

원전 증기발생기 전열관 합금의 국부 부식 저항성에 미치는
합금 원소 및 부식 조건의 영향

엄태식, 박용수
연세대학교

김영식*
안동대학교

정한섭, 국일현
한국원자력연구소

요 약

본 연구에서는 2개사에서 제조된 합금 600 및 합금 690 이음매 없는 관과 진공 유도 용해로 제조한 합금 690 판재에 대하여 부식 환경의 변화에 따른 특성 평가를 행하였다. 부식 평가는 양극 분극 시험을 통하여 행하였으며 부식 환경은 NaCl, HCl, NaOH(+Na₂SO₄) 용액 및 Cu⁺/Cl⁻/SO₄²⁻ 용액이었다. 합금 600 및 합금 690의 양극 분극 저항성을 부식 환경에 따라 평가한 결과, 부식 용액의 종류에 따라 서로 다른 분극 거동을 보이고 있으며, 합금 690의 저항성이 합금 600의 저항성보다 우수하게 나타났다. 또한 가성 용액 중에 Na₂SO₄를 첨가할 경우 부식 속도를 가속화시키고 있다. 한편 Mo이 첨가되지 않은 합금 690M0의 경우는 Cl⁻/SO₄²⁻비가 증가할수록 공식 저항성이 급격히 감소하고 있으나, Mo이 첨가된 합금 690M2의 경우는 시험한 전체 비율에서 이온의 영향을 받지 않는 것으로 나타나고 있어 합금 690의 공식 저항성에 Mo이 매우 좋은 효과를 보이고 있음을 알 수 있다.

1. 서론

합금 600 및 합금 690은 Ni-Cr-Fe계 단상의 합금으로서 고온의 수용액에서의 저항성을 요하는 곳에 사용되는 합금으로서 이들 합금은 PWR형 및 BWR형 원전의 구조재로서 사용되고 있다. 특히 합금 600은 PWR형 원전의 증기 발생기 전열관으로 널리 사용되고 있는 합금이다. 그러나 증기 발생기 전열관 합금에서 발생하는 응력 부식 균열이나 공식은 원전의 안전성 때문에 원전 가동에 매우 큰 어려움을 초래할 수 있다(1,2). 즉, 원전의 불시 정지를 야기시켜 전열관 판막음 공사를 필요로 하게 된다.

원자력 발전소의 2차측 수산화 처리 조건에 따라 설비의 틈새와 찌꺼기 덩어리들에 불순물과 처리용 약품이 결합하여 농축된 고알칼리성 환경으로 변화하게 된다. 즉, 증기 발생기에서의 수중에 처리용 약품이 단 몇 ppm 정도만 존재해도 틈새에서는 수 %정도의 유리된 OH⁻이온이 농축하게 되어 합금의 부식 손상을 가속하게 된다. 원자력 발전소의 증기 발생기 전열관으로 사용되는 합금 600MA는 미세 구조에 관계없이 가성 용액에서 입계 균열이 발생한다(3). 합금 600MA에 대한 소둔 온도와 탄소 함량이 315°C의 10% NaOH용액 중에서의 IGSCC민감도에 영향을 미치지 못한다는 사실이 발견되었다(3). Lee 등은(4) 최근에 140°C 50% NaOH 용액에서 MA소둔

재, MA소둔 + 용체화 소둔 그리고 여러 시간에 걸쳐 700°C에서 열처리한 시편에 대한 체계적인 IGSCC실험을 수행하였다. IGSCC에 의한 심한 손상을 보이던 MA소둔재가 700°C에서 10시간 이상으로 열처리를 행하면 저항성이 크게 향상되는 결과를 얻었으나, 용체화 소둔재의 경우, 20분 열처리의 경우에는 저항성이 감소하지만 더 길게 열처리를 행하면 저항성이 증가하고 있다. 표준 TT조건(MA + 700°C 15hrs)이 좋은 효과를 보일지라도(3,4) 가성 IGSCC에 대한 효과는 경우에 따라서는 다르게 나타나고 있어(5,6) 계속된 연구가 필요로 된다.

