

## Alloy 600의 부식거동에 미치는 $Ti^{3+}$ 이온의 영향

이 창 봉 · 임 한 귀 · 김 북 회\* · 김 기 주\*\*

전력연구원, \*전북대학교 신소재공학부, \*\*전북대학교 화학공학부

### Effect of $Ti^{3+}$ ion on the Corrosion Behavior of Alloy 600

Chang-Bong Lee, Han-Gwi Lim, Bok-Hee Kim\* and Ki-Ju Kim\*\*

*Korea Electric Power Research Institute*

*\*Department of Materials Engineering, Chonbuk National University*

*\*\*School of Chemical Engineering, Chonbuk National University*

Alloy 600 has been widely used as a steam generator tubing material in pressurized water reactors(PWRs) nuclear power plants. Corrosion of steam generator tubing mainly occurs on the secondary water side. The purpose of this work is primarily concerned with examining the effect of  $Ti^{3+}$  ion concentrations on the corrosion behavior of the Alloy 600 steam generator tubing material. Corrosion behavior of the Alloy 600 steam generator tubing material was studied in aqueous solutions with varying  $Ti^{3+}$  ion concentration at room temperature. Potentiodynamic and potentiostatic polarization techniques were used to determine the corrosion and pitting potentials for the Alloy 600 test material. The addition of  $Ti^{3+}$  ion to 1000ppm showed inhibition effect on the corrosion of Alloy 600. But the corrosion of Alloy 600 was accelerated when the concentration of  $Ti^{3+}$  ion exceeded 1000ppm, it is assumed that the effect of general corrosion of Alloy 600 is more sensitive than pitting corrosion. It is considered that the passive film which was formed on the Alloy 600 surface in the 100ppm  $Ti^{3+}$  ion containing solution is mainly consisted of  $TiO_2$ .

*Keywords : Alloy 600,  $Ti^{3+}$  ion, potentiodynamic polarization, inhibition effect,  $TiO_2$  passive film.*

### 1. 서 론

화력 및 원자력발전소의 복수기 재질은 일부 carbon steel과 Cu-base alloy로 구성되어 있으며, Cu-base alloy 전열관은 열전달율이 우수하여 복수기 규모가 작아짐으로서 제작 및 운전비가 경제적인 장점이 있으나 가동중에 여러 가지 부식이 발생하여 보일러관수를 오염시킨다.<sup>1-6)</sup> 현재는 복수

기 전열관으로 우수한 내식성과 내침식성을 가진 티타늄 전열관을 많이 사용하고 있다. 그러나 복수기의 tubesheet와 water box에 사용되는 재료가 티타늄보다 더 active한 Cu-base alloy와 carbon steel로 되어있기 때문에 티타늄 전열관과 이 두 재료 사이에 galvanic corrosion이 일어나게 된다. 특히 관과 tubesheet 사이의 경계 부분에서 높은 turbulent에 의하여 부식이 더욱 가속되는 것으로

나타났으며, outlet보다 inlet에서 더 심하게 나타났  
다.<sup>7)</sup> 이 galvanic corrosion에 의하여 carbon steel  
로 된 water box나 Cu-base alloy로 된 tubesheet  
가 부식손상을 입게 되는데 이러한 부식손상을 방  
지하기 위하여 복수기에 음극방식을 하여 준다.  
즉, 복수기의 전전성 확보를 위해서 티타늄 tube와  
tubesheet 사이에 -700mV(Ag/AgCl) 정도의 전위  
를 가해 주어 음극방식을 한다.<sup>7)</sup> 그러나 복수기를  
장기간 가동할 경우 여러 가지 주위조건의 변화로  
음극방식 조건이 변하여 과방식이 되었을 경우 티  
타늄 tube 표면에서 수소가 발생하게 되고 이 발  
생 수소가 티타늄 tube 내부로 침투하여 수소화물  
(hydrate)을 형성하게 된다. 수소화물은 매우 취약  
한 화합물로 티타늄 tube 내에 형성되면 tube는 작  
은 충격에서도 쉽게 파괴된다. 이것을 수소취성이  
(hydrogen embrittlement)라 하는데 이것이 티타늄  
재료의 제일 취약한 성질 중의 하나이다.<sup>8)</sup> 이로  
인해 티타늄 전열관이 쉽게 파괴되어 관내에 티타  
늄 화합물의 형성을 증가시킬 수 있다. 따라서 복  
수기 장기 가동에 의하여 주위 조건에 변화가 생  
겼을 경우 과방식이 되지 않게 음극방식 전위를  
적절하게 설정해 주어야 한다.

