

원전 1차측 수화학 환경에서 수소 농도가 Alloy 600의 표면산화 거동에 미치는 영향

임연수[†] · 김동진 · 김성우 · 황성식 · 김홍표 · 조성환

한국원자력연구원 재료안전기술개발부 34057, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111
(2022년 10월 19일 접수, 2022년 11월 7일 수정, 2022년 11월 7일 채택)

Effect of Hydrogen Concentration on Surface Oxidation Behavior of Alloy 600 in Simulated Primary Water of Pressurized Water Reactor

Yun Soo Lim[†], Dong Jin Kim, Sung Woo Kim, Seong Sik Hwang,
Hong Pyo Kim, and Sung Hwan Cho

Materials Safety Technology Development Division, Korea Atomic Energy Research Institute,
34057, 989-111 Daedeok-daero, Yuseong-gu, Daejeon, Korea

(Received October 19, 2022; Revised November 07, 2022; Accepted November 07, 2022)

Surface oxides and intergranular (IG) oxidation phenomena in Alloy 600 depending on hydrogen concentration were characterized to obtain clear insight into the primary water stress corrosion cracking (PWSCC) behavior upon exposure to pressurized water reactor primary water. When hydrogen concentration was between 5 and 30 cm³ H₂/kg H₂O, NiFe₂O₄ and NiO type oxides were found on the surface. NiO type oxides were found inside the oxidized grain boundary when hydrogen concentration was 5 cm³ H₂/kg H₂O. However, only NiFe₂O₄ spinel on the surface and Ni enrichment were observed when hydrogen concentration was 30 cm³ H₂/kg H₂O. These results indicate that the oxidation/reduction reaction of Ni in Alloy 600 depending on hydrogen concentration can considerably affect surface oxidation behavior. It appears that the formation of NiO type oxides in a Ni oxidation state and Ni enrichment in a Ni reduction (or metallic) state are common in primary water. It is believed that the above different oxidation/reduction reactions of Ni in Alloy 600 depending on hydrogen concentration can also significantly affect the resistance to PWSCC of Alloy 600.

Keywords: Alloy 600, Surface oxidation, Hydrogen concentration, Primary water, TEM/EDS

1. 서론

니켈기 합금의 일종인 Alloy 600은 원자로 압력용기 제어봉 구동장치의 관통관 및 증기발생기 전열관 등 원전의 주요 구조 재료로 널리 사용되어 왔으나, 원전 1차측 수화학 가동 환경에서 지속적인 열화 손상이 발생함에 따라 [1], 최근에는 더욱 부식성 및 균열 저항성이 우수한 Alloy 690으로 대체되고 있는 과정에 있다. 하지만, 가동 중인 원전의 안전성 확보와 고리1호기 해체에 따른 재료 부품들의 열화 실증 평가를 위해 최근 Alloy 600에 대한 열화 연구 수요가 점점증하고 있는 실정이다. 1차측 수화학 환경에서 Alloy 600에서 발생하

는 열화 손상은 1차측 응력부식균열(primary water stress corrosion cracking, PWSCC)이며, Alloy 600에서 PWSCC에 의한 균열은 대부분 결정립계를 통한 입계응력부식균열(intergranular SCC, IGSCC)의 형태로 전파된다는 사실이 확인되었다 [2-4].

Alloy 600의 PWSCC 발생 원인을 설명하고자 많은 이론들이 제안되었으며, 이들 중 Scott와 Calvar [5]가 제안한 내부산화(internal oxidation) 가설은 기본적으로 금속 내부로 확산된 산소가 Cr과 같이 산화 반응성이 큰 합금 성분과 상호 작용하여 산화물을 만드는 현상으로써 특히, 결정립계를 따라 산소가 확산되면 입계산화(IG oxidation)가 발생하여 결정립계가 취약해지고, 이에 따라 입계응력부식균열 (IGSCC)이 발생할 수 있다는 점

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

을 지적하였다. 최근 전자현미경 등 첨단 분석 장비의 발달에 힘입어 내부산화와 입계산화 현상에 대한 많은 미시적인 연구가 이루어졌으며 [6-9], 내부산화 및 입계산화 이론으로 Alloy 600의 PWSCC 거동의 많은 부분을 설명할 수 있게 되었다.

원자로 가동 중 1차 냉각수 내의 용존 산소를 제거하기 위해서 통상 25-50 cm³ H₂/kg H₂O 농도의 수소를 주입한다. 주입된 용존 수소는 농도에 따라 Alloy 600의 균열 저항성에 큰 영향을 미치는 것으로 잘 알려져 있다 [10,11]. Alloy 600은 Ni, Cr, Fe 등의 원소들로 구성되며, 이 중 Cr과 Fe는 큰 산화 반응성에 의해 원전 1차측 가동 환경 조건에서 항상 산화(oxidation) 상태를 유지한다 [12]. 하지만, Ni는 수소 농도에 따라 NiO + H₂=Ni + H₂O 반응을 통해 산화 및 환원 상태가 결정된다. 따라서, 수소 농도에 따른 Ni의 산화/환원 상태의 변화에 따라, 니켈기 합금인 Alloy 600에서 표면산화 거동이 크게 달라질 것으로 예상할 수 있다. Alloy 600의 PWSCC 민감성은 Ni이 산화/환원되는 경계인 Ni/NiO 상경계에서 최대가 되며, Ni/NiO 전이가 일어나는 수소 농도는 온도에 따라 달라지는 것으로 밝혀졌다 [10]. 따라서, 수소 농도 조절을 통한 Ni의 산화/환원 거동의 변화를 이용하여 PWSCC 저항성을 변화시키고자 하는 연구가 진행되어 왔다. Andresen 등[11]은 고온 수용액 중에서 Ni/NiO 상경계를 포함하여 수소 농도에 따른 SCC 균열성장 속도를 측정하였으며, 실험 결과를 토대로 원전 1차측 수화학 환경에서 Ni/NiO equilibrium electrode potential에서 크게 벗어난 조건으로 수소 농도를 조절함으로써 PWSCC를 저감할 수 있는 가능성을 제시하였다. 하지만, 지금까지 수소 농도의 변화에 따라 Alloy 600의 표면산화 현상이 어떻게 달라지며, 이에 따라 PWSCC 민감성에 어떠한 영향을 미치는가에 대한 미시적인 연구는 미진한 편이다.

