

원전 증기발생기 2차측 고온 화학세정중의 부식에 대한 전기화학 연구

허도행 · 이은희 · 정한섭 · 김우철

한국원자력연구소 재료성능평가

An Electrochemical Study on Corrosion During the Chemical Cleaning of the Secondary Side of Nuclear Power Plant Steam Generators

D. H. Hur, E. H. Lee, H. S. Chung, U. C. Kim

Materials Performance Evaluation, Korea Atomic Energy Research Institute

Electrochemical corrosion properties of carbon, low alloy steel and Alloy-600 were measured in EPRI/SGOG chemical cleaning solvent developed for dissolving magnetite. 1ℓ titanium autoclave was used as a test cell in the temperature range of 93 and 150°C.

Cathodic reaction for the corrosion of carbon/low alloy steel was hydrogen evolution, the Tafel constants of which indicated a slightly increasing trend with temperature, in the range of 89~113 mV/decade. Anodic polarization curves for alloys tested were very sensitive to scan rate. Metastable anodic Tafel lines which were shown at fast scan rates became dominated by significant increases in current density found at slower scan rates. The Tafel constants of the metastable anodic lines for SS-41 steel were measured to be 95, 131 and 151mV/decade at 93, 125 and 150°C respectively. Cathodic polarization of Alloy-600 from the corrosion potential indicated a diffusion plateau followed by the hydrogen evolution reaction, the Tafel constant of which was 42mV/decade irrespective of temperature.

Galvanic current between carbon/low alloy steel and Alloy-600 measured by zero resistance ammeter coincided well with the weight loss data, and also with those calculated from the polarization curves. Controlling the amount of corrosion within the allowable limit appears to be feasible during the chemical cleaning of steam generators at temperatures not exceeding 150°C.

1. 서 론

원전 증기발생기 2차측은 가동중에 부식생성물에 의해서 슬러지(sludge)가 축적되는데 그것의 주된 성분은 마그네타이트(Fe_3O_4)와 구리(Cu)이다. 특히 2차급수 배관계통에 구리제열 합금을 사용하지 않은 발전소에서 생성되는 슬러지는 대부분 마그네

타이트이다. 마그네타이트 슬러지를 제거하기 위한 화학세정공정으로서 미국 Electric Power Research Institute/Steam Generator Owner's Group(EPRI/SGOG)에서는 EPRI/SGOG 제철화학세정공정을 개발 및 상용화하였으며 그 공정조건은 다음과 같다.^{1~4)}

10~20% EDTA(ethylen diamine tetraacetic acid)

용접전극은 E9018M 용접봉을 shielded metal arc welding하여 용접 bead로 전극을 가공하였다. Fig. 1은 본 실험에 사용된 전극과 고온 고압용 전극 지지대를 보이고있다. 전극의 크기는 6.35mmφ×30mm이었고 갈바닉 부식시험에서 음극 표면적을 높일 때에는 25.4mmφ×30mm 전극에 길이방향의 홈을 파서 사용하였다. 전극은 #600 연마지에서 연마한후 아세톤과 에탄올에서 세척하고 건조시킨 후에 무게를 측정하고 실험에 사용하였다. 시험이 끝난 후에는 초음파 세척과 brushing에 의해서 전극표면 잔류물질을 제거하고 무게를 측정하였다.

Fig. 2는 분극시험에 사용된 고온 고압용 Ag/AgCl 외부기준전극을 보이고 있다.

기준전극을 기준으로 측정된 전극의 전위는 D.D. Macdonald 등⁹⁾이 제시한 데이터를 이용하여 시험 온도에서의 SHE(Standard Hydrogen Electrode)로 환산하였다. 대전극은 직경 0.5가 길이 1m의 백금

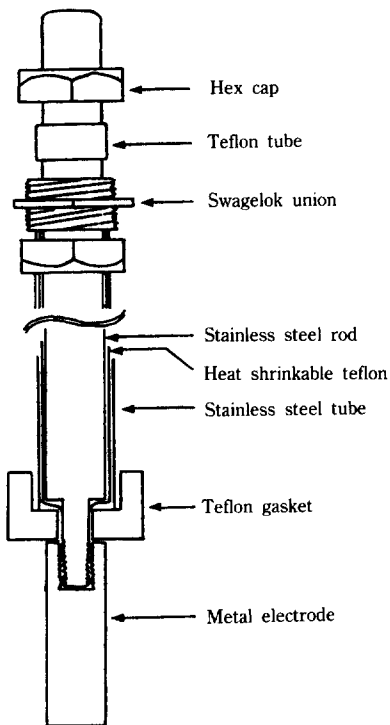


Fig. 1. Schematics of high temperature high pressure electrode holder

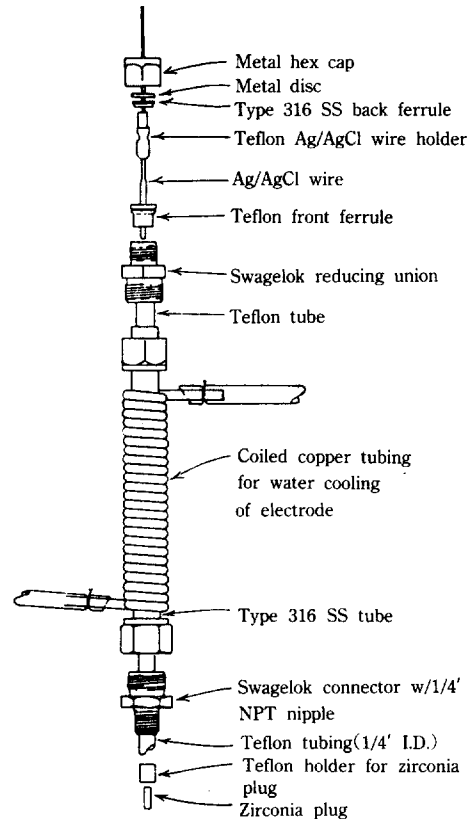


Fig. 2. Ag/AgCl external reference electrode.

