2004 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

고온 회전원통전극을 이용한 중수로 피더관의 전기화학적 분석

Electrochemical Analysis of CANDU Feeder Piping Characterized by High Temperature Rotating Cylinder Electrode

김상현, 김인섭
한국과학기술원
대전광역시 유성구 구성동 373-1

요약

고온 고압 하에서 수화학 조건의 변화에 따른 탄소강의 전기화학적 부식거동을 규명하기 위하여 고온 고압용 회전원통전극과 수화학 균형 장치를 개발하여 연구를 수행하였다. 동전위 분극 시험을 통하여 수화학 조건 변화에 따른 탄소강의 부식전위 변화를 관찰하였으며 고온에서 부식시킨 시편을 이용하여 상온 임피던스 시험과 표면 분석을 통해 산화막의 특성을 관찰하였다. 전기화학적 부식전위는 용존산소 농도와 회전속도, 그리고 온도에 따라 변화하였으며, 용존산소 농도 변화에 따른 부식전위 변화는 산소의 한계전류밀도의 변화에 따라 S-자 형태의 거동을 나타냈다. 부식전위에 미치는 회전속도의 영향은 용존산소 농도가 특정 값 이상인 경우에는 나타나지 않았다. 미세한 회전에 의해서는 부식반응의 변화는 거의 없었으나, 유동에 의한 용해도의 증가에 따라 산화막이 유실되는 현상을 보였으며 이에 따라 산화막의 전기적 저항성이 감소하여 보호피막으로서의 성질이 감소함을 보였다.

Abstract

High-temperature Rotating Cylinder Electrode (HTRCE) and water chemistry control system was developed for velocity-sensitive testing at high temperature – high pressure water condition. Potentiodynamic test was performed to Electrochemical analysis on FAC behavior of feeder pipe using the high temperature rotating cylinder electrode and surface analysis of oxide film and ex-situ impedance test was performed to evaluation of oxide property change by FAC phenomenon. ECP has changed with DO concentration, rotating velocity, and temperature and ECP curve with DO concentration shows the sigmoidal shape by variation of the diffusion limiting current for oxygen. Effect of rotating velocity on ECP is diminished over certain DO concentration at certain condition. Subtle increase of flow velocity has no effect on corrosion reaction. However the loss of oxide film is caused by increase of solubility of oxide. Thereby, the electrical resistance of oxide film is reduced by flow of fluid, which results in the reduction of protective role of the oxide film.

1. 서론

유체가속부식(Flow-Accelerated Corrosion, 이하 FAC)현상은 1986년 가압경수로인 미국 Surry 발전소의 응축기 계통의 파단 사고 이후 주목 받기 시작했으며 1996년 Canada의 Point Lepreau 발전소의 자관(feeder) 파단 사고를 통하여 가압 중수로의 FAC 현상이 매우 시급함이 보고되었다[1]. FAC는 초기에 산화 보호피막이 형성된 탄소강과 저합금강이 유체에 노출되면서 보호피막 표면의 철 이온이 농도의 차이에 따른 물질전달(mass transfer) 반응에 의하여 사라지게 되어 정지상태(stagnant condition)보다 부식상태가 가속되는 현상을 일컫는다. 결국 부식에 의한 피막 생성 반응과 유체에 의한 피막 제거 반응이 같은 속도로 일어나게 되면 그 결과 배관두께가 연속적으로 감소하게 되어 최종단계에 설계 임계두께에 이르면 배관은 파단 된다[2].

본 연구는 고온회전전극과 수화학 균형장치를 이용하여 고온 고압 조건에서 유속에 따른 탄소강 배관의 부식거동을 규명하기 위하여 수행되었다. 탄소강의 FAC 거동을 전기화학적으로 분석하기 위하여 동전위 분극 시험을 수행하였으며 산화막에 미치는 수화학 조건을 규명하기 위하여 부식시편을 이용한 교류 임피던스 시험과 미세구조 관찰을 수행하였다.

2. 실험 절차

수화학 조건의 변화에 따른 탄소강의 전기화학적 부식거동 규명을 위한 연구에는 저비용으로서 난류 흐름을 쉽게 얻을 수 있으며 재현성 있는 전기화학 실험에 용이하다고 알려진 회전원통전극(RCE)을 채택하였다[3]. 지난 연구에서 개발되어 성능이 검증된 고온 고압용 회전전극(RCE)을 이용하였으며, 배관재의 감육 정도의 판단 및 침부식 기구의 분석을 위한 실험을 위하여 쿠폰 형태의 시편을 이용하여 침부식 현상을 모사할 수 있는 장치를 제작하여 사용하였다. 제작된 쿠폰 형태 시편용 FAC 모사 장치는 그림 1에 나타난 것처럼 외관상의 형태는 본 연구에서 사용된 고온 RCE 장치와 유사하게 제작되어 고압 경계 외부에 장착된 모터를 이용하여 회전을 시킴으로써 유동을 모사할 수 있도록 되어있으며, RCE 장치에서 일 전극으로 사용되는 탄소강 원판이 위치한 곳에 쿠폰 형태의 시편이 장착되도록 하였다. 교류 임피던스 실험용 시편 1개와 표면 관찰 및 분석용 시편 2개, 그리고 부식 정도를 판단하기 위한 질량 변화 측정용 시편 5개, 총 8개의 시편이 장착되도록 제작 되었다. 시편은 회전원통과 Rulon 재질의 절연체를 사용하여 전기적으로 절연시켜 갈바닉 반응을 방지하였다.

