'2000 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

틈새 간격과 가동조건에 따른 Alloy 600의 TiO_2 침투 특성

Influence of Crevice Gap and Test Condition on TiO_2 Penetration of Alloy 600

김경모, 김홍표, 이은희, 김우철

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

강정수

충남대학교
대전광역시 유성구 궁동 220

요약

틈새간격과 가동조건에 따른 Alloy 600재료의 TiO_2 침투특성을 150℃의 1% NaOH 수용액에 2g/ℓ TiO_2를 첨가한 분위기에서 평가하였다. 틈새간격과 산화막의 깊이에 따른 성분변화를 AES로 측정한 결과 틈새간격 50㎛ 1000㎛에서 TiO_2 침투가 용이하였다. Crevice Flushing을 하지 않은 경우 산화막 두께는 틈새간격에 거의 무관하였다. Crevice Flushing을 함에 따라 산화막의 두께는 감소하였으며, 틈새간격이 커짐에 따라 산화막의 두께는 감소하였다. Crevice Flushing을 하지 않은 경우 최대 Ti 농도는 틈새간격이 50㎛일 때 약 15% 이었고, 틈새간격이 50㎛보다 클 때는 약 40%이었다. Crevice Flushing을 한 경우 최대 Ti 농도는 틈새간격에 거의 무관하게 약 15%이었다. Crevice Flushing을 하지 않을 경우 부식전위는 시간에 무관하였고, Crevice Flushing을 한 경우 시간에 지남에 따라 부식전위가 떨어졌으며 분극곡선도 이와 동일한 경향을 보였다.

Abstract

It was evaluated the Influence of crevice gap and test condition on TiO_2 penetration of Alloy 600 in the solution of 1% NaOH at 150℃. Auger electron spectroscopy(AES) was used to obtain in-depth, elemental composition profiles for the films on specimen. Titanium dioxide compounds were penetrated at crevice gap of 50㎛ 1000㎛ without difficulty. Experiment was

performed with/without crevice flushing. In case of without crevice flushing, the thickness of oxide layer was irrelevant to crevice gap, but the thickness of oxide layer was decreased with crevice flushing. The concentration of Ti_{max} at crevice gap of 50㎛ was 15 percent and the concentration of Ti_{max} at crevice gap of 200㎛ 1000㎛ was about 40 percent at without crevice flushing. When the crevice flushing was applied, the concentration of Ti_{max} had no relation with crevice gap and the corrosion potential was irrelevant to time in case of without crevice flushing. The corrosion potential was decreased with time and the polarization curve had similar tendency as a crevice flushing.

1. 서론

원자력 발전소의 증기발생기 전열관의 손상원인으로는 1차 및 2차측 응력부식균열(stress corrosion cracking, SCC)과 입계부식(intergranular attack, IGA), 공식(pitting) 그리고 덴팅(denting)과 같이 여러 가지 부식현상에 의해 손상이 일어나고 있으며, 그 발생원인도 다양하다. 이중 2차 계통의 냉각수와 접하는 전열관 바깥 부분에서 발생하는 응력부식균열은 증기발생기의 손상원인 중 그 비중이 계속 증가하고 있는 실정이다. 대부분 입계를 따라 균열이 전파되기 때문에 입계응력부식균열(intergranular stress corrosion cracking, IGSCC)로 나타나는 2차측 SCC는 주로 tubesheet 틈새나 tube/tubesheet 부근의 확관부위, 그리고 sludge pile 영역에서 발생한다. tube/tubesheet 사이의 틈새는 매우 좁고 냉각수의 흐름이 느려지거나 정지되기 때문에 보통 두꺼운 sludge로 덮이게 된다. 이 틈새 부분에는 열 전달이 잘 안되기 때문에 과열되고 증기발생기로 유입되는 여러 가지 불순물들이 농축된다. 여기에 농축되는 불순물 중에는 나트륨과 같은 염기성 이온과 황 또는 염화물과 같은 산성 이온이 농축된다. 그러나 발전소의 hideout return 자료를 바탕으로 하여 열역학적으로 pH를 계산하는 MULTEQ code의 계산결과와 손상된 전열관에 대한 인출검사 결과는 증기발생기 틈새에서의 pH가 염기성임을 보여주고 있다. 전열관 손상에 대해서 현재 많은 연구가 이루어지고 있는데 이는 크게 전열관 재료의 개발과 증기발생기 내부 구조의 변경, 그리고 발전소 가동 중 냉각수를 통한 수화학적 처리의 개선 등으로 구분해 볼 수 있다. 현재 수화학적인 SCC 억제 방안으로는 증기발생기로의 불순물 유입의 억제, 환원성 분위기 유지, Cl이온 첨가에 의한 몰비 유지(Molar ratio control, MRC)와 부식억제제의 첨가 등이 현장에 적용되거나 연구 중에 있다. SCC 억제제 후보로는 염기성 수용액에서 Ti 화합물(Tyzor, TiO_2, TiB_2, TiO_2 sol-gel)과 H_3BO_3, $Ce(Ac)_3$, $Ce(Cl)_3$ 등이 있다. 여러 실험 결과 Ti 화합물은 SCC 생성을 억제하는 효과를 보여주었지만 SCC 균열전파 및 sludge로 채워져서 밀폐된 부분에서도 효과적으로 SCC를 억제할 수 있는가 하는 문제는 아직 의문이다. Ti 화합물이 첨가된 용액에서 생성된 부동태 피막의 분석을 통하여 부동태 피막이 Ti를 포함하고 있으며 이로부터 Ti가 부동태 피막에 영향을 주었을 것이라는 연구가 있으나 어떤 형태로 Ti 성분이 재료의 SCC저항성에 영향을 주었는가는 아직 불분명하다. Ti 화합물에 의한 IGA/SCC 억제에 대한 연구는 실험적으로는 어느 정도 결과들이 나왔으나 아직 실제 가동중의 증기발생기에서의 적용 결과는 상당히 적다. Ti 화합물의 IGA/SCC 억제제로서의 장점으로써 이 화합물이 증기발생기 분위기의 화학적 특성에 큰 영향을

