



원자로 냉각재 펌프용 스테인리스강에 대한 화학적 제염 공정 개발

김성종^{a*}, 한민수^a, 김정일^a, 김기준^b

^a목포해양대학교, ^b한국해양대학교

Development of Chemical Decontamination Process of Stainless Steel for Reactor Coolant Pump

Seong-Jong Kim^{a*}, Min-Su Han^a, Jeong-Il Kim^a, Ki-Joon Kim^b

^aFaculty of Marine Engineering, Mokpo Maritime University, Jeonnam 530-729, Korea

^bFaculty of Marine Engineering, Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

(Received October 4, 2007 ; accepted October 26, 2007)

Abstract

As a reactor coolant pump (RCP) is operated in the nuclear power system for a long time, so its surface is continuously contaminated by radioactive scales. In order to maintain for RCP internals, a special chemical decontamination process should be used to reduce the radiation from the RCP surface. In this study, applicable possibility in chemical decontamination for RCP was investigated for the various stainless steels. The stainless steel (STS) 304 showed the best electrochemical properties for corrosion resistance and the lowest weight loss ratio in chemical decontamination process model 3-1 than other materials. However, the pitting corrosion was generated in both STS 415 and STS 431 with the increasing numbers of cycle. The intergranular corrosion in STS 415 was sporadically observed. The sizes of their pitting corrosion were also increased with increasing cycle numbers.

Keywords: Reactor coolant pump, Chemical decontamination process, Pitting corrosion, Intergranular corrosion

1. 서 언

원자로 냉각재 펌프(Reactor coolant pump, 이하 RCP)는 원자력 발전소 내부의 증기발생기 후단에 설치되어 계통수에 순환력을 부여하는 기능을 가지고 있는 주요 기기이다. 이 RCP의 정비는 주로 핵연료 교체시기와 병행하여 실시하는데, 그 이유는 원자로의 운전이 한번 시작되면 다음 핵연료 교체 시까지 정비나 접근이 불가능하게 되기 때문이다. RCP는 운전 중 장시간 핵연료에 노출되기 때문에 그 표면이 방사화되거나 Cr, Mn, Co, Zr, Ru, Sb 그리고 Cs 등으로 구성된 방사성 스케일이 부착하게 된다. 이러한 방사성 물질이 인체에 피폭되었을 경우 치명적인 손상을 입히기 때문에 이로 인해, 정

비작업을 하기 위해서는 작업시작 전 내장품 표면을 화학약품으로 세정시켜 방사선량을 낮추는 화학 제염 공정이 반드시 필요하다. 그 동안 우리나라는 원자력발전소의 가동 년수 증가로 인하여 RCP의 분해점검 및 교체작업이 필요하게 되었으며, 상기의 RCP 내장품 분해점검 및 교체 작업 시 고방사선에 기인한 정비 상의 어려움 때문에 대부분 해외 기술에 의존해 왔다^{1,2)}. 전 연구에서는 이를 해결하기 위하여 모델 1과 모델 2를 개발하여 적용하였다. 그 결과 모델 1에서는 STS 304, STS 415, STS 431, 공구강, 인코넬 600 및 탄소강을 적용한 결과, 인코넬 600의 경우는 2사이클부터 피팅과 입계부식의 형상이 현저히 관찰되었으며, 탄소강과 공구강은 1사이클 종료만으로 지나친 부식 발생으로 인하여 실제 적용이 불가능함이 판명되었다. 또한 스테인리스강의 경우는 STS 304의 경우만 대체적으

*Corresponding author. E-mail : ksj@mmu.ac.kr

로 건전한 특성을 나타낸 반면 다른 스테인리스 강은 피팅과 입계부식이 관찰되었다³⁾. 또한 모델 2에서는 가장 가혹한 조건으로 제시한 결과 모델 1에 비하여 시편의 부식 정도와 무게 감량이 현저히 증가하는 경향을 나타냈다⁴⁾.

따라서 본 연구에서는 화학제염 공정의 신 모델 3-1(최적의 화학제염 공정 모델을 개발하기 위해 수많은 공정 모델을 개발하여 시도하였는데 그 중 3번째 시도된 모델임. 추후 개발된 공정모델 등과 구별하기 위하여 붙인 명칭이며, 본 연구에 언급된 모델은 모두 공정모델 3-1임)을 개발하여 실제 RCP 재료로 사용되는 STS 304, STS 415 및 STS 431 등을 선정하여 실제 현장의 화학제염 공정절차를 실험실에서 재현하여 각 공정단계별 부식특성을 조사하고 시험편에 대하여 분극시험을 통한 내식성, 무게감량 특성 등을 비교/연구하였으며, 주사전자현미경을 이용하여 피팅과 입계부식으로 인한 손상 정도를 평가하여 재료의 적용 가능성을 검토하고자 한다.

