

**Titanium의 제조 방법이 내해수 부식성에 미치는 영향 연구**  
- 해수 전해염소주입설비 부식 손상 사례 연구 -

**Effect of Manufacturing Process on the  
Sea Water Corrosion of Commercially Pure Titanium**

김 기 태

전력연구원

대전광역시 유성구 문지동 103-16

**요 약**

해수 전해염소주입설비에 나타난 Titanium (Ti) nut 및 washer의 부식 손상 사례 조사를 통하여 해수 중에서의 Ti의 부식에 미치는 여러 가지 영향 인자들, 부식 기구 및 방식 대책 등에 대하여 검토하였다. 조사 결과 Ti 소재 내부에 micro pore등이 존재하는 경우에는, cathode로 이용되는 Ti nut 및 washer 등의 소재 표면에서 Ti hydride의 형성이 매우 쉽게 되고, 이에 따라 균열 발생 및 박락 현상 등의 부식 손상이 쉽게 나타나게 됨을 알 수 있었다. Ti 소재 내부에 micro pore가 존재하게 된 것은 이 소재가 분말야금법(powder metallurgy)으로 제조되었기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 Ti 손상을 방지하기 위한 방안으로 분말야금법으로 제조된 소재 대신 압연재를 가공한 것으로 대체하는 방안 등을 비롯한 여러 가지 방식 대책도 함께 제시하였다.

**Abstract**

The corrosion of commercially pure Titanium (Ti) nuts and washers employed as a part of cathodes in a sea water electrochlorination equipment is investigated. Results show that the Ti nuts and washers with internal defects, such as micro pores, are very prone to form Ti hydride on their surfaces. The developed brittle Ti hydride layer has many cracks in it and thus is very easily spalled out. The internal defects are believed to be resulted from the improper powder metallurgy process of the Ti nuts and washers manufacturing. Use of Ti products without internal defects is recommended as the best preventive measures. Other measures with some consideration of corrosion mechanism of Ti in sea water are also discussed.

## 1. 서론

원자력발전소에는 해수를 냉각수로 사용하는 냉각 계통이 많이 있다. 일반적으로 해수는 부식성이 높은 매질에 해당되며, 따라서 해수 냉각 계통에 사용되는 pump, valve, pipe 등의 각종 설비들은 해수로 인한 여러 가지 부식 문제들을 많이 겪고 있다.

해수가 부식성이 높은 이유는 주로 해수 내에 함유된 고농도의 각종 부식성 이온들(대표적으로  $Cl^-$  ion) 때문이지만, 해수 내에 존재하는 여러 가지 미생물들(bacteria, 조류 및 패류 등)도 여러 가지 부식 손상을 유발시키는 것으로 알려져 있다[1-3]. 황산염환원균(SRB: Sulfate Reducing Bacteria) 등에 의한 MIC(Microbiologically Influenced Corrosion) 현상이나 패류 등의 부착에 의한 틈부식(crevice corrosion) 등이 그 대표적 예이다.

해수 내에 존재하는 여러 가지 미생물들에 의한 부식 손상을 방지하기 위한 방안에는 여러 가지가 있으나, 일반적으로 가장 많이 적용하는 것은 해수 유입 단계에서 해수 내로 미생물제거제(biocide)를 주입하는 방식이다. 이러한 해수내 미생물제거제 주입 방식으로 현재 우리 나라의 원자력발전소를 비롯한 임해 화력발전소 등에서 가장 많이 적용하는 것은 해수를 전기 분해하여 해수 중에 biocide 역할을 하게 되는  $NaOCl$ (sodium hypochlorite)을 형성시킨 후 이를 다시 해수 내에 주입하는, 소위 해수 전해염소주입 방식이다.

그런데 최근 일부 원자력 및 화력발전소의 해수 전해염소주입 설비에서 설비의 주요 부품 중의 하나인 Titanium (Ti) nut 및 washer의 일부가 부식 손상되는 사례가 지속적으로 발생되었다. 일반적으로 Ti은 해수 또는  $NaOCl$  용액 내에서의 내식성이 우수한 것으로 알려져 있으므로[4-6] 이러한 부식 손상은 매우 특이한 현상이다. 따라서 본 연구에서는 이러한 해수 전해염소주입 설비에서의 Ti 부식 사례 조사를 통하여, 해수 중의 Ti의 부식에 미치는 영향 인자, 부식 기구 및 방식 대책 등에 대하여 알아보고자 한다.