끼치지 않는다는 점이다. Lumsden과 Miglin 등의 C-ring과 CERT (constant extension rate test) 실험에 따르면 titanium dioxide(TiO_2)와 titanium dioxide-silica sol-gel(TiO_2-SiO_2 sol gel), titanium boride(TiO_2), titanium chelate가 Alloy 600의 IGA/SCC 발생을 효과적으로 억제한다는 결과를 얻었다. 그러나 Daret 등의 model boiler 실험에서 열린 틈새(open tube support plate crevice)에서는 Ti 화합물들이 염기성 SCC에 큰 영향을 끼치지만 sludge 등으로 인하여 밀폐된 틈새(packed crevice)에서는 거의 Ti 성분이 검출되지 않았다. 이는 증기 발생기 가동 조건에서 TiO_2가 밀폐된 틈새로는 스며들지 못한다는 것을 보여준다. 증기발생기 가동 중 쌓인 sludge 등으로 인하여 밀폐된 틈새들이 전열관의 화학적 세정 중에 틈새 내부의 분위기가 노출될 수 있으므로 이때 Ti 억제제들이 효과를 얻을 수 있는 가능성은 충분히 있다고 할 수 있을 것이다. 지금까지의 발전소 현장 시험결과에 따르면 TiO_2 적용에 의해 증기발생기에서 어떠한 해로운 징후는 발견되지 않았고, 증기발생기 가동기간 중 5ppb이하라는 소량의 TiO_2 농도가 유지되었다. 따라서 이러한 낮은 용해도와 닫힌 틈새에서의 불리함을 극복할 수 있는 응력부식균열 억제제를 개발하기 위해서는 먼저 TiO_2의 부식 억제과정에 대한 정확한 연구가 필요하게 된다.

본 연구에서는 증기발생기 2차측 냉각수에서의 수화학적인 부식억제 방안에 있어서 부식억제제의 첨가에 의한 부식억제 방안으로 틈새간격과 가동조건(crevice flushing의 실행여부)에 따른 TiO_2의 침투 특성을 평가하고자 하였다.

2. 실험 방법

사용한 재료는 Alloy 600이었고, 시험온도는 150℃이었으며, 시험시간은 72시간을 유지하였다. 1% NaOH용액에 TiO_2 2g/ℓ를 첨가한 분위기에서 틈새 간격을 50㎛ 1000㎛로 변화시키며 TiO_2 침투를 관찰하였다. 실험은 조건변화 없이 72시간 유지, crevice flushing(1bar drop) 4회 실시 후 총 72시간 유지로 그 조건을 달리하였다.

▶시험조건

- w/o CF : without crevice flushing.
- CF 1 : 1bar drop in 18minutes, crevice flushing 4 times.
- CF 2 : 1bar drop in 15seconds, crevice flushing 4 times.

