

## **Study on the Simulation of Crud Formation using Piping Materials of Nuclear Power Plant in High Temperature Water**

### **원자력 발전소 배관재를 이용한 고온 수화학 조건에서의 방사화 부식생성물 모사에 관한 연구**

**Sang-Hyun Kim, In-Sup Kim and Kun-Jai Lee**

Korea Advanced Institute of Science and Technology, 373-1 Guseong-dong, Yuseong-Gu, Daejeon

[iskim@kaist.ac.kr](mailto:iskim@kaist.ac.kr)

**김상현, 김인섭, 이건재**

한국과학기술원, 대전시 유성구 구성동 373-1번지

(Received December 03, 2004 / Approved February 07, 2005)

#### **Abstract**

High temperature - high pressure apparatus was developed to simulate nickel ferrite corrosion products which were main compositions of the radioactive crud in the nuclear power plant. Corrosion product similar to the crud was obtained by a tube accumulator system. Nickel alloy (Inconel 690) and carbon steel (SA106 Gr. C) were corroded at 270°C in the corrosion product generator. Ni ions and Fe ions dissolved by corrosion reaction were able to be transported to the accumulator because the crud generation mechanism was the solubility change with temperature. To evaluate the properties of simulated corrosion products, scanning electron microscope (SEM) observation and EDAX analysis were performed. SEM observation of corrosion product showed the needlelike or crystal structure of oxide depending on precipitating location. The crystal oxide was the nickel ferrite, which was similar to the crud in nuclear power plants.

---

**Key Words:** radioactive crud, crud simulation, corrosion product, nickel ferrite, high temperature corrosion

#### **요약**

발전소 내 방사화 부식생성물의 대부분을 차지하고 있는 니켈 페라이트계 부식생성물을 모사 발생시키기 위한 고온 고압용 장치를 제작하여 연구를 수행하였다. 배관형 포집기를 이용한 부식생성물 발생장치로부터 방사화 부식생성물과 가장 유사한 부식생성물을 얻을 수 있었다. 발전소에서 입자성 부식생성물이 발생하는 원리인 온도에 따른 용해도 차이를 구현하기 위하여 270°C에서 부식반응이 일어나 상대적으로 높은 온도를 가진 포집용 장치에 부식생성물이 포집 되도록 장치를 제작하였으며, 발생된 부식생성물은 주사전자현미경 관찰과 EDAX를 통한 조성

분석으로 그 특성을 관찰하였다. 부식생성물은 포집 된 위치에 따라서 침상 형태의 산화물과 결정 형태의 산화물로 나뉘었으며, 조성 분석 결과 결정 형태의 부식생성물이 니켈 페라이트로서 발전소에서 발생하는 입자성 부식생성물과 유사한 것을 알 수 있었다.

**중심단어:** 방사화 부식생성물, 방사화 부식생성물 모사, 부식생성물, 니켈 페라이트, 고온 부식

## I. 서론

가압경수로에서 발생하는 방사화 부식생성물 (radioactive crud)은 발전소 내 작업 종사자들의 피폭량의 큰 비중을 차지하고 있으므로 이러한 방사화 부식생성물의 발생을 억제하거나 줄이는 방안을 연구하는 것이 최근 원자력 발전소 수화학 연구의 중요 현안이 되고 있는 실정이다. 방사화 부식생성물은 증기발생기 세관에 사용되는 니켈 기지 합금이나 스테인리스 강이 부식되면서 발생하는 부식생성물이 대부분으로서 조성은 주로 비화학양론적인 니켈 페라이트( $Ni_xFe_{3-x}O_4$ )가 주를 이룬다[1]. 증기발생기 전열관에서 발생하는 방사화 부식생성물은 니켈/철 비가 1.0 이상으로서 주로 혼합 철·크롬 스피넬 구조를 가지며, 핵연료 피복관에서 발생하는 방사화 부식생성물은 주로 니켈/철 비가 0.5이하를 가지는 스피넬 구조의 니켈 페라이트 형태인 것으로 알려져 있다[2]. 이에 비하여 발전소 배관 내 부유 부식생성물은 니켈/철 비가 0.06에서 0.3까지 다양하게 나타나는 것으로 보고되었다[3]. 본 연구에서는 취급이 난해한 방사화 부식생성물을 대신하여 비방사화 부식생성물을 제작하여 관련 연구에 제공하기 위하여, 발전소 운전 조건과 유사한 환경하에서 발생하는 부식생성물을 모사하기 위한 장치 개발과 개발된 장치로부터 발생된 부식생성물의 특성을 규명하기 위한 기초 연구를 다루고 있다.

## II. 실험 절차

### 가. 단일 고온고압용기를 이용한 부식생성물 발생기

발전소 가동 분위기와 유사한 고온고압 환경 하에

서의 부식생성물 생성실험을 위하여 부식생성물 발생장치를 설계 및 제작 하였으며 그림 1에 부식생성물 발생장치의 개략도를 실었다. 316 스테인리스 강 재질로 만들어진 2.5 리터 용량의 반응기에 유속에 따른 부식현상 모사를 위해 별도의 투과 없이 고압과 저압경계에 연결하여 시편을 회전시킬 수 있는 교반기 (magnedrive)를 장착하여 시편을 회전시킬 수 있도록 하였다. 반응기 자체의 고온 부식에 의하여 발생할 수 있는 부식생성물의 조성변화를 방지하기 위하여 반응기 내부 표면에 세라믹 코팅 처리를 하였다.

