

가압형 경수로 압력용기 재료인 저합금강의 동적 붕산 부식 실증 연구

김성우[†] · 김홍표 · 황성식

한국원자력연구원 원자력재료개발부
(2012년 12월 17일 접수, 2013년 02월 04일 수정, 2013년 02월 06일 채택)

Dynamic Boric Acid Corrosion of Low Alloy Steel for Reactor Pressure Vessel of PWR using Mockup Test

Sung-Woo Kim[†], Hong-Pyo Kim, and Seong-Sik Hwang

Nuclear Materials Development, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, Korea
(Received December 17, 2012; Revised February 04, 2013; Accepted February 06, 2013)

This work is concerned with an evaluation of dynamic boric acid corrosion (BAC) of low alloy steel for reactor pressure vessel of a pressurized water reactor (PWR). Mockup test method was newly established to investigate dynamic BAC of the low alloy steel under various conditions simulating a primary water leakage incident. The average corrosion rate was measured from the weight loss of the low alloy steel specimen, and the maximum corrosion rate was obtained by the surface profilometry after the mockup test. The corrosion rates increased with the rise of the leakage rate of the primary water containing boric acid, and the presence of oxygen dissolved in the primary water also accelerated the corrosion. From the specimen surface analysis, it was found that typical flow-accelerated corrosion and jet-impingement occurred under two-phase fluid of water droplet and steam environment. The maximum corrosion rate was determined as 5.97 mm/year at the leakage rate of 20 cc/min of the primary water with a saturated content of oxygen within the range of experimental condition of this work.

Keywords: boric acid corrosion, flow-accelerated corrosion, low alloy steel, mockup test, reactor pressure vessel, primary water leakage

1. 서 론

가압형 경수로의 원자로 압력용기는 고강도 저합금강을 사용하는데, 1차 계통 냉각수와 접하는 압력용기의 내부 표면은 수 mm 두께의 오스테나이트 스테인리스강으로 피복하여 저합금강의 부식을 방지하고 있다. 그러나 여러 가지 요인으로 저합금강이 1차 계통 냉각수에 직접 노출되는 경우가 발생하고 있다. 미국 Yankee Rowe 및 Connecticut Yankee 원전에서는 가동 중 탈착된 감시 시편 캡슐의 진동으로 인해 피복재가 마모되어 저합금강이 1차 계통 냉각수에 직접 노출된 사례가 있었다.¹⁾ 또한 미국 Davis Besse 원전의 원자로 상부 헤드 관통관에서 응력부식균열이 발생하여, 균열을 따라 누설된 1차 계통 냉각수에 원자로 저합금

강이 직접 노출되어 심각한 붕산 부식이 일어난 사례도 있었다.²⁾ 해외 원전에 비해 상대적으로 가동년수가 짧은 국내 원전에서도 최근 이와 유사한 원자로 상부 헤드 관통관의 결함 발생과 이로 인한 냉각수의 누설 사례가 보고되고 있는 추세이다.³⁾

가압형 경수로의 1차 계통 냉각수는 붕산 및 수산화리튬이 용해되어 있는데, 저합금강과 직접 접할 경우 일반 부식, 갈바닉 부식, 틈새 부식, 핏팅 부식, 입계 부식 및 응력부식균열 등 다양한 형태의 부식을 일으킬 수 있다.⁴⁻⁸⁾ 특히 원자로 헤드 관통관에 발생한 미세 균열을 통해 1차 냉각수가 빠른 속도로 누설될 때, 원자로 내부의 고온 고압상태에서 저온 저압상태로 급격히 변화되면서 유동 가속 부식과 같은 국부 부식도 발생할 수 있다. 1차 계통 냉각수에 노출된 저합금강의 정적 부식 거동은 선행 연구에서 분석된 바 있으나,⁹⁾ 유동 가속 부식과 같은 동적 거동은 많은 연구가 수행되지 못

[†] Corresponding author: kimsuw@kaeri.re.kr

한 실정이다.¹⁰⁾ 따라서 원전 현장에서 발생할 수 있는 누설 환경에서 저합금강의 동적 부식 특성을 분석하고 봉산 부식 속도를 측정할 필요성이 제기되고 있다. 이러한 연구 결과는 궁극적으로 원전 주요 기기의 손상을 사전에 예측하고 관리하는 열화 관리 프로그램 개발에 활용될 수 있다.

