

《기술보고》

원전 2차계통 배관재의 침식-부식 손상

한정호 · 허도행 · 이은희 · 정한섭 · 김우철

한국원자력연구소

(1994. 1. 11 접수)

요 약

1986년 12월 미국의 Surry Unit 2 발전소에서 발생한 급수배관의 대형 파손사고가 침식-부식(erosion-corrosion) 현상에 의해 일어난 것으로 밝혀진 이후, 조사 결과 2차계통에 광범위하게 사용되는 탄소강, 저합금강 재질에서 이와 유사한 손상사례가 많이 나타나는 것으로 밝혀졌다. 이러한 침식-부식 손상은 물-증기로 이루어진 계의 단상(water) 또는 2상(water-wet steam) 조건에서 발생된다. 국내의 원자력 발전소 2차계통에서도 이러한 침식-부식 손상이 나타나고 있으며, 현재 손상원인 해석과 이에 대한 대책 수립이 시급히 요청되고 있다. 본 기고문은 국내 원전의 침식-부식 손상조사와 이의 대책수립을 위한 연구에 활용될 수 있는 침식-부식 손상의 개념, 현상학적 양상, 주요인자의 영향 및 해외 원전의 손상경험 사례 등을 종합하여 정리한 것이다.

1. 서 론

미국의 Surry Unit 2 발전소에서 발생한 급수배관의 대형 파손사고가 침식-부식 현상에 의해 일어난 것으로 밝혀진 이후, 조사결과 미국의 많은 발전소에서 이와 유사한 손상사례를 경험한 것으로 나타났다. 미국의 경우 이러한 손상이 대부분 2상 조건에서 일어났으며, 일부 단상 조건에서도 발생되는 것으로 보고되었다. 한편 독일의 경우 1961-1976년 사이에 발생된 96건의 침식-부식 손상사례 중 약 1/3이 단상 조건에서 일어난 것으로 보고되었다.

침식-부식 현상은 유체의 와류(turbulent) 흐름과 이에 따른 물질이동의 상승효과로부터 금속표면 산화막의 용해 또는 분리가 가속되어 일어나는 현상이다. 이 현상에 영향을 미치는 주요 인자들은 유속, 기하학적 요인, 온도, pH, 용존산소 농도, 불순물, 재질의 화학조성 등이다. 침식-부식의 민감도가 이들의 상호작용에 의해 지배되기 때문에 위의 여러 인자들의 영향을 종합적

으로 고려하여 침식-부식 거동을 평가해야 한다. 침식-부식 현상을 정성적으로 예측·평가하는데 사용될 수 있는 몇가지 모델들이 제시되어 있으나, 위 인자들의 미소한 변화에 의해서도 침식-부식 거동 및 손상정도가 크게 변화되기 때문에 정확한 해석에 어려움이 따른다.

현재 가동중인 원전에서 단기간내에 침식-부식 억제 효과를 얻을 수 있는 방법으로 권고되고 있는 것은 계통내 수질관리 개선을 통한 접근방법이다. 즉, 계통수의 pH와 용존산소 농도를 높임으로서 탄소강의 침식-부식 억제효과를 얻을 수 있다. 그러나 pH의 상승으로 인한 계통내 Cu계 합금의 부식생성물 증가와 용존산소량의 증가가 증기발생기 재질에 미치는 영향에 대해 반드시 검토할 것을 권고하고 있다. 그리고 침식-부식 현상 해석을 위한 모델의 수립, 기하학적 요인 해석, 합금성분의 영향 평가, 수질영향 평가 등이 침식-부식 현상의 개선과 대책 수립을 위해서 앞으로 깊이 있게 연구되어야 할 분야로서 제시되고 있다.

2. 침식-부식

2.1. 침식-부식 현상의 정의 및 특징 [1-7]

침식-부식은 부식성의 유체와 금속표면 산화막의 상대적인 물질이동에 기인하여 부식속도가 증가 또는 가속되는 현상으로 정의되며, 좀 더 정확한 의미에서 유체 흐름의 보조에 의한 부식(flow-assisted corrosion)으로 표현되기도 한다. 따라서 일반적으로 부식이 가속되는 과정, 즉 산소 등의 반응성 물질이 금속표면으로 이동하는 속도 또는 금속표면의 부식생성물이 용해되는 속도의 증가로 부식이 가속되는 과정과는 원칙적으로 구별된다. 그림 1에 나타난 바와 같이, 유체가 일정 임계속도 이상으로 빠르게 흐를 경우 부식속도가 급격히 증가되는 것을 볼 수 있으며, 이러한 양상이 와류흐름의 영역내에서 발생될을 알 수 있다. 이때 유체의 임계속도 V_c 를 침식성 또는 천이(erosional or breakaway)속도라 하며, 이는 수력학적 인자와 합금/분위기 계의 부식 조건에 따라 변화한다.

흐름을 갖는 유체로서는 단상(액체), 2상(액체/기체 또는 액체/고체), 다상계(기체/액체/고체)가 있을 수 있다. 어떤 주어진 조건에서, 유체에 의한 부식작용은 후술하는 내용의 기계적 손상에 의한 금속손실과 함께 나타나기도 한다. 원전의 증기-물 계가 액체와 기체 상으로 이루어져 있는 것은 틀림없으나, 건조한 증기에 노출되는 경우 통상적으로 침식-부식이 발생되지 않기 때문에 이때의 손상과정은 수용액의 전기 화학적 작용에 의해 진행되는 부식가속으로 간주된다. 침식-부식 조건에서 유체가 갖는 빠른 속도의 영향은 금속표면에 생성된 보호적 산화막을 국부적으로 제거시키는 결과로서 나타난다. 이러한 손상이 정지된 용액중에서 전형적으로 나타나는 점식(pitting) 또는 틈새(crevice) 부식에 의한 손상보다 덜 심하지만, 역류와 와류가 심하게 발생하는 부위에서는 실질적으로 손상이 가속된다.

침식-부식은 충돌효과(impingement)와 진공발생(cavitation)에 의한 침식과 동반하여 발생하는 경우도 있다. 그러나 이들 두가지 형태에 의한 침식은 각각 기체상의 유체내에 존재하는 작은 액체 방울이 금속표면에 수직으로 충돌하는 힘과 액체상에 함유된 기포가 파괴될 때 발생하는 반발력에 의해 일어나는 기계적 손상이라는 점에서 침식-부식과 약간 다르다 할 수 있다. 터빈 날개의 수명 마지막 단계에서 발생하는 물방울에 의

한 마모와 증기 기포에 의한 펌프의 진공손상 등이 이러한 현상의 전형적인 예이다. 그리고 고체입자에 의한 침식(solid-particle erosion, SPE)은 부식과정이 전혀 개입되지 않는 순수한 기계적 파손형태이다. 이러한 세가지의 현상은 충돌시의 힘이 재료의 강도보다 크기 때문에 발생하는 손상이다. 한편 침식-부식, 즉 기계적 손상보다 낮은 에너지의 전달로 부터 부식이 동반되어 진행되는 현상에서는 금속표면에 홈(groove), 잔물결 모양(ripple), 협곡모양(gully) 또는 부드러운 바닥의 얇은 점식 등이 발달되며, 방향성 패턴을 갖는 침식흔적이 나타난다.

