2004 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

Pb-Bi와 12Cr 합급강 사이의 부식연구

Corrosion Test Between 12Cr-Steel and Liquid Lead-Bismuth

조춘호, 차재은, 송태영, 조충호

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

원자력 발전소로부터 배출되는 사용후 핵연료에 포함된 장수명핵종을 소멸처리하기 위해서 핵변환기술을 개발 중에 있다. HYPER(HYbrid Power Extraction Reactor)는 한국원자력연구소에서 개발중인 가속기 구동 미임계 핵변환 시스템이다. HYPER의 핵파쇄 중성자 표적 및 노심 냉각재로서 납-비스무트 공융 합금이 선정되었다. 본 논문에서 기술된 실험장비는 HYPER 냉각계통의 최적화를 위해 설계된 운전온도 및 유동속도에서 구조재의 내식성 유지 가능성을 확인하며, 주요실험 온도인 340~650℃의 범위와 산소농도 제어를 고려하여 제작되었다. 실험 시편은 316L과 일부 마르텐사이트 합금강인 HT-9이 사용되었다. 정적부식실험 조건은 10^{-6} wt% 및 무산소 농도를 분위기에서 200~1000h, 650℃의 온도를 갖고 수행하였다.

Abstract

Transmutation technology is being developed for transmuting long-lived nuclides in the spent fuel from nuclear power plants. HYPER (HYbrid Power Extraction Reactor) is an accelerator driven subcritical transmutation system being studied by KAERI(Korea Atomic Energy Research Institute). Lead-Bismuth eutectic (LBE) was determined as a spallation target and coolant material of HYPER. Using the facility described in this paper, we evaluate the possibility of maintaining corrosion-resistance of structural material under the operation temperature and flow velocity of the optimized HYPER cooling system. It was made to consider the control of oxygen concentration in the range of 350~650℃. The test specimens were 316L and martensitic steels such as HT9. We performed static corrosion test with the exposure time of 200~1000 hours. Oxygen contents are both reduced and 10^{-6} wt% atmospheres at the temperature of 650℃.

1. 서론

사용 후 핵연료에 포함된 장수명 핵종인 TRU 및 I-129, Tc-99 등의 핵분열 생성물을 핵변환 시키도록 설계된 HYPER (HYbrid Power Extraction Reactor)는 원자로에서 사용되는 적합한 냉각재의 선택과 이에 따른 냉각시스템의 합리적인 설계 및 개발이 필수적이다. Fig. 1은 HYPER 시스템의 개략도를 나타내고 있으며, 액체금속 Pb-Bi는 한국원자력연구소에서 개념설계 중인 미임계 핵변환로 즉, HYPER의 원자로 냉각재 및 표적 물질로 선정되었다[1]. Pb-Bi를 사용하는데 있어서 400℃ 이하에서는 취성을 갖지만 그 이상에서는 부식 문제가 가장 큰 문제점 중의 하나이다.

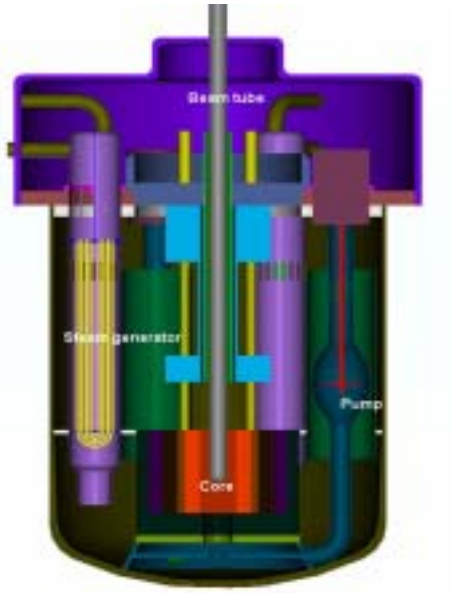


Fig. 1 Schematics of HYPER System

부식이 심한 경우에는 재료표면에 산화 보호막을 얇게 입혀서 Pb-Bi에 의한 부식 저항성을 갖게 하는 것이다[2]. 이것이 부식방지 기술에 사용되는 대표적인 산소조절 방법으로 러시아는 Pb-Bi에서 용해된 산소의 양을 적절하게 조절하여 구조재료 표면에 저항성 있는 산화피막을 형성하여 금속의 용해에 의한 구조재료 부식성을 억제하며 미량의 산소유입이 발생하더라도 산소가 존재하는 운전형태이기 때문에 영향을 적게 받도록 하자는 목적으로 산소제어 시스템을 개발하였다. 따라서 400℃이상으로 갈수록 부식에 대한 저항성을 잃기 때문에, HYPER의 온도 가능 구간인 340℃-650℃에서는 구조재의 내식성을 유지하기 위해서 산소조절과 같은 부식방지 기술이 응용되어져야 한다.

