Proceedings of the Korean Nuclear Society Autumn Meeting
Yongpyong, Korea, 2003

Alloy 600과 Alloy 690의 재부동태 거동에 미치는 pH의 영향

Effect of pH on Repassivation kinetics of Alloy 600, Alloy 690

김주회, 황성식, 김정수
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

고압 반응용기(autoclave)에 설치한 세 개의 전극(CE, RE, WE) 및 potentiostat로 구성된 장치를 이용하여 300 °C의 수용액 분위기에서 alloy 600, alloy 690 의 재부동태 속도를 측정하였다. pH 10에서 보다는 pH 13의 수용액 속에서 alloy 600의 재부동태 속도가 느렸으며 전류밀도(current density)와 전하밀도의 역수(1/charge density) 관계 그래프에서의 기울기 *cBV*도 pH 13에서 더 크게 나와 용액의 pH 증가에 따라 SCC 민감도가 커질 것으로 예상된다. pH 10에서는 Alloy 690의 재부동태 속도가 빠르고 전류밀도 log i(t) vs. 1/Q(t) 관계그래프의 기울기 값도 낮아 SCC민감도가 alloy 600에 비해 작을 것으로 생각된다.

Abstract

Repassivation rates of alloy 600 alloy 690 were measured in water of pH 10 and pH 13 at 300 °C. For alloy 600, the rate in pH 13 was slower than that in pH 10, a slope of a graph between current density and reciprocal of charge density was steeper in pH 13 than in pH 10. It means stress corrosion susceptibility of alloy 600 increases as the solution pH increases. Repassivation rate of alloy 690 was quick in the pH 10 and the *cBV* was low. It represents that SCC susceptibility of alloy 690 is lower than that of alloy 600 in pH 10.

I. 서 론

원자력 발전소 증기발생기 전열관에서 가장 흔하게 발생하는 부식이 응력부식균열(stress corrosion cracking) 이다. 이러한 SCC의 발생기구를 밝히고자 하는 연구는 1960대 이후로 꾸준하게 되고 있으나 아직까지 근본적인 해결책을 찾지 못하고 있

는 실정이다. 이러한 SCC 관련연구는 고온 고압의 원자력 발전소 증기발생기 환경에서 수행되어야 하는데 고가의 장비와 실험에 시간이 많이 걸린다는 어려움이 있다. 고온에서 전기화학적인 방법으로 재료의 SCC 민감도를 측정함으로써 SCC 실험의 어려움을 극복하고자 하는 노력의 하나로 금속표면에 형성된 부동태 피막의 재부동태 거동을 평가하는 방법이 있다. 금속표면에 부동태 피막을 형성시킨 뒤 피막을 파괴하고 다시 부동태로 돌아가는 속도를 측정함으로써 SCC 민감도를 예측할 수 있다는 것이다 [1]. 그 외에도 재부동태 속도 측정법에는 순간변형법 [2-5], 스크래칭전극법 [6-8], 연속마찰법 [9-11], 4-전극 파단법 [12-13], 스크래핑전극법 [14-16], 마모전극법 [17-19], 외에도 다른 방법 들이 있다 [20-22].

이 논문에서는 300 °C 고온 고압 조건에서 재부동태 속도를 효과적으로 측정할 수 있는 긋기시험법을 이용하여 alloy 600과 alloy690의 재부동태 속도 측정하고 pH, 금속재료 변수의 관점에서 alloy 600과 alloy 690의 SCC 민감도를 예측할 수 있는 기반자료를 제공하고자 한다.

2. 실 험

300 °C의 물 속에서 금속의 재부동태 속도를 측정 할 수 있는 Fig. 1과 같은 실험장치는 silver/silver chloride 기준전극, Ni 판으로 된 상대전극 및 반응용기와 전기적으로 절연된 시험시편의 세 전극으로 구성되어 있다.