본 연구에서는 고온 고압의 원전 1차 계통수 누설 환경에 노출된 저합금강의 봉산 부식 특성을 분석하였다. 1차 계통 냉각수 누설 환경을 모사할 수 있는 실증 실험 방법을 개발하였고, 다양한 누설 조건에서 저합금강의 봉산 부식 속도를 측정하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 개발한 1차 계통 냉각수 누설 환경 모사 실험 설비의 개요도를 Fig. 1에 도시하였다. 저합금강 부식 시편은 원자로 압력용기 재료인 SA508 Gr.3 Cl.1 저합금강을 사용하여 길이 200 mm, 직경 3.67 mm의 원형 막대로 가공하였고, 그 화학 조성은 Table 1에 제시하였다. 원자로 상부 헤드 관통관의 외부와 압력용기 사이의 틈새를 모사하기 위해서 0.127 ± 0.020 mm의 간격을 유지할 수 있도록 원통형의 안내관과 저합금강 부식 시편의 양단에 1차 계통 냉각수의 원활한 흐름을 위한 관통공이 가공된 스페이스(spacer)를 설치하였다. 안내관은 1차 계통 냉각수 환경에서 부식 속도가 매우 낮은 Type 304 스테인리스강을 사용하여 외경 19.07 mm, 내경 3.924 mm의 원통으로 제작하였다. 안내관의 하부에 설치된 분사 노즐을 통해서 1차 계통

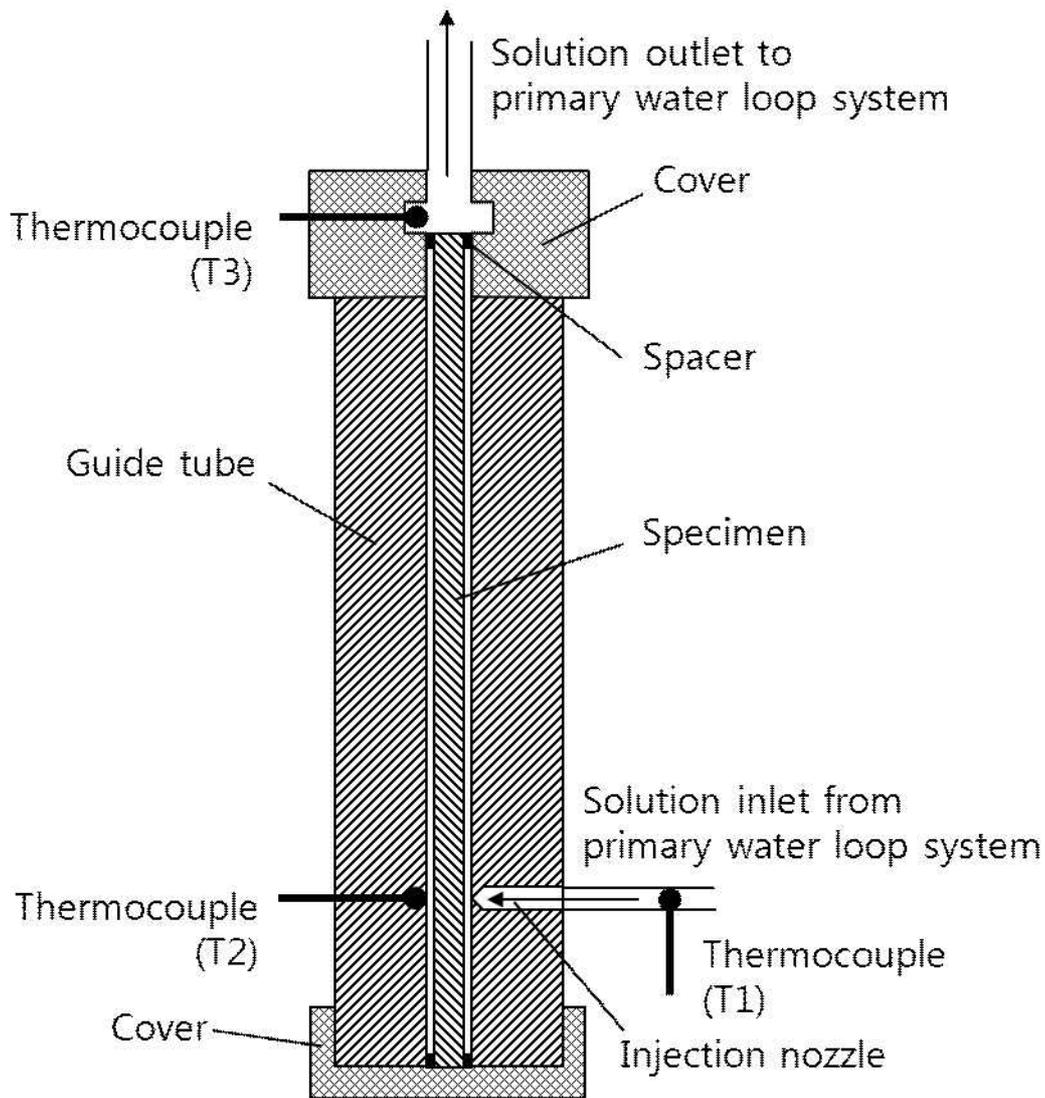


Fig. 1. Schematic drawing of the mockup test section for dynamic boric acid corrosion of the low alloy steel specimen.

