

최종연구보고서

## 증기발생기 건전성 향상 기술개발

Development of Technologies for Improving Integrity  
of Nuclear Steam Generators

## 증기발생기 부식 평가 및 방지 기술개발

Corrosion Evaluation and Corrosion Control  
of Steam Generators

연구기관  
한국원자력연구소

과 학 기 술 부

# 제 출 문

과 학 기 술 부 장 관 귀 하

본 보고서를 “증기발생기 부식평가 및 방지 기술개발” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2005. 4. 22.

연 구 기 관 명 : 한국원자력연구소

연 구 책 임 자 : 김 우 철

연 구 원 : 성 기 응  
나 정 원  
최 명 식  
이 은 희  
맹 완 영  
김 경 모  
이 덕 현  
김 광 락  
백 승 우

## 최종연구보고서 초록

과제관리 번호		해당단계 연구기관	한국원자력연구소	단계구분	1단계/총2단계
연구사업명	중 사업명	원자력 연구개발 중장기계획 사업			
	세부 사업명				
연구과제명	대 과제명	증기발생기 건전성 향상 기술개발			
	세부과제명	증기발생기 부식 평가 및 방지 기술개발			
연구기관명 (연구책임자)	한국원자력연구 소(김우철)	해당단계 연구인력	내부 :18.7 M·Y	연구비	정부 :2,807,155 천원
			외부 :19.1 M·Y		민간 :            천원
			계 :37.8 M·Y	계 :2,807,155 천원	
위탁연구	연구기관:		연구책임자:		
국제공동연구	상대국명:		상대국연구기관명:	참여기업	
색인어 (각 5개 이상)	한글	:특새수화학, 증기발생기 응력부식, 부식억제제, 배관 침식부식, Pb분위기 응력부식, 황분위기 응력부식, 수소분위기 응력부식, Zn주입, 대체아민			
	영어	:crevice chemistry, stress corrosion cracking(SCC) of steam generators, corrosion inhibitor, erosion corrosion of piping, SCC in S environment, SCC in hydrogen environment, Zn injection, alternative amine			
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)				면수	394
<p>1. 연구개발목표 및 내용</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>○ 증기발생기 2차측 틈새 수화학 환경 평가기술개발</li> <li>○ 2차계통 수질상태/첨가제에 의한 증기발생기 응력부식 평가기술개발</li> <li>○ 증기발생기 Sludge 저감기술개발</li> <li>○ 1차계통 수질상태/ 첨가제에 의한 증기발생기 응력부식 평가기술개발</li> </ul> <p>2. 연구결과</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>○ 증기발생기 고온 틈새 환경 실증시험 평가 자료를 생산하였음 <ul style="list-style-type: none"> <li>- 열유속(<math>\Delta T</math>)과 틈새 물비제어(MRC)에 의한 영향 평가</li> </ul> </li> <li>○ Pb분위기에서 증기발생기 2차측 응력부식 시험평가 자료를 생산하였음. <ul style="list-style-type: none"> <li>- 재료별 Crack Morphology 비교, 부식전위에 의한 영향 평가</li> </ul> </li> <li>○ 염기성 분위기에서 증기발생기 2차측 응력부식억제 시험평가 자료를 생산하였음. <ul style="list-style-type: none"> <li>- 후보 부식억제제의 억제제의 억제효과 비교, 특새침투 특성 평가</li> </ul> </li> <li>○ 증기발생기 Sludge 저감 시험평가 자료를 생산하였음. <ul style="list-style-type: none"> <li>- pH, 대체배관재, 대체아민과 <math>N_2H_4</math>농도에 의한 배관 FAC 평가</li> </ul> </li> <li>○ 증기발생기 1차측 응력부식 시험평가 자료를 생산하였음. <ul style="list-style-type: none"> <li>- 1차계통 수소농도와 수질상태에 의한 영향 평가, Zn 주입에 의한 영향 평가</li> </ul> </li> </ul> <p>3. 기대효과 및 활용방안</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>○ 증기발생기 보호를 위한 1차 및 2차 계통의 수화학 관리지침의 개선에 활용</li> <li>○ 설계수명(40년) 기간 중 증기발생기 건전성 및 수명연장 기반구축</li> </ul>					

# 요 약 문

## I. 제 목

### 증기발생기 부식 평가 및 방지 기술개발

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

국내 원전의 주요 기기 중에서 증기발생기의 고온부식으로 인한 손상문제가 가장 자주 발생하고 있으며, 앞으로 가동기간의 증가로 손상정도가 심해질 것으로 예상된다. 증기발생기의 경우, 여러 가지 형태의 부식손상이 발생되고 진행되어 설계 수명보다 훨씬 짧게 사용하는 것이 현재의 기술수준이나 앞으로 국내 원전 호기별로 손상형태 및 원인에 따라 적극적으로 대처하는 기술의 개발로 1차적으로 설계 수명 동안 안전하게 가동할 수 있는 기술수준으로 발전시키고자 한다. 이를 위하여, 원전 수화학 조건변화에 따른 증기발생기 고온부식 손상 시험평가 자료를 보완·생산하고, 수질상태 및 첨가제에 의한 증기발생기 부식손상을 억제하기 위한 기술을 확립하고 1차 및 2차계통 수화학 관리지침의 개선방안을 수립하는 것을 최종 목표로 한다.

## III. 연구개발의 내용 및 범위

- 증기발생기 2차측 틈새 수화학 상태 평가 기술개발
- 2차계통 수질상태 및 첨가제에 의한 증기발생기 응력부식 평가 기술개발
- 증기발생기 Sludge 저감 기술개발
- 1차계통 수질상태 및 첨가제에 의한 증기발생기 응력부식 평가 기술개발

## IV. 연구개발결과

### 1. 증기발생기 2차측 틈새수화학 환경평가 기술개발

국내원전의 틈새수화학 환경변화 추이를 분석하기 위해 정상출력운전 취출수 자료와 잠복불순물 방출 관련 자료를 수집 분석하였다. 주기별 틈새수화학 분석 자료로부터 국내원전의 틈새환경은 몰비 지수 1에 점차 접근하여 안정화되고 있는 것으로 나타났다.

원전 증기발생기 틈새 수화학 환경과 유사한 분위기에서 농축실험을 할 수 있도록 고온고압용 틈새 실증시험 장치를 설계 제작하였다. 이차측 용액의 NaOH 농도 40 ppm, 유량 4 l/hr, 틈새 깊이는 40mm, 틈새간극 0.15 mm, 과열도, 25℃의 실험 조건에서 약 5000배의 농축결과를 얻었다. 실험조건에서 화학종과 과열도에 따라 비점상승과 농축특성이 달라짐을 확인하였다. NaOH가 농축된 상태에서 몰비제어제, NH<sub>4</sub>Cl과 부식억제제, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>를 주입시 틈새 환경이 개선되는 정도를 온도와 부식전위를 측정하여 확인하였다.

틈새수화학 환경에서 ECP(ElectroChemical Potential) 기반자료를 생산할 수 있는 모의 시험장치의 설계를 수행하였다. ECP자료의 신뢰성과 장치의 안전성, 내구성, 단순성과 경제성을 고려하였고 온도, 화합물 및 그 농도, 용존산소, 용존수소 등의 실험변수에 대해 ECP 자료를 생산할 수 있도록 하였다.

### 2. 2차계통 수질상태/첨가제에 의한 증기발생기 응력부식 평가 기술개발

국내 원전 증기발생기 전열관 손상 유형과 부식생성물 등의 퇴적으로 인한 슬러지 형성에 대해 종합적으로 분석하였고 이에 대처하기 위한 방안을 연구하였다.

증기발생기 전열관 재료인 Alloy 600 합금은 납이 존재하는 원전 가동 환경에서 응력부식균열(PbSCC)이 발생하고 있다. 납에 의한 증기발생기 전열관 재료의 PbSCC 발생 현상을 규명하기 위해 Alloy 600 MA의 전기화학적 조건에 따른 PbSCC 발생의 상관관계를 조사하였으며, 여러 가지 전열관 후보 재료들의 PbSCC 저항성을 개량된 RUB 시편을 이용하여 실험하였다. 인가전위 하에서 CERT 실험한 결과 증기발생기 2차계통의 부식전위 변화에 의해 Alloy 600 MA에 발생하는

PbSCC가 많은 영향을 받는 것으로 나타났으며 PbSCC가 발생하는 특정한 전기화학적 전위영역을 구분할 수 있었다. Alloy 600 MA, TT, HTMA와 Alloy 800 그리고 Alloy 690 TT 합금에 대한 PbSCC 저항성을 비교 평가한 결과 315°C의 10% NaOH 용액에서 고농도(1,000 ppm)의 납에 의해 Alloy 800과 Alloy 690 TT의 PbSCC 저항성이 저하되는 것을 관찰하였다. 본 실험에서 Alloy 600 계열의 시편들은 모두 IGSCC 균열 형태를 보였으나 Alloy 800과 Alloy 690 TT의 SCC 균열은 납 첨가에 의해 TGSCC로 진행되었다.

황성분을 포함한 용액에서 증기발생기 전열관 재료들의 전기화학특성과 응력부식균열 거동을 평가하였다. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서 전열관 재료들의 분극곡선들은 농도가 진할수록 임계전류밀도가 증가하였다. 340°C에서 개량된 RUB를 이용한 응력부식균열 시험을 수행하였다. Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O<sub>6</sub> < NaHS < Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> < Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용액순으로 Alloy 600 MA의 SCC 저항성이 증가하였다. 균열 형상은 모두 IGSCC였다. XRD 분석 결과 황성분들이 낮은 원자가로 환원되었으며, 이 환원된 황성분들에 의해 SCC 민감성이 증가하였음을 알 수 있었다.

증기발생기 전열관 재료의 SCC 손상을 줄이기 위한 방안의 하나로 SCC억제제를 개발하고 있으며 여러 가지 후보 억제제 중에서 TiO<sub>2</sub>(P25), TiO<sub>2</sub>(anatase form), TyzorLA, CeB<sub>6</sub>에 대한 SCC 시험평가를 수행하였다. CeB<sub>6</sub>를 적용했을 때 Alloy 600 재료의 SCC 저항성이 크게 증가하였으나 Alloy 800 시편에서 단기간에 SCC가 발생하는 부작용 현상이 발견되었다. 이에 비해서 TiO<sub>2</sub>(P25)가 모든 전열관 재료들에 대해 SCC 억제 효과가 큰 것으로 입증되었다.

### 3. 증기발생기 Sludge 저감 기술개발

증기발생기 sludge 저감기술을 개발하기 위하여, 우선 증기발생기 내 sludge의 주성분이 magnetite임을 재확인하였다. pH 제어제를 상대휘발도가 크다는 단점을 지닌 ammonia에서 ETA로 대체하여 적용 중인 국내외 원전의 경험사례 조사결과, 배관의 FAC가 거의 반으로 감소되고 일부 발전소의 경우에는 출력이 대략 5 MWe 정도 증가하였다. 그러나 ETA는 200°C 이상의 고온에서 쉽게 열분해하여 유기산들을 생성하고 계통수 pH에 영향을 준다. 증기발생기 sludge 저감기술 연구는 기본적 수화학 인자들과 더불어 magnetite 및 ETA의 특성을 기반으로 수행되어야 한다.

증기발생기 sludge 축적의 주된 원인은 배관재질의 침식-부식(FAC)에 의한 부

식생성물의 생성, 이동 및 축적에 기인한다. 따라서 Sludge 저감을 위한 우선적인 방법은 배관재질 FAC의 억제이다. Sludge 생성의 주원인인 배관재질 침식-부식(또는 FAC)에 미치는 유속, 오리피스 거리, 재질특성, pH의 영향을 평가하였다. 침식-부식시험루프 내 130℃, 탈-용존산소, 유속 4 m/sec와 9 m/sec, ammonia-pH<sub>25c</sub> 9.5~10.0의 수화학 환경 하에서, 탄소강 및 저합금강 시편에 대해 각각 500시간 동안 수행된 침식-부식시험 결과, 유속 및 오리피스 거리 의존특성을 확인하였으며, 탄소강 침식-부식 최소화를 위한 적정-pH 범위로 pH<sub>25c</sub> 9.5를, 대체재질로 저합금강 24Cr-1Mo을 도출하였다.

현용 pH 제어제 ETA의 열분해성 단점을 극복하기 위해, pH-제어제들이 배관재질의 침식-부식에 미치는 영향을 평가하였다. Ammonia, morpholine, ETA, pyrrolidine 및 MPA로 pH<sub>130c</sub>를 6.78(ammonia-pH<sub>25c</sub> 9.0에 상당) 환경을 조성하고 무게손실과 철농도 등을 얻었다. 이들에 의한 탄소강의 FAC율은 상기의 순서대로 감소하였으나 그 차이가 크지 않았으며, pH 제어제의 분해 관점에서 ETA-대체 pH 제어제로 MPA를 제시하였고, 탄소강 침식-부식의 pH-제어제 분자특성 의존성을 염기세기와 분자밀도의 함수로 도출하였다.

고온부위 배관재질의 FAC를 저감하기 위해, 현용 침식-부식시험 루프의 고온성을 보완하였으며, 250℃에서 산소포화제 hydrazine의 농도가 배관재질의 FAC에 미치는 영향을 평가하기 위한 시험데이터를 생산하였다. 침식-부식 억제제로 백금 화합물을 선정하여 탄소강, stainless steel 및 alloy 600 TT 표면에 대한 담지특성을 고찰하였다. 향후, 보다 나은 배관재질 FAC 억제를 위해 이 분야의 지속적 실험연구가 필요하다.

고온(150℃) 수중에서 유기산의 농도(pH: 3,4,5)에 따른 터빈강(3.5NiCrMoV강)의 응력부식 및 부식 피로 거동 시험을 수행하였다. 터빈강의 응력부식 및 부식피로 거동은 유기산에 의해 큰 영향을 받았다. 유기산의 pH가 낮아질수록 응력부식 및 부식 피로가 증가하는 경향을 보였다. pH가 임계 값 이하로 낮아지면 일반 부식이 증가하는 경향을 보였다. pH가 낮아짐에 따라 응력부식 경향이 증가하는 이유는, 수소 이온(H<sup>+</sup>) 농도 증가에 따른 환원반응속도의 증가 및 그에 따른 부식 전류의 증가에 기인한 것으로 판단된다. 터빈 환경에 존재하는 유기산의 농축은 터빈강의 건전성에 큰 영향을 줄 것으로 판단된다. 따라서 유기산 영향에 대한 신뢰성 있는 평가가 요구되고 부식 억제를 위한 수화학적 제어 방법에 대한 연구가 필수적이다. 또한, 원전 터빈 수질 관리에 유기산 농도를 정밀하게 측정하고 관리하는 것은 원전 안전에 중요한 것으로 생각된다.

이 결과들 중 다음 사항들은 우선적으로 원전 2차계통 수화학 관리지침의 개선에 기여할 것이다:

- 현장 수화학 부서는 배관계통 재질의 FAC를 보다 줄일 수 있도록 수화학 계통의 pH를 제어하기 위해 이 실험결과로부터 제시된 pH 의존성을 신중하게 재고하여야 할 것이다.

- 오리피스 구조를 지닌 배관계통의 배관파열을 방지하기 위해서, 어느 특정한 발전소 특유의 오리피스로부터의 거리에 위치한 배관의 표면, 두께 및 재질을 재고하는 것이 필요하다.

- 신규 원자력발전소 건조를 위해 2차측 배관계통 재질을 새로이 설계할 때, 또는 특히 어떤 오래된 배관계통들이 오리피스 구조 후단에서의 배관파열 사고와 같은 종류의 사고 후에 교체되어야만 하는 때에는, 원자력발전소 2차측 배관계통 재질의 조성을 24Cr-1Mo과 같은 저합금강의 조성으로 대체하는 것이 요구된다.

- 증기발생기 sludge 저감을 위해 배관 재질의 FAC를 억제하는 동시에 터빈재질의 건전성을 향상시키기 위해서는 현용 pH 제어제인 ETA를 pH 제어제의 관점에서 MPA와 같은 amine계로 대체하는 것이 바람직하다.

#### 4. 1차계통 수질상태/첨가제에 의한 증기발생기 응력부식 평가 기술개발

합금 600 CRDM재료의 PWSCC 성장 속도에 미치는 수소농도 및 수질조건의 영향을 평가하였다. 주기 중간 및 주기 말 수질 모사 조건 모두 8~17 ccSTP/kg-water의 수소농도에서 균열성장 속도가 가장 컸으며 25~50 ccSTP/kg-water의 가동 권고범위 내에서는 가능한 한 높은 수소농도 조건에서 운전하는 것이 균열 성장의 억제에 효과적이라는 사실을 확인하였다. PWSCC 생성시간에 미치는 수소농도의 영향을 modified RUB 시편을 사용하여 평가하였으며 35 및 50 ccSTP/kg-water의 두 수소농도 조건에서 수행된 실험결과에 의하면 증기발생기 전열관 재료의 균열성장거동에는 큰 변화가 없었고 따라서 수소농도의 영향은 미미한 것으로 보인다.

가압경수로의 냉각재내 아연주입 운전과 관련하여 탈염 수지탑의 성능에 미치는 아연의 영향을 평가하였다. 아연 수용액의 고정층 흡착시험에서 Amberlite® IRN150 혼상 수지탑의 용량이 약 0.5 mEq/mL 정도로 나타났다. 냉각재내 아연 농도가 40 ppb인 경우 이 용량은 12개월 이상의 핵연료주기를 담당할 수 있는 혼상



수지의 성능임을 알 수 있었다.

원전 1차 계통 모의 환경(360°C, 순수 중)에 아연(ZnO, Zinc Borate)이 주입되면 Alloy 600의 PWSCC 균열 저항성이 증가하여 PWSCC 균열 진전 속도가 감소한다. 360°C 순수 중에 Zn가 50 ppb 주입되면 Zn가 주입되지 않은 환경에 비해 PWSCC 균열 진전 속도가 50% 정도로 감소한다. PWSCC 균열저항성 증가는 아연이 표면 산화막의 물성을 변화시키기 때문인 것으로 사료된다. 아연은 표면 산화막의 파괴강도를 증가시키고 산화막의 구조를 치밀하게 하는 것으로 생각된다.

## V. 연구개발결과의 활용계획

### 1. 증기발생기 2차측 틈새수화학 환경평가 기술개발

국내 원전의 주기별 증기발생기 틈새수화학 변화추이 분석결과는 원전 건전성 향상 및 증기발생기 수명연장에 기여하게 될 것이다. 원전 증기발생기 틈새수화학의 모사실험을 고온고압에서 수행할 수 있는 실증 시험 장치를 설계제작하고 불순물의 농축시험 및 부식억제제의 효과를 분석·평가하였다. 틈새수화학 환경에서 ECP(ElectroChemical Potential) 기반자료를 생산할 수 있는 모의 시험장치를 설계하고 온도, 화합물 및 그 농도 등의 실험변수에 대해 ECP자료를 생산하였다. 이 시험장치의 확보와 기반자료의 구축은 원전 증기발생기 틈새수화학 감시 장치의 실용화 가능성의 기반기술에 기여하게 된다.

### 2. 2차계통 수질상태/첨가제에 의한 증기발생기 응력부식 평가 기술개발

국내 원전의 증기발생기에서 발생하는 전열관 손상에 대한 현황과 슬러지 성분 분석 자료를 제공함으로써 증기발생기 2차계통 SCC에 대한 종합적 판단 자료로 활용된다. 납 성분이 존재할 때 다양한 값의 인가전위 하에서 수행한 PbSCC 실험 결과는 증기발생기내의 납 농도와 부식전위를 계측하여 PbSCC에 대한 전열관 건전성을 평가하는데 기초 자료가 된다. 여러 가지 전열관 재료를 이용한 SCC 시험 결과 Alloy 690TT SCC에 Pb 농도가 중요한 인자가 될 수 있으므로 이에 대한 연

구가 더 필요함을 보여주고 있다.

황성분을 포함한 용액에서 증기발생기 전열관 재료들의 응력부식시험평가 자료는 원전의 실제 가능한 틈새 환경상태에서 수행한 자료이다. 따라서 발전소 운전 관계자들에게 많은 도움이 될 것이다.

Ti-화합물 등을 첨가하여 SCC 억제 성능 평가 실험을 실시하였고, 그 결과는 원전 증기발생기 전열관 손상에 대처하는 가장 효과적인 부식억제제를 선택하여 적용하는데 필요한 기초자료로 활용된다.

### 3. 증기발생기 Sludge 저감 기술개발

원전 2차계통 증기발생기 sludge 저감을 위해 수행된 배관재질 FAC 실험에서 얻어진 FAC 억제조건 및 원전 배관계통 재질 및 수화학의 개선방향들은 재질설계와 수화학 관리지침 개선에 활용될 것이다. 원전의 배관계통이 오리피스 구조를 보유하는 경우에 오리피스 후단 특정거리에 위치하는 배관을 재료조성과 구조특성 등 다각도의 관점에서 재검토하여야 하는 필요성은 이를 위해 수행되어야 할 일련의 특수위치-배관 검사평가-대책수립 프로젝트에 기반자료로 활용될 것이다. 24Cr-1Mo와 같은 저합금강은 신규원전 배관계통의 재질설계 및 배관파열 사고 후 손상배관의 교체 시에 증기발생기 sludge 저감을 위한 대체배관 재질로 활용될 것이다. pH 범위 9.5~10.0에서 보여준 배관재질 FAC의 특징적 pH 의존성은 원전현장 수화학 관리부서가 배관재질 FAC의 완화를 위한 계통수 pH 제어지침 개선을 위한 재검토자료로 신중하게 활용될 것이다. 배관재질 FAC에 미치는 하이드라진 농도의 영향 및 백금 화합물 담지의 특성에 대해 예상되는 결과들은 배관재질 FAC 억제를 위한 신규 연구방향 확립에 활용될 수 있을 것이다. 현용 pH 제어제 ETA의 열분해성에서 파생될 수 있는 터빈 재질 건전성에 대해 확인된 부정적 영향과 이 단점을 극복하기 위해 제시된 MPA 종류의 대체 pH 제어제는 sludge 저감을 위한 수화학 관리지침 개선에 활용될 것이다. 터빈 환경에 존재하는 유기산의 농축은 터빈강의 건전성에 큰 영향을 줄 것으로 판단된다. 본 연구에 의해 생산된 자료는 원전 터빈 부품의 수명 예측 및 터빈 구조 재료의 파손 방지 기술에 활용되어 원전의 가동 안전성에 기여할 것으로 사료된다. 이러한 결과들은 주로 신규원전과 기존원전 및 배관파열-가능 원전의 배관계통 재질설계 및 2차계통 수화학 관리지침 개선에 활용됨으로서 증기발생기 sludge 저감에 크게 기여할 것이다.

#### 4. 1차계통 수질상태/첨가제에 의한 증기발생기 응력부식 평가 기술개발

수소농도와 수질상태 변화에 따른 PWSCC 연구결과로부터 합금 600 CRDM nozzle의 균열 성장과 증기발생기 전열관의 균열 생성을 억제할 수 있는 수소농도 및 수질 등 가동 중 최적 운전조건을 국내 원전 운영자에게 제공한다.

탈염 수지탑의 성능에 미치는 아연의 영향평가 자료는 가압경수로의 냉각재내 아연주입 운전계획 수립에 활용될 것이다.

본 연구에 의해 Zn 주입 기술이 전열관 재료(Alloy 600)의 고온 응력부식 억제에 효과가 있음을 확인하였다. 원전 1차 계통 재료의 응력부식에 미치는 Zn 주입 효과에 대한 시험 평가 자료는 원전 증기발생기 부식 억제를 위해서 검토 중인 아연 주입 기술을 실 원전에 적용하기 위한 기초 자료로서 활용될 수 있다.

# S U M M A R Y

## I . Project Title

**Corrosion Evaluation and Corrosion Control of Steam Generators.**

## II . Objective and Importance of Project

Steam generators show the most frequent degradation problems due to a corrosion at a high temperature among the major components of nuclear power plants in Korea. This kind of degradation will continue and get worse, as these plants are operated for a longer period of time. These steam generators can not be used for their designed lifetime by the present technology, due to the initiation and propagation of various kinds of corrosion. The primary goal of this project is to operate these plants for their designed lifetime without losing their integrity, by developing active mitigating technologies depending on the forms and causes of the degradation for each specific plant.

The final objectives to achieve this goal are to provide a supplementary data base to evaluate the high temperature corrosion of steam generators by a change of the water chemistry and operating conditions, to develop mitigating technologies by an improvement of the water chemistry, operating conditions and by applying corrosion inhibitors, and to modify the water chemistry guidelines.

## III . Scope and Contents of Project

- Development of the technologies to evaluate the water chemistry

conditions in the secondary side crevices of steam generators.

- Data production on the stress corrosion cracking of steam generators by the water chemistry conditions and additive chemicals in the secondary system.
- Development of the technologies for a steam generator sludge reduction.
- Data production on the stress corrosion cracking of steam generators by the water chemistry conditions and additive chemicals in the primary system.

## **IV. Results of Project**

### **1. Technology to evaluate the chemistry conditions in the secondary side crevices of steam generators**

To evaluate the periodical trend of the crevice chemistry in steam generators at domestic NPPs, chemistry data such as normal blowdown data and hideout return data were collected and analyzed. The periodical trend showed that crevice environment of domestic NPPs is becoming more stabilized and has moved to 1 of a molar ratio index with the periodical cycles.

High temperature, high pressure CASS(Crevice chemistry Analysis and Simulation System) was constructed to simulate the crevice environment in a steam generator. The verification experiment for the concentration and hideout of the impurities, the molar ratio control and the corrosion inhibitor were conducted with sodium hydroxide, ammonium chloride and boric acid. The sodium concentration factor for an open crevice with a 0.15 mm gap was estimated as about 5000 with 50 wppm NaOH solution at a super heat of 25°C.

The design for an on-line monitoring loop was carried out to produce the fundamental data on the electrochemical potential in a crevice of a steam generator. Experimental results of the ECP measurement in a static autoclave

showed a qualitative agreement with the calculated results. Discrepancy in the absolute magnitude is attributed to errors in the static experiments.

## **2. Stress corrosion cracking of steam generators by the water chemistry and additive chemicals in the secondary system**

The tube degradation and sludge composition of domestic nuclear power plant's steam generators were reviewed to deal with it.

Steam generator tube materials were tested to investigate their lead induced stress corrosion cracking (PbSCC) in caustic solutions at high temperatures. The effect of an applied potential on the SCC was tested for meal-annealed Alloy 600 specimens, since their corrosion potential in the crevice of a steam generator can be changed when the lead oxide coexists with oxidant chemicals such as copper oxide in the sludge. The SCC tests were performed by using a constant extension rate tester(CERT) at different electrochemical potential levels, and this applied potential changed the susceptibility of the Alloy 600 specimens to PbSCC. When the passive oxide layer was formed, the PbSCC was suppressed. The immersion test was carried out to compare the PbSCC resistance for different tube materials by using modified reverse U-bend (m-RUB) specimens. These tests showed that the Alloy 690 TT and 800 were more susceptible to PbSCC and that the crack morphology changed from an intergranular(IGSCC) to a transgranular cracking(TGSCC).

The anodic electrochemical characteristics and SCC behaviors of SG tubing materials were evaluated in sulfur containing solutions. In  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution, the critical current densities of the polarization curves increased with a concentration. The SCC tests were conducted using m-RUB specimens at 340°C. The SCC resistance of Alloy 600 MA was increased in the following order:  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 < \text{NaHS} < \text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . The crack morphology was only IGSCC. From the XRD analyses, it was confirmed that the sulfur existed as the species of a reduced form in the test. This reduced sulfur species were seemed to

increase the SCC susceptibility of the SG tubing materials.

The SCC inhibitor was developed to suppress the damage due to the SCC of the SG tubes at sites. The effects of the compounds,  $\text{TiO}_2$ , TyzorLA,  $\text{CeB}_6$ , were tested for several types of SG tubing materials. The SCC test was conducted using the m-RUB specimen in a caustic solution at a high temperature. The addition of  $\text{CeB}_6$  inhibits efficiently the SCC for all of the Alloy 600 type specimens, however it causes some harmful effect by increasing the SCC of the Alloy 800. The test with the addition of the  $\text{TiO}_2(\text{P25})$  compound showed it's effectiveness in decreasing the SCC for all of the SG tubing materials.

### **3. Technology to reduce the formation of sludge on steam generators**

In order to develop steam generator sludge reduction technology, firstly, the major chemical composition of the sludge in the steam generator was re-identified to be magnetite. While, the data of the ETA (alternative pH agent to ammonia) application experiences at NPPs showed a positive effect, causing almost half of the feedwater iron concentration to decrease and approximately a 5 MWe power increase. While, ETA thermally decomposes easily over the temperature of  $200^\circ\text{C}$  into several organic acids which impacts on the solution pH. The chemical characteristics of magnetite and ETA, including the basic water chemistry factors, should be deeply considered in the research for a sludge reduction.

A major cause of steam generator sludge accumulation is the production, transportation and accumulation of the corrosion product generated by an erosion-corrosion(or FAC) of piping materials. Therefore, a preferential method for a sludge reduction is a suppression of the piping material FAC. We investigated the effects of the flow velocity, orifice distance, material characteristics and pH on the FAC of piping material. An experiment was carried out under the flow velocity of 4 m/sec or 9 m/sec at ammonia-pH<sub>25°C</sub> of 9.5~10.0 of a de-oxygenated aqueous solution at  $130^\circ\text{C}$  in an Erosion-Corrosion

Test Loop for 500 hours. The FAC of carbon steel(A106, Gr. B) and low-alloy steels(1Cr-1Mo and 24Cr-1Mo) depended on the flow velocity and the orifice distance. The  $\text{pH}_{25^\circ\text{C}}$  of near 9.5 at which a minimum FAC appeared should be a pH value for a minimization of the carbon steel FAC, while 24Cr-1Mo was the best alternative piping material among them.

A dependency of carbon steel FAC on the characteristics of the pH controlling agent was studied to find an alternative to ETA with a weakness of the thermal ETA decomposition. The weight loss and soluble iron concentration of the carbon steel were obtained at the  $\text{pH}_{130^\circ\text{C}}$  of 6.78 (corresponding to ammonia- $\text{pH}_{25^\circ\text{C}}$  9.0) controlled with ammonia, morpholine, ETA, pyrrolidine and MPA. The FAC appeared to be dependent on the agent being decreased in the above order, showing that MPA is the best. This tendency was estimated as a function of their molecular characteristics such as their base strength and density.

In order to develop a technology for a FAC reduction of the piping material located at a high temperature region, the Erosion-Corrosion Test Loop was modified. Some testing data for evaluating an effect of the hydrazine concentration on the carbon steel FAC was obtained. The doping characteristics of the platinum compound( $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ ), selected as an inhibitor against FAC, on carbon steel, stainless steel and alloy 600 TT were investigated. For a better FAC suppression, a more continuous study in this field will be needed.

Constant Elongation Rate Tests(CERTs) were carried out to investigate the effects of organic acids on the stress corrosion cracking(SCC) and the corrosion fatigue behavior of the turbine disc steels at a high temperature deaerated water in which an organic acid dissolved (pHs: 3~5). Organic acids significantly influenced the environmental cracking behavior of the turbine disc steels in a high temperature water. The SCC susceptibility and the CF crack growth rate of the turbine disc steels increase as the organic acid concentration in water increases to a critical saturation value (about pH 3.5). Beyond the saturation value of the pH, the SCC susceptibility and the CF crack growth rate do not change remarkably. The increase of the SCC susceptibility in water of a higher content of organic acid is considered to be due to the higher content of  $\text{H}^+$



enhancing the reduction reactions. Crack tip blunting prevents the SCC and CF cracks from growing beyond the critical value of an organic acid concentration.

Among these results, the following items would be preferentially able to contribute to an improvement in the NPP secondary system water chemistry guidelines:

- Plant water chemistry personnel should carefully consider the pH dependency of the piping material FAC, suggested from this experimental result, to control the pH for a better mitigating of the FAC.

- It is recommended that the surface, thickness and material of a piping system located at a certain plant-specific distance from an orifice be reconsidered, in order to prevent possible piping ruptures of a piping system having some orifice device.

- Based on the material result, it is also necessary to alternate the composition of the secondary piping system material of NPPs, with low-alloy steels such as 2Cr-1Mo, particularly when some of the old pipe systems have to be replaced after an accident like a piping rupture, as above.

- For both a suppression of the piping material FAC and an improvement in the turbine material integrity, it is desirable to alternate the current pH controlling agent to a certain amine such as MPA.

#### **4. Stress corrosion cracking of steam generators by the water chemistry and additive chemicals in the primary system**

The effects of the hydrogen concentration and water chemistry on the primary water stress corrosion crack growth rate of alloy 600 CRDM nozzle material were evaluated. The observation of the peak crack growth rate at the hydrogen concentration of 8~17 ccSTP/kg-water in both the MOC and EOC water chemistry confirms that an operation under a higher hydrogen level in the recommended range of 35~50 ccSTP/kg-water is effective in reducing the PWSCC growth rate. The dependency of the PWSCC initiation time upon the

hydrogen concentration was studied with modified RUB specimens. The crack initiation behavior of the steam generator tube material was similar in both the hydrogen concentration of 35 and 50 ccSTP/kg-water and it was concluded that the effect of the hydrogen concentration upon the crack initiation time was minor.

An estimate was made of the potential effect of zinc on the performance of the demineralizer resin bed in a typical pressurized water reactor in connection with a zinc addition into the reactor coolant system. The mixed bed operating capacity is rated at about 0.5 mEq/mL based on the Amberlite® IRN150 resins from the fixed-bed adsorption experiments of an aqueous zinc solution. At this rate for a zinc concentration of 40 ppb in the reactor coolant, the mixed bed resins capacity could easily accommodate the normal fuel cycle for 12 months.

CERT tests were carried out to evaluate the effects of a Zn injection on the PWSCC behavior of Alloy 600 in the simulated corrosion environments of nuclear power plants. PWSCC resistance of Alloy 600 was considerably increased by the Zn injection in deaerated water at 360°C. The increase was attributed to the Zn incorporation in the surface oxide layer. The Zn incorporation in the oxide is considered to improve the passivity of the oxide structure.

## **V. Proposal for an Application**

### **1. Technology to evaluate the chemistry conditions in the secondary side crevices of steam generators**

The evaluation results for the crevice environment of domestic power plants with cycles can contribute to the integrity and life extension of the steam generator. A high pressure and high temperature CASS(Crevice chemistry Analysis and Simulation System) was designed and constructed to simulate the crevice chemistry in a real steam generator. The CASS and experimental

results can be applied to maintain the system integrity and a good quality of the water chemistry in the secondary system. The design for an on-line monitoring loop was carried out to produce the fundamental data on the electrochemical potential in a crevice of a steam generator. The fundamental data will be applied to the basic technology of a crevice chemistry monitoring at an on-site model boiler.

## **2. Stress corrosion cracking of steam generators by the water chemistry and additive chemicals in the secondary system**

The data of the tube degradation and sludge composition of domestic nuclear power plant's steam generators will be used as basic information in study of the SG's secondary side SCC. The PbSCC tests under applied electrochemical potentials in a caustic solution produced the relation between the PbSCC and corrosion potential. From this relation, It may be possible to evaluate the PbSCC resistance of SG tube materials through measuring the Pb concentration and the corrosion potential. The SCC tests reveal that Pb contamination may be an important factor for the SCC of Alloy 690 TT, and further studies are needed to confirm that. The SCC results of SG tubing materials were performed under conditions simulating those plausible in steam generator crevices. It is expected that the results will be used to aid utilities. The test results on an inhibitor can be applied to determine the type of the most effective additive to suppress the IGSCC of SG tubes.

## **3. Technology to reduce the formation of sludge on steam generators**

The conditions for a suppression of a piping material FAC and the items for an improvement in a NPP material and the water chemistry guidelines obtained from these experiments, will be available for reducing the steam generator

sludge.

From a material-compositional and structural point of view, it is necessary to re-evaluate the pipes which are located at a certain plant-specific distance from an in-piping orifice-like device. This consideration will be available for drawing up a project for a series of inspections and evaluations of a whole piping system and for a comprehensive countermeasure to prevent a piping rupture accident.

A low-alloy such as 24Cr-1Mo will be a more useful alternative piping material for a steam generator sludge reduction, when a secondary piping system material is newly designed for a new NPP construction, particularly when some of the old pipe systems have to be replaced after an accident like a piping rupture.

The characteristic pH dependency of the piping material FAC which resulted from this experiment in the pH range between 8.0 and 10.0 will be an important item to be re-evaluated by utility water chemistry personnel for a pH control for an improvement in a NPPs' water chemistry guidelines.

The preliminary results of the effect of the hydrazine concentration on the piping material FAC and of the doping characteristics of a platinum compound on the piping material surface could contribute to an improved research planning in these fields.

A pH controlling agent such as MPA was suggested to replace ETA which is currently used and thermally decomposable, and it should be considered for an improvement in a domestic NPPs' water chemistry guidelines and for the turbine material integrity.

Organic acids significantly influenced the environmental cracking behavior of the turbine disc steels in high temperature water based on the research results of this study. The research results can be applied to estimate the corrosion life of turbine components and to prevent the failures of the turbine materials of nuclear power plants.

Summing up, these results will contribute to an improvement in the piping material and water chemistry guidelines in order to reduce the steam generator sludge.

#### **4. Stress corrosion cracking of steam generators by the water chemistry and additive chemicals in the primary system**

The guideline for the optimum hydrogen concentration and water chemistry condition during a plant operation to reduce the crack growth rate of the Alloy 600 CRDM nozzle and the crack initiation time of a steam generator tube is proposed for the domestic nuclear power plants from the experimental studies on the PWSCC in the various hydrogen concentrations and water chemistries.

The estimates for the potential effect of zinc on the performance of the demineralizer resin bed will be applied to the plan of a zinc addition into the reactor coolant system at a pressurized water reactor.

The beneficial effect of a Zn injection on the PWSCC behavior of Alloy 600 in the simulated high temperature water of nuclear power plants was confirmed in this study. The research results can be applied to the implementation of Zn injection technologies in the primary water of nuclear power plants for the suppression of PWSCC of steam generator materials.

# CONTENTS

Summary .....	ix
Contents .....	xix
List of Tables .....	xxv
List of Figures .....	xxvii
<b>Chapter 1. Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapter 2. Current status of research and development ...</b>	<b>5</b>
1. Technology to evaluate chemistry conditions in the secondary side crevices of steam generators .....	7
2. Stress corrosion cracking of steam generators by the water chemistry and additive chemicals in the secondary system .....	12
3. Technology to reduce the formation of sludge on steam generators .....	15
4. Stress corrosion cracking of steam generators by the water chemistry and additive chemicals in the primary system .....	18
<b>Chapter 3. Contents and results of the project .....</b>	<b>27</b>
1. Technology to evaluate chemistry conditions in the secondary side crevices of steam generators .....	29
2. Stress corrosion cracking of steam generators by the water chemistry and additive chemicals in the secondary system .....	42
3. Technology to reduce the formation of sludge on steam generators .....	59
4. Stress corrosion cracking of steam generators by the water chemistry and additive chemicals in the primary system .....	86
<b>Chapter 4. Achievement of project objectives .....</b>	<b>319</b>
1. Technology to evaluate chemistry conditions in the secondary side crevices of steam generators .....	321
2. Stress corrosion cracking of steam generators by the water chemistry and additive chemicals in the secondary system .....	322

3. Technology to reduce the formation of sludge on steam generators .....	322
4. Stress corrosion cracking of steam generators by the water chemistry and additive chemicals in the primary system .....	324
<b>Chapter 5. Plans for application of results .....</b>	<b>325</b>
1. Technology to evaluate chemistry conditions in the secondary side crevices of steam generators .....	327
2. Stress corrosion cracking of steam generators by the water chemistry and additive chemicals in the secondary system .....	327
3. Technology to reduce the formation of sludge on steam generators .....	328
4. Stress corrosion cracking of steam generators by the water chemistry and additive chemicals in the primary system .....	329
<b>Chapter 6. References .....</b>	<b>331</b>
<b>Appendices .....</b>	<b>343</b>

# 목 차

요약문 .....	i
Summary .....	ix
Contents .....	xix
목차 .....	xxi
표 목차 .....	xxv
그림 목차 .....	xxvii

<b>제 1 장 연구개발과제의 개요 .....</b>	<b>1</b>
-------------------------------	----------

<b>제 2 장 국내·외 기술개발 현황 .....</b>	<b>5</b>
---------------------------------	----------

1. 증기발생기 2차측 틈새수화학 환경평가 기술개발 ..... 7
2. 2차계통 수질상태/첨가제에 의한 증기발생기 응력부식 평가 기술개발 ... 12
3. 증기발생기 Sludge 저감 기술개발 ..... 15
4. 1차계통 수질상태/첨가제에 의한 증기발생기 응력부식 평가 기술개발 ... 18

<b>제 3 장 연구개발 수행내용 및 결과 .....</b>	<b>27</b>
-----------------------------------	-----------

제 1 절 증기발생기 2차측 틈새수화학 환경평가 기술개발 .....	29
---------------------------------------	----

1. 국내원전 증기발생기 틈새환경 변화추이 ..... 29
  - 가. 물비지수 ..... 29
  - 나. 국내원전 틈새수화학 평가 ..... 31
2. 고온 틈새환경 평가제어 및 실증시험 ..... 33
  - 가. 틈새 수화학 시험장치 ..... 33
  - 나. 불순물 농축시험 ..... 33
  - 다. 틈새 물비제어 시험 ..... 35
  - 라. 부식억제제 시험 ..... 36
3. 틈새수화학 감시장치용 기반자료 생산 ..... 38



가. 장치 설계제작 .....	38
나. 기반자료 실증시험 .....	38
4. 결론 .....	39
제 2 절 2차계통 수질상태/첨가제에 의한 증기발생기 응력부식 평가	
기술개발 .....	42
1. 국내 가동원전 증기발생기 부식손상 진행 및 부식환경 평가 .....	42
2. Pb 분위기에서 응력부식 시험평가 자료생산 .....	44
가. 서론 .....	44
나. 인가전위 CERT 시험 .....	45
다. RUB 시편 장입 응력부식시험 .....	48
3. 황이온 성분 에 의한 응력부식시험 평가자료 생산 .....	50
가. 연구배경 .....	50
나. 실험방법 .....	51
다. 실험결과 및 고찰 .....	51
라. 결론 .....	53
4. 염기성 분위기 응력부식 억제 시험 및 평가 .....	54
가. 서론 .....	54
나. 실험방법 .....	54
다. 실험결과 및 고찰 .....	55
라. 결론 .....	57
제 3 절 증기발생기 Sludge 저감 기술개발 .....	59
1. 서론 .....	59
2. Sludge 유입 원인 평가 및 국내외 ETA 적용경험 분석 .....	59
3. 아민에 의한 배관 재질 FAC 시험평가 .....	60
가. 배관재질 FAC의 반응기구 .....	60
나. 배관재질 FAC 실험방법 .....	61
다. 탄소강 시편의 FAC 산화물 특성 .....	62
라. 탄소강 시편 무게손실의 유속 의존성 .....	63
마. 탄소강 및 저합금강 시편 무게손실의 오리피스 거리 의존성 .....	63

바. 탄소강 및 저합금강 시편 무게손실의 재질 의존성 .....	64
사. 탄소강 및 저합금강 시편 무게손실의 pH 의존성 .....	65
아. 탄소강 및 저합금강 시편 무게손실의 pH 제어제 의존성 .....	68
자. pH 제어제들의 물리 및 화학적 특성 .....	68
차. 탄소강 FAC의 pH 제어제 의존성 .....	70
4. Hydrazine 농도 및 부식억제제에 의한 배관 FAC 시험 .....	72
가. 탄소강 시편 무게손실의 hydrazine 농도 의존성 .....	72
나. 탄소강 시편의 백금 화합물 담지 특성 .....	74
5. 터빈 계통 재료에 미치는 유기산 영향 .....	76
가. 연구배경 .....	76
나. 터빈 재료 SCC 손상 평가 시험 .....	77
다. 터빈 재료 부식 피로 손상 평가 시험 .....	80
6. 결론 .....	83
제 4 절 1차계통 수질상태/첨가제에 의한 증기발생기 응력부식 평가	
기술개발 .....	86
1. 1차 계통 수소농도 및 수질상태가 증기발생기와 CRDM 응력부식에 미치는	
영향 시험평가 자료생산 .....	86
가. 연구배경 .....	86
나. 실험방법 .....	87
다. 실험결과 및 고찰 .....	89
라. 결론 .....	94
2. Zn 주입이 정화장치 성능에 미치는 영향시험 평가자료 생산 .....	95
가. 연구배경 .....	95
나. 원전 1차 냉각재의 정화계통 및 혼상수지 .....	96
다. 원자로급 혼상수지에 의한 아연 흡착시험 .....	97
라. 정화장치 성능에 미치는 영향평가 .....	98
마. 결론 .....	99
3. 증기발생기 재료의 응력부식에 미치는 아연 주입의 영향 평가 .....	99
가. 아연 주입 연구 배경 및 현황 .....	99
나. PWSCC에 미치는 아연 주입 영향 시험 .....	100

다. 시험 결과 및 고찰 .....	101
라. 결론 .....	106
<b>제 4 장 연구개발 목표달성도 및 관련분야에의 기여도 ..</b>	<b>319</b>
1. 증기발생기 2차측 틈새수화학 환경평가 기술개발 .....	321
2. 2차계통 수질상태/첨가제에 의한 증기발생기 응력부식 평가 기술개발 ·	322
3. 증기발생기 Sludge 저장 기술개발 .....	322
4. 1차계통 수질상태/첨가제에 의한 증기발생기 응력부식 평가 기술개발 ·	324
<b>제 5 장 연구개발 결과의 활용계획 .....</b>	<b>325</b>
1. 증기발생기 2차측 틈새수화학 환경평가 기술개발 .....	327
2. 2차계통 수질상태/첨가제에 의한 증기발생기 응력부식 평가 기술개발 ·	327
3. 증기발생기 Sludge 저장 기술개발 .....	328
4. 1차계통 수질상태/첨가제에 의한 증기발생기 응력부식 평가 기술개발 ·	329
<b>제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외 과학기술정보 ....</b>	<b>331</b>
<b>부 록 .....</b>	<b>343</b>
A. Magnetically driven autoclave 시편표면 부위에서의 선속도 계산 .....	345

## 표 목 차

Table 3-2-1	Tube degradation of nuclear steam generators in Korea. ....	107
Table 3-2-2	Steam generator sludge compositions of Kori unit 1. ....	108
Table 3-2-3	Steam generator sludge compositions of Kori unit 2. ....	108
Table 3-2-4	Steam generator sludge compositions of Kori unit 3. ....	109
Table 3-2-5	Steam generator sludge compositions of Kori unit 4. ....	110
Table 3-2-6	Steam generator sludge compositions of Yonggwang unit 1 ..	111
Table 3-2-7	Steam generator sludge compositions of Yonggwang unit 2 ..	111
Table 3-2-8	Steam generator sludge compositions of Yonggwang unit 3 ..	112
Table 3-2-9	Steam generator sludge compositions of Yonggwang unit 4 ..	112
Table 3-2-10	Steam generator sludge compositions of Ulchin unit 1. ....	113
Table 3-2-11	Steam generator sludge compositions of Ulchin unit 2. ....	114
Table 3-2-12	Steam generator sludge compositions of Ulchin unit 3. ....	115
Table 3-2-13	Steam generator sludge compositions of Ulchin unit 4. ....	116
Table 3-2-14	Steam generator sludge compositions of Wolsong unit 1. ....	117
Table 3-2-15	Steam generator sludge compositions of Wolsong unit 2. ....	118
Table 3-2-16	Material property of Alloy 600 MA for CERT test. ....	119
Table 3-2-17	Chemical composition of modified reverse U-bend specimen. ....	119
Table 3-2-18	Mechanical properties of modified reverse U-bend specimen ..	119
Table 3-2-19	Electrochemical and Stress Corrosion Cracking test conditions of Sulfur species. ....	120
Table 3-2-20	Stress Corrosion Cracking of the Alloys in Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> solutions at 340°C. ....	120
Table 3-2-21	Stress Corrosion Cracking of the Alloys in Na <sub>2</sub> S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> solutions at 340°C. ....	121
Table 3-2-22	Stress Corrosion Cracking of the Alloys in Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> solutions at 340°C. ....	121
Table 3-2-23	Stress Corrosion Cracking of the Alloys in NaHS solutions at 340°C. ....	122
Table 3-2-24	Quality specification of Degussa P25 TiO <sub>2</sub> powder. ....	122

Table 3-3-1	Chemical Composition of the test specimens. ....	123
Table 3-3-2	The constant values of WL (Regressed weight loss( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )) = A x pH + B for linear curve fitting. ....	123
Table 3-3-3	Molecular characteristics of five pH controlling agents obtained from HyperChem <sup>®</sup> (Professional Ver.-Rel 6.02) software. ....	124
Table 3-3-4	Composition of turbine steels. ....	124
Table 3-3-5	Stress corrosion cracking and corrosion fatigue test conditions of turbine steels. ....	125
Table 3-4-1	Chemical composition and tensile properties of alloy 600 CRDM nozzle material. ....	126
Table 3-4-2	Chemical composition and tensile properties of alloy 600 LTMA steam generator tube material. ....	126
Table 3-4-3	Summary of the CERT results in simulated MOC water chemistry. ....	127
Table 3-4-4	Summary of the CERT results in simulated EOC water chemistry. ....	128
Table 3-4-5	Nuclear grade Amberlite <sup>®</sup> ion exchange resins. ....	129
Table 3-4-6	Characteristics of Amberlite <sup>®</sup> mixed resin* ....	129
Table 3-4-7	Current research status of the Zn injection effects on PWSCC. · .....	130
Table 3-4-8	List of primary water reactors applying Zn injection. ....	131
Table 3-4-9	Composition of Alloy 600 hump specimens in this study. ....	132
Table 3-4-10	Mechanical properties of Alloy 600 specimens. ....	132
Table 3-4-11	CERT Results of Alloy 600(B, Shoulder released) in Zn(ZnO) injected deaerated water at 360°C. ....	132
Table 3-4-12	CERT Results of Alloy 600(C, Shoulder released) in Zn(ZnO) injected deaerated water at 360°C. ....	133
Table 3-4-13	CERT Results of Alloy 600(B, Shoulder Fixed) in Zn(Zinc Borate) injected deaerated water at 360°C. ....	133
Table A-1	Physical properties of distilled water under the pressure. ....	348
Table A-2	Velocity Distribution according to the conditions. ....	348

## 그림 목차

Fig. 2-1-1 CLARINETTE facility flow sheet from J. L. Campan.[2-1-4] ..	20
Fig. 2-1-2 Heated crevice monitor from J. B. Lumsden.[2-1-5] .....	21
Fig. 2-1-3 Model boiler at Ohi unit 1 from H. Takamatsu.[2-1-6] .....	22
Fig. 2-3-1 World-wide experience of the flow accelerated corrosion damage to LWR secondary-side piping [2-3-1] .....	23
Fig. 2-3-2 A recent pipe rupture accident occurred at the position just after a flow-meter with an orifice-typed device, reported in 2004 [2-3-3]. .....	24
Fig. 2-3-3 EDF Data of relative FAC rate of carbon steel at 235°C, dependent on hydrazine concentration with DO less than 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ under 5 or 10 m/sec(from M. Merilo et al.)[2-3-14]. .....	24
Fig. 2-3-4 Observed and predicted relationships of crack growth rate verse corrosion potential for furnace sensitized type 304 SS[2-3-15]. .....	25
Fig. 3-1-1 Schematic diagram for mass balance in steam generator. ....	134
Fig. 3-1-2 Molar ratio index profile with cycle at K site. ....	135
Fig. 3-1-3 Molar ratio index profile with cycle at Y site. ....	136
Fig. 3-1-4 Molar ratio index profile with cycle at U site. ....	137
Fig. 3-1-5 Crevice chemistry Analysis and Simulation System. ....	138
Fig. 3-1-6 Schematic of crevice vessel. ....	139
Fig. 3-1-7 Concentration model in crevice. ....	140
Fig. 3-1-8 Thermodynamically-limited transient. ....	141
Fig. 3-1-9 Location of the thermocouples in crevice. ....	142
Fig. 3-1-10 Liquid penetration depth with superheat. ....	143
Fig. 3-1-11 Concentration factor and pH with boiling point elevation of NaOH solution. ....	144
Fig. 3-1-12 Electrochemical potential with concentration factor of NaOH solution. ....	145
Fig. 3-1-13 Temperature profile with $\Delta T = 25^\circ\text{C}$ and feed water with 40 wppm NaOH. ....	146

Fig. 3-1-14 Electrochemical potential profile with $\Delta T = 25^{\circ}\text{C}$ and feed water with 40 wppm NaOH. ....	147
Fig. 3-1-15 Temperature profile with $\Delta T = 20^{\circ}\text{C}$ and feed water with 40 wppm NaOH. ....	148
Fig. 3-1-16 Electrochemical potential profile with $\Delta T = 20^{\circ}\text{C}$ and feed water with 40 wppm NaOH. ....	149
Fig. 3-1-17 Solubility of $\text{NH}_4\text{Cl}$ in water. ....	150
Fig. 3-1-18 pH of 53.5 wppm $\text{NH}_4\text{Cl}$ solution. ....	151
Fig. 3-1-19 ECP of 53.5 wppm $\text{NH}_4\text{Cl}$ solution. ....	152
Fig. 3-1-20 pH of 5.35 wppm $\text{NH}_4\text{Cl}$ solution. ....	153
Fig. 3-1-21 ECP of 5.35 wppm $\text{NH}_4\text{Cl}$ solution. ....	154
Fig. 3-1-22 Concentration factor and pH with boiling point elevation of 5.35 wppm- $\text{NH}_4\text{Cl}$ solution. ....	155
Fig. 3-1-23 Temperature profile with $\Delta T = 25^{\circ}\text{C}$ and feed water with 53.5 wppm $\text{NH}_4\text{Cl}$ . ....	156
Fig. 3-1-24 Electrochemical potential profile with $\Delta T = 25^{\circ}\text{C}$ and feed water with 53.5 wppm $\text{NH}_4\text{Cl}$ . ....	157
Fig. 3-1-25 Temperature profile with $\Delta T = 25^{\circ}\text{C}$ and feed water with 5.3 wppm $\text{NH}_4\text{Cl}$ after NaOH concentration. ....	158
Fig. 3-1-26 Electrochemical profile with $\Delta T = 25^{\circ}\text{C}$ and feed water with 5.3 wppm $\text{NH}_4\text{Cl}$ after NaOH concentration. ....	159
Fig. 3-1-27 Solubility of $\text{H}_3\text{BO}_3$ in water. ....	160
Fig. 3-1-28 pH of boric acid solution. ....	161
Fig. 3-1-29 Electrochemical potential of 50 wppm B solution with temperature. ....	162
Fig. 3-1-30 Concentration factor and pH with boiling point elevation of boric acid solution. ....	163
Fig. 3-1-31 Electrochemical potential of 50 wppm boron solution with concentration factor. ....	164
Fig. 3-1-32 Temperature profile with $\Delta T = 25^{\circ}\text{C}$ and feed water with 50 wppm B as $\text{H}_3\text{BO}_3$ . ....	165
Fig. 3-1-33 Electrochemical profile with $\Delta T = 25^{\circ}\text{C}$ and feed water with 50	

wppm B as H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> . .....	166
Fig. 3-1-34 Temperature profile with $\Delta T = 20^{\circ}\text{C}$ and feed water with 50 wppm B as H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> . .....	167
Fig. 3-1-35 Electrochemical profile with $\Delta T = 20^{\circ}\text{C}$ and feed water with 50 wppm B as H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> . .....	168
Fig. 3-1-36 Electrochemical potential profile during ECP measurement. ....	169
Fig. 3-1-37 Temperature profile during ECP measurement. ....	170
Fig. 3-1-38 Temperature profile with $\Delta T = 25^{\circ}\text{C}$ and feed water after H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Concentration. ....	171
Fig. 3-1-39 Electrochemical profile with $\Delta T = 25^{\circ}\text{C}$ and feed water after H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Concentration. ....	172
Fig. 3-1-40 Temperature profile with $\Delta T = 10^{\circ}\text{C}$ and feed water after H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Concentration. ....	173
Fig. 3-1-41 Electrochemical potential profile with $\Delta T = 10^{\circ}\text{C}$ and feed water after H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> concentration. ....	174
Fig. 3-1-42 Temperature profile with $\Delta T = 25^{\circ}\text{C}$ and feed water with 50 wppm B as H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> .after NaOH concentration. ....	175
Fig. 3-1-43 Electrochemical profile with $\Delta T = 25^{\circ}\text{C}$ and feed water with 50 wppm B as H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> after NaOH concentration. ....	176
Fig. 3-1-44 Temperature profile with $\Delta T = 20^{\circ}\text{C}$ and feed water with 50 wppm B as H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> .after NaOH concentration. ....	177
Fig. 3-1-45 Electrochemical profile with $\Delta T = 20^{\circ}\text{C}$ and feed water with 50 wppm B as H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> after NaOH concentration. ....	178
Fig. 3-1-46 Schematic diagram of ECP measurement loop. ....	179
Fig. 3-1-47 Potential of YSZ electrode to SHE. ....	179
Fig. 3-1-48 pH of 8% NaOH solution with weight % of B. ....	180
Fig. 3-1-49 ECP profile of 8% NaOH solution. ....	181
Fig. 3-1-50 ECP profile of 8% NaOH + 1% B solution. ....	182
Fig. 3-1-51 ECP profile of 8% NaOH + 2% B solution. ....	183
Fig. 3-2-1 Removed sludge of steam generator A at Kori unit 1, 2, 3 and 4. .....	184
Fig. 3-2-2 Removed sludge of steam generator A at Yonggwang unit 1, 2, 3	



and 4. ....	184
Fig. 3-2-3 Removed sludge of steam generator A at Ulchin unit 1, 2, 3 and 4. ....	185
Fig. 3-2-4 Dimension of the CERT Specimen.(unit : mm) .....	185
Fig. 3-2-5 Results of CERT tests in the condition of applied potentials. ...	186
Fig. 3-2-6 continue. ....	186
Fig. 3-2-7 SEM micrograph of Alloy 600 MA after SSRT in water containing 1000 ppm Pb at 300°C, pH 10, strain rate of $2 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ , potential of -500 mV vs Ag/AgCl. ....	187
Fig. 3-2-8 SEM micrograph of Alloy 600 MA after SSRT in water containing 1000 ppm Pb at 300°C, pH 10, strain rate of $2 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ , potential of -650 mV vs Ag/AgCl. ....	187
Fig. 3-2-9 SEM micrograph of Alloy 600 MA after SSRT in water containing 1000 ppm Pb at 300°C, pH 10, strain rate of $2 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ , potential of -700 mV vs Ag/AgCl. ....	188
Fig. 3-2-10 SEM micrograph of Alloy 600 MA after CERT test in solution of pH 10 distilled water containing 1,000 ppm Pb at 300°C, under applied potential of -850 mV vs Ag/AgCl. ....	188
Fig. 3-2-11 SEM micrograph of Alloy 600 MA after SSRT test in solution of pH 10 distilled water containing 1,000 ppm Pb at 300°C, under applied potential of -900 mV vs Ag/AgCl. ....	189
Fig. 3-2-12 SEM micrograph of Alloy 600 MA after SSRT test in solution of pH 10 distilled water containing 1,000 ppm Pb at 300°C, under applied potential of -950 mV vs Ag/AgCl. ....	189
Fig. 3-2-13 SEM micrograph of Alloy 600 MA after SSRT test in solution of pH 10 distilled water containing 1,000 ppm Pb at 300°C, under applied potential of -1100 mV vs Ag/AgCl. ....	190
Fig. 3-2-14 SEM micrograph of Alloy 600 MA after SSRT test in solution of pH 7 distilled water containing 1,000 ppm Pb at 300°C, under applied potential of -750 mV vs Ag/AgCl. ....	190
Fig. 3-2-15 Potential effect on %SCC area of Alloy 600MA in Pb containing environment. ....	191

Fig. 3-2-16 Potential effect on the SCC of Alloy 600 MA in a pH 10 solution containing 1,000 ppm Pb at 300°C. ....	191
Fig. 3-2-17 Schematic drawing and dimensions of the modified reverse U-bend (RUB) specimen.(Unit: mm) .....	192
Fig. 3-2-18 Results of the SCC tests with the RUB specimens in 10% NaOH solution without any additives at 315°C. ....	192
Fig. 3-2-19 Results of the SCC tests with the RUB specimens in 10% NaOH solution at 315°C with (a) 1,000 ppm PbO (b) 1,000 ppm PbO+SiO <sub>2</sub> . ....	193
Fig. 3-2-20 Crack morphology of the steam generator tube materials tested in 10% NaOH solution at 315°C. ....	194
Fig. 3-2-21 Crack morphology of the steam generator tube materials tested in 10% NaOH solution containing 1,000 ppm Pb at 315°C. ....	195
Fig. 3-2-22 SEM micrographs of SCC tests with RUB specimens in solution of 10% NaOH, 315°C with 1,000 ppm PbO. ....	196
Fig. 3-2-23 Polarization curves of Alloy 600 MA, Alloy 690 TT, and Alloy 800 MA in deaerated (a) 0.01 M and (b) 0.1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> solutions at 300°C. ....	197
Fig. 3-2-24 SEM micrographs of Alloy 600 MA in deaerated 0.01 M (a) Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> and (b) Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> solutions at 340°C. ....	198
Fig. 3-2-25 Schematic drawing of specimen with different crevice gaps. ..	199
Fig. 3-2-26 Particle diameter distribution of TiO <sub>2</sub> powder from the LS particle size analyzer test. ....	199
Fig. 3-2-27 Results of SCC tests with RUB specimens in condition of 10% NaOH solution at 315°C with (a) TiO <sub>2</sub> (P25) 1 g/L (b) CeB <sub>6</sub> 1g/L (c) TyzorLA 1 g/L (d) TiO <sub>2</sub> anatase form 1 g/L. ....	200
Fig. 3-2-28 Crack morphology of steam generator tube materials tested in a 10% NaOH solution at 315°C with TiO <sub>2</sub> (P25) 1 g/L. ....	201
Fig. 3-2-29 Specimen surface photograph tested in 10% NaOH, at 315°C ...	202
Fig. 3-2-30 Specimen surface photograph tested in 10% NaOH with 1 g/L TiO <sub>2</sub> (P25), at 315°C. ....	203
Fig. 3-2-31 Specimen surface photograph tested in 10% NaOH with 1 g/L	

CeB <sub>6</sub> , at 315°C. ....	204
Fig. 3-2-32 AES depth profiles of the elements in the film formed on Alloy 600 with addition of CeB <sub>6</sub> (a)(c)(d) on the edge of specimen(fig. 3-2-30) tested in 1 % NaOH solution at 150°C, and (b) on the surface of mRUB tested in 10% NaOH solution at 315°C. ....	205
Fig. 3-2-33 AES depth profiles of the elements in the film formed on Alloy 600 with addition of CeB <sub>6</sub> on the middle of specimen(fig. 3-2-30) tested in 1 % NaOH solution at 150°C. ....	206
Fig. 3-2-34 AES depth profiles of the elements in the film formed on Alloy 600 in 1% NaOH solution at 150°C (a) without any additives and (b) with 2 g/L TiO <sub>2</sub> . ....	207
Fig. 3-3-1 Estimation of metallic ions in rinse wastes after chemical cleaning, showing magnetite-rich sludge in a domestic nuclear power plant(K). ....	208
Fig. 3-3-2 Chemical composition ratio of hard and soft sludge in a domestic nuclear power plant(K). ....	209
Fig. 3-3-3 Power increase after ETA application mainly due to fouling reduction at domestic and oversea nuclear power plants. ....	210
Fig. 3-3-4 Iron concentration reduction at the local areas of secondary system due to the amount of ETA at a domestic nuclear power plant(K). ....	211
Fig. 3-3-5 The measured concentrations of organic acids generated by ETA decomposition in some local areas of the secondary system at a domestic nuclear power plant(K). ....	212
Fig. 3-3-6 Schematic diagram of an Erosion-Corrosion Test Loop. ....	213
Fig. 3-3-7 Schematic diagram of the Erosion-Corrosion Test Specimen ....	214
Fig. 3-3-8 SEM micrographs of the carbon steel(CS) after 500 hours at pH 9.0 under the flow velocity of 4 m/sec(A), and the original one(B). ....	215
Fig. 3-3-9 Fe <sub>2p</sub> XPS spectrum in Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> formed on the carbon steel(CS) after 500 hours at pH 8.5 and 9.5 under the flow velocity of 4 m/sec. ....	216

Fig. 3-3-10 XRD patterns of the carbon steel at pH 8.50(A) and 9.50(B) at 130°C under the flow velocity of 4 m/sec. ....	217
Fig. 3-3-11 Weight loss of the carbon steel after 500 hours at 20.4 mm from the orifice, dependent under the flow velocities of 4 and 9 m/sec. ....	218
Fig. 3-3-12 Weight loss of the specimens of carbon steel(CS) and low-alloy steels (P11 and P22) at pH 8.0, 9.0, 9.5 and 10.0, dependent on the materials at 130°C after 500 hours, versus the distance of the orifice. ....	219
Fig. 3-3-13 Regressed curves of the weight loss of CS, P11 and P22 after 500 hours at pH 9.0 and 130°C, dependent on the orifice distance. ....	220
Fig. 3-3-14 Turbulent pipe with separation(complex velocity field with reverse flow). ....	221
Fig. 3-3-15 Cr <sub>2p</sub> XPS spectrum in Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> formed on the carbon steel and the low-alloy steels(P11 and P22) after 500 hours at pH 9.75 under the flow velocity of 4 m/sec. ....	222
Fig. 3-3-16 X-ray diffraction patterns of the carbon steel(A), P11(B) and P22(C) after 500 hours at pH 9.75 and 130°C under the flow velocity of 4 m/sec. ....	223
Fig. 3-3-17 Weight loss of the specimens of CS, P11 and P22 after 500 hours at 20.4 and 27.2 mm from the orifice and 130°C, dependent on the material. ....	224
Fig. 3-3-18 Regressed curves of the weight loss of CS, P11 and P22 at 20.4 mm from the orifice at 130°C, dependent on the material. ....	225
Fig. 3-3-19 Weight loss of the specimens of carbon steel(CS) and low-alloy steels(P11: 1Cr-1Mo, P22: 24Cr-1Mo) at 20.4 mm from the orifice, dependent on the pH and material at 130°C after 500 hours ....	226
Fig. 3-3-20 Contributions of the individual soluble iron species to the total magnetite solubility in an aqueous solution, calculated at 130°C, dependent on pH. ....	227
Fig. 3-3-21 Dissolved iron concentration in the aqueous solution of the test	

	loop at pH 8~10 after 500 hour-testing. ....	228
Fig. 3-3-22	Weight loss of the specimens of carbon steel and low-alloy steel at 20.4 mm from the orifice under the flow velocity of 4 m/sec in the pH range of 10~11 controlled with LiOH at 130°C during 500 hours, particularly, dependent on the material composition. ....	229
Fig. 3-3-23	Weight loss of the specimens of carbon steel and low-alloy steel at 20.4 mm from the orifice under the flow velocities of 4 m/sec and 9 m/sec in the pH range of 10~11 controlled with LiOH at 130°C during 500 hours, particularly, dependent on pH at 25°C. ....	230
Fig. 3-3-24	Weight loss of the specimens of carbon steel and low-alloy steel at 20.4 mm from the orifice under the flow velocity of 4 m/sec in the pH range of 10~11 controlled with LiOH at 130°C during 500 hours, particularly, dependent on pH at 25°C and the material. ....	231
Fig. 3-3-25	Final concentration of the soluble iron species dissolved in the aqueous solution of the test loop at the pH range of 10~11 controlled with LiOH at 130°C during 500 hours, particularly. ....	232
Fig. 3-3-26	The base strengths(Kb) of seven chemical species thermodynamically calculated with the concentration of 10 ppm. ..	233
Fig. 3-3-27	Relative volatilities(RV) of ammonia, morpholine, ETA, MPA and pyrrolidine thermodynamically calculated with the concentration of 10 ppm. ....	234
Fig. 3-3-28	The distribution coefficients(Kd) of ammonia, morpholine, ETA, MPA and pyrrolidine thermodynamically calculated with the concentration of 10 ppm. ....	235
Fig. 3-3-29	Decomposition rates of morpholine, ETA and MPA at 286°C, plotted from the data in Reference[3-3-2]. ....	236
Fig. 3-3-30	Decomposition rates of morpholine, ETA and MPA in the temperature range of 140~280°C, plotted from the data in Reference	

[3-3-2].	237
Fig. 3-3-31 Decomposition of morpholine proposed in Reference[3-3-2].	238
Fig. 3-3-32 At-temperature pHs of the pH controlling agents when the pH at 25°C is 9.0.	239
Fig. 3-3-33 pHs at 130°C of the pH controlling agents when the pH at 25°C is 9.0.	240
Fig. 3-3-34 Experimental specific weight loss of the carbon steel specimen at pH <sub>130°C</sub> of 6.78 controlled with five pH-controlling agents in de-oxygenated aqueous solution under flow velocity of 4 and 9 m/sec at 130°C, including the regressively calculated specific weight loss.	241
Fig. 3-3-35 Final concentration of the soluble iron species dissolved in the aqueous solution of the test loop at the pH <sub>130°C</sub> of 6.78 controlled with five pH controlling agents at 130°C during 500 hours, particularly.	242
Fig. 3-3-36 Relative(to an arbitrary and historical fouling rate database) tube bundle fouling rate of magnetite particles for various water treatment chemicals. ETA = ethanolamine; Morph = morpholine; Pyrr = pyrrolidine; MPA = methoxypropylamine; 4AB = 4 aminobutanol; DMA= dimethylamine; Opt. Mix = optimized mixture of alternative amines(currently proprietary information), replotted from reference[3-3-3].	243
Fig. 3-3-37 Schematic diagram of High Temperature Magnetically Driven Autoclave System used.	244
Fig. 3-3-38 Photograph of Erosion-Corrosion Test Loop, including High Temperature Autoclave System.	245
Fig. 3-3-39 Photograph of the rotating blade and the specimen bundle in High Temperature Autoclave System.	246
Fig. 3-3-40 Hydrazine concentration dependency on FAC of carbon steel(A106 Gr. B) after 500 hour tests at 250°C in de-oxygenated solution(DO < 2 ppb) of pH <sub>25°C</sub> 9.0 with ammonia.	247
Fig. 3-3-41 Schematic diagram of a doping apparatus.	248

Fig. 3-3-42 XPS-EDX(x 5000) of a platinum cluster(a white point in the yellow circle) doped on the surface of each specimen of carbon steel, stainless steel and alloy 600 TT after 24 hour-water bathing at 80°C. ....	249
Fig. 3-3-43 Schematic showing typical locations and orientations of cracks in various U. S. low-pressure rotor disks. ....	250
Fig. 3-3-44 Example of turbine components failures in local plants. ....	251
Fig. 3-3-45 CERT apparatus for SCC tests. ....	252
Fig. 3-3-46 Geometry of CERT test specimen. ....	253
Fig. 3-3-47 Effects of pH(acetic acid) on Stress-strain curves of turbine steels tested in water at 150°C. ....	254
Fig. 3-3-48 Effects of pH(acetic acid) on the failure morphology of turbine steels tested in water at 150°C. ....	255
Fig. 3-3-49 Effects of pH(acetic acid) on the morphology of fracture surfaces of turbine steels tested in water at 150°C. ....	256
Fig. 3-3-50 Effects of pH(acetic acid) on the SCC ratio in fracture surfaces of turbine steels tested in deaerated water at 150°C. ....	257
Fig. 3-3-51 Effects of pH(acetic acid) on the elongation of turbine steels tested in deaerated water at 150°C. ....	258
Fig. 3-3-52 Effects of pH(acetic acid) on the reduction in area(%) of turbine steels tested in deaerated water at 150°C. ....	259
Fig. 3-3-53 Cracking morphologies as a function of solution pH in deaerated water at 150°C(pH control: acetic acid). ....	260
Fig. 3-3-54 Reduction in area(%) of turbine steels tested in deaerated water at 150°C as a function of acetic acid concentration(ppm, pH control: acetic acid). ....	261
Fig. 3-3-55 Effects of pH(formic acid) on Stress-strain curves of turbine steels tested in water at 150°C. ....	262
Fig. 3-3-56 Stress corrosion crack growth behavior of turbine steels tested in deaerated water at 150°C(pH control: formic acid, pH 3.41: intergranular, pH 3.08: transgranular). ....	263
Fig. 3-3-57 Effects of pH(acetic acid) on the polarization curves of turbine	

steels tested in deaerated water at 150°C. ....	264
Fig. 3-3-58 Effects of pH(formic acid) on the polarization curves of turbine steels tested in deaerated water at 150°C. ....	265
Fig. 3-3-59 (a) SCC Initiation from the Corrosion Pits and (b) SCC growth from the place of fracture of surface oxide(Turbine Steels tested in deaerated water at 150 °C, pH=4.13, pH control: acetic acid). ...	266
Fig. 3-3-60 Effects of pH on the corrosion fatigue crack growth length of turbine steels in deaerated water at 150°C. (pH control: acetic acid) .....	267
Fig. 3-3-61 Effects of acetic acid on the corrosion fatigue crack growth rate of turbine steels in deaerated water at 25°C. (pH control: acetic acid) .....	268
Fig. 3-3-62 Effects of pH on the corrosion fatigue crack growth rate of turbine steels in deaerated water at 150°C. (pH control: acetic acid) .....	269
Fig. 3-3-63 Effects of pH on the fracture surface morphologies of turbine steels. (corrosion fatigue tested in deaerated water at 150°C, pH control: acetic acid) .....	270
Fig. 3-4-1 Microstructure of alloy 600 CRDM nozzle material. ....	271
Fig. 3-4-2 Dimension of tensile specimen for constant extension rate test. ....	271
Fig. 3-4-3 Microstructure of alloy 600LTMA steam generator tube material. ....	272
Fig. 3-4-4 Changes of hydrogen partial pressure with temperature in simulated MOC and EOC water chemistry. ....	273
Fig. 3-4-5 Stress-strain curves from CERT in simulated MOC water chemistry at 330°C with various dissolved hydrogen contents. ....	274
Fig. 3-4-6 Fractographs and IGSCC area of CERT specimens in simulated MOC water chemistry. ....	275
Fig. 3-4-7 Stress-strain curves from CERT in simulated EOC water	



chemistry at 330°C with various dissolved hydrogen contents. ....	276
Fig. 3-4-8 Fractographs and IGSCC area of CERT specimens in simulated EOC water chemistry. ....	277
Fig. 3-4-9 Dependence of crack growth rate on hydrogen contents in simulated MOC and BOC water chemistry around the operation temperature. ....	278
Fig. 3-4-10 Summary plot of CER data, on a scc/kg hydrogen basis[4-3-9]. ..	279
Fig. 3-4-11 Effects of hydrogen concentration and temperature on Ni/NiO phase stability and peak crack growth rate for PWSCC in Alloy 600[4-3-1]. ....	280
Fig. 3-4-12 Summary of crack initiation test using modified RUB specimens. ....	281
Fig. 3-4-13 Morphology of crack in modified RUB specimens after 3,000 hours exposure to simulated primary water with the hydrogen concentration of 35 ccSTP/kg-water. ....	282
Fig. 3-4-14 Morphology of crack in modified RUB specimens after 3,000 hours exposure to simulated primary water with the hydrogen concentration of 50 ccSTP/kg-water. ....	283
Fig. 3-4-15 Effect of hydrogen concentration on time to PWSCC crack initiation at 330°C[3-4-1]. ....	284
Fig. 3-4-16 Chemical and Volume Control System in PWR. ....	284
Fig. 3-4-17 Break through curves for different temperature in the adsorption of Zn on Amberlite IRN150 and IRN217 from aqueous Zn(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> solution(Inlet concentration: 1000 ppm Zn, Bed volume: 19 mL). ....	285
Fig. 3-4-18 Break through curves for different flow rate in the adsorption of Zn on Amberlite IRN150 and IRN217 from aqueous Zn(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> solution(Inlet concentration: 1000 ppm Zn, Bed volume: 19 mL). ...	285
Fig. 3-4-19 Adsorption rate of Zn on Amberlite IRN150 and IRN217 from	

aqueous Zn(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> solution(Initial concentration: 100 ppm Zn, Solution volume: 1.5 L, Resin amount: 5 g). .....	286
Fig. 3-4-20 Time to reach break-point vs. coolant zinc concentration. ....	286
Fig. 3-4-21 CERT apparatus and Loop system for PWSCC tests. ....	287
Fig. 3-4-22 Geometry of Hump specimen. ....	288
Fig. 3-4-23 Stress-strain curves of Alloy 600(B, shoulder released) tested in ZnO injected water at 360°C. ....	289
Fig. 3-4-24 Effect of Zn concentration on the fracture surface morphologies of Alloy 600(B, shoulder released) tested in ZnO injected water at 360°C(strain rate: 2.5x10 <sup>-7</sup> /sec). ....	290
Fig. 3-4-25 PWSCC area ratio(%) and crack growth rate of Alloy 600(B, shoulder released) in ZnO injected water at 360°C(strain rate: 2.5x10 <sup>-7</sup> /sec). ....	291
Fig. 3-4-26 Effect of Zn concentration on the fracture surface morphologies of Alloy 600(B, shoulder released) tested in ZnO injected water at 360°C(strain rate: 5x10 <sup>-7</sup> /sec). ....	292
Fig. 3-4-27 PWSCC area ratio(%) and crack growth rate of Alloy 600(B, shoulder released) in ZnO injected water at 360°C(strain rate: 5x10 <sup>-7</sup> /sec). ....	293
Fig. 3-4-28 Stress-strain curves of Alloy 600(C, shoulder released) tested in ZnO injected water at 360°C. ....	294
Fig. 3-4-29 Effect of Zn concentration on the fracture surface morphologies of Alloy 600(C, shoulder released) tested in ZnO injected water at 360°C(strain rate: 2.5x10 <sup>-7</sup> /sec). ....	295
Fig. 3-4-30 Effect of Zn concentration on the fracture surface morphologies of Alloy 600(C, shoulder released) tested in ZnO injected water at 360°C(strain rate: 5x10 <sup>-7</sup> /sec). ....	296
Fig. 3-4-31 Stress-strain curves of Alloy 600(B, shoulder fixed) tested in Zinc borate injected deaerated water at 360°C. ....	297
Fig. 3-4-32 Effect of Zn concentration on the fracture surface morphologies of Alloy 600(B, shoulder fixed) tested in Zinc borate injected water at 360°C(strain rate: 2.5x10 <sup>-7</sup> /sec). ....	298

Fig. 3-4-33 Effect of Zn concentration on the fracture surface morphologies of Alloy 600(B, shoulder fixed) tested in Zinc borate injected water at 360°C(strain rate: $5 \times 10^{-7}$ /sec).	299
Fig. 3-4-34 Initiation and crack growth in hump specimens during CERT tests.	300
Fig. 3-4-35 Residual stress distribution after bending to hump type specimen. (x: longitudinal, y: lateral).	301
Fig. 3-4-36 Longitudinal (x) and lateral (y) stress distribution when the hump specimen is pulled by 2 mm (7% elongation) in longitudinal direction.	302
Fig. 3-4-37 Variation of longitudinal (y) and lateral (x) stress when the hump specimen is pulled by 2 mm(7% elongation) in longitudinal direction.	303
Fig. 3-4-38 Shape of stress-strain curve in 3 different conditions.	304
Fig. 3-4-39 Fracture surfaces showing different cracking behavior for the similar shape of stress-strain curve during hump tests.	305
Fig. 3-4-40 Effects of strain rates on the stress-strain curves of Alloy 600 tested in deaerated water at 360°C.	306
Fig. 3-4-41 Effects of strain rates on the SCC ratio in fracture surface of Alloy 600 tested in deaerated water at 360°C.	307
Fig. 3-4-42 Effects of cold work on the stress-strain curves of Alloy 600 tested in deaerated water at 360°C(50 ppb Zn, strain rate: $5 \times 10^{-7}$ /sec).	308
Fig. 3-4-43 Effects of cold work on the SCC ratio in fracture surface of Alloy 600 tested in deaerated water at 360°C(50 ppb Zn, strain rate: $5 \times 10^{-7}$ /sec).	309
Fig. 3-4-44 Effects of temperature on the stress-strain curves of Alloy 600 tested in deaerated water at 360°C(50 ppb Zn, strain rate: $5 \times 10^{-7}$ /sec).	310
Fig. 3-4-45 Effects of temperature on the SCC ratio in fracture surface of Alloy 600 tested in deaerated water at 360°C(50 ppb Zn, strain rate: $5 \times 10^{-7}$ /sec).	311

Fig. 3-4-46	Effect of zinc injection(ZnO) on the surface oxide structure of Alloy 600 formed in zinc injected deaerated water at 360°C(strain rate: $5 \times 10^{-7}$ /sec). .....	312
Fig. 3-4-47	Effect of zinc injection(ZnO) on the surface oxide structure of Alloy 600 formed in zinc injected deaerated water at 360°C(strain rate: $2.5 \times 10^{-7}$ /sec). .....	313
Fig. 3-4-48	Magnified microstructure of surface oxide on Alloy 600 tested in deaerated water at 360°C(50 ppb ZnO dissolved, 172 hrs). ....	314
Fig. 3-4-49	Preperation of TEM specimens by FIB(Focused Ion Beam) and Observation of oxide layers of Alloy 600 tested in deaerated water at 360°C(50 ppb ZnO dissolved, 172 hrs). .....	315
Fig. 3-4-50	TEM EDS analysis for Zn implementation in oxide layer of Alloy 600 tested in deaerated water at 360°C(50 ppb ZnO dissolved, 172 hrs). .....	316
Fig. 3-4-51	Zn implementation in oxide of Alloy 600 tested in deaerated water at 360°C(10 ppb Zn dissolved). .....	317
Fig. 3-4-52	Effects of Zn injection on the thickness of surface oxide of Alloy 600 in water at 360°C. ....	318
Fig. A-1	Schematic diagram of the Magnetically-Driven Autoclave system. ....	349
Fig. A-2	Calculation lattice. ....	350
Fig. A-3	Velocity distribution(2500 rpm). ....	350
Fig. A-4	Pressure distribution(2500 rpm). ....	351
Fig. A-5	Velocity distribution(1500 rpm). ....	351

# 제 1 장

## 연구개발과제의 개요

여 백

## 제 1 장 연구개발과제의 개요

증기발생기의 경우 국내에서도 1차측과 2차측에서 응력부식에 의한 손상으로 문제가 많으며, 손상이 진행되는 경우 1차계통 방사선물질이 2차계통으로 유입될 수 있다. 고리 1호기의 경우 손상이 심해져서 막대한 교체 비용과 장기간 가동중지로 인한 전력 손실을 감수하며 1998년도에 증기발생기를 교체하였다. 타호기 증기발생기에서도 여러 가지 형태의 부식이 손상이 진행되고 있어 가동연수가 증가하고 나아가 수명연장을 고려할 때 원전의 건전성 확보 차원에서 많은 문제가 예상된다. 이러한 손상은 1차계통과 2차계통의 수화학환경과 운전조건에 크게 좌우되며 1차계통의 경우 증기발생기 틈새가 불순물 Hide-out에 의한 농축으로 인하여 취약 부분이 되므로 2차측 틈새에 대하여 보다 정밀한 수화학 환경평가와 제어에 대한 기술개발이 필요하다. 또한 수질상태, 부식억제제와 운전조건관점에서 현재 발생·진행되고 있는 증기발생기 손상을 평가하고 보다 적극적으로 억제하기 위한 기술의 개발이 중요하다.

원전의 증기발생기가 손상이 심하게 되어 교체하게 되는 경우, 막대한 비용이 소요되고 장기간의 가동중지로 인한 전력손실이 발생한다. 또한 국내의 경우도 신규 원전을 건설하기 위하여 필요한 부지를 선정하는데 반핵·환경단체의 영향으로 어려움이 많아 기존 가동 원전의 수명을 연장하여야 할 것으로 예상되며, 세계적인 추세인 수명연장을 하는 경우 원전의 경제성을 높일 수 있다. 그리고 원전 설비 조달 시장의 개방과 동북아시아 원자력 시장의 확대에 대비하여 관련기술의 확립으로 국제 경쟁력의 제고가 필요하다.

이러한 증기발생기의 고온부식으로 인한 손상에 대처하기 위하여, 첫째 원전 수화학 조건에 따른 증기발생기의 고온부식을 평가하기 위한 시험평가 자료를 보완 생산하고, 둘째 수질상태 및 첨가제에 의한 증기발생기의 부식손상을 억제하기 위한 기술을 확립하며, 셋째 1차 및 2차계통의 수화학 관리지침을 개선하는 것을 본 과제의 최종목표로 하였다. 이러한 최종목표를 달성하기 위하여 1단계(2002년 ~ 2004년)기간 동안 다음과 같은 연구내용을 수행하였다.

- 증기발생기 2차측 틈새 수화학상태 평가기술개발
- 2차계통 수질상태 및 첨가제에 의한 증기발생기 응력부식 평가기술개발
- 증기발생기 sludge 저감기술개발
- 1차계통 수질상태 및 첨가제에 의한 증기발생기 응력부식 평가기술개발

여 백



## 제 2 장

# 국내 · 외 기술개발 현황

여 백

## 제 2 장 국내·외 기술 현황

### 제 1 절 증기발생기 2차측 틈새수화학 환경평가 기술개발

증기발생기에서 부식에 의한 전열관 손상은 전열관과 관판사이의 틈새에서 대부분 발생되고 이 틈새에서의 수질환경에 좌우된다. 틈새에서는 과열도가 높아 미량의 불순물이 농축되면서 틈새 수화학 (crevice chemistry)은 증기발생기 내부 냉각수의 수화학과는 달라진다. 전열관 손상을 억제하기 위해서는 틈새수질을 적절히 제어하여야 하는데 이는 틈새 수화학을 정확히 분석 평가할 수 있는 기술을 기반으로 하여야 한다.

틈새 수화학 환경에 관한 연구는 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 첫째는 원전 계획 정지시에 실시되는 잠복불순물 방출(Hideout Return, HOR) 시험에서 측정된 수화학 자료를 분석하여 틈새 화학 환경을 예측하는 방법이고, 두 번째는 고온고압의 실험 장치를 제작하여 틈새에서의 농축방출 특성실험을 수행하여 환경을 해석하는 방법 또는 실제 원전에 모델 보일러를 설치하여 틈새 환경을 감시 측정하는 방법이다.

기존의 틈새 수화학을 계산하는 방법으로는 증기발생기 내부수에 비해 틈새에서 화학종들이 얼마나 농축되는지를 가정하는 농축도(concentration factor)방법이 있으나 가정에 의한 불확실성으로 인해 틈새수질을 정확히 해석할 수 없었다. 그러나 원전 증기발생기의 잠복불순물 방출시험 자료로부터 틈새수질을 보다 정확히 평가할 수 있는 새로운 개념의 몰비지수(Molar Ratio Index, MRI) 방법이 최근 EPRI(Electric Power Research Institute)에서 제시되었고 EPRI 산하의 많은 발전소에서 적용중이며 국내원전에서도 몰비지수에 위한 몰비조절(Molar Ratio Control, MRC) 운전을 하고 있다.

몰비조절 방법을 적용할 경우, 발전소 운전 시에 2차측 냉각수의 Na와 Cl의 몰비를 일정한 값으로 유지한다. 그리고 틈새 화학환경을 평가한 후에 그 다음 주기 운전에서는 몰비를 새롭게 조절하여 다시 운전하게 된다. 틈새 환경 평가에 HOR 방법이 사용되는데, 원전 정지 운전시 취출수(blow-down)의 불순물 농도를 분석하여 틈새 pH를 예측하는 것이다. HOR 평가 방법은 HOR 시험 자료를 필요로 하며 자료해석 방법에 따라 몰비 지수(Molar Ratio Index, MRI) 접근 방법과 MULTEQ를 이용하여 pH를 구하는 방법으로 나눌 수 있다. MULTEQ를 이용하는 경우에는

HOR 시험 자료를 통해 측정된 모든 종류의 불순물을 포함하여 틈새 pH를 계산하는 것을 말한다.

반면 MRI 접근법은 틈새에서 용해도가 큰 양이온과 음이온의 몰비가 1에 가까울수록 pH는 중성에 가까워진다는 이론에 바탕을 두고 있다. 미국 전력연구원(Electric Power Research Institute, EPRI)에 의해 정의된 MRI는 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$MRI = \frac{[Na] + [K]}{[Cl] + [excess SO_4]}$$

위 식에서 각 이온의 몰당량(molar equivalent concentration)은 HOR 시험 자료를 통해 얻게 된다. EPRI는 보고서를 통해 MRI가 몰비 조절 방법을 적용하는데 있어 보다 적합한 변수라는 점을 지적하고 있다[2-1-1].

### 가. 증기발생기의 틈새 수화학 연구동향

증기발생기의 틈새 화학에 관한 연구 분야는 네 가지로 나눌 수 있다. 발전소 정지시 HOR(Hideout Return) 시험자료를 분석하는 분야, 실험실에서 틈새구조의 환경을 제작하여 열수력학적인 연구와 전기화학적인 관찰을 수행하는 분야, 실제 발전소에 모델 보일러를 설치하여 틈새시험을 수행하는 분야, 그리고 마지막으로 틈새환경의 모델링 분야가 있다.

#### (1) Hideout Return 실험자료 분석

고온 pH가 중성일 때 SCC/IGA에 의한 균열 성장속도가 가장 낮은 것으로 알려져 있으며 이러한 실험에 의해 몰비조절 방법이 사용되게 되었다. 몰비조절 방법은 crevice pH가 5-9사이의 값을 갖도록 몰비를 조절하는 운전 방법이다. 틈새화학환경과 bulk water의 관계를 관련짓기 위하여 HOR 자료를 틈새환경평가에 활용한다. 발전소 정지시 blow-down 냉각수 내의 불순물 농도를 분석하여 틈새 pH를 예측하는 것이다. 이것은 HOR 시험 자료를 필요로 한다. 해석 방법에 따라 몰비지수(Molar Ratio Index, MRI) 접근 방법과 MULTEQ를 이용하여 pH를 구하는 방법으로 나눌 수 있다.

#### (2) 실험실적 Hideout Return 실험자료 분석

### (가) 열수력학적 시험

국부적으로 제한된 구조는 제한되지 않은 구조와 구별되며, bulk 유체에 용해된 화학물질들은 제한되지 않은 영역에서 보다 더 높은 수준으로 boiling 과정에 의해 농축될 수 있다. 이 농축 용액은 인접한 구조 재료의 부식을 가속화 시킬 수 있다. 제한된 영역에서 농축용액의 축적과 그와 관련된 침전을 일반적으로 hideout이라고 한다. Hideout이 일어나는 환경과 화학물질의 농도는 국부적 구조의 특성, 열수력학적 조건 및 용해된 화학물질의 용해도 특성 등에 의해 결정되는 복합적인 현상이다. 틈새환경에서의 열전달과 물질전달은 free span surface 에서와는 차이가 있으며 증기발생기에서 형성될 수 있는 crevice는 전열관과 TSP(tube support Plate), 전열관과 tubesheet, 전열관과 tubesheet 상단에 쌓이는 슬러지 등을 들 수 있다.

Baum과 Curlee[2-1-2]는 PWR U-tube SG에서 tube와 TSP사이에 형성되는 기하학적 구조, 열수력학적 환경을 모사한 실험을 수행하였다. 특정한 TSP 구조에서는 틈새에서 액체가 부족한 열전달 영역이 존재하여 화학물질 농축이 일어날 수 있음을 관찰하였다. 화학물질 농축으로 인한 침전의 형태와 액체-증기상경계면의 형태를 예측하는 해석 모델의 결과를 비교함으로써 제한된 기하학적구조에서 열전달과 물질전달 사이의 관계를 설명하였다.

Kozawa[2-1-3]는 tube와 tubesheet 사이 틈새에서의 비등특성에 대한 실험을 수행하였다. 평평한 틈새와 유체가열(물) 방법을 사용하였다. 실험 결과 틈새 입구에서 규칙적 물 침투와 배출 영역, 틈새 중간의 액적이 분산되는 영역, 틈새바닥 근처의 열 전달벽의 증기차단(steam blanketing) 영역 등 세 가지 영역이 존재함을 보여 주었다.

### (나) 화학 및 전기화학적 시험

Campan과 Shoemaker [2-1-4]는 증기발생기 틈새에서의 Na의 hideout 연구를 수행하였다. 그들은 Na-24 동위원소를 tracer로 이용하여 Fig. 2-1-1에 보이는 CADARACHE의 CLARINETTE 라는 시설에서 crevice 농축 실험을 수행하였다. 이 설비는 2차 계통 수화학을 조절할 수 있는 12개의 single-tube model boilers로 구성되어 있다. 축적된 Na의 양은 radioactivity를 측정해서 계산된다. tube support plate의 틈새와 tube sheet의 틈새에 대해 hideout 및 flushing 실험을 수행하였으며 각각의 매개변수에 대해 농축실험을 수행하였다. tube support plate의 틈새에서

Na 농축 kinetics는 thermal flux와 관련된 것으로 보였으며, 평형은 1차계통 온도와 bulk의 Na 농도와 무관한 것으로 관찰되었다. thermal flux가 감소하였을 때 일부 hideout return을 볼 수 있었다. 1차와 2차계통의 온도차가 53°C일 때 800 ppm x hours 운전 후 약 12 mole/liter of crevice volume의 평형 값이 얻어졌다. tube sheet의 crevice에서 축적 kinetics의 실험결과 Na은 틈새의 입구나 바닥에 먼저 농축되며 축적은 bulk water의 Na 농도에 따른다. 평형농도는 도달하지 않았으나 외삽 해 보면 이 평형농도는 bulk water의 Na농도와 무관하다.

Lumsden[2-1-5]은 실제 증기발생기와 동일한 조건의 틈새화학 실험장치를 제작하여 틈새농축 실험을 수행하였다. tube/TSP 틈새에서의 기하학적 구조와 열조건을 모사하기 위한 Fig. 2-1-2의 가열 틈새 실험 장치를 제작하여 superheat, bulk water chemistry 및 틈새에 충전된 입자에 의해 틈새화학이 어떻게 영향을 받는지 관찰하였다. 틈새와 free span 에서의 튜브 ECP 와 틈새에서의 온도 분포를 측정하였다. 틈새에서의 농축에 의한 끓는점 상승과 틈새용액에 대한 추출 및 분석, 그리고 ECP의 측정을 수행하였다.

이 실험 장치는 세 부분 (the autoclave, the ring simulating the TSP, and heated tube)으로 구성되어 있으며 이들은 서로 독립적으로 되어있어, 장치의 검사나 개량시 tube와 ring이 쉽게 제거된다. 이 세부분은 전기적으로 서로 isolated 되어 있다. 공급수의 농도를 40 ppm NaOH 로 하여 hideout 실험을 수행하였다. 가해진 heat flux는 40,000 Btu/ft<sup>2</sup>-hr 이었다. Na는 heat flux를 가해진 후 약 24시간동안 일정한 속도로 축적되었으며, 틈새에서의 hideout rate 는 약 0.62 mg/hr 이었다. ECP 측정 (methodology) : crevice에서의 ECP 측정은 steam 존재로 인해 매우 복잡하다. 따라서 "heat flux interruption"이라는 방법을 이용하였다. 이 방법은 일정시간 동안 농축한 후에 ECP를 측정하는 동안 cartridge heater를 끄는 것이다. 초기에 crevice ECP와 free span ECP는 같다. heat flux를 준 후 수 분 내에 "apparent" crevice potential 은 틈새에서 증기의 존재로 인해 증가하기 시작한다. 이것은 일반적인 거동이다. tube heater 가열을 정지한 후 crevice ECP는 급격히 떨어져 free span ECP보다 약 150 mV이하로 된다. 실험결과 hydrazine 첨가는 16시간 농축에 대하여 free span ECP를 60 mV 감소시키고 crevice ECP를 130 mV 감소시켰다. 12 ppm NaCl 공급수를 사용할 때의 틈새 ECP 거동은 NaOH를 사용할 때와 유사하다. 12 ppm NaCl 공급수에 11 ppm ammonium chloride를 첨가하였을 때의 틈새 ECP 거동은 free span ECP에 비해 작지 않았다.

### (다) 모델 보일러 실험

일본의 Takamatsu 등 [2-1-6]은 OHI 1호기에 Fig. 2-1-3의 모델 보일러를 설치하였으며, 증기발생기 전열관의 부식현상을 평가하기 위해 이 model boiler를 이용하여 이차측 환경에서의 ECP와 crevice pH를 측정하였다. 특정한 증기발생기 수화학 조건을 얻기 위하여 운전 중인 발전소의 공급수와 증기발생기 blowdown 수를 모델 보일러에 공급하였다. 현장에 연결된 모델 보일러를 이용한 모사 증기발생기 틈새에서의 pH 측정이 운전 조건에서의 이러한 측정에 중요함을 나타내었다. 한편 OHI-1호기에 설치된 autoclave(모델 보일러)의 가열된 틈새로부터 농축된 용액으로부터 직접 시료를 채취하여 분석함으로써 증기발생기의 틈새 환경을 평가하였다. Na과 K은 농도 인자가  $10^4$ , Cl과 F는  $10^3$  이며 Boron은 10이었다.

### (라) 틈새 모델링

틈새환경의 해석을 위한 여러 가지 모델링이 있을 수 있다. crevice 에서의 유동은 빠져나가는 증기가 침투해 들어오는 용액의 흐름을 제한한다. 이러한 현상을 flooding 이라한다. liquid penetration depth 모델은 tubesheet에서의 틈새는 틈새로 용액이 침투해 들어가서 증발이 일어나고 증기의 형태로 다시 틈새를 빠져나오는 현상으로 묘사하였다. 한편 Simple concentration process model은 틈새농축공정은 제한된 영역의 축적물 농도는 그 부피전체의 평균값으로 표현할 수 있다고 가정하여 물질전달의 차로서 대한 물질 수지식을 세워 구할 수 있다. Millett과 Fenton [2-1-7]은 다공성 침적물의 국부 농축 과정 모델을 제안하였다. 이 모델의 목적은 액상내의 특정한 species에 대해 시간에 따른 함수로써 농도 분포를 예측하는 것이다. 이 모델은 증기발생기의 tubesheet 위와 부식생성물이 채워진 tube와 tubesheet사이의 crevice에 침적물이 축적하는 영역에서의 농축과정을 기술하는데 이용된다. 이 모델은 TSP, tubesheet 혹은 sludge층 속에서 일어나는 열전달 물질 전달 및 운동량 전달과정을 기술한다.

## 제 2 절 2차계통 수질상태/첨가제에 의한 증기발생기 응력부식 평가 기술개발

### 1. Pb 분위기에서 응력부식 시험평가 자료 생산

현재 가동 중인 원자력 발전소에서 고온강도와 내식성 향상을 위해 개발된 Ni-기 합금인 Alloy 600 재료를 증기발생기 전열관 재료로 주로 사용하고 있다. 그러나 원전 가동 연수가 길어짐에 따라 냉각계통에 배관 등과 같은 원전 구조물들의 부식 생성물 또는 기타 부유물이 증기발생기 전열관 사이와 전열관 지지대 등에 슬러지로 축적된다. 앞 절에서 언급된 바와 같이 이러한 슬러지와 전열관 사이에 형성되는 틈새에 이온들이 농축되고 전열관의 응력부식균열이 가속화되는 환경이 조성된다. 최근 가동 원전의 증기발생기에서 추출된 슬러지와 손상된 전열관 인출 검사 결과 균열 파단면에서 납이 발견되었고 많은 연구결과들은 납에 의해서 Alloy 600 재료에 응력부식균열이 가속화됨을 보여주고 있다[2-2-1,2]. 현재 많은 연구자들에 의해 PbSCC에 대한 심층적 연구가 이루어져 왔으며, Staehle와 Groman은 PbSCC를 비롯한 원전 증기발생기 전열관 손상 전반에 대해 종합적으로 고찰한바 있다[2-2-3~5]. 많은 실험을 통하여 PbSCC는 Alloy 600 MA 뿐만 아니라 Alloy 600 TT와 Alloy 690 TT에서도 발생하며, 수 ppm 정도의 낮은 납 농도에서도 PbSCC가 발생하고 있다[2-2-5]. 또한 증기발생기 전열관 재료뿐만 아니라 Monels, stainless steels, high-strength alloys 등과 같은 기타 금속재료들에서도 PbSCC가 발생할 가능성이 있다. 현재 운전 중인 원전의 증기발생기에서 다량의 납이 검출되는 경우가 많이 있으나 이로 인해 항상 가동 원전 전열관에서 PbSCC가 발견되는 것은 아니다. 실험실 시험에서는 1 ppm 이하의 낮은 농도에서도 PbSCC가 발생하는 것에 비교하면 이는 모순된 상황이 아닐 수 없다. Staehle 등은 증기발생기 2차계통에 납뿐만 아니라 silica, phosphate, sulfate, carbonates 등 여러 가지 불순물이 혼재되어 있고, 이들과 납이 반응하여 불용성 화합물을 형성하기 때문에 실제 PbSCC에 관여하는 활성 납 이온이 감소하게 되어 이로 인해 PbSCC 발생이 억제된다는 가설을 내놓고 있다. 이러한 현상을 규명하기 위한 실험을 비롯하여 국내적으로 KAERI에서 지속적인 PbSCC 관련 연구를 수행하고 있다[2-2-7]. 현재 실험 용액의 pH와 납 농도의 영향, 전기화학적 특성 변화, 산화막 조성 분석 등이 이루어 졌으며 PbSCC와 재료의 전기화학적 특성과의 관계를 규명하기 위해



여러 가지 pH 분위기에서 인가전위에 따른 PbSCC 발생 정도를 평가하는 실험을 수행 중에 있다. 이 연구를 통하여 납이 존재할 때 부식전위 상태를 점검함으로써 가동 중 원전의 증기발생기에서 납에 의한 전열관 응력부식 손상을 어느 정도 예측가능하게 하고 이차측 수화학 제어를 통한 PbSCC 예방 및 억제 연구의 기초 자료가 될 것으로 예상된다.

현재 새로운 전열관 재료로 기존의 Alloy 600 합금을 대체하고 있는 Alloy 690은 일반적으로 SCC 저항성이 Alloy 600에 비해서 높은 것으로 평가된다. 그러나 납이 존재하는 염기성 실험 조건에서는 Alloy 690 전열관 재료에서도 응력부식균열이 발생하며 아직 PbSCC 발생 조건에 대한 명확한 규명은 이루어지지 않고 있다. J. M. Sarver[2-2-7] 등은 Alloy 690의 성분 및 열처리 조건에 따른 PbSCC 실험을 한 결과 재료의 heat에 따라 균열 발생 편차가 있었고, 재료의 열처리 조건보다는 납 농도와 인가응력 그리고 실험 온도의 영향이 더 크다는 결과를 얻었다. Pb 종류에 따라 균열 양상이 다르게 되는데 PbO 상태에서는 Alloy 690에 발생하는 PbSCC가 매우 깊고 highly branched TGSCC를 보이는 반면에 PbS로 첨가된 경우 얇은 TGSCC가 관찰되었다[2-2-8]. 국내적으로는 여러 가지 전열관 재료에 대해 응력부식손상을 실험한 결과 시험 조건에 따라 Alloy 690 TT와 Alloy 800 재료의 PbSCC 저항성이 Alloy 600 재료보다 낮아지는 현상을 관찰하였다[2-2-9].

## 2. 황이온 성분에 의한 응력부식시험 평가자료 생산

1981년대 말 미국의 TMI-1 발전소에서 누설된 thiosulfate ( $S_2O_3^{2-}$ )에 의한 대형 세관손상사고 이 후 황성분을 포함한 환경에서 응력부식균열(SCC) 시험이 미국을 비롯한 프랑스 등에서 많이 수행되었다[2-2-10]. 황성분은 원전 증기발생기 2차측에서 발견되는 주요 불순물중 하나로 공급수, 냉각수 누설, 이온교환수지 누설 그리고 오일의 분해 등에 의해 2차측 계통에 유입되어 증기발생기 튜브에서 입계부식(IGA)이나 입계응력부식균열(IGSCC)을 일으킨다고 보고되고 있다[2-2-11]. 100°C 미만의 저온에서 민감화 된 Alloy 600 재료들은 황성분이 용액에 있을 경우 IGA/IGSCC를 보였으며 원자가가 낮은 황성분들이 더 유해하였다[2-2-12]. 원전의 2차측에서 발견되는 황성분 대부분이 sulfate( $SO_4^{2-}$ )이므로 하이dra진을 사용하는 PWR 원전 환경에서 쉽게 여러 가지 원자가로 환원될 수 있으며 최근에 환원된 황성분에 의한 SCC와 관련된 많은 자료들이 보고되고 있다[2-2-13]. 프랑스의 EDF에서는 원전 가동조건에서 황성분들이 낮은 원자가로 환원되는 것을 고분해능의

분석기기인 DPP를 사용하여 확인하였다[2-2-14]. 국내 원전의 경우에도 잠복불순물 방출거동 자료를 보면  $\text{SO}_4^{2-}$ 가 주요 불순물이다. 따라서 환원된 황성분들이 증기발생기 2차측 틈새 영역에서 SCC를 일으킬 가능성이 있다. 국내에서는 본 연구 외에는 고온고압의 원전 환경에서 시험하는 곳이 없으며 황성분에 의한 SCC 메커니즘 규명 등은 국외에서도 아직 초기 단계에 있다. 본 연구 결과는 가동원전에서 가능한 틈새환경에서의 시험으로 원전운전자들이 관심을 가져야 할 시험자료들이라 생각한다.

### 3. 염기성 분위기 응력부식 억제 시험평가 자료생산

원전 증기발생기 전열관의 응력부식균열 억제 기술 개발을 위해 KAERI에서 염기성 분위기에서의 증기발생기 부식억제제에 대한 연구를 수행 중에 있다. 초기에는 caustic 환경에서 부식억제제의 영향과 SCC 저항성을 계량하는 연구를 수행하였다[2-2-15, 16]. D.H. Hur 등은 315°C 온도의 10% NaOH 용액에서 C-ring 시편으로 부식전위 +150mV에서 120시간 노출시킨 결과  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{CeB}_6$ 가 첨가됨으로써 균열성장이 억제됨을 관찰하였다[2-2-16]. 이는 active-passive 전이 전위를 증가시키고 Titanium 화합물을 첨가한 경우, 산화막의 Cr 고갈 영역이 줄어들고  $\text{CeB}_6$ 를 첨가한 경우, 크롬 농축이 관찰되어 이것이 산화막의 안정성을 높여 부식저항성을 높인 것으로 보고 있다.  $\text{CeB}_6$ 는 PbSCC 억제에도 적용될 수 있는 것으로 기대된다. 증기발생기 틈새 조건에서  $\text{TiO}_2$ 와 같은 Ti 화합물의 침투 특성을 실험하고 장기간의 원전 가동 중에 반복될 수 있는 화학세정(Chemical cleaning)과 tube fouling 상황을 모사하여 Ti 화합물의 침투특성에 영향을 미치는지에 대한 연구가 수행되었다[2-2-6]. 고온의 염기성 분위기에서 wedged CT 시편을 사용하여  $\text{TiO}_2$  첨가에 의한 균열성장 속도가 감소함을 DCPD 측정 방법으로 관찰하였다. 권혁상 등은 전기화학적 잠음 분석법을 이용하여 ZnO,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeB}_6$  첨가에 따른 재부동태 속도, 준안정 공식 저항성을 측정하여  $\text{TiO}_2$ 가 가장 효과적으로 부식저항성을 향상시키는 것으로 보고하였다[2-2-17].

국외적으로는 J. B. Lumsden이 Ti화합물과 cerium acetate, 아연 화합물 그리고 붕산화합물 등 여러 가지 물질을 첨가하여 고온의 염기성 분위기에서 C-ring 부식 시험을 실시하였으며 이를 통해  $\text{TiO}_2$  등 몇 가지 화합물들이 Alloy 600 재료의 SCC 저항성을 높인다는 결과를 얻었다[2-2-18]. 현재 원전 증기발생기에도 적용되고 있는 붕산첨가는 틈새조건이 염기성 분위기일 때 pH 완화를 통한 SCC 억제가

가능하였지만 일정한 농도 이상에서만 효과가 있었다[2-2-19]. Daret[2-2-20] 등은 model boiler 연구결과  $TiO_2$ 가 슬러지로 덮여있는 틈새로 효과적으로 침투하지 못한다는 부정적인 영향을 발견하였으며 cerium acetate는 단혀있는 틈새조건에서도 침투 가능하지만 Alloy 600의 SCC를 효과적으로 억제하지 못하였다.

국내외적으로 최근 몇 년이 여러 곳의 발전소에서  $TiO_2$  및 기타 응력부식억제제 적용을 도입하여 운영하고 있다[2-2-21, 22]. Prairie Island 1호와 Point Beach 2호기에 대해 응력부식억제제 투입 실험을 실시하였는데, 1993년 Prairie Island 1호에 5일간  $TiO_2$ - $SiO_2$  sol-gel, 2일간  $TiO_2$ , 17시간동안 TYZOR를 주입하였고 Point Beach 2호기에  $TiO_2$ 를 주입하였다.  $TiO_2$ 는 증기발생기 냉각수내의 수화학 상태에 영향을 미치지 않았으며 최하 5 ppb의 정도의 농도가 유지된 것으로 판단하였다. 수용액상 존재하는 Ti는 대부분 입자 상태였으며 이온교환 수지에 검출된 양이온, 음이온의 양은 무시할 수준이었다. Prairie Island 1호기에서는 sol-gel 첨가에 따른 수화학 변화는 감지되지 않았다. 그러나 titanium chelate 첨가시에 양이온 농도가 급격히 높아지고 유기산 농도의 상승이 관찰되었다. 현재 Prairie Island와 Oconee 발전소에서 TyzorLA를 주입하고 있으며, Callaway에서는 1995년부터 그리고 San Onofre 2 & 3에서는 1997년부터 증기발생기 화학세정 후 Degussa P25  $TiO_2$ 를 투여하고 있다. 최근 Ti 억제제를 투입한 3곳의 원전에서 IGA/SCC 발생을 조사한 결과 다른 일반 발전소들의 평균값보다 감소된 결과를 얻었으나 보통 Ti 억제제를 적용할 때 화학세정 과정을 거친 다음에 투입되기 때문에 가동 중 원전에서 Ti 억제제의 영향을 정확하게 평가하기에는 아직 그 자료가 부족하다.

### 제 3 절 증기발생기 Sludge 저감 기술개발

1985년 Trojan 원전에서 심각한 배관 파열사고가 발생한 이후, 1995년까지 PWR에서 약 270 건 및 BWR에서 약 115 건의 배관 감육이 보고되었다 (Fig. 2-3-1 참조)[2-3-1]. 1986년 Surry 2 원전에서 일어난 배관 파손사고를 기점으로 시작된 배관 파손에 대한 검사들은, 기타의 미국 원자로에서 중대한 침식-부식에 대한 사례들이 많다는 것을 드러내었고, 이들은 근본적으로 습증기(wet steam) 계통 내에서, 그러나 또한 몇몇의 단상(single phase) 계통에서 일어났다. 1961년에서 1976년까지 대한 독일 데이터 자료들은 98 건 중 3분의 1이 단상조건에서 일어났음을 보여주었다[2-3-2]. 배관 파열은 2004년에도 일어났다 (Fig. 2-3-2 참조)[2-3-3].

감육(wall thinning)은 일반적으로 FAC(flow-accelerated corrosion, 유동-유발 부식)을 원인으로 하며, 적시에 알맞은 방법으로 계측되거나 보수되지 않는 한 경고 없이 심각한 파열사고를 초래한다. FAC는 부식성 유체와 금속표면 사이에서의 상대적 이동에 근거하여 부식률이 가속되거나 증가하는 것이다. FAC 과정의 근본 원인은 정상적인 보호성 산화막 층이 금속표면으로부터 용해되는 것으로서, 국부적인 산화물의 감육과 이에 뒤이어 산화물 박막을 통해 빠르게 확산하면서 부식률의 증가를 초래한다[2-3-4].

FAC에 영향을 미치는 인자로는 유속(flow velocity), 증기품질(steam quality), 유로(flow path), 기하학적 형태(geometry), 수화학(water chemistry)과 pH, 및 온도 등이 있다[2-3-5~8]. 이들 중에서 탄소강 및 저합금강의 FAC 또는 침식-부식(erosion-corrosion)에 대한 저항성에 크게 영향을 주는 중요한 인자 중의 하나는 온도이다. 단상조건 하에서의 FAC 손상에 대해 보고된 경우의 대부분은 80°C ~ 230°C 사이에서 일어났다. 탄소강의 단상 FAC는, 특히 무-산소 수용액에서, 130°C 에서 가장 크게 일어난다[2-3-2, 2-3-9~2-3-10]. pH도 매우 중요한 인자 중의 하나로서, 대부분의 탄소강 FAC 실험들이 대략 pH 9.5까지 올려서 수행되었으며, 이들은 탄소강 FAC가 대개 pH 증가에 따라 감소하는 것을 보이고 있다[2-3-1~11]. 국내 PWR 및 PHWR 2차계통 배관재질은 탄소강류이다. 이들의 침식-부식에 의해 용출된 부식생성물들은 증기발생기 내부에 sludge로 쌓이면서 증기발생기의 고유기능에 지장을 초래하고 있다. 따라서 배관 및 증기발생기 보호를 위한 수화학 기술의 연구개발이 지속적으로 요구되고 있다.

국내 PHWR 1차계통 급수배관(feeder piping) 재질로 탄소강이 사용되고 있으며, 10.2~10.8의 pH 운전범위 내에서 운전되었다. 그러나 WS 1 원전 및 동일형의 캐나다 원전들에서 wall thinning 현상이 발견된 이후, Joint AECL/Canadian Utilities Task Team의 권고에 의해 pH 범위를 10.2~10.4로 좁혀서 운전하고 있다. 이는 이상적인 방안이지만, 리튬중수소화물(lithium deuteride) 주입량이 조금만 틀려도 적정 pH 범위를 만족할 수 없으며, 주입 후 평형도달 시간이 짧지 않기 때문에 원전현장에서는 큰 애로사항으로 되어 있다. 이에 대한 실제적인 해결방안이 강구되어야 할 실정이다.

국내 PWR 2차계통 pH 제어제로는 ammonia를 사용하여 왔으며, 이는 높은 상대 휘발도(relative volatility)에 기인하는 단점을 지닌다. 이에 따라 국내원전에서는 상대휘발도가 비교적 낮은 ETA(ethanolamine)를 사용하기 시작하였으며, 증기발생기 내부에 축적되는 sludge의 함량을 크게 저감시키는 효과를 보고 있다

[2-3-12]. 국내 PHWR 원전에서는 운전초기부터 morpholine이 사용되고 있다. 그러나, 이들 morpholine이나 ETA는 다른 amine인 MPA(3-methoxypropylamine)에 비해 고온에서의 열분해도가 매우 크다. 이들은 분해되어 formic acid, acetic acid 또는 glycolic acid 등의 유기산으로 전환된다[2-3-13]. 이 유기산들은 계통수 pH를 정밀하게 유지하는 데에 부정적인 영향을 미칠 수도 있다. 따라서 국내원전 pH 제어제의 단점을 극복할 수 있는 새로운 대안이 요구되고 있다.

지금까지 국내 원전 2차계통수는, 전열관의 SCC 저감을 위한 무-용존산소를 목표로 하여, 산소포획제인 하이드라진(hydrazine) 농도를 140 ppb 이상으로 유지되도록 권고되고 있다. 그러나 최근 프랑스 EdF의 시험결과는, 180℃에서 하이드라진 농도가 탄소강의 FAC에 영향을 미치지 않으나, 235℃ 고온에서는 하이드라진 농도에 의존함을 제시하고 있다. 이 시험데이터 산란도가 매우 커서 불확실성을 내재하고 있다(Fig. 2-3-3 참조)[2-3-14]. 하이드라진이 배관 재질 FAC에 영향을 주는 원인은 ECP로 추정되고 있으며, 향상된 ECP 측정기술을 바탕으로 FAC 저감을 위한 추가의 정밀시험이 요구되고 있다.

미국 GE에서는 BWR 1차계통수 내에, 백금 화합물을 첨가하여 계통재질의 금속 표면에 담지시킴으로서, 보호성 산화물의 전기화학적 전위를 안정화하여 부식을 저감시키는 방법을 개발하고 있다[2-3-15]. 이 방법을 PWR 2차계통 수화학에 적용할 수 있다면, sludge 저감을 위한 탄소강 FAC 억제에 큰 역할을 할 것이다. 국내에서는 이에 대한 연구가 전무하며, 이를 국내에 적용하기 위해서는, 백금 화합물의 종류나 담지방법 또는 주입조건 등과 계통의 상이성에 따른 여러 가지 문제들을 수반하기 때문에, 관련기술들의 복합적 연구가 필요할 것이다.

원전 터빈 부품은 부식에 의해 손상된다. 터빈 부식 손상은 응력부식균열(Stress Corrosion Cracking, SCC), 부식피로(Corrosion Fatigue, CF), 침식 등의 부식기구에 의해 발생한다. SCC 및 CF에 의해 터빈 로터(Rotor), 디스크(Disk), 블레이드(Blade)에 균열이 생성되고 파손이 유발된다. 이러한 부식 손상은 원전 터빈의 건전성 및 경제성에 큰 영향을 준다. 1995년 미국 EPRI의 조사에 의하면 미국에서 가동되는 총 109기의 원전 중 41기(38%)의 원전 터빈 디스크에서 균열이 발견되었다. 블레이드와 디스크의 접합부위(Rim Attachment)에서 주로 균열이 발생되었는데 이 균열은 SCC 및 CF에 의한 것으로 밝혀졌다. 국내외적으로 터빈 부품의 부식 손상을 적절한 부식 방지 수화학 기술을 이용하여 억제 및 예측하기 위한 연구가 수행되고 있다.

원전 2차 계통과 유사한 부식 환경 수중에 용해된 유기산은 터빈강의 응력부식

거동에 큰 영향을 준다. 유기산이 임계 농도 이상 존재하면 원전 2차 계통 재료(터빈 재료)의 부식 손상을 급격히 증가시킬 수도 있다. 원전에서는 총 유기산 농도(TOC: Total Organic Compounds)는 100 ppb 이하로 관리하고 있다. 아세트산과 같은 유기산은 원전 터빈 환경에서 액적으로 응축될 수 있다. 이러한 응축된 유기산은 액적의 pH를 현저히 감소시켜서 재료의 일반 부식, 피팅, 국부 부식 등을 가속화 할 수 있다. 따라서 유기산 농축에 의한 부식 손상 거동에 대한 연구가 주요한 문제 중 하나로 부각되어 연구되고 있다. 이와 같은 연구를 통해 부식 손상에 영향을 주는 인자 및 SCC, CF에 의한 손상기구를 규명하여 적절한 부식 방지 수화학적 지침을 도입하고, 발생된 부식 손상에 대해서는 신뢰성 있는 잔여 수명을 평가하여 원전 가동의 건전성을 확보할 수 있다.

#### 제 4 절 1차계통 수질상태/첨가제에 의한 증기발생기 응력부식 평가 기술개발

합금 600의 PWSCC와 관련하여 과거에는 1차 계통 냉각수 내의 수소농도의 영향은 고려되지 않고 있었으나 그 후 실험적 연구를 통하여 용존 수소가 첨가되지 않은 경우 PWSCC에 대한 민감성이 줄어드는 일관된 결과로부터 용존 수소농도가 합금 600의 PWSCC에 큰 영향을 미친다는 사실이 알려지기 시작했다. 90년대 말부터는 수소농도의 조절을 통하여 PWSCC를 감소시킬 수 있다면 이는 부가 비용이 소요되지 않는 매우 효율적인 억제방법이라는 인식하에 이에 관한 체계적인 연구가 국내외에서 활발히 진행되고 있다. 과거의 PWSCC 실험결과 대부분은 가속화를 위하여 가동온도보다 훨씬 높은 온도조건에서 얻은 것으로 이들 결과로부터는 실제 가동온도 조건에서의 PWSCC에 미치는 수소농도 및 수질조건에 영향을 정확히 평가할 수 없다는 문제점이 있다. 따라서 최근의 연구는 주로 가동온도부근( $\sim 330^{\circ}\text{C}$  이하)에서 수행되고 있으나 실험에 수천시간 이상의 장기간이 소요되기 때문에 현재까지 보고된 데이터는 제한적이다.

BWR에서 방사선량의 확실한 제어효과가 입증되어 적용되고 있기 때문에 PWR이 주종인 국내 원전에 대해서도 향후 이러한 기술의 적용이 불가피한 것으로, 아연 주입에 따른 1차 냉각계통 재료의 건전성 평가 및 수질관리 지침을 위한 관련 연구 등이 요구되는 시점에 있다. PWR 아연주입 시범 원전 가운데 가장 많은 운전 데이터를 생산한 미국의 Farly 2호기의 아연 주입 운전 실시 예에서 아연에 관

한 물질수지를 평가한 결과, 주입된 용존 아연 가운데 약 35%만이 1차 계통수내에 용존 되어 있거나 계통 재질 표면에 회합되어 방사선 저감 효과에 기여한 것으로 추정되었으며 나머지 65% 정도는 정화계통에서 제거된 것으로 나타났다. 계통수내 아연주입은 상기 사실로 미루어 보아 1차 계통수 정화장치에서 다량 제거되기 때문에 정화장치의 탈염수지에 부담을 주는 요인으로 고려할 수 있다. 아연주입 운전 을 검토하고 있는 국내에서도 아연에 의한 정화장치 성능평가 시험이 필요할 것으로 생각된다.

EPRI 및 GE 연구진의 분석에 의해서 BWR 원전 계통수 중에 Zn를 주입하면 원전 계통에서 방출되는 방사선량을 감소시키는 효과가 있다는 사실이 알려진 이후, 원전의 방사선 저감효과 및 계통 재질의 부식을 억제하기 위해 대부분의 BWR 원전에서는 계통 수중에 아연을 주입하고 있다. 최근에는 Zn를 주입하면 PWR 원전에서도 BWR 원전에서와 같은 효과를 얻을 수 있다는 연구 결과가 보고되고 있다.

Zn 주입 기술은 국내외 많은 연구자에 의해 실험실적 결과가 발표되고 있고 미국, 독일의 PWR 원전에 실제 적용되어 Zn의 방사선 저감 효과 및 응력부식억제 효과를 실증 시험을 수행하고 있다. PWR 원전에서도 방사선 저감 효과는 뚜렷하게 관찰되고 있다. 아직은 Zn 주입에 의한 PWSCC 억제 효과에 대한 실험실적 DB가 부족하다. 실 원전에 Zn주입 방법을 적용하여 PWSCC 억제 효과를 평가한 경험 자료도 부족한 실정이다. 따라서 국내 PWR 원전에 Zn 주입 방법을 도입하기 위해서는 실험적 연구 및 외국 원전 적용 사례에 대한 광범위한 분석이 요구된다.

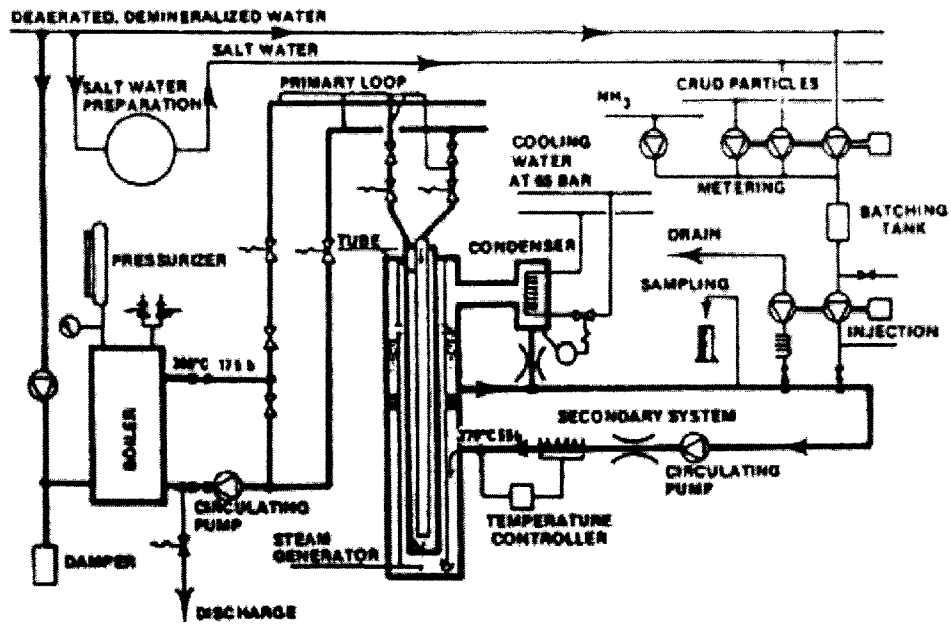


Fig. 2-1-1. CLARINETTE Facility Flow Sheet from J. L. Campan.[2-1-4]



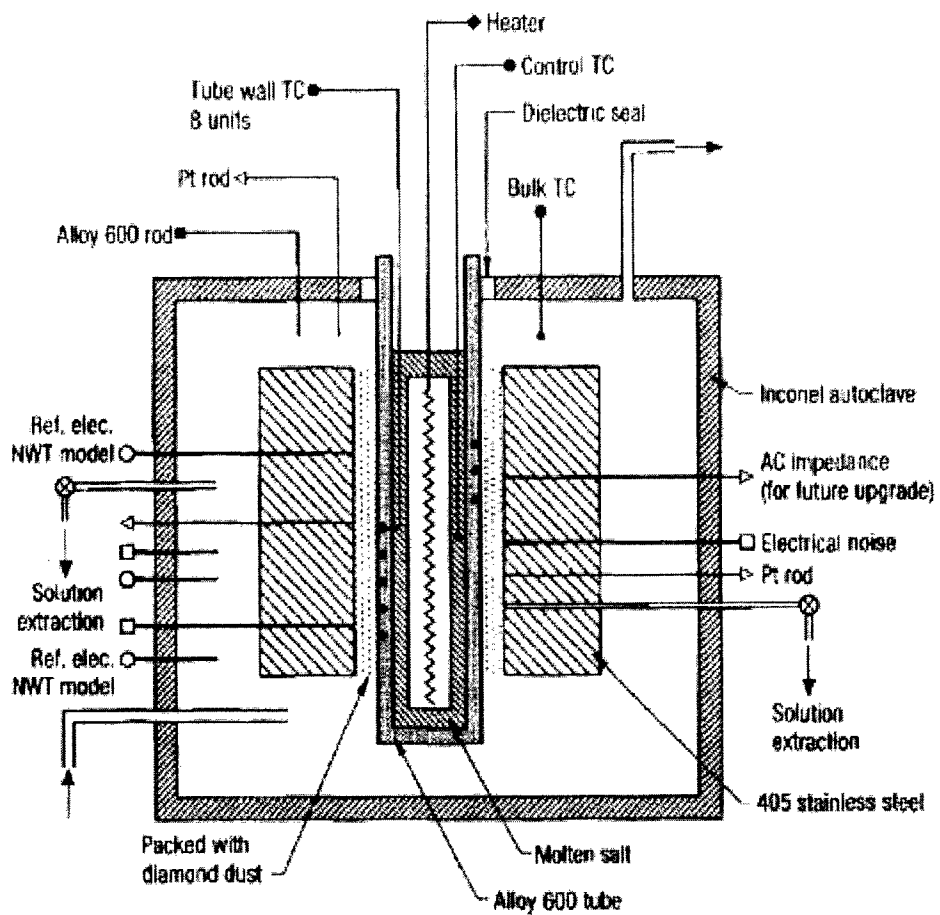


Fig. 2-1-2. Heated crevice monitor from J. B. Lumsden.[2-1-5]

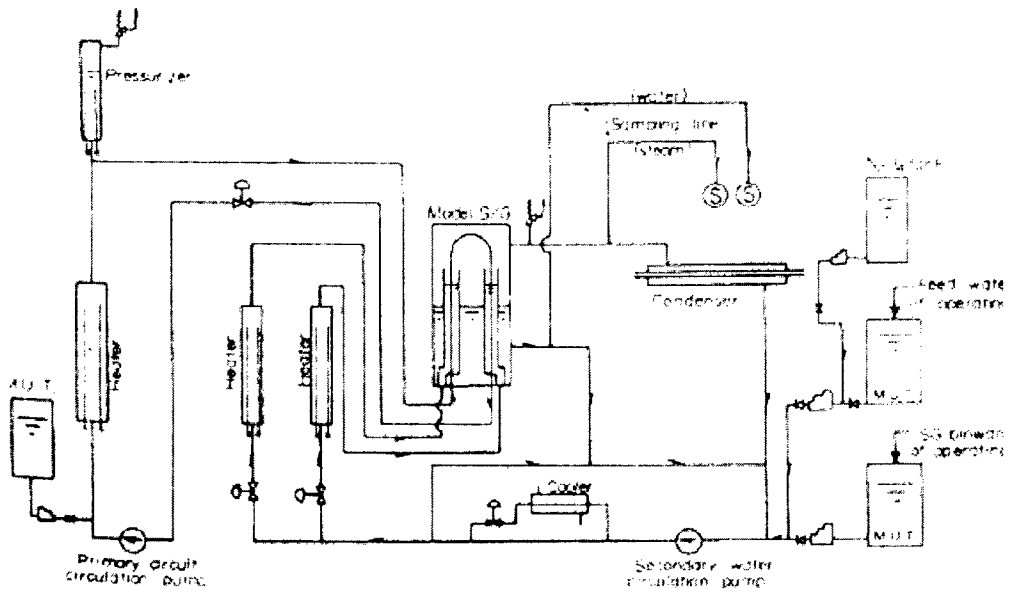


Fig. 2-1-3. Model boiler at Ohi unit 1 from H. Takamatsu.[2-1-6]

## Flow-Accelerated Corrosion Damage to LWR Piping (Nyman et al. 1996)

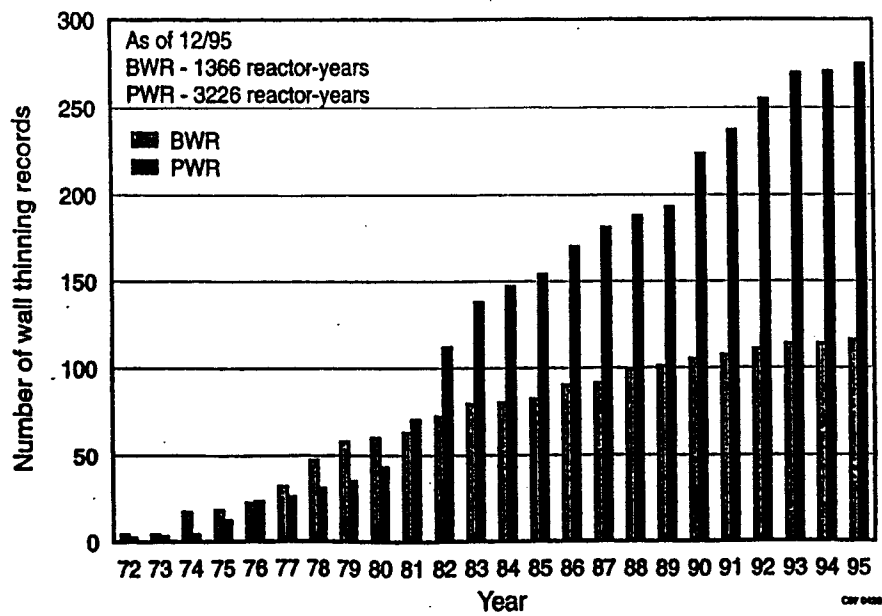


Fig. 2-3-1 World-wide experience of the flow accelerated corrosion damage to LWR secondary-side piping[2-3-1].

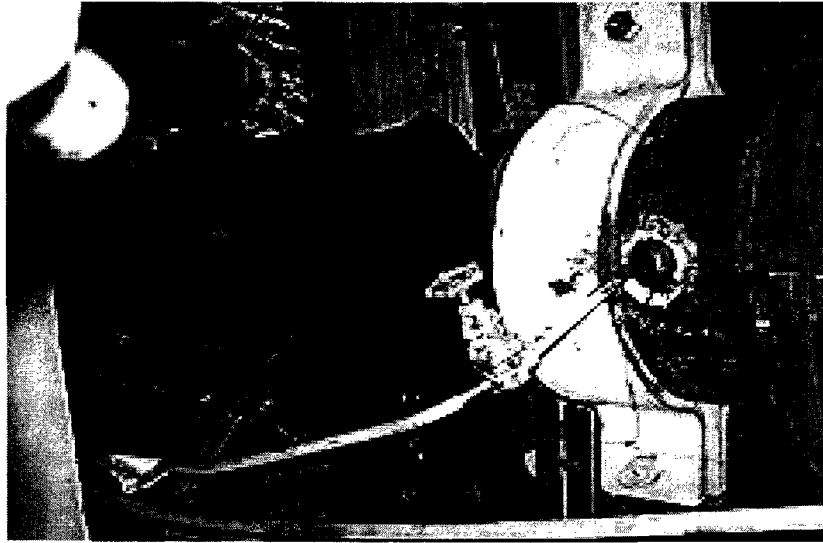


Fig. 2-3-2 A recent pipe rupture accident occurred at the position just after a flow-meter with an orifice-typed device, reported in 2004[2-3-3].