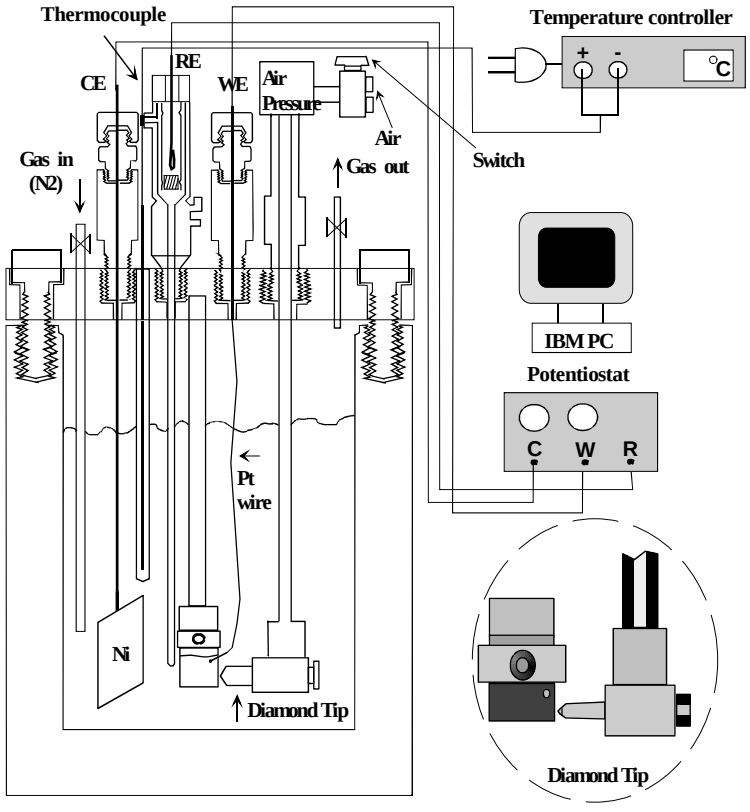

Fig. 1 Repassivation rate measuring system at high temperature

판상의 alloy 600, alloy 690 시편표면을 0.3 μm 알루미나 가루로 연마한 뒤 긋기 장치(Diamond tip)가 닿을 면만 남기고 Teflon으로 코팅하여 전기적 절연을 했다. 각 전극은 CONAX fitting을 사용하여 용기 외부로 연결되어 있으며 특히 실험시편은 열수축 Teflon으로 감싼 백금선을 연결선으로 사용하였다. Diamond tip은 공기압력으로 회전하면서 시편을 긁어준다. NaOH로 조절된 pH 10과 pH 13의 수용액을 제조하여 용기에 붓고 시편과 긋기장치가 부착된 뚜껑을 덮은 뒤 99.99%의 질소를 한 시간 동안 불어넣어 수용액 속의 산소를 제거한다. 그 후 용액의 온도를 높여주고 300 °C가 되면 EG & G 263 A potentiostat system을 이용하여 부동태 전위인 +200 mV vs. OCP (부식전위로부터 200 mV를 양극으로 분극)를 한 시간 동안 걸어주어 시편 표면에 부동태 피막을 형성시킨다. 그 후 곧바로 diamond tip을 돌려 시편에 스크래치를 내고 재부동태 속도를 측정한다.

Table 1은 실험에 사용한 재료의 화학조성을 나타낸 것이다.

Table 1. Chemical composition of the specimen

Element / Alloy	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Co	Ti	Cu
600 HTMA	0.026	0.33	0.83	0.007	0.001	16.81	72.4		0.010	0.36	0.010
							Al	**Nb**	**B**	**N**	**Fe**
							0.16		0.0010	0.018	9.01
690 TT	**C**	**Si**	**Mn**	**P**	**S**	**Cr**	**Ni**	**Mo**	**Co**	**Ti**	**Cu**
	0.020	0.22	0.32	0.0.10	0.001	29.3	59.4	0.01	0.001	0.26	0.010
							Al	**Nb**	**B**	**N**	**Fe**
							0.014	0.01	0.0004	0.18	10.4

3. 실험결과 및 고찰

3.1 pH 의 영향

Fig. 2는 300 °C의 pH 10과 pH 13 두 조건에서의 alloy 600의 재부동태 속도를 비교한 그림이다. pH 10에서는 시편이 긁힌 뒤 0.005초 안에 빠른 속도로 재부동태 되는 모습을 볼 수 있으며, 약 0.005초에 재부동태가 완료된 pH 10보다는 느린 재부동태 속도를 보여주고 있는 pH 13은 약 0.02초가 걸려서 완전 재부동태로 돌아간 모습이다.

