

관계에 상당한 관심을 기울여야 한다.

현재 국내에서 가동중인 모든 원자력발전소에서 사용하고 있는 복수기(condenser)의 전열관으로 Ti tube를 사용하고 있으며 수실(water box) 및 tubesheet의 재료는 대부분 탄소강 및 Cu-합금으로 각각 되어 있다. Ti 재료는 넓은 범위의 pH에 걸쳐서 안정하고 치밀한 산화피막이 표면에 형성되기 때문에 Ti 재료의 부식전위는 다른 두 복수기 구성재료(탄소강과 Cu-합금)의 그것보다 상당히 높게 형성된다. 따라서 원자력 발전소에서 사용중인 복수기의 세가지 다른 구성재료 사이에 galvanic circuit가 형성되어 수실의 탄소강과 tubesheet의 Cu-합금에서 galvanic corrosion이 일어난다. 이런 이유로 복수기 제조시 수실이나 tubesheet의 두께를 두껍게 하지만 장시간 사용함에 따라 부식이 심하게 일어나 복수기의 파손을 가져올 수 있다. 이러한 galvanic corrosion을 방지하기 위하여 Ti관과 수실의 탄소강 및 tubesheet의 Cu-합금 사이에 전류를 흘려 음극 방식을 하여 준다. 이때 Ti관에 걸어주는 음극전위가 너무 낮아 과방식이 일어나면 Ti관 표면에서 수소가 발생하게 되며 이 수소가 Ti관 내부로 침투하여 재료의 기계적 성질을 저하시키게 된다. 이것을 수소취성이라 하는데 이처럼 Ti관에 수소가 침투하여 수소화물(hydride)이 형성되면 적은 외부충격에도 균열이 급속히 전파하기 때문에 대량의 해수가 2차계통으로 유입된다. 이렇게 되면 2차계통 냉각수내의 용존산소와 Cl^- 농도가 높아져 증기 발생기 전열관에 치명적인 손상을 입게 되어 막대한 손실을 초래하게 되므로 증기발생기 보호측면에서 복수기의 건전성 확보가 매우 중요하다. 이러한 관점에서 본 연구에서는 복수기의 재료중에서 과방식에 의하여 수소취성이 일어날 수 있는 Ti 관 재료에 있어서의 수소침투와 그 영향에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법

2-1. 수소흡수실험

Ti 재료는 ASTM B-338 Grade 2 seam-welded tube로서 현재 풍산금속에서 생산하여 국내 원자력 발전소 복수기 제조에 사용되고 있다. 이 관의 외경은 22.225mm이고 관두께는 0.71mm이며 화학조성 허용한계는 Table. 1과 같다.

Table. 1 Chemical compositions of Ti tube

N	C	H	Fe	O	other elem.	Ti
0.03	0.10	0.015	0.3	0.25	0.5	rem (w/o)

시편은 5종으로 Fig. 1(a)와 같이 tube에서 절단하여 as-received, 산세처리(pickled), 400°C에서 산화, 700°C에서 산화, 용접(welded)된 것을 준비하였다. 산세처리된 시편은 33.2% HNO_3 와 1.6% HF로 만들어진 용액에서 5분동안 부식시켜 만들었으며, 용접시편은 관 제작시 용접된 부분을 절단하여 사용하였다. 시편의 산화는 위의 두 온도에서 1시간 유지시킨 후 공냉시켰다. 이 5가지 시편을 한조로 하여 -0.7, -0.9, -1.2, -1.5V(SCE)의 일정전위를 Brinkmann Model MP 81 potentiostat를 이용하여 가해주었는데, 표준전극과 counter electrode로는 각각 saturated calomel electrode와 Pt선을 사용하였다. 이때의 분위기는 상온의 자연해수이고 시험기간은 3, 4 및 5주로 했다. 또 90°C의 자연해수에서는 as-received시편을 -1.5V의 일정 전위를 3주동안 가하여 수소충전(hydrogen charging)시켰다. 이렇게 하여 Ti 시편에 흡수된 수소는 고온에서 진공 추출 방법으로 측정하였는데 측정장치로는 Hydrogen Determinator, LECO RH-1EN을 사용하였다.