본 연구에서는 티타늄 복수기 전열관의 파괴로  
생성된 티타늄 산화물이 증기발생기 전열관 재료  
인 Alloy 600의 부식에 미치는 영향을 titanium  
ion을 이용하여 전기화학적 실험으로 고찰하고자  
하였으며, Alloy 600의 표면에 생성된 부동태 피막  
의 생성여부를 ESCA(electron spectroscopy for  
chemical analysis)를 이용하여 확인하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시편 및 실험절차

본 실험에서 사용한 시편은 Table 1과 같은 화  
학조성을 갖는 니켈 합금인 Alloy 600이며 실험  
절차는 Fig. 1과 같다.

### 2.2 시편처리 및 실험용액

시편은 원통형으로 직경 12.5mm, 길이 25mm로  
가공하였으며, 시편과 potentiostat와의 전기적 접

Table 1. Chemical compositions of Alloy 600 test material(wt%)

Ni	Cr	Fe	Mn	Al	Ti	Si	C	Cu	Mo	P
72.17	16.40	10.13	00.27	00.24	00.22	00.05	00.04	00.03	00.01	

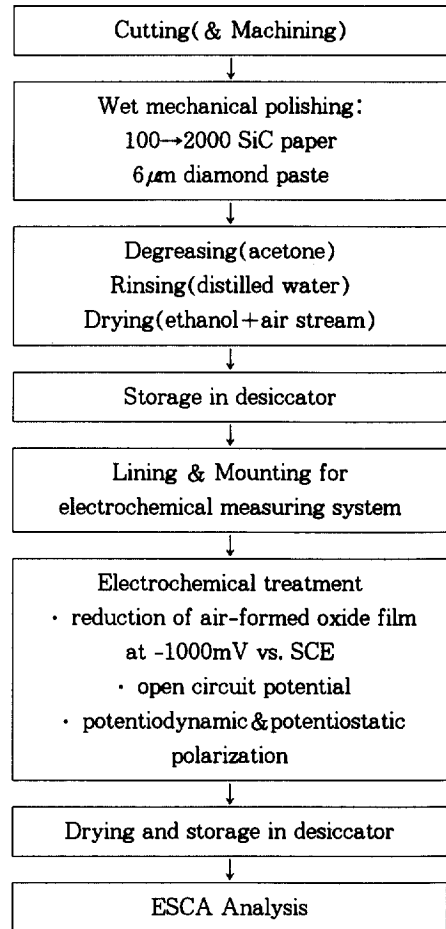


Fig. 1. Schematic diagram of electrochemical experimental procedure.

촉을 위하여 시편 한쪽 면에 직경 3mm의 screw  
hole을 만들어 시편지지대에 부착시킬 수 있도록  
제작하였다. 이렇게 제작된 시편표면은 SiC paper  
#2000까지 polishing한 후 6µm diamond paste로  
면포 위에서 연마하여 경면을 얻었으며 아세톤으로  
탈지하고 증류수로 세척한 뒤 에탄올로 건조하여 작  
업전극(working electrode)으로 사용하였으며, 용액  
에 침지되는 작업전극의 총면적은 11.04cm<sup>2</sup>이었다.

실험용액은 demineralized water와 ICP-AES용  $TiCl_3$  표준용액을 사용하여 제조하였으며, 사용된 demineralized water는 비저항이  $18M\Omega cm$  이상 되는 것을 사용하였다.

### 2.3 분극실험

분극실험은 ASTM G5에 명시된 1L 용량의 multineck flask와 EG&G사의 model 273A Potentiostat/Galvanostat를 이용하였다. 작업전극(working electrode)은 2.2절에서 가공한 원통형의 시편을 사용하였고, 기준전극(reference electrode)은 포화 칼로멜 전극(saturated calomel electrode, SCE)을 그리고, 보조전극(counter electrode)은 고밀도 탄소봉을 각각 사용하였으며, 실험은 상온에서 실행하였다.

