

# 고온, 고압 알칼리 수용액에서의 Alloy 600 산화막 특성에 미치는 납 농도 영향

김 동 진<sup>†</sup> · 김 현 옥 · 문 병 학 · 김 홍 표 · 황 성 식

한국원자력연구원 원자력재료개발부  
(2012년 5월 15일 접수, 2012년 6월 28일 수정, 2012년 6월 28일 채택)

## Effect of Lead Concentration on Surface Oxide Formed on Alloy 600 in High Temperature and High Pressure Alkaline Solutions

Dong-Jin Kim<sup>†</sup>, Hyun Wook Kim, Byung Hak Moon, Hong Pyo Kim, and Seong Sik Hwang

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

(Received May 15, 2012; Revised June 28, 2012; Accepted June 28, 2012)

Outer diameter stress corrosion cracking (ODSCC) has occurred for 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) during long term operation. Among many causes for SCC, lead (Pb) is known to be one of the most deleterious species in the secondary system. In the present work, the oxide formed on Alloy 600 was characterized as a function of the PbO content in 0.1 M NaOH at 315 °C by using an electrochemical impedance spectroscopy (EIS), a transmission electron microscopy (TEM), equipped with an energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS). The oxide property was analyzed in view of SCC susceptibility.

**Keywords** : alloy 600, SCC, lead, oxide

### 1. 서 론

Alloy 600 (Ni 75 wt%, Cr 15 wt%, Fe 10 wt%) 은 응력부식균열 저항성이 더 좋은 재료로 알려진 Alloy 690 으로 대체되고 있지만 영광 1~6호기, 고리 2~4호기, 울진 1~4호기 등 많은 가압경수로용 원자력발전소의 증기발생기 전열관 재료로 사용되고 있다.

원자력발전소 2차수의 고온 pH는 수처리 상황과 틈에서의 불순물 농축도에 따라 일반적으로 4~9.5 범위에 있으며, 나트륨이온의 농축이 클 때 10.5를 넘을 수 있다.<sup>1),2)</sup> 315 °C에서 0.1 M, 2.5 M NaOH 수용액의 고온 pH가 각각 9.9 와 10.4임을 감안하면 매우 강한 알칼리 환경까지 도달이 가능한 셈이다.

납은 전열관의 2차측 냉각계에서의 응력부식균열을 일으키는 주요한 요인으로 알려져 있다. 납은 급수에는 매우 낮은 양이 존재하고, 발전소 구조재에 매우 미량의 합금원소로써 존재하지만, 전열관과 관관상단 사이 틈에 용해도 차이로 인해, 슬러지에 농축된다. 이렇게 농축된 납도가 불과 1 ppm 수준이더라도 납 유기 응력부식균열을 유발할 수 있다

고 알려져 있다.<sup>3)-6)</sup>

응력부식균열은 재료의 표면에 존재하는 산화막을 깨뜨리고, 다시 재형성되는 과정을 통해 개시 및 성장하므로 산화막의 전기화학적 특성, 기계적 특성, 형성 동역학 등과 필연적으로 밀접한 연관을 가지게 된다.

따라서 본 연구에서는 Alloy 600 에 대해 315 °C의 0.1 M NaOH 알칼리 수용액 환경에서 납의 농도에 따라, 침지시험을 행하면서 산화막의 전기화학적 특성을 비교하고, 산화막의 조성분석을 통해 응력부식균열 특성과 비교, 분석하고자 하였다.

### 2. 실험 방법

외경이 22.23 mm이고, 두께가 1.24 mm인 튜브로부터 10 X 10 X t (가로 X 세로 X 두께) mm<sup>3</sup> 크기의 Alloy 600TT 시편 (1 μm diamond suspension 까지 연마)을 준비하여 315 °C에서 14일 동안 별도의 전위를 인가하지 않고 침지시험을 수행하였다. 침지시험 중 교류 임피던스 측정을 행하였다. 임피던스 측정은 전위를 인가하지 않은 조건에서, 10 mV 진폭으로 10<sup>6</sup>~10<sup>-3</sup> Hz의 주파수에 걸쳐서 수행하였다.

<sup>†</sup> Corresponding author: djink@kaeri.re.kr

침지시험 후 투과전자현미경 (TEM, transmission electron microscopy), EDS 분석을 통해 부동태 막의 구조와 성분을 분석하였다.

