

Pb를 함유한 수용액에서 Ni, Cr 및 Fe의 부식거동

김 주 업 · 이 응 조 · 황 성 식* · 이 덕 현* · 김 정 수*

고려대학교 금속공학과, *한국원자력연구소

Corrosion Behavior of Ni, Cr and Fe in Lead Containing Aqueous Solution

Ju-Yup Kim, Eung-Cho Lee, Seong-Sik Hwang*, Deok-Hyun Lee* and Jung-Soo Kim*

Division of Materials Science & Engineering Korea University, 136-705, Korea

*Steam Generator Material, Korea Atomic Energy Research Institute, Yusong, P.O.Box 105, 305-600, Taejon

Recently, lead is regarded as a potential impurity to degrade the steam generator tubing of PWR. The work has been performed to evaluate the electrochemical behavior of Ni, Cr and Fe in water containing lead. Corrosion behaviors of Ni, Cr and Fe in water containing Pb were evaluated by anodic polarization tests. The tests were conducted in water having various pHs and Pb concentration at 90°C. After the anodic polarization tests, the surfaces of the Ni, Cr and Fe were analyzed by SEM and WDX. As the concentration of PbO increased, peak currents of Ni and Cr increased and breakdown potential decreased in the anodic polarization curves. The corrosion potential was observed to be increased by addition of PbO. In surface analysis after anodic polarization test, Pb was deposited on the surface of pure metals, then, it seemed to affect the polarization curve of the pure metals.

Keywords : electrochemical, Ni, Cr, Fe, Pb, steam generator.

1. 서 론

가압경수로형 원자력 발전소(pressurized water reactor, PWR)의 증기발생기(steam generator, S/G) 전열관 재료로 널리 쓰이고 있는 Ni-기 합금인 Alloy 600은 고온 강도와 우수한 내식성에도 불구하고, 가동연수가 길어짐에 따라 응력부식균열(stress corrosion cracking, SCC), 공식(pitting), 감육(wastage or thinning), 덴팅(denting) 등의 부식이 발생하고 있다. 응력부식균열이 차지하는 비중이 그 중에서도 가장 높은 상태이고, 2차측 응력부식균열이 지금까지는 황산염이나 염기성 분위기에서 주로 일어났으나 최근에 Pb성분의 오염에 의

한 새로운 형태의 응력부식균열이 전 세계적으로 발생하고 있다.¹⁾

Pb가 Alloy 600의 SCC 저항성에 영향을 미친다고 보고된 이후,²⁾ 증기발생기 2차측에서 Pb성분이 발견된 발전소만도 전세계적으로 30기가 넘으며 그 중 St. Lucie-1, Farley-2의 경우 파손된 전열관 표면에서 Pb가 최고 10,000 ppm이나 검출된 바 있다.³⁾ 한편, 국내에서도 고리 2호기 원자력발전소의 증기발생기에서 Pb가 중요한 인자로 보이는 균열이 발견된 바 있다.⁴⁾

Pb가 수용액 중에 존재할 때 발생하는 응력부식균열 양상을 규명하기 위하여 Alloy 690, Alloy 800 등 합금조성, 재료의 미세조직, Pb첨가화학제

및 Pb의 존재상태(증기, 수용액, 용융상태)의 영향 등에 관한 여러 연구 결과가 최근에 들어 나오고 있다.⁵⁾ Sakai등은 Pb이온이 Alloy 600의 피막특성을 어떻게 변화시키는가에 대해서도 연구한 바 있다.⁶⁾ Vaillant는 증기발생기 전열관으로 쓰이는 여러 가지 재료(Alloy 600, Alloy 690, Alloy 800)의 용력부식 저항성을 평가했으나 피막특성 변화와 용력부식균열 과정과의 관계를 규명하는 연구는 부족한 실정이다.⁷⁾ 또한, 수용액 중에 존재하는 Pb 이온이 재료표면 피막특성에 미치는 영향과 미세조직의 차이에 따른 Pb의 작용기구에 대한 깊이 있는 연구는 미흡하다. 합금조성 및 용액의 pH가 다를 때 Pb가 재료표면 피막특성에 미치는 영향평가를 통해 용력부식균열의 개시과정을 이해하는데 큰 도움을 얻을 수 있으며, Pb의 작용기구를 밝힐 수 있을 것이다.

