

〈研究論文〉

염화나트륨 수용액에서 Alloy 600 재료의 온도에
따른 Pitting 발생 저항성 연구

송명호, 정용환, 이덕현, 김우철, 채성기

한국에너지연구소

Temperature Effects on Pitting Corrosion Resistance of
Alloy 600 Materials in Sodium Chloride Solutions

M. H. Song, Y. H. Chung, D. H. Lee, U. C. Kim, S. K. Chae

Korea Advanced Energy Research Institute

ABSTRACT

One of the major failures of steam generator tubes in nuclear power plants is pitting corrosion caused by the ingress of chloride ions from sea water. It is well known that the main factors affecting pitting corrosion are specific ions and dissolved oxygen in secondary side water, temperature, and the chemical composition of materials. The operating temperature of the steam generator tubes varies from room temperature to approximately 300°C, which is the normal power operating temperature. In order to compare the pit initiation resistance of alloy 600, pit nucleation potentials and pitting overpotentials were determined with various Cl⁻ concentrations at 90, 175, and 250°C using a potentiodynamic polarization method. In addition, immersion tests were conducted at the same temperature conditions under open circuit potentials and pit density data were obtained in 10⁴ ppm Cl⁻ solution. The effect of cupric ion in secondary side water as an impurity on pit initiation was also examined using immersion test.

1. 서 론

해수를 냉각수로 사용하는 원자력 발전소의 경우 해수 중의 염소이온이 2차계통내로 유입되어 증기발생기 전열관에 Pitting이 발생될 수 있다. Pitting은 관지지대(Tube Sheet)와 첫번째 관지지판(#1 Tube Support Plate) 사이에서 발생하며 2차계통내의 부식 생성물이 관지지대 위에 침적되어 형성된 침전물(Sludge)내 또는 부근에서 Pitting 발생 가능성이 높은 것으로 알려져 있다. 실제로 Indian Point 3 원자력 발전소의 경우, 파손된 전열관을 분석하여 본 결과에 의하면 Pit 내부가 부식생성물로 채워

져 있었으며 이 부식생성물은 6개의 층을 이루고 있었다.

A. Agrawal¹⁾ 등은 부식생성물의 층상구조와 이 발전소가 경험한 6번의 가동정지(Lay-up)가 서로 관련됨을 추측하였다. J. R. Park²⁾ 등은 Alloy 600의 Pitting 저항성에 관한 온도의 영향과 Pitting을 일으킬 수 있는 구리이온의 농도등에 관한 실험을 행한 결과 Pitting은 원전 가동온도에서 발생했음을 확실히 했다고 하였다. 한편 J. Hickling³⁾ 등은 Alloy 600의 Pitting 저항성을 임계과전위(Critical Overpotential)로 측정하여 저농도 산소, 20ppm 염소이온농도

일때 150~250°C 까지의 온도에서 온도증가에 따라 Pitting 저항성이 증가한다고 하였으며, B. Stell - wag⁴⁾ 등은 Alloy 800의 Pitting은 80~150°C 부근에서 가장 잘 발생한다고 하였다. 또한 T. Fujii⁵⁾는 304 S. S.의 경우 150~250°C 사이에서 Pitting이 가장 잘 일어난다고 보고한 바 있다.

따라서 본 연구에서는 90, 175, 250°C에서 Potentiodynamic Polarization법을 사용하여 Alloy 600 재료의 Pitting 저항성을 Pit 발생전위와 부식전위와의 차이인 과전위(Enp-Ecorr)로 측정하였으며 실제 증기발생기 전열관과 동일한 크기의 Tube 시편을 사용하여 각 온도에서 Immersion Test를 실시해 Pit의 발생을 정량적으로 파악하였다.

2. 실험장치 및 방법

2-1. 시편준비 및 전처리

본 실험에서 Potentiodynamic Polarization법에 의해 과전위를 측정하는데 사용된 시편은 Table. 1과 같은 화학조성을 갖는 니켈 합금으로 1100°C에서 1시간 동안 Ar 분위기에서 용체화 처리(Solution Treatment)한 후 수행하였다. 시편은 직경 8mm, 길이 약 15mm로 가공하여 한쪽면에 5mm Tap을 만들어 시편지지대에 부착시킬 수 있도록 제작하였으며, 시편지지대가 Working Electrode의 부식거동에 미치는 영향을 최소로 하기 위해 시편지지대는 시편과 같은 Alloy 600 재료를 인발하여 3mm봉으로 만든 후 Teflon봉으로 싸서 사용하였다. 시편의 표면을 SiC No.600 연마지로 표면상태가 동일하도록 연마한 후 Aceton으로 탈지하고 증류수로 세척하였다.

