

'98 추계 학술발표회 논문집

한국원자력학회

고온 염기성 수용액에서 TiO_2 가 Alloy 600의 응력부식균열 특성에 미치는 영향

Effect of TiO_2 on Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in Caustic Solution

김경모 김홍표 황성식 이덕현 김우철

한국원자력연구소

Abstract

Stress corrosion cracking(SCC) of alloy 600 used for steam generator tubings has been one of the key issues in nuclear power plants. This work is to evaluate the effect of TiO_2 addition on SCC of alloy 600. SCC tests were performed in 10% and 40% NaOH with and without 2g/l TiO_2 using CT and C-ring specimen. SCC crack growth rate was on-line monitored with direct potential drop method. The effects of TiO_2 on electrochemical polarization behaviour were also measured. In addition the effects of TiO_2 on corrosion oxide were examined with AES and ESCA. Presence of TiO_2 reduced SCC crack growth rate of alloy 600. The active passive transition potential (Flade potential) in 40% NaOH with TiO_2 was lower than that without TiO_2 . Presence of TiO_2 increased current density at the second peak and decreased current density in the range of potential from flade potential to second peak.

요 약

증기발생기 전열관 재료로 사용되고 있는 Alloy 600의 응력부식파괴는 원자력발전소 주 손상 원인 중 하나가 되고 있다. 본 연구에서는 TiO_2 의 첨가가 따른 Alloy 600의 SCC 저항성에 미치는 영향을 평가 하였다. CT 시편과 C-ring 시편을 사용하여 2g/l의 TiO_2 를 첨가 또는 첨가하지 않은 10%와 40% NaOH 용액에서 SCC 실험을 수행하였다. SCC 균열 성장속도는 직류전위차법(DCPD)을 이용하여 on-line 측정하였다. 또한 전기화학적 분극거동에 대한 TiO_2 의 영향도 측정하였다. 산화막에 대한 TiO_2 의 영향은 AES와 ESCA를 이용하여 분석하였다. TiO_2 의 첨가는 Alloy 600의 SCC 균열성장속도를 감소시켰다. TiO_2 가 첨가됨에 따라 active/passive 전이 전위는 감소하였고 second peak에서의 전류밀도를 증가시켰고, active/passive 전이전위와 second peak 사이에서의 부동태 전류밀도를 감소시켰다.

1. 서론

현재 원자력 발전소의 증기발생기 전열관 재료로 쓰이고 있는 Alloy 600은 300°C 부근의 온도일 때 pH 10 이상의 염기성 분위기에서 IGA/IGSCC가 발생하는 것으로 밝혀졌다. 증기발생기 2차측의 전열관 지지대와 전열관 사이에 부식생성물등 여러 가지 불순물들이 쌓이게 된다. 이렇게 형성된 sludge pile 내부에는 염기성 이온의 농축에 의해서 높은 pH 분위기가

형성될 수 있으며, 이와 같은 염기성 분위기에 의한 응력부식균열(SCC) 발생이 대부분의 전열관 파손원인으로 지목된다. 이러한 전열관 손상을 피하기 위하여 전열관 재료를 Alloy 600에서 SCC 저항성이 더 높은 것으로 입증된 Alloy 690으로 교체하고 있다. 그러나 가동 중에 SCC 억제제를 투입하여 전열관의 건전성을 향상 시킴으로써 기존 증기발생기의 수명을 연장하는 방안이 연구되고 있다¹⁻⁴. SCC 억제제로써 현재 봉산처리 방법이 이용되고 있으며, TiO₂를 비롯한 몇 가지 Ti화합물들이 SCC를 효과적으로 억제시키는 것으로 밝혀졌다. TiO₂는 산화피막의 조성을 변화시킴으로써 재료의 전기화학적 특성을 변화시킨다는 연구결과들이 있었다^{2,4}. 염기성 분위기에서의 Alloy 600 재료의 전기화학적 성질과 SCC 또는 IGA와의 관계는 밀접한 상관관계를 갖는다⁵. SCC는 부식전위에서 150mV에서 300mV 사이의 전위에서 주로 발생하며, 분극곡선상에서 볼 때 이는 부동태 피막이 형성되기 시작하는 전위영역이다. 본 연구에서는 TiO₂의 첨가에 따른 Alloy 600의 SCC 특성에 대한 효과를 실험하였고, 전기화학적 분극거동 변화를 관찰함으로써 TiO₂의 영향을 평가하고자 하였다.

