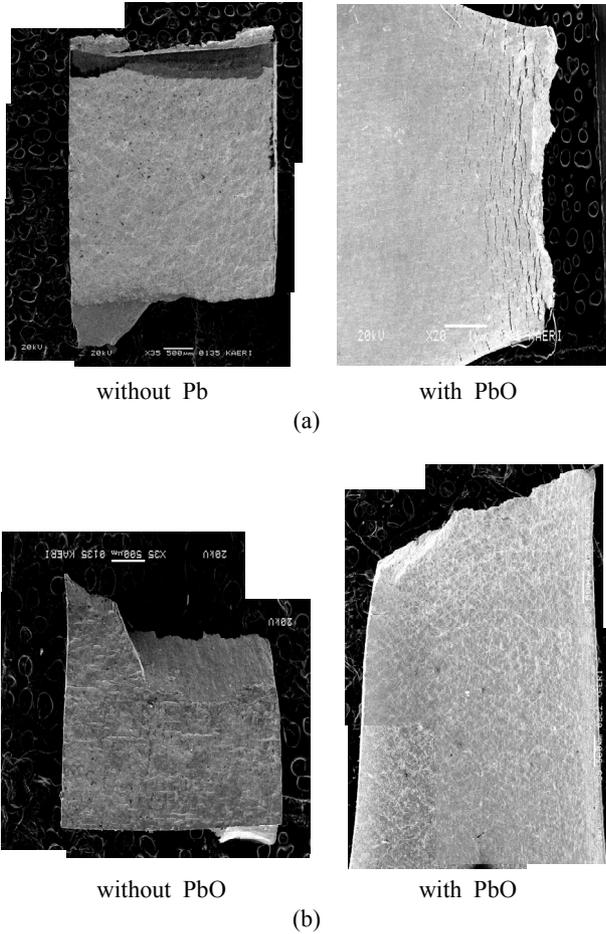


Fig. 2. Side view of gauge section after SSRT test for (a) Alloy 600 and (b) Alloy 690 in 0.1M NaOH with/without 10000 ppm PbO at 315°C.

면, 78%에 달할 정도로, PbSCC 민감성이 급격히 상승하였다. 반면 Alloy 690의 경우, 표면에서부터 SCC 분율을 얻어도, SCC에 의해 전파된 비율은 매우 미미함을 알 수 있었다. 이로써 연신율의 감소 정도와 SCC 분율의 변화에 응력부식 균열 민감성을 판단할 수 있다.

Fig. 3(a)와 (b)는 각각 0.1 M NaOH 에 납이 없을 때와 있을 때 침지실험에 의해 얻어진 Alloy 600 시편에 대해, FIB(focused ion beam)를 이용해 TEM 시편을 제작하여 관찰한 미세조직 사진이다. 납이 없을 때 외부에 다공성의 산화막과 모재와 다공성 산화막 사이에 보다 치밀한 산화막으로 구성되어 있다. 반면 납이 첨가되면 2중층 형태의 구조는 보이지 않고, 치밀해 보이지 않는 단일 산화막만 관찰된다.

Fig. 4(a)와 (b)는 각각 0.1 M NaOH 에 납이 없을 때와 있을 때 침지실험에 의해 얻어진 Alloy 600 시편에 대해, 산화막을 따라서 분석한 조성 분포이다. Fig. 3의 결과와 비교분석시, 외부의 다공성의 산화막은 니켈 성분이 많은 산화막임을 알 수 있고, 내부의 치밀한 산화막은 크롬 성분

