

Titanium 합금의 부식에 미치는 수화학의 영향

Effect of Water Chemistry on the Corrosion of Titanium Alloys

최병권, 박상윤, 정용환, 이두정
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

Ti-Al-Zr 합금의 부식특성에 미치는 수화학의 영향을 평가하기 위하여 360°C의 static autoclave 및 recirculating loop system에서 장기부식시험을 수행하였다. 암모니아 수용액 중에서 부식시험을 수행하였으며 pH 및 용존산소에 따른 부식 속도 및 산화막 특성을 평가하였다. 부식초기에는 산소확산이 용이한 anatase 상의 산화막이 주로 형성되기 때문에 용존산소의 양이 부식속도에 매우 큰 영향을 미치나 부식 시간이 증가하여 산소확산이 어려운 rutile 상이 형성된 후에는 용존산소의 양보다는 부식 산화막 자체의 특성이 더 큰 영향을 미친다. 용액의 pH가 7.0 ~ 11.13 인 영역에서 pH가 증가할수록 부식속도가 급격히 증가하였다. 90일 및 180일에 1차 및 2차 천이 현상이 발생하였음에도 불구하고 Ti-Al-Zr 합금의 암모니아 수용액에서 내식성은 매우 우수하였다.

Abstract

To evaluate the effect of water chemistry on the corrosion of Ti-Al-Zr alloys, the long term corrosion tests were performed in static autoclave and recirculating loop system at 360°C. Corrosion properties with pH and dissolved oxygen (DO) were evaluated in ammonia aqueous solution. In an early stage of corrosion, the corrosion rate highly depends on DO in the solution, because the oxide is mainly composed of anatase which renders the oxygen ions diffuse easily through the oxide layer. But at a later stage, the anatase transformed into the rutile which prevents oxygen ions from diffusing through the oxide layer. So the corrosion rate depends on the properties of oxide layer rather than DO at a later stage of corrosion. The corrosion rates increase with the pH of the solution by the range of 7.0 ~ 11.13. Although the first and second transition of the corrosion rate were shown after 90 and 180 days, respectively, the corrosion resistance of Ti-Al-Zr alloys in the ammonia aqueous solution was very high.

1. 서론

일체형 원자로인 SMART (System-integrated Modular Advanced Reactor)는 원자력을 이용하여 해수 담수화와 전력생산을 기본 목표로 하는 중소형 원자로이다[1]. 주요 계통은 노심, 증기발생기, 가압기, 냉각수 펌프 및 중성자 제어장치 (CEDM) 등으로 구성되어 있다[2,3]. Ti 합금은 내식성과 비강도, 고온 기계적 특성 및 내구성 등이 우수하여 증기발생기 전열관용 소재로 고려되고 있다[4-12].

SMART 일차계통수는 기존 PWR과는 달리 무붕산 암모니아 수화합이 고려되고 있다. 일차 계통수의 pH 제어용 화학제로 암모니아를 사용하는 이유는 부식 및 부식생성물의 침착을 억제하며, 방사분해반응을 제어하기 위해서이다. 그 결과 가압기 가스는 물에 용해도가 매우 높은 질소 (15 MPa 압력에서 $\delta = 1.8 \text{ l/kg}$)를 사용한다[3]. 특히 SMART는 핵연료 재장전 기간동안이나 계획정지 기간에 특별히 제작된 정화설비를 이용하여 냉각재를 정화하도록 설계 되어있으므로, 노심재료의 부식을 억제하고 부식생성물의 축적으로 인한 방사선준위 상승을 억제할 수 있는 재료의 선택 및 수화학 제어기술의 확립이 요구된다.

본 연구에서는 노심재료에서도 표면적이 큰 증기발생기 재료로 고려되고 있는 Ti 합금에 대한 암모니아 수화학 분위기에서 부식 특성을 평가하였다. 암모니아 수화학에서 pH의 영향을 평가하였고, PT-7M 및 PT-3V 등 합금별 부식 거동 및 부식 속도를 측정하였다.

