

## 고온 염기성 수용액에서 $TiO_2$ 가 Alloy 600과 Alloy 690의 응력부식파괴에 미치는 영향

김경모 김홍표 이창규 국일현 김우철  
한국원자력연구소  
대전광역시 유성구 덕진동 150번지

### 요 약

Alloy 600과 Alloy 690의 응력부식파괴(Stress corrosion cracking, SCC)에 미치는  $TiO_2$ 의 영향을 315°C의 10%NaOH 수용액에서 RUB(reverse U-bend) 시편, C-Ring 시편과 CT(compact tension)시편을 사용하여 평가하였다. 시편은 alloy 600 MA(mill anneal), alloy 600 TT(thermal treatment) 그리고 alloy 690 TT로 제작하였다. SCC 시험은 탈산된 10%NaOH 수용액에 2 g/l  $TiO_2$ 를 첨가한 용액과 첨가하지 않은 용액에서 수행하였으며, 이 조건에서 분극곡선도 얻었다. SCC 시험시 시편을 부식전위로부터 +150 mV 양극분극을 가하였다. 기준전극으로 external Ag/AgCl electrode를 사용하였다. Alloy 600 MA로 제작한 RUB 시편은  $TiO_2$ 가 없는 용액에서 5일 안에 벽 관통 균열을 보였으나  $TiO_2$ 가 첨가된 용액에서는 균열을 관찰할 수 없었다.  $TiO_2$ 가 첨가됨에 따라 alloy 600과 alloy 690의 임계전류밀도는 크게 감소하였고 또한 부동태 전류밀도도 감소하였다. 부동태 영역에서  $TiO_2$ 가 있는 용액의 경우 여러 peak가 있는 반면에  $TiO_2$ 가 없는 용액은 peak가 뚜렷하지 않았다. 이런 결과는  $TiO_2$ 가 첨가됨에 따라 active region에서도 안정한 부동태 피막이 존재한다는 것을 시사한다. 또한  $TiO_2$ 가 없는 경우 SCC가 잘 일어나는 영역에 존재하는 부동태 피막이  $TiO_2$  첨가에 따라 repassivation kinetics 등의 성질이 변화한 것으로 판단된다.

### 1. 서 론

기존 증기발생기 전열관 재료는 대부분 alloy 600으로 2차측의 tube/tubesheet 부근의 확산부위에서 IGA(Intergranular attack)와 SCC가 일어난다. Tube/tubesheet 사이의 틈새는 매우 좁고 sludge로 덮여 있다. 이 틈새 부분에서 열 전달이 잘 안되

어 과열되고 그래서 Na이온 같은 불순물이 농축되어 틈새 부분이 염기성으로 된다. 이런 염기성 분위기가 많은 경우 가동 발전소의 전열관 손상원인으로 지목된다. 이를 억제하기 위해 불순물의 억제, 환원성 분위기 유지, Cl이온 첨가에 의한 물비 유지와 부식억제제의 첨가등이 현장에 적용되거나 연구 중에 있다.

SCC 억제재 후보로 염기성 수용액에서 Ti 화합물(Tyzor,  $TiO_2$ ,  $TiB_2$ ,  $TiO_2$  sol-gel),  $H_3BO_3$ ,  $Ce(Ac)_3$ ,  $Ce(Cl)_3$  등이 있다. Ti 화합물은 SCC 생성을 억제하지만 SCC 균열전파 및 sludge로 채워진 부분에서의 SCC를 억제하는가 하는 문제는 의문이다. Ti 화합물이 첨가된 용액에서 생성된 부동태 피막의 AEM 및 ESCA 분석을 통하여 부동태 피막이 Ti를 포함하고 있으며 이로부터 Ti가 부동태 피막에 영향을 주었을 것이라는 연구가 있으나 어떤 형태로 Ti 성분이 재료의 SCC저항성에 영향을 주는가는 아직 불분명하다.

본 연구에서는  $TiO_2$  첨가가 SCC 균열생성 및 전파와 분극거동에 미치는 영향을 평가하고자 하였다.

## 2. 실험방법

Alloy 600 MA, alloy 600 TT와 alloy 690 TT로 SCC 시험용 RUB 시편, C-ring 시편과 CT 시편을 제작하였고 부식전위 특성을 관찰하기 위한 분극시편을 준비하였다. 시편의 형상은 그림 1에 나타내었고, 재료의 조성은 표 1과 같다. C-ring 시편과 RUB 시편은 bolt loading 방법으로 시편외부에 인장응력이 가해지도록 하였다. CT 시편은 notch 입구에 썸기를 박아 notch 선단에 인장응력이 가해지도록 하였다. CT 시편에서 SCC 균열 성장은 직류전위차법으로 on line 측정하였다.