한편 Pit의 발생여부를 확인하기 위한 Immersion Test에 사용된 시편은 실제 원자력발전소 증기발생기 전열관과 동일한 크기(외경: 22.23mm, 벽두께: 1.27mm)의 Mill Annealing된 관재료를 사용하였는데 7.5cm의 길이로 잘라 양쪽을 Teflon Plug로 막아 Pit

가 시편의 외부에만 발생하도록 하였다. 시편의 표면은 As received 상태를 유지시켰으며 Aceton으로 탈지후 증류수로 세척하여 충분히 건조시켜 사용하였다.

2-2. 실험장치

고온·고압의 2차계통 증기발생기에서 사용되는 Alloy 600 재료의 Pitting 부식현상을 조사하기 위해 1 liter 용량의 Titanium Autoclave에 Working Electrode, Reference Electrode, Counter Electrode, 열전대 등을 부착시킨 Fig. 1과 같은 장치를 사용하였다.

Counter Electrode는 백금선을 원통형으로 만들어 사용하였으며, Counter Electrode 중앙에 시편이 위치하도록 하였다. Reference Electrode는 Ag/AgCl Electrode를 사용하였는데, 처음에 Ag선을 0.1M HCl 용액에서 0.4mV로 전압을 걸어주어 2시간 유지하여 AgCl 피막을 입힌 후 증류수로 세척하여 0.1M KCl 용액에서 1주일 유지하였고 이것을 PTFE(Poly Tetra Fluoro Ethylene) 관에 넣고 0.1M KCl 용액을 넣은 다음 고온에서 사용중에 전극

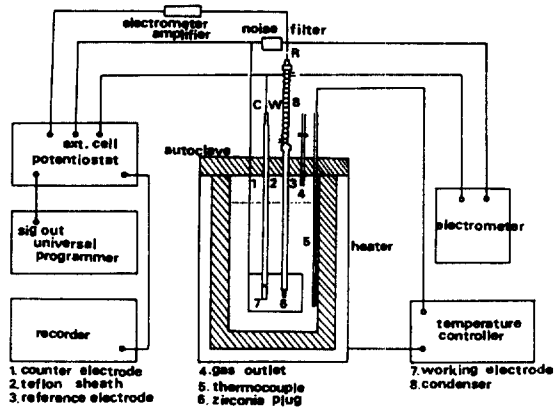


Fig. 1. Schematic diagram of a high temperature corrosion test unit.

Table 1. Chemical composition of alloy 600.

	Ni	Cr	Fe	C	Si	Mn	P	S	Ti	A
Alloy 600 Rod	72.4	16.5	9.33	0.012	0.33	0.81	0.003	0.003	0.33	0.17
Alloy 600 Tube	72.3	16.49	9.36	0.016	0.32	0.84	0.008	0.003	0.32	0.22

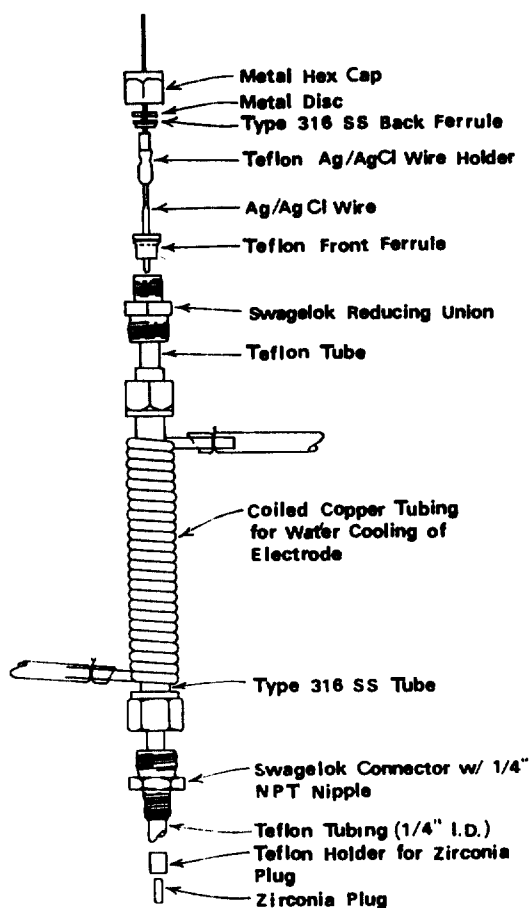


Fig. 2. Exploded view of an external reference electrode.

