

국내 원전 A의 인출 증기발생기 전열관재료에 대한 미세조직특성 분석

Analysis on the Microstructural Characteristics for the Pulled-Out Tube from Steam Generator of KNPP A

한정호, 허도행, 황성식, 이덕현, 김정수

한국원자력연구소

송명호

한국원자력안전기술원

이석재

한국전력공사

요 약

국내 원전에서 1차측 응력부식균열(PWSCC) 손상으로 인출된 증기발생기 전열관재료의 재료특성평가를 위하여 미세조직특성 분석을 수행하였다. 이를 위한 인출 전열관재료와 상용 전열관재료에 대한 미세조직특성의 비교분석을 통하여, 인출 전열관재료는 부적절한 조건에서의 열처리와 가공영향에 기인하여 불균일한 탄화물 분포특성을 지니는 응력부식균열 민감성이 큰 재료로 평가되었다.

Abstract

Microstructural characteristic for the PWSCC failed pulled-out tube from the steam generator of KNPP A was analyzed in order to evaluate the susceptibility to PWSCC of this tube, in parallel with the comparative evaluation using some other commercial tube materials. The pulled-out tube can be classified with a highly susceptible material having an inhomogeneous carbide distribution in its microstructure due to mainly the improper heat treatment conditions and the cold working effect in the fabrication process.

1. 서 론

원전 증기발생기 전열관재료는 제조변수, 가동환경, 응력조건 등의 복합적인 요인에 의해 가동중 각종 형태의 부식손상을 나타낸다. 이러한 부식손상은 발전소의 가동률을 저하시키는 물론 안전성에 직접적인 영향을 미치게 된다. 국내에서도 가동 원전의 수와 가동년수가 증가함에 따라 여러 형태의 손상을 경험하고 있다. 이와 관련하여 국내 원전에서 발생하는 전열관재료의 문제점들에 대한 원인을 규명

하고 대책을 수립할 수 있는 국내 자체의 건전성평가 기술체계의 구축이 요구된다. 이를 위해서는, 현재 국내 원전에서 경험하고 있는 응력부식균열 손상을 포함한 그 밖의 여러 부식손상에 관한 자료생산이 선행되어야 하겠으며 동시에 각종 상용재료와의 비교평가를 통한 고유 database의 구축이 요구된다. 따라서 본 연구에서는, 국내 원전에서 1차측 응력부식균열(PWSCC) 손상이 문제되고 있는 증기발생기에 대한 건전성 및 수명평가에 있어서 우선적으로 요구되는 인출 전열관재료의 미세조직특성을 분석하였다. 이를 위하여 인출 전열관재료와 상용 전열관재료에 대한 미세조직특성의 비교분석을 면밀하게 수행하였으며, 이와 더불어 동일한 손상을 경험한 프랑스 원전 증기발생기 전열관재료의 미세조직특성 분석자료를 비교검토함으로써 인출 전열관재료의 PWSCC 민감성을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1 인출 전열관 및 비교 전열관재료

본 연구에 사용된 인출 전열관(PT로 표기함)은 Alloy 600 TT(thermal treatment) 재료이며, 미세조직특성의 비교분석을 위하여 상용 Alloy 600 TT와 600 MA(mill annealed) 전열관재료를 함께 사용하였다. 이들 상용재료들을 각각 CT와 CM으로 표기한다. CT 재료는 Alloy 600 TT의 전형적인 미세조직을 가지므로 본 연구에서 기준재료로 사용되며, CM 재료는 선행된 연구[1]로부터 PWSCC 저항성이 매우 낮은 재료로 밝혀졌고 또한 PT와 거의 같은 탄소함량을 갖기 때문에 비교용으로 채택되었다. 이들 전열관재료의 열처리 조건과 주요 화학성분을 표 1에 나타내었다.