2. 정적부식장치의 설계

Fig. 2는 정적부식장치의 개략도로서 크게 Gas System, Furnace, Glove Box로 나눌 수 있다. Pb-Bi안에 시료를 넣고 실험의 전반적인 부분을 수행하는 가열로는 각 구간에 대한 온도 편차(±1℃)를 최소한으로 줄여 실험에 대한 신뢰도를 높이고자 3 Zone Type의 PID Controller를 갖는 furnace로 제작되었다. Quartz Tube의 내부에 Rail과 Tray를 제작하여 Glove Box의 연결부분 쪽으로 시편의 출입조절이 가능하도록 제작을 하였다. 또한, Tray에 6개의 용기구멍(Crucible hole)을 만들어 각 용기에서 Pb-Bi에 대한 산소농도 및 온도를 직접 측정할 수 있도록 제작을 하였으며, 각 용기에는 1~4개 까지의 시편을 동시에 넣을 수 있도록 설계되어 보다 신뢰성 있는 데이터를 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다. 내부규격은 110φ × 700L(mm)이며, 용량은 10kW, 사용온도는 최대 800℃의 가동 조건을 갖고 있다. 실험 중 Outlet 부분쪽으로 더운 가스가 나가게 될 때 O-ring부분이 뜨거워지는 것을 막기 위해서 3단의 방열판막을 설치하였다.

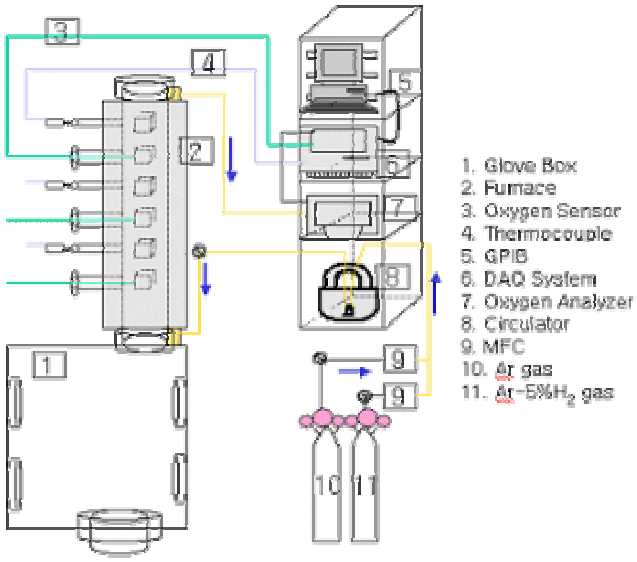


Fig. 2 Schematics of Static Corrosion Facility

산소조절을 통한 부식실험을 수행하는데 있어 시료를 대기중에 노출하게 되면 재료가 산화되어 오염의 원인이 된다. 이는 신뢰성 있는 데이터를 얻을 수 없기 때문에 작업의 시작과 마무리를 Glove Box 안에서 할 있도록 Furnace의 한쪽 선단을 Glove Box와 연결하여 제작하였다. 연결 부분에 furnace의 높은 온도로 인해 Glove Box가 영향을 받게 되면 산소농도나 습도를 낮추는데 제어가 안되기 때문에 충분한 간격을 유지 하였으며, 이들 사이에 냉각팬(Cooling Pan)을 장착하여 실험 도중에도 항상 실온을 유지하도록 하였다. 또한, Glove Box에 붙어있는 재생기를 분리시켜 더운 공기가 재생기에 들어가 Cu의 산소 흡착을

방해하여 재생률(Regeneration Rate)이 떨어지는 것을 방지하도록 제작하였다. Furnace 상단부분을 통한 실험결과 및 분석에 있어서 정확한 데이터의 신뢰성을 높이기 위해 산소농도 센서 및 열전대 quartz 구멍(Hole)을 각각 3개씩 제작하여 측정값을 직접 확인할 수 있도록 설계를 하였다.

