

고온화학세정환경에서 20 % EDTA 용액이 결함 전열관 (Alloy600)에 미치는 영향

권혁철[†]한국수력원자력(주) 중앙연구원, 대전광역시 유성구 유성대로 1312번길 70
(2016년 1월 22일 접수, 2016년 3월 26일 수정, 2016년 4월 12일 채택)

Effect of 20 % EDTA Aqueous Solution on Defective Tubes (Alloy600) in High Temperature Chemical Cleaning Environments

Hyuk-chul Kwon[†]KHNP-CRI, 70, 1312 Beon-gil Yuseong-daero, Yuseong-gu, Daejeon, 34101 KOREA
(Received January 22, 2016; Revised March 16, 2016; Accepted April 12, 2016)

The transport and deposition of corrosion products in pressurized water nuclear reactor (PWR) steam generators have led to corrosion (SCC, denting etc.) problems. Lancing, mechanical cleaning and chemical cleaning have been used to reduce these problems. The methods of lancing and mechanical cleaning have limitations in removing corrosion products due to the structure of steam generator tubes. But high temperature chemical cleaning (HTCC) with EDTA is the most effective method to remove corrosion products regardless of the structure. However, EDTA in chemical cleaning aqueous solution and chemical cleaning environments affects the integrity of materials used in steam generators. The nuclear power plants have to perform the pre-test (also called as qualification test (QT)) that confirms the effect on the integrity of materials after HTCC. This is one of the series studies that assess the effect, and this study determines the effects of 20 % EDTA aqueous solution on defective tubes in high temperature chemical cleaning environments. The depth and magnitude of defects in steam generator (SG) tubes were measured by eddy current test (ECT) signals. Surface analysis and magnitude of defects were performed by using SEM/EDS. Corrosion rate was assessed by weight loss of specimens. The ECT signals (potential and depth %) of defective tubes increased marginally. But the lengths of defects, oxides on the surface and weights of specimens did not change. The average corrosion rate of standard corrosion specimens was negligible. But the surfaces on specimens showed traces of etching. The depth of etching showed a range on the nanometer. After comprehensive evaluation of all the results, it is concluded that 20 % EDTA aqueous solution in high temperature chemical cleaning environments does not have a negative effect on defective tubes.

Keywords : steam generator, high temperature chemical cleaning, EDTA, defective tubes, qualification test, ECT

1. 서 론

원전 운전 중, 2차계통 재료 부식으로 인해 생성된 산화물과 계통수 불순물은 급수를 통해 증기발생기로 유입·침적된다. 침적된 부식생성물 (이하 슬러지)은 불순물이 농축될 수 있는 환경을 제공할 뿐만 아니라 전열관 응력부식균열 (stress corrosion cracking: SCC), 덴팅 (denting) 등과 같은 문제를 일으킨다¹⁾. 뿐만 아니라 열 효율을 감소시키고

유로 틈새를 막음으로써 수위 불안정 현상도 유발한다. 이와 같은 문제를 해결하기 위해 원전에서는 주기적으로 관판 상부 랜싱 (lancing), 관다발 상부 기계적인 세척, 관다발 화학세정을 수행하고 있다. 랜싱이나 기계적인 세척은 증기발생기의 전열관이 간섭하기 때문에 그 제거 효과가 제한적이다. 하지만 화학세정은 증기발생기 구조에 관계없이 효과적으로 슬러지를 제거할 수 있는 방법으로 국내에서는 총 20건 이상 화학세정을 수행하고 있다.

현재까지 국내 원전에 적용된 화학세정 방법에는 저온화학세정과 고온화학세정이 있다. 저온화학세정은 세정용액 끓는점 이

[†] Corresponding author: chul0251@khnp.co.kr

Table 1. Chemical compositions of Alloy600 (HTMA)

Elements	C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Ti	Al	Co	Cu	Fe
wt%	0.024	0.23	0.13	0.005	<0.001	74.9	15.37	0.28	0.2	0.016	0.009	8.84

