

# 납에 의한 증기발생기 전열관 응력부식균열 평가

김동진<sup>†</sup> · 황성식\* · 김정수\* · 김홍표\*

## Investigation of Steam Generator Tube Stress Corrosion Cracking Induced by Lead

Dong-Jin Kim<sup>†</sup>, Seong Sik Hwang\*, Jung Soo Kim\* and Hong Pyo Kim\*

### ABSTRACT

Nuclear power plants (NPP) using Alloy 600 (Ni 75wt%, Cr 15wt%, Fe 10wt%) as a heat exchanger tube of the steam generator (SG) have experienced various corrosion problems by ageing such as pitting, intergranular attack (IGA) and stress corrosion cracking (SCC). In spite of much effort to reduce the material degradations, SCC is still one of important problems to overcome. Especially lead is known to be one of the most deleterious species in the secondary system that cause SCC of the alloy. Even Alloy 690 (Ni 60wt%, Cr 30wt%, Fe 10wt%) as an alternative of Alloy 600 because of outstanding superiority to SCC is also susceptible to lead environment. An oxide on SG tubing materials such as Alloy 600 and Alloy 690 is formed and modified expanding to complex sludge throughout hideout return (HOR) of various impurities including Pb. Oxide formation and breakdown is requisite for SCC initiation and propagation. Therefore it is expected that an oxide property such as a passivity of an oxide formed on steam generator tubing materials is deeply related to PbSCC and an inhibitor to hinder oxide modification by lead efficiently can be found. In the present work, the SCC susceptibility obtained by using a slow strain rate test (SSRT) in aqueous solutions with and without lead was discussed in view of the oxide property. The oxides formed on Alloy 600 and Alloy 690 in aqueous solutions with and without lead were examined by using a transmission electron microscopy (TEM), an energy dispersive x-ray spectroscopy (EDXS), an x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and an electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

**Key Words** : Alloy 600(600 합금), Alloy 690(690 합금), Stress corrosion cracking(응력부식균열), Lead(납)

### 1. 서론

원자력발전소의 전열관 재료로 사용되는 Alloy 600 (Ni 75wt%, Cr 15wt%, Fe 10wt%)에는 공식, 입계부식, 응력부식균열 등과 같은 국부부식이 발생되어 왔다. 이러한 재료 열화를 억제하고자 하는 다양한 노력에 힘입어 상당한 효과를 거두었지

만, 아직도 응력부식균열이 빈번히 일어난다. 특히 납은 전열관의 2차측 응력부식균열을 일으키는 주요한 요인으로 알려져 있다. 납은 공급액에는 매우 낮은 양이 존재하고, 발전소 구조재에 매우 미량의 합금원소로써 존재하지만, 전열관과 tubesheet 사이 틈에서 용해도 차이로 인해, 슬러지에 농축되어 불과 1ppm 이하에서도 납 유기 응력부식균열을 유발한다.<sup>1-4)</sup> 심지어 Alloy 600의 취약성을 크게 개선시켜, 새로운 증기발생기 전열관 재료로 사용되고 있고, 교체되고 있는 Alloy 690 (Ni 60 wt%, Cr 30wt%, Fe 10wt%)도 알칼리 용액에서는 납에 민감하다고 알려져 있다.<sup>5,6)</sup>

<sup>†</sup> 책임저자, 회원, 한국원자력연구원, 원자력재료연구부

E-mail : djink@kaeri.re.kr

TEL : (042)868-8387 FAX : (042)868-8696

\* 한국원자력연구원, 원자력재료연구부

응력부식균열은 재료의 표면에 존재하는 산화막을 깨뜨리고, 다시 재형성되는 과정을 통해 개시 및 성장하므로 산화막의 전기화학적 특성, 기계적 특성, 형성 동력학 등과 밀접한 연관을 가지게 된다. 또한 산화막의 특성을 제어함에 의해 납 유기 응력부식균열을 효과적으로 제어할 수 있을 것이다.

