

316LN의 Pb-Bi 부식 특성

Pb-Bi Corrosion Characteristics of 316LN

송태영, 정지영, 박원석

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

HYPER(HYbrid Power Extraction Reactor)는 KAERI에서 개발중인 가속기구동 핵변환 미임계로이다. HYPER는 원자력발전소에서 나오는 장수명핵종인 TRU와 Tc-99, I-129 등의 핵분열 생성물을 핵변환 시키도록 설계되고 있다. HYPER는 고속로 개념으로 Pb-Bi를 노심냉각재 및 표적물질로 사용한다. Pb-Bi 부식은 노심설계에서 Pb-Bi의 속도 및 온도의 제한치를 결정하는 주요한 요소중의 하나여서 KAERI는 이러한 Pb-Bi의 부식 연구를 위해서 Pb-Bi 부식 루프를 건설할 계획으로 있다. 2002년말까지 루프 설계를 끝내고 2003년에 제작에 착수할 예정이다. 동시에 정적 부식 실험 장치도 제작할 계획이다. 아울러서 현재 개발중인 양성자가속기 KOMAC을 이용한 빔 조사 루프 실험도 장기적인 계획으로 고려하고 있다. KAERI 자체의 부식 실험 장치가 제작될 때까지 외국기관의 장치를 이용할 예정인데 첫번째 단계로 독일 FZK의 정적 부식 실험 장치를 이용한 실험을 수행하였다. 본 연구에서는 316LN의 650°C Pb-Bi에서의 부식 특성을 기술하였는데 부식 방지 기술중 하나로 알려진 산소 조절 기술을 활용하기 위해서 무산소, 산소농도 10^{-6} wt%, 10^{-5} wt% 에서의 부식 실험 특성을 분석하였다.

Abstract

HYPER(HYbrid Power Extraction Reactor) is the accelerator driven transmutation system developed by KAERI(Korea Atomic Energy Research Institute). HYPER is designed to transmute long-lived transuranic actinides and fission products such as Tc-99 and I-129. HYPER adopts a fast neutron system and Pb-Bi is used as core coolant and target material. Pb-Bi corrosion is one of the main factors considered to set the limits of temperature and velocity. Therefore, KAERI plans to build a Pb-Bi loop for corrosion study. The design of Pb-Bi loop is being progressed and it will be finished in the year of 2002. Construction will start in the year of 2003. At the same time, the stagnant Pb-Bi corrosion test facility will be built. We also have a long-term plan to build a proton irradiation test loop. Until KAERI has its own corrosion test facilities, we will use test facilities operated by foreign institutes. As the first step, we used FZK's stagnant corrosion test facility. In this study, we performed corrosion test of 316LN at the temperature of 650°C with three different oxygen contents, which are reduced, 10^{-6} wt% and 10^{-5} wt%. The exposure time is 500 hours.

1. 서 론

HYPER(HYbrid Power Extraction Reactor)는 KAERI에서 개발중인 가속기구동 핵변환 미임계로이다 [1]. 가속기구동 미임계로는 기존의 원자력발전소에서 배출되는 Pu, MA 및 장수명 핵분열 생성물을 핵변환시킨다. 그리고 아울러 전기생산도 가능하게 하는 개념이다. 그림 1에 HYPER 시스템의 개략도가 나타나 있다. HYPER는 고속로 개념으로 Pb-Bi를 노심냉각재 및 표적물질로 사용하는데 이때 Pb-Bi는 분리되지 않고 운전되어진다.

