

90~280°C의 염화물 환경에서 Alloy 600의 공식 개시 및 성장 거동

허 도 행* · 김 정 수* · 박 용 수**

*한국원자력연구소 원자력재료기술팀, **연세대학교 금속공학과

Pit Initiation and Growth Behavior of Alloy 600 in Chloride Solutions at Temperature Range of 90~280°C

Do Haeng Hur*, Joung Soo Kim* and 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

Pit initiation and growth behavior of Alloy 600 have been evaluated in chloride solutions at temperature range of 90~280°C by use of anodic polarization and immersion testing technique. The pit initiation resistance significantly decreased to 175°C with increasing temperature in terms of the pitting potential and pit density, whereas it showed slower decrease at higher temperature. The growth rate of stable pits, however, decreased with increasing temperature in chloride solutions containing cupric ion. The film formed in chloride solution at 90°C consisted of chromium oxyhydroxide having an amorphous structure, whereas a crystalline film of mixed chromium and nickel oxyhydroxides was formed at 280°C. The higher resistance to initiation at 90°C, therefore, could be due to the protective film of the amorphous chromium oxyhydroxide, and thus to low probability for pits to form. In this case, the pitted area is very small compared with the pit free area leading to increase in the growth rate. The pit initiation would, however, be facilitated at 280°C because of the formation of the defective crystalline film having nonprotective nickel oxyhydroxide, which in turn significantly increases anodic area. Consequently, the growth rate decreases by successive film breakdown around pit mouth and hindering effect of corrosion product on ion diffusion.

Keywords : Alloy 600, pit initiation, pit growth, oxide film, amorphous, crystalline, film breakdown.

1. 서 론

가압경수로형 원자력발전소 증기발생기의 전열관 재료로는 대부분 Alloy 600이 사용되고 있다. Alloy 600은 고온에서의 우수한 기계적 특성 및 부식저항성에도 불구하고 가동연수가 경

과함에 따라 공식(pitting corrosion), 입계부식, 용력부식균열 등의 부식손상을 겪고 있다. 특히 공식은 1981년 Alloy 600을 전열관 재료로 사용한 미국의 Indian Point 3와 Millstone 2 발전소에서 다량의 전열관에 심각한 공식이 발생함으로써 관심의 대상이 되었다.^{1,2)}

이와 관련된 연구들은 공식 발생을 야기하는 환경적 인자를 규명하는데 집중되었으며, 복수기 누설에 의한 염소이온의 농축, 2차 급수 중의 용존산소나 슬러지 중의 구리산화물 등에 의한 산화성 분위기가 주요 원인인 것으로 밝혀지고 있다.³⁻⁷⁾

이러한 기존의 연구는 주로 전기화학적인 방법에 의한 공식전위를 이용하여 저항성을 평가하여 왔다. 이 방법은 빠른 시간 내에 평가가 가능한 장점은 있으나, 공식 개시에 대한 저항성을 유추할 수 있을 뿐이며, 공식의 성장과 관련된 정보는 제공하지 못하는 단점이 있다. 공식의 개시와 성장단계는 분리되어 연구되어야 할 대상이며, 성장속도가 실제적인 측면에서 더 중요한 의미를 갖는다.

또한 대부분의 연구가 Alloy 600이나 800을 대상으로 수행되어 왔다. Alloy 600은 최종 열처리 상태에 따라서 소둔재(mill annealed, MA)와 열처리재(thermally treated, TT)로 나눌 수 있다. 특히 TT재는 응력부식균열에 대한 저항성을 향상시키고자 700℃ 부근에서 5~15시간 열처리하여 입계에 크롬탄화물을 석출시킨 재료이다. 최근에는 Alloy 600에서 나타나는 응력부식균열에 대한 저항성을 보다 향상시키기 위하여 Cr의 함량을 30%로 상향 첨가한 Alloy 690TT 재료를 대체 전열관으로 사용하기 시작하였으나 공식과 관련된 자료는 극히 적으므로 체계적인 자료의 확보가 필요하다.

한편 최근에는 2차 계통의 복수기나 열교환기의 구리합금들을 스테인리스강이나 타이타늄으로 대체하고 있으므로 슬러지 중의 구리성분도 감소하는 추세에 있다. 따라서 구리농도가 적은 분위기에서의 공식 성장에 관한 자료가 필요할 것으로 예상된다.

이러한 연구배경을 근거로 하여 본 연구진은 Alloy 600MA, 600TT 그리고 690TT를 연구 대상재료로 선정하여 공식 개시와 성장 거동에 관한 연구를 진행하고 있다. 본 논문은 그 첫 단

계로서 Alloy 600MA 재료의 연구 결과에 관한 것이다. 시험온도는 증기발생기의 cold shut-down과 hot shut-down 경계온도인 90℃, hot shut-down과 hot stand-by 경계온도인 175℃, 그리고 정상 가동온도인 280℃에서 시험하였다. 공식저항성은 전기화학적인 방법에 의한 개시 저항성과 침지시험에 의한 성장 저항성을 동시에 평가하고 비교하였다. 얻어진 결과는 산화피막 특성과 연관지어 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1 시험 재료

시험에 사용된 재료는 Alloy 600 튜브를 절단하여 사용하였다. 튜브의 외경은 22.23 mm이며 두께는 1.27 mm였다. 재료의 화학조성을 Table 1에 나타내었다. 여기서 Alloy 600은 960℃에서 10분간 소둔한 상태의 재료이다.

2.2 양극분극시험

시편은 튜브 형상의 재료를 절단하여 SiC paper #600으로 최종 연마하였다. 시편의 한쪽 끝에 Alloy 600 lead wire를 점용접하고 이를 PTFE 튜브로 절연하였다.

양극분극곡선은 부식전위로부터 10 mV/min 주사속도의 동전위(potentiodynamic) 법을 이용하여 구하였다. 시험용액은 10,000 ppm Cl⁻ 수용액(0.282 M NaCl)을 사용하였다. 시험은 90~280℃ 온도 범위에서 수행하였다. 시험전에 고순도 질소 가스를 취입함으로써 용존산소 농도를 10 ppb 이하로 조절하였다. 기준전극으로는 Ag/AgCl/0.1 M KCl 외부기준전극을, 상대전극으로는 Pt wire를 사용하였다. 전위는 표준수소전위로 환산하였다.⁸⁾ 반응용기로는 1ℓ 용량의 Ti autoclave를 이용하였으며 시험용액의 부피는 650 ml였다.

2.3 침지시험

공식 성장 거동을 평가하기 위하여 튜브를

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

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

2 cm 길이로 절단한 다음, 균일한 표면 거칠기를 갖도록 외면을 SiC paper #400으로 연마하여 침지시험용 시편으로 사용하였다. 시편과 autoclave와의 접촉에 의한 갈바닉 부식을 배제하기 위하여 PTFE 판 위에 시편을 위치시켰다.

