

Alloy 600 MA의 입계응력부식균열에 대한 구리의 영향

박 인 규 · 황 일 순*

선문대학교, *서울대학교

The Effect of Cu on the Intergranular Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 MA

In-Gyu Park, Il Soon Hwang*

Sun-Moon University, *Seoul National University

During the unscheduled outage to repair steam generator(S/G) tube leakage in 1994, a defective S/G tube was removed from Kori Unit 1 for a detailed examination. The results of destructive examinations confirmed the presence of Outside Diameter Stress Corrosion Cracking(ODSCC) at locations indicated by in-service Eddy Current Testing(ECT). The maximum depth of any of defects was 95% of the wall thickness, as determined by metallography. Defects were located primarily in the sludge pile and appeared to be associated with crevice regions formed at Top of Tube Sheet(TTS) sludge pile. Caustic environment could be obtained through crevice boiling process. During crevice boiling process, cations such as sodium could be accumulated, and anion species could be evaporated. These resulted in a high molar ratio of $[Na^+/Cl^-]$ and high pH. Corrosion potential could also be elevated due to Cu oxide formation from the metallic copper deposit on tubing. The pure Cu deposited on tube surface might be oxidized by dissolved oxygen during start-up.

1. 서 론

가압형 경수로 원자력발전소의 증기발생기(S/G : Steam Generator) 2차측에서 발생하는 입계 응력부식균열은 슬러지와 세관사이의 틈새에 주로 발생하며 국부의 염기도와 부식전위에 크게 좌우된다고 알려져 있다.^{1,2)} 이 중 부식전위는 용존산소에 의해 변화하나, 구리, 납, 비소 등의 불순물이 증기발생기로 유입될 경우 이들의 산화 환원 반응으로 추가적 영향을 받게 된다.

고리 1호기 원자력발전소는 1978년 4월에 가동을 시작한 이후 현재까지 약 18년간 운전되고

있다. 고리 1호기 증기발생기는 웨스팅하우스 51형이며, 전열관 재질은 Alloy 600 MA로써, 특히 응력부식균열 손상에 민감하다.³⁾ 고리 1호기 증기발생기의 관막음율은 계속 증가 추세에 있으며 1996년 10월 현재의 관막음율은 약 11.2% 이다. 한편, 지난 1994년 9월 11일에 고리 1호기가 제 14주기 입계에 도달한 이후, 약 2개월이 경과한 1994년 10월 15일에 증기발생기의 누수가 감지되었다. 1994년 11월 8일에는 증기발생기-B의 누수가 절차서의 누설 한계치인 10 ℓ/hr 에 접근하여, 가동중지되었다. 와전류탐상(ECT : Eddy Current Test) 검사결과 지금까지

국내 원전에서 경험하지 않은 2차측 용력부식균열(ODSCC : Outside Diameter Stress Corrosion Cracking)로 추정되는 결함이 S/G A 및 B의 고온부 관판 상단에서 주로 검출되었다. 고리 1호기의 경우 2차 계통에 잔류하는 구리의 영향으로 슬러지내의 구리형성과 이의 산화 환원 반응이 진행되어 온 것으로 사료된다.

본 연구에서는 이와 같은 증기발생기 전열관 누설의 손상원인을 분석하기 위하여 인출 전열관에 대한 단면 검사, 슬러지 분석 및 pH 분석 등을 실시하였다. 특히, 2차측 입계용력부식균열의 주요촉진 인자로서 구리의 동태를 분석하였다.

2. 분석방법

2.1 전열관 인출 및 제염

전열관 손상원인 분석을 위해 S/G-B로 부터 Row 29 Column 50(R29C50) 전열관을 인출하였다. 이 전열관은 1) 균열이 깊으나 관통하지 않아 화학적 정보가 유실되지 않았고, 2) 발판하기 쉬운 위치이며, 3) MRPC(Motorized Rotating Pancake Coil) 검사를 기수행하였으며, 4) 다수의 균열이 있다는 점에서 선정되었다. 제염액으로는 2% HF+20% HNO₂+28% H₂O 용액을 사용하였으며, 전해방식을 적용하였다. 전류밀도는 0.2A/cm²로 유지하였다. 약 3분간마다 방사선량을 측정하였으며, 총 3단계 제염 후 각 전열관의 방사선량은 1mR/hr로 감소하였다. 최종 단계에서 2개의 전열관 부분과 경성 슬러지 시편을 합한 방사선량은 0.47 μCi였으며, 제 1종 핵군에 속하지 않아 규제대상에서 제외되었다. S/G-B로 부터 전열관 인출시 채취된 슬러지에는 전열관 표면에 부착되어 있던 피막이 포함되어 있었다.

