

2001 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

전기화학적 방법을 이용한 유체가속부식(FAC)의 기구 분석

Electrochemical Analysis on the Process of Flow Accelerated Corrosion

김준환, 김인섭

한국과학기술원 원자력공학과
대전광역시 유성구 구성동 373-1

정한섭

전력연구원
대전광역시 유성구 문지동 103-16

요약

유체가속부식(FAC)을 구성하는 인자인 활성화 산화반응과 물질전달 거동을 저합금강과 상온 약알칼리 수용액에서 Rotating Cylinder Electrode와 전기화학적 방법을 이용하여 연구하였다. 보호피막은 pH 9.8 이상부터 단계적인 산화반응과 그에 수반하는 침적반응으로 형성되었다. 부식전위는 회전속도가 증가할수록 cathodic reactant의 계면으로의 확산기구에 의하여 증가하는 거동을 보였다. 부식전류가 pH 6.98에서 유속에 따라 제한적으로 증가하는 반면 물질전달 반응을 대표하는 한계전류밀도는 유속에 따라 비교적 큰 증가를 보였다. 이는 전극 표면에 형성되는 보호피막 생성 반응 등의 활성화 반응이 전체 FAC 속도를 제어함을 의미한다.

Abstract

Flow accelerated corrosion behavior concerning both activation and mass transfer process of low alloy steel was studied using rotating cylinder electrode in room temperature alkaline solution by electrochemical techniques. Passive film was formed from pH 9.8 by step oxidation of ferrous product into hydroxyl compound. Corrosion potential shifted slightly upward with rotating velocity through the diffusion of cathodic species. From the analysis between corrosion current and limiting current, there seems that activation process, which represents formation of passive film on the bare metal surface, controls the entire corrosion kinetics

1. 서 론

유체가속부식(Flow-Accelerated Corrosion, 이하 FAC)현상은 1986년 가압경수로인 미국 Surry 발전소의 응축기 계통의 파단 사고 이후 주목받기 시작했으며 1996년 Canada의 Point Lepreau 발전소의 자관(feeder) 파단 사고를 통하여 가압 중수로의 FAC 현상이 매우 시급함이 보고되었다.[1] FAC 현상은 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 파단된다.

본 연구의 목적은 이러한 FAC 현상을 구성하는 인자인 철 이온의 활성화 반응과 유체에 의한 물질전달 반응의 속도에 대한 속도론을 평가하기 위해 가압중수로 1차 수화학 환경 하에서 직류와 교류 전기화학적 방법을 이용하여 각 과정에 대한 부식과정을 분석하는데 있다.

2. 실험 방법

2-1 실험 환경

모사된 CANDU 수화학 조건 하에서의 정적인 환경에서의 부식거동을 관찰하기 위해 EG & G 362 model potentiostat과 3전극 시스템을 이용하여 분극실험을 수행하였다. 수화학 환경은 증류수에 1 M LiOH를 단계별로 적정하는 방법으로 pH 6.96, 9.84, 10.6, 11.83으로 실험하였다. 용존산소 조건은 산소포화 조건과 용액에 질소를 불어넣어 산소를 제거한 조건을 이용하였다. 기준전극(reference electrode)은 포화 카로멜 전극을 사용하였고 대전극(auxiliary electrode)은 탄소막대를 사용하였으며 주사속도(scan rate)는 초당 0.5 mV이었다. 일전극 (working electrode)은 원전 주 증기 배관재로 사용 중인 SA106 Gr.C강이며 CANDU 발전소의 자관의 재질인 SA106 Gr. B강과 유사한 화학조성과 미세구조를 갖는다.

2-2 전기화학적 방법

부식전위 근처에서의 전극표면의 전하교환반응에 의거한 부식전류밀도를 측정하기 위하여 부식전위 근처의 산화, 환원반응의 교점을 구하는 Tafel 외삽법과 부식전위에서의 순간적

전하교환 속도를 구하는 Stern-Geary 방법(선형분극법)을 택하였으며 부식계의 물질전달 반응을 측정하기 위하여 한계전류밀도(limiting current density)를 측정하는 방법을 택하였다. 구한 분극곡선을 바탕으로 특정 수화학 조건에서의 보호피막 형성기구를 관찰하기 위해 몇몇 선택된 전위에서 Autolab PGSTAT30을 이용하여 전기화학적 임피던스를 측정하였다. 임피던스는 1MHz에서부터 100 μ Hz까지 순차적으로 주파수를 낮추면서 실험하였으며 각각의 교류진폭은 약 0.2mV로서 인가전압과 응답전류간에 선형성(linearity)을 유도하였다. 실험장비 및 조건은 앞 절의 분극곡선 측정법과 동일하였다.