분극실험 초기에  $-1000mV$ 의 전위에서 60초 동안 음극 반응시켜 대기 중에서 형성될 수 있는 산화막을 제거하고자 하였으며, 1시간 정도 안정화시킨 뒤 부식전위(corrosion potential,  $E_{corr}$ )를 얻었으며, 부식전위보다  $250mV$  낮은 전위에서  $+1600mV$  까지  $0.5mV/sec$ 의 주사속도로 분극실험을 행하였다. 이러한 동전위 분극실험으로부터 부식전위 및 공식전위를 측정하였으며, 동전위 분극실험으로부터 공식전위 측정이 불가능한 경우는 정전위 분극실험을 통하여 공식전위를 측정하였다.

### 2.4 부식속도(corrosion rate) 측정

선형 분극 저항(linear polarization resistance)법을 이용하여 부식속도를 측정하였다. 이 선형 분극 저항법은 분극저항(polarization resistance,  $R_p$ )을 결정하기 위하여 사용되며, 부식속도는 분극저항과 밀접한 관계를 가지고 있으므로 이 방법을 이용하여 부식속도를 측정하였다.<sup>9)</sup>

선형 분극 저항법을 이용한 부식속도 측정시 주사범위(scanning range)는 부식전위의  $\pm 20mV$  였으며, 주사속도는  $0.1mV/sec$ 였다.

### 2.5 부동태 피막 생성 확인

분극실험 후 부동태 피막의 생성여부를 ESCA를 사용하여 확인하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 분극실험

$Ti^{3+}$  이온의 농도변화에 따른 Alloy 600의 동전위 분극 거동의 실험결과를 Fig. 2에 나타냈다. Fig. 2에서 보듯이  $Ti^{3+}$  이온의 각 농도에 따른 분극거동은 전형적인 분극특성인 활성태(active)영역과 부동태(passive)영역이 뚜렷하게 나타났다.

또한 Fig. 3에서 보면 용액 중  $Ti^{3+}$  이온의 농도가 증가함에 따라 부식전위는  $-0.386V$ 에서  $-0.357V$ 로 약  $30mV$  증가하며, 공식전위 또한  $0.057V$ 에서  $0.141V$ 로  $84mV$  증가하였다. 이러한 결과는  $Ti^{3+}$  이온이 강력한 산화력을 가지고 있어 Alloy 600의 표면에 산화피막을 형성함에 기인한다고 생각된다. 그러나  $Ti^{3+}$  이온의 농도가  $1000ppm$ 을 초과하여  $5000ppm$ 에 이르면 공식전위는  $0.091V$ 로 감소하고, 부식전위는  $-0.395V$ 로 감소한다. 이와 같은 결과는 용액의 pH가 감소하여 산화피막이 부동태 영역을 넘어 탈부동태화 되기 때문으로 생각되며, 이는  $Ti^{3+}$  이온의 농도가  $1000ppm$ 을 초과하면 탈부동태화 되어 전면부식이심화되는 것을 의미한다고 볼 수 있다.

### 3.2 과전위 측정

3.1절의 분극실험을 통해 얻은 실제의 공식전위

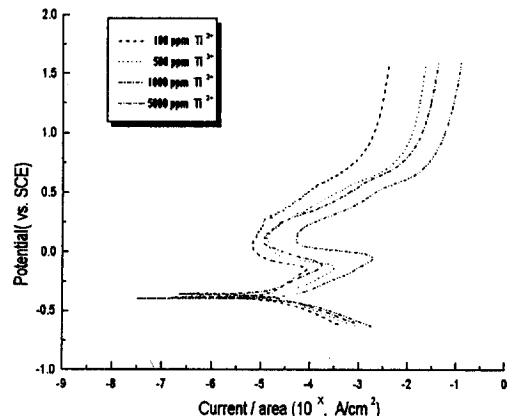


Fig. 2. The potentiodynamic polarization curves for Alloy 600 as a function of  $Ti^{3+}$  ion concentrations.