시험용액은 10,000 ppm Cl^- 수용액(0.282 M NaCl) 또는 10,000 ppm Cl^- 수용액에 CuCl_2 를 첨가하여 Cu^{2+} 의 농도를 500 ppm으로 조절된 용액을 사용하였다. 이 때 CuCl_2 첨가에 의한 염소 이온의 양을 고려하여 NaCl의 첨가량을 조절하여 최종 Cl^- 의 농도가 10,000 ppm이 되도록 하였으며, pH는 4이었다. 시험은 90, 175, 280°C에서 수행하였다. 시험전에 고순도 질소 가스를 취입함으로써 용존산소 농도를 10 ppb 이하로 조절된 상태와 용존산소가 포화된 상태의 조건을 이용하여 용존산소 농도의 영향도 평가하였다.

시편을 장입하고 2주일이 경과한 후, 1개의 시편을 꺼내고 새로운 시편과 용액을 장입하고 1주일 동안 더 유지하였다. 따라서 각각 1, 2, 3 주일 동안의 시험 결과를 얻을 수 있도록 하였다. 일부 시험은 연속 2주일간 침지한 후 시험을 종료하였다. 시험용액의 부피가 시험결과에 영향을 준다는 보고가 있으므로⁹⁾ 이를 고려하여 시편 표면적 대비 시험용액 부피는 1 : 8로 일정하게 유지하였다. 반응용기로는 2ℓ 용량의 Ti autoclave를 사용하였다.

피트의 깊이는 마이크로미터가 부착된 광학현미경을 이용하여 측정하였다. 이때 피트 내부의 부식생성물은 90~100°C의 5% NaOH+3% KMnO_4 혼합용액에서 유지한 다음, 90~100°C의 5% $(\text{NH}_4)_2\text{H}_6\text{C}_4\text{O}_7$ +0.5% EDTA 혼합용액에서 처리하여 제거하였다.¹⁰⁾ 튜브를 절단한 시

편을 사용하였으므로 공식은 튜브의 외면, 내면 및 단면 모두에서 일어난다. 본 연구에서는 특별한 언급이 없는 한 시편의 외면에 생성된 피트만을 대상으로 평가하였다.

2.4 산화피막 특성 분석 시험

금속의 국부부식은 산화피막의 특성과 밀접한 관련이 있으므로,¹¹⁾ 공식 거동과 산화피막 특성과의 관계를 규명하기 위하여 산화피막의 조성과 구조를 분석하였다.

산화피막의 조성을 분석하기 위하여 XPS(x-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하였다. 시편을 평면으로 연마하고 0.05 μm 의 알루미나 분말로 polishing 한 다음, 각각 90, 175, 280°C의 탈기된 10,000 ppm Cl^- 용액 중에서 24시간 동안 침지하였다. 꺼낸 시편은 초순수에서 세척하고 질소가스로 건조시킨 후 XPS spectrometer로 장입하였다. XPS 분석에 사용된 장비는 VG Scientific model ESCALAB 200-R이었다. 에너지원으로 Mg-K α (1253.6 eV) x-선을 이용하였으며, 얻어진 스펙트럼은 C 1s(284.6 eV)의 결합에너지로 보정하였다.

산화피막의 구조는 투과전자회절법을 이용하여 분석하였다. 이온 밀링에 의하여 thin foil을 준비한 다음 각각 90, 280°C의 탈기된 10,000 ppm Cl^- 용액 중에서 24시간 동안 침지하여 산화피막을 형성시켰다. 초순수에서 세척한 시편은 그대로 회절 패턴을 얻는데 사용되었다. 사용한 TEM(transmission electron microscope)은 JEOL model 2000FX II이며, 가속전압은 200 kV이었다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 공식 개시 거동

Fig. 1은 90~280°C의 탈기된 10,000 ppm Cl^- 수용액 중에서 측정된 양극분극 곡선을 보여주고 있다. 모든 시험온도에서 공식전위와 부동태

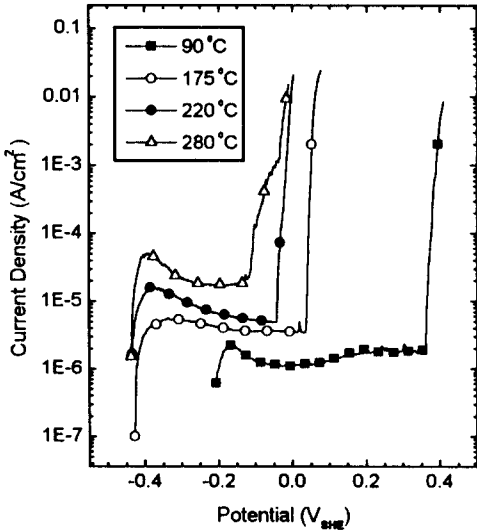


Fig. 1. Potentiodynamic anodic polarization curves of Alloy 600 in deaerated 10,000 ppm Cl⁻ solution at temperature range of 90~280°C.

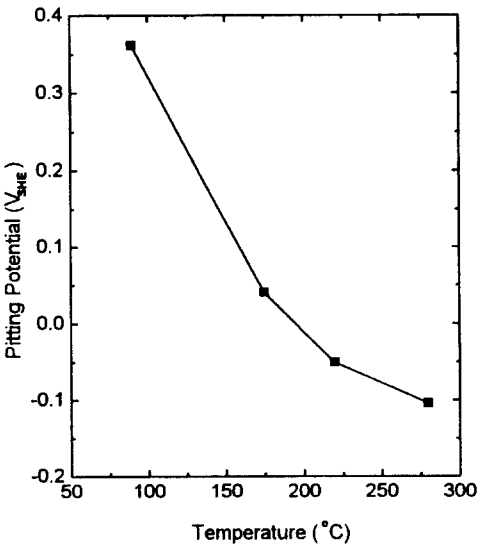


Fig. 2. Effect of temperature on the pitting potential of Alloy 600 in deaerated 10,000 ppm Cl⁻ solution.

구역을 나타내었다. 시험온도가 높아짐에 따라 공식전위가 감소하였으며, 부동태 전위구역이 줄어들고 부동태 전류밀도가 증가하였다.

각각의 온도에 대하여 얻은 양극분극곡선으로부터 공식전위를 정리하면 Fig. 2와 같다. 공식전위는 온도가 175~220°C로 높아짐에 따라 급격히 감소하였고 280°C까지는 비교적 완만한 감소폭을 나타내었다. 이 결과는 공식 개시저항성이 90°C에서 가장 크고 온도 증가에 따라 급격히 감소하며, 280°C에서 공식 발생이 가장 용이함을 의미한다. 이러한 공식전위의 온도의존성은 Alloy 600이나 스테인리스강에서 관찰된 결과들과 잘 일치하는 거동이다.¹²⁻¹⁷⁾ 이와 같이 공식전위가 시험온도에 크게 의존하는 원인은 부동태 피막의 조성 및 구조의 변화와 매우 밀접한 관련이 있음이 보고된 바 있다.¹⁸⁾

10,000 ppm Cl⁻ 수용액과, 여기에 500 ppm Cu²⁺를 첨가한 수용액 중에서 각각 90, 175, 280°C에서 최대 3주일간 침지하여 공식 거동을 관찰하였다.

