'99 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

지르칼로이-4 및 지르코늄 신합금 피복관 노외 부식 거동

Out-of-Reactor Corrosion Behaviors of Zircaloy-4 and Zr-base New Alloy Cladding Tubes

최 재명, 김 윤호, 목 용균, 정 진곤, 이 승재, 김 선두, 김 재원

한전원자력연료주식회사
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

핵연료 피복관으로 사용되고 있는 3종의 Zircaloy-4 계열 합금과 3종의 개량 지르코늄 합금 피복관에 대하여 360~415°C 온도 범위에서 물, 수증기 및 LiOH 분위기에서 장시간 부식 시험을 수행하여 각 피복관의 부식 거동을 비교하였다. 360°C 물 분위기에서는 ZRX 피복관이 가장 낮은 부식 저항성을 보였으며 다른 피복관들은 거의 유사한 무게 증가와 부식 속도를 나타내었다. 수증기 분위기 부식 시험에서는 열처리 지수가 상대적으로 높은 ZRC 합금 피복관이 가장 낮은 무게 증가량을 나타내었다. 그러나, ZRC 합금 피복관은 360°C/70ppm Li 조건에서 150일 시험 후 가장 높은 무게 증가량을 나타내었다. 360°C LiOH 분위기 부식 시험에서는 ZRZ 피복관이 가장 낮은 무게 증가량을 나타내었다.

Abstract

Long-term corrosion tests were performed for three Zircaloy-4 alloys and three advanced Zr-alloy nuclear fuel cladding tuebs at temperature range of 360 to 415°C under water, steam and LiOH environments. After testing at 360°C/Water conditions, ZRX exhibited inferior corrosion resistance to other cladding tubes, which showed similar weight gain and corrosion rate. ZRC cladding tubes with higher cumulative annealing parameter showed lowest corrosion weight gains under steam test conditions. However, ZRC cladding tubes exhibited highest corrosion weight gain after 150 days at 360°C/70 ppm Li condition. Under LiOH environments at 360°C, ZRZ cladding tubes showed lowest corrosion weight gains.

1. 서론

핵연료봉 피복관의 노내 부식 특성은 합금 원소 및 제조 공정 등의 재료 특성과 노내 운전조건에 의해 결정된다. 일반적으로 지르코늄 합금의 부식 거동은 노내와 노외 시험 조건에서 차이를 나타낸다 [1]. 고온의 물 또는 수증기 분위기에서는, 일반적으로 균일 부식 (uniform corrosion)이 일어

난다. 균일부식에 의해 초기에는 보호성 산화막이 형성되고, 부식 속도는 $t^{1/3}$에 비례하여 진행되며, 약 2~3μm 정도의 산화막 두께에서 천이가 발생하여 시간에 따라 선형적으로 부식이 진행된다. 가압 경수로 노내에서는 약 5μm 산화막 두께에서 2 차 천이가 발생하여 부식 속도가 증가하게 된다. 또한, 노내에서는 heat flux, 조사효과 및 냉각수 화학성질등에 의해 부식이 더욱 증가하게 된다.

피복관의 노내 부식 거동을 평가하기 위하여 기본적으로 노외 autoclave 부식 시험이 수행된다. 많은 연구자들에 의해 노내 부식 거동을 예측하기 위한 다양한 시험 조건이 제시되었다. 일반적으로 ASTM G2 에 규정되어 있는 360°C 물 분위기 및 400°C 수증기 분위기에서의 장시간 부식 시험을 통하여 PWR 분위기에서의 피복관의 노내 부식 거동을 예측할 수 있다고 보고하고 있다. Sabol[2]등은 ZRZ 피복관을 개발하면서 360°C 물분위기 시험이 노내 부식 성능을 가장 잘 보여준다고 주장하였다. 그러나, 노외 부식 시험시 유의할 점은 부식시험이 정상상태 천이 후 영역에 도달할 때 까지 수행되어야 한다는 것이다. Peters[3]는 360°C 물 분위기에서의 부식 시험에서 천이영역에 도달하기에는 상당한 시간이 요구됨을 보였다. 400°C 수증기 시험에서는 비교적 짧은 시간안에 천이 후 영역에 도달되어, Schemel[4]등은 400°C 에서 150~200 일 시험을 통하여 노내 거동을 예측할 수 있음을 보였다. 그러나, 150~200 일 시험도 너무 길기 때문에 더욱 짧은 기간에 부식 가속을 유발시킬 수 있는 시험이 요구된다. 이를 위해서는 부식시험 온도를 400°C 이상으로 높여야 하나, Zircaloy-4 합금의 경우 부식 기구가 400°C 균일부식에서 500°C 노듈형 부식으로 변화함에 따라 적정한 부식 온도 설정이 중요하다. Rudling[5]등은 410°C 와 430°C 부식 시험을 통하여 430°C 에서는 균일부식과 노듈형 부식이 혼합되어 일어나고, 410°C 에서는 균일부식이 발생하며, 410°C 에서 단기간 부식시험을 통하여 노내 부식 거동을 예측할 수 있다고 보고하였다.

