

Anti-Corrosion Properties of TiN-Coated Bolt for Application to Nuclear Power Plants Located Near Coastal Areas

Su-Been Lee*, Jin-Woo Lee**, Soo-Jeong Park* and Yun-Hae Kim**

*Department of Materials Engineering, Graduation School, Korea Maritime and Ocean University, Busan, Korea

**Division of Mechanical Engineering, College of Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Busan, Korea

해안에 인접한 원자력발전소에 적용하기 위한 체결볼트의 TiN박막 코팅처리를 한 체결볼트의 방식특성

이수빈* · 이진우** · 박수정* · 김윤해**

*한국해양대학교 대학원 재료공학과

**한국해양대학교 공과대학 기계공학부

KEY WORDS: PVD 물리적 증기증착, Plasma arc ion plating 플라즈마 아크 이온 플레이팅, Sputtering 스퍼터링

ABSTRACT: Recently, the lifetime extension of nuclear power plants has been considered. Thus, it is necessary to consider facility safety management and economic management. However, when the bolts in nuclear power plants are replaced and the turbines of nuclear power plant are disassembled, numerous problems are found in relation to stuck bolts in clamping parts. In order to solve these problems, a hybrid vacuum chamber was first designed and manufactured. It can perform arc ion plating and sputtering, which were used to deposit Ti/TiN on an A913 B7 bolt. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) analyses were conducted to determine the composition and characteristics of the bolt, and tests were conducted to determine how long the bolt could endure under various conditions in a nuclear power plant. The SEM and XRD results clearly showed a continual and even coating layer. When this TiN-coated bolt is used in a nuclear power plant, the lifetime can be extended compared to a conventional bolt, but it is necessary to determine what additional properties are required.

1. 서 론

현재 세계는 에너지 확보를 위한 경쟁이 치열해짐에 따라 국제 유가 불안정, 기후변화 협약에 의한 온실가스 배출 문제 등을 해결할 수 있는 에너지원으로써 원자력 에너지를 선택하고 있다. 현재 국가별 신규원전은 증가하는 추세를 보이며 이와 더불어 원전의 계속운전 필요성 역시 증가하고 있다. 계속운전은 운영허가 기간이 만료되어 가는 원자력 발전소에 대해 관계법령에 따라 안전성을 평가하여 안전성이 검증되었을 경우 10년간 운전을 계속하는 것을 말하며 세계 원자력 발전량 4위를 차지하고 있는 우리나라에서도 계속운전이 중요시되고 있다.

이에 따라 원자력 발전소 내 기기들의 품질 유지 및 보수에 있어 각종 기계의 유지성이 관건이지만 기계의 체결볼트를 교체할 경우, 볼트 체결 부분이 고온·고압의 상태에서 크리프(Creep), 스텝(Stuck) 현상의 발생이 빈번하여 정비(Overhaul)시

간이 예상보다 길어지는 경우가 발생한다(Korea Hydro and Nuclear Power Co., 2015). 따라서 장시간 체결을 함에도 고착이 발생되지 않는 볼트와 분해 시에도 쉽게 분리가 되고 고온·고압의 상태를 견딜 수 있는 볼트에 대한 필요성이 제기되고 있다. 또한, 원자력 발전소는 냉각수 사용의 용이성 때문에 대부분 해안에 인접하여 설치되고 있으며, 해안은 해수의 영향으로 부식이 발생할 수 있는 가혹한 환경으로 염분에 의한 강제볼트의 기계적 특성이 변화하거나 질적인 저하를 초래한다.

한편, 물리적 증기증착이라고 불리는 PVD(Physical vapour deposition)법은 진공 중에 금속을 기화시켜 기화된 금속 원자가 산화하지 않은 상태로 방해물 없이 피도금물에 도금이 되는 현상을 말한다(Jung, 2013). PVD법은 진공 증착법, 스퍼터링(Sputtering)법, 이온 플레이팅(Ion plating)법으로 분류(Mahan, 2000; Konuma, 1992)되며 PVD법은 알루미늄, 티탄 등 고융점(High melting point) 재료의 도금이 가능하고, 진공 중에 금속

Received 10 September 2016, revised 11 October 2016, accepted 11 October 2016

Corresponding author Yun-Hae Kim: +81-51-410-4355, yunheak@kmou.ac.kr

© 2016, The Korean Society of Ocean Engineers

과 비금속 원자를 이온화하여 반응시키면, 탄화 티탄, 질화 티탄, 질화알루미늄, 탄화규소 등의 내마모성, 내열성 및 기타 기능성이 있는 화합물 피막을 도금할 수도 있다(Kim, 2011; Yun, 2012; Zhang et al, 1994).

