

Alloy 600의 공식거동과 부동태 피막 특성에 미치는 온도의 영향

허 도 행 · 김 정 수 · 박 용 수*

한국원자력연구소 원자력재료기술팀, *연세대학교 금속공학과

The Effect of Temperature on Pitting Behavior and The Passive Film Characteristics of Alloy 600 in Chloride solution

Do Haeng Hur, Joung Soo Kim, Yong Soo Park*

Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 105, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

*Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

The effect of temperature on pitting behavior and the passive film characteristics of Alloy 600 was investigated in deaerated 10,000 ppm chloride solution at 90 ~ 280°C by anodic polarization, XPS, and transmission electron diffraction method. The pitting potentials decreased significantly with increasing temperature up to 220°C, and then decreased smoothly at higher temperatures. The pit morphologies were also dependent on temperature; isolated pits were developed up to 220°C, while broad pits occurred over the large surface at 280°C. The film formed at 90°C consisted of mainly chromium oxyhydroxide with significant bound water, whereas the content of non-protective nickel oxyhydroxide increased at 280°C. The film formed at 90°C showed an amorphous structure, however crystalline film formed at 280°C. It was suggested that the dependence of the pitting behavior on temperature was closely related with the change in the above properties of the passive films.

1. 서 론

염소 이온을 함유한 수용액 중에서 Alloy 600과 스테인리스강의 공식 (pitting corrosion) 거동은 시험온도에 크게 민감한 것으로 알려져 있다.¹⁻⁶⁾ 즉 온도가 높아짐에 따라 공식전위는 약 200°C 부근까지 급격히 감소하며 그 이상의 온도에서는 감소 폭이 완만하거나, 일정하며, 또는 약간 증가하기도 한다. 생성되는 피트 (pit)의 형상 또한 온도에 따라 달라지는데 저온 구역에

서는 독립적이며 깊은 모양을 나타내지만 고온에서는 깊이가 얇은 일반부식에 가까운 양상을 보인다.

이러한 현상을 이해하기 위한 연구자들의 결과를 요약하면 다음과 같다. P.E. Manning과 D. J. Duquette⁴⁾는 304L 스테인리스강 피막의 반도체 특성 (semiconductivity)이 온도가 높아질수록 산소 격자 공공이 존재하는 n-type으로 변화하므로 염소이온의 침투가 용이하다고 하였다. B. Stellwag⁵⁾는 Alloy 800의 경우 고온에서

결정질 피막의 형성가능성을 제안하였으나 실험적 증거는 제시하지 못하였다. R.M. Carranza와 M.G. Alvarez⁶⁾는 Alloy 800에서 온도가 높아질수록 피막의 기공도(porosity)가 증가하기 때문에 나타나는 현상이라고 주장하였다.

이들의 연구를 종합해 볼 때 유사한 스테인리스강을 대상으로 한 것임에도 일치된 견해가 없으며 직접적인 실험적 증거가 필요한 면도 있다. 또한 Ni-base인 Alloy 600에 관한 연구는 상대적으로 매우 부족하다.

본 연구에서는 Alloy 600의 온도에 따른 공식거동과 부동태 피막 특성, 즉 조성과 구조 변화와의 관련성을 규명하고자 하였다. 이를 위하여 먼저 90~280℃의 탈기된 염화물 수용액 중에서 양극분극법을 이용하여 공식개시 거동을 평가하였다. 온도에 따른 부동태 피막의 조성과 구조는 각각 XPS(x-ray photoelectron spectroscopy)와 투과전자회절법으로 분석하고 공식거동과의 관계를 고찰하였다.

2. 실험방법

시험에 사용된 시편은 960℃에서 10분간 소둔한 Alloy 600 튜브를 절단하여 사용하였다. 재료의 화학조성을 Table 1에 나타내었다.

모든 시험은 10,000 ppm Cl⁻ 수용액(NaCl)을 사용하였으며, 90~280℃ 온도범위에서 수행하였다. 시험전 용존산소 농도는 고순도 질소 가스를 취입함으로써 10 ppb 이하로 조절하였다. 반응용기로는 1ℓ 용량의 Ti autoclave를 이용하였다.