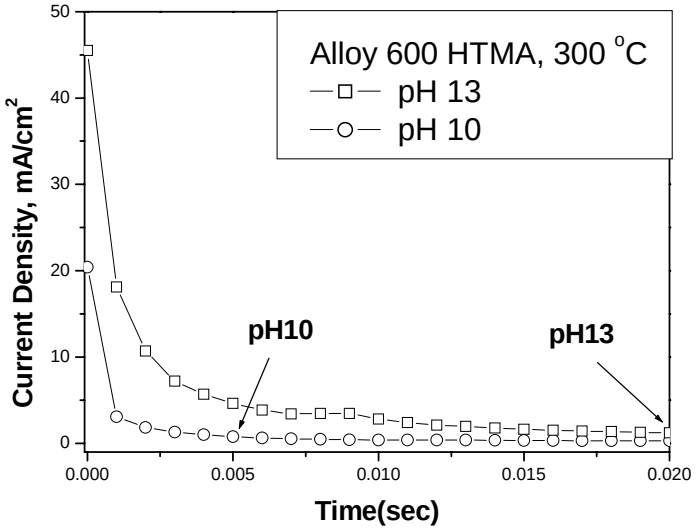

Fig. 2 Comparison of repassivation rate of alloy 600 between pH 10 and pH 13.

Sato에 의하면 log i(t) vs. Q(Charge density) 그래프에서 직선 기울기로 표현되는 부분은 산소이온과 금속원자가 서로 자리바꿈을 하면서 피막이 성장한다는 것이다. [23] 이에 근거해 볼 때 Fig. 3에서와 같이 pH 10에서는 피막의 생성과 성장이 Sato의 자리바꿈모델로 설명 할 수 있으며, pH 13인 경우에는 피막생성은 이 이론으로 설명할 수 없으며 성장의 경우에만 이러한 이론으로 설명이 가능한 것으로 생각된다.

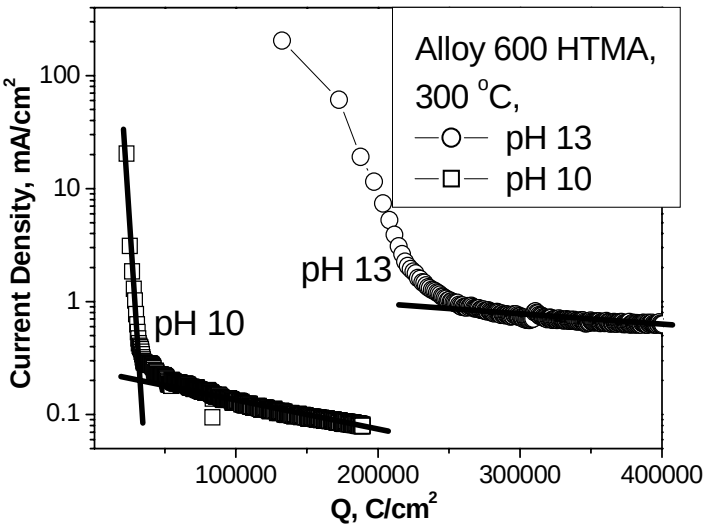

Fig. 3 Current density vs. Charge density of alloy 600 during repassivation at 300 °C.

Cabrera와 Mott [24] 이론에서 log i(t) vs. 1/Q(t) plot의 기울기, *cBV*(c:상수 , *B*: 이온의 이동에 필요한 활성화 에너지, *V*: 피막 양단간 전위차)값을 측정하면 Fig. 4 에서와 같이 기울기가 특정한 범위에 드는 경우에만 SCC가 발생한다.

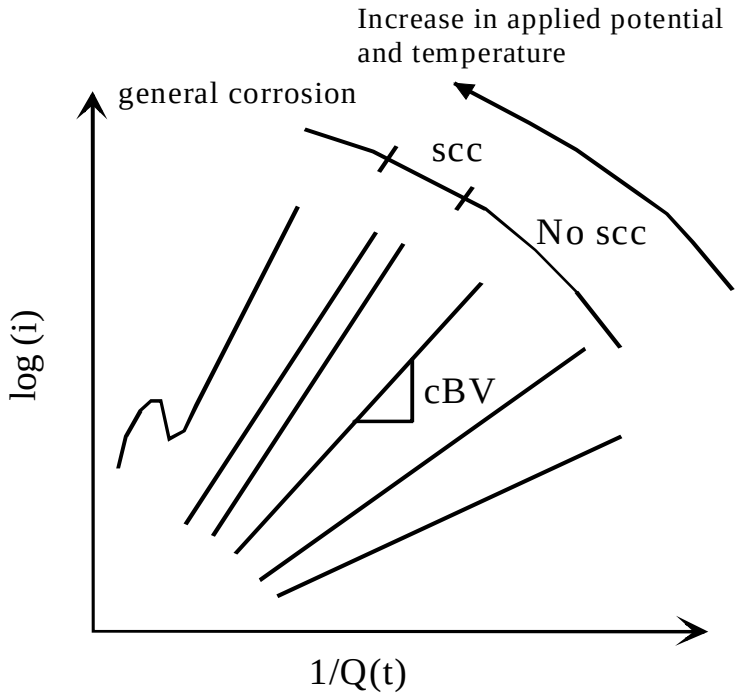

Fig. 4 log i(t) vs. 1/Q(t) plots for the prediction of susceptility to SCC.