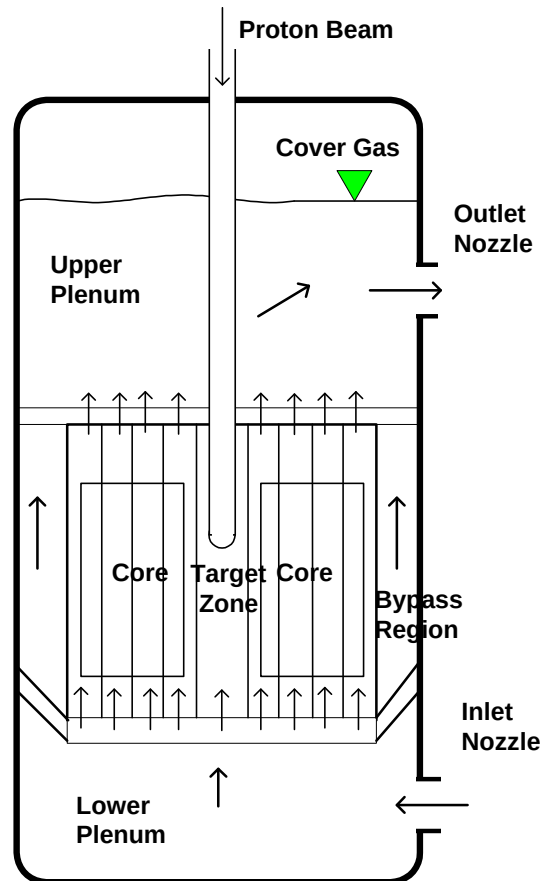


그림 1. HYPER 개략도

Pb-Bi를 사용하는데 있어서 가장 큰 문제점중의 하나가 부식이다. 기존의 실험 수행 자료에 의하면 575-750°C의 Pb-Bi 내에서 3250시간 동안 ferritic steel 샘플을 노출시켰을 때 약 100μm 정도의 깊이로 부식이 일어남을 알 수 있다 [2].

HYPER의 Pb-Bi 입구온도는 340°C이고 출구온도는 510°C 정도로 설계되고 있는데 핵연료 피복관에서의 최대온도는 650°C까지 도달된다. 따라서 최고 650°C에서의 핵연료 피복관 후보물질인 HT-9과 같은 철의 부식거동을 파악해야 한다. 부식이 심한 경우에는 부식 방지 기술을 사용해야 하는데 대표적인 기술이 Pb-Bi내 산소농도 조절로 구조물질에 적절한 산화막을 만들어서 Pb-Bi에 의한 dissolution 부식을 방지하는 것이다. 또한 표적 빔창물질로 고려중인 9Cr-2WVTa 같은 경우에는 방사선 손상과 부식이 공존하여 더욱 심한 영향을 줄 수 있으므로 방사선 손상 환경하에서의 부식 특성 연구도 필요하다.

2. KAERI의 Pb-Bi 부식 실험 계획

그림 2는 KAERI가 제작을 계획하고 있는 Pb-Bi 부식 루프의 개략도이다. KAERI 루프의 주요 특징은 온도가 다른 3곳에서 샘플을 넣고 동시에 실험을 수행할 수 있도록 해서 단시간 내에 많은 실험 자료를 확보할 수 있도록 한다는 것이다. HYPER의 운전온도 범위가 340-650°C이므로 350, 500, 650°C의 온도구간을 유지할 수 있도록 설계되었다.