선을 coil형태로 말아서 사용하였다. EG&G사의 Model 273 Potentiostat/Galvanostat를 이용하여 분극시험을 수행하였다. Model 273에 내장되어 있는 positive feed back 방법을 이용하여 전극간 저항을 근사적으로 측정된 결과 93°C에서 약 900mΩ이었다. I-R drop을 보정하기 위하여 current interrupt 방법을 사용하였다.¹⁰⁾ 분극시험과 동일한 autoclave cell에서 ZRA(Zero Resistance Ammeter)를 사용하여 Alloy-600과 탄소강/저합금강사이의 갈바닉 전류를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 부식전위

Fig. 3은 93°C에서 각 전극의 부식전위를 나타내고

있다. Alloy-600 전극의부식전위는 백금 전극의 부식전위와 동일한 값을 보인다. Hydrazine이 첨가됨으로서 Alloy-600과 백금 전극은 250mV, 탄소강은 약 150mV 정도 부식전위가 하락하였음을 알 수있다.

93°C에서 Fe-EDTA 착이온 형성반응의 평형상수는 다음과 같다.⁶⁾

$$\text{Log } K_2 = \text{Log} \frac{[\text{Fe}^{2+} \text{L}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{L}]} = 14.3 \quad (2)$$

$$\text{Log } K_3 = \text{Log} \frac{[\text{Fe}^{3+} \text{L}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{L}]} = 25 \quad (3)$$

대부분의 ferric/ferrous 이온은 EDTA 착이온 상태로 존재함을 알 수 있다. 열역학계산에 의하면 93°C에서 ferric/ferrous 이온의 redox 전위는 다음과 같은 Nernst식으로 표현된다.¹¹⁾

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.86 + 0.074 \text{Log} \left\{ \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right\} V(\text{SHE}) \quad (4)$$

(2), (3), (4)식으로부터 착이온의 redox 전위를 구할 수 있다.

$$E(\text{FeL}^+/\text{FeL}^{2+}) = 0.07 + 0.074 \text{Log} \left\{ \frac{[\text{FeL}^+]}{[\text{FeL}^{2+}]} \right\} V(\text{SHE}) \quad (5)$$

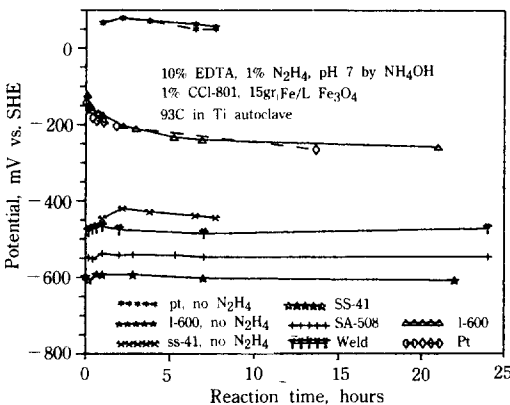


Fig. 3. Corrosion potentials of alloys in the chemical cleaning solution at 93°C (No N₂H₄ denotes that hydrazine was not added.)

착이온이 형성되면서 ferric/ferrous이온의 redox 전위가 약 800mV 하락함을 알 수 있다.

J. M. Jevess 등^{7,8)}은 본 실험과 동일한 세정액 조건에서 FeCl₃를 첨가하여 Fe 이온의 농도를 일정하게 유지하면서 불활성 전극인 백금의 분극곡선에 나타나는 확산전류 밀도를 분석하여 hydrazine에 의한 Fe³⁺-EDTA complex의 환원효과를 평가하였다. 그의 연구결과에 따르면 본 실험과 동일한 용액조건에서 hydrazine이 존재하지 않을 경우 ferric EDTA complex의 63%만이 ferrous EDTA complex로 환원되는 반면 1%의 hydrazine이 존재할 때에는 98.6%가 환원되었다. 이를 (5)식에 대입하면 hydrazine이 첨가되지 않았을 때 FeL¹⁺/FeL²⁺ redox 전위값이 35mV(SHE)로 계산된다. 이는 Fig. 3에서 hydrazine이 첨가되지 않았을 때 백금전극의 부식전위값과 일치한다. Hydrazine이 첨가되면 FeL¹⁺ 착이온의 환원에 의해서 부식전위가 저하된다.

3.2 탄소강, 저합금강의 분극곡선

Fig. 4는 93°C에서 SS-41 전극의 분극곡선이다. 주사속도가 분극곡선에 미치는 영향을 파악하기 위하여 10~0.1mV/sec의 주사속도 범위에서 분극시험을 반복한 결과 음극분극곡선에서는 주사속도의 영향이 관찰되지 않는 반면 양극분극곡선에서는 상당한 주사속도의 영향이 관찰되었다. Fig. 4는 주사속도가 1mV/sec인 경우의 분극곡선을 보이고 있다. 양극/음극 Tafel line이 정의되며 두 Tafel line의 연장선이 만나는 점의 전위는 전극의 부식전위와 일치하고 전류밀도는 별도로 측정된 전극의 무게당량으로부터 계산되는 전류밀도 값과 일치하였다.