2. 실험

2.1. 시편 준비 및 부식시험

부식 시편 준비는 먼저 모재에서 약 50 mm의 길이가 되도록 절단한 후 절단면을 SiC 연마지 (#800)로 연마하였다. 연마된 시편은 아세톤과 에탄올에서 초음파 세척 및 건조한 후 시편의 초기 무게와 초기 표면적을 측정하였다. 부식 특성 시험은 static autoclave 및 recirculating loop system에서 수행하였다. Static autoclave 시험은 ASTM G2의 절차에 따라 수행하였고, recirculating loop 시험은 Do, DH, pH 및 conductivity 측정기가 설치된 loop system에서 수행하였다. 부식 거동은 일정 기간 부식 후 시편의 무게 변화량을 측정하여 평가하였다. 또한 부식 시편을 접사 촬영하여 부식이 진행함에 따른 시편의 외면 상태의 변화를 함께 관찰하였다.

2.2. 부식 조건

Static autoclave 시험에서는 암모니아 분위기에서 pH의 영향을 관찰하기 위하여 용액의 pH가 7.0, 9.98 및 11.13 등 3가지 조건에서 600일 동안 부식시험을 수행하였고, Loop 시험은 pH 9.98에서 table 1과 같은 조건에서 390일 동안 수행하였다. 부식 용액의 온도는 360°C로 설정하였으며, loop 시험시 암모니아 수용액의 pH는 9.98로 고정하였고, 암모니아 pH가 일정하게 유지되는 Ar gas purging 조건에서 DO와 DH가 각각 30 및 0.2 ppb 수준으로 유지되어, 이 조건에서 부식 시험을 수행하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 Ti 합금의 미세조직 특성

Fig. 1은 PT-7M 합금 튜브의 종단면에 대한 TEM 미세조직 사진이다. 이 합금은 완전히 재결정된 α -Ti 조직을 보여주고 있다. 재결정 조직의 결정립 크기는 20~30 μm 으로 조사되었다. 이것은 이 합금 제조 공정에서 마지막 extrusion 후 annealing 온도가 고온에서 충분한 시간동안 행하여진 것을 의미한다. 일반적으로 마지막 extrusion한 titanium 합금의 annealing 온도는 약 800°C 전후의 고온에서 이루어진다.

Fig. 2는 PT-7M 합금의 석출물에 대한 TEM/EDS 분석 결과를 보여주고 있다. 합금의 부식 거동은 기지 금속 내에 형성된 제 2상의 평균 크기 및 분포 등에 의해 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있다[12~15]. 이 합금의 석출물은 대부분 Fe-rich intermetallic TiFe phase (simple cubic, $a = 0.2976 \text{ nm}$)로 확인되었으며, 이 석출물은 matrix 및 grain boundary에서 모두 관찰되었다. 기지의 조성은 Ti : 93.90%, Al : 2.16%, Zr : 3.87% 및 Fe : 0.07%인 반면, TiFe 형 석출물은 Ti : 92.04%, Al : 2.62, Zr : 4.36 및 Fe : 0.98%으로 조사되었다. TiFe 형 석출물 이외에 Fe-rich intermetallic TiFe_2 phase (hexagonal, $a = 0.4785 \text{ nm}$, $c = 0.7799 \text{ nm}$)가 간혹 grain boundary에서 발견되었으나, 그 함량은 많지 않았다. TiFe_2 형 석출물의 조성은 Ti : 90.30%, Al : 1.35%, Zr : 4.60% 및 Fe : 3.75%로 조사되었다.

3.2 Ti 합금의 부식 특성

Fig. 3은 360°C pH 7.0인 순수 물과 암모니아 pH 9.98 및 11.13 수용액 분위기에서 PT-7M Ti 합금의 부식거동을 나타내었다. 이 합금은 부식 시간이 경과함에 따라 시편

무게가 연속적으로 증가하였으며 암모니아 농도에 민감하게 의존하는 것으로 나타났다. 순수 물에 비하여 암모니아 첨가에 의해 부식이 가속되는 현상이 관찰되었으며 용액의 pH가 증가할수록 부식속도가 더욱 가속되는 경향을 나타내었다.

Ti 합금은 부식이 진행됨에 따라 무게가 증가하는 경향이 있으며 부식 속도는 다음과 같이 천이 전과 후에 대하여 다음 식으로부터 얻을 수 있다.

천이 전 (pre-transition)

$$\Delta W^n = K_c \cdot t \quad (1)$$

천이 후 (post-transition)

$$\Delta W^n = K_L \cdot t \quad (2)$$

여기에서, ΔW , K_c , t , n 및 K_L 은 각각 무게 증가량 (mg/dm^2), 천이 전의 속도 상수 ($\text{mg}/\text{dm}^2/\text{day}^n$), 부식 시간 (day), 상수 및 천이 후의 속도 상수 ($\text{mg}/\text{dm}^2/\text{day}^n$)를 의미한다. 천이 전 영역에서는 부식 속도 상수 값을 얻을 수 있으나, 천이 후 영역에서는 data가 일정한 경향을 나타내지 않으므로 정확한 부식 속도를 얻기 위해서는 지속적인 부식 시험이 요구된다.