고온 RCE 실험은 상온에서 270℃까지의 온도 구간 내에서 수화학 조건 중 용존산소 농도와 전극 표면에서의 유체의 흐름을 변화시킬 수 있도록 전극의 회전 수를 변화시켜가며

수행되었다. 고온 RCE를 이용한 직류 분극 시험 법을 사용하여 수화학 조건의 변화에 따른 탄소강의 부식거동을 살펴보았으며, 기준전극과 대전극으로는 각각 external pressure balanced Ag/AgCl 전극과 autoclave를 사용하였다. 316 stainless steel로 제작된 autoclave는 기존의 장기간 고온 가동을 통하여 안정된 산화막이 형성되어 있으며 넓은 반응면적을 제공하므로, 일전극보다는 상대적으로 상당량 넓은 면적을 필요로 하고 고온에서 부식반응에 안정한 물질을 요구하는 대전극으로 사용하기에 적절한 것으로 판단되어 전년도까지 사용했던 백금 판을 제거하고 autoclave를 대전극으로 사용하였다. 전기화학적 부식전위(ECP)는 측정된 분극곡선으로부터 측정전류가 0이 되는 전위로 결정하였으며, 측정된 전위는 McDonald's data를 통하여 온도 보정 및 표준수소전위 값으로의 변환을 수행하였다[4].

쿠폰 형태 시편을 이용한 실험은 운전조건에 따른 시편 질량 변화 측정과 부식반응의 결과로 생성되는 시편 표면의 산화막을 분석하기 위하여 수행되었다. 시편은 Si-C 연마지를 이용하여 #1000까지 표면처리를 하였다. FAC 현상을 모사하기 위한 실험의 수행조건은 온도는 270℃로 고정시켰으며 수화학 균형장치를 이용하여 실험기간 동안 autoclave 내의 수화학 조건을 유지시키면서 88시간 동안 실시되었다. 부식된 시편은 장치에서 분리되어 아세톤을 이용하여 초음파세척기로 2분간 세척되었으며, 전자저울을 이용하여 무게변화를 측정하였다. 교류 임피던스 시험은 부식된 시편을 전기전도도를 높이기 위하여 0.01M Na_2SO_4를 첨가한 상온 수용액 내에 삽입하여 AUTOLAB pgstat30 임피던스 장비를 이용하여 open circuit potential에서 1MHz에서 50μHz까지 수행되었다. 또한 부식 반응의 결과로 생성된 산화막의 변화를 관찰하기 위하여 SEM과 EDAX를 이용하여 표면 분석을 실시하였다.

그림 2는 본 연구에 사용된 수화학 균형장치의 개략도이다. 초기 조건에서 실험에 필요한 수화학 조건을 맞추는데 장시간이 요구되므로 실험을 마친 후 고온고압 장치를 분리하더라도 수화학 균형장치는 지속적인 가동이 가능하도록 고온고압 장치와는 별도의 폐회로를 구성하여 수화학 조건을 유지할 수 있도록 하였으며, 고압펌프의 유량보다 많은 양을 공급하는 공급 펌프의 잉여분을 다시 저장수조로 되돌아가도록 하여 공급펌프에 걸리는 압력을 제거하였다. 수용액 내의 용존산소 농도를 조절하는 방법은 미국의 GE CRD 연구소에서 사용하는 방법을 채택하여 일정량의 알곤 가스에 산소가스량을 변화시켜 혼합가스 형태로 만든 후에 저장수조에 장입하는 형태로 제작하였다. 이를 위하여 전기적 신호에 의하여 조절되는 mass flow controller를 가스용기와 저장수조 사이에 연결하여 산소가스 주입량을 변화시켰으며, 실시간으로 TOADKK사의 용존산소 계측기인 DO-32A를 이용하여 수용액 내의 용존산소를 측정하였다. 그림 3은 산소가스 주입에 따른 시간에 따른 수용액내의 용존산소 농도변화를 측정한 결과이다. 상온 수용액의 포화 용존산소농도인

8ppm에서 본 연구에 사용된 장치의 최소 용존산소 농도인 13ppb가 되기까지에는 약 4일 정도 소요되었으나 실험 범위인 수백 ppb내에서는 대략 600분 정도 소요되는 것으로 관찰되었다. 이에 따라 연구 수행 과정에서는 수화학 조절 시간으로 12시간을 고정 시켜서 실험을 수행하였다. 용존 산소 농도 조절은 알곤가스를 500cc/min으로 고정적으로 장입 시키면서 산소가스의 유량을 최대 5cc/min까지 변화시킴으로써 유지시켰다. 그림 4에 수화학 균형장치로부터 측정된 용존 산소 농도 값과 GE CRD의 측정 결과를 도시하였다. 장입하는 산소가스 유량이 증가함에 따라 일정한 기울기를 가지고 용존 산소 농도가 증가하는 것으로 나타났으나 GE CRD의 결과와는 13 ~ 20 ppb 내의 차이를 보였다. 이는 100 liter의 대용량 저장 수조를 사용함으로써 발생되는 문제인 것으로 사료되나, 산소 유량에 따라 나타나는 용존 산소 농도 값이 재현성 있는 값을 나타냄으로써 무시할만할 결과라고 판단된다.