Auger Electron Spectroscopy(AES) 분석을 통해 깊이에 따른 산화막의 성분 변화를 관찰하였으며, crevice flushing등 가동조건의 변화에 의한 산화막의 성분 분포의 변화를 규명하기 위하여 각 조건에 따른 부식 전위를 측정하여 분극곡선에서의 전위변화를 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

crevice flushing을 하지 않은 경우 각 틈새간격별 산화막의 두께 변화가 거의 없었다. 틈새간격

이 200㎛ 1000㎛인 경우는 TiO_2 침투가 틈새간격의 영향을 받지 않았고, crevice flushing에 의한 산화막 두께가 감소하는 경향을 보였다. 틈새간격이 50㎛이면 각 시험조건별 산화막의 두께변화가 거의 없었다. 틈새간격이 200㎛이상이면 crevice flushing을 함에 따라 각 시험조건별 산화막의 두께가 감소하였다. 각 틈새간격별 깊이에 따른 edge부분과 middle부분에 대하여 경향성의 차이는 크게 보이지 않았다. crevice flushing하지 않을 경우 최대 Ti분율이 틈새간격이 50㎛이면 15%정도이고, 틈새간격이 200㎛이상이면 대략 40%정도이다. crevice flushing을 할 경우 각 틈새간격에서 최대 Ti분율이 대부분 15%정도였는데, 틈새간격이 50㎛이고 시험조건이 CF 1인 경우 최대 Ti분율이 20%정도의 결과를 보였다. 틈새간격이 200㎛이상이면 crevice flushing함에 따라 최대 Ti분율이 crevice flushing하지 않은 경우보다 떨어졌다. crevice flushing을 하지 않을 경우 시간에 무관하게 일정한 부식전위를 보였다. crevice flushing을 할 경우 시간이 지남에 따라 부식전위가 떨어졌다. 72시간이 지난 후 얻은 분극곡선도 시간에 따른 부식전위와 동일한 경향을 보였다. 이 결과를 AES profile과 비교하였을 때, 부식전위가 감소함에 따라 산화막의 두께가 감소한다는 것을 보여준다. 이러한 결과들은 각각의 틈새간격에 있어서 부식전위의 변화와 crevice flushing에 의한 산화막의 두께 변화에 기인하는 것으로 평가된다.

4. 결론

(1) 산화막의 특성은 틈새간격이 50㎛이면 각 시험조건별 산화막의 두께변화가 거의 없었고, 틈새간격이 200㎛이상이면 crevice flushing을 함에 따라 각 시험조건별 산화막의 두께가 감소하였다. crevice flushing을 하지 않은 경우 각 틈새간격별 산화막의 두께 변화가 거의 없었고, crevice flushing을 할 경우 산화막 두께가 감소하는 경향을 보였다.

(2) 최대 Ti분율의 경향은 틈새간격이 200㎛이상이면 crevice flushing함에 따라 최대 Ti분율이 crevice flushing하지 않은 경우보다 떨어졌다. crevice flushing을 하지 않은 경우 틈새간격이 200㎛ 1000㎛인 경우는 TiO_2 침투가 틈새간격의 영향을 받지 않았고, 최대 Ti분율이 틈새간격이 50㎛이면 15%정도이고, 틈새간격이 200㎛이상이면 대략 40%정도이다. crevice flushing을 할 경우 각 틈새간격에서 최대 Ti분율이 대부분 15%정도였는데, 틈새간격이 50㎛이고 시험조건인 CF 1이 경우 최대 Ti분율이 20%정도의 결과를 보였다.

(3) 부식전위는 crevice flushing을 하지 않은 경우 시간에 무관하게 일정하였고, crevice flushing을 할 경우 시간이 지남에 따라 떨어졌다. 72시간이 지난 후 얻은 분극곡선도 시간에 따른 부식전위와 동일한 경향을 보였다.

(4) AES profile 결과와 전기화학시험 결과로부터 부식전위가 감소함에 따라 산화막의 두께가 감소한다는 것을 보여준다. 이는 각각의 틈새간격에 있어서 부식전위의 변화와 crevice flushing에 의한 산화막의 두께 변화에 기인하는 것으로 평가된다.

참고문헌

1. J. M. Lumsden, Presentation at KAERI, 1997.
2. T. M. Miglin, et. al., SCC of Alloy 600 in Complex Caustic Environments, Seventh International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, August 7-10, 1995, Breckenridge, Colorado.
3. J. B. Lumsden, et. al., Mechanism and Effectiveness of Inhibitors for SCC in a Caustic Environment, ibid.
4. J. Daret, et. al., Secondary Side Degradation of Steam Generator Tubing : Which Inhibitors for Which Causes? A Review of Model Boiler Test Results, Proceedings of the Eighth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, August 10-14, 1997, Amelia Island Florida.