실험에 사용된 시편은 SA106 Gr.C 강으로 제작되었으며 부식생성물 생성률을 증가시키기 위하여 6개의 원판 시편을 결합한 형태로 설계되었다. 원판은 지름 60mm, 52mm 두 가지 크기로 되어있으며, 개별적인 해체와 결합이 가능하도록 되어있다. 시편의 전체적인 무게를 줄이기 위하여 시편 각각에 지름 12mm의 8개의 구멍을 내었다. 교반기와 체결하여 시편을 구동시키는 축은 반응기와 같은 재질이면서 시편의 회전에 따른 변형을 막기 위하여 지름 12mm

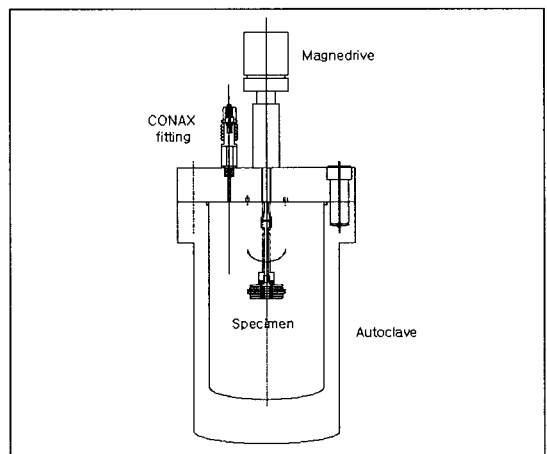


Figure 1. Schematic diagram of single autoclave system. Corrosion reaction was accelerated by rotating of specimen.

의 스테인리스 강을 가공하여 사용하였다. 그림 2에 각 시편의 설계도와 회전축과 시편의 체결 모양을 나타내는 시편의 개략적인 형태도를 실었다.

부식 실험은 질소 가스를 사용하여 탈기한 중성 증류수를 사용하여 264시간 동안 실험이 수행되었으며, 부식생성물 발생량을 높이기 위하여 실험 온도는 중성용액일 때 유체가속부식률이 가장 높은 것으로 알려진 175℃로 고정하였다[4]. 실제 발전소에서 1차 계통에서 발생하는 부식생성물의 주요 핵종을 살펴보면 표 1과 같으며[1], 실험에 사용된 시편의 재질인 SA106 Gr.C 강의 조성은 표 2와 같다. 이에 따라 본 실험에 있어서는 실험이 끝난 후의 용액 속에 있는 성분들 중에서 표 1과 표 2에 중복되어 나타나는 핵종들인 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리에 대해 그 함량을 조사하는데 초점을 두었다. 실험 용액은 유도 결합플라즈마 질량분석기(ICPMS)를 이용하여 분석하였다.

**나. 고온고압용기 포집기를 이용한 부식생성물 발생기**

단일 고온고압용기를 이용한 장치만으로는 입자성 부식생성물은 생성되지 않는 것으로 나타났다. 원자력발전소 1차측 내에서의 방사화 부식생성물 발생 과정을 살펴보면, 상대적으로 온도가 낮은 증기발생기 계통이나 배관재에서 니켈 이온과 철 이온이 부식 반응에 의하여 냉각수 내로 용해되고 이러한 이온들

은 핵연료 표면에서 온도가 증가함에 따른 용해도 감소로 인하여 산화물의 형태를 가지고 석출되게 된다 [1]. 가압경수로의 1차측 수화학조건은 첨가되는 붕산과 수산화 리튬에 의해 약알칼리성으로 유지되며, 1차측의 가동 온도 범위는 230~330℃이다. 이러한 조건에서의 니켈과 철의 용해도는 100℃ 이상에서 온도가 증가함에 따라 감소하기 때문이다[5]. 따라서 발전소 분위기와 비슷한 온도 구배를 가질 수 있도록 부식생성물 발생장치를 설계 및 제작하였다. 증기발생기의 운전온도 범위인 270℃를 유지하는 부식생성물 발생장치에서 부식 반응이 일어나며, 부식 반응의 결과로 발생하는 니켈 이온과 철 이온은 고압경계로 이루어진 세관을 통하여 상대적으로 고온인 300℃로 유지되는 부식생성물 포집 장치로 이동하여 석출되게 된다. 이러한 설계요건을 기준으로 제작된 부식생성물 발생계통의 설계도를 그림 3에 나타냈다.

부식생성물의 발생량을 증대시키기 위하여 외부로부터 인위적으로 시편이 양극분극이 되도록 전위를 인가하는 방법을 통하여 니켈 합금의 부식이 가속화 되도록 하였다. 이를 위해서는 시편과 외부의 전압장치를 전기적으로 연결시켜주는 장치가 필요하며, 이 장치는 시편과 압력용기간의 갈바닉 부식을 방지하는 기능도 가져야 한다. 그림 4에 룰론(Rulon)

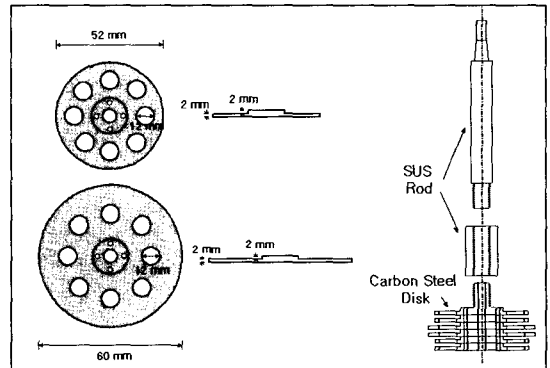


Figure 2. Disk specimens of single autoclave system. 6 carbon steel disks were used to increase the area of corrosion reaction.