SCC 시험용액은 탈염수에 NaOH를 첨가하여 10%NaOH가 되도록 하였으며, 이 용액에 2g/l  $TiO_2$ (Anatase)를 첨가하거나 첨가하지 않은 용액을 제조하였다. Autoclave 안에 시험용액을 주입한 후 시험시편을 장착하고  $N_2$  gas를 purging하여 용액중의 산소를 제거하였다. SCC 시험은 315°C에서 시편에 부식전위로부터 +150mV 양극 분극시킨 상태에서 수행하였다. SCC 시험장치는 그림 2에 나타내었다. 분극시험은 SCC 시험과 동일한 조건에서 수행하였으며, 분극전에 부식전위보다 -300mV 아래의 전위 구역에서 30분간 전처리후 1mV/sec의 속도로 분극시켰다. Reference electrode와 counter electrode로 external Ag/AgCl 전극과 Pt를 각각 사용하였다. SCC 시험 종료 후 시편의 표면 및 파단면을 광학현미경과 SEM으로 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

TiO<sub>2</sub>가 없는 315°C의 10%NaOH 수용액에서 alloy 600 MA의 RUB 시편은 5일 안에 시편두께를 관통하는 SCC가 진행되었으나 TiO<sub>2</sub>가 첨가된 수용액에서는 균열을 육안으로 관찰할 수 없었다. SCC는 입계를 따라 전파되었다.

Alloy 600과 alloy 690의 분극곡선을 그림 3과 그림 4에 각각 나타냈다. TiO<sub>2</sub>가 없는 용액에서 alloy 600의 임계전류밀도와 부동태 전류밀도는 각각 10<sup>-2</sup>A/cm<sup>2</sup>과 10<sup>-3</sup>A/cm<sup>2</sup>이었다. TiO<sub>2</sub>가 용액에 첨가됨에 따라 임계전류밀도와 부동태 전류밀도는 2 × 10<sup>-3</sup>A/cm<sup>2</sup>과 3 × 10<sup>-4</sup>A/cm<sup>2</sup>이었다. Alloy 690의 임계전류밀도 및 부동태 전류밀도는 TiO<sub>2</sub>가 없는 경우 각각 8 × 10<sup>-3</sup>A/cm<sup>2</sup>과 2 × 10<sup>-3</sup>A/cm<sup>2</sup>이었으나, TiO<sub>2</sub>가 첨가된 경우 10<sup>-3</sup>A/cm<sup>2</sup>과 2 × 10<sup>-4</sup>A/cm<sup>2</sup>이었다. 즉 alloy 600과 alloy 690에서 TiO<sub>2</sub>가 첨가됨에 따라 임계전류는 약 1/5~1/8로 크게 감소하였고, 부동태 영역에서 부동태 전류밀도의 감소와 더불어 여러 anodic peak가 뚜렷하게 관찰되었다. 따라서 이런 결과들은 TiO<sub>2</sub>의 첨가에 따라 active 영역에서도 부동태 피막이 존재하며, 부동태 영역에서 부동태 피막을 안정화시키는 것으로 생각할 수 있다. TiO<sub>2</sub> 첨가에 따른 이러한 부동태 피막의 성질변화가 SCC 저항성을 증가시키는데 기여했을 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

TiO<sub>2</sub>의 첨가에 따라 alloy 600의 SCC가 억제 되었으며, alloy 600과 alloy 690의 임계전류밀도 및 부동태 전류밀도를 감소시켰다. TiO<sub>2</sub>의 첨가에 따른 분극거동의 변화는 TiO<sub>2</sub>첨가에 따라 부동태 피막의 성질에 변화를 초래하고 이 변화가 SCC 저항성을 증가시킨 것으로 판단된다.

#### 참고문헌

1. T. M. Miglin, et. al., SCC of Alloy 600 in Complex Caustic Environments, Seventh International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, August 7-10, 1995, Breckenridge, Colorado.
2. J. B. Lumsden, et. al., Mechanism and Effectiveness of Inhibitors for SCC in a Caustic Environment, *ibid.*
3. J. Daret, et. al., Secondary Side Degradation of Steam Generator Tubing : Which Inhibitors for Which Causes? A Review of Model Boiler Test Results, Eighth International Symposium on Environmental Degradation

of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, August  
10-14, 1997, Amelia Island, Florida.

4. J. M. Lumsden, Presentation at KAERI, 1997.

표 1. Alloy 600과 Alloy 690의 화학 조성

원소 재료	C	Cr	Ni	Fe	Si	Mn	P	S	Cu	Ti	Al	B	N	Mo	Cb
Alloy 600 MA	0.032	15.51	75.32	7.9	0.28	0.23	0.007	0.001	0.09	0.39	0.20	0.001	0.01		0.02
Alloy 600 TT	0.016	16.49	72.3	9.36	0.32	0.84	0.008	0.003	0.01	0.3	0.2				
Alloy 690 TT	0.020	30	59.6	9.26	0.36	0.31	0.01	0.001		0.33	0.023	0.001	0.033	0.013	

