

150°C에서 원전 2차측 배관재료의 Cr함량에 따른 유체가속부식 특성

박 태 준 · 김 홍 표[†]한국원자력연구원 원자력재료개발부
대전광역시 유성구 대덕대로 1045 한국원자력연구원(305-353)
(2013년 11월 4일 접수, 2013년 12월 26일 수정, 2013년 12월 27일 채택)

Effect of Cr content on the FAC of pipe material at 150°C

Tae Jun Park and Hong Pyo Kim[†]Nuclear Materials Development Division, Korea Atomic Energy Research Institute,
1045 Daedeokdaero, Yuseong-gu, Daejeon 305-353, Republic of Korea
(Received November 04, 2013; Revised December 26, 2013; Accepted December 27, 2013)

Flow accelerated corrosion (FAC) of the carbon steel piping in nuclear power plants (NPPs) has been major issue in nuclear industry. During the FAC, a protective oxide layer on carbon steel dissolves into flowing water leading to a thinning of the oxide layer and accelerating corrosion of base material. As a result, severe failures may occur in the piping and equipment of NPPs. Effect of alloying elements on FAC of pipe materials was studied with rotating cylinder FAC test facility at 150°C and at flow velocity of 4m/s. The facility is equipped with on line monitoring of pH, conductivity, dissolved oxygen(DO) and temperature. Test solution was the demineralized water, and DO concentration was less than 1 ppb. Surface appearance of A 106 Gr. B which is used widely in secondary pipe in NPPs showed orange peel appearance, typical appearance of FAC. The materials with Cr content higher than 0.17wt.% showed pit. The pit is thought to early degradation mode of FAC. The corrosion product within the pit was enriched with Cr, Mo, Cu, Ni and S. But S was not detected in SA336 F22V with 2.25wt.% Cr. The enrichment of Cr and Mo seemed to be related with low, solubility of Cr and Mo compared to Fe. Measured FAC rate was compared with Ducreaux's relationship and showed slightly lower FAC rate than Ducreaux's relationship.

Keywords : flow accelerated corrosion, pit, corrosion product, steel, pipe

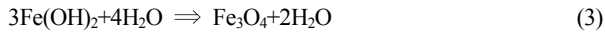
1. 서 론

원전 2차 계통배관 파단 사고의 대표적인 사례로 1986년 12월 미국의 Surry 2원전 2차 계통 배관의 파단과 2004년 일본의 Mihama 3원전 복수 배관의 파단을 들 수 있다¹⁾. Surry 2원전 사고로 4명이 사망하였으며, 상당 기간 동안 원전 가동이 중지되었다. 또한 Mihama 3원전 복수 배관 파단으로 4명 사망자와 7명 중상자가 발생하였다^{2,3)}. 이런 배관 파단은 유체가속부식 (flow accelerated corrosion, FAC)에 의한 배관 감육에 의한 것으로, 이 사고 이후 많은 연구가 진행 중이다. 2차 계통은 고압수와 증기를 순환시키는 역할을 하기 때문에, 배관 파열 발생시 인명사고뿐만 아니라 장기간의 발전 중지를 할 수 있다.

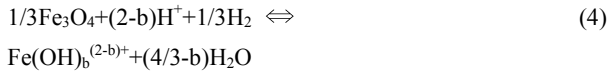
FAC는 탄소강이나 저합금강 재질을 사용하는 원전 2차측 배관계통에서 단상 (water, single phase) 이나 2상 (water-steam, two phase) 영역에서 발생 한다⁴⁾. Surry 2 와 Mihama 3 원전에서는 단상 영역에서 발생하였다. FAC는 유체가 고속으로 흐를 때 탄소강이나 저합금강 표면의 마그네사이트 산화막이 생성과 용해의 정상상태를 유지하면서 배관 모재가 점차 얇아지게 되는 현상이다. 일반 부식에서 부식속도의 율속 단계가 확산층에서 물질 전달일 때 유속이 증가함에 따라 확산층이 넓어져서 일반부식이 가속되는 것은 광의로 FAC의 일부로 볼 수 있으나 협의로는 FAC가 아니다.

