

유동가속부식에 영향을 미치는 수화학 인자 : pH, 용존산소, 하이드라진

이 은 희 · 김 경 모 · 김 홍 표[†]

한국원자력연구원 원자력재료개발부
(2013년 11월 6일 접수, 2013년 12월 26일 수정, 2013년 12월 27일 채택)

Effect of Water Chemistry Factors on Flow Accelerated Corrosion : pH, DO, Hydrazine

Eun Hee Lee, Kyung Mo Kim, 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 06, 2013; Revised December 26, 2013; Accepted December 27, 2013)

Flow accelerated corrosion(FAC) of the carbon steel piping in pressurized water reactors(PWRs) has been major issue in nuclear industry. Severe accident at Surry Unit 2 in 1986 initiated the worldwide interest in this area. Major parameters influencing FAC are material composition, microstructure, water chemistry, and hydrodynamics. Qualitative behaviors of FAC have been well understood but quantitative data about FAC have not been published for proprietary reason. In order to minimize the FAC in PWRs, the optimal method is to control water chemistry factors. Chemistry factors influencing FAC such as pH, corrosion potential, and hydrazine contents were reviewed in this paper. FAC rate decreased with pH up to 10 because magnetite solubility decreased with pH. Corrosion potential is generally controlled dissolved oxygen (DO) and hydrazine in secondary water. DO increased corrosion potential. FAC rate decreased with DO by stabilizing magnetite at low DO concentration or by formation of hematite at high DO concentration. Even though hydrazine is generally used to remove DO, hydrazine itself thermally decomposed to ammonia, nitrogen, and hydrogen raising pH. Hydrazine could react with iron and increased FAC rate. Effect of hydrazine on FAC is rather complex and should be careful in FAC analysis. FAC could be managed by adequate combination of pH, corrosion potential, and hydrazine.

Keywords : flow accelerated corrosion, nuclear power plant, water chemistry factors, pH, corrosion potential, solubility

1. 서 론

유동가속부식(Flow Accelerated Corrosion, FAC)은 탄소강과 저합금강 표면의 보호 산화막이 유체나 습증기 속으로 용해되는 현상이다.^{1,2)} FAC는 수십 년 동안 전 세계의 화력이나 원자력발전소에서 많은 배관과 설비들의 손상 원인이 되었으나 그 심각성은 잘 보고되지 않았다. 그러나 이 현상은 1986년 12월 미국의 Surry 2호기 원자력발전소(원전)에서 발생한 대형 사고의 원인이 FAC로 밝혀짐에 따라 주목을 받게 되었다. 이것은 Surry 원전 2차측 복수기

계통의 18" 엘보우 파단이 일어나서 인명피해 뿐만 아니라 막대한 경제적인 손실을 초래한 대형 사고였다.^{1,2)} 이 후 세계 각국들은 FAC를 집중적으로 관리하고 예측하는 전략을 세워왔으나 2004년 8월 일본의 Mihama 3호기에서 2차측 복수계통의 탈기기 전단 배관이 파단되어 심각한 인명피해가 발생하여 전 세계에 FAC에 대한 경각심을 다시 불러 일으켰다.^{3,4)} FAC에 의한 배관 파손은 원전의 안전성에 심각한 위협을 줄 수 있으며 또한 주요 배관의 파손은 경제적 손실을 야기하므로, FAC를 방지하기 위해 많은 노력을 기울이고 있다.⁵⁾

FAC는 탄소강이나 저합금강 재료를 사용하는 원전 2차측 배관계통에서 단상(water, single phase) 이나 2상

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

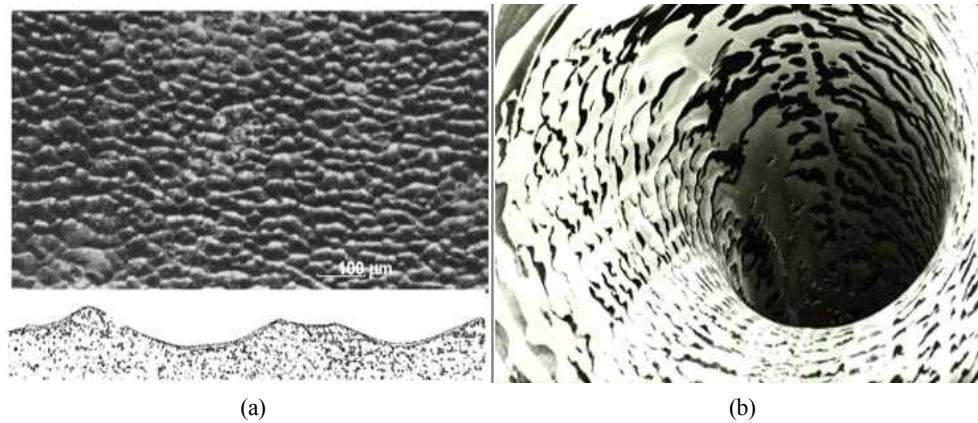


Fig. 1. Horse shoe pits in single phase flow and tiger stripping in two phase flow.⁷⁾ (a) single phase, (b) two phase.