하로 보통 83 ~ 87 °C에서 세정약품인 ethylenediaminetetraacetic Acid (EDTA) 농도를 1.0 ~ 1.5 %로 희석하여 이용한다. 세정공정은 먼저 1차 세정약품을 증기발생기에 주입하고, 주기적으로 철 (Fe) 농도를 분석하여 철의 농도 변화가 없으면 2차 세정약품을 주입하여 약품 농도 1.0 ~ 1.5 %로 조절한다. 저온화학세정의 목적은 증기발생기 전열관과 전열관을 지지하고 있는 관지지판의 틈새에 침적된 슬러지를 제거함으로써 유로를 원활하게 하여 수위불안정을 해소하기 위함이다. 반면 고온화학세정은 세정 온도 93 ~ 121 °C에서 EDTA 20 %, 방식제 1.5 %, 하이드라진 (N₂H₄) 1.0 %를 혼합하여 세정약품으로 이용한다. 고온화학세정은 주로 증기발생기 내부 관지지판 틈새 슬러지를 제거하여 응력부식균열 및 덴팅 (denting)을 최소화하기 위해 수행된다.

증기발생기는 크게 튜브, 외통, 급수 유로와 튜브를 지지할 수 있는 슈라우드 (shroud)로 구성되어 있다. 따라서, 증기발생기 구성 재료 중 가장 넓은 면적을 차지하고 있는 재료는 튜브 재질인 alloy600과 외통, 슈라우드 재질인 탄소강 (SA508)이며 일부분은 저합금강과 스테인리스강을 이용하고 있다.

저온화학세정은 약품농도와 온도가 낮을 뿐만 아니라 세정시간도 고온화학세정에 비해 상대적으로 짧기 때문에 세정으로 인한 재료 부식은 거의 없다 (< 1 mils). 반면, 고온화학세정은 약품농도와 온도가 높을 뿐만 아니라 세정시간도 길기 때문에 세정 동안에 재료 부식속도가 저온화학세정에 비해 상대적으로 높다. 이에 원전에서는 고온화학세정 수행 시, 재료 건전성에 영향을 미치지 않는 범위에서 재료 허용 부식속도를 정하고 사전에 허용치 이내인지를 확인하고 있다(이하 검증시험).

본 연구에서는 재료 건전성 평가의 일환으로 고온화학세정 환경에서 20 % EDTA 용액이 결함을 가지고 있는 증기발생기 전열관에 미치는 영향에 대해 평가를 수행하였다. EDTA는 증기발생기 내부 슬러지와 반응하지만 세정동안에 일부 EDTA는 증기발생기 구성 재료 (탄소강)와 반응을 한다. 따라서, 이에 대한 건전성 평가가 필요하다. 평가방법으로 eddy current test (ECT) 신호분석, 결함길이 변화, 산화막의 화학적 성분 변화, 무게감량을 이용한 부식속도 등을 이용하였다.

2. 실험방법

2.1 시편 재료 및 종류

실험에 사용한 시편 재료는 alloy600 (HTMA)으로 화학 성분은 Table 1에 나타내었으며, 평가를 위한 시편의 종류는 4종으로 인위적으로 결함을 생성시킨 전열관 시편 8개, 결함길이 측정용 시편 2개, 표면 산화물 분석용 시편 1개, 부식속도 측정용 시편 2개를 제작하였다.

2.2 시편 제작

2.2.1 결함시편

Fig. 1은 본 실험을 위해 인위적으로 결함을 생성시킨 전열관이다. 인위적으로 결함을 생성시키기 위한 방법과 같다. alloy600 (HTMA) 튜브를 길이 200 mm로 절단한 후, 600 °C에서 30시간동안 예민화 열처리를 하였다. 열처리한 전열관은 외면에 축균열을 생성시키기 위해 길이 5 mm, 폭 0.5 mm의 슬릿 (slit)을 중앙부위에 부착시킨 후 1 M Na₂S₄O₆ 용액에 노출 시켰다. 산용액에 노출시킨 상태에서 내부에서 외부로 압력 14 MPa를 가하였다²⁾. 이러한 환경에 노출된 전열관 시편은 시간이 흐르면 기포가 보이기 시작한다. 기포가 보이면 결함이 생성된 것으로 판단하고 압력을 가하는 것을 멈추었다. 결함이 생성된 것으로 확인한 전열관은 다시, 720 °C에서 12시간 열처리를 하였다³⁾.



Fig. 1. Defect tubes for ECT signals analysis.