2.2 전열관 단면관찰

ECT 검사결과 및 균열의 진전형태를 확인하기 위하여, 인출 전열관의 결함 검출부위를 절

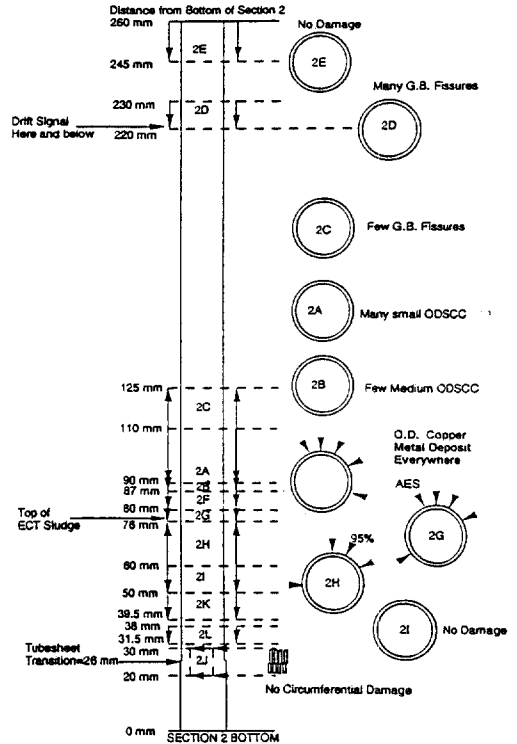


Fig. 1. Sketch of the flaw observations in a pulled tube(S/G-B R29 C50) with the distance from the top of tubesheet.

단하여, 광학현미경으로 관찰하였다. 저속 다이아몬드 절단기를 사용하여 단면 관찰용 시편을 준비하였으며, 시편 절단위치는 Fig. 1에 나타나 있다. 시편은 전열관의 길이방향에 수직 방향으로 절단하였다. Fig. 1에서 원안의 표시는 시편 표식번호이다. 한편 원주균열의 존재여부를 조사하기 위하여 관상상부 천이 부위(시편 2J) 및 제 1단 관지지판 아래 끝단 부분을 축방향으로 4 위치(0°, 90°, 180°, 270°)를 절단하였다. 제 1단 관지지판 윗 끝부분은 축방향 균열 조사에 사용하였다. 시편 2G는 균열부분을 굽힘파단시켜 균열의 표면분석에 사용하였다. 표면분석에는 AES(Auger Electron Spectrometry)와 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 및 SEM(Scanning Electron Microscope)의 EDAX(Ener-

gy Dispersive X-ray Spectroscopy)를 사용하였다.

2.3 슬러지 및 pH 분석

슬러지의 조성을 분석하기 위하여 XPS와 SEM의 EDAX를 사용하였으며, X-ray diffraction을 이용하여 원소의 결정구조를 확인하였다. pH를 분석하기 위하여 잠복불순물 분출(Hideout Return) 데이터를 분석하였으며, 퇴적 슬러지에서 채취한 샘플(8.856g)을 상온에서 100ml의 순수에 용해시킨 결과에 따른 수용액의 pH 변화를 관찰하였다. 또한 리트머스 시험지를 이용하여 인출 전열관 표면의 pH 범위를 측정하였다. 또한, 화학세정 효과를 파악하기 위하여, 전열관의 위치에 따른 전열관의 외부지름을 측정하였다.

