2000 추계 학술발표회 논문집
한국원자력학회

315℃ NaOH 수용액에서 Alloy 600 의 응력부식균열 거동에 미치는 첨가제의 영향

Effect of additives on the Stress Corrosion Cracking Behavior of Alloy 600 in NaOH solution at 315℃

허도행, 김정수
한국원자력연구소
대전 광역시 유성구 덕진동 150

백재선, 김정구
성균관대학교
경기도 수원시 장안구 천천동 300

요 약

증기발생기 전열관 재료로 사용되고 있는 Alloy 600 의 응력부식균열에 대한 부식억제제의 효과를 조사하고자 하였다. 응력부식균열시험은 전열관 튜브를 C-ring 형태의 시편으로 제작하여 10% NaOH, 315℃의 실험환경에서 부식전위로부터 귀한 방향으로 150 mV 를 가하여 5 일간 실험하였다. 이때 사용된 첨가제는 TiO_2, TiB_2 와 CeB_6 였다. Ti 화합물과 CeB_6 의 첨가는 응력부식균열의 성장을 억제하였으며, 특히 CeB_6 는 응력부식균열의 저항성을 3 배 이상 향상시킴을 관찰하였다. 양극분극 거동과 C-ring 시편에 형성된 균열 선단의 피막에 대한 Auger 분석으로부터 활성태-부동태 천이 전위의 변화와 피막의 조성변화가 균열의 저항성과 직접적으로 관련됨을 보았다.

Abstract

The effectiveness of inhibitors for stress corrosion cracking (SCC) of Alloy 600 steam generator tubes exposed to caustic solution was evaluated. The material was exposed as C-rings to 10% NaOH solution at 315℃ and polarized at 150mV above the corrosion potential for five days with and without additives such as TiO_2, TiB_2 and CeB_6 . Ti compounds and cerium boride increased resistance to SCC, and the inhibiting capacity of cerium boride was established by decreasing the crack propagation rate more than a factor of three compared with the reference test. Based on the results of the anodic polarization behaviors and the chemical compositions of the films formed on the crack tip in C-ring specimen being characterized using scanning Auger spectroscopy, it was discussed that the change of the active-passive transition potential and the film profile is related to the resistance of SCC.

Keywords : caustic IGSCC, inhibitor, Alloy 600, crack tip film, AES analysis

1. 서 론

가압경수로의 증기발생기 전열관으로 사용되고 있는 Ni 기 합금인 Alloy 600 은 오스테나이트계 고용합금으로서 고온강도와 우수한 내식성을 가짐에도 불구하고 원전의 가동조건 하에서 장기간 사용할 경우 공식, 입계 부식 (IGA), 입계 응력부식균열(IGSCC), wastage 같은 다양한 부식손상으로 설계 수명을 다하지 못하고 있다. 발전소 현장에서 인출한 전열관을 검사한 결과에 의하면 국부부식은 2 차측 전열관의 hot leg 의 tube-tube sheet 또는 tube support plate 에 의해 형성된 틈새에서 주로 발생한다. 이때 틈새에서는 냉각수의 흐름이 원활하지 않고 불순물이 농축되면서 국부적으로 높은 염기성 분위기가 형성될 수 있다.[1,2] 이러한 염기성 분위기 하에서 전열관 재료가 겪는 입계 부식, 입계 응력부식균열의 피막의 조성을 조사한 결과 Cr 이 고갈되고 Ni 이 농축된 피막이 형성된다. 부식저항성을 갖는 재료의 국부적인 부식과정은 부동태 피막의 불안정성에 기인하므로, 피막이 불안정한 활성태 - 부동태 천이 전위 구역에서 부동태 피막을 강화시키면 균열 개시 및 성장에 대한 저항성이 증가할 것이다. 따라서 첨가제는 염기성 분위기에서 부동태 피막의 안정성을 증가시켜야 하고[3], 이로 인한 피막의 안정화는 IGSCC 를 억제하는데 기여할 것이다. 이에 본 연구에서는 315℃의 10% NaOH 수용액 중에서 첨가제가 Alloy 600 의 양극분극 및 응력부식균열 거동에 미치는 효과를 조사하였다. 이때 생성된 균열 선단에서의 산화피막을 분석하였으며, 첨가제의 작용기구를 제시하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 양극분극 시험