2. 실험방법

SCC 실험 재료로서 표 1과 같은 기계적 특성을 갖는 Alloy 600 MA를 사용하였으며, 전기화학적 분극실험은 Alloy 600 TT 시편을 사용하였다. 각각의 화학적 조성은 표 2와 같다. 응력부식균열 억제제로 사용된 TiO₂는 Degussa 제품을 사용하였다. SCC 억제 실험에서 TiO₂는 2g/l가 되도록 첨가하였다.

SCC 실험은 10% 측면 홈(side groove)이 있는 CT시편을 제작하여 균열 성장 속도를 측정하였고, C-ring 시편으로 SCC 저항성을 평가하였다. CT시편의 인장응력은 노치 입구에 쐐기를 박아 넣는 형태로 하중을 부가하였다. CT 시편의 SCC 균열 성장은 직류 전원을 부가하여 균열 주위에 생기는 전위차의 변화를 측정하여 균열의 길이를 유추하는 방법인 DCPD(direct current potential drop)을 이용하였다. 실험장치는 그림 1에 나타난 바와 같다. 실험에 들어가기 앞서 항상 약 30분 정도 질소 가스를 purging하여 용존 산소를 제거하였다. SCC 실험은 315°C, 10%NaOH 수용액에서 150mV vs ocp를 가하면서 균열을 측정하였다. 농도에 따른 분극곡선의 변화를 보기 위하여 10%와 40%의 NaOH 용액 중에서 전기화학적 실험을 하였다. 기준전극은 Ag/AgCl 외부기준전극을 사용하였다. 10%NaOH 수용액에서의 분극실험은 -300mV vs ocp에서 30분간 전처리 후 1 mV/sec scan rate로 분극시켰다. 40%NaOH 수용액에서의 분극실험은 전처리 조건과 scan rate를 달리하여 그에 따른 변화를 관찰하였는데, 전처리를 하지 않은 경우와 -100mV vs ocp에서 30분간 전처리 한 후 분극실험을 수행하였다. Scan rate의 변화에 따른 분극거동의 영향을 관찰하기 위하여 0.1 mV/sec와 0.3 mV/sec의 scan rate로 분극실험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

SCC에 대한 TiO₂의 영향을 평가하기 위하여 150mV vs ocp의 전기화학적 전위를 가한 상태에서 실험한 결과 그림 2와 같은 결과를 얻었다. 이 결과는 TiO₂의 첨가에 의해서 균열속도가 크게 감소하였음을 보여주고 있다. 균열 속도는 TiO₂가 수용액 중에 존재할 때 상당한 유동을 보이는데 특히 SCC 초기에 더 컸다. 이는 균열면에 침투한 TiO₂가 dcpd 측정에 영향을 끼친 결과로 생각된다. 대체적으로 TiO₂의 존재 유무에 관계 없이 균열은 선형적 증가 형태를 보이며 TiO₂의 첨가는 균열성장 속도를 거의 반으로 감소시키는 효과를 가져오는 결과를 얻었다. C-ring 시편에 대한 TiO₂를 첨가한 40% NaOH 용액에서 SCC 실험한 결과