본 연구에서는 지르코늄 합금의 부식거동을 파악하기 위하여 국내외에서 상용 공급중인 지르코늄 합금에 대하여 물, 수증기 및 LiOH 분위기하에서 부식시험을 수행하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 시편은 Low-Sn Zircaloy-4 합금 계열로서 서로 다른 열처리 공정을 거친 ZRX, ZRA, ZRC 3종의 피복관과 ASTM B353 규격을 벗어난 ZRZ (Zr-1.0Sn-0.1Fe-1.0Nb), ZRB (Zr-1.33Sn-0.28Fe-0.15Cr), ZRD (Zircaloy-4 + Zr-0.8Sn) 피복관을 사용하였다. 부식시험은 지르코늄 합금의 부식시험 방법을 규정하고 있는 ASTM G2 (Practice for Aqueous Corrosion Testing of Samples of Zirconium and Zirconium Alloys)에 따라 수행되었다.

본 시험에 사용된 장비는 Autoclave Engineering 사의 Type 304L stainless steel 로 이루어진 1 liter 용량의 static autoclave 를 이용하여 360°C, 400°C, 415°C 온도의 순수 물 및 수증기 조건하에서 수행하였다. 또한, 각 지르코늄 합금의 LiOH 분위기에서의 부식 저항성 분석을 위하여 360°C 온도에서 0.01 molar LiOH (~ 70ppm Li) 및 0.03 molar LiOH (~210ppm Li) 수용액에서 부식시험을 수행하였다. 부식 시험 시 시험 압력은 수증기 분위기 시험 시 1500 +/-100psi로 유지하였고, 물 및 LiOH 분위기 시험은 2700 +/-200psi 에서 유지되었다. 부식시험은 각 시험 조건에서 합금의 부식 특성을 비교할 수 있는 충분한 기간에 걸쳐 수행되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 물 및 수증기 분위기 부식 거동

국내외 상용 공급중인 지르코늄 합금 피복관의 부식 성능을 평가하기 위한 360°C, 400°C 및 415°C 온도조건에서 물과 수증기 분위기하에서의 시간에 따른 무게 증가량을 Figure 1~Figure 3에 나타내었으며, 천이 후 영역의 부식 속도를 Table 1에 나타내었다.

Figure 1 은 400°C 수증기 분위기에서 174 일 동안 부식 시험한 결과로서 각 피복관은 약 30 일을 전후로 하여 부식 속도의 천이 현상 (transition)을 나타내고 있다. 그러나 천이 후 바로 선형 거동을 나타내지 않고 cyclic 거동을 보여 천이 전 영역과 유사한 거동을 나타내다가 2 차 천이 후 선형으로 접어들고 있음을 볼 수 있다.

