

# 증기발생기의 부식 손상과 방식 대책



이 규 화(KIMM 재료공정연구부)

- '66 - '72 서울대학교 금속공학과 (학사)
- '77 - '82 미국 OHIO 주립대학 금속공학과 (석,박사)
- '82 - '83 미국 OHIO 주립대학 Post Doctor
- '83 - '85 미국 Nalco Chemical Compang
- '85 - 현재 한국기계연구원 책임연구원

## 1. 서 론

지난 1978년에 우리나라 최초로 원자력 발전 시대를 연 고리 1호기를 필두로 올해까지 총 12기의 원자로가 건설되어 운영되고 있고 앞으로 10기의 원자로가 추가로 건조되고 있거나 또는 계획되고 있다. 우리나라의 총 발전 용량 가운데에서 현재 3분의 1 이상을 원자력 발전이 차지하고 있고 앞으로도 지속적인 팽창이 예상됨에 따라 원자력 발전의 안전성 확보가 에너지 수급은 물론 국민의 건강과 자연 환경에 미치는 영향이 심대하므로 그 어느때보다도 원자력 발전 설비의 부식으로 인한 열화 문제가 중요하게 부각되고 있다.

원자력 발전소의 많은 장치들 중에서 증기발생기는 부식 문제로 인하여 원자력 발전의 안전성을 위협하는 경우가 많이 있어 전 세계적으로 이에 대한 연구와 개선이 꾸준히 이루어지고 있다. 우리나라에서도 고리 1호기의 증기발생기 전열관의 부식이 심각하게 진행되어 원래 30년의 설계 수명을 못 채우고 내년에 개선된 재질의 전열관으로 교체하기로 결정되었다. 한편 원자력 발전소 건설의 국산화율이 90%를 상회하는데 비해 원자력 설비 재료의 국산화는 40%도 되지 않고 있어 증기발생기 전열관 재료의 국산화가 검토되고 있는 것과 함께 현재 가동중인 원전의 수명 관리를 위하여서도 증기발생기 재료의 부식 문제는 중요하게 인식되고 있다.

본 고에서는 증기발생기의 개괄에 이어서 전열관에서 일어나는 부식 손상의 종류, 형태, 원인등을 살펴보고 이에 대하여 어떠한 방식 대책

이 취해지고 있는 가를 고찰해 보았다.

## 2. 증기발생기(Steam Generator)

국내에는 현재 10 기의 가압형 경수로(Pressurized Water Reactor)와 2 기의 중수로 (Heavy Water Reactor) 가 운영되고 있다. PWR은 노

내에서 발생한 열을 1차 냉각수(Primary Coolant)에 의하여 냉각한 후 고온 고압의 상태로 (약 300 °C, 2,000 psi) 원자로와 증기발생기를 순환하도록 되어있다. 증기발생기 내부에서는 전열관의 내부로 1차 냉각수가 통과하면서 전열관 외부의 2차 냉각수 (Secondary Coolant)를 가열하여 수증기를 발생시켜고 생성된 수증기는