Fig. 3은 각 시험조건에서 2주일간 침지시험한 결과 공식이 발생한 지역과 발생하지 않은 지역을 표시한 것이다. 세모(△)로 표시한 부분은 시험한 튜브의 외면에는 공식이 발생하지 않았으나 내면과 단면에는 공식이 발생한 지역을 나타낸다. 이 그림으로부터 시험조건이 피트의 발생 영역에 미치는 영향을 뚜렷이 알 수 있다. 즉, 시험온도가 280°C로 높아짐에 따라 공식 개시가 용이하다. 이는 앞에서 양극분극방법에 의하여 측정된 공식전위의 온도에 따른 변화 거동과 잘 일치하는 결과이다. 또한 용존산소가 높을 때, 그리고 Cu²⁺가 존재할 때 공식의 개시저항성은 저하하였다. 즉, 산화성 분위기에서 공식의 개시가 용이함을 알 수 있다.

Fig. 4는 용존산소가 포화된 10,000 ppm Cl⁻ + 500 ppm Cu²⁺ 용액 중에서 3주일 동안 시험한 결과 온도에 따른 피트 밀도(#/cm²)의 변화를 나타낸 것이다. 피트 밀도는 90°C에서 매우 작은 값을 보였으나, 온도가 175°C로 높아짐에 따라서 급격히 증가하였으며 280°C에서는 증가폭이 작았다. 피트의 밀도는 공식의 개시와

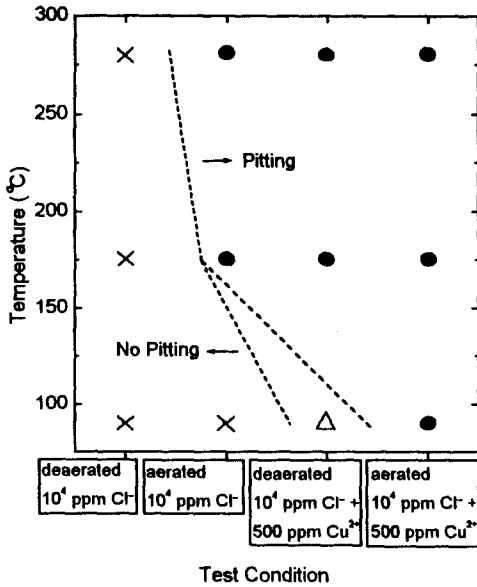


Fig. 3. Pitting susceptibility diagram of Alloy 600 as a function of solutions and temperature after immersion test for 2 weeks.

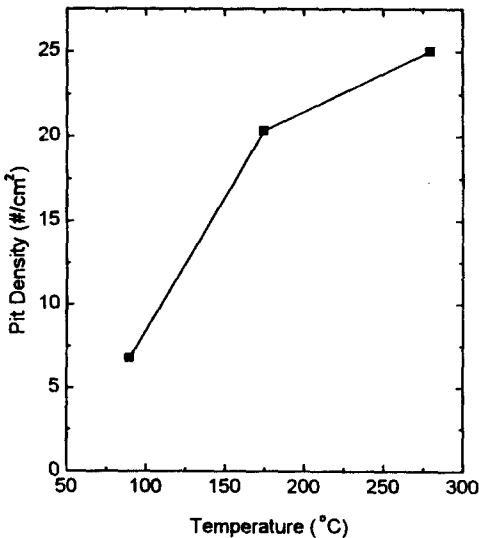


Fig. 4. Effect of temperature on pit density of Alloy 600 after immersion test in aerated 10,000 ppm Cl⁻ solution+500 ppm Cu²⁺ solution for 3 weeks.

연관이 있다. 즉, 피트의 밀도가 큰 것은 공식의 발생이 용이함을 의미한다. 따라서 90°C에서 피

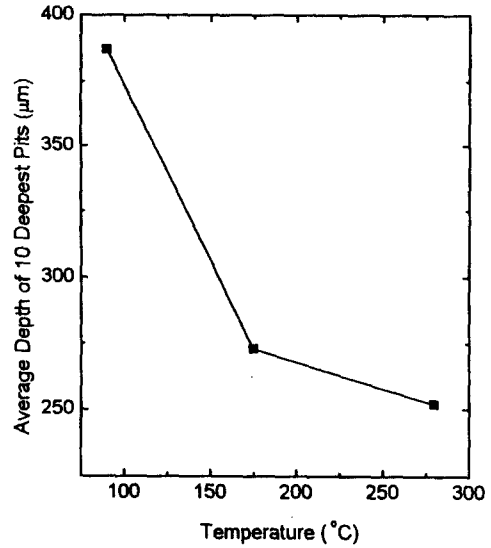


Fig. 5. Effect of temperature on average depth of 10 deepest pits of Alloy 600 after immersion test in aerated 10,000 ppm Cl⁻ solution + 500 ppm Cu²⁺ solution for 3 weeks.

트의 밀도가 극히 적은 것은 공식의 개시저항성이 크며, 175°C 이상에서 피트의 밀도가 크게 증가한 것은 공식 개시저항성이 크게 저하함을 보여준다.

Fig. 2~4는 시험방법과 평가방법의 차이에도 불구하고 시험온도에 따른 공식 개시저항성에 관한 일관성 있는 결과를 제시해 준다. 즉, 양극 분극에 의한 공식전위, 침지시험에 의한 공식발생 여부 및 피트 밀도의 관점에서 모두 시험온도가 90°C에서 175°C로 높아짐에 따라서 공식 개시저항성이 급격히 감소하며, 280°C에서 가장 낮았다.

3.2 공식 성장 거동

Fig. 5는 용존산소가 포화된 10,000 ppm Cl⁻ + 500 ppm Cu²⁺ 용액 중에서 3주일 동안 시험한 재료들의 온도에 따른 피트 깊이의 변화를 나타낸 것이다. 여기서 평균깊이는 제일 깊은 10개의 피트 깊이를 산술 평균한 값이다. 평균

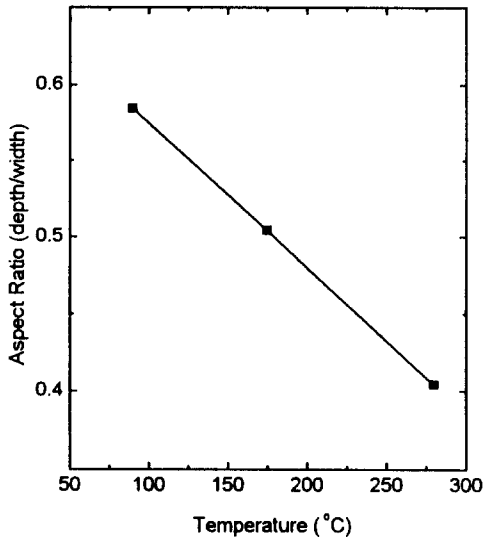


Fig. 6. Effect of temperature on aspect ratio of the pits in Alloy 600 after immersion test in aerated 10,000 ppm Cl^- solution+500 ppm Cu^{2+} solution for 3 weeks.