2-2. 금속학적 검사

각각의 조건에서 만들어진 시편을 Buehler사 제품인 low speed saw를 이용하여 다이아몬드 날로 절단하여 에폭시 수지로 cold mounting한 뒤 1200번 SiC 사포까지 연마하였다. 그런 다음 최종적으로 0.3 μm 크기의 Al_2O_3 분말을 이용하여 미세 연마하고 흐르는 증류수에 수세한 다음 아세톤과 메칠알

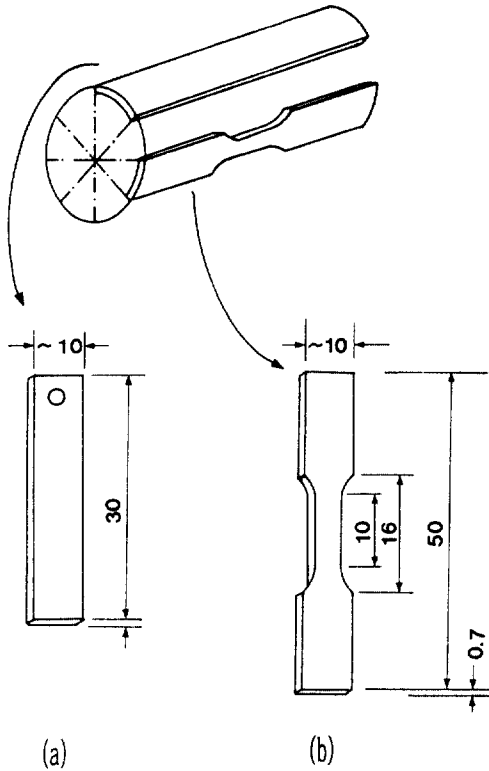
one-eighth division of Ti tube (ϕ 22.2 O. D.)

Fig. 1 Schematic drawings of Ti specimens for (a) hydrogen charging tests and (b) tensile tests.

콜로 세척하였다. 부식(etching)은 1ml HF와 30ml NH_3O_3 와 30ml lactic산으로 만들어진 용액¹⁾에서 30초동안 침지한 다음 흐르는 증류수로 세척한후 건조하여 미세조직을 관찰하였다. 조직관찰은 광학현미경을 이용하여 표면에 형성된 수소화물(hydride) 두께의 평균깊이를 측정하였다. 90°C에서 3주간 수소충전시킨 시편은 조직관찰 및 인장시험을 하였으며, 인장후의 파면을 SEM으로 관찰하여 hydride의 파괴양상을 보았다.

2-3. 기계적 성질 시험

As-received, 용접, 확관(expanded), 확관된 용접부위(welded + expanded)의 4종류 시편을 Fig. 1(b)와 같은 모양으로 준비하였다. Ti관의 확관은 확관

기를 이용하여 확관시켰으며 확관 시편과 확관된 용접부위 시편은 확관된 관에서 절단하여 만들었으며 gauge section 부분은 EDM으로 방전 가공하였다. 수소충전은 90°C의 해수속에서 정전위(potentiostatic, -1.5V vs.(SCE)) 및 정전류(galvanostatic, 15mA/cm²)등의 두 방법으로 3주간 하였으며 이렇게 준비한 시편을 인장시험 하였다. 인장시험은 두가지 다른 변형속도로 수행하였는데 하나는 인장충격 시험으로서 1.3×10^2 /sec의 고변형속도로 MTS 시험기, Model 819를 이용하여, 정전위를 가하여 만든 시편을 가지고 시험을 하였으며, 다른 하나는 Instron 시험기, Model 8500을 이용하여 3.3×10^{-4} /sec의 변형속도로 시험하였는데 이때 사용한 시편은 정전류를 가하여 수소 charging한 시편이었다. 이러한 인장시험으로 부터 각각의 시편에 대한 UTS값과 연신율을(elongation)을 측정하였다.

한편, 시편중 hydride층이 크게 형성된 시편을 플라 미세 경도 시험을 했다. Matsuzawa Seiki사의 knoop경도기로 50g의 하중에서 15초간 부하를 가했으며 hydride가 형성된 층과 그렇지 않은 부위를 플라 표면으로 부터 20 μm 씩 끊어 내부로 들어가며 측정했다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 표면상태의 영향

Fig. 2는 상온의 해수속에 시편을 넣고 -1.5V전위를 3, 4, 5주 가해 주었을때의 시편표면에 형성된 평균 hydride 두께를 나타낸 것이다. 두께 측정은 대체로 고르게 hydride가 형성된 부분을 광학현미경을 통하여 400배로 Polaroid 사진을 다른 위치에서 2-3장 찍은 다음, hydride두께의 평균되는 높이에 선을 그어서 0.1mm까지 측정할 수 있는 Lupe를 통하여 두께를 측정하여 평균하였다. 3주후에는 시편의 종류에 따라 1내지 20 μm 두께의 hydride가 형성되었으며 4주, 5주 후에도 그 정도는 서로 다르나 모든 시편에서 두께가 증가하는 모습을 보이고 있다. 이 결과에서 보면 용접된 시편에서 가장 두꺼

