

## 원자력발전소 증기발생기 Alloy 690 전열관 재료의 규칙화 반응

황성식<sup>†</sup> · 최민재 · 김성우

한국원자력연구원, 재료안전기술개발부, 대전광역시 유성구 대덕대로 989-111, 34057  
(2022년 9월 06일 접수, 2023년 3월 22일 수정, 2023년 4월 04일 채택)

### Ordering of Alloy 690 Steam Generator Tubings in a Nuclear Power Plant

Seong Sik Hwang<sup>†</sup>, Min Jae Choi, and Sung Woo Kim

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

(Received September 06, 2022; Revised March 22, 2023; Accepted April 04, 2023)

Considering the case in the United States where most nuclear power plants with an initial design life of 40 years continue to operate until 60 or 80 years after undergoing material soundness evaluation, it is time to plan a more robust long-term operation strategy for nuclear power plants in Korea. There are some reports that SRO/LRO might be formed when Alloy 690 is heat treated for 10,000 hours to 100,000 hours at 360 to 450 °C. The possibility of LRO formation in Alloy 690 steam generator tubings of Kori nuclear power plant unit 1 (Kori-1) was investigated using existing research papers. The mechanism in which SRO/LRO occurred was also surveyed. Alloy 690 was found to be more likely to cause ordering than Alloy 600 in terms of alloy composition. The ordering could be evaluated through changes in material properties. However, it is difficult to evaluate it from a microstructural point of view. The likelihood of LRO in Alloy 690 of the Kori-1 plant operated at 320 °C for 19 years seemed to be low in terms of time and exposure temperature.

**Keywords:** Nuclear power plant, Long term operation, Alloy 690, Steam generator tubings, SRO/LRO

### 1. 서 론

최근 유럽연합 의회는 원자력 발전의 친환경성 여부는 많은 논란의 대상이지만 사용후핵연료(spent fuel)의 안전한 처분에 관련된 기술의 확보를 전제로 할 때 지구온난화를 억제하는 녹색에너지로 분류할 수 있다고 발표하였다 [1]. 생산 제품의 가격 경쟁력 향상을 위해서는 국내의 산업 환경도 탄소배출 저감이라는 국제 공동의 목표를 달성해야 하는 운명이다. 이를 위해 우리나라를 포함한 전세계 국가들은 태양광, 풍력 등 다양한 친환경에너지 개발에 박차를 가하고 있으나 그들 에너지의 간헐성(시간, 계절적 큰 편차)이 문제이다. 이러한 상황에서 원자력을 기반으로 하는 전력수급계획은 우리나라 에너지 정책에서 포기할 수 없는 현실적 대안일 것이다.

재료의 건전성 평가를 거쳐 최초 설계수명이 40년인

대부분의 원자력발전소를 60년 또는 80년까지 계속 운전하는 미국 등의 사례에 비추어 볼 때, 우리나라 원자력발전소의 장기운전 전략도 더욱 견고히 짜야 할 시점이다. 이와 같이 원자력발전소를 40년 이상 장기운전하는 국외의 추세와 국내의 전망에 따라 장기 가동에 따른 국내 원자력발전소 각 부품 재료의 열화거동 평가는 매우 필요한 연구 분야이다.

그 중에서 Alloy 690 전열관 재료의 단거리규칙화/장거리규칙화(short range ordering/long range ordering, SRO/LRO)가 응력부식균열(stress corrosion cracking, SCC)을 설명하는 기구중 하나라는 일부 연구자들 주장이 있다 [2-4]. Alloy 690이 원자력발전소 현장에 적용된 지 30년이 넘었음에도 불구하고 균열이 보고되지 않고 있으므로 Alloy 690은 SCC 저항성이 좋은 재료라고 볼 수 있다. Alloy 690이 Alloy 600에 비해 PWSCC에는 저항적임이 일반적으로 알려져 있으나 LRO관점에서는 세밀한 주의가 필요할 수도 있음을 주장하는 연구자들이 있다 [3,4]. Alloy 690은 SRO/LRO가 생기는 Ni<sub>2</sub>Cr의 조성과 유사한 Ni-33%Cr 합금이므로 원자력발전소 가동