깊이는 90°C에서 가장 깊었으며, 175°C로 온도가 높아짐에 따라서 급격히 감소하고 280°C에서 가장 얇았다. 피트의 깊이는 공식의 성장속도에 대한 직접적인 척도가 된다. 90°C에서는 피트의 개시는 매우 어려우나 일단 생성된 피트의 성장은 매우 빠르게 일어났다. 반면에 280°C에서는 피트의 생성은 용이하나 성장속도는 저온에 비하여 느림을 알 수 있다. 즉, 공식 개시저항성이 가장 큰 온도에서 성장속도가 가장 크며, 공식 개시저항성이 가장 작은 온도에서는 성장속도가 가장 작음을 의미한다. 이와 같은 거동의 원인은 뒤에서 기술하는 바와 같이 시험온도에 따른 산화피막의 특성 변화 및 부식생성물의 역할과 관련이 있는 것으로 판단된다.

Fig. 6은 용존산소가 포화된 10,000 ppm Cl^- +500 ppm Cu^{2+} 용액 중에서 3주일 동안 시험한 후 온도에 따른 피트의 aspect ratio(depth/width)를 표시한 것이다. 여기서 aspect ratio란 피트의 깊이를 피트 입구의 직경으로 나눈 값이다. 90°C에서 가장 큰 값을 나타내었으며, 시험

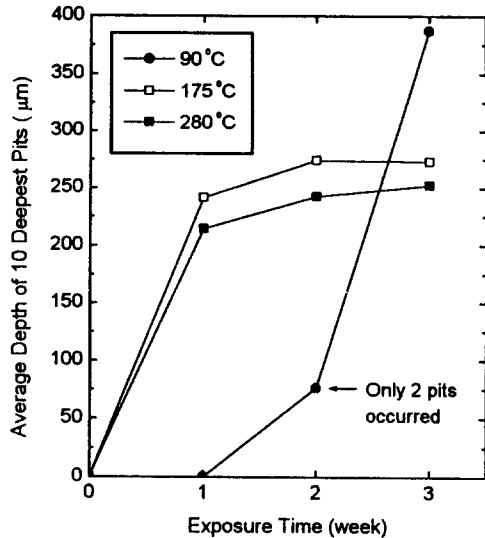


Fig. 7. Variation of average depth of 10 deepest pits in Alloy 600 with exposure time in aerated 10,000 ppm Cl^- solution+500 ppm Cu^{2+} solution at 90~280°C.

온도가 280°C로 높아짐에 따라서 감소하고 있다. 즉, 고온에서 넓은 형태의 피트가 형성됨을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 저온에서는 깊이 방향으로의 성장이 용이하게 일어나는 반면에, 고온에서는 깊이 방향으로의 성장이 제한되고 측면으로의 성장이 촉진됨을 의미한다.

Fig. 7은 각각 90, 175, 280°C의 용존산소가 포화된 10,000 ppm Cl^- +500 ppm Cu^{2+} 용액 중에서 시간에 따른 피트 성장 곡선을 나타낸 것이다. 90°C의 경우 2주일만에 단지 2개의 피트가 형성되기 시작하였으나 3주일 경과 후에는 급격한 성장속도를 나타내었으며 피트의 밀도도 증가하였다. 즉, 피트의 개시는 어려우나 일단 생성된 피트의 성장은 매우 빠르게 일어남을 알 수 있다. 그러나 175와 280°C의 경우에는 1주일만에 피트가 발생하였고, 시간이 경과함에 따라 피트의 깊이는 완만한 증가를 보이고 있다. 따라서 피트의 성장 속도는 생성 초기에 매우 빠르지만 점차 느려짐을 알 수 있다. 여기서 언급해 둘 것은 90°C에서 2주일 시험한 시편의 경우

시편의 내면에서는 280 μ m 깊이의 피트가 형성되었음이 관찰되었으며, 단면에서는 약 1.5 mm 깊이의 피트가 관찰되었다는 점이다. 이는 튜브 내면과 외면은 응력상태와 표면 거칠기 등의 차이가 있고, 피트의 성장은 중력방향으로 진행하기 쉽기 때문¹⁹⁾에 유발된 현상으로 추정되나 이에 대하여는 보다 체계적인 연구가 이뤄져야 할 것으로 보인다.

3.3 피트 형상

양극분극에 의하여 형성된 피트의 형상 또한 온도에 따라 크게 변화하였다. 90 $^{\circ}$ C의 경우, 그 내부에 부식생성물이 거의 없는 독립적인 피트의 형상을 보였다. 175 $^{\circ}$ C의 경우, 부식생성물이 피트 내부에 채워진 독립적인 피트가 형성된 반면에, 280 $^{\circ}$ C에서는 국부적인 피트 외에도 폭이 넓은 filiform 형태의 피트가 넓은 지역에 걸쳐서 형성되었다. 한편 10,000 ppm Cl⁻ 용액 중에서 침지시험에 의하여 형성된 피트의 형상 역시 재료에 관계없이 양극분극에 의하여 형성된 피트의 형태와 매우 유사하였다. 양극분극에 의한 피트 형상에 관한 내용은 다른 논문에서 상세히 보고한 바 있으므로,¹⁸⁾ 본 논문에서는 10,000 ppm Cl⁻ + 500 ppm Cu²⁺ 수용액 중에서 형성된 피트의 형상에 대하여 기술하기로 한다.

Fig. 8은 각각 90, 175, 280 $^{\circ}$ C의 용존산소가 포화된 10,000 ppm Cl⁻ + 500 ppm Cu²⁺ 수용액 중에서 형성된 피트의 형상을 나타낸 것이다. Fig. 8(a)는 90 $^{\circ}$ C에서 생성된 피트를 위에서 관찰한 것으로서 반구형의 모양이며 피트 내부에는 부식생성물이 거의 존재하지 않는다. 피트 내부에서 보이는 일부의 산화물은 재료를 undercutting 하면서 성장하는 피트 상부 외표면의 산화물층이 붕괴되어 내려앉은 것으로 보인다. 표면 산화물층과 일부의 부식생성물을 제거한 후의 모습이 Fig. 8(b)에 나와 있다. 피트의 바닥이 결정학적 방위에 따른 부식(crystallographic attack)을 받는 특성을 나타내었다. 175 $^{\circ}$ C

에서 형성된 피트의 단면은 Fig. 8(c)에 보인 바와 같이 재료를 undercutting하는 형태로서 내부에는 딱딱한 부식생성물로 채워져 있으며, 피트 상부에는 부식생성물의 덮개가 존재하였다. 부식생성물을 제거하고 관찰한 형상은 Fig. 8(d)에서와 같이 반구형의 모습이며 피트의 바닥이 결정학적 방위에 따른 부식 양상을 나타내었다. 한편 280 $^{\circ}$ C에서는 Fig. 8(e)에 보인 바와 같이 표면을 undercutting하는 타원형에 가까운 피트가 형성되었으며 부식생성물로 채워져 있다. 그러나 피트 바닥의 형상은 Fig. 8(f)에서와 같이 입계와 쌍정계면에서 깊은 IGA의 모습이 관찰되었다. 한편 탈기된 조건에서 형성된 피트의 형상도 동일한 경향을 나타내었다.