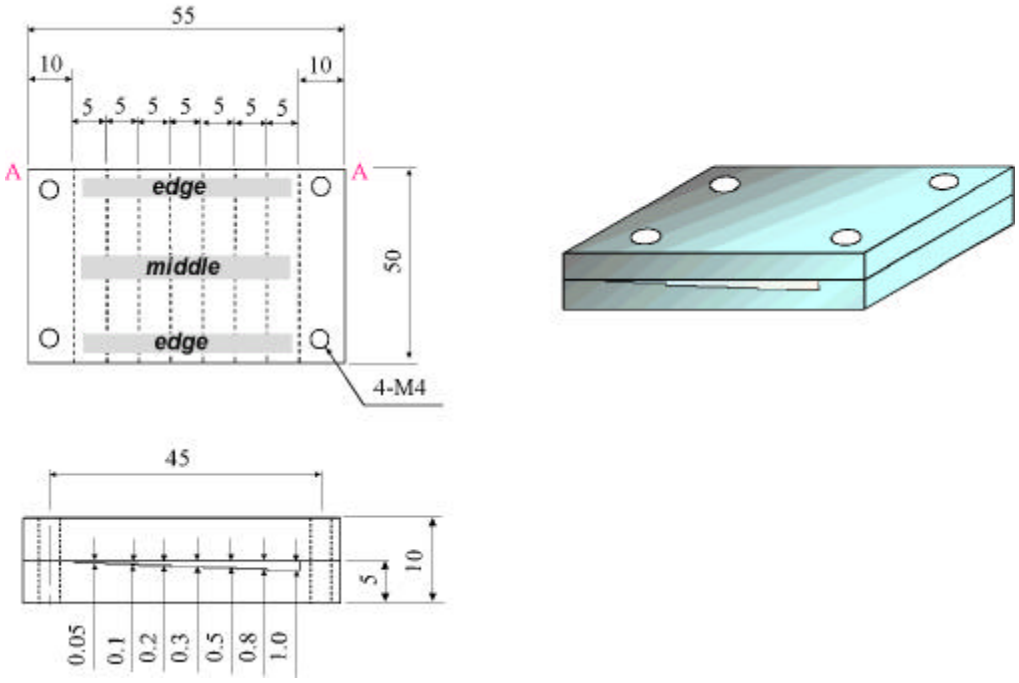

Fig. 1 Schematic drawing of crevice specimens

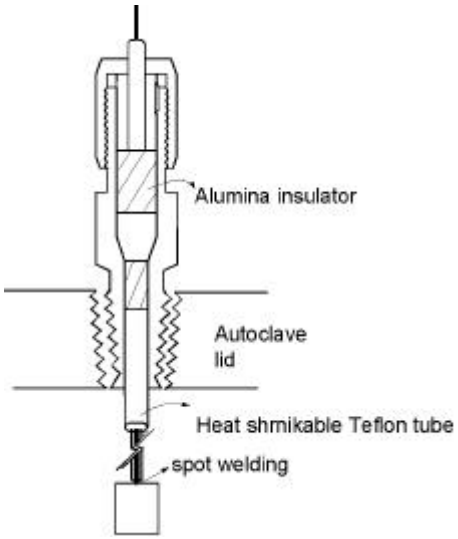

Fig. 2 Schematic drawing of polarization specimens

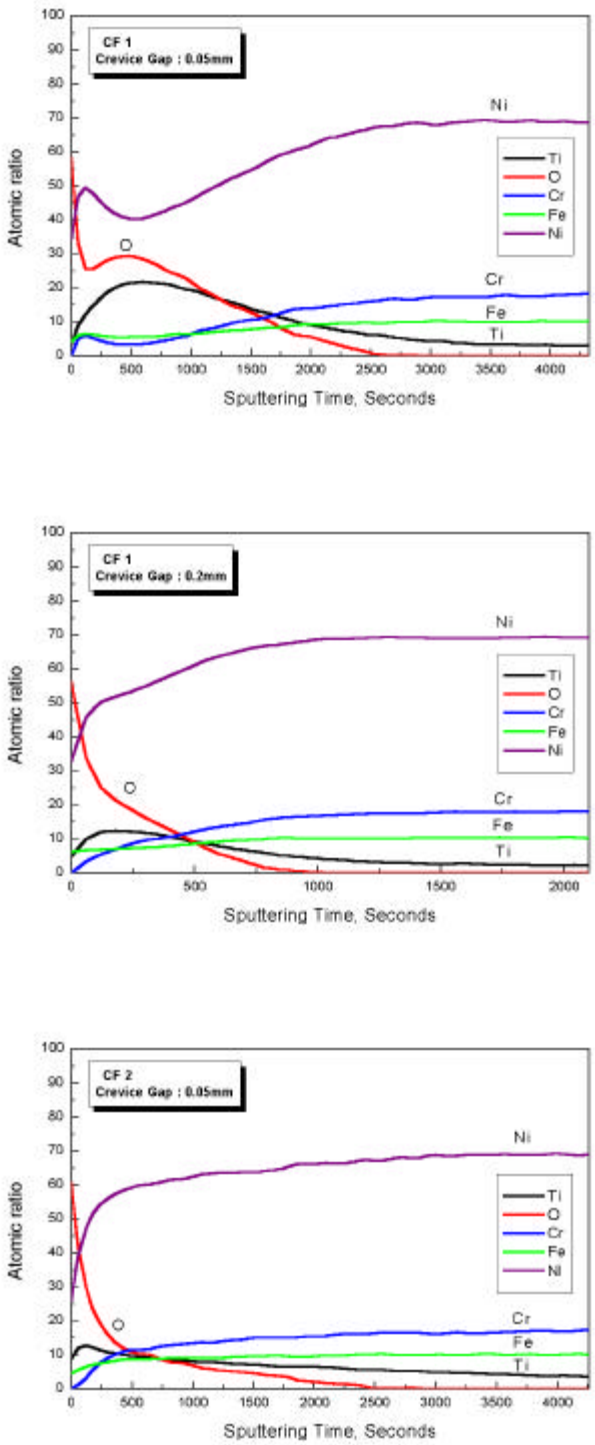

Fig. 3 Depth profile of the alloying elements in film formed on Alloy 600 in pH 12.7 solution containing TiO_2 (2g/ℓ) at 150℃