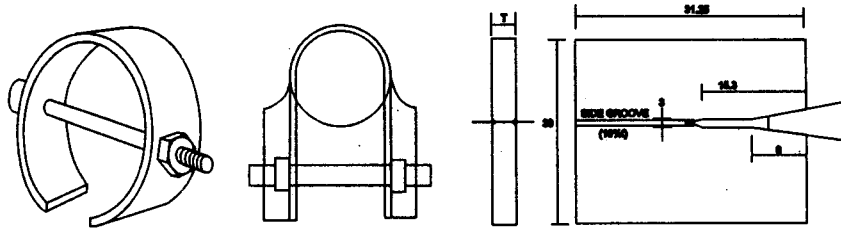


그림 1. SCC 시험용 C-ring 시편, RUB 시편과 CT 시편의 개략도

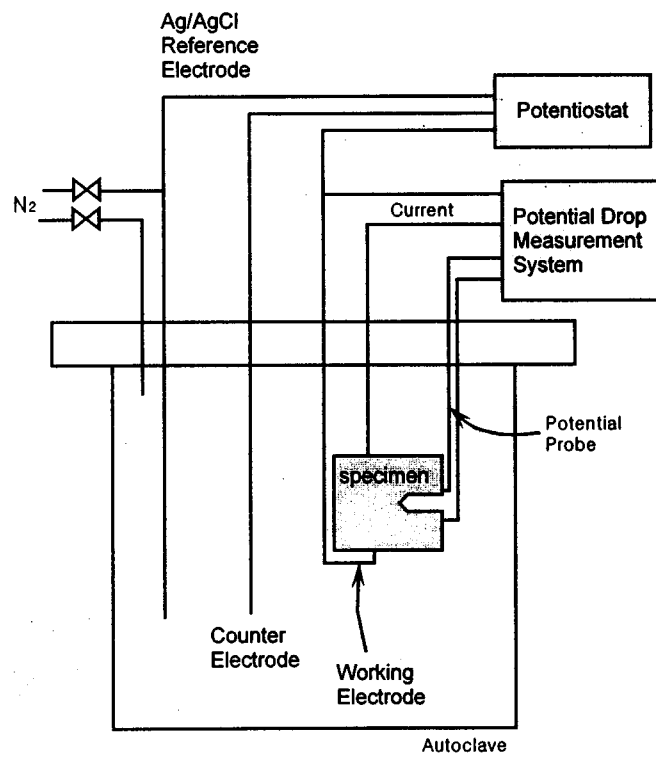


그림 2. SCC 시험장치 개략도

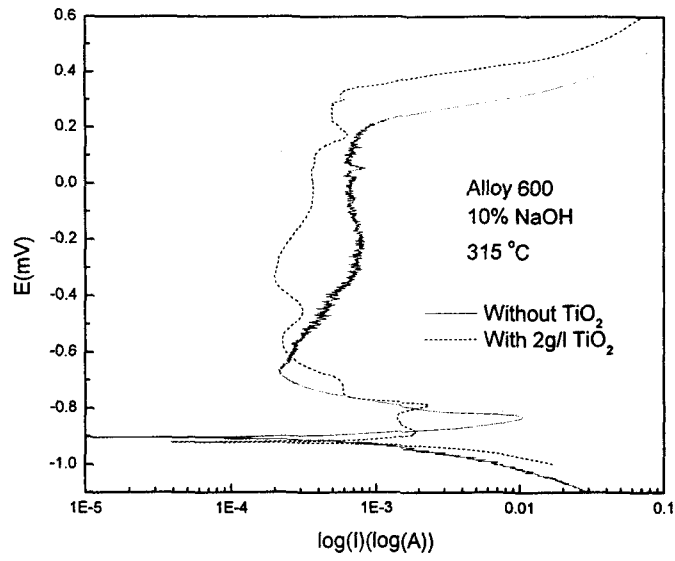


그림 3. Alloy 600의 분극 곡선

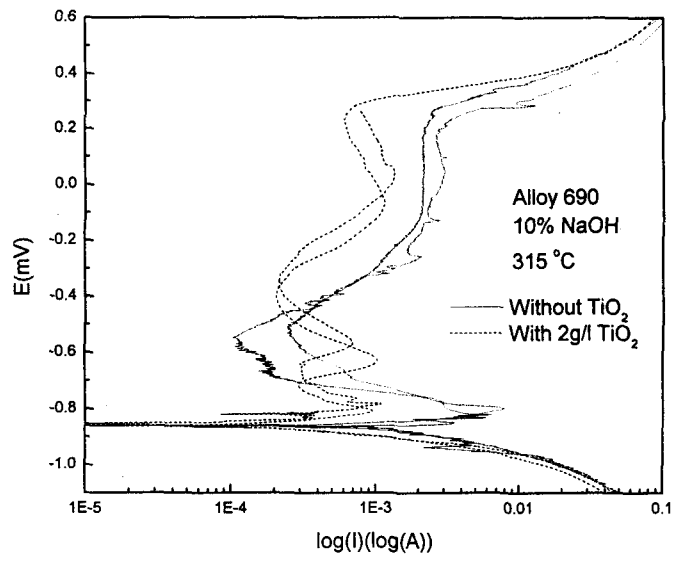


그림 4. Alloy 690의 분극 곡선