

EN-DCPD 방법을 이용한 Alloy 600 재료의 국부부식균열 연구

이 연 주^{1,2} · 김 성 우¹ · 김 홍 표^{1,†} · 황 성 식¹

¹한국원자력연구원, 원자력재료개발부

²과학기술연합대학원 대학교

(2012년 02월 12일 접수, 2013년 04월 23일 수정, 2013년 04월 24일 채택)

Study on Localized Corrosion Cracking of Alloy 600 using EN-DCPD Technique

Yeon-Ju Lee^{1,2}, Sung-Woo Kim¹, Hong-Pyo Kim^{1,†}, and Seong-Sik Hwang¹

¹Nuclear Materials Division, Korea Atomic Energy Research Institute

²University of Science and Technology(UST)

(Received February 12, 2013; Revised April 23, 2013; Accepted April 24, 2013)

The object of this work is to establish an electrochemical noise(EN) measurement technique combined with a direct current potential drop(DCPD) method for monitoring of localized corrosion cracking of nickel-based alloy, and to analyze its mechanism. The electrochemical current and potential noises were measured under various conditions of applied stress to a compact tension specimen in a simulated primary water chemistry of a pressurized water reactor. The amplitude and frequency of the EN signals were evaluated in both time and frequency domains based on a shot noise theory, and then quantitatively analyzed using statistical Weibull distribution function. From the spectral analysis, the effect of the current application in DCPD was found to be effectively excluded from the EN signals generated from the localized corrosion cracking. With the aid of a microstructural analysis, the relationship between EN signals and the localized corrosion cracking mechanism was investigated by comparing the shape parameter of Weibull distribution of a mean time-to-failure.

Keywords : corrosion fatigue, direct current potential drop method, electrochemical noise measurement, Nickel-base alloy, primary water stress corrosion cracking, Weibull distribution function

1. 서 론

고온 고압 수환경에서 부식 저항성이 큰 Alloy 600과 Alloy 690 등의 니켈 합금은 가압경수로형 원전의 주요 기기 및 부품으로서 다양하게 사용된다. 그러나 원전 가동 중 특정 재료, 응력, 환경 조건에서 이들 니켈 합금의 공식(pitting), 입계부식(intergranular corrosion), 응력부식균열(SCC, stress corrosion cracking), 부식피로(CF, corrosion fatigue)와 같은 국부부식균열이 발생하는 것으로 보고되고 있다. 이 중에서, 1차수 응력부식균열(PWSSC, primary water stress corrosion cracking)은 Alloy 600 재료를 사용하는 증기발생기 전열관과 제어봉 구동장치(CRDM, control rod drive mechanism) 안내관 노즐의 주요 열화현상 중 하나로 알려져 있다. 특히, CRDM 안내관 노즐은 원자

로 상부헤드에 제어봉이 주입되는 관형태의 구조물로 원자로와 외부 대기의 압력 경계이다. 만약 노즐 내면에 발생한 PWSSC가 성장하여 노즐을 관통할 경우 1차 냉각수가 누설되어 방사선 누출의 위험이 있다. 2002년에 미국의 Davis Besse 원전에서는 이와 같은 원인으로 1차 냉각수가 지속적으로 누출되면서 광범위하게 축적된 봉산 침전물이 원자로 압력 용기 헤드의 저합금강에 매우 심각한 부식을 초래하였다.^{1,2)} 이처럼 CRDM 노즐의 PWSSC는 가압경수로의 안전성을 위태롭게 하는 긴급한 상황을 초래할 수 있으므로, 그 발생 기구를 이해하고, 기기 건전성을 확보하기 위해서 이를 사전에 진단할 수 있는 기술 개발이 필요하다.

현재까지 관련 분야의 PWSSC의 연구는 주로 직류전위차(DCPD, direct current potential drop) 측정법을 사용하여 균열의 성장 속도를 평가하고 성장 모델을 만드는 것에 초점이 맞추어져 있었다. 하지만, 실제 원전 가동 중 니켈 합금 기기의 다양한 부식 손상 사례를 보면, 기기의 전체

[†] Corresponding author: kimsw@kaeri.re.kr

수명은 균열의 성장 시간보다 균열의 개시 시간이 더 큰 비중을 차지하고 있다. 현재 균열의 개시를 측정할 수 있는 기술 중 하나로 전기화학 노이즈(EN, electrochemical noise) 기술이 연구되고 있는데³⁻⁹⁾, EN은 전극 표면에서 전기화학 반응으로 발생하는 전압이나 전류의 요동을 실시간으로 확인하여 균열 개시의 초기 단계와 성장단계를 탐지하는 방법이다. 최근, 실험실 환경에서 EN 방법을 사용하여 증기발생기 전열관의 2차측 응력부식균열(ODSCC, outer diameter stress corrosion cracking)의 개시 및 성장단계를 구분하는 방법이 개발되었다⁹⁾. 그러나 EN 방법은 균열의 개시와 성장을 탐지하는 것은 가능하지만 균열의 성장속도를 측정할 수 없다는 단점을 가지고 있다.

따라서 EN 방법과 DCPD 측정법을 결합하여 가압경수로의 CRDM 노즐 재료로 사용되는 Alloy 600의 국부부식균열 발생을 측정하는 방법을 개발하고, 이를 이용하여 국부부식균열 기구를 해석할 필요성이 제기되었다. 본 연구에서는 우선 EN 방법과 DCPD 측정법을 결합한 EN-DCPD 방법을 이용하여 Alloy 600의 국부부식균열 성장을 실시간으로 측정하고, 동시에 국부부식균열 기구를 구분할 수 있는 해석 방법을 개발하고자 하였다. 가압경수로의 1차 냉각수 환경을 모사한 다양한 실험 조건에서 CF 및 PWSCC 성장에 따른 EN 신호와 DCPD 신호를 측정하였다. 측정된 EN 신호의 진폭과 주파수는 시간 영역과 주파수 영역에서 shot 노이즈 이론에 근거하여 분석하였고, 와이불 분포(Wiebull distribution)를 이용한 통계적 해석을 통해 EN 신호와 국부부식균열 기구의 관계를 정량적으로 고찰하였다.

