

용존산소 농도가 원자력발전소 구조재료의 부식전위에 미치는 영향

The Effect of Dissolved Oxygen Content in the Feedwater of Nuclear Power Plants on Electrochemical Corrosion Potential of Structural Materials

최경식, 정한섭

한국전력공사 전력연구원, 대전시 유성구 문지동 103-16

요 약

원자력 발전소 증기발생기 급수에서 부식전위 감시시험을 수행하기 위한 기초 실험으로서 순환 루프 시험장치에서 부식전위 감시시험을 수행하였다. 순수 230℃, 상온 pH 9.5에서 Alloy 600 증기발생기 전열관 재료, 백금 및 A-106 Gr.B 탄소강 배관 재료에 대해 부식 전위를 측정하였다. 용존산소 농도를 0.1ppb에서 300ppb까지, 역순으로 0.3ppb까지 변화시키면서 부식전위 변화 거동을 관찰하였다. 3개의 시험시편에 대한 ECP 값이 DO 농도 3ppb ~ 10ppb 구간을 전후로 급격한 변화를 보이고 있음을 이번 시험을 통해 밝혔다.

Abstract

Electrochemical Corrosion Potential(ECP) measurement in circulating loop circuit has been performed as a basic test for accomplishing the ECP monitoring test in the feedwater train of nuclear power plants. ECP of steam generator tube material-Alloy 600, platinum and carbon steel piping material-A 106Gr.B was measured at the same condition as pure water temperature 230℃, cold pH 9.5. The behaviors of three different test specimen was observed while the DO concentration was varied from 0.1ppb to 300ppb, reversely to 0.3ppb. It is concluded that the ECP values of three kinds test specimen are sharply changed at the 3ppb ~ 10ppb DO concentration.

1. 서 론

부식전위(ECP; Electrochemical Potential)은 금속 표면의 산화 또는 환원 분위기 정도를 측정하는 하나의 방법이며 부식 발생과 속도는 ECP 값에 많은 영향을 받는다. 증기발생기 2차측 튜브의 SCC는 ECP가 증가함으로써 가속화되는 경향이 있다.[1] ECP에 영향을 주는 환경적 인자로는 pH, 온도, 용존산소(DO), 용존수소(DH), 유속 등이 있다. 이들 인자 중 PWR 원자력발전소에서 변화 가능하고 가장

큰 영향을 주는 인자는 용존산소이다. 그러나 용존산소가 정량적으로 ECP에 얼마만큼 영향을 줄 수 있는지에 관한 연구는 BWR 환경에서 많은 연구가 있었으나, PWR 환경에서는 많지 않았다. 따라서 본 실험에서는 PWR 원전 2차계통 운전 조건과 비슷한 환경에서 용존산소 농도 변화에 따른 ECP 값의 거동을 정량적으로 측정 분석하였으며 DO를 상승 시켰을 경우와 역순으로 하강시켰을 때 ECP 값의 편차에 대해 분석하였다. 실험 방법은 증기발생기 튜브를 대표하는 Alloy 600, 산화환원 부식전위를 측정할 수 있는 Pt, PWR 원전 2차계통의 배관을 대표하는 A-106 Gr.B를 시편으로 사용하여 ECP Cell에서 부식전위를 측정하였다. 기준전극으로는 상용화된 Ag/AgCl 외부기준전극을 사용하였다.

