

PWR 1차측 환경에서 Alloy 600 응력부식균열 선단 부근에서의 산화 거동

임연수[†]·김홍표·황성식

한국원자력연구원/원자력재료개발부

대전시 유성구 대덕대로 1045, 305-353

(2012년 7월 3일 접수, 2012년 8월 9일 수정, 2012년 8월 13일 채택)

Oxidation Behavior around the Stress Corrosion Crack Tips of Alloy 600 under PWR Primary Water Environment

Yun Soo Lim[†], Hong Pyo Kim, and Seong Sik Hwang

Nuclear Materials Research Division / Korea Atomic Energy Research Institute

1045 Daedeok-daero, Yuseong-gu, Daejeon 305-353, Korea

(Received July 3, 2012; Revised August 9, 2012; Accepted August 13, 2012)

Stress corrosion cracks in Alloy 600 compact tension specimens tested at 325 °C in a simulated primary water environment of pressurized water reactor were analyzed by analytical transmission electron microscopy and secondary ion mass spectroscopy (SIMS). From a fine-probe chemical analysis, oxygen was found on the grain boundary just ahead of the crack tip, and chromium oxides were precipitated on the crack tip and the grain boundary attacked by the oxygen diffusion, leaving a Cr/Fe depletion (or Ni enrichment) zone. The oxide layer inside the crack was revealed to consist of a double (inner and outer) layer. Chromium oxides existed in the inner layer, with NiO and (Ni,Cr) spinels in the outer layer. From the nano-SIMS analysis, oxygen was detected at the locations of intergranular chromium carbides ahead of the crack tip, which means that oxygen diffused into the grain boundary and oxidized the surfaces of the chromium carbides. The intergranular chromium carbide blunted the crack tip, thereby suppressing the crack propagation.

Keywords : Alloy 600, PWSCC, TEM, SIMS, grain boundary, oxygen diffusion

1. 서 론

가압경수로형 (pressurized water reactor, PWR) 원자력발전소 1차측 환경에서 발생하는 응력부식균열 (primary water stress corrosion cracking, PWSCC)은 증기발생기 전열관 뿐 아니라, 원자로 압력용기 상부에 위치한 제어봉구동장치 (control rod drive mechanism, CRDM) 노즐 및 주위 용접부에서 자주 발견되고 있으며, 1차측 수화환 환경에 접하는 Alloy 600과 316형 스테인리스강 등 주요 구조 재료에서의 가장 중요하고 심각한 열화 기구로 대두되었다. 1980년 중반까지는 주로 Alloy 600으로 제작된 증기발생기 전열관에서 PWSCC가 발생하였으나, 1991년 프랑스 Bugey Unit 3의 원자로 상부헤드에 위치한 CRDM 노즐 주위에서의 균열 발생에 의한 봉산수 누출을 시작으로, 전 세계적으로 Alloy 600 CRDM 노즐과 주변의 Alloy 182 J weld 부위에서 균열 발생이 지속적으로 증가하고 있는 추세이다.¹⁾⁻³⁾ 특히 2002년 미국 Davis-Besse 원자력발

전소에서 원자로 압력용기 상단에 있는 CRDM 노즐 주변의 저합금강에서 심각한 부식 손상이 발견되었다. 조사 결과, 1차측 냉각수와 접하는 Alloy 600 CRDM 노즐의 내면에서 시작된 균열이 두께 방향으로 노즐을 완전히 관통하여 전파하였고, 이 균열을 통해 원자로 내의 냉각수가 외부로 유출되어 저합금강을 부식시킨 것으로 밝혀졌다.⁴⁾

(용접) 잔류응력 등에 의해 인장응력이 인가된 상황에서 Alloy 600에서의 PWSCC 발생이 일반적이고 보편적인 문제인 것으로 인식됨에 따라, 기존의 Alloy 600 대신 SCC 저항성이 높은 Alloy 690으로 대체되고 있는 추세이다. Alloy 690은 Alloy 600에 비해 Cr 함량이 약 2 배 정도 높기 때문에, 특히 산성 및 염기성 분위기에서 우수한 SCC 저항성을 나타낸다. 이와 더불어, PWSCC 현상을 이해하기 위해 많은 현장 및 실험실 연구가 진행되어 왔으며, 슬립-용해/산화 (slip-dissolution/oxidation),⁵⁾ 수소 유기 국부소성 (hydrogen enhanced localized plasticity),⁶⁾ 부식 유기 소성 (corrosion enhanced plasticity),⁷⁾ 선택적 내부산화 (selective internal oxidation)⁸⁾ 등, 발생기구를 설명하기 위해 여러 가지 이론이 제안되었으나, 아직까지

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

PWSCC 현상을 충분히 설명할 수 있는 이론이나 모델은 미비한 실정이다. Ni기 합금에서의 PWSCC는 대부분 균열이 결정립계를 따라 진행되는 입계응력부식균열 (inter-granular SCC, 즉 IGSCC)의 특성을 갖는다. 따라서, 결정립계 구조, 입계 크롬탄화물의 석출 정도와 양상, 결정립계 부근에서의 조성 변화 등, 재료의 결정립계 특성이 PWSCC 저항성에 영향을 미치는 중요한 요인으로 작용한다.

PWSCC 현상을 체계적으로 이해하기 위하여는 균열선단 (crack tip) 부근에서 발생하는 여러 현상들에 대한 직접적인 관찰이 수반되어야 한다. 균열선단은 수 nm order 정도의 국소 영역이며, 따라서 화학적 및 미세조직학적 변화가 일어나는 균열선단 부근의 미세 영역을 고분해능으로 측정하고 그 결과를 분석할 수 있는 장비의 활용이 선결조건이다. 최근에 전자현미경의 기술적인 발전과 더불어, nano-SIMS (secondary ion mass spectroscopy), APT (atom probe tomography) 등의 장비를 이용하여 PWSCC 균열선단 주위에서 일어나는 현상을 nm scale로 관찰할 수 있게 되었으며, 이로부터 균열 내부의 산화층 구조와 균열선단 부근에서의 조성변화 등에 관한 많은 새로운 사실들이 보고되고 있다.⁹⁾⁻¹²⁾

본 연구에서는 원자력발전소에서 CRDM 노즐 재료로 사용되는 Alloy 600으로 1/2T CT (compact tension) 시편을 제작하여, 원전 1차측 환경을 모사한 수용액 조건에서 PWSCC 실험을 수행하였다. 실험이 끝난 후, 파단면 관찰 및 균열 부위에서의 SEM/EBSD (electron back scatter diffraction) 분석을 통해 균열 전파 특성을 알아보았다. FIB (focused ion beam) 방법으로 균열선단이 포함된 TEM 시편을 제작하였으며, TEM/EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy) 분석을 통해 균열선단 부근에서의 산화 현상을 포함한 재료 특성 변화를 알아보았다. 그리고, H, B 등 경량원소의 정량적인 측정이 가능한 nano-SIMS를 이용하여 균열선단 주위에서의 조성 변화를 측정하였다. 마지막으로, 얻어진 실험 결과를 통해 Alloy 600에서 PWSCC 균열이 발생하여 성장해 나가는 과정을 이해하고자 하였다.

