

덴팅거동에 미치는 고온틈새 환경변수들의 영향연구

김명진^{1,*} · 김정수 · 김동진 · 김홍표

대전광역시 유성구 대덕대로 1045 한국원자력연구원 원자력재료기술개발부
¹대전광역시 유성구 가정로 217가정동 176번지 과학기술연합대학원대학교 양자에너지화학공학과
(2011년 9월 20일 접수, 2011년 10월 28일 수정, 2011년 10월 28일 채택)

Study on the Effects of Environmental Parameters on High Temperature Denting Behavior in Crevices

Myong-Jin Kim^{1,*}, Joung Soo Kim, Dong Jin Kim, and Hong Pyo Kim

Nuclear Materials Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute,
1045 Daedeokdaero, Yuseong, Daejeon, Korea

¹Dpt. of Quantum Energy Chemical Engineering, University of Science & Technology,
176 Gajungdong, 217 Gajungro, Yuseong, Daejeon, Korea

(Received September 20, 2011; Revised October 28, 2011; Accepted October 28, 2011)

In the present study, denting corrosion experiments were performed as a function of crevice gap size (50, 100 and 200 μm) in a solution containing 3,500 ppm NaCl + 0.2 M CuCl₂ (pH=3 adjusted by HCl). The effects of chloride ion concentrations (3, 3,500 and 35,000 ppm as NaCl) were also outlined with two different crevice gap sizes (100, 200 μm). In addition, the effect of NiB on the denting corrosion was also investigated in a solution of 35,000 ppm NaCl + 0.2 M CuCl₂ (pH=3 adjusted by HCl). The results showed that denting rate increased with the increasing crevice gap size at an initial stage and became nearly constant afterwards. As the concentration of chloride ion increased, the denting rate also increased. However, the addition of a NiB powder of 4 g/L in to the acid-chloride solution was observed to suppress the denting rate significantly.

Keywords : denting, crevice gap size, chloride ion concentration, NiB

1. 서 론

1970년대 중반 미국의 원자력 발전소들 중 일부에서 증기 발생기 전열관과 관지지대(tube support plate) 사이의 틈새(crevice)에서 덴팅(denting)이 발생하였다는 보고가 있는 후에 덴팅 부식에 대해 많은 연구가 이루어져 왔다.¹⁾⁻¹⁰⁾ 덴팅 부식은 틈새(crevice)에 농축된 산-염소(acid-chloride) 환경에서 철의 표면에 비보호성 마그네타이트(non-protective magnetite)가 생성-성장하여, 틈새를 채워 전열관의 변형, 즉 내경의 축소 현상을 가져오는 부식형태이다. 철이 산화되어 생기는 마그네 타이트는 철보다 부피가 약 2배로 커져, 부피팽창으로 인한 응력이 전열관의 변형을 가져오게 되는 것이다. 이러한 덴팅은 전열관의 내경 축소 및 기계적 변형을 유발하고, 응력부식균열(stress corrosion cracking)같은 심각한 손상을 초래하는 요인 중 하나로 안전한 원자력 발전소 운영에 위협이 되고 있다. 덴팅은 여러 요인들에 의해 발생 및 성장이 되는데, 미국전력

연구원(Electric Power Research Institute, EPRI)에서 실험한 바에 따르면, 용액의 온도가 증가할수록 덴팅 부식이 증가하였고, 초기 pH의 변화에 따른 덴팅 부식 정도는 pH 3, 5, 7에서는 비슷하고, 그 이상으로 증가하면 덴팅 부식이 감소하였다.¹⁾ 또한, G.M.W. Mann, et al. 과 EPRI는 용액 속에 구리이온과 용존 산소가 존재할 때 덴팅 거동에 대한 연구로 덴팅이 일어나는데 필요한 최소 임계 농도 값을 계산하였다.^{2),11)} 현재 원자력 발전소 현장에서 덴팅의 단일 부식만이 문제가 되는 경우는 거의 없으나, 가장 큰 비중을 차지하는 열화현상인 응력부식균열의 초기 발생에 덴팅이 관여하는 것으로 알려져 있으므로, 향후 안전성 확보를 위하여 종합적인 연구가 필요하다.¹²⁾

본 연구에서는 원자력발전소 전열관과 관지지대(tube support plate), 관판(tubesheet) 사이의 틈새환경을 모사한 산성용액에서 틈새 간격에 따른 덴팅 부식의 거동과 2차 측 급수에 존재할 수 있는 염소 이온의 농도에 따른 효과를 실험하였다. 또한 틈새에서 일어나는 덴팅을 억제 또는 완화시키기 위하여, 본 자자들에게 의하여 개발된 부식억제제인 니켈보라이드(NiB)를 고 염소이온 농도의 산성용액에 첨가

* Corresponding author: mjkim@kaeri.re.kr

하여 덴팅 부식에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

틈새 크기에 따른 덴팅 실험은 용량이 1Gal인 티타늄 오토클레이브에 Alloy600 전열관을 부착하여 오토클레이브에는 실험용액, 관 내부에는 순수를 넣어 수행하였다. Alloy600 전열관 주위에 부착하여 틈새를 형성하는 링은 SA508 탄소강으로 제작하였다. 오토클레이브 뚜껑 위로 십자 유니언을 설치하여 온도계를 2개 삽입하고, 용량이 1000 W인 카트리지 히터를 삽입하여 내부 온도를 별도로 가할 수 있도록 설계하였다. 이러한 실험 장치의 개략도와 탄소강 링의 형상과 치수를 Fig. 1에 나타내었다. 틈새의 온도를 측정하는 온도계는 오토클레이브 뚜껑의 방열관을 통해 오토클레이브 내부로 넣은 뒤, 각각의 탄소강 중앙에 구멍을 내어 틈새의 온도를 측정하도록 하였다. 온도는 2차측의 경우 280 °C, 틈새 290 °C, 전열관 내부 300 °C로 유지하였다. 오토클레이브 내부의 용액 농도는 0.1 fold seawater (0.35 wt.% NaCl) + 0.2 M CuCl₂ 에 HCl 로 pH를 3.0으로 조절하였고, 전열관 내부에는 순수를 넣어 압력 유지와 함께 카트리지 히터를 보호하였고, 용액 내의 산소 농도는 별도의 제어를 하지 않고 원 용액 속의 용존산소 농도에서 실험을 수행하였다. SA508 탄소강 링은 120° 간격으로 3축으로 고정하여, 탄소강 시편과 전열관 사이의 틈새 간격을 일정하게 유지하려고 하였다. 탄소강 시편과 전열관 사이의 틈새 간격은 50 μm, 100 μm, 200 μm 3가지로 하였고, 200 μm의 틈새 간격을 가지는 시편은 2개를 준비하여 1개는 나

