

원자로 냉각재 펌프용 재료의 화학 제염 공정 시 적용 가능성 평가

김성중† · 김정일* · 김기준**

(원고접수일 : 2006년 10월 16일, 심사완료일 : 2006년 12월 30일)

Evaluation of application possibility in chemical decontamination of materials for reactor coolant pump

Seong-Jong Kim† · Jeong-Il Kim* · Ki-Joon Kim**

Abstract : As a reactor coolant pump(RCP) is operated in the nuclear power system for a long time, so its surface is continuously contaminated by radioactive scales. In order to perform regular or emergency repair about RCP internals, a special decontamination process should be used to reduce the radiation from the RCP surface by means of chemical cleaning. In this study, applicable possibility in chemical decontamination for RCP was investigated on the various materials. The STS 304 showed the best electrochemical properties for corrosion resistance than other materials. However, the pitting corrosion was slightly generated in both STS 415 and STS 431 with the increasing numbers of cycle and intergranular corrosion were sporadically observed. The size of their pitting corrosion and intergranular corrosion were also increased with increasing cycle numbers.

Key words : reactor coolant pump(원자로 냉각재 펌프), chemical decontamination(화학제염), pitting corrosion(피팅부식), intergranular corrosion(입계부식)

1. 서 언

원자로 냉각재 펌프(Reactor Coolant Pump, 이하 RCP)는 원자력 발전소 내부의 증기발생기(Steam Generator) 후단에 설치되어 계통수에 순환력을 부여하는 기능을 가지고 있는 주요 기기중 하나이며, 대부분 발전소에는 발전소 당 3-4대가 설치되어 있다. 이 RCP의 정비는 주로 핵연료 교체시기와 병행하여 실시하는데, 그 이유는 원자로의 운

전이 한번 시작되면 다음 핵연료 교체시까지 정비나 접근이 불가능하게 되기 때문이다. 만약, 운전 중에 RCP 내장품을 정비해야 하는 경우가 발생하면 발전의 정지, 핵연료의 제거, 계통의 배수등이 수반되어 실로 엄청난 경제적 손실이 따르게 된다. RCP는 운전 중 장시간 핵연료에 노출되기 때문에 그 표면이 방사화되거나 Cr, Mn, Co, Zr, Ru, Sb 그리고 Cs 등으로 구성된 방사성 스케일이 부착하게 된다. 이로 인해, 정비작업을 하기 위해서는 작업시작 전

† 책임저자(목포해양대학교 기관시스템공학부), E-mail:ksj@mmu.ac.kr, Tel: 061)240-7309

* 목포해양대학교 기관시스템공학부

** 한국해양대학교 기관시스템공학부

내장품 표면을 화학약품으로 세정시켜 방사선량을 낮추는 화학제염이 필요하다. 그 동안 우리나라는 원자력발전소의 가동 년수 증가로 인하여 RCP의 분해점검 및 교체작업이 필요하게 되었으며, 상기의 RCP 내장품 분해점검 및 교체 작업 시 고방사선에 기인한 정비 상의 어려움 때문에 대부분 해외 기술에 의존해 왔다^{(1),(2)}.

본 연구는 RCP 재료의 적용 가능성 검토를 위해 오스테나이트계 스테인리스강(STS 304)과 마르텐사이트계 스테인리스강(STS 415, STS 431), 공구강, 인코넬 600 및 탄소강 등을 사용하여 실제 현장의 화학제염 공정절차를 실험실에서 재현하여 각 공정단계별 부식특성을 조사하고 시험편에 대하여 분극시험을 통한 내식성, 무게감량 특성 등을 비교/연구하며, 주사전자현미경을 이용하여 피팅과 입계 부식으로 인한 손상정도를 평가하여 시험된 재료의 적용 가능성을 검토하고자 한다.

2. 시험편 및 실험방법

본 연구에 사용된 재료는 RCP에 사용되는 스테인리스강 (STS 304, STS 415, STS 431), 인코넬 600, 탄소강 그리고 공구강의 화학조성을 Table 1에 표기하였다. 여기서 3 종류의 스테인리스강과 인코넬 600은 실제 사용되는 금속이며, 탄소강과 공구강을 대체 재료로 검토하고자 채택하였다. 분극시험에 시험편은 노출면적 1 cm²로 하여 에머리페이퍼 600번까지 연마하고, 시험 직전 초음파 세척기를 이용해 아세톤과 증류수로 세척하여 사용하였다. 분극시험 조건은 300 초 동안 안정시킨 후 전위주사속도 2mV/sec로 하여 개로전위를 기준으로 하여 -0.25V에서 +0.25V까지 실시하였

으며, 기준전극은 은/염화은 전극(Ag/AgCl)을 대극은 백금선을 사용하였다. 무게감량 측정용 시험편은 공정모델-1(최적의 화학제염 공정 모델을 개발하기 위해 수많은 공정 모델을 개발하여 시도하였는데 그 중 첫 번째 시도된 모델임. 추후 개발된 공정모델 등과 구별하기 위하여 붙인 명칭이며, 본 연구에 언급된 모델은 모두 공정모델-1임) 용액조건에서 시작부터 해당 사이클 종료 시까지 실시하였고, 노출면적 100cm² 크기로 절단 가공하였으며, 용액 중 침지를 위해 상부 중앙에 약 2mm의 구멍을 뚫어 리드선을 연결하였다. 적용면적은 실제 RCP의 총 표면적과 화학제염에 소요되는 공정수의 총량을 단위면적/공정용액의 비로 계산하여 실험하였다. 또한 시험용액에 침지하기 전, 초음파 세척기를 이용해 표면에 오염된 불순물을 제거한 후, 전자저울로 시험편의 무게를 10⁻⁴g까지 측정하였으며 시험 후에도 같은 방법으로 측정하여 무게감량을 산출하였다. 주사전자현미경 관찰용 시험편은 분극시험용 시험편과 유사하나 연마시 에머리페이퍼 2000번까지 실시하여 동일한 세척과정을 거친 후, 해당시험을 실시하였다.