Table 1. Main nuclides of the CRUD and fission products

Nuclide	Reaction	Fission product
<sup>54</sup> Fe	n,p	<sup>54</sup> Mn
<sup>58</sup> Fe	n,γ	<sup>59</sup> Fe
<sup>58</sup> Ni	n,p	<sup>58</sup> Co
<sup>59</sup> Co	n,γ	<sup>60</sup> Co
<sup>64</sup> Zn	n,γ	<sup>65</sup> Zn
<sup>50</sup> Cr	n,γ	<sup>51</sup> Cr

Table 2. Chemical compositions of Inconel 690 and SA106 Gr.C

	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ti	Al	Cu	Co	Ni	Fe
SA106 Gr.C	0.19	1.22	0.009	0.007	0.27	0.05	-	0.029	0.013	0.003	0.11	Bal.
Inconel 690	0.02	0.26	0.004	0.001	0.33	29.5	0.32	-	-	0.012	Bal.	10.4

재질의 시편 홀더의 설계도와 시편 홀더를 지지하는 지지판의 설계도를 실었다.

부식생성물 발생 실험은 다음과 같은 조건을 가지고 97일간 수행되었다. 2.5 리터의 증류수를 고온 고압 부식생성물 발생 장치에 채우고 제작된 고온용 시편 홀더에 인코넬 690 시편과 SA 106 Gr.C 강을 직사각형 형태로 가공하여 부식생성물 발생기 내부에 시편 홀더 지지대에 부착시켜 삽입하였으며, 실험에 사용된 재료의 조성표는 표 2에 실은 것과 같다. 실험에 사용된 수용액은 실험실에 구비되어있는 증류수 생성기를 이용하여 자체 생산한 증류수를 이용하였으며, 질소 장입을 통하여 용액 내의 용존 산소를 제거하였다. 니켈 기지 합금의 부식량을 증대시키기 위하여 정전위기를 이용하여 정전류를 시편에 가해주면서 실험을 수행하였는데, 실험을 수행하는 시간이 지남에 따라 일정한 전류값을 유지하는데 전위가 상승하는 현상을 나타냈다. 실험에 사용된 정전위기의 운전 허용 범위에 따라 전위값이 최대값을 넘지 않도록 인가 전류값을 변화시켜 주었으며, 초기의 인가 전류값은 1.5mA 이었으나 최종 인가 전류값은 0.758mA 이었다.

**다. 배관형 포집기를 이용한 부식생성물 발생기**

부식생성물 발생장치와 유사한 구조를 가지는 고온고압용기를 이용한 부식생성물 포집장치는 그림 5에 나타난 것처럼 발생된 부식생성물이 용기의 내측

표면에 침적되는 현상이 발생하였다. 반복적인 실험을 시행하기 위해서 온도 조절이 가능한 일회용 배관형 포집기를 설치하는 방안으로 부식생성물 발생 장치를 수정하였다. 배관형 포집기는 고온 수화학 조건에서 부식반응에 대하여 안전한 재질인 1/2" 316 스테인리스 강 배관을 사용하였으며 외부에 열선 테이프를 설치하여 온도조절이 가능하도록 제작하였다. 수정된 부식생성물 발생장치의 개략도를 그림 6에 실었다.

기본적인 실험 과정은 고온고압용기를 포집기로 이용하여 수행된 실험과 동일하였으나 부식 가속화 과정에서만 차이가 있었다. 니켈 기지 합금의 부식량을 증대시키기 위하여 정전위기를 이용하여 450mV의 정전압을 시편에 인가하였으며, 시험 시작 후 약 1일 후부터 안정된 전류 값을 보이는 것을 알 수 있었다. 270℃에서 산소 발생 평형 전위는 500mV<sub>SHE</sub> 정도이고 270℃에서 탈기된 증성용액 속의 인코넬 690

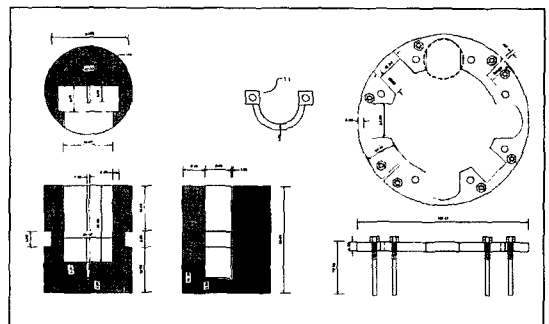


Figure 4. Specimen holder and support plate to prevent galvanic corrosion.

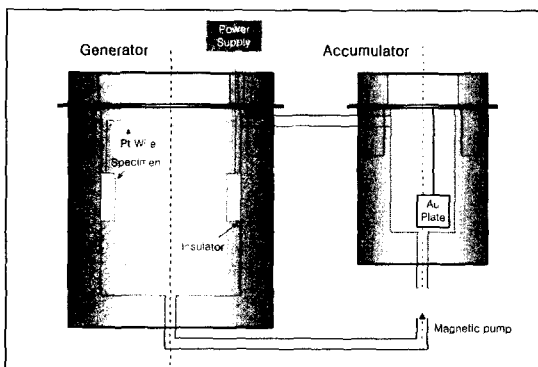


Figure 3. Schematic diagram of autoclave accumulator system. Ni ions and Fe ions were dissolved by corrosion reaction in autoclave generator, and those are precipitated in the autoclave accumulator.

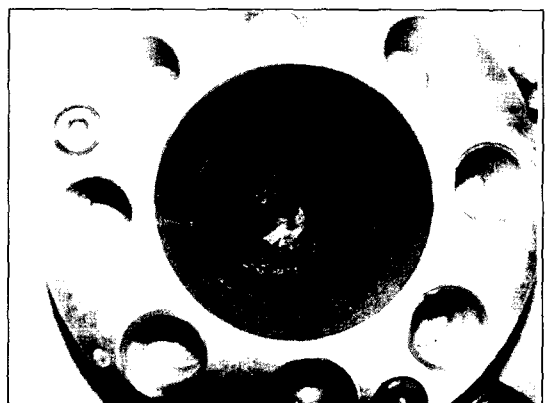


Figure 5. Inside picture of autoclave accumulator after the test of autoclave accumulator system.