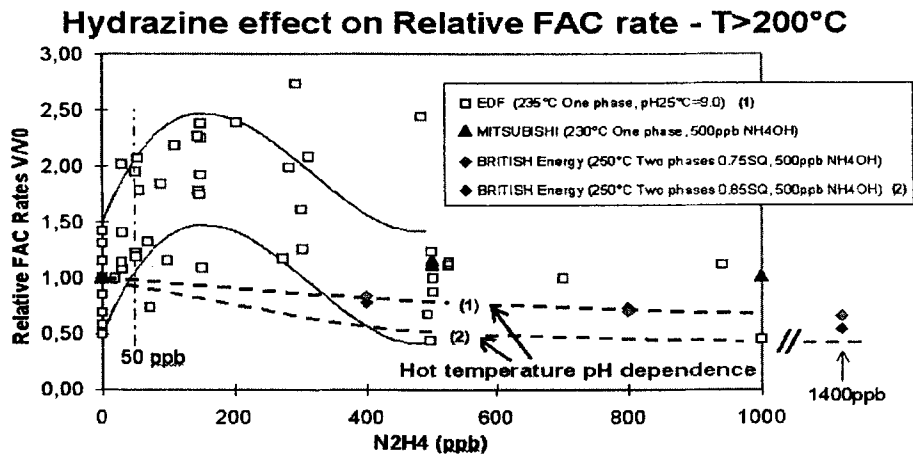


Fig. 2-3-3 EDF Data of relative FAC rate of carbon steel at  $235^{\circ}\text{C}$ , dependent on hydrazine concentration with DO less than  $5 \mu\text{g}/\text{kg}$  under 5 or 10 m/sec(from M. Merilo et al.)[2-3-14].

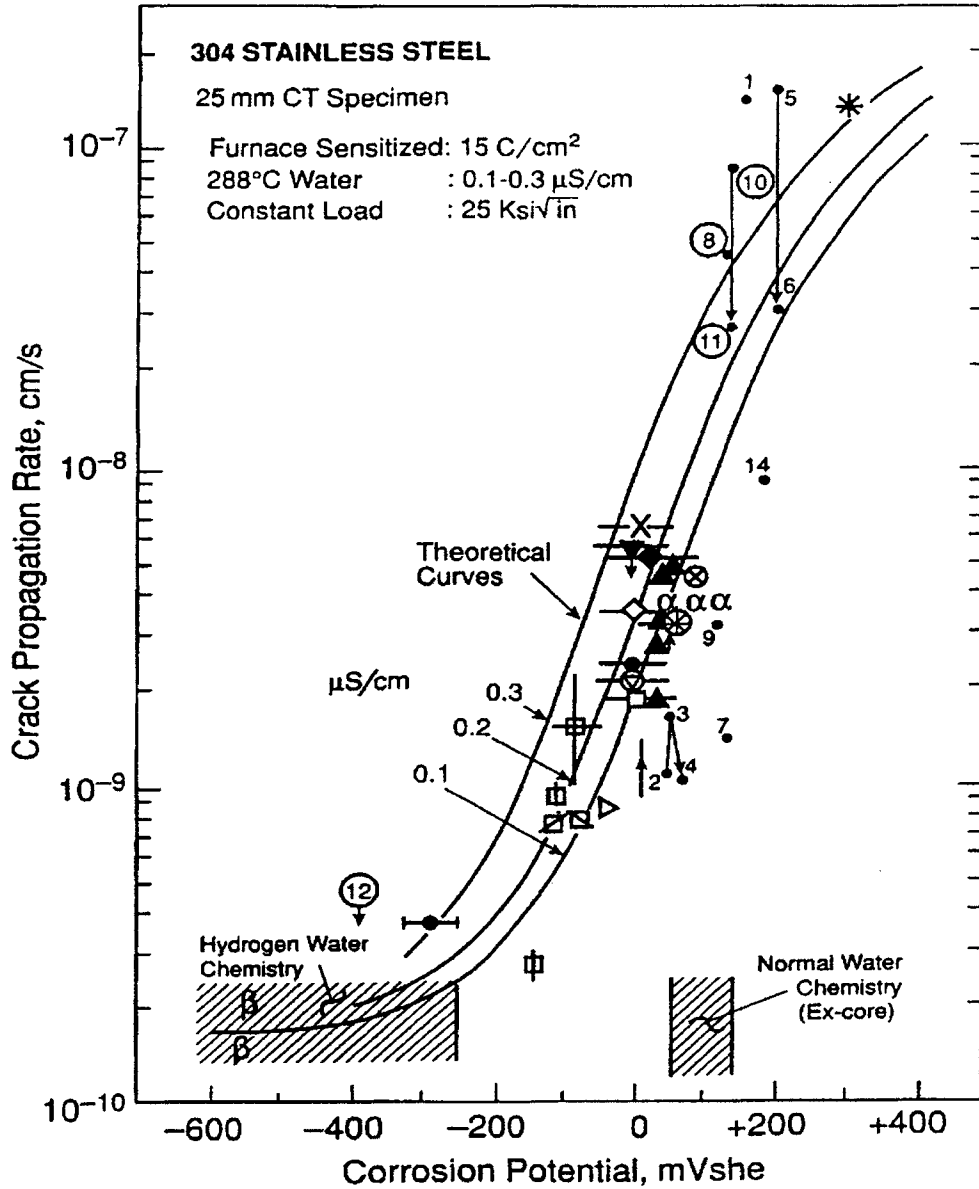


Fig. 2-3-4 Observed and predicted relationships of crack growth rate verse corrosion potential for furnace sensitized type 304 SS[2-3-15].

여 백

## 제 3 장

# 연구개발 수행내용 및 결과

여 백



## 제 3 장 연구개발 수행내용 및 결과

### 제 1 절 증기발생기 2차측 틈새수화학 환경평가 기술개발

원자력발전소 정상 운전시 급수를 통해 2차 냉각계통으로 미량의 화학 불순물들이 유입된다. 수류가 제한된 장소인 증기발생기내 전열관과 관지지판사이의 틈새(crevice) 또는 전열관과 관판상부의 sludge 사이의 틈새에서는 Fig. 3-1-1과 같이 과열도가 높아 유입된 불순물이 농축되며 잠복(hidden)현상이 일어난다. 틈새에서는 미량의 불순물이 농축되면서 틈새수화학(crevice chemistry)은 증기발생기 내부수 수화학과는 달라진다.

증기발생기에서 부식에 의한 전열관 손상은 이들 틈새에서 대부분 발생되고 이 틈새에서의 수질환경에 좌우된다. 전열관 손상을 억제하기 위해서는 틈새수질을 적절히 제어하여야 하는데 이는 틈새수화학을 정확히 분석 평가할 수 있는 기술을 기반으로 하여야 한다.

원전 정지 운전시 증기발생기 내부수가 냉각될 때 잠복불순물은 온도에 따른 용해도차로 인해 잠복불순물은 방출(hidden return)된다. 이러한 방출특성을 이용하여 증기발생기 내부로 유입된 불순물의 종류 및 개략적 양을 분석하고 증기발생기 내부 수질환경을 파악하기 위해 원전에서는 잠복불순물 방출시험을 한다.

기존의 틈새수질을 계산하는 방법으로는 증기발생기 내부수에 비해 틈새에서 화학종들이 얼마나 농축되는지를 가정하는 농축도(concentration factor) 방법이 있으나 가정에 의한 불확실성으로 인해 틈새수질을 정확히 해석할 수 없었다. 그러나 원전 증기발생기의 잠복불순물 방출시험 자료로부터 틈새수질을 보다 정확히 평가할 수 있는 새로운 개념의 몰비지수(molar ratio index) 방법이 최근 EPRI에서 제시되었고 EPRI 산하의 많은 발전소에서 적용중이다[3-1-1].

### 1. 국내원전 증기발생기 틈새환경 변화추이

#### 가. 몰비지수

##### (1) 이론

증기발생기 틈새에서 주로 일어나는 전열관 부식손상의 원인은 대부분 2차측

IGA와 IGSCC로 알려져 있다. IGA와 IGSCC는 pH에 크게 의존하는 데 pH가 중성에 가까울 때 최소가 된다. 따라서 전열관 부식손상이 최소화되려면 틈새에서의 pH가 중성영역에 있어야 하고 이 때 양이온과 음이온의 비는 1이 되어야 한다. 몰비지수(MRI, Molar Ratio Index)로 pH를 평가하는 방법은 용해도가 큰 양이온과 음이온의 비가 1에 가까울 때 pH가 중성에 가깝게 된다는 이론에 근거한다. 몰비지수는 다음 식과 같이 정의된다[3-1-1].

$$MRI = \frac{[Na] + [K]}{[Cl] + [excess SO_4]} \quad (3-1-1)$$

위 몰비지수 계산식에 입력되는 값들은 잠복불순물 방출시험결과로부터 각 화학종의 틈새재고량을 계산해 얻어진다. 틈새재고량 및 방출속도 상수를 계산하기 위한 방출모델을 Fig. 3-1-1에 간략히 나타내었다. 화학종 B가 틈새에서 증기발생기 내부수로 확산될 때의 물질 수지식은 다음과 같이 1차미분방정식으로 표현된다.

$$\frac{dA_B}{dt} = -a_B A_B \quad (3-1-2)$$

위 식의 해는 다음과 같이 주어진다.

$$A_B = A_{Bo} e^{-a_B t} \quad (3-1-3)$$

여기서  $A_B$  = 화학종 B의 틈새재고량 (g)

$t$  = 방출시간 (hour)

$a_B$  = 화학종 B의 잠복방출 속도상수 ( $hour^{-1}$ )

$A_{Bo}$  = 화학종 B의 초기재고량

이다. 증기발생기 내부수에서 화학종 B의 농도에 관한 물질수지식은

$$M \frac{dC_B}{dt} = 10^6 a_B A_B - Q_b C_B \quad (3-1-4)$$

이다. 식 (3-1-3)의  $A_B$ 를 식 (3-1-4)에 대입하고 풀면 그 해는 다음 식과 같이 주어진다.

$$C_B = \frac{10^6 a_B \frac{A_{Bo}}{M}}{\frac{Q_b}{M} - a_B} \left[ e^{-a_B t} - e^{-\left(\frac{Q_b}{M}\right)t} \right] + C_{Bo} e^{-\left(\frac{Q_b}{M}\right)t} \quad (3-1-5)$$

여기서  $C_B$  = 증기발생기 내부에서의 B의 농도 (g/kg or ppb)

$C_{Bo}$  = 증기발생기 내부에서의 B의 초기농도 (g/kg or ppb)

$M$  = 증기발생기 내부수량 (kg)

$Q_b$  = 취출수 유량 (kg/hr)

식 (3-1-5)을 적분하면 시험기간 동안 방출되는 화학종의 시간에 따른 누적방출량, R을 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$R = A_{Bo} [1 - e^{-\alpha_B t}] \quad (3-1-6)$$

출력 0% 일 때 틈새에서 증기발생기 내부수로 화학종의 확산이 일어나기 시작하는 데 위 식은 누적방출량이 지수 함수적으로 증가하는 것을 나타낸다. 누적방출량 자료에 대해 짧은 특정기간에서의 잠복불순물 방출속도상수,  $\alpha$ 는 다음 식과 같이 계산된다.

$$\alpha = \frac{-\ln \left[ 1 - \frac{(R_t - R_o)}{A_{Bo}} \right]}{\Delta t} \quad (3-1-7)$$

화학종의 잠복방출 속도상수는 화학종마다 다르다.

## (2) 몰비지수 계산

몰비지수 계산은 rate constant 법과 semi-constant 법이 있는 데 rate constant 법에 의한 계산 순서는 다음과 같다.

- 분석주기별 시료를 채취하고 농도를 측정한다.
- 각 화학종에 대한 누적 잠복불순물 방출량(HOR)을 계산한다.
- 누적 HOR 량을 plot한다.
- Hot zero power 기간 동안 각 화학종의 plot를 평가한다.
- 식 (3-1-7)의 속도상수를 결정한다.
- 각 화학종의 inventory를 계산한다.
- 식 (3-1-7)의 몰비지수를 계산한다.

영출력(hot zero power) 기간 동안 각 화학종의 누적 plot를 평가한 결과 식 (3-1-6)의 지수 모델을 따르지 않을 경우 시료를 채취시점에서의 몰비지수를 계산하는 semi constant 방법을 따른다.

## 나. 국내원전 틈새수화학 평가

가압형 원전 증기발생기에서 전열관 손상원인 중의 하나인 IGA/ODSCC는 전열관과 관지지판, 관판과 sludge 사이의 틈새(Crevice)에서 대부분 발생되고 틈새수 화학에 좌우된다[3-1-2]. 틈새에서는 과열도가 높아 미량의 불순물이 농축되면서 틈새 수화학은 증기발생기 내부수와는 달라진다.

출력감발 및 계획예방 정지 운전시 증기발생기 내부수의 냉각에 따라 불순물의

용해도차로 인해 잠복불순물은 재방출(hideout return)된다. 이러한 방출특성을 이용하여 증기발생기 내부로 유입된 불순물의 종류 및 개략적 양을 분석하고 증기발생기 내부 수질환경을 파악하기 위해 잠복불순물 방출시험을 한다.

국내원전의 주기별 증기발생기 틸새수화학 변화추이를 평가하기 위해 잠복불순물방출 시험 관련 자료를 수집하고 주기별로 분석하였다.

### (1) K부지 증기발생기 틸새환경 평가

K 부지에는 K1, K2, K3 및 K4의 4기의 원전이 있다. 각 원전의 주기별 증기발생기 틸새에서의 몰비지수를 Fig. 3-1-2에 나타내었다. K1 호기는 1978년 4월에 상업운전을 시작하여 우리나라에서는 가장 오래된 원전이다. K1 호기는 증기발생기가 2기(SG-A & SG-B)이며 몰비지수는 증기발생기 교체 후의 수치이다. 몰비지수는 0.5와 2사이에서 있으며 틸새상태가 중성이어서 양호한 결과를 나타낸다.

K2 호기는 1983년 7월에 상업운전을 시작하였고 증기발생기는 2기(SG-A & SG-B)이며 Westinghouse Model F로 관지저판은 broached quatrefoil형이다. K2 호기 경우도 몰비지수가 양호하다. K3호기 경우는 몰비지수가 2보다 커서 틸새상태가 다소 염기성을 나타낸 경우가 있었고 K4 호기는 몰비지수의 분포가 넓게 퍼져 있다.

### (2) Y부지 증기발생기 틸새환경 평가

Y 부지의 Y1, Y2, Y3 및 Y4의 4기의 원전의 주기별 증기발생기 틸새에서의 몰비지수를 Fig. 3-1-3에 나타내었다. Y1 호기는 11주기 이후를 Y2 호기는 10주기 이후의 몰비지수를 나타내었는데 Y1호기는 몰비지수 1에 가까워 안정적인 반면 Y2 호기는 틸새분위기가 다소 염기성을 나타낸 적이 있다. Y3호기와 Y4호기는 몰비가 1보다 커서 틸새가 염기성으로 치우쳐져 있음을 나타낸다.

### (3) U부지 증기발생기 틸새환경 평가

U 부지의 U1, U2, U3 및 U4의 4기의 원전의 주기별 증기발생기 틸새에서의 몰비지수를 Fig. 3-1-4에 나타내었다. U1 호기의 몰비지수 분포가 염기성에 위치하고 있고 U2호기는 몰비지수가 점차 1에 가까워져 틸새분위기가 양호해짐을 나타낸다. U3호기는 염기성을 나타내고 있으며 U4호기는 틸새가 중성에 위치하여 매우 안정적임을 보여주고 있다.

## 2. 고온 틴새 환경 평가제어 및 실증시험

증기발생기 손상 취약부분인 틴새에서의 수화학 환경을 평가제어하는 기술을 개발하기 위하여, 본 연구로 제작된 고온 틴새 실증시험 장치를 이용하여 화학종과 과열도(superheat)에 따른 시험평가 자료 및 틴새환경 개량에 대한 실증시험을 수행하였다.

원전 증기발생기 틴새수화학 실증시험 장치의 sensor교정, 자료수집 program의 개선, 압력완화 장치설치, gas sparger 설치, 열교환기 개조 등을 수행하여 실험 자료의 신뢰성을 향상시켰으며, 실증시험 장치의 온도, 유량, 불순물 농도, 수소농도를 조절하여 틴새에서의 농축실험을 수행하였다. 한국형 표준원전의 운전인자를 감안하여 실험에서의 과열도(super heat,  $\Delta T$ )를 결정하였고 틴새농축 특성을 규명하기 위한 불순물의 농도를 확정하였다.

틴새농축 mechanism으로 단순 model의 지배방정식과 그 해를 구하여 변수에 대한 정성적 결과를 검토하였다. 비점상승에 의한 농축도 계산방법을 수립하여 실증시험 결과를 해석하였다.

### 가. 틴새 수화학 시험장치

Fig. 3-1-5에서 보는 바와 같이 일차측은 온도 290℃, 압력 110 bar의 물이 외경 3/4" 전열관 안쪽으로 순환되고 이차측은 과열도에 맞게 포화온도 조건을 유지하면서, 약 4 L/hr의 유량으로 용액이 주입되고 역압력 조절기를 통해 빠져나간다. 일차측은 순수에 4 %수소 가스를 가압하여 환원분위기를 유지시켜 주었고, 이차측은 화학종 용액을 티타늄 탱크에 저장하고 수소 가스로 가압하여 환원 분위기를 유지하였다. Fig. 3-1-6에서 보는 바와 같이 열전대를 이용하여 틴새 위치별 온도변화를 측정하였고 water-filled Ag/AgCl과 Platinum 전극을 이용하여 틴새 및 bulk에서의 전위차 변화를 측정하였다. 관전형의 틴새 깊이는 40 mm, 틴새간극은 0.15 mm로 하였다.

### 나. 불순물 농축시험

틴새에서의 불순물의 농축속도는 Fig. 3-1-7과 같은 제어체적에 대해 물질수지를 세움으로서 모델링할 수 있다. 용질의 축적 속도는 아래 식으로 주어진다 [3-1-3].

$$\rho_l \epsilon V \frac{dc}{dt} = m_i c_o - m_o c - m_s K_d c \quad (3-1-8)$$

여기서  $\rho_l$  = 액체의 밀도

$\varepsilon$  = 틈새 공극율

$V$  = 틈새용적

$c$  = 틈새에서의 용질의 농도

$c_o$  = bulk에서의 용질의 농도

$m_i$  = 틈새로 들어가는 액체유량

$m_o$  = 틈새를 나가는 액체유량

$m_s$  = 틈새를 나가는 수증기 유량

$K_d$  = 수증기와 액체사이의 용질의 분배계수

위 Baum의 식을 참조하여 Fig. 3-1-8에 농축속도의 계산결과를 나타내었다.

관판형 틈새에서 유체의 유동은 틈새로 들어가는 액체와 틈새 가열표면에서의 열전달에 의해 증발되어 틈새를 빠져나가는 기체의 동적 평형으로 해석할 수 있다. Baum은 이 동적 평형으로부터 액체가 틈새로 침투할 수 있는 식을 유도하였다 [3-1-4]. Baum의 식으로부터 265°C에서 틈새간격 0.15 mm 일 때 과열도에 따른 액체침투깊이를 Fig. 3-1-9에 나타내었고, Fig. 3-1-10에 이 실험에 사용한 열전대의 위치를 나타내었다. 액체침투깊이는 과열도에 반비례함을 알 수 있다.

Fig. 3-1-11에 NaOH의 비점상승에 따른 농축도와 pH를 나타내었고 Fig. 3-1-12에 NaOH의 농축도에 따른 ECP를 나타내었다.

포화온도 265°C에서  $\Delta T = 25^\circ\text{C}$ 일 때 40 wppm NaOH의 시간에 따른 온도변화를 Fig. 3-1-13에 나타내었다. 실험에서 틈새 간격은 0.15 mm이고, 깊이는 40 mm 이고 일차측 온도는 290°C로 유지하였다. 2차측 압력은 50.85 bar로 유지하였고 이는 포화온도 265°C에 해당한다. 따라서 과열도는 일차측 온도와 이차측 온도의 차, 25°C이다. Fig. 3-1-13에서 보는 바와 같이 틈새 위치별 온도가 다름을 알 수 있었다. 농축시간이 증가함에 따라 틈새에서의 온도가 증가하였는데 이는 NaOH가 농축됨에 따라 비점상승이 일어나기 때문이다.

Fig. 3-1-10의 액체침투깊이와 비교해볼 때 열전대 #5 위치는 steam blanked 영역을 나타내고 열전대 #3 위치는 wet and dry 영역을 나타낸다[3-1-5 - 3-1-7]. 농축시간이 약 25시간에 달해 온도가 거의 평형상태에 도달했을 때 열전대 #3의 온도는 약 276°C로 2차측 포화온도 265°C보다 약 11°C의 비점상승을 나타내었다. 이는 비점상승에 따른 농축도를 나타낸 Fig. 3-1-11에서 농축도가 5000배에 해당하고 틈새에서 NaOH의 농도가 20 %에 도달한 것을 나타낸다.

Fig. 3-1-14는 포화온도 265°C에서  $\Delta T = 25^\circ\text{C}$ 일 때 40 wppm NaOH의 시간에

따른 Bulk와 틸새에서의 ECP 변화를 보여주고 있는데 ECP는 Ag/AgCl(water filled) 기준전극에 대해 Platinum 전극과의 전위차로 측정하였고 이를 SHE(T)로 환산하여 나타내었다. 내부에서의 ECP가 안정되어 있지 않는데 이 원인은 2차 냉각수를 수소가스로 충분히 통과시켜 환원성 분위기를 유지하여야 하는데 그 시간이 짧은데 기인한 것으로 보인다. 틸새에서의 ECP는 열전대 #3 위치에서 측정된 값이다. Fig. 3-1-12에서 보면 NaOH의 농축이 5000배 정도일 때 ECP 치는 적어도 -1.0 V이하이어야 하나 이 보다 큰 값으로 넓게 분포되어 있다. 이는 틸새에서 비등이 일어나 기포가 Ag/AgCl 전극과 Platinum 전극간의 전위차 경로를 차단하기 때문인 것으로 판단된다.

포화온도 265℃에서  $\Delta T = 20^\circ\text{C}$ 일 때 40 wppm NaOH의 시간에 따른 온도변화를 Fig. 3-1-15에 나타내었다. 약 20시간 경과 후 NaOH 농축에 따른 wet and dry 현상에 의해 열전대 #4, #3와 #2에서 온도의 요동을 나타내었다. 이는 NaOH의 농축이 열전대 #4, #3와 #2의 영역에서 주로 일어나는 것을 나타낸다.

열전대 #3의 온도는 271℃로 이는 6℃의 비점상승에 해당한다. Fig. 3-1-11에서 보는 바와 같이 틸새에서 NaOH용액이 약 2000배 농축된 것을 나타낸다. 과열도가 20℃일 때의 농축도는 과열도가 25℃일 때 농축도 5000배에 비하면 낮아 농축도는 과열도에 비례함을 알 수 있다.

포화온도 265℃에서  $\Delta T = 20^\circ\text{C}$ 일 때 40 wppm NaOH의 시간에 따른 ECP 변화를 Fig. 3-1-16에 나타내었다. 틸새에서의 ECP 값은 농축초기에 약 -0.8 V에서 30시간 경과 후 약 -1.15 V로 감소하였다. 이는 NaOH 농축에 의해 pH가 증가하고 이에 따라 ECP가 감소하기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 틸새에서의 비등현상으로 ECP 절대치는 측정하지 못하였지만 농축에 따른 ECP 감소현상은 정성적으로 알 수 있었다.

#### 다. 틸새 물비제어 시험

증기발생기 이차측 틸새 수화학 환경개선에 사용되는 물비 제어제로  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 가 사용되고 있다. 이 물비 제어제의 농축특성 및 염기성 틸새에서의 중화효과 등을 평가하기 위해  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 농축 및 중화특성 실험을 수행하였다.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 은 고체로 Fig. 3-1-17에 보는 바와 같이 물에 잘 녹으며 무색무취이다. 분자량은 53.49이고 비중은 1.527이다. 53.5 wppm  $\text{NH}_4\text{Cl}$  용액의 온도에 따른 pH를 Fig. 3-1-18에, ECP를 Fig. 3-1-19에 나타내었다. 5.35 wppm  $\text{NH}_4\text{Cl}$  용액의 온도에 따른 pH를 Fig. 3-1-20에, ECP를 Fig. 3-1-21에 나타내었다.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 은 강산성과 약염기의 염으로 물에 녹아 HCl보다는 약산성을 나타낸다. Fig. 3-1-22에 5.35 wppm  $\text{NH}_4\text{Cl}$  용액의

비점상승에 따른 농축도와 pH를 나타내었다.

포화온도 265℃에서  $\Delta T = 25^\circ\text{C}$ 일 때 53.5 wppm  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 시간에 따른 온도변화를 Fig. 3-1-23에 나타내었다. 초기에 2차측 압력은 일차측의 온도, 290℃의 포화압력보다 높게 유지하다가 갑자기 265℃에 해당하는 포화압력 50.86 bar로 감소하여 틈새에서 비등이 일어나게 하였다. 과열도 25℃에서 농축이 일어남에 따라 틈새에서의 온도가 점점 상승하는 것을 보여주고 있다. 열전대 #5는 거의 변화가 없는데 비해 열전대 #4는 wet and dry 현상에 의한 온도요동을 보여준다. 틈새 깊이 20 mm 영역에서의 열전대 #3의 온도는 268.5℃로 약 3.5℃의 비점상승을 나타내었다. 약 48.5시경에 2차측 압력을 상승시켜 비등이 일어나지 않게 한 경우에 각 온도는 초기치로 돌아감을 보여준다.

265℃에서  $\Delta T = 25^\circ\text{C}$ 일 때 53.5 wppm  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 시간에 따른 ECP 변화를 Fig. 3-1-24에 나타내었다. 농축이 진행됨에 따라 틈새에서의 pH가 감소하여 ECP가 증가함을 정성적으로 보여준다.

$\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 중화효과를 보기 위해 NaOH로 농축시킨 후 포화온도 265℃에서  $\Delta T = 25^\circ\text{C}$ 일 때 5.35 wppm  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 시간에 따른 온도변화를 Fig. 3-1-25에 나타내었다. 40 wppm NaOH로 충분히 비등 농축시킨 후 약 49시경에 5.35 wppm  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 로 급수를 변경하였다.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  주입 후 10시간 경에는 열전대 #4의 온도요동이 없어지고 틈새온도가 약 1 ~ 2℃ 하강하는 현상을 나타내었다. 이 이후 35시간가량 더 비등을 계속하였으나 틈새온도 경향은 큰 차이가 없었다. NaOH로 농축시킨 후 포화온도 265℃에서  $\Delta T = 25^\circ\text{C}$ 일 때 5.35 wppm  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 시간에 따른 ECP 변화를 Fig. 3-1-26에 나타내었다.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  주입 후 10시간까지는 ECP의 큰 변화는 없지만 이후 ECP가 증가하는 것을 정성적으로 보여준다. ECP의 요동이 큰 것은  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 휘발도 및 과열도가 커서 기포가 많이 발생된 것에 기인한 것으로 판단된다. NaOH가 농축된 상태에서 2차계통에  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 를 주입 시 틈새 환경이 개선되는 정도를 부식전위를 측정하여 확인하였다.

#### 라. 부식억제제 시험

NaOH로 농축된 증기발생기 틈새에서 붕산의 부식억제제로서의 특성을 파악하기 위한 실험을 수행하였다. 붕산은 Fig. 3-1-27에 나타낸 바와 같이 붕산의 용해도는 온도가 증가함에 따라 증가한다. 붕산은 Fig. 3-1-28에 도시한 바와 같이 물에 녹아 약산성을 나타낸다. Fig. 3-1-29에 50 wppm Boron(붕산)용액의 온도에 따른 ECP를 나타내었다. Fig. 3-1-30에 50 wppm Boron(붕산)용액의 비점상승에 따른 농축도와 pH를 Fig. 3-1-31에 이때의 ECP 변화를 나타내었다.



포화온도 265℃에서  $\Delta T = 25^\circ\text{C}$ 일 때 50 wppm B(as  $\text{H}_3\text{BO}_3$ )의 시간에 따른 온도변화를 Fig. 3-1-32에 나타내었다. 비등시간 126시경에 순수에서 50 wppm B 용액으로 급수를 교체하였다. 교체전후의 틈새온도변화는 거의 발견되지 않았다. 이는 붕산의 휘발도가 커 농축이 잘 되지 않거나 비점상승이 순수의 틈새비등 평형온도이내이기 때문인 것으로 판단된다. 포화온도 265℃에서  $\Delta T = 25^\circ\text{C}$ 일 때 50 wppm B(as  $\text{H}_3\text{BO}_3$ )의 시간에 따른 ECP 변화를 Fig. 3-1-33을 보면 ECP도 큰 변화를 나타내지 않음을 알 수 있다.

포화온도 265℃에서  $\Delta T = 20^\circ\text{C}$ 일 때 50 wppm B(as  $\text{H}_3\text{BO}_3$ )의 시간에 따른 온도변화를 Fig. 3-1-34에 나타내었다. 급수를 50 wppm B(as  $\text{H}_3\text{BO}_3$ )용액으로 교체 후 틈새온도가 서서히 증가하여 열전대 #3의 온도는 268.5℃에서 wet and dry 현상에 의한 요동을 나타내어 이 영역에서 농축이 가장 활발히 일어남을 나타낸다. 열전대 #3의 비점상승은 약 3.5℃로 이는 Fig. 3-1-30에서 약 1000배 농축된 것에 해당한다. 이때의 ECP 변화를 나타낸 Fig. 3-1-35를 보면 붕산이 틈새에서 농축되어 pH가 감소하고 이에 따라 ECP가 증가되는 것을 정성적으로 보여준다. 비등 농축시에는 비등에 의한 기포가 ECP측정을 방해하므로 절대적 값을 측정할 수 없다.

ECP의 절대치를 측정하기 위해서는 이차측 압력을 증가시켜 비등을 억제한 후 측정하여야 한다. Fig. 3-1-36은 과열도 25℃에서 50 wppm B(as  $\text{H}_3\text{BO}_3$ )용액으로 농축시킨 후 압력을 증가시켰을 때의 ECP 변화를 보여준다. 압력을 증가시킨 직후 틈새에서의 ECP 요동이 없어지고 ECP치가 서서히 증가되어 -0.66 V를 나타내었으나 이는 Fig. 3-3-1의 이론치와는 상당한 차이가 있다. 정확한 ECP 값을 얻기 위해서는 충분한 시간이 더 필요한 것으로 보인다. 그러나 Fig. 3-1-37에서 보는 바와 같이 ECP 측정을 위해 압력을 증가시킬 경우 틈새의 온도가 평형상태에서 벗어남을 알 수 있다.

Fig. 3-3-38은  $\Delta T = 25^\circ\text{C}$ 에서 50 wppm B(as  $\text{H}_3\text{BO}_3$ )용액을 농축시킨 후 급수를 순수로 바꾸어 틈새에서의 온도를 plot한 것이다. 급수 교체전후의 온도변화가 거의 없어 붕산이 거의 농축되지 않았음을 알 수 있고 이는 ECP 변화를 나타낸 Fig. 3-3-39에서도 확인할 수 있다.

Fig. 3-3-40은 151.5시 경에 일차측의 온도를 275℃로 낮추어  $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ 로 했을 때 틈새에서의 온도를 plot한 것이다. 틈새온도는 과열도가 낮아짐에 따라 거의 이차측 포화온도에 접근함을 보였다. 이때의 ECP를 나타낸 Fig. 3-3-41에서 보는 바와 같이 과열도가 낮아짐에 따라 순수가 틈새에 더 침투하여 NaOH로 농축되었던 틈새의 ECP가 증가되는 것을 볼 수 있다

붕산의 중화효과를 보기 위해 NaOH로 농축시킨 후 포화온도 265°C에서  $\Delta T = 25^\circ\text{C}$ 일 때 50 wppm  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 의 농축 비등시 틈새에서 시간에 따른 온도변화를 Fig. 3-1-42에 나타내었다. 열전대 #2, #3과 #4의 위치에서 붕산 주입 후에 온도가 약 2°C 정도 하강하였다. 이는 농축된 NaOH가 일부 붕산으로 대체되거나 중화된 것에 기인한다고 볼 수 있다. 이때의 ECP를 나타낸 Fig. 3-1-43에서 보면 기포에 의한 ECP 요동이 커 ECP변화를 명확히 확인하지 못하였다.

NaOH로 농축시킨 후 포화온도 265°C에서  $\Delta T = 20^\circ\text{C}$ 일 때 50 wppm  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 의 농축 비등시 틈새에서 시간에 따른 온도변화를 Fig. 3-1-44에 나타내었다. 열전대 #4의 온도가 붕산 주입 후에 약 2°C 정도 하강하였다. 이는 과열도 25°C일 때와 마찬가지로 농축된 NaOH가 일부 붕산으로 대체되거나 중화된 것에 기인한다고 볼 수 있다. 이때의 ECP를 나타낸 Fig. 3-1-45에서 보면 틈새의 ECP는 조금 낮아지거나 거의 변화가 없어 붕산의 중화효과가 그리 크지 않은 것을 나타낸다고 생각된다.

### 3. 틈새수화학 감시장치용 기반자료 생산

#### 가. 장치 설계제작

틈새수화학 환경에서 ECP(ElectroChemical Potential) 기반자료를 생산할 수 있는 모의 시험장치의 설계를 수행하였다. ECP자료의 신뢰성과 장치의 안전성, 내구성, 단순성과 경제성을 고려하였고 온도, 화합물 및 그 농도, 용존산소, 용존 수소 등의 실험변수에 대해 ECP자료를 생산할 수 있도록 Fig. 3-1-46의 측정 loop로 설계하였다.

Vessel의 재질은 니켈합금이고 용량은 1000 ml이다. 기준전극으로는 Ag/AgCl, Platinum 과 YSZ(Yttria Stabilized Zirconia)전극을 시험전극으로는 Nickel 합금 등이 사용될 수 있도록 전극 port를 설계하였다. 실험 장치에서 공정수를 재사용할 수 있도록 불순물 정화장치를 고온의 열 경제성을 감안하여 열교환기를 설계 구성하였다.

#### 나. 기반자료 실증시험

Fig. 3-1-47에 실험에 사용한 YSZ전극의 표준전위를 나타내었고 Fig. 3-1-48에 NaOH로 농축된 틈새에서의 붕산의 중화효과를 모의하기 위해 8% NaOH에 대해 붕소의 중량비율에 따른 용액의 pH를 도시하였다. 8% NaOH 용액의 pH는 약 10.4

이고 붕소가 2% 첨가되었을 때는 pH가 9.8정도이다. 온도 270°C와 265°C에서의 pH 차이는 거의 없음을 알 수 있다. 이 이론 pH는 Nernst 식으로 용액의 ECP 계산하는 데 적용하였다.

ECP 측정은 loop로 설계하였으나 측정시험은 1000 ml 용량의 static autoclave에서 수행하였다. Fig. 3-1-49는 270°C에서 8% NaOH 용액의 ECP를 측정한 것이다. Ag/AgCl 전극에 대한 platinum의 전위는 약 60시간동안 0.03 V의 요동을 보였으며 평균치는 약 -1.08 V이었다. 이론치 -1.082 V와는 거의 차이가 없었다. Ag/AgCl 전극에 대한 YSZ의 전위 측정치는 270°C에서 약 -1.110 V로 이론치 -1.125 V와는 -0.015 V의 차이를 나타내었다.

Fig. 3-1-50은 270°C에서 8% NaOH + 1% B(as H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) 혼합용액의 ECP를 측정한 것이다. Ag/AgCl 전극에 대한 platinum의 전위는 약 60시간 0.02 V 상승하였고 평균값은 약 -0.940 V로 이론치 -1.004 V와는 -0.064 V의 차이를 나타내었다. Ag/AgCl 전극에 대한 YSZ의 전위 측정치는 270°C에서 약 -1.056 V로 이론치 -1.096 V와는 -0.040 V의 차이를 나타내었다.

Fig. 3-1-51은 270°C에서 8% NaOH + 2% B(as H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) 혼합용액의 ECP를 측정한 것이다. Ag/AgCl 전극에 대한 platinum의 전위는 거의 일정하였으며 측정치는 약 -0.970 V로 이론치 -0.963 V와는 -0.007 V의 차이를 나타내었다. Ag/AgCl 전극에 대한 YSZ의 전위 측정치는 270°C에서 상당한 요동을 보였으며 약 -1.100 V로 이론치 -1.055 V와는 -0.045 V의 차이를 나타내었다.

ECP 측정에서 이론치와 오차는 대략 50 mV 정도였다. 이러한 오차의 원인은 온도, 압력과 수소분압 등에서 기인될 수 있으며 시험용액과 autoclave 재질과의 반응 그리고 측정전극의 장기적 안정성 등에 기인하는 것으로 보인다. 설계한 loop에서 측정실험을 수행한다면 이러한 오차를 줄일 수 있다고 본다.

#### 4. 결론

국내원전의 주기별 증기발생기 틈새수화학 변화추이를 평가하기 위해 잠복불순물방출 시험 관련 자료를 수집하고 주기별로 증기발생기 몰비지수를 분석하였다.

K1 호기의 몰비지수는 증기발생기 교체 후의 수치이고 몰비지수는 0.5와 2사이 있으므로 틈새상태가 중성이어서 양호한 결과를 나타낸다. 증기발생기 관지판이 broached quatrefoil형인 K2호기 경우도 몰비지수가 양호하다. K3호기 경우는 몰비지수가 2보다 커서 틈새상태가 다소 염기성을 나타낸 경우가 있었고 K4

호기는 물비지수의 분포가 넓게 퍼져 있다.

Y1호기는 물비지수 1에 가까워 안정적인 반면 Y2호기는 틈새분위기가 다소 염기성을 나타낸 적이 있다. Y3호기와 Y4호기는 물비가 1보다 커서 틈새가 염기성으로 치우쳐져 있음을 나타낸다. U1 호기의 물비지수 분포가 염기성에 위치하고 있고 U2호기는 물비지수가 점차 1에 가까워져 틈새분위기가 양호해짐을 나타낸다. U3호기는 염기성을 나타내고 있으며 U4호기는 틈새가 중성에 위치하여 매우 안정적임을 보여주고 있다.

주기별 틈새수화학 분석 자료로부터 국내원전의 틈새환경은 물비 지수 1에 점차 접근하여 안정화되고 있는 것으로 나타났다.

원전 증기발생기 틈새 수화학 환경과 유사한 분위기에서 농축실험을 할 수 있도록 고온고압용 틈새 실증시험 장치를 설계제작하였고 장치의 신뢰성을 향상시키기 위해 온도측정 방법, 2차측 압력 PID 제어 및 자료수집 장치의 사용자 환경(Graphic User Interface)을 개조하였다. 고온 틈새 실증시험 장치를 이용하여 화학종과 과열도(superheat)에 따른 시험평가 자료 및 틈새환경 개량에 대한 실증시험을 수행하였다.

일차측은 290℃, 110 bar의 물이 외경 3/4" 전열관 안쪽으로 순환되고 이차측은 과열도에 맞게 포화온도 조건을 유지하면서, 약 4 L/hr의 유량으로 용액이 주입되고 역압력 조절기를 통해 빠져나간다. 일차측은 순수에 5% 수소 가스를 가압하여 환원분위기를 유지시켜 주었고, 이차측은 화학종 용액을 티타늄 탱크에 저장하고 수소 가스로 가압하여 환원 분위기를 유지하였다. Thermocouple을 이용하여 틈새 위치별 온도 변화를 측정하였고 water-filled Ag/AgCl과 Platinum 전극을 이용하여 틈새 및 bulk에서의 전위차 변화를 측정하였다.

이차측 용액의 NaOH 농도 40 ppm, 유량 4 L/hr, 틈새 깊이는 40 mm, 틈새간극 0.15 mm, 과열도 25℃의 실험조건에서 약 5000배의 농축결과를, 과열도 20℃의 실험조건에서 약 2000배의 농축결과를 얻었다. 틈새에서의 불순물 농축현상을 이론적으로 규명하기 위해 단순모델에 의한 특성해석을 수행하였으며 비점상승에 의한 농축도 계산방법을 수립하여 실증시험 결과를 해석하였다. 실험조건에서 화학종과 과열도에 따라 비점상승과 농축특성이 달라짐을 확인하였다. 과열도가 클수록 틈새 깊이가 증가할수록 틈새온도는 증가하였다. 과열도 25℃에서 NaOH를 농축시킨 다음 5.3 wppm NH<sub>4</sub>Cl로 틈새중화 실험은 어느 정도 완화효과가 있음을 나타내었다. 부식억제제로 사용되는 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>의 농축시험 결과는 과열도 25℃에서 휘발도가 커 잘 농축되지 않음을 나타내었다. NaOH에 대한 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>의 중화효과는 과열도가

작은 경우 다소 있는 것으로 나타났다.

틈새수화학 환경에서 ECP(ElectroChemical Potential) 기반자료를 생산할 수 있는 모의 시험장치의 설계를 수행하였다. ECP자료의 신뢰성과 장치의 안전성, 내구성, 단순성과 경제성을 고려하였고 온도, 화합물 및 그 농도, 용존산소, 용존수소 등의 실험변수에 대해 ECP자료를 생산할 수 있도록 하였다.

기준전극으로는 Ag/AgCl과 Platinum 전극을 시험전극으로는 Nickel 합금 등이 사용될 수 있도록 전극 port를 설계하였다. 실험장치에서 공정수를 재사용할 수 있도록 불순물 정화장치를 고온의 열경제성을 감안하여 열교환기를 설계, 구성하였다. 틈새수화학 환경에서 ECP 시험장치의 설계 및 시험평가 자료는 ECP 자료구축에 활용될 예정이다.

static autoclave에서 8% NaOH와 붕산 혼합용액의 ECP 측정결과는 이론치와 대략 50 mV 정도의 오차를 나타내었다. 이러한 오차의 원인은 온도, 압력과 수소 분압 등에서 기인될 수 있으며 시험용액과 autoclave 재질과의 반응 그리고 측정전극의 장기적 안정성 등에 기인하는 것으로 보인다. 설계한 loop에서 측정실험을 수행한다면 이러한 오차를 줄일 수 있다고 본다.

## 제 2 절 2차계통 수질상태/첨가제에 의한 증기발생기 응력부식 평가 기술개발

### 1. 국내 가동원전 부식손상 진행 및 부식환경 평가

국내 원자력발전소는 1978년 4월 29일 고리원자력 1호기가 최초로 상업운전을 시작한 이 후 가장 최근인 1999년 12월 30일 상업운전을 시작한 울진원자력 4호기 까지 총 20개 호기가 가동 중에 있다. 이들 중 고리원자력의 4개 호기, 영광원자력의 6개 호기 및 울진원자력의 6개 호기등 총 16개 호기는 가압경수로형 발전소이며, 월성원자력의 4개 호기는 가압중수로형 발전소이다.

증기발생기(Steam Generator, SG) 유형은 고리원자력 1호기는 WH Delta 60형, 고리원자력 2, 3, 4호기 및 영광원자력 1, 2호기는 WH model F형, 영광원자력 3, 4, 5, 6호기 및 울진원자력 3, 4, 5, 6호기는 CE system 80형, 울진원자력 1, 2호기는 WH model 51B형, 월성원자력 1, 2, 3, 4호기는 CANDU형이다. 이들 중 WH model 51형 증기발생기를 가졌던 고리원자력 1호기는 약 20년을 운전하는 동안 다수의 전열관에서 여러 가지 유형의 부식손상 및 이로 인한 누설이 발생하여 1998년 계획예방정비기간 중 증기발생기를 WH model 51형에서 WH Delta 60형으로 모두 교체하였다.

국내 원자력발전소 증기발생기 전열관 손상 유형은 Table 3-2-1과 같이 pitting, 1차측 응력부식균열(Primary Water Stress Corrosion Cracking, PWSCC), 2차측 응력부식균열(Outer Diameter Stress Corrosion Cracking, ODSCC), 마모(wear) 및 기타 제작 결함, 가동 전 고온기능시험 시 수격현상으로 인한 전열관 손상, 가동 전 고온 기능시험 후 수압시험 결과 관막음, denting, 전열관 2차측 이물질에 의한 마모, 전열관 2차측 이물질에 대한 안전성 분석 결과 관막음, 이물질 제거 작업시 주변 전열관 손상, 전열관 지지판(Tube Support Plate, TSP) 위치 마모, flow distribution baffle plate 위치 마모, eggcrate 위치 마모, feed water pipe 위치 마모, tube end 용접부 누설, 전열관 1차측 이물질 삼입, 탐촉자 삼입 안 됨, misplugging 등이다. 결함 발생 위치는 튜브시트(Tube Sheet, TS) 상단 sludge 축적 부위, 튜브시트 상단 확관 부위, 튜브시트 내부 skip roll 위치, row 1 U-bend 부위, 반진동 구조물(Anti-vibration structure, AVS) 위치 및 기타 전열관 지지판 위치, flow distribution baffle plate 위치, eggcrate 위치, feed water pipe 위치, free

span 등이다.

원자력발전소 2차계통에서 부식생성물과 불순물은 주로 튜브 시트 상단에 퇴적되며 pitting 이나 2차측 응력부식균열의 주원인이 된다. 이 퇴적 sludge의 일부는 blowdown, 화학세정 그리고 고압수 등에 의해 제거될 수 있다. 그러나 상당한 양의 슬러지는 남게 되어 이로 인한 운전상의 문제를 발생시키며 전열관 재료들의 국부적인 부식을 촉진하게 된다.

Fig. 3-2-1은 고리원자력 1, 2, 3 과 4호기의 증기발생기 A에서의 주기별 sludge 제거량을 나타냈다. 고리 2호기는 증기발생기 교체 전과 후의 sludge 제거량은 상당한 차이를 보였다. 화학세정이 수행된 후인 11주기에는 sludge 양이 466.6 kg(10주기)에서 50.4 kg으로 감소하였다. 고리 2호기는 고리 3, 4호기에 비해 제거된 sludge 양이 약간 많았다. Sludge를 제거하기 위해 사용된 장비가 Jet cleaner, Booy cleaner, 그리고 CECIL로 바뀐에 따라 sludge 제거량도 상당히 증가하였다. Fig. 3-2-2는 영광원자력 1, 2, 3, 4호기의 증기발생기 A에서의 주기별 sludge 제거량을 나타냈다. 영광 1 과 2호기는 9주기 이 후 sludge 제거 장비를 구형 Booy cleaner를 신형 CECIL-4로 교체함으로써 제거된 sludge 양이 급격히 증가함을 보이고 있다. Fig. 3-2-3은 울진원자력 1, 2, 3, 4호기의 증기발생기 A에서의 주기별 sludge 제거량을 나타냈다. 울진 원자력 각 호기에서의 sludge 제거량은 고리와 영광원자력에서 보다 훨씬 적었다. 각 발전소별 sludge 제거량은 화학세정과 개량된 신형장비 사용에 의해 상당히 증가하였다. Table 3-2-2~5는 고리원자력 1, 2, 3, 4호기의 주기별 침전물 조성을 나타냈다. 고리 1호기의 경우에는 복수기 재질을 구리에서 티타늄으로 교체하기 전까지는 침전물중 CuO 함량 비율이 높았으나 그 후에는  $Fe_3O_4$  가 90% 이상을 차지하고 있다. 1998년 8월 증기발생기 교체 때문에 16 주기는 sludge 분석을 할 수 없었으며 19주기부터  $TiO_2$ ,  $PbO_2$ , 와 C가 분석항목에 추가 되었다. 고리 3호기부터  $Na_2O$ ,  $P_2O_5$ ,  $V_2O_5$ ,  $SO_3$ ,  $Mo_3O_4$  그리고  $As_2O_3$ 가 분석항목에 추가되어 침전물 조성이 복잡해지는 양상을 보이고 있다. 고리 4호기는 11 주기부터 Sn, Zr, Cl 과  $SO_4$ 가 ppm 단위로 분석되었다. Table 3-2-6~9는 영광원자력 1, 2, 3, 4호기의 주기별 침전물 조성을 나타냈다. 영광 3호기 1주기는 lancing 이 수행되지 않았다. Table 3-2-10~13은 울진원자력 1, 2, 3, 4호기의 주기별 침전물 조성을 나타냈다. 침전물의 주성분은  $Fe_3O_4$ 였으며 전열관 재료의 주성분인 Ni 도 산화형태인  $NiO$ 로 침전물의 1% 정도를 구성하고 있다. 울진 1호기 9, 10, 11주기에 납의 검출이 추가 되었는데 10 주기에는 0.42 wt%로 상당히 높은 값을 보이고 있다. 울진 3호기 1, 2주기 그리고 울진 4호기 1주기는 sludge 분석 불가 관정으

로 측정하지 못하였다.  $Fe_3O_4$ 를 제외하고는 나머지 불순물들의 양은 다른 발전소에 비해 상당히 양호하였다. Table 3-2-14, 15는 월성원자력 1 과 2호기의 주기별 침전물 조성을 나타냈다. 월성 1호기는  $Fe_3O_4$ 가 주성분을 이루고 있으며 ZnO 와 MnO의 성분도 1 wt% 정도 나타냈다. 가장 해로운 화학종인 황산이온 ( $SO_4^{2-}$ )이 환원된 것으로 보이는  $SO_3$ 도 0.05 wt% 정도 분석되었다. 월성 2호기에는 ZnO 와  $SiO_2$  비율이 다른 발전소에 비해 높았다. 대부분의 발전소 sludge는  $Fe_3O_4$ , CuO, NiO, 그리고 미량 원소들의 산화물로 구성되어 있다. 미량원소들의 일부는 증기발생기 2차측 계통 재료성분의 일반부식에 기인된 것과 공급수 불순물에 기인한 것들도 있다. 이러한 sludge는 전열관 표면에 부착되어 열효율을 떨어뜨리기도 하고 튜브 시트에 쌓인 경우에는 국부부식을 일으키기도 한다. 대부분의 sludge는 화학세정이나 장비를 사용하여 제거될 수 있으나 불순물들의 유입원을 조사하여 사전에 차단하는 것이 급선무라고 생각한다.

## 2. Pb 분위기에서 응력부식 시험평가 자료 생산

### 가. 서론

증기발생기 전열관 재료의 납에 의한 응력부식(PbSCC) 현상을 규명하기 위해 고온 고압의 염기성 분위기에서 CERT(Constant elongation rate test) 실험과 modified reverse U-bend(mRUB) 시편을 이용한 응력부식시험을 실시하였다. 원전 증기발생기 냉각계통은 엄격한 pH 제어와 산화물과 같은 불순물 제거를 통한 산화조건 관리 하에 운전하게 된다. 그러나 전열관 또는 전열관 지지대에 형성된 슬러지 사이의 틈새 조건에서 구리와 같은 산화성 이온들이 농축되며 이에 따라 틈새 환경의 부식전위가 변하게 된다. 이러한 부식전위의 변화가 전열관 재료의 PbSCC에 어떠한 영향을 미치는지에 대하여 관찰하기 위해 여러 가지 인가전위를 가한 납이 첨가된 고온의 물 분위기에서 응력부식실험을 수행하였다. 원전의 증기발생기 전열관 재료로 Alloy 600 합금이 개발 되어 도입되었으나 원전 가동 기간이 증가함에 따라 증기발생기 전열관에서 부식 등으로 인한 손상이 매년 증가하고 있다. 그 동안 이 문제를 해결하기 위해 열처리 조건의 변화를 통한 성능 개선을 시도하여 현재 Meal annealed(MA)부터 Thermally treated(TT)와 High temperature meal annealed(HTMA) 등 여러 가지 Alloy600 제품이 증기발생기 전열관 재료로 사용되고 있으며 Cr 성분을 강화함으로써 SCC 저항특성이 개선된 Alloy 690TT가



도입되고 있는 상황이다. 본 연구에서는 이러한 여러 가지 전열관 재료의 SCC 저항성을 비교 평가하기 위해 변형된 RUB(mRUB) 시편을 이용하여 장기 장입응력 부식시험(immersion SCC test)을 수행하였으며, 납이 첨가된 고온의 염기성 분위기에서 각 재료의 PbSCC 저항성을 평가하였다.

## 나. 인가전위 CERT시험

### (1) 실험방법

증기발생기 전열관 재료의 PbSCC 특성을 CERT 장치를 이용하여 관찰하였다. 실험에서 CERT 장비는 일본 Toshin사 제품 SERT-MINI-2000B 모델을 사용하였다. 스테핑모터 방식의 인장시험기는 최대하중용량 2톤과 최저변형률  $5 \times 10^{-5}$  mm/min 사양을 갖고 있다. 고온고압의 실증 시험을 위한 압력용기는 Hastelloy C-276 합금으로 제작되었으며, PAR 273 potentiostat를 부착하여 CERT 시험 중 인가전위를 가하였다. CERT 시험에 사용된 시편은 Fig. 3-2-4와 같이 충분한 인가전위가 적용될 수 있도록 보조 전극과 시편 표면적의 비율을 계산하여 일반적인 인장시편의 규격을 만족하는 소형 인장시편을 설계 제작하였다. 이 시편의 게이지 측정 길이는 17 mm이고 최소 단면적은  $3.9 \text{ mm}^2$ 이다. 인가전위 하에서 응력부식시험을 수행하기 위해 기준전극으로 Toshin에서 제작한 외부 Ag/AgCl 기준전극(Pressure Balancing type external reference electrode)을 이용하여 다양한 값의 부식전위를 인가하였으며 보조전극은 고순도 백금선을 사용하였다. 시편 주위를 산화지르코늄 박막으로 차단하여 시편과 실험장비는 항상 전기적으로 절연이 되게 하였다. 실험 전에는 항상 상온에서 고순도(99.999%) 질소를 주입하여 1시간 동안 용존산소를 제거하였다. 변위측정은 인장축에 연결된 LVDT(Linear Variable Differential Transformer)로 측정되며 변위와 하중값은 PC에 설치된 Labview 프로그램을 이용해 저장하였다. 고온에서 압력용기내부의 고압에 의해 발생하는 하중을 보상하기 위해 압력용기의 인장축 연결 부위에 압력균형(Pressure balancing) 기능이 설계되어 있어서 압력경계에 걸리는 하중을 제거한다.

CERT 시험에 사용된 재료의 기계적, 화학적 성질은 Table 3-2-15와 같다. 시편 재료인 Alloy 600 MA는 외경 3/4 inch(19.05 mm), 두께 1/24 inch(1.058 mm)의 규격을 갖는 튜브재료이며 960°C에서 10분간 mill annealed 열처리 조건을 거쳤다. Alloy 600 MA 튜브 단면을 길이방향으로 3등분하여 Fig. 3-2-4의 설계에 따라 CERT 인장시편으로 제작되었다.

시험용액은 전도도가  $1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  이상인 초순수에 NaOH를 첨가하여 상온에서

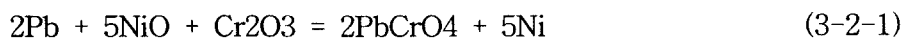
pH를 조정하였고, 실험은 염기성 분위기인 pH 10과 중성인 pH 7로 수행하였다. 납 농도는 PbO 분말 형태로 1,000 ppm이 되도록 하였고, 300°C에서  $2 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1} (2 \times 10^{-4} \text{ mm/min})$  속도로 CERT 실험을 실시하였다. 실험 후 주사전자현미경 (SEM)으로 시편 파단면을 관찰하고 SCC 면적 비율을 계산하였다.

## (2) 실험결과 및 고찰

인가전위를 Ag/AgCl(0.1N KCl) 외부기준전극으로부터 100 mV에서 -1100 mV 까지 변화시키면서 CERT 시험을 수행하였다. 각 인가전위에 따른 Alloy 600 MA 재료의 하중-변위 곡선의 변화는 Fig. 3-2-5와 Fig. 3-2-6에 나타낸바와 같다. Fig. 3-2-7부터 Fig. 3-2-13까지 pH 10 염기성 분위기에서 CERT 시험한 시편들의 파단면 SEM 사진이며, Fig. 3-2-14는 pH 7 중성분위기에서 부식전위를 -750 mV 인가하면서 CERT 실험을 한 후 시편 파단면을 찍은 SEM 사진이다. 파단면에서 응력부식균열에 의한 파면이 입계균열(Intergranular Stress Corrosion Cracking: IGSCC) 형태로 시편 표면으로부터 생성 전파되고 있으며 이는 ductile 파단면과 구분 된다. 전체 파단면적에 대한 SCC 균열면적의 비율을 계산하여 그래프로 나타내면 Fig. 3-2-15와 같고, 이를 같은 실험조건에서 구한 Alloy 600 MA 재료의 분극특성과 겹쳐서 그려보면 Fig. 3-2-16과 같이 Alloy 600 MA 재료의 전기화학적 특성에 따른 PbSCC 거동 변화를 나타내는 그래프를 얻을 수 있었다. 그래프에서 알 수 있듯이 1,000 ppm 농도의 납을 첨가한 300°C, pH 10 용액에서 대략 100 mV부터 -500 mV까지 Alloy 600 MA의 표면에 부동태 산화막이 형성되며 이 전위구간에서는 PbSCC가 관찰되지 않았다. PbSCC는 활성-부동태 전이 영역 이하 전위에서 발생하기 시작하여 입계전류밀도가 발생하는 전위 근처인 -650 mV 근처에서 PbSCC 면적비율이 최대값인 41.3%로 나타났다. 그 이후 -900 ~ -950 mV 근처까지 PbSCC가 감소되었다가 그 이하 전위수준으로 떨어지면 PbSCC가 다시 증가하는 모습을 보여준다. Alloy 600 MA 분극곡선에서 부식전위인 -950 mV 근처에서 %PbSCC는 약 6% 내외의 낮은 SCC가 관찰되었으며 이는 음극반응과 양극반응이 평형을 이루는 부식전위에서 PbSCC가 다소 감소함을 보여준다. 그 이하의 음극분극 반응이 이루어지는 부식전위 이하의 전위 영역에서 PbSCC가 다시 증가하는 것으로 보인다.

pH 7 중성분위기에서 CERT 실험한 결과 Fig. 3-2-14와 같이 -500 mV와 -750 mV에서 응력부식균열이 발견되었다. 특히 -500 mV 전위에서 pH 10인 염기성 분위기에서는 SCC가 발견되지 않았으나 오히려 중성에서 실험한 결과 약 5% 정도의 PbSCC가 발생하였고 -750 mV 전위영역에서도 약 26%의 PbSCC가 발생하였

다. 이 실험 결과는 중성에서도 PbSCC가 발생하고 염기성 분위기보다 균열정도는 약하지만 Alloy 600 MA의 전기화학적 특성에 대해 비슷한 경향을 보이는 것으로 해석된다. Miglin[3-2-1] 등의 Alloy 600 재료의 SCC 시험결과에 따르면 납이 첨가된 산성 분위기에서는 시편 두께의 16% 이하 깊이를 갖는 IGA 균열이 주로 발생하였고, 중성으로 갈수록 IGSCC로 발전하다가 염기성 분위기에서 TG/IGSCC의 혼합된 균열형태를 보여주며 균열길이는 시편 두께의 35% 부터 87% 깊이까지 관찰되었다. 본 실험에서도 균열의 과단면을 SEM으로 관찰한 결과 대부분 IGSCC 또는 TG/IGSCC 혼합균열 형태를 보이고 있다. 또한 Miglin은 산성과 염기성 분위기에서 균열형태의 변화와 수용액에서 열역학적으로 납이 안정화되는 상태가 서로 밀접한 관련이 있음을 주장하고 있다. 고온의 납 용액의 Pourbaix diagram에서 산성일 때 수소 용출선(Hydrogen evolution line)이  $Pb^{+2}$  이온으로 용해되는 영역에 있게 되고 이 때 주로 IGA 또는 IGSCC가 발생하지만 pH 10의 염기성 조건에서 Hydrogen evolution line이 금속상태의 납(metallic Lead)으로 안정화되는 전위 영역에 있게 되며 이때 빠르게 진행되는 TG/IGSCC가 발견한다. Miglin은 이때 가능한 반응식으로 다음과 같이 제시하며 lead chromate와 metallic nickel이 생성될 것으로 예상하고 있다.



고온(300℃)의 pH 10 염기성 분위기에서 얻은 분극곡선(Fig. 3-2-15)을 보면 본 연구에 사용된 Alloy 600 재료의 부식전위는 SHE 기준으로 약 -1.1 V로 이 전위 영역은 Pourbaix diagram에서 납이 열역학적으로 금속상태(metal lead)로 안정되는 영역에 해당된다. 따라서 Alloy 600 재료의 TG/IGSCC 발생은 고온의 염기성수용액에 녹아있는 이온 상태의 납보다 금속상태의 납이 중요한 역할을 하는 것으로 생각된다.

### (3) 결론

납이 1,000 ppm 농도로 첨가된 300℃ pH 10 용액에서 Alloy 600 MA 재료에 대해 CERT 실험한 결과 0.1N KCl Ag/AgCl 참조전극 기준으로 -500 mV 이상의 영역에서 부동태 산화막이 형성되며 PbSCC의 발생이 억제되었다. PbSCC는 부동태 천이 영역인 -520 mV 이하의 전위영역에서 발생하였으며, 임계전류밀도가 발생하는 1차 과부동태 전위 근처에서 전체 과단면의 최대 40% 이상의 면적을 갖는 가장 심각한 PbSCC가 관찰되었다. Alloy 600 MA의 부식전위 영역에서 PbSCC의 발생이 감소하였고 음극분극 반응이 일어나는 그 이하의 전위영역에서는 PbSCC가 다

시 증가하였다. 이상과 같이 Alloy 600 MA 재료의 인가전위에 따른 PbSCC 저항성 변화를 관찰하고 PbSCC 발생 전위 영역을 확인하였다.

#### 다. RUB시편 장입 응력부식시험

##### (1) 실험방법

현재 원전 증기발생기 전열관 재료로 사용 중이거나 사용할 예정인 Alloy 600 MA, TT, HTMA, Alloy 690 TT, Alloy 800 합금의 PbSCC 저항성을 평가하기 위해 mRUB 시편을 제작하여 장입실험을 장기간 수행하였다.

각 재료의 물리적 성질 및 화학적 조성은 Table 3-2-16, 17과 같다. 균열 생성을 촉진하기 위해 변형된 reverse U-bend(mRUB) 시편을 Fig. 3-2-17과 같이 제작하였다. 튜브재료의 길이방향으로 2등분 절단한 후 gauge length 25 mm인 인장시편을 제작하고 인장시험기를 이용하여 상온에서 길이 방향으로 20% 인장변형을 가하였다. 3-Point bending 장치를 사용하여 reverse U-bend 시편을 만든 후 Alloy 600 또는 Alloy 800 합금으로 제작한 볼트와 너트를 체결하여 응력을 가하였다. 이때 시편의 전기적 절연을 위해 시편과 볼트 사이에 산화 지르코니아 와셔를 설치하였다. 응력부식 시험은 초순수에 수산화나트륨(NaOH) 10% 첨가한 염기성 용액에 각 재료별 mRUB 시편을 Alloy 600 MA 판재로 자체 제작한 시편걸이에 장착한 다음 Ni 금속으로 제작된 압력용기에 넣고 일정한 기간 동안 315°C 온도가 되도록 하였다. 모든 SCC 실험은 시작 전에 3시간 동안 질소 퍼징으로 용존산소를 제거한 후 수행되었다. 응력부식 시험은 납을 첨가하지 않은 경우와 PbO 분말을 1,000 ppm 넣은 경우, 그리고 PbO와 SiO<sub>2</sub>를 각각 1,000 ppm씩 첨가한 경우에 대해 실험하였다. 10일 또는 20일 간격으로 입체현미경으로 시편을 검사하여 SCC가 발생할 때까지 장입시험을 수행하였다. SCC 실험 후 균열이 발생한 시편의 단면을 절단하여 5% 질산용액에서 전해에칭을 하였고 광학현미경으로 균열 형태(crack morphology)를 관찰하였다.

##### (2) 실험결과 및 고찰

원전 증기발생기 전열관 재료들의 PbSCC 저항성을 비교 평가하기 위해 mRUB 시편을 이용하여 SCC 시험을 실시하여 Fig. 3-2-18, 3-2-19와 같은 결과를 얻었다. 그래프에서 '1/2' 또는 '2/2' 숫자는 '균열시편 개수/전체 시편 개수'를 나타낸다. Fig. 3-2-18은 납이 첨가되지 않은 순수한 10% NaOH 용액에서 315°C 온도로 실험한 결과이다. Alloy 600 재료는 모두(MA, TT, HTMA) 40일 실험기간 동안 균열이 발생하였으며, Alloy 800 재료는 2개의 mRUB 시편 중 30일과 60일에 각각 1

싹 시편에서 SCC가 발생하였다. Alloy 690 TT 재료 시편에서는 60일 장입 시험기간 중 입체 현미경을 통한 육안 검사에서 균열이 관찰되지 않았다. 같은 실험 조건에 1,000 ppm 농도의 납을 첨가했을 때(Fig. 3-2-19) TT재료를 제외한 Alloy 600 재료에서 PbSCC가 발견되지 않았고 오히려 Alloy 690 TT와 Alloy 800 시편에서 SCC 균열이 발생하였다. 특히 Alloy 690 TT 재료인 경우 10일 만에 급격한 SCC가 발생하였고 SiO<sub>2</sub>를 첨가했을 때도 Alloy 690 TT는 모두 20일 이내에 SCC가 관찰되었다. 이 실험에는 Table 3-2-16과 3-2-17에 나타낸 바와 같이 Heat No.와 그에 따른 약간의 조성 성분이 다른 Alloy 690 TT(a), (b) 시편을 각각 2개씩 따로 제작하여 실험하였으나 별 차이 없이 모든 시편에서 비교적 짧은 실험기간 동안에 PbSCC가 발생하였다. PbO와 SiO<sub>2</sub>를 각각 1,000 ppm 첨가한 경우 120일 동안의 시험기간 중 Alloy 600과 Alloy 800 재료에서는 PbSCC가 발견되지 않았다. 실험 분위기에 PbO 한 가지만 존재할 때 보다 PbO + SiO<sub>2</sub>가 함께 존재할 때 Alloy 600과 Alloy 800에서 SCC 발생이 감소하는 것으로 보인다. 이와 같이 Alloy 600과 Alloy 690 재료의 PbSCC 저항성이 기존에 알려져 있는 실험 결과와 상당한 차이를 보이고 있다. 일반적으로 Alloy 690 재료가 PbSCC를 비롯하여 대부분의 조건에서 Alloy 600 재료에 비교해서 더 우수한 특성을 갖고 있는 것으로 인식되어 왔다. 그러나 본 실험에서 Alloy 690과 Alloy 800 재료는 PbSCC에 대해 매우 취약한 것으로 나타났다. 이는 고농도의 납과 고염기성 분위기(1,000 ppm, 10% NaOH)에서 실험하였고, RUB로 제작되는 시편에 20% 냉간 인장응력을 가하여 재료에 이미 상당한 정도의 변형이 가해진 상태로 고온 SCC 실험을 실시하였고 이로 인해 전열관 재료들의 SCC 특성이 본 실험결과와 같이 나타나게 된 요인으로 작용한 것으로 추측된다. Castano-Marín [3-2-2] 등은 Alloy 600MA와 Alloy 690 TT, Alloy 800 재료로 제작된 C-ring 시편에 2% 변형을 가하여 350℃의 고온에서 실험한 결과 비슷한 결과가 나타났다. 10% NaOH 염기성 용액에서 500시간 동안 SCC 실험했을 때 0.1M PbO를 첨가한 경우 PbO가 없는 경우보다 Alloy 600MA 시편의 균열길이가 감소하였고 Alloy 690 TT의 PbSCC는 100% 관통균열로 진행되었다. 시편의 응력상태가 전열관 재료의 PbSCC에 중요한 영향을 끼치는 것으로 생각되며 이와 함께 납 농도와 실험 온도 등의 조건이 각 전열관 재료의 PbSCC에 작용하는 영향에 대해서 앞으로 더 많은 연구가 필요할 것으로 생각된다.

시편의 단면을 질산 전해 에칭을 한 후 광학현미경으로 분석한 결과 Fig. 3-2-20, 3-2-21과 같은 균열 단면 사진을 얻었다. Fig. 3-2-20은 PbO를 첨가하지 않은 10% NaOH 용액에서 315℃로 실험한 결과이며 Fig. 3-2-21은 10% NaOH 용

액에 1,000 ppm PbO를 첨가하였을 때 SCC 시험한 결과이다. 순수 10% NaOH 용액 조건 실험에서 Alloy 600 MA와 TT, HTMA는 모두 입계응력부식균열(Intergranular Stress Corrosion Cracking; IGSCC) 형태를 보이며 Alloy 690 TT는 IGSCC로 진행되다 약간의 입내균열(Transgranular Stress Corrosion Cracking; TGSCC)이 섞여 있는 형태를 보여주고 있다(Fig. 3-2-20). Fig. 3-2-21에서 보이는 바와 같이 PbO를 첨가한 조건에서도 Alloy 600 재료는 모두 IGSCC로 균열이 전파된 반면 Alloy 800과 Alloy 690 TT 재료는 완전한 TGSCC 형태를 보여준다. 1,000 ppm PbO 첨가 조건에서 실험한 시편의 파단면 SEM 사진(Fig. 3-2-22)에서도 TGSCC를 확인할 수 있었다.

### (3) 결론

증기발생기 전열관 재료인 Alloy 600 MA와 TT, HTMA, Alloy 800 그리고 Alloy 690 TT에 대한 PbSCC 저항성을 mRUB 시편으로 315℃, 10% NaOH 용액에서 실험한 결과 PbO가 1,000 농도일 때 Alloy 600 재료에 비해 Alloy 690 TT와 Alloy 800 재료의 PbSCC 저항성이 감소하였다. PbO와 SiO<sub>2</sub>가 각각 1,000씩 혼합된 경우 Alloy 600과 Alloy 800 재료의 PbSCC 발생은 감소하였으나 Alloy 690TT에서는 빠른 PbSCC가 발생하였다. 본 연구에서 Alloy 600 재료는 납 첨가 유무에 관계없이 모두 균열 전파는 IGSCC를 보여주었고, Alloy 690TT와 Alloy 800 재료에서는 PbO 첨가시 TGSCC로 전파되었다. 전열관 재료에 따른 PbSCC 저항성 변화와 균열형태 전환의 상관관계에 대한 자세한 연구가 필요하다.

## 3. 황이온 성분 에 의한 응력부식시험 평가자료 생산

### 가. 연구배경

황성분은 원자력발전소(원전) 증기발생기 2차측에서 발견되는 주요 불순물중 하나이다[3-2-3]. 공급수, 냉각수 누설, 이온교환수지 누설 그리고 오일의 분해 등에 의해 2차측 계통에 유입된 황성분은 증기발생기 틈새에서 입계부식(IGA) 이나 입계응력부식균열(IGSCC)을 일으킨다고 보고되고 있다. 2차측 hideout-return 시험자료에서 가장 많이 발견되는 황성분은 sulfate(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 인데 이 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(+6가)는 증기발생기 환원성 가동분위기에서 더 낮은 원자의 황성분들로 환원된다. 특히 이 환원된 황성분들 중에 sulfide (S<sup>2-</sup>)는 alloy의 주성분인 Ni과 먼저 반응하여 nickel sulfide (NiS)를 생성한다. 따라서 금속의 표면에서 보호 역할을 하는 산화막

생성을 방해하여 IGA/IGSCC를 일으키는 원인이 된다[3-2-4]. 본 시험에서는 0.01 M과 0.1 M 농도의  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (+6가),  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ (+2.5가),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (+2가) 및  $\text{NaHS}$ (-2가) 용액을 사용하여 환원된 황성분이 증기발생기 전열관 재료들의 SCC 저항성에 미치는 영향을 RUB (Reverse U-bend) 시편을 사용하여 평가하였다.

## 나. 실험방법

### (1) 시험장치 및 시편제작

전기화학 특성시험은 10 mm x 12 mm 판상의 시편을 사용하여 0.01 M 과 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  탈기된 용액으로 시험하였다. 용액의 pH는 조절하지 않았다. 기준전극은 외부형  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ 을 상대전극은 pt를 사용하였으며 시험 전 99.999%의 질소로 3시간 동안 탈기한 후 온도를 올렸다. 부식전위보다 0.2 V 낮은 전위에서 음극 반응시켜 표면 산화막을 제거하였고 부식전위에서 600 초 동안 유지한 후 양극 방향으로 주사하였다. 주사속도 (scan rate)는 0.5 mV/sec로 정하였다. 제 시험에는 다른 시편을 사용하였다. RUB를 이용한 SCC 시험 시편은 관을 길이 방향으로 반으로 와이어 커팅한 후 직경 1"의 원형 mendrel을 갖는 bender를 사용하여 시편의 반원 형태를 유지하면서 내경방향을 바깥쪽으로 향하도록 구부린 RUB 시편을 종류별로 2개씩 제작하였으며 그 형상은 Fig. 3-2-17에 나타냈다. 갈바닉 부식을 방지하기 위해 지르코니아 와셔를 사용하였고 Alloy 600 재료로 만든 볼트와 너트를 사용하여 응력을 주었다. 응력부식시험은 Hastelloy C-276 으로 제작된 1 갤론의 압력용기를 사용하여  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$  그리고  $\text{NaHS}$ 의 0.01 M 과 0.1 M 탈기된 용액으로 340°C의 부식전위에서 수행하였다. 20 일 간격으로 균열검사를 하였으며 균열이 관찰된 시편은 저속 다이아몬드 날 절단기로 절단하여 광학현미경 및 주사전자현미경으로 균열생성여부 와 전파양상을 관찰하였다. 침전물들은 X-선 회절분석기로 분석하였다.

### (2) 실험재료

분극 시편으로 현재 증기발생기 전열관 재료로 사용되고 있는 상용합금인 Alloy 600, 690 그리고 800 재료를 사용하였으며, 외경 3/4"(19.05 mm), 두께 1/24"(1.058 mm)의 관 재료로서 화학적 그리고 기계적 특성은 Table 3-2-16, 3-2-17에 나타난 바와 같다. 그리고 시험조건은 Table 3-2-18에 기술하였다.

## 다. 실험결과 및 고찰

### (1) 전기화학특성시험

Fig. 3-2-23 (a)는 300℃에서 0.01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 탈기된 용액에서 Alloy 600 MA, Alloy 690 TT, 그리고 Alloy 800 MA의 분극곡선을 보인 것이다. 부식전위는 Alloy 600 MA, Alloy 690TT, 그리고 Alloy 800 MA 순으로 부동태 전류밀도는 Alloy 800 MA, Alloy 600 MA, 그리고 Alloy 690 TT 순으로 높았다. 1차 과부동태 붕괴전위는 Alloy 690 TT가 -0.05 V로 가장 낮았으며 Alloy 600 MA 와 Alloy 800 MA는 비슷한 값을 보였다. Fig. 3-2-23 (b)는 300℃에서 0.1 M 용액에서의 분극곡선으로 부식전위와 부동태 전류밀도의 크기순서는 0.01 M 용액에서의 경우와 같았다. 임계전류밀도는 Alloy 600 MA가 가장 큰 값을 보였다. 1차 과부동태 붕괴 전위는 -0.15 V로 Alloy 600 MA 와 Alloy 800 MA가 비슷한 값을 보였다. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 농도가 증가함에 따라 부식전위는 낮아졌으나 부동태 전류밀도는 상당히 증가하였다. 1차 와 2차 과부동태 붕괴전위도 낮아졌다. Alloy의 Ni 성분이 OH<sup>-</sup> 와 결합하여 부동태를 형성하는 것 보다 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 와 결합하는 것이 더 안정하므로 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도가 증가할수록 부동태는 더 불안정하게 된다[3-2-5].

## (2) SCC 시험

Table 3-2-19는 340℃, 0.01 M과 0.1 M의 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 탈기된 용액에서 RUB를 이용한 증기발생기 전열관 재료들의 SCC 시험 결과들이다. Alloy 600 MA는 0.01 M 용액에서 2160 시간 후에 IGSCC가 관찰 되었으며 0.1 M 용액에서는 1440 시간 후에 IGSCC가 관찰되었다. Alloy 600 MA 외에는 0.01 M과 0.1 M 용액에서 각각 6000 시간과 4800 시간 동안 균열이 발생하지 않았다. Table 3-2-20은 340℃, 0.01 M의 Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 탈기된 용액에서 증기발생기 전열관 재료들의 SCC 시험 결과들이다. Alloy 600 MA 와 Alloy 600 TT는 240 시간 만에 2개의 시편 모두에서 IGSCC가 관찰 되었으며 Alloy 800 MA는 3120 시간에 시편 1개가, 3600 시간 후에 나머지 시편 한 개에서 IGSCC가 발생하였다. Alloy 690 TT는 6000 시간 동안 SCC가 관찰되지 않았다. Table 3-2-21은 340℃, 0.01 M 과 0.1 M의 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 탈기된 용액에서 증기발생기 전열관 재료들의 SCC 시험 결과들이다. Alloy 600 MA는 0.01 M 용액에서 3600 시간 후에 1개의 시편에서, 4500 시간 후에 나머지 시편 한 개에서 IGSCC가 관찰되었다. Table 3-2-22는 340℃, 0.01 M의 NaHS 탈기된 용액에서 증기발생기 전열관 재료들의 SCC 시험 결과들이다. Alloy 600 MA는 960 시간 만에 2개의 시편 모두에서 IGSCC가 관찰 되었으나 나머지 시편들에서는 2880 시간 동안 SCC가 관찰되지 않았다. SCC 시험결과 Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(+2.5가), NaHS(-2가), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(+6가), 그리고 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(+2가) 순으로 SCC 민감성이 감소하였다. 본 시험 결과들은 다른 논문들에서 보고 된 황성분들의 원자가가 낮을수록 SCC 민감성이 증가한



다는 보고들과는 일치하지 않았다[3-2-6].  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 그리고 NaHS 용액에서는 시험이 끝난 후 유독한 황화수소( $\text{H}_2\text{S}$ ) 냄새가 심하게 났으며 wastage도 많이 발생하였다. 시편들의 침전물들을 XRD로 분석한 결과 각각  $\text{Ni}_7\text{S}_6$ ,  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ , 그리고 FeS 와  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ 로 나타났다. 황성분들은 시험용액에 환원제를 넣지 않았는데도 다른 원자가들로 환원되었음을 알 수 있었다. 시험한 시편들을 주사전자현미경으로 관찰하였는데 그 파단면에 나타난 균열형태는 grain boundary를 따라 형성된 IGSCC였다.  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$  용액에서 Alloy 600 MA, Alloy 600 TT, Alloy 800, 그리고 Alloy 690 TT 순으로 SCC 저항성이 증가하였다. Alloy 600 MA 와 Alloy 600 TT는 시험 기간 때문에 균열시간 차이를 정확히 알 수 없었다. 이 결과로부터 Alloy의 Cr 성분이 증가함에 따라 SCC 저항성이 증가함을 알 수 있었다. Marcus는 황이온들은  $\text{OH}^-$  이온들의 자리를 차지하여 Ni과 안정한 결합을 이룬다고 보고하였다[3-2-5]. Alloy 600 MA에서 황이온은 우선적으로 Ni과 결합하는 반면에  $\text{OH}^-$  이온은 Cr과 결합하게 된다. 따라서 Ni 함량이 제일 많은 Alloy 600 MA는  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 그리고 NaHS 용액에서 모두 SCC를 보였다. 황이온이 Ni과 결합하여 다공성의 불안정한 NiS 산화막을 형성하고  $\text{OH}^-$  이온도 Cr과 단단한 산화막을 이루지 못하게 된다. 따라서 불안정한 산화막이 깨어짐에 따라 그 사이로 금속용해가 시작되어 SCC가 가속화된다. 본 시험에서 증기발생기 전열관 재료들을 황성분 종류와 농도에 따라 SCC 민감성을 평가하였는데 황성분들이 낮은 원자가로 환원되었을때 SCC 민감성이 증가하였다.

#### 라. 결론

- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  용액에서의 증기발생기 전열관 재료들의 분극곡선들은 농도가 진할수록 임계전류밀도가 증가하였으며 1차 과부동태 붕괴전위는 낮아졌다. 이 결과들은 응력부식시험결과들과 일치하였다.
- 황성분에 의한 응력부식시험에서 용액의 농도가 0.1 M 일 때  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 < \text{NaHS} < \text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  순으로 SCC 민감성이 감소하였다.
- 0.01 M  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$  용액에서 응력부식시험은 Alloy 600 MA, Alloy 600 TT > Alloy 800 MA > Alloy 690 TT 순으로 SCC 저항성이 증가하였다.
- 본 시험자료들은 원전 2차측 수화학 관리에 도움이 될 것으로 예상된다.

## 4. 염기성 분위기 응력부식 억제 시험 및 평가

### 가. 서론

원전 증기발생기에서 전열관은 원자로에서 가열된 1차측 고온의 열을 터빈계통으로 연결된 2차측 냉각수에 전달하면서 방사능을 차폐하는 기능을 한다. Alloy 600 또는 Alloy 690 합금으로 제작된 전열관은 열전달 효율을 높이기 위해 튜브 두께가 1~1.2 mm 정도로 얇고 1차측과 2차측의 가혹한 조건에서 가동되기 때문에 외부 환경적 요인에 의한 손상 가능성이 높다. 현재 가동 중인 원전에서 증기발생기 전열관의 손상으로 인한 관막음은 계속 증가하고 있고 증기발생기의 설계수명 동안 가동을 계속하기 힘든 실정이다. 이러한 증기발생기 건전성을 높이기 위해서는 전열관 손상을 일으키는 여러 가지 인자들에 대해 수화학적 연구를 통한 수질 환경 평가와 함께 가동 중 증기발생기 냉각계통의 정밀한 수화학적 제어 기술 개발이 요구된다. 증기발생기 전열관 손상은 주로 응력부식 균열이 발생함으로써 일어나는데 이를 억제할 수 있는 응력부식 억제제를 개발함으로써 증기발생기 가동 수명 연장을 기대할 수 있다.

본 연구에서는 원전 증기발생기 전열관의 응력부식 손상을 줄일 수 있을 것으로 예상되는 여러 가지 후보 물질들을 고온의 염기성 분위기에서 각 전열관 재료별로 제작된 mRUB 시편 장입을 통한 SCC 시험평가를 수행하였다.

### 나. 실험방법

실험에 사용된 각 재료의 물리적 성질 및 화학적 조성은 Table 3-2-16, 17에 나타낸 바와 같다. 균열 생성을 촉진하기 위해 설계된 modified reverse U-bend (mRUB) 시편을 Fig. 3-2-17과 같이 제작하였다. 튜브재료의 길이방향으로 2등분 절단한 후 gauge length 25 mm인 인장시편으로 제작하여 인장시험기를 이용하여 상온에서 20% 인장변형을 가하였다. 3-Point bending 장치를 사용하여 reverse U-bend 시편을 만든 후 Alloy 600 또는 Alloy 800 합금으로 제작한 볼트와 너트를 체결하여 응력을 가하였다. 이때 시편의 절연을 위해 시편과 볼트 사이에 산화 지르코니아 와셔를 끼웠다. 응력부식 시험은 초순수에 수산화나트륨(NaOH) 10% 첨가한 염기성 용액에 각 재료별 mRUB 시편을 Alloy 600 금속으로 제작한 시편걸이에 장착한 다음 Ni-200 합금으로 제작된 압력용기에 넣고 315℃ 온도에서 일정 기간 동안 장입실험을 하였다. 모든 SCC 실험은 시작 전에 3시간 동안 질소 퍼징으로 용존산소를 제거한 후 수행되었다. SCC 시험은 부식억제제를 첨가하지 않은 경

우와 부식억제제로  $\text{TiO}_2(\text{P25})$  또는 TyzorLA, anatase form  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeB}_6$ 를 각각 1 g/L씩 첨가 한 경우에 대해 실험하였다. 실험에 사용된  $\text{TiO}_2(\text{P25})$ 는 Degussa P25 제품으로 분말형태로서 주요 성분 및 특성은 Table 3-2-23에 보인 바와 같다. Dupont사 제품인 TyzorLA는 Dihydroxybis(Ammonium lactato) titanium 50%와 수용액 50% 성분이며 상온에서 안정한 성질을 갖고 있다.  $270^\circ\text{C}$ 에서 TyzorLA를 노출시키면 모든 lactate가 분해되어 Ti과 48~73%의 농도를 갖는 유기성분 (acetate)으로 분해된다. Anatase form titanium dioxide는 일본 JUNSEI chemical. 제품으로 extra pure 98.5% 순도이며 평균 입자크기는  $0.3\sim 0.4\ \mu\text{m}$ 이다. CERAC in. 제품인  $\text{CeB}_6$ 는 Ce 68%, Al 0.02%, Fe 0.03%, Ti 0.02%, Ca <0.01% 성분으로 구성되며, Fisher size(APS)로  $4.03\ \mu\text{m}$ 의 크기를 갖고 있다. SCC 실험 도중 일정한 간격으로 실험을 중단한 후 시편을 적출하여 입체현미경으로 시편을 검사하였다. 검사가 끝난 시편 중 SCC가 발견되지 않은 시편을 다시 압력용기에 장입하여 균열이 발생할 때까지 시험을 수행하였다. SCC 실험 후 균열이 발생한 시편의 단면을 절단하여 5% 질산용액에서 전해에칭을 하였고 광학현미경으로 균열 형태 (crack morphology)를 관찰하였다. 레이저 입도 분석기와 Rigaku D/Max-III B X-ray Diffractometer(XRD)를 이용하여  $\text{TiO}_2$ 의 입자 크기 및 결정 구조를 분석하였다.

부식억제제의 틈새침투 특성을 알아보기 위해 Fig. 3-2-25와 같이 Alloy 600 판상 시편에 여러 크기의 간격을 갖는 틈새를 모사한 시편을 고안하여 사용하였으며 시편 제작시 와이어 방전 가공으로 틈새 간격의 정확도를 높였다. 시험 후 부식억제제의 침투 정도는 AES(Auger Electron Spectroscopy) 분석으로 해석 하였다. AES 분석위치는 Fig. 3-2-15에서 틈새 입구에 해당하는 A-A 선으로부터 2.5 mm 이내영역을 'edge'로 표시하고 시편내부 중간 부분을 'middle'로 구분하여 각각 표면 성분을 분석하였다. 부식억제제 침투 특성 시험을 위해 1 gallon 용량의 압력용기에 초순수로 제조한 1% NaOH 용액에  $\text{CeB}_6$ 를 2 g/L 첨가하여  $150^\circ\text{C}$  온도에서 72 시간 장입시험을 하였다. 시험 후 시편을 절단하여 표면을 AES 장비로 분석하였다.

#### 다. 실험결과 및 고찰

LS particle size analyzer로  $\text{TiO}_2(\text{P25})$  입자 크기 분포를 분석하여 Fig. 3-2-26 그래프 결과를 얻었다. 평균 입경과 표면적은 각각  $0.857\ \mu\text{m}$ 와  $50\pm 15\ \text{m}^2/\text{g}$ 이다. 그래프에서 KAERI로 표시되는 자료는 본 연구소에서 자체 생산된  $\text{TiO}_2$ 분말이며, P25로 표시된  $\text{TiO}_2$ 가 본 실험에 사용된 Degussa 제품이다.  $\text{TiO}_2(\text{P25})$ 의 입자 분

포는 그래프에 나타난 바와 같이 두 가지 결정 형태를 갖고 있으며 XRD 분석을 통하여 anatase가 약 82%, rutile이 약 18%로 구성되어 있는 것으로 분석되었다. Fig. 3-2-26 그래프의 입자크기 분포에서 약 0.07  $\mu\text{m}$ 와 1.05  $\mu\text{m}$ 에서 peak가 나타나는데 보통 anatase는 rutile보다 입자크기가 작으므로 본 실험에 사용된  $\text{TiO}_2$ 의 결정구조별 평균입자 크기는 대략적으로 anatase 0.07  $\mu\text{m}$ , rutile 1.05  $\mu\text{m}$ 로 유추할 수 있다.

부식억제제를 첨가하지 않고 10% NaOH 염기성 용액에서 315 $^{\circ}\text{C}$ 로 SCC 시험한 결과는 Fig. 3-2-18과 같다. 같은 조건인 315 $^{\circ}\text{C}$  온도의 10% NaOH 염기성 용액에  $\text{TiO}_2(\text{P25})$ 와  $\text{CeB}_6$ , TyzorLA, anatase  $\text{TiO}_2$ 를 첨가한 후 실험했을 때 Fig. 3-2-27과 같은 결과를 얻었다. Fig. 3-2-18에서 모든 Alloy 600 합금의 균열 발생 기간이 40일이었으며, Alloy 800은 30일과 60일에 각각 시편 1 개씩 균열이 발생하였다. Alloy 690 TT에서는 60일 이상 실험 기간 동안 균열이 발견되지 않았다. 이와 비교하여  $\text{TiO}_2(\text{P25})$ 를 첨가한 Fig. 3-2-27(a)에서 Alloy 600 MA는 2개중 1개의 시편이 50일로 균열 발생기간이 연장 되었으며 Alloy 600 TT는 60일과 90일에 각각 시편에서 균열이 관찰되었다. Alloy 600 HTMA 시편도 2개 모두 50일 만에 균열이 발견되었다. Alloy 800은 60일에 1개, 80일에 1개씩 균열이 관찰되었으며, Alloy 690 TT에서는 90일 이상 균열이 발견되지 않았다.  $\text{CeB}_6$ 를 첨가한 실험결과인 Fig. 3-2-27(b)에서 Alloy 600 MA는 50일과 60일에 각각 1개씩 시편에서 균열이 검출되었으며, Alloy 600 HTMA 1개 시편에서 70일 후 검사에서 균열이 발견되고 나머지 시편에서는 Alloy 600 TT, Alloy 690 TT와 함께 균열이 발견되지 않았다. 그러나 Alloy 800은 30일 미만의 실험 기간 동안에 모든 시편에서 SCC균열이 발생하였다. TyzorLA를 첨가한 결과인 Fig. 3-2-27(c) 그래프는 모든 전열관 재료가 40일 또는 50일에 균열이 발생함을 보여주고 있으며, Fig. 3-2-27(d)에서 보는 바와 같이 anatase form  $\text{TiO}_2$ 는 Alloy 800을 제외한 모든 Alloy 600 시편에서 40일 만에 균열이 발생하여 SCC 억제 효과가 작았다.  $\text{TiO}_2(\text{P25})$  첨가 하에 수행한 SCC 실험 시편을 절단하여 에칭한 후 단면을 광학현미경으로 분석한 결과가 Fig. 3-2-28이다. 부식억제제를 첨가하지 않고 실험한 결과인 Fig. 3-2-20 미세구조 사진과 마찬가지로  $\text{TiO}_2$ 를 첨가했을 때도 Alloy 600과 Alloy 800의 균열 양상은 IGSCC로 진전됨을 알 수 있다. Fig. 3-2-29는 부식억제제를 첨가하지 않은 SCC 시험 중에 RUB 시편 표면을 확대 촬영한 사진들이다. 대부분 시편의 표면은 비교적 얇은 산화막으로 덮여 있어서 균열이 발생했을 때 육안으로 잘 관찰된다. 한 가지 특이한 사항은 Alloy 600 TT를 제외한 모든 시편의 균열 방향은 시편을 구부릴 때 발생하

는 응력과 직각 방향으로 진전되었으나 Alloy 600 TT 시편은 응력과 평행한 시편 길이방향으로 균열이 전파되었다는 점이다. Fig. 3-2-30은  $\text{TiO}_2(\text{P}25)$ 를 첨가했을 때 시편 표면의 모습이다. 모든 시편의 표면은 두꺼운 산화막으로 덮여 있으며 이로 인해 미세균열이 발생했을 때 검출해 내기가 쉽지 않았다.  $\text{TiO}_2$  농도에 따라 산화막 두께가 변할 것으로 추측된다.  $\text{CeB}_6$ 를 첨가했을 때 시편 표면사진은 Fig. 3-2-31과 같다. 모든 시편 표면에 광택을 띠는 얇은 산화막이 형성됨을 알 수 있으며, Alloy 800 시편의 균열이 30일 이내의 실험 기간 동안 시편 두께를 완전히 관통하였음을 보여 준다.  $\text{CeB}_6$ 의 침투 특성을 알아보기 위해 1% NaOH 용액에  $\text{CeB}_6$ 를 2 g/L 첨가하여 72시간 동안 150°C 온도로 장입 시험한 후 시편 표면성분을 AES로 분석하여 Fig. 3-2-32와 3-2-33과 같은 결과를 얻었다. 비교를 위해 10% NaOH 용액에서 50일 동안 315°C 온도로 SCC 실험하였던 RUB 시편의 AES 표면 분석 자료를 함께 배열하였다(Fig. 3-2-32(b)). 고온에서 장기간 실험하였던 RUB 시편의 표면에는 상대적으로 얇은 산화막이 형성되었음을 알 수 있다. AES 분석을 통해 Cerium은 검출할 수 없었고 RUB 시편표면에서 약간의 Boron이 검출되었으나 그 양은 무시될 정도로 작았다. 틸새 간격과 깊이에 따른 AES 분석 성분변화의 특별한 경향은 찾을 수 없었다. 위 실험에서 사용된 같은 Alloy 600 판재 시편을 72시간동안 150°C 온도에서 1% NaOH용액에  $\text{TiO}_2$ 를 넣지 않은 경우와 2 g/L를 넣고 부식실험 한 후 AES 분석한 결과는 Fig. 3-2-34와 같다. 부식억제제가 첨가되지 않은 경우(Fig. 3-2-34(a))와  $\text{CeB}_6$ 를 첨가한 실험의 AES 분석결과를 비교해 보면  $\text{CeB}_6$ 가 첨가된 경우 외부 실험용액과의 접촉면에서 가까운 산화층의 Fe 성분이 고갈됨을 보여주고 있다. Ni-Cr 성분이 높은 Alloy 600 계열 합금보다 Fe 성분이 많은 Alloy 800 재료의  $\text{CeB}_6$  첨가시 빠른 SCC 특성을 보이는 것은 이러한 산화층에서의 Fe 성분 고갈이 어떤 역할을 하지 않을까 추측된다. D. H. Hur[2-2-16] 등은 315°C 온도의 10% NaOH 염기성 분위기에서 C-ring 시편으로 SCC 실험을 실시하였는데 시편 표면을 AES로 성분분석한 결과  $\text{CeB}_6$  첨가로 산화막에서 Cr 성분이 증가함을 관찰하였고 이를 통해 SCC 저항성이 향상 된 것으로 보고한 바 있다.

## 라. 결론

증기발생기 전열판 재료인 Alloy 600 MA, TT, HTMA, Alloy 800에 대한 응력 부식억제제 적용성을 mRUB 시편을 이용하여 315°C 온도의 10% NaOH 용액에서 비교 평가하였다. 부식억제제 후보물질로  $\text{TiO}_2(\text{P}25)$ 와 TyzorLA,  $\text{TiO}_2(\text{anatase form})$ ,  $\text{CeB}_6$ 를 첨가하였고 이중  $\text{TiO}_2(\text{P}25)$ 와 TyzorLA,  $\text{CeB}_6$ 의 SCC 억제 효과가

입증 되었으나  $\text{TiO}_2$ (anatase form)의 효과는 거의 없었다.  $\text{CeB}_6$ 를 첨가했을 때 Alloy 600 재료들의 SCC 억제 효과가 가장 좋았으나 Alloy 800에 대해서는 오히려 SCC를 촉진시키는 부작용을 보였다. 같은 Ti화합물인  $\text{TiO}_2$ (P25)와 TyzorLA는 모든 시편의 SCC 저항성이 증가하였으나 상대적으로  $\text{TiO}_2$ (P25)의 효과가 더 좋은 것으로 나타났다. 그러나  $\text{TiO}_2$ (P25)를 포함한 Ti-화합물의 용해도가 매우 낮아서 증기발생기 틸새에서 발생하는 균열에 어느 정도까지 영향을 미칠 수 있는지가 불확실 하고 전열관 표면에 두터운 산화막을 형성하여 부식생성물 또는 Ti 침전물의 증가가 예상되고 이에 따른 단점을 극복하기 위한 연구가 필요하다.

## 제 3 절 증기발생기 Sludge 저감 기술개발

### 1. 서론

증기발생기 sludge 저감 기술을 개발하기 위하여, 증기발생기 내로 유입된 sludge의 조성을 조사하고 이를 저감시키기 위해 국내 원전에서 적용중인 pH 제어제 ETA의 현장적용 경험을 분석하였다. 배관재질의 FAC가 받는 유속과 오리피스 거리, 재질, pH 및 pH 제어제의 영향이 어느 정도인가를 파악하였다. 그 결과는 탄소강(A106 Grade B) 및 저합금강(1Cr-1Mo and 2Cr-1Mo)의 단상 FAC의 의존성으로 도시되었다. 한편, 하이dra진 농도 및 부식억제제 백금 화합물이 탄소강 FAC에 미치는 영향을 예비적으로 고찰하였으며, 아울러 pH 제어제 ETA의 열분해 생성물인 유기산이 터빈강 부식에 미치는 영향을 실험 평가하였다.

### 2. Sludge 유입 원인 평가 및 국내외 ETA 적용경험 분석

Sludge 유입 원인을 평가하기 위하여 2차계통 sludge의 성분들을 조사하였다. Sludge는 금속 또는 금속산화물 형태의 화학조성을 지니며, 그 금속성분들은 각각 1/3 이상을 차지하는 Fe과 Cu, 약 1/20 정도의 Ni, 각각 1% 이하의 Zn, Cr, Al, Ti, Sn, 및 극미량의 불순물로 밝혀져 있다(Fig. 3-3-1 참조). 또한 침적물의 물리적 상태에 따라 hard sludge와 soft sludge로 구분되며, 국내원전 분석데이터의 일례에 의하면, hard sludge는 금속상(metallic phase) Cu를 56%, magnetite 형태의 Fe를 40%, 산화물 형태의 Ni를 2% 정도 함유하고, soft sludge는 이들이 각각 24%, 67%, 6% 정도 함유하고 있다(Fig. 3-3-2 참조). 최근 Cu-함유 계통재질의 대체추세로 볼 때, sludge의 주성분은 magnetite라고 할 수 있으며, 이는 배관재질인 탄소강의 침식-부식(FAC)에 의하여 대부분 생성된다. 따라서 증기발생기 보호를 위한 sludge 저감을 위해서는 magnetite의 생성, 용해, 이동, 침적 등 제반특성 및 배관재질의 FAC 특성을 중심으로 고찰하는 것이 타당하다.

국내에서는 상대휘발도가 크다는 단점을 지닌 ammonia를 대체하여 ETA를 pH 제어제로 사용하기 시작하고 있다. 이 ETA의 국내외 원전적용 경험사례를 분석한 결과로부터, ETA의 배관 FAC와 fouling 저감 및 출력증가에 대한 대체효과를 보면, Fig. 3-3-3에서와 같이, 국내원전 Y 및 해외원전 Diablo Canyon에서 배관 오염

(fouling)이 더욱 감소됨으로서 약 5 MWe의 출력증가를 획득하였다. 국내원전 K에서 ETA를 적용한 경우, Fig. 3-3-4와 같이, ammonia 적용시보다 계통수 내 철분농도가 거의 반 정도로 감소하였으며, ETA 주입농도가 증가시키면 더욱 감소하였다.

배관재질의 보호성 산화물인 magnetite의 생성 및 용해를 저감시키기 위해서는, 온도 및 유속이 상이한 각 계통부위에서의 계통수 pH를 최적화하는 것이 필요하며, 이는 pH 제어제의 상대회발도 특성에 크게 의존한다. 그러나 ETA는 2차계통수의 고온 하에서 열분해도가 상대적으로 크고 최종생성물로서 유기산인 acetic acid, glycolic acid 및 formic acid 등을 생성한다. 따라서 다른 종류의 pH 제어제를 신중히 선정하여 대체하는 것이 바람직할 것이다. 이를 위한 배관재질의 FAC에 대한 pH 제어제의 영향을 비교하는 것이 필요하다.

증기발생기 sludge 저감기술 연구는 기본적인 수화학 인자들과 더불어 magnetite 및 ETA의 특성을 기반으로 수행되어야 한다.

### 3. 아민에 의한 배관 재질 FAC 시험평가

증기발생기 sludge 저감기술 개발을 목적으로, sludge의 생성원인 배관재질 FAC의 반응기구를 살펴보고, 이에 미치는 유속, 오리피스 거리, 계통수-pH 및 pH 제어제의 영향을 고찰하기 위하여, 침식-부식시험루프 내에 조성된 130°C, 무-용존산소, 유속 4 m/sec와 9m/sec, ammonia-pH<sub>25°C</sub> 9.5~10.0의 수화학 환경 하에서 500시간 동안 수행된 시험결과들로부터, 탄소강 FAC 최소화를 위한 적정-pH 범위 및 탄소강 대체재질을 도출하였다.

#### 가. 배관재질 FAC의 반응기구

FAC는 탄소강이나 저합금강 상에 생성된 정상적인 보호성 산화물 층이 유체의 흐름에 의해 물 유체나 수증기 혼합물 내로 녹아드는 과정이다. FAC는 단상(single phase)과 2상(two phase) 유동조건을 지닌 수화학 환경 모두에서 일어난다. 물의 흐름이 산화물 층을 제거하는 데에 필요하기 때문에, FAC는 마르거나 과열된 증기를 운반하는 유로 내에서는 일어나지 않는다.

FAC 과정은 흐르지 않는 물 내에서 일어나는 탄소강의 일반화된 부식(general corrosion) 과정의 확장이다. 이들의 차이는 대부분이 산화물-용액 접촉면



(oxide-solution interface)에서 물 흐름이 미치는 영향이다. 300℃까지에서 보면 FAC는 강(Steel) 표면상의 다공성 magnetite 층 존재를 고려하는 한 쌍의 과정으로 구분될 수 있다[2-3-11].

첫 번째 과정은 산화물-물 접촉면에서 용해성 2가 철 이온을 생성하며 다음의 세 가지 동시작용으로 구분될 수 있다:

- ① 금속성 산화는 어떤 환원전위(reducing potential)를 지닌 물 내에서 철-magnetite 접촉면에서 일어난다.
- ② 2가 철 화학종은 철 표면으로부터 다공성 산화물 층을 통해 물 주류로 확산한다.
- ③ 산화물-물 접촉면에서 magnetite 산화물 층은 수소의 존재에 의해 촉진되는 환원성 과정에 따라 녹는다.

두 번째 과정은 2가 철 이온이 경계층(boundary layer)을 가로질러 대량수 안으로 이동하는 것을 포함한다. 대량수 내의 2가 철 이온 농도는 산화물-용액 접촉면에서의 2가 철 이온 농도에 비하면 매우 낮다. 산화물-물 접촉면을 지나는 물 흐름이 증가한다면 부식률이 증가하게 된다.

이 용해과정은 물의 산화-환원 전위(oxidizing-reducing potential, ORP)에 의해 제어된다. 기본적으로 급수(feedwater)의 환원이 더 클수록, 급수 내에서 측정된 부식생성물의 용해와 생성량이 더 많다. 알칼리성 탈-산소화된 (환원성) (alkaline, de-oxygenated (reducing)) 조건 하에서는 철 용해의 주반응이 pH를 증가시킴으로써 또는 환원성 환경(즉, ORP가 더 높게 된다)을 감소시킴으로써 억제된다. 이것은 2가 철 이온( $Fe^{2+}$  및  $Fe(OH)^+$ ) 농도를 저감시키는 원인이 된다. 2가 철수산화물( $Fe(OH)_2$ )의 용해도는 온도를 올림에 따라 150℃ 근처에서 최대로 일어나며, 그 다음에 급격한 경사로 떨어지면서 200 및 250℃ 사이의 magnetite 용해도로 된다 [3-3-1].

## 나. 배관재질 FAC 실험 방법

### (1) 실험장치와 시편 및 분석

침식-부식시험루프(Erosion-Corrosion Test Loop)는 Fig. 3-3-6과 같이 설계 제작되었다. 시험시편들은 탄소강(A106 Grade B) 및 저합금강(A336 P11 (1Cr-1Mo) 및 A335 P22 (24Cr-1Mo))으로 제작하였으며 그 화학조성은 Table 3-3-1과 같다.

내경 1.65 cm, 폭 0.375 cm의 내면 만이 유체와 접촉하도록 만든 고리 모양(ring-typed)의 시편 네 개가 Fig. 3-3-7과 같이 시편묶치(specimen bundle) 하나에 배

열되었다. 몽치 네 개는 루프 내의 시편시험부위(specimen test section)에 배치되었다. 몽치는 각각의 오리피스를 지니고 있으며, 그 중 6 mm 직경을 지닌 세 개는 4 m/sec의 그리고 4 mm 직경은 9 m/sec의 유속을 주었다.

용액 pH 및 용존산소(DO, dissolved oxygen) 함량은 각각 배관선상의 pH-측정계(Omega Co.) 및 배관선상의 DO-Analyzer(TOA Electrics Co.)로 측정되었다.

시편의 표면특성은 SEM(JEOL JSM-6300 Scanning Microscope), XRD(Rigaku D/MAX-2000 X-ray Diffractometer) 및 XPS(XPS LAB MIC II, B.G. Scientific Co.)로 분석하였다. 500 시간 후에 채취된 용존 철 농도는 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy, IRIS-DUO)로 분석하였다.

## (2) 실험 절차

고리 모양의 시편 표면에 오염된 외부 불순물을 시험 전에 초음파로 세척하고 말린 후에 시편의 무게를 측정하였다. 적어도 500 시간 이내에 합당한 무게손실 데이터를 얻기 위해, 탄소강 및 저합금강 FAC율을 최대로 제공하도록 용존산소가 없는 용액 내에서 130°C에서 실험이 수행되었다.

루프 내의 용액을 질소기체를 주입하여 탈기시키고, 산소-하이드라진(oxygen-hydrazine) 반응으로 탈-산소화 시켰다. 시편시험부위를 지나는 유로의 출구에서 배관선상의 DO-Analyzer로 측정된 DO 값을 1 ppb 이하로 유지함으로써 루프 수용액 내에 DO가 없음을 확인하였다.

사용한 pH 제어제는 ammonia이었으며, 이는 아직도 많은 해외 PWR 원전의 2차측 수화학계통에 활용되고 있다. 수용액 pH의 값은 각각 8.0, 8.5, 9.0, 9.3, 9.43, 9.5, 9.625, 9.75 및 10.0으로 유지되었다.

500 시간 전후의 시편에 대한 표면특성과 화학특성을 SEM, XPS 및 XRD로 관찰·분석하였으며, ICP-AES로 용액상의 철 농도를 측정하였다.

### 다. 탄소강 시편의 FAC 산화물 특성

무-산소 수용액의 pH 9.0 및 유속 4 m/sec 하에서 오리피스로부터 20.4 mm 거리에 500 시간 동안 있는 후의 탄소강(CS) 시편표면의 SEM 현미경 사진(A)과 시험 전 사진(B)은 Fig. 3-3-8과 같이 나타났다. 대개 일반부식(general corrosion)은 기계적 손상의 방식보다는 오히려 더 낮은 에너지 이동의 방식을 동반한다. 그러나 FAC는 홈 자국(groove), 잔물결 모양(波紋, ripple), 소협곡(小峽谷, gully) 또는 얇고 곧은바닥 모양(thin pitting form)과 같은 몇몇 흔적을 준다[2-3-2]. 본 연구에서는, 시험된 시편(A)이, 원래의 시편(B)에 비하여, 왼쪽에서 오른쪽으로 흐른 유체

에 기인하여 주로 몇 개의 흡 자국을 지니는 표면특징을 보여 주었다. 저합금강 시편의 SEM 현미경 사진도 탄소강과 거의 유사한 것으로 나타났다.

130°C 과 유속 4 m/sec 및 오리피스 거리 20.4 mm 하에서 pH 8.5(A) 및 pH 9.5(B)에서 500 시간동안 있던 탄소강(CS) 시편 상에 형성된  $Fe_3O_4$ 의  $Fe_{2p}$  XPS는 Fig. 3-3-9와 같이 나타났다.  $Fe_{2p}$  XPS 스펙트럼은  $Fe_3O_4$ 의 특성피크를 710.4 eV에서, 그리고 707.0 eV에서 Fe의 특성피크를 보여준다. 이 피크들은 pH 8.5에서 얻어진 탄소강 시편(A)의 표면이 pH 9.5(B)에서 얻어진 것보다 magnetite를 더 적게 그리고 철(Fe)을 더 많이 지니고 있다는 것을 보여 주었다.

이 경향은 또한 Fig. 3-3-10과 같이 pH 8.5(A) 및 pH 9.0(B)에서의 탄소강 시편의 XRD 경향에 의해 확인되었다.  $2\theta$  degree 44.5 및 65.0에서의 강한 두 Fe 피크는, 그림에서 표시된 나머지 네 약한 피크의  $Fe_3O_4$ 와 더불어, pH 9.0에서 보다 pH 8.5에서 얻어진 시편 상에서 더 높게 나타났다.

이는 pH 8.5에서의 magnetite 용해속도가 pH 9.5에서 얻어진 것보다 더 높았다는 것을 의미했으며, pH 및 magnetite 용해도에 대한 탄소강의 FAC 의존성을 보여준다[3-3-1].

#### 라. 탄소강 시편 무게손실의 유속 의존성

Fig. 3-3-11은 유속 4 m/sec와 9 m/sec, 오리피스 거리 20.4 mm 및 130°C 하에서 pH 범위 8.0~10.0에서 500 시간 동안 있던 탄소강 시편의 무게손실을 보여준다.

그것은 탄소강의 FAC에 기인한 무게손실의 유속 의존성을 나타낸다. 유속 9 m/sec 하에서 얻어진 무게손실이 4 m/sec에서 얻어진 것보다 대략 30% 더 높게 나타났다.

#### 마. 탄소강 및 저합금강 시편 무게손실의 오리피스 거리 의존성

이 실험에서, 탄소강 및 저합금강의 시편은 Fig. 3-3-7과 같이 시편몽치 내에서 오리피스로부터 6.8, 13.6, 20.4 및 27.2 mm의 위치에 배열되었다. 오리피스 거리에 따른 무게손실 변화의 데이터를 Fig. 3-3-12에 도시하였다. 이 그림은 pH 8.0, 8.5, 9.0, 9.5 및 10.0에서 500 시간 후 CS, P11 및 P22의 무게손실에 대한 곡선을 보여준다. 이 그림은 또한 각 pH에서 시편 FAC가 오리피스 거리에 의존함을 보이고 있다.

대표적인 오리피스 거리 의존성 곡선을 pH 9.0에서 추세선을 구하여 Fig. 3-3-13과 같이 재도시하였다. P22를 제외한 모든 시편의 무게손실은 오리피스로부터 시편의 거리가 증가함에 따라 증가하였다. 그 대신에, P22 시편은 아무런 오리

피스 거리 의존성을 보이지 않았다.

이 현상은, Fig. 3-3-14에서 보이는 바와 같이, 오리피스를 지난 후에 생겨서 역류에 의한 복합의 속도를 형성하는 층류(層流, laminar flow)와 와류(渦流, turbulent flow)에 기인하는 것으로 생각된다. 환원하면, 높은 유속 하에서 오리피스로부터 떨어진 특정한 위치에서는, 배관이 어떤 다른 위치에서보다 FAC에 의해 더욱 손상을 받을 수도 있다.

Fig. 2-3-2에서 보여진 그러한 종류의 배관 파열을 방지하기 위해서는, 어느 특정한 발전소 특유의 오리피스로부터의 거리에 위치한 배관계통의 표면, 두께 및 재질을 재고하는 것이 필요할 것이다.

#### 바. 탄소강 및 저합금강 시편 무게손실의 재질 의존성

Fig. 3-3-13에서는, 시편 무게손실의 재질 의존성이 발견된다. 이 그림은, 오리피스 거리 20.4 mm에서, 유속 9 및 4 m/sec 하에서의 탄소강 시편 및 4 m/sec 하에서의 P11 시편의 무게손실이, 각각 4 m/sec 하에서의 P22 시편의 것보다 약 세 배, 두 배 반 및 한 배 반 정도 더 높았다는 것을 보여준다.

이 무게손실의 재질 의존성은 또한 Fig. 3-3-15에서 확인되었다. 이 그림은 유속 4 m/sec 하에서 pH 9.75에서 500 시간 동안 있던 탄소강(CS)과 저합금강(P11 및 P22) 시편표면에 형성된  $Cr_2O_3$ 의  $Cr_{2p}$ 의 XPS 스펙트럼을 보여주고 있다. 결합에너지(binding energy) 576 eV에서, P11과 P22와 같이 더 많은 크롬 원소를 함유한 강(steel)의 무게손실이 탄소강 시편의 것의 대략 반 정도를 준다는 것을 알 수 있다.

더 나아가서, 탄소강(A), P11(B) 및 P22(C)의 XRD 경향을 보여주는 Fig. 3-3-16에서, 탄소강 시편은  $2\theta$  degree 36.0, 43.5 및 57.5에서 세 개의 강한  $Fe_3O_4$  피크를 보여 주었지만,  $Cr_2O_3$  피크는 없었다. 반면, P11 및 P22는  $2\theta$  degree 33.0에서  $Cr_2O_3$ 의 강한 피크와 몇몇의 약한  $Fe_3O_4$  피크를 보여주었는데, 이는  $Fe_3O_4$  및  $Cr_2O_3$  모두 공존한다는 것을 말해준다.

P11(1Cr-1Mo) 및 P22(24Cr-1Mo) 시편의 분자격자 내에 함유된 크롬은, 고온 수용액 내에서 극히 낮은 용해도에 의해 매우 높은 안정도를 지니는, 비-화학량론적 스피넬  $Fe_xCr_yFe_{2-x-y}O_4$ 로 형성되는 것으로 생각된다. 달리 말하자면, 탄소강 격자 안으로 첨가된 Cr (및 Mo)과 같은 VI-B 전이금속은, Fig. 3-3-17에서와 같이, 낮은 알칼리성 pH에서 본래의 것보다 대략 두 배 높은 우수한 FAC에 대한 저항성을 제공한다.

탄소강 및 저합금강의 FAC에 대한 저항성을 비교하기 위하여, 선형 무게손실-pH 추세식의 계수와 상수 값을 다음과 같이 구하였다:

$$WL_{regressed} = A pH + B \quad (3-3-1)$$

여기에서,  $WL_{regressed}$ 는 추세 식으로 얻은 무게손실이며, A는 pH에 의존하는 계수이고, B는 선형으로 추세된 식의 상수이다. 이 값들을 Table 3-3-2에 제시하였고, Fig. 3-3-18에 도시하였다. pH 8.0~9.5 및 9.5~10.0 범위에서, A 및 B의 값이 각각, 재질에 의존하면서, 구별할 정도로 다르게 나타났다. 이 A 및 B의 값들은 탄소강과 저합금강 FAC의 pH 및 재질 의존성에 대한 지수(index)를 제시하며, FAC에 대한 민감성을 설명한다고 할 수 있다.

이 재질 의존성에 근거하여, 신규 원자력발전소 건조를 위해 2차측 배관계통 재질을 새로이 설계할 때, 및 특히 어떤 오래된 계통들이 Fig. 2-3-2에서 보여진 배관 파열과 같은 종류의 사고 후에 교체되어야만 하는 때에는, 원자력발전소 2차측 배관계통 재질의 조성을 24Cr-1Mo과 같은 저합금강의 조성으로 대체하는 것이 바람직하다고 볼 수 있다.

#### 사. 탄소강 및 저합금강 시편 무게손실의 pH 의존성

##### (1) Ammonia-pH<sub>25°C</sub> 8.0~10.0에서의 탄소강 시편 무게손실 특성

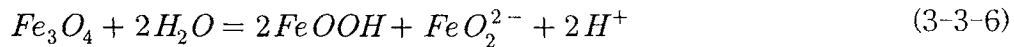
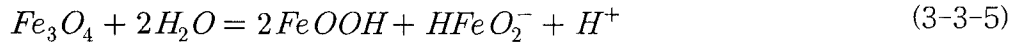
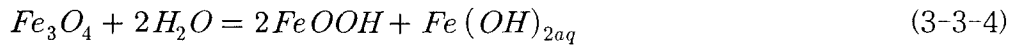
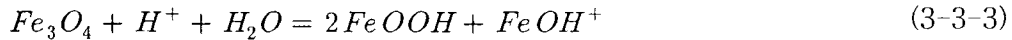
Fig. 3-3-19에서는, 130°C와 오리피스 거리 20.4 mm 및 유속 4 m/sec(일부 9 m/sec) 하에서 pH 8.0~10.0에서 500 시간 동안 있던 탄소강(CS) 및 저합금강(P11: 1Cr-1Mo, P22: 24Cr-1Mo) 시편의 무게손실이 pH 및 재질에 의존하는 것을 보여주었다.

시편 무게손실은 pH 8.0~9.5 범위에서 pH 증가에 따라 감소하는 것으로 나타났다. 반면, pH 9.5~10.0 범위에서는 역으로 증가하였다. 대략 pH 9.5에서 최소의 무게손실을 보여주었다.

고온에서 높은 유속 하에서 흐르는 탈-산소화된 물 내에서 탄소강 및 저합금강의 FAC에 대해 가장 일반적으로 인정된 반응기구는 용해성 철 화학종의 질량이동 증가에 의해 magnetite( $Fe_3O_4$ )가 화학적으로 일으키는 환원성 용해의 반응기구이다.

실험적 무게손실의 magnetite 용해도 의존성을 확인하기 위하여,  $Fe^{2+}$ ,  $FeOH^+$ ,  $Fe(OH)_{2aq}$ ,  $HFeO_2^-$ ,  $FeO_2^{2-}$  및  $H_2FeO_3^-$ 와 같이 magnetite로부터 용해된 용해성 철 화학종의 농도 및 전체 용해성 철 농도를 열역학적으로 실험온도인 130°C에서 계산하였다. 계산을 위해, 참고문헌 [3-3-1]로부터 얻은 열역학 값들을 지닌 다음 반응들을 사용하였다:





계산된 수치들을 Fig. 3-3-20에 도시하였다. pH 범위 8.0~9.5에서, 온도 130°C에서 전체 용해성 철 농도에 주로 기여한 반응은 반응식 (3-3-2), (3-3-3) 및 (3-3-4)이었다. 반면, pH 범위 9.5~10.0에서 반응식 (3-3-5), (3-3-6) 및 (3-3-7)이었다.

계산으로부터 얻은 magnetite 용해의 pH 의존성은 실험적 무게손실의 pH 의존성 및 Fig. 3-3-21과 같이 ICP-AES에 의해 실험적으로 얻어진 용해성 철 농도와 유사한 것으로 보였다.

이는, 본 실험조건들 하에서, 탄소강과 저합금강의 FAC가 magnetite 용해도에 의존한다는 것을 의미한다.

탄소강과 저합금강 FAC의 특징적인 pH 의존성에 대한 이런 종류의 실험 데이터에 대해 참고할만한 문헌은 거의 없다. 원자력발전소 현장의 수화학 부서는 배관재질의 FAC를 보다 낮게 완화시키도록 수화학 계통의 pH를 제어하기 위해 이런 종류의 pH 의존성을 신중하게 재고하여야 할 것이다.

## (2) 수산화리튬-pH<sub>25°C</sub> 10.0~11.0에서의 탄소강 시편 무게손실 특성

수산화 리튬(LiOH, lithium hydroxide)을 이용하여 pH 10.0~11.0 영역, 유속 4 m/s와 9 m/s 및 오리피스 거리 20.4 mm에서 탄소강을 이용하여 500 시간 후의 FAC 특성을 평가하였으며, Fig. 3-3-22에 그 결과를 나타내었다. 탄소강 및 저합금강 시편의 무게손실은 전반적으로 pH 10.2~10.6에서 가장 낮게 나타났으며, 그 전후의 pH에서는 다소 높게 나타났다.

P11 합금강의 무게손실을 탄소강과 비교하였을 때, pH 11.0에서 탄소강에 비하여 약 48% 정도, pH 10.8에서는 약 45.2% 정도 낮게 나타났다. 그리고 pH 10.0에서는 약 17% 정도 감소되었으며 나머지 pH 영역에서는 약 3~7% 정도 감소하였다. 더 많은 양의 크롬이 첨가된 P22 합금강의 경우, pH 10.8에서 탄소강에 대한 감소율이 약 54%로 가장 높게 나타났으며, pH 10.2~10.6 영역에서는 약 20~24% 정도로 비슷한 감소량을 나타내고 있다.

이와 같이 LiOH를 이용한 pH 10~11 영역에서 재질에 따른 무게손실의 경향도 앞에서 제시한 ammonia를 이용한 실험과 전반적으로 같은 경향을 나타내고 있다.

즉, 탄소강보다 저-합금강이 FAC의 영향을 적게 받으며, 저-합금강 중에서도 크롬이 더 많이 첨가된 것이 FAC에 대한 저항성이 큰 것으로 나타났다.

또한 탄소강의 무게손실이 많이 일어나는 pH 영역에서는 저-합금강의 무게손실이 더욱 작게 나타남으로서 FAC에 대한 저항성이 크다는 것을 보여주고 있다. 반면, 탄소강의 무게손실이 적게 일어나는 pH 영역에서는 저합금강의 무게손실이 탄소강에 비해 아주 큰 차이는 보이지 않고 있다. 이러한 경향은 ammonia에 의한 pH 8~10 영역에서도 유사하다.

Fig. 3-3-23 및 Fig. 3-3-24에서 보면, 탄소강의 FAC에 의한 무게손실이 pH 10.2~10.4 영역에서 유속이나 재질에 크게 의존하지는 않는 것으로 보인다.

이러한 경향성은 앞에서 서술된 magnetite의 pH에 따른 용해도와 약간 다른 특성을 나타내고 있다. 그러나 Bohnsack[3-3-1]은 300°C의 수용액에서 마그네타이트 용해도 특성이 pH 10 이상에서 전체적으로는 증가하는 경향이지만 10.2~10.35 부근에서 약간 감소하였다가 다시 증가하는 현상을 보이는 것으로 보고하였다. 이와 관련하여 Fig. 3-3-23 및 Fig. 3-3-24에 나타난 경향도 전반적으로는 pH 10.0 이상 및 130°C 수용액에서의 magnetite 용해도 특성에서 크게 벗어나지는 않는 것이라고 생각할 수 있다.

위의 결과를 확인하기 위하여, pH 별로 500 시간동안 실험한 후의 수용액을 채취하여 철 성분의 농도를 측정하였고, 이를 Fig. 3-3-25에 나타내어 Fig. 4-27과 28에 나타난 결과와 비교하였다. Fig. 3-3-25를 보면, pH 10.0에서 약 308 ppb 정도의 철 성분이 검출되었고, pH 10.2와 10.4에서는 각각 247 ppb와 242 ppb가 검출되어 무게손실 값들의 pH에 대한 경향과 유사함을 보였다.

pH 10.4 이상에서는 철 성분의 농도가 점점 증가하는 경향을 나타내며, pH 11.0에서는 546 ppb의 철이 검출되었다. Fig. 3-3-23 및 Fig. 3-3-24에서와는 달리, 약간 감소된 상태로 유지되다가 다시 증가하는 경향을 보이고 있다.

한편, ammonia를 사용하였을 때와 같이, 용출된 철 농도의 pH별 경향이 구간마다 무게 손실의 경향과 약간의 차이가 있는 것으로 나타나고 있다. 이와 같이 실제 총 무게손실과 수용액 중 철 농도가 다르게 나타나는 것은 FAC에 의해서 철 이온이 수용액 중으로 녹아 들어가는 현상 이외에 금속표면에서 입자 형태로 떨어져 나가는 현상이 복합적으로 발생하기 때문인 것으로 보인다.

아울러, pH 10.0에서 pH 제어제로 ammonia를 사용하였을 경우의 무게손실과 LiOH를 사용하였을 경우의 무게손실을 비교해 보면 차이가 있다는 것을 알 수 있다. 이는 고온에서의  $pH_T$  값이 pH 제어제별로 다르기 때문인 것으로 생각된다.

따라서 배관재질 FAC의 pH 제어제 의존성을 살펴보는 것이 필요할 것이다.

#### 아. 탄소강 및 저합금강 시편 무게손실의 pH 제어제 의존성

현용 및 대체후보 pH 제어제 몇 종류를 선정하여 이들의 염기세기(base strength), 상대휘발도(relative volatility), 물-증기 간 분배계수(distribution coefficient) 등 기본적 화학 및 물리적 특성을 온도별로 살펴보고, 현용 국내원전 pH 제어제인 ETA의 고온 열분해 특성을 정리하였다. 이는 차후 pH 제어제 평가 및 선정에 필요한 기초 자료가 될 것이다. 아울러 주요 pH 제어제로 알려진 ammonia, morpholine, ETA(ethanolamine), MPA(3-methoxypropylamine), pyrrolidine을 선정하여 이들이 탄소강 FAC에 미치는 영향에 대한 실험을 수행하였다.

#### 자. pH 제어제들의 물리 및 화학적 특성

##### (1) pH 제어제의 염기세기

pH 제어제는 종류 및 온도에 따라 상이한 염기세기를 지닌다. 염기세기는 고온에서의  $pH_T$ 에 영향을 미치기 때문에, FAC의 인자인 pH를 고려하여야만 한다. 특히, FAC의 억제 효과를 보이는 pH의 범위는 좁기 때문에  $pH_T$ 를 고려하여 상온에서의 pH를 조정하여야 한다. 주요한 pH 제어제들이 제공하는 pH를 파악하기 위한 염기세기를 열역학적으로 계산하여 온도에 대해 Fig. 3-3-26과 같이 도시하였다. 계산 S/W로 Excel Visual Basic을 사용하여 프로그래밍으로 계산하였다. 여기서  $pK_b \equiv -\log K_b$  이므로,  $pK_b$  값이 작다는 것은 염기세기가 크다는 것을 의미한다.

Fig. 3-3-26을 보면, ammonia와 morpholine의 염기세기가 150°C 이상에서 거의 유사하게 나타나며 다른 amine들보다 염기세기가 작다. Ammonia는 220°C 이하에서 morpholine보다 큰 염기세기를 지니지만, 반면 그 이상의 온도에서는 가장 작은 염기세기를 지닌다. 모든 온도 구간에서 amine 중에는 pyrrolidine의 염기세기가 가장 큰 것으로 보이며, 다음은 MPA 및 ETA이었다.

전반적으로 pH 제어제로 사용되는 amine은 온도가 증가함에 따라 염기세기가 점점 작아지는 경향을 보인다. 참고로, 수용액 중 용존산소의 제거를 위해 첨가하는 hydrazine과 LiOH의 염기세기도 같이 나타내었다. 이  $pK_b$ 로부터 실험에 필요한  $pH_{130^\circ C}$  및  $pH_{25^\circ C}$ 의 값을 구하여 사용하였다.

앞에서 제시한 바와 같이, pH 제어제로 ammonia 및 LiOH를 첨가하였을 때, 동일한  $pH_{25^\circ C}$  10.0에서 무게손실의 차이가 나타난 원인은 130°C에서의 pH 즉  $pH_{130^\circ C}$  값이 서로 다른 것에 기인할 것이다. 그러므로 서로 다른 amine 계열의 pH 제어제



를 사용할 경우, 염기세기에 따른 고온에서의  $pH_T$  값을 고려하여 FAC를 최소화시킬 수 있는  $pH_T$  값을 결정해야 한다.

### (2) pH 제어제의 상대휘발도 및 물-증기 간 분배계수

pH 제어제의 염기세기와 함께, 상대 휘발도 및 분배계수도 열역학적으로 2차계통 각 부위별 pH에 중대한 영향을 미치는 주요인자이다. 고온에서 pH 제어제가 액체상으로부터 증기상으로 얼마나 분배되는가에 따라 증기상으로의 이동한 후의 pH가 달라진다. 이는 그 계통배관 부위를 지나는 계통수의 pH를 결정하게 된다. 이 pH에 의해서 그 부위의 FAC가 좌우된다. Amine 계열 pH 제어제들의 상대 휘발도 및 분배계수를 구하여 Fig. 3-3-27 및 Fig. 3-3-28에 도시하였다.

Fig. 3-3-27에서는, 각 amine의 농도가 10 ppm일 경우에 대하여 온도에 따른 각 amine의 상대휘발도(RV) 값을 계산하였고, 이를  $\log RV$ 로 변환하여 도시하였다. Amine 화학종이 고온의 액상과 증기상에 동일하게 분배되는 이상적인 경우일 때의 상대휘발도 값은 1이며  $\log RV$  값은 0이 된다. Ammonia나 ETA보다 morpholine, MPA 및 pyrrolidine이 보다 나은 pH 제어제라고 할 수 있으며, 특히 130°C 부근에서는 거의 1에 가까운 값을 보이고 있다. 전체적으로 온도가 증가할수록 상대휘발도 값은 점점 1에 가까워지는 경향을 나타내고 있다.

Fig. 3-3-28은 비-이온화된(non-ionized) 화학종의 농도를 고려한 분배계수(Kd)를 계산하여  $\log Kd$ 로 변환하여 도시한 것이다. 전반적으로 앞 그림의 상대휘발도 값과 유사한 경향을 나타내고 있지만, pyrrolidine은 상대휘발도 값보다 1에서 다소 멀어지는 경향을 보인다.

이러한 상대 휘발도와 분배계수가 1에서부터 멀어질수록, 일단 증기상으로 바뀌었다가 응축된 계통수의 pH가 응축 전의 값보다 높아지거나 낮아지게 된다. 따라서 이러한 pH 제어제는 FAC를 증대시키는 악영향을 줄 수가 있다. pH 제어제를 평가할 경우에 이러한 인자들은 중요한 역할을 하게 된다.

### (3) Amine계 pH 제어제의 고온 열분해 특성

아무리 우수한 pH 제어제라고 해도 그 화학종이 고온에서 열분해를 잘 일으킨다면 또 다른 문제를 야기할 수 있다. 국내에서 현용하는 pH 제어제인 morpholine과 ETA 및 일부 해외원전에서 사용하는 MPA의 고온 열분해 특성자료[3-3-2]를 정리하여 Fig. 3-3-29 및 Fig. 3-3-30에 도시하였다.

Morpholine의 분해속도 상수는 ETA의 약 1.3~3.8배이고 MPA의 26배 이상이며, ETA의 분해속도 상수는 MPA의 20배 이상에 달한다.

Gilbert와 Lamarre에 의해 보고된 morpholine의 고온 열분해 반응을 Fig. 3-3-31과 같이 정리하여 도시하였다[3-3-2]. Morpholine은 ETA와 ethylene glycol로 분해한 후에 ammonia와 glycolic acid 및 formic acid와 acetic acid 및 carbon dioxide를 생성한다. 이러한 유기산들은 계통수의 pH를 정밀하게 유지하는 데에 필수적으로 고려되어야 할 인자이다.

#### (4) Amine계 pH 제어제의 물리·화학적 특성 비교

각 아민계열 pH 제어제의 염기세기, 상대휘발도나 분배계수, 고온 열분해 정도 등을 종합하여 pH 제어제 특성을 비교하면 다음과 같다.

염기세기 측면에서의 pH 제어제 특성을 보면, ammonia나 morpholine 보다는 임의의 온도범위에서 ETA가 더 나으며 ETA 보다는 MPA과 pyrrolidine이 더 낮다고 할 수 있다.

상대 휘발도나 분배계수 측면에서의 pH 제어제 특성을 보면, pH 제어제로서 MPA > pyrrolidine 또는 morpholine > ETA > ammonia의 순으로 더 나은 특성을 지닌다고 할 수 있다. 이들은 모두 암-유발 가능물질들이며, 특히 pyrrolidine은 실온에서 유독성을 가지므로 냉장상태로 보관해야 하는 문제점이 있다.

열분해 측면에서의 pH 제어제 특성은 전술한 바와 같이 MPA >> ETA > morpholine의 순으로 더 낮다고 할 수 있다.

즉, amine 계열 pH 제어제의 염기세기, 액상-증기상 분배계수 및 고온 열분해 특성만을 고려한다면, MPA가 상대적으로 가장 바람직한 pH 제어제일 것이다.

#### 차. 탄소강 FAC의 pH 제어제 의존성

국내원전 현용 pH 제어제인 ETA의 열분해 단점을 극복하기 위한 대체 pH-제어제의 개발을 위하여, pH-제어제가 배관재질의 FAC에 미치는 영향을 평가하였다. Ammonia, morpholine, ETA, pyrrolidine 및 MPA로 제어된 pH<sub>130℃</sub> 6.8 (pH<sub>25℃</sub>-ammonia 9.0 상당) 환경을 조성하고 무게손실과 철-농도 등을 분석하였다. 그 결과로부터 pH-제어제에 따른 FAC 특성 및 ETA-대체 pH-제어제를, 그리고 탄소강 FAC의 pH-제어제 분자특성 의존성을 제시하였다.

##### (1) pH<sub>130℃</sub> 6.78에서의 탄소강 시편 무게손실의 pH 제어제 의존성

각각 ammonia, ETA, MPA, morpholine 및 pyrrolidine으로 조성된 pH를 지닌 용존산소가 없는 수용액 내에서 탄소강 시편의 무게손실을 실험적으로 얻었다.

