

물의 유속이 SA106 Gr.C 배관재의 산화피막에 미치는 영향에 관한
전기화학적 연구

An Electrochemical Study on the Flow Rate Effect on the Oxide Film of
SA106 Gr.C Piping

홍승모, 김준환, 김인섭

한국과학기술원 원자력 및 양자공학과

대전광역시 유성구 구성동 373-1

요 약

전기화학적 방법을 이용하여 물의 유속이 PWR 주증기배관의 재료인 SA106 Gr. C 강의 산화피막에 미치는 영향을 정량적으로 평가하는 방법을 모색하였다. 이를 위해 모사된 실험 장치를 이용하여 질량 변화, 분극 실험, 교류 임피던스(EIS) 실험 등을 수행하였다. 그 결과 유속이 없을 경우에는 산화피막이 metal에 안정하게 붙어있어 전하교환을 효과적으로 방해 하지만 유속이 존재할 경우 산화막이 손상을 입으면서 전하교환이 활발해 짐을 볼 수 있다. 유속이 있을 경우 측정된 C_{dl} 과 R_p 의 값은 산화막이 없을 때와 비슷하게 나타남으로서 시편 표면의 산화막의 상태가 어떤지 예측할 수 있었다.

Abstract

Effect of water flow rate on the oxide film of SA106 Gr.C piping was evaluated quantitatively through electrochemical method. It was carried out with weight change experiments, polarization tests, and EIS tests with rig that simulates water flow. Without water flow, the oxide film is so stable that it effectively blocks current exchange. With water flow, the oxide film was damaged and electrochemical current density and oxide film properties, C_{dl} and R_p , were significantly changed.

1. 서 론

현재 발전소에서 쓰이고 있는 PWR 주증기배관에서 침부식에 의한 손상이 보고되고 있다 [4]. 침부식 현상은 배관재 표면에 형성된 보호산화피막이 유체에 의하여 사라져서 그 결과 배관재의 두께가 감소하는 현상으로 PWR 주증기배관의 잔여수명이 표면에 형성된 산화막의 안정성에 크게 의존하고 있는 상황이다. PWR 주증기배관은 이음새가 없는 SA106 Gr. C강을 사용하며 산화막 성질 연구와 관련하여 기존에는 배관재의 산화 특성관찰을 위해 질량 변화, 산화막 표면의 관찰 등의 정성적 분석을 주로 수행해 왔다[4]. 본 연구에서는 기존의 연구방법에 전기 화학적 방법을 첨가하여 산화막의 구조 및 안정성을 정량적으로 평가하는 방법을 확립하는 것을 목표로 한다. 이를 위해 배관 내부를 흐르는 유체와 비슷하게 모사된 유체유동에 의한 산화막의 변화를 전기 화학적 방법을 이용하여 SA106 Gr.C 강의 산화막의 특징을 검토할 예정이다.

산화막의 성질을 해석하기 위해서 제시된 실험방법 중에서 전기화학적 방법은 보다 많은 data를 얻을 수 있고 산화막의 상태를 좀 더 정확하게 이해할 수 있도록 도와준다. 기존의 전기화학적 방법인 분극 실험의 경우 부식 전위와 부식 전류, 부식 속도 등을 구할 수 있었으나 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy)의 경우에는 부식계에 single resistance가 아닌 impedance 개념을 적용함으로써 직류신호를 이용하는 분극실험보다 많은 전기화학적 data를 얻을 수 있다. EIS는 corrosive metal을 resistance와 condenser와 같은 전기적 구성요소의 조합으로 만든 동일한 회로로서 모델링 할 수 있어 산화막 실험에서 정량적 측정을 가능하게 해 준다.

2. 실험 절차

2.1 시편 준비

본 실험에서 사용된 SA106 Gr.C 강은 두산중공업에서 제작하여 영광 3, 4호기의 주증기배관재로 사용되고 있으며 외경 669mm와 두께 32mm를 갖는다. 시편의 화학조성은 표 1과 같다. 시편은 지름 15.8mm, 두께 3mm로 실제 파이프 내에서의 유속에 의한 영향과 같은 효과를 기대하기 위해 원주의 중심 방향으로 가공했다. 표면의 산화막 제거 및 흠 제거를 위해서 600grit에서 연마를 시작하여 1000grit에서 마무리하였다. 연마 후에는 증류수로 세척하여 아세톤으로 탈지한 후 용액에 담가 실험을 수행하였다. 시편은 8개를 1세트로 하여 1회 실험 시 8개의 시편을 홀더에 장착하여 실험을 수행했다.

