

원자력발전소 해수 냉각계통 설비 부식 손상 사례 연구
- 부식 손상 유형, 원인 및 대책 -

An Overview on the Corrosion of Components in
Sea Water Cooling System at Nuclear Power Plants

김 기대, 홍 승열

전력연구원
대전광역시 유성구 문지동 103-16

요 약

원자력발전소의 해수 냉각 계통에 나타나는 부식 손상 사례들을 조사하여 그 발생 원인 및 방지 대책을 종합적으로 검토하였다. 계통내 부품에 따라 구멍부식(pitting), 틈부식(crevice corrosion), 마모부식(erosion corrosion), 선택부식, 미생물에 의한 부식 등 여러 가지 다양한 형태의 부식 현상이 나타나고 있음을 알 수 있었다. 그러나 이러한 부식 손상들은 대부분 적절한 소재의 선정, 구조 또는 설계 변경, 부식 환경의 조절 등을 통하여 방지가 될 수 있다. 따라서 이러한 사례 연구를 통하여 적절한 방식 대책을 선정, 적용함으로써 향후 유사한 부식 문제의 발생을 방지할 수 있다.

Abstract

An overview on the corrosion degradation of the components in sea water cooling system at nuclear power plants is carried out. The corrosion mechanisms and the preventive measures for the each corroded components are also reviewed and discussed. Almost all kinds of corrosion types, such as pitting, crevice corrosion, erosion, selective leaching, and microbiologically influenced corrosion etc, are found in the sea water cooling system. However, most of the corrosion problems can be fixed or prevented by the application of proper methods, such as material selection, structural design modification, corrosion environment control etc.

1. 서론

원자력발전소에는 해수를 냉각수로 사용하는 냉각 계통이 많이 있다. 이러한 해수 냉

각 계통에 사용되는 설비는 해수로 인한 부식 문제를 방지하기 위하여 스텐레스강, Al-bronze 등의 내식 특성이 우수한 소재를 사용하거나, 희생양극 부착 또는 외부전원법에 의한 cathodic protection 등의 방식법을 적용하는 경우가 보통이다. 그러나 냉각 계통 중에는 펌프, 파이프, 밸브 등 다양한 부품들이 존재하고, 또한 이들 각 부품들이 처한 부식 환경(예를 들면 유속, 온도, 미생물 함유 여부 등)이 서로 다르기 때문에 여러 가지 방식 노력에도 불구하고 많은 부식 손상 사례들이 나타나고 있다. 따라서 본 연구에서는 원자력발전소 해수 냉각 계통에서 자주 나타나고 있는 부식 손상 사례들을 살펴보고 그 부식 발생 원인 및 방지 대책 등을 검토함으로써 향후 유사한 부식 손상 발생 방지에 기여하고자 한다.

2 부식 손상 사례

해수 냉각 계통 설비는 발전소마다 약간씩 차이는 있으나 기본적으로는 해수 유입부와 그 이후의 배관부로 나누어 볼 수 있으며, 배관부 중에는 여러 가지 용도의 밸브들이 설치되어 있다. 발전소에서 나타나는 주요 부식 사례들을 이들 부위별로 살펴보면 다음과 같다.

1) 해수 유입부의 부식 사례

a) bell mouth

bell mouth는 해수 유입부 중에서도 해수를 빨아들이는 제일 앞부분에 위치한 종모양의 부품을 말한다. <그림 1>에 주철로 제작된 bell mouth 내면이 손상된 모습을 나타내었다. 이 그림에서 보듯이 매우 심한 불규칙한 형태의 침식이 나타나고 있으며, 이러한 침식은 주로 해수에 의한 심한 부식, 특히 구멍부식(pitting)과 빠른 유속의 해수 유입에 따른 마모부식(erosion) 또는 cavitation corrosion에 의하여 나타나게 된다.

