

〈研究論文〉

90°C 염화물 수용액중의 Inconel 600 관재료의 Pitting 부식

송 명 호 · 유 종 신 · 김 우 철

한국에너지연구소

Pitting Corrosion of Inconel 600 Tubing Material in Chloride Solution at 90°C

M. H. Song · J. S. Yoo · U. C. Kim

Korea Advanced Energy Research Institute

ABSTRACT

As a study on pitting corrosion of Inconel 600, pit nucleation potentials and pitting overpotentials were determined by potentiodynamic and potentiostatic techniques in various chloride concentrations at 90°C. Also, the number of pits and the maximum pit depth were measured to investigate the damage by pitting corrosion in 10² and 10⁴ ppm chloride solutions at constant potentials and time durations. The main results obtained are summarized as follows:

1. The pitting overpotentials at 10, 100, 1000 and 10000 ppm chloride ion concentrations tend to decrease with increasing chloride ion concentration. At low chloride ion concentrations, the pitting overpotentials decrease rapidly, while at high chloride ion concentrations, those decrease smoothly.
2. At 100 ppm chloride concentration, the number and depth of pits increase with exposure time and pits have diameters less than 0.3 mm after 15 hrs. The maximum pit depth is 602 μm after 15 hrs. At 10000 ppm the number of pits increases initially, but then pits are conglomerated to large pits having diameters less than 1 mm and the maximum pit depth is 835 μm after 5 hrs.
3. It is confirmed that the pit nucleation potentials at zero scanning rate by extrapolating pitting potential vs scanning rate curves are in agreement with those obtained by the potentiostatic method over various chloride concentrations.

1. 서 론

원자력발전소의 증기발생기 전열관 재료로 사용되는 Inconel 600은 뛰어난 내식성을 가진 니켈 합금이다. 그러나 바닷물을 냉각수로 사용하는 원자력발전소의 경우 복수기관(Condenser Tube)의 파

손으로 인해 바닷물중의 염소이온이 2차 계통내로 들어오는 경우 증기발생기 전열관에 Pitting Corrosion을 일으킨다. Pit가 발생한 전열관은 장기간 가동후 2 차측으로부터 1 차측으로 관통 (Tube perforation) 되고 방사성 물질을 함유한 1 차측 냉각수가 유출된다.

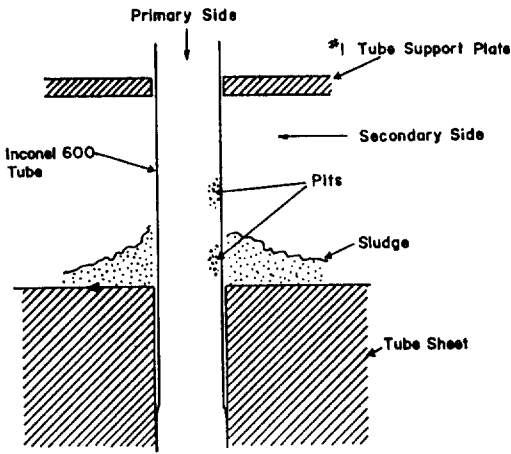


Fig. 1. Location of Pitting Corrosion on the Inconel 600 Tubing of a Steam Generator.

그림 1은 증기발생기 전열관의 부식으로 인한 파손형태중 Pitting Corrosion이 발생 하는 부위를 보여준다. Pitting Corrosion은 관지지대(Tube Sheet)와 첫번째 관지지판(Tube Support Plate)사이에서 발생함을 알 수 있으며 2차 계통내의 부식 생성물이 관지지대 위에 침적되어 형성된 침전물(Sludge)내 또는 부근이 특히 Pitting Corrosion의 발생가능성이 높은 곳으로 알려져 있다.

실제 원자력 발전소 증기발생기에서의 Pitting 부식은 외국의 한 보고서¹⁾에 의하면 복수기관의 누설로 다량의 염소이온과 일부 유황이온을 함유한 강물이 증기발생기내로 유입되어 발생한 것으로 밝혀졌다. 일단 생성된 Pit는 증기 발생기가 냉각하는 동안이나 또는 상당량의 산소를 포함한 급수로 증기발생기가 채워져 Lay-up상태에 있는 동안 성장하여 같은 해 또 한번의 Lay-up 기간을 거쳐 계속 자랐을 가능성이 높은 것으로 추측되었다. 한편 Pit의 성장은 복수기관을 발생원으로 하는 Cu^{++} 에 의해 더욱 가속화 되며 유체의 흐름이 적은 증기

발생기의 안쪽 지역에 쌓인 침전물(Sludge)에 의해 촉진되었을 것으로 평가된다. 본 실험은 증기발생기 전열관 재료인 Inconel 600의 비등점 이하에서의 염소이온 농도에 따른 Pitting전위와 Pit생성을 위한 과전위를 측정하였고 증기발생기내로 염소이온의 유입시 형성된 전위들에서 pit의 발생 및 성장을 예측하기 위해 임의 일정전위 및 노출시간에 따른 pit의 수 그리고 최대깊이를 정량적으로 파악하였다.

