

PENGARUH ASAM BORAT DAN LITHIUM HIDROKSIDA PADA LAJU KOROSI MATERIAL SISTEM PRIMER REAKTOR PWR

Soedardjo dan Andryansyah

Pusat Teknologi Reaktor dan Keselamatan Nuklir BATAN
Gedung 80 PUSPIPTEK Serpong, 15310
Email: soedardjo@batan.go.id

ABSTRAK

PENGARUH ASAM BORAT DAN LITHIUM HIDROKSIDA PADA LAJU KOROSI MATERIAL SISTEM PRIMER REAKTOR PWR. Penambahan boron dalam pendingin primer di PLTN jenis PWR dalam bentuk asam borat, berfungsi sebagai pengendali reaktivitas di awal operasi. Karena bersifat asam berdampak pada korosi di lingkungan sistem primer. Beberapa kejadian yang berkaitan dengan korosi asam borat pernah dialami beberapa PLTN yang beroperasi, yang menunjukkan betapa seriusnya dampak dari korosinya. Penelitian ini menyajikan pengaruh asam borat pada beberapa jenis material yang sering dipakai di reaktor PWR. Tujuan penelitian ini adalah menentukan data laju korosi dan struktur mikro material PLTN yang dikorosikan dengan asam borat murni atau dicampur dengan litium hidroksida. Hasil eksperimen laju korosi dan struktur mikro metalografi bahwa pada kondisi dengan 10.000 ppm asam borat, baja karbon SA 178 A hanya dapat digunakan selama 50% hingga 95% dari rancangan umur operasinya selama 40 tahun. Sedang material SS 304, material SS 316, material Inconel 600 dan material Incoloy 800 dapat dioperasikan secara penuh sekitar 40 tahun.

Kata kunci: korosi, asam borat, litium hidroksida, PWR, sistem primer.

ABSTRACT

INFLUENCE OF BORIC ACID AND LITHIUM HYDROXIDE IN CORROSION RATE PWR PRIMARY SYSTEM MATERIALS *Addition of boron in the primary coolant in PWR nuclear power plant species in the form of boric acid serves as the control reactivity in the initial operation. The acidic corrosion in the environment has an impact on the primary system. Several events related to boric acid corrosion had experienced some operating nuclear power plants, which shows how serious the impact of corrosion. This research presents the effect of boric acid in some kinds of materials widely used in PWR reactor. The purpose of this study was to determine the corrosion rate data and microstructure of the NPP material that corroded with boric acid pure or mixed with lithium hydroxide. The experimental results of corrosion rate and microstructure of metallographic that the condition of 10,000 ppm boric acid, carbon steel SA 178 A can only be used for 50% to 95% of draft age during the 40 years of operation. Material was 304 SS, 316 SS, Inconel 600 and Incoloy 800 materials can be operated in full about 40 years.*

Key words: corrosion, boric acid, lithium hydroxide, PWR, the primary system.

PENDAHULUAN

Penambahan boron dalam pendingin primer PWR berfungsi untuk mengendalikan kritikalitas reaktor. Utamanya saat awal operasi karena reaktivitas lebih teras masih cukup besar. Penambahan boron dalam air berbentuk larutan asam borat. Karena bersifat asam maka berdampak pada korosi di lingkungan sistem primer. Beberapa kejadian yang berkaitan dengan korosi asam borat pernah dialami beberapa PLTN yang beroperasi. Tanggal 20 April 2004, sebanyak 70 pipa cabang (*stub*) yang dipasang di atas penutup bejana tekan PLTN PWR Ohi Stasiun 3, merupakan salah satu komponen sistem primer, terdapat lapisan berwarna putih pada dasar penggerak batang kendali yang dipasang pada salah satu pipa cabangnya. Hasil evaluasi menunjukkan bahwa lapisan berwarna putih

tersebut adalah korosi akibat asam borat yang berasal dari pendingin primer. Lapisan korosi asam borat tersebut terjadi karena ada bocoran dari las-lasan sambungan antara pipa cabang dan penutup bejana tekan PLTN. Lapisan korosi asam borat juga terjadi pada pipa cabang lain yang digunakan untuk memasang termometer. Meskipun demikian tidak ada akibat bahaya radiasi ke lingkungan [1].

