2003 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

액체금속 Pb-Bi 정적부식장치를 이용한 연구

Study Using static Corrosion Facility for Liquid Metal Lead-Bismuth

조춘호, 차재은, 송태영

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. KAERI 자체의 설비가 제작되는 동안 독일 FZK의 COSTA 정적실험 장치를 이용하여 부식실험을 수행하였다. 실험 시편은 316LN과 일부 마르텐사이트 강인 9Cr-1Mo, HT-9MN, HT-9M, HT-9이 사용되었다. 정적 부식실험은 500℃/500시간의 무산소, 10^{-6} wt%의 산소농도를 갖고 수행되었다.

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℃. While we were building our facilities, we performed static corrosion tests using FZK's facility COSTA. The test specimens were 316LN and some

martensitic steels such as 9Cr-1Mo, HT-9MN, HT-9M, HT-9. We performed static corrosion test with the exposure time of 500 hours. Oxygen contents are both reduced and 10^{-6} wt% atmospheres at the temperature of 500℃.

1. 서론

HYPER (HYbrid Power Extraction Reactor)는 사용 후 핵 연료에 포함된 장수명 핵종인 TRU 및 I-129, Tc-99 등의 핵분열 생성물을 핵변환 시키도록 설계되었으며, 전력생산도 목적으로 하고있다.

개발중인 핵변환기술이 활용되면 폐기물처분에 관련된 위해도를 상당히 줄일 수 있다. 그러나 우수한 성능의 핵변환 시스템 개발을 위해서는 우선 원자로에서 사용되는 적합한 냉각재의 선택과 이에 따른 냉각시스템의 합리적인 설계 및 개발이 필수적이다. 액체금속 Pb-Bi는 한국원자력연구소에서 개념설계 중인 미임계 핵변환로 즉, HYPER의 원자로 냉각재 및 표적 물질로 선정되었다[1].

Pb-Bi 냉각재의 장점으로는 높은 끓는점, 공기·물·수증기와의 낮은 화학 반응성 등이 있지만, 구조재의 부식, 고체혼합물에 의한 오염 등의 문제점도 갖고 있다. Pb-Bi를 냉각재로 하는 원자로는 세계적으로 러시아를 제외하면 성공적인 운전경험이 전무 하다고 할 수 있다. 러시아는 Pb-Bi의 부식 문제를 해결하기 위해서 산소조절 방법을 최초로 도입하였다.

Figure.1은 각 산화물에 대한 Ellingham diagram으로 온도에 따른 산소농도를 조절함에 있어서 H_2/H_2O의 분압 및 산소분압을 보여주고 있다.

