

인가전위가 전열관 재료의 응력부식파괴에 미치는 영향

Effect of Applied Potential on Stress Corrosion Cracking of Steam Generator Tubings

김홍표, 황성식, 임연수, 국일현, 김정수

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

인가 전위가 전열관 재료인 Alloy 600과 Alloy 690의 응력부식파괴(stress corrosion cracking, SCC)에 미치는 영향을 315°C의 40% NaOH 수용액에서 C-ring시편을 사용하여 연구하였다. SCC시험이 종료된 후 부식산화막을 X-ray회절법으로 분석하였다. SCC시험과 동일한 시험용액에서 분극곡선을 얻었고, 정전위 시험을 하였다. 315°C의 40% NaOH수용액에서 Alloy 600과 Alloy 690의 동전위 분극곡선은 OCP보다 270mV 높은 전위에서 2차 anodic peak를 보였으나, 순수한 Ni는 그 전위에서 2차 peak를 보이지 않았다. OCP보다 150mV와 200mV높은 전위에서 Alloy 600의 부식산화막은 NiO 이었으나, OCP보다 250mV와 330mV높은 전위에서 생성된 것은 NiO의 peak가 약간 이동한 것이었다. OCP보다 150mV높은 전위에서의 Alloy 690의 부식산화물은 NiO였고, 나머지 전위에서는 NiO와 Ni, Cr과 Fe의 spinel structure(M_3O_4)의 산화물이 혼합되어 있었다. 40% NaOH수용액에서 Alloy 600의 SCC민감도는 OCP보다 150 ~ 200mV 높은 전위에서 민감하였고, OCP보다 250mV 높은 전위에서 SCC균열이 관찰되지 않았다. 따라서 염기성 분위기의 SCC는 부식 전위 바로 위의 부동화 전위와 2차 anodic peak 전위 사이에서 NiO가 생성되는 전위에서 진행되는 것으로 판단된다. Alloy 690이 Alloy 600비해 SCC 민감도가 더 적었다.

Abstract

Effects of applied potential on stress corrosion cracking(SCC) of Alloy 600 and Alloy 690 used as steam generator tubing materials have been studied in deaerated 40% NaOH at 315°C using C-ring specimen. Corrosion oxides formed at the potentials where SCC tests had been performed were analyzed with X-ray diffraction. Current transient at various potential and polarization curves of Alloy 600, Alloy 690 and Pure Ni were obtained. Polarization curves on Alloy 600 and Alloy 690 showed second peak at 270mV above OCP, while polarization curve on pure Ni had no second peak at that potential. X-ray diffraction patterns of corrosion oxides of Alloy 600 which had been formed at 150 and 200mV above OCP coincided with NiO, while those formed at 250mV and 330mV showed slight shift in 2θ of NiO, meaning change in lattice parameter of NiO. Corrosion oxide of Alloy 690 which had been formed at 150mV above OCP were NiO while those at 200, 250 and 330mV above OCP were mixed oxides of NiO and spinel structure(M_3O_4) of Ni, Cr and Ni. Almost through wall cracks were observed for Alloy 600 held at 150 and 200mV above OCP while no cracks were observed for Alloy 600

held at 250 and 330mV. These results imply that SCC of Alloy 600 might proceed in the range of potential from passivation potential to second peak where NiO were produced. Alloy 690 were more resistant to SCC than Alloy 600.

1. 서론

증기발생기 전열관 재료는 가동중 손상에 의해 plugging이나 sleeving등의 보수작업을 하거나 증기발생기 전체를 교체하는 경우가 있다. 손상된 대부분의 전열관 재료는 Westing House사의 저온 mill anneal된 Alloy 600과 Combustion Engineering사의 고온 mill anneal된 Alloy 600이었는데, 이 재료들은 1차측 및 2차측 응력부식파괴(stress corrosion cracking, SCC)에 민감한 것으로 알려지게 되었다¹. 그래서 mill anneal된 Alloy 600대신에 thermal treatment한 Alloy 600이 사용되었고^{1,2}, 최근에는 thermal treatment한 Alloy 690이 사용되고 있다³.