2. 실험장치 및 방법

2-1. 시편준비 및 전처리

본 실험에서 사용된 시편은 Table. 1과 같은 화학조성을 갖는 니켈 합금으로 1100°C에서 1시간 동안 Ar 분위기에서 용체화 열처리(Solution Annealing) 후 수냉하였다. 시편은 직경 6mm, 길이 약 14mm로 가공하여 한쪽 면에 5mm의 Tap을 만들어 Working Electrode Holder에 부착시킬 수 있도록 제작하였으며 시편은 노출면적이 0.3cm²으로 Epoxy Resin에 Mounting되었으며 틈(Crevice)에 의한 영향을 제거하기 위해 시편의 가장자리는 Micro shield Stop Off Lacquer로 처리되었다. Lacquer 처리된 시편의 표면은 SiC No. 600 연마지로 표면상태가 동일하도록 연마하였다. 실험전 시편은 Acetone으로 탈지시킨 후 증류수로 세척하였다.

2-2. 실험장치

Inconel 600의 Pitting부식 현상을 알아보기 위해 Fig. 2와 같은 실험장치를 사용하였다.

Potentiostat, Current Converter, Universal Programmer 및 X-Y Recorder는 EG&G Princeton Applied Research사 제품을 사용하였고 전위의 측정에는 Keithley Instrument사의 Electrometer를 사

Table. 1. Chemical Composition of Inconel 600

Fe	Cr	Ni	Mn	Si	C	S	Cu	Others
9.95	15.98	72.6	0.684	0.26	0.076	0.0007	0.292	0.154 (Co)

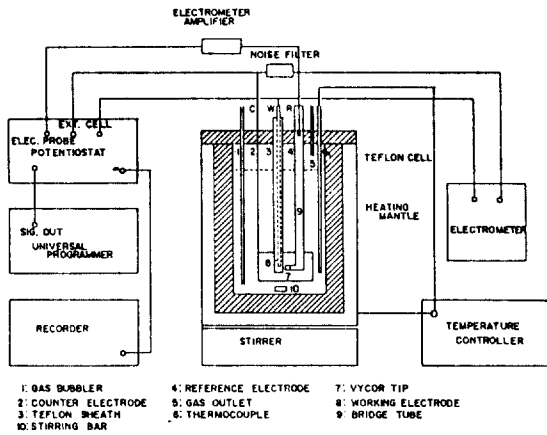


Fig. 2. Schematic Drawing of Corrosion Testing Unit.

용하였다. 실험용기 및 모든 Fitting들은 Teflon 으로 제작되었으며 그림과 같이 Working Electrode Holder에 시편을 Mounting하였고 Counter Electrode 는 직경 0.8mm의 백금선을 사용하여 반경 3.5cm, 높이 7cm의 원통형으로 만들었으며 Counter Electrode 중앙에 시편이 위치하도록 하였다. Reference Electrode는 Calomel Electrode (Hg/Hg₂Cl₂/Sat. KCl)를 사용하였으며 6mm의 Pyrex관으로 Bridge Tube를 만들어 부식용액과 Calomel Electrode를 연결하였으며 Tube 끝을 Vycor Tip으로 막아 Working Electrode와 1~2mm 간격을 유지하도록 하였다.

Bridge Tube내에는 0.1N KCl용액을 넣어 Liquid Junction으로 사용하였다.

용액의 가열은 용기 주위에 Heating Mantle를 설치하여 가열하였으며 자석식 교반기로 교반하였다.