본 연구에서는 수소 농도가 Alloy 600의 표면산화 거동에 미치는 영향을 알아보기 위해, 원전 1차측 수화학 환경을 모사한 조건에서 3600 시간 침지 시험을 수행하여 수소 농도 변화에 따른 표면산화층을 형성하였다. 이후 광학현미경(optical microscopy, OM), 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 그리고 에너지 분산형 X-선 검출 분광기(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)가 부착된 및 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM)을 이용하여 실험 시편 표면에 형성된 산화물의 형태, 조성 및 종류에

대한 분석과 더불어, 결정립계에서 산소 확산에 의해 형성된 산화층에 대한 미세조직 및 조성 변화에 대한 분석을 수행하였다. 마지막으로, 각종 분석을 통해 얻은 결과를 토대로, 수소 농도 변화가 원전 1차측 수화학 환경을 모사한 조건에서 Alloy 600의 표면산화 거동 및 이에 따른 PWSCC 저항성에 미치는 영향을 파악하고자 하였다.

2. 연구방법

본 연구에서 사용한 재료는 외경이 120 mm인 round bar 형태의 상업용 Alloy 600MA 이었으며, 화학조성을 Table 1에 나타냈다. 본 재료는 열간 성형 후 950°C에서 3시간 열처리한 후에 수냉 처리한 것이다. 침지 시험을 수행하기 위한 시편은 10×8×1 mm³의 크기를 갖는 판형 모양으로 가공하였다. 실험 시편은 #400에서 #2000까지 SiC 연마지를 사용하여 단계적으로 연마한 후, 1 μm와 0.3 μm 알루미늄 현탁액을 이용하여 최종적으로 미세 연마하였다.

침지 시험은 원자력발전소 1차측 수화학 환경을 모사한 조건에서 수행하였다. 즉, 순수(pure water) 장치를 이용하여 제조된 순수(비저항 18.2 MΩ.cm)에 1200 ppm B + 2 ppm Li를 첨가하였으며, 용존 산소의 농도는 5 ppb 이하로 유지하였다. 오토클레이브(Toshin Kogyo Co., Japan)의 온도는 325°C, 내부 압력은 10분마다 0.69 MPa (100 psi)씩 가압하여 최종적으로 loop의 내부 압력이 13.1 MPa (1900 psi)가 되도록 유지하였으며, 3600 시간 실험을 수행하였다. Fig. 1은 본 연구에 사용된 고온/고압 실험 루프의 개략도를 나타낸다.

온도 325°C일 때, Ni/NiO 상경계에 해당하는 수소 농도는 10 cm³ H₂/kg H₂O인 것으로 알려져 있다 [10]. 따라서 수소 농도를 5와 30 cm³ H₂/kg H₂O로 선정함으로써, Ni이 산화 상태(5 cm³ H₂/kg H₂O)인 경우와 Ni이 환원 혹은 금속 상태(30 cm³ H₂/kg H₂O)인 경우에 있어서 표면산화 거동의 변화를 알아보하고자 하였다. 또한 325°C의 고온 환경에서 오토클레이브를 포함한 loop 내에 설치된 구조물로부터 Cr, Fe 그리고 Ni과 같은 금속 이온이 용출되어 실험용 침지 시편의 산화 현상에 미치는 영향을 방지하고자 이온교환기를 설치하여 용액 내 존재하는 용출 이온을 제거하였다.

미세조직 및 표면산화물에 대한 분석은 OM, SEM 및 TEM을 이용하였다. 수소 농도에 따른 시편 단면에

Table 1. Chemical composition of the test alloys (wt%)

Cr	C	Fe	Ni	Mn	Si	Ti	Al	S	P
16.06	0.06	6.66	75.44	0.68	0.03	0.21	0.19	0.001	0.014

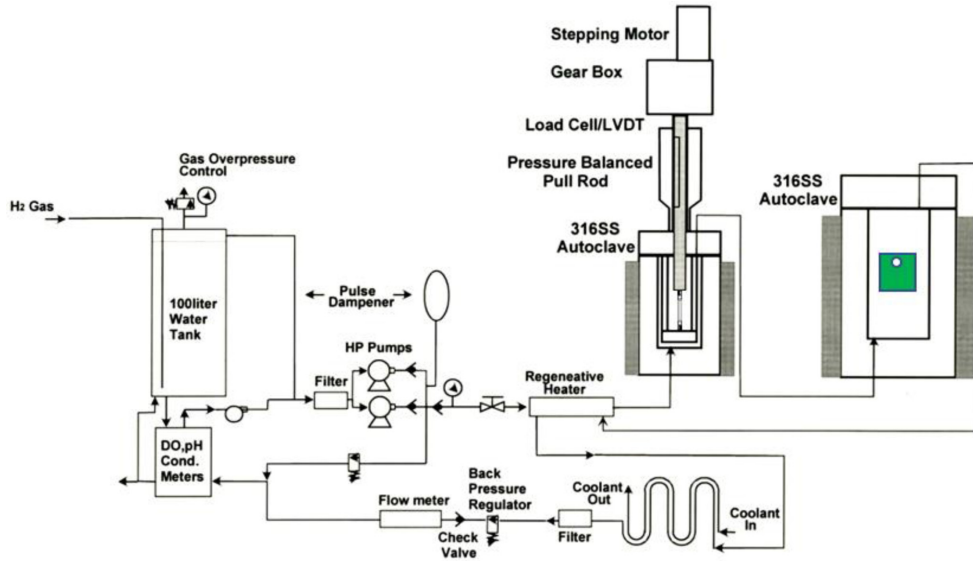


Fig. 1. Schematic of the high temperature and high pressure recirculation loop used for surface oxidation test

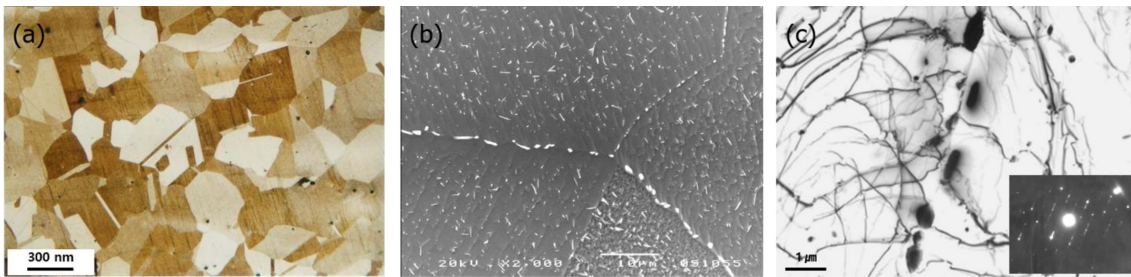


Fig. 2. (a) OM, (2) SEM and (c) TEM images showing the microstructural properties of Alloy 600MA under test