2차측 SCC에 의한 전열관 재료의 손상원인분석과 발전소 shutdown시의 hideout and return 결과를 MULTI-Q code에 입력하여 얻은 결과로부터 많은 경우의 전열관 재료의 손상이 염기성분위기와 접촉한 것에 기인하는 것으로 평가되고 있다⁴. 인출 전열관의 손상원인분석은 인출 전열관 표면의 산화막에서 Cr이 고갈되어 있으면 전열관이 염기성 분위기에 접촉하고 있음을 나타내고, Ni가 고갈되어 있으면 산성분위기와 접촉하고 있다는 실험실적 data에 근거하고 있다⁵.

2차측의 염기성분위기는 시약이나 feed water중의 불순물로 있는 Na나 혹은 재생이온 교환수지중의 Na등이 증기발생기 2차측 틈새에 농축되기 때문이다⁶. 그리고 condenser나 preheater재료로 Cu합금을 사용한 경우 Cu이온이나 Cu산화물이 틈새에 존재하게 된다. 그리고 수질관리가 적절하게 수행되지 않는 경우에 용존 산소가 많이 존재할 수 있다. 이런 Cu이온이나 Cu산화물과 용존 산소 등은 전열관 재료의 전위를 증가시키는 산화제로 작용한다. 따라서 전열관 재료는 사용중에 수처리와 2차 계통수와 접촉하는 재료등에 따라 다양한 전기화학적 전위를 갖을 수 있다. 그래서 오래 전부터 염기성 분위기에서 전기화학적 전위가 재료의 SCC민감도를 평가하는데 매우 중요함을 인식하게 되었다⁷⁻¹⁰. 또한 동시에 특정 전기화학적 전위를 가해서 SCC를 가속시키어 Alloy 600의 SCC 민감도를 평가하는데 사용하였다. Pessall^{7,8}과 Bandy등¹⁰은 10% NaOH 수용액에서 SCC가 OCP보다 약 100~200mV 높은 전위에서 Alloy 600의 SCC 민감도가 최대로 된다고 하였다. 그렇지만 왜 이 전위 영역에서 SCC민감도가 최대로 되는지는 불분명하다.

NaOH 농도가 증가함에 따라 Alloy 600과 Alloy 690의 SCC민감도는 증가하여 NaOH 농도가 약 10%일 때 최대로 되고, NaOH 농도가 그 이상으로 증가함에 따라 SCC민감도는 감소한다¹¹. 이런 결과들은 OCP에서 얻은 결과로 각각의 인가전위에서도 NaOH농도에 따른 SCC민감도가 경향을 보이는지 명확하지 않다.

본 연구에서는 Alloy 600과 Alloy 690의 315oC 40% NaOH 수용액에서 SCC민감도를 인가전위의 함수로 평가하고자 하였다. 각각의 재료에 대한 분극곡선을 얻었고, 정전위에서의 시간에 따른 전류의 변화를 측정하였고, 각각의 정전위에서 형성된 부식피막을 X-ray 회절법으로 분석하였다.

2. 실험방법

사용한 Alloy 600과 Alloy 690 재료의 조성과 기계적 성질을 Table 1과 Table 2에 각각 나타냈다. Alloy 600은 980°C에서 2분 15초간 mill anneal(MA)한 재료이고, Alloy 690은 1100°C에서 2분간 mill anneal한 것을 715~730°C에서 10시간 thermal treatment(TT)한 재료이다. Alloy 690은 교체된 고리 1호기 증기발생기 전열관 재료로 사용된 재료이다. Alloy 600의 탄화물 분포를 보기 위해 인산 에칭하였고 입계를 보기 위해 질산 에칭하였다. Alloy 690의 미세조직은 bromine 에칭하여 관찰하였다.

