

원전제염 기술 개발을 위한 PWR 원전 1차 계통 부식 산화막 모사

김동연*, 이현규, 최정원, 이승원, 오원진, 최상준
경북대학교, 대구광역시 북구 대학로 80
*east.kite@knu.ac.kr

1. 서론

후쿠시마 원전사고 이후 노후 된 원자력 발전소 뿐만 아니라 원자력 시설의 안전성에 대한 관심이 증가되고 고리 1호기가 영구정지 예정으로 결정됨에 따라 원자력 발전소의 가동 중 또는 해체 시 발생하는 방사성 물질에 대한 제염기술이 요구되고 있다. 하지만 제염 기술을 개발함에 있어서 방사성 물질로 오염된 시편을 구하기가 쉽지 않고 보관에 있어서도 힘든 부분이 많아 원전 내부 계통 부식을 모사하여, 제염실험을 위한시편의 제조가 필요하다.

본 연구에서는 PWR 원전 1차 계통의 화학 및 전해 제염 기술 개발을 위해 계통 내부의 재질 부식을 모사한 시편을 제조하였다. PWR 원전 1차 계통의 산화막은 고온, 고압의 분위기에서 매우 긴 시간에 걸쳐 생성 되지만 제염 기술을 개발함에 있어서는 단기간에 부식 산화막을 제조될 필요가 있다. 이에 따라 부식을 가속화시키기 위해 H₄EDTA, Na₂H₂EDTA를 사용하여 산성 분위기를 형성 하여 부식 반응을 촉진 시켰고 계통수와 유사한 용존산소(DO) 농도를 적정하기 위해 N₂H₄로 DO를 10 ppb 이하로 조절하였다. 부식 실험 시 사용한 시편으로는 SUS304을 사용하였고 모사시편 표면의 결정구조 및 산화막의 두께와 조성을 확인하였다.

2. 본론

2.1 실험

SUS304 시편을 20 mm×20 mm× 2 mm로 절단한 후 연마기를 사용하여 연마지 #1200와 #2000으로 표면을 연마 하였다. 부식용액은 H₄EDTA와 Na₂H₂EDTA를 질량비에 따라 혼합하여 4가지 조건으로 제조 하였으며, 각 조건별 용액에 N₂H₄를 0.08 mM로 동일하게 주입하여 DO를 10 ppb로 조절하였다. 제조한 부식용액의 조성은 Table1에, DO와 pH는 Table2에 나타내었다.

부식반응기는 autoclave를 이용하였고, 내부의 O₂는 N₂ gas로 제거 하였으며, 각 용기에 연마한

SUS304 시편을 2개 투입하여 furnace로 280°C에서 84 시간 동안 반응시켰다.

부식실험 후 각 시편을 초음파 세척하여 60°C에서 건조시키고, 그로우 방전 분광 분석기(GDS)와 회절분석기(XRD)로 분석 하였다. 부식시편에서 용출된 Fe, Cr, Ni의 농도는 ICP-OES로 분석하였다.

Table 1. Chemical composition of the corrosion solutions

Samples	H ₄ EDTA	Na ₂ H ₂ EDTA	N ₂ H ₄
S1	0.05 M	0.05 M	0.08 mM
S2	0.05 M	0.1 M	0.08 mM
S3	0.1 M	0.05 M	0.08 mM
S4	0.1 M	0.1 M	0.08 mM

Table 2. Concentration of pH and DO in corrosion solutions

Samples	pH	DO
S1	4.00	10 ppb(0.01 mg/L)
S2	4.09	10 ppb(0.01 mg/L)
S3	3.98	10 ppb(0.01 mg/L)
S4	4.08	10 ppb(0.01 mg/L)

2.2 결과

S1 부식용액으로 부식시킨 모사시편은 3 μm 두께의 산화막이 생성 되었고, 나머지 부식용액(S2, S3, S4)으로 부식시킨 모사시편은 모두 8 μm 두께의 산화막이 생성되었다. XRD 분석을 통해 S1, S2, S3, S4 부식용액으로 부식시킨 모사시편의 표면에서 모두 Fe₃O₄(magnetite)가 생성되었음을 확인하였다.

모사시편의 두께 별 원소의 성분비를 GDS분석으로 확인한 결과, S4 부식용액으로 부식시킨 모사시편은 inner layer에서 Cr성분이 높게 나타나고, 표면으로 갈수록 Fe성분이 높게 나타났다. 이는 재질 부식 시 금속이온의 확산율에 의한 결과이다. 부식 과정 중 금속이온의 확산율은 Mn²⁺ > Fe²⁺ > Co²⁺ > Ni²⁺ >> Cr³⁺의 순으로 나타나며[1], 이에 따라 inner layer는 Cr-enrich하고, outer layer는 Fe-enrich한 특성을 띄게 된다. 한편 S1, S2, S3

부식용액으로 부식된 모사시편은 inner layer에서 Cr보다 Fe성분이 더 높게 나타났다. 일반적으로 PWR 1차 계통 부식산화물은 inner layer는 Cr-enrich하며, outer layer는 Fe-enrich한 특성을 나타낸다. 따라서 S4 부식용액으로 부식시킨 모사시편은 S1, S2, S3 부식용액으로 부식시킨 모사시편보다 실제 원전 1차 계통 산화막과 유사한 형태로 부식되었다고 판단된다.