2. 실험방법

가. 실험장치 구성

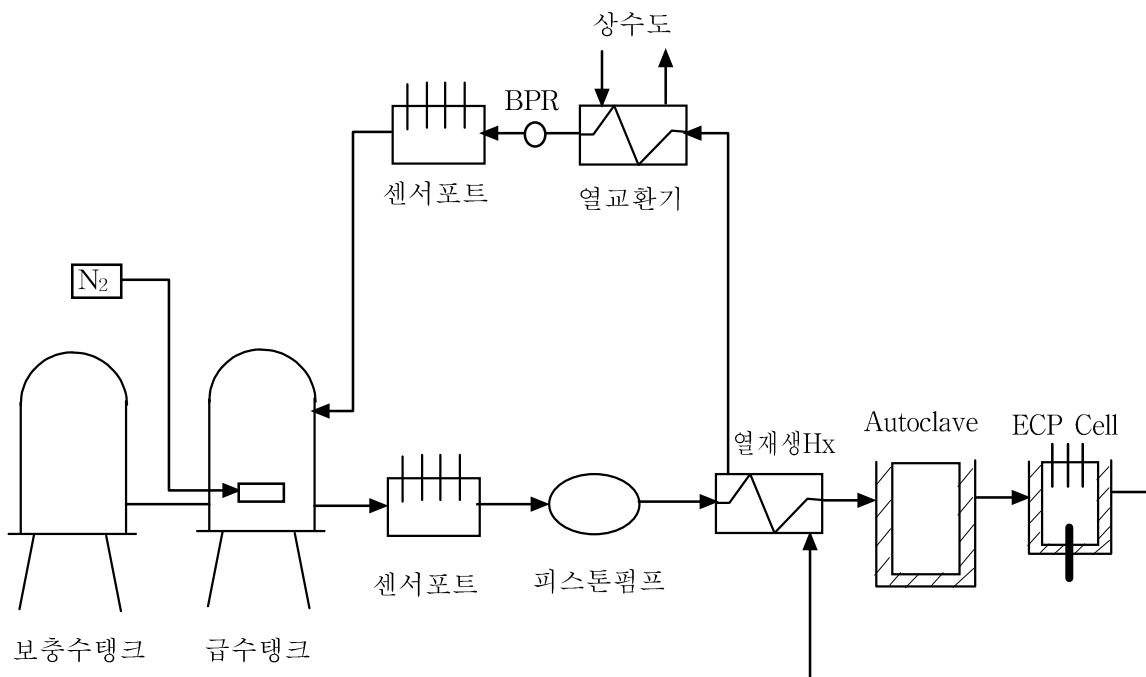


그림 1. ECP 실험장치 개념도

ECP 실험장치에서 순수 유로는 급수탱크의 순수는 피스톤 펌프에 의해 센서 포트 를 지나 열재생교환기를 걸쳐 Autoclave로 유입된 후, 외벽에 장착된 히터로부터 열전달을 받아 220℃까지 상승된 다음 ECP Cell로 유입되며 이때 온도를 230℃로 상승시켜 부식전위를 측정한다. ECP Cell을 통과한 순수는 냉각기와 센서포트를 걸쳐 다시 급수탱크로 유입되어 재 순환된다. Loop내 유속은 180ml/min을 유지하였다.

나. 측정장치

측정장치로, 용존산소측정기(DO meter), 용존수소측정기(DH meter), pH meter, 전도도측정기(conductivity meter), electrometer, 유량계, 기준전극 (reference electrode) 및 시편전극이 있다. 용존산소측정기와 용존수소측정기는 스위스 Orbisphere 제품을 사용하였으며 측정 최소 분해능은 각각 0.1ppb와 0.03ppb이다. electrometer는 입력 Impedance가 $\sim 100T\Omega$ 이상되는 미국 Kiethely Instrument사 제품을 이용하여 ECP를 측정하였다.

다. 시험시편 및 기준전극

시험시편으로는 3가지 종류의 시편을 사용하였다. 증기발생기 튜브를 대표하는 Alloy 600, 산화환원 부식전위를 측정할 수 있는 Pt, PWR 원전 2차계통의 배관을 대표하는 A-106 Gr.B를 시편으로 사용하였다. 시편전극을 ECP Cell에 장착하기 전에 A-600과 Pt 전극의 시편 표면을 순수로 깨끗하게 세정하여 금속 표면의 광택을 그대로 유지한 후 전극 본체 끝 부분에 조립하여 부착하였고, A-106 Gr.B는 안정적인 ECP 값을 취득하려는 목적으로 예비 시험에서 사용했던 산화된 시편을 사용하였으며 조립 당시 표면 상태는 광택이 없었으며 검정과 회색의 중간 색을 띄었다. 기준전극으로는 핀랜드 Cormet 社 제품으로, 외부에서 압력을 조절하는 external pressure balanced 방식이며, electrode material은 Ag/AgCl을 사용하는 전극이다. 내부 전해질(electrolyte)로 KCl 용액을 주입하며, 전해용액의 농도에 따라 전위값이 변화하게 되는데 이번 실험에서는 0.1M의 KCl을 주입하였다. 이 기준전극은 25~300℃의 온도 범위에서 안정적으로 사용할 수 있도록 설계되어 있으며 실험에서 얻어진 측정값을 다음과 같은 식을 이용하여 SHE(Standard Hydrogen Electrode) 단위로 환산 할 수 있다. $SHE(230^\circ C) = \text{기준전극}(Ag/AgCl) \text{의 측정 값} + 62mV$

라. 운전조건 및 수질조건 제어

시험 초기 조건을 PWR 운전 증기발생기 2차측 열수력 조건과 수화학 환경에 비슷한 조건으로 맞추었다. ECP 값을 측정하는 곳인 ECP Cell내의 순수 온도를 230℃로, 압력을 500psig, 유속을 3.9cm/min.로 맞추었으며, 시험초기 급수 탱크에 암모니아를 주입하여 상온 pH를 9.5로 맞추었으며 시험기간 중 변화는 거의 없었

다. 전도도는 $21.6 \mu\text{S/cm}$ 를 유지하였다. DO 농도 변화는 99.999% 질소를 급수 탱크에서 bubbling시켜 0.1ppb, 5ppb, 10ppb, 15ppb, 25ppb, 115ppb, 300ppb까지 차례대로 상승시켰으며 순도가 낮은 질소를 혼합하여 역순으로 300ppb, 115ppb, 25ppb, 15ppb, 10ppb, 3.1ppb, 0.3ppb까지 농도를 낮추었다.

