

논문

원자로냉각재펌프의 화학제염공정이 재료의 내식성에 미치는 영향에 관한 연구

차 성 환* · 김 기 준**

A Study on the Influence of Corrosion Resistance for the Material of Reactor Coolant Pump Internals after Chemical Decontamination Process

S. H. Cha* · K. J. Kim**

〈 목 차 〉	
Abstract	
1. 서론	3-2. 무게감량시험 결과
2. 연구방법	3-3. 전자현미경(SEM) 조사결과
2-1. 화학제염공정 모델	3-4. 부식생성물 입자크기 조사
2-2. 화학제염공정 장치	3-5. 최적 화학제염공정 시험결과
3. 결과 및 고찰	4. 결론
3-1. 분극시험 결과	* 참고문헌

Abstract

When the RCP(Reactor Coolant Pump) is operated in the nuclear power system for a long time, its surface is contaminated, and radioactive scales attach to the RCP. For the repair of RCP internals, a special decontamination process is used to reduce radiation of the RCP surface by chemical cleaning. In general, the RCP internals is made of 304 stainless steel(SS) which can cause an corrosion damage such as intergranular corrosion during the chemical decontamination process. In this research 304 SS has been studied in terms of corrosion characteristics through polarization tests,

* 한국해양대학교 대학원

** 한국해양대학교 교수

weight loss measurements, and SEM(Scanning Electron Microscope) investigation, and we suggested the optimum chemical decontamination process.

Keyword : 원자로냉각재펌프(Reactor Coolant Pump), 화학제염공정(Cheical Decontamination Process), 304 스테인레스강(304 Stainless Steel), 입계부식 (Intergranular Corrosion)

1. 서 론

원자로냉각재펌프(Reactor Coolant Pump, 이하 RCP)는 원자력발전소 내부의 증기발생기(Steam Generator) 후단에 설치되어 계통수에 순환력을 부여하는 중요한 기기이다. 대부분의 발전소는 한 발전소당 3~4대의 RCP가 설치되어 있으며 이 펌프는 핵연료의 교체시기에 맞추어 정비하며, 일단 정비가 끝나면 다음 정비시까지 추가정비나 접근이 거의 불가능하다. 만약 펌프내장품을 중간에 정비하고자 한다면 발전소의 정지, 핵연료의 제거, 계통의 배수가 수반되어 실로 엄청난 경제적 손실이 따르기 때문이다.

운전중 RCP는 장시간 핵연료에 접촉되면서 그 표면이 방사화되거나 방사성 스케일이 부착된다. 따라서, RCP의 보수작업을 위해서는 작업 전 내장품 표면을 화학약품으로 세정시켜 방사선량을 낮추기 위한 화학제염이 필요하다. RCP 내장품 재료로는 304 스테인레스강(Stainless Steel, 이하 SS)이 주로 채용되고 있는데 화학제염 공정시 화학약품으로 인해 입계부식(Inter-Granular Corrosion, 이하 IGC)이나 공식(Pitting) 등의 부식손상을 일으켜 수명단축 또는 예기치 않은 사고의 위험성이 지적되어 왔다. 또, 1997년부터는 새로운 규정인 ICRP-60 (International Commission on Radiation Protection)의 적용에 따라 1년에 3000mREM(Roentgen Equivalent in Man)에서 최고 5000m- REM까지 허용되던 방사선 피폭량이 2,000mREM으로 더욱 엄격히 제한되어 이에 따른 대책이 요구되고 있다.

따라서, 본 연구는 지금까지 입수된 제염관련 정보를 바탕으로 아직도 외국에 비해 현저히 낙후되어 있는 RCP 내장품에 대한 제염기술의 국산화를 추진하기 위한 일환으로 화학제염공정이 RCP 내장품 재료인 304 스테인레스강의 내식성에 미치는 영향을 평가하여 최적 화학제염공정을 구축하기 위한 기초적 연구이다.

2. 연구방법

2.1 화학제염공정 모델

외국의 제염정보를 바탕으로 실험실에서 적용한 모델공정은 Table 2.1과 같다. 실제 현장에서 화학제염 수행시 80℃ 이상에서는 수분이 증발하여 적절한 제염조건을 유지하기

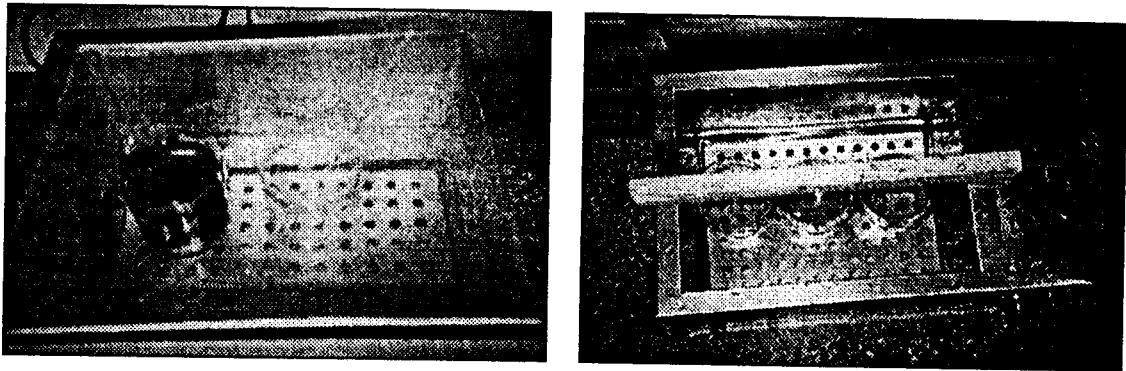
어렵다. 따라서, 본 연구에서는 전처리공정과 산화공정의 온도조건을 75, 80, 90℃로 분류하여 실험하였고, 분리공정은 60℃로만 하였다. 특히, 분리공정에서 부식성이 강한 Oxalic Acid를 Citric Acid로 대체하기 위한 가능성을 조사하기 위해 현재 화학제염을 위한 Oxalic Acid의 적정농도인 3%와 함께 Citric Acid 1, 2%의 조건을 포함하여 각 용액에서의 시편 부식특성을 조사하였다. 공정의 적용시간은 전처리공정 15분, 산화공정과 분리공정은 각 30분으로 하였고, 최종 제염공정후 60℃의 순수로 세척하였다. 현장 제염시 공정별 용액은 준비탱크에서 만들어지고 공정단계에 따라 필요한 제염계통으로 이송되는데, 이때 소요되는 시간이 약 10분정도이므로 실험실 모델공정에서도 각 공정간에 10분의 휴지시간을 두었다.

