Proceedings of the Korean Nuclear Spring Meeting
Gyeongju, Korea, 2004

증기발생기 전열관 재료의 고온 재부동태 거동

Repassivation behavior of steam Generator tubing materials at high temperature

김주회, 황성식, 김정수
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

300 ^{o}C의 수용액 분위기에서 alloy600, alloy690 의 재부동태 속도를 측정하였다. pH 10에서 보다는 pH 13의 수용액 속에서 alloy600과 alloy690의 재부동태 속도가 느렸으며 전류밀도(current density)와 전하밀도의 역수(1/charge density) 관계 그래프에서의 기울기 *cBV*도 pH 13에서 더 크게 나와 용액의 pH 증가에 따라 Alloy600과 Alloy 690의 SCC 민감도가 커질 것으로 예상된다. pH 10에서는 Alloy690의 재부동태 속도가 빠르고 전류밀도 log i(t) vs. 1/Q(t) 관계그래프의 기울기 값도 낮아 SCC민감도가 alloy600에 비해 작을 것으로 생각된다.

Abstract

Repassivation rates of alloy600, alloy690 were measured in water of pH 10 and pH 13 at 300 ^{o}C. For alloy600 & alloy690 the rate in pH 13 was slower than that in pH 10, a slope of a graph between current density and reciprocal of charge density was steeper in pH 13 than in pH 10. It means stress corrosion susceptibility of alloy600, alloy690 increases as the solution pH increases. Repassivation rate of alloy690 was quick in the pH 10 and the *cBV* was low. It represents that SCC susceptibility of alloy690 is lower than that of alloy600 in pH 10.

I. 서 론

원자력 발전소 증기발생기 전열관에서 가장 흔하게 발생하는 부식이 응력부식균열(stress corrosion cracking) 이다. 이는 내식성이 우수한 금속재료에서도 예고 없이 일어나며 핏팅(Pitting) 등과 같은 국부부식과 함께 부식피해의 대부분을 차지하고 있어 많은 연구가 이루어졌음에도 불구하고 SCC의 발생기구(Mechanism)는 아직까지도 근본적인 정의를 확실하게 규명하지 못하고 있는 실정이다. 지금까지의 SCC민감도에 관한 연구는 임계응력, 일정변형속도 하에서의 변형비, 일정하중 하에서 파괴에 이르는 시간, 임계균열전위 등을 측정하고 비교하였지만 여러 어려움이 따른다. 이는 고온 고압의 원자력발전소 증기발생기 환경에서 수행되어야 하며 고가의 장비와 시험시간이 많이 걸린다는 점이 있고 경제적이지 못하여 보다 간편하고 효율적인 SCC민감도 평가기법이 요구되고 있다. 그 중 하나가 재부동태 속도 측정법인데 다양한 이론에도 불구하고 표면보호피막 파괴와 파괴부위에서의 국부적인 부식발생 그리고 피막의 재생되는 3단계의 과정이 반복적으로 일어나 균열이 시작(initiation)되고 성장한다는 것을 많은 학자들이 인정하고 있다. 균열의 시작과정은 SCC에 의한 재료파괴수명의 상당부분을 차지하고 균열의 시작과 성장이 부동태피막의 파괴와 재생성거동에 의존하여 SCC에 관련된 부동태피막의 특성과 파괴 후 일어나는 재부동태 현상에 대해 관심이 집중되고 있다. 그 중 긋기시험법을 들 수 있는데 고온에서 전기화학적인 방법으로 재료의 SCC 민감도를 측정함으로써 SCC 실험의 어려움을 극복하고자 하는 노력의 하나로 금속표면에 형성된 부동태 피막의 재부동태 거동을 평가하는 방법이다. 즉 금속표면에 부동태 피막을 형성시킨 뒤 피막을 파괴하고 다시 부동태로 돌아가는 속도를 측정함으로써 SCC 민감도를 예측할 수 있다는 것이다 [1). 그 외에도 재부동태 속도 측정법에는 순간변형법 [2-5), 스크래칭전극법 [6-8), 연속마찰법 [9-11), 4 - 전극 파단법 [12-13), 스크래핑전극법 [14-16), 마모전극법 [17-19), 외에도 다른 방법 들이 있다 [20-22).

이 논문에서는 300 ^{o}C 고온 고압 조건에서 재부동태 속도를 효과적으로 측정할 수 있는 긋기시험법을 이용하여 alloy600과 alloy690의 재부동태 속도 측정하고 pH, 금속재료 변수의 관점에서 alloy600과 alloy690의 SCC 민감도를 예측할 수 있는 기반자료를 제공하고자 한다.

2. 실 험

Fig. 1 같이 300 ^{o}C의 고온 고압에서 금속의 재부동태 속도를 측정 할 수 있는 긋기시험장치를 고안, 제작하여 긋기시험을 실행하였다. 시험장치는 silver/silver chloride 기준전극, Ni 판으로 된 상대전극 및 반응용기와 전기적으로 절연된 시험시편의 세 전극으로 구성되어 있다. 긋기 시험을 위한 시편은 12mm × 10mm 크기로 절단하고 두께가 0.9mm ~ 1mm가 되도록 연마한 판상의 alloy600, alloy690 시편표면에 열수축 테프론관(heat shrinkable Teflon tube)으로 싸

