

정전위법에 의한 Alloy 600 및 Alloy 690의 Caustic 분위기에서의 부식저항성 비교

맹완영*, 강영환*, 남태운**

*한국원자력연구소, **한양대학교

요 약

Alloy 600 및 Alloy 690의 Caustic 분위기에서, 시편의 포텐셜을 재료의 anodic polarization curve의 active-passive transition 영역의 한 값으로 일정하게 유지함으로써 응력부식균열을 쉽게 유발시키는 정전위 시험방법을 사용하여, 두 합금의 부식저항성을 비교하였다. C-ring형태의 Alloy 600 및 690 시편에 응력을 부과하고 300℃의 10% NaOH용액에서 7일간 정전위 응력부식시험을 수행하였다. Alloy 600의 경우, 입계를 따르는 100 μ m정도 깊이의 균열이 발생하였으나 Alloy 690의 경우는 균열이 유발되지 않았다. Alloy 690의 경우 부식 시험시간이 경과함에 따라 표면부식전류밀도는 주기적인 Passivation 경향을 보이거나 Alloy 600의 경우는 점진적으로 표면부식전류밀도가 증가한다. Alloy 690의 강한 응력부식저항성은 이와 같은 주기적인 Passivation에 의한 것으로 판단된다.

1. 서 론

인코넬합금은 다양한 부식환경에서 강한 SCC 저항성 때문에 원자로의 증기발생기관 및 압력용기 헤드 관통관의 재료로 널리 사용되고 있다. 증기발생기용 인코넬합금 재료로 Alloy 600이 주로 사용되고 있다. Alloy 600의 부식저항성은 비교적 양호하지만 원자로 증기발생기의 분위기는 1차측으로 고온 고압수(171atm, 310℃)가 흐르고, 2차측으로 고온 고압의 수증기(약60atm, 274℃)가 1,800 ton/hr의 유속으로 흐르는 가혹한 조건이므로 여러 가지 손상 사례가 보고되고 있다[1,2]. 한편, 증기발생기의 전열관 재료로서는 Alloy 600, Alloy 690, Incoloy 800 등의 재료가 개발되었다. 국내 원전의 증기발생기 재료로는 Alloy 600이 주로 사용되고 있으나 대체재료로서 Alloy 690이 검토되고 있다. 증기발생기 전열관 재료를 교체하기 위해서는 각 합금의 유사 부식 분위기에서 부식저항성을 파악하는 것이 필수적이다. 전열관 재료의 파손 원인 중의 하나는 caustic 분위기에 SCC에 의한 것으로 알려져 있다.[3, 4] 이 분위기에서 부식 저항성을 파악하기 위한 종래의 immersion 시험은, 300℃의 caustic 분위기에서 재료에 SCC 균열이 유발되려면 장시간(수개월)이 소요되고 장시간 시험함에 따른 시험 환경의 오염문제가 있다.[5] 본 연구에서는 Alloy 600 및 Alloy 690재료의 각 시편을 caustic 부식환경 중에서 시험편의 포텐셜 Active-Passive영역의 한 값으로 일정하게 유지함으로써 IGSCC의 유발시간을 단축하고 그 결과로 시험환경의

오염문제를 최소화하여, Alloy 600 및 Alloy 690의 caustic 분위기에서 부식저항성을 비교하였다. 그리고 이와 같은 방법으로 유발된 Caustic환경에서 Alloy 600 및 Alloy 690의 SCC 균열의 형태 및 특성을 분석하여 균열의 생성 및 성장 거동을 파악하고자 하였다.

2. 시험 방법

IGSCC 시험은 다음과 같은 절차를 거쳐서 수행하였다. 용력이 부과된 C-ring형태의 Alloy 600 및 Alloy 690 시편을, Caustic Solution(NaOH 10%)의 고온 고압 분위기(300℃, 75기압)에서 정전위 시험하였다. 그림 1, 2와 같은 Ag/AgCl 전극 및 정전위 시험 장치에 의해 시편의 포텐셜을 IGSCC에 민감한 값으로 일정하게 유지되도록 하여 쉽게 균열이 유발되도록 하였다. 그리고 생성된 균열의 형태 및 특성을 분석하여 균열의 거동을 파악하고자 하였다.