2. 연구방법

본 연구에서는 CRDM 노즐에 사용되는 Alloy 600 재료를 사용하였으며, 그 화학조성은 Table 1과 같다. 실험에 사용된 시편은 인장응력 조건에서 피로균열 및 응력부식균열 성장을 실시간으로 측정하기 위하여 규격화된 1/2 T CT(compact tension) 시편으로, ASTM E647을 참고하여 제작하였다.

EN 측정기는 Zahner IM6e와 Nprobe로 구성되었고 작동전극, 보조전극 및 기준전극을 연결하여 전기화학 노이즈를 측정하였다. 작동전극은 CT 시편을, 보조전극은 나선형으로 감은 두께 1mm의 Pt 선을, 기준전극은 두께 0.5mm의 Pt 선을 사용하였다. EN 측정기의 ZRA(zero resistance amperometry) 기능을 사용하여 CT 시편과 기준전극 사이

의 전압을 개회로(open circuit) 상태의 부식전위와 동일하게 유지하였으며, 이때 발생하는 CT 시편과 기준전극 사이의 전기화학 전압 노이즈(EPN, electrochemical potential noise)와 CT 시편과 보조전극 사이의 전기화학 전류 노이즈(ECN, electrochemical current noise)를 측정하였다. 데이터 측정 주파수의 대역폭은 1 mHz에서 1 Hz였으며, 1,000 초당 2,048 개의 데이터를 측정하여 고속 푸리에 변환을 통해 주파수 영역에서 파워스펙트럼 밀도(PSD, power spectral density)를 계산하였다.

DCPD 측정기는 한 대의 전류 인가 장비와 두 대의 전압 측정 장비로 구성되었다. ASTM E647을 참고하여 CT 시편에 120 초 주기로 순방향 전류 +5 A와 역방향 전류 -5 A를 교차하여 인가하고, 전위차를 실시간으로 측정하였다. 측정된 전위차의 값은 식 (1)과 같은 Hicks-Pickard의 관계식에 대입하여 균열 길이(a)를 계산하였다¹⁰⁾.

$$\frac{a}{W} = A_0 + A_1 \left(\frac{V}{V_R}\right) + A_2 \left(\frac{V}{V_R}\right)^2 + A_3 \left(\frac{V}{V_R}\right)^3 \quad (1)$$

여기서 W는 시편의 너비, V_R 은 초기 전위, V는 균열 성장 중 측정된 전압차이고, A_0, A_1, A_2, A_3 는 ASTM E647에 제시된 상수들이다.

CT 시편은 상온의 공기 중에서 INSTRON 8872 장비를 사용하여 $K=30MPa\sqrt{m}$ 이하에서 예비 피로 균열(fatigue pre-crack)을 약 2 mm 정도 성장시켰다. 예비 피로 균열을 만든 CT 시편을 autoclave 내부에 설치한 후, 고온 고압의 1차 냉각수 모사 환경에서 EN-DCPD 방법을 적용하여 여러 가지 하중 조건에서 균열성장 실험을 진행하였다. 정하중 조건에서는 응력확대계수 $K=30MPa\sqrt{m}$ 에 해당하는 하중을 인가하였고, 반복하중 조건에서는 최대 응력확대계수 $K_{max}=30MPa\sqrt{m}$ 에서 $R(K_{min}/K_{max})$ 은 0.7에 해당하는 하중을 1 mHz 주기로 인가하였다. 실험 용액은 증류수에 1200 ppm의 B(H_3BO_3)와 2.2 ppm의 Li(LiOH · H_2O)을 용해하여 제조하였고, 1차 냉각수 모사 루프 시스템을 통하여 pH는 6.39, 전기전도도는 23 $\mu S/cm$, 용존산소는 5 ppb 이하, 용존수소는 약 30 cc/kg로 유지하였다. 실험온도는 290 °C와 320 °C 범위에서 수행하였다. 실험 종료 후 CT 시편을 인출하여 공기 중에서 기계적으로 파단하여 부식균열 표면을 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscopy)으로 관찰하였다.

Table 1. Chemical composition of Alloy 600 specimen (wt%)

Ni	Cr	Fe	C	Si	Mn	Ti	Co	Al	Cu	P	S
75.80	15.45	6.98	0.055	0.48	0.60	0.18	0.06	0.17	0.03	0.005	0.001

3. 연구결과 및 고찰

Fig. 1은 EN-DCPD 방법을 이용하여 여러가지 온도에서 반복하중을 인가하였을 때 시간에 따른 전위차의 변화를 측

정한 것이다. 식 (1)을 이용하여 전위차로부터 부식균열 길이를 계산한 결과, 온도가 290 °C에서 315 °C로 증가함에 따라 부식균열의 성장 속도가 2.616×10^{-8} mm/s에서 7.327×10^{-8} mm/s로 증가하는 것을 알 수 있다.