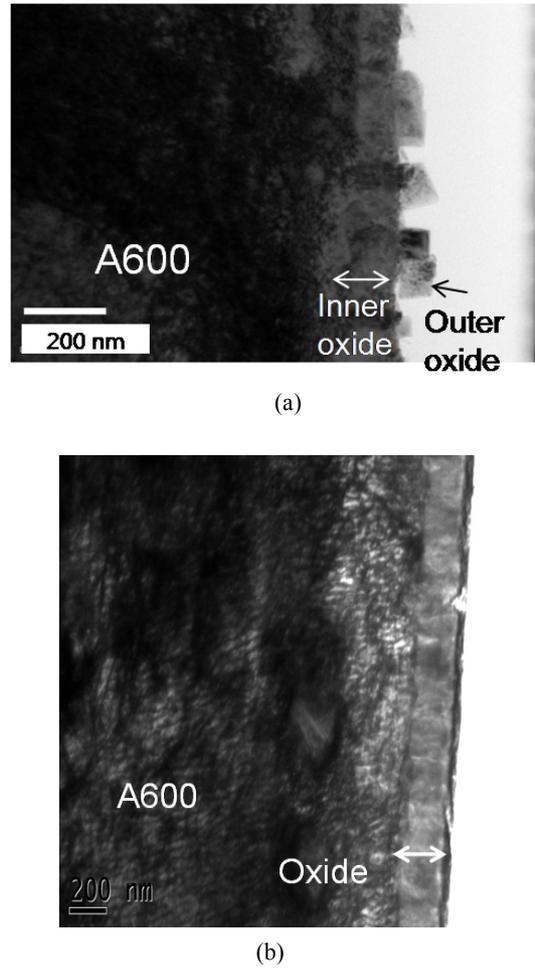


Fig. 3. TEM micrographs for Alloy 600 in 0.1M NaOH (a) without and (b) with 10000 ppm PbO at 315°C.

이 상대적으로 많은 산화막임 (Cr 농도 약 30 wt%) 을 알 수 있다. 반면 납이 첨가되면, 산화막 내에 약 25 wt% 정도의 납이 발견되며, 외부 니켈성분이 많은 산화막은 사라지고, 니켈 성분이 결핍된다. 또한 내부 크롬 성분이 많은 치밀한 산화막도 관찰되지 않고 거의 Alloy 600 모재조성의 크롬농도가 관찰된다. 이처럼 납에 의해 산화막 구조, 치밀도에 영향을 주어 PbSCC를 조장하는 것으로 판단된다.

교류 임피던스 방법을 통해 얻어진 결과에 따르면, 0.1 M NaOH 용액에서 측정된 임피던스 값보다 납이 첨가된 0.1 M NaOH 용액에서 측정된 임피던스 값이 훨씬 작았다. 이로부터 산화막의 부동태 특성이 첨가된 납에 의해 크게 감소되었음을 알 수 있다.^{7,8)} 또한 열역학적인 검토를 통해 납이 첨가시 산화막이 어떻게 변화될지를 고찰하였다.⁸⁾

Fig. 5(a)와 (b)는 각각 0.1 M NaOH 에 납이 없을 때와 있을 때 침지실험에 의해 얻어진 Alloy 690 시편에 대해, FIB를 이용해 TEM 시편을 제작하여 관찰한 미세조직 사진이다. Alloy 600 결과와 유사하게, 납이 없을 때 외부에 다

