

'98 추계학술발표회 논문집

한국원자력학회

염화물 수용액 중에서 Alloy 600과 690의 공식 개시 및 성장 거동

Pit Initiation and Growth Behaviors of Alloy 600 and 690 in Chloride Solutions

허도행, 김정수

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

박용수

연세대학교 금속공학과

서울특별시 서대문구 신촌동 134

요약

시험온도 90~280°C 범위의 염화물 수용액 중에서 Alloy 600과 690 전열관 재료의 공식개시와 성장 거동을 조사하였다. 공식의 개시는 공식전위 및 피트 밀도의 관점에서 시험온도가 280°C로 높아질수록 용이하였다. 그러나 90°C에서는 공식의 개시는 극히 어려우나 일단 생성된 피트의 성장 속도는 가장 빠르게 나타났다. 이와 같은 시험온도에 따른 공식 개시 및 성장 거동의 차이는 생성되는 산화막의 특성과 피트 내부 부식생성물의 관점에서 논의되었다. 한편 Alloy 600MA와 600TT 그리고 690TT의 공식 개시저항성은 거의 차이가 없었으며, 175°C를 제외하고는 Alloy 690TT의 공식 성장 속도가 비교적 작았다.

Abstract

Pit initiation and growth behaviors of Alloy 600 and 690 have been evaluated in chloride solutions at temperature range of 90~280°C by use of anodic polarization and immersion test. The pit initiation resistance significantly decreased with increasing temperature in terms of the pitting potential and pit density. The growth rate of the pits, however, decreased with increasing temperature. It is proposed that these behaviors are to be associated with the properties of the oxides formed on the alloys and corrosion product inside the pits. There was little difference in the pit initiation resistance among Alloy 600MA, 600TT and 690TT. Alloy 690TT, however, showed a somewhat better resistance to pit growth at 90 and 280°C than other alloys.

## 1. 서론

가압경수로형 원자력발전소 증기발생기의 전열관 재료의 대부분을 차지하고 있는 Alloy 600은 최종 열처리 상태에 따라서 소둔재 (mill annealed, MA)와 열처리재 (thermally treated, TT)로 나눌 수 있다. 최근에는 Alloy 600에서 나타나는 응력부식균열에 대한 저항성을 보다 향상시키기 위하여 Cr의 함량을 30%로 상향 첨가한 Alloy 690TT 재료를 대체 전열관으로 사용하는 추세에 있으나 공식과 관련된 자료는 극히 적다.

또한 대부분의 연구들이 전기화학적인 방법에 의한 공식전위를 이용하여 저항성을 평가하여 왔다. 이러한 방법은 빠른 시간 내에 평가가 가능한 장점은 있으나, 공식 개시에 대한 저항성을 유추할 수 있을 뿐이며 공식의 성장과 관련된 정보는 제공하지 못하는 단점이 있다. 공식의 개시와 성장단계는 분리되어 연구되어야 할 대상이며, 성장속도가 실제적인 측면에서 더 중요한 의미를 갖는다.

이러한 연구배경을 근거로 하여 본 연구에서는 Alloy 600MA, 600TT 그리고 690TT 재료를 연구 대상 재료로 선정하여 공식의 개시와 성장 거동을 조사하였다. 시험온도는 90~280°C 범위이며, 공식저항성은 전기화학적인 방법에 의한 개시 저항성과 침지시험에 의한 성장 저항성을 동시에 평가하고 비교하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시험 재료

시험에 사용된 재료는 Alloy 600MA, 600TT 그리고 Alloy 690TT 튜브를 절단하여 사용하였다. 재료들의 화학조성을 Table 1에 나타내었다. 여기서 Alloy 600MA는 960°C에서 10분간 소둔한 재료이며, 이를 715°C에서 12시간 열처리 한 것이 Alloy 600TT이다. Alloy 690TT는 1080°C에서 소둔한 후 725°C에서 10시간 열처리한 재료이다.

### 2.2 양극분극시험

튜브 형상의 재료를 절단하여 SiC paper #600으로 최종 연마하였다. 시편의 한쪽 끝에 Alloy 600 lead wire를 점용접하고 이를 PTFE 튜브로 절연하였다.