2. 시험편 및 실험방법

본 연구는 RCP펌프에 사용되는 재료 중 STS 304(A), STS 415(B) 그리고 STS 431(C)에 대한 화학적 조성을 표 1에 나타냈다. 모델 1과 모델 2를 참조하여 개발된 신 공정 모델 3-1은 표 2에 나타났다. 연구모델 3-1에서는 산화공정과 분해공정은 모든 사이클에서 동일 농도에서 실시하였으며, 환

원공정에서 Oxalic Acid의 농도는 3 사이클까지 감소하였으며, 3~5 사이클은 동일 농도였고, Citric Acid는 사이클마다 변동하였고, LiOH은 0.252 g/l로 동일 농도를 유지하였다. 연구모델 1과 2의 경우는 304시편에 대하여 6 사이클까지 수행한 반면, 본 모델 3-1은 5 사이클까지만 수행하였다. 또한 모든 사이클에서의 적용시간도 짧으며, 적용온도도 모델 1은 90°C, 모델 2는 95°C인 반면 본 모델에서는 가장 낮은 88°C에서 실시하였다^{3,4)}. 본 연구에 사용된 각 공정마다 적용되는 전체 공정과정은 처음 산화공정용 공정수를 조성하여 산화공정을 수행하며, 다음 분해공정을 통해 공정수를 분해시킨다. 분해된 공정수에 환원공정용 화학약품을 투입하여 환원공정을 수행한다. 환원공정이 완료되면 피제염체는 순수로 세척하고, 공정수는 정화설비를 사용하여 정화시킨 다음, 다시 그 공정수에 산화공정용 약품을 투입하여 산화공정을 수행하는 방법이다. 여기서 산화, 분해, 환원공정이 완료되면 1 사이클이라 한다. 본 연구에서는 1 사이클은 7시간, 2~3 사이클은 6시간 그리고 4~5 사이클은 3시간으로 5 사이클까지 소요되는 시간은 총 25시간이다.

분극시험에 사용된 시험편은 노출면적 1 cm²로 하여 에머리페이퍼 600번까지 연마하고, 시험 직전 초음파 세척기를 이용해 아세톤과 증류수로 세척하여 사용하였다. 분극시험 조건은 300초 동안 안정시킨 후 전위주사속도 2 mV/sec로 하여 개로전위를 기준으로 하여 -0.25 V에서 +0.25 V까지 실시하였으며, 기준전극은 은/염화은 전극(Ag/AgCl)을, 대극

Table 1. Chemical composition of materials

	Cr	C	Mn	Si	P	S	Ni
STS 304	18.29	0.08	1.11	0.52	0.36	0.02	8.03
STS 415	12.540	0.038	0.670	0.810	0.019	0.009	3.870
STS 431	15.17	0.2	1.00	1.00	0.040	0.030	1.25-2.50

Table 2. Process model 3-1 on chemical decomposition of materials for RCP

Process	Chemical Name	Concentration (g/l)			Applied Time (Hr)				
		1 Cycle	2 Cycle	3-5 Cycle	1 Cycle	2 Cycle	3 Cycle	4 Cycle	5 Cycle
Oxidation Process	HNO ₃	0.263	0.263	0.263	3	2	2	1	1
	KMnO ₄	0.509	0.509	0.509					
Dissolution Process	HNO ₃	0.598	0.598	0.598	2	2	2	1	1
	C ₂ H ₂ O ₄ · 2H ₂ O	1.002	1.002	1.002					
Reduction Process	C ₂ H ₂ O ₄ · 2H ₂ O	0.594	0.480	0.336	2	2	2	1	1
	C ₆ H ₈ O ₇ · H ₂ O	1.073	1.303	1.378					
	LiOH	0.252	0.252	0.252					
Applied Temperature	88°C								

은 백금선을 사용하였다. 무게감량 측정용 시험편은 공정모델 3-1 용액조건에서 시작부터 해당 사이클 종료 시까지 실시하였고, 노출면적 100 cm² 크기로 절단 가공하였으며, 용액 중 침지를 위해 상부 중앙에 약 2 mm의 구멍을 뚫어 리드선을 연결하였다. 적용면적은 실제 RCP의 총 표면적과 화학제염에 소요되는 공정수의 총량을 단위면적/공정용액의 비로 계산하여 실험하였다. 또한 시험용액에 침지하기 전, 초음파 세척기를 이용해 표면에 오염된 불순물을 제거한 후, 전자저울로 시험편의 무게를 10⁻⁴ g까지 측정하였으며 시험 후에도 같은 방법으로 측정하여 무게감량을 산출하였다. 주사전자현미경 관찰용 시험편은 분극시험용 시험편과 유사하나 연마시 에머리페이퍼 2000번까지 실시하여 동일한 세척과정을 거친 후, 표면 관찰을 실시하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

