

한국부식학회지

Journal of the Corrosion Science Society of Korea
Vol. 9, No. 1, March, 1980

〈 研究論文 〉

水酸化나트륨과鹽酸水溶液에서의 니켈과
Inconel 600의 280°C에서의 腐蝕行動

李仁鍾·石兌元

韓國 原子力 研究所

The Corrosion Behavior of Nickel and Inconel 600 in Sodium
Hydroxide and Hydrochloric Acid Solution at 280°C

Ihn Chong Lee, Tae Won Suk

Korea Atomic Energy Research Institute

要 約

니켈과 Inconel 600의 腐蝕行動이 용액의 pH 3~13범위에서 무게變化測定法에 의하여 研究되었다. 試片은 210시간동안 280°C의 autoclave에서 靜的인 腐蝕水溶液에 露出되었다. 이 溶液의 pH는 鹽酸과 水산화나트륨으로 調節되었으며 溶存酸素의 濃度는 순수한 질소가스를 이용하여 10 ppb가 되도록하였다. 實驗된 pH범위에서 Inconel 600의 무게 減少는 니켈의 무게 減少보다 적었다. pH 9.5에서 니켈과 Inconel 600의 最少 무게減少現象을 보여 주었으며 무게 減少량은 각각 1.5mg/dm², 0.9mg/dm²이었다. 金屬顯微鏡으로 觀察한 바에 의하면 니켈의 表面은 均일하게 腐蝕된 반면 Inconel 600의 表面은 원래의 微細構造와 큰 差異가 없었다.

Abstract

The corrosion behavior of nickel and Inconel 600 has been investigated by the weight change measurement method at pH ranges 3~13 of the solution. The specimens were exposed to aqueous solutions in a static autoclave at 280°C for 210 hours. The pH of the solutions was adjusted by hydrochloric acid and sodium hydroxide and the dissolved oxygen concentration was fixed as 10 ppb by using pure nitrogen gas. Weight loss of Inconel 600 was much less than that of nickel over the tested pH ranges. At pH 9.5, nickel and Inconel 600 showed the minimum weight loss phenomenon and the values of weight loss were 1.5mg/dm² and 0.9mg/dm², respectively. Microscopic examination showed that nickel surface was attacked uniformly, whereas Inconel 600 surface was not greatly different from the original microstructure.

I. 序 論

Stainless 鋼의 腐蝕速度(corrosion rate)는 PWR(pressurized water reactor) 發電所의 水環境 속에서 극히 낮고 腐蝕에 의한 stainless 鋼의 마모가 적기 때문에 PWR 發電所를 建設하는 初期段階에서 蒸氣發生器의 主材質로 널리 利用되어 왔었다. 그러나 stainless 鋼을 使用하는 경우 stainless 鋼은 鹽素이온이 存在하는 酸性水溶

液에서 應力腐蝕龜裂(stress corrosion cracking)에 약하기 때문에 stainless 鋼과는 달리 應力腐蝕龜裂에 대한 저항성이 큰 니켈이 主成적인 Inconel 合金이 開發되었다.

Inconel 600이 PWR 發電所 蒸氣發生器의 主材質로 利用되어온 이래 Inconel 600의 腐蝕性을 定量的으로 評價하기 위해서 많은 研究가 進行되어 오고 있다.

Inconel 600의 腐蝕現象은 水質條件에 따라 크게 變

한다. 따라서 PWR發電所의 水質條件인 pH 8에서 pH 10사이의 高溫水溶液에서의 腐蝕性을 試片의 腐蝕量으로 부터 추정한 研究¹⁾와 硼酸水를 含有한 高溫水溶液에서 腐蝕量을 測定하여 腐蝕性을 추정한 研究²⁾가 遂行되었다.