양극분극곡선은 부식전위로부터 10 mV/min 주사속도의 동전위법을 이용하여 구하였다. 시험용액은 10,000 ppm Cl<sup>-</sup> 수용액 (0.282 M NaCl)을 사용하였다. 시험전에 고순도 질소 가스를 취입함으로써 용존산소 농도를 10 ppb 이하로 조절하였다. 기준전극으로는 Ag/AgCl/0.1 M KCl 외부기준전극을, 상대전극으로는 Pt wire를 사용하였다. 전위는 표준수소전위로 환산하였다[1].

### 2.3 침지시험

튜브를 2 cm 길이로 절단하고 외면을 SiC paper #400으로 연마하여 침지시험용 시편으로 사용하였다. 시편과 autoclave와의 접촉에 의한 갈바닉 부식을 배제하기 위하여 PTFE 판 위

에 시편을 위치시켰다.

시험용액은 10,000 ppm Cl<sup>-</sup> 수용액 (0.282 M NaCl) 또는 10,000 ppm Cl<sup>-</sup> 수용액에 CuCl<sub>2</sub>를 첨가하여 Cu<sup>2+</sup>의 농도를 500 ppm으로 조절된 용액을 사용하였으며, pH는 4이었다.

## 2.4 산화피막 특성 분석 시험

산화피막의 조성을 분석하기 위하여 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하였다. 시편을 평면으로 연마하고 0.05 μm의 알루미나 분말로 polishing 한 다음, 각각 90, 175, 280℃의 탈기된 10,000 ppm Cl<sup>-</sup> 용액 중에서 24 시간동안 침지하였다. 꺼낸 시편은 초순수에서 세척하고 질소가스로 건조시킨 후 XPS spectrometer로 장입하였다. 얻어진 스펙트럼은 C 1s (284.6 eV)의 결합에너지로 보정하였다.

산화피막의 구조는 투과전자회절법을 이용하여 분석하였다. 이온 밀링에 의하여 TEM (transmission electron microscope) foil을 준비한 다음 각각 90, 280℃의 탈기된 10,000 ppm Cl<sup>-</sup> 용액 중에서 24 시간동안 침지하였다. 초순수에서 세척한 시편은 그대로 회절 패턴을 얻는데 사용되었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 공식 개시 거동

Fig. 1은 각각의 온도에 대하여 얻은 양극분극곡선으로부터 공식전위를 정리한 것이다. 재료에 관계없이 공식전위는 175~220℃까지 급격히 감소하였고 280℃까지는 비교적 완만한 감소폭을 나타내었다. 이는 공식 개시저항성은 온도증가에 따라 급격히 감소하며 280℃에서 공식 발생이 가장 용이함을 의미한다. 여기서 주목할만한 것은 Alloy 690TT가 Alloy 600 재료들에 비하여 공식전위가 약간씩 낮다는 것이다. 그 원인으로서 가장 가능성 있는 것은 Alloy 600이나 690TT에서 공식의 우선적인 개시처로 작용하는 Ti-carbonitride (reference)의 분포의 차이로 생각된다. Alloy 600MA와 Alloy 690TT의 미세조직으로부터 측정된 Ti-carbonitride의 면적분율은 각각 0.89, 1.37%였다. 이는 Alloy 690TT의 경우 미세구조적으로 피트 개시처로 작용하는 위치가 확률적으로 1.5 배 많다는 의미를 갖게 된다.

Fig. 2는 세 합금에 대한 각 시험조건에서 2 주일간 침지시험한 결과 공식이 발생한 지역과 발생하지 않은 지역을 표시한 것이다. 이로부터 시험온도가 280℃로 높아짐에 따라 공식 발생이 용이함을 알 수 있다. 또한 용존산소가 높을 때, 그리고 Cu<sup>2+</sup>가 존재할 때 즉, 산화성 분위기에서 공식의 개시가 용이함을 알 수 있다. 한편 세 가지 재료 모두 공식 발생 영역이 동일하였다. 따라서 본 시험조건에서의 재료별 공식 개시저항성은 별다른 차이가 없는 것으로 평가되었다.