양극분극시험에 사용된 시편은 튜브를 10×10 mm 크기로 절단하여 SiC 연마지 #600으로 연마하였다. 시편의 한쪽 끝에 Alloy 600 lead wire를 점용접하고 이를 PTFE 튜브로 절연하였다.

양극분극곡선은 부식전위로부터 10 mV/min 주사속도의 동전위법을 이용하여 구하였다. 기준전극으로는 Ag/AgCl/0.1 M KCl 외부기준전

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

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Fe	S	Ti
Alloy 600MA	0.01	0.1	0.3	15.4	75.1	0.2	8.0	<0.001	0.18

극을 상대전극으로는 Pt wire를 사용하였다. 전위는 표준수소전위로 환산하였다.⁷⁾ 시험 후 피트의 형상과 피트 내부의 부식생성물을 SEM(scanning electron microscope)과 WDS(wave-length dispersive x-ray spectroscopy)로 분석하였다.

XPS에 의한 부동태 피막분석을 위하여 시편을 평면으로 연마하고 0.05 μm의 알루미나 분말로 polishing한 다음 각각 90, 280℃의 시험용액 중에서 부식전위로부터 공식전위보다 약 50 mV 낮은 전위까지 10 mV/min의 주사속도로 양극분극시켜 피막을 형성시켰다. 꺼낸 시편은 초순수에서 세척하고 질소가스로 건조시킨 후 XPS spectrometer로 장입하였다. XPS 분석에 사용된 장비는 VG Scientific model ESCALAB 200-R이었다. 에너지원으로 Mg-Kα(1253.6 eV) X-선을 이용하였으며, 얻어진 스펙트럼은 C 1s(284.5 eV)의 결합에너지로 보정하였다.

온도에 따른 부동태 피막의 구조변화를 분석하기 위하여 투과전자회절법을 이용하였다. 이온 밀링에 의하여 TEM(transmission electron microscope) foil을 준비한 다음 각각 90℃와 280℃의 시험용액에서 XPS 분석을 위한 피막 형성 방법과 동일한 방법으로 부동태 피막을 형성시켰다. 초순수에서 세척한 시편은 그대로 회절패턴을 얻는데 사용되었다. 사용한 투과전자현미경은 JEOL model 2000FX II이며, 가속전압은 200 kV이었다.

2. 결 과

3.1 양극분극거동 및 피트 형상

Fig. 1은 90~280℃의 탈기된 10,000 ppm Cl⁻

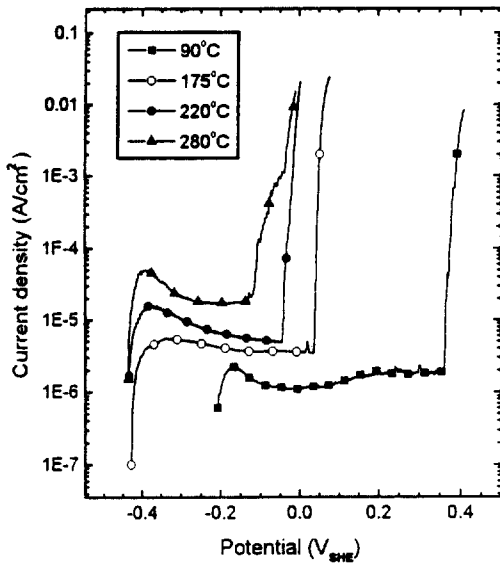


Fig. 1. Potentiodynamic anodic polarization curves for Alloy 600MA in deaerated 10,000 ppm Cl^- solution at temperature range of 90~280°C.