준 Pt Wire를 끼워 넣을 수 있게 0.5Φ 크기로 구멍을 내어주었다. 시편표면은 SiC 연마지로 #1000까지 연마한 뒤 긋기 장치(Diamond tip)가 닿을 5mm × 10mm 노출면적만 남기고 Teflon으로 코팅하여 전기적 절연을 했다. 각 전극은 CONAX fitting을 사용하여 용기 외부로 연결되어 있으며 특히 시험시편은 열수축 Teflon으로 감싼 백금선 을 연결선으로 사용하였다. Diamond tip은 공기압력으로 회전하면서 시편을 긁어준다. NaOH로 조절된 pH 10과 pH 13의 수용액을 제조하여 용기에 붓고 시편과 긋기장치가 부착된 뚜껑을 덮은 뒤 99.99%의 질소를 한 시간 동안 불어넣어 수용액 속의 산소를 제거한다. 그 후 용액의 온도를 높여주고 300 °C가 되면 EG & G 263 A potentiostat system을 이용하여 부동태 전위인 +200 mV vs. OCP (부식전위로부터 200 mV를 양극으로 분극)를 한 시간 동안 걸어주어 시편 표면에 부동태 피막을 형성시킨다. 그 후 곧바로 diamond tip을 돌려 시편에 스크래치를 내고 재부동태 속도를 측정한다.

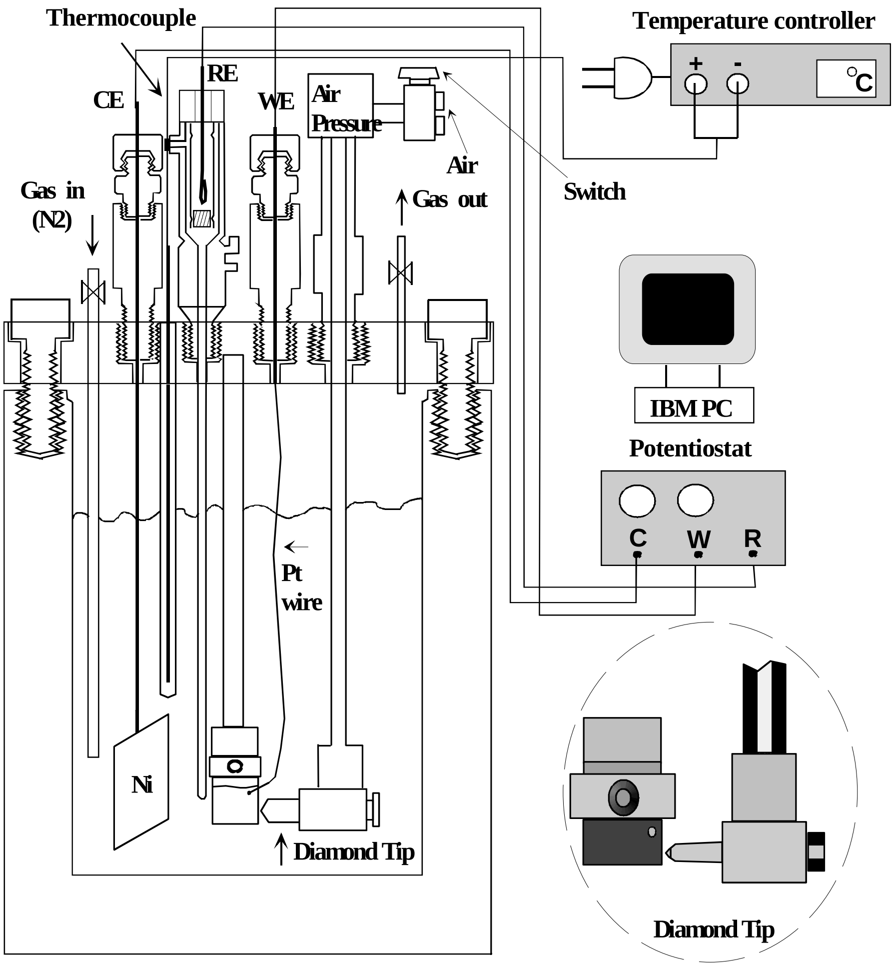


Fig. 1 Repassivation rate measuring system at high temperature

Table 1은 실험에 사용한 재료의 화학조성을 나타낸 것이다.

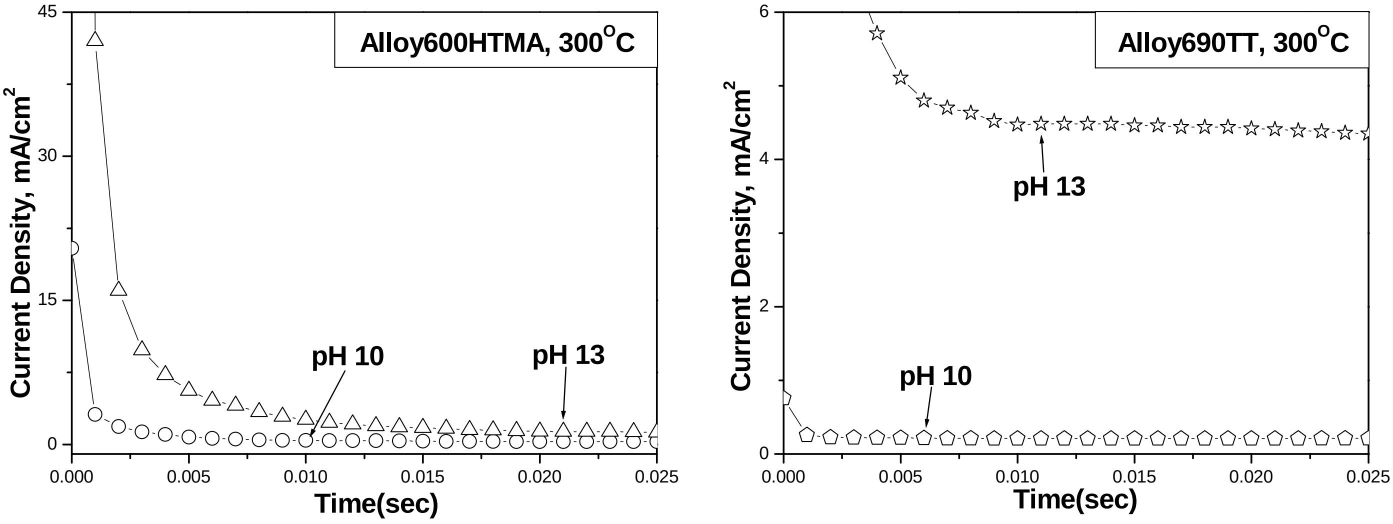
Table 1. Chemical composition of the specimen