이 불연속 되는 것을 방지하기 위해 ZrO_2 Sand 를 넣고 Zirconia Plug로 막아서 고온 전극을 만들었다. 그후 Calomel Electrode로 전극의 안전성을 조사한 후 사용하였다. 실험용액과 온도차이에 의한 Ag/AgCl Reference Electrode의 전위가 일정하게 유지되도록 전극을 Autoclave 외부에 설치하여 PTFE관에 의해 압력 평형성을 유지시키고 구리관으로 냉각수를 흘려보내 Reference Electrode를 상온으로 유지하였다. Fig. 2는 본 Potentiodynamic Polarization Test에 사용된 Ag/AgCl 전극을 보여준다.

Immersion Test도 역시 Fig. 3과 같이 1 liter용량의 Titanium Autoclave를 써서 실험하였으며 고농도의 실험용액에 의해 Autoclave 벽면이 부식되는 것을 방지하기 위해 Teflon Liner를 사용하였다.

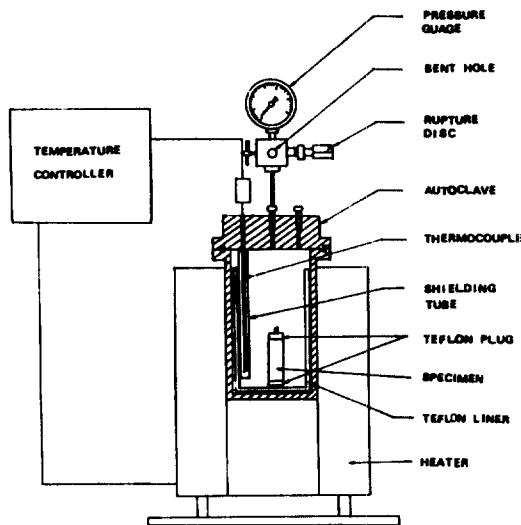


Fig. 3. Schematic drawing of experimental set-up for pitting immersion test.

2 - 3. 양극분극실험

양극 분극실험은 Table. 2의 실험 1에 나타난 조건에서 실시되었다. 용액은 염소이온 농도를 $10, 10^2, 10^3, 10^4$ ppm으로 변화시켰으며 Hydrazine(N_2H_4) 을 약 16ppm 정도 첨가하고 Autoclave내에 Cover Gas로 일부 남아있는 산소를 제거하기 위해 질소 Gas를 30분간 흘려주었다. 용존산소농도를 Oxygen Meter와 비색법으로 측정하여 5ppb 이하임을 확인하였다. 용액을 500ml 만들어 Autoclave에 넣은 후 잠근 다음 온도를 90, 175, 250°C로 가열하였다. 최초 -850mV전위에서 3분동안 유지한 후 Scan Rate를 0.5mV/sec로 하여 양극 분극곡선을 얻었다. 전위는 Ag/AgCl Reference Electrode로 측정한 후 보정표를 이용하여 표준수소전위(SHE)로 환산하였다.

2 - 4. Immersion Test

Immersion Test는 Table. 2의 실험 2와 같은 조건으로 실시되었다. 10^4 ppm 염소이온 농도를 가진 용액으로 용존산소는 공기가 포화된 상태인 상온에서 8.4ppm으로 하여 pH 9 조건에서 온도를 각각 90, 175, 250°C로 가열하여 Open Circuit Potential하에서 3일간 노출시켰다. 실험후 각 시편은 증류수로 세척하여 건조시킨 후 육안 관찰을 통해 Pit의 발생여

Table 2. Experimental condition.