Fig. 5는 pH 13인 경우 그래프의 기울기가 pH 10인 경우에 비해 매우 큰 모습을 보여주고 있다. 위의 부동태 피막 성장이론에 근거해 볼 때 pH 13인 경우에 SCC 민감도가 pH 10인 경우에 비해 클 것임을 짐작할 수 있다.

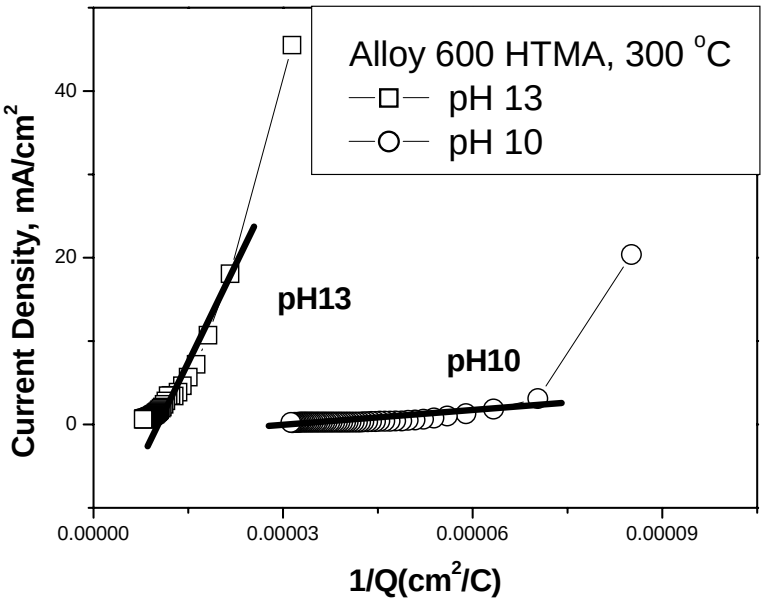

Fig. 5 Current density vs. 1/Charge density of alloy 600 during repassivation at 300 °C.

이는 alloy 600의 염기성 용액에서의 응력부식 균열이 높은 NaOH 농도에서 더 잘 일어난다는 SCC 실험결과를 잘 설명해주는 자료라 할 수 있다 [25)]

3.2 합금 조성의 영향(alloy 600, alloy 690)

Fig. 6은 pH 10에서 alloy 600과 alloy 690의 재부동태 속도를 비교한 그림이다. alloy 600은 긁힌 뒤 약 0.005초 안에 재부동태 되는 모습을 볼 수 있고 이보다는 빠른 재부동태 속도를 보이고 있는 alloy 690은 긁힌 뒤 약 0.001안에 빠른 속도로 완전 재부동태로 돌아가는 모습을 볼 수 있다. 부동태 피막은 이온의 이동을 방해하는 보호막이며 Current Density가 낮을수록 피막의 보호성이 우수하다. 그러므로 Fig. 6에서는 alloy 690이 alloy 600보다 낮은 Current Density을 나타낸 것으로 보아 alloy 690이 alloy 600보다 피막의 보호성이 우수한 재료임을 알 수가 있다.