재료가 IGSCC에 민감한 영역은 anodic polarization의 곡선의 active-passive영역이다[6]. 시편 포텐셜에 따른 Alloy 600 및 690의 active-passive영역을 파악하기 위해 정전위 시험의 조건과 동일한 고온, 고압의 Caustic Solution 분위기에서 Anodic Polarization 시험을 하여 Active-Passive Transition 영역을 결정하였다. Anodic Polarization 시험은 open circuit potential로부터 분당 25mV로 noble한 방향으로 1200mV만큼 증가시키면서 전류밀도를 측정하였다.

그림 3는 Alloy 600 및 690의 고온, 고압(300℃, 75기압)에서 10%의 NaOH 용액에서 Anodic Polarization 경향을 보인 것이다. Corrosion Potential이 -885mV정도이고 포텐셜이 증가함에 전류밀도가 급격히 증가하다가 정점을 지나면서 Active-Passive transition 영역이 나타난다. 이 그림에 의거하여 정전위 시험의 포텐셜로는 이 영역의 한 값인 -800mV로 결정하였다. 정전위 시험은 위와 같이 결정된 Alloy 600 및 690의 Active-Passive Transition영역에 해당하는 -800mV로 시편의 포텐셜을 유지시키면서 7일간 시험하고 시편 표면의 전류밀도를 측정하였다.

시험에 사용된 재료는 표 1에 보인바와 같은 조성, 열처리 조건 및 기계적강도를 갖는다. 시편의 용력은 ASTM G38-73에 제시된 계산방법에 의거하여 부과하였다. 부과된 용력은, ASTM에 규정된 용력계산이 소성변형시에도 적용된다고 가정하였을 때, 시편이 소성변형을 겪는 용력에 해당하는 70 kg/mm²의 용력을 부과하였다. C-ring 시편의 용력부과용 볼트는 고온, 고압수에서 표면산화된 Zircaloy를 사용하여 tube와 절연하였다. 오토크레이브의 용기는 1리터 용량의 Alloy 690으로 제작된 것을 사용하여 시험하였고 참조전극은 Ag/AgCl 전극[7]을 사용하였다.

3. 시험 결과 및 고찰

본 시험의 기본적인 idea는 시편의 포텐셜을 그림 4의 active-passive transition 영역에 유지함으로써 IGSCC를 쉽게 유발시켜 Alloy 600 및 690의 용력부식저항성을 비교하는 것이다. 이 active-passive transition영역에서 IGSCC가 쉽게 유발되는 원인은 이 영역에서는 보호 산화막과 산화막 없이 노출된 금속표면이 존재하므로 국부적으로 균열이 유발되어 보호산화막 없이 노출된 금속표면의 전류밀도가 그림 4의 Polarization Curve의 교차점 A에 도달하게 되어 anodic 용해가 심한 곳이 존재하기 때문이다.

Alloy 600 및 Alloy 690의 IGSCC 특성을 비교하기 위해 각 합금의 C-ring 시편 포텐셜을 Anodic Polarization의 그림2의 Active-Passive transition 영역인 -800mV에 유지하고 10%의

NaOH의 고온고압환경(300℃, 75기압)에서 정전위 시험을 수행하였다. 정전위 시험 중에는 부식이 진전함에 따라 시편의 표면으로 부터 발생하는 부식전류밀도는 그림5과 같은 경향을 보인다. Alloy 600 및 690 시편 모두 정전위 시험이 시작되는 순간에 전류밀도가 급격히 감소한다. polarization curve와 비교하면 100 ~ 200배 정도 감소한 양이다. 이와 같이 전류밀도가 감소하는 이유는 시편의 표면에 보호 산화막이 형성된 것에 기인하는 것으로 사료된다. 부식 시간이 증가함에 따라 Alloy 600의 경우는 전류밀도가 계속적으로 점차 증가하는 경향을 보이나 Alloy 690의 경우는 주기적으로 전류밀도가 증가 및 감소를 반복하다가 최종적으로는 일정한 값으로 유지되는 경향을 보인다.