따라서 본 연구에서는 건식 프로세스인 PVD법에서 아크 이온 플레이팅(Arc ion plating) 및 스퍼터링법을 통해 볼트에 Ti-TiN을 증착하여 표면 모폴로지(Morphology) 및 결정 배향성을 분석하고 체결볼트의 표면 부식 및 표면강화 특성을 평가하고자 한다.

2. 실험 재료 및 방법

이온 플레이팅법은 스퍼터링법보다 강한 에너지를 가지지만 넓은 면적에 증착이 이뤄질 경우 표면이 매끄럽지 못한 단점을 가지며 스퍼터링법은 이온 플레이팅법에 비해 넓은 면적에 매끄럽게 증착이 가능하지만 증착 속도가 느리다는 단점이 있다. 따라서 플라즈마와 아크를 복합적으로 사용하여 두 방법의 단점을 서로 보완하여 높은 증착률과 코팅의 균질성을 높이고자 하였다. 우선 진공 챔버는 청정도를 유지해야 하기 때문에 내부 식성이 좋고 진공 챔버를 제작하기에 적절하다고 판단되는 5×10^{-12} torr의 Outgassing을 가진 SUS-304L을 선정하였다.

Table 1 Ti deposition final conditions

Conditions	Ti (Sputtering)
Degree of beginning vacuum	1×10^{-5} torr
Plasma power	60 V × 35 A (2.1 kW)
Target size and source	140 mm (width) × 1,280 mm (height), Ti (99.99%)
Degree of working vacuum	1.5×10^{-3} torr
Amount of gas	Ar N 150 SCCM 0 SCCM
Working temperature	150°C
Working time	15 min / 30 min / 40 min

Table 2 TiN deposition final conditions

Conditions	TiN (AIP)
Degree of beginning vacuum	1×10^{-5} torr
Arc power	70 V
Target Size and source	76.2 mm (Diameter) × 30 mm (Thick), Ti(99.99%)
Degree of working vacuum	5.8×10^{-4} torr
Amount of gas	Ar N 150 SCCM 750 SCCM
Working temperature	150 °C
Working time	15 min / 30 min / 40 min

실험방법은 아크 이온 플레이팅법과 스퍼터링법을 동시에 활용하였고, 코팅을 위한 시험편은 ASME CODE 2010의 SA193 B7 볼트에 따라 Size 22.23mm×160mm로 제작을 하였다. 진공 챔버에서 순도 99.99%의 Ti를 Table 1의 조건으로 증착한 후, Table 2의 조건으로 TiN을 증착하여 박막을 제작하였다.

표면의 성분을 알아보기 위해 SEM(Scanning electron microscope)과 XRD(X-ray diffraction)를 이용하여 코팅된 볼트의 표면 특성 및 결정구조를 관찰하였고, 박막 증착에 따른 모재 자체의 기계적 특성 변화를 관찰하기 위해 인장강도, 항복강도, 연신율 및 경도를 측정하여 비교·분석하였다.

또한 코팅 볼트의 방식성능을 평가하기 위하여 봉산수와 해수에 부식시험을 실시하였다. 봉산수 부식시험의 경우 국내에 특별한 규정이 명시되어 있지 않아 미국 전력 연구센터의 가이드북 EPRI1000975, Boric acid corrosion guidebook을 토대로, 시험 조건은 200°C 온도에서 가변적으로 변형하여 100시간 동안 다음과 같은 시험 순서로 진행하였다.