Table 2는 공정모델-1의 실험에 있어서 각 시험 방법 별 수행표를 나타내고 있다. 본 연구에 사용된 각 공정마다 적용되는 전체 공정과정은 처음 산화공정용 공정수를 조성하여 공정을 수행하며, 다음 분해공정을 통해 공정수를 분해시킨다. 분해된 공정수에 환원공정용 화학약품을 투입하여 환원공정을 수행한다. 환원공정이 완료되면 피제체체는 순수로 세척하고, 공정수는 정화설비를 사용하여 정화시킨 다음, 다시 그 공정수에 산화공정용 약품을 투입하여 산화공정을 수행하는 방법이다. 여기서 산화, 분해, 환원공정이 완료되면 1 사이클이라 한

Table 1 Chemical composition of materials

	Cr	C	Mn	Si	P	S	Ni	Mo	V	Al	Cu	Fe
STS 304	18.29	0.08	1.11	0.52	0.36	0.02	8.03					Bal.
STS 415	12.54	0.038	0.67	0.81	0.019	0.009	3.870	0.44	0.044		0.22	Bal.
STS 431	17.03	0.2	1.00	1.00	0.040	0.030	1.80					Bal.
Tool steel	11.58	1.54	0.23	0.36	0.022	0.002		0.72	0.915	0.014		Bal.
Inconel 600	15.31	0.08	0.17	0.18	0.003	<0.001	75.08			0.13	0.11	8.18
Carbon steel	1.0	0.380	0.69	0.18	0.01	0.019	0.05	0.17			0.17	Bal.

Table 2 Process model-1 on chemical decomposition of materials for RCP

	Chemical	Concentration(g/L)			Maintenance Time(Hr)		
		1 Cycle	2 Cycle	3~6 Cycle	1 Cycle	2 Cycle	3~6 Cycle
Oxidation Process	HNO ₃	0.315	0.315	0.315	4	3	2
	KMnO ₄	0.610	0.610	0.610			
Decomposition Process	HNO ₃	0.718	0.718	0.718	3	2	1
	Oxalic Acid	1.202	1.202	1.202			
Reduction Process	Oxalic Acid	0.713	0.576	0.403	3	2	1
	Citric Acid	1.287	1.564	1.654			
	LiOH	0.302	0.302	0.302			
Temperature	90℃						

다. 본 연구에서는 1 사이클은 10 시간, 2 사이클은 7 시간 그리고 3~6 사이클은 4 시간으로 6 사이클까지 소요되는 시간은 총 33 시간이다. 이 때 적용된 시편은 STS 304 (A), STS 415 (B), STS 431 (C), 공구강(D), 인코넬600 (E), 그리고 탄소강(G)에 대하여 실시하였다. 상기 시편 중 A와 E는 6사이클까지, B, C, D 그리고 G는 5사이클까지 실시하는 것을 목표로 하여 실시하였으나 실험 도중 시편의 부식이 심한 경우는 부식이 발생한 사이클까지 실시 후 실험을 종료하였다.

또한 SEM 촬영용 시편의 경우는 A, B, C 그리고 E 시편은 각 공정당 즉, 산화, 분해, 환원공정 당 1개의 시편을 채취하였으며, D와 G의 시편은 1 사이클 당 1개의 시편만 채취하여 실시하였다. 본 모델에서는 산화공정과 분해공정은 모든 사이클에서 동일 농도에서 실시하였으며, 환원공정에서 Oxalic Acid의 농도는 감소하였으며, Citric Acid는 증가하였고, LiOH은 동일 농도를 유지하였다. 또한 3~6 사이클에서는 농도와 시간은 동일하게 실시하였으며, 모든 공정에서의 수행온도는 90℃에서 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 모델-1의 조건에서 STS 304 시편(A)에 대한 각 사이클 종료 후(환원공정 완료 후) 분극 경향을 나타내고 있다. 여기서 0 사이클은 1 사이클 산화공정 용액에서, 1 사이클은 1 사이클의 산화,

분해 그리고 환원공정을 종료한 시점편에 대하여 2 사이클 산화공정 용액에서 분극 실험을 실시한 경우를 말한다. 각 사이클 변화에 따른 분극곡선의 전체적인 경향은 전기화학적으로 안정성을 나타내는 양분극에서의 부동태와 음분극에서의 용존산소 환원

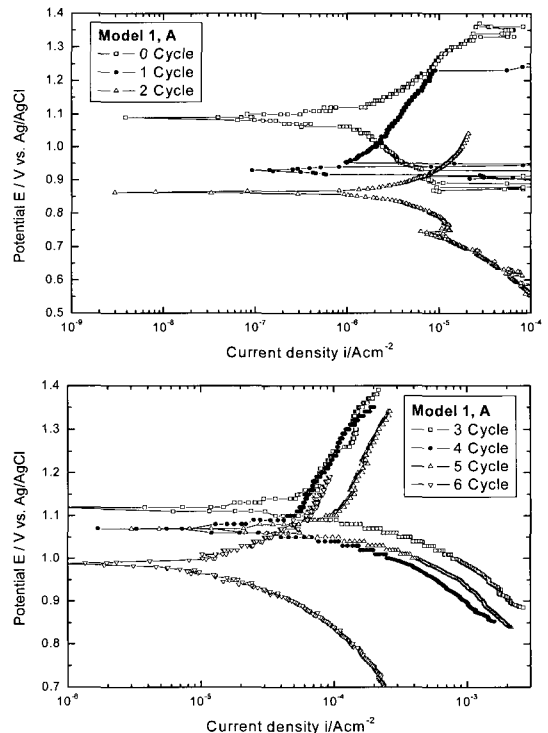


Fig. 1 Variation of cathodic and anodic polarization curves with increasing of number of cycles for STS 304 in process model-1 solution