315℃의 10% NaOH 용액을 기준용액(reference solution)으로 사용하였으며 시험온도는 315℃였다. 시험에서 사용된 첨가제는 TiO_2, TiB_2, CeB_6 였으며, 기준용액에 2g/l 을 첨가하였다. 양극분극시험에 사용된 재료는(NX9824) 외경이 19.05mm, 두께가 1.10mm 인 Alloy 600 전열관으로서, 길이방향으로 4 등분하여 flatting 한 다음 5mm x 10mm 크기의 시편으로 가공하였다. 이 재료의 화학조성을 Table 1에 나타내었다. 분극 시편은 SiC 연마지로 600 grit 로 연마한 후 아세톤에서 초음파 세척하였다. 시편을 Alloy 600 lead wire 에 점 용접하고, 이를 열 수축 Teflon 튜브로 절연하였다. Ni 을 기준전극으로 사용하였으며, Ni-200 반응용기를 상대전극으로 사용하였다. 온도를 올리기 전에 5% H_2 - 95% N_2 혼합가스를 1.38Mpa (200psi)로 가압한 다음 천천히 감압하는 절차를 2 회 수행한 후, 1 시간동안 혼합가스를 350cc/min 의 속도로 주입하면서 용존 산소를 제거하였다. 최종적으로 cover gas 로서 5% H_2 - 95% N_2 혼합가스를 1.38Mpa 로 가압하였다. 온도가 실험온도에 도달한 후 실험환경이 안정화되도록 30 분 동안 유지하였다. 분극 곡선은 부식전위(vs. Ni)로부터 귀한 전위 방향으로 20mV/min 의 속도로 측정하였다. 본 논문에서 언급하는 전위 값은 특별한 언급이 없는 한 모두 Ni 기준전극을 기준으로 한 것이다.

2-3. 응력부식균열시험

응력부식균열시험에 사용된 재료는 (H602019) 외경이 22.22mm, 두께가 1.23mm 인 Alloy 600 전

열관이며, 그 화학조성을 Table 1에 나타내었다. C-ring 형태로 시편을 가공한 다음 Alloy 600 볼트와 너트를 이용하여 1.50mm 의 deflection이 되도록 응력을 가하였다. 각각의 실험 조건당 3개의 C-ring 시편을 동시에 사용하였고, 2L autoclave 와 purging 시간이 1시간 30분 동안 유지된 것을 제외하고 위에서 기술한 분극시험 방법과 동일하다. 315℃로 온도상승 후 Ni 기준전극에 대하여 부식전위보다 150mV 높은 전위를 C-ring 시편에 가하여 5일간 실험을 하였다. 실험 후 autoclave를 냉각시키는 동안 C-ring 시편에 형성된 피막의 두께 변화를 최소화하기 위해 실험 종료 후 냉각시간을 단축시켜 2시간 이내에 시편을 autoclave에서 꺼내었다. 실험 후 시편의 중앙 부위를 절단하여 균열의 형상을 관찰하고 최대 균열의 길이를 측정하였다.

Table 1. Chemical composition of Alloy 600 (Wt%)

Element / Heat No.	Ni	Cr	Fe	C	Si	S	Mn	Cu	Ti	Al	Co	P	B	N
NX9824	75.28	15.57	8.31	0.026	0.10	<0.001	0. 20	0.01	0.32	0.17	<0.001	0.004	0.004	0.009
H602019	74.8	15.5	8.4	0.02	0. 2	0.001	0.2	0.1						

2-4. 표면분석

Auger electron spectroscopy(AES) 분석은 C-ring 시편에 형성된 균열선단의 입계파면에 형성된 피막에서 이루어졌다. 분석시편은 실험 후 균열이 형성된 부위에 응력을 가하여 강제로 시편을 절단하여 준비하였다. 이때 Cr 탄화물의 영향을 제거하기 위해 Cr 탄화물이 없는 입계면상의 피막에서 분석하였다. Sputtering 속도는 SiO_2를 기준으로 했을 때 82 Å/min 이었다.