사용 중인 합금 600 전열관에서 공식이 발견된 이래, 그 원인을 규명하기 위하여 많은 연구가 진행되어 왔다. 공식 발생시 PWR형 원전의 2차측에서의 주요 불순물들은 다양한 유입원으로부터 비롯된 Cu^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} 이온 등이다. 이들 이온의 영향을 검토하기 위하여 $10^4 - 10^6$ 배의 농도 인자를 고려한 모사 조건에서 연구가 진행되어 왔으며(7), 이온간의 비율에 따른 공식 발생 여부는 2차측 수질 관리시 중요한 사항이기 때문에 이에 대한 저항성이 있는 재료의 개발은 매우 중요한 과제이다.

한편 합금 600의 부식 저항성 향상을 위하여 개발된 합금 690은 Cr함량이 2배 가량 더 많이 첨가된 합금이다. Fe-Cr-Ni계 스테인리스강에서의 Cr함량 증가는 내식성의 향상과 밀접한 관련이 있으나 Ni-기 합금에서는 부식 저항성이 합금의 Ni함량과도 관련성이 크기 때문에 환경에 따라 다르게 나타나고 있다. 또한 Mo은 Cr과 더불어 스테인리스강의 내식성 향상에 탁월한 효과를 보이고 있는 원소이나 합금 690 등에서의 효과에 대하여는 자료가 빈약한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 2개사에서 제조된 합금 600 2종과 합금 690 2종 및 자체로 진공 용해한 합금 690M 2종의 MA 및 TT제에 대한 부식 조건의 변화에 따른 평가를 행하여 각종 부식 환경에서 나타나는 합금 600과 합금 690의 특성 변화에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 실험 합금

실험 합금은 삼미특수강(주) 및 INCO사에서 제작한 합금 600 2종과 합금 690 2종 및 자체 제작한 합금 690M0 및 690M2이다(8,9). 표 1에는 실험 합금의 성분에 대하여 요약하여 놓았다. 합금 600의 MA조건은 1,000°C로 합금 690은 1,060°C로 3분간 소둔 하였으며, TT조건은 705°C에서 15시간 열처리하였다. 자체 제작한 합금 690M은 1,200°C에서 10분간 소둔 하였으며, TT는 705°C에서 5, 15, 50시간 동안 열처리하였다.

Table 1. Chemical composition of the experimental alloys(wt%)

Alloys Designation	Alloy 600		Alloy 690		Alloy 690M	
	S600	I600	S690	I690	690M0	690M2
C	0.022	0.024	0.017	0.019	0.026	0.023
Mn	0.22	0.23	0.04	0.04	0.47	0.52
Si	0.18	0.17	0.22	0.18	0.30	0.32
Cr	15.55	14.99	28.30	29.09	30.2	31.52
Nb	-	-	-	-	0.6	0.55
Ti	0.18	0.35	0.22	0.20	0.24	0.29
Fe	7.22	8.63	7.47	10.37	5.64	5.52
Mo	-	-	-	-	-	3.07
P	0.003	0.003	0.003	0.003	-	0.027
S	0.001	0.001	0.001	0.001	0.003	0.005
Ni	76.62	75.60	63.73	60.09	62.52	58.48

* S : 삼미특수강의 잉고트, I : INCO의 잉고트

2.2 부식 시험 및 미세 조직 관찰

각 시편을 SiC 연마지로 600번까지 연마한 후 1cm²의 면적만을 노출시키고 1mV/sec의 주사속도로 양극 분극 시험을 행하였다. 사용한 부식 용액은 50°C의 산성 용액(0.5N HCl), 비등 상태의 알칼리성 용액(4%, 40% NaOH, 40% NaOH + 12% Na₂SO₄), 50°C의 중성 용액(3.5% NaCl) 및 여러 비율의 Cu²⁺/Cl⁻/SO₄²⁻ 용액이었다. 조직 관찰은 광학 현미경을 이용하여 관찰하였으며, 석출물의 구조 및 성분을 확인하기 위하여 TEM-EDS 분석을 행하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 부식 용액의 종류에 따른 합금 600과 합금 690의 부식 저항성

그림 1은 탈기한 50°C의 3.5% NaCl 용액 중에서 1mV/sec의 분극 속도로 합금 600을 양극 분극한 결과이다. 중성 용액에서 나타나는 전형적인 분극 거동을 보이고 있으며, 모든 합금에서 공식이 발생되고 있다. 합금 S600MA와 I600MA의 분극 저항성은 유사함을 알 수 있으며, TT 처리에 의해서 부동태 전류 밀도가 증가되고 공식 전위가 감소하고 있음을 알 수 있다. 그림 2는 탈기한 50°C의 0.5N HCl 용액 중에서 1mV/sec의 분극 속도로 합금 600을 양극 분극한 결과이다. 앞의 중성 용액 중에서의 분극 거동과는 달리 활성화-부동태 거동을 보이고는 있으나 임계 전류 밀도를 지나서 형성되는 부동태 구역의 전류 밀도가 매우 크고 뚜렷한 부동태 거동을 보이지는 않음을 알 수 있다. 합금 S600TT의 경우를 제외하고는 거의 비슷한 거동을 보이고 있다.

