2002 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

중간 pH 영역에서 붕산과 염소 성분에 의한 Ni-기 합금재료의 부식거동

Corrosion Behavior of Ni-based Alloys in the Mid-range of pH Containing Boric Acid and Chloride Species

이은희*, 김경모, 김우철
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

배장호
충남대학교

요약

원자력발전소 증기발생기 2차측 틈새에서 가능한 환경인 중간 pH 영역에서 Ni-기 합금 재료의 부식거동을 평가하였다. 재료들의 응력부식균열지수(P_{SCC})를 계산하기 위해 전기화학분극시험을 수행하였다. 100℃, 320℃ 그리고 350℃에서 응력부식균열시험 결과는 응력부식균열 민감성과 P_{SCC}와 관계가 있음을 확인하였다. 350℃에서 Alloy 690 TT 재료를 제외한 모든 시편에서 균열이 발생하였다.

Abstract

The corrosion behavior of Ni-based alloys was evaluated in the mid-range of pH which is plausible in PWR steam generator crevice. To calculate stress corrosion cracking(SCC) parameter, P_{SCC}, the electrochemical polarization measurements were performed. The results of SCC tests at 100℃, 320℃ and 350℃ are shown some correlation between the P_{SCC} and the occurrence of SCC. The SCC has been observed in Ni-based alloys except Alloy 690 TT at 350℃.

가.서론

원자력발전소(원전) 증기발생기로부터 잠복불순물 방출과 전열관 틈새영역의 화학조성 분석결과로부터 2차측 틈새환경이 산성이나 알칼리성이 아니고 중간 pH 영역의 값을 보이고 있다[1, 2]. 여러 실험실 시험에서 Alloy 600과 690이 중간 pH 영역에서 응력부식균열(Stress Corrosion

Cracking) 현상을 보였으며 이와 같은 SCC 발생가능성은 Pb, Cu, Cl, reduced S, H_3BO_3 그리고 NaOH와 같은 화학종을 포함한 경우에 높아진다. 증기발생기 2차측 틈새에서 SCC 발생가능성이나 가속화에 여러 가지 환경의 영향을 체계적으로 연구하기 위해 Parkins 와 Staehle 등은 전기화학적인 측정을 기본으로 하는 SCC 지수(P_{SCC})를 개발하였다[3, 4]. 이 방법의 이론적 배경은 양극용해에 기초한 SCC는 기계적인 slip event에 의해 부동태 피막이 파괴된 후 그것이 재부동태되는 속도와 관련이 있다는 생각에 기초를 둔 가정이다. 본 연구에서는 원전 2차계통 틈새에서 가능한 붕산과 염소를 포함한 중성 pH 영역에서 C-ring을 이용한 SCC 시험을 하였으며 P_{SCC} 를 구하여 가장 SCC가 발생가능성이 높은 전위를 인가전위로 가하여 주었다. 그리고 농도, 재료의 형상, 온도, DO등 의 변수를 바꾼 가속화된 환경에서 RUB(Reverse U-bend)를 이용한 시험도 수행하여 증기발생기 전열관 재료로 사용중인 Ni-기 합금들의 SCC 저항성을 평가하였다.

나. 실험방법

현재 증기발생기 전열관 재료로 사용되고 있는 상용합금인 Alloy 600, 690 그리고 800 재료를 사용하였으며 외경 3/4″(19.05mm), 두께 1/24″(1.058mm)의 관재료로서 기계적 그리고 화학적 특성은 Table 1, 2와 같다. 전기화학특성 시험은 10mm x 12mm 판상의 시편을 사용하여 320℃, 3% H_3BO_3, 0.2g/l Cl^- 탈기된 용액에서 시험하였다. 기준전극은 외부형 Ag/AgCl을 상대전극은 Ni-plate를 사용하였으며 시험 전 99.999%의 질소로 1시간 30분 동안 탈기한 후 온도를 올렸다. 부식전위보다 0.2V 낮은 전위에서 음극반응시켜 표면산화막을 제거하였고 부식전위에서 900초 동안 유지한 후 양극방향으로 주사하였다. 안정한 피막과 불안정한 피막을 비교하기에 적절한 2가지 주사속도를 정하기 위해 예비시험을 수행한 뒤 고속주사속도는 20mV/sec로 저속주사속도는 0.2mV/sec로 정하였다. 시험은 고속주사를 먼저 한 후 그 시편으로 부식전위에서 1200초 유지한 다음 다시 저속주사를 하였다. 재 시험시에는 다른 시편을 사용하였다. C-ring을 이용한 SCC 시험 시편은 ASTM G[5]의 규정에 따라 제작하였으며 볼트와 너트는 Alloy 600 재료를 사용하였다. U-bend를 이용한 SCC 시험은 가속화된 시험으로 시편은 RUB(Reverse U-bend) 시편을 제작하였으며 볼트와 너트를 사용하여 응력을 주었다. 27% H_3BO_3, 2g/l Cl^- , 용존산소를 포함한 용액을 사용하여 100℃ 및 350℃의 온도에서 시험하였는데 인가전위는 부식전위였다. 20일 간격으로 균열검사를 하였으며 균열이 관찰된 시편은 저속 다이아몬드 날 절단기로 절단하여 광학현미경 및 주사전자현미경으로 균열생성여부 와 전파양상을 관찰하였다.