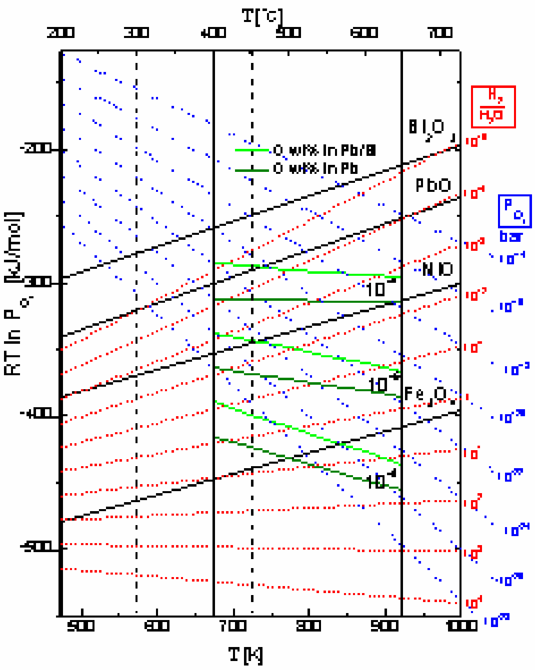


Fig. 1 Oxygen Potential Diagram of PbO, Fe_3O_4 and Other Oxides

Pb-Bi를 사용하는데 있어서 400℃ 이하에서는 취성을 갖지만 그 이상에서는 부식 문제가 가장 큰 문제점 중의 하나이다. HYPER의 핵연료 피복관 후보 물질로 페라이트/마르텐사이트인 HT-9과 같은 강의 부식거동을 파악해야 한다. 부식이 심한 경우에는 재료표면에 산화 보호막을 얇게 입혀서 Pb-Bi에 의한 부식 저항성을 갖게 하는 것이다. 이것이 부식방지 기술에 사용되는 대표적인 산소조절 방법이다. 400℃이상으로 갈수록 부식에 대한 저항성을 잃기 때문에, HYPER의 온도 구간인 340℃-650℃에서는 구조재의 내식성을 유지하기 위해서 산소조절과 같은 부식방지 기술이 응용되어야 한다. 따라서, KAERI는 부식 실험의 일환으로 2003년에 정적부식실험 장치 제작을 끝내고, 현재 정적부식실험 중에 있다. 아울러 동적부식루프 실험장치의 기초설계를 마치고 현재 제작이 진행 중에 있다

현재 미국에서 추진중인 새로운 원자력 프로젝트인 GEN-IV에서는 물론 유럽, 일본, 러시아 등에서 신개념 원자로의 핵연료 냉각재로서 Pb-Bi외에도 Pb도 고려하고 있다. Pb-bi를 냉각재로 선정할 경우 냉각재의 융점이 낮아 HYPER의 입출구 온도를 340℃~490℃의 범위에서 가동할 수 있지만, Po과 같은 방사선 오염 물질이 많이 생성되는 문제점도 갖고있다. 한편, Pb를 냉각재로 선정할 경우 방사선 오염물질에 대한 문제를 줄일 수 있으므로 입구 온도를 400℃이상으로 올려도 괜찮은 시스템의 경우에는 Pb 사용도 고려할 수 있다. 따라서, Figure.2에서 처럼 Pb와 Pb-Bi의 부식실험을 할 수 있는 동적부식루프로 설계를 하였다. 펌핑은 전자펌프에 의하여 이루어지며 유량은 전자유량계로써 측정한다. 액체금속의 순환은 전자펌드-전자유량계-산소조절기-측정부-마그네틱필터 순으로 진행된다.

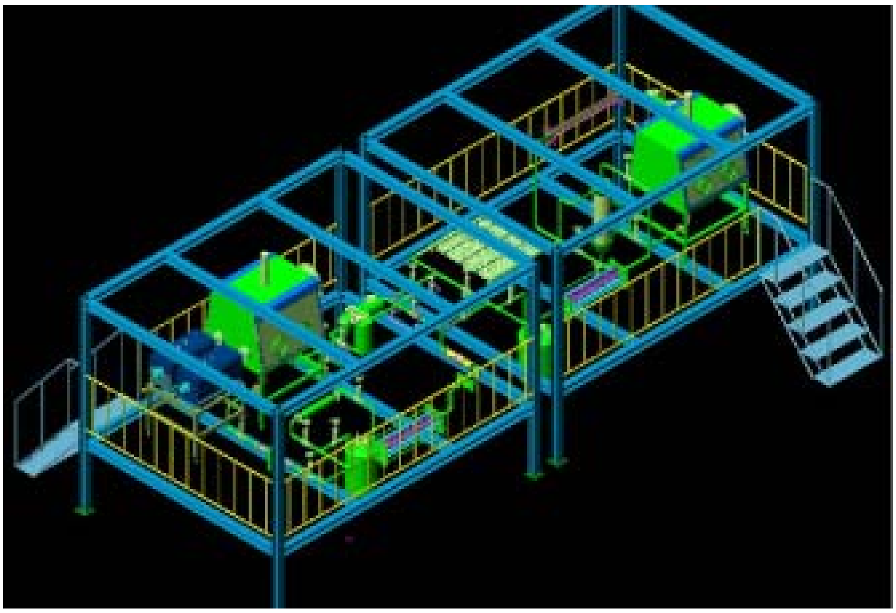


Fig. 2 Schematics of Dynamic corrosion loop

열 교환기를 장착하여 하나의 루프로 사용할 계획도 갖고 있으며, 이는 △T (150℃) 발생시 물질전달(Mass Transport) 및 산소조절 실험을 고려한 것이다.