용액 중에서 측정된 양극 분극곡선을 보여주고 있다. 모든 시험온도에서 공식전위와 부동태 구역을 나타내었으며, 온도 증가에 따라 부동태 전위구역이 줄어들고 부동태 전류밀도가 증가하였다. Fig. 2에 보인바와 같이 공식전위는 220°C까지 급격히 감소하였고 280°C까지는 비교적 완만한 감소폭을 나타내었다. 이러한 공식전위의 온도 의존성은 Alloy 600이나 스테인리스강에서 관찰된 결과들과 잘 일치하였다.¹⁻⁶⁾

피트의 형상 또한 온도에 따라 크게 변화하였다. 90°C의 경우, 그 내부에 부식생성물이 거의 없는 독립적인 피트의 형상을 보였다(Fig. 3(a)). 175~220°C의 경우, 부식생성물이 피트 내부에 채워진 독립적인 피트가 형성된 반면에(Fig. 3(b)), 280°C에서는 국부적인 피트 외에도 폭이 넓은 filiform 형태의 피트가 넓은 지역에 걸쳐서 형성되었다(Fig. 3(c)).

한편 피트 내부의 부식생성물은 기지에 비하여 Cr이 농축되고 Ni과 Fe이 고갈된 산화물로 존재하였다. 이러한 사실은 모든 시험 온도에서

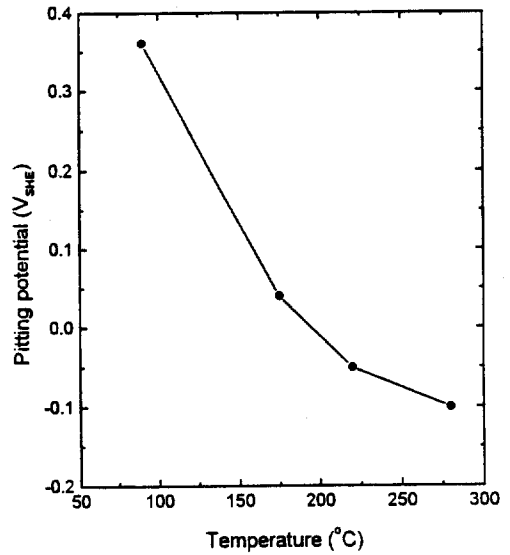


Fig. 2. The effect of temperature on the pitting potential of Alloy 600MA in deaerated 10,000 ppm Cl^- solution.

동일하게 관찰되었으며 대표적으로 280°C에서 형성된 피트의 부식생성물에 대하여 WDS를 이용한 X-ray line profile을 Fig. 4에 제시하였다.

3.2 부동태 피막 조성 및 구조 분석

탈기된 10,000 ppm Cl^- 수용액 중에서 각각 90, 280°C에서 동전위 양극분극법에 의하여 형성된 부동태 피막에 대한 XPS 분석을 행하였다. 이때의 take-up angle(θ)은 15와 60도였다. 여기서 θ 는 시편과 spectrometer 축 사이의 각도를 의미한다.

Fig. 5는 각각의 온도와 θ 에 대하여 Ni과 Cr의 $2p_{3/2}$ 지역에서 $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ 에 대한 Ni(OH)₂ + NiO 피크의 강도 비(intensity ratio)를 표시한 것이다. 각각의 온도에서 부동태 피막과 용액의 계면은 $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ 이 지배적이며, 보다 내층에서는 Ni(OH)₂ + NiO의 분율이 증가하고 있다. 또한 90°C에서 280°C로 온도가 증가하면 Ni(OH)₂ + NiO의 분율이 급격히 증가하였다.