따라서 본 연구에서는 납을 포함한 다양한 수용액 환경에서 형성된 산화막의 특성을 분석하였고, 억제제로서 NiB 첨가에 따른 변화를 살펴보았다. 또한 PbSCC와 억제제의 억제능 평가를 위해 응력부식균열 특성을 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

응력부식균열 시험은 SSRT(Slow Strain Rate Test)를 이용하였으며, 모든 SSRT 시험은 315°C, 부식전위에서  $2 \times 10^{-7}$ /sec의 인장 속도로 시험하였다. 시험외경은 19.05mm이고, 두께가 1.09mm인 Alloy 600 HTMA (high temperature mill annealed)와 690 TT(thermally treated)를 사용하였다. 시험이 파단된 뒤 SEM으로 파면 및 균열 양상을 조사하고, 파면의 균열 형상 및 균열 면적을 조사하여 응력부식균열 거동 및 민감성을 분석하였다.

$10 \times 10 \times 10$ mm<sup>3</sup> 크기의 Alloy 600 TT(외경이 22.23mm이고, 두께가 1.24mm인 튜브로부터 제작)과 Alloy 690 TT 시험편을 준비하여 여러 가지 용액에서 14일 동안 침지시험을 진행하였다. 실험기간 중 교류 임피던스를 측정하여 부동태 특성을 분석

하였고, 침지시험 후 TEM, EDXS, XPS 분석을 통해 부동태 막의 구조와 성분을 분석하였다.

용액의 탈기를 위해 20시간 동안 질소 purging을 시행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Table 1에 Alloy 600 대해, SSRT 시험을 한 조건과 결과를 요약하였다. 대체로 PbO가 수용액에 첨가되면, 연신율은 감소하고 응력부식균열 정도는 증가한다. 여기서 응력부식균열 정도는 파면으로부터 응력부식균열이 일어나지 않을 때 연성과 파기에 의한 부분과 응력부식균열에 의해 파괴된 부분을 비교하여 그 비율을 기록한 것이다. 또한 pH는 PbO가 첨가되면 증가한다. 이는 PbO가 물속에서 해리될 때 두개의 OH<sup>-</sup> 이온이 생기면서 나타난다. 그러나 강알칼리 용액에서는 PbO에 의한 pH 증가의 효과는 미미하다.

주목할만한 사실은 0.1M NaOH(약 0.4wt%)에 비해 40wt% NaOH 용액에서 납에 의한 민감도가 작다는 것이다. 또한 산소를 탈기한 조건이 탈기를 하지 않은 조건보다 더 민감하게 나타났다.

이러한 원인을 고온 E-pH 그림에서 찾아볼 수 있다. Fig. 1에 HSC 6.0 프로그램을 이용하여, 315°C의 수용액에서 니켈과 납의 열역학적인 안정성을 표시하였다.<sup>7,8)</sup> 실험한 용액이 탈기를 하여 용존산소를 없었을 때, 용존수소는 매우 미량 존재하기 때문에 부식전위는 PbO/Pb 평형선 근처에서 결정될 것이다. 이때 납에 의한 응력부식균열 민감성이

**Table 1** Various test conditions, elongation to rupture and SCC ratio for SSRT test of Alloy 600 HTMA at 315°C.

Environment	Elongation to rupture(%)	SCC ratio	pH(315°C) by MULTEQ	Remark
-0.01M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0.01M NaHSO <sub>4</sub>	64	16	5.5	Acid
-10,000ppm PbO addition	40	57	8.7	pH increase
-H <sub>2</sub> O	56	0	5.8	Neutral
-10,000ppm PbO addition	30	83	7.9	pH increase
-0.01M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	49	0	7.5	Slight caustic
-10,000ppm PbO addition	26	81	8.6	pH increase
-0.1M NaOH+10,000ppm PbO addition (Deaeration)	24	78	9.9	Caustic
-0.1M NaOH+10,000ppm PbO addition (Non-deaeration)	35	48	9.9	
-40wt% NaOH	-	-	10.9	Strong caustic
-10,000ppm PbO addition	63	25	10.9	Relatively less susceptible

