

## 증기발생기 전열관 틈새복합환경(Pb+S+Cl)에서 Alloy 690의 응력부식균열거동

신정호<sup>†</sup> · 임상엽 · 김동진

한국원자력연구원 원자력재료연구부, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111  
(2014년 10월 30일 접수, 2015년 2월 23일 수정, 2015년 2월 23일 채택)

### Stress Corrosion Cracking Behavior of Alloy 690 in Crevice Environment (Pb + S + Cl) in a Steam Generator Tube

Jung-Ho Shin<sup>†</sup>, Sang-Yeop Lim, and Dong-Jin Kim

Nuclear Materials Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI)  
111, Daedeok-daero 989beon-gil, Yuseong-gu, Daejeon, Korea

(Received April 26, 2018; Revised June 16, 2018; Accepted June 18, 2018)

The secondary coolant of a nuclear power plant has small amounts of various impurities (S, Pb, and Cl, etc.) introduced during the initial construction, maintenance, and normal operation. While the concentration of impurities in the feed water is very low, the flow of the cooling water is restricted, so impurities can accumulate on the Top of Tubesheet (TTS). This environment is chemically very complicated and has a very wide range of pH from acidic to alkaline. In this study, the characteristics of the oxide and the mechanism of stress corrosion cracking (SCC) are investigated for Alloy 690 TT in alkaline solution containing Pb, Cl, and S. Reverse U-bend (RUB) specimens were used to evaluate the SCC resistance. The test solution comprises 3m NaCl + 500ppm Pb + 0.31m Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.45m NaOH. Experimental results show that Alloy 690 TT of the crevice environment containing Pb, S, and Cl has significant cracks, indicating that Alloy 690 is vulnerable to stress corrosion cracking under this environment.

**Keywords:** Lead, SCC, Alloy 690, Corrosion, Crevice Environment

#### 1. 서론

Alloy 600(Ni-15Cr-9Fe)은 가압경수로형원전의 1차측 및 2차측 냉각수 환경에서 일반 부식 속도가 느리고 우수한 응력부식균열 (stress corrosion cracking)의 저항성으로 인하여 증기발생기 전열관 재료로 채택되었고 현재까지 사용되었으나 장기간 이용시 공식, 응력부식균열 및 입계부식(IGA) 등의 문제가 발생하여왔다 [1,2]. 이러한 전열관 손상에 대해 건전성을 향상시키고자 재료적인 측면에서 열처리를 통하여 입계에서의 예민화를 억제하면서도 탄화물 석출을 발달시키는 TT (thermal treatment) 열처리로 응력부식균열 저항성을 증가시켰으나 Alloy 600의 문제를 완전히 해결할 수는 없었다.

이를 해결하기 위해 Cr의 함량이 약 2배 증가된 Alloy

690 (Ni-30Cr-10Fe)이 1989년 이후로 사용되고 있다. Alloy 690의 Cr 함량증가는 탄화물 석출시 문제되는 결정 입계의 Cr 고갈현상 억제와 크롬 산화물 형성을 촉진하여 부식 저항성이 증가하는 것으로 알려졌다 [3].

원자력발전소의 2차계통은 초기 시공시, 정비 및 정상 운전시에 미량의 불순물(S, Pb 및 Cl 등)이 유입 될 수 있다. 이 불순물들의 농도는 매우 낮지만 냉각수의 움직임이 제한되어 슬러지가 축적되는 전열관과 관판상단 사이의 틈새에서는 불순물들이 농축될 수 있으며 이곳의 환경은 화학적으로 매우 복잡하며 산성에서 알칼리까지 매우 다양한 pH를 가질 수 있다 [4-6].

많은 연구그룹들은 2차계통의 특수한 틈새환경을 모사하여 다양한 연구를 진행하여왔다. 황성식 등 [7]은 Pb에 의한 피막내의 Ni, Cr성분의 용해작용이 있다고 하였으며, Sakai 등 [8]은 황성분이 틈새환경에서 입계부식(IGA)이나 입계응력부식균열(IGSCC)을 발생시킨다고 보고하였