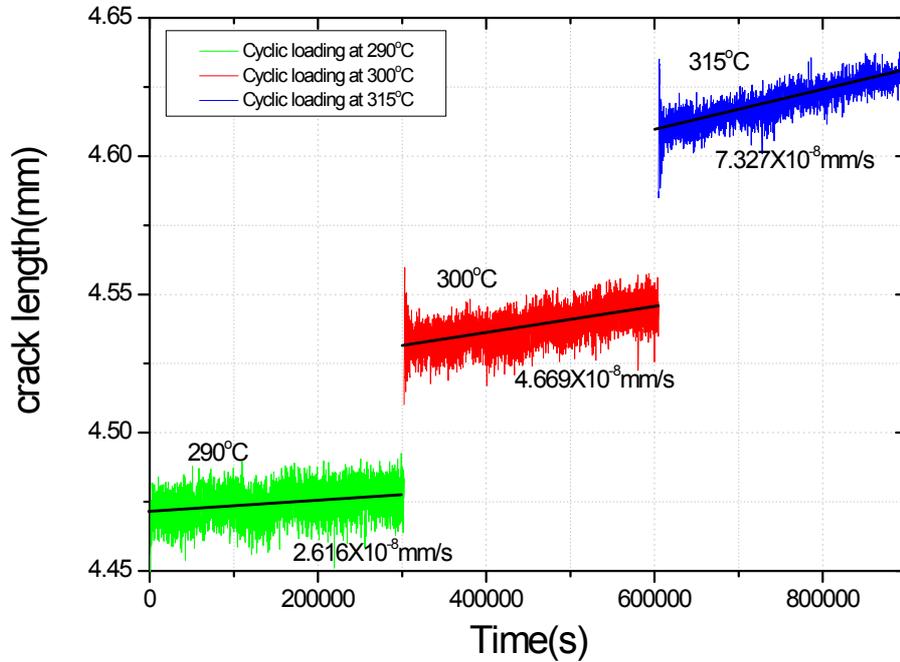


Fig. 1. Crack length measured from the CT specimen under cyclic loading condition at various temperatures by DCPD method.

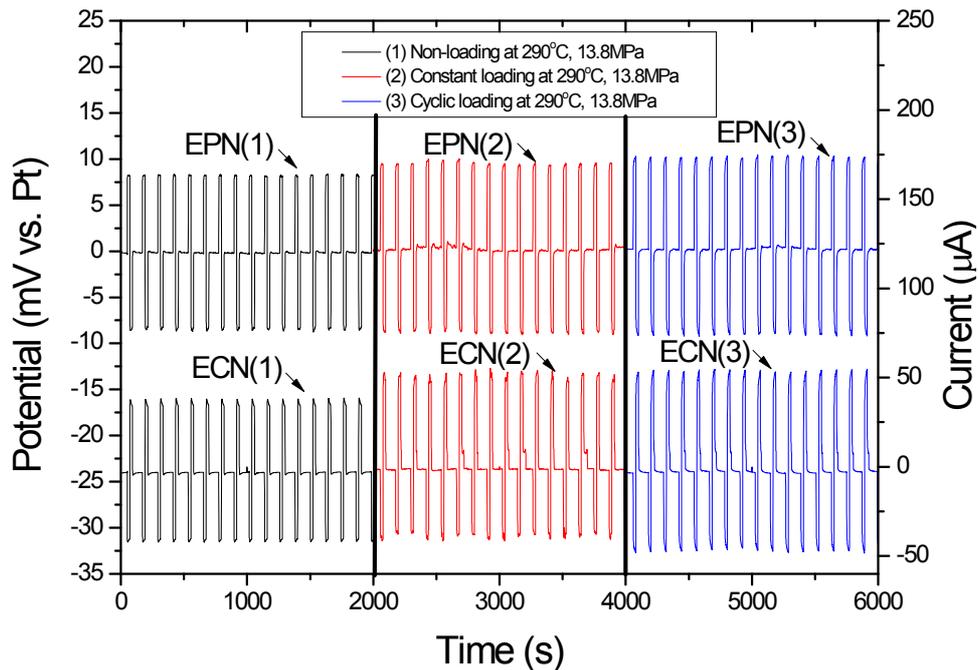


Fig. 2. Time record of EPN and ECN measured at various loading conditions by EN-DCPD method.

Fig. 2는 EN-DCPD 방법을 이용하여 여러가지 하중 조건에서 부식균열이 성장할 때 측정된 시간에 따른 ECN과 EPN의 결과이다. 하중 조건과 무관하게 ECN 및 EPN은 120 초 주기로 진폭이 크게 변하는 것을 알 수 있는데, 이는 DCPD 전위차의 측정을 위해서 동일한 주기로 CT 시편에 인가되는 5 A의 정전류에 의한 왜곡 때문이다. 따라서 여러

가지 하중 조건에서 부식균열의 발생에 의한 ECN과 EPN의 차이를 시간 영역 데이터로부터 해석하기 어려웠다. 본 연구에서는 이를 해결하기 위하여 Fig. 3과 같이 고속 푸리에 변환을 통해 얻어진 주파수 영역 데이터를 해석 하였다. Fig. 3은 여러가지 하중 조건에서 부식균열이 발생할 때 측정된 ECN과 EPN의 PSD를 주파수 영역에서 도시한 것이