2.2 화학제염공정 장치

화학제염공정을 실험실에서 재현하기 위해 Table 2.1에 수록한 공정별 시험용액을 제조하여 Fig. 2.1에서와 같이 두 개의 항온조와 비이커를 이용하여 화학제염공정 장치를 구성하였다. 첫 번째 항온조에는 전처리공정과 산화공정 용액이 든 비이커를 넣고 75, 80, 90℃의 세 온도조건을 유지하면서 해당시험을 하였다. 두 번째 항온조에는 Oxalic Acid 3%, Citric Acid 1, 2%의 세가지 조건의 분리공정 용액을 넣어 60℃를 유지하면서 실험을 수행하였다.

Table 2.1 RCP chemical decontamination model in the laboratory

공정단계	사용약품	온도(℃)	공정시간	비고
전처리공정 (Pre-treatment)	Sodium Hydroxide (pH≥10)	75, 80, 90	15분	각 공정별 휴지시간 10분
산화공정 (Oxidation)	Nitric Acid 30(g/ℓ) Potassium - Permanganate 3(g/ℓ)	75, 80, 90	30분	
분리공정 (Dissolution)	Oxalic Acid 30(g/ℓ) Citric Acid 10, 20(g/ℓ)	60	30분	Oxalic Acid에서 Citric Acid로 대체 검토
최종세척	증류수	60		



(a) Pre-treatment and oxidation process

(b) Dissolution process

Fig. 2.1 Chemical decontamination system in the laboratory

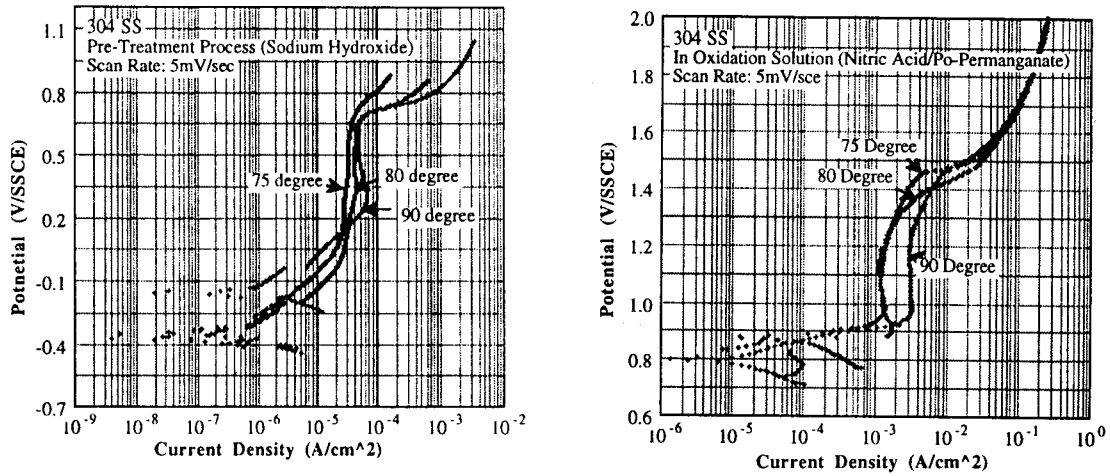
2.3 연구방법

연구방법은 304 스테인레스강 시편, 용접부의 영향을 평가하기 위한 용접부 시편, 그리고 304 스테인레스강을 일반 탄소강(G-200)으로 대체할 경우를 비교/검토하기 위한 G-200 시편을 각각 Table 2.1의 공정조건에 따라 제작한 후 각 단계별 용액에서 공정시간동안 분극시험을 하였으며, 각 공정조건에 대한 무게감량용 및 전자현미경(SEM) 조사용 시편을 매달고 제염공정절차에 따라 제염용액이 든 비이커에 침지시키는 방법으로 3회/5회 반복한 후 무게측량과 전자현미경(SEM) 조사를 통하여 각 시편의 부식특성을 평가하였다. 또한, 분리공정 용액인 Oxalic Acid 용액이 부식성이 강하여 입계부식 등의 문제가 있으므로 이 이 대응으로 Citric Acid 용액의 대체방안을 비교/검토하였고, 각 공정용액에서 발생한 부식생성물의 입자크기를 조사하였다. 상기 시험을 바탕으로 작업성을 고려하여 전처리 및 산화공정 온도를 75℃로 하고 1% Citric Acid 용액을 분리공정용액으로 하여 각 공정시간을 변화시켜 가면서 내식성이 가장 우수한 최적 화학제염 공정을 제시하였다.