Figure 2는 415°C 수증기 분위기하에서 85 일간 수행한 부식 시험 결과로서 20 일경에 천이 현상을 보인 후 선형 거동에 접어들고 있다. 각 피복관의 400°C 부식 거동과 415°C 부식 거동을 비교할 때 시험 온도 상승에 따라 천이가 빨리 일어나고 있으며, 부식 가속이 일어났음을 알 수 있다. 그러나, 400°C와 415°C에서의 부식 시험 결과 천이 후 영역에서 피복관의 부식 성능 순위에 있어서는 비슷한 경향을 나타내고 있음을 볼 수 있다. 400°C 및 415°C 수증기 분위기 부식 시험 결과 ZRC 피복관이 가장 낮은 무게 증가량을 나타내었다. ZRX 합금과 비교하여 다른 피복관들은 낮은 무게 증가량을 보이고 있으나, ZRZ 피복관의 경우 상당히 높은 무게 증가량을 나타내었다. 한편, 노내 냉각수에 접촉하고 있는 피복관 외층의 ELS 합금에 의한 부식 저항성 향상을 꾀한 ZRD 합금의 경우 본 실험에서는 피복관의 외부뿐만 아니라, 내부에도 부식 분위기가 형성되어 있으므로, ZRD 합금의 우수성을 보여주지 못하고 ZRX 합금과 유사한 무게 증가량을 나타내었다.

Figure 3은 360°C 물 분위기에서 330 일 부식 시험한 결과로서 ZRX 합금을 제외한 다른 합금들은 거의 유사한 부식 거동 및 무게 증가량을 보이고 있으며, 60~90 일사이에 1 차 천이 현상을 나타내고 있으며 2 차 및 3 차 천이 현상을 보이고 있다. 400°C 수증기 분위기에서의 부식 시험 결과와는 반대로 ZRZ 피복관이 ZRX 보다 우수한 부식 성능을 나타내어 Sabol 등의 연구 결과와 일치함을 볼 수 있다. 한편, 360°C 물 분위기에서의 부식 곡선의 cyclic 거동이 시험 기간 동안 계속되어 선형 부식 거동에 도달하고 있지 않음을 볼 수 있다. 따라서, 360°C 에서 천이 후 영역에 대한 부식 속도 측정을 위하여는 시험 기간을 연장하여야 할 필요가 있다.

Zircaloy-4 합금 계열인 ZRX, ZRC 및 ZRA 피복관의 합금 성분 요건에서는 거의 차이를 나타내고 있지 않으며, 모두 1.45% 이내의 Sn 함량을 요구하고 있어 Sn 함량 감소에 따른 부식 저항성 향상을 목적으로 하고 있음을 알 수 있다. ZRB 합금은 Low-Sn Zircaloy-4 합금인 ZRA 피복관에서 Fe 와 Cr 함량을 ASTM 시방 규제치를 벗어나도록 설계되었다. 이러한 합금 설계는 Fe 함량 증가에 따라 부식 저항성의 향상과 Cr 함량 증가에 따른 수소 흡수율의 감소 효과에 바탕을 두고 개발되었다. 본 연구에서 얻어진 물과 수증기 분위기에서의 부식 거동에서 ZRB 피복관의 무게 증가량이 ZRA 피복관에 비하여 낮게 측정된 것은 두 피복관이 거의 동일한 CAP (cumulative annealing parameter)를 가졌으나, ZRB 피복관의 Fe 함량 증가에 따른 부식 저항성 향상에 의한 것으로 사료된다. 한편, 부식 저항성 관점에 중요한 인자로 여겨지는 CAP 를 비교할 때, ZRX 피복관이 ZRC 와 ZRA 피복관과 비교하여 약간 낮은 경향을 보이고 있다. Garzarolli[6]등은 부식 거동과 CAP (Q/R=40,000 K)가 명백한 상관관계를 가지고 있으며, PWR 의 경우 CAP ≥ $3x10^{-18}$ 에서 우수한 부식

