

'96 춘계학술발표회 논문집

한국원자력학회

경수로용 핵연료 피복관의 부식특성

김성호, 백종혁, 유효식, 정진곤, 이종철

한국원자력연구소

김양은, 배성만

한국전력공사전력연구원

요약

현재 상용 공급되고 있는 4종의 경수로 핵연료 피복관에 대해 노외 부식특성 시험을 수행하여 그 특성을 비교하였다. 이중 3종의 피복관은 제조공정을 달리하여 제조된 low tin Zircaloy-4 (피복관 A, B, C)이며, 1종은 Nb이 첨가된 Zr 합금 (피복관 D)이었다. 증류수내 Li 함량을 2.2 ppm, 30 ppm, 220 ppm으로 변화시키며 부식시험을 수행한 결과 최종 pilgering시 낮은 Q 인자와 높은 열처리 온도로 제조된 피복관 A의 내부부식성이 대체로 우수하였으며, 220 ppm Li 수용액에서는 Nb이 첨가된 피복관의 내부부식성이 매우 우수한 것으로 나타났다. Li 첨가의 영향을 보면 2.2 ppm Li 첨가시에는 증류수와 거의 동일한 부식거동을 나타내고 있으나 30 ppm Li 첨가시에는 부식이 가속되고 있었으며, 220 ppm Li으로 Li 함량이 크게 증가하였을 때 부식속도도 크게 증가하였다. 수소흡수율은 피복관 A에서 가장 높았으며, 피복관 D가 가장 낮은 값을 나타내었다.

1. 서론

현재 국내 원자력 발전소에 장입되어 연소되고 있는 피복관은 전량 수입에 의존하고 있으나, 이들 피복관에 대한 기본적인 자료 즉, 시방서 요구항목 등에 대한 자료만을 확보하고 있는 실정이다. 각 피복관 제조자들이 제공하고 있는 자료들은 그 시험조건이 다르기 때문에 각 피복관들을 비교 평가하는데 어려움이 있다. 고연소도하에서 피복관의 노내 건전성을 확보하기 위해서는 피복관의 합금조성, 미세조직 및 제조공정 등에 따른 피복관의 노외 거동에 대한 이해가 필요하다. 특히 피복관 특성중 핵연료의 노내 건전성에 가장 큰 영향을 미치는 내부부식특성에 대한 연구가 필요하다. 현재 원자로 운전초기 냉각재 내 Li⁺ 농도는 최대 2.2 ppm으로 유지되고 있으나, 피복관 표면의 crud와 냉각수의 방사능 준위를 감소시키기 위하여 Li⁺ 농도를 증가시키는 고 pH(7.4 이상) 운전이 불가피하게 되었다. Garzarolli[1]는 30 ppm[Li⁺]이하의 water 조건에서 Li⁺ 농도는 부식거

동에 큰 영향을 못 미쳤으나 30 ppm[Li⁺] 이상이 되면 부식속도가 급격히 증가한다고 발표하였다. 그리고 Tice[2]는 어떤 특별한 상황에서 피복관 표면의 Li⁺ 농도가 국부적으로 약 220 ppm까지 증가할 수도 있다고 보고하고 있다. 따라서 본 연구에서는 서로 다른 제조공정에 의해 제조된 경수로 핵연료 피복관을 대상으로 냉각재 내 Li⁺ 농도가 피복관 부식에 미치는 영향을 평가하기 위하여 0, 2.2, 30, 220 ppm의 Li⁺ 농도를 설정하여 부식 시험을 수행함으로써 각 피복관들의 노외 부식거동을 비교/분석하였다.

2. 실험방법

부식시험을 수행한 피복관은 4종류로서 A, B, C는 low tin Zircaloy-4이며, D는 Nb이 첨가된 Zr합금이다. A, B, C는 화학성분은 거의 비슷하나 제조공정 즉, pilgering시의 Q 인자와 단면수축율 그리고 열처리시의 온도와 시간이 다르게 제조된 피복관이다. 각 피복관의 간략한 제조공정을 표 1에 나타내었다. 피복관 A는 최종 pilgering시 가장 낮은 Q 인자와 단면수축율, 그리고 가장 높은 열처리 온도에서 제조된 것이며, 피복관 B는 가장 큰 Q 인자를 적용하여 제조한 것이다. 피복관 C는 가장 높은 단면수축율과 가장 낮은 열처리 온도로 제조되었다.

