

Pb 함유 수용액 중에서 Alloy 600 및 Alloy 690표면에 생성된 피막의 특성

황 성 식 · 김 주 업* · 이 덕 현 · 김 흥 표 · 김 정 수

한국원자력연구소, *고려대학교

Characteristics of Film Formed on Alloy 600 and Alloy 690 in Water Containing lead

Seong Sik Hwang, Ju Yup Kim*, Deok Hyun Lee, Hong Pyo Kim and Joung Soo Kim

Korea Atomic Energy Research Institute, Steam Generator Materials

P.O.Box 105, Yusong, Taejon 305-600, Korea

**Dept. of Materials Engineering, Korea University 5-1 Anam-dong, Sungbuk-ku, Seoul 136-701, Korea*

Anodic polarization behaviors of Alloy 600 and Alloy 690 have been studied as a function of lead content in the solution of pH 4 and 10 at 90°C. As the amount of lead in the solution increased, critical current densities and passive current densities of Alloy 600 and Alloy 690 increased, while the breakdown potential of the alloys decreased. The high critical current density in the high lead solution was thought to come from the combination of an enhanced dissolution of constituents on the surface of the alloys by the lead and an anodic dissolution of metallic lead deposited on the surface of the specimens. The morphology of lead precipitated on the specimen after the anodic scan changed with the pH of solution; small irregular particles were precipitated on the surface of the specimen in the solution of pH 4, while the high density of regular sized particles was formed on it in the solution of pH 10. Pb was observed to enhance Cr depletion from the outer surface of Alloy 600 and Alloy 690 and also to increase the ratio of O^{2-}/OH^- in the surface film formed in the high lead solution. The SCC resistance of Alloy 600 and Alloy 690 may have decreased due to the poor quality of the passive film formed and the enhanced oxy- gen evolution in the solution containing lead.

Keywords : steam generator tubing, Pb, Alloy 600, alloy 690, passive film, SCC.

1. 서 론

원자력 발전소의 2차계통에 납성분이 존재할 경우 증기발생기 2차측에서의 응력부식균열을 조장한다는 보고가 있으며,¹⁾ 실험실적인 연구에 의해

서도 응력부식균열(Stress corrosion cracking, SCC)을 가속화하는 경향이 있음을 여러 연구자들이 밝히고 있다.^{2,3)} 국내에서는 1990년에 고리 원자력 2호기에서 Pb성분으로 인한 응력부식균열이 발생되었으며, 그 파괴양상이 기존의 입계응력부식

균열(Intergranular stress corrosion cracking, IGSCC)과는 달리 입내응력부식균열(Transgranular stress corrosion cracking, TGSCC)로 조사되어 새로운 관심을 끌게 되었다.⁴⁾ Pb에 의한 균열 가속화 현상에 대해서는 확인되었으나, 그 발생 및 전과기구에 대한 해석은 아직 미진한 상태이다. 응력부식균열은 부동태 피막의 붕괴 및 그에 이어지는 기지 금속의 용해와 관련이 있기 때문에 Pb가 부동태 피막의 특성에 미치는 영향을 밝힘으로써 SCC를 조장하는 기구를 이해하고자 하는 연구들이 진행되고 있다.

본 연구에서는 산성 및 알칼리성 수용액 속에서 생성시킨 피막의 특성평가를 통해 Pb 분위기에서 일어나는 SCC가 피막특성과는 어떤 관계가 있는가 살펴보고자 한다.

2. 실험방법

증기발생기 전열관 재료로 사용되는 실험합금인 관(tube)형태의 Alloy 600과 Alloy 690을 $5 \times 10 \text{ mm}^2$ 크기의 판상으로 가공한 후 $0.05 \mu\text{m}$ 의 알루미늄 분말로 최종연마 하였다. 이 판상 시편을 직경이 1 mm인 Inconel 600선에 점 용접한 뒤 시편만 용액에 노출되도록 연결선은 열수축 테플론