Fig. 9는 Fig. 8(e)에 보인 피트 내부의 부식생성물에 대한 WDS 분석 결과이다. 부식생성물은 기지에 비하여 상대적으로 Cr이 농축되어 있으며 Ni과 Fe이 결핍된 산화물로 존재하였다. 기타 미량 원소로서 Ti과 Cl가 검출되었다. 특히 Ni과 Fe은 피트의 내부보다는 입구와 덮개 부위에서 다소 높게 나타났다. Pourbaix diagram에 의하면²⁰⁾ 본 시험조건에 가까운 300 $^{\circ}$ C, pH 5 이하에서 Cr-산화물은 Ni-산화물이나 Fe-산화물에 비하여 매우 안정하다. 또한 피트 내부의 pH는 bulk보다 현저히 낮을 것이다.^{3,19)} 따라서 양극반응에 의하여 용해된 Cr 이온은 가수분해 과정을 통하여 Cr-산화물로 피트 내부에 침적된다. 그러나 Ni, Fe 이온은 그 산화물의 용해도가 크기 때문에 피트 밖의 용액 중으로 확산되어 나가며, 상대적으로 pH가 높은 bulk 용액 중에서 산화물로 일부 석출될 가능성이 있다. Ni과 Fe의 산화물이 피트의 내부보다는 입구와 덮개에서 주로 검출되는 것은 이러한 현상을 반영한 것임을 알 수 있다. 또한 Ti-carbonitride는 용해되지 않고 부식생성물 중에 그대로 존재하고 있음이 관찰되었다. 이는 피트 내부에서 Ti이 항상 검출되는 이유를 잘 설명해 준다.

특히 시험용액에는 S 성분이 존재하지 않음

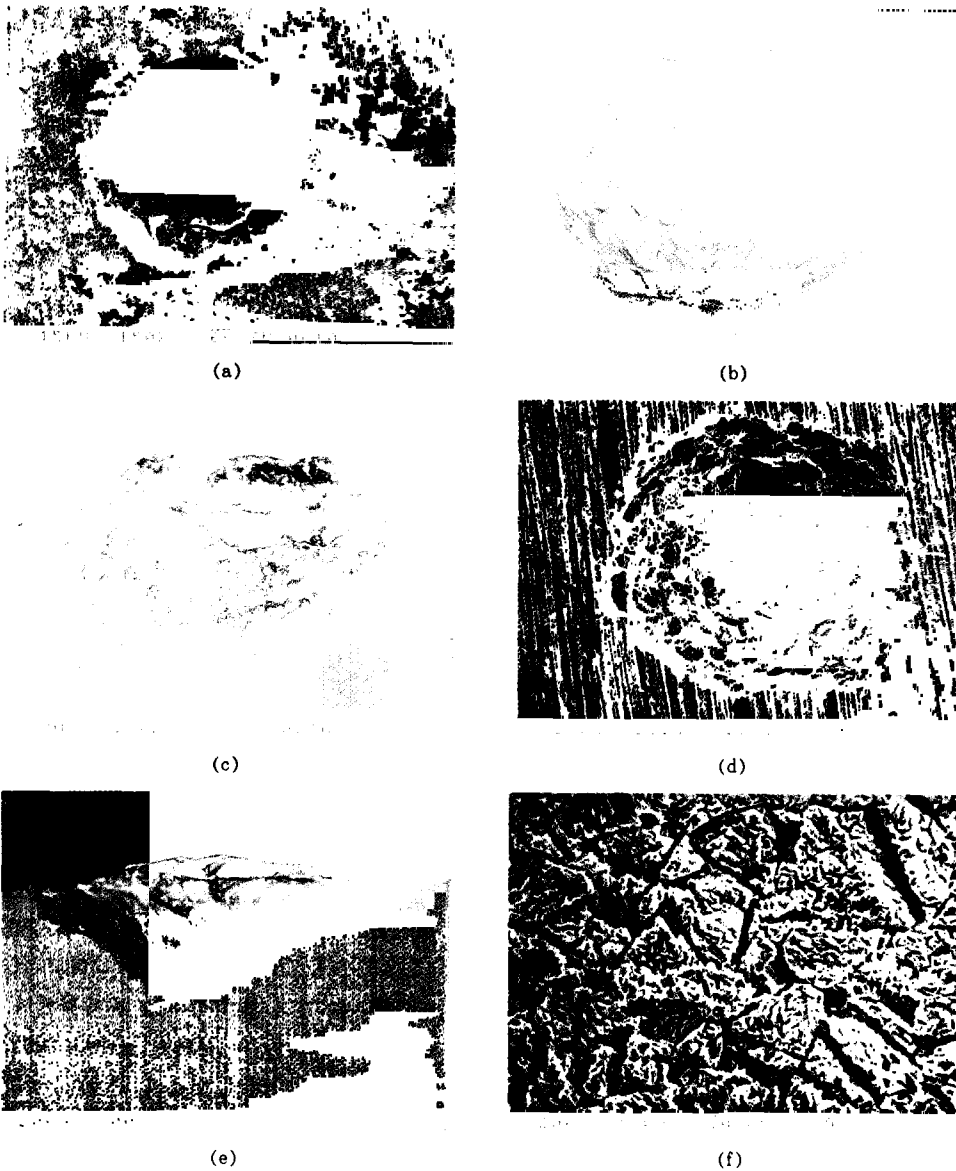


Fig. 8. Pit morphologies of Alloy 600 after immersion test in aerated 10,000 ppm Cl^- solution + 500 ppm Cu^{2+} solution ; (a, b) 90°C, (c, d) 175°C, (e, f) 280°C. (b), (d) and (f) show the morphology after cleaning the corrosion product.