2 - 3. 동전위 양극 분극 실험

분극 실험은 Table. 2에 나타난 조건에 따라 실시되었다. (이하 모든 실험의 조건은 동일) 실험용기에 부식용액을 500ml 넣은 후 50°C에서 10분간 N₂ 가스를 0.5CFH(Cubic Feet per Hour)의 속도로 흘려주어 용액내의 산소를 제거하였으며 90°C에서는 0.1CFH의 일정한 속도로 N₂ 분위기를 유지시켰다. 용액의 온도가 90°C 유지되었을 때 준비된

Table. 2. Experimental Condition

Specimen	Inconel 600 (1100°C, 1hr)
Temp.	90°C
pH	9
Solution	Buffered NaCl Solution ($2.82 \times 10^{-4} \sim 2.82 \times 10^{-1} M$ NaCl + $10^{-4} M$ B(OH) ₃ + $10^{-4} M$ LiOH)
[Cl ⁻]	$10 - 10^4$ ppm (as NaCl)
Dissolved Oxygen	0.5ppm
Flowing Gas	Nitrogen (0.1ft ³ / hr)

Working Electrode를 실험용기에 넣은 후 초기에 -900mV전위로 1.5분 동안 일정하게 한 후 Programmer로 Potential Scan Rate를 0.5mV/sec로 하여 동전위 양극 분극 곡선(Potentiodynamic Anodic Polarization Curve)을 얻었다.

2 - 4. Zero Scan Rate & Potentiostatic 실험

실험조건은 동전위 분극실험과 동일하며 Programmer를 이용해 Potential Scan Rate를 0.01, 0.1, 0.5, 2, 10, 100mV/sec로 변화시켜 동전위 양극 분극 곡선상에서 Enp(Pit Nucleation Potential)를 얻은후 0의 Scan Rate로 외삽하여 그 값을 시편의 실제 Enp 값으로 정하였다. 그리고 이 Enp 값 부근에서 5mV간격으로 Potentiostatic방법에 의해 시간에 따른 전류밀도의 변화를 살펴보아 그 값들을 비교하였다.

2 - 5. Pit의 발생 및 성장에 관한 정량적 분석

염소이온 농도가 10²ppm 및 10⁴ppm일때 각 일정 전위에서의 노출시간에 따른 Pit의 발생 및 성장을 Pit갯수 및 최대 Pit 깊이 값으로 구해 보았다.¹⁾

Pit갯수는 입체 현미경을 사용하여 확대 시편에 대한 육안 관찰로 측정하였으며 동시에 확대시편 사진을 이용해 mm 눈금이 표시된 Film Sheet를 써서 단위면적당 Pit의 수를 계산하여 측정치의 정확

성을 기하였다. 특히 Pitting부식의 경우 생성된 수 많은 Pit중 재료에 손상을 입히는 것은 가장 깊이가 깊은 Pit이기 때문에 Pit의 최대 깊이를 1 μ m 단위까지 측정 가능한 Dial Micrometer가 부착된 현미경을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 Scan Rate를 0.5mV/sec로 하여 -500 mVSCE에서 양의 전위방향으로 Potentiodynamic 법에 의한 Inconel-600의 양극분극 곡선이다. 염소이온의 농도를 10, 10², 10³, 10⁴ppm으로 하였을때 각각 전위가 증가함에 따라 전류밀도 2 ~ 3 μ A/cm²정도를 나타내는 부동태막을 보여주며 농도가 높을수록 부동태막이 안정화되는 전위의 폭이 좁아지고 일정 전위이상에서는 Pitting이 일어나 급격한 전류밀도의 증가를 볼 수 있다.

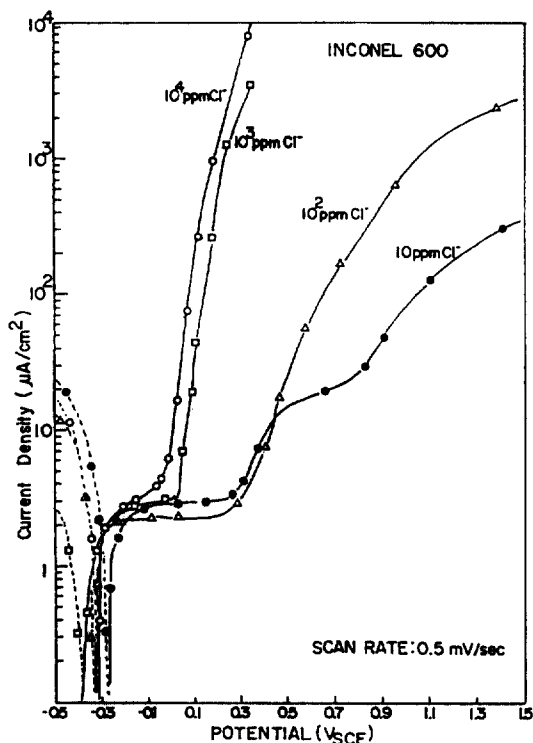


Fig. 3. Potentiodynamic Polarization Curves for Inconel 600 with various Cl⁻ Concentrations at 90°C pH 9.