그림 1은 모델 3-1의 조건에서 304 시편에 대한 각 사이클별 분극 경향을 나타내고 있다. 1 사이클 시작 전 0 사이클의 경우는 1.15 V(vs. Ag/AgCl) 정

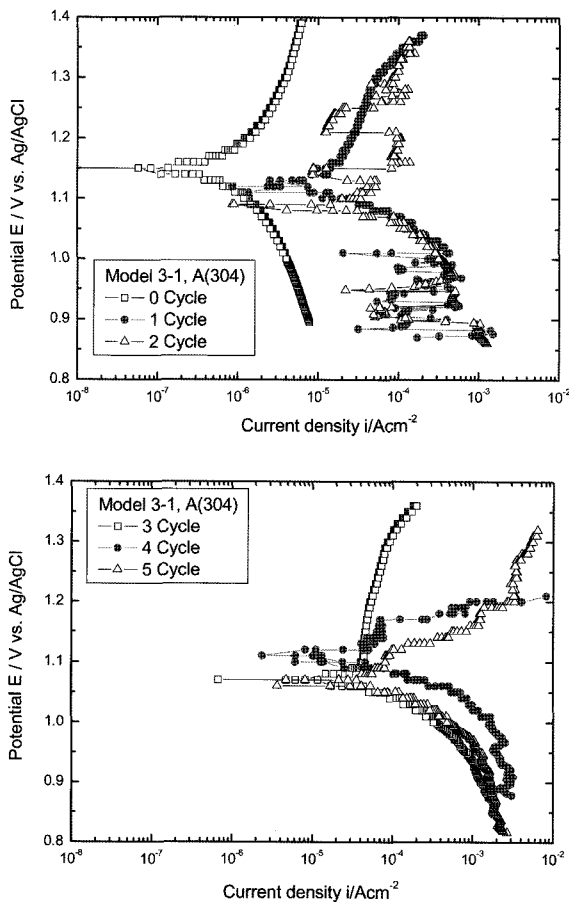


Fig. 1. Variation of polarization curves with increasing number of cycles for STS 304 in process model 3-1 solution.

도의 부식전위와 10⁻⁶ A/cm² 정도의 부식전류밀도를 나타냈으며, 양분극 곡선에서는 전위변화에 따라 완만한 전류밀도의 상승이 관찰되었으며, 음분극선에서도 전위가 비방향으로 이행함에 따라 완만하게 상승하는 용존산소 환원반응(O₂+2H₂O+4e→4OH⁻)에 의한 농도분극의 현상이 관찰되었다. 이는 전기화학적으로 안정적인 양상을 보였다고 할 수 있다. 1 사이클 종료 후에는 0 사이클에 비해 부식전위는 약간 저하하였으며, 부식전류밀도는 많이 증가하였음을 알 수 있다. 또한 음분극 곡선에서는 낮은 전위 영역에서 약간의 전류밀도 헌팅현상이 관찰되었으나 양분극 곡선에서는 0 사이클의 경우와 유사한 경향이 관찰되었다. 2 사이클 종료 후에는 현저한 헌팅 현상이 관찰되었는데 이는 전기화학적으로 불안정하다는 것을 의미하며 2 사이클 과정 중에 시편에 많은 변화가 있을 것으로 예측된다. 그러나 1~2 사이클 범위 내에서는 전체적으로 타 시험편에 비해 낮은 부식전류밀도를 나타냈다. 3 사이클로 진행되면서 부식전류밀도의 큰 상승이 관찰되었다. 3 사이클에서는 양분극이 음분극의 경우에 비해 훨씬 낮은 전류밀도를 보였으며, 4 사이클과 5 사이클로 진행하면서 다소 불안정한 분극곡선을 나타냈으며, 3 사이클 종료 후에 비해 높은 부식전류밀도를 나타내고 있음을 알 수 있다.