머지 시편들과 같이 위, 아래로 용액이 자유롭게 드나들 수 있도록 하였다. 하지만, 다른 1개는 밑에 Alloy600 판을 받쳐 위로는 용액의 출입이 가능하나, 아래로는 틈새를 막아 용액의 흐름을 제한하도록 하였다. 이는 원자력발전소 증기 발생기에서 관판 (tubesheet)과 같은 상태를 모사하기 위한 것이다. 실험시간은 총 6주였으며, 2주마다 실험을 멈추고 보어게이지 (boregauge) 로 내경을 측정하였다. 전열관 내경 측정은 탄소강 위, 중간, 아래를 10 mm 간격으로 하여 측정하였고, 기준 방향과 45~135°로 돌려, 네 곳의 측정값의 평균을 사용하였다.

염소이온 농도에 따른 실험은 용액을 3 ppm, 35,000 ppm NaCl의 2가지 농도를 준비하여 실험하였다. 이 때 틈새 간격은 100, 200 μm 2가지로 만들었으며, 앞의 실험과 마찬가지로 200 μm 간격의 시편은 2가지를 준비하여 관지시대와 관판 두 곳을 모사하여 실험하였다. 실험은 2주간 진행하였고, 1주 간격으로 보어게이지를 이용하여 내경을 측정하고, 변화를 관찰하였다. 내경 측정은 기준 방향과 90° 돌린 방향, 두 곳의 측정값의 평균을 사용하였다.

덴팅 부식을 억제하기 위하여 부식 억제제로 개발된 니켈 보라이드 (NiB)의 효과를 실험하기 위해 5,000 ppm NaCl (pH=3) 농도의 용액에 4 g/L의 니켈보라이드 분말을 넣고 실험하였다. 틈새 간격은 이전 실험들과 마찬가지로 100 μm, 200 μm, 200 μm + Alloy600 의 3가지 종류를 준비하여 실험하였다. 실험 기간은 2주였고, 실험 전과 1주 후, 실험 종료 후 내경을 보어게이지로 측정하여 변화를 관찰하였다.

각 실험이 종료된 후 시편을 절단하여 연마한 다음 주사전 자현미경 (Scanning Electron Microscope (SEM),

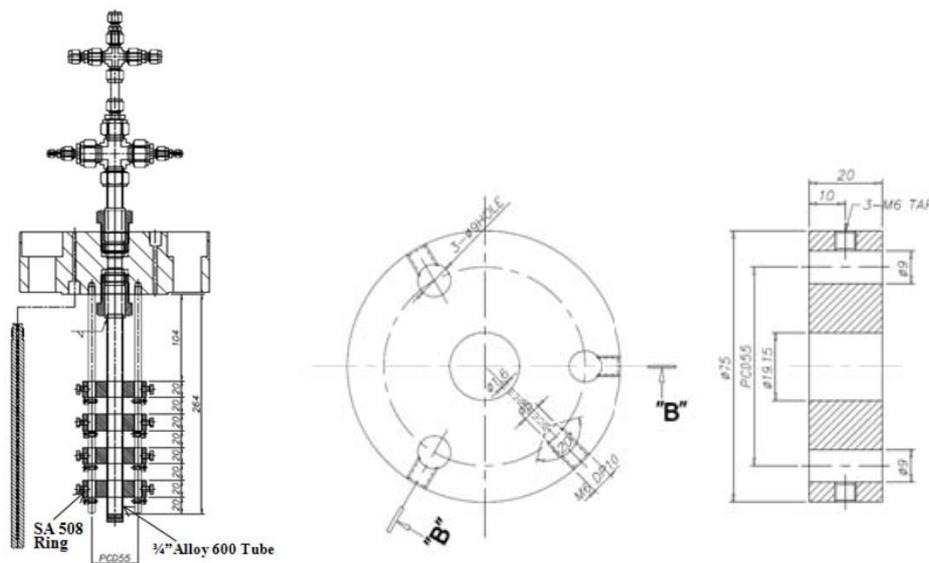


Fig. 1. Schematics showing (a) a layout of specimen setting in a autoclave, and (b) shape and dimensions of the SA 508 ring.

JEOL-6240)으로 부식생성물을 관찰하고, SEM에 부착된 에너지 분산형 X선 분광기 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS))로 조성 분석을 하였다. 부식생성물 조성을 관찰하기 위한 X-ray 회절 패턴은 XRD (Rigaku, D/MAX-3C, Cu K α)를 이용하여, 10°~80° 사이를 0.02° 간격으로 35 kV, 15 mA 조건에서 수행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 틈새 (crevice) 간격에 따른 덴팅부식 속도

Alloy600 전열관과 탄소강 사이의 틈새 간격을 50 μ m, 100 μ m, 200 μ m으로 만들어 0.1 fold seawater (0.35 wt.% NaCl) + 0.2 M CuCl₂ (pH=3.0) 조건에서 6주간 실험하여 측정된 내경 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보면, Alloy600 전열관과 탄소강 사이의 틈새 간격이 커질수록 초기 (본 연구의 경우 덴팅시험 시작 후 약 2주) 덴팅속도가 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 틈새의 간격이 크면, 틈새를 채우고 있는 비보호성 마그네타이트의 기공 및 미세한 틈들이 많아져, 마그네타이트의 기공 등을 통한 틈새 외부 부식성 용액의 탄소강 표면에 대한 접근이 증가하는 것과 용액에 포함되어 있는 염소이온, 용존산소 등의 확산이 용이한 것 등이 원인으로 생각된다. 하지만, 덴팅이 진행될수록 틈새의 간격에 상관없이 덴팅속도는 대체적으로 일정하게 유지되었다. 즉, 덴팅이 진행됨에 따라 덴팅속도는 약 25 μ m/wk 로 포화되었다. 이러한 현상은 덴팅이 어느 정도 진행되어 마그네타이트가 틈새를 채우고 나면 틈새 간격에 상관없이 마그네타이트 밀도가 포화되면서 용액의 침투능이 제한되었기 때문으로 생각된다. 한편 같은 크기를 갖는 틈새 시편 (200 μ m) 에서는 밀면에 Alloy600 판을 부착한 시편에서 판을 부착하지 않은 시편에 비하여 초기