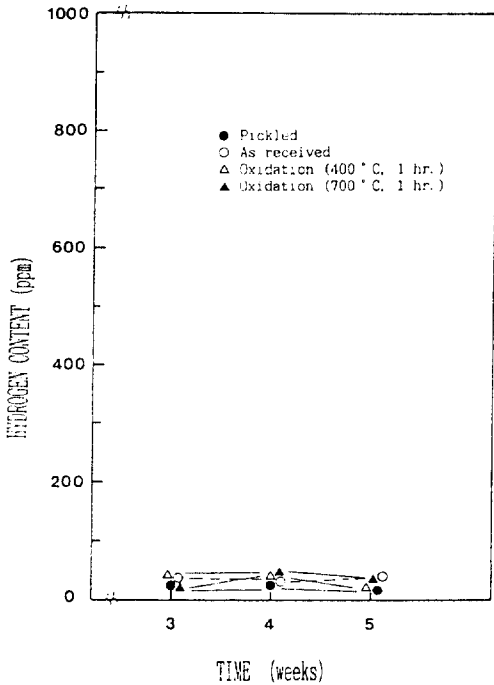


Fig. 6 Effect of the hydrogen-charging periods on the hydrogen contents in various Ti specimens polarized at $-0.7V(SCE)$ in natural sea water at room temp.

게 나타난 것은 앞에서 언급한 것처럼 그 원인에 대해서는 아직 알려지지 않고 있다. 그리고 Fig. 3에서 보는 바와같이 as-received 시편과 용접시편에서의 수소흡수량의 정도가 Fig. 2에서의 hydride 두께 측정경우와는 서로 상이하게 나타났는데, $-1.5V$ 의 경우 bulk에서 as-received 시편이 최대 흡수량을 보이고 있다. $-1.2V$ 인 경우에도 $-1.5V$ 에서 충전한 경우와 마찬가지로 산세처리한 상태에서 적은량의 수소가 흡수되었으며 용접시편의 경우를 제외하고는 흡수량이 많지 않고 시간이 길어져도 그 량이 크게 변하지 않으며, 수소충전 전위가 -0.9 및 -0.7 로 더 높아질 경우 그량이 50ppm이내이며, 시간이 길어져도 변화가 거의 없는 것을 알 수 있었다. 이상의 결과에서 용접된 시편이 대체적으로 큰 수소흡수량을 보였다는 것을 Ti관 중에서도 특히 용접 부위에서의 수소침투에 유의해야 함을 암시한다. 또 수소침투량을 감소시키기 위해서는 Ti 재료를

고온에서 산화시켜 두터운 산화피막을 형성시켜 주는 것이 바람직하며, 이때 산화피막의 방위도 조절해 주는 방법을 모색해 볼 필요가 있겠다.

3. 2 전위변화의 영향

Fig. 7, 8 및 9는 각각 3, 4 및 5주간 시험한 시편의 전위변화에 따른 수소흡수량을 나타낸 그림이다. $-0.9V$ 까지는 큰 증가가 없으나 $-0.9V$ 를 기점으로 하여 그 이하의 전위에서는 용접시편의 수소흡수량이 급격히 증가하고 있다. 측정된 전위범위에서 산세처리한 시편과 $700^{\circ}C$ 에서 산화시킨 시편의 수소흡수량은 상대적으로 상당히 낮은 값을 보여주고 있으며, $-1.2V$ 이하에서는 이 두시편 이외의 모든 시편에서 큰 증가량을 보여주고 있다. 특히 용접시편과 as-received시편에서 낮은 전위에서의 수소흡수량은 표면에 형성된 hydride층 두께와 마찬가지로