응력부식균열 시험은 SSRT (Slow Strain Rate Test) 를 이용하였으며, 모든 SSRT 시험은 315 °C, 부식전위에서  $2 \times 10^{-7}$ /sec의 인장 속도로 시험하였다. 시편외경은 19.05 mm이고, 두께가 1.09 mm인 Alloy 600 HTMA (high temperature mill annealed) 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.

SSRT 시험과 침지시험을 위한 용액은 0~10000 ppm

농도의 PbO를 포함하는 0.1 M NaOH 용액을 사용하였으며, PbO를 넣지 않은 환경에서 실험시, 납의 오염방지를 위해 별도의 오토클레이브를 사용하였다.

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. 1은 315 °C의 0.1 M NaOH 에 PbO를 0, 100, 1000, 10000 ppm 첨가한 용액에 침지한 Alloy 600 에 대한 교류 임피던스 결과이다. 0.1 M NaOH에서 얻어진 시편에 대한 임피던스 결과는 고주파영역에서 나타나는 용액 저항( $R_s$ ) 성분과 산화막에서 유발되는 저항( $R_{ox}$ )과 캐피시

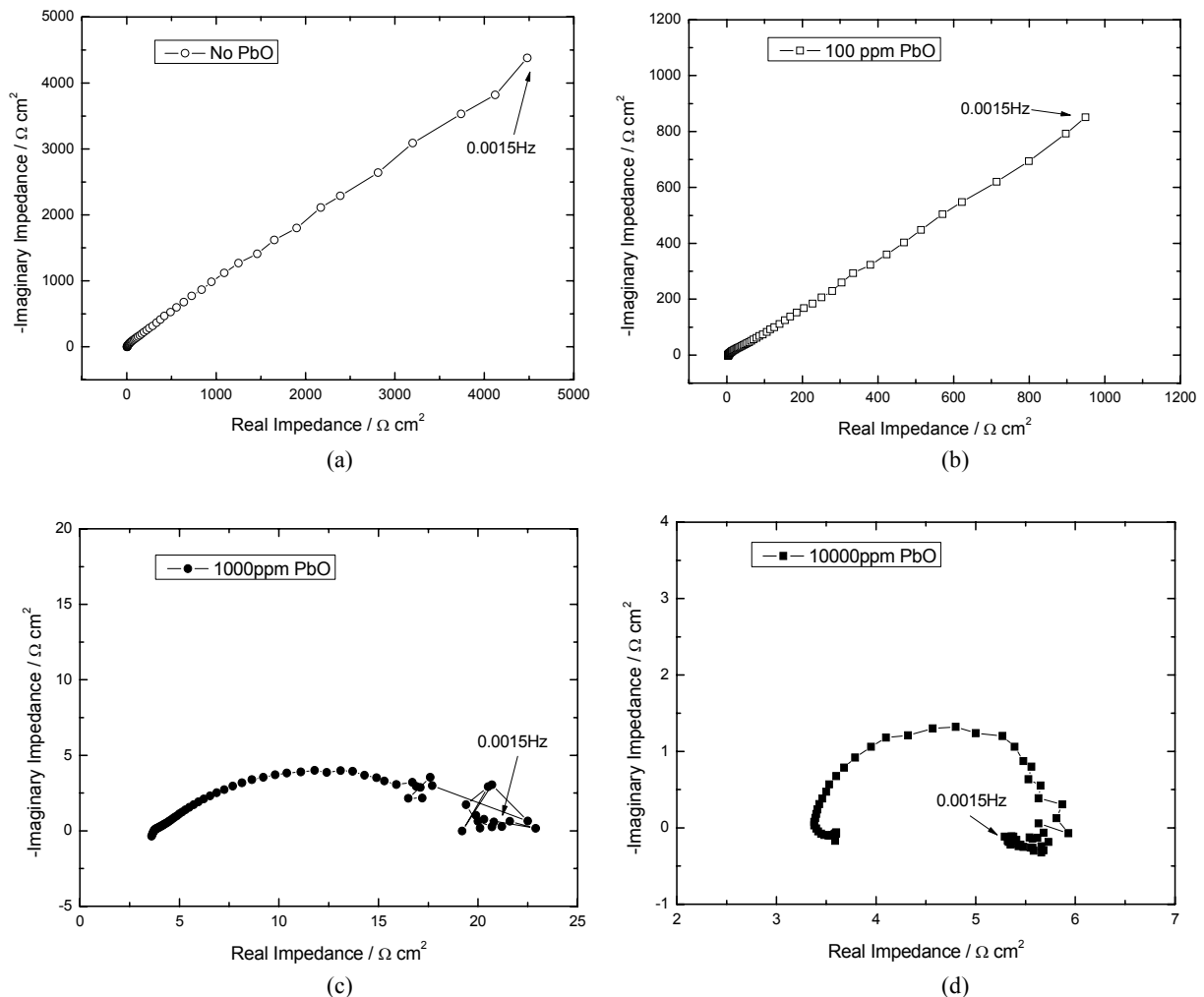


Fig. 1. Nyquist plots obtained from the electrochemical impedance measurements for Alloy 600 as a function of PbO in the 0.1M NaOH solution at 315°C.

터( $C_{ox}$ )의 병렬조합에 의한 capacitive arc와 저주파 영역에서 나타나는 약  $45^\circ$ 의 일정한 위상차 성분(constant phase element, CPE)으로 구성되어 있다. 저주파 영역의 일정 위상차 성분은 수용액 중의 산소이온이나 모재 중의 금속이온이 산화막 내부로 확산하는 것과 관련된 Warburg 임피던스( $Z_w$ ) (Nyquist plot 에서 +1 기울기)로 생각된다. 수용액 중의 산소를 포함하는 성분이나 금속 중의 산화막을 주로 이루는 금속 이온이 형성된 산화막을 통해 이동을 할 때 지속적인 산화막의 형성 및 성장이 가능할 것이다.