- (1) 무게 측정(0.001g 이상의 정밀도로 측정) 및 표면 관찰
- (2) 3차 증류수에 Boric acid의 농도를 5,700 PPM 으로 조절
- (3) Autoclave안에 용액을 넣은 후 H₂ Gas를 300 cc/min의 속도로 탈기
- (4) Autoclave안에 장착된 시험편을 침지
- (5) Autoclave를 가열하여 200°C를 유지
- (6) 시험 종료 후 시험편 수거
- (7) 초음파 세척 후 0.0001g의 정밀도로 무게 측정
- (8) 시험 전후 무게 감량을 이용해 부식속도를 구함

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 Ti/TiN 박막의 SEM image 분석

Fig. 1은 Ti/TiN의 증착시간에 따른 표면 및 단면 SEM image를 나타낸 것이다. 먼저 각각의 조건에서 15분씩 증착한 경우, Ti는 110nm의 두께로, TiN은 530nm 정도의 두께로 증착이 된 것을 확인하였다. 증착시간을 2배인 30분으로 증가 시켰을 때의 코팅 층은 Ti와 TiN에 각각 약 209.8nm, 1020.8nm의 두께를 가지는 코팅 층이 형성되었다. 마지막으로 Ti와 TiN을 45분씩 각각 증착한 결과, 코팅 층의 두께는 Ti 332.8nm, TiN 1,857nm로 코팅층이 2,189.8nm, 즉 2 μ m 증착되었으며, 침상 형태의 입자 성장이 발생했다. 이에 대한 파단면(Cross section)은 SEM image를 통해 관찰하였으며, TiN 물질에서 주상조직의 성장이 주로 이루어진 것을 확인할 수 있었다. 이는 AIP(Arc ion plating) 공정의 특징인 높은 바이어스 전압으로 인한 결과로 사료된다.

위와 같은 조건에 대한 XRD pattern 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 위의 세가지 조건 모두 순수한 Ti와 TiN peak 만이 관찰되었다. Ti를 15분씩 증착 한 결과, Ti와 TiN는 각각 약 110 nm와 530nm 정도의 두께로 증착이 되었다. 같은 시간동안 증착이 진행되는데도 두께의 차이가 나는 이유는 증착방법의 차이 때문인 것으로 추정된다. 일반적으로 스퍼터링 공정이 아크 이온 플레이팅 공정보다 속도가 느리므로 같은 시간동안 증착을 하였지만 Ti보다 TiN이 두껍게 증착이 된 것으로 보인다.

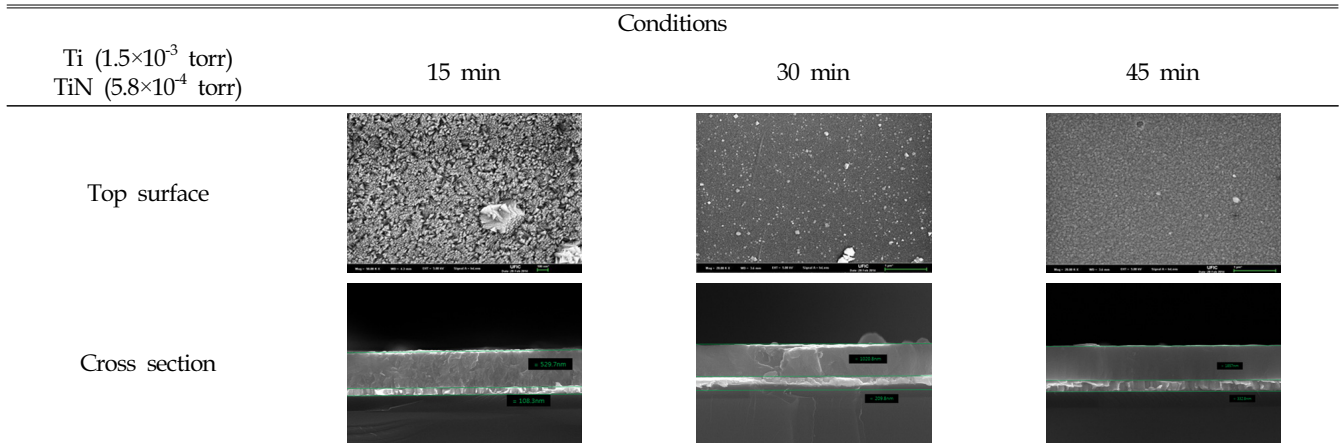


Fig. 1 SEM images for top surface and cross section of Ti / TiN thin films deposited at different coating times