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

황성식: 책임연구원, 최민재: 책임연구원, 김성우: 책임연구원

온도에서 SRO/LRO가 생겨 재료가 취화되지 않을지 많은 관심을 끌고 있다. 일부 연구자들은 Alloy 690을 360~450 °C 온도구간에서 10,000~100,000시간 동안 열처리하면 SRO/LRO가 생길 수 있다고 보고하기도 하였다 [5]. 미국 전력연구소(Electric Power Research Institute, EPRI)와 원자력규제위원회(Nuclear Regulatory Commission, NRC)는 100년 이상 운전을 하더라도 SRO/LRO가 발생하지 않을지에 대한 관심을 기울이고 연구를 수행하고 있다 [4].

규칙화(ordering)에 영향을 미치는 변수는 잘 알려져 있지 않고, 시간과 온도에 따른 반응속도에 대한 연구도 적은 편이다. 특히, 2017년에 폐로가 결정되어 앞으로 몇 년에 걸쳐 해체될 고리 1호기 원자력발전소에 사용된 재료는 고온, 고압 및 고방사선 환경에서 40년 동안 운전되었다는 면에서 장기열화 평가용으로 가치가 크다. 고리 1호기 증기발생기(steam generator) 전열관에 쓰인 Alloy 690은 1998년에 교체되어 2017년에 퇴역할 때까지 단순 달력 시간만을 고려하여 166,000시간 동안 운전되었는데 이 재료를 이용하여 SRO/LRO 발생 가능성을 평가하는 일은 매우 중요하다.

본 논문에서는 기존 연구논문을 활용하여 고리 1호기 증기발생기 전열관에 사용된 Alloy 690의 LRO 가능성을 고찰하였다. 이 자료는 장기운전을 준비하고 있는 다른 국내 원자력발전소 증기발생기 전열관 재료의 건전성을 평가하는 중요한 자료로 사용될 수 있을 것이다.

## 2. SRO/LRO 발생 기구

SRO 및 LRO를 이해하기 위해 원자간 결합 위치에

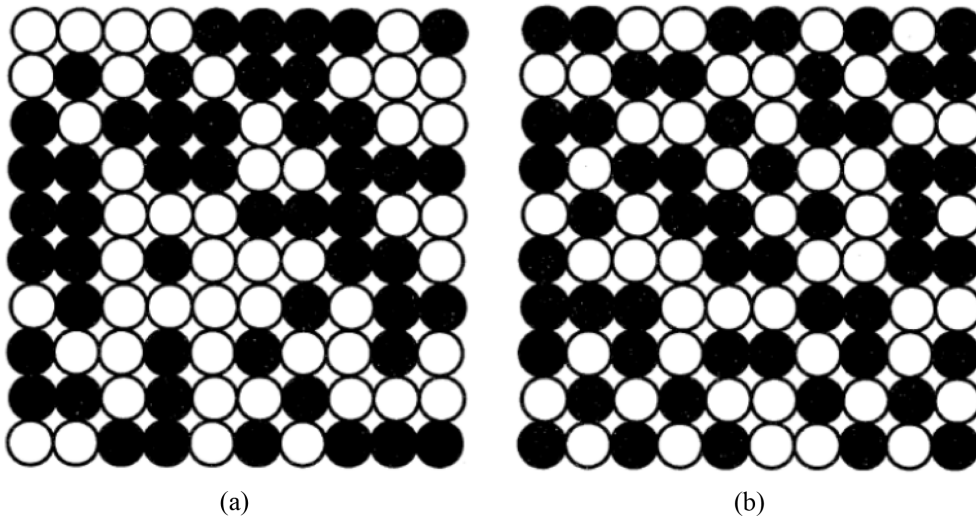


Fig. 2. (a) Random A-B solution with total of 100 atoms and  $X_A = X_B = 0.5$ ,  $P_{AB} \sim 100$ ,  $S = 0$ , (b) same alloy with SRO  $P_{AB} = 132$ ,  $P_{AB}(\max) \sim 200$ ,  $S = (132 - 100) / (200 - 100) = 0.32$ , Where  $X_A$ ,  $X_B$ : Mole fraction of atom A and B [5]

따른 규칙도를 정의하고자 한다.