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

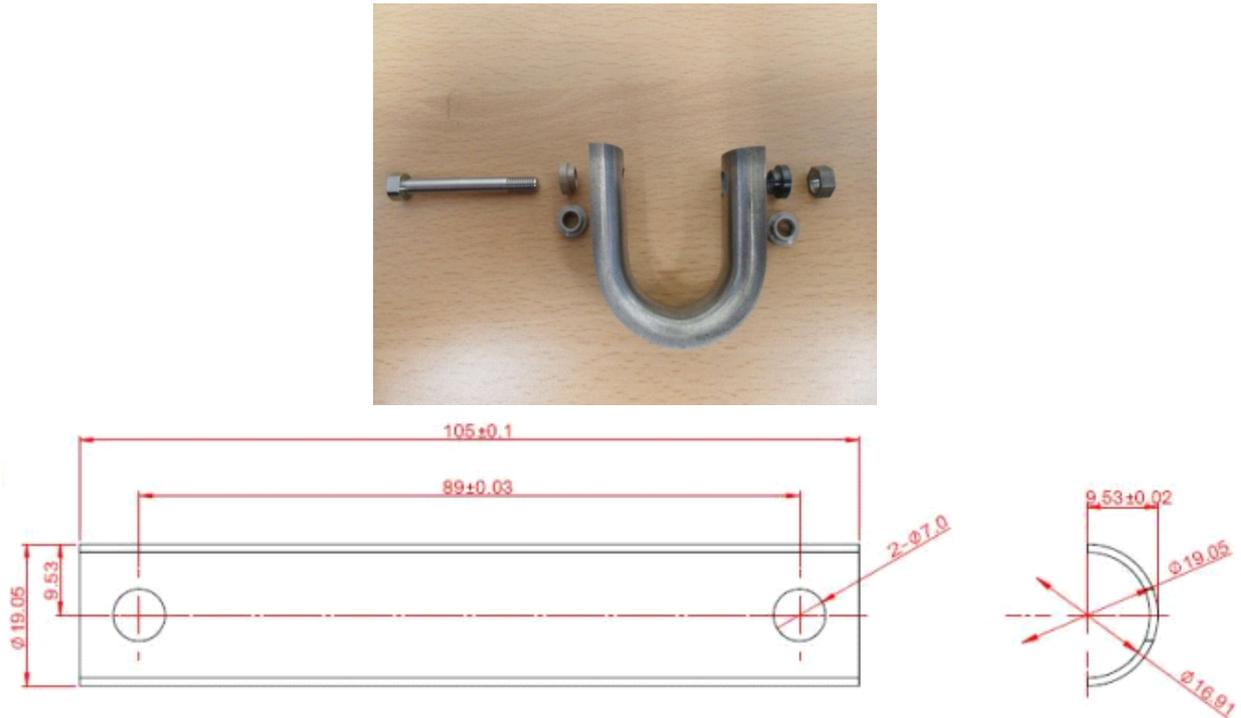


Fig. 1 Geometries of tube specimen for RUB specimen.

Table 1 Chemical Composition and Heat Treatment of Alloy 600MA and 690TT

Material	C	Si	Mn	P	Cr	Ni	Fe	Co	Ti	Cu	Al	B	S	N	Nb
Alloy 600 MA	0.025	0.05	0.22	0.07	15.67	75.21	8.24	0.005	0.39	0.011	0.15	0.0014	0.001	0.0103	-
Heat treatment	954.4°C, 5.5min														
Alloy 690 TT	0.02	0.22	0.32	0.009	29.57	58.9	10.54	0.01	0.26	0.01	0.019	0.004	0.001	0.017	0.01
Heat treatment	1100.2°C~1105°C, 4.2min → 716°C~728°C, 11.5hr														

다. 또한 Bai 등 [9]은 염소가 Alloy 690에 피팅을 유발한다고 보고되고 있다. 그러나 이러한 개별적인 연구결과로 다양한 불순물이 포함된 틈새부식을 설명하기에는 한계가 있다.

본 연구에서는 Pb, Cl, S가 함유된 수용액에서 Alloy 600의 대체재료로 사용되는 Alloy 690 TT를 사용하여 부식 실험을 진행 후 피막특성 분석 및 응력부식균열에 작용하는 기구를 규명하는 것을 목표로 하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1 응력부식균열실험

SCC 저항성을 평가하기 위하여 RUB(reverse U-bend) 시편을 이용하여 시험을 수행하였다. RUB시편의 자세한 규격은 Fig. 1에 나타내었으며 사용된 Alloy 690 TT의 조성 및 열처리조건은 Table 1에 나타내었다. 시편은 전열관 길이방향으로 절단 후 RUB시편 형상을 가공하고 바깥 방향으로 내경이 12.9 mm로 굽힌 후 Alloy 600으로 제작

한 볼트와 너트를 체결하였고 시편의 절연을 위해 시편과 볼트 사이에 지르코니아 와셔를 끼웠다.

시험 용액은 3m NaCl + 500ppm Pb(as PbO) + 0.31

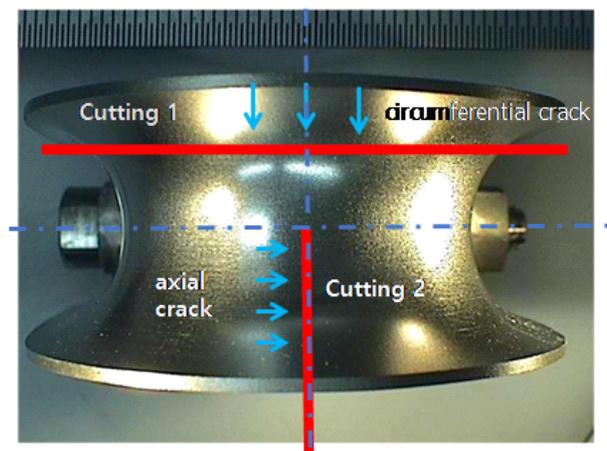


Fig. 2 Cutting position for cross section analysis of RUB specimen.

m Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.45 m NaOH를 첨가한 염기성 용액(pH310 °C = 9.5 ± 0.01)을 사용하였다. Pb의 영향을 관찰하기 위하여 동일한 용액에 Pb가 없는 용액도 같이 실험하였으며,

C276 합금으로 제작된 오토클레이브에 310 °C 온도에서 총 15주 동안 시편을 장입하여 부식시험을 수행하였다. 부식실험 후 시편의 균열생성여부 및 크기 등을 관찰하기

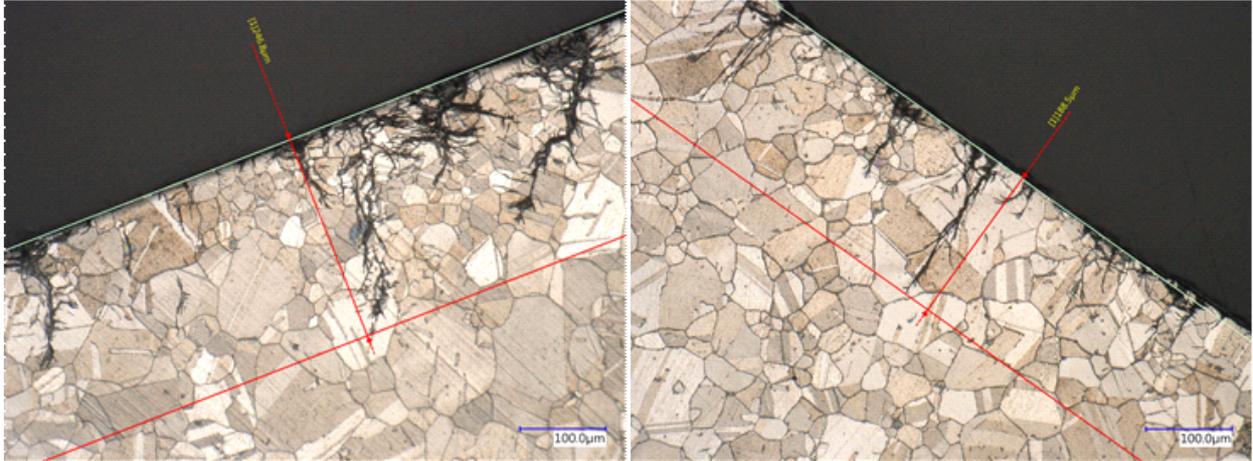


Fig. 3 (a) Circumferential and (b) axial cross section OM images of Alloy 690 TT tested during 105 days.