## 2. 부식 손상 사례

부식이 발생된 전해염소주입설비는 소위 'plate cell' type으로서, <그림 1>에 나타난 것과 같이 한 cell 안에 anode와 cathode가 plate 형태로 일정 간격을 가지고 적층되어 있고 이러한 cell이 여러개 (용량에 따라 다르나 대개 5-8대 정도) 직렬로 연결 되어있는 type이다.

이러한 전해염소주입설비 중 cathode 고정용 Ti nut 및 washer(또는 spacer라 칭함)가 부식 손상되었다. 부식 손상된 Ti nut 및 washer의 모습을 <그림 2>에 나타내었다. 이 그림에서 보듯이 표면 요철이 매우 심한 불규칙한 형태의 파임 손상이 나타났으며, 손상면은 핀셋 등에 의한 작은 충격에도 박락이 발생되었다. washer의 경우, 부식 손상은 대부분 anode를 마주 보는 방향 쪽에만 집중적으로 발생되었다. 한편, 동일한 재질로 된 anode 고정용 Ti nut와 washer는 전혀 손상이 발생되지 않았다.

본 Ti nut 및 washer의 재질은 상용 순수 (commercially pure) Titanium으로서 통상적으로 Ti grade 2, 즉 UNS R50400에 해당되는 것이다.

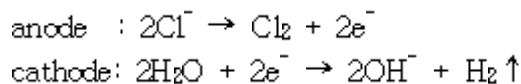
## 3. 부식 원인 분석

본 Ti nut 및 washer의 부식 원인을 정확히 분석하기 위하여는 전해 염소 주입 설비의 작동 원리와 Ti의 부식 기구에 대한 이해가 필요하므로 먼저 이에 대해 간략히 살펴본 후 부식 원인을 분석하고자 한다.

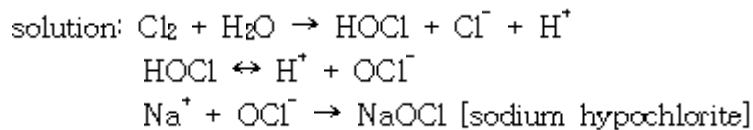
#### [전해염소주입설비]

해수 전해염소주입설비는 해수 중에 함유된 미생물 등에 의한 해수 설비의 부식을 방지하기 위하여 일종의 미생물제거제(biocide)로서 해수에 염소 성분을 주입시키는 설비를 말한다. 염소 성분은 해수를 전기분해 함으로써 해수 중에 함유된  $\text{Cl}^-$  ion을 환원시켜 발생시키게 된다.

해수 전해염소주입설비에는 여러 가지 type이 있으나, 현재 우리 나 원자력 및 기력 발전소에서 사용하고 있는 설비의 대부분은 소위 'plate cell' type이며, 이 때 cell 내의 anode와 cathode의 각 전극에서는 대략 다음과 같은 반응이 일어나게 된다.



그런데, anode에서 발생된  $\text{Cl}_2$ 는 용액 내에서 다시 다음과 같은 반응을 거치게 된다.



따라서 결과적으로는 cathode에서는  $\text{H}_2$  bubble이 발생되고, anode에서는  $\text{Cl}^-$  ion이 환원되어 용액 내에는  $\text{NaOCl}$ [sodium hypochlorite]이 형성된다. 이  $\text{NaOCl}$ 이 biocide 작용을 하게 된다.

#### [Ti의 부식 기구]

일반적으로 pure Ti 및 Ti alloy의 내식성은 매우 우수하다고 할 수 있으며, 이는 표면에 치밀하고 안정되게 형성되는 Ti oxide (주로  $\text{TiO}_2$ ) 부동태 피막 (passive film) 특성에 주로 기인한다. 그러나 Ti이 모든 환경 하에서 내식성이 우수한 것은 아니며, 특정 부식 환경 하에서는 내식성이 다소 떨어지기도 한다. 상용 순수 Ti이 우수한 내식성을 보이는 환경과 그렇지 못한 환경을 살펴보면 대략 다음과 같다[7].