3. 분석결과

3.1 슬러지 조성분석

Table 1은 S/G-B R29C50 전열관 인출시 채취된 슬러지의 조성분석 결과이다. Table 1에 나타난 바와 같이 슬러지에는 50% 이상의 구리가 함유되어 있으며, 나머지의 대부분은 철 산화물이다. XPS 분석 결과 구리는 구리산화물이 아닌 순수 구리로 밝혀졌다. 또한 S/G-A로 부터 전열관 인출시에 채취된 전열관 피막의 SEM 사진과 EDAX로 분석한 전열관으로부터의 피막두께에 따른 조성 분석결과는 Fig. 2에 나타나 있다. 전열관 표면 인접부분의 구리 함량은 90% 이상으로 나타났다. 전열관 표면으로부터의 거리가 증가함에 따라 점차적으로 Cu의 함량은 감소하고 있다. 반면에 철 성분은 표면에 가까와 질수록 증가한다.

3.2 균열 관찰

3.2.1 와전류탐상 결과분석

인출 전열관에 대한 ECT 결과를 토대로 원자력연구소의 ECT 분석팀에서 작성한 결함의 위

Table 1. Composition of hard sludge deposited on the outer surface of a pulled tube(S/G-B R29 C50) (wt pct)

COMPOSITION	SLUDGE #1	SLUDGE #2	SLUDGE #3
CU	51.6	51.9	51.8
FE ₃ O ₄	38.5	37.5	38.0
NiO	3.8	3.7	3.8
P ₂ O ₅	2.7	2.3	2.8
ZnO	1.5	1.5	1.5
MnO ₂	1.1	1.2	1.2
SiO ₂	0.96	0.98	0.97
Al ₂ O ₃	0.47	0.47	0.47
MgO	0.29	0.43	0.36
CaO	0.22	0.22	0.22
Cr ₂ O ₃	0.070	0.116	0.093
PbO ₂	0.067	0.037	0.052
Na ₂ O	0.041	0.043	0.042
AS ₄ O ₆	0.032	0.043	0.042
TiO ₂	0.012	0.013	0.013
C	0.080	0.07	0.08
S	0.01	0.01	0.01

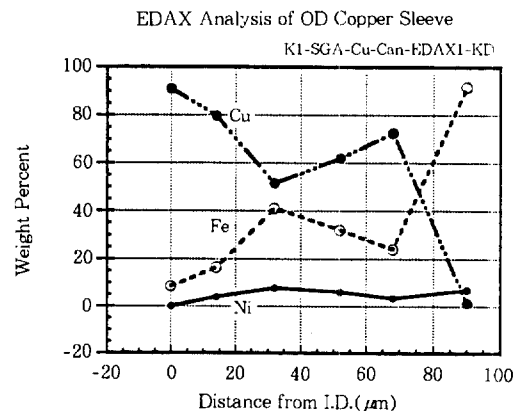


Fig. 2. Compositional variations in the thickness direction of the skin crust obtained during a S/G-A R27 C34 tube pull-out.

치와 크기는 Fig. 3의 원편에 나타나 있다. 관관상단 1.98" (50.3mm)를 중심으로 3개의 축방향 균열이 검출되었다. 최대 균열길이는 11mm, 침투깊이는 75% 이다. 나머지 두 균열은 각각 약 5mm의 길이를 갖고 있다. 한편 ECT 검사에서 Drift 현상이 관찰되었으며, Drift의 시작점은 관관 상단 8.23 in.(209mm) 부근이다. 이와 같

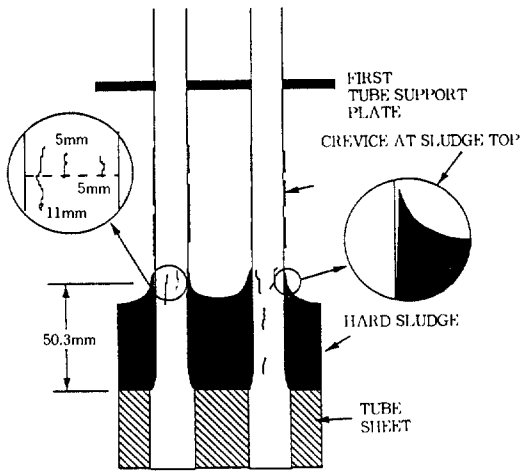


Fig. 3. Flaw size and location observed in a pulled tube(S/G-B R29 C50), and the schematic of sludge pile.