2.2. 탄소강의 일반적 부식거동과 침식-부식 거동

2.2.1. 일반적 부식거동

탄소강은 화력 발전소 및 원자력 발전소의 저압, 고압 터빈 부분과 급수가열기(feedwater heater)부분 등에 광범위하게 사용된다. 또한 습분분리기(moisture separator), 재가열기(reheater), 배관재, 펌프 등과 같은 증기-물 보조계통의 구조재로서도 많이 사용된다.

100~300°C 고온의 탈산소 물 분위기에서 탄소강의 표면에 형성되는 마그네타이트 산화피막은 중성보다 약간 높은 pH 범위에 걸쳐 수소발생 반응에 대응되는 전위에서 열역학적으로 안정한 것으로 알려져 있다[6, 8]. 한편 수소를 함유하는 수중에서 마그네타이트의 용해도는 pH와 온도에 따라 크게 변화하는데[9], 80~150°C 범위의 중성의 물(pH 7)에서 최대치를 나타내며 고온에서 다시 감소한다.

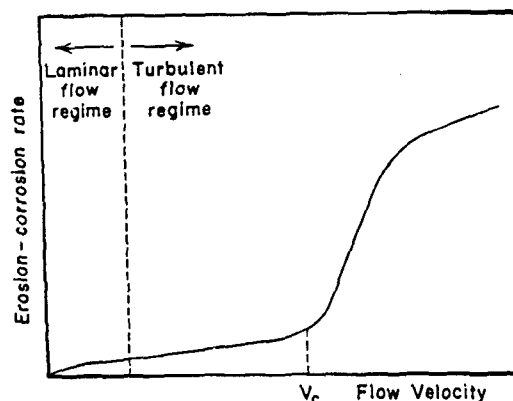
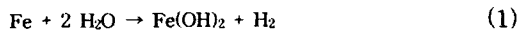
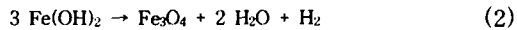


그림 1. 침식-부식속도에 미치는 유속의 영향

유속이 느린(<2m/s) 수중에서의 탄소강의 일반적 부식거동은 마그네타이트의 용해도와 직접적인 관계를 갖는다. Brush 등[10]에 의해 밝혀진 바와 같이, 철의 방출속도는 3 ppb 이하의 산소를 함유하는 물의 약 100°C 조건에서 최대에 도달한다. 반면, 산소가 15 ppb 이상으로 존재할 때만 완전한 보호성을 띠는 마그네타이트가 형성되며 이때 철의 방출은 상당히 줄어든다. 100°C 이하의 낮은 온도에서 철은 탈산소 수중에서 서서히 용해되어 다음과 같이 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 를 형성시킨다.

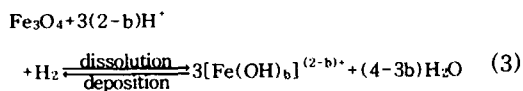


한편 100°C 이상에서는 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 가 좀 더 빠르게 형성되며 Schikorr 반응에 의해 다음과 같이 마그네타이트로 변환된다.



200°C 이상의 고온에서는 이동현상이 활발해져 금속/산화막 계면에서 마그네타이트가 직접 형성된다[11]. 즉 산화물 결정입계를 따른 산소의 확산과 산화물 격자 내 산소이온 인접 구역에서의 수소이온의 이동 또는 미세 기공(submicropore)을 통한 물 분자의 확산 등에 의해 마그네타이트가 형성된다. 이의 반대 과정은 금속 이온(Fe^{2+})이 미세기공 또는 결정입계를 통해 액상으로 이동하는 것으로 진행된다. 따라서 유속이 느린 조건의 경우 산화막 표면에 인접한 액상은 철성분으로 즉시 포화되므로, 바깥 층에서 생성·성장되는 마그네타이트가 내부 산화막 위에 0.5~5 μm 크기의 큰 결정으로 형성된다. 결과적으로 이러한 외부 산화층과 다량의 금속 산화물을 함유하는 내부 산화층의 이중 산화막 구조(Potter-Mann 산화물)가 형성된다.

용액 중에 용해된 수소와 부식반응에 의해 국부적으로 생성된 수소의 존재는 Sweeton 등[12]에 의해 제안된 다음의 반응식에 따라 산화막/용액 계면에서 마그네타이트의 용해-석출(dissolution-deposition)과정을 결정짓는 역할을 한다.



여기서, $b=0, 1, 2, 3$ 으로서 철이온의 가수분해 정도에 따라 달라진다.

느린 유속의 용액이나 또는 흐름이 없는 용액 중에서, 만일 수소 원자가 금속을 통하여 확산할 수 있다면, 치밀하고 기공이 없는 산화막이 형성되어 부식정도가 낮

아질 것이다. 반대로 용액 중에 수소농도가 높게 되면 다공성의 산화막이 형성되고 부식속도가 빨라지게 된다.

2.2.2. 침식-부식거동

탄소강은 빠른 유속의 단상 또는 2상의 유체중에서 침식-부식 손상을 입게 된다. 빠른 유속의 고온의 탈산소 수중에서 발생하는 탄소강의 침식-부식 기구로서 가장 보편적으로 인정되는 기구는, 용해성 철이온 성분의 물질이동 증진으로 인한 마그네타이트 피막의 환원성 용해가 발생하는 것으로 설명되는 것이다. 철이온 성분의 용액내로의 물질이동 속도가 유속에 의해 가속된다면 식 (3)에 의해 마그네타이트의 용해가 증가될 것이고 이에 따라 철 산화물이 용해된 피막을 대체하면서 금속손실의 가속이 유발된다. 이러한 조건에서는 외부 산화층이 형성되지 못하고 침식-부식이 발생되므로, 일정 두께를 갖는 마그네타이트 피막의 형성과 용해가 동시에 진행되는 정상상태에 도달하게 되어 결국 금속 손실 속도가 일정하게 되는 것이다. 이 과정이 물질이동에 의해서만 지배된다면 금속 손실속도는 다음과 같이 간단히 표시된다.

$$\text{dm}/\text{dt} = K (C - C_b) \quad (4)$$

여기서, C : 금속/용액 계면의 용액 중 $\text{Fe}(\text{II})$ 성분의 농도

C_b : 용액 전체내의 $\text{Fe}(\text{II})$ 성분 농도

K : 물질이동계수(mass transfer coefficient)

단상 조건에서 발생하는 침식-부식 손상은, 고압 급수 가열기의 입구 쪽 끝부분[13], 기체 냉각(gas-cooled) 발전소 증기발생기의 급수배관 입구 측[14], 급수 펌프 그리고 최근 Surry Unit 2 원전[15]에서 대형 파손을 일으킨 주급수(main feedwater) 펌프의 흡입라인(suction line) 등과 같은 곳에서 관찰된다. 따라서 최근에는 단상 조건에서의 침식-부식에 대한 연구가 많이 수행되었다[14, 16, 17].