S4 부식용액으로 부식시킨 모사시편에서 용출된 Fe, Cr, Ni의 농도를 확인한 결과 Fe 5.33 ppm, Cr 0.18 ppm, Ni 30.8 ppm으로 측정되었다. 이 결과는 EDTA complexes의 열적 안정도가 Ni-EDTA > Fe-EDTA > Cr-EDTA 순으로 높게 나타나기 때문인 것으로 판단된다[2].

Table 3. Oxide layer thickness of Coupons

Samples	Oxide layer thickness
S1	3 μm
S2	8 μm
S3	8 μm
S4	8 μm

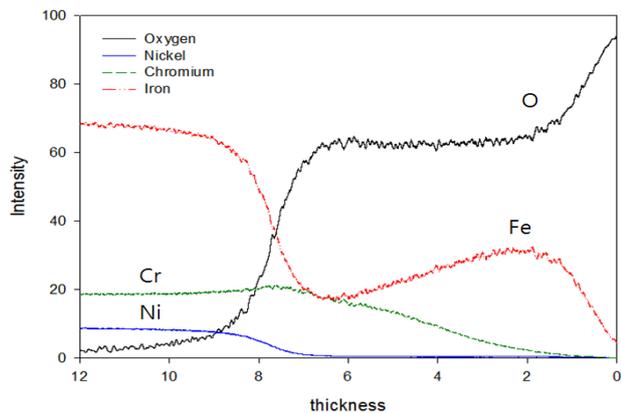


Fig. 1. GDS result of for coupon in S4 solution.

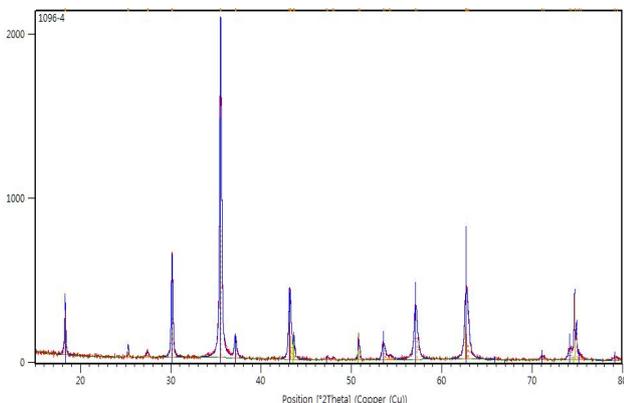


Fig. 2. XRD result of for coupon in S4 solution.

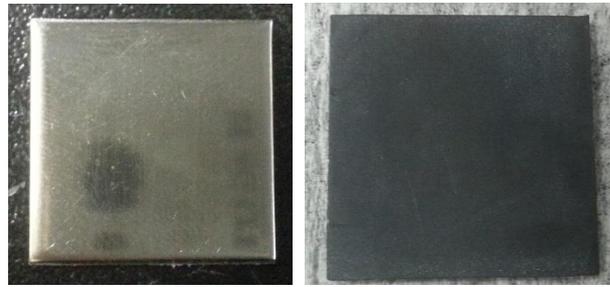


Fig. 3. Before corrosion and after corrosion of Coupons.

3. 결론

본 연구에서는 H₄EDTA과 Na₂H₂EDTA, N₂H₄의 혼합물을 부식용액으로 사용하여 SUS304 시편에 대해 원전 1차 계통 산화막을 모사하였다. GDS 분석결과 네 가지 조건의 부식용액 모두 양호한 부식 산화막이 형성된 것을 확인하였다. 그 중 0.1 M H₄EDTA, 0.1 M Na₂H₂EDTA, 0.08 mM N₂H₄ 혼합용액에서 PWR 원전 1차계통의 산화막과 가장 유사한 두께와 성분비의 산화막이 생성된 것을 확인할 수 있었으며, XRD 분석을 통하여 표면 입자가 Fe₃O₄인 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서 제조한 모사시편은 실제 PWR 원전 1차 계통의 부식시편을 대체하여 화학 및 전해 제염에 사용 할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 감사의 글

본 연구는 2014년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No.20141510300310).

5. 참고문헌

- [1] J.Robertson, The Mechanism of high temperature aqueous corrosion of stainless steels, Corrosion Science, 443-465 (1991).
- [2] J.H.Carter, Corrosion and passivation on PWR primary materials to reduce corrosion product activity, Nucl. Energy, 45-52 (1985).