

Crevice Corrosion Properties of PWR Structure Materials Under Reductive Decontamination Conditions

환원제염조건에서 가압경수로 구조재료의 틈부식 특성

Jun-Young Jung^{1,2}, Sang Yoon Park^{1*}, Hui Jun Won¹, Wang Kyu Choi¹, Jei Kwon Moon¹, and So Jin Park²

¹Korea Atomic Energy Research Institute, 111 Daedeokdaero 989, Yuseong-gu, Daejeon, Korea

²Chungnam National University, Daehakro 99, Yuseong-gu, Daejeon, Korea

정준영^{1,2}, 박상윤^{1*}, 원희준¹, 최왕규¹, 문제권¹, 박소진²

¹한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

²충남대학교, 대전광역시 유성구 대학로 99번길

(Received August 26, 2014 / Revised September 22, 2014 / Approved September 30, 2014)

Crevice corrosion tests were conducted to examine the corrosion properties of HYBRID (HYdrazine Base Reductive metal Ion Decontamination) which was developed to decontaminate the PWR primary coolant system. To compare the corrosion properties of HYBRID with commonly existing decontamination agents, oxalic acid (OA) and citric oxalic acid (CITROX) were also examined. Type 304 Stainless Steel (304 SS) and Alloy 600 which are major components of the primary coolant system in Pressurized Water Reactor (PWR) were evaluated. Crevice corrosion tests were conducted under very aggressive conditions to confirm quickly the corrosion properties of primary coolant system structure components which have high corrosion resistance. Pitting and IGA were occurred in crevice surface under OA and CITROX conditions. But localized corrosion was not observed under HYBRID condition. Very low corrosion rate of less than $1.3 \times 10^{-3} \mu\text{m/h}$ was observed under HYBRID condition for both materials. On the other hand, under OA condition, Alloy 600 indicated comparatively uniform corrosion rate of $4.0 \times 10^{-2} \mu\text{m/h}$ but 304 SS indicated rapid accelerated corrosion in lower case than pH 2.0. In case of HYBRID condition, general corrosion and crevice corrosion were scarcely occurred. Therefore, material integrity of HYBRID in decontamination of primary coolant system in pressurized water reactor (PWR) reactor was conformed.

Keywords: PWR, HYBRID, Crevice corrosion, Reductive decontamination agent, Oxalic acid

가압경수로의 일차계통 제염을 위해 개발된 HYBRID 제염제의 재료부식 특성을 틈부식 시험방법을 사용하여 수행하였다. 기존 제염제의 부식특성과 비교하기 위하여 상용 제염제인 OA, CITROX 제염제의 부식특성도 함께 평가하였다. 시험재료는 가압경수로의 일차계통의 주 재료인 Alloy 600과 304 SS를 대상으로 시험하였다. 틈부식 시험은 가혹조건의 부식시험으로써 내식성이 강한 원전 구조재료의 건전성을 짧은 시간에 잘 확인할 수 있었다. 시험결과 OA와 CITROX 제염제에서는 crevice 시편 표면에 pitting과 IGA가 나타났으나 HYBRID 제염제에서는 국부부식이 전혀 발생되지 않았다. 무게감소 측정 결과 HYBRID 제염조건에서는 $1.3 \times 10^{-3} \mu\text{m/h}$ 이하의 매우 낮은 부식속도를 나타내었다. 반면에, OA 제염제의 경우 Alloy 600은 $4.0 \times 10^{-2} \mu\text{m/h}$ 로 비교적 균일한 부식율을 나타내었으나, 304 SS의 경우 pH = 2.0 이하에서 급격한 가속부식을 나타내었다. HYBRID 제염제의 경우 일반부식에서뿐만 아니라 crevice 부식조건에서도 거의 부식이 일어나지 않아 PWR 계통 제염 시 산화막 용해 후 제염제가 계통재료에 노출되어도 재료의 건전성이 입증되었다.

중심단어: 가압경수로, HYBRID, 틈부식, 환원제염제, 옥살산

*Corresponding Author.

Sang Yoon Park, Korea Atomic Energy Research Institute, E-mail: nsypark@kaeri.re.kr, Tel: +82-42-868-8597

1. 서론

원자력 발전소의 가동 중에는 시설의 유지 및 보수를 위한 정기 검사를 수행한다. 이때 높은 방사선장에서의 유지 보수작업이나 대규모 시설 교체 작업 전에 작업자의 피폭저감을 위해 방사능으로 오염된 내부의 제염작업이 선행되어야 한다. 원자력 발전소의 고방사능 구역인 계통내의 방사능 오염은 내부의 금속표면에 형성되는 부식 산화막에 방사성 물질이 침투하여 발생이 되며 화학 제염제를 이용하여 부식 산화막을 제거하는 화학제염기술이 일반적으로 사용된다[1]. 발전소의 가동 중에 제염을 수행할 때 제염제에 의해서 모재에 손상이 발생하게 되면 시설의 유지에 오히려 악영향을 끼치는 역효과가 발생할 수 있기 때문에 해체를 위한 제염과는 다르게 산화막 만 선택적으로 제거하고 모재에 대해서는 손상을 끼치지 않는 금속 재질에 대한 건전성이 보증된 제염제를 사용해야 한다. 제염은 일반적으로 산화 전처리 제염과 환원 제염으로 나뉘며 환원 제염단계에서 주된 제염이 이루어진다[2]. 기존의 제염제는 CORD (Chemical Oxidation Reduction Decontamination), CITROX, LOMI(Low-Oxidation-State Metal Ion), CANDECON™, CANDEREM™ 등이 상용화되어 사용되었다[3]. 이들 제염제 들은 모재에 대한 재료손상의 문제점을 가지고 있으며 특히 oxalic acid를 주성분으로 사용하는 CORD와 CITROX 등의 제염제들은 재료에 대한 부식의 가능성이 매우 크다. 즉 이들 제염제는 표면의 산화막을 제거하는 제염성능은 좋지만 모재의 손상을 유발할 수 있다[2]. 이를 해결하기 위해 개발한 제염제로 HYBRID가 있으며 이 제염제는 hydrazine을 기본으로 한 제염제로서 모재에 대한 손상 없이[4] 제염성능을 나타내는[5] 제염제이다. 부식의 발생은 부식이 일어나는 환경에 따라 달라지게 되며 crevice는 일반적인 부식환경에 비해 가혹한 부식환경으로서 부식이 집중적으로 발생하는 것으로 알려져 있다[6]. 본 연구에서는 PWR의 주요 제염대상인 일차계통을 이루는 주재료인 Alloy 600과 304 Stainless steel(304 SS) 을 대상으로 하여 crevice에서 여러 환원제염제들을 적용하였을 때 부식이 발생하는 특성을 알아보고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 Crevice 시험시편 및 제염제 준비

가압경수로의 일차계통을 구성하는 주요 재료인 304 SS 과 Alloy 600을 선정하여 OA, CITROX 및 HYBRID조건에서 부식시험을 수행하였다. 각 제염제의 조건은 Table 1에 나타내었다. 시편은 304 SS과 Alloy 600을 20×20×2 mm의 판재에 3 mm지름의 구멍이 일정한 위치에 두 개 뚫린 형태로 가공한 것을 사용하였으며 silicon carbide polishing paper를 이용하여 표면을 #1200 grit까지 연마하였다. 틸부식 시편은 ASTM G48[7] 등에서 crevice former를 사용하는 방법이 제시되고 있으나, Shan[8] 등의 보고에 의하면 crevice former