3. Gas System의 구성 및 특성

Gas의 연속공급을 원활하게 하기위해서 고정틀(Housing)에 자동변환 조절기(Automatic Changeover Regulator)를 장착하였다. 아울러 Ar-5%H_2와 Ar gas의 높은 압력을 제어하기 위해서 Housing에 2단(Two Stage) 감압장치로 Line Regulator를 활용하였다. 감압에 의한 gas의 유량을 조절하기 위해서 M. F. C(Mass Flow Controller)와 M. F. C Readout Unit를 사용하였다.

Fig. 3은 정적부식장치 가운데 Gas System에 대한 일부 사진을 보여 주고 있다. Gas는 순수 Ar과 Ar+5%H_2,를 사용하고 있으며 지지대(Housing)에 자동변환 조절기(Automatic Changeover Regulator)와 Line Regulator를 장착하여 안정하고 쉽게 Handling 하도록 제작하였다.

Fig. 3 Foreground Gas System of the KAERI Static Corrosion Facility

- Gas Auto Changeover System

Fig. 4는 가스자동변환 시스템의 개략도로서 많은 양의 가스를 안정적이고 지속적으로 공급하도록 설계하였다. 또한, 가연성가스나 독성가스의 공급 시에도 사용자가 가스실린더의 교체를 하지 않아도 되어 사용자의 실수로 인한 사고를 미연에 방지할 수 있도록 제작되었다.

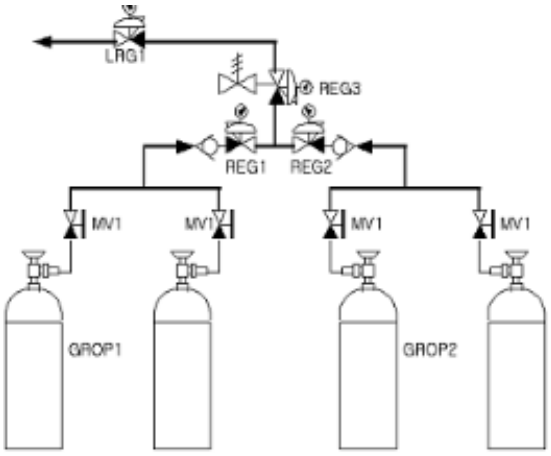


Fig. 4 Schematics of Gas Auto Changeover System

이 시스템은 Gas Cylinder에서 공급된 가스를 양쪽으로 그룹1과 그룹2로 나뉘어져 있고 각 그룹은 병렬연결이 되어있다. 항상 공급 그룹은 두개의 그룹으로 나뉘어 공급되며 모든 밸브는 가스용기 교체기에만 작동하며 공급 중에는 항상 열어둔다.
REG 세 개의 부분은 본 장치의 핵심부분으로써 작동원리는 REG1과 REG2는 서로 압력이 다르게 setting되어 있는데 REG2부분의 KNOB로 REG의 압력을 REG1의 압력보다 약 2kg/㎠의 압력 차이를 만들어 가스의 흐름방향을 바꾼다. 예를 들어 REG1이 10kg/㎠ setting되어서 공급이 되다가 가스용기에서 공급압력이 8kg/㎠ 이하로 되면 가스의 흐름은 REG2로 바뀌게 된다. 이때 각 REG에는 check valve가 작동 돼 가스의 역류를 막는다. 이렇게 낮추어진 압력은 다시 한번 REG3을 통해 감압을 시켜 주며 다시LRG1으로 사용압력을 조절한다.

- Oxygen Analyzer

산소 분석기는 독일의 ZIROX 모텔인 SGMT 1.6으로 750℃의 센서 작동 온도에서 측정 범위는 2×10^{5} ~ 10^{-20} vppm을 사용하고 있으며, 측정 전압은 0 ~ 1500mV 까지 범위를 갖는다. Analyzer로 들어온 Gas는 5 ~ 10l/h 범위에서 정확한 측정값을 보이도록 되어있다.

4. 정적부식실험

Ferritic steel은 물리적 기계적으로 뛰어난 특성 때문에 유럽의 화석연료 전력 산업쪽에서 광범위하게 사용되었다[3,4]. 이들 강은 최대12%의 chromium을 함유하여 고온에서 (600C 정도) 공기 중 부식(corrosion) 저항성이 뛰어나고, 크릮 저항성과 고온에서 인장강도 증가를 위해 molybdenum, tungsten, vanadium, niobium등이 첨가되었다.