3. 실험결과

가. DO Spike 시험 및 결과

DO농도가 변하면 ECP 값도 따라서 변하게되며 안정된 ECP 값에 도달할 때까지 상당한 시간이 소요되므로 이 시간을 알아야 이를 기준으로 DO 농도를 변화시킬 때마다 적절한 시간을 유지하여 안정된 ECP 값을 측정할 수 있다. 최초 DO 농도 0.9ppb에서 2시간 만에 184 ~ 240ppb 수준으로 상승시켰으며 A-600, Pt, A-106의 전극이 안정화 되는데는 20시간이 소요되는 것을 확인하였다.(그림 2)

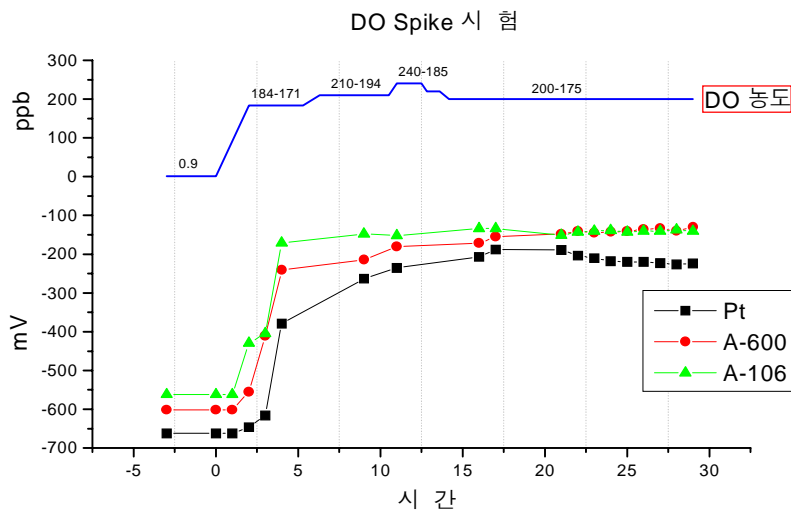


그림 2. DO Spike 시험

나. Loop내의 용존산소 농도에 따른 ECP 값의 거동

앞에서 기술한 바와 같이 용존산소 농도는 ECP에 가장 큰 영향을 주는 변수이다. 이 것에 대한 영향 정도를 정량적으로 규명하기 위해서 용존산소를 0.1ppb, 5ppb, 10ppb, 15ppb, 25ppb, 115ppb, 300ppb까지 차례대로 7단계로 변화를 주어 Alloy600, Pt 전극 및 A106 Gr.B 전극의 ECP를 측정 후, 반대로 300ppb,

115ppb, 25ppb, 15ppb, 10ppb, 3.1ppb, 0.3ppb까지 농도를 역 방향으로 낮추어 가면서 ECP 변화 거동을 확인하였다.

그림 3에서 알 수 있는 것은 DO농도 10ppb에서 3개 시편전극의 ECP 값이 모두 급격하게 상승한다는 점이다. 또한 최초 DO 농도를 0.1ppb에서 시작하여 300ppb 까지 반대로 300ppb에서 0.3ppb 까지 역방향으로 변화시킨 시험에서 3개의 전극이 상승 할 때 ECP 값과 역방향으로 하강 할 때 ECP의 값의 차이 정도가 A-600, Pt 인 경우(그림 4, 5) 25ppb ~ 3ppb 구간에서 가장 많았고, A-106은 전 구간에서 그 폭이 크지 않은 것으로 나타났다. 이는 A-600과 Pt(그림 4, 5)경우 시험을 시작하기 전에 전극표면이 깨끗하게 광택이 난 상태이었으나 DO를 상승시키는 동안 시편 표면에 산화피막이 형성되어 DO농도 하강 시 ECP의 값에 영향을 주었던 것으로 추정된다. A-106(그림 6) 시편은 예비 시험에 사용했던 것을 장입한 것이어서 DO농도를 상승 할 때 이미 산화 피막이 형성된 상태이기 때문에 DO 하강 시에도 ECP 값에 큰 변화가 없었던 것으로 판단된다. 이를 종합해 볼 때 DO 농도 3~10ppb 사이에서 3개의 시편 전극의 ECP 값이 급격하게 변하기 때문에 낮은 ECP를 유지하기 위해서는 DO 농도를 3ppb 이하로 유지해야 한다.