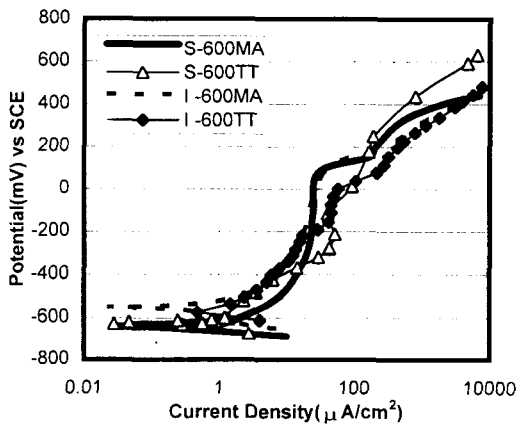


Fig. 1 Anodic polarization curves of Alloy S600 and I600 (deaerated 50°C, 3.5wt% NaCl)

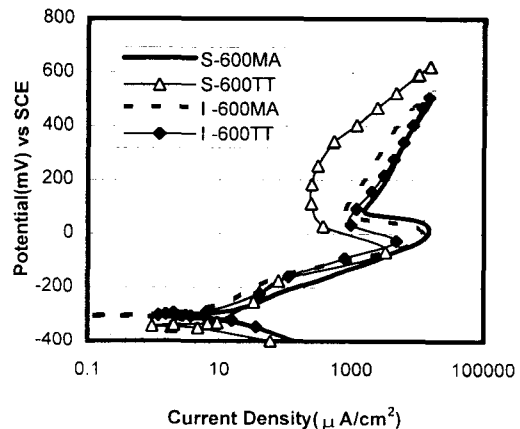


Fig. 2 Anodic polarization curves of Alloy S600 and I600 (deaerated 50°C, 0.5N HCl)

그림 3은 합금 690에 대하여 탈기한 50°C의 3.5% NaCl 용액 중에서 1mV/sec의 분극 속도로 양극 분극한 결과이다. 중성 용액에서 나타나는 전형적인 분극 거동을 보이고 있으며, 모든 합금에서 공식이 발생되고 있으나 공식 전위 이상으로 분극될 때 합금 600의 결과와는 달리 전류의 증가 속도가 다소 둔화되어 있다. 합금 S690과 I690의 분극 저항성은 유사함을 알 수 있다. 그림 4는 합금 690에 대하여 탈기한 50°C의 0.5N HCl 용액 중에서 1mV/sec의 분극 속도로 양극 분극한 결과이다. 앞의 중성 용액 중에서의 분극 거동과는 달리 활성화-부동태 거동을 보이고는 있는데 임계 전류 밀도를 지나서 형성되는 부동태 구역의 전류 밀도가 다소 크지만 합금 600의 경우보다는 작은 값을 보이고 있다. 합금 S690의 부동태 거동이 합금 I690의 것보다는 다소 우수한 것을 알 수 있다.

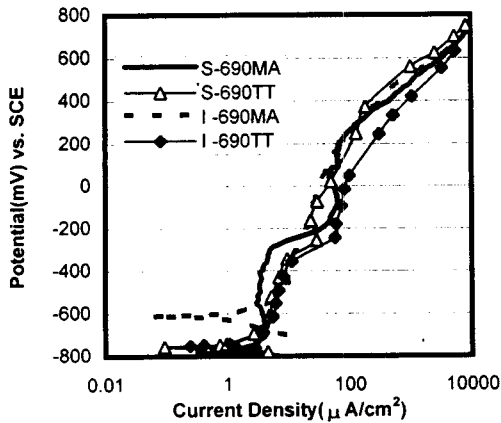


Fig. 3 Anodic polarization curves of Alloy S690 and I690 (deaerated 50°C, 3.5wt% NaCl)