(water-steam, two phase) 영역에서 주로 발생하는 것으로 알려졌다.²⁾ Surry 와 Mihama 원전 사고들은 단상 영역에서 발생하였다. FAC에 영향을 미치는 주요 인자에는 금속학적 인자, 수화학 환경 인자 그리고 수력학적 인자 등이 있다. 금속학적 인자에는 강의 합금조성과 미세조직이 있고, 수화학 환경인자로는 pH, 부식전위, 불순물 함량, 온도 등이 있고 수력학적 인자에는 유속, 배관의 기하학적 형상, 배관 표면의 거칠기, 증기건도(steam quality), 기포분율(2상) 등이 있다.¹⁻⁵⁾ 원전의 운전 환경조건에서 이러한 인자들의 상호작용에 의해 2차 계통 배관의 FAC가 진행되게 된다. FAC는 장수명기간 동안 운전되는 대부분의 원전에서 매우 중요하며 적절한 구조재료 사용이나 수화학 환경 인자들을 제어함으로써 효과적으로 완화할 수 있다. 그러나 부식저항성이 우수한 계통 재질로의 교체는 원전이 운전하기 전에 가능하며 또한 매우 고가인 경우가 많다. 가동 중인 원전 계통의 FAC를 저감화하기 위한 최적의 방법은 2차측 수화학 환경들을 적절히 제어함으로써 FAC 속도를 늦추는 것이다. 수화학 환경제어 방법은 배관에 형성된 산화피막의 열역학적 안정성을 향상시켜 보호 산화막의 부식저항성을 높이는 것이다.⁶⁾ 원전 2차 계통에서 산화피막의 안정성을 향상시키기 위해서는 계통수의 pH, DO 그리고 환원제인 하이드라진(hydrazine, N_2H_4)을 제어한다.

본 논문에서는 수화학 환경 인자 중에서 DO, pH 그리고 하이드라진이 FAC에 미치는 영향에 관한 연구를 분석하였다.

2. 유동가속부식

2.1 개요

일반적으로 부식은 정체된 상태에서 재질과 주위 환경과의 화학적 반응에 의해 재질의 손상이 일어나는 현상이다. 그러나 FAC는 유체에 의해 탄소강이나 저합금강의 배관

표면 산화막이 용해되어 산화막이 얇아지면서 부식속도가 증가하는 것을 의미한다. FAC가 일어나는 중에는 산화막의 용해율과 산화막 생성율이 같아지는 정상상태(steady state)가 되어, 모재의 부식속도는 일정하게 유지된다.^{1,2)} FAC는 점식이나 균열과 같이 국부적으로 일어나는 일반부식과 다르게 배관 두께의 감육이 일어나는 것이다.²⁾ 감육이 계속 진행되어 얇아진 배관은 과압(overstress)이나 다른 운전 환경에 의해 결국 배관의 파손이 일어나게 된다. 이러한 파손은 손상된 부위에서 누설 등과 같은 사전 경고가 없이 갑자기 일어나기 때문에 더 많은 피해를 입을 수 있다.

FAC는 단상 유동과 2상 유동 조건에서 모두 발생하며 건조하거나 과열된 증기 환경에서는 일어나지 않는다. 왜냐하면 산화층을 제거하거나 용해성 이온들을 제거하기 위해서는 용액이 필요하기 때문이다.²⁾ Fig. 1은 FAC에 의해 손상된 배관표면을 나타낸다.⁷⁾ 단상 유동일 때는 FAC 초기 단계에서 미세 점식이 발생하는데 이것이 성장하여 말굽모양의 점식(horseshoe pits)이 중복되는 형상 즉 부채꼴(scallop) 모양으로 전체 표면은 굴꺾길처럼 보인다. 반면에 2상 유동 조건에서 FAC에 의한 손상 특징으로 얼룩무늬(tiger stripped) 형태가 나타나는데 검은 부분은 부식된 부분으로 얇은 산화막으로 덮여 있는 마그네타이트(Fe_3O_4)이다.⁸⁾

2.2 유동가속부식 기구

1970년 이래 프랑스, 독일, 그리고 영국 등의 실험실에서 FAC 메커니즘을 이해하기 위한 많은 연구가 수행되었다. 온도, 유속, 합금조성, 산화환원 전위(DO 와 환원제와 관련), pH, 증기건도, 배관 형상 등과 같은 인자들이 FAC에 미치는 영향을 확인하였다.^{1,2)} FAC 현상은 정체된 물에서 발생하는 탄소강의 일반 부식의 확대된 개념이며 주요 차이점은 산화막/용액의 경계면에서 유체의 영향이다. Fig. 2에 나타난 것과 같이 FAC 과정은 금속 표면의 다공성 마그네타

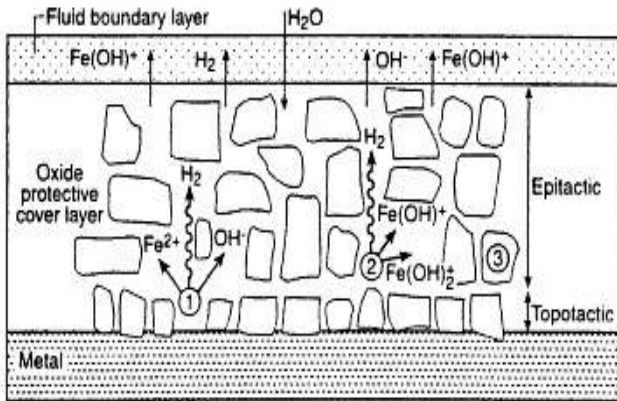
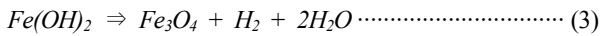
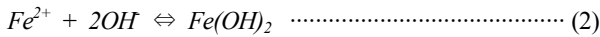


Fig. 2. Schematic representation of FAC mechanism.²⁾

이트 층에서 일어나는 일련의 반응과정으로 나누어진다.^{2,4,7,9)} 우선 DO가 제거된 용액에서 배관 표면/산화막 계면에서 보호 산화막인 마그네타이트가 생성되며 반응식은 다음과 같다(반응식 1,2,3).



위에서 생성된 용해성 제 1 철(ferrous) 이온, Fe^{2+} , 은 다공성 산화막을 통해 용액 속으로 확산된다. 산화막/용액 계면에서 마그네타이트 산화막은 다음과 같이 부식과정에서 발생한 수소에 의해 용해된다(반응식 4).