내식성 우수: 강산화성 산용액, chloride 수용액, 수분을 함유한  $\text{Cl}_2$  gas,  
해수,  $\text{NaOCl}$  용액, brine 용액  
부식 발생: 강환원성 산용액 (특히 고온)

여기에서 보듯이 해수나  $\text{NaOCl}$  용액 내에서는 Ti의 내식성이 매우 우수하므로 해수 전해염소주입설비의 정상적인 작동 환경 하에서는 Ti의 부식 문제는 거의 발생되지 않아야 한다.

한편, Ti이 음극방식(cathodic protection)에 의해 매우 낮은 전위(대략  $-0.7\text{V}[\text{SCE}]$  이

하)가 부하되는 경우, 또는 부식 전위가 Ti 보다 낮은 금속과 전기적으로 접촉되었을(즉, galvanic couple이 되었을) 경우에는, Ti 표면에서  $H^+$  ion의 환원에 의해 수소가 발생되고, 이렇게 발생된 수소와 Ti이 반응하여 Ti hydride( $TiH_2$  등)를 형성하게 된다[8-10]. Ti hydride는 취성이 크고,  $TiO_2$ 와 같은 방식 특성이 없으므로 Ti hydride가 형성된 재료는 모재로부터 박락이 쉽게 일어나는 등의 부식 손상이 발생된다. 이러한 Ti hydride 형성에 따른 Ti의 수소 취화 현상은 Ti의 대표적인 부식 손상 형태의 하나로 잘 알려져 있다 [4].

Ti hydride가 형성되는 임계 수소 농도 값은 대략 150ppm 정도인 것으로 알려져 있다[7]. 그러나 이 임계 농도 값은 재료 순도, 제조 공정, 미세 조직, 사용 온도 등에 따라 달라지게 되며, 40-50ppm 정도의 낮은 수소 농도에서도 Ti hydride가 형성된 사례가 보고된 바 있다[7].

#### [분석 시편]

부식 원인 분석용 시편으로는 전해염소주입설비에 기 사용된 Ti nut 및 washer들 중 부식이 발생된 것과 발생되지 않은 것의 두 종류를 채취하였다.

#### [주사전자현미경(SEM: Scanning Electron Micrograph) 조사]

부식이 발생된 nut 내에도 부식 부위와 미부식 부위가 공존하고 있다. 부식 부위 표면을 SEM으로 조사한 결과, <그림 3> (a)에 나타낸 것과 같이 층상(layer by layer type)의 박리층이 보이고 있으며, 이러한 부식 부위를 더욱 확대하여 살펴보면 (<그림 3> (b)) 표층부에 미세 기공(micro pore)이 많이 발견되고 있다. 또한 부식이 발생된 nut 내의 미부식 부위 표면을 조사한 결과, <그림 4>에 나타낸 것과 같이 이곳에도 표층부에 많은 micro pore가 있음을 알 수 있다.

부식된 nut의 단면을 잘라 연마(polishing)한 후 SEM으로 조사한 결과를 <그림 5>에 나타내었다. 이 그림에서 보듯이 nut에는 표면과 내부에 모두 많은 micro pore들이 발견되고 있다. 부식이 발생된 washer에서도 동일하게 많은 micro pore들이 발견되었다. 특히 부식이 진행되고 있는 표면 부위에서는 pore 주위에 수많은 균열(crack)들이 발생되어 있다. 이 균열들은 한 pore에서 인근 pore로 발달되어 있으며, 이러한 균열들 때문에 부식 표면에서 층상의 박락 현상이 나타나게 된다.

재료 내부에 이러한 micro pore들이 존재하게 되면, 강도 저하, 내식성 저하 등이 나타나게 되므로 재료 내에 이러한 결함이 존재하여서는 절대로 안된다. 본 부식 발생 nut 및 washer에 이렇게 많은 micro pore가 존재하게 된 것은 본 nut가 분말야금법(powder metallurgy)으로 제조되었기 때문인 것으로 판단된다. 통상적인 주조-응고-압연 방식에 의해 제조된 압연재를 가공하여 nut를 제조하였을 경우에는 이와 같은 내부 micro pore가 존재할 수 없다.