2.2 실험 절차

산화막의 형성은 1기압, 80°C, 산소포화상태로 0.1M Na₂SO₄ 수용액의 환경에서 수행하였으며 수행 시간과 유속상태를 변화시켜 가면서 실험을 수행하였다. 시편의 표면에 일정한 유속상태를 지속적으로 가해 줄 수 있도록 하기 위해 홀더에 시편을 고정시키고 impeller를 제작해 그림 1과 같이 장착함으로써 통제된 유속상태를 재현해 내었다. 실험 후에는 시편을 일단 에탄올에 담그어서 물기를 제거하고 이를 다시 후드에 넣어 건조한 후 즉시 질량측정을 하였다. 산화막 형성 시 시편 표면에 작용하는 선속도는 700rpm 일 때와 1100rpm 일 때 각각 0.35m/s와 0.55m/s의 선속도를 가진다. 질량 변화실험을 끝낸 후 임의의 시편을 선택해서 그림 6과 같이 전기화학실험을 수행하였다. 그림 2는 분극 실험 및 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy) 실험을 위한 부식 cell의 개략도 이다. 부식 cell에 시편의 한쪽 면이 드러나는 일전극(Working Electrode)을 가공하여 Potentiostat에 연결하였다. 수용액에 노출되는 시편의 면적은 1cm² 이다. 기준전극(reference electrode)은 포화카로멜 전극(SCE)을 사용하였고 대전극(auxiliary electrode)은 탄소막대를 사용하였다. 분극 실험 도중 더 이상의 산화피막의 형성을 억제하기 위해 N₂ gas를 충전하여 용존 산소를 제거한 상태에서 실험을 하였다. 분극 실험은 상온에서 산화막 형성조건과 동일한 0.1M Na₂SO₄ 수용액에서 수행했다. 전위는 -1.5V에서 1.5V까지 0.5mV/sec의 scan-rate로 증가시키면서 실험하였다. 분극 실험을 통해서 부식전위와 부식전류밀도를 측정하였다. EIS 실험의 경우도 분극 실험과 같은 환경에서 실험을 수행했다. EIS 실험 시 시편에 가해주는 voltage amplitude는 0.2mV이고 주파수는 1MHz에서 0.1mHz로 변화시켜 주었다.

3. 실험결과

3.1 질량 변화 실험 결과

표 3과 그림 5는 0rpm에서 시간에 따른 시편의 질량변화를 나타내고 있다. 시간이 지날수록 질량이 선형적으로 증가함을 볼 수 있다. 이는 유속이 없는 경우 metal 표면에 산화막이 고루 분포되어 철과 결합한 산소만큼 질량이 증가한 결과로 판단된다[1]. 표 4와 그림 6은 10시간 동안 각각 다른 유속상태에서 형성시킨 산화막에 대한 결과이다. 결과에서 알 수 있듯이 유속이 증가하면서 질량이 급격히 감소함을 알 수 있다. 이는 산화막의 손상되면서 떨어져 나간 것과 기존의 산화막이 파괴되면서 새로 산화막이 형성되는 과정이 반복되면서 부식을 가속시킨 것이 주원인으로 판단된다.

3.2 분극 실험 결과(DC result)

그림 7에서 볼 수 있듯이 부식전위는 큰 차이가 없으나 Oxide가 형성된 경우에는 전위상승에 대한 용해 전류밀도 지체현상이 관찰되었다. 표 5는 Tafel 외삽법[2]을 이용한 각 실험 상황에서의 부식전류밀도를 구한 값이다. 700rpm의 경우 유속이 존재하지 않을 경우보다 부식전류밀도가 높았다. 이는 유속이 존재함에 따라서 산화막의 두께 감소 및 산화막의 파쇄 등의 이유로 산화막의 안정성이 감소해서 금속, 수용액간의 전자교환 전류밀도가 증가한 것으로 판단된다. 1100rpm의 경우 700rpm 의 경우보다 부식전류밀도가 약간 감소했는데 이는 유속의 존재에 의한 불균일한 산화피막 때문에 생긴 결과로 판단된다.