Table 1. Chemical composition of the low alloy steel used in this work (wt.%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Al	Cu	Ti	Co	Fe
0.022	0.21	1.22	0.007	0.002	0.68	0.17	0.46	0.001	0.021	0.03	0.002	0.005	Balance

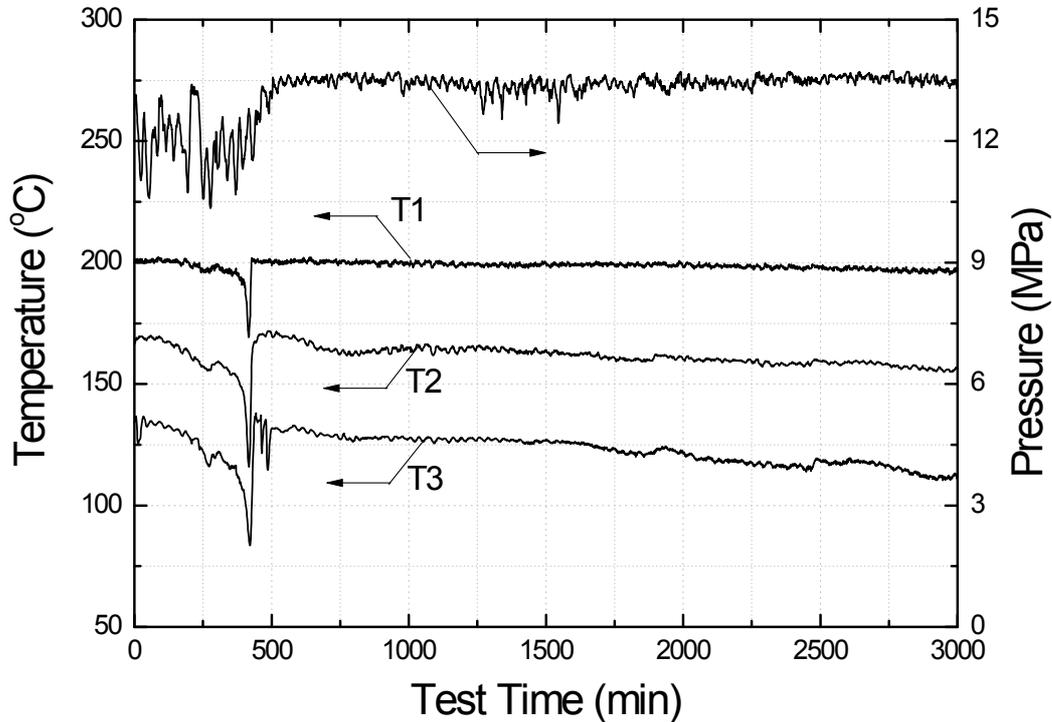


Fig. 2. Temperature and pressure changes with test time during the mockup test.

냉각수를 분사시킴으로써 원자로 헤드 관통관에 발생한 미세 균열을 통해 1차 계통 냉각수가 누설되는 환경을 모사하였다. 오리피스 방정식으로부터 누설 속도가 10 및 20 cc/min이 되도록 원형 분사구의 크기를 달리한 2 종류의 분사 노즐을 설계하였고, Type 304 스테인리스강을 사용하여 방전 가공법으로 제작하였다. 실제 누설 속도는 각각 5~10 cc/min, 15~20 cc/min으로 측정되었다.

