

원전 폐순환냉각계통 탄소강 재질에 대한 방식제 농도영향 평가

김상현, 최병선, 맹완영, 이지훈*, 양호연*

한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 1045

*한수원(주) 발전기술원, 대전시 유성구 장동 21-1

shkim5050@kaeri.re.kr

1. 서론

원자력발전소 1차, 2차 계통에 설치되어 있는 열교환기, 펌프 등과 같은 기기들을 통하여 연계계통에서 발생하는 열을 제거하는 기능을 수행하고 있는 폐순환냉각계통은 부식, 미생물 성장, 파울링 등의 현상에 의하여 계통의 건전성이 저하되는 문제가 발생할 가능성이 있다. 이를 예방하기 위하여 계통 구조 및 환경에 따라서 다양한 방식제가 사용되고 있으며, 각각의 방식제는 방식 원리 및 환경 영향, 구조재의 건전성에 미치는 영향을 고려하여 운전 조건이 설정되어있다[1,2]. 본 연구에서는 최적의 방식 및 운전 조건을 확립하기 위하여 폐순환냉각계통에 사용되는 방식제들의 농도 변화에 따른 계통 재료의 전면부식 특성을 평가하였다.

2. 본론

2.1 실험 절차

부식특성평가 재료는 폐순환냉각계통의 배관 재질로 사용되는 탄소강인 SA106 Gr.B와 열교환기 헬 재질인 SA516-70 탄소강을 사용하였으며, 시편준비는 ASTM G1-03을 참조하였다[3].

시편준비는 5 mmW x 20 mmL x 5 mmT 형태의 사각시편을 가공한 후, 실험에 사용하기 전 #1500 연마지를 이용하여 연마하였고 최종적으로 1 μm의 alumina 분말을 이용하여 polishing 하였다. 연마된 시편은 아세톤과 에탄올에서 초음파 세척/건조 한 후 0.1 mg 단위의 전자저울을 이용하여 초기 무게를 측정하여 기록하였다. 시료의 총 표면적은 256.28 mm²로 측정되었다.

시험용액은 수용액 내의 불순물 및 기타 미량 원소를 제거한 탈염수에 후보 방식제를 첨가하여 제조하였으며, pH를 제어하기 위하여 NaOH, BORAX, hydroquinone등을 첨가하였다. 상세한 시험 조건은 표 1에 기재하였다.

Table 1. Test conditions

Mat.	Inhibitor	Conc. [ppm]	Temp. [°C]	Time [hr]
SA106 Gr.B,	Nitrite	200,400,800, 1200	R.T.	168
	Hydrazine	5,25,50,100		
	Silicate	10,20,40,60		
SA516 -70	Molybdate	200,400,600, 1000	-	-
	-	-		

시험용액은 전면부식시험 표준인 ASTM G31-72에서 요구하고 있는 최소 용액량 0.2 mL/mm²을 만족시키는 250 mL를 반응용기에 주입하였으며 [4], hydrazine의 경우에만 용기 상부의 공기층을 배제시키기 위하여 실험용액을 용기에 가득 주입하여 실험을 수행하였다.

실험이 완료된 후에는 시편을 부식용기로부터 수거하여 0.1 mg 단위의 전자저울을 이용하여 무게를 측정하였으며 부식표면을 관찰하였다.

2.2 방식제별 농도영향

168시간이 경과한 후에 방식제가 첨가되지 않은 경우에는 붉은색의 수산화철 부식생성물이 다량 생성되어있음을 관찰할 수 있었으나, 200 ppm 이상의 nitrite가 첨가된 경우에는 육안으로는 부식 발생 여부를 판정할 수 없었다. 무게변화 측정에서도 무 방식제 조건은 2 mg 이상의 무게 감소를 보였으나, nitrite가 첨가된 수용액에 침지되었던 시편들은 최대 0.1 mg 이하의 무게 감소를 보였으며 이를 통하여 계산된 연간 부식률은 0.1 mpy 이하로써 EPRI 기준을 만족시키는 것으로 나타났다. 실제 원전에서는 누수와 미생물적 반응, 산화에 의한 잠재적인 손실을 보상하기 위하여 500~1500 ppm 범위의 운전이 권고되지만, 본 연구의 경우에는 그러한 손실이 거의 발생되지 않는 조건이기 때문에 낮은 농도에서도 철의 부동태화를 조장하기 때문인 것으로 판단된다[1].