Fig. 3은 용존산소가 포화된 10,000 ppm Cl<sup>-</sup> + 500 ppm Cu<sup>2+</sup> 용액에서 3 주일 동안 시험한 재료들의 온도에 따른 피트 밀도 (#/cm<sup>2</sup>)의 변화를 나타낸 것이다. 피트 밀도는 90℃에서 매우 작은 값을 보였으나, 온도가 175℃로 높아짐에 따라서 급격히 증가하였으며 280℃에서는 변화가 작았다. 피트의 밀도는 공식의 개시와 연관이 있다. 즉, 90℃에서 피트의 밀도가 극히

적은 것은 공식의 개시저항성이 크며, 175℃ 이상에서 피트의 밀도가 크게 증가한 것은 공식 개시저항성이 크게 저하함을 의미한다.

Fig. 1~3은 시험방법과 평가방법의 차이에도 불구하고 시험온도에 따른 공식 개시저항성에 관한 일관성 있는 결과를 제시해 준다. 즉, 양극분극에 의한 공식전위, 침지시험에 의한 공식 발생 여부 및 피트 밀도의 관점에서 모두 시험온도가 280℃로 높아짐에 따라서 공식 개시저항성은 감소하였다.

### 3.2 공식 성장 거동

Fig. 4는 용존산소가 포화된 10,000 ppm Cl<sup>-</sup> + 500 ppm Cu<sup>2+</sup> 용액에서 3 주일 동안 시험한 재료들의 온도에 따른 피트 깊이의 변화를 나타낸 것이다. 여기서 평균깊이는 제일 깊은 10 개의 피트 깊이를 산술 평균한 값이다. 평균 깊이는 Alloy 600 재료의 경우 90℃에서 가장 깊었으며, 280℃에서의 피트 깊이가 가장 얇았다. Alloy 690은 90℃보다는 175℃에서 다소 깊은 피트를 나타내었으나 280℃에서 깊이가 가장 얇았다. 최대 깊이 또한 Alloy 600TT를 제외하고는 온도가 280℃로 높아짐에 따라 급격한 감소를 보였다. 피트의 깊이는 공식의 성장속도에 대한 직접적인 척도가 된다. 이상의 결과는 공식 개시저항성이 가장 큰 90℃에서는 피트의 개시는 매우 어려우나 일단 생성된 피트의 성장은 매우 빠르게 일어나는 반면에, 공식 개시저항성이 가장 작은 280℃에서는 피트의 생성은 용이하나 성장속도는 느림을 의미한다.

한편 재료별로는 평균 깊이의 관점에서 175℃를 제외하고는 Alloy 600MA가 성장속도가 가장 크며, Alloy 690TT가 가장 작았다. Alloy 690TT는 Alloy 600에 비하여 Cr 농도가 약 2 배 많은 30 %이므로 모든 온도에서 공식 저항성이 우수할 것으로 예상되었으나, 175℃에서는 오히려 저항성이 가장 낮았다. 제한된 문헌상으로 볼 때 Alloy 690의 공식저항성은 연구자에 따라 달리 보고되고 있음을 알 수 있다. Alloy 690의 공식저항성은 Alloy 600에 비하여 크게 우수하지는 않은 것으로 생각된다.

Fig. 5는 용존산소가 포화된 10,000 ppm Cl<sup>-</sup> + 500 ppm Cu<sup>2+</sup> 용액에서 3 주일 동안 시험한 재료들의 온도에 따른 피트의 aspect ratio (depth/width)를 표시한 것이다. 여기서 aspect ratio란 피트의 깊이를 피트 입구의 직경으로 나눈 값이다. 90℃에서 가장 큰 값을 나타내었으며 시험온도가 280℃로 높아짐에 따라서 감소하고 있다. 즉, 고온에서 넓은 형태의 피트가 형성됨을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 저온에서는 깊이 방향으로의 성장이 용이하게 일어나는 반면에, 고온에서는 깊이 방향으로의 성장이 제한되고 측면으로의 성장이 촉진됨을 의미한다.