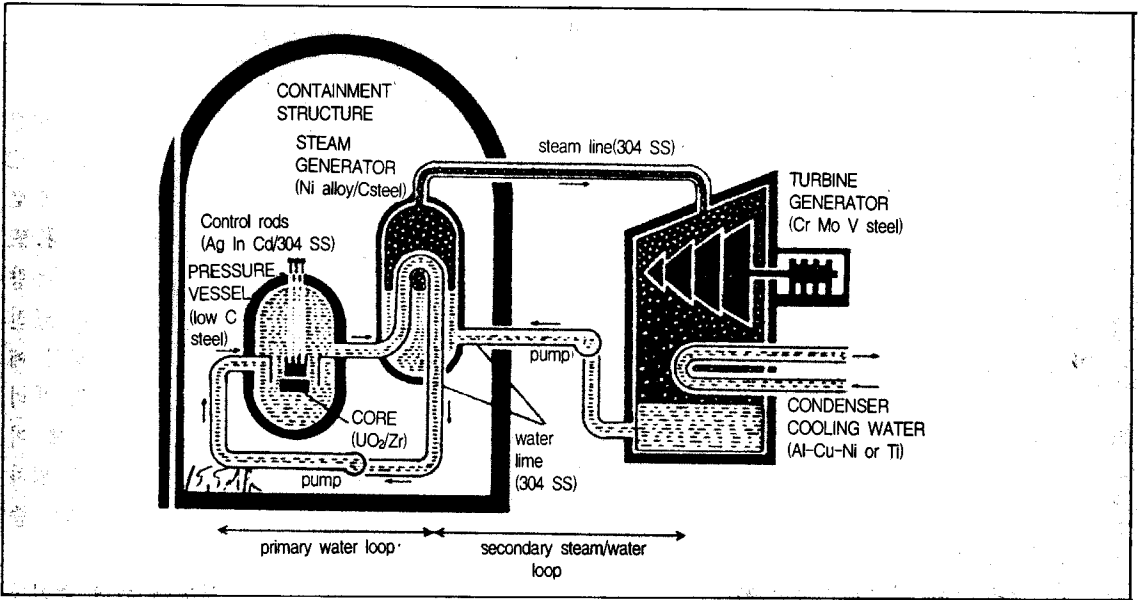


그림 1. 가압경수로 개요도

표 1. PWR 원전 냉각수 계통의 수화학 조건

Primary Coolant		pH at 25°C	Conductivity μS/cm	Dissolved Oxygen ppb	Hydrogen cc/Kg H <sub>2</sub> O	Cl, ppb	F, ppb	B, ppm	SO <sub>4</sub> ppb	PO <sub>4</sub> ppb	Li, ppm	Suspended Solids, ppb	
		6.9	11	<5	25-50	<50	<50	300	<50	-	1.0	<350	
Secondary Coolant		pH at 25°C	Conductivity μS/cm	Dissolved Oxygen ppb	Hydrazine, ppb	Cl, ppb	Na, ppb	B, ppb	SO <sub>4</sub> ppb	PO <sub>4</sub> ppb	Fe, ppb	Cu, ppb	
		Feedwater	~9.0	≤0.2	<5	>100-	-	-	-	-	-	<5	<1
		Blowdown	~9.0	≤0.8 ; ~0.15	-	-	<20 ; ~2	<20 ; ~2	원전고유 프로그램	<20 ; ~3	원전고유 프로그램	-	-
Condensate		-	-	<10 ; 평균 2 이하	-	-	-	-	-	-	-	-	

증기발생기 상부의 기수분리기와 출구 노즐을 통하여 밖으로 나가서 발전 터빈을 돌린 후 컨테이너에서 응축되어 다시 증기발생기의 하부로 재순환하도록 되어있다. 그림 1. 증기발생기는 고온 고압의 가동조건과 1, 2차 냉각수의 순환에 따른 불순물의 농축으로 인하여 혹심한 부식 환경을 견디어야 하는데 특히 1차 냉각수는 연료봉과 접촉하기 때문에 방사능 물질을 포함할 수 있고 만일에 전열관이 부식으로 인하여 관통되어 1차 냉각수가 누설된다면 2차측 냉각수가 방사능에 오염되고 다시 발전기가 오염되는 심각한 문제를 야기하게 되어 원전 사고로 발전하게 될 수도 있는 것이다. PWR 원전의 1, 2차 냉각수 계통의 수화학 조건은 표 1.과 같다.

그림 2.에 보인 것과 같이 증기 발생기의 구조는 탄소강 구조물에 오스테나이트 합금을 피복 (Cladding) 한 셸과 U자 형의 내식 합금의 전열관 (Heat Transfer Tubing) 묶음과 이를 지지하는 지지판 (Tube Support Plate)과 관판 (Tube Sheet) 등으로 되어있다. 전열관의 재질은 주로 고 니켈-크롬-철 합금인 Alloy 600 이 사용되어 왔으나 최근에 건설되는 원전은 내식성이 더욱 우수한 Alloy 690 이 주로 선택되고 있다. Alloy 600 과 690의 주요 사양은 표 2.에 보는 바와 같다. 원전 건설 초기에는 스테인레스강으로 제작되었던 전열관이 1960년대 이후 Alloy 600 으로 대체 선정되었던 까닭은 이 합금이 염소이온이 존재하는 고온의 수질 분위기

