2001 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

염소를 포함한 붕산 수용액에서 증기발생기 전열관 재료들의 부식거동

Corrosion Behavior of Steam Generator Tubing Materials in Chloride-containing Boric Acid Solution

이은희, 김경모, 김홍표, 김우철
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

배장호* 원창환
충남대학교

요약

원전의 증기발생기 전열관 재료들의 염소를 포함한 붕산 수용액에서 부식거동을 평가하였다. 온도, 붕산 농도, 용존 산소를 변수로 하여 전기화학특성 시험을 수행하였다. 양극분극 시험과 부식전위 변화를 측정하여 재료들의 부식 특성을 비교하였다. 재료들의 응력부식 민감성을 평가하기 위해 reverse U-bend (RUB) 시편을 사용하여 350℃ 에서 응력부식 시험을 하였다. Alloy 690TT 재료를 제외한 모든 시편에서 균열이 발생하였는데 그 파면의 형상은 입계응력부식균열 이었다. 시험 결과 용액이 호전적일수록 재료들의 부식 저항성이 감소하였다.

Abstract

Behavior of steam generator tubing materials using in nuclear power plant was evaluated in chloride-containing boric acid media. Electrochemical tests were performed in this media of various parameters such as temperature, boric acid concentration and dissolved oxygen. Measurements of the free corrosion potential and anodic polarization curve were performed on samples to compare corrosion behavior. SCC test was carried out with reverse U-bend(RUB) specimens at 350℃ to evaluate SCC susceptibility of the samples. IGSCC was observed in all samples except Alloy 690TT after test period. The results obtained showed that corrosion resistivity decreased with the aggressivity of the medium.

1. 서론

가압경수로형 원자력발전소 증기발생기 전열관 재료로 널리 사용되고 있는 Ni-기 합금들은 고온 강도와 우수한 내식성으로 인해 널리 사용되어 왔다. 특히 염소 이온에 의한 응력부식균열(Chloride Stress Corrosion Cracking) 저항성이 크다고 알려져 왔다. 그러나 최근 발표 자료에 의하면 염소가 포함된 산성 용액에서 alloy 600과 690 재료에서 균열이 발생하고 있음을 보고 하고 있다. Edf 에서 수행된 여러 가지 시험에서 100℃-360℃ 온도 범위에서 염소 이온 존재하에 이러한 재료들이 균열을 일으킴을 보이고 있다. 또 붕산과 염소가 함유된 용액에서 비교적 낮은 온도에서 Alloy 600 재료에 입내(Transgranular) 및 입계(Intergranular) 균열이 발생한 연구 결과를 보고 하였다[1-2]. 가압경수로형 원자력발전소에의 응용으로 100℃ 에서 염소가 포함된 고농도의 붕산 수용액에서 여러 가지 시험들이 수행되었다[3]. 위와 같은 경우는 일차측 용액의 누설에 의한 틈새에 붕산이 국부적으로 농축되거나 이차측에서 형성된 국부적으로 산성화된 틈새 용액에서 발생할 수 있다. Edf 연구 결과에 의하면 염소 이온이 없는 27% 붕산 수용액속에서는 Alloy 600 재료들에 균열이 발생하지 않았다. 그러나 2g/l 의 염소 이온이 첨가되었을 때 민감화된 조건에서 입계와 입내 응력부식균열이 발생하였다. 또 염소 이온만에 의한 영향보다는 붕산의 첨가에 의해 균열이 상당히 가속화 되었다[1]. 이와 같은 붕산의 효과는 고농도에 의한 높은 산성도와 염소 이온과 용존 산소의 결합된 영향 때문인지 아니면 붕산의 또 다른 메커니즘이 존재하는지는 확실하지 않다. 그러나 국내외 많은 원전들이 증기발생기 2차측에서 붕산을 덴팅 억제제로, 결정입계부식과 응력부식균열을 조절하기 위해 사용해 오고 있다. 염소 이온의 경우는 발전소 가동중에 복수기가 누설될 때 유입되어 증기발생기 세관과 지지판 사이등 틈새에 농축될 수 있다. 전열관 틈새에서 위와 같은 환경의 조성은 앞의 여러 연구 결과들에 의하면 응력부식균열 발생 가능성을 높이게 된다. 본 연구에서는 중간 pH 영역과 산성 분위기의 염소와 붕산 수용액에서 증기발생기 전열관 재료로 사용되고 있는 Alloy 600, 690 그리고 800 재료들의 부식거동을 평가하고자 하였다. 온도, 붕산 농도, 및 용존 산소에 의한 재료들의 부식 특성을 비교하기 위해 전기화학 특성 분석시험을 하였고 reverse U-bend 를 이용하여 응력부식 저항성을 평가하였다.