2. 실험 결과

3-1. 전기화학시험

Fig.1은 315℃, 10% NaOH 수용액에서의 양극분극거동을 조사한 결과이다. Fig.1에서 reference로 표기된 그래프는 기준용액에서 Alloy 600의 분극거동으로, 억제제를 첨가한 분극거동과 비교하고자 하였다. 염기성 분위기에서 Alloy 600은 재료의 활성태 - 부동태 천이 전위의 바로 직 상단부분의 전위 영역에서 입계 응력부식균열의 전위 의존도가 가장 높으며[4], 이 전위구역에서 부동태 피막 형성의 kinetics는 부동태 영역에서 보다 낮다. Fig.1에서 이러한 전위구역의 부동태 전류밀도를 비교해 보면 첨가제가 없는 기준용액에서 reference의 부동태 전류밀도가 가장 높고, TiB_2, TiO_2, CeB_6 순서로 부동태 전류밀도가 감소함을 볼 수 있었다. 또한 TiO_2, TiB_2 와 CeB_6의 첨가는 reference의 활성태 - 부동태 천이 전위 110mV를 각각 140mV, 156mV, 192mV로 증가시켰음을 볼 수 있다. 이러한 억제제의 첨가로 인한 분극 곡선상의 활성태 - 부동태 천이 전위의 증가는 응력부식균열이 발생하는 임계전위값을 상승시키는 효과가 기대된다. 한편 이들 첨가제로 인한 부식전위의 변화는 거의 나타나지 않았다.

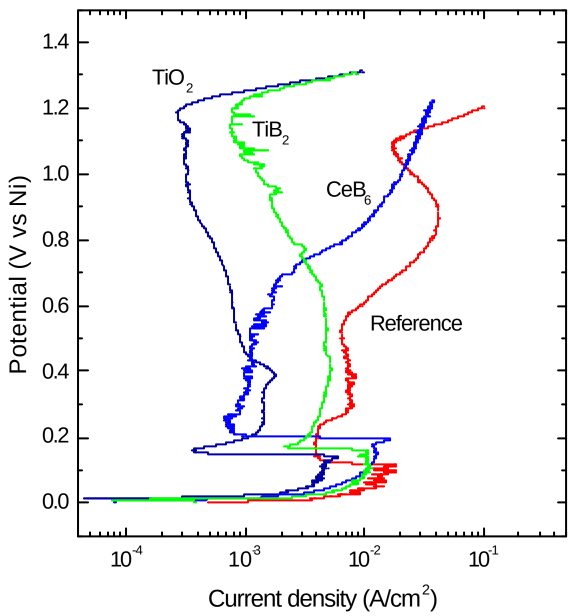


Fig. 1 Potentiodynamic anodic polarization curves of Alloy 600 in 10% NaOH at 315℃ containing various additives