그림 2는 STS 304 시편에 대한 각 사이클 종료 후 표면형상을 보여 주고 있다. STS 304 시편의 1 사이클 종료 후 전 표면에 아주 미소한 소수의 공식(pitting)과 연마 시 생성된 미세한 스크레치를 관찰할 수 있었다. 2 사이클의 경우는 아주 작은 피팅이 분포하였으며, 대체적으로 스크레치를 중심으로 피팅 현상이 관찰되었다. 이에 반해 3 사이클에서는 피팅의 크기가 조금 상승했음을 알 수 있다. 4 사이클의 경우는 3 사이클과 큰 차이는 보이지 않으나 피팅의 깊이가 약간 상승한 것으로 사료된다. 이에 반해 5 사이클의 경우는 스크레치 중심으로 형성되었던 피팅의 크기가 커졌다는 사실을 알 수 있다. 전체적으로 1 사이클의 경우는 거의 시편 표면에 손상이 관찰되지 않았으며, 2 사이클에서 아주 작은 피팅이 생성된 후 3 사이클에서는 약간 커지고, 4 사이클에서 피팅이 깊이 방향으로 약간 커진 것으로 사료되며, 5 사이클에서는 피팅이 크게 성장했다는 사실을 알 수 있다. 본 실험에 사용된 전 시험편 중 가장 양호한 특성을 보여 주었다. 또한 화학성분도 크롬 양은 18.29%로 가장 많으며, 게다가 탄소량은 0.08%로 가장 작기 때문에 우수한 내식 특성을 보인 것으로 판단된다. 일반적으로 크롬과 니켈의 양은 많을수록, 탄소량은 적을수록

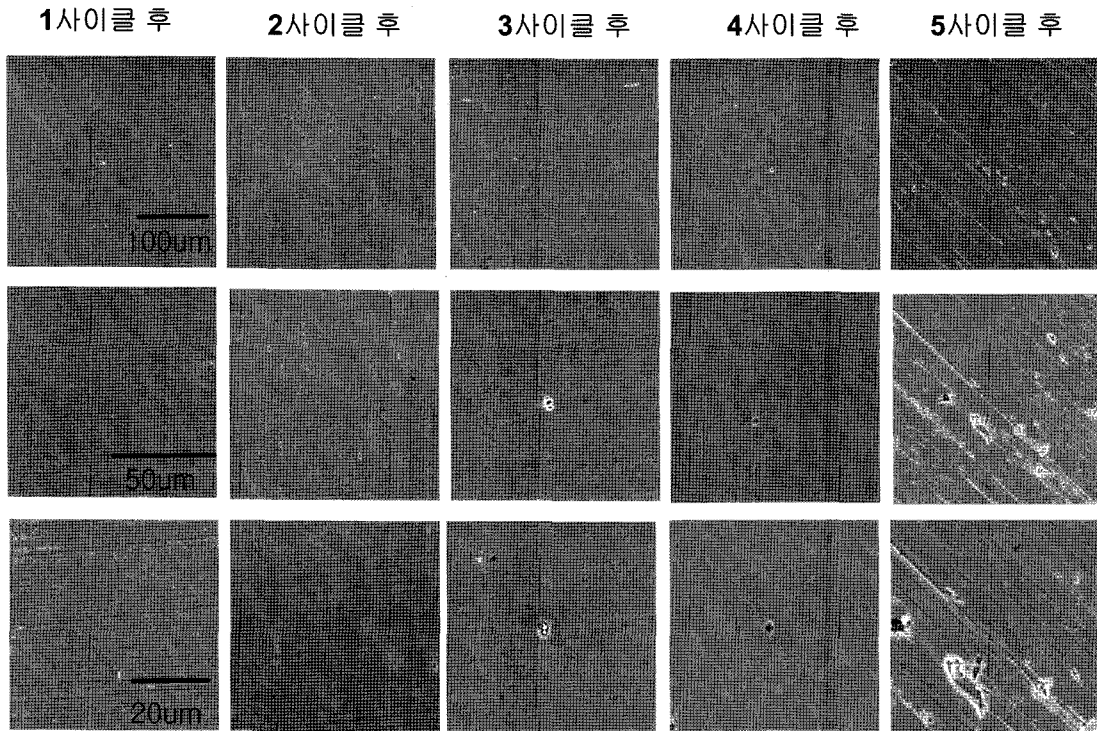


Fig. 2. Surface morphology with cycle variation of STS 304 in model 3-1 process solution.