교류 임피던스 측정시, 일반적으로 금속과 용액계면에서는 전기화학 이중층 캐패시터( $C_{DL}$ )와 전하이동 저항( $R_{ct}$ )이 나타난다.<sup>7)</sup> 그러나 이 값은 본 연구의 산화막에 의해 나타나는  $R_{ox}$ 와  $C_{ox}$ 에서 비롯되는 임피던스에 비해 매우 작아 Nyquist plot 상에는 잘 나타나지 않는다.

PbO가 100 ppm첨가되면, 임피던스 값은 현저히 감소한다. 1000 ppm의 PbO가 첨가되었을 때 임피던스 값의 큰 감소 외에 CPE가 나타나지 않는 등 임피던스 개형의 변화가 관찰되다가, 10000 ppm의 PbO가 첨가되면, 저주파 영역에서 인덕턴스 성분이 나타난다.

교류 임피던스 측정시, 인덕턴스는 2가지 형태로 나타날 수 있다. 고주파 영역에서 도선저항에서 비롯하여 나타날 수 있고, 저주파 영역에서는 중간상(intermediate phase)의 형성에 의해 나타날 수 있다. 예로, 아연 도금시,  $Zn^{2+}$ 가 전자 1개를 받아 생기는  $Zn_{ads}^+$ 는 최종적으로 Zn로 금속 표면에 전착되기까지 중간상으로 존재한다.<sup>8)</sup> 본 연구에서도 이와 유사하게, 용액 중 존재하는  $Pb^{2+}$  이온이 금속 Pb로 환원될 때 중간상인  $Pb_{ads}^+$  존재할 수 있는데, 이러한 중간상의 존재에 의해 인덕턴스가 나타나는 것으로 판단된다.

Fig. 2는 임피던스 개형을 바탕으로 한 등가회로를 나타낸다. 용액 저항에 해당하는  $R_s$ 와 산화막에 의해 발생하는 capacitive arc와 관련된  $R_{ox}$ 와  $C_{ox}$ 와의 병렬조합 그리고 확산과 관련된 CPE 성분,  $Z_w$ 로 구성되어 있다(Fig. 2(a)), 납의 첨가량이 증가하면서, CPE 성분은 나타나지 않는다. 10000 ppm의 PbO 첨가시, 인덕턴스 성분이 나타난다. 산화막에 대한 임피던스 크기가 지속적으로 감소하여, 산화막의 부동태 특성이 사라져 산화막에 의해 발생하는 임피던스 성분 값이 매우 작아져, 앞서 설명한 전기화학 이중층 캐패시터( $C_{DL}$ )와 전하이동 저항( $R_{ct}$ )에 의한 capacitive arc의 임피던스 값과 함께 구분이 되지 않고 혼합되어 나타난다(Fig. 2(b)).