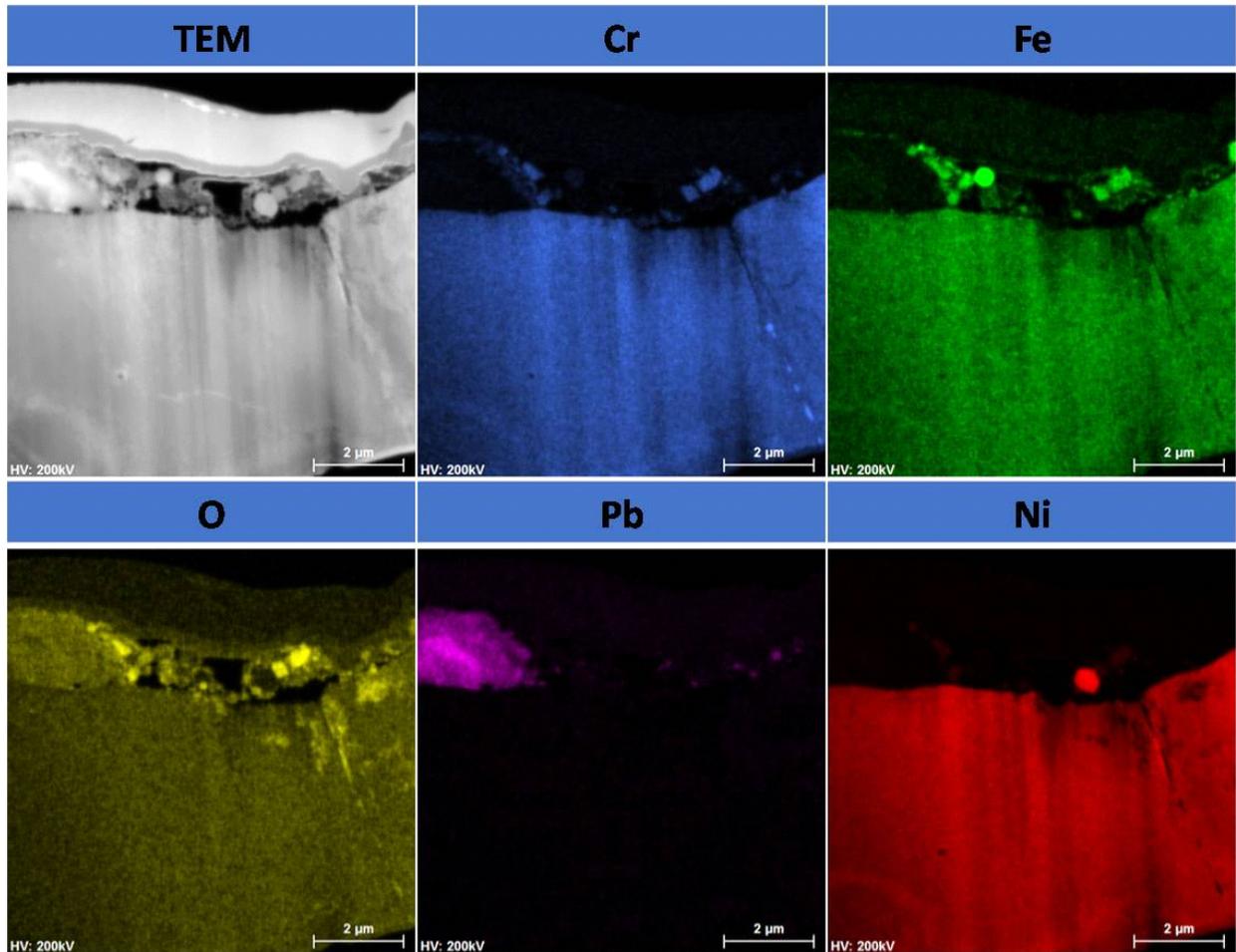


Fig. 4 STEM-HAADF images and EDX elemental maps obtained from APEX in an alloy 690 TT after tested 42days specimen.

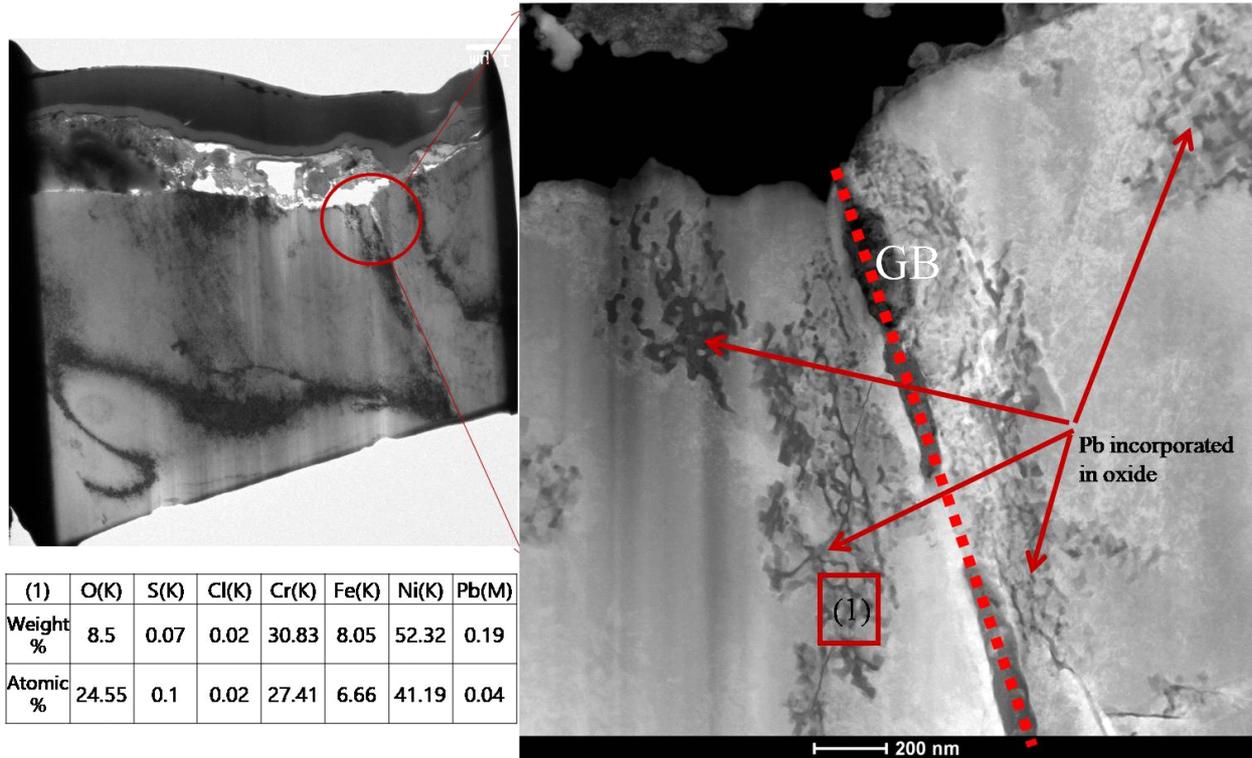


Fig. 5 STEM-HAADF images and EDX analysis result of inner oxide layer in Fig.4.