크게 나타난다. 그러나 파선으로 표시한 수직선을 경계로하여, 오른쪽은 PbO 보다는  $\text{HPbO}_2(\text{aq})$  형태로 존재하려는 경향이 크다. 또한 NiO 보다는  $\text{NiO}_2^{2-}(\text{aq})$  형태로 존재하려는 경향이 크다. 40wt% NaOH에서 납의 영향이 상대적으로 작은 것은 열역학적인 안정상이 달라지는 데서 비롯될 수 있다. 이에 대해서는 추가적인 실험과 분석을 진행할 예정이다.

또한 탈기여부에 따라 민감성이 바뀌는 현상은 탈기를 하였을 때, 부식전위는 PbO/Pb 평형성 근처에 놓이게 되어, PbO의 형성과 환원을 반복하면서, 응력부식균열 저항성을 떨어뜨리지만, 탈기를 하지 않을 때는 이보다는 보다 안정적인 PbO 형성이 용이하여 납의 영향이 감소하는 것 같다. 이에 대한 결과 역시 추가적인 실험을 통해 보완할 예정이다.

Fig. 2는 315°C의 납을 첨가하지 않은 암모니아

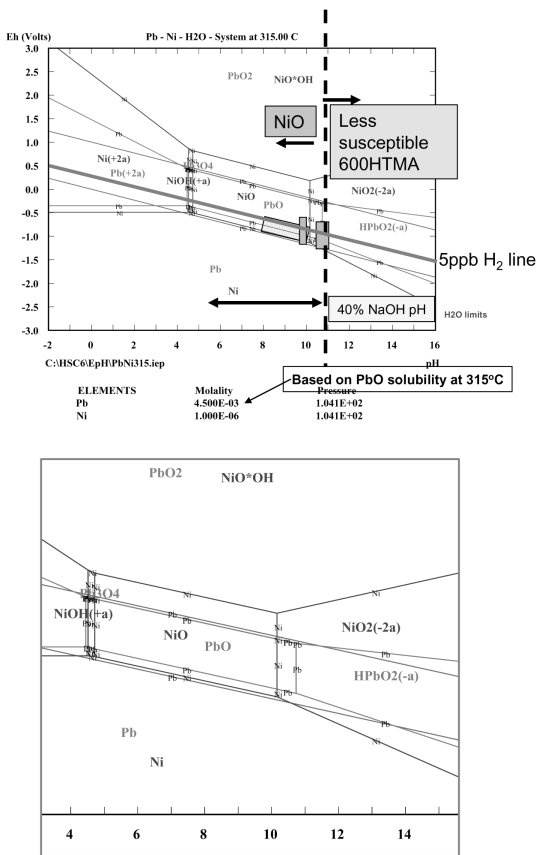
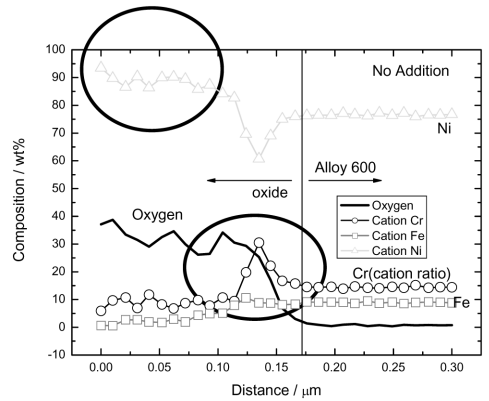


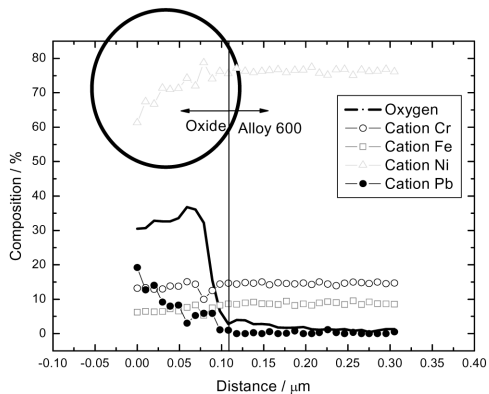
Fig. 1 E-pH diagrams for Ni and Pb at 315°C.