3. 결과 및 고찰

1. 수화학 인자 변화에 따른 탄소강의 부식거동

그림 5와 그림 6은 상온과 150℃에서 원통전극의 회전 속도를 변화시켜가며 수행된 직류 분극 실험을 통하여 얻어진 용존산소 농도 변화에 따른 탄소강의 전기화학적 부식전위 값을 나타내고 있다. 온도 변화에 따라 전위 변화 폭에 차이를 보이고 있으나, 전체적인 경향은 용존산소 농도가 증가함에 따라 낮은 용존 산소 농도에서는 일정한 부식 전위 값을 보이다가 선형적으로 증가하는 구간이 나타나고 특정 값 이상에서는 다시 일정한 전위 값을 보이는 것으로 관찰되었다. 문헌에 따르면 부식전위는 용존산소 농도의 지수 값에 따라 선형적으로 증가하며, 이는 산소의 diffusion limiting current 값이 용존 산소 농도에 따라 증가함으로써 금속의 activation 반응이 Tafel line을 따라 변화하는 것으로 알려져 있다[5]. 따라서 낮은 용존 산소 농도에서는 금속의 평형전위 값 이하에서 산소의 limiting current 값이 나타나게 되므로 용존 산소 농도와는 무관한 부식 전위 값을 보이게 되고, 금속의 Tafel line을 벗어나서 limiting current가 나타나게 되는 높은 용존산소 조건에서도 부식전위의 변화는 나타나지 않게 되는 것으로 판단된다. 상온에서는 철이 수산화철로 변화하는 반응이 부식반응의 주를 이루고 있으며 150℃ 이상에서는 철이 magnetite로 변화하는 반응이 주를 이루고 있는 것으로 알려져 있다[6]. 따라서 상온에 비해 150℃에서 용존산소 농도에 따른 부식전위의 변화가 크게 나타난 것으로 미루어보아, 철이 magnetite로 변화하는 반응의 Tafel line의 기울기가 큰 것으로 판단된다.

수화학 균형장치를 도입하기 전까지의 연구에서는 실험 수행 전에 autoclave에 질소를 일정시간 장입하여 수용액 속의 용존산소를 제거하는 방식을 사용하였다. 실험 도중의

수용액 속의 철 이온 농도와 같은 운전 요건이 약간의 차이를 보이므로 직접적인 비교는 어렵지만 지난 연구 결과에서 나타난 부식전위 값과 본 연구 결과를 비교한 결과, 시험 전에 질소를 이용하여 탈기한 상태의 수용액내의 용존산소 농도는 50ppb 정도인 것으로 판단된다.

그림 7과 그림 8은 회전원통전극의 회전속도에 따른 부식전위의 변화를 용존산소 농도에 따라서 도시한 결과이다. 두 결과 모두 낮은 용존산소에서는 회전속도의 증가에 따라 부식전위의 증가가 발생하는 것으로 나타나지만, 용존산소의 농도가 증가할수록 그 영향은 줄어드는 것으로 나타났다. 회전속도의 증가에 의하여 부식반응에 참가하는 산화제 및 금속 이온들의 확산이 용이해지기 때문에 부식전위가 증가하는 것으로 풀이되며, 이에 따라 용존산소 농도가 일정량 이상이 되면 같은 회전속도에서 확산에 미치는 영향이 줄어들기 때문에 부식전위의 변화가 적어지는 것으로 판단된다. 이와 같은 이유로 상온에서는 126ppb의 용존산소 농도에서도 회전속도에 따라 부식 전위가 상승하지만, 150℃에서는 70ppb에서도 회전속도에 따른 부식전위의 증가는 거의 없는 것으로 나타났다. 온도가 증가함에 따라서 반응에 참가하는 이온들의 확산 속도가 증가하게 되므로 상온보다 더 낮은 용존산소량에서도 최대의 반응속도를 보이기 때문에 회전속도에 따른 영향이 사라지는 것으로 판단된다.

2. 산화막에 미치는 유동의 영향

유체가속부식(FAC) 현상은 금속의 부식을 억제하고 있던 산화막이 유체의 흐름으로 인하여 유실됨으로써 모재의 부식으로 인한 감육이 촉진되는 현상으로 요약할 수 있다[2]. 따라서 FAC 현상을 연구함에 있어서 부식반응의 결과로 생성되는 산화막의 특성을 규명하는 연구는 필수적이라고 할 수 있다. 본 연구에서는 운전조건을 변화시키면서 FAC 현상을 모사한 시편을 이용하여 질량 변화 측정 및 교류 임피던스 실험을 통한 산화막 부식 성질 평가, SEM, EDAX를 통한 산화막의 표면 분석을 실시하였다. 용존산소 농도가 13ppb인 수용액을 이용하여 270℃에서 88시간 동안 시편을 부식 시켰으며 회전 시키지 않았을 경우와 500rpm으로 회전시킨 경우에 대하여 분석을 실시하였다. 시편의 무게 변화율은 회전시키지 않았을 경우 0.015% 증가하는 것으로 측정되었으며, 500rpm으로 회전시킨 경우에는 0.0137% 감소하는 것으로 나타났다. 이는 두 조건에서의 부식반응은 별다른 차이를 보이지 않지만, 산화막이 형성됨으로 인한 무게 및 부피증가율 보다 회전에 의한 유체 흐름으로 인한 산화막의 유실이 더 컸기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 결과는 그림 9와 그림 10에 나타낸 SEM 사진과 EDAX를 이용한 표면 조성분석 결과에서도 알 수 있다. 그림 10에서 왼편의 사진은 시편을 회전시키지 않고 산화시킨 시편의 표면을 찍은 사진이며, 오른편의 표면 사진은 500rpm으로 회전시키면서 부식시킨 시편의 산화막을

5000배로 확대하여 찍은 사진이다. 유체 흐름이 있었던 시편의 산화막 표면이 유체에 의하여 유실됨으로써 더 매끈한 모습을 하고 있는 것을 관찰할 수 있다. EDAX를 이용한 표면 성분 분석 결과에 의하면 두 가지 산화막의 조성차이는 거의 없는 것으로 나타나고 있다. 따라서 두 시편의 무게 변화가 차이를 보이는 원인은 부식반응의 결과 보다는 유체의 흐름으로 인한 산화막의 손실로 기인한 것으로 판단된다.