이처럼 납이 수용액에 첨가됨에 따라 산화막이 치밀하지 못해 부동태 특성이 매우 떨어지게 된다. PbO 첨가에 의해 급격히 감소한 임피던스는 납에 의해 변화된 산화막의 치밀도 감소와 기공도 증가와 관련이 있을 것이다.

이에 대한 분석을 위해 Alloy 600 표면에 형성된 산화막을 분석하였다. Fig. 3은 납이 없을 때의 TEM 관찰사진과

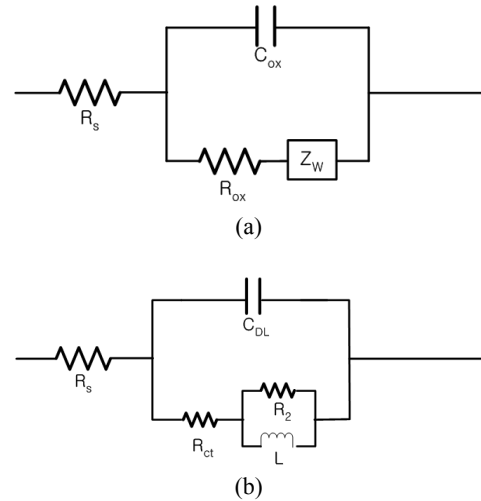


Fig. 2. Equivalent circuits for Nyquist plots obtained from the electrochemical impedance measurements for Alloy 600 in the 0.1 M NaOH solutions at 315°C: (a) 0.1 M NaOH with 0~100ppm PbO and (b) 0.1 M NaOH with 10000ppm PbO.

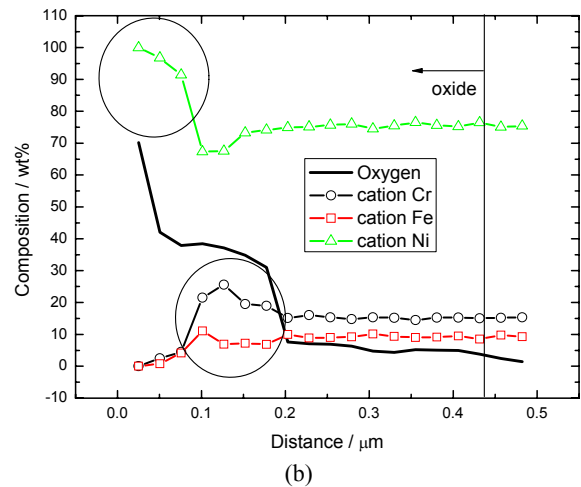
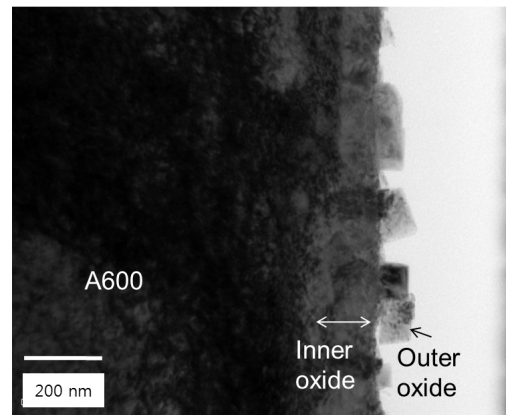


Fig. 3. (a) TEM micrograph and (b) depth profile of the surface oxide layer formed on Alloy 600 specimens in 0.1M NaOH solution at 315°C.

조성분석 결과이다. 침지실험에 의해 얻어진 Alloy 600 시편에 대해, FIB(focused ion beam)를 이용해 TEM 시편을 제작하여 미세조직을 관찰하였고, TEM 에 장착된 EDS를 이용하여 성분분석을 하였다. 납이 첨가되지 않았을 때는 외부에 니켈성분이 많은 산화막과 내부에 크롬성분이 상대적으로 많은 산화막의 2 중층 형태의 산화막이 관찰되었다. 외부층은 시편의 표면에 연속적으로 형성되어 존재하지 않아, 치밀해 보이지 않는 반면, 내부층, 즉, 크롬 성분이 상대적으로 많은 산화막은 연속적으로 분포하면서 외부 산화층에 비해 치밀해 보인다.