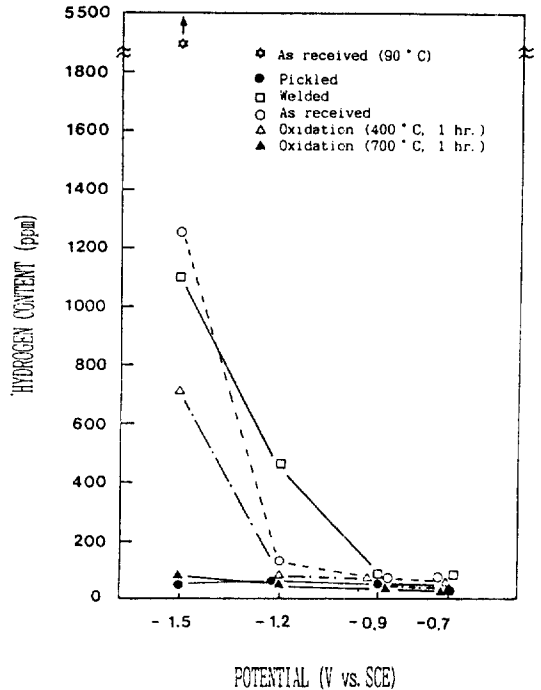


Fig. 7 Effect of the cathodic potentials on the hydrogen contents in various Ti specimens polarized in natural sea water at room temperature for 3 weeks.

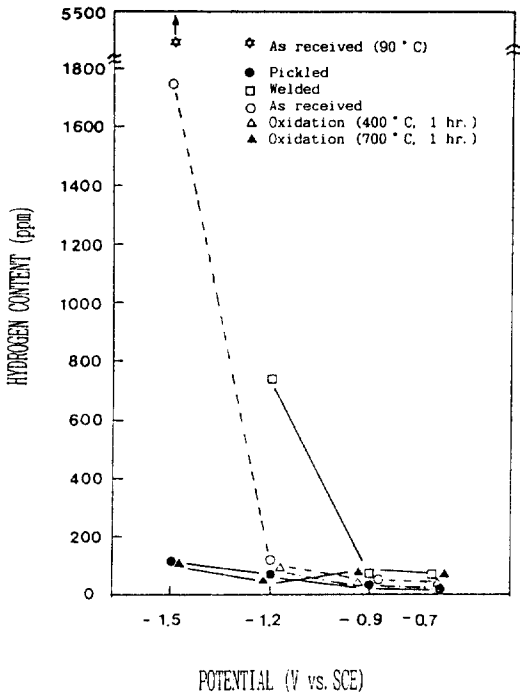


Fig. 8 Effect of the cathodic potentials on the hydrogen contents in various Ti specimens polarized in natural sea water at room temperature for 4 weeks.

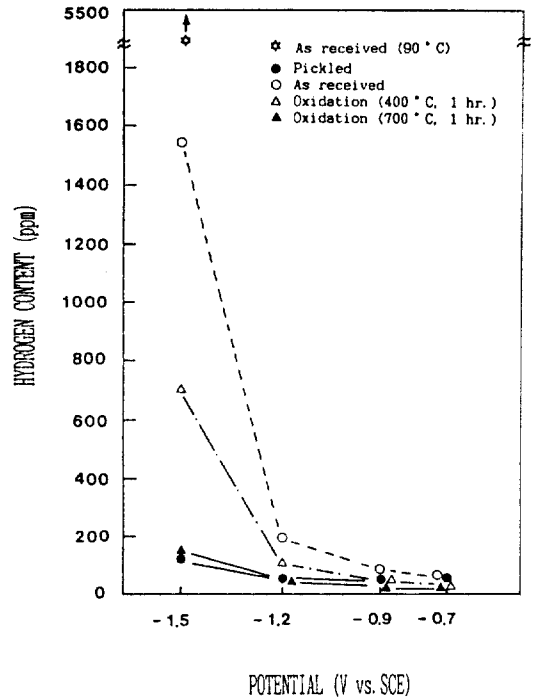


Fig. 9 Effect of the cathodic potentials on the hydrogen contents in various Ti specimens polarized in natural sea water at room temperature for 5 weeks

지로 충전기간이 길어질수록 다른 시편에 비하여 크게 증가하고 있다. 즉 복수기를 장기간 사용한다고 볼때 용접된 부위를 가진 as-received 상태의 관을 사용하는 경우 특히 방식 전위의 조절을 엄격히 해야 함을 나타낸다.

복수기의 음극방식에서 전위가 낮을수록 더 활성 금속인 탄소강으로 된 수실의 보호에 유리할 것으로 생각되지만 그 반대급부인 수소의 발생 및 흡수를 더욱 조장함으로 인해 Ti관 표면에 hydride가 형성되며, 이는 곧 수소취성을 초래할 수 있는 것이다. 따라서 적절한 방식전위의 설정이 매우 중요하며 전위 변화의 관점에서 본 수소흡수량 분석결과를 종합할때, 음극방식 전위는 $-0.9V$ 이상으로 해야 할 것이다. 앞에서 언급한 대로 산세처리된 시편에서의 수소흡수량이 측정할 전 음극전위에 걸쳐서 $700^{\circ}C$ 에서 산화시킨 시편과 마찬가지로 상당히 낮게

나타났는데 이것은 표면에 형성된 hydride 등의 두께를 측정할 결과와 일치되는 것으로 그 원인을 밝혀내기 위하여 앞으로 주의깊게 연구되어야 할 것으로 생각된다.