2. 연구 방법

본 연구에서는 발전소 CRDM 노즐용으로 제작된 외경 120 mm의 Alloy 600 round bar를 사용하였으며, 실험에 사용

된 시편의 화학조성을 Table 1에 나타냈다. 이 재료는 열간 성형 후 950 °C에서 3 시간 동안 최종 열처리되었으며, 예비 관찰을 통해 round bar의 위치/방향에 관계없이 균질하고 등방적인 미세조직을 갖고 있음을 확인하였다. PWSCC 실험은 1/2T CT 시편을 사용하였으며, 동일한 치수를 갖는 두 개의 CT 시편을 오토클레이브 안에 직렬로 연결하여 설치하였다. 하나의 CT 시편 (CT1)은 균열성장속도 (crack growth rate, CGR)를 정밀하게 측정하고 균열 파단면을 관찰하기 위한 시편이었으며, 다른 하나의 CT 시편 (CT2)은 광학현미경, SEM, nano-SIMS, 그리고 TEM 등을 이용하여 균열 특성을 분석하기 위한 시편이었다. PWSCC 실험 전, 대기 중 상온에서 fatigue에 의해 CT1과 CT2 시편에 각각 2 mm와 1.8 mm의 예비 균열을 제작하였다. Fatigue 실험은 균열이 2 mm 진행하였을 때 균열선단에서의 최대 K (stress intensity factor) 값이 25 MPa√m가 되도록 평균 하중값이 275 kgf, 진폭이 225 kgf, 그리고 주파수가 10 Hz인 사인파형 하중을 인가하여 수행하였다.

원자력 발전소의 1차측 환경을 모사한 환경에서 PWSCC 실험을 수행하였다. 즉, 1200 ppm B + 2 ppm Li를 첨가한 순수에 용존 산소의 농도가 5 ppb 이하, 수소 압력은 14.3 psi (35 cc/Kg H₂O), 그리고 오토클레이브의 내부 압력이 2300 psi가 되도록 유지하였다. 실험 온도는 325 °C이었으며, CT1 시편 균열선단에서의 K 값이 30 MPa√m가 되도록 유지된 일정 하중 (constant load) 조건에서 수행하였다. Fatigue에 의한 예비 균열을 포함하여, PWSCC 실험 중 균열 길이의 변화를 DCPD (direct current potential drop) 방법을 이용하여 in-situ로 예측하였다.¹³⁾ 실험은 총 2,650 시간 동안 수행되었으며, 실험 온도, 용존 산소의 농도, 인가된 하중, 시편의 변위, 용액의 전기전도도, pH, 그리고 ECP 등 각종 실험 변수들을 Labview program을 이용하여 실시간으로 모니터링하였다.

PWSCC 실험이 끝난 후 CT2 시편을 두께 방향으로 여러 개로 등분하여, 각종 분석에 사용하였다. 미세조직 및 균열 관찰은 광학현미경, SEM (JEOL 5200, 사용전압 25 kV), Oxford Instruments의 Oxford ISIS EDS와 EBSD가 부착된 SEM (JSM-6300, 사용전압 20 kV)을 이용하여 수행하였다. 광학, SEM/EDS 그리고 SEM/EBSD 관찰을 위하여 시편을 2 % bromine + 98% methanol 용액에서 약 10 초간 화학에칭하였다. TEM 관찰은 Oxford Instruments의 Oxford ISIS EDS가 부착된 FEG-TEM (JEM-2100F,

Table 1. Chemical composition of Alloy 600 (wt%)

Ni	Cr	Fe	C	Si	Mn	Ti	Co	Al	Cu	P	S
75.80	15.45	6.98	0.055	0.48	0.60	0.18	0.06	0.17	0.03	0.005	0.001

사용전압 200 kV)을 이용하였다. 균열선단 관찰을 위한 TEM 시편은 FIB 방법으로 제작하였다. SEM 관찰을 통해 균열선단의 위치를 확인한 후, 40 kV로 가속된 Ga ion을 이용하여 시편을 채취하였다. 이후, 고에너지 Ga ion의 스퍼터링에 의해 발생된 표면 변형층을 제거하기 위해, 다시 300 V의 Ar ion을 이용하여 입사각도 10°로 20 분간 이온 밀링하였다. 균열선단에 대한 nano-SIMS 분석은 한국기초과학지원연구원의 CAMECA Nano-SIMS 50을 이용하여 수행하였다. 50 nm의 점속빔 크기를 갖는 Cs⁺ Gun의 16 keV의 전압과 0.4 pA의 전류 조건에서 수행하였으며, 다중원소 검출기를 이용하여 모든 원소를 동시에 검출하였다. 주요 분석 원소는 H, O, B, Cr, Fe, 그리고 Ni이었다. 알루미늄 나분말을 이용하여 0.3 μm까지 시편 표면을 연마하였으며, 분석 전 Cs⁺ 이온으로 15 분간 스퍼터링하여 표면 산화막을 제거하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1 PWSCC 실험

Fig. 1은 CT1 시편에서 균열선단에서의 K 값이 30 MPa√m인 일정 하중 영역에서 DCPD 방법으로 구한, 시간에 따른 균열 길이의 변화를 나타낸다. 균열성장속도 CGR은 그림에서 시간에 대한 균열 길이의 기울기를 나타내며, 본 실험 조건에서 얻은 CT1 시편의 평균 CGR은 7.6 x 10⁻⁹ mm/sec로 측정되었다. 동일한 환경 및 응력 조건에서 수행한 다른 CRDM Alloy 600 재료와 비교하면,¹⁴⁾ 이 값은 기존의 보고된 값들이 분포하는 범위의 하단에 위치하였다. 따라서, CGR은 다른 Alloy 600 재료에 비해 상당히 낮은 값을 나타냈으며, PWSCC 저항성이 높은 재료임을 확인하였다. 본 실험에 사용한 Alloy 600의 높은 PWSCC 저항성은 후에 기술할 미세조직 분석 및 균열 관찰 결과에서 알 수 있는 바와 같이, 주로 입계 크롬산화물의 석출 거동에 기인된 것으로 판단된다.

Fig. 2는 PWSCC 실험 후, CT1 시편을 파단시켜 얻은 SEM 사진이다. 그림에는 fatigue에 의해 형성된 균열 부위, PWSCC 부위, 그리고 시편을 강제로 파단시킬 때 형성된 부위 (fracture ligament)가 나타나 있다. PWSCC 부위에는 결정립계의 모습이 뚜렷이 보이고 있는 데, 이는 균열이 결정립계를 따라 일어난 전형적인 IGSCC임을 의미한다.