2. 정적부식장치의 개념설계

Figure.3은 정적부식장치의 개략도로서, 장치의 구성은 크게 Glove Box, Gas System, Furnace 3가지로 구성되어 있다. 산소조절을 통한 부식실험을 수행하는데 있어 대기중에 실험 시편을 노출하게 되면 재료에 산화피막을 형성하여 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 제작되었다. 연결 부분에 furnace의 높은 온도로 인해 Glove Box가 영향을 받게 되면 산소농도나 습도를 낮추는데 제어가 안되기 때문에 충분한 간격을 유지 하였으며, 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 위해서 산소농도센서 및 열전대 quartz 구멍(Hole)을 각각 3개씩 제작하여 측정값을 직접 확인할 수 있도록 설계를 하였다. 또한 Gas의 연속공급을 원활하게 하기위해서 고정틀(Housing)에 자동변환 조절기(Automatic Changeover Regulator)를 장착하였다.

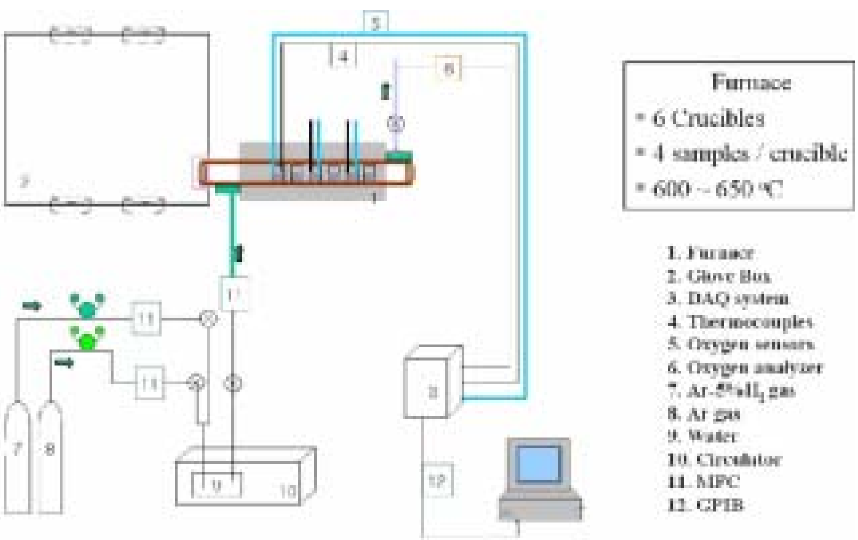


Fig. 3 Schematics of Static Corrosion Facility

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.

2-1. Glove Box의 특성

Figure.4는 정적부식실험에 사용되는 glove box의 개략도이다. 일반적으로 Dir-Trap(본체), Purifier, Antechamber로 구성되어 있는데, 본체는 수분과 산소의 제거에 관련된 솔레노이드 밸브, 배관, Blower, 부품 등의 system을 통칭한다. 그 기능은 glove box 안의 모든 공기를 건조하고 inert한 gas로 치환함으로써 box안에 수분과 산소가 없는 환경을 만든다. 재생기는 가열코일과 산소와 수분흡착제를 포함하는 stainless steel case로 inert gas의 계속되는 순환을 통해서 사용하는 가스에 존재하는 습기와 산소, box안으로 오염물의 투입, 고무 글러브를 통해 확산되는 모든 원인으로부터 수분과 산소의 오염을 제거한다. Antechamber는 box 본체로 외부 시료를 넣기 위한 pass box로 500(L) x ϕ360 크기의 원통형 box이다. Antechamber는 Particle, H_2O, Oxygen과 같은 시료에 붙어있는 불순물을 제거하기 위한 장비로서, 감압을 위한 vacuum valve와 아르곤(Ar)을 충전하기 위한 refill valve가 장착되어 있다. Glove box의 관은 ϕ25mm SUS의 재질과 O-ring으로 연결되어 있으며, 전력은 5A, 220V, 60Hz를 사용한다.