각 pH 제어제는, Fig. 3-3-32와 같이, pH<sub>25℃</sub>를 9.0으로 할 경우에 온도에 따라 각각 다른 pH 값을 지닌다. 이 경우 각 pH 제어제는 Fig. 3-3-33과 같이 상이한

pH<sub>130℃</sub> 값을 지닌다. 이 연구에서 실험시간 단축을 고려하여 채택한 실험온도는 탄소강의 FAC가 최대일어나는 온도로 알려진 130℃이다. 따라서 각 pH 제어제의 특성을 비교하기 위해서 각 pH 제어제가 130℃에서 지니는 pH<sub>130℃</sub> 값을 동일하게 하였다. 또한 ammonia로 탄소강 FAC 실험을 하였을 경우, FAC율이 pH<sub>25℃</sub>가 8.0인 경우에 최대이고 9.5인 경우에 최소이었다. 실험값을 크게 얻기 위하여 실험 pH<sub>25℃</sub>로 8.0을 택할 경우에는 pH 제어제의 사용량이 너무 적게 되며 각 pH 제어제의 특성이 제대로 반영되기 힘들 것이다. 그렇다고 실험 pH<sub>25℃</sub>를 9.5로 하는 경우에는 실험에 소요되는 시간이 더욱 필요하게 된다. 본 실험에서는 ammonia로 제어된 pH<sub>25℃</sub>가 9.0일 경우를 채택하였으며, 이때의 pH<sub>130℃</sub> 값은 6.78이다. 각 pH 제어제의 pH<sub>130℃</sub> 6.78을 다시 pH<sub>25℃</sub>로 환산하여, 각 pH 제어제마다 각 pH<sub>25℃</sub> 값을 유지하면서 실험을 수행하였다.

각 pH 제어제로 조성된 pH를 지닌 용존산소가 없는 수용액 내에서 오리피스 거리 20.4 mm의 500시간 후 탄소강 시편의 무게손실은 Fig. 3-3-34와 같이 나타났다. 이는 500시간 후 용액 중 철 농도 분석결과와 거의 일치하였다.

Fig. 3-3-34와 같이, pH 제어제로 암모니아를 사용한 경우의 무게손실이 가장 크게 나타났으며, 무게손실이 가장 작은 경우는 pH 제어제로 MPA 및 pyrrolidine을 사용한 경우로서 이 둘은 서로 유사한 값이었다. Morpholine이나 ETA를 사용한 경우는 무게손실이 ammonia의 경우에 비해 유속 4 m/s에서 약 25% 정도 그리고 9 m/s에서 약 15% 정도 더 감소하였다. MPA나 pyrrolidine을 사용한 경우에는 무게손실이 ammonia의 경우에 비해 유속 4 m/sec에서 약 44~48% 정도 그리고 9 m/sec에서 약 34~38% 정도 더 감소하였다. 유속에 따른 무게손실의 경향은 앞에서 얻은 실험결과와 동일하게 나타났다.

앞에서의 실험에서와 마찬가지로, 각각의 pH 제어제를 사용하여 500시간동안 실험 후에 수용액을 채취하여 철 성분의 농도를 분석하였고, 그 결과를 Fig. 3-3-35에 나타내었다. Morpholine과 ETA를 사용한 경우 각각 약 440 ppb와 420 ppb 정도의 철 성분이 검출되었다. 철 성분이 가장 작은 것은, Fig. 3-3-34와는 달리, MPA이었으며 약 250 ppb 정도 검출되었다.

## (2) pH<sub>130℃</sub> 6.78에서의 탄소강 시편 무게손실의 제어제 분자특성 의존성

130℃ 수용액에서 유속 4 m/sec 및 9 m/sec와 pH<sub>130℃</sub> 6.78에서 500시간동안 수행된 탄소강의 FAC 실험결과를, 130℃에서 HyperChem<sup>®</sup>(Professional Ver. - Rel 6.02) software를 사용하여 얻은 분자특성 값들(Table 3-3-3 참조)을 바탕으로, 다음의 pH 제어제 분자특성의 함수로 나타내었다.

$$I_{9m/sec} = 465.5 + 0.55 \left[ \frac{pK_b}{d} \right]^2 \quad (3-3-8)$$

$$I_{4m/sec} = 438.0 + 0.40 \left[ \frac{pK_b}{d} \right]^2 \quad (3-3-9)$$

이 결과는 계산된 탄소강 FAC(I)가 pH 제어제의 염기세기(Kb)와 분자밀도(d)에 의존함을 보여주는 것이다. 이와 같은 pH 제어제 분자특성에 의해 실험적 무게손실(I)을 추정할 수도 있을 것이다.

### (3) Amine계 pH 제어제의 탄소강 FAC 특성 비교

이러한 결과들을 보면, ammonia를 제외한 amine 계열 pH 제어제 중에서 MPA 나 pyrrolidine이 가장 나은 탄소강 FAC에 대한 저항성을 보여준다고 할 수 있다. 이 실험에 사용된 침식-부식시험장치는 액상만 존재하는 단상(single-phase)이기 때문에, 대체 pH 제어제 선정 시에는 2상(two-phase) 영역에서의 특성을 고려하여 이들에 대한 상대 휘발도나 분배계수의 영향 등이 더 평가되어야 할 것이다. 전술한 바와 같이, morpholine과 ETA는 고온 열분해성이 매우 크기 때문에, 이로 인해 생성되는 유기산이 FAC 최소화를 위해 채택된 좁은 범위의 pH를 유지하는 데에 부정적인 영향을 미칠 수 있다. Pyrrolidine은 또한 상온에서 불안정하기 때문에 냉장보관을 해야 하고 증발되면 유독성을 띤다. 이 pH 제어제들은 다른 문헌[3-3-3]에 의하면 원전에 적용될 경우에 fouling 정도가 다르다(Fig. 3-3-36 참조).

이를 함께 고려해서 최적의 pH 제어제를 선정하여 국내 원전 2차측에 활용하여야 할 것이다. 이 연구에서 얻은 결과를 중심으로 볼 때, FAC 관점에서보다는 pH 제어제의 열분해 관점에서 MPA가 5가지의 amine계 pH 제어제 중에서 가장 바람직하다고 본다.

## 4. Hydrazine 농도 및 부식억제제에 의한 배관 FAC 시험

250°C 고온에서 산소포화제인 hydrazine의 농도가 탄소강 배관재질의 FAC에 미치는 영향에 대한 시험자료를 일부 생산하였다. 한편, FAC 부식억제제로 백금 화합물을 선정하고 그의 억제성능을 평가하기 위해 탄소강 시편 표면에 담지(doping)되는 특성을 고찰하였다.

### 가. 탄소강 시편 무게손실의 hydrazine 농도 의존성

고온수중의 용존산소는 전열관 응력부식의 주요인자로서 이를 제거하기 위해 산

소포획제로 hydrazine을 주입하게 되면서, 국내 PWR 원전에서는 hydrazine 농도를 대략 100~140 ppb로 유지하고 있다. 그러나 최근 프랑스 EdF는, 180°C의 저온에서는 배관재질인 탄소강의 FAC가 hydrazine 농도에 무관한 반면, 235°C의 고온에서는 hydrazine이 50 ppb 이상 존재할 경우에 FAC가 크게 증가하였다고 보고하였다[2-3-14]. 그러나 그 실험 데이터들은 무척 산란되어 있어서 hydrazine의 정확한 적정농도 범위를 파악하기에는 곤란하다.

본 연구에서는, hydrazine 농도가 고온에서 배관재질의 FAC를 증가시키는가를 확인하고, 만약 그렇다면 어느 정도 농도까지의 hydrazine을 사용하여야만 FAC를 최소로 저감시킬 수 있을까 하는 농도범위를 도출하기 위하여 실험을 수행하였다.

### (1) 실험장치 및 방법

고온부위 배관재질의 FAC 특성을 고찰하기 위하여 현용 침식-부식시험루프에 추가하여 고온성능 및 고속회전 기능을 지닌 고온 자기-회전 시험장치(High Temperature Magnetically Driven Autoclave System)를 보완하였다(Fig. 3-3-37, Fig. 3-3-38 및 부록 3 참조). 이 시험 장치는 온도 250°C에서의 시험을 가능하게 해주며, 고온 고압에서 물이 누출되는 것을 막기 위해 자기력으로 회전(magnetically driven system)시키도록 되어있다.

장치의 중앙에서 blade가 회전하며, 약 2 mm의 공극(clearance)을 지닌 거리에 원통형의 시편-지지대가 장착되고, 각 시편-지지대에는 90° 방향마다 네 곳에 수직으로 5개의 시편을 장착하도록 되었다(Fig. 3-3-39 참조).

이 회전 장치에 의해 시편에 미치는 유체의 선속도(linear velocity)를 전산 모사(computer simulation)한 결과, 포화증기압(3.973 MPa) 하에서 1500 rpm일 경우 및 2500 rpm일 경우에 각각 8.64 m/sec 및 12.95 m/sec로 나타났다[부록 3 참조].

탄소강 시편(Fig. 3-3-39 하단의 원통형 시편 지지대 내의 수직배열 부분 참조)을 제작하여 초음파 세척을 한 후에, 무게를 달고, 시편지지대에 삽입한다. 시편 지지대를 Fig. 3-3-39 상단과 같은 회전 장치에 체결한다. 회전용 벨트를 물리고 대기하였다.

수화학 조건은 ammonia로 제어되는  $\text{pH}_{25^\circ\text{C}}$  9.0, 용존산소(DO) < 2 ppb, hydrazine 농도 0, 50 및 100 ppb이며, 온도 250°C, 압력 68 kg/cm<sup>2</sup>로 유지하였다.

상기의 실험조건이 조성된 후 회전속도를 1500 rpm까지 올리고 500 시간동안 실험을 수행하였다.

300시간 후에 장치를 정지시키고 실온으로 냉각된 후에 용기를 열고 시편을 꺼내어 초음파 세척 후 무게를 달았다.

pH 및 DO는 전술한 바와 같은 측정기기로 측정되었으며, hydrazine 농도 측정은 UV로 수행하였다. 필요시에는 DO를 떨어뜨리기 위해 수소기체(4% in Ar)로 bubbling하였으며, pH나 hydrazine 농도가 감소하면 측정 후에 수시로 보충하였다.

## (2) 실험 결과 및 토의

Fig. 3-3-39는 ammonia로 제어된 pH<sub>25℃</sub> 9.0 및 250℃의 탈-산소 (DO < 2 ppb) 수용액 내에서 300시간 동안 수행된 탄소강 시편의 FAC에 의한 무게손실을 보여 준다. Hydrazine 농도가 0 ppb, 50±20 및 100±20 ppb일 경우에 얻은 각 6개의 무게손실 데이터로부터 산출한 평균 무게손실은 각각 564.2 μg/cm<sup>2</sup>, 647.0 μg/cm<sup>2</sup> 및 536.5 μg/cm<sup>2</sup>로 나타났다(Fig. 3-3-40 참조).

이에 의하면, hydrazine 농도가, 농도 100 ppb 이하에서, 탄소강의 FAC율에 별다른 영향을 미치지 않는다고도 볼 수 있다. 그러나 O. De Bouvier 등이 실험 데이터로부터 추세한 경향(Fig. 2-3-3 참조)을 보면[2-3-14], ammonia로 제어된 pH<sub>25℃</sub> 9.0 및 탈-산소 조건 하에서 hydrazine 농도 0 ppb~150 ppb 영역에서는 탄소강의 FAC율이 hydrazine 농도의 증가에 따라 증가하는 것으로 나타나 있다. 이에 근거하면, 본 실험 데이터 중에서 hydrazine 농도 100 ppb에서 얻은 FAC을 값이 50 ppb에서의 값들보다 더 위로 나와야 한다. 따라서 이에 대한 재확인 실험이 요구된다.

이 실험에서 hydrazine 농도는 시험시간이 경과함에 따라 서서히 감소한다. 이는 하이드라진의 열분해에 의한 수소 생성 (200℃ 이상의 온도에서 중요함) 반응식 (3-3-10)이 결부되기 때문이다.



따라서 hydrazine 소모에 따라 ammonia가 생성되어 pH가 상승한다는 점과 더불어, hydrazine 자체가 감소하기 때문에 일정한 농도를 유지하기 위하여 hydrazine을 수시로 보충해 주어야 한다는 점은 본 실험에서 수동적으로 해결하기 쉽지 않은 문제가 되었다. 추후, pH와 hydrazine 농도를 감지하는 계측기들을 통해서 일정한 pH 범위나 hydrazine 농도 범위를 만족하지 못하는 경우에 자동적으로 ammonia나 hydrazine을 주입하는 자동 감지-주입 장치가 고려되어야 한다.

### 나. 탄소강 시편의 백금 화합물 담지 특성

GE에서는 BWR 환경에서 304형 stainless steel(SS)의 부식거동에 미치는 몇몇 수화학 조건들의 영향을 보고하였다[2-3-15]. 이 문헌에서 Y. J. Kim은 특히, 용존 상태인 산소(DO)와 수소(DH) 및 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 그리고 불순물이 304 SS의 전

기화학적 전위(ECP)와 산화물 화학에 미치는 영향을 고려하고 있다. 그 중에, H<sub>2</sub> 존재 하에서 백금 ECP가, 백금이 줄 수 있는 촉매역할 상태에 기인하여, 304 SS ECP보다 더 낮다고 한다. 그리고 304 SS에 대한 부식전위 대 균열성장속도 간의 상호관계를 제시하였다[2-3-15]. 만약 304 SS 표면에 백금을 담지시킨다면, 304 SS 표면의 ECP는 표면에 담지된 백금 ECP로 떨어질 것이다. 이 백금 ECP는 magnetite를 안정하게 유지해주는 ECP와 거의 일치하기 때문에, 304 SS 표면을 보호해주는 magnetite 보호막을 전기화학적으로 더욱 오랫동안 유지시켜주게 된다. 즉, 백금의 담지가 304 SS의 부식을 감소시켜준다는 것이다.

이 내용을 PWR 2차계통의 배관재질 FAC 억제에 적용할 수가 있을 것이다. 탄소강의 ECP는, 304 SS의 ECP와는 반대로, 백금 ECP보다 더 낮다. 탄소강 표면에 형성되는 보호성 magnetite를 전기화학적으로 유지하려면, 탄소강 표면에 백금 화합물을 담지함으로써 magnetite의 전기화학적 안정을 위한 ECP 영역으로 올려주면 될 것이다. 본 실험에서는, 탄소강 표면의 백금 화합물 담지가 탄소강의 FAC을 억제에 미치는 효과를 고찰하기 위하여, 백금 화합물 담지실험을 수행하였다.

### (1) 실험

본 실험에 사용한 담지실험 장치는 Fig. 3-3-41과 같이 구성되었다. 시편은 탄소강과 SS 및 alloy 600 TT를 각각 9 mm x 7 mm x 1 mm의 크기로 절삭하여 초음파 세척을 한 후에 반응용기 내에 담았다. 온도가 ±0.5℃까지 조절되는 수조 내에 물을 넣고, 100 ppb의 백금 화합물(H<sub>2</sub>Pt(OH)<sub>6</sub>) 수용액과 시편을 담은 반응용기를 장착한 다음, 온도 80.0±0.5℃를 유지하면서 24시간동안 증탕을 시켰다. 24시간 후에 꺼내어 초음파로 세척된 각 시편의 표면은 전술한 바와 같은 동일한 SEM-EDX로 관찰되었다.

### (2) 실험 결과 및 토의

Fig. 3-3-42에서와 같이, 5000배의 XEM-EDX 관측결과는 탄소강과 SS 및 alloy 600 TT 표면에 백금이 담지되었음을 보여주었다.

세 종류의 시편 표면에 담지된 백금 cluster의 크기는 대략 300 nm 정도로 나타난다. EDX 결과, 각 백금 cluster가 지니는 무게비율은, 약 1 μm의 EDX 빔 직경 내에서, 탄소강 표면에 20.69 wt.%, SS 표면에 18.27 wt.% 그리고 600 TT 표면에 24.84 wt.% 정도이었다. Fig. 3-3-42는 또한 약 300 nm 정도의 크기를 지닌 백금 cluster가 매우 드문드문 담지된다는 것을 보여준다.

백금 담지의 가능성을 바탕으로, 차후 더 작은 크기의 백금 담지방법을 강구한

후, 각 시편에 대한 FAC 시험이 수행되어야 할 것이다.

## 5. 터빈 계통 재료에 미치는 유기산 영향

### 가. 연구 배경

원전 터빈 부품은 부식에 의해 손상된다[3-3-4~3-3-9]. 터빈 부식 손상은 응력 부식균열(Stress Corrosion Cracking, SCC), 부식피로(Corrosion Fatigue, CF), 침식 등의 부식기구에 의해 발생한다[3-3-10~3-3-11]. SCC 및 CF에 의해 터빈 로터(rotor), 디스크(disk), 브레이드(blade)에 균열이 생성되고 파손이 유발된다. Fig. 3-3-43은 터빈 구조물에서 응력부식에 발생할 가능성이 있는 장소를 도시한 것이다[3-3-12]. 1995년 미국 EPRI의 조사에 의하면 미국에서 가동되는 총 109기의 원전 중 41기(38%)의 원전 터빈 디스크에서 균열이 발견되었다[3-3-13]. 브레이드와 디스크의 접합부위(Rim Attachment)에서 주로 균열이 발생되었는데 이 균열은 SCC 및 CF에 의한 것으로 밝혀졌다. 국내 원전에서는 Fig. 3-3-44에 보인 것과 같이 일부 원전 디스크와 로터사이의 홈(Keyway)에서 SCC가 발견되어 교체된 예가 있지만 그 외에는 아직 현저한 터빈 부식 손상이 보고되고 있지 않다. 그러나 국내 원전 터빈 부식 손상 문제는, 국내 원전의 경우, 가동연수가 낮아 크게 부각되지 않을 뿐이지 원전 터빈에 잠재되어 있는 것으로 보는 것이 타당하다.

터빈 부품의 부식 손상은 터빈의 건전성을 떨어뜨리고 경제적 손실을 발생시킨다. 터빈의 부식 손상은 원전의 안전성에 심각한 영향을 줄 수 있다. 영국 Hinkley point 원자력 발전소의 SCC에 의한 대규모 터빈 파손과 같은 파국적인 파괴를 유발하여 원전의 안전성에 큰 문제를 유발할 수 있다[3-3-14~3-3-15]. 또한 터빈의 부식 손상에 의한 경제적 손실도 크다. 터빈 부품을 광범위하게 수리하거나 교체하기 위해서는 200만 불에서 600만 불 정도가 필요하다. 그리고 비상정지에 의한 경제적 손실은 더욱 커서 1000 MW급 원전의 경우 하루에 100만 불 정도의 손실이 유발된다[3-3-16].

터빈 부품의 부식 손상은 적절한 부식 방지 수화학 기술을 이용하여 억제 및 예측될 수 있다. 부식 손상에 영향을 주는 인자 및 SCC, CF에 의한 손상기구를 규명하여 적절한 부식 방지 수화학적 지침을 도입하고, 발생한 부식 손상에 대해서는 고유의 원전 환경에 대한 균열진전속도 등 데이터를 활용하여 잔여 수명을 평가하여 원전 가동의 조건을 결정할 수 있다.



증기발생기 슬러지 저감을 위해 원전 2차계통 pH 제어제로 ETA를 사용하면 2차계통 내에 열분해하여 유기산이 생성된다. 유기산이 터빈 부식 손상에 큰 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다[3-3-17~3-3-19]. 본 연구에서는 2차계통 내에 생성되는 유기산이 터빈 재료의 환경열화에 미치는 영향을 평가하기 위해 응력 부식 시험 및 부식 피로 시험을 수행하였다.

## 나. 터빈 재료 SCC 손상 평가 시험

### (1) 시험방법

응력 부식 시험은 Fig. 3-3-45에 보인 바와 같은 스테핑 모터 방식으로 작동하는 고온고압 일정 연신을 시험 장치(CERT, constant elongation rate test)를 이용하여 Fig. 3-3-46과 같은 형태의 터빈강(3.5NiCrMoV) 시편에 대해 일정 연신을 시험을 수행하였다. 시험에 사용된 시편의 조성은 Table 3-3-4에 보였다. 시험에 사용된 시편은 국내 원전 터빈에 실제 사용된 재료(yield strength: 675 MPa, tensile strength: 785 MPa, elongation: 16%)이다.

시험 조건은 Table 3-3-5에 보였다. CERT시험은 150℃, 탈 산소된 물에 유기산(acetic acid, formic acid)의 pH가 3 ~ 5 범위에서 수행하였다. 변형속도는  $1 \times 10^{-7}$  /초였다. pH는 순수한 물에 유기산을 첨가하여 조절하였다.

CERT 시험 후, SEM으로 파단 모드를 관찰하여 응력 부식 발생 여부를 확인하였고 변위-하중 곡선 형상, 파단까지 걸리는 시간 및 최대 연신율을 비교하여 각 환경에서의 응력부식민감성을 상호 비교, 평가하였다.

한편, 분극시험을 수행하였다. 산소가 제거된 물에 유기산을 첨가하여 pH를 3 ~ 5 사이로 조절한 후 분극 거동을 비교, 평가하였다. 분극 시험은 150℃에서 전위 범위 -1000 mV ~ 1500 mV 범위에서 스캔속도를 초당 0.25 mV로 하여 수행하였다.

### (2) 시험 결과

150℃의 탈 산소된 물 분위기에서 pH에 따른 터빈강의 응력부식 거동(변형-하중 곡선)을 Fig. 3-3-47에 보였다. 이 시험에서 pH는 acetic acid농도에 의해 조절하였다. pH가 감소할수록 인장 강도 및 연신율이 감소하는 경향을 보인다. pH 3.21 환경에서 시험한 결과를 순수한 수중에서 시험한 결과와 비교하면 큰 차이를 보인다. pH 3.21일 경우 인장 강도 및 연신율이 각각 465 MPa, 8%정도이나 순수한 물에서는 760 MPa, 17% 정도이다. 유기산 농도가 높아지면 터빈 재료의 부식 거동이 현저히 변화한다.

Fig. 3-3-48은 파단된 시편을 측면에서 관찰한 사진이다. pH가 낮은 경우(pH

3.5) 균열 주위에 변형을 수반하지 않고 표면에서 생성된 균열이 내부로 성장해서 취성 파괴된 것을 볼 수 있다. 반면에 pH가 높을 경우(pH 4.95) 표면에 균열이 생성되기 이전 상당한 변형이 일어나서 연성 파괴된 것을 알 수 있다. pH가 아주 낮아지면(pH 3.21) 국부 부식 보다는 일반 부식이 우세해 저서 시편 전체에 걸쳐 부식이 일어난다.

Fig. 3-3-49는 파면을 SEM으로 관찰한 사진이다. pH가 높을수록 파면에 SCC 영역이 작고 pH가 낮아질수록 파면의 SCC 영역이 증가한다. pH가 3.21일 때는 파면의 SCC 영역이 관찰되지 않는다. Fig. 3-3-50에 pH에 따른 파면 SCC 분율 변화를 보였다. pH가 4~5 사이일 경우에는 파면 SCC 분율이 15% 정도로 일정하다가 pH가 4이하로 되면 SCC 분율을 급격히 증가하게 되어 pH가 3.5정도가 되면 파면 SCC 분율이 50%로 증가한다. pH가 3.2로 더 낮아지면 SCC가 관찰되지 않는다. pH에 따른 SCC 거동 변화는 연신율 및 단면적 감소율에도 반영된다. Fig. 3-3-51에 pH에 따른 연신율 변화를 보였다. pH가 4~5 사이에서는 연신율이 15% 정도로 일정하다. pH가 4이하로 되면 연신율이 급격히 감소하기 시작하여 pH가 3.5정도가 되면 연신율이 10% 정도로 감소한다. Fig. 3-3-52에 pH에 따른 단면적 감소율 변화를 보였다. pH가 4~5 사이일 때 단면적 감소율은 40% 정도였다. pH가 3.5~4에서는 단면적 감소율이 급격히 감소하여 pH 3.5일 경우 15% 정도였다. pH 3~3.5사이에서는 단면적 감소율이 다시 증가하여 pH 3.2일 때 45% 정도가 되었다.

Fig. 3-3-53은 시편을 측면에서 관찰하여 균열의 성장 거동을 관찰한 사진이다. pH 3.2일 경우 국부적인 균열 성장은 관찰되지 않고 시편 표면에서 심한 일반부식이 관찰된다. pH 3.83 및 pH 4.13 에서는 국부적인 균열이 형성되어 진전되는 것을 관찰할 수 있다. pH 4.95에서는 표면에 균열이 형성되지 않고 일반 부식도 관찰되지 않는다.

Fig. 3-3-54는 수중에 용해된 아세트산의 농도에 따른 SCC 분율 변화이다. 0.1 ppm ~ 10 ppm 사이에서는 SCC 분율이 15% 정도이고 그 이상 용해되면 SCC가 급격히 증가한다. 100 ppm정도가 되면 SCC 분율이 40%, 1000 ppm 정도가 되면 SCC 분율이 55%정도가 된다.

Fig. 3-3-55은 150℃의 탈 산소된 물 분위기에서 formic acid 농도(pH)에 따른 터빈강의 응력부식 거동(응력-변형률 곡선)이다. 이 시험에서 pH는 formic acid 농도에 의해 조절하였다. Formic acid가 용해된 환경에서도 pH가 감소할수록 인장 강도 및 연신율이 감소하는 경향을 보인다. pH 2.8일 경우 인장 강도 및 연신율이 각각 580 MPa, 8%정도이나 pH 3.58에서는 720 MPa, 16% 정도이다.

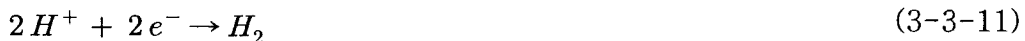
Formic acid가 용해된 수중에서는 pH가 감소하면 응력부식 균열 성장 거동이 변했다. pH가 낮아질수록 입내균열로 성장하는 경향이 증가한다. Fig. 3-3-56에 pH가 3.41인 경우 pH 3.08인 경우 균열 성장 거동을 보였다. pH 3.41인 경우는 입계균열이 관찰되고 pH 3.08인 경우에는 입내 균열이 관찰된다.

부식 환경 수중에서 터빈강의 분극 거동에 미치는 pH의 영향을 평가하기 위해 150°C 탈산된 물 분위기에서 분극 시험을 수행한 결과를 Fig. 3-3-57 및 Fig. 3-3-58에 보였다. Fig. 3-3-57은 acetic acid가 용해된 수중에서 시험한 결과이고 Fig. 3-3-58은 formic acid가 용해된 물에서 시험한 결과이다. pH가 낮아질수록 전류밀도는 증가하였다. Acetic acid가 용해된 경우(Fig. 3-3-57)는 pH 3.01인 경우 전위(E) 0 V에서 전류밀도는 pH 5.06일 경우에 비해 100배 정도 증가하였다. formic acid가 용해된 경우(Fig. 3-3-58)도 pH 3.07일 경우 pH 4.18인 경우에 비해 100배 정도 전류밀도가 증가하였다. 한편, 부식 전위에서 양의 방향으로 전위가 증가할 때 부식 전류밀도가 감소하는 영역이 나타나지 않는다. 유기산이 용해된 환경에서 터빈강은 부동태 피막을 형성하지 않는 것으로 판단된다.

### (3) 고찰

본 연구에서는 순수한 물에 용해되는 유기산이 터빈강의 응력부식에 미치는 영향을 평가하였다. 시험 결과에 의하면 순수한 물에 유기산에 용해되면 응력부식에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 유기산(acetic acid)의 pH가 4정도까지는 응력부식에 큰 영향을 미치지 않았으나 pH가 4 이하로 내려가면 응력부식 경향이 급격히 증가하였다. pH 감소에 따른 응력부식 증가는 pH 감소에 따른 부식 환경인 물 속의 수소이온(H<sup>+</sup>) 농도 증가와 이에 따른 환원 반응의 증가에 기인한 것으로 사료된다.

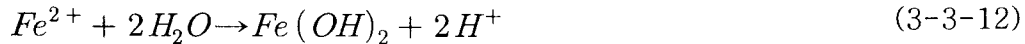
수소이온(H<sup>+</sup>)에 의한 환원 반응은 다음과 같다:



산소가 충분하지 않은 수 중에서는 위 반응이 부식 과정의 율속 단계가 된다. 금속 원소가 산화되면서 전자가 발생된다(M → M<sup>+</sup>+e<sup>-</sup>). 부식이 계속 진행되려면 생성된 전자는 시편의 특정 위치에서 환원되어 소모되어야 한다. pH 4 이하가 되면 위의 수소이온(H<sup>+</sup>)에 의한 환원반응이 활성화된다[3-3-17]. 본 연구에서 pH가 4이하일 때 응력부식이 급격히 증가하였다. 이러한 결과도 pH 4 이하에서 수소이온(H<sup>+</sup>)의 활성화에 기인한 것으로 판단된다.

응력 부식 균열은 재료 표면의 피팅 영역에서 시작된다. Fig. 3-3-59 (a)에 보인 것과 같이 표면에 피팅이 생성되고 균열은 이 피팅 영역의 한 영역에서 시작되어

진전한다. 피팅 내에서 다음 반응에 의해 pH가 증가하여 부식 용해를 증가시켜 부식 균열 생성을 용이하게 할 수 있다.



균열의 진전은 Fig. 3-3-59 (b)와 보인 것과 같이 산화막이 파손된 지점에서 시작되는 것으로 보이고 균열이 산화막으로 채워지면 중단된다.

본 연구에서 보였듯이 원전 2차계통과 유사한 부식 환경 수중에 용해된 유기산은 터빈강의 응력부식 거동에 큰 영향을 준다. 유기산이 임계 농도 이상 존재하면 원전 2차계통 재료(터빈 재료)의 부식 손상을 급격히 증가시킬 수도 있다. 원전에서는 총 유기산 농도(TOC: Total Organic Compounds)는 100 ppb 이하로 관리하고 있다. 아세트산과 같은 유기산은 원전 터빈 환경에서 액적으로 응축될 수 있다. 이러한 응축된 유기산은 액적의 pH를 현저히 감소시켜서 재료의 일반 부식, 피팅, 국부 부식 등을 가속화 할 수 있다. 예로서 터빈 증가에 아세테이트(acetate) 이온이 100 ppb 존재한다고 가정할 때, 이 아세테이트 이온이 모두 액적에 농축된다면 액적의 최대 아세테이트 이온 농도는 10 ppm까지 증가할 수 있다. 이 정도 아세테이트 이온 농도는 액적에 아세트산을 생성하여 90C에서 액적의 pH를 4.3까지 감소시킬 수 있다[3-3-17].

증기발생기 모델 보일러 시험에 의하면 acetic acid, formic acid, glycolic acid는 자체로 IGA/SCC를 유발하지는 않으나 acid sulfate나 Pb와 결합하여 슬러지를 도포하고 IGA/SCC를 유발한다는 보고도 있다[3-3-18]. 황화물 및 유기산을 포함하는 레진(resins) 생성물에 의한 부식 손상은 순수한 황화물에 의한 부식 손상에 비해 훨씬 큰 손상을 유발한다[3-3-19]. 스팀 중 아세테이트 이온 농도 및 아세테이트 화합물의 상태(유기산, 염)에 대한 신뢰성 있는 평가가 이루어지기 위해서는 추가적인 연구가 필요하다.

## 다. 터빈 재료 부식 피로 손상 평가 시험

### (1) 시험 방법

터빈강의 부식 피로에 미치는 유기산의 영향을 평가하기 위해 CT 시편(W = 25 mm)을 이용하여 부식 피로 균열 진전 시험을 수행하였다. 부식 환경을 일정하게 조절하고 피로 하중을 부과하기 위해 물 순환 루프(loop)가 장착된 인스트롱 만능시험기를 사용하였다. 균열길이 측정을 위해 DCPD방법을 사용하였다. 시험의 자세한 내용은 기 발행한 보고서[3-3-21]에 기술하였다.

부식 피로 시험 환경은 유기산이 용해된 상온 및 150℃ 수 중 분위기였다. 피로

하중은 80 kgf~400 kgf를 부과하였고 하중비는 0.2, 주파수는 0.1 Hz를 부과하였다. 순수한 물에 유기산(acetic acid)을 첨가하여 pH를 목표치로 조절하였다. 제조된 목표 pH의 물을 Loop에 채우고 질소 가스를 주입(purging)하여 용존 산소를 제거한 후 시험을 수행하였다. 부식 환경은 산소를 10 ppb이하로 낮춘 물이었다. 순환 루프에 장입하는 초기 주입수의 전기 저항은 16 MΩ 이상이었다.

## (2) 시험 결과 및 고찰

유기산 pH에 따른 터빈강의 부식 피로 균열 진전 속도 측정 시험 결과를 Fig. 3-3-60 ~ Fig. 3-3-62에 보였다. Fig. 3-3-60은 상온 및 150℃에서 부식 피로 사이클에 따른 균열 진전 길이 변화를 보였다. 상온(a)에서는 pH가 작아질수록 부식 피로 사이클에 따른 균열 진전이 빨라졌다. 순수인 경우와 pH 5인 경우는 최초 균열길이를 동일하게 하면 균열 진전 거동이 거의 비슷하다. 150℃(b)에서는 pH가 5인 경우에 비해 pH가 4일 경우 균열 진전이 빨랐으나 pH가 3인 환경에서는 균열 진전이 현저하게 느려졌다.

Fig. 3-3-61은 상온에서 부식피로균열진전속도에 미치는 유기산 농도의 영향을 보였다. pH = 5일 때 부식피로균열진전속도는  $\Delta K$ 가 20 MPam<sup>1/2</sup>일 때  $3 \times 10^{-4}$  mm/cycle 정도이고 40 MPam<sup>1/2</sup>일 때  $2 \times 10^{-3}$  mm/cycle 보다 약간 작다. pH = 4일 때 부식피로균열 진전속도는  $\Delta K$ 가 20 MPam<sup>1/2</sup>일 때  $4 \times 10^{-4}$  mm/cycle 정도이고 40 MPam<sup>1/2</sup>일 때  $2 \times 10^{-3}$  mm/cycle 정도가 된다. pH = 3일 때 부식피로균열진전속도는  $\Delta K$ 가 20 MPam<sup>1/2</sup>일 때  $6 \times 10^{-4}$  mm/cycle 정도이고 40 MPam<sup>1/2</sup>일 때  $2.5 \times 10^{-3}$  mm/cycle 정도가 된다.

$\Delta K$ 가 20 MPam<sup>1/2</sup>일 때 pH = 5인 경우에 비해 pH = 3인 경우 2배 정도 부식피로균열진전속도가 증가하였다.  $\Delta K$ 가 40 MPam<sup>1/2</sup>일 때는 pH = 5인 경우에 비해 pH = 3인 경우 부식피로균열 진전속도가 소폭 증가하였다.

$\Delta K$ 가 작을 경우에 부식피로균열진전 속도는 pH에 따라 큰 차이를 보였으나,  $\Delta K$ 가 커질수록 pH의 영향이 감소하는 경향을 보였다. 이러한 경향은 피로응력이 작을 경우에는 유기산의 영향이 크게 작용하나 피로응력이 큰 경우에는 유기산의 영향보다는 기계적 피로 사이클의 영향이 크게 작용하기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 3-3-62는 150℃에서 부식피로균열진전속도에 미치는 유기산 농도의 영향을 보였다. pH = 5일 때 부식피로균열진전속도는  $\Delta K$ 가 20 MPam<sup>1/2</sup>일 때  $4 \times 10^{-4}$  mm/cycle 정도이고 40 MPam<sup>1/2</sup>일 때  $2 \times 10^{-3}$  mm/cycle 정도이다. pH = 4일 때 부식피로균열진전속도는  $\Delta K$ 가 20 MPam<sup>1/2</sup>일 때  $6 \times 10^{-4}$  mm/cycle 정도이고 40 MPam<sup>1/2</sup>일 때  $3 \times 10^{-3}$  mm/cycle 정도가 된다. pH = 3일 때 부식피로균열진전속도는  $\Delta K$ 가 20

MPam<sup>1/2</sup>일 때  $2 \times 10^{-4}$  mm/cycle 정도이고 40 MPam<sup>1/2</sup>일 때  $2 \times 10^{-3}$  mm/cycle 보다 약간 작다.

$\Delta K$ 가 20 MPam<sup>1/2</sup>일 때 pH = 5인 경우에 비해 pH = 4인 경우 부식피로균열진전 속도는 1.5배 정도였다. pH = 3인 경우 pH = 5인 경우에 비해 오히려 부식피로균열진전속도는 반으로 감소하였다.  $\Delta K$ 가 40 MPam<sup>1/2</sup>일 때는 pH = 5인 경우에 비해 pH = 4인 경우 부식피로균열 진전속도는 1.5배 정도이다. pH = 3인 경우는 pH = 5인 경우에 비해 속도가 약간 감소하는 경향을 보인다. pH = 3인 경우 부식피로균열진전속도가 감소하는 이유는 이 경우 일반 부식 경향이 증가하여 균열 선단이 무더져서 균열진전속도를 감소시키기 때문인 것으로 판단된다.

150℃에서도  $\Delta K$ 가 작을 경우에 부식피로균열진전 속도는 pH에 따라 큰 차이를 보였으나,  $\Delta K$ 가 커질수록 pH의 영향이 감소하는 경향을 보였다. 이러한 경향은 상온의 경우와 마찬가지로 피로응력이 작을 경우에는 환경의 영향이 크게 작용하나 피로응력이 큰 경우에는 기계적 피로 사이클의 영향이 크게 작용하기 때문인 것으로 사료된다.

한편 pH = 4일 때 상온 시험 데이터와 150℃ 시험 데이터를 비교하면 150℃에서 피로균열진전속도가 50%정도 크다. 온도도 터빈강의 부식피로균열진전속도에 큰 영향을 미치는 것으로 사료된다.

Fig. 3-3-63은 작용하는  $\Delta K$ 가 유사한 위치에서 촬영한 파면 사진이다. pH = 3일 경우 상온 및 150℃ 시험 파면 형상은 뚜렷한 차이를 보인다. 상온일 경우 파면에 수직 방향으로 형성된 큰 균열이 여러 개 보이지만 150℃에서는 이러한 균열은 보이지 않고 파면이 평평하고 부식생성물들만 일부 보인다. pH 3,  $\Delta K$ 가 20 MPam<sup>1/2</sup>일 때 상온에서 부식피로균열진전속도는  $7 \times 10^{-4}$  mm/cycle 정도이고 150℃에서는  $2 \times 10^{-3}$  mm/cycle 정도이다. 3.5배 정도 차이가 난다. 이러한 차이는 파면의 형상과 관련된다. 앞에서 기술했듯이 pH = 3, 150℃인 경우 일반부식이 균열선단에 광범위하게 일어나서 균열 선단을 무디게 하여 균열 진전속도를 감소시키는 반면, pH = 3 상온인 경우는 이 환경이 국부 부식을 활성화하여 균열 진전을 가속화한다. Fig. 3-3-63을 관찰하면 부식 환경에 따른 차이가 현저하지는 않지만 균열 진전 속도가 빠른 환경일수록 균열의 폭과 길이가 증가하는 경향을 보인다. 부식피로균열진전 속도에 미치는 부식 환경의 영향이 부식 파면에도 반영된 것으로 사료된다.

### (3) 결론

고온(150℃) 수중에서 유기산의 농도 (pH: 3,4,5)에 따른 터빈강(3.5NiCrMoV강)의 응력부식 및 부식 피로 거동 시험을 수행하였다. 터빈강의 응력부식 및 부식피

로 거동은 유기산에 의해 큰 영향을 받았다. 유기산의 pH가 낮아질수록 응력부식 및 부식 피로가 증가하는 경향을 보였다. pH가 임계 값 이하로 낮아지면 일반 부식이 증가하는 경향을 보였다. pH가 낮아짐에 따라 응력부식 경향이 증가하는 이유는, 수소 이온(H<sup>+</sup>) 농도 증가에 따른 환원반응속도의 증가 및 그에 따른 부식 전류의 증가에 기인한 것으로 판단된다.

터빈 환경에 존재하는 유기산의 농축은 터빈강의 건전성에 큰 영향을 줄 것으로 판단된다. 따라서 유기산 영향에 대한 신뢰성 있는 평가가 필요하고 부식 억제를 위한 수화학적 제어 방법에 대한 연구가 필수적이다. 한편, 원전 터빈 수질 관리에 유기산 농도를 정밀하게 측정하고 관리하는 것은 원전 안전에 중요한 것으로 사료된다.

## 6. 결론

가. 증기발생기 sludge 저장기술을 개발하기 위하여, 우선 증기발생기 내 sludge 화학특성을 조사하고 원전 ETA 적용경험 사례를 분석하였다:

- 증기발생기 내 Sludge의 주성분이 magnetite임을 재확인하였다.
- pH 제어제를 상대휘발도가 크다는 단점을 지닌 ammonia에서 ETA로 대체하여 적용 중인 국내외 원전의 경험사례 조사결과, 배관의 FAC가 거의 반으로 감소되고, 일부 발전소의 경우에는 출력이 대략 5 MWe 정도 증가하였다.
- 그러나 ETA는 200℃ 이상의 고온에서 쉽게 열분해하여 유기산들을 생성하고 계통수 pH에 영향을 준다.
- 증기발생기 sludge 저장기술 연구는 기본적 수화학 인자들과 더불어 magnetite 및 ETA의 특성을 기반으로 수행되어야 한다.

나. 증기발생기 sludge 축적의 주된 원인은 배관재질의 침식-부식(FAC)에 의한 부식생성물의 생성, 이동 및 축적에 기인한다. 따라서 Sludge 저감을 위한 우선적인 방법은 배관재질 FAC의 억제이다. 탄소강(A106, Gr. B) 및 저합금강(1Cr-1Mo 및 2¼Cr-1Mo) FAC의 pH, 오리피스 거리, 재질특성, pH 및 pH 제어제 의존성을 고찰하기 위하여, 침식-부식시험루프 안을 130℃로 순환하는 용존산소가 없는 수용액 내에서 pH 범위 8.0~10.0 및 유속 4 m/sec(일부 9 m/sec) 하에서 500 시간 동안 실험을 수행하였다:

- 탄소강 시편의 무게손실은 유속에 의존하는 것으로 나타났다.
- 탄소강 및 저합금강 시편의 무게손실은 pH에 특징적으로 의존하였다. pH가 증

가함에 따라, 그들은 pH 범위 8.0~9.5에서 감소하였지만, pH 범위 9.5~10.0에서는 증가하였다. 탄소강 및 저합금강 FAC의 이러한 pH 의존성에 대해 참고할만한 문헌은 거의 없다. 현장 수화학 부서는 배관계통 재질의 FAC를 보다 낮게 완화시키도록 수화학 계통의 pH를 제어하기 위해 이런 종류의 pH 의존성을 신중하게 재고하여야 할 것이다.

- 오리피스로부터 더 멀리 떨어져 있는 탄소강 및 저합금강 시편의 무게손실은, 오리피스 거리 범위 6.8~27.2 mm 내에서, 현저하게 증가하는 것으로 나타났다. Fig. 3-1-2에서 보여진 그러한 종류의 배관 파열을 방지하기 위해서는, 어느 특정한 발전소 특유의 오리피스로부터의 거리에 위치한 배관계통의 표면, 두께 및 재질을 재고하는 것이 필요할 것이다.
- 이 실험에서 얻어진 재질 의존성은 저합금강의 FAC에 대한 저항성이 탄소강보다 대략 두 배 정도 나은 것으로 나타났다. 이러한 재질 의존성에 근거하여, 신규 원자력발전소 건조를 위해 2차측 배관계통 재질을 새로이 설계할 때, 및 특히 어떤 오래된 배관계통들이 Fig. 3-1-2에서 보여진 배관 파열과 같은 종류의 사고 후에 교체되어야만 하는 때에는, 원자력발전소 2차측 배관계통 재질의 조성을 24Cr-1Mo과 같은 저합금강의 조성으로 대체하는 것이 바람직하다고 볼 수 있다.
- 현용 pH 제어제 ETA의 열분해성 단점을 극복하기 위해, pH-제어제들이 배관 재질의 침식-부식에 미치는 영향을 평가하였다. Ammonia, morpholine, ETA, pyrrolidine 및 MPA로 pH<sub>130°C</sub>를 6.78(ammonia-pH<sub>25°C</sub> 9.0에 상당) 환경을 조성하고 무게손실과 철농도 등을 얻었다. 이들에 의한 탄소강의 FAC율은 상기의 순서대로 감소하였으나 그 차이가 크지 않았으며, pH 제어제의 열분해 관점에서 ETA-대체 pH 제어제로 MPA를 제시하였고, 탄소강 침식-부식의 pH-제어제 분자특성 의존성을 염기세기와 분자밀도의 함수로 도출하였다.

다. 고온부위 배관재질의 FAC 저감기술을 개발하기 위하여, 현용 침식-부식시험 루프의 고온성능을 보완하고 실험을 수행하였다:

- 250°C에서 산소포획제 hydrazine의 농도가 배관재질의 FAC에 미치는 영향을 평가하기 위한 시험데이터를 생산하였다.
- 침식-부식 억제제로 백금 화합물을 선정하고 그의 탄소강, stainless steel 및 alloy 600 TT 표면에 대한 담지특성을 고찰하였다.
- 향후, 배관재질 FAC 억제를 위해서 hydrazine 농도 및 백금 화합물 담지가 배관재질 FAC에 미치는 영향에 대한 지속적 실험연구가 필요하다.



라. 고온(150℃) 수중에서 유기산의 농도 (pH: 3,4,5)에 따른 터빈강(3.5NiCrMoV 강)의 응력부식 및 부식 피로 거동 시험을 수행하였다.

- 터빈강의 응력부식 및 부식피로 거동은 유기산에 의해 큰 영향을 받았다. 유기산의 pH가 낮아질수록 응력부식 및 부식 피로가 증가하는 경향을 보였다. pH가 임계 값 이하로 낮아지면 일반 부식이 증가하는 경향을 보였다. pH가 낮아짐에 따라 응력부식 경향이 증가하는 이유는, 수소 이온(H<sup>+</sup>) 농도 증가에 따른 환원반응속도의 증가 및 그에 따른 부식 전류의 증가에 기인한 것으로 판단된다.

- 터빈 환경에 존재하는 유기산의 농축은 터빈강의 건전성에 큰 영향을 줄 것으로 판단된다. 따라서 유기산 영향에 대한 신뢰성 있는 평가가 필요하고 부식 억제제를 위한 수화학적 제어 방법에 대한 연구가 필수적이다. 한편, 원전 터빈 수질 관리에 유기산 농도를 정밀하게 측정하고 관리하는 것은 원전 안전에 긴요한 것으로 사료된다.

마. 이 결과들 중 특히 다음 사항들은 우선적으로 원전 2차계통 수화학 관리지침의 개선에 기여할 것이다:

- 현장 수화학 부서는 배관계통 재질의 FAC를 보다 낮게 완화시키도록 수화학 계통의 pH를 제어하기 위해 이 실험으로부터 제시된 pH 의존성을 신중하게 재고하여야 할 것이다.

- 오리피스 구조를 지닌 배관계통의 배관 파열을 방지하기 위해서, 어느 특정한 발전소 특유의 오리피스로부터의 거리에 위치한 배관의 표면, 두께 및 재질을 재고하는 것이 필요하다.

- 신규 원자력발전소 건조를 위해 2차측 배관계통 재질을 새로이 설계할 때, 및 특히 어떤 오래된 배관계통들이 오리피스 구조 후단에서의 배관파열 사고와 같은 종류의 사고 후에 교체되어야만 하는 때에는, 원자력발전소 2차측 배관계통 재질의 조성을 24Cr-1Mo과 같은 저합금강의 조성으로 대체하는 것이 요구된다.

- 증기발생기 sludge 저감을 위해 배관재질 FAC를 억제하는 동시에 터빈재질의 건전성을 향상시키기 위해서는 현용 pH 제어제인 ETA를 MPA와 같은 amine 계로 대체하는 것이 바람직하다.

## 제 4 절 1차계통 수질상태/첨가제에 의한 증기발생기 응력부식 평가 기술개발

### 1. 1차계통 수소농도 및 수질상태가 증기발생기와 CRDM 응력부식에 미치는 영향 시험평가 자료생산

#### 가. 연구배경

합금 600 재료는 1차계통 냉각수 분위기에서 입계 응력부식균열 현상(PWSCC; primary water stress corrosion cracking)이 발생되며, 실제 가동 중인 국내외 다수의 가압 경수로형 발전소는 이 재료로 만들어진 증기발생기 전열관과 CRDM (control rod drive mechanism) nozzle에서 균열이 발생되고 있다.

1차계통 냉각수는 로심의 핵 반응도를 제어하기 위하여 boric acid( $H_3BO_3$ )를 다량 함유하는데, 이에 수반된 pH의 저하를 방지하기 위해서 소량의 lithium hydroxide(LiOH)가 첨가된다. 또한 1차계통 구성 재료의 부식을 최소화하기 위하여 용존 산소량을 가능한 한 낮게 유지시키고 방사화 분해에 의해 형성되는 산소를 제거할 목적으로 일정농도 이상의 수소가 첨가된다. 방사화 분해물의 생성속도 계산결과에 의하면 약 15 ccSTP/kg-water 농도의 용존 수소가 존재하면 모든 운전조건에서 생성된 산화성 물질을 충분히 제거할 수 있다고 보고되었으나, 기타 다른 요인에 의한 산소 유입 가능성을 고려한 여유도와 운전의 편의성을 감안하여 25~50 cc STP/kg-water의 수소농도범위를 권장하고 있다[3-4-1].

합금 600의 PWSCC와 관련하여 과거에는 1차계통 냉각수 내의 수소농도의 영향은 고려되지 않고 있었으나 그 후 실험적 연구를 통하여 용존 수소가 첨가되지 않은 경우 PWSCC에 대한 민감성이 줄어드는 일관된 결과로부터 용존 수소농도가 합금 600의 PWSCC에 큰 영향을 미친다는 사실이 알려지기 시작했다. 90년대 말부터는 수소농도의 조절을 통하여 PWSCC를 감소시킬 수 있다면 이는 부가 비용이 소요되지 않는 매우 효율적인 억제방법이라는 인식하에 이에 관한 체계적인 연구가 국내외에서 활발히 진행되고 있다. 일정한 수소농도 조건에서 합금 600의 부식전위를 결정하는 1차 냉각수 내의 수소 분압은 용해도의 차이로 인해 온도에 따라 크게 변하는데[3-4-2], 과거의 PWSCC 실험결과 대부분은 가속화를 위하여 가동온도보다 훨씬 높은 온도조건에서 얻은 것으로 이들 결과로부터는 실제 가동온

도 조건에서의 PWSCC에 미치는 수소농도의 영향을 정확히 평가할 수 없다는 문제점이 있다. 또한 loop 시험 장치를 사용한 경우에 비해 static autoclave에서 실험한 경우는 장시간의 실험 기간 중 수소가 부식 생성물로서 발생되고 재료내부로의 수소흡수 및 외부로의 누설 등으로 인해 용존 수소의 농도가 일정하게 유지되지 않기 때문에 실험결과의 신뢰성이 떨어지게 된다. 따라서 최근의 연구는 주로 가동 온도부근( $\sim 330^{\circ}\text{C}$  이하)에서 loop를 사용하여 수행되고 있으나 실험에 수천시간 이상의 장기간이 소요되기 때문에 현재까지 보고된 데이터는 제한적이다.

이러한 수소농도의 영향 평가에 있어서 반드시 함께 고려되어야 할 것은 1차계통 수질의 영향이다. 즉, 1차계통내 방사선원의 발생과 작업자의 방사선 피폭량을 저감화 시킬 목적으로 Li/B 농도의 조절 또는 Li 농도의 증가를 통하여 냉각수의 pH( $300^{\circ}\text{C}$ )를 6.9에서 7.4로 점차적으로 높여 가면서 한 주기를 운전하는 high pH 운전이 적용되고 있는데 이에 수반하여 구조재료의 손상, 특히 합금 600 재료(증기발생기 전열관과 CRDM nozzle)의 PWSCC가 가속화될 가능성이 있는 것으로 보고되고 있기 때문에[3-4-1] pH 및 Li 농도 변화에 따른 영향도 함께 평가하여야 한다.

본 연구에서는 이러한 배경으로부터 수소농도 및 수질상태가 합금 600의 균열성장 및 생성 속도에 미치는 영향을 1차계통 냉각수 모사 시험 장치를 이용하여 정밀 평가하고자 하였다. 세부 수행내용으로는 1) Pd-Ag cell을 이용하여 온도 및 수질상태에 따른 수소분압 변화 데이터를 생산하였고, 2) CERT(constant extension rate tester)를 이용하여 가동온도부근에서 CRDM nozzle 재료의 균열성장속도에 미치는 수소농도 및 수질의 영향을 평가하였으며 3) modified-RUB(reverse u-bend) 시편을 이용한 증기발생기 전열관의 균열생성시간 비교 측정 실험 등을 수행하였다.

## 나. 실험방법

### (1) 온도 및 수질상태 변화에 따른 수소분압 측정

Pd-25%Ag 합금으로 된 cell을 사용하여 온도 및 수질상태 변화에 따른 1차측 모사 냉각수 내의 수소분압을 측정하였으며 cell의 구조와 특성 등은 전 단계 보고서에 상세히 기술되었다[3-4-3]. 1차측 냉각수 모사 순환장치와 연결된 autoclave 내부에 cell을 장착하여 고온 고압수 중의 수소분압을 외부에서 직접 측정하였으며 2.0 ppm Li / 1,200 ppm B의 주기 중간(mid of cycle, MOC) 조건과 2.0 ppm Li / 500 ppm B의 주기 말(end of cycle, EOC) 조건 등 2종류의 수질조건을 사용하였

다. 용존 수소농도는 4개 조건(17, 35, 50, 65 ccSTP/kg water)을 선정하여 각 조건마다 실제 원전 가동 온도범위인 290~330℃에서 5℃의 간격으로 수소 분압을 측정하였는데, cell의 내부와 용액중의 수소압력이 평형상태까지 도달하는 시간을 고려하여 각 온도조건에서 약 2일 이상 유지시킨 후 분압을 측정하였고 모사 순환 냉각수의 압력은 210±5 bar로 동일하게 유지하였다. 수소농도는 25℃로 항온이 유지되는 저장조내 용액을 고순도 수소 또는 수소/질소 혼합가스로 탈기 시킨 후 Henry's law coefficient [3-4-4]에 의해 계산된 가스압력을 가하여 실험중 일정한 농도가 유지되도록 제어하였고 lithium hydroxide와 boric acid는 일본 TOMIYAMA사의 nuclear grade 시약을 사용하였다.

## (2) 수소농도 및 수질상태가 CRDM nozzle 재료의 균열성장속도에 미치는 영향평가

실제 가동 중 발생하는 합금 600의 PWSCC에 의한 손상에 있어서 증기발생기 전열관은 두께가 1 mm 정도로 얇아 냉각재 누설을 야기 시키는 관통까지의 성장 길이가 짧기 때문에 균열의 생성 거동에 대한 영향 평가가 중요하고, 수십 mm의 두께를 갖는 CRDM nozzle 재료의 경우는 생성된 균열의 성장 거동에 대한 영향 평가가 더 중요하다. 따라서 균열성장특성에 미치는 수소농도 및 수질상태의 영향 평가는 CRDM nozzle용으로 제작된 합금 600에 대해 수행되었다. 이 재료의 화학 조성과 열처리조건 및 미세조직을 각각 Table 3-4-1과 Fig. 3-4-1에 나타냈는데 평균 결정립 크기는 ASTM No. 3~5였으며 탄화물이 입내에 균일하게 분포하고 있어 PWSCC에 대한 민감성이 큰 재료임을 알 수 있다. Fig. 3-4-2와 같은 치수 규격의 인장시편을 CRDM nozzle의 원주방향이 gauge의 길이방향과 평행하도록 wire cutting으로 가공하였으며 gauge 표면은 SiC #1,200 paper를 사용하여 4면 모두를 길이방향으로 연마하여 준비하였다. 용존 수소농도와 수질에 따른 PWSCC 성장속도의 변화는 1차측 냉각수 모사 loop 시험 장치에 연결된 정속인장시험기(constant extension rate tester, CERT)를 사용하여 평가하였다. 인장속도는 0.1  $\mu\text{m}/\text{min}$ .의 동일 조건으로 실험하였으며 이는 변형율 속도(strain rate)로 환산하면  $6.67 \times 10^{-8}$  /sec.에 해당하는 조건이었다. 용존 수소농도는 2~65 ccSTP/kg-water의 범위에서 실험하였으며 수질은 2.0 ppm Li / 1,200 ppm B의 주기 중간(mid of cycle, MOC) 조건과 2.0 ppm Li / 500 ppm B의 주기 말(end of cycle, EOC) 조건 등 두 종류를 비교하였다. 실험온도와 용액의 압력은 각각 330℃ 및 210±5 bar 이었으며 100리터의 용액을 저장조에 준비하여 시간당 약 1리터의 속도로 재순환시켰다. 수소농도는 25℃로 항온이 유지되는 저장조내 용액을 고순도 수소 또는 수소

/질소 혼합가스로 탈기 시킨 후 Henry's law coefficient [3-4-4]에 의해 계산된 가스압력을 가하여 실험중 일정한 농도가 유지되도록 제어하였고 lithium hydroxide 와 boric acid는 일본 TOMIYAMA사의 nuclear grade 시약을 사용하였다.

### (3) 증기발생기 전열관의 균열생성시간 비교 측정

증기발생기 전열관의 경우 두께가 약 1 mm로 얇아 작은 균열도 냉각재 누설을 야기 시킬 수 있으므로 균열생성시간에 대한 영향평가가 매우 중요하며, 따라서 균열생성시간에 미치는 수소농도 및 수질상태의 영향평가는 PWSCC 민감도가 큰 외경 7/8"의 상업용 합금 600 LTMA(low temperature mill annealed) 전열관 재료(heat No. NX8688)를 선정하여 수행하였다. 그 화학조성과 인장 특성 및 미세조직은 각각 Table 3-4-2와 Fig. 3-4-3과 같은데 입계 탄화물은 거의 없고 수많은 입내 탄화물이 존재하는 PWSCC에 대한 민감성이 큰 미세조직을 갖고 있음을 알 수 있다. 이 재료에 대한 RUB(reverse u-bend) 시편을 이용한 360℃에서의 예비실험 결과 균열생성까지는 약 2,000 시간이 소요되는 것이 확인되었으며 330℃로 실험온도를 낮추는 경우 균열의 생성까지 수 만 시간이 필요할 것으로 예측되었다. 따라서 본 실험에서는 냉간 변형을 통해 응력의 크기를 증가시킴으로서 균열생성시간을 단축시킬 수 있는 modified RUB 시편을 제작하여 사용하였으며 시편형상 및 제작절차는 전 단계 보고서에 상세히 기술되었다[3-4-3]. 시편은 냉간 인장 변형량을 9%, 15%, 20%로 달리한 3종류 각각을 다수 제작하였으며 2.0 ppm Li / 1,200 ppm B의 주기 중간 수질조건을 모사하는 loop 시험 장치와 연결된 autoclave에 장입하여 330℃ / 2,200 psig 조건에서 2,000~3,000시간의 간격으로 실험을 한 후 균열생성 여부를 배울 20배의 stereo scope를 사용하여 검사하였다.

## 다. 실험결과 및 고찰

### (1) 온도 및 수질상태 변화에 따른 수소분압 측정

17, 35, 50, 65 ccSTP/kg-water 등 4종류의 수소농도 조건과 주기 중간(2.0 ppm Li / 1,200 ppmB) 및 주기 말(2.0 ppm Li / 500 ppm B) 등 2종류의 수질조건에서 온도에 따른 수소분압의 변화를 측정하였다. Fig. 3-4-4는 이 측정결과를 보여주고 있는데 각 수소농도 및 수질조건에서 온도가 증가함에 따라 용해도의 증가로 인해 평형 수소분압은 감소함을 알 수 있으며 각 온도에서의 수소분압은 용존 수소농도에 대해 직선적인 비례관계를 보여 Henry's law를 잘 따르고 있음을 알 수 있었다. 이 그림에서 점선은 순수중의 수소 용해도 데이터[3-4-4]를 이용하여 50 ccSTP/kg water의 농도 조건에서 온도에 따른 수소 분압 변화를 계산한 결과인데

동일한 수소농도 조건에서의 측정값과는 차이가 있음을 보여주고 있다. 즉, 290~330℃의 원전 가동온도 범위 내에서 수소분압 측정치는 순수에서의 계산치보다 항상 컸으며 온도가 높을수록 그 격차가 더 벌어져 330℃에서는 약 50% 정도의 차이에 도달하였다. 이 사실을 재차 확인하기 위해 또 다른 수소 용해도 데이터[3-4-5]를 사용한 계산을 수행하였으며 여기에서도 역시 수소분압의 계산치는 측정치의 약 70%에 해당하는 거의 동일한 결과가 얻어졌다. 이렇게 수소분압의 측정치가 순수에서의 계산치보다 높게 나타난 이유는 Li/B의 첨가로 인해 용액 내 수소 용해도가 감소하고 또한 임계온도가 증가되었기 때문일 가능성이 있다. 실제로 수소분압 계산치의 경우 순수의 임계온도인 374℃에서 0이 되는 반면에 측정치의 경우는 이보다 훨씬 높은 온도에서 수소분압이 0이 되는(임계값에 도달하는) 경향을 보여주고 있다. 그러나 Fig. 3-4-4에서 boron 농도가 약 2배 정도 차이가 나는 주기 중간 수질조건과 주기 말 수질조건에서 측정한 수소분압 값은 수질조건의 변화에 영향을 받지 않고 동일하게 나타났는데 이 결과를 보면 관찰된 수소분압의 증가는 Li/B 첨가와 무관한 것으로 보인다. 최근에 발표된 연구 보고[3-4-6]에 의하면 여러 온도와 압력 조건에서 수소분압 측정 실험을 통해 개량된 Henry's law 상관관계식이 제시되었으며 이를 적용한 수소분압 계산 결과를 보면 본 연구에서 얻어진 수소분압 측정치와 비교적 잘 일치하였다. 따라서 본 연구에서 수소분압 측정은 210 bar의 동일한 압력조건에서 수행된 바, 수소분압이 용액의 압력에 따라 변화하는 것을 확인하고 그 의존도를 평가하기 위한 체계적인 추가 실험이 요구된다.

## (2) 수소농도 및 수질상태가 CRDM nozzle 재료의 균열성장속도에 미치는 영향평가

용존 수소농도 및 수질상태가 합금 600 CRDM nozzle 재료의 PWSCC 성장속도에 미치는 영향을 평가하기 위하여 주기 중간 (2 ppm Li / 1200 ppm B) 및 주기 말 (2 ppm Li / 500 ppm B) 조건의 1차계통 냉각수 모사 수질 분위기에서 수소농도를 달리하여 330℃에서 CERT 실험을 수행하였다. Fig. 3-4-5는 주기 중간 수질 조건에서의 결과로서 2, 8, 17, 35, 50, 65 cc STP/kg water 등 6종류의 수소농도에서 얻은 응력-변형을 곡선결과들을 함께 도시하였다. 수소농도의 변화에 따라 파단 연신율(또는 파단시간)에서만 차이가 있을 뿐 거의 동일한 응력-변형을 곡선을 보였으며 따라서 이들 결과는 각 시편들 간의 기계적 불균질성에 의한 영향이 없는 상태에서 수소농도의 변화만을 반영한 것으로 볼 수 있다. 수소농도가 65 cc로부터 감소함에 따라 파단 연신율은 감소하여 17 cc에서 최저값을 보였으며 수소농도가 그 이하로 더 작아지면 파단 연신율이 다시 증가하였다.

Fig. 3-4-6은 주기 중간 수질조건에서 파단된 6종류 시편들의 파단면 사진과 PWSCC에 의한 입계 파단 지역을 구분한 그림을 보여주고 있다. 모든 시편의 파단면에서 부분적인 입계파괴 양상이 관찰되어 실험중 PWSCC가 발생되었음을 알 수 있으며, 입계 파단면의 분율, 입계 균열의 최대 깊이, 평균 및 최대 균열성장속도 등을 분석한 결과를 정리하면 Table 3-4-3과 같다. 평균 및 최대 균열성장속도는 각각 평균 균열깊이(입계 파단면의 분율×시편의 두께÷2) 및 최대 균열깊이를 파단 시간으로 나누어 계산된 값들이다. 입계 파단면의 분율은 파단 연신율과 반비례하는 경향을 보였는데 PWSCC에 대한 민감도가 클수록 파단 연신율(또는 파단시간)이 작게 나타났다. 수소농도가 65 cc로 부터 감소할수록 입계 파단면의 분율은 증가하여 8 cc에서 최대값을 보인 후 2 cc 조건에서는 다시 감소하였다. 최대균열의 깊이도 비슷한 의존 양상을 보여 17 cc에서 최대값을 보였고 이보다 수소농도가 커지거나 작아짐에 따라 최대균열의 깊이는 감소하였다.

Fig. 3-4-7은 주기 말 수질조건에서의 수행된 17, 35, 50, 65 ccSTP/kg water 등 4종류 수소농도에서의 응력-변형을 곡선결과들을 함께 도시한 것인데 수소농도의 변화에 따라 파단 연신율(또는 파단시간)에서만 차이가 있을 뿐 거의 동일한 응력-변형을 곡선을 보였으며 따라서 이들 결과도 각 시편들 간의 기계적 불균질성에 의한 영향이 없는 상태에서 수소농도의 변화만을 반영한 것으로 볼 수 있다. 주기 말 수질조건에서도 수소농도가 65 cc로부터 17 cc로 감소함에 따라 파단연신율은 감소하여 주기 중간 수질조건에서의 결과(Fig. 3-4-5)와 동일한 경향이 관찰되었으며 따라서 수소농도의 영향은 두 수질조건에서 모두 유사한 것으로 보인다. Fig. 3-4-8은 주기 말 수질조건에서 파단된 4종류 시편들의 파단면 사진과 PWSCC에 의한 입계 파단 지역을 구분한 그림을 보여주고 있으며 입계 파단면의 분율, 입계 균열의 최대 깊이, 평균 및 최대 균열성장속도 등을 분석한 결과를 정리하면 Table 3-4-4와 같다.

Table 3-4-3의 주기 중간 수질조건과 Table 3-4-4의 주기 말 수질조건 결과에서의 평균 및 최대 균열성장속도와 수소분압 값 간의 상관관계를 도시하면 Fig. 3-4-9와 같으며 325°C에서 합금 600 CRDM재료에 대해 수행한 프랑스 EdF 연구자들의 데이터[3-4-7, 3-4-8]도 비교를 위해 함께 나타냈다. 가동 권고 수소농도 범위(25~50 ccSTP/kg-water)내에서는 수소농도가 낮아질수록 균열성장속도가 증가하고 프랑스의 연구결과도 본 연구결과와 잘 일치함을 알 수 있다. 또한 주기 중간 및 주기 말의 두 수질조건에서 수소농도에 대한 의존성은 거의 동일하게 나타났다. 따라서 수질조건의 변화는 1차측 응력부식균열 성장속도에 큰 영향을 미

치지 않는 것으로 보인다. Fig. 3-4-9에서 주기 중간 수질에서의 실험 결과를 보면 최대 균열성장속도를 보이는 수소농도 조건은 약 10 ccSTP/kg-water 내외인데 이 값은 Fig. 3-4-10과 같이 미국 Rockheed Martin 연구자[3-4-9]들이 표면 산화막 접촉 전기저항 측정실험을 통해 얻은 330℃에서의 Ni/NiO 평형전위에 해당하는 수소농도 조건과 일치하는 것이다. 또한 실험으로 측정한 Ni/NiO 평형전위에 해당하는 수소농도가 이론적인 계산치보다 훨씬 작게 나타났는데 이것은 본 연구결과에서와 같이 수소분압의 측정치가 계산치보다 훨씬 크기 때문에 그 차이를 반영한 것으로 해석될 수 있다. 이러한 결과들을 종합해 보면 수소농도가 Ni/NiO 평형전위에 해당하는 조건일 때 1차측 응력부식균열의 성장속도가 가장 크며 이보다 수소농도가 크거나 작아서 Ni/NiO 평형전위로부터 멀어지는 부식조건이 될수록 성장속도는 감소한다는 해석이 가능하다. 최근에 발간된 EPRI primary water chemistry guideline 개정판(rev.5, 2003)에 의하면[3-4-1] 본 연구 결과를 포함하여 여러 온도에서 수행된 균열성장속도에 미치는 수소농도의 영향에 관한 실험결과들을 종합해 본 결과, Fig. 3-4-11과 같이 균열성장속도가 가장 큰 조건은 온도와 무관하게 Ni/NiO 평형전위(계산치 보다는 실측치)에 해당되는 부식전위가 형성되는 수소분압 조건이라는 사실이 밝혀졌다. 즉, 수소분압은 온도에 따라 변화하기 때문에 같은 수소농도 조건이라 할지라도 온도가 변하면 수소분압 또한 달라지므로 여러 온도에서 수행된 수소농도의 의존성에 관한 실험결과들을 수소분압을 변수로 하여 해석해 보면 Ni/NiO 평형전위를 형성시키는 수소농도 조건에서 균열성장속도에 대한 민감도가 최대를 보인다는 일관성이 존재한다는 것이다.

이와 같은 최근 연구결과로부터 다음의 결론이 도출될 수 있다. 330℃에서 수행된 본 연구결과에 의하면 주기 중간 및 주기 말의 두 수질조건 모두에서 수소농도 권고범위보다 낮은 8~17 ccSTP/kg-water에서 균열성장 속도가 가장 컸는데 이 조건은 Ni/NiO 평형전위에 해당되는 것으로 이보다 수소농도가 크거나 작을수록 균열성장은 억제되었으므로 25~50 ccSTP/kg-water의 가동 권고범위 내에서는 가능한 한 높은 수소농도 조건에서 운전하는 것이 효과적이라는 사실을 확인할 수 있었다. 권고범위의 하한치에서 상한치로 수소농도를 높이는 경우 균열성장속도는 약 1/2이하로 감소될 것으로 예상된다. 반대로 수소농도를 가동 권고치보다 낮추는 방안은 수소농도를 수 cc 이하의 극저량으로 낮추지 않는 한 균열성장이 가속화되는 Ni/NiO 평형전위 조건에 가까워 질 수 있고 또한 1차계통내 산화성 생성물을 제거하는 과정에서 수소가 소모되어 환원성 분위기가 유지되지 않을 수 있음을 감안할 때 바람직하지 않은 것으로 사려 된다.



차기 단계에서는 주기 초 수질조건(3.5 ppm Li / 1,800 ppm B)에서 균열 성장속도에 미치는 수소농도의 영향에 관한 실험이 계속 수행될 예정이다.

### (3) 증기발생기 전열관의 균열생성시간 비교 측정

용존 수소농도 및 수질조건이 합금 600 증기발생기 전열관 재료의 PWSCC 생성 속도에 미치는 영향을 실제 운전 가동온도 부근인 330℃에서 평가하고자 하였다. 1차측 응력부식균열은 실제 가동온도 부근에서 균열생성까지 수년 이상 장시간이 소요되기 때문에, 가장 적합한 시편을 선정하기 위한 예비 실험이 전 단계에서 수행된 연구 내용[3-4-3]에 이어서 계속되었는데 heat No. NX8688 전열관의 경우 15% 냉간 변형 시편을 추가하여 9%, 15%, 20% 등 총 3종류의 냉간 변형을 가한 modified RUB 시편들에 대해 18,000시간까지 실험이 수행되었으며 heat No. 302019 전열관은 9% 및 20% 냉간 변형을 가한 modified RUB 시편들을 16,000시간까지 실험 완료하였다. 실험은 330℃/3,000 psig, 2 ppm Li/1200 ppm B의 1차계통 냉각수 수질 모사 분위기와 수소농도 35 ccSTP/kg water의 단일 조건에서 수행되었다. Fig. 3-4-12는 누적 시간별 균열검사 결과를 최종 정리한 것으로 NX8688 전열관의 경우 9% 냉간 변형 시편은 6,000~18,000시간, 15% 시편의 경우 약 5,000시간, 그리고 20% 시편은 2,000시간 만에 균열이 생성되었다. 302019 전열관은 20% 냉간 변형 시편의 경우 10,000~16,000시간에 5개 시편 모두에서 균열이 생성되었으나 9% 시편은 16,000시간에서도 균열이 전혀 생성되지 않아서 1차측 응력 부식균열에 대한 저항성이 NX8688 전열관 보다 훨씬 크다는 사실을 알 수 있었다. 수소농도와 수질조건 등 환경 변화의 영향을 정확히 평가하기 위해서는 장시간 실험조건, 즉 NX8688 전열관의 경우 9% 냉간 변형 시편을 302019 전열관의 경우 20% 냉간 변형 시편을 사용하는 것이 바람직하나 실험장비 1대 만을 이용하여 평가를 수행하여야 하는 제약으로 인해 최종적으로 5,000시간에서 균열이 생성된 15% 냉간 변형을 가한 NX8688 전열관 시편을 수소농도 및 수질 영향 평가에 사용하기로 결정하였다.

본 실험은 예비 실험과 동일한 330℃/2,200 psig, 2 ppm Li/1200 ppm B의 1차계통 냉각수 수질 모사 분위기와 35 및 50 ccSTP/kg-water 등 2종류의 수소농도 조건에서 수행되었으며 각 조건별로 5개씩 modified RUB 시편을 제작하여 실험하였다. 균열검사의 시간 간격은 동일한 조건으로 제작된 시편에 대한 예비실험에서 3,000시간 후 검사에서는 균열이 관찰되지 않았고, 5,000시간 후 검사에서 발견되었기 때문에 우선 3,000시간 실험 후 최초 균열검사를 실시하는 것으로 계획하였다.

Fig. 3-4-13은 35 ccSTP/kg-water의 수소농도 조건에서 3,000시간 실험 후 관

찰한 시편의 사진으로 예상과는 달리 5개 시편 모두에서 상당히 큰 길이를 갖는 균열이 발견되었으며 사진 상에서 균열형상 및 위치를 붉은 선으로 강조하여 표시하였다. 모든 시편에서 균열이 상당한 길이로 성장한 것으로 보아 이미 3,000시간보다 훨씬 이전에 균열이 생성된 것으로 판단되며 Fig. 3-4-12의 예비실험 결과와는 큰 차이를 보였다. 이 원인에 대해서는 온도와 수질 등은 동일하였고 실험 압력이 변하였기 때문에(예비실험의 경우 3,000 psig, 본 실험의 경우 2,200 psig) 이 영향을 반영한 것으로 추측된다. Fig. 3-4-14는 50 ccSTP/kg-water의 수소농도 조건에서 3,000시간 실험 후 관찰한 시편들의 사진인데 이 경우도 역시 5개 시편 모두에서 균열이 발견되었으며 Fig. 3-4-13의 35 ccSTP/kg-water 조건에서의 결과와 비교해 보면 상대적으로 길이가 짧고 균열의 수가 증가한 경향으로 두 조건 간에 큰 차이는 발견할 수 없었다. 따라서 수소농도가 35에서 50 ccSTP/kg-water로 증가할 때 균열생성에 미치는 영향은 미미한 것으로 보인다. 외국의 최근 자료 [3-4-1]에서도 3-4-15와 같이 가동권고 범위내의 수소농도에서 합금 600 증기 발생기 전열관의 균열생성시간은 수소농도에 거의 영향을 받지 않는다는 결과가 보고되었으며 이는 본 실험결과와도 잘 일치하는 것이다.

결론적으로 1차측 응력부식균열의 성장속도는 수소농도에 크게 의존하였으나 균열의 생성거동은 영향을 받지 않는 것으로 보이며 결국 균열의 생성기구와 성장기구가 다르다는 사실을 유추할 수 있다.

차기 단계에서는 균열의 생성거동에 미치는 수소농도의 영향에 관한 실험 데이터를 보완하고 또한 수질의 영향에 관한 연구를 계속 수행할 계획이며 현재 균열 생성거동에 미치는 수소농도의 영향을 보다 정량적으로 평가하기 위해 매 1,000시간 마다 균열의 생성 유무를 검사하는 실험을 진행 중이다.

#### 라. 결론

- 원전 1차계통 냉각수의 주기 중간 및 주기 말 수질 모사 조건에서 온도변화에 따른 1차계통 냉각수중 수소분압 측정 자료를 생산하였다. 가동온도 범위에서 수소분압의 실제 측정치는 수소 용해도로부터 계산된 값보다 항상 컸으며 수질조건의 변화와는 무관하였다. 수소분압은 실험용액의 압력에 따라 변화할 가능성이 대두되어 그 의존도를 평가하기 위한 체계적인 추가 실험이 요구된다.

- 330°C의 1차계통 모사 냉각수 중에서 CERT를 이용하여 합금 600 CRDM재료의 PWSCC 성장 속도에 미치는 수소농도 및 수질조건의 영향을 평가하였다. 주기 중간 및 주기 말 수질 모사 조건 모두에서 가동 권고 범위보다 낮은 8~17 ccSTP/kg-water의 수소농도에서 균열성장 속도가 가장 컸으며 이 조건은 Ni/NiO 평형전

위에 해당되는 것으로 이보다 수소농도가 크거나 작을수록 균열성장은 억제되었으므로 25~50 ccSTP/ kg-water의 가동 권고범위 내에서는 가능한 한 높은 수소농도 조건에서 운전하는 것이 효과적이라는 사실을 확인할 수 있었다. 권고범위의 하한치에서 상한치로 수소농도를 높여 운전하는 경우 균열성장속도는 약 1/2이하로 감소될 것이 예상된다.

- 330℃의 1차계통 모사 냉각수 중에서 균열생성시간에 미치는 수소농도의 영향을 평가하기 위하여 modified RUB시편을 사용한 평가기술을 개발하였다. 35 및 50 ccSTP/kg-water의 수소농도 조건에서 수행된 실험결과에 의하면 증기발생기 전열관 재료의 균열생성거동에는 큰 변화가 없었으며 따라서 수소농도의 영향은 미미한 것으로 보인다.

## 2. Zn주입이 정화장치 성능에 미치는 영향시험 평가자료 생산

### 가. 연구배경

아연주입 운전은 1차계의 노심 이외의 지역에서 방사능 침습 억제를 위한 대체 기술로써 기존에 개발된 타 기술에 비해 보다 근원적이며 능동적인 방사선량 저감 기술로 주목받고 있다[3-4-10~3-4-12]. 그래서 1차 냉각재에 미량의 아연을 주입하여 방사능 축적을 억제하는 기술이 원전에서 본격적으로 적용되고 있다[3-4-13~3-4-14].

PWR 아연 주입 시범 원전 가운데 가장 많은 운전 데이터를 생산한 미국의 Farly 2호기의 아연 주입 운전 실시 예를 살펴보면 10주기 동안에 약 10.9 kg의 순수한 아연이 주입되었다. 이 원전에서 아연에 관한 물질수지를 평가한 결과 주입된 용존 아연 가운데 약 35%만이 1차계통수내에 용존되어 있거나 계통 재질 표면에 회합되어 방사선 저감 효과에 기여한 것으로 추정되었으며 나머지 65%인 7.1 kg 정도는 정화계통에서 제거된 것으로 나타났다. 주입된 아연은 이러한 이유로 끊임 없이 소모되기 때문에 이 원전에서는 계통내 목표치의 아연농도를 유지하기 위하여 평균 시간당 2 g의 순수한 아연이 주입되었다[3-4-15~3-4-16].

계통수내 아연주입은 상기 사실로 미루어 보아 1차계통수 정화장치에서 다량 제거되기 때문에 정화장치의 탈염수지에 부담을 주는 요인으로 고려할 수 있다. 정화 탈염수지는 통상 1주기 이상의 노심 수명기간동안 충분한 정화능력을 가지고 있어야 한다. 그러므로 아연 주입으로 인한 노심 주기 이내에 정화장치 성능평가는 필

요할 것으로 사료된다.

본 연구에서는 용존 아연 수용액상에서 원자로급 정화수지상에서 아연이 흡착되는 제거율과 흡착 과과거동을 살펴보기 위하여 혼상 수지층의 관류형 및 회분식 흡착시험을 수행하고, 원전 정화계통에 미치는 개략적인 영향을 평가하였다.

#### 나. 원전 1차 냉각재의 정화계통 및 혼상수지

원자로 입구관으로부터 화학체적제어계통(CVCS)으로 배출된 원자로 냉각수의 추출수는 정상 상태에서 정화계통을 항상 통하게 되는데 이곳에는 추출수 정화를 위한 혼상 탈염기(mixed bed)와 원자로 냉각수 pH제어와 핵연료 피복재 손상시 세슘(Cs) 방사능 제어를 위해 양이온 탈염기(cation bed)가 설치되어 있다(Fig. 3-4-16).

양이온 탈염기 및 음이온 탈염기는 정상운전 중에는 우회 운전되며 혼상이온 탈염기에서는 냉각수중의 CRUD, 핵분열 생성물 및 기타 불순물 등을 제거하는데 이온교환시 원자로 냉각수중의 리튬(Li) 및 붕소(B) 농도의 감소를 방지하기 위하여 양이온 교환수지의 이온교환기는  $-Li$ 형으로 음이온 교환수지의 이온교환기는  $-BO_3$ 형으로 치환되어 있는 상태의 혼상 이온교환 수지를 사용한다.

혼상 탈염기(mixed bed)는 냉각수 중에서 방사성 옥소 동위원소 등의 방사성 물질과 염소, 불소 등의 용해염류 그리고 CRUD제거를 위한 것으로 이 탈염기는 보통 2대가 설치되며 탈염기 내에  $Li^+$ 형의 강산성 양이온 교환수지와  $OH^-$ 형의 음이온 교환수지로 된  $Li^+/OH^-$ 형 혼상 이온 교환수지를 충전함이 원칙이나  $H^+/OH^-$ 형의 혼상 이온 교환수지를 사용하기도 한다. 그러나 운전이 사용되기 전에 반드시 양이온 수지는  $Li^+OH^-$ 로 음이온 수지는 붕산으로 치환시켜 냉각수의 pH 및 반응도에 영향을 주지 않도록 유지한다.

원전에서는 탈염기가 운전 중일 때는 성능 점검을 수시로 한다. 만약 전 방사능에 대한 제염계수가  $DF < 10$ 에 도달되면 탈염기는 새로운 수지로 교체토록 한다. 원전 1차계통 냉각수 CVCS의 정화용 탈염기는 수지의 제조 공정상이나 보관시에 함유될지 모르는 불순물의 양을 고려하여 수지내 함유 불순물의 양이 냉각수내 용출율이 현저히 낮은 원자로급 수지가 사용된다. Table 3-4-5는 롬엔하스사의 Amberlite® IRN 혼상 수지 계열의 사양을 보여주고 있다.

원전 1차계통 화학체적제어계통(CVCS)의 정화용 탈염기는 수지의 제조 공정상이나 보관시에 함유될지 모르는 불순물의 양을 고려하여 냉각수내 수지내 함유 불순물의 용출율이 현저히 낮은 원자로급 수지가 사용된다. 국내 원전의 1차계통 정화장치의 혼상 수지층의 부피는 약 900L이고, 처리 유량 범위는 약 100~500

L/min으로서 냉각수의 혼상 수지층내 체류시간은 1.8~9 min이 된다. 화학체적제어계통 정화장치의 온도범위는 음이온 교환수지의 열분해에 의한 수지성능 저하를 막기 위해 60℃미만으로 운전되고 있다.

#### 다. 원자로급 혼상수지에 의한 아연 흡착시험

##### (1) 시험재료

원자로급 이온교환 수지는 롬엔하스사의 Amberlite<sup>®</sup> IRN150(H<sup>+</sup>/OH<sup>-</sup>형) 혼상 수지와 IRN217(Li<sup>+</sup>/OH<sup>-</sup>형) 혼상 수지를 선정하였다. 이들 수지는 styrene-divinylbenzene이 주성분인 미세 세공을 가진 겔타입형의 전구체이다. Table 3-4-6은 실험에 사용된 수지의 사양이다. 수지들은 먼저 18 MΩ/cm정도의 초순수에 담가 충분히 세척하고 불순물을 용해시켜 제거하였다.

용존 아연화합물은 아연의 acetate 유기산염 화합물(미국 Aldrich사의 zinc acetate dihydrate, Zn(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O)를 초순수에 용해시켜 1,000 ppm용액을 만들어 저장용액으로 하였다.

##### (2) 시험장치

용존 아연에 의한 탈염 수지탑의 수명을 시험 평가하기 위해서는 수지 칼럼을 이용한 일정농도의 용존 아연 수용액을 연속적으로 공급하여 출구 아연 농도변화 거동의 파과시험이 요구된다. 이와 관련한 공학적인 시험 결과를 얻기 위해서는 실제 탈염 수지탑내의 처리수의 체류시간과 유동을 모사할 수 있는 항온 이온교환 수지탑 시험장치를 마련하였다.

용존 아연의 관류흐름 통과에 의한 혼상 수지탑의 파과거동을 살펴보기 위하여 내경 11 mm의 항온 상태를 유지할 수 있는 자켓형 유리컬럼(Ace Glass<sup>®</sup> chromatographic column)에 혼상수지를 약 19 mL 채웠다. 공급되는 용존 아연의 농도는 전도도에 의한 분석의 용이성을 고려해 1,000 ppm으로 하였다. 관류형 파과시험 유량은 원전 정화장치에서 정화수 체류 시간 1.8 min을 기준으로 5~15 mL/min, 그리고 흡착 온도는 상온에서 60℃까지 변화시킬 수 있도록 하였다.

회분식 흡착장치는 Ace Glass<sup>®</sup>사의 2L용량의 이중 자켓형 반응조를 사용하였다. 외부 자켓쪽으로 항온조의 물을 순환시켜 10~60℃의 온도로 일정하게 유지하였다. 흡착시험은 1.5 L의 zinc acetate의 수용액(100 ppm)에 혼상 이온 교환수지를 5 g(평균 함수율 50-60% 포함한 수지의 무게)을 일정시간 교반기로 분산시켜 흡착 실험을 수행하였다. 흡착 도중 일정한 시간 간격으로 용액의 전도도를 측정하여 수지에 흡착되어 감소되는 아연 농도 추이를 살펴보았다. 사용된 전도도 측정 장치는

Omega<sup>®</sup>사의 CDCN-90A를 사용하였다.

### (3) 실험결과 및 고찰

용존 아연 용액이 고정 수지층을 통과할 때 약 1.8 min 동안 머무를 수 있는 유량인 10.5 mL/min의 조건으로 60°C이하인 여러 온도에서 파과 형태를 시험해보았다. Fig. 3-4-17은 IRN150 혼상수지와 IRN217 혼상수지의 온도별(25~60°C) 관류형 흡착파과를 보여주고 있다. IRN217 혼상수지의 경우 관류형 흡착 파과형태는 IRN150 보다 빠른 파과를 보여주었다. IRN217 수지의 파과용량이 현저하게 낮게 나타나는 요인은 흡착 용질인 아연의 수지내 세공 확산속도와 관련될 수 있거나 수지 자체가 분해되어 기능이 저하된 것일 수도 있다. 이것은 흡착용량보다는 IRN217의 아연 이온의 세공확산에 관련되는 흡착 속도가 느린 요인으로 판단된다. 이 결과에서 H<sup>+</sup>이나 Li<sup>+</sup> 혼상수지의 파과 용량은 운전 온도에 따라서는 어떠한 경향을 찾을 수가 없었으며 관류형 흡착에서는 온도의 영향이 적음을 보여주었다. Fig. 3-4-18은 25°C에서 아연 용액의 유량별 파과 형태를 나타낸 것이다. 유량이 클수록 파과용량이 적어짐을 알 수 있다. 이것은 유량이 클 경우 흡착 용질이 수지 세공내로 확산되기도 전에 수지층을 빠져 나가기 때문이다. 수지층에서 아연 수용액이 1.8 min 동안 머무를 수 있는 유량인 10.5 mL/min의 조건에서 IRN150 혼상수지의 파과용량은 약 0.5 mEq/mL 수준으로 계산되었다.

두 개의 혼상수지의 흡착 속도를 비교하기 위하여 100 ppm의 1.5 L 아연 용액에 5 g의 수지량을 회분 반응기내에서 분산시켰을 때 시간에 따라 감소되는 회분식 아연흡착에 의한 농도 변화(초기농도에 대한 감소된 농도의 분율)를 Fig. 3-4-19에서 보여주고 있다. 이 그림에서 아연 농도의 감소 추이에 의한 흡착속도는 IRN150 혼상수지가 IRN217 혼상수지 보다 빠르고 흡착용량도 다소 큼을 알 수 있었다. 그리고 온도증가에 따라 흡착속도도 증가함을 보여주고 있다.

#### 라. 정화장치 성능에 미치는 영향평가

실제 원전의 아연주입 운전을 위해서는 냉각재내 일정한 아연 농도를 유지하기 위해서 정화계통에서 소모되는 양 이상을 계속 주입해야 한다. 냉각재내 미량으로 존재하는 용존 아연은 정화계통내 혼상수지의 정화능력에 부담을 줄 수 있다. 이로 인하여 이온 형태로 존재하는 불순물 제거능력이 조기 소진될 가능성을 배제할 수 없다. 정화계통에 의한 아연 흡착으로 혼상 수지의 정화능력을 평가하였다. 정화계통내 혼상수지의 파과용량이 0.3~0.7 mEq/mL 범위이고 정화계통으로 관류흐름 통과로 완전히 이온 물질이 제거된다고 가정하면, 냉각재내 유지되는 용존 아연의

농도에 따른 정화능력이 끝나는 과과시점을 Fig. 3-4-20에 나타내었다. 이 그림에서 평가조건은 혼상 수지층의 체적은 850 L이며, 처리용량은 설계 유량인 510 L/min으로 보수적인 조건을 기준으로 하였다. 아연 주입원전의 냉각재 아연농도의 목표치가 40 ppb일 경우 혼상수지가 0.5 mEq/mL의 과과용량을 가질 때 한 주기(12개월) 이상 담당할 수 있는 용량으로 판단된다.

#### 마. 결론

국외 많은 BWR 원전들이 본격적으로 감손 아연 산화물을 사용한 아연 주입운전을 실시하여 방사성 부식생성물 저감 효과를 실현하고 있다. 국외 일부 PWR 원전은 향후 아연 주입운전을 목표로 최종 점검을 위한 실증시험 단계에 있다. 이러한 추세에 따라 국내 원전도 아연 주입운전을 위한 적극적인 검토 단계에 있다.

1차계통수내 아연주입은 냉각재 정화장치의 탈염수지에 부담을 주는 요인으로 작용할 수 있다. 정화 탈염수지는 통상 1주기 이상의 기간 동안 충분한 정화능력을 가지고 있어야 한다. 본 연구에서는 아연 주입으로 인한 정화장치 성능에 미치는 영향을 시험하기 위하여 용존 아연 수용액상에서 원자로급 정화수지상에서 흡착 제거율과 흡착 과과거동을 살펴보았다. 이를 위해 혼상 수지층의 관류형 시험 및 회분식 흡착시험을 수행하였다. 혼상 수지 고정층에서 1,000 ppm의 아연 수용액이 1.8 min 동안 머무를 수 있는 유량 조건에서 IRN150 혼상수지의 과과용량은 약 0.5 mEq/mL 수준임을 알 수 있었다. 아연 수용액상에서의 혼상 수지 분산시험에서는 IRN150 혼상수지가 IRN217 혼상수지 보다 흡착 속도가 빠르며, 흡착용량도 다소 큼을 알 수 있었다. 그리고 온도증가에 따라 흡착속도도 증가함을 보여주었다.

국내 원전의 냉각재 정화계통의 설계유량을 기준으로 아연 주입원전의 냉각재 아연농도의 목표치가 40 ppb일 경우 혼상수지가 0.5 mEq/mL의 과과용량을 가질 때 혼상 수지탑은 한 주기(12개월) 이상 담당할 수 있는 용량으로 판단된다.

### 3. 증기발생기 재료의 응력부식에 미치는 아연 주입의 영향 평가

#### 가. 아연 주입 연구 배경 및 현황

대부분의 BWR 원전에서는 계통 수중에 아연을 주입한다. 방사선 저감효과 및 계통 재질의 부식을 억제하기 위해서다. 1982년 EPRI 및 GE 연구진의 분석에 의해서 BWR 원전 계통수중에 Zn를 주입하면 원전 계통에서 방출되는 방사선량을

감소시키는 효과가 있다는 사실이 알려졌다[3-4-17~3-4-22]. 이후, Zn 주입이 대부분의 BWR 원전에 적용되고 있다. 최근에는 Zn를 주입하면 PWR 원전에서도 BWR 원전에서와 같은 효과를 얻을 수 있다는 연구 결과가 보고 되고 있다[3-4-23~3-4-24]. PWR 환경을 모사하는 고온의 순 수중에 아연이 주입되면 원전 계통의 전열관으로 사용되는 Alloy 600 재질의 응력부식저항성을 향상시킨다는 연구 결과가 여러 연구자에 의해 발표되고 있다[3-4-25~3-4-30].

Table 3-4-7에 여러 연구자의 시험 결과 및 시험 조건을 정리하였다. 대부분의 시험 결과는 아연 주입의 효과가 PWSCC 억제에 긍정적인 것으로 보고 되고 있으나 몇몇 연구는 뚜렷한 억제 효과를 관찰하지 못했다[3-4-31].

Zn 주입 방법은 미국, 독일의 PWR 원전에 실제 적용되고 있다. Table 3-4-8에 현재 PWR 원전에 Zn를 주입하여 Zn의 방사선 저감 효과 및 응력부식억제 효과를 실증 시험하고 있는 발전소를 정리하였다[3-4-23~3-4-24]. PWR 원전에서도 방사선 저감 효과는 뚜렷하게 관찰되고 있다.

Zn주입에 의해 실제 원전 계통 재질의 응력부식 억제 효과를 평가하기에는 시험 기간에 짧고 데이터베이스가 부족한 실정이다. Zn 주입에 의한 PWSCC 억제 효과에 대한 실험실적 DB가 부족하다. 실 원전에 Zn주입 방법을 적용하여 PWSCC 억제 효과를 평가한 경험 자료도 부족한 실정이다. 따라서 국내 PWR 원전에 Zn 주입 방법을 도입하기 위해서는 실험적 연구 및 외국 원전 적용 사례에 대한 광범위한 분석이 필요하다.

본 연구에서는 PWSCC 억제에 미치는 Zn 주입 효과를 실증하고자 하였다. 또한 Zn 주입에 대한 PWSCC 균열 진전 속도를 정량적으로 평가/정리하여 Alloy 600의 PWSCC 데이터베이스를 구축하고자 하였다.

## 나. PWSCC에 미치는 아연 주입 영향 시험

### (1) 시험 방법

Alloy 600의 PWSCC 억제에 미치는 아연 주입의 영향을 평가하기 위해 아연이 주입된 원전 모의 부식 환경에서 CERT시험 장치를 이용하여 일정 연신률 시험을 수행하였다. 아연의 농도는 3.6 ppm Zinc borate( $2ZnO \cdot 3H_2O \cdot 5H_2O$ ) 용액 및 3.4 ppm Zinc Oxide( $ZnO$ ) 용액을 제조한 후 순수를 주입하여 0~50 ppb 사이로 조절하였다. 수중에 질소를 연속적으로 주입하여 용존 산소 농도를 10 ppb이하로 유지하면서  $1.25 \times 10^{-7} / \text{sec} \sim 5 \times 10^{-7} / \text{sec}$  사이의 변형속도로 시험을 수행하였다.

시험은 스테핑 모터 방식으로 작동하는 Fig. 3-4-21에 보인 것과 같은 고온고압



CERT(constant elongation rate test)시험 장치를 이용하였다. Alloy 600 hump 시편(Fig. 3-4-22)을 일정한 변형속도로 인장하였다. 시험에 사용된 시편 재료의 조성 및 기계적 특성은 Table 3-4-9, Table 3-4-10에 보였다. 두 가지 재질(B, C)의 Alloy 600 합금을 시편 재료로 사용하였다.

험프 시편은 가공 방법에 따라 2종류를 제작하였다. 인장 시편을 1) 1 mm 줄인 후 어깨를 고정하고 성형한 시편(SF: Shoulder Fixed), 2) 어깨를 고정하지 않고 성형한 시편(SR: Shoulder Released)의 2 종류의 시편을 이용하여 시험을 수행하였다.

#### 다. 시험 결과 및 고찰;

##### (1) PWSCC에 미치는 Zn 주입의 영향

가공방법(1.SF: Shoulder Fixed, 2.SR: Shoulder Released)을 달리한 두 종류(B, C)의 Alloy 600합금을 Zn 주입 (ZnO 및 Zinc Borate화합물)된 360°C 수 중 에서 부식시험을 수행한 결과를 Table 3-4-11~13에 요약하였다. Zn 주입이 Alloy 600의 PWSCC를 억제하는 경향을 보였다.

Table 3-4-11에 SR(Shoulder Released) 가공한 B합금을 ZnO가 주입된 환경에서 CERT시험한 결과를 요약하였다. 아연이 주입되면 파단까지 걸리는 시간이 늘어났다. 연신률, 최대 응력도 증가하였다. 이와 같은 거동은 Fig. 3-4-23에 보인 하중-변형 곡선에서 확인할 수 있다. 아연 첨가량이 증가할수록 파면의 PWSCC 면적 비율이 작아지고 균열진전속도도 작아졌다. 변형속도가  $2.5 \times 10^{-7}$  /sec일 때 ZnO 농도 0, 10, 50 ppb에 대한 PWSCC 면적 비율이 90, 81, 70%였다. 각 농도에 대한 균열진전속도는  $2.66 \times 10^{-9}$  m/sec,  $1.85 \times 10^{-9}$  m/sec,  $1.12 \times 10^{-9}$  m/sec였다. 변형속도가  $5 \times 10^{-7}$  /sec일 때 ZnO 농도 0, 10, 50 ppb에 대한 PWSCC 면적 비율은 86, 67, 40%였다. 각 농도에 대한 균열진전속도는  $4.72 \times 10^{-9}$  m/sec,  $2.76 \times 10^{-9}$  m/sec,  $1.67 \times 10^{-9}$  m/sec였다. Fig. 3-4-24~27에 Zn주입 조건에 따른 파면 및 균열진전속도 변화를 보였다.

Table 3-4-12에 SR가공한 C합금을 ZnO가 주입된 환경에서 CERT시험한 결과를 요약하였다. 아연 주입효과는 B합금의 경우만큼 일관되지는 않으나 아연주입에 의한 부식 억제 효과를 보였다. 아연이 주입되면 파단까지 걸리는 시간이 대체로 늘어났다. 연신률, 최대 응력도 증가하는 경향을 보였다. Fig. 3-4-28에 각 시험 조건에 대한 하중-변형 곡선들을 보였다. 아연 첨가량이 증가할수록 파면의 PWSCC 면적 비율이 작아지고 균열진전속도도 작아지는 경향을 보였다. 변형속도가

2.5x10<sup>-7</sup> /sec일 때 ZnO 농도 0, 10, 50 ppb에 대한 PWSCC 면적 비율이 89, 79, 74%였다. 각 농도에 대한 균열진전속도는 3.19x10<sup>-9</sup> m/sec, 2.47x10<sup>-9</sup> m/sec, 2.68 x10<sup>-9</sup> m/sec였다. 변형속도가 5x10<sup>-7</sup> /sec일 때 ZnO 농도 0, 10, 50 ppb에 대한 PWSCC 면적 비율은 86, 67, 40%였다. 각 농도에 대한 균열진전속도는 4.09x10<sup>-9</sup> m/sec, 3.35 x10<sup>-9</sup> m/sec, 1.57 x10<sup>-9</sup> m/sec였다. Fig. 3-4-29~30에 시험 조건에 따른 파면 및 균열진전속도 변화를 보였다.

Table 3-4-13에 SF(Shoulder Fixed)가공한 B합금을 Zinc Borate환경에서 CERT시험한 결과를 요약하였다. Fig. 3-4-31에 하중-변형 곡선을 보였다. 아연이 주입되면 파면의 PWSCC 면적이 감소하였다. 아연 주입되면 균열진전속도도 감소하였다. SF가공한 시편은 Zn가 주입되어도 파단 시간, 연신률, 최대 응력이 크게 변화하지 않았다. 변형속도가 2.5x10<sup>-7</sup> /sec일 때 Zinc Borate가 0, 10 ppb 주입되었을 때 PWSCC 면적 비율이 각각 평균 85, 69%였다. 각 농도에 대한 평균 균열진전속도는 2.19x10<sup>-9</sup> m/sec, 1.92x10<sup>-9</sup> m/sec였다. 변형속도가 5x10<sup>-7</sup> /sec일 때 Zinc Borate 농도 0, 10 ppb에 대한 PWSCC 면적 비율은 62, 43%였다. 각 농도에 대한 균열진전속도는 2.65x10<sup>-9</sup> m/sec, 1.19x10<sup>-9</sup> m/sec였다. Fig. 3-4-32 및 Fig. 3-4-33에 각 시험에 대한 파면 사진을 보였다.

## (2) Hump 시편 PWSCC 균열 진전 거동

Hump시편의 인장에 따른 균열 진전 과정을 관찰하기 위해 중단 시험(Interrupt tests)을 수행하였다. CERT 시험 중 인장을 중단하고 시편을 인출하여 균열 진전 거동을 관찰한 결과를 Fig. 3-4-34에 보였다. 균열 진전은 다음의 3단계를 거쳐서 일어난다.

1. 균열 생성 단계: 하중 변형 곡선에서 험프 시편의 변형이 탄성역을 넘어 1 mm(5%) 이상 진행될 때까지 인장되어도 Fig. 3-4-34의 a에서 보듯이 현저한 균열이 생성되지 않고 균열 진전은 뚜렷하지 않다. 균열 생성에 상당한 시간이 소요된다.

2. 균열 진전 단계: 험프 시편의 변형이 1.75 mm(8.5%)가 되면 균열은 현저히 성장한다. 균열은 굴곡부의 정 중앙이 아니라 굴곡부의 중앙에서 조금 떨어진 측면(굴곡부의 변곡점 부근)에서 생성되어 주응력 축과 일정한 각도를 형성하면서 진전한다(Fig. 3-4-34의 b).

3. 연성 파괴 단계: 하중이 임계값에 이르면 최종적으로 연성 파괴가 일어난다.

험프 시편을 사용하면 부식 환경에 따른 재료의 응력부식 민감성 차이를 단 시간에 평가할 수 있다. 균열 생성 및 균열 진전이 용이하기 때문이다. 험프 시편에 의한 응력부식의 가속화는 다음과 같이 설명된다.

험프 형태로 가공됨에 따라 험프 시편의 굴곡 부에는 복잡한 잔류 응력이 도입되게 된다. Fig. 3-4-35에 험프 형태로 통상의 인장 시편을 굽힐 때 도입되는 잔류 응력을 ANSYS로 분석한 결과를 보였다. Fig. 3-4-35의 a)는 시편의 길이방향(y방향) 응력이고 b)는 시편의 두께방향(x방향) 응력이다. y 방향 응력 및 x 방향 응력 모두 굴곡 부의 외측에는 인장 응력, 굴곡 부 내측은 압축 응력이 도입된다.

Fig. 3-4-35와 같은 잔류 응력 상태를 가진 험프시편에 인장 하중이 부과되면 Fig. 3-4-36과 같은 응력 상태가 된다. 인장 응력은 굴곡 부를 원래의 상태로 펼치는 힘으로 작용한다. 이 펼치는 힘은 굴곡 부 내측 노치에서는 인장 응력으로 작용하는 반면 굴곡 부의 외각에서는 압축 응력으로 작용한다.

Fig. 3-4-37은 험프 시편을 2 mm(7% 변형) 인장하였을 때 시편 위치에 따라 부과되는 응력을 나타낸 그림이다. a)는 응력해석을 위한 모델이다. b)는 y방향 응력이고 c)는 x방향 응력이다. y방향 및 x방향 모두 path 1과 path 2의 굴곡 부에는 주로 인장응력이 작용하고 path 3과 path 4의 굴곡 부는 주로 압축응력이 작용한다. 앞서 Fig. 3-4-36에 도식적으로 보인 결과와 동일하다.

험프시편의 인장시 굴곡 부에서 시편의 두께방향(x 방향)에 따라 부과되는 응력 변화는 Fig. 3-4-37의 b)와 c)를 보면 알 수 있다. 굴곡 부에서 주응력(y방향으로 응력)은 path 1에서 path 4로 갈수록 압축 응력에서 인장 응력으로 변화한다. 강체의 연속성을 유지하기 위해서는 이 주응력 변화에 따라서 x방향으로의 응력이 발생해야 한다. 이때 발생하는 x 방향으로의 응력은 Fig. 3-4-37의 c)에 보인 바와 같다. 굴곡 부에서 x 방향으로의 응력도 path 1에서 path 4로 갈수록 압축 응력에서 인장 응력으로 변화한다.

험프 시편의 굴곡 부에서 시편의 폭 방향(z 방향)으로의 응력은 폭의 길이(6.25 mm)가 두께(1.26 mm)에 비해 상대적으로 크므로 시편의 표면 부위 외에는 일정한 크기의 값을 갖는다. 험프 시편의 인장 시에도 험프 시편의 굴곡 부는 두꺼운 판재의 평면 노치에 형성되는 평면 변형 응력 상태와 유사한 3축 응력 상태가 된다. 3축 응력 상태가 형성되면 소성변형을 억제하고 균열의 생성을 용이하게 한다. 험프 시편의 경우에도 응력 부식 균열이 가속화되는 이유는 험프의 굴곡 부에 형성되는 3축 응력 상태에 기인하는 것으로 사료된다.

응력부식균열이 생성, 성장하기 위해서는 균열의 생성을 용이하게 하는 응력 상태뿐만 아니라 응력부식을 유발하는 부식 환경도 존재해야 한다. 부식 환경에 따라 균열 생성 및 균열 진전 거동이 다르다. 결과적으로 부식환경 차이에 따라 SCC 면적 비율, 균열진전속도, 하중-변형 곡선 등이 다르다. Fig. 3-4-38은 Alloy 600 험프

시편을 3종류 다른 부식 환경(1. 360°C,  $1 \times 10^{-6}$  /s, 2. 330°C,  $2.5 \times 10^{-7}$  /s, 3. 330°C,  $5 \times 10^{-7}$  /s)에서 CERT 시험한 후 얻은 하중-변형 곡선이다. Fig. 3-4-37에서 보였듯이 하중-변형 곡선이 거의 동일한 거동을 보여도 SCC 거동은 상당한 차이를 보일 수 있다. 따라서 부식 환경에 대한 민감성은 SCC면적 비율, 균열진전속도, 하중-변형 곡선등 시험결과를 바탕으로 종합적으로 평가되어야 한다. 험프 시편에 의한 본 연구의 PWSCC 시험결과도 부식 환경 인자(Zn 주입 여부, 변형속도, 온도, 냉간 가공 방법 등)에 따른 균열 진전 거동 변화가 반영된 것으로 사료된다.

**(3) PWSCC에 미치는 기타 변수(변형속도, 냉간 가공 방법, 온도)의 영향**  
 변형속도, 냉간 가공방법 및 온도는 Alloy 600 험프 시편의 PWSCC 거동에 큰 영향을 미쳤다. Fig. 3-4-40, Fig. 3-4-41에 360°C 수중에서 Alloy 600 험프 시편을 변형속도를 달리하여 CERT시험한 결과를 보였다. Fig. 3-4-40을 보면 변형 속도에 따라 하중-변형 곡선의 모양이 현저히 달라진다. 변형속도가 증가함에 따라 연신율 및 최대응력이 증가한다. Fig. 3-4-41는 시험 후 얻은 파면 사진을 보였다. 변형속도에 따라 SCC분율이 큰 차이를 보였다. PWSCC 분율이 변형 속도가  $1 \times 10^{-6}$  /s일 경우 55%,  $5 \times 10^{-7}$  /s일 경우 79%,  $2.5 \times 10^{-7}$  /s일 경우 84% 였다. 변형 속도가 증가할수록 PWSCC 분율은 감소하였다.

Fig. 3-4-42는 360°C 수중에서 냉간 가공을 달리한 Alloy 600 험프 시편을 CERT 시험한 결과이다. 시편은 두 종류의 가공방법으로 성형하였다. 험프 시편의 어깨를 고정하고 험프 성형한 SF(Shoulder Fixed) 시편과 어깨를 고정하지 않고 가공한 SR(Shoulder Released) 시편을 사용하여 CERT 시험을 수행하였다. SR시편은 SF시편에 비해 연신율은 크나 최대 하중은 작았다. Fig. 3-4-43에 PWSCC 파면을 보였다. SF시편은 SR시편에 비해 PWSCC 면적 비율이 작았다. 어깨를 고정하여 시편의 두께가 얇아진 SF 시편의 경우 PWSCC 민감성이 감소하는 경향을 보였다. 험프 시편의 경우 이러한 현상이 일반적으로 관찰되었다.

Fig. 3-4-44, Fig. 3-4-45는 PWSCC에 미치는 온도의 영향을 보기 위해 Alloy 600 험프 시편을 변형속도  $5 \times 10^{-7}$  /s으로 360°C 및 330°C 수중에서 CERT시험한 결과이다. 360°C에서는 330°C에 비해 연신율 및 최대 하중이 현저히 감소하였다. 파면 SCC 분율도 330°C에서는 1.6%정도에 불과하나 360°C에서는 72% 정도이다. PWSCC 민감성은 온도에 큰 영향을 받았다.

#### **(4) 표면 산화막**

Fig. 3-4-46에 Zn 농도가 다른 360°C 수중에서 CERT 시험한(변형속도:  $5 \times 10^{-7}$  /s)

시편들 표면에 형성된 산화물의 형태를 보였다. 2000배 확대한 사진은 Zn 농도에 따른 표면 산화물 형태의 차이가 뚜렷이 식별되지 않는다. 10000배, 20000배 확대한 사진에서는 Zn 농도에 따라 표면 산화물 형태가 다르다. Zn가 주입되지 않은 부식 환경에서는 표면에 조대한 산화물 핵이 넓은 간격으로 분포되어 있다. 10 ppb Zn가 주입된 환경에서 형성된 표면 산화물은 Zn가 주입되지 않은 환경에서 형성된 표면 산화물의 형태와 큰 차이가 없다. 50 ppb Zn가 주입된 환경에서는 표면에 미세한 산화물 핵이 표면 전체에 걸쳐서 분포한다. 변형속도가  $2.5 \times 10^{-7}$  /s 일 때 형성되는 표면 산화막의 형태도 Zn주입 여부에 따라 유사한 차이를 보인다. Fig. 3-4-47에 보였듯이 Zn 주입되지 않은 표면 산화물 핵은 구형으로 넓게 분포되는 반면 Zn 주입된 경우는 판형 산화물이 표면 전체에 균일하게 분포한다. Fig. 3-4-48은 50 ppb Zn가 주입된 환경에서 형성된 표면 산화막을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 사진이다. 판형 산화물 사이에 미세한 구형 입자 산화물이 혼재하여 표면 산화막을 형성한다.

Fig. 3-4-49은 Zn 50 ppb 주입된 360°C 수중에서 172시간 산화된 Alloy 600 산화 표면을 Pt로 코팅한 후, FIB(Focused Ion Beam)로 TEM 시편을 제작하면서 촬영한 사진이다. a)는 앞에서 보인 산화막 표면을 SEM으로 촬영한 사진이고, b)는 산화막의 단면을 FIB로 절단한 후 절단면을 SEM으로 촬영한 사진이다. c)는 산화막 부분을 확대하여 SEM으로 관찰한 사진이다. d)는 TEM 시편을 제작한 후 시편의 산화막 부분을 확대하여 SEM으로 관찰한 사진이다. 산화막은 100~200 nm 정도의 얇은 막으로 2개의 층으로 구성되어 있다. 표면의 조대한 판형층과 내부의 조밀한 층으로 구성된다.

Fig. 3-4-50은 Fig. 3-4-49에 보인 산화막을 TEM으로 관찰한 사진이다. 흰 부분이 산화막이다. a)에서 보듯이 200 nm 정도의 산화막이 형성되었다. b)는 산화막을 EDX로 분석한 결과이다. 산화막 내부에 Zn가 주입되어 있는 것을 확인할 수 있다.

Zn 주입은 표면에 형성된 산화물에서도 관찰된다. Fig. 3-4-51 a)는 10 ppb Zn가 주입된 360°C 수중에서 Alloy600 표면에 형성된 산화물을 SEM으로 촬영한 사진이고, b)는 산화물을 EDX로 분석한 결과이다. Zn가 주입된 것을 확인할 수 있다. c)는 산화막의 두께 방향으로 AES로 Zn의 농도를 분석한 결과이다. 표면에 2% 정도의 Zn가 혼입되어 있고 두께 방향으로 점차 농도가 감소한다.

Fig. 3-4-52에 Zn 주입에 따른 산화막 두께 변화를 보였다. a)는 공기 포화된 360°C 수중, b) 탈 산소된 360°C 수중, c)는 10 ppb Zn가 주입된 360°C 수중에서 형성된 산화막에 대해서 두께 방향으로 산소 농도를 분석한 AES 결과이다. Zn가 주입된

경우, Zn가 주입되지 않은 경우에 비해 산화막의 두께가 반 정도로 감소하였다.

시험 결과에 근거하면 부식 환경에 아연이 주입되면 Alloy 600합금의 응력부식 저항성을 증가시키는 경향이 존재한다. 이와 같은 현상은 아연이 Alloy 600합금 표면 산화층의 구조를 변화시키기 때문인 것으로 보인다. 실제로 아연은 산화층의 상당한 깊이까지 침투하여 표면 산화층의 내부에 존재하는 것으로 알려졌다. 아연이 주입될 경우 산화층의 두께가 감소하고 2개의 층으로 구성된다. 외부에는 페라이트(ferrite)층, 내부에는 니크로메이트(nichromate) 층이 형성된다. 아연이 니크로메이트 층에 침투하여 아연-크롬상을 형성하고 이 상에 의해 크롬이 안정화하여 응력부식 저항성을 증가시킨다고 보고되고 있다. 아연 주입은 이와 같이 재료 표면 산화층의 특성을 변화시켜서 응력부식 저항성을 향상시키는 것으로 사료되나 정확한 원인 및 기구를 규명하기 위해서는 표면 산화층에 대한 보다 면밀한 분석이 필요하다.

#### 라. 결론

원전 1차 계통 모의 환경(360°C, 순수 증)에 아연(ZnO, Zinc Borate)이 주입되면 Alloy600의 PWSCC 균열 저항성이 증가하여 PWSCC 균열 진전 속도가 감소한다. 360°C 순수 증에 Zn가 50 ppb 주입되면 Zn가 주입되지 않은 환경에 비해 PWSCC 균열 진전 속도가 50% 정도로 감소한다. PWSCC 균열저항성 증가는 아연이 표면 산화막의 물성을 변화시키기 때문인 것으로 추측된다. 아연은 표면 산화막의 파괴 강도를 증가시키고 산화막의 구조를 치밀하게 하는 것으로 생각된다.

Table 3-2-1 Tube degradation of nuclear steam generators in Korea.

Plant Name	Comm Ops	SG Model	SG Tube Materials	Degradation Mechanism					Remarks
				Pitting	PWSCC	ODSCC	Fretting	Others	
Kori 1(Retired)	78.4.29	W-51	I-600MA	X(1)	X(2,3,4)	X(1)		X	
Kori 1(Replaced)	78.4.29	W-D60	I-690TT				X(5)	X	
Kori 2	83.7.25	W-F	I-600TT	X(1)	X(2,4)	X(2)	X(5)	X	
Kori 3	85.9.30	W-F	I-600TT		X(2)	X(2)	X(5)	X	
Kori 4	86.4.29	W-F	I-600TT				X(5)	X	
Yonggwang 1	86.8.25	W-F	I-600TT			X(2)	X(5)	X	
Yonggwang 2	87.6.10	W-F	I-600TT			X(2)	X(5)	X	
Yonggwang 3	95.3.31	CE-80	I-600HTMA		X(2)	X(2)	X(6)	X	
Yonggwang 4	96.1.1	CE-80	I-600HTMA		X(2)	X(2)	X(6)	X	
Yonggwang 5	02.5.21	CE-80	I-600HTMA			X(2)	X(6)	X	
Yonggwang 6	02.12.24	CE-80	I-600HTMA			X(2)	X(6)	X	
Ulchin 1	88.9.10	W-51B	I-600TT		X(2,3)				
Ulchin 2	89.9.30	W-51B	I-600TT		X(2,3)				
Ulchin 3	98.8.11	CE-80	I-600HTMA		X(2)	X(2)	X(6)	X	
Ulchin 4	99.12.30	CE-80	I-600HTMA		X(2,7)	X(2)	X(6)	X	
Wolsong 1	83.4.22	CANDU	I-800					X	
Wolsong 2	97.7.1	CANDU	I-800						
Wolsong 3	98.7.1	CANDU	I-800					X	
Wolsong 4	99.10.1	CANDU	I-800					X	

- (1) Sludge pile
- (2) Top of tubesheet(expansion)
- (3) Inner tubesheet
- (4) Inner row U-bend
- (5) Anti-vibration bar
- (6) Batwing/vertical strip
- (7) Upper tubesheet(Free Span)

Table 3-2-2 Steam generator sludge compositions of Kori unit 1 (wt %).

	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	CuO	ZnO	NiO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	MnO	TiO <sub>2</sub>	PbO <sub>2</sub>	C
1	13.40	85.96	-	0.185	0.205	0.545	0.395	Tr	Tr	-			
2	35.66	60.76	-	Tr	-	0.395	0.72	0.515	Tr	-			
3	11.94	79.87	1.25	5.62	0.29	0.14	-	0.03	0.01	-			
4	16.73	74.86	-	4.85	N/D	Tr	-	N/D	N/D	0.43			
5	20.08	66.48	0.535	12.37	0.095	0.06	Tr	0.01	0.01	0.30			
6	29.59	59.14	0.485	9.96	0.085	0.07	0.17	0.01	N/D	0.465			
7	33.38	65.83	0.99	5.01	0.125	0.075	0.20	0.06	0.06	0.375			
8	37.77	54.85	0.77	4.395	0.06	Tr	Tr	0.03	0.02	0.285			
9	67.24	23.66	1.32	6.43	0.335	0.225	0.17	Tr	Tr	0.41			
10	62.40	28.92	1.325	4.92	0.53	0.71	0.335	0.125	Tr	0.47			
11	76.70	18.4	0.76	3.37	0.25	0.10	Tr	0.04	0.02	0.49			
12	90.80	6.43	0.37	1.53	0.175	0.095	0.035	0.025	Tr	0.36			
13	91.81	5.28	0.32	1.37	0.225	Tr	0.115	0.03	0.10	0.34			
14	81.61	3.45	Tr	1.09	0.325	3.375	Tr	0.025	0.065	0.45			
15	79.18	15.30	0.375	1.33	0.29	1.58	0.125	0.03	0.045	0.45			
16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
17	92.63	0.16	0.155	0.69	0.19	0.99	0.14	0.03	0.07	0.48			
18	87.84	2.81	0.24	1.10	0.83	1.90	0.42	0.03	0.05	0.62			
19	96.95	0.02	0.07	1.35	0.14	0.16	<0.02	<0.01	<0.01	0.260	0.06	<0.01	0.18

Table 3-2-3 Steam generator sludge compositions of Kori unit 2 (wt %).

	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	CuO	ZnO	NiO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	MnO	TiO <sub>2</sub>	PbO <sub>2</sub>	C
1	92.93	1.14	0.39	3.65	0.93	0.06	Tr	0.03	N/D	0.84			
2	96.94	0.21	0.19	1.46	0.39	0.19	Tr	0.02	Tr	0.59			
3	91.42	1.25	0.16	1.92	0.37	0.15	0.07	0.03	Tr	0.52			
4	95.93	0.10	0.15	1.17	0.27	Tr	0.03	0.03	0.10	0.32			
5	96.18	0.015	0.065	1.095	0.32	Tr	Tr	0.02	0.03	0.28			
6	97.50	0.03	0.075	1.325	0.315	0.14	0.06	0.02	0.01	0.335			
7	97.42	Tr	0.065	1.385	0.16	0.255	Tr	0.01	Tr	0.29			
8	98.25	0.03	0.07	1.44	0.11	0.05	0.06	0.03	0.025	0.28			
9	97.81	0.015	0.06	0.88	0.21	0.26	0.035	0.01	0.02	0.25			
10	98.08	0.06	0.085	0.905	0.22	0.045	0.035	0.02	0.03	0.31			
11	97.38	0.42	Tr	0.85	0.23	0.23	Tr	0.01	Tr	0.31			
12	97.16	0.06	0.075	0.80	0.29	0.265	0.21	0.02	0.04	0.35			
13	97.49	0.06	0.06	0.84	0.25	0.28	0.08	0.01	0.03	0.38			
14	96.73	0.09	0.10	0.79	0.27	0.67	0.07	0.03	0.05	0.43			
15	98.74	0.20	0.07	0.7	0.50	0.27	0.21	0.03	0.06	0.60			
16	97.86	0.08	0.04	0.59	0.19	<0.10	0.03	<0.01	0.03	0.26	0.17	0.01	0.22
17	97.31	0.08	0.06	0.64	0.38	0.22	0.05	0.02	0.03	0.34	0.18	0.12	-



Table 3-2-4 Steam generator sludge compositions of Kori unit 3 (wt %).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO <sub>2</sub>	0.09	Tr	0.13	1.62	0.12	0.21	0.25	0.07		2.47	0.27	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.46	0.27	Tr	0.05	Tr	0.12	0.15	0.05		0.43	0.19	
Na <sub>2</sub> O	0.09	0.41	0.02	0.05	0.06	0.05	0.06	0.03		0.09	0.02	
CaO	0.01	0.02	0.01	0.02	Tr	0.01	0.02	0.12		0.35	0.05	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.71	0.53	0.21	0.07	0.08	3.08	2.24	0.16		1.11	0.46	
CuO	2.38	0.51	0.02	0.05	0.05	0.42	0.50	0.04		0.23	0.10	
MgO	0.03	0.02	0.02	Tr	Tr	0.02	0.03	0.02		0.07	0.04	
MnO	0.98	0.80	0.42	0.28	Tr	0.65	0.60	0.21		0.83	1.14	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	85.3	90.66	94.77	96.29	98.64	85.60	94.6	96.32		92.60	95.74	
NiO	7.14	4.79	1.72	1.29	0.74	1.90	1.50	0.15		1.06	1.02	
ZnO	0.41	0.28	0.20	0.10	0.07	0.09	0.10	0.24		0.13	0.18	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>										0.05	Tr	
SO <sub>3</sub>										0.07	0.08	
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>										Tr	0.02	
Mo <sub>3</sub> O <sub>4</sub>										0.04	0.04	
TiO <sub>2</sub>										0.29	0.16	
PbO <sub>2</sub>											0.05	
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>										Tr		
C										0.18	0.21	

Table 3-2-5 Steam generator sludge compositions of Kori unit 4 (wt %).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO <sub>2</sub>		0.15		0.08	0.57	0.15	0.08	0.41	0.20	2.53	0.47	0.07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		N/D		0.09	Tr	0.05	0.12	0.03	0.27	0.32	0.30	0.02
Na <sub>2</sub> O		0.08		Tr	Tr	0.01	Tr	0.03	0.07	0.06	0.94	0.08
CaO		N/D		0.03	Tr	N/D	N/D	0.02	0.02	0.08	0.05	0.02
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.51		0.13	0.13	1.56	0.20	0.22	0.17	0.60	0.79	0.13
CuO		0.37		0.02	0.03	0.06	0.02	0.01	0.02	0.54	0.12	0.01
MgO		N/D		0.02	Tr	N/D	N/D	0.01	0.01	0.04	0.03	0.01
MnO		0.24		0.20	0.31	0.32	0.57	0.17	0.19	1.25	1.47	0.11
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		98.07		96.33	97.72	91.8	97.2	97.94	97.97	91.94	92.06	96.32
NiO		3.58		0.91	0.63	0.05	0.92	0.65	0.64	1.57	1.58	0.56
ZnO		0.20		0.09	0.08	0.04	0.12	0.08	0.08	0.17	0.17	0.06
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>									0.08	0.05	Tr	Tr
SO <sub>3</sub>									Tr	0.04		
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>									Tr	0.02		
Mo <sub>3</sub> O <sub>4</sub>									0.02	0.36	0.027	Tr
TiO <sub>2</sub>									0.03	0.03	0.35	0.04
PbO <sub>2</sub>										0.03	Tr	
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>									Tr	Tr	Tr	Tr
C									-	0.38		
Sn	ppm										Tr	Tr
Zr	ppm										284	0.003
Cl	ppm										2	0.0002
SO <sub>4</sub>	ppm										10	0.0007

Table 3-2-6 Steam generator sludge compositions of Yonggwang unit 1 (wt %).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO <sub>2</sub>			0.10		0.13	Tr	0.21	0.08	0.34	0.46	0.22	0.07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.18	0.07	0.03	0.16	Tr	Tr	0.04	0.02	0.12	0.13	0.05	0.02
Na <sub>2</sub> O			0.03		0.39	Tr	0.10	Tr	0.17	0.08	0.05	Tr
CaO			Tr		0.04	0.12	0.14	0.02	0.06	0.03	0.04	0.03
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.29	0.16	0.12	0.12	0.14	0.08	0.15	0.14	0.14	0.32	0.12	0.10
CuO	0.03	0.02	0.04	0.03	0.01	0.03	Tr	Tr	0.03	0.06	0.01	0.01
MgO			Tr		0.01	Tr	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	Tr
MnO			0.44		0.34	0.31	0.27	0.18	0.25	0.37	0.22	0.19
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	90.24	96.43	97.57	97.46	97.51	97.48	97.99	98.70	97.55	96.89	98.33	98.32
NiO	5.19	2.16	1.35	0.9	0.46	1.23	0.67	0.67	0.77	0.83	0.61	0.63
ZnO			0.13		0.10	0.09	0.10	0.03	0.14	0.13	0.06	0.05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			Tr		-	Tr	0.18	0.03	0.12	0.06	0.08	0.02
SO <sub>3</sub>			Tr		Tr	0.14	Tr	Tr	0.01	Tr	0.01	0.01
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>							0.02	Tr	0.01	0.01	Tr	0.01
Mo <sub>3</sub> O <sub>4</sub>									0.02	0.01	0.01	Tr
TiO <sub>2</sub>									0.12	0.48	0.13	0.07
PbO <sub>2</sub>									0.06	Tr		0.05
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>									Tr	Tr		
C							0.12	0.12	0.08	0.13	0.11	0.42

Table 3-2-7 Steam generator sludge compositions of Yonggwang unit 2 (wt %).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO <sub>2</sub>						0.13	0.68	0.02	0.09	0.10	0.07	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.95	0.10	Tr	Tr	Tr	Tr	0.10	Tr	0.06	0.02	0.04	
Na <sub>2</sub> O						0.02	0.06	0.01	0.07	0.04	0.04	
CaO						Tr	0.12	0.02	0.05	0.04	0.08	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.32	0.29	0.23	0.14	0.08	0.16	0.13	0.10	0.11	Tr	0.10	
CuO	7.86	0.02	Tr	1.05	0.01	Tr	Tr	0.05	0.01	Tr	0.01	
MgO						0.02	0.12	0.01	0.02	0.02	0.01	
MnO						0.28	0.32	0.22	0.28	0.26	0.23	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	79.67	95.48	98.65	97.10	97.71	97.5	97.39	98.63	98.06	98.25	98.10	
NiO	3.00	2.21	0.66	0.59	1.12	0.79	0.84	0.70	0.81	0.72	0.60	
ZnO						0.09	0.11	0.03	0.10	Tr	0.08	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>						Tr	0.09	0.03	0.06	0.06	0.06	
SO <sub>3</sub>						0.01	Tr	Tr	0.05	Tr	0.11	
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>							0.01	Tr	Tr	Tr	0.01	
Mo <sub>3</sub> O <sub>4</sub>									0.01	Tr	0.02	
TiO <sub>2</sub>									0.02	0.26	0.15	
PbO <sub>2</sub>									Tr	Tr	0.04	
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>									Tr	Tr	Tr	
C						0.14	0.15	0.18	0.10	0.23	0.23	

Table 3-2-8 Steam generator sludge compositions of Yonggwang unit 3 (wt %).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.44	0.16	0.25	0.34							
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.52	0.34	0.28	0.31							
CuO		0.08	0.02	0.06	0.04							
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		90.61	95.24	94.91	94.75							
NiO		3.80	1.80	2.03	2.23							
기타		4.55	2.44	2.47	2.33							

Table 3-2-9 Steam generator sludge compositions of Yonggwang unit 4 (wt %).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.36	0.17	0.16	0.24								
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.46	0.32	0.30	0.22								
CuO	0.16	0.06	0.04	0.03								
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	92.17	94.41	94.84	95.99								
NiO	2.02	1.84	2.02	1.57								
기타	4.83	3.20	2.64	1.95								

Table 3-2-10 Steam generator sludge compositions of Ulchin unit 1 (wt %).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO <sub>2</sub>	0.23	0.15	N/D	N/D	N/D	1.21	0.04	0.06	0.004	0.01	0.02	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.68	0.31	0.02	0.16	0.13	0.21	0.09	0.04	0.034	0.03	0.17	
Na <sub>2</sub> O	0.04	0.03	0.02	0.03	0.03	0.33	0.29	0.3	0.008	0.09	0.01	
CaO	N/D	N/D	0.04	0.09	0.06	0.10	0.01	0.01	0.003	0.03	0.06	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.25	0.16	0.03	0.03	0.10	0.27	0.26	0.16	0.093	0.10	0.89	
CuO	0.07	0.05	0.02	0.05	0.04	0.06	0.04	0.01	0.007	0.02	0.24	
MgO	0.03	0.05	0.09	0.07	0.13	0.06	0.03	0.01	0.002	0.01	0.04	
MnO	1.32	1.02	0.70	0.75	1.08	0.40	0.31	0.32	0.101	0.26	0.87	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	94.80	95.59	96.70	92.8	94.5	96.61	97.93	98.32	99.46	98.45	96.32	
NiO	1.24	1.38	N/D	0.88	0.94	0.61	0.76	0.58	0.166	0.46	1.03	
ZnO	1.14	0.82	N/D	N/D	N/D	0.15	0.14	0.10	0.037	0.09	0.34	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	
SO <sub>3</sub>	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>												
Mo <sub>3</sub> O <sub>4</sub>												
TiO <sub>2</sub>												
PbO <sub>2</sub>									0.08	0.42	0.02	
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>												
C												

Table 3-2-11 Steam generator sludge compositions of Ulchin unit 2 (wt %).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO <sub>2</sub>	0.47	N/D	0.24	0.31	0.49	1.12	0.08	1.83	0.08	0.35	0.01	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.47	0.23	0.14	0.09	0.41	0.07	0.07	0.07	0.08	0.18	0.12	
Na <sub>2</sub> O	0.08	0.37	0.27	0.21	0.38	0.31	0.30	0.04	0.02	0.22	2.16	
CaO	0.05	0.02	0.01	0.17	0.23	0.18	0.25	0.18	0.03	0.03	0.02	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.19	0.27	0.22	0.17	0.23	0.18	0.25	0.18	0.16	0.20	0.05	
CuO	0.03	0.04	0.03	0.04	0.05	0.05	0.04	0.03	0.03	0.03	0.19	
MgO	0.08	0.01	0.01	0.02	0.06	0.01	0.03	0.01	0.01	0.02	0.02	
MnO	0.76	0.63	0.49	0.54	0.49	0.36	0.36	0.28	0.30	0.46	0.24	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	95.46	94.8	96.27	94.88	94.86	96.96	97.70	96.27	98.36	96.24	96.66	
NiO	0.90	0.66	0.46	0.39	0.67	0.67	0.85	0.71	0.56	0.65	0.28	
ZnO	1.37	0.74	0.45	0.47	1.18	0.28	0.24	0.18	0.15	0.56	0.23	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	0.03	
SO <sub>3</sub>	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	0.01	
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>												
Mo <sub>3</sub> O <sub>4</sub>												
TiO <sub>2</sub>												
PbO <sub>2</sub>							0.05	0.35	<0.01	<0.01	<0.01	
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>												
C												

Table 3-2-12 Steam generator sludge compositions of Ulchin unit 3 (wt %).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO <sub>2</sub>			0.78									
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0.15									
Na <sub>2</sub> O			0.02									
CaO			0.04									
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0.33									
CuO			0.04									
MgO			0.02									
MnO			0.55									
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			94.17									
NiO			1.93									
ZnO			0.43									
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>												
SO <sub>3</sub>			0.09									
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			0.02									
Mo <sub>3</sub> O <sub>4</sub>												
TiO <sub>2</sub>			0.42									
PbO <sub>2</sub>												
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>												
C			1.01									

Table 3-2-13 Steam generator sludge compositions of Ulchin unit 4 (wt %).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO <sub>2</sub>			0.99									
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.23	0.20									
Na <sub>2</sub> O		0.05	0.06									
CaO		0.13	0.04									
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.51	0.39									
CuO		0.07	0.28									
MgO		0.03	0.02									
MnO		1.05	1.32									
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		90.03	93.67									
NiO		3.61	1.25									
ZnO		0.97	0.59									
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		-	0.12									
SO <sub>3</sub>		0.05	0.07									
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			0.02									
Mo <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		-	0.03									
TiO <sub>2</sub>		0.51	0.53									
PbO <sub>2</sub>												
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>												
C		1.73	0.42									



Table 3-2-14 Steam generator sludge compositions of Wolsong unit 1 (wt %).