서의 내부 및 결정립계 산화거동을 분석하기 위한 TEM 시편은 집속 이온빔(focused ion beam, FEI Scios 2, ThermoFisher Scientific) 방법으로 제작하였다. SEM 관찰을 통해 결정립계의 위치를 확인한 후, 40 kV로 가속된 Ga ion으로 스퍼터링하여 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. 표면산화물과 표면산화층 내에서의 조성 변화는 EDS를 이용하여 scanning TEM (STEM) 모드에서 수행하였다. STEM/EDS 분석은 실리콘 드리프트 검출기(X-max 80T, Oxford Instruments, England)와 AZTEC 분석시스템 (Ver.3.1b)이 장착된 TEM (JEM-2100F, JEOL, Japan)을 이용하였으며, STEM probe 크기는 대략 1 nm이었다. EDS 스펙트럼에서 Cr L α line (0.50 KeV)과 O K Line (0.52 KeV) 피크가 유사한 대역에서 겹치는 부분이 존재한다 [13]. 따라서, Cr과 O의 조성에 대한 정량적인 결과를 얻기 위해 중첩된 스펙트럼 피크에 대한 deconvolution을 수행하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1 수소 농도에 따른 표면 산화물 형성 거동

Fig. 2a와 b는 각각 본 연구에 사용된 Alloy 600의 결정립 크기 및 분포를 나타내는 OM image (Fig. 2a)와 입내/입계 석출물 석출 양상을 보여주는 SEM image (Fig. 2b)이다. 평균 결정립 크기는 200 μ m 이상으로 매우 조대하였으며, 등방적이고 균일한 결정립 분포를 나타냈다. 그리고 Fig. 2b에서와 같이 950 °C에서 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. Fig. 2c의 TEM image에 첨부한 바와 같이, TEM 회절도형 분석을 통해 이 석출물들은 모두 Cr $_7$ C $_3$ 크롬탄화물인 것으로 확인되었다 [14,15]. 열처리를 통해 Alloy 600에 형성되는 크롬탄화물은 대부분 Cr $_{23}$ C $_6$ 혹은 Cr $_7$ C $_3$ 이며, 어떤 종류의 크롬탄화물이 형성되는가는 조성과 열처리

온도에 의존한다. Cr 함량이 증가할수록, 그리고 열처리 온도가 낮을수록 $Cr_{23}C_6$ 이 석출되는 반면, 반대의 경우에는 Cr_7C_3 가 석출된다 [16]. 따라서, Cr 농도가 약 16 wt%인 실험 시편에서 Cr_7C_3 가 석출된 것은 이 합금을 최종 열처리할 때 적용한 950 °C의 고온에 기인한 것으로 판단된다.

Fig. 3a와 b는 각각 수소 농도가 각각 5 cm³ H₂/kg H₂O와 30 cm³ H₂/kg H₂O일 때 동일 배율에서 관찰된 표면 산화물의 모습을 나타낸다. 그림을 통해 알 수 있는 바와 같이, 동일 실험 조건에서 수소 농도에 따라 표면 산화물의 형성 거동이 크게 달라졌음을 잘 알 수 있다. 수소 농도가 5 cm³ H₂/kg H₂O인 Ni 산화 조건에서는 조

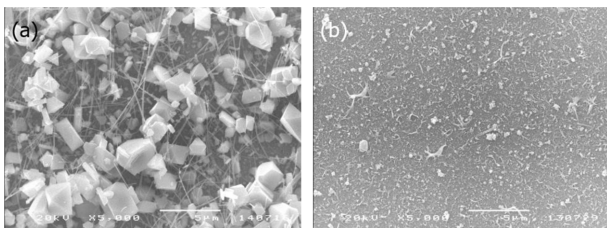
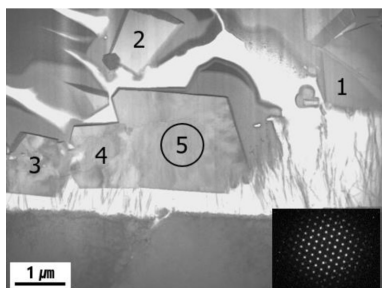


Fig. 3. SEM images showing the surface oxides formed at hydrogen concentrations of (a) 5 and (b) 30 cm³ H₂/kg H₂O at 325 °C in simulated primary water

대하고 각진 모습을 한 산화물과 더불어 필라멘트 형상의 가늘고 긴 산화물이 형성되었다. 이와는 달리, Fig. 3b의 수소 농도가 30 cm³ H₂/kg H₂O인 Ni 환원 (금속) 조건에서는 미세한 크기의 각진 모습을 한 산화물이 주로 관찰되었다.

Fig. 4a는 수소 농도가 5 cm³ H₂/kg H₂O일 때 관찰된 조대한 각진 산화물에 대한 TEM 모습 및 회절도형이며, Fig. 4b는 EDS 조성 분석 결과를 나타낸다. Fig. 4a에 표시된 원형 지역에서 전자빔 방향이 [110] zone axis 일 때 얻은 회절도형을 그림에 첨부하였으며, 회절도형 분석결과 이 산화물은 격자상수가 0.831 nm를 갖는 fcc 구조인 것으로 확인되었다(JCPDS #: 86-2267). Fig. 4b는 Fig. 4a에서 1~5의 일련번호로 표시된 각진 산화물 들로부터 얻은 원자비(at.%)로 나타낸 조성 분석 결과로써, 주요 금속 원소가 Fe와 Ni이고, 약간의 Al과 Si로 구성되어 있음을 알 수 있다. 따라서 Fig. 4a와 b의 결과를 종합하여 볼 때, 수소 농도가 5 cm³ H₂/kg H₂O에서 Alloy 600의 표면에 형성된 조대한 각진 모습의 산화물들은 소량의 Al과 Si가 포함된 NiFe₂O₄ 형태의 스피넬임을 확인할 수 있다.

Fig. 5a는 Fig. 3a에서 확인된 다른 종류의 산화물, 즉 필라멘트 형상의 가늘고 긴 산화물에 대한 TEM 모습

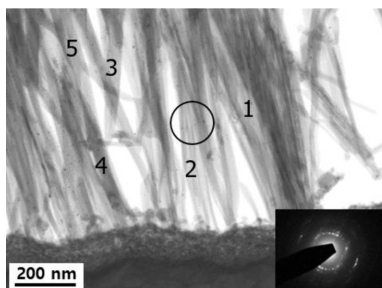


(a)

position	O	Al	Cr	Fe	Ni
1	61.70	0.27	2.00	24.45	11.59
2	58.31	1.30	1.12	26.50	12.75
3	57.68	0.35	3.57	25.95	12.45
4	57.86	0.52	3.59	25.81	12.22
5	59.94	0.33	4.95	21.65	13.13
average	59.10	0.55	3.05	24.87	12.43

(b)

Fig. 4. (a) TEM image and diffraction pattern and (b) chemical compositions of faceted surface oxides formed at a hydrogen concentration of 5 cm³ H₂/kg H₂O at 325 °C in simulated primary water