Fig. 1은 A:B 두 개의 원자로 이루어진 격자를 보여준다 [5]. 원자간 배열의 규칙화정도(degree of ordering, S)는 아래와 같이 정의한다.

$$S = (P_{AB} - P_{AB}(\text{random})) / (P_{AB}(\text{max}) - P_{AB}(\text{random}))$$

이때,  $P_{AB}(\max)$ 는 가능한 최대 A:B 결합수이고,  $P_{AB}(\text{random})$ 는 무질서고용체(random solution)에서 A:B 결합수이다.

위의 정의에 따라 아래 Fig. 2a는 무질서고용체(random solution)이고 (b)는 SRO가 된다.

한편, Fig. 3a에 개략적으로 표시된 것처럼 A:B 원자의 단순비율(simple ratio)에 가까운 조성을 가진 고용체

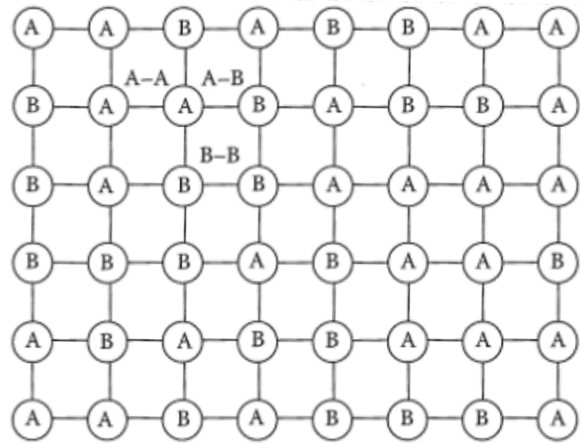


Fig. 1. Atomic arrangement of A:B atoms [5]

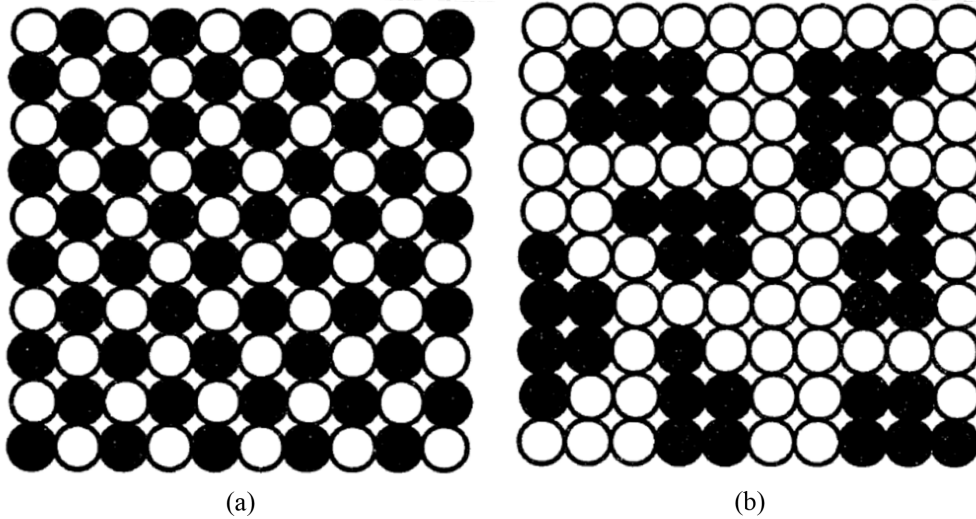
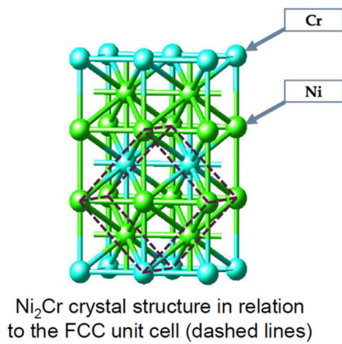


Fig. 3. Schematic representation of solid solutions: (a) ordered substitutional, (b) clustering [5]



- **Long Range Order (LRO):** Ni and Cr prefer definite positions relative to each other over the entire lattice
- **Disordered:** Ni and Cr can randomly occupy any position in the lattice
- **Short Range Order (SRO):** The positions of Ni and Cr are non-random statistically, but the atoms are not in definite positions relative to each other over the entire lattice.