부식 발생 부위 및 재료 내부의 단면을 광학현미경으로 조사한 결과를 <그림 2>에 나타내었다. <그림 2>에서 보듯이, 본 재료의 내부 미세 조직은 구형의 graphite 들이 다량 분포하는 형태로 되어있으며, 이러한 주철 조직은 해수 중에서 내식성이 매우 취약하다. 따라서 bell mouth와 같이 해수 중에서 사용되는 부위, 특히 해수의 유속이 빠른 부위에서는 해수에 의한 수용액 부식 이외에도 유체 흐름에 의한 마모부식 또는 cavitation corrosion 등에 의하여 부식 손상이 매우 쉽게 일어나게 된다. 다시 말하여 본 bell mouth와 같은 주철 재질을 소재로 사용하는 한 심한 침식 현상은 피할 수가 없다. 따라서 부식 발생을 방지하기 위하여는 bell mouth 재질을 내해수부식성이 우수한 316 또는 316L 스텐레스강으로 변경하는 것이 필요하다. 단, 이 경우 bell mouth와 연결되는 부위의 재질도 동일한 것으로 함께 바꾸거나, 절연 gasket 등을 사용하여 서로 다른 재질에 의한 이종금속접합부식(galvanic corrosion)이 발생되지 않도록 하여야 한다.

b) impeller

impeller 끝단 부위의 한 손상 예를 <그림 3>에 나타내었다. 이 impeller 끝단 부위는 고속의 회전 부위이므로 통상적으로 유속에 의한 마모부식이나 cavitation corrosion의 발생이 매우 쉽게 나타나고 있다. 또한 <그림 3>에서도 보듯이, 주된 손상은 아니나 일부 부위에서 구멍부식이 나타나는 경우도 있다.

이러한 부식 손상을 방지하기 위하여는 내마모성이 우수한 재료로 표면에 hard facing을 하는 방법 등이 있다. 또한 이미 손상이 발생된 부위는 육성 용접이나 ceramic coating 등을 행하여 보강하는 것이 보통인데, 이러한 ceramic coating 등의 경우에는 coating 하기 전 소재의 표면 전처리를 완벽하게 하여 모재와 coating층간에 우수한 접착력을 얻을 수 있게 하여야 한다. 접착력이 나쁠 경우, coating 층의 조기 박락은 물론, 모재 금속과의 틈(crevice) 형성에 의한 틈부식(crevice corrosion) 등이 발생할 수 있기 때문이다.

c) impeller shaft

shaft 표면에는 주로 파형의 줄무늬 형태의 손상이 나타나고 있다. 이러한 손상 부위의 단면 미세 조직을 광학현미경으로 조사한 결과를 <그림 4>에 나타내었다. 이 그림에서 보듯이 단면은 마모부식 부식에 의한 손상의 전형적 모습을 보이고 있다. 이러한 마모부식 손상은 유체 중에 함유된 고체 또는 유체 자체, 또는 gas bubble 등에 의하여 발생될 수 있다. 본 손상 사례의 경우 shaft 재질이 410 martensite계 스테인레스강이었으나 이 강종은 내해수부식성이 316 또는 316L 스테인레스강에 비하여 상당히 떨어진다. 따라서 본 shaft 재질을 316 또는 316L 스테인레스강으로 변경하는 것이 shaft 표면의 부식 손상 방지에 효과적이다.

d) column

impeller를 통하여 빨아들여진 해수는 column을 통하여 올라가게 된다. 이러한 column 부위에서 나타난 주요 부식 손상은 다음과 같다.

① column joint

고무 O-ring을 사용하는 outer column joint 부위에서 발생된 부식 손상 모습을 <그림 5>에 나타내었다. 부식 발생 부위는 joint 부위에 넓게 퍼져 있었으며, 부식으로 인해 표면 요철이 심한 편이다. 본 부식 손상의 경우 사용된 column 재질은 CP-3M(316L 스테인레스강에 해당하는 주조 스테인레스강)이었다. 또한 부식 발생 부위의 단면 미세 조직을 광학현미경으로 조사한 결과를 <그림 6>에 나타내었다.

이러한 부식 손상은 column joint 부위가 일종의 틈을 형성하고 있기 때문에 발생된 틈부식에 의한 것이다. 틈부식이란 본 column joint 부위의 경우처럼 폭이 1-2 mm 이하의 미세한 틈이 존재하는 경우에 해수 중에서 이 틈 내의 용존 산소 고갈 및/또는 Cl⁻ ion과 같은 부식 유발 원소들의 농축 현상이 일어나게 되어, 틈 안에서 심한 부식이 발생되는 부식 현상을 말한다.

이러한 틈부식은 틈이 존재하는 곳에서는 모두 발생할 가능성이 있으며, 특히 다음과 같은 경우에는 더욱 심하게 그 발생이 조장될 수 있다.