Fig. 4는 부식시간에 따른 PT-7M 합금의 외면상태를 나타내는 사진들이다. 부식 시편의 최초 상태는 white bright를 띄었으나, 부식이 진행되면서 dark blue \rightarrow light blue \rightarrow brown \rightarrow dark black으로 변화하는 것이 관찰되었다. 외면 색의 변화는 산화막의 두께가 증가되면서 빛의 간섭 작용에 의해 착색되기 때문이다. 실제 티타늄 산화막의 두께가 증가함에 따라 황금색, 차색, 청색, 자색, 녹색, 황록색, 분홍색 등으로 착색되어 보인다. 이러한 외면색의 변화는 시편 외면에 형성되는 산화막의 종류와 두께에 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다.

Fig. 5는 pH 9.98인 조건에서 static autoclave 및 recirculating loop에서 실험한 데이터를 비교한 그래프이다. Static autoclave에서 시험한 경우 100일 이전에 급격한 매우 빠른 부식속도를 보인 반면 recirculating loop에서 시험한 경우 매우 낮은 부식속도를 보이고 있다. Static autoclave의 경우 용액중의 용존산소가 8ppm 정도로써 매우 높아 부식반응이 매우 빠른 반면, recirculating loop 시험의 경우 table 1과 같이 용존산소를 30 ppb 이하로 유지하였기 때문에 부식속도가 매우 낮은 것으로 판단된다. 그런데 loop 시험의 경우 90일 이후 1차 천이현상이 발생하였고, 180일 이후에는 2차 천이가 발생하여 300일에는 거의 유사한 부식속도를 보이고 있다. 이것은 static autoclave 시험의 경우

부식 초기에는 금속 표면의 산화막이 매우 얇아 용액 중 다량의 용존산소가 쉽게 산화막과 금속의 계면으로 전파해서 부식속도가 빠른 반면 산화막의 두께가 두꺼워질수록 산화막의 내식성이 증가하여 용존산소가 산화막을 잘 투과하지 못하기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 loop 시험에서는 부식 초기에도 용존산소가 매우 적으므로 부식속도가 낮은 것으로 판단되며 일정한 두께 이상이 되면 용존산소의 양에 크게 의존하지 않고 부식속도가 유사해 짐을 알 수 있다. 그러나 400일 이상 장기 부식조건에서는 다시 부식속도가 차이가 나는데, 이것은 부식초기에 용존산소가 많은 분위기에서 빠른 속도로 형성된 산화막 보다 용존산소가 적은 분위기에서 천천히 형성된 산화막의 내식성이 양호함을 나타내 주고 있다.

Fig. 6은 pH 9.98인 recirculating loop에서 시험한 PT-7M 및 PT-3V Ti 합금의 부식거동을 나타낸 그래프이다. 100일 이하의 부식 초기에는 두 합금의 부식거동이 비슷하였으나 그 이후에는 부식거동이 서로 다른 경향을 보이고 있다. PT-7M이 90 일 및 18일에 1차 및 2차 천이현상이 발생한 반면 PT-3V는 90일 이후 1차 천이만 발생한 것을 알 수 있으며 천이가 발생한 직후인 120 ~ 200일 사이에서는 PT-3V의 부식속도가 큰 반면 그 이후에는 오히려 PT-7M의 부식속도가 큰 것으로 나타났다. 이와 같은 천이 현상이 발생함에도 불구하고 390일 부식시험 후의 PT-7M 및 PT-3V의 무게 증가량이 18.6 및 14.8 mg/dm²으로 매우 낮으므로 암모니아 분위기에서 Ti 합금의 내식성은 매우 크다고 할 수 있다.

Fig. 7은 recirculating loop에서 시험한 시편의 부식시간에 따른 PT-7M 및 PT-3V Ti 합금의 외면상태를 나타내는 사진들이다. Static autoclave에서 시험한 경우와 유사하게, 부식 시편의 최초 상태는 white bright를 띄었으나, 부식이 진행되면서 dark blue → brown → white-black으로 변화하는 것이 관찰되었다. 이것은 초기의 산화막이 준 안정상인 anatase 상이 안정상인 rutile로 변하는 것으로 생각되며, PT-7M 보다 PT-3V의 색깔 변화가 빠른 것으로 보아 내식성이 크고 안정한 rutile 상으로 변하는 속도가 PT-3V가 빠르기 때문인 것으로 생각된다.