Cheng³⁾은 LiOH로 水溶液의 pH를 7에서부터 12까지 調節한 後 水溶液의 溫度를 315°C로 유지시킨 實驗을 통해 Inconel 600의 腐蝕率을 測定하여 初期 腐蝕速度는 pH 10에서 가장 낮은 값을 보여주고 있다고 밝힌 바 있으며 Jones⁴⁾는 암모니아수로 水溶液의 pH를 8.5~10.5로 調節한 水溶液에서 Inconel 腐蝕生成物의 溶解度를 24°C에서부터 343°C에 걸친 溫度범위에서 측정하여 溶存酸素의 含量이 5ppb이하인 때 그 溶解度는 가장 적다고 밝힌 바 있다. 뿐만 아니라 Inconel 600의 腐蝕性은 polarization diagram을 얻는 방법의 외에서도 研究되고 있는데 Piron等⁵⁾은 鹽素이온이 存在하는 酸性水溶液에서 Inconel 600과 니켈의 polarization diagram을 얻어 鹽素이온의 濃도가 1.2%이하인 경우 Inconel 600의 不動態(passivation) 형성에 鹽素이온은 영향을 미치지 못한다는 結論을 얻었으며 Okamoto等⁶⁾은 니켈의 陽極行動에 관한 研究를 遂行한 바 있다.

本 研究의 目的은 Inconel 600과 Inconel의 主成分인 니켈의 腐蝕量을 넓은 pH範圍 즉 3~13에서 測定하고 實驗試片의 表面을 金屬顯微鏡으로 관찰하여 니켈과 Inconel 600의 腐蝕現象을 比較 研究하여 安定 pH를 設定하려는데 있다.

II. 實 驗

1. 試片의 成分 및 處理

니켈試片과 Inconel 600試片의 構成成分은 Table 1에 수록되어 있다. 두께 1mm의 니켈과 Inconel 600 金屬板을 가로 4.9cm 세로 1.87cm로 자른 다음 上端部에 구멍을 뚫은 後 100, 300, 600, 800, 1000 mesh emery paper를 차례로 使用하여 濕式鍊磨하였다. 이를 아세톤溶液으로 씻은 다음 60°C의 乾燥器에서 乾燥시킨 後 0.1mg 單位까지 正確히 秤量하였다.

2. 腐蝕實驗溶液의 製造

pH 3, 5, 5.7, 6.7의 鹽산수용액은 傳導도가 0.2μ

Ω/cm이하인 증류수에 염산(GR)을 소량 첨가하여 제조하였으며 9.5, 13의 수산나트륨 (GR)을 적당량 녹여 만든 용액을 증류수로 희석하여 제조하였다. 各 水溶液의 pH는 pH meter를 利用하여 測定하였다.

3. Autoclave의 作動

內部가 stainless 鋼 316로 된 Autoclave(最高壓: 200 kg/cm², 最高溫度: 350°C, 容量: 2 l)의 內部壓力을 질소가스로 100kg/cm²가 되도록 한다. 이를 24時間 放置하여 새는 것을 점검한 후 위에서 제조한 용액 1.2l를 autoclave에 부은 다음 處理된 試片 3個를 溶液에 넣고 autoclave의 蓋뚜껑을 닫는다. 溶液속에 녹아있는 溶存酸素를 除去하기 위해서 순수한 N₂가스를 용액 속으로 통과시켜 거품을 만들어 주었는데 이때 N₂가스의 流速은 0.5l/min이었으며 통과시간은 20分程度였다. 이렇게 처리된 용액속에 含有된 溶存酸素의 量은 約 10ppb가 된다. autoclave는 溫度 280°C, 壓力 100kg/cm²로 210시간 作動시켰으며 autoclave와 試片設置는 Fig. 1에 도시되어 있다.

4. 實驗後 試片의 處理 및 金屬表面의 觀察

210時間이 경과한 후 autoclave의 電熱源을 除去시키고 autoclave의 溫度를 常溫으로 冷却시킨 다음 autoclave의 뚜껑을 연다. 腐蝕實驗溶液속에 담겨져 있는 試片을 꺼낸 後 아세톤용액에 담가서 試片表面에 부착되어 있는 不純物을 除去시킨 다음 60°C로 加熱된 乾燥器속에서 乾燥시킨다.