- ㄱ) 해수 중 불순물 유입 등의 이유로 해수가 산성을 띄게 될 때
- ㄴ) 미생물에 의한 부식(MIC: Microbiologically Influenced Corrosion)이 일어날 때
- ㄷ) pump의 기동 정지로 인하여 해수가 정체수 상태로 있을 경우

틈부식을 방지하기 위해서는 column joint 부위의 틈을 없애주면 된다. 즉, column joint 부위의 설계 변경 등으로 틈을 원천적으로 없애야만 하며, 만일 다른 구조적인 이유 등으로 틈이 없는 구조로 변경하기가 어렵다면, column을 bolt 체결한 후 틈 부위를 Si-rubber 등으로 채워 틈을 없애주어야 한다.

한편, <그림 6>에 나타난 부식 발생 부위의 미세 조직을 보면 CP-3M 강종은 austenite matrix에 ferrite 상(phase)이 net 형태로 된 조직을 가지고 있으며, 부식은 austenite matrix에서는 발생되지 않고 다만 ferrite 상에서만 일어나고 있다. 이것은 틈 부식이 진행될 때 틈내에서 austenite 상과 ferrite 상의 galvanic 효과 때문에 ferrite 상만이 선택적으로 부식을 당하기 때문에 나타난 현상이다. 일반적으로 CP-3M 강종내에 존재하는 ferrite 상은 강의 응력부식이나 입계부식 등의 저항성을 향상시키는 것으로 알려져 있으나, 본 부식 손상의 경우와 같이 틈부식의 경우에는 오히려 선택적으로 부식이 잘 일어나게 된다.

② column weld line

미생물에 의한 부식(MIC: Microbiologically Influenced Corrosion)에 의하여 316L stainless steel으로 만들어진 column에서 column의 용접선 및 용접선 주위에 집중적으로 구멍부식이 발생된 사례도 있다.

이 경우 column 표면에는 직경 1mm 정도 이하의 매우 작은 pit 형태만이 보이고 있으나, 이 부위를 파내어 보면 재료 내부로 매우 큰 부식 공동(void)이 형성되어 있었다. 이러한 pit는 용접선 부위에만 발생되어 있었으며, 용접 비드(bead)의 잔존 여부에 관계 없이 발생되고 있었다.

해수 분위기 하에서 스테인레스강의 MIC에 의한 부식 현상은 주로 다음과 같은 특징을 갖고 있다[1-3].

- ㄱ) 부식은 대부분 용접 부위에서 구멍부식 형태로 나타남. 일부 열영향부에서 발생하는 경우도 있으나, 모재부에서는 거의 나타나지 않음.
- ㄴ) pit의 형상이 재료 표면쪽 입구는 매우 작은 반면 내부에는 큰 공동이 형성되는 형태로 발생됨.
- ㄷ) 황산염환원균 보다는 철박테리아가 더 작용하는 경우가 많음.
- ㄹ) 부식 생성물 중에서 MnO_2 가 발견되는 경우가 있음.
- ㅍ) 재료내 Mo 함량이 높을수록 MIC에 대한 저항성이 커짐.

MIC를 방지하기 위하여는 염소가스(Cl_2), ozone 등과 같은 미생물제거제(biocide)를 해수 중에 주입시키는 방법이 흔히 사용되며, 통상 유효 농도 0.25-2 ppm 정도로 투입한다. 따라서 염소 주입에도 불구하고 MIC가 발생된다면, 해수 중 실제 유효 염소 농도가 낮기 때문인 것으로 판단되므로 주입 농도 및 시간 등을 강화시켜 볼 필요가 있다. 단, 염소 주입 농도가 과량으로 증가시에는 이로 인한 부식 촉진이 일어날 수도 있으므로 염소 주입의 농도, 시간 및 방법 등 상세 조건은 현장 여건을 자세히 조사하여 결정할 필요가 있다.

또한 MIC는 정체수 또는 유속이 느린 경우에 더욱 잘 나타난다. 통상 유속이 최소 1m/sec 이상은 되어야 MIC를 일으키는 미생물의 재료 표면 부착이 방지될 수 있는 것으로 알려져 있으므로 해수 유입 pump의 가동을 중지하고 있을 때에도 column 주변 해수 내로의 염소 주입은 계속할 필요가 있다.