다. 실험결과 및 고찰

시험 재료들의 고속 및 저속분극곡선 결과들을 사용하여 아래의 공식에 의해 P_{SCC}를 구하였다[4].

$$R_{SR}[E] = I[E]_{20mV/s} \ / \ I[E]_{0.2mV/s} \qquad -------(1)$$

여기서 $I[E]_{20mV/s}$: 고속분극에서 측정된 전류밀도

$I[E]_{0.2mV/s}$: 저속분극에서 측정된 전류밀도

$$SCC \quad \alpha \quad R_{SR}[E]I\ [E]_{20mV/s} \qquad \text{-------(2)}$$

$$P_{SCC} \quad \alpha \quad R_{SR}^{2}[E]I[E]_{0.2mV/s} \qquad \text{-------(3)}$$

위의 P_{SCC} 계산에는 $R_{SR}[E]$이 SCC 발생가능성과 관련이 있다는 가정이 내재하며 균열 tip에서의 용해는 고속분극에서 측정된 전류밀도에 비례한다는 의미를 나타낸다. Fig.1 은 여러 가지 Ni-기 합금에 대한 P_{SCC} 대 전위값의 변화를 보인 것이다. Alloy 600 MA가 가장 높은 P_{SCC} 값을 보이며 Alloy 600 TT, 690 TT, 800 MA 순으로 감소함을 보였다. P_{SCC}의 높이와 넓이와의 상관관계는 Table 3에 나타냈다. P^{M}_{SCC}는 P_{SCC}의 최고값이며 E^{M}_{SCC}는 P^{M}_{SCC}에서의 전위값이다. $\Delta E^{1/2}_{SCC}$는 P^{M}_{SCC} 값의 1/2에 대응하는 E^{M}_{SCC} 값의 범위로 SCC 발생가능 영역을 나타낸다. 일반적으로 P_{SCC}가 $10mA/cm^2$ 보다 클 때 그 피크가 의미를 갖는다고 하였는데[4] 본 시험에서는 모든 합금에서 이 보다 높은 P_{SCC} 값을 보였으며 Alloy 600 MA는 $1000mA/cm^2$ 으로 다른 합금들에 비해 3 ~ 30배 이상 높은 값을 나타냈다. Fig. 1을 사용하여 –0.2V와 –0.35V를 C-ring을 이용한 SCC 시험에 적용할 인가전위로 결정하였다. Fig. 2는 320 ℃, 3% H_3BO_3, 0.2g/l Cl^-의 탈기된 용액에서 C-ring을 이용한 전위인가 시험결과이다. 모든 재료에서 4080 시간동안 SCC가 관찰되지 않았다. 이것은 시험 농도가 너무 낮거나 산소를 포함하지 않은 등 호전적인 환경이 조성되지 않았거나 C-ring에 가한 응력이 크지 않았기 때문일 수도 있다. Fig. 3은 100℃, 27% H_3BO_3와 2g/l Cl^- 산소 포화용액에서 RUB로 시험한 결과로 모든 시편에서 3360 시간 경과 후에도 균열이 관찰되지 않았다. 그러나 같은 수화학 시험조건에서 ph. Berge 등의 보고에 의하면 입내 및 입계균열 현상을 보이고 있다[6]. 시험재료의 열처리조건 및 시편에 가해준 응력 등의 차이에 의한 영향이 큰 것 같았다. 350℃에서 100℃와 같은 환경 및 재료로 시험한 결과를 Fig. 4에 나타냈다. Alloy 600 MAS, 600 MA , 600 TT, 800 MA 그리고 , 690 TT 순으로 SCC 저항성을 보였다. 시험 후 20일 간격으로 균열검사를 하여 Alloy 600 TT 뿐만아니라 Alloy 800 MA에서 도 시편들간의 차이를 정확히 구별하지 못하였다. Alloy 600 TT가 600 MA 보다 균열의 수는 적었으나 그 크기가 훨씬 컸다. 시험한 시편들을 주사전자현미경으로 관찰하였는데 그 파면의 형상은 입계응력부식균열 형상을 보였다.