3. 결과 및 고찰

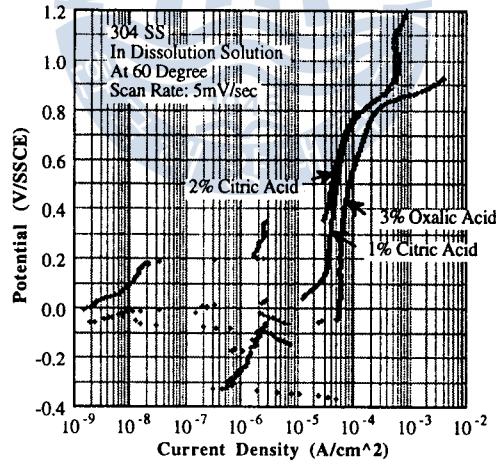
3.1 분극시험 결과

Fig. 3.1은 304 SS 시편의 세가지 공정용액중 산화공정과 분리공정 용액에 대한 온도 조건별 분극특성을 나타낸 그래프이다. 그림(a)의 전처리(Pre-treatment) 공정용액은 부동태



(a) Pre-treatment solution

(b) Oxidation solution



(c) Dissolution solution

Fig. 3.1 Polarization test results for 304 SS in process solution.

경향을 나타내는 0~0.7V 구간에서는 거의 유사한 분극경향을 나타내므로 내식성에 미치는 온도의 영향은 거의 없거나 매우 적은 것을 알 수 있었다. 그림(b)의 산화공정용액에서는

세 온도에서의 개로전위가 거의 일치하고 있으나 부동태 경향이 나타나는 0.9~1.4V 구간에서 90°C의 부동태전류밀도가 75°C 및 80°C에서 보다 약간 증가하였다. 이것은 90°C에서의 부식경향이 두드러지지 않는지만 증가하고 있음을 나타내는 것이다. 그림(c)의 분리(Dissolution)공정에 사용된 3종류의 용액에서 304 SS의 내식성을 비교한 결과는 개로전위 부근에서 비교적 넓은 범위에 걸쳐 데이터가 분산되었으나 중간의 부동태구간에서는 비교적 안정된 경향을 보였다. 3% Oxalic Acid에서 그 차이는 적으나 1, 2% Citric Acid 보다 전류밀도가 높게 나타나 상대적으로 부식성이 큼을 알 수 있었다.

Fig. 3.2는 용착금속부에 대한 각 공정용액에서의 부식특성을 보여주는 그래프로 산화공정액, 분리공정액, 전처리공정액 순으로 부식성이 큰 경향을 나타내고 있다. 이러한 결과는 용접부에서도 앞의 모재부와 비슷하게 산화공정에서 가장 부식성이 크다는 것을 의미하는 것이다.

Fig. 3.3은 부식성이 가장 강한 산화공정용액에 대하여 304 SS와 G-200의 분극특성을 비교한 그래프인데 304 SS에 비하여 G-200의 부식성이 현저히 큰 경향을 나타내고 있다. 이러한 실험결과로 보아 화학제염용 재료로 G-200은 304 SS의 대체 사용으로 부적합한 것으로 판단된다.

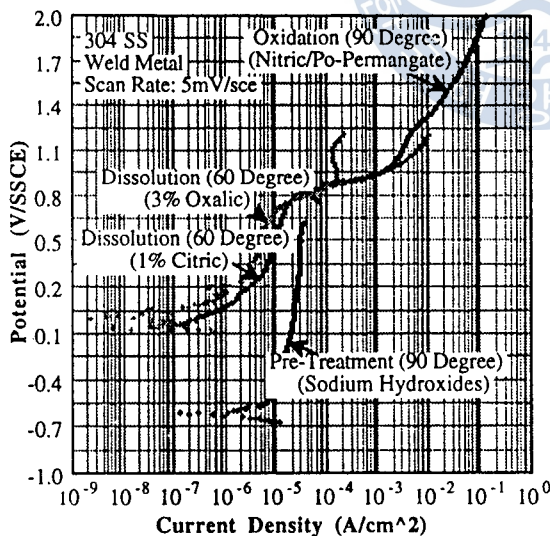


Fig. 3.2 Polarization test results for the weld metal in process solution

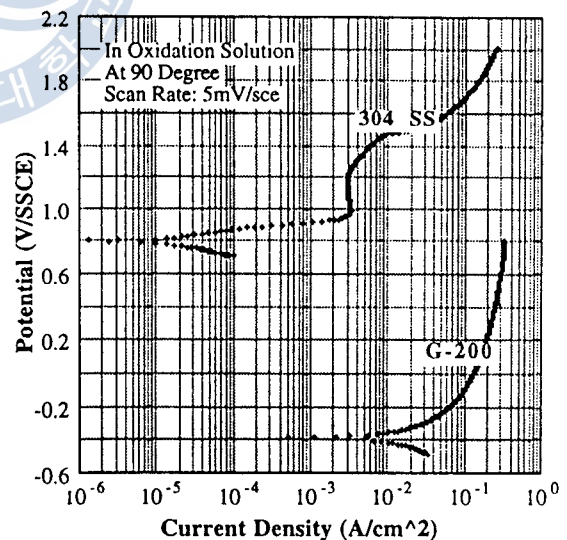


Fig. 3.3 Polarization test results for two materials in oxidation process

3.2 무게감량시험 결과

Fig. 3.4는 18개의 무게감량 시험편을 그래프로 비교한 것이다. 여기에서 주목할 만한 결과는 전반적으로 75°C의 무게감량이 80°C나 90°C보다 크게 나타난 것이다. 3% Oxalic Acid의 3회 및 5회 공정 시험편(W1/W4), 1% Citric Acid에서의 3회 및 5회 공정 시험편(W7/W11), 2% Citric Acid에서의 3회 공정 시험편(W13)과 같이 75°C에서의 무게감량이 약 2배이상 증가되었다. 이것은 80°C 이상이 되면 용존산소의 감소로 인하여 부식량이 감소되는 일반적인 사실과 일치하는 결과이다. 90°C에서 상대적으로 부식량이 가장 적었던 또 다른 원인으로서는 제염용액중의 금속이온들로 인한 산화피막의 형성 때문에 부식속도가 감소된 것으로 추측된다.