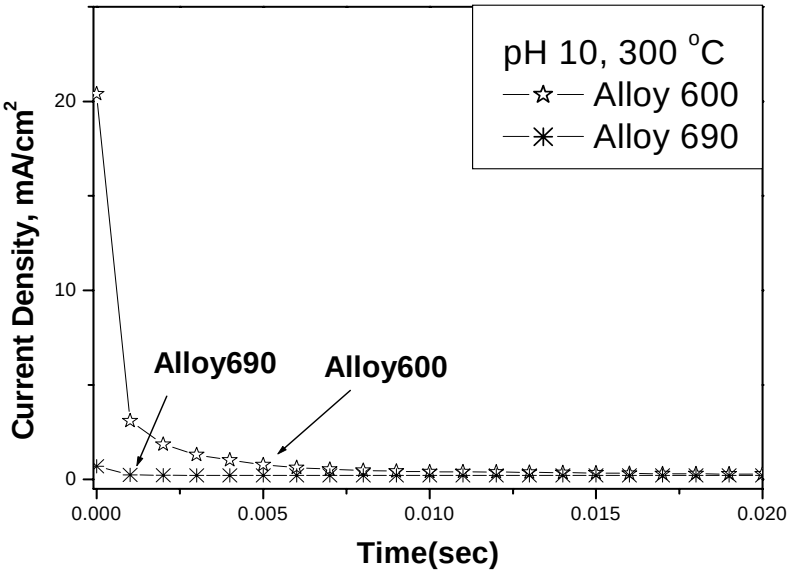

Fig. 6 Comparison of repassivation rate of pH 10 between alloy 600 and alloy 690.

Fig. 7은 alloy 600과 alloy 690의 log i(t) vs. Q(Charge density) 그래프를 보여주고 있으며 피막의 생성과 성장을 나타내는 직선 기울기는 Sato의 자리바꿈모델로 설명할 수 있다.

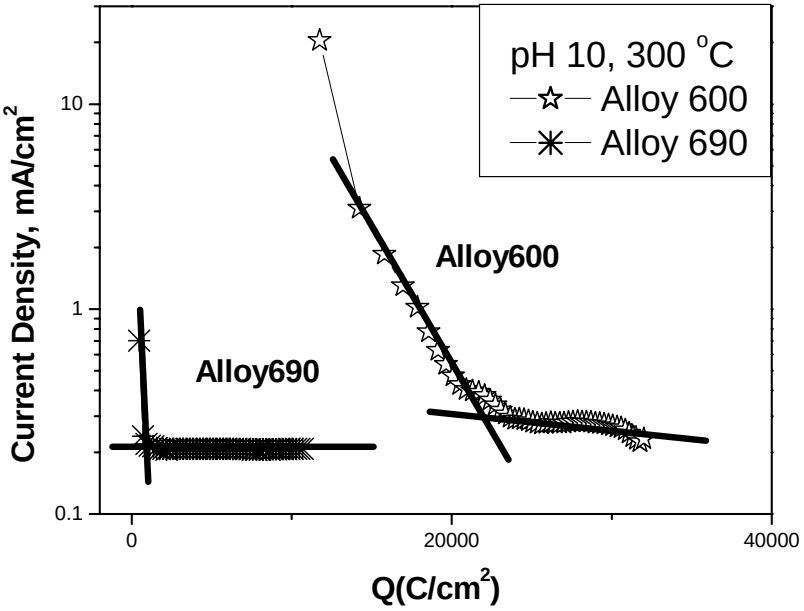

Fig. 7 Current density vs. Charge density of alloy during repassivation at 300 °C.

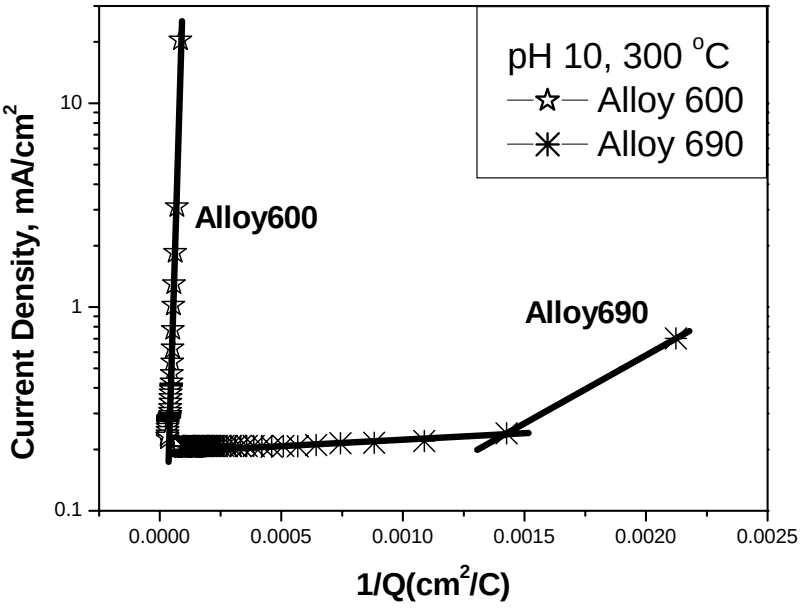

Fig. 8 Current density vs. 1/Charge density of alloy during repassivation at 300 °C

피막에 유도되는 높은 전기장에 의해 이온이 이동함으로써 피막이 성장한다는 Cabrera와 Mott [24] 의 고전기장 이온전도모델 (High field ion conduction model) 이론에서 log i(t) vs. 1/Q(t) plot의 직선기울기는 *cBV*값을 측정하면 Fig. 4 에서와 같이 기울기가 특정한 범위에 드는 경우에만 SCC가 발생한다.