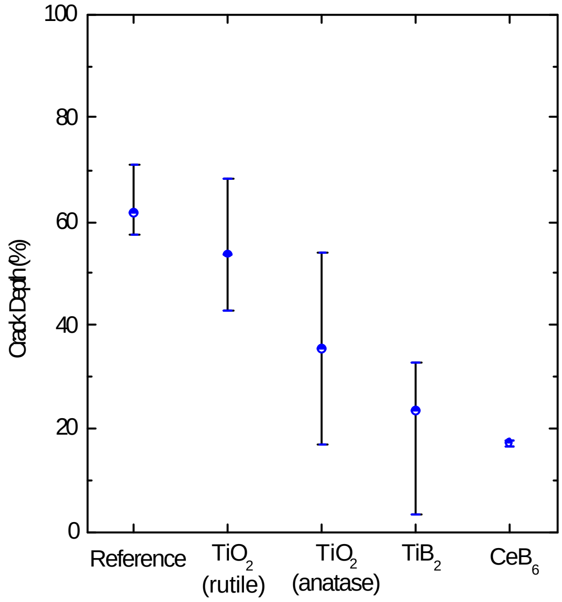
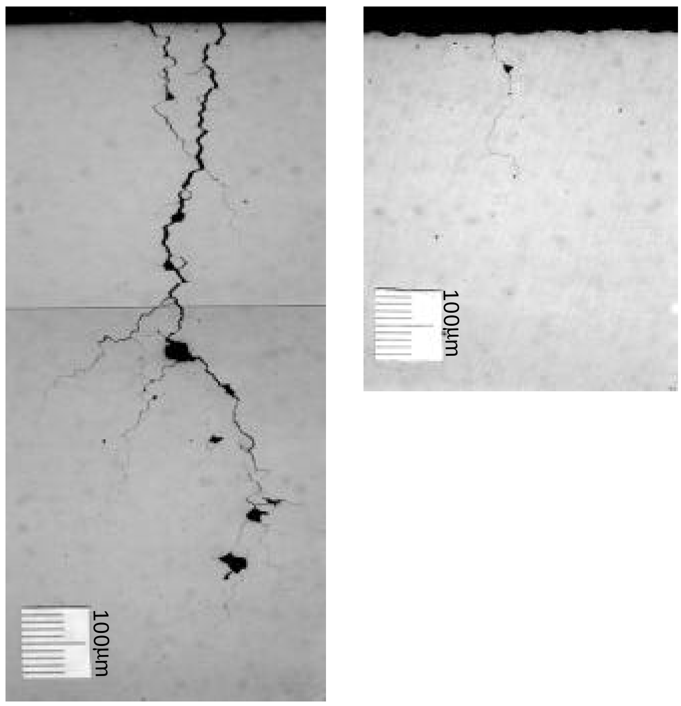


Fig. 2 Crack depth of alloy 600 after exposure to10% NaOH solution at 315℃ with additives after 120h.

3-2. 응력부식균열 시험

C-ring 을 통한 응력부식균열은 최대응력을 받은 축 주위에서 그 깊이가 가장 깊었다. 균열의 길이는 최대 균열 길이를 측정하였고, 그 결과는 Fig.2 에 나타내었다. 기준용액에서 5 일간 실험한 시편의 균열전파 속도(crack propagation rate)를 incubation 시간을 포함하여 최대 균열의 길이의 평균으로 계산해 보면 6.35µm/h 이었고, TiO_2 (rutile), TiO_2 (anntase), TiB_2, CeB_6 첨가시 각각 5.5µm/h, 3.6µm/h, 2.16µm/h, 1.75µm/h 로 계산되었다. 따라서 CeB_6의 첨가로 인한 균열 억제의 효과가 가장 컸고, 기준용액에서 형성된 균열길이를 ⅓ 이내로 감소시켰음을 확인할 수 있었다. 한편 균열의 개시 및 전파는 첨가제의 유무 및 종류에 관계없이 입계를 따라 전파하는 입계응력부식균열 형태를 보였다. Fig.3 은 기준용액에서 실험한 reference 시편의 균열 형상과 균열이 가장 억제된 CeB_6 첨가시 균열 형상을 보여준다.



(a) reference (b) CeB_6

Fig. 3 Optical micrographs showing IGSCC of alloy 600 after exposure to 10% NaOH solution at 315℃after 120h.