본 연구에서는 이러한 Alloy 600과 Alloy 690의 합금조성인 순금속의 Ni, Cr, Fe을 시편으로 하여 Pb가 함유된 수용액 속에서 양극분극 거동과 피막특성을 평가하여 순수한 Ni, Cr 및 Fe에서의 Pb의 부식거동을 연구하고자 한다.

2. 실험

2.1 시편준비

부동태 피막은 균열의 개시 및 성장과 밀접한 관련이 있으며 전기화학적 시험을 통해 그 특성을 살펴볼 수 있다. 이러한 목적으로 소재, Pb 농도 및 pH 등을 변수로 하여 양극분극시험 및 부식전위 측정시험을 수행하였다. 12 mm×10 mm 판상의 순수한 Ni, Cr 및 Fe 시편을 1 μm 직경의 알루미늄 분말로 연마하여 Inconel 연결선에 점용접(spot welding)한 뒤 일정면적을 노출시킨 뒤 나머지 부분은 고온용 실리콘 밀봉제(high-temp silicone sealant)로 칠해 주었다. 그리고 연결선은 열 수축 테플론관(heat shrinkable teflon tube)으로 싸주었다.

2.2 양극분극시험

양극분극시험에 사용한 기준전극은 SCE(satu-

rated calomel electrode), 보조전극은 고밀도 탄소봉이었으며 실험온도는 90℃로 하였다. 용액의 pH는 4와 10으로 정했는데 각각 H₂SO₄ 및 NaOH로 조절하였다. PbO의 형태로 첨가한 Pb농도는 0, 500 ppm으로 되게 하였으며, 시험 전에 99.99% 질소를 1시간 동안 불어넣어 수용액에 용해된 산소를 제거시켰으며 시험 중에도 질소가스를 흘려주었다.

분극시험 초기에 부식전위(E_{corr})보다 0.2 V 낮은 전위에서 1800초 동안 음극반응시켜 표면산화막을 제거하였고 1 mV/sec의 속도로 양극방향으로 주사하였다. 장치는 EG&G 263A potentiostat와 IBM PC로 구성되었으며 M352 corrosion software를 사용하여 자료를 얻었다. Fig. 1은 90℃에서의 양극분극시험 장치를 나타낸 것이며, Table 1에 양극분극시험 조건을 나타냈다.

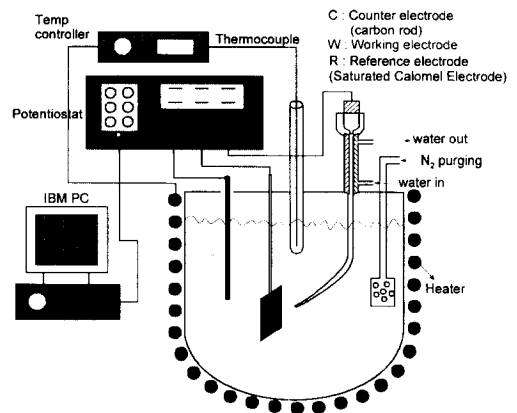


Fig. 1. Experimental apparatus of the anodic polarization test at 90 °C.

Table 1. Test condition of the anodic polarization

Temperature	pH*	Pb Concentration	Material
		as PbO, ppm	
90 °C	4	0, 500	Pure Ni
	10	0, 500	
	4	0, 500	Pure Cr
	10	0, 500	
	4	0, 500	Pure Fe
	10	0, 500	

pH* : adjusted by H₂SO₄ or NaOH

2.3 피막특성 평가

Pb를 함유한 수용액 중에서 합금 표면에 생성되는 피막의 특성을 알기위해, 먼저 순수한 Ni, Cr, Fe 재료에 pH와 Pb농도를 변수로 하여 대해 양극분극시험 후 SEM(ABT사, 모델 DS 130S)과 WDX(Microspec사, 모델 WDX-3PC)로 정량분석과 정성분석을 행하였다. 또한 양극분극곡선상의 부동태구역의 전위에서 얻어지는 피막의 특성을 분석하기 위하여, Ni, Cr 및 Fe의 조성을 갖는 Alloy 690 재료를 pH 10, Pb의 농도 500 ppm인 용액에 부동태 생성 전위인 0.2 V를 4시간 가해주는 실험을 수행하고 이 시편의 피막을 AES와 XPS로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 양극분극거동 시험결과