Selanjutnya di PLTN Davis Basse terjadi korosi pada penutup bejana tekan. Demikian juga di PLTN Turkey Point 4, yaitu di sambungan mekanik penggerakan batang kendali. Peristiwa tersebut diakibatkan karena pengaruh korosi asam borat. Akibatnya PLTN tersebut mengalami kerusakan pada mekanisasi penggerak batang kendali atau *Control Rod Drive Mechanism* (CRDM). Terjadi juga bocor pada untai primer

sehingga saat ini PLTN tersebut terpaksa di dekomisioning atau tidak dioperasikan lagi [2].

Dari kejadian tersebut, sudah banyak eksperimen yang dilakukan oleh *Electric Power Research Institute* (EPRI) mengenai pengaruh asam borat pada beberapa material PLTN [3]. Untuk itu penelitian ini perlu dilakukan dalam rangka mengumpulkan data primer laju korosi yang dikaitkan dengan pengelolaan penuaan PLTN. Hasil EPRI belum dilengkapi dengan data struktur mikro yang berguna untuk memprediksi sisa umur material yang digunakan pada suatu PLTN [4].

Ruang lingkup penelitian adalah menghitung laju korosi dan mengamati struktur mikro pada material PLTN yang diinteraksikan dengan asam borat secara murni ataupun dicampur dengan litium hidroksida. Dalam pengoperasian sebuah reaktor PLTN jenis PWR penambahan lithium hidroksida dilakukan agar PH pendingin primer tidak bersifat asam dan laju korosi dapat dikendalikan.

Tujuan dan sasaran penelitian ini adalah menentukan data laju korosi dan struktur mikro material PLTN yang dikorosikan dengan asam borat murni atau dicampur dengan litium hidroksida.

Hasil penelitian akan digunakan sebagai data laju korosi material PLTN yang diinteraksikan dengan asam borat murni maupun dicampur dengan litium hidroksida pada konsentrasi tertentu, suhu tertentu dan lama interaksi tertentu. Selain itu dari struktur mikro hasil pengkorosian dapat digunakan untuk memprediksi sisa umur operasi material PLTN yang digunakan pada penelitian tersebut. Dengan demikian dapat diketahui kondisi material dan keselamatan reaktor tipe PWR tersebut.

TEORI

Laju korosi diukur dengan menimbang selisih berat material sebelum dan sesudah pengkorosian, mengukur luasan terluar dari material yang terkorosi dan dihitung menggunakan rumus berdasarkan standar ASTM G1-90 [5]. Laju korosi dirumuskan sebagai:

$$\text{Laju korosi (mpy)} = K \times W / (A \times T \times D),$$

dengan mpy adalah satuan laju korosi *mils per year*, dengan 1 *mils* = 0,001 inci dan parameternya adalah:

K = Koefisien laju korosi sebesar 3450000 untuk satuan mpy

W = adalah selisih berat material sebelum dan sesudah dikorosikan (mg)

A = luas permukaan material (mm^2)

T = waktu (jam)

D = kepadatan jenis material (mg/mm^3) untuk baja sekitar $7,87 \text{ mg/mm}^3$.

Untuk mengetahui sisa umur operasi material PLTN, digunakan teori rongga dari SHAMMAS [6 -7], yang ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Sisa Umur Operasi

Jenis rongga kerusakan (Cavities)	Umur rancangan (%)
Tidak ada rongga	100
Ada rongga terisolasi	50 - 95
Ada rongga terarah	57 - 70
Ada retak mikro (<2 μm)	10 - 70
Ada retak makro ($\geq 2 \mu\text{m}$)	1 - 30