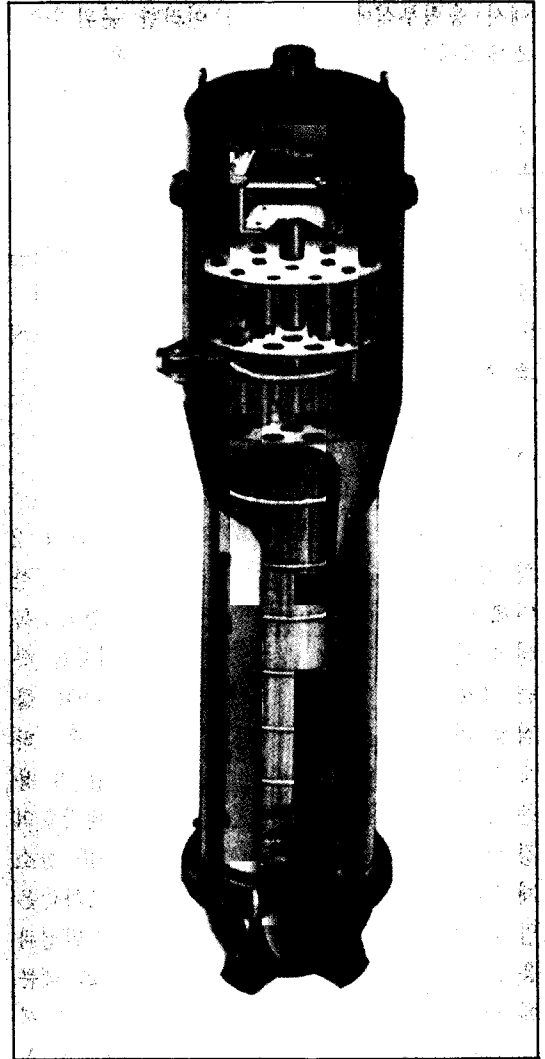


그림 2. 증기발생기

표 2. Alloy 600 과 690 의 화학조성과 기계적 특성

(ASME PV & B Code Section II SB 163)

Chemical Composition		Ni(%)	Cr(%)	Fe(%)	Mn(%)	C(%)	Cu(%)	Si(%)	S(%)
	Alloy 600	72.0 min	14.0-17.0	6.0-10.0	1.0 max	0.15 max	0.5 max	0.5 max	0.015 max
Alloy 690	58.0 min	27.0-31.0	7.0-11.0	1.0 max	0.15 max	0.5 max	0.5 max	0.015 max	
Mechanical Property Requirements		Tensile Strength(MPa)			Yield Strength(0.2% offset)(MPa)		Elongation(%) (2 in. or 50 mm)		
	Alloy 600	552 min			241 min		30 min		
	Alloy 690	586 min			241 min		30 min		

에서 응력부식에 강하고 또 이러한 분위기에서 스테인레스강이나 탄소강과 함께 사용할 수 있기 때문이었다. Type 304 스테인레스강 재질의 전열관은 염소 이온과 수산화 이온에 의한 응력부식이 심하게 발생하였다. 그런데 Alloy 600 마저도 응력부식을 완전히 제거하지 못하는 것으로 판명되자 최근에는 Alloy 690을 사용하는 것이 세계적인 추세이다. 고리 1호기 역시도 98년에 Alloy 690을 사용한 증기발생기로 교체될 예정이다.