3.3 EIS 실험 결과(AC result)

그림 3은 일반적인 metal의 equivalent circuit을 나타낸 그림이다. 여기서 solution에 담긴 corrosive metal의 경우 double-layer capacitance C_{dl} 과 polarization resistance R_p 와 solution resistance R_s 의 구성요소로서 표현해 줄 수 있다. EIS 실험의 경우 교류전압을 이용하여 2차원 impedance 도표인 Nyquist plot을 그리고 이를 이용하여 분극 저항과 최대 frequency를 측정 한 후 이를 통하여 double-layer capacitance를 구할 수 있었다. 그림 4는 Nyquist plot을 이용하여 분극 저항 및 double-layer capacitance를 구하는 방법에 관한 그림이며 이때 사용되는 식은 다음과 같다[3].

$$Z = R_s + \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - \frac{j\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}$$

R_s : solution resistance

R, C : electric circuit component of corrosive metal

ω : $f/2\pi$

Z' : real part $Z = |Z| \cos \phi$

Z'' : imaginary part $Z' = |Z| \sin \phi$

그림 8에서 볼 수 있듯이 oxide가 형성된 경우 circle의 지름이 아주 크을 알 수 있다. 이를 보면 산화막이 형성되어 있으면서 유속이 없을 경우는 산화막이 전하의 이동을 방해하여 R_p 값이 매우 큰 것을 볼 수 있다. 그래프에서 10hr, 0rpm (1)의 경우 (2)와 (3)의 그래프와 비교하여 저항이 매우 적은 것을 관찰할 수 있는데 이는 (1)의 경우 분극실험을 위해 직류를 걸어줌으로서 산화막의 일부가 용해되어 표면에 새로운 막을 형성한 결과로 판단된다. 유속이 존재할 경우 산화막이 없는 경우와 비교하여 저항이 더 작음을 알 수 있는데 이는 물의 유속이 산화막을 파괴하는 것뿐만 아니라 흐르는 물 자체가 전하의 이동 매개체로 작

용하여 전하의 전달을 유리하게 해 주기 때문으로 생각된다. 그림 9에 나타나 있는 박스 내부의 등근 plot은 potentiostat circuit의 가상전하이다.

3.4 산화시간과 유속에 따른 산화막 인자의 변화

유속이 없는 경우 산화피막이 완전하여 전하교환을 방해하지만 유속이 있을 경우 산화피막이 손상을 입어 전하교환이 활발해 짐을 알 수 있다. 이는 부식전류밀도의 증가로 나타나는데 이를 정량적으로 측정하여 표로 나타내면 표 5와 같다. 표에서 보면 유속이 존재할 경우의 전하의 이동 증가량을 알 수 있다.

EIS 실험에서는 축전용량과 전하교환 저항의 값과 변화를 관찰 할 수 있었다. 10hr, 0rpm의 경우 산화막 형성이 용이하여 산화막이 없는 경우보다 큰 축전용량을 보였다. 이는 원래 축전용량(C_{dl})에 산화피막에 의한 축전용량(C_{oxide})이 더해진 것으로 생각해 줄 수 있다. 그러나 10hr, 700rpm 에서는 산화막이 손상되어 축전용량이 감소한 것을 볼 수 있었다.

전하교환저항(R_p)을 측정해 본 결과에서도 같은 결과를 얻을 수 있었다. 10hr, 0rpm의 경우 산화막이 있는 경우가 없는 경우보다 저항이 크게 나타났다. 이는 유속이 없는 경우 산화피막이 완전하여 전하교환을 방해한다는 기존 개념을 재확인 할 수 있는 결과이다. 10hr, 700rpm의 경우 저항이 감소했는데 이는 산화피막이 손상되어 전하교환이 활발해 진 것을 확인할 수 있다. 이는 DC result의 Tafel extrapolation으로 구한 결과와 일치함을 볼 수 있다.

4. 결론 및 고찰

침부식에 큰 영향을 미치는 산화피막의 유속에 대한 영향을 관찰하기 위해 모사된 침부식 환경에서 SA106 Gr. C의 산화거동을 전기화학적 실험을 통하여 연구하였다. 질량 변화 실험에서는 유속이 없을 경우 시간에 따라 산화막의 두께가 두꺼워 지면서 질량이 증가하였다. 유속을 가해 줄 경우 질량이 감소함을 알 수 있는데 이는 시편 표면이 부착되어 있던 산화막이 파괴되고 떨어져 나가고 새로운 산화피막이 형성되는 과정이 되풀이되면서 질량이 감소하는 것으로 판단된다.