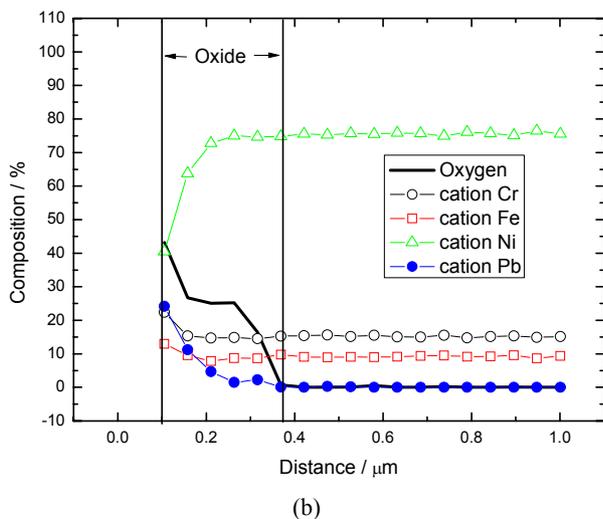
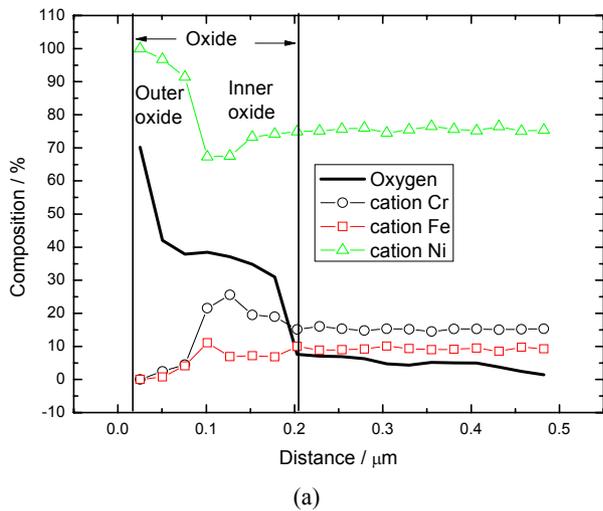
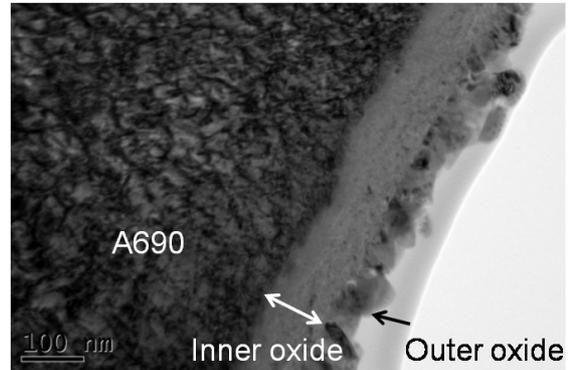


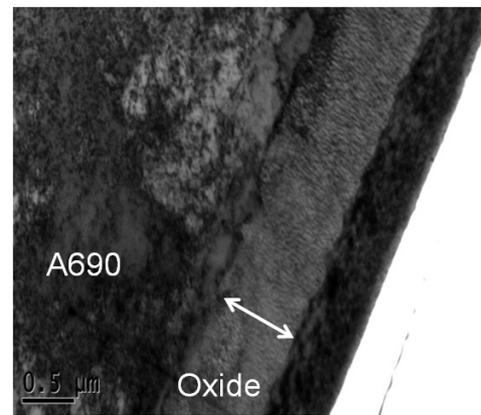
Fig. 4. Chemical compositions of the oxide on Alloy 600 in 0.1M NaOH (a) without and (b) with 10000 ppm PbO at 315°C.

공성의 산화막과 모재와 다공성 산화막 사이에 보다 치밀한 산화막으로 구성되어 있다. 반면 납이 첨가되면, Alloy 600의 경우와 유사하게 2중층 형태의 구조는 보이지 않고, 치밀해 보이지 않는 단일 산화막만 관찰된다.

Fig. 6(a)와 (b)는 각각 0.1 M NaOH에 납이 없을 때와 있을 때 침지실험에 의해 얻어진 Alloy 690 시편에 대해, 산화막을 따라서 분석한 조성 분포이다. Fig. 5의 결과와 비교분석시, 외부의 다공성의 산화막은 니켈 성분이 많은 산화막임을 알 수 있고, 내부의 치밀한 산화막은 크롬 성분이 상대적으로 많은 산화막임을 알 수 있다. Fig. 4(a)의 Alloy 600에 형성된 산화막과 유사하지만, 내부 크롬성분이 많은 산화막의 크롬량은 더 많다.(최고 70 wt% Cr 농도) 이는 Alloy 690에 있는 크롬의 양이 Alloy 600에 있는 크롬의 양보다 약 2배 많은데서 기인되었다. 반면 납이 첨가되면,



(a)



(b)

Fig. 5. TEM micrographs for Alloy 690 in 0.1M NaOH (a) without and (b) with 10000 ppm PbO at 315°C.