### 3.4 피트 형상

양극분극에 의하여 형성된 피트의 형상은 이미 다른 논문[2]에서 상세히 보고한 바 있으므로 본 논문에서는 10,000 ppm Cl<sup>-</sup> + 500 ppm Cu<sup>2+</sup> 수용액 중에서 형성된 피트의 형상에 대하여 기술하기로 한다. Alloy 600MA와 TT의 경우 90℃에서는 반구형의 피트 내부에 부식생성물이 거의 존재하지 않았으며, 피트의 바닥이 결정학적 방위에 따른 공격 (crystallographic attack)을 받는 특성을 나타내었다. 한편 175와 280℃에서는 반구형 또는 타원형의 피트 내부에 딱딱한 부식생성물로 채워져 있었다. 그러나 175℃에서 형성된 피트는 피트의 바닥이 결정

학적 방위에 따른 공격을 당하고 있으며 입계공격 (intergranular attack, IGA)의 흔적이 없으나, 280°C에서는 IGA가 나타나고 있는 차이가 있다.

Alloy 690TT 재료에 형성된 피트의 경우 온도의 변화에 따른 부식생성물의 존재 여부 및 IGA의 발생 온도는 Alloy 600의 경우와 동일하였으나 피트의 형상에서 많은 차이를 발견할 수 있었다. 즉 90°C에서 형성되는 피트의 형상은 Alloy 600의 경우와 같이 반구형에 가까운 피트 형상을 나타낸다. 그러나 175°C에서는 반구형의 피트 이외에도 피트의 입구와 바닥에서 불규칙한 형태의 피트가 대부분을 차지한다. 가장 특이한 것은 280°C의 경우로서 깊은 피트 이외에도 시편 표면의 대부분에서 수  $\mu\text{m}$ 에서 20 $\mu\text{m}$  이하의 깊이가 얇은 매우 불규칙한 형태의 부식이 발생하였다. 이 형상은 280°C의 탈기된 10,000 ppm Cl<sup>-</sup> 수용액 중에서 행한 양극분극에 의하여 형성된 피트의 형상과 매우 유사한 것이다. 이는 175°C에서 형성되는 불규칙한 형태의 피트가 280°C에서는 깊이 방향으로 성장하지 못하고 측면으로 성장한 결과로 생각된다. 이와 같이 Alloy 690TT에서 형성되는 피트의 특이한 형상 변화의 원인에 대하여는 추가적인 연구가 필요하다.

### 3.4 산화 피막 특성

탈기된 10,000 ppm Cl<sup>-</sup> 용액 중에서 생성된 산화 피막으로부터 얻은 XPS 스펙트럼 분석 결과에 의하면, 90°C에서는 Cr과 O의 피크만 관찰되었으나, 280°C에서는 Ni의 피크가 추가로 관찰되었다. 모든 온도에서 Fe의 피크는 나타나지 않았다. 90°C에서 Cr은 대부분 Cr(OH)<sub>3</sub>이며, 온도가 280°C로 높아짐에 따라 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 분율이 증가하였다. O 1s 피크는 90°C에서는 OH와 H<sub>2</sub>O의 분율이 높으나 280°C로 온도가 높아짐에 따라서 이들의 분율이 급격히 감소하고 O<sup>2-</sup>의 피크가 커지고 있다. 한편, 280°C에서만 검출된 Ni 피크는 각각 NiO, Ni(OH)<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>의 결합상태로 존재하였다. 이상의 피막조성 분석결과로부터 90°C에서 형성된 산화피막 외층의 조성은 수화된 크롬수산화물인 반면에, 280°C에서 형성된 피막은 Ni-화합물이 Cr-산화물/수산화물과 혼재함을 알 수 있다. Cr-산화물/수산화물은 본 시험조건에서 매우 안정한 부동태를 형성하는 보호피막의 역할을 하지만, Ni-산화물/수산화물은 부동태 형성에 기여하지 못하며 매우 비보호적이다[2].