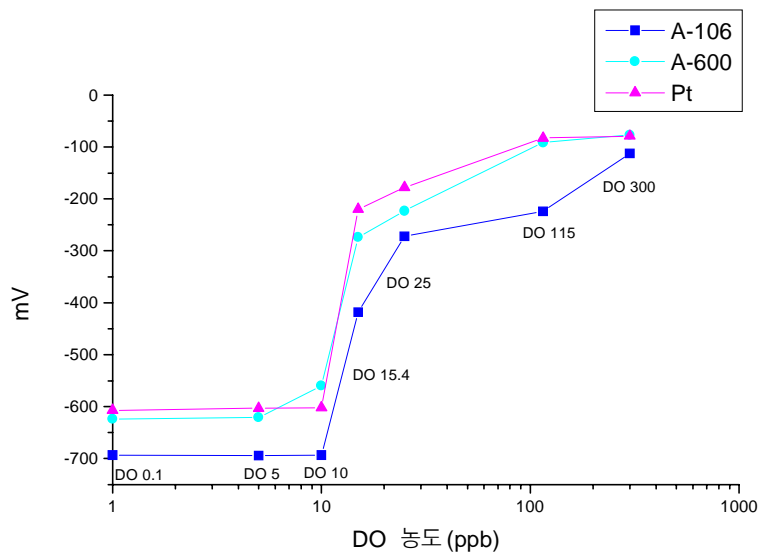


그림 3. DO 농도를 단계적으로 상승시키는 경우 ECP 변화 곡선

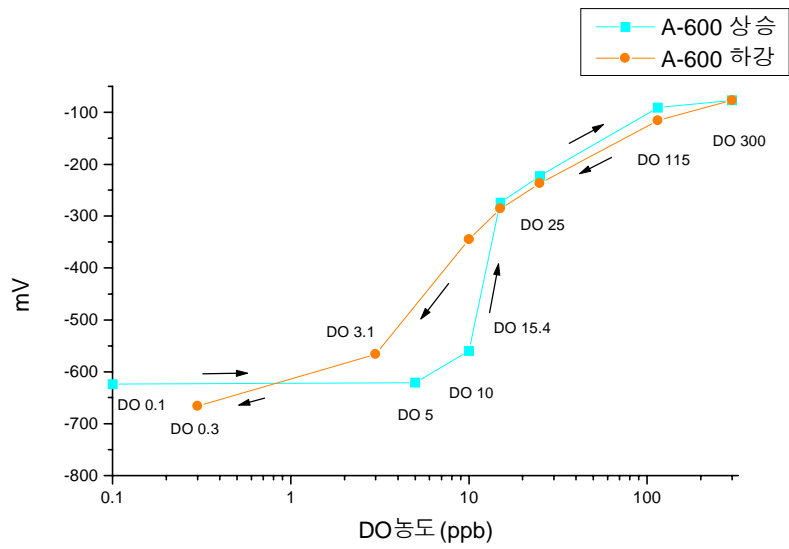


그림 4. A-600 ECP변화 곡선

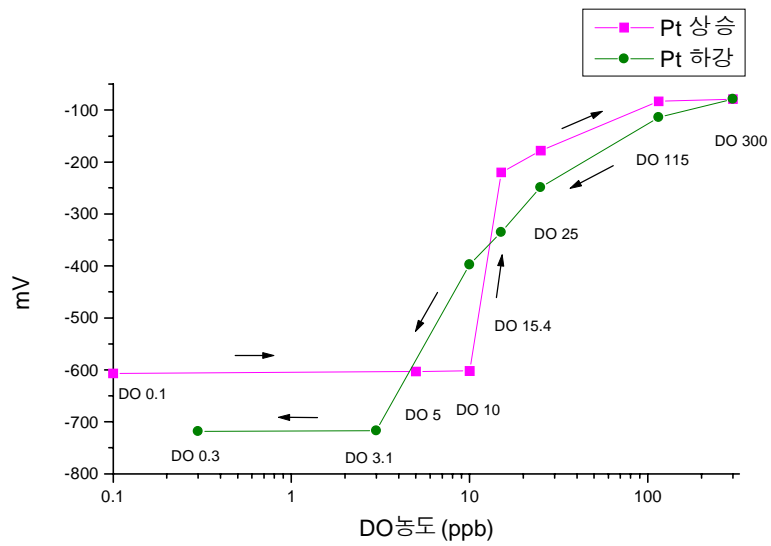


그림 5. Pt ECP 변화 곡선

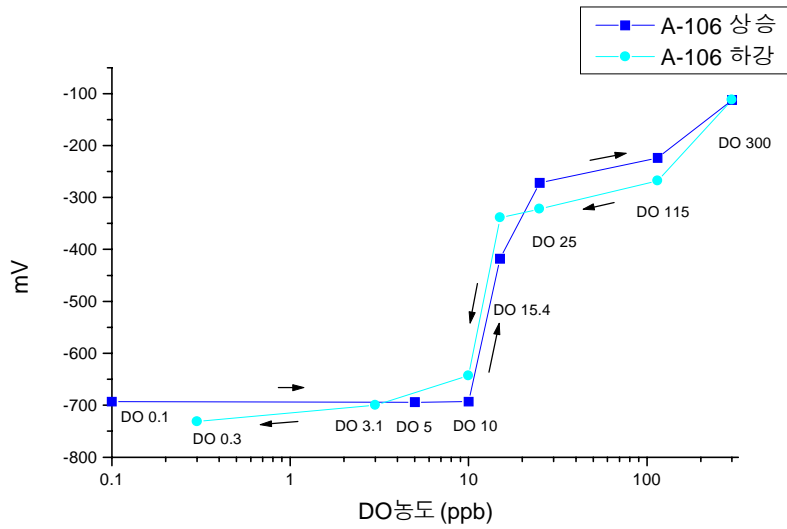


그림 6. A-106 ECP 변화 곡선

다. 종합 검토

위와 같은 유사한 시험을 M.E INDIG, A.R. McILREE 와 J. WEBER가 수행하였다. 그림 7은 274°C BWR 운전조건에서 stainless steel 304 재료의 용존산소 농도와 ECP의 관계를 보여주고 있으며 용존 산소 농도가 10 ~ 20ppb에서 ECP 값이 급격하게 변하는 것과 전 구간에서 걸쳐 ECP 값의 폭이 다소 큰 밴드를 형성하는 것을 알 수 있다.[2] 이는 자체 실험에서 A-600과 Pt 경우 ECP 값의 폭이 다소 크게 벌어졌다는 것과 DO 농도가 낮은 3ppb ~ 10ppb 구간에서 3개 시편의 ECP 값이 급격하게 변하는 경향은 유사하다.