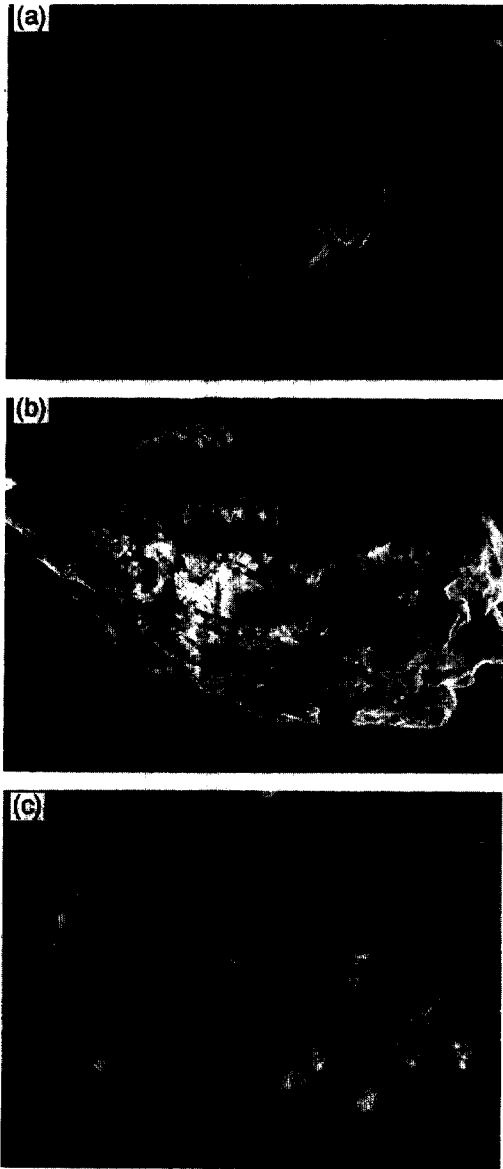


Fig. 3. The pit morphologies of Alloy 600MA formed after anodic polarization in deaerated 10,000 ppm Cl^- solution at (a) 90°C, (b) 175°C, (c) 280°C.

Fig. 6은 온도와 피막 깊이에 따른 O 1s 스펙트럼을 나타낸 것이다. 90°C에서 280°C로 온도가 높아질 때 스펙트럼의 봉우리가 낮은 결합에너지 상태로 이동하고 있다. 이는 90°C에서는

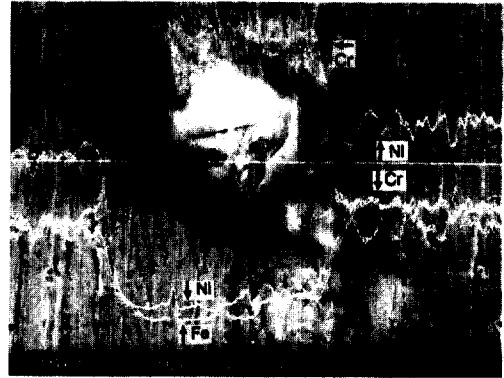


Fig. 4. X-ray line profiles of WDS on corrosion product in the pit formed after anodic polarization in deaerated 10,000 ppm Cl^- solution at 280°C.

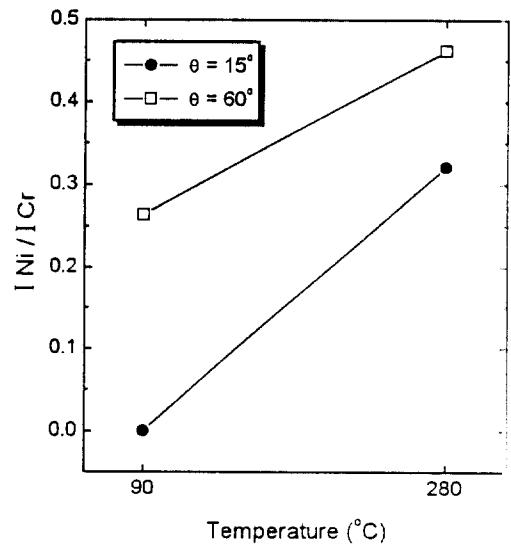


Fig. 5. Intensity ratio of Ni (hydroxide+oxide) to Cr (hydroxide+oxide).

bound water(H_2O , 532.9 eV, 화살표 3)와 수산화물(OH^- , 531.4 eV, 화살표 2)이 주된 구성 성분이나 280°C에서는 이들이 급격히 감소하고 산화물(O^{2-} , 529.9eV, 화살표 1)의 비율이 증가함을 의미한다.