덴팅속도가 매우 증가하였으나, 이 경우도 덴팅이 진행됨에 따라 점차 다른 틈새 간격의 경우와 같은 일정한 포화속도로 수렴해 가는 것을 알 수 있다. 이는 덴팅 초기에 위, 아래 모두 틈새가 열린 시편에서는 생성된 슬러지가 쌓이지 않고 밖으로 유출될 수 있으나, 아래에 판이 부착된 경우에는 틈새 내에서 용액의 이동에 의한 슬러지 누출이 용이하지 않아 퇴적되는 마그네타이트 량이 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 원자력 발전소 증기발생기 구조물에서 덴팅이 일어나는 곳은 전열관과 관지지대 (tube support plate), 전열관과 관판 (tubesheet) 사이의 틈새이다. 아래쪽의 틈새를 막은 것은 관판을 모사한 것이므로 관지지대 부위에서 보다 관판 부위에서 덴팅이 더 많이 일어날 것이라고 예측할 수 있다. 이러한 현상은 실제 가동 발전소에서 증기발생기 전열관의 응력부식균열에 의한 대부분의 손상이 관판 상단 틈새 부위에 국한되고 있는 것과 일치한다.

3.2 염소이온 (Cl⁻) 농도에 따른 덴팅부식 속도

염소 이온 농도를 NaCl 농도로서 3 ppm, 3,500 ppm, 35,000 ppm 3가지로 조절하여 각각 2주간 실험한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보면, 앞의 틈새간격에 따른 덴팅거동에서 본 것처럼 틈새간격이 증가함에 따라 덴팅부식 속도가 증가함 (시험기간 2주) 을 알 수 있으며, 틈새의 아래 부분이 막힌 경우의 덴팅부식 속도가 다른 경우보다 큼을 알 수 있다.

또한 실험한 모든 틈새 크기에서 Alloy600 전열관의 내경 변화는 염소 이온 농도가 높을수록 증가하였다. 본 연구의 시험기간에서 3 ppm NaCl 농도의 시편은 내경 변화가 거의 없었는데, 이는 주어진 용액 조건에서 실험 시간동안 염소이온의 농도가 덴팅을 일으키기에 충분치 않은 농도이거나 덴팅 속도가 너무 느리기 때문으로 생각된다. 용존산소와 염소이온 농도의 임계값은 G.M.W. Mann 과 R. Garnsey의 실험¹¹⁾에서 0.25 [ppm]² 이상 될 때 일어난다고 보고되었으나, 이 후 EPRI에서 실험한 바에 따르면,²⁾ 염소이온과 용존산소 농도의 곱이 최소 25 [ppm]² 이상 될 때 덴팅이 일어난다. 이러한 차이는 G.M.W. Mann 과 R. Garnsey의 실험이 틈새 없이 직접 탄소강을 가열하여 덴팅을 형성시킨 것에 반해, EPRI는 Alloy600 전열관과 탄소강 사이에 틈새를 만들어 실험을 수행한 것에서 오는 것으로,²⁾ EPRI 실험 조건과 유사하게 틈새를 만든 본 실험에서는 25 [ppm]² 이상의 농도를 임계값으로 보는 것이 타당할 것이다. 본 실험에서는 용존 산소 제거를 위한 탈기 과정을 하지 않았으므로, 보통 순수에 포함되어 있는 산소농도를 7~8 ppm으로 가정하면, 염소이온 농도가 3 ppm 인 경우 농도곱이 21~24 [ppm]² 이므로 덴팅이 일어나는데 필요한 임계값 이하가 된다. 또한 염소 이온 농도에 따른 경향은 다음의 산소와 염소 이온의 존재 하에서 일어나는 철의 부식반응으

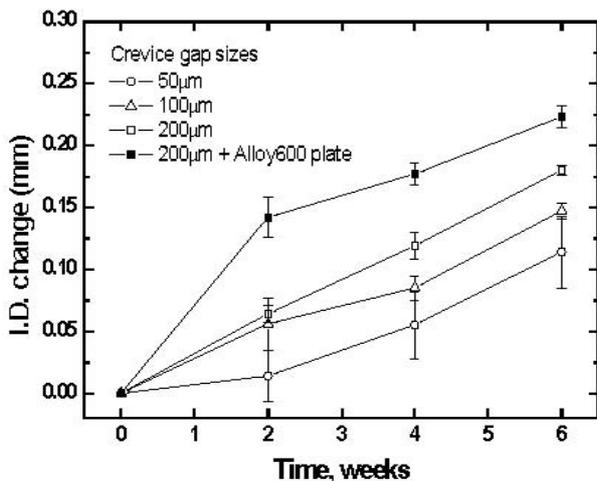


Fig. 2. Denting corrosion rate with different crevice geometry in a solution containing 3,500 ppm NaCl solution.

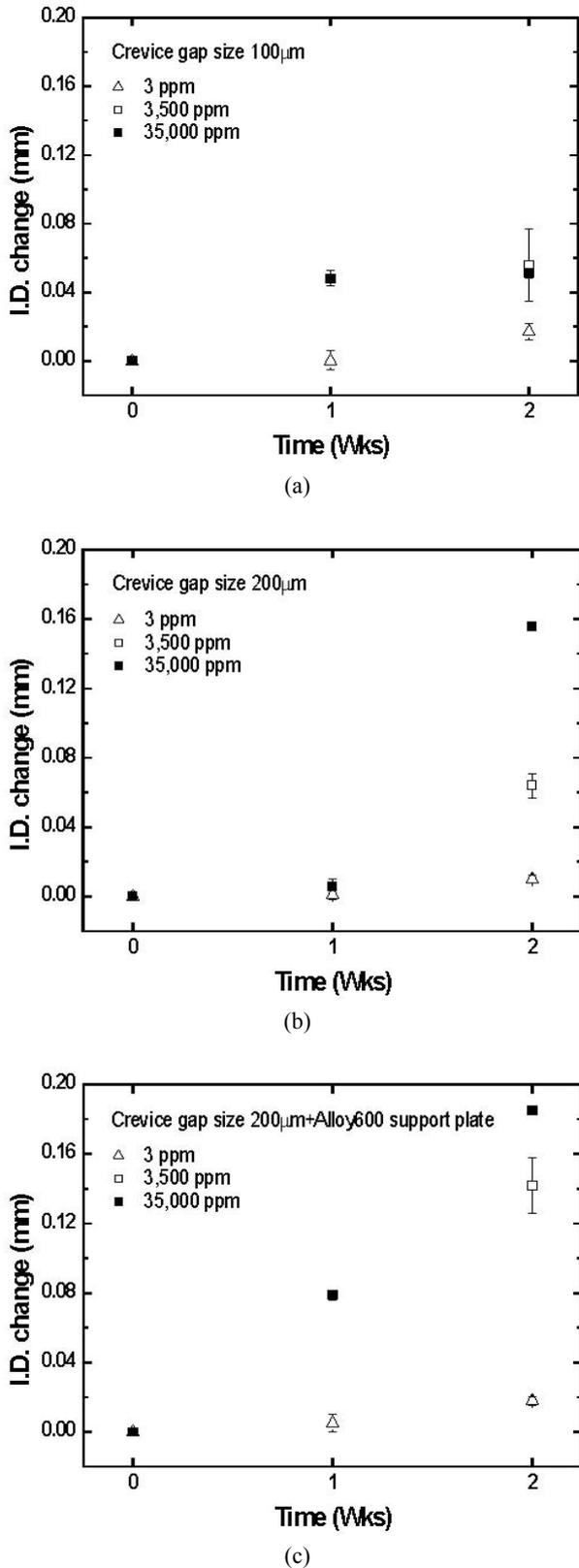
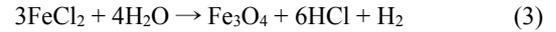
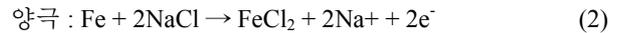
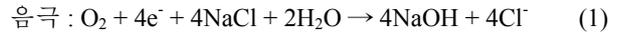