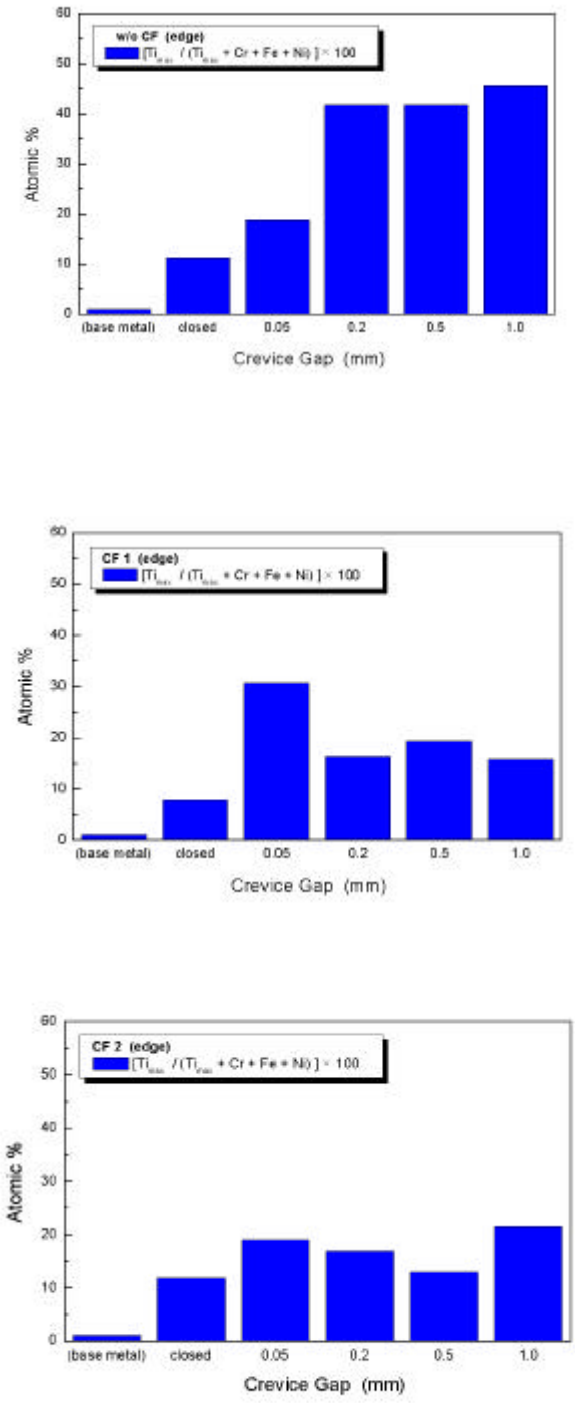

Fig. 4 Mawimum Ti concentration in oxide layer vs. crevice gap

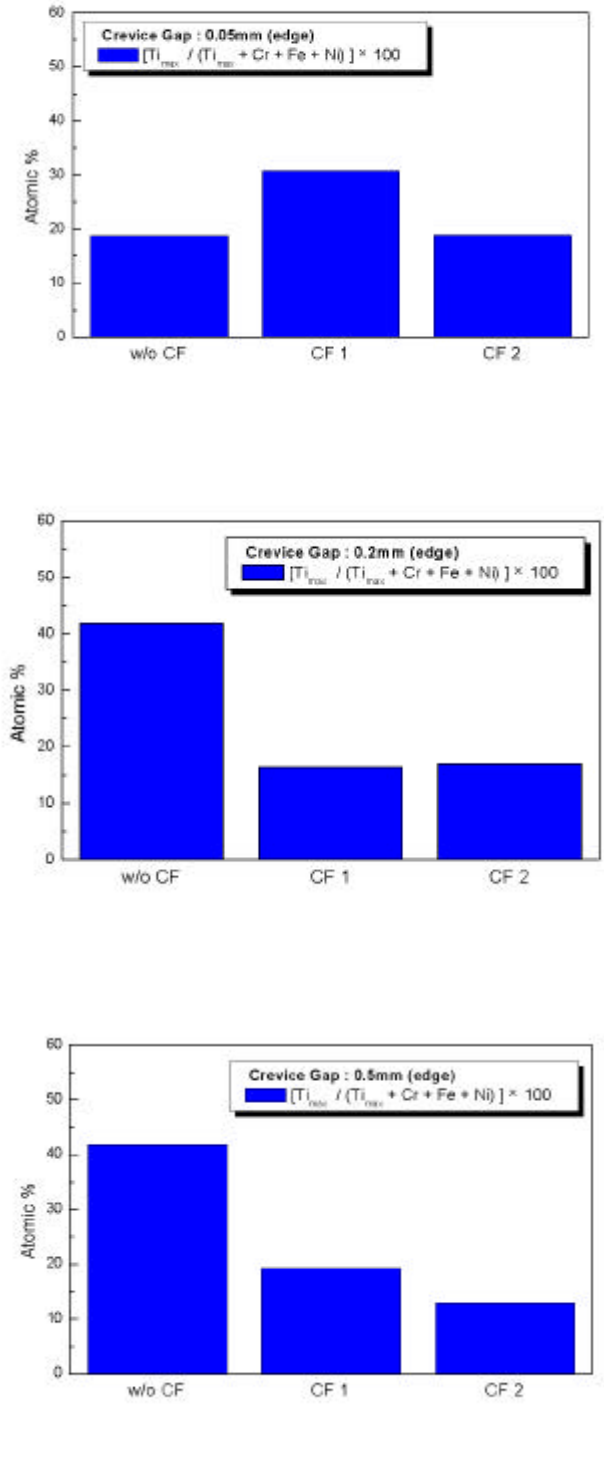

Fig. 5 Maximum Ti concentration in oxide layer vs. crevice gap