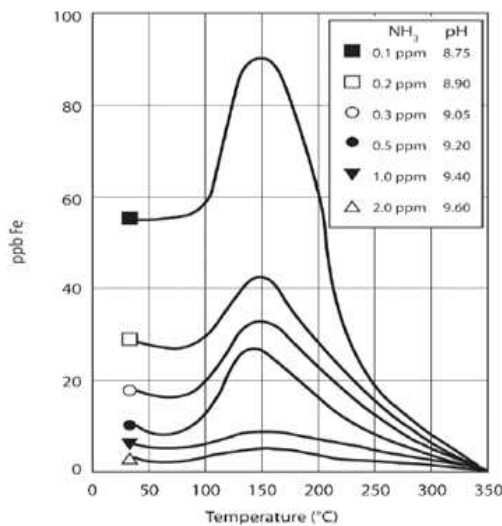
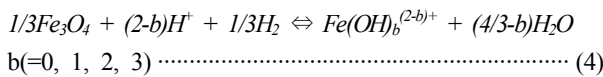


Fig. 3. Effect of temperature and pH on solubility of magnetite.^{11,12)}

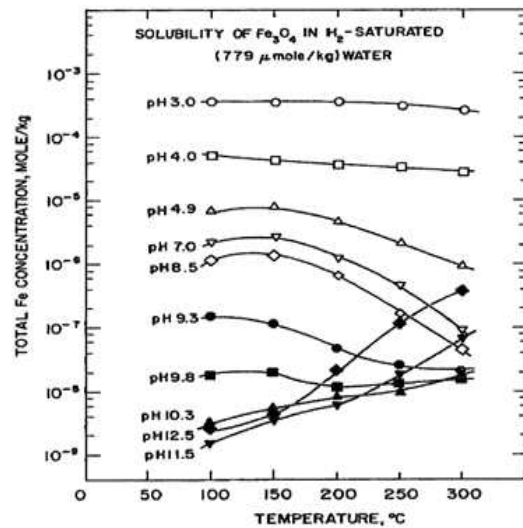
위의 반응과정들은 거의 동시에 일어나는 과정들이다. 다음 단계는 생성된 Fe^{2+} 이온들이 대류 물질전달(convective mass transfer)로 인해 유체 경계층(fluid boundary layer)을 통하여 유체 속으로 확산되는 과정이다.^{2,4,9)} 따라서 FAC 속도를 구하기 위해서는 위의 부식반응과 물질전달반응 모두를 고려해야 한다.

3. 수화학 환경인자

3.1 pH의 영향

2013년 현재 대부분의 국내 원전 2차측 상온 pH는 9.0~10.0 사이를 유지하고 있다. 초기에 가압경수로(PWR) 원전 2차측 pH 조절제로 인산염을 사용하였으나 증기발생기 전열관의 wastage로 사용을 중단하고, 암모니아를 사용한 전회발성 처리(All Volatile Treatment, AVT)법을 사용하였다. 그러나 암모니아는 염기세기가 작으며 각 계통에서의 휘발성이 매우 크다.¹⁰⁾ 따라서 2상인 습증기 영역의 pH는 증가하고 상대적으로 단상인 용액에서의 pH는 감소한다. 이러한 문제를 해결하기 위해 2000년 초기부터 국내외 원전에서는 상대 휘발도가 높은 암모니아 대신에 FAC 억제에 효과적인 에탄올아민(ethanol amine, ETA)과 같은 고급아민(advanced amine)을 사용하고 있다.^{6,10)}

pH에 따른 마그네타이트 용해도를 Fig. 3에 나타냈다.^{11,12)} pH가 증가함에 따라 pH 4.9~9.8 사이에서 마그네타이트 용해도는 감소하며 pH 10.3 이상에서는 온도에 따라 차이가 있지만 200°C 이상에서 마그네타이트 용해도는 증가한다. pH에 따른 FAC 속도는 많이 연구되었으나, 연구자에 따라 FAC의 pH 의존성에서 크게 차이를 보인다. 이것



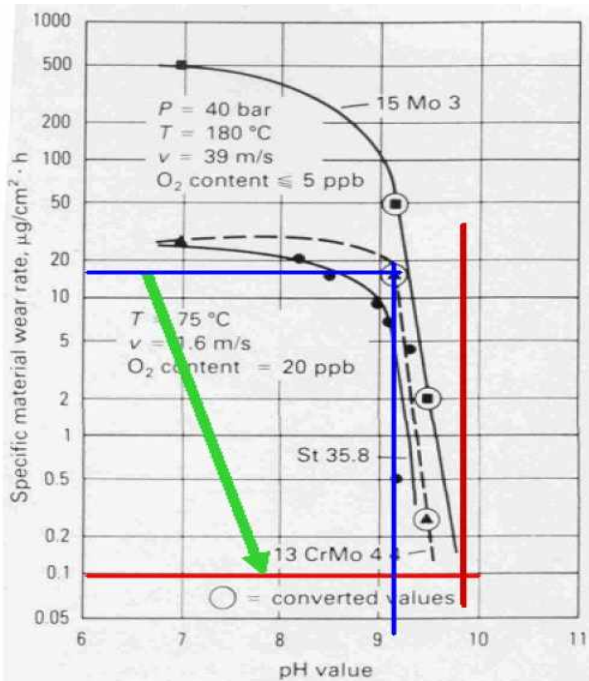


Fig. 4. Effect of pH on the specific material wear.¹⁴⁾

은 동일한 pH에서도 pH 제어제에 따라 FAC 속도가 다를 수 있다. 원전 2차 계통에서 pH 제어제로 암모니아, 모르폴린, 그리고 에탄올아민 등이 사용되고 있다. 또한 배관재료로 Cr이 거의 없는 탄소강이나 Cr이 약간 존재하는 저합금강 혹은 Cr 함량이 많은 합금강이 있다. 그래서 FAC의 pH 의존성을 알기 위해서는 시험조건을 면밀하게 분석해야 한다.