위하여 Fig. 2와 같이 apex 인접부를 절단하고, 에폭시 마운트를 이용하여 상온에서 마운팅 하였다. 광학현미경 관찰부의 처리는 SiC 연마지로 1200 grit까지 연마 후 알루미늄 페이스트(1mm)로 마무리하였다. 결정립계 관찰을 위해서 2 % bromine 용액에 에칭한 후, KEYENCE사의 VHX광학현미경을 사용하여 원주균열 및 축주균열을 관찰하였다.

산화막의 미세구조를 관찰하기 위해 시료는 FEI사의 FIB(Focused Ion Beam)를 사용하여 100 nm 이하의 두께가 되도록 준비하였다. 이렇게 준비한 TEM시편은 EDX가 장착된 TEM을 이용하여 표면의 산화막의 구조와 성분을 관찰하였다.

### 3. 결과 및 토론

Fig. 3는 용액에서 105일간 시험한 Alloy 690TT 시편의 균열을 축방향 및 원주방향에서 관찰한 광학현미경 사진이다. 시편 전체적으로 많은 수의 균열이 발견되었는데 입계균열과 입내균열이 섞여있는 형태를 보여주고 있으며 대부분의 균열의 형태는 입내균열의 형태로 관찰되었다. 균열의 최대길이는 원주방향이 246.0 mm, 축방향이 188.5 mm로서 시편을 구부릴 때 발생하는 응력의 수직방향으로 균열이 전파되었다. 반면에 비교군으로 시험한 Alloy 600MA의 경우 원주방향이 15.8 mm, 축방향이 15.1 mm로 Alloy

690과 비교하여 크랙의 길이가 현저히 작았다. Burke에 의하면 Alloy 690TT RUB시편을 307 °C에서 10 g/L PbO가 첨가된 10 % NaOH 용액에 실험한 결과에서도 주로 입내균열이 발견된 바 있다 [10].

TEM을 이용하여 Alloy 690 TT 표면의 산화막을 분석하였다. Fig. 4는 실험한지 42일된 Alloy 690 TT의 응력영향부의 표면산화막을 TEM-EDX를 이용하여 분석하였으며 각각의 원소는 색을 달리하여 표현하였다. 시편 표면에 Fe-Cr산화물과 Ni가 확인되었으며 Pb산화물도 관찰되었으며, 시편 내부에 산화가 된 부분도 관찰되었다. TEM 이미지로 보아서 금속의 부식을 방지하는 보호성 산화막은 존재하지 않았다. 이로부터 Pb가 산화막 생성에 영향을 주었을 가능성이 있다.

Fig. 5는 Fig. 4의 산화물 측정부의 고배율 이미지이며, 내부에 침투성 산화물의 정량분석 결과를 보여준다. 이미지에서 나타난 입계 주변의 흑색부위(1)는 Pb를 포함하는 산화물로 판단된다. 안태영 등 [11]은 소성가공 시 금속 내부의 결함의 밀도가 석출물과 입계부위에 증가한다고 주장하였다. 그러나 광학현미경 분석이미지(Fig. 3)를 보았을 때 대부분의 균열이 입내로 진행된 것을 비추어볼 때 입계에 많이 분포하는 결함의 밀도가 균열성장의 주요한 영향은 아닌 것으로 판단된다. Pb가 RUB시편의 가공 중에 생긴 표면의 결함을 따라서 내부로 침투하여 산화물을 생성시키

