2002 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

원자력 발전소 배관재 부식생성물 모사와 분석에 관한 연구

Study on the Simulation and Analysis on Corrosion Products of Carbon Steel Piping in NPP

김상현, 김인섭
한국과학기술원
대전광역시 유성구 구성동 373-1

요약

원자력 발전소의 일차 계통 내에서, 부식생성물은 원자로 노심에서 중성자 조사를 받아 방사화 된 후, 노심 밖의 기기 표면에 부착된다. 이러한 방사화 부식생성물은 발전소의 방사선량을 높이는 원인이 되므로, 방사화 부식생성물의 거동을 규명하는 것이 원자력 발전소 일차 계통 수화학 연구의 주요 현안이 되고 있다. 본 연구는 부식생성물의 발생 거동과 성분 분석을 위한 예비 연구로서, 모사된 발전소 부식생성물 발생 방안과 분석 방법의 확립을 위하여 수행되었다. 고온 고압 환경하에서 부식생성물을 발생 시킬 수 있는 장치를 제작하였으며, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer를 이용하여 시료를 분석하였다.

Abstract

In the primary circuit of a light water reactor, corrosion products of component materials are activated by neutron irradiation in the reactor core and adhere to the out core circuit, which causes the increase in radiation dose rates of plants. The behavior of the corrosion products in the primary circuit has been one of the main targets of water chemistry studies. This investigation is aimed to establish the experimental procedures for generating and analyzing the simulated corrosion products of the primary circuit. The CRUD generator was designed to produce the corrosion products in high temperature under high pressure, and the dissolved product was analyzed by using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer.

1. 서론

원자력발전소를 운영하는데 큰 장애물이 방사성 부식생성물이다. 방사성 부식생성물은 안정한 원소인 부식생성물이 냉각재와 함께 이동하다가 노심의 열전달 표면 즉 핵연료봉에서 침적된 후 중성자나 양자와 핵반응하여 생성되거나 노심 재질의 금속물질이 방사화되어 생성된다. 방사성 부식생성물의 침적물들은 냉각재의 수력학적 전단력에 의해 침식과 파쇄 및 침적물의 자체 용해와 마모 등의 현상으로 노심내에서 떨어져 나온다. 냉각재내의 방사성 부식생성물은 용해성과 입자성으로 존재하면서 냉각재내 전계통으로 이동된다. 방사선 구역내 기기의 유지 및 점검을 위해 작업자가 접근할 때 주요 피폭원이 부식생성물에서 나오는 선 방출 핵종이며 이중에서 특히 Co-60, Co-58, Zn-65, Mn-54 및 Fe-59들이 계통 선량율을 올리는 주요 요인이며 반감기가 긴 Fe-55, Ni-63 및 Co-60들은 방사성폐기물의 취급과 처분시에도 특별한 관리가 요구되는 핵종들이다. 원자로 냉각계통 내에서 누출된 산화물들의 이동현상은 물리 화학적으로 매우 복잡한 경로를 통하여 이루어지며 지금도 이 부분에 대해선 계속적으로 연구가 진행되고 있다. 원자로 계통내부에 침적되는 부식생성물의 화학조성은 상당히 변동적이지만 주된 조성은 $Ni_xFe_{3-x}O_4$형태의 비화학양론적 니켈페라이트이다. [1]
실제 발전소 내에서 발생하는 방사화 부식생성물은 높은 방사능 준위로 인한 취급의 난해함으로 인하여 실험실 차원에서의 분석이 어려운 실정이다. 본 연구에서는 발전소 내 부식생성물의 발생거동과 성분을 분석하기 위한 부식생성물 모사 방법과 분석 방안 확립에 대한 연구 결과를 싣고 있다.