피막의 깊이에 따른 화학종의 분포를 분석하기 위하여 take-off angle을 각각 15와 60°로 하여 측정하였다. 280°C에서 형성된 피막에 대

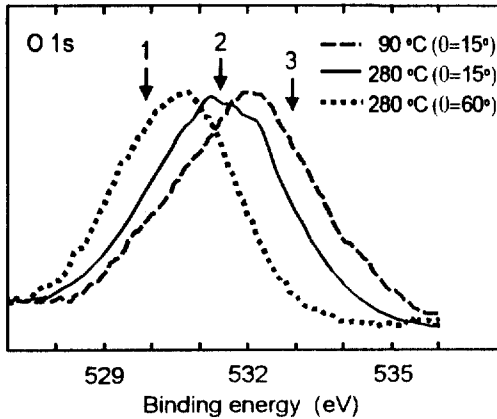


Fig. 6. O 1s spectra obtained from the films formed on Alloy 600MA after potentiodynamic anodic polarization in deaerated 10,000 ppm Cl^- solution at 90°C and 280°C. The arrow numbers correspond to 1. O^{2-} (529.9 eV), 2. OH^- (531.4 eV), 3. H_2O (532.9 eV).

한 결과를 Fig. 6에 함께 나타내었다. Take-off angle이 15에서 60°로 커질 때 O^{2-} 의 피크강도가 커지고 상대적으로 OH^- 와 H_2O 의 피크강도는 감소하였다. 이는 수산화물이 먼저 생성되고 탈수(dehydration)와 탈수소(deprotonation) 과정에 의해 산화물 형태로 변화하면서 피막의 성장이 이뤄짐을 의미한다.

Fig. 7은 동전위 양극분극법에 의해 형성된 부동태 피막에 대한 투과전자회절 패턴을 보여주고 있다. 90°C에서 형성된 피막의 경우 broad halo ring 형태를 명확히 나타내었다. 따라서 90°C의 피막은 비정질 구조를 갖는다. 반면에 280°C에서 형성된 피막의 경우 뚜렷한 회절 ring들이 나타나는 것으로부터 nano-crystallite의 결정질 구조임을 알 수 있다.

4. 고 찰

이상의 결과로부터 Alloy 600의 공식개시 저항성에 대한 온도 의존성은 피트 형상의 변화, 피막의 조성 및 구조 변화와 밀접한 관계가 있

음을 알 수 있다.

공식전위는 220°C까지 급격히 감소하다가 280°C에서는 완만한 감소를 보였다. 생성되는 피트는 220°C까지 국부적인 지역에서 독립적인 형태로 발생하지만 280°C에서는 국부적인 피트 외에도 폭이 넓은 형태의 피트가 넓은 지역에 걸쳐 형성되었다. 부동태 전류밀도도 온도에 따라 급격한 증가가 관찰되었다. 이것은 저온에서 형성된 부동태 피막의 경우 고온에서 형성된 것에 비하여, 보다 완전하며 피막 붕괴에 대한 저항성이 크다는 것을 암시한다.

XPS 결과에서 온도의 증가에 따른 피막조성의 중요한 변화는 $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{NiO}$ 의 급격한 증가 및 bound water와 금속-OH 결합의 감소이다. 즉, 90°C에서 형성된 피막의 최외각층은 상당량의 bound water를 함유하는 $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ 로 존재하며 그 내층에는 $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{NiO}$ 가 검출되었다. 그러나 280°C에서는 bound water가 거의 존재하지 않으며 $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{NiO}$ 가 급격히 증가하였다.

Fig. 8은 각각 99.9, 99.7 %의 순도를 갖는 Cr과 Ni에 대하여 90°C에서 행한 양극분극곡선을 보여주고 있다. Cr은 매우 낮은 전류밀도 값을 갖는 부동태를 보이고 있으나 Ni은 거의 부동태를 보이지 못하며 Cr에 비하여 1,000 배 이상의 양극분극전류 밀도 값을 나타내었다. 이는 본 시험용액 중에서 $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ 는 매우 보호적인 피막의 역할을 하는 반면에 $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{NiO}$ 는 매우 취약함을 의미한다. 따라서 280°C에서 $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{NiO}$ 분율의 증가는 공식개시저항성이 저하하는 하나의 원인이 된다.