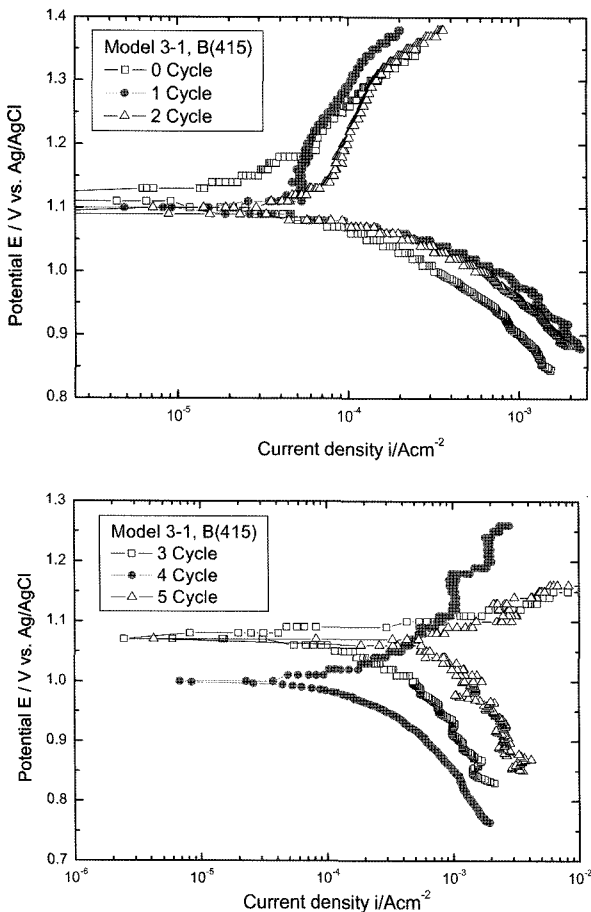


Fig. 3. Variation of polarization curves with increasing number of cycles for STS 415 in process model 3-1 solution.

내식성이 우수하다. 또한 크롬이나 니켈 첨가에 의해 피팅에 대한 저항성이 향상되며, 전위도 귀 방향으로 이행하는 것으로 알려져 있다⁵⁾. 또한 피팅 저항성을 향상시키는 합금 원소는 폴리브덴⁶⁻⁸⁾과 질소⁹⁾가 있다.

그림 3은 모델 3-1의 STS 415 시편에 관한 분극 곡선을 보여 주고 있다. 각 사이클 변화에 따른 분극곡선의 전체적인 경향은 용액 조건하에서 전기화학적으로 안정성을 나타내는 양분극에서의 부동태와 음분극에서의 용존산소 환원반응($O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$)에 의한 농도분극과 같은 현상은 관찰되지 않았다. 그리고 0, 1, 2 사이클에서는 음분극곡선은 양분극 곡선에 비하여 훨씬 높은 전류밀도를 나타냈다. 또한 0 사이클, 1 사이클 그리고 2 사이클의 경우는 3, 4 그리고 5 사이클에 비하여 양분극 곡선에서 다소 완만한 전류밀도의 상승이 관찰되었다. 또한 부식전위 관찰에서는 0 사이클에서 2 사이클로 갈수록 큰 차이를 나타내지 않은 반면, 3 사이클 이상에서는 비방향으로 이행하였음을 확인할 수 있었다. 전체적으로 STS 304의 경우에 비해 훨씬 높은 부식전류밀도를 나타냈으므로 전기화학적으로 불안정하여 부식이 많이 발생할 것으로 유추가 가능하다. 그리고 부식전류밀도는 사이클이 증가할수록 대체적으로 증가하는 경향을 나타냈다.

그림 4는 STS 415 시편에 대한 각 사이클 종료 후 표면 형상을 보여 주고 있다. STS 304에 비하

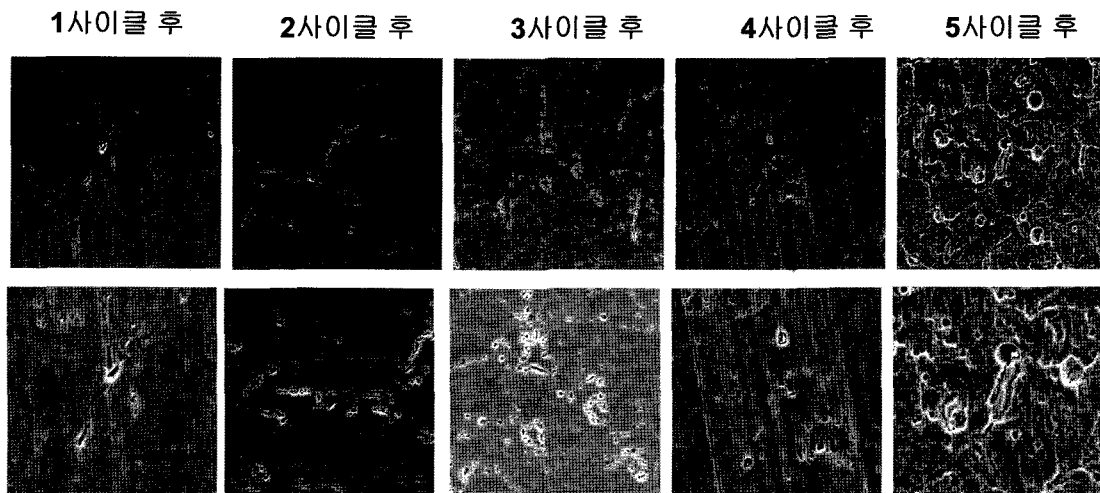


Fig. 4. Surface morphology with cycle variation of STS 415 in model 3-1 process solution.