며, 재료 중의 S 함량이 0.001% 미만임에도 불구하고 S가 종종 검출되고 있다. 이러한 결과는 다른 연구자들도 보고한 바 있으나 S의 유래는 명확히 규명된 바 없다.^{6,7,10,21)} 그러나 최근 저자들은 Alloy 600의 미세구조적인 공식 개시

처는 Ti-carbonitride이며, Ti-carbonitride의 표면에는 S 편석층과 (Mg, Ca)S 형태의 황화물이 존재함을 보고한 바 있다.^{22,23)} 다공성의 산화물인 부식생성물의 밀도는 기지에 비하여 극히 작을 것이므로 적은 양의 황화물이라도 용해되어

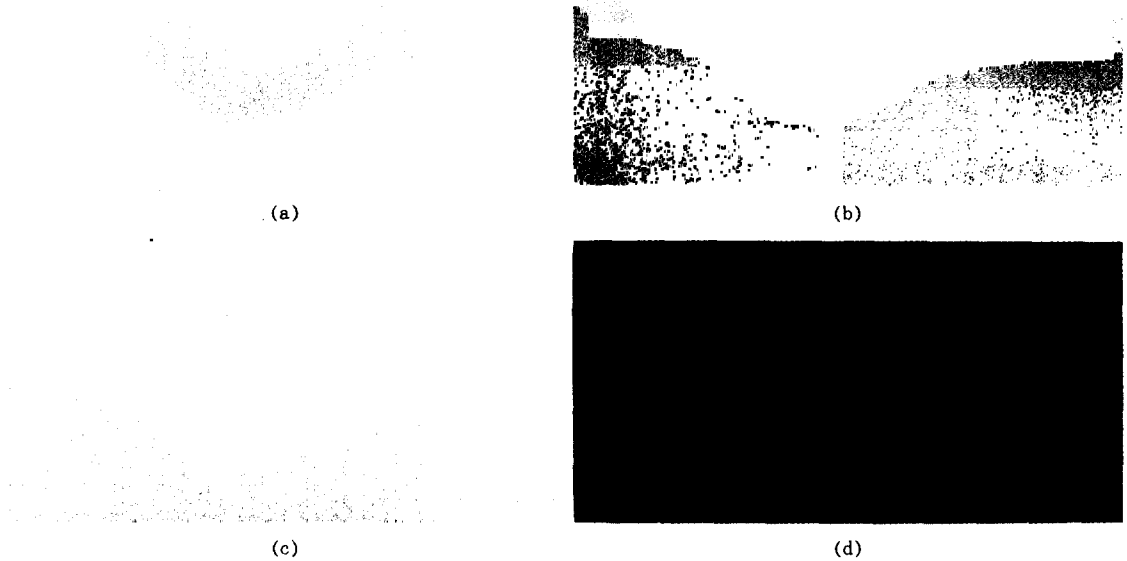


Fig. 9. X-ray dot mapping by WDS in corrosion product of the pit shown in Fig. 8(e) ; (a) Cr, (b) Ni, (c) Fe, (d) S.

부식생성물에 개재되면 S의 검출이 가능할 것으로 판단된다.

3.4 산화 피막 특성

본 연구에서 얻어진 공식 거동에 대한 기구적 접근을 위하여 산화피막의 특성을 분석하였다. 10,000 ppm $\text{Cl}^- + 500$ ppm Cu^{2+} 수용액에서는 수 시간만에 공식이 발생하였으므로 10,000 ppm Cl^- 수용액 중에서 산화피막을 형성시켰다.

Fig. 10은 탈기된 10,000 ppm Cl^- 용액 중에서 각각 90, 175, 280°C의 온도에서 24시간 침지하여 생성된 산화 피막으로부터 얻은 XPS 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 것이다. 이때의 take-off angle은 15도였다. 90°C에서는 Cr과 O의 피크만 관찰되었으나, 280°C에서는 Ni의 피크가 추가로 관찰되었다. 모든 온도에서 Fe의 피크는 나타나지 않았다. Cr $2p_{3/2}$ 피크는 577.3 eV와 576.4 eV에서 주된 피크를 나타내었는데

이들은 각각 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 와 Cr_2O_3 의 Cr^{3+} 로 분석되었다. 90°C에서 Cr은 대부분 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 로 존재하며, 온도가 280°C로 높아짐에 따라 Cr_2O_3 의 분율이 증가함을 보여주고 있다. O 1s 피크는 O^{2-} (529.9 eV), OH^- (531.4 eV) 그리고 H_2O (532.9 eV)의 세 가지 결합상태로 존재하였다. 90°C에서는 OH^- 와 H_2O 의 분율이 높으나 280°C로 온도가 높아짐에 따라서 이들의 분율이 급격히 감소하고 O^{2-} 의 피크가 커지고 있다. 이는 Cr $2p_{3/2}$ 피크의 변화 거동과 잘 일치하는 결과이다. 한편, 280°C에서만 검출된 Ni $2p_{3/2}$ 피크는 각각 NiO (854.3 eV), $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (855.6 eV), NiCl_2 (856.8 eV)의 결합상태로 존재하였다.

이상의 피막조성 분석결과로부터 90°C에서 형성된 산화피막 외층의 조성은 수화된 $\text{Cr}(\text{OH})_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 인 반면에, 280°C에서 형성된 피막은 니켈 화합물이 $\text{Cr}(\text{OH})_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 와 혼재함을 알 수 있다. $\text{Cr}(\text{OH})_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 는 본 시험조건에서 매우 안