TATA KERJA

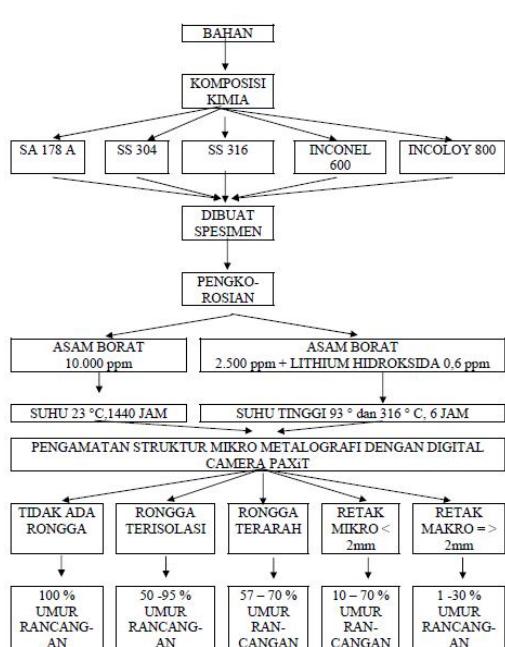
Material PLTN yang dikorosikan adalah:

1. Baja Karbon SA 178A, material ini dipakai pada komponen penutup, *drip*, dan *flange* bejana tekan reaktor PWR;
2. Baja Nirkarat 304, material ini dipakai pada komponen *drip*, *nozzle* tegak, *nozzle* sudut, *flange* dan *control-rod sleeve tubes* pada sistem CRDM;
3. Baja Nirkarat 316, material ini dipakai pada komponen *nozzle* tegak, *nozzle* miring dan *control-rod sleeve tubes* pada sistem CRDM;
4. Inconel 600, material ini dipakai pada komponen *control-rod sleeve tubes* pada sistem CRDM dan pipa pembangkit uap dan
5. Incoloy 800, material ini dipakai pada *control-rod sleeve tubes* pada sistem CRDM dan pipa pembangkit uap.

Metodologi yang digunakan seperti pada Gambar 1. Semula material diuji komposisi kimianya dengan hasil seperti pada Tabel 2. Lalu dibuat spesimen, dikorosikan dengan asam borat, diukur laju korosinya dan diamati struktur mikronya untuk mengetahui sisa umur rancangan material untuk dioperasikan di PLTN.

Bahan kimia yang digunakan adalah *aqua bidest*, asam borat dan lithium hidroksida. Sedangkan peralatan utama yang digunakan antara lain:

- Timbangan elektronik;
- Gelas beaker;
- Pengukur waktu dan
- Tungku pemanas.



Gambar 1. Metodologi Penelitian

Tabel 2. Komposisi kimia material logam (% berat)

Bahan	SA-178A	SS 304	SS 316	Inconel 600	Incoloy 800
C	0,800	0,070	0,060	0,145	0,091
Mn	0,300	1,899	1,564	0,995	1,112
P	0,030	0,037	0,042	-	-
S	0,030	0,027	0,024	0,0128	0,0118
Si	-	0,798	0,984	0,446	0,421
Cu	-	-	-	0,456	0,711
Ni	-	9,734	13,987	72,763	34,871
Cr	-	19,346	17,662	14,763	20,964
Al	-	-	-	-	0,519
Ti	-	-	-	-	0,438
Fe	sisa	Sisa	sisa	6,793	39,727

Bentuk material yang digunakan dalam penelitian bervariasi seperti ditunjukkan di Tabel 3, antara lain bentuk *drip*, *nozzle* tegak, *nozzle* sudut, *flange* dan *tube*. Material SA 178 A berbentuk *drip* dan *flange* dan material SS 304 berbentuk *drip*, *nozzle* tegak, *nozzle* sudut, *flange* dan *tube*. Selain itu, material SS 316 berbentuk *nozzle* tegak, *nozzle* sudut dan *tube*, material Inconel 600 berbentuk *tube* dan untuk material Incoloy 800 berbentuk *tube*.