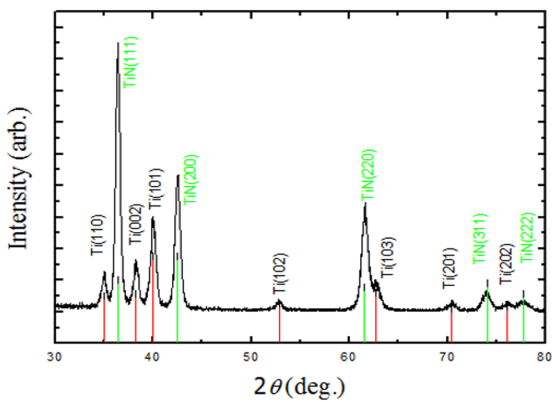


Fig. 2 Ti/TiN XRD pattern based on final conditions

3.2 TiN 코팅이 기계적 특성에 미치는 영향

TiN 코팅이 SUS-304L강의 기계적 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해 인장강도, 항복강도, 연신율, 경도를 측정하였다.

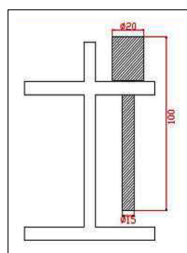
Table 3은 코팅을 하지 않은 볼트(Non-coating bolt)와 TiN으로 코팅된 볼트의 측정 결과를 나타낸 그래프다. 먼저 Non coating bolt 시험편의 기계적 특성 시험 결과, 인장강도는 954 N/m², 항복점은 876N/m², 연신율은 21%, 경도는 36 HRC로 측정되었다. 그리고 TiN 코팅볼트(TiN-coating bolt)의 기계적 특성 측정 결과, 인장강도는 966N/m², 항복점은 881 N/m², 연신율은 21%, 경도는 36 HRC를 나타냈다. 이 시험 결과를 통해, 약간의 차이는 있으나 SA193 B7 볼트에 TiN을 증착함에 따라 인장강도나 항복강도, 연신율 등에 특이점은 없는 것으로 보인다. 즉, TiN 증착이 SA193 B7 볼트가 변형되거나 박리되는 현상에 영향을 미치지 않고, 박막 증착이 이뤄짐에도 모재의 고유의 특성 및 모양이 보존됨을 확인할 수 있었다.

3.3 불산수에 의한 방식특성

불산수에 의한 부식성을 평가하기 위해 Fig. 3과 같이 5,700 ppm Boric Acid의 200℃에서 100시간 동안 6개의 다른 종류의

Table 3 Mechanical properties of two type of bolt

Test item	Unit	Result value		Test method
		Non-coated bolt	TiN coated bolt	
Tensile strength	N/m ²	954	966	ASTM A 370-12
Yield strength	N/m ²	876	881	ASTM A 370-12
Elongation	%	21	21	ASTM A 370-12
Hardness (HRC)	-	36 HRC	36 HRC	ASTM A 370-12