은 Drift 현상은 1990년에 실시한 화학세정 이후부터 관찰되기 시작했으며, Drift가 나타나는 범위는 화학세정 전의 슬러지 퇴적 높이에 해당한다.

3.2.2 인출 전열관 단면관찰

Fig. 1에는 각 단면에서 관찰된 결함 양상이 간략하게 설명되어 있다. ECT 검사 결과 균열이 위치할 것으로 예상되는 주요 단면부위(예: 그림에서 2F, 2G, 2H)에 나타나 있는 굵은 화살표는 관찰된 균열의 위치를 나타낸다. Drift Signal 위치를 벗어난 부위(시편 2E)에서는 결함이 관찰되지 않았으며, 전열관 외부표면에 침착된 퇴적물(예: Cu Deposits)이 관찰되지 않았다. 그러나 Drift Signal 관찰위치(시편 2D, 2C, 2A, 2B)에는 침투 깊이가 20% 미만인 결함이 다수 관찰되었으며, 전열관 외부표면에 불연속적으로 침착된 구리가 관찰되었다. 증기발생기의 안전성을 고려하여 판관 천이부 주위의 원주균열 존재여부를 관찰하기 위하여 Fig. 1의 시편 2J를 관찰한 결과, 원주균열은 관찰되지 않았다. ECT 검사에서 최대 균열의 중심부위로 판독된

부위(시편 2H)에서는 다수의 결함이 관찰되었으나(Fig. 3 참조), 침투 깊이가 40% 이상인 균열은 3개로 나타났다. 한편 ECT 판독으로는 최대 균열깊이가 약 75%로 추정되었으나, 시편 단면에서 관찰된 최대 침투깊이는 전열관 두께의 95% 정도인 것으로 나타났다. 현재의 ECT 검출 능력으로는 균열의 침투깊이가 40% 미만인 미세균열은 검출할 수 없으므로, 단면 관찰 결과는 ECT 판독결과와 잘 일치한다고 볼 수 있다. ECT 분석 결과에 의하면 최대 균열깊이는 11mm 이지만, 상세 파괴검사 결과에 의해 관찰된 균열의 최대깊이는 약 19mm로 확인되었다. 관찰된 대부분의 결함은 사진 1과 같은 입계 용력부식균열(IGSCC: Inter-Granular Stress Corrosion Cracking)이며, 사진 2와 같은 IGA(Inter-Granular Attack) 결함은 주로 Drift Signal 지역에서 관찰되었다. 즉 최근에 발생한 전열관 손상의 주요 원인은 2차측 전열관 표면에서 발생한 ODS(Operational Stress Corrosion Cracking)인 것으로 분석되었다.

3.2.3 균열표면 산화층 분석

Fig. 4는 균열표면에 대한 EDAX 분석 결과로써, Ni/Cr 비가 비교적 높은 것으로 나타났다. 이와 같은 Ni/Cr 비는 균열표면이 알칼리성 분위기에 놓여 있었다는 것을 나타내고 있다.⁴⁾ 또한 Cu의 농도가 높게 나타난 사실은 Cu에 의한 부식전위의 상승 효과가 공존하였음을 나타낸다.³⁾

3.3 pH 분석

3.3.1 잠복불순물 분출 자료분석

최근의 잠복불순물 분출 자료를 분석한 결과는 Fig. 5에 나타나 있다. 양이온과 음이온의 몰비 $[(Na^+ + K^+) / (Cl^- + excess SO_4^{2-})]$ 는 3 이상으로, 슬러지 상단 틈새에 강알칼리성 분위가 형성되었음을 보여준다. 한편 웨스팅하우스의 고리 1호기 증기발생기 잠복불순물 분출 데이터