직류전기화학실험 결과는 유속이 증가함에 따라서 부식전류밀도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 유속이 존재함에 따라 산화막의 안정성이 감소되어 그 결과 금속-수용액간의 전자교환 전류밀도가 증가한 것이라 판단할 수 있다.

교류전기화학실험 결과는 시편의 C_{dl} 과 R_p 를 각 각 구해 봄으로서 유속에 의한 표면의 변

화를 관찰할 수 있었다. C_{dl} 의 경우 유속이 존재할 경우 산화막의 손상으로 인해 산화막이 없는 것과 비슷한 거동을 하는 것을 관찰할 수 있었다. R_p 의 경우에도 마찬가지로 유속이 존재할 경우 유속이 없을 경우와 비교해 볼 때 산화막이 없는 경우와 비슷한 수준으로 감소함을 관찰할 수 있었다. 이는 직류전기화학 실험의 결과와 같은 경향을 보인다.

References

- [1] D. A. Jones, Principles and prevention of corrosion, 2nd edition
- [2] N. G. Thompson, et. al., DC Electrochemical Test Methods
- [3] R. Cottis and S. Turgoose, Electrochemical Impedance and Noise
- [4] Y. G. Zheng, J. H. Kim and I. S. Kim, SA106 Gr.C강 용접재에서의 유체가속부식 (FAC) 현상 연구, 대한용접학회지 제 19권 제 3호 p.334-341 (2001)

Table 1. Chemical composition of SA106 Gr.C steel pipe

	C	Mn	Ni	Mo	Cr	Si	P	S	V	Al	Cu
wt%	0.19	1.22	0.11	0.03	0.05	0.27	0.009	0.007	0.004	0.029	0.13

Table 2. Experiment matrix

시편 준비	Weight change test	8 개
	Polarization test	1 개
	EIS test	1 개
산화막 형성	1 atm, 80℃ t = 10 hr, 15 hr 산소포화상태 0.1M Na ₂ SO ₄ solution	0 rpm
		700 rpm
		1100 rpm
꺼냄	에탄올에 담그었다가 후드에 넣어 습기제거 후 즉시 질량 측정	
Weight change test	실험 전 측정 질량과 실험 후 측정질량 비교 (시편 8개 평균)	
Polarization test	RT, 질소충전, 0.1M Na ₂ SO ₄ solution Scan-rate : 0.5 mV/sec Voltage : -1.5 V ~ 1.5 V	
EIS test	RT, 질소충전, 0.1M Na ₂ SO ₄ solution Voltage amplitude : 0.2 mV Frequency : 1 MHz ~ 0.1 mHz	

Table 3. Result of weight change experiment at 0 rpm for the time

	m _{i,avg}	m _{f,avg}	m _{avg}
10 hr	4.5757	4.5763	+0.0006
15 hr	4.5920	4.5911	+0.0009

Table 4. Results of mass change experiment for the water flow rate

	m _{i,avg}	m _{f,avg}	m _{avg}
0rpm	4.5757	4.5763	+0.0006
700rpm	4.5745	4.5675	-0.0007
1100rpm	4.5957	4.5864	-0.0093

Table 5. Corrosion current density

	10hr, 0rpm	10hr, 700rpm	10hr, 1100rpm
Corrosion current density(A/cm ²)	9.61×10^{-6}	5.926×10^{-5}	4.990×10^{-5}

Table 6. Double layer capacitance and polarization resistance

	No oxide	10hr, 0rpm	10hr, 700rpm
C(F)	7.44×10^{-4}	5.85×10^{-2}	4.44×10^{-4}
Rp()	192.87	4347.9	148.6