Bignold 등[18]의 연구결과에 따르면, pH 9.05, 130°C, 탈산소 물 분위기에서 전체 금속손실량은 초기 단기간 동안의 비선형적 변화 이후 시간 경과에 따라 직선적으로 증가하는 특징을 나타낸다(그림 2 참조). 침식-부식의 정상상태의 속도를 나타내는 직선의 기울기는 강의 화학성분, 수질조건, 온도, 수력학적 조건에 따라

변화한다. 그러나 Bignold가 지적한 바와 같이, 어떤 특정한 조건에서는 일정시간 경과후 비로소 침식-부식이 개시되며 일단 침식-부식이 진행되면 그 속도는 급격히 빨라지고 시험기간 중 일정 속도를 유지하는 특징을 나타낸다(그림 3 참조). 여러 연구자들은 이러한 침식-부식 개시에 이르는 시간이 시험조건에 따라 달라지게 된다는 점과 유속이 느린 조건에 처음 노출되었을 때 시편표면에 형성되었던 보호적 성질의 마그네타이트(Fe_3O_4) 피막이 벗겨지는데 소요되는 시간일 수 있다는 점을 지적하였다.

이러한 해석은 탄소강 시편을 미리 산화시켜 연구한 Berge 등[17]의 결과로서 뒷받침된다. 즉, 산화처리된 시편을 pH 9.2의 암모니아 수용액(225°C)에 노출시켰

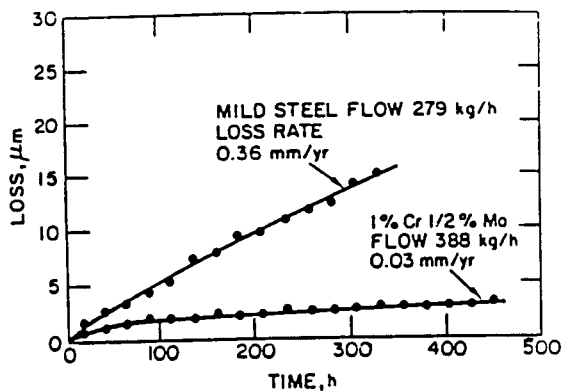


그림 2. Orifice관을 통해 흐르는 130°C, pH 9.05, 탈산소수중에서의 시간에 따른 침식-부식 손실량(연강, 1Cr-0.5Mo 강)[18]

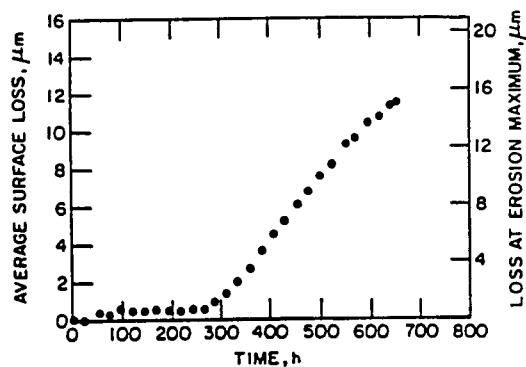


그림 3. Orifice관을 통해 흐르는 148°C, pH 9.65, 탈산소수중에서의 시간에 따른 침식-부식 손실량[16]

을 때 침식-부식 개시시간이 상당히 지연되는 결과를 얻었다. 수백 시간 정도의 개시시간 지연이 수천 시간에 이르는 전체 시험과정에서의 침식-부식 속도와 금속손실 평가에 큰 영향을 미친다고 할 수는 없지만, 여기서 미리 밝혀 두어야 할 점은 시간함수로 나타나는 침식-부식 거동에 대한 기본적 이해가 없을 경우, 단기간의 시험으로 부터 장기간의 거동을 예측, 평가하는데 있어서 커다란 잘못을 범할 수 있다는 점이다.

한편 2상 조건에서의 침식-부식 손상은 좀 더 광범위한 영역에서 나타나는데[19-21], 증기-물 보조계통 구조재의 많은 부분에서 뿐만 아니라 증기 추출배관, 고압 터빈에서 습분분리기로 통하는 배관, 급수 가열배관의 증기측[13] 등에서 자주 관찰된다. 이러한 손상은 유체의 속도가 2 m/s 이상으로 원래 빠른 부분 또는 휜 부분(bend), tee형 부분, 깔대기 모양의 관(orifice)과 같은 특이한 구조적 형상에 의해 심한 와류가 유발되는 부분에서 발생된다.

많은 경우 금속표면에는 부채꼴(scalloping) 모양으로 점식이 중복 발생되는 특징을 보여준다. 또한 금속표면에 미세 점식이 발생되는데, 이는 손상 초기단계에서 탄소강의 퍼얼라이트(pearlite) 결정립이 선택적으로 손상되던 것이 가속되는데 기인한 결과로서 볼 수 있다. 정상적인 조건에서는 부식표면에 1 μm 이하의 얇은 산화막이 존재하지만, 이와 같은 국부적 손상 부위에서는 Potter-Mann의 이중 산화막 특성이 소멸되기 때문에 이로 인한 손상 깊이가 연간 0.1~10 mm에 이를 수도 있는 것으로 보고되었다[14, 16, 17, 20]. 이러한 손실율은 발전소의 수명을 30~40년으로 볼 때 허용될 수 없는 수치이므로 이에 대한 대책 수립이 절실히 요구된다.

2.3. 침식-부식 현상에 영향을 미치는 주요 인자

침식-부식 현상에 영향을 미치는 주요인자는 다음과 같이 분류된다.

- 수력학적 요인 (유속, 배관의 기하학적 요인)
- 환경적 요인 (온도, pH, 산소농도, 수중 불순물 함량)
- 재료적 요인 (강의 화학적 성분)

2.3.1. 수력학적 요인

고온 탈산소수중에서의 탄소강의 침식-부식 속도는 그림 4에서 볼 수 있는 바와 같이 유속의 영향을 크게

받는다[16]. 이 결과가 배관재내에서 와류가 발생하는 기하학적 조건에서 얻어진 것이나, 침식-부식 속도가 유속의 제곱에 비례함을 알 수 있다. 많은 실험 결과가 유속의 영향을 평가하고 있지만, 실제로 침식-부식 속도는 유속 뿐만 아니라 유체흐름의 기하학적 요건에 의해 결정된다고 보아야 한다.

Gulich 등의 초기 연구[22] 이후, 많은 실험결과로부터 침식-부식의 제어변수가 국부적 물질이동계수 K 인 것으로 확인되었다[16, 23, 24]. 이 계수 K 는 물질이동 과정에 있어서 반응속도와 구동력 세기간의 비율로 정의되며, 계의 동적 특성 및 확산성질과 관계되는 유속, 기하학적 요건, 온도 등과의 복합적 작용에 의존한다[25, 26]. 단순한 기하학적 요건을 갖는 유체의 경우 물질이동계수가 유속, 기하학적 요건 등의 관계로부터 구해지므로, 분위기 조건이 잘 정의되면 이와 같이 얻어지는 관계식들이 기타 조건의 침식-부식 속도를 예측하

는데 이용될 수 있다. 예로서 그림 5는 150°C 탈산소 수 중에서 침식속도와 물질이동계수간의 관계가 3차식으로 나타남을 보여 준다. 이때 orifice 관의 아래쪽 방향으로의 흐름에서 물질이동계수는 실질적으로 유속의 2/3승에 비례하는 관계를 갖기 때문에, 침식-부식 속도는 그림 4에서의 같이 결국 유속의 제곱에 비례하는 결과를 나타낸다.