그림 11은 FAC 모사 부식된 시편을 이용하여 측정된 교류 임피던스 실험의 결과이다. 실험에 사용된 수용액이 전기전도도가 높은 0.01M Na_2SO_4 용액이었으므로 전해질에 의한 임피던스는 매우 작은 값을 나타내고 있다. 0rpm에서 형성된 산화막과 비교하였을 때, 500rpm에서 형성된 산화막은 보호피막으로의 성질이 매우 감소되어 표면에 산화막이 없는 상태의 탄소강의 부식거동과 유사한 거동을 보임을 알 수 있다. 측정 결과를 분석해 보면, 전체적인 부식 반응이 전극과 전해질 계면에서의 반응이 계면을 통한 전하이동에 의해 결정되는 경우에 발생되는 반원 형태를 보이고 있으며 이러한 부식반응 계는 간단한 Randles 회로로 구성되어있는 것으로 간주할 수 있다[7]. 이러한 판단에 의하여 회로의 성분을 분석한 결과를 표 1에 나타내었다. 유체의 흐름으로 인하여 산화막이 유실됨에 따라 산화막의 전기저항성은 감소하는 것으로 나타났으며, 이에 반해 전극과 계면 사이에 쌓이는 전하량을 나타내는 커패시턴스는 증가하는 것으로 측정되었다.

4. 결론

FAC에 미치는 수화학 인자의 변화에 따른 영향을 규명하기 위하여 수용액 속에 녹아있는 용존산소 농도를 변화시켜 탄소강 배관재의 부식거동을 측정하였다. 실험에 사용된 용존 산소 농도는 13ppb에서 350ppb까지 였으며, 직류 분극실험을 통하여 얻어진 전기화학적 부식 전위 측정을 통하여 부식거동을 판단하였다. 용존 산소 농도에 따른 부식전위는 용존산소 농도가 증가함에 따라 낮은 용존 산소 농도에서는 일정한 부식 전위 값을 보이다가 선형적으로 증가하는 구간이 나타나고 특정 값 이상에서는 다시 일정한 전위 값을 보이는 것으로 관찰되었다. 낮은 용존산소에서는 회전속도의 증가에 따라 부식전위의 증가가 발생하는 것으로 나타나지만, 용존산소의 농도가 증가할수록 그 영향은 줄어드는 것으로 나타났다. 회전속도의 증가에 의하여 부식반응에 참가하는 산화제 및 금속 이온들의 확산이 용이해지기 때문에 부식전위가 증가하는 것으로 풀이되며, 이에 따라 용존산소 농도가 일정량 이상이 되면 같은 회전속도에서 확산에 미치는 영향이 줄어들기 때문에 부식전위의 변화가 적어지는 것으로 판단된다.

FAC로 인하여 손상된 배관재 산화막의 변화를 관찰하기 위하여 교류 임피던스 방법을 이용하여 산화막의 구조 및 구성 인자를 실험적으로 연구하였다. 고온, 고압 계통이 그

특성상 background noise가 심하여 in situ로 임피던스의 관찰이 어려움을 감안하여 일정시간 loop에 노출시킨 시편을 꺼내어 상온 수용액에서 임피던스 장치를 이용하여 관찰하는 방법을 택하였다. 또한 SEM과 XPS등을 이용하여 산화피막의 분석 및 표면성분을 분석하였다. 고온에서 88시간 동안 부식 시킨 시편의 무게 변화율은 회전시키지 않았을 경우 0.015% 증가하는 것으로 측정되었으며, 500rpm으로 회전시킨 경우에는 0.0137% 감소하는 것으로 나타났다. 이는 두 조건에서의 부식반응은 별다른 차이를 보이지 않지만, 산화막이 형성됨으로 인한 무게 및 부피증가율 보다 회전에 의한 유체 흐름으로 인한 산화막의 유실이 더 컸기 때문인 것으로 판단된다. 교류 임피던스 시험을 통하여 생성된 산화막의 전기화학적 특성을 관찰한 결과, 0rpm에서 형성된 산화막과 비교하였을 때, 500rpm에서 형성된 산화막은 보호피막으로의 성질이 매우 감소되어 표면에 산화막이 없는 상태의 탄소강의 부식거동과 유사한 거동을 보임을 알 수 있었다.

참고문헌

[1]. K. A. Burill, and E. L. Cheluget, *JAIF Int'l Conf. on Water Chemistr*y, p. 699, 1998

[2]. P. Berge, and P. Saint Paul, *Water Chemistry of Nuclear Reactors System 2*, British Nuclear Energy Society, pp.19, 1981

[3]. D. R. Gabe, et. al, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 28, pp. 759, 1998

[4]. D. D. Macdonald, A. C. Scott, and Paul Wentrcek, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 126, no. 6, pp. 908-911, 1979

[5]. A.Turnbull, M.Psaila-Dombrowski, "A Review of Electrochemistry of Relevance to Environment-Assisted Cracking in Light Water Reactors", *Corrosion Science*, Vol. 33, No. 12, 1992

[6]. R. J. Biernat and R. G. Robins, *Electrochimica Acta*, vol. 17, pp. 1261, 1972

[7]. R.Cottis, S.Turgoose, Electrochemical Impedance and Noise, *National Association of Corrosion Engineers*, 1999

후기

본 연구는 한전전력연구원이 지원하는 "배관재 FAC 용해 및 침적현상 규명" 과제의 일원으로 수행되었음.