용액과 첨가한 용액에서 침지한 Alloy 600 TT시편을 FIB(focused ion beam)을 이용하여 TEM 시편을 제작한 후 조성분석을 한 결과이다. 납이 용액에 첨가되면, 산화막의 구조가 2중층에서 단일층으로 바뀌는 경향이 관찰되었다. 또한 납이 산화막 내부에서 관찰되었으며, 산화막 조성 중 납이 없을 때에 비해 니켈의 감소가 두드러지게 나타났다. 양이온이 납 첨가와 함께 결핍되는 현상은 다른 연구에서도 관찰된 바 있다.<sup>9-12)</sup>

이와함께, 교류 임피던스법으로 측정된 결과를 Nyquist plot에 나타냈다. 측정된 임피던스는 산화막의 부동태 정도를 나타내는 척도로 자주 이용된



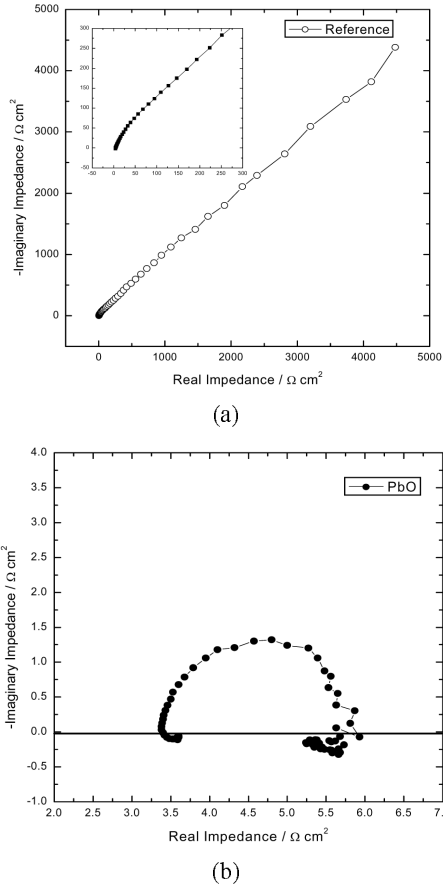
(a)



(b)

Fig. 2 TEM-EDXS analyses for the in-depth chemical compositions for the surface oxide layer formed on the TT Alloy 600 specimens in aqueous solutions at 315°C; (a) unleaded ammonia (reference) and (b) with PbO.

다.<sup>13)</sup> 부동태 피막의 passivity는 납의 첨가와 함께 큰 폭으로 감소되었다.(Fig. 3) 또한 납의 부착에 의한 것으로 추정되는 inductive loop도 관찰된다. 이로부터 응력부식균열 저항성과 부동태 피막의 안



**Fig. 3** Nyquist plots obtained from the electrochemical impedance measurements for the TT Alloy 600 immersed in the 0.1 M NaOH solutions at 315°C: (a) unleaded reference and (b) leaded with PbO.