라. 결론

1. 고온에서 Ni-기합금의 응력부식균열지수는 Alloy 600 MA> 600 TT> 690 TT, 800 MA 순으로 높은 값을 보였다.
2. C-ring을 이용한 중간 pH 영역에서 전위인가 시험결과 4880 시간 경과 후에도 균열이 발생하지 않았다.
3. 고농도, 산소 포화용액에서 RUB 시험결과 100℃서는 균열이 발생하지 않았으나 350℃에서는 Alloy 690 TT를 제외한 모든 시편에서 입계응력부식균열 현상을 보였다.

References

1. S.G. Sawochka, S.S. Choi, K. Frussetti, "Relationship Between Bulk and Local Chemistries (Hideout Return) in Molar Ratio control and Non Molar Ratio Control, " Control of Corrosion on the Secondary Side Steam Generators, Eds. R. Staehle, J.A. Gorman, A.r. Mcilree, NACE International Houston, 1996, p.601.
2. C. Laire, G. Platbrood, J. Stubbe, "Characterization of the Secondary Side deposits of Pulled Steam Generator tubes, " 7th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power systems—Water Reactors, NACE, Houston, Texas, 1995, p.387.
3. R.N. Parkins, N.J.H. Holyrod, Corrosion 38, 1982, p.245.
4. Z. Fang, R.W. Staehle, Corrosion science 55, No.4, 1999, p.355.
5. ASTM G38, "Standard practice for making and using c-ring stress corrosion test specimens, " 1984.
6. ph. Berge, D. Noel, j.M. Gras, B. Prieux, "Chloride Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in Boric Acid solution, " 4th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power systems—Water Reactors, 1997, p.189.

Table 1 Chemical composition of the specimens

Material	Chemical composition (wt%)							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Co
		Mo	Ti	Cu	Al	Fe	B	N
Alloy 600MA	0.04	0.03	0.27	-	0.001	15.21	75.34	-
		-	-	0.12	0.22	8.03	-	-
Alloy 600TT	0.026	0.22	0.30	-	<0.001	15.12	73.77	0.015
		-	0.36	0.006	0.26	9.21	-	-
Alloy 690TT	0.02	0.36	0.31	0.01	0.001	30.0	59.6	-
		0.013	0.33	0.01	0.023	9.26	0.001	0.033
Alloy 800	0.014	0.53	0.53	0.008	0.003	22.35	33.91	0.03
		-	0.45	0.032	0.17	-	-	0.017

Table 2 Mechanical properties of the specimens

Material	Test	Heat No.	UTS (Mpa)	YS (Mpa)	EL (%)	Thermal Treatment	Grain Size (ASTM No)
Alloy 600MA	Eletrochemical C-ring, U-bend	NX8688	669	276	50	MA at 980°C 2.25min	6.47
Alloy 600TT	C-ring U-bend	5230	702	316	46	MA950 2min 750~750°C 12hrs	9
Alloy 690TT	C-ring U-bend	753175	722	334	49	Annealed at 1080°C 1min->TT at 725 10hrs	6.07
Alloy 800	C-ring U-bend	467730		406	39	Annealed at 990°C	9.0~9.5

Table 3 Properties of SCC parameters in deaerated 3% boric acid and 0.2g/l Cl^- solution at 320°C

Parameters	600MA	600TT	690TT	800
$P^M_{SCC}(A/cm^2)$	1000	300	200	30
$E^M_{SCC}(V)$	-160	-200	-250	-200
$\Delta E^{1/2}{}_{SCC}(V)$	-230	-280	-300	-250