의 부식 전위는 대략  $-720\text{mV}_{\text{SHE}}$  정도인 것으로 알려져 있으므로(6)(7), 외부에서 시편에  $450\text{mV}$ 의 과전압을 인가하여도  $270^\circ\text{C}$ 에서의 산소 발생 평형 전위 이하 이므로 부식반응은 금속과 수소의 산화반응과 산소 환원 반응으로 이루어지게 된다. 부식생성물 발생 실험은 5주간 수행되었으며 포집기 내벽에 침착된 부식생성물은 실험이 끝난 후에 주사전자 현미경과 EDAX를 이용하여 미세구조 관찰과 성분 분석을 수행하였다.

### III. 결과 및 토의

#### 가. 단일 고온고압용기를 이용한 부식생성물

실험 결과 입자성 부식생성물은 관찰되지 않았으나, 탄소강의 고온에서의 부식거동을 규명하기 위하여 용액 내의 성분분석을 수행하였다. 조성 분석은 일차적으로 시료 분석에 사용된 장비로서 측정 가능한 모든 원소에 대하여 분석을 수행하였고, 그것을 바탕으로 측정하고자 하는 특정원소들에 대하여 정확한 분석을 다시 수행하였다. 표 3에 실험에 사용된 증류수와 각각의 실험 별 시료에 대한 조성 분석결과를 나타내었다. 각 원소에 대한 실험 결과치는 증류수에 포함되어있는 양을 제외한 값으로서 각 조건에 따른 실험의 결과로 발생한 양만을 나타내고 있다. 3가지의 시료에 대한 측정 결과를 보면, 모든 원소들이 증류수에 포함되어있긴 하나 실험 결과치로 나타나는 값에 비해 매우 작은 것으로 미루어보아 실험 결과에 포함되어있는 원소들의 대부분은 시편으로부터

나온 것을 알 수 있다. 시편의 재질인 SA106 Gr.C에 함량이 높은 철, 망간, 니켈의 검출량은 상당히 높은 편이었으며, 함량이 낮은 원소들의 검출량은 매우 낮은 경향을 나타내었다. 표 3의 검출량을 이용하여 주어진 조건에서의 부식률을 구해보면, 회전수  $2,000\text{ rpm}$ 일 때의 부식률은  $0.01267\text{ mm/년}$ 이며 회전수  $1,000\text{ rpm}$ 일 때의 부식률은  $0.00710\text{ mm/년}$ 인 것으로 나타났다. 두 실험의 결과만을 비교하면 유속이 2배 증가할 때, 부식률은 약 78% 증가하는 것으로 나타났으나 단적으로 결론을 내리기는 무리가 있다. 유속과 부식률의 명확한 관계는 추후 더 많은 조건에서 실험이 수행되면 밝힐 수 있을 것으로 보인다.

본 연구에서 사용된 시편은 SA106 Gr.C 강으로서 철 기반 합금이었으므로 용액 내 성분의 대부분은 철 성분인 것으로 나타났다. 그러나 실제 발전소의 부식생성물은 대부분 증기발생기를 구성하는 니켈합금과 배관재로 사용되는 스테인리스 강으로부터 발생되므로 본 연구 결과와는 상당히 다른 성분을 지니게 된다. 따라서 이후에 수행된 연구에서는 실제 부식생성물과 조성과 특성이 유사한 모사 부식생성물을 만들기 위하여 증기발생기 재료로 쓰이는 재질을 사용한 실험이 수행되었다.

#### 나. 고온고압용기 포집기를 이용한 부식생성물

고온 고압 부식생성물 발생 장치로부터 생성된 부식생성물 중 부식생성물 포집기에 삽입한 금박에 침착된 부식생성물을 채취하여 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였으며, 그 결과를 그림 7에 나타내었

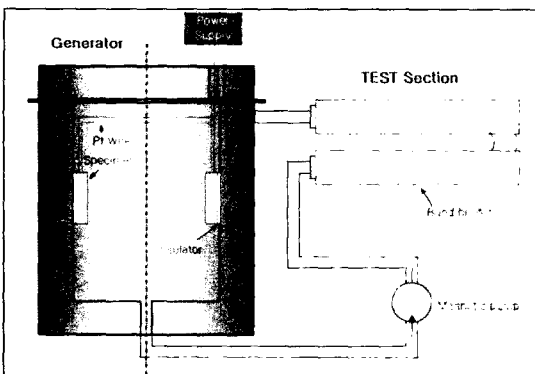


Figure 6. Schematic diagram of tube accumulator system. Stainless steel tube was alternated with autoclave accumulator for repetitional test

Table 3. Concentration in test solution of single autoclave system

Element	Unit	Distilled Water	Test 1	Test 2
Si	ppb	No data		
Cr	ppb	0.729	2.073	1.959
Mn	ppb	2.041	640.380	602.400
<sup>56</sup> Fe	ppb		9689.000	17410.000
<sup>57</sup> Fe	ppb		9681.000	17120.000
Co	ppb	0.033	12.419	19.700
Ni	ppb	0.751	375.527	513.600
Cu	ppb	0.177	5.429	1.614
Zn	ppb	0.213	38.393	12.860

다. 생성된 부식생성물 층은 침상 형태를 가지고 있는 것으로 관찰되었으며 시간에 따라 점진적으로 성장하여 형성된 것으로 판단된다.