3-3. 표면 분석

Fig.4는 10% NaOH 용액에서 5일간 실험한 C-ring 시편의 균열 선단의 형상이다. Fig.4에는 IGSCC으로 인한 입계와 실험 후 균열 선단을 관찰 하기위해 응력으로 파괴된 부분이 함께 나타나있다. 이러한 균열 선단에 형성된 피막중 크롬 탄화물이 없는 입계면상에서 AES 분석을 하였고 그 결과를 Fig.5에 나타내었다. 기준용액에서 형성된 균열 선단의 피막조성은 Cr이 고갈된 Ni-Fe 산화피막의 외부층과 Ni-Cr-Fe의 혼합된 산화피막의 내부층으로 구분할 수 있다. 이러한 duplex 산화피막은 고온의 염기성 환경에서 IGSCC를 겪는 Alloy 600의 표면 피막에서 관찰된 바와 잘 일치한다.[5,6] TiO_2(anntase), TiB_2를 첨가한 용액에서 형성된 피막의 조성변화는 Fig.6-7에 주어졌다. 기준용액의 경우와 비교해서 Cr의 고갈을 억제하지는 못했지만 고갈 깊이가 줄어 들었음을 볼 수 있다. 또한 균열 선단의 피막형성에 Ti이 관여하고 있음을 볼 수 있다. Fig.8은 CeB_6 의 첨가한 경우이다. 기준용액에서 관찰된 Cr의 고갈이 나타나지 않았으며, 오히려 Cr의 농축층이 피막에 나타나고 있다. CeB_6 첨가가 IGSCC 에 가장 큰 저항성을 보여준 점을 고려하면 균열 선단의 피막 조성의 변화로 인해 응력부식균열에 대한 저항성이 증가하였음을 유추할 수 있다. 한편 Ce, B 의 경우 AES 분석에서 검출되지 않았다. 이는 피막에 이 원소가 존재하지 않거나 또는 분석 시 필요한 최소 양에 미치지 못하여 검출되지 않은 것으로 보인다.