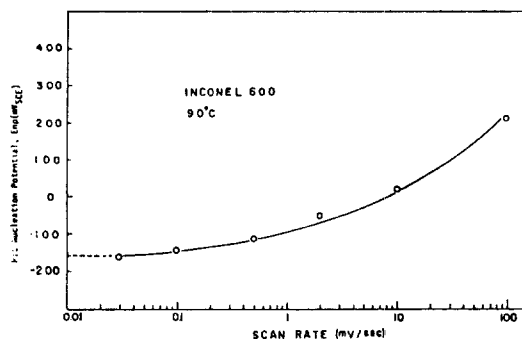


Fig. 4. Pit Nucleation Potential vs. the Scanning Rate for Inconel 600 in Chloride Solution Containing 10³ppm Cl⁻ Ions at 90°C, pH 9.

이러한 Pit의 생성전위 Enp는 Scan Rate에 따라 변하게 되므로 평행상태의 전위는 Scan Rate를 0으로 외삽함으로써 구할 수 있게 된다^(4,5,6,7) 그림 4는 10³ppm염소이온 농도일때 각 Scan Rate에서의 Enp의 평균치를 보여주는데 Scan Rate가 증가하면 Enp는 증가하며 Scan Rate가 감소하면 Enp도 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 Pit 생성전위는 저농도의 염소이온에서는 급격한 감소를 보였으며 고농도에서 비교적 완만히 감소하였다.

이것을 0의 Scan Rate로 외삽하면 10ppm 염소이온 농도에서 약 -160 ± 10mVSCE의 값을 얻을 수 있다. 부식실험시 Scan Rate값인 0.5mV/sec를 사용한 경우와 실제 Pit생성전위 값을 얻기 위해 0 mV/sec로 외삽한 경우 Pit의 생성전위값은 약 30 ± 10mV의 차이를 보인다. 이 값을 다시 Potentiostatic 방법에 의해 확인할 수 있는데 그림 5와 같이 시간에 따른 전류밀도의 변화를 앞에서 구한 Enp 값 부근에서 5mV 정도의 간격으로 살펴보면 -155mVSCE의 전위에서는 시간에 따라 전류밀도가 증가하고 -168mVSCE에서는 감소함을 알 수 있다. 그리고 -165mVSCE전위 값에서는 초기에 전류밀도가 감소하다 3시간 이후 부터는 차츰 증가하고 있으므로 이 전위값이 실제의 Pit가 생성되는 Pit생성전위로 생각할 수 있다.

이렇게 해서 얻은 실제의 Enp 값과 Inconel 600의 평행상태의 각 염소이온 농도에서의 전위인 부식전위(Ecorr) 값의 차이로 Pitting에 대한 재질의 저항성을 구별할 수 있다. 이 차이값을 과전위의(Ov-

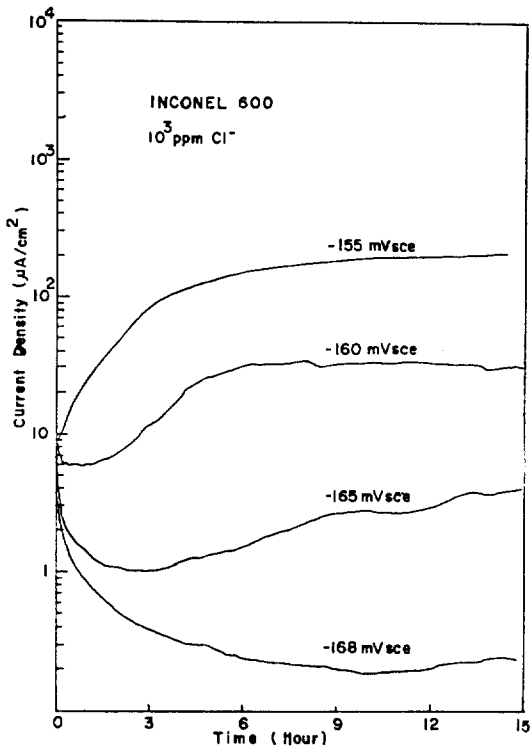


Fig. 5. Potentiostatic Curves of Current vs. Time for Inconel 600 at 90°C in 10³ppm Chloride Solution.

erpotential) 이라 하며 그림 6 과 같이 염소이온농도가 증가함에 따라 Pit생성을 위한 과전위는 감소하는 경향을 나타내며 저농도에서는 급격히 감소

하였고 고농도에서는 대체로 완만한 감소를 보였다. 한편 10³ppm이상의 염소이온 농도에서 과전위는 10 ppm보다 현저히 낮기 때문에 Pitting의 발생 가능성이 매우 높음을 알 수 있다. 따라서 100ppm이상의 염소이온 농도에서 Pit가 생성되는 양상을 알아 보기 위해 Pit의 갯수 그리고 최대 깊이의 변화를 조사하였다.