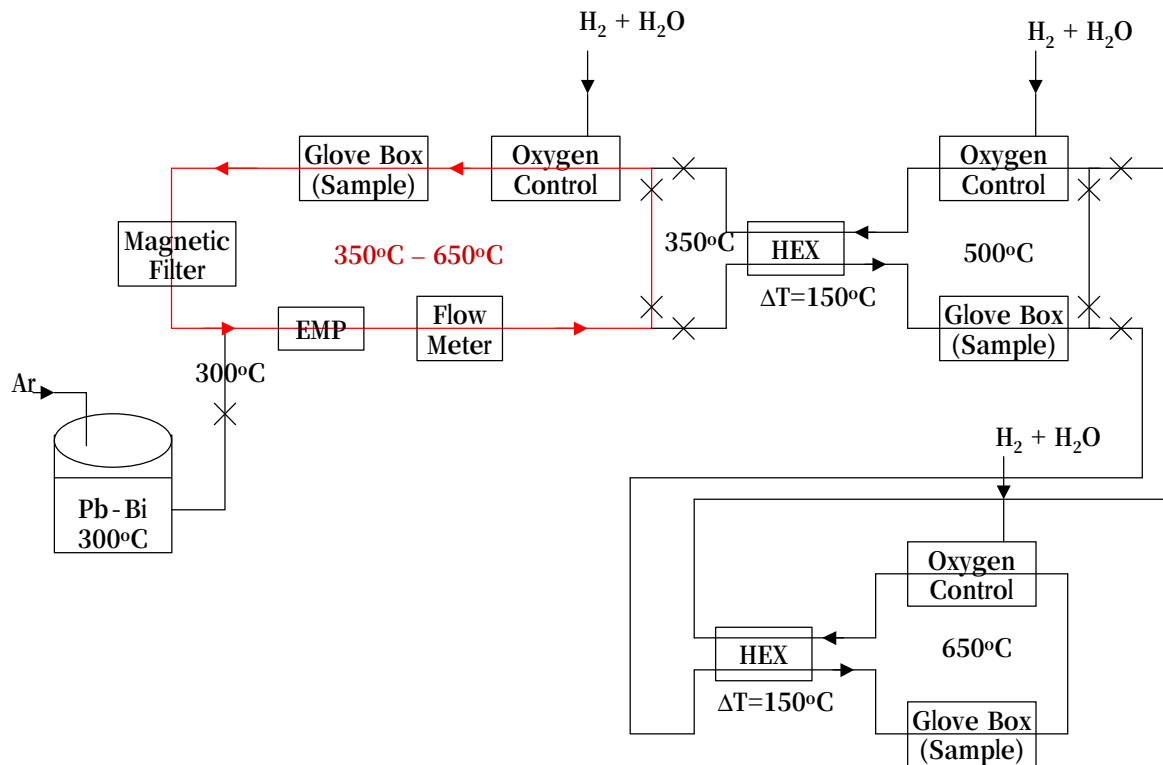


그림 2. KAERI의 Pb-Bi 부식 loop 개략도

산소조절도 각 온도대별로 독립적으로 수행할 수 있도록 했는데 이는 각 온도별로 부식방지에 적합한 산소농도를 결정하는 실험을 수행하기 위해서이다. 산소조절은 H₂와 H₂O 수증기를 적절한 비율로 혼합해서 Pb-Bi 내에 투입하거나 Pb-Bi 표면과 접촉시키도록 함으로서 수행한다. 루프내 Pb-Bi 최대속도는 2m/s 까지 운전 가능하도록 한다.

디자인은 2002년까지 완료하고 2003년부터 제작에 착수할 예정이다. 동시에 정적 부식 실험 장치도 제작할 계획이다. 아울러서 현재 수행중인 KOMAC 프로젝트의 100MeV, 20mA 양성자가속기를 활용하여 빔 조사와 동시에 Pb-Bi 부식 실험을 수행하는 계획도 장기적으로 고려하고 있다. KAERI의 부식 실험 장치가 완성될 때까지 외국기관의 장치를 이용한 실험을 수행하는데 그 첫 번째로 독일 FZK의 정적 부식 실험 장치를 이용한 실험을 수행중이고 본 논문에서는 그 중 316LN과 관련된 부식특성 실험 결과를 기술한다.

3. 정적 부식 실험 방법

그림 3은 FZK의 정적 Pb-Bi 부식 실험장치 개략도이다. Al₂O₃ crucible에 32g의 고체 Pb-Bi를 넣고 furnace에서 실험을 수행하고자 하는 온도까지 가열한다. 무산소 분위기의 실험을 하기 위해서는 Ar5%H₂ gas를 10 cm³/sec의 비율로 3일동안 furnace를 통과시킨 후에 시험하고자 하는 샘플을 crucible의 Pb-Bi에 넣어서 일정시간이 경과하도록 한다.