표 1. 회전속도에 따른 산화막의 전기화학적 임피던스 인자

	270℃, 13ppb, 0rpm	270℃, 13ppb, 500rpm
ω_{max}	0.0175	0.0027
R_p	4257.8	3375.04
C	0.013352	0.109333

그림 1. 고온고압용 회전원통전극 및 쿠폰 형태 시편용 FAC 모사 장치

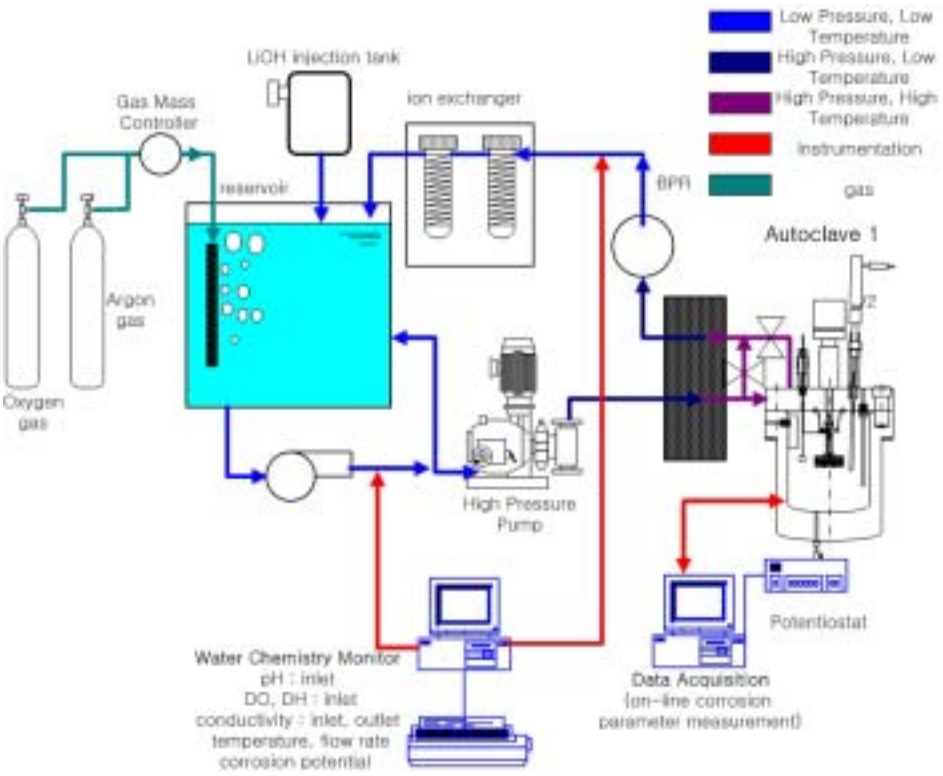


그림 2. 수화학 균형장치 및 고온고압용 시험장치