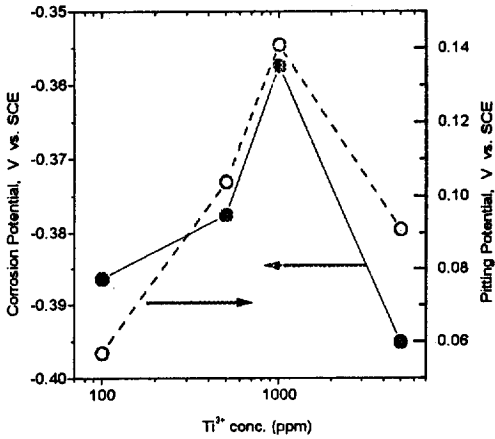


Fig. 3. The effect of  $Ti^{3+}$  ion concentrations on the corrosion potential ( $E_{corr}$ ) and pitting potential ( $E_{np}$ ).

( $E_{np}$ ) 값과 Alloy 600의 평형상태에서의 전위인 부식전위( $E_{corr}$ ) 값의 차이로 각 실험용액에서 Alloy 600의 공식 발생에 대한 저항성을 비교할 수 있었다.

이와 같이 공식전위( $E_{np}$ )와 부식전위( $E_{corr}$ ) 값의 차이를 임계 과전위(critical overpotential,  $E_{np}-E_{corr}$ ),  $E_p$ 라하며, Fig. 4에  $Ti^{3+}$  이온의 농도 증가에 따른 각 실험용액에서의 Alloy 600의 임계 과전위 값의 변화를 나타내었다.

$Ti^{3+}$  이온은 농도가 1000ppm을 초과하면 임계 과전위 값이 감소하고 있어 공식 발생의 저항성이 증가하고 있음을 확인할 수 있다. Fig. 3의 결과와 비교할 때  $Ti^{3+}$  이온의 첨가량이 1000ppm을 초과하면 공식보다는 전면부식에 의한 시편의 손상이 큼을 알 수 있다.

3.3 부식속도(corrosion rate) 측정

Fig. 5는 각 용액에서 선형 분극 저항(linear polarization resistance)법을 이용해 Alloy 600의 부식속도 측정 결과이다. 동전위 분극실험을 통해 얻은 결과와 거의 유사한 경향의 결과를 나타내고 있다. 즉, Alloy 600의 부식속도에 미치는  $Ti^{3+}$  이온의 영향을 살펴본 결과 분극실험을 통해 얻은 결과와 유사하게  $Ti^{3+}$  이온의 농도가 증가할수록 부식속도가 감소하다가 1000ppm을 초과하면 pH의

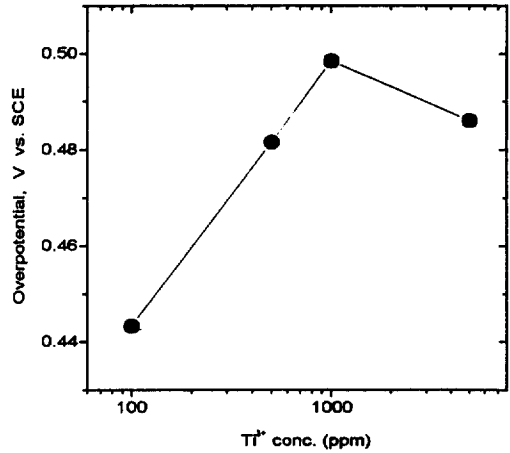


Fig. 4. The effect of  $Ti^{3+}$  ion concentrations on the overpotential ( $E_p$ ).

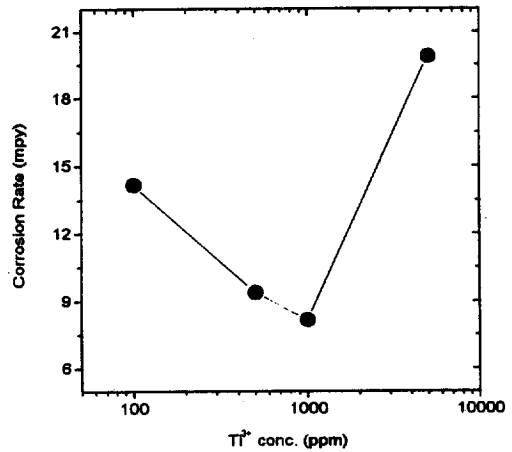


Fig. 5. The effect of  $Ti^{3+}$  ion concentrations on the corrosion rate.

감소로 인하여 전면부식이 발생하여 오히려 부식속도가 급증하고 있음을 알 수 있다.