Table 1. Heat treatment conditions and chemical compositions of each tube material

Design.	Mater.	Heat treatment		Chemical composition					
		MA	TT	C			Cr	Ni	Fe
				Fab.	Framatome	KAERI			
PT-1	600 TT pulled tube	960/1000°C 2 min	700°C 16 hr	0.041	0.044	0.05	16.0	73.5	8.7
PT-2			700°C 15 hr						
CT	commercial 600 TT	950°C 6 min	700-730°C 12 hr	0.025			15.1	74.9	9.1
CM-1	commercial 600 MA	982°C 2.25 min		0.04			15.8	75.3	8.0
CM-2			700°C 15 hr						

2.2 열처리

표 1에서 PT-1, CT, CM-1은 as-received 상태의 재료이며, PT-2, CM-2로 분류된 재료는 PT-1과 CM-1에 대한 TT 열처리효과를 분석하기 위하여 700°C, 15시간의 TT 열처리를 추가로 실시한 것이다. PT-2의 경우, 인출 전열관재료 PT-1이 600 TT 재료임에도 불구하고, 미세조직관찰 결과 일반적인 600 TT 재료에서 얻어지는 탄화물 분포특성과 매우 다른 양상을 나타냈기 때문에 추가적인 TT 열처리를 통한 탄화물 분포특성의 변화를 분석하여, 이 재료의 열처리 이력을 간접적으로 확인하고자 하였다. 그리고 CM-2의 경우 앞서 언급한 바와 같이, 이 재료가 PT 재료와 유사한 특성을 갖는다는 점을 고려하여 열처리효과의 상호비교를 위하여 TT처리한 것이다.

2.3 미세조직 관찰

각 재료의 결정입 형상, 탄화물의 분포, 종류, 형상에 대한 미세조직특성은 광학현미경(OM), 주사전자현미경(SEM), 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 분석되었다. 탄화물의 전체적인 분포양상은 인산용액 (H_3PO_4 80ml + 증류수 10ml)을 사용, 2.5 V 25 sec 조건으로 전해에칭하여 OM으로 확인하였으며, 쌍정을 포함하는 결정입 형상과 결정입내/입계 탄화물 분포특성은 1% bromine 용액(bromine 1 ml + methanol 99 ml)으로 에칭하여 SEM으로 관찰하였다. 그리고 재료별 탄화물의 종류, 형상, 결정입계 분포특성 및 부정합 쌍정계면에서의 탄화물 석출 등은 TEM으로 분석하였다. TEM 관찰용 박막시편은 통상적인 제조방법에 따라 준비하였으며, 5% perchloric acid - 95% methanol 용액을 사용, -70°C, 20 V, 50 mA 조건에서 jet thinning하여 최종시편을 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 결정입크기 비교

PT, CM, CT 각 재료의 결정입크기를 측정한 결과, 각각 10~20, 25~30, 35~40 μm 로 나타났다. 일반적으로 증기발생기 전열관재료의 결정입크기는 재료 spec.상 35~65 μm 범위에 들어야 한다. 이러한 기준을 참고로 할 때, 위 재료 중 인출 전열관 PT와 이와 유사한 특성을 갖는 CM 재료의 결정입 크기가 매우 작다는 사실을 알 수 있다. 따라서 표 1에 나타난 이들 두 재료의 MA열처리 온도와 시간조건이 결정입의 충분한 성장에 부적절한 조건이었음을 유추할 수 있다. 결정입 크기와 응력부식균열 거동간의 관계에 있어서 결정입 크기가 매우 작을 경우 응력부식균열 저항성이 저하한다는 일부 연구결과[2]를 감안할 때, 가동중 PWSCC 손상을 일으킨 PT 재료와 PWSCC 저항성이 약한 것으로 밝혀진 CM 재료의 특성에 이러한 결정입크기의 특성이 간접적인 영향을 미쳤을 것으로 판단된다.

3.2 미세조직 분석

Alloy 600 전열관재료내에 석출하는 탄화물의 분포특성은 부식환경하에서 발생하는 응력부식균열 거동에 직접적인 영향을 미치는 중요한 인자로서, 탄소고용 온도 근처에서의 최종열처리 (MA)후 700~730°C, 10~15 시간의 후속열처리(TT)로 탄화물들을 결정입계에 연속적으로 분포시킬 경우 응력부식균열 저항성이 가장 우수한 것으로 알려져 있다[3-5]. 따라서, 본 연구의 주요 분석대상 재료인 인출 전열관 PT가 TT처리된 재료임에도 불구하고 응력부식균열에 취약하다는 점과 관련하여, 이 재료의 탄화물 분포특성 및 기타 미세조직특성에 대한 정확한 분석과 함께 비교재료를 이용한 비교분석을 통하여 PT재료의 응력부식균열 저항성과 관련한 미세조직학적 영향을 규명할 필요가 있다.