5일 동안 균열이 관찰되지 않았다. TiO₂의 첨가는 그림 3에서 알 수 있는 바와 같이 Alloy 600의 전기화학적 특성에도 변화를 가져 왔다. 임계전류 밀도가 TiO₂의 첨가에 의해서 0.01 A/cm²로부터 0.001 A/cm²으로 감소 하였고, 부동태 영역 전반에 걸쳐 전류밀도가 감소 하였다. 40%NaOH 수용액에서 TiO₂의 첨가에 따른 분극 특성은 좀더 큰 변화를 보인다. 40% NaOH 수용액에서의 분극실험 결과는 그림 4에 나타내었는데 산화막이 부동태 상태로 전이 되는 초기 전위 영역에서 국부적인 전류밀도의 감소를 보여준다. 이러한 부동태 초기 영역에서 SCC가 주로 일어나는 점을 감안하면 이 영역에서의 급격한 전류밀도의 감소는 SCC 균열성장에 더 큰 영향을 줄 것으로 생각된다. 부동태 초기에서의 전류밀도 감소 후에 다시 두 번의 전류밀도 peak를 보여주는데 그림 3에서 알 수 있듯이 10% NaOH 수용액에서의 분극거동에서도 TiO₂의 첨가에 의해서 부동태 영역에서 전류밀도의 유동이 발생함을 볼 수 있었다. 315°C 온도에서 40% NaOH + 2g/l TiO₂의 분위기에서 분극시편 전처리의 영향은 그림 5와 같다. -100mV vs ocp에서 30분간 전처리후 얻은 분극곡선에서 임계전류밀도는 4×10^{-2} A/cm²이었고, 전처리를 하지 않았을 때 임계전류밀도는 3×10^{-3} A/cm²로 전류밀도가 감소하였다. TiO₂를 첨가 했을 때 모든 시편에서 약 -650mV vs she 전위영역에서 두 번째 current peak가 생성되었는데 여기서의 전류밀도는 전처리의 유무에 관계없이 약 1×10^{-2} A/cm²으로 일정하였다.

4. 결론

TiO₂가 첨가됨에 따라 active/passive 전이 전위는 감소하였고 second peak에서의 전류밀도를 증가시켰고, active/passive 전이전위와 second peak 사이에서의 부동태 전류밀도를 감소시켰다. TiO₂의 첨가는 315°C 온도의 10%NaOH 수용액중에 alloy 600의 SCC의 성장 속도를 약 반으로 감소시켰으며, 10%와 40%NaOH 수용액에서 C-ring 시편의 SCC 저항성을 증가시켰다. TiO₂ 첨가됨에 따라 SCC 저항성이 증가된 것은 active/passive 전이전위와 second peak 사이에서의 부동태 피막의 변화에 기인한 것으로 생각된다.

※후기

- 본 연구는 과학기술부가 주관하는 원자력 중장기 연구의 일환으로 수행되었음

참고문헌

1. 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.
2. J. B. Lumsden, et. al., Mechanism and Effectiveness of Inhibitors for SCC in a Caustic Environment, *ibid.*
3. J. Daret, et. al., Secondary Side Degradation of Steam Generator Tubing : Which Inhibitors for Which Causes? A Review of Model Boiler Test Results, Eighth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, August 10-14, 1997, Amelia Island, Florida.
4. J. M. Lumsden, Presentation at KAERI, 1997.
5. R. Bandy and D. van Rooyen, Mechanisms of Intergranular Failures in Alloy 600 in High Temperature Environments, Proceedings of the International Symposium on

표 1. Alloy 600 MA의 기계적 특성

Properties Heat#	Hadness	Yield strength (2%MPa)	Tensile strength (MPa)	%Elongation (50.8mm)	R/A (%)
Alloy 600 MA	83.0	300	657	43.9	60.6

표 2. 실험 재료들의 화학적 조성

원소 재료	C	Cr	Ni	Fe	Si	Mn	P	S	Cu	Ti	Al	B	N	Cb
Alloy 600 MA	0.032	15.51	75.32	7.9	0.28	0.23	0.007	0.001	0.09	0.39	0.20	0.001	0.01	0.02
Alloy 600 TT	0.016	16.49	72.3	9.36	0.32	0.84	0.008	0.003	0.01	0.3	0.2			