원전 1차 계통 냉각수의 수화학 조건을 모사한 실험 용액은 루프 시스템으로부터 분사 노즐을 통해 공급되며, 부식 시편과 안내관 사이로 흘러서 상부로 배출되고, 다시 루프 시스템으로 순환되었다. 실험 용액의 온도와 압력은 루프 시스템의 예열기와 고압 펌프를 이용하여 실제 원전 누설부의 온도와 압력 환경 및 기존 실험 결과를 바탕으로⁴⁾ 제어하였다. 실험 용액은 순수에 붕산 (H₃BO₃) 및 수산화리튬 (LiOH) 을 용해하여, B와 Li의 농도가 각각 1000 ppm 및 2 ppm이 되도록 제조하였다. 실험 용액의 용존 산소 (dissolved oxygen, DO)는 2가지 조건으로 제어되었는데, 통상적인

1차 계통 냉각수 환경을 모사할 경우 용존 수소 (dissolved hydrogen, DH) 농도를 30 cc/kg으로 조절하여 DO < 5 ppb의 조건을 유지하도록 제어되었고, 누설시 외부에서 유입되는 산소와 접하는 환경을 모사할 경우 산화성 분위기인 DO = 8 ppm의 조건을 유지하도록 제어되었다. 실증 실험은 각 누설 조건마다 1주일 또는 1개월동안 진행되었다.

실험 종료후 부식 시편을 인출하여 산화막을 제거하고 부식 속도를 측정하였다. 산화막 제거는 부식 시편을 90 °C의 15 wt% NaOH 용액에 침지한 후 100 mA/cm²의 환원 전류를 30분 동안 인가하여 수행되었으며, 이 조건에서 저합금강 자체의 무게 손실은 없었다.⁹⁾ 무게 감량법을 이용한 평균 부식 속도 (CR_w, mm/year)는 식 (1)에 의해 구하였다.¹¹⁾