3.2.1 탄화물 분포특성 해석

그림 1은 인산용액으로 전해에칭하여 OM으로 관찰한 PT-1, CM-1, CT 재료의 전체적인 탄화물분포 양상이며, 국부적으로 좀 더 자세히 관찰한 TEM 결과를 그림 2에 나타내었다.

PT-1과 CM-1을 비교하기 전에 우선 CT 재료의 탄화물 분포양상을 살펴볼 필요가 있다. CT 재료와 같이 전열관 제조공정 중 MA와 TT 열처리가 적절한 조건에서 수행되면, 그림 1-c, 2-d 에서와 같이 대부분의 탄화물들이 결정입계를 따라 고르게 분포하는 조직특성을 나타낸다. 그러나 PT-1의 경우, i) 전체적으로 탄화물들이 매우 불균일하게 분포되어 있고(1-a), ii) TT 재료임에도 불구하고 탄화물들이 결정입계를 따라 석출된 양상을 거의 찾아 볼 수 없으며(2-a), iii) 가공영향에 의해 전열관 축방향으로(1-a, 2-b) 또는 최종열처리 이전에 형성된 것으로 여겨지는 결정입계를 따라(2-b) 길고 가느다란 띠형태의 탄화물이 형성된 특징을 보이고 있다. CM-1의 경우는 전열관 내면의 탄화물 분포특성(1-b)으로서, PT-1과 같이 탄화물이 결정입내에 불균일하게 분포한다(1-b, 2-c). 특히 이 재료의 탄화물 분포특성은 내면과 외면에서 크게 다르게 나타나는데, 이는 제조공정의 최적화가 이루어지지 않는데서 기인되는 것으로 판단된다.

이와 같이 PT-1재료의 탄화물 분포가 일반적인 TT 재료의 탄화물분포 특성과 전혀 다르게 나타나는 점에 대해서 고찰해 보기로 한다. Alloy 600 재료의 용체화 처리 온도에 대해 제시된 실험식[6]에 따르면, 0.04% C를 함유한 PT-1의 경우 1030°C 이상에서 함유된 탄소를 모두 용해시킬 수 있다. 그러나 PT-1은 이보다 훨씬 낮은 온도인 960°C에서 최종열처리 되었기 때문에 960°C 까지의 승온과정과 이 온도에서의 짧은 유지시간 동안에 충분히 용해되지 못한 다량의 탄소들이 냉각과정에서 주로 결정입내에 석출하게 된다. (표 1에 PT-1, 1000°C 열처리조건이 있으나, 결정입크기 측정결과를 고려해 볼 때 이 조건에서의 열처리를 가정할 수 없다고 판단됨). 이때 탄화물들이 결정입계가 아닌 결정입내에 우선적으로 석출하

는 것과 불균일한 분포 특징을 나타내는 것은 낮은 열처리온도와 가공의 복합적 영향에 기인하는 것으로 해석할 수 있다.

즉, 심한 냉간가공 영향으로 재료내에 생성 또는 잔류하게 되는 전위, slip band 등의 결함은 탄화물 석출시 우선적 위치로 작용하게 된다. 전열관 제조공정 중 마지막 가공단계인 straightening 공정에서 심한 가공을 받은 후 낮은 온도에서 MA 열처리를 하면, 결정입계를 따른 탄소들의 확산에 의한 결정입계 석출보다 충분히 소멸되지 못한 결정입내 결함부위에서의 국부적인 석출이 더 빠르게 진행되어 결과적으로 PT-1과 같은 불균일한 결정입내 탄화물 분포특성을 나타내게 된다(그림 2-a). 또한 띠형태로 나타나는 탄화물 역시, 가공에 의해 축방향으로 발달되었던 일종의 band structure들이 낮은 온도의 열처리로 인해 완전히 재결정화 하지 못한 상태에서 석출된 것으로 볼 수 있으며(그림 2-b), 또는 최종열처리 이전에 형성된 결정입계에 석출되었던 일부 탄화물들이 최종열처리시의 재결정과 결정입 성장 과정에서 그대로 남게 되었을 가능성도 있다(그림 2-b).