### 3. 증기발생기의 부식 손상

표 1.에서 보인 것과 같이 PWR 원전의 1, 2차 냉각수 계통은 원전 설비의 부식을 최대한 억제하기 위하여 엄격한 조건으로 운전되도록 되어 있다. 즉, 1차 냉각수는 감속재 역할을 하는  $\text{HBO}_3$  와 약알칼리성 pH 조절용  $\text{Li}(\text{OH})_2$  를 적정 비율로 첨가하고 환원성 분위기를 유지하도록 하기 위하여 25 ~ 50 cc(STP)/Kg 의 용존 수소를 별도로 규정하고 있다. 2차 냉각수의 경우에는 pH 조절을 위한 Amine 과 용존 산소 제거용 Hydrazine을 첨가한다. 대체로 1차측은 엄격하게 운전이 되지만 2차측은 증기의 발생과 응축 과정에서 수반되는 화학 조성의 변화 때문에 엄격한 수처리 관리가 용이하지 않다. 또 복수기의 누설에 따르는 해수의 유입 가능성이 항상 문제가 되고 있다. 이에 따라 증기 발생기는 그동안 적지 않은 부식 문제에 시달려 왔으며 부식 현상은 1차측과 2차측에서 모두 발견되고 있다. 그림 3. 에 증기발생기에서 많이 발생하는 부식 손상 유형을 각 부위별로 나타내었다.

전열관의 손상은 균열성과 비균열성 결합이 있는데 균열성으로는 응력부식균열(Stress Corrosion Cracking) 이 가장 대표적이고 이 밖에도 입계 부식(Intergranular Attack) 이 발견되고 있다. 비균열성으로는 퇴적된 슬러지 부위에서 주로 발생하는 공식(Pitting) 과 두께

감소, 전열관과 지지구조물 사이의 틈새에서의 두께 감소와 산화철(Magnetite) 생성으로 인한 눌림(Denting) 현상등이 있다.

1차 계통수측에서 발생하는 응력부식균열을 PWSCC (Primary Water Stress Corrosion Cracking) 이라고 하는데 Alloy 600 전열관에서 특히 잔류 응력이 높은 부위인 확관 부위와 U-bend 부위에서 주로 발견되고 있다. 그리고 Denting 에 의하여 전열관이 변형된 부위에서도 PWSCC 가 관찰되었다. 2차측에서 발생하는 균열성 결합은 ODSCC (Outside Diameter Stress Corrosion Cracking) 이라고 하고 주로 불순물이 농축되기 쉬운 부위인 전열관과 지지구조물 또는 퇴적 슬러지와 틈새에서 발생하고 있다.

Alloy 600의 PWSCC 는 증기발생기의 가동율을 저하시키는 가장 중요한 결함중의 하나로서 많은 연구의 표적이 되었으나 아직까지 확실한 해석을 얻지 못한 채로 결정립계(Grain Boundary)의 크롬탄화물(Chromium Carbide)의 분포와 상관 관계가 있는 것으로 알려지고 있다. Alloy 690 은 Alloy 600 보다 크롬의 함량이 약 두배 높는데 PWSCC 의 저항성이 매우 높은 것으로 알려져 최근에 건조되는 증기발생기에서는 Alloy 690 전열관을 사용하는 것이 세계적인 추세이다.

ODSCC 에 있어서는 2차측 계통수의 pH 와 Alloy 600 의 전기화학적 전위 (ECP, Electrochemical Potential), 그리고 납 (Pb), 실리콘 (Si) 등과 같은 불순물의 영향이 지배적이다. 균열의 전파 속도는 중성의 pH에서 가장 낮게 나타나고 있고 ECP 는 낮을수록 전파 속도가 낮다. 따라서 ODSCC를 억제하기 위하여 틈새의 화학적 환경은 가능한 중성과 환원성 분위기를 유지하도록 한다는 것이 2차 수화학 환경의 기본 개념이 되고 있다. 실제로 ODSCC 의 상당부분이 전열관과 지지구조물 또는 퇴적 슬러지 사이의 틈새가 알칼리성 분위기 형성에 의한 것