원전 2차 계통 pH 제어제로 국내 경수로에서는 현재 에탄올아민을 사용하고 있고 중수로에서는 모르폴린을 사용하고 있다.⁶⁾ Pavageau 등은 EDF의 CIROCO loop을 사용하여 pH 조절제인 암모니아, 모르폴린 그리고 에탄올아민이 있을 때 pH_T 6.2~6.7 범위에서 탄소강의 상대 FAC 속도를 측정하였다.¹³⁾ 시험결과는 약간의 불확실성을 보였으나 pH 조절제들의 고온 pH는 같은 값들을 나타냈으며 FAC 속도 차이는 보이지 않았다. 단상 조건에서는 pH 조절제들에 따른 FAC 속도 영향을 보이지 않았으나 2상 조건에서 모르폴린을 pH 조절제로 사용하였을 때 FAC 속도가 감소하였다.⁸⁾

독일의 AREVA-BENSON test facility을 사용하여 단상조건에서 pH, 유속, 온도, 재료 그리고 DO 변화에 따른 재료의 손상속도를 Fig. 4에 나타냈으며, pH 증가에 따라 FAC 속도가 감소하였다.¹⁴⁾ STPT480 재료를 사용하여 140°C, DO=0, 유속(5~7m/s, 11~12m/s), pH 7.0, 9.2, 10.2에서 시험한 (Fig. 5) 경우에도 pH가 증가할수록 FAC 속도는 감소하였다.¹⁵⁾ 유속이 5~7m/s 일 때, pH 7.0에서의 FAC 속도는 pH 10.2에서의 FAC 속도보다 200배 높았

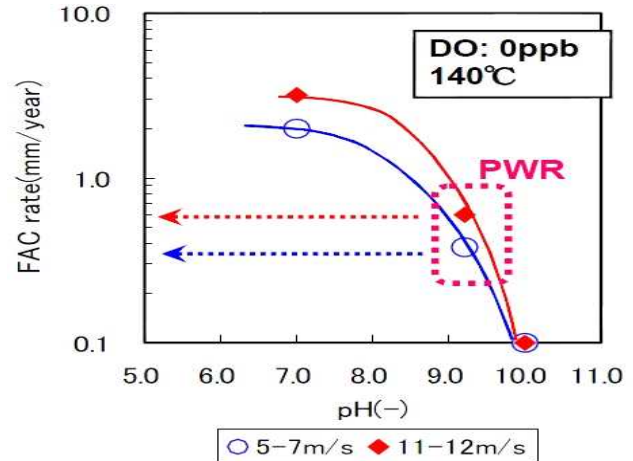


Fig. 5. Relationship between pH and FAC rate.¹⁵⁾

다. Watanabe 등은 Cr(0.003wt%~1.01wt%)을 포함한 탄소강 재료를 사용하여 pH 6.86, 9.07, 9.36, 10.4에서 시험을 수행하였다.¹⁶⁾ FAC 속도는 pH 증가에 따라 비선형으로 감소하며 pH 9와 pH 9.5 사이에서 급격히 감소하는 경향을 보였다. pH가 중성(pH 6.86)에서 pH 10.4로 증가하면 FAC 속도는 재료의 Cr 함량이 1.01wt% 와 0.003wt% 인 경우에 각각 10배와 15배로 감소하였다. 따라서 FAC 속도/pH의 기울기는 Cr 함량이 낮을수록 더 크다. 위에서 수행한 여러 가지 시험결과에 의하면 원전에서 고 pH 운전을 하는 것이 FAC를 억제하는데 더 효과적임을 알 수 있다. pH에 따른 마그네타이트 용해도와 FAC 속도는 유사한 경향을 보인다. 그러나 FAC 속도와 관계가 있는 마그네타이트 용해도는 온도, pH, 재료성분뿐만 아니라 다른 시험 환경과도 관계가 있으므로 이들 인자들과의 상호관계를 고려해야 한다.

3.2 DO 농도 영향

용액속의 DO는 부식전위에 영향을 주고, 부식전위는 산화물의 안정성에 영향을 주며, 산화물의 안정성은 FAC에 영향을 준다. 이러한 산화물 생성은 bulk 용액의 DO 농도 뿐 아니라 DO가 경계면 영역으로 공급되는 속도의 함수이다.⁶⁾ 저농도 DO에서는 100°C 이상과 고 pH 조건에서 탄소강 표면에 보호 산화막인 마그네타이트를 생성하며 용액 속에 염소, 황화물 등 불순물이 존재할 때는 비보호성 산화막이 생성된다.⁶⁾ 고농도 DO에서 용액속의 DO는 Fe^{2+} 이온을 더 안정한 제 2 철(ferric) 이온, Fe^{3+} 으로 변화시킨다. 즉 DO 존재 하에서 탄소강 표면의 마그네타이트가 용해도가 낮은 헤마타이트(Fe_2O_3)로 변화되어 FAC 저항성이 증가하게 된다. FAC의 주 메커니즘이 탄소강 표면에 있는 보호 산화막의 용해와 관련이 있으므로 용액속의 DO 농도를 증가시키면 탄소강의 부식 및 부식생성물 방출량을 감소

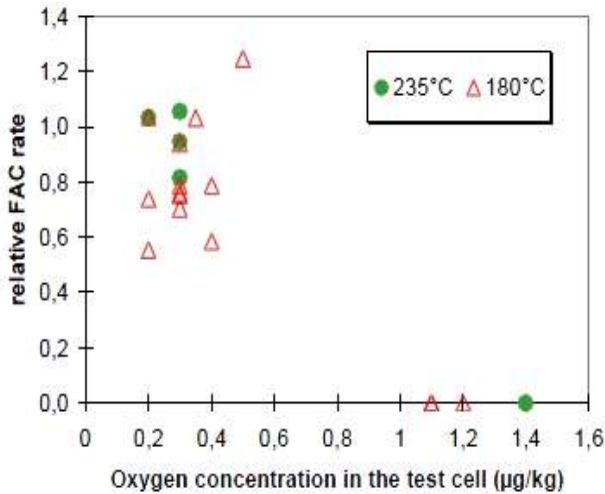


Fig. 6. Relationship between relative FAC rate and DO concentration.¹⁷⁾

시켜 FAC를 감소시킬 수 있다.