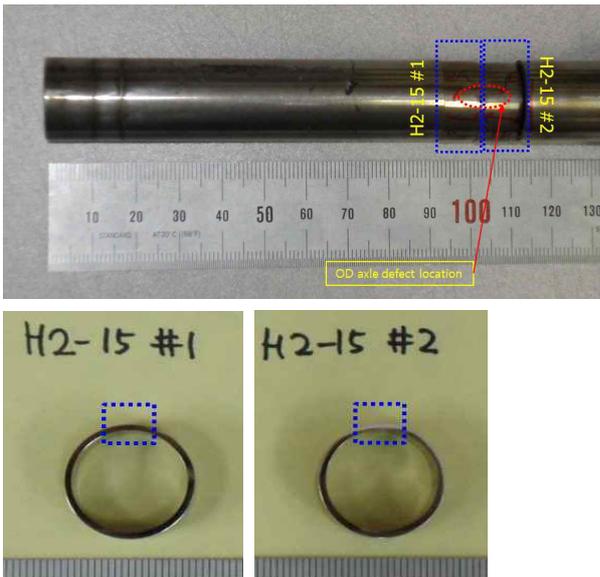


Fig. 2. Specimens for defective length measurement.

2.2.2 결합 길이 측정용 시편

Fig. 2는 결합길이 측정을 위해 제작한 시편이다. 결합이 있는 전열관을 중심으로 절단한 후, 절단면을 중심으로 1 μm 다이아몬드 써스펜션 (suspension)을 이용하여 연마하였다. 연마한 시편은 결합이 발생할 것으로 예상된 부위를 중심으로 전자현미경 (JEOL, JSM-6460)을 이용하여 결합을 찾았다. 만약 결합이 보이지 않을 시에는 위와 같은 절차를 반복하였다.

2.2.3 표면 산화막 분석용 시편

EDTA 용액이 전열관 표면 산화막에 미치는 영향평가를 위해 Fig. 3 같이 시편을 제작하였다. 제작한 시편은 표면에 인위적으로 산화막을 생성시켰다. 생성 방법은 원전 증기발생기 운전 환경과 유사하게 한 후, 720 $^{\circ}\text{C}$ 12시간동안 열처리하여 인위적으로 생성시켰다. 산화피막이 생성된 전열관은 길이 10 mm로 절단하여 산화막 분석용 시편으로 사용하였다. 절단한 시편은 절단과정에서 부착될 수 있는 불순물을 제거하기 위해 아세톤에 침지시켜 5분간 초음파 세척을



Fig. 3. The specimen for oxide analysis of the surface.

추가적으로 수행하였다.

2.2.4 무게 감량 측정용

무게 감량 측정용 표준시편은 두께 1.0 mm \times 폭 30.0 mm \times 길이 13 mm로 제작하였으며, 총 2개를 이용하였다 (Fig. 4). 제작한 시편은 표면이 균일하게 부식되도록 다이아몬드 서스펜션 1 μm 까지 연마한 후, 여분의 불순물을 제거하기 위해 아세톤에 침지시켜 초음파로 5분간 세척하였다. 세척한 시편은 실험 전에 표면적과 무게를 측정하였다.

2.3 고온화학세정 공정 모사 장치

고온화학세정공정은 관관상단 틈새세정단계, 철 제거 단계, 관지지판 틈새 세정단계로 진행되며 온도는 각 단계마다 다르지만 보통 93 ~ 121 $^{\circ}\text{C}$ 에서 세정이 이뤄진다. 또한 관관상단 틈새 세정단계와 관지지판 틈새 세정단계에서는 Venting을 주기적으로 수행한다. 총 시험시간은 150시간 이상이다. 이와 같은 공정을 모사하기 위해 Fig. 5와 같이 qualification test (QT) 설비를 제작하여 이용하였다. 검증 시험설비는 약품혼합탱크, 약품주입펌프, Autoclave, 온도 제어장치로 구성되어 있으며, Autoclave는 2중 강화유리로 제작하여 내부 시편의 상태변화를 볼 수 있도록 설계하였다. 이외에도 실험 동안에 발생할 수 있는 급격한 부식속도의 증가와 같은 과도상태 예방하기 위해 부식속도를 실시간으로 측정할 수 있는 감시장치 (corrosion monitoring system : CMS)를 설치하였다.