$$CR_w = \frac{(W_i - W_f)}{\rho \times A \times t} \times b \tag{1}$$

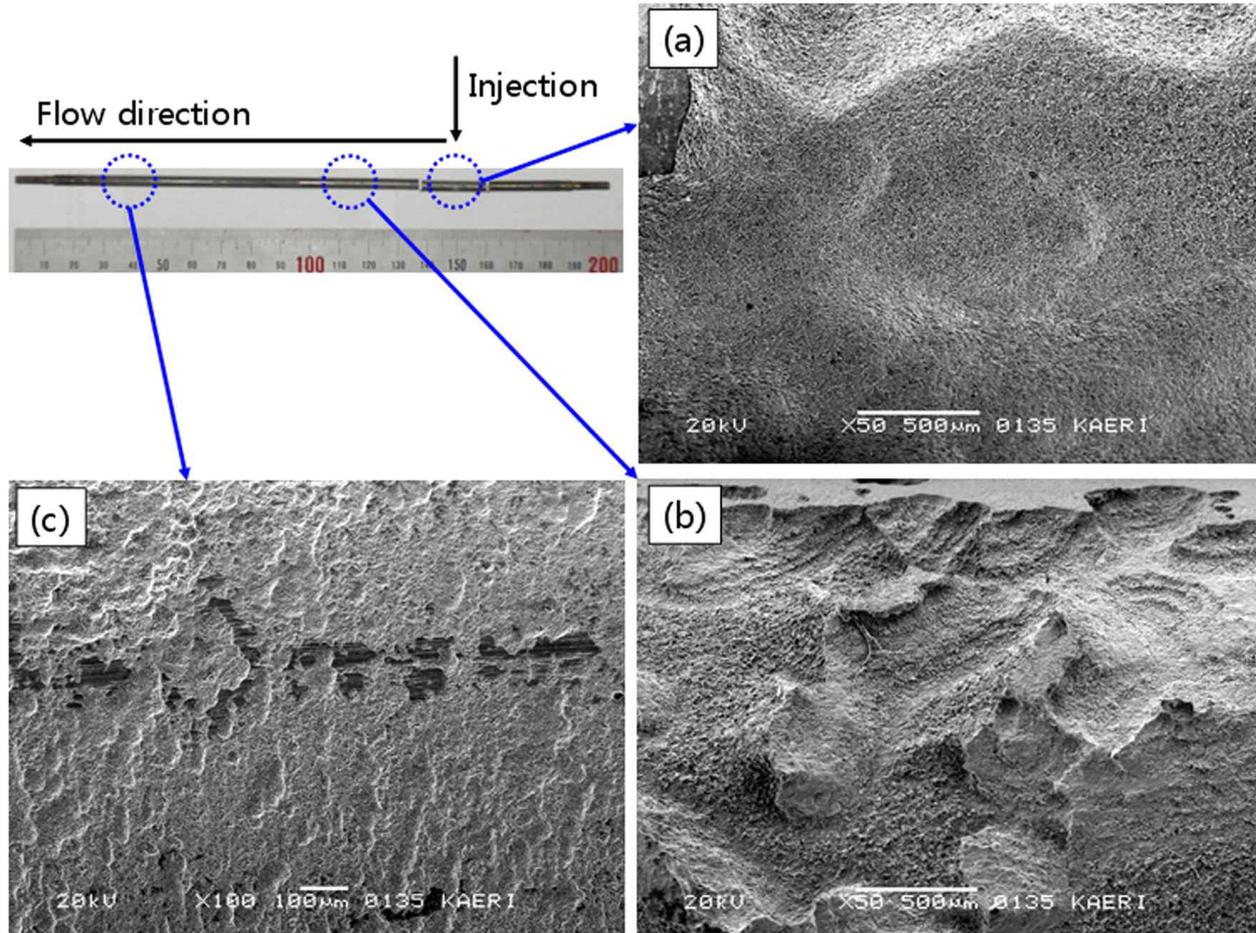


Fig. 3. SEM photographs of the surface of the low alloy steel (a) at initial region(just beyond the injection nozzle), (b) at medium region and (c) at final region along the flow direction after the mockup test for 1 month at the leakage rate of 20 cc/min of the primary water with DO = 8 ppm.

여기서 W_0 는 초기 무게 (g), W_t 는 최종 무게 (g), ρ 는 밀도 (g/cm^3), A 는 시편의 표면적 (cm^2), t 는 실험 시간 (year), 그리고 b 는 단위 환산 계수 (10 mm/cm)이다. 국부 부식 속도는 접촉식 표면 단차 측정기 (surface profiler, Hommel Tester T8000)를 사용하여 최대 부식 깊이를 측정 한 후 실험 시간으로 나누어 구하였다.

3. 결과 및 고찰

실증 실험 도중 실시간으로 측정된 온도 및 압력의 변화를 Fig. 2에 도시하였다. 1차 계통 냉각수 모사 루프 시스템의 예열기를 거쳐 분사 노즐로 유입되는 수용액의 온도 (T1)는 200 °C, 압력은 13.5 MPa로 유지시키며, 분사 노즐로 유입 되는 배관의 밸브를 약 7시간동안 서서히 개방하였다. 분사 노즐 출구에서는 고온 고압의 단상 수용액이 고온 상압의 분위기로 누설되므로, 압력 경계에서 실험 용액은 급속히 기화되어 증기와 수적 (water droplet)의 혼합상으로 변함

에 따라 온도와 압력이 실험 초기에 서서히 낮아졌지만 10 시간 이내에 다시 안정되었으며, 분사 노즐 출구부 온도 (T2)와 상부 배출부 온도 (T3)는 이보다 낮은 온도에서 유지되었다.

누설시 외부의 공기와 접하는 환경을 모사한 산화성 분위기 (DO = 8 ppm)에서 20 cc/min의 누설 속도로 1개월간 실증 실험을 수행한 후, 부식 시편 표면의 위치에 따른 주사 전자 현미경 (SEM, scanning electron microscopy) 사진을 Fig. 3에 도시하였다. 분사 노즐 출구에 직접 노출되는 저압금강의 부식 표면은 Fig. 3(a)와 같이 원형의 완만한 굴곡 형태를 보이는데, 이는 고온 고압의 실험 용액이 분사 노즐을 거쳐서 증기와 수적의 혼합상 형태로 빠른 속도로 분사됨에 따라 수분류 충돌 (jet-impingement)에 의한 부식이 발생한 것이다. 분사된 혼합상은 부식 시편과 안내관 사이로 흐르면서 Fig. 3(b)와 같이 유체 흐름 경로를 따라 국부적으로 부식 깊이가 깊은 전형적인 유동 가속 부식 (flow-accelerated corrosion)을 야기시켰다. 또한 최종