3.3 산화막의 결정구조

Fig. 8은 PT-7M Ti 합금을 360°C, pH 9.98인 암모니아 분위기 7, 30 및 100일 동안 부식시킨 후 형성된 산화막에 대한 X-선 회절 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. 30일 이전에 형성된 산화막은 대부분 anatase (tetragonal, a = 0.3786 nm, c = 0.9175 nm, c/a = 2.5)인 반면 100일 이후에 형성된 산화막은 anatase와 rutile (tetragonal, a = 0.4594

nm, $c = 0.2956$ nm, $c/a = 0.6$)이 동시에 관찰되었다. Anatase는 360°C , 195,750 psi (13.5 kbar) 이하의 낮은 압력에서 형성되며[8], rutile은 준 안정상인 anatase에서 변형된 안정 TiO_2 산화막이다. 그러므로 부식 초기에는 합금 표면에 주로 anatase 상이 주로 형성되고 산화막이 두꺼워짐에 따라 안정상인 rutile 상이 형성됨을 알 수 있다. 즉, Fig. 6에서 30일 이후 부식속도가 현저히 감소하는 이유는 산화막에 형성된 rutile 상에서 산소의 확산을 효과적으로 차단하기 때문인 것으로 판단된다. Fig. 7에서 산화막의 색깔이 청색에서 암회색으로 변하는 것은 초기에 형성된 준 안정상의 anatase가 안정상인 rutile로 변화하는 것을 나타내 주고 있다.

Fig. 6에서 90일 이후 1차 및 2차 (PT-3V의 경우 1차) 천이 현상이 발생하는 것은 rutile 산화막 내에 높은 응력 등에 의해서 형성되는 미소한 크랙에 의해서 산소의 확산이 증가되기 때문인 것으로, 이와 같은 현상은 Ti 합금과 유사한 부식특성을 갖는 Zr 합금에서도 일어나는 현상이다. 이상의 결과와 부식 초기에는 합금 표면에 준안정상인 anatase 상이 주로 형성되어 산소의 확산이 용이하기 때문에 용액중의 용존산소가 부식특성에 큰 영향을 미치는 반면, 부식 시간이 많이 경과한 후에는 산소확산이 어려운 rutile이 형성되기 때문에 용존산소의 양보다는 산화막 자체의 특성에 크게 영향을 받는 것으로 판단된다.

4. 결론

SMART의 증기발생기 재료로 고려되고 있는 PT-7M 및 PT-3V Ti 합금에 대하여 360°C 암모니아 수화학 변화에 따른 장기 부식시험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 용존산소, 용존수소, pH 및 conductivity가 잘 제어된 recirculating loop system에서 Ti 합금의 내식성은 매우 우수하였으며, 특히 DO 및 pH에 따라 부식특성이 큰 영향을 받았다.
2. 부식 초기에는 산소확산이 용이한 anatase 상이 주로 형성되기 때문에 용액중의 용존산소의 양이 부식속도에 매우 큰 영향을 미치나 부식 시간이 증가할수록 산소의 확산이 어려운 rutile 상이 형성되기 때문에 용존산소의 양보다는 산화막 자체의 특성이 더 큰 영향을 미친다.
3. 부식 초기에는 PT-7M과 PT-3V Ti 합금이 유사한 부식특성을 나타내었으나 PT-7M은 90일 및 180일 이후에 1차 및 2차 천이현상이 발생하여, 1차 천이만이 발생한

PT-3V 보다 장기 부식속도가 빠른 것으로 나타났다.