2. 시험방법

현재 증기발생기 전열관 재료로 사용되고 있는 상용 합금인 Alloy 600, 690 그리고 800 재료를 사용하였으며 재료의 기계적 그리고 화학적 특성은 표 1, 2에 시험 조건은 표 3에 보였다. 전기화학특성 분석시험에서 90°C 양극분극시험에 사용한 기준전극은 SCE (Saturated Calomel Electrode)를 보조전극은 고밀도 탄소봉을 이용하였다. 320°C 에서 사용한 기준전극은 외부형 Ag/AgCl 전극을 보조전극은 백금선을 사용하였다. 양극분극시험 전에 99.999% 의 질소로 1시간 동안 탈기한 다음 용액의 온도를 올린 후 1mV/sec 속도로 양극 방향으로 주사하였다. 온도 및 용존 산소가 부식전위 변화에 미치는 영향을 평가하기 위해 시간에 따른 부식전위 변화를 측정하였다. 위의 전기화학특성 분석시험에는 EG&G 273A Potentiostat 와 PC 로 구성된 장치를 사용하였으며 고온 시험 장치는 그림 1과 같다. 고온 고농도의 붕산과 염소이온을 포함한 수용액에서 응력부식균열 저항성을 평가하기 위해 reverse U-bend(RUB) 를 이용한 응력부식균열 시험을 수행하였다. 사용된 시편의 규격은 그림 2에

나타냈다. 시험 후 시편을 절단하여 주사전자현미경으로 파면을 관찰하여 파단 모드를 확인하였다.

3. 시험결과 및 고찰

그림 3은 90℃ 에서 Alloy 600MA, 600TT, 690TT 그리고 800MA 재료의 양극분극시험 결과이다. 재료별 부식전위와 부동태 전류밀도는 큰 차이를 보이지 않았다. 그러나 Alloy 600TT 와 Alloy 600MA 재료에서는 임계전류밀도가 매우 크게 나타났고 부동태 전위 영역도 다른 재료에 비해 매우 좁게 나타났다. 그림 4는 붕산 농도 변화에 따른 Alloy 600TT 재료의 양극분극시험 결과이다. 붕산의 농도가 증가함에 따라 부식전위가 150 – 200mV(SCE) 정도씩 증가했으며 부동태 전위영역은 좁아지고 있다. 3% 와 0.3% 의 붕산 수용액에서는 부동태 전위 영역을 보였으나 27% 붕산용액에서는 부동태화가 되지 않고 계속해서 양극 용해가 일어나는 경향을 보였으며 임계전류밀도가 매우 크게 나타났다. 위의 시험 결과들을 비교해 보면 같은 온도와 염소 이온 농도에서 붕산의 농도 효과가 매우 크게 나타났음을 알 수 있었다. 붕산은 보통 약산인데 고농도의 붕산용액은 예측할 수 없을 정도의 높은 산성을 보인다고 하였다[4]. 그러나 위의 시험 결과가 농도 증가에 따른 pH 감소에 의한 영향 때문인지는 확실하지 않다. 그림 5는 320℃ 에서 3% 붕산과 0.2 g/l 염소 이온 수용액에서의 양극분극시험 결과이다. 재료별 부식전위와 부동태 전류밀도는 큰 차이를 보이지 않았으며 임계전류밀도 차이도 크게 나지 않았다. 과부동태 전위는 Alloy 600TT, 600MA, 690TT, 800MA 순으로 증가했으며 부동태 전위영역도 같은 순서로 증가하였다. 그림 6은 온도 및 용존 산소에 따른 부식전위 변화를 살펴 본 것이다. 100℃ 시험에서는 용존 산소 영향이 크게 나타나지 않았으나 320℃ 시험에서는 용존 산소에 의한 전위 변화가 매우 컸다. 표 4는 350℃, 용존 산소 염소 이온을 포함한 붕산 수용액에서 RUB를 이용한 응력부식균열 시험 결과이다. 민감화된 Alloy 600MA 재료에서 1440 시간만에 균열을 보였고 Alloy 600TT 가 Alloy 600MA 보다 재료의 균열의 수는 적었으나 그 크기가 훨씬 컸다. 모든 균열이 원둘레가 아닌 축 방향으로 먼저 진행되었으며 시험 시편을 절단 후 파면을 주사전자현미경으로 촬영하였다. 모든 재료에서 입계응력부식균열 형상을 보였으며 그 파면의 형상들은 그림 7에 보였다. 본 연구에서 증기발생기 재료들의 온도, 붕산의 농도, 용존 산소 영향을 평가한 결과 고농도의 붕산 수용액에서는 낮은 온도에서 강한 산성에 의한 영향보다 고온에서 용존 산소에 의한 영향이 더 컸다. 그리고 이 세가지 인자들이 모두 결합 되었을 때 응력부식균열이라는 가장 유해한 결과를 보였다. 염소 이온은 붕산이 존재할 때 더 유해한 결과를 보이는데[1] 그 메커니즘은 확실하지 않으며 앞으로 계속적인 연구가 필요할 것 같다. Alloy 600 재료들의 염소와 붕산이 포함된 수용액에서 부식거동 평가는 2차측의 튜브 시트 및 튜브 지지판에서 주로 발생하는 응력부식균열의 원인을 분석하는데 도움이 될 것이다.