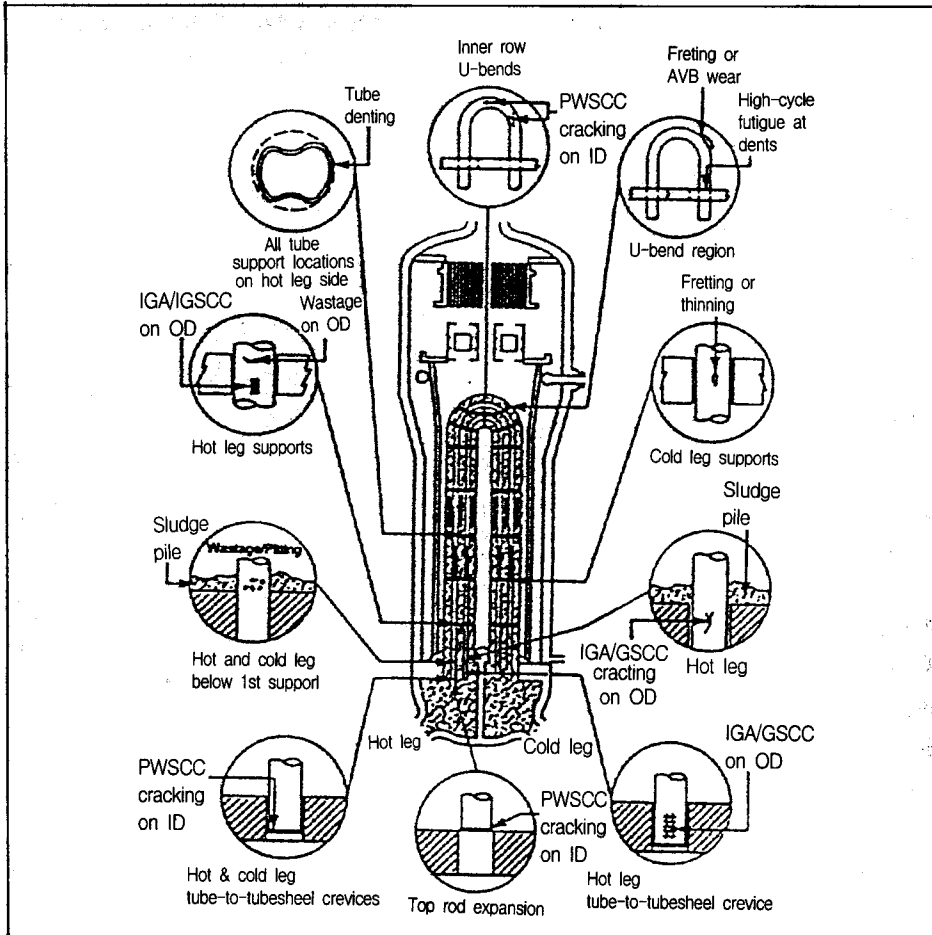


그림 3. 재순환형 증기발생기 위치별 전열관 손상 유형

으로 알려지고 있다. (Caustic SCC) 한편 2차 축의 틈새나 전열관 표면이 미량의 납에 오염되었을 때 용력부식균열이 일어나는 것이 발견되어 많은 연구가 진행되고 있다. 실제로 슬러지나 퇴적물 또는 균열면에서 납이 검출되는 경우가 많이 있었고 실험에 의하면 1 ppm 정도의 납이 IGA/SCC를 일으키는 것으로 나타났다.

Alloy 600의 열처리 조건이 용력부식 균열의 발생 경향에 영향을 있는 것으로 밝혀졌다. Mill Anneal 된 Alloy 600을 700°C에서 열처리하면 열처리 시간에 따라서 크롬탄화물이 결정립계에 석출되면서 결정립계 주위에서 크롬 함량이 고갈되는 예민화가 진행된다. 짧은 시간

의 열처리에 의하여 Intergranular SCC의 저항성이 증가하는 것이 발견되었으며 열처리 시간이 길어져도 IGSCC 저항성은 크게 변화하지 않는다. Mill Anneal 온도가 높을수록 Grain 이 크고 항복강도가 낮으며 Grain Boundary Chromium Carbide 의 분포 밀도가 높아지는데 PWSCC 저항성은 높은 반면 2차 축의 Caustic IGSCC 에는 취약한 것으로 알려져 있다.

