'2001 춘계 학술발표회 논문집
한국원자력학회

암모니아 수화학 조건에서 SMART 재료의 부식에 미치는 pH의 영향

*최병선, 박천태, 김태규, 정용환, 이두정
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 사서함 105

요 약

SMART의 최적의 수화학 조건을 확립하기 위하여, 암모니아 분위기에서 SMART 재료인 zircaloy-4와 증기발생기 전열관 재료인 PT-7M titanium 합금의 부식시험을 수행하여 재료의 부식에 미치는 pH의 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 지르칼로이 피복관 재료인 Zircaloy-4는 암모니아 농도가 증가할수록 내부식성이 증가하는 경향을 보였지만 전반적으로는 암모니아 농도의 영향이 크지 않았다. 증기발생기 전열관 재료인 PT-7M titanium 합금의 경우는 pH가 증가할수록 내식성이 감소함을 보였다. 반면에 stainless steel의 부식거동은 암모니아 수화학 분위기에서 Zircaloy-4나 PT-7M의 내부식성에 비하여 상대적으로 떨어지기 때문에, SMART 일차냉각재의 pH는 stainless steel의 부식거동에 따라 결정될 수 있을 것으로 판단된다. 향후 SMART 수화학 설계에서 SMART 일차계통 냉각재의 pH 허용 운전범위를 결정하기 위해서는 stainless steel의 내부식성을 평가하여야 하며, 암모니아의 방사분해에 따른 냉각수의 용존 수소 및 용존 산소농도를 종합적으로 고려하여야 할 것으로 판단된다.

Abstract

Primary coolant pH value in SMART is specified by the presence of ammonia in primary circuit. Upper limit of pH value is restricted because of decreasing corrosion resistance zirconium alloys. Tests were carried out to investigate the corrosion behaviors of the Zircaloy-4 and titanium alloy(PT-7M) under ammonia-based water chemistry condition. It was also studied to pH effect on the corrosion of the materials based on the corrosion behaviors As a result, the corrosion rate of zircaloy-4 is increased as the coolant pH decrease, while the corrosion resistance of PT-7M is decreased as the ammonia concentration increases. The pH, however, does not great effect on the corrosion of SMART materials. It is concluded that the determination of the optimum pH range of primary coolant will depend on the corrosion resistance of stainless steel under ammonia water chemistry. Test will be continued to investigate the behaviors of corrosion and interpret the effects of water chemistry on the SMART materials.

I. 서 론

원자력발전소의 일차냉각재는 여러 가지 화학제가 첨가되어 고온, 고압에서 운전되기 때문에 일차냉각재에 포함되어 있는 불순물은 일차냉각재계통 재질의 부식을 유발하여 기기에 손상을 주고, 심각한 경우에는 파열사고가 발생하기도 한다. 일반적으로 NSSS 수화학은 계통을 구성하는 재질의 부식, 부식생성물의 노심내의 침적을 방지하고, 방사선 준위의 저감화 등에 의해 제어전략이 결정된다. 일체형원자로인 SMART에서의 수화학의 목적은 어떤 운전조건에서도 원자로 노심 및 기기들의 신뢰성있고 안전

한 운전을 보장하기 위하여 구조물의 부식을 최소화하고, 핵연료피복관에 부식생성물의 부착을 최소화하며, 구조물의 선택적인 부식을 배제하며 일차냉각재의 방사분해를 억제하는데 있다.

SMART는 무붕산 노심을 사용하여 약 15 MPa의 압력 및 270 ~ 310 °C의 온도로 closed cycle에서 운전되며, 주요 계통의 재질은 핵연료피복관의 경우 Zircaloy-4이고 증기발생기의 전열관은 titanium alloy, 그리고 그 외 다른 계통 및 기기들은 내부식성이 좋은 stainless steel로 구성되어 있다[1]. 이 중에서도 지르칼로이의 부식거동은 수 십 년간 이에 대한 연구가 진행되었음에도 불구하고 원자력 산업에서 매우 중요한 관심사중의 하나이다. 또한, SMART의 계통 재질 중 기존의 PWR과 가장 큰 차이는 증기발생기 전열관의 형태와 재질이다. PWR은 증기발생기 전열관이 U 튜브 형태로 Inconel-600을 사용하나, SMART는 titanium 합금으로 제작된 관류식 나선형 전열관을 사용하고 있다. 다량의 니켈성분을 함유하고 있는 Inconel 합금은 냉각재중에서 높은 내부식성과 단단하고 얇은 산화막을 형성하지만, 이러한 금속에 의해서 생성된 부식생성물이 냉각재로 방출되었을 때 방사선 준위를 상승시키는 문제를 야기한다. 한편, SMART 증기발생기 전열관 재질로 사용되는 titanium 합금은 국부부식에 강하며 금속 표면에서 식(1)와 같이 물과 반응하여 내부식성이 우수한 TiO_2 산화막을 형성한다.