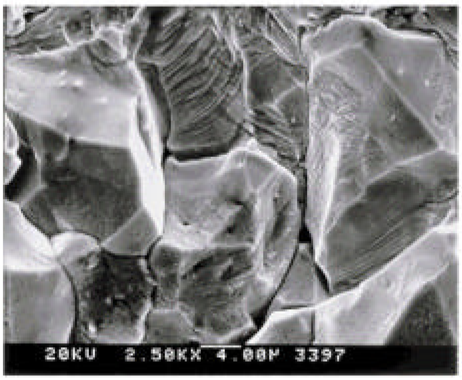


Fig. 4 SEM morphorogies of crack tip after exposure to 10% NaOH solution at 315℃

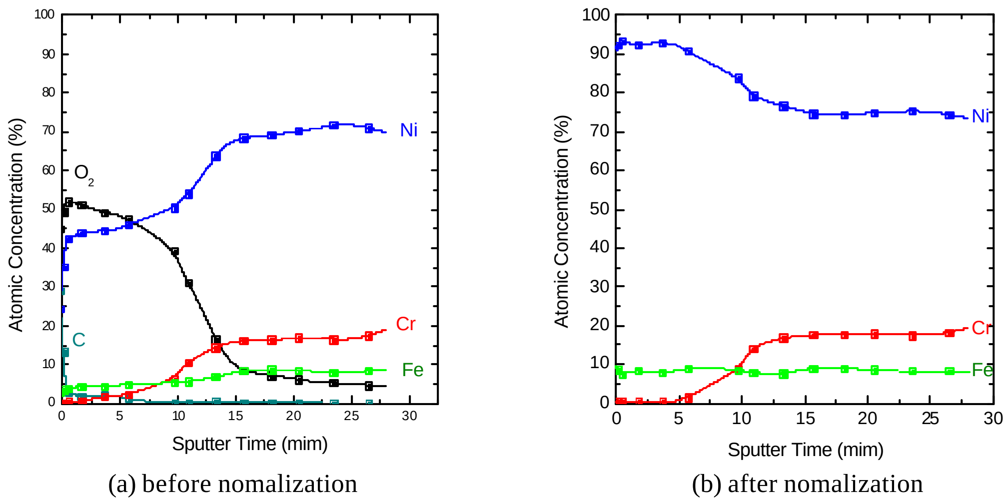
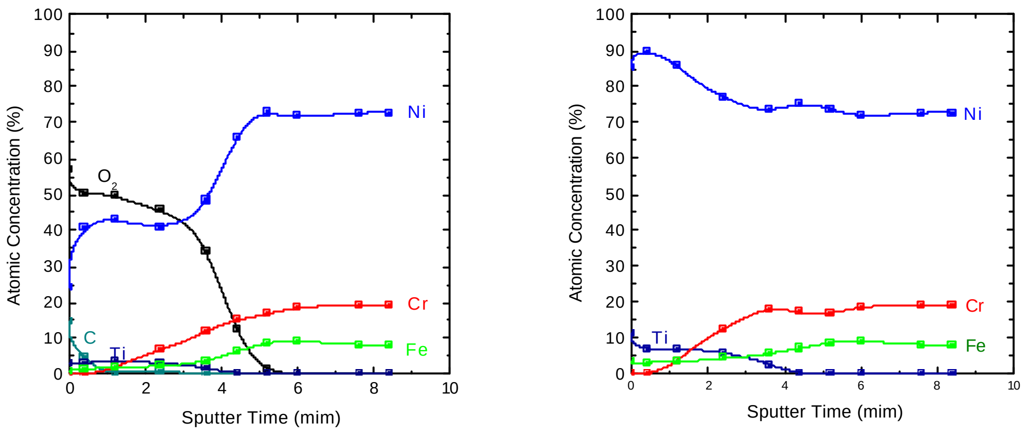
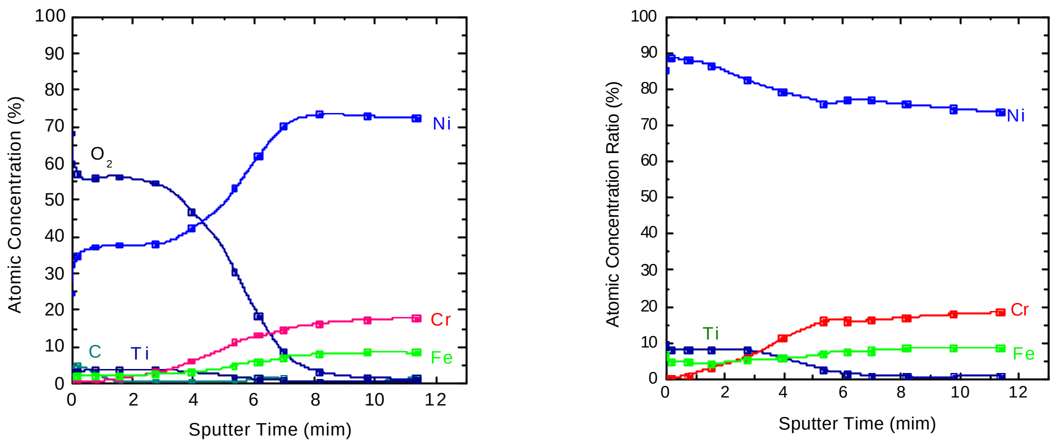


Fig. 5 AES in –depth composition profiles of alloy 600 in 10% NaOH at 315℃ for 5 days at +150mV (vs Ni).



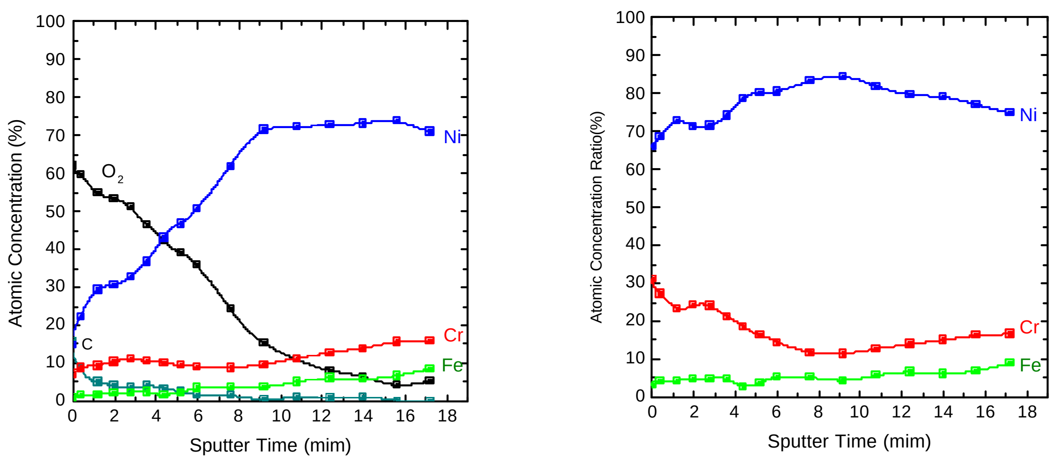
(a) before nomalization (b) after nomalization

Fig. 6 AES in –depth composition profiles of alloy in 10% NaOH + 4g/l TiO_2 at 315℃ for 5 days at +150mV (vs Ni)..