Fig. 3. Tube inner diameter (I.D.) variation with chloride ion concentrations at the crevice gap size of (a) 100 μm (b) 200 μm (c) 200 μm + Alloy600 support plate.

로 고찰해 볼 수 있다.²⁾



상기 반응식들에서 보면, 염소이온 농도가 높을수록 음극에서는 (1) 반응에 의해 산소의 환원이 촉진되고, 양극에서는 (2), (3) 반응에 의해 FeCl₂ 형성이 많아지고, FeCl₂는 가수분해되어 Fe₃O₄와 HCl로 되어 산성 환경을 만들어 다시 부식을 가속시키게 된다. 즉, 염소 이온 농도가 높아지면, 마그네타이트를 형성하는 속도 또한 높아져 염소 이온의 증가가 덴팅 속도를 가속시키게 되는 것이다. 실험 종료 후 각 농도별로 틈새 간격이 200 μm 이고, 아래쪽에 Alloy600 판을 부착한 탄소강 시편의 링 높이의 중앙 부분을 절단하여 SEM/EDS로 조성 분석한 것을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보면, 3종류의 염소이온 농도에 따른 시편 모두 틈새 영역에 부식 생성물이 가득 차 있음을 알 수 있다. 부식 생성물이 틈새에 동일하게 가득 차 있음에도 내경변화에 차이가 있는 것은 부식 생성물의 밀도와 그에 따른 기공, 미세한 틈과 관련이 있는 것으로 생각된다. 즉, 틈새를 메우고 있는 부식 생성물이 계속적으로 성장하려면, 용액속의 화학종들이 탄소강 표면에 도달해야 하는데, 이러한 기공 등을 통하여 화학종들의 이동이 일어나는 것이다. Fig. 4(a)에서 보는 것처럼 3 ppm NaCl 농도 용액의 경우 부식 생성물이 매우 치밀하고 기공이 거의 없으며 탄소강과 부식 생성물 사이의 틈이 없음을 알 수 있다. 이러한 현상은 위에서 논의한 바와 같이 낮은 염소이온 농도에서는 마그네타이트의 성장이 느리게 일어나면서 비교적 치밀한 마그네타이트가 형성되고, 그에 따라 탄소강과의 경계부분에서 용액의 출입도 제한된 것으로 생각된다. 반면에 같은 크기의 틈새를 가진 35,000 ppm NaCl 농도의 용액에서 빠른 속도로 생성된 부식 생성물은 상대적으로 덜 치밀하고, 기공이 많은 것을 관찰할 수 있다. Fig. 4(b)에서 보는 것처럼 고온에서 시편 냉각 시에 부식 생성물의 수축에 의한 탄소강과 부식 생성물 사이의 틈새 간격이 이러한 현상을 뒷받침하고 있다. 또한 Fig. 4에서 함께 나타낸 EDS line scanning 분석결과, 높은 NaCl 농도의 용액에서 실험한 시편일수록 부식 생성물에서 산소의 무게 분율이 상대적으로 낮게 측정되었다. 각각의 부식 생성물에서 염소이온 농도에 따른 조성을 확인하기 위해 X-ray 회절 패턴을 측정하였다. Fig. 5에서 보면, 각각의 회절패턴에서 철수화물 (γ-Fe₂O₃·H₂O)이 공통으로 나타났고, 덴팅이 거의 발생하지 않았던 3 ppm NaCl 농도에서 실험한 시편은 헤마타이트 (hematite, Fe₂O₃), 덴팅이 많이 일어났던 35,000 ppm NaCl 시편의 경우에는 마그네타이트 (maghemite, γ-Fe₂O₃), 마그네타이트, 철의 혼합