탈기된 10,000 ppm Cl<sup>-</sup> 용액 중에서 생성된 산화피막에 대한 투과전자 회절시험 결과에 의하면, 90°C에서는 diffuse halo가 명백한 비정질 패턴을 나타내었다. 그러나 280°C에서는 여러 개의 뚜렷한 회절 ring들이 관찰되어 결정질 구조를 갖는 피막이 형성됨을 분명히 알 수 있었다. 부동태 피막의 붕괴는 공격성 음이온이 피막에 흡착하거나 피막 속으로 침투해 들어가고, 용해된 금속 양이온이 용액 중으로 나올 수 있는 결합에서 용이하다. 결정질 피막은 결정립계나 전위 (dislocation)와 같은 결함을 포함하므로 결정질 피막의 형성은 곧 피막내에 결함 밀도의 증가를 의미한다. 상대적으로 비정질의 피막은 결함 밀도가 매우 적기 때문에 피막을 통한 이온의 이동이 억제되므로 부식저항성을 크게 향상시킨다[3~6].

본 연구에서 얻어진 온도에 따른 피트의 개시와 성장 거동의 변화에 대한 원인은 온도에 따른 피막 특성과 부식생성물의 차이에서 비롯된 것으로 판단된다. 즉, 조성적으로 매우 보호적인 Cr-산화물이, 구조적으로는 비정질 피막이 형성되는 90°C에서는 피트의 발생이 극히 제

한되므로 공식 전위가 높고 피트의 밀도가 매우 작게 된다. 또한 발생된 피트의 인접표면 역시 매우 보호적인 피막으로 존재하고 있으므로 성장하는 피트의 음극반응을 안정적으로 담당하는 역할을 하게 된다. 따라서 극히 일부의 지역에서 피트 성장의 양극반응이 집중되는 결과로 인하여 깊은 피트를 형성하게 될 것이다. 그러나 280℃에서는 비보호적인 Ni-산화물이 개재된 피막이 형성될 뿐만 아니라, 결정질 밀도가 매우 큰 결정질 피막이 형성되므로 공식의 개시가 매우 용이하여 피트의 밀도가 증가하게 된다. 또한 피트의 인접표면도 결정질 밀도가 크기 때문에 쉽게 붕괴되므로 깊이 방향으로 성장하기 어렵게 된다. 결과적으로 공식 반응에서 양극면적의 증가와 음극면적의 감소를 초래하므로 성장속도가 작아진다. 한편 부식생성물이 피트 내부에 침적되면 이온들의 전류흐름이 방해되어 ohmic resistance가 발생되므로 부식전류의 감소가 나타나게 된다. 따라서 부식생성물이 존재하는 280℃에서 성장속도가 느려지게 된다.

#### 4. 결론

- 1) 공식전위와 피트 밀도의 관점에서 시험온도가 90℃에서 280℃로 높아짐에 따라서 공식 개시저항성이 감소하였으나, 공식의 성장속도는 90℃에서 가장 크며, 온도가 280℃로 높아짐에 따라서 감소하였다.
- 3) 90℃에서는 비정질 구조를 갖는 보호적인 Cr-산화물 피막이 형성되므로 공식 개시저항성이 우수하나, 피트 인접 피막의 붕괴 저항성이 크며 피트 밀도가 작고 부식생성물이 존재하지 않으므로 피트의 성장 속도는 커진다.
- 4) 280℃에서는 Cr-산화물과 비보호적인 Ni-산화물이 혼재된 결정질 피막이 형성되므로 공식 개시저항성이 감소한다. 한편 피트 인접 피막의 붕괴 저항성 감소, 피트 밀도의 급격한 증가에 의한 음극면적의 감소, 부식생성물에 의한 이온 이동 억제 효과에 의하여 피트의 성장 속도는 작아진다.
- 5) Alloy 600MA와 600TT 그리고 690TT의 공식 개시저항성은 거의 차이가 없었으며, 175℃를 제외하고는 Alloy 690TT의 공식 성장 속도가 비교적 작았다.

#### 후 기

본 연구는 과학기술부가 주관하는 원자력연구개발 중장기 계획사업으로 수행된 것입니다.