Pb 첨가에 의한 Ni, Cr 및 Fe의 양극분극거동 평가로부터 수용액중의 Pb가 우선적으로 반응하는 금속이 무엇인지 유추해 볼 수 있다. Fig. 2는 pH 4의 90°C 용액에서의 Ni의 양극분극시험 결과인데, Pb가 존재하지 않을 때 부동태구역을 형성하지 않았으나 Pb 첨가에 따라 임계전류밀도를 보인 후 낮은 전류밀도의 부동태 구역을 보이는 거동을

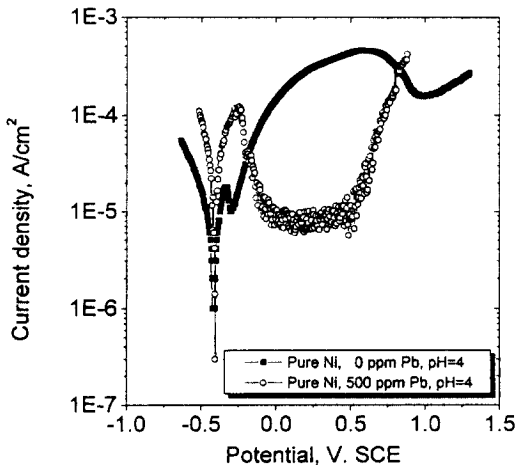


Fig. 2. Effect of lead on the anodic polarization of Ni at pH 4.

하였다. 이러한 결과는 분극시험 초기에 Ni 표면에 석출한 Pb가 potential이 증가함에 따라 용해되면서 임계전류밀도를 증가시키고, 그 보다 높은 전위에서는 Ni 산화물 또는 수산화물을 형성하여 부동태를 형성한 것으로 생각된다. 25°C에서 표준산화전위값인 Pb, -0.126 V, Ni, -0.250 V, Fe, -0.440 V 및 Cr, -0.744 V로부터 Pb가 Ni보다 더욱 noble하므로 Pb가 Ni 표면에 석출될 수 있다고 생각된다.⁸⁾

pH 10에서 Ni의 거동을 살펴보면 Fig. 3과 같다. 이 용액에서는 Pb를 첨가하지 않더라도 active-passive 전이를 나타내지만 Pb를 첨가함에 따라 임계전류밀도가 약간 증가하고 더 낮은 전위인 -0.3 V에서 부동태영역이 시작되고 그 폭도 넓어지고 있다. 이는 Ni의 Eh-pH도에서 유추할 수 있는 바와 같이⁹⁾ Ni은 pH 10에서 비교적 안정한 산화물/수산화물을 형성하며 Pb 첨가에 따라 Ni 고유의 성질과 Pb에 의한 작용이 합쳐져서 나타난 결과로 생각된다. Ni의 경우, 산성이나 알칼리성 분위기에서 Pb가 석출할 수 있으나 그 안정도의 차이는 있으며 높은 pH에서 부동태 피막을 형성하는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 pH 4에서 Cr의 경우인데, Pb첨가에 따라 부식전위가 증가하고 임계전류밀도가 크게 증가하며, Pb가 없는 경우에 비해 매우 큰 부식 전류를 보이고 있다. 또한, Fig. 5에서와 같이 pH 10

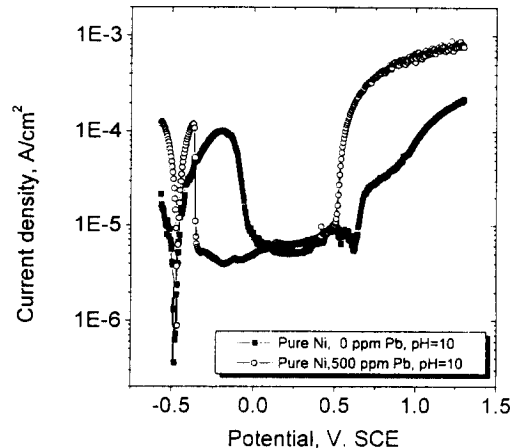
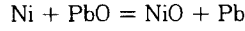


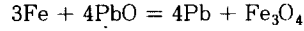
Fig. 3. Effect of lead on the anodic polarization of Ni at pH 10.