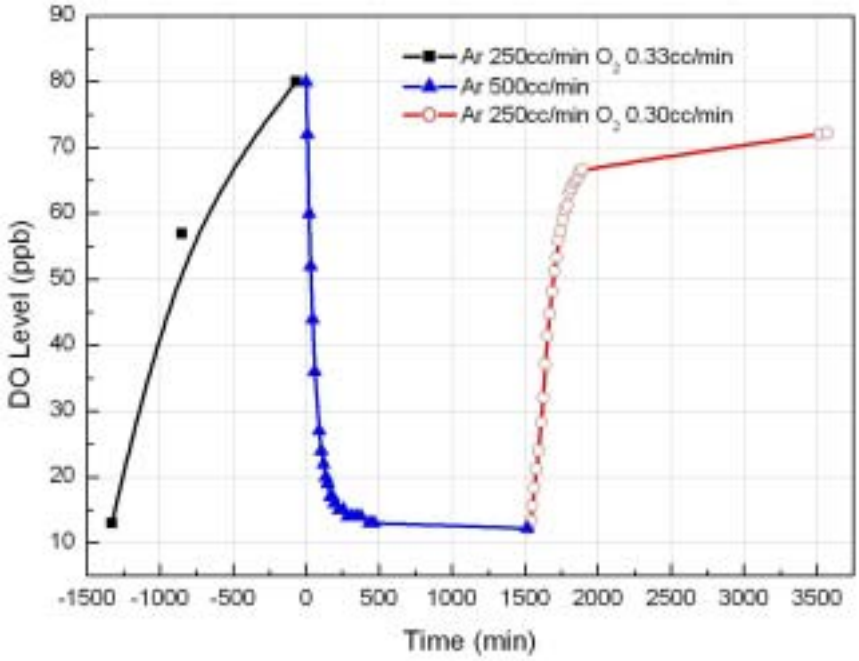


그림 3. 시간에 따른 용존 산소 농도 변화

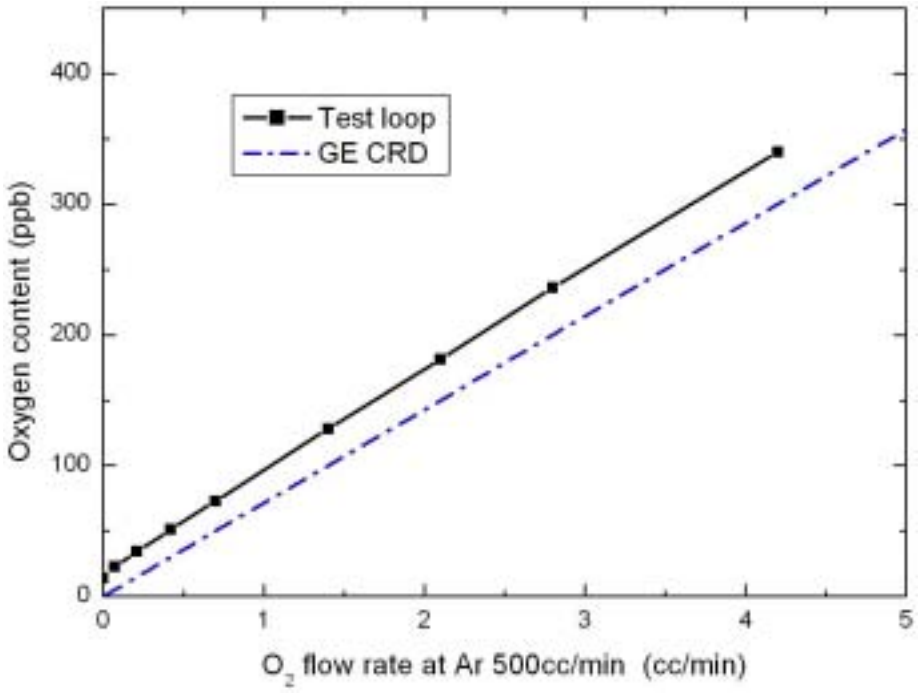


그림 4. 산소가스 유량에 따른 용존산소 농도 변화

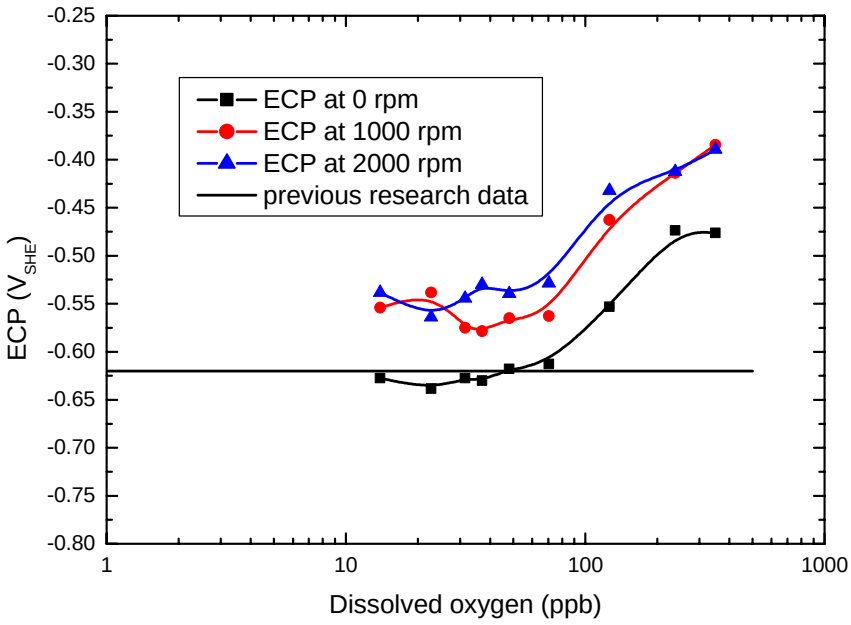


그림 5. 상온에서의 용존산소 농도변화에 따른 부식전위

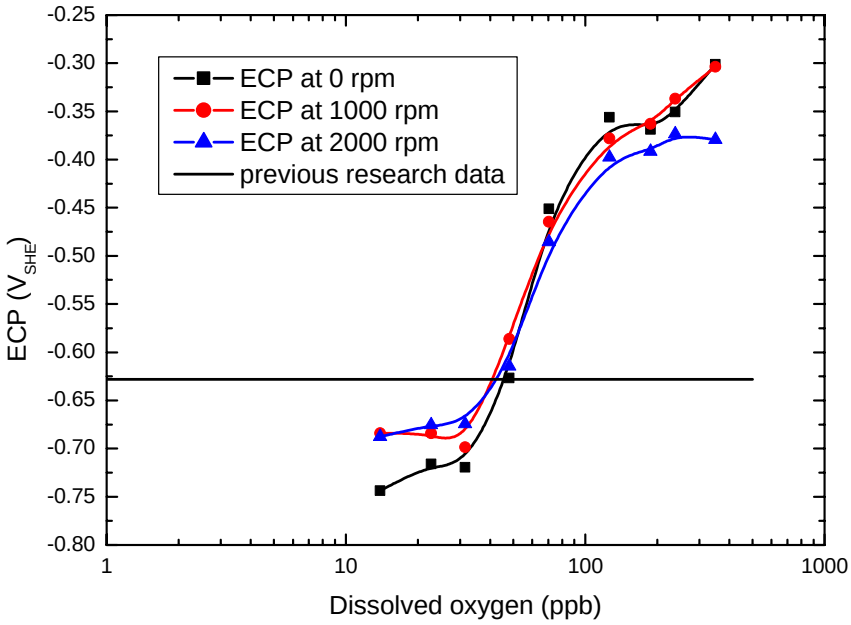