Fig. 8은 alloy 600의 그래프 기울기가 alloy 690의 기울기 보다 매우 큰 모습을 보여주고 있다. 고전기장 이온전도모델을 근거로 볼 때 alloy 600은 alloy 690보다 SCC 민감도가 클 것으로 짐작 할 수 있으며 기울기가 낮은 alloy 690은 alloy 600 보다 재부

동태 속도가 빠르고 SCC 민감도가 작을 것으로 짐작 할 수 있다.

4. 결 론

- 300 ℃의 여러 pH 용액에서 alloy 600과 alloy 690의 재부동태 속도를 측정하였다.
- pH 10에서 alloy 690보다 큰 alloy 600이 SCC 민감도가 클 것으로 예상된다.
- pH 13에서의 alloy 600의 SCC 민감도가 pH 10에서 보다 더 클 것으로 예상된다.

후 기

본 연구는 과학기술부가 주관하는 원자력연구개발 중장기 계획사업으로 수행된 것입니다.

참고문헌

1. 조은애, 권혁상, J. Corros Sci. Soc. of korea vol.27 No.2, April (1998)
2. T. P. Hoar and F. P. Ford, J, Electrochem. Soc, 120, 1013 (1973).
3. T. Zakroczmski and R. N. Parkins, Corros. Sci, 20, 723 (1980).
4. R. M. Carranza and J. R. Galvele, Corros. Sci, 28, 233 (1988).
5. S. Fujimoto and T. Shibata, Corros. Sci, 31, 643 (1990).
6. G. T. Burstein and D. H. Davies, J. Electrochem. Soc, 128, 33 (1981).
7. G. T. Burstein and G. W. Ashley, Corrosion, 39, 241 (1983).
8. H. C. Brookes, J. W. Bayles, F. J. Graham, J. Appl. Electrochem, 20, 223 (1990).
9. N. D. Tomashov and L. P. Vershinina, Electrochim. Acta, 15, 501 (1970).
10. M. Keddam, R. Oltra, J. C. Colson and A. Desestret, Corros. Sci, 23, 441 (1983).
11. R. Oltra, C. Gabrielli, F. Huet and M. Keddam, Electrochim. Acta, 31, 1501 (1986).
12. A. Alavi, C. D. Miller and R. P. Wei, Corrosion, 43, 204 (1987).
13. R. P. Wei and A. Alavi, Scripta Met, 22, 969 (1988).
14. T. R. Beck, Corrosion, 30, 408 (1974).
15. T. R. Beck, Electrochim. Acta, 30, 725 (1985).
16. D. Boomer, R. Hermann and A. Turnbull, Corros. Sci, 29, 1087 (1989).
17. J. D. Kim and S. I. Pyun, Electrochim. Acta, 40, 1863 (1995).
18. J. D. Kim and S. I. Pyun, Corros. Sci, 38, 1093 (1996).
19. S. M. Moon and S. I. Pyun, J. Solid state Electrochem, 3, 104 (1999).
20. J. W. Tester and H. S. Issacs, J. Electrochem. Soc, 122, 1438 (1975).
21. J. C. Nelson, C. Kang, A. Bronson, J. Electrochem. Soc, 136, 2948 (1989).
22. U. Steinsmo and H. S. Isaacs, J. Electrochem. Soc, 140, 643 (1993).
23. N. Sato and M. Cohen. J. Electrochem. Soc., 111, p.512 (1964)
24. N. Cabrera and N. F. Mott, Rep. Prog. Phys., 12, p.163 (1948)
25. Vailant, F., Pavageau, E.-M., Bouchcourt, M., Boursier, J-M. and Lemaire, P., “Modeling the secondary Side Corrosion of Tubing : A Help to the Maintenance Policy of Steam Generator “ , Proc. of the 9th Int. Symp. On Environmental Degradation of Nuclear Materials in Nuclear Power System – Water Reactor”, pp. 679-688, VA, USA, (1999)