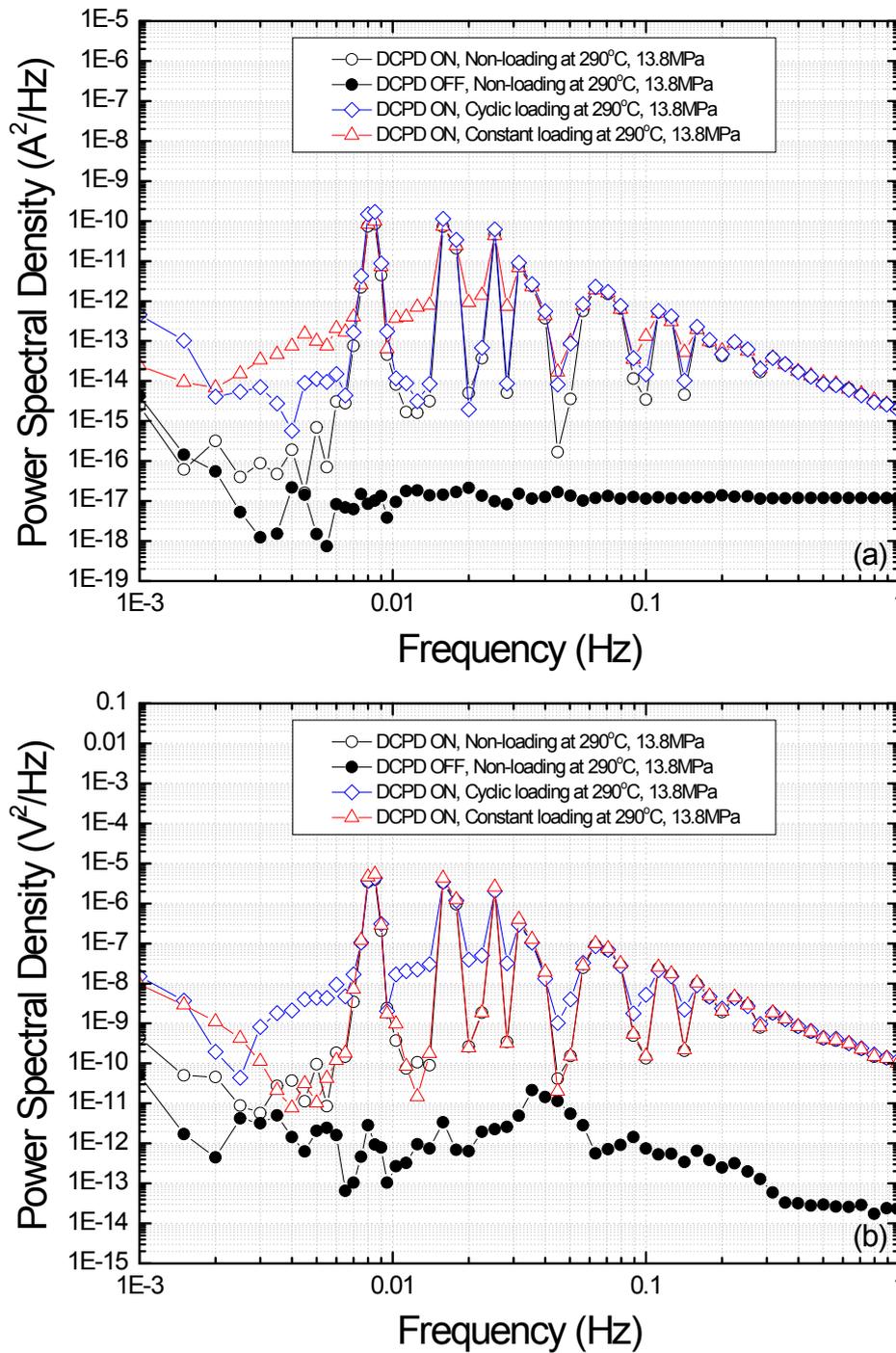


Fig. 3. PSD plots of (a) ECN and (b) EPN measured at various loading conditions by EN-DCPD method.

다. 균열 성장 속도 측정을 위한 DCPD 방법에서 적용되는 5 A의 정전류 인가에 따른 ECN과 EPN의 변화를 고찰하기 위하여, 5 A의 정전류를 인가하지 않고 무하중 조건에서 측정된 ECN과 EPN의 PSD 그래프도 같이 도시하였다. 우선 5 A의 정전류를 120 초를 주기로 CT 시편에 인가할 때 얻어진 EN의 PSD 그래프를 비교하면 정전류 인가에 의해 대략 8 mHz 이상의 주파수에서 PSD 값의 큰 왜곡을 발생시키는 것을 알 수 있다. 일반적으로 국부부식으로 발생하는 EN은 1 mHz 이하의 주파수 특성을 나타내므로^{3,9)}, DCPD 방법의 정전류 인가에 의한 왜곡 현상은 EN을 주파수 영역으로 변환한 PSD 비교 분석으로 구분할 수 있는 것으로 판단되었다.

주파수 영역에서 EN 신호를 해석한 결과, 무하중 조건에서 측정된 ECN과 EPN의 PSD에 비하여 반복하중 또는 정하중 조건에서는 1 mHz의 최소 주파수 영역에서 PSD 값이 크게 증가하는 것으로 나타났다. 이는 shot 노이즈 이론에서 대표적인 국부부식에 의한 EN의 특징으로 잘 알려져 있다^{3,9)}. 하중 조건에 따른 국부부식균열 기구의 변화를 정량적으로 통계분석하기 위하여, 본 연구에서는 shot 노이즈 이론에 근거하여 PSD 값으로부터 부식균열의 발생빈도 (frequency of event, f_n)를 식 (2)에 따라 계산하였다.

$$f_n = \frac{B^2}{\Psi_E} \tag{2}$$

여기서 f_n 은 전기화학 반응에서 전하의 방출로 생성되는 주파수를 의미하며⁵⁾, B는 Stern-Geary 상수이고, Ψ_E 는 최소 주파수 범위에서 EPN의 PSD 값이다. 또한 부식균열의 고장시간(time-to-failure, t_n)을 $t_n=1/f_n$ 관계식으로부터 계산하였다. 여러가지 하중조건에서 측정된 부식균열의 고장시간의 분포는 부품의 고장 확률 및 수명 분포를 예측하기 위해 일반적으로 사용되는 와이불(Weibull) 함수를 사용하여 분석하였다.

$$F(t_n) = 1 - \exp\left(\frac{-t_n^m}{n}\right) \tag{3}$$

여기서 $F(t_n)$ 는 고장시간의 누적분포함수이고, m은 형상모수(shape parameter), n은 척도모수(scale parameter)이다. 형상모수와 척도모수를 쉽게 구하기 위하여 식 (3)은 선형함수 형태의 식 (4)로 나타낼 수 있다.