따라서 PT-1과 같이 탄소함량이 높고, 심한 가공영향을 받았을 것으로 추정되는 재료를 낮은 온도에서 MA 열처리(LTMA ; low temp. MA) 하게 되면, 위에서 언급한 바와 같이 냉각과정 중의 탄화물 석출과정에서 이미 다량의 탄소를 소모하면서 탄화물 분포특성이 불균일한 상태로 거의 결정되기 때문에, 이후의 TT 열처리과정에서는 일부의 탄소들만이 결정입계에 약하게 석출되는 것으로 해석할 수 있다. 이러한 해석은 동일한 탄소함량을 가지면서 982°C의 낮은 온도에서 MA 열처리만 행해진 CM-1 재료의 탄화물 분포특성이 유사하다는 점으로 뒷받침된다.

이상의 탄화물 분포특성 관찰결과와 이에 대한 해석을 통하여 볼 때, PT-1 재료가 TT 열처리를 하지 않은 MA 재료일 가능성도 배제할 수 없다고 보여진다. 따라서 본 연구에서는 PT-1에 대한 TT 추가열처리를 실시하였으며, TT처리에 의한 탄화물 분포변화의 비교를 위하여 CM-1에 대해서도 동일한 TT 추가열처리를 실시하였다. 이들 결과에 대해서는 다음 절에서 고찰하기로 한다.

3.2.2 TT 열처리에 의한 탄화물 분포변화 비교

그림 3은 700°C, 15시간의 추가적인 TT 열처리를 실시한 PT-2(그림 3-a)와 CM-2(그림 3-b) 시편내의 탄화물 분포를 보여 주는 SEM 관찰결과로서, 기준 TT 재료인 CT 재료의 결과(그림 3-c)도 함께 나타내었다. 그리고 PT-2, CM-2에 대한 TEM 관찰결과를 그림 4에 나타내었다.

그림 3-c의 기준재료 CT의 경우, 일부 탄화물들이 결정입내에도 분포하지만 대부분의 탄화물이 equi-axial 하게 발달된 결정입의 입계에 고르게 분포된 전형적인 결정입계 탄화물 분포특성을 보이고 있다. 반면, PT-2의 경우(3-a), 극히 일부분에서 결정입계 탄화물 석출양상이 관찰되기는 하나(4-a), TT 추가열처리를 실시했음에도 불구하고 PT-1에서 살펴본 것과 비교해 크게 달라진 점이 없음을 확

인할 수 있다. 따라서 이 경우 전체적으로 볼 때 TT 추가열처리 효과가 거의 없었던 것으로 평가된다. 한편 동일한 추가 열처리를 실시한 CM-2의 경우, 결정입계 탄화물 석출이 PT-2에 비해 조금 많이 형성된 것으로 관찰되었다(3-b, 4-b). 이러한 차이점을 고려해 볼 때, PT 재료내에는 추가적인 TT 열처리 과정에서 탄화물을 생성시킬 수 있는 더 이상의 탄소가 남아 있지 않았다는 것을 간접적으로 확인할 수 있다. 따라서 본 연구에서 사용된 인출 전열관 PT 재료의 경우 MA후 TT열처리를 거친 재료로 보아야 하겠으며, 일반적인 Alloy 600 TT 재료와 다른 탄화물 분포특성을 나타내는 이유에 대한 3.2.1 절에서의 해석이 타당한 것으로 사료된다.

3.2.3 부정합 쌍정계면상의 탄화물 석출

Alloy 600, 690 재료의 MA와 TT처리 효과를 명확하게 구분할 수 있는 미세조직학적 특징 중의 하나는, 부정합 쌍정계면(non-coherent twin boundary ; NCTB)상의 탄화물 석출여부이다. 즉, MA 처리 경우 NCTB에 탄화물 석출현상이 전혀 나타나지 않으나, 이를 TT 조건에서 장시간 열처리하면 두 재료 모두에서 NCTB에 미세한 $M_{23}C_6$ 상의 탄화물이 석출한다. 그림 5는 600 TT재료(CT)에 대한 TEM 관찰결과로서 NCTB 상에 $M_{23}C_6$ 탄화물이 석출된 모습을 잘 보여 주고 있다. 따라서 이러한 차이의 비교를 통하여 인출 전열관 PT 재료의 특성을 직접적으로 확인할 수 있겠다. 이를 위하여 PT-1을 포함한 모든 재료에 대해 NCTB 상의 탄화물 석출현상을 TEM으로 조사하였으며, 이의 결과를 그림 6과 7에 나타내었다. 그림 6은 PT-1과 CM-1을 비교한 것이며, 그림 7은 TT 처리한 PT-2와 CM-2를 비교한 것이다.