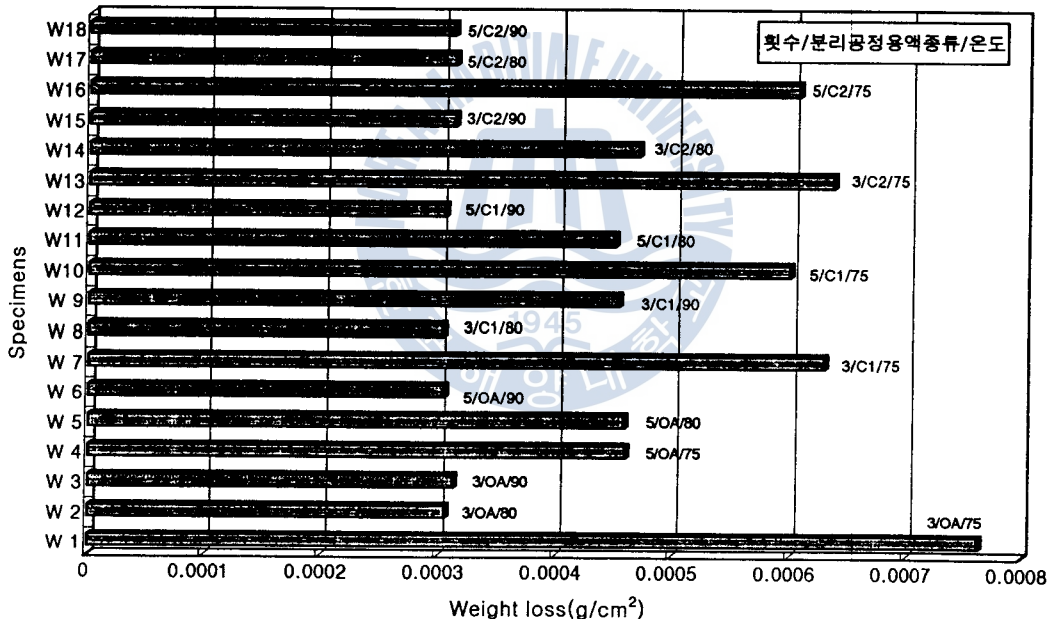


Fig. 3.4 Comparison of weight loss test results.

3.3 전자현미경(SEM)조사 결과

Fig. 3.5는 각 공정조건에 대한 304 SS 시편의 표면사진을 나타내고 있다. 전반적으로 무게감량이 많았던 75°C와 80°C의 조건에서 공식흔적 및 입계부식의 영향이 많았고, 상대적으로 90°C에서는 입계부식의 영향이 거의 나타나지 않았으며, 분리공정용액의 종류에 따른 영향도 별다른 차이가 없었다.

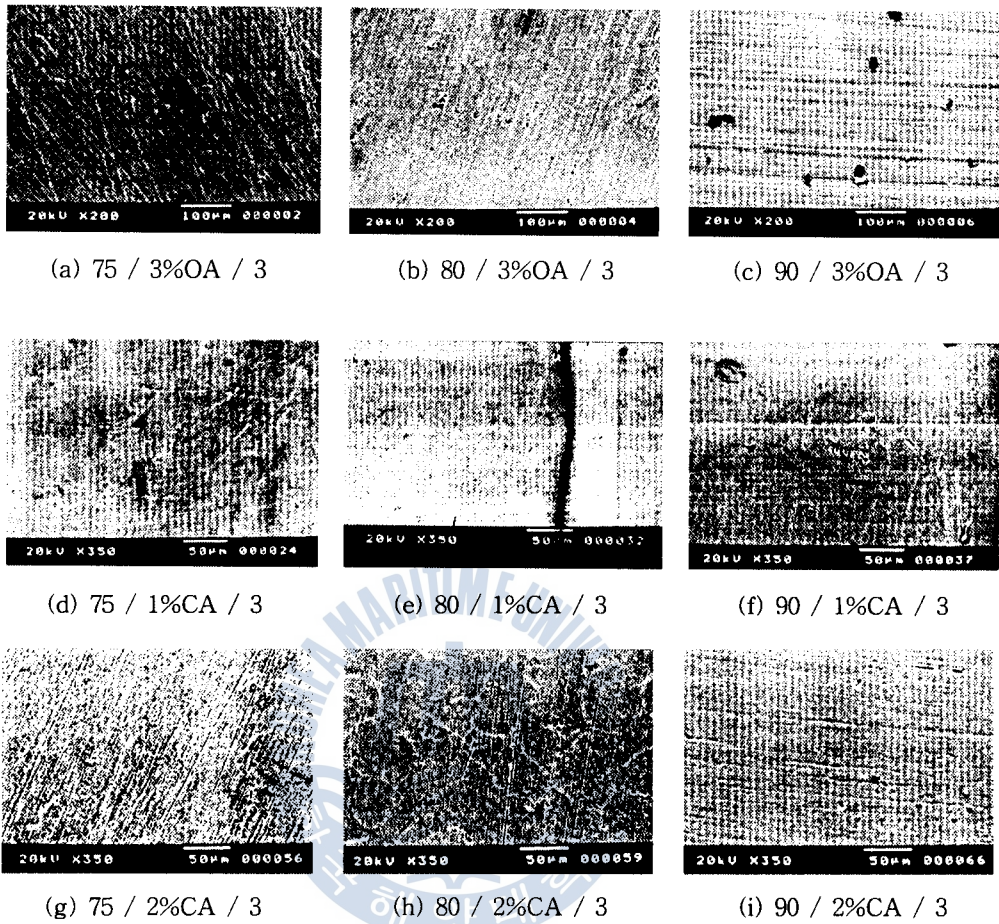


Fig. 3.5 SEM results for 304 SS after decontamination processes at three different temperature. (온도/분리공정용액/반복횟수, OA : Oxalic Acid, CA : Citric Acid)