Fig. 6은 프랑스의 EDF에서 CIROCO loop을 사용하여 DO 농도에 따른 FAC 상대 속도를 측정한 결과이다.¹⁷⁾ 재질은 탄소강을 사용하였고 DO 농도를 0ppb~2ppb로 변화시키면서 pH 9, 180°C와 235°C에서 시험하였다. DO 농도가 0.6ppb 보다 적을 때는 FAC 속도가 상당히 컸으며, DO 농도가 증가함에 따라 FAC 속도는 급격히 감소하였다. 온도가 180°C일 때는 DO 농도가 1.15ppb에서 FAC 속도가 급격하게 줄어들었으며, 온도가 235°C일 때는 DO 농도가 1.4ppb에서 FAC 속도가 급격하게 감소하였다. 따라서 FAC 속도의 DO 의존성이 온도에 따라 다른 것을 알 수 있다. Sugino 등은 AVT 환경에서 탄소강을 사용하여 하이드라진을 포함한 용액에서 DO 농도를 0ppb~10ppb로 변화시키면서 FAC 속도와 산화환원전위(Electrochemical Potential, ECP)를 측정하였다(Fig. 7).¹⁸⁾ FAC 속도는 DO 농도>0.2ppb 부터 감소하기 시작하였으며 10ppb 부터는 FAC 속도가 변하지 않았다. DO 농도가 0일 때는 마그네타이트가 탄소강 재질 표면에 보였으나 DO 농도>2ppb 에서는 헤마타이트를 보였는데, 이 농도에서 헤마타이트가 관찰되었다고 보기는 어렵다. 왜냐하면 DO 농도가 2ppb 이면 환원성 분위기를 나타내기 때문이다. 헤마타이트는 Fe³⁺ 이온의 용해도가 Fe²⁺ 이온 용해도보다 상당히 적기 때문에 포화된 Fe³⁺ 이온들은 탄소강의 표면에 축적되어 단단한 산화막을 형성하면서 생성된다.

앞에서는 Cr이 거의 없는 탄소강에서 FAC의 DO 농도 의존성을 보았다. FAC의 DO 농도 의존성은 시험재질에 따라 다를 수 있다. Heitmann 등은 탄소강과 Cr 함량이 높은 재질을 사용하여 DO 농도를 0~500ppb까지 변화시키면서 온도와 유속 영향에 따른 FAC 속도를 측정하였다.¹⁴⁾ 용액의 DO 농도가 0ppb 일 때 모든 재질에서 최대 손실 속도를

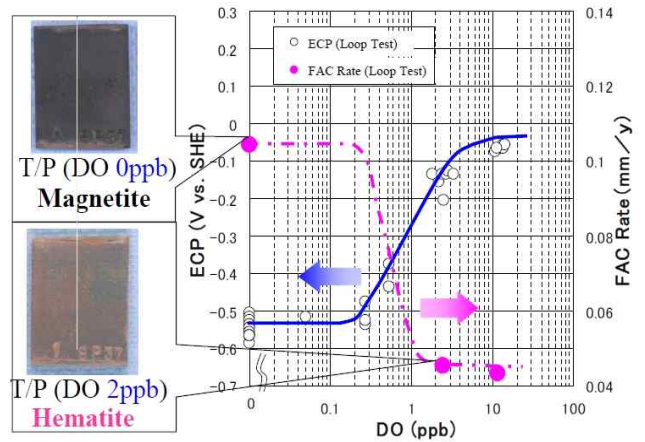


Fig. 7. Behaviors of ECP and FAC rate as function of DO concentration.¹⁸⁾

나타냈으며 미량의 DO가 존재하여도 FAC 속도가 매우 감소하였다. 재질의 Cr 함량이 높을수록 DO 농도 증가에 따른 재질의 손실 속도가 감소하였고 탄소강일 때 높은 손실 속도를 보였다. 이 결과에 의하면 pH 7인 용액에서 탄소강일 경우에는 DO 농도<200ppb, Cr이 함유된 재료에서는 DO 농도<100ppb 에서 FAC 속도를 저감시킬 수 있다.

위의 시험결과들은 FAC 속도가 같은 DO 농도에서도 시험환경 및 재질에 따라 차이를 보이고 있다. 하이드라진이 없는 용액내 1ppb DO 농도에서 FAC는 감소하였고(Fig. 6), 하이드라진이 있는 용액내 10ppb DO 농도에서 FAC 속도는 감소하였다(Fig. 7). 하이드라진은 DO와 반응하여 질소와 물로 변하기 때문에 하이드라진이 있을 때는 test section에서 실제 DO 농도가 더 적을 수 있어 실험결과와의 차이를 유발했을 수도 있다. 또한 여러 가지 불순물들도 계통수 내로 유입되어 FAC 속도에 영향을 미칠 수 있다. 따라서 DO에 영향을 미칠 수 있는 여러 가지 인자들을 분석하고, 인자들의 상호작용도 잘 파악해야 FAC를 제대로 이해할 수 있다.

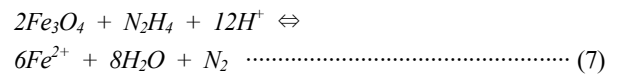
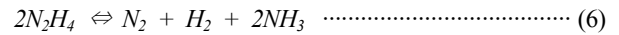
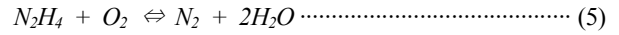
FAC 속도는 DO 농도가 증가함에 따라 감소하였는데, 이것은 DO 농도가 낮은 범위에서는 마그네타이트의 안정성을 증가시키고, DO 농도가 높을 때는 헤마타이트를 생성시키기 때문이다. 이것은 철산화물의 안정성은 산소 분압과 온도에 의존하고 온도가 일정하면 산소 분압이 높을수록 헤마타이트 상이 안정되는 것을 나타낸다. FAC의 DO 의존성은 용액에 어떤 화합물이 존재하느냐와 재질에 따라 차이가 있다. 대체로 Cr 함량이 많은 재료는 더 적은 DO 농도에서도 FAC 속도가 감소한다.