또한 bound water나 금속-OH 결합은 보호적인 특성을 갖는다고 보고되어 왔다. Okamoto와 Shibata⁸⁾는 스테인리스강에서 크롬수산화물 피막은 피막붕괴에 대한 강한 완충력을 갖는다고 제안하였는데 이는 피막내에 존재하는 풍부한 bound water가 피막붕괴시 용출되는 금속이온을 포집함으로써 재부동태화가 용이하기 때문이

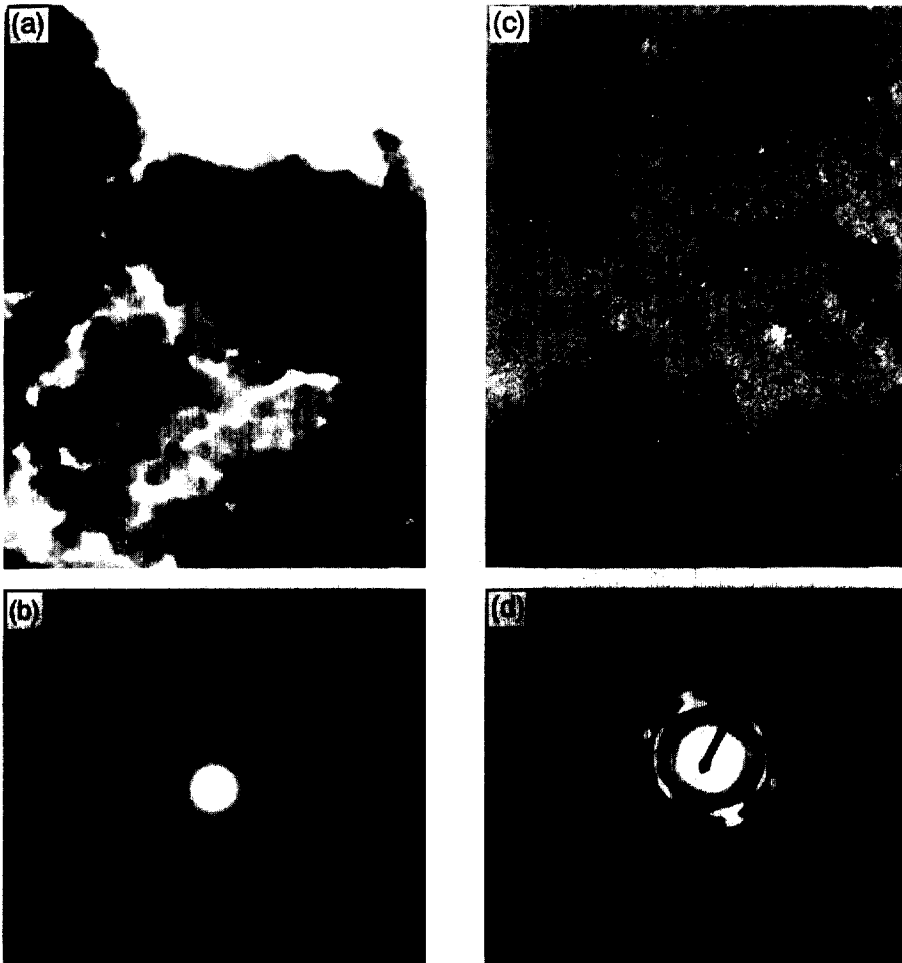


Fig. 7. The bright images and the corresponding transmission electron diffraction patterns of the films formed on Alloy 600MA after potentiodynamic anodic polarization in deaerated 10,000 ppm Cl^- solution at 90°C (a, b) and 280°C (c, d).

라고 설명하였다. Ravez와 Kruger⁹⁾는 스테인리스강 피막내의 금속-OH 결합은 금속-O 결합보다 구조적인 유연성(structural flexibility)을 갖는다고 하였다. Moffat과 Latanision¹⁰⁾ 또한 크롬의 부동태 특성에 관한 연구에서 H_2O 와 OH^- 를 갖는 피막은 결합 유연성(bonding flexibility)이 매우 커서 보호적인 성질을 나타낸다고 제안하였다.