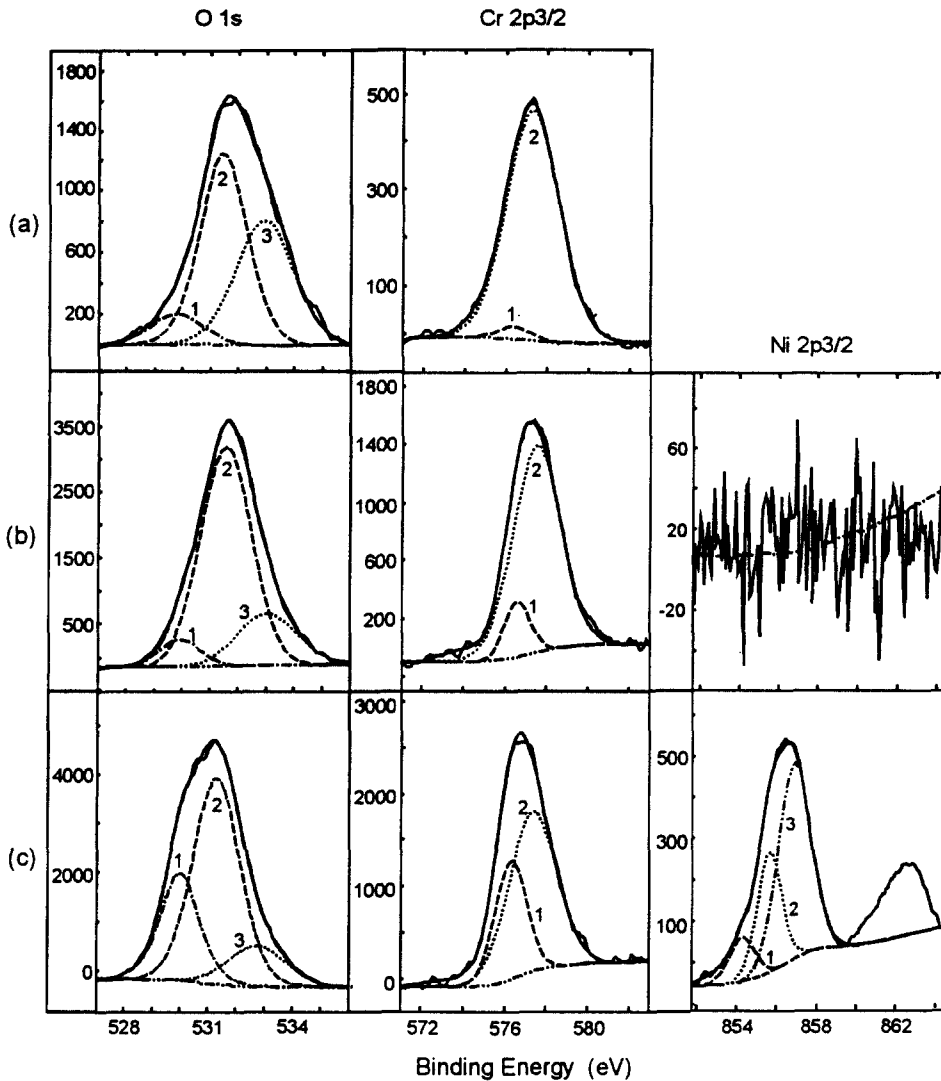


Fig. 10. XPS spectra from the films formed on Alloy 600 after immersion in deaerated 10,000 ppm chloride solution for 24 hours at (a) 90°C, (b) 175°C, (c) 280°C. The peak numbers correspond to ; O 1s : 1. O^{2-} , 2. OH^- , 3. H_2O , Cr $2p_{3/2}$: 1. Cr_2O_3 , 2. $Cr(OH)_3$, Ni $2p_{3/2}$: 1. NiO, 2. $Ni(OH)_2$, 3. $NiCl_2$.

정한 부동태를 형성하는 보호피막의 역할을 하지만, $Ni(OH)_2/NiO$ 는 부동태 형성에 기여하지 못하며 매우 비보호적이다.¹⁸⁾ 또한 G. Okamoto 등²⁴⁾은 스테인리스강에서 크롬수산화물 피막이 피막 붕괴에 대한 강한 완충력을 갖는 것은 피막중의 H_2O 가 용해된 금속이온과 반응하여 재부동태화를 촉진하기 때문이라고 제안한 바 있다.

Fig. 11은 thin foil을 각각 90, 280℃의 탈기된 10,000 ppm Cl^- 용액 중에서 24시간 침지하여 생성된 산화피막에 대한 투과전자 회절시험 결과를 나타낸 것이다. 90℃에서는 diffuse halo가 명백한 비정질 패턴을 나타내었다. 그러나 280℃에서는 여러 개의 뚜렷한 회절 ring들이 관찰되었다. 따라서 90℃에서는 비정질의 피막

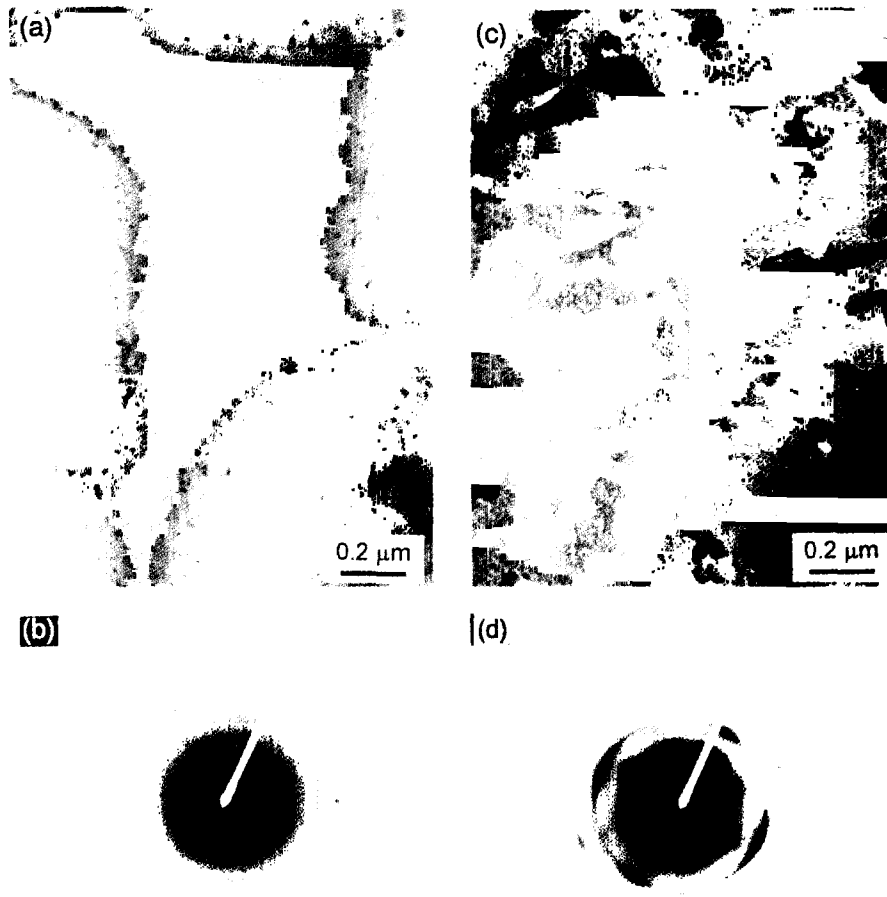


Fig. 11. Bright images and the corresponding transmission electron diffraction patterns of the films formed on Alloy 600 after immersion in deaerated 10,000 ppm Cl^- solution for 24 hours at 90 °C (a, b), and 280 °C (c, d).

이 형성되나, 280 °C에서는 nanocrystallite 형태의 결정질 구조를 갖는 피막이 형성됨을 분명히 알 수 있다. 제안되고 있는 피막 붕괴이론²⁵⁾들에 의하면 공격성 음이온이 피막에 흡착하거나 피막속으로 침투해 들어가고, 용해된 금속 양이온이 용액 중으로 나올 수 있는 결함이 존재해야 한다. 결정질 피막은 결정립계나 전위(dislocation)와 같은 결함을 포함하므로 결정질 피막의 형성은 곧 피막내에 결함 밀도의 급격한 증가를

의미한다. 상대적으로 비정질의 피막은 결함 밀도가 극히 적기 때문에 피막을 통한 이온의 이동이 억제되므로 부식저항성을 크게 향상시킨다.²⁶⁻²⁸⁾

본 연구에서 얻어진 온도에 따른 피트의 개시와 성장 거동의 변화는 이상과 같은 온도에 따른 피막 특성의 차이에서 그 원인을 찾을 수 있을 것으로 판단된다. 즉, 조성적으로 매우 보호적인 $\text{Cr}(\text{OH})_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 가 구조적으로는 비정질 피