(a) Drawing of Test bolt



(b) Before coating



(c) Coating bolts

Fig. 3 Sample bolts for corrosion rate testing

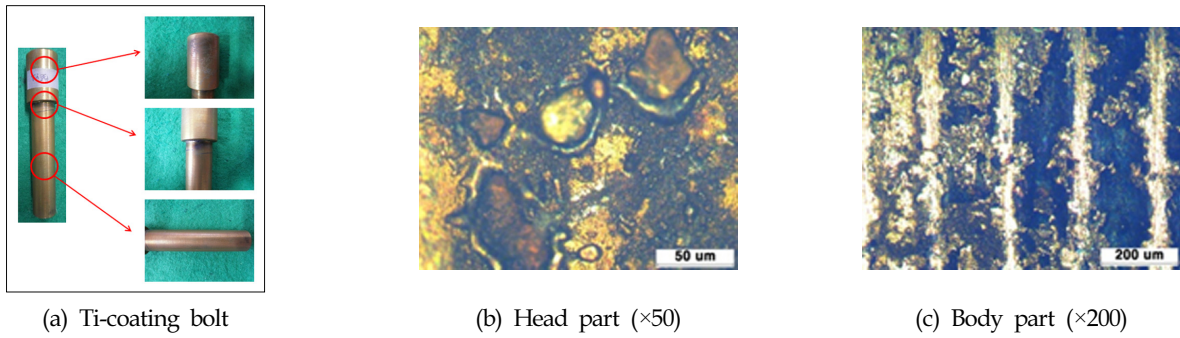


Fig. 4 Ti bolt after corrosion rate testing

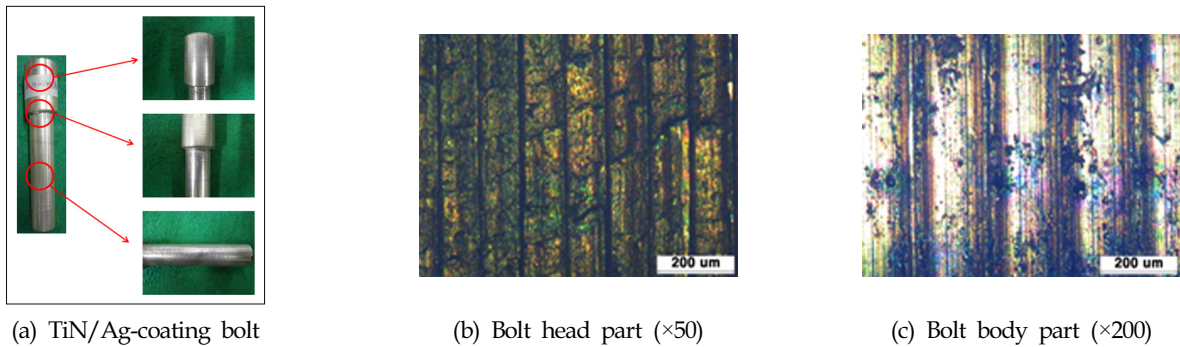


Fig. 5 TiN/Ag-coating bolt after corrosion rate testing

볼트를 이용하여 부식 시험을 하였다. 그 결과 코팅을 실시한 볼트와 코팅을 하지 않은 볼트의 부식속도가 다르게 나타났다. 먼저 코팅을 하지 않은 볼트의 경우, 시험 후 시험편 전체에 균일하게 부식이 발생하였다. 또한 다른 시험편과 비교했을 때에도 0.0178mm/yr의 높은 부식속도(Corrosion rate)를 보였다.

티타늄을 코팅한 볼트의 경우, 시험 후 시험편의 색깔이 Fig. 4(a)와 같이 진해졌음을 알 수 있었다. Fig. 4(b)는 Head part를 광학현미경으로 50배 확대한 사진이고, Fig. 4(c)는 Body 부분을 200배 확대한 사진이다. 시험편의 부식속도는 0.0136mm/yr로 측정되었다. 참고로 일반적으로 니켈에 의해 코팅된 볼트(Ni-coating bolt)는 같은 조건하에서 볼트 자체에 미비한 수준의 색깔 변화를 보이며 국부적으로 코팅이 손상되거나 떨어진 부분이 발견되지 않는다. 또한 부식 속도는 0.0077mm/yr로 비교적 낮은 속도를 보인다.

Fig. 5에서와 같이 Ti/TiN 볼트는 SA193 B7 볼트에 티탄(Ti) 코팅을 한 후, 티탄(Ti) 및 질소(N)를 혼합하여 코팅한 볼트로 시험 전과 후의 외관상의 변화는 거의 없었으며 봉산수 테스트 중에서 가장 낮은 부식속도인 0.0044mm/yr로 측정되었다. 좀 더 우수한 코팅효과를 얻기 위해 Fig. 5와 같이 TiN으로 코팅을 한 후 그 위에 은(Ag)으로 재차 코팅을 실시하여 TiN/Ag-coating bolt를 제작하였다. 모두 2번의 시험을 실시하였는데 첫 번째는 가장 높은 부식속도인 0.0254mm/yr, 두 번째는 0.0103mm/yr이 측정되었으며 평균 부식속도는 0.0179mm/yr를 보였다. 또한 외관상 색깔의 변화는 두드러지나 코팅 표면의 박리는 관찰되지 않았다. Fig. 6은 증착된 코팅시험편에 따른 봉산수 부식특성의 평가 결과를 나타낸 그래프다. 코팅물질의 종류에 따라 각각