HT9은 고용강화 원소인 Mo과 W, 석출강화 원소인 V을 첨가한 합금이다. Mo과 W은 고용되어 기지를 강화함으로써 고온, 장시간 크릮 파단 강도를 크게 향상시키는 원소로 알려

져 있다. 그리고 V은 탄화물(V_4C_3)로써 미세하게 분산 석출하여 크릮 중에도 안정하게 존재하므로 장시간 creep 강도를 유지시켜 준다. 1050℃ 정도에서 용체화 처리시 0.1-0.2wt%까지는 충분히 고용된다. 따라서 HT9은 핵연료 후보재료로 사용될 예정이다.

본 연구는 316L과 마르텐사이트 합금강인 HT-9 재료가 사용되었다. 실험에 사용된 시료는 10mm X 18mm X 2mm의 크기로 제작되었으며 Al_2O_3 사각용기 안에 넣고 200~1000 시간에 걸쳐서 부식 실험이 수행되었다. Table.1은 실험에 사용된 시료의 성분을 무게비로 나타내고 있다.

Table. 1 Chemical Composition of Specimens (wt%)

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Nb	W	P	S	N
HT9	0.19	0.36	0.59	0.53	11.79	0.99	0.31	0.02	0.49	0.019	0.006	〈0.01
316L	0.02	0.35	1.8	12.1	17.3	2.31	-	-	-			

용기 안의 Pb-Bi 액체금속은 55g이다. 650℃의 온도에서 무산소 ($<10^{-8}$ wt%) 및 10^{-6} wt%의 산소농도를 유지하면서 정적부식 실험이 진행되었다. 산소농도 조절은 Ar-5%H_2, Ar, H_2O 수증기가 혼합되어 Furnace 안에 있는 Pb-Bi와의 반응 미케니즘을 통해 이루어진다. 일반적으로 용해된 산소농도에 대해서 이상용액에 대한 가설이 성립하는데[5] 헨리의 법칙이 이 용질 산소에 적용된다. 따라서, 고체 PbO가 LBE(Lead-Bismuth Eutectic)에 있는 산소에 대해 표준상태에 있다고 가정할 때 산소의 활동도 값은 포화 되었을 때와 일치하게 된다.

$$a_0 = \frac{C_0}{C_0^*} = (\frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^*})^{1/2} \tag{1}$$

$$\log C_0^* = 1.2 - \frac{3400}{T} \tag{2}$$

$$\log P_{O_2}^* = 10.55 - \frac{23060}{T} \tag{3}$$

$$\log P_{O_2} = 2\log C_0 + 8.16 - \frac{16261}{T} \tag{4}$$

$$P_{O_2} = \frac{P_{H_2 0}^2}{P_{H_2}^2} \exp\left(\frac{2\Delta G_{H_2O}}{RT}\right) \quad (5)$$

C_0 : 용해된 산소의 농도 (wt%), C_0^* : 포화된 산소의 농도, $P_{O_2}^*$: 포화된 산소분압 (bar), T:온도(K)

산소 농도를 10^{-6} wt%로 조절하기 위해서는 우선 식(1)~(4)로부터 그에 필요한 산소압을 계산하고 식(5)로부터 그러한 산소압을 얻기위해 필요한 H_2,와 H_2O의 압력비를 계산한다. H_2O는 14℃로 고정시켜서 15.94 mbar를 유지시키면 이로부터 필요한 H_2의 유량을 계산하여 Ar 100Cm^3/sec의 유량에 적합한 Ar-5%H_2 가스를 5Cm^3/sec 흘려 조절한다.

5. 결과 및 고찰

액체금속의 부식현상에서 가장 큰 구동력은, 온도에 의존하는 고체 금속의 액체금속 내 용해도이다. Fig. 5는 Pb-Bi 액체 금속에서 각 금속 원소의 용해도를 나타낸 것이다. Fe나 Cr에 비해 Ni의 용해도가 천 배정도 큰 것을 알 수 있다. 액체 금속의 온도가 증가할수록 금속의 용해도 역시 증가하며, 액체금속 열전달 시스템에서 국부적인 고온부가 생기면 금속의 용해가 국부적으로 증가할 것이고 온도가 가장 낮은 곳에서 침전될 가능성이 크다는 사실을 열역학적 관점에서 생각해 볼 수 있다.