Fig. 3.6은 G-200 시편에 대해 90°C의 전처리 및 산화공정 용액과 3가지 분리공정 용액을 각각 적용한 시편의 표면사진을 나타내고 있다. 세가지 조건 모두 시편이 매우 심하게 부식되었고, 304 SS의 입계부식 또는 공식과 같은 국부부식이 아닌 Fig. 3.6에서 보는

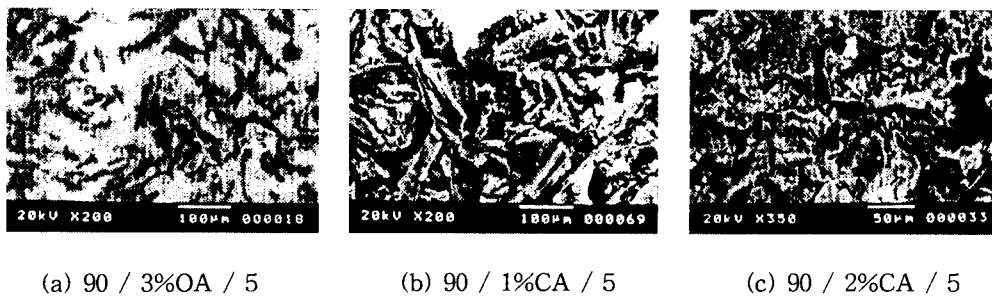
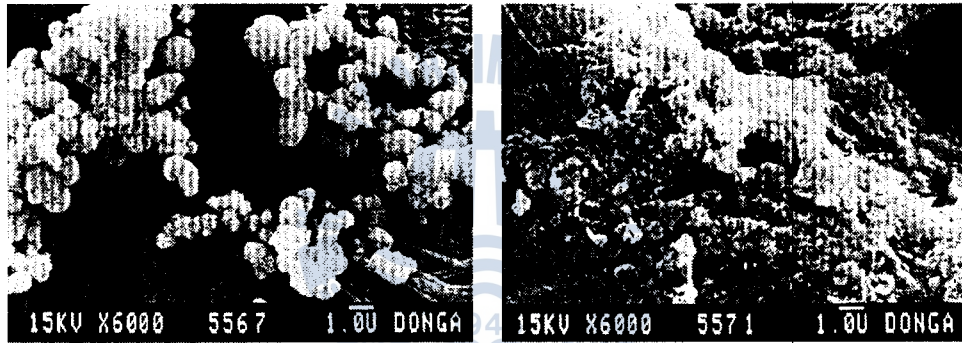


Fig. 3.6 SEM results for G-200 after decontamination processes at 90°C

바와 같은 심한 전면부식이 관찰되었다. 따라서, G-200의 사용은 부식으로 인한 심각한 문제가 있을 것으로 예상되며 화학제염용 304 SS의 대체재료로서 부적합한 것으로 판단된다.

3.4 부식생성물 입자크기 조사

제염공정 계통상에 설치되는 필터의 적정크기를 결정하기 위해 공정용액별 부식생성물 입자크기를 조사하였다. 전처리공정 용액에서는 부식생성물이 거의 발견되지 않았기 때문에 산화공정과 분리공정에 대해서만 조사하였다. Fig. 3.7은 산화공정과 분리공정 용액에서 부식생성물의 입자를 전자현미경(SEM)으로 촬영한 사진이다. 부식생성물의 대부분은 산화공정 용액에서 발생하였고, 그 크기는 약 $1\mu\text{m}$ 정도였으며 분리공정에서는 부식생성물의 양이 적었고 덩어리 형태로 엉겨붙어 있는 모습을 보였다.

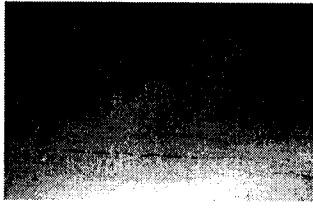


(a) Oxidation / 5 Cycles (b) Dissolution / 5 Cycles

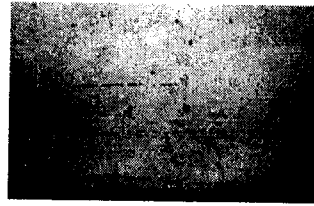
Fig. 3.7 Microstructure of the corrosion products generated from process solutions for 304 SS