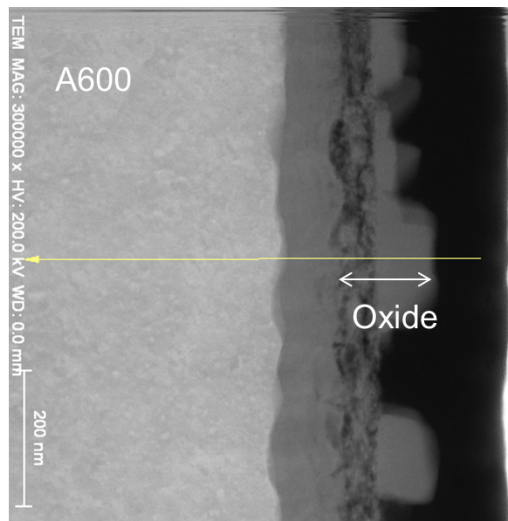
Fig. 4는 PbO가 1000 ppm 첨가되었을 때의 TEM 사진과 조성분석 결과이다. 납이 산화막내 존재한다. 외부에 치밀하지 않은, 니켈 성분이 많은 산화막은 여전히 관찰되지

만, 내부산화층의 크롬 성분은 현저히 낮아져, 2 중층의 구조가 매우 약해져 있다. 또한 산화막내 납의 존재와 함께, 산화막내 니켈 성분의 결핍이 관찰된다.

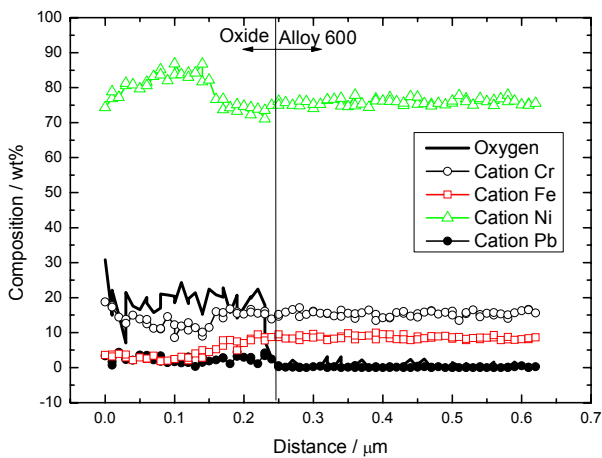
Fig. 5는 PbO가 10000 ppm 첨가되었을 때의 TEM 사진과 조성분석 결과이다. 납의 산화막내 존재하는 양이 최고 약 30 wt%에 달할 정도로 크며, 2 중층 구조는 더 이상 관찰되지 않는다. 산화막내 납의 양이 증가하면서, 니켈성분의 결핍 또한 두드러진다.

임피던스 결과와 산화막 조성분석 결과를 종합해 볼 때, 용액 내 존재하는 납으로 인해 산화막 내부에 납이 존재하게 되며, 산화막의 치밀도가 크게 약화되는 것을 추정할 수 있다.

납으로부터 기인하는 표면에서 일어날 수 있는 8개의 반응을 고려하여 열역학적인 가능성을 평가하였다. 열역학

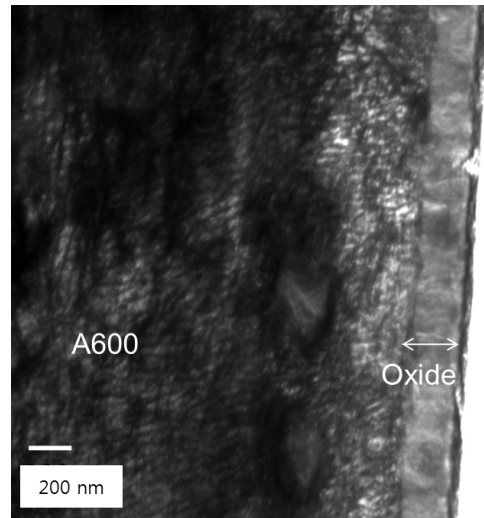


(a)