용액에서도 pH 4의 경우와 마찬가지로 Pb첨가에 따라 부식전위가 증가하고 임계전류밀도가 크게 증가하며, 아주 좁은 부동태구역을 나타내고 있다. 이는 Cr표면에서는 Pb 석출이 되더라도 양극용해 전위에서 매우 잘 녹으며 부동태 피막생성도 어려움을 의미한다. Feron 등은 PbO는 Ni, Cr 및 Fe를 산화시키고 자신은 금속상태로 환원되는 반응이 열역학적으로 가능하다고 하였다.¹⁰⁾ 따라서 위와 같은 결과는 양극분극하는 동안에 Pb에 의한 Cr의 용해는 물론 시험 초기에 표면에 석출했던 Pb가

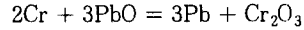
양극용해되면서 나타나는 증첩효과라고 생각된다. PbO의 환원반응은 아래 식에서와 같이 Cr에서 그 가능성이 가장 크다.



$$\Delta G^\circ : -25 \text{ kJ/mole}$$



$$\Delta G^\circ : -275 \text{ kJ/mole}$$



$$\Delta G^\circ : -500 \text{ kJ/mole}$$

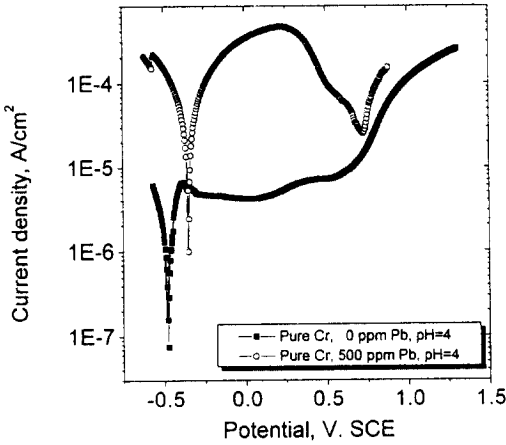


Fig. 4. Effect of lead on the anodic polarization of Cr at pH 4.

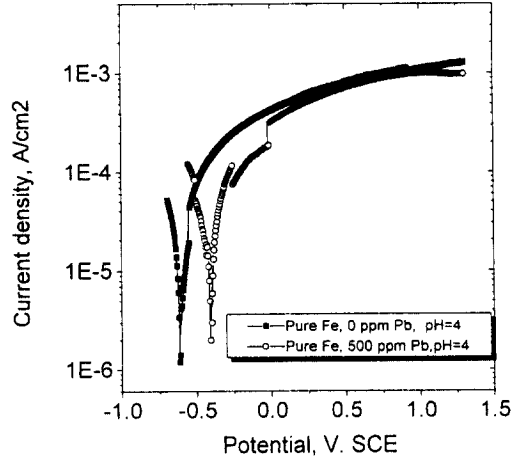


Fig. 6. Effect of lead on the anodic polarization of Fe at pH 4.

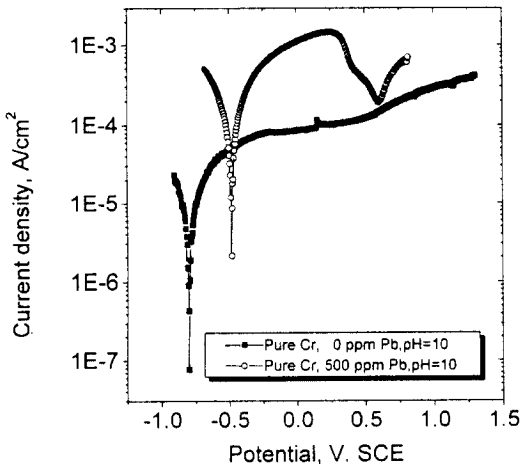


Fig. 5. Effect of lead on the anodic polarization of Cr at pH 10.