Element / Alloy	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Co	Ti	Cu
600 HTMA	0.026	0.33	0.83	0.007	0.001	16.81	72.4		0.010	0.36	0.010
							Al	**Nb**	**B**	**N**	**Fe**
							0.16		0.0010	0.018	9.01
690 TT	**C**	**Si**	**Mn**	**P**	**S**	**Cr**	**Ni**	**Mo**	**Co**	**Ti**	**Cu**
	0.020	0.22	0.32	0.0.10	0.001	29.3	59.4	0.01	0.001	0.26	0.010
							Al	**Nb**	**B**	**N**	**Fe**
							0.014	0.01	0.0004	0.18	10.4

3. 실험결과 및 고찰

3.1 pH 의 영향

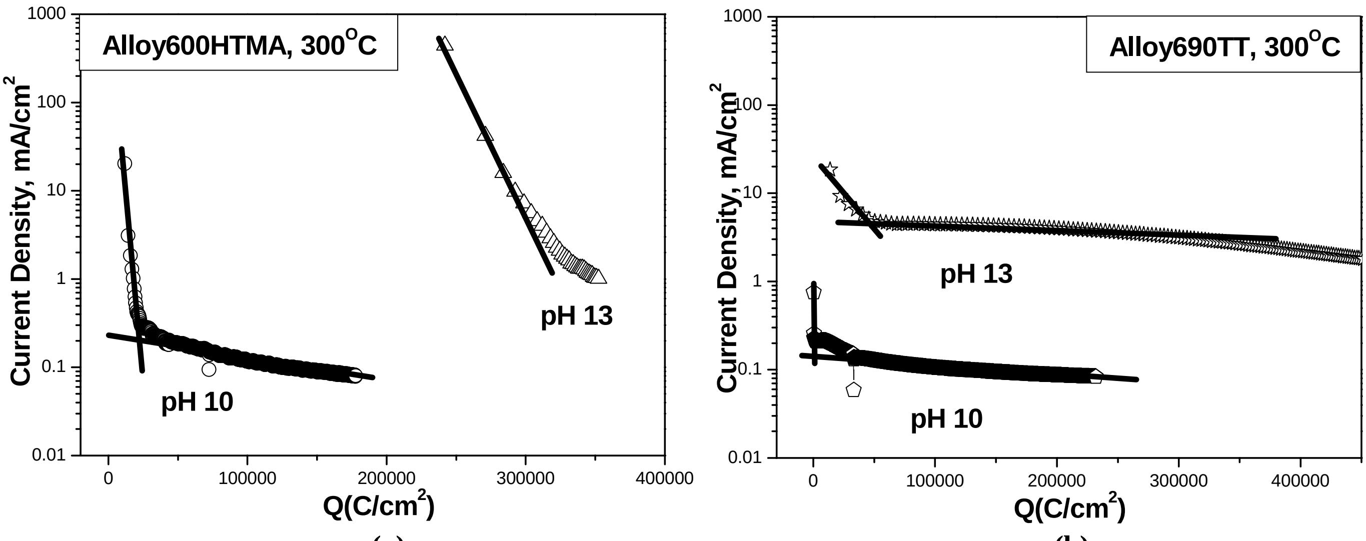
Fig. 2는 스크래치에 의해 부동태피막이 파괴되고 재료표면에 부동태피막이 재생성 될 때까지의 시간인 재부동태속도를 나타내고 있다. Fig. 2 (a), (b) 에서도 볼 수 있듯이 피막이 파괴되면 전류가 급격히 증가하고 피막에 재부동태가 진행되면서 전류밀도도 감소했음을 알 수 있다. 재부동태속도를 알기 위해 전류밀도가 최고점에 이르는 순간을 재부동태가 시작되는 시점으로 보고, 0.003초 동안 더 이상 감소하지 않고 전류밀도의 변화가 일정한 곳까지의 부분을 재부동태가 완료된 시간으로 보았다. Fig. 2 (a) 는 300 ^{o}C의 pH 10과 pH 13 두 조건에서의 alloy 600의 재부동태 속도를 비교한 그림이다. pH 10에서는 시편이 긁힌 뒤 0.01초 안에 재부동태 되는 모습을 볼 수 있으며, 0.01초에 재부동태가 완료된 pH 10보다는 느린 재부동태 속도를 보여주고 있는 pH 13은 0.021초가 걸려서 완전 재부동태로 돌아간 모습을 볼 수 이다. Fig. 2 (b) 는 300 ^{o}C의 pH 10과 pH 13 두 조건에서의 alloy690의 재부동태 속도를 비교한 그림이다. pH 10에서는 0.006초 안에 매우 빠른 속도로 재부동태가 완료 되었고, pH 13에서는 pH 10보다는 느린 0.011초 안에 재부동태가 완료되었음을 볼 수 있다. 전반적으로 재부동태가 완료된 시간을 보았을 때 pH 10은 pH 13보다 빠른 재부동태 완료 시간을 나타내었고, alloy600은 alloy690보다 느린 속도로 재부동태가 완료되었음을 알 수 가 있다.