부식생성물 포집용 압력용기의 내벽에도 실험 기간 중에 발생된 부식생성물이 층을 이루며 침착되어 있었다. 이러한 부식생성물 층을 채취하여 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 사진을 그림 8에 실었다. 금박에서 채취한 부식생성물과는 다르게 좀더 균일한 형태를 가지고 부식생성물이 성장해있는 것을 알 수 있으나 이는 취급과 시료 제작 과정에서의 차이가 큰 것으로 판단된다. 부식생성물을 확대하여 관찰한 결과, 금박에서 채취한 시료와 포집기에서 채취한 시료 사이의 차이점은 발견할 수 없었다. 포집용 압력용기 내벽에 침착된 부식생성물 층을 채취하여 육안으로 관찰한 결과, 수용액이 있는 측의 부식생성물 층과 내벽과 닿아 있는 쪽의 부식생성물 층과는 차이점을 발견할 수 있었다. 수용액과 닿아있는 쪽의 부

식생성물은 검은 빛을 띠고 있었으며 부식생성물이 결을 이루며 쌓여있는 것으로 관찰 되었으나, 용기 내벽과 닿아있던 부분은 흰색의 매끈한 층을 이루고 있는 것으로 관찰되었다. 용기 내벽과 닿아있던 부식생성물 층을 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 사진을 그림 9에 나타내었다. 포집기 내벽에 침착된 부식생성물 층에서 용액과 닿아있던 표면을 관찰한 사진인 그림 8과 비교해 보면, 포집기 내벽 측에 닿아있던 부분은 훨씬 더 매끈한 표면을 가지고 있으며 산화물이 더 조밀한 구조를 가지고 있는 것을 알 수 있다. 양측 표면 모두 침상 형태의 미세구조를 보이고 있으나, 서로 다른 성분을 가지는 산화물 층인 것으로 판단되어 성분 분석을 수행하였으며 그 결과는 하단의 성분분석 결과에 기재하였다.

생성된 부식생성물의 성분을 분석하기 위하여 주사전자현미경 관찰과 함께 EDAX를 이용하여 성분분석을 수행하였으며, 채취 부위별 각 부식생성물의 조

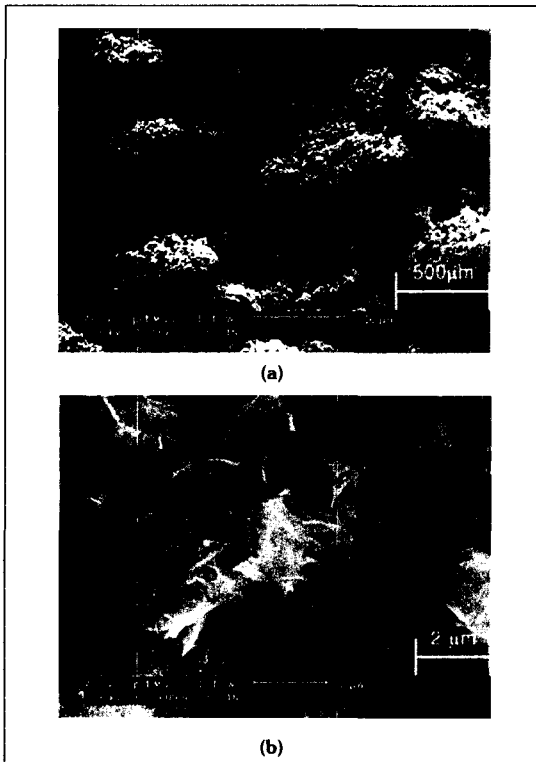


Figure 7. Scanning electron micrographs of the corrosion product precipitated on gold plate (CP2-1): (a) × 50, (b) × 10,000.

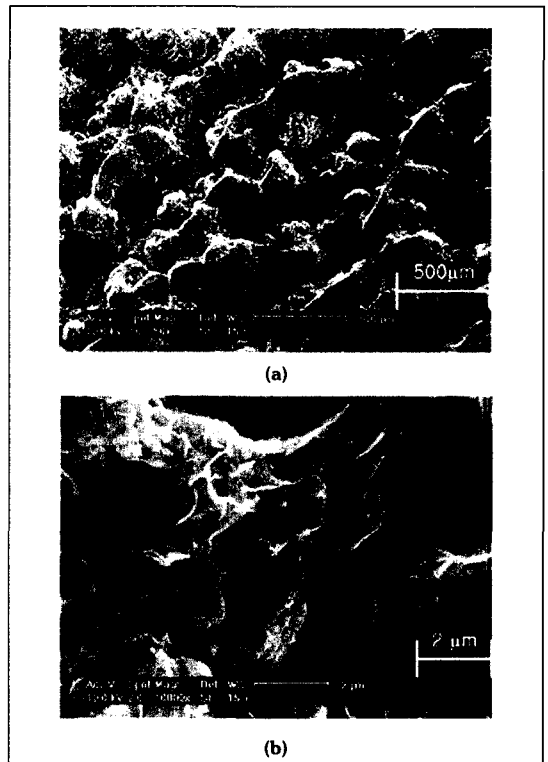


Figure 8. Scanning electron micrographs of the surfaces of corrosion product layer which were confronted with the test solution (CP2-2): (a) × 50, (b) × 10,000.