	Experiment 1	Experiment 2
Specimen	Alloy 600 Rod(1100°C, 1hr)	Alloy 600 Tube(mill annealed)
Temp.	90°C, 175°C, 250°C	90°C, 175°C, 250°C
pH	9	5, 9
Solution	Buffered NaCl Solution (NaCl+N ₂ H ₄ +B(OH) ₃)	10 ⁴ ppm(Cl ⁻) Solutions
(Cl ⁻)	10, 10 ² , 10 ³ , 10 ⁴ ppm	
Dissolved oxygen	8.4ppm, 5ppb	8.4ppm
Oxygen control	N ₂ H ₄ +Nitrogen gas	-
Surface Roughness	Grit 600 Grinding	As received

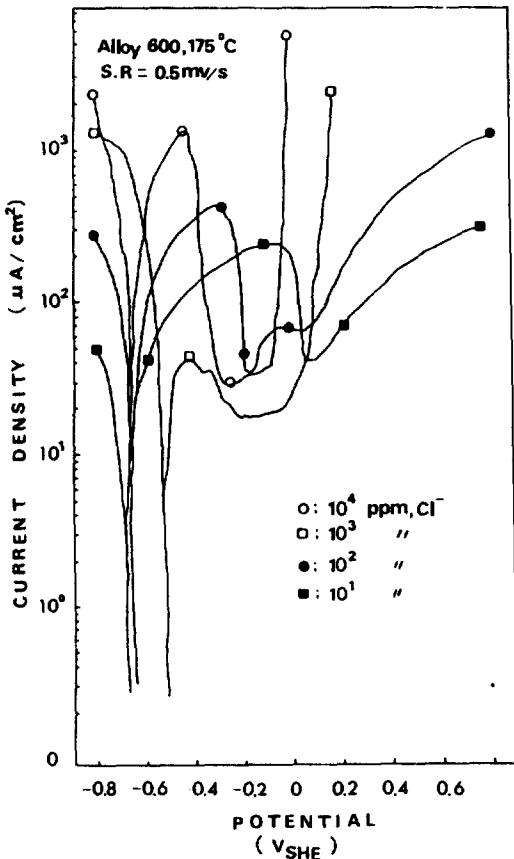


Fig. 4. potentiodynamic polarization curves for alloy 600 vs. Cl⁻ concentration at 175°C, pH9.

부를 확인하였으며 총 Pit의 수를 측정하였고 구별하기 힘든 작은 결함들은 저배율입체현미경으로 Pitting 발생여부를 판별하였다.

한편 증기발생기내 crevice 지역에서의 Pit 생성 및 불순물로서의 구리이온의 영향을 살펴보기 위해 crevice의 경우 국부적인 비등으로 인해 chemical의 농축과 pH가 저하됨을 감안하여 10, 10², 10³, 10⁴ ppm 염소이온농도에서 pH5일때 250°C로 가열한 후 1일 노출시켰다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 4는 175°C, 10, 10², 10³, 10⁴ppm 염소농도에서 Potentiodynamic법에 의해 0.5mV/sec로 전위를 증가시켜 얻은 Alloy 600의 양극분극 거동용 보여준다. 각 염소이온농도에서 전위가 증가함에 따라 Active Peak가 나타나고 일정전위 이상에서 전류밀도가 급격히 증가하는 전위구역이 나타나는데 이때의 전위를 Pit생성전위(Pit Nucleation Potential)로 하였으며 염소이온 농도가 증가함에 따라 Pit생성전위(E_{np})는 감소하는 경향을 보인다. 한편 고농도일수록 Pit발생후의 전류밀도는 급격히 증가하는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 90, 175, 250°C에서 염소이온농도의 증가에 따른 Pit 생성전위(E_{np})를 나타낸다. 각 온도에서 염소이온농도가 증가함에 따라 Pit 생성전위는 감소하는데, 90°C에서는 10ppm의 395mV로부터 10⁴ppm의 110mV까지 감소하고 175°C에서는 10ppm의 95mV부터 10⁴ppm의 -90mV까지 감소하며 250°C에서는 106mV로부터 -140mV까지 감소한다. 염소이온농도가 10ppm에서 10⁴ppm으로 증가함에 따라 각 온도 사이의 전위차는 거의 일정간격으로 유지하는

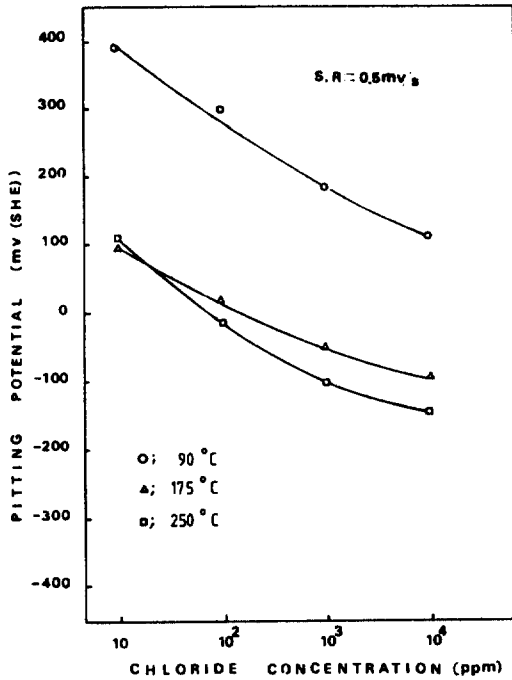


Fig. 5. Influence of Cl⁻ concentration on pitting potential of alloy 600 at 90°C, 175°C and 250°C.