복수기의 누설에 의한 해수 유입으로 인하여 발생할 수 있는 Cl 이온의 오염은 산화성 분위기를 만들어 Alloy 600 전열관의 공식 (Pitting) 을 유발한다. 또 Cl 이온의 오염은 탄소강 또는 저합금강 재료의 전열관 지지판 (Tube

Support Plate)과 관판 (Tube Sheet) 의 산화반응을 유발하여 Magnetite의 비보호성 산화물 막을 형성하여 그 아래에서 계속적인 산화반응을 일으키고 이에 따른 부피 팽창으로 인하여 틈새 속에서 전열관을 압박하여 전열관의 Denting 으로 발전하게 된다. Denting 은 전열관에 변형과 응력을 유발하여 응력부식균열을 촉진할 수 있으며 지지구조물의 변형 또는 파손을 유발할 수 있다.

#### 4. 증기발생기의 방식 대책

PWSCC 는 잔류 응력이 높은 전열관의 확관 부위와 U-bend 부위에서 주로 일어나고 있으므로 전통적인 롤링 확관 (Rolling Expansion) 보다 폭발 확관 (Explosive Expansion) 방식을 채택함으로써 좋은 결과를 보이고 있다. 유압식 확관 (Hydraulic Expansion) 방법은 잔류응력을 가장 낮게 할 수 있어서 최근의 증기발생기에 적용되고 있다. U-bend 가운데에서도 가장 곡률반경이 작은 1열과 2열에서 주로 많은 응력부식균열이 발견되고 있으므로 이 부분에 대하여는 응력 풀림 열처리를 하는 것이 보편화되고 있다. 전열관과 관판 사이와 전열관 지지판과 전열관 사이의 틈새에서는 유체의 흐름이 제한을 받게되어 국부적인 비등 현상이나 불순물의 농축이 일어나기 쉬운 환경이 되고 또 산화물이나 슬러지가 고착됨으로써 여러 가지 문제를 야기시키기 때문에 최근에는 틈새 효과를 줄이기 위한 노력으로 Drilled Support Plate 개념과 Eggcrate 개념이 관판과 지지판의 설계에 적용되고 있다.

다음으로 전열관 재료를 Mill Anneal 된 Alloy 600 으로부터 열처리한 Alloy 600 TT 으로 80년대 초반부터 대체하였고 다시 80년대 후반부터는 Alloy 690 TT 로 대체함으로써 응력부식균열의 저항성을 높이고 있다. 그러나 Alloy 600 TT 이나 Alloy 690 TT 는 아직 가

동 경험이 충분히 축적되지 않았기 때문에 예기치 못했던 새로운 문제가 출현할 가능성을 완전히 배제할 수 없다.

2차 축의 IGA/SCC를 경험한 몇 개의 발전소에서 운전 온도를 낮춤으로써 균열의 전파 속도를 감소시킬 수 있었다. 그러나 온도 저하는 즉각 발전량의 감소로 이어지므로 증기발생기를 교체할 때까지의 임시 조치 이외에는 비경제적인 방법이다. ODS/SCC를 방지하기 위하여 여러 가지의 수처리 방법이 고안되어 실용화되고 있는데 요약하면 다음과 같다.

##### (1) ALARA (As Low As Reasonably Achievable) 법

Na, K, Cl, SO<sub>4</sub> 등 불순 원소의 농도를 가능한 한 낮추어서 운전을 한다. 복수기 누설에 의한 해수의 유입은 철저히 억제되어야 한다. 최근에는 복수기의 전열관 재료를 기존의 구리합금 또는 스테인레스강 대신에 티타늄 전열관을 채택함으로써 부식 손상에 의한 복수기 누설을 크게 줄일 수 있었다. 원전 건설과 시운전 단계에서도 오염 방지와 적절한 세정을 통하여 불순 원소의 유입이 최대한 억제되도록 한다.

##### (2) Advanced Amine 법

2차 계통수의 pH 조절을 위하여 원전 초기에는 인산염 (Phosphate) 으로 처리하다가 후에 암모니아를 이용한 AVT (All Volatile Treatment) 법이 사용되었으나 탄소강 2차 배관재의 부식을 효과적으로 방지하지 못했기 때문에 최근에는 Morpholine 이나 Ethanol Amine (ETA) 와 같은 대체 아민을 적용하여 2차 계통 배관재의 부식과 침식을 줄이고 그 결과로 증기 발생기의 슬러지 유입을 줄일 수 있었다.