여러 개로 등분된 CT2 시편 중 1개의 시편에서 관찰된 PWSCC 균열 전파특성을 Fig. 3에 나타냈다. 우선 시편을 정밀 연마하여 균열을 확인한 후, 균열선단 부위에서 FIB TEM 시편을 채취하였다 (Fig. 3(a)). 이후 동일 시편에 대한 SEM/EBSD 분석을 통해, 균열이 전파된 결정립계 특성을 알아 보았다. 일반적으로 다결정 재료의 결정립계는 통상 저각입계, 일반입계 (혹은 무질서 고각입계) 그리고

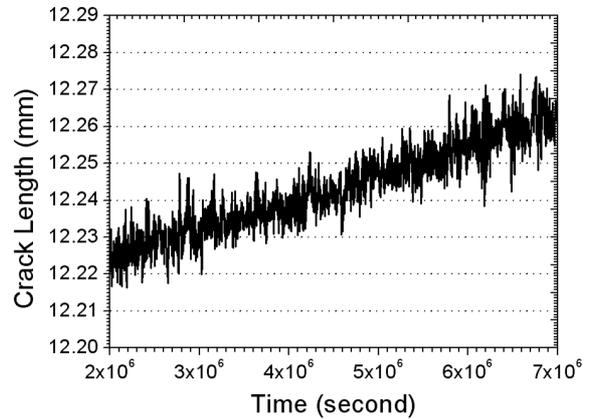


Fig. 1. Crack length variation depending on time of specimen CT1, tested with K = 30 MPa√m at the crack tip, in the PWR primary water environment at 325 °C.

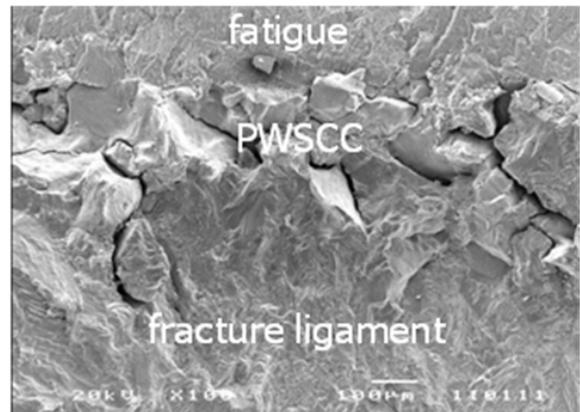


Fig. 2. SEM micrograph showing the fractured surface of a CT specimen after PWSCC test.

coincidence site lattice (CSL) 특수성을 갖는 특수입계 등의 3 가지로 구분된다. Fig. 3(b)에는 각 결정립 사이의 misorientation angle이 색깔로 구분되어 나타나 있다. 그림에서 초록색으로 표시된 결정립계는 misorientation angle이 15° 이하인 저각입계이며, 노란색은 쌍정 계면 (twin boundary)이고, 나머지는 CSL 특수성을 갖지 않으면서 misorientation angle이 15° 이상인 일반입계를 나타낸다. 쌍정 계면은 Δ값이 3인 CSL 특수입계로 분류된다. Alloy 600에서는 낮은 적층결합에너지에 의해 많은 쌍정이 형성되고, 전체 결정립계 분율의 약 45 % 정도를 쌍정 계면이 차지한다.¹⁵⁾ Fig. 3(b)를 통해, CT 시편의 notch tip에서 시작된 균열은 결정립 내부의 쌍정 계면을 통해 진행하다가, 삼중점 (triple point)에서 2 개의 균열로 분기되어 일반입계를 따라 전파해 나갔음을 알 수 있다.

Fig. 4는 본 실험에 사용된 Alloy 600의 결정립 크기 (Fig. 4(a))와 입내/입계 석출물 분포 (Fig. 4(b))를 보여

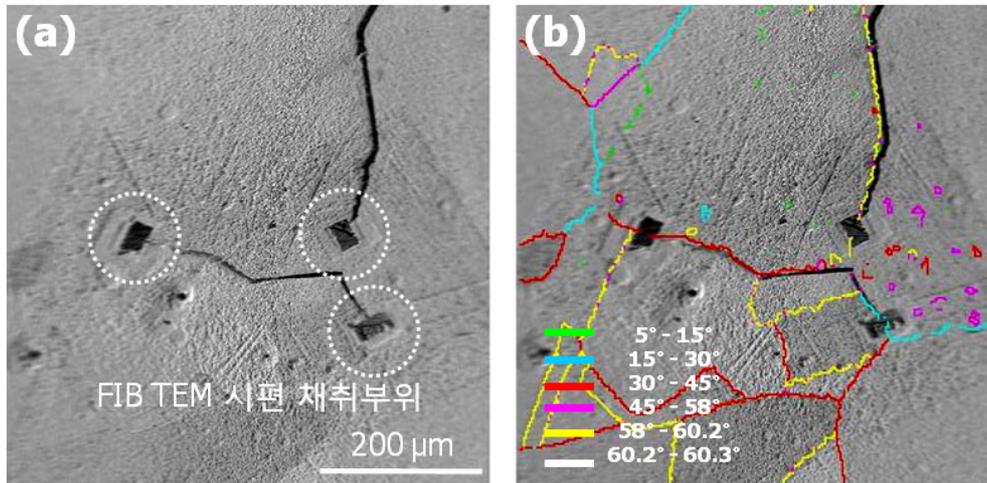


Fig. 3. (a) SEM image of PWSCC cracks, and (b) SEM/EBSD result on the crack propagation.

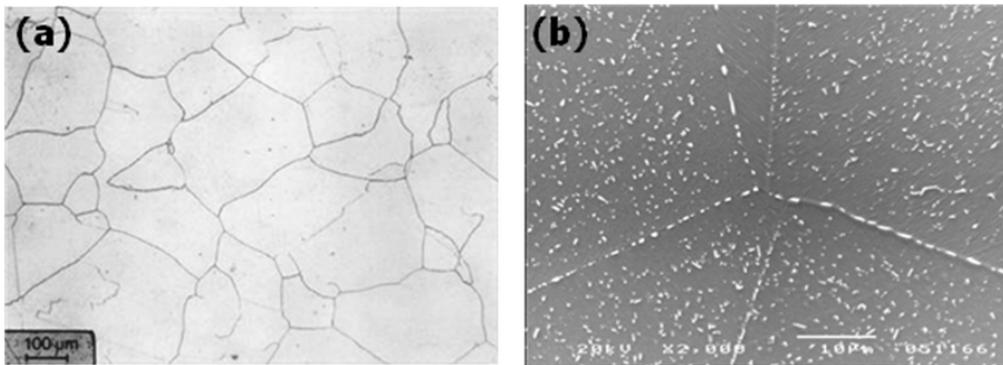


Fig. 4. (a) Optical, and (b) SEM micrographs showing the microstructure of Alloy 600.

주고 있다. 평균 결정립 크기는 $200 \mu\text{m}$ 이상으로 매우 조대하였다. 그리고 $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 3 시간 동안의 최종 열처리에 의해 결정립계 뿐 아니라, 결정립 내부에도 많은 석출물들이 형성되었다. 결정립 내부에 존재하는 석출물은 대부분 침상형 (needle shape)을 하고 있었으며, 조대한 구형 혹은 타원형의 석출물이 결정립계를 따라 준연속적으로 분포하고 있었다. TEM 회절도형 및 TEM/EDS 분석을 통해 이 석출물들은 모두 Cr_7C_3 의 크롬탄화물인 것으로 확인되었다.¹⁵⁾

3.2 균열 관찰

Fig. 5(a)는 균열선단 전방에 위치한 결정립계에 대한 TEM image이며, 결정립계 부근에서의 TEM/EDS 조성 분석 결과를 Fig. 5(b)와 5(c)에 나타냈다. Fig. 5(b)는 Fig. 5(a)의 균열선단으로부터 약 500 nm 떨어진 위치 ('line profile'로 표시됨)에서 결정립계를 가로질러 측정된 O와 주요 금속원소에 대한 조성 변화를 나타내고 있으며, Fig. 5(c)는 Fig. 5(a)에 표시된 'oxygen mapping' 영역에서

얻은 O의 조성 map을 보여주고 있다. Fig. 5(b)의 결과로부터 균열선단 전방에 위치한 결정립계 부근에 O가 존재함을 확인할 수 있다. Fig. 5(c)는 균열선단에서 결정립계를 따라 확산된 O의 분포를 2차원적으로 보여 주고 있다. 이 결정립계에서는 균열선단으로부터 약 700 nm 정도의 깊이까지 O가 관찰되었다. Alloy 600에는 고용된 O가 거의 존재하지 않으며, 따라서 본 실험에서 확인된 O는 PWSCC 실험 중 외부 환경에서 균열을 통해 결정립계로 침투한 것으로 생각된다.