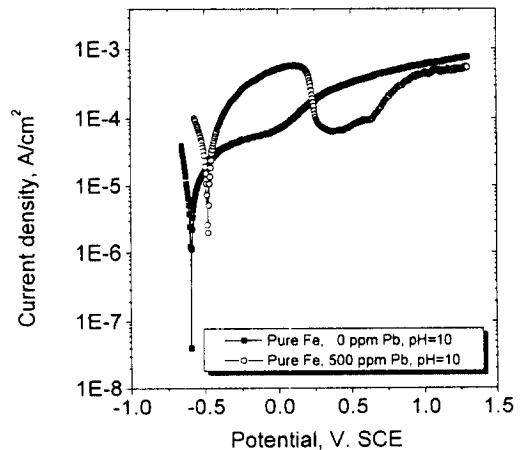


Fig. 7. Effect of lead on the anodic polarization of Fe at pH 10.

Fe의 경우를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타냈는데, 이전의 두금속에 비해 Pb첨가의 영향이 크지 않음을 알 수 있다.

임계전류밀도에 미치는 Pb의 효과를 살펴보기 위해 Fig. 8과 같이 표현하였다. pH 4에서는 Cr이 Ni에 비해 더 큰 임계전류를 보이며 Fig. 9에서 보는 바와 같이 pH 10에서도 Cr의 임계전류가 다른 두 금속에 비해 월등히 크다는 것을 알 수 있다.

첨가한 PbO가 Cr표면에서 가장 잘 석출하여 Pb는 금속상태로 존재하고 이것이 양극분극시험시의 큰 전류밀도를 나타내는 요인이 될 가능성을 생각해 볼 수 있다. 큰 양극용해를 나타내는 전위에서의 Eh-pH도를 참고하면⁹⁾ pH 4인 경우 Cr은 비교적 안정한 수산화물로 존재하므로 큰 전류밀도는 석출한 Pb의 용해에 의한 것으로 생각된다. pH 10에서는 석출했던 Pb의 용해는 물론 Cr이 이온상태로 안정하기 때문에 나타나는 전류의 효과가 합쳐

져서 pH 4보다 큰 전류밀도를 보이는 것으로 생각된다.

3.2 피막특성분석 결과

Pb를 첨가한 수용액중에서 Ni-기 합금인 Alloy 600 표면에 생성된 피막특성분석 결과, Pb금속과 PbO가 공존하는 것으로 평가되었다.¹¹⁾

본 실험에서 얻어진 시편표면의 석출물도 Pb형태로 석출하거나 PbO 그대로 물리적으로 붙어 있는 모습이라고 생각할 수 있으며, 분극과정의 부동태 전위구역에서 각 금속이 산화물/수산화물을 형성하여 나타나는 모습이라고도 생각할 수 있다.

Fig. 10은 양극분극시험 후 Ni 표면에 생성된 석출상의 모습을 나타낸 것이다. pH 4에서는 구형 석출물인 반면 pH 10에서는 침상의 석출물이 형성되었으며 그 양도 많아 보인다. 이는 Ni이 높은 pH에서 Pb와 안정한 산화막을 형성한다고 생각할 수 있으며 Ni의 양극분극거동을 보면, pH 4에 비해서 pH 10에서의 Ni의 부식전류밀도가 낮고 긴 부동태구역을 형성하는 것으로도 알 수 있다.

Cr의 경우에도 Ni과 비슷한 거동을 나타내었다. (Fig. 11). Fig. 12에서 보는 바와 같이 Fe의 표면

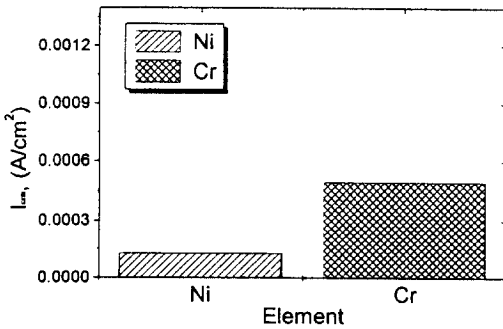


Fig. 8. Critical current density of the materials at 500 ppm Pb and pH 4.

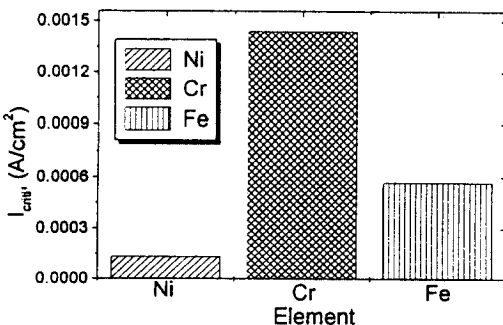


Fig. 9. Critical current density of the materials at 500 ppm Pb and pH 10.