乾燥시킨 試片을 0.1mg 單位까지 正確히 秤量한 다음 試片表面에 붙어있는 scale를 除去하기 위해서 使用한 方法⁷⁾은 다음과 같다. 10% 黃酸과 5% 과망간산 칼륨이 含有된 용액에 試片과 腐蝕溶液 속에서 實驗하지 않은 空試片(blank specimen)을 집어넣고 100°C로 1時間 끓인 다음 꺼내 60°C의 乾燥器에서 말린 後 두께를 달아 空試片의 무게減少와 實驗된 試片의 무게減少를 比較한다. 이러한 作業을 空試片의 무게減少와 實驗된 試片의 무게減少가 같아질 때까지 반복하는데 대체로 3번 程度로 두 試片의 무게의 變化는 같아졌다. 이러한 descaling 절차가 끝난 試片의 무게를 0.1 mg 單位까지 正確히 秤量한다.

金屬顯微鏡을 利用하여 그 表面을 觀察하였으며

Table 1. Chemical composition of Inconel 600 and nickel

Unit : wt%

Elements	Ni%	Cr%	Fe%	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cu%	Ti%
Nickel	99.44	—	0.15	0.16	0.003	0.25	—	0.0021	0.002	—
Inconel 600	75	15.9	7.98	0.024	0.36	0.33	0.0006	0.06	0.03	0.25

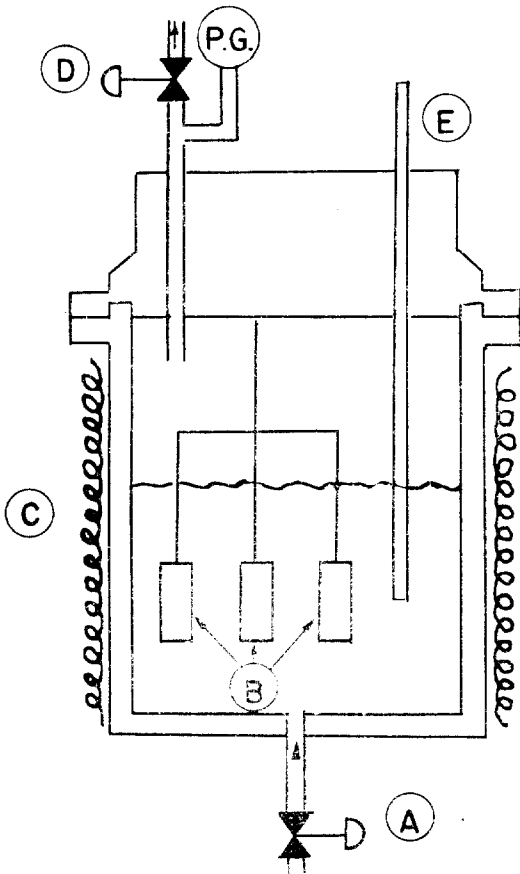


Fig. 1. Experimental arrangement for the autoclave

- Ⓐ Gas Inlet
- Ⓑ Specimen
- Ⓒ Heating Coil
- Ⓓ Gas Outlet
- Ⓔ Thermocouple

photo. 1.2는 그 결과를 보여주는 表面高眞이다.

III. 結果 및 考察

1. 結果

Table 2 에는 實驗結果 얻어진 試片의 무게減少量, 무게增加量, scale의 量 및 試片金屬이 용액속으로 녹아들어간 量의 平均値가 수록되어 있다. 試片의 무게增加 및 減少값은 空試片에서 얻은 값을 減하여 補正해 준 값이다. 試片의 무게增加는