2-3 Rotating Cylinder Electrode

유속에 대한 부식속도의 민감성을 평가하기 위해 Rotating Cylinder Electrode (이하 RCE)를 제작하였다. 부식 cell에 원통형 일전극을 가공하여 motor에 연결된 회전막대에 부착하였고 스프링을 이용한 bridge를 가공하여 이를 회전 중인 시편에 접촉시켜 이를 통해 전위를 인가하였다. 실험 전 시편의 표면을 1 μ m까지 연마하여 농도경계층(concentration boundary layer)에 영향을 미칠 표면의 거칠기 효과를 제거하였다. 부식전위는 동적 분극곡선에서 산화 전류 밀도와 환원 전류 밀도의 절대값이 같아지는 지점에서의 전위를 측정하였고 부식전류는 부식전위 근처에서 선형분극 방법을 이용하여 측정하였으며 한계전류밀도는 각각의 조건에 대하여 앞 절과 동일한 방법으로 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. pH에 따른 배관재의 부식거동

그림 1은 탈기된 분위기에서 유속이 없는 상태의 pH에 따른 배관재의 부식실험 결과이다. 부식전위는 pH가 증가할수록 34mV/pH의 기울기로 감소하는 Nernstian 거동을 보이고 있다. 중성상태에서는 전위가 증가할수록 용해반응이 진행되다가 pH 9.84에서 10.4까지는 불완전하게 피막이 형성되었다. pH가 10.4에서 증가할수록 보호피막의 형성이 발달하였으며 형성된 보호피막도 그 구조가 매우 안정함이 평균 피막 투과 전류밀도를 통하여 관찰되었다. 그림 2는 pH에 따른 정상상태 (open circuit potential)의 전기화학적 임피던스 값이다. 고주파와 중간 주파수 영역에서 각각 pseudo-capacitance와 inductance 거동을 보이다가 pH 6.98은 0.19Hz 이하, pH 10.6은 1.38Hz 이하부터 전극표면에서의 전자기동에 근간을 둔 활성화 반응이 나타남을 관찰하였다.

그림 3은 pH 10.4와 pH 11.8일 때의 양극 분극곡선의 일부분이다. 여기서 pH의 변화에 따라 피막형성 초기에 특이한 peak 2개가 형성됨을 관찰하였다. 각각의 산화반응을 Potential-pH diagram에 도시하면 각 영역 공히 적철광(Fe_2O_3)이 안정한 영역인 보호피막 형성 영역에 놓여있으며 이는 전극 표면이 열역학적으로 안정한 보호피막의 형성과 동시에 중간단계의 산화반응[2]이 전극계면 경계에서 병렬로 일어나며 형성된 중간물이 침적반응[3]을 통하여 보호피막을 완성하는 것으로 볼 수 있다. 이는 표 1에서 보듯이 전하교환 저항값 R_p 는 이미 peak가 형성되기 시작할 때부터 보호피막과 비슷한 값을 가지기 시작한다.

그림 4는 pH 10.6 일 때의 인가전위의 전이에 대한 배관재의 전기화학적 임피던스 그래프이다. 여기서 각 peak별로 특별한 활성화 거동을 감지하기 어려웠으나 전위의 인가에 따라 피막형성을 담당하는 저주파에서의 loop이 생기는 양상을 보인다. 정상상태의 전위에서는 capacitive loop이 완전한 loop을 보이지 않고 어느정도 편심을 가지는 양상을 보이는 반면 전위의 상승에 따라 이러한 편심은 사라지고 완전한 loop을 보였다. 피막의 조직이 밀해짐에 따라 형성되는 피막의 capacitance의 기여도가 전체 부식회로에 미치는 영향이 큰 것으로 결부지어 생각하면 피막의 성질이 이미 산화현상이 시작되는 전위부터 형성되기 시작하는 것으로 볼 수 있다.