수소 발생반응의 redox 전위는 다음의 식으로 표현된다.⁶⁾

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -2.303(RT/F) \text{pH } V(\text{SHE}) \quad (6)$$

R ; 기체상수

T ; 절대온도

F ; Faraday 상수

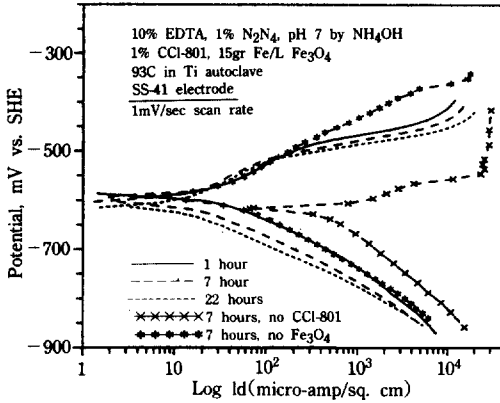


Fig. 4. Polarization curves of SS-41 steel at 93°C (Hours in the legend indicate that the polarization curves was measured at the given number of hours after the reaction started.)

세정액의 상온 pH는 7이었으며 반응이 진행함에 따라 (1)식에 의해 pH가 증가하여 93°C에서 반응이 완료된 시점에서 pH는 7.8이었다. 세정액의 pH는 세정액을 상온으로 냉각시킨 후에 측정되었으므로 93°C에서 pH를 정확히 파악할 수 없으나 상온에서 측정된 값보다 약간 낮은 값을 나타낼 것으로 예측된다. 상온 pH값을 (6)식에 대입하면 93°C에서 수소발생전위는 반응초기에는 -508, 반응후기에는 -566mV(SHE)이다. 따라서 Fig. 4의 음극반응은 수소발생반응으로 판단된다. 음극전류는 반응이 진행함에 따라서 점차로 감소하는 거동을 뚜렷이 나타내고 있으나 Tafel 상수값 β_c 는 91mV/decade로서 반응시간에 관계없이 일정하게 측정되었다. CCl-801을 첨가하지 않았을 경우 음극분극전류는 약 10배, 양극분극전류는 약 30배 증가하였다. CCl-801은 양극, 음극 반응을 모두 억제시키는 작용을 함을 알 수 있다. CCl-801이 없을 때 β_c 값은 반응시간에 관계없이 140mV/decade로 일정하게 측정되었다.

Fig. 5는 주사속도에 따른 양극분극곡선을 보이고 있다. Tafel 상수 β_a 는 95mV로서 반응시간과 주사 속도에 무관하게 일정한 값으로 측정되었다.

부식전위에 가까운 쪽에서는 Tafel line의 특성을

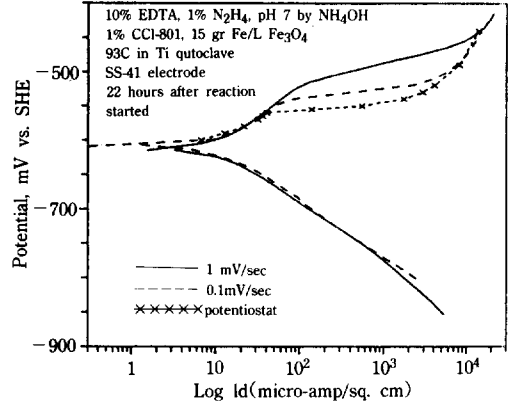


Fig. 5. Polarization curves of SS-41 steel measured potentiodynamically or potentiostatically in the chemical cleaning solution at 93°C.

보이다가 양극전류밀도가 급격히 증가하는 반응이 시작된다. 양극전류밀도의 급격한 증가는 Tafel line과는 다른 제2의 반응이 진행함을 의미한다. Tafel line 영역에서는 주사속도의 영향이 거의 관찰되지 않으나 제2의 반응이 시작됨에 따라서 급격한 주사속도의 영향이 관찰된다. 정전위시험에서 Tafel line 영역과 전위가 높은 영역에서는 1~2분 이내에 전류밀도가 일정한 값으로 안정되었으나 전류밀도가 급격히 증가하는 영역에서는 안정한 전류밀도를 나타내기까지 40~50분이 소요되었다.

따라서 제2의 반응은 Tafel line 반응에 비해서 반응속도가 무척 느리며 주사속도가 빠른 경우에는 제2반응이 시작되기 전에 준안정한 Tafel line이 나타나는 것으로 판단된다. CCl-801이 첨가되지 않았을 경우에도 제2반응이 나타나며 이는 제2반응이 나타나는 이유가 부식억제제의 유무와는 무관함을 의미한다. 슬러지를 첨가하지 않았을 경우 음극분극곡선은 별 변화가 없는 반면 양극분극곡선에서는 제2반응이 억제되는 경향을 보이고 있다.