Fig. 4. Schematic of ordering structure of Ni alloy [4]

에서는 다른 유형의 질서를 찾을 수 있는데 이를 LRO라고 한다.

Ni 합금에서 LRO는 Ni과 Cr 원자가 전체 격자에 걸쳐 서로에 대해 상대적으로 명확한 위치를 선호하는 모습으로 배열된 구조를 의미하며, SRO는 Ni과 Cr 원자의 위치가 통계적으로 완전 무질서한 위치가 아니라 원자 전체 격자에서 서로에 대해 일정한 위치에 있지 않은 경우를 의미한다. Fig. 4는 Ni 합금의 규칙화구조(ordered structure) 개략도를 표현한다 [5].

Roman Mouginit은 Alloy 690이 열화 초기 단계, 노냉(furnace cooling), 수냉 후 용체화열처리(solution annealing), 변형 또는 조사(irradiation)되면 SRO가 발생할 수 있다고 보고하였다 [6].

일반적으로 임계온도 이상인 525~575 °C에서는 핵생성이 감소하기 때문에 LRO가 더 이상 발생하지 않는다고 보아야 할 것이다. SRO는 550 °C 미만에서도 장기간 노출되면 LRO로 진행할 수 있다.

Alloy 600 또는 Alloy 690과 그 용접 재료인 Alloy 82/182 또는 Alloy 52/152와 같은 Ni-Cr 합금의 경우 LRO는 Ni<sub>2</sub>Cr(g') 상을 의미하며 Ni<sub>2</sub>Cr 조성(30.7 wt% Cr)은 물론 Ni<sub>3</sub>Cr 조성(22.8 wt% Cr) 근처에서 생성될 수도 있다 [7]. 합금 조성에 기반하여 일반적으로 Alloy 690은 Ni<sub>2</sub>Cr 상을 생성하고, Alloy 600은 Fe<sub>3</sub>Ni 및 Ni<sub>3</sub>Fe 상을 생성한다. 예를 들어, 470 °C에서 수행한 실험에 의하면 6 wt% 이하의 Fe를 함유한 재료는 약 10,000시간 이후에 LRO를 보이며 6 wt% 이상의 Fe를 함유한 재료는 LRO를 보이지 않는다. 이 결과에 따르면 470 °C 이상의 온도에서는 규칙화 반응이 일어나지 않으므로 격자수축(lattice contraction)도 관찰되지 않았다.

LRO는 핵생성 및 핵성장의 과정을 따른다. 핵생성은 균질하거나 불균질할 수 있으며 핵생성 속도는 온도가 감소함에 따라 증가한다. 한편, 핵성장은 원자 확산에 의존하기 때문에 낮은 온도에서 더 느리다고 보고되고 있다 [8]. LRO의 경우 상변태가 느려 최소 30,000시간 이상이 필요하며, 일반적으로는 약 60,000~70,000시간이 필요하다 [7].

규칙화합금(ordered alloy)이 임계온도 이상에 노출되면 역 반응인 비규칙화(disordering)반응이 발생한다. 이 경우 규칙화된 Ni<sub>2</sub>Cr 상은 과잉 Cr을 분해시키고 정렬된 구조를 잃는 상변태 거동을 겪는다.

SRO/LRO가 발생하면 격자가 수축되어 재료의 기계적 성질이 변할 수 있으며 그 격자수축 정도는 0.25%에 달하여 구조물의 치수를 변화시킬 수도 있다 [4]. 그

외에도 Ni<sub>2</sub>Cr 상이 생성될 경우 강도와 경도의 상승, 연성의 감소로 인한 내부응력 증가, 일차수응력부식균열(primary water stress corrosion cracking, PWSCC) 민감도 증가 등의 가능성이 있으므로 주의하여야 한다 [4].