4. 결과

1.염소 이온을 포함한 붕산 수용액에서 붕산의 농도가 고농도이고 온도가 저온일 때가 붕산의 농도가 저농도이고 온도가 고온일 때보다 부식 특성이 강하게 나타났다. Alloy 600TT 와 alloy 600MA 재료에서 그 영향이 컸다.

2. 고농도의 붕산 수용액에서 용존 산소가 존재할 때 100℃ 보다 320℃에서 부식전위가 훨씬 높아졌다.
3. RUB시편을 이용한 응력부식균열 시험 결과 그 파면 형상은 입계응력부식균열이었다. Alloy 600MAS<Alloy 600MA<Alloy 600TT<Alloy 800MA<Alloy 690TT 순으로 응력부식 저항성을 보였다.
4. 붕산의 첨가에 의해 나타나는 유해한 효과에 대한 정확한 메커니즘은 확실하지 않으며 더 많은 연구가 필요할 것 같다.

참고문헌

1.P.Berge, D.Noel, J.M. Gras and B. Prieux, "Chloride Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in Boric Acid Solutions", Proc. 8th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, American Nuclear Society, Inc. La Grange park, Illinois 60526, p189(1997).

2.C.L. Briant, C.S. O'Tooe and E.L. Hall, "The Effect of Microstructure on the Corrosion and Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in Acidic and Neutral Environments", Corrosion, Vol.42, No.1, p15(1986).

3.D. Noel, B. Prieux, J. Economou, M. Da Cunha. Belo, "Corrosion sous contrainte de pieces de robinetterie dans les bras morts du circuit primaire", Proceedings International Symposium, Fontevraud II, SFEN, 10-14, Vol.12, p548(1990).

4.R.E. Mesmer, C.F. Baes, Jr. and F.H. Sweeton, "Boric Acid Equilibra and pH in PWR coolant", proceedings of the 32nd International Water Conference Pittsburghs, PA., 2-4, p55(1972).

Table 1. Mechanical properties of the specimens

Material	Heat No.	UTS (Mpa)	YS (Mpa)	EL (%)	Thermal Treatment	Grain Size (ASTM No.)
Alloy 600MA	NX8688	669	276	50	MA at 980℃ 2.25min	6.47
Alloy 600TT	5230	702	316	46	MA950℃ 2min 750~750℃ 12hrs	9
Alloy 690TT	753175	722	334	49	Annealed at 1080℃ 1min->TT at 725℃ 10hrs	6.07
Alloy 800	467730		406	39	Annealed at 990℃	9.0~9.5

Table 2. Chemical composition of the specimens

Material	Chemical composition (wt%)							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Co
		Mo	Ti	Cu	Al	Fe	B	N
Alloy 600MA	0.04	0.03	0.27	-	0.001	15.21	75.34	-
		-	-	0.12	0.22	8.03	-	-
Alloy 600TT	0.026	0.22	0.30	-	<0.001	15.12	73.77	0.015
		-	0.36	0.006	0.26	9.21	-	-
Alloy 690TT	0.02	0.36	0.31	0.01	0.001	30.0	59.6	-
		0.013	0.33	0.01	0.023	9.26	0.001	0.033
Alloy 800	0.014	0.53	0.53	0.008	0.003	22.35	33.91	0.03
		-	0.45	0.032	0.17	-	-	0.017

.