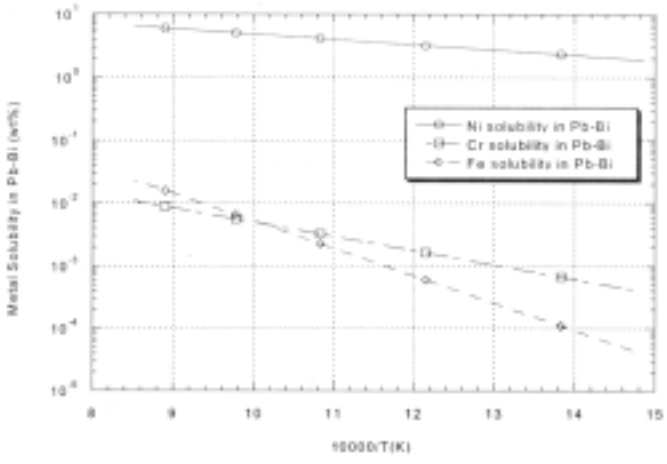


Fig. 5 Solubility of Solid Metal in Liquid Lead-Bismuth

실제 원자로 환경에서는 유속에 의한 Erosion과 더불어 방사선 손상의 영향을 갖게 된다. 따라서, 유속에 의한 영향을 평가하기에 앞서 순수 액체 금속인 Pb-Bi의 부식 특성을 고찰

할 필요가 있다. 본 연구가 정적 실험에 관해 기술된 것은 만약 정적 상태에서의 부식 특성이 양호하지 않다면 유속을 갖는 동적 상태나 방사선 환경에서의 부식 실험은 수행할 필요가 없기 때문이다.

본 연구는 정적 실험이 2000시간까지 수행되는 가운데 우선 200~1000시간에서 수행한 각 시편에 대한 SEM/EDX 분석 결과를 보여준다.

Figure. 6은 650℃,1000h의 산소농도가 낮은(<10^{-8}wt%) 무산소 분위기에서 HT-9의 EDX분석 결과로써 전체 표면에서 부식이 보이지는 않지만 부분적으로 수십μm의 부식을 보였으며, 부식이 심한 부분에서는 기존 구성 성분이 depletion 되었고 일부에서는 Pb, Bi의 침투가 보였다(27번-31번). 1번-4번 지점에서도 Cr성분이 크지는 않지만 depletion 되었음을 알 수 있었다.

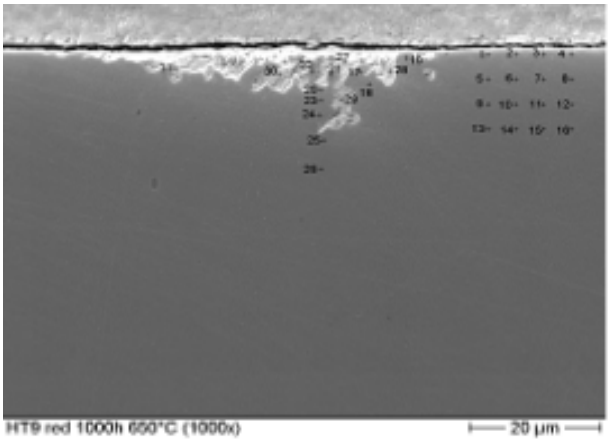


Figure. 6 EDX of HT-9 tested for 1000h under Reduced Atmospheres at 650℃

부분적인 부식과 기존 성분의 고갈로 650℃ 무산소 분위기에서는 HT9을 구조재로 사용하기에는 어려움이 있음을 알 수 있다. 따라서 부식방지 방법으로 알려진 산소 조절을 이용해서 얼마 만큼의 효과가 있는지를 알아보기 위해서 다음 단계로 산소농도 10^{-6}wt%하에서의 200시간 HT9 샘플의 부식특성 분석을 수행하였다. Figure. 7은 650℃, 10^{-6}wt% 산소조절 분위기에서의 HT9 분석 결과로 실제 데이터는 안정적인 산화층을 형성하지는 못했지만, 각 성분들은 전체적으로 안정한 값을 보이고 있다. 하지만 부식에 대한 건전성 평가는 좀더 고려 되어져야 할 것 같다.