물질이동계수가 수력학적 조건을 제어하는 변수로서 중요성을 가지나, orifice 관을 통해 흐르는 유체의 물질이동계수가 관 직경의 2배 정도되는 지점에서 최대값을 갖게 되며 관 직경의 7배에 해당하는 거리만큼 떨어진 곳에서 갑자기 떨어지기 시작하여 작은 값을 나타낸다는 점[16, 26]에서 알 수 있듯이 주어진 기하학적 요건에서 이의 적절한 값을 정하기가 매우 어렵다. 이는 국부적으로 물질이동계수의 값을 적절하게 취했다 할지라도, 실제로 있어서 계 전체의 물질이동계수 값이 다르게

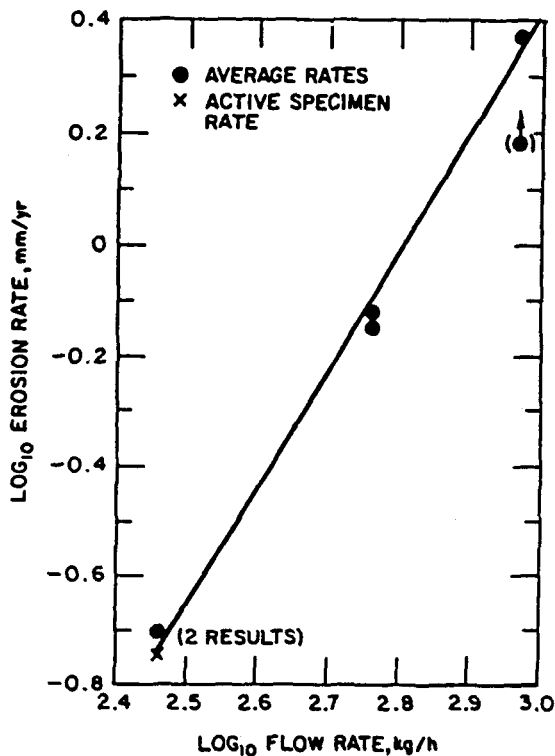


그림 4. Orifice관을 통해 흐르는 탈산소 수중에서 유속의 변화에 따른 연강의 침식-부식속도(149°C, pH 9.05, slope of line=2.1)[16]

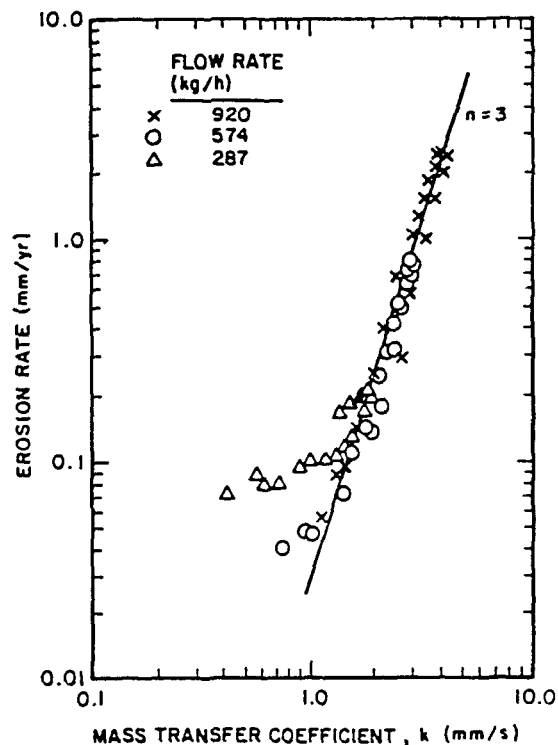


그림 5. Orifice관 아래방향으로 흐르는 탈산소 수중에서 물질이동계수의 변화에 따른 연강의 침식-부식속도(148°C, pH 9.05)[16]

분포되기 때문에 이에 따라 침식-부식속도가 광범위하게 변화될 수 있음을 의미한다.

이와 더불어 표면의 거칠기, 용접부의 돌출 부분, 표면의 불규칙도와 같은 변화들은 물질이동계수를 크게 변화시킬 수 있는 요인으로 작용한다. 특히, 침식-부식 과정 중 자체적으로 발생하는 표면의 거칠기는 물질이동계수를 높이는 결과를 초래하므로 이에 따른 침식-부식의 가속이 유발될 수 있다.

2.3.2. 환경적 요인

2.3.2.1. 온도의 영향

온도는 탄소강과 저합금강의 침식-부식 저항성에 영향을 미치는 중요한 인자이다. 대부분의 연구결과에 따르면, 단상 조건인 경우 80~230°C에서 그리고 2상 조건인 경우 이보다 높은 140~260°C의 온도 범위에서 침식-부식이 가장 많이 발생하는 것으로 알려져 있다.

많은 실험결과[16, 24, 27], pH 9.05의 암모니아-탈산소 수중에서 탄소강의 침식-부식은 중간 영역의 온도에서 가장 많이 발생하는 것으로 나타났다. 이러한 최대치의 경향은 유속과 물질이동의 상승에 따라 더욱 뚜렷해진다(그림 6 참조). 침식-부식 정도의 최대치에 해당하는 정확한 온도 범위가 pH 및 기타 환경적 요인에 의해 변화되지만, 발전소 경험에 의하면 단상의 경우 130~150°C [24], 2상의 경우 약 180°C 또는 150°C [27]에서 나타나고 있다. 그러나 최근 Tomlinson [28]은, 영국의 고속로 중발계통내 유속제어용 ferrule부가 300°C 근처에서 약 3mm/년에 해당되는 심한 침식-부식을 겪었음을 보고하였으며, 실제 경수로형 원전의 경우도 100~160°C 사이에서 이와 유사한 심한 침식-부식이 발생됨을 볼 수 있다. 이러한 심한 침식-부식은 후술하는 재료의 영향으로 부터 발생하는 예외적 현상으로 해석되고 있으며, 재료내 크롬성분이 낮을 때 이와 같은 현상이 나타나는 것으로 알려져 있다. 따라서 다시 한번 강조해야 할 사항은, 발전소에서 일어나는 실제 현상을(주로 운전시간 15,000시간 이상의 범위) 단기간의 실험으로 예측한다는 것이 어렵기 때문에 결과 해석시 신뢰성 향상을 위해 주의해야 한다는 점이다.

