

탄소강의 유동가속부식에 미치는 크롬의 영향

이 은 희 · 김 경 모 · 김 홍 표 · 김 동 진[†]

한국원자력연구원 원자력재료안전연구부

(2014년 10월 30일 접수, 2015년 2월 23일 수정, 2015년 2월 23일 채택)

Effect of Cr on Flow Accelerated Corrosion of Carbon Steel

Eun Hee Lee, Kyung Mo Kim, Hong Pyo Kim, and Dong Jin Kim[†]Nuclear Materials Safety Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute,
111, Daedeokdaero, 989 beon-gil, Yuseong-gu, Daejeon 305-353, Republic of Korea

(Received October 30, 2014; Revised February 23, 2015; Accepted February 23, 2015)

The alloy content of structural materials of nuclear power plants has been recognized an important factor in predicting flow accelerated corrosion (FAC). In particular, many literature data reported that chromium content is one of the most important alloying element and even a small amount of chromium is effective to suppress FAC. This report reviewed and compared chromium models of Ducreux, Bouchacourt, and Kastner which were used in predicting FAC rates. The plant data indicate that Ducreux model may be conservative for the specimen containing 0.15 wt% chromium. The related articles were reviewed as follows. Combined effects of chromium content, pH, temperature, dissolved oxygen (DO), flow velocity, test time, and kinds of amine on the FAC rate were described. 0.1 wt% chromium in steel did not affect the FAC rate with changes in pH. The FAC rates pronounced with higher flow rate and increased with increasing test duration(600 d) for 0.013 wt% chromium. The FAC rates in mixed amine chemistry were higher than in ammonia chemistry, which may be lessened by the addition of chromium to the steel.

Keywords : flow accelerated corrosion, nuclear power plant, environmental factors, Cr, pH

1. 서 론

원자력발전소(원전)의 구조물인 배관이나 부품들은 유동가속부식(Flow Accelerated Corrosion, FAC)에 의해 감육이 발생한다. 이러한 감육은 탄소강이나 저합금강의 보호 산화막(마그네타이트)이 고온, 탈산소, 그리고 염기성 환경의 유체나 습증기 혼합물속으로 용해되는 과정을 통해 계속 진행 된다. 만약 배관의 감육 현상이 체때 발견되지 않으면 사전누설 경고 없이 즉각적인 배관 파손이 일어날 수 있다.¹⁾ 국내의 경우에는 FAC로 인한 심각한 배관 파단 사고는 알려지지 않았으나 FAC에 의한 배관 파손, 누설 사고는 지속적으로 발생하고 있다.²⁾ 해외 손상사례로는 1986년 미국의 Surry 원전 2 호기에서 탄소강 배관의 파단사고가 발생하여 심각한 인명 및 경제적인 피해를 준 경우가 있었다. 이 사건을 계기로 20여 년 동안 전 세계적으로 FAC

에 관한 연구를 수행해 오고 있어, 지금은 잘 알려진 현상이 되었다.³⁾ 그러나 최근 2004년 8월에는 일본의 Mihama 3 호기 원전에서 복수 배관이 파손되는 대형사고가 발생하였는데 파단 부위에서 고온의 증기누출로 인하여 인명피해가 심각하였다. 이 사고는 FAC에 대한 경각심을 다시 불러일으켰다.⁴⁾ FAC는 배관의 건전성을 저해하여 원전의 안전성에 위협을 줄뿐만 아니라 인명피해나 경제적인 손실을 야기하므로 원전 보유국에서는 FAC를 방지하기 위해 많은 노력을 기울이고 있다.³⁻⁵⁾

FAC에 영향을 미치는 인자에는 수력학적 인자, 수화학 인자, 그리고 금속학적 인자 등이 있으며 이러한 여러 가지 환경 인자들의 상호작용에 의해 FAC가 발생하게 된다.^{2,3)} FAC는 배관 내부에 생성된 탄소강이나 저합금강의 보호 산화막이 유체나 습증기에 용해되는 속도가 증가함으로써 가속된다. 이러한 산화막의 안정성과 용해도는 재질의 성분 및 함량에 영향을 많이 받는다.¹⁻³⁾ FAC에 영향을 미치는 재질의 성분에는 크롬, 몰리브덴, 구리 등이 있으며 이중에

[†] Corresponding author: djink@kaeri.re.kr

서 매우 적은 양으로도 FAC 저항성을 가장 크게 높이는 성분이 크롬이다. 지난 20 여 년 동안 많은 연구를 통하여 재질의 크롬 성분이 FAC 속도에 영향을 미치는 중요한 원소로 알려져 왔으며, 단상유동의 경우에는 재질에 크롬 성분이 0.1 wt% 만 있어도 FAC 속도를 상당히 감소시키는 효과가 있음을 보이고 있다.^{1,2,6)} 탄소강의 FAC 현상은 산화막과 유체 경계면에서 철성분의 용해에 기인한다. 강의 크롬 성분이 산화막에 축적되면 철산화물인 마그네타이트보다 용해도가 낮은 $FeCr_2O_4$ 와 같은 산화물이 생성되고, 또한 이 산화물은 산화막의 기공을 감소시키므로 FAC 속도가 감소하게 된다.²⁾ 그러나 크롬 성분의 FAC 저항성에 대한 메카니즘은 아직 완전히 밝혀지지 않았다. 왜냐하면 크롬을 함유한 배관이 여러 가지 수화학 환경에서 운전되기 때문에 FAC에 영향을 미치는 다른 인자들과의 관계도 고려해야 하기 때문이다. 그리고 FAC 저항성이 높은 크롬 재질은 매우 고가이기 때문에 원전에서는 적은 양의 크롬을 포함한 재질을 사용하여 FAC를 완화하는 것이 경제적으로 효과적이다. 따라서 재질의 정확한 크롬 함량에 대한 지식을 가지고 있는 것이 원전을 가동하는 비용 측면에서 유리할 수 있다.⁷⁾

본 논문에서는 원전 배관재질의 크롬 성분이 FAC에 미치는 영향에 대하여 조사하여 정리하였다.