### 3. 규칙화 반응에 따른 기계적 특성 변화

Young과 Eno는 모델 Ni-Cr 합금을 최대 10,000시간 동안 열처리하여 LRO율을 평가하였다 [3]. 이 연구팀에서 사용한 합금은 Ni:Cr 비율이 2:1에 가깝게 제작되었다. 2원 합금(binary alloy) 외에도 철, 규소, 망간, 니오븀을 포함하는 3원 및 4원 합금과 Alloy 690 및 EN52i 용접 금속의 실험용 모델 합금을 대상으로 수냉, 노냉 및 냉간가공 조건을 달리하여 연구하였다. 규칙화 정도를 평가하기 위해 X-선 회절법(X-ray diffraction)과 미세경도를 모두 사용한 이전 연구를 기반으로 하였으며 이 실험에서는 비커스(Vickers) 미세경도 실험을 통해 정량화하였고 사용한 2원 합금의 실온 인장 특성 및 미세구조도 평가했다 [7].

단조(forge)한 Ni-33.0 at.% Cr 합금(즉, Ni<sub>2</sub>Cr)의 인장 특성에 대한 475 °C 시효 시간의 영향은 Fig. 5에 나와 있다. Fig. 5는 열처리 시간이 10시간 이상이 될 때 항복강도의 현저한 증가와 면적감소율(reduction in area, RA)의 감소를 보여준다. 항복강도와 면적감소율은 약 500시간 이후에 더 이상 변화하지 않고 포화되는 모습이다. 최대 변화량을 살펴보면 LRO로 인해 항복강도가 2.5배 증가(~200 MPa에서 ~500 MPa로 변화)하고 면적감소율이 1/8로 감소(~80% RA에서 ~10% RA로 변화)

하였다. Fig. 5b에서 볼 수 있듯이, 3000시간 동안 열처리한 경우 순수 입계파괴를 보이며, 이는 LRO가 균열 민감도를 크게 올릴 수 있는 현상임을 의미한다.

이와 같은 과정에 의한 강도의 급격한 증가, 면적감소율의 감소 및 파괴 모드의 변화는 LRO가 원자력발전소 가동 중에 생긴다면 Ni-Cr 합금의 인성(toughness)과 환경조장균열(environment assisted cracking)저항성을 저하시킬 수 있음을 의미한다. 이러한 기계적 특성 및 파괴 모드의 변화는 전적으로 2원 합금에서 Ni<sub>2</sub>Cr 규칙상의 생성에 기인한다고 보아야 할 것이다.

### 4. 규칙화 반응을 평가하는 방법

Young과 Eno는 모델 Ni-Cr 합금을 최대 10,000시간 동안 열처리하여 LRO율은 평가한 바 있음을 앞 절에서 논의하였다 [3]. 그들은 LRO가 광범위한 조성에 걸쳐 나타날 수 있음을 확인했으며 일부 가속 요소를 제외하고 LRO는 10년 이상 325 °C에 노출된 부품에서만 문제가 될 수 있다고 결론지었다.

규칙화 반응은 다른 야금학적 변화와 구별하기 어려우므로 실험적으로 관찰하는 것은 어렵다. SRO가 발생할 경우 규칙화구역(order domain)의 크기가 수 나노미터를 넘지 않아 직접 관찰하기 어려운 것이 일반적이다 [8].

시차주사열량계(differential scanning calorimetric, DSC)는 평가 방법 중 하나로 볼 수 있다. DSC를 이용해 Alloy 600을 평가한 사례가 있으며, 약 520 °C에서 발열 규칙화 반응을 관찰하였다 [9].