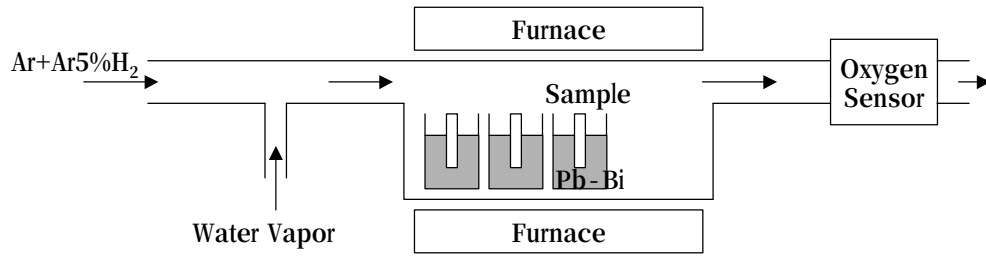


그림 3. FZK의 정적 Pb-Bi 부식 실험장치 개략도

산소농도를 10⁻⁶ 이나 10⁻⁵ wt%로 조절하기 위해서는 먼저 식(1)로부터 그에 필요한 산소압을 계산하고 식(2)로부터 그러한 산소압을 얻기위해 필요한 H₂와 H₂O의 압력비를 산출한다. H₂O는 14°C로 고정시켜서 15.94mbar를 유지시키면 이로부터 필요한 H₂의 유량을 계산하여 Ar 100 cm³/sec에 적절한 Ar5%H₂ gas를 흘려준다.

$$\frac{C}{C_s} = \left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_{2,s}}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

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

표 1에 실험에 사용된 316LN의 성분이 원자비로 표시되어 있다. 샘플은 1050°C에서 1시간, 750°C에서 2시간 열처리를 하였다.

표 1. 316LN의 성분표 (원자비, %)

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Nb	W	P	S	N
316LN	0.022	0.53	0.87	10.6	17.69	2.61	-	-	-	0.02	0.001	316보다 증가

4. 316LN의 부식 특성

정적 부식 실험의 목적은 순수한 Pb-Bi dissolution에 의한 부식 특성을 연구하는데 있다. 실제 구조재의 원자로 내에서의 Pb-Bi 부식은 이외에도 유속에 의한 물리적 손상까지 포함하게 되고 빔창물질의 경우에는 방사선 손상의 영향까지 받게 된다. 첫번째 단계로서 정적 상태에서의 부식

을 연구하고 어떤 물질이 정적 상태에서 양호한 부식 특성을 보이면 다음 단계로 루프내에서 그리고 최종적으로 방사선 환경하에서 계속 양호한 상태를 보이는지를 살펴보아야 한다. 최종 단계까지 구조재의 예상 수명동안 문제가 없으면 그 물질을 사용할 수 있으나 그렇지 못하면 부식을 방지할 수 있는 방법을 개발해야 하고 부식 방지 방법을 찾지 못하면 설계시에 Pb-Bi의 운전온도를 부식이 발생하지 않는 낮은 온도로 내려야 한다.

만약 정적 상태에서의 부식 특성이 양호하지 않다면 동적 상태나 방사선 환경에서의 부식 실험을 수행할 필요가 없게 된다. 따라서 정적 실험은 샘플을 1단계로 screen하는 역할을 하게 된다. 정적 실험은 2000 시간까지 수행하는데 중간에 500, 1000 시간 샘플을 분석해서 부식이 심하면 더 오랜 시간 실험을 하지 않고 중지하게 된다.

본 연구에서는 먼저 650°C의 산소가 없는 무산소 분위기에서 316LN의 Pb-Bi 부식을 분석하였는데 그림 4는 500 시간 샘플의 SEM 결과이다.