한편, MIC로 인한 구멍부식 부식 발생은 소재내의 Mo 함량이 높을수록 낮아지므로, 부식 발생 용접부의 보수 용접시 모재보다 Mo을 더 함유한 용접봉(예를 들면, 317L grade 등)을 사용하는 것도 MIC에 의한 구멍부식 발생 억제에 한 방법이다.

③ sealing ring

<그림 7>에서 보듯이 본 sealing ring에서는 ring의 두께 감소 현상과, ring의 체결 부위 근처에 한쪽 방향으로 심한 국부적 두께 감소 (파임) 현상 등이 주로 나타나고 있다. ring의 두께 감소 현상은 pump 가동 중의 진동에 의한 진동마모(fretting wear) 현상에 의한 것이며, 체결 부위의 파임 손상은 유체에 의한 마모부식 현상에 의하여 나타나게 된다.

체결 부위에서 마모부식 현상이 심하게 나타나게 된 이유는 체결 bolt의 head 부위가 돌출 되어 나온 형태로 되어 있기 때문에, 이 부위에서 유체 흐름이 방해를 받게 되어 와류(turbulent flow)가 생기고 이러한 와류 형성에 의해 마모부식 또는 cavitation corrosion이 촉진되기 때문이다. 따라서 bolt 체결 부위 구조를 개선하여 체결 후 돌출 부위가 없도록 하는 것이 손상 방지를 위하여 필요하다.

2) 배관부 부식 사례

해수 이송용 배관재로서 스테인레스강관을 사용하는 경우에 해수중의 Cl^- ion에 의한 구멍부식이 발생되기도 한다. 특히 이러한 부식은 내염분부식성이 저급한 스테인레스강관(304 및 304L 등)을 사용하는 경우에 자주 발생한다. 304계열의 스테인레스강은 통상적으로 내식성이 우수한 편이나, 염분을 함유한 분위기 하에서는 구멍부식이 쉽게 발생하는 특징을 가지고 있다.

304계열의 스테인레스강 배관에서 해수중 염분에 의한 부식이 발생할 경우, 부식은 전형적인 구멍부식 형태로 발생되며, 강관 내면으로부터 외부로 발생, 성장하게 된다. 또한 수평 부위와 수직 부위가 혼재하여 이루어진 배관에서도 부식은 수평 배관의 아래면(지구 중력 방향)에만 주로 나타나게 되며, 수직 배관에서는 거의 나타나지 않는다. 또한 구멍부식이 강관의 용접부나 내부 조직의 입계 등과 같은 금속 조직학적 특정 위치에 발생하는 것이 아니라 모두 일정하게 배관의 밑면에서만 발생된다.

해수에 의한 심한 구멍부식의 발생을 방지하기 위한 대책으로는 다음과 같은 것들이 있다.

- ㄱ) Cl^- ion에 의한 구멍부식 발생은 유수보다 정체수인 경우에 특히 심하게 나타나므로 정체수 상태가 나타나지 않도록 계통을 관리함.
- ㄴ) 배관 소재를 304 또는 304L 스테인레스강보다 염분에 보다 내식성이 우수한 316 또는 316L 스테인레스강으로 교체함. 그러나 이 강종의 경우도 장시간의 염분을 함유한 정체수 조건하에서는 구멍부식을 완벽히 방지할 수는 없음.
- ㄷ) Cl^- ion에 의한 구멍부식 발생은 외부전원법에 의한 cathodic protection에 의해 방지될 수 있으므로 계통 상황에 따라 이를 적용함.

3) valve 부식 사례

1차기 냉각 해수 계통중의 36" 역지 밸브 디스크(tilting disc check valve)가 디스크 ear 부위에서 발생한 균열에 의해 파손된 사례를 <그림 8>에 나타내었다. 손상된 디스크 재질은 aluminum bronze(10%A1-3%Fe-Cu alloy, ASME SB-148, C95400 grade)로서 통상적으로 내해수부식성이 우수한 편이다. 그러나, 재료 내부 미세 조직을 주사전자현미경(SEM: Scanning Electron Microscope)으로 조사한 결과, <그림 9>에서 보듯이 소재 표면층에서 ($\alpha + \eta_2$)상 내에 많은 micro void (또는 pore) 등이 발견되었다. 이러한 micro void는 해수 중에서의 η_2 상 내의 A1의 선택부식 (또는 선택적 용해, selective leaching or dealuminization) 또는/및 Fe(δ)상의 용해에 의한 것이다[4-6].