관으로 싸주었다. Table 1에 실험합금의 화학 조성을 나타냈다. 증류 후 이온교환수지를 거쳐 $18.5 \text{ M}\Omega\text{cm}$ 의 저항값을 갖는 순수를 H_2SO_4 와 NaOH 로 pH 값이 각각 4와 10으로 조절하였으며, 고순도 질소(99.99%)로 한 시간동안 탈기하여 산소를 제거한 뒤, 용액의 온도가 90°C 가 된 후에 양극분극 시험을 하였다. 시험초기에 -0.2 V OCP에서 5분간 유지시켜 표면피막을 제거한 뒤 -0.2 V OCP에서 $+1.6 \text{ V}$ OCP까지 1 mV/sec 의 속도로 주사하였다. Pb에 의한 피막의 특성변화를 살피기 위해 이러한 양극분극시험으로부터 얻은 부동태 구역의 전위를 4시간 동안 걸어주어 피막을 형성시켰으며 이렇게 만든 시편을 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 표면피막의 형상을 관찰하였고, WDS(Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy, Microspec WDX-3PC), AES(Auger Electron Spectroscopy, VG Scientific, Microlab 310D)와 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy, VG ESCALAB, 200R)를 이용하여 피막 성분을 분석하였다. AES 분석에서는 10 KeV 의 전자가속전압으로 $50 \times 50 \mu\text{m}$ 의 면적에 대해 take off angle 60° 로 Ar이온으로 표면을 깎아 들어갔다. XPS는 Al $K\alpha$ 선(1486.6 eV)을 방출원으로 하여 $600 \mu\text{m}$ 직경의 넓이에서 take off angle 90° 로 하여 분석하였다.

Table 1. Chemical composition of the specimens

Alloy	Element	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Co	Ti	Cu
								Al	Nb	B	N	Fe
YG 600HTMA		0.026	0.33	0.83	0.007	0.001	16.81	72.4	-	0.010	0.36	0.010
								0.16	-	0.0010	0.018	9.01
Kori 690TT		0.020	0.22	0.32	0.010	0.001	29.3	59.4	0.01	0.001	0.26	0.010
								0.014	0.01	0.0004	0.18	10.4

3. 결과 및 고찰

3.1 양극분극시험

pH 10인 수용액에서 수행한 Alloy 600과 690의 양극분극시험 결과를 나타낸 Fig. 1에서 보는 바와 같이 Pb를 첨가함에 따라 두 재료 모두 임계전류 밀도와 부동태 전류밀도의 증가를 나타냈으며 부식전위의 변화는 크지 않은 것으로 관찰되었다.

Fig. 2에서 볼 수 있듯이 같은 양의 Pb를 첨가하였을 때 Alloy 600보다는 Alloy 690재료의 임계전류 밀도 및 부동태 전류 밀도가 크게 나타나고 있다. Feron⁵⁾등은 PbO는 Alloy 600/690의 기지조성인 Ni, Cr, Fe를 산화시키고 자신은 금속상태로 환원되는 반응이 열역학적으로 가능하다고 하였다. 따라서, 위와 같은 결과는 양극분극하는 동안에 Pb에 의한 기지 금속의 용해는 물론 시험초기에 표

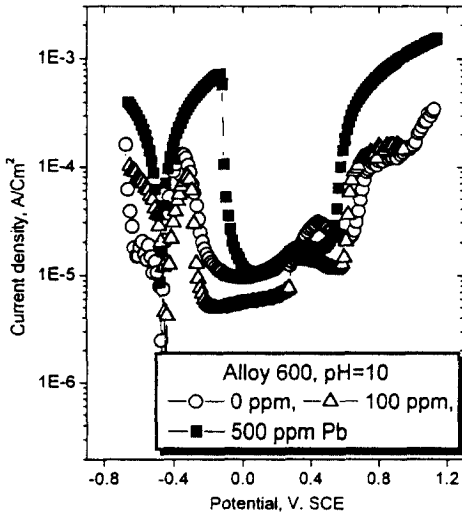


Fig. 1. Effect of lead on the anodic behaviors of Alloy 600 in pH 10 solution at 90 °C.

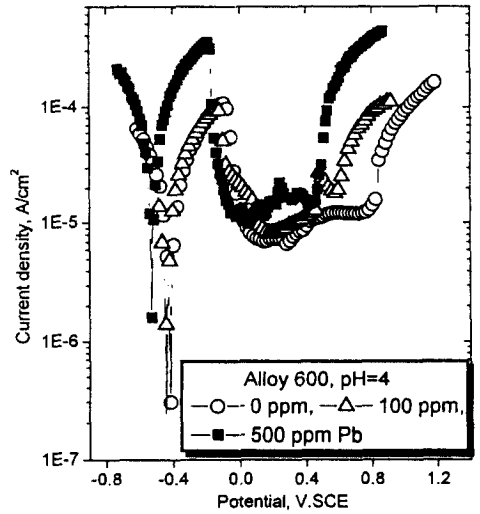


Fig. 3. Effect of lead on the anodic behaviors of Alloy 600 in pH 4 solution at 90 °C.