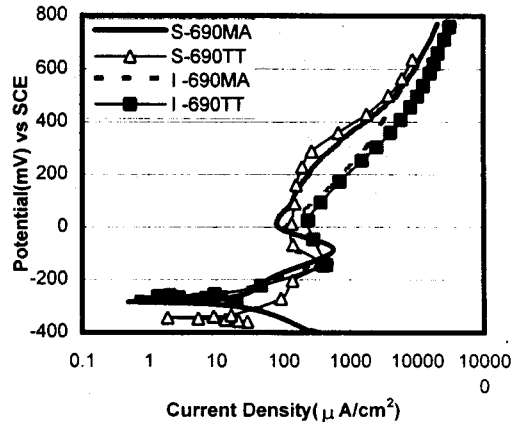


Fig. 4 Anodic polarization curves of Alloy S600 and I600 (deaerated 50°C, 0.5N HCl)

그림 5는 합금 S600TT에 대하여 가성 용액의 농도를 변화시키면서 비등 상태에서 양극 분극 시험한 결과이다. 용액의 농도에 관계없이 전위 상승에 따라서 과부동태 현상을 보이고 있으며 실험 후 표면을 관찰한 결과, 공식과 같은 국부 부식의 발생은 없었다. 그리고 NaOH의 농도가 4%에서 40%로 증가할수록 부동태 전류 밀도가 매우 크게 증가하고 있으며, 12% Na₂SO₄를 첨가한 경우와 비슷하게 나타났다. 그림 6은 합금 S690TT에 대하여 그림 5와 같은 조건으로 분극한 결과이다. 합금 S600TT의 분극 저항성보다는 우수하게 나타나고 있는데 이는 합금 690 중에 다량 포함된 Cr의 영향으로 생각할 수 있다. 또한 용액의 농도를 증가시킬 때 부동태 전류 밀도의 증가 경향이 더 작고 12% Na₂SO₄를 첨가함에 따라 전류값이 매우 증가하고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 Na₂SO₄를 첨가함에 따라 전류 밀도가 증가하는 현상은 SO₄²⁻이온에 의하여 부동태 피막이 파괴된 후의 재부동태화가 억제되고 또한 가성 용액 중에서의 보호성 피막인 Ni산화물의 형성을 억제시키기 때문으로 판단된다.

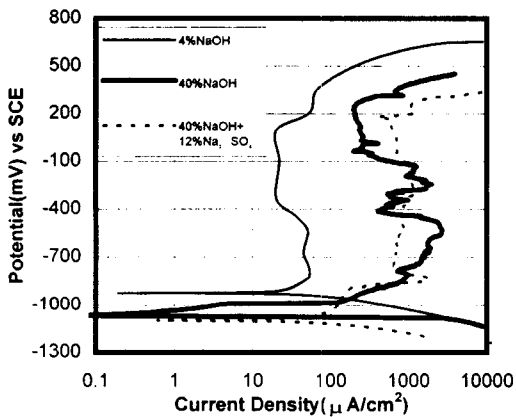


Fig. 5 Effect of solution concentration on the anodic polarization resistance of Alloy S600TT at boiling temperature

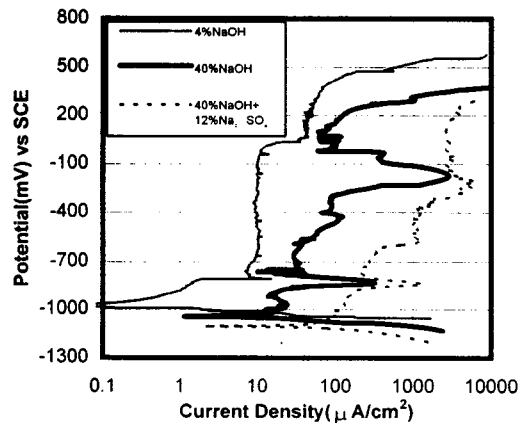


Fig. 6 Effect of solution concentration on the anodic polarization resistance of Alloy S690TT at boiling temperature