LRO는 미세경도를 증가시키므로 이를 특정하여 간접

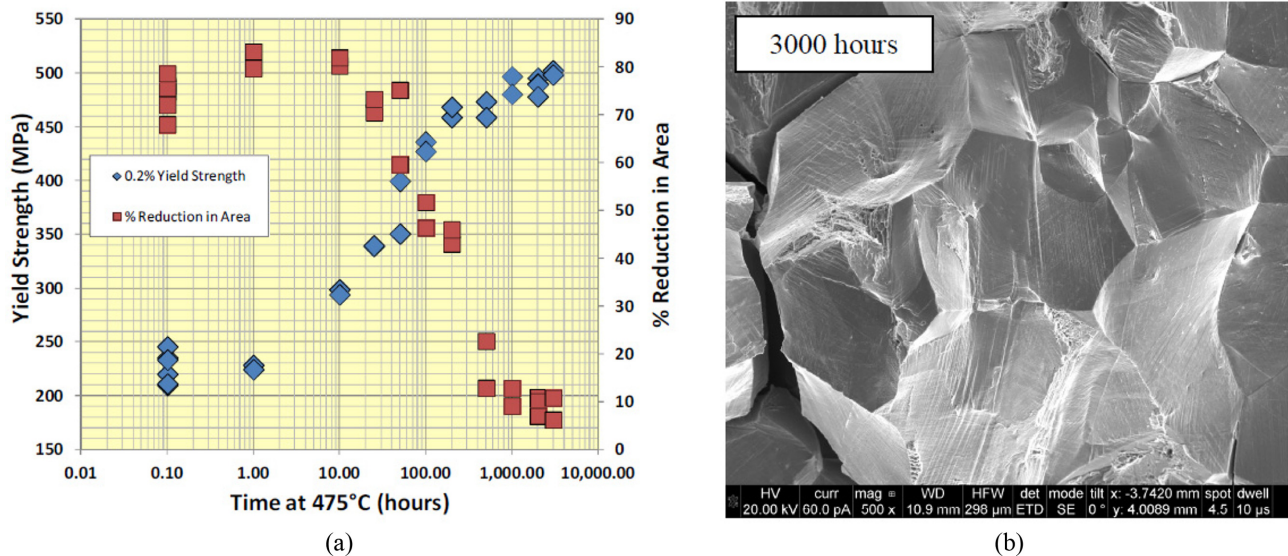


Fig. 5. (a) Change of tensile properties and (b) brittle fracture modes aged at 475 °C [3]

적으로 평가할 수도 있다. Ni<sub>2</sub>Cr-7Fe 합금의 경우 350~450 °C 부근에서 LRO가 발생하여 경도가 증가하나 333 °C에서는 10,000시간 열처리 후에도 LRO가 관찰되지 않은 결과 [4]로 보아 미세경도값 측정도 규칙화 정도를 평가하는 방안이 될 수 있다. 격자수축 정도는 X선 회절법으로 평가할 수 있다 [5]. 질서가 있는 상은 무질서한 상보다 격자상수(lattice parameter)가 작기 때문에 이를 평가하여 정렬 정도를 알 수 있는 원리이다.

### 5. 고리 1호기 Alloy 690 전열관 인출 계획

한국원자력연구원은 위에서 언급한 증기발생기 전열관 재료에서 LRO 발생 여부와 그 외 다른 열화기구의 발생 여부를 평가하기 위해 증기발생기 전열관을 인출할 계획이다. 개략적인 내용은 다음과 같다.

고리 1호기 원자력발전소의 증기발생기 전열관 소재는 응력부식균열에 취약한 Alloy 600이었다. 1998년에 Alloy 690을 사용한 웨스팅하우스(Westinghouse)형의 델타-60(Delta-60)로 교체된 후 2017년에 운전정지 될 때까지 19년의 운전이력을 보유하고 있다 [10]. 교체된 증기발생기 전열관 재료는 고온과 고압의 가동환경을 경험하였으므로 전열관 내면과 외면의 부식 상태를 실증적으로 평가할 수 있는 주요정보를 줄 수 있다. 전열관의 표면 피막의 특성을 정밀하게 분석하여 실험실에서 수행한 부식실험 시편과 비교하면 장기가동에 따른 Alloy 690의 열화를 예측할 수 있을 것이다.

고리 1호기 원자력발전소의 증기발생기에는 Alloy 690을 이용한 관마개(tube plug)가 사용되었다. 가동점검사(pre service inspection)시 발견된 15개의 결함관을 관막음하기 위해 용접 방식이 사용되었고, 2014년도에 마모

결함이 발견된 8개의 결함관에 기계적 방식의 관막음이 사용되었다. 국내와 국외에서 수행한 Alloy 690의 PWSCC 실험 결과에 따르면, 소성변형률이 높은 부품에서 PWSCC 발생 가능성이 제기되고 있다 [11]. 특히, 전열관을 기계적 방식으로 관막음하면 소성변형률이 50% 수준이 되어, Alloy 690의 PWSCC 민감도가 Alloy 600과 유사하다. 따라서 Alloy 690을 이용한 관마개를 인출하여 균열의 생성 유무 및 소성변형률을 평가할 필요가 있다. 이러한 여러 열화기구를 살펴 가동중인 타 원자력발전소에서 Alloy 690을 이용한 증기발생기 전열관의 건전성 증진에 활용할 자료를 생산하기 위해서는 전열관 및 관련 위치에 대한 인출 전략이 필요하다.