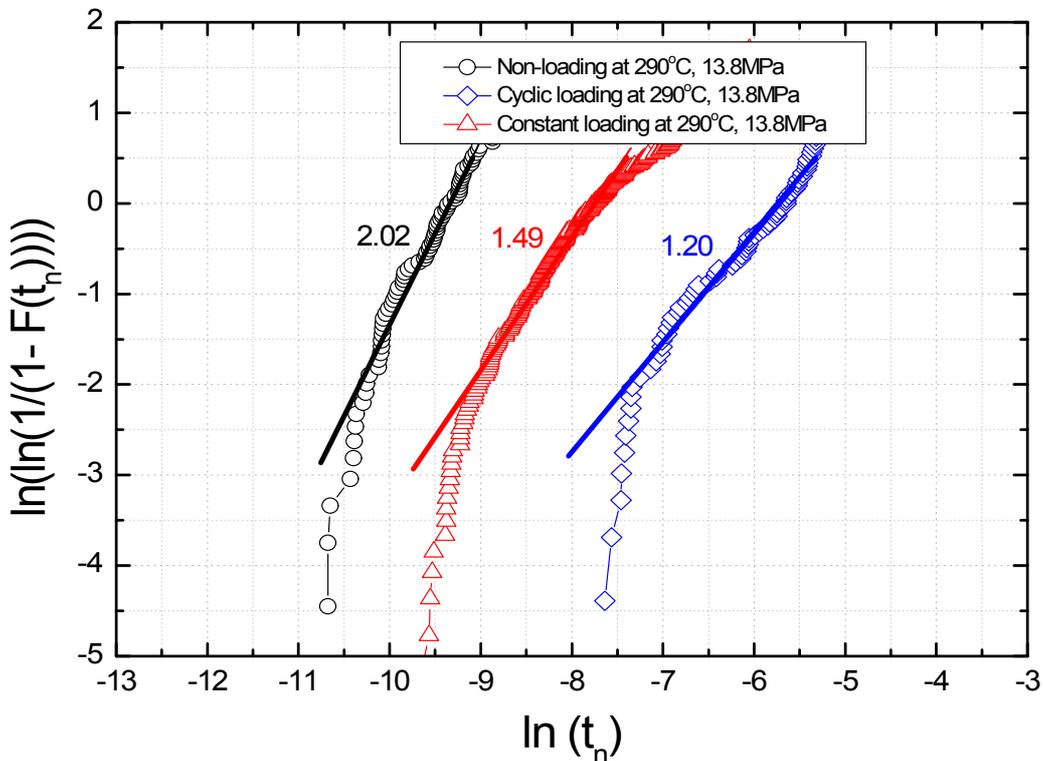


Fig. 4. Plots of $\ln(\ln(1/(1-F(t_n))))$ vs. $\ln(t_n)$ obtained at various loading conditions.

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-F(t_n)}\right)\right) = m \ln(t_n) - \ln(n) \quad (4)$$

여기서 m 과 n 은 $\ln(\ln(1/(1-F(t_n))))$ 와 $\ln(t_n)$ 선형그래프의 기울기와 $\ln(\ln(1/(1-F(t_n))))$ 의 축 절편으로부터 계산할 수 있다.

식 (4)를 사용하여 $\ln(\ln(1/(1-F(t_n))))$ 과 $\ln(t_n)$ 의 와이블 분포를 나타내고, 형상 모수를 구한 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 무하중 조건, 반복하중 조건 및 정하중 조건에서 각각의 형상 모수는 2.02, 1.20 및 1.49로 나타났다. 와이블 형상 모수는 고장모드, 즉 부식 기구에 따라 달라지므로¹¹⁾, 각 하중조건에서 형상 모수가 다른 것으로부터 CT 시편에서 서로 다른 부식반응이 일어나는 것으로 추측할 수 있다.

Fig. 5는 부식균열의 성장 속도 측정을 위한 DCPD 방법을 적용하지 않고, EN 방법을 단독으로 적용하여 측정된 ECN과 EPN의 변화를 측정된 것이다. 무하중 조건에서는 ECN과 EPN 모두 낮은 진폭과 높은 주파수를 갖는 노이즈 신호 특성을 보이는 반면에, 반복하중 조건에서 측정된 ECN과 EPN은 1 mHz 주기로 인가된 반복하중에 따라 동일한 주기로 진폭이 증가함을 알 수 있었다. 주파수 영역에서 상세 분석을 위하여 반복하중 조건에서 얻어진 EPN으로부터 고속 푸리에 변환한 PSD를 Fig. 6에 도시하였다. DCPD 방법을 적용할 때 측정된 PSD(Fig. 3)와 비교하였

을 때, 120 초 주기의 정전류 인가에 의해 8 mHz 이상의 주파수에서 나타났던 PSD 값의 왜곡은 발견되지 않음을 확인할 수 있다. 무하중 조건에서 측정된 EPN의 PSD에 비하여 반복하중 조건에서 측정된 EPN의 PSD는 1 mHz의 최소 주파수 영역에서 더 큰 값을 가지는 것으로 나타났다. 최소 주파수 영역에서 PSD 값으로부터 고장시간을 구한 후 그 와이블 분포함수를 Fig. 7에 도시하였다. 무하중 조건에서 측정된 와이블 형상 모수는 1.46으로 하나의 값을 가지는 반면에, 반복하중 조건에서 측정된 형상 모수는 0.88로 상대적으로 낮은 값을 가지는 것으로 나타났다. 이는 하중 조건에 따라 다른 부식 기구가 나타남을 의미한다.

EN-DCPD 방법을 통하여 분석한 와이블 형상 모수와 부식 기구와의 관계를 분석하기 위해서 부식 실험 종료 후 파단한 CT 시편의 균열 표면을 SEM으로 관찰하여 Fig. 8에 도시하였다. DCPD 전위차로부터 실시간으로 측정된 균열 길이와 비교하였을 때 Fig. 8(a)는 반복하중 조건에서 발생한 균열의 표면 사진으로서 전형적인 CF의 특징이 관찰되었다. 일반적으로 CF 파면의 경우 입계가 아닌 벽개 파괴의 형태를 보이며 줄무늬(striation) 또는 해안선 자국(beach mark) 등이 나타나는데, Fig. 8(a)에서도 이러한 특징들이 관찰되었다. 또한 Fig. 8(b)는 정하중 조건에서 발생한 균열의 표면 사진으로서 국부적으로 입계 파면이 잘 관찰되는 PWSCC의 특징이 나타났다.