Fig. 6과 7은 125, 150°C에서의 분극곡선을 보이고 있다. 각 재질, 각온도에서 모두 Figs. 4, 5에서 설명한 바와 동일한 경향의 주사속도 영향이 관찰되었으므로 양극곡선은 1mV/sec, 음극곡선은 0.1 mV/sec 주사속도에서 결과를 제시하였다. 음극 Ta-

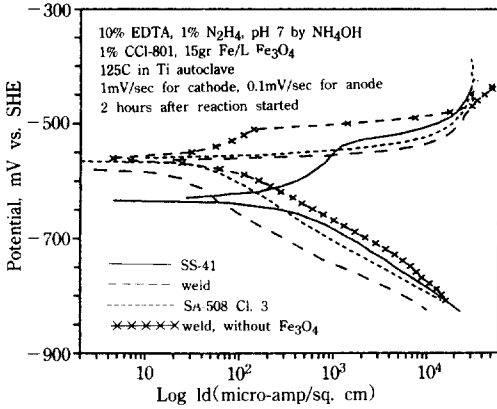


Fig. 6. Polarization curves of carbon/low alloy steels measured potentiodynamically in the chemical cleaning solution at 125°C.

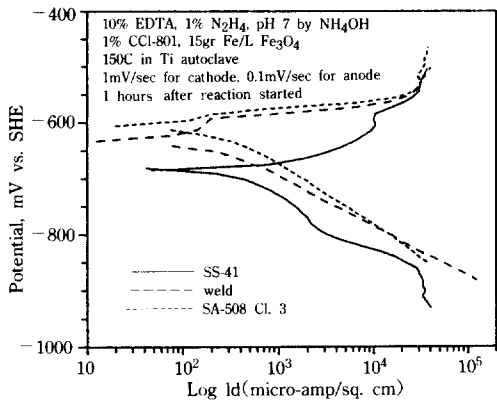


Fig. 7. Polarization curves of carbon/low alloy steels measured potentiodynamically in the chemical cleaning solution at 150°C.

fel 상수 β_c 값(mV/decade)은 반응시간에 관계없이 일정하게 Table 2에 제시한 바와 같이 측정되었다. 시험한 세 재료의 수소발생반응에 대한 β_c 값은 서로 잘 일치하고 있으며 온도가 높아짐에 따라서 약간 증가하는 거동을 보인다.

93°C에서 음극전류밀도는 반응이 진행함에 따라서 감소하는 경향이 뚜렷이 관찰되는 반면 150°C의 고온에서는 음극전류밀도가 하락하지 않고 오히려 반응이 진행함에 따라서 약간 증가하는 거동이 관찰되었다. 저자¹³⁾는 본실험과 동일한 화학세정중에

Table 2. Cathodic Tafel Constants(mV/decade) of Alloys Obtained from the Polarization Curves Determined Potentiodynamically(scan rate ; 1mV/sec) in the Chemical Cleaning Solution

Temperature	SS-41	SA-508	weld
93°C	91	97	90
125°C	104	102	89
150°C	111	113	93

탄소강/저합금강의 부식속도를 선형분극방법으로 관찰하였다. 반응시간이 경과함에 따라서 93°C에서는 부식속도가 감소하는 거동이, 150°C에서는 부식속도가 일정하거나 또는 약간씩 증가하는 거동이 관찰되었다. 반응시작전 세정액의 상온 pH는 7이었고 반응완료후에 측정된 상온 pH는 93, 125, 150°C에서 각각 7.8, 8.5, 9.0이었다. 이를 (6)식에 대입하면 수소발생 반응의 redox 전위는 각각 58, 119, 167mV만큼씩 하락함을 알 수 있다. 실제 반응온도에서 pH값을 측정할 수는 없었으므로 상온 pH값으로부터 계산한 절대값에 의미를 부여할 수는 없으나 반응이 진행함에 따라서 수소발생 반응의 redox 전위가 하락하는 경향은 분명하다. 150°C의 고온에서 수소발생반응의 redox 전위가 하락함에도 불구하고 반응경과에 따른 음극전류밀도가 증가하는 거동은 앞서 언급한 선형분극방법에 의한 부식감시 결과와도 일치한다. 이는 고온에서 반응시간이 경과함에 따라 부식억제 피막의 부식억제 효과가 감소하기 때문인 것으로 추측된다.

양극분극곡선은 재료와 온도에 무관하게 주사속도의 영향이 큼을 확인할 수 있었다. Fig. 5에서 확인하였듯이 93°C에서 0.1mV/sec의 낮은 주사속도에서도 SS-41에서는 Tafel line이 관찰되었다. 반면 다른 두 재료에서는 Tafel line이 잘 관찰되지 않았다. 10mV/sec의 빠른 주사속도에서는 Tafel line의 흔적이 관찰되었으나 측정된 β_a 값은 재료, 반응시간에 따라 큰 편차를 나타내었으므로 신뢰성 있는 데이터로 채택하지 않았다. 125, 150°C의 고온에서는 Tafel line이 93°C보다 잘 정의되지 않았다. SS-41 재료의 β_a 값은 10mV/sec 주사속도에서 125,

150°C에서 각각 132, 151mV/decade로 반응시간에 관계없이 일정하게 측정되었다. 그러나 1~0.1mV/sec의 느린 주사속도에서는 Tafel 기울기를 구할 수가 없었다. 다른 두 재질에서는 10mV/sec의 빠른 주사속도에서도 Tafel line이 잘 정의되지 않았다. 고온에서 Tafel line이 잘 정의되지 않는 것은 고온에서 제2반응의 반응속도가 증가함에 따라 준안정된 Tafel line이 관찰되지 않는 것으로 판단된다. Fig. 6에서 마그네사이트를 첨가하지 않은 경우 용접전극의 분극곡선은 Fig. 4에서도 언급하였듯이 마그네사이트가 첨가됨으로서 제2반응이 촉진됨을 보인다.