일반적으로는 분말야금법으로 nut나 washer 등을 제조한 후에는 HIP (Hot Isostatic Press) 등의 방법으로 압축 성형함으로써 내부의 미세 기공들을 제거하는 것이 보통이다. 그러나 본 미세조직 상으로 볼 때, 본 소재의 경우 이러한 과정이 생략 또는 불완전하게 수행된 것으로 판단된다.

<그림 5>에 나타낸 일부 pore를 보다 확대하여 조사한 결과를 <그림 6>에 나타내었다. 이 부위를 EDX(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)로 조사한 결과, <그림 7>에 나타낸 것과 같이 Ca 성분이 검출되었다. Ca 성분은 분말야금용 powder 제조시 탈산

과정에서 편석되어 잘 나타나는 것으로서, 본 소재가 분말야금법으로 제조되었음을 방증하고 있다.

한편, 부식이 발생되지 않은 (건전재) nut의 단면을 SEM으로 조사한 결과를 <그림 8>에 나타내었다. 이 그림에서 보듯이 건전재의 내부에는 micro pore 등의 결함이 전혀 없다. 이 소재는 여러 발전소에서 지금까지의 사용에서 전혀 부식 문제가 발생되지 않은 것으로 알려진 것이다.

<표 1>에 내부에 micro pore 등을 함유한 (부식 발생재) nut 및 건전재 (압연재를 가공한 내부 micro pore 없는) nut의 경도 측정 결과를 나타내었다. 이 표에서 보듯이 내부에 micro pore가 함유된 nut의 경도값이 압연재 nut에 비하여 훨씬 낮다.

<표 1> 소재별 Ti 표면 경도 측정 결과 (HRB)

소재	nut #1 (내부 결함 유)	nut #2 (내부 결함 유)	압연재 nut (내부 결함 무)
평균 경도	68.7	73.5	95.8

[XRD(X-ray Diffractometer) 조사]

<그림 3>에 나타낸 부식 표면 부위를 XRD로 측정된 결과를 <그림 9>에 나타내었다. 이 그림에서 보듯이 표면에 형성된 부식 생성물은 통상적으로 Ti의 표면에서 발견되는 TiO<sub>2</sub>가 아니라 거의 대부분 Ti hydride(TiH<sub>1.924</sub> 및 TiH<sub>1.971</sub>)로 구성되어 있음을 알 수 있다.

[Ti hydride 생성 원인]

부식 부위에 Ti hydride가 나타나는 이유는 전기분해 과정에서 cathode에서 발생하는 수소(H) 중 일부가 H<sub>2</sub> bubble로 방출되지 않고 Ti 내부로 확산하여 Ti과 반응하였기 때문이다. 특히 본 부식 발생재의 경우처럼 내부에 micro pore가 존재하는 경우, pore에 의하여 수소의 Ti 내부로의 확산이 쉽게 되고 따라서 Ti hydride 층의 형성 및 그에 따른 균열 생성 등에 의해 박락 현상이 매우 촉진되게 된다.

현재 발전소의 설비 표준 운용 조건으로부터 계산하여 보면 전해액 내 수소 발생량은 전해염소주입설비의 마지막 cell 후단에서 최종적으로 약 70ppm 정도가 된다. 이 정도의 수소 농도는 앞에서 살펴본 대로 소재 및 환경 조건에 따라 Ti hydride를 충분히 형성시킬 수 있는 정도이다.

한편, 이같은 Ti hydride 형성 반응은 수소의 발생이 나타나는 cathode에서만 일어나게 되기 때문에 anode 쪽에 사용된 nut와 washer는 손상이 나타나지 않게 된다. 또한 부식이 발생된 한 개의 nut나 washer 내에서도 nut나 washer가 anode 극판 쪽으로 향한 면에서 주로 부식이 나타나게 된다. 이것은 같은 cathode 내에서도 부위별로 수소 발생 밀도가 다르게 되기 때문이며, anode 극판 쪽으로 향한 면에서 수소 발생 밀도가 높기 때문이다.