여 현저한 피팅의 발생을 확인할 수 있었으며, 그 크기는 크며, 분포는 넓게 나타났음을 알 수 있다. 2 사이클 종료 후에는 1 사이클 종료 후에 비하여 피팅의 수효가 많이 증가했다는 사실을 알 수 있었으며, 2~3 사이클 종료 후에는 피팅은 주로 입계부위에서 생성되었음을 알 수 있다. 그 후 5 사이클 후에는 현저한 입계 부식의 관찰은 물론 피팅의 성장도 관찰 할 수 있었다. 따라서 STS 415의 시험편에 대해서는 본 모델 3-1도 적용 시 무리가 있을 것으로 판단된다. 또한 2 사이클 종료 후에는 1 사이클의 경우와 큰 차이가 없는 것처럼 보이나 1 사이클에 비해 피팅의 분포가 증가된 것으로 판단된다. STS 415의 경우는 STS 304에 비하여 입계부식의 경향이 보다 현저하다는 사실을 알 수 있다. 화학성분 관찰에서도 크롬은 STS 304 다음으로 많으며, 탄소는 STS 중 가장 많은 양임이 관찰되었다¹⁰⁾. 다른 입계부식의 하나는 열처리 시 예민화 온도 구간에서 크롬이 탄소와 결합하여 입계에서 $Cr_{23}C_6$ 라는 크롬탄화물이 석출되면서 크롬 결핍층을 형성하여 입내에 비하여 양극으로 작용하여 부식이 발생하기도 한다.

그림 5는 모델 3-1 조건에서의 STS 431 시험편에 대한 분극곡선이다. 0~2 사이클에서는 거의 유사한 부식전위를 나타냈으며, 양분극 곡선에서는 대체적으로 활성화해반응의 양상을 나타낸 반면, 음분극 곡선에서는 전형적인 용존산소 환원반응에 의한 농도분극의 현상이 관찰되었다. 그러나 STS 304 시험편에 비하여 전체적으로 높은 전류밀도에 해당되므로 불안정한 전기화학적 거동을 보일 것으로 판단된다. 그 이후 3~4 사이클에서는 특이하게 짧은 영역(1.07~1.22 V)에서 낮은 전류밀도를 보인 후 5 사이클에서는 활성화 용해반응의 양상을 보였다. 또한

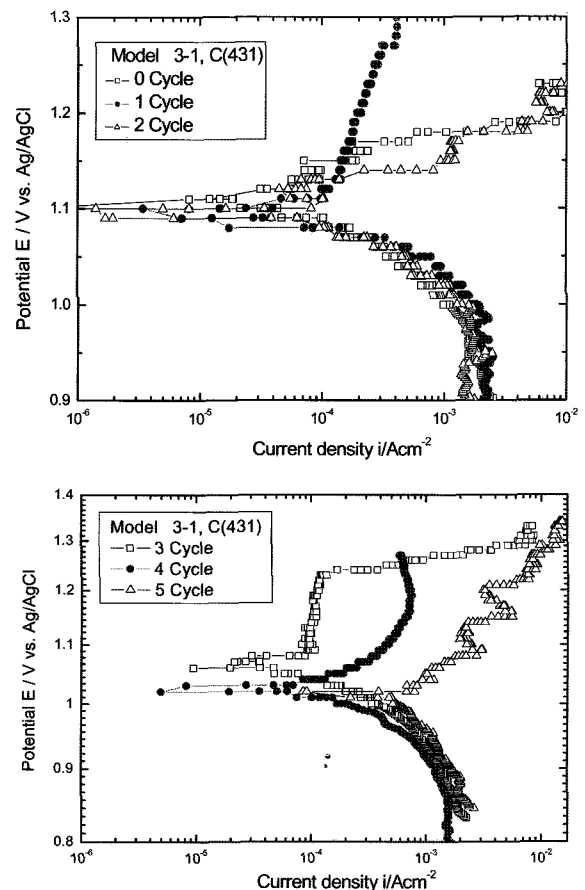


Fig. 5. Variation of polarization curves with increasing of number of cycles for STS 431 in process model 3-1 solution.