전류밀도가 증가하는 것은 시편 표면의 국부적인 균열이 발생하여 노출 표면적이 증가하게 되는데 이것을 반영하는 부식전류로 판단된다. Alloy 600의 경우는 일단 보호산화막이 파손되어 국부적인 균열이 발생하면 이 파손된 보호막이 회복되지 못하고 균열이 계속진전되어 부식전류밀도가 계속 증가하는 경향을 보이나 Alloy 690의 경우는 국부적인 결함이 발생하더라도 일정시간이 경과하면 보호산화막이 회복되어 passivation이 되고 균열이 더 이상 진전되지 않는 것으로 판단된다.

C-ring시편에 ASTM에 규정된 계산방법에 의해 응력을 70kg/mm²정도 부과하여 소성변형 시킨 시편을 위에서 기술한 환경에 1주일간 유지한 결과 그림6과 같이 Alloy 600의 경우는 균열이 발생되었으나 Alloy 690의 경우는 균열이 관찰되지 않았다. 그림6에서 보듯이 Alloy 600의 경우 SCC에 의한 균열은 입계를 따라서 진전되어 가는 IGSCC(Intergranular Stress Corrosion Cracking)임을 확인할 수 있고 관찰된 균열의 진전 길이는100 μm이상이다. 그리고 주위의 산화막과 비교하면 균열이 시작된 곳인 그림6 (a)의 Layer1, Layer2 산화막은 파손되어 손상되었다. 이 영역의 보호막이 파손 또는 존재하지 않기 때문에 이 곳에서 부터 IGSCC가 생성되어 입계를 따라 진전되어 가는 것으로 보인다. 한편, Alloy 690의 표면 산화막은 치밀한 산화층인 Layer1' 및 Layer2'의 두 개의 층으로 구성되는데 파손된 산화막은 관찰되지 않았고 응력부식균열도 존재하지 않는것도 확인하였다.

Alloy 600의 경우 IGSCC는 보호산화층이 파손된 후 그 부근의 입계에서 심한 anodic dissolution이 일어나고 그 것이 입계 균열을 유발한다. 일단 균열이 발생하면 그림 5에서 보인 바와 같이 부식시간이 경과함에 따라 계속적으로 부식전류가 증가하는 것으로 보아 보호산화막이 회복되지 못하고 균열이 계속적으로 성장하는 것으로 판단된다. 반면 Alloy 690의 경우는 그림 5와 같이 부식시간이 경과함에 따라 주기적이 passivation이 나타나서 국부적인 균열이 생성되더라도 보호산화막이 재생성되어 거시적인 균열은 유발되지 않는 것으로 보인다.

인코넬합금의 응력부식저항성은 표면 산화층의 특성 및 보호산화막의 회복정도와 관련되는 것으로 보인다. Alloy 600 및 690의 부식저항성이 차이가 나는 원인에 대한 규명을 위해 각 합금의 표면 산화층의 물성 규명 및 회복 Kinetics에 관한 추가 연구가 계획되고 있다.

4. 결론

소성변형된 C-ring형태의 Alloy 600 및 Alloy 690시편을, Caustic Solution(NaOH 10%)의 고온 고압 분위기(300℃, 75기압)에서 anodic polarization 곡선의 active-passive transition영역의 포텐셜로 일정하게 유지하고 1주일 동안 정전위(-800mV)시험하였을 때, Alloy 600의 경우는

100 μ m 정도 깊이의 IGSCC 균열이 유발되는 것을 확인하였으나 Alloy 690의 경우는 용력부식균열이 관찰되지 않았다. 부식 시간이 경과함에 따라 Alloy 690의 경우는 주기적으로 부식전류밀도가 감소하는 passivation이 일어나서 균열이 성장하지 않으나 Alloy 600의 경우는 부식전류밀도가 계속 증가하여 균열이 계속진전된다. 이와 같은 Alloy 600 및 Alloy 690의 용력부식저항성 차이는 표면 산화층의 특성 및 보호산화막의 회복정도와 깊이 관련되는 것으로 판단된다.