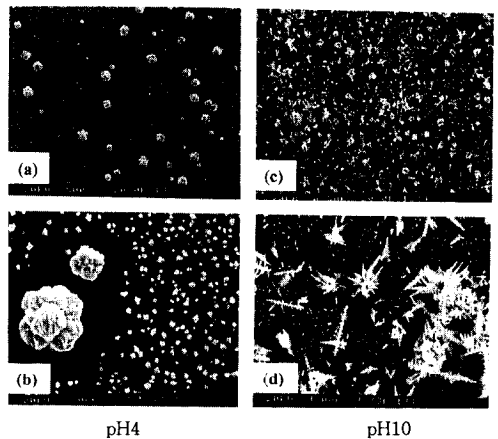


Fig. 10. SEM photomicrography of lead oxide deposited on Ni from the anodic polarization test at 500 ppm Pb solution. ((a) Ni, pH 4, $\times 500$, (b) Ni, pH 4, $\times 3000$, (c) Ni, pH 10, $\times 500$, (d) Ni, pH 10, $\times 3000$).

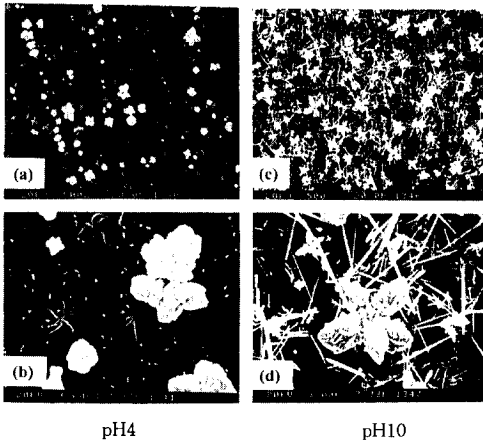


Fig. 11. SEM photomicrography of lead oxide deposited on Cr from the anodic polarization test at 500 ppm Pb solution. ((a) Cr, pH 4, $\times 500$, (b) Cr, pH 4, $\times 3000$, (c) Cr, pH 10, $\times 500$, (d) Cr, pH 10, $\times 3000$).

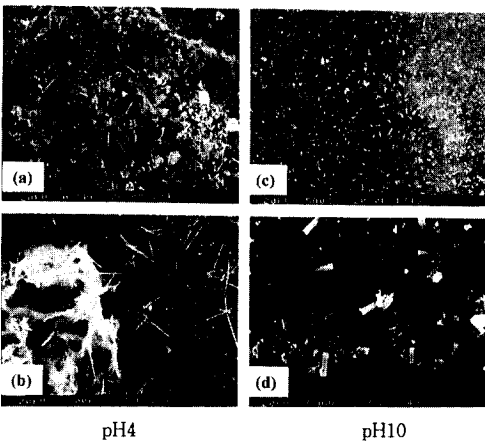


Fig. 12. SEM photomicrography of lead oxide deposited on Fe from the anodic polarization test at 500 ppm Pb solution. ((a) Fe, pH 4, $\times 500$, (b) Fe, pH 4, $\times 3000$, (c) Fe, pH 10, $\times 500$, (d) Fe, pH 10, $\times 3000$).

에서는 불규칙한 큰 석출상이 관찰되며 Fe의 경우에는 Ni, Cr에서와 같이 분극시험과 관련 짓기는 모호하다.

