

# Inconel-600의 부식에 미치는 환원 제염제의 영향

정준영<sup>1,2,\*</sup>, 박상윤<sup>1</sup>, 원휘준<sup>1</sup>, 최왕규<sup>1</sup>, 문제권<sup>1</sup>, 박소진<sup>2</sup>

<sup>1</sup>한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

<sup>2</sup>충남대학교, 305-764 대전광역시 유성구 대학로 99

\*jjy87@kaeri.re.kr

## 1. 서론

원자력 발전소의 PWR 일차계통의 내부는 화학 제염제에 의한 제염에 의해서 표면의 산화막 뿐만 아니라 모재까지도 부식되어 손상될 수 있는 가능성이 존재한다[1]. 모재의 부식을 최소화하기 위해서는 제염제에 의한 원전 재료의 부식특성을 확인하고 개선하는 것이 필요하다.

본 연구에서는 PWR 증기발생기의 주재료인 Inconel-600을 대상으로 하여 여러 환원제염제를 적용하였을 때 나타나게 되는 부식특성을 확인하였다. 환원제염제는 상용 제염제인 Oxalic acid 용액 제염제와 기존 제염제의 부식 문제점을 개선하기 위해 개발된 제염제인 HYBRID[2]를 대상으로 하여 부식실험을 수행하였으며 crevice형태의 시편을 대상으로 여러 pH조건에서의 제염제에서 부식실험을 수행하였다.

## 2. 본론

### 2.1 실험방법

실험에 사용된 시편은 20 mm × 20 mm × 2 mm의 크기로 가공한 것을 사용하였다. 시편의 부식이 가속화 될 수 있도록 600°C에서 열처리를 진행하였고 시편의 모든 면은 #1200의 사포로 polishing 하였다. 시편에 약 지름 3 mm로 구멍을 뚫어서 두 개의 시편이 겹쳐지게 놓고 한쪽 끝에 얇은 1 mm 두께의 테프론 시트를 댄 후 나사로 조여서 두 시편이 비스듬하게 틈을 두고 겹쳐진 형태가 되도록 제작한 Inconel-600과 304 stainless steel 재질의 crevice 시편을 실험에 사용하였다. 실험의 대상이 되는 환원제염제는 Table 1에 나타내었다. 실험은 각 시편을 95°C 온도로 유지된 각 제염제에 20 시간 동안 부식시키는 방법으로 수행되었다. 이때 시편을 넣기 전에 약 30 분간 N<sub>2</sub> purge를 해서 용액 내부의 산소 농도를 떨어뜨린 후에 실험을 진행하였다. 각 제염제에 대한 부식실험을 수행하였으며, HYBRID와 부식이 가장 심한 Oxalic acid 용액을 대상으로 pH 1.76~3.5사이의 범위에서 부식실험을 수행하였다.

Table 1. Chemical condition for corrosion test

Decontamination Agent	Typical Formulations
Oxalic acid solution	15.84mM oxalic acid (pH=1.76)
CITROX	9.03mM oxalic acid + 18.29mM Citric acid (pH=3.0)
HYBRID	0.07M N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +0.5mMCu <sup>2+</sup> (pH=3.0)

### 2.2 실험결과 및 토의

실험 후에 시편의 표면을 OM(Optical Microscope)으로 관찰하였다. Fig. 1은 각 제염제에서 부식된 crevice 시편의 표면을 OM으로 분석 관찰한 것이다. Oxalic acid 용액에서 실험한 시편의 경우에 pitting과 IGA가 발견되었다. CITROX에서도 다수의 pitting이 발견되었으며 HYBRID에서는 초기 시편과 동일한 깨끗한 표면이 관찰되었다.

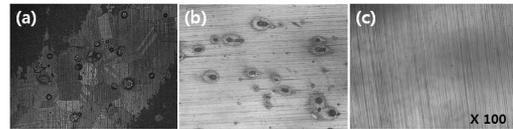


Fig. 1. Optical Photographs of Inconel-600 after corrosion test under reductive decontamination solution (a)oxalic acid solution (b)CITROX (c)HYBRID.

Fig. 2는 pH별로 실험한 Oxalic acid 용액과 HYBRID에 대한 부식의 결과로, 측정된 weight loss를 통해서 부식율(mil/h)를 계산하여 정리한 결과이다. Oxalic acid 용액의 경우에 Inconel-600에 적용하였을 때에는 pH의 변화에 관계없이 비슷한 부식율을 나타내었다. HYBRID에서 실험하였을 경우에는 pH에 상관없이 0에 가까운 부식율을 나타내었다.