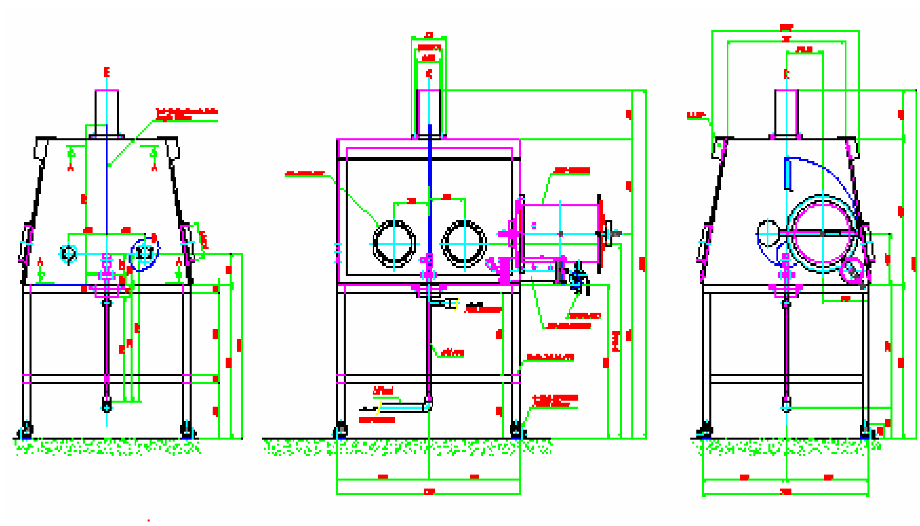


Fig. 4 Schematics of Glove Box for Static corrosion tests

Figure.5는 재생기의 단면도이다. 정화장치의 충진물은 molecular sieve, oxygen scavenger (Ridox)를 사용하고, 그 molecular sieve는 층이 두 층으로 나누어져 있어 맨 아래층에 2.5kg, 맨위층에 3kg 정도의 molecular sieve가 들어 있다. 산화반응물(oxygen reactant)은 재생기의 중간층에 3kg 정도가 들어있다. 재생기의 위쪽에는 inert gas가 넓은 공간 속으로 쉽게 들어갈 수 있는 빈 공간이 전체 부피의 1/2정도 구성되어 있다.

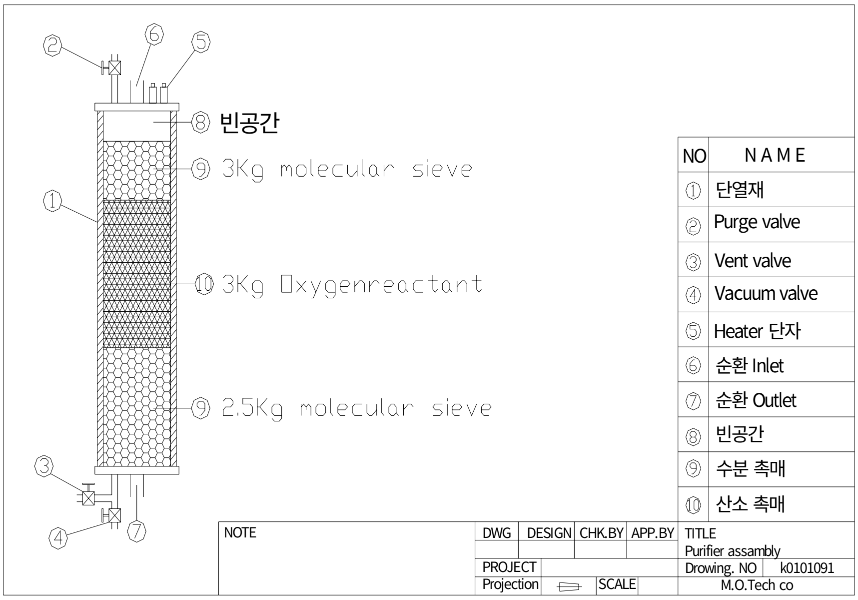


Fig. 5 A Cross-Section of Purifier

2-2. 3 Zone Furnace의 특성

Figure.6은 Pb-Bi안에 시료를 넣고 실험의 전반적인 부분을 수행하는 가열로이다. 각 구간에 대한 온도 편차(±1℃)를 최소한으로 줄여 실험에 대한 신뢰도를 높이고자 3 Zone Type의 PID Controller를 갖는 가열로이다. 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. 각 구성 요소를 보면 외관은 내열 우레탄 도장을 한 Steel, Aluminum Profile, Stand Wheel로 제작되었다. 발열체는 KT-A1 Molding Heater를 사용하였으며, Control System은 Program PID Controller, Digital V/A Meter, Control Panel 및 배선으로 구성되었다. 보온재는 Ceramic Board, KAOSTIC(고온용 접착제)를 사용하였다. 내부규격은 110ϕ ×

700L(mm)이며, 입력전원은 220V/단상, 용량은 10kW, 사용온도는 최대 800℃의 가동 조건을 갖고있다. 실험 중 Outlet 부분쪽으로 더운 가스가 나가게 될 때 O-ring부분이 뜨거워지는 것을 막기 위해서 3단의 방열판막을 설치하였다. 현재 이 실험 장치를 이용한 실험이 진행중에 있다.