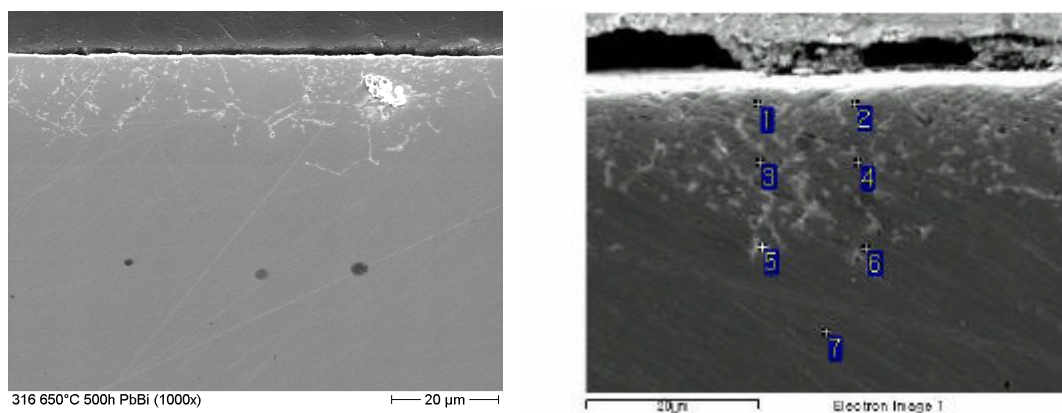


그림 4. 650°C 무산소 분위기에서의 316LN 부식 (500 시간)

그림 4에서 보이는 것처럼 부식이 발생했으며 Pb-Bi 접촉면 아래로 접촉면을 따라서 부식이 계속됨을 알 수 있었다. 최대 부식 발생 깊이는 약 40μm 였으며 표 2는 부식이 발생한 한 지점에서 EDX 분석을 수행한 결과이다.

표 2. 650°C 무산소 분위기에서의 316LN 부식 EDX 결과 (그림 4의 번호 참조)

	Fe	Cr	Ni	Pb	Bi	O
1	52	19			21	8
2	73	27				
3	70	20	9		1	
4	69	18	11		2	
5	73	19	8			
6	78	15	2	2	3	
7	69	20	11			
Original	70	19	11			

표 2의 EDX 결과는 316LN의 주요 구성 원소인 Fe, Cr, Ni과 침투가 가능한 Pb, Bi 및 O만을 합해서 100%가 되도록 한 것이다. 7번은 비교적 샘플 표면에서 안쪽으로 들어온 지점으로 부식의 영향을 받지 않은 것으로 보이는데 실제 EDX 결과도 원래 샘플의 성분과 일치함을 보이고 있다. 1번과 2번 지점은 표면 바로 아래에 위치하고 있는데 Ni 성분이 거의 없음을 알 수 있다. 그림 4에서 하얗게 표시된 부분은 주로 Ni과 Cr이 dissolution되고 Pb와 Bi가 침투한 부분이다. 일반적으로 Ni이 Cr보다 더 많이 dissolution 됨을 보여 주는데 이는 각 원소의 Pb-Bi에서의 용해도 차이에 기인한다. 식(3)은 주요 구성 원소의 용해도를 온도의 함수로 보여준 것으로 온도가 400-900°C에서 적용할 수 있는 식이다 [3]. 표 3은 각 온도별로 용해도를 계산한 것으로 Ni, Cr, Fe 순으로 용해도가 큼을 알 수 있다.

$$\text{Log } C_{\text{Fe}} = 2.1 - 4382/T$$

$$\text{Log } C_{\text{Cr}} = -0.02 - 2280/T$$

$$\text{Log } C_{\text{Ni}} = 1.53 - 843/T \quad (3)$$

표 3. 철의 주요 구성 성분의 Pb-Bi에서의 용해도

	Fe	Cr	Ni
400°C	0.39 ppm	3.91	1.89x10 ⁴
500°C	2.72	10.73	2.75x10 ⁴
600°C	12.10	23.35	3.67x10 ⁴
700°C	39.67	43.32	4.61x10 ⁴

용해된 원소자리로 Pb와 Bi가 침투하는데 Bi가 Pb보다 더 큰 침투성을 보여준다. 1번 지점에서 약간의 산소가 검출되었는데 완벽한 무산소 분위기가 조성되었다면 산소는 검출되지 않아야 한다.