$$Ti + 2H_2O \Leftrightarrow TiO_2 + 2H_2 \quad (1)$$

암모니아를 이용한 pH 조절 방법을 사용하는 SMART는 핵연료재장전 기간 동안에 원자로냉각재를 정화하여 냉각재 내에 존재하는 부식생성물과 기계적 불순물을 제거한다. 핵연료재장전 기간에 수행하는 SMART의 냉각재 정화는 냉각재 순환 펌프의 간헐적인 운전으로 일차냉각재의 수력학적 교란을 일으켜 정체구역에 존재하는 부식생성물을 제거하는 특수한 방법을 사용한다. SMART의 정화설비는 기존의 상용로의 체적 및 화학제어계통과는 달리 출력 운전시 원자로와 격리시켜 놓으며, 핵연료재장전 기간 동안에 원자로 상부에 위치한 배관에 연결하여 원자로냉각재를 정화한다[1,4,5].

SMART의 pH 제어제인 암모니아는 원자로냉각재에 첨가되어 출력 운전시 원자로 냉각재의 방사분해반응을 억제하고 계통재질의 부식 및 부식생성물의 방출속도를 감소시킨다. 또한 정상 출력 운전시 냉각재중의 암모니아 농도를 10 ppm 이상으로 유지하여야 하며 이 때 pH는 10.5를 넘지 않아야 한다. 또한 암모니아 농도는 원자로냉각재중의 용존 수소 농도와 밀접하게 관련되어 있는데, 원자로 냉각재는 방사선에 조사되어 방사분해반응을 일으켜 수소, 산소 및 과산화수소와 같은 분자생성물과 핵연료 피복관의 재질인 zirconium 합금의 부식을 주도하는 핵종인 HO_2 및 O_2^- 등과 같은 단반감기의 radical이 생성된다. VVER-400 및 VVER-1000 원자로에서는 방사분해 반응을 억제하기 위하여 암모니아를 주입하여 운전한 바 있다. 그들의 운전경험에 의하면, 냉각재중의 암모니아 평형농도를 10 ~ 30 ppm이 되도록 운전하였을 때 냉각재의 용존 수소농도는 30 ~ 50 cm^3(STP)/kg을 유지한다고 알려지고 있다[1,3]. 주입된 암모니아는 중성자에 의해 수소와 질소로 분해되는데 원자로냉각재내의 암모니아 농도에 따른 수소농도의 의존성은 방사분해에 따라 결정된다 [3,5].

본 연구에서는 SMART 핵연료 피복관 재료인 Zircaloy-4의 부식거동을 평가하기 위하여 암모니아 농도를 조절하여 pH=7.0~11.5 범위에서 핵연료 피복재인 Zircaloy-4과 증기발생기 전열관 재료인 PT-7M titanium 합금의 부식특성을 조사하였으며 이러한 시험 결과를 바탕으로 pH가 부식에 미치는 영향을 살펴 보았다.

II. 재료 및 실험

본 연구에 사용된 재료는 일체형원자로 SMART 핵연료피복관으로 사용될 기존의 상용 Zircaloy-4 tube를 사용하였다. 재료의 합금조성과 본 실험에 사용된 식별표식은 표 1에 나타낸 바와 같다. 부식실험을 위하여 관형 시편은 50mm로 절단하고 절단면을 Grid 800까지 연마하였다. 연마된 시편은 에탄올과 아세톤의 혼합용액에서 초음파 세척하여 이물질을 제거한 후 초기 무게와 제원을 측정하여 초기 표면적을 계산하였다. 부식특성은 100ml 소형 autoclave를 이용하였다. 시험조건은 300^{o}C의 온도에서 pH=7.0~11.5의 범위에서 수행하였다. 부식특성은 일정기간 동안 부식을 시킨 후 부식시편의 외관은 육안으로 검사한 후 산화에 의한 무게 증가량을 측정하여 평가하였으며, 수질의 pH를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