만일 전해 cell 중간에 수소분리기를 설치하여 수소 발생 농도를 저하시킨다면 Ti hydride의 형성을 어느 정도 저감시킬 수는 있을 것으로 판단된다. 그러나 내부에 micro pore 등의 결함을 가진 Ti 소재의 경우에는 수소 분리기를 설치하여 수소 농도를 저하시켜도 Ti hydride 형성 및 그에 따른 손상을 완벽히 방지할 수는 없을 것으로 판단된다.

#### [분석 결과 종합]

이상과 같이 부식 발생재 및 건전재를 SEM, EDX 및 XRD 등으로 조사한 결과, 본 부식 현상은 소재 표면에 부동태의 Ti oxide가 아닌 Ti hydride 층이 형성되었기 때문에 발생된 것임을 알 수 있다. Ti hydride 층은 사용된 Ti 소재가 내부에 미세 기공(micro pore) 등의 결함을 많이 함유하였기 때문에 잘 발달될 수 있었으며, 이러한 미세 기공 등의 결함은 본 소재가 분말야금법(powder metallurgy)으로 제조되었기 때문에 나타나게 된 것으로 판단된다.

#### [방식 대책]

해수 전해염소주입설비 내의 Ti nut 및 washer의 부식이 부적절한 제조 방법에 의한 소재 사용 및 그에 따른 Ti hydride 형성에 의한 것으로 밝혀졌으므로 다음과 같은 방식 대책을 제안한다.

1. Ti nut 및 washer를 micro pore 등의 내부 결함이 없는 소재로 교체하여야 한다. 즉, 분말야금법 등으로 제조된 것이 아닌 통상적인 주조-응고-압연 방식에 의해 제조된 압연재를 가공하여 제작한 소재를 사용하여야 한다.
2. 해수 전해염소주입설비에 수소 분리기를 추가로 설치할 경우, 내부 결함을 가진 Ti의 손상을 일부 저감 또는 지연시킬 수는 있을 것이나 완벽히 방지할 수는 없을 것으로 판단된다. 따라서 소재의 교체 없는 수소 분리기만의 추가 설치는 근본적 해결책이 못 된다.
3. 수소 발생량은 전해 cell의 인가 전류양에 비례하게 되므로 염소 주입량(농도)을 증가시키기 위하여 등의 이유로 정격 설비 운전 조건보다 큰 전류 조건으로 운전하게 되면 nut, washer 및 전극 등의 부식 손상이 촉진될 가능성이 높다. 따라서 정격 설비 운전 조건(전류 및 전압)에 맞추어 운전하는 것이 바람직하다.

## 4. 결론

이상과 같이 해수 전해염소주입설비내의 Ti nut 및 washer의 부식 손상 원인을 조사한 결과 다음과 같은 결론들을 얻었다.

1. 해수 전해염소주입설비에 발생한 cathode 고정용 Titanium (Ti) nut 및 washer의 부식 손상은 소재 표면에 Ti oxide가 아닌 Ti hydride 층이 형성되었기 때문인 것으로 밝혀졌다.
2. Ti hydride 층은 사용된 Ti 소재가 내부에 미세 기공(micro pore) 등의 결함을 많이 함유하였기 때문에 잘 발달될 수 있었으며, 이러한 미세 기공 등의 결함은 본 소재가 분말야금법(powder metallurgy)으로 제조되었기 때문에 나타나게 된 것으로 판단된다.
3. 해수 전해염소주입설비에 수소분리기가 설치되어 있지 않은 경우, 전해 용액내 수소

농도가 비교적 높게 되어 Ti hydride층의 형성을 촉진시킬 것으로 판단된다.