그림 7 은 10³ppm염소이온 농도에서 820mVSCe의 일정전위(Constant Potential)를 가했을 때 시간이 경과함에 따라 Pit가 자라는 형태를 보여준다. 15시간 경과 후 측정된 Pit의 수 및 면적이 사진에서 보는 바와 같이 크게 증가하였음을 알 수 있으며 또 10⁴ppm염소이온 농도에서 노출시간을 일

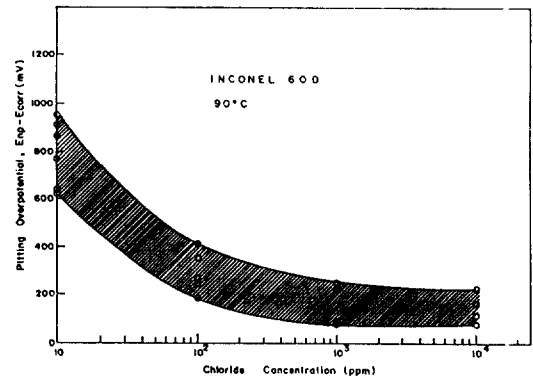


Fig. 6. Critical Pitting Overpotential vs. Chloride Ion Concentration for Inconel 600 at 90°C, pH 9.

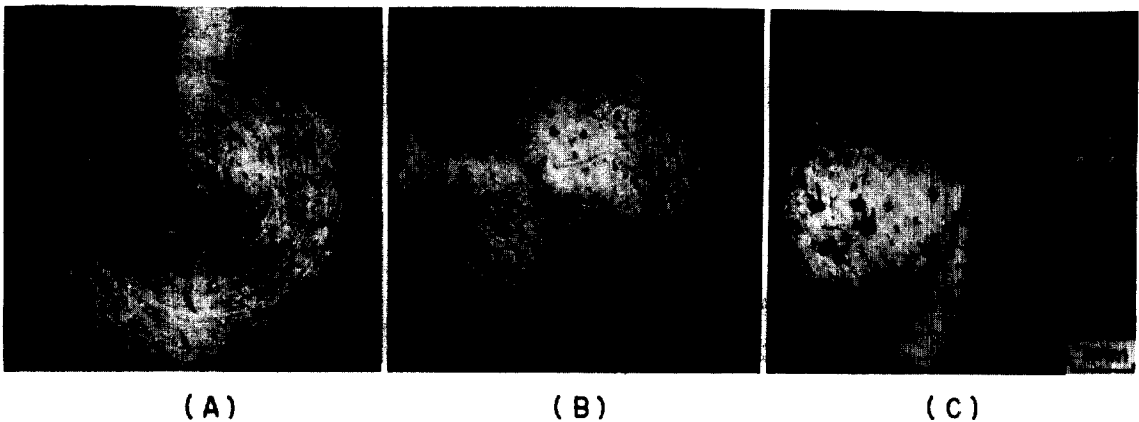


Fig. 7. Effect of Time Duration on Pit growth of Inconel 600 in Chloride Solution Containing 10³ppm Cl⁻ at 90°C, A) 30min B) 5hr C) 15hr. (Applied Potential: 820mVSCe)