대 10ppm에서는 175°C와 250°C의 Pit 생성전위 값이 거의 같게 나타난다. 염소이온농도 증가에 따른 Pit 생성전위의 거동은 0.0yeleye²⁾ 등의 다른 연구자들의 결과와 일치한다.

Fig. 6은 온도증가에 따른 10, 10², 10³, 10⁴ppm 염소이온농도에서 Pit 생성전위 (Enp)와 부식전위 (E_{corr})의 변화를 나타낸 것이다. 온도가 증가함에 따라 Pit 생성전위는 각 염소이온농도에서 다같이 감소하는 경향을 보이는데 90°C와 175°C 사이에서는 전위의 감소가 급격하고 175°C와 250°C 사이에서는 완만한 감소를 보이고 있다. 이같은 결과는 온도가 증가함에 따라서 175°C와 250°C 사이에서 Pit 생성전위가 가장 낮다고 한 J. R. Park³⁾과 Bogaerts⁴⁾ 등의 결과와 같은 경향을 보인다. 그리고 부식전위 (E_{corr})는 온도가 증가함에 따라서 10²ppm 염소이온 및 8.4ppm 산소농도에서는 55, -40, -154mV로 감소하며 10⁴ppm 염소이온 및 8.4ppm 산소농도에서는 50, -100, -253mV로 감소하였다.

이렇게 해서 얻은 실제의 Pit 생성전위 (Enp) 값과 Alloy 600의 평형상태에서의 전위인 부식전위 (E-

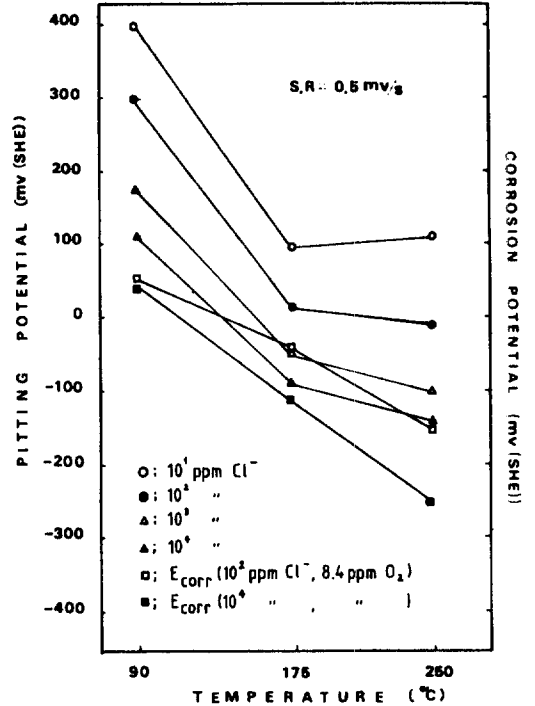


Fig. 6. Pitting potentials of alloy 600 as a function of temperature and Cl⁻ concentration at pH9.

corr) 값의 차이로 Pitting 발생에 대한 재료의 저항성을 구별할 수 있었다. 즉 이 차이의 값은 임계과전위 (Overpotential, Enp-E_{corr})라 하며 Fig. 7에 10²ppm, 10⁴ppm 염소이온농도에 대하여 나타나고 있다.

10²ppm 염소이온농도, 8.4ppm 산소농도 조건에서는 90°C에서 약 245mV, 175°C에서 약 60mV, 250°C에서 약 145mV의 과전위를 가지며 10⁴ppm 염소이온, 8.4ppm 산소농도 조건에서는 각 온도에 대해 60, 10, 113mV로 측정되어 175°C에서 Pitting 발생저항이 가장 낮다는 것을 알 수 있다. 이 결과로 미루어 원자력 발전소 증기발생기 전열관에서 Pit가 발생하기 쉬운 온도는 정상가동조건인 고온이나 90°C의 저온이 아니라 175°C 부근이라는 것을 알 수 있다. 또한 상기 결과는 Alloy 600의 Pitting 저항성이 150°C 이상에서는 온도가 증가함에 따라 증가한다는 J. Hickling⁵⁾ 등의 연구결과와는 175°C 이상의 고온에서만 일치하며, Alloy 800의 경우에 80~150°C에서 Pitting 저항성이 가장 낮다고 한 B. Stellwag⁶⁾ 등의 연구결과와 유사한 경향을 갖는다.