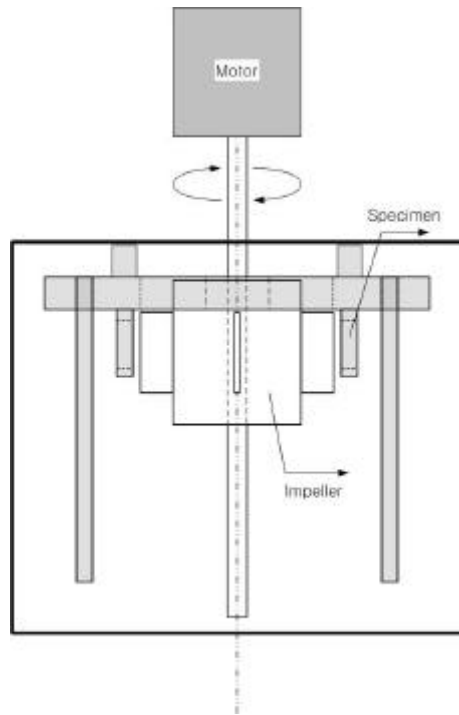


Fig 1. Schematic illustration of test rig

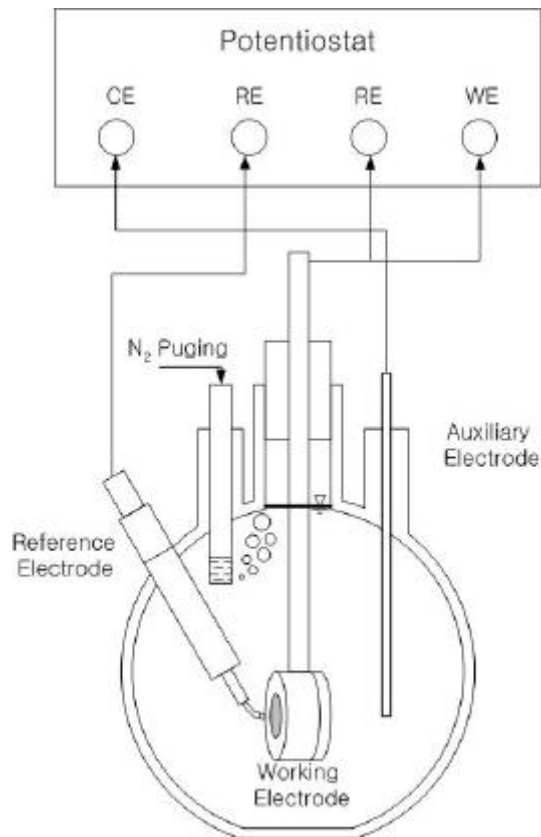


Fig 2. Schematic illustration of potentiostat setup

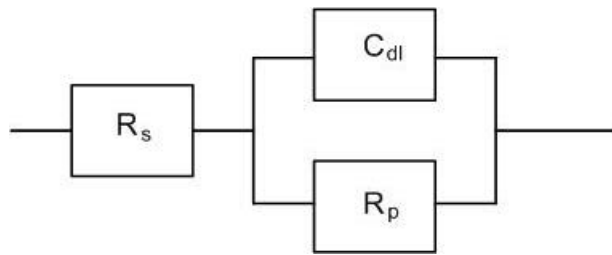


Fig 3. Simple equivalent circuit for a corroding metal and equivalent circuit for a simple corroding system with a solution resistance [3]

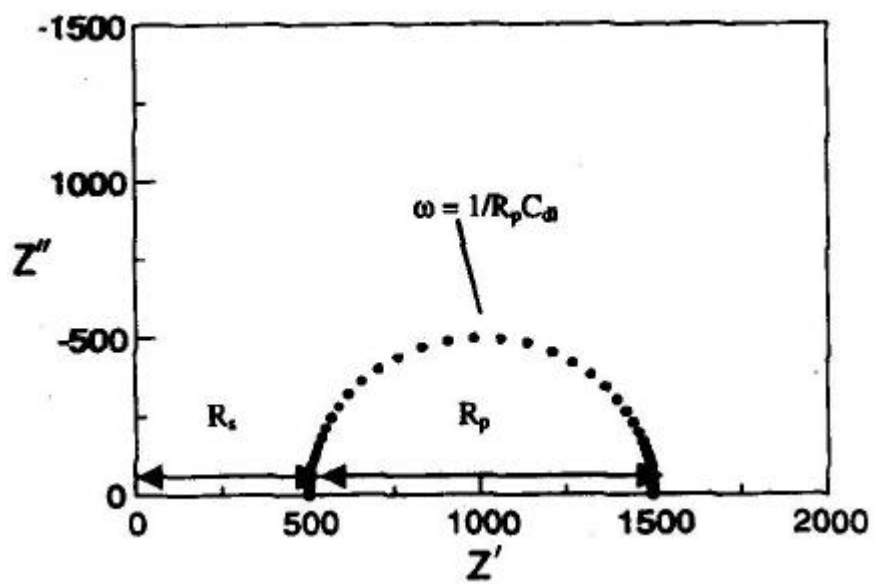


Fig 4. Nyquist impedance plot for circuit [3]