3.5 최적 화학제염공정 시험 결과

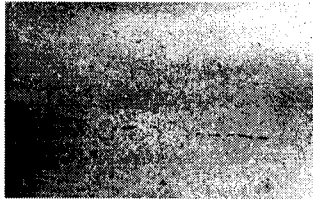
작업성을 고려하여 최적화학제염 공정을 찾기 위해 전처리공정 및 산화공정의 온도를 75°C 로 하고 1% Citric Acid 용액을 분리공정 용액으로 하여 각 공정시간을 변화시켜 가면서 최적 화학제염 공정을 찾고자 하였다. Fig. 3.8은 추가로 제염공정을 거친 시험편 표면을 금속현미경으로 관찰한 결과이다. (a)~(f)는 전처리공정 15분, 산화공정 15분의 동일한 시험조건에서 분리공정을 5분, 10분 및 15분으로 구분하여 3회 및 5회 반복공정을 수행한 시험편을 비교한 시험결과이다. 세 조건 모두 3회 공정에서 미약한 입계부식의 흔적을 나타내고 있으며 (d)에서는 가장 양호한 내식성을 나타내고 있다. (e)~(f)는 산화공정 시간을 30분으로 늘렸을 경우의 조직사진을 나타내고 있는데 모든 사진에서 거의 전면에 걸친 입계부식의 흔적을 나타내고 있어 산화공정 시간이 입계부식에 가장 큰 영향을 주는 인자를 확인하였다.



(a) 15-15-5 min. / 3 Cycles



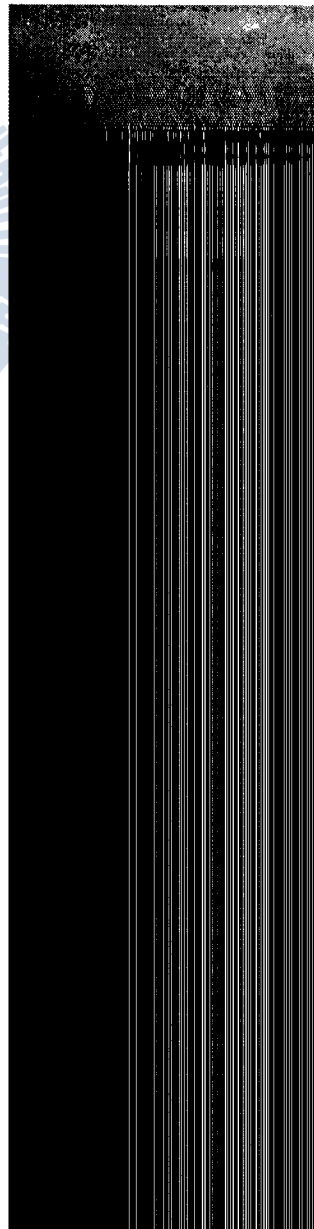
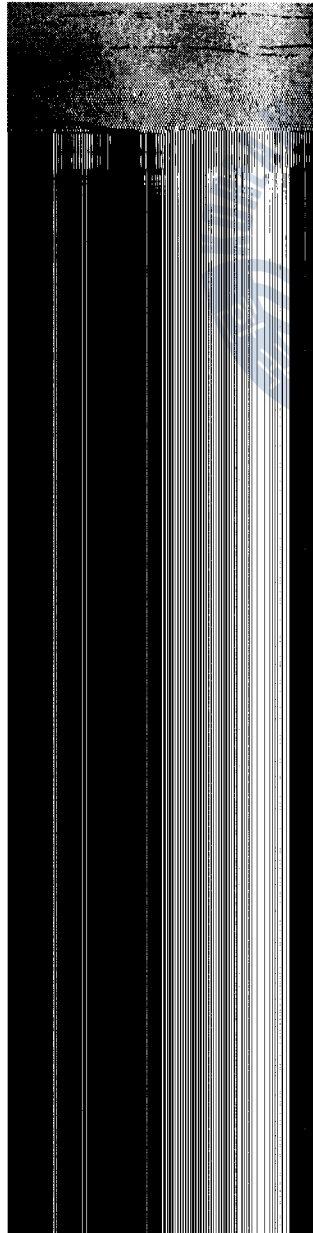
(b) 15-15-5 min./ 5 Cycles



(c) 15-15-10 min. / 3 Cycles



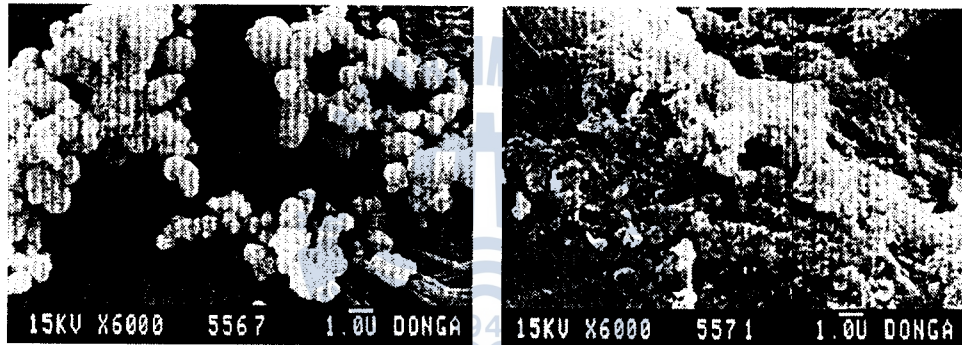
(d) 15-15-10 min. / 5 Cycles



바와 같은 심한 전면부식이 관찰되었다. 따라서, G-200의 사용은 부식으로 인한 심각한 문제가 있을 것으로 예상되며 화학제염용 304 SS의 대체재료로서 부적합한 것으로 판단된다.

3.4 부식생성물 입자크기 조사

제염공정 계통상에 설치되는 필터의 적정크기를 결정하기 위해 공정용액별 부식생성물 입자크기를 조사하였다. 전처리공정 용액에서는 부식생성물이 거의 발견되지 않았기 때문에 산화공정과 분리공정에 대해서만 조사하였다. Fig. 3.7은 산화공정과 분리공정 용액에서 부식생성물의 입자를 전자현미경(SEM)으로 촬영한 사진이다. 부식생성물의 대부분은 산화공정 용액에서 발생하였고, 그 크기는 약 $1\mu\text{m}$ 정도였으며 분리공정에서는 부식생성물의 양이 적었고 덩어리 형태로 엉겨붙어 있는 모습을 보였다.