	86	89	90	91	92	94	95	96	98	99	00	01
SiO <sub>2</sub>	0.11	0.53	0.31	0.37	0.25	0.30	0.355	0.45	0.56	0.48	0.30	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.20	0.30	0.30	0.09	0.20	0.25	0.573	0.19	0.16	0.14	0.24	
Na <sub>2</sub> O	0.01	Tr	0.03	0.04	0.04	0.04	0.05	0.13	0.10	0.05	0.04	
CaO	0.03	1.87	4.13	2.03	0.60	0.84	0.571	0.18	0.11	0.14	0.05	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.01	0.43	0.46	0.24	0.34	0.54	0.675	0.47	0.54	0.60	0.83	
CuO	0.27	0.66	0.99	0.53	0.60	0.72	0.54	0.28	0.4	0.67	0.34	
MgO	0.16	0.09	0.09	0.07	0.07	0.49	0.28	0.19	0.08	0.13	0.21	
MnO	0.87	1.19	1.68	0.78	0.94	1.13	0.59	0.71	0.51	0.62	1.06	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	96.35	92.9	89.74	94.09	95.34	90.05	94.39	94.84	94.62	93.92	94.71	
NiO	0.28	0.50	0.40	0.30	0.37	1.65	0.685	0.58	0.46	0.44	0.60	
ZnO	0.71	1.31	1.63	1.20	1.21	1.27	0.691	0.68	0.49	0.65	0.96	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	2.20	0.117	0.26	0.15	0.18		
SO <sub>3</sub>	Tr	0.1	0.06	0.08	0.05	0.17	0.002	0.03	0.04	0.06	0.05	
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>							0.011	0.02	0.01	Tr	0.02	
Mo <sub>3</sub> O <sub>4</sub>							0.022	0.03	0.03	0.03	0.05	
TiO <sub>2</sub>							0.101	0.13	0.10	0.09	0.09	
PbO <sub>2</sub>							0.104	0.09	Tr	Tr	0.07	
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>									Tr	Tr		
C				0.91	0.52	0.34	1.296	0.74	1.64	1.80	0.24	

Table 3-2-15 Steam generator sludge compositions of Wolsong unit 2 (wt %).

	98	99	2000									
SiO <sub>2</sub>	3.73	1.09	5.63									
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.63	0.58	0.49									
Na <sub>2</sub> O	0.09	0.05	0.01									
CaO	0.31	0.20	0.25									
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.56	0.66	0.55									
CuO	0.63	0.64	0.30									
MgO	0.18	0.12	0.18									
MnO	0.76	0.74	0.83									
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	72.94	93.92	86.18									
NiO	0.36	0.35	0.29									
ZnO	3.56	2.78	2.07									
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.19	0.79	0.67									
SO <sub>3</sub>	0.07	0.06	0.07									
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Tr	Tr	0.01									
Mo <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.04	0.02	0.02									
TiO <sub>2</sub>	0.48	0.60	0.42									
PbO <sub>2</sub>	Tr	Tr	0.05									
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tr	Tr										
C	1.60	1.03	1.98									

Table 3-2-16. Material property of Alloy 600 MA for CERT test.

Material	Chemical composition (wt%)										Mechanical properties			
	C	Si	Mn	S	Cr	Ni	Ti	Cu	Al	Fe	UTS (MPa)	YS (MPa)	Elongation (%)	Grain size (ASTM No)
Alloy 600MA	0.01	0.1	0.3	<0.001	15.4	75.1	0.17	0.2	0.22	8.0	648	289	46	6.89

Table 3-2-17. Chemical composition of modified reverse U-bend specimen.

Materials	Chemical composition (wt%)															
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Co	Mo	Ti	Cu	Al	Nb	Fe	B	N
600MA	0.02	0.1	0.2		0.001	15.2	74.4				0.1			9.0		
600TT	0.025	0.15	0.21	0.001	0.001	15.1	74.9	0.02		0.32	0.011	0.21		9.08		
600HTMA	0.027	0.09	0.21	0.006	0.001	16.26	73.84	0.005		0.32	0.016	0.15		9.07	0.004	0.006
690TT(a)	0.02	0.36	0.31	0.01	0.001	30.0	59.6		0.013	0.33	0.01	0.023		9.26	0.001	0.033
690TT(b)	0.017	0.21	0.29	0.006	0.001	29.4	59.4	0.011	0.01	0.29	0.01	0.041	0.01	10.2	0.004	0.024
800H	0.06	0.58	1.17		0.001	19.6	30.5	0.07		0.5		0.41		46.9		

Table 3-2-18. Mechanical properties of modified reverse U-bend specimen.

Material	Heat No.	UTS(MPa)	YS(MPa)	Elongation (%)	Grain Size (ASTM No.)
Alloy 600 MA	Mitsubish 512033	648	296	41	-
Alloy 600 TT	Valinox NX8524	709	291	38	6.7
Alloy 600 HTMA	Valinox NX9869	647	266	45.6	5
Alloy 690 TT(a)	Sandvik 753175	722	334	49	6.07
Alloy 690 TT(b)	Sandvik 767161	710	318	46	7
Alloy 800H	Shinsho V30884	524	234	57	6

Table 3-2-19. Electrochemical and Stress Corrosion Cracking test conditions of Sulfur species.

Material	S species (M)	Potential (V)	O <sub>2</sub>	Temp. (°C)	Specimen
Alloy 600 MA 600 HTMA 600 TT 690 TT 800 MA	0.01	-0.2oc ~ 1.2	deaerated	300	10mmx12mm flat
	0.01, 0.1	corrosion		340	RUB

Table 3-2-20. Stress Corrosion Cracking of the Alloys in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions at 340°C.

T (°C)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (M)	O <sub>2</sub> /Applied potential	Material	Specimen	SCC/Duration
340	0.01	deaerated, corrosion potential	600 MA 600 TT 690 TT 800 MA	m-RUB	IG 2160 h (2/2) NC 6000 h (0/2) NC 6000 h (0/2) NC 6000 h (0/2)
	0.1		600 MA 600 HTMA 600 TT 690 TT 800 MA		IG 1440 h (2/2) NC 4800 h (0/2) NC 4800 h (0/2) NC 4800 h (0/2) NC 4800 h (0/2)

Table 3-2-21. Stress Corrosion Cracking of the Alloys in Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O<sub>6</sub> solutions at 340°C.

T (°C)	Na <sub>2</sub> S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (M)	O <sub>2</sub> /Applied potential	Material	Specimen	SCC/Duration
340	0.01	deaerated, corrosion potential	600 MA 600 TT 690 TT 800 MA	m-RUB	IG 240 h (2/2) IG 240 h (2/2) NC 6000 h (0/2) IG 3120 h (1/2) 3600 h (2/2)

Table 3-2-22. Stress Corrosion Cracking of the Alloys in Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solutions at 340°C.

T (°C)	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (M)	O <sub>2</sub> /Applied potential	Material	Specimen	SCC/Duration
340	0.01	deaerated, corrosion potential	600 MA	m-RUB	IG 3600 h (1/2) 4560 h (2/2)
	0.1		600 TT		NC 6000 h (0/2)
0.1		690 TT	NC 6000 h (0/2)		
	0.1	800 MA	NC 6000 h (0/2)		
0.1		deaerated, corrosion potential	600 MA		NC 4800 h (0/2)
	600 HTMA		NC 4800 h (0/2)		
0.1	deaerated, corrosion potential	600 TT	NC 4800 h (0/2)		
		690 TT	NC 4800 h (0/2)		
0.1	deaerated, corrosion potential	800 MA	NC 4800 h (0/2)		

Table 3-2-23. Stress Corrosion Cracking of the Alloys in NaHS solutions at 340°C.

T (°C)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (M)	O <sub>2</sub> /Applied potential	Material	Specimen	SCC/Duration
340	0.01	deaerated, corrosion potential	600 MA 600 HTMA 600 TT 690 TT 800 MA	m-RUB	IG 960 h (2/2) NC 2880 h (0/2) NC 2880 h (0/2) NC 2880 h (0/2) NC 2880 h (0/2)

Table 3-2-24. Quality specification of Degussa P25 TiO<sub>2</sub> powder.

Surface area (m <sup>2</sup> /g)	50±15	SiO <sub>2</sub> (%)	< 0.2
Drying loss (%)	< 1.5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	< 0.3
Ignition loss (%)	< 2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	< 0.01
pH-value	3~4	TiO <sub>2</sub> (%)	> 99.5
Effective particle size (μm)	0.06 ~ 0.2	HCl (%)	< 0.3

Table 3-3-1. Chemical composition of the test specimens.

Mat	Specification (ASTM)	Chemical Composition (Wt %)								
		C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo	Fe
1	A106 Gr. B	0.3	0.29~1.06	0.048	0.058	0.1				Balance
	(Commercial)	(0.15)	(0.64)	(0.003)	(0.014)	(0.19)	(0.06)	(0.03)	(0.01)	
2	A336 P11	0.15	0.3~0.6	0.03	0.03	0.5~1.0		1.0~1.5	0.44~0.65	Balance.
	(1Cr-½Mo)	(0.1)	(0.36)	(0.009)	(0.009)	(0.56)		(1.06)	(0.48)	
3	A335 P22	0.15	0.3~0.6	0.03	0.03	0.5		1.9~2.6	0.87~1.13	Balance.
	(2¼Cr-1Mo)	(0.09)	(0.49)	(0.012)	(0.008)	(0.21)		(2.03)	(0.97)	

\* Pipe: ID ½", SCH 80 (~3.3 mm in wall thickness)

\*\* Values in parentheses are the actual composition of product

Table 3-3-2. The constant values of WL (Regressed weight loss ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )) = A x pH + B for linear curve fitting.

Material	WL (Regressed weight loss ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )) = A x pH + B			
	pH 8.0~9.5		pH 9.5~10	
	A	B	A	B
CS 9m/s	-1,190	11,770	1,265	-11,793
CS 4m/s	-1,013	9,973	838	-7,785
P11 4m/s	-473	4,732	670	-6,242
P22 4m/s	-455	4,446	525	-4,924

Table 3-3-3. Molecular characteristics of five pH controlling agents obtained from HyperChem<sup>®</sup> (Professional Ver. - Rel 6.02) software.

pH agent	Ammonia	Morpholine	ETA	MPA	Pyrrolidine
Charge_N(e)	-0.396	-0.328	-0.339	-0.295	-0.827
Charge_O(e)		-0.328	-0.274	-0.274	
Surface area approximately(A2)	114.680	190.910	213.540	207.780	116.790
Surface area grid(A2)	127.850	212.390	271.670	248.600	234.200
Volume(A3)	135.990	277.700	384.010	344.490	320.850
Hydration energy(kcal/mol)	-18.330	-9.940	-2.450	0.170	2.520
Log P	-0.980	-1.060	-0.730	-0.550	0.120
P	0.150	0.087	0.186	0.282	1.318
Refractivity(A3)	2.400	16.210	25.830	23.770	22.230
Polarizability	2.120	6.430	10.100	9.330	8.690
Mass(amu)	-17.030	-61.080	-89.140	-87.120	-71.120
Density(amu/A3)	0.125	0.220	0.232	0.253	0.222

Table 3-3-4. Composition of turbine steels.

Turbine Steel	YS (Mpa)	UTS (Mpa)	Elong. (%)	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V
ASTM A 470	675	785	16	0.2 4	0.0 6	0.3 0	MAX. 0.010	MAX. 0.010	3.50	1.5 0	0.3 0	0.1 1



Table 3-3-5. Stress corrosion cracking and corrosion fatigue test conditions of turbine steels.

SCC		TEMP.	Test No.	Elong.(%)	Test No.	Elong.(%)	Test No.
	pH		3		4		5
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25C					
		150C	sccph03	8.8	sccph02	11.6	sccph01
					sccph04	10.4	
	Acetic acid	25C					
		150C	ace03(3.21)	9.6	ace02(3.95)	14.4	ace01(4.95)
			ace07(3.5)	10	ace04(3.83)	12	ace05(4.98)
			ace08(3.62)	11.2	ace06(4.13)	12.8	
			ace09(3.44)	9.8			
	Formic acid	25C					
		150C	form01(3.64)	14	form04(4.18)	10	
			form02(3.2)	14.4	form10(4.0)		
			form03(3.74)	10.4			
			form05(3.19)	12			
			form06(3.64)	12.8			
			form07(3.07)	8			
			form08(3.18)	8.8	form09(3.2)		
CF		TEMP.	Test No.	CGR	Test No.	CGR	Test No.
	pH		3		4		5
	Acetic acid	25C	tur3-12		tur3-11		tur3-13
		150C	tur3-16		tur3-15		tur3-19

Table 3-4-1. Chemical composition and tensile properties of alloy 600 CRDM nozzle material.

Heat	C	Mn	S	Si	Cr	Ni	Fe	Cu	Co
YES14614 (SMP)	0.045	0.40	0.001	0.08	15.03	75.2	8.23	0.01	0.01
Y.S		U.T.S		EL.		MA condition			
259 MPa		642 MPa		43 %		950°C/2hrs., AC			

Table 3-4-2. Chemical composition and tensile properties of alloy 600 LTMA steam generator tube material.

Heat	C	Mn	S	Si	Cr	Ni	Fe	Cu
NX8688 (INCO)	0.04	0.21	0.001	0.30	15.7	75.34	8.03	0.11
Y.S		U.T.S		EL.		MA condition		
271 MPa		667 MPa		50 %		>982°C, 2'15"		

Table 3-4-3. Summary of the CERT results in simulated MOC water chemistry.

Dissolved Hydrogen Contents, ccSTP/kg water	Hydrogen Partial Pressure Measured During CERT, psia	Strain at Failure, %	Ratio of Intergranular Fracture Area, %	Maximum Intergranular Crack Depth, $\mu\text{m}$	* Average Crack Growth Rate, m/sec	** Maximum Crack Growth Rate, m/sec
2	0.2~0.3	62.0	10.9	366	1.17E-11	3.94E-11
8	0.9~1.1	42.80	32.3	770	5.03E-11	1.21E-10
17	1.8~2.0	38.80	23.0	955	3.95E-11	1.64E-10
35	3.5~3.8	43.36	17.7	844	2.72E-11	1.29E-10
50	5.5~5.9	61.36	12.6	644	1.37E-11	7.11E-11
65	7.4~7.8	61.40	10.7	533	1.16E-11	5.78E-11

\* Average Crack Growth Rate =

Ratio of Intergranular Fracture Area  $\times$  (Specimen Thickness/2) / Total Test Time

\*\* Maximum Crack Growth Rate =

Maximum Intergranular Crack Length / Total Test time

Table 3-4-4. Summary of the CERT results in simulated EOC water chemistry.

Dissolved Hydrogen Contents, ccSTP/kg water	Hydrogen Partial Pressure Measured During CERT, psia	Strain at Failure, %	Ratio of Intergranular Fracture Area, %	Maximum Intergranular Crack Depth, $\mu\text{m}$	* Average Crack Growth Rate, m/sec	** Maximum Crack Growth Rate, m/sec
17	1.8~2.0	44.6	20.2	866	3.02E-11	1.29E-10
35	3.5~3.8	44.0	24.9	733	3.77E-11	1.11E-10
50	5.5~5.9	55.6	13.9	710	1.69E-11	8.67E-11
65	7.4~7.8	57.9	9.5	504	1.09E-11	5.80E-11

\* Average Crack Growth Rate =

Ratio of Intergranular Fracture Area  $\times$  (Specimen Thickness/2) / Total Test Time

\*\* Maximum Crack Growth Rate =

Maximum Intergranular Crack Length / Total Test time

Table. 3-4-5. Nuclear grade Amberlite® ion exchange resins. (Rohm and Haas Co., Philadelphia, USA.)

	Amberlite Type		Ionic Form	Particle Size (mm)	Moisture Content (%)	Total Exchange Capacity (meq./mL)
Mixed Bed Resins	IRN 150L	Mixture of IRN 77L IRN 78L	H <sup>+</sup> OH <sup>-</sup>	0.3-1.2	50-60	0.60*
	IRN 150L/C-L (low chloride)	Mixture of IRN 77L IRN 78L/C-L	H <sup>+</sup> OH <sup>-</sup>	0.3-1.2	50-60	0.60*
	IRN 217L	Mixture of IRN 218 IRN 78L	7Li <sup>+</sup> OH <sup>-</sup>	0.3-1.2	50-60	0.60*
	IRN 217L/C-L (low chloride)	Mixture of IRN 218 IRN 78L/C-L	7Li <sup>+</sup> OH <sup>-</sup>	0.3-1.2	50-60	0.75* (for cation)

\* minimum column capacity value in meq./mL.

Table. 3-4-6. Characteristics of Amberlite® mixed resin\*.

	Cation-exchange resin	Anion-exchange resin
Physical form	Uniform particle size spherical beads	
Shipping weight	690 g/L	
Harmonic mean size	650±50 mm	630±50 mm
Matrix	Polystyrene DVB gel	
Maximum operating temp.	60°C	
Functional groups	Sulphonic acid	Trimethylammonium
Ionic form as shipped	H <sup>+</sup> (RN150), 7Li <sup>+</sup> (RN217)	OH <sup>-</sup>
Total exchange capacity	≥1.9(H <sup>+</sup> ), ≥1.75 (7Li <sup>+</sup> ) equiv./L	≥1.2(OH <sup>-</sup> ) equiv./L
Moisture holding capacity	49-55% (H <sup>+</sup> form)	54-60% (OH <sup>-</sup> form)

\* Information provided by the manufacturer.

Table 3-4-7. Current research status of the Zn injection effects on PWSCC.

연구자	소속기관	발표년도	연구내용/실험	실험조건	결과
	EPRI	Oct-02	Review		Positive results
K. Ishigure	Univ. of Tokyo	1998	General Corrosion	304 stainless steel, 523K 수, 용존 산소:5ppb이하, Gamma irradiation	50 ppb Zn 첨가시 부식량 감소: 1/3정도
J. N. Esposito	Westinghouse	1991	General Corrosion	Alloy600, 330C, 1200ppm B, 22 ppm Li, 25cc/kg of H <sub>2</sub> , 50 ppb Zn	Zn 첨가시 metal release가 1/3 정도로 감소
H. Kawamura and H. Hirano	CRIEPI	1998	PWSCC Crack growth	Alloy 600, DCB, 360C, 50ppm B, 2.2 ppm Li, 25cc H <sub>2</sub> /kg, 10ppb zinc borate	균열진전속도 1/10 감소
David S. Morton	Lockheed Martin Corp.	1998	PWSCC Crack Growth	Alloy 600, CT, 22 ~ 56 MPa $\sqrt{m}$ , 15 ~ 110 $\mu$ g Zn/kg, hydrogenated water, 316C ~ 360C	Zn 효과를 관찰 못함
P. Andresen	GE	1995	SCC Crack Growth	Alloy 600, 304STS, water at 288C, 0~200ppb O <sub>2</sub> , 5~100 ppb Zn(+2), corrosion potential(+200, +50, to -50mV(SHE))	균열 진전속도 작은 영역에서 Zn 효과 관찰함.
S. Hettiarachchi	Valecitos Nuclear Center	1995	SCC Crack Growth	Alloy 600, 316SS, 288C, water,	ECP(0~0.05V(SHE)): Alloy 600: no Zn(31mil/yr), 100ppb Zn(2mil/yr), 304 SS: no Zn(59mil/yr), 100ppb Zn(25mil/yr)
M. G. Angell	British Energy		PWSCC Crack Growth	Alloy 600, WOL	뚜렷한 Zn 효과 없음
H. Kawamura and H. Hirano	CRIEPI	2000	PWSCC Susceptibility	Alloy 600, CERT, 360C, 50ppm B, 2.2 ppm Li, 25cc H <sub>2</sub> , 10ppb zinc borate	10 ppb이하 Zn 첨가, PWSCC (without Zn:30% with Zn: 10%)
S. Hettiarachchi, T.P. Diaz	Valecitos Nuclear Center, GE	1995	SCC Susceptibility	304SS, CERT, 288C, water, 10~25 ppb Zn	IGSCC% no Zn(54%), with Zn(30~37%)
J. N. Esposito	Westinghouse	1991	PWSCC Initiation	12%변형 600MA RUB, 330C, 1200ppm boron, 2.2 ppm lithium, 25cc/kg of H <sub>2</sub> , 50 ppb Zn	Zn 비 첨가: 균열 생성 시간이 1000시간 소요, Zn 첨가시: 3000시간 가량 소요.
M. G. Angell	British Energy		PWSCC Initiation	Alloy 600, RUB, Bent Beam	Zn 첨가 효과를 관찰함

Table 3-4-8. List of primary water reactors applying Zn injection.

원전/시험명	Reactor형	주입기간	Zn 주입형태	Zn주입량	PWSCC	방사선준위 저감 효과	부작용
Palisades	PWR	cycle14	zinc acetate	5 ppb		20%lower	no effect Clud?
Farley-1	PWR	Cycle 16					
Farley-2	PWR	cycle 10(9 months)	natural zinc				
Farley-2	PWR	cycle12(3 month)	depleted zinc acetate	40ppb		*increase in Co-58 and Co-60 activity concentrations. * Nickel amount increased.	* no effect on fuel cladding corrosion.
Farley-2	PWR	Cycle 13(10 months; Dec. 1998~Oct. 1999)	45%depleted zinc acetate+natural zinc acetate	30~40ppb	* not possible to interpret the role of zinc in mitigating PWSCC degradation	* increase in Zn-65, Co-58, and Co-60 coolant activities. * 25% lower than dose rates at the end of Cycle 12	* no adverse effect.
Farley-2	PWR	Cycle 14					
Diablo Canyon unit 1	PWR	cycle 9(june-1998 through january1999)(7 months)	zinc acetate	30~40 ppb	* to short to assess the effect.	* increase in Zn-65, Co-58, and Co-60 coolant activities. * 23% reduction in dose rate compared to Cycle 8	* negligible effect on cladding corrosion during Cycle 9
Diablo Canyon unit 2	PWR	Cycle 9(1999-03-01~sept. 1999)		30~40ppb			
(Siemens)	PWR			15~35ppb			
Obrigheim(Siemens)		Feb. 1998~	zinc acetate			* steadily decreasing	
Biblis A(Siemens)							
Biblis B(Siemens)	PWR	Sept. 1996~	zinc acetate			* continue to lower shutdown dose rates	

Table 3-4-9. Composition of Alloy 600 hump specimens in this study.

Alloy 600(wt%)	Ni	Cr	Fe	Mn	C	Cu	Si	S
B	75.1	15.4	8	0.3	0.01	0.2	1	0.001
C	74.8	15.5	8.4	0.2	0.02	0.1	0.2	0.001

Table 3-4-10. Mechanical properties of Alloy 600 specimens.

Materials (ASTM B-167)	Heat No.	Tensile Strength (Kg/mm <sup>2</sup> )	Yield Strength	Elong. (%)	Heat Treatment	Grain Size (ASTM No.)
B	906007	66.20	29.58	46.00	960C x10min	6.89
C	602019	72.1	37.1	40	900C x 10min	

Table 3-4-11. CERT Results of Alloy 600(B, Shoulder released) in Zn(ZnO) injected deaerated water at 360 °C.

Test No.	Zn Concentration	Strain rate (/sec)	Time to Fracture (hours)	Elong.at fracture (mm)	Elongation (%)	Max. Load (kg)	Max. stress (kg/mm <sup>2</sup> )	IGSCC Area(%)	Crack growth rate(m/sec)
hptest-61	no Zn	2.5x10 <sup>-7</sup>	107	2.6	8.67	97	12.4	90	2.66x10 <sup>-9</sup>
hptest-66	10 ppb	2.5x10 <sup>-7</sup>	133	3.25	10.83	175	22.4	81	1.85x10 <sup>-9</sup>
hptest-72	50 ppb	2.5x10 <sup>-7</sup>	172	4.2	14.00	159	20.4	70	1.12x10 <sup>-9</sup>
hptest-60	no Zn	5x10 <sup>-7</sup>	64	3.1	10.33	137	17.5	86	4.72x10 <sup>-9</sup>
hptest-67	10 ppb	5x10 <sup>-7</sup>	88	4.3	14.33	268	34.3	67	2.76x10 <sup>-9</sup>
hptest-73	50ppb	5x10 <sup>-7</sup>	96	4.7	15.67	245	31.4	40	1.67x10 <sup>-9</sup>



Table 3-4-12. CERT Results of Alloy 600(C, Shoulder released) in Zn(ZnO) injected deaerated water at 360°C.

Test No.	Zn Concentration(ppb)	Strain rate (/sec)	Time to Fracture (hours)	Elong.at fracture (mm)	Elongation (%)	Max. Load (kg)	Max. stress (kg/mm <sup>2</sup> )	IGSCC Area(%)	Crack growth rate(m/sec)
hptest-64	no Zn	2.5x10 <sup>-7</sup>	98	2.4	8.00	100	12.80	89	3.19E-09
hptest-70	10 ppb	2.5x10 <sup>-7</sup>	98	2.4	8.00	87	11.14	79	2.47E-09
hptest-74	50 ppb	2.5x10 <sup>-7</sup>	119	2.9	9.67	114	14.59	74	2.68E-09
hptest-65	no Zn	5x10 <sup>-7</sup>	72	3.5	11.67	175	22.40	79	4.09E-03
hptest-69	10 ppb	5x10 <sup>-7</sup>	70	3.4	11.33	141	18.05	66	3.35E-09
hptest-75	50 ppb	5x10 <sup>-7</sup>	100	4.9	16.33	264	33.79	45	1.57E-09

Table 3-4-13. CERT Results of Alloy 600(B, Shoulder Fixed) in Zn(Zinc Borate) injected deaerated water at 360°C.

Test No.	Zn Concentration(ppb)	Strain rate (/sec)	Time to Fracture (hours)	Elong.at fracture (mm)	Elongation (%)	Max. Load (kg)	Max. stress (kg/mm <sup>2</sup> )	IGSCC Area(%)	Crack growth rate(m/sec)
hptest-24	no Zn	2.5x10 <sup>-7</sup>	105	2.55	8.50	97	12.42	85	2.016E-09
hptest-25	no Zn	2.5x10 <sup>-7</sup>	105	2.55	8.50	120	15.4	85	2.29E-09
hptest-35	10 ppb	2.5x10 <sup>-7</sup>	119	2.9	9.67	102	13.1	64	1.692E-09
hptest-36	10 ppb	2.5x10 <sup>-7</sup>	111	2.71	9.03	110	14.1	75	2.155E-09
hptest-26	no Zn	5x10 <sup>-7</sup>	75	3.65	12.17	220	28.2	76	2.816E-09
hptest-51	no Zn	5x10 <sup>-7</sup>	70	3.4	11.33	200	25.6	48	2.562E-09
hptest-37	10 ppb	5x10 <sup>-7</sup>	71	3.45	11.50	172	22.0	54	1.041E-09
hptest-50	10 ppb	5x10 <sup>-7</sup>	72	3.5	11.67	245	31.4	32	1.351E-09

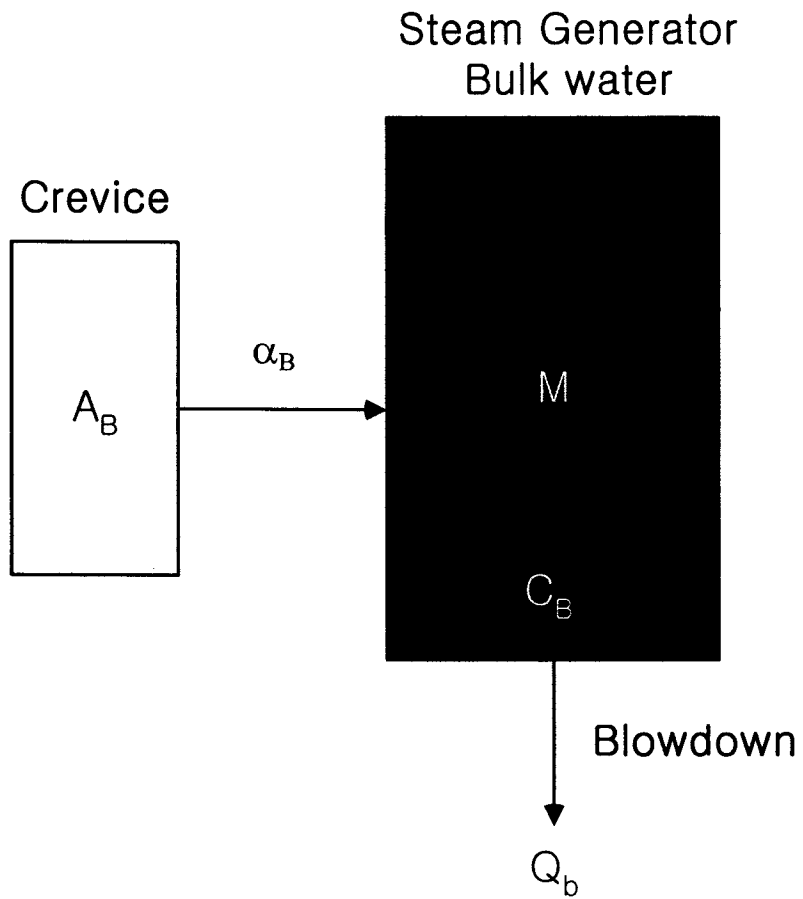


Fig. 3-1-1 Schematic diagram for mass balance in steam generator

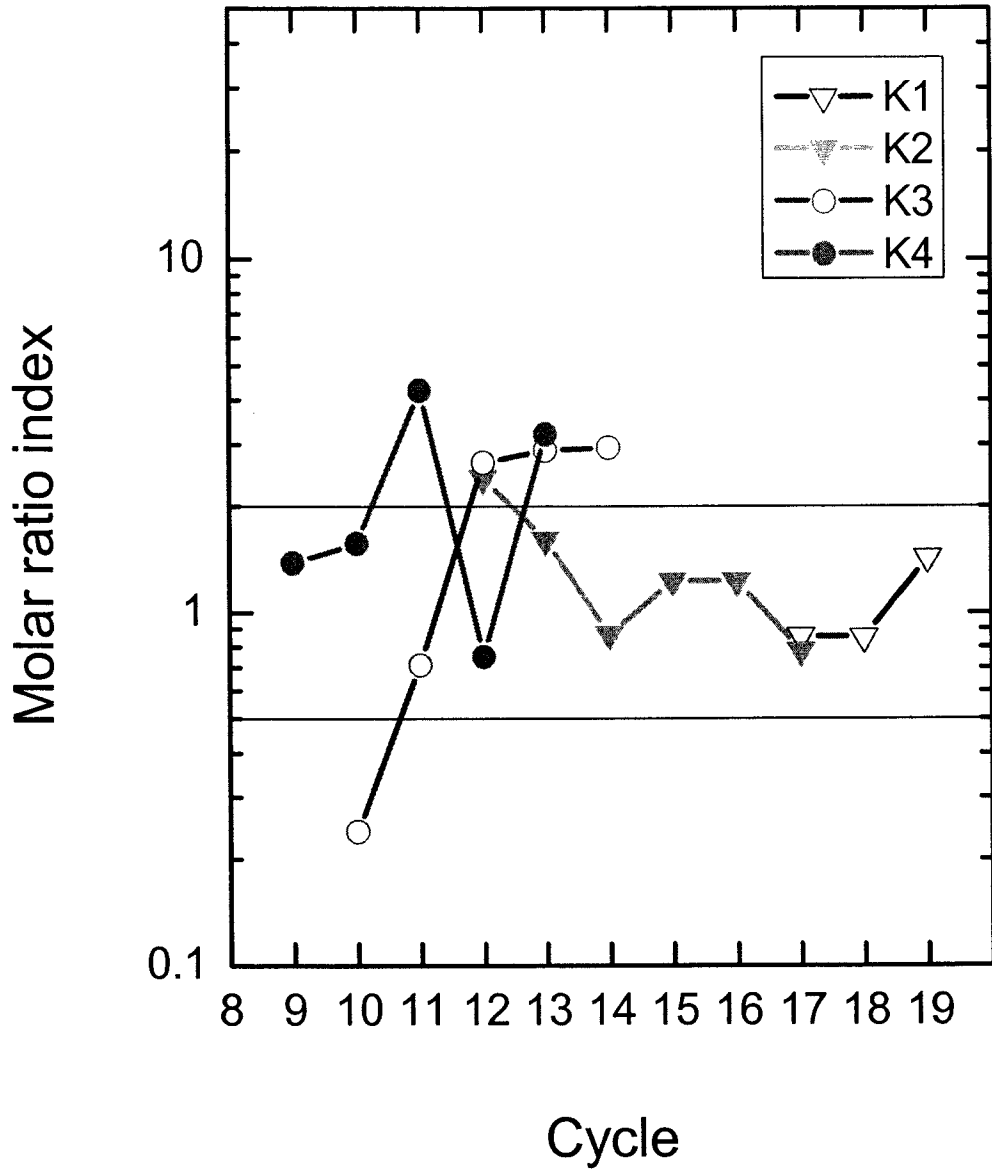


Fig. 3-1-2 Molar ratio index profile with cycle at K site.

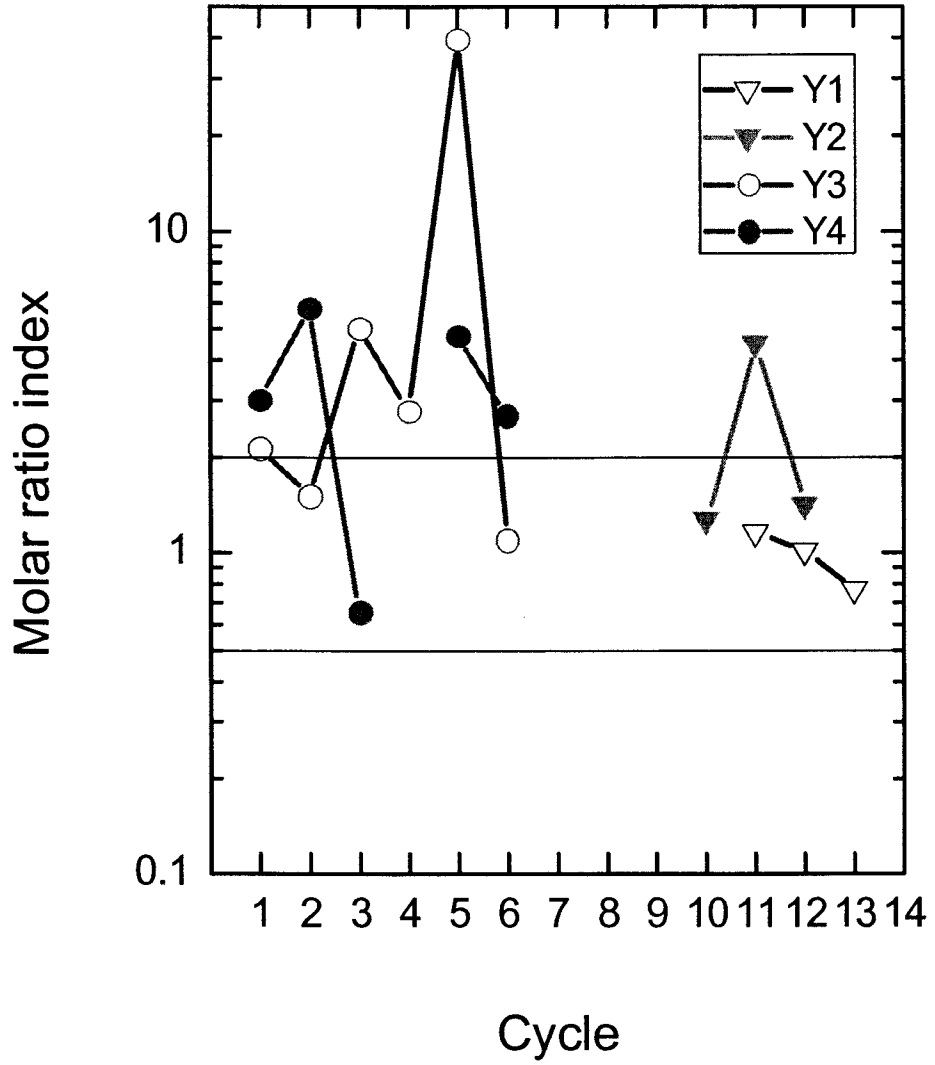


Fig. 3-1-3 Molar ratio index profile with cycle at Y site.

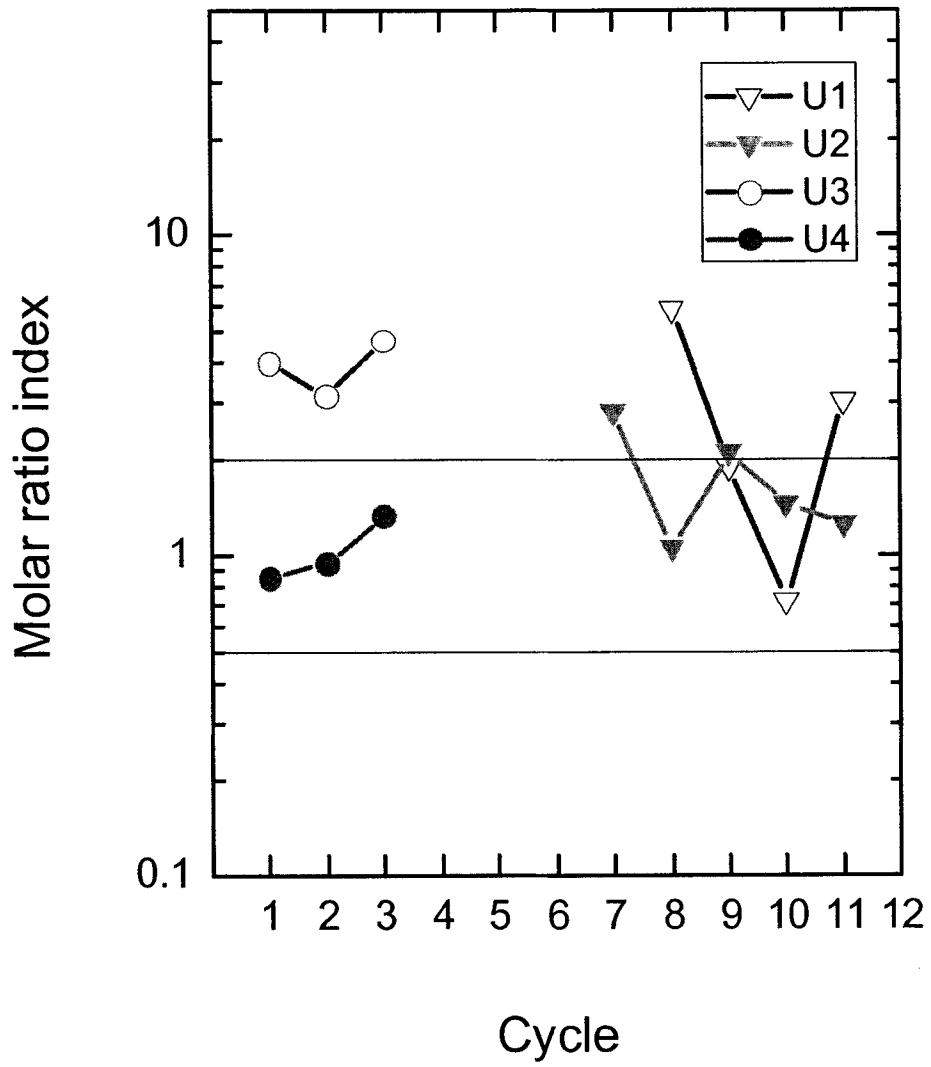


Fig. 3-1-4 Molar ratio index profile with cycle at U site.

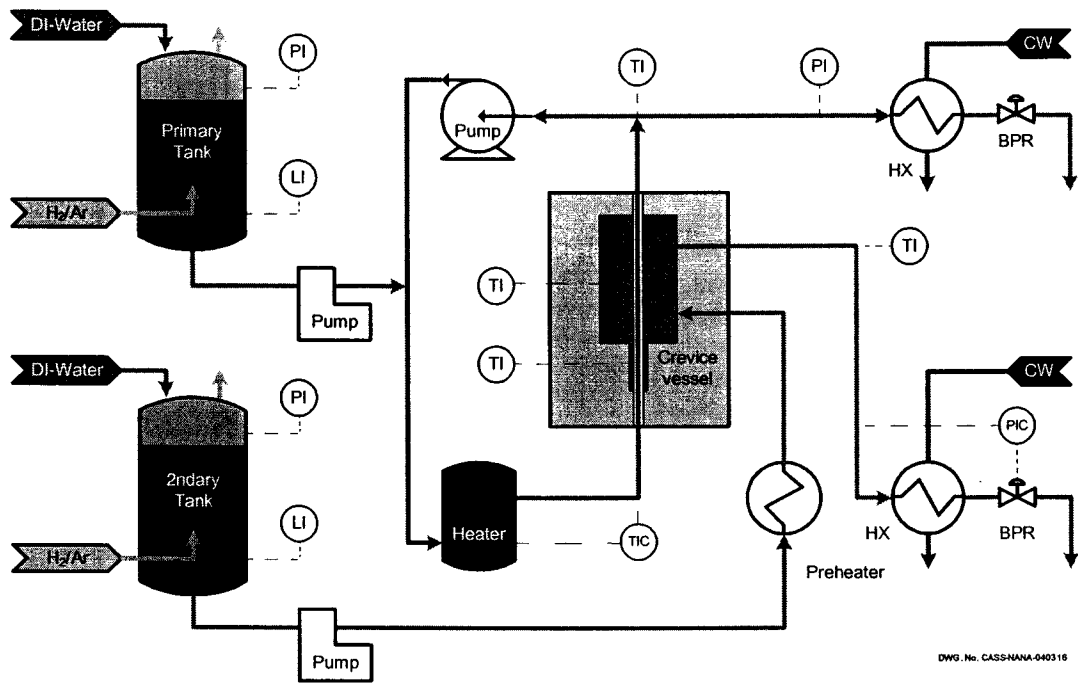


Fig. 3-1-5 Crevice chemistry Analysis and Simulation System.

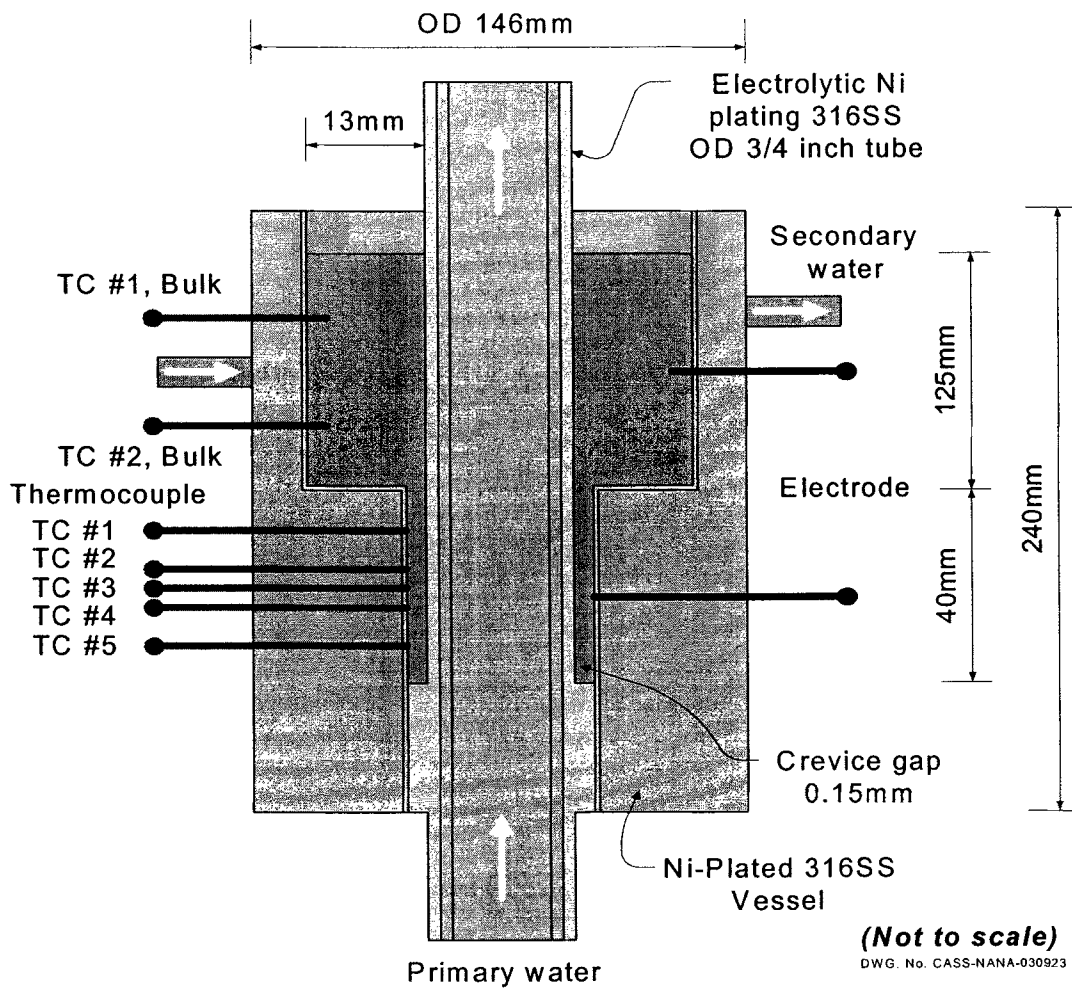


Fig. 3-1-6 Schematic of crevice vessel.

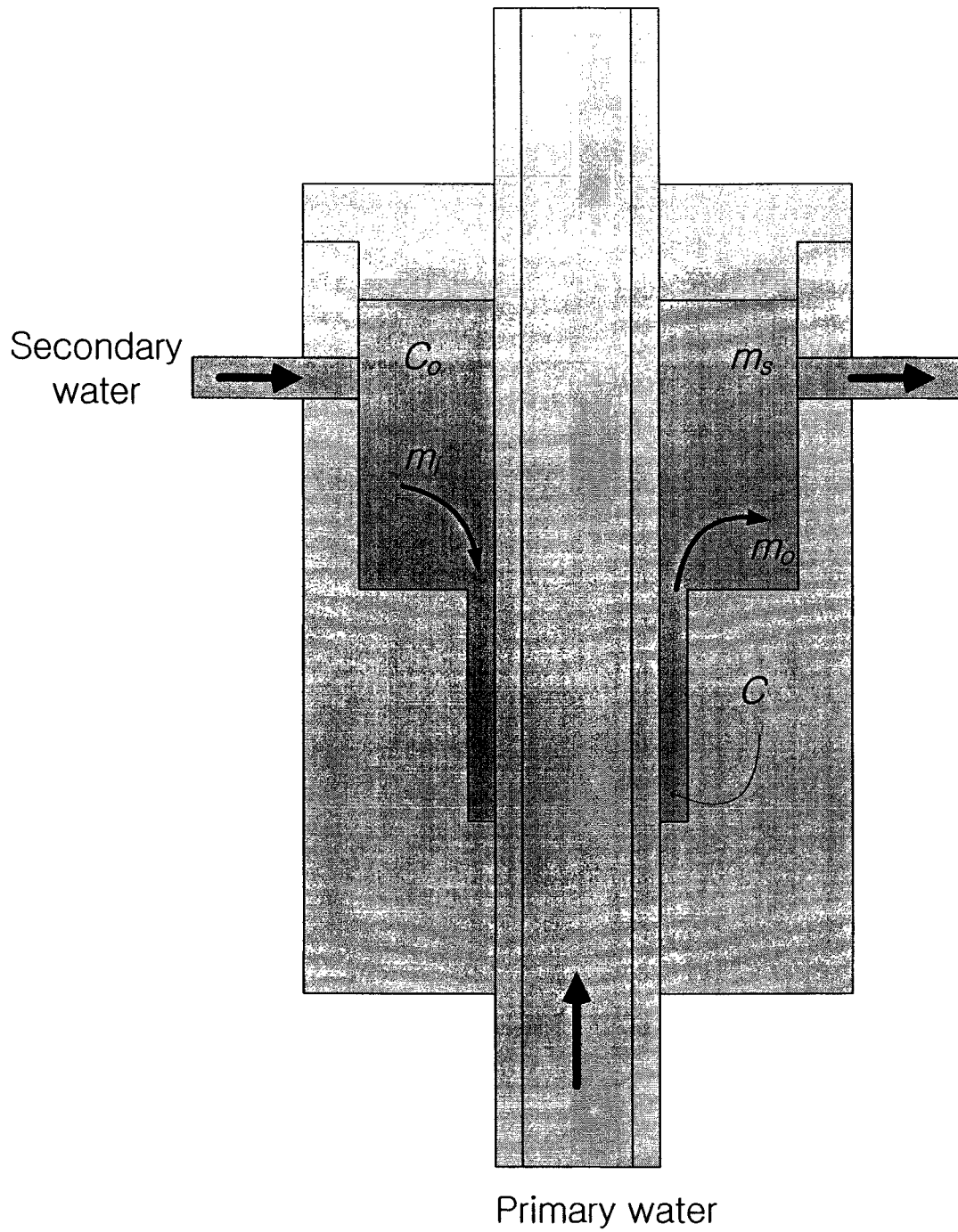


Fig. 3-1-7 Concentration model in crevice.



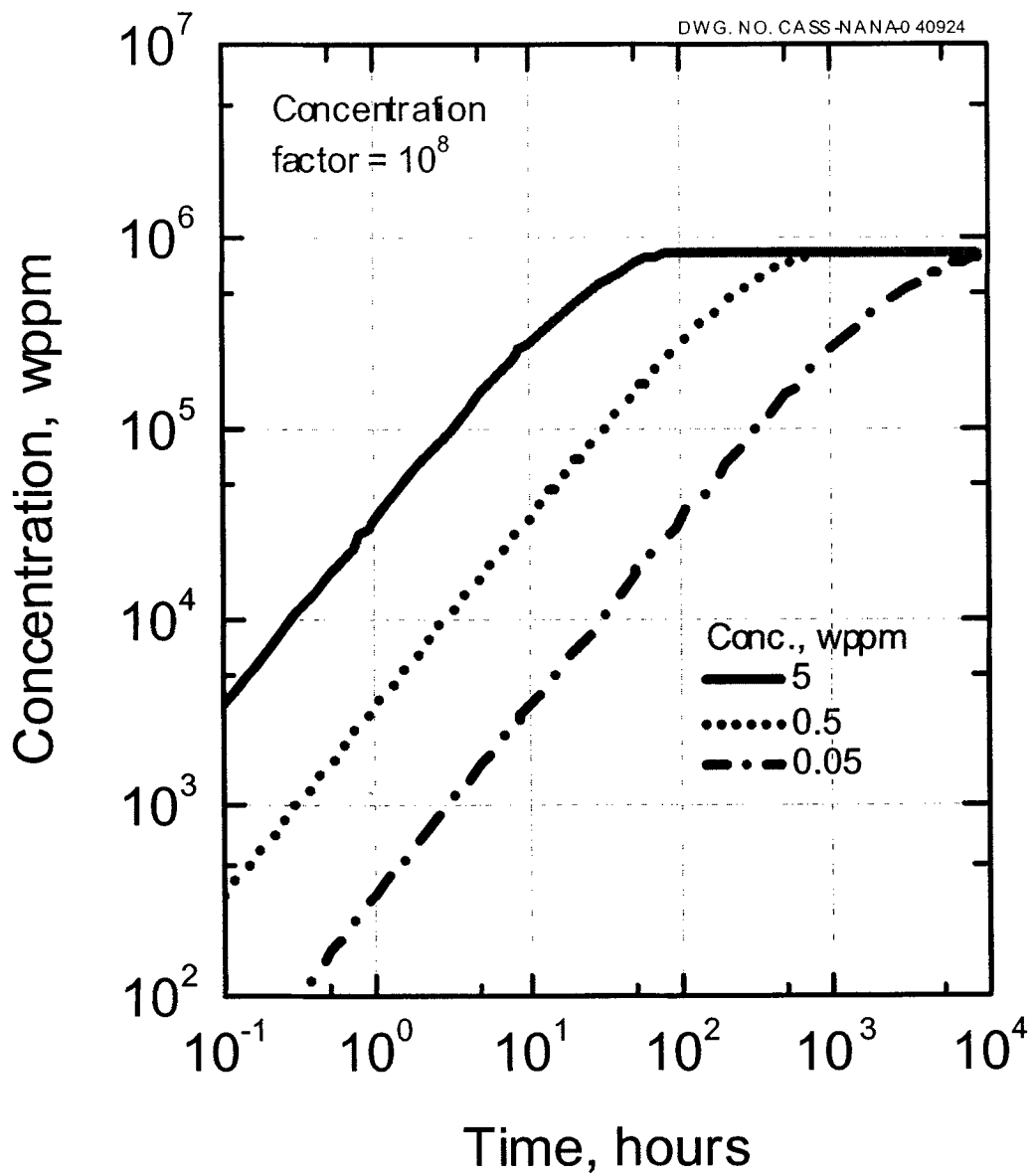


Fig. 3-1-8 Thermodynamically-limited transient.

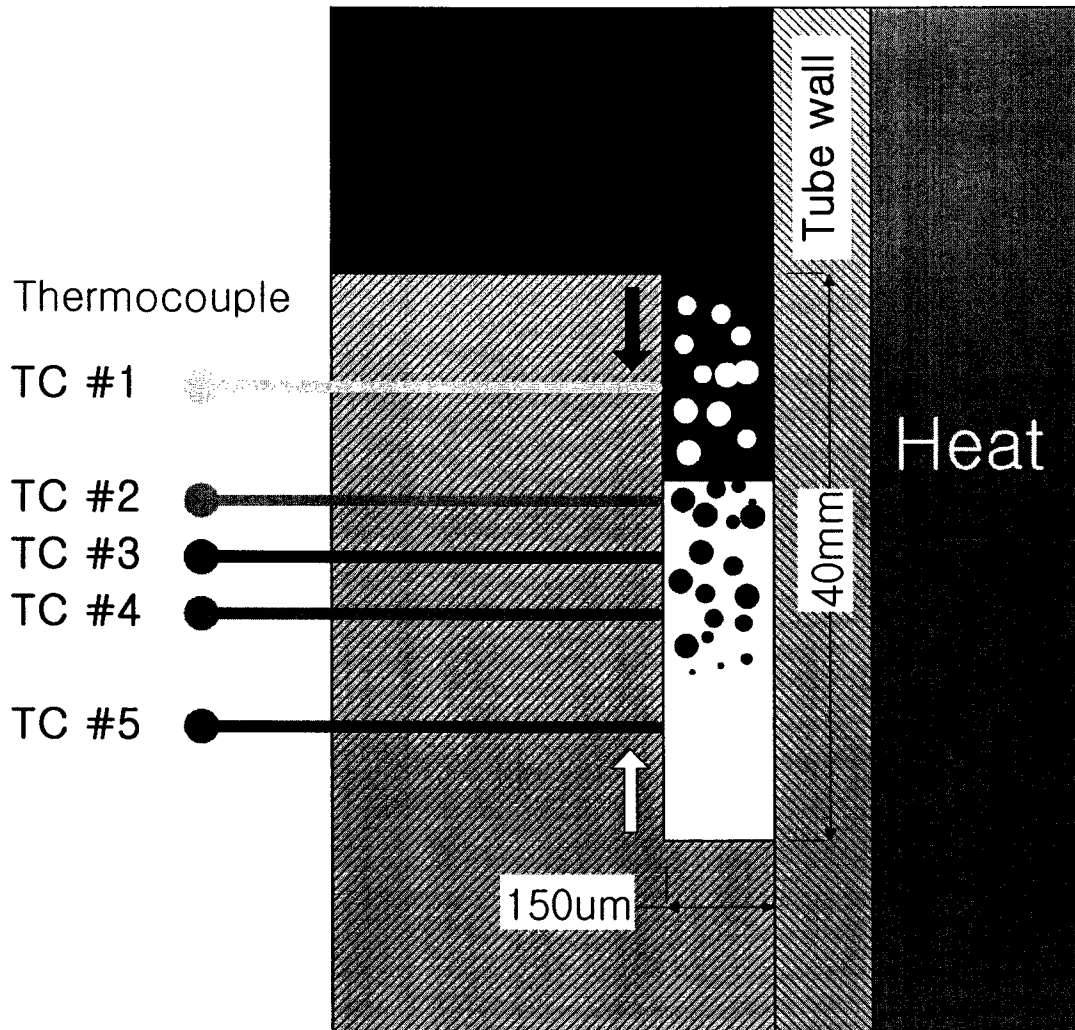


Fig. 3-1-9 Location of the thermocouples in crevice.

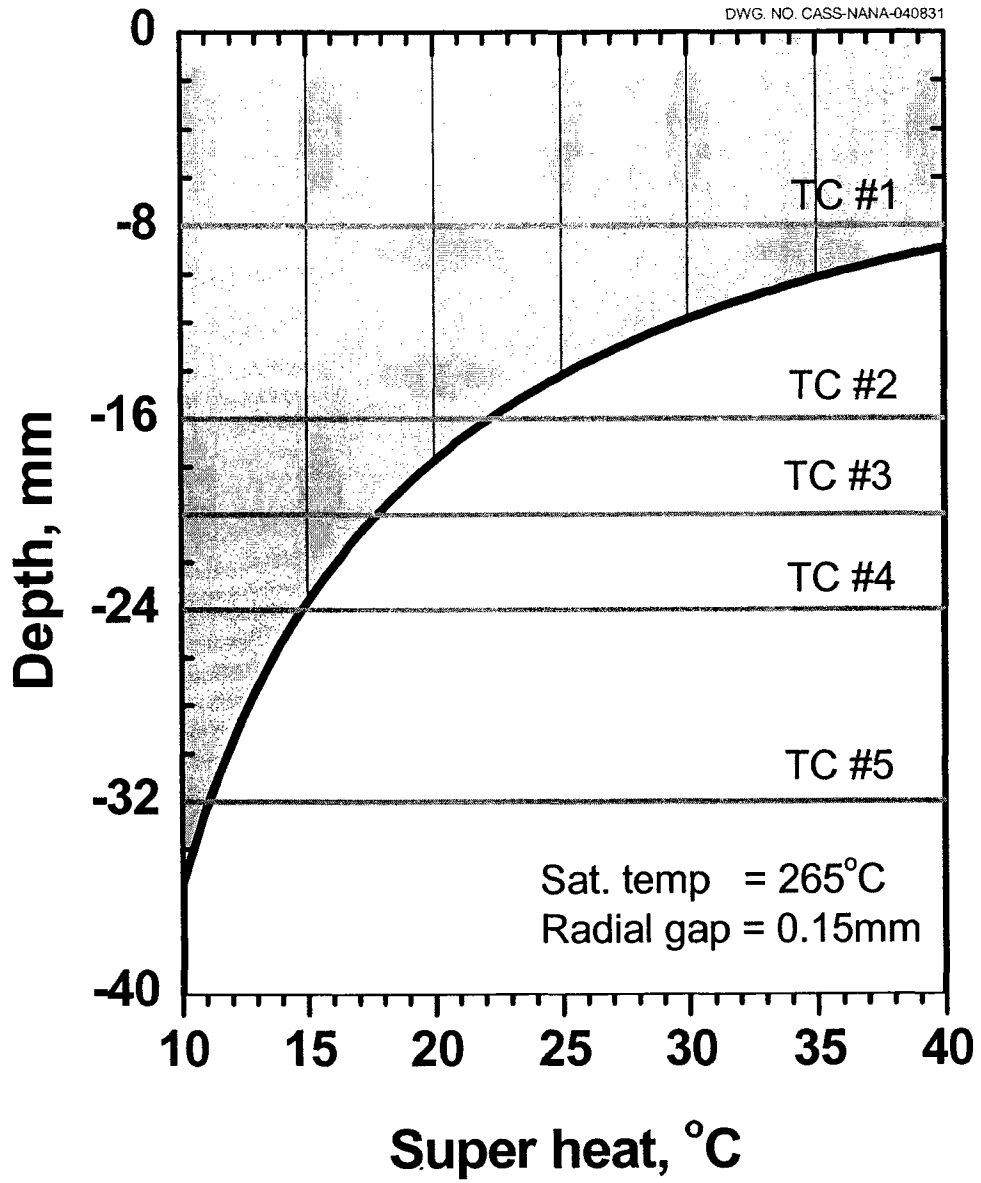


Fig. 3-1-10 Liquid penetration depth with superheat.

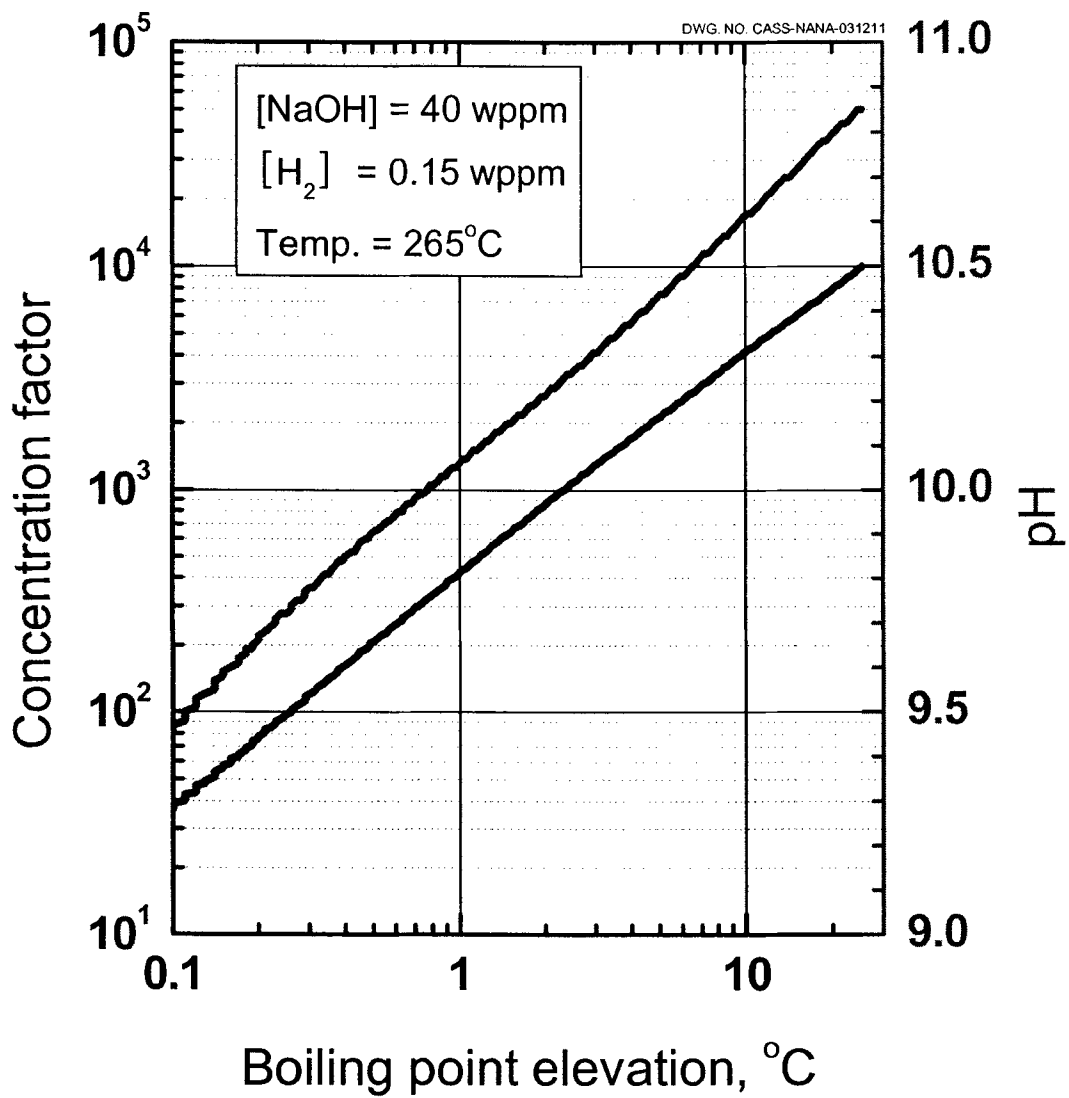


Fig. 3-1-11 Concentration factor and pH with boiling point elevation of NaOH solution.

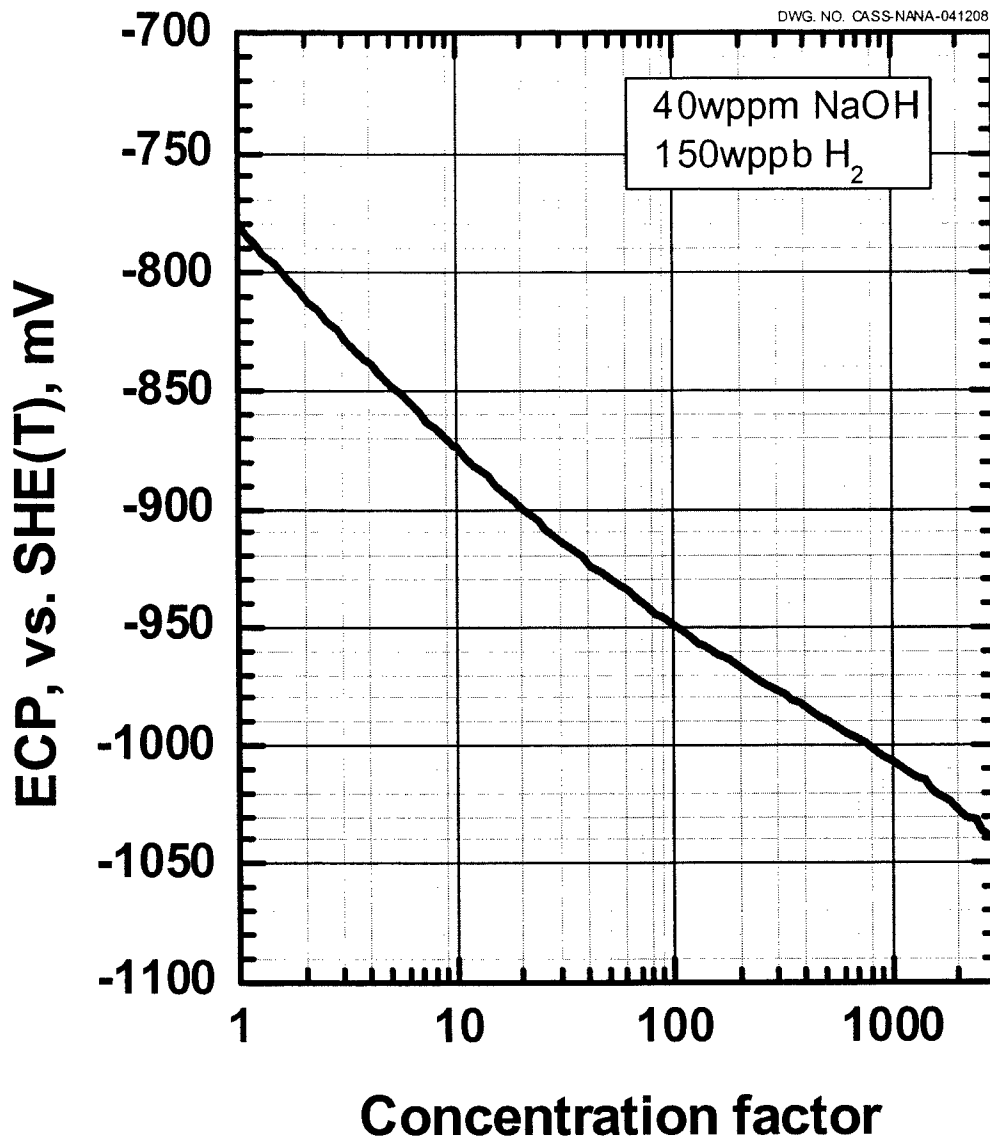


Fig. 3-1-12 Electrochemical potential with concentration factor of NaOH solution

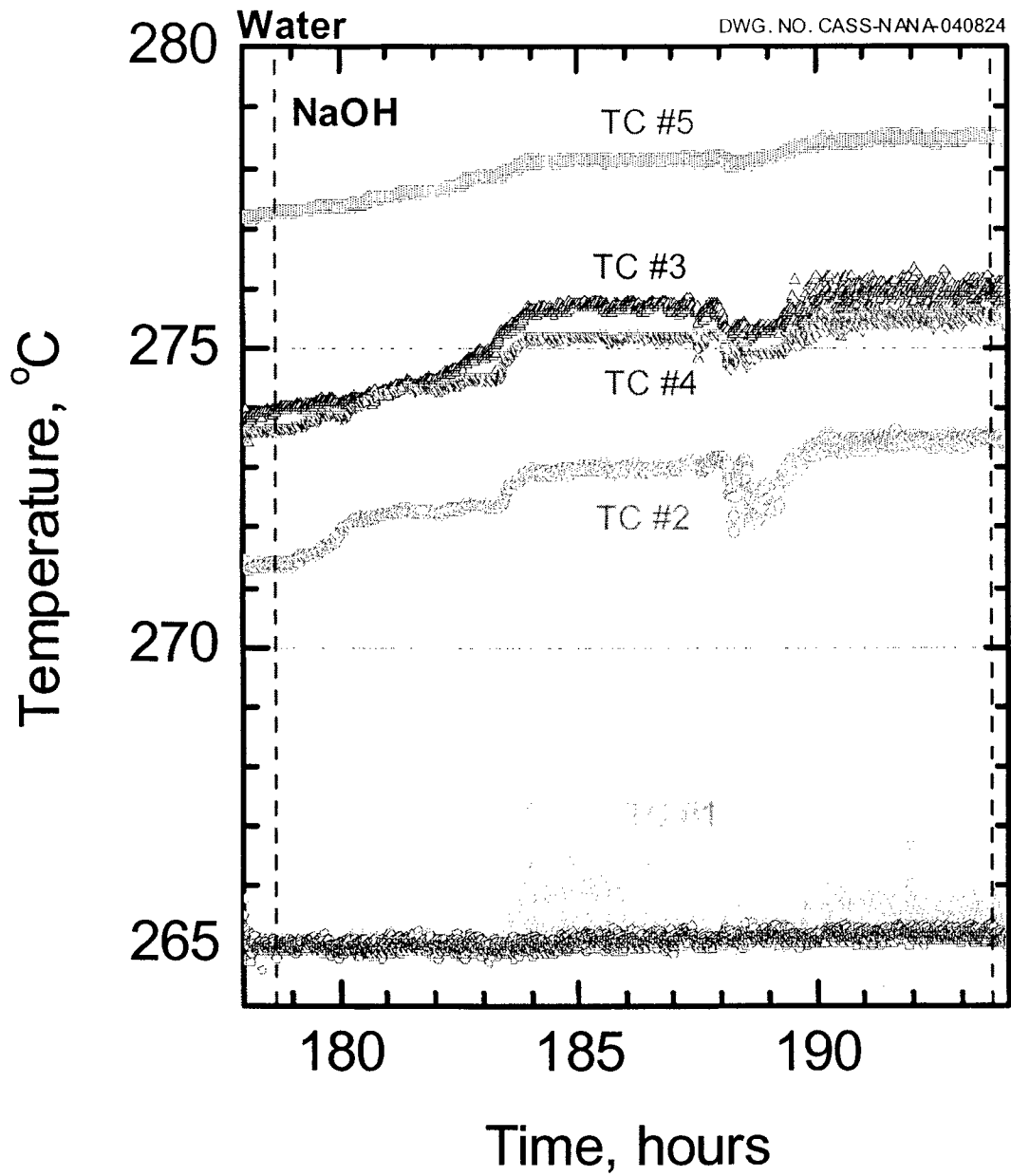


Fig. 3-1-13 Temperature profile with  $\Delta T = 25^\circ\text{C}$  and feed water with 40 wppm NaOH.

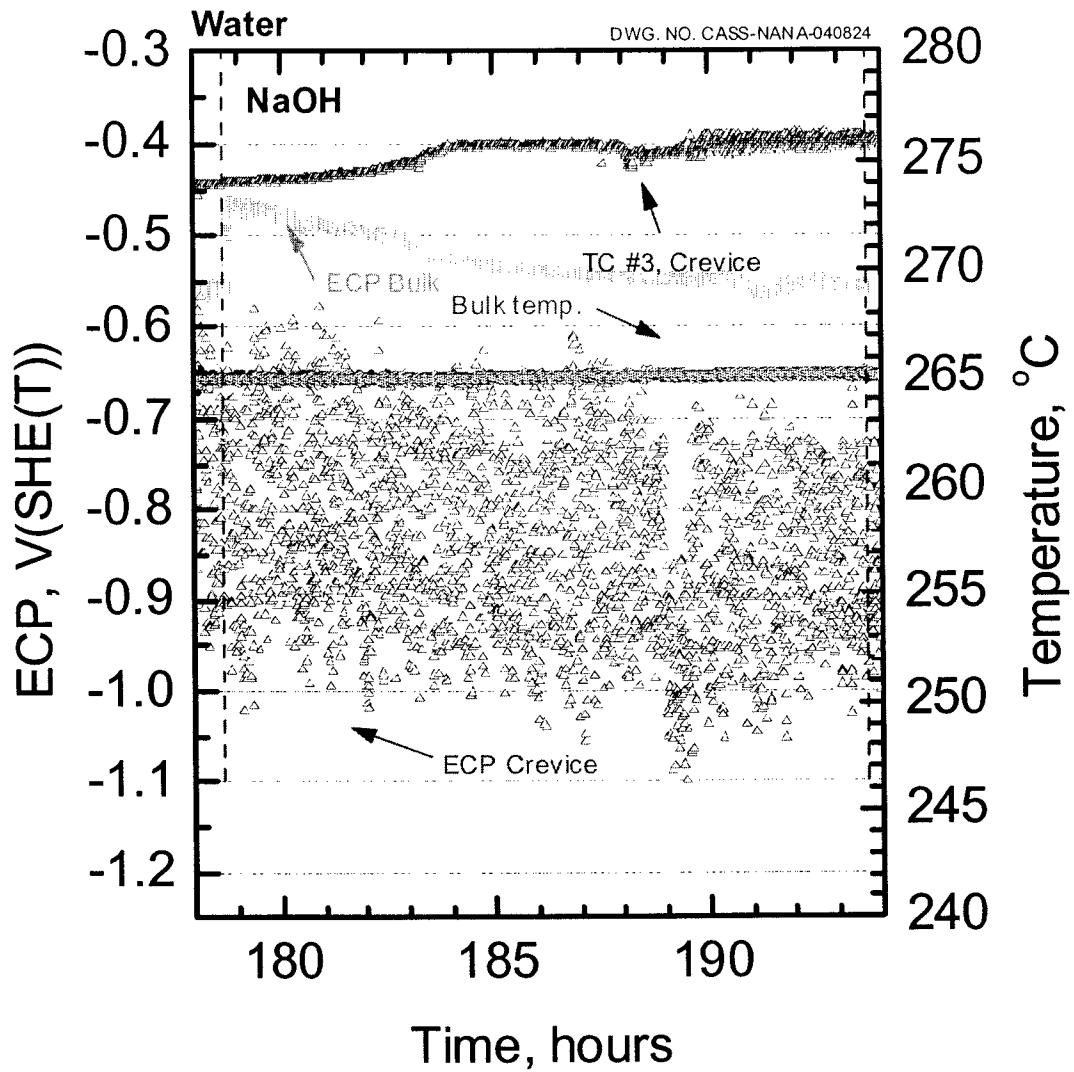


Fig. 3-1-14 Electrochemical potential profile with  $\Delta T = 25^{\circ}\text{C}$  and feed water with 40 wppm NaOH.

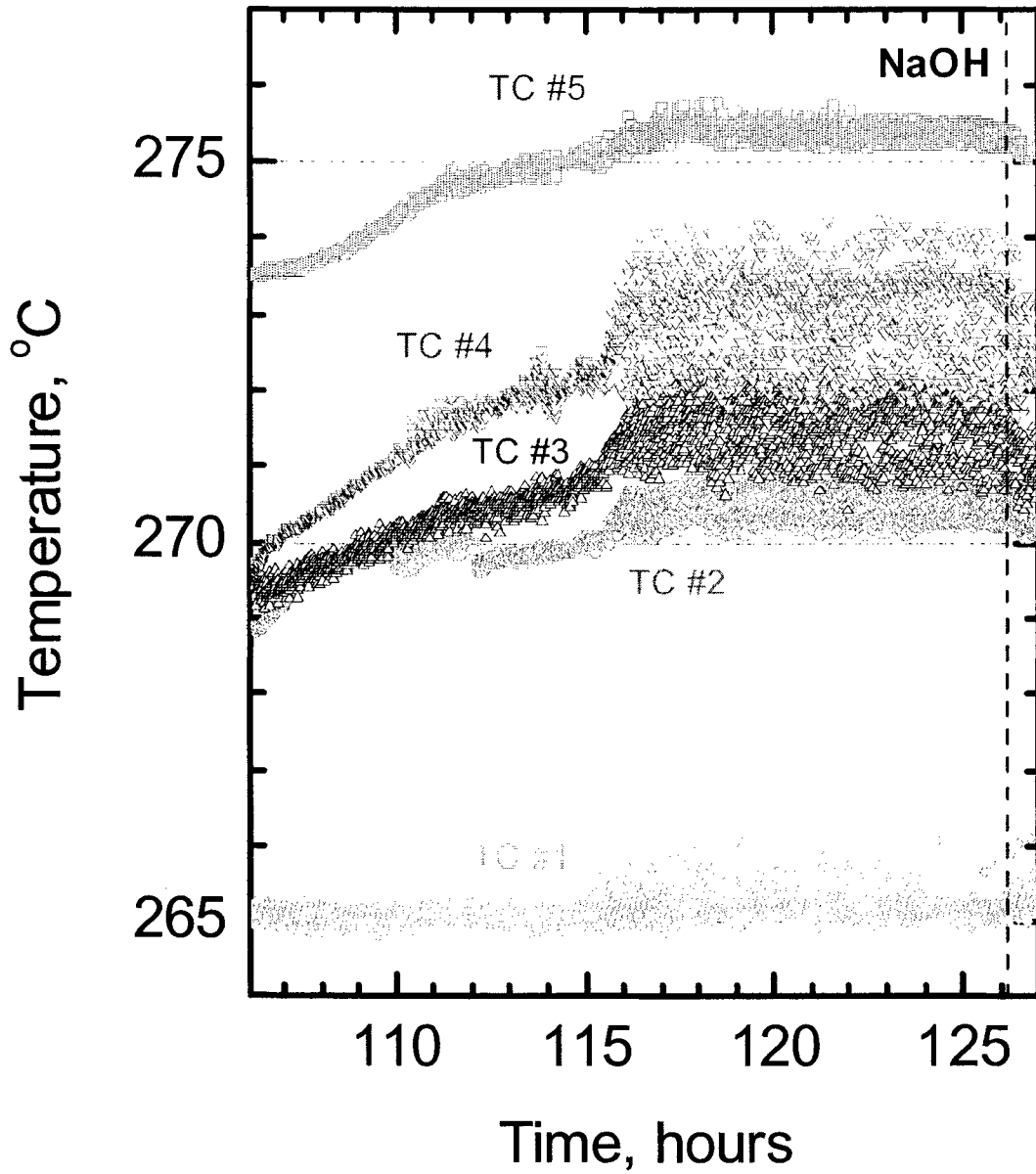


Fig. 3-1-15 Temperature profile with  $\Delta T = 20^{\circ}\text{C}$  and feed water with 40 wppm NaOH.



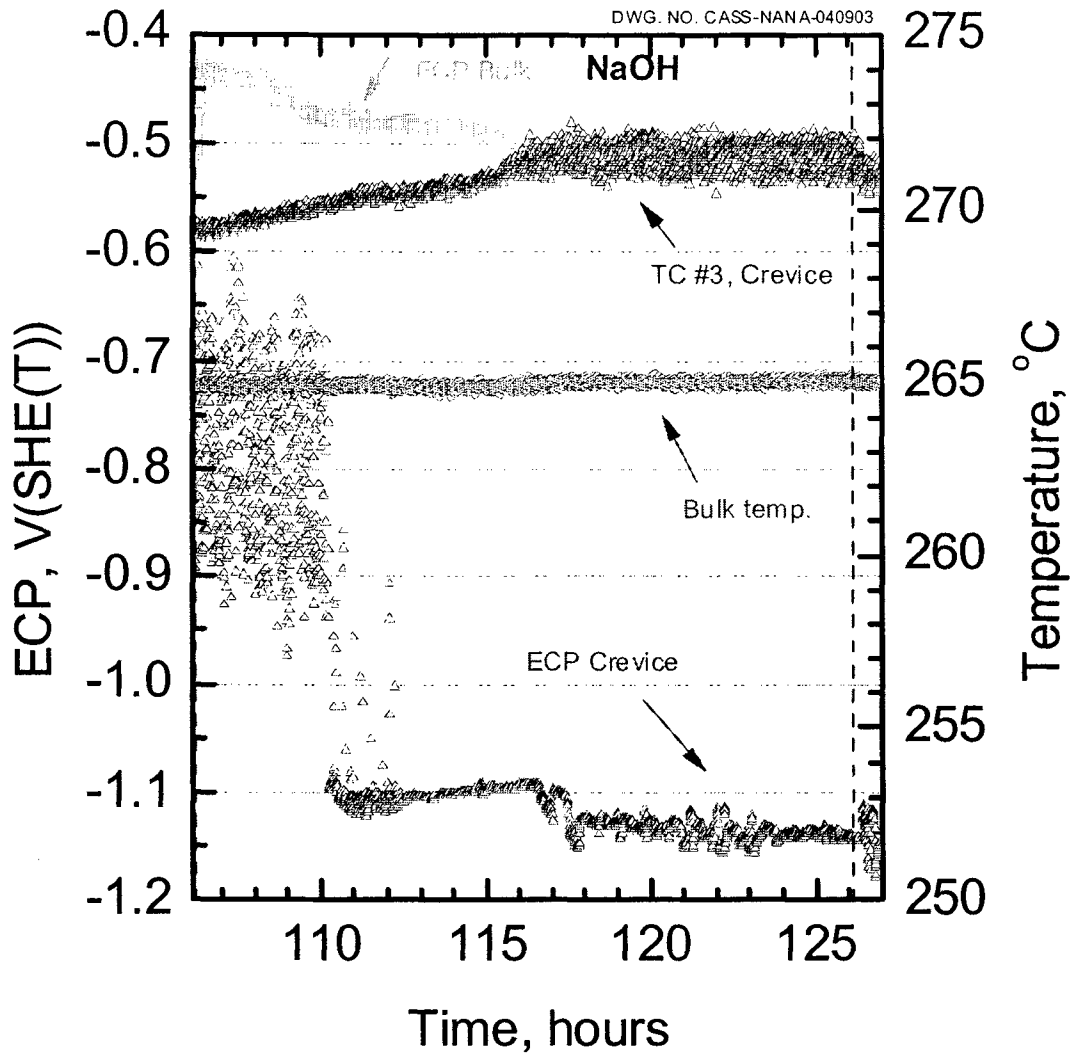


Fig. 3-1-16 Electrochemical potential profile with  $\Delta T = 20^{\circ}\text{C}$  and feed water with 40 wppm NaOH.

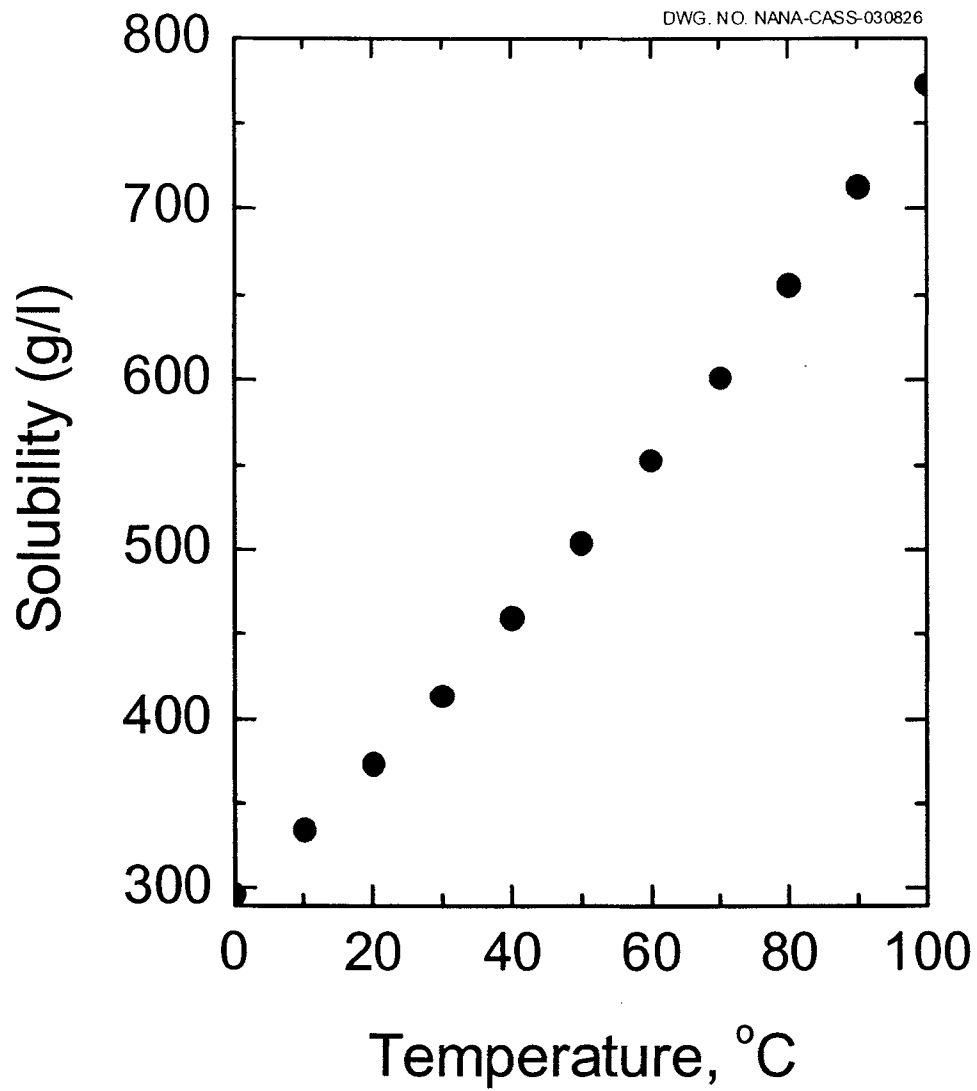


Fig. 3-1-17 Solubility of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in water.

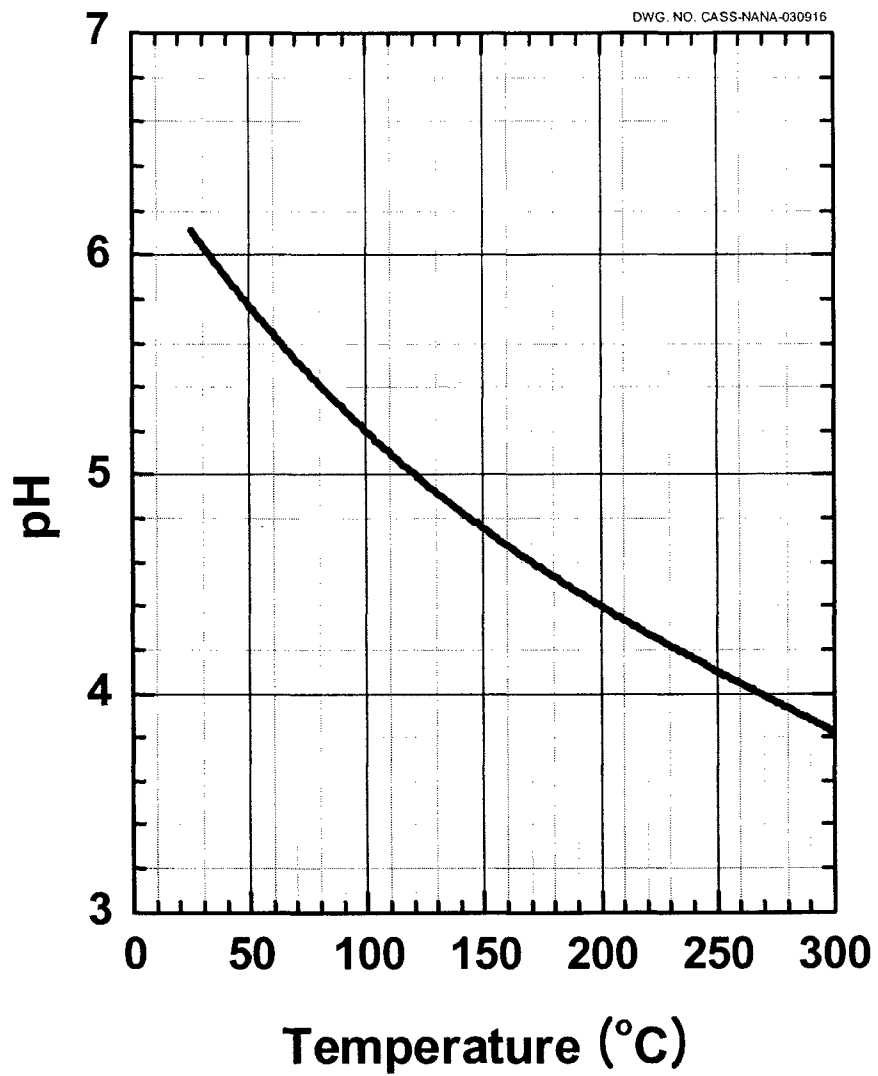
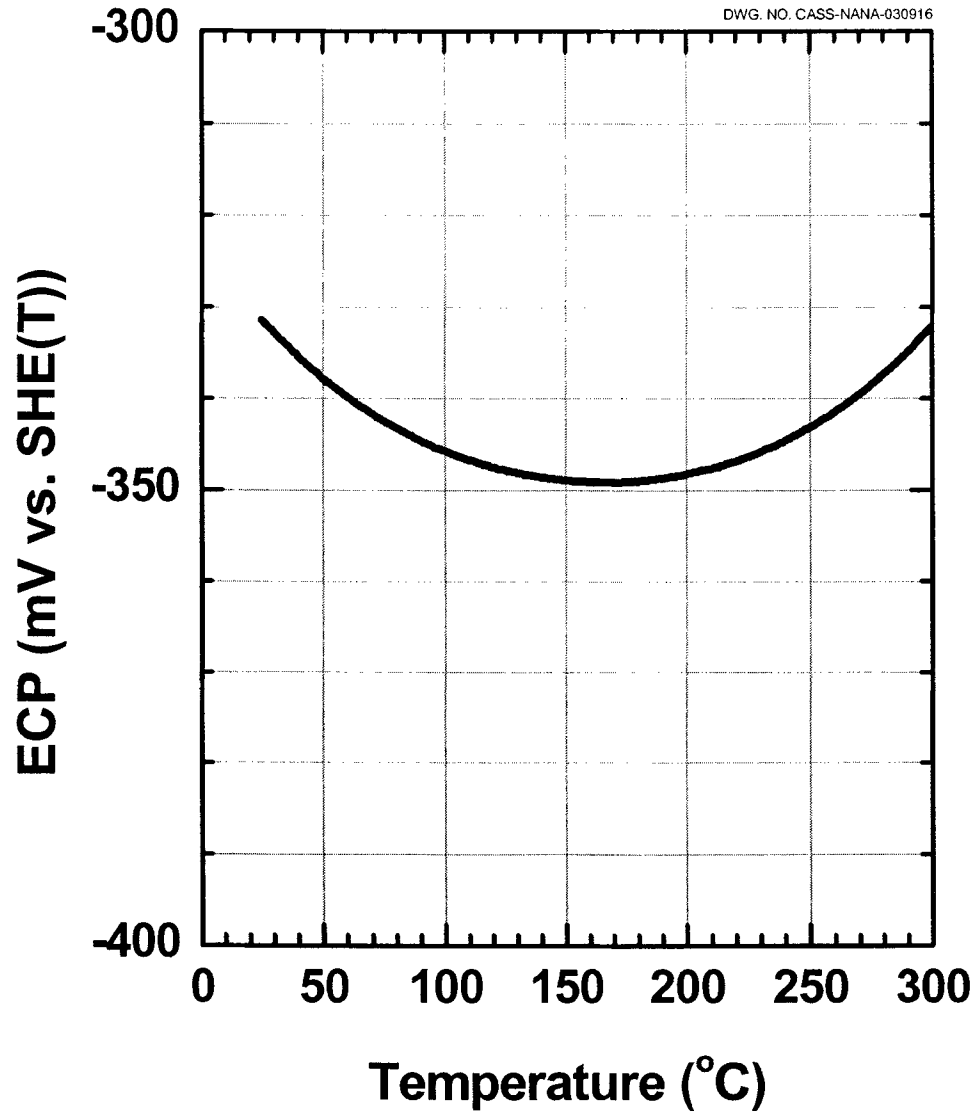


Fig. 3-1-18 pH of 53.5 wppm  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solution.



.Fig. 3-1-19 ECP of 53.5 wppm  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solution.

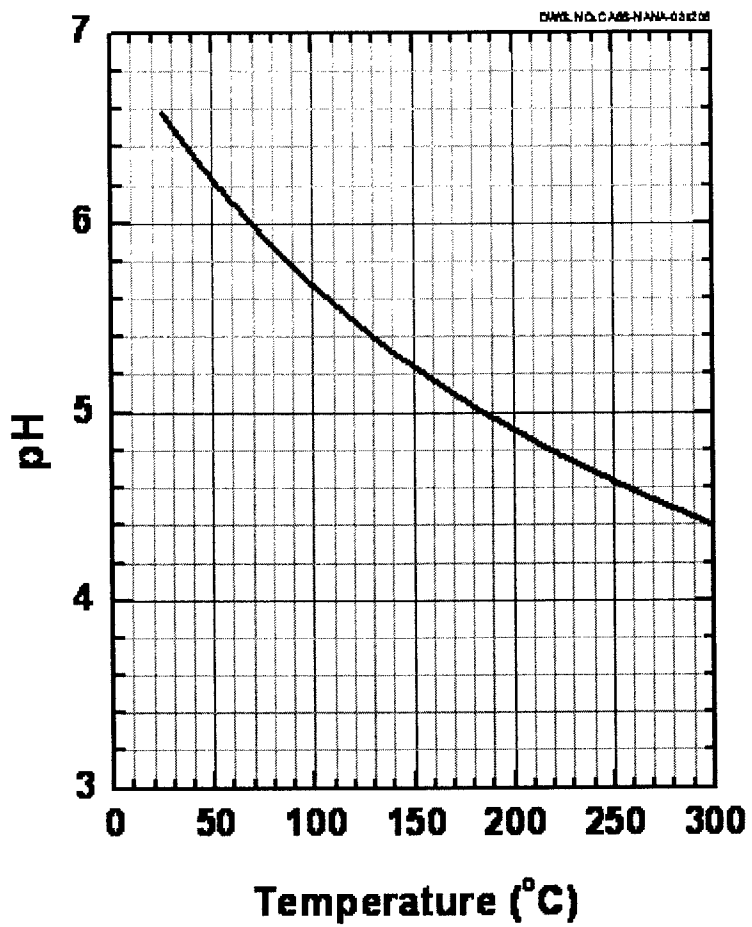


Fig. 3-1-20 pH of 5.35 wppm  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solution.

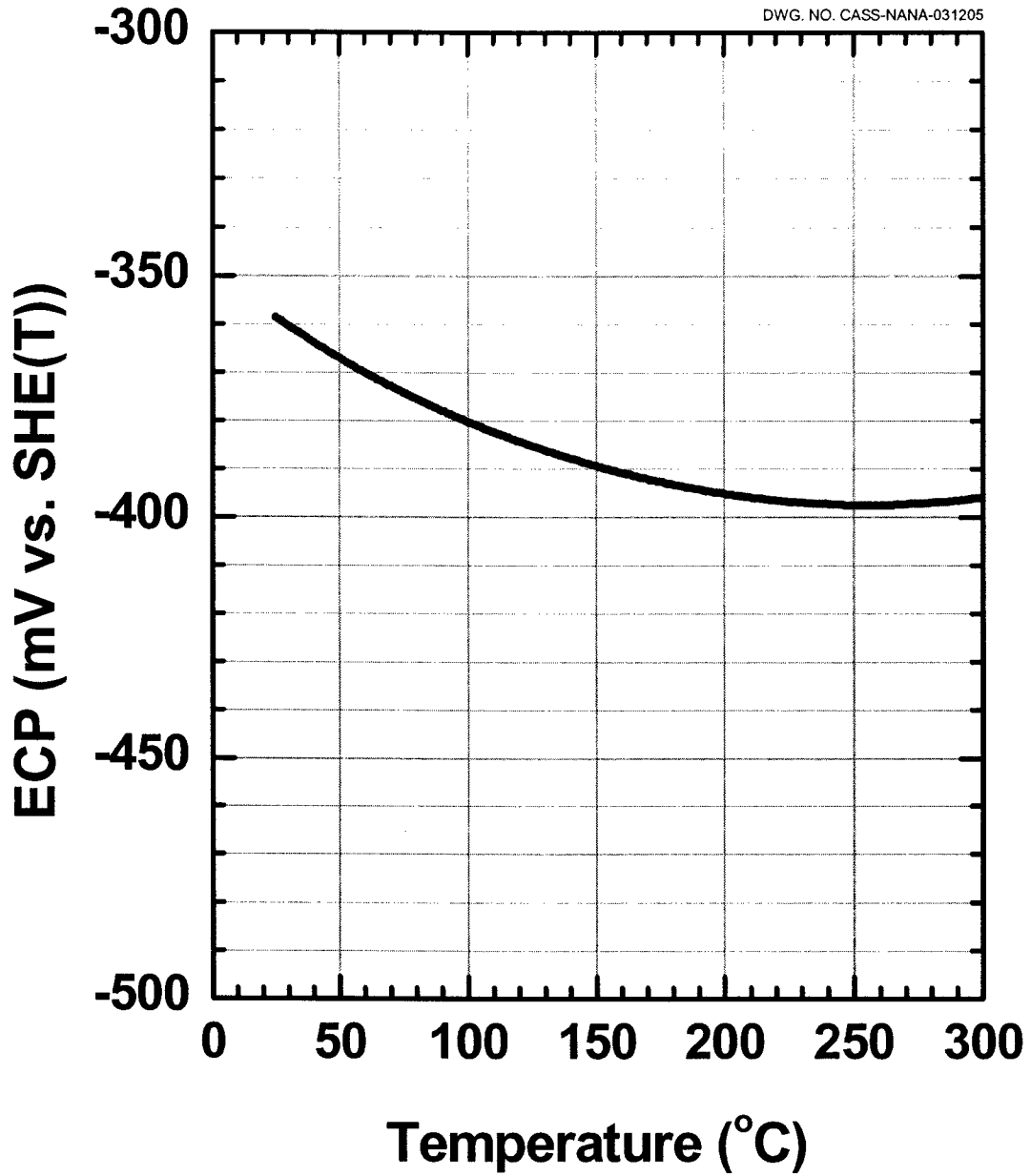


Fig. 3-1-21 ECP of 5.35 wppm  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solution.

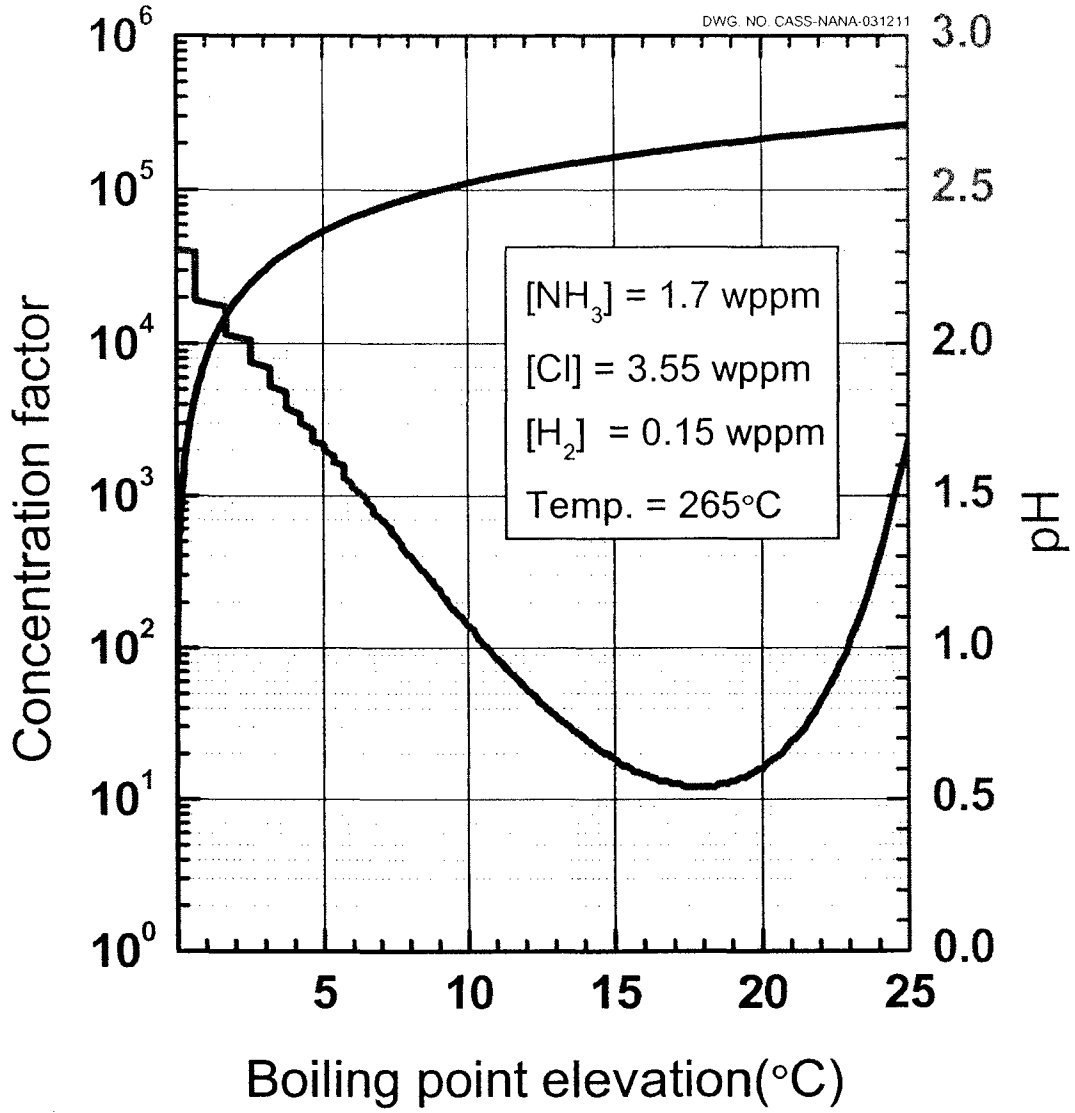


Fig. 3-1-22 Concentration factor and pH with boiling point elevation of 5.35 wppm-NH<sub>4</sub>Cl solution.

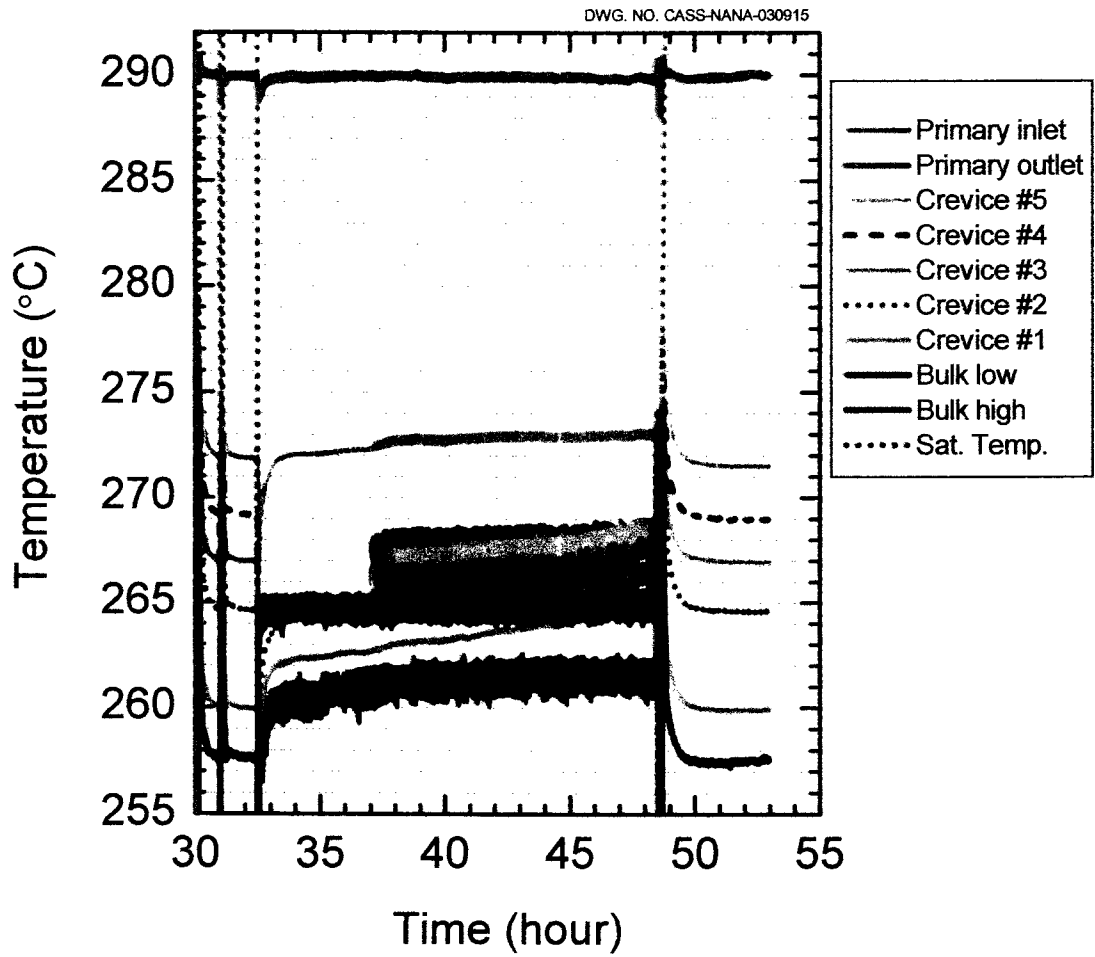


Fig. 3-1-23 Temperature profile with  $\Delta T = 25^{\circ}\text{C}$  and feed water with 53.5 wppm  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .



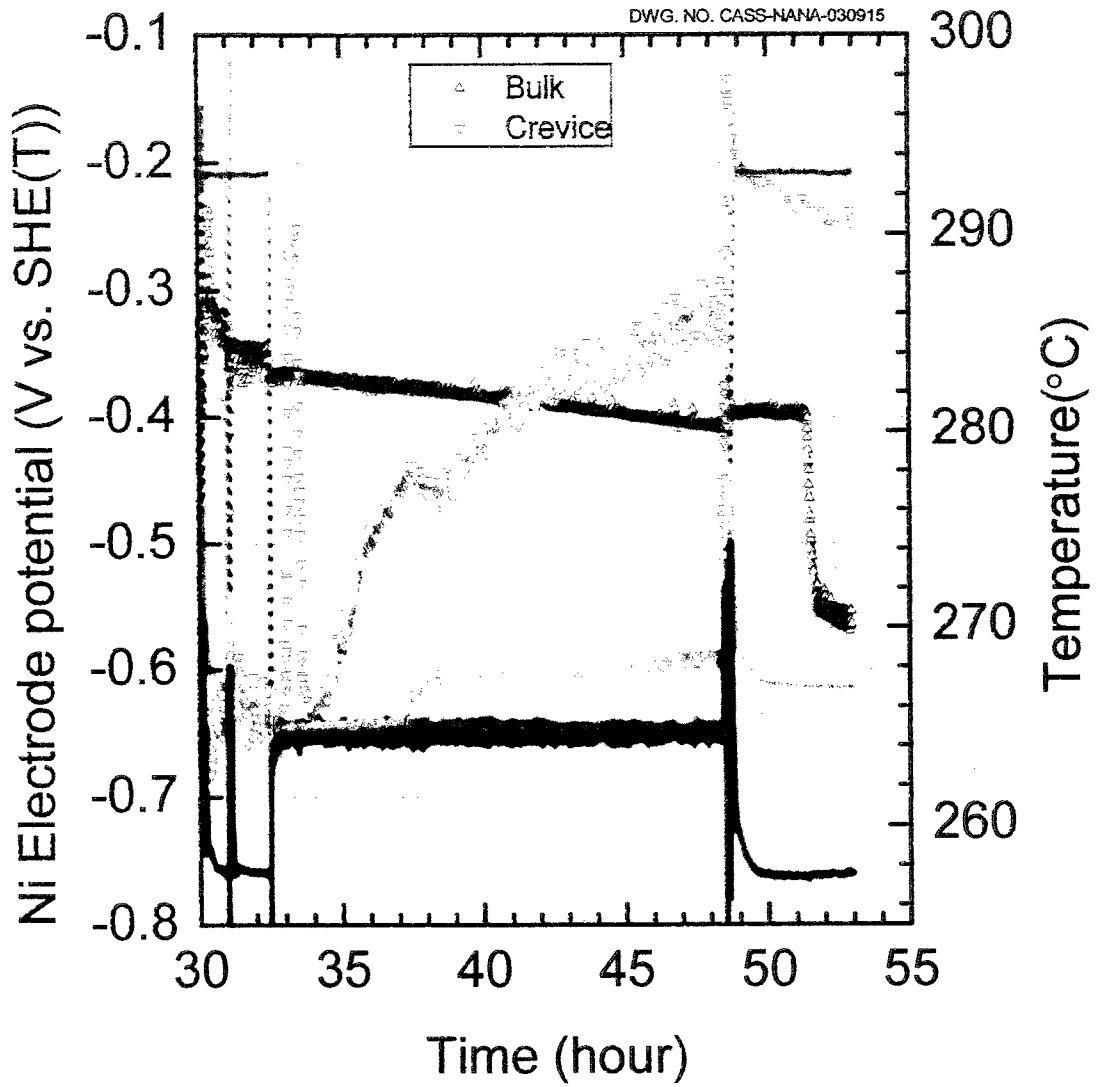


Fig. 3-1-24 Electrochemical potential profile with  $\Delta T = 25^{\circ}\text{C}$  and feed water with 53.5 wppm  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

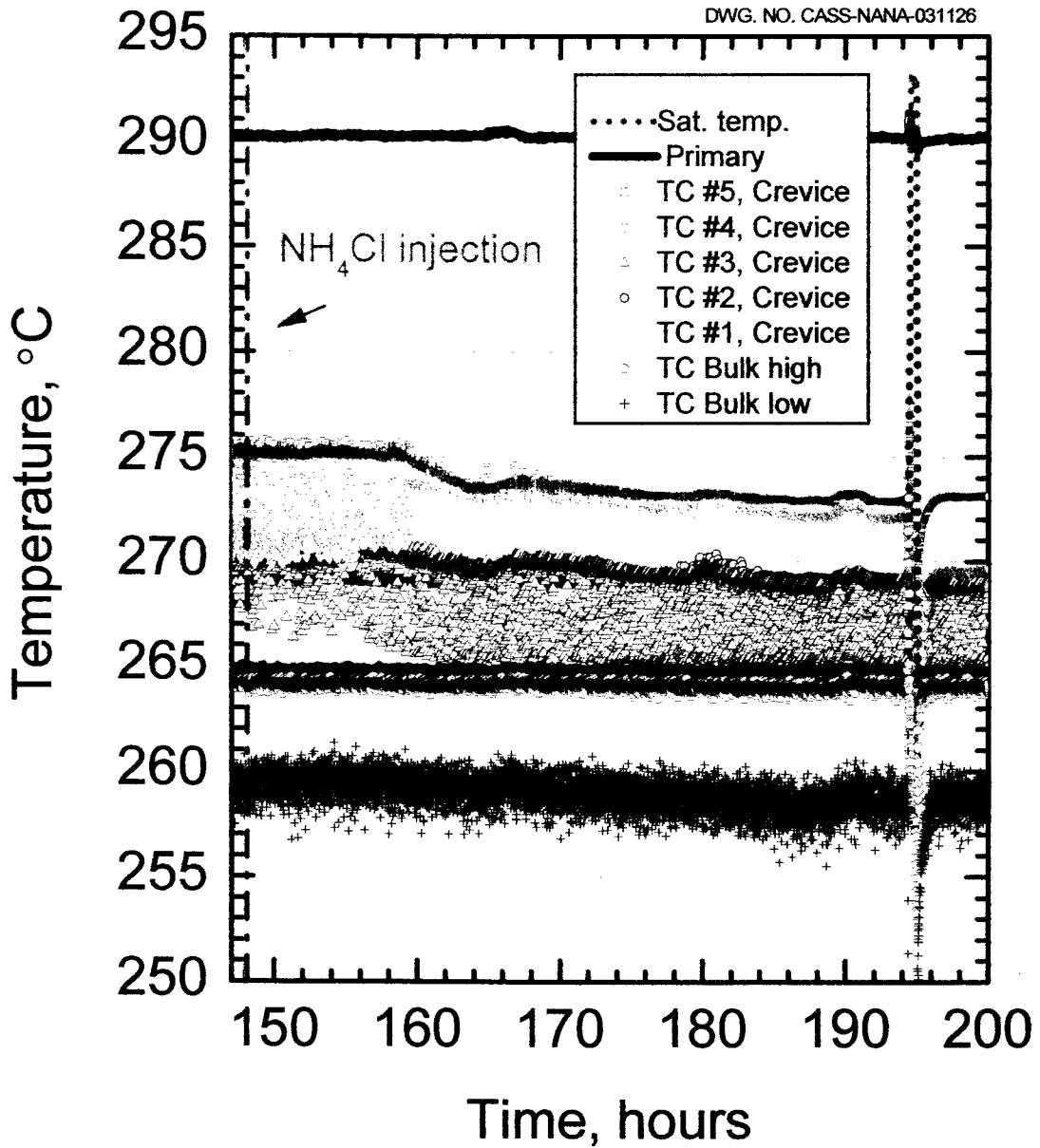


Fig. 3-1-25

Temperature profile with  $\Delta T = 25^{\circ}\text{C}$  and feed water with 5.3 wppm  $\text{NH}_4\text{Cl}$  after NaOH concentration.

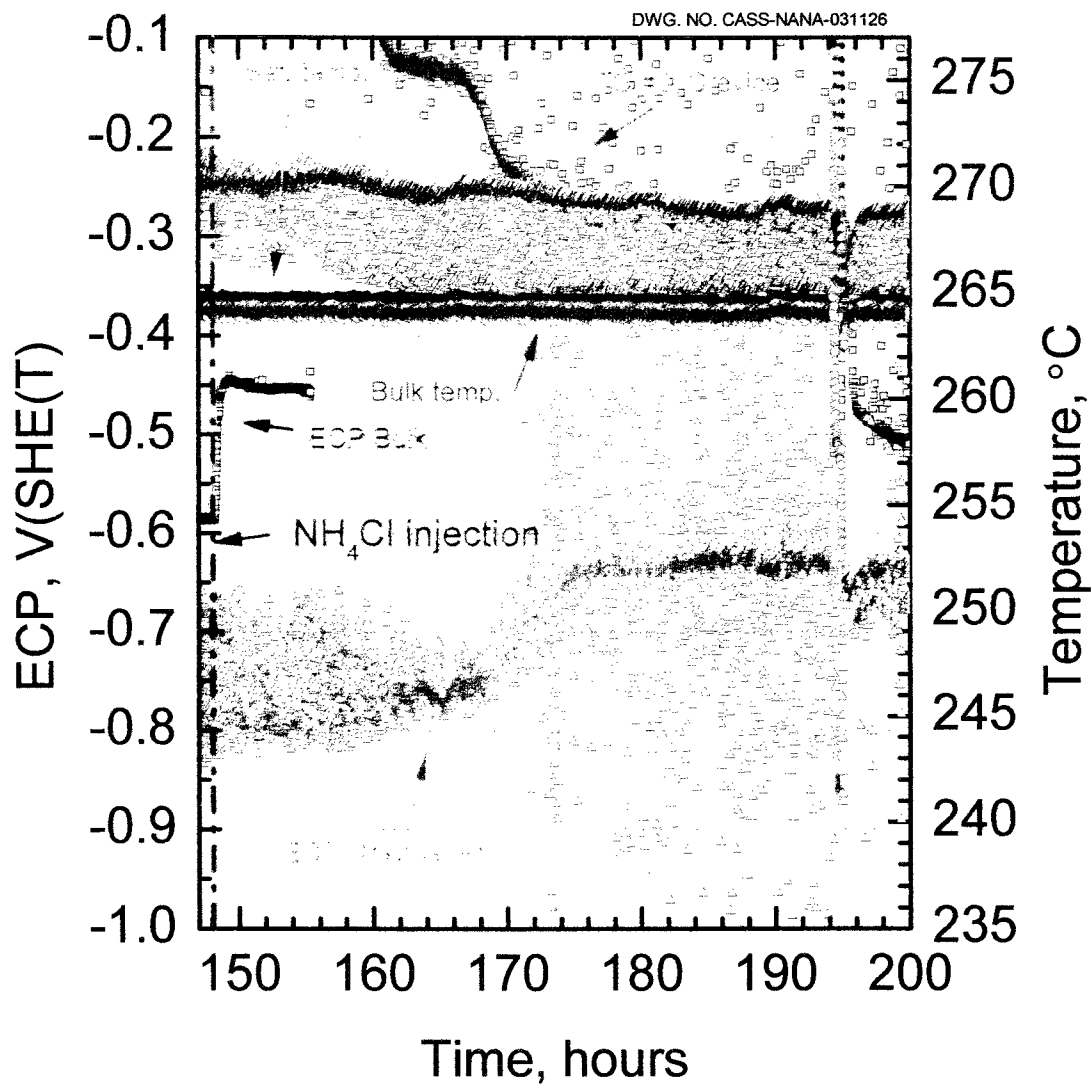


Fig. 3-1-26 Electrochemical profile with  $\Delta T = 25^{\circ}\text{C}$  and feed water with 5.3 wppm  $\text{NH}_4\text{Cl}$  after NaOH concentration.

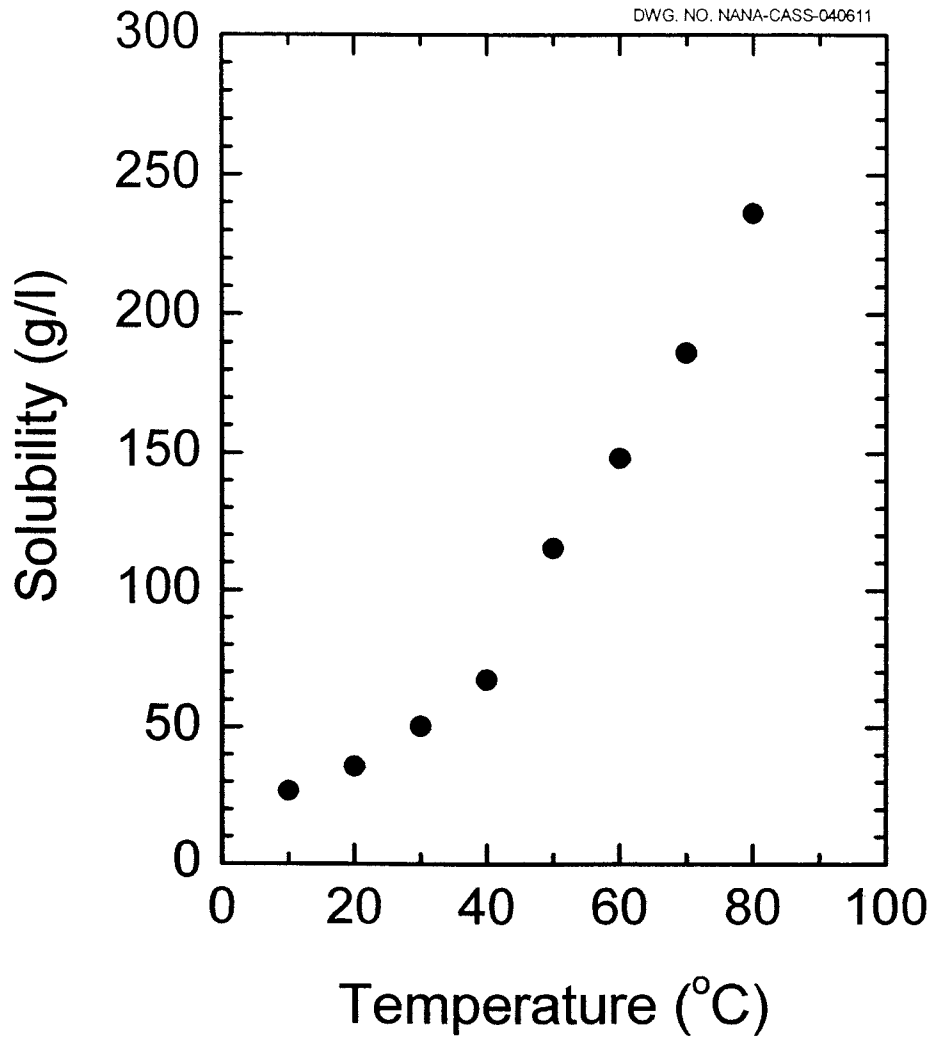


Fig. 3-1-27 Soubility of  $H_3BO_3$  in water.

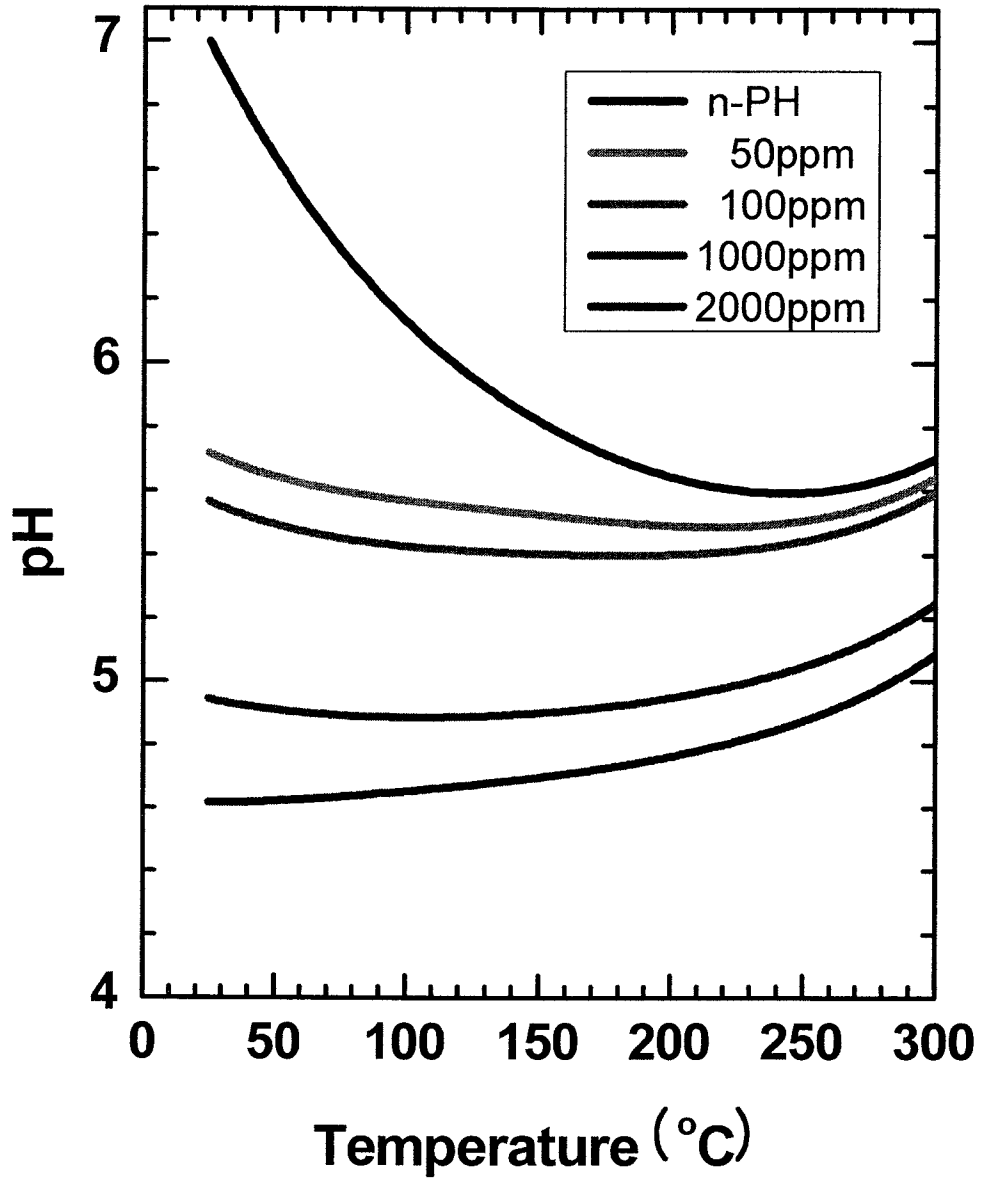


Fig. 3-1-28 pH of boric acid solution.

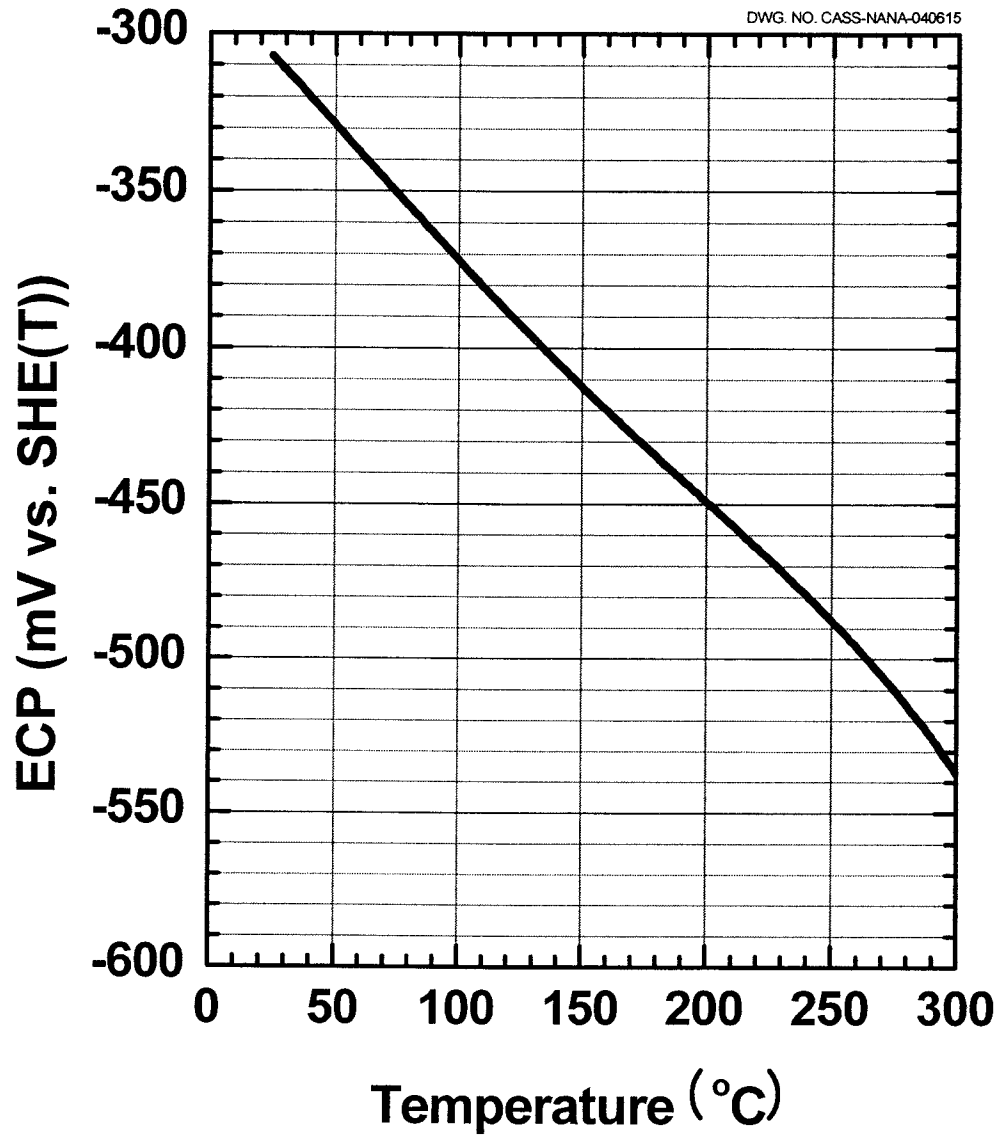


Fig. 3-1-29 Electrochemical potential of 50 wppm B solution with temperature.

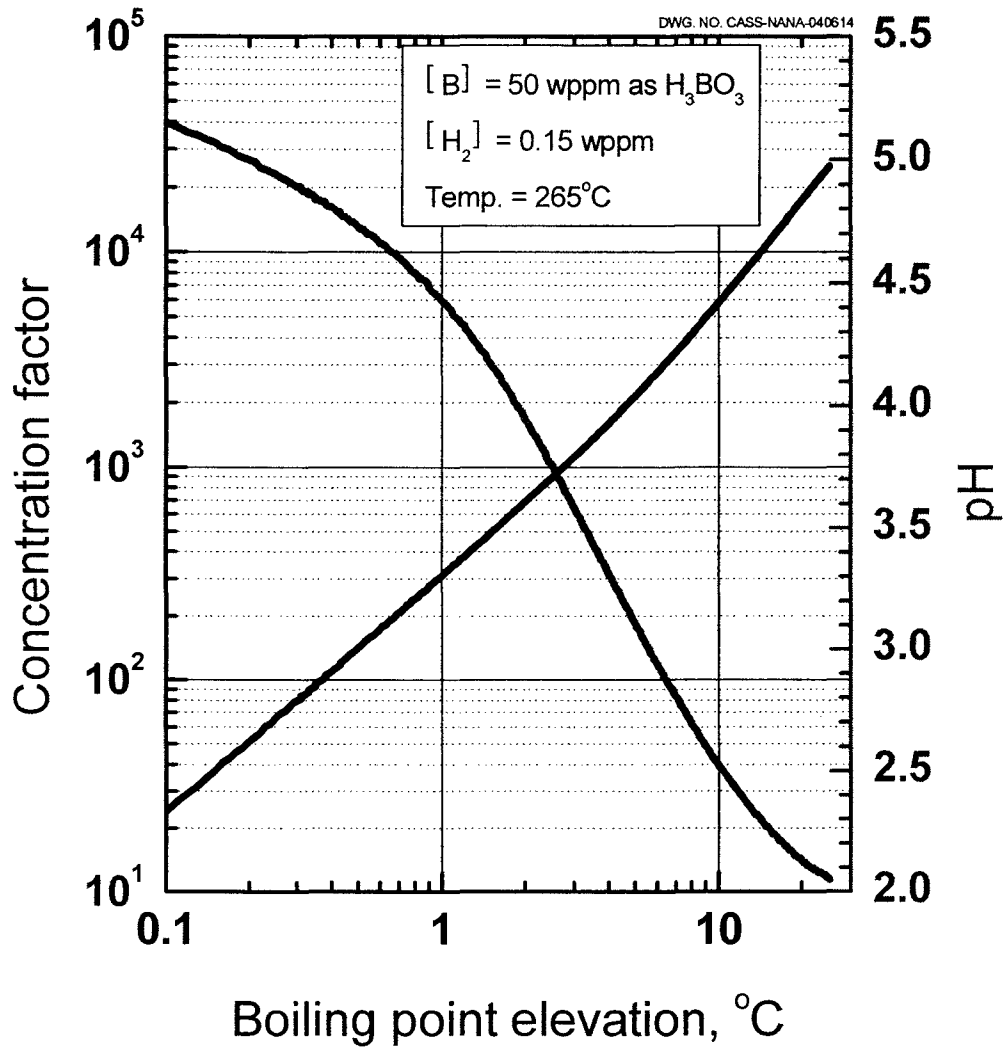


Fig. 3-1-30 Concentration factor and pH with boiling point elevation of boric acid solution.