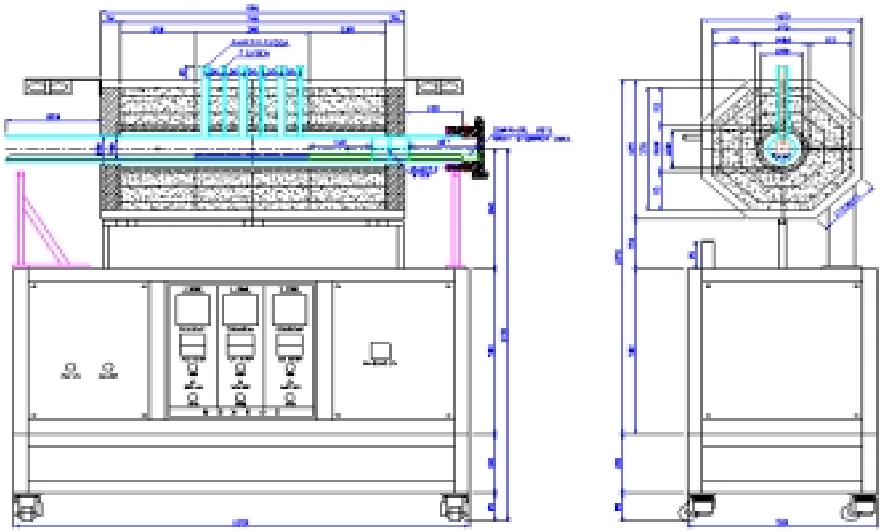


Fig. 6 Schematics of Furnace for Static corrosion tests

3. 정적부식실험

KAERI 자체의 설비가 제작되는 동안 2003년 상반기까지 독일 FZK의 COSTA 정적실험 장치를 이용하여 부식실험을 수행하였다[2].
본 연구는 316LN과 일부 마르텐사이트 강인 9Cr-1Mo, HT-9MN, HT-9M, HT-9 재료가 사용되었다. 표 1은 각 시편에 대한 조성을 백분율로 나타내었다.

각 시편들은 1050℃에서 1시간 소둔 (Annealing) 처리를 한 후 750℃에서 2시간 열처리로 만들어졌다. 각 시편의 크기는 10mm X 20mm X 2mm의 규격으로 제작되었으며 Al_2O_3 원통형 용기 안에 넣고 500시간에 걸쳐서 부식 실험이 수행되었다.

Table 1 Chemical Composition of Specimens (at. %)

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Nb	W	P	S	N
9Cr-1Mo	0.099	0.32	0.42	0.10	9.03	0.96	0.22	0.094	-	<0.003	0.003	0.032
HT9M	0.145	0.1	0.45	0.46	9.79	1.23	0.2	0.18	-	<0.003	<0.003	0.02
HT9MN	0.15	0.072	0.49	0.50	10.0	1.28	0.205	0.204	-	0.002	0.004	>0.02
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
316LN	0.022	0.53	0.87	10.6	17.69	2.61	-	-	-	0.02	0.001	>316SS

용기 안의 Pb-Bi 액체금속은 32g이다. 500℃의 온도에서 무산소 (<10^{-8} wt%) 및 10^{-6} wt%의 산소농도를 유지하면서 정적부식 실험이 진행되었다. Figure.7은 독일 COSTA의 정적 Pb-Bi 부식장치 개략도이다. 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[3] 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.