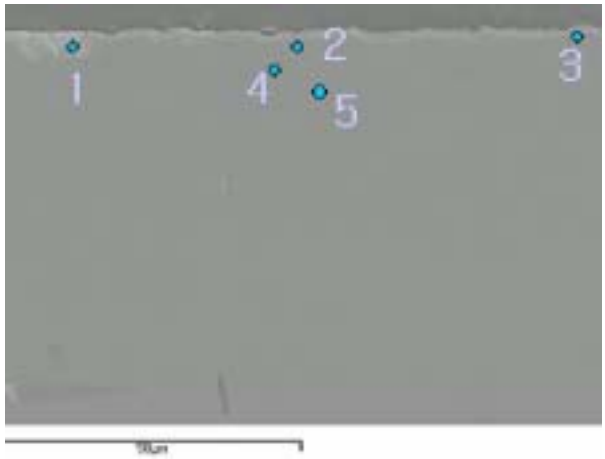
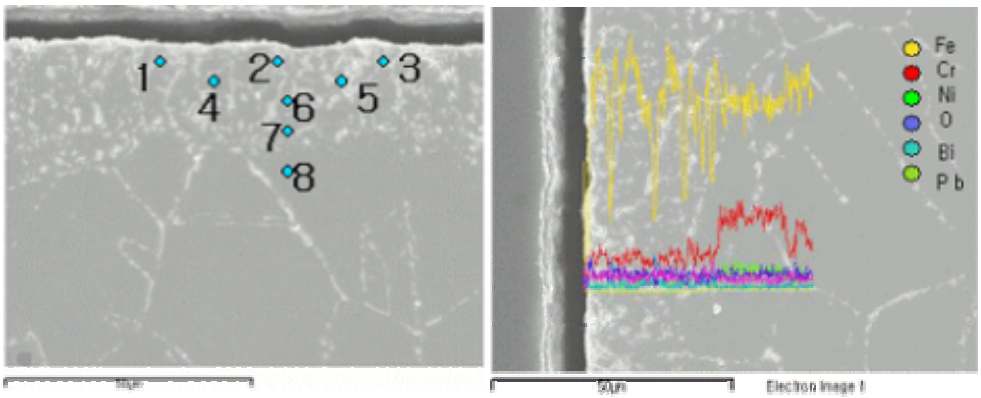


Figure. 7 EDX of HT-9 tested under Oxygen Content 10^{-6} wt% at 650℃ (200h)

반면, 비교 재료인 316L은 Figure. 8에서 보는 바와 같이 부식에 대한 저항성을 갖지 못한 결과를 나타내고 있다. 산소농도조절 실험 분석 결과에 따른 316L의 산화막 형성은 없었으며, 측정점 5와7에서는 Pb-Bi 부식 침투가 62wt% 크기를 나타내었다.
특히, Ni과 더불어 노란색의 Fe와 빨간색의 Cr은 커다란 Peak의 차이를 보이면서 액체 금속 용액인 Pb-Bi에 Dissolution 되면서 부식성을 나타내고 있다.



(a) Dot Mapping (b) Line Scanning

Figure. 8 EDX of 316L tested under Oxygen Content 10^{-6} wt% at 650℃ (200h)

650℃의 316L은 200시간에서 산소농도(10^{-6}wt%) 조절에 따른 산화막 형성에 기인하지 못하였으며, Pb-Bi 부식 침투가 일어났음을 알 수 있다. 따라서 HT9의 경우처럼 부식에 대한 건전성 평가는 좀더 고려 되어져야 할 것 같다.

6. 결론

오스테나이트 합금강인 316L은 Pb- Bi에 노출될 때 ferrite/matensitic 합금강 보다 Ni의 성분이 10배 이상 많기 때문에 부식에 대한 저항성이 작음을 알 수 있었으나, 200시간 이상의 산소조절 실험에서 오스테나이트 합금강인 316L이 산화층이 형성되면 마르텐사이트인 HT9 보다 얇고 안정한 산화막이 형성되리다 본다. 하지만 모두가 1000~2000시간 이상의 장시간에서도 저항성을 계속 갖고 있는지의 여부는 앞으로 지속적으로 지켜봐야 할 것이다. 아울러 러시아의 Si 성분 첨가와 같은 재료개발이나 독일의 알루미늄 코팅과 같은 표면처리를 활용하는 장기적인 계획도 병행되어져야 할 것 같다.

참고문헌

[1] 한석중 외, 미임계 핵변환시스템 최적 냉각재 선정, 한국원자력연구소, KAERI/TR-1117/98.1998

[2] B. F. Gromov, V. I. Subbotin and G. I. Toshinskii, “Use of Melts of Lead-Bismuth Eutectic and Lead as Nuclear-Power-Plant Coolants”, Atomnaya Energiya, Vol. 73, No. 1, pp. 19-24, July, 1992.

[3] N. Perrson, Characteristics of hardenable 12Cr steels for the 80's, Editor R. Barr, Cilmax Molybdenum Company, Greenwich, Conn., (1980).

[4] J. Briggs, and T. Parker, "The super 12%Cr steels", Second Ed., Climax Molybdenum Company, (1982)

[5] H. U. Borgstedt, C. K. Mathews, Applied Chemistry of the Liquid Alkali Metals, Plenum Press, New York, 1987.