2. FAC에 미치는 인자

2.1 예측식¹⁾

FAC는 주로 탄소강 재질에서 발생하는데 크롬, 구리, 몰리브덴, 알루미늄, 그리고 바나듐 등과 같은 원소를 탄소강에 첨가함으로써 표면 산화막을 안정화시키고 용해도를 감소시킬 수 있다. 이러한 원소들 중에서 구리와 몰리브덴 성분들은 FAC 영향이 크지 않으나 크롬 성분이 함유된 재질은 FAC에 강한 저항성을 보였다.⁸⁾ 지난 20 여 년 동안 많은 연구결과를 통하여 재질의 크롬 성분은 FAC 속도에 영향을 미치는 중요한 원소로 알려져 왔으며 이러한 시험자료들은 전산코드를 개발하는데 사용되었다. 1987년 EPRI는 Surry 2 원전에서 발생한 사고에 대한 대응으로 CHEC[®]이라는 FAC 예측코드를 개발하였다. 개발자들은 세 가지 중요한 합금 원소인 크롬, 구리, 그리고 몰리브덴 영향을 설명하기 위해 Ducreux 모델을 선택하였다. Ducreux는 프랑스 EDF의 CIROCO loop을 사용하여 FAC에 저항성을 가지는 합금 원소들(크롬, 구리, 몰리브덴)에 대한 시험을 수행하였다. pH 9.0, 유속 1.3~60 m/s, 180°C에서 30~300 시간 동안 단상유동 조건에서 시험을 수행하였으며 이 시험자료를 사용하여 (1)과 같은 관계식을 개발하였다. 여기서 [Cr], [Cu], [Mo]은 시험한 탄소강에 포함된 크롬, 구리, 그리고 몰리브덴 함량을 나타낸다. Fig. 1은 FAC 속도에

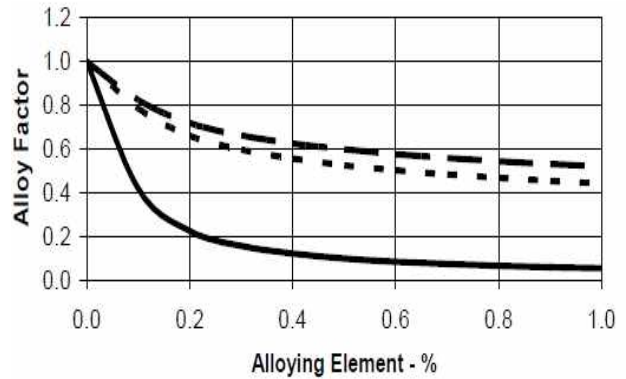


Fig. 1. Ducreux describing effects of Cr, Cu, and Mo of carbon steel on FAC rates.^{1,8)}

합금 원소들이 미치는 영향에 대해 Ducreux 모델에서 예측한 결과를 보인다. 크롬 함량이 0.04 wt%에서 1 wt%로 증가함에 따라 상대 FAC 속도가 감소하였다. 그러나 1990년 초에 개발된 이러한 전산모델에 의한 FAC 예측 결과는 발전소에서 관찰된 실측자료들에 의해 의문시되었다. 왜냐하면 발전소 자료에 의하면 재질에 크롬 함량이 0.1 wt%만 존재하여도 단상유동 조건에서 발생하는 FAC는 거의 억제되었기 때문이었다.¹⁾ 그러나 Fig. 1에서 보인 것과 같이 Ducreux 예측모델에 의하면 재질의 크롬 함량이 0.04 wt% 보다 많으면 FAC가 억제되기 시작하였으나 FAC가 완전히 억제되기 위해서는 크롬 함량이 1 wt% 이상이 되어야 한다. 즉 Ducreux 예측모델은 크롬 함량이 높은 범위에서 매우 보수적으로 FAC 속도를 계산하고 있음을 알 수 있다. 이상유동 조건에서의 시험은 1990년도 초, 네덜란드의 Huijbregts에 의해 수행되었다. Huijbregts는 Ducreux와 비슷한 방법으로 100 시간 동안 크롬 함량에 따른 시험을 수행한 결과들을 (2)와 같은 관계식으로 나타내었다.^{1,9)}

$$\text{Ducreux' relative FAC rate} = \frac{1}{(83[\text{Cr}]^{0.89} \times [\text{Cu}]^{0.25} \times [\text{Mo}]^{0.2})} \quad (1)$$

$$\text{Huijbregts relative FAC rate} = \frac{1}{(0.61 + 2.43[\text{Cr}] \times 1.64[\text{Cu}] \times 0.3[\text{Mo}])} \quad (2)$$

1990년도 중반에 Bouchacourt는 단상유동 조건에서 크롬 함량과 FAC 속도에 대한 이론적인 모델을 개발하였는데 시간 인자를 추가하였다.¹⁾ 이 모델에 의한 상대 FAC 속도는 Fig. 2(a)에 나타낸 것과 같이 강의 크롬 함량이 0.04 wt% 까지는 상대 FAC 속도 변화가 없다가 0.04 wt%~0.05 wt% 사이에서 급격하게 감소하고 이후부터 시험 시간이 증가함에 따라 상대 FAC 속도가 서서히 감소하였다. Bouchacourt는 시간이 경과함에 따라 산화막에 크롬 농도가 증가하므로 산화막의 두께가 증가하고 따라서 산화막의

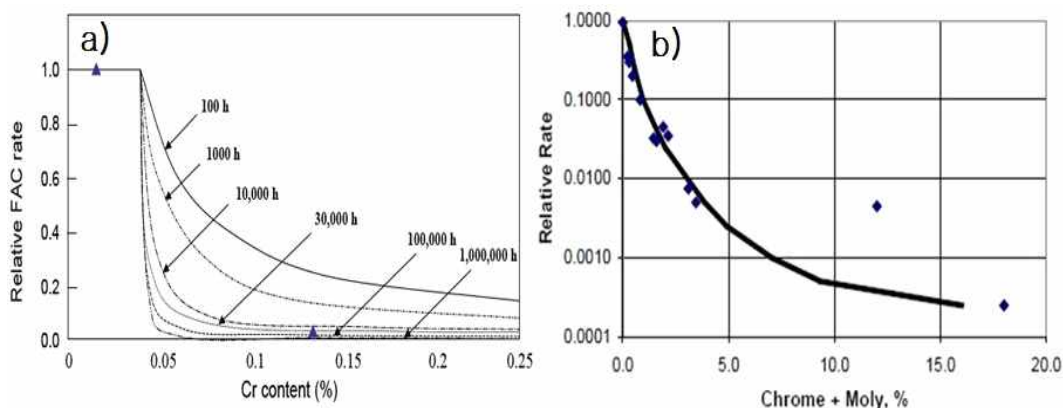


Fig. 2. FAC rates of carbon steel: (a) Bouchacourt model describing effects of Cr and time (b) Kastner model describing an effect of Cr+Mo contents.^{1,6)}