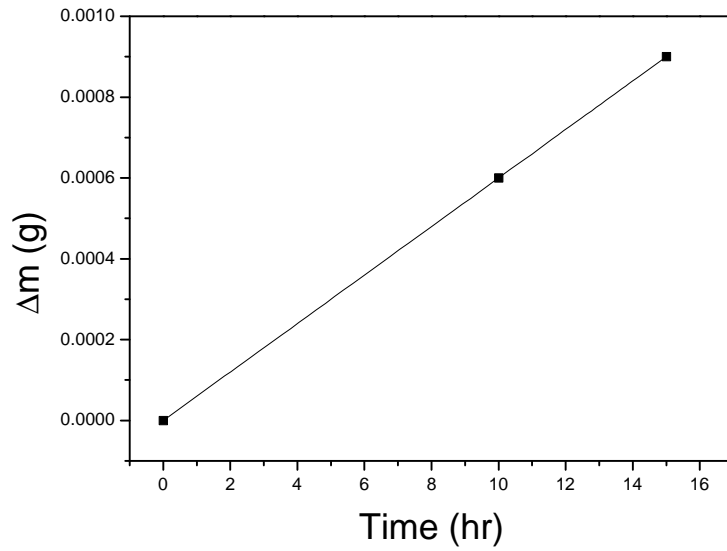


Fig 5. Result of mass change experiment for the time (0 rpm)

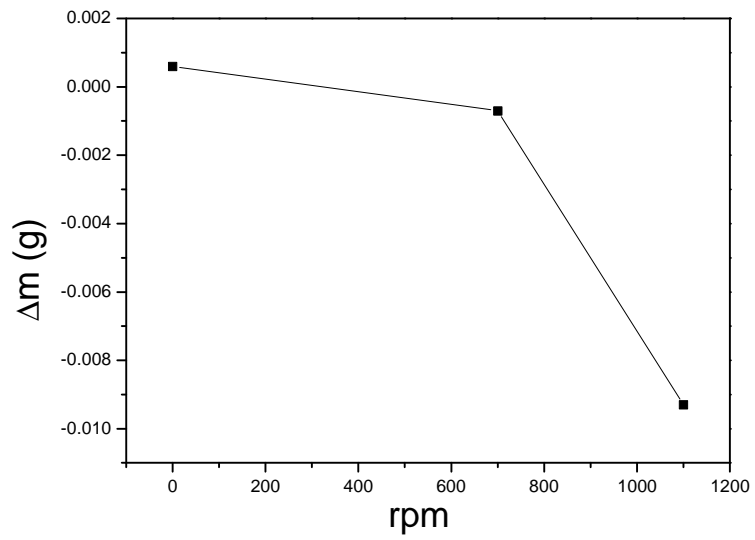


Fig 6. Results of mass change experiment for the water flow rate (10 hr)