반응($O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$)에 의한 농도분극과 같은 현상은 완전하게 관찰되지 않았다. 이는 사용된 공정용액은 pH가 3 이하의 대단히 낮은 강산성이기 때문에 일시적으로 부동태 피막이 형성될지라도 곧바로 파괴되는 pH라 할 수 있다. 또한 부식 전위 관찰에서는 0 사이클(실험 착수 직전)에서 2 사이클로 갈수록 전위가 비 방향으로 이행하였으나, 3 사이클에서부터 다시 증가한 후 사이클이 증가할수록 서서히 감소하는 경향을 나타냈다. 한편 개로전위 주위에서 타펠 분석을 통해서 구한 부식전류밀도는 사이클이 증가할수록 대체적으로 증가하는 경향을 나타냈는데, 이는 용액 내 시편 표면이 가혹한 강산성의 pH에서 부동태 피막의 파괴 등에 기인한 공식과 입계부식이 발생하여 사이클 증가에 따라 전기화학적으로 다소 불안정하게 되어 부식속도가 증가할 것으로 사료된다. 각 사이클 변화에 따른 무게 감량 시편의 경우는 아주 미소한 감량의 차이로 인하여 육안 관찰로는 거의 구분이 가지 않을 정도의 변화만 보여 주었다.

Table 3은 각 사이클 변화에 따른 무게 감량 시편의 감소율을 보여 주고 있다. 무게 감량 측정 데이터는 분극곡선의 관찰에서와 마찬가지로 0 사이클에 비해 1 사이클 종료 후 서서히 부식 전류밀도가 상승하듯이 무게 감량도 거의 완만한 상승을 보여 주었으며, 6 사이클 종료 후에도 $0.000092g/cm^2$ 로 본 실험에 사용된 전 시험편 중 가장 양호한 특성을 보여 주었다. 또한 화학성분도 크롬 양은 18.29%로 가장 많으며, 니켈 양은 인코넬 다음으로

8.03%의 많은 양을 차지하였으며, 게다가 탄소량은 0.08%로 가장 작기 때문에 우수한 내식 특성을 보인 것으로 판단된다. 일반적으로 크롬과 니켈의 양은 많을수록, 탄소량은 적을수록 내식성이 우수하다. 또한 크롬이나 니켈 첨가에 의해 피팅에 대한 저항성이 향상되며, 전위도 귀 방향으로 이행하는 것으로 알려져 있다^[3]. 또한 피팅 저항성을 향상시키는 이외의 합금 원소는 몰리브덴^{[4]-[6]}과 질소^[7]가 있다.

Fig. 2는 STS 304 시편의 공정모델-1에서 사이클 변화에 따른 표면형상을 보여 주고 있다. 각 공정은 산화, 분해, 그리고 환원공정으로 나누어지나 본 연구에서는 각 사이클 종료는 환원공정까지를 의미하며, 각 사이클 종료 후 환원공정 완료 후를 의미한다. 1~3 사이클에서는 소수의 피팅이 부분적으로 관찰되었으나 모든 사이클에서 거의 유사한 표면 상태를 보여 주었으며, 4~6 사이클에서도 각 공정별 거의 유사한 경향을 나타냈으나 피팅이 약간 커진 듯한 형상을 보여 주었다. 본 실험에 사용된 STS 304 스테인리스강은 오스테나이트 스테인리스강으로써 타 재료에 비해 내식 특성이 우수한 재료이기 때문에 시편 손상이 거의 없는 것으로 판단된다.

Table 3 Result of weightloss experiment with cycle variation for STS 304(A)

	Weightloss Ratio (g/cm^2)
1 Cycle	0.000007
2 Cycle	0.000025
3 Cycle	0.000031
4 Cycle	0.000054
5 Cycle	0.000080
6 Cycle	0.000092

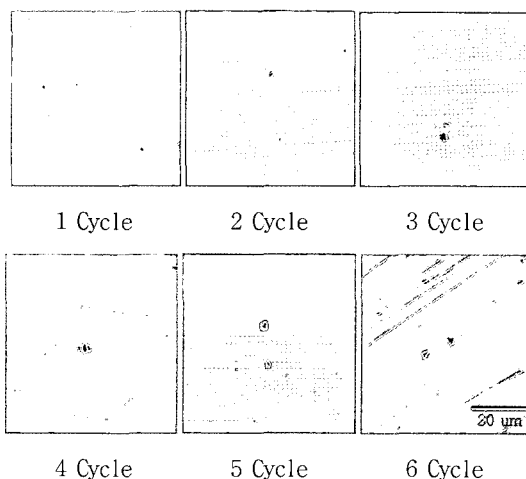


Fig. 2 Surface morphology with cycle variation of STS 304(A) in model-1 process solution.

Fig. 3은 모델-1의 STS 415 시편(B)에 관한 분극곡선을 보여 주고 있다. 부식전위는 사이클이 반복됨에 따라 비 방향으로 이행하였으며, 특히 2 사이클에서 급격한 전위 저하를 관찰할 수 있었다. 그 이유는 STS 304와 동일 모델이라 할지라도 STS 304에 비해 훨씬 전기화학적으로 불안정하기 때문이다. 이에 반해 부식전류밀도는 1 사이클 종료 후 급격히 증가하였으며, 그 이후 사이클 변화에 따라 헤팅 현상이 관찰되었으나 전체적으로 높은 부식전류밀도를 나타냈다. 그러나 음분극 곡선 관찰에서는 특이하게 4, 5 사이클의 경우 용존산소 환원반응에 의한 농도 분극의 영향이 나타나서 양분극에 비해 전위 변화에 따라 훨씬 낮은 전류밀도를 나타냈으나 전체적으로 부식전류밀도가 높기 때문에 STS 304에 비해 부식이 잘 발생할 것으로 유추가 가능하다. 또한 무게 감량 시편 관찰에서 1 사이클에서는 시편 표면에 용해반응이 관찰되었으며, 2 사이클에서 부식이 많이 진전되어 사이클이 진행됨에 따라 전체적으로 부식 진행 경향이 심해졌음을 알 수 있다.