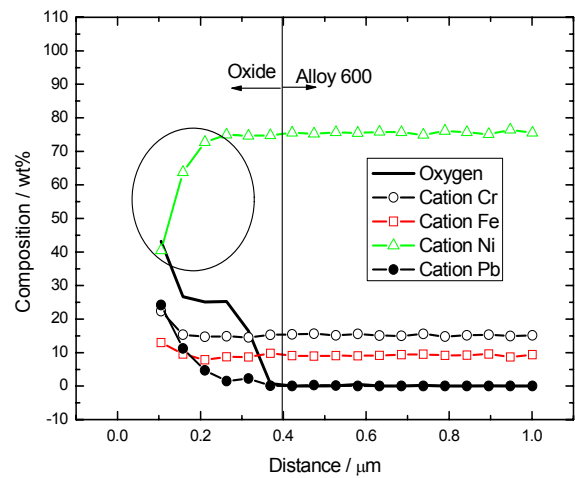


(b)

Fig. 4. (a) TEM micrograph and (b) depth profile of the surface oxide layer formed on Alloy 600 specimens in 0.1M NaOH solution with 1000ppm PbO at 315°C.



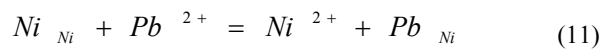
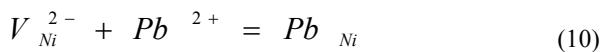
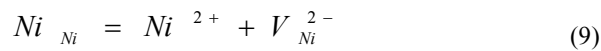
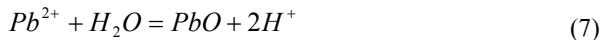
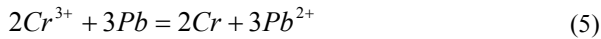
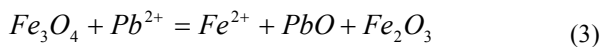
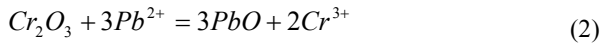
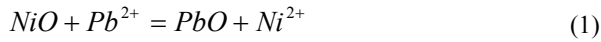
(a)



(b)

Fig. 5. (a) TEM micrograph and (b) depth profile of the surface oxide layer formed on Alloy 600 specimens in 0.1M NaOH solution with 10000ppm PbO at 315°C.

자료와 용해도 자료를 근거<sup>9),10)</sup>로 하여, 니켈과 납 이온의 농도가 각각  $10^{-6}$  M,  $4.5 \times 10^{-3}$  M일 때, 315 °C에서 반응식 (1)의 정반응은 가능하다. 이 반응식을 결합화학식으로 다시 쓰면 반응식 (9)와 (10)과 같다. 반응식 (9)와 (10)을 더하면, 반응식 (11)이 얻어진다. 즉, 니켈산화막의 니켈자리에 있던 니켈이 용해되고, 이때 생긴 니켈 공공과 납이온이 반응하여 산화될 수 있다.



반응식 (11)에 의해, 산화물 상태의 니켈이 결핍될 수 있다. 아울러, 납이 유입됨에 의해 납과 니켈의 lattice 불일치에 의한 응력장이 발생할 수 있으므로, 산화막의 부동태 특성이 저하될 수 있다. 반응식 (1)과는 달리, 반응식 (2)와 (3)은 역방향이 가능하다. 즉, 산화물 성분으로서의 Cr과 Fe 성분이 용해하고, 납이온이 산화되는 반응은 불가능하다. 반면, 반응식 (4)~(6)에 나타난 납의 전기화학 전착반응(역반응)은 모두 가능하다.

실험결과와 열역학적 예측으로부터, 납이 없을 때, Ni, Cr, Fe, O로 구성되는 산화막(특히 외부 덜 치밀한 산화막, 내부 치밀한 산화막의 2중 구조산화막)이 형성되지만, 납이 용액에 유입되면, 납에 의해 산화물 내 있는 니켈 성분의 결핍이 발생되고, 또한 납의 전기화학 전착이 발생하여 안정적인 산화막의 형성이 억제된다. 더욱이 반응식 (7)과 (8)에 따

르면, 315 °C의 pH가 4.46보다 크고, 원자력발전소 2차수 처럼 용존수소의 양이 적을 때에는 용액속에 있는 납이온과 전착된 납은 산화될 수 있다.