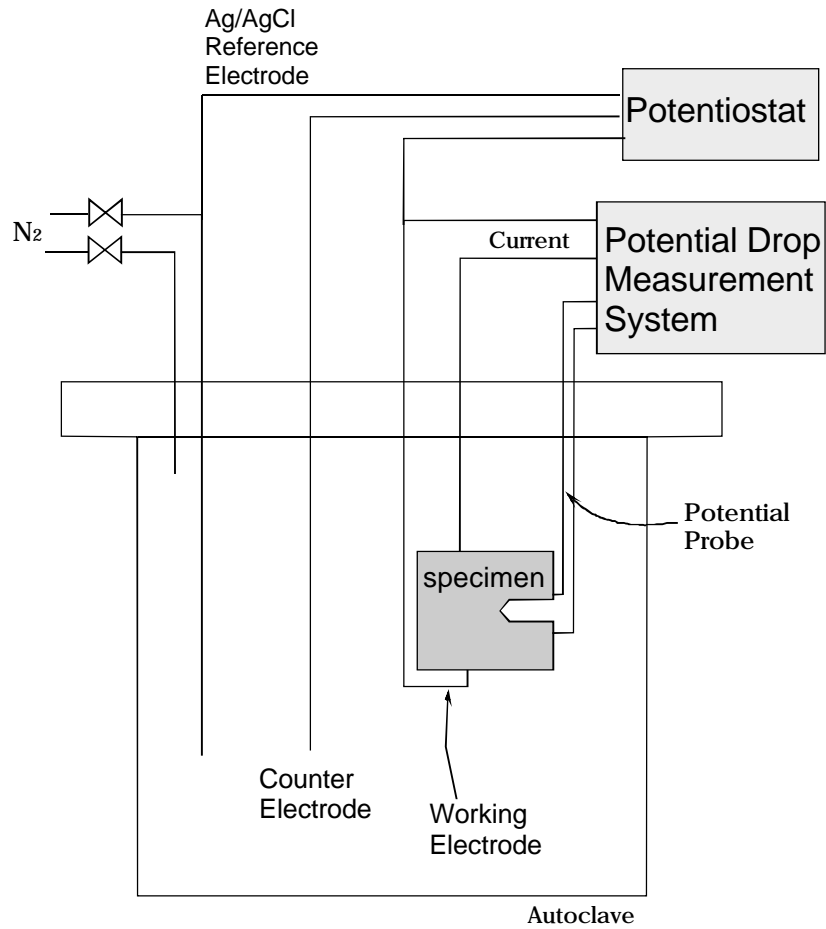


그림 1. Caustic SCC test setup

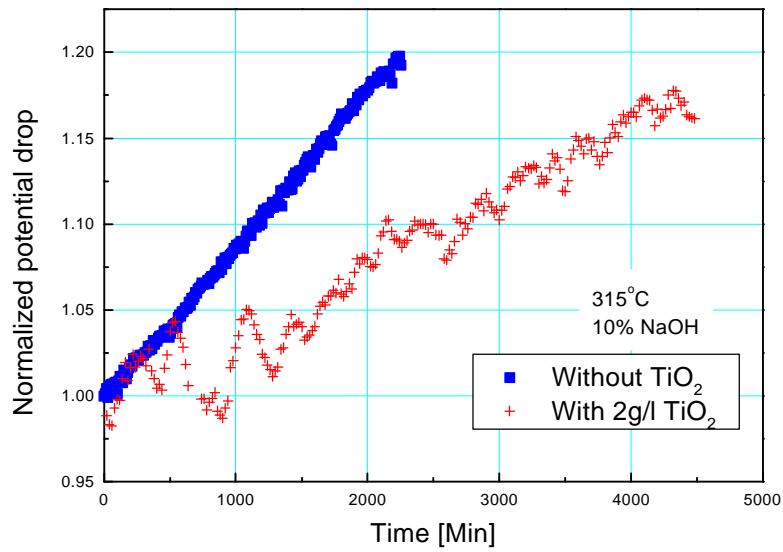


그림 2. 315°C, 10% NaOH 수용액에서 TiO₂ 첨가에 따른 Alloy 600의 SCC 거동 비교

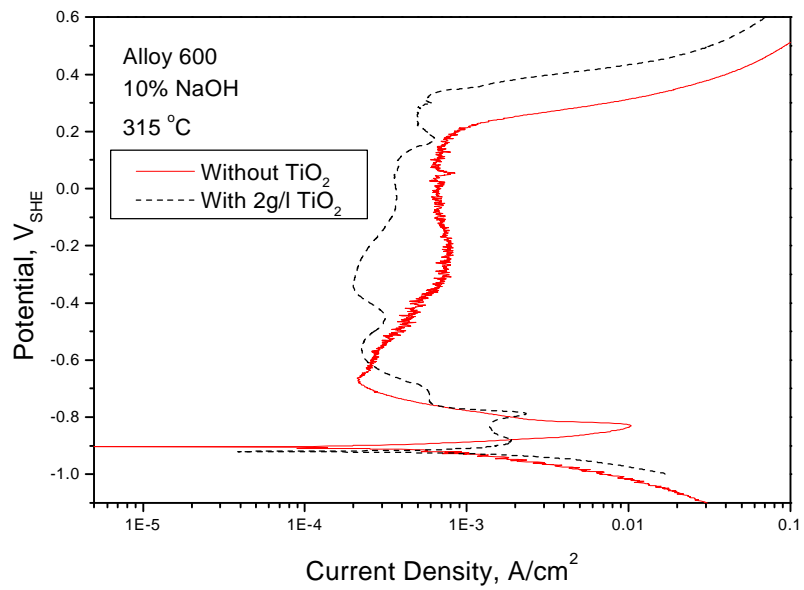