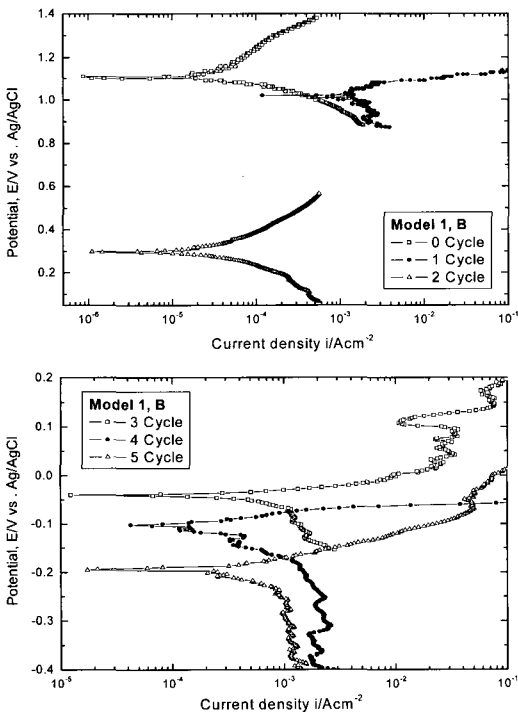


Fig. 3 Variation of cathodic and anodic polarization curves with increasing of number of cycles for STS 415 in process model-1 solution.

Table 4는 STS 415 무게 감량 시편의 각 사이클 변화에 따른 무게 감소율을 보여 주고 있다. 시편 사진 관찰을 통해서도 알 수 있었는데 2 사이클 종료 후 1 사이클 종료한 경우에 비해 급격히 증가하는 경향을 관찰할 수 있었으며, 그 이후에는 대체로 무게 감소율이 완만하게 상승하는 양상을 보여주었다.

Fig. 4는 STS 415 시편(B)의 사이클 변화에 따른 표면 형상을 보여 주고 있다. 소수의 피팅이 관찰되는 거의 유사한 표면 상태인 것처럼 보이나 앞의 무게 감량 실험에서 2 사이클 종료 후 무게 감량이 다소 많기 때문에 1 사이클에 비해 피팅의 밀도가 증가된 것으로 판단된다. 4~5 사이클에서는 전 시험편에 걸쳐 다수의 피팅이 발생하였으며, 4 사이클의 분해, 환원 공정으로 가면서 피팅의 크기가 다소 증가되는 양상을 나타냈다. 그러나 5 사이클에서의

Table 4 Result of weightloss experiment with cycle variation for STS 415(B)

	Weightloss Ratio (g/cm ²)
1 Cycle	0.00047
2 Cycle	0.00171
3 Cycle	0.00183
4 Cycle	0.00193
5 Cycle	0.00222

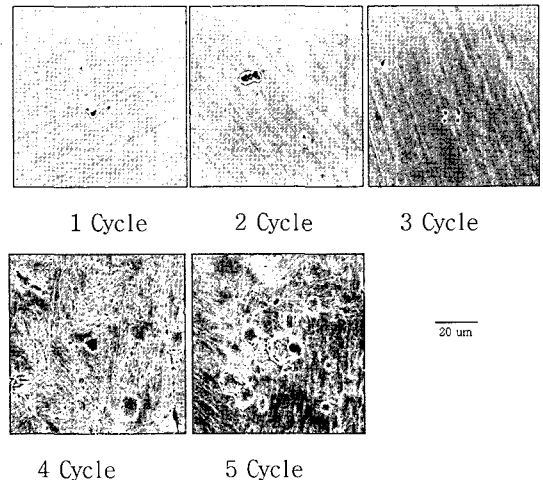


Fig. 4 Surface morphology with cycle variation of STS 415(B) in model-1 process solution.

피팅 현상은 산화공정에서 분해, 환원공정으로 가면 서 보다 진전되어 크기와 깊이 방향으로 더 성장하 면서 피팅과 피팅이 합체되는 현상도 관찰할 수 있 다. 한편 극히 부분적인 곳에서 입계에서의 부식도 관찰할 수 있었다.

Fig. 5는 모델-1의 STS 431 시편(C)에 대한 분 극곡선이다. 전체적으로 STS 304 시편(A)과 유사 하게 뚜렷한 부동태 특성이나 농도분극의 특성은 관찰되지 않았으며, STS 415 시편(B)에 비해 부식 전위는 귀하게 나타났으나, 부식전류밀도는 훨씬 낮 게 나타난 반면, STS 304에 비해 다소 높은 값을 나타냈다. 부식전위는 사이클이 증가함에 따라 비 방향으로 완만하게 이행됨을 확인할 수 있었으며, 부식전류밀도는 대체로 완만한 증가를 보이나 4 사 이클부터 많이 증가된 것을 확인할 수 있었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 STS 415 시편의 경우 3 ~ 5 사이클의 분극곡선에서 전류밀도는 음분극이 양분 극에 비해 낮게 나타난 반면 Fig. 5의 STS 431 시

편의 분극곡선에서는 오히려 양분극에서의 전류밀 도가 낮게 나타났음을 확인 할 수 있었기 때문에 모 델-1의 용액 조건하에서의 외부전원법에 의한 방식 적용 시 STS 415 시편은 개로전위에서 전위를 비 방향으로 이행하여 방식을 실시하고, STS 431 시 편은 양분극에서 부동태 특성이 관찰되었기 때문에 부동태를 나타낸 전위에서 방식시키는 것이 유리할 것으로 판단된다. STS 431 시편(C)의 각 사이클 변화에 따른 무게 감량 시편은 1 사이클에서는 약간 의 부식이 관찰되었으며, 2 사이클 이후에서 보다 많은 부식이 관찰되었으나 육안관찰만으로는 상호 비교 관찰은 어려웠다.

Table 5는 STS 431 무게 감량 시편에 대한 각 사이클 변화에 따른 무게 감소율을 보여주고 있다. 1 사이클 종료 후 0.000478 g/cm²의 감소율을 보 인 후 3 사이클까지 완만한 상승을 보였으며, 4 사 이클과 5 사이클 종료 후에는 다소 큰 폭으로 증가 하는 경향을 나타냈다.

