2003 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

증기발생기 전열관 재료의 온도와 pH에 따른 분극거동

Effect of pH and Temperature on Polarization Behavior of Steam Generator Tubing Materials

노유미, 김홍표, 김정수
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

원전 증기발생기 전열관 재료로 사용되는 Ni-χCr-10Fe 합금의 분극 거동을 Cr 함량과 용액의 온도 및 pH의 함수로 연구하였다. 용액의 pH는 1.3부터 12까지, 온도는 30°C부터 90°C까지 변화시켰고 재료의 조성은 Cr함량을 6%에서 30%까지 변화시켰다. 양극 분극시험 결과 상용 Ni-χCr-10Fe합금의 분극곡선에서는 부식 전위 위에 두개의 peak를 보이는데 1차 anodic peak는 기지의 용해와 관련된 것이고, 2차 anodic peak는 개재물과 그 주변의 용해와 관련된 것으로 개재물에 편석된 원소의 반응 생성물이 개재물 주변 지역의 부동화를 억제하여 부식을 가속화 시킨 것에 기인한다. Ni기 합금 재료 중의 Cr 농도가 증가할수록 시험 온도가 낮을수록 부식 저항성을 보였으며, 이것은 부동태 피막의 안정성이 증가했기 때문이다.

Abstract

Polarization behavior of steam generator tubing materials has been studied as the function of pH and temperature of solution annealed (SA) Ni-base alloys. Temperature of the solution was varied from 30°C to 90°C, and pH from 1.3 to 12. Cr content in Ni-χCr-10Fe was varied from 6 to 30wt%. Current density below breakdown potential decreased with temperature probably due to lower stability of passive film. Anodic polarization of Ni-χCr-10Fe alloys showed two peaks above corrosion potential. The first peak close to corrosion potential is related to dissolution of matrix, while the second peak is related to dissolution of inclusion and matrix around the inclusions due to breakdown of passive film by reaction product of inclusions. As chromium concentration content increased in Ni-

base alloys, the critical current density and the passive current density decreased due to formation of stable passive layer.

1. 서 론

원전 증기발생기 전열관 재료로 사용되는 Alloy 600의 재료 손상은 산성 및 중성 분위기에서 SCC에 기인하나[1-3], Alloy 690은 이들 분위기에서 상당히 큰 SCC 저항성을 보인다[4]. Alloy 600은 Cr이 14 17%이고 Alloy 690은 Cr이 27 31%로, Cr 농도 차이 외에는 거의 동일하다. 이러한 재료의 차이는 주로 Cr 함량이므로, 이러한 재료와 더불어 Ni-6Cr-10Fe 재료의 부식을 보면 전체적으로 Cr이 부식 거동에 어떠한 영향을 줄 수 있는지를 알 수 있다. 재료의 부식은 pH에 민감하며, 중성에서는 부식 속도가 적고 산성이나 염기성으로 갈 때 부식 속도가 증가하는 것으로 보고되고 있다[1,5-7]. 이러한 pH에 따른 부식 경향이 어떤 것인지를 안다면 전열관 재료의 응력부식을 해석하는데 기초 자료로 사용할 수 있다. 그래서 본 연구에서는 증기발생기 전열관 재료로 사용되는 상용 Ni-χCr-10Fe 합금등에서 재료 중의 Cr 농도, 용액 온도 및 pH 등이 분극거동에 미치는 영향을 연구하고자 하였다.

2. 실험 방법

사용된 재료는 원전 증기발생기 전열관 재료인 Alloy 600, Alloy 690과 Ni-6Cr-10Fe 합금이며, 이 재료들의 화학 조성을 Table 1에 나타냈다. Ni-χCr-10Fe 합금에서 열처리 중 생성되는 chromium carbide 의 영향을 배제한 상태에서 Cr 농도에 따른 분극거동을 알아 보기 위해 Alloy 690은 1100°C에서 30분간 solution anneal(SA) 후 수냉하여 시편을 준비하였다. 분극시험 시편은 두께가 약 1mm인 관으로부터 5×10mm^2 크기로 절단하였고 시편은 0.3μm alumina powder까지 polishing한 후 Alloy 600 wire에 spot welding하였다. Alloy 600 wire는 절연 및 밀봉하여 분극시험 시편만이 시험용액과 접촉하게 하였다.

Table 1. Chemical compositons of steam generator materials.