2. 실험 절차

1. 실험 장비

발전소 가동 분위기와 유사한 고온고압 환경 하에서의 부식생성물 생성실험을 위하여 부식생성물 발생장치를 설계 및 제작 하였다. SUS 316 재질로 2.5 liter 반응기에 유속에 따른 부식현상 모사를 위해 별도의 투과 없이 고압과 저압경계에 연결하여 최대 가능 회전속도가 3000rpm인 magnetic drive를 장착하였다. 설계온도는 300℃에 설계압력은 3000psi이며 회전축과의 misalignment에 의한 부가진동을 방지하고 보다 고속도의 유체를 얻기 위하여 반응기 밑면에 별도의 지지대를 설치하였다. 실험에서 얻어질 부식생성물이 Ni과 Cr을 포함한 비화학양론적 페라이트임을 감안하여 반응기에서 부가로 발생할 Cr과 Ni의 영향으로 인한 부식생성물의 조성변화를 방지하기 위하여 반응기 내부 표면에 세라믹 코팅 처리를 하였다. 그림 1에 부식생성물 발생장치의 개략도를 실었다.
반응기의 cover가 되는 safety head는 5가지로 구성되어있다. 반응기 내부에 들어가는 부분인 safety head body와 sealing을 해주는 metal gasket, rupture disc, 그리고 rupture disc를 눌러주는 hold down ring과 hold down nut가 있다. Safety head assembly는 반응기의 사용 압력보다 높은 압력이 걸릴 때 반응기를 보호하기 위해 rupture disc가 먼저 파열되면서 압력을 모두

빼버리게 되어있다. 반응기 cover에 연결된 sample tube와 valve를 통하여 실험 중에 sample을 채취 할 수 있으며, 또한 gas를 sample tube를 통해 주입하여 liquid 상에서 gas-liquid contact 효율을 높일 수 있다. 반응기의 온도를 측정하기 위하여 thermocouple을 장착하였으며 실험 중에도 교체가 가능하도록 thermowell을 적용시켰다. 실험 후에 liquid 배출을 목적으로 하는 bottom drain valve를 설치하였으며 반응기의 용량에는 영향을 미치지 않도록 dead volume이 없도록 설계되었다. 그림 2에 반응기 상부를 보여주는 사진을 실었다.

유속에 따른 부식거동 모사와 부식생성물 생산 가속화를 위하여 장착한 magnetic drive는 기존의 packed drive에서 발생할 수 있는 contamination, leakage, packing의 열 발생에 관한 문제를 해결한 mixer이다. External magnet과 internal magnet이 상호 작용하여 impeller를 돌리게 되며, external magnet의 회전수(rpm)와 internal magnet의 회전수는 동일하다. Control box에 표시되는 회전속도는 speed sensor인 Tacho pick-up을 이용하여 측정된 internal rotor의 회전수이다. 실제 제작된 부식생성물 발생장치의 사진을 그림 3에 나타내었다.

실험에 사용된 시편은 SA106 Gr.C steel로 제작되었으며 생성률을 증가시키기 위하여 6개의 disk를 결합한 형태로 설계되었다. Disk는 지름 60mm, 52mm 두 가지 크기로 되어있으며, 개별적인 해체와 결합이 가능하도록 되어있다. 시편의 전체적인 무게를 줄이기 위하여 시편 각각에 지름 12mm의 8개의 hole을 내었다. 부식생성물 생성률을 가속시키기 위하여 시편은 SUS 축과 연결되어 Autoclave와 galvanic 반응을 일으킬 수 있도록 전기적으로 연결되었다. Magnetic drive와 체결하여 시편을 구동시키는 축은 Autoclave와 같은 재질이면서 시편의 회전에 따른 변형을 막기 위하여 지름 12mm의 SUS 봉을 가공하여 사용하였다. 그림 4에 각 시편의 설계도를 나타내었으며, 그림 5에 SUS 축과 시편의 체결 모양을 나타내는 시편의 개략적인 설계도를 실었다.

2. 제작된 장비의 부식생성물 생성율

주어진 조건에 따른 부식생성물 발생장치의 생산율은 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\dot{m}A}{r}\times K$$

$\dot{m}$ 은 주어진 온도와 유속, pH에 따른 금속의 용해율이며, A(=17433 mm^2)는 단면적, ñ(=7.87 g/cm^3)는 배관재의 밀도이다. $K(=i_{corr(PWR)}/i_{corr(ref)}=3.02)$는 수화학 변화에 따른 증가분을 보정하기 위한 factor이다. Chexal-Horowitz FAC model을 이용하여 유속과 온도에 따른 금속의 용해율을 계산하였으며, 계산에 이용한 pH 7 수용액에서의 유속과 온도에 따른 금속 용해율을 나타낸 그래프를 그림 6에 실었다[2]. 부식생성물 발생장치에 장착된 magnetic drive의 최대 회전수는 3000rpm으로서 이에 따른 시편 표면의 최대 유속은 7.854 m/sec(25 ft/sec)가 된다. 또한 위의 그림에 따르면 부식율이 최대가 되는 온도는 175℃ (300K)이며, 이는 반응기의 설계온도인 300℃ 이내이므로 실험 온도로 적합하다. 위의 값들을 이용하여 구해진 본 부식생성물 발생장치의 최대 생산율은 28.88 g/yr가 된다.