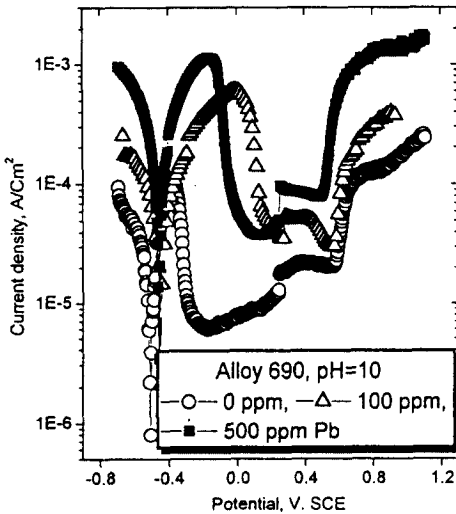


Fig. 2. Effect of lead on the anodic behaviors of Alloy 690 in pH 10 solution at 90 °C.

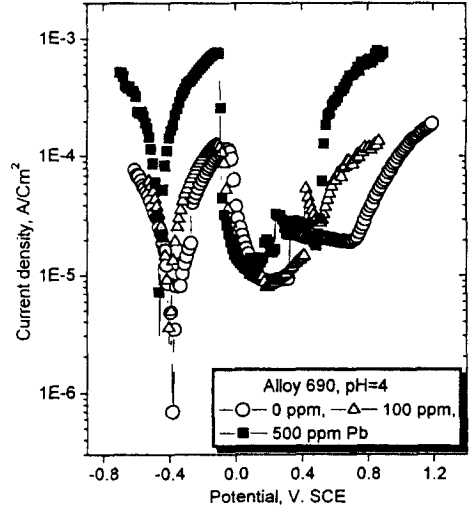
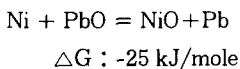
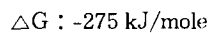
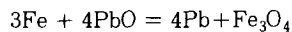


Fig. 4. Effect of lead on the anodic behaviors of Alloy 690 in pH 4 solution at 90 °C.

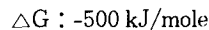
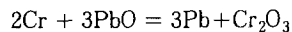
면에 석출했던 Pb가 양극용해되면서 나타나는 중첩효과라고 생각된다. PbO의 환원반응은 아래 식에서와 같이 Cr에서 그 가능성이 가장 크다.⁵⁾



(1)



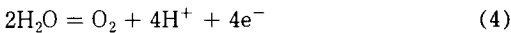
(2)



(3)

산성용액에서의 거동을 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내

었다. Alloy 600과 Alloy 690재료 모두 용액에 첨가한 Pb양이 100 ppm일 때 과부동태전위(transpassive potential)가 감소하며 500 ppm 첨가되었을 때에는 과부동태 전위가 더욱 감소했음은 물론, 큰 임계전류밀도를 나타내며, 부동태 구역에서의 전류밀도도 불안정한 모습을 보이고 있다. Blajiev등이 18Cr10NiTi 강에서 실험한 결과에 의하면 양극분극시험 시 첨가한 PbO가 Pb_3O_4 및 PbO_2 로 변화하고 그보다 높은 전위에서는 아래 식 (4)와 같은 산소발생으로 이어지는데 이 때 산소발생전위는 PbO 첨가량이 많을수록 낮아지는 경향을 보였다.⁶⁾ 이러한 산소발생이 재료의 부식전위를 상승시켜 SCC 가능성을 조장한다는 이론이다.



$$E = 1.23 - 0.59pH \quad (5)$$

Pb가 500 ppm 첨가되었을 때의 두 재료의 임계전류밀도는 Alloy 600이 $3 \times 10^{-4} A/cm^2$ 인데 비해 Alloy 690이 $7 \times 10^{-4} A/cm^2$ 로서 다소 큰 값을 보이는 특징이 있다. Pb가 첨가되지 않은 경우 각 재료의 임계전류밀도 값이 각각 $1.07 \times 10^{-4} A/cm^2$ 와 $1.15 \times 10^{-4} A/cm^2$ 로서 거의 비슷한 값을 보이는 것을 볼 때, Pb의 영향이 Alloy 690에서 더 크게 나타남을 알 수 있다. 또한 Alloy 690의 부동태 구역에서의 전류밀도도 더 불안정하다.