FAC 기구로 금속/산화물 계면에서 다음 반응이 발생한다. 금속 Fe는 반응(1)에 따라 용해하여 철이온을 생성하고, 이때 철이온의 일부는 bulk solution으로 이동하고, 나머지 철이온은 반응(2)와 (3)을 통해 철산화물을 형성 한다⁵⁾.

[†] Corresponding author: hpkim@kaeri.re.re



산화물/물 경계에서 반응(4)에 따라 마그네타이트가 용해한다⁶⁾.



FAC는 재료 인자, 수·화학 환경 인자와 그리고 유체역학적 인자의 상호작용에 의해 발생한다. 재료인자로 재료조성과 미세조직(주조조직, 가공조직)이 있고, 수·화학 환경인자로 온도, pH, 용존 산소 농도, 불순물 함량 등이 있으며, 유체역학적 인자로 유속과 배관의 기하학적 형상 등이 있다⁷⁾. 이미 운전 중인 원전에서는 FAC관리를 위해 수·화학 인자의 제어와 감시진단을 수행한다. FAC에 관한 발표 자료는 대부분 정성적으로 보고되고 있으며, 이것은 재산권보호 차원에서 자료를 공개하지 않는 것으로 생각되고 있다. 대부분의 기존 연구는 장기간 시험 후 FAC 양상을 관찰하여 초기에 FAC가 어떤 형태로 진행하는지에 대한 관심을 기울이지 않았다. 하지만 FAC를 체계적으로 이해하기 위해서는 초기에 FAC가 어떤 양상으로 시작하는지를 관찰하는 것도 중요하다. 재료 인자의 영향을 다룬 논문은 대개 재료 조성에서 Cr함량이 증가하면 FAC저항성이 증가하는 것으로 보고하고 있다⁸⁾. 대표적인 예로 스테인레스강은 FAC에 거의 면역성을 가지며, Cr함량이 적은 SA106 Gr.B는 FAC에 민감하며, Cu와 Mo도 Cr만큼은 아니지만 FAC에 영향을 주는 것으로 알려져 있다. Cr은 치밀한 산화막을 형성하기 때문에 내식성 및 내산화성 재료에 합금원소로 광범위하게 사용되고 있다. 원전 2차 계통 배관재로 사용되는 SA106 Gr.B에 존재하는 Cr은 불순물에 해당하는 것으로 그 함량이 0.005–0.07wt% 범위에 있다. SA106 Gr.B의 FAC 민감도가 원전 별로 큰 차이를 나타내고 있는데, 이것이 운전 환경의 차이에 기인하는 것인지 불순물로 존재하는 미량의 Cr함량의 차이에 기인하는 것인지 명확하지 않다. 미량의 Cr이 존재해도 장기간 운전하면 내부 산화막에 Cr이 농축한다고도 알려져 있다⁹⁾.

본 연구에서 재료조성 특히 Cr, Cu, Mo 그리고 다른 합금원소가 초기단계의 FAC에 미치는 영향을 평가하고, FAC 발생시 산화막을 분석하여 합금원소 함량을 FAC 속도식에 반영하는데 활용하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 시험시편의 조성을 Table 1에 나타내었다. SA106 Gr.B는 0.02wt.%의 Cr함량을 갖는 재료로 원전 2차 측 배관재에 주로 사용되고 있다. Cr함량이 SA508 Gr.3는 약 0.17wt.%이고, SA336 F22V는 약 2.4wt.%이어서 Cr등의 합금원소의 영향을 평가하기에 적절한 재료이다. 합금원소의 영향을 평가하기 위해서는 특정 합금원소 함량만을 변화시키고, 다른 합금원소는 일정하게 유지하는 것이 좋은데, 본 연구에서는 산업현장에 많이 사용되는 재료를 이용해서 평가하였다. 시편은 30x20x3(mm³)의 판상으로 제작하였다.

미세조직을 관찰하기 위해 SiC연마지로 이용하여 연마하고, 0.3 μm 알루미나 분말로 미세연마를 한 후, 5% 나이탈 용액에서 수 초간 에칭 하였다. 광학 현미경으로 미세조직을 관찰한 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

SA106 Gr.B에서 페라이트와 펄라이트의 혼합조직을 보이며, 개재물은 관찰되지 않았다.