산화막 내부에서 약 35 wt% 까지 납이 다량 발견되며, 외부 니켈성분이 많은 산화막은 사라지고, 니켈 성분이 결핍된다. 또한 내부 크롬 성분이 많은 치밀한 산화막도 관찰되지 않는다. 그러나 납이 없을 때처럼 산화막내 크롬의 농도가 크지 않고, 거리에 따라 편차가 있지만, Alloy 600에 비해 크롬의 함량이 어느 정도 유지되는 산화막 (Cr 농도 30 wt% 이상)이 형성되어 있다. 즉, 납에 의해 정상적인 산화막의 형성(외부 니켈산화막, 내부 크롬산화막)은 어려웠지만, Alloy 600에 비해 Alloy 690에서 크롬의 농도가 상대적으로 높은 산화막이 아직 존재한다. 이러한 높은 크롬 농도 산화막의 존재가 PbSCC에 우수한 저항성에 기여하는 것으로 판단된다. 이로써, Alloy 690이 Alloy 600 보다 0.1 M NaOH 용액에서 우수한 납 유기 응력부식균열 저항성을 갖는 중요한 요인 중의 하나는 모재 내 존재하는 높은 크롬함량임을 알 수 있다. 일반적으로 니켈계, 철계 합금을 설계하고 제조할 때 크롬 산화막의 우수한 부식특성 때문에 크롬이 합금원소로 이용된다.^{9),10)}

Fig. 7은 Alloy 690에 대해 315 °C의 2.5 M NaOH 용액에 납 10000 ppm 첨가유무에 따라 SSRT 시험을 통해 얻

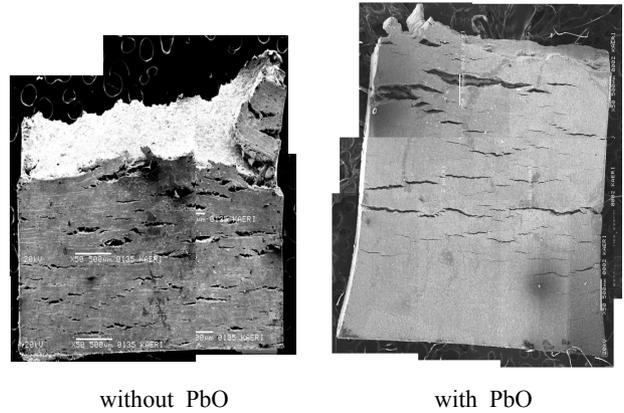
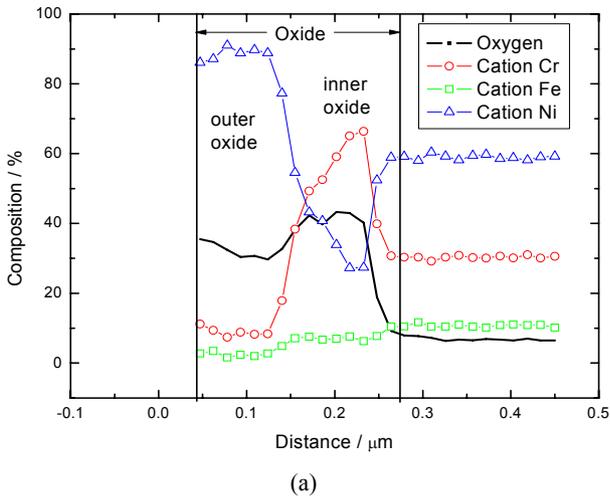


Fig. 8. Side view of gauge section after SSRT test for Alloy 690 in 2.5M NaOH with/without 10000 ppm PbO at 315°C.