3-3. 온도의 영향

수소가 Ti와 결합하는 과정을 Ti 표면에서의 수소발생 및 수소원자의 표면흡착과 그에 뒤이은 내부로의 확산과정이라고 생각할때 용액의 온도는 수소침투에 밀접한 관련이 있다고 하겠다.^{2, 8)} Fig. 3 및 Fig. 7~9에는 $90^{\circ}C$ 에서 수소충전시킨 as-received 시편의 수소흡수량이 표시되어 있다. $-1.5V$ 에서 3주간 실험했을때 이미 $5400ppm$ 정도의 수소흡수량을 보였으며 시간이 4주, 5주로 길어지더라도 그 량이 크게 증가하지 않았으나 상온에서의 수소흡수량에 비하면 급격한 증가를 보였다. 이것은 온

도가 상승함에 따라 Ti 표면에서의 수소발생과 재료를내부로 수소원자의 확산속도가 증가함에 기인하는 것으로서 α -Ti내에서의 수소확산 계수의 온도의존성 (25°C~100°C)은 아래식으로 실험적으로 표시될 수 있다.²⁾ 이 식에 의하면 40°C에서는 D_a 가 1×10^{-11} cm²/sec 정도로 낮으나 80°C 이상에서는 급격히 증가함을 알 수 있다.

$$D_a = 6 \times 10^{-12} \exp(14,400 \pm 800/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

이상에서와 같이 온도변화, 전위변화, 시간변화에 따른 수소흡수량을 살펴보면 온도 증가에 따라서는 아주 큰 수소흡수량을 보였으며 시간이 3주에서 4주, 5주로 길어져도 그 증가량은 크게 변화지 않은 반면, 전위의 변화에 따라서는 특정전위 이상의 전위에서는 흡수량이 미미하지만 임계전위 이하에서는 급격히 증가한다는 것을 알 수 있었다.

3-4. 기계적 성질의 변화

90°C에서 -1.5 V의 전위를 3주간 가해준 시편을 50 g의 knoop 경도기로 외부로부터 20 μ m간격으로 내부로 들어가며 측정된 결과를 Fig. 10에 나타냈다. 경도측정에 의한 hydride층 두께는 약 30 μ m 정도로 나타났으며 hydride층에서는 250정도의 경도값을 보인 반면 내부로 들어가면서 약 170정도로 거의 일정한 값을 보이고 있다. 기지보다 높은 경도의 hydride층은 외적요인에 의해 쉽게 깨질 수 있으며 이는 곧 bare metal의 노출을 초래하여 더욱 용이한 수소흡수처를 제공하게 되는 것이다.

Table 2와 3은 정전위 및 정전류 방법으로 준비한 시편을 각각 1.3×10^2 /sec와 3.3×10^{-4} /sec의 변형율로 인장시험한 결과를 보여준다. 정전위 방법으로 수소충전시킨 시편인 경우 UTS 및 연신율이 소폭 감소하는 경향을 보이고 있다. 정전류 수소충전에 의한 시편인 경우 UTS 및 연신율 값이 크게 감소한 결과를 보였는데, 그 중에서도 용접시편과 용접후 확관시킨(welded + expanded) 시편의 연신율 값이 크게 감소하여 수소흡수량 분석결과와의 종

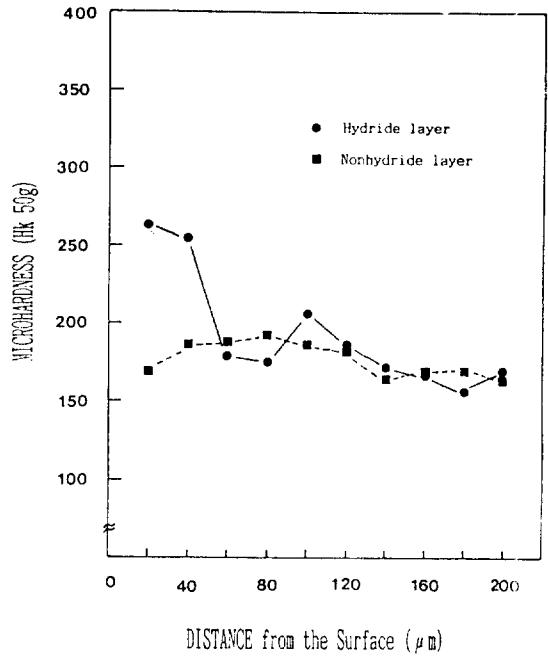


Fig. 10 Variation of the microhardness of Ti specimens non-hydrated and hydrated at -1.5V (SEC) in natural sea water at 90°C for 3 weeks

Table. 2 Mechanical properties of various Ti specimens non-hydrated and hydrated in natural sea water at 90°C and at -1.5V. vs. SCE for 3 weeks.