3-2. 용존산소에 대한 배관재의 부식거동

그림 5는 용존 산소가 포화된 상태와 탈기된 상태에서의 부식전위의 결과이다. 회전속도가 증가할수록 산소가 포화된 상태와 탈기된 상태 모두 부식전위가 증가하고 있으며 산소가 포화된 상태가 탈기된 상태보다 부식전위가 높게 형성됨을 관찰하였으며 각각 회전속도에 따라 부식전위가 상승하는 현상이 관찰되었었다. 이는 회전속도가 증가할수록 산화제(oxidizing agent)의 전극 표면으로의 확산이 원활해져 부식전위가 높게 형성되는 것으로 보인다. 본 연구에서는 산소 포화인 수화학 조건과 산소를 제거한 조건 공히 유속에 따른 부식전위의 증가가 같은 비율로 일어났으며 이는 산소가 제거된 조건에서의 음극반응이 물의 dissociation에 의한 활성화 반응이 지배하나 활성화 후 형성된 수소가 계면이나 수용액으로의 확산반응이 전체 반응속도에 개입하는 것으로 생각할 수 있다.

3-3 전기화학적 방법에 의한 FAC기구 분석

그림 6은 유속에 따른 부식전류의 변화 그래프이다. pH 6.96에서는 회전속도에 따라 어느

정도 부식속도가 증가하는 반면, pH 9.8 이상에서는 1000 rpm부터 부식전류가 포화되는 양상을 보인다. 이는 alkaline 환경에서 유속이 증가하여도 전체 부식전류의 상승을 저지하는 유속단계가 존재함을 보인다.

그에 비해 유속에 대한 한계전류밀도의 거동은 유속이 증가할수록 한계전류밀도는 포화 없이 정으로 증가하는 양상을 보인다. 그림 7은 유속에 따른 부식전류밀도와 한계전류밀도의 관계 그래프이다. 여기서 전체 반응이 물질전달 과정 단독에 의하여 좌우되는 경우 속도에 0.401의 지수로 비례하는 반면 산화와 물질전달반응의 직렬회로로 전체 반응이 구성되는 경우 속도에 0.112의 지수로 비례하며 이는 철 이온의 산화반응이 전체 FAC 과정을 지연시키는 구실을 담당함을 알 수 있다. 표 2는 pH에 대한 피막관련 인자이다. 여기서 double-layer capacitance는 pH의 증가에 따라 큰 폭으로 증가하였으며 capacitance의 증가는 activation barrier를 상승시키는 결과를 가져와서 전극 표면의 철 이온의 농도를 한정시켜 그 결과 속도장에 대한 부식속도의 민감도를 한정시키는 구실로 작용하는 것을 방증한다. 산화반응에 근거한 활성화 반응이 단순 전하교환 반응에서 보호피막이 형성되는 반응으로 그 복잡성(complexity)이 커질수록 유속에 대한 부식속도 의존성은 더 이상 나타나지 않게 된다.

일반적으로 전체 부식반응이 물질전달 반응에 전적으로 의존하는 경우 속도지수는 약 0.7의 값[4]을 갖는다. 본 연구에서는 충분한 활성화 전위를 인가한 경우에서도 속도지수가 0.401로 비교적 낮은 값을 보였다. 아울러 부식계가 물질전달에 의해 지배받는 경우 분극곡선은 매우 작은 활성화 전위 영역과 급격한 농도분극의 천이를 겪는다. 이에 반해 본 연구에서 얻어진 분극곡선은 비교적 큰 인가전위를 가해야 물질전달에 따른 농도분극의 거동을 보인다. 결국 한계전류밀도의 속도의존성이 다른 계에 비해 비교적 두드러지지 않은 점과 cathodic branch가 전위(potential)에 따른 점근선적 (asymptotic) 거동을 보이지 않는 점은 부식계는 물질전달과 활성화 현상이 혼재되어 있으며 특히 활성화 반응이 전체 반응속도를 결정하는 반응임을 의미한다.[5]

4. 결 론

본 연구에서 얻어진 부식 인자는 이론으로 제시된 열역학적 영역에 잘 들어맞았으며 보호피막은 pH 9.8부터 형성되기 시작하였고 이의 성질은 10.4부터 안정해졌다. 이의 형성원리는 철 이온의 단계적인 산화반응으로 인한 수산화 철의 변환과 그에 수반하는 침적반응으로 구

성되었다. 아울러 전기화학적 분극곡선과 부식전류의 속도 의존성으로 FAC 과정을 구성하는 활성화 반응과 물질전달 반응의 우선성을 연관 지을 수 있었다. 전기화학적 방법에 의한 결과 활성화 반응이 전체 FAC 반응을 제어하였으며 이는 제기된 여러 FAC 예측 model 과 일치하였다.