A534 8620H에서도 페라이트와 펄라이트 혼합조직이 관찰되었다. SA508 Gr.3와 SA508 Gr.4N은 각각 상부 베이나이트와 하부 베이나이트조직과, A336 F22V는 마르텐사이트 조직이 관찰되었다.

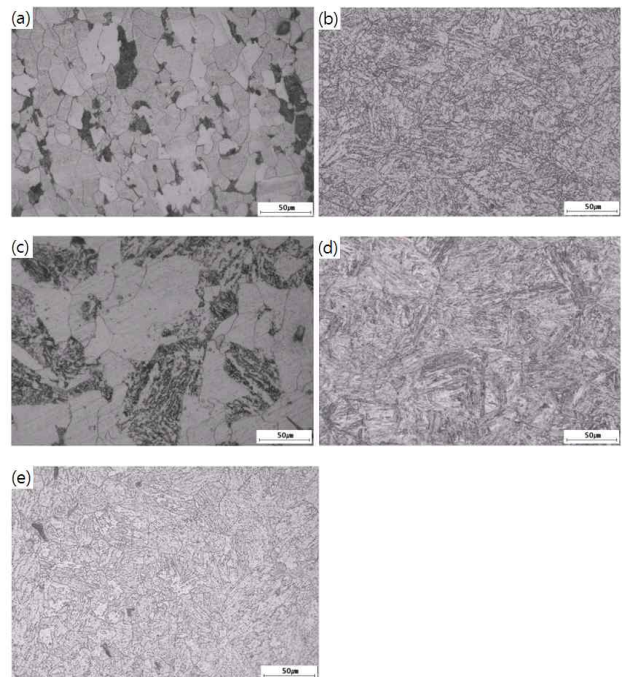


Fig. 1. Optical micrographs of specimens etched in nital for several seconds. (a) SA106 Gr.B; (b) SA508Gr.3; (c) A534 8620H; (d) SA508Gr.4N; (e) A336 F22V

Table 1. Major chemical compositions of specimens

	Cr	Mo	C	Cu	Mn	Ni	S	Fe
SA106 Gr.B (a)	0.02	0.01	0.19	0.04	0.37	0.02	0.006	bal
SA 508 Gr.3 (b)	0.17	0.46	0.22	0.03	1.22	0.68	0.002	bal
A534 8620H (c)	0.61	0.21	0.21	0.20	0.88	0.48	0.018	bal
SA508 Gr.4N (d)	1.80	0.49	0.18	0.00	0.33	3.44	0.002	bal
A336 F22V (e)	2.40	0.90	0.10	0.10	0.40	0.10	0.001	bal

FAC시험 시편은 시험 전 연마하여 표면 이물질을 제거하고 이소프로필알코올로 표면의 유막을 제거한 후 시편무게를 측정하였다.

시험용액은 증류수를 이온교환수지에 통과시켜 탈염한 초순수로, 이 초순수의 저항은 약 18Mohm이었다. 시험용액은 100 l 용액탱크에 70 l를 채웠다. 국내 원전에서는 용존 산소 농도를 낮추기 위해 산소포획제로 사용되고 있는 하이드라진 (hydrazine, N_2H_4)을 주입하며, pH 조절제로는 에탄올 아민(ethanol amine, ETA)을 사용하고 있다. 본 시험에서는 99.99%의 고순도 N_2 로 퍼징 하여 탈기하였으며 용액속의 용존 산도 농도를 1ppb 이하로 유지하고, pH는 시험 중 약 9를 유지하였다. 시험 온도는 150℃를 유지하였으며, 190시간을 1cycle로 하여 실시하였다. 오토클레이브 내부는 유속을 제공하기 위해 Fig. 2와 같은 회전장치 아래에 시편 홀더를 제작 하여 유체와 접촉하도록 고정하였다. 발전소에서는 재료(배관)가 고정되어 있고, 유체가 흐르면서 재료의 유체가속부식을 초래하는 데, 본 연구에서는 단시간에 FAC를 평가하기 위해 유체는 거의 정지한 상태에서 재료를 회전시켜 FAC가 발생하게 하였다. 회전 실린더의 회전속도를 선속도로 변환하여, 4m/s 약 800RPM의 유속을 유지하였으며, 유속과 홀더 직경에 대한 선속도의 변환식은 식(5)와 같다.