특성을 나타내며 $2x10^{-18} \leq CAP \leq 5x10^{-17}$ 영역이 최적 범위라고 주장하였다. Thorvaldsson[7]등은 Zircaloy-4 의 400°C 수증기 분위기에서의 장시간 부식 거동 연구로부터 CAP 가 감소함에 따라 부식 속도의 급격한 천이가 일어나며, 최소 값 (~10^{-14}, Q/R=63,000 K) 이상을 가져야 우수한 부식 특성을 얻을 수 있다고 주장하였다. Gros[8]등은 Zircaloy-4 합금내 석출물의 성장기구에 대한 연구 결과로부터 Zircaloy 부식 저항성이 석출물 크기가 아닌 기지내 Fe 농도와 관련이 있다고 주장하고, 열처리 조건에 따른 부식 저항성을 판단하기 위한 방법으로 SOCAP (second order cumulative annealing parameter)인자를 제안하였다. Van Swam 등[9]은 노내 부식 자료와 CAP 와 SOCAP 등과 비교한 결과, SOCAP 지수가 부식 거동과 잘 일치하며, SOCAP ~ $2x10^{-21} m^3$에서 우수한 부식 특성을 가진다고 보고하였다. CAP 에 따른 피복관 부식 거동에 대한 연구결과로부터 세 피복관 모두 적절한 부식 저항성을 갖을 것으로 판단되나, 높은 CAP 를 가지는 ZRC 피복관과 ZRA 피복관이 더 우수한 부식 저항성을 갖을 것으로 판단되며, 이러한 예측을 부식 시험 결과로부터 확인 할 수 있었다. ZRZ 피복관은 Sn 과 Fe 함량을 감소시키고 Nb 을 첨가한 합금으로 Zr-Nb 합금이 미세한 β-Nb 제 2 상 석출물이 균일하게 분포할 때 최적의 부식 저항성을 갖는다는 연구 결과를 바탕으로 미세 석출물을 얻기 위하여 압출 공정 수행 전에 β-quenching 을 실시하였고, Zircaloy-4 합금과 같이 Sn 함량을 감소 시킴에 따라 부식 저항성이 향상된 것으로 Comstock[10]등은 보고하였다. 한편, Zircaloy-4 피복관의 경우 CAP 가 일정 수준 이상이 되어야 우수한 부식 저항성을 가지는 반면 ZRZ 피복관의 경우에는 중간 열처리 온도가 상당히 낮게 설정되어 있음을 볼 수 있다. Comstock 등은 ZRZ 피복관의 중간 열처리 온도를 상승시킴에 따라 부식 저항성이 감소한다고 보고하면서 가능한 한 낮은 온도에서 열처리를 통하여 80nm 이하의 미세 석출물이 균일 분포하도록 조절하여야 한다고 주장하였다.

3.2 LiOH 분위기 부식 거동

원자로내 1 차 계통수 방사선량을 감소시키기 위한 고 pH 운전이 리튬 분위기에 따른 피복관의 부식 가속 현상을 초래하므로, Li 첨가에 따른 각 피복관의 부식 성능을 평가하기 위하여 360°C 에서 LiOH 를 첨가를 통해 70ppm과 210ppm의 Li 농도를 형성시켜 부식 시험을 실시하였다.

Figure 4 는 360°C 에서 0.01M LiOH (70ppm Li) 에서 150 일간 부식 시험한 결과로서 360°C 물 분위기와 비교하여 상당한 부식 가속이 일어남을 볼 수 있다. LiOH 분위기에서는 ZRZ 와 ZRC 피복관의 부식 성능이 물과 수증기 분위기에서의 부식 결과와 비교할 때 매우 다른 거동을 보임을 알 수 있다. 400°C 및 415°C 수증기 분위기에서 가장 나쁜 부식 성능을 나타낸 ZRZ 피복관이 LiOH 분위기하에서는 가장 우수한 부식 성능을 나타내고 있으며 cyclic 거동이 진행중임을 알 수 있다. 반면에 수증기 분위기에서 우수한 성능을 보인 ZRC 피복관의 경우 70ppm Li 조건에서는 부식 성능이 떨어지는 것으로 나타났다. ZRX 와 ZRC 피복관은 본 시험 조건에서 약 30 일경 천이가 발생한 후 시간이 경과함에 따라 부식 속도의 증가가 나타나고 있다. 한편, Pati[11]등은 360°C/70ppm Li 조건에서의 부식 시험 결과 Sabol 등이 주장한 동일 조건에서의 Zircaloy-4 합금의 낮은 부식 저항성과는 달리 ZRC 피복관이 Nb 을 함유한 피복관과 거의 비슷한 부식 저항성을 가진다고 보고하면서 LiOH 분위기에서의 부식 거동이 노내 부식 저항성을 보여주지는 못한다고 주장하였다. 그러나, 본 연구에서는 ZRC 피복관의 LiOH 분위기에서의 부식 저항성이 ZRX 합금 보다 더욱 낮게

평가되었으므로, 이에 대한 지속적인 연구가 요구된다. ZRA, ZRB 및 ZRD 피복관은 ZRX 피복관과 비교하여 낮은 무게 증가량을 나타내고 있으며 물과 수증기 분위기에서 보인 부식 성능 순위에 큰 차이를 나타내지 않았으나, ZRA 와 ZRB 피복관은 약 100 일경에 선형 부식 거동에 돌입한 것으로 보이며, 계속적인 시험으로 이를 확인하고자 한다.