표 2에 부식조건을 나타내었다. 부식시험은 static autoclave를 이용하여 수행하였으며, 부식시험시 물의 조건, 부식전 시편 상태등이 부식속도에 큰 영향을 미치므로 Zr합금의 부식시험 절차를 규정하고 있는 ASTM G2에 따라 부식시험을 하였다. ASTM G2의 절차에 따라 시편을 HF(5%), HNO₃(45%), H₂O(50%)의 혼합용액에서 pickling한 후 세척, 건조하였다. 물은 비저항이 1.0 MΩ·cm이상의 비저항을 갖는 증류수를 사용하였다. 부식 거동은 각 조건에서 시간에 따른 무게 증가 변화로서 평가되었으며, 일정한 시간마다 시편을 꺼내어 무게 증가를 10⁻⁵g 까지 측정하였다.

산화시킨 시편내에 잔류하는 수소함량을 측정하기 위하여 우선 시편 표면의 오염물질을 초음파 세척기에서 CCl₄용액으로 세척한 후 에틸알코올로 마무리 세척하였다. 이 시편을 습식법을 이용하여 수소함량을 측정하였으며 측정된 수소함량으로 부터 수소흡수율을 계산하였다.

3. 실험결과 및 고찰

부식시험시 천이전 단계에서 산화물 생성에 따른 무게증가는 cubic law를 따르며 이의 관계식은 다음과 같이 표시된다.

$$W = K_c t^n$$

여기서 W는 시편의 무게증가 (mg/dm²)이고, t는 시간, K_c는 경험상수, n은 부식가속정도를 나타내는 값이다.

그림 1-4에 각 부식조건에서의 무게증가 변화를 나타내었으며, 천이점과 천이전 구간에서의 부식가속 정도를 나타내는 n값을 표 3에 나타내었다. 350°C, water에서의 부식 거동을 보면 90일까지는 각 피복관 사이에 큰 차이가 없었으나 피복관 C는 이 시기에 천이가 발생하였으며, 피복관 A가 가장 늦은 150일 부식에서 천이를 나타내고 있었다. 천이시의 무게증가는 약 30 mg/dm²정도로 모든 시편에서 거의 일정한 값을 나타내었다.

천이후에 무게 증가가 직선적으로 증가하지 않고 2차, 3차 천이가 나타나고 있는데 이것은 1차 천이후에도 산화막과 기지 계면에 생성되는 새로운 산화막은 부식 초기에 새로운 시편에서 생성되는 산화막과 마찬가지로 보호성을 유지하다가 이 산화막이 어느 정도 성장하게 되면 다시 비보호성 산화막으로 변하기 때문에 이러한 반복적 거동이 발생하게 되는 것이다.

실제 발전소의 냉각재내 Li 농도인 2.2 ppm Li이 첨가된 용액에서의 부식 시험 결과를 보면 순수한 물에서와 유사한 부식거동을 나타내고 있었다. 즉 물에서와 마찬가지로 1차 천이후에 2차, 3차 천이가 반복적으로 나타나고 있었으며, 무게 증가량도 순수물에서와 큰 차이를 보이지 않았다. 이 조건의 부식시험에서도 피복관 C의 무게증가가 가장 크게 나타나고 있으며, 천이 도달 기간도 90일로 제일 빨랐다. 30 ppm Li이 첨가된 경우는 모든 시편에서 부식 진행이 가속되어 천이가 짧은 시간에 일어나고 있었으며, 또한 무게 증가도 순수물과 2.2 ppm Li 수용액에서 보다 큰 것을 알 수 있다. 이 부식 조건에서도 피복관 C의 부식이 가장 빨리 일어나고 있었다. 반면에 Li이 220 ppm 첨가된 수용액에서는 모든 시편에서 부식 가속이 일어나고 있었는데 전반적인 부식거동을 보면 피복관 D를 제외한 피복관들은 50일 정도에서 천이를 나타내었으며, 이후부터는 매우 급격한 부식 가속 현상을 보이고 있었다. 그러나 피복관 D의 경우 water, 2.2 ppm Li, 30 ppm Li 수용액에서 보다는 부식이 어느 정도 가속되나 가속 정도가 작아서 다른 피복관에 비하여 220 ppm Li 수용액에서는 탁월한 내부식성을 나타내고 있음을 알 수 있다.