(a) before nomalization (b) after nomalization

Fig. 7 AES in –depth composition profiles of alloy 600 in 10% NaOH + 4g/l TiB_2 at 315℃ for 5 days at +150mV (vs Ni).



(a) before nomalization (b) after nomalization

Fig. 8 AES in –depth composition profiles of alloy 600 in 10% NaOH + 4g/l CeB_6 at 315℃ for 5 days at +150mV (vs Ni).

4. 고 찰

양극분극시험에서 첨가제는 활성태 - 부동태 전위를 상승시켰으며, 특히 CeB_6 첨가는 reference 의 천이 전위 값 보다 약 80mV 이상을 증가시켰다. 이러한 활성태 - 부동태 전위의 증가 폭이 클수록 C-ring 시험에서 IGSCC 의 억제 정도가 커지는 것을 관찰하였고, 이러한 천이 전위 증가로 인해 IGSCC 가 발생하는 임계 전위영역을 상승시키는 효과를 얻었다. 따라서 부식억제제의 첨가로 인한 활성태 - 부동태 전위의 증가는 부동태 전류밀도의 감소와 함께 응력부식균열의 저항성을 향상시키는 첨가제 선택의 기준이 될 수 있겠다. 한편 본 실험조건에서 pH 는 약 11.5, 전위는 약 -1.3 ~ -1.4 V_{SHE} 로 추정된다.[7,8] Ni, Cr, Fe 의 300℃ 에서 Pourbaix diagram[9] 과 316℃ 의 전기화학적 자료[8] 로부터 현재 실험에서 인가한 150mV (vs Ni)의 전위는 -1.15 ~ -1.25 V_{SHE} 로서 전환될 수 있고, 이 전위 영역에서 Ni 은 NiO 의 산화물을 형성하고, Cr 은 CrO_2^- 이온을 형성하며 Fe 는 Fe_3O_4 의 산화물을 형성하거나 $HFeO_2^-$ 이온종으로 존재하는 것이 열역학적으로 안정할 것이다. 한편 Cr 은 caustic 환경에서 Fe 보다 더 낮은 전위에서 CrO_2^- 으로 용해되어 용해 구동력이 Fe 보다 크다. 이는 기준용액에서 AES 로 피막을 분석할 때 조성의 depth-profile 에서 Fe 보다는 Cr 의 고갈이 더 큰 것과 관련되며, 이 전위 영역에서 Ni 보다 NiO 가 열역학적으로 안정하여 표면의 피막은 Ni 이 상대적으로 안정한 피막을 형성할 것임을 알 수 있다.

TiO_2 와 TiB_2 의 첨가는 Ti 가 피막의 형성에 관여하며, primary passive 전류밀도를 낮춤으로서 피막을 통한 Cr 과 Fe 의 용해를 억제한다. 따라서 Cr 과 Fe 의 고갈 깊이가 줄어들었다고 볼 수 있다. CeB_6 의 경우에는 AES 분석결과 균열 선단의 피막에는 Cr 의 농축이 발견되었다. 이러한 Cr 의 농축에 대한 CeB_6 첨가의 역할은 피막에 이들 원소가 검출되지 않아 AES 분석 결과로부터 유추할 수 없었다. 다만 이러한 Cr 이 농축된 피막은 중성이나 산성용액에서 노출된 Alloy 600 의 표면에 형성된 피막의 조성분포와 유사하다. 따라서 이러한 표면의 Cr 농축은 용액의 pH 변화로 인한 것이라고도 고려해 볼 수 있다. 즉, 2 차측 증기발생기 전열관 재료가 겪는 국부부식에 대한 억제제로서 boric acid 가 사용되어 왔는데 이 첨가제는 $Na_2B_4O_7$ 을 형성하면서 틈새의 환경을 중성화시킴으써 균열을 억제하는 중성화 억제제로서 작용한다.[10] 하지만 B 가 중성화 억제제로 작용하여 균열을 억제하기 위해서는 본 실험에서 사용된 양의 수십 배가 필요하다는 다른 실험 결과[11,12] 와 TiB_2 첨가 시 표면에서 여전히 Cr 의 고갈이 발견됨에 따라 CeB_6 첨가로 인한 피막의 조성변화와 균열 저항성의 향상은 Ce 의 작용이라고 생각되어진다. 하지만 Ce 이 균열 선단에 형성된 피막에서 발견되지 않아 Ce 의 정확한 효과에 대해서는 더 많은 연구가 진행되어야 할 것이다.