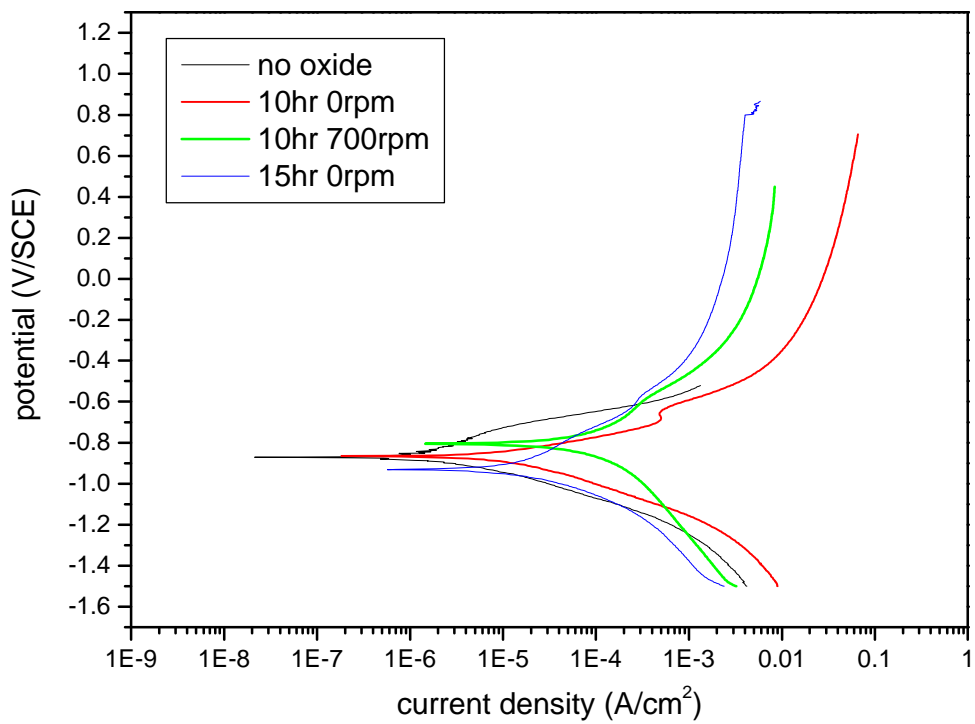


Fig 7. DC electrochemical results

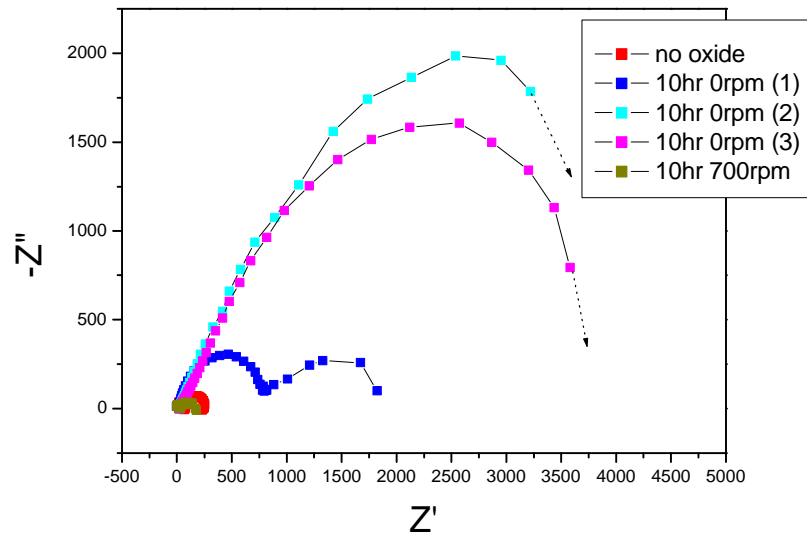


Fig 8. AC electrochemical results

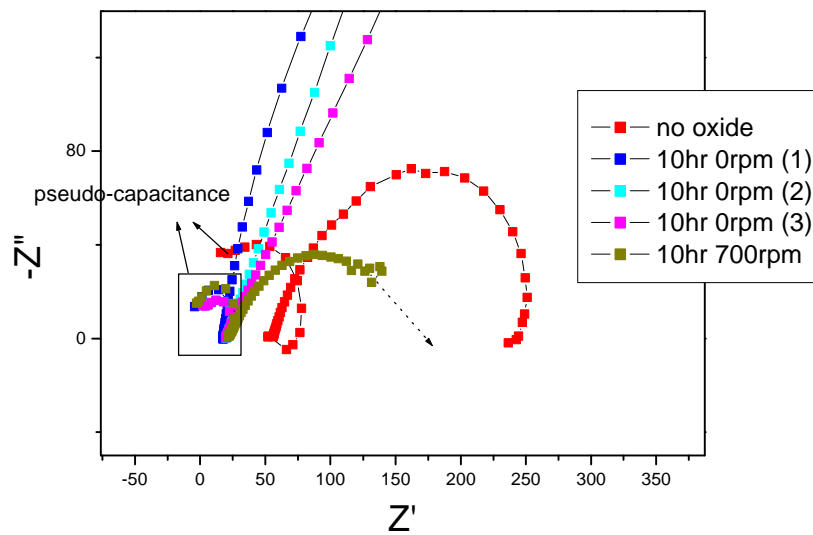


Fig 9. AC electrochemical results(magnified)