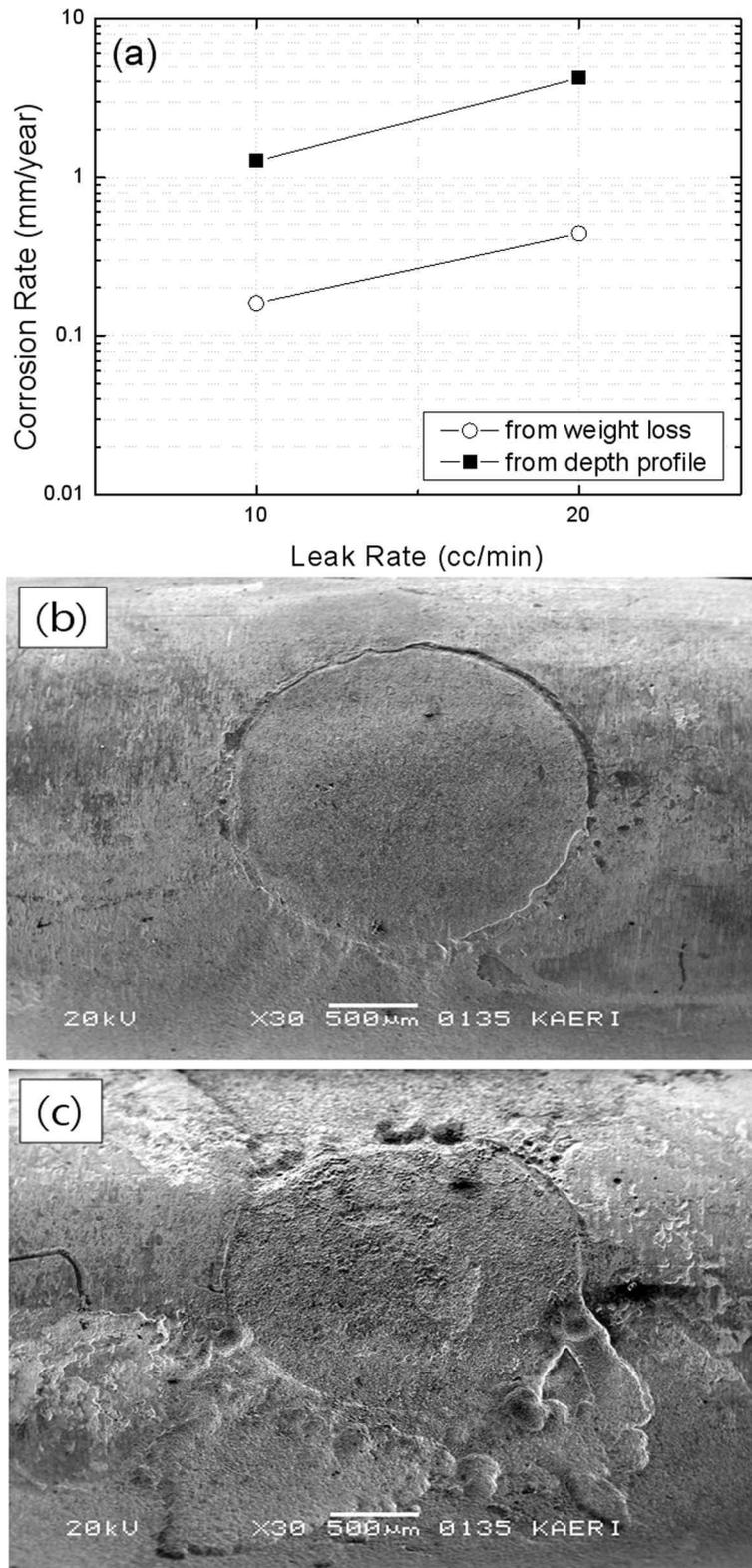


Fig. 4. (a) Corrosion rates measured from weight loss and surface depth profile, and SEM photographs of the surface of the low alloy steel at initial region(just beyond the injection nozzle) after the mockup test for 1 week at the leakage rate of (b) 10 cc/min and (c) 20 cc/min of the primary water with DO = 8 ppm.