Fig. 13은 pH 4와 pH 10에서 Pb를 500 ppm 넣고 90°C에서 양극분극시험 후 Ni, Cr 및 Fe 표면

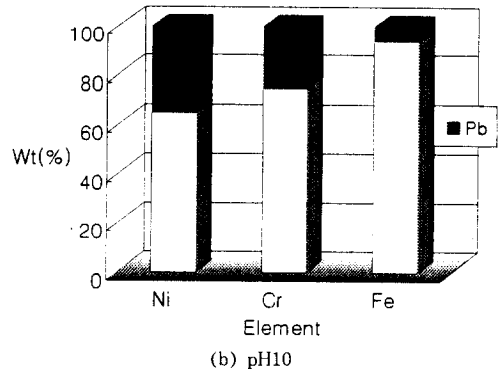
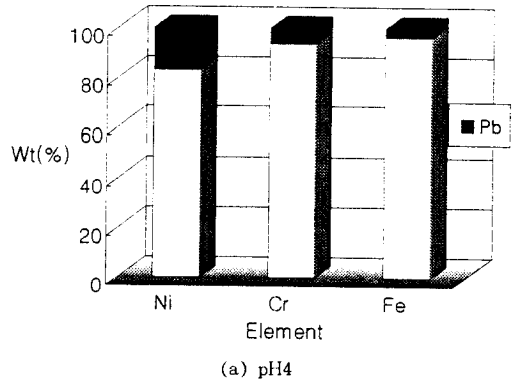


Fig. 13. Effect of pH on the composition of oxide formed on pure metals after anodic polarization at 500 ppm Pb.

을 WDX를 통해 정량분석한 결과이다. 그림에서 보듯이 pH 4와 pH 10 둘다 Ni 표면에서 Pb의 함량이 가장 많았다. 또한 pH 4보다 pH 10에서 Pb 성분이 많이 검출되었다.

이러한 결과는 분극시험에서 Ni이 세금속중 가장 낮은 부동태 전류밀도를 보인 것과 연관이 있는 것으로 생각되며, 이는 Ni에서의 낮은 전류밀도가 안정한 Pb의 산화물/수산화물에 의한 것임을 암시한다.

Fig. 14는 Ni, Cr 및 Fe을 기본 조성으로 하는 Alloy 690재료를 pH 10에서 Pb를 500 ppm 넣고 90°C에서 부동태 구역의 전위인 0.2 V로 4시간 동안 전위인가시험 후 AES를 이용하여 피막 깊이 방향의 성분원소를 분석한 결과인데, 그림에서 보듯이 Pb첨가에 따라 Cr성분의 상대적 비가 크게

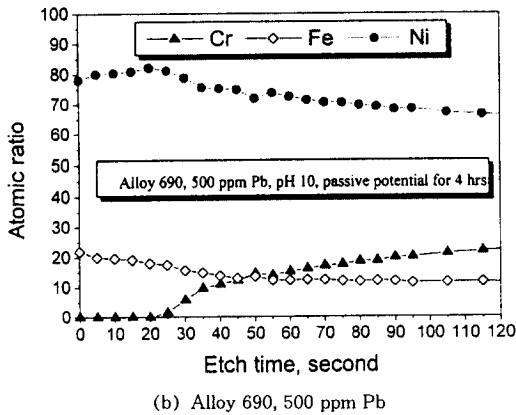
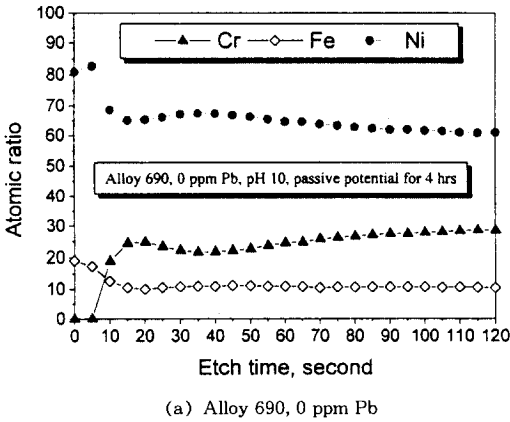


Fig. 14. The depth profile of the elements of Alloy 690 at pH 10.

감소함을 알 수 있다.

Fig. 15는 XPS를 이용하여 Pb의 화학적 결합상태를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 Alloy 690 표면에 석출한 Pb는 첨가제인 PbO 및 이것이 환원된 금속 Pb(metallic)가 동시에 검출되었다.