본 실험을 통해 확인된, 결정립계를 통한 O의 내부 침투 깊이는 기존의 고체 확산 이론으로는 설명되지 않는다. Ni270을 이용하여 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상에서 수행한 Woodford 등의 연구 결과^{16),17)}를 1차측 수용액의 온도에 적용하였을 경우, 표면으로부터 침투 깊이는 연간 약 1.5 nm 정도 밖에 되지 않는다. O의 매우 낮은 확산 속도는 Staehle와 Fang¹⁸⁾으로 하여금 PWSCC 발생/성장기기로 제안된 선택적 내부 산화 모델⁸⁾을 전면 부정하게 만드는 강력한 이론적 근거를

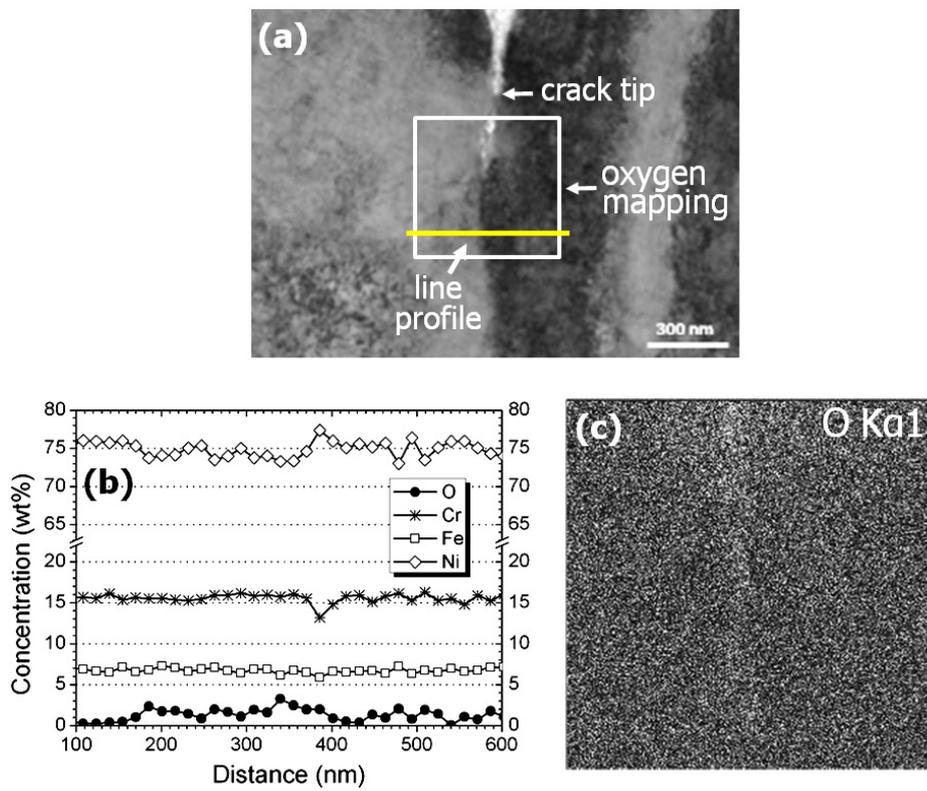


Fig. 5, (a) TEM bright field image around a crack tip, (b) compositional variations across the grain boundary denoted as ‘line profile’ in (a), and (c) oxygen mapping in the area denoted as ‘oxygen mapping’ in (a).

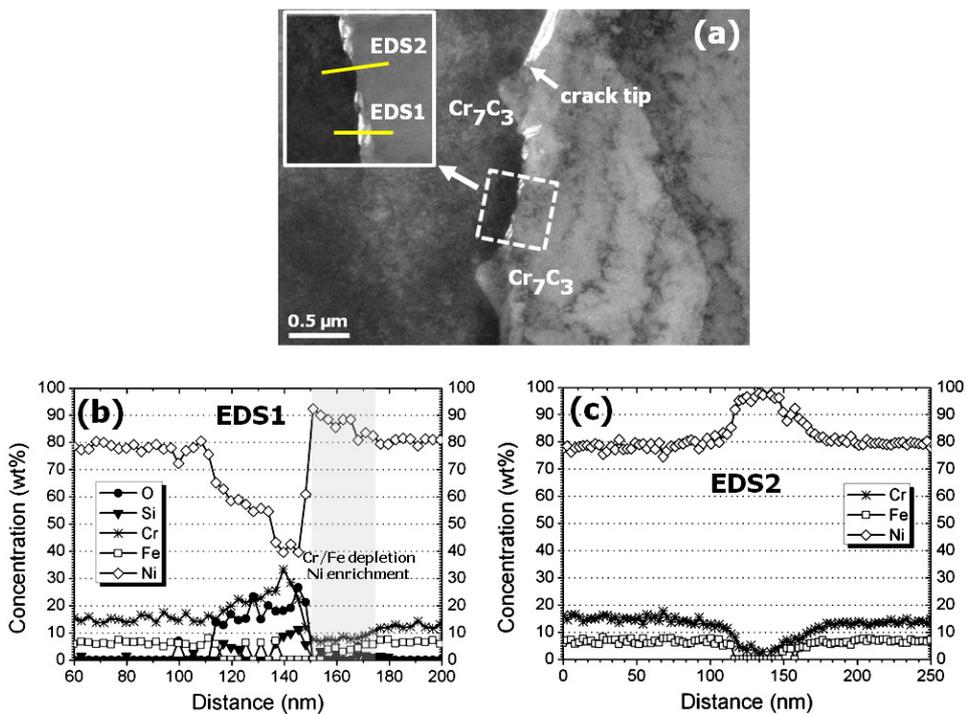


Fig. 6, (a) TEM bright field image of a leading grain boundary, (b) and (c) compositional variations across the grain boundaries denoted as EDS1 and EDS2, respectively, in (a).