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

$$\log C_0^* = 1.2 - \frac{3400}{T} \quad (2)$$

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

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

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

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 유량 을 계산

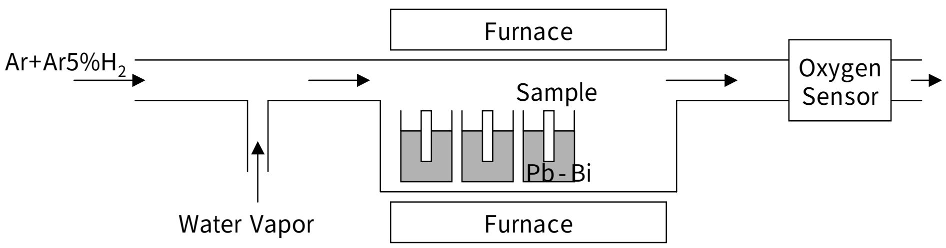


Fig. 7 Schematic Layout of the FZK Static Corrosion Test Facility COSTA

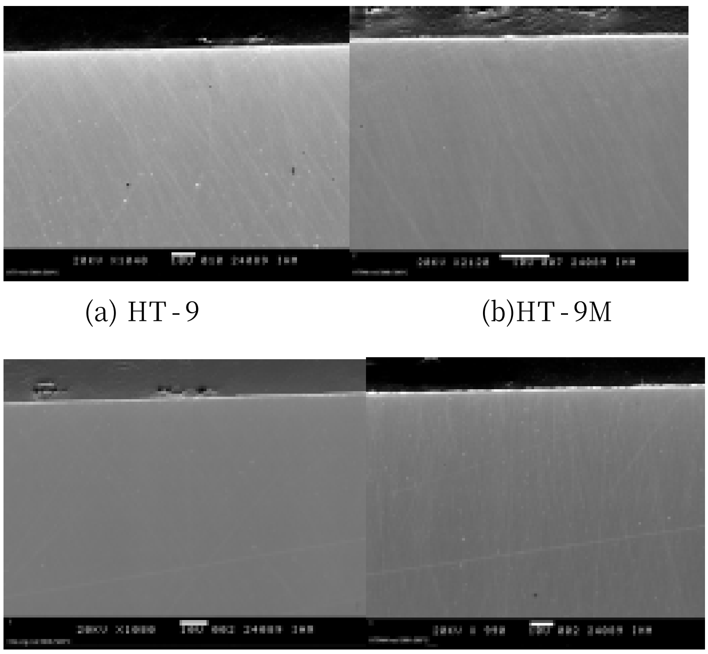
하여 Ar 100Cm^3/sec의 유량에 적합한 Ar-5%H_2 가스를 5Cm^3/sec 흘려 조절한다.

3. 결과 및 고찰

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 고찰할 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 500시간까지 수행한 각 시편에 대한 SEM/EDX 분석 결과를 보여준다.

Figure. 8은 500℃/500h에서 산소농도 <10^{-8} wt%인 각 시편에 대한 SEM 분석 결과이다. 산소농도 <10^{-8} wt%는 흐르는 gas에서의 산소량이 10^{-21}bar 이하라는 것을 보여주고 있다. 무산소 분위기에서 각 시편에 대한 용해침투는 나타나지 않았으며, 산소 층도 발견되지 않았다. 따라서, 장시간에 걸친 부식특성 변화를 알아보기 위해서 이 실험은 2000h까지 수행될 예정이다.