이러한 결과는 Cr함량이 상대적으로 많은 Alloy 690이 Pb와의 반응이 활발하며 이로 인해 양극분극 시험에서도 Alloy 690이 Alloy 600에 비해 더 큰 용해 전류밀도를 나타내는 것으로 생각된다. 또한 이 결과는 Pb가 존재하는 분위기에서는 Alloy 690이 Alloy 600에 비해 SCC에 더 저항적이지 않을 수도 있음을 의미한다.

3.2 피막특성평가

3.2.1 표면형상관찰

양극분극 곡선으로부터 얻어진 부동태 구역의 전위(+0.2 V OCP)를 4시간동안 걸어준 뒤 표면 피막생성 모습을 관찰하였다. Fig. 5(a), (b)는 각

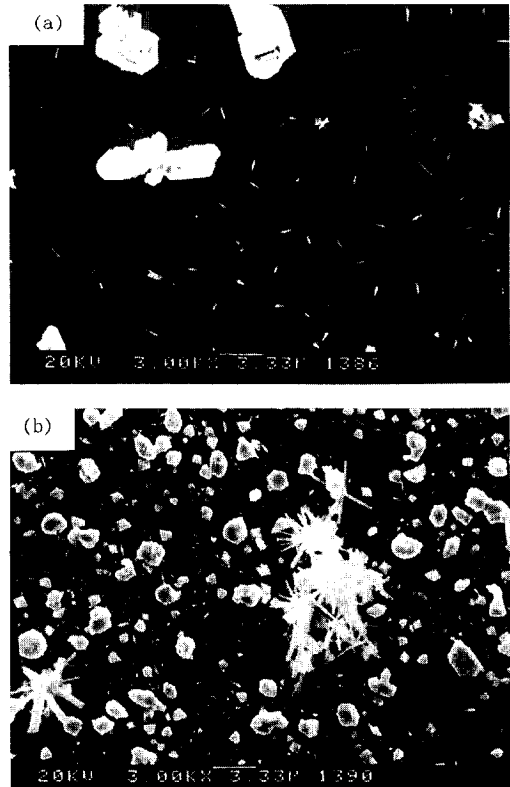


Fig. 5. Morphologies of the precipitates obtained on Alloy 600 after passivation at 0.2 V.+OCP for 4 hours in water containing lead.

각 pH 4, pH 10인 수용액에 Pb를 500 ppm 첨가하고 시험한 후에 Alloy 600표면에서 얻어진 모습이다. 500 ppm 조건에서는 침상의 석출물과 그들이 성장한 것으로 생각되는 피상의 석출물이 드물게 관찰되었다. Fig. 6은 Alloy 690인 경우인데 구형의 석출물이 고르게 분포하였고 그 양은 Alloy 600에 비해 많다. 두 재료를 비교하는 관점에서 보면 Alloy 690표면에 더 많은 석출이 일어나며, 시험 용액의 pH 관점에서는 pH 4에서 보다 pH 10에서 석출상의 생성이 용이함을 알 수 있다.

3.2.2 WDS 분석

pH가 10인 용액 속에 Pb를 500 ppm 첨가할 경우 Fig. 7에서 볼 수 있는 바와 같이 Cr, Fe 성분은 각각 17%, 8%에서 21%, 9%로 증가하고 Ni은

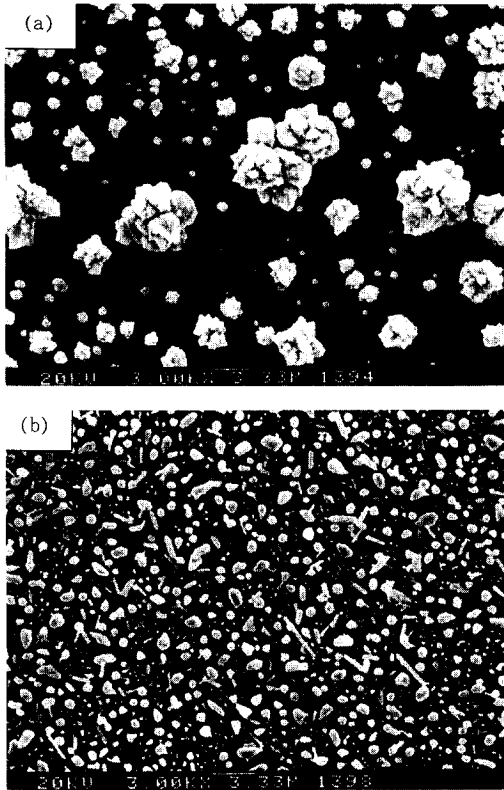


Fig. 6. Morphologies of the precipitates obtained on Alloy 690 after passivation at 0.2 V. + OCP for 4 hours in water containing lead.