Table 1. Chemical condition for corrosion test

Decontamination Agent	Typical Formulations	pH	T, °C	Time, h
HYBRID	0.07M N ₂ H ₄ + 0.5mM Cu ²⁺ (pH=3.0)	1.76~3.5	95	20
CITROX	9.03mM oxalic acid* + 18.29mM Citric acid (pH=3.0)	1.76~3.5	95	20
OA	15.84mM Oxalic acid* (pH=1.8)	1.76~3.5	95	20

* Oxalic Acid Dihydrate

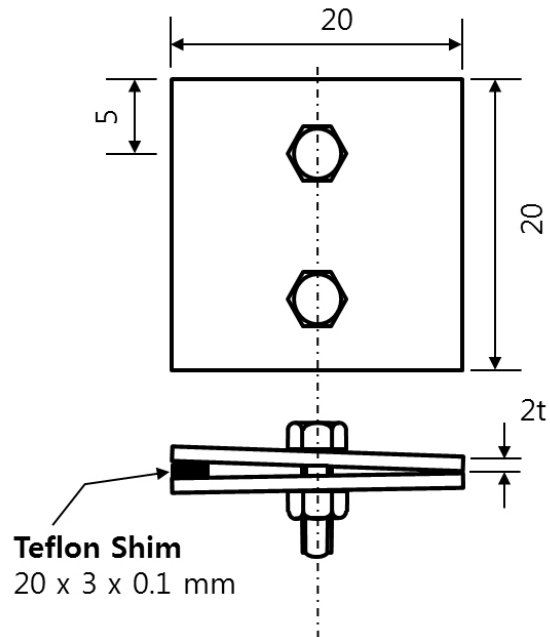


Fig. 1. Crevice corrosion test specimen configuration.

의 재료에 따라 부식특성이 크게 영향을 받는다. 그러므로 원전 일차계통 제염시 틈부식 특성 평가를 위한 시편은 Fig. 1과 같이 동종의 두 금속판을 겹쳐놓고 한쪽 끝에 shim을 넣은 후 볼트와 너트로 조여서 제작한 coupon이 사용된다[9]. 본 실험에서도 Fig. 1과 같은 시편을 일정한 torque로 조인 후 틈부식 시편을 제작하여 사용하였다. 실험에 사용된 304 SS과 Alloy 600의 화학적 조성은 Table 2와 같다.

2.2 틈부식 실험

실험은 95℃의 제염용액에서 수행되었으며 20 시간 동안 부식시험을 수행하였다. 용액 내부의 용존 산소를 제거하기 위해서 부식실험 전에 제염용액 내부에 30 분 동안 N₂ purge한 후에 실험을 진행하였다. 각 제염용액에서 실험을 수행하였으며 OA 제염제와 HYBRID 제염제의 경우에는 pH를 1.8 ~ 3.5까지 변화시켜가며 실험을 수행하였다. OA 제염제의 경우 pH를 조절하지 않았을 때 pH = 1.8이었으며 이보다 높은 pH로 조절하기 위해서 NaOH를 9 ~ 20 mM을 첨가하였다. HYBRID 제염제의 경우에도 비교를 위해서 OA 제염제와 동일한 조건의 pH조건에서 시험하였으며, 반응조의 용액 부피와 시편 표면적의 비율은 10 mL/cm² 이상이 되도록 조절하였다. 시편의 부식율은 crevice coupon을 해체한 후 초음파 세척 후 무게감량을 측정하여 계산하였다. 그리고 Optical microscope(OM)으로 시편의 표면을 관찰하여 국부 부식을 확인하였고 SEM-EDX를 이용하여 시편 표면의 표면 관찰과 성분을 분석하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 제염제의 영향

Fig. 2는 HYBRID, CITROX 및 OA의 제염조건에서 20

시간 부식시험을 수행한 후 틈 내부 표면을 촬영한 접사사진이다. 육안검사 결과 HYBRID 및 CITROX 제염제를 적용한 경우 틈 내부 표면이 비교적 깨끗한 모습을 보여주고 있으나 OA 제염제를 적용한 경우는 부식이 많이 진행된 흔적을 보여준다. 특히 Alloy 600의 경우 틈 침단부분에서 까만 CRUD층이 보이며 그 위에 노란색의 분말이 쌓여있는 것을 볼 수 있다. 초음파 세척을 한 왼쪽 시편에서는 까만 CRUD층이 보이고 초음파 세척을 하지 않은 오른쪽 시편은 까만 CRUD층

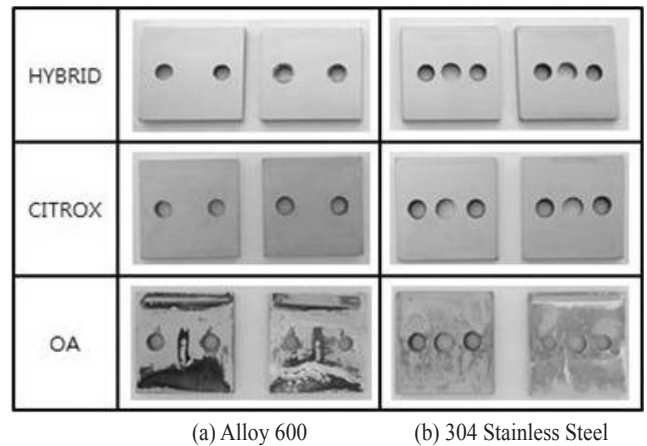


Fig. 2. Surface appearance of (a) Alloy 600 and (b) 304 SS after corrosion test under various decontamination conditions.

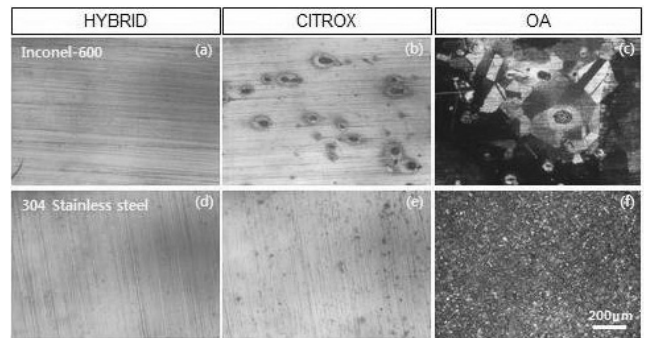


Fig. 3. Optical photographs of Alloy 600 and 304 SS after crevice corrosion test under various decontamination conditions.

Table 2. Chemical composition of corrosion test specimens

Chemical composition	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe	Cu	Al	Ti	Co
304 Stainless steel, wt%	0.05	<1.00	<2.00	0.04	0.03	10.00	18.00	bal.	-	-	-	-
Alloy 600, wt%	0.02	0.14	0.30	0.008	0.0006	75.95	15.17	8.19	0.22	0.32	0.28	0.84

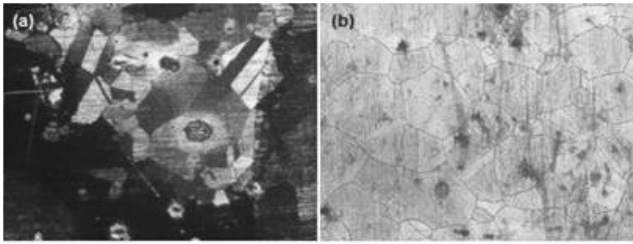


Fig. 4. Optical photographs of crevice (a) inner surface and (b) outer surface of Alloy 600 after corrosion test under OA conditions.

위에 노란색의 침전물이 덮여 있다.