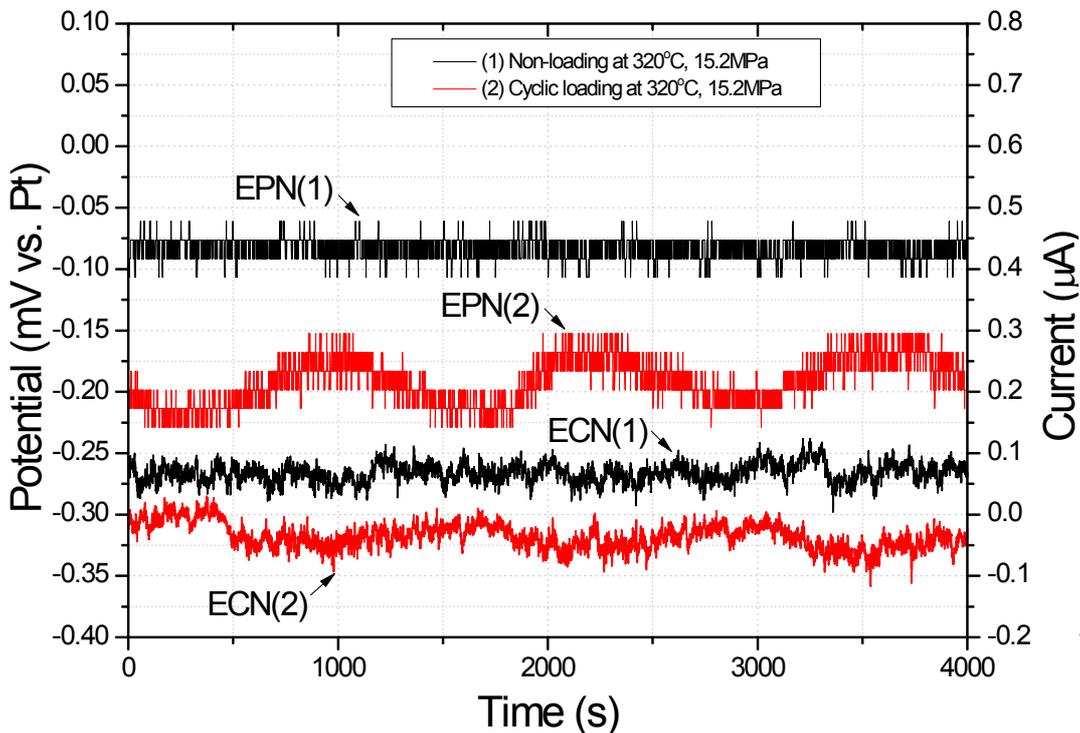


Fig. 5. Time record of ECN and EPN measured at non-loading and cyclic loading without current application of 5 A.

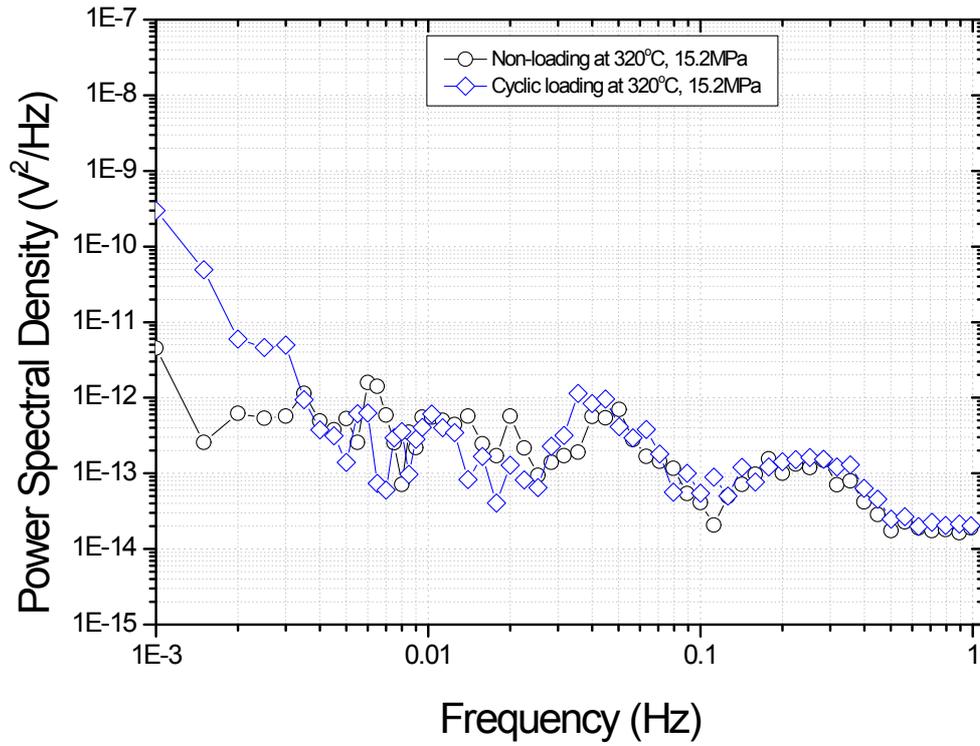


Fig. 6. PSD plots of EPN measured at non-loading and cyclic loading without current application of 5 A.