(a)

position	O	Al	Cr	Fe	Ni
1	65.27	0.87	2.68	8.19	22.98
2	65.47	0.97	2.00	7.24	24.31
3	64.20	1.24	3.09	8.07	23.40
4	62.63	1.18	2.59	8.35	25.25
5	59.86	1.22	3.70	8.58	26.64
average	63.49	1.10	2.81	8.09	24.52

(b)

Fig. 5. (a) TEM image and diffraction pattern and (b) chemical compositions of filamentary surface oxides formed at a hydrogen concentration of 5 cm³ H₂/kg H₂O at 325 °C in simulated primary water

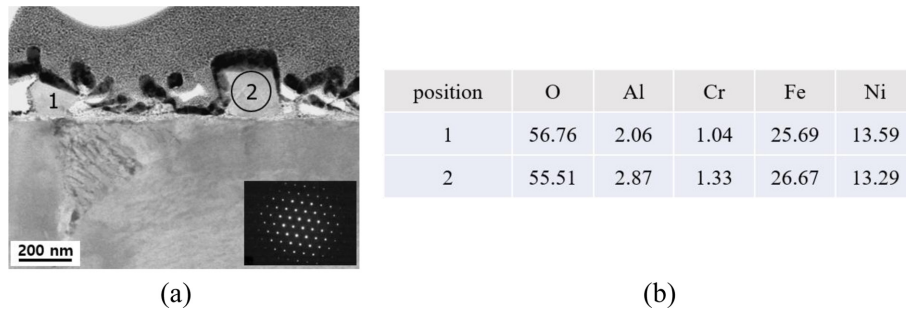


Fig. 6. (a) TEM image and diffraction pattern and (b) chemical compositions of faceted surface oxides formed at a hydrogen concentration of $30 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{kg H}_2\text{O}$ at $325 \text{ }^\circ\text{C}$ in simulated primary water

과 TEM 회절도형이며, Fig. 5b는 EDS 조성 분석 결과를 나타낸다. Fig. 5a에 표시된 원형 지역에서 얻은 회절도형을 분석한 결과, 이 산화물들은 격자상수 값이 약 0.42 nm 인 fcc 구조인 것을 확인하였다(JCPDS #: 47-1049, 04-0835). Fig. 5a의 필라멘트 형상의 산화물에 대해 1~5의 일련번호로 표시된 부위에서 측정된 EDS 원자비 조성 분석 결과, 이 산화물들의 주 금속 원소 성분은 Ni이고, Fe, Cr, Ni이 함유되어 있음을 알 수 있다. 따라서 Fig. 5a와 b의 결과를 종합하여 볼 때, 수소 농도가 $5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{kg H}_2\text{O}$ 에서 Alloy 600의 표면에 형성된 필라멘트 형상의 가늘고 긴 산화물은 Al, Si 그리고 Fe가 포함된 NiO 형태의 산화물임을 알 수 있다.

Fig. 6a와 b는 각각 수소 농도가 $30 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{kg H}_2\text{O}$, 즉 Ni가 환원 (혹은 금속) 상태일 때 Fig. 3b에서 관찰된 미세한 각진 형상의 산화물에 대한 TEM 모습과 회절도형 및 EDS 조성 분석 결과이다.

Fig. 6a에 표시된 원형 지역에서 전자빔 방향이 $[110]$ zone axis일 때 얻은 첨부된 회절도형에 대한 분석결과로부터, 이 산화물은 격자상수가 0.834 nm 를 갖는 fcc 구조인 것으로 확인되었다. 또한 조성 분석 결과 (Fig. 6b), 이 산화물에는 Ni와 Fe원소의 성분비가 약 1:2의 비율로 측정되었다. 따라서, 이 산화물은 Fig. 4의 수소 농도가 $5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{kg H}_2\text{O}$ 인 Ni 산화 상태에서 Alloy 600의 표면에 형성된 각진 형상의 산화물과 거의 유사하게, Ni와 Fe 대신 Al과 Si가 소량 치환된 NiFe_2O_4 형태의 스피넬임을 확인할 수 있었다.

위의 결과로부터, 수소 농도에 따른 Alloy 600의 표면산화물 형성에 관한 2가지 중요한 사실을 얻을 수 있다. 즉, NiO 타입의 필라멘트형 산화물은 수소 농도가 Ni이 산화 상태를 유지하는 $5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{kg H}_2\text{O}$ 조건에서만 형성되었다는 것과, 각진 형상의 NiFe_2O_4 스피넬은 수소 농도에 관계없이 관찰되었다는 점이다. 수소 농도가 Ni의 산화 상태를 유지하는 조건에서 NiO 타입의 필라멘트형 산화물이 형성된다는 사실은 여러 연구자들에 의해 보고된 바 있다 [17,18]. Mintz 등 [17]은 실험

온도 $288 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 원전 1차측 수화학 환경에서 Alloy 600 시편에 산화 전위(oxidizing potentials)을 인가하였을 때, Alloy 600의 표면에서 가늘고 긴 형상의 NiO 산화물이 형성되었음을 확인하였다. 또한 Huang 등 [18]은 니켈기 합금의 일종인 Alloy 690을 $325 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 pure water에 노출시켰을 때 각진 형상을 유지하던 NiO 산화물이, 동일 실험 용액에 2 ppm의 용존 산소를 주입한 $325 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 1차측 수화학 환경에서 노출시켰을 때에는 필라멘트 형상으로 변화하였음을 보고하였다. 따라서 이들의 결과는, 본 연구에서 관찰된 필라멘트 형상의 NiO 산화물이 Ni이 산화 상태를 유지하는 $5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{kg H}_2\text{O}$ 조건에 의해 형성되었다는 사실과 잘 일치한다. NiO 산화물과 함께, Fig. 3에서 관찰된 각진 형상의 NiFe_2O_4 산화물은 Alloy 600 [19]과 Alloy 690 [20] 등 니켈기 합금이 원전 1차측 수화학 환경에 노출되었을 때 통상 시편 표면에서 관찰되는 산화물들로서, 실험 시편 자체보다는 니켈기 합금이나 스테인리스강 등으로 제작된 오토클레이브와 오토글레이브 내부의 금속지지대로부터 용출된 Fe, Cr 및 Ni에 의해 형성된 것으로 판단된다. Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이, 수소 농도에 따라 형성된 NiFe_2O_4 스피넬 산화물의 밀도와 크기에 큰 차이를 나타낸 것은 수소 농도의 차이, 즉 Ni의 산화 혹은 환원 조건으로부터 기인된 것으로 추정된다.