Fig. 3은 틈 내면의 대표적인 표면에 대한 광학현미경 사진을 보여주고 있다. HYBRID 제염제에서 부식시험 한 경우 두 가지 금속 모두 국부부식이 발생되지 않았으나 CITROX 제염제에서 부식시험 한 Alloy 600의 경우 평균 40 μm , 304 SS의 경우 평균 2 μm 의 pitting들이 다량 형성되었다. OA 제염제에서 부식시험 한 Alloy 600의 경우는 검은색의 산화막이 제거된 부위에서 IGA와 pitting들이 많이 형성되었고 304 SS의 경우는 시편 표면 전체가 심하게 부식된 흔적을 볼 수 있다.

Fig. 4는 OA 제염제에서 부식시험 한 Alloy 600의 틈 내/외면을 관찰한 광학현미경 사진이다. Pitting의 경우 틈 내면에 많이 형성되었고 IGA는 틈 외면에서 분명히 형성된 것을 볼 수 있다. 즉 OA 제염조건에서는 틈 내면뿐만 아니라 외면에서도 IGA가 많이 발생하며 특히 틈 내면에서는 검은색의 CRUD 밑에 IGA 및 pitting들이 형성되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 5는 각 제염제에서 부식시험 한 304 SS의 표면을 관찰한 전자현미경 사진을 보여준다. Fig. 3에서는 자세히 관찰할 수 없었던 각 제염조건에서의 국부부식 현상을 잘 관찰할 수 있었다. 특히 Fig. 3(f)에서 아주 미세한 점들처럼 보였던 부식현상은 pitting의 크기가 너무 미세할 뿐만 아니라 304SS 재료의 결정립들의 크기도 50 μm 이하로써 Alloy 600에 비해서는 매우 미세하였기 때문에 나타났다. 반면에 Alloy 600의 경우는 Fig. 4(b)에서 잘 나타나 있듯이 결정립의 크기가 최대 400 μm 로써 매우 크기 때문에 광학현미경 사진으로도 국부부식을 잘 관찰할 수 있었다. Fig. 5에 잘 나타나 있듯이 HYBRID 제염제에서는 전혀 IGA나 pitting이 발생되지 않았고 CITROX 제염제에서는 IGA는 발생되지 않았으나 5 μm 이하의 pitting들이 많이 형성된 것을 볼 수 있다. 반면에 OA 제염제에서는 표면전체에 심각한 국부부식이 발생되었다. 5~10 μm 크기의 pitting들이 시편 표면 전체

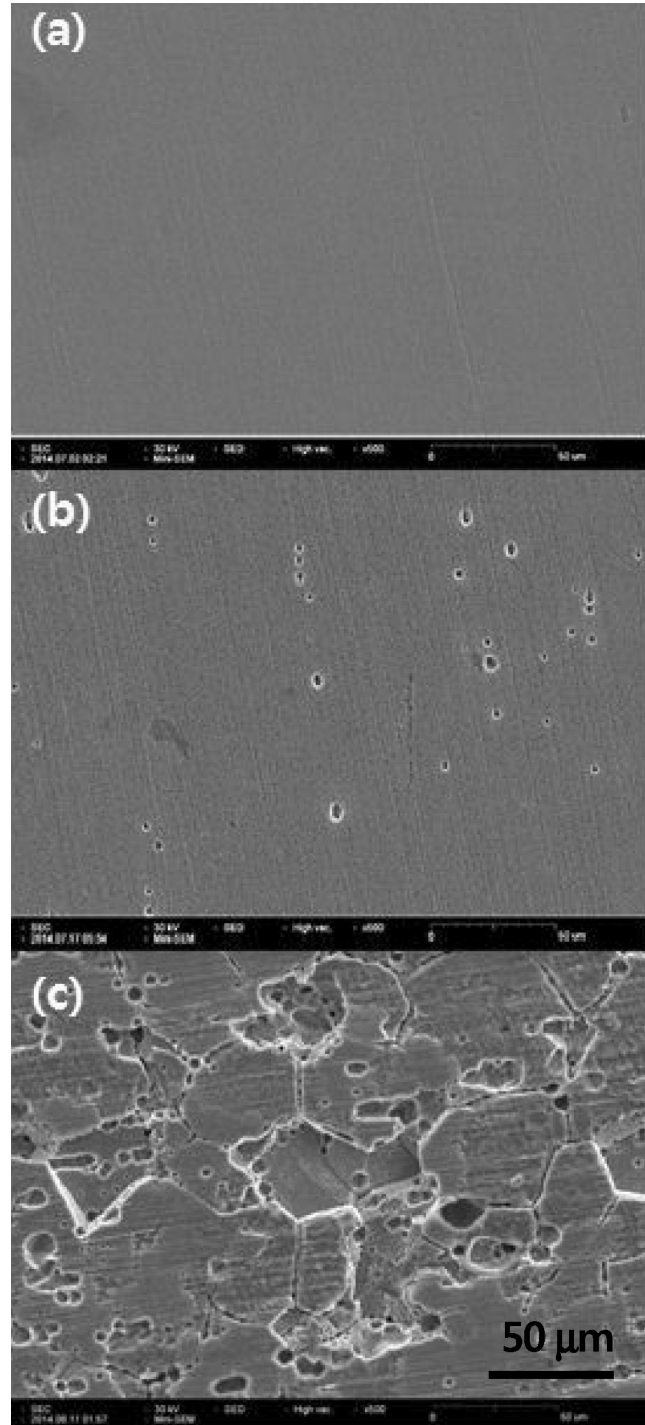


Fig. 5. SEM photographs of 304 SS after corrosion test under (a) HYBRID, (b) CITROX and (c) OA.

에 분포해 있고 이들이 서로 연결되어 30 μm 크기의 pitting

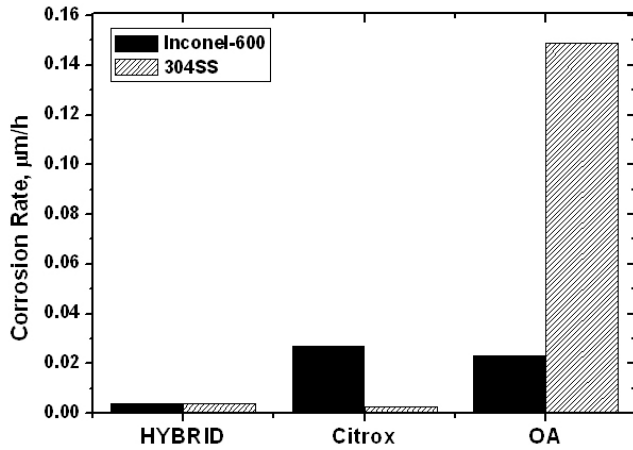


Fig. 6. Corrosion rates of Alloy 600 and 304SS after corrosion test under various decontamination conditions.

집합체를 이루기도 하였다. 또한 IGA는 좁고 깊게 형성되어 grain들이 통째로 떨어져 나오기도 하였다.

Fig. 6은 각 제염용액에서 부식시험을 수행한 후 시편을 해체하고 초음파 세척을 하여 침전물을 제거한 후 무게 감량에 의해 측정된 Alloy 600과 304 SS의 부식율을 나타낸 그래프이다. Alloy 600의 경우 HYBRID 제염제에서는 3.6×10^{-3} µm/h로써 매우 낮은 부식율을 보인 반면, CITROX나 OA 제염제의 경우는 HYBRID보다 10배 정도 큰 부식율을 보이고 있다. 반면 304 SS의 경우 HYBRID나 CITROX 제염제의 경우 매우 낮은 부식율을 보이고 있으나 OA 제염제의 경우 이들보다 약 40배 큰 부식율을 보이고 있다.