Designation	Ni	Cr	Fe	C	S	P	B	N	Si	Cu	Al	Ti
Ni-6Cr-10Fe	75.0	6.0	10.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Alloy600	75.1	15.4	8.0	0.01	0.001	-	-	-	0.02	0.2	-	-
Alloy 690	58.9	29.57	10.54	0.02	0.001	0.009	0.004	0.017	0.22	0.01	0.019	0.26

시험 용액 중의 용존 산소의 영향을 배제하기 위해 고순도 N_2를 gas를 시험 전 30분부터 계속 주입하였다. 분극 시험용 EG&G 273 potentiostat와 기준전극으로 saturated calomel electrode (SCE)와 Pt counter electrode를 사용하여 수행하였다. 이 논문에서 모든 전위 값은 SCE에 대한 상대적인 값이다. 시편을 장입하고 시험용액을 가열하여 시험온도에 도달하면 분극속도는 1mV/sec로 하여 동전위 분극(potentiondynamic polarization)곡선을 얻었으며, 시험 온도는 30, 60, 90°C로 변화시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 온도의 영향

0.1M H_2SO_4 용액에서의 Alloy 600의 온도에 따른 분극 곡선과 Ni기 합금의 온도에 따른 부식 전류밀도 변화를 Fig. 1에 나타냈다. 시험 온도에 따라 분극 거동의 차이를 보였는데, Cr 조성이 6%인 재료는 90°C의 분극 곡선에서 부동태 영역을 보이지 않았다. 시험 온도가 낮을수록 임계 전류밀도와 부동태 전류밀도는 감소하였다.

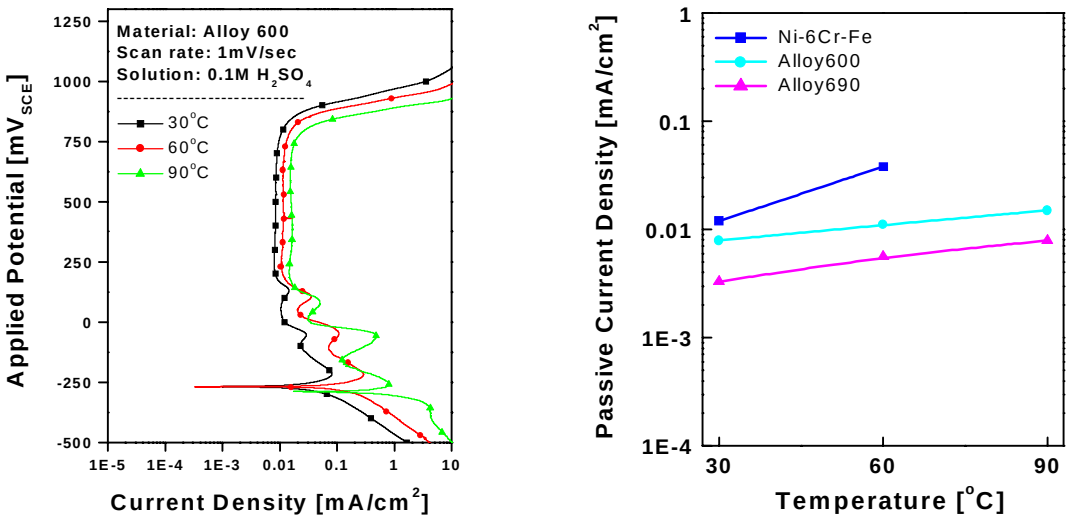

Fig.1 Effect of temperature on polarization behavior of Ni base alloys in 0.1M H_2SO_4.

또한 Cr 농도가 증가함에 따라 부동태 전류밀도가 감소하였다. 시험 온도가 높아질수록 transpassive 전위가 낮아져서 부동태 전위 영역은 감소하였고 모든 전위에서 전류밀도와 부식 속도는 증가하였다. 따라서 Ni기 합금에서 분극거동은 재료중의 Cr 농도가 증가할수록 시험 온도가 낮을수록 부식 저항성을 보이는 것을 알 수 있다.

3.2. Ni기 합금중의 Cr 농도의 영향

Ni기 합금의 양극 분극곡선에서 부식 전위보다 조금 높은 부분에 2개의 큰 anodic peak가 관찰되었으며, 낮은 전위쪽에 있는 것을 편의상 1차 anodic peak라 했고, 높은 전위 쪽에 있는 것을 2차 peak라 하였다. 그리고 2차 peak 위에 있는 것을 3차 anodic peak라고 하였다. Ni기 합금중의 Cr양에 따른 분극곡선을 Fig.2에 나타냈다. 30°C에서 1mV/sec로 얻은 양극 분극 곡선에서 1차 anodic peak는 Cr 농도에 거의 무관하게 약 –210mV$_{SCE}$에 있었고, Cr 농도가 증가함에 따라 peak에서의 전류밀도와 부동태 전류밀도가 감소하였다.