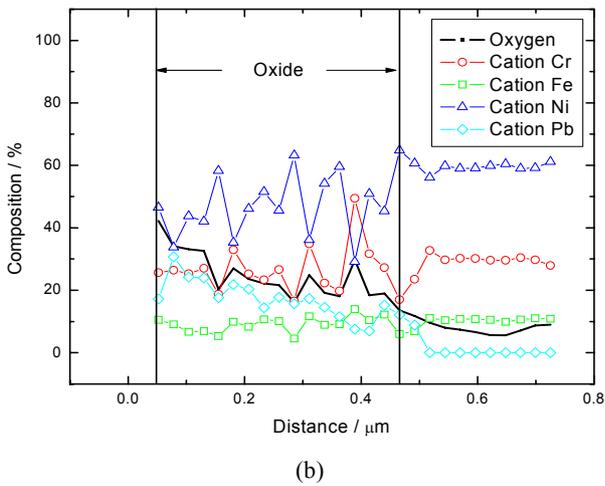


Fig. 6. Chemical compositions of the oxide on Alloy 690 in 0.1M NaOH (a) without and (b) with 10000 ppm PbO at 315°C.

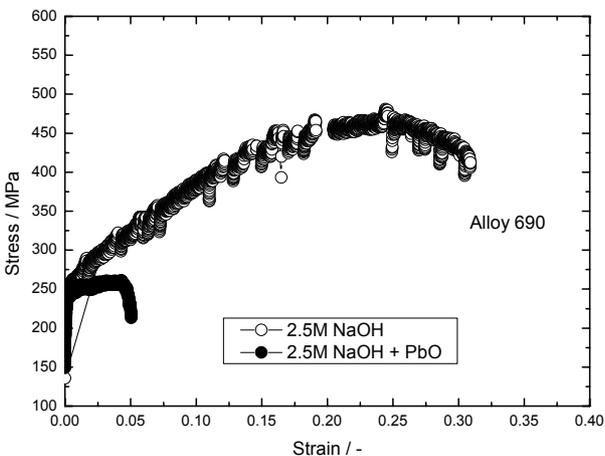


Fig. 7. Stress-strain curves obtained from SSRT test for Alloy 690 in 2.5M NaOH with/without 10000 ppm PbO at 315°C.

어진 인장곡선이다. 납 첨가 전후에, 연신율이 각각 약 31%, 6%로 0.1 M NaOH (SCC가 거의 없는 조건)에서 약 55% 이상 나온 결과에 비하면 납이 없어도 크게 감소하였다. 특히 납이 첨가된 2.5 M NaOH에서 연신율의 감소는 매우 크다. 인장강도도 0.1 M NaOH에서 약 600 MPa 이지만, 2.5 M NaOH에서 약 470 MPa, 납이 첨가되면 250 MPa로 급히 감소하였다. Fig. 8에 나타난 SSRT 시험 후의 옆면을 통해서도 응력부식균열이 많이 일어났음을 알 수 있다.

파면 분석을 통해 SCC 분율을 측정하였다. 2.5 M NaOH에서 약 44%, 납이 첨가되면 99%로 거의 모든 단면적이 SCC에 의해 손상된 것으로 추정되었다. 이렇듯 Alloy 690은 0.1 M NaOH 용액에서는 납의 첨가와 관계없이 응력부식균열 저항성이 매우 크게 나타났으나, 2.5 M NaOH 용액에서는 납이 없을 때에도 응력부식균열 민감성을 나타냈다. 뿐만 아니라, 납이 첨가되면 민감성은 크게 증가하였다.