용해도가 감소하기 때문이라고 생각했다.¹⁾ 이 모델을 근거로 장기간 동안 FAC 속도를 예측한 결과는 발전소 자료와 잘 일치하였다.^{1,6)} 독일 Siemens의 WATHEC 전산코드에 사용되고 있는 Kastner 모델은 앞의 모델들과 다르게 Fig. 2(b)에서와 같이 크롬과 몰리브덴 함량의 합을 재료 인자로 사용하였다.^{1,10)} 180°C, 고유속의 단상유동 조건에서 200 시간 시험을 수행한 결과를 사용하였는데 몰리브덴이 없는 재료의 결과를 비교하였을 때 Ducreux 예측모델보다 보수적인 값을 나타내었다.¹⁾

2.2 pH 영향

FAC에 영향을 미치는 수화학 인자 중에서 pH는 재료의 표면에 생성된 보호 산화막의 안정성 및 용해도에 영향을 미치는 중요한 인자이다. 따라서 원전 2차 계통수의 pH는 계통재료의 부식을 최소화하기 위해 엄격하게 관리하고 있다.¹¹⁾ 원전 초기에는 pH를 조절하기 위해 인산염처리를 하였으나 계통의 부식으로 암모니아 및 하이드라진을 이용한 전회발성처리(All Volatile Treatment, AVT)로 전환하였다. 그러나 암모니아는 휘발도가 높아서 각 계통별로 다른 pH를 나타내어 FAC 속도를 가속화하였으므로 최근에는 에탄올아민(ethanol amine, ETA)을 사용하고 있다.¹¹⁾ 현재 대부분의 국내 원전 2차측 상온 pH는 9.0~10.0 사이를 유지하고 있다.⁵⁾ 계통수의 pH는 FAC 속도에 상당히 영향을 미치는데 이것은 pH가 산화막의 주성분인 마그네타이트의 용해도에 영향을 미치기 때문이다.¹²⁾ 그리고 pH는 온도, DO, 그리고 유속 등 여러 가지 인자들과 관계가 있다.¹¹⁾ pH는 온도에 따라 변하며 시험환경의 온도가 같은 경우에는 중성인 경우보다 알칼리 용액에서 FAC가 억제되는 DO 농도가 낮다.¹³⁾

Heitmann 등은 AREVA-BENSON test facility를 사용하여 pH 변화에 따라 여러 가지 재료의 FAC 속도를 측정

하였다.^{14,15)} 시험재료의 종류에 관계없이 pH가 7에서 pH 9까지는 FAC 속도가 천천히 감소하다가 pH 9 이상에서는 급격하게 감소하는 경향을 보였다. 15Mo3 재료와 13CrMo4.4 재료는 같은 시험환경(39 m/s, DO<5 ppb, 180°C, 40 bar, 200/400 시간)에서 시험을 했는데 15Mo3 재료가 크롬 함량이 1 wt%인 13CrMo4.4 재료보다 FAC 속도가 높았다. 이것은 pH 4.9~9.8 사이에서 pH가 증가함에 따라 마그네타이트 용해도가 감소하는 현상과 일치하였다. 여기서 낮은 FAC 속도는 산화물 중 높은 크롬 함량에 기인한다.^{12,16)} 그리고 15Mo3 재료는 pH가 9.2에서 9.8로 증가하면 FAC 속도는 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$ 에서 0.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$ 로 급격히 감소했으나 13CrMo4.4 재료는 FAC 속도가 18 $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$ 에서 0.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$ 로 감소하였다. 이러한 결과는 크롬을 포함한 재료는 수화학 환경의 변화에 따라 FAC 속도 차이가 크지 않음을 나타낸다.