분극시험과 정전위시험은 315°C의 40% NaOH 수용액에서 용량이 3.8인 Ni autoclave를 사용하여 수행하였다. 시험용액은 탈염수에 시약급의 NaOH를 첨가하여 제조하였다. 시험용액을 autoclave에 주입하고 autoclave 뚜껑을 닫은 후 N₂ 가스를 purging하여 탈산하였다. 그런후 autoclave 를 가열하면서 시편의 OCP를 Ag/AgCl external electrode를 사용하여 측정하였다. 용액이 315°C에 도달하면 안정한 OCP를 보였으며, 약 12시간 후에 시험을 시작하였다. 분극시험시편은 1×5×10(mm³)인 시편을 0.3 μm까지 alumina powder로 polishing한 것을 Alloy 600 wire에 spot welding후 Alloy 600 wire를 절연시켰다. 분극속도는 0.1mV/sec 부터 10mV/sec까지 변화시켰다. 정전위 시험은 분극시험에서 사용한 시편과 동일한 것을 사용하였으며, 40% NaOH 수용액에서 OCP보다 150, 200, 250과 330mV 높은 전위에서 30분 동안 각각 시험하였다. 또한 각각의 인가전위에서 48시간 유지한 시편의 부식산화물을 X-ray 회절법으로 분석하였다.

SCC시험은 C-ring시편을 사용하여 수행하였으며, C-ring시편의 바깥쪽 정점에 최대 인장응력이 가해지도록 두 다리가 만날 때까지 bolt loading하였다. SCC시험도 referance electrode로 Ag/AgCl external electrode를 사용하여 315°C의 40% NaOH 수용액에서 용량이 3.8인 Ni autoclave에서 수행하였다. 시편은 autoclave와 절연이 되도록 하였으며, SCC 시험은 OCP, OCP+150, OCP+200, OCP+250와 OCP+330mV에서 각각 수행하였다. 인가전위는 EG&G 263 potentiostat와 Keithley 228A power supplier를 이용하여 가하였다. SCC시험이 종료된 후 파단면을 SEM으로 관찰하였고, 측면에서의 균열길이를 광학현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

분극곡선

Alloy 600의 315°C 40% NaOH 수용액에서 분극속도에 따른 분극곡선을 Fig. 1에 나타냈다. Alloy 600의 분극곡선은 active region과 passive region 그리고 transpassive region을 보여주며, 분극속도가 0.3~1mV/sec일 때 active region보다 조금 높은 곳(OCP보다 약 250mV높은 전위)에서 작은 2차 peak를 보이고, 분극속도가 10mV일 때는 2차 peak의 위치가 더 높은 전위쪽으로 이동하였다. 분극속도가 0.1mV/sec일 때는 2차 peak는 보이지 않았으며, 이것은 분극속도가 느림에 따라 더 두껍고 안정한 부식산화물이 Flade 전위와 2차 peak사이에서 생성되어 2차 peak에서의 활성화가 어렵게 된 것에 기인하는 것으로 판단된다. 이러한 2차 peak는 이 용액에 TiO₂가 첨가된 경우 더 뚜렷하게 나타났다¹². OCP보다 600mV높은 전위에서 인가전위가 증가함에 따라 부동태 전류밀도가 증가하다가 OCP보다

800mV 높은 전위에서 부동태 전류밀도는 인가전위에 관계없이 일정하였다. 분극속도가 증가할수록 active/passive 전이전위(flade potential)와 임계 전류밀도(critical current density) 그리고 부동태 전류밀도는 증가하였다. E-pH diagram(Pourbaix diagram)에서 Ni는 세 가지의 산화물을 보여준다. OCP보다 조금 높은 전위에서 NiO가 안정하고, 더 높은 전위에서 Ni₃O₄, 가장 높은 전위에서 Ni₂O₃가 안정한 산화물이며, Ni₂O₃가 안정한 전위 영역은 약 100mV 정도로 매우 좁다. 전위에 따른 Ni산화물의 안정한 구조와 분극곡선사이의 관계를 살펴보았다. 40% NaOH 용액의 온도가 200°C보다 낮을 때 transpassive potential 보다 조금 낮은 전위에서 뚜렷한 peak를 보였는데, 이 peak는 Ni₃O₄가 Ni₂O₃로 전이되면서 나타나는 peak로 판단된다. 그리고 부동태 전류밀도가 OCP보다 600mV 높은 전위에서 증가하기 시작했는데 이것은 NiO가 Ni₃O₄로 전이되는 것으로 판단된다. 따라서 E-pH diagram상의 안정한 산화물의 형태와 분극곡선상의 전류밀도의 변화와 관계가 있는 것을 볼 수 있다. 온도가 증가함에 따라 300°C보다 높은 온도에서는 transpassive potential 보다 조금 낮은 전위에서 관찰되던 peak는 없어졌으며, 이것은 고온에서 Ni₃O₄가 Ni₂O₃로 전이가 kinetics 측면에서 더 어려워 졌기 때문으로 생각된다. 한편 Flade 전위(active/passive 전이전위)보다 조금 높은 전위에서 앞에서 언급한 새로운 2차 peak이 출현되었으며, 그 이유를 알기 위해 2차 peak 전후의 전위에서 유지한 시편의 부식산화물을 X-ray 회절분석한 것을 다음에 설명하였다.