Strain rate = 1.3×10^2 sec

Specimen		UTS(kg/mm ²)	Elongation(%)
Nonhydrated	As-Received	59	28
	Welded	-	23
	Expanded	-	27
Hydrated	As-received	48	27
	Welded	-	21
	Expanded	-	21

은 일치를 보이고 있다. 고변형율 시험은 국내에 사용 가능한 시험기가 1대밖에 없었으며 그 시험기에 장치된 load cell의 용량이 10ton으로서 본 실험에서 제작한 시편의 최대 응력과는 너무나 차이가 많아 시험중 하중을 가하는 순간 시험기 자체의 진동에 의하여 측정 최대응력이 시험기 자체의 진동진폭 보다 적게 나타나 Table. 2에 표시된 UTS 값은

Table. 3 Mechanical properties of various Ti specimens non-hydrided and hydrided in natural sea water at 90°C and at the current density of 15mA/cm² for 3 weeks.

Strain rate = 3.3×10^{-4} /sec

Specimen		UTS(kg/mm ²)	Elongation(%)
Nonhydrided	As-received	41	37
	Welded	47	27
	Expanded	41	31
	Welded + Expanded	47	28
Hydrided	As-received	36	19
	Welded	40	15
	Expanded	34	28
	Welded + Expanded	43	15

상당한 오차를 내포하고 있음을 주지하여야 한다.

Fig. 11은 90°C에서 -1.5V전위를 5주간 가하여준 시편의 조직사진을 찍은 것이다. 시편표면에 두꺼운 hydride(약 100 μ m)층이 형성되었는데 이러한 hydride층은 표면부근에 먼저 형성된 침상 hydride의 밀도가 증가하여 형성된 것으로서 hydride층과 matrix 사이에 형성된 침상 hydride를 보면 잘 알 수 있다. 이 침상 hydride는 대체로 관 표면에 수평이며 수직방향도 있어서 특별한 일정방향성은 관찰되지 않았다. 또 최외곽 표면 부근에 있는 hydride

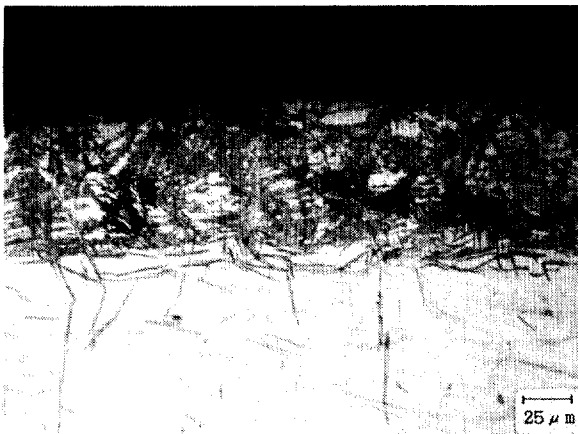


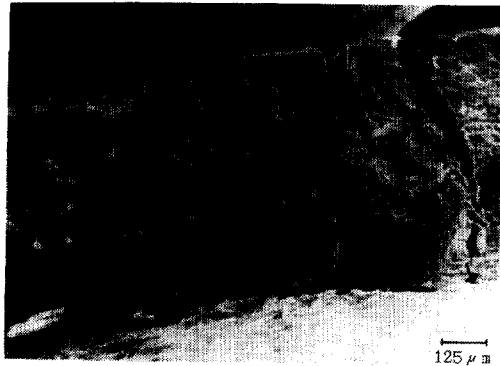
Fig. 11 Optical micrograph showing hydride depth formed in Ti specimens hydrogen-charged at -1.5V(SCE) in natural sea water at 90°C for 5 weeks.

층은 시편준비시 벌써 깨어진 것을 볼 수 있는데 이것은 hydride가 취약하다는 것을 보여준다.