(a) **(b)**

Fig. 2 Comparison of repassivation rate of alloy 600(a), alloy690 (b) between pH 10 and pH 13

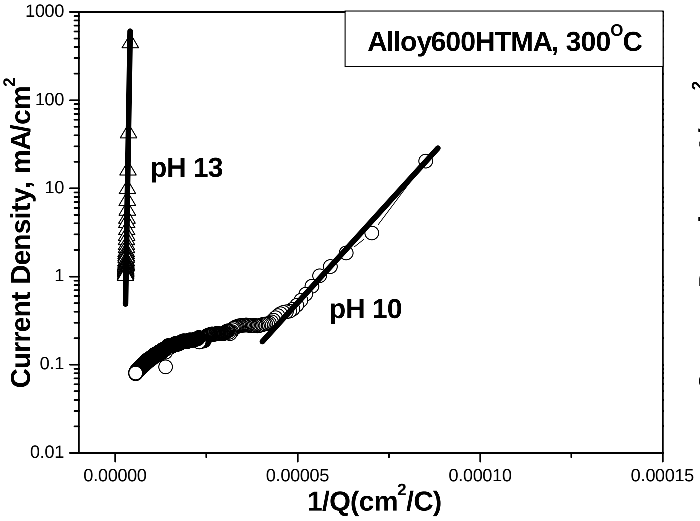
Fig. 3의 log i(t) vs. Q(Charge density) 관계 그래프와 같이 직선으로 표현할 수 있는 구간에서는 부동태 피막의 성장에 관한 이론들 중 하나인 Sato [23]가 제시한 자리바꿈모델 (Place exchange model)을 이용하여 피막성장을 설명할 수 있다 [1]. 이 모델에 의하면 log i(t) vs. Q(Charge density) 그래프에서 직선 기울기로 표현되는 반응구역에서는 표면에 흡착된 산소이온과 금속원자가 서로 자리바꿈을 하면서 피막이 생성 또는 성장한다는 것이다 [23].



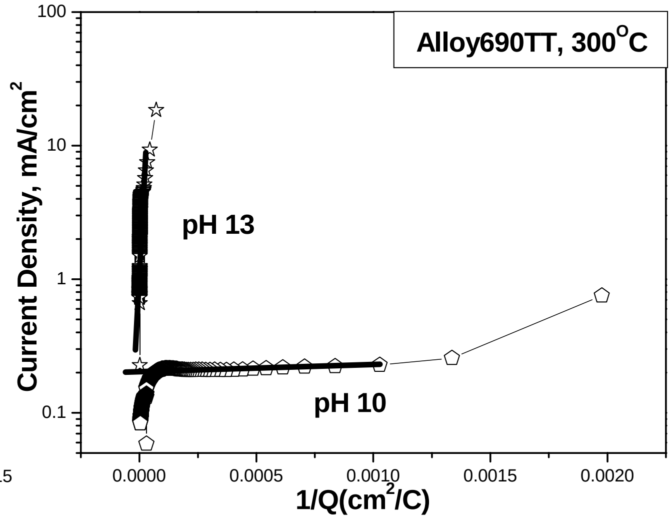
(a) **(b)**

Fig. 3 Current density vs. Charge density of alloy600, alloy690 during repassivation at 300 °C.

Fig. 3(a) 는 pH 10에서 피막의 생성과 성장이 Sato의 자리바꿈모델로 설명 할 수 있고, pH 13인 경우 피막성장을 이 이론으로 설명하기 어려우며 생성의 경우에만 설명이 가능할 것으로 생각된다. Fig. 3(b) 의 경우 pH 10과 pH 13 모두 생성과 성장을 이 이론으로 설명 할 수 있을 것이라 생각된다. 이 결과에 비추어 볼 때 alloy600 pH 13을 제외한 나머지는 Sato의 자리바꿈모델로 생성과 성장을 설명할 수 있을 것이라 생각된다.



(a)



(b)

Fig. 4 Current density vs. 1/Charge density of alloy600, alloy690 during repassivation at 300 °C.

Fig. 4의 log i(t) vs. 1/Q(t) plot 관계 그래프와 같이 직선으로 표현할 수 있는 구간이 있을 경우, Cabrera와 Mott [24] 가 제안한 고전기장 이온전도모델 (High field ion conduction model) 을 이용하여 피막생성, 성장을 설명할 수 있다. 이 모델은 부동태 피막에 있는 양이온들이 피막내에 유도된 높은 전기장에 의해 피막/전해질 계면으로 이동하며 이러한 이동에 의해 부동태 피막이 성장한다는 이론이다. Yeom [25]은 긋기시험을 통해 재부동태 전류를 측정, 분석하면 재료의 SCC민감도를 예측할 수 있다고 보고했다. 즉 Fig. 5에서 처럼 log i(t) vs. 1/Q(t) plot를 통해 용액의 온도와 Cl^- 이온의 농도가 증가함에 따라 기울기, *cBV*(*c*:상수 , *B*: 이온의 이동에 필요한 활성화 에너지, *V*: 피막 양단간 전위차)값이 점차 증가하게 되면 SCC가 발생하지 않고, 한계값에 수렴하는 조건에서만 SCC가 발생하며, 그 이상의 조건에서는 변곡점이 나타나는 조건에서 일반부식이 진행되었음을 관찰 되었다고 한다 [25].