장시간 실험을 수행하지 않았지만 무산소 분위기에서 500 시간 동안 부식된 316LN의 상태로 미루어 316LN을 650°C에서 구조재로 사용하기에는 어려움이 있음을 알 수 있다. 따라서 부식 방지 방법으로 알려진 산소조절을 이용해서 얼마만큼의 효과가 있는 지를 알아보기 위해서 다음 단계로 산소농도 10⁻⁶ wt% 하에서의 500 시간 316LN 샘플의 부식 특성 분석을 수행하였다. 그림 5는 산소농도 10⁻⁶ wt% 하에서의 500 시간 316LN 샘플의 SEM 결과이다.

그림에서 볼 수 있는 것처럼 산소농도를 10⁻⁶ wt%로 조절해 준 경우에서 여전히 부식이 발생함을 알 수 있다. 부식 형태도 무산소 분위기에서의 형태와 비슷하며 차이점은 비록 안정적이지는 않지만 표면에 산화물이 형성된 부분이 보인다는 점이다. 그리고 표면에서 안쪽으로 들어가서도 일부 지점에서는 산소가 검출됨을 알 수 있었다. 표 4는 그림 5의 번호가 표시된 지점에서의 EDX 결과인데 표면 부분인 1번에서 산화물이 형성되어 있음을 알 수 있다. 2번 지점에서는 산소와 함께 Pb, Bi가 측정되었는데 이는 안정적인 산화막 형성 실패로 Pb-Bi에 의한 용해를 막지 못했음을 알 수 있다.

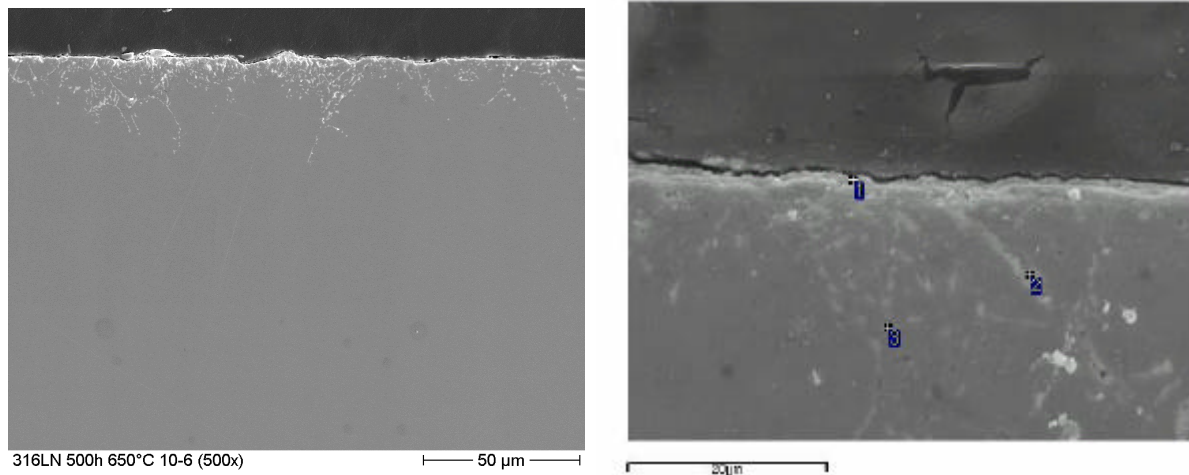


그림 5. 650°C, 10^{-6} wt% 산소 분위기에서의 316LN 부식 (500시간)

표 4. 650°C, 10^{-6} wt% 산소 분위기에서의 316LN 부식 EDX 결과 (그림 5의 번호 참조)