먼저 PT 재료를 비교해 보면, 그림 6-a에 나타낸 as received의 PT-1에서 NCTB에 탄화물이 전혀 존재하지 않음을 볼 수 있고, 그림 7-a의 TT 추가열처리 시편 PT-2에서는 거의 무시할 수 있을 정도의 탄화물이 NCTB에 매우 약하게 석출한 모습을 보인다. 한편 CM 재료의 경우, MA처리의 CM-1에서는 NCTB의 석출현상을 볼 수 없으나(그림 6-b), TT처리후 일부이기는 하나 그림 7-b와 같이 NCTB상의 석출현상이 분명하게 나타나는 차이를 확인할 수 있다. 따라서 이 경우에 있어서도 앞서 3.2.2 절에서 언급한 것과 마찬가지로, PT 재료는 MA, TT 열처리과정에서의 탄화물 생성으로 고용탄소가 이미 고갈되었기 때문에 추가 TT 열처리로부터도 NCTB상의 탄화물 석출이 더 이상 나타날 수 없다는 점을 재차 확인할 수 있다.

3.2.4 탄화물 분석

이상에서 검토한 미세조직특성과 관련하여 각 재료내에 존재하는 탄화물의 상분석, 크기, 분포형태, 형상 등에 관한 TEM 분석결과를 표 2에 정리하였다.

Table 2 TEM analysis on the carbide precipitates of SG tubing materials used

	PT-1 (pulled tube 600 TT)	CT (commercial 600 TT)	CM-1 (commercial 600 MA)
Phase	M_7C_3	$M_7C_3/M_{23}C_6$ mixed	M_7C_3 (inner) $M_{23}C_6$ (outer)
Size (nm)	100 ~200	50 ~400	100 ~200 (inner) < 100 (outer)
Distribution	Intragranular/ isolated	Intergranular/ discontinuous	Intragranular/ isolated (inner) Intergranular/ discont. (outer)
Morphology	globular	globular/ plate	globular

3.3 응력부식균열 민감성 평가

인출 전열관 600 TT 재료는 프랑스의 900 MWe 급 원자로에 설치된 증기발생기 전열관 재료와 거의 유사한 제조이력을 갖는다. 그리고 이러한 600 TT 재료를 사용하는 프랑스 원전에서는 국내 원전에서 발생한 것과 동일한 PWSCC 손상을 많이 경험하였다. 따라서 미세조직학적 영향인자를 고려한 인출 전열관 PT-1의 응력부식균열 민감성을 평가하는데 있어서 프랑스 EDF의 연구결과[7]를 참고하기로 한다.

프랑스의 EDF는 PWSCC 손상으로 균열이 발생된 많은 600 TT 전열관을 조사 분석한 결과, 고탄소농도와 심한 가공조건에서 나타나는 특정한 미세조직학적 영향이 이들 재료의 응력부식균열의 주된 원인이었음을 밝히고 있다. 즉, 600 TT 재료의 탄소함량 변화에 따른 균열 개시시간의 변화를 조사한 결과, 탄소농도 0.032%를 임계점으로 하여 이보다 탄소농도가 높은 조건에서 PWSCC 저항성이 급격히 저하하는 것을 알았다. 또한 1000°C 정도의 고온에서 용체화처리 후 straightening 과정에서 심한 가공경화를 받은 재료를 700°C에서 TT처리할 경우, 다량의 결정입내 탄화물 석출이 수반되며, 특히 slip band 등에 국부적으로 석출하게 되므로 TT 처리효과를 얻지 못한다는 결과를 얻었다. 이와 더불어 MA 상태에서 생성된 초기 탄화물 분포가 결정입내에 불균일하게 형성되어 있을 경우도 역시 TT 처리에 의한 입계 탄화물석출이 어렵게 된다는 점을 알았다. 이러한 연구결과를 토대로 하여 여러 형태의 탄화물 분포특성에 따라 Type I, II 그리고 이를 다시 Class Ia부터 IIc 까지 5등급으로 나누어 PWSCC 민감성을 분류하는 기준을 제시하였다. PWSCC 손상을 경험한 프랑스 원전의 600 TT 재료는 대부분

PWSCC 저항성이 가장 약한 등급인 Type II, Class IIb, c로 분류되고 있다.