후 기

본 연구는 전력연구원의 “중수로 피터관 및 핵연료채널 열화진단기술 개발” 과제와 교육인적자원부에서 지원하는 두뇌한국 21에서 부분 지원하였음.

참 고 문 헌

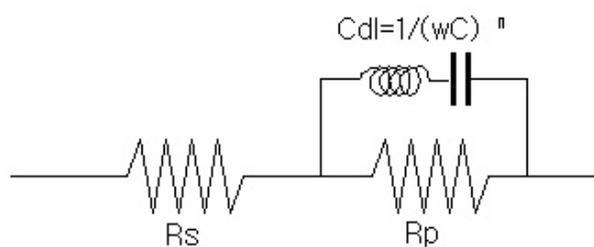
- [1] K. A. Burill, and E. L. Cheluget, *JAIF Int'l Conf. On Water Chemistry*, 699 (1998)
- [2] T. Misawa, *Corr. Sci.*, **13**, 659 (1973)
- [3] J. H. Kim and I. S. Kim, *J. of KNS*, **32**, 6, 595 (2000)
- [4] S. Nešic, G. T. Solvi, and J. Enerhaug, *Corrosion*, **51**, 10, 773 (1995)
- [5] S. W. Dean, *Material Protection*, Sept, 61 (1990)

Table. 1. Electrochemical impedance parameters for applied potential

pH 10.6	o.c.p.	1 st peak	2 nd peak	Passive
Rs	3.36×10^2	-2.303×10^3	5.144×10^3	1.254×10^2
Rp	5.03×10^4	1.337×10^5	2.137×10^5	1.361×10^5
N	0.656	0.506	0.816	0.833

Table. 2. Electrochemical impedance parameters for solution pH

o.c.p.	6.98	10.6
f_{\max}	0.139	0.0013
R_p	5.74×10^3	5.03×10^4
C_{dl}	1.98×10^{-4}	2.38×10^{-3}