양극분극곡선에서 나타나는 제2반응이 전극의 용해반응인지 또는 다른 어떤 화학반응인지를 평가하기 위하여 양극분극시험 중에 총 전하량(Q= $\int i_a dt$)을 다음 (7)식을 이용하여 무게감량으로 환산한 값과 실제로 측정된 전극의 무게감량을 비교한 결과 전극의 무게감량은 총전하량에 의한 무게감량과 일반부식에 의한 무게감량의 합과 정확하게 일치하였다. 따라서 제2반응을 포함한 양극분극곡선은 모두 금속의 용해반응을 나타내는 것임을 알 수 있다.

$$\Delta W(\text{분극전류부식}) = Q/(M/nF) \quad (7)$$

M ; 원자량

n ; 원자가 (=2)

0.1mV/sec의 주사속도에서 각 재질의 양극분극곡선에서 제2반응이 시작되는 전위(mV, SHE)를 요약하면 다음과 같다.

	93°C	125°C	150°C
SS-41	-540	-540	-690(E_{corr})
SA-508	-480	-570	-580
weld	-400	-580(E_{corr})	-580

E_{corr} 표시는 부식전위에서 부터 바로 제2반응이 관찰됨을 의미한다. 온도가 상승할수록 제2반응이 시작되는 전위가 낮아지는 경향을 보이며 이는 온도가 높을수록 Tafel line이 잘 정의되지 않는 경향을 반영한다. 그 밖에 다른 일관성있는 경향은 관찰되지

않았다.

선형분극 이론에 따르면 부식전류 i_{corr} 은 다음식으로 표현된다.^{6,7,8)}

$$i_{corr} = \text{Beta} \times \frac{1}{R_p} \quad (8)$$

$$\text{Beta} = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \quad (9)$$

R_p : 선형분극저항(linear polarization resistance)

$$= \left(\frac{\Delta E}{\Delta i} \right)_{E_{corr}} \quad (10)$$

반응중에 linear polarization 방법으로 부식속도를 측정한 후 $\int i_{corr} dt$ 로부터 구한 총부식전하량을 (7)식을 이용하여 무게감량으로 환산한 값과 실제 전극의 측정된 무게감량이 일치하여야 한다는 조건으로부터 Beta 값을 구할 수 있다. Beta 값을 구하면 β_c 값은 알고 있으므로 (9)식으로부터 β_a 값을 구할 수 있다. 이와같은 계산이 가능하기 위해서는 Beta 값이 반응시간에 관계없이 일정하여야 한다는 전제 조건이 필요하다. Beta는 (9)식과 같이 β_a , β_c 의 함수로 표현된다. β_c 값이 일정함은 이미 확인되었고 β_a 값도 SS-41 전극의 경우에 일정한 경향이 확인된 바가 있다. 더욱이, (9)식은 β_a , β_c 값이 다소 변하더라도 Beta 값의 변화폭은 무척 작음을 나타내고 있다.

150°C에서 세전극에 대한 $\pm 10mV$ 범위의 선형분극 시험을 수행하였다.

0.1~10mV/sec 주사속도 범위에서 R_p 값은 주사속도에 관계없이 일정하게 측정되었다. 측정된 Beta 및 β_a 값(mV/decade)을 Table 3에 제시하였다. 이상의 방법은 (9)식에서 Beta 값의 작은 오차에 의해서도 β_a 값이 크게 달라질 수 있으므로 정확한 β_a 값을 추정할 수 있는 방법은 아니다. 특히 93°C와 125°C에서는 부식에 의한 무게감량이 작으므로 무게감량 측정오차 때문만에 의해서도 신뢰성있는 데

Table 3. Beta and β_a Values of Alloys Estimated at 150°C(mV/decade)

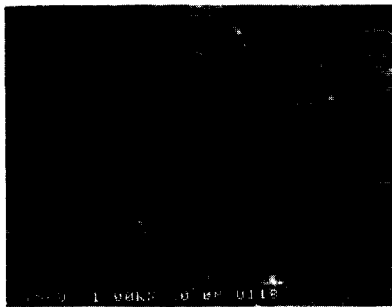
	SS-41	SA-508 Cl ₃	weld
Beta	31.7	26.2	23.2
β_a	213	129	125

이타를 얻을 수가 없었다. 그러나 부식률이 높은 150°C에서는 신뢰성있는 데이터를 얻을 수 있었다. 위에 제시된 β_a 값은 10mV/sec의 빠른 주사속도에서 구한 β_a 값과 근사적으로 일치한다. 이로부터 준안정한 양극 Tafel line이 존재함을 확인할 수 있다.

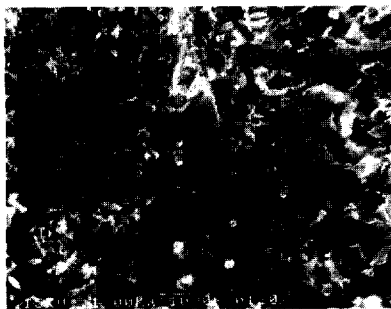
양극분극곡선에서 제2반응에 의해서 전류밀도가 크게 증가하는 거동은 임계전위(critical potential)를 초과할 때 국부부식(localized corrosion)이 진

행하면서 양극전류밀도가 증가하는 거동과 유사하다.¹⁴⁾ 본 실험에서 제2반응이 진행되는 경우와 진행하지 않는 경우 전극 표면의 부식 양상을 SEM으로 관찰하였다. Photo. 1은 SS-41 전극이 93°C 세정액에서 부식된 후 표면형상을 보이고 있다. 부식전위에서 부식된 전극 표면은 균일하게 부식되었음을 알 수 있었으며 이 경우 육안으로도 전극 표면 금속광택이 반응전과 동일하게 관찰되었다.