Figure 5는 360ºC 0.03M LiOH 분위기에서 50 일간 부식 시험한 결과로서, 20-30 일에 천이가 발생한 후 부식 가속이 일어나 상당히 빠르게 부식이 진행되고 있음을 보여준다. 210ppm Li 조건에서 부식 시험 결과 ZRZ 피복관이 가장 낮은 무게 증가량을 나타내었고, ZRB 피복관이 그 뒤를 잇고 있으며, 다른 피복관들은 거의 동일하게 높은 무게 증가량을 나타내었다. LiOH 첨가에 따른 천이 후 영역의 부식 속도가 70ppm Li 첨가시 순수 물 분위기에서보다 약 2~7 배 정도 증가하였으며, 210ppm Li 첨가시 수백 배의 부식 속도 증가가 발생하였다.

4. 결론

국내외에 상용 공급중인 Zircaloy-4 계열 및 신합금 피복관에 대한 부식 특성 시험 결과 시험 조건에 따라 다양한 거동을 나타내어, 시험 분위기 및 온도 조건에 따라 피복관의 부식 저항성 순위가 다르게 나타났으며, 일정 시험 조건에서 합금 성분 및 제조공정 변수와 부식 거동의 관계를 확인할 수 있었다.

5. 참고문헌

1) Garzarolli, F., Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh, ASTM STP 1295, pp. 12-32
2) Sabol, G.P., Zirconium in the Nuclear Industry: Tenth, ASTM STP 1245, pp. 724-744
3) Peters, H.R., Zirconium in the Nuclear Industry: Sixth, ASTM STP 824, pp. 507-518
4) Schemel, J.H., Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth, ASTM STP 1023, pp. 141-152
5) Rudling, P., Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth, ASTM STP 1023, pp. 213-226
6) Garzarolli, G., Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth, ASTM STP 1023, pp. 202-212
7) Thorvaldsson, T., Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth, ASTM STP 1023, pp. 128-140
8) Gros, J.P., Journal of Nuclear Materials, Vol. 172, 1990, pp. 85-96
9) Van Swam, L.F.P., Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth, ASTM STP 1132, pp. 758-781
10) Comstock, R.J., Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh, ASTM STP 1295, pp. 710-725
11) Pati, S.R., ANS International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, 1997, PP. 413-420