3.2 Mo첨가에 따른 합금 690M의 석출 양상 및 부식 저항성

TEM 관찰 결과, 합금 690M0와 합금 690M2 소둔재에서는 모두 석출물이 거의 없었으나 입내 석출물이 일부 관찰되었으며 분석 결과, 격자 상수가 약 4.3Å인 MC형 석출물로 확인되었다. TT처리한 시편에서는 입계에서 구형의 석출물이 관찰되었으며 TT시간이 길어질수록 입계를 따

라 더 크고 많은 석출물이 형성되었음을 알 수 있었다. 또한 합금 690M0보다 합금 690M2의 경우가 석출물이 더 적게 관찰되었는데 이는 Mo이 Cr탄화물의 생성을 지연시킨다는 보고와 일치된 결과이다. 또한 그림 7에서 알 수 있듯이, 석출물의 조성이 Mo이 첨가된 경우는 Mo이 농축된 석

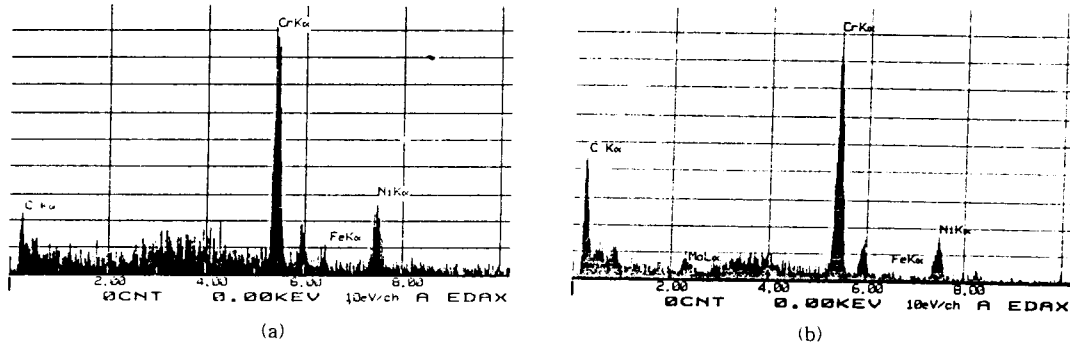


Fig. 7 EDS spectrum of carbide precipitation of Alloy 690TT
(a) Alloy 690M0TT - 15hrs (b) Alloy 690M2TT - 15hrs

출물이 관찰되며, 격자 상수는 약 10.6Å인 기지와 정합을 이루는 $M_{23}C_6$ 형 석출물로 확인되었다. 한편 광학 현미경 관찰에 따른 결정입도의 변화는 TT시간이 짧을 때에는 합금 690M0가 합금 690M2보다 더 크지만 TT시간이 길어질수록 결정입도가 역전되고 있다.

그림 8은 비등 상태의 40% NaOH(+12% Na_2SO_4) 용액 중에서 합금 690M0 및 합금 690M2에 대하여 작성한 분극 곡선이다. 앞의 합금 S690의 분극 저항성보다는 매우 우수함을 알 수 있는데 이는 제조 공정의 차이와 성분 차이에서 비롯된 것으로 생각된다. 한편 Na_2SO_4 의 첨가에 의해서 분극 저항성의 큰 변화가 관찰되고 있지 않은데 그 원인에 대하여는 계속된 연구가 필요한 것으로 판단된다.

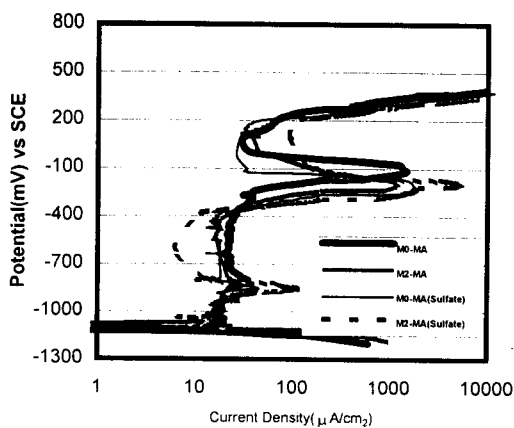


Fig. 8 Anodic polarization curves of Alloy 690M0 and 690M2
(40%NaOH or 40%NaOH+12% Na_2SO_4 at boiling temperature)