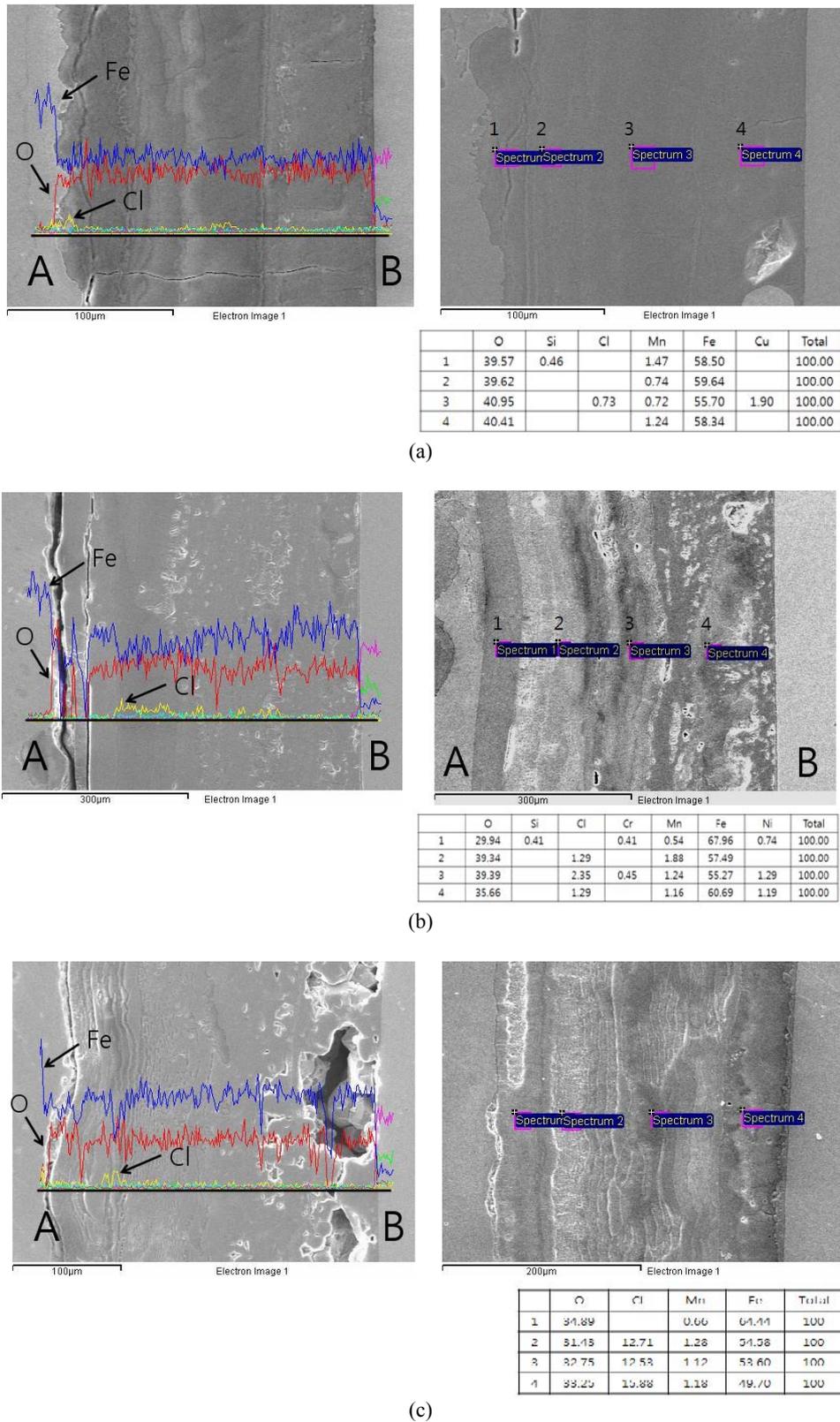


Fig. 4. SEM morphology and chemical composition of corrosion product accumulated in the 200µm crevice gap size + Alloy600 support plate crevice determined by EDX obtained in a solution containing (a) 3 ppm (b) 3,500 ppm (c) 35,000 ppm NaCl. A: carbon steel, B: Alloy600 tube.

패턴이 관찰되었다. 이는 낮은 염소이온 농도에서는 앞의 식(1)에서 양극반응에 의한 $FeCl_2$ 생성보다, Fe 가 산소환원 반응에 의해서 생성된 OH^- 이온과 우선적으로 반응해 $Fe(OH)_2$ 가 생성되어 다시 물과 추가 반응하여 $\gamma-Fe_2O_3$, H_2O 및 헤마타이트가 생성되는 것 때문이다.¹³⁾ 이렇게 생성된 헤마타이트는 Fig. 4(a)에서 보는 것처럼 아주 치밀한 구조를 가지고 있기 때문에 일단 헤마타이트가 생성되고 난 후에는 물이나 염소이온의 침투가 어려워 Fe^{3+} 가 Fe^{2+} 로 환원되지 못하였을 것으로 생각된다. 또한 헤마타이트는 마그네타이트에 비해 산화에 의한 부피증가가 적기 때문에 낮은 염소이온 (3ppm) 농도에서 덴팅이 거의 일어나지 않았다. 반대로 높은 염소이온 농도에서는 높은 염소이온의 활성화도에 의하여 앞의 식(1)에서 $FeCl_2$ 가 먼저 빠른 속도로 생성되고 이 $FeCl_2$ 의 높은 용해도로 인하여 물과 반응하여 마그네타이트가 형성되었다. 하지만 높은 산소농도 때문에 앞에서 언급한 산소환원으로 생긴 OH^- 이온과 반응하여 일부는 헤마타이트 및 수화물 생성도 일어난 것으로 사료된다. 이렇게 형성된 마그네타이트의 높은 부피팽창과 덜 치밀하고 기공이 많은 조직으로 인해 용액의 침투가 용이하여 계속 산화반응이 촉진되고 덴팅이 많이 일어난 것이다. 반면, 3,500 ppm NaCl 시편은 마그네타이트 (magnetite, Fe_3O_4)로 측정되었는데, 이는 일정 실험 시간까지는 35,000 ppm의 염소이온 농도에서와 같이 마그네타이트와 마그네타이트가 함께 생성되었으나, 실험이 계속 진행되면서, 헤마타이트가 환원되어 마그네타이트로 되면서 X-ray 분석에서는 마그네타이트만 주로 검출된 것이다. F.R. Perez et al.¹⁴⁾은 순수에서 염소이온 농도를 조절하여 실험하였는데, 높은 염소이온 농도에서는 실험시간이 증가할수록 탄소강의 부식 생성물에서 마그네타이트가 많아짐을 관찰하였다. 3,500 ppm NaCl 농도 실험의 경우는 앞 절에서 설명한 바와 같이

6주간 수행하였고, 35,000 ppm NaCl 농도 실험은 2주간 실험하였으므로, 3,500 ppm NaCl 농도 시편의 XRD 데이터는 용존산소 농도 차이보다는 실험 시간의 영향을 더 많이 받은 결과라고 해석된다. 따라서 염소이온 농도 및 반응시간 차이가 덴팅 속도뿐만 아니라, 틈새에서 생성되는 산화물의 조성에도 영향을 준다는 것을 알 수 있다.