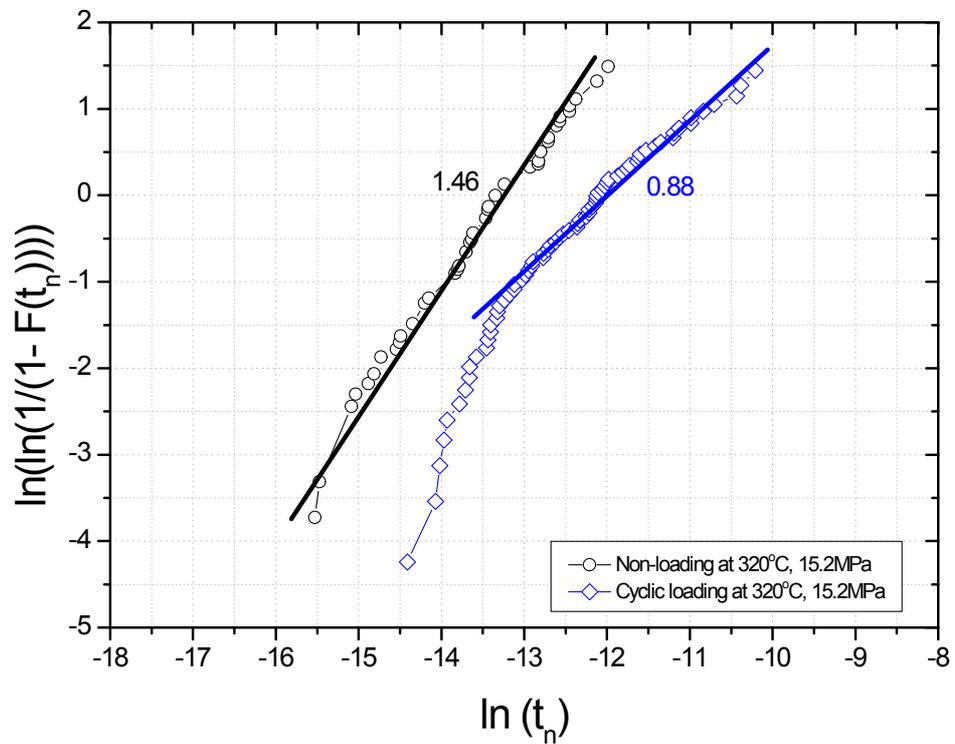


Fig. 7. Plots of $\ln(\ln(1/(1-F(t_n))))$ vs. $\ln(t_n)$ obtained at non-loading and cyclic loading without current application of 5 A.

이상의 EN-DCPD 실험 데이터에 대한 통계적 분석과 미세 조직 분석 결과를 종합하면, Fig. 4에서 균열이 성장하지 않는 무하중 조건의 CT 시편 표면에서는 균일 부식만 발생하고, 이때 약 2.02의 와이블 형상 모수가 측정되었다.

또한 반복하중 조건에서는 CF가 발생하고, 이때 약 1.20의 와이블 형상 모수가, 정하중 조건에서는 PWSCC가 발생하고, 이때 약 1.49의 와이블 형상 모수가 나타남을 알 수 있다. 따라서 균일부식에 비해 CF 또는 PWSCC와 같은 국부