2.4 평가 방법

2.4.1 결합시편 신호취득

결합을 인위적으로 생성시킨 전열관들은 실험 전에 ECT 신호를 취득하였다. 취득한 신호는 표준결합시편 신호의 상대값으로 전위 (V)와 %로 나타난다. 즉, 폭 0.127 mm, 길이 9.53 mm로 균일한 관통결합을 갖는 표준결합시편을 ECT로 신호를 취득하면 전위 20 V, 100 %로 나타난다. 하지만, 인위적으로 생성시킨 결합은 폭, 길이, 관통형상이 틀리기 때문에 전열관마다 다른 ECT 신호를 갖게 되며, 이 신호는 표준결합시편 신호 대비 측정값이 되는 것이다.



Fig. 4. Standard specimens for calculation of corrosion rate.

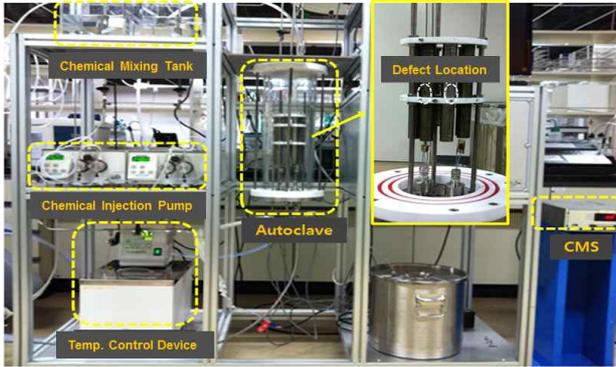


Fig. 5. The system for simulation of the high temperature chemical cleaning process.

검사기법은 motorized rotating pancake coil (MRPC) 기법으로 탐촉자 몸체에 120도 간격으로 장착된 다중코일 (3 coils)이 전열관 내면을 접촉하여 전 원주방향을 회전하면서 스캔하는 기법이다. 신호수집을 위해 균열가공 교정시편을 시작으로 8개 결함시편을 순서대로 일렬로 정렬한 후 MRPC 탐촉자를 이용하여 결함부위의 신호를 취득하였으며, 검증실험 이후에 동일한 방법을 수행하여 신호를 취득·분석하였다.

2.4.2 결함길이 측정 및 표면 산화물 분석

결함길이 측정과 표면 산화물 분석을 위해 SEM/EDS 장비를 이용하였다. 실험 전에 시편의 주 결함을 중심으로 관찰된 결함 길이를 모두 측정하였으며, 표면에 생성된 산화막의 정확한 평가를 위해 8 ~ 9곳을 임의로 선정하여 화학성분을 분석하였다. 검증실험 이후에도 동일한 방법으로 분석을 수행하였다.

2.3.3 무게 감량 이용 부식속도 측정

세척한 시편은 실험 전에 가로, 세로, 두께, 무게를 각각 3번씩 측정하였으며, 부식속도는 다음의 식(1)을 이용하여 계산하였다.

$$\delta = \frac{1000 \times \Delta m}{2.54^3 \times \sigma \times SA} \quad (1)$$

여기에서, δ 는 부식속도 (mils)를 나타내고, Δm 은 실험 전, 후 시편의 무게차 (g), σ 는 니켈합금 밀도 (일반적으로 니켈합금의 밀도는 0.31 lb/in³), SA는 표면적 (in²)을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1 ECT 신호 분석 결과

Table 2는 결함 시편들의 실험 전, 후 측정된 ECT 신호 (전압; V, 결함관통깊이; %) 값을 보여주고 있다. 실험 후 결함 전열관의 측정된 전위를 보면 평균 0.05 V가 증가하였

Table 2. Results of ECT signal analysis experimental

Specimen No.	Before (ECT voltage/defect depth %)	After (ECT voltage/defect depth %)	Change rate
1	0.70 V / 50 %	0.73 V / 51 %	+ 0.03 V / + 1 %
2	NDD	NDD	-
3	0.58 V / 47 %	0.60 V / 47 %	+ 0.02 V / + 0 %
4	2.71 V / 74 %	2.76 V / 74 %	+ 0.05 V / + 0 %
5	1.04 V / 58 %	1.16 V / 61 %	+ 0.12 V / + 3 %
6	1.32 V / 63 %	1.33 V / 63 %	+ 0.01 V / + 0 %
7	1.42 V / 65 %	1.53 V / 66 %	+ 0.11 V / + 1 %
8	0.99 V / 57 %	1.03 V / 58 %	+ 0.04 V / + 1 %
Average			+ 0.05 V / 0.86 %