그림 5는 각 부식조건에서 피복관 A의 부식거동을 나타낸 것이다. 수용액내 Li 첨가의 영향을 보면 증류수와 2.2 ppm Li 수용액에서는 거의 부식속도에 차이가 나타나지 않고 있으나, Li이 30 ppm 첨가되면 부식가속이 일어나고 있음을 알 수 있다. 220 ppm Li이 첨가된 경우는 부식초기 부터 부식이 가속되어 천이도 매우 빠른 시간에 일어났으며, 특히 천이후 부식속도가 다른 조건에서와는 달리 직선적으로 증가하고 있었다. 400°C 수증기 시험에서의 부식거동을 보면 초기 부식속도는 350°C, 220 ppm Li 수용액에서 보다 컸으며 천이 시간도 짧았다. 그러나 천이후 부식가속은 크지 않아 220 ppm Li에서 보다는 부식속도가 작았다. 천이전에서의 n값은 350°C, 증류수 분위기 시험의 경우 0.28-0.36 정도였으나 Li이 첨가됨에 따라 모든 시편에서 증가하고 있음을 알 수 있다. 이것은 Li 첨가에 따라 천이전 영역에서도 부식이 가속되고 있음을 나타내는 것이다. 한편 400°C, 수증기 시험의 경우 n값은 350°C, 220 ppm Li 시험에서 보다 높은 0.4 이상이었다.

산화가 진행됨에 따라 발생된 수소중 일부는 산화막을 통해 기지 금속내로 확산하여 고용상태로 존재하게 되는데, 기지 금속내에 잔류하는 수소함량이 기지 금속의 고용한을 넘으면 매우 취약한 수소화합물을 형성하게 되어 피복관의 기계적 건전성을 악화시키게 된다. 즉 피복관 산화과정에서 발생한 수소중 기지내로 확산되는 수소함량을 나타내는 수소흡수율이 낮은 값을 유지하는 것이 바람직하다. 그림 6은 350°C, water에서 150일간 부식시킨 피복관에 존재하는 수소함량과 이에 따른 수소 흡수율을 나타낸 것이다. 산화가 진행됨에 따라 피복관내 수소 함량은 증가하게 되나 수소흡수율은 산화정도에 따라 변화하지 않는 값이다. 피복관 A가 31%로 가장 높은 수소흡수율을 나타내었으며, 피복관 C는 25%, 피복관 B는 23%, 피복관 D가 가장 낮은 16%를 나타내었다. 이러한 값들

은 일반적으로 알려진 노내 산화된 Zircaloy-4의 수소흡수율 15% 정도 보다는 높은 것으로 나타났다.

4. 결론

경수로 핵연료 피복관에 대한 부식특성 시험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 3종의 low tin Zircaloy-4에서 피복관 C의 부식속도가 가장 컸으며, 피복관 A의 내 부식성이 가장 우수한 것으로 나타났다.
- 2) 피복관 D는 220 ppm Li 분위기에서 매우 우수한 내부식성을 나타내었다.
- 3) Li 함량이 30 ppm에서 부식 가속이 일어났다.
- 4) 수소흡수율은 피복관 A가 가장 높았으며, Nb이 첨가된 피복관 D에서 가장 낮은 값을 나타내었다.

참고문헌

- 1) F. Garzarolli, J. Pohlmeier, S. Trapp-Pritsching, and H.G. Weidinger : Proc. IAEA Tec. Confer. on Fundamental Aspects of Corrosion, Portland 1989, WGFPT/34, 34
- 2) D.R. Tice, I.L. Bramwell, and P.D. Parsons : Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1132, 1991, 628

표 3 각 피복관의 천이시간과 천이전 부식속도

Cladding Tube	Time-to transition (day)					n values in pre-transition				
	water	2.2 Li	30 Li	220 Li	steam	water	2.2 Li	30 Li	220 Li	steam
A	150	150	115	62	40	0.31	0.32	0.35	0.39	0.43
B	120	130	103	48	40	0.28	0.29	0.31	0.34	0.39
C	90	90	70	38	30	0.28	0.28	0.32	0.39	0.44
D	130	130	105	75	50	0.36	0.36	0.39	0.39	0.44

표 1 Low tin Zircaloy-4 피복관의 제조공정 개요

Pilgering	제조 인자	피복관 A	피복관 B	피복관 C
1차 pilgering	Q factor	1.65	1.30	1.13
	단면수축율 (%)	71	63	76
	열처리 (°F)	1328 x 2hr	1320 x 1.5hr	1250 x 2hr
2차 pilgering	Q factor	1.43	1.30	1.99
	단면수축율 (%)	85	73	78
	열처리 (°F)	1328 x 3hr	1320 x 1.5hr	1250 x 2hr
3차 pilgering	Q factor	1.77	1.00	2.00
	단면수축율 (%)	77	75	83
	열처리 (°F)	950 x 5hr	1320 x 1hr	870 x 7hr
4차 pilgering	Q factor	-	5.60	-
	단면수축율 (%)	-	80	-
	열처리 (°F)	-	930 x 4hr	-