그림 1은 hydrazine의 농도 변화에 따른 SA106

Gr.B 강에 대한 시험 결과 사진을 보여준다. Hydrazine의 농도 증가에 따른 방식성 증가를 뚜렷하게 관별할 수 있으며, 5 ppm의 hydrazine이 첨가된 경우에도 다량의 전면 부식이 발생하고 있음을 알 수 있다. Hydrazine 5 ppm을 첨가한 경우에는 pH가 8.7로써 탈염수에 비하여 높은 pI를 보이고 있으나, 무게 측정 결과 약 1.9 mg의 부식에 따른 무게 감소를 보임으로써 방식 성능이 거의 없는 것으로 판정 되었다. Hydrazine은 산소 제거제 및 희생양극 역할을 통하여 방식성을 가진다고 판단되어 왔으나, 가장 본질적인 방식 기구는 철의 산화반응을 활성화 시키고 가속화시켜 철 표면에 magnetite 보호피막을 형성하는 것이다. 산화막 pore를 충분히 채울 정도의 hydrazine이 공급되는 경우에 완벽한 방식이 이루어지며, anodic 방식제와 유사한 거동을 보이게 된다[5]. 본 연구의 실험 조건에서는 hydrazine이 25 ppm 첨가된 경우에서야 무게 감소량이 0.4 mg 정도로 탈염수 대비 약 5배의 방식성능을 보여주었으며, 50 ppm 이상 첨가된 경우에는 EPRI 기준에 부합하는 방식성을 가지는 것으로 나타났다.

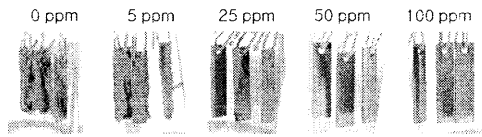


Fig. 1. Corrosion behaviors of SA106 Gr.B with various hydrazine concentrations (R.T., 168 hr).

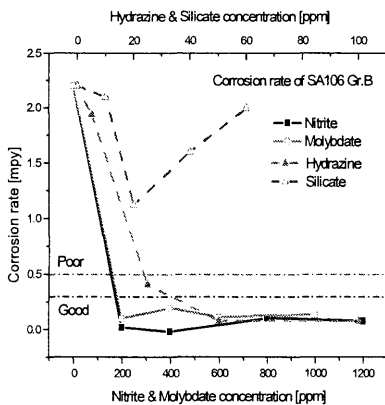


Fig. 2. Corrosion rate of SA106 Gr.B with various inhibition conditions.

본 연구에서 수행된 각각의 방식제 농도에 따른

부식속도를 종합하여 그림 2에 나타내었다. Nitrite와 거의 유사한 방식기구를 가지는 molybdate의 경우에도 200 ppm 이상이 첨가되면 우수한 방식성을 나타내는 것으로 나타났으나, 상대적으로 고농도가 필요하다는 동일한 단점이 있다. 방식제 중에서는 silicate의 방식성이 가장 낮은 것으로 나타났으며, 이는 고분자 형태로 존재하는 polysilicate의 높은 점성에 의하여 용액에서 완벽한 해리가 이루어지지 않았기 때문임을 SEM 관찰을 통해 알 수 있었다.

3. 결론

폐순환냉각계통 탄소강 재질에 대하여 방식제의 종류와 농도에 따른 부식특성을 평가하였다. EPRI guideline의 최대 농도인 50 ppm 이상의 hydrazine이 수용액에 존재해야만 탄소강의 부식률이 허용한계치 이하로 측정되었으나, 지속 주입이 불가능하다는 실험실적 한계와 저농도 방식제 사용에 따른 이온교환수지 사용량 저감을 고려하면 원전 폐순환냉각계통의 방식제로는 hydrazine도 적합한 것으로 판단된다.

4. 감사의 글

본 연구는 한국수력원자력(주)의 지원으로 수행되었습니다.

5. 참고문헌

- [1] TR-1007820, Closed Cooling Water Chemistry Guideline, Revision 1, EPRI, 2004
- [2] P.R. Puckorius and J.J. Sims, "Solving Closed Cooling Water Corrosion Problems", proceedings of NACE Corrosion 2003, No.03068, 2003
- [3] G1-03, Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens, ASTM, 2003
- [4] G31-72, Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, ASTM, 2004
- [5] V.K. Gouda and S.M. Sayed, "Corrosion Inhibition of Steel by Hydrazine", Corrosion Science, 1973, Vol. 13, pp.647