3.3 하이드라진 농도 영향

원전 2차측에서 하이드라진의 주입 목적은 하이드라진을 DO와 반응시켜(반응식 5) 환원성 분위기를 만들어 원전 중

기발생기 전열관의 응력부식균열을 억제하는 것이다. 하지만 하이드라진은 DO와 반응하여 DO를 제거하는 역할도 하지만, DO와 반응하지 않은 잔류 하이드라진은 고온에서 열분해(반응식 6) 되기도 하며, 또한 철과 반응(반응식 7)하기도 한다.⁶⁾ 원전의 냉각재 온도가 150°F(66°C)에 이르면 화학 및 체적제어계통 탱크를 통해 하이드라진을 주입한다. DO 농도가 0.1ppm 이하가 되면 하이드라진 주입은 완료되며 남아있는 하이드라진은 혼상탈염기를 통하여 제거한다.⁶⁾ 하이드라진은 계통수의 DO와 반응하여 물과 질소를 생성하며 반응하지 않고 남은 하이드라진은 증기발생기와 습분분리재열기 내에서 체류시간, 온도, pH, 표면조건에 따

라 열분해 된다. 이때 휘발도가 높은 암모니아는 증기상태로 복수기로 들어가서 계통의 pH를 높여 FAC에 영향을 준다. 특히 복수기 재질이 구리합금일 때는 고농도 암모니아는 위험하므로 유의해야 한다.⁶⁾



원전에서 환원성 환경은 증기발생기 전열관의 입체부식/

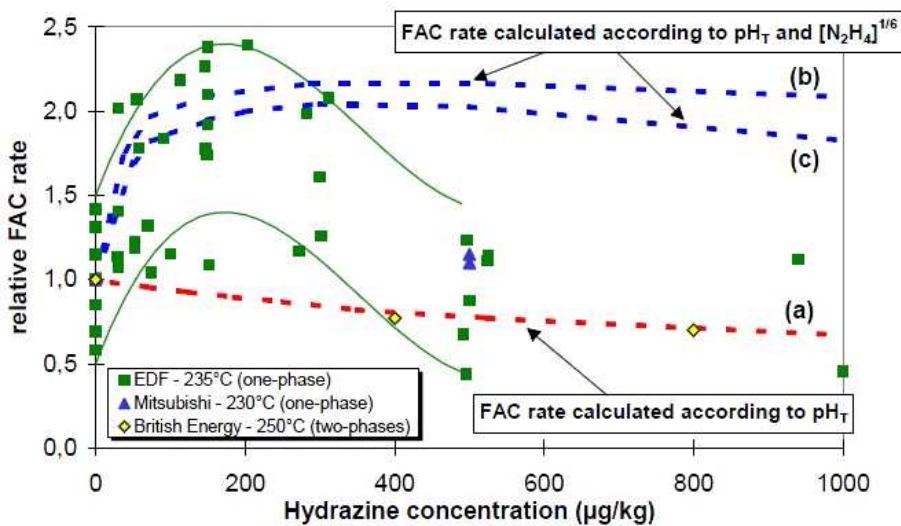


Fig. 8. Relative FAC rate versus hydrazine concentration for tubular carbon steel specimens.¹⁷⁾