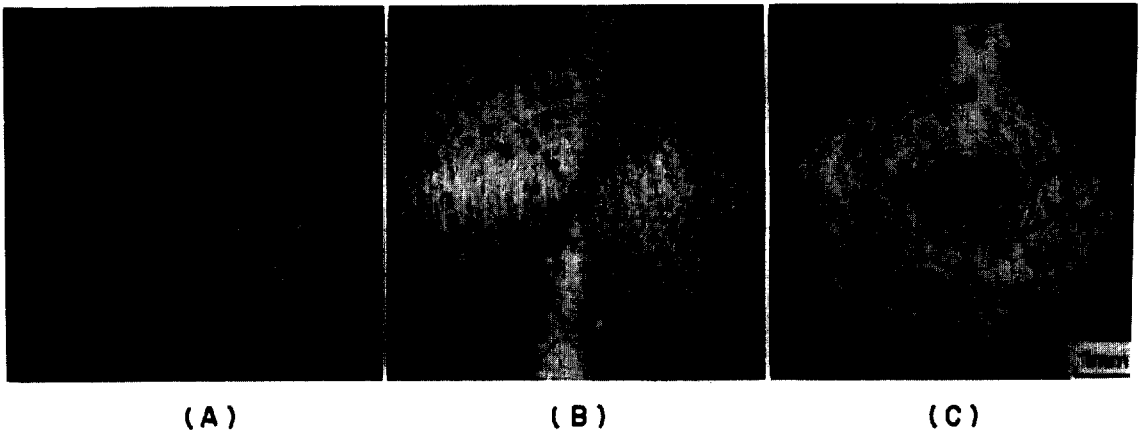


Fig. 8. Effect of Potential on Pit Formation of Inconel 600 in Chloride Solution Containing 10^4 ppm Cl^- at $90^\circ C$, A) -50mVSCE B) 110mVSCE C) 260mVSCE (Time Duration : 30min)

정하게 하고 전위(Applied Potential)를 변화시켰을 때 Pit의 양상은 그림 8에서 보는바와 같이 260 mVSCE의 전위가 가해졌을 경우 -50mVSCE의 경우에 비해 상당히 큰 Pit가 다수 생성 되었음을 관찰할 수 있다.

가동중 증기발생기내의 염소이온 농도는 0. 15 ppm이하로 유지되어야 하나 복수기관의 파손시 해수가 유입되어 염소이온 농도는 수천 또는 수만ppm 까지 증기발생기 전열관 주위의 Crevice부위나 Sludge가 쌓인 부위에 국부적으로 농축될 수 있다. 이 경우 국부적으로 형성된 높은 전위는 Pit의 발생 및 성장을 가속시켜 단기간내에 증기 발생기 전열관의 파손을 일으킨다. 실제 증기발생기 전열관의 두께는 약 1.3mm로 상당히 얇으며 관 두께의 40% 이상인 길이를 가지는 균열 또는 Pit등의 결함발생시 관막음이 실시되고 있어 Pit에 대한 정량적인 평가가 필요하다. 10^2 ppm과 10^4 ppm 염소이온 농도에서 Pit의 수 그리고 최대 깊이에 대해 시간 및 전위가 미치는 영향을 측정한 결과가 그림 9 - 12에 나타나 있다.

10^2 ppm염소이온 농도의 경우 그림 9에서와 같이 Pit의 수는 가해진 일정전위가 커짐에 따라 증가했으며, 시간에 따른 비교시 그림 9의 260mVSCE로 15시간 노출후 측정된 Pit의 수를 제외하 고는 대체적으로 증가하는 경향을 보였다. Pit의 수는 260, 820, 1500mVSCE의 일정전위에 대해 15시간

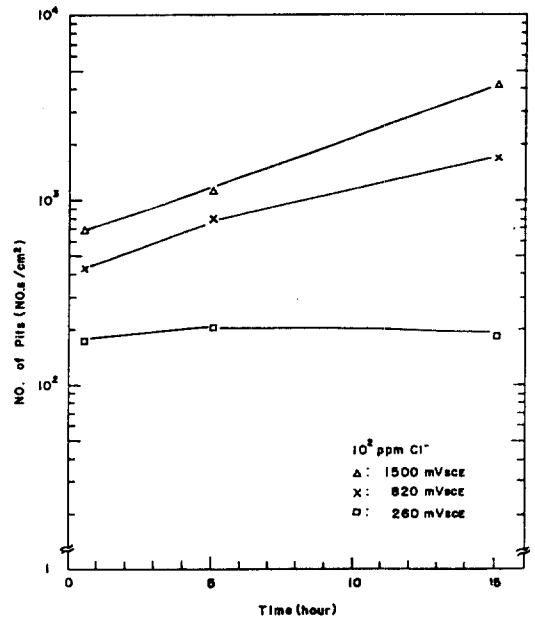


Fig. 9. Effect of Time and Potential on the Number of Pits of Inconel 600 in 10^2 ppm Chloride Ions.

경과후 측정된 값은 초기 30분 경과한 후의 값에 비해 각각 1, 4, 6배 증가한 것으로 측정되었다.