이처럼 2.5 M에서의 Alloy 690의 SCC 민감성이 커지는 이유를 살펴보기 위해 산화막의 성분분석을 수행하였다. Fig. 9에 납 첨가 전후에 2.5 M NaOH 용액에서 얻어진 산화막에 대한 조성 프로파일을 나타냈다. 앞서 Fig. 6의 0.1 M NaOH 용액에서 얻어진 결과와는 상이하게, 납 첨가 유무와 무관하게, 내부에 크롬 성분이 많은 산화막이 나타나지 않는다. 납이 없을 때, 니켈 성분이 매우 많은, 얇은 산화막이 형성되며, 여기에 납이 첨가되면 납 성분이 산화막에서 발견되고, 니켈 성분이 납이 없을 때에 비해 결핍된다. 이처럼 크롬산화막이 더 이상 존재하지 않는 것이 응력부식균열 저항성의 상실과 관련이 있는 것으로 판단된다.

고온 E-pH diagram과 용해도^{11,12)}에 따르면 pH가 증가함에 따라, 크롬산화막의 안정성은 감소하며, 크롬을 포함한 산화막의 용해도가 니켈을 포함한 산화막의 용해도보다 크다. 니켈계 산화막 또한 2.5 M NaOH 처럼 강알칼리 용액에서는 NiO 보다는 NiO_2^{2-} 처럼 이온의 형태가 더 안정하다.

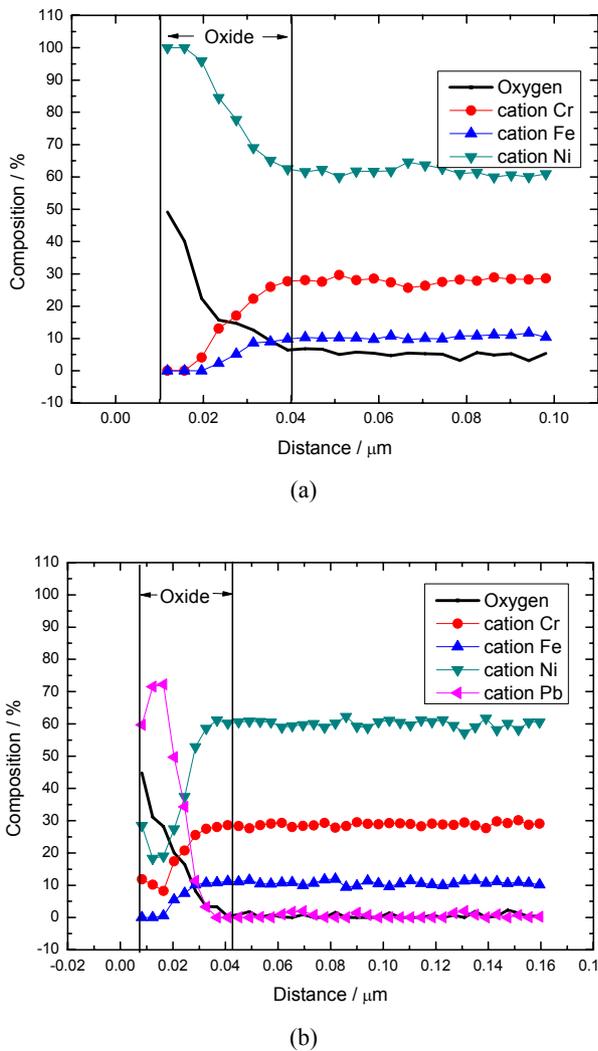


Fig. 9. Chemical compositions of the oxide on Alloy 690 in 2.5M NaOH (a) without and (b) with 10000 ppm PbO at 315°C.

크롬 성분이 30 wt%인 Alloy 690이 0.1 M NaOH의 알칼리 용액에 노출되면, 크롬산화막의 안정성이 부식저항성에 영향을 주지만, 2.5 M NaOH 처럼 더 강한 알칼리 용액에서는 크롬을 포함한 산화화합물의 용해경향이 커지며, 크롬산화막의 안정성이 저하되어, 더 이상 SCC 저항성을 보이지 못하는 것으로 판단된다. 오히려 Alloy 600 보다 동일한 2.5 M 용액에서 응력부식균열 민감도가 더 크게 나타났다. 이는 크롬을 포함한 산화막의 강알칼리 용액에서의 불안정성이 급격한 SCC 저항성 상실과 깊은 관계가 있을 것이다.