Fig. 7 (a), (b) 및 (c) 는 각각 HYBRID, CITROX 및 OA 용액에서 부식 시험한 Alloy 600시편의 표면을 관찰한 전자현미경 사진이다. HYBRID 제염제에서는 304 SS과 마찬가지로 전혀 IGA나 pitting등의 국부부식의 흔적을 찾아볼 수 없다. Fig. 7(b)는 Fig. 3(b)의 표면에 형성된 작은 pitting들을 500배로 확대하여 찍은 전자현미경 사진으로 CITROX에서 부식시험 시 형성된 pitting을 보여준다. 장축이 200 µm 단축이 100 µm정도인 얇은 pitting을 보여주는데 pitting내부에 IGA가 발생하기 시작한 것을 관찰할 수가 있다. Fig. 7(c) 는 OA 제염제에서 부식시험 한 시편의 전자현미경 사진인데 두꺼운 CRUD가 형성된 경계부분을 촬영한 것이다. 사진에서 ① ~ ④의 위치는 표면의 CRUD와 모재의 성분을 비교하기 위하여 EDX를 이용한 성분분석 위치를 나타낸다. 각 지점의 성분분석 결과는 Table 3에 나타나 있다. 모재가 드러

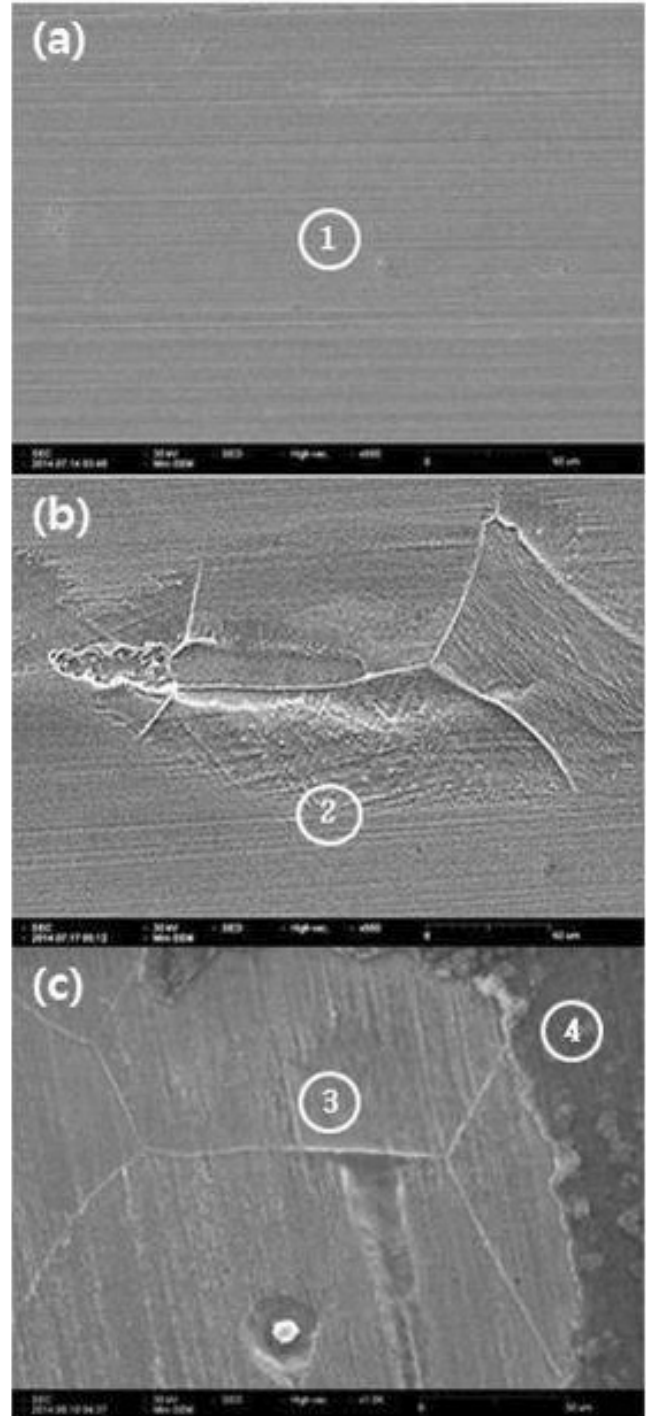


Fig. 7. SEM photographs and EDX measurements of Alloy 600 after crevice corrosion test under (a)HYBRID, (b) CITROXand (c) OA; Numbers are the points of chemical analysis by EDX(Table 3).

Table 3. Chemical composition of the corroded under various decontamination agents for Alloy 600 specimen(Analyzed point is in Fig. 7).

Decontamination Agent	Analysis Point	Element Atom.C [at. %]				
		Ni	Cr	Fe	O	C
HYBRID	1	75.49	16.58	7.93	-	-
CITROX	2	75.51	16.54	7.96	-	-
OA	3	75.02	16.79	8.19	-	-
	4	14.29	2.70	2.08	56.78	24.14

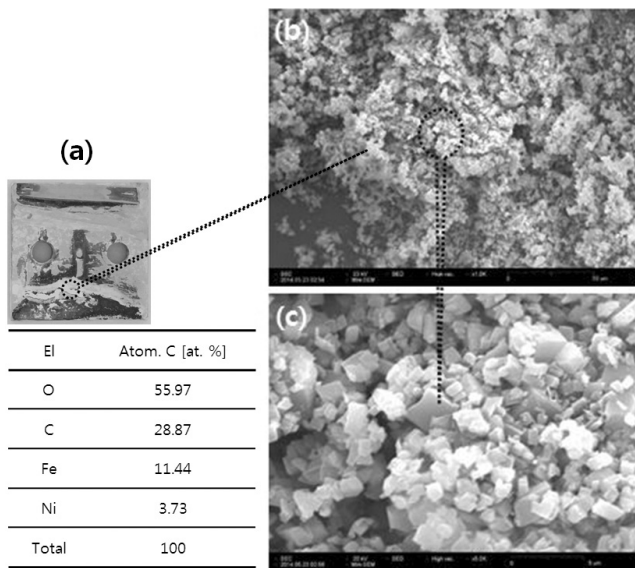


Fig. 8. SEM photographs and results of chemical analysis for the powder on Alloy 600 after crevice corrosion test under OA; (a) 1X, (b) 1000X and (c) 5000X.

난 부분인 ① ~ ③ 점의 EDX분석 결과는 모재인 Alloy 600 성분과 실험오차 범위 내에서 일치하였으나 CRUD층이 쌓여있는 ④점의 분석결과에서는 Table 3과 같이 다량의 산소와 탄소가 검출되었고 크롬 및 철 성분이 3%미만으로 감소한 것으로 보아 모재와는 전혀 다른 물질임을 알 수 있다. Giacomelli [10] 등은 옥살산 수용액 중에 탄소강이 부식될 때 FeC_2O_4 , $Fe(OH)_2$ 및 $Fe(OH)_3$ 등의 불용성 침전물이 형성되어 시편 표면에 쌓인다고 보고하였는데, 본 실험에서는 환원 분위기 이기 때문에 Fe(III) 이온의 침전물은 형성되지 않는다. 그런데 Table 3의 ④점의 분석결과에 나타난 바와 같이 철 및 크롬성분은 미량이고 니켈이 주성분이며 Ni : C : O

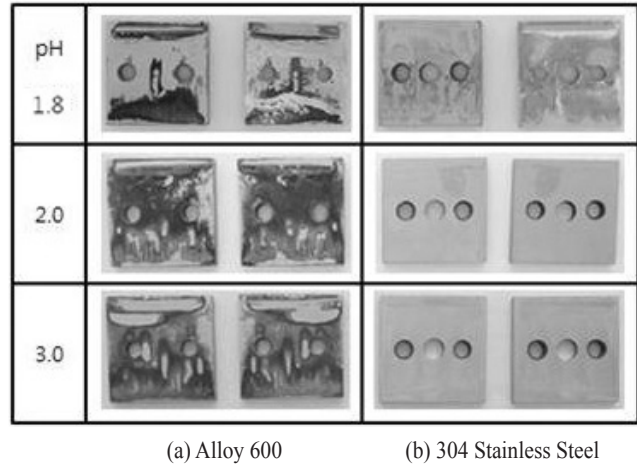


Fig. 9. Surface appearance of (a) Alloy 600 and (b) 304SS after corrosion test under OA of various pH conditions.