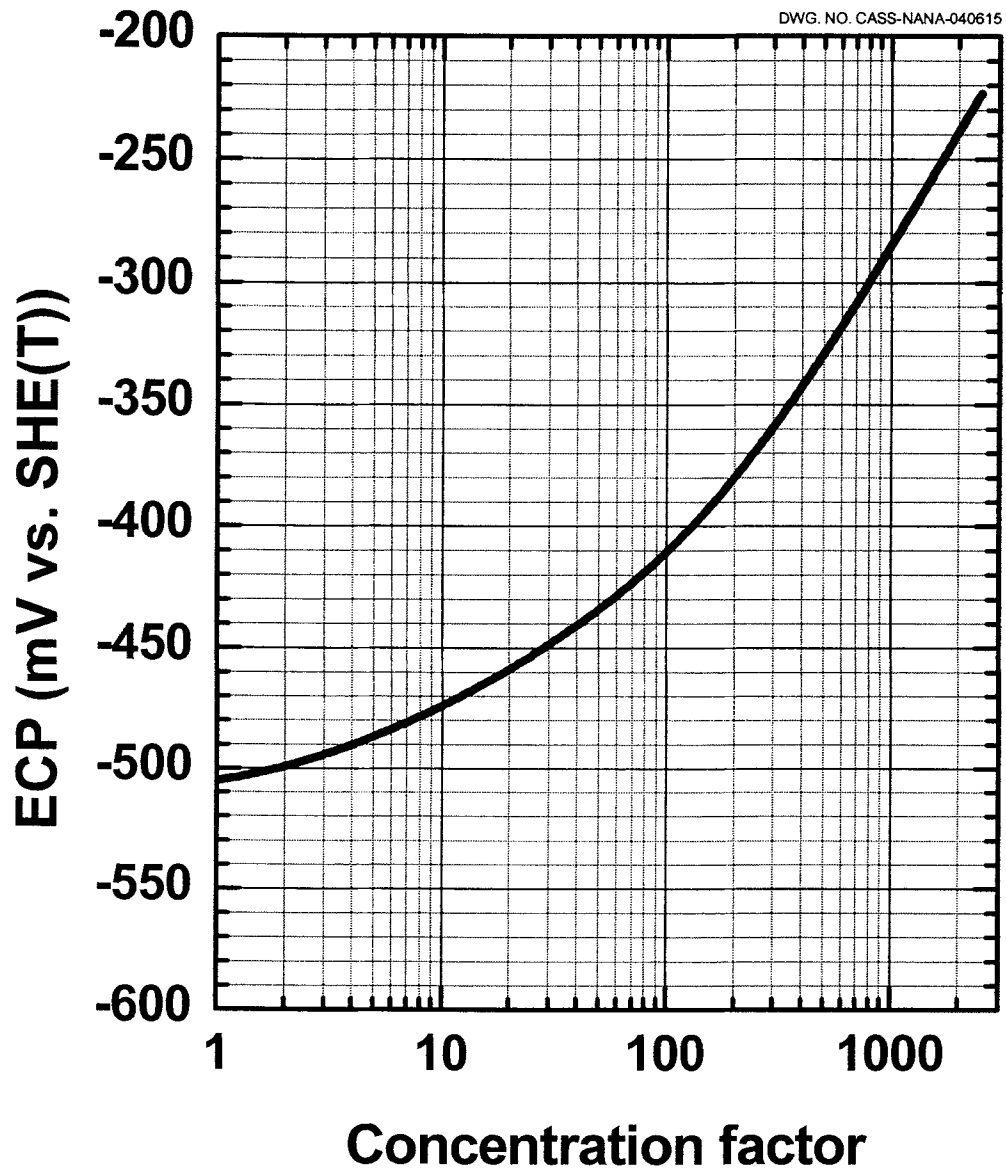


Fig. 3-1-31 Electrochemical potential of 50 wppm boron solution with concentration factor.



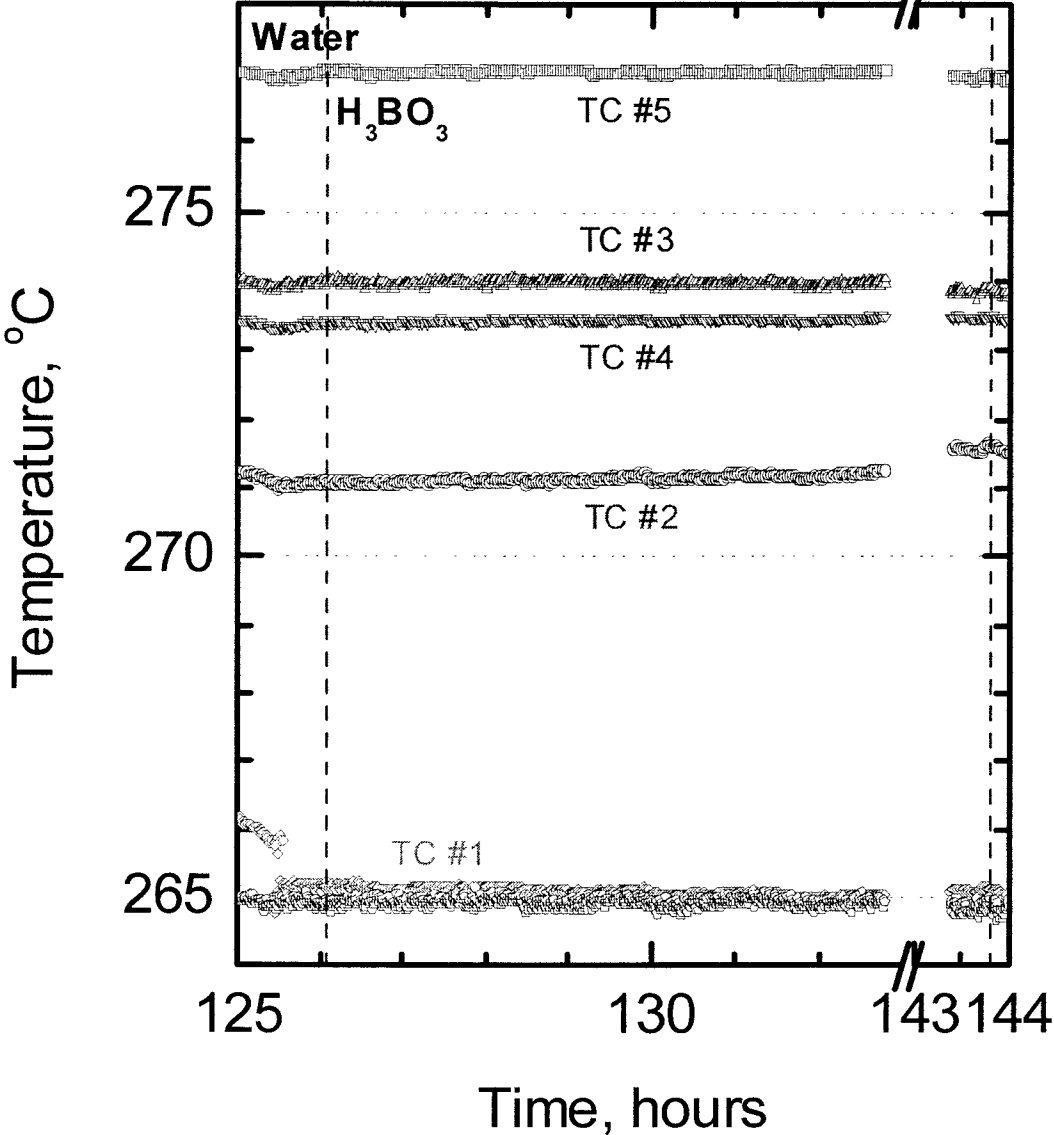


Fig. 3-1-32 Temperature profile with  $\Delta T = 25^\circ C$  and feed water with 50 wppm B as  $H_3BO_3$ .

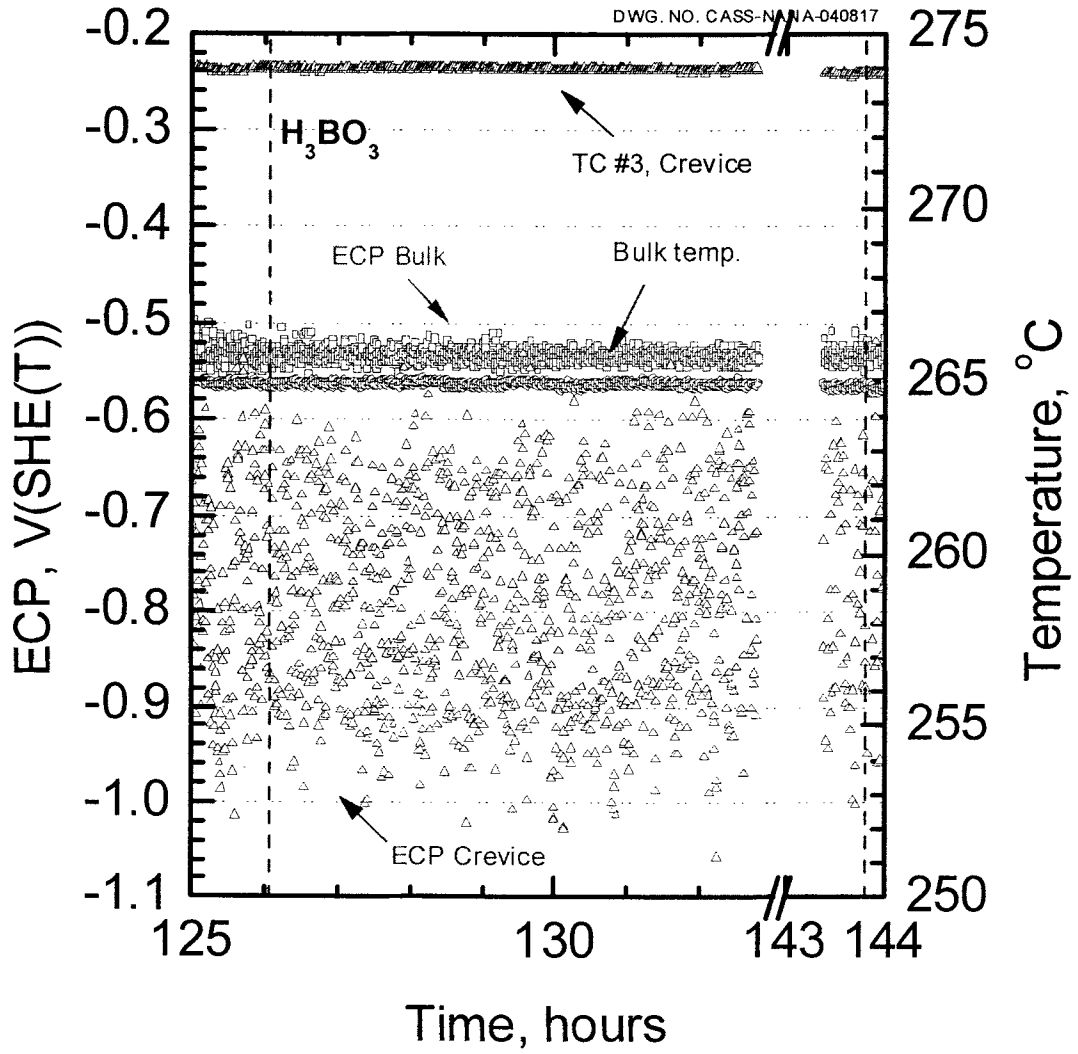


Fig. 3-1-33 Electrochemical profile with  $\Delta T = 25^{\circ}\text{C}$  and feed water with 50 wppm B as  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

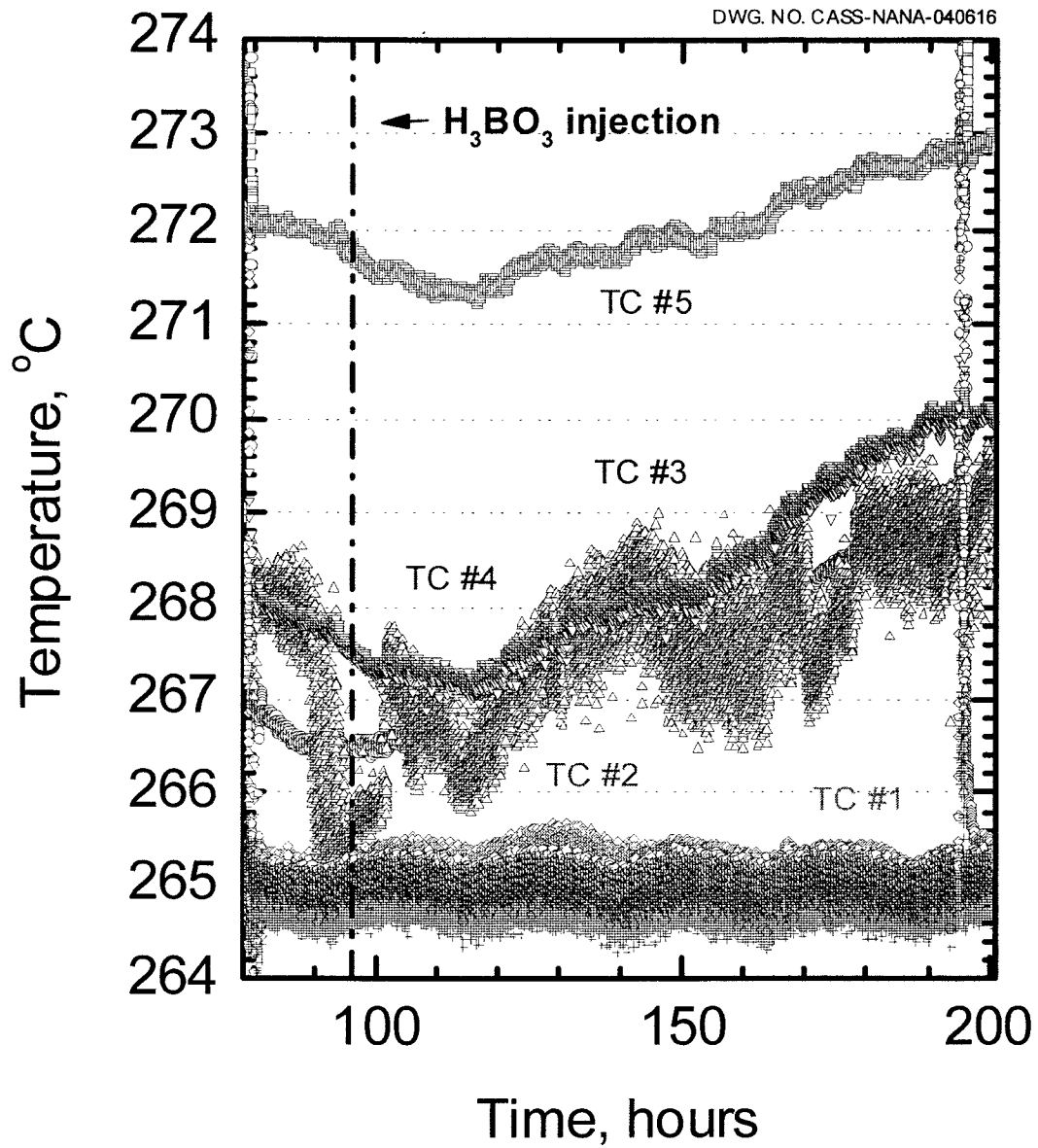


Fig. 3-1-34 Temperature profile with  $\Delta T = 20^{\circ}\text{C}$  and feed water with 50 wppm B as  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

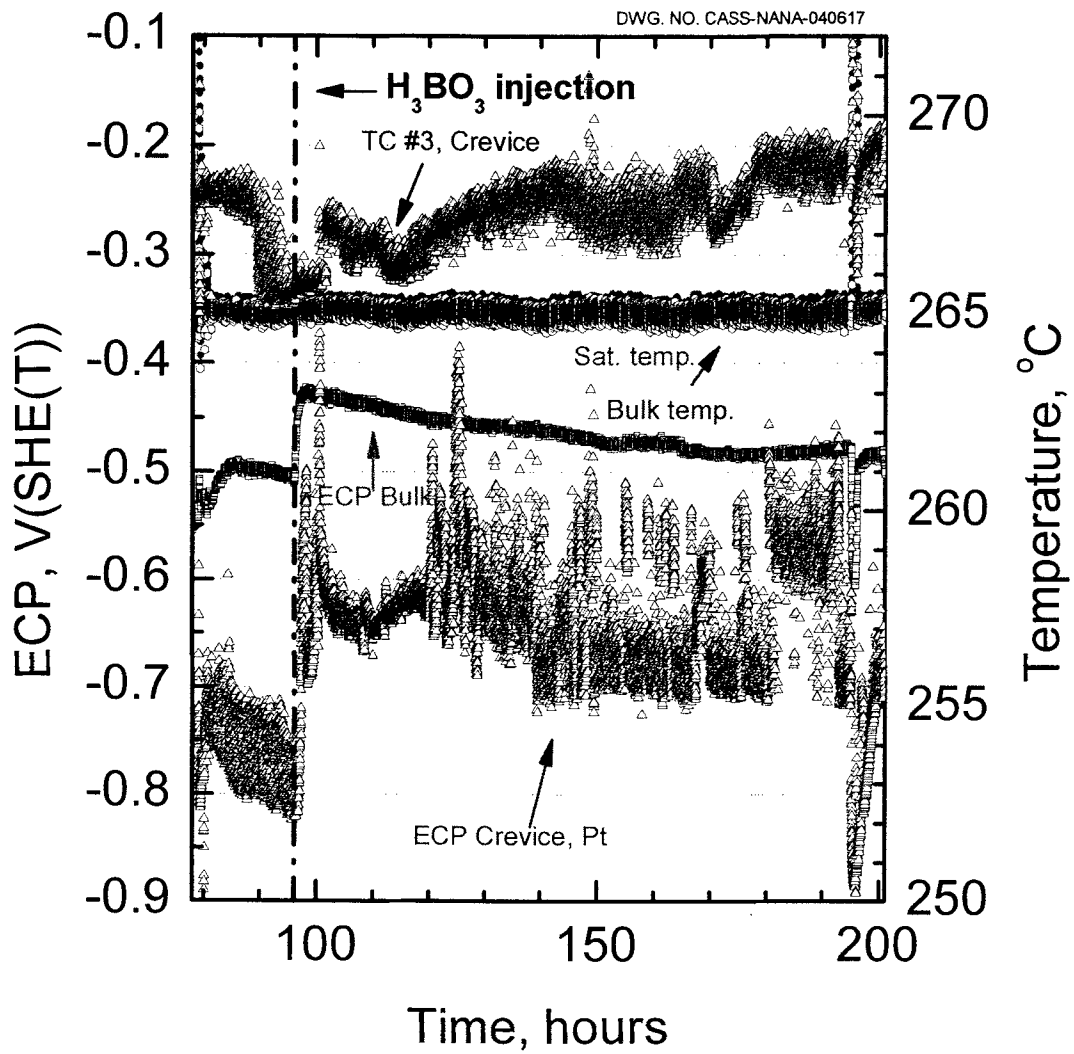


Fig. 3-1-35 Electrochemical profile with  $\Delta T = 20^{\circ}\text{C}$  and feed water with 50 wppm B as  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

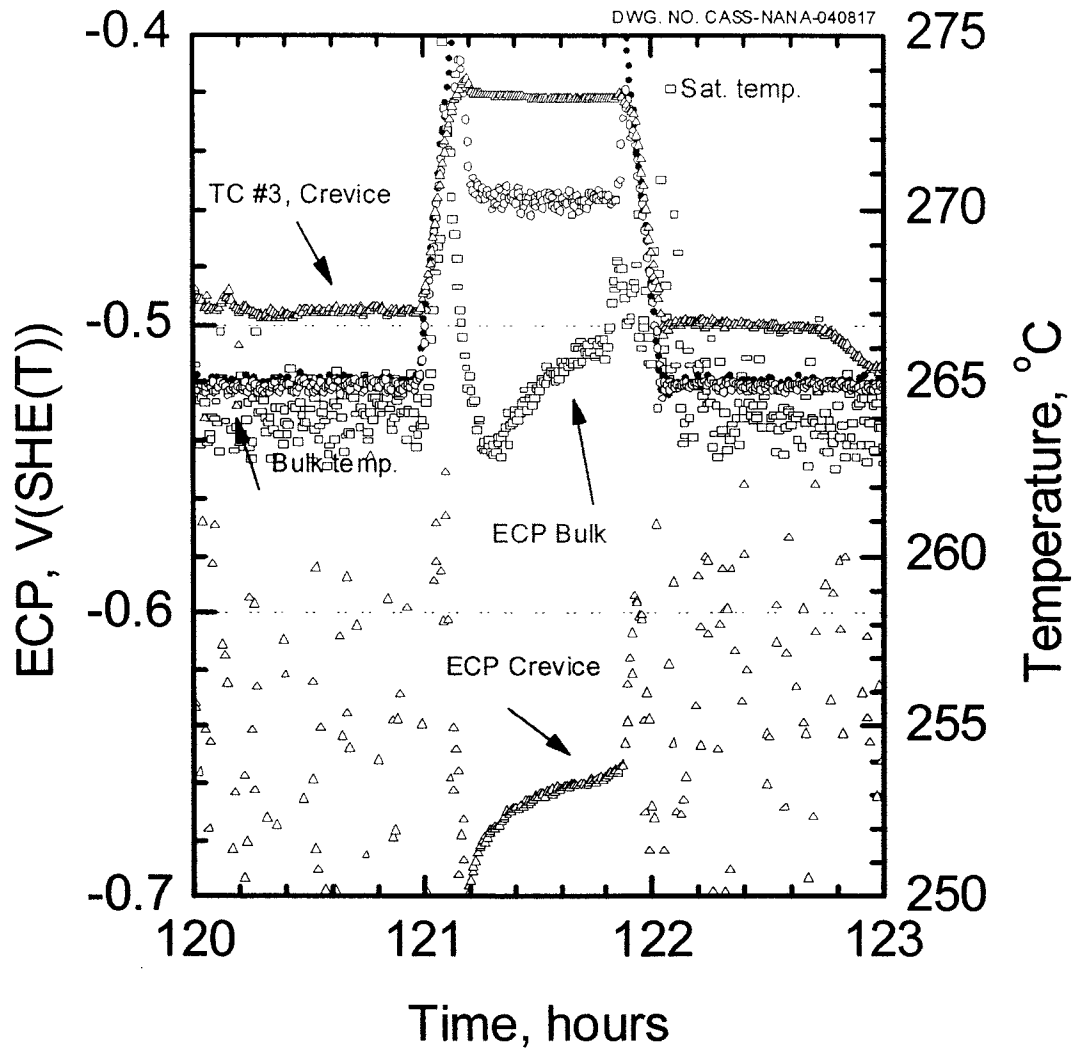


Fig. 3-1-36 Electrochemical potential profile during ECP measurement.

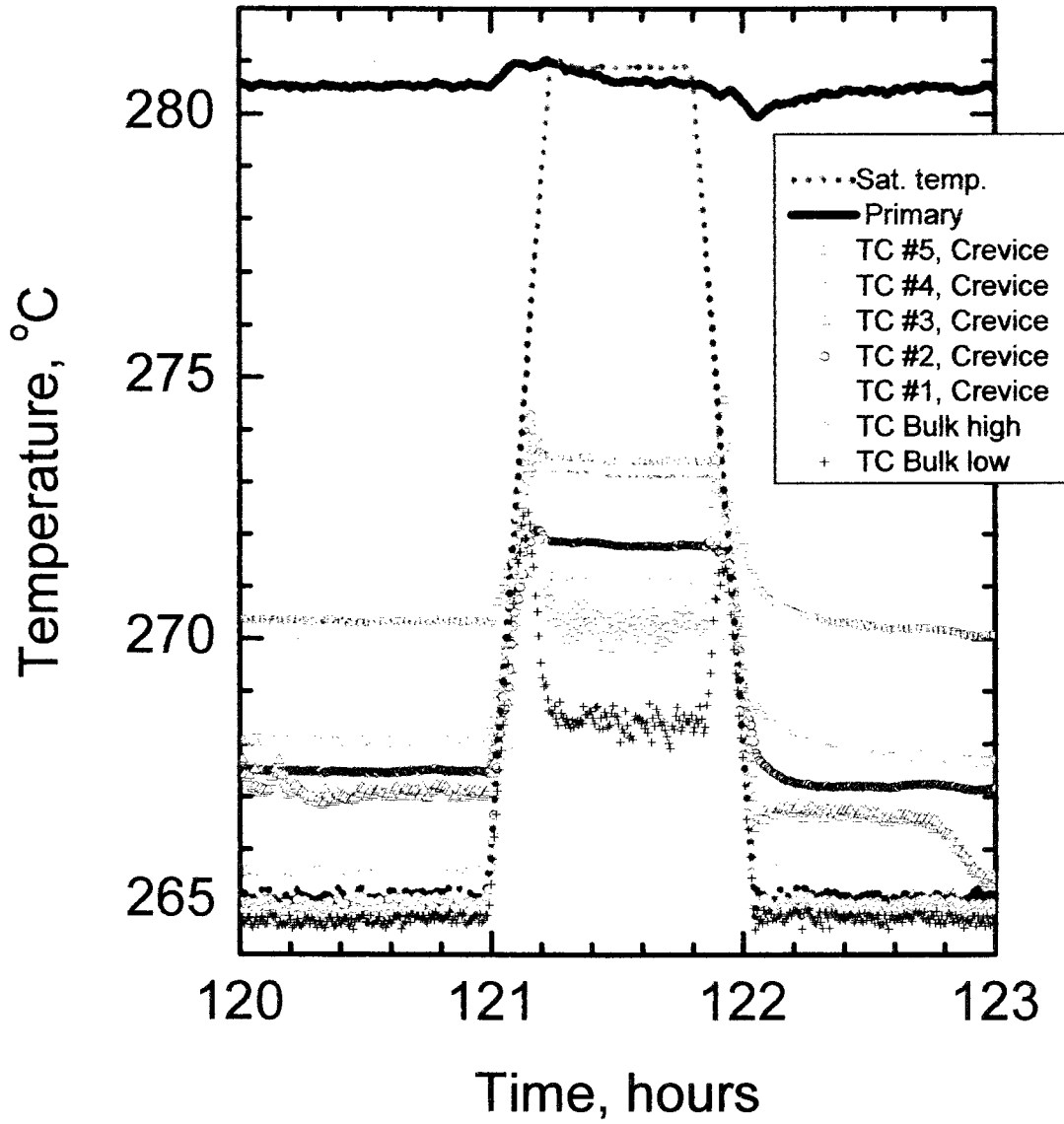


Fig. 3-1-37 Temperature profile during ECP measurement.

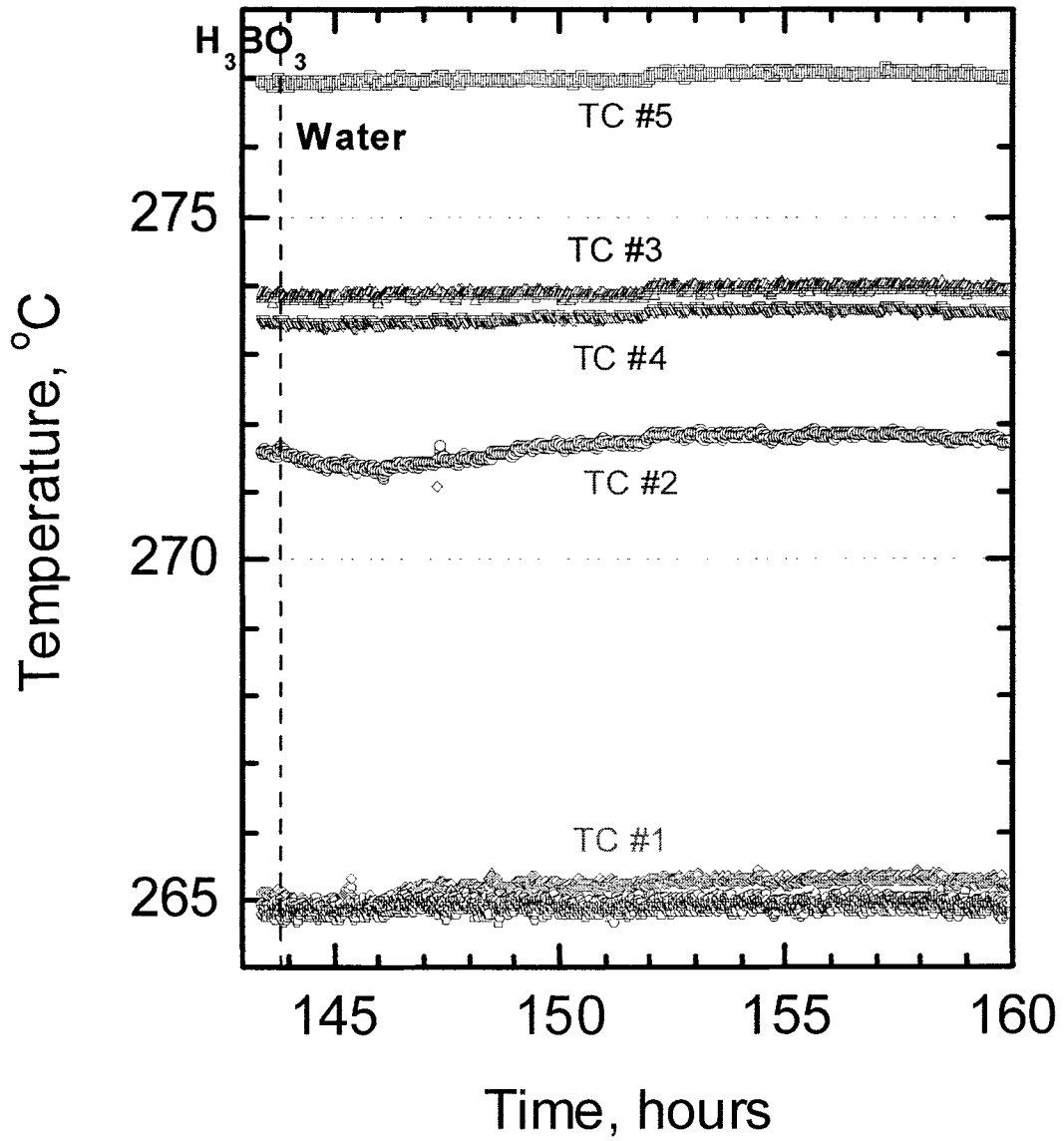


Fig. 3-1-38 Temperature profile with  $\Delta T = 25^{\circ}\text{C}$  and feed water after  $\text{H}_3\text{BO}_3$  Concentration.

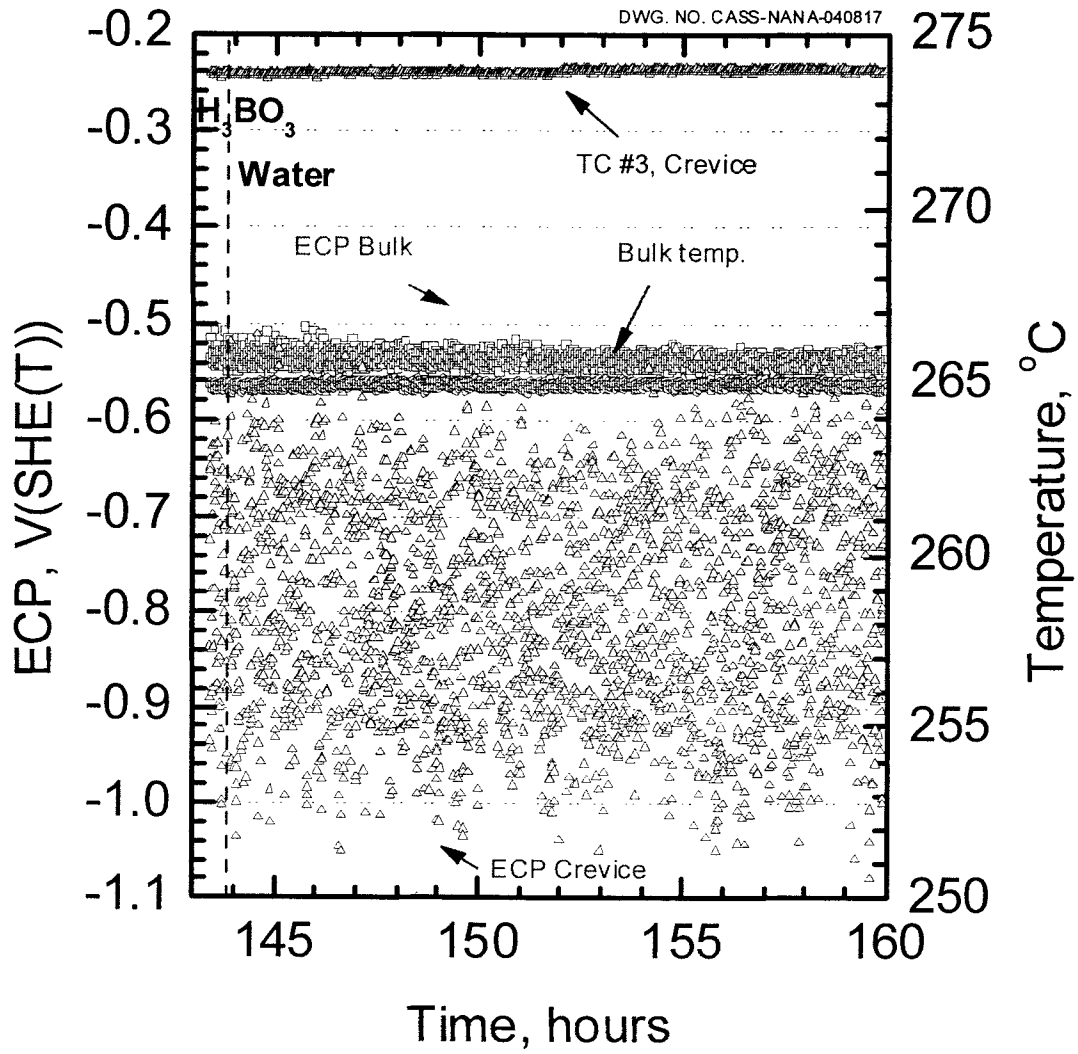


Fig. 3-1-39 Electrochemical profile with  $\Delta T = 25^\circ\text{C}$  and feed water after  $\text{H}_3\text{BO}_3$  Concentration.



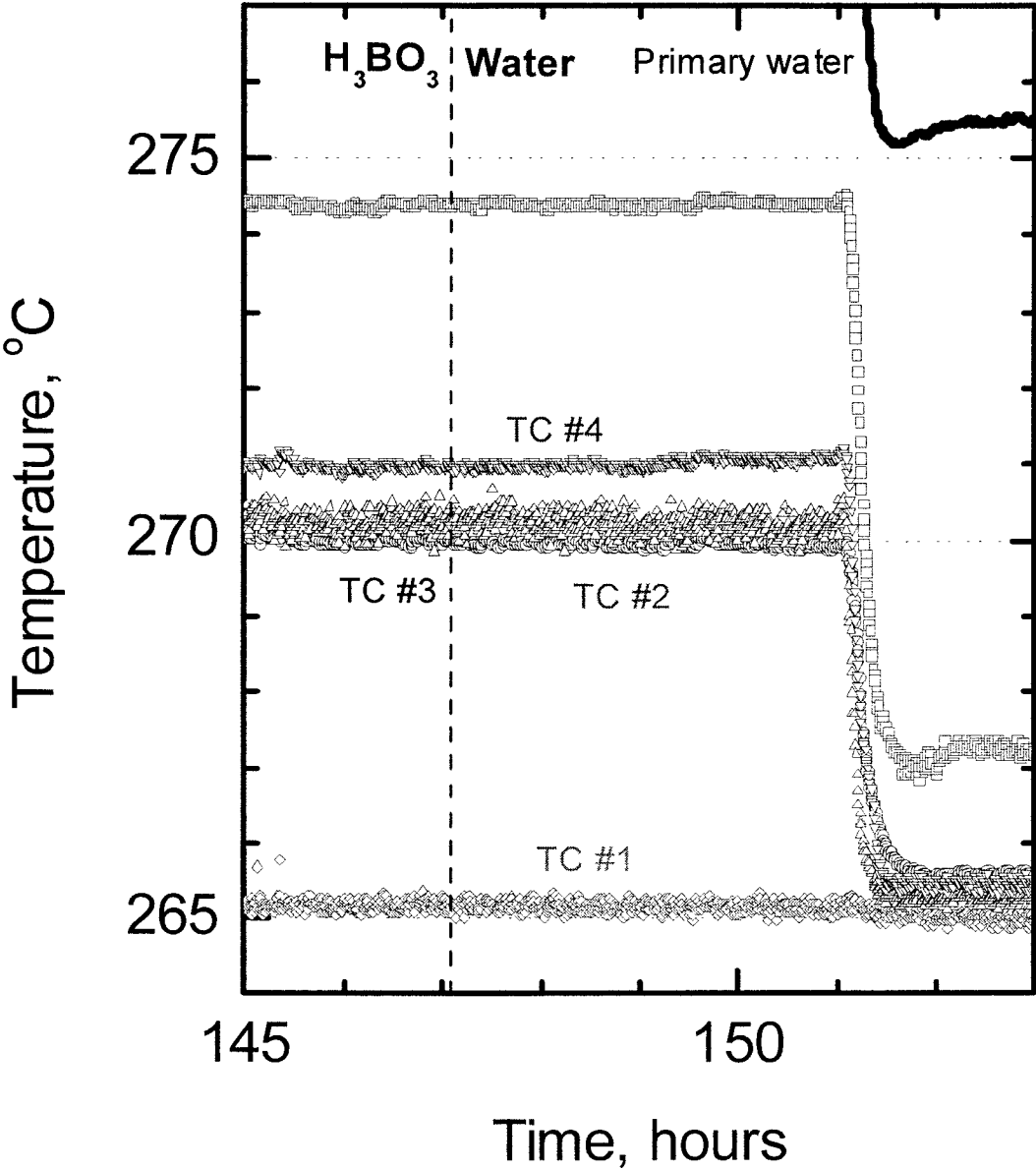


Fig. 3-1-40 Temperature profile with  $\Delta T = 10^{\circ}\text{C}$  and feed water after  $\text{H}_3\text{BO}_3$  Concentration.

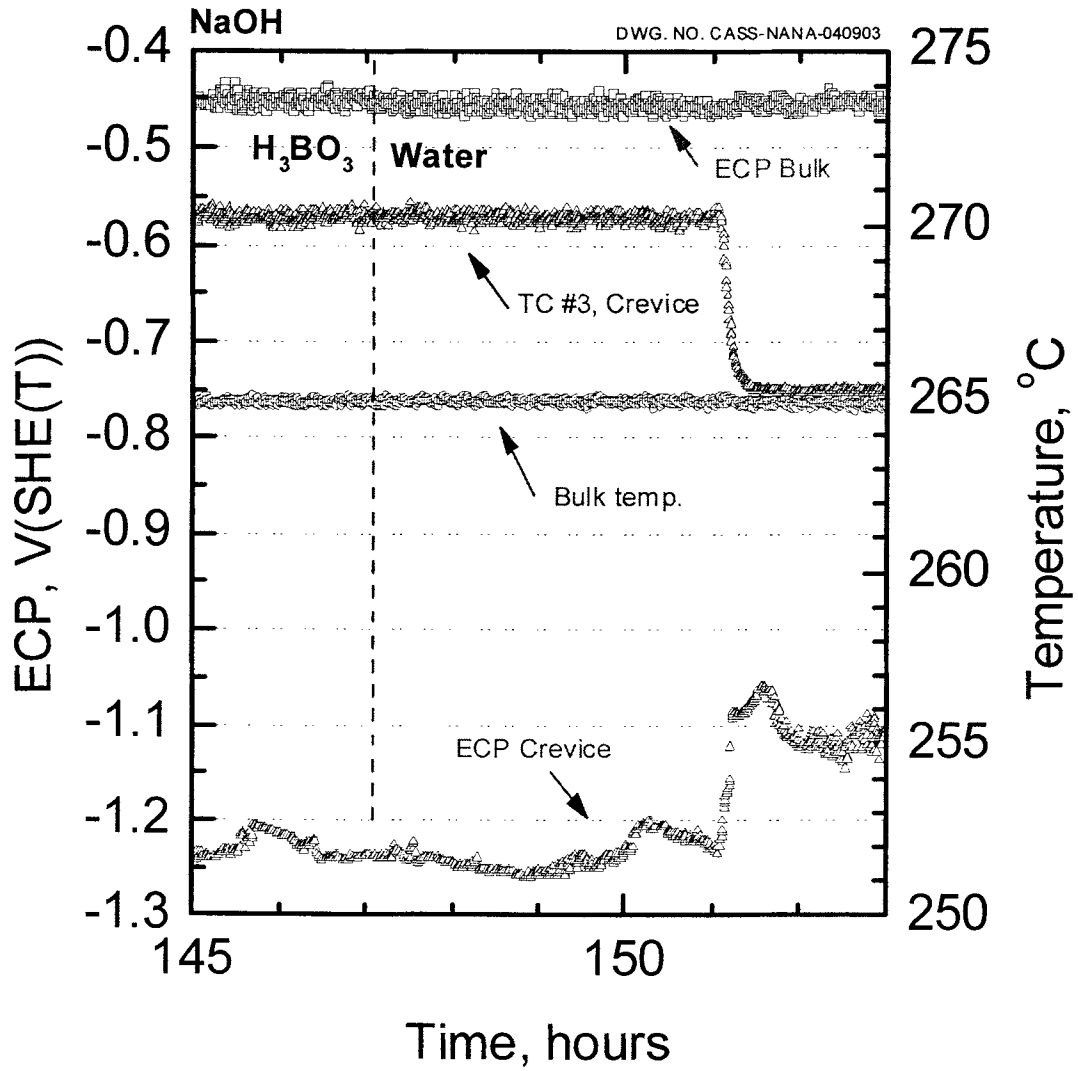


Fig. 3-1-41 Electrochemical potential profile with  $\Delta T = 10^{\circ}\text{C}$  and feed water after  $\text{H}_3\text{BO}_3$  concentration.

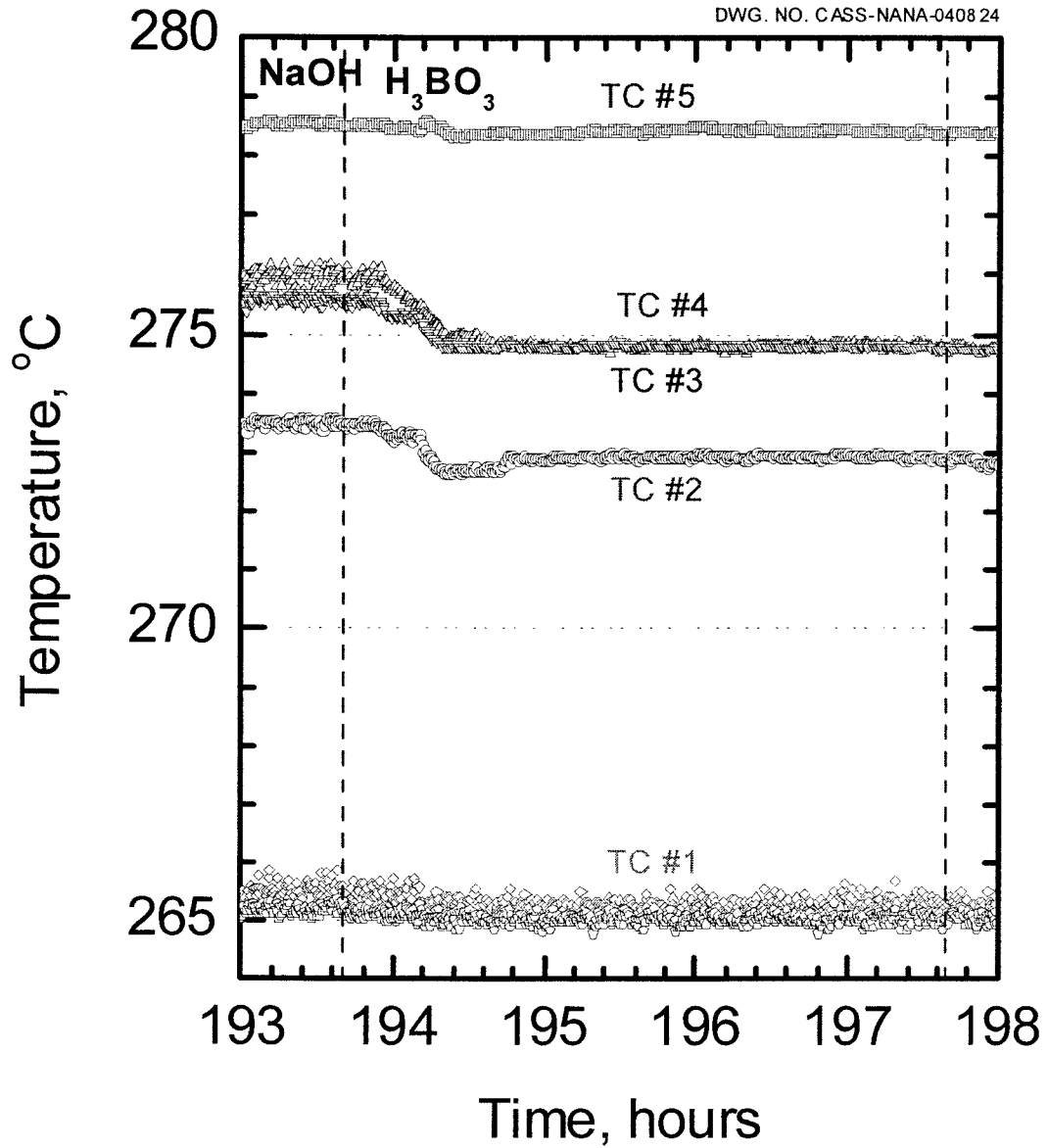


Fig. 3-1-42 Temperature profile with  $\Delta T = 25^{\circ}\text{C}$  and feed water with 50 wppm B as  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .after NaOH concentration.

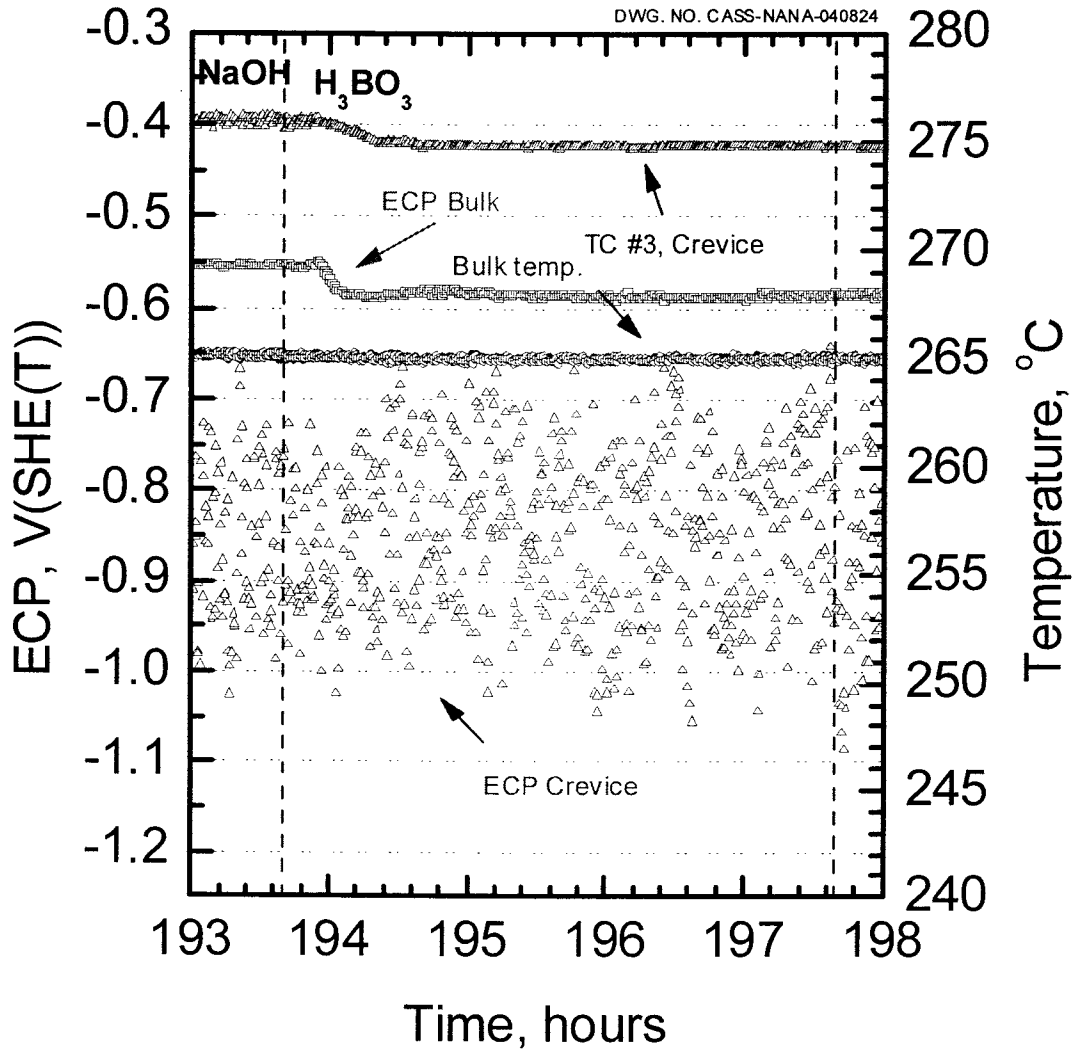


Fig. 3-1-43 Electrochemical profile with  $\Delta T = 25^{\circ}\text{C}$  and feed water with 50 wppm B as  $\text{H}_3\text{BO}_3$  after NaOH concentration.

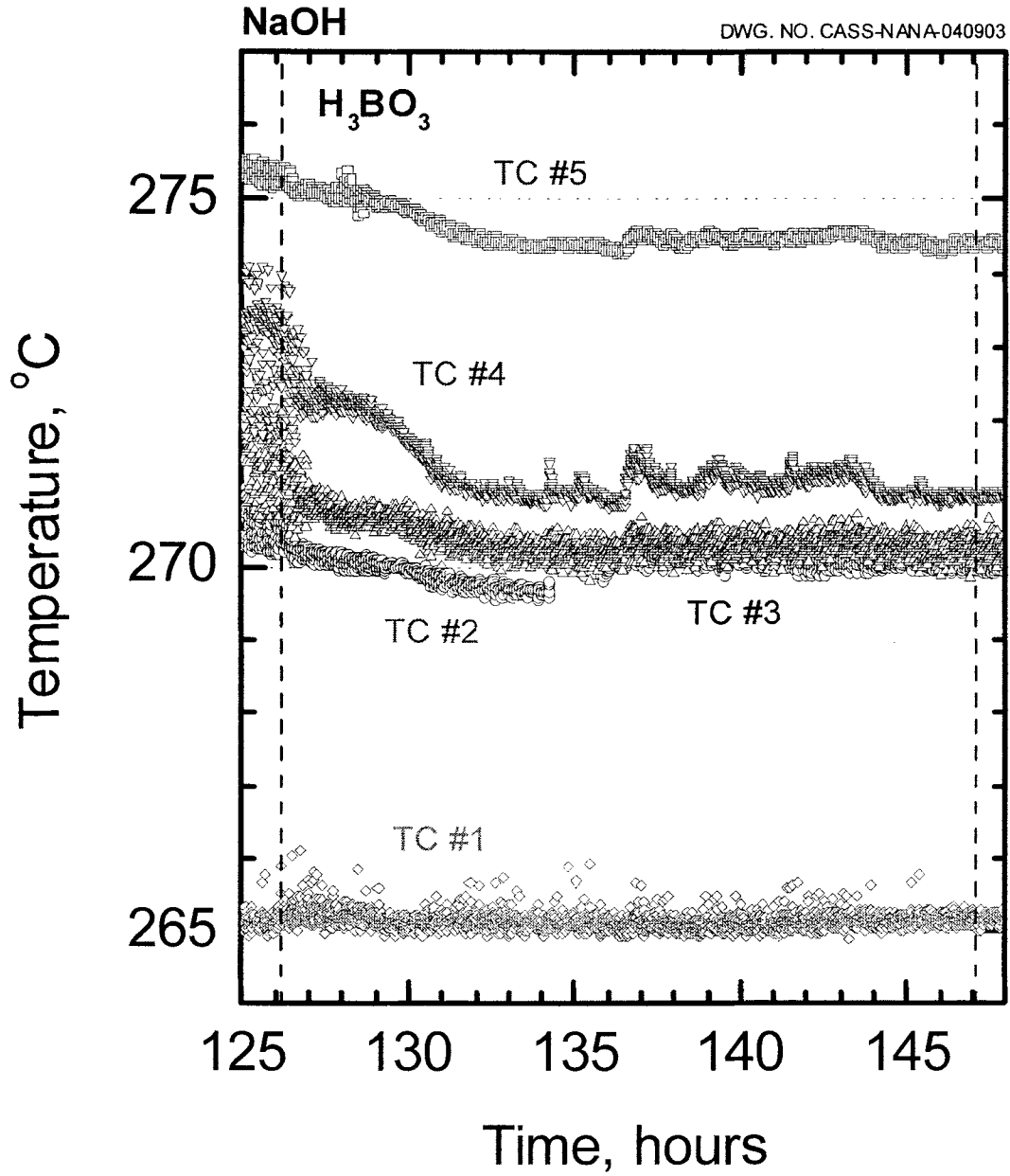


Fig. 3-1-44      Temperature profile with  $\Delta T = 20^\circ\text{C}$  and feed water with 50 wppm B as  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .after NaOH concentration

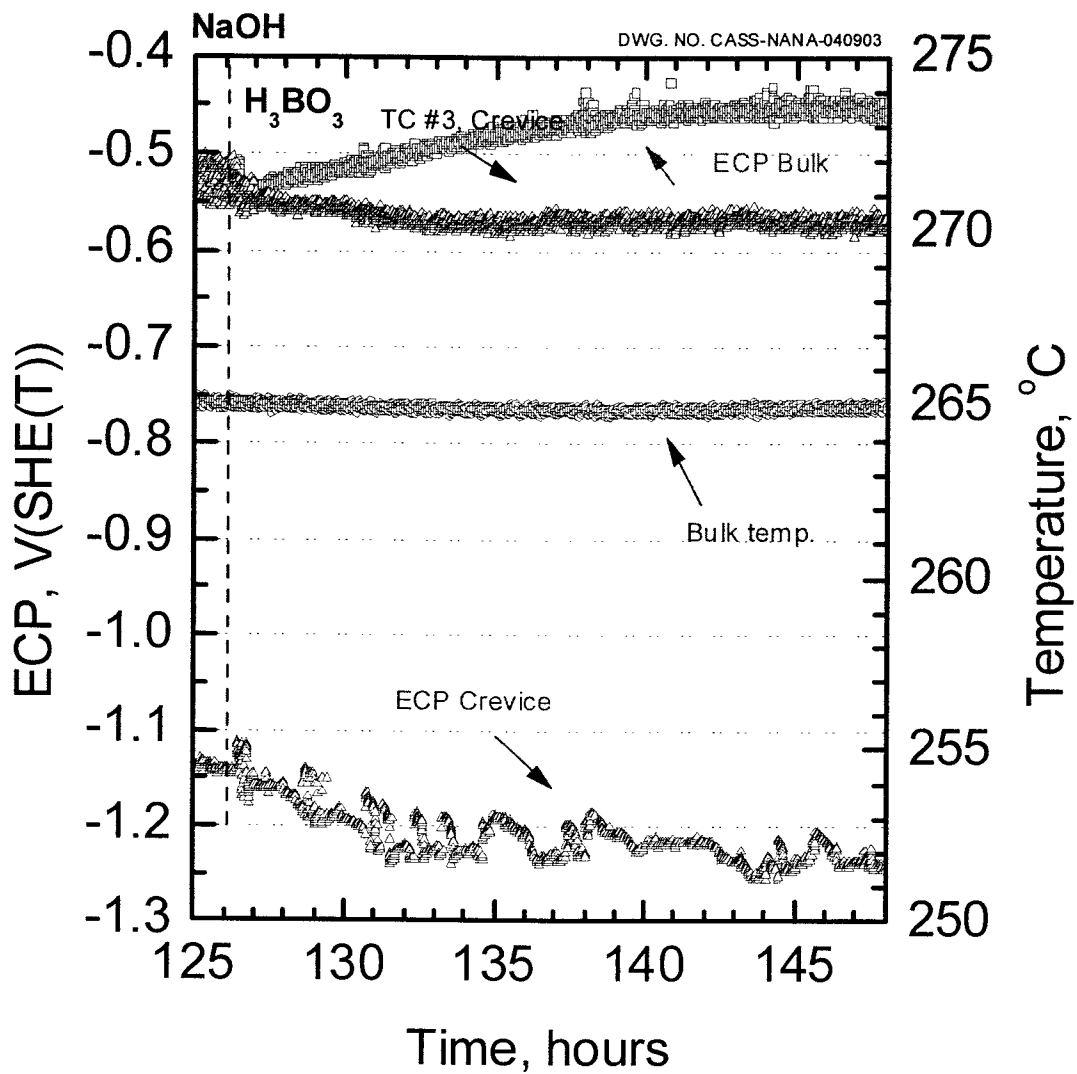


Fig. 3-1-45 Electrochemical profile with  $\Delta T = 20^{\circ}\text{C}$  and feed water with 50 wppm B as  $\text{H}_3\text{BO}_3$  after NaOH concentration.

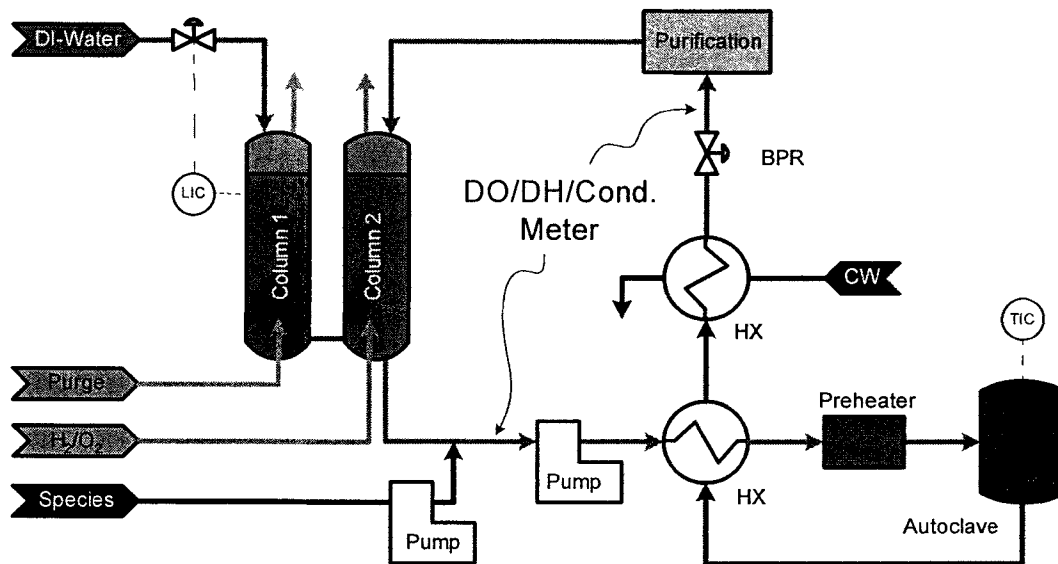


Fig. 3-1-46 Schematic diagram of ECP measurement loop.

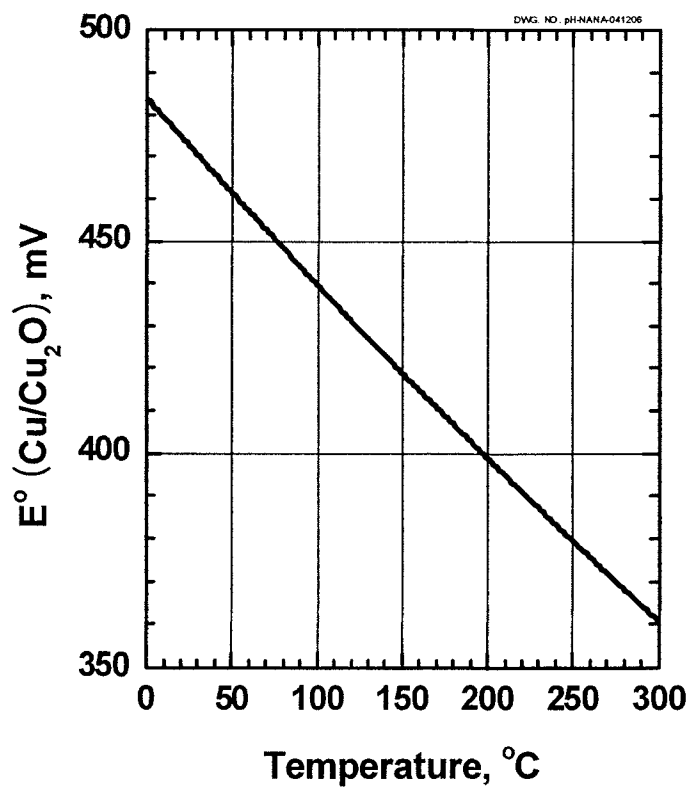


Fig. 3-1-47 Potential of YSZ electrode to SHE.

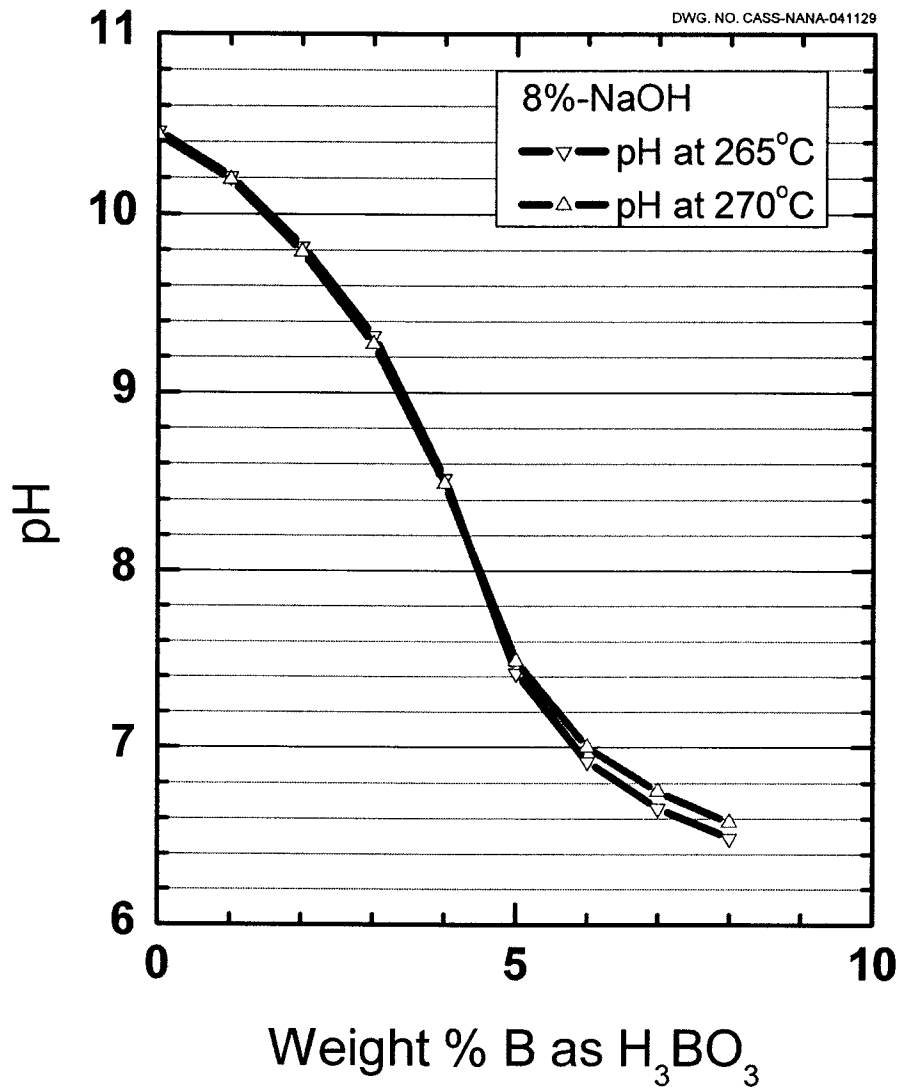


Fig. 3-1-48 pH of 8% NaOH solution with weight % of B.



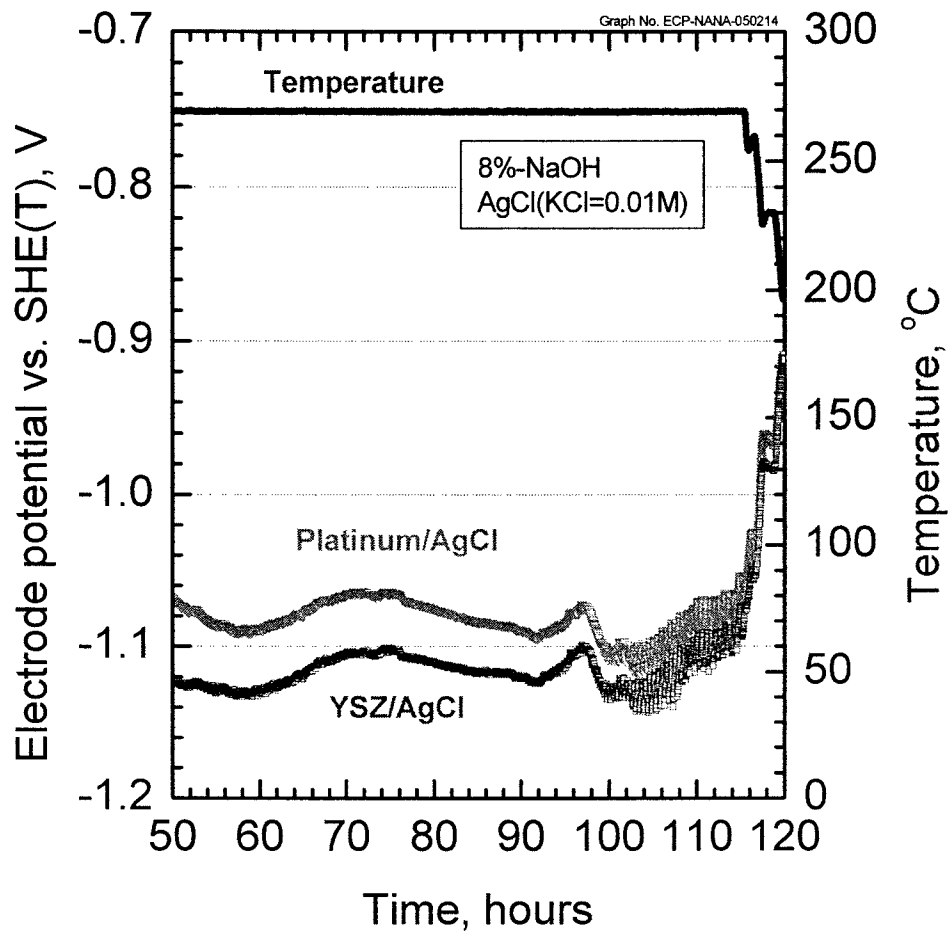


Fig. 3-1-49. ECP profile of 8% NaOH solution.

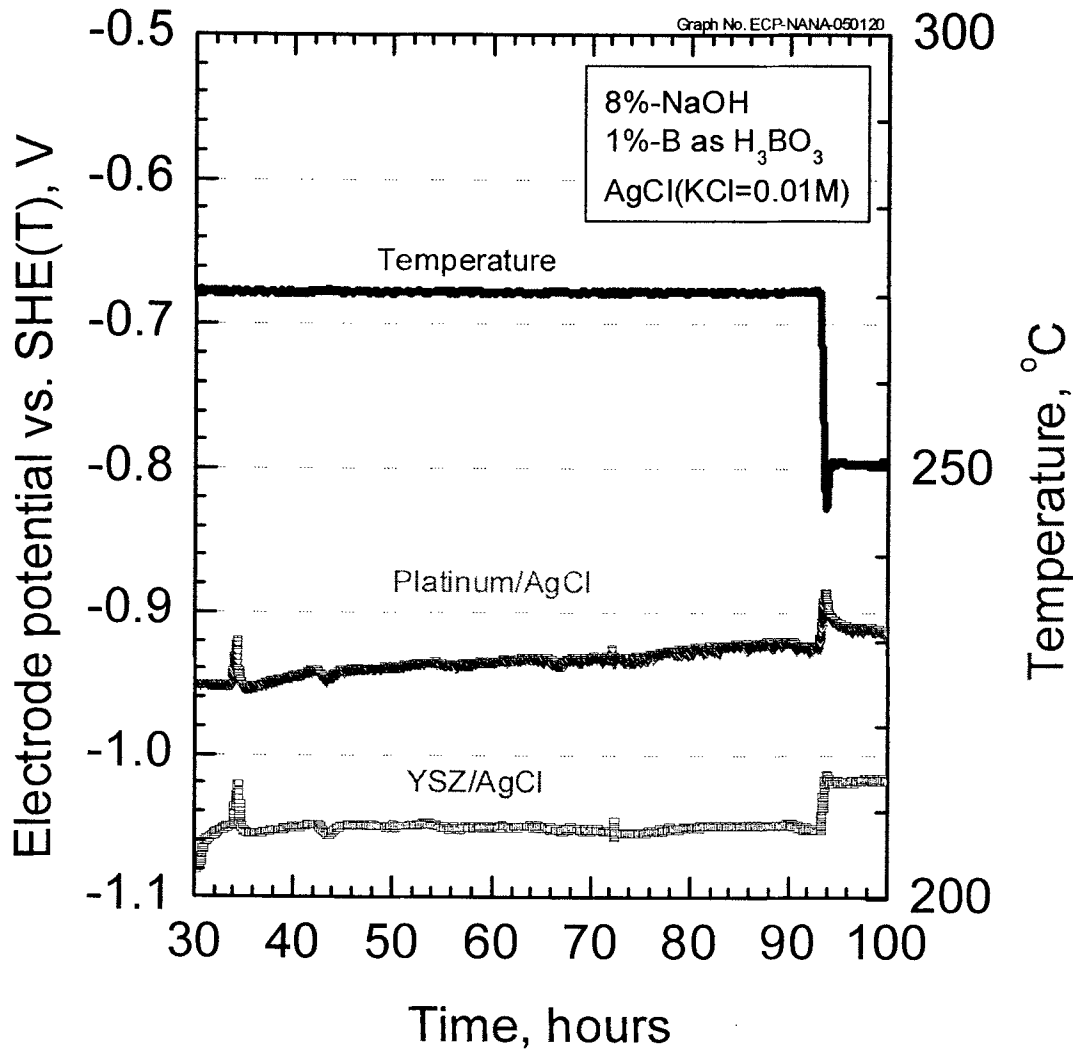


Fig. 3-1-50 ECP profile of 8% NaOH + 1% B solution.

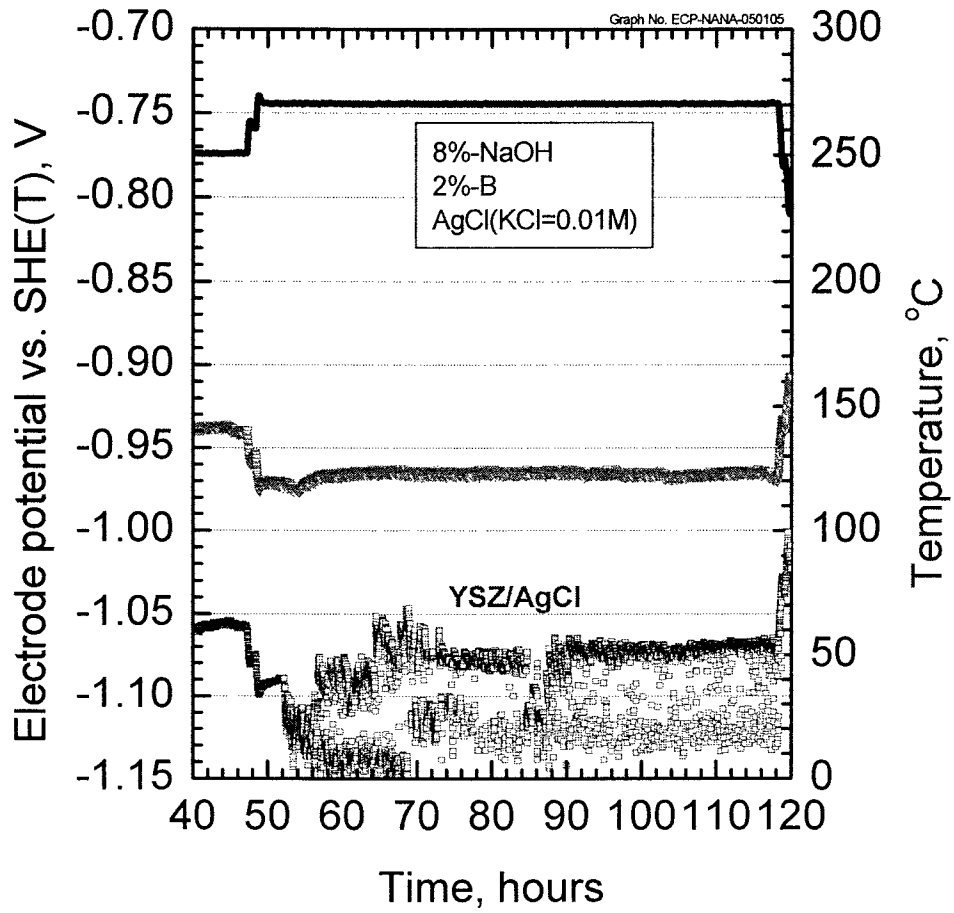


Fig. 3-1-51 ECP profile of 8% NaOH + 2% B solution.

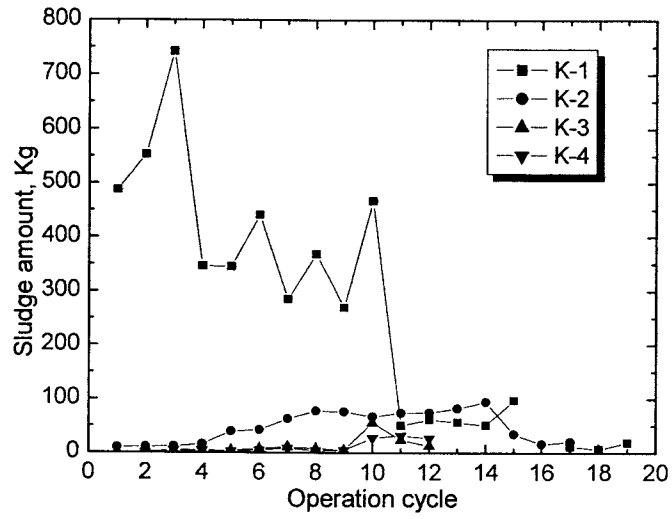


Fig. 3-2-1 Removed sludge of steam generator A at Kori unit 1, 2, 3 and 4.

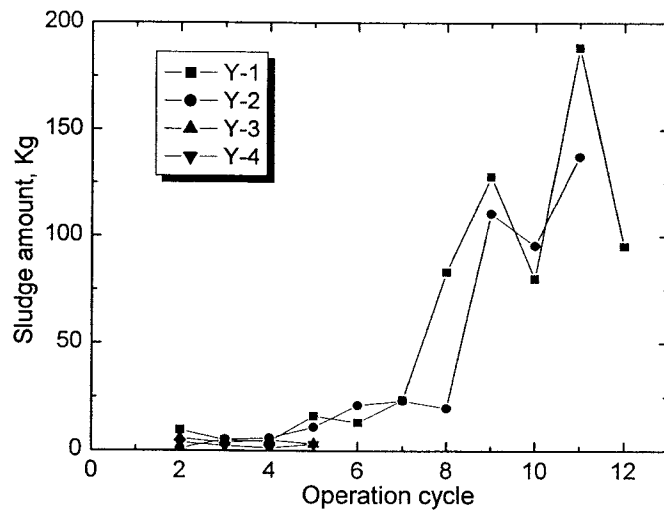


Fig. 3-2-2 Removed sludge of steam generator A at Yonggwang unit 1, 2, 3 and 4

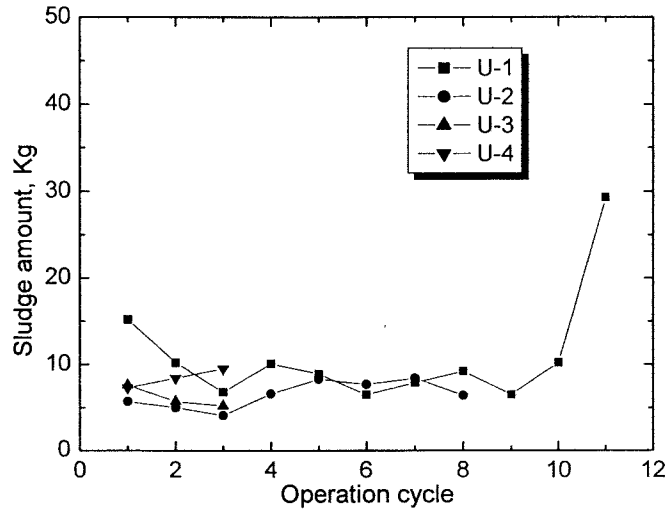


Fig. 3-2-3 Removed sludge of steam generator A at Ulchin unit 1, 2, 3 and 4

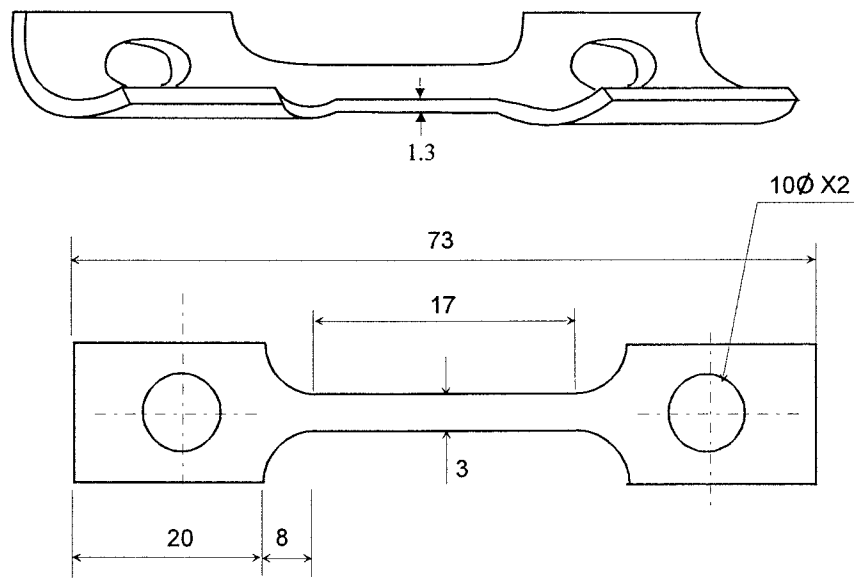


Fig. 3-2-4 Dimension of the CERT Specimen.(unit : mm)

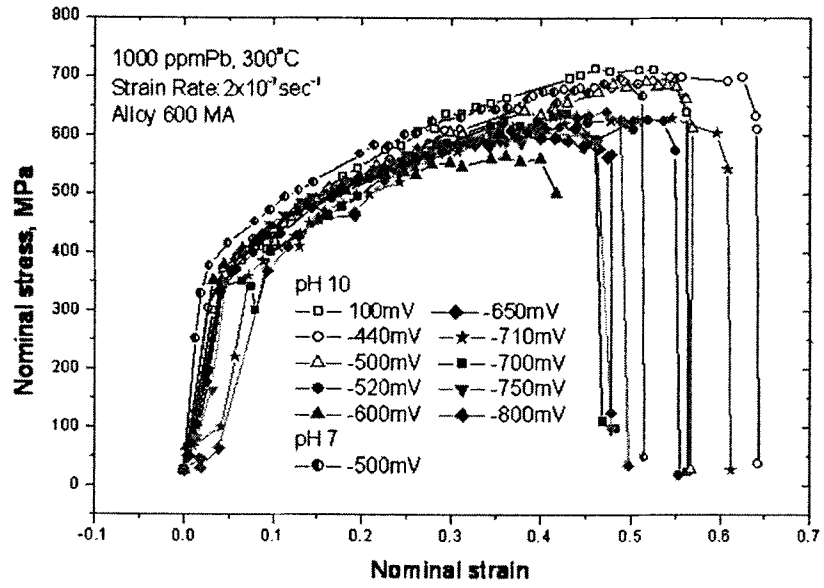


Fig. 3-2-5 Results of CERT tests in the condition of applied potentials

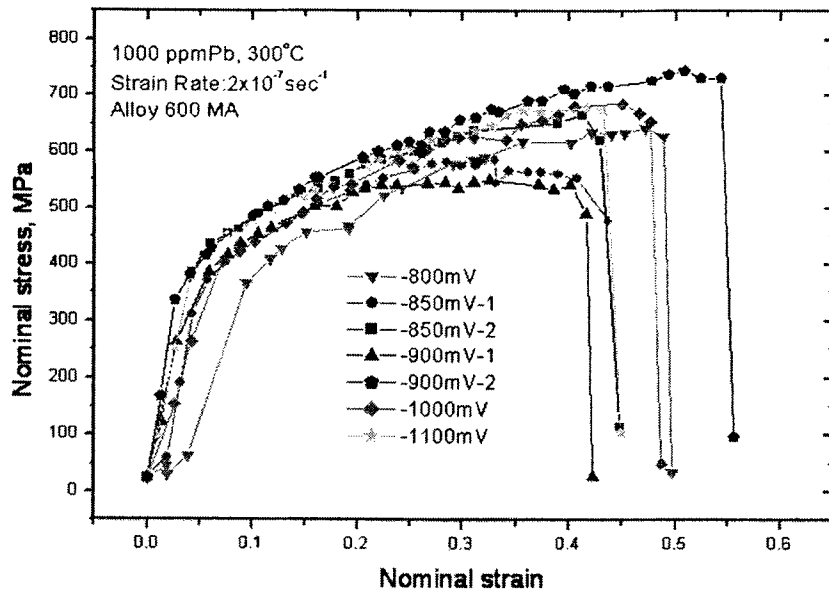


Fig. 3-2-6 continue.

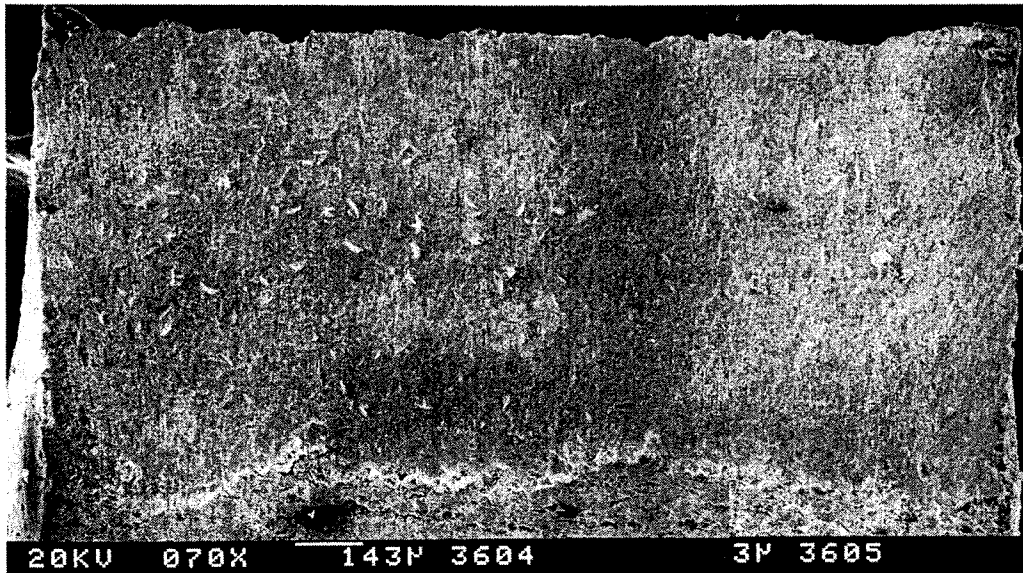


Fig. 3-2-7 SEM micrograph of Alloy 600 MA after SSRT in water containing 1000 ppm Pb at 300°C, pH 10, strain rate of  $2 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ , potential of -500 mV vs Ag/AgCl.



Fig. 3-2-8 SEM micrograph of Alloy 600 MA after SSRT in water containing 1000 ppm Pb at 300°C, pH 10, strain rate of  $2 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ , potential of -650 mV vs Ag/AgCl.

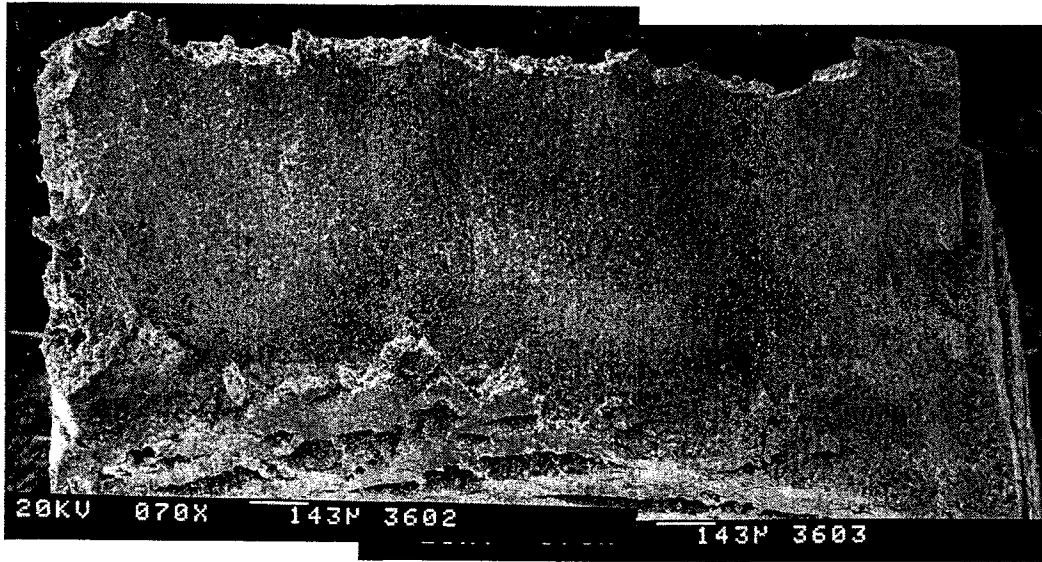


Fig. 3-2-9 SEM micrograph of Alloy 600 MA after SSRT in water containing 1000 ppm Pb at 300°C, pH 10, strain rate of  $2 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ , potential of -700mV vs Ag/AgCl.

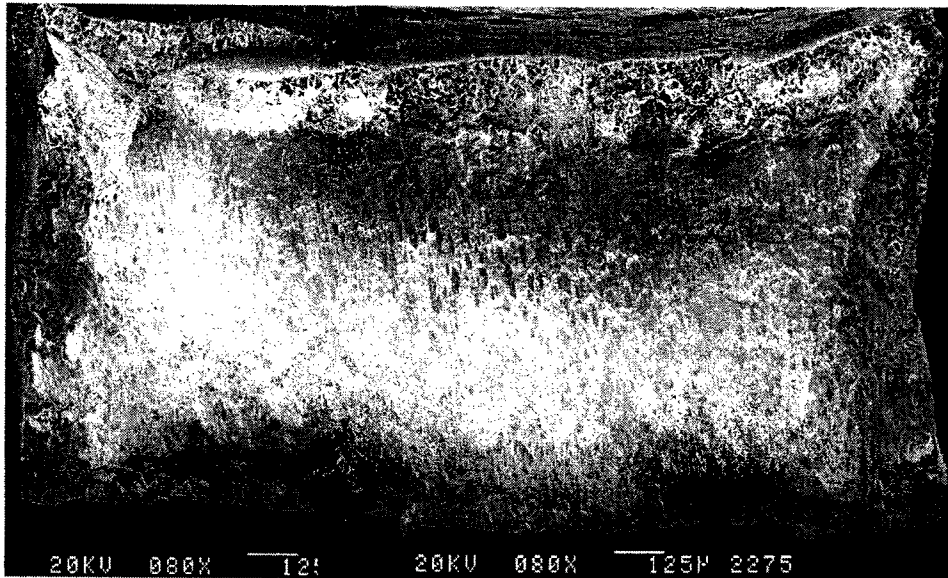


Fig. 3-2-10 SEM micrograph of Alloy 600 MA after CERT test in solution of pH 10 distilled water containing 1,000 ppm Pb at 300°C, under applied potential of -850 mV vs Ag/AgCl.



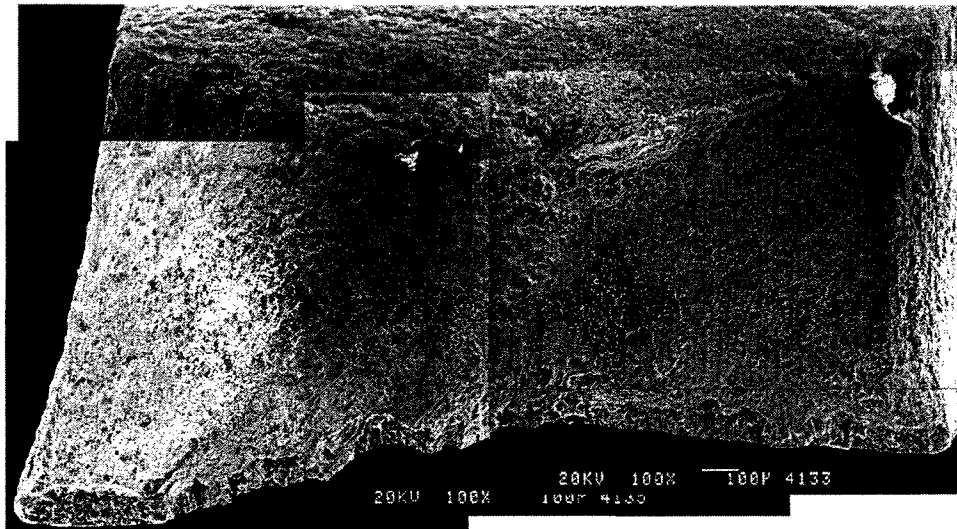


Fig. 3-2-11 SEM micrograph of Alloy 600 MA after SSRT test in solution of pH 10 distilled water containing 1,000 ppm Pb at 300°C, under applied potential of -900 mV vs Ag/AgCl.

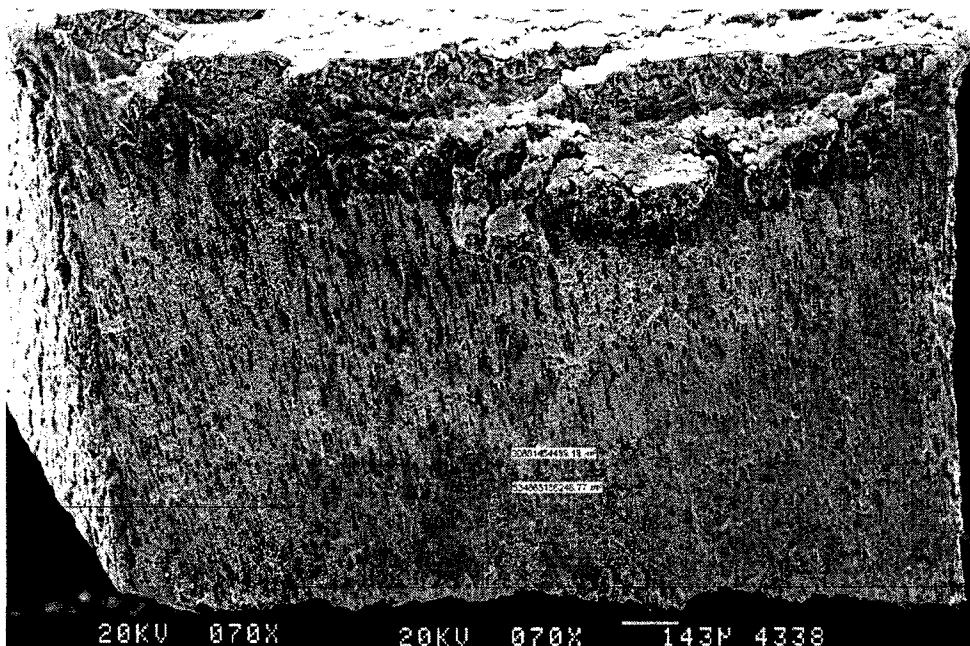


Fig. 3-2-12 SEM micrograph of Alloy 600 MA after SSRT test in solution of pH 10 distilled water containing 1,000 ppm Pb at 300°C, under applied potential of -950 mV vs Ag/AgCl.

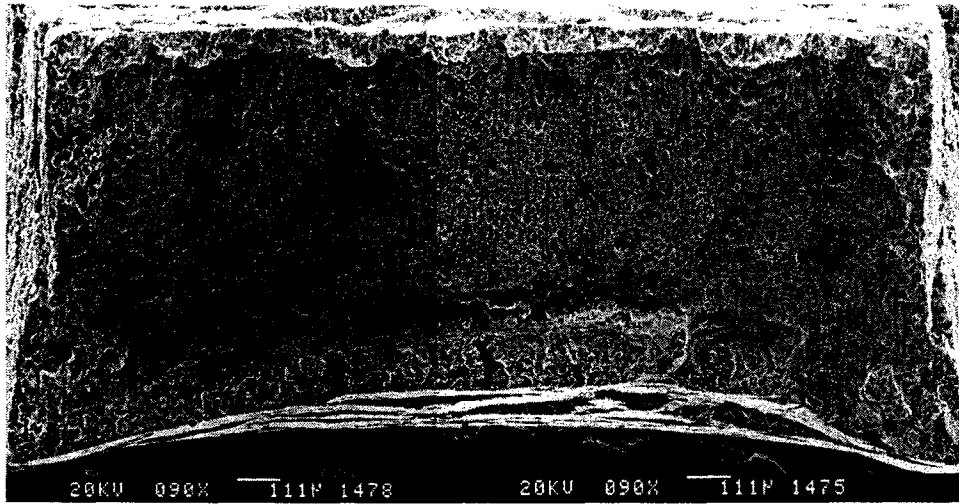


Fig. 3-2-13 SEM micrograph of Alloy 600 MA after SSRT test in solution of pH 10 distilled water containing 1,000 ppm Pb at 300°C, under applied potential of -1100 mV vs Ag/AgCl.

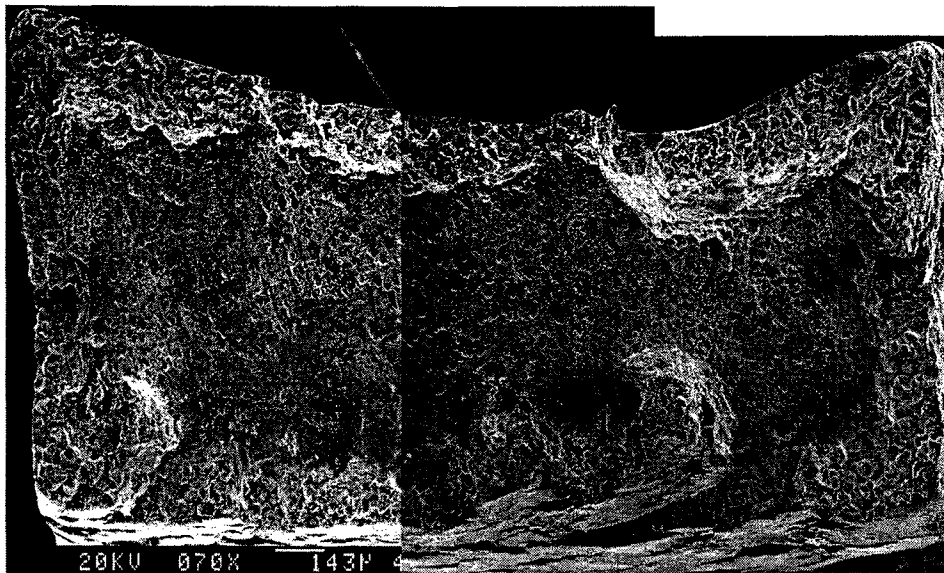


Fig. 3-2-14 SEM micrograph of Alloy 600 MA after SSRT test in solution of pH 7 distilled water containing 1,000 ppm Pb at 300°C, under applied potential of -750 mV vs Ag/AgCl.

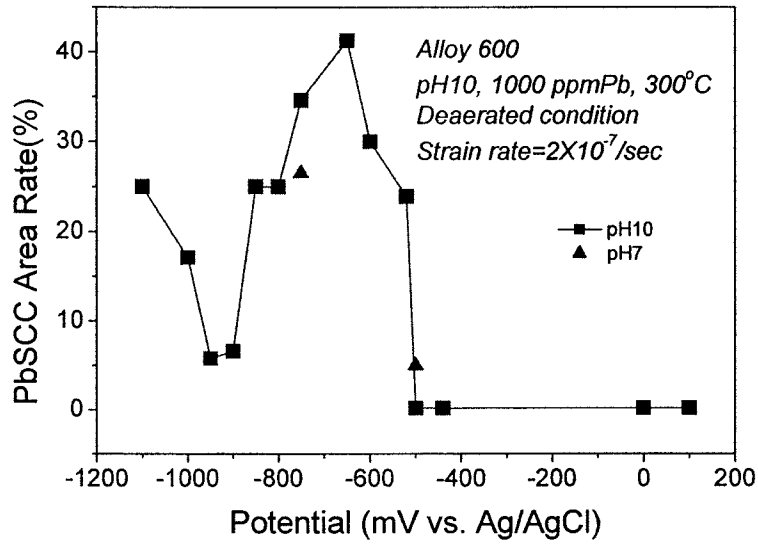


Fig. 3-2-15 Potential effect on %SCC area of Alloy 600MA in Pb containing environment.

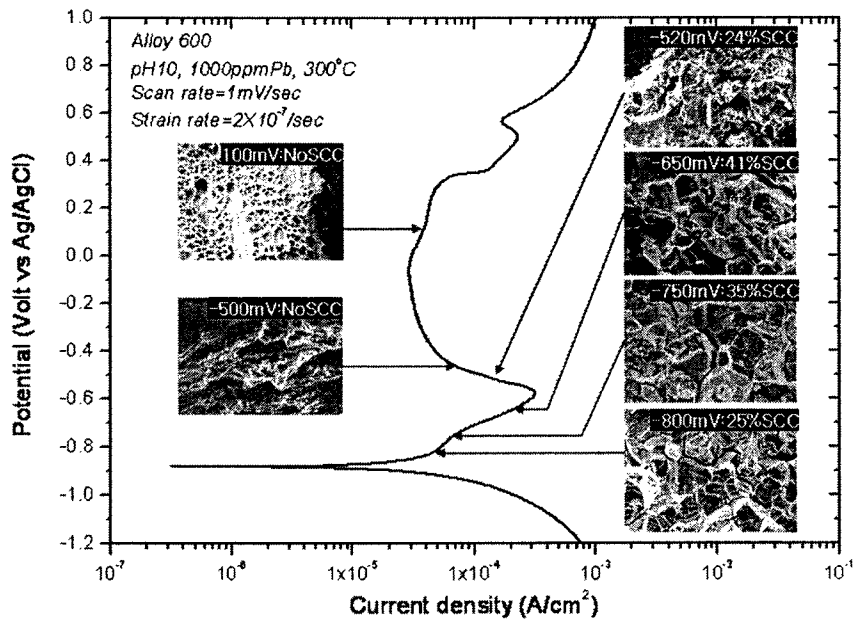


Fig. 3-2-16 Potential effect on the SCC of Alloy 600 MA in a pH 10 solution containing 1,000 ppm Pb at 300°C.

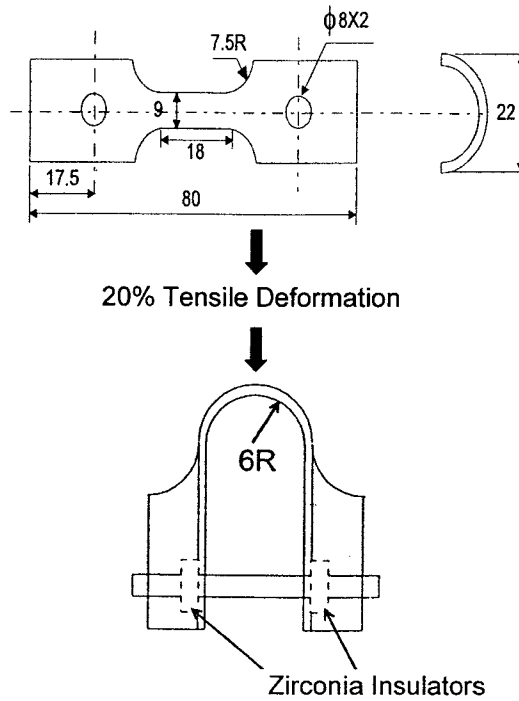


Fig. 3-2-17 Schematic drawing and dimensions of the modified reverse U-bend (RUB) specimen.(Unit: mm)

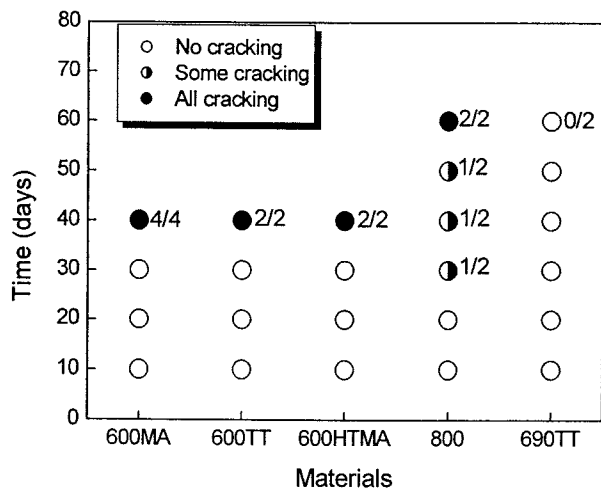
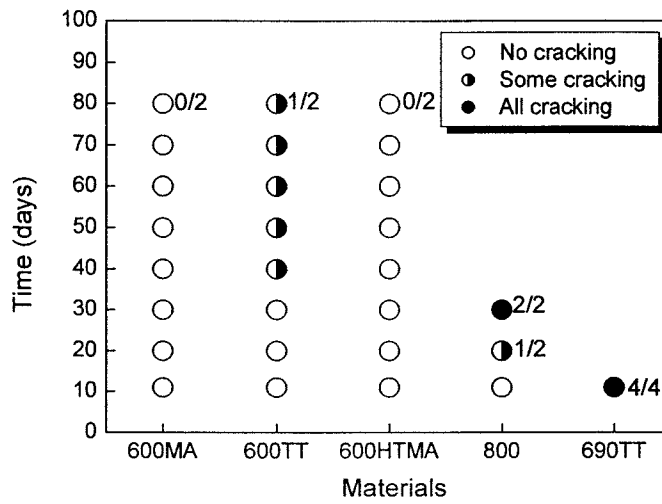
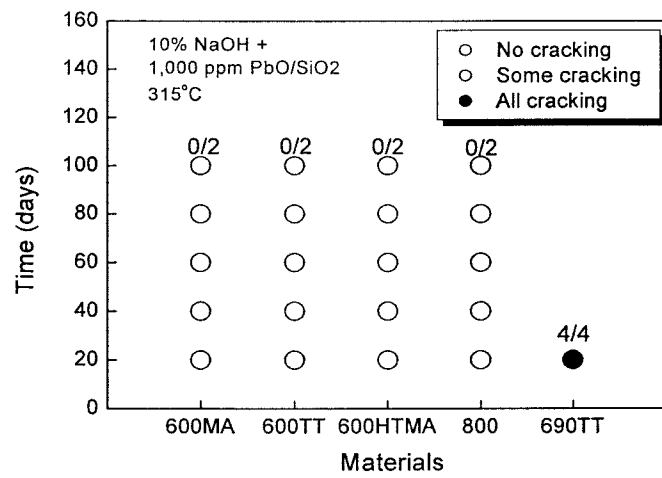


Fig. 3-2-18 Results of the SCC tests with the RUB specimens in 10% NaOH solution without any additives at 315°C.

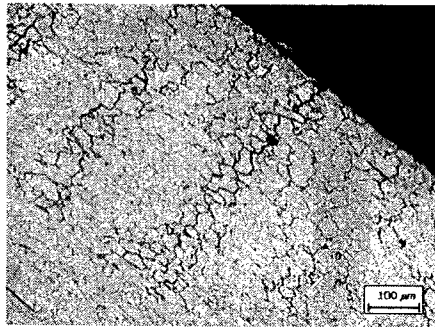


(a)

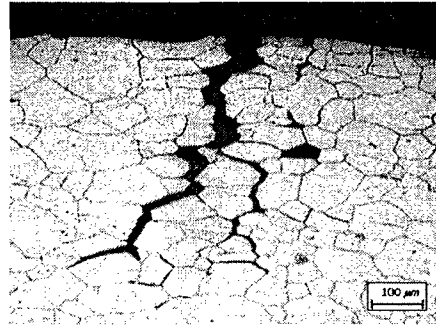


(b)

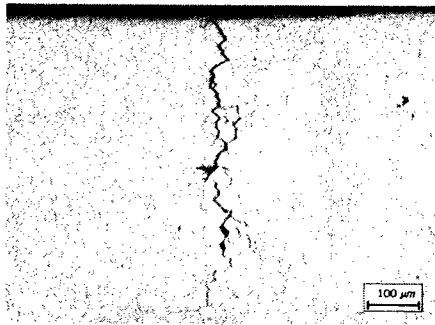
Fig. 3-2-19 Results of the SCC tests with the RUB specimens in 10% NaOH solution at 315°C with (a) 1,000 ppm PbO (b) 1,000 ppm PbO+SiO<sub>2</sub>.



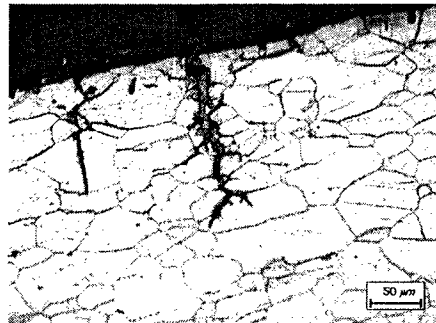
(a) Alloy 600MA



(b) Alloy 600HTMA

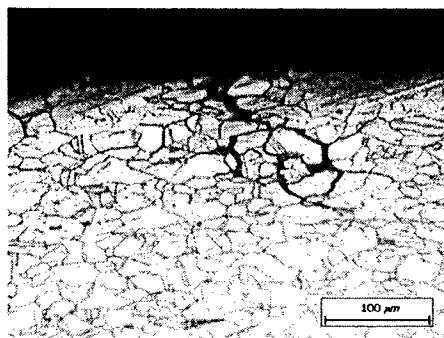


(c) Alloy 600TT



(d) Alloy 690TT

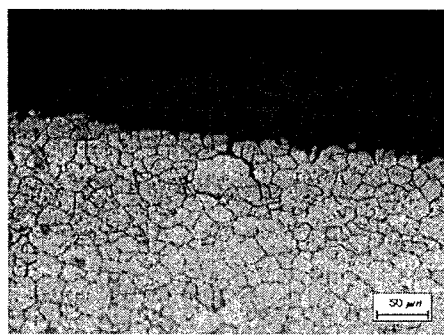
Fig. 3-2-20 Crack morphology of the steam generator tube materials tested in 10% NaOH solution at 315°C.



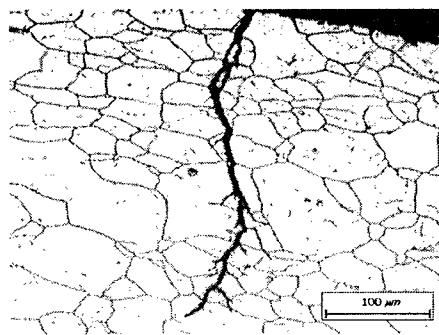
(a) Alloy 600MA



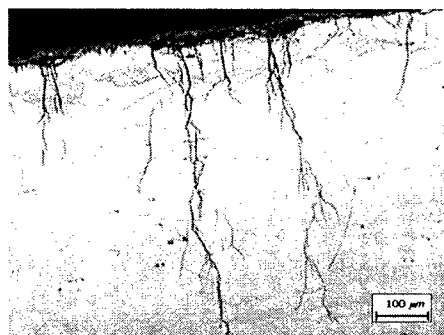
(b) Alloy 600HTMA



(c) Alloy 600TT

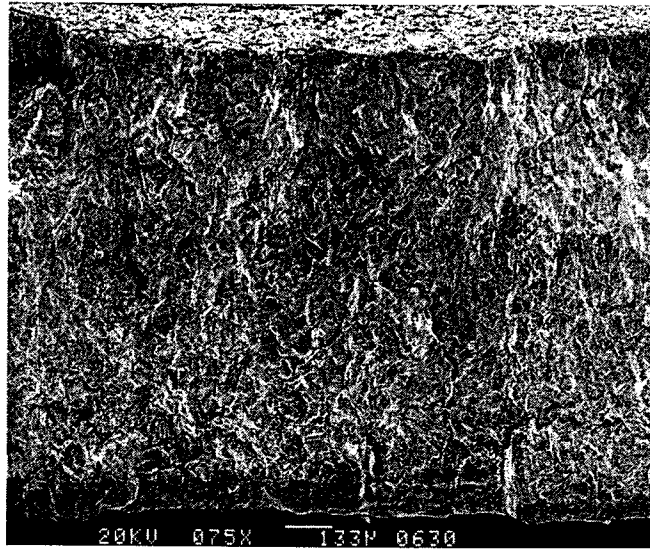


(d) Alloy 690TT

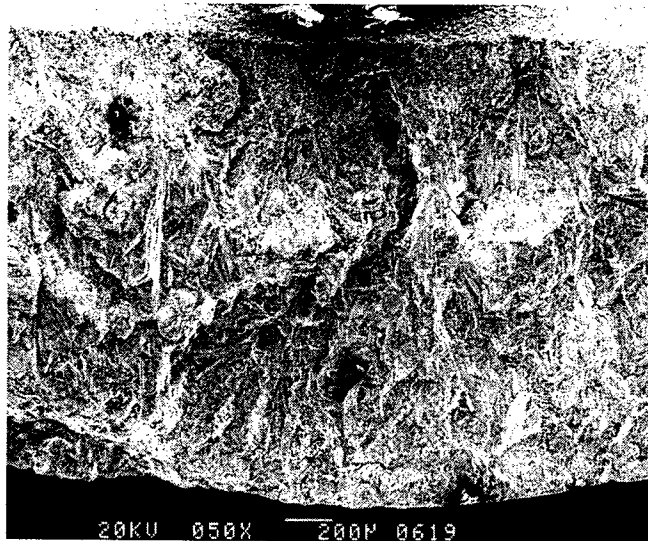


(e) Alloy 800

Fig. 3-2-21 Crack morphology of the steam generator tube materials tested in 10% NaOH solution containing 1,000 ppm Pb at 315°C.



(a)Alloy 690TT



(b)Alloy 800

Fig. 3-2-22 SEM micrographs of SCC tests with RUB specimens in solution of 10% NaOH, 315°C with 1,000 ppm PbO.



# 내용누락

# 내용누락

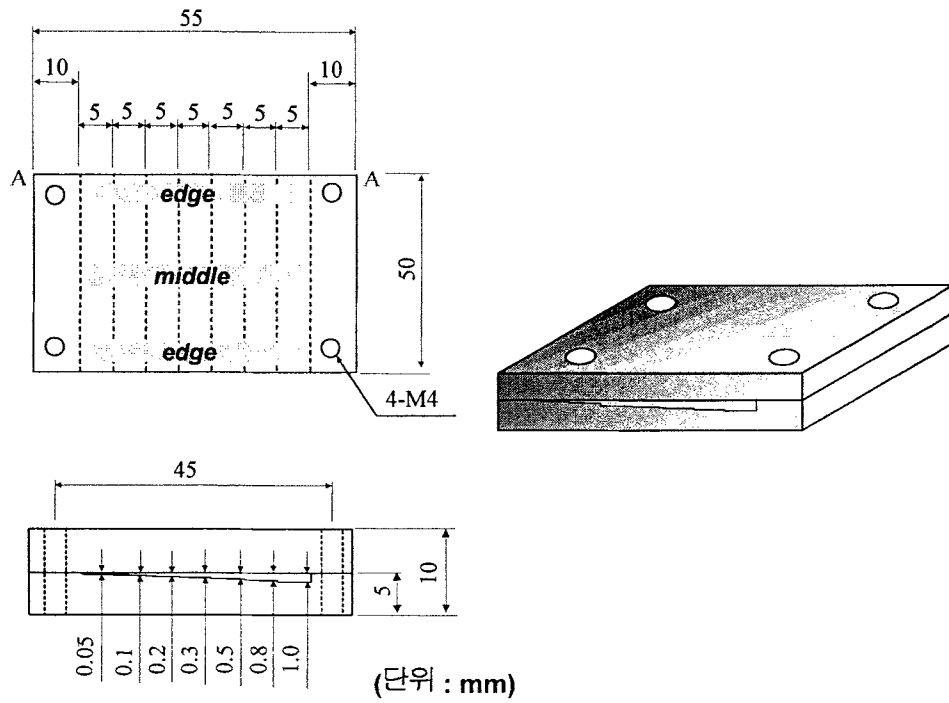


Fig. 3-2-25 Schematic drawing of specimen with different crevice gaps.

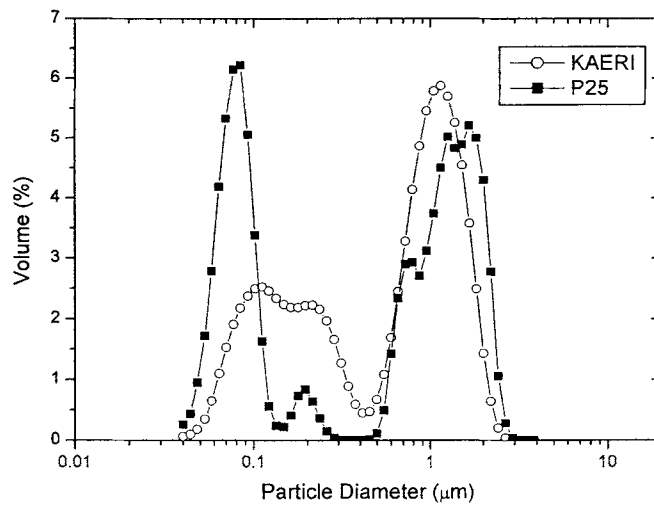
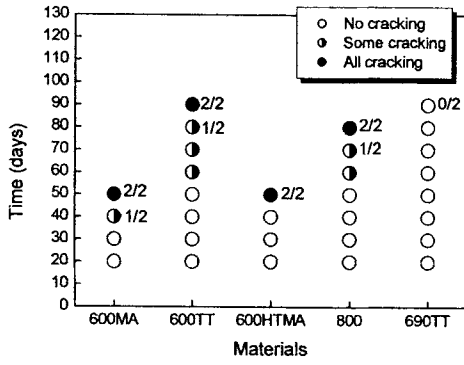
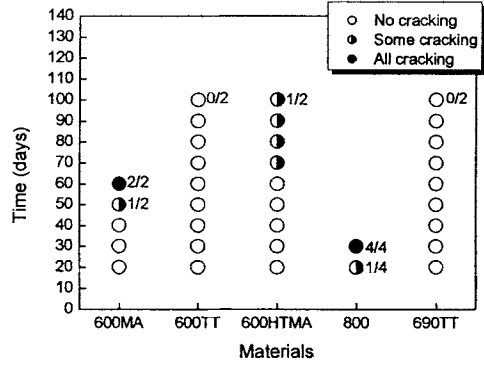


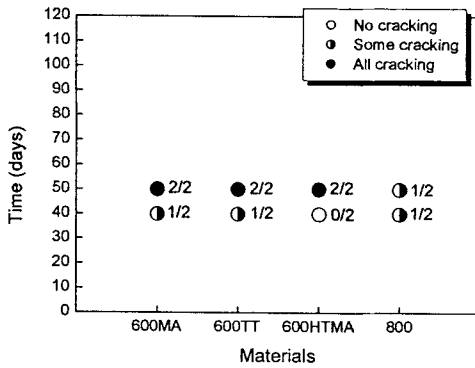
Fig. 3-2-26 Particle diameter distribution of  $\text{TiO}_2$  powder from the LS particle size analyzer test.



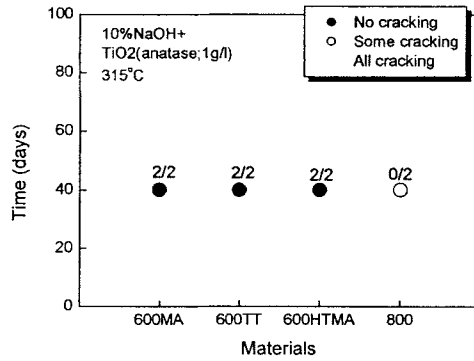
(a)



(b)

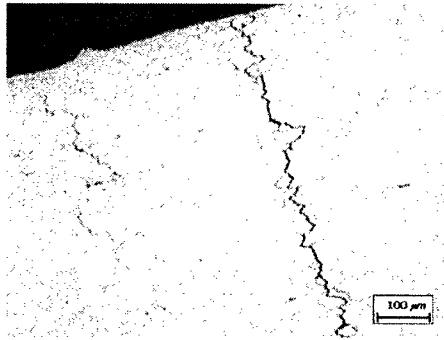


(c)



(d)

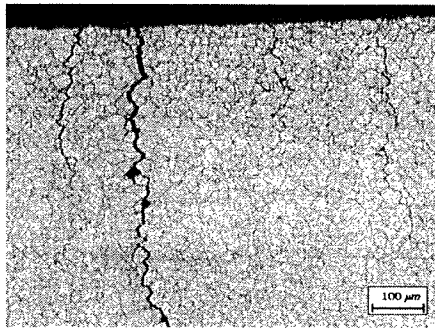
Fig. 3-2-27 Results of SCC tests with RUB specimens in condition of 10% NaOH solution at 315°C with (a) TiO<sub>2</sub>(P25) 1 g/L (b) CeB<sub>6</sub> 1 g/L (c) TyzorLA 1 g/L (d) TiO<sub>2</sub> anatase form 1 g/L.



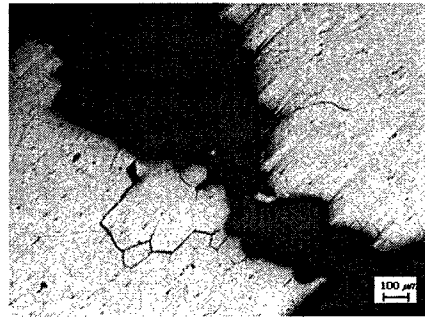
(a) Alloy 600 MA



(b) Alloy 600 HTMA

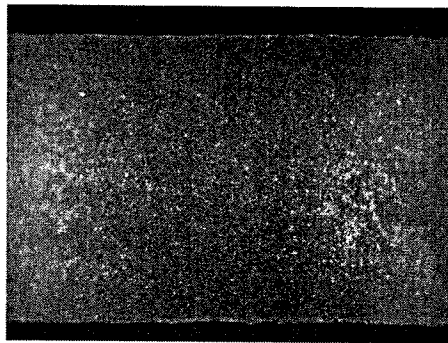


(c) Alloy 600 TT

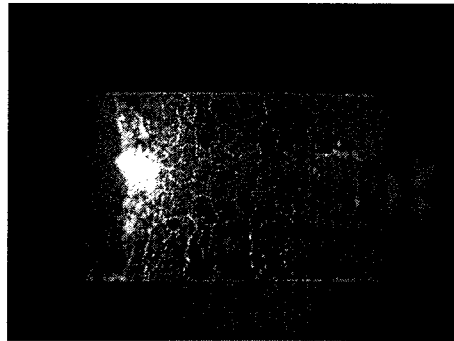


(d) Alloy 800

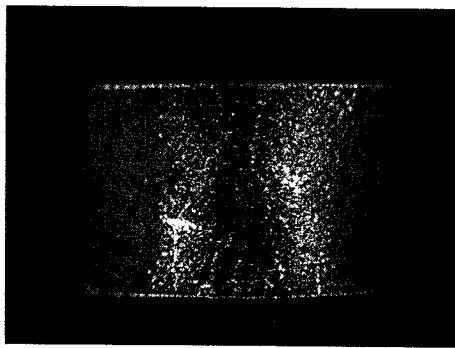
Fig. 3-2-28 Crack morphology of steam generator tube materials tested in a 10% NaOH solution at 315°C with TiO<sub>2</sub>(P25) 1 g/L.



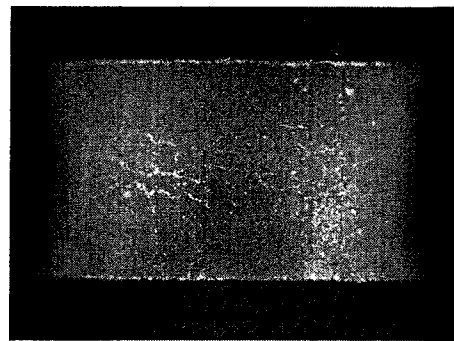
(a) Alloy 800(30 days)



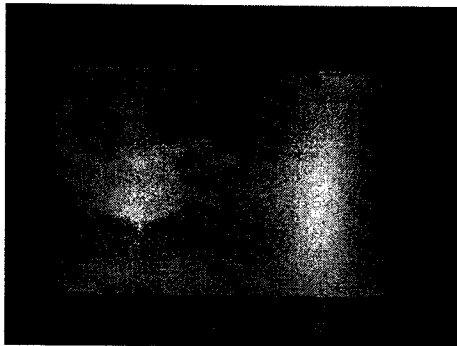
(b) Alloy 600 MA(40 days)



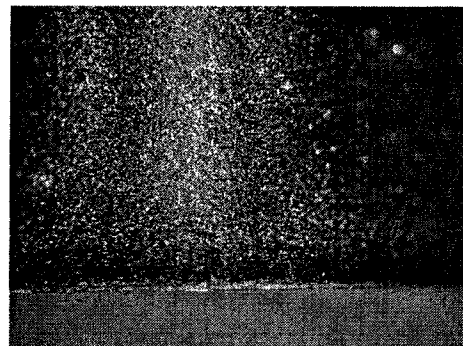
(c) Alloy 600 HTMA(40 days)



(d) Alloy 600 TT(40 days)

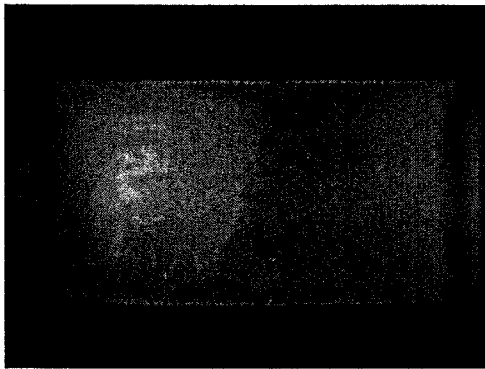


(e) Alloy 600 TT(40 days)

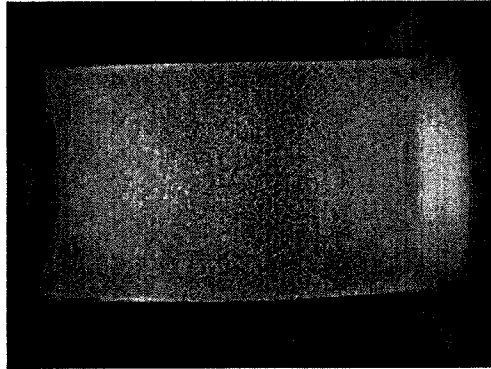


(f) Alloy 690 TT(40 days)

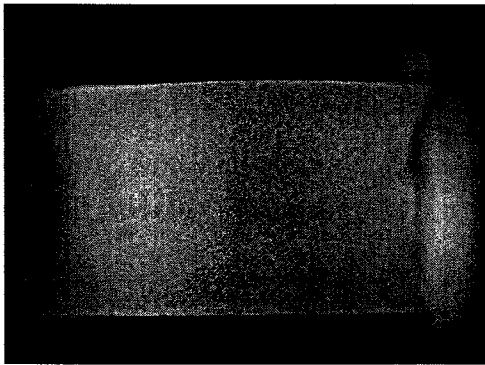
Fig. 3-2-29 Specimen surface photograph tested in 10% NaOH, at 315°C.



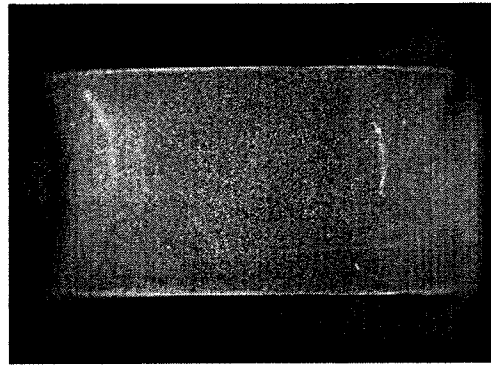
(a) Alloy 600 MA(50 days)



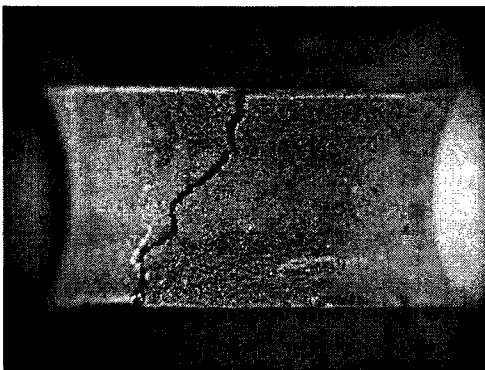
(b) Alloy 600 HTMA(50 days)



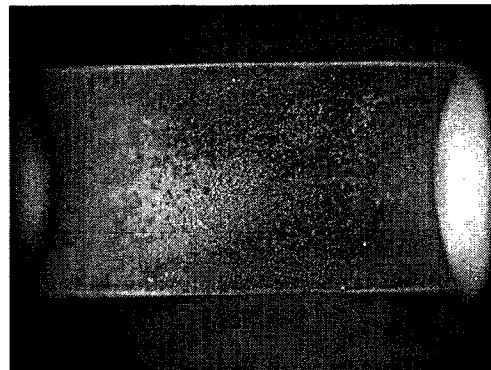
(c) Alloy 600 HTMA(50 days)



(d) Alloy 600 TT(60 days)

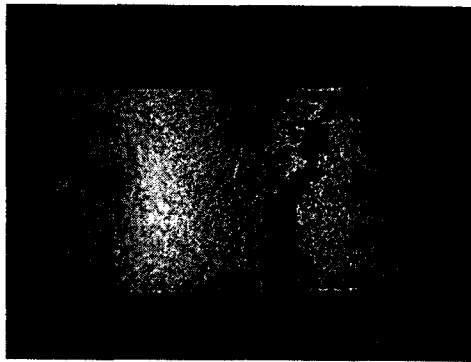


(e) Alloy 800(60 days)

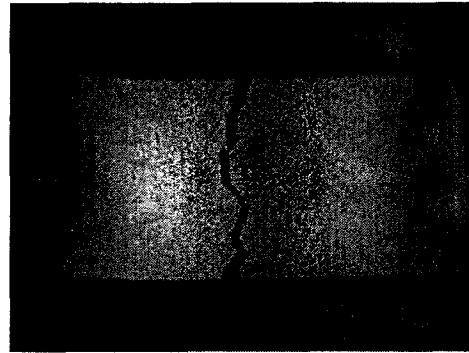


(f) Alloy 600 TT(90 days)

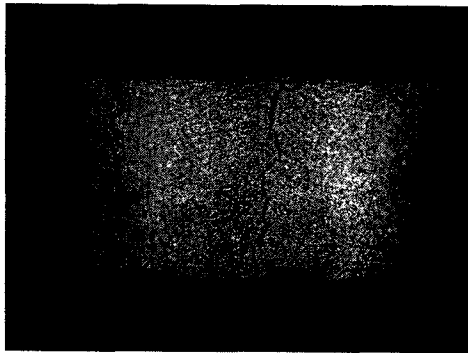
Fig. 3-2-30 Specimen surface photograph tested in 10% NaOH with 1 g/L  $\text{TiO}_2(\text{P25})$ , at 315°C.



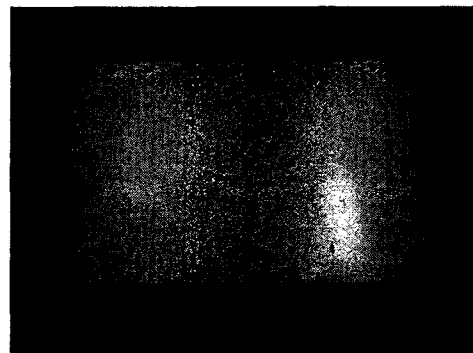
(a) Alloy 800(10 days)



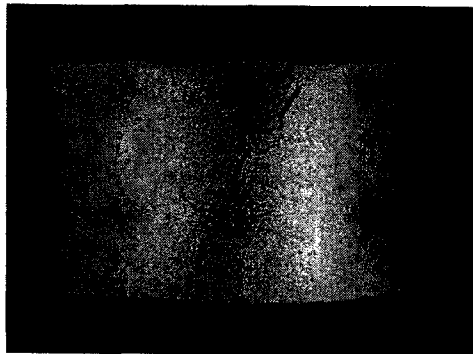
(d) Alloy 800(30 days)



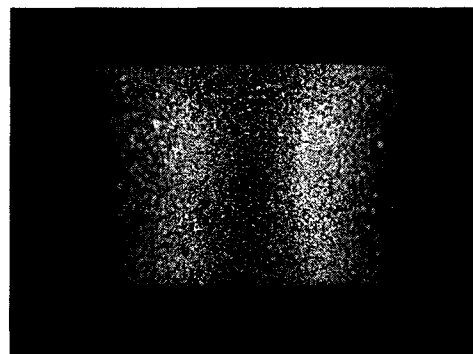
(c) Alloy 800(30 days)



(d) Alloy 600 MA(50 days)



(e) Alloy 600 MA(60 days)



(f) Alloy 600 HTMA(70 days)

Fig. 3-2-31 Specimen surface photograph tested in 10% NaOH with 1 g/L  $CeB_6$  at 315°C.



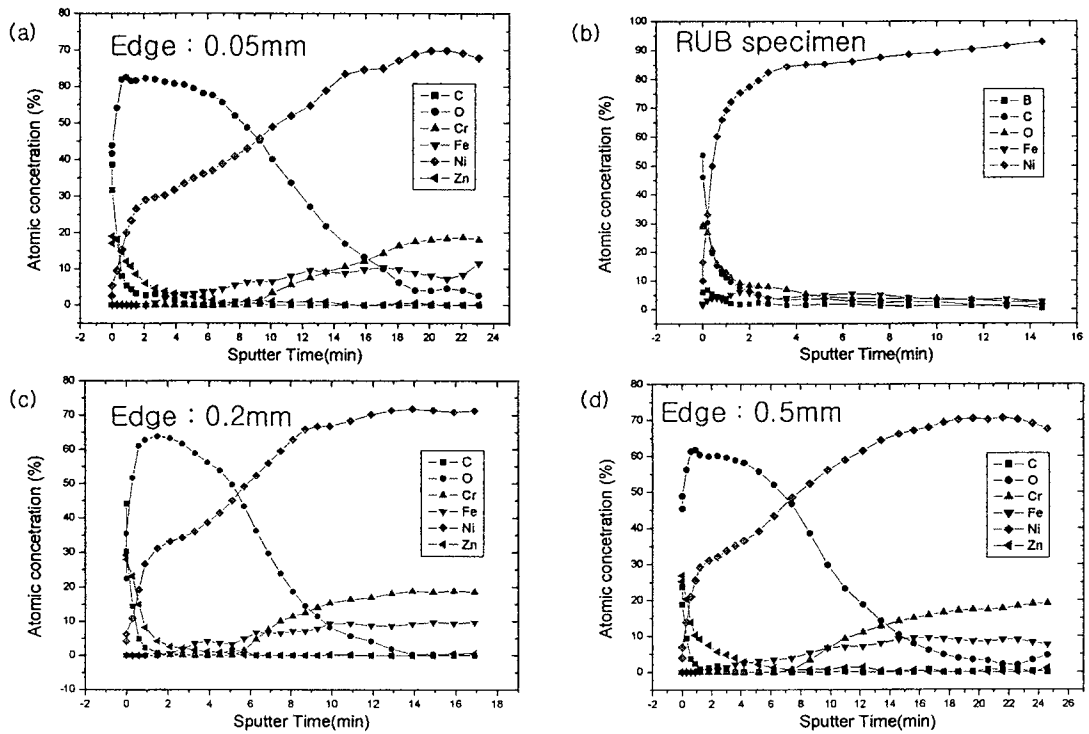


Fig. 3-2-32 AES depth profiles of the elements in the film formed on Alloy 600 with addition of  $CeB_6$  (a)(c)(d) on the edge of specimen(fig. 3-2-30) tested in 1% NaOH solution at  $150^\circ C$ , and (b) on the surface of mRUB tested in 10% NaOH solution at  $315^\circ C$ .