3.2 수소 농도에 따른 입계산화 거동

원전 1차측 수화학 환경에서 Alloy 600에서 발생하는 대부분의 균열은 결정립계를 따라 진행되는 IGSCC의 형태를 갖는다. 따라서 본 연구에서는 결정립계 부근에서의 입계산화 거동을 위주로 분석을 수행하였다. Fig. 7은 $325 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 원전 1차측 수화학을 모사한 환경에서 수소 농도가 $5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{kg H}_2\text{O}$ 조건일 때, Alloy 600의 표면 결정립계 부근에서 얻은 STEM/EDS 분석 결과이다. 그림에는 성분 mapping을 수행한 영역을 나타내는 STEM image와 더불어 O, Cr, Fe 및 Ni 성분의 EDS mapping 결과를 나타낸다. Fig. 7의 O에 대한 mapping 결과로부터

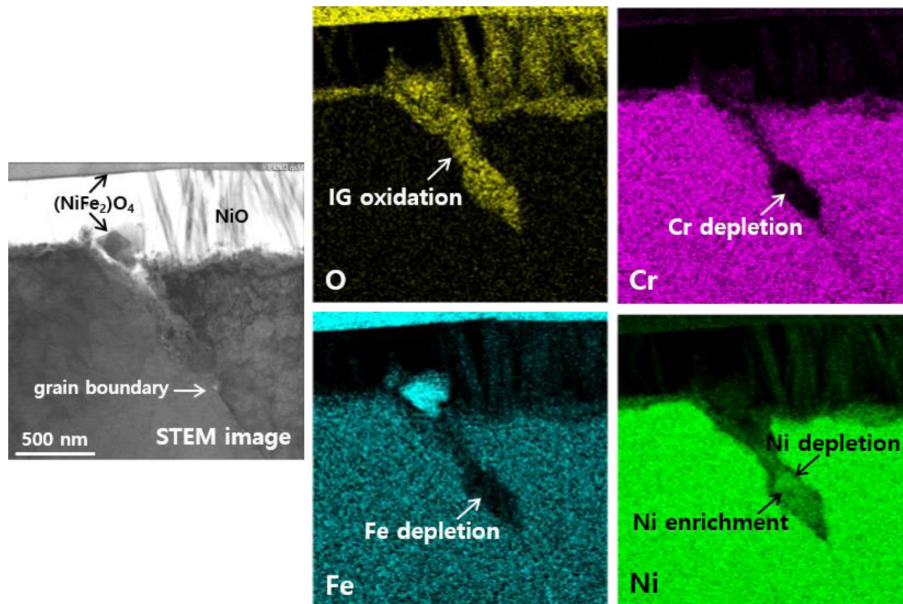


Fig. 7. STEM image of the surface oxidation layer around a grain boundary, and EDS compositional maps of O, Cr, Fe and Ni at a hydrogen concentration of 5 cm³ H₂/kg H₂O at 325 °C in simulated primary water

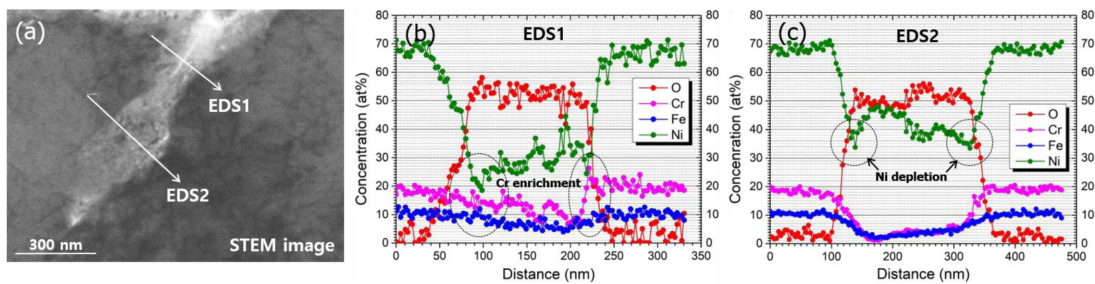


Fig. 8. (a) STEM image of the surface oxidation layer around a grain boundary, (b) and (c) compositional variations of O, Cr, Fe and Ni obtained from a line profiling denoted by EDS1 and EDS2 in (a), respectively, at a hydrogen concentration of 5 cm³ H₂/kg H₂O at 325 °C in simulated primary water

터, 산화층의 선단 아래쪽에 위치한 결정립계를 따라 O가 시편 내부로 확산되어 침투한 것을 알 수 있다. 또한 O가 내부로 확산된 영역에서 Cr과 Fe는 고갈된 반면, Ni는 상대적으로 농축되는 현상이 관찰되었다. 또한 산화층과 Alloy 600 모재의 계면에서 Ni이 고갈된 모습을 보이고 있다.

따라서, 산화된 결정립계 주변에서 관련 원소의 고갈 및 농축 정도 등 조성 변화를 좀 더 정량적으로 확인하기 위하여 line profiling을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 8에 나타냈다. Fig. 8a의 STEM image에서 2 곳을 선정하여 line profiling을 수행하였다. 즉, 산화된 결정립계에서 표면에 가까운 곳에 위치한 결정립계를 가로질러 수행한 EDS1과, 그 아래 부분의 Ni이 상대적으로 농축된 영역을 가로질러 수행한 EDS2이며, 측정 결과를 각각 Fig. 8b와 c에 원자비로 나타냈다. 표면으로부터 약 300 nm 깊이에서 측정된 EDS1의 결과(Fig. 8b)에서, 산

화된 결정립계와 모재 사이의 계면 부분(Fig. 8b에서 타원의 점선으로 표시된 부분)에서는 전체 주요 금속 원소 Ni, Cr, Fe에 대한 Cr+Fe의 상대적인 농도비 즉, Cr+Fe/(Cr+Fe+Ni)가 표면산화 실험 전의 상대적인 농도비에 비해 큰 값으로 측정되었다. 이러한 사실은 Cr과 Fe가 Ni에 비해 더욱 큰 산화력을 가지기 때문에, 결정립계를 통해 확산된 산소와 우선적으로 반응하여 나타난 결과인 것으로 판단된다. 특히 Fig. 8b의 오른쪽 결정립계와 모재 사이의 계면에서는 Cr 증가가 두드러진다. 따라서 이 계면에서는 주로 Cr-rich oxide가 형성된 것으로 판단된다.