Fig. 4(a) 에서 pH 13인 경우 그래프의 기울기가 pH 10인 경우에 비해 매우 큰 모습을 보여주고 있다. 위의 부동태 피막 성장이론에 근거해 볼 때 pH 13은 SCC 민

감도가 pH 10에 비해 클 것임을 짐작할 수 있다. Fig. 4(b)는 alloy600 의 결과와 마찬가지로 pH 13이 pH 10의 기울기보다 매우 큰 것을 알 수 있다. 이 결과로부터는 위의 재료에서 pH가 높을수록 SCC가 더 잘 일어날 것으로 생각할 수 있다.

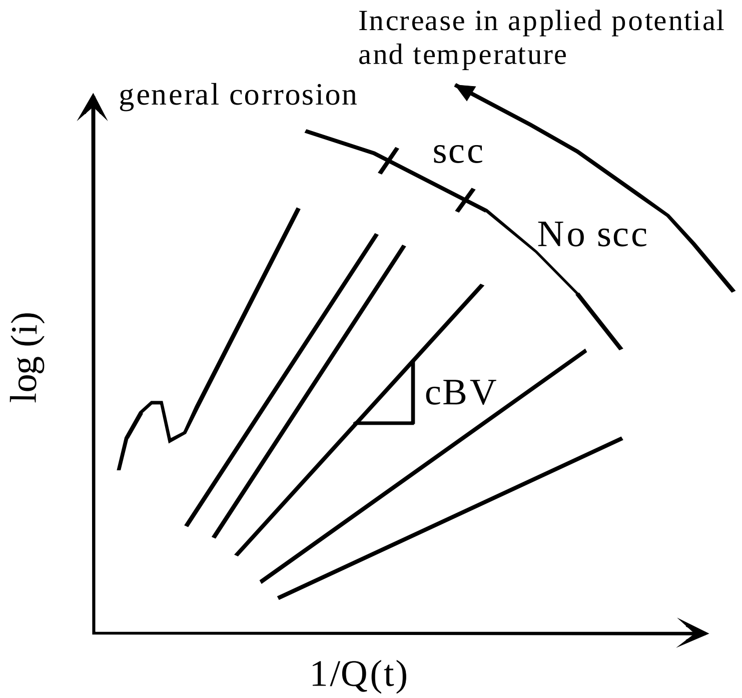
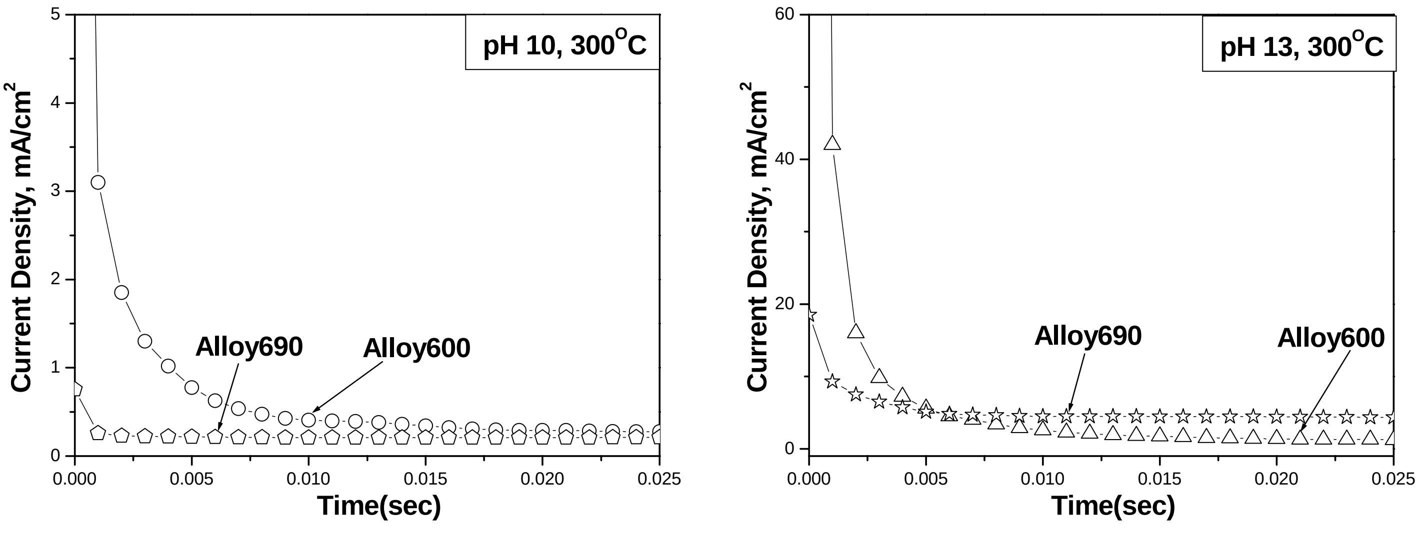


Fig. 5 log i(t) vs. 1/Q(t) plots for the prediction of susceptility to SCC [25)].