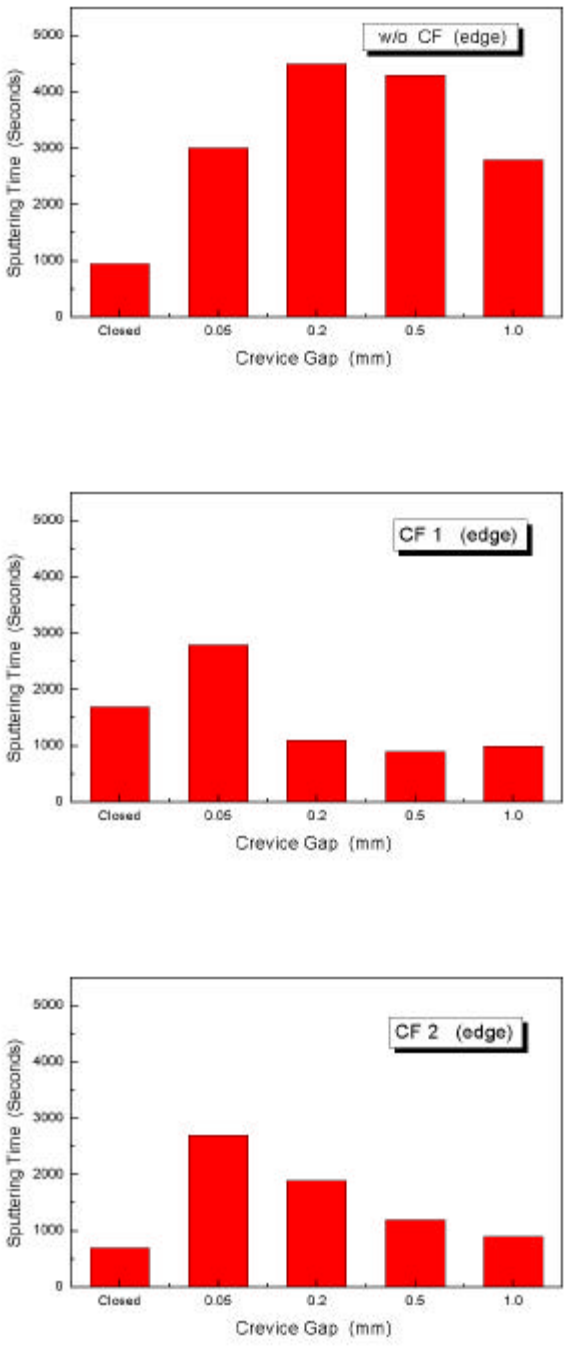

Fig. 6 Thickmess of oxide layer vs. crevice gap

(Sputtering SiO_2 at 320nA for 1second corresponds to 1.6Å reduction in thickness)