성 분석 결과를 표 4에 실었다. 포집기 내부에 설치한 금박 표면에 침착된 부식생성물의 성분분석 결과에서는 시편을 접착시키기 위한 탄소 테이프에 의해 탄소 성분이 측정된 것으로 판단된다. 철: 니켈: 크롬의 비는 7.48: 1.21: 1.32로서 니켈/철의 비가 0.16이었으므로  $Ni_{0.42}Fe_{2.58}O_4$ 의 대표 조성을 가지는 니켈 페라이트인 것으로 측정되었다. 철: 니켈: 크롬의 비가 78: 20: 2로서  $Ni_{0.6}Fe_{2.4}O_4$ 로 표시되는 실제 발전소의 경우보다[1] 니켈의 함량은 낮고 크롬의 함량이 높게 나온 것은 발전소의 경우에는 증기발생기 전열관의 니켈 기지 합금의 표면적이 매우 크므로 니켈의 부식량이 높은 반면에, 본 연구에서 사용된 장비는 니켈 기지 합금의 부식면적은 상대적으로 작고 크롬이 합금원소로 들어있는 316 스테인리스 강을 장비의 구조재로 사용하였기 때문에 니켈 원소 대비 크롬 함량이 높아진 것으로 판단된다.

포집기 내벽에서 채취한 부식생성물의 표면 중에

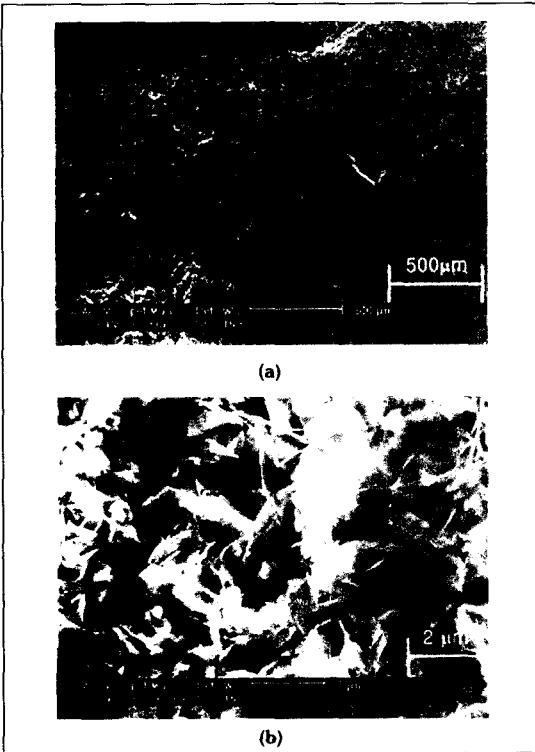


Figure 9. Scanning electron micrographs of the surfaces of corrosion product layer which were contact with the autoclave (CP2-3): (a)  $\times 50$ , (b)  $\times 10,000$ .

서 수용액과 닿는 쪽의 표면에서는 규소를 제외한 다른 성분은 금박에서 채취한 부식생성물과 거의 유사한 값을 나타냈다. 철: 니켈: 크롬의 비는 7.38: 0.64: 1.65였으며 이를 통하여 부식생성물의 조성을 계산한 결과  $Ni_{0.26}Fe_{2.74}O_4$ 의 조성을 가지는 니켈 페라이트인 것으로 판단되었다. 금박에 침착되었던 부식생성물에 비하여 크롬의 함량이 상대적으로 높은 이유는 포집기의 내벽을 구성하고 있는 316 스테인리스강이 고온에서 부식반응을 일으켜 크롬 이온이 용해되고 이러한 크롬 이온이 부식생성물을 이루는데 기여해서 발생된 것으로 보인다.

흰색의 매끄러운 표면을 가지고 있던 포집기 내벽과 닿아있던 부식생성물 표면은 대부분이  $SiO_2$ 인 것으로 분석되었다. 금박에서 추출한 부식생성물이나 내벽에서 추출한 부식생성물의 용액 측 표면을 분석한 결과에서도 규소 성분은 비교적 높은 함량을 보였으나 혼합 페라이트의 성분이 관측된 반면에, 추출한 부식생성물의 포집기 내벽 측 표면은 철이나 니켈, 크롬 성분이 전혀 검출되지 않았다. 이러한 현상은 실험에 사용된 증류수나 기타 부품에 함유되어있던 규소 원소가 산화되면서 실험이 시작되고 나서 짧은 기간 내에 이미 포집기의 내벽에 침착되었고, 이러한  $SiO_2$  층 위로 부식생성물이 침착된 것으로 판단되거나 명확한 원인과 현상은 추후 연구가 필요할 것으로 판단된다.

#### 다. 배관형 포집기를 이용한 부식생성물

부식생성물 포집장치인 1/2" 스테인리스 강 배관을 실험이 끝난 후에 장치로부터 분리하여 관찰한 결과 그림 10에 나타난 것처럼 위치에 따라 다른 형태의 부식생성물이 관찰되었다. #1 위치에서 관찰된 부식생성물은 흰색을 띄고 있었으며 배관으로부터 쉽게 분리되는 반면에 #2 위치에서 포집된 부식생성물은 검은색의 산화물이었으며 배관과 강한 결합력을 가지고 있는 것으로 관찰 되었다. 배관의 단면을 관찰한 결과, 관의 하부 쪽 일부분만 유체가 흐르게 되고 상부 쪽으로는 증기형태로 흐르게 되는 것을 유추할 수 있었다. 이는 배관형 포집기의 위치가 부식생성물 발생장치의 상부와 같은 높이에 수평 한 U-자

형태로 설치되어 있었으므로 300℃에서 포화증기압을 이루며 증기와 유체가 수평으로 흐르게 된 것으로 판단된다.