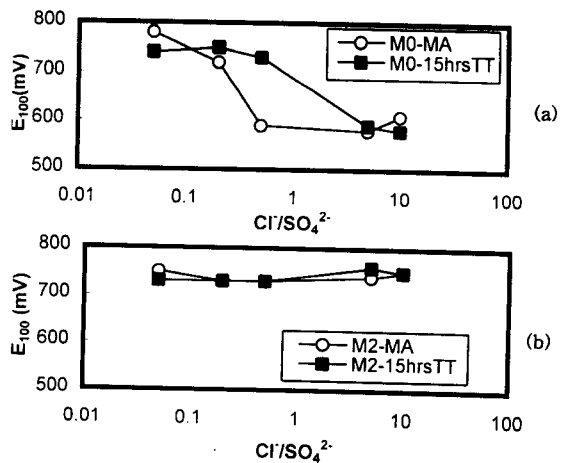


Fig. 9 Effect of Cl^-/SO_4^{2-} ratio on the pitting potential of Alloy 690
(a) Alloy 690M0 (b) Alloy 690M2

그림 9는 원전 증기 발생기 2차측 수화학 계통으로 유입될 수 있는 Cu^{2+} , SO_4^{2-} 및 Cl^- 이온의 영향을 확인하기 위하여 각종 농도비로 분극 곡선을 구한 뒤 그 분극 곡선으로부터 공식 발생 후 $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 가 될 때의 전위, E_{100} 를 구해 놓은 것이다. 합금 690M0의 경우는 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 비가 증가할수록 공식 전위, E_{100} 가 급격히 감소하고 있으나, Mo이 첨가된 합금 690M2의 경우는 시험한 전체 비율에서 이온의 영향을 받지 않는 것으로 나타나고 있어 합금 690의 공식 저항성에 Mo이 매우 좋은 효과를 보이고 있음을 알 수 있다. 한편 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cl}^-$ 비를 변화시키면서 이 비율의 영향을 확인한 결과, 공식 전위는 합금 690M2의 경우가 합금 690M0의 경우보다 높게 나타났으나 두 합금 모두 이 비율에 따른 영향은 받지 않은 것으로 나타났다. 이러한 결과로부터 합금 690의 공식 저항성에 영향을 미치는 주된 인자는 염소 이온임을 알 수 있다.

4. 결론

1) 합금 600 및 합금 690의 양극 분극 저항성을 부식 환경에 따라 평가한 결과, 부식 용액의 종류에 따라 서로 다른 분극 거동을 보이고 있으며, 합금 690의 저항성이 합금 600의 저항성보다 우수하게 나타났다.

2) 합금 690 중에 Mo을 첨가할 경우, TT처리에 의한 입계 탄화물의 석출을 지연시키는 효과를 나타내며 격자 상수가 약 10.6Å인 기지와 정합을 이루는 M_{23}C_6 형 석출물로 확인되었다.

3) Mo이 첨가되지 않은 합금 690M0의 경우는 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 비가 증가할수록 공식 저항성이 급격히 감소하고 있으나, Mo이 첨가된 합금 690M2의 경우는 시험한 전체 비율에서 이온의 영향을 받지 않는 것으로 나타나고 있어 합금 690의 공식 저항성에 Mo이 매우 좋은 효과를 보이고 있음을 알 수 있다.

감사의 글

본 연구는 과학기술처에서 시행한 원자력연구개발사업의 일환으로 한국원자력연구소의 신소재 개발 - 인코넬 합금 개발 과제에 위탁 연구로서 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- 1) J.F. Sykes and M.J. Angwin, *Proceedings of the second international symposium on environmental degradation of materials in nuclear power systems-water reactors*, held in Monterey, Calif. Sept. 9-12, 1985
- 2) N.J. Angwin, Pitting in steam generator tubing, EPRI NP-3574-SR, EPRI, Oct. 1984
- 3) G.P. Airey, *Corrosion*, 36, 9(1980)
- 4) K.H. Lee and D.D. Macdonald, *Corrosion*, 41, 540(1985)
- 5) A.R. McIlree et al., *Corrosion*, 31, 441(1975)
- 6) R.S. Pathania, *Corrosion*, 34, 149(1978)
- 7) D. Choi and G.S. Was, *Corrosion*, 46, 100(1990)
- 8) 전유탉, 박용수, 김영식, *한국원자력학회 '95추계학술발표회 논문집*, 제2권, p. 597(1995)
- 9) 전유탉, 박용수, 김영식, *한국원자력학회 '95추계학술발표회 논문집*, 제2권, p. 790(1995)