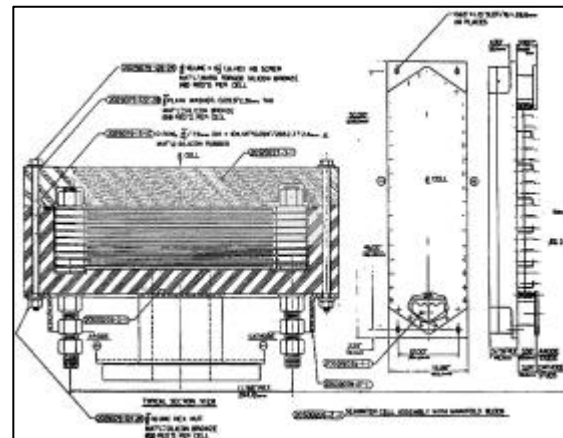
4. 방식 대책으로는 Ti nut 및 washer를 micro pore 등의 내부 결함이 없는 소재로 교체하는 것이 가장 바람직하다. 즉, 분말야금법 등으로 제조된 것이 아닌 통상적인 주조-응고-압연 방식에 의해 제조된 압연재를 가공하여 제작한 소재를 사용하여야 한다.

## 5. 참고 문헌

- [1] F.L. LaQue, "Marine corrosion - causes and prevention", John Wiley & Sons, 1975.
- [2] EPRI NP 6815-D, "Detection and control of microbiologically influenced corrosion", 1990.
- [3] H.C. Flemming and G.G. Geesey eds, "Biofouling and biocorrosion in industrial water systems", Springer-Verlag, 1991.
- [4] Metals Handbook, vol 13, Corrosion, pp669.
- [5] P.A. Schweitzer, "Corrosion resistance tables, part A", Marcel Dekker, p749, 1995.
- [6] DECHEMA, Corrosion Handbook, vol 1, pp29, 1987.
- [7] Metals Handbook, vol 11, Failure analysis and prevention, p202, pp248.
- [8] A.J. Sedriks, Materials Performance, February, 1994, pp56.
- [9] T. Nohetani et al, Sumitomo Light Metal Technical Reports, vol 15, No. 3, July, 1974, pp1.
- [10] D. Peacock, Materials Performance, August, 1998, pp68.



(a)

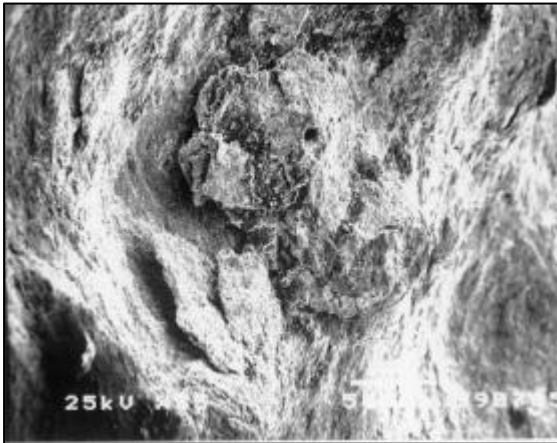


(b)

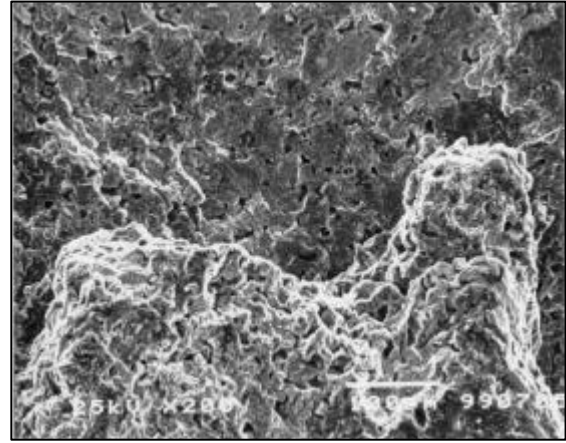
<그림 1> plate cell type의 해수 전해염소주입설비  
(a) 외관 모습 (b) cell 1개의 단면 모습



<그림 2> 전해염소주입설비의 cathode 고정용 Ti nut 및 washer의 부식된 모습

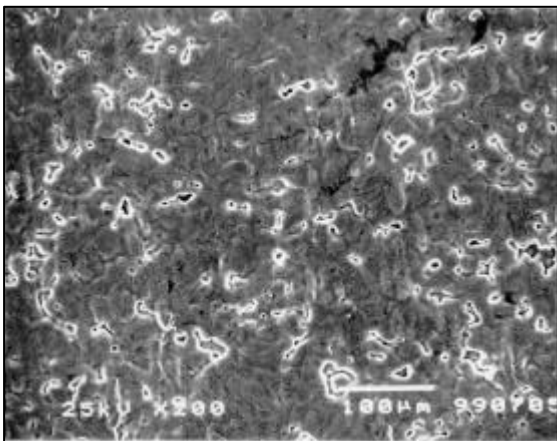


(a)