#1 위치와 #2 위치에서 포집된 부식생성물을 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 결과를 그림 11에 실었다. #1 위치에서 포집된 부식생성물의 미세구조는 고온고압용기를 포집장치로 사용하여 부식생성물을 발생시킨 그림 8의 부식생성물과 유사한 형태를 보이고 있는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 표 5에 실은 EDAX를 이용한 조성 분석 결과와도 어느 정도 일치함을 보이고 있다. 표 4의 결과와 유사하게 고온고압용기를 이용하여 생성된 부식생성물에 비하여 철의 함량이 늘어나긴 했지만 20 At% 이상의 규소를 함유하고 있는 산화물인 것으로 분석되었다. 시험 배관의 단면을 육안으로 관찰한 결과, #1 위치는 유체와 증기의 경계 면인 것으로 판단되므로 실제 발전소

**Table 4. Chemical compositions of corrosion product generated in the autoclave accumulator system<sup>1</sup>**

Element	CP2-1(At%)	CP2-2(At%)	CP2-3(At%)
Carbon	29.10		
Oxygen	44.97	61.99	62.71
Aluminum	2.41	5.57	3.09
Silicon	9.60	20.48	30.09
Calcium	3.89	2.29	4.10
Chromium	1.32	1.65	
Iron	7.48	7.38	
Nickel	1.21	0.64	

<sup>1</sup> CP2-1 was the corrosion product precipitated on gold plate. CP2-2 and CP2-3 were the surfaces of corrosion product layer which were confronted with the test solution and with the autoclave, respectively.

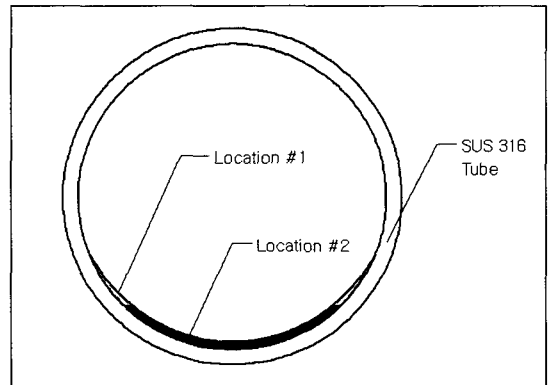
**Table 5. Chemical compositions of corrosion product generated in the tube accumulator system**

Element	CP3-1 (At %)	CP3-2 <sup>a</sup> (At %)	CP3-2 <sup>b</sup> (At %)
Oxygen	30.79	47.87	34.49
Silicon	27.28	3.56	0
Chromium	6.89	1.95	21.44
Iron	25.23	39.75	35.6
Nickel	4.87	6.87	8.47

<sup>2</sup> CP3-1 was corrosion product extracted at a location #1 of figure 10. CP3-2a and CP3-2b were the crystal oxide particle and the oxide layer, respectively. Those were precipitated at a location #2.

배관에서 발생하는 부식생성물과는 다른 기구에 의해서 발생하는 것으로 결론 내릴 수 있다. 따라서 고온고압용기를 포집장치로 이용하여 발생시킨 부식생성물은 발전소의 부식생성물과는 다소 차이가 있는 것으로 판단된다. 규소 성분이 부식생성물에 포함되는 원인을 규명하기 위하여 실험에 사용된 증류수를 유도결합플라즈마 질량분석기를 이용하여 성분분석을 수행하였으나 표 3에 나타난 것처럼 실험에 사용된 증류수에서 규소 원소는 검출되지 않았다. 규소 성분이 발생할 수 있는 다른 요인은 유체 흐름을 확보하기 위하여 부식생성물 발생기와 포집기 사이를 연결하는 배관재에 설치한 고온용 마그네틱 펌프의 가스켓으로 사용된 롤론 재질을 예상할 수 있으나 추가적인 확인 작업이 필요한 상황이다.

#2 위치에서 측정된 부식생성물은 결정 구조를 가지고 있는 산화물인 것으로 관찰 되었으며 조성 분석 결과도 #1 위치에서 생성된 부식생성물과는 다른 경향을 나타내었다. 발생한 결정 형태의 부식생성물은 철: 니켈: 크롬의 비가 39.75: 6.87: 1.95로서 니켈/철 비가 0.17인 것으로 나타났다. 니켈/철 비가 0.5 미만인 경우에는  $Ni_xFe_{3-x}O_4$  ( $x < 1$ )의 비화학양론적 니켈 페라이트 구조를 가지는 것으로 알려져 있으므로[2], #2 위치에서 발생한 부식생성물은  $Ni_{0.52}Fe_{2.48}O_4$ 의 조성을 가지는 니켈 페라이트로서 핵연료봉 표면의 방사화 부식생성물과 유사한 것으로 판단된다. 또한 실제 발전소에서 발생하는 방사화 부식생성물은 그 크기가 5μm내외인 것이 약 80%정도를 차지하고 있는



**Figure 10. Sectional area of the 1/2" 316 stainless steel tube after the test with the tube accumulator system.**



것으로 알려져 있으므로, 본 실험의 결과와도 어느 정도 일치하는 것을 알 수 있다[1].

그림 11 (b)에 나타난 부식생성물 관찰 사진에서 기저부에 보이는 산화물 층을 EDAX를 이용하여 분석한 결과, 결정 형태를 가지는 부식생성물에 비하여 상당히 높은 크롬 함량을 가진 산화물 층인 것으로 측정되었다. 이러한 결과로 보아 부식생성물 발생장치를 가동하는 동안에 고온의 유체가 흐른 것으로 판단되는 #2 위치에서는 316 스테인리스 강이 고온 수화학 환경에서 부식반응을 일으켜 발생하는 보호피막 위에 부식생성물 발생기로부터 발생된 니켈, 크롬, 철 이온들이 용해도 차이로 침적되는 것으로 판단된다. 따라서 실제 발전소에서 발생하는 부식생성물과 유사한 부식생성물을 대량으로 모사하기 위해서는 부식생성물 포집기의 전체적인 수화학 환경을 #2 위치의 수화학 환경과 같은 조건으로 만들어 주어야 할 것으로 사료된다.