순수한 Ni, Alloy 690 그리고 Alloy 600의 분극곡선을 0.3mV/sec의 분극속도로 315°C의 40% NaOH 수용액에서 얻은 것을 Fig. 2에 나타냈다. Alloy 600과 순수한 Ni는 거의 동일한 분극곡선을 보였다. Alloy 690은 Alloy 600보다 약간 큰 임계 전류밀도를 보였고 부동태 영역에서의 부동태 전류밀도도 약 2.5배 큰 값을 보였다. 전위가 OCP 보다 800mV 높고 transpassive potential보다 낮은 부동태영역에서 Alloy 600과 순수한 Ni는 거의 일정한 부동태 전류밀도를 보였으나, Alloy 690은 새로운 peak를 보였다. Alloy 690의 이 peak는 Cr에 기인하는 것으로 평가된다. Lee등¹³은 Alloy 600이 140°C의 25M NaOH 수용액에서 OCP보다 약 600mV 높은 전위의 부동태 영역에서 큰 peak를 보였는데, 이 peak는 순수한 Cr의 transpassive potential과 일치하는 것으로부터 이 peak가 Cr의 용해와 관련된 것이라고 하였다.

Repassivation kinetics

순수한 Ni, Alloy 600과 Alloy 690 등이 315°C의 40% NaOH 수용액에서 여러 인가전위에서 시간에 따른 전류밀도의 변화를 측정하였으며, Alloy 600의 전류밀도 변화를 Fig. 3에 나타냈다. 315°C에서 12 ~24시간 OCP에서 유지한 시편에 일정한 인가전위를 가한 상태에서 전류밀도를 측정한 것이다. 315°C에서 12 ~24시간 시편을 유지시, 유지시간은 repassivation kinetics에 영향을 거의 주지 않았다. 시간에 따른 전류밀도는 계단모양으로 감소하였다. 시편에 전위를 가함에 따라 초기에는 나면(bare surface)에서 큰 전류밀도를 보이다가 나면이 부식 산화물로 덮히면서 전류밀도가 감소하였다. 여기서 초기에 보이는 큰 전류밀도를 나면 부식속도로, 나면이 부식산화물로 덮히기 시작하는 시간을 부동화 시간이라 하였다. 인가전위가 증가함에 따라 나면 부식속도는 증가하였으나 부동화 시간은 감소하였다. 이러한 경향을 순수한 Ni와 Alloy 690도 보였다. Alloy 600의 경우 인가전위가 OCP+250mV 보다 큰 전위 영역에서 전류밀도-시간의 곡선을 적분한 값(Coulomb)은 인가

전위가 증가할수록 감소하였다.

X-ray 회절분석

Alloy 600과 Alloy 690을 315°C 40% NaOH 용액에서 OCP+150, OCP+200, OCP+250과 OCP+330mV를 48시간 동안 가해준 시편의 산화물을 X-ray 회절분석하였다. OCP보다 150mV와 200mV높은 전위에서 생성된 Alloy 600의 산화물은 NiO이었으며 다른 형태의 산화물은 X-ray 회절법으로는 관찰되지 않았다(Fig. 4(a)). OCP보다 250mV와 330mV높은 전위에서 생성된 Alloy 600의 산화물의 peak의 위치는 NiO의 peak의 위치가 약간 이동한 것처럼 보였다(Fig. 4(b)). OCP보다 150mV높은 전위에서 생성된 Alloy 690의 산화물은 NiO였으며, 나머지 전위에서 생성된 것은 NiO와 Ni, Cr와 Fe를 포함하고 있는 M_3O_4 형태의 spinel structure이었다.