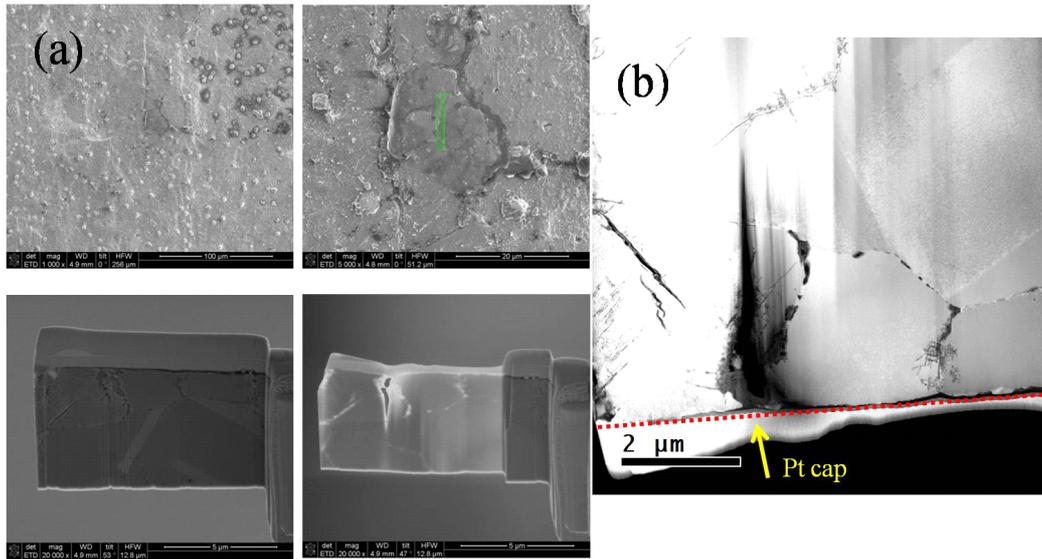


Fig. 6 (a) SEM images and (b) Pt coated specimen TEM image

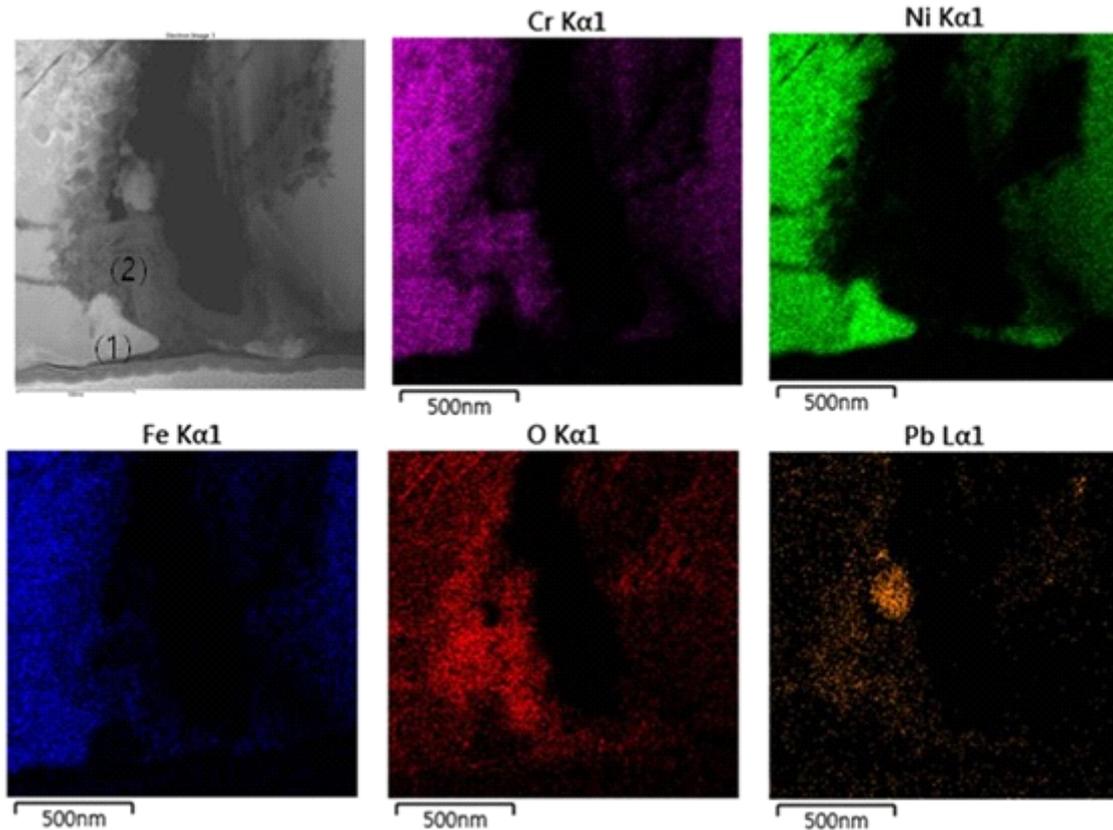


Fig. 7 STEM-HAADF images and EDX elemental maps obtained from APEX in an alloy 690 TT after tested 105days specimen.

고 이를 따라 균열이 진전되는 것으로 사료된다.

Fig. 6은 105일간 실험한 Alloy 690 TT 응력부의 표면 산화막 단면을 FIB에 장착된 SEM을 이용하여 TEM시편의 제작과정을 보여주고 있으며, SEM사진과 반대로 뉘어진

TEM사진에는 Pt가 시편하부에 코팅되어진 것이 관찰된다. (a)의 이미지 중에 하부에 위치한 사진이 FIB시편 사진으로 좌측에 있는 이미지는 시편을 얇게 가공하기 전의 이미지이며 우측의 이미지는 TEM시편으로 사용하기 위하여 100