막이 형성되는 90℃에서는 피트의 발생이 극히 제한되므로 공식의 개시저항성이 매우 크다. 따라서 피트의 밀도가 매우 작게 된다. 또한 발생된 피트의 인접표면 역시 매우 보호적인 피막으로 존재하고 있으므로 성장하는 피트의 음극반응을 안정적으로 담당하는 역할을 하게 된다. 따라서 극히 일부의 지역에서 피트 성장의 양극반응이 집중되는 결과로 인하여 깊은 피트를 형성하게 될 것이다. 그러나 280℃에서는 비보호적인 $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiO}$ 가 개재된 조성의 피막이 형성될 뿐만 아니라, 피막붕괴에 필요한 결합의 밀도가 매우 큰 결정질 피막이 형성되므로 공식의 개시가 매우 용이하다. 따라서 피트의 밀도가 급격히 증가하게 된다. 발생한 피트의 성장 측면에서는 피트의 인접표면도 결합 밀도가 크기 때문에 보호적이지 못하며 쉽게 붕괴된다. 따라서 깊이 방향으로의 집중적인 성장이 어렵게 된다. 또한 조밀한 인접피트들이 합체될 확률도 커지게 된다. 이는 280℃에서 생성된 피트의 aspect ratio가 매우 작아지는 결과로부터도 잘 뒷받침된다. 결과적으로 공식 반응에서 양극면적의 급격한 증가와 음극면적의 감소를 초래하므로 성장속도가 작아진다. 또한 피트 내부의 부식생성물은 용해된 금속이온 및 공격성 음이온의 이동을 방해하는 장벽으로 작용할 것이다. 따라서 피트 바닥에서의 부식전류는 감소하게 된다.

4. 결 론

90~280℃의 염화물 수용액 중에서 Alloy 600의 공식 개시와 성장 거동을 평가하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 공식전위와 피트 밀도의 관점에서 시험온도가 90℃에서 175℃로 높아짐에 따라서 공식 개시저항성이 급격히 감소하며, 280℃에서 가장 낮았다.

2. 구리 이온과 용존산소가 존재하는 산화성 분위기에서 공식의 성장속도는 90℃에서 가장

크며, 온도가 280℃로 높아짐에 따라서 감소하였다.

3. 90℃에서는 비정질 구조를 갖는 보호적인 $\text{Cr(OH)}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 피막이 형성되므로 공식 개시저항성이 우수하나, 피트 인접 피막의 붕괴 저항성이 크며 피트 밀도가 작고 부식생성물이 존재하지 않으므로 피트의 성장 속도는 커진다.

4. 280℃에서는 $\text{Cr(OH)}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 와 비보호적인 $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiO}$ 가 혼재된 결정질 피막이 형성되므로 공식 개시저항성이 감소한다. 한편 피트 인접 피막의 붕괴 저항성 감소, 피트 밀도의 급격한 증가에 의한 양극면적의 증가, 부식생성물에 의한 이온 이동 억제 효과에 의하여 피트의 성장 속도는 작아진다.

References

1. P. R. Habicht, *Workshop Proceedings: Pitting in Steam Generator Tubing*, EPRI NP-3574-SR, p. 2-1, EPRI, Palo Alto, CA (1984).
2. A. K. Agrawal, *Workshop Proceedings: Pitting in Steam Generator Tubing*, EPRI NP-3574-SR, EPRI, p. 3-1, Palo Alto, CA (1984).
3. S. L. Harper, P. L. Daniel, B. P. Miglin and G.J. Theus, *Proc. 2nd Int. Symp. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System-Water Reactors*, p. 227, La Grange Park, IL, ANS (1986).
4. D. S. Choi, V. B. Rajan, G. S. Was, T. Szaban, *Proc. 3rd Int. Symp. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System-Water Reactors*, p. 429, Warrendale, PA, AIME, (1988).
5. J. Hickling and N. Wieling, *Corrosion*, **37**, 147 (1981).
6. J. F. Hall, R. S. Frisk, K. E. Marugg, A. S. O'Neill, *Investigation of Causes and Corrective Actions for Pitting in Steam Generator Tubes: Prototypic Tests*, EPRI NP-5248, EPRI, Palo Alto, CA (1987).
7. J. F. Sykes, A. K. Agrawal, *Pitting in Steam*

- Generator Tubing : Causes and Corrective Actions, EPRI NP-5207, Final Report, EPRI, Palo Alto, CA (1987).
8. D. D. Macdonald, A. C. Scott, P. Wrentrcek, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 908 (1979).
 9. D. S. Choi and G. S. Was, *Corrosion*, **46**, 100 (1990).
 10. I. F. Sykes and M. J. Angwin, W. E. Berry, Pitting Corrosion of Alloy 600 Steam Generator Tubing : Results of a Laboratory Scoping Study, EPRI NP-3905, EPRI, Palo Alto, CA (1985).
 11. 박용수, 금속부식, p. 137, 민음사, 서울 (1988).
 12. J. R. Park and Z. Szklarska-Smialowska, *Corrosion*, **41**, 665 (1985).
 13. L. F. Lin, G. Cragnolino, Z. Szklaska-Smialowska, D. D. Macdonald, *Corrosion*, **37**, 616 (1981).
 14. W. F. Bogaert and C. Bettendorf, Electrochemistry and Corrosion of Alloys in High-Temperature Water, EPRI NP-4705, EPRI, Palo Alto, CA (1986).
 15. P. E. Manning and D. J. Duquette, *Corro. Sci.*, **20**, 597 (1980).
 16. B. Stellwag, *Corrosion*, **53**, 120 (1997).
 17. R. M. Carranza and M. G. Alvarez, *Corro. Sci.*, **38**, p. 909 (1996).
 18. D. H. Hur, J. S. Kim, and Y. S. Park, *J. Corro. Sci. Soc. of Korea*, **26**, 486 (1997).
 19. M. G. Fontana and N. D. Greene, Corrosion Engineering, p. 48, Prentice-Hall, Inc., New Jersey (1978).
 20. C. M. Chen, K. Aral, G. J. Theus, Computer-Calculated Potential pH Diagrams to 300°C, EPRI NP-3137, Vol. 1, EPRI, Palo Alto, CA (1987).
 21. Z. Szklarska-Smialowska, J. R. Park, D. Grimes, Causes of and Corrective Actions for Pitting in Steam Generator Tubing, EPRI NP-5037, EPRI, Palo Alto, CA (1987).
 22. D. H. Hur, K. M. Kim, J. S. Kim, and Y. S. Park, *J. Corro. Sci. Soc. of Korea*, **27**, 32 (1998).
 23. D. H. Hur, U. C. Kim, U. C. Lee, and Y. S. Park, *J. Corro. Sci. Soc. of Korea*, **27**, 43 (1998).
 24. G. Okamoto and T. Shibata, Passivity of Metals, p. 646, R. P. Frankenthal and J. Kruger, eds., The Electrochemical Society (1978).
 25. Z. Szklaska-Smialowska, Advances in Localized Corrosion NACE-9, p. 41, H. Isaacs, U. Bertocci, J. Kruger, and S. Smialowska, eds., NACE, Houston (1990).
 26. T. P. Hoar, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 17C (1970).
 27. A. G. Revesz and J. Kruger, Passivity of Metals, p. 137, R. P. Frankenthal and J. Kruger, eds., The Electrochemical Society, (1978).
 28. C. L. McBee and J. Kruger, *Electrochimica Acta*, **17**, 1337 (1972).