5. 결 론

Alloy 600 재료의 응력부식균열 저항성을 향상시키기 위해 10% NaOH 용액에 부식 억제제를 첨가한 후 양극 분극 시험과 응력부식균열 시험 및 균열 선단에 형성된 피막을 AES 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 10% NaOH 용액에서 균열전파속도는 6.35μm/h 이었고, TiO_2 (anatase), TiB_2, CeB_6 첨가 시 각각 5.5μm/h, 3.6μm/h, 2.16μm/h, 1.75μm/h 로 균열성장이 억제되었다.

2. 분극 거동에서 TiO_2, TiB_2, CeB_6 순서대로 활성태 - 부동태 천이 전위가 귀한 방향으로 증가함을 관찰 하였고, 위의 순서대로 응력부식균열에 대한 저항성이 증대하였다. 이는 분극 곡선상의 활성

태 - 부동태 천이 전위의 증가로 인한 응력부식균열 발생 전위의 상승효과 때문으로 사려된다.

3. **기준용액에서 형성된 균열 선단의 피막에는** Cr **의 고갈이 크게 나타남을 볼 수 있었고,** Ti **화합물의 경우** Ti **이 함유된 새로운 피막을 형성함으로써 피막에서** Cr **과** Fe **의 고갈 깊이를 줄여 균열을 억제시킨 것으로 보인다.** CeB_6 **첨가는 균열 선단의 피막에서** Cr **이 농축되는 효과를 나타내었으며, 이와 같은** Cr **이 농축된 안정한 피막이** IGSCC **의 저항성을 가장 크게 향상시키는 주된 원인이라 볼 수 있다. 이는 염기성 수용액에서의 응력부식균열 기구가** film rupture/anodic dissolution **임을 뒷받침 해주는 증거가 될 수 있다.**

Reference

1. A.M. Lancha, D.Gómez-Briceno, M.Garcia, and E.López Toribio, Proc. Sixth Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, ed. R.E.Gold and E.P.Simonen. The Menerals, Metals & Materials Society, 89 (1993).

2. J.B. Lumsden, P.J. Stocker, Proc. Forth Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, 6-38 (1991).

3. T. Saario, *EPRI Topical Rep.,TR-107262* (1996)

4. N. Pessall, *Corr. Sci*., *20*, 225 (1980).

5. J.B. Lumsden, S.L. Jeanjaquent, J.P.N. Paine and A. Mcllree, Proc.Seventh Int.Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, 317-325 (1997).

6. J.B. Lumsden and P.J. Stocker, *CORROSION/88*, 252 (1988)

7. J.R. Cels, *Corrosion*, *34*, 198 (1979).

8. Iuan-Jou Yang, *Materials Chemistry and Physics*, *49*, 50 (1997).

9. P.L. Daniel, S.L. Harper, *EPRI Topical Rep.,NP-4831* (1986).

10. Jacques Daret, Thierry Cassagne and Yves Lefèvre, Proc.Eight Int.Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, 100-107 (1997).

11. B.P. Miglin, J.P, Paine, Proc.Sixth Int.Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, 303-309 (1993).

12. R.S. Pathania, J.P.N. Panie and C.E. Shoemaker, Proc.Third Int.Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, 511-516 (1987).