$$\Delta W_1 = W_2 - W_1$$

W_1 : 실험전 시편의 무게

W_2 : 실험후 시편의 무게

ΔW_1 : 무게증가량

의 公式로부터 算出하였으며 試片의 무게減少量은

$$\Delta W_2 = W_3 - W_1$$

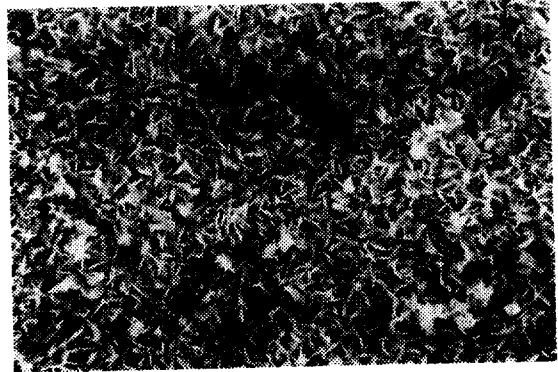
W_3 : descaling 후의 시편의 무게

W_1 : 실험전 시편의 무게

ΔW_2 : 시편의 무게감소량

의 公式로부터 算出하였다.

또한 scale 量은



a) pH 3, magnification 850X.



b) pH 5.7, magnification 1700X.



c) pH 9.5, magnification 8500X

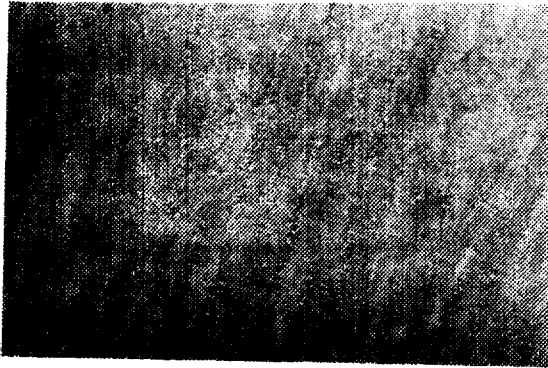
Photo 1. Surfaces of nickel exposed to aqueous solution for 210 hours at 280°C



a) pH 3, magnification 425X.



b) pH 6.7, magnification 1700X.



c) pH 9.5, magnification 4250X.



d) pH 13, magnification 8500X.

Photo 2. Surfaces of Inconel 600 exposed to aqueous solution for 210 hours at 280°C

$$\Delta W_3 = W_2 - W_3$$

ΔW_3 : scale의 量

의 公式로부터 算出하였다.

溶液속으로 녹아들어난 試片金屬量은 試片表面에 생긴 腐蝕生成物이 酸化물이니 그 成分組成이 各元素마다 酸素와 結合하는 숫자만 다를 뿐 試片金屬의 成分과 같다는 假定아래서 (Fe—Fe₃O₄, Cr—Cr₂O₃, Ni—NiO) 算出된 값이다. 따라서 試片의 무게減少分

에 해당하는 量의 金屬酸化物の 量을 計算한 後 試片表面에 붙어있는 scale 量을 減하여 줌으로써 용액속으로 녹아들어난 金屬의 量을 計算하였다. 이 方法은 절대적으로 正確한 값은 아닐지라도 酸化物들의 成分과 金屬과 酸素와의 結合組成이 같으므로 상당히 正確한 값으로 評價받고 있다.

1) 니켈

pH 3의 腐蝕實驗溶液속에서 210時間 동안의 實驗을

Table 2. Corrosion of Inconel 600 and nickel in aqueous solutions at 280°C

Unit : (mg/dm²)

pH	metals weight change	Nickel				Inconel 600			
		weight gain	weight loss	lost to solution	scale on specimen	weight gain	weight loss	lost to solution	scale on specimen
3		-2.1	4	3.3	1.9	-1.1	3.25	2	1.9
5.7		-1.8	3.3	2.79	1.5	—	—	—	—
6.7		—	—	—	—	0.9	2	1.5	1.7
9.5		-0.8	1.5	1.2	0.7	0.2	0.9	0.47	0.7
13		—	—	—	—	0.3	1.4	0.72	1.1

끝낸 試片의 색깔은 光澤이 나는 白色으로부터 暗黃色으로 變해 있었으며 肉眼으로 본 scale의 量도 많은 편에 속하였다. pH 5.7에서 實驗을 끝낸 金屬表面의 색깔은 金屬自體의 색깔인 光澤이 나는 白色을 잃고 暗黃色을 하고 있었으며 生成된 scale 量은 pH 3에서 生成된 scale의 量보다 적었음을 觀察할 수 있다. pH 9.5에서의 實驗을 끝낸 니켈試片의 表面은 黃色으로 變해 있었으며 scale의 量은 pH 5.7에서 보다 적은 편이었다.