75%에서 70%로 감소하는 경향을 나타냈다. 이러한 경향은 Alloy 600과 690재료 모두에서 나타났으며 Alloy 690에서의 Ni 함량이 57%에 51%로 감소하여 그 정도가 다소 크게 관찰되었다.

PbO의 첨가에 의해 나타난 이러한 변화는 앞서 설명한 바와 같이 PbO가 Cr산화물을 잘 만들기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 표면의 석출상은 기지 조성(Ni, Cr, Fe)으로 이루어진 산화물/수산화물 및 PbO/금속상태의 Pb등의 혼합인 것으로 생각된다.

3.2.3 AES 분석

실험합금의 주요 구성성분의 깊이방향으로의 분포를 AES를 이용하여 살펴보았다. Fig. 8은 PbO의 첨가에 따른 피막두께의 증가를 나타낸 것이다. 이때 피막의 두께는 Ar 이온으로 표면을 깎아 들

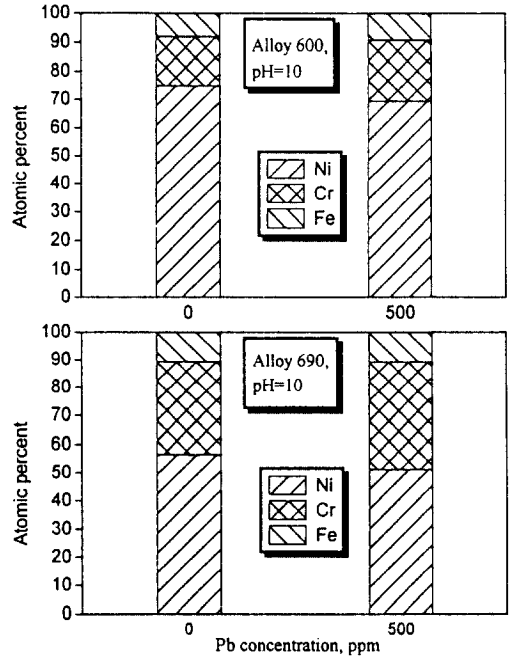


Fig. 7. Effect of lead on the film composition of the Alloy 600 and Alloy 690 in pH 10.

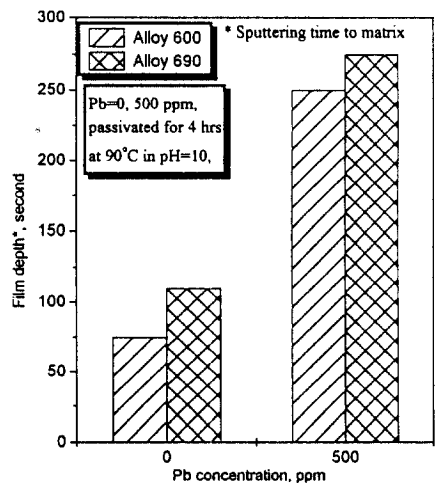


Fig. 8. Increase of film depth of Alloy 600 and Alloy 690 by the addition of lead in pH 10 solution.

어가다가 산소 peak가 급격히 줄어드는 시간까지로 정의하였다. Pb를 첨가하지 않은 경우에 100초 이내에서 기지조성이 검출되는데 비해 Pb가 첨가되었을 때 약 250초 이상이 되어서야 기지조성이