따라서 3.2 절에서 고찰한 내용과 프랑스 EDF의 연구결과를 종합하여 볼 때, 고탄소재료이면서 매우 불균일한 탄화물 분포특성을 갖는 인출 전열관 PT재료는 미세조직 특성상 PWSCC 저항성이 매우 약한 재료일 것으로 판단된다.

4. 결 론

국내 원전 A에서 PWSCC 손상을 일으켜 인출된 증기발생기 전열관 재료(600 TT)와 상용 600 TT, 600 MA에 대한 미세조직특성 분석을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 인출전열관 Alloy 600재료는 TT 열처리 재료임에도 불구하고, 결정입계상의 탄화물 분포특성을 나타내지 않았으며, 대부분의 탄화물들이 결정입내에 매우 불균일하게 분포하는 특성을 보였다.
- 이와 같은 특성은 탄소고용온도 보다 훨씬 낮은 온도에서의 MA 열처리와 심한 가공의 영향이 복합적으로 작용한 점에 기인하는 것으로서, 이러한 미세조직 특성을 나타내는 경우 이후의 TT 열처리 효과를 얻을 수 없게 됨을 알았다.
- 인출 전열관 재료의 탄소함량 및 탄화물 분포특성 등의 미세조직 특성을 종합하여 볼 때, 이 재료가 TT 재료이기는 하나 PWSCC에 대한 저항성이 매우 약한 재료임을 확인할 수 있었다.

후 기

본 연구는 과학기술부가 주관하는 원자력연구개발 중장기계획 사업으로 수행된 것입니다.

참고문헌

1. 이덕현 외 : 한국재료학회지, 8, 8 (1998) 726
2. C. M. Owens : Corrosion/85, (1985), paper no. 93
3. Ph. Berge et al. : Nucl. Tech. (1981) 88
4. EPRI, "Steam Generator Progress Report, Rev. 10", (1994)
5. G. P. Airey : NACE Corrosion/78 (1978) paper no. 195
6. J. M. Sarver et al. : Corrosion, 44, 5 (1989) 288
7. F. Cattant et al. : Proc. of 5th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, (1991) 901

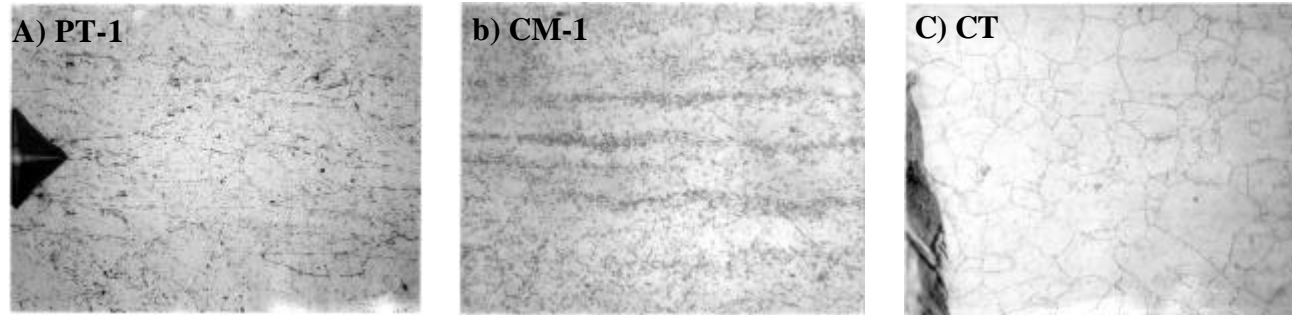


Fig. 1 Microstructures showing different carbide distributions of each tube material