부식전위보다 100mV만큼 높은 전위에서(Figs. 4, 5 참조) 1시간동안 정전위분극을 가한 경우에는 세척후에도 전극표면에 잔존하는 산화피막이 육안으로 관찰되며 SEM 사진은 표면이 불균일하게 부식되었음을 보인다. Photo. 2는 용접전극이 마그

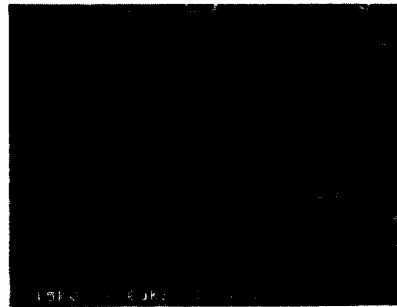


(a)



(b)

Photo 1. Surface morphology of SS-41 steel corroded during the chemical cleaning at 93°C
(a) corroded freely for 6 hours
(b) polarized potentiostatically for one hour at 100 mV above the corrosion potential



(a)



(b)

Photo 2. Surface morphology of weld metal corroded in the chemical cleaning solvent without magnetite at 125°C
(a) corroded freely for three hours
(b) polarized potentiostatically for 30minutes at 60mV above the corrosion potential

네타이트가 첨가되지 않은 125°C 세정액에서 부식된 후의 표면형상을 보이고 있다. 제2반응이 진행하지 않는 부식전위에서 부식된 시편 표면은 일부 국부적인 부식을 제외하고는 균일한 부식 거동을 보인다. 그러나 부식전위보다 60mV만큼 높은 전위에서 (Fig. 6 참조) 30분간 유지된 시편 표면은 Photo. 1의 경우와 같이 심한 굴곡을 보인다. Photo. 3은 세 전극이 150°C에서 일반부식된 후 표면형상을 보인다. SS-41 전극은 결정립계의 에칭(etching) 현상과 부분적으로 페인 곳이 관찰된다. SA-508 전극과 weld 전극은 표면의 불균일한 부식이 관찰된다. 이상의 관찰결과를 요약하면 다음과 같다. 제2반응의 진행하지 않는 조건에서 부식된 전극표면은 균일하게 부식되며 반응완료 후에도 반응전과 동일하게 금속광택이 관찰된다. 제2반응이 진행하면 표면에 검은색 피막이 반응 후에도 잔존하며 표면이 불균일하게 부식된 경향을 보인다. 150°C에서는 일반부식된 전극 표면도 불균일하게 부식되었으며 이는 온도가 높아질수록 준안정한 Tafel line이 잘 정의되지 않는 경향과도 일치한다. 양극분극곡선의 제2반응에 대해서 현재로서는 명확한 규명을 내릴 수는 없으나 부식억제 피막이 불안정하여 표면이 불균일하게 부식되는 경향을 반영하는 것으로 추정된다.

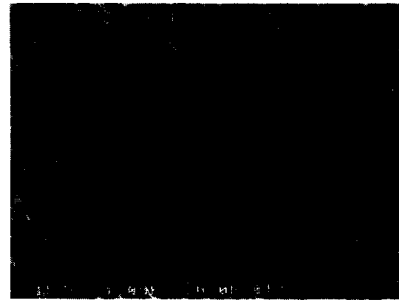
3.3 Alloy-600의 분극곡선

Fig. 8은 93, 125, 150°C에서 Inconel-600의 음극분극곡선을 보이고 있다. 전위가 하락함에 따라서 diffusion plateau를 거친 후 Tafel line을 나타낸다. Diffusion plateau는 ferric-EDTA complex의 환원 반응에 의한 현상으로 판단된다. Tafel line이 나타나는 전위는 수소발생전위와 일치한다. 음극 Tafel 상수값은 반응시간에 관계없이 일정한 값을 나타내었으며 온도에 무관하게 약 42mV/decade로 측정되었다.

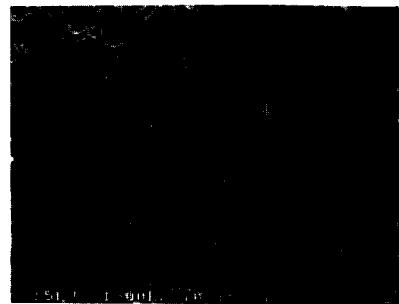
Fig. 9는 CCI-801이 생략된 세정액에서 분극곡선을 보이고 있다. Tafel line 영역은 CCI-801에 의한 영향이 관찰되지 않는 반면 확산전류밀도는 CCI-801



(a)



(b)



(c)

Photo 3. Surface morphology of steel electrodes corroded freely during five-hour chemical cleaning at 150°C

(a) SS-41 (b) SA-508 Cl. 3 (c) weld

이 첨가됨에 따라서 약 1/3선으로 감소하고 있다. 따라서 부식억제 피막이 확산전류밀도에 영향을 미침을 알 수 있다. 탄소강 또는 저합금강에서는 CCI-801이 첨가될 때 음극분극전류밀도가 약 10배 억제된 반면 Alloy-600에서는 CCI-801이 수소발생반응에 영향을 미치지 않음은 흥미있는 결과이다.