참고문헌

1. 이두정 등, 신형원자로 기술개발-일체형원자로계통설계기술개발, 한국원자력 연구소, KAERI/RR-1883/98 (1999)
2. 황영동, 장문희, 중소형로의 해수 담수화의 응용, 기계저널, 39(4) (1999) 31
3. 최병선 등, 일체형원자로 SMART의 수화학 설계 특성 평가, 한국원자력 연구소, KAERI/AR-507/98 (1998)
4. O.A. Kozhevnikov, E.V. Nesterova, V.V. Rybin, I.I. Yarmolovich, J. Nucl. Mater. 271&272 (1999) 1. 472-477.
5. I.V. Gorynin, Mat. Sci. Eng., A263 (1999) 112-116.
6. M.L. Wasz, F.R. Brotzen, R.B. Mclellan, A.J. Griffin, Jr, Int. Mater. Rev., 41 (1) (1996) 1-12.
7. J.C. Williams, Mat. Sci. Eng., A263 (1999) 107-111.
8. D.G. Kolman, J.R. Scully, J. Electro. Soc., 143 (1996) 1847-1860.
9. E. Rolinski, G. Sharp, D. F. Cowgill, D. J. Peterman, J. Nucl. Mat., 252 (1998) 200-208.
10. G. Lutjering, Mat. Sci. Eng., A263 (1999) 117-126.
11. S.V. Gnedenkov, P.S. Gordienko, S.L. Sinebrukhov, O.A. Khrisanphova, T.M. Skorobogatova, Corrosion, 56 (2000) 24-31.
12. J.L. Murray, H.A. Wriedt, Bull. Alloy Phase Diagrams, 8, (1987)148-165.
13. Y. Hatano, K.Isobe, R. Hitaka and M. Sugisake, J. Nucl. Mater., 189 (1992) 193
14. O.T. Woo, J.C. Carpenter, J.A. Sawuchu, and S.K. Macewen, J. Nucl. Mater., 172 (1990) 71.
15. X. Meng and D.O. Northwood, Zirconium in the Nuclear Industry ; Eighth Int. Sym. ASTM STP 1023, L.F.P. Van Swam and C.M. Eucken, Eds., American Society for Testing and Materials, (1989) 478

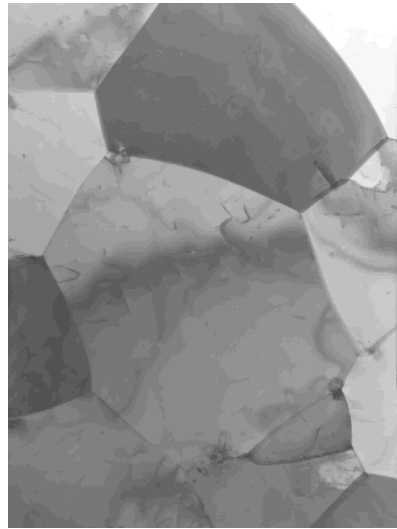
Table 1 Experimental condition for corrosion test of SMART materials

	SMART	Simulated Loop System	Remark
Temp. (°C)	270 - 310	360	
Pressure (psi)	2175	2680 - 2750	
Dissolved Oxygen	≤5 ppb	30 ppb	
Dissolved Hydrogen	25-50 cc/Kg H ₂ O (2.24 - 4.48 ppm)	0.2 ppb	
pH (at 25°C)	9.5 - 10.6	9.98	~10 ppm NH ₃
Conductivity		~ 220 μS/L	
Dissolved Nitrogen	0-100 cc/Kg H ₂ O	-	
Chloride	0 - 0.15 ppm	-	
Fluoride	0 - 0.15 ppm	-	

Table 2 Chemical compositions of PT-7M and PT-3V titanium alloys
(wt.%)

Alloy	Ti	Al	Zr	V	Fe	Co	S*	H*	C*	O*	N*
PT-7M	95.17	2.19	2.35	0.05	0.06	0.15	10	47	160	40	6
PT-3V	93.56	4.51		1.63	0.06			30	510	825	59

* : ppm



5 μm

Fig. 1. Bright field TEM image of PT -7M titanium alloys showing a recrystallization structure with an average grain size 20 μm.