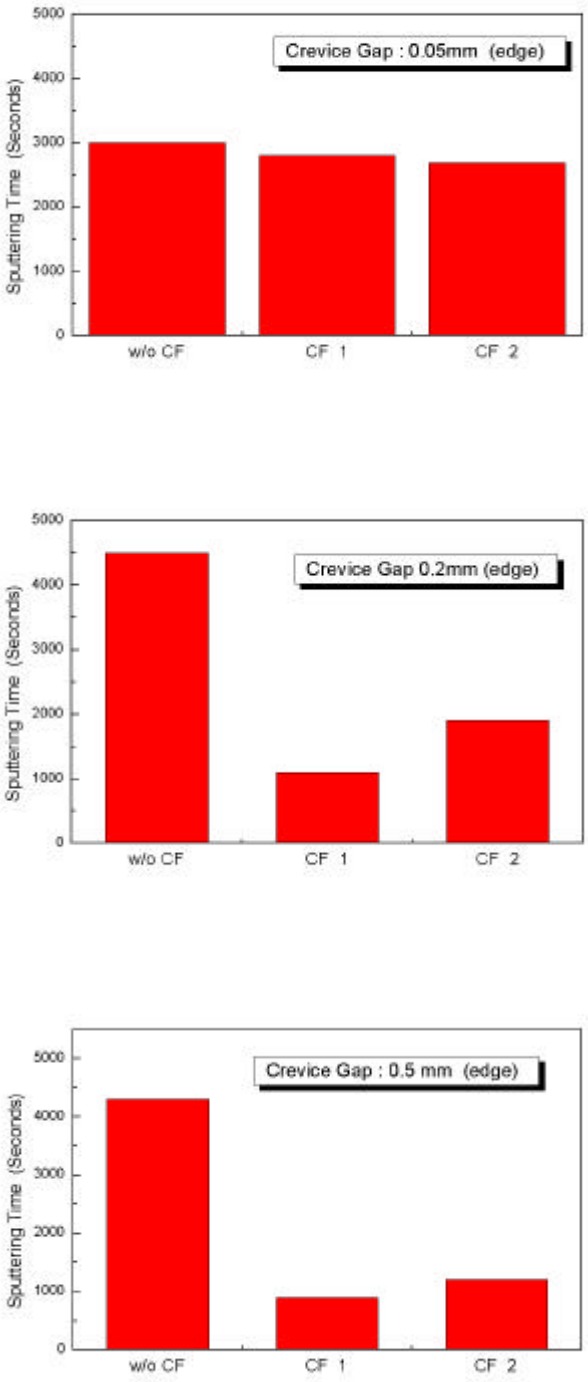

Fig. 7 Thickmess of oxide layer vs. crevice gap

(Sputtering SiO_2 at 320nA for 1second corresponds to 1.6Å reduction in thickness)