정성과 밀접한 관련이 있음을 알 수 있다. 즉, 납이 있는 용액에서 주로 니켈이 용출되면서, 납이 부착된다. 이때 부착된 납은 PbO 산화막을 형성한다. 또한 이러한 산화막의 부동태 특성은 납이 없는 용액에서 생성된 산화막에 비해 매우 취약하다. 뿐만 아니라, 니켈산화막 내의 니켈이 용액 중 납이온에 의해 치환되어, 니켈이 용출될 수 있다. 이때, 국부적인 변형이 발생되어 산화막의 특성이 열화될 수 있다. 결국, 납은 니켈, 크롬, 철로 구성된 Alloy 600의 니켈과 반응하여 치밀하지 못한 산화막을 형성하게 되는데 이것이 납유기 응력부식균열과 매우 밀접한 관련이 있을 것으로 생각된다. 물론 크롬, 철과 반응도 일어날 것이다. 그러나 현상적으로는 니켈과의 반응이 주도적으로 일어나는 것으로 보인다. 이는 니켈이 가장 농도가 높은 주요 구성원소인 것도 관련이 있을 것이다.

Alloy 690에서의 SSRT 시험을 한 조건과 결과를 요약하여 Table 2에 나타냈다. Alloy 690은 pH (315°C) 9.9 (0.1M NaOH + PbO)에서는 응력부식균열 발생비율이 1.4%로 매우 미미하였으나, pH (315°C) 10.4 (10wt% NaOH + PbO)에서는 95%를 넘을 정도로 납유기 응력부식균열에 매우 민감하였다. 이에 따라 SCC 연신율은 크게 감소하였다. Alloy 600은 강염기에서 납 유기 응력부식균열 민감성이 줄어든 반면, Alloy 690의 경우는 강염기 용액에서 납 유기 응력부식균열 민감성이 큰 폭으로 증가하였다.

특이한 점은 Alloy 600 HTMA의 40wt% NaOH 용액에서 SSRT 시험을 한 후, 단면적의 감소로부터 추정된 일반부식속도에 비해, Alloy 690 TT 재료의 10wt% NaOH 용액에서 시험 후, 추정된 일반부식속도가 훨씬 크다는 것이다. 일반부식이 많이 발생하면, 시편의 두께가 감소하여, 동일한 하중에서 시편에 가해지는 응력이 증가하여, 동일한

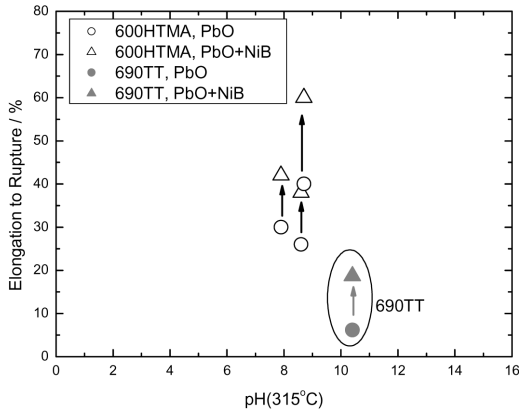
**Table 2** Various test conditions, elongation to rupture and SCC ratio for SSRT test of Alloy 690 TT at 315°C.

Environment	Elongation to rupture(%)	SCC ratio	pH(315°C) by MULTEQ	Remark
-0.1M NaOH+10,000ppm PbO addition (Deaeration)	55	1.4	9.9	Caustic
-0.1M NaOH+10,000ppm PbO addition (Non-deaeration)	54	1.4	9.9	
-10wt% NaOH+10,000ppm PbO addition (Deaeration)	6	99.9	10.4	Highly caustic Very susceptible to PbSCC
-10wt% NaOH+10,000ppm PbO addition (Non-deaeration)	8	99.9	10.4	

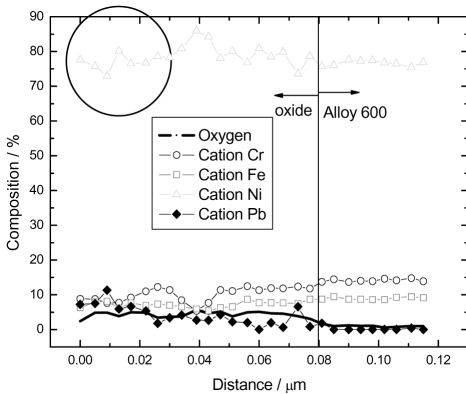
응력부식균열 저항성을 갖는다 해도 먼저 파괴에 이른다. 따라서, 보다 응력부식균열저항성이 작은 것처럼 나타날 수 있다. 즉, 이러한 일반부식속도의 큰 차이에 의해 Alloy 690의 경우 강염기에서 특히 응력부식균열 저항성이 약하게 나타날 수 있다.