그림 10에서 알 수 있듯이 Pit의 최대 깊이는 260 mVSCE의 경우 15시간 경과후에도 초기 30분 경과한 후의 값에 비해 큰 증가폭을 보이지 않으나 800, 1500mVSCE의 경우 각각 2.6, 5.6배로 깊이가 깊어졌으며 1500mVSCE, 15시간 경과후 측정된 최대

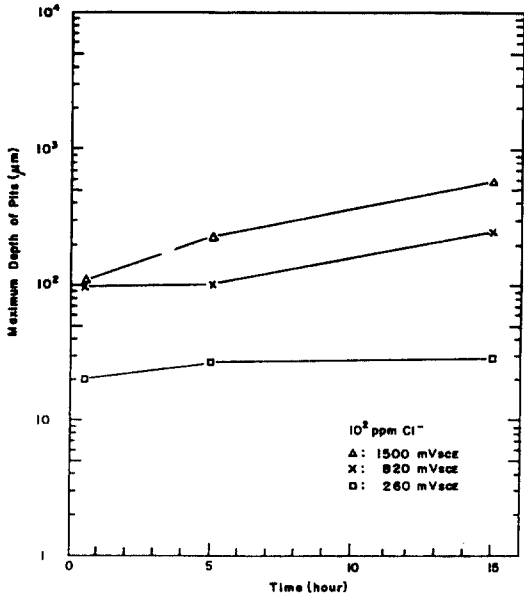


Fig. 10. Effect of Time and potential on the Maximum Pit Depth of Inconel 600 in 10^2 Chloride Ions.

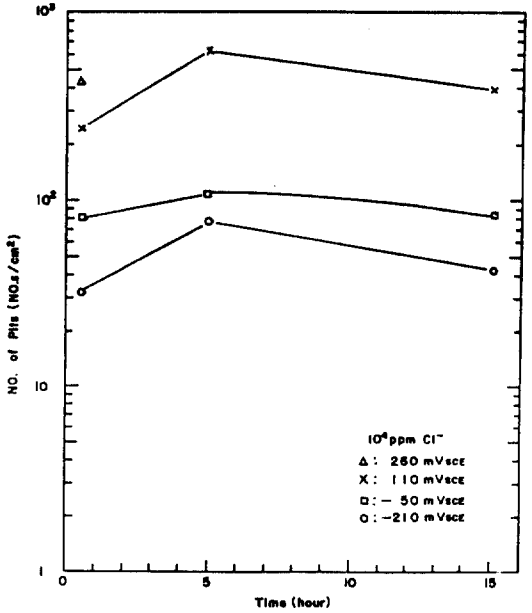


Fig. 11. Effect of Time and Potential on the Number of Pits of Inconel 600 in 10^4 ppm Chloride Ions.

깊이는 $602\mu\text{m}$ 였다.

한편 그림 11은 10^4 ppm 염소 이온농도에서 -210 , -50 , 110 , 260 mV SCE의 각 일정전위에 대해 측정된 Pit의 수로 다른 경향을 보여준다. Pit의 수는 초기에는 증가하다가 시간이 경과함에 따라 점점 감소하는 것으로 나타났다. 이것은 초기에 발생한 작은 Pit들이 인접한 Pit들과 부식이 진행함에 따라 합쳐져 보다 큰 Pit로 성장했기 때문이라 생각한다.

같은 농도에서 Pit의 최대 깊이 측정시 260 mV SCE로 15시간 경과후 생긴 Pit에 대해서는 현미경을 이용한 깊이 측정을 할 때 기준이 되는 시편의 최초표면이 Pit가 성장함에 따라 모두 부식되어 없어 버렸기 때문에 측정이 불가능 하였다.

그림 12에서와 같이 260 mV SCE를 제외한 각 일정 전위값에서 초기 30분간 노출시의 Pit 최대 깊이에 비해 15시간 경과후 최대 깊이는 각각 1.5, 2, 3, 4.2배 증가하였다. 10^4 ppm 염소이온 농도의 경우 측정가능 하였던 Pit의 최대 깊이는 260 mV SCE의 일정전위에서 5시간 노출시켰을 때 $835\mu\text{m}$ 로 측정

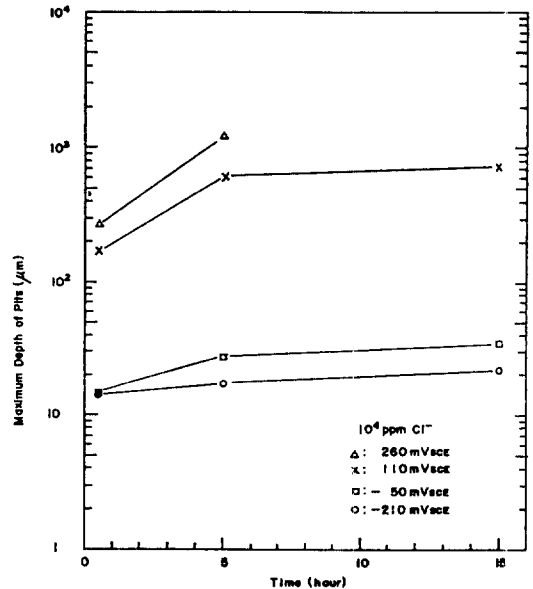


Fig. 12. Effect of Time and Potential on the Maximum Pit Depth of Inconel 600 in 10^4 ppm Chloride Ions.