2.3.2.2. pH의 영향

계통수의 상온 pH 값이 9.2 이상으로 증가하면 탄소강과 저합금강의 침식-부식 정도가 1/10 이하로 급격히 떨어진다(그림 7 참조). 이 결과는 급수가열기의 침

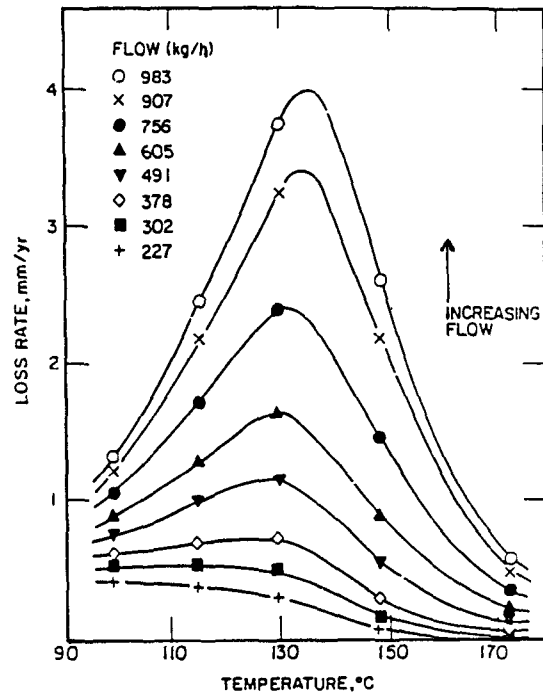


그림 6. Orifice관 후반부에서의 연강의 침식-부식 속도와 온도의존성(탈산소수, pH 9.05)[24]

식-부식 손상에 대한 연구결과와 정성적으로 일치하는 것으로서[13], 침식-부식은 pH < 9.0 범위에서 대부분 발생되고 pH > 9.2 범위에서는 관찰되지 않는 것으로 알려져 있다.

Bignold 등[16, 23]의 결과에 의하면, 암모니아-탈산소 수중에서 탄소강의 침식-부식은 pH의 증가와 함께 감소하나, 데이타의 산란이 커서 pH 의존도를 정확히 결정하기가 어려운 것으로 보고되었다. 한편 Apblett [29]는 99°C, pH 8.0~9.5 범위에서 pH 의존도가 작다는 상반된 결과를 얻었다. 또한 Berge 등[17]은 pH 조절을 위해 첨가되는 휘발성 염기의 영향을 고려한 225°C 탈산소 수중의(상온 pH 9.2) jet 충돌시험으로부터, 암모니아가 첨가된 경우 morpholine 첨가시 보다 거의 5배에 달하는 매우 큰 금속손실율이 나타남을 알았다. Morpholine 첨가시 침식-부식 정도가 낮게 나타나는 것은 고온에서 높은 pH 값이 얻어지는데 기인하는 것으로 해석된다. 그리고 2상 조건에서도 morpholine의 첨가가 유익한 것으로 보고되고 있으며[21], 이 역시 암모니아가 첨가에 비해 물-증기간의 분배계수의 상승이

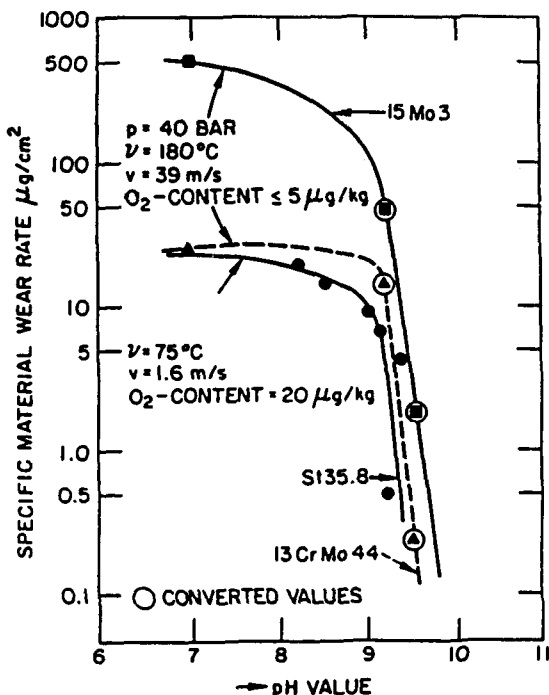


그림 7. 중성수 중 침식-부식에 의한 마모속도에 미치는 pH의 영향[7]: St35.8 - A414 Gr. B(탄소강), 15 Mo3 - A161 Gr. T1(0.5 Mo), 13CrMo44 - A213 Gr. T12(1Cr-0.5Mo)

액상의 pH를 높여 주기 때문으로 해석된다.

2.3.2.3. 용존산소 농도의 영향

수중의 용존산소의 존재가 침식-부식 저항성을 향상시킨다는 연구결과가 많이 보고되어 왔다[27]. 38~204°C 범위의 순수한 물(중성 pH)중의 산소농도를 1 ppb에서 200 ppb로 증가시킬 경우, 탄소강으로 부터의 철성분 방출량이 약 1/100 정도로 줄어든다[10]. 따라서 실제의 경우 침식-부식 거동도 이러한 영향을 받을 것이 예상된다. 독일의 화력 발전소의 경우 산소투입 중성수와 산소-암모니아 혼합 급수내에는 300 ppb 이상의 산소를 첨가하고 있다[30]. 이러한 발전소에서는 침식-부식 손상이 없었으며, 급수내에도 매우 적은 양의 철 성분만이 검출되고 있다. 위의 조건과 같이 물의 순도를 조절하는 것이 매우 어려운 것으로 알려져 있는데, 그 이유는 비교적 고농도의 산소가 함유된 용액 중에 염소 이온 또는 황화물 이온(SO_4^{2-})과 같은 부식성

음이온이 소량만 존재하여도 부식속도가 매우 커지기 때문이다.

침식-부식 억제에 요구되는 산소의 정확한 양은 침식되는 표면에 대한 산소의 물질이동계수와 금속손실 속도에 의해 결정된다. 침식-부식을 완전히 억제하는데 필요한 산소양의 상한치는 다음 식에 따라, 진행 중의 침식-부식 속도가 균형 잡히는데 요구되는 산소의 물질이동 속도를 계산함으로써 얻을 수 있다.

$$K_{O_2} [O_2] \rho_w = \text{erosion-corrosion rate} \quad (5)$$

여기서, K_{O_2} : 국부적 산소 물질이동계수

$[O_2]$: 침식-부식 억제에 요구되는 용액 중 산소농도

ρ_w : 물의 밀도

그림 8은 150°C 시험결과에 근거하여[31], 침식-부식에 미치는 용존산소의 영향을 도표화 한 것이다. 식(5)로 부터 임계 산소농도에 대한 기술기의 이론치가 0.285로 얻어지는데 반해, 실제 실험결과는 이보다 약 4배 정도 크게 나타나지만 이들의 상관관계는 비교적 만족스러운 것으로 여겨진다. 따라서 이 결과는 운전조건이 비슷한 발전소보다는 서로 다른 운전조건을 갖는 발전소의 침식-부식을 평가하는데 유익하게 사용될 수 있다. 탈산소 급수를 사용하는 조건에서는 침식-부식이 심각한 문제로 부각되지만 산소농도를 약간 높인다면 침식-부식 민감도를 줄이는데 효과적일 수 있다. 발전소 운전시 참고할 수 있는 마참가지의 유익한 결과로서, Bignold 등[18]은 250°C 이상의 온도 범위에서 hydrazine과 H_2 와 같은 환원제가 비교적 많이 함유된 경우에도 용존산소가 침식-부식을 억제시킨다는 사실을 알았다. 이 온도 이하, 특히 150°C 부근에서는 환원제에 의한 산소의 환원이 충분히 느린 속도로 진행되므로 용존산소의 침식-부식 억제작용이 유지된다고 하였다.