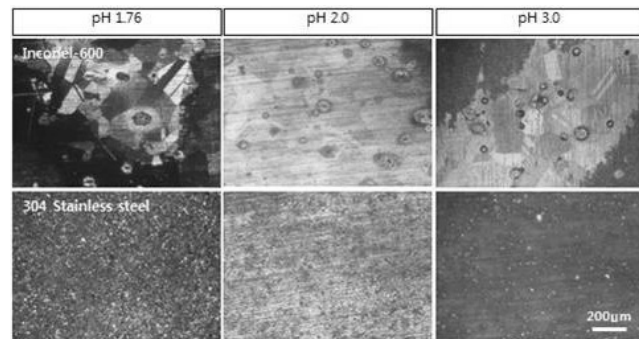


Fig. 10. Optical photographs of Alloy 600 and 304 SS after corrosion test under OA of various pH conditions.

의 화학 당량비는 1 : 2 : 4와 유사한 것으로 보아, CRUD층은 NiC_2O_4 가 주성분이며 여기에 소량의 $Ni(OH)_2$, $Fe(OH)_2$ 및 $Cr(OH)_3$ 등이 포함된 것이다.

Fig. 8(a)는 OA 제염제에서 부식시험을 수행한 후 초음파 세척하지 않은 시편의 접사사진을 보여주는데 틈 침단 근처에 노란색의 침전물들이 쌓여 있는 것을 볼 수 있다. 또한 Fig. 8(b) 및 (c) 는 이 분말을 1000배 및 5000배의 배율로 찍은 전자현미경 사진이다. 5000배의 사진에서 잘 나타나있듯이 1~4 μm 의 결정립으로 이루어져 있는 것을 볼 수 있다. 또한 이 분말들의 EDX성분 분석에서는 Ni성분이 현저히 감소하고 Fe성분이 증가하였으며, Fe : C : O의 화학 당량비가 1 : 2 : 4 와 유사하기 때문에 FeC_2O_4 가 주성분이며 소량의 NiC_2O_4 가 포함된 것으로 판단된다.

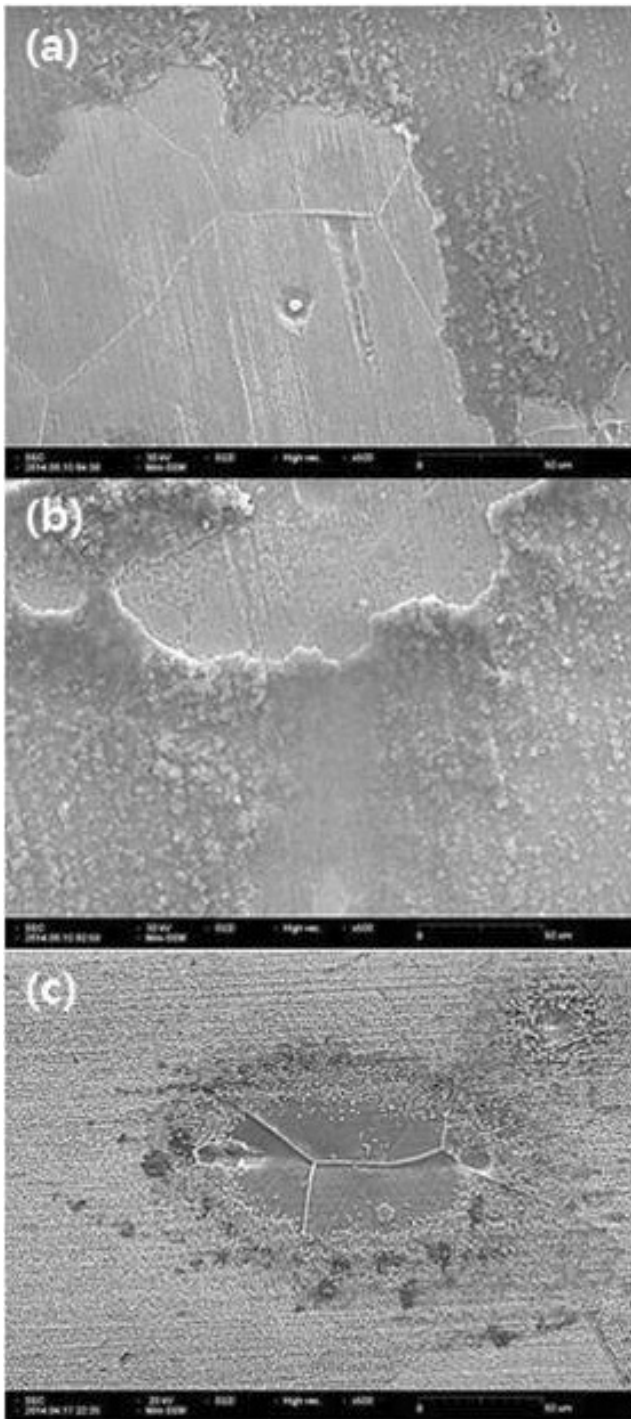


Fig. 11. SEM Photographs of Alloy 600 after corrosion test under OA solution of pH = (a) 1.8, (b) 2.0 and (c) 3.0.