본 연구의 XPS 결과에서 관찰된 O 1s 스펙트럼의 변화는 이들의 제안과 잘 일치한다. 즉

H_2O 와 OH^- 를 갖는 저온 피막은 결합 유연성이 크므로 피막붕괴의 개시처로 작용하는 결합의 생성이 제한될 것이다. 또한 피막붕괴가 일어나더라도 재부동태화가 용이하므로 상대적으로 우수한 공식저항성을 나타내게 될 것이다.

그러나 공식특성의 온도의존성에 기여하는 인자로서 피막의 조성뿐만 아니라 그 구조의 변화 또한 중요함을 주목해야 한다. 피막의 투과 전자 회절패턴으로부터 90°C에서는 비정질의 피막이 형성되나 280°C에서는 결정질 구조의 피막

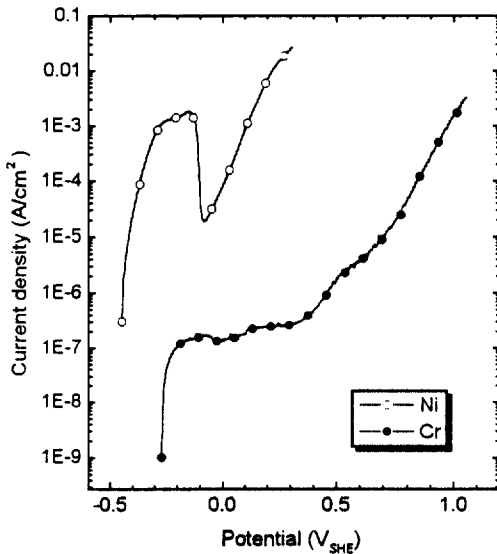


Fig. 8. Potentiodynamic anodic polarization curves for Cr and Ni in deaerated 10,000 ppm Cl^- solution at 90°C.

이 형성됨을 명확히 알 수 있었다. 제안되고 있는 피막 붕괴이론¹¹⁾을 고찰할 때 피막을 통한 공격성 음이온이 기지로 침투해 들어가고 용해된 금속 양이온이 용액 중으로 나올 수 있는 결합이 존재해야 한다. 결정질 피막은 결정립계나 전위(dislocation)와 같은 결함을 포함하므로 결정질 피막의 형성은 곧 피막내에 결합 밀도의 증가를 의미한다.

상대적으로 비정질의 피막은 결합 밀도가 매우 적기 때문에 피막을 통한 이온의 이동이 억제되므로 부식저항성을 크게 향상시킨다.^{8,9,12,13)} 열역학적으로 준안정상인 비정질은 온도, 응력, 전기장의 증가에 의하여 결정질로 변태될 수 있다.¹⁴⁾ 고온일수록 피막의 성장속도가 커지므로 피막 두께가 증가하게 된다. 따라서 피막 내부의 응력 또한 증가하게 될 것이다.¹¹⁾ 이는 본 연구결과에서 제시한 바와 같이, 고온에서는 결정질화가 가속됨을 의미하게 된다. 또한 피막내부의 응력이 임계값에 도달하면 피막내부에 전위나 균열을 형성함으로써 이를 해소할 수 있다.¹⁵⁾

한편 XPS 결과로 볼 때 먼저 생성되는 수산화물은 산화물로 천이한다. 이때 일어나는 탈수와 탈수소 과정은 고온일수록, 즉 피막의 성장속도가 매우 빠르고 결정질 피막이 형성되는 조건에서 촉진되므로 추가적으로 결합을 형성하면서 진행될 가능성이 있다.