### 6. 고리 1호기 증기발생기 전열관 소재 Alloy 690의 LRO 발생 가능성

Fig. 6과 같이 분석하면 LRO가 발생할 수 있는 시간은 약 150,000시간 이상이다. 고리 1호기의 운전기간은 단순 달력 시간으로 166,000시간이므로 LRO가 어느 정도는 발생할 가능성은 있어 보인다. 그러나 Fig. 7에 따르면 고리 1호기의 운전기간은 짧고 운전온도는 낮으므로 LRO가 발생하기에 충분한 조건이 아닌 것으로 판단된다.

이번 분석에서는 EPRI가 취합한 연구자료를 중심으로 고리 1호기 증기발생기 전열관 소재 Alloy 690에서 LRO의 발생 가능성을 온도와 운전시간의 관점에서 살펴해보았다. 더 많은 자료가 있어야 높은 신뢰도로 LRO 발생 가능성 여부를 판단할 수 있으며, 본 연구팀은 향후 전열관을 인출하여 시편을 평가함으로써 재료의 열화 상태를 정확히 파악할 계획이다.

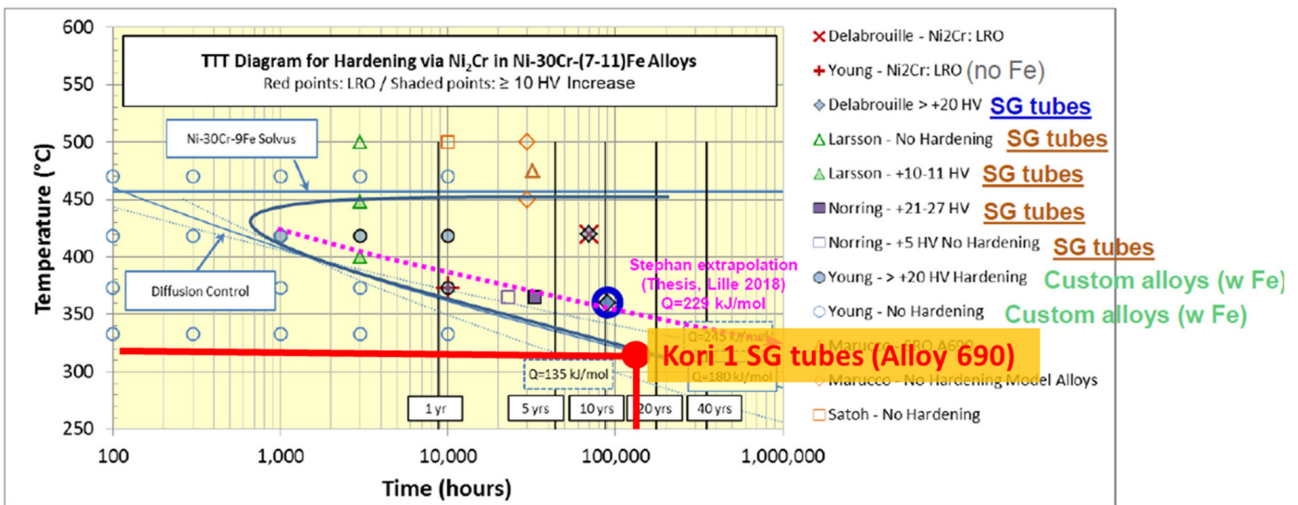


Fig. 6. Possibility of LRO of alloy 690 tubings in Kori Unit 1. Reproduced based on Ref. [4]