Tabel 3 Bentuk material yang diteliti

DRIP	NOZZLE TEGAK	NOZZLE SUDUT	FLANGE	TUBE
SA 178 A, SS 304	SS 304, SS 316,	SS 304, SS 316	SA 178 A, SS 304,	SS 304, SS 316, Incoloy 600, Inconel 800

Laju korosi dalam penelitian ini dilakukan dengan berbagai variasi sebagai berikut:

1. mengkorosikan seluruh material pada suhu 23 °C dengan konsentrasi asam borat 10.000 ppm selama 1440 jam;
2. mengkorosikan material PLTN pada suhu 23 °C dengan konsentrasi asam borat 2.500 ppm ditambah lithium hidroksida (LiOH) 0,6 ppm selama 1440 jam;
3. mengkorosikan material PLTN pada suhu 93 °C dengan konsentrasi asam borat 2.500 ppm ditambah lithium hidroksida 0,6 ppm selama 6 jam dan
4. mengkorosikan material PLTN pada suhu 316 °C dengan konsentrasi asam borat 2.500 ppm ditambah lithium hidroksida 0,6 ppm selama 6 jam.

Alasan pemilihan konsentrasi asam borat sebesar 10.000 ppm adalah karena harga konsentrasi tersebut merupakan nilai tengah-tengah konsentrasi asam borat yang digunakan pada saat rancangan awal PLTN PWR sebesar 22.000 ppm. Saat konfigurasi teras tipikal konsentrasi boronnya adalah 2.000 ppm, sedang untuk persyaratan keselamatan konsentrasi asam borat dapat mencapai 2.500 ppm. Selain itu, konsentrasi LiOH sebesar 0,6 ppm adalah konsentrasi agar pH larutan tidak boleh melebihi pH maksimum pada untai primer PLTN seharga 7,4 [8].

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil eksperimen menunjukkan bahwa laju rata-rata korosi dalam satuan mpy untuk masing-masing material pada suhu 23 °C dengan konsentrasi asam borat 10.000 ppm selama 1440 jam adalah:

- 5,21 mpy pada baja karbon SA 178 A;
- 1,42 mpy pada baja nirkarat SS 304;
- 3,53 mpy pada baja nirkarat SS 316;
- 0,07 mpy pada Inconel 600;
- 0,02 mpy pada Incoloy 800.

Lebih lengkapnya dapat dilihat di Gambar 2.

Pada kondisi dengan suhu 23 °C dengan konsentrasi asam borat 2.500 ppm ditambah lithium hidroksida 0,6 ppm selama 1440 jam, maka

laju rata-rata korosi masing-masing material adalah:

- 6,19 mpy pada baja karbon SA 178 A;
- 1,21 mpy pada baja nirkarat SS 304;
- 0,06 mpy pada baja nirkarat SS 316;
- 0,01 mpy pada Inconel 600;
- 0,01 mpy pada Incoloy 800.

Lebih lengkapnya dapat dilihat di Gambar 3.

Laju rata-rata korosi masing-masing material pada suhu 23 °C dengan konsentrasi asam borat 2.500 ppm ditambah litium hidroksida 0,6 ppm selama 6 jam adalah:

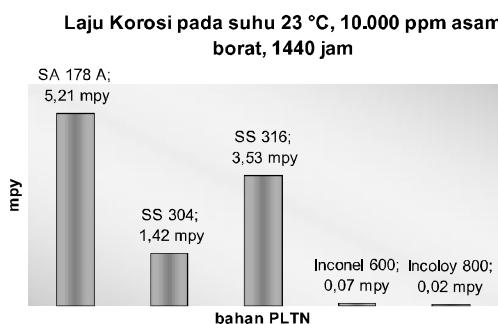
- 170,94 mpy pada baja karbon SA 178 A;
- 87,18 mpy pada baja nirkarat SS 304;
- 5,84 mpy pada baja nirkarat SS 316;
- 5,84 mpy pada Inconel 600;
- 17,53 mpy pada Incoloy 800.

Lebih lengkapnya dapat dilihat di Gambar 4.