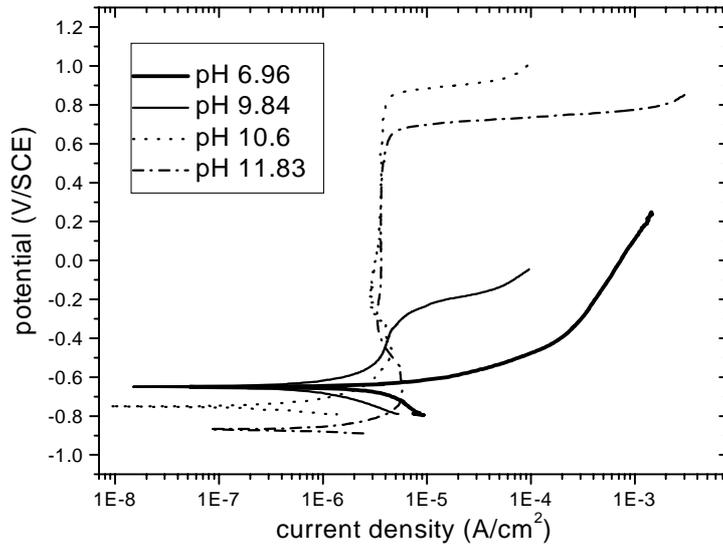


Fig. 1. Electrochemical results of SA106 Gr.C steel in static condition

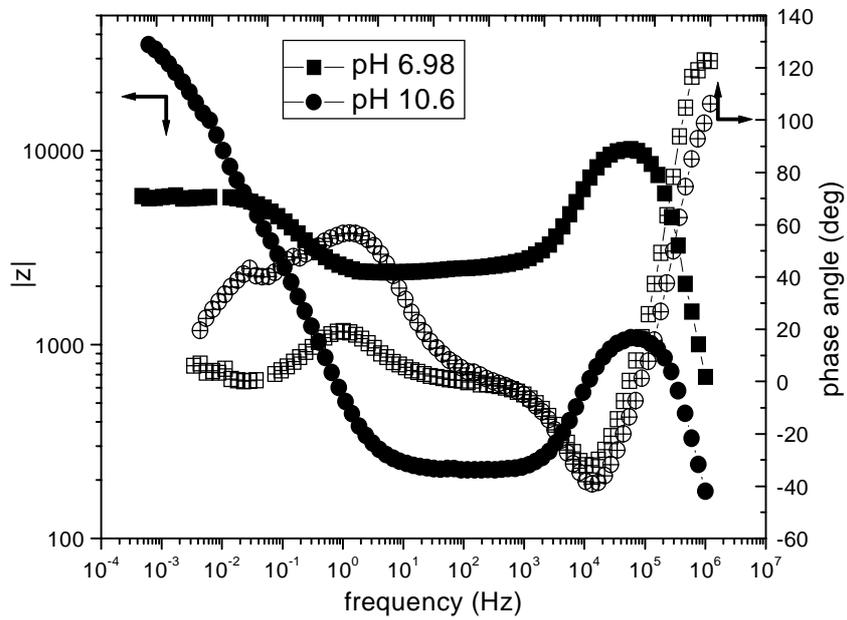


Fig. 2. Bode plot of low alloy steel in alkaline solution

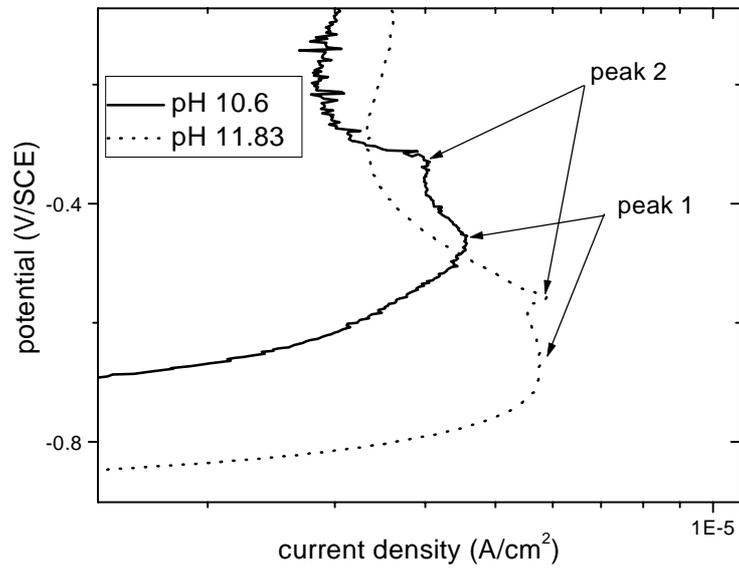


Fig. 3. Magnified section at active- passive transition regime of polarization curve in alkaline solution

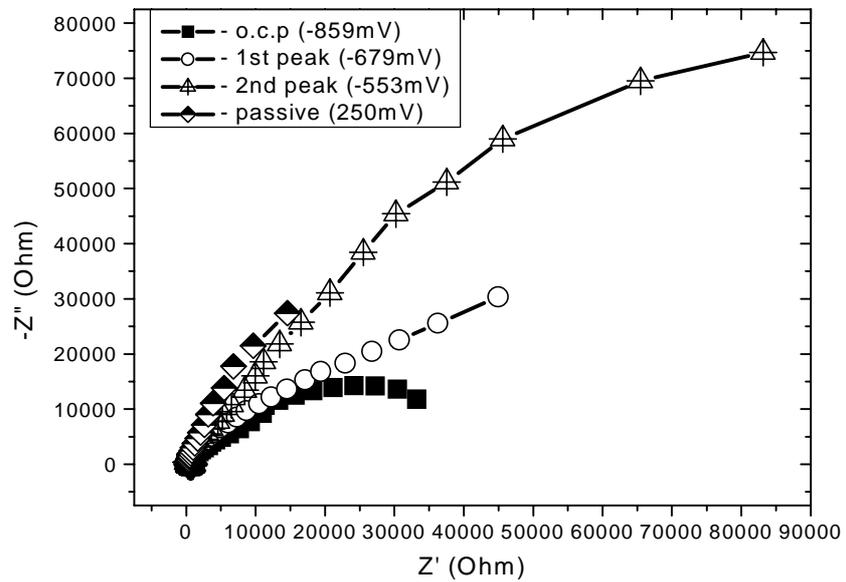


Fig. 4. Nyquist plot of low alloy steel in alkaline solution with applied potential