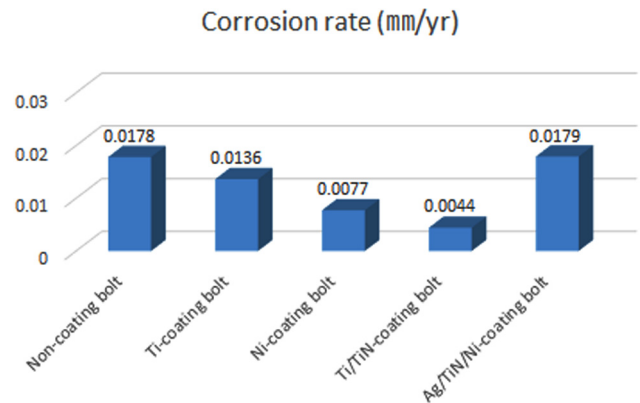


Fig. 6 The graph of corrosion rate

큰 부식속도를 보였고 박리현상이 관찰되는 경우도 발생했다. 결과적으로 Ti/TiN 볼트가 가장 낮은 부식속도를 나타내었으며, 외관상 변화가 가장 적어 코팅의 효과가 있다고 판단된다.

3.4. 염수에 의한 방식특성

해양에 인접하여 쉽게 노출되기 쉬운 상황인 볼트의 부식성을 평가하기 위해서 ASTM B117에 따라 염수분무 시험(Neutral salt spray test)를 진행하였으며 비교적 짧은 시간 내에 내식성을 평가하였다. 밀폐된 챔버 안에서 pH 6.5-7.2의 중성 염수용액을 계속해서 시험에 분무하였으며, 이 때 염수분무 수는 ASTM D1139 Type IV에 따라 제조된 용액을 사용하였다. 염수분무 수에는 염화나트륨을 첨가하여 염도 5%가 되도록 만들었

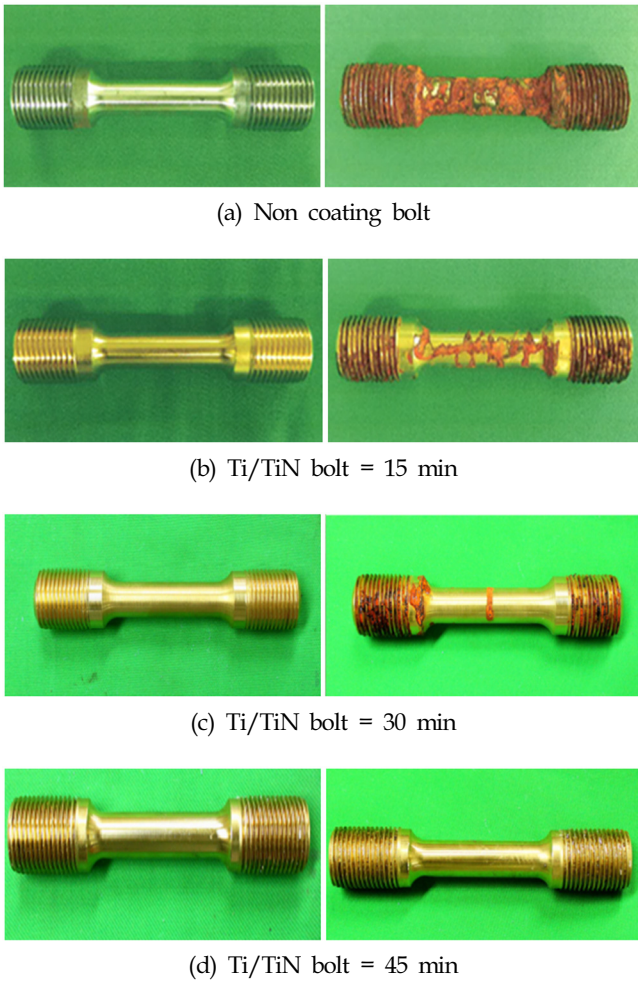


Fig. 7 Neutral salt spray test result of Ti/TiN bolt

다. 챔버 내의 온도는 95°F(35°C)로 유지하고 분무 전에 혼탁이 없어야 하며 분무노즐 압력은 0.098±0.010MPa로 유지한 채 시간당 1 ~ 2ml의 분무량을 시험편에 분사하였다.