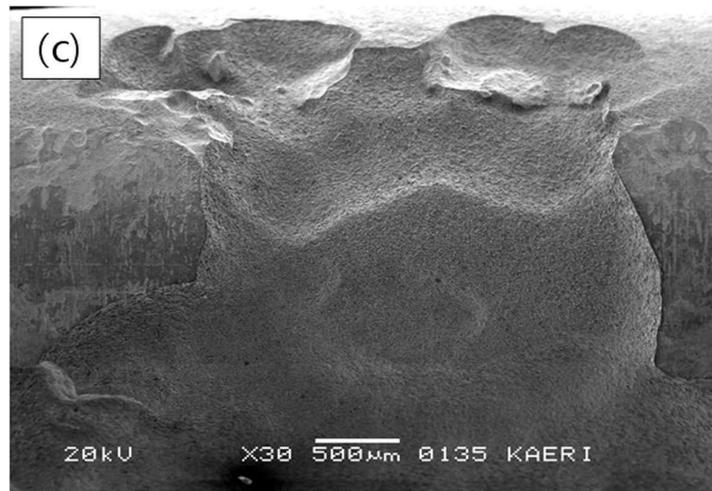
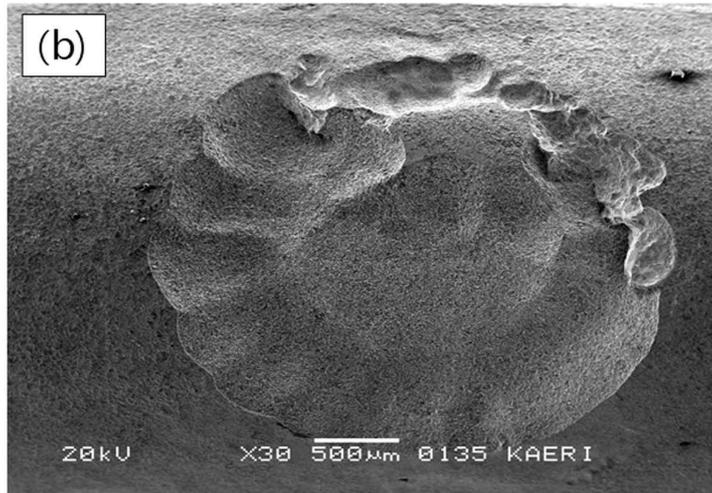
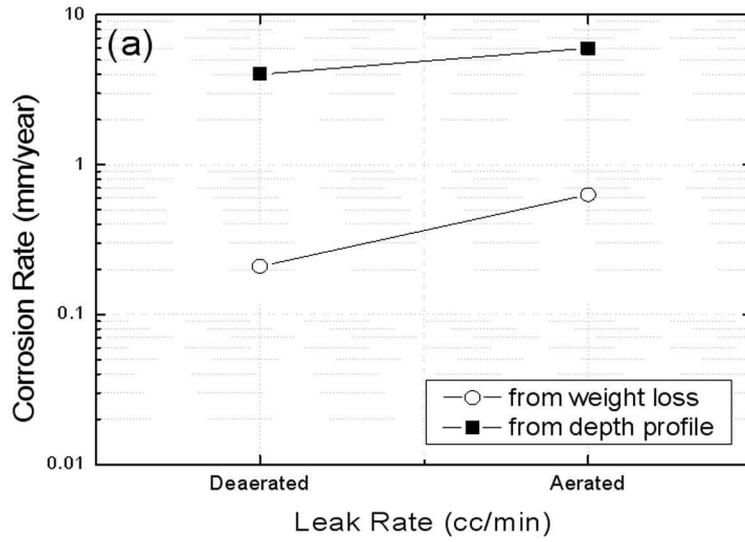


Fig. 5. (a) Corrosion rates measured from weight loss and surface depth profile, and SEM photographs of the surface of the low alloy steel at initial region(just beyond the injection nozzle) after the mockup test for 1 month at the leakage rate of 20 cc/min of the primary water with (b) DO < 5 ppb, and (c) DO = 8 ppm.

용액 배출부의 저합금강 표면은 Fig. 3(c)와 같이 사진의 배출은 다르나 국부 부식 깊이는 상대적으로 얇은 것을 나타냈으며 전체 시편 표면에 걸쳐서 유동 가속 부식 형태를 보였다.

이와 같은 수분류 충돌 부식 및 유동 가속 부식은 1차 계통 냉각수의 누설 속도에 따라 영향을 받을 수 있으므로 이에 대한 실증 실험을 수행하였다. Fig. 4(a)는 1차 계통 냉각수가 산화성 분위기 (DO = 8 ppm)에서 누설되는 조건을 모사하여 1주일 동안 실증 실험을 수행한 후 무게 감량 및 최대 부식 깊이로부터 부식 속도를 측정된 결과이다. 누설 속도가 10 cc/min에서 20 cc/min으로 증가함에 따라 평균 부식 속도 및 최대 부식 속도가 모두 증가함을 알 수 있다. 분사구에 직접 노출된 저합금강 시편의 부식 표면은 Fig. 4(b)와 (c)와 같이 누설 속도가 증가함에 따라 수분류 충돌에 의한 부식 깊이가 증가하고, 유체 흐름에 의한 유동 가속 부식도 증가함을 확인할 수 있다.

1차 계통 냉각수가 상부 헤드 관통관의 미세 균열을 통해 누설될 경우 압력 경계에서 외기와 접하게 되므로 실제 부식이 일어나는 영역의 용존 산소 농도도 달라질 수 있다. Fig. 5(a)는 통상적인 1차 계통 냉각수 환경을 모사한 환원성 분위기와, 누설시 외부의 공기와 접하는 환경을 모사한 산화성 분위기에서 1개월 동안 실증 실험을 수행한 후 무게 감량 및 최대 부식 깊이로부터 부식 속도를 측정된 결과이다. 용존 산소 농도가 8 ppm인 산화성 분위기에서 누설될 때 환원성 분위기에 비해 평균 부식 속도 및 최대 부식 속도가 모두 높게 나타났으며, Fig. 5(b)와 (c)에 도시한 바와 같이 분사구에 직접 노출된 저합금강 시편의 국부 부식 깊이 및 부식 영역의 면적이 산화성 분위기에서 더 깊고 넓은 것으로 나타났다.