이상의 결과를 요약하면 저온에서는 bound water를 함유하는 $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ 가 농축된 비정질 구조로 형성되지만 고온에서는 bound water와 M-OH 결합이 급격히 감소하며 비보호적인 $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{NiO}$ 의 분율이 증가하는 결정질 구조의 산화막이 형성된다. 따라서 저온에서 형성된 결합이 적은 비정질의 피막에서는 피막의 붕괴가 극히 제한되므로 공식 개시저항성이 크며 국부적인 형태의 피트가 형성되지만, 결합 밀도가 큰 결정질 피막이 형성되는 고온에서는 공식 개시저항성이 감소하고 넓은 지역에서의 피막붕괴에 따른 피트 발생 형태를 보이는 것으로 해석된다.

5. 결 론

Alloy 600의 공식거동을 탈기된 10,000 ppm Cl^- 용액 중에서 90~280°C의 온도범위에서 평가하고 피막의 조성과 구조를 각각 XPS와 투과전자회절법으로 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 시험온도가 90에서 220°C로 높아질 때 공식전위는 급격히 감소하며 그 이상의 온도에서는 감소폭이 작았다. 90°C에서는 부식생성물이 채워지지 않은 국부적인 피트, 175~220°C에서는 부식생성물이 채워진 독립적인 형태이나, 280°C에서는 보다 넓은 지역에서 filiform 형태의 피트가 형성되었다.

2. 90°C에서는 피막중에 bound water 및 금속-OH 결합상태의 크롬농축층이 형성되나 280°C로 높아짐에 따라 피막중에 이들이 크게 감소하고 비보호적인 $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{NiO}$ 의 분율이 증가하

였다. 또한 90°C에서는 비정질 구조의 피막이 형성되나 280°C에서는 결정질로 변화하였다.

3. 따라서 조성이 매우 보호적이며 구조적으로 결함이 적은 피막이 형성되는 저온에서는 공식저항성이 우수하며 국부적인 형태의 피트가 형성된다. 그러나 피막의 조성이 비보호적이며 결함밀도가 매우 큰 피막이 형성되는 고온에서는 공식저항성이 저하하며 넓은 지역에서의 피막붕괴가 발생한다.

참 고 문 헌

1. J. R. Park and Z. Szklarska-Smialowska, *Corrosion*, Vol. 41, No. 11, p.665 (1985).
2. L. F. Lin, G. Cragolino, Z. Szklarska-Smialowska, D. D. Macdonald, *Corrosion*, Vol. 37, No. 11, p.616 (1981).
3. W. F. Bogaert and C. Bettendorf, *Electrochemistry and Corrosion of Alloys in High-Temperature Water*, EPRI NP-4705, EPRI, Palo Alto (1986).
4. P. E. Manning and D. J. Duquette, *Corro. Sci.*, Vol. 20, p. 597 (1980).
5. B. Stellwag, *Corrosion*, Vol. 53, No. 2, p.120 (1997).
6. R. M. Carranza and M. G. Alvarez, *Corro. Sci.*, Vol. 38, No. 6, p. 909 (1996).
7. D. D. Macdonald, A. C. Scott, P. Wrentrcek, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 126, p. 908 (1979).
8. G. Okamoto and T. Shibata, *Passivity of Metals*, R. P. Frankenthal and J. Kruger, eds, *The Electrochemical Society*, p. 646 (1978).
9. A. G. Revesz and J. Kruger, *Passivity of Metals*, R. P. Frankenthal and J. Kruger, eds, *The Electrochemical Society*, p. 137 (1978).
10. T. P. Moffat and R. M. Latanision, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 139, No. 7, p. 1869 (1992).
11. T. P. Hoar, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 117, No. 1, p.17C (1970).
12. C. L. McBee and J. Kruger, *Electrochimica Acta*, Vol. 17, p. 1337 (1972).
13. F. P. Fehler, *Passivity of Metals*, R. P. Frankenthal and J. Kruger, eds, *The Electrochemical Society*, p. 181 (1978).
14. Z. Szklarska-Smialowska, *Advances in Localized Corrosion NACE-9*, H. Isaacs, U. Bertocci, J. Kruger, and S. Smialowska, eds, *NACE*, Houston, p. 41 (1990).
15. N. Sridhar, J. M. Rickman and D. J. Srolovitz, *Acta Metallurgica*, Vol. 44, p. 4085 (1996).