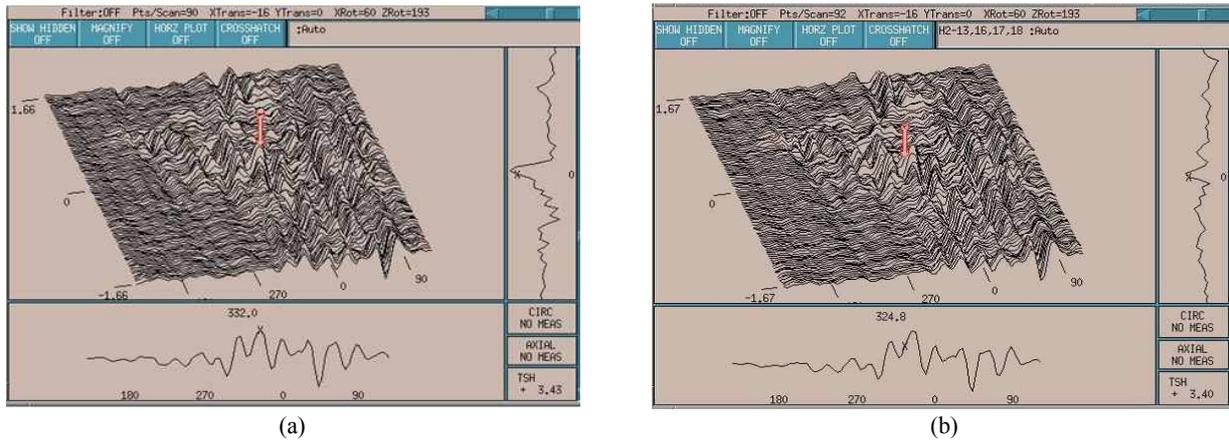


Fig. 6. Results of ECT signal analysis for specimen (#2); (a) before test, (b) after test.

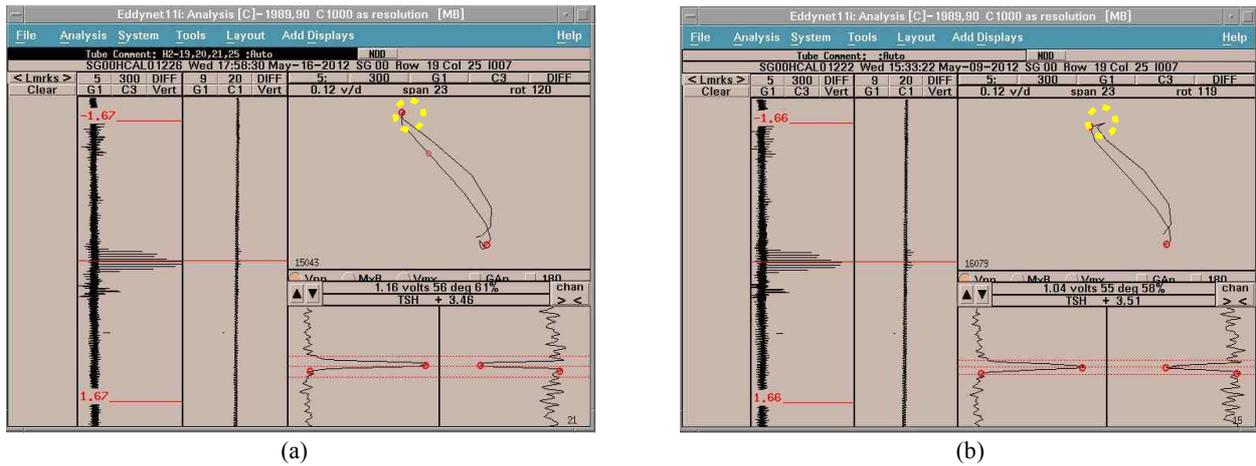


Fig. 7. ECT signal analysis for specimen (#3); (a) before test, (b) after test.

고 결함깊이도 평균 0.86 % 증가하였다. 이와 같은 경향으로 결함이 커지거나 결함깊이가 증가하였다고 판단하기 어려웠다. 왜냐하면 측정된 값이 오차범위 이내이기 때문이다. 따라서, EDTA 용액은 고온화학세정 환경에서 결함을 가지고 있는 전열관 건전성에 미치는 영향은 없는 것으로 판단된다.