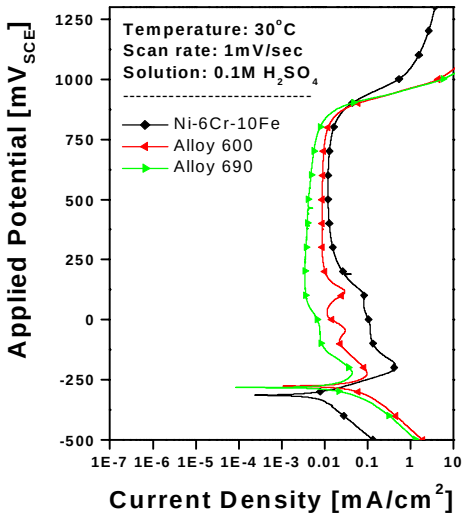

Fig. 2 Effect of Cr concentration on polarization behavior of Ni-base alloys at 30°C.

Fe-χCr계 합금에서 Cr 농도가 증가할수록 부동태 피막중의 Cr 농도가 증가하여 전류밀도를 감소시켰는데 [8], Ni기 합금에서도 Cr농도가 증가함에 따라 부동태 피막 중의 Cr이 증가하여 부동태를 촉진하고 부동태 피막을 안정화시킨 것으로 판단된다. 2차 anodic peak 또한 Cr 농도가 증가함에 따라 작아졌는데, 이것은 Cr 이 불순물의 활동도를 감소시켜[9], 개재물로의 불순물 편석이 감소되었거나, 혹은 Cr이 많을수록 부동태 피막이 안정해져서 반응 생성물이 개재물 주변 지역의 부동화를 방해하지 못한 것에 기인한다.

3.3. 용액의 pH 영향

30°C에서의 Alloy 600의 pH에 따른 분극 거동과 부식 전위 및 부식 전류밀도 변화를 Fig. 3과 Fig. 4에 나타냈다. acidity 감소함에 따라 부식전위가 높아지고 부식전류밀도는 감소하였고, transpassive 전위가 낮아져서 부동태 전위영역은 감소하였다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 부식속도는 pH에 의존하며, 부식 속도는 산성 용액에 비해 염기성 용액에서 적었다. pH가 증가할수록 passivation region에서는 부동태 전류밀도가 감소하였고 중성 분위기에서는 부식전위보다 높은 전위에서 인가 전위가 증가함에 따라 전류밀도가 증가하였다.

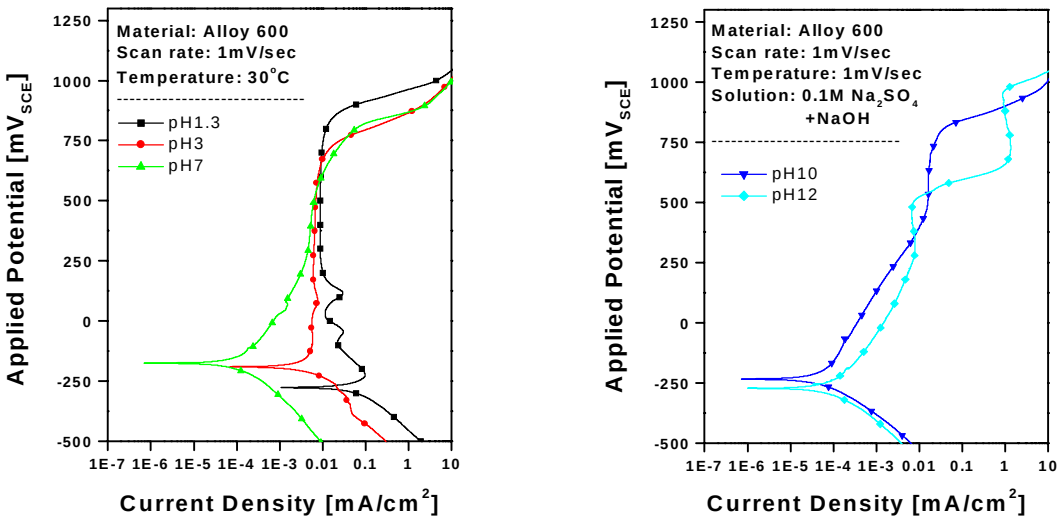

Fig.3 Effect of 0.1M solutions of SO_4^{2-} at varied pH of Alloy 600 at 30°C.