Fig. 13 Cross Sectional View of Pit Formed in Chloride Solution Containing 10^4 ppm Cl^- Ions at $90^\circ C$, pH 9. (Applied Potential : 110mVSCE, Time Duration : 15hr)

되었다.

결과적으로 10^2 및 10^4 ppm 염소이온 농도에서 각각 같은 일정전위와 노출시간 후 측정된 최대깊이 값은 비교 가능한 260mVSCE, 5 시간후 측정시 초기 30분 노출된 값에 비해 10^2 ppm 염소이온 농도에서 1.4배, 10^4 ppm 염소이온 농도에서 3 배로 각각 증가하였다. 따라서 10^4 ppm 염소이온 농도의 경우 Pit의 깊이 성장속도가 10^2 ppm 염소이온 농도에서보다 더 큼을 알 수 있었다.

생성된 Pit의 형태를 관찰하기 위하여 10^4 ppm 염소이온 농도일 때 110mVSCE의 일정전위로 15시간 노출시킨 시편에서 최대 깊이를 가진 Pit를 잘라 보았다. 그림 13은 Pit의 단면이 타원형(Elliptical Type)임을 보여주며 현미경의 축점거리 이동에 의한 깊이 측정치와 단면 확대사진으로 얻은 값은 거의 일치하였고 그 값은 $725\mu m$ 였다. 그러나 본 실험의 경우 현미경으로 측정시 깊이가 $15\mu m$ 이하인 Pit들은 측정이 불가능하였다.

4. 결 론

원자력발전소 증기발생기 전열관 재료인 Inconel 600의 염소이온에 의한 Pitting현상을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 10^2 , 10^4 ppm 염소이온 농도에서의 Pit-

ting과전위 (Pitting Overpotential)는 염소이온 농도가 높아짐에 따라 감소하는 경향을 나타냈으며 저농도에서는 급격히 감소하였고 고농도에서는 비교적 완만히 감소하였다.

2) 10^2 ppm 염소이온 농도에서 발생하는 Pit는 시간의 경과에 따라 수 및 깊이가 증가한다. 관찰된 Pit들의 지름은 $0.3mm$ 이하였으며 15시간 시험후 최대 Pit 깊이는 $602\mu m$ 였다. 한편 10^4 ppm 염소이온 농도에서는 Pit의 수가 초기에는 증가하다 15시간 시험후 감소된 양상을 보이고 지름 $1mm$ 이하의 Pit들로 응집(Coalescence)되며 Pit 깊이는 약간 증가하는 것을 알 수 있었다. 측정가능한 최대 Pit 깊이는 $835\mu m$ 로 5시간 시험후 얻어졌다.

3) Inconel 600의 Pit생성전위(Pit Nucleation Potential) 값은 Zero Scan Rate 및 Potentiostatic 방법에 의해 본 실험조건에서 거의 일치된 값이 얻어짐을 확인할 수 있었다.

5. 참고문헌

- 1) A. K. Agrawal, J. F. Sykes, W. N. Stiegelmeys and W. E. Berry, "Pitting of Alloy 600 Steam Generator Tubes in Indian Point No. 3" Proceedings of the International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor, Myrtle Beach, South Carolina, NACE, 223(1983)
- 2) L. C. Rowe, "Measurement and Evaluation of pitting Corrosion," ASTM 576, Baboian et al. eds., American Society for Testing and Materials (1974)
- 3) ASTM G46-76, "Standard Recommended Practice for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion," ASTM (1983)
- 4) J. R. Park and Z. Szklarska-Smialowska, Corrosion, 41, 665(1985)
- 5) D. R. Knittel, M. A. Maguire, A. Bronson and J. S. Chen, Corrosion, 38, 265(1982)
- 6) S. Smialowska and M. Czachor, "The Analysis of Electrochemical Methods for the Determination of Characteristic Potentials of Pitting

- Corrosion," Localized Corrosion, R. W. Staehle, B. F. Brown, J. Kruger and A. Agrawal eds., NACE-3, Houston, Texas, U. S. A. (1974)
- 7) M. Karaminezhaad-Ranjbar, J. Mankowski and D. D. Macdonald, "Pitting Corrosion of Inconel 600 in High Temperature Chloride Solution Under Controlled Hydrodynamic Conditions" CORROSION/84, Paper No. 168 (1984)