Table 3. Test conditions of the corrosion behavior

Material	T(℃)	H_3BO_3(%)	Cl^-(g/l)	O_2	Remarks
Alloy 600MAS 600MA 600TT 690TT	90	27 3 0.3	2	deaerated	Anodic polarization curve
	100	27	2	deaerated	Corrosion potential
				aerated	
	320	27	2	deaerated	
				aerated	
		3	0.2	deaerated	Anodic polarization curve
	350	27	2	aerated	SCC test

Table 4. Stress corrosion cracking of the reverse U-bend test

T (℃)	H_3BO_3 (%)	Cl^- g/l	O_2	Material		Result	
				Heat .	Specimen	Duration(h)	Cracking Mode
350	27	2	aerated	Alloy 600MAS	Reverse U-bend	1440 1920	IG(1/2) IG(2/2)
				Alloy 600MA		1920	IG(3/3)
				Alloy 600TT		1920	IG(3/3)
				Alloy 690TT		3840	NC(0/3)
				Alloy 800MA		3840	IG(3/3)

IG:Intergranular Cracked NC:Not Cracked

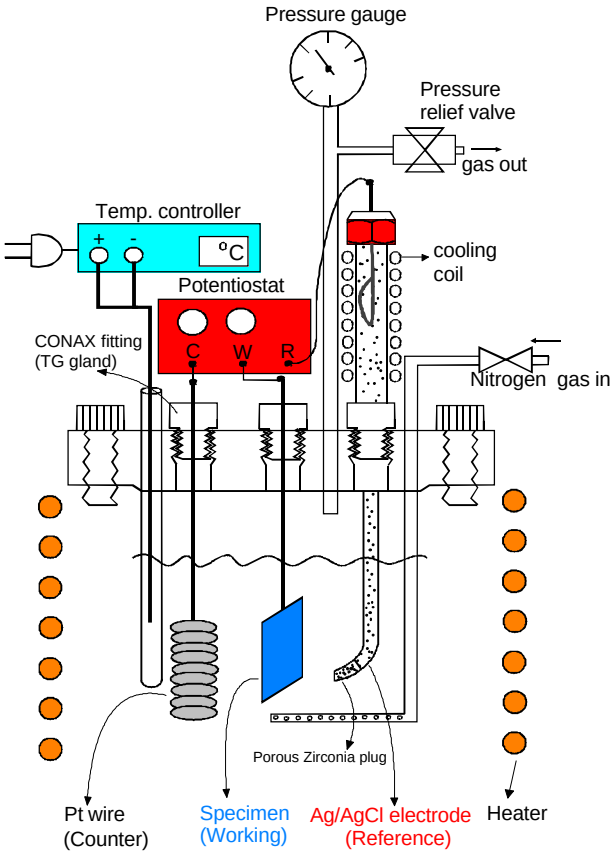


Fig. 1. Schematic of the electrochemical test system at 320℃

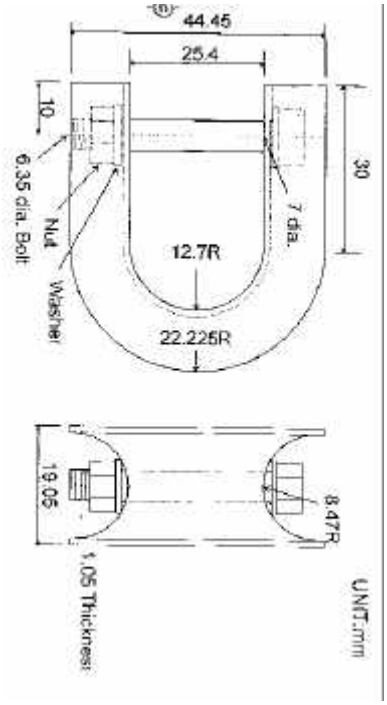


Fig. 2. Dimension of the reverse U-bend specimen

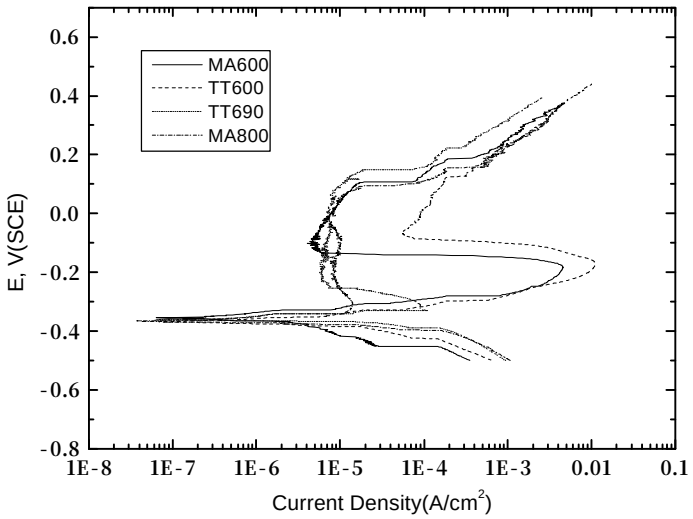


Fig. 3. Polarization curves for alloys in boric acid 27% and Cl^- 2g/l solution at 90℃

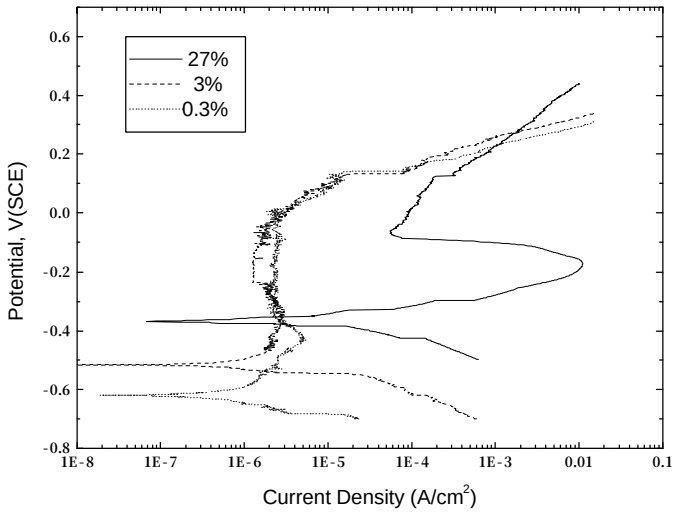


Fig. 4. Effect of boric acid contents on polarization curves for alloy 600TT

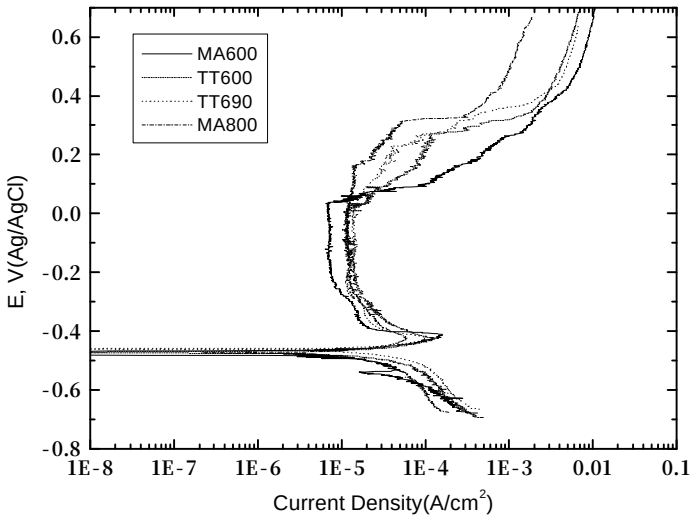


Fig. 5. Polarization curves for alloys in boric acid 3% and Cl^- 0.2g/l solution at 320℃