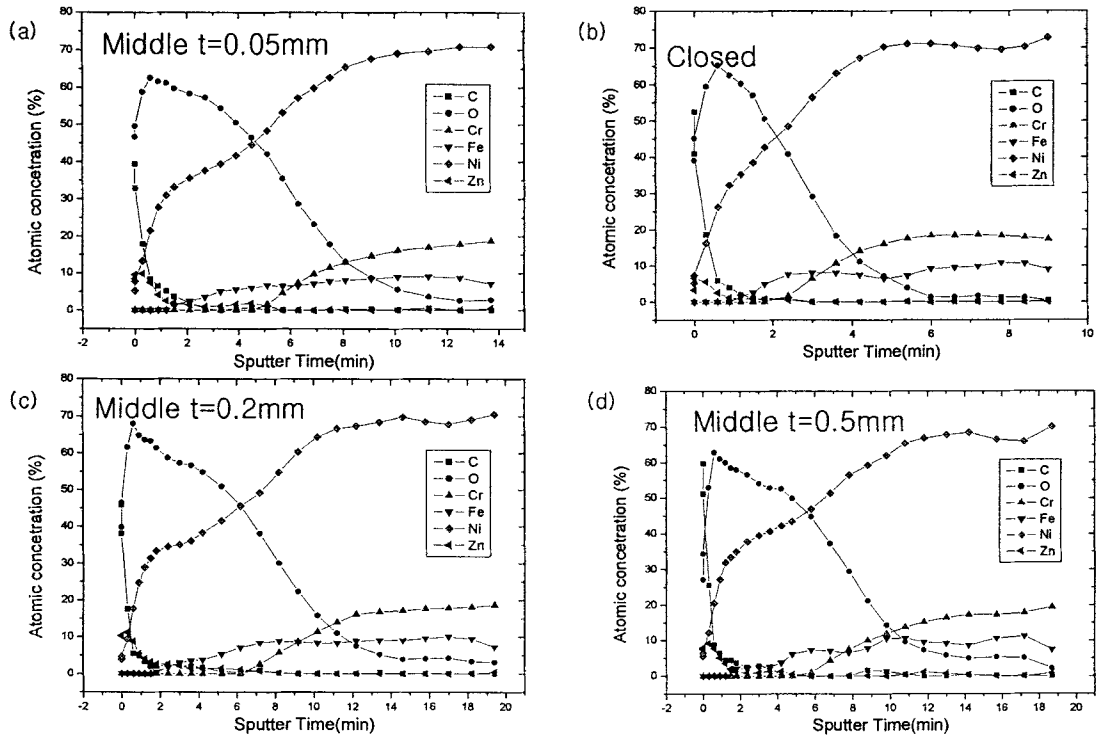
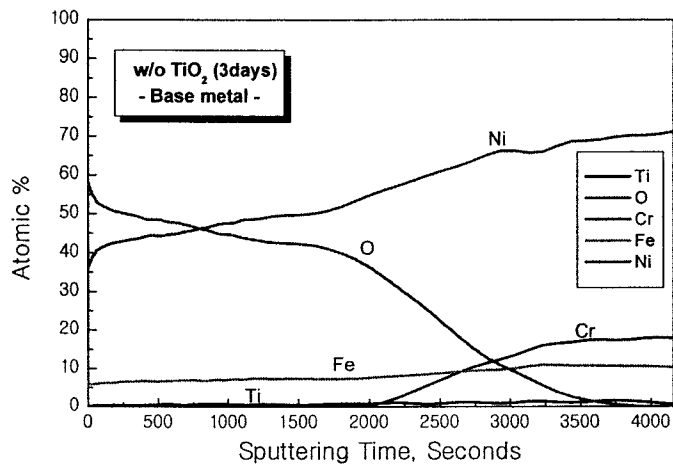
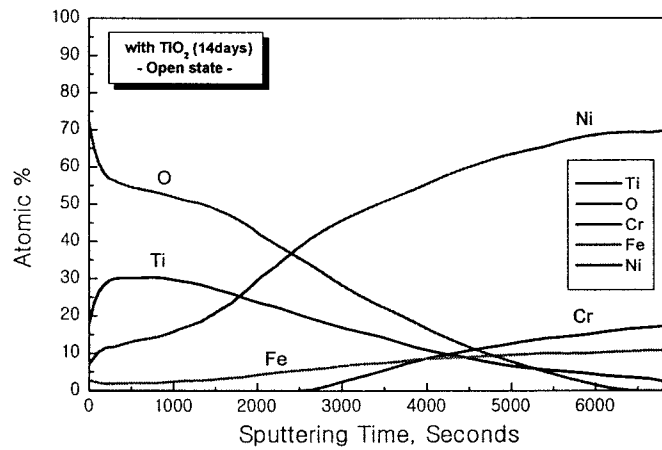


Fig. 3-2-33 AES depth profiles of the elements in the film formed on Alloy 600 with addition of  $CeB_6$  on the middle of specimen (fig. 3-2-30) tested in 1 % NaOH solution at 150°C.



(a)



(b)

Fig. 3-2-34 AES depth profiles of the elements in the film formed on Alloy 600 in 1% NaOH solution at 150°C (a) without any additives and (b) with 2 g/L TiO<sub>2</sub>.

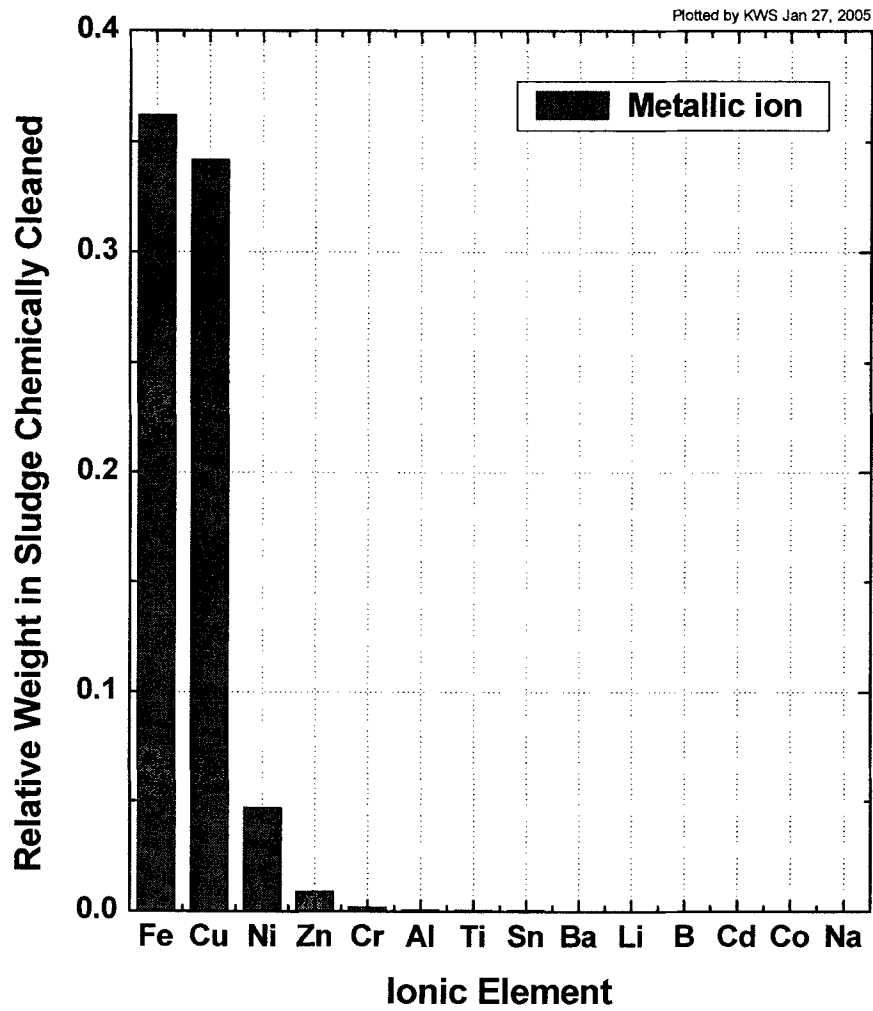


Fig. 3-3-1 Estimation of metallic ions in rinse wastes after chemical cleaning showing magnetite-rich sludge in a domestic nuclear power plant(K).

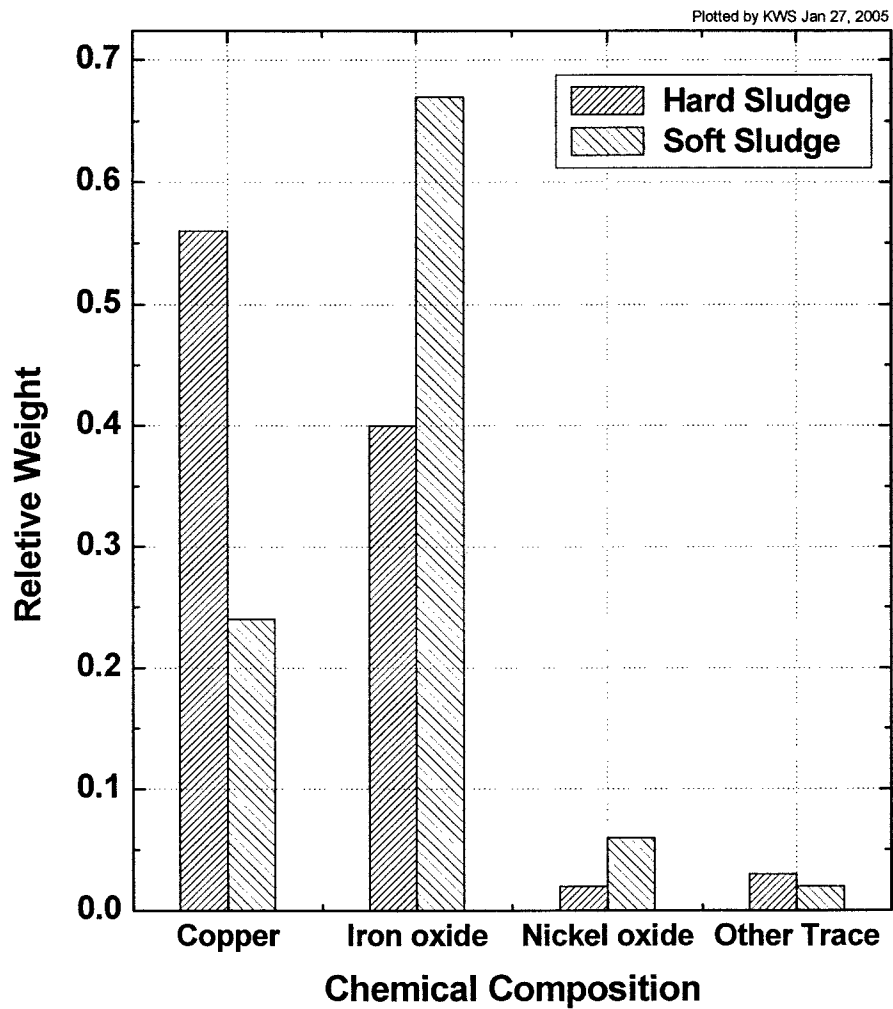


Fig. 3-3-2 Chemical composition ratio of hard and soft sludge in a domestic nuclear power plant(K).

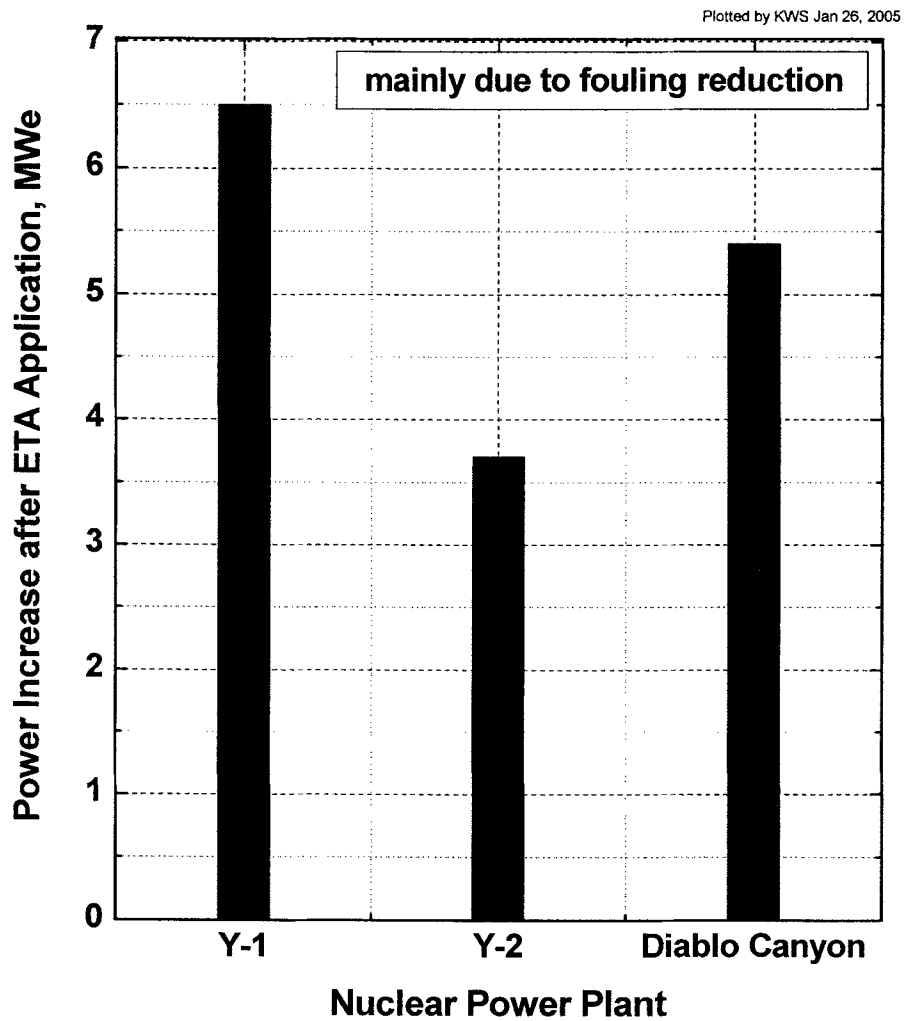


Fig. 3-3-3 Power increase after ETA application mainly due to fouling reduction at domestic and oversea nuclear power plants.

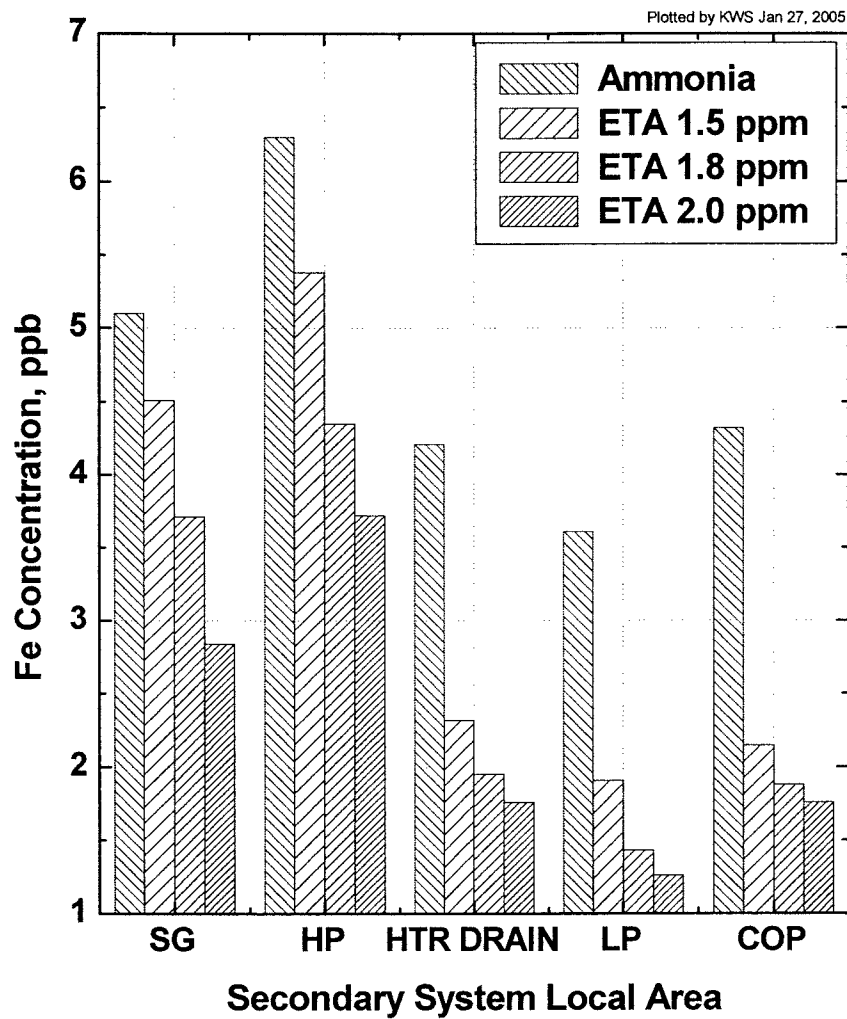


Fig. 3-3-4 Iron concentration reduction at the local areas of secondary system due to the amount of ETA at a domestic nuclear power plant(K).

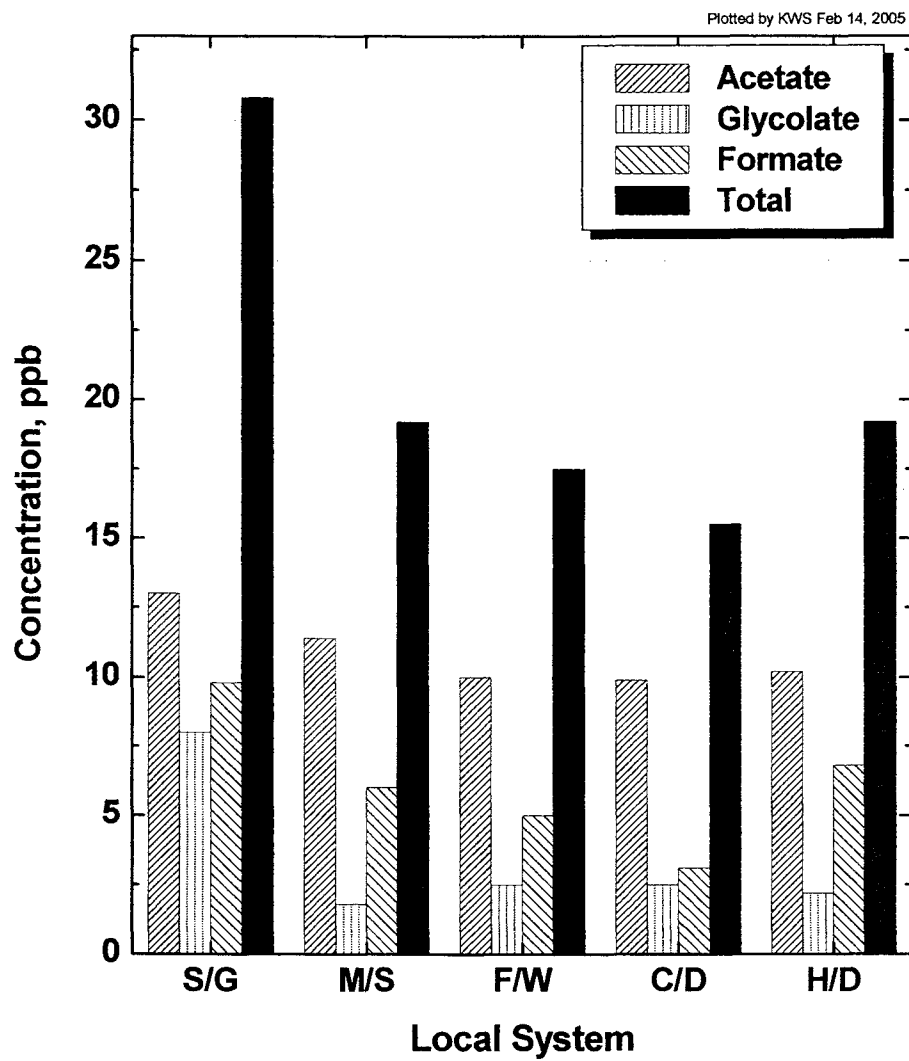


Fig. 3-3-5 The measured concentrations of organic acids generated by ETA decomposition in some local areas of the secondary system at a domestic nuclear power plant(K).



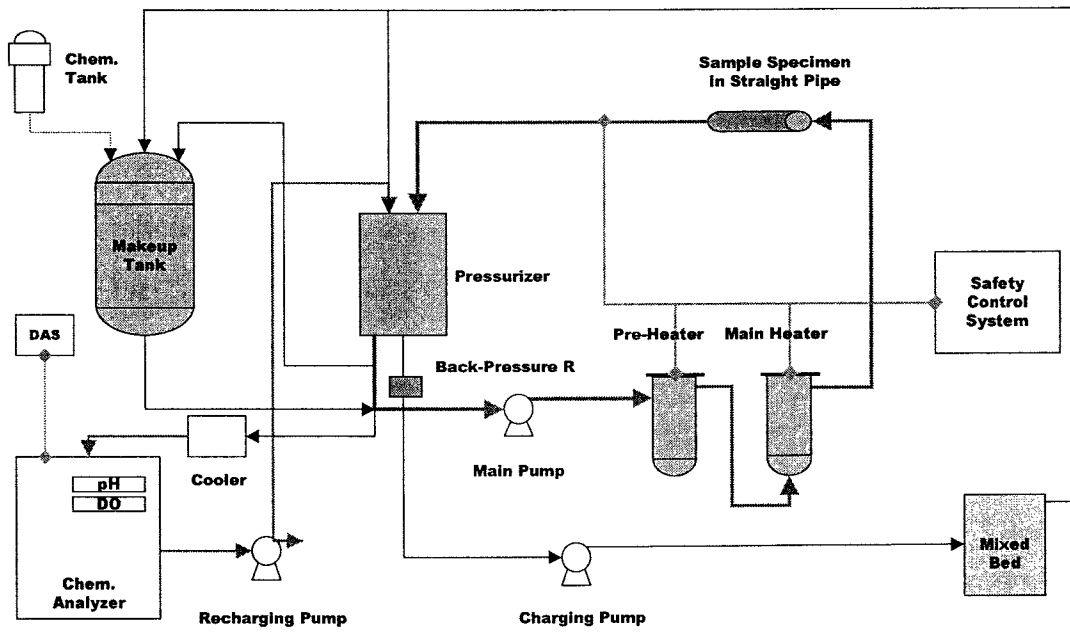


Fig. 3-3-6 Schematic diagram of an Erosion-Corrosion Test Loop.

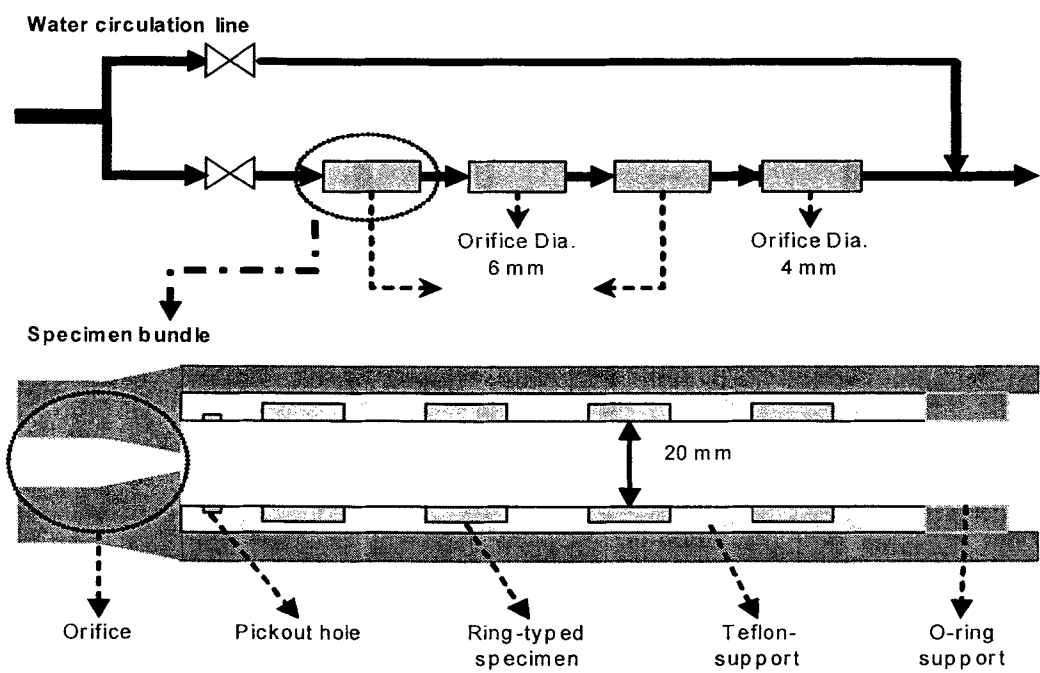


Fig. 3-3-7 Schematic diagram of the Erosion-Corrosion Test Specimen.

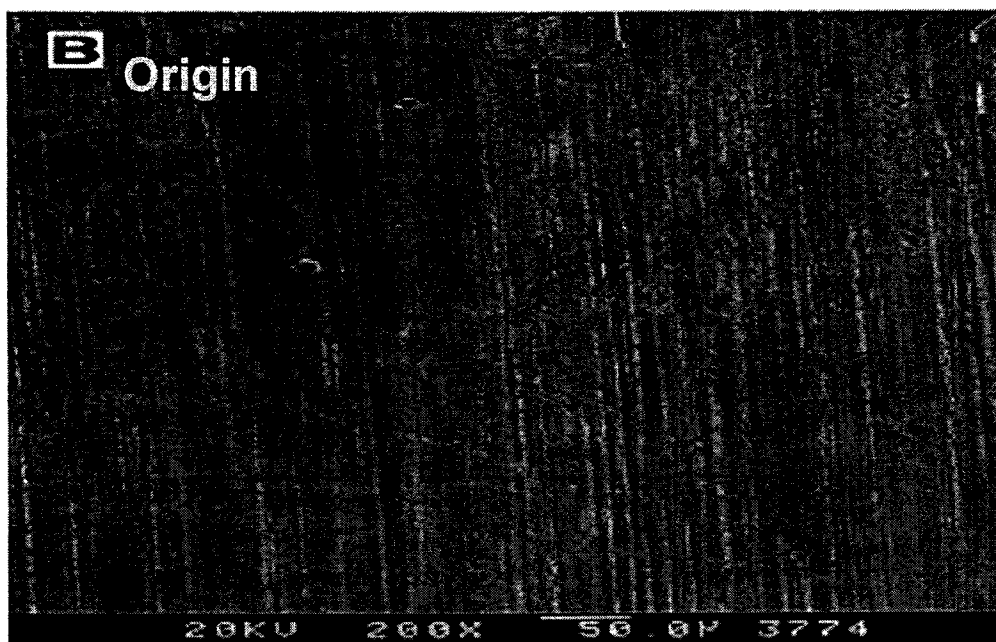
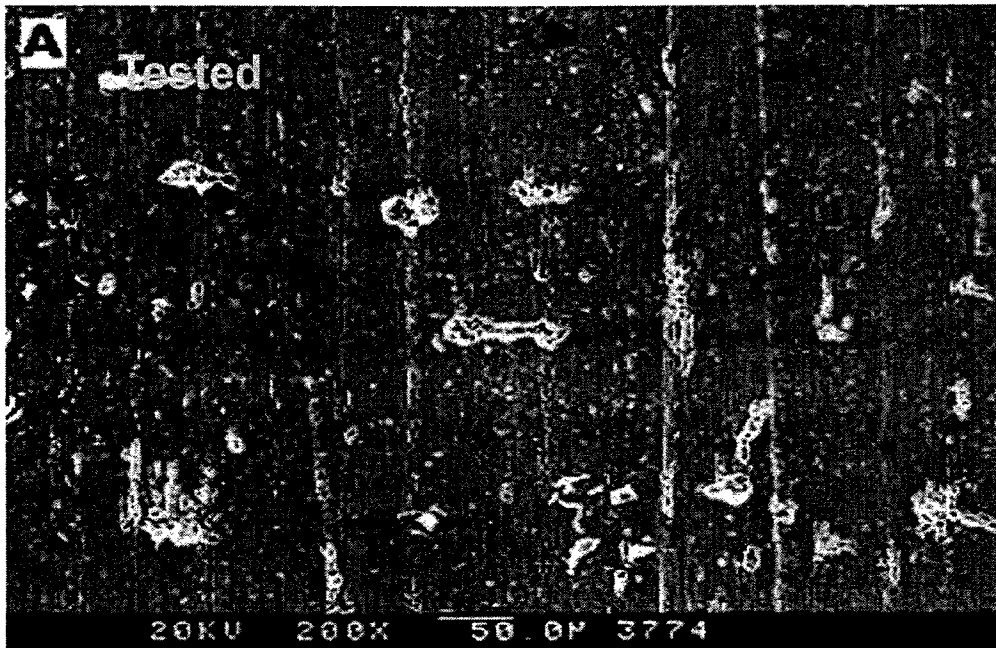


Fig. 3-3-8 SEM micrographs of the carbon steel(CS) after 500 hours at pH 9.0 under the flow velocity of 4 m/sec(A), and the original one(B).

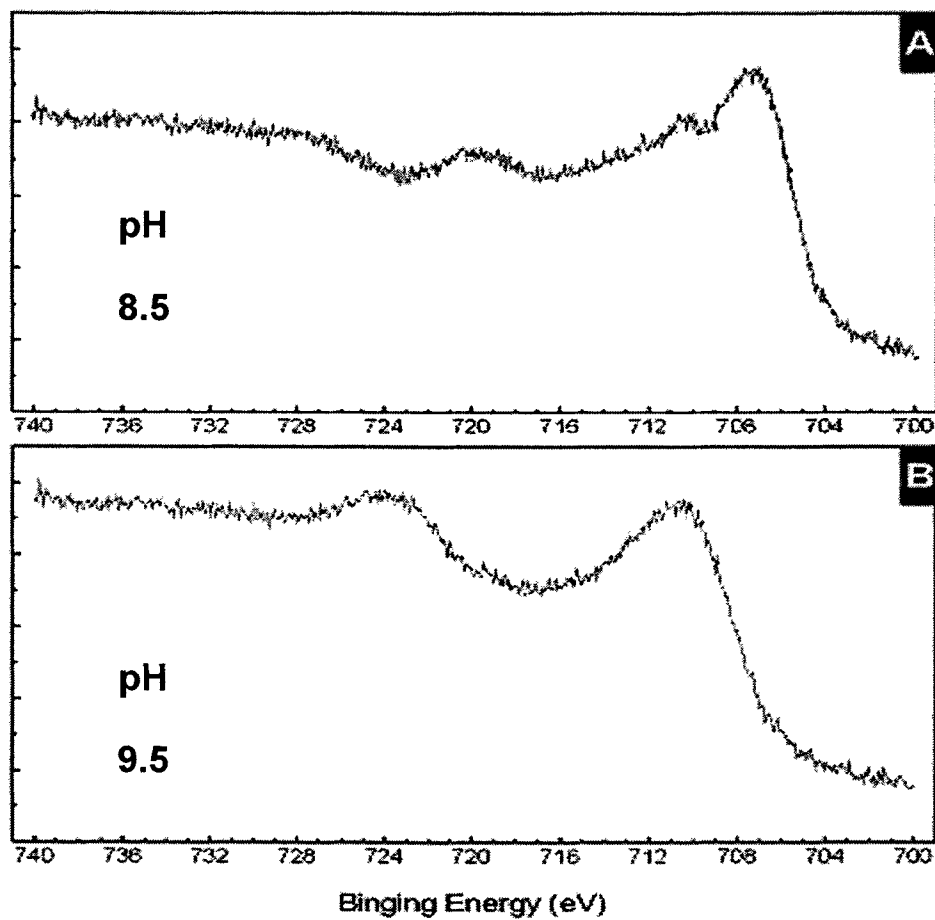


Fig. 3-3-9 Fe<sub>2p</sub> XPS spectrum in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> formed on the carbon steel(CS) after 500 hours at pH 8.5 and 9.5 under the flow velocity of 4 m/sec.

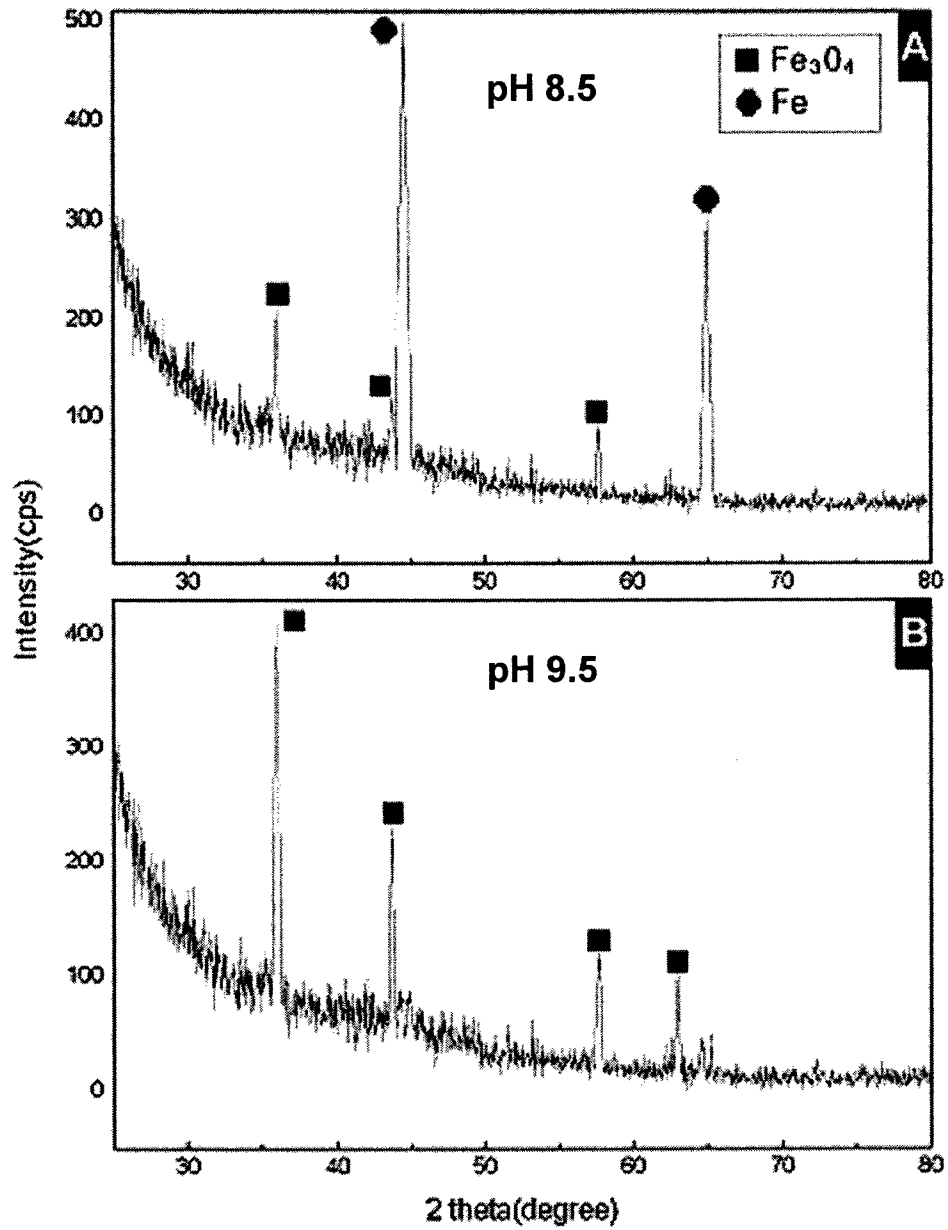


Fig. 3-3-10 XRD patterns of the carbon steel at pH 8.50(A) and 9.50(B) at 130°C under the flow velocity of 4 m/sec.

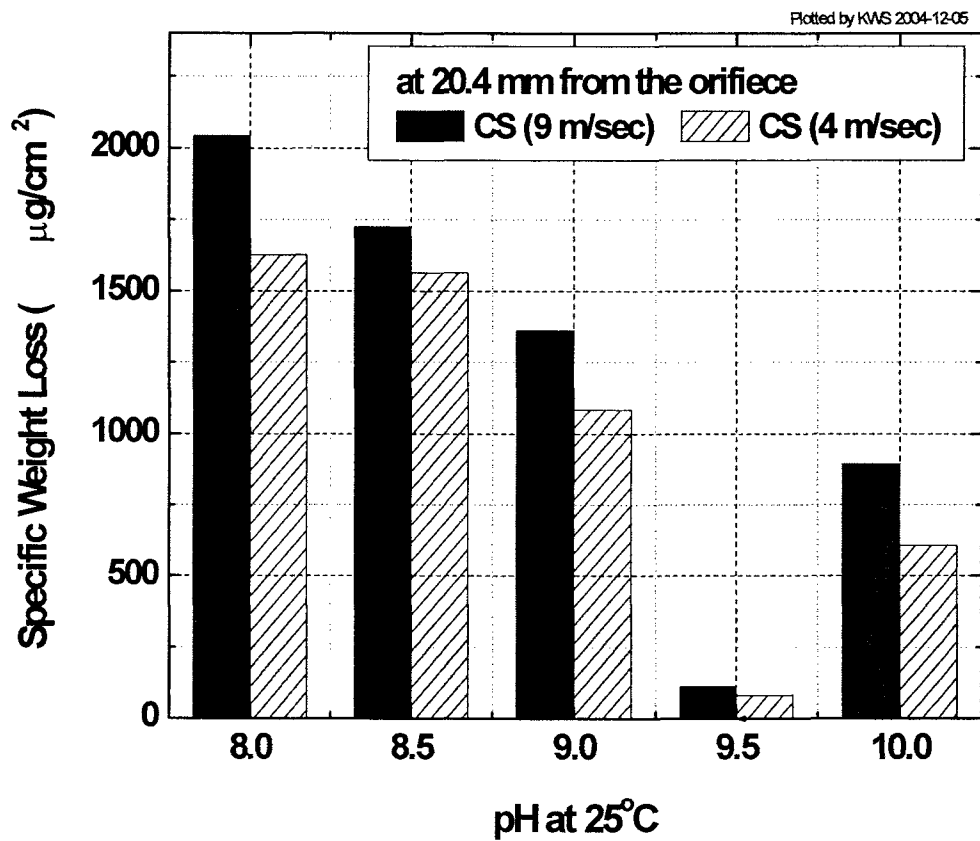


Fig. 3-3-11 Weight loss of the carbon steel after 500 hours at 20.4 mm from the orifice dependent under the flow velocities of 4 and 9 m/sec.

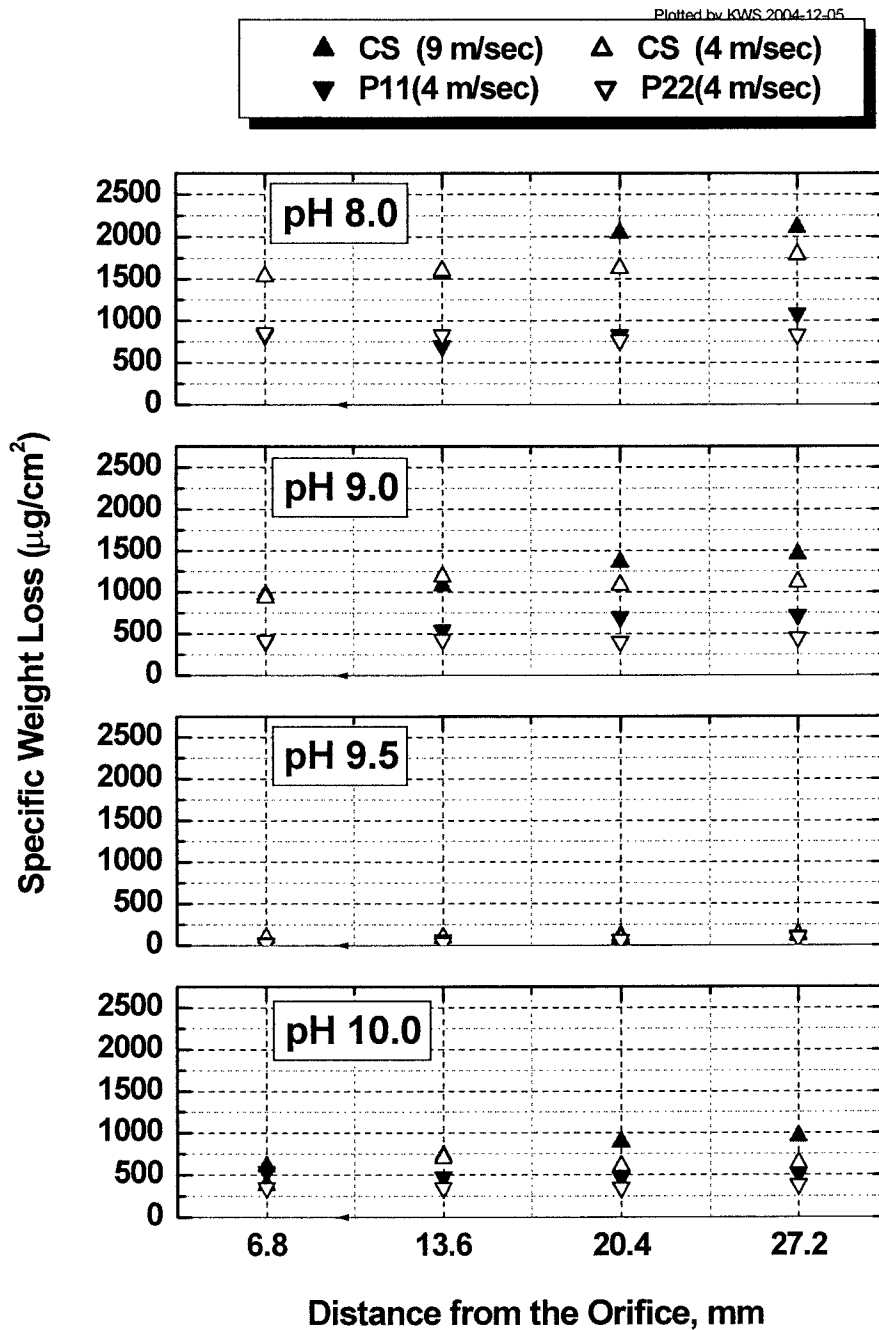


Fig. 3-3-12 Weight loss of the specimens of carbon steel(CS) and low-alloy steels(P11 and P22) at pH 8.0, 9.0, 9.5 and 10.0, dependent on the materials at 130°C after 500 hours, versus the distance of the orifice.

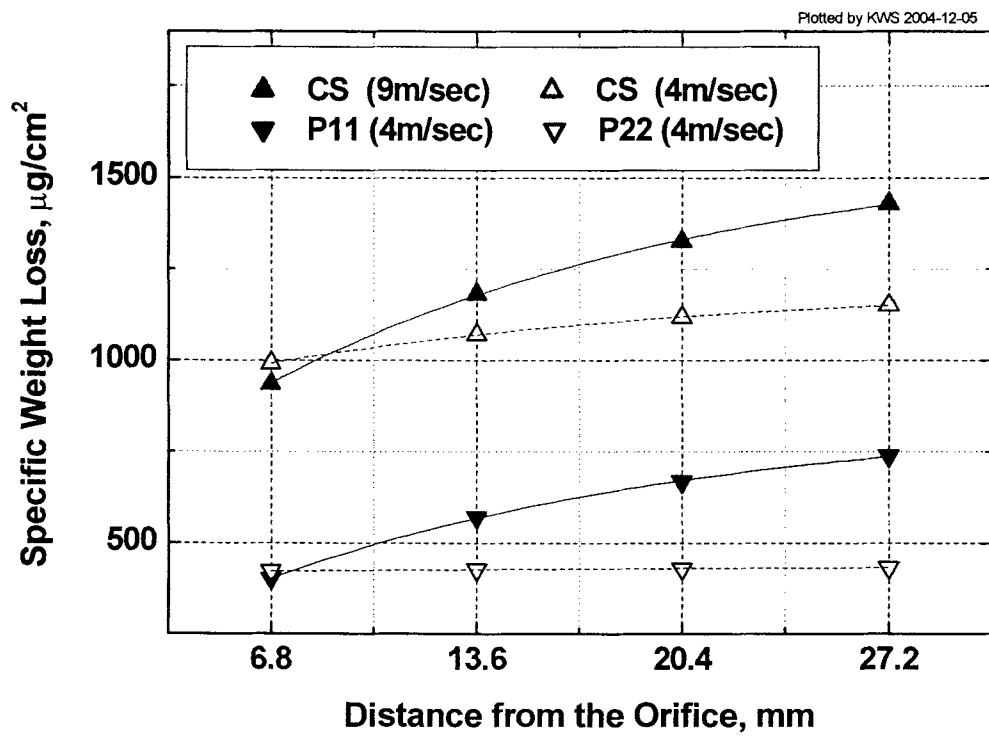


Fig. 3-3-13 Regressed curves of the weight loss of CS, P11 and P22 after 500 hours at pH 9.0 and 130°C, dependent on the orifice distance.



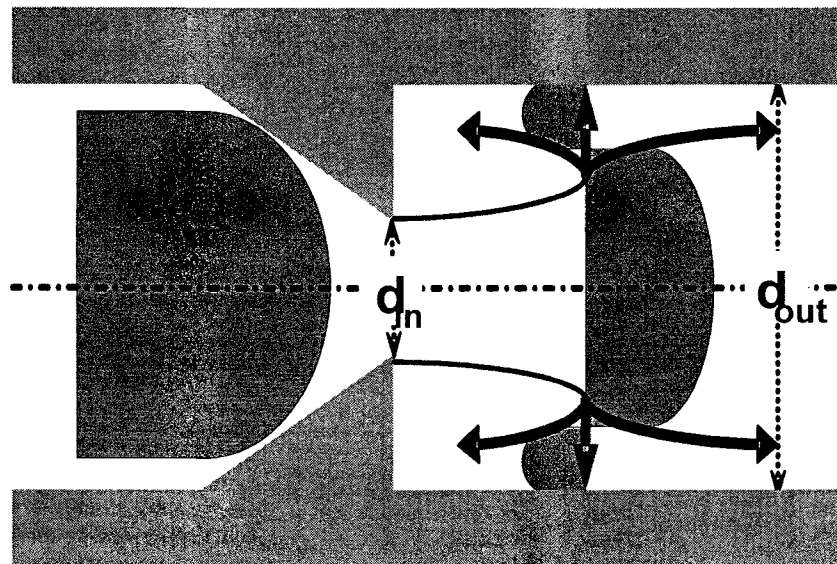


Fig. 3-3-14 Turbulent pipe with separation(complex velocity field with reverse flow)

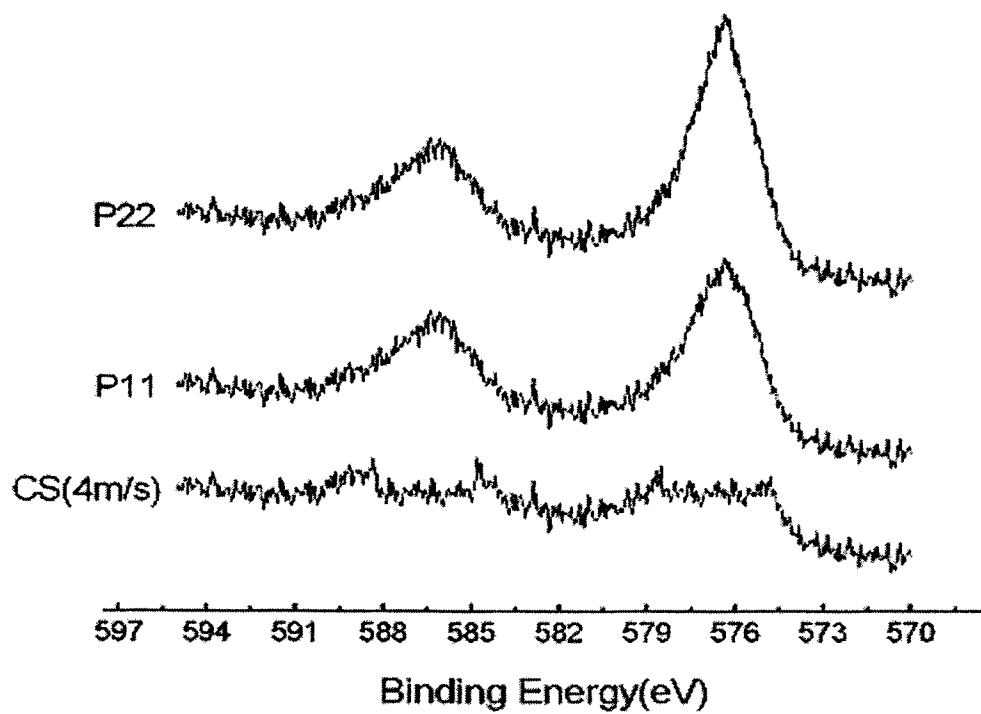


Fig. 3-3-15 Cr<sub>2p</sub> XPS spectrum in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formed on the carbon steel and the low-alloy steels(P11 and P22) after 500 hours at pH 9.75 under the flow velocity of 4 m/sec.

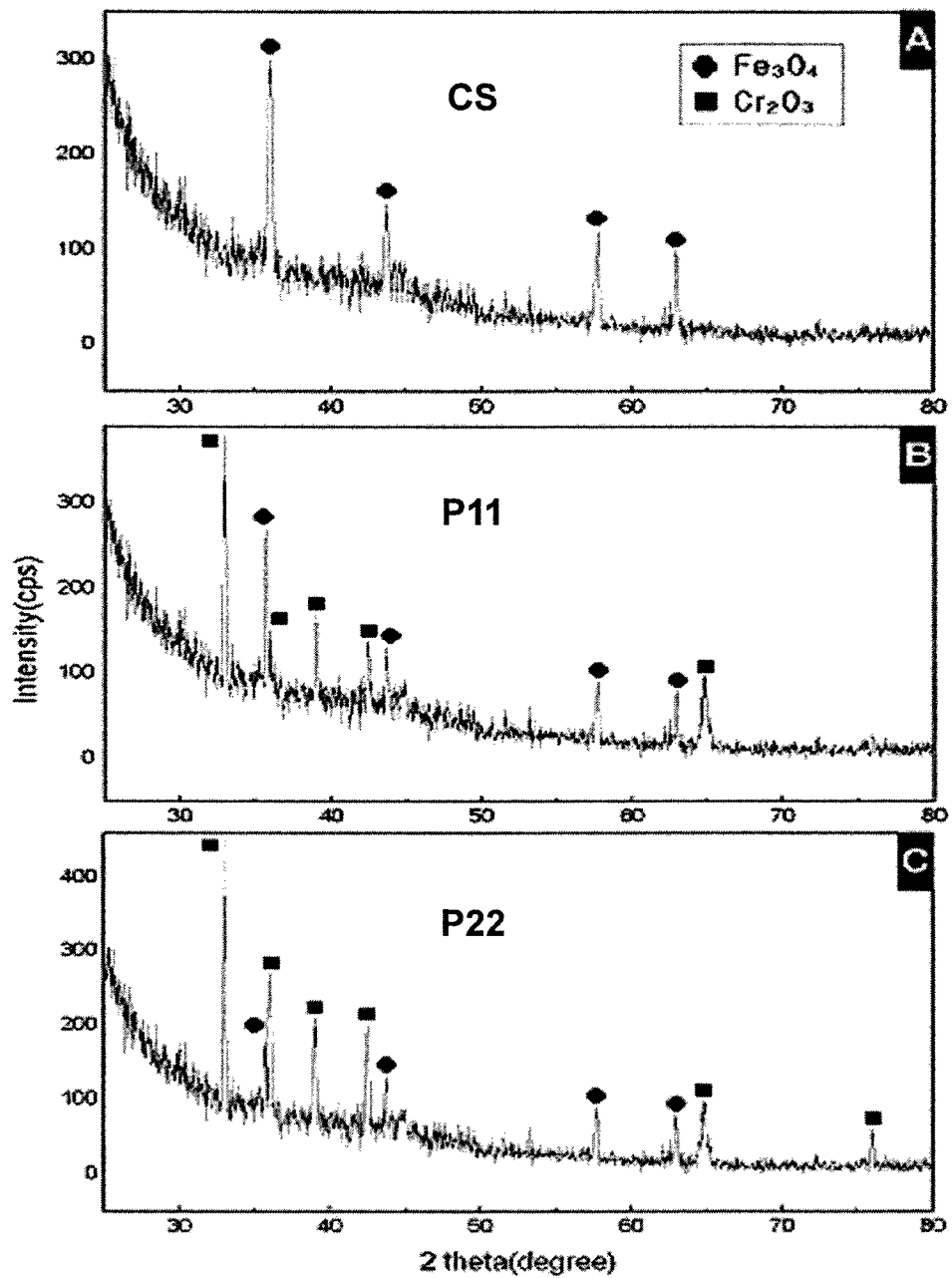


Fig. 3-3-16 X-ray diffraction patterns of the carbon steel(A), P11(B) and P22(C) after 500 hours at pH 9.75 and 130°C under the flow velocity of 4 m/sec.

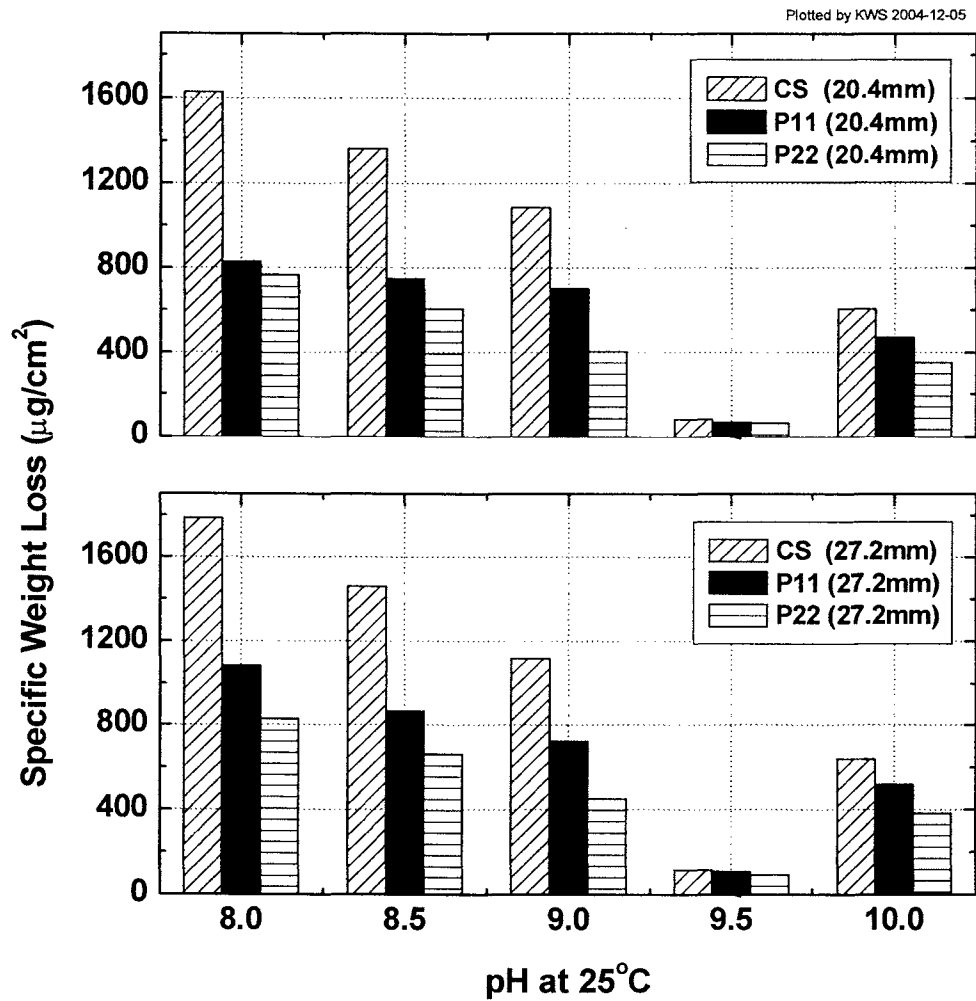


Fig. 3-3-17 Weight loss of the specimens of CS, P11 and P22 after 500 hours at 20.4 and 27.2 mm from the orifice and 130°C, dependent on the material.

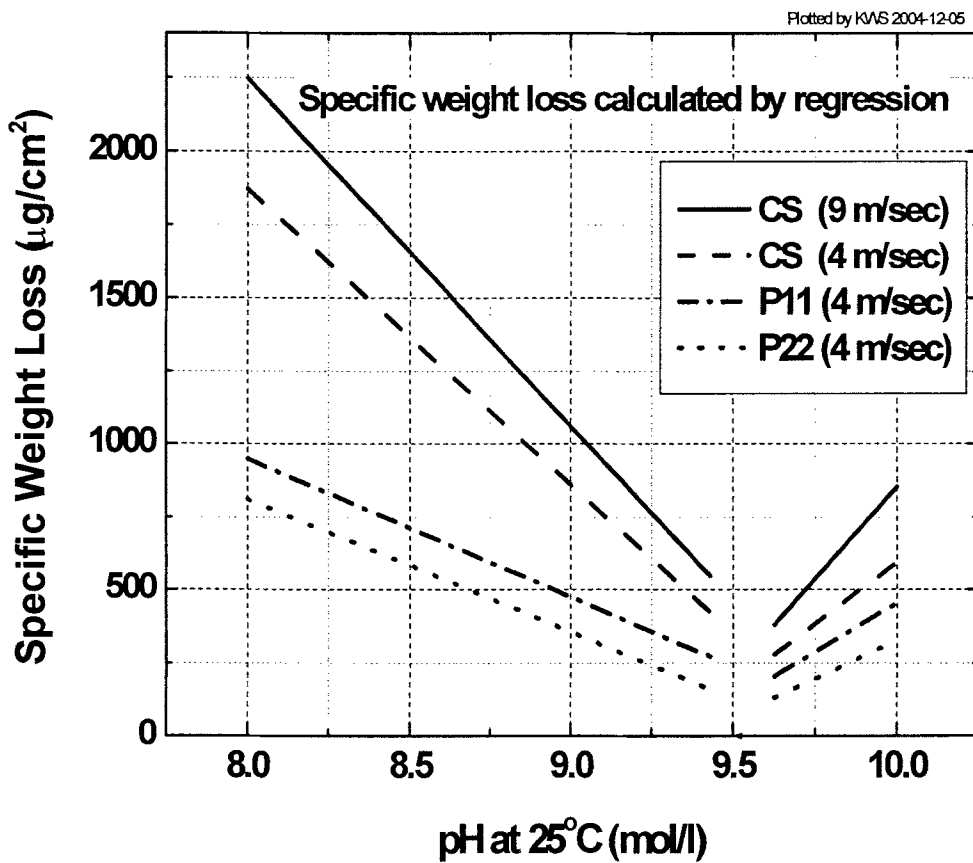


Fig. 3-3-18 Regressed curves of the weight loss of CS, P11 and P22 at 20.4 mm from the orifice at 130°C, dependent on the material.

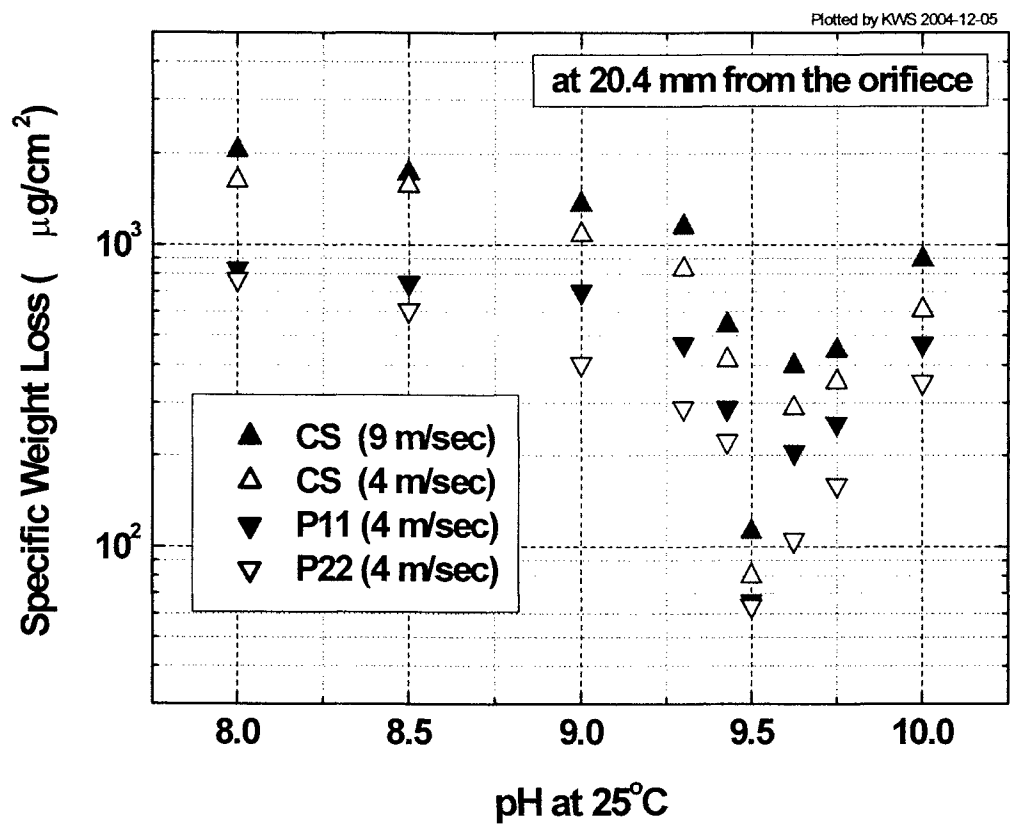


Fig. 3-3-19 Weight loss of the specimens of carbon steel(CS) and low-alloy steels (P11: 1Cr-½Mo, P22: 2¼Cr-1Mo) at 20.4 mm from the orifice, dependent on the pH and material at 130 °C after 500 hours.

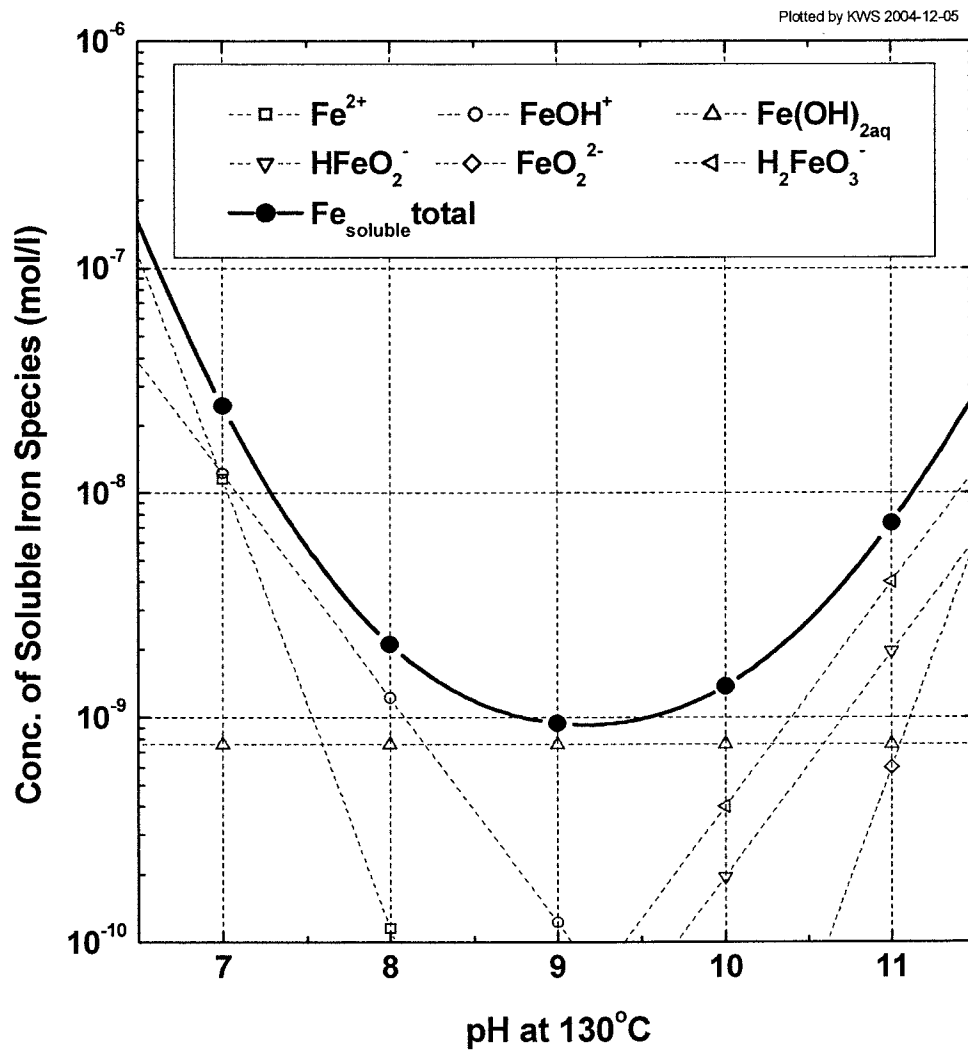


Fig. 3-3-20 Contributions of the individual soluble iron species to the total magnetite solubility in an aqueous solution, calculated at 130°C, dependent on pH.

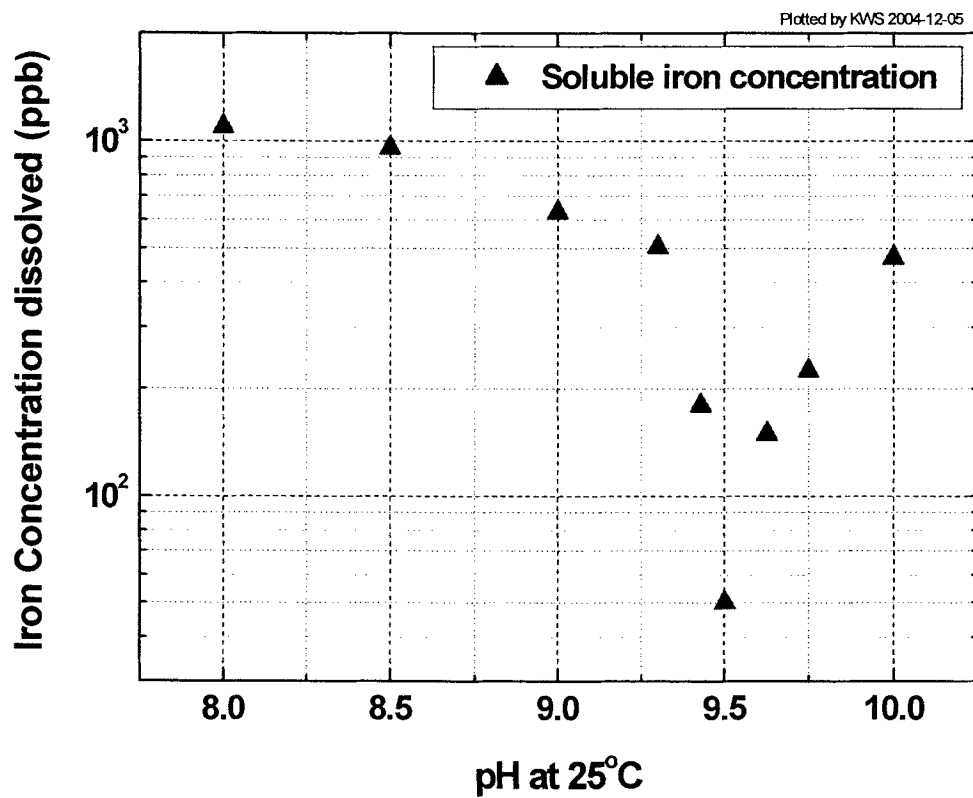


Fig. 3-3-21 Dissolved iron concentration in the aqueous solution of the test loop at pH 8~10 after 500 hour-testing.



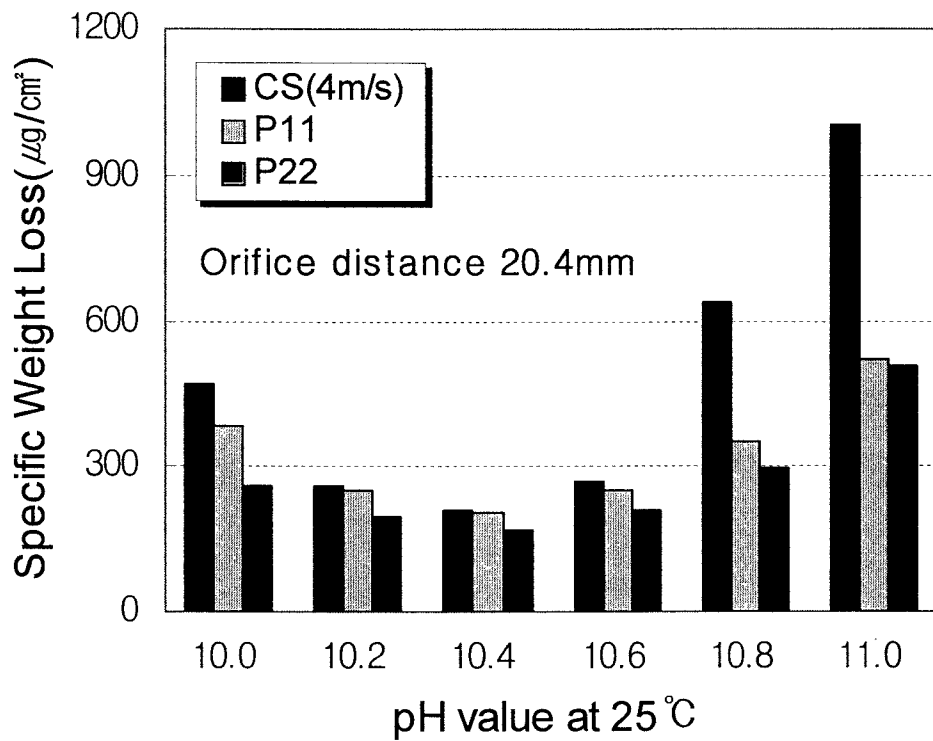


Fig. 3-3-22 Weight loss of the specimens of carbon steel and low-alloy steel at 20.4 mm from the orifice under the flow velocity of 4 m/sec in the pH range of 10~11 controlled with LiOH at 130°C during 500 hours, particularly, dependent on the material composition.

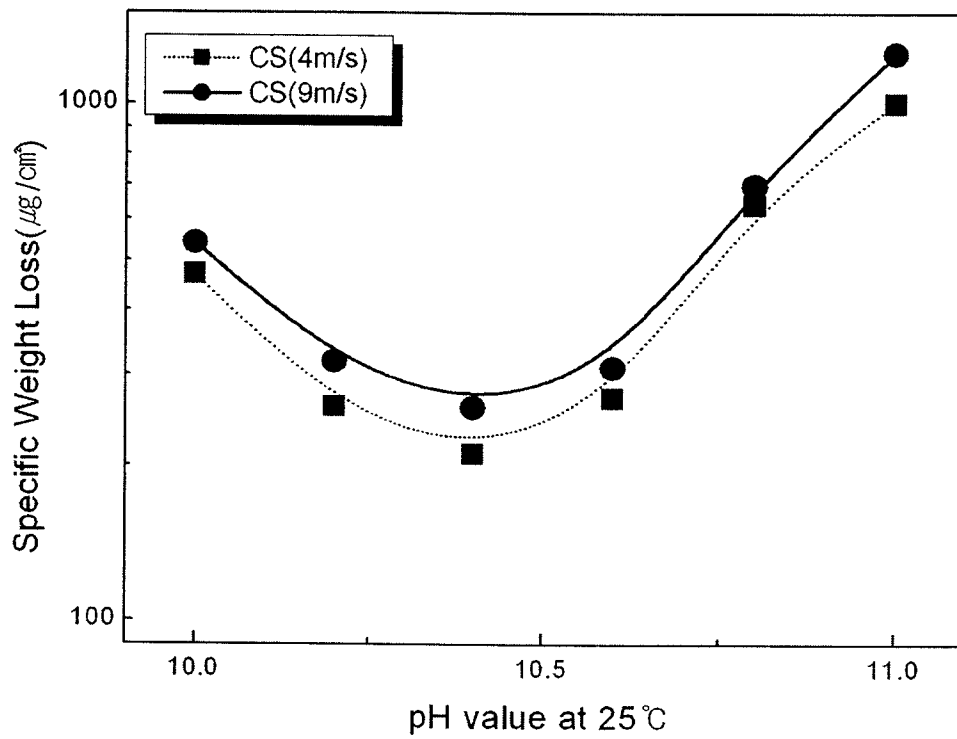


Fig. 3-3-23 Weight loss of the specimens of carbon steel and low-alloy steel at 20.4 mm from the orifice under the flow velocities of 4 m/sec and 9 m/sec in the pH range of 10~11 controlled with LiOH at 130°C during 500 hours, particularly, dependent on pH at 25°C.

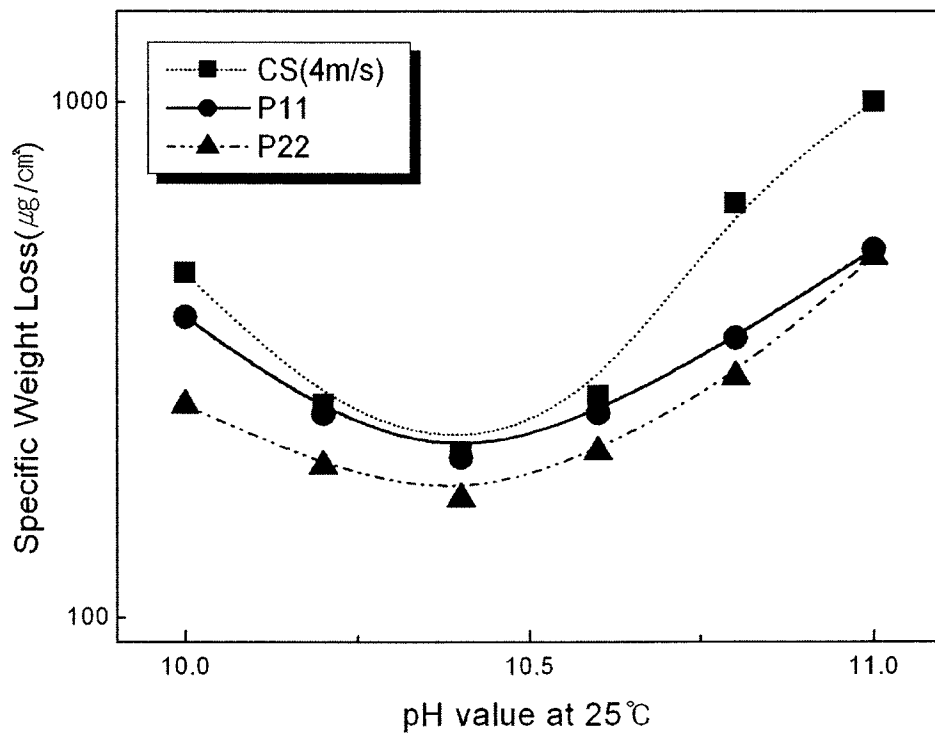


Fig. 3-3-24 Weight loss of the specimens of carbon steel and low-alloy steel at 20.4 mm from the orifice under the flow velocity of 4 m/sec in the pH range of 10~11 controlled with LiOH at 130°C during 500 hours, particularly, dependent on pH at 25°C and the material.

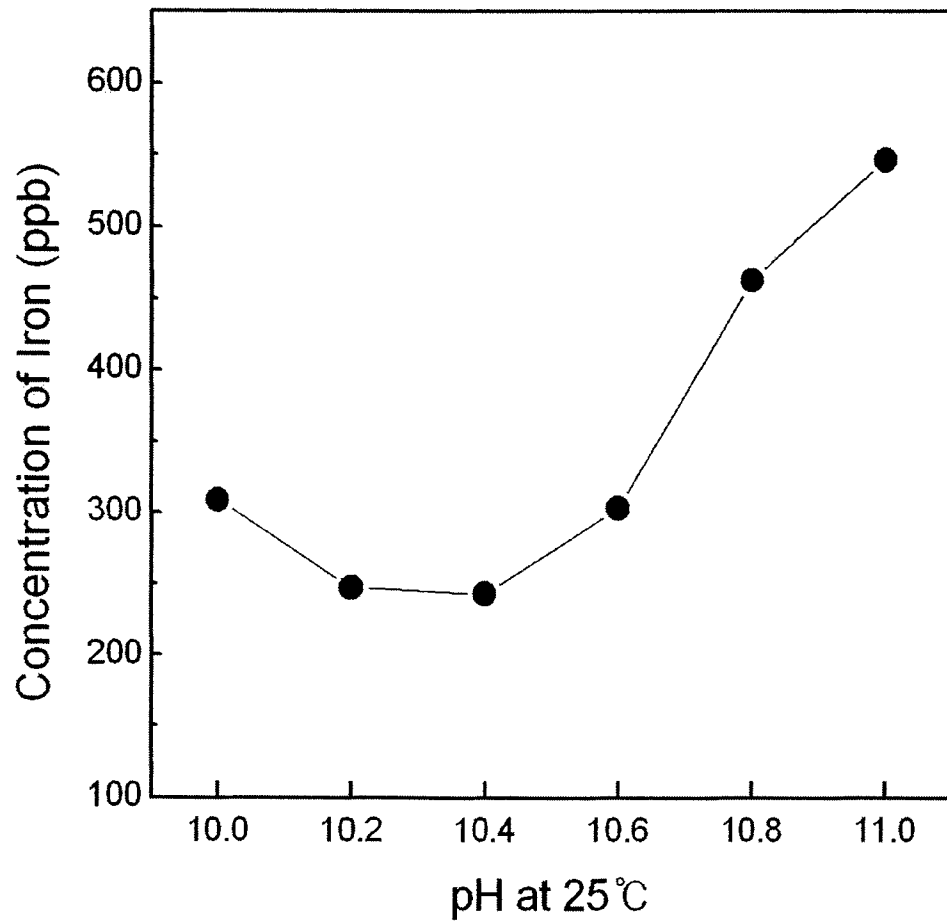


Fig. 3-3-25 Final concentration of the soluble iron species dissolved in the aqueous solution of the test loop at the pH range of 10~11 controlled with LiOH at 130°C during 500 hours, particularly.

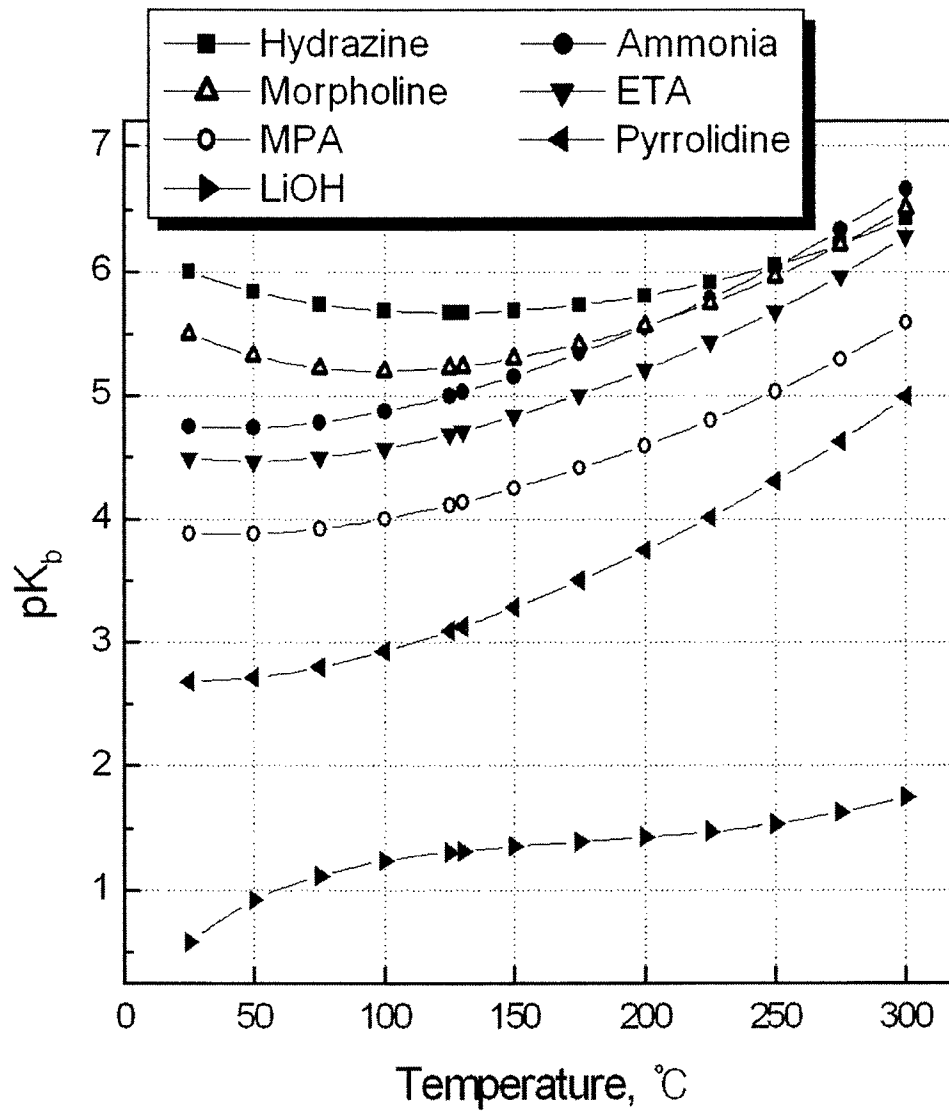


Fig. 3-3-26 The base strengths(K<sub>b</sub>) of seven chemical species thermodynamically calculated with the concentration of 10 ppm.

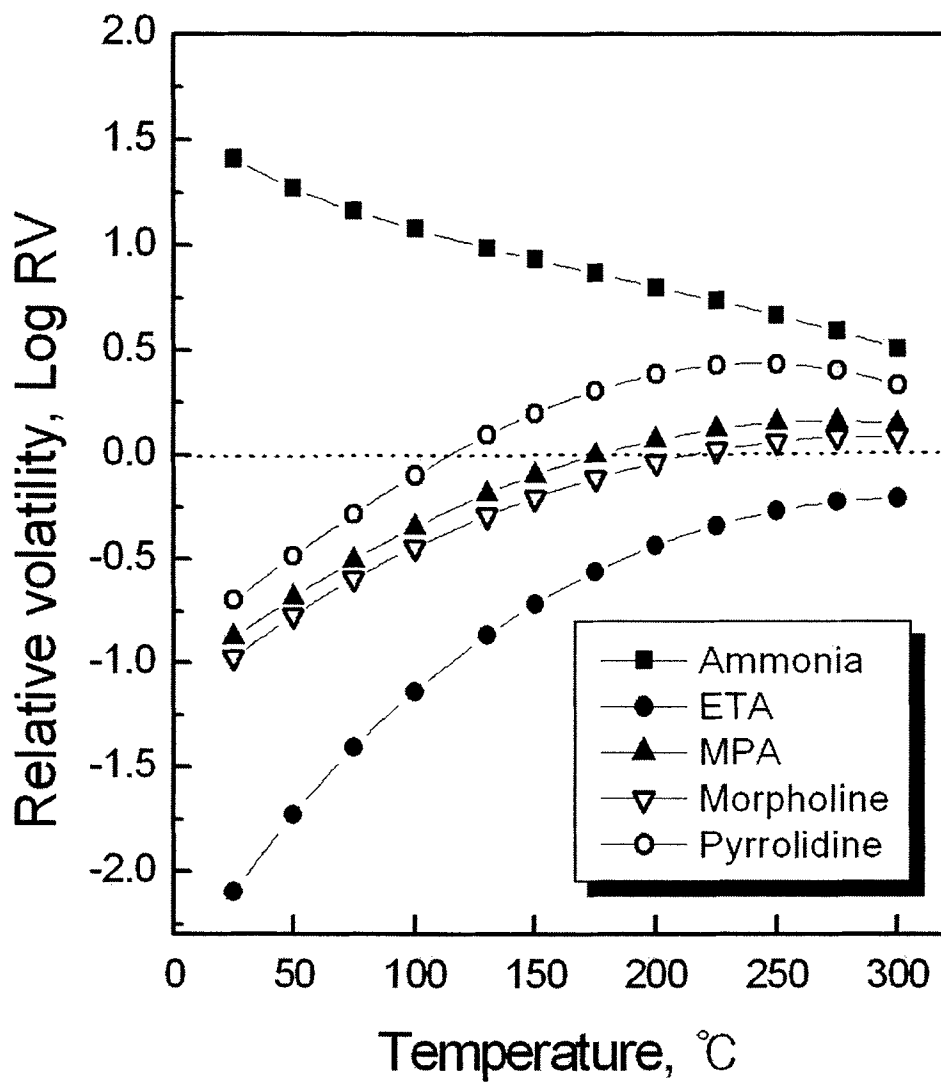


Fig. 3-3-27 Relative volatilities(RV) of ammonia, morpholine, ETA, MPA and pyrrolidine thermodynamically calculated with the concentration of 10 ppm.

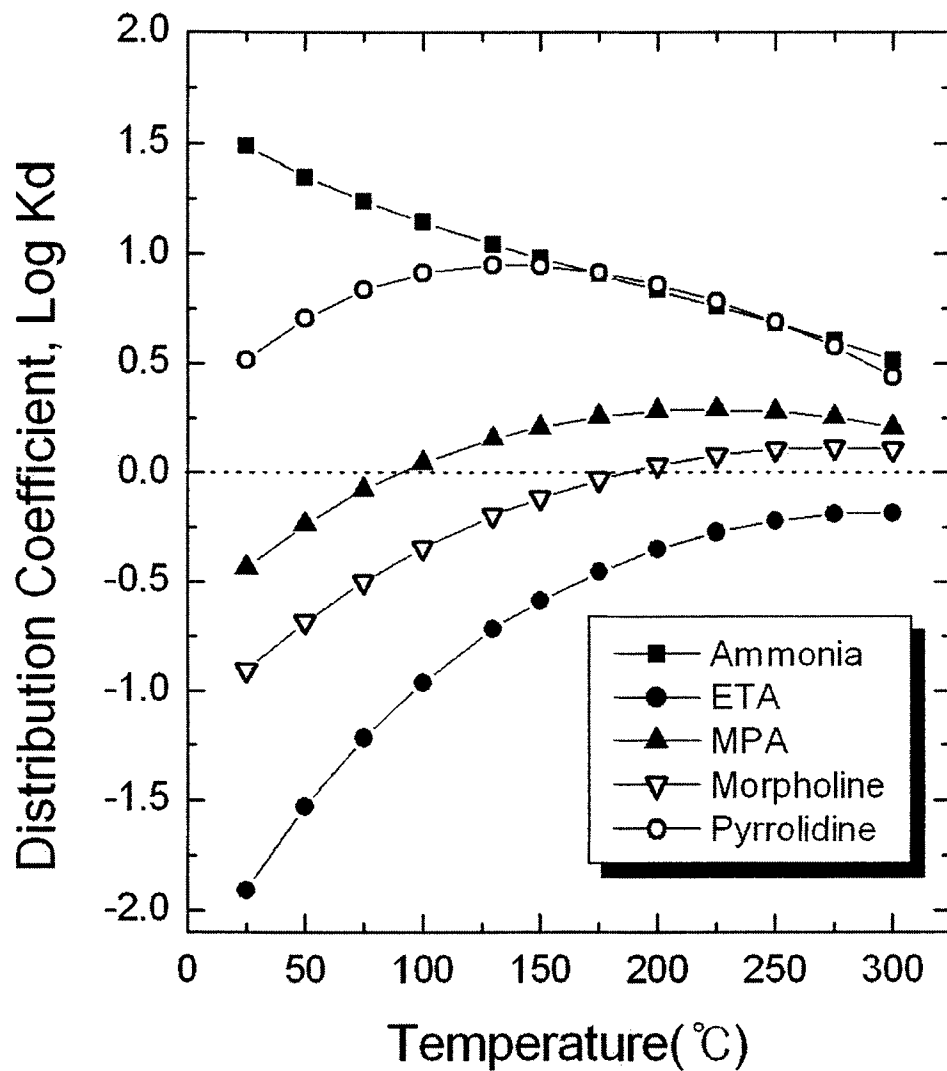


Fig. 3-3-28 The distribution coefficients( $K_d$ ) of ammonia, morpholine, ETA, MPA and pyrrolidine thermodynamically calculated with the concentration of 10 ppm.

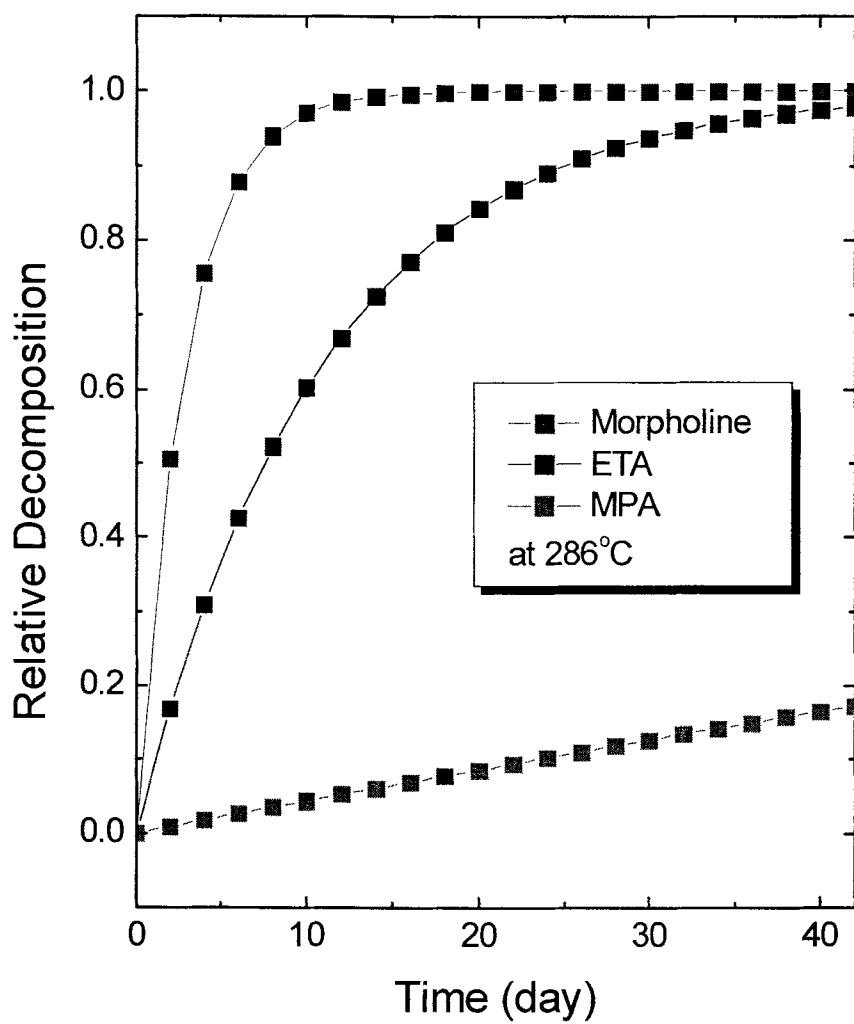


Fig. 3-3-29 Decomposition rates of morpholine, ETA and MPA at 286°C, plotted from the data in Reference[3-3-2].



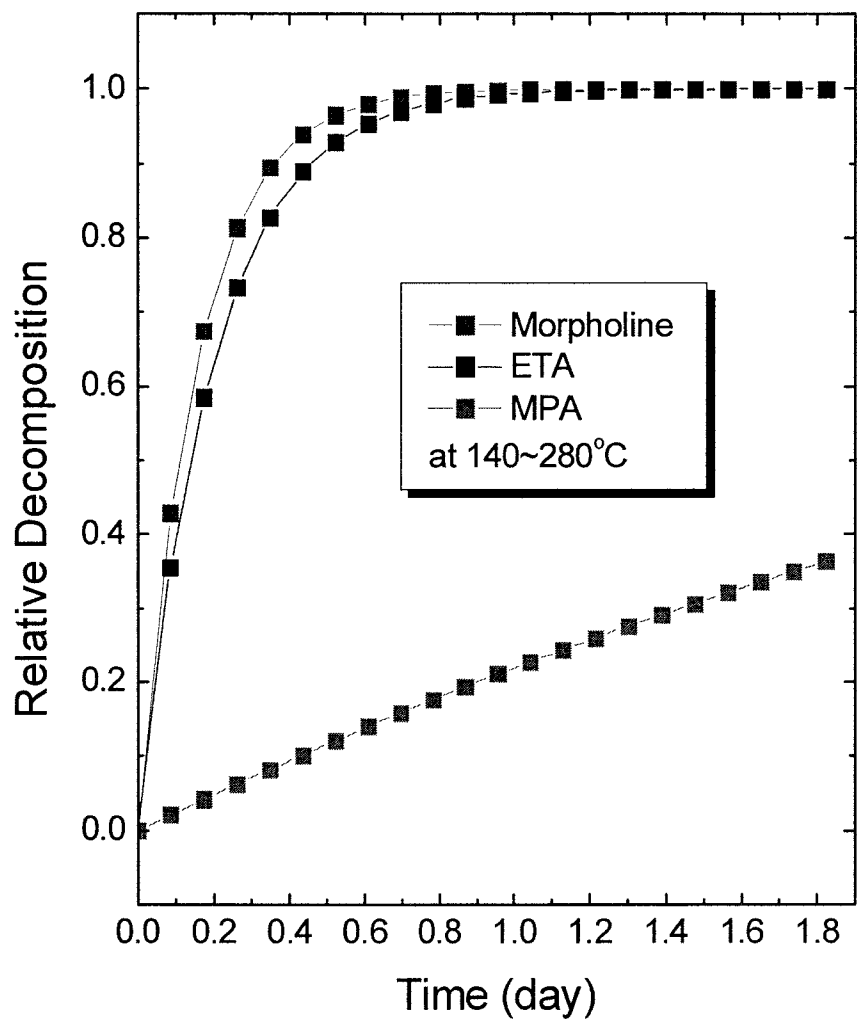


Fig. 3-3-30 Decomposition rates of morpholine, ETA and MPA in the temperature range of 140~280°C, plotted from the data in Reference[3-3-2].

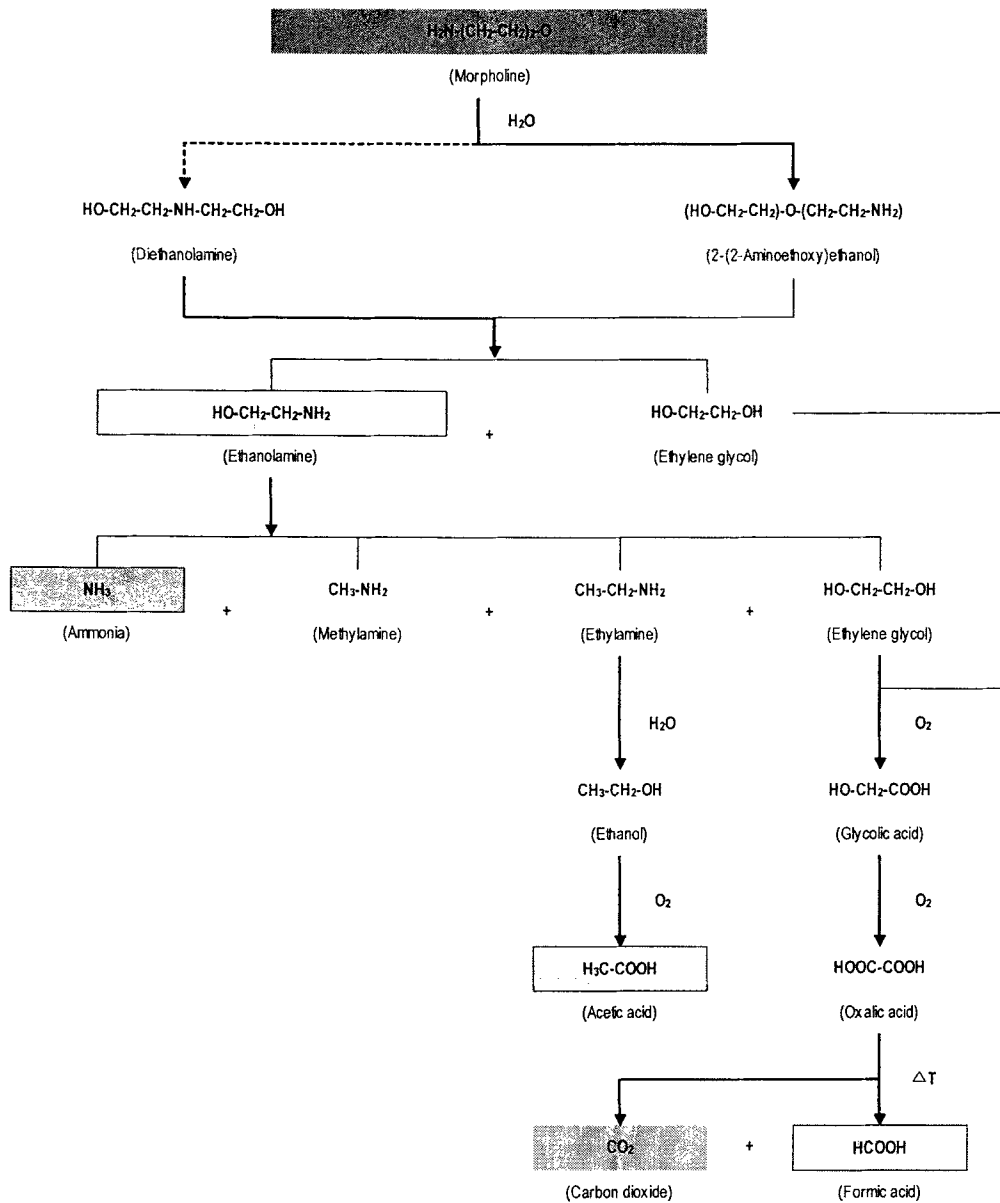


Fig. 3-3-31 Decomposition of morpholine proposed in Reference[3-3-2].

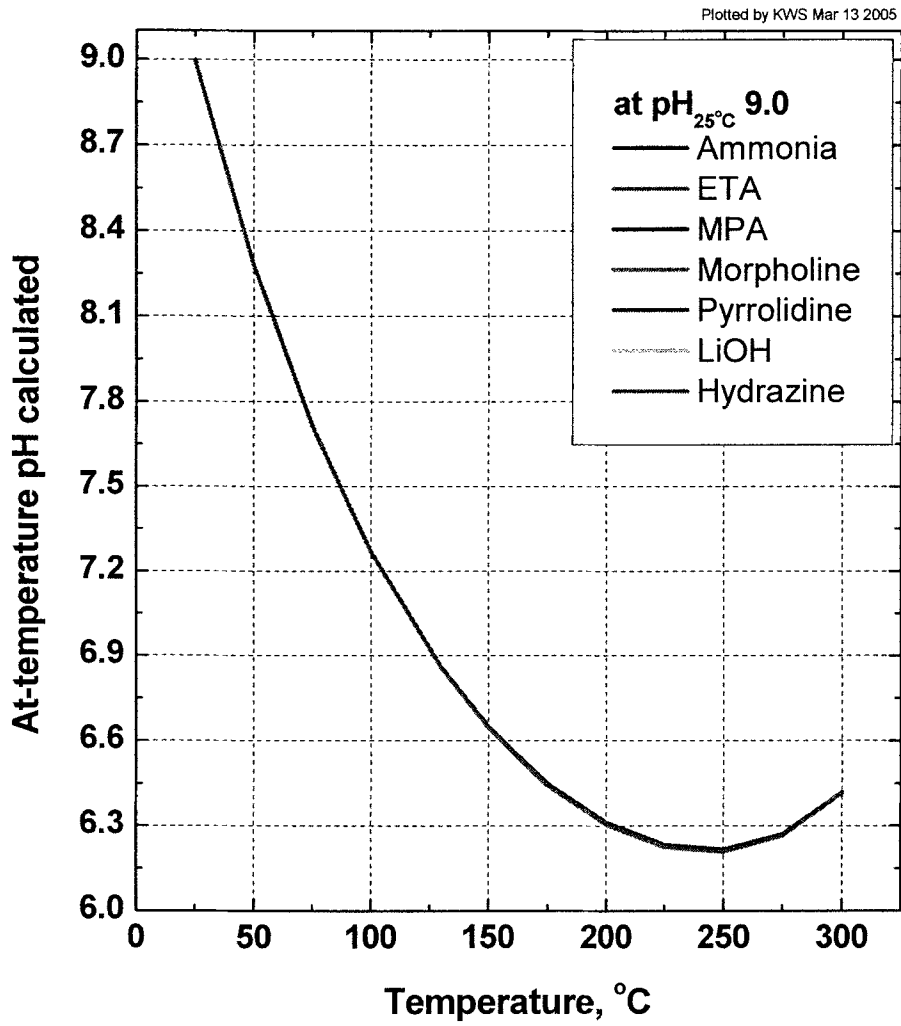


Fig. 3-3-32 At-temperature pHs of the pH controlling agents when the pH at 25°C is 9.0.

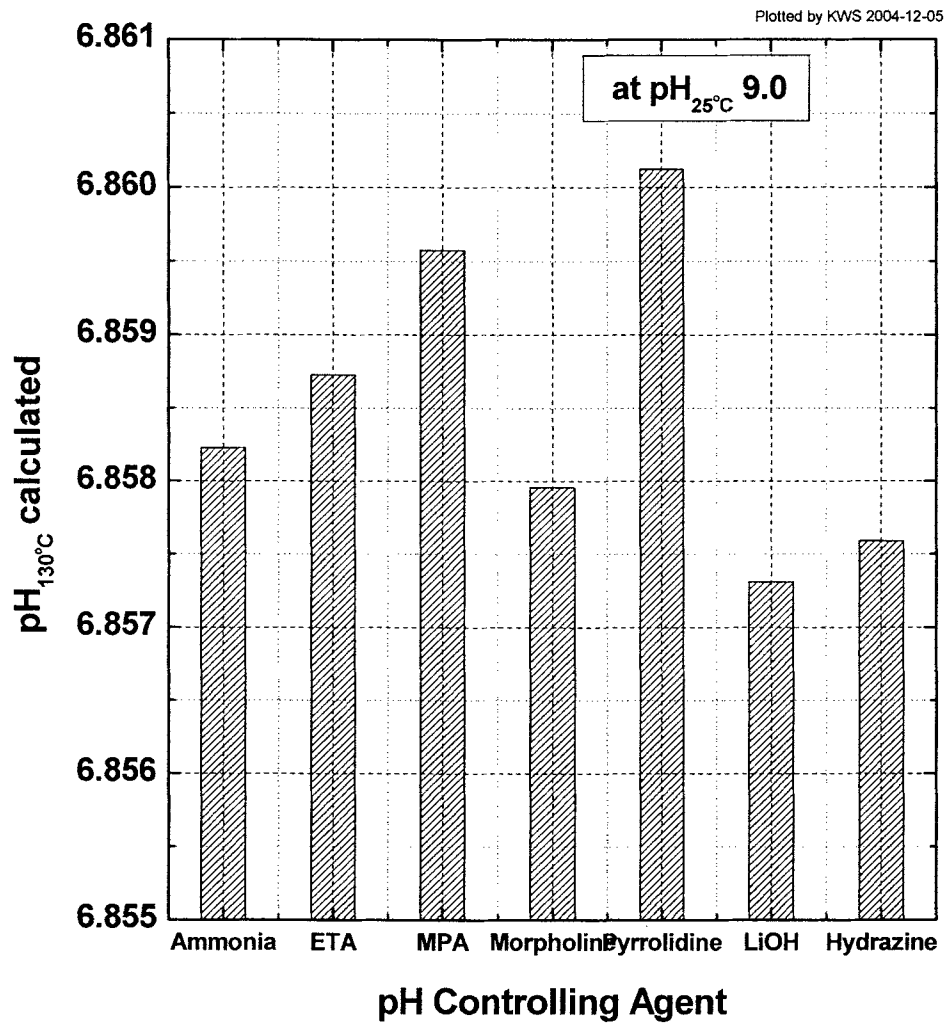


Fig. 3-3-33 pHs at 130°C of the pH controlling agents when the pH at 25°C is 9.0

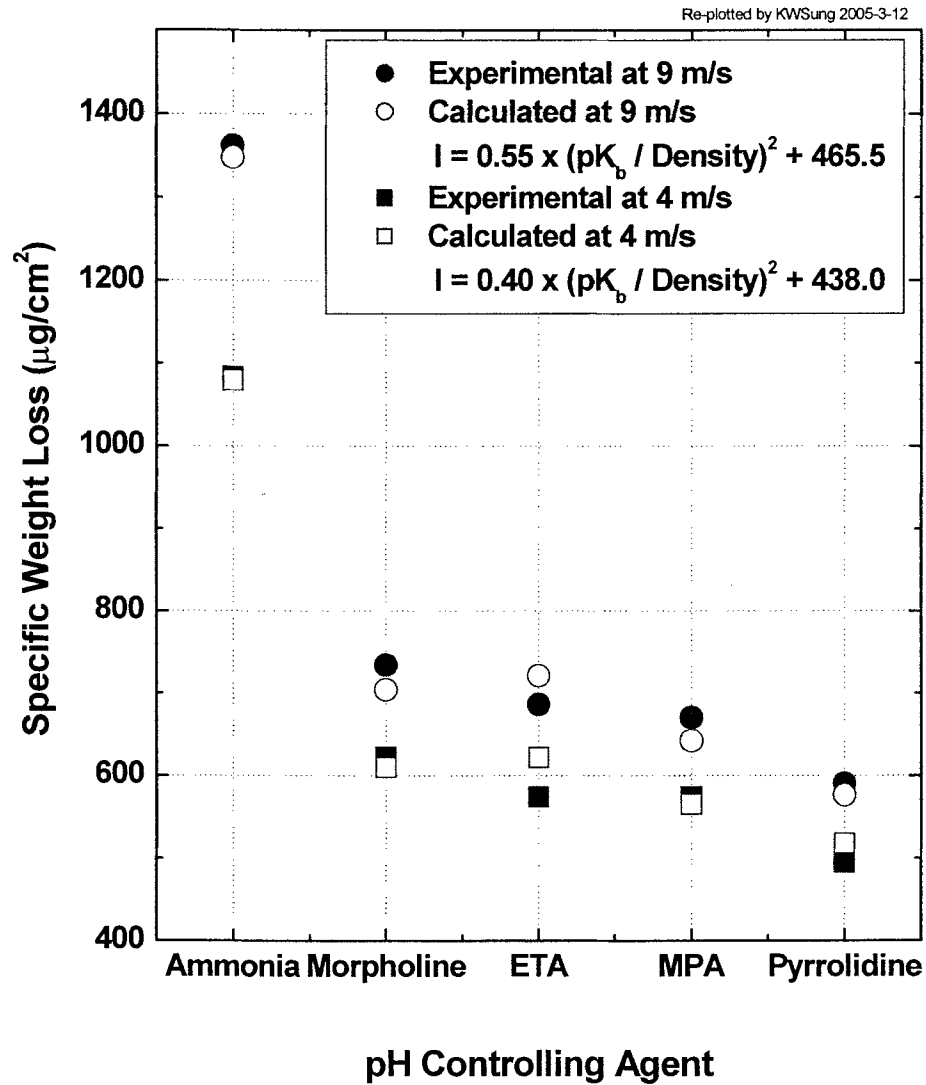


Fig. 3-3-34 Experimental specific weight loss of the carbon steel specimen at  $\text{pH}_{130^\circ\text{C}}$  of 6.78 controlled with five pH-controlling agents in de-oxygenated aqueous solution under flow velocity of 4 and 9 m/sec at  $130^\circ\text{C}$ , including the regressively calculated specific weight loss.

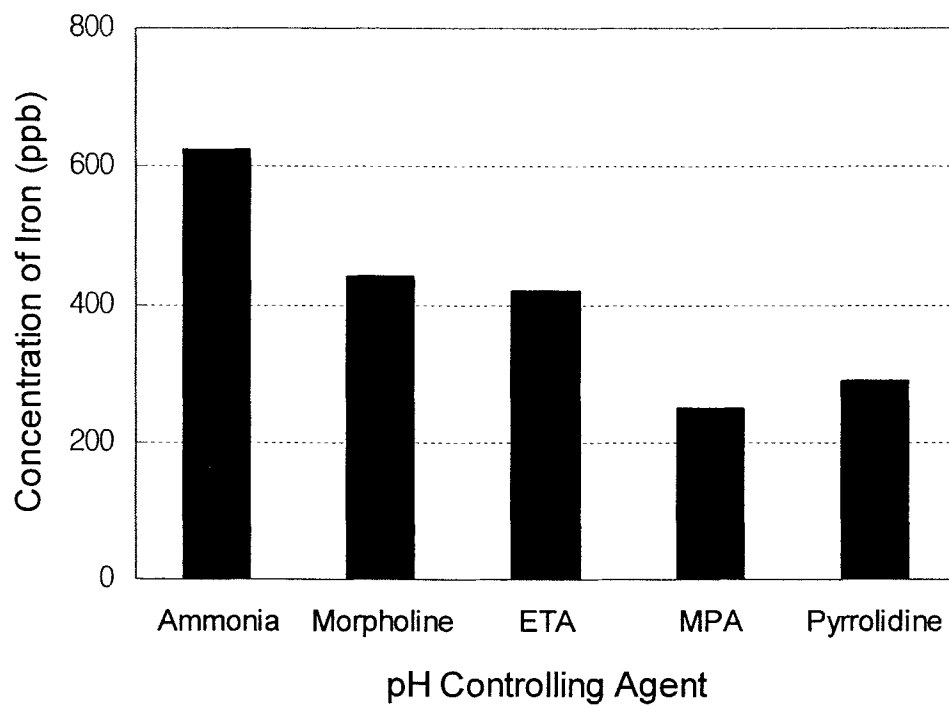


Fig. 3-3-35 Final concentration of the soluble iron species dissolved in the aqueous solution of the test loop at the  $\text{pH}_{130^\circ\text{C}}$  of 6.78 controlled with five pH controlling agents at  $130^\circ\text{C}$  during 500 hours, particularly.

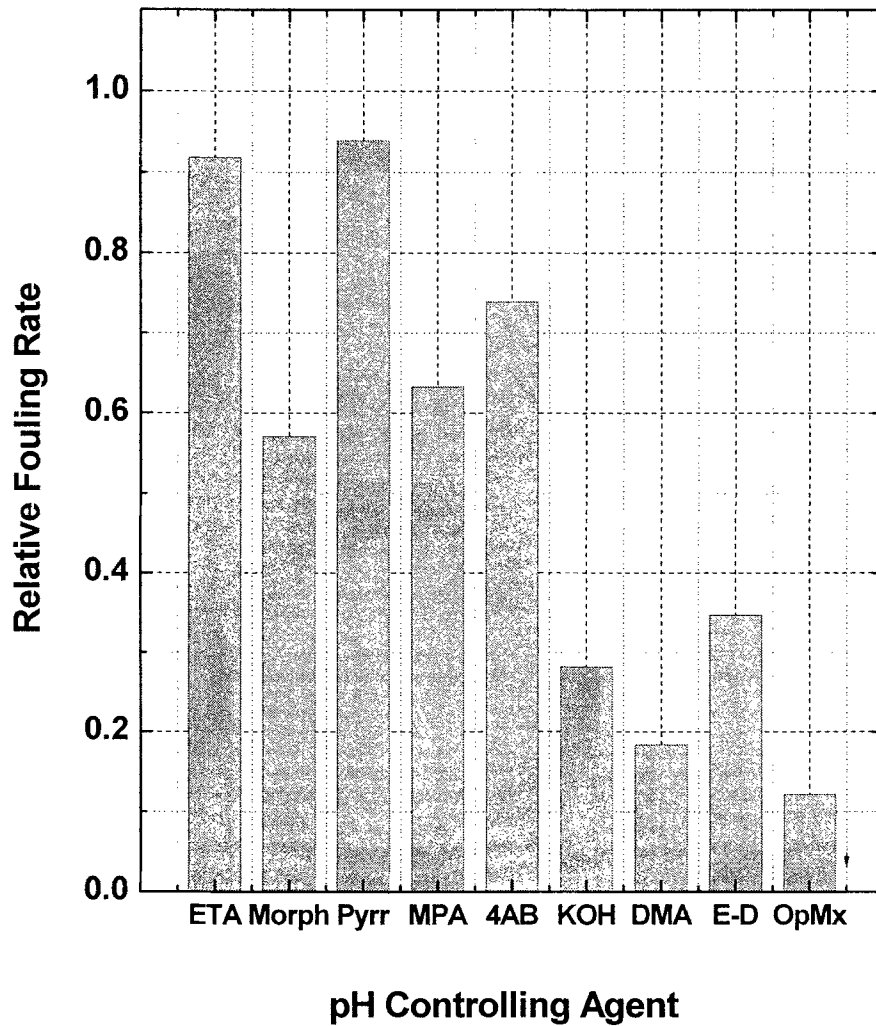


Fig. 3-3-36 Relative(to an arbitrary and historical fouling rate database) tube bundle fouling rate of magnetite particles for various water treatment chemicals. ETA = ethanolamine; Morph = morpholine; Pyrr = pyrrolidine; MPA = methoxypropylamine; 4AB = 4 aminobutanol; DMA= dimethylamine; Opt. Mix = optimized mixture of alternative amines(currently proprietary information), replotted from reference[3-3-3].

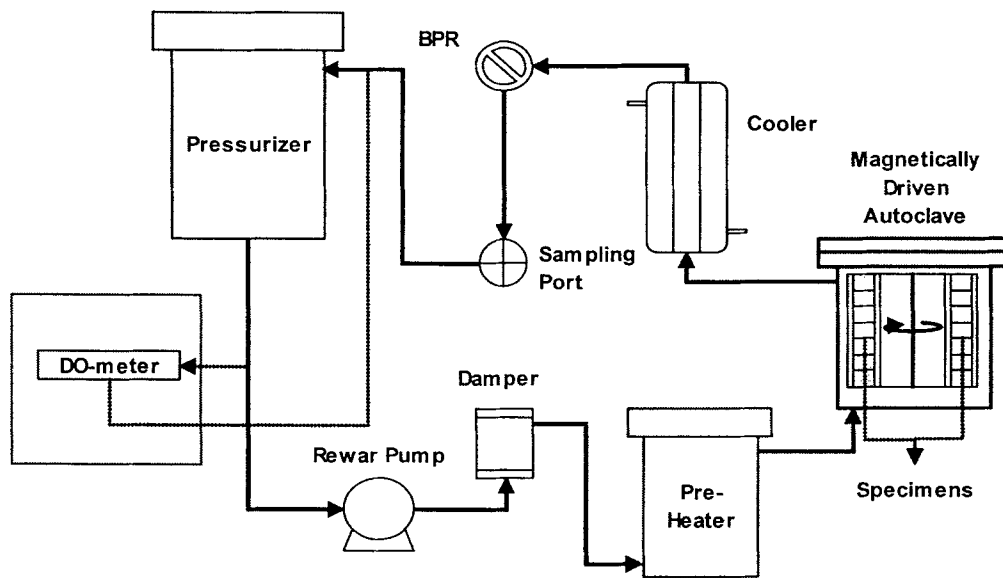


Fig. 3-3-37 Schematic diagram of High Temperature Magnetically Driven Autoclave System used.



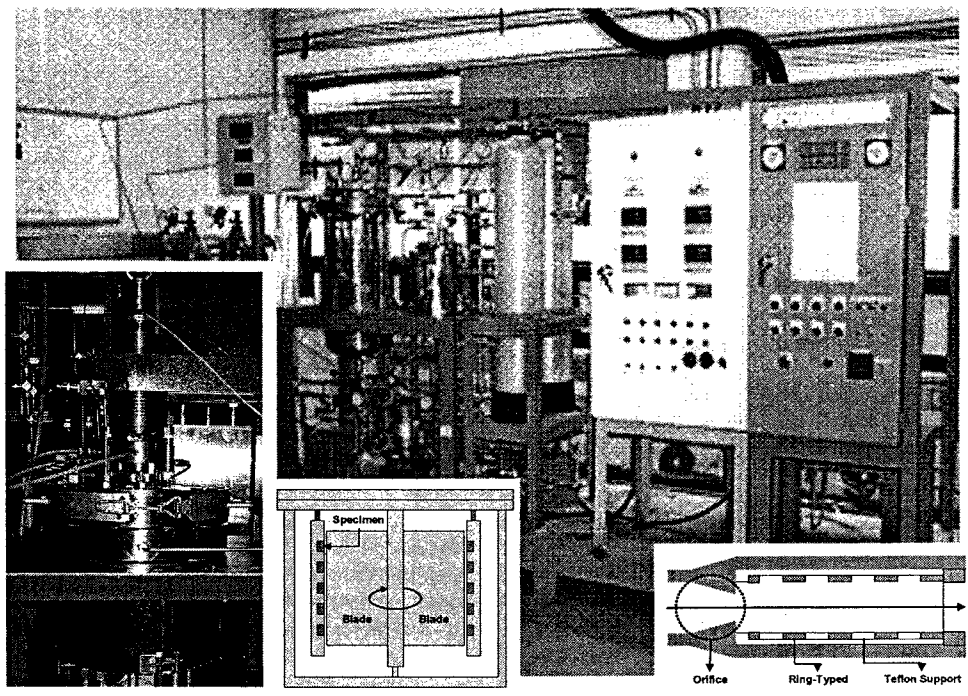


Fig. 3-3-38 Photograph of Erosion-Corrosion Test Loop, including High Temperature Autoclave System.

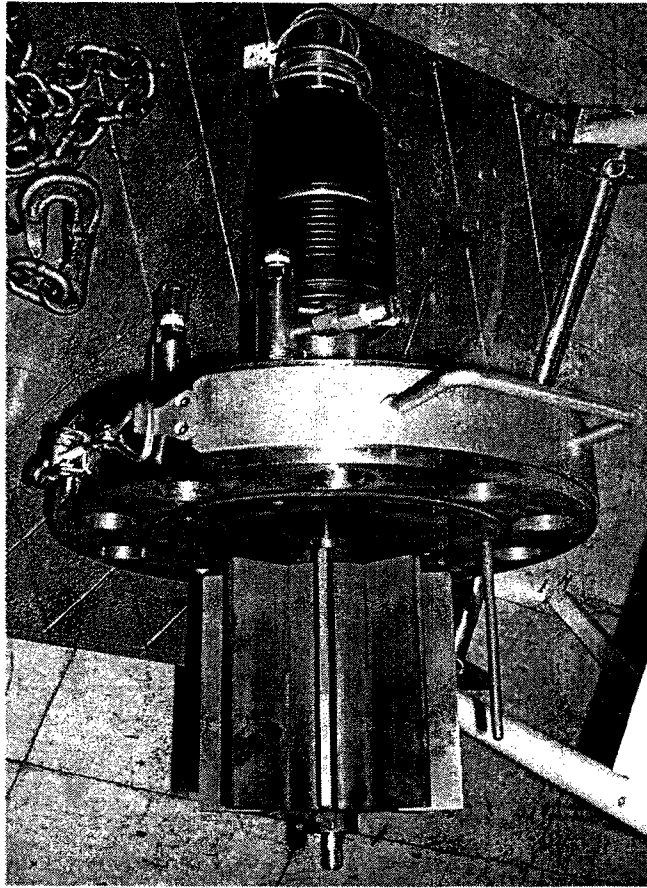


Fig. 3-3-39 Photograph of the rotating blade and the specimen bundle in High Temperature Autoclave System.

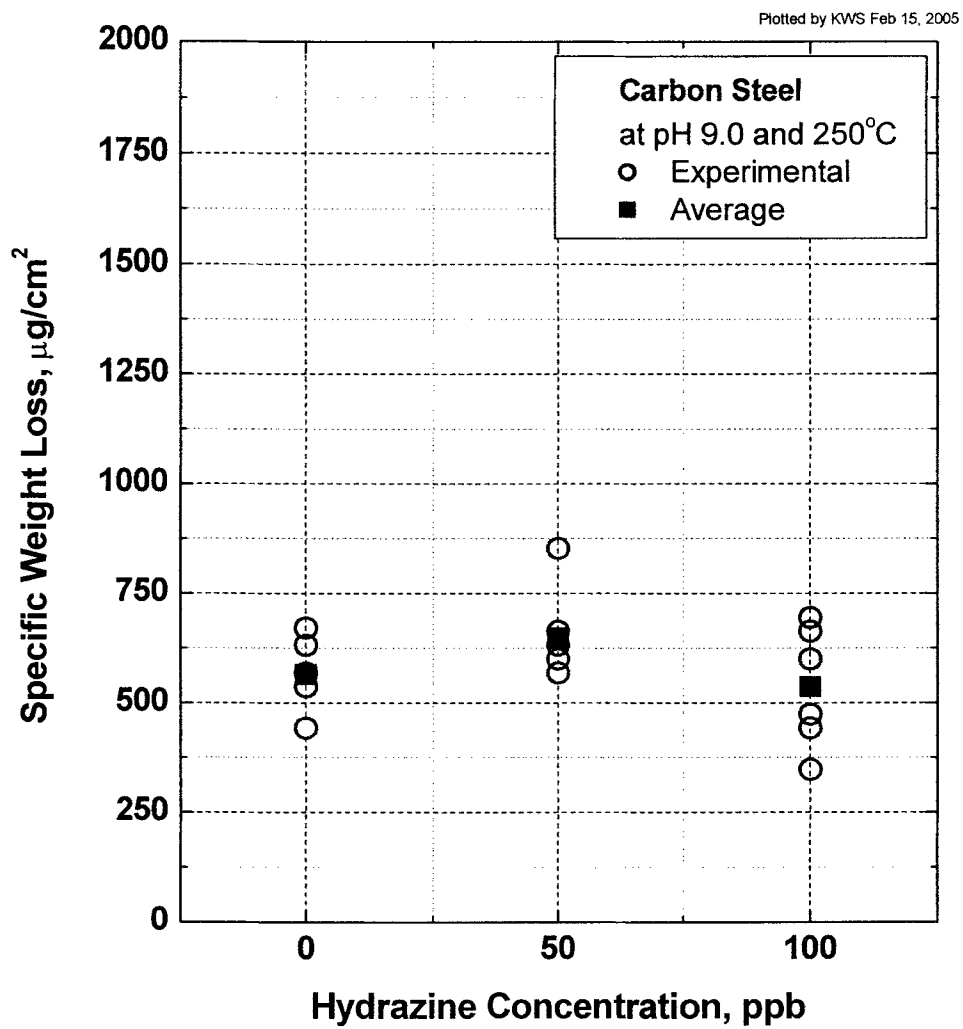


Fig. 3-3-40 Hydrazine concentration dependency on FAC of carbon steel(A106 Gr. B) after 500 hour tests at 250°C in de-oxygenated solution(DO < 2 ppb) of pH<sub>25°C</sub> 9.0 with ammonia.

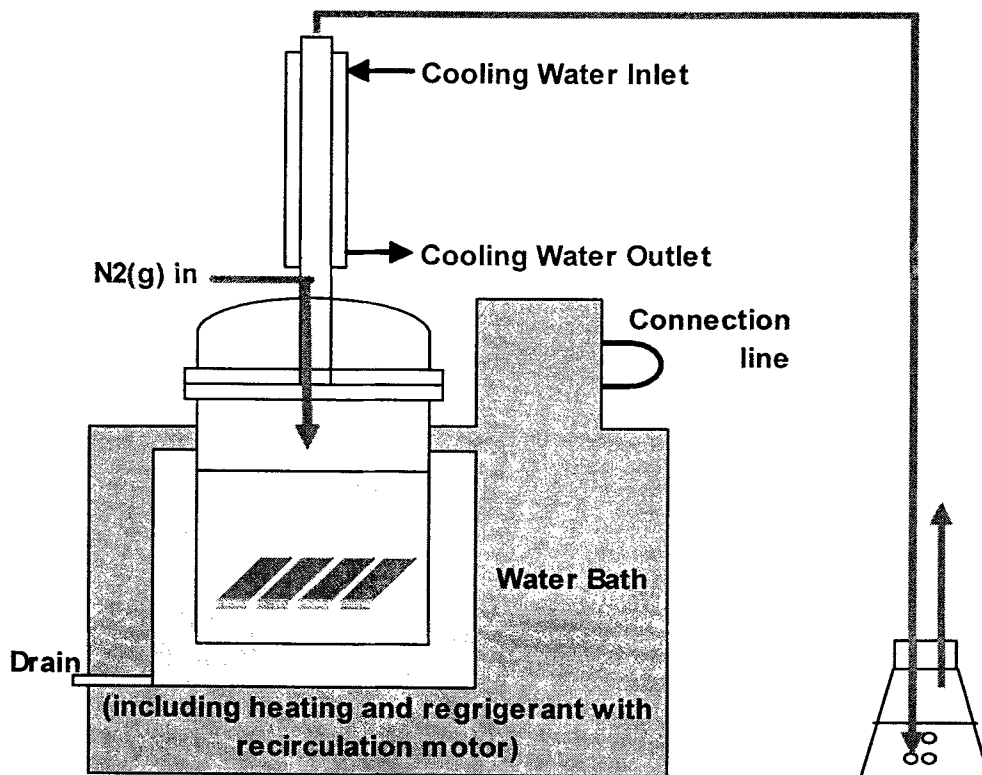


Fig. 3-3-41 Schematic diagram of a doping apparatus.

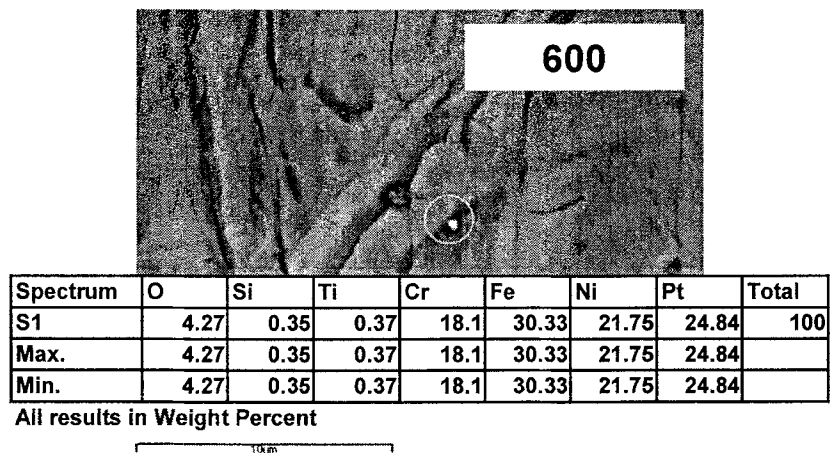
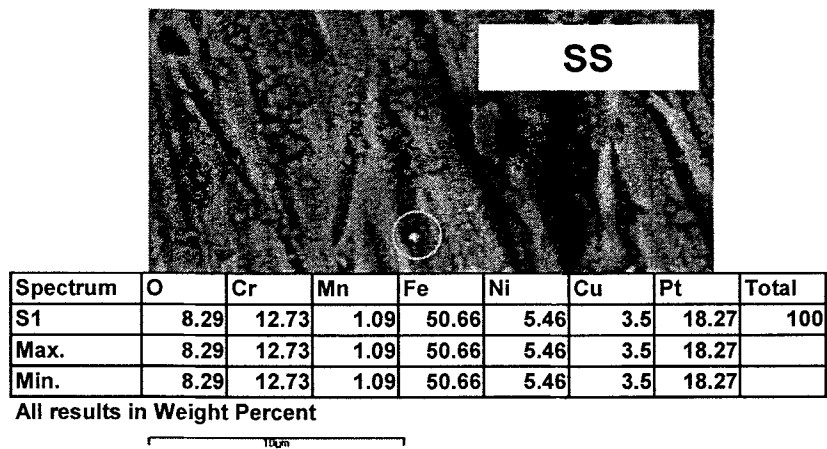
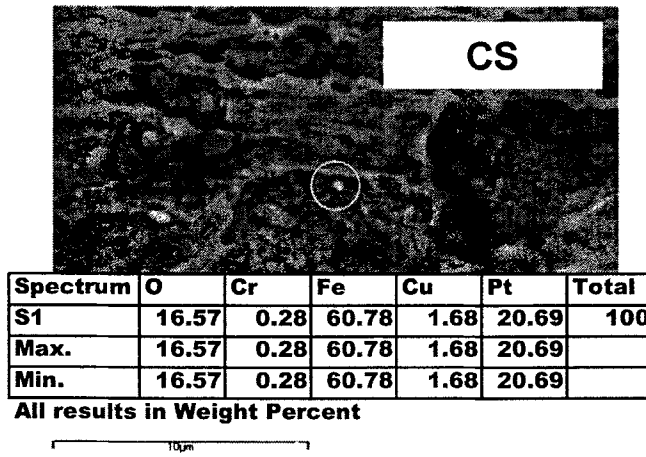


Fig. 3-3-42 XPS-EDX(x 5000) of a platinum cluster(a white point in the yellow circle) doped on the surface of each specimen of carbon steel, stainless steel and alloy 600 TT after 24 hour-water bathing at 80°C.

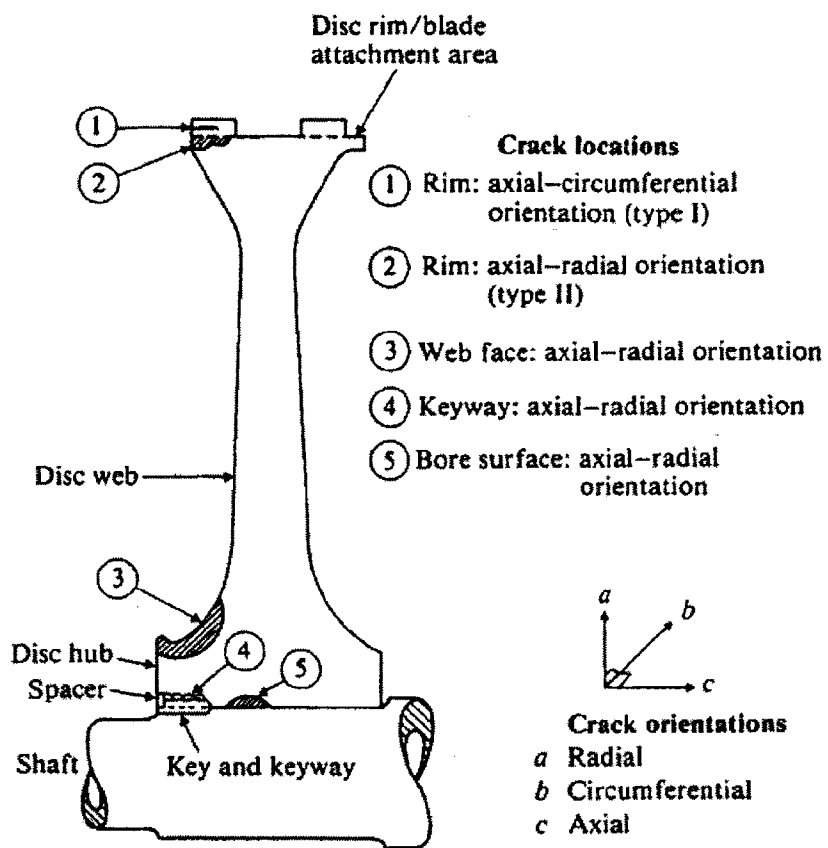


Fig. 3-3-43 Schematic showing typical locations and orientations of cracks in various U. S. low-pressure rotor disks.

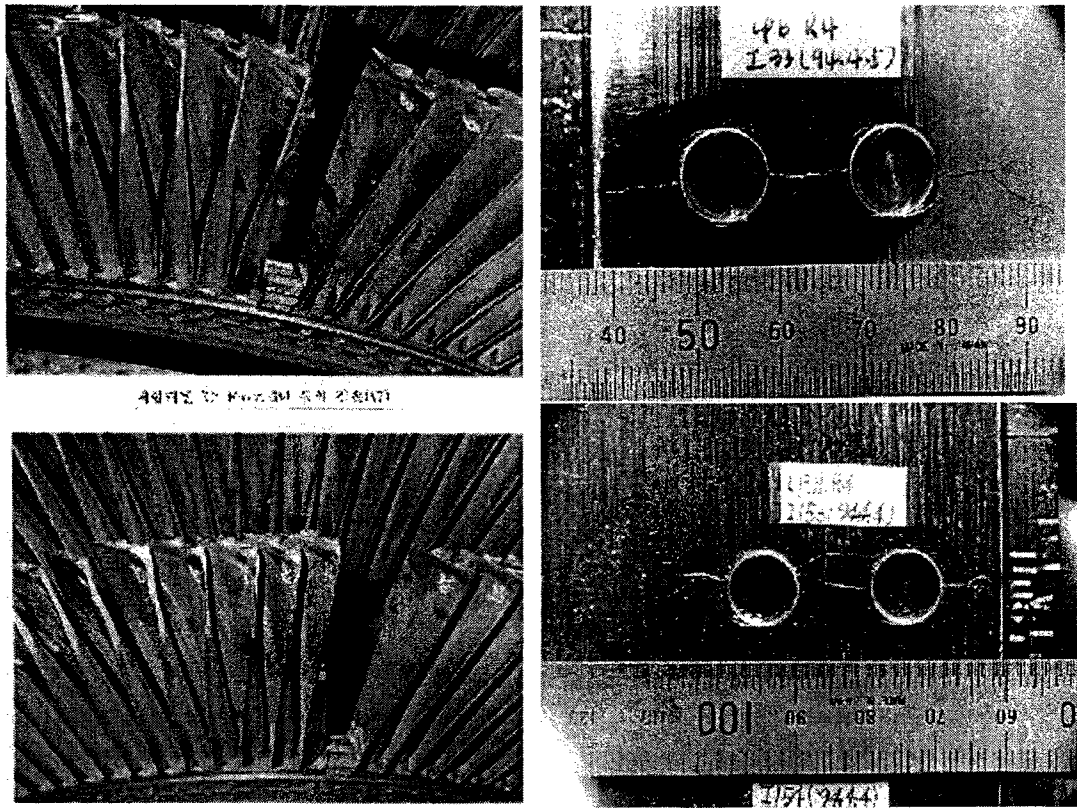


Fig. 3-3-44 Example of turbine components failures in local plants.