제공하기도 하였다. 하지만, 현실적으로는 본 실험을 포함하여 많은 연구에서, 통상적인 확산 이론으로는 설명할 수 없는 O의 내부 산화 거동을 보인다. Thomas와 Bruemmer⁹⁾는 mill annealed Alloy 600의 U-bend 시편을 이용하여 1차측 환경에서 수행한 PWSCC 실험으로부터, 균열이 진행되어 1차측 수용액에 접하게 된 대부분의 일반입계에서 입계부식 (intergranular attack)이 일어났으며, 일부 결정립계의 경우 입계부식된 깊이가 수 μm 에 달하였음을 관찰하였다. 그리고 입계부식된 결정립계 내부는 매우 미세한 산화물로 채워진 다공성 구조 (porous structure)임을 확인하였다. Panter 등¹⁹⁾은 360 °C의 1차측 수용액에서 Alloy 600의 표면 산화막 형성에 관한 연구에서, 표면 산화막으로부터 100 nm 깊이까지 산화물을 이루지 않고 단독으로 존재하는 O를 nano-SIMS 분석을 통해 확인하였다. 더욱이, 시편의 표면으로부터 약 3 μm 의 깊이에 위치한 결정립계의 삼중점에서 크롬산화물을 관찰하였다. 이러한 종류의 산화물은 PWSCC 실험 전 Alloy 600 모재에서는 관찰된 적이 없었으며, 따라서 PWSCC 실험 중 표면으로부터 O가 결정립계를 통해 내부로 확산된 후, Cr과 반응하여 형성된 것으로 추정하였다.

Fig. 6은 고온의 1차측 환경에서 균열 내부로부터 O가 확산되어 들어갔을 때, 결정립계에서 일어나는 현상의 한 단면을 보여주고 있다. Fig. 6(a)에서 결정립계를 따라 입계 크롬탄화물 (Cr_7C_3)이 분포하고 있으며, 진행하던 균열은 입계 크롬탄화물에서 정지된 상태를 보여주고 있다. 두 입계 크롬탄화물 사이의 결정립계에는 O의 확산에 의해 생성된 미세한 석출물이 분포하고 있었다. Fig. 6(b)는 Fig. 6(a)에서 'EDS1'으로 표시된, 새로이 형성된 석출물을 가로질러 측정된 조성 변화이고, Fig. 6(c)는 Fig. 6(a)에서 'EDS2'로 표시된, 석출물 사이의 결정립계를 가로질러 측정된 조성 변화이다.

O의 확산에 의해 결정립계에 새로이 형성된 석출물은 Si가 일부 포함된 크롬산화물이며, 크롬산화물의 석출에 따라 크롬산화물과 matrix의 한 쪽 계면에서 Cr과 Fe가 고갈되고 Ni가 농축된 지역이 형성되었음을 Fig. 6(b)로부터 알 수 있다. 이러한 Cr과 Fe의 고갈 및 Ni 농축 현상은 인접한 결정립계에서 조성변화를 측정한 Fig. 6(c)에서 더욱 뚜렷이 보여주고 있다. O가 확산되어 크롬산화물이 형성된 대부분의 결정립계에서는 Fig. 6(c)에서와 같이, Cr과 Fe가 완전히 고갈된 경우가 대부분이었다. 균열선단 가까운 곳에 위치한 결정립계 뿐 아니라, 균열과 matrix의 계면, 그리고 균열선단과 matrix의 계면에서도 크롬산화물이 형성된 경우에는 동일한 조성 변화가 확인되었다. 크롬산화물 형성에 따른 인접 지역에서의 Cr 고갈은, 인접 지역으로부터 Cr이 확산해 들어와 발생하였음을 의미한다. 특히 1차측 수용액과 접촉하는 균열 부위에서 크롬산화물이 형성된 계면 주위

의 matrix에서 Cr이 고갈되었다는 사실은, 크롬산화물이 Fe와 Ni의 선택적 용해 (selective dissolution)가 아닌, Cr의 선택적 산화 (selective oxidation)에 의해 형성되었음을 의미한다.²⁰⁾

고온의 1차측 환경에서 수행한 Alloy 600의 PWSCC 실험에서, O의 내부 확산 및 이에 따른 균열선단과 입계부식에 의해 산화된 결정립계 (oxidized grain boundary) 부근에서의 여러 미세조직학적 및 화학적 변화는 여러 연구자들에 의해 연구되었으며,⁹⁾⁻¹¹⁾ 보고된 결과는 본 실험을 통해 얻은 결과와 상당 부분 유사하였다. Thomas와 Bruemmer⁹⁾는 균열선단에서의 Cr_2O_3 와, 산화된 결정립 계면에서의 불연속적인 기공 (pores)의 형성을 관찰하였다. 이들은 Cr_2O_3 의 형성에 따른 Cr 고갈은 확인하지 못하였으나, 이는 실험상의 제약 때문일 것으로 추정했다. Laghoutaris 등¹⁰⁾이나 Sennour 등¹¹⁾의 연구에서도 균열선단에서 크롬산화물이 형성되고, 이에 따라 균열선단 및 전방에 위치한 결정립계에서 Cr 고갈 (혹은 Ni 농축)이 일어남을 확인하였다.

Fig. 7(a)는 결정립계를 따라 진행하고 있는 PWSCC 균열에 대한 TEM image이며, 그림의 윗쪽에 보이는 연속된 흰 부분이 균열을 나타낸다. 그림 7(b)는 그림 7(a)에 표시된 점선의 사각형 부분을 확대한 image로써, 전파하던 균열과 입계 크롬탄화물과의 상호작용을 직접적으로 보여주고 있다. 그리고 Fig. 7(c)는 Fig. 7(b)에 흰 선으로 표시된 위치에서 균열을 가로질러 측정된 O, Cr, Fe, 그리고 Ni의 조성 변화를 나타낸다. Fig. 7(c)에서 O가 검출된 영역이 균열 내부를 의미하며, 균열 내부에서 Alloy 600의 주요 구성 원소인 Cr, Fe 그리고 Ni의 변화로부터 균열 내부에 존재하는 산화물의 종류와 특성을 유추해 볼 수 있다. Fig. 7(c)에서 알 수 있는 사실은 첫째, matrix에서 7 wt% 정도를 유지하던 Fe가 균열 내부에서는 약 3 wt% 이내로 낮아졌다는 사실이다. 둘째, matrix와 균열 양쪽 계면에서는 Cr이 크게 증가하다가 균열 중심부에서는 다시 감소하였다. 마지막으로, Ni의 조성변화는 Cr의 거동과는 정반대의 현상을 나타냈다. 즉, Cr이 증가한 영역에서는 Ni가 감소하였고, 반대로 Cr이 감소한 영역에서는 증가하는 모습을 나타냈다. 이러한 실험 결과로 알 수 있는 것은, 균열 내부는 Cr과 Ni 산화물로 구성되어 있으며, Cr이 풍부한 산화층 (Cr-rich oxide layer)과 Ni가 풍부한 산화층 (Ni-rich oxide layer)이 구분되어 나타나는 2중층 (double layer)의 구조로 되어있다는 점이다. 즉, matrix와 접하는 내면 산화층 (inner oxide layer)은 Cr-rich oxide layer이고, 내면 산화층 바깥에 위치한 외면 산화층 (outer oxide layer)은 Ni-rich oxide layer임을 의미한다.