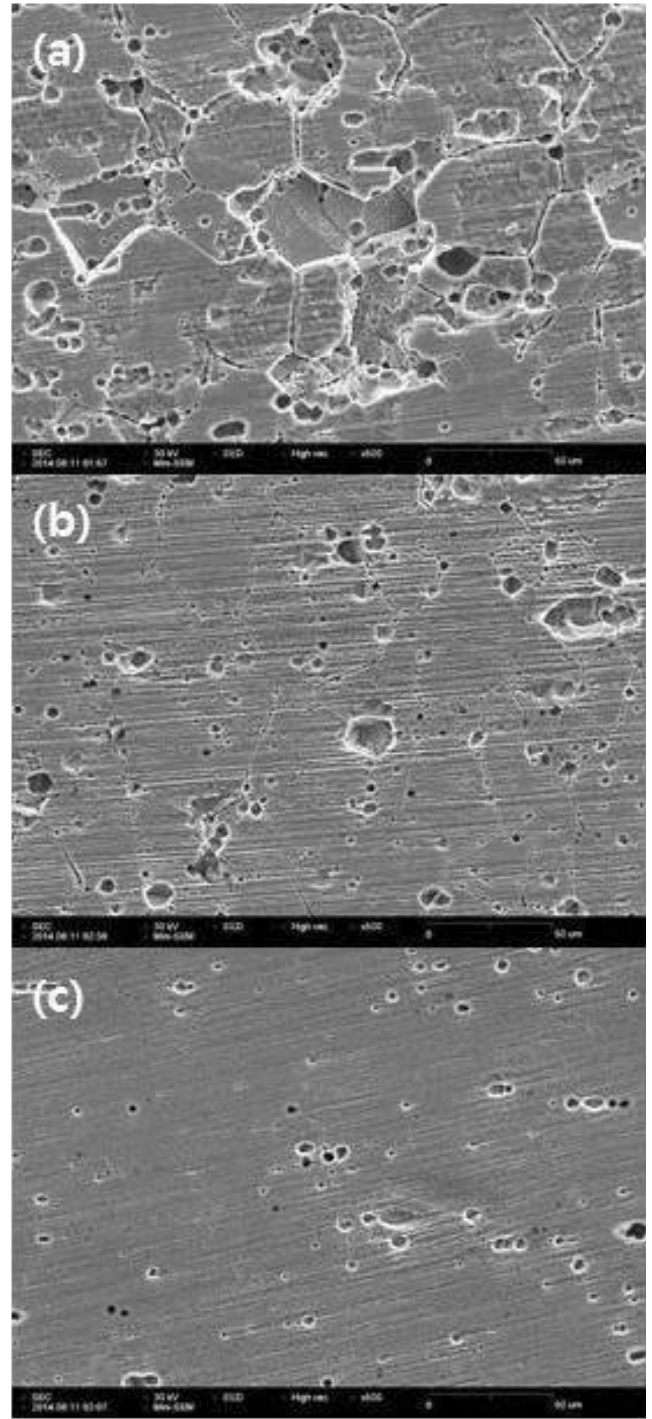


Fig. 12. SEM photographs of 304 SS after corrosion test under OA solution of pH = (a) 1.8, (b)2.0 and (c) 3.0.

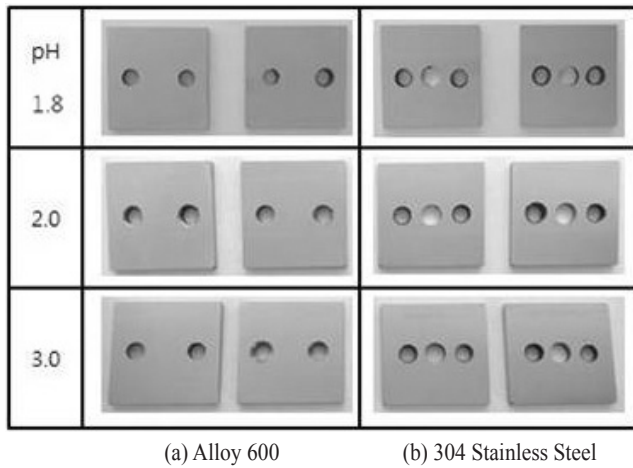


Fig. 13. Surface appearance of (a) Alloy 600 and (b) 304 SS after corrosion test under HYBRID of various pH conditions.

3.2 pH의 영향

Fig. 9는 2000 ppm의 옥살산 용액에 pH를 변화시키며 틈 부식시험 후 시편을 해체하고 촬영한 접사사진들이다. pH = 1.8의 우측시편만 초음파 세척 전의 시편이고 그 나머지 시편들은 초음파 세척 후의 표면 모습이다. 모든 시편에서 노란색 침전물이 형성되어있고 그 밑에 검정색의 CRUD층이 형성되어 있는데 pH = 1.8의 경우 틈 첨단 부분에서 두꺼운 CRUD층이 형성되어 있으나 틈이 넓은 틈 입구에서는 CRUD층이 형성되지 않았다. 반면 높은 pH에서는 전체 표면에 옅은 색의 CRUD가 형성되었으며 군데군데 섬처럼 모체가 노출된 것을 관찰할 수 있다.

Fig. 10은 좀 더 자세히 관찰하기 위하여 광학현미경을 사용하여 촬영한 사진들이다. Alloy 600의 경우 IGA와 pitting이 표면 전체에 형성되어 있는 것을 확인할 수 있으며, pitting은 pH변화에 따라 수량과 크기가 크게 변하지 않은 반면 IGA는 pH가 감소할수록 뚜렷하게 관찰되었다. 304 SS의 경우 pH = 3에서 초기의 표면의 모습이 보이지 않을 정도로 매우 심한 부식이 발생되었으며 pH가 증가할수록 표면에 형성된 부식이 감소하는 것이 관찰되었다.

Fig. 11은 Alloy 600의 부식표면 형상에 미치는 pH의 영향을 관찰한 SEM사진들이다. 시편 표면에 형성된 CRUD들과 모체가 드러난 경계부분을 촬영한 사진들으로써 모체가 드러난 부분에서 IGA와 pitting들이 형성되어 있음을 알 수 있다.

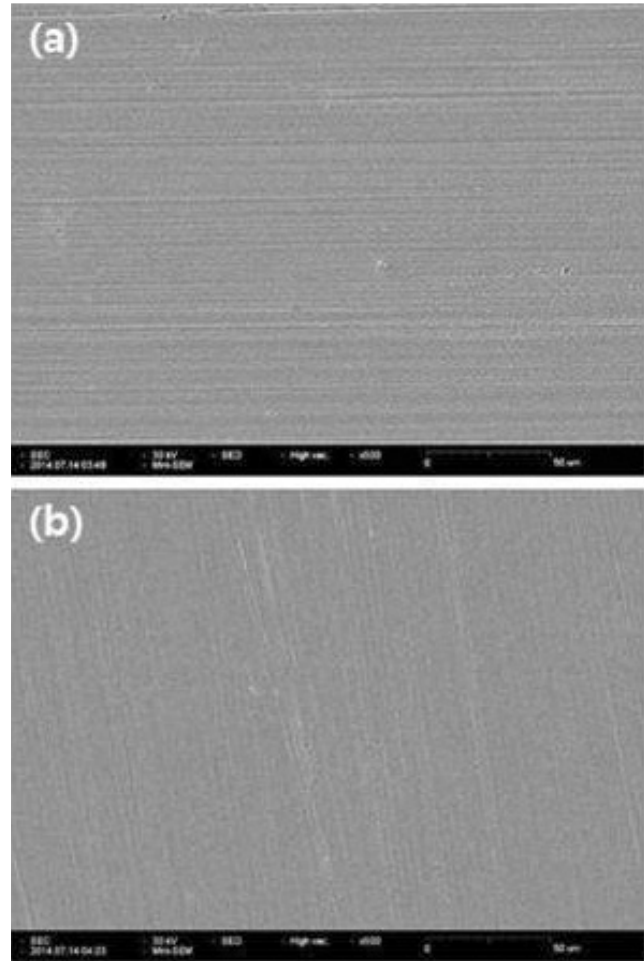


Fig. 14. SEM photographs of (a) Alloy 600 and (b) 304 SS after corrosion test under HYBRID solution of pH = 1.8.

다. 그러므로 표면의 CRUD들이 시편의 국부부식을 지연시킴을 알 수 있다.

Fig. 12는 pH가 1.8, 2.0 및 3.0인 OA용액에서 실험한 304 SS시편의 SEM사진이다. pH = 1.8에서는 표면전체에 심각한 국부부식이 발생되었다. 5~10 μm 크기의 pitting들이 시편 표면 전체에 분포해 있고 이들이 서로 연결되어 30 μm 크기의 pitting 집합체를 이루기도 하였다. 또한 IGA는 좁고 깊게 형성되어 grain들이 통째로 떨어져 나오기도 하였다. pH = 2.0에서는 주로 pitting이 관찰되었으며 10 μm이하의 다양한 크기의 pitting들이 표면 전체에 형성되어 있다. pH = 3.0에서는 5 μm이하의 작은 pitting들이 형성되어 있다. 또한 입계에서 IGA가 시작되고 있음을 알 수 있다.