양극용해 거동 및 석출상의 성분으로부터 판단할 때, 시험조건으로 택한 pH 4와 pH 10에서의 경향은 비슷하다. 그러나 각 금속에서의 거동은 다소 상이한데, Ni의 경우 높은 pH에서 안정한 부동태가 Pb에 의한 것이며, Cr의 경우 pH 4보다 pH 10에서 높은 전류밀도를 보였음에도 불구하고 Pb 함량이 많은 것은 pH 10에서의 용해가 Pb에 의한 용해는 물론 Cr산화물의 불안정성에 기인한 것이라고 생각된다. 또한, Fe의 경우에서도 pH 10에서

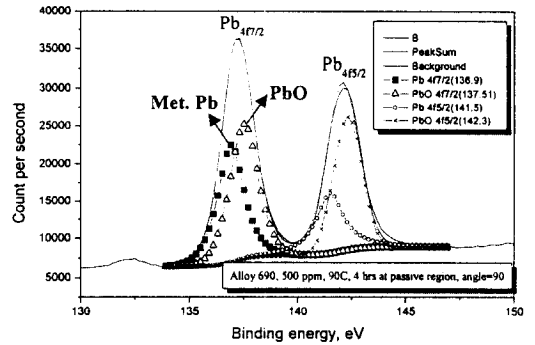


Fig. 15. Chemical state of Pb on Alloy 690 passivated under the controlled potential. (pH 10, 500 ppm Pb, 90°C, +0.2 V ocp, for 4 hours.)

500 ppm의 Pb가 첨가될 때의 부동태구역은 Pb 안정상에 의한 것임을 표면 조성분석 결과로부터 유추할 수 있다.

4. 결 론

1. Pb 첨가시 Ni은 산성, 알칼리성수용액 모두에서 안정한 부동태를 형성하는 경향을 나타냈다.
2. Cr의 경우, Pb에 의해 부식전위 상승과 임계전류밀도의 증가가 뚜렷한데 이는 다른 두 금속에 비해 Pb가 Cr 표면에 더욱 잘 석출하며 그 석출상의 용해에 의해 나타난 결과이다. 특히, pH 10에서는 Cr 자체의 불안정성이 더해져서 큰 전류밀도를 나타냈다.
3. 산성용액에서 Fe에 대한 Pb의 효과는 크지 않으며 pH 10에서는 석출한 Pb의 양극용해 및 부동태화로 인한 전류감소 구역이 존재하였다.
4. 분극시험후의 표면성분분석 결과, 상당량의 Pb가 분극시험전에 금속표면에 석출하며, 이것이 각 순금속의 분극거동에도 일부 영향을 미치는 것으로 생각된다.
5. Pb와 가장 잘 반응하는 금속은 Cr이며, 그 작용은 높은 pH에서 더 크다.

후 기

본 연구는 과학기술부가 주관하는 원자력연구개

발 중장기 계획사업으로 한국원자력연구소에서 수행된 것입니다.

References

1. B. P. Miglin, J. M. Sarver, Proceedings, 4th Int'l Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors-Aug. 6-10, 1989. Jekyll Island, Georgia, p. 7-18, NACE, Houston, U. S. A. (1990).
2. H. R. Copson and S. W. Dean, Corrosion, **21**, 1 (1965).
3. A. K. Agrawal, J. P. N. Paine Proceedings, 4th Int'l Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors-Aug. 6-10, 1989. Jekyll Island, Georgia, p. 7-1, NACE, Houston, U. S. A. (1990).
4. Final Report on Environmental Degradation of Pipes in Nuclear Power System-Water Reactor, KAERI (1990).
5. J. M. Sarver, Proceedings, 1987 EPRI Workshop on secondary-side intergranular corrosion mechanisms, vol. 2 EPRI NP-5971, Sept., pC11 (1988).
6. T. Sakai, T. Senjuh, K. Aoki, T. Shigemitsu, Y. Kishi, Proceedings, 5th Int'l Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System-Water Reactors-Aug. 25-29, 1991, Monterey, California, p. 764, ANS, La Grange park, U. S. A., (1992).
7. F. Vaillant, Proceeding, 7th Int'l Symposium Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors-Aug. 7-10, Breckenridge, Colorado, p. 219, 1995, (NACE, Houston, 1995).
8. M. G. Fontana, Corrosion Engineering, 3rd ed., p. 451 McGraw-Hill Book Co. New York, U. S. A. (1987).
9. M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria, 2nd ed., p. 330-342. National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, U. S. A. (1974).
10. D. Feron, I. Lambert, Proceedings of 12th Int'l conference on properties of water and steam.-Sept. 12-15, Orlando, FL, U. S. A., (1994).
11. S. S. Hwang, Ph D. thesis, p. 106-116, Yonsei University (1997).