$$RPM = \left(\frac{x(m/s)}{2 \times \pi \times r(m)} \right) \times 60 \quad (5)$$

**Fig. 2.** FAC test specimen holder.

3. 결과 및 고찰

3.1 표면 형상

190시간 동안 FAC 시험 후 시편표면을 Fig. 3에 나타내었다. 시편 표면에는 검은색 산화막인 마그네타이트로 덮여 있었다.

부착성 산화물을 제거하기 위해 데시케이터에서 24시간 건조 후, 초음파 세척을 한 후 표면 관찰을 하였다. 세척 후 표면에 부착되어 있던 산화물이 떨어져 나가면서 표면에서 공식이 관찰되었다. 이러한 공식은 지금까지 보고 되었던 FAC의 전형적인 표면 형상인 오렌지 껍질 모습¹¹⁻¹⁴과 많은 차이가 있다. 이런 차이는 기존에는 장기간 FAC 시험을 한 후 표면을 관찰했지만, 본 연구에서는 190시간 시험 후 관찰한 것에 기인하는 것으로 판단된다.

공식은 재료 표면 혹은 입계에 불순물이나 개재물이 없어도 환경중의 Cl이온 같은 특정 물질이 작용하여 발생할 수도 있고 재료의 2차상이나 비금속 개재물이 존재하는 경우, 그

**Fig. 3.** Surface appearance after FAC test for 190 hours. (a) SA106 Gr.B; (b) SA508Gr.3; (c) A534 8620H; (d) SA508Gr.4N; (e) A336 F22V

Table 2. The SEM-EDS analysis of each specimens

Material	Location	Fe	Cr	Cu	Ni	Al	Si	Mn	S	O
SA106 Gr.B	Bulk composition	99.11	0.02	0.04	0.02	•	0.22	0.37	0.006	•
	Exterior of pit	96.72	0.00	0.00	0.00	0.00	0.34	0.55	0.000	9.36
	Interior of pit	92.59	0.10	0.62	0.65	0.00	0.23	0.43	0.304	18.06
SA508 Gr.3	Bulk composition	99.12	0.17	0.03	0.68	•	0.21	1.22	0.006	•
	Exterior of pit	94.82	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19	0.93	0.000	22.36
	Interior of pit (Without corrosion product)	95.31	1.28	0.74	0.00	0.00	0.00	1.64	0.000	1.05
A534 8620H	Bulk composition	97.01	0.61	0.20	0.48	•	0.35	0.88	0.018	•
	Exterior of pit	84.38	0.99	0.26	0.62	0.00	0.22	1.02	0.401	18.37
	Interior of pit	54.53	4.23	1.32	10.99	5.70	0.29	0.21	5.781	17.09
SA508 Gr.4N	Bulk composition	93.52	1.80	0.00	3.44	•	0.21	0.33	0.002	•
	Exterior of pit	87.08	2.52	0.91	3.73	0.00	0.15	0.21	0.000	16.00
	Interior of pit	75.13	9.59	1.16	3.23	0.77	0.20	0.07	1.052	22.26
SA336 F22V	Bulk composition	95.63	2.40	0.10	0.10	•	0.10	0.40	0.001	•
	Exterior of pit	85.27	2.70	0.51	0.00	0.00	0.00	0.30	0.111	16.12
	Interior of pit	63.55	8.50	3.60	0.51	0.47	0.24	0.00	0.181	23.40

런 상들이 우선적으로 부식 되면서 발생 할 수 있다. 또한, 마르텐사이트 조직과 페라이트 - 펄라이트 층상 구조의 접합부에서 공식을 우선적으로 유도하여 빠른 부식속도를 일으키는 요인으로 작용할 수 있다¹⁵⁾.