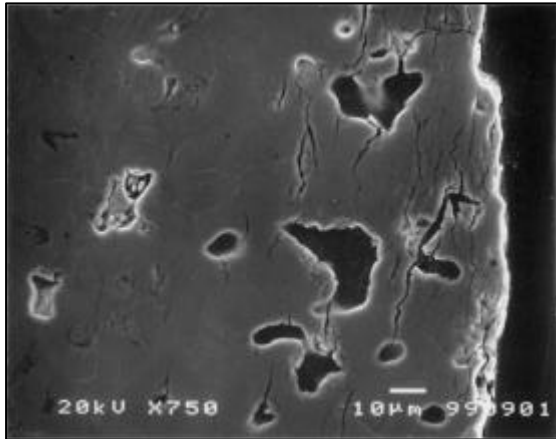
(b)

<그림 3> 부식이 발생한 nut의 부식 표면을 SEM으로 조사한 모습  
(a) 표면 박리층이 보이고 있음 (b) 많은 micro pore가 있음

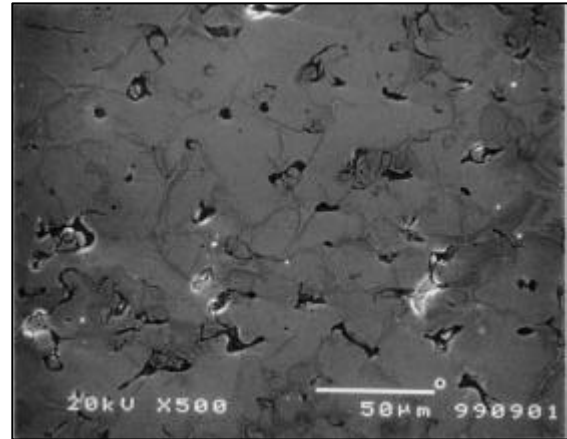


<그림 4> 부식이 발생한 nut의 미부식부위 표면을 SEM으로 조사한 모습. 많은 micro pore가 있음.



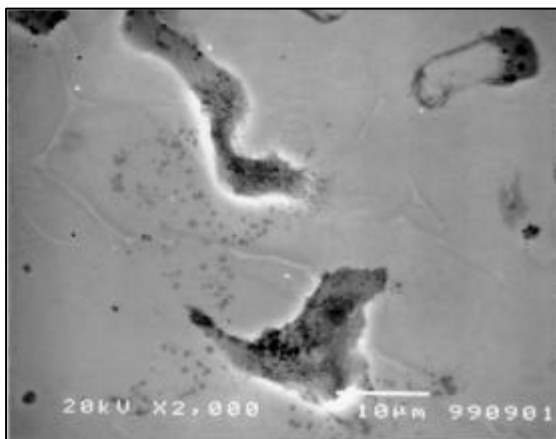


(a)

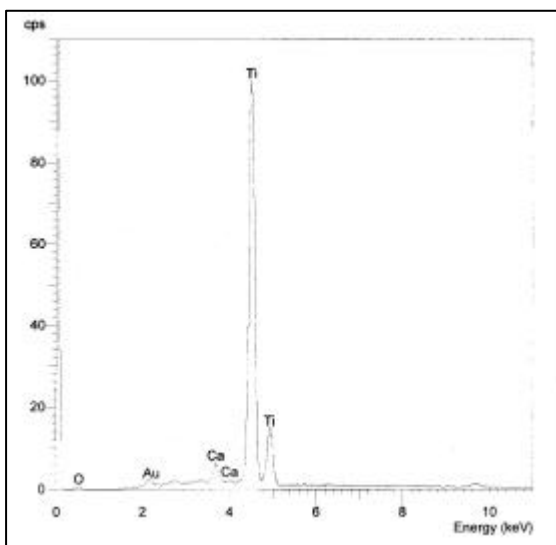


(b)