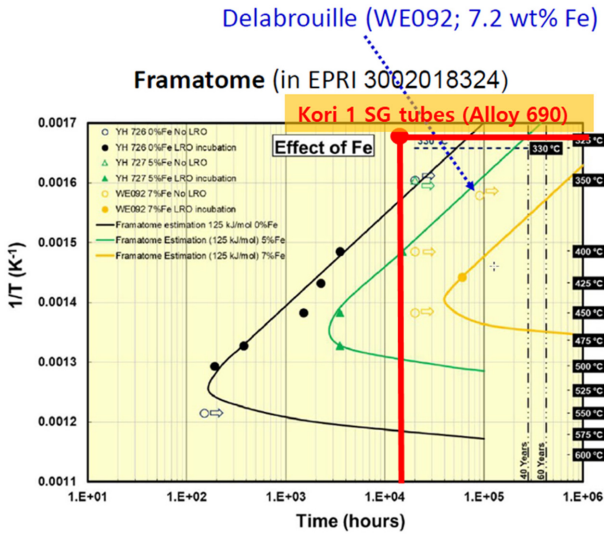


Fig. 7. Low possibility of LRO of Alloy 690 tubings in Kori Unit 1. Reproduced based on Ref. [4]

## 7. 요약

- 1) 원자력발전소의 가동 온도에서 Alloy 690이 LRO/SRO를 유발하고 재료를 취화시키지 않는지 여부에 대해 미국을 중심으로 여러 연구자들의 관심이 크다.
- 2) Alloy 690을 360 ~ 450 °C의 온도 범위에서 열처리할 때 LRO/SRO가 형성될 가능성이 있음이 실험적 연구에서 확인되었다.
- 3) 시간과 노출 온도의 관점에서, 19년 동안 320 °C에서 가동된 고리 1호기 원자력발전소에 사용된 Alloy 690에서 LRO가 발생할 가능성은 낮아 보인다.

## 감사의 글

이 논문은 2021년도 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단의 지원(2021M2E4A1037979, 고리 1호기 1차계통 압력경계 재료 실증체계 구축)으로 수행되었다.

## References

1. Ursula von der Leyen, <https://www.dw.com/en/european-commission-declares-nuclear-and-gas-to-be-green/a-60614990>, European Commission, [https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/mex\\_22\\_6484](https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/mex_22_6484) (2022).
2. E. Pierson, and J. Stubbe, Possible Effects of Short and Long Range Order on the In-Service Behaviour of Nickel Alloys Used for Steam Generator Tubes, LABORELEC, pp. 1 - 23 (1989).
3. G. A. Young, and D. R. Eno, Long Range Order in Model Ni-Cr-X Alloys, *Proc. Fontevraud 8-Contribution of Materials Investigations and Operating Experience to LWRs' Safety, Performance, and Reliability*, SFEN, Avignon, France (2014).
4. P. Chou, Alloy 690 Long-Range Ordering (LRO), *EPRI Alloy 690/52/152 Primary Water Stress Corrosion Cracking Research Collaboration Meeting, Santa Barbara, USA, December 2* (2021).
5. Anil Virkar, <https://my.eng.utah.edu/~lzang/images/lecture-25.pdf>.
6. R. Mougnot, pH.D, DOCTORAL DISSERTATIONS 81, Aalto University publication series (2017).
7. G. A. Young, J. D. Tucker, and D. R. Eno. The Kinetics of Long Range Ordering in Ni-Cr and Ni-Cr-Fe Alloys, *Proc. 16th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*. NACE, Asheville, NC, USA (2013).
8. A. Marucco, Atomic ordering and  $\alpha'$ -Cr phase precipitation in long-term aged Ni<sub>3</sub>Cr and Ni<sub>2</sub>Cr alloys, *Journal of Materials Science*, **30**, 4188 (1995).
9. S. S. Kim, D. W. Kim, and Y. S. Kim, Primary water stress corrosion cracking (PWSCC) mechanism based on ordering reaction in Alloy 600, *Metals and Materials International*, **19**, 969 (2013). Doi: <https://doi.org/10.1007/s12540-013-5037-8>
10. H.S Chung, Utilization Research Planning Report for Kori unit 1(2016).
11. S. S. Hwang, PWSCC of Alloy 600 components in PWRs-Part 1, *Corrosion and Protection*, **12**, 1 (2013).