시험편의 박막 증착은 스퍼터링법으로 Ti를 15분 동안 증착한 후, AIP방법으로 TiN을 15분 동안 증착을 하였다. Fig. 7-(a)와 같이 코팅을 하지 않은 시험편은 염수분무 시험 결과 부식이 많이 발생하였다. 이에 반해 Fig. 7-(b)와 같이 Ti/TiN 시험편은 적색을 띠는 부식이 약하게 발생하였으며 이는 코팅 층의 두께가 매우 얇아서 생긴 현상으로 사료된다. 따라서 부식발생을 억제하기 위해 증착시간을 기존의 2배인 Ti 30분, TiN 30분으로 늘리고 나머지 조건은 동일하게 하여 2차 염수분무 시험을 진행하였다. 증착시간을 2배로 증가 시킨 결과, 15분 동안 증착을 했을 때보다 녹 발생량이 적었으며 육안으로 관찰할 수 있었다. 또한 이를 통해 박막 층의 두께 증가가 부식 발생을 억제할 수 있음을 판단하였고, 증착 시간을 45분으로 증가시켜 3차 염수분무 시험 결과를 관찰하였다. 최종적으로 Ti와 TiN을 각각 45분 증착 시 육안으로 부식이 발생되지 않은 것을 확인하였다. 이 때 코팅 층의 두께는 약 2 μ m 이다. 따라서 본 실험을 통해 부식을 방지하기 위한 코팅두께는 최소 약 2 μ m 이상임을 입증하였다.

4. 결 론

본 논문에서는 극한의 해양환경에서 사용되는 볼트의 내식성과 기계적 특성의 향상을 위해 PVD법을 이용하여 TiN박막을 증착하고 박막의 형성 및 내식특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) TiN 증착으로 인한 SA193 B7 볼트의 변형 혹은 박리 현상이 일어나지 않았으며 모재 고유의 특성이 유지됨을 TiN 증착 전, 후의 기계적 특성이 변하지 않는 것을 통해 확인되었다.

(2) 봉산수 부식시험에 따른 부식속도 측정 결과, 증착을 하지 않은 볼트와 니켈만 증착된 SA193 B7 볼트 그리고 TiN에 Ag를 증착한 볼트의 부식속도가 각각 0.0178mm/yr, 0.0077mm/yr, 0.0179mm/yr인 것과 비교하여 Ti/TiN가 코팅된 볼트는 0.0044mm/yr로 상대적으로 낮게 측정되었고 외관상 변화도 적었다. 이는 Ti/TiN가 코팅된 볼트에서 부식이 상대적으로 느리게 진행되었으며 이는 곧 내부부식이 강해졌음을 의미한다.

(3) 염수분무시험을 통해 박막 층의 두께 증가가 부식 발생을 억제할 수 있음을 입증하였으며 이는 Ti와 TiN을 각각 45분씩 증착하였을 경우, 이 때 코팅 층 두께가 약 2 μ m 이상일 때 가능하였다.

후 기

본 연구는 산업통상자원부와 한국산업기술진흥원에서 지원하는 2016년도 아이디어팩토리지원사업(No. N0001410)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

References

- Jung, J.W., 2013. Plasma Electronics. Cheong Moon Gak Publishing Co., Korea.
- Kim, S.K., 2011. Surface Engineering. Dooyangsa, Korea.
- Konuma, M., 1992. Film Deposition by Plasma Techniques. Springer-Verlag, Berlin.
- Korea Hydro and Nuclear Power Co., LTD, 2015. Outline of Continued Operation. [Online] Available at: <<http://cms.khnp.co.kr/knowledge/continued-operation>> [Accessed 01 Sep. 2015].
- Mahan, J.E., 2000. Physical Vapor Deposition of Thin Films. A Wiley-Interscience Publication.
- Yun, G.Y., 2012. Plasma Etching Technology. Publishing Young Co., Korea.
- Zhang, D.L., Massalski, T.B., Paruchuri, M.R., 1994. Metastable and equilibrium phases in mechanically alloyed aluminium magnesium mixtures (Carnegie -Mellon University, Pittsburg, Pennsylvania, USA). Metallurgical and Materials Trans A., 25A, 73-79.