검출되고 있다. 이는 PbO가 표면에 물리적으로 붙어 있거나 금속상태로 환원된 Pb, 또는 PbO에서 나온 산소성분이 기지조성인 Ni, Cr, Fe등을 산화시켜서 생긴 피막에 기인한 것이라고 생각할 수 있다. pH 10인 수용액에서 Alloy 600과 Alloy 690에 부동태 전위를 4시간 가해준 후 피막의 조성을 깊이방향으로 측정한 뒤 합금의 기본조성인 Ni, Cr, Fe의 세 성분을 백분율로 하여 표시하여 Fig. 9에 나타냈다. Alloy 600과 Alloy 690 모두에서 피막 외각에서 Cr함량이 줄어든 것을 알 수 있다. 위의 그림에서 보듯이 두 재료중 Cr 고갈이 더 심한 재료는 Alloy 600이며 Alloy 690의 경우에는 약간의 Ni 농축현상이 관찰되는 특징이 있음을 보여주고 있다. 따라서 Pb는 Ni기지 합금의 피막성분 중 Cr을 우선적으로 고갈시키는 역할을 하며 그 경향은 Alloy 600에서 더 크게 나타난다는 것을 알 수 있다. 알칼리성 용액에서 Cr 성분의 선택적 고갈은 E-pH도로부터도 유추할 수 있으며,⁷⁾ 그러한 경향

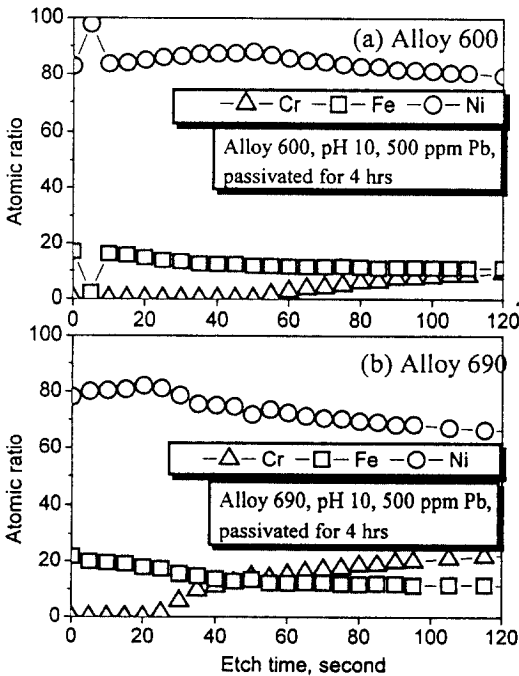


Fig. 9. Depth profile of the alloying elements in film formed on Alloy 600 and 690 in pH 10 solution containing lead.

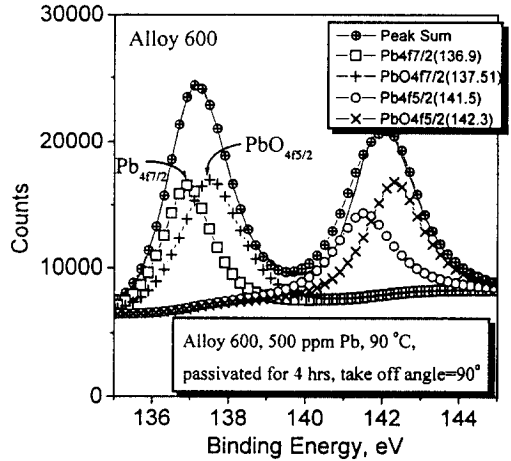


Fig. 10. Chemical state of lead in the film formed on Alloy 600 and Alloy 690 in pH 10 solution containing lead.

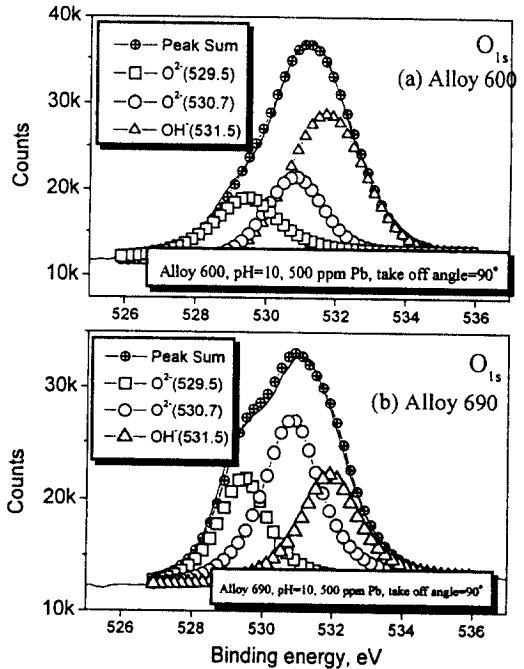


Fig. 11. Chemical state of oxygen in the film formed on Alloy 600 and Alloy 690 in pH 10 solution containing lead.