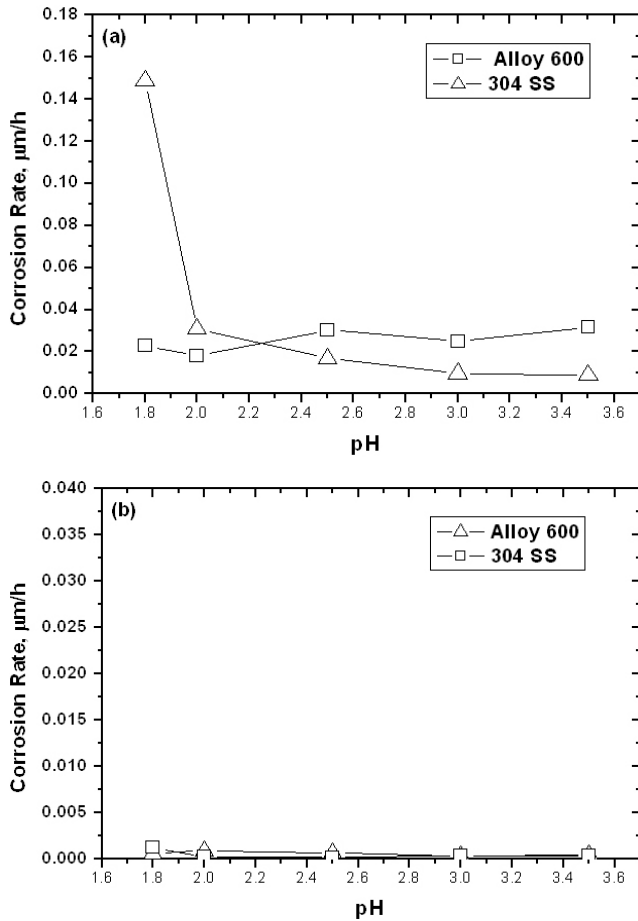


Fig. 15. Effect of pH on corrosion rate of Alloy 600 and 304 SS after corrosion test under (a) OA and (b) HYBRID solution.

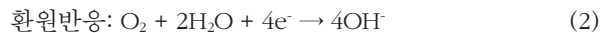
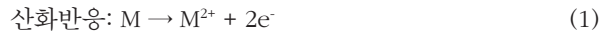
Fig. 13 및 Fig. 14는 상기와 동일한 pH영역에서 HYBRID 제염제에서 부식 시험 후 촬영한 접사사진과 SEM사진을 보여주고 있다. Alloy 600이나 304 SS 그리고 모든 pH조건에서 시편표면이 깨끗한 것을 관찰할 수 있다. 특히 pH가 가장 낮은 1.8인 경우의 SEM사진에서도 OA 제염제에서 시험한 시편에서 관찰되었던 CRUD들도 전혀 관찰되지 않았고 국부부식도 관찰되지 않았다.

Fig. 15에서는 OA와 HYBRID 제염제에서 틈 부식실험 후 해체한 시편을 초음파 세척을 하여 표면의 침전물을 제거한 후에 무게 감량에 의해 측정된 Alloy 600과 304 SS의 부식율을 나타낸 그래프이다. OA 제염제에서 부식 실험한 경우 Alloy 600의 부식율은 실험한 pH 영역 내에서 모두 0.05 μm/h 이하의 값을 나타내었다. 이에 반해 304 SS의 부식율

은 pH = 2.0을 중심으로 급격한 변화를 나타내었다. 즉 pH = 1.8에서의 부식율은 pH = 2.0 이상의 부식율에 비해 6 ~ 20 배의 큰 부식율을 나타내었다. HYBRID 제염제에서 부식 실험한 경우에는 Alloy 600과 304 SS 모두에서 pH가 낮아져도 부식율의 변화가 거의 나타나지 않았으며 모든 경우에서 0.0013 μm/h 미만의 낮은 값을 유지하였다. 즉 동일한 pH일 경우 OA 제염제에서의 부식율은 HYBRID 제염제에서의 부식율의 5 ~ 50배 이상 큰 값을 나타내고 있다. 일반적으로 철의 경우 pH = 3 이하에서 수소발생에 의한 급격한 가속부식이 보고되고 있다[11]. 304 SS의 경우 철이 70%정도 포함되었기 때문에 OA 제염제에서의 부식거동은 이와 유사한 거동을 보이고 있으며, 약 28%의 니켈과 크롬이 포함되어 내식성이 증가되어 pH = 2이하로 가속부식이 이동된 것으로 보인다. 반면 Alloy 600의 경우 철의 함량이 10%미만이고 니켈 및 크롬의 함량이 90%이상이기 때문에 pH = 1.8에서도 가속부식이 발생되지 않는 것으로 판단된다. HYBRID 제염제에서는 틈에서 제염제가 농축이 되어도 부식이 발생하지 않았으며 CRUD도 전혀 형성되지 않았다. 이는 HYBRID 제염제의 주 성분인 hydrazine이 환원제로써 산화막 내의 Fe³⁺ 이온을 용해성인 Fe²⁺ 이온으로 환원시키는 기구에 의해 제염되기 때문에 금속을 산화시켜 부식시키는 반응이 일어날 수 없기 때문이다. 이와 같은 이유로 OA 제염제에서의 부식율은 HYBRID 제염제에서의 부식율의 5~50배 이상을 나타내는 것으로 판단된다.

3.3 CRUD 및 oxalate 형성 고찰

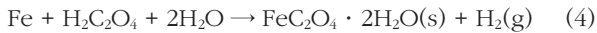
틈에서 부식이 발생하게 되면 초기에는 틈에서 다음과 같은 산화반응과 환원반응이 균일하게 일어나게 된다[12].



틈은 용적이 작고 용액의 유동이 억제되어 정체되어 있기 때문에 시간이 지남에 따라 틈 내부의 산소 농도는 고갈된다. 이 때문에 산화반응만 활발하게 되어 양이온이 증가하게 되는데 전기적 중성을 유지하기 위해서 틈 외부의 음이온이 틈 내로 유입된다. 이러한 이온의 농도 차로 인한 부식이 발생하게 된다. 이러한 방식으로 틈에서 부식이 발생할 때 부

식의 가속화가 발생하게 된다.

본 실험 영역에서 산화반응은 Alloy 600이나 304 SS의 주 성분인 철이나 니켈이 Fe^{2+} 혹은 Ni^{2+} 이온으로 용해되는 반응이 된다. 그러나 OA 제염제의 경우에는 철이나 니켈이 옥살산과 다음과 같은 반응을 통해서 oxalate가 형성이 된다[13].