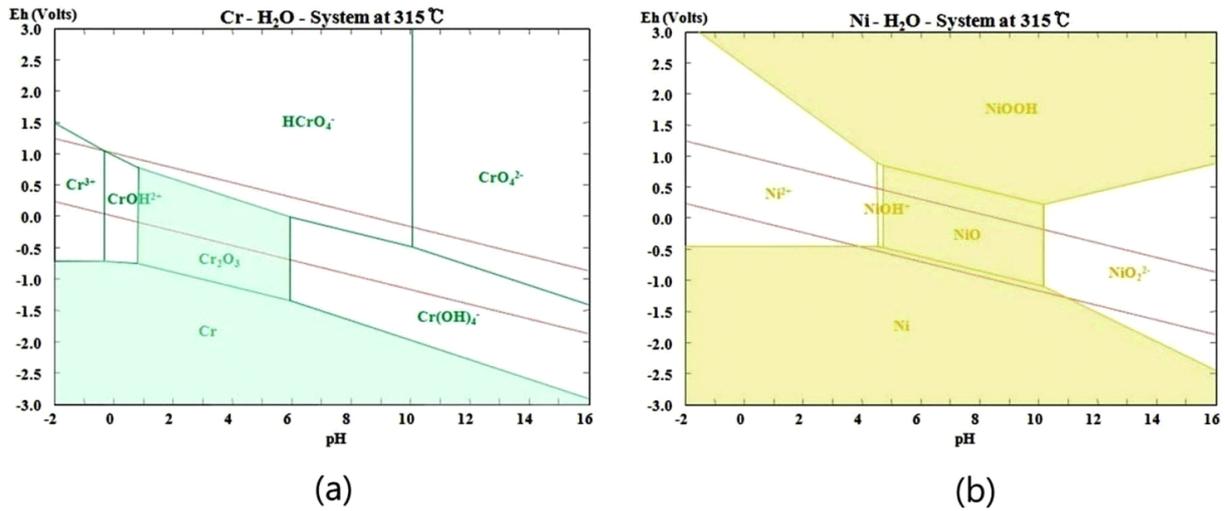


Fig. 8 E-pH diagrams for (a) Cr-H<sub>2</sub>O system and (b) Ni-H<sub>2</sub>O system at 315 °C [12].

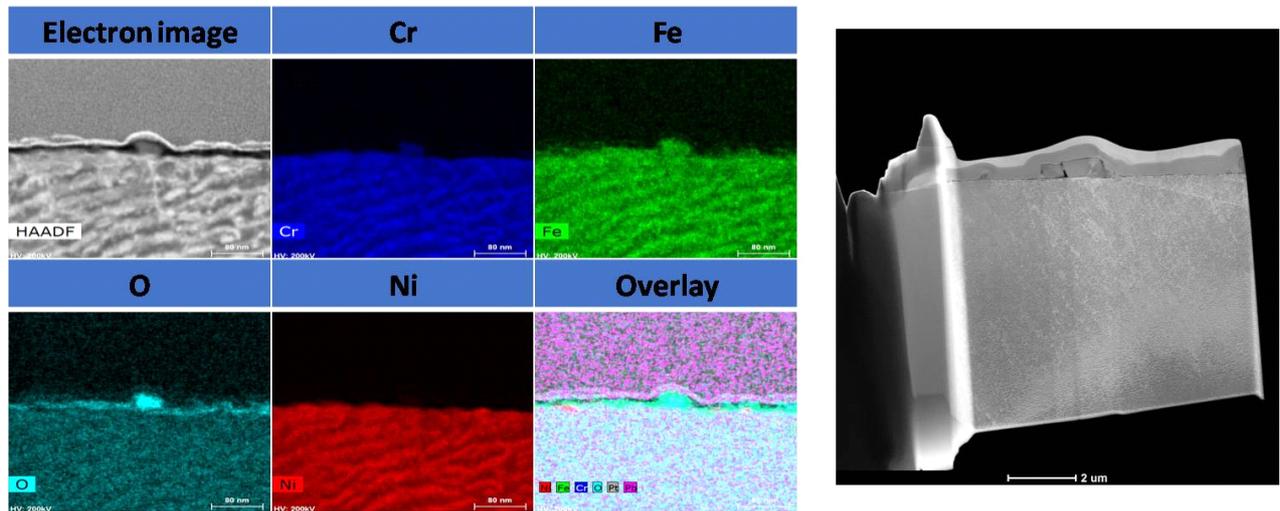


Fig. 9 STEM-HAADF images and EDX elemental maps obtained from APEX in an alloy 690 TT without Pb after tested 105days specimen.

nm의 두께로 얇게 가공한 사진이다. TEM시편 제작시 산화막과 Alloy 690 TT의 밀도 차이에 의하여 시편이 관통되었다. 입내를 관통한 산화막의 특성은 광학현미경에서 보았던 결과(Fig. 3)와 유사했다.

Fig. 7은 입내 균열의 성분을 분석한 이미지이다. 산화막의 성분에서 Cr 및 Pb가 확인되었으며 주변의 산화층도 동일한 성분을 예상할 수 있다. 균열의 시작점인 합금의 표면에 Ni이 물려있는 부분(1)도 확인할 수 있었으며 입내의 균열에는 Ni이 고갈된 지역(2)도 확인되었다.

많은 연구결과에 의하여 일반적인 Ni-Fe-Cr합금의 산화막은 내식성을 향상시키는 산화막인 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (NiFe)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 성분을 주로 이루고 있다 [13,14].