Fig. 6은 STS 431 시편에 대한 사이클 변화에 따른 표면 형상을 보여 주고 있다. 1 사이클에서는 전 공정에서 소수의 피팅만 관찰되었으며, 2 사이클 산화 공정에서는 입계 주위에서 피팅 발생이 관찰되 었으며, 분해공정에서는 현저한 입계부식을 확인할 수 있었다. 3 사이클 산화 공정에서는 피팅의 성장 과 현저한 입계부식(화살표)을 관찰할 수 있었다. 그리고 분해공정과 환원공정에서는 입계부식과 피 팅 현상이 동시에 관찰되었는데 특히 피팅의 경향이 보다 뚜렷함을 확인할 수 있었다. 4~5 사이클에서 는 전체적으로 피팅과 입계부식이 모두 관찰되었으 며, 특히 피팅의 크기가 많이 커졌음을 알 수 있었

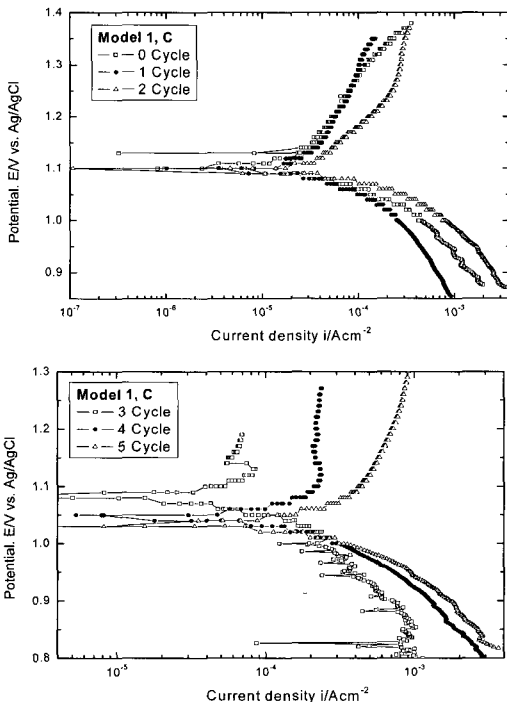


Fig. 5 Variation of cathodic and anodic polarization curves with increasing of number of cycles for STS 431 in process model-1 solution

Table 5 Result of weightloss experiment with cycle variation for STS 431(C)

	Weightloss Ratio (g/cm ²)
1 Cycle	0.000478
2 Cycle	0.000479
3 Cycle	0.000499
4 Cycle	0.000534
5 Cycle	0.000608

다. 이는 분극곡선에서 부식전류밀도가 크게 증가한 것과 무게 감량이 많이 증가된 것은 어느 정도 일치하는 현상을 보여 주었다. STS 431의 경우는 STS 304, STS 415에 비하여 입계부식의 경향이 보다 현저하다는 사실을 알 수 있다. 화학성분 관찰에서도 크롬은 STS 304 다음으로 많으며, 탄소는 STS 중 가장 많은 양임이 관찰되었다⁽⁸⁾. 다른 입계부식의 하나는 열처리 시 예민화 온도 구간에서 크롬이 탄소와 결합하여 입계에서 Cr₂₃C₆라는 크롬탄화물이 석출되면서 크롬 결핍층을 형성하여 입내에 비하여 양극으로 작용하여 부식이 발생하기도 한다.

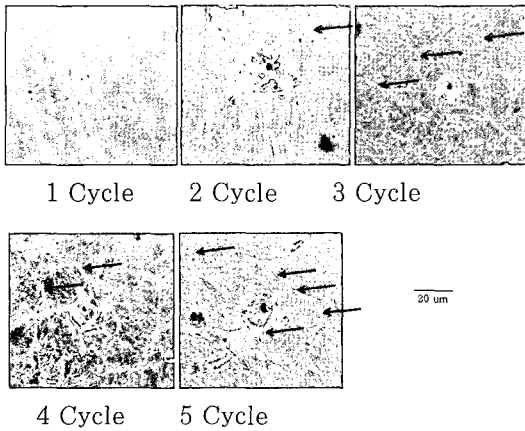


Fig. 6 Surface morphology with cycle variation of STS 431(C) in model-1 process solution.

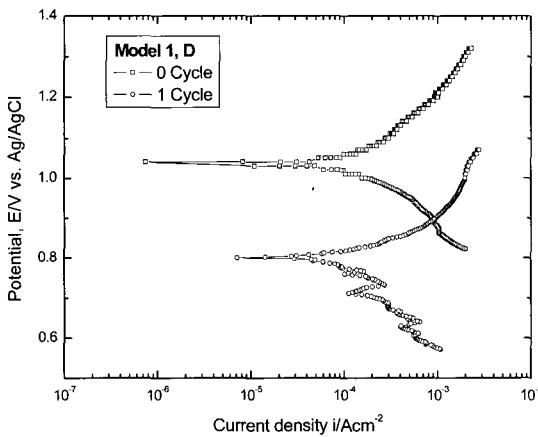


Fig. 7 Variation of cathodic and anodic polarization curves with increasing of number of cycles for tool steel in process model-1 solution.

Fig. 7은 공구강(D)의 분극곡선을 나타내고 있다. 공구강은 크롬양이 11.58%로 많기 때문에 부식전위가 귀하게 나타났으나 탄소량이 1.54%로 많으므로 크롬 함량이 많음에도 불구하고 부식이 잘 될 것으로 예측되었다. 실험결과 1 사이클이 종료한 후 부식전위는 비 방향으로 0.8V 정도로 크게 이행하였는데 이것은 다른 시편에 비해 현저한 전위 변화라 할 수 있다. 이는 예측대로 탄소함량이 부식 경향에 크게 영향을 미친 것으로 사료된다.