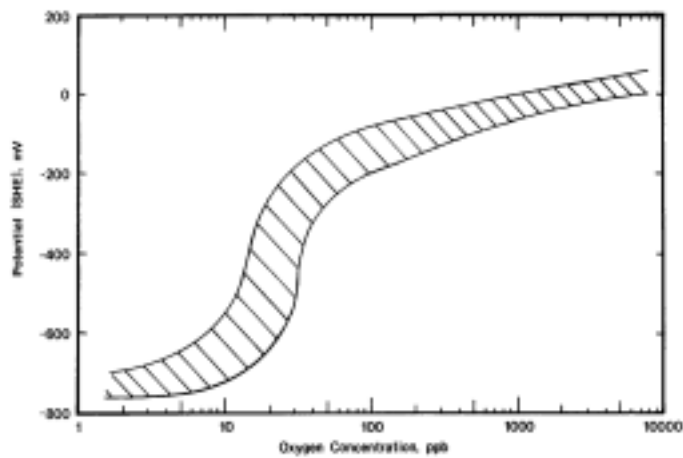


그림 7. BWR 운전조건에서의 SUS 304의 산소농도와 ECP 관계

4. 결론

ECP 감시 Loop 시험 장치를 제작한 후, 순수 230℃, 상온 pH 9.5에서 Alloy 600 증기발생기 전열관 재료, 백금 및 A-106 Gr.B 탄소강배관 재료에 대해 부식 전위를 측정하였다. 용존산소 농도가 변함에 따라 A-600, Pt, A-106Gr.B 3개 전극의 ECP 값이 어떻게 변하는가를 관찰한 결과 용존산소 3ppb ~ 10ppb 범위에서 ECP값이 급격하게 상승함을 확인하였다.

References

1. EPRI TR-102134-R4 "PWR Secondary Water Chemistry Guidelines" - R.4(1996)
2. M.E. Indig, A.R. McIlree and J. Weber, "Electrochemical Measurements", Task-3 of Evaluation of Near-Term BWR Piping Remedies Third Semiannual Progress Reprot, General Electric, pp.5-8, (April-Sep. 1977).