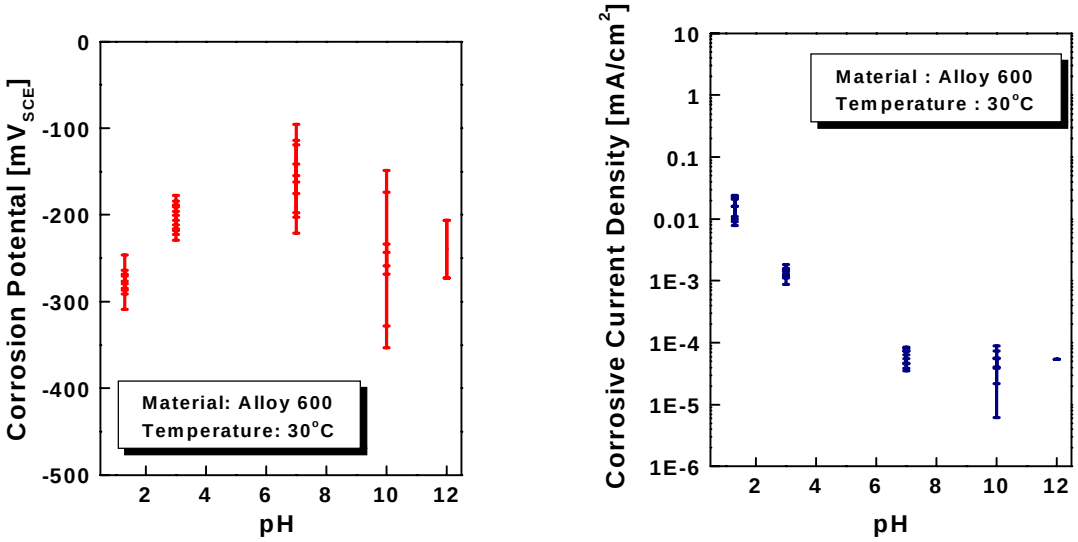

Fig.4 Corrosion potential and corrosive current density of Alloy 600 at varied pH at 30°C.

4. 결 론

1) 시험 온도가 증가할수록 부동태 전위영역은 감소하였으며, 모든 전위에서 전류밀도와 부식속도는 증가하였다. 또한 Ni기 합금중의 Cr 농도가 증가함에 따라 부동태 전류밀도는 감소하였고, Cr 농도가 낮으면 고온에서 부동화가 되지 않았다. 이러한 결과는 Cr이 부동태를 촉진하고 부동태 피막의 안정화에 주된 역할을 하기 때문이다.

2) Ni기 합금재료의 양극 분극 곡선에서 2개의 anodic peak를 갖는데 부식전위에 가까운 쪽에 있는 1차 anodic peak는 기지의 용해와 관련된 것이며, 2차 anodic peak는 개재물과 그 주변의 용해와 관련된 것으로, 개재물에 편석된 원소의 반응 생성물이 개재물 주변의 부동화를 억제하여 부식을 가속시킨 것으로 판단되며 Ni기 합금중의 Cr 농도가 증가함에 따라 부동태 피막이 안정해져서 2차 anodic peak가 작아지는 것을 알 수 있었다.

후기 본 연구는 과학기술부가 주관하는 원자력 연구개발 중장기 계획사업으로 수행된 것입니다.

References

[1] J. F. Newman, EPRI NP-3043 (1983).

[2] W. H. Cullen, M. J. Patridge and F. Hemandes Arroyo, Proceedings of Sixth International Symposium on Environmental Degration of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, p. 197 (1993)

[3] E. Pierson, J. Stubbe, W. H. Cullen, S. M. Kazanjian and P. N. Paine, Proceedings of Seventh International Symposium on Environmental Degration of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, p. 303 (1995)

[4] W. H. Cullen, Proceedings of Meeting, Improving the Understanding and Control of Corrosion on the Secondary Side of Steeam Generator, Airlie, VA Octpber 9-13, 1995, NACE, Houston, p.273 (1996)

[5] W. T. Tsai. M.J.Lee, Corrosion Science, 38, 33 (1996)

[6] Z. Fang and R.W. Staehle, Corrosion Science, 38, 33 (1996)

[7] G. J. Theus, Corrosion, Vol. 33, 2 (1977)

[8] R. Kirchheim, B. Heine, H. Fishmeister, S. Hofmann, K. Knote and U. Stolz, Corrosion Science, 29, 899 (1989)

[9] C. S. Tedmon, Jr and D. A. Vermilyea and J.H. Rosolowski, J. Electrochem. Soc., 18, 192 (1971)