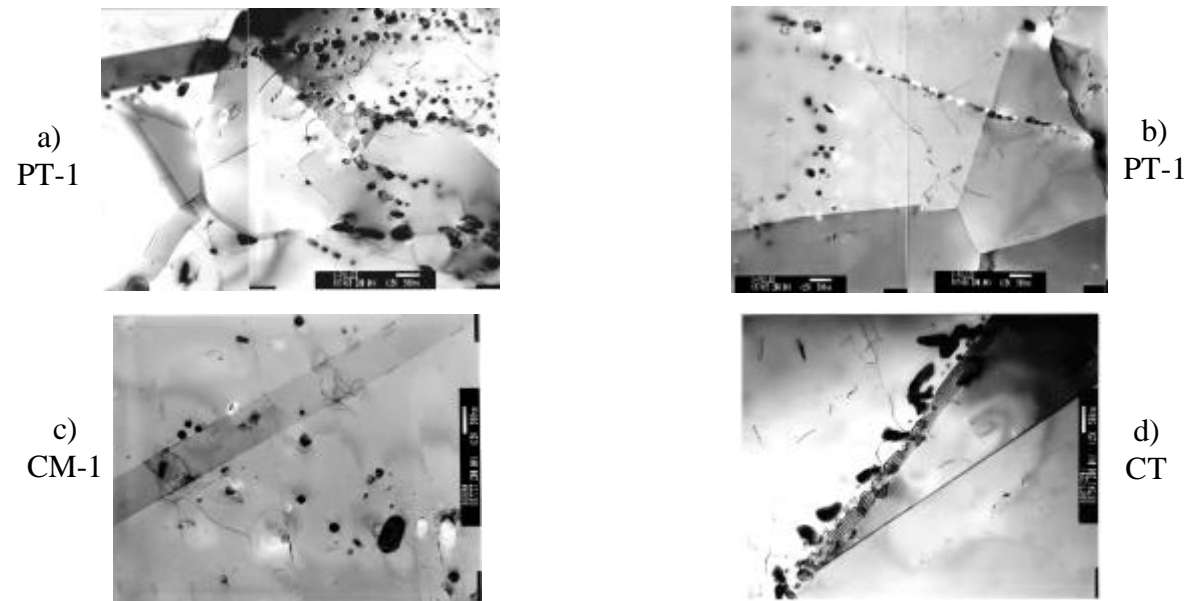
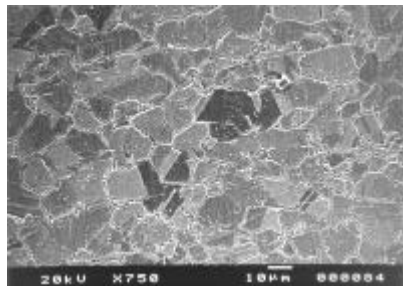
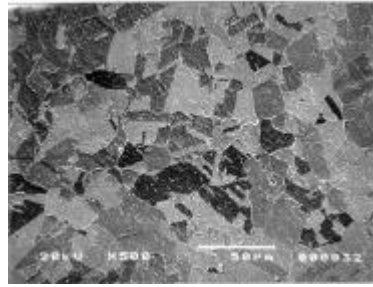


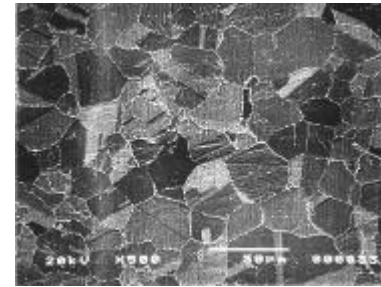
Fig. 2 TEM micrographs showing different carbide distributions of each tube material