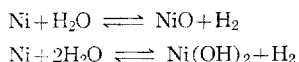
2) Inconel 600

pH 3 溶液에서 實驗을 끝낸 試片表面의 색깔은 金屬固有의 색깔인 光澤이 나는 白色에서 부터 暗黃色으로 變해 있었으며 肉眼으로 관찰한 scale의 生成程度는 보통이었고 pH 6.7에서의 試片의 색깔은 淡黃色에 가까운 색깔을 보여주고 있었다. 肉眼으로 관찰한 scale의 量은 많은 편이었으며 scale를 除去한 後 試片의 색깔은 實驗前 Inconel 600의 색깔과 거의 같았다. pH 9.5에서의 試片 색깔은 약간 靑色으로 變해 있었으며 역시 pH 6.7에서와 마찬가지로 scale를 除去한 後의 색깔은 원래 金屬固有 색깔을 띠고 있었다. pH 13에서 實驗을 끝낸 試片은 表面이 靑色으로 變해 있었으며 肉眼으로 볼 때 scale의 量은 별로 많지 않았다.

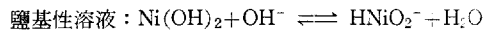
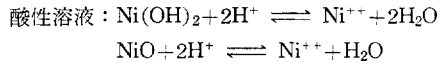
金屬顯微鏡을 利用하여 scale을 除去한 試片의 表面을 관찰한 結果 니켈은 均一하게 녹은 사실을 발견할 수 있었으며 點蝕(pitting)이나 cracking은 발견되지 않았다. 반면 모든 pH에서 Inconel 600 試片의 表面은 거의 實驗前 金屬表面과 다를 바가 없었다.

2. 考察

水溶液에서 金屬과 그 酸化物的 溶解度는 水溶液의 溫度, pH 및 溶存酸素에 따라 크게 變化하며 그밖에 水溶液에 存在하는 이온의 種類와 量에 따라 變化한다. 金屬酸化物的 溶解도가 增加한다면 酸化物層은 保護膜으로서의 구실을 할 수 없기 때문에 腐蝕은 계속 進行되게 된다. 따라서 水溶液에서 金屬의 腐蝕程度는 酸化物 및 金屬의 溶解도에 따라 決定될 수 있다. 뿐만 아니라 水溶液의 Pkw(물의 이온化度積)은 25°C에서 14가 되지만 溫度가 增加할수록 그 값은 減少하여 350°C에서의 값은 11.42⁸로 變化한다. 이것은 高溫에서 물의 解離度는 增加하여 金屬材質이나 그 酸化物과 反應할 수 있는 可能性을 增加시켜주는 現象으로 腐蝕 研究에서는 高溫에서 水溶液의 pH 변화와 아울러 各酸化物的 溶解度를 考察하여야만 한다. 니켈金屬이 水溶液에 存在할 때 니켈은



의 反應에 의해서 酸化物 또는 水酸化物이 되고 이 酸化物 또는 水酸化物은 이들이 接하고 있는 水溶液의 pH에 따라 25°C에서 다음과 같은 反應⁹을 일으킨다.



이와같은 反應은 300°C의 수용액에도 적용될 수 있으며 단지 反應 pH 範圍만이 Pkw 값이 變化한만큼 變化한다.

니켈金屬과 그 酸化物이 300°C 수용액에 存在할 때 生成될 수 있는 이온種과 各 이온種의 安定 pH 値를 나타내는 potential-pH diagram으로부터 이 系에 存在할 수 있는 이온種은 Ni²⁺, HNiO₂⁻임을 알 수 있으며 溫度와 pH 變化에 따른 Ni와 NiO의 溶解度로부터 各 溫度에는 Ni와 NiO의 最少 溶解度 값을 주는 pH가 存在함을 알 수 있다¹⁰.