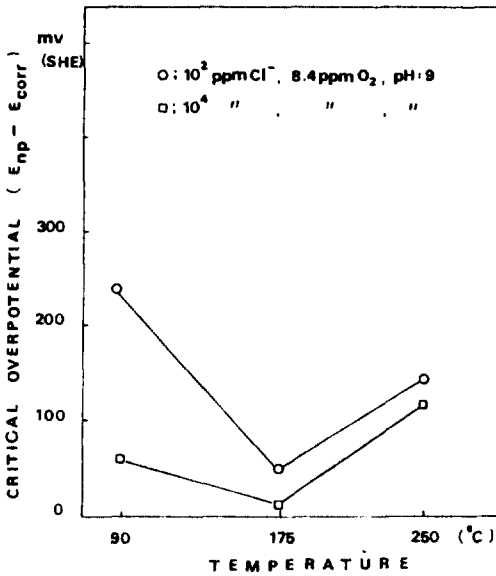


Fig. 7. Temperature effect on pitting resistance of alloy 600 at pH9.

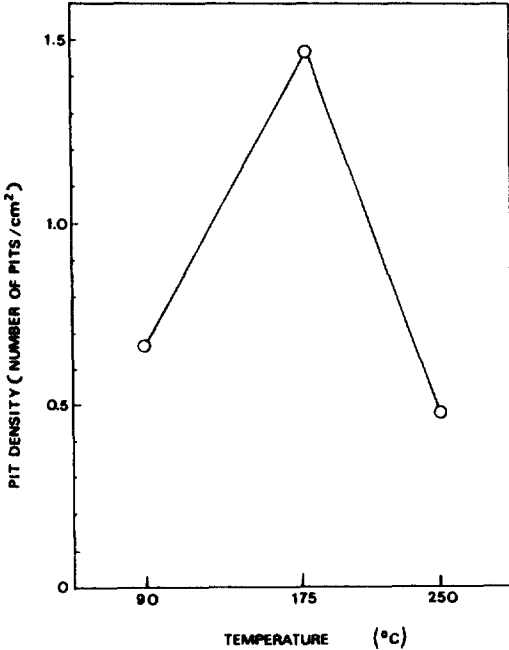


Fig. 8. Effect of temperature on the pit density of alloy 600 in 10⁴ppm chloride solution at pH9. (Exposure time:3days)

Alloy 600의 온도에 따른 Pit 생성을 위한 과전위 값을 근거로, 실제 원자력발전소 증기발생기 전열관과 같은 크기의 재료를 사용하여 Immersion Test를 실시해 온도별 Pit 밀도를 측정하였다.

Fig. 8은 10⁴ppm 염소이온농도 및 8.4ppm 산소농도에 3일간 노출시켰을 때의 온도별 Pit 밀도를 나타낸 것이다. 단위면적당 Pit의 수는 90, 175, 250 °C로 온도가 증가함에 따라 0.67, 1.47, 0.47 개/cm로 175°C에서 가장 큰 값을 나타내었으며 90°C의 경우 250°C일 때보다 Pit가 더 잘 생성되는 것을 알 수 있다. Potentiodynamic Test에 의해 얻은 175°C에서 Alloy 600이 가장 낮은 Pitting 저항성을 보인 것과 Immersion Test 결과 175°C에서 가장 많은 Pit가 생성되었다는 사실은 서로 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

Fig. 9는 각 염소이온농도 및 8.4ppm 산소농도에서 250°C로 1일간 pH5의 Crevice 분위기로 노출시켰을 때 Alloy 600의 Pit발생 양상을 보여준다. 10ppm 염소이온농도의 경우 Pit가 발생하지 않았으나 10³, 10³, 10⁴ppm 염소이온농도로 증가함에 따라 더 많은 Pit들이 생긴 것을 관찰할 수 있었다. 이 결과는 Fig. 5의 염소이온농도가 증가함에 따라 Pit생성 전위(E_{np}) 값이 감소하는 사실과 같은 경향을 보여준다.