Watanabe 등은 재료의 크롬 함량의 변화에 따라 여러 가지 pH, 유속, DO 조건에서 FAC 시험을 수행하였다.¹⁷⁾

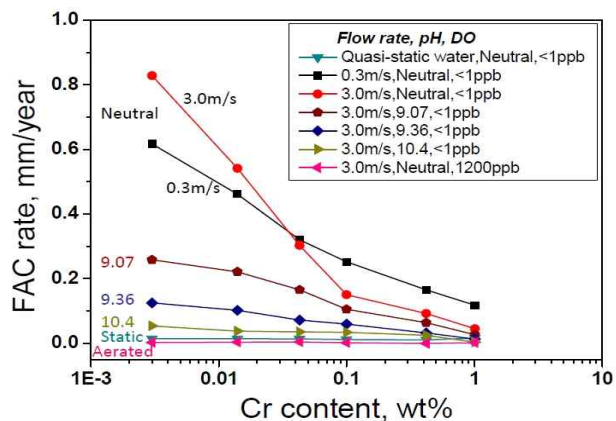


Fig. 3. Effect of Cr on the FAC rate with varying flow rate and pH.¹⁷⁾

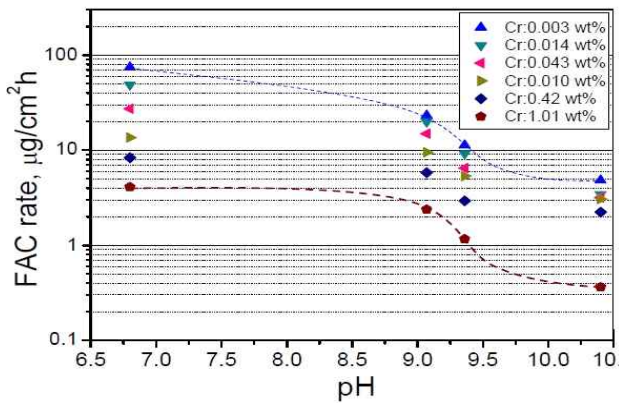


Fig. 4. Effect of pH on the FAC rate with varying Cr contents.¹⁷⁾

0.003 wt%~1.01 wt% 크롬을 포함한 탄소강을 사용하여 pH(6.86, 9.07, 9.36, 10.4), 유속(0.3 m/s~3.0 m/s), 1.5 MPa, 150°C, 탈산소 환경에서 325 시간 동안 시험한 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 모든 pH 조건에서 크롬 함량이 증가할수록 FAC 속도는 감소하였으나 pH 10.4에서 크롬 함량의 증가는 FAC 속도에 영향을 미치지 않았다. 그리고 FAC 속도는 pH 증가에 따라 모든 크롬 함량에서 비선형적으로 감소하고 있으며 Fig. 4와 같이 pH 9와 9.5 사이에서 FAC 속도는 급격하게 감소하는 경향을 보였다.⁵⁾ 이 결과는 Heitmann 등이 여러 가지 탄소강을 사용하여 실험한 결과와 유사하다.¹⁴⁾ Heitmann 등의 실험 결과들도 pH 9 까지는 재질의 FAC 속도가 천천히 감소하다가 pH 9 이상에서는 급격하게 감소하는 경향을 나타냈다. Fig. 3에서 크롬 함량이 0.003 wt%와 1.01 wt% 인 경우에 pH 6.86에서 pH 10.4로 증가함에 따라 FAC 속도는 각각 15배와 10배로 감소하였다. 그리고 pH 6.86과 pH 10.4에서 크롬 함량을 0.003 wt%에서 1.01 wt%로 증가시키면 FAC 속도는 각각 20배와 13배 증가하였다. 즉 재질의 크롬 함량이 적을수록 중성 환경에서는 고 pH로 제어하는 것이 FAC 저감에 유리하며, 중성 pH에서는 재질의 크롬 함량을 높이는 것이 FAC 저항성을 높이는 데 유리하였다.

Watanabe 등은 크롬 함량에 따른 여러 가지 pH에서의 시험결과를 이용하여 FAC 속도를 예측할 수 있는 다음과 같은 관계식을 만들었다.¹⁷⁾

$$\text{Log(FAC rate)} = X_{\text{Cr}} \times \text{log(Cr content)} + \text{log}(E_{\text{pH}}) \quad (3)$$

X_{Cr} : Material coefficient(Cr effect)

E_{pH} : Environment coefficient(pH effect)

그리고 중성 pH에서 재질의 크롬 함량이 0.045 wt% 이하인 경우에는 유속이 크면 FAC 속도는 증가하였으나 크롬의 함량이 0.045 wt% 이상인 경우에는 유속이 크면 FAC

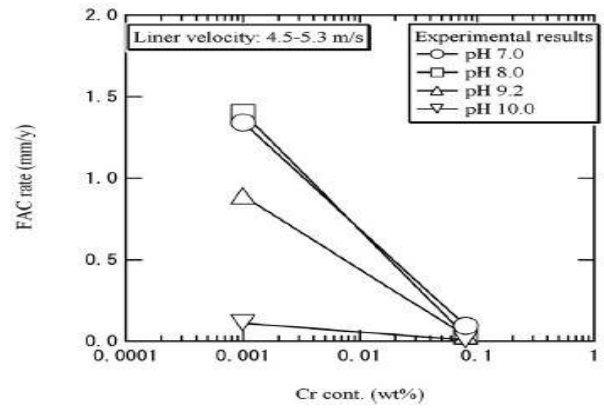


Fig. 5. Effect of Cr on the FAC rate with varying pH.¹⁸⁾

속도는 크게 영향을 받지 않았다. 또한 DO 농도가 1200 ppb로 충분히 높으면 pH 6.86에서 FAC 속도는 크롬 함량의 영향을 받지 않았다. 크롬 함량에 따른 중성 pH와 DO 농도 영향 시험결과는 네덜란드 KCB 원전에서 사용 중인 재료(크롬 함량 다름)들을 사용하여 pH와 DO 농도가 FAC 속도에 미치는 영향을 시험한 결과와 유사하다.¹⁵⁾ 즉 pH 7인 수산화 환경에서 크롬 함량이 다르더라도 DO 농도가 500 ppb이면 pH 9.5, DO<5 ppb 조건에서 시험한 결과와 비슷한 FAC 속도를 나타냈다. 위에서 수행한 여러 가지 시험결과에 의하면 고 크롬 재질로 원전의 부품들을 교체하지 않아도 고 pH 운전은 함으로써 FAC를 억제할 수 있다. 그러나 중성 pH에서는 DO 농도를 높이거나 크롬함량이 높은 재질을 선택함으로써 FAC 억제 효과를 크게 할 수 있다.

재질의 크롬 함량이 다른 탄소강(STPT480, Cr: 0.001 wt%, 0.08 wt%)을 사용하여 FAC 속도의 pH(7, 8, 9.2, 10) 의존성에 관한 시험을 일본 전력중앙연구소(CRIEPI)에서 수행하였다. Fig. 5는 DO<0.2 ppb 인 환경에서 크롬 함량의 증가에 따른 FAC 속도와 pH와의 관계를 나타내었다. 크롬 함량이 일정할 때는 pH 증가에 따라 FAC 속도가 감소하였으며 pH가 일정할 때는 크롬 함량이 증가함에 따라 FAC 속도는 감소하였다. 재질의 크롬 함량이 0.08 wt%로 증가할 경우에는 FAC 속도가 0.1 mm/y 이하로 감소하였으며 pH 영향은 매우 적게 나타났다. 이 시험 결과로 140°C, pH 7~10 범위에서 가동할 경우에는 탄소강에 크롬을 0.08 wt%만 첨가해도 FAC 억제가 가능함을 알 수 있다. 실제 원전 현장에서 관찰된 자료는 크롬 함량이 0.1 wt% 일 때 FAC이 거의 억제되고 있음을 보이고 있으며 이 실험 자료와 잘 일치하고 있음을 보이고 있다.¹⁸⁾ 그러나 pH 9.2에서 FAC 속도는 Fig. 3의 Watanabe 자료와 비교하였을 때 매우 높게 나타났다. 이것은 DO 농도차이(CRIEPI 자료 <0.2 ppb, Watanabe 자료 <1 ppb) 이거나 CRIEPI에서 수행한 시험에서 유속이 더 높기 때문이라 생각된다. Ohira 등은 CRIEPI에서 시험한 탄소강을 사용하여 DO 농도가

0일 때 FAC 속도와 유속과의 관계를 시험하였다.¹³⁾ 유속이 5~7 m/s 일 때, pH 7에서 FAC 속도는 pH 10에서 FAC 속도보다 200배 정도 높았다. 그리고 유속이 클수록(11~12 m/s) pH 7에서 FAC 속도는 pH 10에서 보다 더 크게 나타났다. pH 7에서는 크롬 함량에 따른 유속 시험(180°C, DO<5 ppb) 결과 크롬 함량이 2.25 wt% 일 때에도 유속이 3 m/s에서 40 m/s로 증가하면 FAC 속도는 증가하고 있음을 보였다.¹⁵⁾ 용액의 pH가 10인 경우에는 유속의 영향을 거의 받지 않았으며 DO 농도가 0 일지라도 FAC가 거의 발생하지 않았다.