이상에서 살펴본 바와 같이, 원전 운전조건에서 계통수의 산소농도를 일정 범위까지 높여 주는 것이 침식-부식 현상을 억제시키는데 효과적이라는 점을 알 수 있으나, 이 경우 증기발생기의 전전성에 미치는 영향을 반드시 검토해야만 한다.

2.3.2.4. 수중의 불순물과 첨가제의 영향

대부분의 실험이 중성 또는 암모니아가 첨가된 수중에서 그리고 전도도가 매우 낮은 $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 이하의 급수

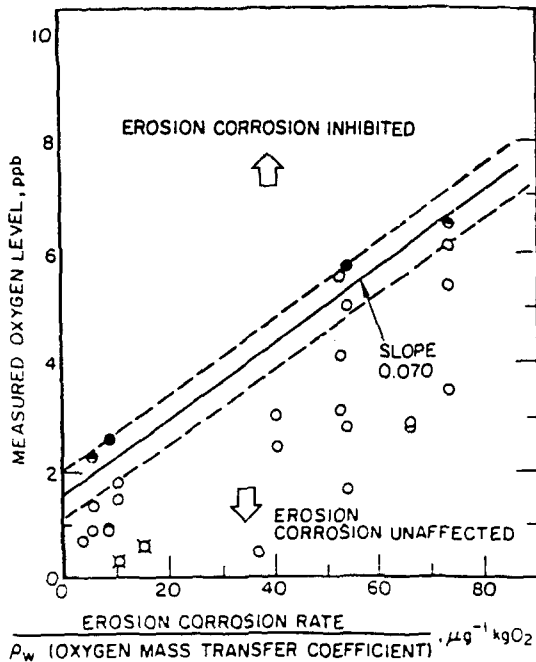


그림 8. 150°C 수중에서 연강의 침식-부식 억제에 요구되는 산소농도[31] : ● : 침식-부식 억제, ○ : 침식-부식 촉진, ○ : 서서히 진행 또는 장기간 경과 후 억제

를 사용하는 단상 조건에서 수행되었다. 한편 염소이온, 황화물 이온과 같이 Fe^{2+} 이온과 복합적으로 작용하여 식 (3)의 마그네타이트 용해도에 영향을 미치는 것으로 알려진 음이온 불순물 영향에 대한 연구가 거의 수행된 바 없다.

침식-부식의 기본 개념에 따르면 식 (3)에서 어떠한 성분이라도 마그네타이트의 용해를 촉진시킬 수만 있다면 침식-부식이 가속될 수 있다. 이와 같은 일은 중성의 급수내에 산성의 불순물이 존재할 경우 잘 일어난다. 예로서 복수기(condenser)에서 공기누설로 인해 CO_2 가 불순물로 급수내에 들어갈 경우 특히 위험하다. 그러나 이러한 CO_2 가 탄산염 또는 기타의 유기질 불순물로 부터 분해되어 생성될 수 있다는 점도 고려하여야 한다. 초산과 같은 유기산은 고온의 수용액중에서도 매우 안정하기 때문에[32] 마그네타이트의 용해를 충분히 촉진시킬 수 있는 위험한 불순물로 작용한다. 이러한 물질들은 유기질 불순물, 이온교환 수지로 부터 분해되어 생성될 수 있다. 특히 morpholine이나 암모니아를 대체

하기 위해 amine 계통을 사용하는데 있어서 큰 단점은 이들의 분해생성물로 부터 CO_2 또는 카르복실기 산이 생성될 수 있다는 점이다. 이럴 경우 양이온 전도도의 증가가 미량의 누설을 감지할 수 없게끔 하는 문제가 발생된다[33].

2.3.3. 재료적 요인

강의 화학조성 역시 고온의 물과 증기(wet steam) 중 침식-부식 거동에 큰 영향을 미친다. 탄소강의 경우 침식-부식에 대한 민감도가 매우 크며, 오스테나이트 스테인레스 강은 큰 영향을 받지 않는다[6].

강중에 크롬을 첨가할 경우 단상과 2상 조건에서 공히 침식-부식 저항성이 향상되는 것으로 알려져 있다 [20, 21, 27]. 1wt %보다 적은 양의 크롬이 첨가된 경우에 있어서도 침식-부식이 일반 탄소강에 비해 1/10 이상으로 줄어든다(그림 2 참조). 그러나 일부 발전소의 구조재에서는 여전히 허용치 이상의 용해성 철성분이 방출되기 때문에, 이러한 경우 2wt %이상의 크롬을 함유한 강이 사용되어야 한다[20, 34].

발전소의 실제 수질조건과 같은 조건에서 탄소강과 합금강의 침식-부식에 미치는 합금원소의 영향을 체계적으로 연구한 내용은 거의 없다. Heitmann 등 [35]이 여러 종류의 상업용 강을 사용하여 유속과 온도의 영향을 연구한 바 있지만, 이들의 결과에서 주 합금원소들의 영향을 분리해서 평가하는 것은 불가능하다. 그러나 이러한 결과에서 분명히 알 수 있는 것은 크롬 함량을 증가시킨 저합금강의 침식-부식 저항성이 향상되었다는 점이다. 탄소강을 1 Cr-0.5 Mo 강으로 대체시킬 경우 빠른 유속과 최고 온도범위 조건에서 침식-부식 속도가 거의 1/100 만큼 줄어들음을 알 수 있다.

고온의 물 조건에서 시험된 1 Cr-0.5 Mo 강의 산화막을 분석한 결과에 의하면[18], 선택적인 철의 용해가 크롬성분을 많이 함유하는 산화막을 형성시키는 것으로 나타났으며, 이러한 산화막의 형성으로 침식-부식 저항성이 향상됨을 알 수 있었다. 산화막내 크롬성분의 증가는 기저금속내 크롬성분의 5~10배에 달하며, 산화막/용액 계면에서 조차 수배에 이르는 결과를 보이고 있다. 반면 Mo의 증가는 나타나지 않는다. 이러한 결과들은 앞서 기술한 바 있는 발전소의 탄소강 재질 ferrule에서 비정상적으로 크게 나타난 침식-부식 손상 원인을 해석하는데 뒷받침되는 것으로서[28], 이들 재료의 크롬량이 0.006%로 너무 낮아 침식-부식 저항에 기여할 수 있

는 산화막을 형성할 수 없었기 때문에 발생된 손상임을 알 수 있다.