이러한 결정립계 부근에서의 산화 거동은 결정립계를 따라 내부로 깊이 들어가면 달라지는 모습을 보인다. 표면으로부터 약 700 nm 깊이에서 측정된 Fig. 8c의 EDS2 결과를 보면 산화된 결정립 내부에서 Cr과 Fe는 거의 고갈되었으며, 대부분의 금속 원소는 Ni로 구성되어 있

음을 알 수 있다. 이는 산소의 결정립계를 통한 내부 확산에 따라 결정립계 부근에 존재하던 Cr과 Fe가 우선적으로 산소와 반응하여 산화물을 형성하게 되고 이후 금속 상태의 Cr과 Fe가 고갈되면, 상대적으로 산화력이 작은 Ni이 산소와 반응하여 나타난 결과인 것으로 판단된다. 한가지 특이한 사실은 Fig. 8c에서 등근 점선으로 표시된 부분, 즉 산화된 결정립계와 모재 사이의 양쪽 계면에서 Ni의 급격한 고갈 영역을 보였다는 점이며, 이는 결정립계와 모재의 계면에서 Cr이 Fe나 Ni보다 우선하여 계면에서 산소와 반응하여 Cr 산화물을 형성하였다는 사실을 의미한다. 산화된 결정립계 내부 영역에서는 산소와 Ni의 성분비가 대략 1:1로 측정되었다. 이러한 결과로부터, 산화된 결정립계 내부에 높은 분율로 존재하는 Ni은 결정립계 내부로 확산된 산소와 결합하여 NiO 산화물을 구성하였을 것으로 추정되며, 따라서 이 영역에 대한 회절도형 분석을 통해 이를 확인하고자 하였다.

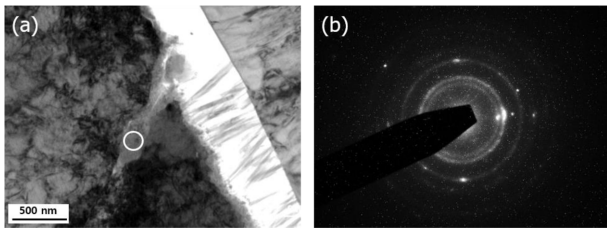


Fig. 9. (a) STEM image of the surface oxidation layer around a grain boundary and (b) diffraction pattern obtained from the circled region in (a) at a hydrogen concentration of $5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{kg H}_2\text{O}$ at 325°C in simulated primary water

Fig. 9는 Fig. 8b에서 확인된 결정립계 내부의 높은 Ni 분율 지역에 대한 회절도형 분석결과를 나타낸다. Fig. 9a의 하얀 원으로 표시된 지역에서 얻은 회절도형을 Fig. 9b에 나타냈다. 회절도형 분석 결과, 이 지역은 격자상수가 약 0.41 nm 의 fcc 구조인 것으로 확인되었다. 따라서 Fig. 8c에서 얻은 조성을 고려하였을 때, 이 지역에서 형성된 주요 산화물은 Ni-rich oxide, 즉 NiO 타입의 산화물임을 확인할 수 있다. 또한 회절도형이 링 패턴을 나타낸다는 사실로부터, 미세한 산화물 형태로 결정립계 내부에 분포하고 있음을 알 수 있다. 따라서 본 연구결과로부터, 수소 농도가 $5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{kg H}_2\text{O}$ 인 Ni 산화 조건에서는 첫째, 시편 표면에서 필라멘트 형상의 가늘고 긴 NiO 타입의 산화물과 더불어, 산화된 결정립계 내부에서도 미세한 산화물 형태로 분포하는 NiO 타입의 산화물이 형성되었음을 알 수 있다.

Fig. 10은 325°C 의 원전 1차측 수화학 환경을 모사한 조건에서 수소 농도가 $30 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{kg H}_2\text{O}$ 조건일 때, 즉 Ni이 환원 상태를 유지하는 환경에서 Alloy 600의 표면 결정립계 부근에서 얻은 STEM/EDS 분석 결과로써, 성분 mapping을 수행한 영역을 나타내는 STEM image와 더불어 O, Cr, Fe 및 Ni 성분의 EDS mapping 결과를 나타낸다. Fig. 10의 O mapping 결과로부터, 산소가 결정립계를 따라 침투하였으며 이에 따라 입계산화가 발생하였음을 알 수 있다. 또한 결정립계에 존재하는 Cr_7C_3 크롬탄화물을 확인할 수 있다.

수소 농도가 $5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{kg H}_2\text{O}$ 인 Ni 산화 조건 (Fig. 7)과 수소 농도가 $30 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{kg H}_2\text{O}$ 인 Ni 환원 조건 (Fig. 10)의 가장 큰 차이점으로, 전자의 경우에는 산화

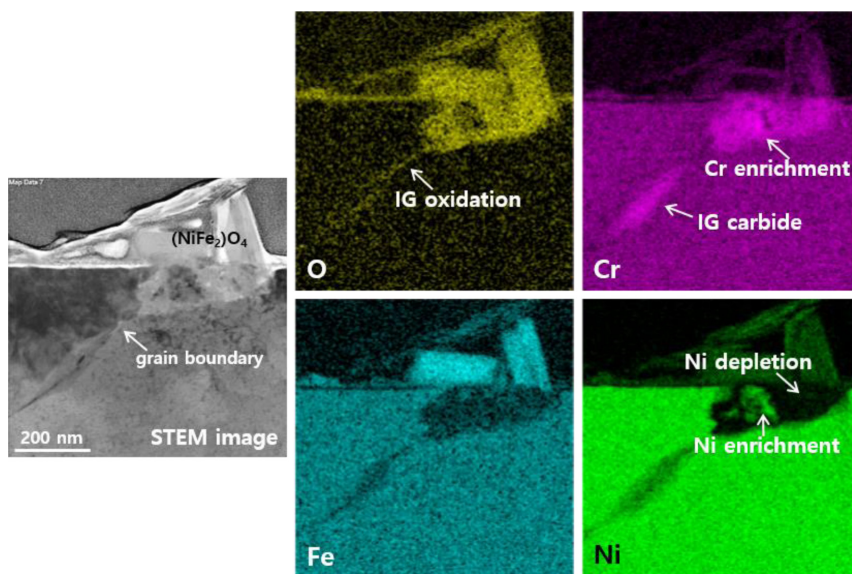


Fig. 10. STEM image of the surface oxidation layer around a grain boundary, and EDS compositional maps of O, Cr, Fe and Ni at a hydrogen concentration of $30 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{kg H}_2\text{O}$ at 325°C in simulated primary water