한편 동일조건에서 구리합금으로 된 복수기관 등의 부식 및 부식생성물의 이동으로 인해 부식생성물층의 구리산화물이 증기발생기내에 구리이온으로 존재할 가능성으로 보아 1ppm 염화제 2 구리를 첨가했을 때 다수의 Pit가 생성된 것을 Fig. 9에서 또한 확인할 수 있다. 이 경우 구리이온은 Pitting이 촉진되도록 하는 역할을 하며 Pitting이 진행되는 동안 환원되어(Cu⁺⁺+2e→Cu⁰) 금속상태로 표면 및 Pit내에 Plating되거나 산화물 형태로 존재한다고 알려져 있다.

Fig. 10은 10²ppm 염소이온농도에서 시간에 따른 각 온도에서의 부식전위(E_{corr})의 변화를 나타낸 것으로 시간에 따른 변화는 아주 적었으며 175°C의 경우 산소농도가 8.4ppm에서 5ppb로 감소함에 따라 부식전위가 약 350mV 이상의 상당히 큰 차이를 보이며 감소한다.

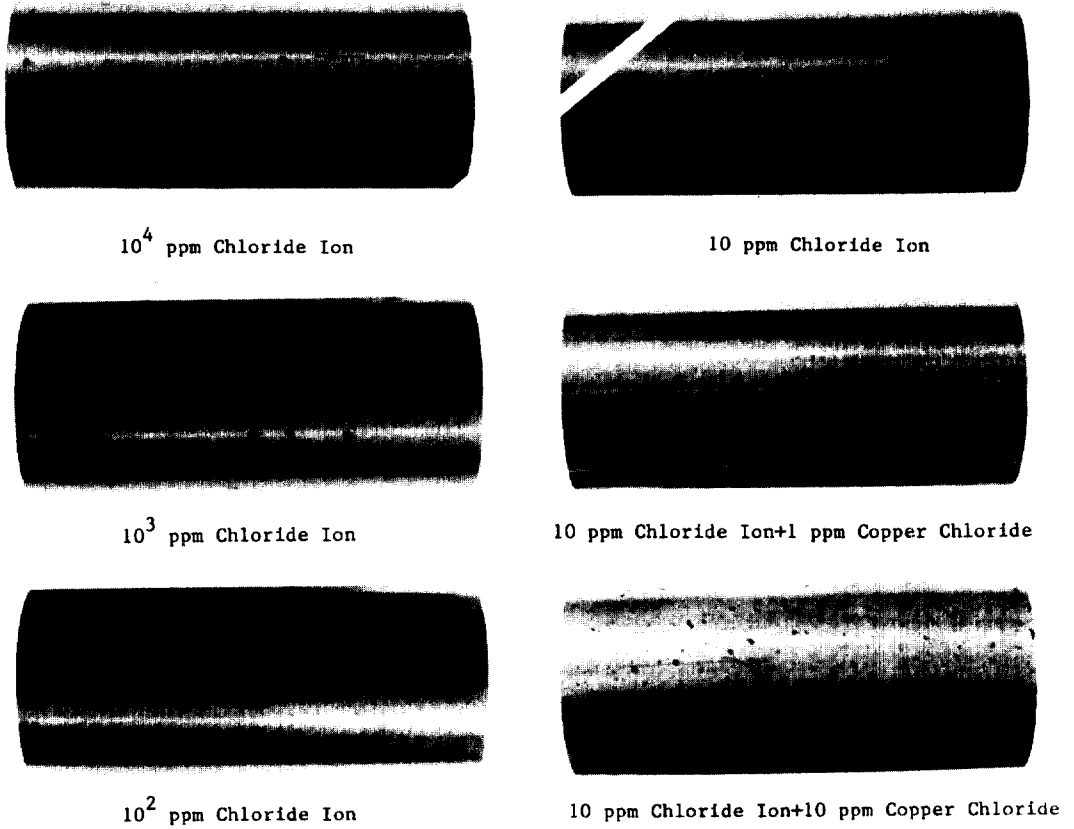


Fig. 9. Effect of copper chloride on the pit initiation of alloy 600 tubes after 1 days immersion in 10 to 10⁴ ppm chloride solution at 250°C.