탄소강과 저합금강(1 wt% Cr, 2.25 wt% Cr)을 사용하여 pH 7, DO<40 ppb, 유속 35 m/s의 단상유동 조건에서 시험한 결과 크롬 함량의 증가에 따른 FAC 속도는 시험온도의 영향도 받았다.^{15,19)} 같은 온도에서 크롬 함량이 증가할수록 FAC 속도는 감소하였으며 FAC 최대 속도는 탄소강에서 FAC 최대 속도를 보이는 150°C보다 낮은 온도로 이동하였다. 위의 시험결과들에서 크롬 함량에 따른 FAC 속도는 여러 가지 환경인자들과 상호관계가 있으므로 시험 조건들을 자세히 분석해야 한다.

2.3 시험시간 영향

FAC는 많은 인자들의 영향을 받으며 이것은 FAC 모델을 개발하는데 잘 활용되고 있다. 그러나 모델을 이용하여 만든 전산코드에서 예측한 FAC 속도 값과 실제 발전소에서 측정된 값은 많이 차이가 났다. 그리고 원전들은 장주기로 운전하므로 단기간의 시험결과보다 장기간 동안 시험한 결과를 FAC 모델을 개발하는데 사용하는 것이 FAC 속도 예측 값의 정확성을 높일 수 있다.

캐나다의 Atomic Energy of Canada Ltd(AECL)에서 FAC에 미치는 크롬 영향에 대한 시험을 수행하였다.¹⁾ AECL 자료는 pH가 LiOH로 조절되는 고온수 루프 조건에서 수행되므로 아민 계통으로 pH가 조절된 다른 문헌 자료들과 다르다. 또 이 실험은 고온(307°C, 302°C, 180°C), 단상유동 조건에서 0.013 wt%~0.33 wt% 크롬이 함유된 재질을 사용하여 오랜 시간 동안(611일, 110일) 진행되었다. Chalk River 실험실에서 HTR loop를 사용하여 측정된 값에서 재질의 크롬 함량이 0.04 wt% 이상이면 FAC 속도가 급격히 감소함을 보이나 Ducreux 모델에 의한 예측 값은 완만하게 감소하였다. 일반적으로 FAC는 시간에 따라 부식속도가 선형으로 나타난다. 그러나 Bouchacourt의 이론모델(Fig. 2(a))에 의하면 0.04 wt% 이상 크롬을 함유한 재질은 시험시간에 따라 FAC 속도가 급격하게 감소함을 보이고 있다.⁶⁾ HTR loop를 사용한 자료는 크롬 함량이 증가함에 따라 FAC 속도가 감소하고 있으며 0.04 wt% 크롬 위치에서 변곡점을 나타냈다.

Fig. 6은 Chalk River에 있는 NRU 연구용 원자로에서

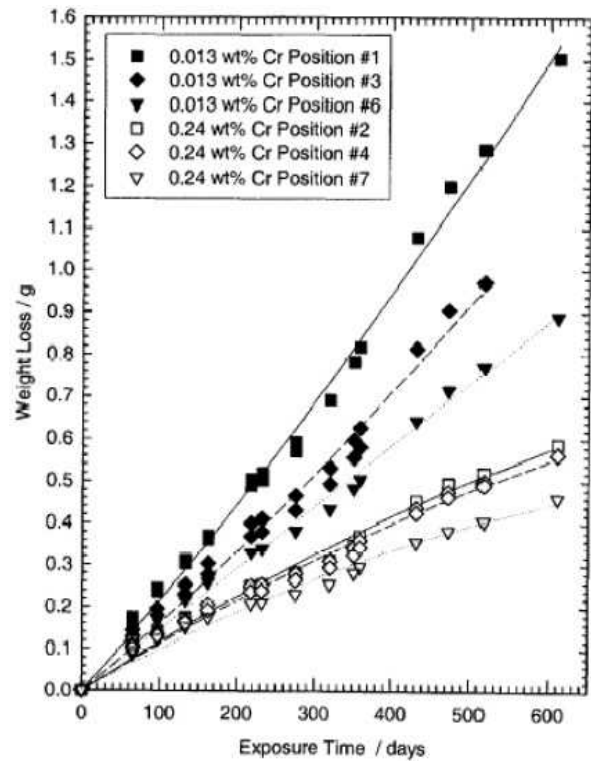


Fig. 6. Effect of Cr on weight loss of materials with Cr contents of 0.013 wt% and 0.24 wt% during 611 days.¹⁾

수행한 "in-reactor test" 시험결과를 보이고 있다.¹⁾ 고온의 307°C에서 크롬(0.013 wt%, 0.24 wt%)을 사용하여 611일 동안 시험하였다. 강의 크롬 함량에 관계없이 시험시간이 증가함에 따라 재질의 손상이 증가하고 있음을 보이고 있다. 이러한 결과는 Bouchacourt의 이론 모델에 의한 계산 결과와 다르다.¹⁾ 이 모델에 의하면 강의 크롬 함량이 같을 때 시험시간이 100, 1000, 10000, 30000 시간 등으로 증가하면 상대 FAC 속도가 감소하였다. 그리고 0.24 wt% 크롬을 함유한 재질들은 시험시간이 증가함에 따라 FAC 속도가 변하는 변곡점을 보이고 있다. 재질의 크롬 함량이 같아도 시험위치에 따라서 손상속도는 다르게 나타났다. 위의 결과들로부터 초기에 시험한 자료들로 개발한 Ducreux (Fig. 1)나 Bouchacourt (Fig. 2(a))와 같은 FAC 속도 예측 모델들은 최근의 시험결과들에 의한 자료를 바탕으로 수정되어야 할 것으로 생각된다.