Fig. 8은 공구강(D)의 1 사이클 종료 후 무게감량 시편 사진을 보여 주고 있다. 분극곡선에서도 언급한 바와 같이 탄소에 의해 쉽게 부식되었음을 알 수 있으며, 사진에서 보는 바와 같이 전체적으로 1 사이클 종료 후 완전부식이 발생하였기 때문에 더 이상의 실험은 불필요 하였으므로 종료하였으며, 이때 무게 감소율은 평균 0.00748g/cm²로 본 실험 중 가장 많은 감소량을 보여 주었다. 1 사이클 종료 후의 SEM 사진에서는 시편 표면 전체적으로 부식으로 인하여 표면의 상당 부분에서 탈리 현상이 관찰되었다.

Fig. 9는 인코넬 600 시편(E)에 대한 분극곡선을 보여 주고 있다. 인코넬의 전위는 대체적으로 높은 값을 나타냈는데 그 이유는 크롬이 15% 이상, 니켈도 75% 정도 포함되었기 때문으로 판단된다. 0 사이클에서는 대체적으로 높은 부식전위는 물론 양분극에서는 다소 부동태적인 경향을 나타냈으나 1 사이클 종료 후에는 급격히 부식전위가 비 방향으로 이행한 후 3 사이클에서는 양분극과 음분극 곡선

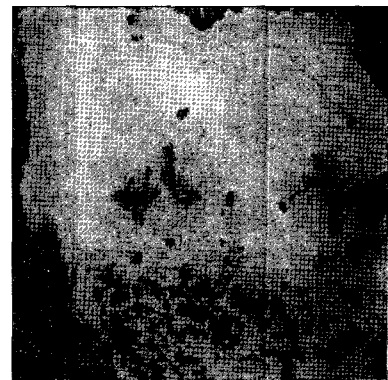


Fig. 8 Weightloss specimen after 1 cycle of tool steel.

모두 전기화학적으로 불안정하여 전위 변화에 따른 전류밀도의 헌팅 현상이 관찰되었다. 그 후 4 사이클에서는 부식전류밀도가 크게 증대되었음을 알 수 있으며, 전체적으로 부식전위는 사이클이 반복 될수록 비방향으로 이행하고 있음을 알 수 있다. 무게 감량 시편의 육안 관찰 결과 1 사이클 종료 후부터 부식이 발생되기 시작하여 사이클이 증가함에 따라 부식경향이 현저히 증대되었으며 4 사이클 종료 후 시편 전 표면에서 부식이 발생하여 실험을 종료하였다. 이는 분극 곡선에서도 사이클 경과에 따라 부식전류밀도가 증가되는 것과 일치한 경향을 나타냈다.

Table 6은 인코넬 600(E) 무게감량 시편에 대한 각 사이클 변화별 무게 감소율을 보여 주고 있다. 1 사이클 종료 후 0.00024g/cm²의 감소율을 보인 후 2 사이클 종료 후에는 거의 2배인 0.00050g/cm² 정도의 무게 감소율을 나타냈으며, 3 사이클부터는 완만한 상승을 보여 주면서 감소율이 증가함을 알 수 있다.

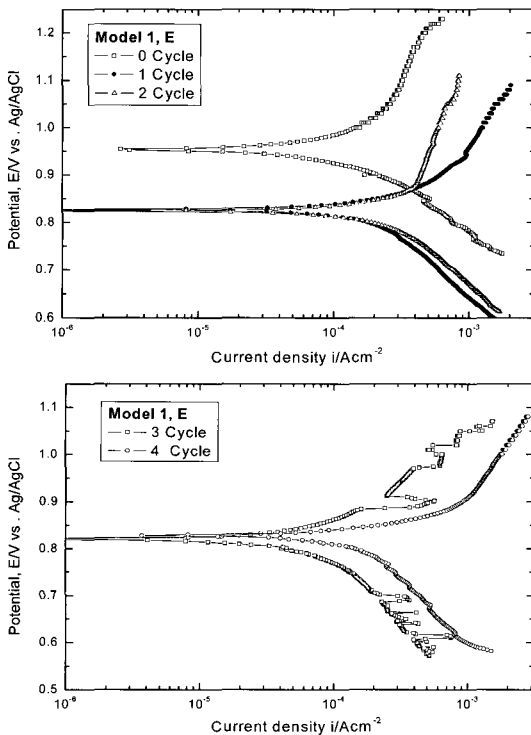


Fig. 9 Variation of cathodic and anodic polarization curves with increasing of number of cycles for inconel 600(E) in process model-1 solution

Table 6 Result of weightloss experiment with cycle variation for inconel 600(E)

	Weightloss Ratio (g/cm ²)
1 Cycle	0.00024
2 Cycle	0.00050
3 Cycle	0.00055
4 Cycle	0.00077

Fig. 10은 인코넬 600 시편(E)에 대한 사이클 변화에 따른 표면형상을 보여 주고 있다. 1 사이클에서는 전체적으로 소량의 용해반응과 피팅이 발생하였으며, 2 사이클에서는 피팅이 1 사이클에 비해 증대되었으며, 부분적으로 입계부식의 경향도 관찰되었다. 3 사이클에서는 2 사이클보다 입계부식의 경향이 더욱 현저해졌으며, 4 사이클에서는 3 사이클보다 현저한 입계부식과 피팅이 관찰되었다. 또한 입계부식의 경향은 초기 입계에서 피팅이 산발적으로 발생하여 피팅과 피팅이 합체되거나 피팅이 성장하여 전체적으로 입계부식의 양상을 나타내고 있었다. 일반적으로 입계부식은 스테인리스강이나 알루미늄에서 발생^[9]하는 대표적인 부식의 양상인데 인코넬 600에서도 현저한 입계부식을 관찰할 수 있었다.

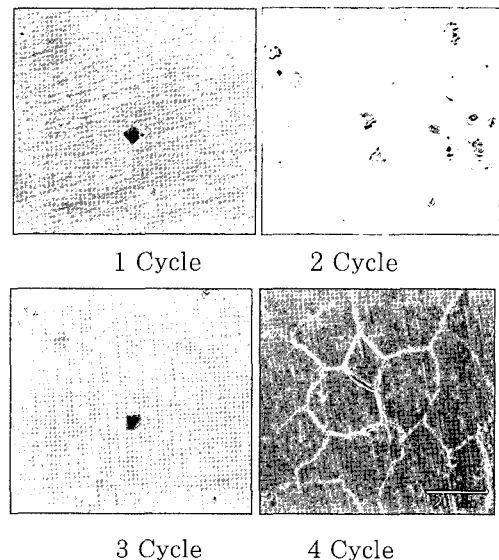


Fig. 10 Surface morphology with cycle variation of inconel 600(E) in model-1 process solution.