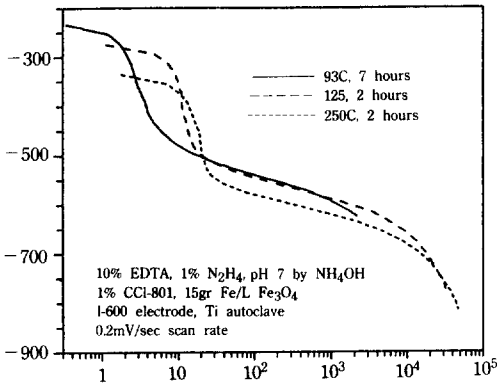


Fig. 8. Cathodic polarization curves of Alloy-600 measured potentiodynamically in the chemical cleaning solution at 93°C.

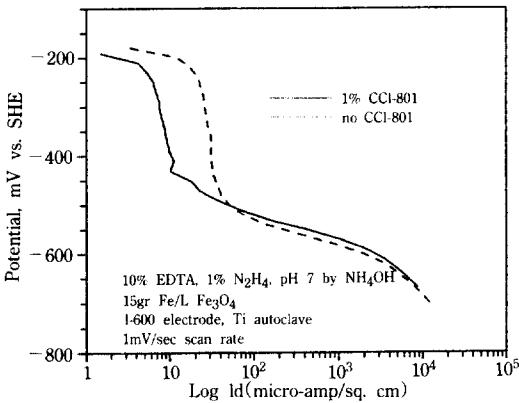


Fig. 9. Cathodic polarization curves of Alloy-600 measured potentiodynamically in the chemical cleaning solution at 93°C.

3.4 갈바닉부식 평가

갈바닉부식은 두 금속이 서로 접촉할 때 두 금속의 전위가 동일한 조건이 되며 이때 양극, 음극반응 전류가 서로 동일하여야 한다. 따라서 갈바닉전류는 다음식으로 결정된다.

$$i_g = i_a(E_g) = i_c(E_g) \tag{11}$$

i_g ; 갈바닉 전류

$i_a(E_g)$, $i_c(E_g)$; 갈바닉 전위에서 양극, 음극전류

(11)식에 의해서 용접재료 전극의 양극분석곡선과 Alloy-600 전극의 음극분석곡선으로부터 계산된 용접전극의 갈바닉 전류밀도와 ZRA로 측정된 갈바닉전류밀도를 Fig. 10에 나타내었다. 93°C에서는 반응개시 후 7시간, 125, 150°C에서는 각각 3시간, 2시간 후의 데이터를 인용하였다. 실제 원전의 증기발생기를 화학세정할 때 양극-음극 표면적 비는 약 20으로 계산된다.⁹⁾ 대형구조물의 갈바닉부식을 평가할 때는 IR drop을 포함하는 기하학적인 요소가 고려되어야 하며, 수치해석 방법에 의한 갈바닉부식 해석에 대해서는 이미 많은 문헌이 발표되어 있다.^{16,17)} 본 연구에서는 1ℓ용량의 압력용기에서 전극간 저항이 1Ω이하인 상태에서 ZRA로 갈바닉전류를 측정하였으므로 IR drop의 영향은 무시할 수 있으며 온도의 변화에 따른 갈바닉부식 거동의 변화를 관찰하는데 주안점을 두었다.

Fig. 11은 93, 125, 150°C 세 온도에서 SS-41, SA-508 Cl. 3, 용접재료 등의 부식속도를 보이고 있다. 일반부식은 무게감량으로부터 측정된 데이터이고 갈바닉부식은 양극-음극(Alloy-600) 표면적비가 17인 조건에서 ZRA로 측정된 전류를 환산한 값이다. 일반부식에 해당하는 선은 각 데이터에 대한 Arrhenius plot을 나타낸다. 갈바닉부식에 해당하는

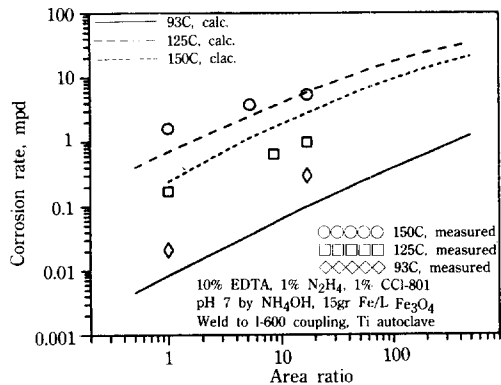


Fig. 10. Galvanic corrosion rate vs. area ratio(weld and Alloy-600 couple ; calc. denotes curve calculated from anodic and cathodic polarization curves of each electrode ; measured denotes values measured directly by zero resistance ammeter).

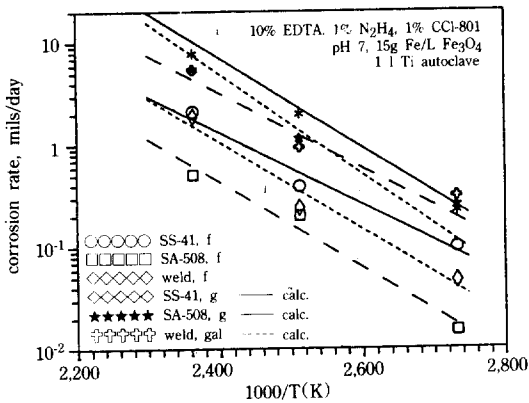


Fig. 11. Corrosion rate vs. temperature for various alloys in the chemical cleaning solution.(f denotes free corrosion ; g denotes galvanic corrosion measured by zero resistance ammeter when cathode to anode area ration is 17 ; lines connecting free corrosion data points are Arrhenius plots ; lines connecting galvanic corrosion data points are curves calculated from the corresponding polarization curves).