이는 다른 연구에도 강염기에서 Alloy 690이 PbSCC에 취약하게 나타난 일부 결과가 있다.<sup>4,6,14)</sup>

이러한 Alloy 600과 690의 다른 거동은 Ni:Cr 비율의 5:1과 2:1의 큰 차이에서 비롯되어 산화막 형성과 부동태 거동의 차이, 부식특성의 차이와 크게 관련이 있을 것이다. 이에 대해서는 후속적인



**Fig. 4** Elongation to rupture as a function of the pH obtained from SSRT test in various solutions at 315°C.



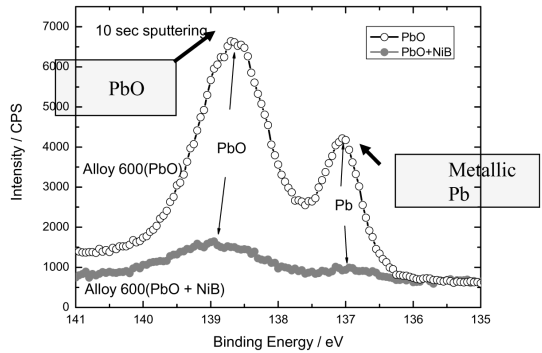
**Fig. 5** TEM-EDXS analysis for the in-depth chemical compositions for the surface oxide layer formed on the TT Alloy 600 specimens in ammonia solution with PbO + NiB at 315°C.

연구가 필요하다.

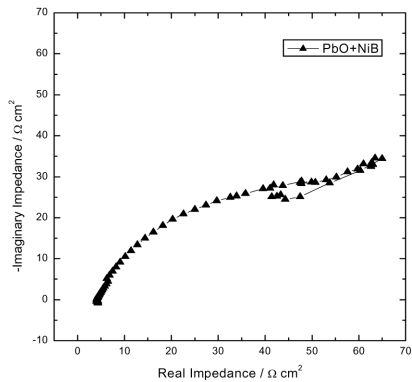
Fig. 4는 납이 첨가된 용액에 부식억제제로서 NiB를넣었을 때 SSRT 시험을 통해 얻어진 연신율 결과를 pH에 따라 도시한 것이다. Alloy 600과 Alloy 690 모두 NiB가 첨가되면, 연신율이 대폭 증가한다. Alloy 600의 경우, 약 12~20% 개선되며, Alloy 690의 경우, 5에서 20%로 수배 향상된다.

Fig. 5는 PbO와 NiB를 동시에 넣은 암모니아 용액에서 형성된 산화막에 대한 조성결과이다. PbO만 첨가된 경우와 달리, Ni의 결핍이 많이 개선되었고, Pb의 양이 많이 감소하였다.

Fig. 6은 납이 첨가된 암모니아 용액에 NiB가 없을때와 있을 때 형성된 산화막에 대한 XPS 분



**Fig. 6** X-ray photoelectron spectra of the surface oxide layer formed in the leaded ammonia solution without/with the NiB inhibitor



**Fig. 7** Nyquist plot obtained from the electrochemical impedance measurement for the TT Alloy 600 immersed in the 0.1 M NaOH solution with PbO + NiB at 315°C.

석 결과이다.<sup>15)</sup> 앞서 TEM EDXS 결과와 유사하게 NiB가 첨가되면, Pb와 PbO의 양이 크게 감소한다.