한편 Mo, Cu의 경우 산화막내에 이들 성분이 증가되는 현상이 나타나지 않는다. 이러한 결과로 부터 Cr을 동시에 첨가시키지 않고, Mo 만을 0.5wt%이상 첨가하는 것이 침식-부식 저항성을 꾀한다는 방법에 있어서 무의미하다는 것을 알 수 있다. Cr의 첨가가 침식-부식 저항성 향상에 효과적이라는 점은, 고온의 물 분위기에서 Cr 산화물의 용해도가 극히 낮다는 점과 $(\text{Fe}_x\text{Cr}_y)\text{FeO}_4$, $(x+y=2)$ 의 Cr 스피넬 구조로 부터 이해되고 있다.

3. 해외 원전의 침식-부식 손상사례

1986년 12월 미국 Surry Unit 2 발전소의 급수 배관 부에서 대형 파손사고가 발생한 이후, 여러 발전소에 대해 검사를 행한 결과 배관재의 침식-부식 손상사례가 많은 것으로 밝혀졌다. 따라서 본 내용에서는 몇몇 PWR 발전소에서 경험한 손상사례를 소개하기로 한다.

3.1. Surry Unit 2 발전소

1986년 12월 주급수 펌프 A로 이어지는 직경 18인치의 흡입 배관부(suction line)가 파단되어 4명이 사망하는 대형사고가 발생하였다. Condensate 급수계는 직경 24인치의 header로 부터 18인치의 흡입부로 이어져서 급수 펌프에 이르도록 되어 있다. 이 부분 라인의 온도는 약 188°C, 압력은 약 370 psig, 최대유량은 5×10^6 lb/hr 이었다. 배관내의 유체는 증기상이 전혀 없는 액상으로 추정되었으며, 조사결과 아래의 내용이 밝혀졌다.

- i) 배관재는 ASTM A-106 Grade B의 탄소강, 직경 18 인치, 공칭 배관두께 0.5 인치(1.27cm)
- ii) 팔꿈치형 배관재(elbow material)는 ASTM A-234 Grade WPB 탄소강, 공칭 두께 0.5 인치
- iii) 팔꿈치 배관부의 국부적 측정위치에서 두께가 0.046 인치로 얇아졌음
- iv) Header의 유속은 3.05 m/s, 배관의 유속은 4.32 m/s임
- v) 팔꿈치 부분에서 2개의 파단이 발생되었음. 파단 부는 두 부분에서 공히 4인치 정도 벌어졌으며, 용접부에서 2인치 거리에 위치하고 있음.

그리고 파손부위 배관재, elbow, 용접부 재질의 기계. 화학적 성질이 같은 재질에서 예상되는 것과 일치함을 알았다. 모든 파단이 연성파단이며 elbow와 배관의 두께가 얇아진 것이 명백히 단상 조건에서의 침식-부식에 의한 것임을 밝히고 있다[36]. 그리고 이 사고를 단상에서의 침식-부식 손상의 첫번째 사례로서 믿었다.

3.2. Trojan 발전소

문헌에 의하면, 단상의 침식-부식 손상이 Surry Unit 2 발전소의 경우 처음이 아님을 밝히고 있다[37]. 최초의 사고는 1985년 3월 9일 Trojan 발전소에서 발생하였으며 관련 보고서와 전문가들의 검토결과에 따르면 단상의 침식-부식이 손상원인이었음을 알 수 있다.

파단은 직경 14인치의 heater drain pump discharge pipe에서 발생하였으며, 파단위치는 용접부에

표 1. Trojan 발전소 파단/ 사용 배관재의 화학적-기계적 특성 비교

	Failure Material	SA 106 Grade B Req.	
Chemical Analysis (wt %)	C 0.24	0.30 max.	
	Mn 0.80	0.29-1.06	
	Si 0.22	0.10 min.	
	S 0.018	0.058 max.	
	P 0.005	0.048 max.	
	Cu 0.021		
	Ni 0.02		
	Cr 0.02		
	Mo 0.003		
	V 0.02		
	Al 0.025		
Mechanical Properties	Hardness R _b 75.2		
	UTS (est.) 66 ksi	60 ksi spec. min.	
	YS (est.) 37 ksi	35 ksi spec. min.	
ASTM		7-8 Base Material	
Grain Size		10 WHAZ	

인접한 곳이었다. 파단부 내부는 침식-부식에서 전형적으로 나타나는 부채꼴 모양의 손상형태를 보이고 있었다. 표 1은 파단된 배관재의 기계적 성질, 화학성분과 원래 이 재료의 기본적 요건을 비교한 것이다. 이로부터 사용된 재료가 SA 106 Grade B에 만족되는 사양을 가짐을 확인할 수 있었으며, 파손 재료의 Cr, Ni, Cu 성분이 0.02% 이하로 매우 낮았던 점으로 미루어 보아 침식-부식 저항성이 낮은 재료로 판명되었다. 또한 미세조직 검사결과도 A 106 Grade B 탄소강에 비해 정상적이었던 것으로 판명되었다. 따라서 이 경우 파손이 단상 조건에서의 침식-부식에 의해 일어난 것으로 결론지었다.

3.3. Haddam Neck 발전소

이 발전소의 배관 파손은 Trojan 발전소 사고발생 7

일 후인 1985년 3월 16일 급수배관에서 발생하였다. 발전소 직원들의 검토에 따르면[38], 파손이 직경 6인치 의 301 탄소강에서 발생되었으며 그 크기가 $1/2 \sim 2 1/4$ 인치 정도였다. 정규의 파손해석이 수행되지는 않았으나, 검토결과 camflex 밸브 인접부위에서 파손이 발생하였으며 운전조건은 압력 220 psia, 온도 199°C, 평균 유속 7.34 ft/s 이었던 것으로 밝혀졌다. 이러한 온도와 압력조건은 물과 증기의 평형상태에 해당되므로 (평형점 220.8 psi, ~200°C), 발전소 측에서는 2상 조건에서 발생되는 캐비테이션에 의한 손상으로도 의심하였다.

표 2는 여러 utility에서 경험한 침식-부식 손상의 일부 예이다. 이에 의하면, Surry Unit 2와 Trojan을 제외한 모든 침식이 2상에서 발생되었음을 확인할 수 있다. 이러한 검토로 부터 실제 Surry Unit 2의 사고 이후 모든 utility들은 침식-부식 문제가 더 심각해지기 전에 이를 검사·진단하고자 하는 계획을 착수하였다.