3.4 부동태 피막의 생성확인

Fig. 6은 Alloy 600의 시편에 일정한 전위를 인가하고 전기화학적 처리를 한 후 시편 표면에 부동태 피막의 생성 여부와 모재의 주요성분인 Ni, Cr 및 Fe등 각 성분들의 결합 상태를 ESCA 분석한 결과이다. 여기서 시편에 인가된 일정 전위와 시편의 전기화학적인 처리는 이미 Fig. 2의 동전위

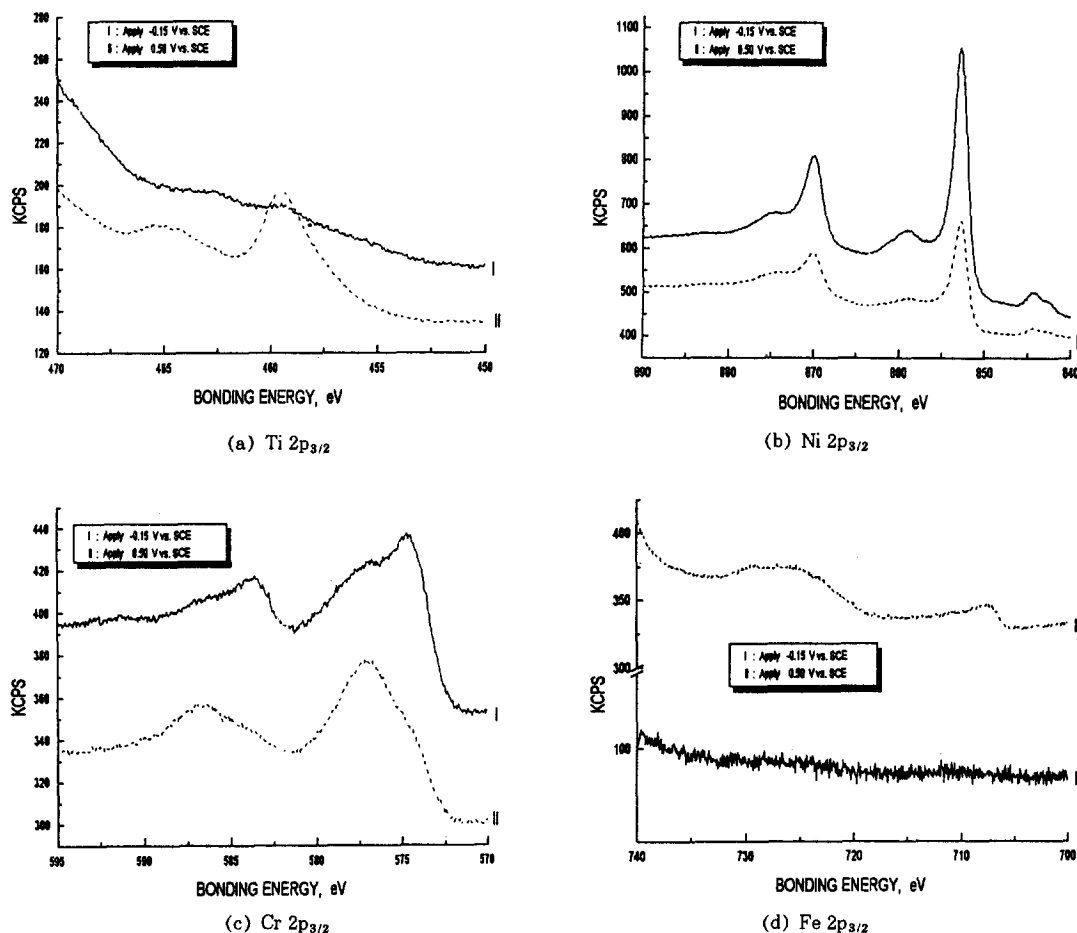


Fig. 6. The ESCA analysis on the surface of Alloy 600 after polarization test in the solution containing 100ppm  $Ti^{3+}$  ion. ; (a)  $Ti\ 2p_{3/2}$ , (b)  $Ni\ 2p_{3/2}$ , (c)  $Cr\ 2p_{3/2}$ , (d)  $Fe\ 2p_{3/2}$ .