원자로냉각재의 pH제어는 금속 구조물의 부식 방지와 부식생성물의 열 교환 표면 침적율 감소가 주목적인데, 기존의 PWR의 원자로에서는 용액의 pH 변화가 노심의 반응도에 영향을 미친다고 보고되고 있다. 핵연료 피복재로서 zircaloy를 사용하며 반응도 제어제로서 붕산을 사용하는 대부분의 PWR 원자로에서는 냉각재의 pH 제어제로서 강알칼리인 수산화리튬(LiOH)을 사용하고 있다. 상용로의 일차계통에서는 반응도 조절을 위하여 핵연료주기 운전 초기에서 붕산 농도를 약 1400 ppm으로 유지하여야 하는데 이렇게 높은 붕산 농도로 말미암아 일차계통을 원하는 pH로 유지하기 위하여 많은 양의 수산화리튬을 주입하여야 하고, 그 결과 높은 농도의 리튬은 지르칼로이의 부식 및 증기발생기 튜브의 응력부식균열(Stress Corrosion Cracking)을 초래할 수 있다. 반면 SMART의 경우에는 리튬과 같은 화학제를 사용하지 않고 이러한 화학제가 함유된 고온 고압의 일차계통수가 shell side로 흐르는 SMART의 설계특성으로 인하여 응력부식균열이 없다. SMART의 경우 원자로냉각재의 pH는 9.5 ~ 10.6의 범위에서 순수한 물에 암모니아(NH_3)를 첨가하여 조절하는데 pH 상한치는 11을 넘지 않도록 엄격히 제한하고 있다. 이는 pH 값이 상한치를 초과하게 되면 Zircaloy의 부식 저항성이 약화되고 부식 속도가 급격히 증가하기 때문이다[2,5].

그림 1은 300^{o}C의 다양한 암모니아 농도에서 약 45일 동안 시험한 시편들의 부식거동을 보여주고 있다. Zircaloy-4는 전형적인 cubic law에 따른 부식속도를 나타내고 있으며, 45일 부식시험 후 무게 증가량은 약 18 mg/dm^{2}에 도달하고 있다. 약 45일 동안 시험 결과, 순수 물인 pH=7.0과 pH=8.5~10에서의 Zircaloy-4의 부식은 pH의 증가에 따른 효과가 크지 않음을 보여주며, 대부분이 비슷한 무게 증가량을 보이고 있다. 그러나 pH=10.5와 pH=11.5의 경우는 초기에는 서서히 부식이 진행되어 무게 증가량이 거의 선형적으로 증가함을 보였다. 용액의 pH에 따라 Zircaloy-4의 부식에 의한 무게 증가량이 초기 20일까지는 무게 증가속도의 차이가 보이다 약 40일이 경과하면서 pH=9.5의 경우를 제외하고 거의 18 mg/dm^{2}에 접근하는 경향을 보여주고 있다.

pH 변화를 살펴보면, 그림 2에 나타낸 바와 같이 전체적으로 모든 경우에 부식시험 초기의 pH 감소가 크게 나타났으며, 시간이 경과하면서 pH 변화폭이 감소하였다. 또한 순수 물이나 pH가 낮을수록 부식초기에 pH 변화폭이 크게 나타났다. 특히, pH=8.5 및 9.5의 경우는 부식이 진행됨에 따라 용액의 pH 감소가 크게 나타났는데, 이것을 부식속도 관점에서 보면, 이 기간에 무게 증가속도가 상대적으로 증가하는 결과를 보였다. 즉, 용액의 초기 pH와 일정시간 후의 pH간의 감소 폭은 부식속도와 상관 관계를 가지고 있음을 보여주고 있다. 전반적으로 보면, Zircaloy-4 피복관의 부식에 미치는 pH의 영향은 크지 않다. 그