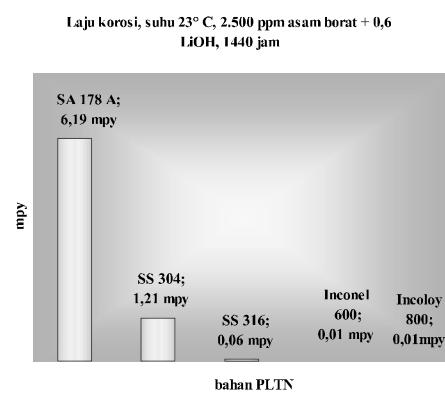
Sedangkan pada kondisi dengan suhu 316 °C dengan konsentrasi asam borat 2.500 ppm ditambah lithium hidroksida 0,6 ppm selama 6 jam, maka laju rata-rata korosi masing-masing material adalah:

- 79,26 mpy pada baja karbon SA 178 A;
- 87,18 mpy pada baja nirkarat SS 304;
- 2,92 mpy pada baja nirkarat SS 316;
- 2,92 mpy pada Inconel 600;
- 2,92 mpy pada Incoloy 800.

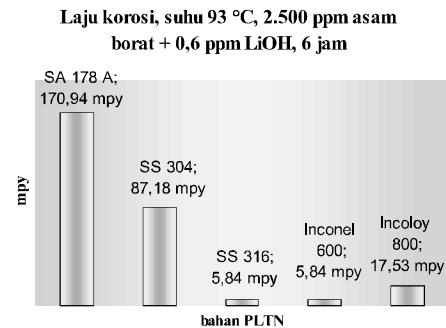
Lebih lengkapnya dapat dilihat di Gambar 5.



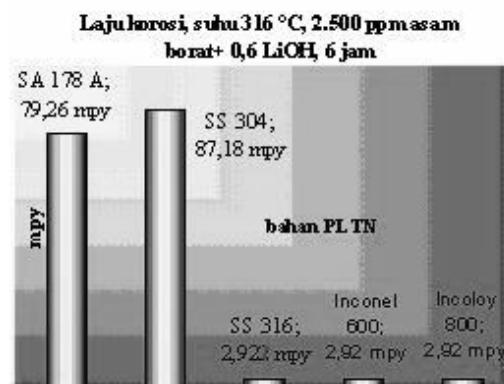
Gambar 2. Laju korosi, 23 °C, 10.000 ppm asam borat, selama 1440 jam



Gambar 3. Laju korosi, 23 °C, 2.500 ppm asam borat + 0,6 ppm LiOH, 1440 jam



Gambar 4. Laju korosi, 93 °C, 2.500 ppm asam borat + 0,6 ppm LiOH, 6 jam



Gambar 5. Laju korosi, 316 °C, 2.500 ppm asam borat + 0,6 ppm LiOH, 6 jam

Jelas terlihat di Gambar 2 - 4 bahwa pada kondisi dengan suhu rendah (23 °C) maupun suhu tinggi ternyata laju korosi material SA 178 A lebih tinggi daripada material lainnya. Pada Gambar 2, laju korosi pada suhu 23 °C, dengan konsentrasi 10.000 ppm asam borat, selama 1440 jam, untuk material SS 304 lebih rendah dari material SS 316. Seharusnya laju korosi material

SS 304 lebih tinggi daripada material SS 316. Hal yang serupa terjadi pada Gambar 5, terlihat laju korosi material SS 304 pada suhu 316 °C ternyata lebih tinggi daripada material SA 178 A. Penyimpangan tersebut dapat diakibatkan karena pembersihan karat pada penimbangan setelah pengkorosian kurang bersih untuk material SS 316 pada suhu 23 °C dan material SS 304 pada suhu 316 °C.

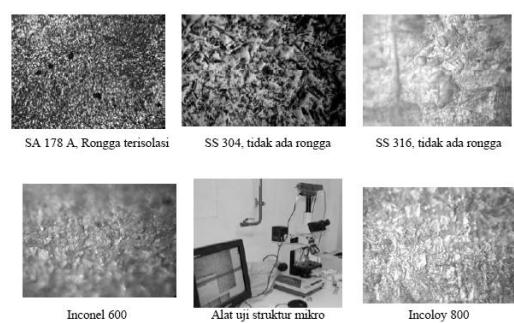
Pada dasarnya laju korosi pada kondisi yang sama untuk material yang berbeda, ditentukan oleh unsur material penahan korosi seperti Cr, serta sifat-sifat bentuk perubahan larutan asam borat pada suhu tertentu. Pada material yang mempunyai kandungan Cr lebih banyak akan mempunyai laju korosi lebih kecil daripada pada material yang tidak mempunyai kandungan Cr [9]. Dari Tabel 2, kandungan Cr untuk material SA 178 A adalah nol, sedang untuk material SS 304 adalah 19,346 % berat. Seharusnya laju korosi pada material SA 178 A lebih tinggi daripada pada material SS 304.