5. 참고문헌

- 1) L. Stieding, B. Stellwag, N. Wieling and R. Rieb, Kerntechnik, 55, No. 6, P.340(1990)
- 2) S. J. Green and J. P. N. Paine: Nucl. Tech., 55, P.10(1981)
- 3) D. Van Rooyen, Corrosion, Vol. 31., No. 9, P.327(1975)
- 4) E. Serra, "Stress Corrosion Cracking of Alloy 600", EPRI NP-2144-SR, Electric Power Research Institute, Palo Alto, California, 1981
- 5) N. Pessall, G. P. Airey, and B. P. Lingenfelter, Corrosion, Vol. 35, No .3, March, P.100(1979)
- 6) K.H.Lee, G. Cragnolino, and D.D. MacDonald, Corrosion, Vol. 41. No. 9, September, P.540(1985)
- 7) Koji Tachibana, Boshoku Gijutsu, 34, P.125-131(1985)

표1. 인코넬합금의 화학조성, 인장성질 및열처리조건

	화학조성 (wt %)										인장성질 Kg/mm ² %			열처리	
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Fe	Co	Y.S.	UTS	EL	MA ℃	TT ℃Xh
600 MA	.027	.35	.30	.008	.001	-	74.50	15.90	8.51	-	34.5	71.3	48	975	
690 TT	.020	.23	.34	.007	.001	-	59.86	30.10	8.94	.009	36.1	74.1	45	1075	700X 15

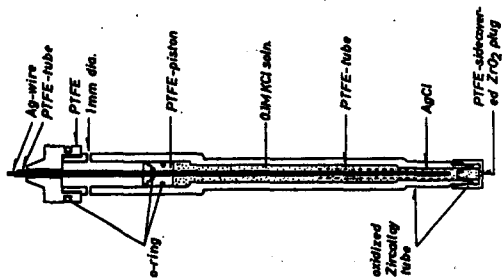


그림 1. Ag/AgCl 전극

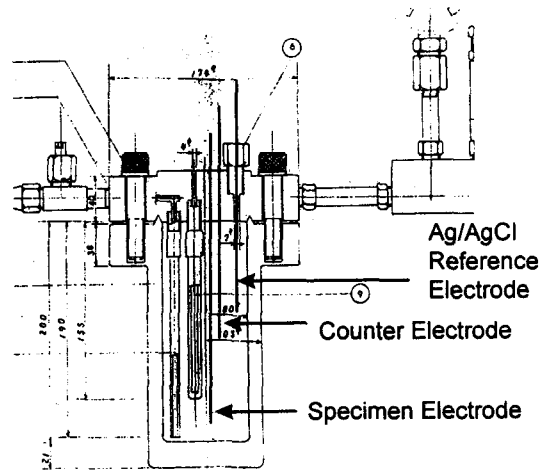


그림 2. 정전위시험 Autoclave

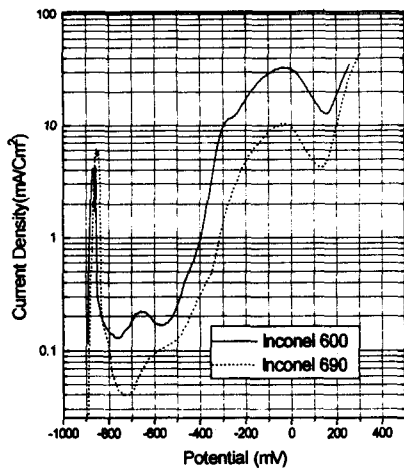


그림 3. 인코넬합금의 Anodic Polarization Curve (10% NaOH, 300C, 75 기압)