Fig. 7(b)로부터, 입계 크롬탄화물이 균열 전파에 미치는 영향을 확인할 수 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 결정립계를 따라 진행하던 균열이 입계 크롬탄화물을 만나면 균

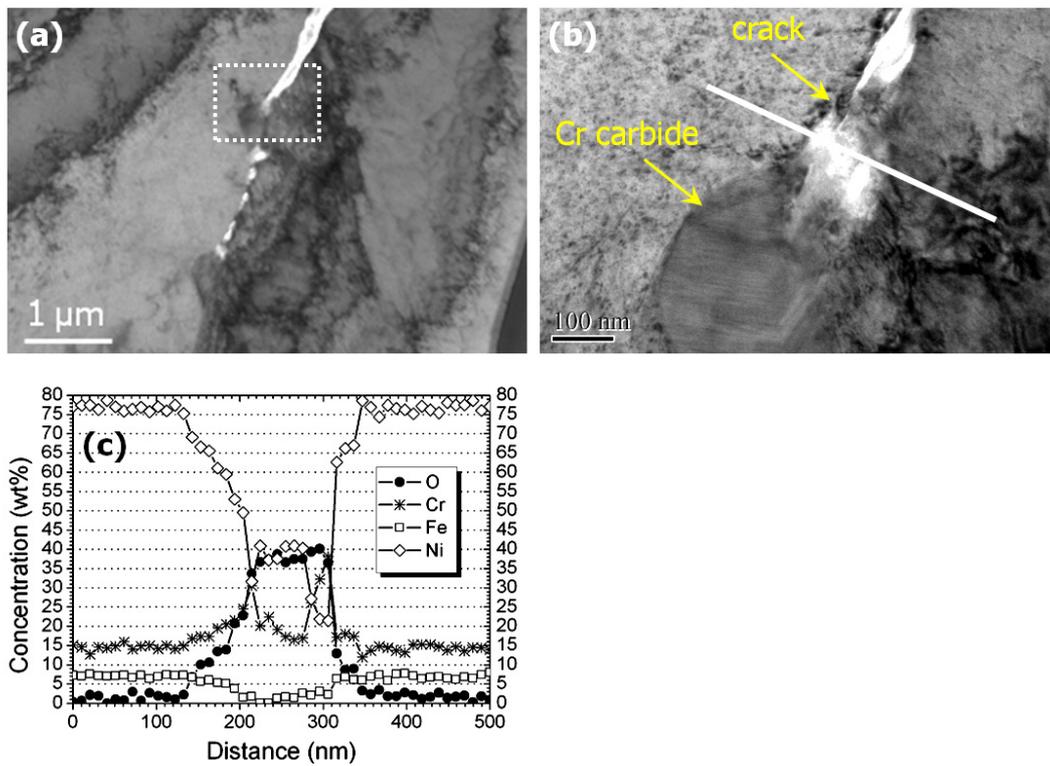


Fig. 7. (a) TEM bright field image of a propagating crack, (b) the magnified view of the part indicated as a rectangle in (a), and (c) compositional variation across the crack denoted as a white line in (b).

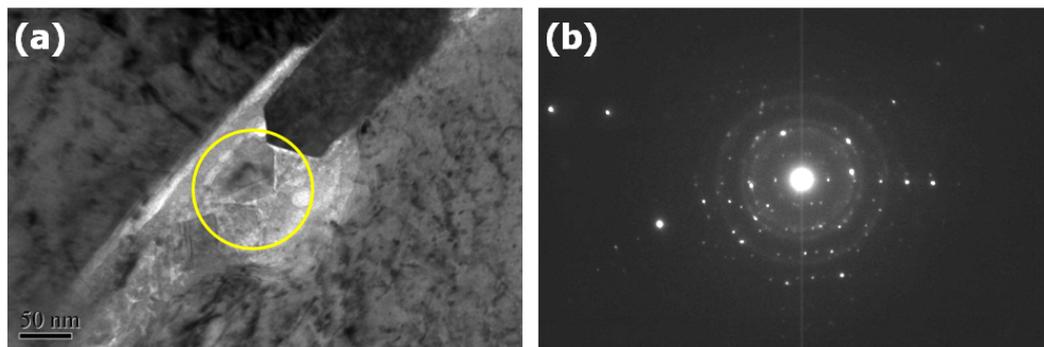


Fig. 8. (a) TEM bright field image showing oxides inside a crack, and (b) the selected area diffraction pattern taken from the region denoted by a circle in (a).

열선단이 blunting되었으며, 그와 동시에 균열은 진행을 멈추는 현상을 나타냈다. 입계 크롬탄화물이 잘 발달한 Alloy 600의 우수한 PWSCC 저항성은 오래 전부터 잘 알려져 있다.²¹⁾ 균열 개시 및 성장에 대한 입계 크롬탄화물의 긍정적인 효과는, 표면 산화물과 matrix 계면에서 결정립계를 따라 확산되던 산소 이온이 입계 크롬탄화물을 만나 포획되어 더 이상 결정립계를 따라 침투하지 못하거나,¹⁹⁾ 균열선단 부근에 있는 입계 크롬탄화물에서 연속적으로 전위를 방출함으로써 균열선단에서의 응력을 완화시키는 효과²²⁾에 기인하는 것이라고 발표된 바 있다. 혹은 본 실험 결과를 통해

알 수 있는 바와 같이, 입계 크롬탄화물이 균열 전파에 대한 직접적인 물리적 장벽 (physical barriers)의 역할을 하는 것으로도 설명될 수 있으며, 이 시편에서의 낮은 CGR 값 (혹은 높은 PWSCC 저항성)은 이러한 역할을 하는 입계 크롬탄화물이 잘 발달한 결과인 것으로 생각된다. Alloy 690 TT에 대한 다른 연구자들의 SCC 실험 결과에서도²³⁾ 입계 크롬탄화물이 균열 진행을 방해하는 현상을 보고하고 있다. 결론적으로, 입계 크롬탄화물은 균열 진행을 억제 내지는 방해하여 PWSCC 저항성을 향상시키는 것으로 판단 된다.

Fig. 8(a)는 균열선단에서 조금 뒤에 위치한 균열 내부에 존재하는 산화물의 모습이며, Fig. 8(b)는 Fig. 8(a)에 원으로 표시된 부위에서 얻은 selected area diffraction pattern (SADP)이다. Fig. 8(a)에서 알 수 있는 바와 같이, 균열 내부에는 아주 미세한 산화물과 크고 각진 형태의 산화물의 2 종류로 구성되어 있으며, 이러한 각각의 산화물들은 Fig. 8(b)의 SADP에서 ring pattern과 spot pattern을 형성하였다. Ring pattern 분석 결과, 격자상수 $a = 0.414$ nm인 fcc 구조로 확인되었다. 따라서, SADP를 얻은 위치에서 O와 Ni가 높게 검출된 것으로 미루어 이 산화물은 NiO로 추정된다. 참고로 NiO는 격자상수가 $a = 0.4177$ nm인 fcc 구조 (JCPDS # : 47-1049, 04-0835)로 알려져 있다. 크고 각진 형태의 산화물로부터 유래된 spot pattern 분석 결과, 이 산화물도 역시 fcc 구조이며 격자상수는 $a = 0.831$ nm로 측정되었다. 이러한 결정학적인 특성을 갖는 산화물은 스피넬이 있으며, Ni, Fe, 그리고 Cr을 함유한 스피넬은 NiFe_2O_4 , FeCr_2O_4 , NiCr_2O_4 등 다양한 종류가 존재한다. 하지만, Fig. 7(c)에서와 같이 균열 내부에서 Fe가 낮게 검출된 사실로 미루어 볼 때, 가장 가능성이 있는 종류는 NiCr_2O_4 혹은 (Ni,Cr) 스피넬로 판단된다. 참고로, NiCr_2O_4 는 격자상수가 $a = 0.8299$ nm인 fcc 구조 (JCPDS # : 77-0008, 23-1271)를 갖는 것으로 알려져 있다. 결론적으로, 균열 내부의 외면 산화층은 NiO와 (Ni,Cr) 스피넬로 구성되어 있는 것으로 판단된다. 또한 이 영역에서는 높은 O 함량을 갖는 비정질층도 관찰되었다.