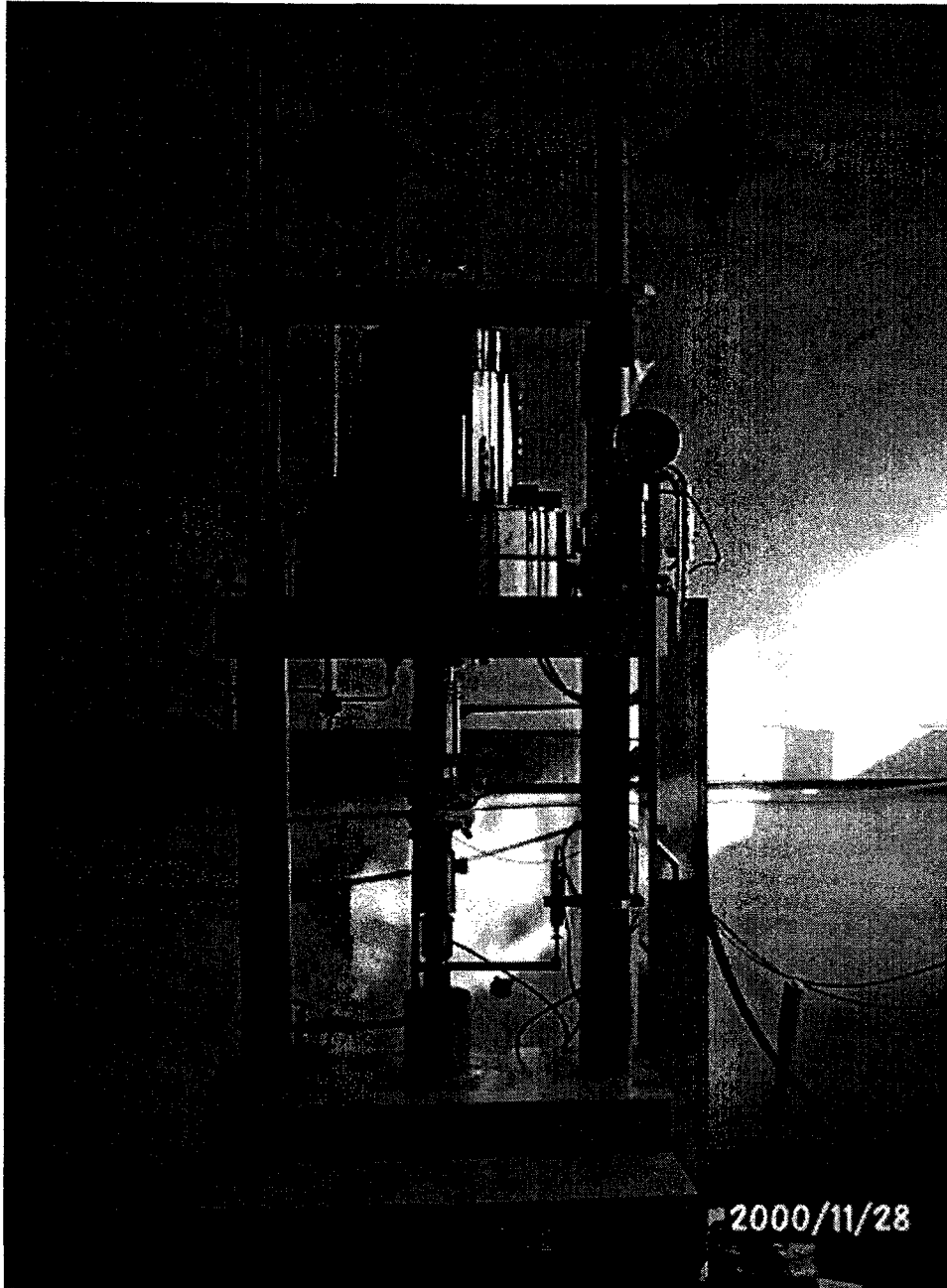


Fig. 3-3-45 CERT apparatus for SCC tests.



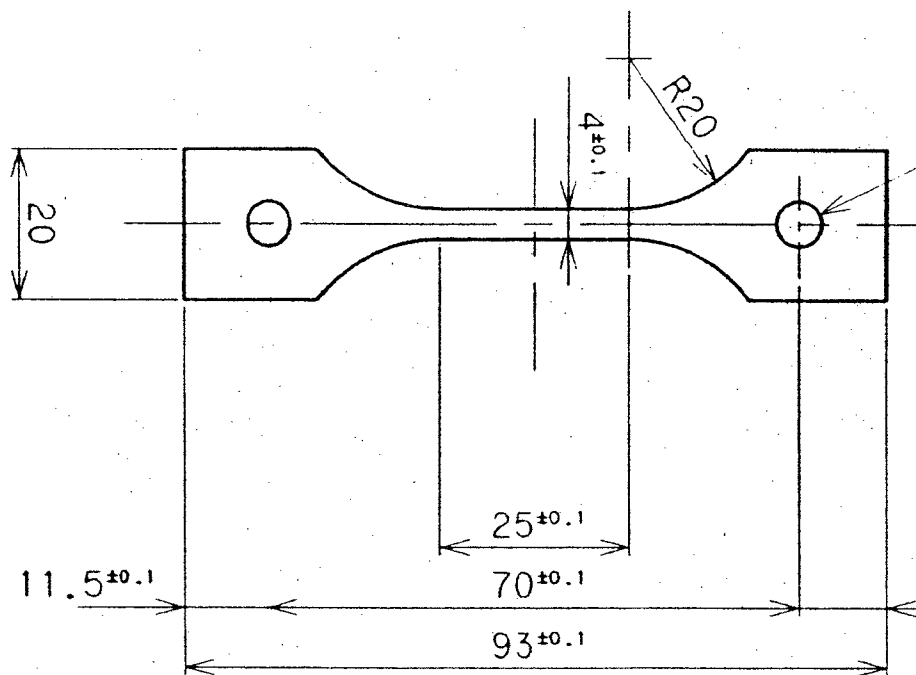


Fig. 3-3-46 Geometry of CERT test specimen.

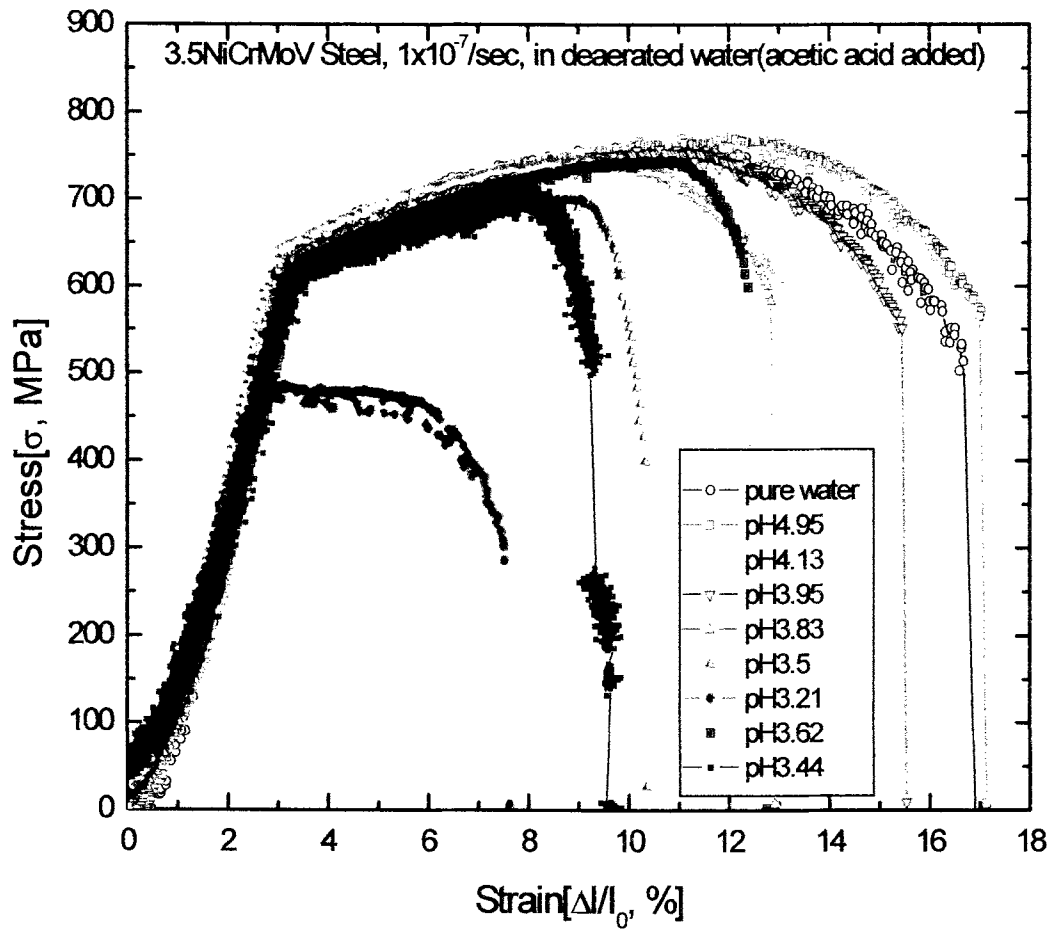


Fig. 3-3-47 Effects of pH(acetic acid) on Stress-strain curves of turbine steels tested in water at 150°C.

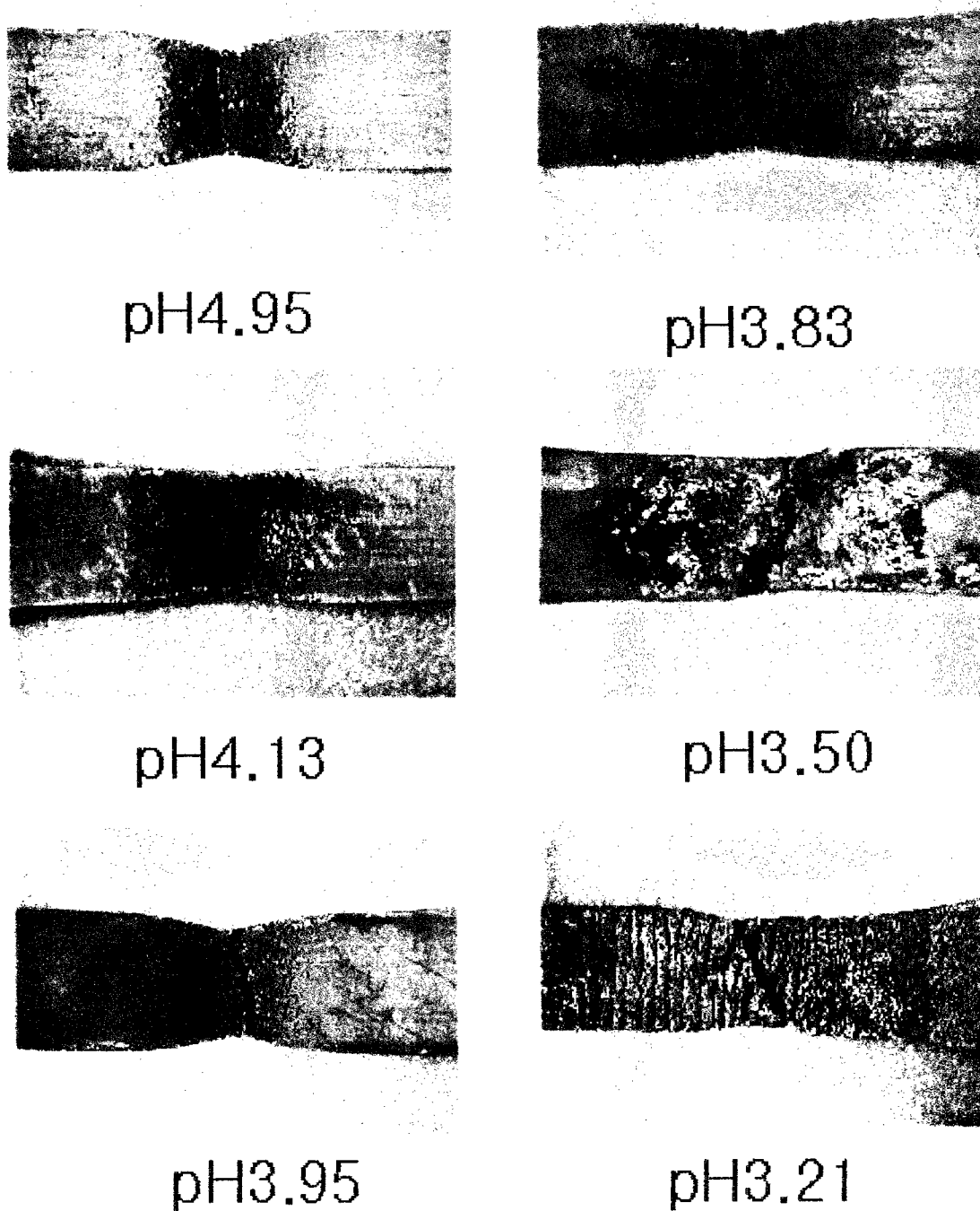


Fig. 3-3-48 Effects of pH(acetic acid) on the failure morphology of turbine steels tested in water at 150°C.

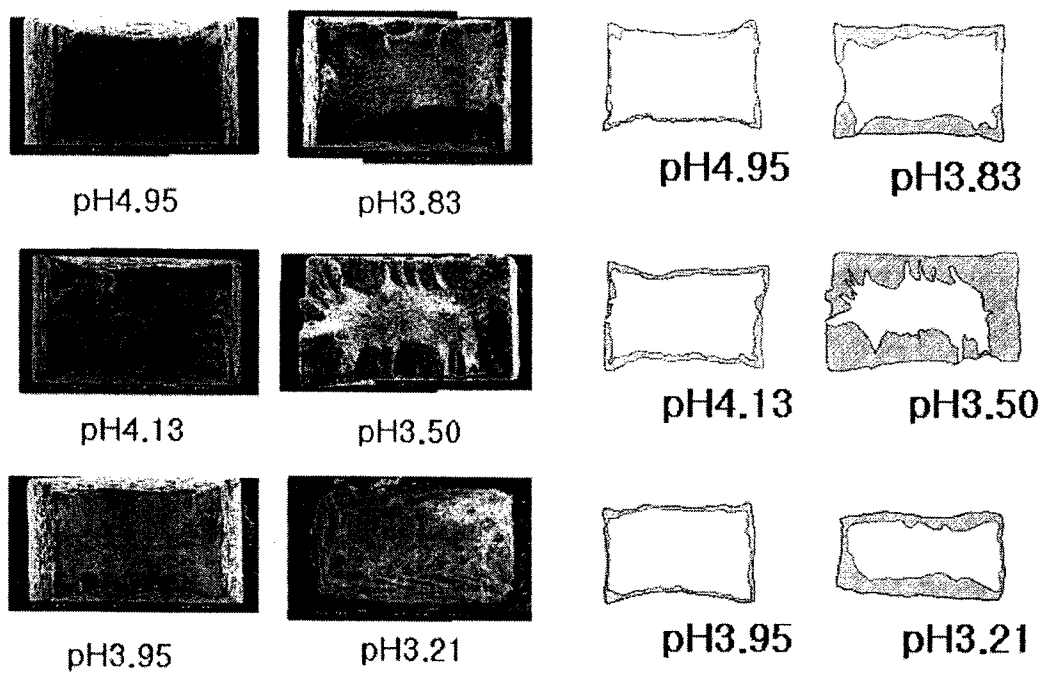


Fig. 3-3-49 Effects of pH(acetic acid) on the morphology of fracture surfaces of turbine steels tested in water at 150°C.

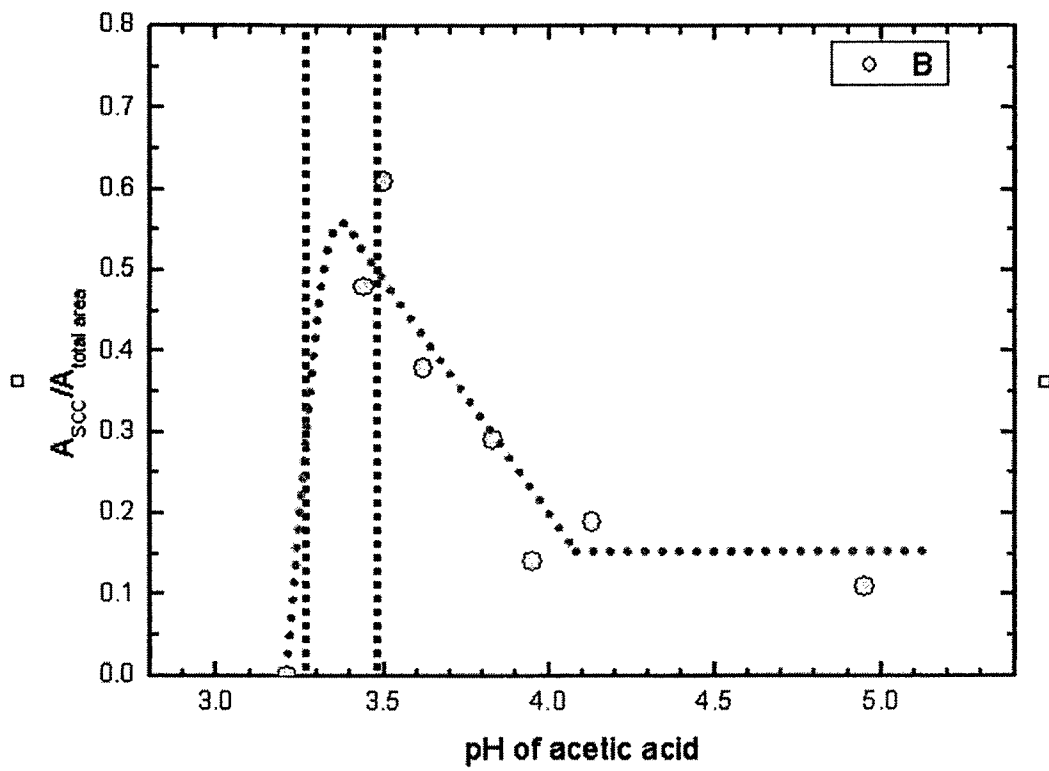


Fig. 3-3-50 Effects of pH(acetic acid) on the SCC ratio in fracture surfaces of turbine steels tested in deaerated water at 150°C.

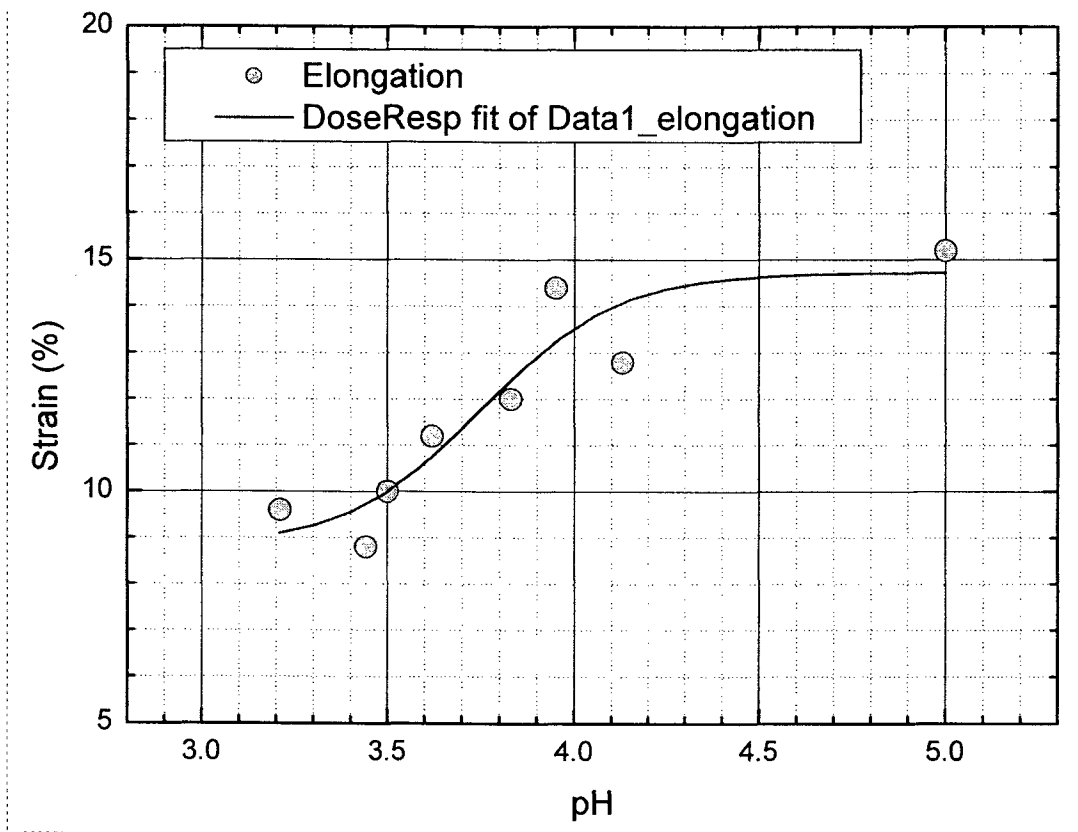


Fig. 3-3-51 Effects of pH(acetic acid) on the elongation of turbine steels tested in deaerated water at 150°C.

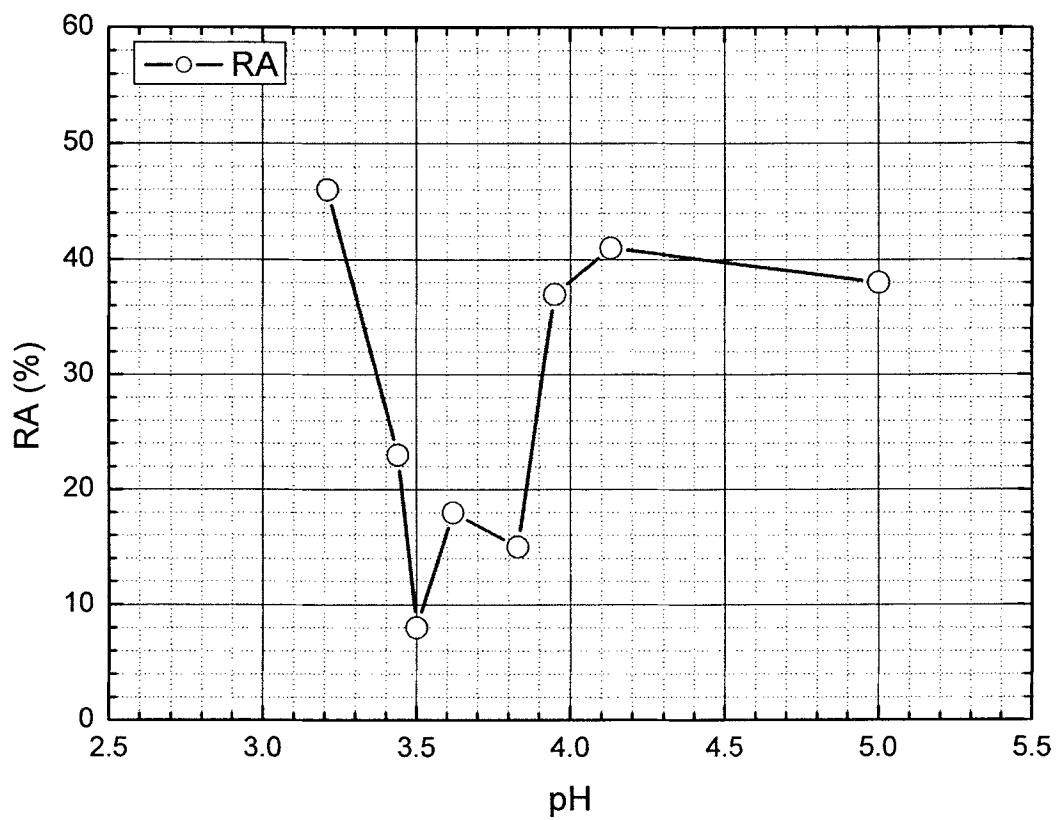


Fig. 3-3-52 Effects of pH(acetic acid) on the reduction in area(%) of turbine steels tested in deaerated water at 150°C.

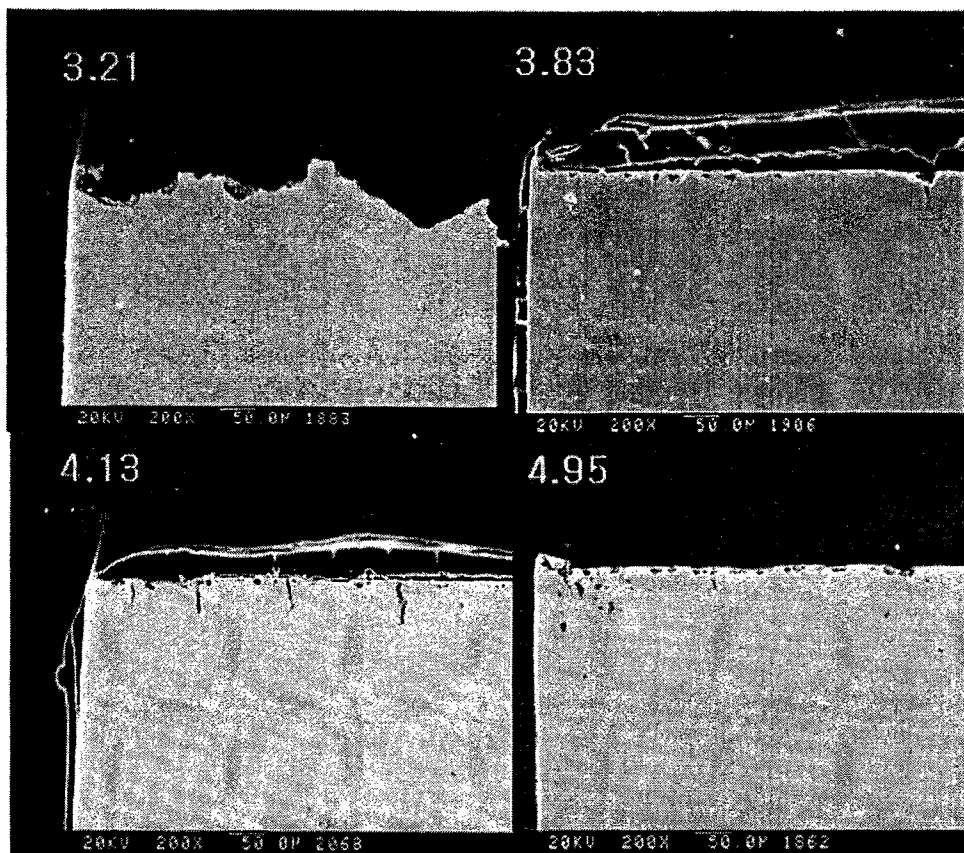


Fig. 3-3-53 Cracking morphologies as a function of solution pH in deaerated water at 150°C (pH control: acetic acid).



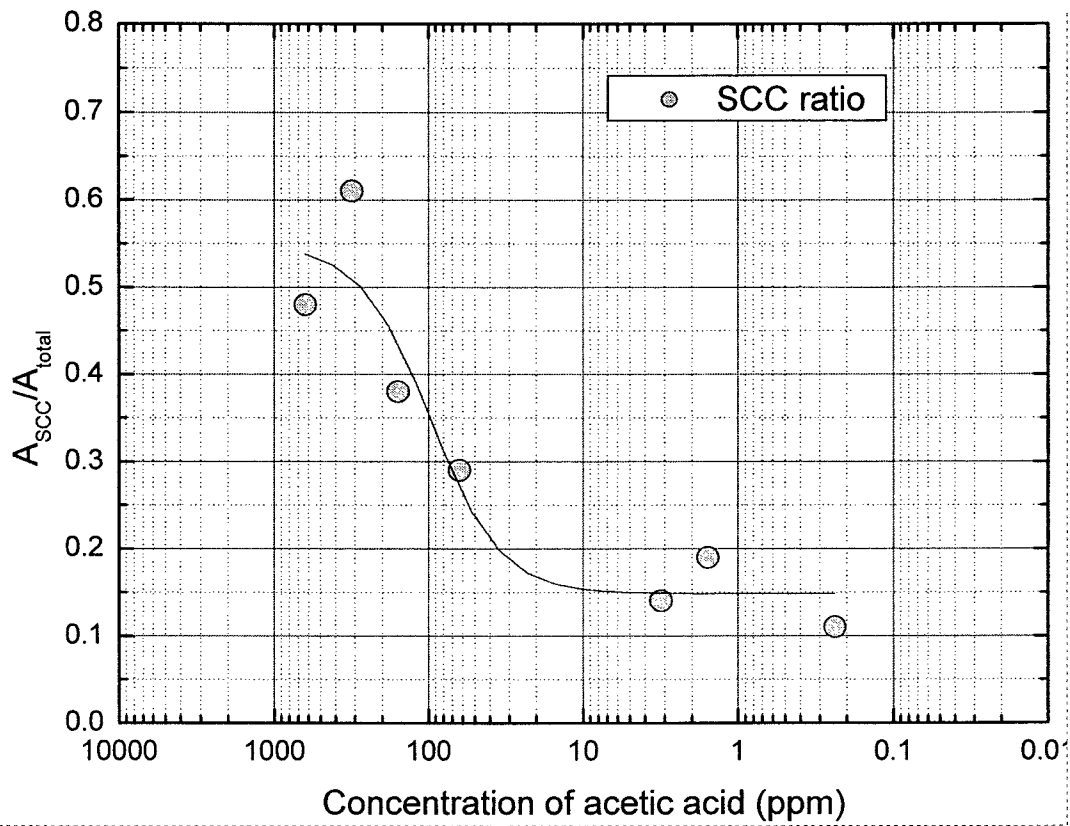


Fig. 3-3-54 Reduction in area(%) of turbine steels tested in deaerated water at 150°C as a function of acetic acid concentration(ppm, pH control: acetic acid).

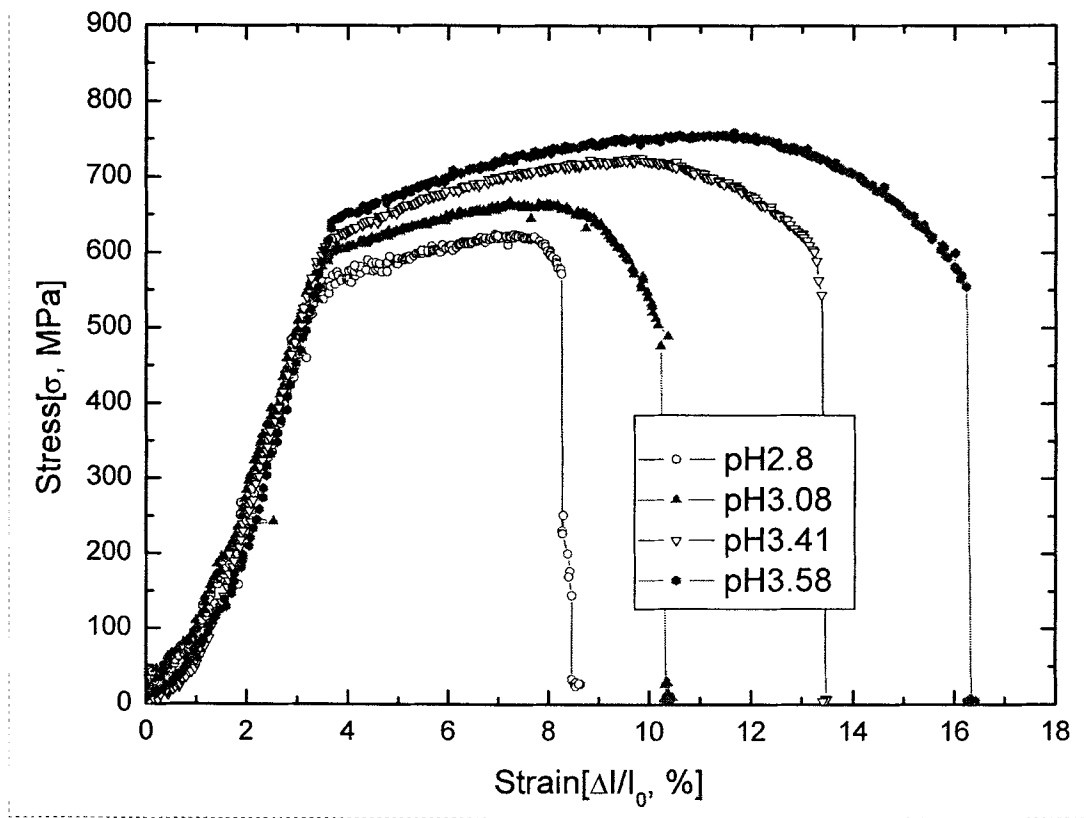


Fig. 3-3-55 Effects of pH(formic acid) on Stress-strain curves of turbine steels tested in water at 150°C.

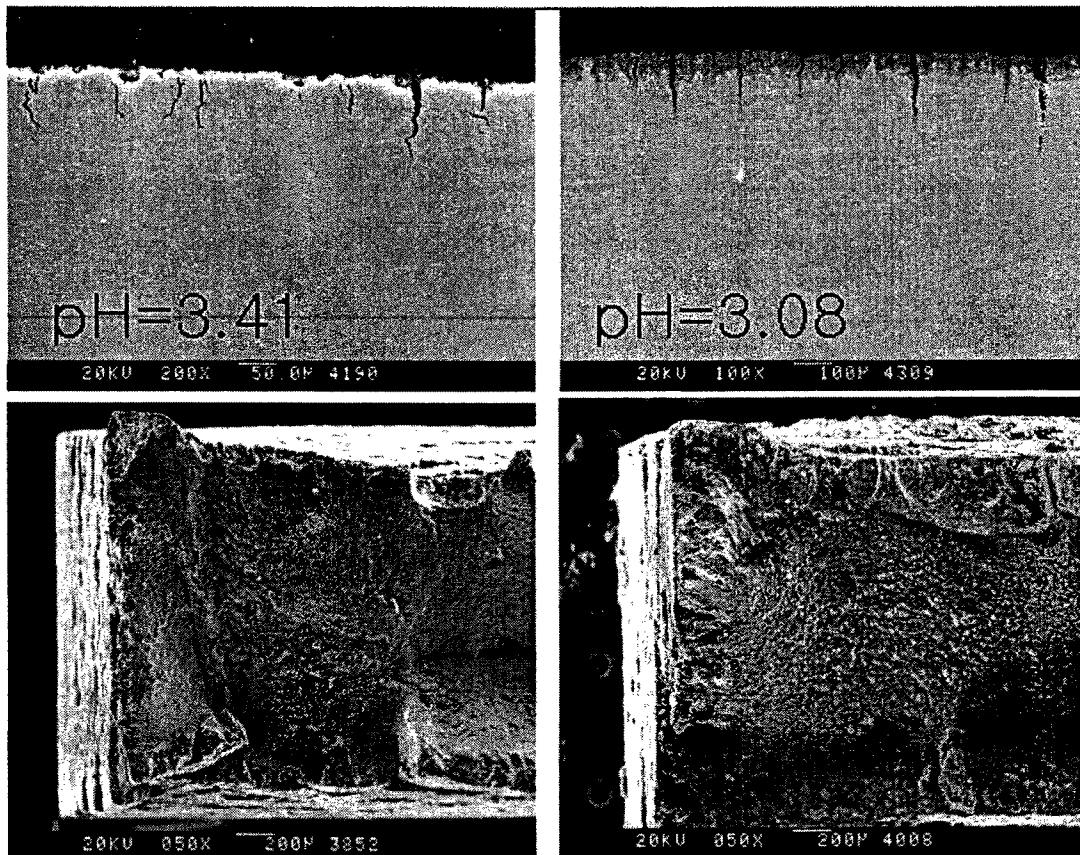


Fig. 3-3-56 Stress corrosion crack growth behavior of turbine steels tested in deaerated water at 150°C (pH control: formic acid, pH 3.41: intergranular, pH 3.08: transgranular).

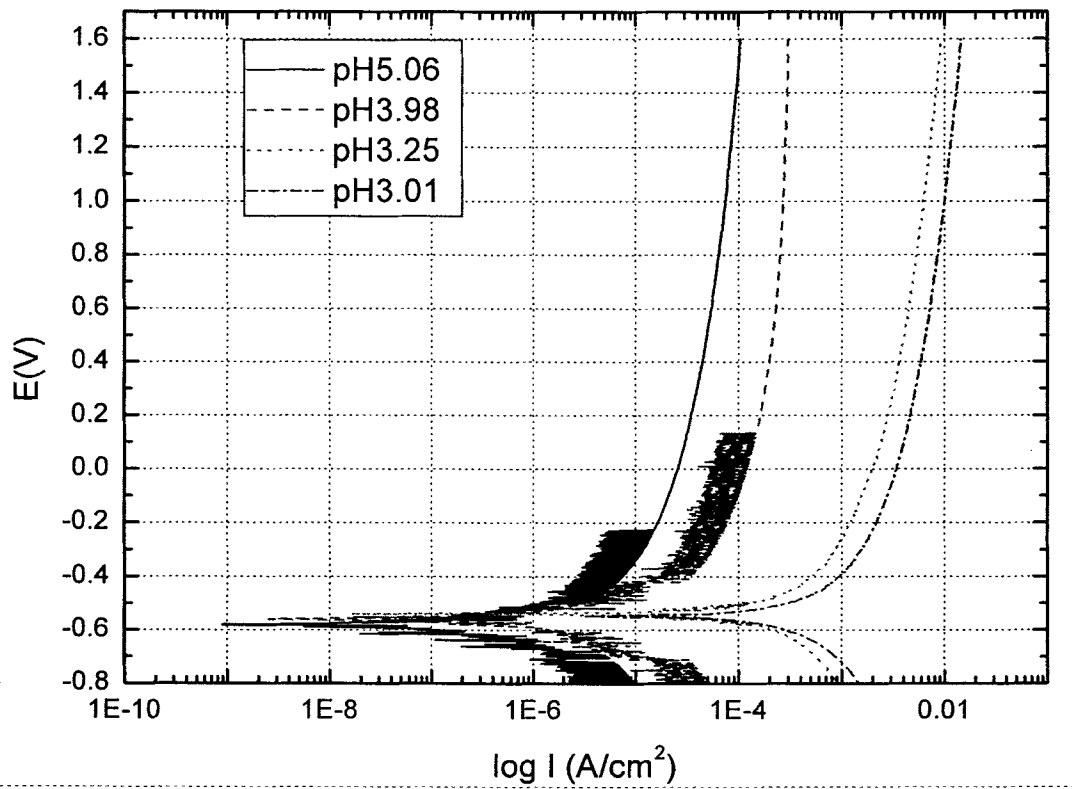


Fig. 3-3-57 Effects of pH(acetic acid) on the polarization curves of turbine steels tested in deaerated water at  $150^\circ C$ .

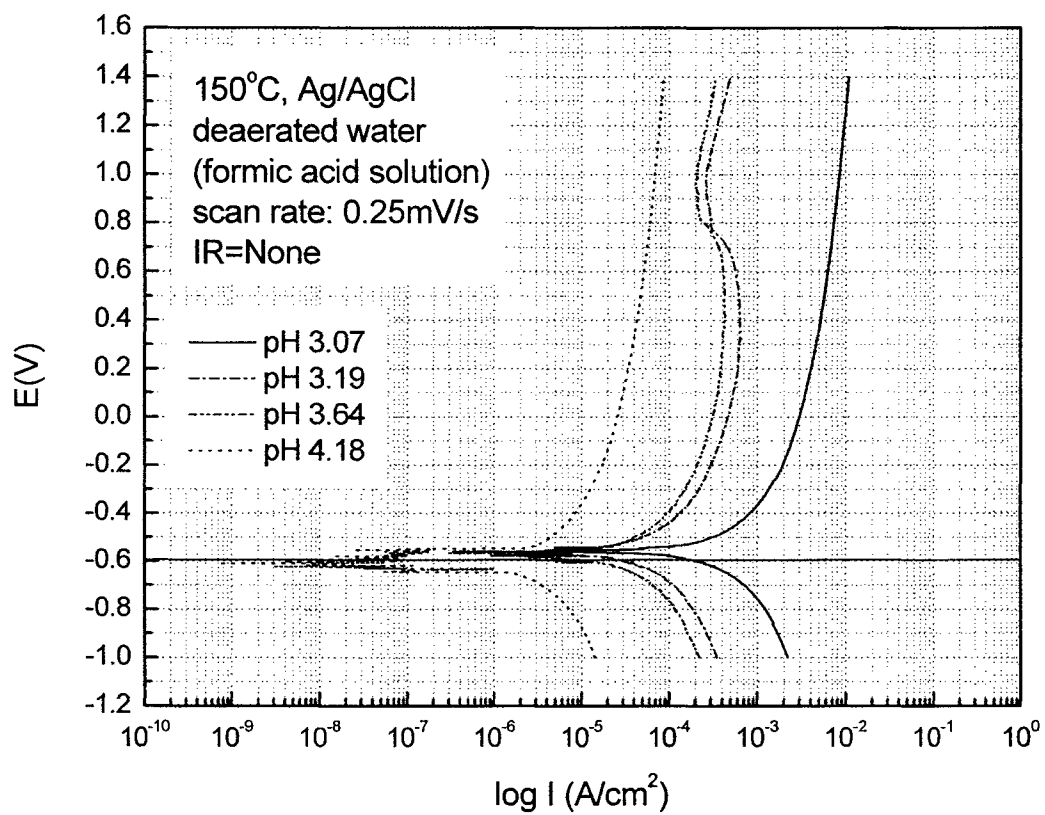
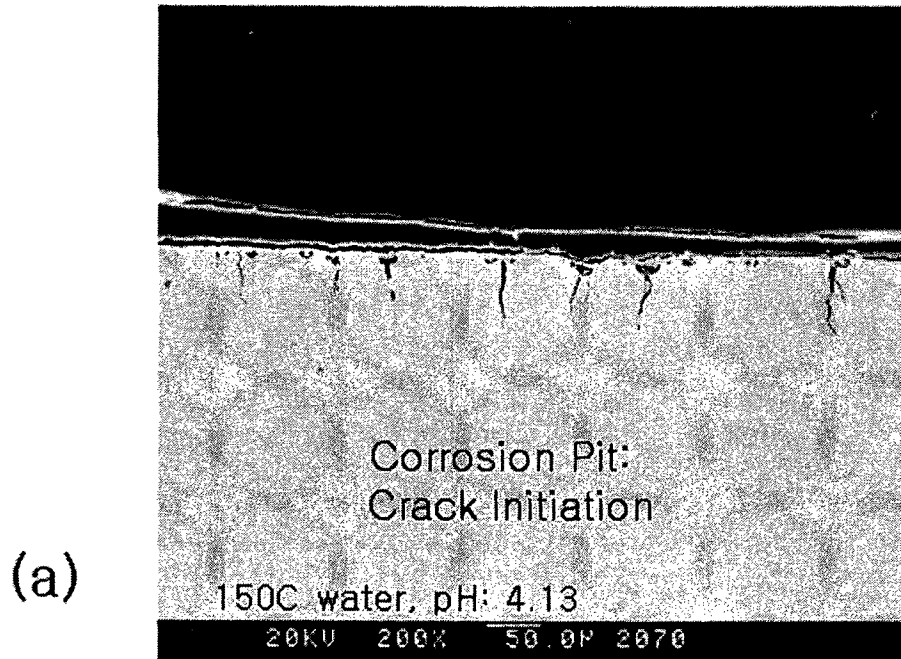


Fig. 3-3-58 Effects of pH(formic acid) on the polarization curves of turbine steels tested in deaerated water at 150°C.



### Fracture of Surface Oxide Layer

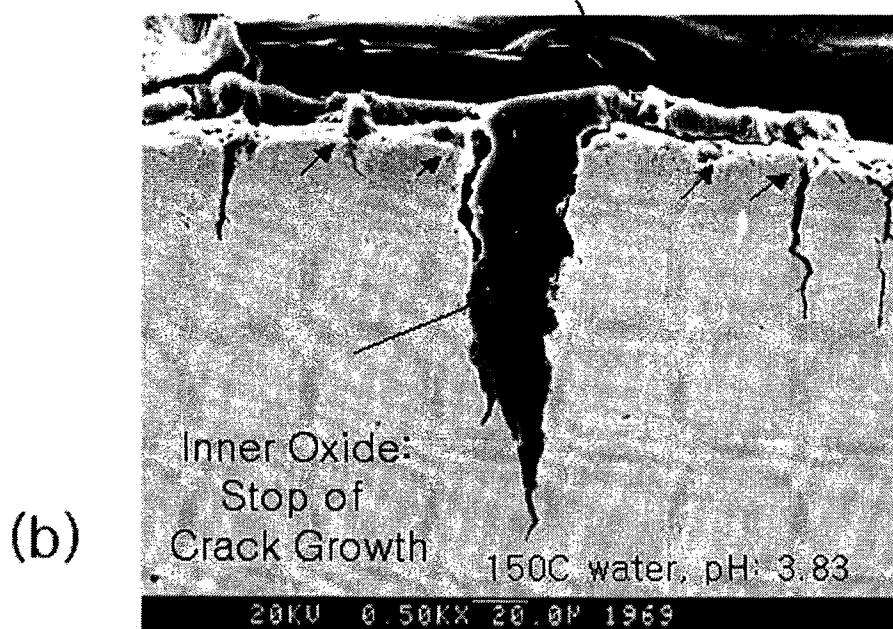


Fig. 3-3-59 (a) SCC Initiation from the Corrosion Pits and (b) SCC growth from the place of fracture of surface oxide(Turbine Steels tested in deaerated water at 150°C, pH=4.13, pH control: acetic acid).

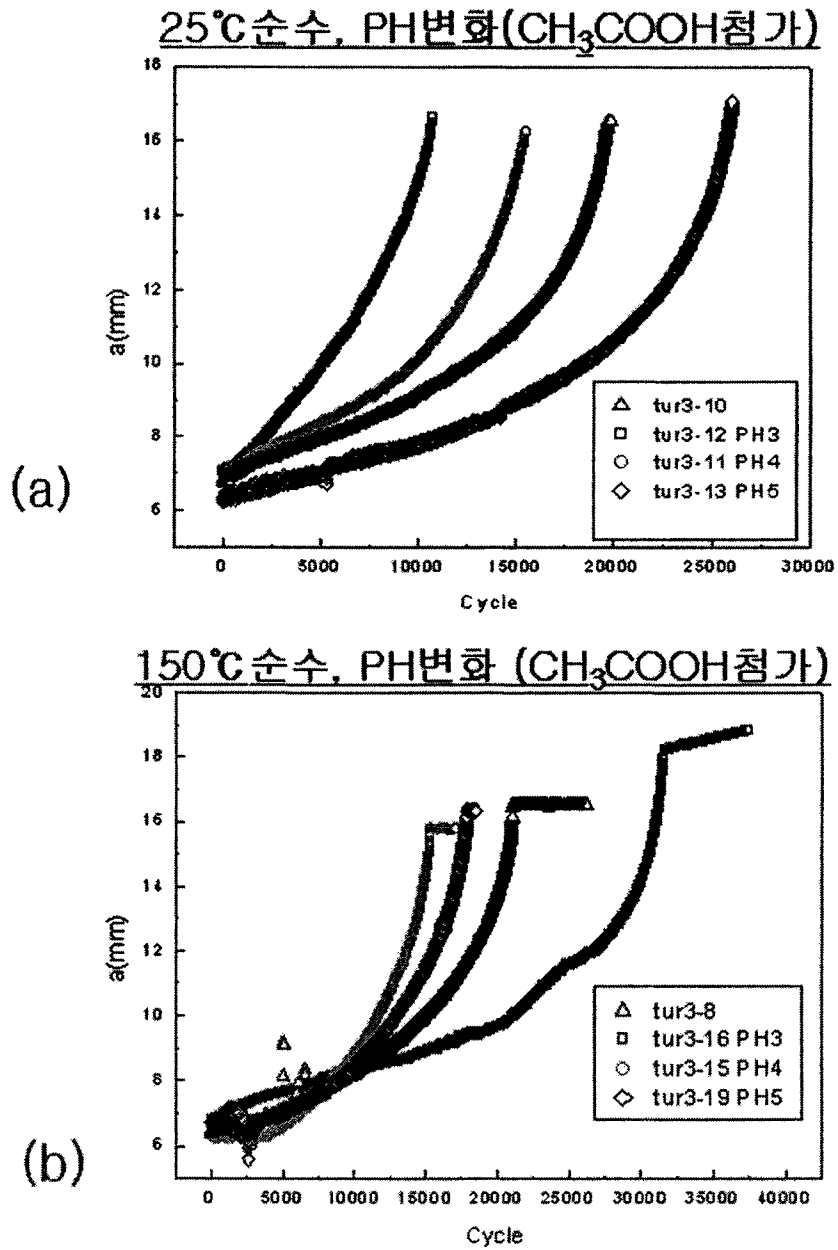


Fig. 3-3-60 Effects of pH on the corrosion fatigue crack growth length of turbine steels in deaerated water at 150°C. (pH control: acetic acid)

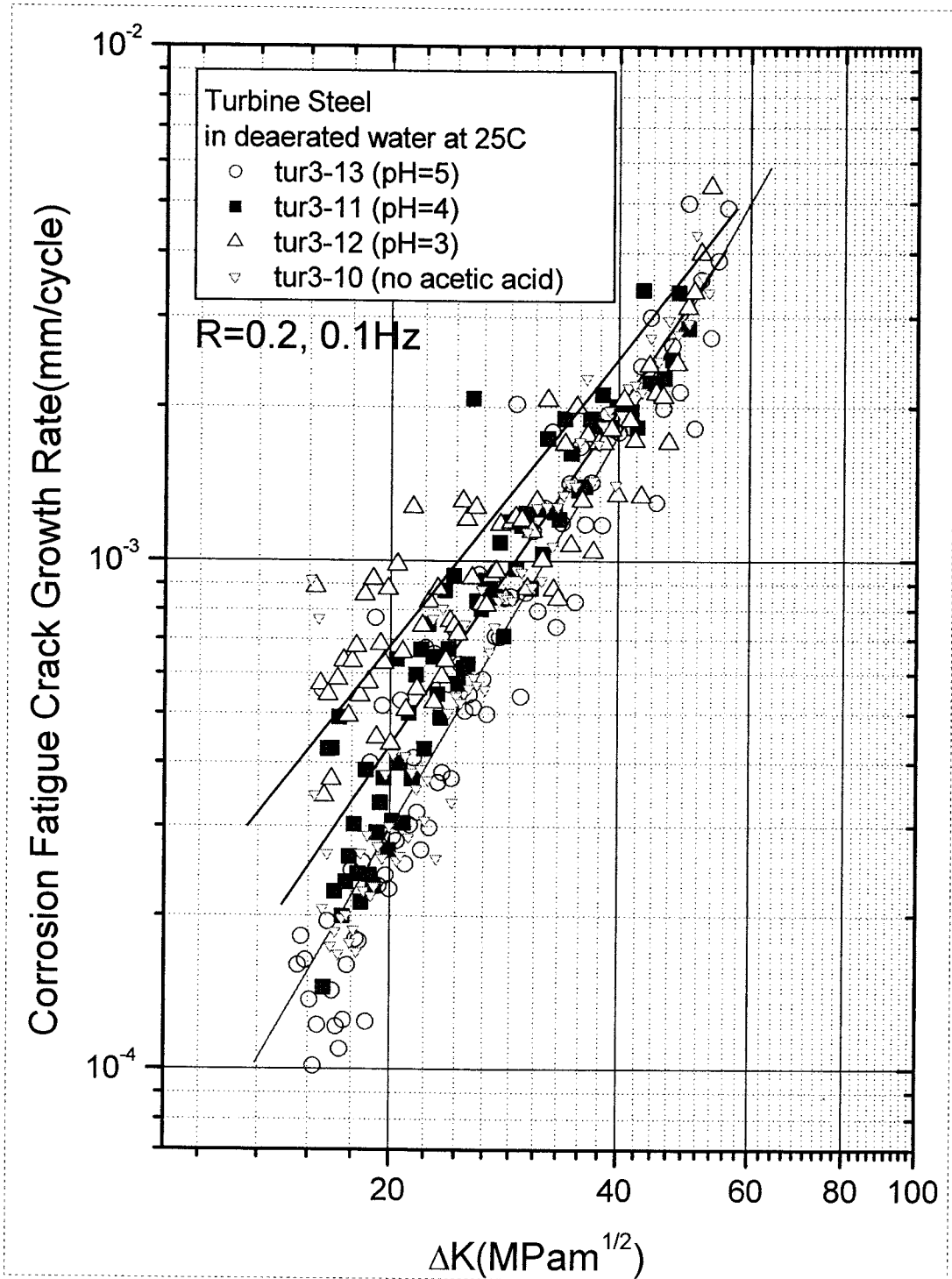


Fig. 3-3-61 Effects of acetic acid on the corrosion fatigue crack growth rate of turbine steels in deaerated water at 25°C. (pH control: acetic acid)



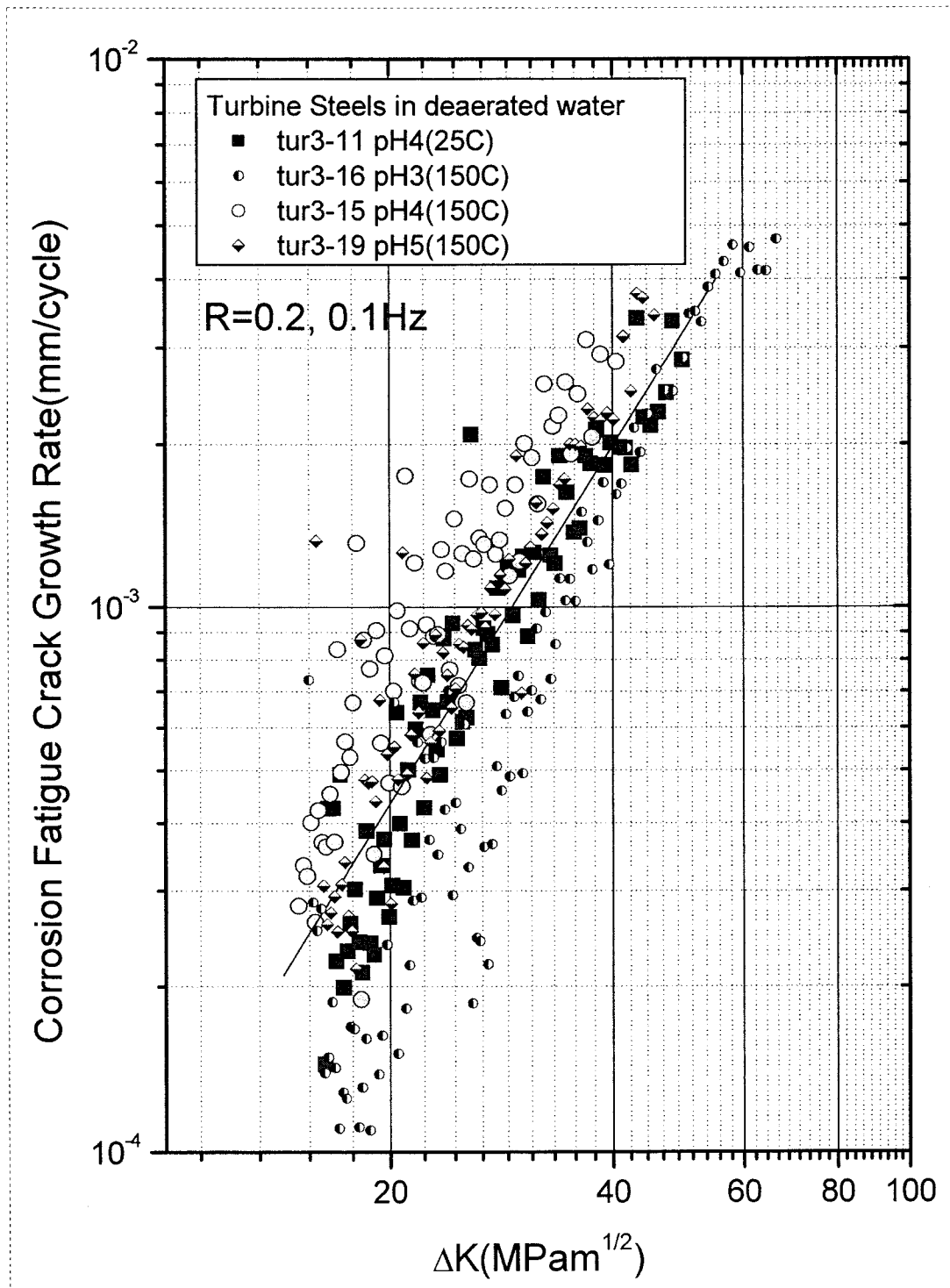


Fig. 3-3-62 Effects of pH on the corrosion fatigue crack growth rate of turbine steels in deaerated water at 150°C. (pH control: acetic acid)

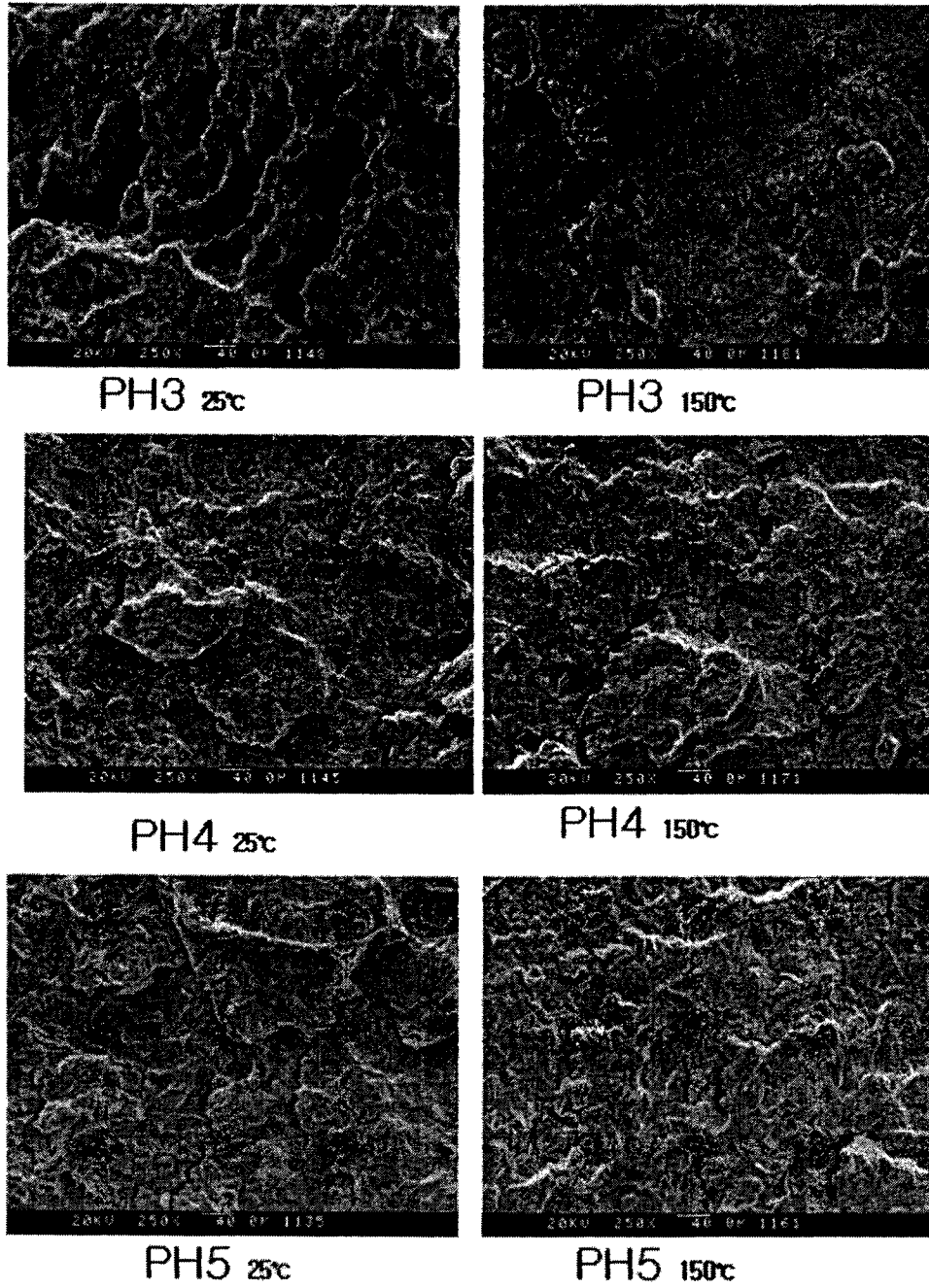


Fig. 3-3-63 Effects of pH on the fracture surface morphologies of turbine steels.  
 (corrosion fatigue tested in deaerated water at 150°C, pH control: acetic acid)

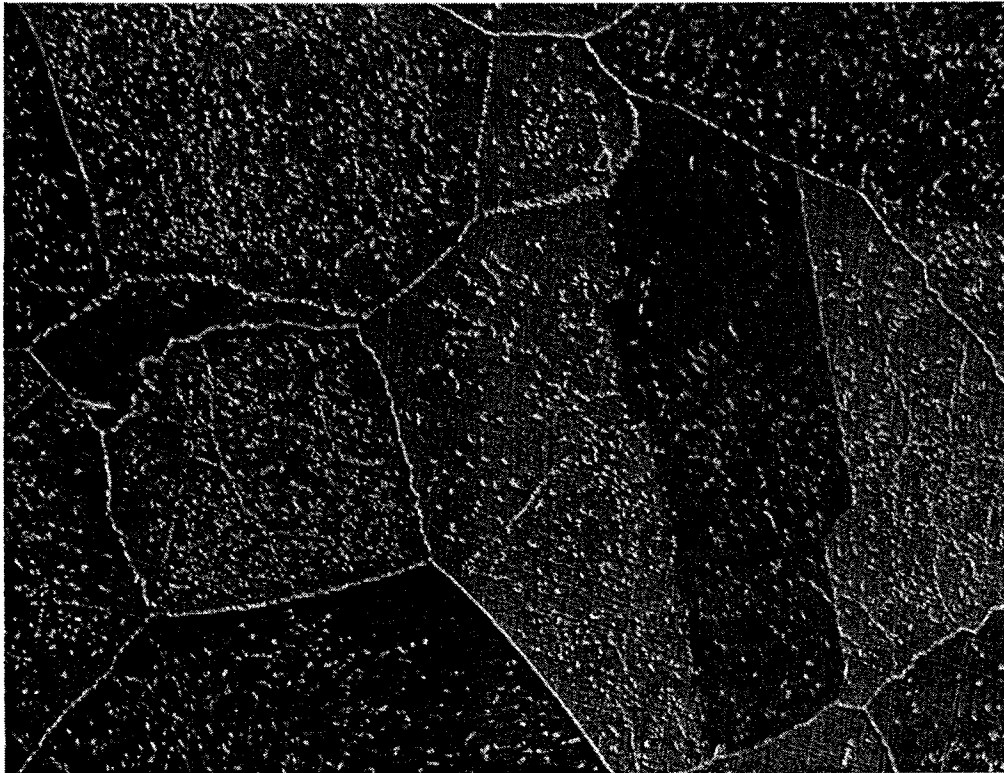


Fig. 3-4-1 Microstructure of alloy 600 CRDM nozzle material.

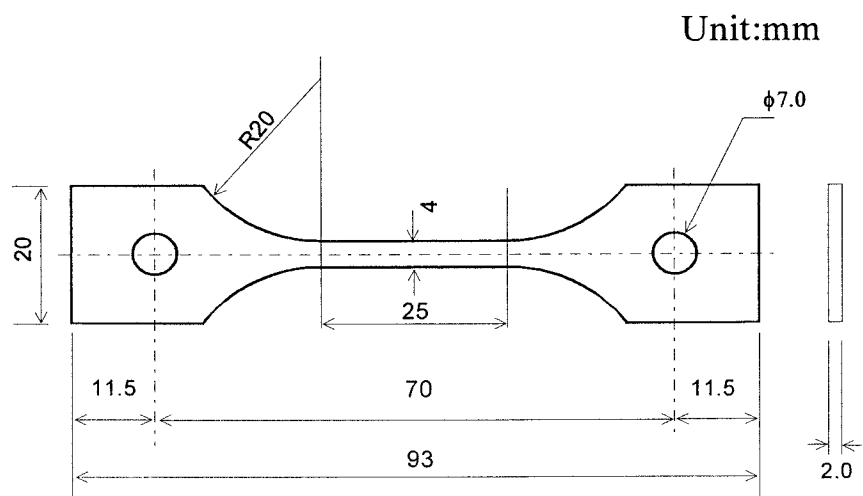


Fig. 3-4-2 Dimension of tensile specimen for constant extension rate test.



Fig. 3-4-3 Microstructure of alloy 600LTMA steam generator tube material.

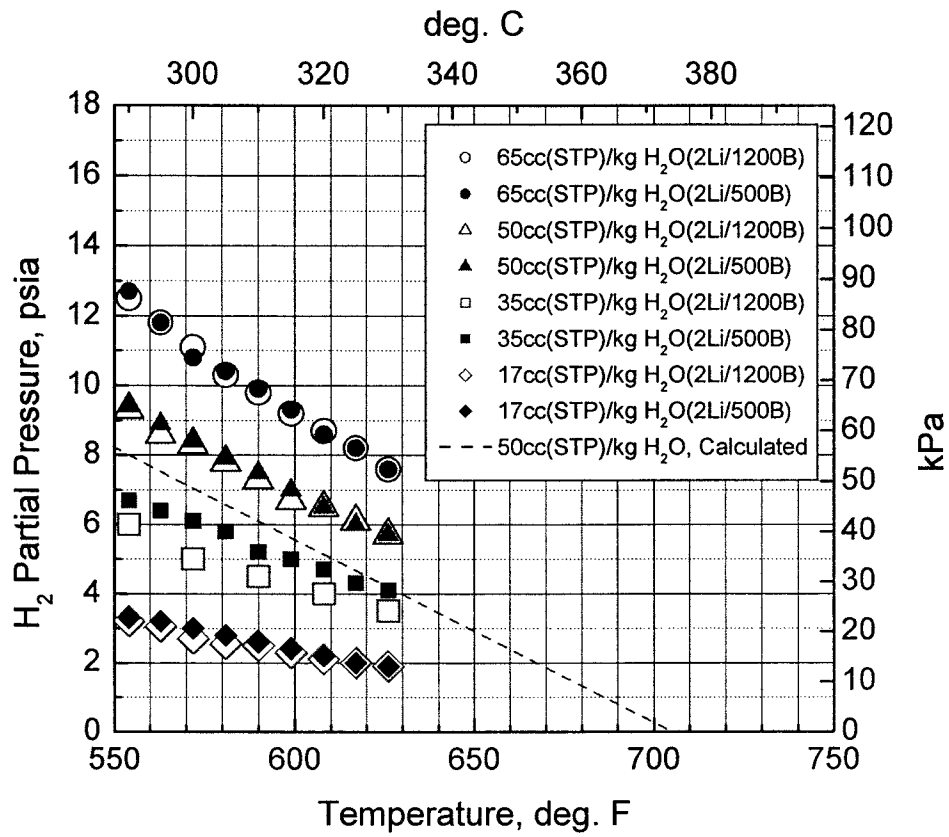


Fig. 3-4-4 Changes of hydrogen partial pressure with temperature in simulated MOC and EOC water chemistry.

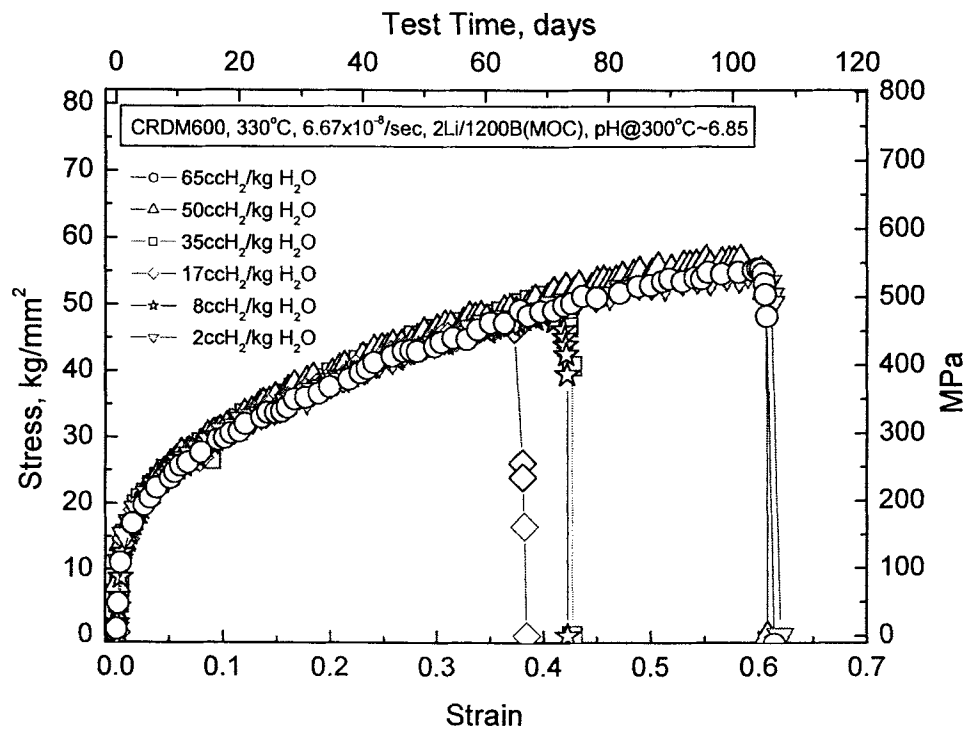


Fig. 3-4-5 Stress-strain curves from CERT in simulated MOC water chemistry at 330°C with various dissolved hydrogen contents.

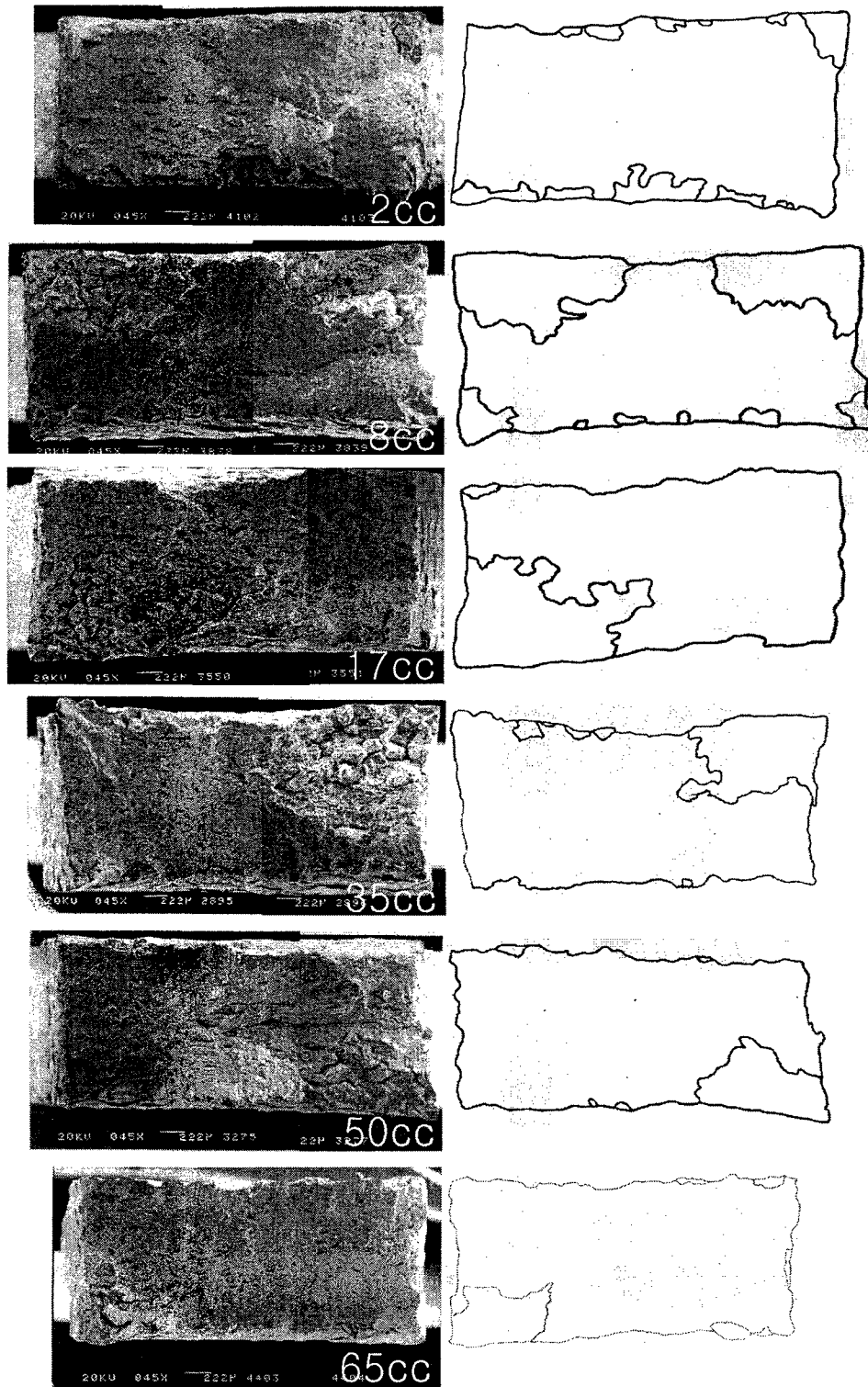


Fig. 3-4-6 Fractographs and IGSCC area of CERT specimens in simulated MOC water chemistry.

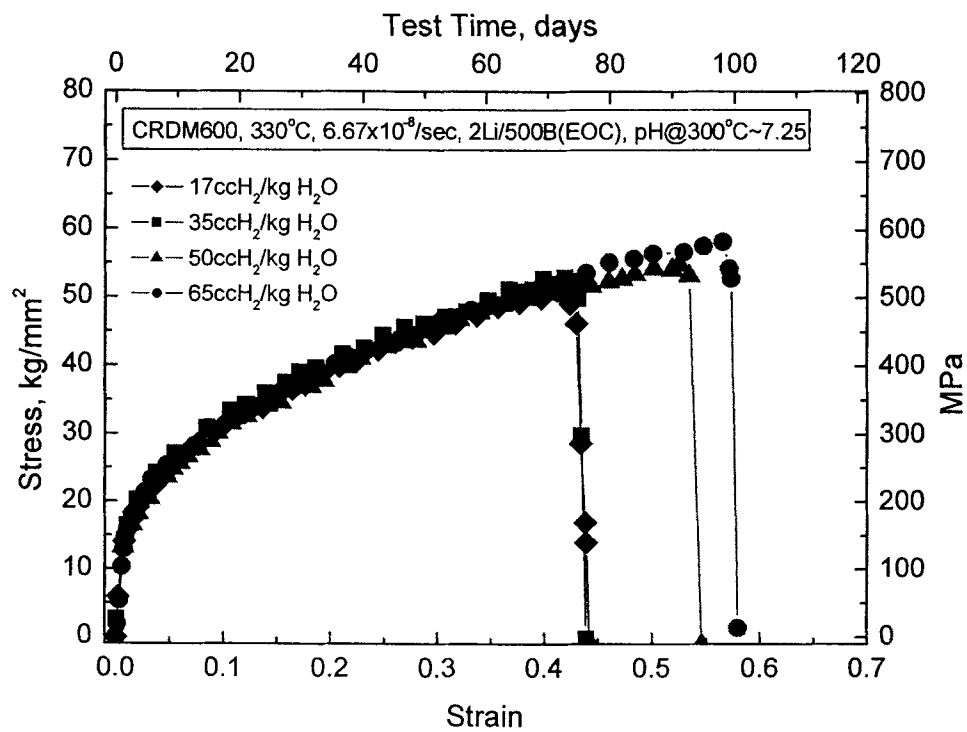


Fig. 3-4-7 Stress-strain curves from CERT in simulated EOC water chemistry at 330°C with various dissolved hydrogen contents.



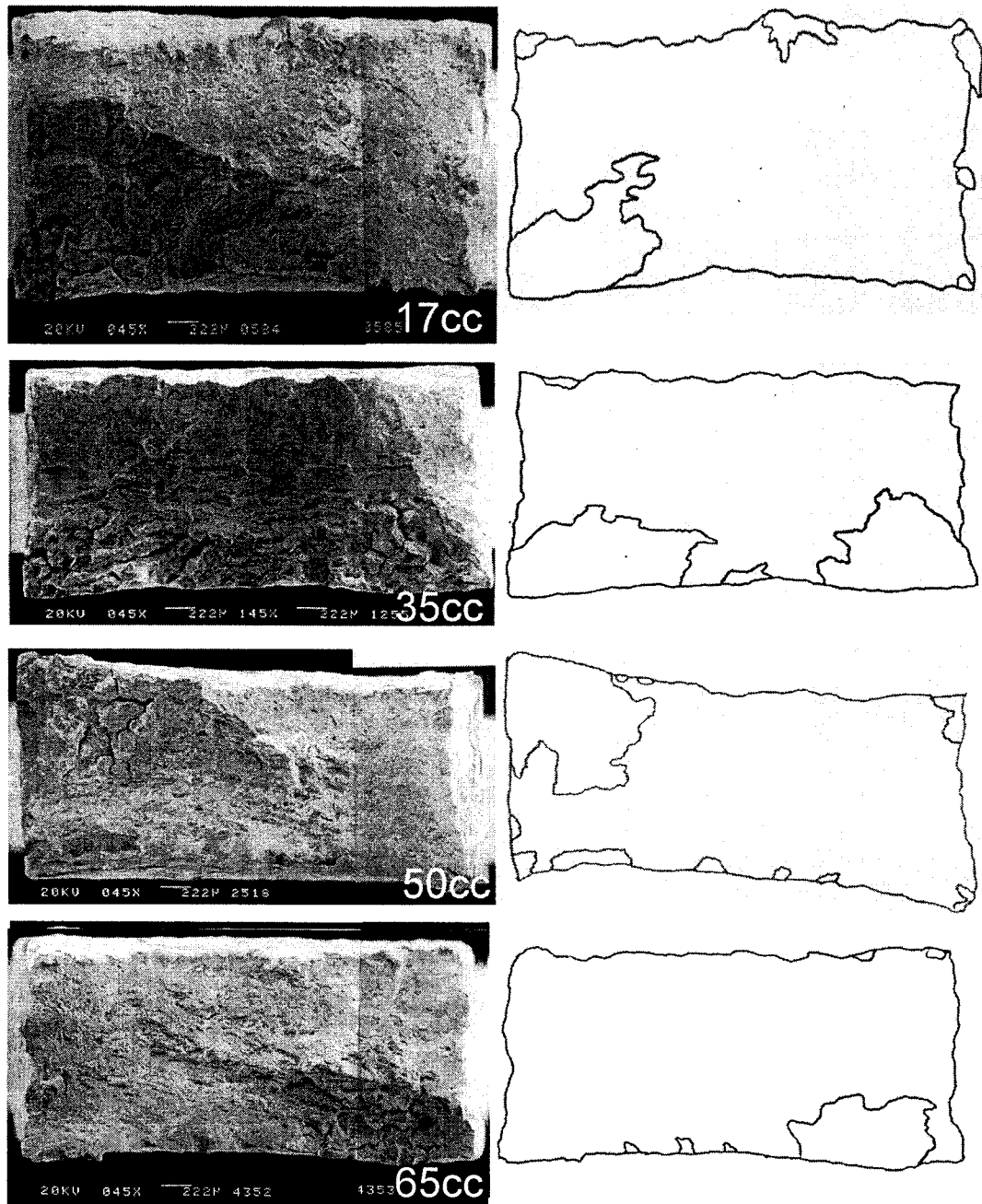


Fig. 3-4-8 Fractographs and IGSCC area of CERT specimens in simulated EOC water chemistry.

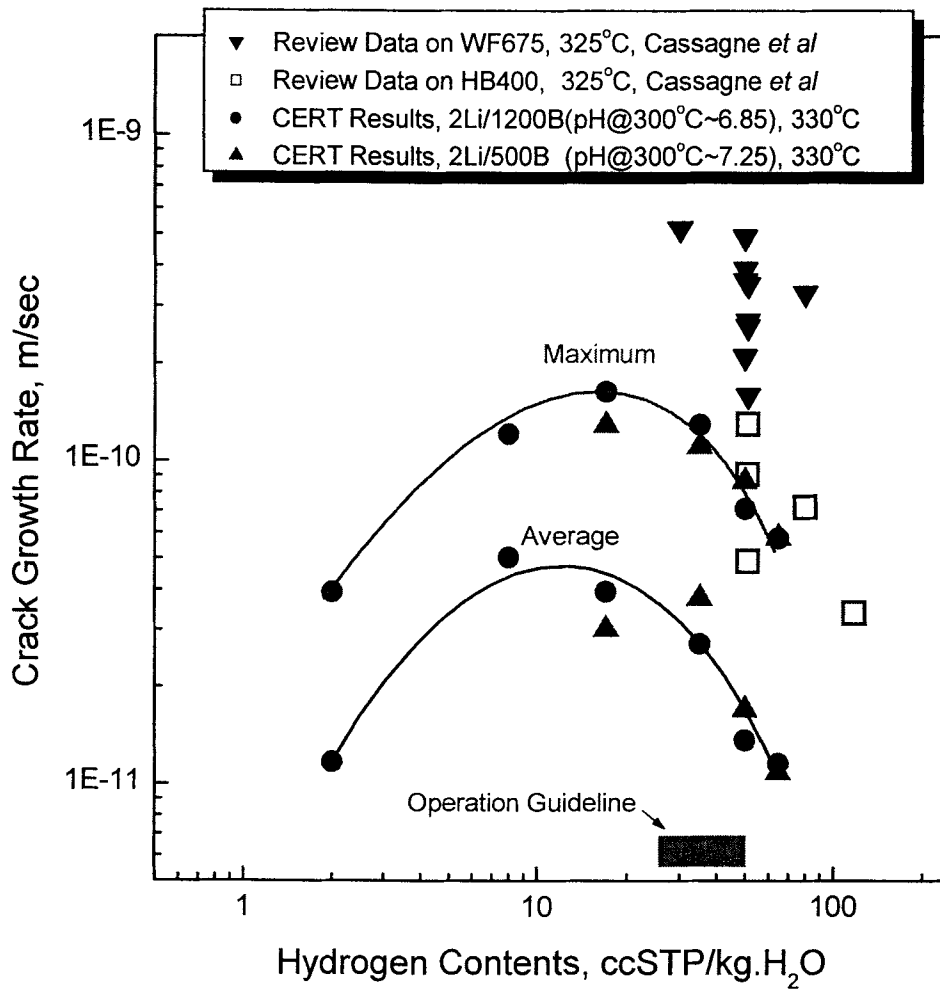


Fig. 3-4-9 Dependence of crack growth rate on hydrogen contents in simulated MOC and BOC water chemistry around the operation temperature.

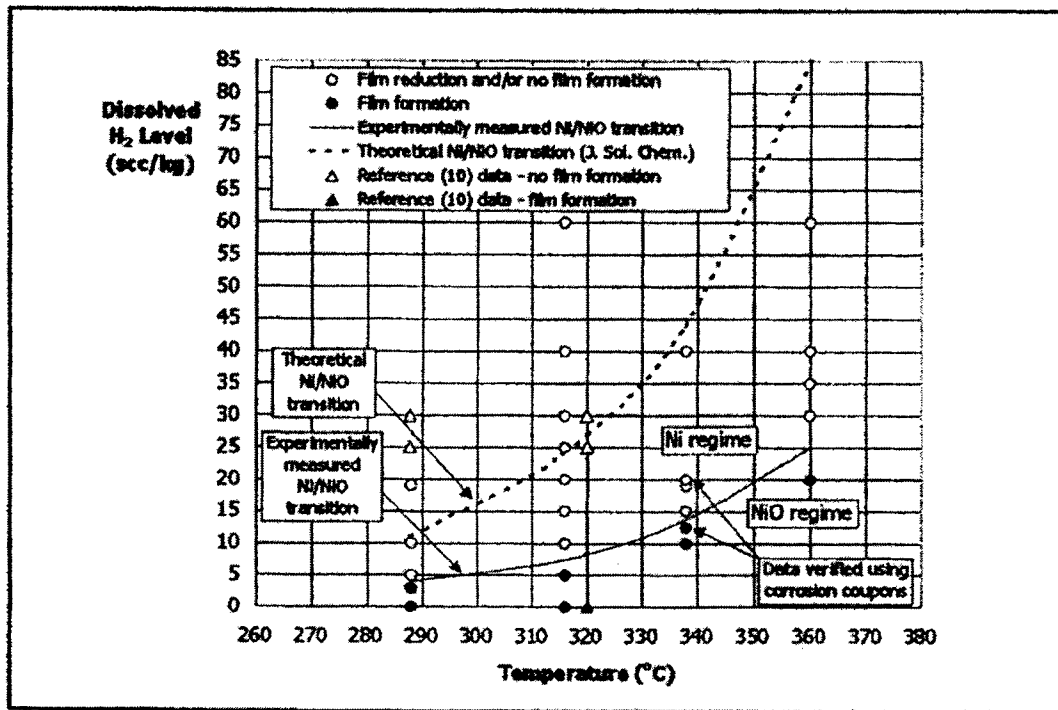


Fig. 3-4-10 Summary plot of CER data, on a scc/kg hydrogen basis[4-3-9].

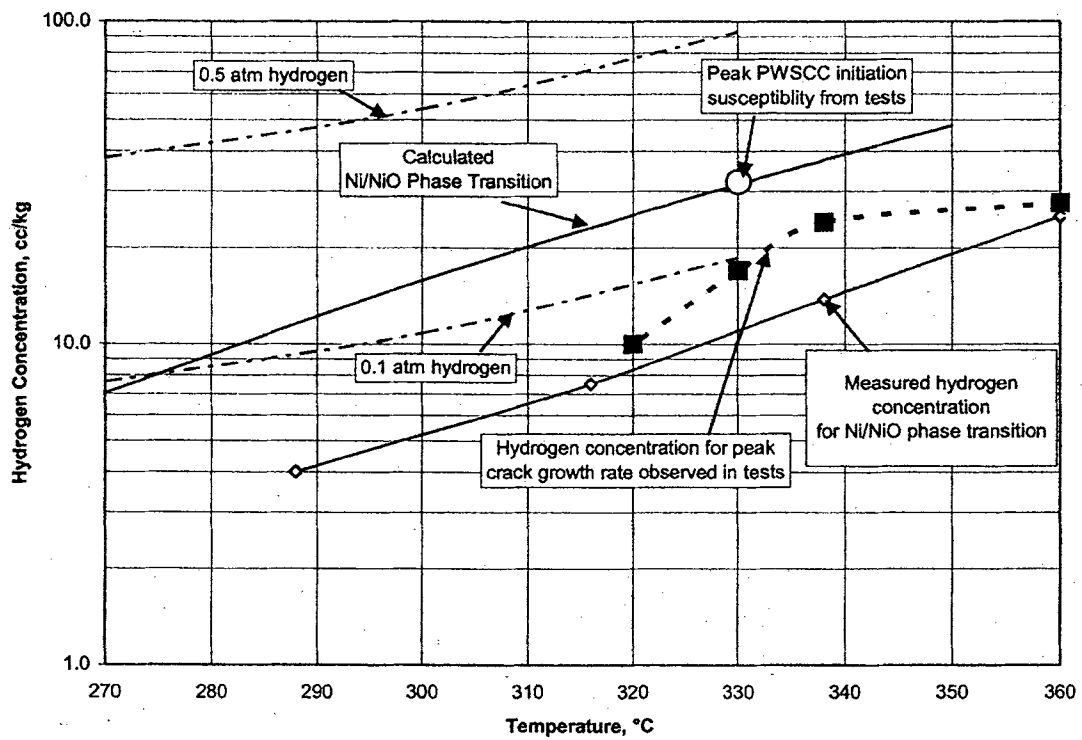


Fig. 3-4-11 Effects of hydrogen concentration and temperature on Ni/NiO phase stability and peak crack growth rate for PWSCC in Alloy 600[4-3-1].

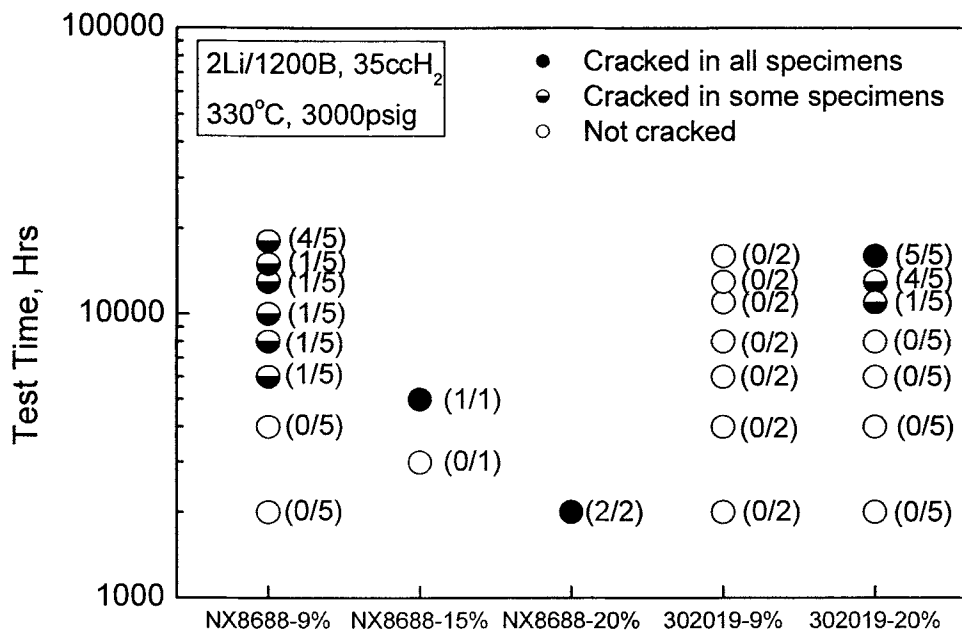
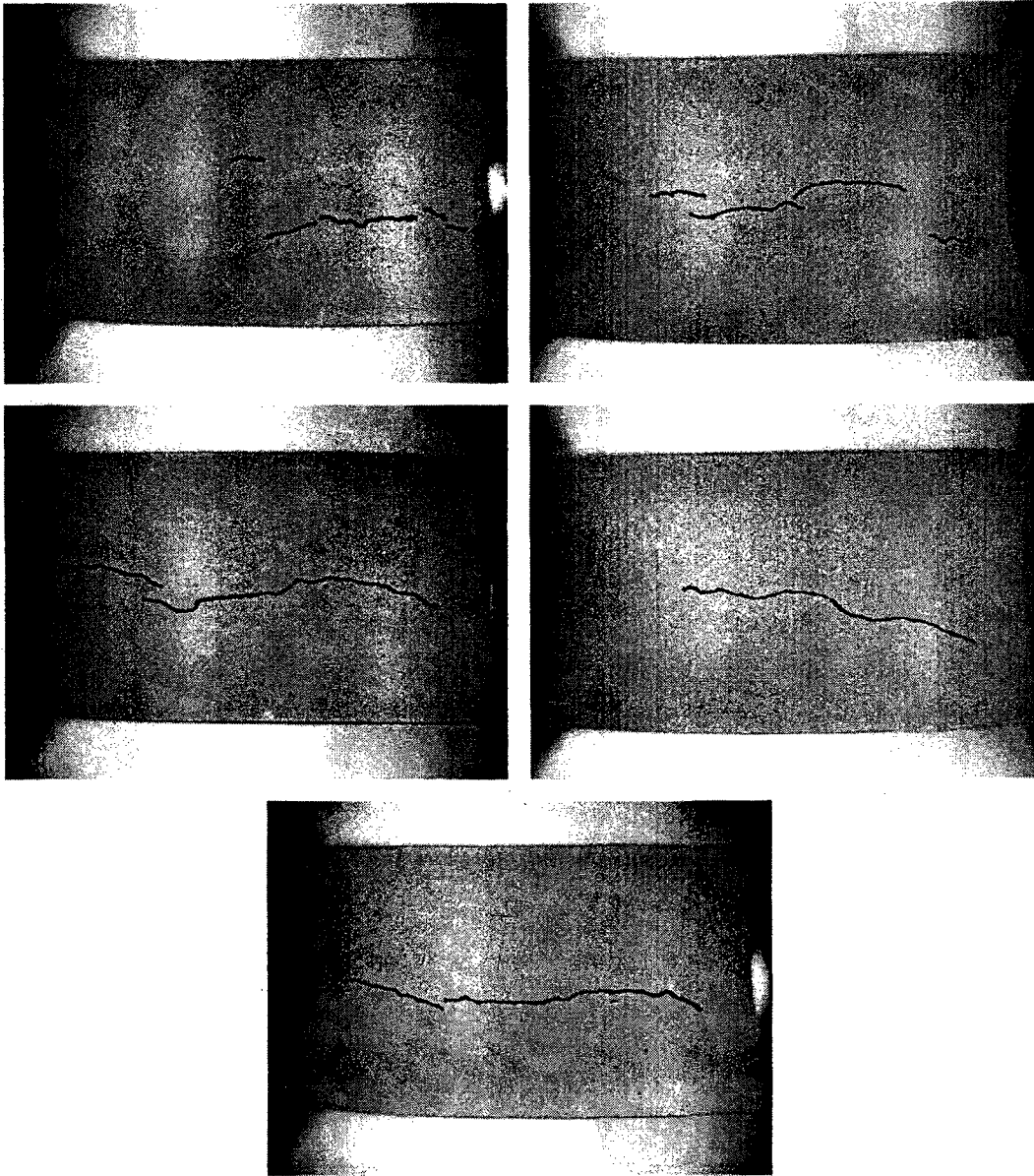
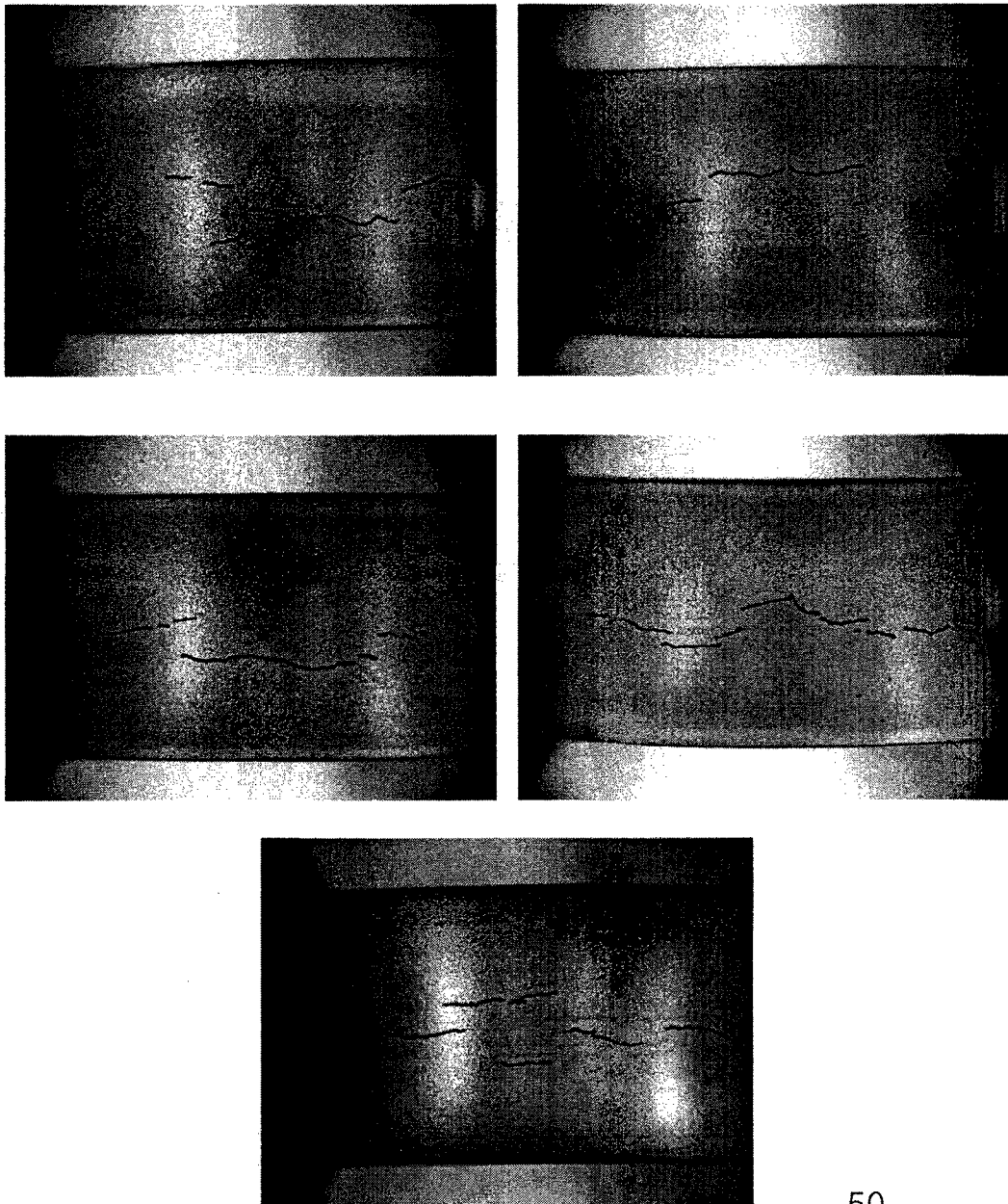


Fig. 3-4-12 Summary of crack initiation test using modified RUB specimens



35

Fig. 3-4-13 Morphology of crack in modified RUB specimens after 3,000 hours exposure to simulated primary water with the hydrogen concentration of 35 ccSTP/kg-water.



50

Fig. 3-4-14 Morphology of crack in modified RUB specimens after 3,000 hours exposure to simulated primary water with the hydrogen concentration of 50 ccSTP/kg-water.

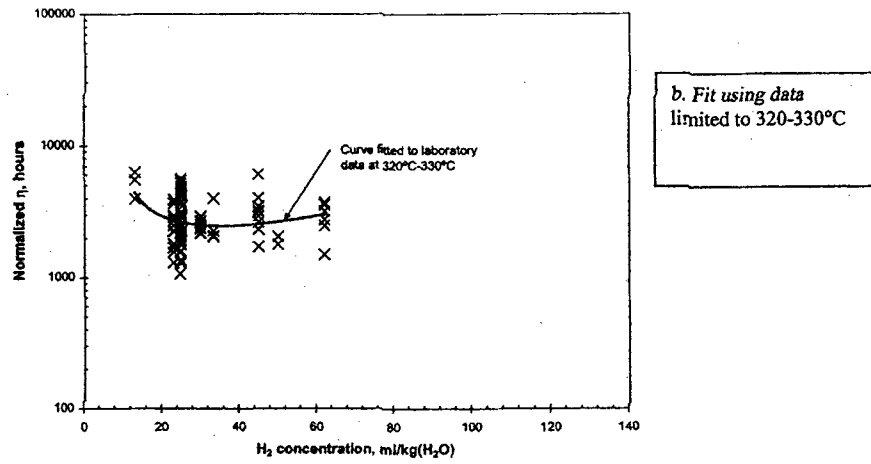


Fig. 3-4-15 Effect of hydrogen concentration on time to PWSCC crack initiation at 330 °C [3-4-1].

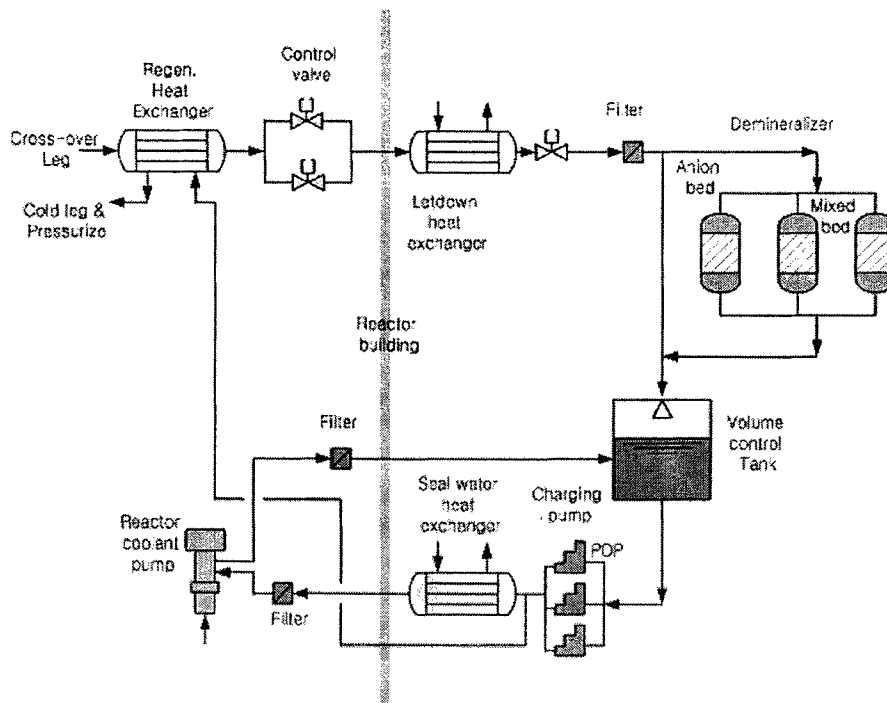


Fig. 3-4-16 Chemical and Volume Control System in PWR.



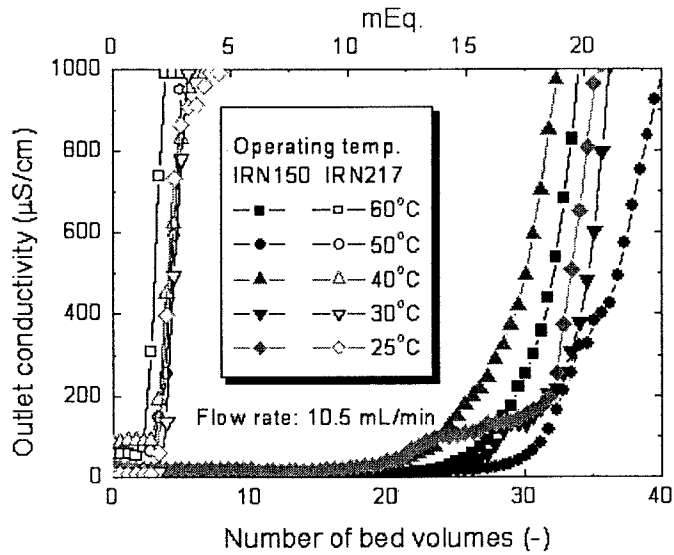


Fig. 3-4-17 Break through curves for different temperature in the adsorption of Zn on Amberlite IRN150 and IRN217 from aqueous  $Zn(CH_3CO_2)_2$  solution (Inlet concentration: 1000 ppm Zn, Bed volume: 19 mL).

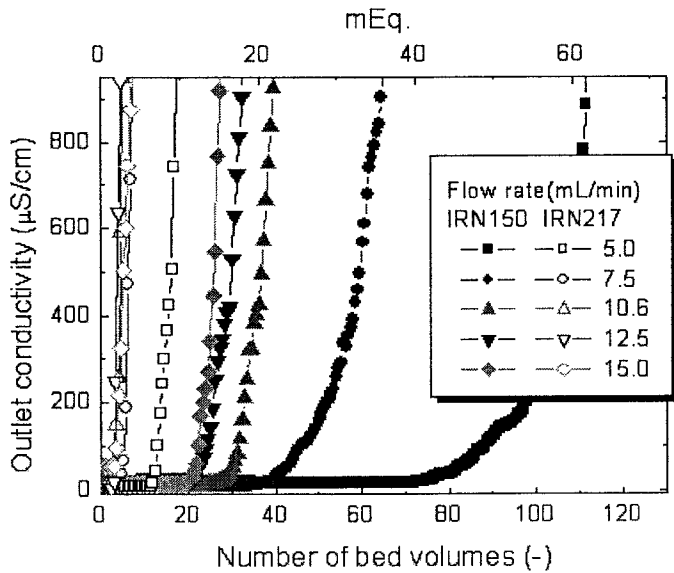


Fig. 3-4-18 Break through curves for different flow rate in the adsorption of Zn on Amberlite IRN150 and IRN217 from aqueous  $Zn(CH_3CO_2)_2$  solution (Inlet concentration: 1000 ppm Zn, Bed volume: 19 mL).

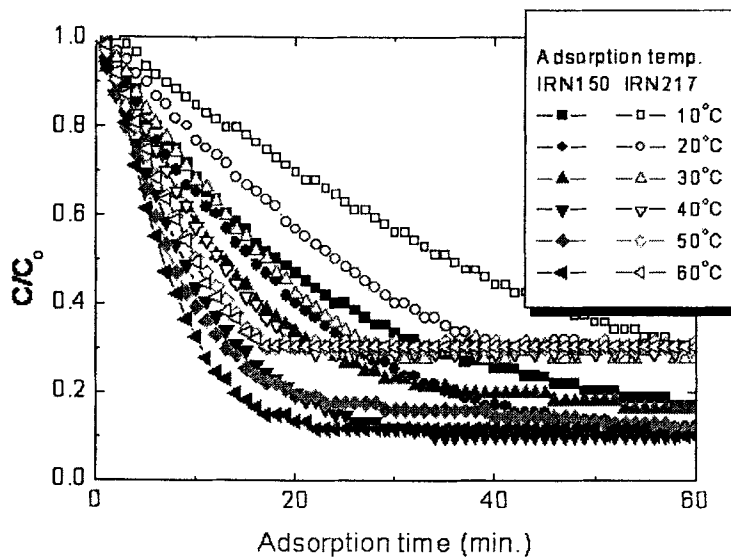


Fig. 3-4-19 Adsorption rate of Zn on Amberlite IRN150 and IRN217 from aqueous  $Zn(CH_3CO_2)_2$  solution (Initial concentration: 100 ppm Zn, Solution volume: 1.5 L, Resin amount: 5 g).

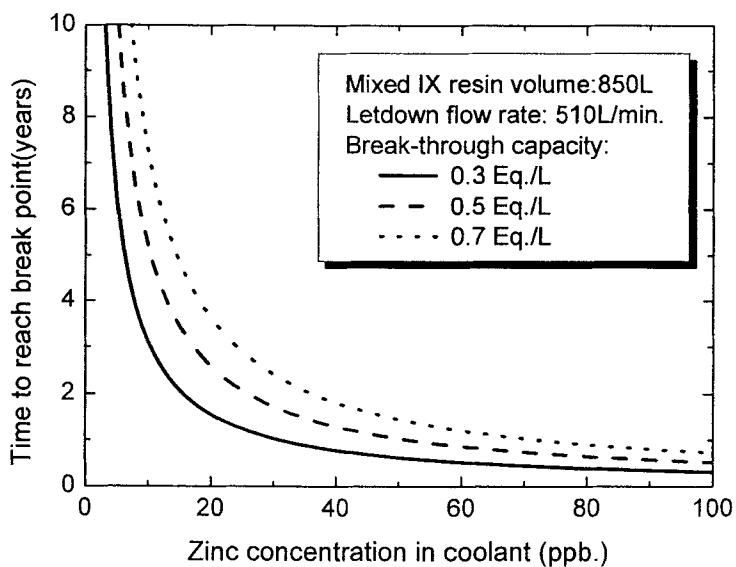


Fig. 3-4-20 Time to reach break-point vs. coolant zinc concentration.

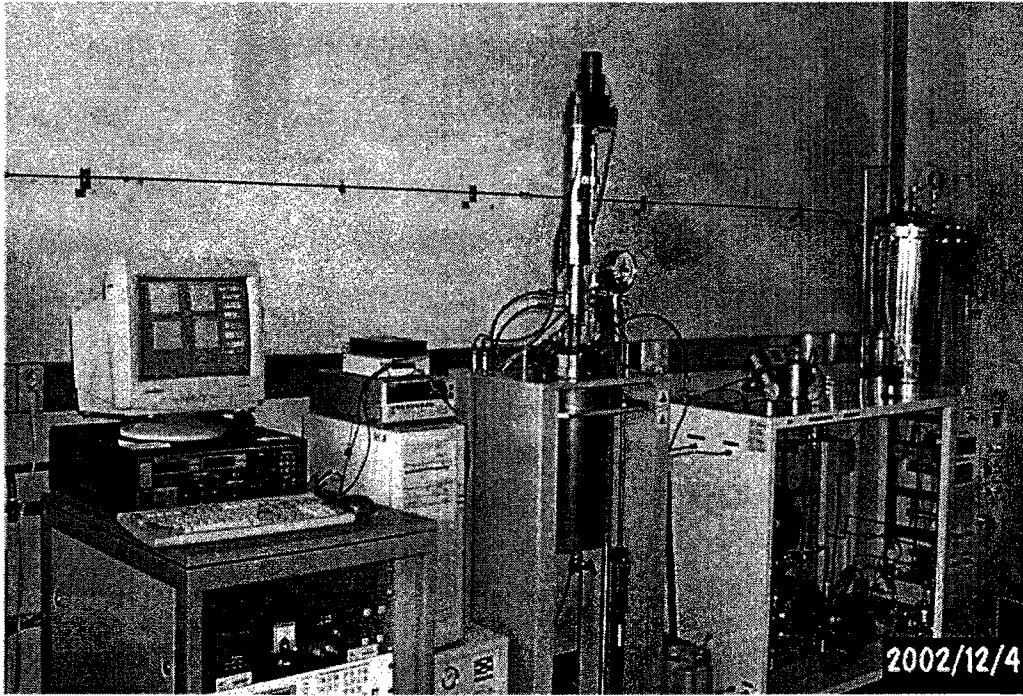


Fig. 3-4-21 CERT apparatus and Loop system for PWSCC tests.

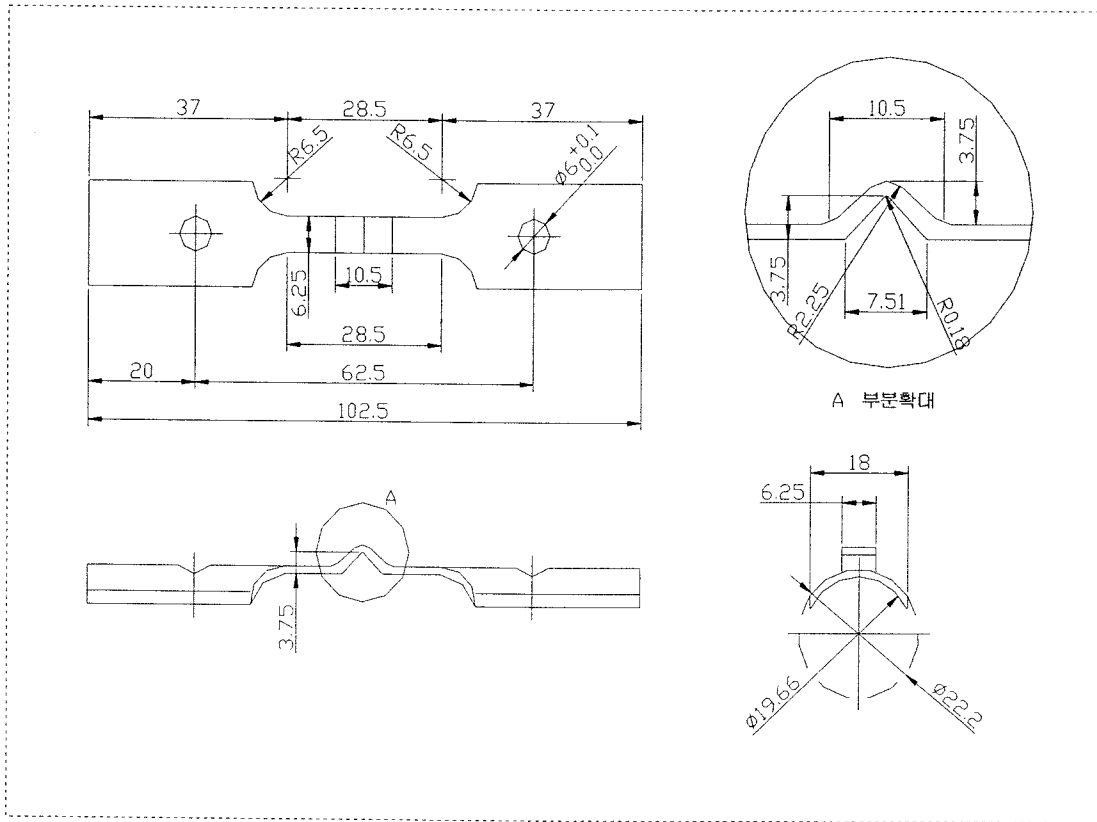


Fig. 3-4-22 Geometry of Hump specimen.

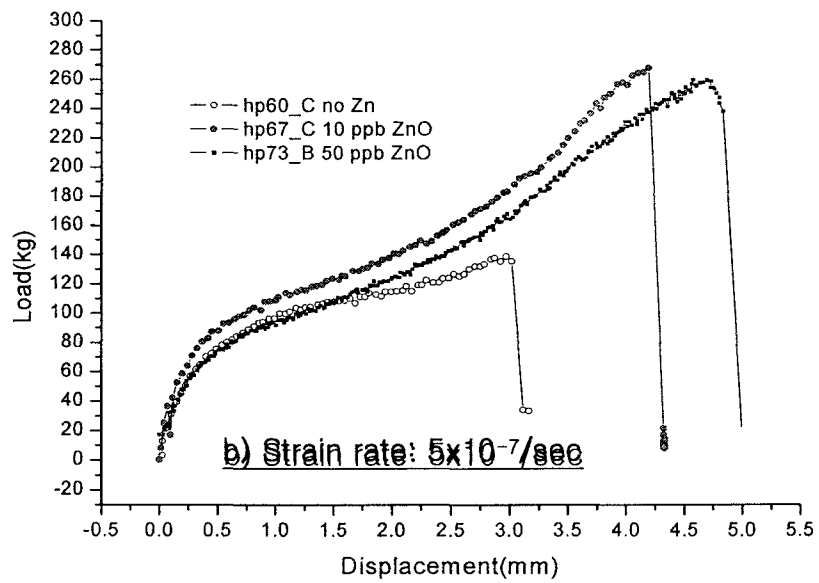
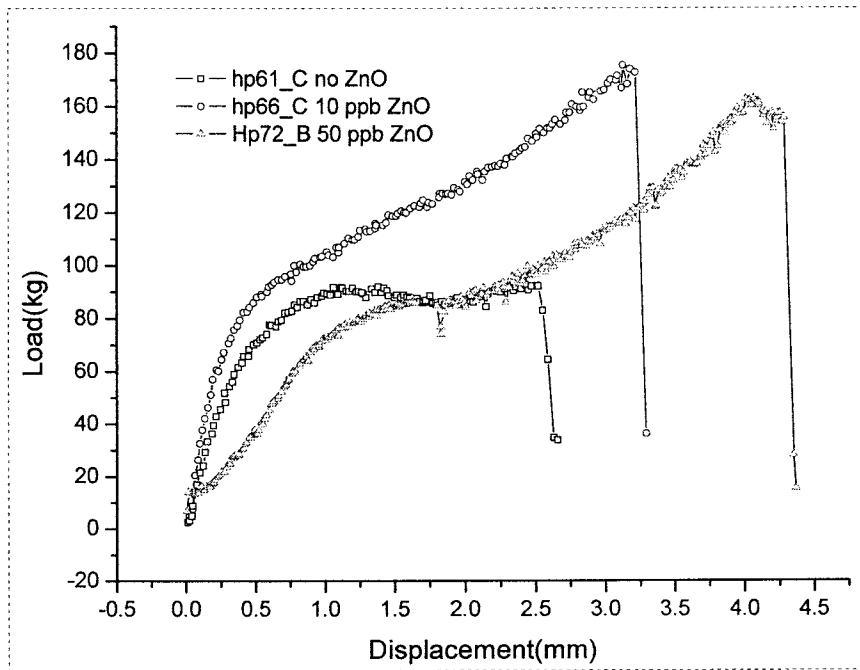
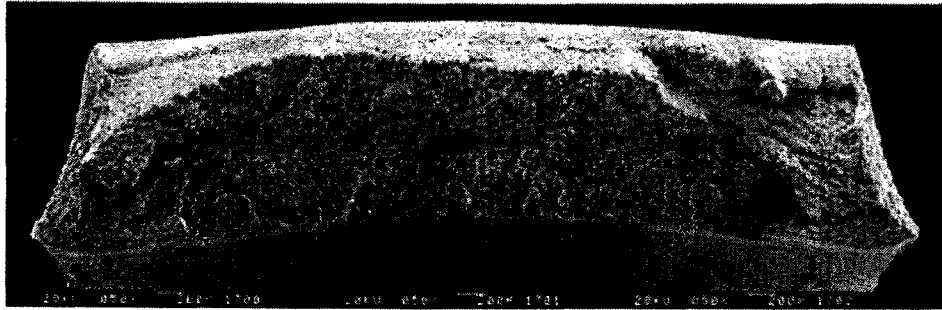


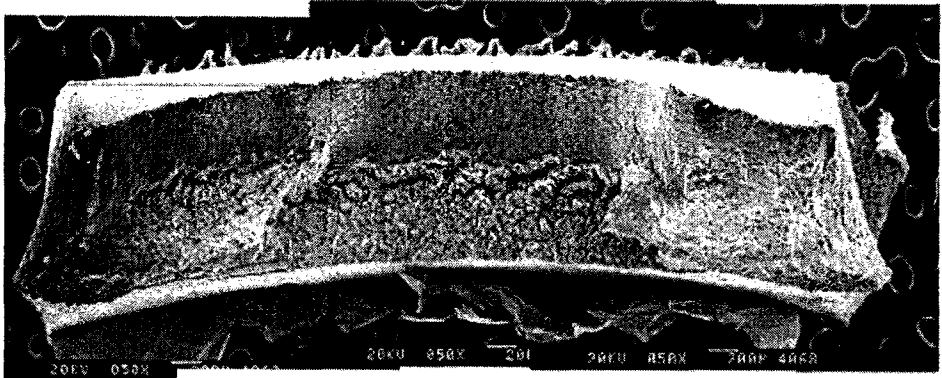
Fig. 3-4-23 Stress-strain curves of Alloy 600(B, shoulder released) tested in ZnO injected water at 360°C.



**a) Hp60, no Zn, 86%**



**b) Hp67, 10 ppb ZnO, 67%**



**c) Hp73, 50ppb ZnO, 40%**

Fig. 3-4-24 Effect of Zn concentration on the fracture surface morphologies of Alloy 600(B, shoulder released) tested in ZnO injected water at 360°C(strain rate: $2.5 \times 10^{-7}$  /sec).

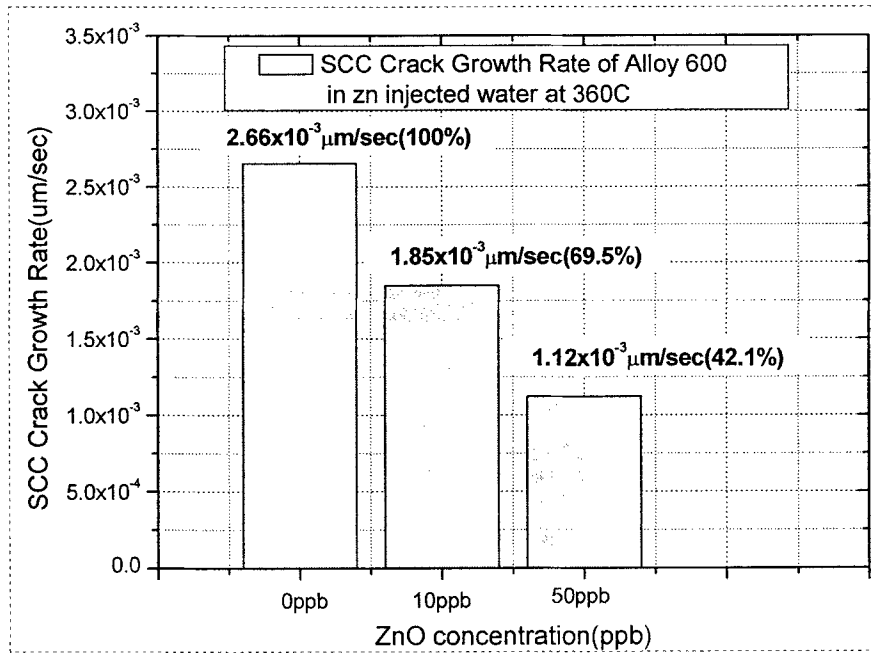
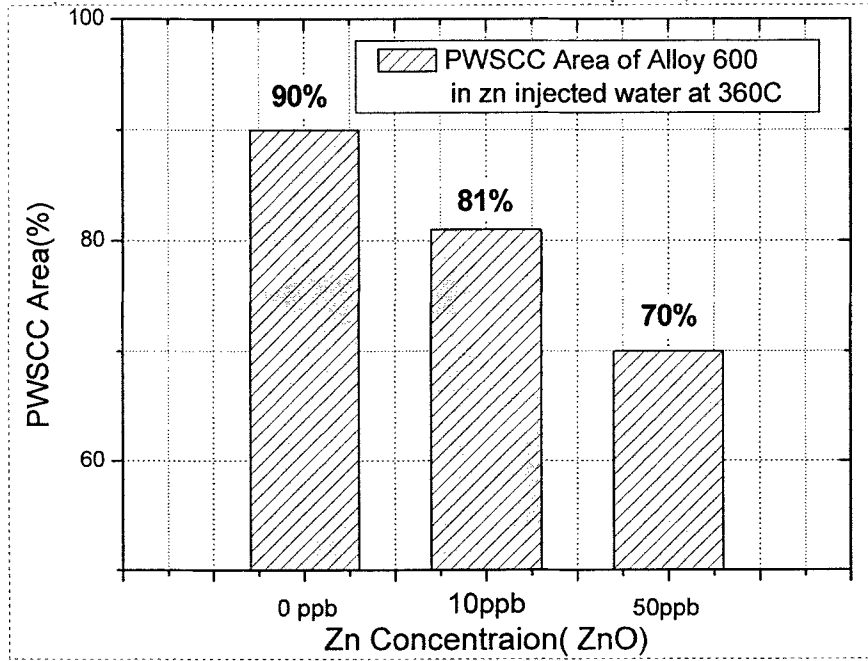
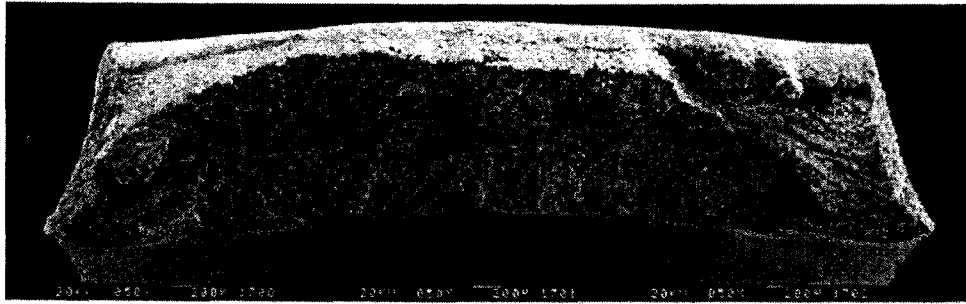
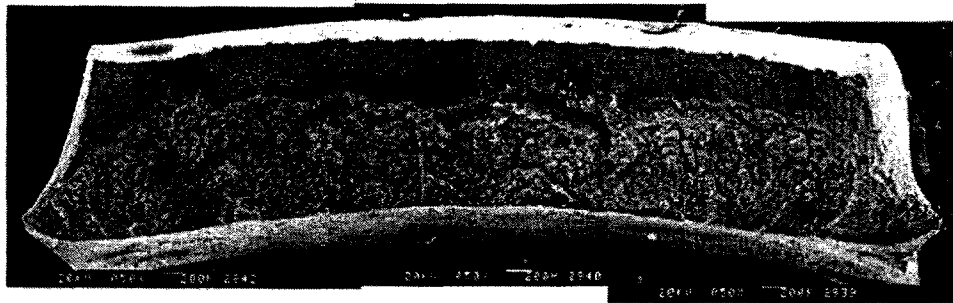


Fig. 3-4-25 PWSCC area ratio(%) and crack growth rate of Alloy 600(B, shoulder released) in ZnO injected water at 360°C(strain rate:  $2.5 \times 10^{-7}$  /sec).

**Hp60,  $5 \times 10^{-7}$ /sec, no Zn, B, shoulder released, 86%**



**Hp67,  $5 \times 10^{-7}$ /sec, 10ppb ZnO, B, shoulder released, 67%**



**Hp73,  $5 \times 10^{-7}$ /sec, 50ppb ZnO, B, shoulder released, 40%**

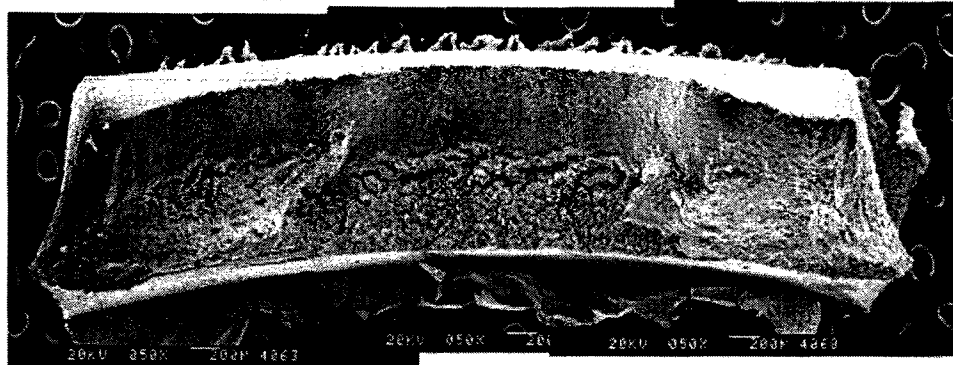


Fig. 3-4-26 Effect of Zn concentration on the fracture surface morphologies of Alloy 600(B, shoulder released) tested in ZnO injected water at 360°C(strain rate:  $5 \times 10^{-7}$  /sec).



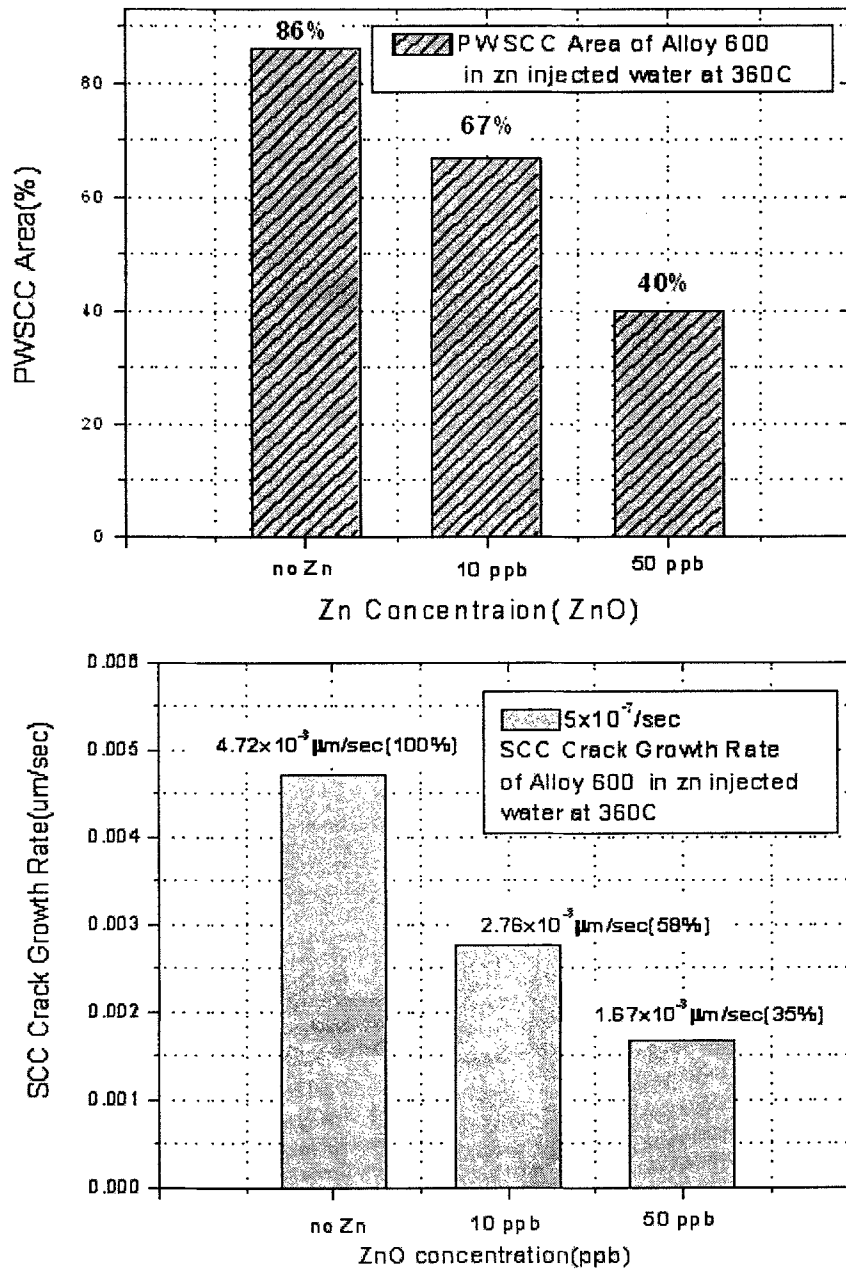


Fig. 3-4-27 PWSCC area ratio(%) and crack growth rate of Alloy 600(B, shoulder released) in ZnO injected water at 360°C(strain rate:  $5 \times 10^{-7}$  /sec).

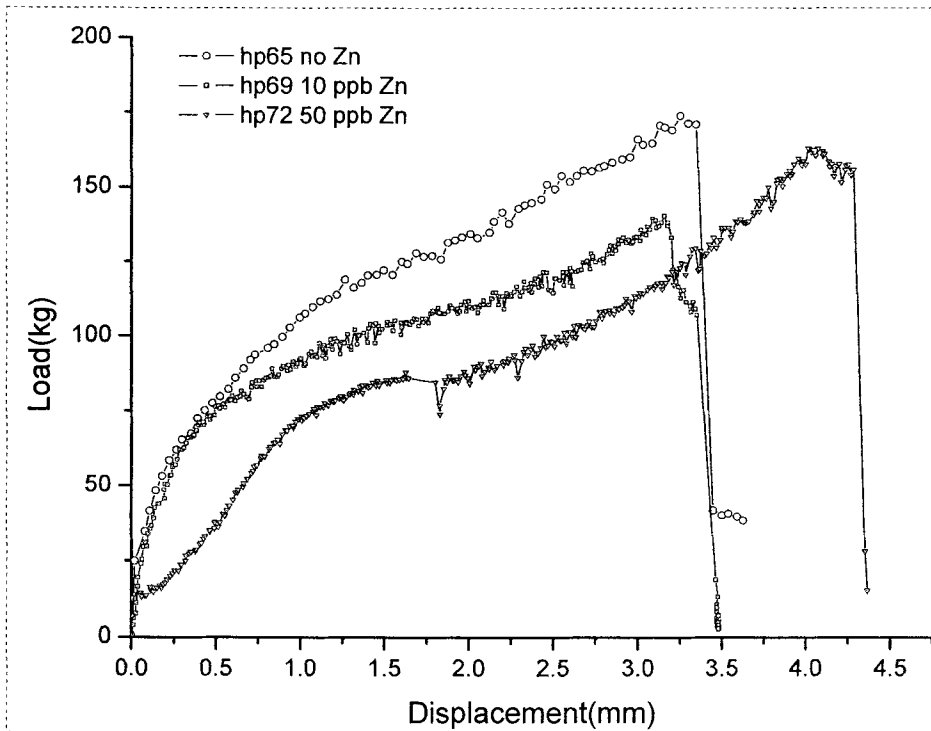
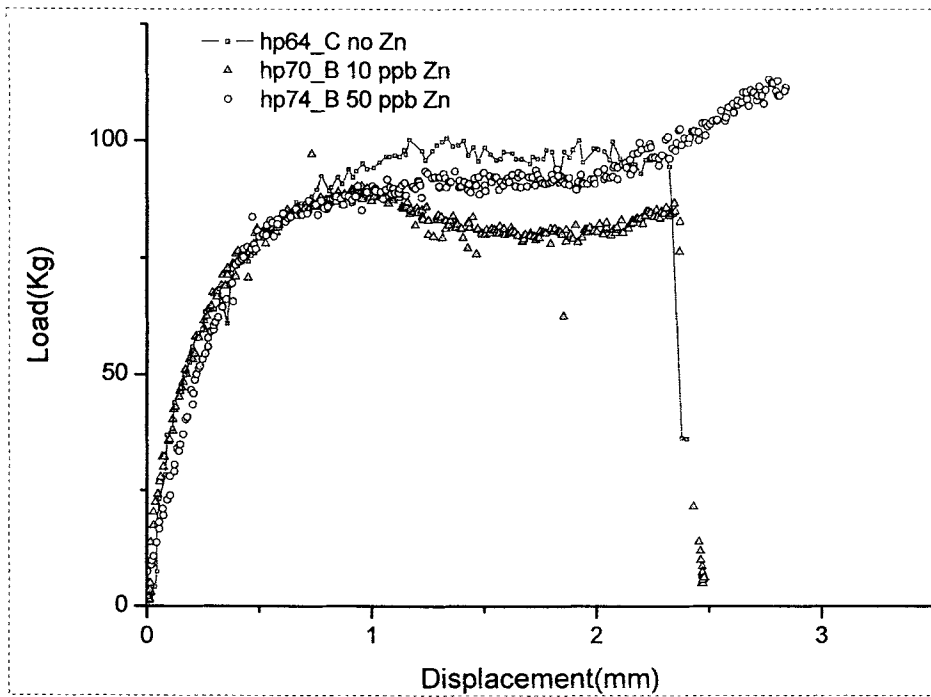
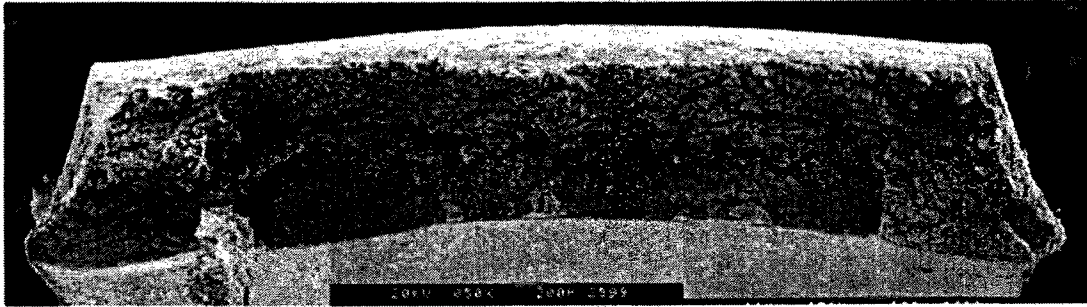
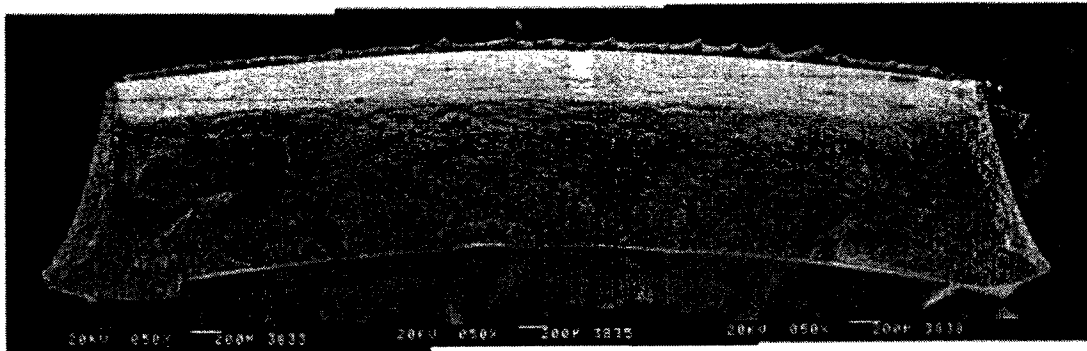


Fig. 3-4-28 Stress-strain curves of Alloy 600(C, shoulder released) tested in ZnO injected water at 360°C.