시편 #2의 경우 실험 전, 후 신호 취득이 불가능하였는데 이와 같은 원인은 인위적으로 결함을 생성시키는 과정에서 생성된 부식생성물이 원인인 것으로 보인다. 비록 동일한 재료이지만 인위적으로 생성시킨 결함은 전열관마다 크기, 깊이, 형상이 다르다. 따라서, 결함이 생성되었다 할지라도 시편 #2와 같이 결함의 크기가 수 μm 이하로 작으면 후 열처리시 생성된 부식생성물로 인해 막히게 된다. 부식생성물로 인해 막히게 된 결함 부위는 고온화학 세정 동안에도 EDTA 용액이 침투하지 못하게 되므로 실험 후에도 ECT 신호분석이 안 되는 것으로 판단된다. 이와 같은 판단근거는 Fig. 6의 신호 분석결과로 확인이 가능하다. 시편 #2의 (a)는 실험 전 결함 부위에 부식생성물이 생성됨으로써

ECT 신호에 노이즈가 많아 결함에 대한 신호를 취득할 수 없었으며 실험 후에도 EDTA 용액과 반응하지 않아 비슷한 경향을 보였다.

후 열처리시 부식생성물이 생성된다는 근거는 Fig. 7을 보면 알 수 있다. 결함을 보여주는 그래프를 보면 실험 전, 후 결함의 모양은 변화가 없지만 상단 꺾임 신호만 사라진 것을 확인할 수 있다. 상단 꺾임 신호는 결함 주위에 생성된 부식생성물로 인한 노이즈인 것으로 보이며, 실험 후 이와 같은 이유는 결함 주위에 생성된 부식생성물이 용해됨으로써 제거되었기 때문인 것으로 보인다.

3.2 결함길이 측정 결과

Table 3은 실험 전, 후 측정된 결함길이 결과를 보여주고 있다. 실험 전에 시편 (a)에 관찰된 균열은 8개였고 가장 긴 균열은 0.626 mm, 짧은 균열은 0.199 mm로 측정되었다. 시편 (b)에 관찰된 균열은 5개로 가장 긴 균열은 0.694 mm였고, 짧은 균열은 0.174 mm로 측정되었다. 실험 후 측정된 결함 길이를 결과를 보면 뚜렷한 경향은 보이지 않음

Table 3. Defective length measurements

Crack No.	Specimen (a)		Specimen (b)	
	Before length (mm)	After length (mm)	Before (mm)	After (mm)
1	0.234	0.231	0.249	0.255
2	0.449	0.451	0.694	0.691
3	0.379	0.375	0.174	0.172
4	0.199	0.173	0.545	0.537
5	0.303	0.289	0.239	0.239
6	0.339	0.341	-	
7	0.626	0.627	-	
8	0.352	0.354	-	