SCC

Alloy 600은 315°C의 40% NaOH수용액에서 인가전위가 150mV와 200mV일 때 거의 균열을 보였고 인가전위가 250mV와 330mV일 때 균열은 거의 관찰되지 않았다(Fig. 5). Alloy 690은 Alloy 600에 비해 모든 전위에서 SCC 민감도가 적었다. 인가전위에 따른 SCC 민감도는 10% NaOH수용액에서의 SCC민감도(1)와 거의 유사한 경향을 보였다. Alloy 600이 SCC에 민감한 전위 영역은 분극곡선에서 active region과 2차 peak사이의 전위 영역에 해당되며, 부식 산화물이 NiO를 형성하는 전위 영역과 일치한다. 한편 정전위에서 시간에 따른 전류값을 적분한 값은 인가전위가 증가할수록 증가하였으며, SCC민감도와는 관계는 없는 것으로 생각되었다.

4. 결론

Alloy 600과 Alloy 690은 315°C의 40% NaOH수용액에서의 동전위 분극곡선은 OCP보다 250mV 높은 전위에서 2차 anodic peak를 보였으나 순수한 Ni는 그 전위에서 2차 peak를 보이지 않았다. OCP보다 150mV와 200mV높은 전위에서 Alloy 600의 부식산화막은 NiO 이었으나, OCP보다 250mV와 330mV높은 전위에서 생성된 것은 NiO의 peak가 약간 이동한 것이었다. OCP보다 150mV높은 전위에서의 Alloy 690의 부식산화물은 NiO였고, 나머지 전위에서는 NiO와 Ni,Cr과 Fe의 spinel structure(M_3O_4)의 산화물이 혼합되어 있었다. 40% NaOH수용액에서 Alloy 600의 SCC민감도는 OCP보다 150 ~ 200mV 높은 전위에서 민감하였고, OCP보다 250mV 높은 전위에서 SCC균열은 관찰되지 않았다. 따라서 염기성 분위기의 SCC는 부식 전위 바로 위의 부동화 전위와 2차 anodic peak 전위 사이에서 NiO가 생성되는 전위에서 진행되는 것으로 판단된다. Alloy 690은 Alloy 600비해 SCC 민감도가 더 적었다.

후기 본 연구 과학기술부가 주관하는 원자력 연구개발 중장기 계획사업으로 수행된 것입니다.

참고문헌

1. G. R. Airey, EPRI NP-1354, 1980.
2. J.A. Gorman and A. P. L Turner, Proceedings of the meeting, Improving the Understanding and Control of Corrosion on the Secondary Side of Steam Generators, Airlie, Virginia, October 9-13, 1995, NACE international, Houston, Texas, p.85107, 1996.
3. J. R. Crum and N. Nagashima, Proceedings of the Eighth International Symposium Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, August, 10-14, 1997, Amelia Island, Florida, p127-137, 1997.
4. J. P. N. Paine, S. A. Hobart and S. G. Sawochka, Proceedings of the Fifth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems p. 739, 1992.
5. J. B. Lumsden and P. J. Stocker, Proceedings of the Eighth International Symposium Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, August 6-10, 1989, Jekyll Island, Georgia, NACE, Houston, Texas, p 6-38, 1990.
6. C. R. Wolfe, EPRI NP-4458, p. A8-1, 1986.
7. J. R. Cels, J. Electrochem. Soc., 123, p40, 1976.
8. N. Pessall, G. P. Airey, and B. Lingenfelter, Corrosion, 35, p 100, 1979.
9. N. Pessall, Corrosion Science, 20, p 225, 1980.
10. R. Bandy, R. Roberge and D. Van Rooyen, EPRI NP-4458, p A10-1, 1986.
11. R. J. Jacko, EPRI NP-6721-SD, 1990.
12. K. M. Kim, et. al., to be submitted to J. Korean Society of Corrosion Engineers.
13. K. H. Lee, G. Cragno and D. D. Macdonald, Corrosion, 41, p.540, 1985.