러나 암모니아 용액에서 Zircaloy-4의 내부식성은 pH가 높을수록 증가함을 알 수 있다. 그림 1과 2의 결과로부터 핵연료 피복관 재료인 Zircaloy-4의 내식성은 암모니아 농도 변화에 대하여 매우 안정적인 결과를 보였으며, 상대적으로 Zircaloy-4의 내부식성 측면에서는 높은 pH의 조건이 유리할 것으로 판단된다. 일반적으로 지르코늄 합금의 부식과정은 산화 막과 금속의 계면에서 산화반응에 의해 발생된 전자가 산화막을 통해 산화막 표면에서 물 분자의 분해에 의해 생성된 산소분자와 결합하여 산소이온을 발생시킨다. 생성된 산소이온은 산화 막을 통해 반응 계면까지 확산하여 그 곳에서 지르코늄 원자와 반응하여 ZrO_2를 생성시키며, 이 때 전자가 발생하여 위의 과정의 반복에 의해 산화반응은 지속된다. 지르코늄 합금의 산화반응을 속도론적인 관점에서 볼 때 산화막을 통한 산소이온의 확산속도 또는 전자의 이동속도(산화막 내의 전자의 전도도)에 지배를 받는다. 지르코늄과 산소의 열역학적인 특성 때문에 반응하는 산소는 모두 산화물을 형성하는 것이 아니라 일부는 금속내로 용해되어 들어간다. 용해되는 산소의 양은 산화속도와 용해속도 사이의 관계에 의존하며 용해과정은 산화과정에 비하여 합금에 따른 영향을 덜 받기 때문에 부식속도가 빠른 합금은 늦은 합금에 비하여 금속내 짧은 확산영역을 갖는다. 또한 지르코늄합금의 산화층은 산소이온의 내부확산에 의해 성장하고 산화막과 금속계면에 새로운 산화막이 생성하여 성장한다고 하였다. Zircaloy-4 이온의 이동에 의한 산화반응은 전체반응 양의 1% 이하인 것으로 보고된 바 있다[3]. 따라서 그림 1과 2에서 나타난 바와 같이 산화반응이 지속됨에 따라 산화반응에 의해 생성된 용존수소와 물 분해에 의해 생성된 용존 산소의 농도가 증가하는 것으로 판단된다.

그림 3은 360°C에서 PT-7M 합금의 암모니아 분위기에서 부식거동과 약 200일 동안 부식 시험한 무게 증가량을 비교하여 나타낸 것이다. 순수 물에서 부식속도 천이를 일으킨 PT-7M은 pH=9.98과 pH=11.13의 암모니아 분위기에서는 속도 천이가 발생하지 않았으며, 암모니아 농도가 증가함에 따라 무게증가 속도, 즉 부식속도의 증가를 관찰할 수 있었다. 그림 3에서 알 수 있듯이 암모니아 농도에 따라 부식속도의 차이가 발생하고 있음을 알 수 있다. 즉, 암모니아 농도가 가장 높은 pH=11.13에서 부식속도가 가장 크게 나타났으며 순수 물에 비하여 200일 부식 시험 후 무게 증가량은 5~6배 높게 나타났다. 따라서 티타늄 합금인 PT-7M은 암모니아 농도가 낮을수록 내부식성은 증가함을 알 수 있었다.

SMART의 수화학지침서에 따르면, 원자로냉각재의 pH는 9.5 ~ 10.6의 범위에서 순수한 물에 암모니아(NH_3)를 첨가하여 조절하는데 pH 상한치는 11을 넘지 않도록 엄격히 제한하고 있다[1]. 그러나 이상의 요건을 고려할 때, SMART 핵연료피복재인 지르칼로이는 암모니아 농도가 높을수록 내부식성이 증가하나 암모니아 농도에 크게 영향을 받지 않으며, 증기발생기 튜브로 사용되는 PT-7M 티타늄합금의 내부식성은 암모니아 농도가 낮을수록 유리하다는 결론을 도출할 수 있었다. 반면에 stainless steel의 부식거동은 암모니아 수화학 분위기에서 Zircaloy-4나 PT-7M의 내부식성에 비하여 상대적으로 떨어지기 때문에, SMART 일차냉각재의 pH는 stainless steel의 부식거동에 따라 결정될 수 있을 것으로 판단된다.