a) PT-2

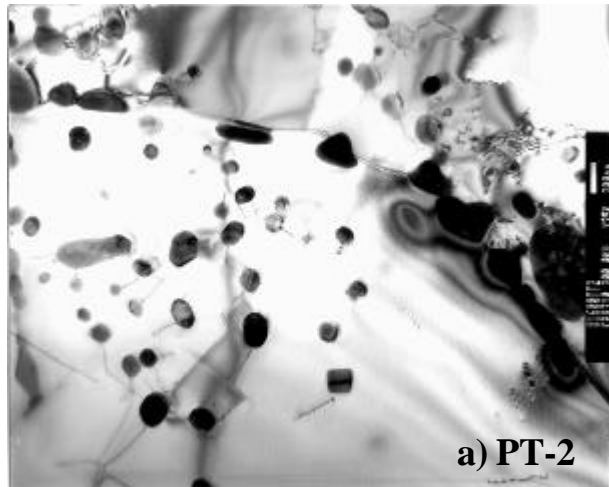


b) CM-2

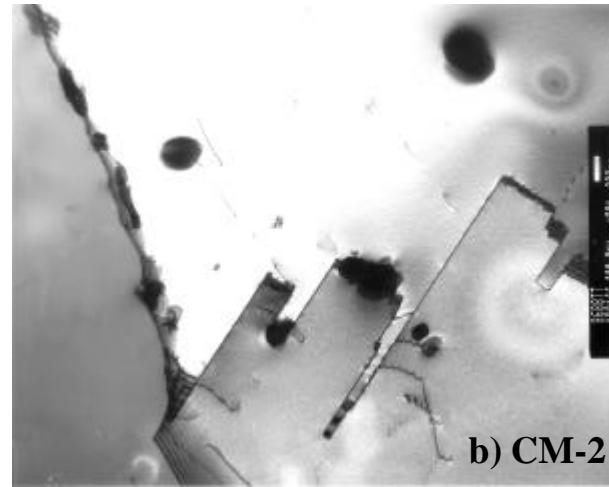


c) CT

Fig. 3 SEM photographs showing changes in the carbide distributions after thermal treatment

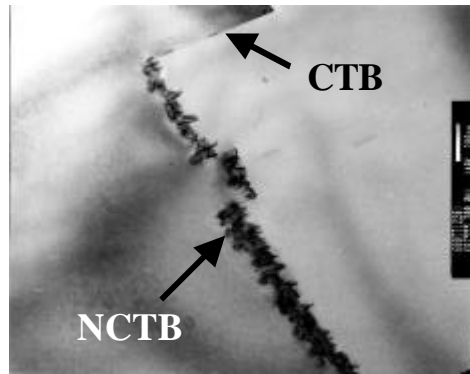


a) PT-2



b) CM-2

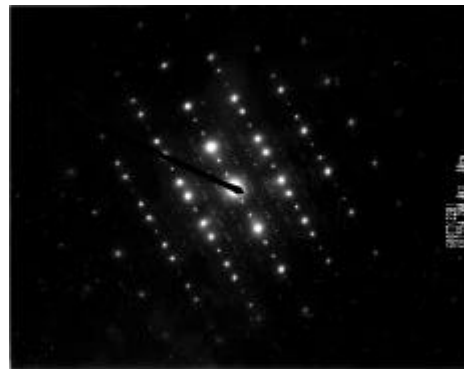
Fig. 4 TEM micrographs showing the formation of grain boundary precipitates after thermal treatment



a) bright image



b) dark image



c) SAD pattern

Fig. 5 Precipitation of $M_{23}C_6$ carbide phase on the non-coherent twin boundary (NCTB) for CT tube material

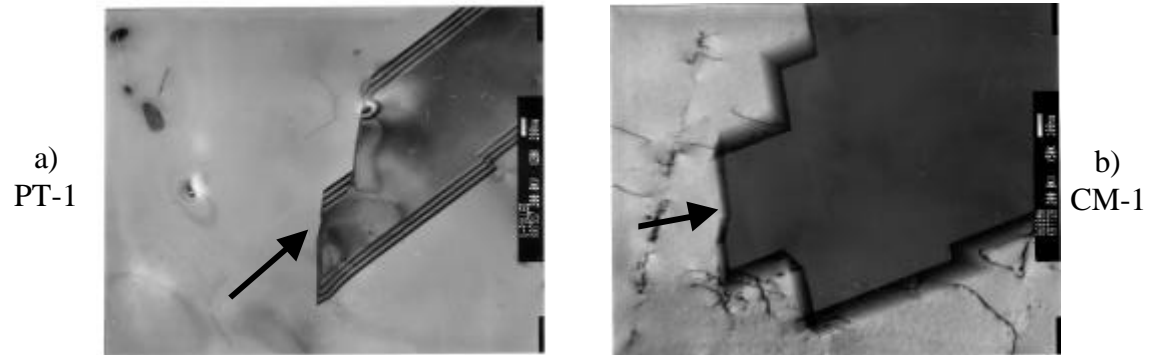


Fig. 6 TEM micrographs showing no formation of precipitates on the NCTB before TT



Fig. 7 Differences in the formation of precipitates on the NCTB after TT