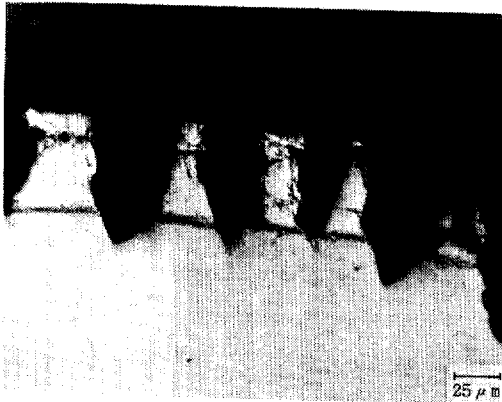
Fig. 12~Fig. 14는 90°C의 해수에서 -1.5V의 전위를 3주간 가해준 시편을 인장후에 관찰한 SEM 및 광학현미경 사진들이다. Fig. 12(a)에서 보는 것처럼 시편의 두께방향으로 hydride가 두텁게 생겼으며 인장시험하에서 hydride층이 취성파괴 양상으로 우선적으로 파괴되었다. Hydride는 대단히 취약한 화합물로서, 사용재료에 생겼을 시 낮은 응력 하에서도 쉽게 파괴된다. Fig. 12(a)와 같은 시편을 mounting, 연마하여 시편표면을 관찰하여 보았는데 그 양상을 Fig. 12(b)에 나타내었다. 이 사진에서 보면 표면층에 있는 hydride 층이 깨어지면서 hydride가 형성되지 않은 모재내부로까지 균열이 전파한 것에 주목하여야 한다. 그러나 수소충전을 시키지 않은 시편, 즉 hydride가 형성되지 않은 시편의 경우에는 인장시험 이후에도 시편표면 부분은 멍멍한 상태로 남아 있다(Fig. 12(c)). 이렇게 hydride가 깨어지면서 균열이 시편 내부로 전파하는데 이 때 균열첨단은 수소가 쉽게 침입할 수 있는 장소가므로 인장 하중하에서 수소의 침입을 계속 받을 경우에는 전체 재료가 쉽게 파단될 것이다.

Fig. 13(a), (b)는 hydride가 형성된 시편과, hydride가 형성되지 않은 시편을 인장시험하여 파단후 너비 방향의 표면에 생긴 형상을 보여주고 있다. Fig. 13(a)에서 보는 것처럼 표면에 hydride가 형성된 시편에서는 크고 깊은 균열들이 발생하였으나, Fig. 13(b)처럼 hydride가 형성되지 않은 시편에서는 심한 변형만 일어났으나 균열이 발생하지는 않았다.

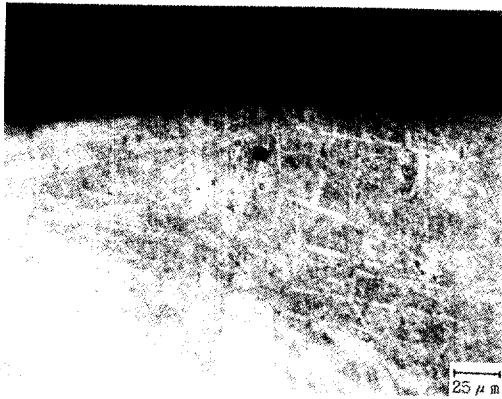
Fig. 14는 인장시험을 한 후 파괴면을 관찰한 사진이다. 이 그림에서 보면 시편내부에 균열이 생긴 것을 알 수 있는데, 이것은 표면에서와 마찬가지로 (Fig. 12(b)) 시편내부에 생긴 hydride가 인장하중에 의해서 취성파괴가 일어나면서 그 관성력에 의하여 균열이 모재내부로 전파하여 생긴 것이다. 이처럼 시편 표면이나 시편 내부에 hydride가 형성되면 낮은 하중하에서도 Ti재료가 쉽게 파괴되므로 음극방식시 과방식에 의한 수소 발생을 엄격하게 방지하지 않으면 안된다.



(a)



(b)

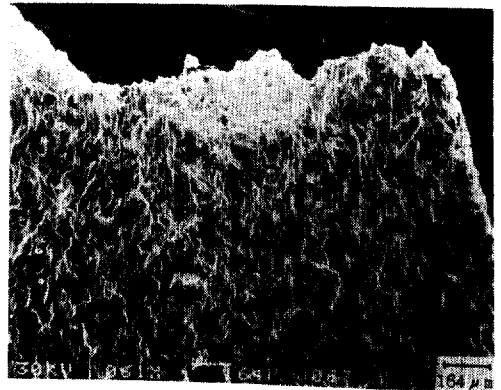


(c)

Fig. 12 (a) SEM and (b) optical micrographs showing hydride cracked under tensile load. Both specimens were cathodically charged at $-1.5V$ (SCE) in natural sea water at $90^{\circ}C$ for 3 weeks. (c) optical micrograph showing smooth surface obtained from an as-received Ti specimen.