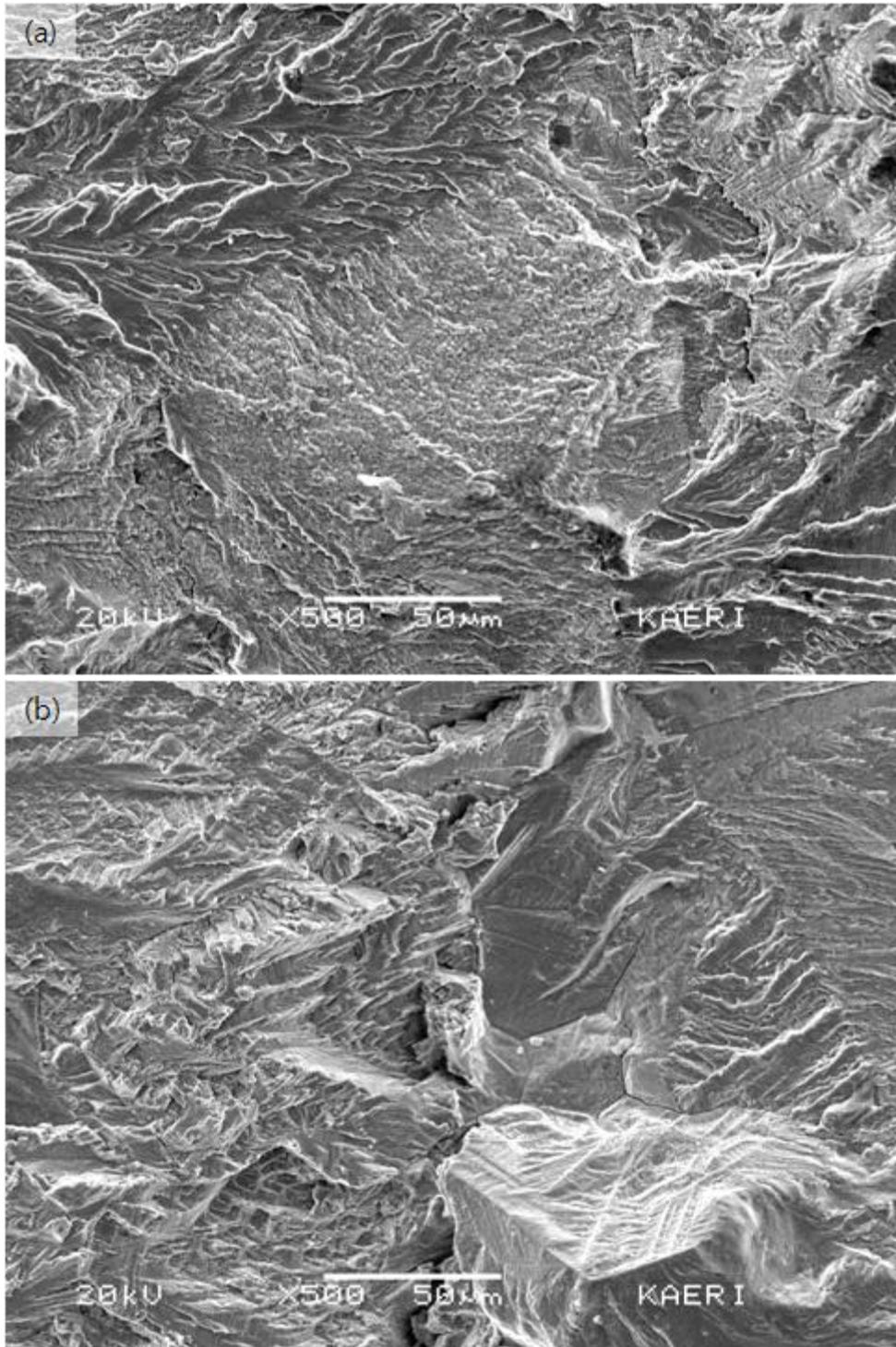


Fig. 8. SEM micrographs of the crack-surface during (a) cyclic loading and (b) constant loading conditions.

부식균열이 발생할 경우 고장시간의 와이블 분포에서 낮은 형상 모수를 가지는 것을 확인하였다. 한편, Fig. 7에서는 무하중 조건의 CT 시편 표면에서 균일 부식만 발생할 경우 약 1.46의 와이블 형상 모수가, 반복하중 조건에서 CF가 발생할 경우 이보다 낮은 약 0.88의 와이블 형상 모수가 측정되었다. Fig. 4와 Fig. 7의 형상 모수의 차이는 실험 온도에 따른 부식 반응 속도의 차이에 기인하는 것으로 판단되며, 상기 온도 조건에서 균일 부식의 형상 모수에 비해 CF 또는 PWSCC와 같은 국부부식균열이 발생할 때 형상 모수가 낮은 값을 가지는 경향은 일치하였다.

균일 부식에 비해 국부부식균열이 발생할 때 고장시간 분포의 형상 모수가 낮은 값을 가지는 경향은, 가압 경수로형 원전의 2차 계통수 환경에서 납 불순물이 포함되었을 때 Alloy 600의 응력부식균열의 개시와 성장에 대한 확률론적 연구에서도 유사한 결과가 보고된 바 있다.⁹⁾ 납 불순물이 포함되지 않은 염기성 환경에서 Alloy 600의 균일 부식이 발생할 때 EN 신호로부터 계산한 고장시간 분포의 형상 모수는 약 1.46으로 높은 반면, 납 불순물이 포함된 염기성 환경에서 응력부식균열의 개시에 의해 약 0.59, 응력부식균열의 성장에 의해 약 0.17의 낮은 형상 모수가 나타났다.

4. 결론

본 연구에서는 가압경수형 원전의 1차 냉각수 환경에서 니켈 합금의 국부부식균열 기구를 규명하고 이를 탐지하기 위하여 EN-DCPD 방법을 개발하였다. 여러 가지 하중 조건에서 CT 시편으로부터 측정된 EN 신호를 해석한 결과, 무하중 조건에 비해 반복하중 또는 정하중 조건에서 측정된 ECN과 EPN의 PSD 값은 1 mHz의 최소 주파수 영역에서 크게 증가하는 것으로 나타났다. 또한 균열성장 속도의 측정을 위하여 적용한 DCPD 방법에서 정전류 인가에 의한 EN 신호의 왜곡현상은 주파수 영역으로 변환한 PSD의 비

교 분석을 통해 구분할 수 있었다. Shot 노이즈 이론에 근거하여 EN 신호로부터 얻은 부식균열 고장시간에 대한 와이블 통계분석 결과 및 DCPD 전위차로부터 얻은 실시간 균열 길이 정보와 함께, 부식실험 종료 후 균열 파면의 미세구조 분석의 결과를 비교하여 각 하중 조건에 따라 주요 부식 기구가 변화되는 것을 탐지할 수 있었다. 이러한 실험 결과로부터 EN-DCPD 방법은 가압경수로의 고온 고압 환경에서 니켈 합금의 국부부식균열을 실시간으로 측정하고, 주요 부식균열 기구를 평가할 수 있음을 확인하였다.

참고 문헌

1. P. L. Andresen, F. P. Ford, K. Gott, R. L. Jones, P. M. Scott, T. Shoji, R.W. Staehle and R.L. Tapping, *Expert Panel Report on Proactive Materials Degradation Assessment (NUREG/CR-6923)*, U.S.NRC (2007).
2. H. Fujimori, I. G. Sanchez, K. Gott, J. Heldt, S. S. Hwang, J. J. Richard, K. S. Kang, L. Kupca, A. Molander, P. Scott, K. Takamori, H. Tanaka, M. Widera, S. Yaguchi, A. Yamamoto and N. Yamashita, *Stress Corrosion Cracking in Light Water Reactors : Good Practices and Lessons Learned (No. NP-T-3.13)*, IAEA (2011).
3. C. A. Loto and R. A. Cottis, *Corrosion*, **43**, 499 (1987).
4. J. Stewart, D. B. Wells, P. M. Scott and D. E. Williams, *Corros. Sci.*, **33**, 73 (1992).
5. R. A. Cottis, *Corrosion*, **57**, 265 (2001).
6. H. A. A. Al-Mazeedi and R. A. Cottis, *Electrochim. Acta*, **49**, 2787 (2004).
7. J. M. Sanchez-Amaya, R. A. Cottis and F. J. Botana, *Corros. Sci.*, **47**, 3280 (2005).
8. T. Anita, M. G. Pujar, H. Shaikh, R. K. Dayal and H. S. Khatak, *Corros. Sci.*, **48**, 2689 (2006).
9. S. W. Kim and H. P. Kim, *Corros. Sci.*, **51**, 191 (2009).
10. M. A. Hicks and A. C. Pickard, *Int. Journ. of Fracture*, **20**, 91 (1982).
11. W. Nelson, *Applied Life Data Analysis*, John Wiley & Sons, New York (1982).