그림 3. 온도 315°C, 10% NaOH 수용액에서 TiO₂ 첨가에 따른 Alloy 600의 분극 거동의 변화

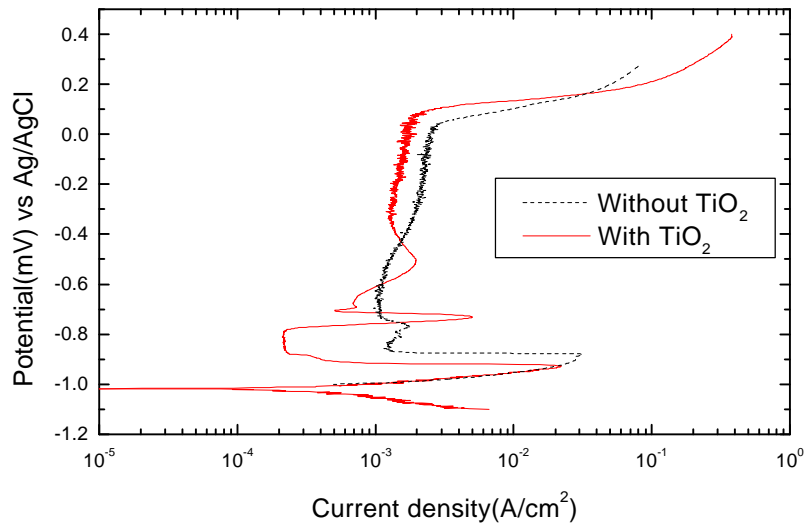


그림 4. 온도 315°C, 40% NaOH 수용액에서 TiO₂ 첨가에 따른 Alloy 600의 분극 거동의 변화

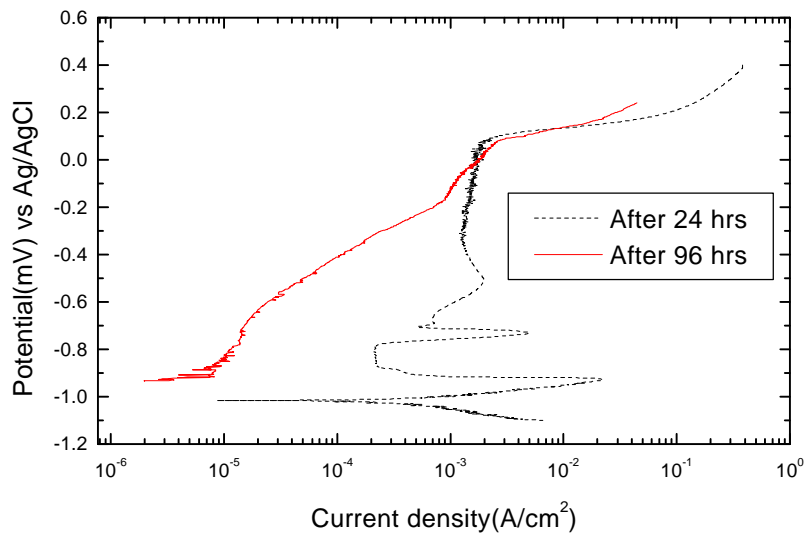


그림 5. 용액 중 유지시간이 분극곡선에 미치는 영향