선은 양극-음극 표면적 비가 17일 때 분극곡선으로부터 계산된 결과를 보이고 있다. ZRA 측정치와 계산치가 서로 비교적 잘 일치하고 있다. 또한 ZRA를 이용한 갈바닉부식 평가의 신뢰성을 확인하기 위하여 ZRA 측정치와 전극의 무게감량을 (7)식을 이용하여 비교한 결과 서로 잘 일치함을 알 수 있었다. Arrhenius plot으로 구한 겉보기(apparent) 활성화에너지 값은 일반부식과 갈바닉부식에서 각각 68~82, 63~81KJ/mol이다.

EPRI/SGOG에서 제안한 부식허용기준은 1회 세정수행시 10mils이다.²⁾ 세정시간은 온도가 높을수록 단축되므로 150°C에서는 수시간 이내에 반응이 완료될 것으로 예측된다.¹³⁾ 따라서 150°C이하의 고온에서는 갈바닉부식이 허용기준 이하로 제한될 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

93~150°C 온도범위의 EPRI/SGOG 제철세정액

에서 탄소강/저합금강과 Alloy-600전극의 전기화학적 부식거동을 관찰한 결과 다음과 같이 결론에 도달하였다.

1. 탄소강/저합금강 부식의 음극반응은 수소환원 반응이며 이때 Tafel 상수는 89~113mV/decade이다.

2. 탄소강/저합금강의 양극반응은 주사속도에 매우 민감하다. 주사속도가 빠른 경우에는 준안정한 Tafel선이 관찰되나 주사속도가 느릴 경우에는 제2의 반응에 의해서 전류밀도가 크게 증가한다. SS-41 전극의 준안정한 Tafel line의 상수는 93, 125, 150°C 세 온도에서 각각 95, 132, 151mV/decade이다. 제2반응은 국부부식과 유사한 반응기구에 의한 현상이며 마그네타이트 슬러지가 존재함으로써 더욱 촉진되었다. 일반부식은 준안정한 Tafel 선에 의해서 지배되는 거동을 보이나 갈바닉부식은 제2의 반응에 의해서 결정된다.

3. Alloy-600의 음극분극곡선은 부식전위에서부터 diffusion plateau를 보이다가 전위가 하락하면 수소환원반응으로 변한다. 수소환원반응의 Tafel 상수는 온도에 무관하게 42mV/decade이다.

4. 탄소강/저합금강의 Incone-600과의 갈바닉부식은 ZRA 측정에 의해서 신뢰성있게 평가될 수 있다. 본 연구에서 측정된 분극곡선으로부터 계산된 갈바닉부식전류도 ZRA 측정치와 잘 일치하였다. 화학세정을 현장적용할 때 150°C이하의 온도에서는 온도에서는 갈바닉부식이 허용기준인 10mils이하로 제한될 수 있을 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. EPRI NP-3009, "Steam Generator Chemical Cleaning Process Development", April (1983).
2. EPRI NP-2976, "Chemical Cleaning Solvent and Process Testing", April (1983).
3. W. S. Leedy, J. M. Jevic and M. E. Scott, "A Study of the Corrosion Response of Steam Generator Materials During Chemical Cleaning".

- p. 771 of Proc. 3rd International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Aug. 30-Sept. 3 (1987).
4. 한전기술연구원 보고서 KRC-88C-J02, "원전 증기발생기 2차측 화학세정연구", 1991. 8.
 5. EPRI NP-3030, "Nonproprietary Corrosion Inhibitors for Solvents of Clean Steam Generators", June (1983).
 6. F. Mansfeld and K. B. Oldham, Corrosion Science, Vol. 11 (1971), p. 787.
 7. F. Mansfeld, Corrosion, Vol. 29 (1979) p. 397.
 8. R. H. Hausler, "The role of hydrazine in EDTA containing chemical cleaning solvent", NACE CORROSION/82, paper No. 30 (1982).
 9. D. D. Macdonald, A. C. Scott and P. Wentreck, J. Electrochem. : Solid-State Science and Technology Vol. 126, pp. 1618-1624 (1979).
 10. EG&G Princeton Applied Research, "Operating Manual, Model 273 potentiostat/galvanostat" (1985).
 11. M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", 2nd ed. NACE (1974).
 12. J. M. Jevec and C. M. Chen, "Control of Ferric Ion Corrosion in EDTA Chemical Cleaning Solutions", NACE CORROSION/82, paper No. 32 (1982).
 13. 한국원자력연구소 연구보고서 KAERI/RR-1186/92, "원전 증기발생기 2차측 고온세정 화학세정 연구", 1992. 12.
 14. J. Kruger, "New Approach to the Study of Localized Attack", Electrochemical Techniques for Corrosion edited by R. Baboian, Symposium of NACE CORROSION/76, p. 35 (1976).
 15. Westinghouse Technical Manual 1440-C330, "Vertical Steam Generator Instructions for Korea Electric Company Kori Nuclear Plant Unit 5".
 16. EPRI NP-5267, "Weld Region Corrosion During Chemical Cleaning of PWR Steam Generators" (1987).
 17. R. S. Munn, Materials Performance, Vol. 21, No. 8, p. 29 (1982).