4. 결 론

1) 납이 첨가된 0.1 M NaOH 용액에서 Alloy 600의 경우, 응력부식균열에 민감하게 나타났다. 반면, Alloy 690의

경우, 0.1 M NaOH 에서는 응력부식균열 민감성을 거의 나타내지 않았다. 납이 없을 때에는 외부 다공성의 니켈 산화막과 내부 치밀한 크롬산화막이 형성되었다. 그러나 납이 첨가되면 납이 산화막 내부에 관찰되며, 2중층 형태의 산화막은 관찰되지 않았다. Alloy 600과 달리 Alloy 690은 납이 첨가되어도, 크롬의 함량이 30 wt% 이상 유지되었다. 크롬성분의 유지, 즉 크롬산화물의 존재가 Alloy 690의 응력부식균열 저항성과 관련이 있다.

2) 0.1 M NaOH 용액과 달리 2.5 M NaOH의 강한 알칼리에서는 Alloy 690은 납이 없어도, 응력부식균열 민감성을 나타냈다. 납이 첨가되면 응력부식균열 민감성은 더 크게 증가하였다. 0.1 M NaOH + PbO용액에서 Alloy 690에서 크롬산화막이 존재하여 응력부식균열 저항성 유지에 영향을 준 반면 2.5 M NaOH의 강알칼리 용액에서는 크롬산화막의 불안정성이 크롬성분이 많은 Alloy 690의 응력부식균열 저항성의 급격한 상실을 초래했다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부가 주관하는 원자력연구개발사업 중 한미 미래 원자력시스템개발 공동연구 과제에 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. J. M. Sarver, EPRI Workshop on Intergranular Corrosion and Primary Water Stress Corrosion Cracking Mechanisms, NP-5971, EPRI, Palo Alto, p. C11/1, (1987).
2. M. L. Castano-Marin, D. Gomez-Briceno, and F. Hernandez-Arroyo, Proc. of 6th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, San Diego, CA, Aug. 1-5, p. 189 (1993).
3. M. D. Wright and M. Mirzai, Proc. of 9th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Newport Beach, CA, Aug. 1-5, p. 657 (1999).
4. R. W. Staehle, Proc. of 11th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Stevenson, WA, Aug. 10-14, p. 381 (2003).
5. F. Vaillant, D. Buisine, B. Prioux, D. Gomez Briceno, and L. Castano, Eurocorr 96, Nice, p. 13/1, (1996).
6. U. C. Kim, K. M. Kim, and E. H. Lee, *J. Nuclear Materials*, **341**, 169 (2005).
7. D.-J. Kim, Y. S. Lim, H. C. Kwon, S. S. Hwang, and H. P. Kim, *J. Nanosci. NanoTechnol*, **10**, 85 (2010).
8. D.-J. Kim, H. C. Kwon, H. W. Kim, S. S. Hwang, and H. P. Kim, *Corros. Sci.*, **53**, 1247 (2011).
9. G. Lu and G. Xangari, *Electrochim. Acta*, **47**, 2969 (2002).
10. H. Ota, S. Kubo, M. Hodotsuka, T. Inatomi, M.

- Kobayashi, A. Terada, S. Kasahara, R. Hino, K. Ogura, and S. Maruyama, 13th International Conference on Nuclear Engineering, Beijing, China, p. 1, (2005).
11. HSC Chemistry Database, 6.0.
12. H. Hirano, H. Kawamura, H. Takamatsu, and H. Takiguchi, Workshop on Effects of Pb and S on the Performance of Secondary Side Tubing of Steam Generators in PWRs, ANL, USA, May 24-27, (2005).