Fig. 11은 탄소강(G)에 대한 분극곡선을 나타내고 있다. 탄소강은 본 실험에서 사용된 재료 중 크롬양이 1.0%로 가장 작으며, 또한 포함된 니켈(0.05%)과 구리 양(0.17%)도 적으므로 초기부터 타 재료에 비해 가장 낮은 전위를 나타냈다. 1 사이클 종료 후 전위가 비 방향으로 이행하였으나 부식전류밀도에는 큰 차이를 보이지 않는 이유는 1 사이클만으로 전체적으로 부식이 발생하여 부식에 기인한 생성물이 일종의 피막으로 작용하여 거의 동일한 값을 나타낸 것으로 사료된다. 1 사이클 종료 후 무게 감량 시편은 육안관찰만으로도 전체적인 부식 발생이 관찰되어 더 이상의 실험은 실시하지 않았으며, 이 때 무게 감소율은 평균 0.00481 g/cm²로 대단히 높은 값을 보여 주었다.

Fig. 12는 탄소강(G)의 1 사이클 종료 후 SEM 사진을 나타내고 있다. 1 사이클 종료 후 전 표면에 걸쳐서 가혹한 부식 현상으로 인하여 침식부식과 같은 형태의 부식과 피팅이 발생하였음을 알 수 있었다.

Fig. 13은 모델-1의 스테인리스강에 대하여 분극곡선으로부터 구한 부식전위를 상호 비교하였다. 2 사이클까지는 STS 431이 가장 안정적인 부식 전위를 보였으나, STS 304의 부식전위 회복으로 인하여 3 사이클부터는 가장 귀한 전위를 보여 주었다. 3 사이클 이후 STS 304와 STS 431은 안정된 부식 전위변화를 나타낸 반면, STS 415 시편은 2 사이클부터 급격한 전위 저하를 보여 주었다. 이는 STS 304와 STS 431은 STS 415에 비하여 내식성에 크게 영향을 미치는 Cr의 양이 많기 때문으로 사료된다. STS 304와 STS 431은 대체적으로 안정된 전위를 나타냈으며 부식거동이 다소 안정되었다고 할 수 있고, STS 415는 2 사이클 부터 급격히 비 방향으로 이행하였으므로 2 사이클부터 시편 표면의 용해반응 또는 부식(피팅 또는 입계부식)의 경향이 뚜렷하였다. 부식전류밀도도 부식전위와 마찬가지로 전기화학적 거동해석에 매우 유용한 것이라 할 수 있는데 그 중 부식속도와의 상당한 상관관계가 있으므로 상호 비교하였다.

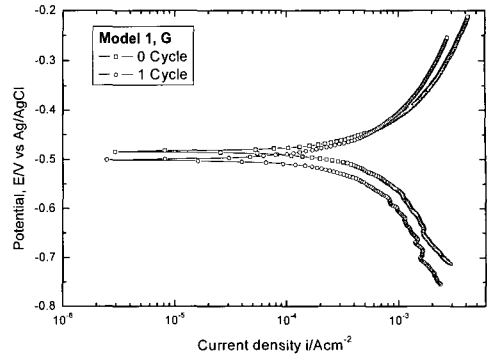


Fig. 11 Variation of cathodic and anodic polarization curves with increasing of number of cycles for carbon steel in process model-1 solution.

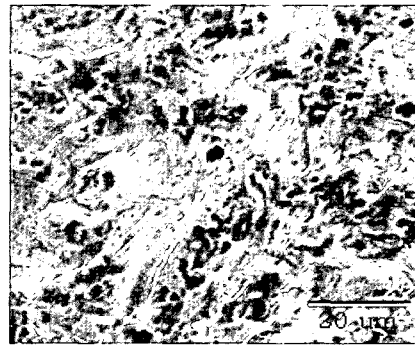


Fig. 12 SEM photo after 1 cycle of carbon steel

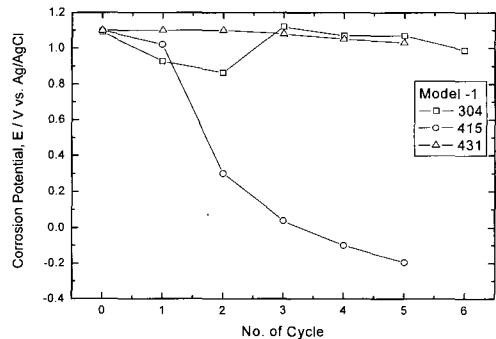


Fig. 13 Comparison of corrosion potential for stainless steel

Fig. 14는 모델-1의 분극곡선으로부터 구한 부식 전류밀도를 상호 비교한 것이다. 전체적으로 보아 STS 304가 가장 낮은 부식전류밀도를 나타냈으며, 다음은 STS 431로 나타났다. 이 두 시험편의 경우 다소 안정된 완만한 부식전류밀도의 상승을 보였으

나, STS 415는 사이클 반복수에 따라 일정한 경향을 보이지 않았는데 이는 STS 415 시편이 제염공정 용액에서 불안정한 전기화학적 거동을 보이기 때문으로 사료되며, 이는 부식전위 관찰에서도 표면의 불안정으로 인하여 급격히 전위가 비 방향으로 이행하는 거동을 보여 주었다. 여기서 STS 304의 경우 크롬과 니켈의 양이 가장 많으며, 탄소량이 적은 오스테나이트계 스테인리스강이므로 안정된 부식 전류밀도를 보인 것으로 판단된다.