Table 2에서 볼 수 있는 것처럼 pH 3인 경우 試片의 무게減少量이 4 mg/dm²으로 最高로 클 뿐만 아니라 溶液속으로 녹아들어간 試片 酸化物的 量도 3 mg/dm²로 가장 큰 값이며 pH 5.7에서의 값은 pH 9.5보다는 큰 값이나 실험된 3가지의 pH 溶液 중에 중간값을 보여주고 있다. pH 9.5에서는 무게減少量이 제일 적어 1.5mg/dm²에 이르고 있으며 溶液으로 녹아들어간 酸化物的 量도 1.2mg/dm²에 이르고 있다. 이러한 現象은 25°C에서 pH 9.5가 300°C에서 6.25로 變化하며 NiO의 溶解도가 pH 6.25에서 가장 적다는 사실¹⁰로부터 豫測될 수 있는 結果이다.

金屬顯微鏡으로 관찰한 scale을 除去한 試片의 表面은 cracking이나 pitting의 흔적은 없으며 일률적으로 溶解된 니켈金屬 特有的 性質을 보여주고 있다.

Inconel 600의 成分은 Table 1에 표시되어 있다. Inconel 600에는 니켈이외의 金屬인 Cr이 15.9%, Fe가 7.89% 含有되어 있으며 그밖에 Mn, P, Cu, C 등이 微量 含有되어 있다. polarization diagram을 얻는 方法에⁵ 의해 니켈과 Inconel 600의 腐蝕性에 關係 研究된 바에 의하면 니켈의 不動態는 鹽化나트륨이 0.1%以上 含有된 1N 黃酸水溶液 속에서 깨어졌으나 Inconel 600의 不動態는 鹽化나트륨이 2%以上 含有된 1N 黃酸水溶液속에서 깨어졌다.

1N 黃酸水溶液은 그 酸도가 pH 3 水溶液에 比 酸 度보다 매우 크며 2%의 鹽化나트륨濃度 역시 pH 3에서의 鹽素이온濃度보다 큰 값이므로 pH 3 水溶液은 Inconel 600의 表面의 不動態形成에 妨害行動을 할 수 없어 試片의 무게減少도 2.5mg/dm²에 그치고 같았다고 볼 수 있다. 이러한 不動態 形成에 기여하는 成分