3. 실험 절차

반응기 내부의 오염을 막기 위하여 중성용액을 사용하였으며, 다른 모든 실험 인자들은 고정시킨 후에 실험 장비의 성능을 손쉽게 판별할 수 있는 유속에 따른 영향을 실험을 통해 알아보았다. 실험에 사용된 조건을 표 1에 나타내었다. 온도는 중성용액일 때 FAC rate가 가장 높은 것으로 알려진 175℃로 고정하였다. 실제 발전소에서 1차계통에서 발생되는 부식생성물의 주요 핵종을 살펴보면 표 2와 같으며[1], 실험에 사용된 시편의 재질인 SA106 Gr.C 강의 조성은 표 3과 같다. 이에 따라 본 실험에 있어서는 실험이 끝난 후의 용액 속에 있는 성분들 중에서 표 2와 3에 중복되어 나타나는 핵종들인 Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu에 대해 그 함량을 조사하는데 초점을 두었다.

시료의 채취는 실험이 끝난 후 밀폐된 반응기의 내부온도를 상온까지 냉각시킨 후 깨끗이 세척된 유리병에 담는 방법을 사용하였다. 실험을 시작하기 전에 질소가스를 이용하여 용존 산소를 제거하였으므로 실험 중에 생성된 부식생성물은 대부분 이온상태로 녹아있으나 채집단계에서 산소와 반응하여 용해되어있던 이온중의 일부는 산화물로 변하게 된다. 따라서 가능한 실험이 끝난 후 빠른 시간 내에 조성 분석을 수행 할 수 있도록 하였다. 또한 일부 이온이 산화가 되는 것으로 판단되었으나 원소분석에 사용된 장비가 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer(HP 4500)로서 plasma를 이온원으로 사용하여 혼합된 성분들을 효과적으로 이온화할 수 있는 장비로서 원소들의 간섭현상을 최소화하면서 중금속을 초미량까지 분석할 수 있는 장비이므로 산화에 따른 시료 속 원소들의 함량변화는 없었다고 판단된다.

부식생성물 발생장치를 통해 생성된 부식생성물의 형상을 SEM을 이용하여 관찰하였다. 실험이 끝난후 채취된 시료를 10일 이상 공기중에 노출시켜 산화를 시킨 후 11㎛의 filter paper(Whatman Qualitative filter paper No.1)를 이용하여 부식생성물을 채집하였다. 부식생성물의 채집 방법을 모색하던 초기에는 부식생성물의 크기가 매우 미세할 것으로 사료되어 0.2㎛ membrane filter(ADVANTEC MFS.Inc.)를 이용한 채집을 시도하였으나, 시료내의 부식생성물의 밀도가 매우 낮은 관계로 소량의 시료로는 효과적인 채집이 어려웠다. 시료를 거른 필터의 물기를 제거한 후 적당한 크기로 잘라 carbon tape에 붙인 후 표면의 전기적 전도성을 위하여 gold coating을 했다. SEM 관찰은 Philips SEM 515 장비를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

1. 시료 분석

조성 분석은 일차적으로 시료 분석에 사용된 장비로서 측정 가능한 모든 원소에 대하여 분석을 수행하였고, 그것을 바탕으로 측정하고자 하는 특정원소들에 대하여 정확한 분석을 다시 수행하였다. 표 4에 실험에 사용된 증류수와 각각의 실험 별 시료에 대한 조성