그림 6. 150℃에서의 용존산소 농도변화에 따른 부식전위 변화

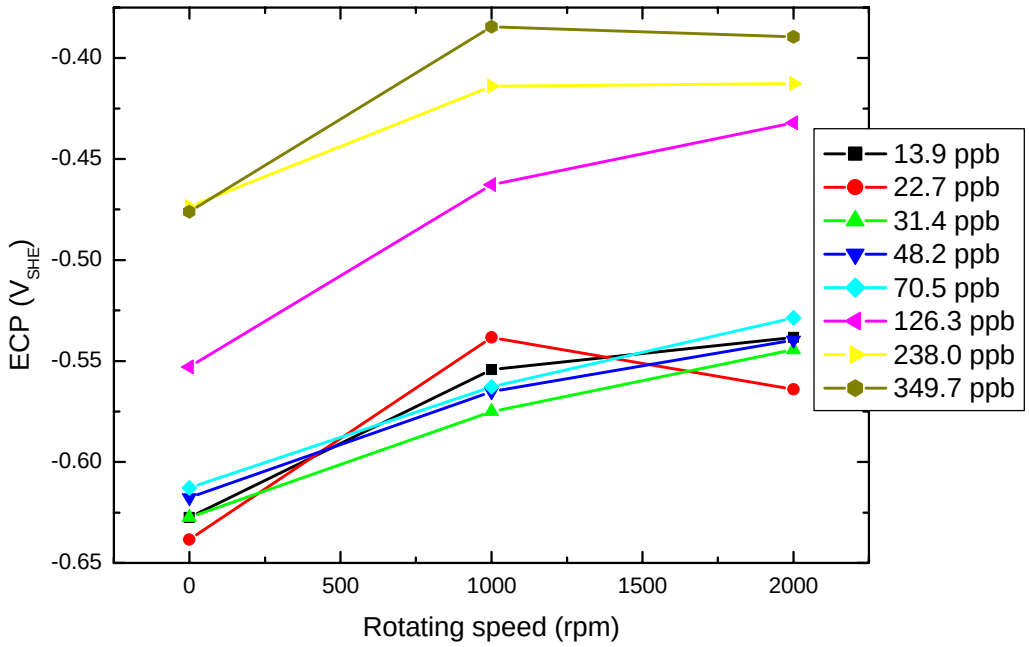


그림 7. 상온에서의 회전속도에 따른 회전원통전극의 부식전위

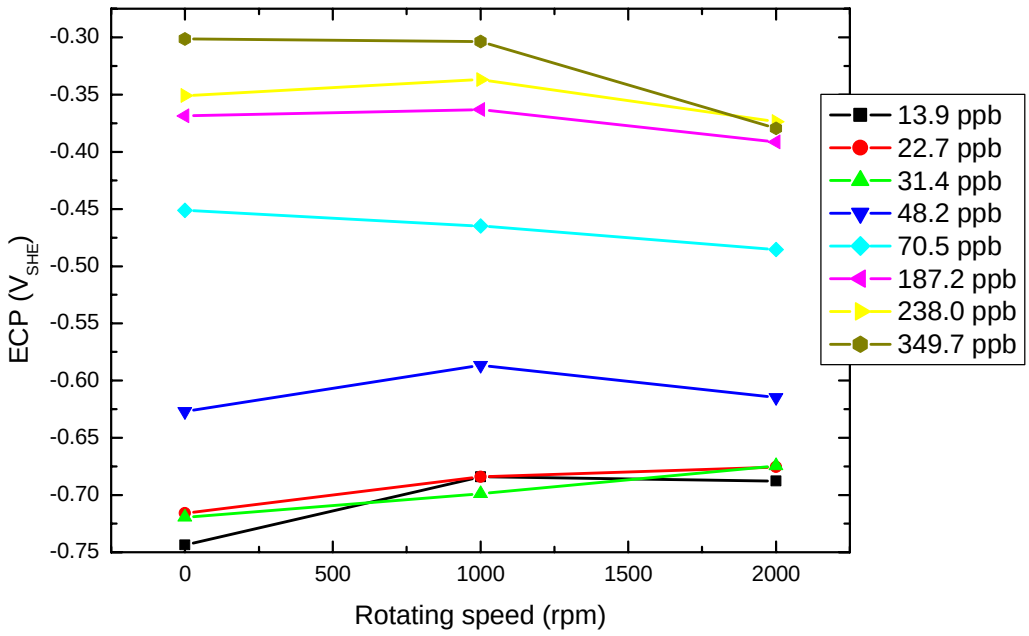
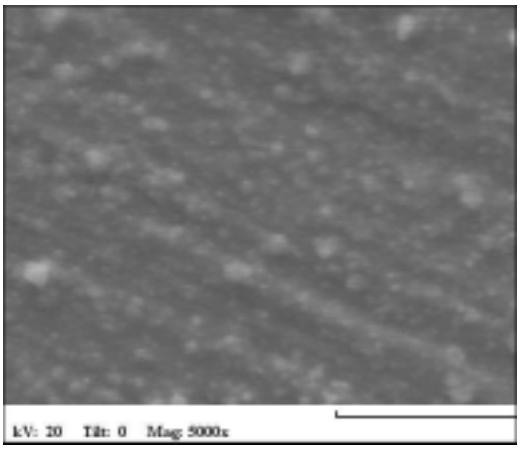
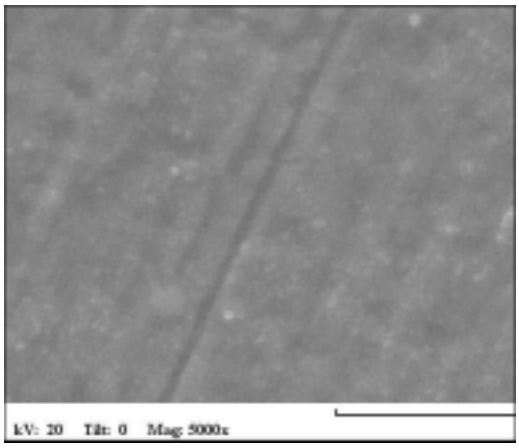