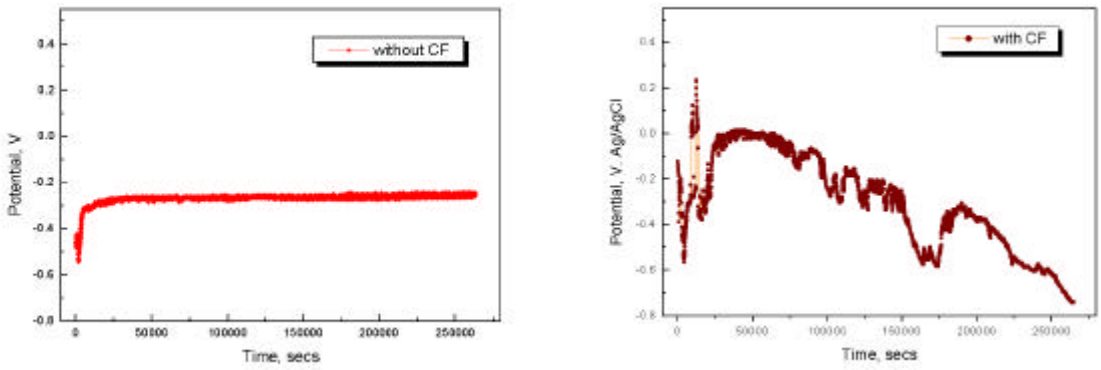

Fig. 8 Variation of OCP with time

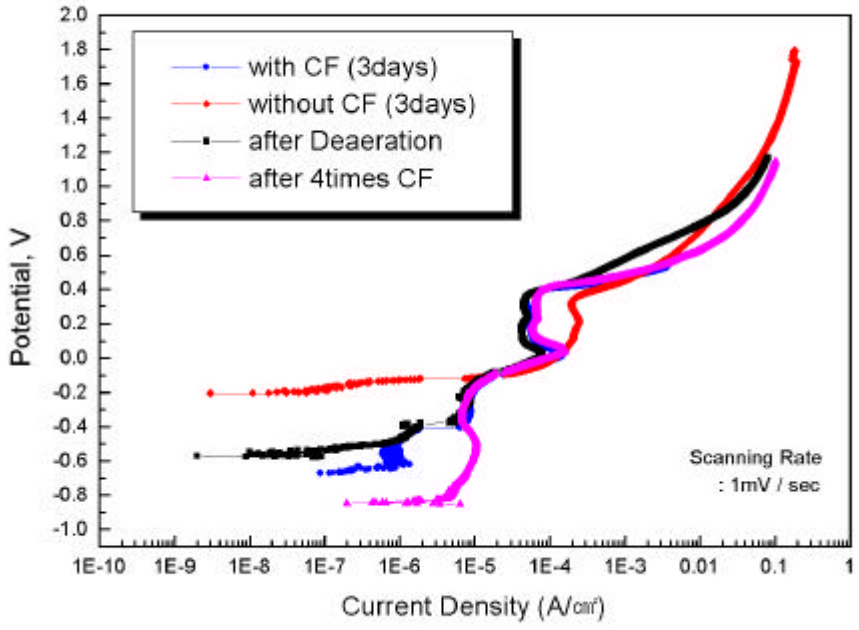

Fig. 9 The polarization curves of Alloy 600 in water of pH 12.7 at 150℃.

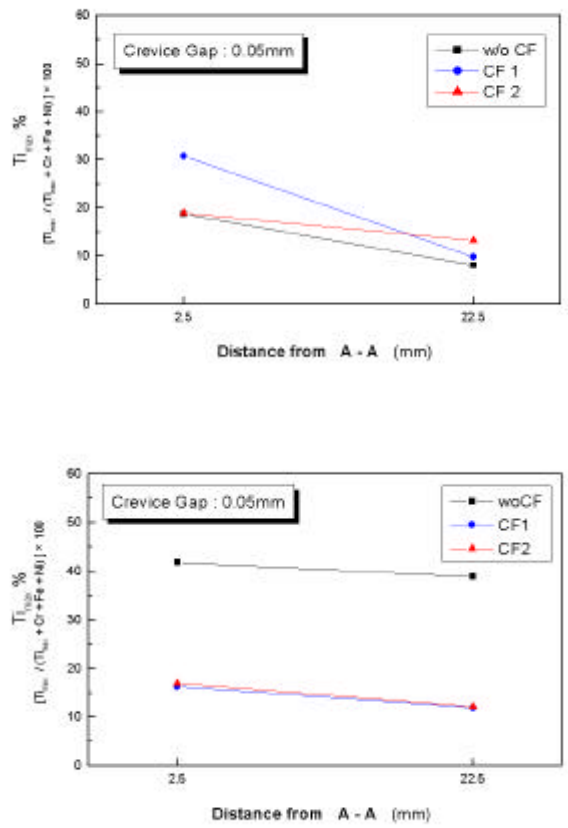

Fig. 10 Maximum Ti concentration in oxide layer vs. distance

Table 1. Chemical composition of Alloy 600

원소 / 재료	C	Cr	Ni	Fe	Ti
Alloy 600	0.032	15.42	74.92	8.42	0.37

Table 2. Quality specification of Degussa P25 TiO_2 powder

Surface area (m^2/g)	50±15
Effective particle size (μm)	0.06 0.2
TiO_2 (%)	〉 99.5