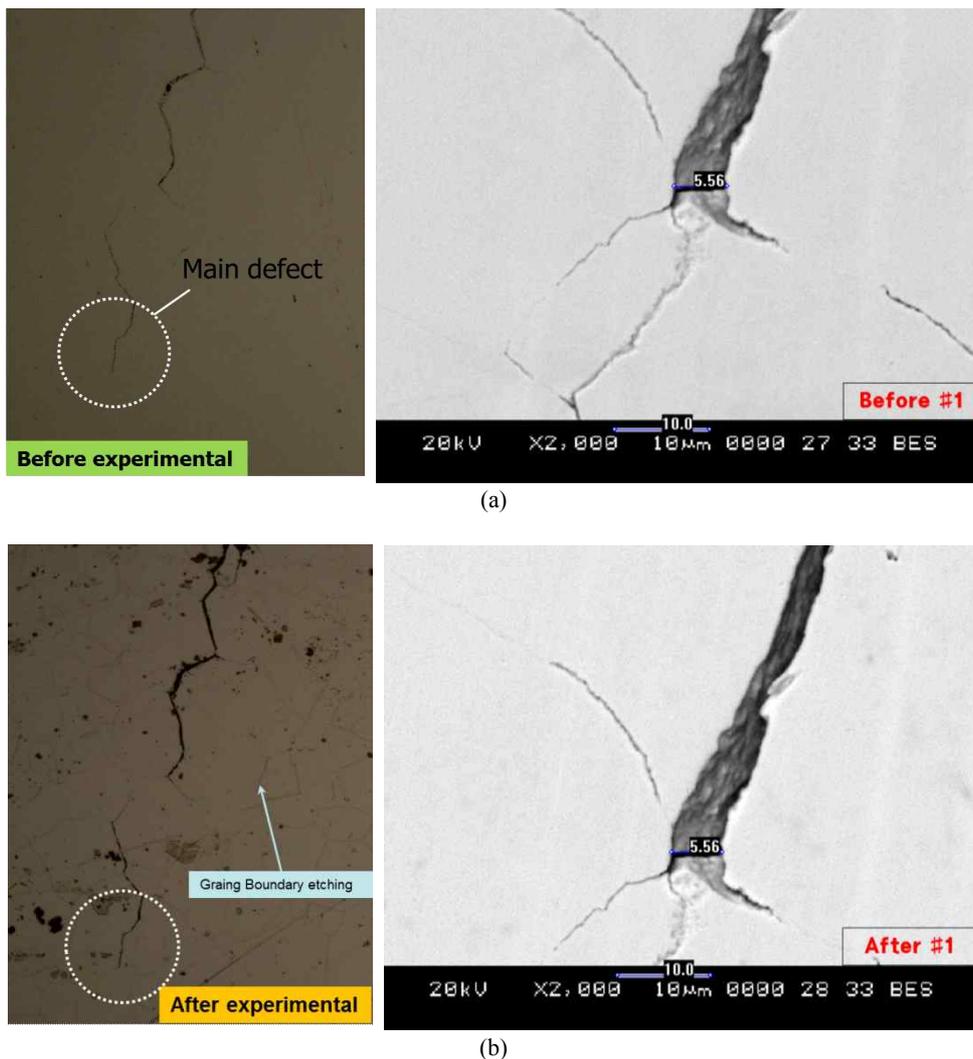


Fig. 8. Surface survey and defect width measurements ; (a) before test, (b) after test.

뿐만 아니라 측정값이 장비의 측정 오차 범위 이내로 변함이 없는 것으로 보인다. 또한, 실험 후 결함 길이의 성장이나 새로이 발견된 흔적은 없었다.

하지만, Fig. 8에서와 같이 실험 이후 단면을 200배로 확대(왼쪽)한 사진을 보면 결정립계 에칭의 흔적이 보였다. 일반적으로 결정립계 에칭의 깊이는 수 nm 정도이기 때문

Table 4. Corrosion rate of standard specimens

No.	width (mm)	length (mm)	thickness (mm)	surface area (in ²)	before experimental weight (1)	before experimental weight (2)	before experimental weight (3)	average(g)	after experimental weight (1)	after experimental weight(2)	after experimental weight(3)	average (mg)	weight difference (g)	mils	average
1	13.01	29.97	1.11	1.34	3.28	3.28	3.28	3.28	3.28	3.28	3.28	3.28	0.00007	0.00	0.00
2	13.02	30.01	1.14	1.35	3.37	3.37	3.37	3.37	3.37	3.37	3.37	3.37	0.00003	0.00	

에 200배로 확대 (오른쪽)하여 결함폭을 측정하였는데도 변화가 없을 만큼 에칭의 정도가 작은 것을 확인할 수 있다.

3.3 표면 산화막 분석 결과

Fig. 9은 실험 전, 후 표면에 생성된 산화막 성분 분석 결과로 분석을 위한 확대 배율은 200배이다. 시편마다 표면의 8 ~ 9곳을 임의로 선정하여 실험 전에 표면에 생성된 산화피막의 화학적 성분을 분석하였으며 실험 전 위치와 되도록 동일한 위치를 실험 이후 표면분석 하였다. 표면에 생성된 산화물은 니켈 합금에 전형적으로 생성되는 Ni-Cr-Fe 복합 산화물로 분석되었다⁴⁾.

실험 전에 산소 (O)의 평균 조성은 37.34 (at%), 크롬 (Cr)은 평균 13.26 (at%), 철 (Fe)은 평균 6.08 (at%), 니켈 (Ni)은 평균 41.04 (at%)였다. 실험 후 산소는 평균 37.70 (at%), 크롬 (Cr)은 평균 12.93 (at%), 철은 평균 5.79 (at%), 니켈 (Ni)은 평균 41.17 (at%)이었다. 조성 변화 결과를 보면 철 (Fe)과 크롬 (Cr)의 성분은 약간 줄었으나 나머지 성분은 약간 증가하였거나 변화가 없었다. 이와 같은 결과를 보면 표면에 생성된 산화물 중 철 (Fe) 산화물과 크롬 (Cr)은 분석 표준오차이고 나머지 성분 역시 20 % EDTA용액과 반응하지 않은 것으로 보인다.