#### 참고문헌

- [1] D.D. Macdonald, A.C. Scott, P. Wrentrcek, J. Electrochem. Soc. Vol. 126, p.908 (1979)
- [2] 허도행, 김정수, 박용수, 한국부식학회지, Vol. 26, p.486 (1997)
- [3] G. Okamoto and T. Shibata, Passivity of Metals, R.P. Frankenthal and J. Kruger, eds, The Electrochemical Society, p.646 (1978)
- [4] A.G. Revesz and J. Kruger, Passivity of Metals, R.P. Frankenthal and J. Kruger, eds, The Electrochemical Society, p.137 (1978)
- [5] T.P. Hoar, J. Electrochem. Soc., Vol. 117, No. 1, p.17C (1970)
- [6] C.L. McBee and J. Kruger, Electrochimica Acta, Vol. 17, p.1337 (1972)

Table 1 Chemical composition (wt%) of the alloys

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Fe	S	Ti	P	Al	N	B	Mo
Alloy 600	0.01	0.1	0.3	15.4	75.1	0.2	8.0	<0.001	0.18	-	-	-	-	-
Alloy 690	0.02	0.36	0.31	30.0	59.6	0.01	9.26	0.001	0.33	0.01	0.023	0.033	0.001	0.013

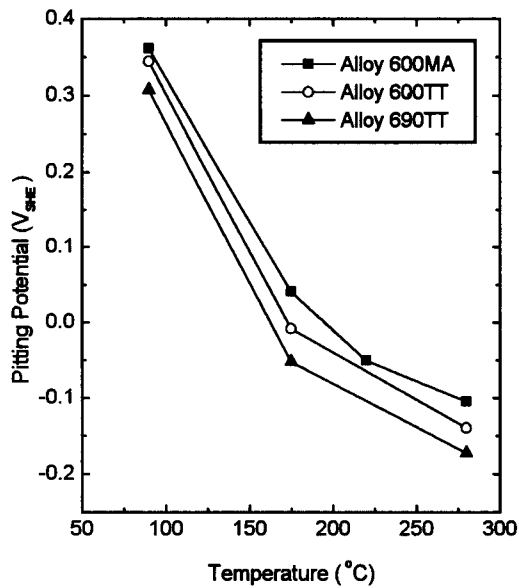


Fig. 1 Effect of temperature on the pitting potential in deaerated 10,000 ppm Cl<sup>-</sup> solution

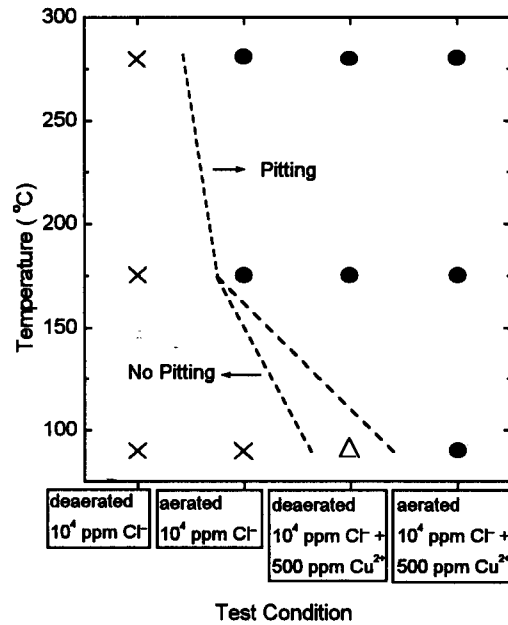


Fig. 2 Pitting susceptibility diagram as a function of solutions and temperature after immersion test for 2 weeks