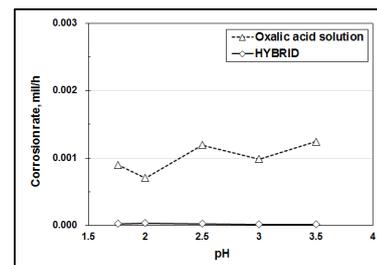


Fig. 2. Effect of pH on corrosion rate of Inconel-600 after corrosion test under Oxalic acid solution and HYBRID.

Oxalic acid 용액에서의 부식율은 HYBRID에 비해 높게 나타났지만 pH의 변화에도 부식율이나 표면의 부식이 유사하게 나타났으며 이러한 원인을 확인하고자 SEM-EDX를 이용하여 부식 산화막의 표면을 분석하였으며 Fig. 3에 나타내었다. 표면분석결과 표면에 산화물이 덮여있으며 해당물질의 조성이 Ni oxalate( $\text{NiC}_2\text{O}_4$ )와 같은 것을 확인하였다.

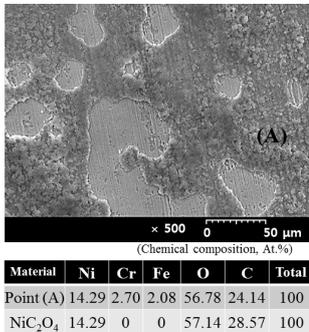


Fig. 3. SEM Photograph of Inconel-600 crevice surface corroded in OA solution at pH = 1.76 (Table shows chemical compositions of point A and  $\text{NiC}_2\text{O}_4$ ).

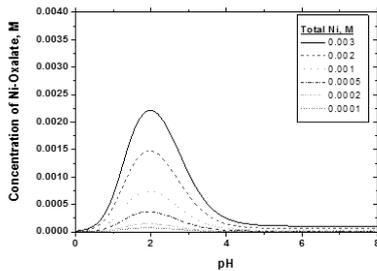


Fig. 4. Effect of total metal ion concentration on the Ni-oxalate distribution as a function of pH.

Ni oxalate의 형성범위를 화학열역학적 분석을 통해 알아보려고 하였으며 Inconel-600의 주성분인 Ni의 해리상수와 HySS 2000[3]를 이용하여 oxalic acid에서 Ni이 존재할 때 Ni oxalate가 형성될 수 있는 조건을 확인하였고 Fig. 4에 나타내었다. Ni이 대부분의 pH영역에서 oxalate를 형성하는 것을 나타냈으며 Ni의 농도가 높을수록 더 잘 형성되는 것을 확인하였다. Inconel-600이 Ni외에 Fe와 Cr등으로 이루어진 합금이기 때문에 Ni oxalate을 형성이 Fig. 4와 일치하다고 보기는 어렵지만 crevice와 같은 경우 용액의 정체에 따른 농축효과가 금속이온의 농도를 증가시켜 Ni oxalate가 형성될 수 있다는 것을 유추할 수 있다.

### 3. 결론

실험 결과 Oxalic acid 용액 > CITROX > HYBRID의 순서로 부식이 많이 발생됨을 확인하였다. Oxalic acid 용액을 제염제로 사용할 경우에는 pH에 상관없이 유사한 부식이 발생하며 이러한 원인이 crevice 내부에 정체된 다량의 금속이온에 의해 Ni oxalate가 표면에 형성되어 가속부식을 억제하기 때문인 것으로 추측된다. 이러한 현상이 타날 경우 표면에 대한 제염을 방해하는 효과가 나타날 수 있는 문제점을 야기할 것으로 예상된다. HYBRID에서는 pH가 1.76에서도 부식이 관찰되지 않아 상용 제염제에 비해 낮은 pH에서도 재료건전성이 높다는 것을 확인할 수 있었다

### 4. 감사의 글

본 연구는 미래창조과학부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

### 5. 참고문헌

- [1] D Bradbury, "Review of Decontamination Technology Development 1977-2000", Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 8, BNES, 2000.
- [2] H. J. Won, W. S. Lee, C. H. Jung, S. Y. Park, W. K. Choi, J. K. Moon, "A Feasibility Study on the Decontamination of Type 304 Stainless Steel by  $\text{N}_2\text{H}_4$  Base Solution", Asian Journal of Chemistry, Vol. 26, No. 5, 2014.
- [3] Alderighi L, Gans P, Ienco A, Peters D, Sabatini A, Vacca A, "Hyperquad simulation and speciation (HySS): a utility program for the investigation of equilibria involving soluble and partially soluble species", Coordination Chemistry Reviews, 184, 311-318, 1999.