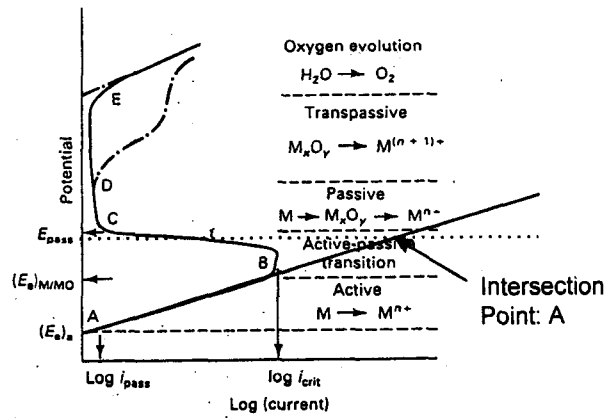


그림 4. 금속의 전형적인 Anodic Polarization Curve

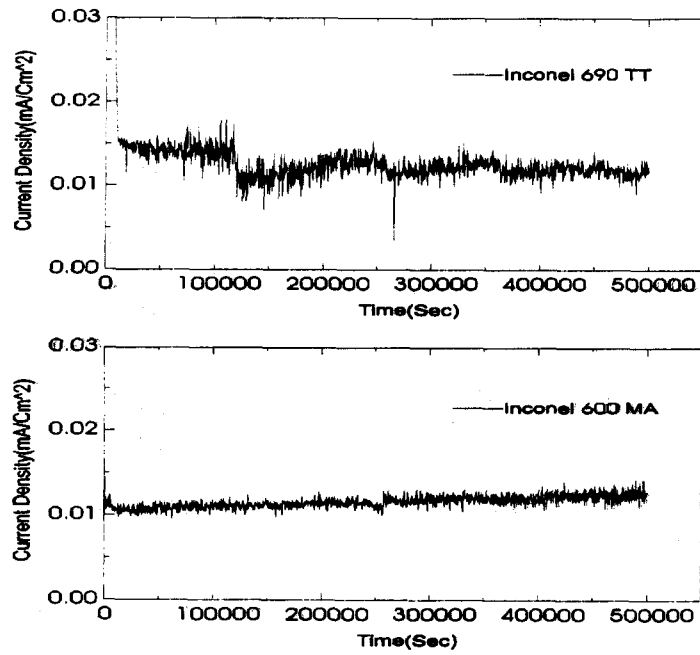


그림 5. Alloy 600MA 및 Alloy690TT 재료의 표면 전류 밀도 변화 (-800mV, 10% NaOH, 300C, 75기압)

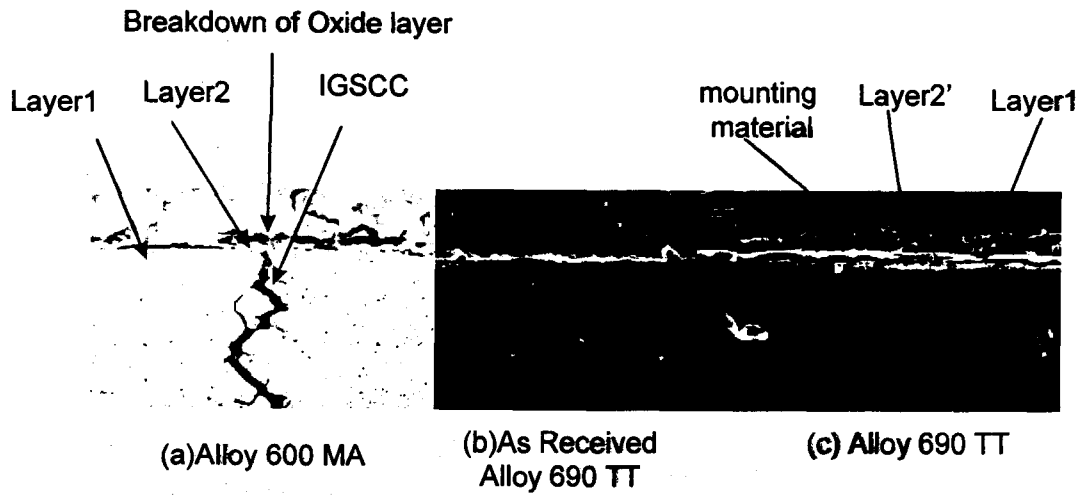


그림 6. 인코넬합금의 응력부식균열 및 표면 산화층 (10% NaOH, 300C, 75 기압, -800mV, 7일)