하지만 본 연구에서 사용한 재료에서 비금속 개재물은 거의 관찰되지 않았기 때문에 공식은 비금속 개재물과 연관이 없을 것으로 판단되나, 후속적 연구에서 공식의 발생이 개재물의 의한 것인지, 개재물과 무관한 발생인지에 관한 연구를 수행할 예정이다.

SA106 Gr.B 시편에서 육안으로 관찰하기 어려운 작은 공식 밀도가 높았으며, Cr함량이 0.17wt.% 인 재료에서는 육안 관찰이 가능한 공식이 관찰 되었다. Cr함량이 증가할수록 표면의 공식 밀도는 감소하였다. 190시간 FAC시험 후 시편표면에서 공식을 확대해서 관찰한 것을 Fig. 4 에 나타내었다.

Cr함량이 적은 SA106 Gr.B 시편 표면에서 실험 전 존재 하던 스크래치 형상이 제거 되었으며, 공식발생과 동시에 부식이 상당히 진행 되어 울퉁불퉁하였다. 이것은 전형적인 FAC의 표면형상인 오렌지껍질 모습과 유사하다. 반면 Cr함량이 0.17wt% 이상인 재료에서 시험 전 존재하던 스크래치 형상이 관찰되었고, 공식이 발생한 것을 볼 수 있다.

공식 형태를 보면, Cr함량이 적을수록 공식의 깊이가 깊었다. 공식외부, 공식내부를 SEM-EDS 분석한 모재 조성을 Table 2 에 나타냈다. SA508 Gr.3에서 공식 내부는 산화물이 존재하는 부분과 산화물이 거의 없는 부분이 있었다. 공식 내부의 산화물이 거의 없는 부분에서 산소 농도는

약 1%이었고, 검출되는 원소의 대부분은 철이었다. 공식 내부에 산화물이 존재할 때, 산화물에서 Cr, Ni, Cu와 S가 모재 조성에 비해 농축되었다. Cr, Ni, Cu가 농축되었는데, 이것은 공식 내부 환경 조건에서 Fe보다 용해도가 낮은 것

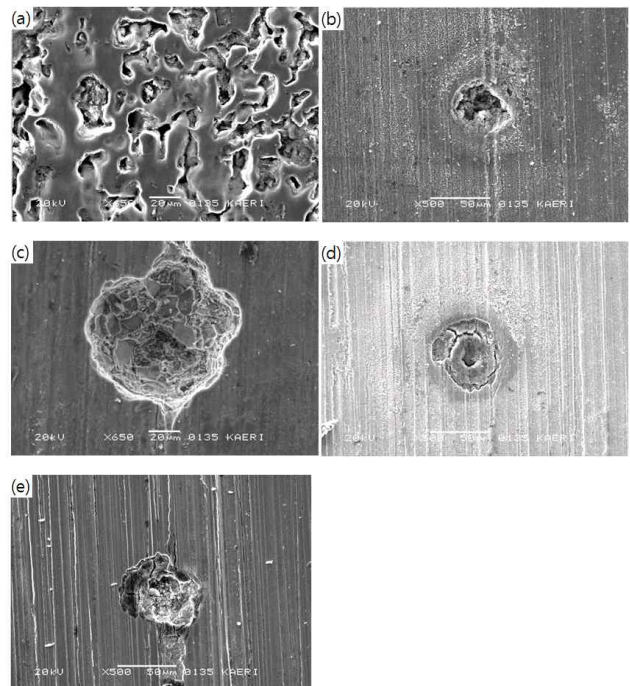


Fig. 4. Enlarged view of pit after FAC test for 190 hours. (a) SA106 Gr.B; (b) SA508Gr.3; (c) A534 8620H; (d) SA508Gr.4N; (e) A336 F22V

Table 3. Weight loss and mpy of each specimens

Material	W.I (mg/cm ² hr)	FAC rate (mm/year)
SA106 Gr.B (a)	0.022	0.64
SA508 Gr.3 (b)	0.004	0.11
A534 8620H (c)	0.004	0.12
SA508 Gr.4N (d)	0.003	0.10
A336 F22V (e)	0.001	0.05