	Fe	Cr	Ni	Pb	Bi	O
1	30	8		9		53
2	59	11		2	10	18
3	87	13			1	

산소농도 10^{-6} wt%가 안정적인 산화막 형성에 불충분함이 보여 졌으므로 산소농도를 증가시켜서 부식 실험을 다시 수행하였다. 그림 6은 10^{-5} wt% 산소 분위기에서의 500시간 316LN 샘플의 부식 SEM 결과이다. 여전히 부식이 발생했고 1번 지점에서의 주요원소 성분비는 Fe 17%, Cr 7%, Ni 2%, Bi 44%, O 30%로 나타났다. 이로부터 산소농도 10^{-5} wt%도 Pb-Bi 부식을 방지할 정도의 산화막 형성에는 적합하지 않음을 알 수 있다.

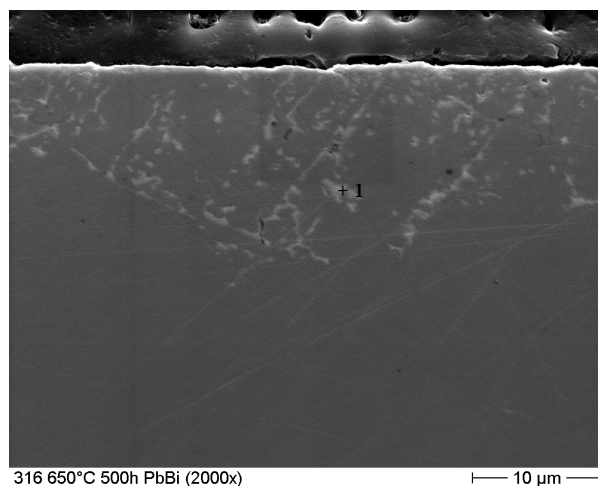


그림 6. 650°C, 10^{-5} wt% 산소 분위기에서의 316LN 부식 (500시간)

5. 결론

HYPER는 고속로 개념으로 Pb-Bi를 노심냉각재 및 표적물질로 사용한다. Pb-Bi 부식은 노심 설계에서 Pb-Bi의 속도 및 온도의 제한치를 결정하는 주요한 요소중의 하나여서 KAERI는 이러한 Pb-Bi의 부식 연구를 위해서 Pb-Bi 부식 루프를 건설할 계획으로 있다. 디자인은 2002년까지 완료하고 2003년부터 제작에 착수할 예정이다. 동시에 정적 부식 실험 장치도 제작할 계획이다. KAERI의 부식 실험 장치가 완성될 때까지 외국기관의 장치를 이용한 실험을 수행할 계획인데 본 논문에서는 독일 FZK의 정적 부식 실험 장치를 이용한 316LN과 관련된 부식특성 실험 결과를 분석하였다. 무산소, 산소농도 10^{-6} wt% 및 10^{-5} wt%의 분위기에서 650°C Pb-Bi에 500 시간 동안 노출시킨 샘플을 SEM과 EDX로 분석한 결과 모두 유사한 형태의 부식을 보였고 따라서 산소조절 만으로는 650°C Pb-Bi에서 316LN을 구조재로 사용하기에는 부적합 함을 알 수 있었다. 따라서 코팅 등의 표면개질을 이용한 방법 등 다른 방법을 추가한 부식 방지 연구가 계속 필요하다.

참고문헌

- [1] W. S. Park et al., Development of Nuclear Transmutation Technology, KAERI/RR-1702/96, 1996
- [2] G. Mueller et al., Investigation on Oxygen Controlled Liquid Lead Corrosion of Surface Treated Steels, J. of Nuc. Mat., 278(2000) 85-95
- [3] Y. I. Orlov et al., The Problems of Technology of the Heavy Liquid Metal Coolants (Lead-Bismuth, Lead) , Proceedings of the Heavy Liquid Metal Coolants in Nuclear Technology, Obninsk, 1998