틈새에 형성된 부식생성물을 전열관과 평행한 축방향으로 관찰하기 위해 탄소강 시편을 절단하고 SEM으로 관찰한 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 탄소강 위쪽은 실험한 모든 염소이온 농도에서 많은 부식생성물이 관찰되었다. 반면, 시편 중앙으로 내려가면 NaCl 농도에 따라 부식생성물 넓이에서 차이를 보였다. 3 ppm NaCl 농도로 2주 동안 실험한 시편의 경우에는 관찰된 부식생성물의 넓이가 약 200 μm 으로 실험 전과 큰 차이가 없었다. 6주 동안 3,500 ppm NaCl 농도에서 실험한 시편의 부식생성물의 넓이는 약 600 μm , 2주 동안 35,000 ppm NaCl 농도에서 실험한 시편은 약 300 μm 으로 관찰되었다. 이는 화학종의 농도가 비교적 풍부한 틈새 입구는 염소이온 농도가 낮더라도 실험 용액과 접촉이 쉬우므로, 탄소강의 산화가 잘 일어날 수 있지만, 화학종의 접근성 문제로 농도가 낮은 틈새 안쪽에서는 염소이온이나 산소 농도가 낮을 경우, 탄소강의 부식이 잘 일어나지 못하는 것에서 기인한다. 만약 용액이 안쪽까지 전달되려면, 생성된 부식생성물의 미세틈새를 통하여 확산 이동할 것이기 때문이다. 이것을 확인하기 위해 부식생성물을 확대하여 관찰한 Fig. 7에서 보면, 각 농도 시편의 가운데 부분을 확대하였는데, NaCl 농도가 높아질수록 부식생성물에서 기공과 미세틈새 등이 더 많은 것을 관찰할 수 있다. 따라서, NaCl 농도가 높으면 틈새에서 형성된 부식생성물에 다수의 기공과 미세틈새가 존재하여 틈새 안쪽에서도 부식 환경이 조성되어 덴팅을 촉진시킴을 알 수 있다.

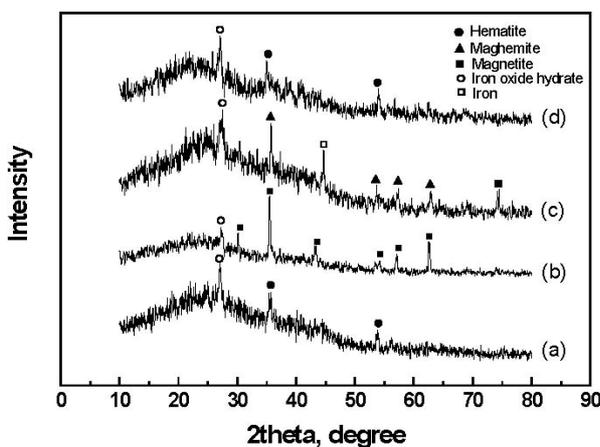


Fig. 5. XRD measurement at a solution containing (a) 3 ppm (b) 3,500 ppm (c) 35,000 ppm (d) 35,000 ppm NaCl + 4g/L NiB.

3.3 덴팅에서 억제제로서 니켈보라이드(NiB)의 영향

니켈보라이드(NiB)가 덴팅을 억제하는지 알기 위해 가장 덴팅 부식이 심하게 일어났던 1 fold seawater (3.5 wt.% NaCl) + 0.2 M $CuCl_2$ 용액 조건에 4g/L의 NiB를 넣고 실험하였다. 내경 측정은 1주 간격으로 2주 동안 하고, 니켈보라이드를 넣지 않은 실험 결과와 비교하였다. 실험 후, 모든 틈새 크기에서 실험한 시편의 니켈보라이드 유무에 따른 전열관 내경 변화를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 보면, 니켈보라이드를 넣은 경우 실험한 모든 범위의 틈새 크기에서 내경의 변화가 거의 없었으며, 이는 니켈보라이드가 없는 실험 조건 결과와 비교했을 때 매우 낮은 수준의 덴팅이 일어난 것을 나타낸다. 200 μm 틈새에 Alloy600 판을 부착한 시편의 부식 생성물을 관찰하기 위해 시편의 가운데 부분을 절단하여 SEM으로 관찰하고 EDS로 line scanning한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 보면, 니켈보라이드가

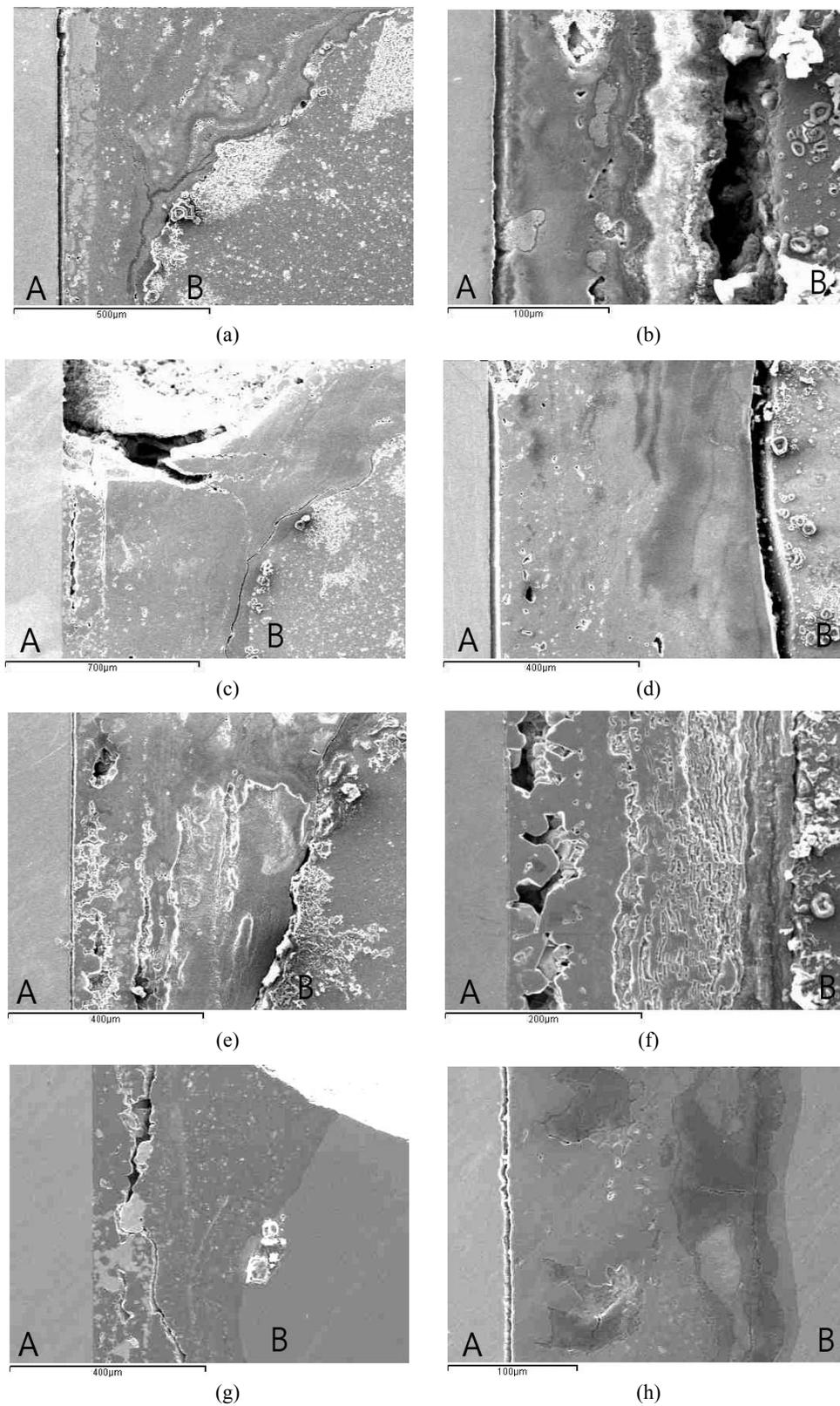
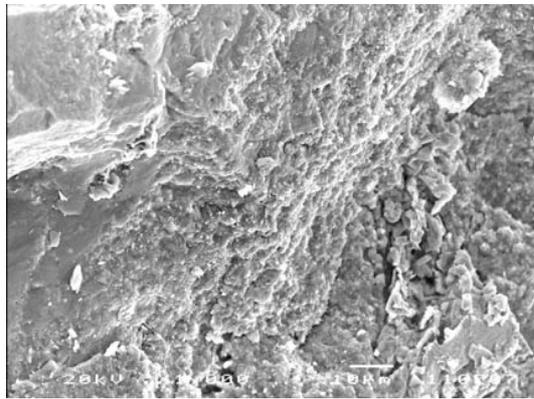
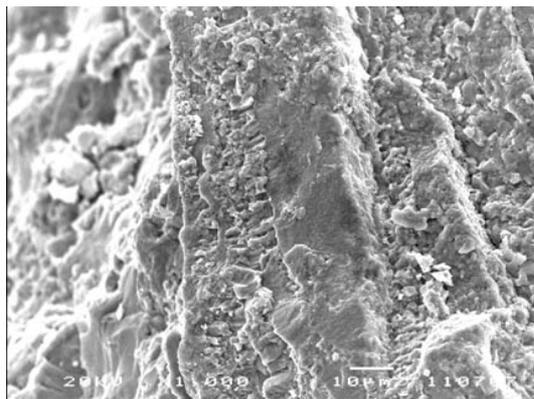