하지만 본 실험에서는 보호성 산화막을 확인할 수 없었으며 이는 Pb가 보호성 산화막의 생성에 영향을 주는 것으로 판단된다.

김동진 [12] 등은 Fig. 8의 E-pH 도표로 315 °C에서 Cr과 Ni의 상태를 나타내었다. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 6.0의 pH(T)이상에서 Cr(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> 이온 형태로 안정하지 않지만 NiO는 10.2의 pH(T)에도 열역학적으로 안정하다 보고하고 있다. Fig. 7의 Ni이 물려있는 부분은 열역학적으로 안정하지 않은 Cr이 용해되어 결과적으로 안정한 상태의 Ni이 남은 것으로 판단된다.

Pb가 함유되지 않은 알칼리 환경에서 Ni-Fe-Cr합금의 산화막은 니켈이 많이 함유된 연속적이지 않은 외부 산화막

과 크롬성분이 많은 연속적으로 치밀한 내부 산화막으로 구성이 되어있으나, Pb가 함유된 알칼리 용액에서의 외부 산화막은 관찰이 되었지만 내부 산화막층은 크롬 성분이 낮아진 것을 관찰할수 있었으며, 산화막내에 Pb성분과 니켈의 결핍이 관찰되었다. 이 같은 환경에서 Pb는 산화물 성분의 Cr과 Fe을 용해시키고, 니켈의 lattice 불일치에 의한 응력장을 발생시켜 산화막의 부동태 특성을 저하시킬 수 있다 제시하였다 [13].

Fig. 9는 Pb성분을 첨가하지 않은 실험용액에 노출된 Alloy 690TT의 APEX표면 분석TEM 사진이다. Pb가 포함된 용액에서의 실험결과와는 다르게 TEM사진에서도 균열을 발견하지 못하였으며, 표면에 산화막이 고르게 분포된 것을 확인할 수 있다. 실험결과 황과 염소는 응력부식균열을 야기하는 원소이나, Alloy 690TT에 큰 영향은 주지 못하는 것으로 관찰되었다.

#### 4. 결론

(1) 증기발생기 세관의 틈새부식환경을 모사한 Pb,S,Cl 이 포함된 고온실험용액에 노출된 Alloy 690 TT RUB 시험편에서 균열이 발견되었으며 이러한 환경에서 Alloy 690 은 응력부식균열에 취약한 것을 확인하였다.

(2) 시편 표면에 보호성 산화막이 관찰되지 않았으며 Pb가 포함된 Cr 산화물 및 Ni이 농축되는 것을 확인할 수 있었다.

(3) 산화물 생성초기에 합금의 표면에서 Cr과 Pb의 반응으로 보호성산화막 생성조건이 방해되어 내식성이 저하되는 것으로 예상된다.

(4) Alloy 690 TT의 응력부식균열을 유발하는 가장 큰 요인으로 S, Cl보다 Pb인 것으로 관찰되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국원자력연구원 주요사업과제의 일환으로 수행되었습니다.

#### References

1. D. Gómez-Briceno, M. L. Castano, and M. S. Carcía, *Nucl. Eng. Des.*, **165**, 161 (1996).
2. R. S. Dutta and J. Nucl. Mater., **393**, 343 (2009).
3. R. L. Tapping, *Proc.5th CNS International Steam Generator Conf.*, Toronto, ON, Canada (2006).
4. R. W. Staehle and J. A. Gorman, *Corrosion*, **59**, 931 (2003).
5. R. W. Staehle and J. A. Gorman, *Corrosion*, **60**, 5 (2004).
6. R. W. Staehle and J. A. Gorman, *Corrosion*, **60**, 115 (2004).
7. S. S. Hwang and U. C. Kim, *J. Corros. Sci. Soc. of Kor.*, **25**, 327 (1996).
8. T. Sakai, S. Okabayash, K. aoki, K. Matsumoto, F. Nakayasu and Y. Kish, *Proc. 10th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System-Water Reactors*, pp. 12-37, Tokyo, Japan (1989).
9. Z. J. Bai and H. S. Kwon, *Corros. Sci. Tech.*, **31**, 34 (2002).
10. M. G. Burke, R. E. Hermer, and M. W. Phaneuf, *Proc. 13th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems—Water Reactors*, pp. 851-873, Toronto, Ontario (2007)
11. T. Y. Ahn, Sung-Woo Kim, Seong Sik Hwang, and Hong-Pyo Kim, *Proc. 18th International Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems -Water Reactors*, pp. 501-507, Portland, Oregon (2017).
12. D. J. Kim, H. P. Kim, S. S. Hwang, *Nucl. Eng. Technol.*, **45**, 67, (2013).
13. D. J. Kim, H.W. Kim, B. H. Moon, H. P. Kim, and S. S. Hwang, *Corros. Sci. Tech.*, **11**, 96 (2012).