일반적으로 철을 주성분으로 하는 탄소강이나 stainless steel은 상온에서의 pH를 10.5 ~ 12.0 사이로 유지할 경우 그 부식율을 최소로 유지할 수 있다. 그러나 붕산을 반응도 제어제로 사용하는 가압경수로 원자로에서는 냉각재의 pH를 상온에서 4.2 ~ 10.5 사이로 유지한다. 이는 붕산의 영향 때문인데, 붕산의 존재로 냉각재의 최저 기준 값이 산성을 띠는 정도로까지 낮게 정해지고 있으나 운전 온도에 도달하면 붕산의 특성상 전리도가 저하되며 냉각수의 pH에 영향을 거의 주지 않고 중성 내지 알칼리성을 유지할 수 있게 된다. 실제로 PWR에서는 Ni-ferrite 부식생성물이 노심 내 온도범위에서 양(+)의 온도계수를 유

지하기 위해서는 기존의 자성산화철 기준보다 약 3배의 리튬 농도의 증가가 수반되어 지르칼로이 핵연료 피복재 및 Inconel-600의 증기발생기 튜브의 부식을 가속시키는 결과를 초래한다. 그러나 붕산을 사용하지 않는 SMART는 암모니아를 주입하여 일차냉각재의 pH를 9.5 ~ 10.6의 범위에서 운전함으로써 운전온도 범위에서 자성산화철의 용해도가 항상 양(+)의 온도계수 값을 유지하게 함으로써 고온의 노심에서 방사화 부식생성물의 생성을 최소화할 수 있고 핵연료 피복관 및 증기발생기 튜브의 부식을 방지하는 장점을 지닐 것으로 예상하고 있다[5].

향후 SMART 수화학 설계에서 SMART 일차계통 냉각재의 pH 허용 운전범위를 결정하기 위해서는 stainless steel의 내부식성을 평가하여야 하며, 암모니아의 방사분해에 따른 냉각수의 용존 수소 및 용존 산소농도를 종합적으로 고려하여야 할 것으로 판단된다.

IV. 결 론

SMART의 최적의 수화학 조건을 확립하기 위하여, 암모니아 분위기에서 SMART 재료인 zircaloy-4와 증기발생기 전열관 재료인 PT-7M titanium 합금의 부식시험을 수행하여 재료의 부식에 미치는 pH의 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 지르칼로이 피복관 재료인 Zircaloy-4는 암모니아 농도가 증가할수록 내부식성이 증가하는 경향을 보였지만 전반적으로는 암모니아 농도의 영향이 크지 않았다. 증기발생기 전열관 재료인 PT-7M titanium 합금의 경우는 pH가 증가할수록 내식성이 감소함을 보였다. 반면에 stainless steel의 부식거동은 암모니아 수화학 분위기에서 Zircaloy-4나 PT-7M의 내부식성에 비하여 상대적으로 떨어지기 때문에, SMART 일차냉각재의 pH는 stainless steel의 부식거동에 따라 결정될 수 있을 것으로 판단된다. 향후 SMART 수화학 설계에서 SMART 일차계통 냉각재의 pH 허용 운전범위를 결정하기 위해서는 stainless steel의 내부식성을 평가하여야 하며, 암모니아의 방사분해에 따른 냉각수의 용존 수소 및 용존 산소농도를 종합적으로 고려하여야 할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. 이두정 외, KAERI Report, KAERI/RR-1722/96, (1997).
2. EPRI TR-105714s, “PWR Primary Water Chemistry Guidelines”, Revision 3”, (1986).
3. “The Influence of Power Reactor Water Chemistry on Fuel Cladding Reliability”, The Proceedings of the International Meeting of the IAEA experts, (1983.).
4. V.V. Gersimov, “Corrosion of Reactor Materials”, Moscow, Atomizdat, (1980).
5. 최병선 외, KAERI Report, KAERI/AR-507/98, (1998).

Table 1. Chemical composition of materials used in this study (wt%)

Materials	Composition
Zircaloy-4	Sn : 1.2%, Fe : 0.2%, Cr : 0.1%, O : 0.14%, Zr : balance
PT-7M	Al : 2.0%, Zr : 2.5%, Si : 0.12%, Fe : 0.25%, O : 0.15%, H : 0.006%, N : 0.04%, C : 0.1%, Ti : balance