부식전위의 경우 3~5 사이클의 경우가 그 이전 사이클에 비하여 비방향으로 이행하였음을 확인할 수 있었다. 또한 부식전류밀도의 경우는 3 사이클까지는 유사한 값을 보인 후 4 사이클에서 약간 상승하였으며, 5 사이클에서는 현저한 상승을 관찰할 수 있었다. STS 304나 STS 415의 경우도 거의 유

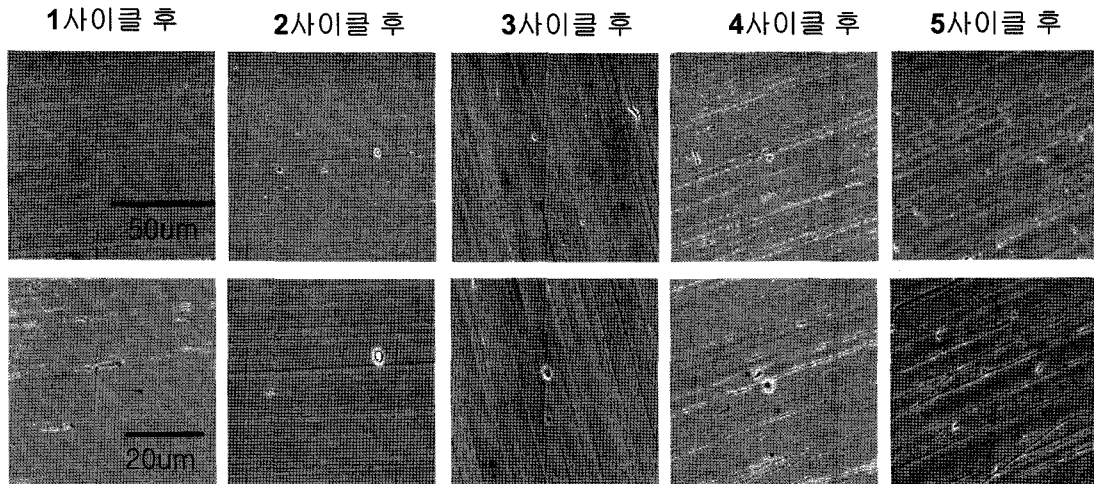


Fig. 6. Surface morphology with cycle variation of STS 431 in model 3-1 process solution.

사하게 대체적으로 음분극 곡선에 비하여 양분극 곡선의 경우가 낮은 전류밀도를 나타내고 있음을 알 수 있다.

그림 6은 STS 431 시편에 대한 각 사이클 종료 후 표면 형상을 보여 주고 있다. 1~3 사이클에서는 소수의 피팅만 관찰되었는데 사이클이 증가할수록 약간 피팅의 크기가 증가한 것처럼 보이나 큰 차이는 발견되지 않았다. 4 사이클에서는 거의 모든 부위의 스크래치에서 소량의 용해반응이 관찰되었으며, 그 용해반응이 발생한 미세 부분에서 피팅의 생성도 관찰되었다. 5 사이클 종료 후에는 스크래치 부분에서 발생한 용해반응이 보다 진전되어 피팅의 양상을 보이고 있음이 확인되었다.

그림 7은 여러 스테인리스강에 대한 사이클 변화 별 부식전류밀도를 나타내고 있다. 대체적으로 모든 시편에서 사이클 증가에 따라 부식전류밀도가 상승하는 경향을 나타냈으며, STS 415와 STS 431 시편은 5 사이클 종료 후에는 4 사이클 종료 후에

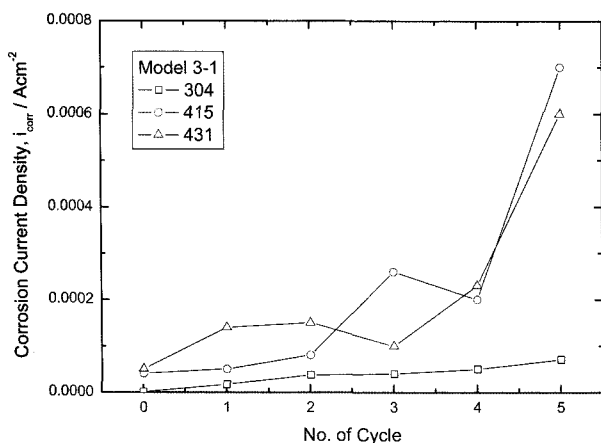


Fig. 7. Comparison of corrosion current density for STS 304, 415 and 431.

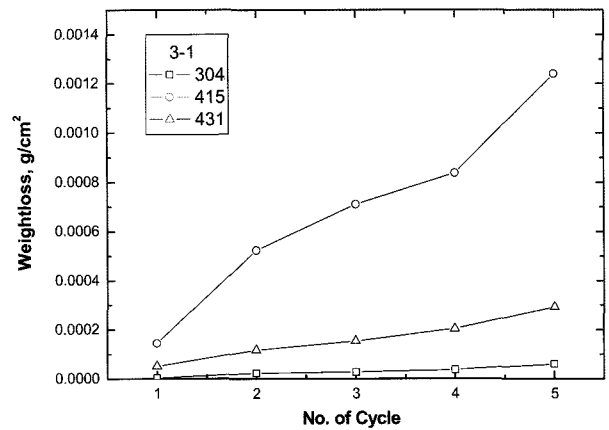


Fig. 8. Comparison of weight loss ratio for various STSs with cycle numbers.