은 Pb에 의해 가속화되는 것으로 생각된다.

3.2.4 XPS분석

금속산화물 또는 수산화물의 화학적 결합상태를

살펴보기 위해 XPS 분석을 행하였다. 피막 전체의 특성을 고찰하고자 take off angle을 90도로 하였다. 분석시편은 WDS 및 AES 분석에 사용한 것과 같은 것이다. Fig. 10에서 보는 바와 같이 Pb성분은 금속상태의 Pb는 물론 첨가제인 PbO로도 존재하는 것을 알 수 있다. Fig. 11은 Pb 농도가 500 ppm인 경우 생성된 시편표면에서 산소 피크를 분석한 결과인데 여러 가지 산화물 및 수산화물로 존재하였으며, Pb첨가에 따라 O^{2-}/OH^{-} 비율이 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 경향은 Alloy 690인 경우(Fig. 11(b)) 더욱 심하게 나타났다. Okamoto는 스텐레스강 표면에 생성되는 피막의 특성을 분석하였는데 산화물은 수산화물에 비해 피막의 보호기능이 낮다고 하였다.⁸⁾ 산소피크의 구성을 보았을 때 Pb첨가에 따라 피막의 불안정성이 증가하며 Alloy 690의 피막이 Alloy 600에 비해 더 불안정할 수 있다는 가능성을 보여주고 있다.

4. 결 론

1) Pb에 의해 Alloy 600, Alloy 690의 임계 전류밀도가 증가되며 이는 시험초기에 표면에 석출되는 Pb의 양극용해가 지배적으로 작용하는 것으로 생각된다.

2) 부동태 전위에서 유지시킬 경우 Alloy 600보다 Alloy 690표면에 더욱 많은 석출상이 생기는데 이는 Pb와의 반응성이 높은 Cr 함량이 많기 때문이다.

3) 알칼리성 수용액에서 Pb 첨가에 따라 외각층의 Cr성분이 고갈되는 경향이 촉진되며 이러한 경향은 Alloy 600에서 더 크다.

4) Pb에 의한 SCC저항성 감소효과는 Pb 존재시에 산소발생 과부동태 전위가 감소하고 용이하게 발생한 산소로 인해 재료의 부식전위 높여 SCC 발생가능성을 높이고, 피막성분 중 Cr의 함량이 줄어드는 것과 연관 있는 것으로 생각된다.

후 기

본 연구는 과학기술부가 주관하는 원자력연구개발

발 중장기 계획사업으로 수행된 것입니다.

References

1. B. P. Miglin, J.M.Sarver, "Preliminary studies of lead stress corrosion cracking of Alloy 690", *Proc. of the 4th Int'l Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors-*, p. 7, Jekyll Island, Georgia, USA, Aug. 6-10 (1989).
2. S. S. Hwang, et al., "Corrosion behavior of Ni-base alloys in lead contaminated water", *Proc. of the contributions of materials investigation to the resolution of problems encountered in pressurized water reactors*, Vol. 1, p. 403, Fontevraud IV, France, Sept. 14-18 (1998).
3. T. Sakai, T. Senjuh, K. Aoki, T. Shigemitsu, Y. Kishi, "Lead induced stress corrosion cracking of Alloy 600 and 690 in high temperature water", *Proc. of the 5th Int'l Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System-Water Reactors*, p. 764, Monterey, California, USA, Aug. 25-29 (1991).
4. S. S. Hwang, J. S. Kim, U. C. Kim, "Failure analysis report of the steam generator tubings pulled out from Kori unit 2", Korea Atomic Energy Research Institute (1990).
5. D. Feron, I. Lambert, "Lead species and lead migration in PWR secondary circuit conditions", *Proc. of the 12th Int'l conference on properties of water and steam*, Orlando, FL, USA, Sept. 12-15 (1994).
6. O. Blajiev, "Electrochemical behavior of 18Cr10NiTi steel in aqueous systems contaminated lead", *Proc. of the Contributions of materials investigation to the resolution of problems encountered in pressurized water reactors*, Vol. 1, p. 429, Fontevraud IV, France, Sept. (1998).
7. M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, 2nd ed. NACE, p. 489 (1974).
8. Go Okamoto, *Corros. Sci.*, 13, 471 (1973).