Fig. 15는 모델-1에서의 무게 감량비를 보여 주고 있다. 스테인리스강 중 STS 304(A)가 가장 낮은 값을 보여 주었으며, 다음은 STS 431(C), STS 415(B)로 나타났는데 이는 부식전위와 부식전류밀도 관찰에서와 유사한 경향을 보여 주었으므로 정성적인 서열은 예측 가능했다. 인코넬은 STS 431과 거의 유사한 무게 감량을 보여 준 반면, 탄소강과 공구강은 1 사이클 종료만으로도 대단히 높은 무게 감량을 보였으므로 1 사이클만으로 실험을 종료하였다.

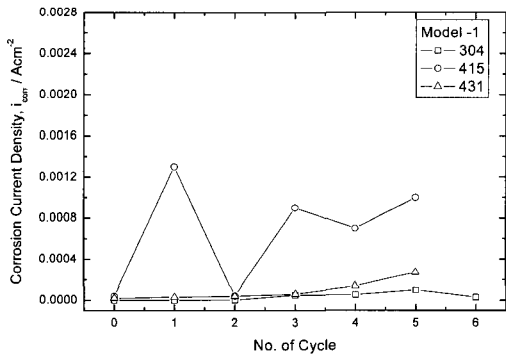


Fig. 14 Comparison of corrosion current density for stainless steel

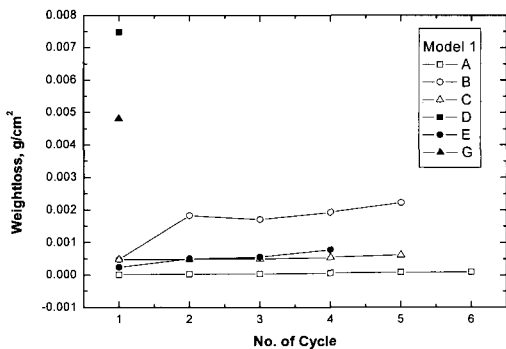


Fig. 15 Comparison of weight loss ratio for various materials with cycle numbers

4. 결 론

- (1) 전체적으로 사이클이 반복됨에 따라 분극실험, 무게 감량 실험 그리고 SEM 사진 관찰 결과, STS 304는 가장 안정된 경향을 나타낸 반면, STS 415와 STS 431은 내식성이 저하하는 특성을 나타내어 STS 304에 비해 높은 부식 특성으로 인한 무게 감량을 나타냈다.
- (2) 사이클 증가에 따른 세 시험편에 대한 부식 경향은 STS 304는 완만한 상승을 보인 반면, STS 415는 피팅이 산발적으로 발생한 후, 그 피팅이 점진적으로 커지거나, 피팅과 피팅의 합체 현상이 나타나면서 거친 표면을 형성한다. 한편 STS 431의 경우는 초기에 입계주위에서 산발적으로 피팅이 생성된 후 생성된 피팅의 밀도가 증가하고, 성장해 가면서 입계부식의 경향을 나타내기도 하며, 피팅의 성장도 동시에 이루어지기 때문에 피팅과 입계부식이 동시 관찰되었다.
- (3) 인코넬 600의 경우도 STS 431 스테인리스강과 유사하게 피팅과 입계부식이 동시에 나타나 입계부식의 경향은 STS 431에 비해 보다 명확하게 나타났으며, 4 사이클에서 시편 전체에 걸쳐 완전한 부식이 발생하였으므로 실험을 종료하였다.
- (4) 탄소강과 공구강은 1 사이클, 그리고 인코넬 600은 4 사이클 종료만으로 극심한 부식이 전체적으로 발생하였으므로 실제 적용은 불가능할 것으로 판단되며, STS 304, STS 415와 STS 431은 화학제염 시 공정 모델을 개발함으로써 적용 가능할 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- [1] EPRI, "Source book for Chemical Decontamination of Nuclear Power Plants", Special Report, Project 2296-15, 1989.
- [2] EPRI, "A Review of Plant Decontamination Methods", Project 2296-15, Final

Report, 1989.

- [3] J. Horvath and H. H. Uhlig, Journal of the Electrochemical society, Vol. 115, p.791, 1968.
- [4] N. D. Tomashov et al., Corrosion, Vol. 20, p.166, 1964.
- [5] J. E. Truman, "Corrosion, Metal/Environment Reactions", L. L. Shreir, ed., Vol. I, Newness-Butterworths, Boston, p.3:31, 1976.
- [6] J. J. Eckenrod and C. W. Kovach, "in properties of austenitic stainless steels and their weld metals", ASTM STP 679, American society for testing and materials, Philadelphia, p.17, 1979.
- [7] J. E. Truman, M. J. Coleman, and K. R. Pirt, British corrosion journal, Vol. 12, p. 236, 1977.
- [8] A. John Sedriks, "Corrosion of stainless steels", Wiley Interscience, p. 246, 1996
- [9] 김기엽, 안용식, 정병호, "2205 2상 스테인리스 강의 내식성에 미치는 텅스텐 치환의 영향", 마린엔지니어링학회, 제27권, 6호, 704-713, 2003.

저 자 소 개



김성중 (金晟鍾)

1991년 2월 한국해양대학교 기관공학과 졸업, 1997년 8월 한국해양대학교 기관공학과 대학원 졸업(공학석사), 2001년 2월 한국해양대학교 기관공학과 대학원 졸업(공학박사), 2005년 4월 일본 나고야 대학 공학연구과 대학원 졸업(공학박사), 현재 - 목포해양대학교 기관시스템공학부 조교수.



김정일 (金正一)

1967년 한국해양대학교 기관학과 졸업, 1982년 한국해양대학교 대학원 박용기관학과 졸업(석사), 1993년 한국해양대학교 대학원 선박기계공학과 졸업(박사), 2001년 Ohio state university 객원교수, 현재 목포해양대학교 기관시스템공학부 교수.



김기준 (金基俊)

1979년 한국해양대학교 졸업(공학사), 1981년 한국해양대학교 대학원 졸업(공학석사), 1981년 미국 Florida Atlantic University(Ph. D.), 현 한국해양대학교 해사대학 기관시스템공학부 교수