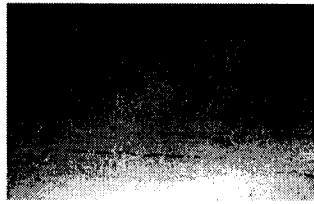


(a) Oxidation / 5 Cycles (b) Dissolution / 5 Cycles

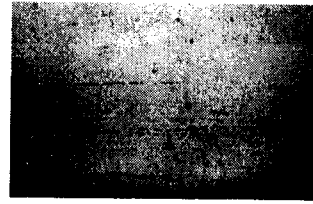
Fig. 3.7 Microstructure of the corrosion products generated from process solutions for 304 SS

3.5 최적 화학제염공정 시험 결과

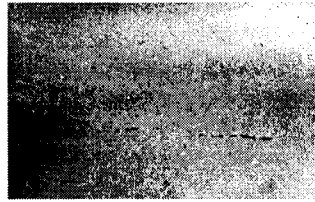
작업성을 고려하여 최적화학제염 공정을 찾기 위해 전처리공정 및 산화공정의 온도를 75°C 로 하고 1% Citric Acid 용액을 분리공정 용액으로 하여 각 공정시간을 변화시켜 가면서 최적 화학제염 공정을 찾고자 하였다. Fig. 3.8은 추가로 제염공정을 거친 시험편 표면을 금속현미경으로 관찰한 결과이다. (a)~(f)는 전처리공정 15분, 산화공정 15분의 동일한 시험조건에서 분리공정을 5분, 10분 및 15분으로 구분하여 3회 및 5회 반복공정을 수행한 시험편을 비교한 시험결과이다. 세 조건 모두 3회 공정에서 미약한 입계부식의 흔적을 나타내고 있으며 (d)에서는 가장 양호한 내식성을 나타내고 있다. (e)~(f)는 산화공정 시간을 30분으로 늘렸을 경우의 조직사진을 나타내고 있는데 모든 사진에서 거의 전면에 걸친 입계부식의 흔적을 나타내고 있어 산화공정 시간이 입계부식에 가장 큰 영향을 주는 인자임을 확인하였다.



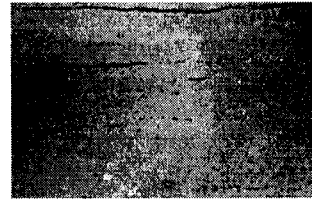
(a) 15-15-5 min. / 3 Cycles



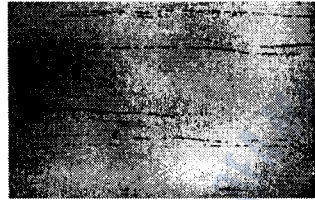
(b) 15-15-5 min./ 5 Cycles



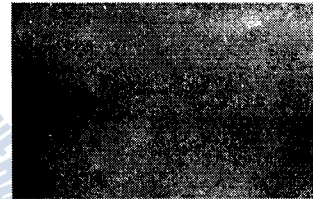
(c) 15-15-10 min. / 3 Cycles



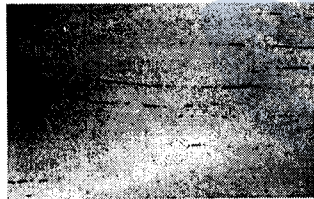
(d) 15-15-10 min. / 5 Cycles



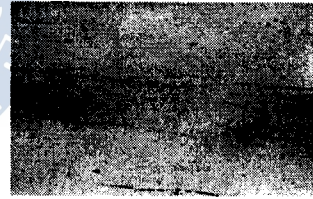
(e) 15-15-15 min. / 3 Cycles



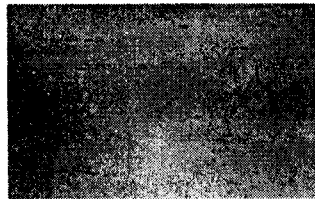
(f) 15-15-15 min. / 5 Cycles



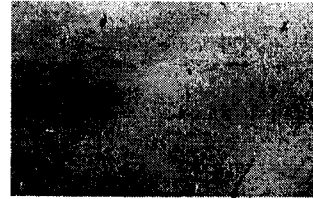
(g) 15-30-5 min. / 3 Cycles



(h) 15-30-5 min. / 5 Cycles



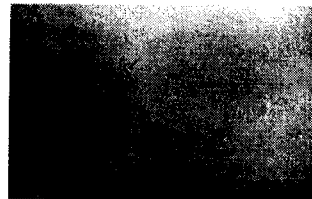
(i) 15-30-10 min. / 3 Cycles



(j) 15-30-10 min. / 5 Cycles



(k) 15-30-15 min. / 3 Cycles



(l) 15-30-15 min. / 5 Cycles

Fig. 3.8 Microstructure for 304 SS processed in 1% Citric Acid at 75°C

Table 3.1은 상기 금속현미경 시편과 함께 제염공정을 적용한 12개의 무게감량 시편에 대한 결과이다. 여기서도 알 수 있듯이 상기 조직사진 결과에서 비교적 입계부식의 영향이 없었던 W3, W4, W5 시편 즉, 전처리공정 15분, 산화공정 15분, 분리공정 10분을 적용한 3회 및 5회공정과 분리공정 15분을 적용한 3회 공정 시편에서 거의 무게감량이 없는 것으로 나타났다. 따라서, 금속현미경 관찰과 무게감량 시험 결과 전 공정을 고려한 입계부식에 대한 최적 내식성 공정은 전처리공정 15분, 산화공정 15분, 분리공정(1% Citric Acid) 10분 공정으로 판단된다.