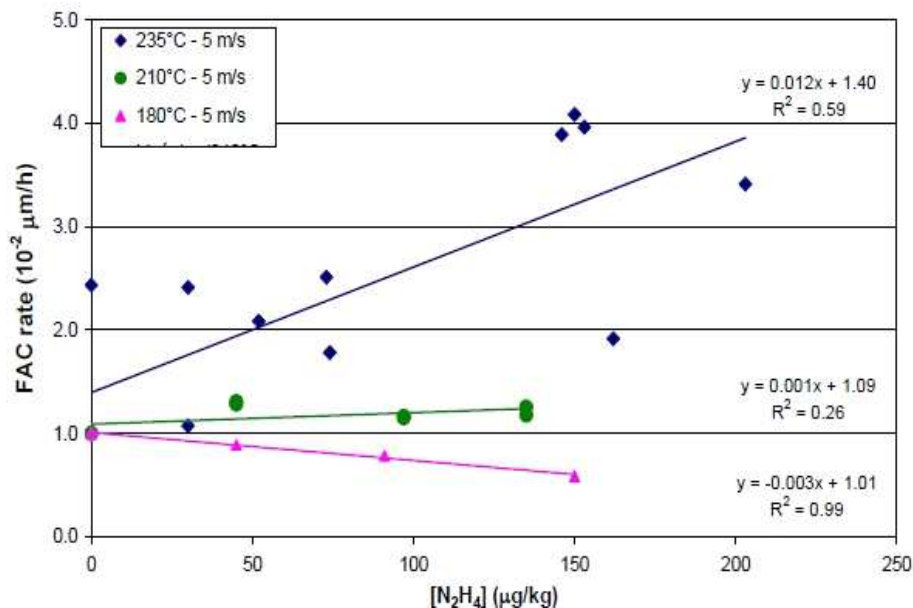


Fig. 9. FAC rate versus hydrazine concentration at different temperatures.²²⁾

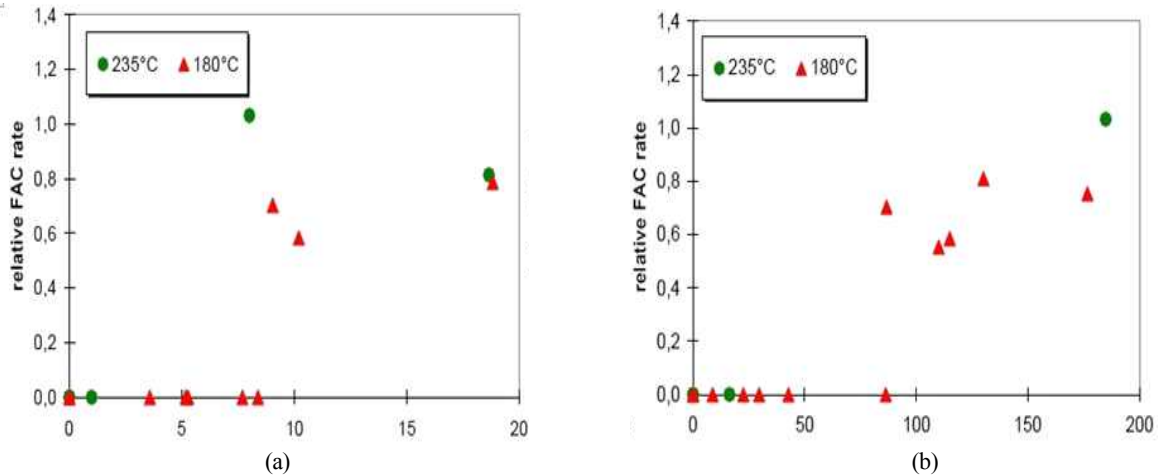


Fig. 10. Relative FAC rate with varying concentrations of hydrazine and DO (a) $[N_2H_4]_{fw\ tank} / [O_2]_{fw\ tank}$ (b) $[N_2H_4]_{cell} / [O_2]_{cell}$.¹⁷⁾

응력부식균열과 점식에 대한 저항성을 향상시키는데 매우 효과적이다.¹⁷⁾ 그래서 1990년도 초반까지 미국의 대부분 PWR 발전소들은 저농도(20ppb) 하이드라진으로 운전하던 것을 1990년도 중반 이후 고농도(>100ppb) 하이드라진으로 운전하기 시작하였다. 따라서 2차 계통 수화학 사양도 저농도 하이드라진에서 고농도 하이드라진으로 바뀌었다.¹⁹⁾ 그러나 하이드라진 농도의 증가는 FAC와 증기발생기 전열관의 파울링을 증가시키는 해로운 효과를 나타냈다.²⁰⁾ 원전 현장 경험에 의하면, 특히 급수배관의 고온부분에서 고농도 하이드라진 영향을 많이 받고 있었다.¹⁹⁾ 또 많은 실험실 연구들에서도 고농도 하이드라진이 FAC를 증가시키는 것으로 나타났다.²⁰⁻²⁴⁾

미국 EPRI와 프랑스의 EDF는 공동연구로 pH 9(암모니아+하이드라진), 0.5ppb 이하의 DO 농도와 235°C 온도에서 탄소강을 사용하여 하이드라진 농도(0~1000ppb)에 따른 FAC 속도를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 8에 나타냈다.¹⁷⁾ 하이드라진 농도 증가에 따라 FAC 속도는 비선형적인 모습을 나타냈다. 0~200ppb 하이드라진 농도범위에서 FAC 속도는 증가하였으며 FAC 가속인자는 최대 2.5였다. Pavageau 등은 0~200ppb 하이드라진 농도범위에서 여러 pH, 유속, 온도들을 변수로 하여 FAC 속도를 측정하였다.²²⁻²⁴⁾ 온도에 따른 시험결과는 Fig. 9에 나타냈는데 시험 온도가 180°C인 경우 하이드라진 농도가 증가함에 따라 FAC 속도가 감소하였다. 그러나 210°C에서 하이드라진 농도 증가에 따라 FAC 속도는 약간 증가하였으며, 235°C에서 FAC 속도는 상당히 증가하였다. 따라서 하이드라진 영향은 온도에 의존함을 알 수 있다. 180°C에서는 하이드라진 농도가 증가함에 따라 FAC 속도가 감소하였는데 이것은 하이드라진 농도 증가에 따라 시험용액의 pH를 증가시켜 FAC를 감소시킨 것으로 판단된다. 하지만 210°C와 235°C에서 하이드라진 영향은 열분해에 의해 생성된 암모니아가 pH를

증가시켜 FAC를 감소시키는 측면보다는 하이드라진이 철과 반응(반응식 7)하여 FAC를 증대시키는 현상이 더 우세하여 FAC를 증가시키는 것으로 판단된다. 고농도 하이드라진 영향은 Fig. 8에 나타난 것과 같이 200~500ppb 하이드라진 농도범위에서 하이드라진 농도가 증가하면 FAC 속도는 감소하였으며, 이것은 235°C 시험온도에서 하이드라진의 열분해가 주로 영향을 주어 용액의 pH가 증가된 것에 기인하는 것으로 판단된다. 500ppb 하이드라진 농도 이상에서는 FAC 속도는 하이드라진 농도에 영향을 받지 않았는데 이것은 암모니아는 약염기이고 그래서 암모니아가 많아도 용액의 pH를 증가시키는 데는 한계가 있기 때문인 것으로 판단된다. 탈산소(DO<0.5ppb) 환경에서의 시험은 하이드라진이 과량 존재하는 조건이므로 FAC 가능성이 높다. 따라서 실제 원전 수화학 환경과 유사한 DO와 하이드라진이 공존하는 조건에서의 시험을 검토할 필요가 있다.