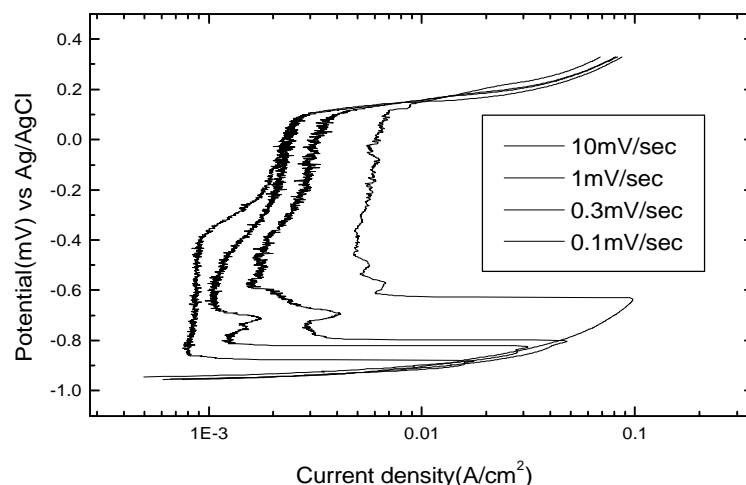


Fig. 1 Effect of scan rate on polarization of Alloy 600 in 40% NaOH at 315 °C

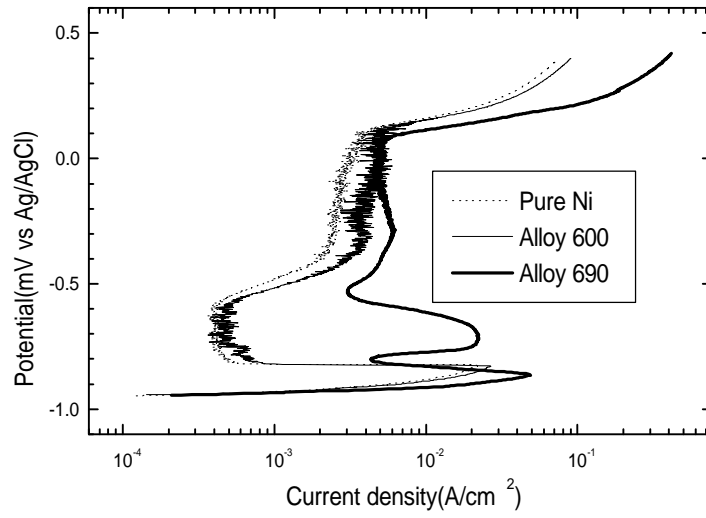


Fig. 2 Polarization curves of Pure Ni, Alloy 600 and Alloy 690 in 40%NaOH at 315 °C at a scan rate of 0.3mV/sec.