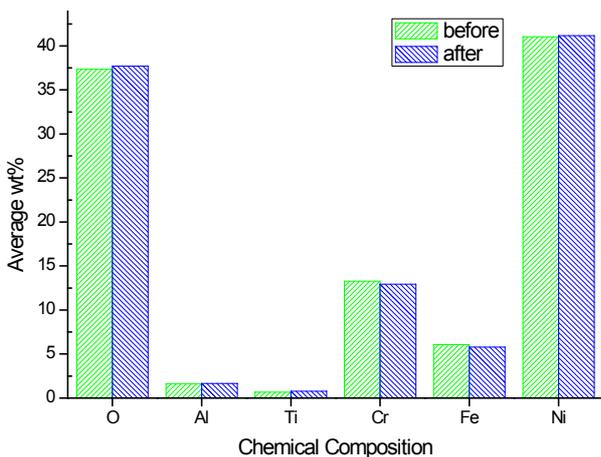


Fig. 9. Analysis results of chemical composition of oxides on the surface.

3.4 부식속도 계산결과

Table 4는 부식시편의 길이, 표면적, 실험 전·후 무게감량으로 계산된 부식속도를 보여주고 있다. 실험 전, 후 무게는 변함이 없었으며 따라서, 무게감량을 이용하여 계산된 평균 부식속도는 0.005 mils 이하로 무시될 수 있을 정도이다.

4. 결론

고온화학세정환경에서 20 % EDTA 용액이 결함 전열관에 미치는 영향에 대해 평가하였다. 평가결과, 결함에 대해 ECT 신호로 측정된 전압과 깊이 %는 증가하는 경향을 보였으나 측정값은 오차범위이내로 결함이 증가하지 않은 것으로 판단된다. ECT 신호 분석결과와 유사하게 산화물 분석결과 역시, 철과 크롬이 실험 이후 감소하는 경향을 보였으나 측정오차 범위이내로 표면에 생성된 산화물은 EDTA 용액에 영향을 받지 않은 것으로 판단된다. 다만, 시편의 표면에 결정입계를 따라 에칭된 흔적이 보였다. 하지만 에칭 흔적을 반응량으로 판단하기 위한 무게변화나 길이 변화로 측정이 불가능할 정도로 미미한 양이었다. 이와 같은 결과를 종합적으로 판단하면 20 % EDTA는 증기발생기 전열관 표면에 에칭 흔적을 유발하지만 그 양이 결함, 표면에 생성된 산화물 또는 무게변화에 영향을 줄 만큼 크지 않았기 때문에 재료 건전성에도 크게 영향을 주지 않을 것으로 판단된다. 다만, 증기발생기 구성 재료는 전열관 외에 탄소강 (Carbon Steel) 과 저합강 재료로 이뤄져 있어 EDTA가 국부적으로 잔류할 경우 탄소강과 저합금강 재료에는 국부 부식을 일으킬 가능성이 있다⁵⁾. 따라서, 20 % EDTA 용액으로 화학세정을 수행한 후 세척 (Rinse)을 철저하게 할 필요가 있다.

Acknowledgement

본 연구는 2014년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원 (KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제 (No. 2014510300310)입니다.

References

1. EPRI NP-3009, C. S. Welty, Steam Generator Chemical Cleaning Process Development (1983).
2. ASTM E647, Standard Test Method for Measurement of Fatigue Crack Growth Rates, ASTM International (2013).
3. J. M. Lee, S. W. Kim, S. S. Hwang, H. P. Kim and H. D. Kim, *Corros. Sci. Tech.*, **13**, 114 (2014).
4. W. Y. Maeng, B. S. Choi, J. W. Yeon, D. W. Kang, H. B. Lee and C. S. Wang, Handbook of Water Chemistry in Nuclear Power Plant, Donghwae, KAERI (2009).
5. EPRI TR-107207, G. L. Key, Study on High Temperature Chemical Cleaning Tests and Applications (1996).