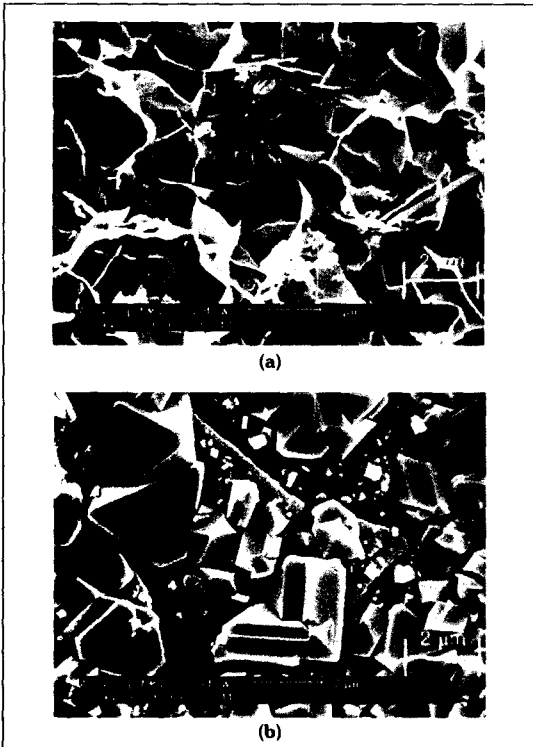


Figure 11. Scanning electron micrographs of the corrosion products precipitated in the tube accumulator system: (a) was the corrosion product extracted at a location #1 and (b) was the corrosion product precipitated at a location #2 of figure 10.

#### IV. 결론

가. 취급이 난해한 방사화 부식생성물을 대신할 수 있는 실험실 차원의 비방사화 부식생성물 생성 가능성을 타진하기 위하여, 발전소 가동 분위기와 유사한 고온고압 환경 하에서 부식생성물을 생성시킬 수 있는 부식생성물 발생장치를 설계 및 제작 하였다.

나. 단일 고온고압용기만을 이용하여 제작된 부식생성물 발생장치에서는 입자성 부식생성물을 발생시키는 데 한계가 있었으므로, 발전소 내에서 입자성 부식생성물이 발생하는 기구인 온도에 따른 용해도 차이를 구현하기 위하여 두 개의 고온고압용기를 이용하여 폐회로를 구성하는 부식생성물 발생장치를 제작하였다. 제작된 장치를 이용하여 발생된 부식생성물에 포함되어있는 철: 니켈: 크롬의 비는 7.38: 0.64: 1.65였으며 이를 통하여 부식생성물의 조성을 계산한 결과  $Ni_{0.26}Fe_{2.74}O_4$ 의 대표 조성을 가지는 니켈 페라이트인 것으로 판단되었다.

다. 반복적인 부식생성물 발생시험이 가능하도록 부식생성물 발생장치에서 포집기로 사용하였던 고온고압용기를 대신하여 316 스테인리스 강 배관을 포집기로 사용하여 부식생성물을 생성하였다. 고온의 유체가 흐르는 위치에서 관찰된 부식생성물이 결정 형태의 구조를 가지고 있었으며 철: 니켈: 크롬의 비가 39.75: 6.87: 1.95로서  $Ni_{0.52}Fe_{2.48}O_4$ 의 대표 조성을 가지는 니켈 페라이트로서 핵연료봉 표면의 방사화 부식생성물과 유사한 것으로 판단되었다.

#### 후기

본 연구는 과학기술부에서 지원하는 “원자로 일차계통 오염 최소화 방안 연구-입자성 부식생성물 제거를 위한 마그네틱 필터 개발연구”의 일환으로 수행되었음.

#### 참고문헌

- [1]. 송명재, 정양근, 강덕원, 신상운, 손순환, 김희근, 하태근, 홍영완, 신보균, 임갑순, 양경린, 노계호,

한정호, 정용환, 이덕현, 박기성, 이건재, 박종길,  
백민훈, 한병섭, 원전 1차계통 방사선량 감소기  
술 개발, 전력연구원, KRC-90N-J04(1993)

- [2]. C.A. Bergmann, J. Roesmer and D.W. Perone,  
Primary-side Deposites on the PWR Steam  
Generator Tubes, Electric Power Research  
Institute, EPRI NP-2968(1983)
- [3]. D.A. Bridle, K.R. Butter, P. Cake, G.C.W.  
Comley and C.R. Mitchell, The Nature and  
Behavior of Particulates in PWR Primary  
Coolant, Electric Power Research Institute, EPRI  
NP-6640(1989)
- [4]. C. Cragolino, C. Czajkowski and W.J. Shack,  
Review of Erosion-Corrosioin in Single-Phase  
Flows, Argonne National Laboratory, ANL-88-  
25(1988)
- [5]. Y.L. Sandler and R.H. Kunig, "The Solubility of  
Nonstoichiometric Nickel Ferrite in High-  
Temperature Aqueous Solution," Nucl. Sci.  
Eng., 64, pp. 866-874(1977)
- [6]. Y.J. Kim and P.L. Andresen, "Effect of Surface  
Property on Electrochemical Kinetics in High  
Temperature Water," Water Chemistry in  
Nuclear Reactor Systems 2002, April 22-26,  
2002, Avignon(2002)
- [7]. I.J. Yang, "Electrochemical Study of Nickel-  
Based Alloys in High Temperature Water  
Chemistry," Materials Chemistry and Physics,  
49, pp. 50-55(1997)