비하여 현저히 높은 부식전류밀도를 나타내고 있음을 알 수 있다. 한편 STS 304의 경우는 사이클 변화에 따라 점진적으로 상승하는 경향을 나타냈으나 다른 스테인리스강에 비하여 현저히 낮은 부식전류밀도를 나타내어 양호한 전기화학적 거동을 보여 주었다.

그림 8은 모델 3-1 조건에서의 사이클 변화에 따른 각 시편의 무게 감소량을 상호 비교한 그래프이다. STS 304 시편은 초기부터 아주 적은 무게 감량을 나타냈으며, 사이클 경과에 따라 큰 차이를 나타내지 않는 소량 증가한 반면 STS 431 시편은 사이클 경과에 따라 조금씩 점진적으로 증가해 가는 양상을 나타냈으며, STS 415의 경우는 큰 폭으로 증가하는 경향을 나타냈다. 5 사이클 경과 후 STS 304에 비하여 STS 431은 4.92배, 415의 경우는 20.84배를 나타냈으며, 전체적으로 STS 415가 가장 무게 감량이 많았으며, 다음은 STS 431, STS 304 순으로 나타났다. 본 공정모델에서 STS 304 시편

의 경우가 STS 415나 STS 431에 비하여 우수한 내식특성을 보인 이유는 내식특성에 중요한 역할을 하는 크롬이나 니켈의 양이 많기 때문이며, 또한 강도를 향상시키나 내식성을 저하시키는 탄소량이 적기 때문으로 사료된다.

4. 결 론

분극실험, 무게 감량 실험 그리고 SEM 사진 관찰 결과, 공정 및 사이클이 반복됨에 따라 STS 304는 가장 안정된 경향을 나타낸 반면, STS 415와 STS 431은 전기화학적으로 불안정한 특성을 나타내어 STS 304에 비해 높은 부식 특성으로 인한 많은 무게 감량을 나타냈다. 사이클 증가에 따른 세 시험편에 대한 부식 경향 관찰에서 STS 304는 대체적으로 완만한 상승을 보인 반면, STS 415는 피팅이 산발적으로 발생한 후, 그 피팅이 점진적으로 커지거나, 피팅과 피팅의 합체 현상이 나타나면서 거친 표면을 형성한다. 한편 STS 431의 경우는 초기에 입계 주위에서 산발적으로 피팅이 생성된 후 생성된 피팅의 밀도가 증가하고, 성장해 가면서 입계 부식의 경향을 나타내기도 하며, 피팅의 성장도 동시에 이루어지기 때문에 피팅과 입계 부식이 동시 관찰되었다. 공정모델 3-1에서 STS 304가 가장 내식성이 우수하였으며, STS 415가 가장 열악한 특성을 나타냈다. 그 이유는 STS 304 시편의 경우가 STS 415나 STS 431에 비하여 우수한 내식특성을 보인 이유는 크롬이나 니켈의 양이 많기 때문이며,

또한 탄소량이 적기 때문으로 사료된다. 5 사이클 경과 후 STS 304에 비하여 431은 4.92배, STS 415의 경우는 20.84배를 나타냈으며, 전체적으로 STS 415가 가장 무게 감량이 많았으며, 다음은 STS 431, STS 304 순으로 나타났다.

참고문헌

1. EPRI, "Source book for Chemical Decontamination of Nuclear Power Plants", Special Report, Project (1989), 2296-15.
2. EPRI, A Review of Plant Decontamination Methods, Project, Final Report, (1989) 2296-15.
3. 김성중, 김정일, 김기준, 한국마린엔지니어링학회, 31(1) (2007) 84-94.
4. 김성중, 장석기, 김기준, 해양환경안전학회, 12(4) (2006) 253-259.
5. J. Horvath, H. H. Uhlig, Journal of the Electrochemical Society, 115 (1968) 791.
6. N. D. Tomashov *et al.*, Corrosion, 20 (1964) 166.
7. J. E. Truman, "Corrosion, Metal/Environment Reactions", L. L. Shreir, ed., Vol. I, Newness-Butterworths, Boston, (1976) 3:31.
8. J. J. Eckenrod, C. W. Kovach, "In Properties of Austenitic Stainless Steels and Their Weld Metals", ASTM STP 679, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, (1979) 17.
9. J. E. Truman, M. J. Coleman, K. R. Pirt, British Corrosion Journal, 12 (1977) 236.
10. A. John Sedriks, "Corrosion of Stainless Steels", Wiley Interscience, (1996) 246.