본 연구에서 수행한 실증 실험 조건 범위에서 국부 부식 속도는 1차 계통 냉각수가 누설될 때 용존 산소 농도가 8 ppm으로 포화되고 누설 속도가 20 cc/min일 경우, 최대 5.97 mm/year까지 증가하는 것으로 확인되었다. 최근 원자로 압력용기의 스테인리스강 클래딩층의 손상에 의해 1차 계통 냉각수에 저합금강이 직접 노출될 때 정적 부식 거동에 대한 실증 연구가 다양한 모의 운전 조건에서 수행된 바 있는데,⁹⁾ 일반 부식 및 갈바니 부식에 의한 저합금강의 최대 부식 속도는 스테인리스강과 저합금강의 계면에서 약 0.4 mm/year인 것으로 나타났다. 이와 비교하면 본 연구에서 수행한 누설 환경에서는 추가적인 수분류 충돌 및 유동 가속 부식에 의해 15배 정도 높은 국부 부식 속도를 가지며, 또한 누설 속도가 본 실증 실험 조건보다 빠를 경우 부식 속도가 더욱 증가 것으로 예상되므로 이에 대한 주의가 요구된다. 이상의 시험 결과는 본 연구에서 수행한 실증 실험 조건 범위에 한정된 것이며, 향후 보다 다양한 누설 속도, 틈새 간격 및 누설부 형상 등의 누설 환경 조건을 모사한 실증 실험을

통해 압력용기 재료의 동적 부식 거동에 대한 종합적인 검토가 필요하다.

4. 결론

본 연구에서는 새롭게 고안된 누설 환경 모사 실증 실험 방법을 통해 고온 고압의 원전 1차 계통수 누설 환경에 노출된 저합금강의 봉산 부식 특성을 고찰하였다. 다양한 누설 환경 모사 조건에서 저합금강의 봉산 부식 속도를 측정된 결과, 외기로부터 유입되는 산소에 의해 1차 계통 냉각수의 용존 산소 농도가 증가하고 누설 속도가 증가함에 따라 최대 부식 속도가 증가하는 것으로 나타났다. 누설 환경에서 저합금강의 주요 봉산 부식 기구는 증기와 수적의 혼합상 분사에 의한 수분류 부식과 유동 가속 부식인 것으로 분석되었다. 본 연구에서 수행한 실증 실험 조건 범위 내에서 용존 산소 농도가 8 ppm으로 포화되고 누설 속도가 20 cc/min일 경우 저합금강의 국부 부식 속도는 최대 5.97 mm/year인 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력기술개발사업인 “원전 니켈합금 부식균열 평가 및 예측모델 개발” 과제의 일환으로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

1. W. H. Bamford and R. D. Rishel, A Review of Cracking Associated with Weld Deposited Cladding in Operating PWR Plants, WCAP-15338-A, Westinghouse (2002).
2. W. H. Bamford and N. A. Palm, *Proceedings of the 14th Int'l Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor*, p. 1525, NACE, Houston (2009).
3. KINS, Nuclear Power Plant Incident and Failure Report, 2010-2(100225Y3) (2010).
4. J. H. Park, O. K. Chopra, K. Natesan and W. J. Shack, *Proceedings of the 12th Int'l Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor*, p. 459, NACE, Houston (2005).
5. A. Roth, E. Nowak, M. Widera, U. Ilg, U. Wesseling and R. Zimmer, *Proceedings of the 12th Int'l Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor*, p. 795, NACE, Houston (2005).
6. H. Xu, S. Fyfitich and J. W. Hyres, *Proceedings of the 12th Int'l Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor*, p. 855, NACE, Houston (2005).
7. A. Roth and J. Hickling, *Proceedings of the 13th Int'l Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor*, paper no. 29, NACE,

- Houston (2007).
8. S. Fyfe and H. Xu, *Proceedings of the 13th Int'l Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactor*, paper no. 70, NACE, Houston (2007).
 9. S. W. Kim, D. J. Kim and H. P. Kim, *Nucl. Eng. and Tech.*, **44**, 773 (2012).
 10. J.-H. Park, O. K. Chopra, K. Natesan and W. J. Shack, *Boric Acid Corrosion of Light Water Reactor Pressure Vessel Materials*, NUREG/CR-6875 (2005).
 11. D. A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, 2nd ed. p. 31, Prentice Hall, Upper Saddle River (1996).