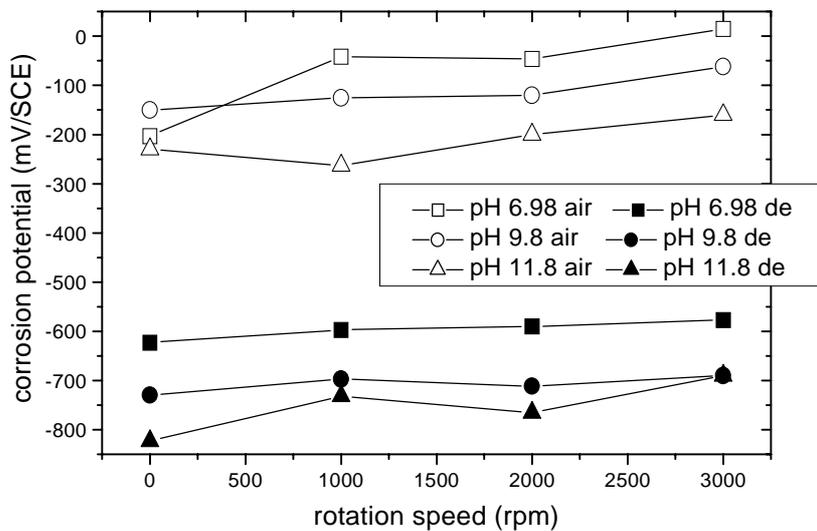


Fig. 5. Profiles of corrosion potential with oxygen content

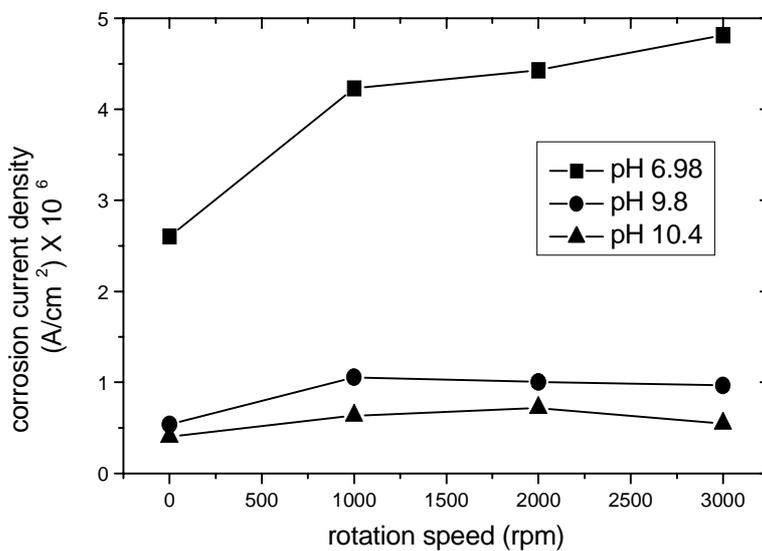


Fig. 6. Results of linear polarization with pH difference and rotating velocity

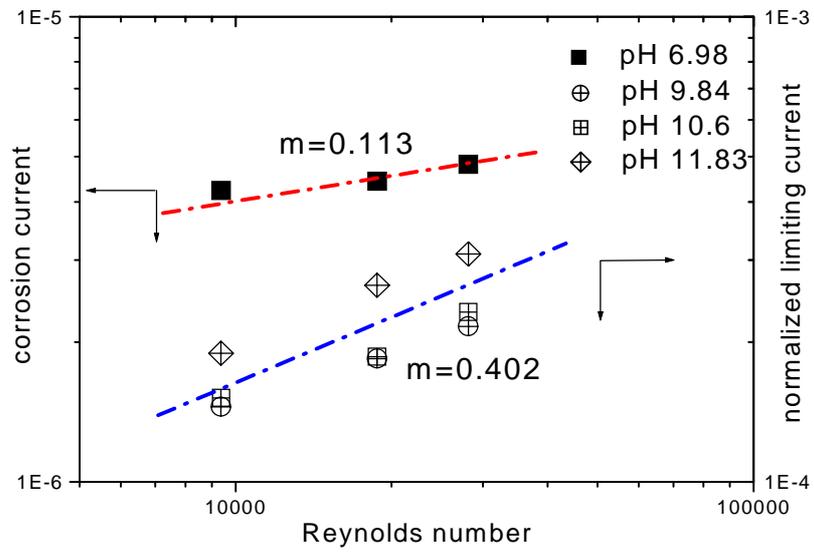


Fig. 7. velocity dependence of normalizing limiting current density and corrosion current in rotating condition