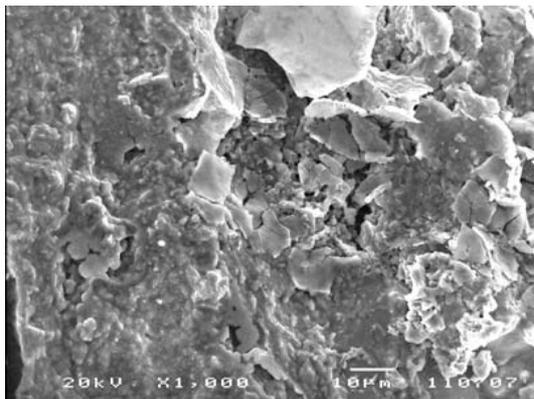
Fig. 6. SEM images 200 μm crevice gap size +closed bottom plate specimens with different NaCl concentration with axial direction. (a) 3 ppm top (b) 3 ppm middle (c) 3,500 ppm top (d) 3,500 ppm middle (e) 35,000 ppm top (f) 35,000 ppm middle (g) 35,000 ppm + NiB top (h) 35,000 ppm + NiB middle.



(a)



(b)

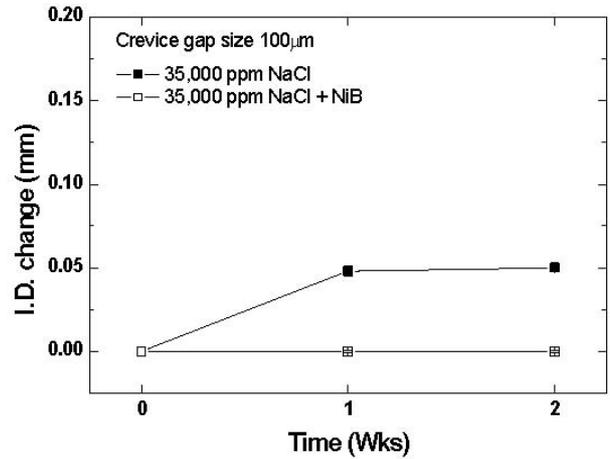


(c)

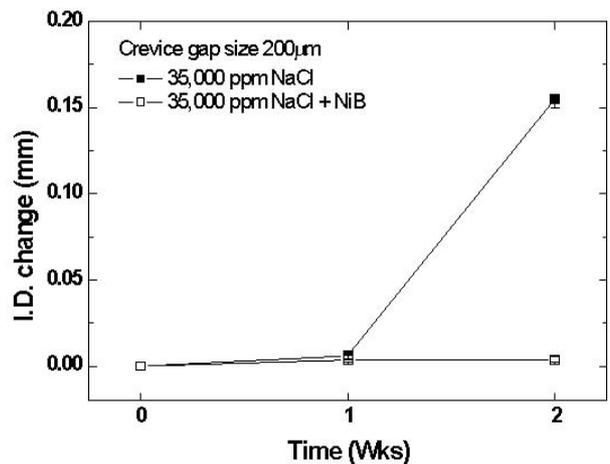
Fig. 7. Magnificated SEM images of the corrosion product at the middle of iron oxides with axial direction. (a) 3 ppm (b) 3,500 ppm (c) 35,000 ppm.

포함된 시편의 경우, 같은 염소 이온 농도에서 니켈보라이드가 없는 경우 (Fig. 4) 와 비교하여 부식생성물의 넓이가 내경 변화에서 알 수 있듯이 크게 줄어든 것을 관찰할 수 있었다.