Fig. 4와 5에서처럼, 납이 첨가되면, 산화막 표면에서 주로 니켈이 결핍되는 것은, 산화물 내 존재하는 니켈과 납이온의 반응(반응식 (11)) 외에, Alloy 600의 주요원소인 금속성분의 니켈, 크롬, 철의 용해와 납의 전착에 관련된 동력학적인 요인도 관련되었을 것이다.

이제 부동태 특성과 응력부식균열 민감성과의 상관관계를 살펴본다.

Fig. 6는 0.1 M NaOH 용액내 PbO의 양이 0, 1000, 10000 ppm 일 때 얻어진 SSRT 시험결과이다. 납이 첨가됨에 따라, 인장응력과 연신율이 현저히 감소한다. 응력부식균열의 발생 정도를 평가하기 위해 SSRT 시험후, 옆면을 관찰하여 Fig. 7에 나타냈다. PbO가 없는 용액에서는 응력부식균열의 흔적이 없으나, 1000, 10000 ppm의 PbO가 첨가됨에 따라 옆면에서도 응력부식균열의 흔적이 뚜렷이 관찰된다. SSRT 시험결과를 table 1에 나타냈다. PbO가 0, 1000, 10000 ppm 첨가됨에 따라서, 인장응력은 607, 496, 396 MPa로 감소하였고, 연신율 또한 57, 46, 24%로 감소하였다. SSRT 시험 후, 파면을 주사전자현미경을 이용해 관찰하여, 응력부식균열이 발생한 면적과 전체시편의 단면적 비율을 통해 응력부식균열이 발생한 분율을 구하였다. 응력부식균열이 일어난 파면과 연성파괴가 일어난 파면을 비교하여 비율을 계산하였을 때, 응력부식균열 정도는 0, 51, 78%로 PbO가 용액내 존재하고 그 양이 증가함에 따라 크게 증가하였다.

임피던스 측정결과, 미세조직 분석결과와 응력부식균열 시험결과를 종합할 때, 부동태 피막의 치밀도, 전기화학적 보호피막으로서의 역할이 적어지면서, 응력부식균열 저항성도 함께 급감하였을 것으로 추정된다. 0.1 M NaOH 용액

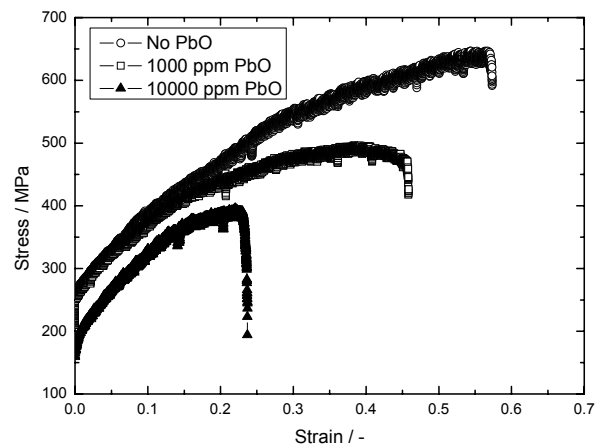
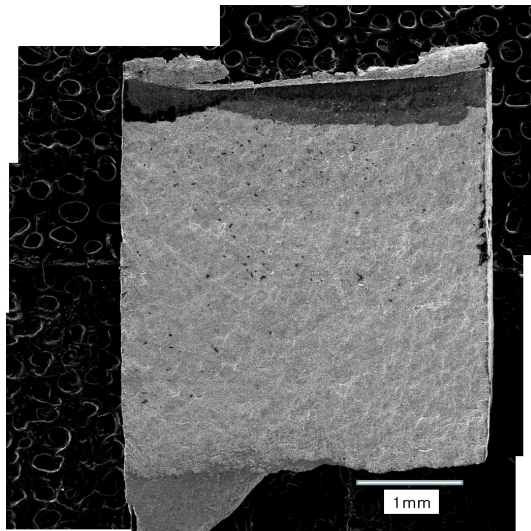
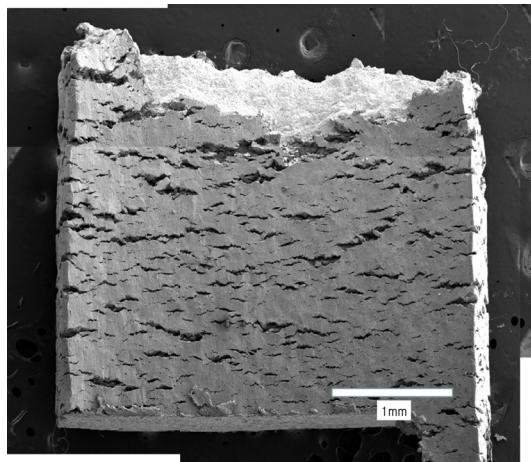