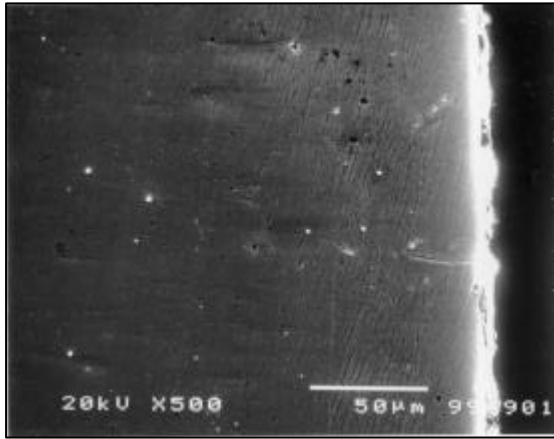
<그림 5> 부식 nut의 단면을 SEM으로 조사한 모습  
(a) 표면 부위의 단면 모습 (b) 내부 모습



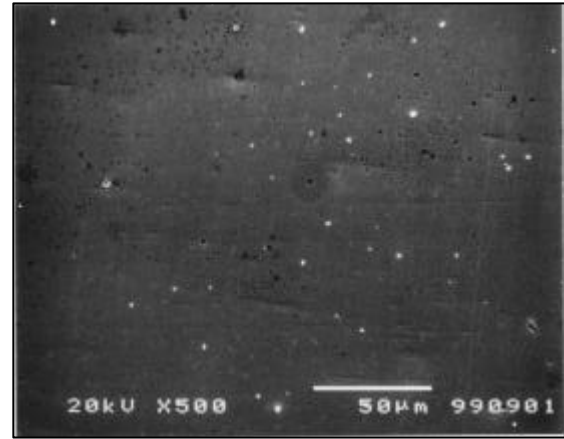
<그림 6> 부식 손상재의 내부 micro pore의 확대 모습



<그림 7> <그림 6>에 나타난 micro pore  
내의 검은 반점 부위를 EDX로  
조사한 결과  
(Au peak는 시편을 Au coating  
하였기 때문에 나타난 것임)

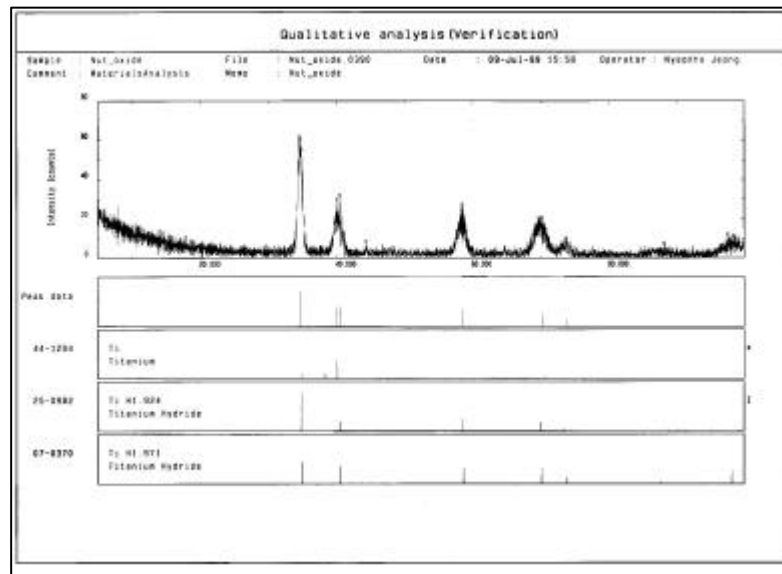


(a)



(b)

<그림 8> 부식이 발생되지 않은 견전재의 단면 SEM 사진  
(a) 표면 부위 (b) 내부 모습



<그림 9> Ti nut의 부식 표면을 XRD로 측정된 결과,  $TiO_2$ 는 없으며 대부분 Ti hydride( $TiH_{1.924}$  및  $TiH_{1.971}$ )로 구성되어 있음.