표 2. 여러 Utility의 침식-부식손상 경험사례

Utility	Part/ System
Toledo Edison	MSR to Condenser (Drains, Large and Small) Reheater Steam Line to Aux. Boiler Aux. Boiler Sparger O.T.S.G. Blowdown Line to Condenser H.P.F.W. Heater to Deareator Heater
New York Power Authority	Cross Over /Cross Under Line - PWR Cold Reheater - PWR Ext. Line to LP Heater (M.C. 10%) - BWR F.W. Discharge Line to LP Heater - BWR
Baltimore Gas & Electric	Ext. Steam from Cold Reheater Third Stage Ext. to the H.P.F.W. Heater MSR Drains First Stage MSR Drain Tank to F.W. Heater S/G Blowdown (2, 4, 6 inch lines) F.W. Recirc. Lines H.P.F.W. Heater Drain to Fifth F.W.H.
WPPSS	Aux. Boiler Problems
Duquesne Power	No Piping Problems (Beaver Valley) MSR Cold Reheater
Omaha Public Power District	Ext. HP Turbine Lines - MS no MSR's Ext. Drain from LP Turbine (2") - "

4. 결 론

고온의 물 분위기에서 발생하는 탄소강과 저합금강의 침식-부식 현상에 미치는 주요 영향인자에 대한 정성적 평가들이 많이 이루어 졌으나, 연구결과에 있어서 일치되지 않는 점들이 많다. 수년전 까지만 해도 200°C 이상의 온도에서는 침식-부식이 발생되지 않는다는 것이 대부분 인정되어 왔으나, 최근 250°C 이상에서도 심각한 침식-부식 현상이 보고되고 있는 것이 대표적인 예이다. 침식-부식 문제 해결에 도움이 될 수 있는 권고사항을 정리하면 다음과 같다.

i) 구조적 요인으로 인해 계통내 유체의 유속과 국부적 와류를 줄이는 것이 어려울 경우, 단상 조건에서는 2wt % 정도의 Cr을 함유하는 재질을 사용하는 것이 바람직하다.

ii) 2상 조건의 경우, 침식-부식 저항성을 향상시킬 수 있는 합금원소가 좀 더 많이 첨가된 재질을 사용하는 것이 좋다.

iii) 특정 조건하에서, pH의 상승 또는 산소첨가에 의한 수질조건의 개선이 침식-부식을 개선시킬 수 있는 좋은 방법일 수 있다.

iv) 침식-부식 해석 모델 대부분이 금속손실 정도를 예측할 수 있는 능력을 지니고 있다.

그러나 분위기 조건의 미소한 변화에 의해서도 예측치 못한 심각한 침식-부식 손상이 유발될 수 있다는 점을 유념해야 할 것이며, 따라서 모델을 이용한 침식-부식 평가시 각 모델이 설정한 기본조건과 적용범위내에서 손상 해석이 고려되어야 할 것이다.

그리고 침식-부식 현상의 개선과 이의 대책 수립을 위해서는 앞서 살펴본 내용 외에 발전소 현장에서의 침식-부식 현상 모니터링법의 개선, 급수 수질조건의 영향 평가, 실험결과들의 정밀 비교·분석 등의 분야를 깊이 있게 연구해야 할 것으로 제시되고 있다.

참고문헌

1. "Water Chemistry and Corrosion in the Steam-Water Loops of Nuclear Power Station," Conf. ADERP, Electricite de France, Seillac, France, Mar., (1980)
2. "Corrosion-Erosion of Steels in High Temperature Water and Wet-Steam," Electricite de France, Ph. Berge and F. Kahn (ed), Les Renardieres, France, May, (1982)
3. Water Chemistry of Nuclear Reactor System 2, BNES, London, (1981)
4. Water Chemistry of Nuclear Reactor System 3, Vol.1 and 2, BNES, London, (1983)
5. Water Chemistry of Nuclear Reactor System 4, BNES, London, (1985)
6. G. Cragnolino, "Erosion-Corrosion in Nuclear Power System-An Overview," CORROSION/'87, NACE, Houston, Texas, paper No. 86., (1987)
7. "Review of Erosion-Corrosion in Single-Phase Flows," NUREG/CR-5156, Argonne National Laboratory, Apr., (1988)
8. H.W. Townsend, Jr., *Corrosion Sci.*, **10**, 343 (1970)
9. P.R. Tremaine et al., *J. Soln. Chem.*, **9**, 415 (1980)
10. E.G. Brush et al., *Corrosion*, **28**, 129 (1972)
11. L. Tomlinson, *Corrosion*, **37**, 591 (1981)
12. F.H. Sweeton et al., *J. Chem. Thermodynamics*, **2**, 479 (1970)
13. J.A. Beavers et al., "Corrosion-Related Failures in Feedwater Heaters," EPRI CS-3184, Palo Alto, CA, July, (1983)
14. G.J. Bignold et al., *Nucl. Engr. Int.*, June, p. 37 (1981)
15. C.J. Czajkowski, "Metallurgical Evaluation of an 18-inch Feedwater Line Failure at the Surry Unit 2 Power Station," NUREG/CR-4868, Brookhaven National Laboratory, Mar., (1987)
16. G.J. Bignold et al., "Erosion Corrosion in Nuclear Steam Generators," Ref. 3, p. 5.
17. Ph. Berge et al., "Effects of Chemistry on Erosion-Corrosion of Steels in Water and Wet Steam," Ref. 3, p. 19.
18. G.J. Bignold et al., Ref. 4, p. 219.
19. G.A. Delp et al., "Erosion-Corrosion in Nu-

- clear Plant Steam Piping : Causes and Inspection Program Guidelines," EPRI NP-3944, Palo Alto, CA, Apr., (1985)
20. R. Svoboda et al., "Erosion-Corrosion of Steam Turbine Components, "Corrosion in Power Generating Equipment, M.O. Speidel and A. Artens, eds., Plenum Press, New York, p. 269, (1984)
 21. J.P. Cerdan et al., "Erosion-Corrosion in Wet Steam-Impacts of Variables and Possible Remedies," Ref. 1.
 22. J.F. Gulich et al., "L'Erosion-Corrosion dans les Pompes d'alimentation et d'extraction. Recherches et Choix des Matériaux," Ref. 1.
 23. G.J. Bignold et al., Proc. 8th Int. Congress Metallic Corrosion, DECHEMA, West Germany, Vol.II, p. 1548 (1981)
 24. G.J. Bignold et al., Ref. 2, paper No. 12.
 25. B. Poulson, *Corrosion Sci.*, **23**, 391 (1983)
 26. M.W.E. Conoy, "Erosion-Corrosion: The Calculation of Mass Transfer Coefficients," CERL RD/L/N 197/80 Central Electricity Research Laboratories, Leatherhead, UK, Nov., (1980)
 27. M. Izumiya et al., "Corrosion and/or Erosion in BWR Plants and Their Countermeasures," Water Chemistry and Corrosion Products in Nuclear Power Plants, IAEA, Vienna, Austria, p. 61 (1983)
 28. L. Tomlinson et al., *Br. Corros. J.*, **22**, 45 (1987)
 29. W.R. Apblett, *Am. Power Conf.*, **29**, 751 (1967)
 30. P.H. Effertz, *Der Maschinenschaden*, **53**, 6, 217 (1980)
 31. I.S. Woolsey et al., Ref. 5, p. 337.
 32. G. Cragnolino et al., Corrosion/86, NACE, Houston, Texas, paper No. 86.
 33. J. Garaud, Ref. 2, paper No. 9.
 34. R. Svoboda et al., Ref. 4, p. 261.
 35. H. Heitmann et al., Ref. 4, p. 243.
 36. Ph. Berge et al., "Summary and Conclusions of the Meeting," Ref. 2.
 37. "Power Reactor Events," USNRC, NUREG/BR-0051.
 38. Telecon, C. Czajkowski, T. Trainor (Yankee Atomic), May, (1987)