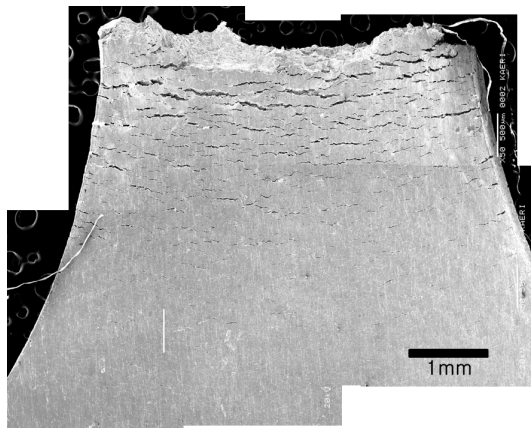
Fig. 6. Stress strain curves obtained from SSRT tests for Alloy 600 as a function of PbO in the 0.1M NaOH solution at 315°C.



(a)



(b)



(c)

**Fig. 7.** Side views of gauge section after SSRT test for Alloy 600 as a function of PbO in the 0.1M NaOH solution at 315°C.

**Table 1.** Results obtained from SSRT tests for Alloy 600 as a function of PbO in 0.1M NaOH at 315°C.

PbO (ppm)	0	1000	10000
Tensile strength (MPa)	607	496	396
Elongation to rupture (%)	57	46	24
Degree of stress corrosion cracked surface (%)	0	51	78

내 첨가된 PbO가 이를 조장하였다.

실제 발전소에서는, 2차측 물에 놓인 Alloy 600의 부식전 위에 따라, 위에서 고려한 반응식들에 따라, Alloy 600에 존재하는 산화막 위에 납을 함유한 불순물들이 환원되어 금속성분으로 달라붙을 수 있으며, 또는 납이온이나, 납산화물 형태로, 산화막 내부로 유입될 수 있다. 이렇게 유입된 납 성분들은, 산화막을 치밀하지 못하게 만들어서, 납 유기 응력부식균열을 초래할 수 있다.

#### 4. 요약

0.1 M NaOH 용액에 PbO첨가량이 증가함에 따라 Alloy 600에 형성되는 산화막의 부동태 피막 특성이 열화되었다. 또한 뚜렷한 2중층 구조의 산화막이 점차 사라지고, 산화막 내 존재하는 납의 양이 증가하였다. 산화막 내부 납의 양이 증가함에 따라 산화막 내부 니켈의 결핍이 점차 커졌다. 납에 의해 산화막의 부동태 특성이 약화됨에 따라, 응력부식균열 저항성 또한 급감하였을 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부가 주관하는 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

#### 참고 문헌

1. NUREG report, NUREG/CP-0189 (2003).
2. A. Baum, K. Evans: Proc. of 12<sup>th</sup> Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Salt Lake City, Utah, Aug. 1-5, p. 1155 (2005).
3. J. M. Sarver: EPRI Workshop on Intergranular Corrosion and Primary Water Stress Corrosion Cracking Mechanisms, NP-5971, EPRI, Palo Alto, p. C11/1 (1987).
4. M. L. Castano-Marin, D. Gomez-Briceno and F. Hernandez-Arroyo: Proc. of 6<sup>th</sup> Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, San Diego, CA, Aug. 1-5, p. 189 (1993).
5. M. D. Wright and M. Mirzai: Proc. of 9<sup>th</sup> Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Newport Beach, CA, Aug. 1-5, p. 657 (1999).

6. R. W. Staehle: Proc. of 11<sup>th</sup> Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Stevenson, WA, Aug. 10-14, p. 381 (2003).
7. A. J. Bard and L. R. Faulkner: Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, p. 323 (1980).
8. C. Gabrielli, Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis, Technical report number 004/83, p. 76 (1983).
9. HSC Chemistry Database, 6.0.
10. MULTEQ calculation performed at ANL (2008).