Tetapi jika suatu material dikorosikan dan lingkungan yang tidak ada kelembaban air, maka proses korosi akan berhenti. Larutan asam borat akan berubah bentuknya, misal pada suhu 150 °C akan berbentuk serbuk kering HBO₂ H₃BO₃, pada 260 °C berbentuk HBO₂ cair, dan pada suhu 300 °C berbentuk campuran lelehan asam borat dan kristal HBO₂ B₂O₃ [10]. Diduga pada saat percobaan larutan asam borat di sekitar material SA 178 A cepat mengering daripada asam borat di sekitar material SS 304. Dengan demikian, proses korosi pada material SA 178 A akan cepat berhenti lebih dahulu daripada proses korosi di material SS 304. Dengan demikian dari kondisi proses korosi yang telah dilakukan ternyata menghasilkan laju korosi pada material SA 178 A lebih tinggi sedikit daripada material SS 304.

Terlihat laju korosi pada material Incoloy 800 lebih tinggi sedikit dari material Inconel 600 untuk laju korosi pada suhu 93 °C dengan konsentrasi 2.500 ppm asam borat ditambah 0,6 LiOH, selama 6 jam pengkorosian. Material Incoloy 800 jarang digunakan sebagai material bejana tekan di PLTN PWR, kecuali PWR di Jerman masih ada yang menggunakan material Incoloy 800. Material Incoloy 800 tersebut biasanya digunakan pada pipa U di dalam pembangkit uap, yang berinteraksi dengan uap yang mengandung asam borat.

Untuk laju korosi material Inconel 600 akan sama dengan laju korosi material Incoloy 800 pada suhu 316 °C, untuk konsentrasi asam borat sebanyak 2.500 ppm yang ditambah 0,6 ppm LiOH, dengan lama pengkorosian selama 6 jam.

Hasil pengamatan struktur mikro masing-masing material dapat dilihat pada Gambar 6.



Gambar 6. Struktur mikro material PLTN

Dari Gambar tersebut terlihat bahwa tidak terlihat adanya rongga di beberapa material reaktor, kecuali pada material SA 178 A terlihat adanya rongga terisolasi. Rongga terisolasi tersebut akan tampak sedikit pada konsentrasi 2.500 ppm asam borat dibandingkan jika menggunakan konsentrasi 10.000 ppm asam borat. Dengan demikian berdasarkan teori SHAMMAS (Tabel 1), material untuk baja karbon SA 178 A dapat digunakan selama 50% hingga 95% dari rancangan umur operasinya selama 40 tahun, atau dapat digunakan selama 20 tahun hingga 38 tahun operasi reaktor. Jika suatu PLTN dirancangan umur operasinya sekitar 40, maka material baja karbon SA 178 A tersebut masih dapat dipakai sekitar 20 hingga 38 tahun. Sedang material SS 304, material SS 316, material Inconel 600 dan material Incoloy 800 dapat dioperasikan secara penuh sekitar 40 tahun.

KESIMPULAN

Secara umum laju korosi untuk baja karbon lebih tinggi daripada baja nirkarat, Inconel dan Incoloy. Berdasarkan uji struktur mikro pada baja karbon terjadi korosi sumuran atau rongga terisolasi, sedang pada material PLTN lainnya tidak terjadi rongga sama sekali.

Pada material SA 178 A untuk konsentrasi larutan asam borat 2.500 ppm terlihat adanya sedikit rongga terisolasi dan diprediksi dapat digunakan pada operasi PLTN sekitar 38 tahun. Pada material SA 178 A untuk konsentrasi larutan asam borat 10.000 ppm terlihat adanya banyak rongga terisolasi dan diprediksi dapat digunakan pada operasi PLTN sekitar 20 tahun. Pada material baja nirkarat SS 304, SS 316, Inconel 600 dan Incoloy 800, baik untuk larutan asam borat dengan konsentrasi 2.500 ppm dan 10.000 ppm dapat digunakan secara penuh sesuai rancangan operasi awal PLTN selama 40 tahun. Dengan demikian penggunaan baja karbon masih relevan digunakan pada reaktor PWR.