Table 3.1 The results of weight loss test for selecting the optimum chemical decontamination process

구분 시험편	표면적 (cm ²)	실험전 (g)	실험후 (g)	무게감량 (g)	단위부식량 (g/cm ³)
W1(15/15/5/3)*	65.903	35.39	35.38	0.01	0.000152
W2(15/15/5/5)	65.907	35.35	35.34	0.01	0.000152
W3(15/15/10/3)	60.105	32.22	32.22	0.00	0.000000
W4(15/15/10/5)	64.773	34.25	34.25	0.00	0.000000
W5(15/15/15/3)	63.261	34.01	34.01	0.00	0.000000
W6(15/15/15/5)	63.787	34.17	34.16	0.01	0.000157
W7(15/30/5/3)	61.056	32.75	32.74	0.01	0.000164
W8(15/30/5/5)	66.918	36.03	36.02	0.01	0.000149
W9(15/30/10/3)	63.182	33.97	33.96	0.01	0.000158
W10(15/30/10/5)	58.925	31.63	31.62	0.01	0.000170
W11(15/30/15/3)	62.463	33.00	32.99	0.01	0.000160
W12(15/30/15/5)	64.105	34.50	34.49	0.01	0.000156

* 시험편번호(전처리공정/산화공정/분리공정/반복횟수)

4. 결 론

1. 304 SS 시험편에 대한 분극시험 결과 전처리공정 용액에서는 내식성에 미치는 영향이 적으나 산화공정 용액에서는 90℃에서의 부식성이 75℃와 80℃보다 크다. 분리공정 용액에서는 3% Oxalic Acid에서 1, 2% Citric Acid보다 부식성이 강하였고, 시편 표면의 부식생성물도 Oxalic Acid에서 상당히 빨리 제거되었다.
2. 304 SS의 용접부에 대한 분극시험에서 전처리 및 산화공정 용액에서는 용착금속부, 열영향부 및 모재부의 전기화학적 특성이 유사하였으나, 분리공정에서는 용착금속부가 내식성이 가장 양호하였고 다음은 열영향부, 모재부 순이었다. 그리고 용착금속부와 열영향부에 대한 각 공정용액에서의 분극특성은 예상과 같이 산화공정에서 가장 부식성이 큼을 확인하였다.
3. G-200 탄소강에 대한 분극시험과 전자현미경(SEM)조사 결과 304 SS와는 달리 심한 전면부식이 발생하였으며, 내식성이 현저히 떨어져 화학제염용 304 SS의 대체재료로는 부적합한 것으로 나타났다.
4. 304 SS에 대한 무게감량시험 결과 전반적으로 75℃ 공정에서 상대적인 무게감량이 많았으며, 80℃, 90℃ 순으로 무게감량이 저하되었다. 그리고, 3회 및 5회 반복공정에 의한 무게감량은 거의 비슷한 것으로 보아 3회 공정만 실시하여도 대부분의 부식생성물이 제거됨을 알 수 있었다.
5. 전자현미경(SEM) 조사에서는 무게감량이 상대적으로 많았던 75℃와 80℃에서 입계부식의 흔적이 많았고, 90℃에서는 상대적으로 적었으며, 분리공정 용액의 종류에 따른 영향은 거의 없었다. 따라서, 분리공정 용액으로 1%의 Citric Acid 용액을 Oxalic Acid 대체용액으로 사용 가능할 것으로 판단된다.
6. 제염공정중 발생한 부식생성물은 대부분 산화공정에서 발생하며 그 크기는 약 1 μ m 정도였다. 따라서, 1 μ m 이하의 필터와 이온교환수지를 사용하면 부식생성물을 효과적으로 제거할 수 있을 것으로 판단된다.
7. 작업성을 고려하여 전처리 및 산화공정 온도 75℃에서 분리공정 용액을 1% Citric Acid로 하고 각 공정시간을 조절하여 최적 화학제염공정 시험을 한 결과, 산화공정 시간이 입계부식에 가장 큰 영향을 주는 인자임을 확인하였고, 입계부식에 대한 저항성이 최대인 공정조건으로는 전처리공정 15분, 산화공정 15분, 분리공정 10분 공정이었다.

참 고 문 헌

1. 한전기공(주) 원자력정비기술센터, “원자로냉각재펌프 내장품 화학제염 공정 및 설비 개발” (1997)
2. EPRI, “Sourcebook for Chemical Decontamination of Nuclear Power Plants”, Special Report (1989)
3. ASTM, “Nuclear Power”, Corrosion Test and Standard, No. 67, pp. 611-620 (1995)
4. R. A. Speranzini, P. A. Burchart, and K. A. Kanhai, “Corrosion Response of Nuclear Reactor Materials to Mixtures of Decontamination Reagents”, NACE, MP, pp. 67-72 (1989)
5. R. A. Speranzini, R. L. Tapping, and D. J. Disney, “Corrosiveness of Decontamination Solutions to Sensitized AISI 304 Stainless Steel ”NACE, Corrosion, Vol. 43, No. 10, pp. 632~ 641 (1987)
6. Denny A. Jones, “Principles and Prevention of Corrosion”, Maxwell Machillan International Editions, pp. 1~333 (1996)
7. ASM Specialty Handbook, “Stainless Steels”, pp. 3-228 (1994)