EPRI와 EDF의 공동 보고서 자료에 의하면 크롬 함량이 0.1 wt% 보다 높을 때는 Ducreux 모델에 의한 FAC 속도 예측 값은 실제 프랑스 발전소에서 측정된 값보다 높게 나타났다.⁶⁾ 이것으로 FAC 속도 예측코드는 크롬의 함량이 0.1 wt% 이상에서 FAC 속도를 더 보수적으로 계산함을 알 수 있다. 따라서 EPRI와 EDF는 FAC 예측 모델에 의한 FAC 속도 예측 값의 보안을 위해 크롬 함량이 다른 탄소강으로 CIROCO loop를 사용하여 FAC 시험을 공동 수행하였다.

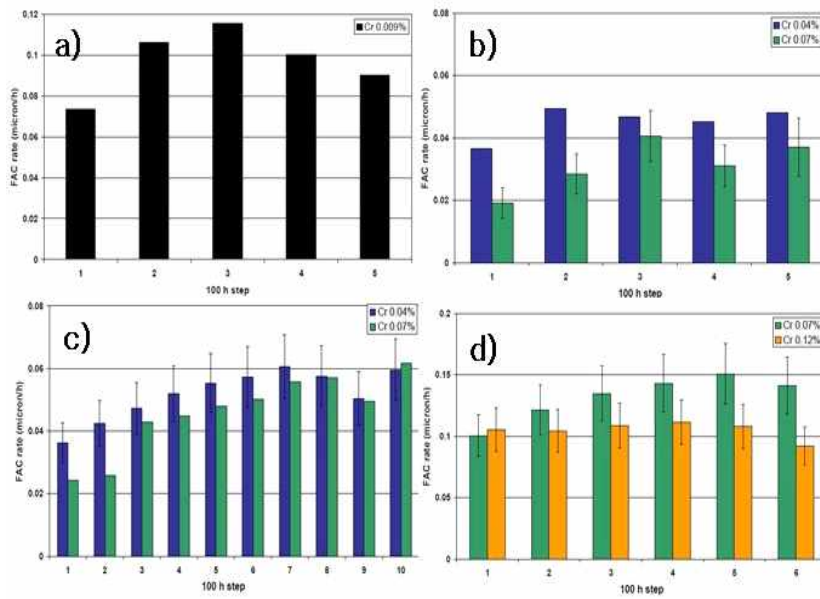


Fig. 7. Effect of Cr on the FAC rate in 100 h time steps (a) 500 h (b) 463 h (c) 1059 h (d) 579 h.⁶⁾

Fig. 7은 크롬 함량의 변화에 따른 FAC 속도를 측정된 결과이다. Fig. 7(a)에서 0.009 wt% 크롬은 FAC 속도가 300 시간까지는 증가하다가 이후에는 감소함을 보였다. Fig. 7(b)은 463 시간동안 시험한 자료인데 0.04 wt% 크롬의 FAC 속도는 0.047 $\mu\text{m}/\text{h}$ 로 0.07 wt% 크롬의 FAC 속도 0.032 $\mu\text{m}/\text{h}$ 보다 높았다. Fig. 7(c)는 7(b)와 같은 조건에서 1059 시간동안 시험한 결과인데 0.04 wt% 크롬의 FAC 속도는 0.054 $\mu\text{m}/\text{h}$ 로 0.07 wt% 크롬의 FAC 속도 0.048 $\mu\text{m}/\text{h}$ 보다 높았다. Fig. 7(d)는 1200 시간 오랫동안 시험한 자료인데 시험 중간에 산소가 유입되어 579 시간 정도만 유효한 결과를 보였다. 시험시간을 100 시간 간격으로 충분히 오랫동안 수행하였을 때 시간이 증가함에 따라 FAC 속도는 증가하다가 이후 안정화되거나 약간 감소하는 비슷한 경향을 보였다. 강의 크롬 함량이 같은 경우에도 시험마다 다른 값들을 보였는데 이것은 시험마다 초기 표면 상태가 다르고 또 보충수의 수질이 개선되었기 때문이었다. Fig. 7과 같이 장시간 동안 시험이 수행되었을 때의 FAC 속도 결과는 시간에 따라 FAC 속도가 계속적으로 감소하는 경향을 보인 Fig. 2(a)의 Bouchacourt의 이론적 모델에 의한 결과와 일치하지 않았다. Fig. 7의 결과는 Fig. 6의 AECL에서 HTR loop를 사용하여 수행한 FAC 시험 자료와 0.04 wt%~0.24 wt% 크롬 시험자료에서 시간이 경과함에 따라 재료의 FAC 속도가 계속해서 증가하지 않고 약간 감소함을 보이는 유사한 경향을 보이고 있다. AECL 결과에서 0.013 wt% 크롬을 사용하여 14,000 시간 이상 시험을 수행한 결과에서 FAC 속도는 감소하지 않았으나 0.009 wt% 크롬을 사용한 EPRI-EDF 결과는 시간에 따라 FAC 속도

가 감소하였다. 따라서 AECL과 EPRI-EDF 시험결과로부터 0.013 wt%~0.04 wt% 크롬과 크롬 함량이 0.013 wt% 이하인 재질을 사용하여 위에서 시험한 시간 동안 (14000 시간) 혹은 더 장기간 동안 시험을 수행하면 FAC 속도가 감소하는 크롬 함량을 정확히 알 수 있을 것이다. 이러한 실험을 하기 위해서는 재료의 크롬 함량을 정확히 측정하는 것도 중요하다.⁷⁾ 왜냐하면 매우 적은 양의 크롬 첨가로 FAC 저감화에 최대 효과를 낼 수 있기 때문이다.