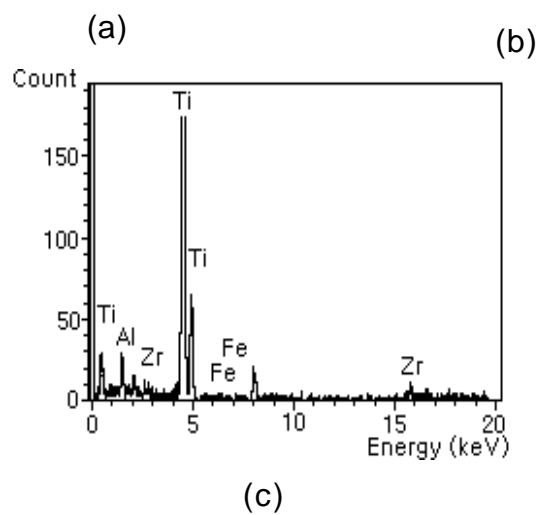
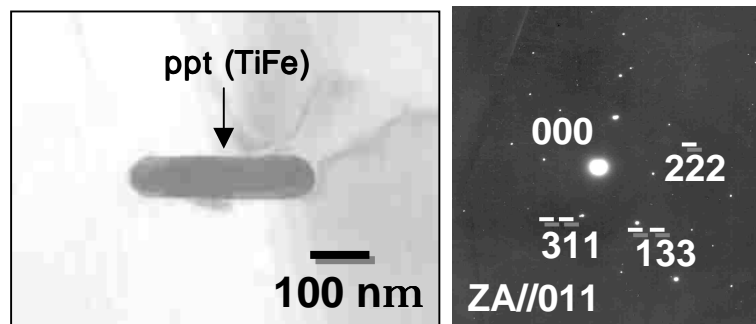


Fig. 2. TEM/EDS results of precipitates in PT-7M alloys: (a) a bright-field image (TiFe), (b) selected area diffraction pattern from precipitation allowed in (a), (c) EDS spectrum from the precipitation.

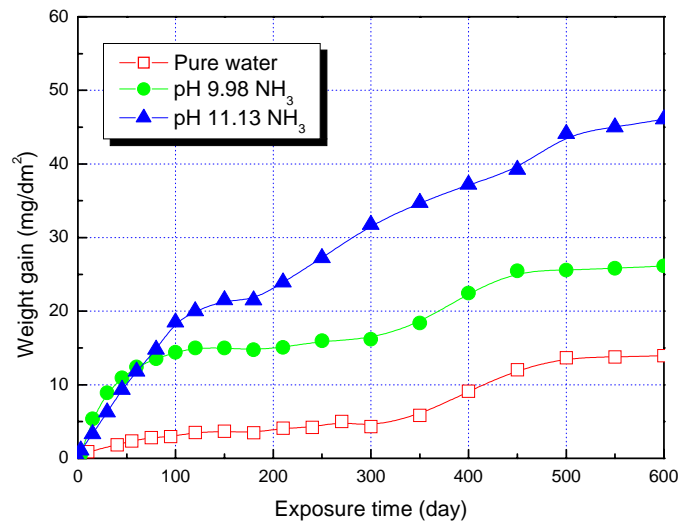


Fig. 3. Corrosion behavior of PT -7M in the pure water and ammonia aqueous solutions for 600 days.






















Corrosion Condition (pH)		360°C Static Autoclave		
		Pure water	9.98 NH ₃	11.13 NH ₃
As -received				
Corrosion Time (day)	15			
	60			
	210			
	300			
	500			
	600			

Fig. 4. Variation of surface appearance of PT -7M with corrosion time at 360°C for 600 days

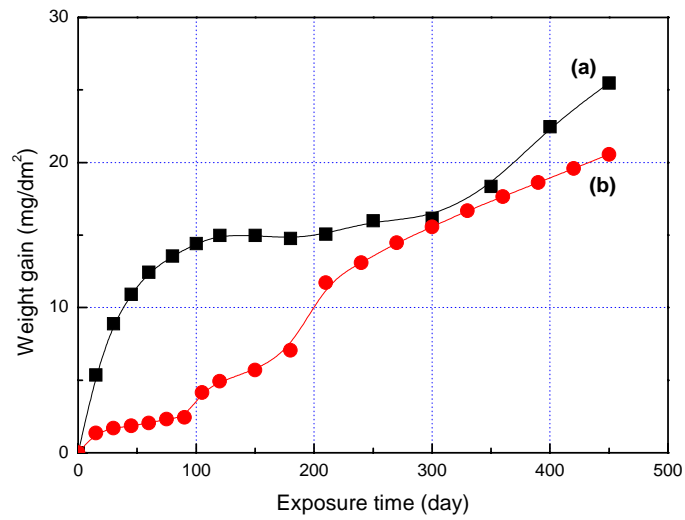


Fig. 5. Corrosion behavior of PT -7M in the 360°C ammonia aqueous solutions of a pH 9.98: (a) in a static autoclave and (b) recirculating loop system.