분석결과를 나타내었다. 각 원소에 대한 실험 결과치는 증류수에 포함되어있는 양을 제외한 값으로서 각 조건에 따른 실험의 결과로 발생한 양만을 나타내고 있다. 3가지의 시료에 대한 측정 결과를 보면, 모든 원소들이 증류수에 포함되어있긴 하나 실험 결과치로 나타나는 값에 비해 매우 작은 것으로 미루어보아 실험 결과에 포함되어있는 원소들의 대부분은 시편으로부터 나온 것을 알 수 있다. 시편의 재질인 SA106 Gr.C에 함량이 높은 Fe, Mn, Ni의 검출량은 상당히 높은 편이었으며, 함량이 낮은 원소들의 검출량은 매우 낮은 경향을 나타내었다. 이러한 결과에 따르면 고온고압 조건에서 시편의 특정 원소뿐만 아니라, 시편에 포함되어있는 모든 원소들이 용해되어 나오는 것을 알 수 있다. 그러나 Fe를 제외한 다른 원소들의 검출량은 극히 미세한 양이므로 실험 조건 변화에 따른 정량적인 비교는 어렵다고 판단된다. 표 4의 검출량을 이용하여 주어진 조건에서의 부식률을 구해보면, 회전수 2,000 rpm일 때의 부식률은 0.01267 mm/year이며 회전수 1,000 rpm일때의 부식률은 0.00710 mm/year인 것으로 나타났다. 두 실험의 결과만을 비교하면 유속이 2배 증가할 때, 부식률은 약 78% 증가하는 것으로 나타났으나 단적으로 결론을 내리기는 무리가 있다. 유속과 부식률과의 좀더 정확한 관계는 추후 더 많은 조건에서 실험이 수행되면 밝힐 수 있을 것으로 보인다.

본 연구에서 사용된 시편은 SA106 Gr.C 강으로서 철 기반 합금이었으므로 부식생성물의 대부분은 철 성분인 것으로 나타났다. 그러나 실제 발전소의 부식생성물은 대부분 증기발생기를 구성하는 니켈합금과 배관재의 피복재로 사용되는 Stainless steel로부터 발생되므로 본 연구 결과와는 상당히 다른 성분을 지니게 된다. 따라서 추후에 수행될 연구에서는 실제 부식생성물과 조성과 특성이 유사한 모사 부식생성물을 만들기 위하여 증기발생기 재료로 쓰이는 재질을 사용한 실험이 수행될 예정이다.

2. SEM 관찰

그림 7을 보면 필터 표면에 부식생성물이 흡착되어있는 것을 볼 수 있다. 부식생성물이 필터에 걸러지는 것이 아닌 필터에 흡착되는 mechanism에 의해 채취되므로 필터의 pore 크기는 비록 부식생성물에 비해 상당히 크더라도 대부분의 부식생성물을 거를 수 있게 된다. 각각의 미세한 부식생성물들이 서로 붙어있는 것을 그림 8을 통해 알 수 있다. 실제 발전소에서 발생되는 방사화 부식생성물은 그 크기가 5㎛내외인 것이 약 80%정도를 차지하고 있으며, 10㎛ 이상의 크기도 발견되는 것으로 알려져 있다[1]. 발전소 내에서는 온도차에 의한 용해율의 차이로 고온상태에서 부식생성물이 발생되지만, 본 실험에 있어서는 모든 부식생성물은 상온중의 산소와 반응하여 산화물이 생성되는 것이므로 그 크기가 실제 CRUD와 비교하여 매우 작은 크기를 가지게 된다. 상온에서 형성된 산화물들이므로 대부분의 부식생성물 입자들은 약하게 붙어있는 반면에 완전히 모여서 좀더 큰 입자로 되어있는 것들도 관찰할 수 있다. 입자들의 크기를 살펴보면 개별적인 입자들은 대략 0.4 0.5㎛ 임을 알 수 있으며, 1㎛ 이상인 입자들은 그 형태에서 알 수 있듯이 몇 개의 입자가 결합해서 생성되는 것으로 판단된다.