Fig. 7은 PbO와 NiB가 첨가된 0.1M NaOH 용액에서 침지시험을 하면서 얻은 Nyquist plot이다. 앞선 Fig. 3의 결과와 비교하면, 납만 첨가된 경우보다 임피던스 값은 많이 증가하였다. 또한 inductive loop도 나타나지 않는다. 이로부터 산화막의 부동태 특성이 응력부식균열 민감성과 매우 밀접한 관계를 갖고 있음을 다시 확인할 수 있다.

#### 4. 결 론

1. Alloy 600의 경우, 납이 첨가된 알칼리 용액에서 응력부식균열에 민감하게 나타난다. 그러나 그 경향성은 매우 강한 알칼리에서는 감소하는 경향을 보였다. 반면, Alloy 690의 경우, 상대적으로 약한 알칼리에서는 응력부식균열 민감성을 거의 나타내지 않았지만, 강한 알칼리에서는 매우 민감한 납유기 응력부식균열 특성을 나타냈다.

2. PbO가 첨가되면, 산화막의 passivity가 대폭 감소하였으며, 산화막내 납이 분포하였다. 또한 Ni 성분의 결핍이 두드러졌다.

3. NiB가 첨가되면, 납유기 응력부식균열민감성이 상당폭 개선되었다. 임피던스를 통한 부동태막의 건전성은 reference > PbO + NiB 첨가 > PbO 첨가 순서였다. 이는 응력부식균열 저항성의 경향과 일치한다.

#### 후 기

본 연구는 과학기술부가 주관하는 원자력개발 중장기 사업 중 복합환경 부식기구 규명 및 방지 기술개발 과제의 일환으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

1. J. M. Sarver: EPRI Workshop on Intergranular Corrosion and Primary Water Stress Corrosion Cracking Mechanisms, NP-5971, EPRI, Palo Alto, 1987, p. C11/1.

2. M. L. Castano-Marin, D. Gomez-Briceno and F. Hernandez-Arroyo: Proc. of 6th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, San Diego, CA, Aug. 1-5, p. 189(1993).

3. M. D. Wright and M. Mirzai: Proc. of 9th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Newport Beach, CA, Aug. 1-5, p. 657(1999).

4. R. W. Staehle: Proc. of 11th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Stevenson, WA, Aug. 10-14, p. 381(2003).

5. F. Vaillant, D. Buisine, B. Prieux, D. Gomez Briceno and L. Castano: Eurocorr 96, Nice, 1996, p. 13/1.

6. U. C. Kim, K. M. Kim and E. H. Lee: J. Nuclear Materials, Vol. 341 (2005), p. 169-174.

7. M. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon press Ltd, 1966.

8. HSC Chemistry, 6.0.

9. T. Sakai, S. Okabayashi, K. Aoki, K. Matsumoto and Y. Kishi: CORROSION/90, paper No. 520, NACE, Houston, 1990.

10. M. Garcia, A.M. Lanch and C. Maffiotte: Contribution of Materials Investigation to the Resolution of Problems Encountered in PWRs, Fontevraud III, Sept. 12-16, SFEN, 1994.

11. A.M. Lancha, M. Garcia and M. Hernandez: Proc. Int. Conf. on Chemistry in Water Reactor, Nice, France, Apr. 24-27, 1994(SFEN, 1994).

12. S. S. Hwang, U. C. Kim and Y. S. Kim: J. Nuclear Materials, Vol. 246 (1997), p. 77-83.

13. J. R. Macdonald: Impedance Spectroscopy, John Wiley & Sons, 1987.

14. F. Vaillant, E. M. Pavageau, L. Legras, F. Delabrouille, J.-L. Bretelle and D. Gomez-Briceno: Workshop on Effects of Pb and S on the Performance of Secondary Side Tubing of Steam Generators in PWRs, ANL, USA, May 24-27, 2005.

15. <http://www.lasurface.com>