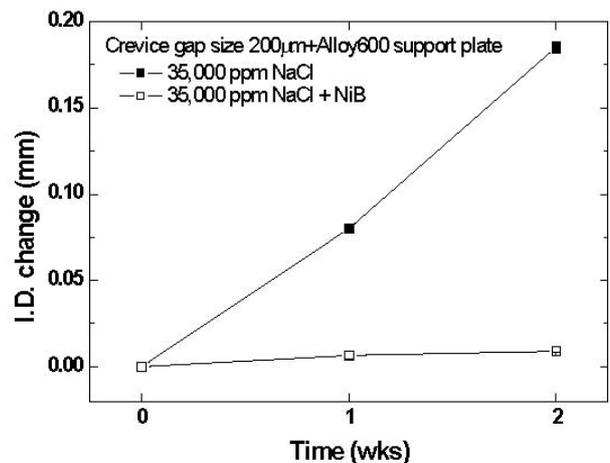
니켈보라이드의 작용 메커니즘은 아직 확립되어 있지 않지



(a)



(b)



(c)

Fig. 8. Tube I.D. variation of Alloy600 tube tested in a 35,000 ppm NaCl + 0.2 M CuCl₂ + 4 g/L NiB solution at the crevice size of (a) 100 μm (b) 200 μm (c) 200 μm + Alloy600 support plate.

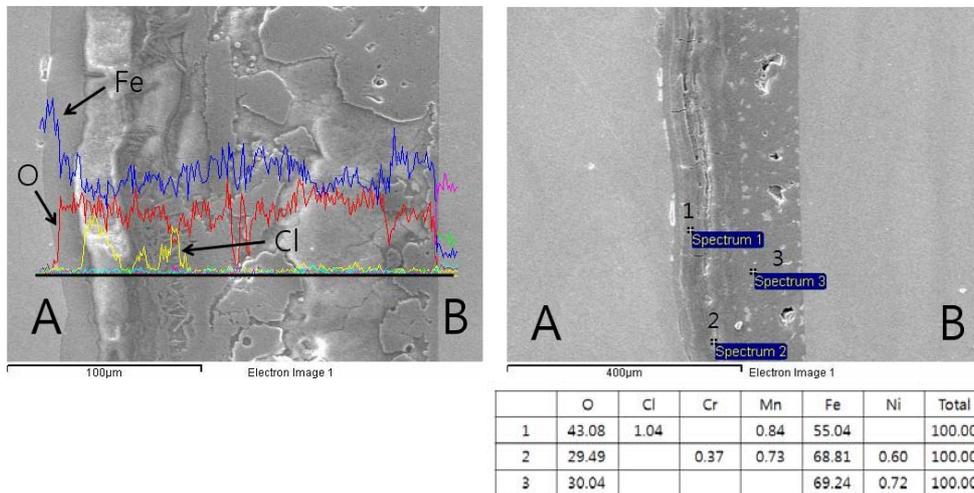


Fig. 9. SEM images and EDS analysis data of Inconel 600 tube tested in a 35,000 ppm NaCl + 0.2 M CuCl₂ + 4 g/L NiB solution. A: carbon steel, B: Alloy600 tube.

만, 산화납 (PbO) 이 첨가된 염기성 조건에서 Alloy600에 대한 납유기 응력부식균열을 줄인다는 보고가 있었다.¹⁵⁾ 이 논문에서 니켈보라이드는 부식을 유발하는 산화납보다 더 용이하게 Alloy600 표면에 부착하여 응력부식균열 속도를 감소시키기 때문이라고 설명하고 있다. 비록 다른 조건이지만, 높은 염소 이온 농도 조건에서 니켈보라이드가 Alloy600, SA508탄소강, 틸새에 형성되는 부식생성물 등에 부착하거나 아니면 SA 508 표면에 먼저 부착하여 Fe가 염소이온이나 산소와의 반응을 억제하여 덴팅 성장을 획기적으로 억제하는 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 원자력발전소 증기발생기와 관지시대, 관 판 사이의 틸새 환경을 모사하여, 틸새에서 발생하는 SA508 탄소강의 부식생성물에 의한 관 내경 축소 현상인 덴팅에 관한 실험을 하였다. 50~200 μm 범위의 틸새 간격과 3~35,000 ppm NaCl 농도 범위의 염소 이온 농도에 따른 덴팅 부식의 거동에 대해 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 덴팅 부식은 Alloy600 전열관과 SA508 탄소강 사이의 틸새 간격이 50~200 μm에서 넓어질수록 심하였다. 또한, 200 μm에 Alloy600 판을 아래쪽에 부착한 시편에서 덴팅이 더 많이 일어났다.

2) 용액 내에 염소이온 농도가 높을수록 Alloy600 전열관과 SA508 탄소강 사이의 틸새 간격에 상관없이 덴팅 부식이 많이 일어났다.

3) 니켈보라이드(NiB) 파우더 4 g/L를 35,000 ppm NaCl 용액에 첨가하여 2주 동안 실험하면, 덴팅 부식이 거의 일어나지 않았다.

후 기

본 연구는 교육과학부에서 주관하는 원자력중장기계획사업의 지원으로 이뤄졌습니다.

참 고 문 헌

1. EPRI, *Proceedings: Support-structure corrosion in steam generators* NP-2791 (1982).
2. EPRI, *The effects of oxygen, copper, and acid chlorides of denting corrosion report* NP-4648 (1986).
3. M. J. Wooten, G. Economy, A. R. Pebler, and W. T. Lindsey, Jr., *Mater. Perform.*, **17**, 30 (1978).
4. EPRI, *Causes of denting vol.1: summary report* NP-3275 (1984).
5. J. R. Park and D. D. Macdonald, *Corros. Sci.*, **23**, 295 (1983).
6. J. Robertson and J. E. Forest, *Corros. Sci.*, **32**, 521 (1991).
7. R. Garnsey, *Nucl. Energy*, **18**, 117 (1979).
8. F. Nordmann, G. Pinard-Legry, J. Daret, and J. P. Brunet, *J. Eng. Power*, **105**, 755 (1983).
9. T. A. Beineke, J. F. Hall, K. E. Marugg, D. B. Scott, R. M. Orsulak, E. E. Grondahl, E. J. Silva, and G. C. Fink, *J. Eng. Power*, **105**, 763 (1983).
10. P. J. Millett and J. M. Fenton, *Corrosion*, **46**, 710 (1990).
11. G. M. W. Mann and R. Garnsey, *Mater. perform.*, **19**, 32 (1980).
12. D. R. Diercks, W. J. Shark, and J. Muscara, *Nucl. Eng. Des.*, **194**, 19 (1999).
13. M. Kowaka, *Metal Corrosion Damage and Protection Technology*, Allerton Press, Inc., pp. 57-61 (1990).
14. F. R. Perez, C. A. Barrero, A. R. HightWalker, K. E. Garcia, and K. Nomura, *Mater. Chem. Phys.*, **117** (2009).
15. D.-J. Kim, H. P. Kim, S. S. Hwang, J. S. Kim, and J. Park, *J. Nanosci. Nanotech*, **10**, 85 (2010).