Fig. 7과 Fig. 8로부터, 균열 내부는 내면 산화층과 외면 산화층의 2중층 구조로 되어 있으며, 내면 산화층은 크롬산화물, 그리고 외면 산화층은 NiO와 (Ni,Cr) 스피넬로 이루어져 있음을 알 수 있었다. 또한 Fig. 7에서는 뚜렷이 나타나 있지 않지만, 균열과 matrix의 한 쪽 계면에서는 크롬산화물 형성에 따라 Cr 고갈에 기인한 Ni 농축 영역이 존재함을 확인하였다. 대부분의 다른 연구에서도 균열 내부에 산화물의 2중층 구조가 존재한다는 것에는 일치된 의견을 보였다. 하지만, 각각의 산화층에 존재하는 산화물의 종류와 형태에 대해서는 약간씩 다른 결과를 보고하고 있다. 또한 동일 시편에서도, 균열 내부와 산화된 결정립계 내부에서 관찰되는 산화물의 종류들이 다른 경우도 흔하게 나타났다. Sennour 등¹¹⁾의 연구에서는 primary crack (관찰 시편의 단면에서 가장 긴 균열) 내부에는 NiO + Ni(Cr,Fe)₂O₄가, secondary crack (primary crack에서 분기된 작은 균열) 내부에는 Cr₂O₃ + Ni(Cr,Fe)₂O₄가 존재함을 관찰하였다. 마찬가지로, Laghoutaris 등¹⁰⁾도 primary crack 내부에서, NiO + Ni(Fe,Cr)₂O₄의 2중층을 확인하였다. 이에 반해, Thomas와 Bruemmer⁹⁾는 secondary crack 내부에서 NiO만 관찰하였으며, NiO와 matrix 계면 사이에서 Cr이 약간 농축된 산화층을 확인하였음을 보고하였다. 본 실험 결과를 포함하

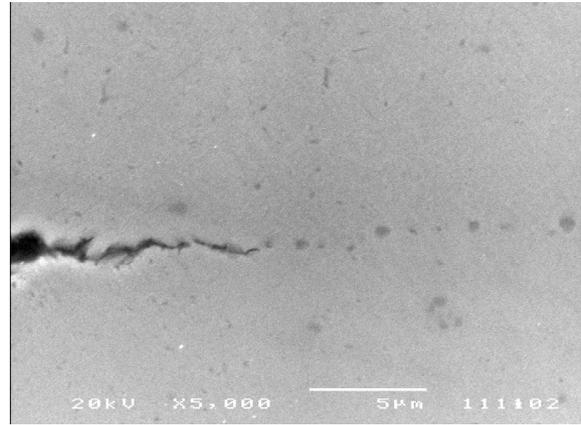


Fig. 9. SEM micrograph around a crack tip selected for nano-SIMS analysis.

여 이처럼 연구자들마다 다른 관찰 결과를 보인 원인으로는, 사용된 재료와 실험 환경이 서로 다르고, 한 시편 내에서도 관찰 위치에 따라 다른 결과를 낼 수 있으며, TEM 분석 상 제약이나 한계점 등 여러 가지 복합적인 요인에 기인한 것으로 판단된다.

TEM/EDS로는 분석이 어려운 H와 같은 경량원소의 변화 거동을 상세하게 알아보기 위하여 nano-SIMS 분석을 수행하였다. Fig. 9는 nano-SIMS 분석을 위해 선정된 균열 부위의 SEM 관찰 결과이며, 균열과 더불어 이 재료에서 결정립계를 따라 분포한 크롬산화물의 전형적인 모습을 잘 보여주고 있다.

Alloy 600의 주요 구성원소인 Cr, Fe, Ni와 함께 H, O, B에 대한 분석 결과를 Fig. 10에 나타냈다. 균열 내부에서는 H, O와 더불어 B가 검출되었는데, 이는 실험 수용액에 용해되어 있던 붕산 (H_3BO_3)이 농축/건조되어 균열 내부에 잔류되어 있었던 데 기인하는 것으로 판단된다. 특기할 만한 사실은, 결정립계에 분포되어 있던 크롬산화물의 표면에서 O가 같이 검출되었다는 점이다. 이는 결정립계로 확산되어 들어간 O가 입계 크롬산화물을 만나 표면에서 크롬산화물을 산화시킨 결과로 해석되며, 다른 연구자들도 O에 의한 크롬산화물의 표면 산화 현상을 보고하였다.¹¹⁾ 균열선단 전방의 결정립계에서 H와 B가 검출되었는데, 흥미로운 사실은 크롬산화물의 위치와 H, B의 검출 위치가 대체로 일치하였다는 점이다. 이러한 사실이 O 이외에 H와 B가 입계 크롬산화물과 반응하여 새로운 phase를 형성한 것인지, 혹은 단순히 크롬산화물 표면에 흡착된 것인지 아직 불분명하다. 또한 결정립계를 통해 확산된 H와 B가 입계 크롬산화물과 어떤 상호 작용을 하며, 이에 따라 PWSCC 거동에 어떤 영향을 미치는가에 대한 연구 결과는 알려져 있지 않다.

본 실험을 통해 지금까지 얻은 연구 결과를 토대로, PWR 1차측 환경에서 균열이 발생하는 과정을 다음과 같이 요약

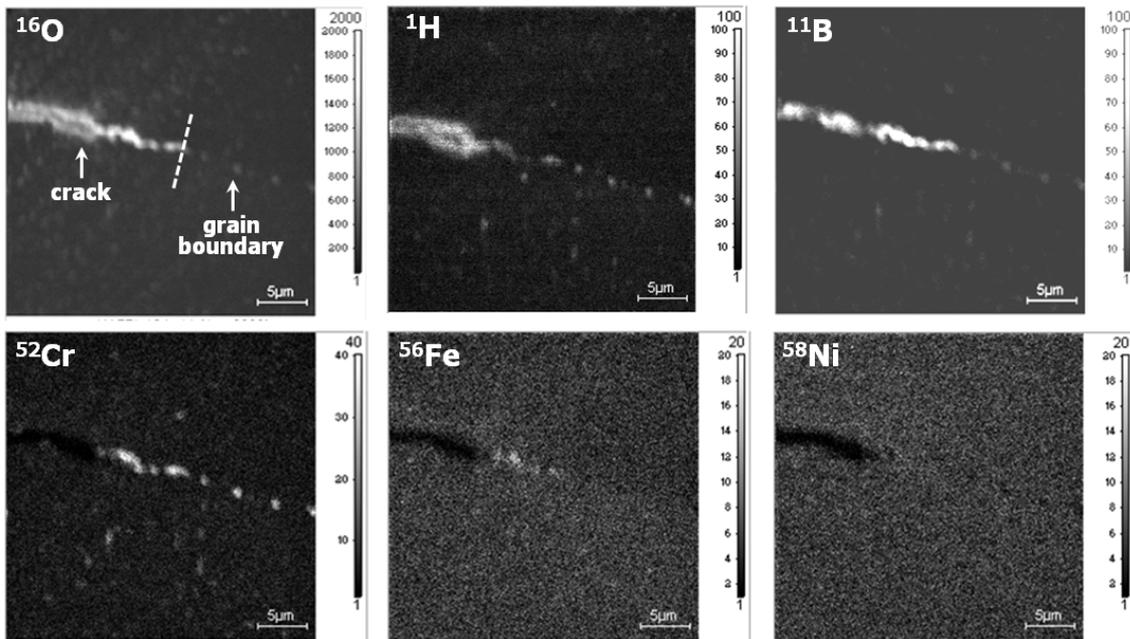


Fig. 10. Nano-SIMS images showing several ions distribution around a crack tip of Alloy 600.