3.2 합금 조성의 영향

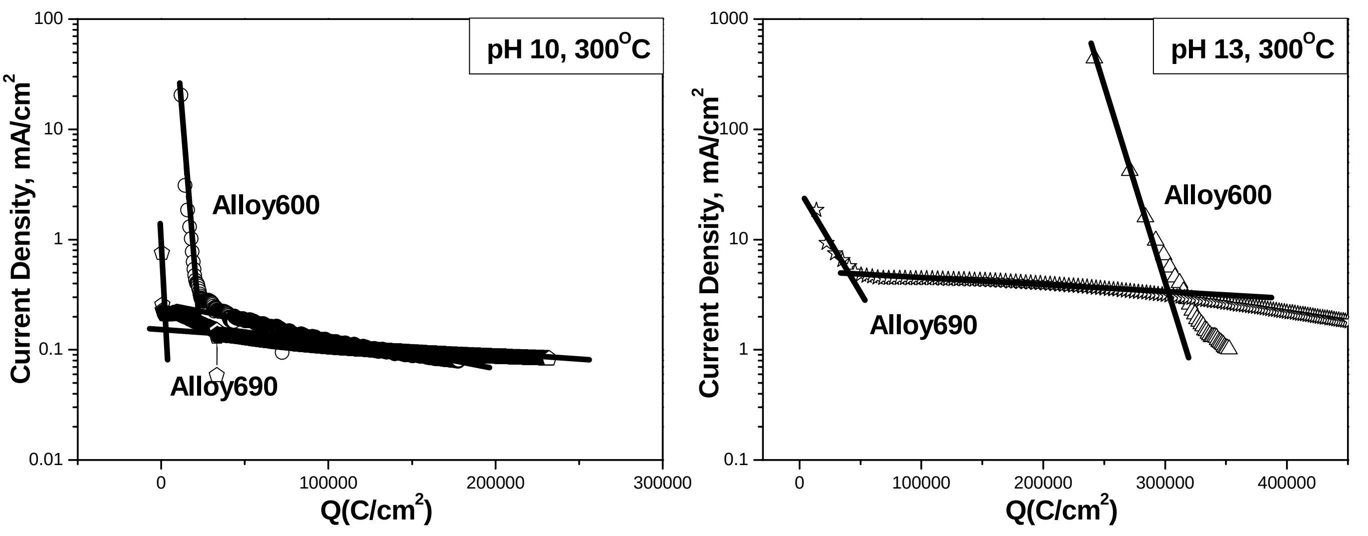
Fig. 6(a) 는 pH 10에서 alloy600과 alloy690의 재부동태 속도를 비교한 그림이다. alloy600은 긁힌 뒤 0.01초 안에 재부동태 되는 모습을 볼 수 있고 이보다는 빠른 재부동태 속도를 보이고 있는 alloy690은 긁힌 뒤 0.006안에 완전 재부동태로 돌아가는 모습을 볼 수 있다. Fig. 6(b) 는 pH 13에서 재부동태 속도를 비교한 것으로 pH 10과 마찬가지로 alloy600은 0.021초 안에 재부동태가 완료되었고 alloy690은 0.011초에 완료되어 alloy600보다 빠른 재부동태 속도를 나타내었다. 부동태 피막은 이온의 이동을 방해하는 보호막이며 Current Density가 낮을수록 피막의 보호성 (Protectiveness)이 우수하다. 그러므로 Fig. 6에서는 alloy690이 alloy600보다 낮은 Current Density을 나타낸 것과 빠른 재부동태 완료시간으로 보아 alloy690이 alloy 600보다 피막의 보호성이 우수한 재료임을 알 수가 있다.



(a) (b)

Fig. 6 Comparison of repassivation rate of pH 10, pH13 between alloy600 and alloy690.

Fig. 7은 alloy 600과 alloy 690의 log i(t) vs. Q(Charge density) 그래프를 보여주고 있으며 아래의 그림처럼 직선으로 표현할 수 있는 구간이 있으므로 피막의 생성과 성장을 Sato의 자리바꿈모델로 설명할 수 있다 [23]. Fig. 7(a)의 경우 pH 10에서는 alloy600과 alloy690 모두 Sato의 자리바꿈모델로 피막의 생성과 성장을 설명 할 수 있으며, Fig.7(b)는 pH 13에서 alloy690은 피막의 생성 및 성장을 설명할 수 있고, alloy600은 피막의 생성만 자리바꿈모델로 설명할 수 있을 것으로 생각된다.



(a) (b)

Fig. 7 Current density vs. Charge density of alloy during repassivation at 300 °C.

log i(t) vs. 1/Q(t) plot의 직선기울기, *cBV*값을 측정하면 Fig. 5 에서와 같이 기울기가 특정한 범위에 드는 경우에만 SCC가 발생한다고 볼 때 Fig. 8(a)는 alloy600의 그래프 기울기가 alloy690의 기울기 보다 매우 큰 모습을 보여주고 있다. 이는 alloy 600이 alloy690보다 SCC 민감도가 클 것으로 짐작할 수 있으며 Fig. 8(b)의 경우 기울기가 낮은 alloy690은 alloy600 보다 SCC 민감도가 작을 것으로 짐작할 수 있다.