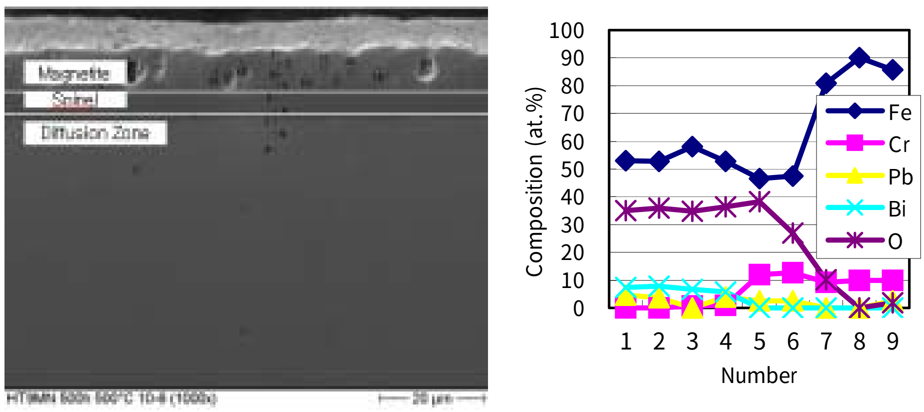
(a) HT-9 (b)HT-9M

(c) 316LN (d) HT-9MN

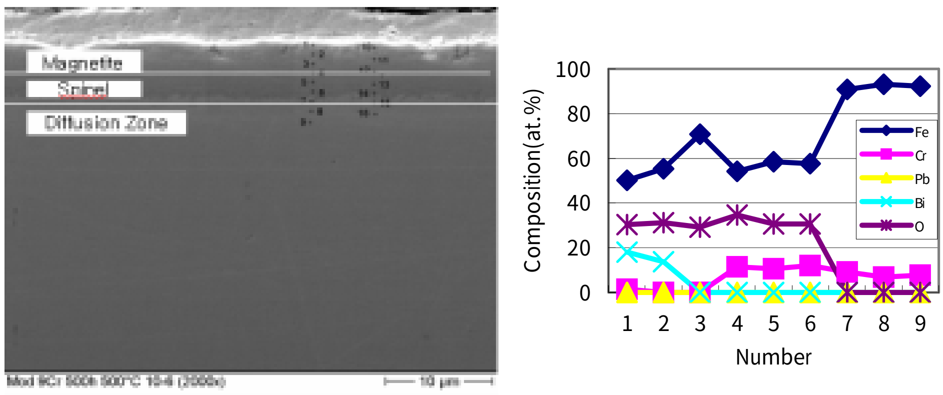
Fig. 8 SEM of specimens tested at 500℃ for 500h under Oxygen Content <10^{-8} wt%

Figure.9는 500℃, 500시간 및 10^{-6} wt% 산소농도조절을 통한 정적부식 실험에 대한 (a) HT-9MN과 (b)9Cr-1Mo의 SEM 및 EDX 분석 데이터이다. 합금강 표면에는 3층의 산화지역이 존재한다. 첫째로, 시료 표면의 위 부분을 나타내는 Magnetite 층으로 Fe_3O_4로 구성되어 있다. 둘째로, Spinel 층은 M_3O_4(M은 Fe, Cr) 로 산화층의 중간부분에 위치하게 된다. 이 층에서 Cr의 농도는 Magnetite의 형성으로 소모된 Fe로 인하여 최고의 농도값을 갖게된다. 셋째로, Diffusion 층은 Spinel 층과 동일한 구성을 갖지만 입계를 따라 산화물이 석출된다는 차이점을 갖고 있다.

HT-9MN과 9Cr-1Mo은 각각 20㎛ 및 10㎛의 산화물층을 형성하고 있다. EDX분석 결과에서 (a)HT-9MN의 Spinel 층은 O 와 Fe 이외에 Cr함량이 11-12%정도가 측정되었으며, (b) 9Cr-1Mo에서는 10-11%의 Cr이 측정되었다.



(a) HT-9MN



(b) 9Cr-1Mo

Fig. 9 SEM, EDX of specimens tested at 500℃ for 500h under Oxygen Content 10^{-6} wt%

4. 결론

500℃, 500시간을 Pb- Bi에 노출 시켰을 때, 316LN과 일부 ferrite/matensitic 강은 무산소 및 10^{-6} wt% 산소농도에서 대체로 부식에 대한 저항성을 보이고 있다. 하지만 모두가 1000~2000시간 이상의 장시간에서도 저항성을 계속 갖고 있는지의 여부는 앞으로 지속적으로 지켜봐야 할 것이다. 본 실험은 독일의 정적 부식장치를 이용한 것이었지만, 현재 KAERI의 정적부식 장치로 위 연구에 대한 확인 및 연장 실험을 진행하고 있다. KAERI의 정적부식 장치는 국내에서는 처음으로 제작된 것으로 앞으로 독일, 러시아, 일본, 미국 등 여러 나라와 동등한 입장에서 액체 Bb-Bi에 대한 연구를 수행할 수 있다는 점과, 많은 연구 결과들을 우리의 자력으로 도출할 수 있다는데 그 의의를 갖는다고 할 수 있다. 아울러 러시아의 Si 성분 첨가와 같은 재료개발이나 독일의 알루미늄 코팅과 같은 표면처리를 활용하는 장기적인 계획도 수립하여 수행할 것이다.

참고문헌

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

[2] G. Mueller et al., J. of Nuclear Materials, 278 (2000) 85-95

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