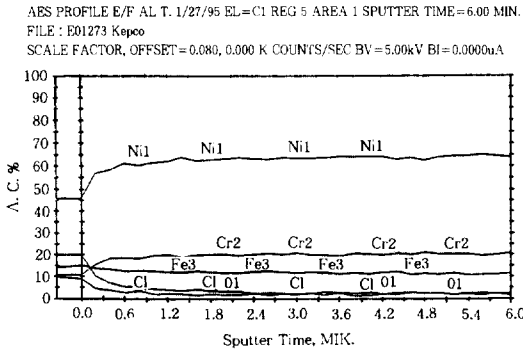
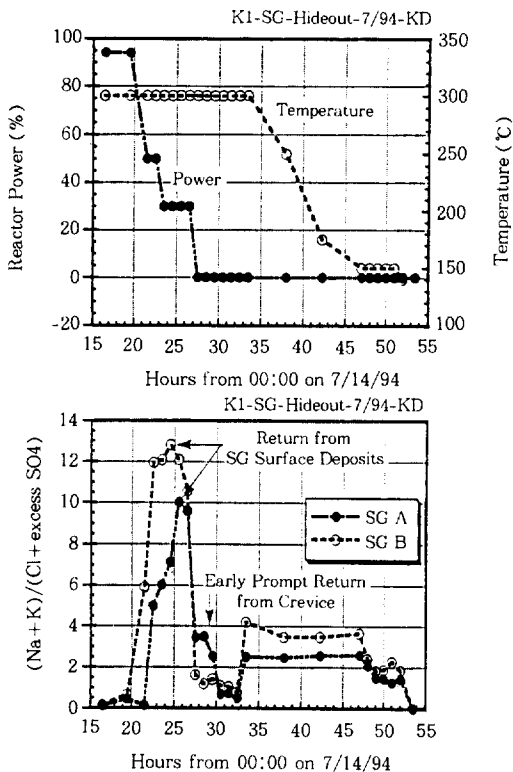


Fig. 4. EADX analyses on the fracture surface.

Fig. 5. Kori-1's Hideout Return molar ratio of $[(Na^+ + K^+) / (Cl^- + excess SO_4^{2-})]$.

의 분석 결과에 따르면,⁵⁾ 1991년의 경우 $Na^+ / Cl^- = 3$, 1992년의 경우 $Na^+ / Cl^- = 7$ 로, 관판 상단의 퇴적 슬러지 상단 틈새의 분위기는 강염기성으로 지속되어 왔음을 나타낸다.

3.3.2 슬러지 및 전열관표면의 pH 분석

슬러지의 성분분석 결과 Na_2O 의 양이 높게 나타났으며, 퇴적 슬러지에서 채취한 샘플을 순수에 용해시킨 결과, 수용액의 pH가 상온에서 5.95에서 8.87로 상승하였다. 인출전열관 S/G-13의 R29-C50의 관판 상단 50mm 부위에 대한 티트머스 시험지(감도범위 pH 6.0-8.0) 실험 결과, 알칼리성 경향이 나타났다. 그러나 1단 관지기관 중앙부에서는 pH의 변화가 관찰되지 않았다.

4. 고찰

4.1 틈새효과

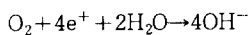
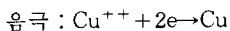
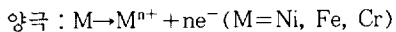
4.1.1 슬러지 퇴적양상

1992년의 슬러지 분석 결과⁵⁾와 1994년의 결과를 비교해 보면 슬러지 성분의 변화는 거의 없는 것으로 나타났다. 다만 순수 구리의 함량은 45%에서 약 50%로 약간 증가하였다. 이는 1990년의 화학세정은 관판 상단 20인치까지만 수행되었으므로, 20인치 이상에 존재한 구리성분이 시간에 따라 하강한 것으로 추정할 수도 있다. 화학세정의 효과를 간접적으로 추정하기 위하여 전열관의 외부지름을 측정된 결과, 화학세정이 된 전열관의 평균지름은 22.3 ± 0.05 mm, 화학세정이 되지 않은 전열관은 원래의 전열관지름인 22.2mm를 그대로 유지하고 있었다. 즉, 화학세정후 세관 표면과 화학세정액의 반응으로 이물질이 부착되었을 가능성이 있다. 위의 결과는 현재 관판 상단에는 다량의 구리를 함유한 슬러지가 퇴적되어 있으며, 硬性 슬러지는 1990년에 실시한 화학세정으로도 제거되지 않고 잔존하고 있음을 나타낸다. 이는 실제 Borescope로도 관찰되었다. Fig. 3의 오른쪽 원안에는 슬러지 조성분석과 Borescope 관찰 및 결함의 발생위치를 고려하여 작성한 고리 1호기 증기발생기 전열관 주변의 슬러지 퇴적 양상이 나타나 있다. 관판 상단에 약 2인치 높이의 경성 슬러지가 퇴적되어 있으며,