4. 요약

발전소 가동 분위기와 유사한 고온고압 환경 하에서의 부식생성물 생성실험을 위하여 부식생성물 발생장치를 설계 및 제작 하였다. 제작된 부식생성물 발생장치의 용량은 2.5 리터이며, 최대 온도 300℃, 최대 압력 3000 psi까지 허용 가능하도록 설계되었다. 장치의 내부 온도는 설정온도에서 ±2℃ 이내로 유지되는 것으로 나타났으며 실험에 필요한 온도를 유지하는 데는 이상이 없는 것으로 판단되었다. 부식생성물의 성분 분석 결과, 본 실험에 사용된 시편의 재질인 SA106 Gr.C 강에 함량이 높은 Fe, Mn, Ni의 검출량은 상당히 높은 편이었으며, 함량이 낮은 원소들의 검출량은 매우 낮은 경향을 나타내었다. 이러한 결과에 따르면 고온고압 조건하에서 시편의 특정 원소뿐만 아니라, 시편에 포함되어있는 모든 원소들이 용해되어 나오는 것을 알 수 있다. 검출량을 이용하여 계산된 시편의 부식량을 비교해 보면, 유속이 2배 증가할 때, 부식률은 약 78% 증가하는 것으로 나타났으나 유속과 부식률간의 상관 관계를 밝히기 위해서는 추가적인 실험이 필요할 것으로 판단된다. SEM 관찰 결과에 의하면, 부식생성물의 평균 크기는 0.4 0.5ìm 정도이며, 몇 개의 입자가 결합하여 1ìm 이상의 크기까지도 관찰 되었다.

본 연구는 원자력발전소에서 발생하는 부식생성물의 가장 유력한 source가 되는 증기발생기를 구성하고 있는 니켈기지 합금에 대한 부식생성물 발생시험 수행 및 그 분석에 방법에 대한 예비 실험의 성격을 가지고 있다. 따라서 본 연구는 고온, 고압의 장비 제작과 이를 이용한 부식생성물의 발생, 발생된 부식생성물의 분석방법에 대한 실험 절차의 확립에 그 의의를 두고 있다.