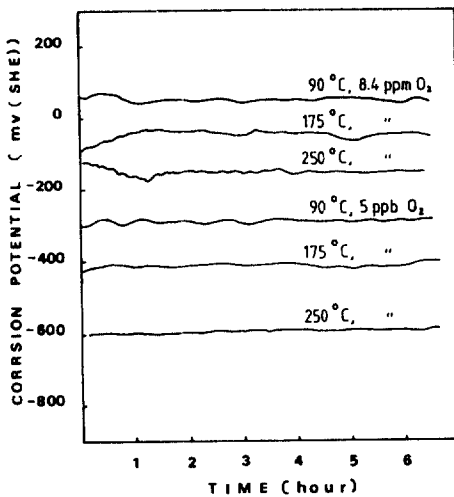


Fig. 10. Corrosion potential of alloy 600 as a function of time and temperature in 10² ppm chloride solution.

따라서 Alloy 600의 Pitting 저항성은 용존산소 농도의 감소에 의해 크게 증가시킬 수 있음을 알 수 있으며 실제 원자력발전소의 경우 정상 가동상태뿐 아니라 해수누설 사고 등으로 인한 가동중지 전·후 운전과정의 수질관리시 용존산소의 조절에 각별히 유의해야 할 것으로 생각된다.

4. 결 론

원자력발전소 증기발생기 전열관 재료인 Alloy600의 온도변화에 따른 Pitting 발생 저항성을 관찰한 결과 다음 결론을 얻었다.

1) 10, 10², 10³, 10⁴ ppm 염소이온농도에서 Pit 생성전위는 온도가 90, 175, 250°C로 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이며 저온부에서는 급격히 감소하였고 고온부에서는 완만한 감소를 나타낸다.

2) Potentiodynamic Test 결과, 10², 10⁴ppm 염소 이온농도에서 Alloy 600의 Pitting 저항성을 과전위 (Enp-Ecorr)로 측정하였을때 175°C가 가장 낮은 값을 나타내었다.

3) Immersion Test 결과, 10⁴ppm 염소이온농도의 경우 175°C에서 가장 많은 Pit가 발생한 사실은 Potentiodynamic Test 결과와 잘 일치하며 이 온도에서 가장 낮은 Pitting 저항성을 보였다.

4) Alloy 600의 Pitting 저항성은 용존산소에 의해 가장 큰 영향을 받으며 온도에 의해서는 어느정도 영향이 있는 것으로 밝혀졌다.

5) 염소이온농도 변화에 따른 Crevice 수질조건에서의 Immersion Test 결과 250°C에서 Pitting 이 발생하지 않았던 10ppm 염소이온농도에서 1ppm CuCl₂첨가시 Pit가 발생함을 관찰할 수 있었다.

5. 참고문헌

1. A. K. Agrawal et. al, "Evaluation of Steam Generator Tube R12C66 from Indian Point No. 3", EPRI-NP-3039, EPRI(1983)
2. J. R. Park and Z. Szklarska-Smialowska, "Pitting Corrosion of Inconel 600 in High Temperature Water Containing CuCl₂", Corrosion, Vol. 41, No. 11 (1985)
3. J. Hickling and H. Wiele, "Electrochemical Investigations of the Resistance of Inconel 600, Incoloy 800 and Type 347 Stainless Steel to Pitting Corrosion in Faulted PWR Secondary Water at 150 to 250°C", Corrosion, Vol. 37, No. 3 (1981)
4. B. Stellwag, W. Beyer and N. Wieling, "Influence of SG Water Treatment, Temp, Cl⁻, O₂ Content on the Pitting of Alloy 800", Proceedings of the International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor, NACE, Myrtle Beach, South Carolina (1983)
5. Tetsuo Fujii, "Pitting Corrosion and Temperature Dependence of Pitting Potentials for Stainless Steel in Chloride Solutions at Elevated Temperatures", Corrosion Engineering, Vol. 24 (1975) (in Japanese)
6. D. D. Macdonald, A. C. Scott and P. Wentreck, "External Reference Electrode for Use in High Temperature Aqueous Systems", Journal of Electrochemical Society, Vol. 126 (1979)
7. O. Oyeleye, M. Davidson and D. Dudek, "Localized Electrochemical Corrosion of Nickel Based Alloys", BNL-51910 (1984)
8. W. F. Bogaerts, A. A. Van Haute and M. J. Erbrabers, "Relative Critical Potentials for Pitting Corrosion of 304 Stainless Steel, Incoloy 800 and Inconel 600 in Alkaline High Temperature Aqueous Solutions", Journal of Nuclear Materials, Vol. 115 (1983)