할 수 있다. (1) 산소가 표면 혹은 균열을 통해 결정립계를 따라 모재 내부로 확산되어 들어간다. 외부에서 혹은 균열을 통해 결정립계로 확산되어 침투한 산소는 (2) 결정립계를 따라 Cr과 반응하여 우선적으로 크롬산화물을 형성하게 되고, (3) 결정립계에는 Cr과 Fe의 고갈 및 이에 따라 Ni가 농축되며, (4) 산소의 침투에 의해 산화 (혹은 열화)된 결정립계는 균열에 매우 취약한 조직으로 변하여,²⁴⁾ 이 결정립계를 따라 균열이 쉽게 진행된다. 결론적으로, Alloy 600 모재 내부로의 결정립계를 통한 산소 확산 현상이 PWSCC를 유발하는 중요한 인자인 것으로 판단된다.

4. 결 론

CRDM Alloy 600에 대해 PWR 원전 1차측 수용액을 모사한 환경에서 PWSCC 실험을 수행한 후 균열 시편에 대한 각종 관찰을 수행하였다. 이를 통해, 입계 응력부식균열 선단에서의 산화 현상과 관련하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 외부 환경으로부터 균열을 통해 산소가 결정립계를 따라 내부로 확산되었다. 확산된 산소는 균열선단과 전방의 결정립계에서 크롬산화물을 형성하였으며, 그에 따라 결정립계에서는 Cr과 Fe가 고갈되고 Ni가 농축되는 현상이 발생하였다. 이와 같은 산소의 내부 확산에 의한 변화를 통해, 결정립계는 균열에 취약한 조직으로 변하게 되는 것으로 판단된다.

2) 균열 내부는 내면 산화층과 외면 산화층의 2중층 구조

로 이루어져 있었으며, 내면 산화층은 크롬산화물로, 그리고 외면 산화층은 NiO와 (Ni,Cr) 스피넬로 구성되어 있었다. 균열선단의 전방에 위치한 결정립계에서와 마찬가지로, 균열과 matrix의 한 쪽 계면에서도 Cr과 Fe가 고갈되고 Ni가 농축되는 현상이 발생하였다.

3) Nano-SIMS 분석 결과, 산소와 균열선단의 전방에 분포한 입계 크롬산화물이 검출된 위치는 일치하였다. 이로부터, 내부로 확산된 산소는 입계 크롬산화물의 표면을 산화시킨 것으로 해석된다.

4) 본 실험 조건에서 측정된 CGR은 7.6×10^{-9} mm/sec 이었으며, PWSCC 저항성이 높은 재료로 확인되었다. 결정립계를 따라 진행하던 균열은 입계 크롬산화물에 의해 균열 선단이 blunting되었으며, 진행을 멈추는 현상을 나타냈다. 따라서 이 재료의 높은 PWSCC 저항성은 잘 발달한 입계 크롬산화물에 기인하는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부가 주관하는 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. W. Bamford and J. Hall, *Proceedings of the 11th Int'l Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, p. 1071, Stevenson, WA (2003).
2. W. Bamford and J. Hall, *Proceedings of the 12th Int'l*

- Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor*, p. 959, Salt Lake City, Utah (2005).
3. W. Bamford, G. G. Elder, R. Perdue, and B. Newton, *Proceedings of the 13th Int'l Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, Whistler, British Columbia (2007).
 4. H. Xu and S. Fyfe, *Proceedings of the 12th Int'l Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor*, p. 833, Salt Lake City, Utah (2005).
 5. F. P. Ford, *Corrosion*, **52**, 375 (1996).
 6. H. K. Birnbaum and P. Sofronis, *Mater. Sci. Eng., A*, **176A**, 191 (1994).
 7. T. Magnin, J. M. Boursier, D. Noel, R. Rios, and F. Vaillant, *Proceedings of the 6th Int'l Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor*, p. 669, San Diego, Calif. (1993).
 8. P. M. Scott, *Proceedings of the 9th Int'l Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor*, p. 3, Newport Beach, Calif. (1999).
 9. L. E. Thomas and S. M. Bruemmer, *Corrosion*, **56**, 572 (2000).
 10. P. Laghoutaris, C. Guerre, J. Chene, O. Raquet, M. Sennour, R. Molins, I. De Curieres, P. Scott, and F. Vaillant, *ICG-EAC 2008*, Bastad, Sweden (2008).
 11. M. Sennour, P. Laghoutaris, C. Guerre, and R. Molins, *J. Nuc. Mater.*, **393**, 254 (2009).
 12. M. Olszta, L. Thomas, D. Schreiber, and S. Bruemmer, *ICG-EAC 2011*, Dresden, Germany (2011).
 13. M. A. Hicks and A. C. Pickard, *Int. J. of Fracture*, **20**, 91 (1982).
 14. G. A. White, J. Hickling and L. K. Mathews, *Proceedings of the 11th Int'l Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, p. 166, Stevenson, WA (2003).
 15. Y. S. Lim, H. P. Kim, H. D. Cho and H. H. Lee, *Mater. Char.*, **60**, 1496 (2009).
 16. R. H. Bricknell and D. A. Woodford, *Acta Metall.*, **30**, 257 (1982).
 17. R. G. Iacocca and D. A. Woodford, *Metall. Trans. A*, **19A**, 2305 (1988).
 18. R. W. Staehle and Z. Fang, *Proceedings of the 9th Int'l Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor*, p. 69, Newport Beach, Calif. (1999).
 19. J. Panter, B. Viguier, J.-M. Cloue, M. Foucault, P. Combrade, and E. Andrieu, *J. Nuc. Mater.*, **348**, 213 (2006).
 20. J. Robertson, *Corros. Sci.*, **32**, 443 (1991).
 21. G. P. Airey, Optimization of Metallurgical Variables to Improve Corrosion Resistance of Inconel 600, EPRI Report No. NP-3051, July (1983).
 22. S. M. Bruemmer and C. H. Henager Jr., *Scripta Metall.*, **20**, 909 (1986).
 23. S. S. Hwang, D. J. Kim, Y. S. Lim, G. S. Kim, J. Park, and H. P. Kim, *Corros. Sci. Tech.*, **7**, 187 (2008).
 24. K. Fujii, H. Miura, and K. Fukuya, *ICG-EAC 2011*, Dresden, Germany (2011).