표 2 부식시험 조건

온 도	압 력	분 위 기
350°C	2600 psi	증류수
350°C	2600 psi	2.2 ppm Li 수용액
350°C	2600 psi	30 ppm Li 수용액
350°C	2600 psi	220 ppm Li 수용액
400°C	1500 psi	수증기

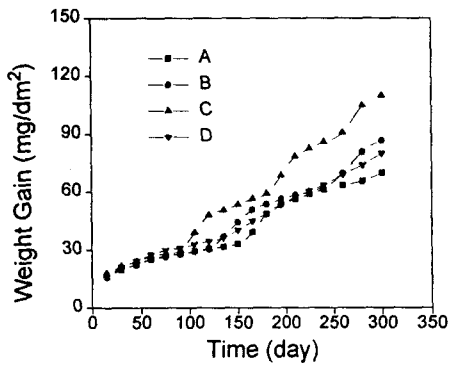


Fig. 1 Weight gain in water at 350°C

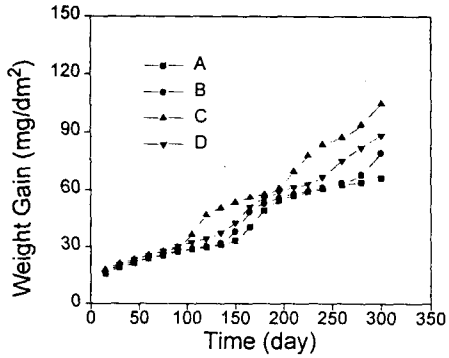


Fig. 2 Weight gain in water with 2.2 ppm Li at 350°C

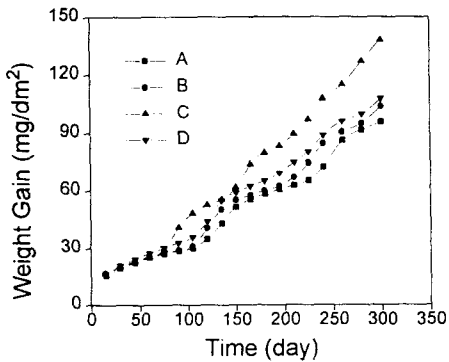


Fig. 3 Weight gain in water with 30 ppm Li at 350°C

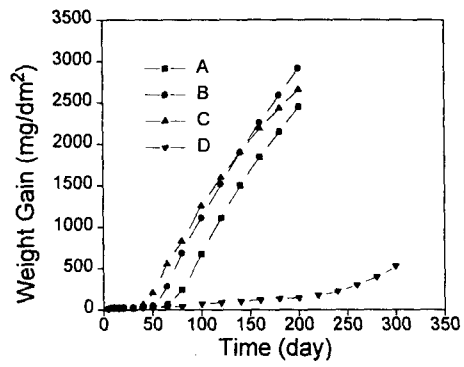


Fig. 4 Weight gain in water with 220 ppm Li at 350°C

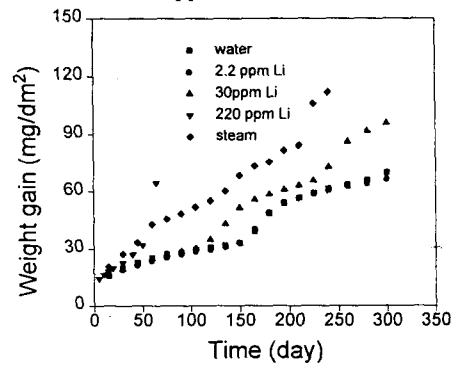


Fig. 5 Weight gain of cladding tube A

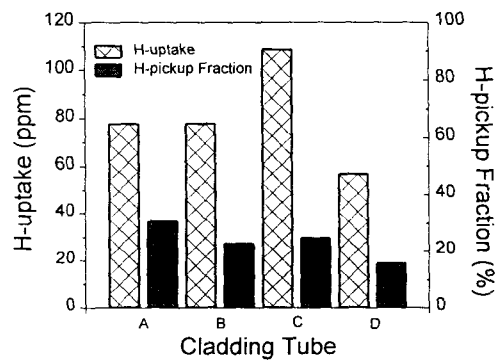


Fig. 6 H-uptake and H-pickup fraction in water for 150 days