분극실험에서 얻은 결과를 적용한 것이다. 즉, 시편을 100ppm의  $Ti^{3+}$  이온이 함유된 용액 내에서 활성태 전위 영역인  $-0.15V$ (vs. SCE)와 부동태 전위 영역인  $+0.50V$ (vs. SCE)를 인가하여 각각 60분간 양극분극 시켰다.

Fig. 6(a)는  $Ti\ 2p_{3/2}$ 에 대한 그림이다. 활성태 전위 영역(I)에서는 주 peak가 나타나지 않고, 부동태 전위 영역(II)에서는 주 peak가 458.5eV의 bonding energy에서 나타났다. 이 값은  $TiO_2$ 의 결합에너지이다.<sup>8)</sup> 따라서 시편 표면에는  $TiO_2$ 의 부동태 피막이 형성되어 Alloy 600의 부식억제의 효과를 나타낸 것으로 판단된다.

Fig. 6(b)는  $Ni\ 2p_{3/2}$ 에 대한 그림이다. 활성태 전위 영역의 그림과 부동태 전위 영역의 그림에서 852.7eV의 bonding energy 값을 가지는 주 peak가 나타났다. 이는 금속 Ni의 결합에너지의 peak이다.<sup>8)</sup> 따라서, 시편의 표면에는 Ni 화합물의 피막은 존재하지 않음으로 판단된다.

Fig. 6(c)는  $Cr\ 2p_{3/2}$ 에 대한 그림이다. 활성태 전위 영역에서는 576.9eV의 bonding energy에서 주 peak가 나타난다. 이 값은  $Cr_2O_3$ 의 결합에너지이다.<sup>8)</sup> 부동태 전위 영역에서는 574.7eV의 bonding energy에서 주 peak가 나타난다. 이 값은 금속 Cr의 결합에너지이다.<sup>8)</sup>

따라서, 활성태 전위 영역에서는 모재의 Cr 성분이 선택적으로 용출이 되어  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 형태로 시편 표면에 존재하며, 부동태 전위 영역에서는 시편의 표면에 Cr 화합물의 피막은 존재하지 않음으로 판단된다

Fig. 6(d)는 Fe  $2p_{3/2}$ 에 대한 그림이다. 이 그림에서는 주 peak가 존재하지 않는다. 이는 Fe가 시편의 피막 형성에 영향을 미치지 않음을 의미한다.

이상의 결과로부터 Alloy 600의 표면에는  $\text{TiO}_2$ 의 피막이 형성되어 부식억제의 효과가 있는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구는  $\text{Ti}^{3+}$  이온이 증기발생기 전열관 재료인 Alloy 600의 부식에 미치는 영향을 전기화학적 실험을 통하여 고찰하였고, ESCA를 이용하여 시편 표면에 생성된 부동태 피막의 생성여부를 확인 분석하였다.

본 연구의 결과는 다음과 같다.

1.  $\text{Ti}^{3+}$  이온의 첨가량이 1000ppm까지는 부식 및 공식에 대한 억제 효과가 있다.
2.  $\text{Ti}^{3+}$  이온의 첨가량이 1000ppm을 초과하면 부식이 촉진되는데, 이는 공식의 영향보다는 전면

부식에 의한 영향이 큰 것으로 판단된다.

3. 100ppm의  $\text{Ti}^{3+}$  이온이 첨가된 용액 내에서 Alloy 600의 표면에 생성된 부동태 피막은  $\text{TiO}_2$ 가 주성분이라 판단된다.

#### References

1. J. F. Sykes et. al., EPRI NP-3905, 1985.
2. M. Karaminezhaad-Rajbar, J. Mankowski and D. D. Macdonald, Corrosion, 41(4), 197 (1985).
3. J. R. Park and Z. Szklarska-Smialowska, Corrosion, 41(4), 665 (1985).
4. J. F. Sykes and M. J. Angwin, Proceedings of the 2nd Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, pp. 624-631, American Nuclear Society, 1986.
5. J. F. Sykes and A. K. Agrawal, EPRI NP-5207, 1987.
6. S. Smialowska et. al., EPRI NP-5037, 1987.
7. Uh-Chul Kim et. al., KAERI/RR-1076/91, 1991.
8. Denny A. Jones, "Principles And Prevention of Corrosion", 2nd Edition, Prentice Hall, 1996.
9. John F et. al., "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer Co., 1992.