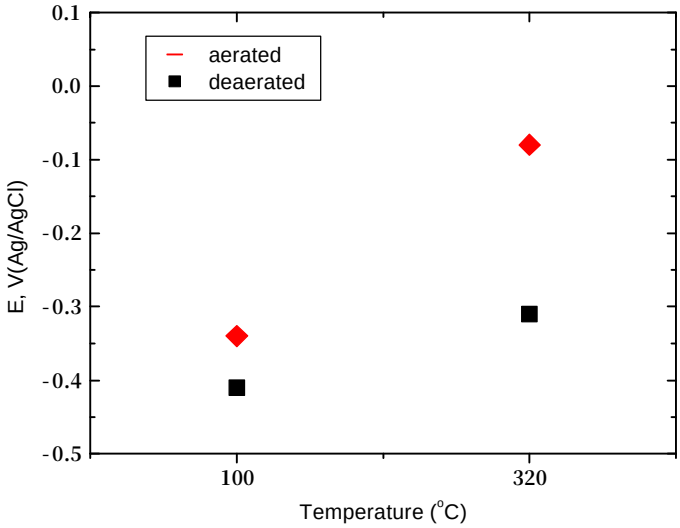
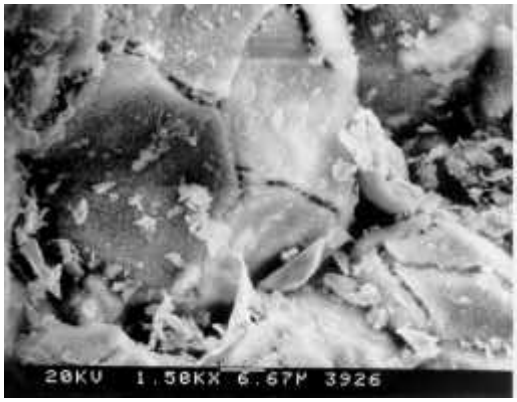
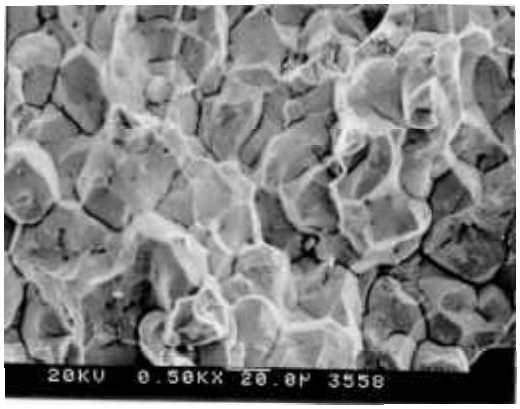


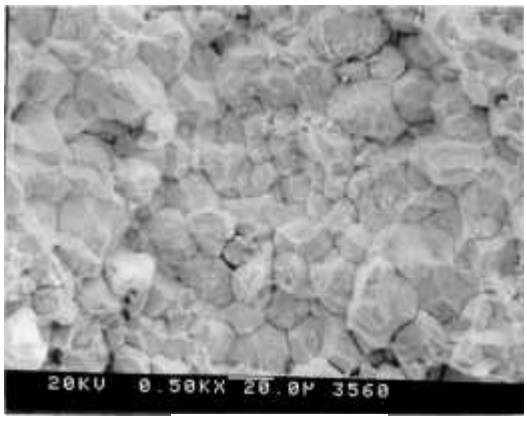
Fig. 6. Corrosion potentials for alloy 600MA in boric acid 27% and Cl^- 2g/l solution at 100℃ and 320℃



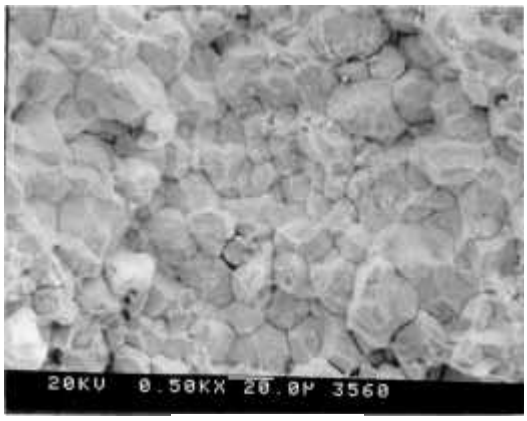
MAS600



MA600



TT600



MA800

Fig. 7. Fractographs of alloys tested in boric acid 27% and Cl^- 2g/l solution at 350℃