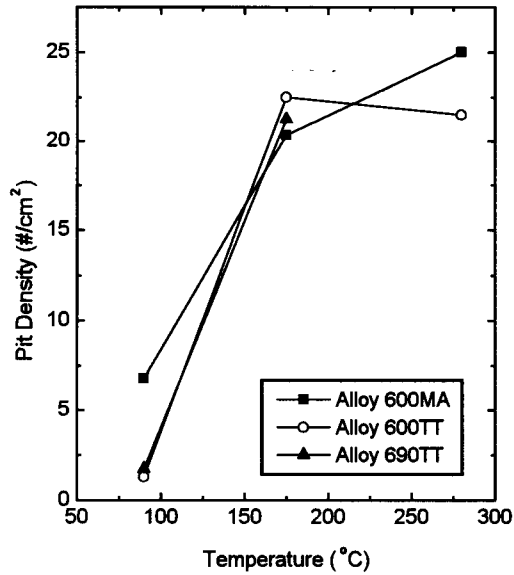


Fig. 3 Effect of temperature on pit density in aerated 10,000 ppm Cl<sup>-</sup> + 500 ppm Cu<sup>2+</sup> solution for 3 weeks

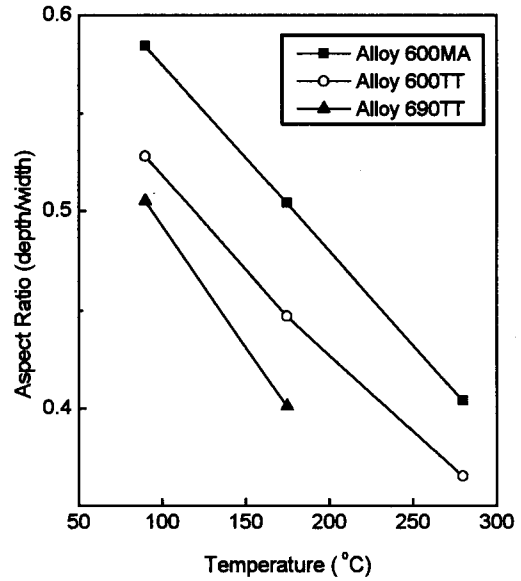
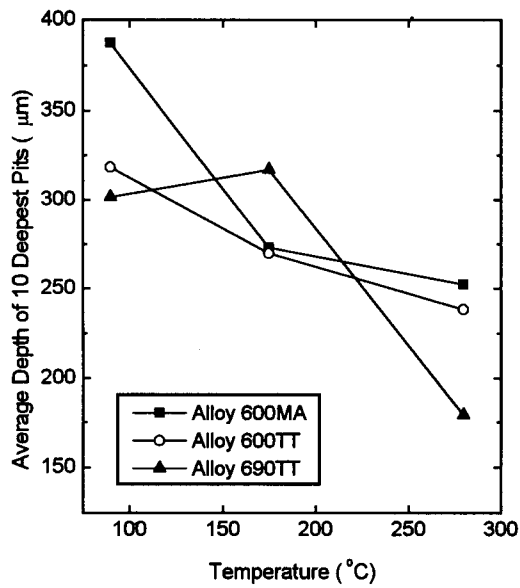
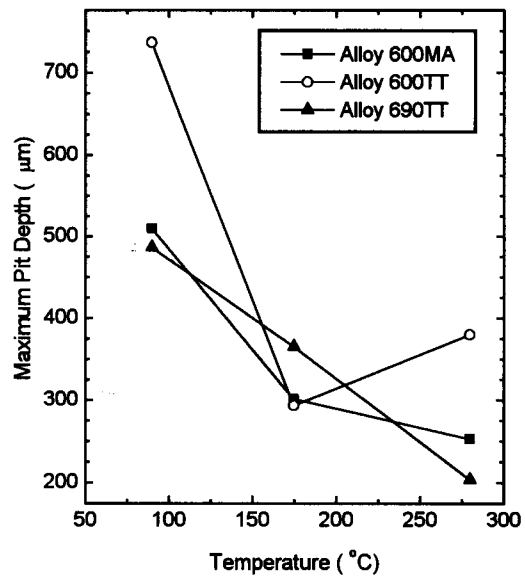


Fig. 5 Effect of temperature on aspect ratio of the pits in aerated 10,000 ppm Cl<sup>-</sup> + 500 ppm Cu<sup>2+</sup> solution for 3 weeks



(a)



(b)

Fig. 4 Effect of temperature on pit depth in aerated 10,000 ppm Cl<sup>-</sup> + 500 ppm Cu<sup>2+</sup> solution for 3 weeks; (a) average depth of 10 deepest pits, (b) maximum pit depth