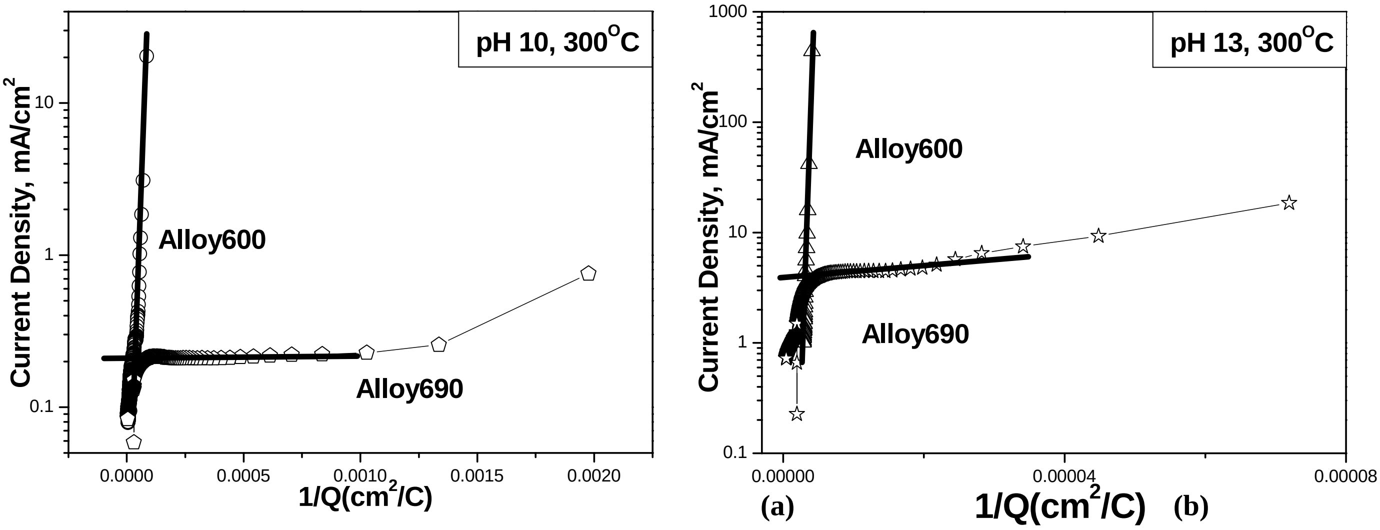


Fig. 8 Current density vs. 1/Charge density of alloy during repassivation at 300 °C

Fig. 9 는 스크래치 후 초기 전류밀도를 본 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 pH가 증가할수록 Peak Current density도 증가했으며 alloy690이 alloy600보다 Peak Current density가 낮은 것으로 볼 때 alloy690이 alloy600 보다 SCC저항성이 좋은 재료이라 생각된다.

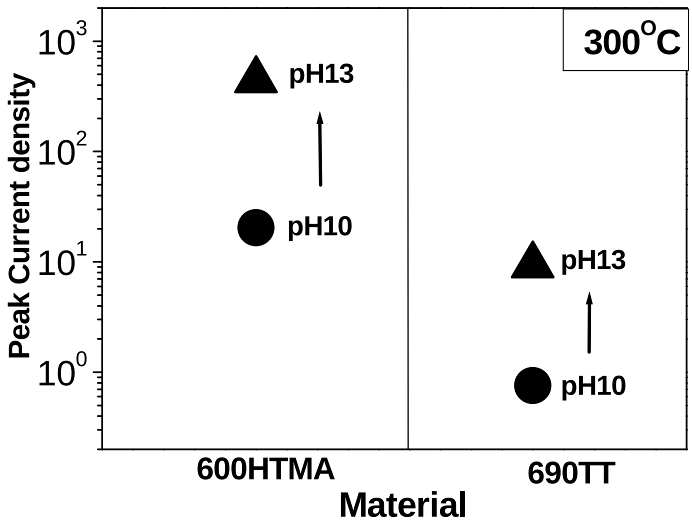


Fig. 9 Peak Current density vs. alloy600 and alloy690

Fig. 10 은 스크래치 후 증가한 초기 전류밀도 (Peak current density) 에서 재부동태가 완료된 부분까지의 전하밀도(Q)를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 재료에 상관없이 pH가 증가 할수록 Q값이 증가하는 것을 볼 수 있다.

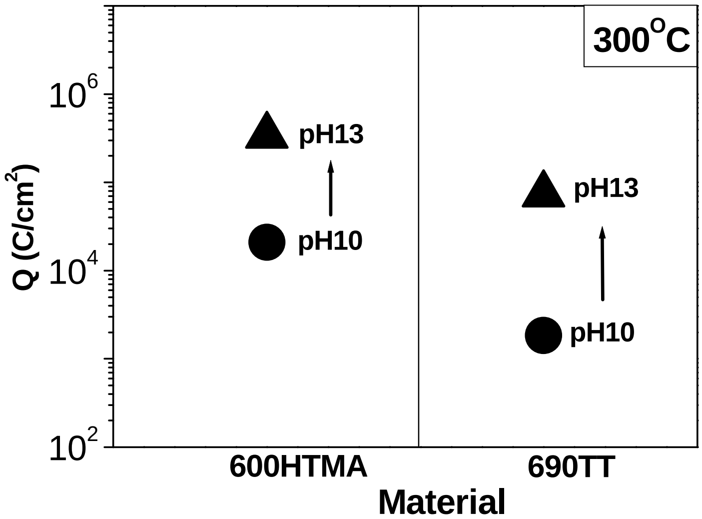


Fig. 10 Charge density vs. alloy600 and alloy690

Fig. 11은 log i(t) vs. 1/Q(t) plot관계에 직선의 기울기에 해당하는 *cBV*값을 나타낸 것이다. Fig. 11에서 볼 수 있듯이 pH가 증가 할수록 *cBV*값이 증가하는 것을 볼 수 있다. SCC 민감도 평가 인자로서의 *cBV*값을 생각할 때 두 합금모두 높은 pH에서 더 큰 *cBV*값을 보여 높은 pH에서 SCC가 더 잘 일어날것임을 짐작할 수 있다.