에 기인하는 것으로 판단된다. S가 관찰되는 것은 이 부분에 황 화합물이 있었을 것으로 예상된다. SA534 8620H에서 공식 내부에 산화물이 존재하였고, SA508 Gr.3에서와 같이 산화물에서 Cr, Ni, Cu와 S가 모재 조성에 비해 농축되었다. SA508 Gr.4N에서도 공식 내부는 산화물로 채워져 있었고, 산화물에 Cr, S가 농축되었다. Cr함량이 적은 경우 공식 내부는 부식생성물로 채워진 부분과 채워지지 않은 부분이 있을 수 있으며, 이것은 Cr함량이 낮은 경우 부식생성물의 용해도가 크기 때문인 것으로 생각된다. 일반적으로 Cr함량이 많은 경우 Cr이 ferrite의 tetrahedral site에 존재하거나 Cr₂O₃로 존재하여 산화물의 안정성을 증가시킨다. SA508 Gr.3, SA534 8620H과 SA508 Gr.4N에서 공식내부에 S가 농축되었는데, Cr함량이 많은 SA336 F22V에서는 S의 농축이 관찰되지 않았다.

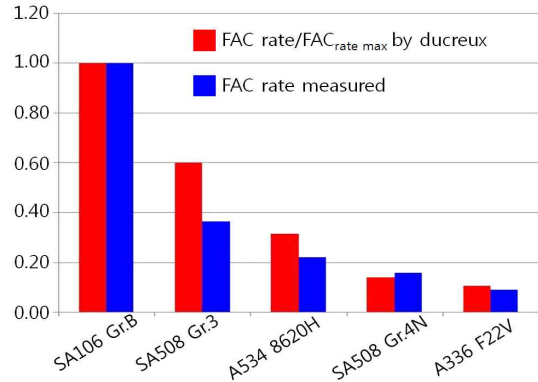
3.2 FAC 속도

190시간 동안 FAC 시험한 후 각 시편의 무게감량에 따른 weight loss와 FAC 속도를 Table 3에 나타내었다. SA106 Gr.B의 FAC 속도는 0.64 mm/year로 가장 컸으며, A336 F22V의 FAC 속도보다 약 12배 컸다. 전체적으로 보면 Cr함량이 많을수록 FAC속도는 감소하였다.

Ducreux는 합금원소와 FAC 속도사이의 실험실적 관계를 식(6)와 같이 도출하였다¹⁶⁾. Ducreux는 FAC에 영향을 주는 합금원소로 Cr, Cu와 Mo를 선정하였다. 본 연구에서 측정된 FAC 속도와 Ducreux 관계식을 이용하여 계산한 것을 Fig. 5에 나타냈다. 전체적으로 보면 두 값은 대체적으로 일치하지만 Ducreux관계식이 실제보다 약간 큰 값을 보여주고 있다.

$$\frac{\text{FAC rate}}{\text{FAC rate}_{\max}} = \frac{1}{83[\text{Cr}]^{0.89}[\text{Cu}]^{0.25}[\text{Mo}]^{0.2}} \quad (6)$$

합금원소 중 Cr이 가장 FAC에 영향을 주는 것으로 알려져 있고, 재료의 화학조성을 FAC와 연관시키는 Ducreux 등의 관계식이 있지만 보다 신뢰할 수 있는 관계식을 도출하기 위한 연구가 여러 기관에서 수행 중이다¹⁷⁻²⁰⁾.

**Fig. 5. Effect alloying element on FAC rate.**

본 연구에서는 rotating cylinder electrode를 이용한 단기간의 FAC 시험을 하였기 때문에 합금원소의 정량적인 영향을 도출하기는 어렵다. 하지만 합금원소 특히 Cr이 FAC에 많은 영향을 주며, Cr함량이 1wt% 만 되어도 FAC 속도가 적어도 1/5로 감소하는 것을 확인하였다.

4. 결론

원전 2차측 FAC 모사용 소형 시험루프를 이용하여 15 0°C, 4m/s의 유속에서 190시간 FAC 시험한 것을 다음과 같이 요약하였다.