전열관 표면과 인접한 경성 슬러지 상단에는 Fig. 3의 오른쪽 원안에 나타낸 바와 같이 틈새가 형성되어 있음을 추정할 수 있다. 한편 전열관 직관부(Free Span)에는 화학세정시 제거되지 않은 구리 피막이 불연속적으로 침착되어 있을 것으로 추정된다. 동일 기간 중 S/G-A의 전열관 인출시 채취된 구리 피막이 이를 뒷받침한다. 이와 같은 구리 피막은 ECT Signal에 간섭효과를 일으킬 수 있다. 그러므로 앞에서 언급한 ECT 신호상의 Drift는 이와 같은 구리 침착에 기인한 것으로 추정된다.

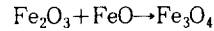
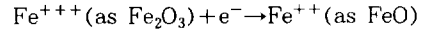
구리피막을 EDAX로 단면분석을 수행한 결과, 세관측 접경부는 순수 구리(>90%)로 나타났으며, 외부측은 순수 마그네타이트로 이루어졌음이 밝혀졌다. 전체 두께가 약 100 μ m인 이 구리피막의 특성은 세관주위의 전기화학적 이력을 반영하고 있다고 사료된다. 즉, 재기동후 초기에 상부에서 하향한 구리이온(Cu^{++})과 급수에서 공급된 철이온(Fe^{+++})이 세관 표면의 비등으로 농축된다. 따라서 슬러지 속에 CuO 의 형성이 진행되며, 구리이온의 높은 평형전위로 인하여 CuO 와 접촉되어 있는 세관의 부식전위는 500mV까지 증가한다고 알려져 있다.¹⁾

처음 단계로 구리이온의 환원과 세관표면의 부식이 진행된다. 구리이온이 소진되면서 부식전위는 수소전위로 접근하게 되고 세관표면에 형성된 구리피막에서 마그네타이트의 형성이 시작된다고 추정할 수 있다. 그러므로 Fig. 2에 나타난 바와 같이 두꺼운 구리피막에 성분구배가 형성되었다는 것은 세관주위가 장기간 산화성 환경에 노출되어 있었음을 나타낸다. 이에 관련된 반응식은 다음과 같다.



위의 산화구리 환원반응이 완료된 후의 주된

음극반응은 아래와 같은 마그네타이트 형성반응이 이루어지는 것으로 보인다.



이러한 단계적 전기화학반응으로 채취된 구리 피막에서 관찰된 조성 및 미세조직의 특성을 설명할 수 있다.

4.1.2 결함 발생위치 분석

대부분의 결함은 Banana Zone(또는 Kidney Zone)의 고온부 노즐부위에 집중되어 있다. 이 부위는 슬러지가 다량 잔존하고 있는 부위이기도 하므로, 최근의 급작스런 누설 원인은 슬러지와 상관관계가 있다고 추정할 수 있다. Fig. 6과 Fig. 7은 각각 누설이 발생한 전열관 및 누설이 되지 않은 전열관에 대한, 결함 위치와 퇴적 슬러지 높이 사이의 상관관계를 나타낸 것이다. Fig. 6에 나타난 바와 같이, ECT로 검출된 누설 결함의 끝단위치는 퇴적 슬러지의 높이와 거의 일치하고 있음을 알 수 있다. 이 퇴적 슬러지의 높이는 슬러지 랜싱 후에 측정된 것이므로, 경성 슬러지 만의 높이이다. Fig. 3의 슬러지 퇴적양상 개략도에 나타낸 바와 같이, 경성 슬러지 상단에는 軟性 슬러지가 쌓여 있었을 것으로 추정되며, 경성 슬러지 끝단과 전열관 외부표면에는 틈새가 존재하여 불순물 농축 효과를 유발시킬 수 있을 것으로 판단된다. 누설이 되지 않은 전열관은 Fig. 7에 나타난 바와 같이 대부분 퇴적 슬러지 내부에 존재하며, 아직 누설이 되지 않은 점으로 미루어 보아 슬러지 내부에서는 틈새효과가 없으므로 결함의 발생 또는 진전 속도가 완만한 것으로 추정할 수 있다.