상기의 (3) ~ (4)식들은 옥살산의 해리도와 iron oxalate 및 nickel oxalate의 용해도와 연관되어 진행된다. 옥살산의 1, 2차 해리상수는 각각 $K_{a1} = 10^{-1.25}$ 및 $K_{a2} = 10^{-4.14}$ 이다[14]. 또한 iron oxalate 및 nickel oxalate의 용해도는 각각 $K_{Fe} = 2.1 \times 10^{-7}$ [13] 및 $K_{Ni} = 2.24 \times 10^{-10}$ [15]이다. 이 상수들로부터 실험 영역인 pH = 1.8 ~ 3.5 에서의 금속 이온 농도와 oxalate 농도 분포를 계산해보면 전체 용해된 철 이온 중에서 98% 이상이 iron oxalate로 존재하며 니켈이온은 99%이상이 nickel oxalate로 존재하는 것으로 계산된다. 여기서 해리도 및 용해도가 95°C에서의 값은 보고된 바 없어 25°C의 값을 사용했으나 계산 결과에 의하면 95°C에서도 부식된 금속이온들이 대부분 oxalate를 형성함을 알 수 있다. 더욱이 틈 내에서는 제염제 및 부식산화물이 농축되기 때문에 oxalate 형성 가능성은 훨씬 증가하게 된다. Fig. 7의 CRUD성분을 분석한 Table 3의 결과를 보면 철 및 크롬성분 보다는 니켈성분이 많으며 이들로부터 nickel oxalate가 주성분이며 소량의 ferrite 나 chromate가 존재함을 유추할 수가 있다. 반면 Fig. 8에 나타난 바와 같이 CRUD 외층의 노란색 분말은 철이 주성분으로써 노란색의 iron oxalate임을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 Alloy 600이 니켈이 다량 함유된 합금이며 nickel oxalate와 iron oxalate의 용해도 차이에 기인한 것으로 판단된다.

3.4 HYBRID 제염제의 부식 및 제염성능

상기 절에서 나타난 바와 같이 옥살산이 포함된 제염제의 경우 틈에서 pitting 및 IGA가 발생되었다. 반면 HYBRID 제염제의 경우 Fig. 14에 나타난 바와 같이 전혀 국부부식이 발생되지 않았다. 일반 부식율에 있어서도 Fig. 15에 나타난 바와 같이 옥살산 제염제에 비해서 1/5 ~ 1/50으로 낮은 부식율을 보였다. 즉 옥살산이 포함된 제염제에서는 원전 일차

계통 구조재료의 국부부식 유발 가능성이 커서 제염 시 산화막 용해 후 모재가 제염제에 노출되는 시간을 최소화 할 필요가 있다. 또한 틈과 유사한 용액 정체구간에서 재료의 부식에 특히 유의해야 한다. 반면에 HYBRID 제염제의 경우 가혹한 부식 환경인 틈부식 시편에서도 국부부식이 전혀 발생되지 않았으며 부식율도 옥살산 제염제의 1/5 ~ 1/50으로써 산화막 용해 후 제염제에 모재가 노출되어도 안전하므로 제염 공정제어에 매우 유리한 이점이 있다.

방사성 물질이 포함된 산화막을 용해시켜 제거함으로써 표면선량율을 낮추는 것이 제염의 주된 목적이기 때문에 crevice 제염에서도 CRUD가 쌓이지 않고 깨끗이 제거되어야 양호한 제염성능을 얻을 수 있다. 그런데 OA 용액에서는 틈 내에 상기 절에서 논의된 것과 같이 nickel-oxalate나 iron-oxalate등의 CRUD가 형성되어 쌓이기 때문에 제염시 방사성 물질이 완전히 제거되지 않고 CRUD 내에 쌓일 수 있다. 반면에 HYBRID 제염제의 경우 틈 내에서도 CRUD가 형성되지 않기 때문에 모재 손상 없이 양호한 제염효과를 얻을 수 있을 것이다.

4. 결론

가속부식이 발생하기 쉬운 틈 부식시편을 이용한 HYBRID, CITROX 및 OA 제염조건에서 부식시험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 틈부식 시험은 제염조건에서 가속부식이 유발될 수 있기 때문에 단시간에 제염에 의한 재료 건전성 시험을 효과적으로 수행할 수 있었다.
- 옥살산이 포함된 제염제에서는 원전 일차계통 구조재료의 국부부식 유발 가능성이 커서 제염 시 산화막 용해 후 모재가 제염제에 노출되는 시간을 최소화 할 필요가 있다. 또한 crevice 내에 CRUD가 침적되는 현상이 있으므로 틈과 유사한 용액 정체구간에서 재료의 부식 및 제염에 특히 유의해야 한다.
- HYBRID 제염제의 경우 가혹한 부식 환경인 틈부식 시편에서도 국부부식이 전혀 발생되지 않았으며 부식율도 옥살산 제염제의 1/5 ~ 1/50으로써 산화막 용해 후 제염제에 모재가 노출되어도 안전하므로 제염공정제

어에 매우 유리한 이점이 있다.

감사의 글

이 논문은 2014년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임. (원자력연구개발사업, No. 2012M2A8A5025655)

REFERENCES

- [1] C.J. Wood, "A Review of the Application of Chemical Decontamination Technology in the United States", *Progress in Nuclear Energy*, 23(1), pp. 35-80 (1990).
- [2] D. Bradbury, "Review of Decontamination Technology Development 1977-2000", *Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems* 8, BNES, pp. 173-178 (2000).
- [3] R. Riess, S. Odar, and J. Kysela, "Decontamination and Steam Generator Chemical Cleaning", pp. 2 - 13, *Advanced Nuclear Technology International*, Green Print, Sweden (2009).
- [4] J. Y. Jung, S. Y. Park, H. J. Won, W. K. Choi, J. K. Moon, and S. J. Park, "The Evaluation of Crevice Corrosion of Inconel-600 and 304 Stainless Steel in Reductive Decontamination Solutions", *Transactions of the Korean Nuclear Society Spring Meeting*, P03D06 (2014).
- [5] H. J. Won, W. S. Lee, C. H. Jung, S. Y. Park, W. K. Choi, and J. K. Moon, "A Feasibility Study on the Decontamination of Type 304 Stainless Steel by N₂H₄ Base Solution", *Asian Journal of Chemistry*, 26(5), pp. 1327-1330 (2014).
- [6] S. Sharland, "A Review of the Theoretical Modeling of Crevice and Pitting Corrosion" *Corrosion Science*, 27, pp. 289 - 323 (1987).
- [7] ASTM, "Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Used of Ferric Chloride Solution", ASTM G 48-11(2011).
- [8] X. Shan and J.H. Payer, "Effect of Polymer and Ceramic Crevice Formers on the Crevice Corrosion of Ni-Cr-Mo Alloy 22" *Corrosion*, 66(10), p.105005, 1-14 (2010).
- [9] J.P. Michalko, P.J. Bonnici, and J.L. Smee, *Compilation of Corrosion Data on CAN-DECON, Volume1: General, Galvanic, Crevice, and Pitting Corrosion Data From CANDU and BWR Tests*, London Nuclear Ltd. Report, pp. 4-7, EPRI NP-4222 (1985).
- [10] C. Giacomelli, F.C. Giacomelli, F.A.A. Baptista, and A. Spinelli, *The Effect of Oxalic Acid on the Corrosion of Carbon Steel*, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 51(2), p.105 (2004).
- [11] U.S. Department of Energy, "DOE FUNDAMENTALS HANDBOOK", DOE-HDBK-1015/1-93 (1993).
- [12] R. Navid, A.S. Seyed, and A. Ramazan, "Crevice Corrosion Theory, Mechanisms and Prevention Methods", *Proceedings of the 3rd Annual GRASP Symposium*, p. 215 (2007).
- [13] E.B. Borghi, S.P. Ali, P.J. Morando, and M.A. Blesa, "Cleaning of Stainless Steel Surfaces and Oxide Dissolution by Malonic and Oxalic acids", *Journal of Nuclear Materials*, 229, pp.115-123 (1996).
- [14] J. Bjerrum, "Stability Constants", *Chemical Society*, London (1958).
- [15] OECD NEA, "Chemical Thermodynamics of Compounds and Complexes of U, Np, Pu, Am, Tc, Se, Ni and Zr with Selected Organic Ligands", Vol. 6. p. 192 (2005).