**Hp64,  $2.5 \times 10^{-7}$ /sec, no Zn, C, shoulder released, 89%**



**Hp70,  $2.5 \times 10^{-7}$ /sec, 10ppb ZnO, C, shoulder released, 79%**



**Hp74,  $2.5 \times 10^{-7}$ /sec, 10ppb ZnO, C, shoulder released, 74%**

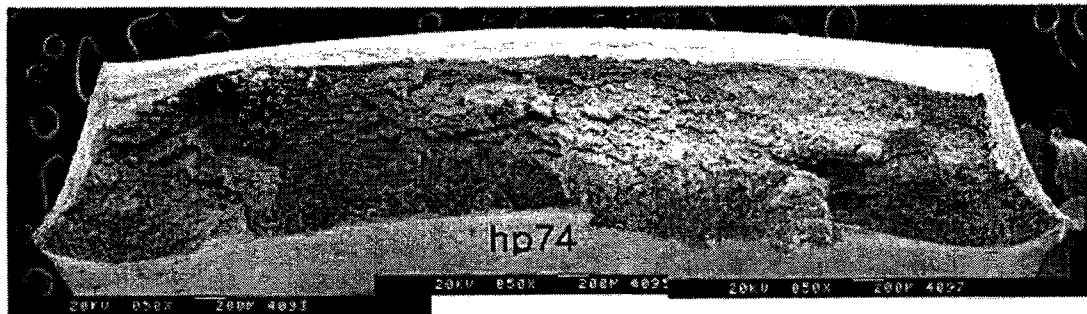
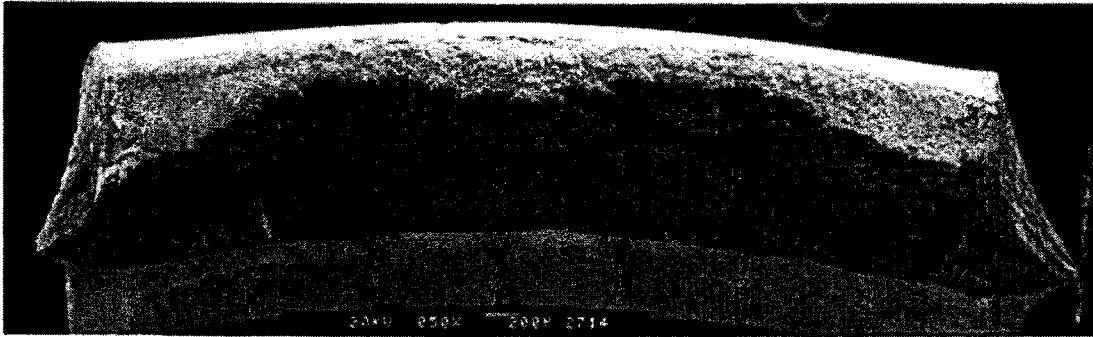


Fig. 3-4-29 Effect of Zn concentration on the fracture surface morphologies of Alloy 600(C, shoulder released) tested in ZnO injected water at 360°C(strain rate:  $2.5 \times 10^{-7}$  /sec).

**Hp65,  $5 \times 10^{-7}$ /s, No Zn, C, shoulder released, 79%**



**Hp69,  $5 \times 10^{-7}$ /s, 10ppb ZnO, C, shoulder released, 66%**



**Hp72,  $5 \times 10^{-7}$ /s, 50ppb ZnO, C, shoulder released, 45%**



Fig. 3-4-30 Effect of Zn concentration on the fracture surface morphologies of Alloy 600(C, shoulder released) tested in ZnO injected water at 360°C(strain rate:  $5 \times 10^{-7}$  /sec).

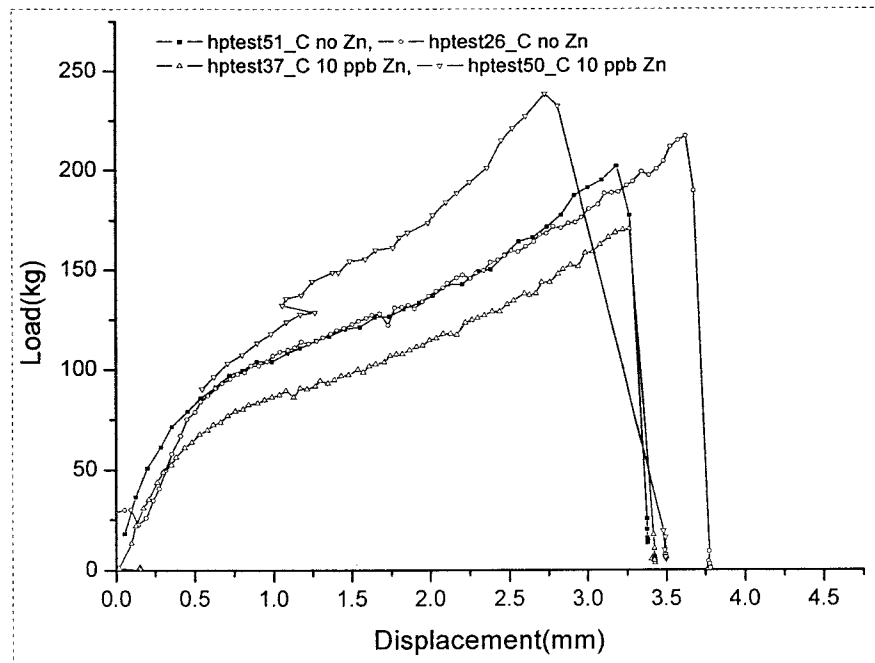
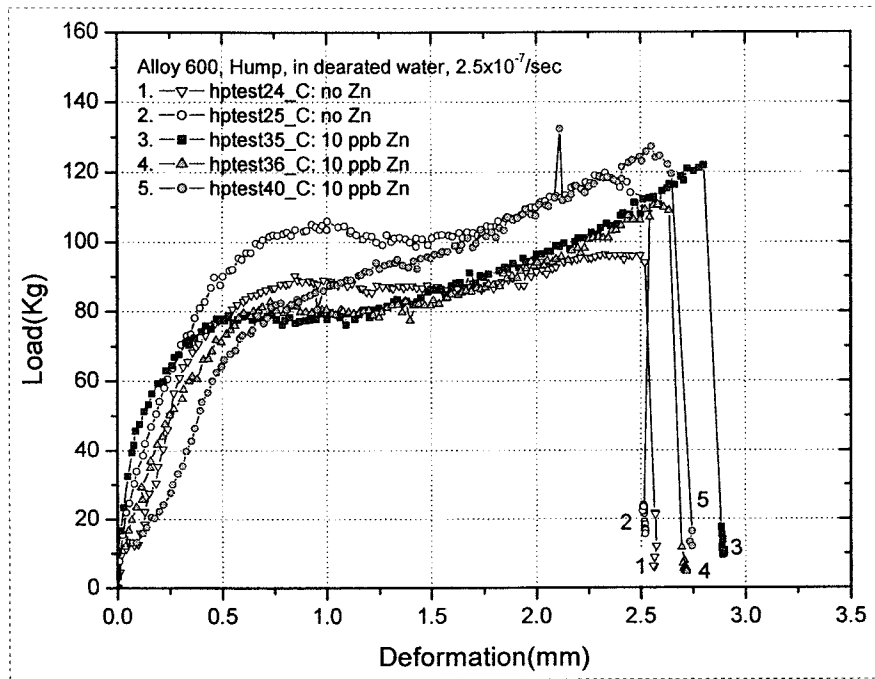


Fig. 3-4-31 Stress-strain curves of Alloy 600(B, shoulder fixed) tested in Zinc borate injected deaerated water at 360°C.

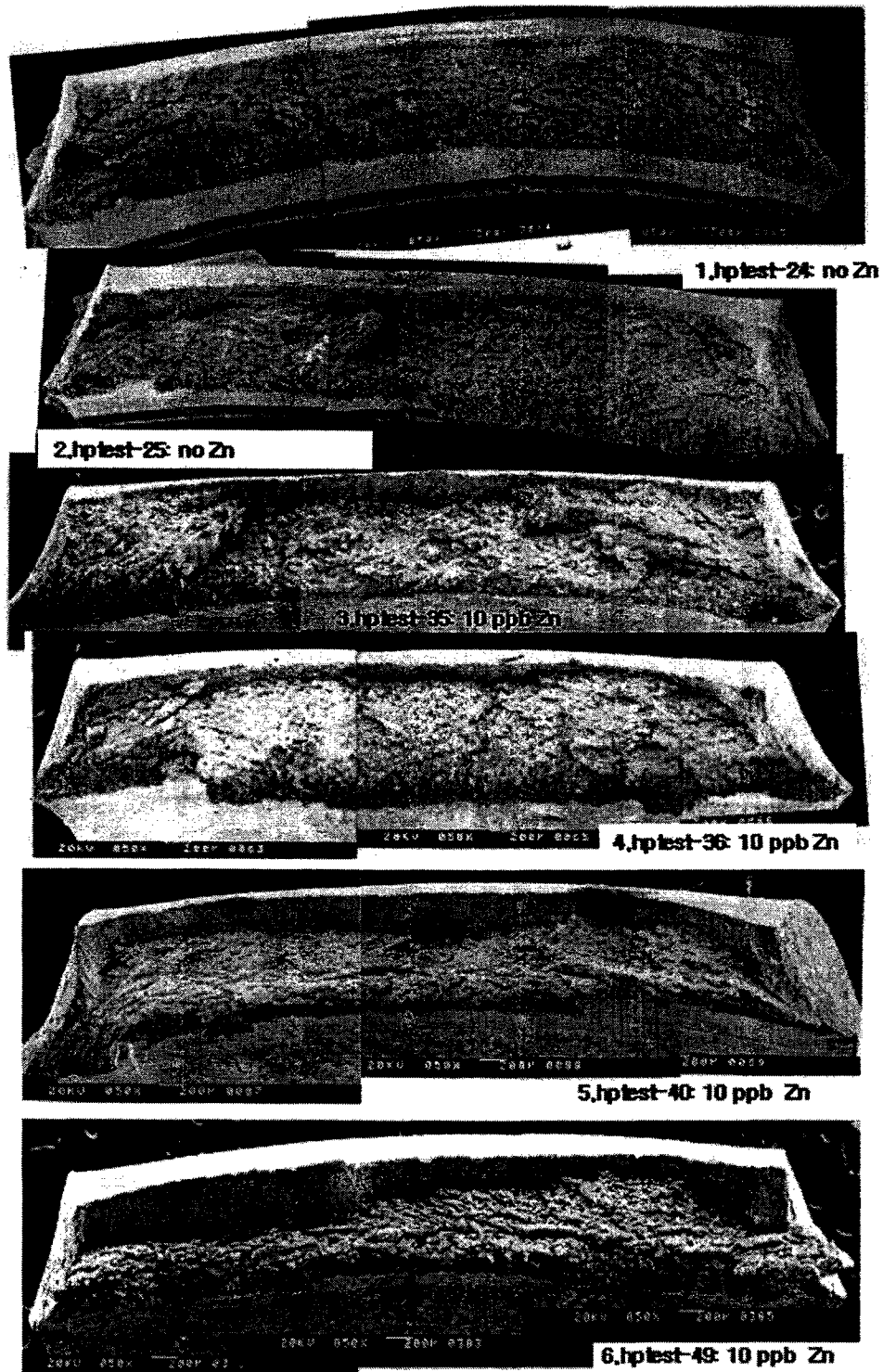


Fig. 3-4-32 Effect of Zn concentration on the fracture surface morphologies of Alloy 600(B, shoulder fixed) tested in Zinc borate injected water at 360°C(strain rate:  $2.5 \times 10^{-7}$  /sec).

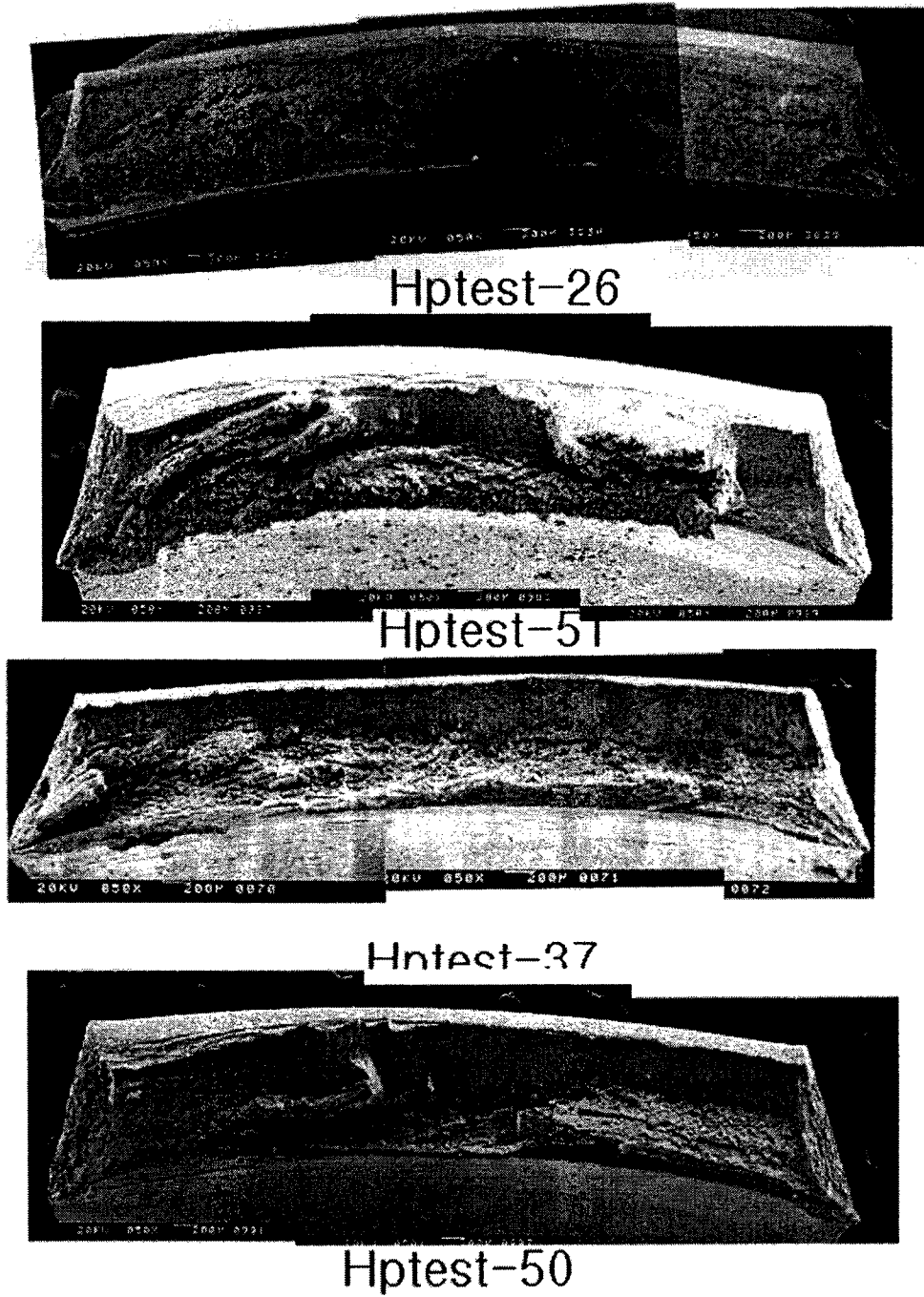


Fig. 3-4-33 Effect of Zn concentration on the fracture surface morphologies of Alloy 600(B, shoulder fixed) tested in Zinc borate injected water at 360°C(strain rate:  $5 \times 10^{-7}$  /sec).

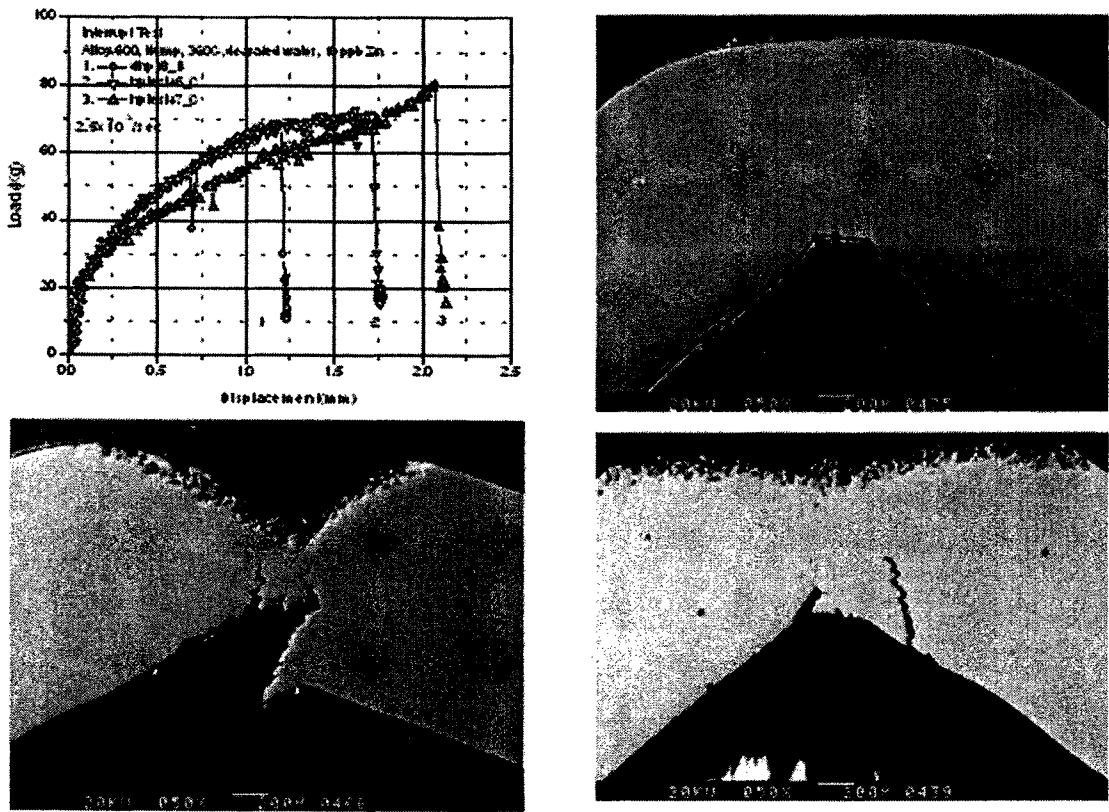


Fig. 3-4-34 Initiation and crack growth in hump sepecimens during CERT tests.



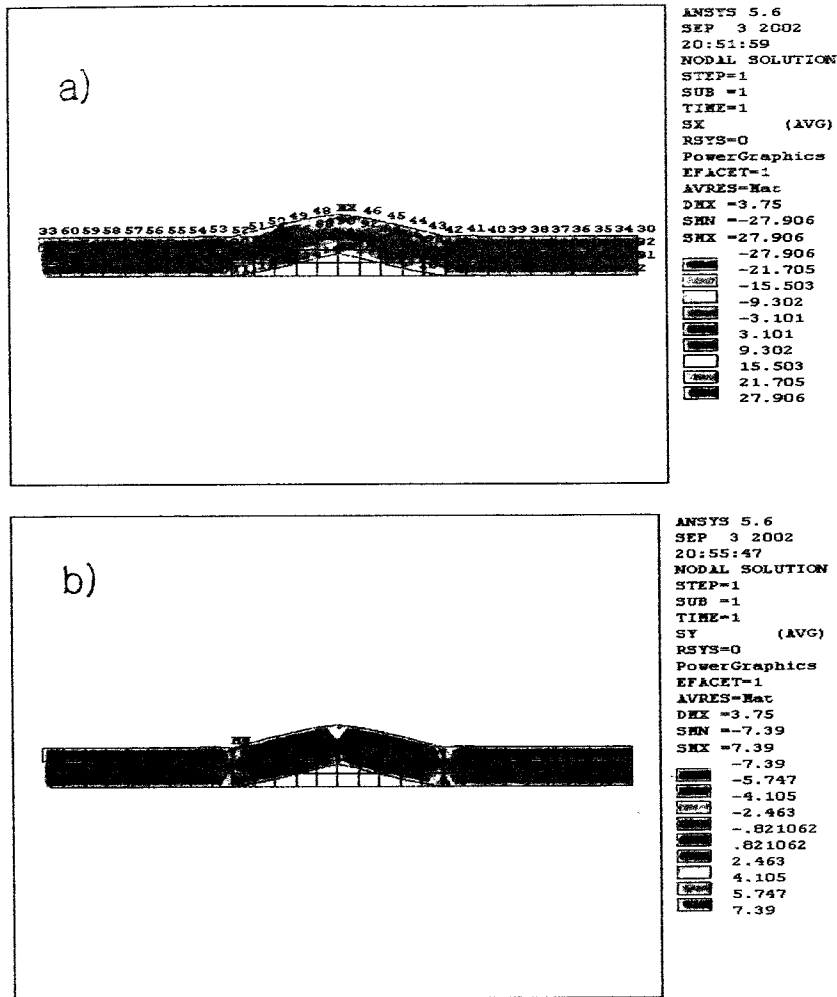


Fig. 3-4-35 Residual stress distribution after bending to hump type specimen  
 (x: longitudinal, y: lateral).

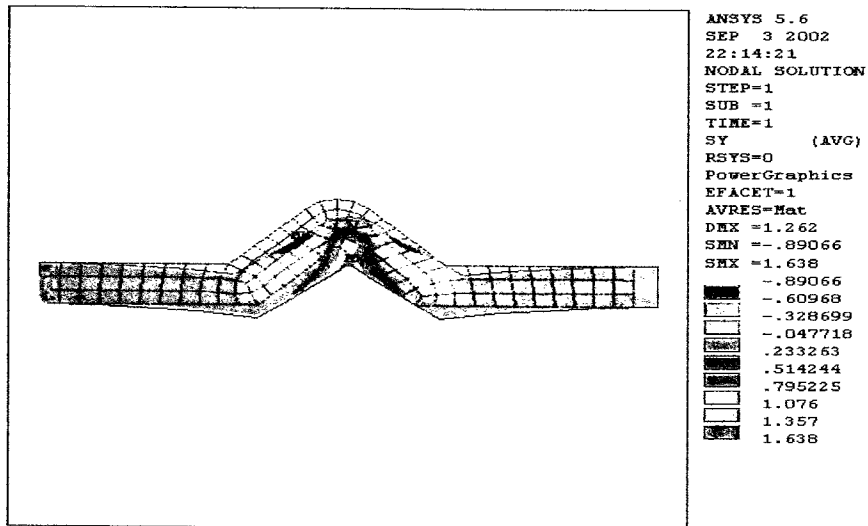
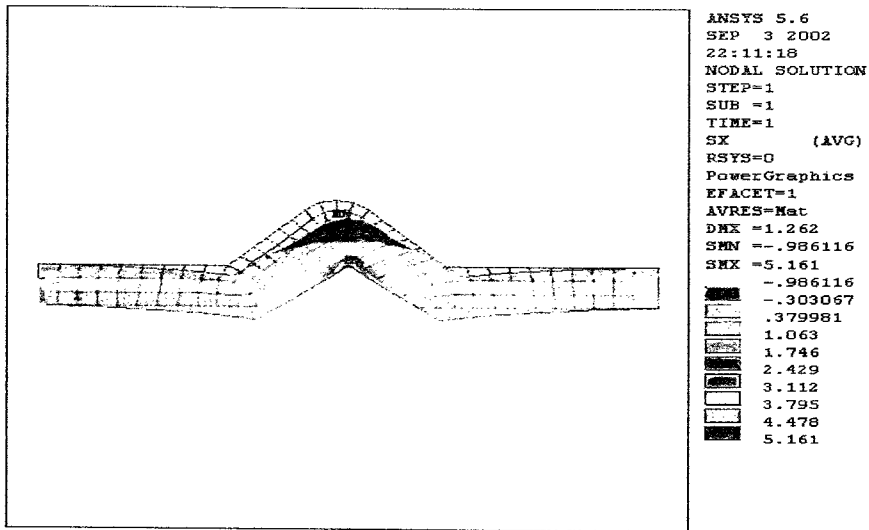


Fig. 3-4-36 Longitudinal (x) and lateral (y) stress distribution when the hump specimen is pulled by 2 mm(7% elongation) in longitudinal direction.

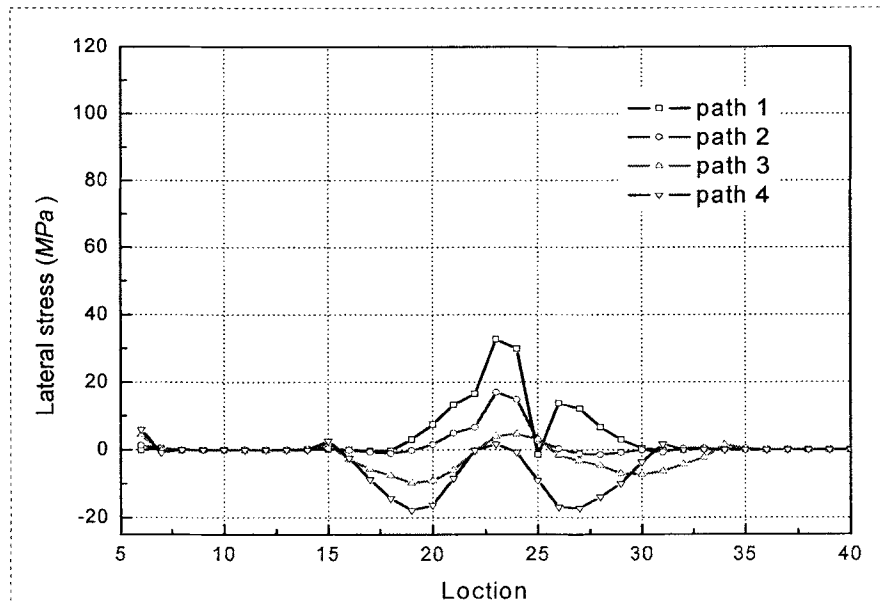
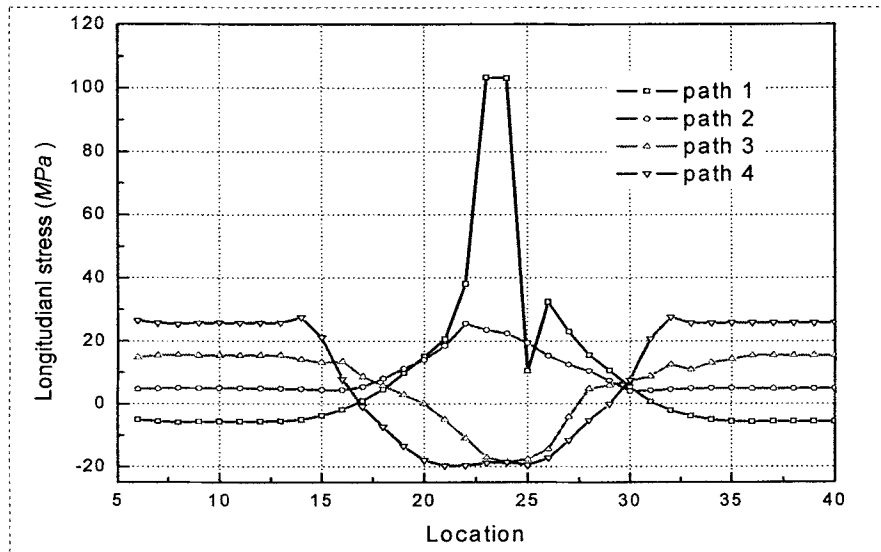
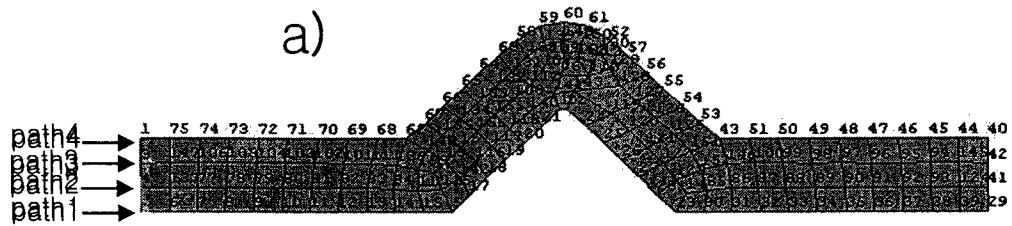


Fig. 3-4-37 Variation of longitudinal (y) and lateral (x) stress when the hump specimen is pulled by 2 mm(7% elongation) in longitudinal direction.

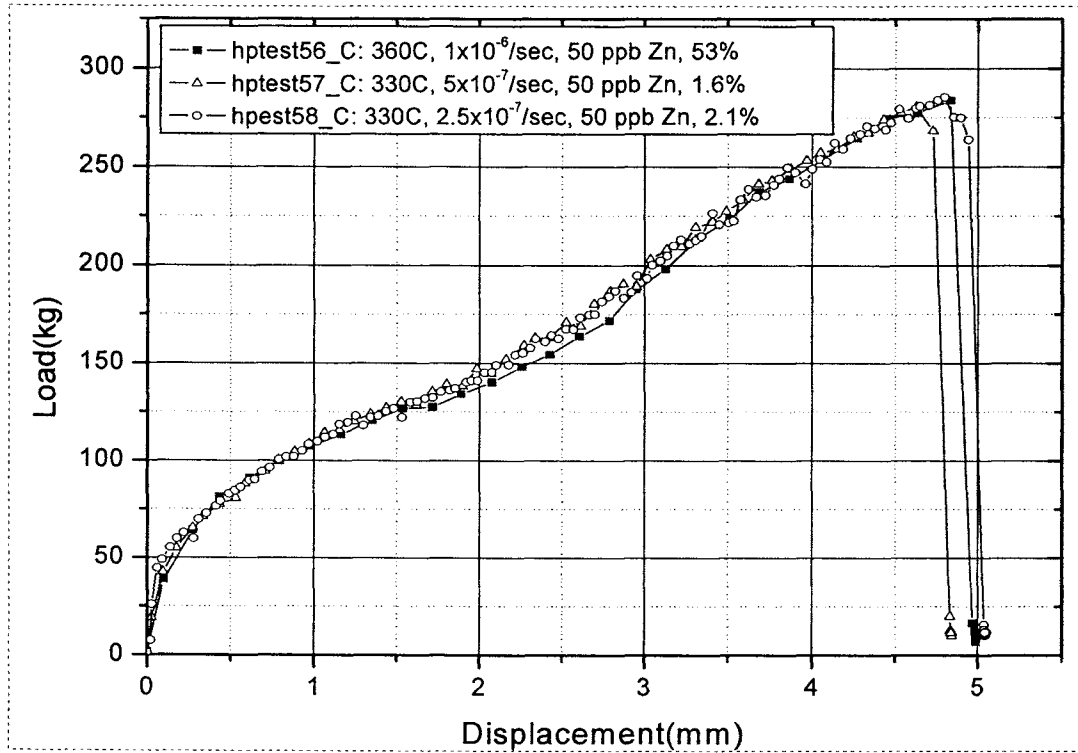


Fig. 3-4-38 Shape of stress-strain curve in 3 different conditions.

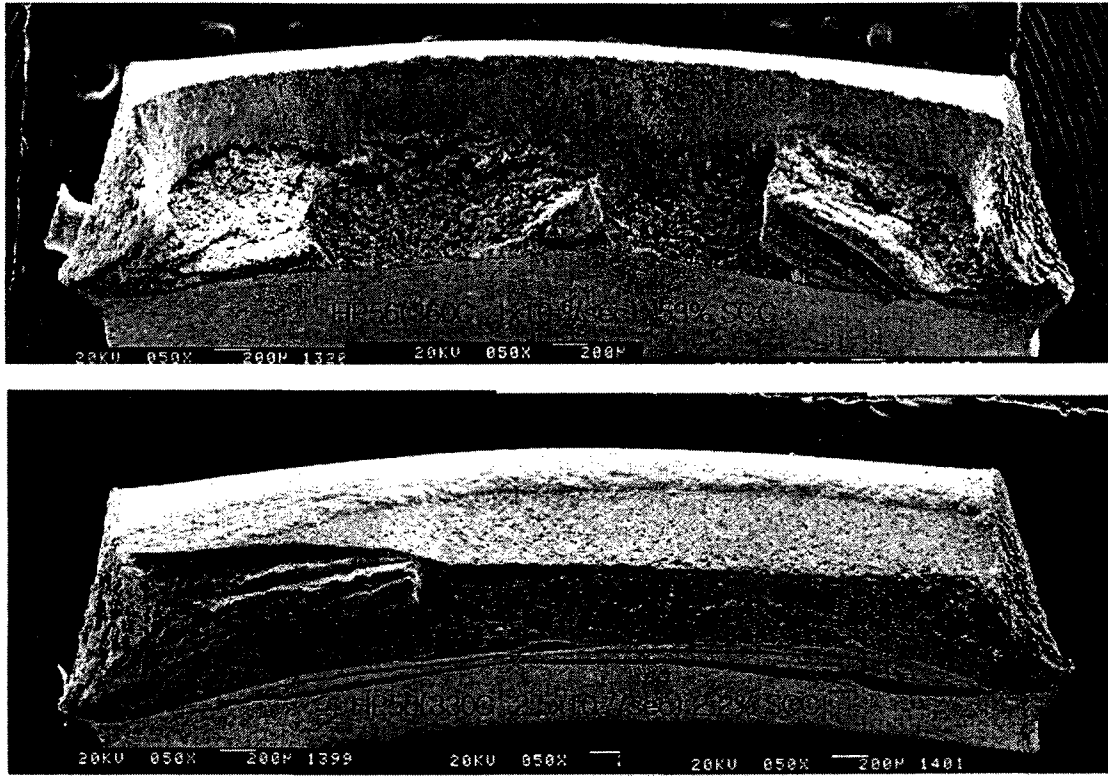


Fig. 3-4-39 Fracture surfaces showing different cracking behavior for the similar shape of stress-strain curve during hump tests.

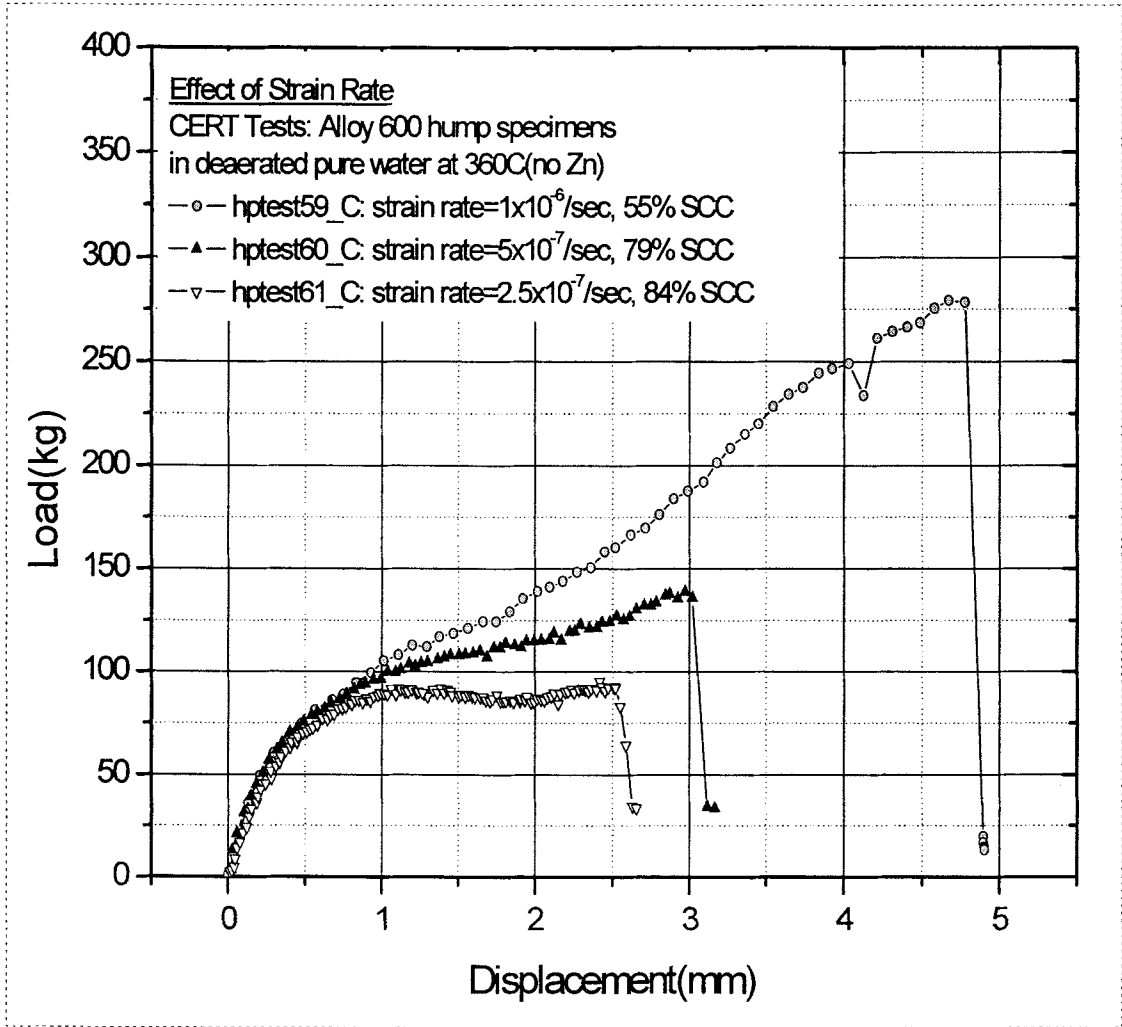


Fig. 3-4-40 Effects of strain rates on the stress-strain curves of Alloy 600 tested in deaerated water at 360°C.

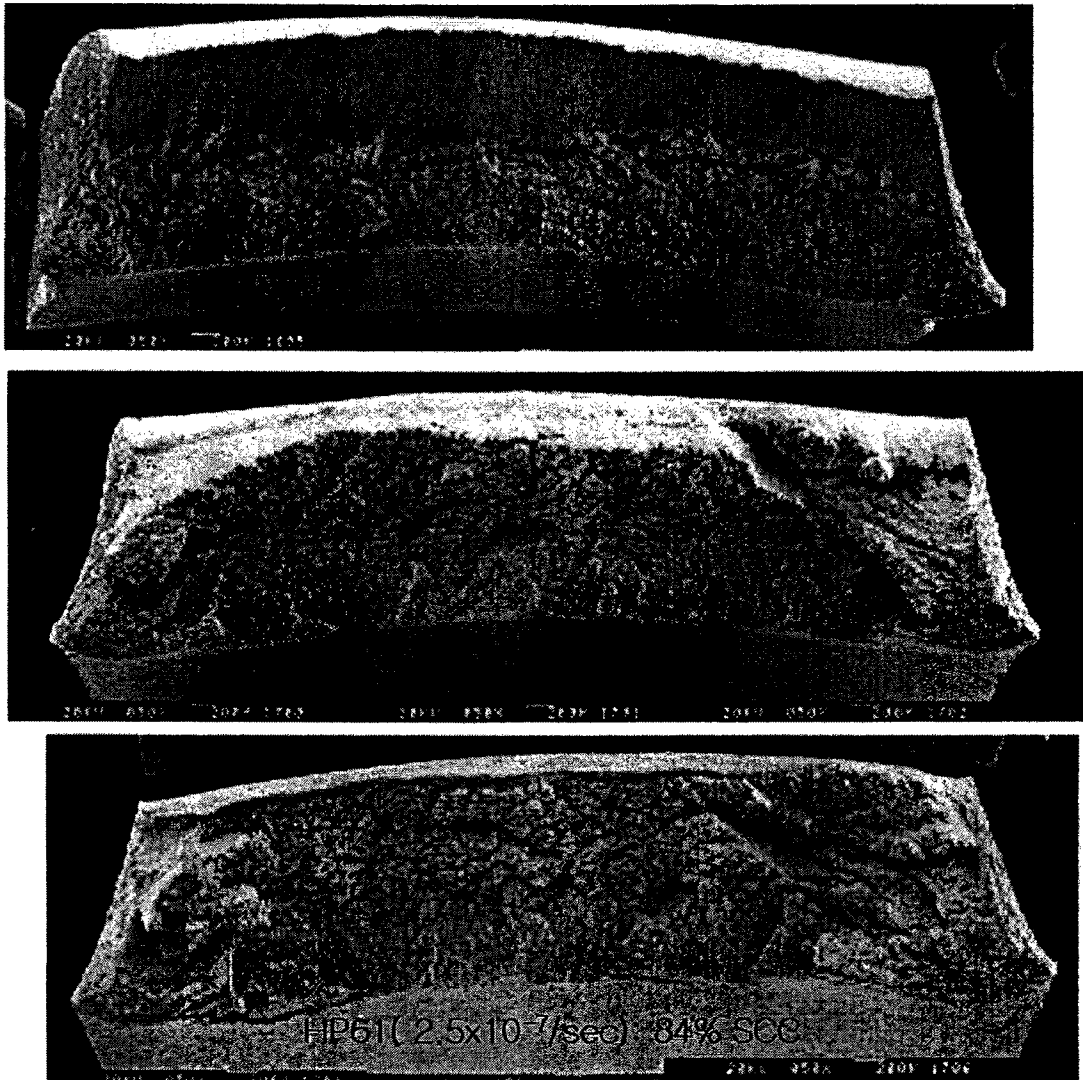


Fig. 3-4-41 Effects of strain rates on the SCC ratio in fracture surface of Alloy 600 tested in deaerated water at 360°C.

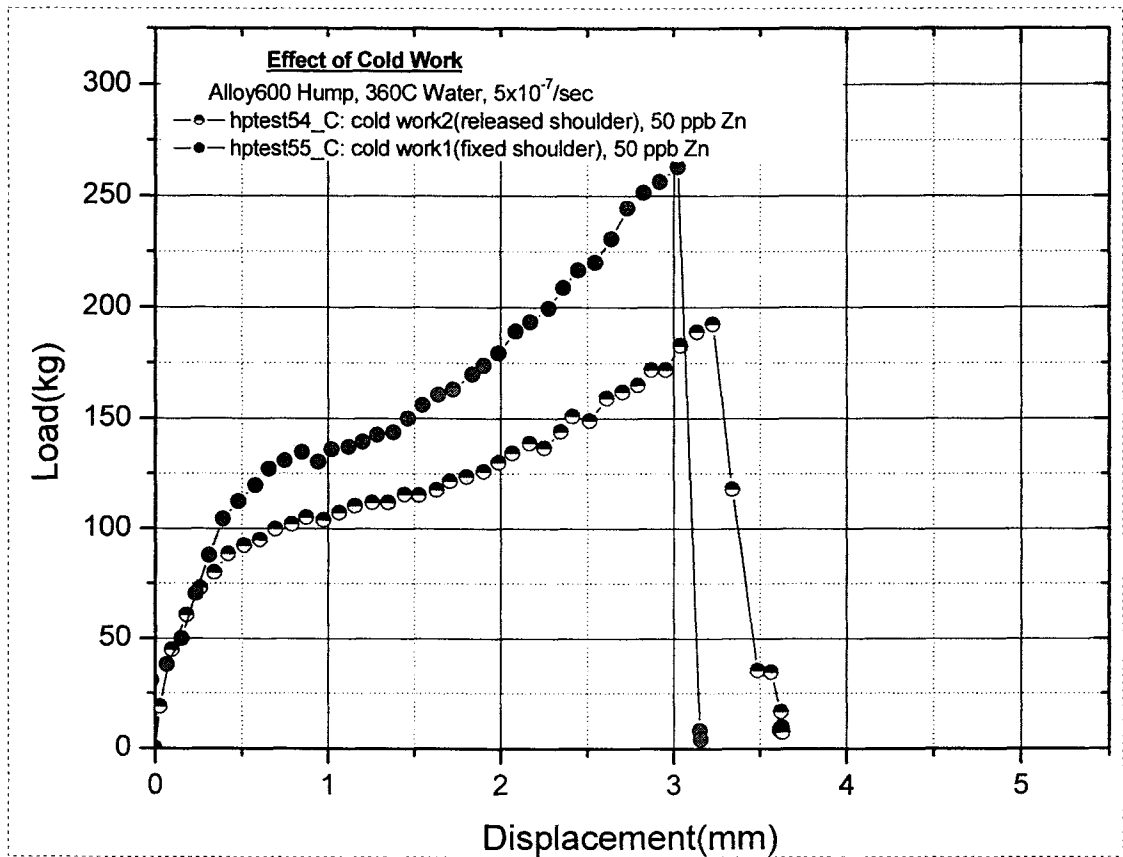


Fig. 3-4-42 Effects of cold work on the stress-strain curves of Alloy 600 tested in deaerated water at 360°C(50 ppb Zn, strain rate:  $5 \times 10^{-7}$  /sec).



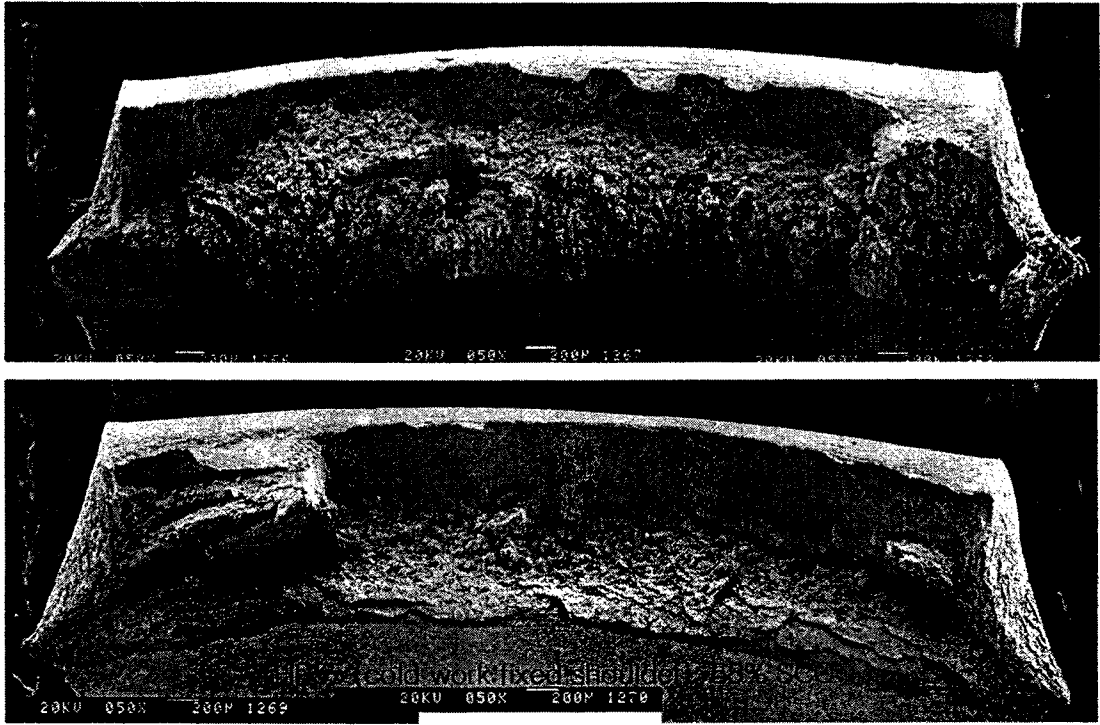


Fig. 3-4-43 Effects of cold work on the SCC ratio in fracture surface of Alloy 600 tested in deaerated water at 360°C(50 ppb Zn, strain rate:  $5 \times 10^{-7}$  /sec).

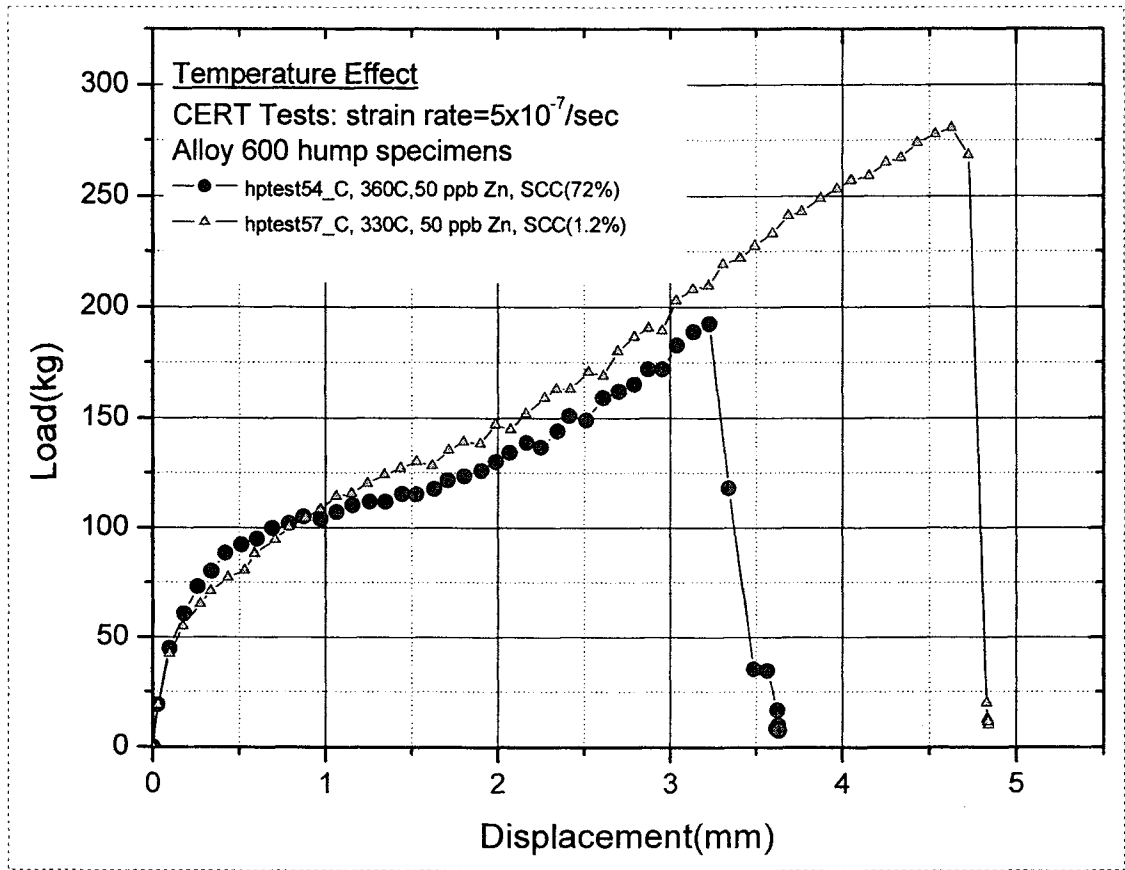


Fig. 3-4-44 Effects of temperature on the stress-strain curves of Alloy 600 tested in deaerated water at 360°C(50 ppb Zn, strain rate:  $5 \times 10^{-7}$  /sec).

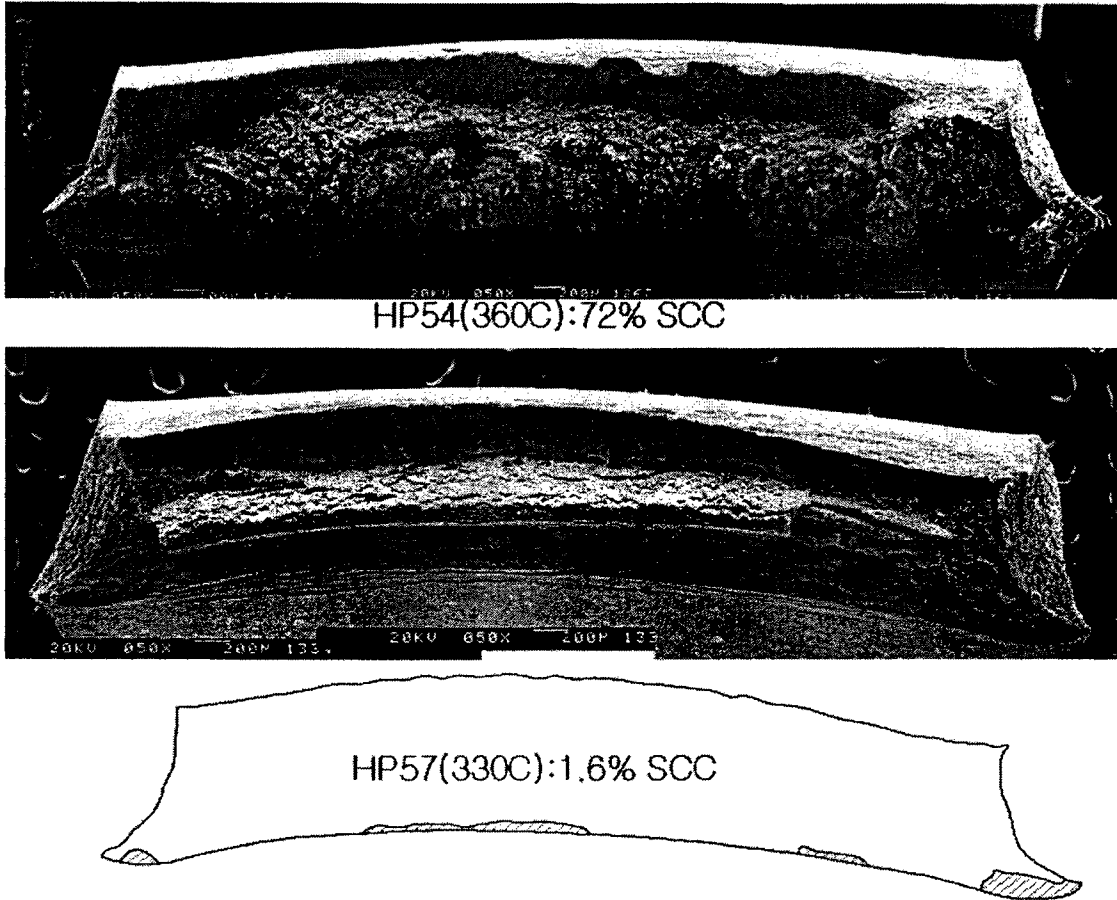


Fig. 3-4-45 Effects of temperature on the SCC ratio in fracture surface of Alloy 600 tested in deaerated water at 360°C(50 ppb Zn, strain rate:  $5 \times 10^{-7}$  /sec).

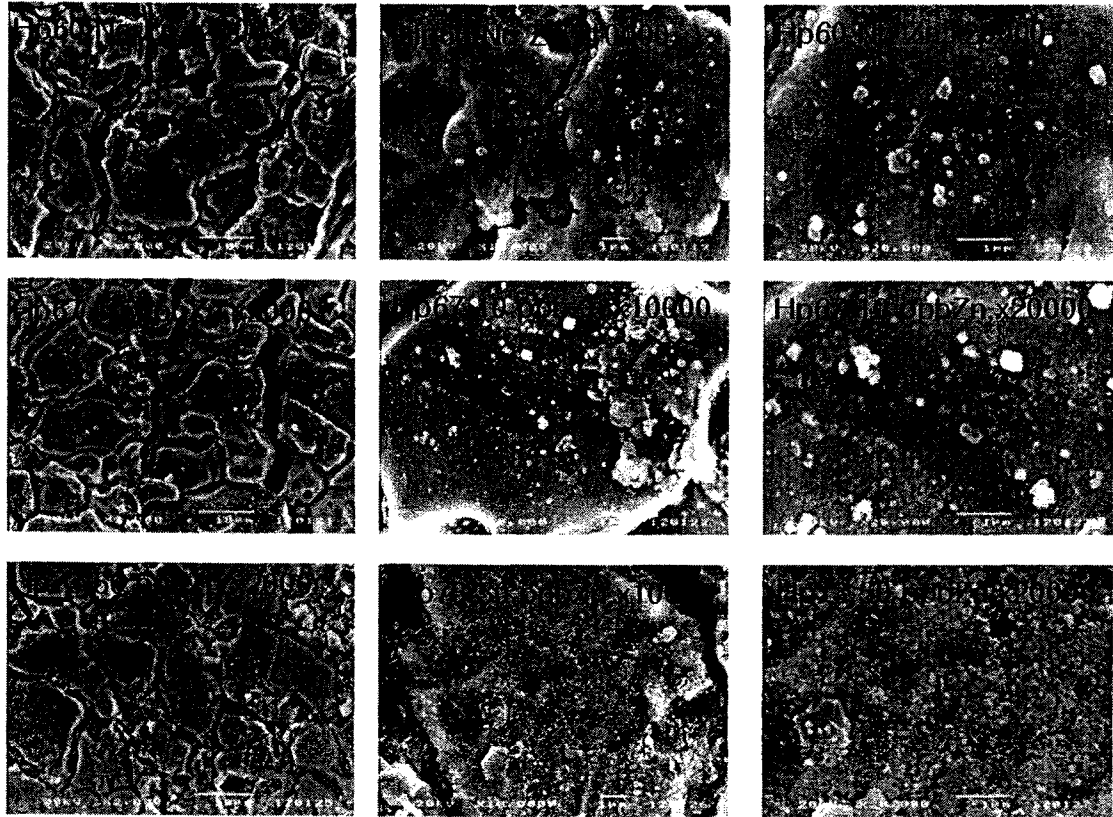


Fig. 3-4-46 Effect of zinc injection(ZnO) on the surface oxide structure of Alloy 600 formed in zinc injected deaerated water at 360°C. (strain rate:  $5 \times 10^{-7}$  /sec).

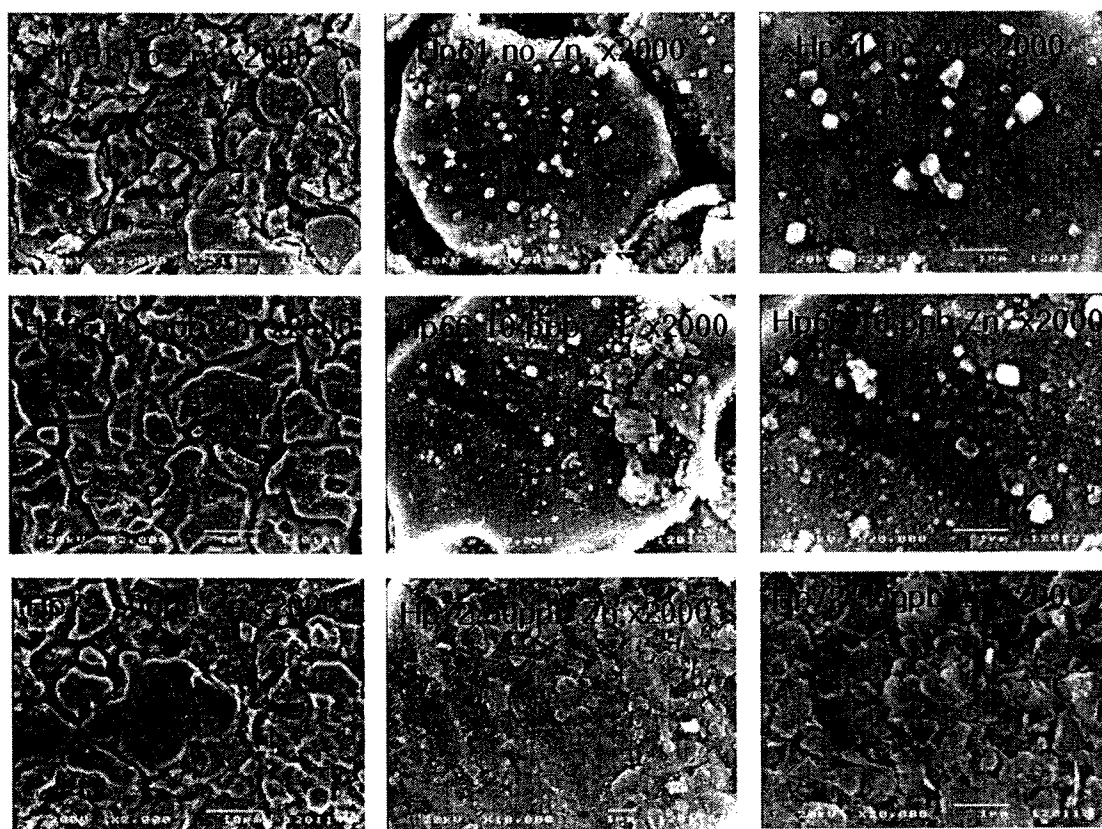


Fig. 3-4-47 Effect of zinc injection(ZnO) on the surface oxide structure of Alloy 600 formed in zinc injected deaerated water at 360°C. (strain rate:  $2.5 \times 10^{-7}$  /sec).

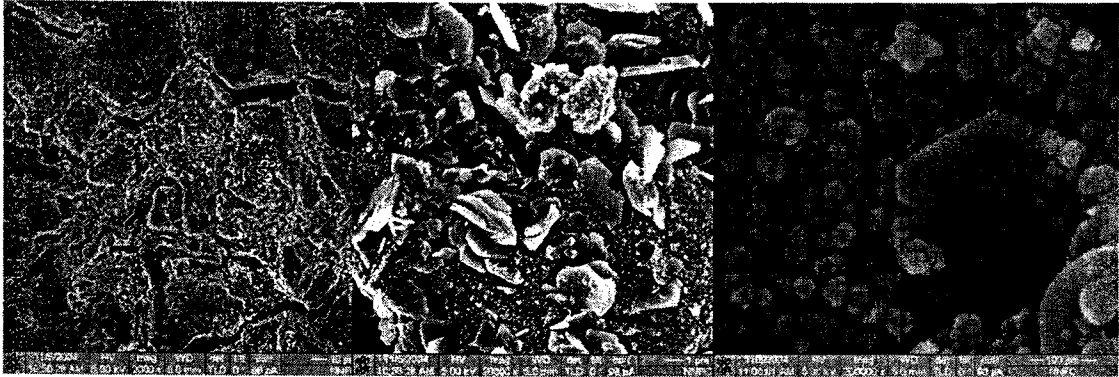


Fig. 3-4-48 Magnified microstructure of surface oxide on Alloy 600 tested in deaerated water at 360°C(50 ppb ZnO dissolved, 172 hrs).

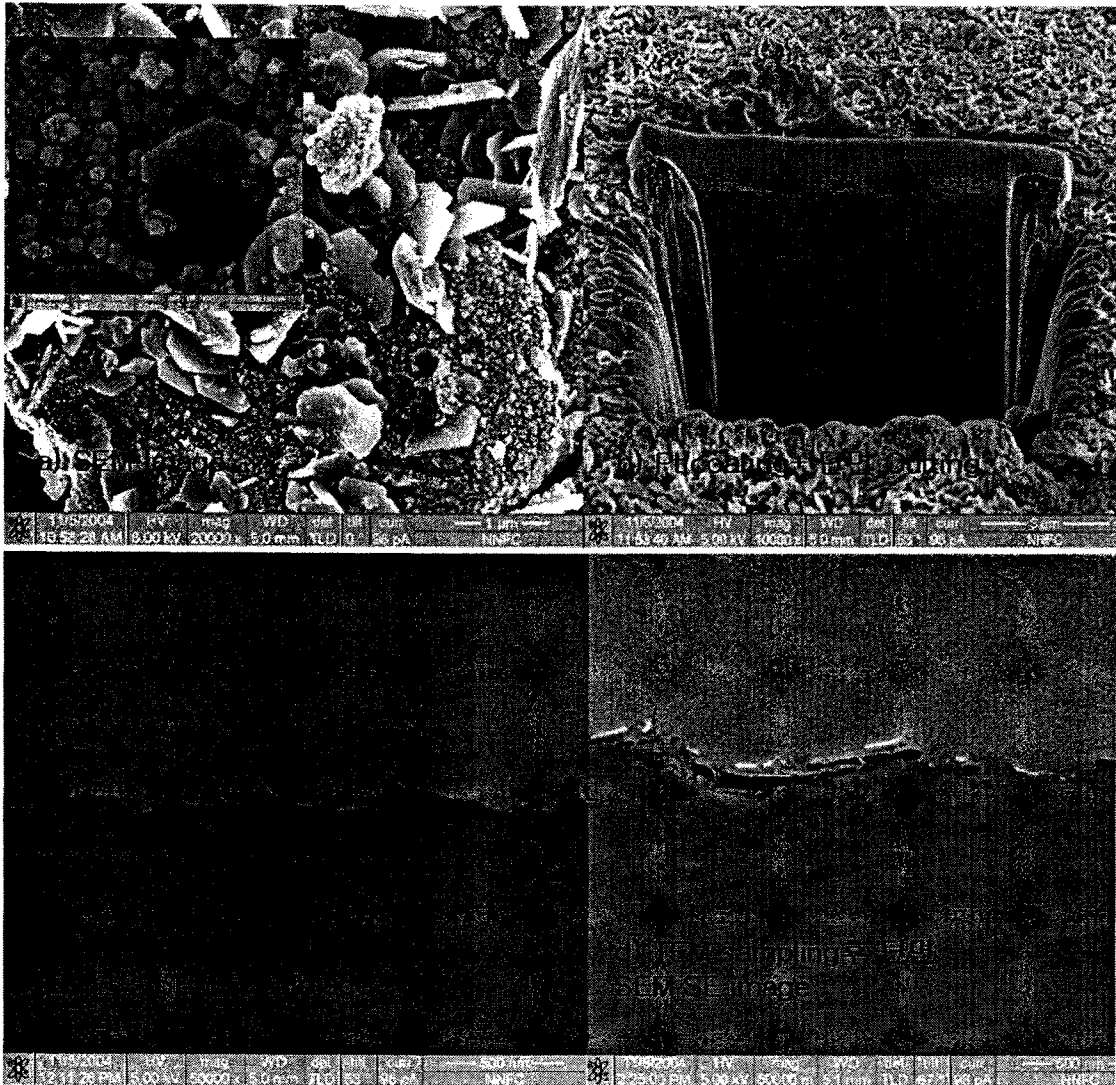


Fig. 3-4-49 Preparation of TEM specimens by FIB(Focused Ion Beam) and Observation of oxide layers of Alloy 600 tested in deaerated water at 360°C(50 ppb ZnO dissolved, 172 hrs).

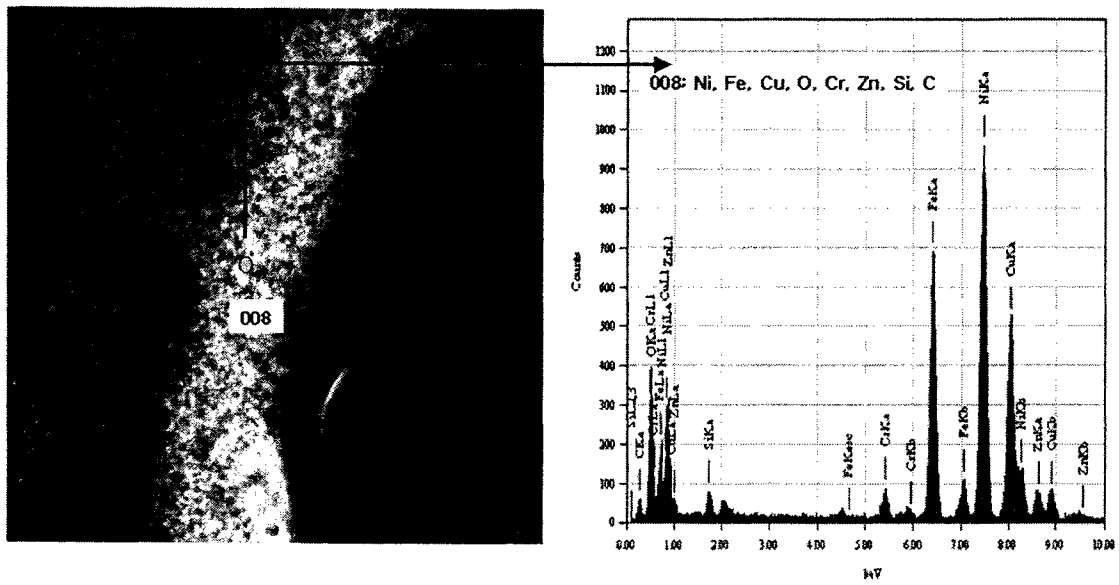


Fig. 3-4-50 TEM EDS analysis for Zn implementation in oxide layer of Alloy 600 tested in deaerated water at 360°C(50 ppb ZnO dissolved, 172 hrs).



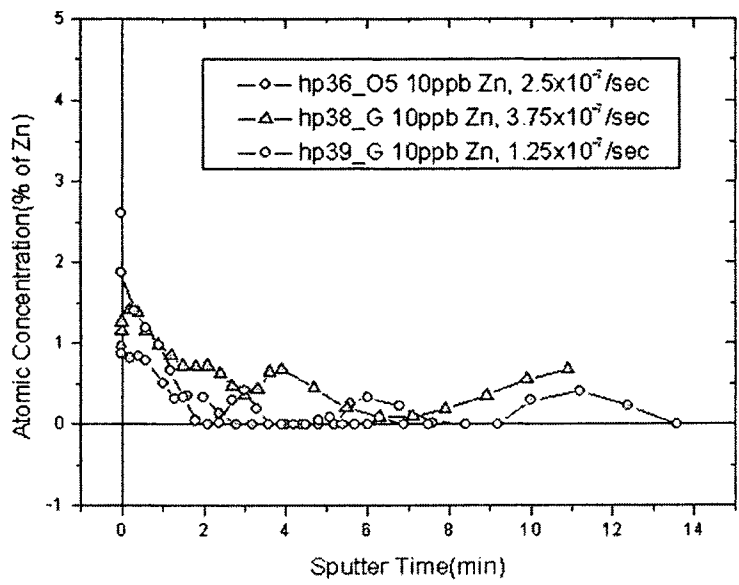
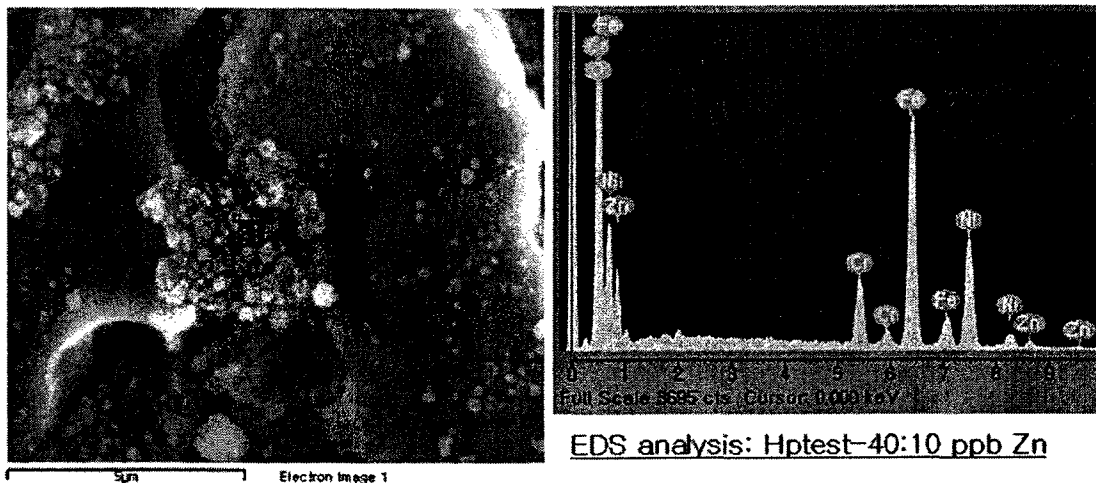


Fig. 3-4-51 Zn implementation in oxide of Alloy 600 tested in deaerated water at 360°C(10 ppb Zn dissolved).

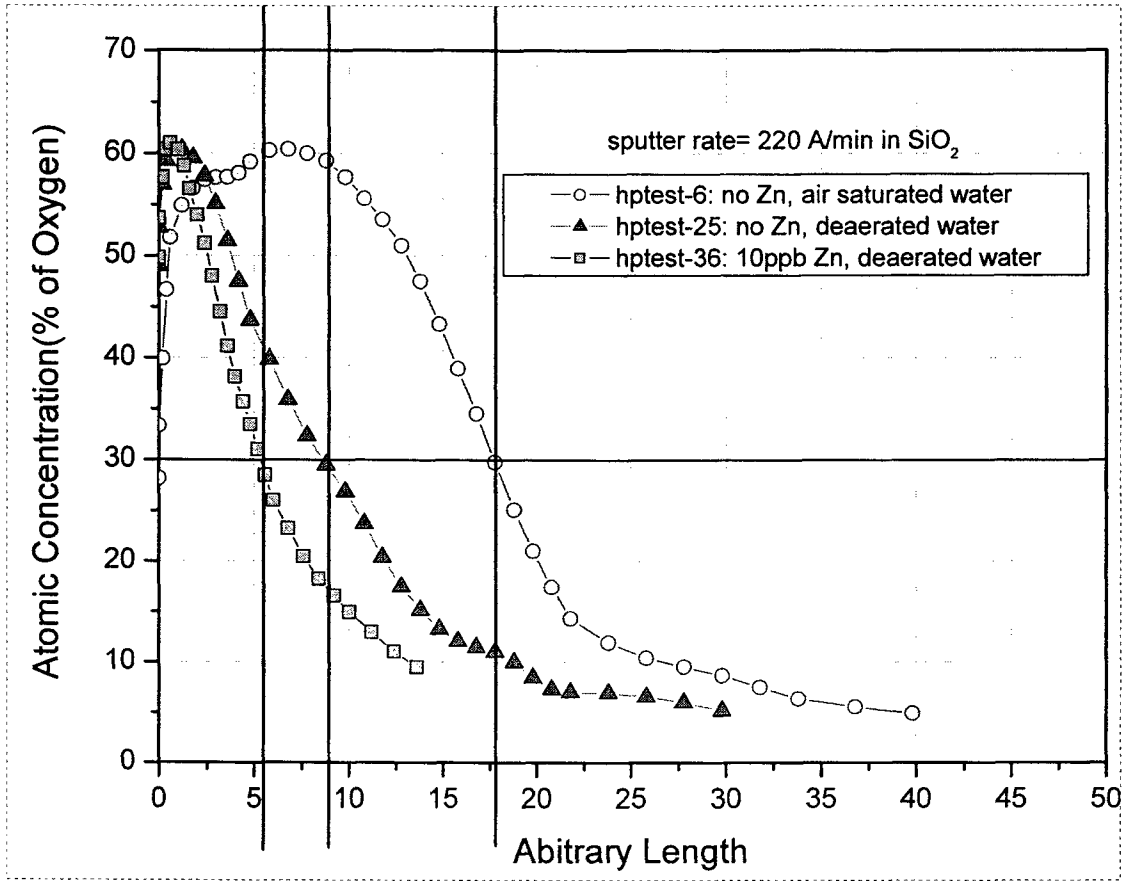


Fig. 3-4-52 Effects of Zn injection on the thickness of surface oxide of Alloy 600 in water at 360°C.

## 제 4 장

# 연구개발 목표 달성도 및 관련분야에의 기여도

여 백

## 제 4 장 연구개발 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

### 1. 증기발생기 2차측 틈새수화학 환경평가 기술개발

가압형 원전 증기발생기에서 전열관 손상원인 중의 하나인 IGA/ODSCC는 전열관과 판지지판, 판판과 sludge 사이의 틈새(Crevice)에서 대부분 발생되고 틈새수화학에 좌우된다. 틈새에서는 과열도가 높아 미량의 불순물이 농축되면서 틈새수화학은 증기발생기 내부수와는 달라진다. 국내원전의 틈새수화학 환경변화 추이를 분석하기 위해 정상출력운전 취출수 자료와 잠복불순물 방출 관련 자료를 수집 분석 하였다. 주기별 틈새수화학 분석 자료는 국내원전의 틈새환경 변화경향 해석에 활용될 수 있다.

원전 증기발생기 틈새 수화학 환경과 유사한 분위기에서 농축실험을 할 수 있도록 고온고압용 틈새 실증시험 장치를 설계·제작하였고 장치의 신뢰성을 향상시키기 위해 온도측정 방법, 2차측 압력 PID 제어 및 자료수집 장치의 사용자 환경(Graphic User Interface)을 개조하였다. 고온 틈새 실증시험 장치를 이용하여 화학종과 과열도(superheat)에 따른 시험평가 자료 및 틈새환경 개량에 대한 실증시험을 수행하였다. 한국형 표준원전의 운전인자를 감안하여 실험에서의 super heat( $\Delta T$ )를 결정하였고 틈새농축 특성을 규명하기 위한 불순물의 농도를 확정하였다. 틈새농축 mechanism으로 단순 model의 지배방정식과 그 해를 구하여 변수에 대한 정성적 결과를 검토하였다.

일차측은 290℃, 110 bar의 물이 외경 3/4" 전열관 안쪽으로 순환되고 이차측은 과열도에 맞게 포화온도 조건을 유지하면서, 약 4 L/hr의 유량으로 용액이 주입되고 역압력 조절기를 통해 빠져나간다. 일차측은 순수에 5% 수소 가스를 가압하여 환원분위기를 유지시켜 주었고, 이차측은 화학종 용액을 티타늄 탱크에 저장하고 수소 가스로 가압하여 환원 분위기를 유지하였다. Thermocouple을 이용하여 틈새 위치별 온도 변화를 측정하였고 water-filled Ag/AgCl과 Platinum 전극을 이용하여 틈새 및 bulk에서의 전위차 변화를 측정하였다.

2차측 용액의 NaOH 농도 40 ppm, 유량 4 l/hr, 틈새깊이는 40 mm, 틈새간극 0.15 mm, super heat( $\Delta T$ ) 20℃의 실험조건에서 약 2000배의 농축결과를 얻었다.

실험조건에서 화학종과 과열도에 따라 비점상승과 농축특성이 달라짐을 확인하였고, NaOH가 농축된 상태에서 2차계통에 화학첨가제(NH<sub>4</sub>Cl등)를 주입시 틈새 환경이 개선되는 정도를 부식전위를 측정하여 확인하였다. 틈새에서의 불순물 농축현

상을 이론적으로 규명하기 위해 단순모델에 의한 특성해석을 수행하였으며 비점상승에 의한 농축도 계산방법을 수립하여 실증시험 결과를 해석하였다.

특새수화학 환경에서 ECP(ElectroChemical Potential) 기반자료를 생산할 수 있는 모의 시험장치의 설계를 수행하였다. ECP자료의 신뢰성과 장치의 안전성, 내구성, 단순성과 경제성을 고려하였고 온도, 화합물 및 그 농도, 용존산소, 용존수소 등의 실험변수에 대해 ECP자료를 생산할 수 있도록 하였다. 기준전극으로는 Ag/AgCl과 Platinum 전극을 시험전극으로는 Nickel 합금 등이 사용될 수 있도록 전극 port를 설계하였다. 실험 장치에서 공정수를 재사용할 수 있도록 불순물 정화 장치를 고온의 열경제성을 감안하여 열교환기를 설계·구성하였다. 특새수화학 환경에서 ECP 시험장치의 설계 및 시험평가 자료는 ECP 자료구축에 활용될 예정이다.

## 2. 2차계통 수질상태/첨가제에 의한 증기발생기 응력부식 평가 기술개발

원전 증기발생기 전열관의 손상유형과 발전소별 슬러지 성분 분석을 완료하였다. 인가전위에 따른 PbSCC 실험을 수행하여 전기화학적 영향을 분석하였다. 현재 증기발생기 전열관으로 사용되는 모든 재료에 대한 PbSCC 시험을 수행하여 각 전열관 재료의 PbSCC 저항성을 비교 평가하였다. 실험 결과들은 PbSCC 관련 손상을 분석하고 이에 대처하는데 기여할 것으로 생각된다.

원전 2차측 주요 불순물인 황성분에 의한 전기화학특성시험 및 응력부식시험을 완료하였다. 황원자가별, 농도, 그리고 재료 변수에 의한 영향을 평가하였다. 이 자료들은 원전의 가동 조건과 유사한 고온, 고압 환경에서 시험한 결과들이므로 원전 수화학 관계자 및 고온 시험자료가 필요한 여러 분야에서 활용할 수 있다.

여러 종류의 응력부식억제제 실험을 수행하여 각 억제제 종류와 전열관 재료 종류에 따른 SCC 저감 효과를 비교 평가하였으며 이러한 실험 결과는 응력부식 억제제의 성능 향상과 원전 적용 기술을 개발하는데 기여할 것이다.

## 3. 증기발생기 Sludge 저감 기술개발

원전 2차계통 증기발생기 sludge 저감을 위해, 탄소강 및 저합금강 배관재질

FAC의 유속, 오리피스 거리, 재질, pH 및 pH 제어제 의존특성들을 확인하고 이를 바탕으로 원전 배관계통의 재질 및 수화학의 개선방향을 도출하였다.

배관계통 내에 오리피스 구조가 설치된 부위에서는 그 후단에 위치한 특정한 영역에서 FAC가 다른 위치에 비해 크게 증가할 수 있다. 따라서 2004년에 일본에서 발생한 배관파열 사고와 같은 종류의 사고를 예방하기 위해서는, 모든 원전 현장에서 오리피스 후단 특정위치의 배관부위를 구성하는 재질의 화학적 조성 및 표면상태 및 두께 등을 일련의 프로젝트를 통해 면밀히 재검토하여야 한다.

24Cr-1Mo와 같은 저합금강은 FAC에 대한 저항성이 탄소강보다 대략 두 배 정도가 우수한 동시에 오리피스 거리 의존성이 1Cr-1Mo에 비해 거의 없는 것으로 나타났다. 따라서 신규 원자력발전소 건조를 위한 2차측 배관계통 재질설계를 새로이 할 경우, 및 특히 파열사고 후에 손상된 배관을 교체하여야만 하는 경우, 2차측 배관계통 재질의 조성을 24Cr-1Mo과 같은 조성으로 대체하는 것이 매우 바람직하다.

배관재질의 FAC는 지금까지 pH 범위 8.0~9.5에서만 계통수 pH의 증가에 따라 감소하는 것으로 제시되어 왔다. 그러나 본 실험결과는 pH 범위 9.5~10.0에서는 역으로 증가하였는데, 이와 같은 FAC의 pH 의존성에 관한 참고할만한 문헌은 거의 없다. 원전현장 수화학 관리부서는 배관계통 재질 FAC의 완화를 위한 계통수 pH 제어에서 이 FAC의 pH 의존성을 신중하게 재고하여야 할 것이다.

배관재질 FAC에 미치는 하이dra진 농도의 영향 및 백금 화합물 담지의 특성을 고찰하였다. 이 실험연구에는 관련된 다양한 실험장치 성능의 확보 및 수용액 요구 조건 조성의 만족 등 보완작업을 통한 보완실험이 요구된다. 차후에 얻어질 것으로 예상되는 결과들은 배관재질 FAC의 억제에 새로운 방향을 제시할 것으로 기대된다.

국내원전 2차측 수화학에서 현용되는 pH 제어제 ETA의 열분해생성 유기산들은 터빈의 특정부위에 농축되면 그 부위의 pH를 낮추면서 응력부식 및 부식피로를 증대시키는 것으로 나타났다. 따라서 배관재질 FAC를 낮추기 위해 대체·적용된 ETA의 열분해에서 오는 터빈 강에 대한 부정적 영향을 저감시키기 위해서는 이에 비해 고온 열분해속도가 대략 20분의 1 정도나 낮은 MPA를 대체 pH 제어제로 사용하는 것이 바람직하다.

이 연구결과들은 원전 2차계통 배관재질 개량 및 수화학 관리지침 개선을 위한 기반자료로서 증기발생기 sludge 저감을 위해 크게 기여할 것이다.

터빈 재료에 대한 응력부식 시험 및 부식피로시험을 통해 2차계통 내에 ETA의

열분해에 의해 생성되는 유기산이 터빈 부식 손상에 미치는 영향을 평가하과 관련 자료를 생산하여 계획된 목표를 달성하였다. 부식에 미치는 유기산 영향 데이터는 터빈 수명 예측 및 터빈 부식 방지에 활용되어 국내 원전의 안전성을 확보하는데 기여할 것이다.

#### 4. 1차계통 수질상태/첨가제에 의한 증기발생기 응력부식 평가기술 개발

본 연구결과를 통하여 PWSCC 성장속도는 수소농도가 높을수록 억제된다는 많은 실험적인 증거를 확보하였으며 이로서 연구개발의 목표는 충분히 달성되었다. 이 결과로부터 국내원전 운영자에게 수소농도를 제한치의 상향범위 조건에서 운전할 것을 권고한 바 있으며 미국 EPRI도 본 연구결과를 인용한 개정지침을 발간하였다.

탈염 수지탑의 성능에 미치는 아연의 영향평가를 흡착시험을 통하여 기초자료를 생산하여 목표를 달성하였으며, 자료는 국내 원전의 냉각재내 아연주입 운전계획 수립에 응용될 것이다.

Zn 주입 기술이 전열관 재료(Alloy 600)의 고온 응력부식 평가 시험을 통해 Zn의 부식 억제에 효과를 확인하여 목표를 달성하였다. 생산된 시험 평가 자료는 원전 증기국내 원전에 아연 주입 기술을 적용하기 위한 자료로서 활용되어 국내 원전 계통의 부식 방지 및 건전성 향상에 기여할 것이다.



## 제 5 장

# 연구개발 결과의 활용계획

여 백

## 제 5 장 연구개발결과의 활용계획

### 1. 증기발생기 2차측 틴새수화학 환경평가 기술개발

국내 원전의 주기별 증기발생기 틴새수화학 변화추이 분석결과는 원전 건전성 향상 및 증기발생기 수명연장에 기여하게 될 것이다. 원전 증기발생기 틴새수화학의 모사실험을 고온고압에서 수행할 수 있는 실증 시험 장치를 설계·제작하고 불순물의 농축시험 및 부식억제제의 효과를 분석 평가하였다. 틴새수화학 환경에서 ECP(ElectroChemical Potential) 기반자료를 생산할 수 있는 모의시험 장치를 설계하고 온도, 화합물 및 그 농도 등의 실험변수에 대해 ECP자료를 생산하였다. 이 시험장치의 확보와 기반자료의 구축은 원전 증기발생기 틴새수화학 감시장치의 실용화 가능성의 기반기술에 기여하게 된다.

### 2. 2차계통 수질상태/첨가제에 의한 증기발생기 응력부식 평가 기술개발

국내 원전의 증기발생기에서 발생하는 전열관 손상 현황과 슬러지 성분 분석 자료를 이용하여 증기발생기 2차계통 SCC에 대한 종합적 판단과 이에 대한 연구방향 제시에 활용하며, 인가전위와 PbSCC 발생 관계에 대한 실험을 다양한 pH 분위기로 확장하고 이를 정리하여 도식화함으로써 증기발생기내의 전기화학적 조건에 따른 PbSCC에 대한 전열관 건전성을 평가하고 PbSCC 손상을 예측할 수 있다. 증기발생기 전열관 재료에 따른 PbSCC 시험 평가를 통해 남아 존재하는 발전소의 전열관 재료 선택에 기준을 제시한다.

환원자가별 고온, 고압에서의 시험자료는 기초단계이며 여러 첨가물에 따라 전열관재료들의 민감성이 달라질 것이라 생각된다. 최근에 환원된 황성분에 의한 응력부식균열이 발생하였다고 보고하는 자료들이 계속되고 있으므로 국내 원전 관계자들이 이 시험자료들을 잘 활용하여 응력부식균열을 사전에 예방할 수 있을 것이라 생각한다.

여러 종류의 부식억제제에 대한 SCC 실험을 수행하였으며, 증기발생기 전열관 재료에 따른 각 억제제들의 효과를 분석하였다. 이를 기초로 증기발생기 전열관 재료의 응력부식억제제로 이용될 수 있는 화합물을 발굴하고 SCC 억제제의 효과를

향상시키는 기술을 개발할 예정이다.

### 3. 증기발생기 Sludge 저감 기술개발

원전 2차계통 증기발생기 sludge 저감을 위한 우선적인 방법은 주된 원인인 배관 재질의 FAC를 억제하는 것이다. 배관재질 FAC 실험에서 얻어진 FAC 억제조건 및 원전 배관계통 재질 및 수화학의 개선방향들은 재질설계와 수화학 관리지침 개선에 활용될 것이다. 원전의 배관계통이 오리피스 구조를 보유하는 경우에 오리피스 후단 특정거리에 위치하는 배관을 재료조성과 구조특성 등 다각도의 관점에서 재검토하여야 하는 필요성은 이를 위해 수행되어야 할 일련의 특수위치-배관 검사 평가-대책수립 프로젝트에 기반자료로 활용될 것이다. 24Cr-1Mo와 같은 저합금강은 신규원전 배관계통의 재질설계 및 배관파열 사고 후 손상배관의 교체 시에 증기발생기 sludge 저감을 위한 대체배관 재질로 활용될 것이다. pH 범위 9.5~10.0에서 보여준 배관재질 FAC의 특징적 pH 의존성은 원전현장 수화학 관리부서가 배관재질 FAC의 완화를 위한 계통수 pH 제어지침 개선을 위한 재검토자료로 신중하게 활용될 것이다. 배관재질 FAC에 미치는 하이드라진 농도의 영향 및 백금 화합물 담지의 특성에 대해 예상되는 결과들은 배관재질 FAC 억제를 위한 신규 연구방향 확립에 활용될 수 있을 것이다. 현용 pH 제어제 ETA의 열분해성에서 파생될 수 있는 터빈 재질 건전성에 대해 확인된 부정적 영향과 이 단점을 극복하기 위해 제시된 MPA 종류의 대체 pH 제어제는 sludge 저감을 위한 수화학 관리지침 개선에 활용될 것이다. 터빈 환경에 존재하는 유기산의 농축은 터빈강의 건전성에 큰 영향을 줄 것으로 판단된다. 본 연구에 의해 생산된 자료는 원전 터빈 부품의 수명 예측 및 터빈 구조 재료의 파손 방지 기술에 활용되어 원전의 가동 안전성에 기여할 것으로 사료된다.

이러한 결과들은 주로 신규원전과 기존원전 및 배관파열-가능 원전의 배관계통 재질설계 및 2차계통 수화학 관리지침 개선에 활용됨으로서 증기발생기 sludge 저감에 크게 기여할 것이다.

#### 4. 1차계통 수질상태/첨가제에 의한 증기발생기 응력부식 평가기술 개발

수소농도와 수질상태 변화에 따른 PWSCC 실험 결과로부터 가동 중 합금 600 CRDM nozzle의 균열 성장과 증기발생기 전열관의 균열 생성을 억제할 수 있는 수소농도 및 수질 등의 최적 운전조건을 국내 원전 운영자에게 제공, 적용하도록 한다.

탈염 수지탑의 성능에 미치는 아연의 영향평가 자료는 가압경수로의 냉각재내 아연주입 운전계획 수립에 활용될 것이다.

Zn 주입 기술이 전열관 재료(Alloy 600)의 고온 응력부식 억제에 효과가 있음을 확인하였다. 원전 1차 계통 재료의 응력부식에 미치는 Zn 주입 효과에 대한 시험 평가 자료는 실 원전에 적용하기 위한 기초 자료로서 활용될 수 있다. Zn 주입 기술이 적용되면 원전 증기발생기 부식을 억제하는 효과가 기대되어 국내 원전의 건전성 향상에 기여할 것으로 판단된다.

여 백

## 제 6 장

# 연구개발과정에서 수집한 해외 과학기술정보

여 백



## 제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외 과학기술정보

- 2-1-1. "PWR Molar Ratio Control Application Guidelines, Volume 1:Summary", EPRI TR-104811-V1, January (1995)
- 2-1-2. A. J. Baum and N. J. Curlee, " An experimental and analytical investigation of dryout chemical concentration in confined geometries", ASME Technical Paper 80-C2/NE-6 (1980).
- 2-1-3. Y. Kozawa and S. Aoki, "Alternate drying and rewetting of heat transfer surface in tubesheet crevice", ASME Technical Paper 82-JPGC-NE-6 (1982).
- 2-1-4. J. L. Campan and C. E. Shoemaker, "Sodium hideout studies in steam generator crevices", Proceedings of the 3rd Int. Symp. on environmental degradation of materials in nuclear power systems-water reactors", Traverse city, The Metallurgical Society, pp. 199-207 (1988).
- 2-1-5. J. B. Lumsden, et al., "Hideout in prototypic tube/tube support plate heated crevices", Proceedings of the 8th Int. Symp. on environmental degradation of materials in nuclear power systems-water reactors", Newport Beach, August, ANS, p.545 ( 1999).
- 2-1-6. H. Takamatsu et al., "Monitoring on corrosion behavior of steam generator tubings", Proceedings of JAIF International conference on water chemistry in nuclear power plants-operational experience and new technologies for management, Tokyo, p.752-756 (1991).
- 2-1-7. P. J. Millett and J. M. Fenton, "A modeling study of parameters controlling local concentration processes in pressurized water reactor steam generators", Nuclear Technology, vol.108, p.256-265 (1994).
- 2-2-1. A. K. Agrawal, J.P.N.Paine, Proceedings; 4th Int'l Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors-Aug. 6-10, 1989. Jekyll Island, Georgia, p7-1, NACE, Houston, USA, (1990).
- 2-2-2. "고리원자력 2호기 증기발생기 세관 손상원인 조사 - 최종보고서", 한국 원자력연구소, (1990).
- 2-2-3. R.W. Staehle and J.A. Gorman, "Quantitative Assessment of Submodes of

- Stress Corrosion Cracking on the Secondary Side of Steam Generator Tubing in Pressurized Water Reactors: Part 1", Corrosion Vol. 59, No. 11, p931 (2003).
- 2-2-4. R.W. Staehle and J.A. Gorman, *ibid.* : Part 2, Corrosion Vol. 60, No. 1, p5 (2004).
- 2-2-5. R.W. Staehle and J.A. Gorman, *ibid.* : Part 3, Corrosion Vol. 60, No. 2, p115 (2004)
- 2-2-6. 김우철, "원전냉각계통 부식방지 기술개발", KAERI/RR-2214/2001.
- 2-2-7. J.M. Sarver, B.P. Miglin, "A Parametric Study of the Lead-Induced Stress Corrosion Cracking of Alloy 690", EPRI TR-112775, (1999).
- 2-2-8. B.P. Miglin and J.M. Sarver, "Investigation of Lead as a Cause of Stress Corrosion Cracking at Support Plate Intersection", EPRI NP-7367-S, (1991)
- 2-2-9. K.M. Kim, U.C. Kim, E.H. Lee and S.S. Hwang, "Stress Corrosion Cracking of the Tubing Materials for Nuclear Steam Generators in an Environment Containing Lead", Symp. on Water Chemistry and Corrosion in Nuclear Power Plants in Asia, Tenjin, Japan, Nov. 11-12, p181-185 (2003)
- 2-2-10. R. Bandy, R. Roberge and R. C. Newman, "Low temperature stress corrosion of inconel 600 under two different conditions of sensitization", Corrosion Science, Vol. 23, No. 9, p995 (1983).
- 2-2-11. A. K. Agrawal, W. N. Stieglmeyer and W. E. Berry: EPRI NP-4504LD EPRI, USA (1986).
- 2-2-12. R. Bandy, R. Roberge and R. C. Newman, "Low temperature stress corrosion of sensitized inconel 600 in tetrathionate and thiosulfate solutions", Corrosion Science, Vol. 23, No. 10, p391 (1983).
- 2-2-13. T. Sakai, S. Okabayashi, K. Aoki, K. Matsumoto, F. Nakayasu and Y. Kishi: "Effect of reduced sulfur on high-temperature aqueous corrosion for Alloy 600" Proc. 4th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System-Water Reactors , p12 (1989).
- 2-2-14. J. Daret, and T. Cassagne, "Evidence for the reduction of sulfates under representative sg secondary side conditions and for the role of reduced sulfates on alloy 600 tubing degradation", Proc. 9th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System-Water

- Reactors, TMS, Warrenendale, PA p689 (1999).
- 2-2-15. U. C. Kim, K. M. Kim, J. S. Kang, E. H. Lee and H. P. Kim "Effect of TiO<sub>2</sub> Addition on Crack Propagation of Alloy 600 and Its Penetration into Crevice in Caustic Solution" Journal of Nuclear Materials, vol. 302, pp. 104-108, 2002.
- 2-2-16. D.H. Hur, J.S. Kim, J.S. Baek and J.G. Kim, "Inhibition of Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in 10% Sodium Hydroxide Solution at 315°C", Corrosion, Vol. 58, No. 12, p1031 (2002).
- 2-2-17. 권혁상, "이차측 환경에서 증기발생기 전열관의 재부동태 속도 및 준안정 공식에 미치는 부식억제제의 영향", KAERI/CM-511-2004.
- 2-2-18. J. B. Lumsden, S. L. Jeanjaquet, J. P. N. Paine and A. McIlree "Mechanism and Effectiveness of Inhibitors for SCC in a Caustic Environment" Proceeding of 7th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System - Water Reactors (1995).
- 2-2-19. B. P. Miglin and J. P. Paine "Slow Strain Rate Testing to Evaluate Inhibitors for Stress Corrosion Cracking of Alloy 600" Proceeding of 6th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System - Water Reactors (1993)
- 2-2-20. J. Daret, J. P. N. Paine and M. J. Partridge "Model Boiler Testing to Evaluate Inhibitors for Caustic Induced Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 Tubes" Proceeding of 7th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System - Water Reactors (1995)
- 2-2-21. S. G. Sawochka, E. C. Olson, G. P. Gary, S. Lappegaard, R. P. Pearson and A. McIlree "Application of Titanium Compounds for Caustic Induced IGSCC Mitigation in PWR Steam Generators" Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 7, BNES (1996)
- 2-2-22. Anders Molander "Ongoing and Recent Experimental Work Regarding PWR Issues" Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 7, BNES (1996)
- 2-3-1. V. Shah, "Flow-Accelerated Corrosion of PWR Carbon Steel Components, Life Extension and Aging Management of Nuclear Power Plant Components in Korea", Korea Institute of Nuclear Safety, Taejon, Korea, July (1999)
- 2-3-2. G. Cragolino et al., "review of erosion-corrosion in single-phase flows",

NUREG/CR-5156 TI88 015791 (1988)

- 2-3-3. 讀賣新聞, “美浜原発事故の破損管、検査対象漏れ”, (2004/8/10/14:12)
- 2-3-4. Marta U. Gmurczyk, Aaron Barkatt, David Ballard, Galina Cherepakhov, William Kessler and Reynolds Burns, "Identification of corrosion modes in steam pipes from the secondary system at Indian Point 2", Corrosion 98, paper No. 130 (1998)
- 2-3-5. M. J. Moore and Sieverding C. H., "Two- Phase Steam Flow in Turbines and Separators", Hemisphere Pub. Corp. (1976)
- 2-3-6. G. A. Delp, J. D. Robison and M. T. Sedlack, "Erosion/Corrosion in Nuclear Plant Steam Piping: Causes and Inspection program Guidelines", NP-3944, Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA (1985)
- 2-3-7. N. S. Hirota, "Erosion-Corrosion in Wet Steam Flow", in Metals Handbook. 9th ed., Vol.13 - Corrosion, ASM International, Metals park, OH p. 964-971 (1987)
- 2-3-8. B. Chexal, J. Horowitz, R. Jones, B. Dooley, C. Wood, M. Bouchacourt, M., F. Remy, F. Nordmann, P. St. Paul, "Flow-Accelerated Corrosion in Power Plants", TR-106611, Electric Power Research institute, PaloAlto, CA (1996)
- 2-3-9. H. Keller, VGB, Kraftwerkstechnik, 54, No.5, p. 292 (1974).
- 2-3-10. M. Izumia, A. Minato, F. Hataya, K. Ohsumi, Y. Ohshima and S. Ueda, "Corrosion and/or Erosion in BWR Plants and Their Countermeasures", Water Chemistry and Corrosion Products in Nuclear Power Plants, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, p. 61 (1983)
- 2-3-11. R. B. Dooley and V. K. Chexal, "International Journal of Pressure Vessels and Piping", Volume 77, Issues 2-3, February 2000, p. 85-90 (2000)
- 2-3-12. J. W. Kim and Y. W. Hong, "Experience with ethanolamine treatment at Koro Unit 2", Proceedings of the 1st Seminar on Water Chemistry and Corrosion of Nuclear Power Plants in Japan and Korea, Daejon, Korea, October 26, p. 134(2001).
- 2-3-13. D. M. Schenberg, J. D. Zupanivich and J. L. Walker, "Loop Testing of Alternative Amines for All-Volatile Treatment Control in PWRs", EPRI TR-100756 (1992)
- 2-3-14. O. De Bouvier, M. Bouchacourt, F. Vermorel, L. Millet, Int. Conference of

- Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, Bournemouth (UK), 22~26/10/00, Vol. 2, p.506 (2000)
- 2-3-15. Young-Jin Kim, "Effect of Water Chemistry on Corrosion Behavior of 304 SS in 288°C Water", Int. Conf. on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, 3-2, San Francisco (USA), October 11~14 (2004)
- 3-1-1. "PWR Molar Ratio Control Application Guidelines, Volume 1:Summary", EPRI TR-104811-V1, January (1995)
- 3-1-2. 이인형, "증기발생기 틈새화학 환경의 실험적 평가기술 개발", KAERI/CM-424/2000, 한국원자력연구소 (2001)
- 3-1-3. A. J. Baum "Restricted Geometries and Deposits", The ASME Handbook on Water Technology For Thermal Power Systems, P. Cohen, editor, ASME, Ch. 6-3 (1989)
- 3-1-4. A. J. Baum and N. J. Curlee "An Experimental and Analytical Investigation of Dryout and Chemical Concentration in Confined Geometries", ASME Technical Paper 80-C2/NE-6 (1980)
- 3-1-5. M. K. Jensen, P. E. Cooper, and A. E. Bergles "Boiling Heat Transfer and Dryout in Restricted Annular Geometries", AIChE Symposium Series, Vol. 73, No. 164, p205-214
- 3-1-6. Yung Chang and Shi-Chune Yao "Critical Heat Flux of Narrow Vertical Annular With Closed Bottoms", J. Heat Transfer, Vol. 105, February 1983, p192-195
- 3-1-7. S. Aoki, A. Inoue, M. Aritomi, and Y. Sakamoto "Experimental Study on the Boiling Phenomena within a Narrow Gap", Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 25, No. 7, p985-990 (1982)
- 3-2-1 Miglin, B. P. and Saver, J. M., Investigation of Lead as a Cause of Stress Corrosion Cracking at Support Plate Intersections, EPRI NP-7367-S (1991)
- 3-2-2 Castano-Marin, M. L., Gomez-Briceno, D., Hernandez-Arroyo, F., Proceedings of 6th Int'l Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors-Aug.1-5, Sandiego, California, p.189 (1993)
- 3-2-3 A. K. Agrawal, W. N. Stieglmeyer and W. E. Berry: EPRI NP-4504LD, EPRI, USA (1986).

- 3-2-4 L. E. Thomas, S. M. Bruemmer and P. M. Scott, "Analytical TEM comparisons of stress corrosion crack microstructures in alloy 600 under steam generator service and laboratory test conditions", Fontevraud 5 Int. Symp. p1 (2003).
- 3-2-5 P. Marcus and J. M. Grimal, "The antagonistic roles of chromium and sulphur in the passivation of ni-cr-fe alloys studied by xps and radiochemical techniques" Corrosion Science Vol. 31, p377 (1990).
- 3-2-6 O. Bouvier, M. Bouchacourt and P. Lemaire, "Effect of copper species on IGA/SCC of alloy 600 in neutral sulfate environments", Proc. 10th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System-Water Reactors (2002).
- 3-3-1. G. Bohnsack, "The Solubility of Magnetite in Water and in Aqueous Solutions of Acid and Alkali", Published by Vulkan-Verlag, Essen (1987)
- 3-3-2. W. E. Allmon, N. W. Nolan, C. R. Nolan and J. M. Riddle, "Advanced Studies in Chemistry Control with Morpholine", EPRI TR-100758 (1992)
- 3-3-3. R. I. Tapping, J. H. Nickerson, N. Subah, M. D. Wright, Twenth International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, August 5 to 9, 2001, Harvey Resort & Casino, Lake Tahoe, Lake Tahoe, Nevada, USA (2001)
- 3-3-4. D. A. Rosario, C. H. Wells, G. J. Licina, "LP Retro Rim attachment Cracking Survey of Utility Experience," EPRI Research Project 9005-01, Final Report TR-107088, January (1997)
- 3-3-5. R. P. Dewey, et al., ASME Paper 83-JPGC-PWR-20 (1983)
- 3-3-6. Y. P. Chyou, H. M. Pan, M. S. Yu, and J. Y. Kao, "Root-cause investigation of blade-root cracking in low pressure steam turbines", 10th Pacific Basin Nuclear Conference, Kobe, Japan, 20-25 October, (1996)
- 3-3-7. Jean Marie GRAS, Francois VAILLANT, "Stress corrosion cracking of turbine disc steel: a study of mechanism", Sixth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power systems-Water Reactors Edited by R.E. Gold and E.P. Simone, The Minerals, Metals & Materials Society, p.131, (1993)
- 3-3-8. Ellery, A. R., Journal of the Australasian Institute of Metals, Vol. 21, Nos. 2,

- 3, pp. 103-111, June-Sept. (1976)
- 3-3-9. McCord, T. G., Busert, N. W., Curran, R. M., and Gould, G. C., *Materials Performance*, Vol. 15, No. 2, p. 25, February (1976)
- 3-3-10. Lyle, Jr. et al., "Stress Corrosion Cracking Characterization of 3.5NiCrMoV Low Pressure Turbine Rotor Steels in NaOH and NaCl Solutions," *CORROSION/82*, Paper No. 243, NACE, Houston, TX., (1982)
- 3-3-11. S.Chervu, B.B. Seth, Key Variables Affecting the Susceptibility of Shrunken-On Disks to Stress Corrosion Cracking, in *Pressurized Water Reactors*. Vol. 21, *The Steam Turbine Generator Today: Materials, Flow Path Design, Repair, and Refurbishment*, New York, NY:ASME, (1993)
- 3-3-12. EPRI Report NP-2429-LD, Vol.1
- 3-3-13. D. A. Rosario, R. Viswanathan, *Stress Corrosion Cracking of Steam Turbine Rotors*, *Corrosion* Vol. 54, No. 7, (1998)
- 3-3-14. Kalderon, D., *Proceedings, The Institution of Mechanical Engineers*, Vol. 186, No. 31, pp. 341~377, (1972)
- 3-3-15. Gray, J. L., *Proceedings, The Institution of Mechanical Engineers*, Vol. 186, No. 32, pp.379~390. (1972)
- 3-3-16. Lyle, Jr., F. F., and Burghard, Jr., H. C., "Cracking of Low Pressure Steam Turbine Rotor Disks in US Nuclear Power Plants," *CORROSION/82*, Paper No. 16, NACE, Houston, TX. (1982)
- 3-3-17. G. P. Quick, *British Energy*, (2002)
- 3-3-18. Y. Lefevre and J. Daret, *CEA Report SCECF No. 354*, December 1994).
- 3-3-19. J. Daret, "IGA/IGSCC in Non-Caustic Waters-CEA Experience," *CEA*, July (1989)
- 3-3-20. W. Whitman, R. Russell, and V. Altieri, *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 16, p.665, (1924)
- 3-3-21. 원전냉각계통 부식방지 기술 개발, KAERI/RR-2214/2001
- 3-4-1. PWR Primary Water Chemistry Guidelines : Revision 5, TR-105714-V1R5, EPRI (2003)
- 3-4-2. R.J. Jacko, "The Role of Key Environmental Parameters on PWSCC Behavior," *Proc.:1987 EPRI Workshop on Mechanisms of Primary Water Intergranular Stress Corrosion Cracking*, EPRI NP-5987SP, EPRI (1988)

- 3-4-3. 김우철 외 10인, "원전냉각계통 부식방지 기술개발," KAERI / RR-2214 / 2001, 한국원자력연구소 (2002)
- 3-4-4. D.M. Himmelblau, Journal of Chemical and Engineering Data, vol.5, 1, p10 (1960)
- 3-4-5. S.E. Ziemniak, M.E. Jones, and K.E.S. Combs, Journal of Solution Chemistry, vol.24, no.9, p837 (1995)
- 3-4-6. S.A. Attanasio and D.S. Morton, " Proc. of the 11th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems-Water Reactors," ANS, Stevenson, WA, p143 (2003)
- 3-4-7. T. Cassagne, et al, " Proc. of the 8th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, ANS, La Grange Park, Illinois, p.307 (1997)
- 3-4-8. F. Vaillant, et al, "Synthesis and Comparison of CGR Measurements in Alloy 600 SG tubes and VHP in Hydrogenated Primary Water," presented at ICG-EAC Group Meeting, in Williamsburg, Virginia, USA (2000)
- 3-4-9. S.A. Attanasio, et al, "Proc. of the 10th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, ANS, Lake Tahoe, Nevada (1997)
- 3-4-10. W. J. Marble and C. J. Wood, "BWR Radiation Buildup Control with Ionic Zinc," Proceedings of the 1986 Joint ASME/ANS Nuclear Power Conference, pp.144-151 (1986)
- 3-4-11. W. J. Marble, "Status of Zinc Injection Passivation at U.S. BWRs," JAIF International Conference on Water Chemistry in Nuclear Power Plants, Tokyo Japan, April 19-11, pp.284-288 (1988)
- 3-4-12. L. R. Lovell et al., "Experience with GEZIP at Hope Creek Generating Station," JAIF International Conference on Water Chemistry in Nuclear Power Plants, Tokyo Japan, April 19-11, pp.289-296 (1988)
- 3-4-13. C. J. Wood, PWR Primary Water Chemistry Guidelines: Revision 4, Palo Alto, Calif.: Electric Power Research Institute, November, EPRI TR-105714 (1999)
- 3-4-14. J. Haag, D. Nieder, P. Schneider-Kühnle, D. Wolter, "Operational Experience with Zinc Addition in a German PWR," Proceedings of JAIF International



- Conference on Water Chemistry in Nuclear Power Plants, October 13-16, Kashiwazaki, Japan, pp.505-509, Japan Atomic Industrial Forum, Inc. (1998)
- 3-4-15. R. Pathania, S. Yagnik, R. E. Gold, M. Dove, and E. Kolstad, "Evaluation of Zinc Addition to Primary Coolant of Farley-2 Reactor," Proceedings of the 7th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, August, Breckenridge, CO, pp.163-173 (1995)
- 3-4-16. R. Pathania, B. Cheng, M. Dove, R. E. Gold, and C. Bergmann, "Evaluation of Zinc Addition to the Primary Coolant of Farley-2 Reactor," Proceedings of the 8th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, August 10-14, Amelia Island, FL, pp.379-386, ANS. (1997)
- 3-4-17. "Control of Radiation-Field buildup in BWRs", NP-4072. (1985)
- 3-4-18. W. J. Marble, "Control of Radiation Field Buildup in BWRs," EPRI Report NP-4072, June, (1985).
- 3-4-19. W. J. Marble, "BWR Radiation-Field Control Using Zinc Injection Passivation," EPRI report NP-4474, March, (1986).
- 3-4-20. W. J., Marble, "Zinc Injection to Control radiation Buildup at BWRs: Plant Demonstrations," EPRI Report NP-6168, January (1989).
- 3-4-21. T. Baba et al. proceedings JAIF Int'l Conf. on Water Chemistry in Nuclear Power Plants, (1998).
- 3-4-22. C. A. Bergmann, et al., "Evaluation of Cobalt Sources in Westinghouse Designed Three and Four loop Plants", EPRI NP-2681, Palo Alto, CA, October, (1982).
- 3-4-23. "Overview Report on Zinc Addition in PWRs", Report 1001020, (2001).
- 3-4-24. "Experience with Zinc Injection in European PWRs", Report 1003378, (2002).
- 3-4-25. Esposito, J. N., et al., "The Addition of Zinc to Primary Reactor Coolant for Enhanced PWSCC Resistance," Proceedings 5th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, August 25-29, Monterey, CA, American Nuclear Society (1991)
- 3-4-26. H. Kawamura and H. Hirano, " The Effect of Zinc Addition to Simulated PWR Primary Water on the PWSCC Resistance, Crack Growth Rate and

- Surface Oxide Film Characteristics of Prefilmed Alloy 600," Corrosion 98, Paper No. 141, (1998)
- 3-4-27. T. M. Angeliu and P. L. Andresen, "Effect of Zinc Additions on Oxide Rupture Strain and Repassivation Kinetics of Iron Based Alloys in 288°C Water, Corrosion, Vol. 52, No. 1, p. 28.
- 3-4-28. S. Hettiarachchi and G. P. Wozadlo, Proceedings Corrosion 95, Paper No. 410, (1995).
- 3-4-29. Masashi Haginuma, Kenkichi Ishigure, 일본원자력학회지, Vol. 40, No. 5, p.59 (1998).
- 3-4-30. Raj Pathania, Bo Cheng(EPRI), Mason Dove(SNOC), Robert E. Gold (Westinghouse, Madison), Carl Bergmann(Westinghouse), "Evaluation of Zinc Addition to the Primary Coolant of Farley-2 Reactor," Proceedings 8th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, August 1-14, Amelia Island, Florida, American Nuclear Society, p.379 (1997).
- 3-4-31. David S. Morton, Denise Galadding, Maureen K. Schurman, Charles D. Thompson, "Effect of soluble zinc additions on the SCC performance of nickel alloy in deaerated hydrogenated water," Proceedings 8th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, August 1-14, Amelia Island, Florida, American Nuclear Society, p.387 (1997).

# 부 록

여 백

## A. Magnetically driven autoclave 시편표면 부위에서의 선속도 계산

### 1. 지배방정식과 경계조건

Magnetically driven autoclave 시편에서 유동을 해석하기 위한 지배방정식은 다음과 같다:

연속방정식

$$\frac{\partial U_i}{\partial x_k} = 0 \quad (1)$$

운동량 방정식

$$U_k \frac{\partial U_i}{\partial x_k} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_k} \left( \nu \frac{\partial U_i}{\partial x_k} - \overline{u_i u_k} \right) \quad (2)$$

난류모델은  $k-\epsilon$  모델을 사용하였으며 난류 운동에너지  $k$ 와 난류 운동에너지 소멸율  $\epsilon$ 에 대한 방정식은 다음과 같다:

$$U_k \frac{\partial k}{\partial x_k} = \frac{\partial}{\partial x_k} \left[ \left( \nu + \frac{\nu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_k} \right] + P + G - \epsilon \quad (3)$$

$$U_k \frac{\partial \epsilon}{\partial x_k} = \frac{\partial}{\partial x_k} \left[ \left( \nu + \frac{\nu_t}{\sigma_\epsilon} \right) \frac{\partial \epsilon}{\partial x_k} \right] + \frac{\epsilon}{k} (C_1(P+G) - C_2) \quad (4)$$

$$P = \mu_t \left( \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) \frac{\partial u_j}{\partial x_i}, \quad G = \beta g_i \frac{\mu_t}{Pr} \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad \mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\epsilon}$$

$$C_1 = 1.44, \quad C_2 = 1.92, \quad C_\mu = 0.09, \quad \sigma_k = 1.0, \quad \sigma_\epsilon = 1.3,$$

Magnetically driven autoclave blade의 회전속도는 1500 rpm 및 2500 rpm, 증류수의 온도는 250°C이며, 각 압력상태에서 물성치는 Table A-1과 같다.

## 2. 전산해석 기법

지배방정식과 난류방정식을 일반형으로 표시하면 다음과 같다:

$$\frac{\partial}{\partial x_k} (\rho U_k \varphi) = \frac{\partial}{\partial x_k} (\Gamma_\varphi \frac{\partial \varphi}{\partial x_k}) + S_\varphi \quad (5)$$

여기서 좌변 항은 대류항이고, 우변의 첫 번째 항은 확산항이며,  $S_\varphi$ 는 생성항이다.  $\varphi=1$ 인 경우는 연속방정식을 나타내고,  $\varphi=U_i$ 인 경우는 운동량 방정식,  $\varphi=T$ 인 경우는 에너지 방정식을 나타내며,  $\varphi=k$ 와  $\varphi=\epsilon$ 인 경우는 난류방정식을 나타낸다. 생성항  $S_\varphi$ 는 각각의 지배방정식에 대해서 다른 형태로 표시된다.

유한체적법(FVM : Finite Volume Method)을 사용하여 검사체적에 대한 지배방정식(5)의 차분방정식을 구하면 다음과 같다:

$$\varphi_p \sum_f (A_f - S_p) = \sum_f (A_f \varphi_f) + S_c \quad (6)$$

범용 열유체해석 프로그램인 FLUENT를 사용하여 차분방정식(6)의 해를 구하였다. FLUENT는 유동, 열전달, 상변화, 연소 등과 관련된 현상의 수치해석을 위해 개발된 프로그램으로 전처리장치인 GAMBIT, Solver와 후처리장치인 FLUENT로 구성되어 있다. FLUENT는 완전내연기법(fully implicit scheme)을 사용한 유한체적법 Code로서 속도 등 벡터량과 압력, 온도 등 스칼라 양을 같은 위치에 저장하는 비교차격자계(non-staggered grid)를 사용하며, 대류항을 계산하기 위한 격자점간의 보간은 power-law법, 2차 상류차분법, 고차 상류차분법인 QUICK법을 선택하여 사용할 수 있다. 난류모델은  $k-\epsilon$ 모델을 기본으로 사용하고 RSM(Reynolds Stress Model)과 RNG(Renormalization Group) 모델을 선택적으로 사용할 수 있다. 수치해법은 SIMPLE과 SIMPLER을 채용하고 있다. 본 연구에서는 power-law scheme과 SIMPLE algorithm을 사용하여 전산해석을 수행하였다.

각각의 모델에 대한 수렴판정은 다음의 전영역 잔류항의 총합이  $10^{-5}$ 이하가 되는 시점으로 하였다:

$$\bar{R} = \frac{\sum_{nodestP} | [ A_E \phi_E + A_W \phi_W + A_N \phi_N + A_S \phi_S + S_C - A_P \phi_P ] |}{\sum_{nodestP} | (A_P \phi_P) |} \leq 10^{-5} \quad (7)$$

### 3. 전산해석 결과 및 고찰

Magnetically driven autoclave 시편에서 유동의 전산해석은 blade의 회전속도를 2500, 1500 rpm의 두 가지 경우와 운전압력상태를 포화압력상태(3.973 MPa), 150, 60 bar로 변화시키면서 수행을 하였다.

Fig. A-1은 Magnetically driven autoclave의 개략도로 원통 중심축에 8개의 blade가 있고 위쪽을 기준으로 0°, 90°, 180°, 270° 위치의 support에 시편이 설치되어 있다. 증류수는 autoclave의 왼쪽 밑에서 유입되어 오른쪽 옆으로 빠져나가지만 본 해석에서는 증류수 유입량이 아주 미미하므로 무시하고 support 원통 안쪽 영역만 모델링하였다. Fig. A-2는 계산격자를 나타낸 것으로 3차원 모델링을 하였으며, 축방향으로는 변화가 적기 때문에 격자를 적게 분포시켰고 blade 사이의 영역은 균일하게 만들었으며, blade와 support의 시편사이의 영역은 계산격자를 집중시켜 총 80만개의 계산격자를 사용하였다.

Fig. A-3은 2500 rpm, 포화압력상태에서의 속도분포를 나타낸 것으로 축에서 support 방향(반경방향)으로 갈수록 속도가 빨라지는 것을 볼 수 있으며, blade와 support 사이의 시편표면부위에서는 거의 균일한 속도분포를 보이고 있다. Fig. A-4는 압력분포를 나타낸 것으로 속도분포와 마찬가지로 blade의 축에서 바깥영역(support)으로 갈수록 압력이 높아지는 것을 볼 수 있다.

Fig. A-5는 1500 rpm에서의 속도분포로 2500 rpm의 속도분포와 유사한 분포를 보이지만, 최대 속도가 19 m/sec에서 11.3 m/sec로 작아진 것을 알 수 있다. Table A-2는 각각의 조건별로 blade와 같이 회전하는 영역, blade와 support 사이의 영역과 blade와 support 사이의 전체(원통형) 영역의 평균속도를 나타낸 것이다. 회전속도가 다른 1500rpm을 제외하고, 각각의 상태에서 blade와 같이 회전하는 영역에서는 속도가 비슷하지만 blade와 support 사이의 영역에서의 속도는 포화압력상태에서 약간 낮게 나타나고 있다.

Table A-1. Physical properties of distilled water under the pressure.

Property \ Pressure	3.973 MPa (Sat. pressure)	6 MPa	15 MPa
Density (kg/m <sup>3</sup> )	799.2	801.5414	811.7274
Viscosity (kg/m·s)	0.000109834	0.0001064154	0.0001089487

Table A-2. Velocity Distribution according to the conditions.

Fluid Velocity \ Rotating Speed (Press.)	Region rotating with the blade (m/sec)	Region between the blade and the support (m/sec)	Average value of the whole region between the blade and the support (m/sec)
2500 rpm (3.973 MPa)	14.53	12.49	12.95
1500 rpm (3.973 MPa)	8.76	8.53	8.64
2500 rpm (15 MPa)	14.6	14.4	14.56
2500 rpm (6.0 MPa)	14.6	14.6	14.78



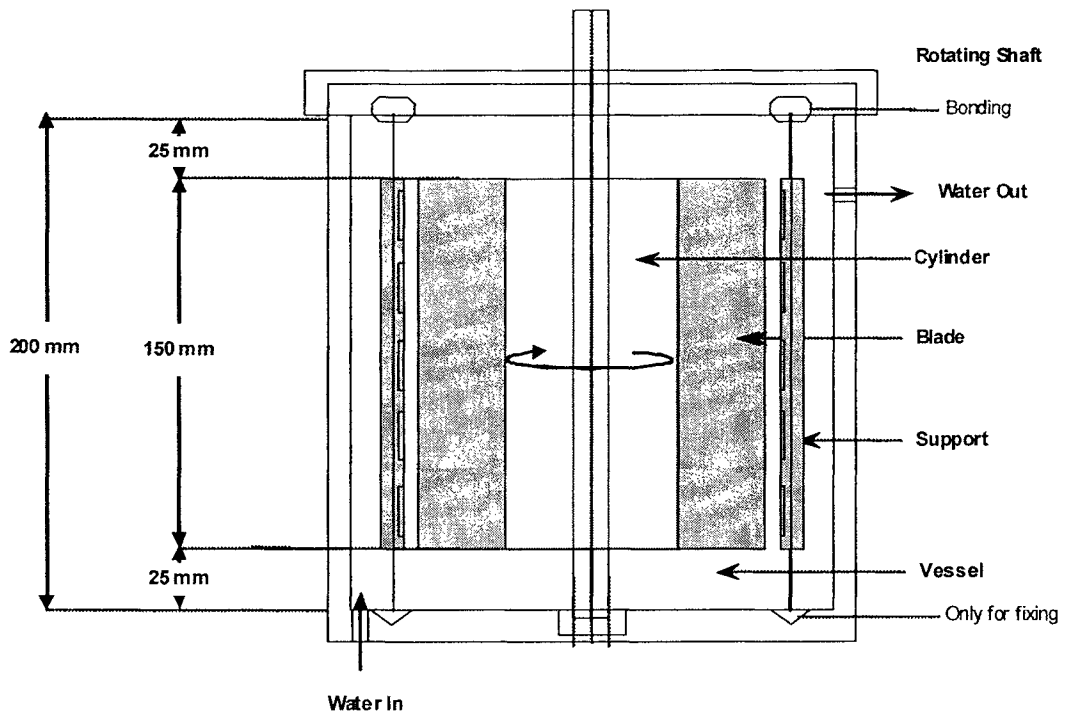
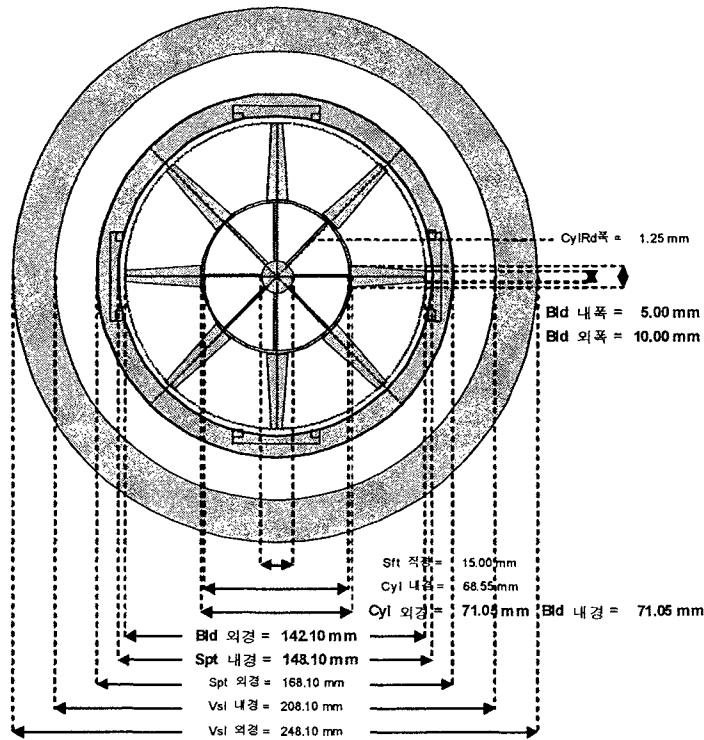


Fig. A-1 Schematic diagram of the Magnetically-Driven Autoclave system.

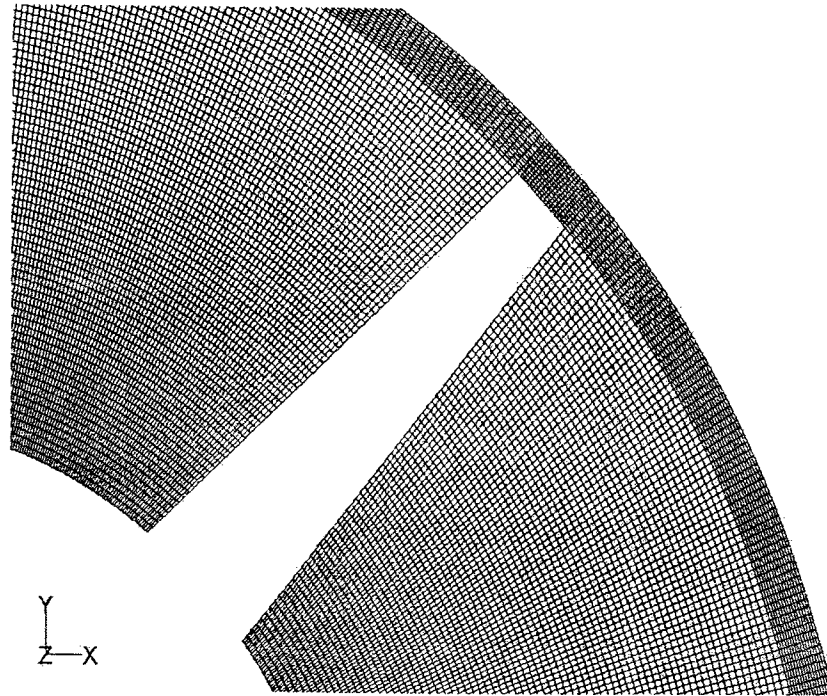


Fig. A-2 Calculation lattice.

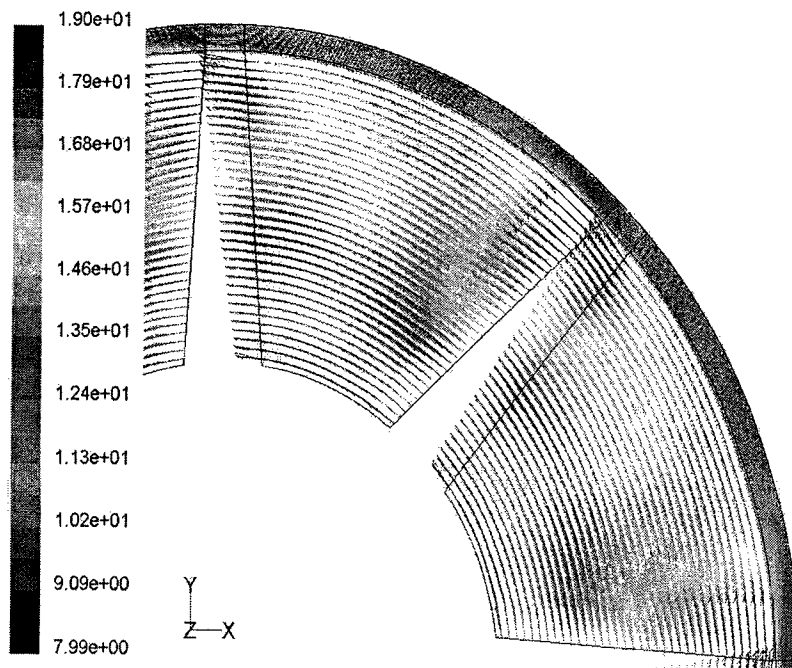


Fig. A-3 Velocity distribution(2500 rpm).

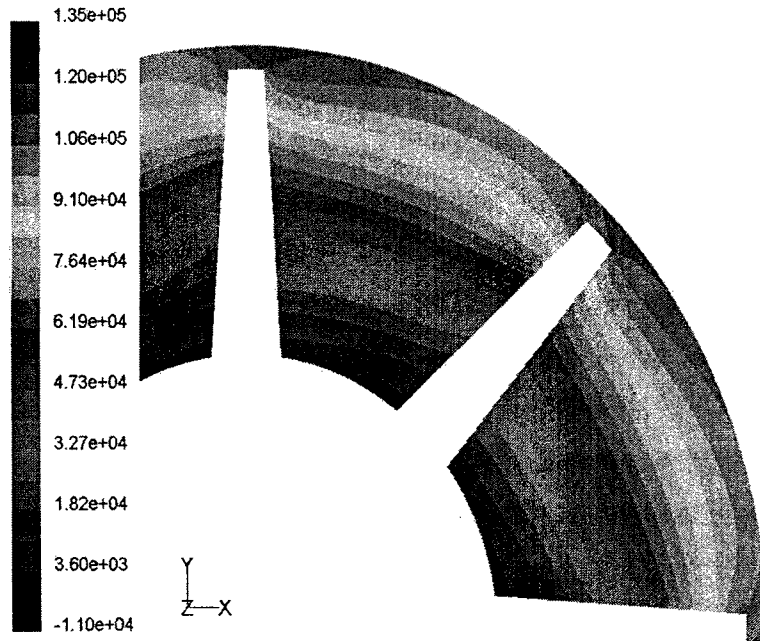


Fig. A-4 Pressure distribution(2500 rpm).

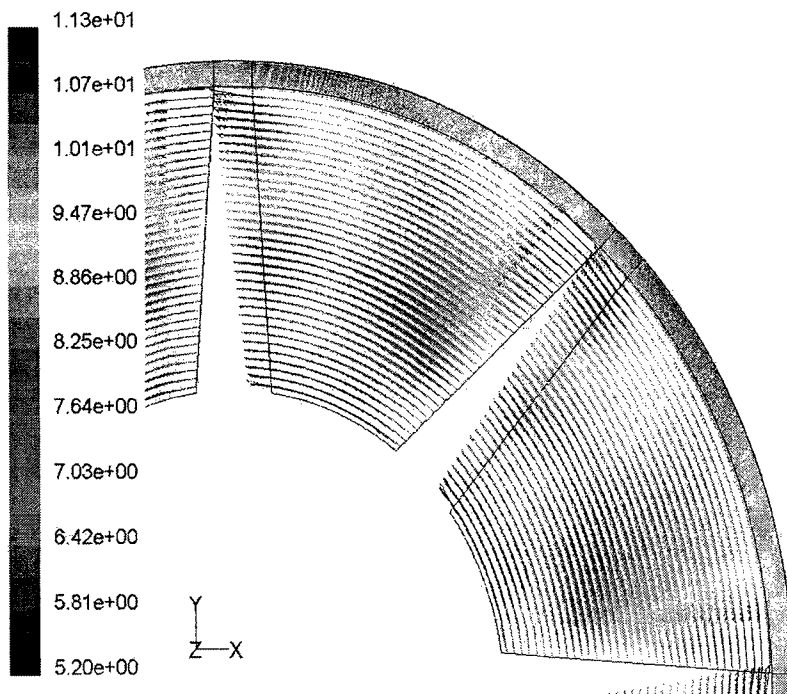


Fig. A-5 Velocity distribution(1500 rpm).