2.4 아민 영향

원전 2차측 수산화 관리의 초기의 인산염 처리에서 암모니아와 하이드라진으로 전환되었다가 최근에는 에탄올아민과 같은 고급아민을 사용하고 있다.^{11,20)} 그러나 pH를 조절하기 위해 사용되는 아민들은 고온에서 분해되어 유기산을 생성하기도 하며 또 금속 이온과의 반응으로 FAC 속도에 영향을 미칠 수 있다.²¹⁾ 또 휘발도가 다르므로 각 계통별로 다른 pH를 나타내어 FAC 속도를 가속화할 수 있다.¹¹⁾

캐나다의 Babcock & Wilcox와 미국의 Bechtel SAIC의 연구원들이 탄소강과 저합금강의 FAC에 미치는 아민 영향에 대한 공동연구를 수행하였다.²²⁾ pH를 ETA, DMA, N_2H_4 , NH_3 로 9.74~9.93로 조절한 용액에서 크롬 함량 (0.01 wt%~1.11 wt%)이 다른 재질을 사용하여 시험(39 m/s, $\text{DO}<1$ ppb, 282°C, 10 m/s, 720/2000 시간)을 수행하였다. 수산화 환경조건과 시험결과를 Table 1과 2에 나타내었다.²²⁾ 강의 크롬 함량과 시험시간이 증가할수록 FAC 속도가 감소하였다. 강의 크롬 함량이 증가할수록 생성된 산화막의 두께는 증가하였으며 유체 속으로 용출되는

Table 1. Water chemistry conditions²²⁾

Run#	Test Duration [hours]	Target Feed tank Chemistry					Effluent [actual loop chemistry]		
		pH _{25°C} [pH _T]	NH ₃ [ppb]	ETA [ppb]	DMA [ppb]	N ₂ H ₄ [ppb]	N ₂ H ₄ [ppb]	pH _{25°C}	O ₂ [ppb]
9A	720	9.90 [6.37]	8000	-	-	25	<10	9.87-9.93	<1
10A	720	9.86 [6.37]	3500	7000	-	25	<10	9.84-9.89	<1
8B	2000	9.75 [6.37]	500	7000	500	25	<10	9.74-9.80	<1
8C	720	9.75 [6.37]	500	7000	500	25	<10	9.74-9.79	<1

Table 2. FAC rates determined from weight loss measurements²²⁾

Cr Content [wt%]	Alloy Code	Test Position	Test Number			
			9A	10A	8C	8B
0.01	1	6	1.2	3.7	3.0	4.1
		3			2.8	4.2
	4	11	2.1	3.1	3.4	2.8
		3		5.6		
		8			3.5	
0.13	2	5	1.2	2.2	1.8	1.4
		7	1.2	2.0	1.5	1.0
1.11	5	4		1.7		1.0
		2				1.0
Weld Deposits						
0.05	6	8	1.0	2.4		2.3
		9			1.7	
0.07	7	9	2.1	2.6		2.3
		10			1.4	

금속의 양은 감소하였다. 이러한 결과는 AVT 환경(10B 조건과 같음)에서 크롬 함량에 따라 고분자 분산제 영향을 평가한 결과와 비슷하였다.^{23,24)} 이 시험에서 분산제 관계없이 재질의 크롬 함량이 증가할수록 FAC 속도가 감소하였으며 12 wt% 크롬을 함유한 재질은 산화막의 크롬 함량이 26 wt%~30 wt%로 증가하였다. 위의 시험결과들에 의하면 크롬 함량이 높은 재질은 산화막의 두께가 두꺼우며 금속 이온들이 용출되는 양도 감소하였다. 시험시간이 증가함에 따라 금속이온들은 계속 용출되므로 산화막에 잔존하는 크

롬 함량은 증가하게 되며 그 결과 FAC 속도는 감소하게 된다. 이것은 Fig. 2(a)의 Bouchacourt 예측모델에 의한 결과와 유사하며 그는 시험시간이 증가하면 산화막 속의 크롬 함량이 증가하므로 FAC 속도가 감소한다고 하였다.¹⁾

혼합아민을 사용하였을 때가 암모니아만 사용하였을 때보다 FAC 속도가 높았다. 그리고 암모니아<암모니아+에탄올아민+DMA<암모니아+에탄올아민 순서로 사용된 아민에 따라 FAC 속도가 증가하였다. 사용된 아민의 종류에 따라 생성된 산화막의 두께는 같으나 혼합아민 유체 속으로 방출되는 금속이온의 양이 많으므로 FAC 속도는 증가하였다. 사용된 아민의 pH 차이에 의한 FAC 속도 영향은 크지 않고 주로 사용된 아민들에 의해 FAC 속도가 증가하였다.²²⁾ 탄소강의 FAC는 금속의 표면에 생성된 산화막의 용해가 가속화되어 발생한다. 고온에서는 유체 경계영역을 통한 철 성분의 이동 속도가 크기 때문에 유체 속에 있는 아민들이 철 성분과 반응하면 FAC 속도를 가속화하게 된다.²¹⁾ 캐나다의 Babcock & Wilcox와 미국의 Bechtel SAIC 시험결과에 의하면 최근 원전에서 pH 조절제로 암모니아에서 혼합아민으로 교체한 것이 FAC 저감화에 유리하지 않게 보인다.²²⁾ 그러나 다른 인자들의 영향도 고려해야 한다. 왜냐하면 고온에서 가동하는 증기발생기보다 낮은 온도에서 가동하는 계통에서 철 성분들이 더 많이 용해되기 때문이다. 이 계통들에서는 pH가 높으면 국부적인 FAC 속도가 가속화된다. 특히 암모니아는 휘발도가 높아서 온도가 다른 배관의 pH를 높여 FAC 속도를 가속화할 수 있다.²⁰⁾

혼합아민을 사용한 시험결과는 LiOH로 pH를 조절하고 고온(307°C)에서 611일 동안 시험한 캐나다의 AECL에서 측정된 Fig. 6의 결과와 유사하다.¹⁾ 혼합아민으로 pH를 조절된 경우에 0.01 wt% 크롬 재질은 시간이 증가함에 따라 FAC 속도가 증가하였으며 0.13 wt% 크롬 재질은 FAC 속도가 감소하였다. 비록 pH 조절제의 영향을 무시할 수 없지만 이 자료와 AECL과 EPRI-EDF 시험결과로부터 0.013

wt%~0.04 wt% 크롬 재질을 사용하여 장기간 동안 시험을 수행하면 FAC 속도가 감소하는 크롬 함량을 정확히 알 수 있을 것이다. 이 시험결과로 pH 조절제로 혼합아민을 사용하였을 때 발생한 FAC 속도 증가는 강의 크롬 함량을 0.01 wt%에서 0.04 wt% 사이의 크롬강으로 교체하면 증기발생기 운전온도(282℃)에서 FAC를 감소시킬 수 있음을 알 수 있었다.