(a)

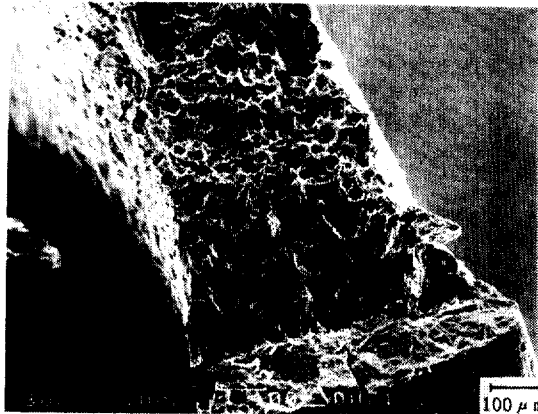


(b)

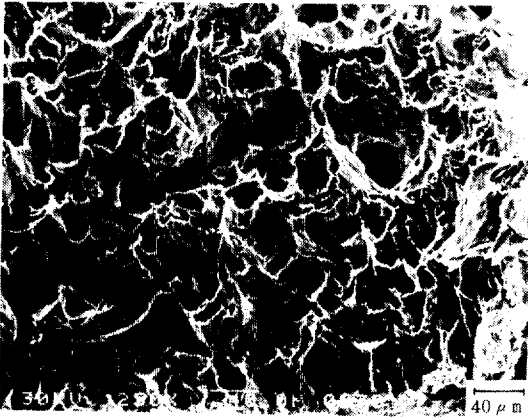
Fig. 13 SEM micrographs showing (a) surface cracks formed on an as-received Ti specimen surface under tensile load, which was cathodically charged at $-1.5V$ (SCE) in natural sea water at $90^{\circ}C$ for 3 weeks, and (b) surface morphology of as-received specimen tested under tension

4. 결 론

원자력 발전소 복수기에 사용되고 있는 Ti관을 as-received, 용접, 산세처리 및 산화($400^{\circ}C$, $700^{\circ}C$ 1시간)된 상태로 -0.7 , -0.9 , -1.2 , $-1.5V$ 전위를 가하여 상온의 자연해수속에서 3, 4, 5주간 수소충전을 시킨 결과 as-received와 용접시편에서 두극전위가 $-0.9V$ 나 그 보다 낮은 전위에서의 수소흡수량이 다른 조건에서 보다 매우 높았다. 그러니 700



(a)



(b)

References

1. George F. Vander voort, Materials science and engineering series, Metallography principles and practice, McGraw-Hill Book Co.(1984), 693.
2. L. C. Convington, corrosion, 35(1979) 378.
3. G. R. Caskey, Jr. Diffusion of Ti in Rutile (TiO_2) Material Science and Engineering, 14 (1974) 109.
4. I. V. Riskin, et al., corrosion 40(1984) 266.
5. Barry C. Syrett, George A. Gehring, Jr., EPRI-ASM conference on advances in materials technology for fossil power plants, sept. 1~3 (1987) Chicago
6. H. Sato, T. Fukuzuka, K. Shimogori and H. Tanabe, Proceedings of 2nd International Congress on Hydrogen in Metals, 6-11 (1977) 6A.
7. I. I. Phillips, et al., corrosion science 14(1974) 533.
8. A. H. Dexter, R. G. Derrick and M. R. Louthan, Jr., corrosion 27(1971) 466.

Fig. 14 SEM micrographs showing cracks formed in a matrix under tensile test. This specimen was cathodically charged at $-1.5V(SCE)$ in natural sea water at $90^{\circ}C$ for 3 weeks. (b) high magnification of (a)

C에서 1시간 산화시킨 경우와 산세처리된 시편의 경우, 측정된 전위범위에서 아주 낮은 수소흡수량을 보였다. 그리고 수소충전시킨 시편의 UTS와 연신율이 그렇지 않은 시편보다 크게 감소하였다. 따라서 Ti관의 과음극방식시 수소취성을 방지하기 위해서는 관표면을 산화시켜 안정하고 두꺼운 산화피막을 형성시키고 방식전위를 $-0.9V$ 보다 높게 설정해 주어야 한다.