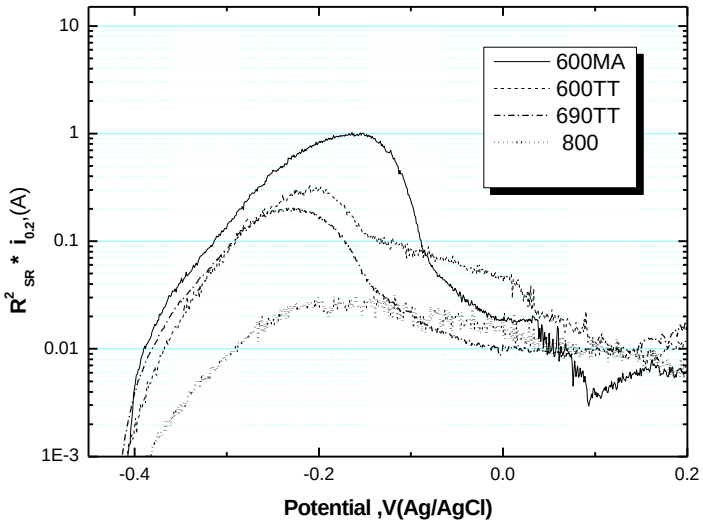

Fig. 1 P_{SCC} vs potential curves for Ni-based alloys in deaerated 3% H_3BO_3 and 0.2g/l Cl^- solution at 320℃

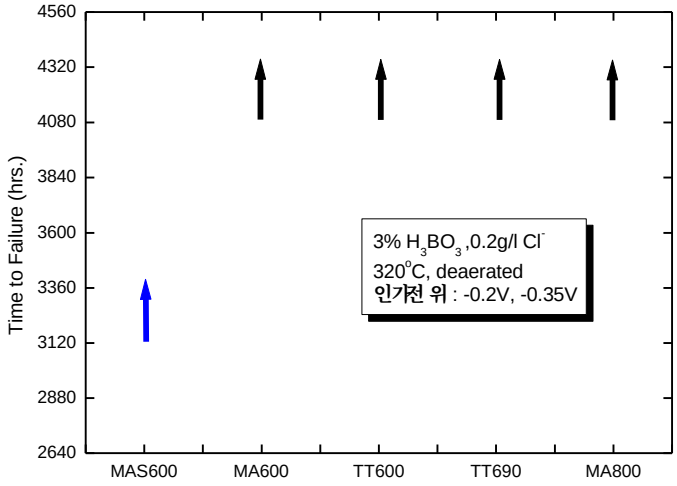

Fig.2 Stress corrosion cracking of the C-ring test

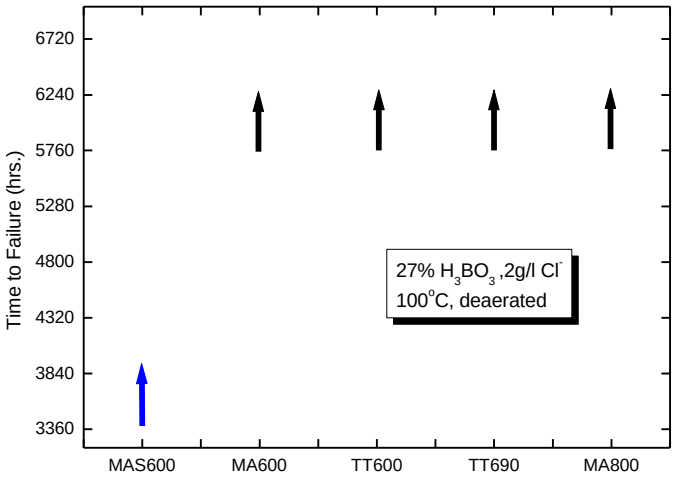

Fig. 3 Stress corrosion cracking of the RUB test

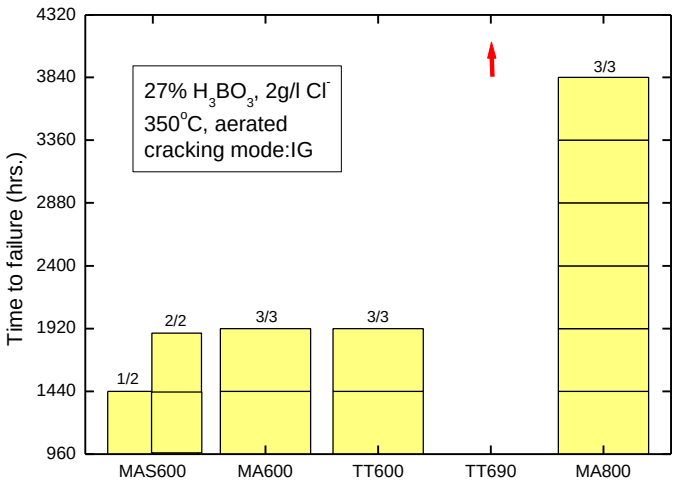

Fig.4 Stress corrosion cracking of the RUB test