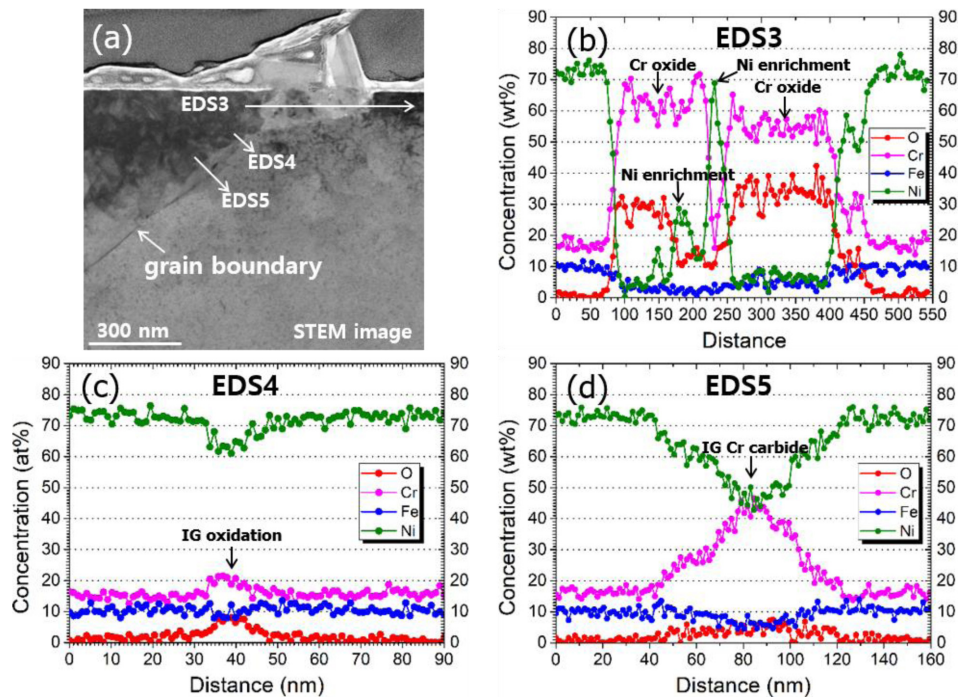


Fig. 11. (a) STEM image of the surface oxidation layer around a grain boundary, (b), (c) and (d) compositional variations of O, Cr, Fe and Ni obtained from a line profiling denoted by EDS3, EDS4 and EDS5 denoted in (a), respectively, at a hydrogen concentration of $30 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{kg H}_2\text{O}$

된 결정립계 내부에서 NiO 타입의 산화물이 형성된 반면, 후자의 경우에는 Fig. 10의 Ni mapping에서 알 수 있는 바와 같이 산화된 결정립계 내부에서 Ni의 상대적인 농축이 발생하였다는 사실이다. Ni 환원 조건에서는 산소 침투에 의해 산화 반응성이 큰 Cr이 산소와 반응하여 산화물을 형성함에 따라 환원 상태를 유지하려고 하는 Ni은 산화물 밖으로 밀려나게 되고, 이와 같이 밀려난 Ni이 모여 Ni 농축 영역을 형성한 것으로 판단된다. 이와 같이, 니켈기 합금의 Ni 환원 조건에서 표면산화층이나 산화된 결정립계에서 Cr 및 Fe의 고갈에 따른 Ni의 상대적인 농축 현상은 잘 알려져 있다 [21].

Fig. 11은 Fig. 10에서 중요한 산화/환원 현상을 나타낸 영역에 대한 정량적인 결과를 나타낸다. Fig. 11a는 STEM image이며, Fig. 11b, c와 d는 Fig. 11a에서 각각 EDS3, EDS4 및 EDS5로 표시된 line profiling 결과를 보이고 있다. EDS3은 실험 시편의 표면 가까이에서 표면과 평행한 방향으로 산화된 결정립계를 가로질러 얻은 조성 측정 결과이다. Fig. 11b로부터, 결정립 내부로 확산된 산소와 Cr이 반응하여 형성된 Cr oxide 지역, 그리고 산화 과정에서 밀려난 Ni이 모여 형성된 Ni 농축 지역이 잘 나타나 있다. 결정립계 내부의 Cr oxide 지역에는 Ni과 Fe의 농도는 매우 낮고 Cr과 O만이 주로 측정되었으며, Cr과 O의 원자비는 약 0.4:0.6 이었으며, 이곳에서의 회절도형 분석 결과와 함께 Cr oxide는 Cr_2O_3

임을 확인할 수 있었다. Fig. 11c의 EDS4는 Fig. 11a의 표면에 가까운 산화된 결정립계를 가로질러 측정된 조성 분석 결과로써, 마찬가지로 이 결정립계 부분에서도 Ni와 Fe는 고갈되고 Cr이 상대적으로 농축되어 형성된 결정립계의 Cr oxide 지역이 잘 나타나 있다. 마지막으로 Fig. 11d는 산소가 결정립계를 따라 내부 확산된 영역 내에 존재하는 입계 Cr 탄화물으로써, Cr 탄화물의 표면에서 산소가 검출되었으며, 이는 표면에서 입계 Cr 탄화물과 산소가 서로 반응하였음을 암시한다. 이 시편에서는 표면으로부터 결정립계를 따라 약 $1.3 \mu\text{m}$ 까지 산소가 침투하여 결정립계를 산화시킨 것으로 밝혀졌다.

Alloy 600에서 수소 농도에 따른 균열성장속도 (crack growth rate, CGR)의 변화에 관한 기존 연구결과 [10,11]에 의하면, 특정 수소 농도에서 Alloy 600의 CGR이 최대가 되고, 특정 수소 농도보다 작거나 클수록 CGR이 점차 감소하는 형태를 한다. 즉, 특정 수소 농도를 중심으로 CGR의 크기가 종 모양의 분포를 나타낸다. 이는 특정 수소 농도에서 PWSCC 민감성이 최대가 되고 수소 농도가 이보다 적거나 크면 점차 PWSCC 민감성이 작아지게 된다는 사실을 의미한다. 여기서 특정 수소 농도는 Ni/NiO 상경계에 해당하는 수소 농도를 의미한다. 표면산화 거동의 관점에서 보면, Ni/NiO 상경계에서는 Ni이 산화/환원 작용을 반복함으로써 표면산화층이 불안정해지고, 이에 따라 쉽게 표면산화층의 박리가 발생

한다. 이러한 결과로 인해 외부로부터 산소의 결정립계를 통한 내부 침투가 용이해지게 되고, 결정립계를 통해 산소가 확산되면 입계산화 발생하여 결정립계가 취약하게 되어 결과적으로 IGSCC가 쉽게 발생하고 전파할 수 있다. 이에 반해 Ni/NiO 상경계에서 멀리 떨어진 수소 농도 영역에서는 Ni이 NiO 혹은 Ni 금속 상태를 유지함으로써 안정된 표면산화층을 형성하게 되고, 이에 따라 산소의 결정립계를 통한 내부 침투를 억제함으로써 결과적으로 PWSCC 저항성을 높이는 것으로 판단된다. 따라서, 이러한 표면산화 거동의 변화로부터 수소 농도에 따른 Alloy 600의 PWSCC 민감성에 대한 설명이 일부 가능한 것으로 판단된다.