3. 결 론

FAC에 영향을 미치는 강의 성분에는 크롬, 구리, 몰리브덴 등이 있으며 이중에서 FAC 저항성에 가장 영향을 주는 성분이 크롬이다. 이러한 성분들을 포함한 재질들은 pH, DO, 온도, 유속, 시험시간, 그리고 pH 조절 아민 등과 같은 인자들의 영향을 받는다. 앞으로 원전의 수명이 연장될수록 FAC는 더 중요해지며 이것은 적절한 구조재료로 교체함으로써 효과적으로 관리할 수 있다. 강의 크롬 함량이 적을수록 중성 pH에서의 FAC 속도와 고 pH에서의 FAC 속도차가 크게 나타났다. 0.1 wt% 크롬 재질은 pH에 영향을 받지 않았다. 따라서 재질의 크롬 함량이 적은 경우에는 고 pH로 운전하거나 중성 pH에서는 크롬 함량을 높여야 FAC 저항성이 높아지는데 경제성도 고려해서 선택을 해야 한다. 0.001 wt% 크롬은 pH 9.2에서는 DO 농도가 2 ppb에서 FAC가 억제되었으며 pH 10에서는 DO 농도가 0에서도 FAC 속도는 거의 0을 나타냈다. 재질의 크롬 함량이 감소할수록 유속이 증가하면 FAC 속도도 증가하였다. 그러나 재질의 크롬 함량이 2.25 wt% 일 때에는 FAC 속도는 유속의 영향을 거의 받지 않았다. 0.013 wt% 크롬은 시험시간이 증가함에 따라 FAC 속도도 증가하였으나 0.24 wt% 크롬은 시험시간이 증가하면 FAC 속도가 감소하는 경향을 보였다. pH 조절제로 사용하는 아민들도 FAC 속도에 영향을 미쳤으며 재질의 크롬 함량과 시험시간이 증가할수록 FAC 속도가 감소하였다. 고온에서 암모니아<암모니아+에탄올아민+DMA<암모니아+에탄올아민 순서로 사용된 아민에 따라 FAC 속도가 증가하였다. 그러나 낮은 온도에서 가동하는 계통들에서 철 성분들이 더 많이 용해되기 때문에 이 계통들 내의 pH에 영향을 미치는 아민들의 특징을 고려해야 한다. 기 발표된 문헌자료 분석을 통하여 재질에 함유된 크롬 인자가 FAC에 미치는 정성적인 경향뿐만 아니라 정량적인 값들도 파악할 수 있었다. 그러나 아직 많은 FAC 자료들이 상대 FAC 속도로 나타내므로 국내에서 구축중인 대규모 FAC 실증시험설비를 이용하여 크롬 인자와 여러 가지 영향 인자들과의 상호관계를 정량적으로 연구할 예정이다.

References

1. J. Horowitz, *EPRI report 1008047* (2003).
2. Y. H. Choi, S. H. Kim, and S. C. Kim, *KINS/RR-296* (2005).
3. B. Chexal, J. Horowitz, B. Dooley, P. Millett, C. Wood, R. Jones, M. Bouchacourt, F. Nordmann, P. S. Paul, and W. Kastner, (www.pdfsearch.asia), *EPRI TR-106611-RI* (1998).
4. K. S. Kang, *Korea Atom Ind Forum*, **24**, 4 (2004).
5. E. H. Lee, K. M. Kim, and H. P. Kim, *Corros. Sci. Tech.*, **12**, 280 (2013).
6. E. M. Pavageau, *EPRI report 1011837* (2006).
7. T. Knook and V. Mousseff, *International Conference on FAC*, Lyon, France (2008).
8. D. Lionel, T. Stephane, T. Arancha, A. Olga, and L. Pierreyves, *International Conference on FAC*, Lyon, France (2013).
9. H. P. Kim, T. J. Park, and E. H. Lee, *International Conference on FAC*, Lyon, France (2013).
10. H. G. Heitmann, P. Schub, *Water Chem. Nucl. React. Systems*, **1**, 243 (1983).
11. W. Y. Maeng, B. S. Choi, J. W. Yeon, D. W. Kang, H. B. Lee, and C. S. Wang, *Handbook of Water Chemistry in Nuclear Power Plant*, Donghwae, KAERI (2009).
12. D. Lister, *ICG-EAC Meeting*, 13-18 May, Quebec City (2012).
13. T. Ohira, K. Fujiwara, F. Inada, K. Yoneda, D. H. Lister, and A. Feicht, *International Conference on FAC*, Lyon, France (2010).
14. H. G. Heitmann and W. Kastner, *Proceedings of the International Specialist's Meeting on FAC of Steels in High Temperature Water and Wet Steam*, VGG Kraftwerks Technik, **62**, 180 (1982).
15. R. Beusekom, *International Conference on FAC*, Lyon, France (2010).
16. Y. Watanabe, K. Sue, and H. Abe, *Proceedings of 2009 ASME Pressure Vessel and Piping Division Conference*, 26-30 July, Prague, Czech Republic (2009).
17. Y. Watanabe and H. Abe, *International Conference on FAC*, Lyon, France (2010).
18. K. Fujiwara, M. Domae, K. Yoneda, and F. Inada, *CRIEPI report Q09028* (2009).
19. O. Jonas, *Power*, **129**, 102 (1985).
20. *KAERI/RR-2214/2001*, KAERI (2001).
21. C. W. Turner, S. J. Klimas, D. A. Guzonas, P. L. Frattini, and K. Fruzzetti, *Proceedings of the 4th CNS International Steam Generator Conference*, CNS, Toronto (2002).
22. P. J. King, J. M. Jevic, R. H. Pelger, and F. H. Hua, *International Conference Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems*, Stevenson, WA, Aug. 10-14 (2003).
23. J. M. Jevic, P. J. King, and K. Fruzzetti, *International Conference Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems*, Stevenson, WA, Aug. 10-14 (2003).
24. J. M. Jevic and K. Fruzzetti, *EPRI report 1012056* (2005).