은 Inconel 600에 함유되어 있는 Cr¹¹이며 Bond와 Uhlig¹²는 不動態形成에 Cr의 함량이 미치는 영향을 研究하여 니켈합금에 15%의 Cr이 함유되어 있을 때 效率的인 不動態를 形成한다는 結果를 發表하였다. 本裝置에 利用된 Inconel 600에 含有된 Cr의 含量은 15.9%이므로 pH 3 水溶液속에서라도 完全한 不動態를 만들었다고 생각할 수 있다. Table 2에서부터 알 수 있는 바와같이 pH 13을 除外하고 pH가 增加할수록 試片의 무게減少량이 減少하며 溶液으로 녹아들어가 試片金屬의 무게도 減少하는 傾向성을 보여주고 있다. 암모니아溶液으로 水溶液의 pH를 8.5에서부터 10.5까지 調節한 後 288°C에서 수행한 實驗⁴으로부터 pH가 10일때 Inconel 600의 腐蝕生成物의 溶解도가 제일 적었으며 腐蝕률은 時間이 경과한 후 일정한 값에 도달한다는 結果를 얻었다. 또한 硼酸을 첨가한 水溶液에 암모니아수로 pH를 9에서부터 11까지 調節한 후 2000時間동안 試片을 腐蝕시킨 實驗¹²으로부터 pH 9에서 11까지의 범위에서는 처음 200時間동안 試片의 무게減少는 1.6mg/dm²이라는 結果를 얻었는데 이 값은 本實驗 pH 9.5에서의 무게減少量 0.9mg/dm²과 比較할 때 좀 큰 값이나 이때 溶存酸素의 含量이 0.1~7.1ppm이고 本實驗水溶液의 溶存酸素의 含量은 10ppb이었다는 사실로부터 무게減少량의 큰 原因을 說明할 수 있다. 단일 水溶液속에서 함유된 溶存酸素의 量이 큰 경우 Cr⁺³은 Cr⁺⁶로 酸化되며 Cr⁺⁶의 溶解도는 Cr⁺³의 溶解도보다 매우 크기 때문이다. pH가 7~10사이에서 溶存酸素의 濃도가 10ppb以下인 水溶液의 溫度를 285°C로 유지시키며 수행한 實驗에 의하면 腐蝕 초기 단계에 金屬表面에는 크롬酸化物의 含量이 많은 酸化膜層이 생기며 이 條件에서 이 酸化物의 溶解도는 상당히 적어 保護膜의 구실을 한다고 알려져 있다¹³. 따라서 pH 9.5에서 試片 무게減少의 量이 적다는 事實은 이러한 크롬酸化膜層의 生成에 기인한다고 생각된다. pH 13에서의 試片의 무게減少는 1.4mg/dm²으로 pH 9.5보다는 큰 값을 보여주고 있는데 이는 니켈의 酸化物 Ni(OH)₂의 溶解도뿐만 아니라 Cr의 酸化物의 溶解도¹³가 pH 13에서 크기 때문이다. scale를 除去시킨 Inconel 600의 表面을 金屬顯微鏡으로 觀察한 結果 pitting이나 cracking은 發見되지 않으며 除去되지 않은 몇개의 結晶이 붙어 있었다.

IV. 結 論

溶存酸素의 濃도를 10ppb로 하고 鹽酸으로 pH를 3까지, 水酸化나트륨으로 pH를 13까지 調節한 水溶液을 autoclave에서 280°C로 加熱한 狀態에서 210時間동안 니켈과 Inconel 600 金屬試片을 腐蝕시킨 結果 Inconel 600의 무게減少量은 니켈의 무게減少量보다 적었으며 pH 9.5에서 니켈이나 Inconel 600 모두 最少 무게減少量값을 얻을 수 있었다. 따라서 低濃度の 酸素가 含有된 脫鹽水속에서 니켈이나 Inconel 600의 腐蝕을 最少로 하기 위해서 水溶液의 pH를 9.5程度로 維持시켜야 한다.

참 고 문 헌

1. H. R. Copson and W. E. Berry, *Corrosion*, **18**, 21 (1962)
2. D. V. Rooyen, H. R. Copson, and W. E. Berry, *ibid*, **25**, 194 (1969)
3. C. F. Cheng, Reactor Tech Report No. 18-Chemistry, KAPL-2000-15, 111 (1961)
4. M. E. Jones, Knowles Atomic Power Laboratory, Report KAPL-3017 (1964)
5. D. L. Piron, E. P. Koutsoukos, and Ken Nobe, *Corrosion*, **25**, 151 (1969)
6. G. Okamoto and N. Sato, *J. Electro Chem. Soc.*, **110**, 605 (1963)
7. NACE Technical Practices Committee Procedures for Quantitative Removal of Oxide Scales Formed in High Temperature Water and Steam, *Materials Protection*, **69** (1967)
8. J. R. Fisher and H. L. Barnes, *J. Phy. Chem.*, **76**, 90 (1972)
9. K. H. Gayer and A. B. Garrett, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 2973 (1949)
10. D. D. MacDonald, G. R. Shierman, and P. Butler, Atomic Energy of Canada Limited, Report AECL-4136 (1972)
11. G. Trabaneli, F. Zucchi, and L. Felloni, *Corrs. Sci.*, **5**, 211 (1965)
12. H. R. Copson and W. E. Berry, *Corrosion*, **16**, 124 (1960)
13. N. S. McIntyre, D. G. Zetarok, and D. Owen, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 250 (1979)