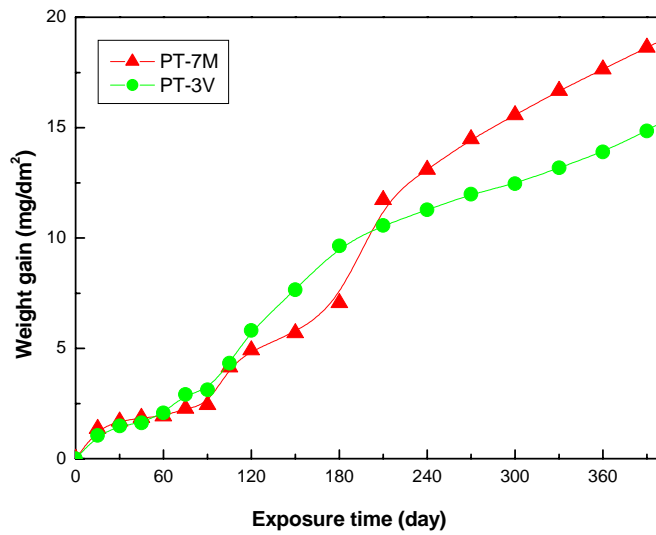


Fig. 6. Corrosion behaviors of PT -7M and PT -3V in the ammonia aqueous solution of pH 9.98 recirculating loop system.





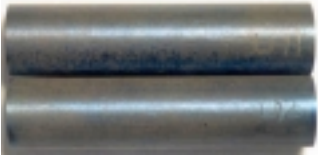



Materials		PT -7M	PT -3V
As -received			
Corrosion Time (day)	15		
	100		
	300		

Fig. 7. Variation of surface appearance of PT -7M and PT -3V with corrosion time at 360°C in the ammonia aqueous solution of a pH 9.98.

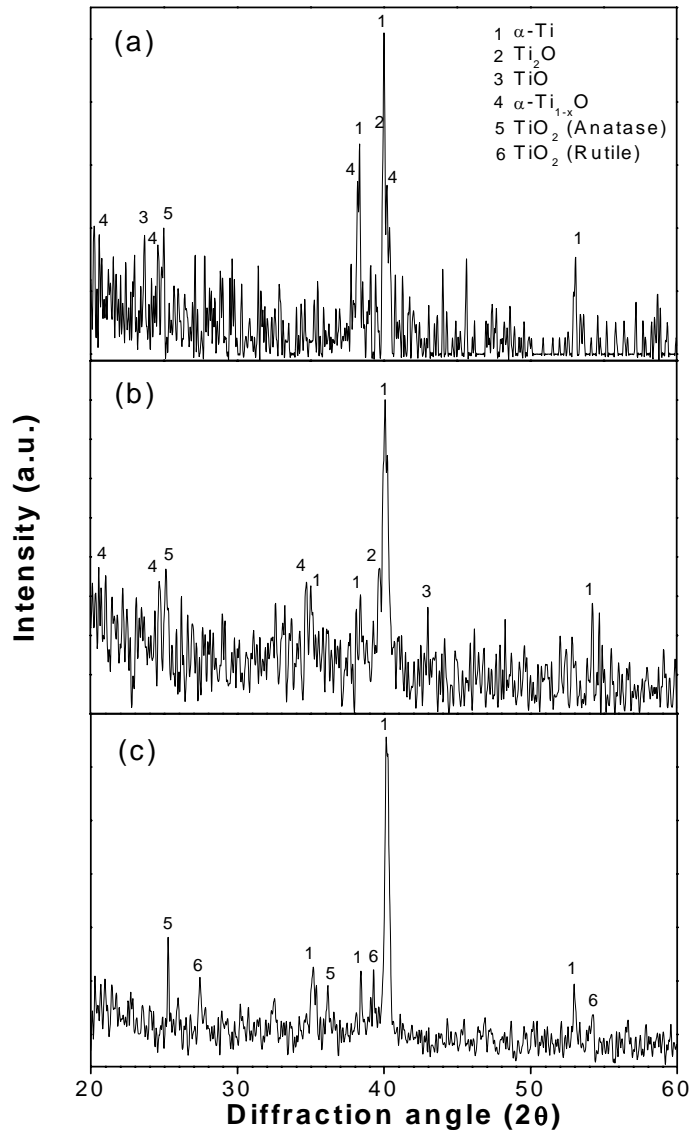


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of the oxide scales formed on the surfaces of the titanium alloy corroded in the ammonia water chemistry of pH 9.98 at 360°C for (a) 7, (b) 30 and (c) 120 days.