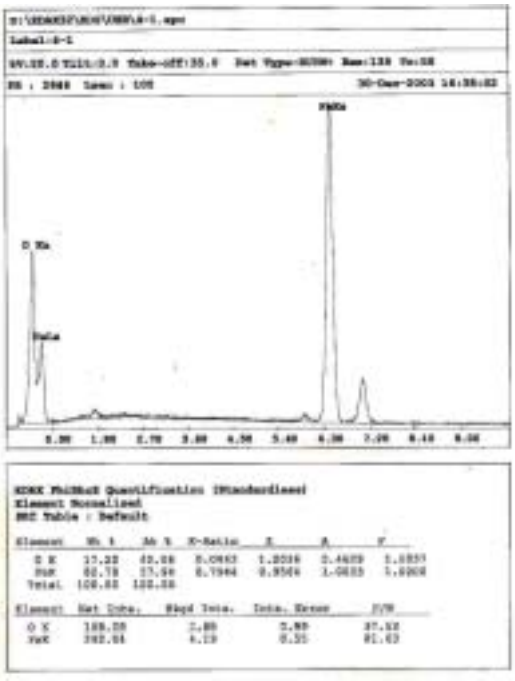
그림 8. 150℃에서의 회전속도에 따른 부식전위 변화



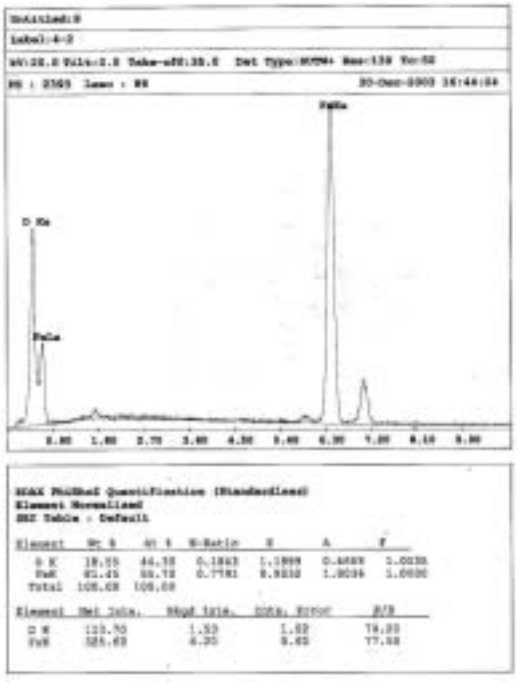


(a) (b)

그림 9. 270℃, 13ppb 조건에서 생성된 탄소강 산화막 SEM 사진. (a) 0rpm, (b) 500rpm



(a)



(b)

그림 10. FAC 모사 시편의 EDAX 표면 조성 분석 결과. (a) 0rpm, (b) 500rpm

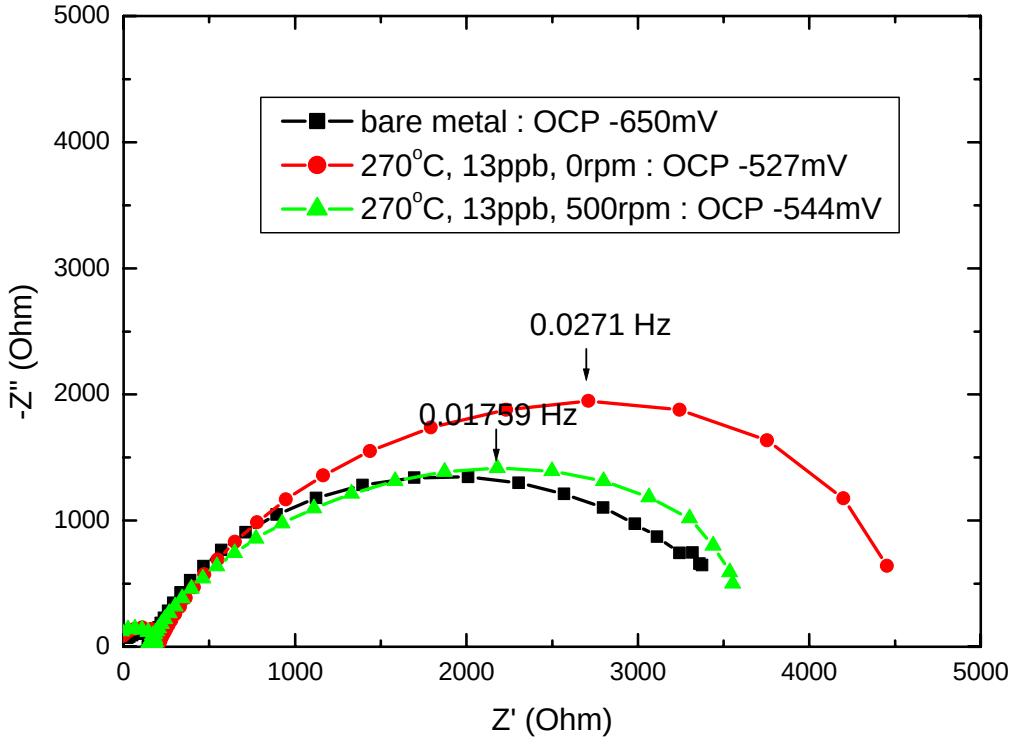


그림 11. 회전 속도에 따른 탄소강 산화막의 Nyquist plot 변화