##### (3) High Hydrazine 운전

2차 계통에서의 전열관의 전기화학적 전위 (ECP)를 가능한 한 낮추기 위하여 용존 산소량을 극소로 하여야 하므로 Hydrazine 의 농도를

100 ~ 150 ppb 이상의 높은 값으로 유지한다. 일본에서는 1984년 이후 Hydrazine 의 농도를 600 ppb 까지 높여서 운전함으로써 IGA/SCC 의 방지에 좋은 효과를 보고 있다.

#### (4) Molar Ratio 조절

전열관 2차측의 틈새의 화학 환경을 산성이나 염기성이 아닌 중성으로 조절하기 위하여 틈새에 농축되는 양이온과 음이온의 당량 몰비를 1에 가깝게 유지한다. 일단 ALARA 수화학 처리를 성공적으로 수행하였다고 가정하여 Na, Cl 등 불순물 농도를 수 ppb 이하가 되도록 하여도 국부적인 비등으로 인하여 틈새로의 불순물의 농축은 피할 수 없다. 틈새 내의 Na, K 등 양이온의 농도가 높으면 알칼리성이 되고, Cl, SO<sub>4</sub> 등 음이온의 농도가 높으면 산성분위기가 형성되기 때문에 틈새 속의 양이온과 음이온의 몰비를 1에 가까운 중성이 되도록 하기 위하여 음이온이 부족할 경우 Cl 또는 SO<sub>4</sub>를 추가로 주입하는 방법이다. 이 방법도 역시 일본에서 처음 시행되었다가 지금은 미국에서도 시행되고 있으며 Blowdown 에서의 Na 와 Cl 의 Molar Ratio 를 0.7 이하로 하고 붕산과 고 Hydrazine 주입을 병행하여 좋은 효과를 보고 있다.

#### (5) 부식억제제

증기발생기 2차측에 붕산 (Boric Acid) 이나 산화티타늄 (Titanium Dioxide)을 주입함으로써 응력부식균열을 억제하는 효과가 제안되고 있다. 특히 산화티타늄은 강알칼리성 분위기에서 매우 우수한 부식 억제 효과가 실험실적으로 입증되었으나 수용액에 용해도가 극히 낮아 실용화되기까지는 조금 더 연구가 진행되어야 할 것이다.

## 5. 결 론

원자력 발전소의 운전에 있어서 증기발생기의

건전성을 유지하는 것은 원전의 높은 가동율과 안전성의 유지를 위하여 매우 중요함에도 불구하고 부식 손상 특히 응력부식 균열의 발생으로 원전의 안전성을 위협하는 일이 적지 않게 일어나고 있다. 비록 Alloy 600 이라는 고내식성의 재료를 전열관 소재로서 사용하였음에도 부식 현상은 1차와 2차 냉각수 계통에서 모두 발생하고 있으며 이로 인하여 설계 수명을 다하지 못하고 조기에 교체하여야 하는 경우도 발생하고 있다. 이러한 부식 문제를 해결하기 위한 노력이 꾸준히 이루어져서 전열관 재질의 개선, 잔류 응력을 저감시키기 위한 제조 방법의 개선, 틈새의 효과를 억제하기 위한 설계 개념의 변경, 화학적인 환경을 조절하기 위한 수처리 방법의 개선 등의 방식 대책이 적용되고 있으나 아직도 많은 원자력 발전소에서 고충을 겪고 있다.

## 참 고 문 헌

- [1]. 정한섭, 원자력 발전소의 부식 및 방식 대책, 한국부식학회 강습회, 1997
- [2] EPRI TR-105714, PWR Primary Water Chemistry Guidelines : Revision 3, 1995
- [3] EPRI TR-102134, PWR Secondary Water Chemistry Guidelines : Revision 3, 1993
- [4] EPRI TR-103824, Steam Generator Reference Book, : Revision 1, 1995
- [5] J. A. Gorman and A. P. L. Turner, Corrosion Experience with the Secondary Side of Steam Generators in the United States, Control of Corrosion on the Secondary Side of Steam Generators, NACE International, Houston, 1996