표면층과 내부 모재 영역의 경도를 미소 경도 (micro Vickers - 200gr load) 측정기로 측정한 결과, α 상의 값은 표면층과 내부 모재 영역에 별 차이가 없이 약 180 Hv 정도로 나타났으나, ($\alpha + \nu_2$)상은 표면층에서의 경도값은 약 100 Hv 정도로 낮은 반면 내부 모재 영역에서는 약 250 Hv 정도로 높은 값을 나타내었다. 이렇게 미소경도 값의 차이가 나는 이유는 앞의 SEM 조사 결과에서 보듯이 표면층의 ($\alpha + \nu_2$)상 내에는 내부 모재 영역의 ($\alpha + \nu_2$)상 부위와는 달리 micro void (또는 pore) 등이 존재하기 때문이다. 또한 내부 모재 영역의 경우 ($\alpha + \nu_2$)상의 경도값이 α 상 보다 더 높은 값을 보이고 있다. 따라서 이러한 재료 표면의 Al 선택부식 또는/및 Fe(δ)상의 용해에 따른 micro void 형성 부위가 일종의 의사균열 (pseudo crack) 상태로 존재하다가, 밸브 개폐에 따른 응력부하시 응력부식균열의 생성 장소로 작용하였던 것으로 판단된다.

또한 균열은 <그림 10>에 나타낸 균열 전파 부위 사진에서 보듯이 주로 ($\alpha + \nu_2$)상(보다 정확히는 주로 α 상과 ($\alpha + \nu_2$)상의 계면)을 따라 전파하며, 이는 micro void(또는 pore)가 존재하는 ($\alpha + \nu_2$)상이 쉬운 균열 전파 경로가 되기 때문이다. 또한 α 상에 비하여 ($\alpha + \nu_2$)상의 경도가 높고, 연신율이 낮기 때문에 이 부위에서의 응력부식 또는 부식피로 균열 성장이 더욱 조장되었을 것으로 판단된다.

Al bronze C95400 합금의 Al 또는/및 Fe(δ)상의 선택적 용해를 막기 위하여는 열처리를 하여 ν_2 상의 생성을 억제하는 방법이 주로 이용되고 있다. 즉, C95400 합금의 경우 통상적으로 주조 후 "용체화 열처리 (900°C-2시간) - 수냉 - tempering (650°C-2시간)" 등의 열처리를 통하여 내식성의 향상을 이루게 된다[7,8].

4) 기타

이상 살펴본 몇가지 대표적 부식 손상 사례 이외에도 기타 여러 가지 계통내 부품들에서 균일부식은 물론, 이종금속접합부식(galvanic corrosion), 미주전류부식(stray current corrosion) 등 다양한 형태의 부식 손상들이 나타나고 있다.

3. 결론

원자력발전소의 해수 냉각 계통에 나타나는 부식 손상 사례들을 조사한 결과, 계통내 부품에 따라 구멍부식(pitting), 틈부식(crevice corrosion), 마모부식(erosion corrosion), 선택부식 등 여러 가지 다양한 형태의 부식 현상이 나타나고 있음을 알 수 있었다. 그러나 이러한 부식 손상들은 대부분 적절한 소재의 선정, 구조 변경, 부식 환경의 조절 등을 통하여 방지가 될 수 있다. 따라서 이러한 사례 연구를 통하여 적절한 방식 대책을 선정, 적용함으로써 향후 유사한 부식 문제의 발생을 방지할 수 있다.

4. 참고 문헌

- [1] EPRI NP 6815-D, "Detection and control of microbiologically influenced corrosion", 1990.
- [2] H.C. Flemming and G.G. Geesey eds, "Biofouling and biocorrosion in industrial water systems", Springer-Verlag, 1991.
- [3] F.L. LaQue, "Marine corrosion - causes and prevention", John Wiley & Sons, 1975.