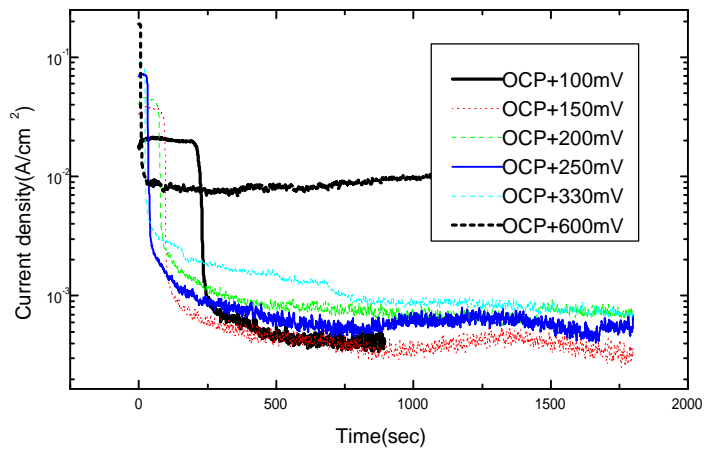


Fig. 3 Current transient of Alloy 600 in 40% NaOH at 315 °C

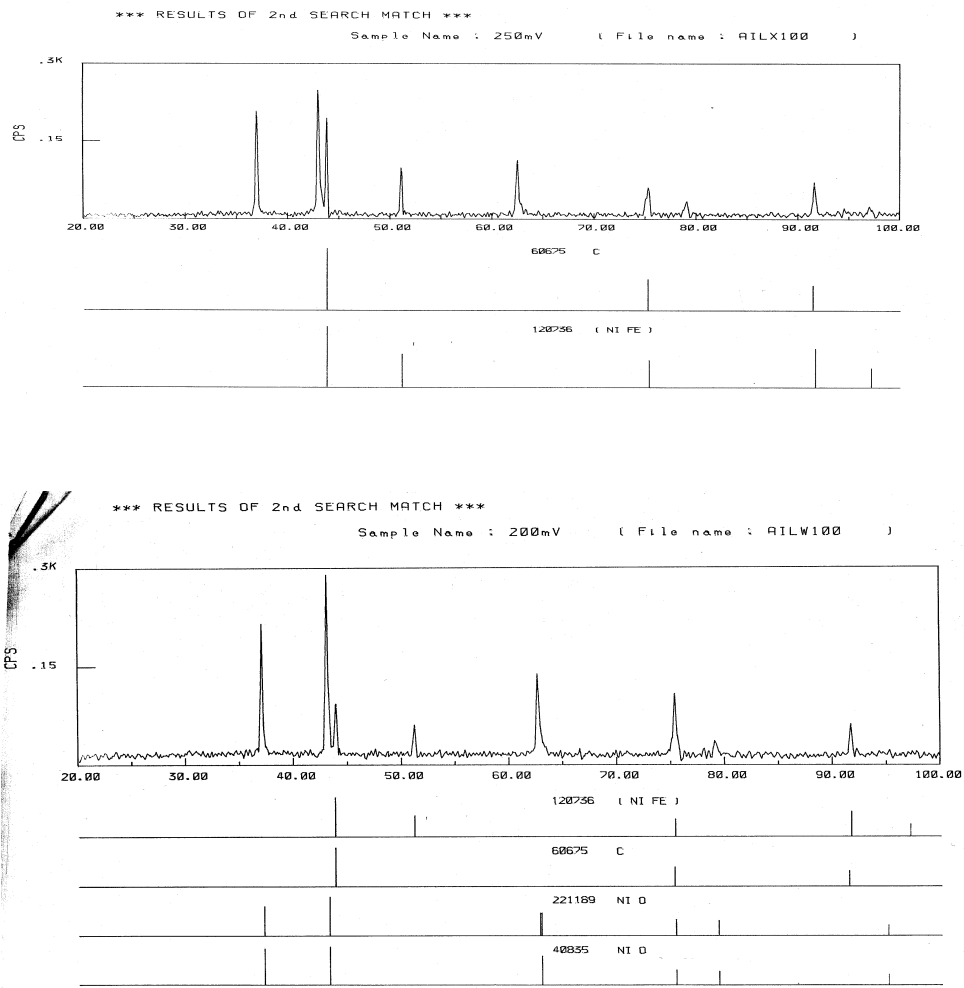


Fig. 4 X-ray diffraction pattern of corrosion oxide held at (a) 150mV and (b)200mV above OCP

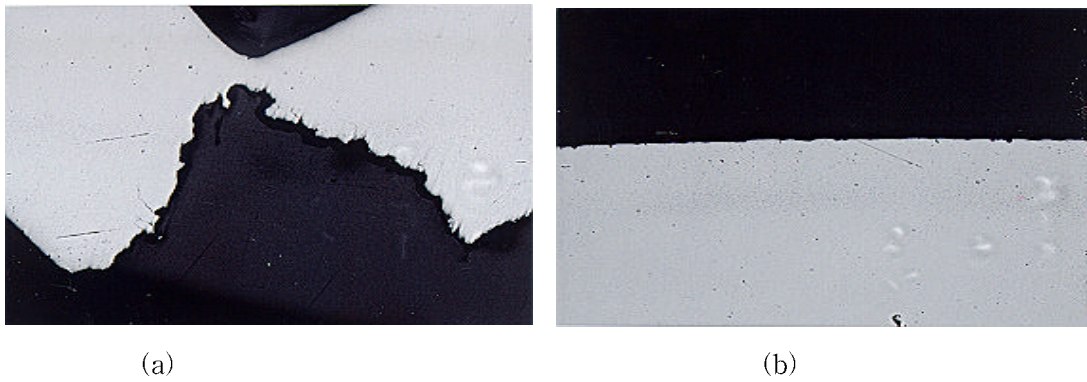


Fig. 5 Side view of C-ring after stress corrosion test in 40% NaOH at 315°C,

(a) : at 250mV above OCP, (b) : at 250mV above open circuit potential.