4. 결론

국내 원자력발전소 주요 구조물 재료로 사용되는 니켈기 합금 Alloy 600에 대해 원전 1차측 수화학 환경을 모사한 실험 조건에서 수소 농도를 5와 30 cm³ H₂/kg H₂O로 변화시키며 325 °C에서 3600 시간 동안 표면산화 실험을 수행하였다. 실험이 끝난 후, 시편에 대한 OM, SEM, (S)TEM 그리고 EDS를 이용한 미세조직 분석과 조성 분석을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Ni이 산화 상태를 유지하는 수소 농도 5 cm³ H₂/kg H₂O에서 Alloy 600의 표면에서 조대하고 각진 형태의 NiFe₂O₄ 스피넬과 필라멘트 형태의 가늘고 긴 NiO 타입의 산화물이 관찰되었다. 반면, Ni이 환원(혹은 금속) 상태를 유지하는 수소 농도 30 cm³ H₂/kg H₂O에서는 미세하고 각진 형태의 NiFe₂O₄ 스피넬 만이 관찰되었다.

2. 수소 농도 5 cm³ H₂/kg H₂O에서는 산화된 결정립계 내부에서 표면에 가까운 영역에서는 Cr oxide가 형성된 반면, 좀 더 깊은 영역에서는 주로 NiO 타입의 미세한 화합물들이 형성되었다. 이에 반해, 수소 농도 30 cm³ H₂/kg H₂O 조건에서는 산화된 결정립계 내부에서 Cr oxide와 더불어 Ni의 상대적인 농축 영역이 형성되었다.

3. 결론적으로, 수소 농도에 따른 Ni의 산화/환원 작용으로 인해 Alloy 600의 표면에 형성되는 산화물과 표면 결정립계 내부에서의 입계산화 현상이 달라졌음을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2019년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원의 지원(20191510301140, 해체원전 원

자로 내부구조물 베플포머볼트 조사유기 응력부식 균열 열화 특성 분석 기술개발)을 받아 수행된 연구입니다.

References

1. W. Bamford and J. Hall, *Proc. 11th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor*, pp. 1071 - 1079, American Nuclear Society (2003).
2. Y.S. Lim, H.P. Kim and S.S. Hwang, Microstructural characterization on intergranular stress corrosion cracking of Alloy 600 in PWR primary water environment *Journal of Nuclear Materials*, **440**, 46 (2013). Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.03.088>
3. L. Thomas, B.R. Johnson, J.S. Vetrano and S.M. Bruemer, Microstructural and Microchemical Characterization of Primary-Side Cracks in an Alloy 600 Nozzle Head Penetration and its Alloy 182 J-Weld from the Davis-Besse Reactor Vessel, *Proc. 12th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor*, pp. 567 - 578, Pacific Northwest National Lab., Richland, WA (2005).
4. H. Xu and S. Fyfe, *Proc. of the 12th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor*, p. 833, NACE, Houston (2005).
5. P.M. Scott and M. Le Calvar, *Proc. 6th Int'l Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-water Reactor*, pp. 657 - 665, San Diego, CA (1993).
6. L. Volpe, M.G. Burke and F. Scenini, Correlation between grain boundary migration and stress corrosion cracking of Alloy 600 in hydrogenated steam, *Acta Materialia*, **186**, 454 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.01.020>
7. Z. Shen, K. Chen, D. Tweddle, G. He, K. Arioka and S. Lozano-Perez, Characterization of the crack initiation and propagation in Alloy 600 with a cold-worked surface, *Corrosion Science*, **152**, 82 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.03.014>
8. G. Bertali, F. Scenini and M.G. Burke, Advanced microstructural characterization of the intergranular oxidation of Alloy 600, *Corrosion Science*, **100**, 474 (2015). Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2015.08.010>
9. Y.S. Lim, H.P. Kim and S.S. Hwang, Oxidation behavior around the stress corrosion crack tips of Alloy 600 under PWR primary water environment, *Corrosion Science and*

- Technology*, **11**, 141 (2012). https://www.j-cst.org/open-source/pdfs/web/pdf_viewer.htm?code=C00110400141
10. S.A. Attanasio and D.S. Morton, Measurement of the nickel/nickel oxide transition in Ni-Cr-Fe alloys and updated data and correlations to quantify the effect of aqueous hydrogen on primary water SCC, Proc. of the 11th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor, p. 143, Lockheed Martin Corporation, Schenectady, NY 12301 (2003). Doi: <https://doi.org/10.2172/821507>
 11. P.L. Andresen, J. Hickling, A. Ahluwalia and J. Wilson, Effects of Hydrogen on Stress Corrosion Crack Growth Rate of Nickel Alloys in High-Temperature Water, *Corrosion*, **64**, 707 (2008). Doi: <https://doi.org/10.5006/1.3278508>
 12. S.-H. Jeon, E.-H. Lee and D.H. Hur, Effects of dissolved hydrogen on general corrosion behavior and oxide films of alloy 690TT in PWR primary water, *Journal of Nuclear Materials*, **485**, 113 (2017). Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.12.020>
 13. D. B. Williams and C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy IV Spectroscopy, 1st ed.*, Plenum Press, New York (1996).
 14. D.J. Dyson and K.W. Andrews, Carbide M_7C_3 and its formation in alloy steels, *Journal of the Iron and Steel Institute*, **207**, 208 (1969).
 15. Y.S. Lim, H.P. Kim, H.D. Cho and H.H. Lee, Microscopic examination of an Alloy 600/182 weld, *Materials Characterization*, **60**, 1496 (2009). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2009.08.005>
 16. T.M. Angelii and G.S. Was, Behavior of grain boundary chemistry and precipitates upon thermal treatment of controlled purity Alloy 690, *Metallurgical Transactions A*, **21A**, 2097 (1990).
 17. T.S. Mintz and T.M. Devine, *Proc. 12th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor*, p. 873 (2005).
 18. F. Huang, J. Wang, E.-H. Han and W. Ke, Microstructural characteristics of the oxide films formed on Alloy 690 TT in pure and primary water at 325 °C, *Corrosion Science*, **76**, 52 (2013). Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2013.06.023>
 19. P. Combrade, P.M. Scott, M. Foucault, E. Andrieu and P. Marcus, *Proc. 12th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor*, pp. 883 – 890, Salt Lake City, USA (2005).
 20. M.J. Olszta, D.K. Schreiber, M.B. Toloczko and S.M. Bruemmer, *Proc. 16th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor*, p. 883 (2013).
 21. Y.S. Lim, S.W. Kim, S.S. Hwang, H.P. Kim and C. Jang, Intergranular oxidation of Ni-based Alloy 600 in a simulated PWR primary water environment, *Corrosion Science*, **108**, 125 (2016). Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2016.02.040>