1) 시험 후 시편의 표면은 모두 검은색 산화막인 마그네타이트로 덮여 있었고, Cr함량이 적은 SA106 Gr.B는 전형적인 FAC 형상인 오렌지 껍질 형상을 보였다. Cr함량이 0.17wt.% 이상인 재료에서는 공식이 관찰되었으며, 공식밀도는 Cr함량이 증가할수록 감소하였다. 이러한 공식은 단기간 FAC 시험시 관찰되는 FAC의 전조 증상으로 판단된다. 공식 내부 부식 생성물은 Cr, Mo, Cu, Ni와 S가 농축되어 있었다. 그러나 Cr함량이 많은 A336 F22V에서는 Ni와 S의 농축이 관찰되지 않았다. Cr과 Mo의 농축은 이 부식생성물의 용해도가 낮기 때문이다. S의 농축은 황화물과 연관된 것으로 판단된다.

2) 합금원소에 따른 FAC 속도를 측정하였고, Ducreux 관계식과 비교하였다. 전체적으로 Ducreux 관계식과 일치하지만, 실제 측정값 보다 이 약간 더 큰 값을 보였다. Cr함량이 1wt%만 되어도 FAC 속도를 약 1/5로 감소시키는 것으로 판단된다.

향후에 FIB-TEM 분석을 통하여 산화막 조성과 FAC 관계를 분석할 예정이다.

참고문헌

1. J. H. Han, D. H. Hur, E. H. Lee, H. S. Jung, and U. C. Kim, *J. of Korea Nuclear Soc.*, **26**, 312 (1994).

2. T. Satoh, Y. Shao, W. G. Cook, D. H. Lister, and S. Uchida, *Corrosion*, **63**, 770 (2007).
3. K. S. Kang, *Korea Atom Ind Forum*, **24**, 4 (2004).
4. P. J. King, J. M. Jevic, R. H. Pelger, and F. H. Hua, *11th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems*, p.717, WA (2003).
5. L. Tomlinson, *Corrosion*, **37**, 591 (1981).
6. F. H. Sweeton and C. F. Baes, *J. Chem., Thermodynamics*, **2**, 479 (1970).
7. Y. H. Choi, "Flow Accelerated corrosion(FAC) Regulation Status and Evaluation", *Trans. of the KINS/RR-296* (2005).
8. M. Izumiya, *Water Chemistry and Corrosion Products in Nuclear Power Plants*, p.61, IAEA, Austria (1983).
9. I. S. Woolsey, *Water Chemistry of Nuclear Reactor System 4*, p.219, British Nuclear Energy Society, London, UK (1986).
10. T. J. Park, E. H. Lee, K. M. Kim, and H. P. Kim, *Corros. Sci. Tech*, **11**, 6 (2012).
11. G. J. Bignold, *Nucl.Engr.Int.*, p.37, June (1981).
12. G. J. Bignold, *Erosion Corrosion in Nuclear Steam Generators*, p.3, Central Electricity Research Labs., Leatherhead, UK (1980).
13. Ph. Berge, *Conf. Water Chemistry*, p.19, BNES, Bournemouth, UK (1980).
14. R. B. Dooley, V. K. Chexal, *Flow-Accelerated Corrosion in Power Plants*, EPRI (1998)
15. G. C. Saava, G. C. Weatherly and K. T. Aust, *Corrosion*, **453**, 243 (1989).
16. J. Ducreux, *Corrosion Erosion of Steels in High Temperature Water and Wet Steam*, p.1, Electricite de France, Les Renardieres (1982).
17. E. Kunze and J. Nowak, *Werkstoffe und Korrosion*, **33**, 262 (1982).
18. C. Czajkowski, *Metallurgical Evaluation of an 18-inch Feedwater Line Failure at the Surry Unit 2 Power Station*, NUREG/CR-4868, Brook Haven Nat. Lab. (1987).
19. G. J. Bignold, K. Garbett, R. Carnsey and I. S. Woolsey, *Water Chemistry of Nuclear Systems 2*, British Nuclear Energy Society, UK (1981).
20. Y. Watanabe and H. Abe, *FAC 2010 Symposium*, p.4, France (2010).