참고문헌

[1] KEPRI, 원전 1차계통 방사선량 감소기술 개발, KRC-90N-J04, 1993

[2] EPRI, *Flow-Accelerated Corrosion in Power Plants*, TR-106611, 1996

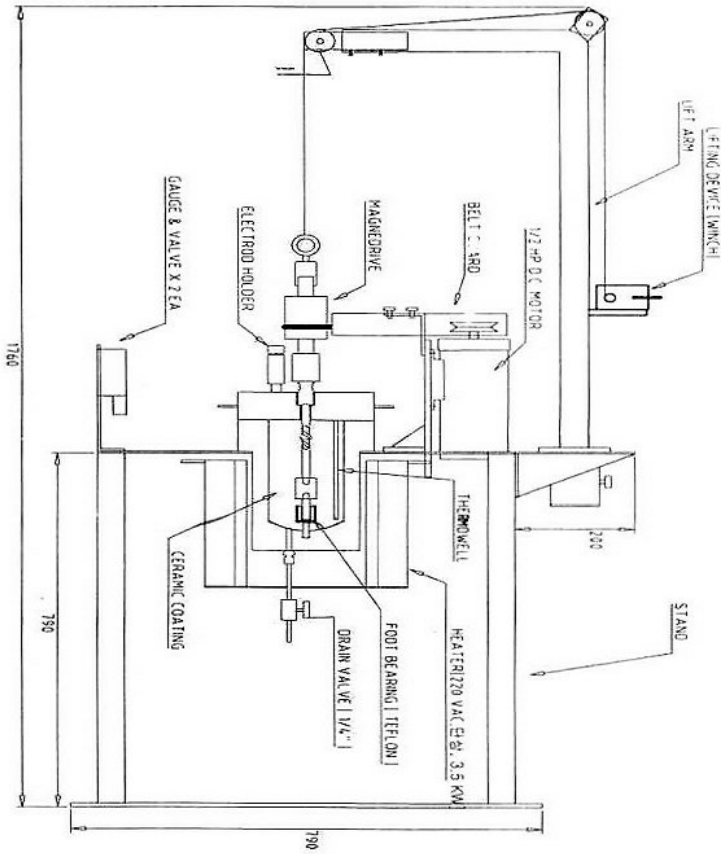

그림 1. 부식생성물 발생 장치의 개략도

그림 2. 부식생성물 발생장치 반응기 상부

그림 3. 부식생성물 발생장치

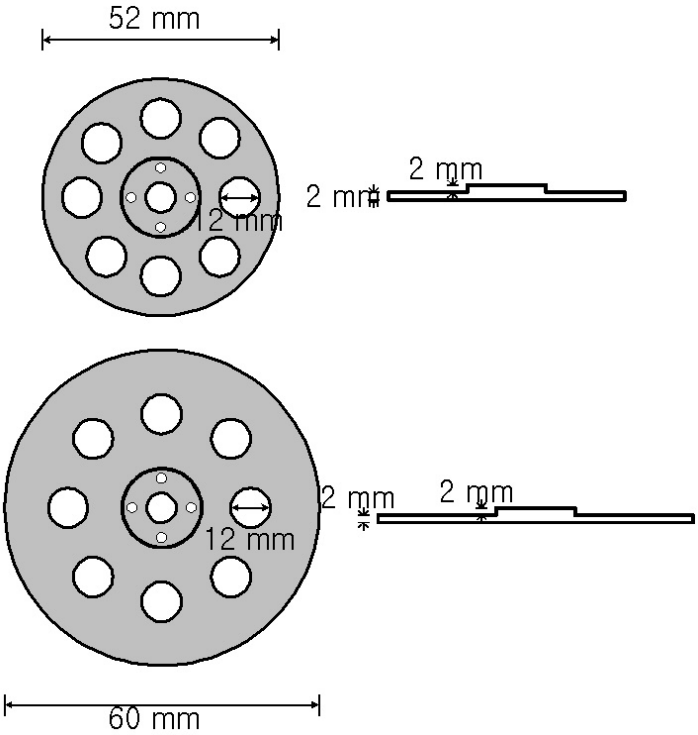

그림 4. 개별 시편 설계도

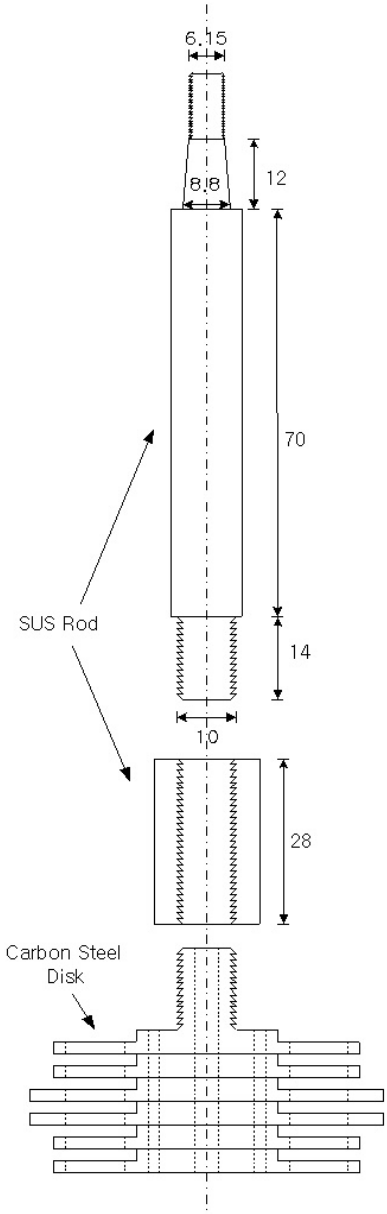

그림 5. 시편 및 시편 지지대

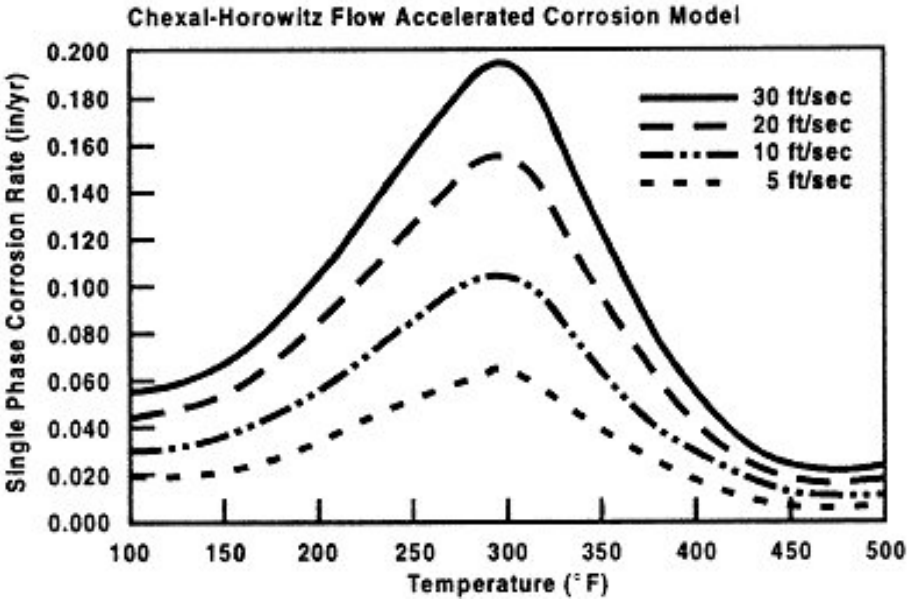

그림 6. Chexal-Horowitz FAC model에 의한 pH 7 수용액에서의 유속과 온도에 따른 FAC rate

그림 7. 생성된 부식생성물의 SEM 사진 (X 300)

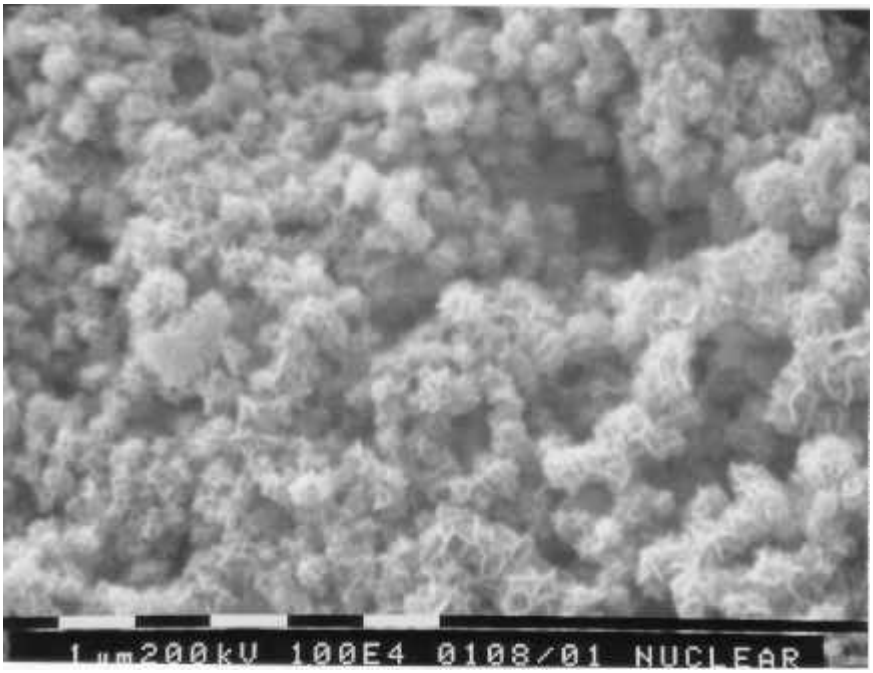

그림 8. 생성된 부식생성물의 SEM 사진 (X 10000)

표 1. 실험 조건

	용액	온도	용존산소 유무	회전속도	시간
1	중성(증류수)	175℃	질소를 이용한 탈기	1000rpm	264시간
2	중성(증류수)	175℃	질소를 이용한 탈기	2000rpm	264시간

표 2. 방사화 부식생성물의 주요 핵종과 반응식

핵종	반응식	생성핵종
Fe54	n,p	Mn54
Fe58	n,γ	Fe59
Ni58	n,p	Co58
Co59	n,γ	Co60
Zn64	n,γ	Zn65
Cr50	n,γ	Cr51

표 3. SA106 Gr.C 강의 조성표

	Ele.	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr
SA106 Gr.C	Comp.	0.19	1.22	0.009	0.007	0.27	0.11	0.05
	Ele.	Mo	V	Al	Cu	Co	Fe	
SA106 Gr.C	Comp.	0.03	0	0.029	0.013		Bal.	

표 5. 시료별 조성 분석 결과

Ele.		Unit	증류수	실험 1	실험 2
Cr	53	ppb	0.729	2.073	1.959
Mn	55	ppb	2.041	640.380	602.400
Fe	56	ppb		9689.000	17410.000
Fe	57	ppb		9681.000	17120.000
Co	59	ppb	0.033	12.419	19.700
Ni	60	ppb	0.751	375.527	513.600
Cu	63	ppb	0.177	5.429	1.614
Zn	66	ppb	0.213	38.393	12.860