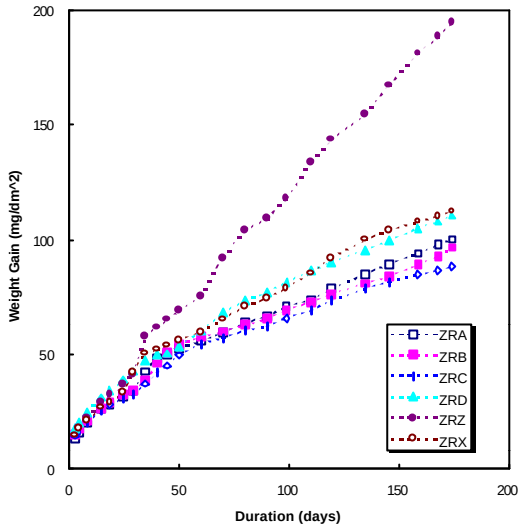

Figure 1. Autoclave Corrosion Weight Gain from Testing in Steam at 400°C

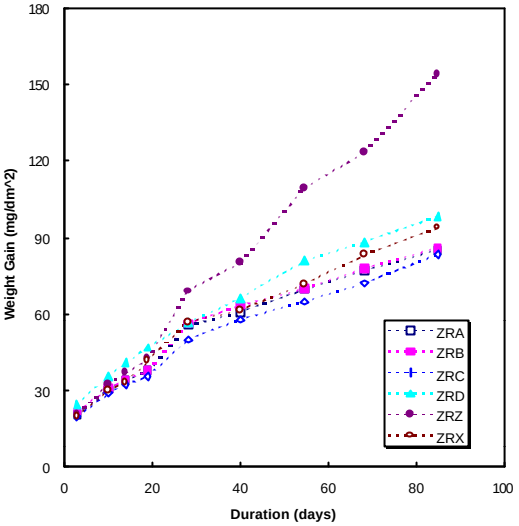

Figure 2. Autoclave Corrosion Weight Gain from Testing in Steam at 415°C

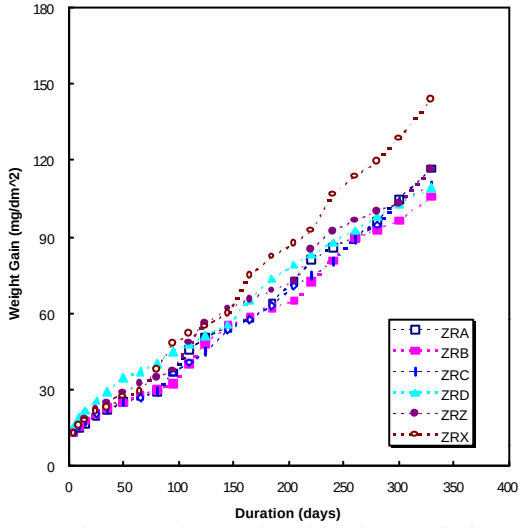

Figure 3. Autoclave Corrosion Weight Gain from Testing in Water at 360°C

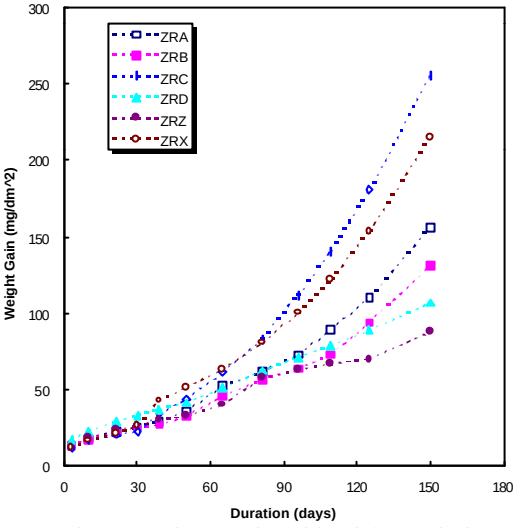

Figure 4. Autoclave Corrosion Weight Gain from Testing in 0.01M LiOH Water Solution at 360°C

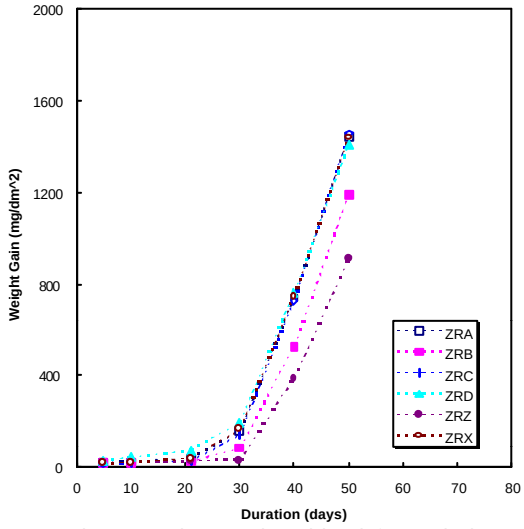

Figure 5. Autoclave Corrosion Weight Gain from Testing in 0.03M LiOH Water Solution at 360°C

Table 1. Post-transition corrosion rate after first transition

(mg/dm2/day)

	ZRA	ZRB	ZRC	ZRD	ZRZ	ZRX
360°C	0.324	0.305	0.322	0.295	0.317	0.408
400°C	0.389	0.332	0.312	0.437	1.017	0.475
415°C	0.534	0.521	0.573	0.743	1.511	0.677
0.01M LiOH	1.538	1.451	2.503	0.644	0.525	2.136
0.03M LiOH	64.38	55.26	65.66	60.67	43.82	63.64