DO와 하이드라진이 혼합된 수화학 환경에서 수행한 시험한 결과를 Fig. 10에 나타냈다.¹⁷⁾ 보충수 탱크와 시험 cell에서의 하이드라진과 DO 농도 비에 따른 상대 FAC 속도를 나타냈다. 180°C 시험결과에 의하면 하이드라진 농도/DO 농도비가 보충수 탱크에서는 8 이상 그리고 시험 cell에서는 80 이상이면 FAC는 감소하였다. 이러한 농도비 값들로부터 하이드라진 농도를 구할 수 있다. 235°C 시험결과는 시험자료의 부족으로 FAC가 시작되는 하이드라진 농도/DO 농도비를 정확히 결정하기 어려웠다. 그러나 이 농도비 값은 180°C에서 보다 낮을 것으로 예상된다. 왜냐하면 고온에서는 DO와 하이드라진과의 반응속도가 빠르기 때문이다. 하이드라진은 세 가지 반응 즉 DO와 반응, 고온에서 열분해, 그리고 철과 반응을 한다. DO를 환원시킬 수 있는 잔존 하이드라진은 고온에서 하이드라진의 체류시간에 의존한다. 따라서 하이드라진 농도 변화에 따른 FAC 속도는 여러 가지 인자들의 영향을 받으므로 결과를 해석할 때는 어느 반응이

우세한지를 평가해야 한다.

4. 결 론

FAC에 영향을 미치는 수화학 환경 인자로는 온도, pH, 산화환원전위, 환원제 그리고 불순물 함량 등이 있다. 원전의 운전 환경조건에서 이러한 인자들의 상호작용에 의해 2차 계통 배관의 FAC가 진행되게 된다. FAC는 장수명기간 동안 운전되는 대부분의 원전에서 매우 중요하며 적절한 구조재료 사용이나 수화학 환경 인자들을 제어함으로써 효과적으로 완화할 수 있다. 수화학 환경제어 방법은 배관에 형성된 산화피막의 열역학적 안정성을 향상시켜 보호 산화막의 부식저항성을 높이는 것이다. 이를 위해 계통수의 pH, DO, 그리고 하이드라진을 제어할 수 있다. pH가 10 보다 낮을 때는 pH가 증가함에 따라 FAC 속도는 감소하였고, FAC 속도 감소 경향은 재료별로 차이가 있었다. DO가 약간 존재할 때(10ppb이하), DO가 증가하면 마그네타이드의 안정성을 높여 FAC 속도를 감소시켰고, 그 이상에서는 헤마타이트를 형성하여 FAC를 억제하였다. 하이드라진은 DO를 제거하는 역할, 고온에서 열분해하여 pH를 높이는 역할 그리고 철과 반응에 의한 철의 부식 등의 역할을 한다. 따라서 하이드라진이 FAC속도에 미치는 영향은 시험조건에 따라 달라질 수 있다. 기 발표된 문헌 분석을 통하여 수화학 인자가 FAC미치는 정성적인 영향을 알 수는 있으나, 많은 경우 FAC 자료는 상대적인 FAC 민감도로 표시하였다. 그래서 국내에서 구축중인 대규모 FAC 실증시험설비를 이용하여 국내 원전의 수화학 환경인자들의 영향을 정량적으로 연구할 예정이며 이 결과들을 자체적인 FAC 평가 code를 구축하기 위해 활용할 예정이다.

참고문헌

1. 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-R1* (1998).
2. R. B. Dooley and V. K. Chexal, *Pressure Vessels and Piping*, **77**, 85 (2000).
3. K. S. Kang, *Korea Atom Ind Forum*, **24**, 4 (2004).
4. K. M. Hwang, *Corrosion and Protection*, **10-11**, 1 (2012).
5. Y. H. Choi, S. H. Kim, and S. C. Kim, *KINS/RR-296* (2005).
6. 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).
7. A. Nopper, *IAEA Regional workshop south America, Argentina* (2008).
8. J. H. Han, D. H. Hur, E. H. Lee, H. S. Jung, and U. C. Kim, *J. of Korean Nuclear Soc.* **26**, 312 (1994).
9. W. H. Ahmed, *Nuclear Power Practical Aspects chapter 6*, ISBN 978-953-51-0778-1 (2012).
10. *KAERI/RR-2214/2001*, KAERI (2001).
11. D. Lister, *ICG-EAC Meeting*, 13-18 May, Quebec City (2012).
12. Y. Watanabe, K. Sue, and H. Abe, *Proceedings of 2009 ASME Pressure Vessel and Piping Division Conference*, 26-30 July, Prague, Czech Republic (2009).
13. E. M. Pavageau and R. Michel, *International Conference on FAC*, Lyon, France (2008).
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*, VVK Kraftwerks Technik **62**, 180 (1982).
15. T. Ohira, K. Fujiwara, F. Inada, K. Yoneda, D. H. Lister, and A. Feicht, *International Conference on FAC*, Lyon, France (2010).
16. Y. Watanabe and H. Abe, *International Conference on FAC*, Lyon, France (2010).
17. K. Fruzzetti and O. D. Bouvier, *EPRI report 1002768* (2002).
18. W. Sugino, D. Akutagawa, T. Ohira, A. Abe, K. Yoneda, and F. Inada, *International Conference on FAC*, Lyon, France (2010).
19. M. Merilo, D. Munson, M. Bouchacourt, and J. S. Horowitz, *International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, 22-26 April, Avignon, France (2002).
20. O. De Bouvier, M. Bouchacourt, F. vermorel, and L. Millet, *International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, 22-26 October, Bournemouth, UK (2000).
21. J. H. Moon, H. H. Chung, K. W. Sung, U. C. Kim, and J. S. Rho, *Nuclear Engineering Technology*, **37**, 375 (2005).
22. E. M. Pavageau and K. Fruzzetti, *EPRI report 1008208* (2005).
23. E. M. Pavageau, O. De Bouvier and K. Fruzzetti, *International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, 11-14 October, California, USA (2004).
24. O. De Bouvier, M. Bouchacourt, and K. Fruzzetti, *International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, 22-26 April, Avignon, France (2002).