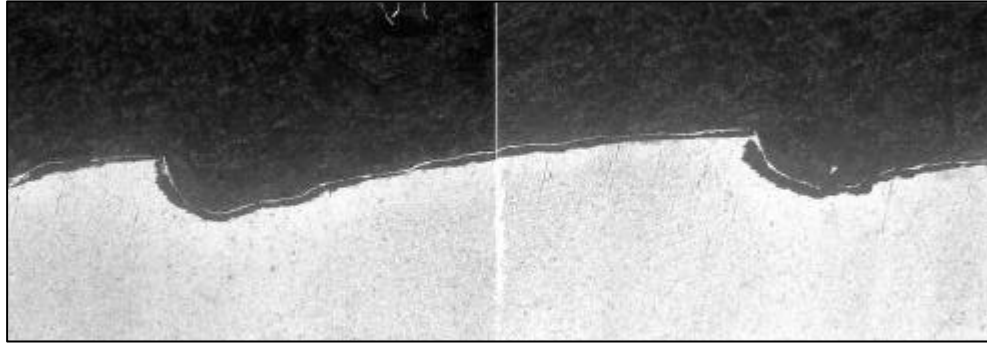
- [4] Z. Tanabe, "Effect of Metal Composition and Heat Treatment on De-Aluminification of Cu-Al Alloys," Corrosion Science, 4, 413-423 (1964).
- [5] P. Süry and H.R. Oswald, "On the Corrosion Behaviour of Individual Phases Present in Aluminium Bronzes," Corrosion Science, 12, 77-90 (1972).
- [6] V. Vergara et al, "Effect of Solidification Structure of the Alloy Cu-10%Al-1%Fe on its Corrosion and Mechanical Properties," Corrosion-NACE, 40, 158-162 (1984).
- [7] Metals Handbook, vol 4, heat treating of nonferrous alloys, p898.
- [8] Metals Handbook, vol 15, copper & copper alloys, p, 413 (Fig. 103 & 104).



<그림 1> bell mouth 부위의 부식 손상 모습 <그림 2> bell mouth 내면의 단면 모습



<그림 3> impeller 부위의 부식 손상 모습



<그림 4> shaft 표면에 발생한 손상 부위의 단면 모습 (파형 즐무늬 부위)

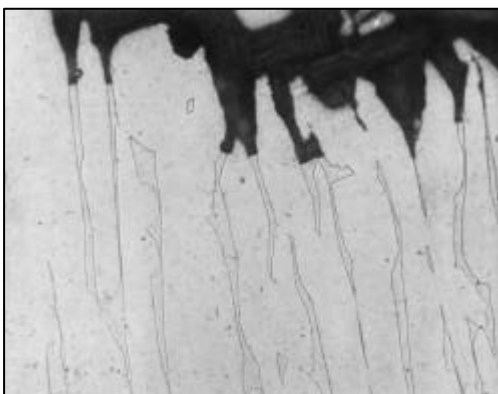


(a)



(b)

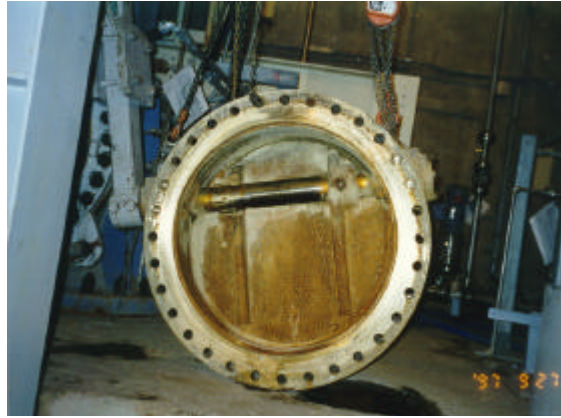
<그림 5> ESW pump outer column joint 부위의 부식된 모습
(a) 하부 column, (b) 상부 column



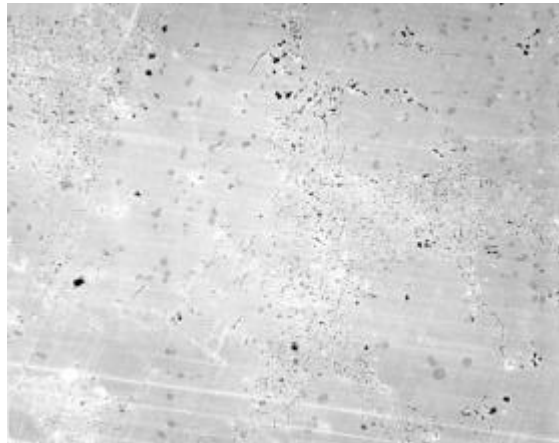
<그림 6> 부식 부위의 미세 조직 모습



<그림 7> sealing ring의 부식 손상 모습



<그림 8> 파손된 역지 밸브 디스크의 모습



<그림 9> SEM으로 관찰한 시편의 표면층 모습



<그림 10> 균열의 전파 모습