4.2 염기도 상승원인 분석

고리 1호기의 경우, 1989년에 복수기 전열관을 Ti 합금으로 교체하므로써, 음이온(Cl^- 등)

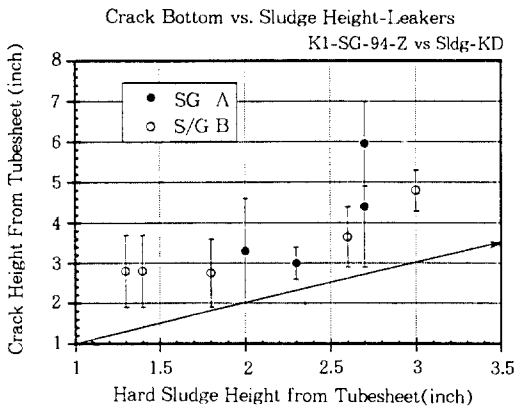


Fig. 6. Correlation between flaw location of leaked tubes and hard sludge height

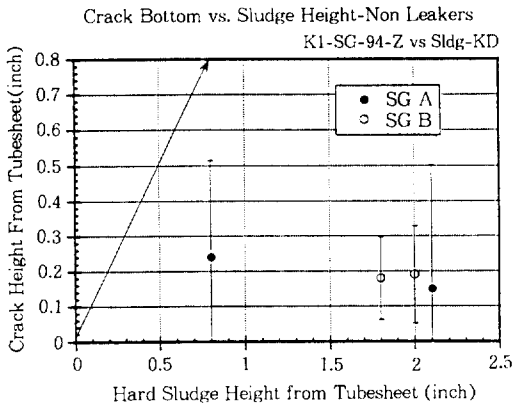


Fig. 7. Correlation between flaw location of unbleaked tubes and hard sludge height.

의 유입이 중단되었고, 복수탈염기등에서 양이온(Na^+ 등)이 미량 지속적으로 유입되었을 가능성은 높다. 또한 관판 상단의 퇴적 슬러지 끝단과 전열관 외부표면 사이의 틈새에서 나타나는 비등 현상으로 Na^+ 등의 양이온이 농축하게 되며, Cl^- 음이온 등의 증발로 인하여 염기도의 상승현상이 야기될 수 있다. 고리 1호기의 초기 운전 내력에 의하면 복수기의 누설로 인하여 점식(Pitting) 손상이 유발되었으며, 아울러 틈새에는 Cl^- 가 농축되었을 확률이 높다. 또한 최근의 수화학 분석은 알칼리 쪽으로 기울고 있다. 1991년 10월 및 1992년 1월에 행한 잠복불순물