UCAPAN TERIMA KASIH

Pada kesempatan ini, penulis mengucapkan terima kasih kepada para teknisi di bidang uji tidak merusak, yang telah membantu sehingga penelitian eksperimental ini selesai dikerjakan.

DAFTAR PUSTAKA

1. MITI, "Report from Kansai Electric Power Co., Inc. on the Causes of, and Countermeasures Against Leaks from a Control Rod Driver Installation Pipe, etc. Found During a Periodical Inspection of Unit 3 at Its Ohi Power Station and the Results of the Investigation October 19, 2004, Ministry of Economy, Trade and Industry Nuclear and Industrial Safety Agency, Japan, 2004.
2. E. S. HUNT et al., "Boric Acid Corrosion Guidebook, Revision 1: Managing Boric Acid Corrosion Issues at PWR Power Stations", EPRI, Palo Alto, CA: 2001. 1000975;
3. CRAIG HARRINGTON, "Boric Acid Corrosion, EPRI embarks on 4 years Research Program, Boric Acid Corrosion Research Program", EPRI Presentation to NRC, June 12, 2003;
4. AL AHLUWALIA and ALLAN MCLLREE, EPRI/MRP Boric Acid Corrosion (BAC) Testing Program: Immersion Test Results, NRC / ANL / MRP Meeting Argonne National Laboratory (ANL) Argonne, Illinois January 18, 2005;
5. ANONYMOUS, " Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens", ASTM G1-90;
6. SHAMMAS et al, " Replication – Based Cavitation Assessment (RCA), Remaining Life of Boiler Pressure part, HAZ Models", Final Report RP 2253-1, Vol2, Electrical Power Research Institute, Palo Alto, CA, 1988;
7. SOEDARDJO, "Uji Metalografi Replika Tabung Katalis Reformer dari Material Paralloy H39WM, Sigma Epsilon ISSN 0853-9103, Vol. 11 No 4 Nopember 2007;
8. J. M. JENCO and M. BRIDGES (EPRI Project Managers), "Boric Acid Corrosion Guidebook", Revision 1, Managing Boric Acid Corrosion Issues at PWR Power Stations, 1000975, Final Report, November 2001.
9. J.-H. PARK ET AL., Boric Acid Corrosion of Light Water Reactor Pressure Vessel Materials, Proceedings of the 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System Water Reactors, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2005, p. 466.
10. J.-H. PARK et al., Boric Acid Corrosion of Light Water Reactor Pressure Vessel Materials, NUREG/CR-687, ANL-04/08, Date Published: July 2005, p xiv.

TANYA JAWAB

Pertanyaan:

Kalau tidak salah asam borat tidak pernah digunakan untuk pengendali reaktivitas di awal operasi dengan cara memasukkan ke air primer. Mohon referensi tentang hal tersebut dan bagaimana cara memasukkannya.

(*Sri Kuntjoro -BATAN*)

Jawaban :

Referensi "Boric Acid Corrosion of Carbon Steel Reactor":

1. <http://www.nrc.gov/reading-rm/doc-collection/gen-comm/gen-letters/1988/g188005.html>
2. http://booksnap.edu/125.html#p2000a50a899_0124002
3. IAEA-TECDOC-1119 halaman 31
4. PWR Boric Acid Head Pressure Vessel Stube Pipe, <http://en.wikipedia.org/wiki/Pressurized-Water-Reactor>
5. Boric Acid Corrosion of Charging Pump Casing, <http://www.nrc.gov/reading-rm/doc-collection/gen-comm/info-notice/1994/in94063.html>
6. UN1001; reactor chemistry and corrosion, section 16

Cara memasukkannya melalui pompa pendingin primer, yang dihubungkan dengan tangki penyimpan asam borat atau melalui *make-up system control volume chemical system* (CVCS) lalu dibuang di *impurity system*