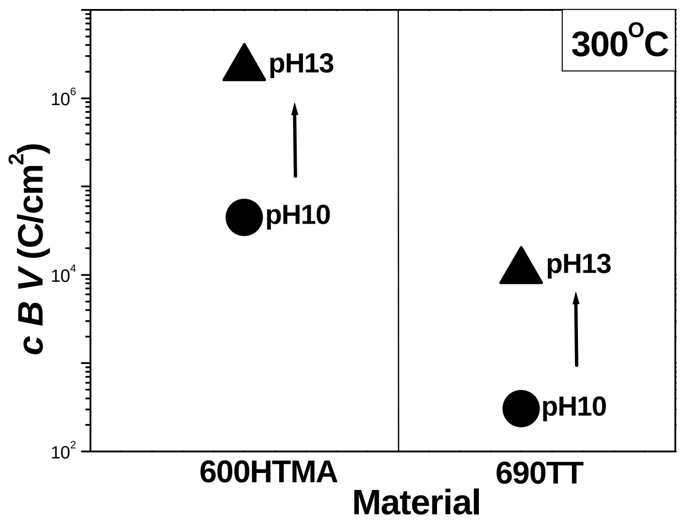


Fig. 11 Variation of *cBV* in different solutions and different alloys

합금조성 및 pH변수에 따른 SCC 민감도 평가에서 세가지 평가인자(Peak current density, Charge density, *cBV*) 모두 같은 경향을 보였다. 즉 본 실험조건에서는 Peak current density나 재부동태가 완료될 때까지의 Charge density, *cBV* 모두 SCC 민감도를 잘 예측해 줄 수 있는 평가도구가 될 것으로 생각된다.

4. 결 론

- 300 °C의 여러 pH 용액에서 alloy 600과 alloy 690의 재부동태 속도를 측정하였다.
    - pH가 낮을수록 그리고 alloy 690에서 빠른 재부동태 속도를 보였다.

- 스크래치 후 증가한 전류(최고점)의 Peak current density를 나타냈다.
    - pH가 증가 할수록 그리고 alloy 600에서 높은 Peak current density가 나왔으며 pH가 낮을수록 그리고 alloy 690이 SCC 저항성이 클 것이라 생각된다.

- 스크래치가 후 증가한 전류에서부터 재부동태가 완료된 곳까지의 전하밀도(Q)를 구하였다.
    - 전하밀도는 pH가 증가 할수록 큰 값을 보였다.

- pH용액과 alloy600 그리고 alloy690의 c*BV*값을 나타내었다.
    - alloy 600과 alloy690 모두 pH가 증가 할수록 c*BV*가 증가했다.
    - pH 10과 pH 13에서 alloy600의 c*BV*가 alloy690에 비해 컸다. 이는 alloy 600이 alloy690보다 SCC 민감도가 클 것임을 암시한다.

후 기

본 연구는 과학기술부가 주관하는 원자력연구개발 중장기 계획사업으로 수행된 것입니다.

참고문헌

1. 조은애, 권혁상, J. Corros Sci. Soc. of korea vol.27 No.2, April (1998)
2. T. P. Hoar and F. P. Ford, J, Electrochem. Soc, 120, 1013 (1973).
3. T. Zakroczmski and R. N. Parkins, Corros. Sci, 20, 723 (1980).
4. R. M. Carranza and J. R. Galvele, Corros. Sci, 28, 233 (1988).
5. S. Fujimoto and T. Shibata, Corros. Sci, 31, 643 (1990).

6. G. T. Burstein and D. H. Davies, J. Electrochem. Soc, 128, 33 (1981).
7. G. T. Burstein and G. W. Ashley, Corrosion, 39, 241 (1983).
8. H. C. Brookes, J. W. Bayles, F. J. Graham, J. Appl. Electrochem, 20, 223 (1990).
9. N. D. Tomashov and L. P. Vershinina, Electrochim. Acta, 15, 501 (1970).
10. M. Keddam, R. Oltra, J. C. Colson and A. Desestret, Corros. Sci, 23, 441 (1983).
11. R. Oltra, C. Gabrielli, F. Huet and M. Keddam, Electrochim. Acta, 31, 1501 (1986).
12. A. Alavi, C. D. Miller and R. P. Wei, Corrosion, 43, 204 (1987).
13. R. P. Wei and A. Alavi, Scripta Met, 22, 969 (1988).
14. T. R. Beck, Corrosion, 30, 408 (1974).
15. T. R. Beck, Electrochim. Acta, 30, 725 (1985).
16. D. Boomer, R. Hermann and A. Turnbull, Corros. Sci, 29, 1087 (1989).
17. J. D. Kim and S. I. Pyun, Electrochim. Acta, 40, 1863 (1995).
18. J. D. Kim and S. I. Pyun, Corros. Sci, 38, 1093 (1996).
19. S. M. Moon and S. I. Pyun, J. Solid state Electrochem, 3, 104 (1999).
20. J. W. Tester and H. S. Issacs, J. Electrochem. Soc, 122, 1438 (1975).
21. J. C. Nelson, C. Kang, A. Bronson, J. Electrochem. Soc, 136, 2948 (1989).
22. U. Steinsmo and H. S. Isaacs, J. Electrochem. Soc, 140, 643 (1993).
23. N. Sato and M. Cohen. J. Electrochem. Soc., 111, p.512 (1964)
24. N. Cabrera and N. F. Mott, Rep. Prog. Phys., 12, p.163 (1948)
25. K. A. Yeom, MS Thesis, KAIST (1996).