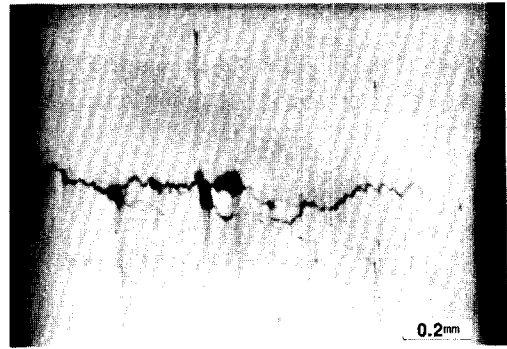


Photo. 1. An optical micrograph showing ODSCC observed in the top of tubesheet

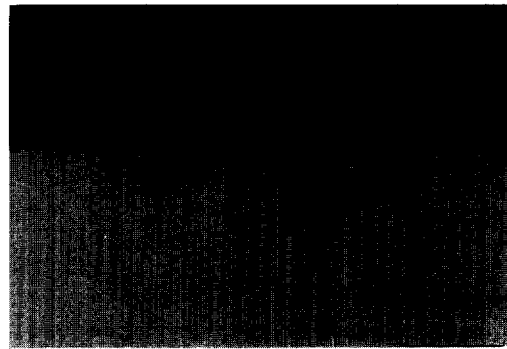


Photo. 2. An optical micrograph showing IGA observed in the drift signal zone.

분출 분석 결과에 따르면, 틈새는 알칼리 환경에 놓여 있음을 나타내고 있다. 취출수(Blowdown) 분석결과(0.5ppb Na, 0.5ppb Cl, 1ppb SO_4)도 이를 뒷받침하고 있다.

4.3 부식전위 상승원인 분석

앞에서 언급한 바와 같이 1990년에 실시한 화학세정 후에도 퇴적 슬러지 내부에는 다량의 구리가 함유되어 있으며, 전열관 표면에는 순수한 구리가 불균일하게 침착되어 있다. 이와 같은 순수 구리는 재가동시에 용존산소와 결합하여 세관의 국부적 표면에 산화구리를 형성하며, 재가동후의 증기발생기내의 Bulk Water의 Redox 전위는 충분히 낮아져도 국부적인 부식전위는 상승될 수 있다. 부식전위가 약 100-200 mV까

지 상승되면 IGSCC가 유발된다.¹⁾ 즉 산화구리에 의한 부식전위 상승효과로 Caustic ODSCC가 촉진될 수 있다는 사실은 잘 알려져 있다.²⁾

5. 결 론

고리 1호기의 2차측 수처리 내력과 위의 분석 결과를 토대로 14주기에 관찰된 전열관 손상 원인 분석 결과는 다음과 같다.

- (1) 전열관 표면과 접한 퇴적슬러지 끝단에 형성된 틈새에서 나타나는 비등현상으로 Na^+ 등의 양이온이 농축하게 되며, Cl^- 음이온 들의 증발로 인하여 국부적인 염기도의 상승현상이 야기되었다.
- (2) 재 기동시 전열관 표면에 형성된 금속구리와 용존산소의 결합으로 산화구리가 형성되고 Bulk Water의 용존산소가 충분히 낮아진 후에도 세관의국부 표면에는 높은 부식전위가 장기간 유지 되었다.
- (3) 전열관 손상기구는 주어진 용력상태에서 국부적인 염기도 상승 및 부식전위의 상승으로 야기된 Caustic ODSCC로 분석되었다.

후 기

본 연구를 위하여 적극적으로 도와 주신 고리 제 1화확부 강훈 과장, 전력연구원 한신원 과장,

한국원자력연구소 최명식 연구원, 한양대학교 이재기 교수 및 한국과학기술원 성풍현 교수께 감사드립니다.

5. 참 고 문 헌

1. A. Kishida, et al., "The Causes and Remedial Measures of Steam Generator Tube Intergranular Attack in Japanese PWR", Proc. Conf. Env. Deg. Mater. in Nuclear Power Systems-Water Reactors, p. 465-471 (1987).
2. EPRI, "PWR Secondary Water Guideline-revision 3," EPRI, Palo Alto, USA, p. 2.7-2.8 (1993).
3. 박인규, "증기발생기 튜브의 1차수 용력부식 균열 손상과 관막음 기준 평가", 전력기술 제 3권 제 3집, p. 59-66 (1992).
4. J. B. Lumsden, "Mechanism of SCC of Alloy 600 in Caustic Solutions with Dissolved Hydrogen", presented at Alloy 600 Expert Meeting, Airlie, VA U. S. A.(1993).
5. Private communication with Dr. Allen Baum in Westinghouse (1995).
6. 한국원자력연구소, "고리 원자력 1호기 증기발생기 전열관 인출검사" p. 42, p. 191-193 (1992).