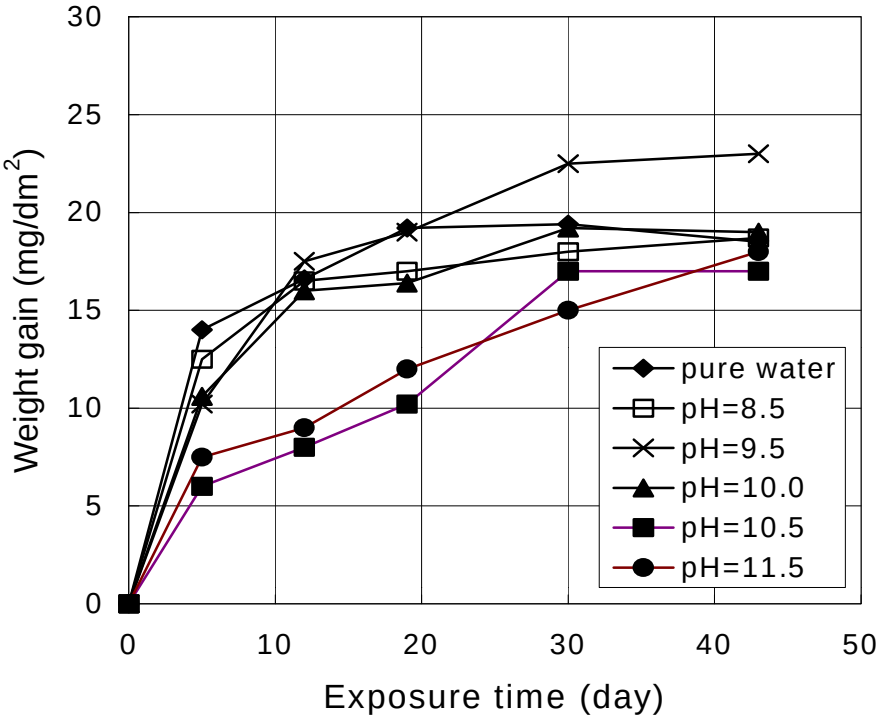

Fig. 1 Corrosion behavior of Zircaloy-4 alloy at 300℃ in pure water and ammonia aqueous solutions of pH 8.5-11.5.

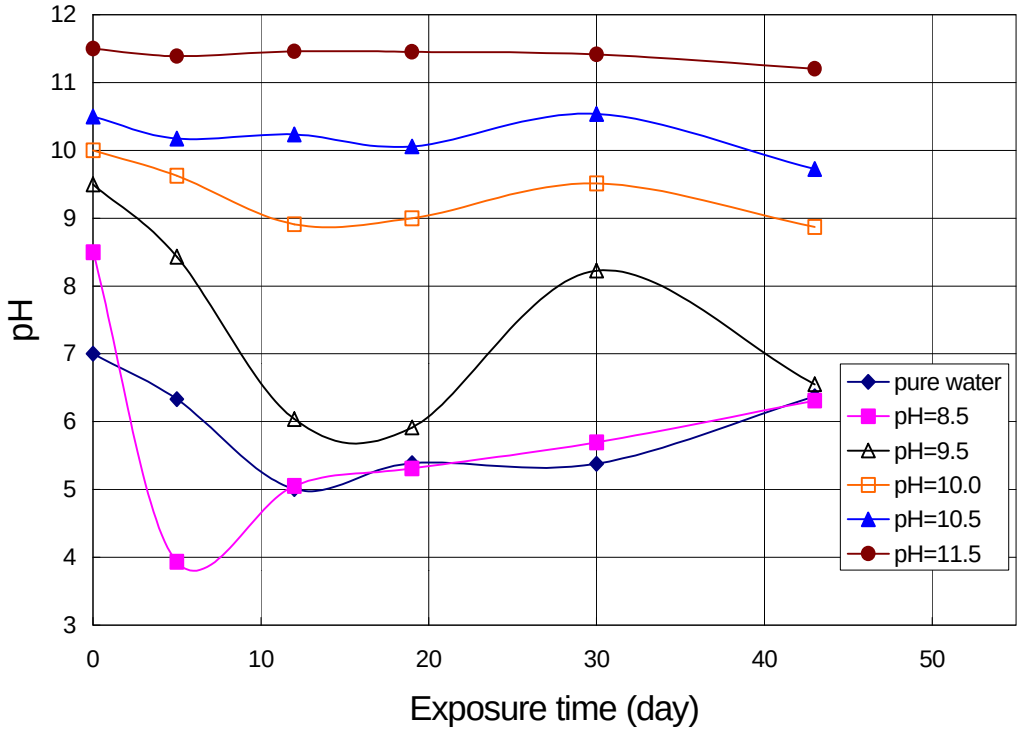

Fig. 2 Variation with corrosion time of Zircaloy-4 alloy at 300℃ in pure water and ammonia aqueous solutions of pH 8.5-11.5.

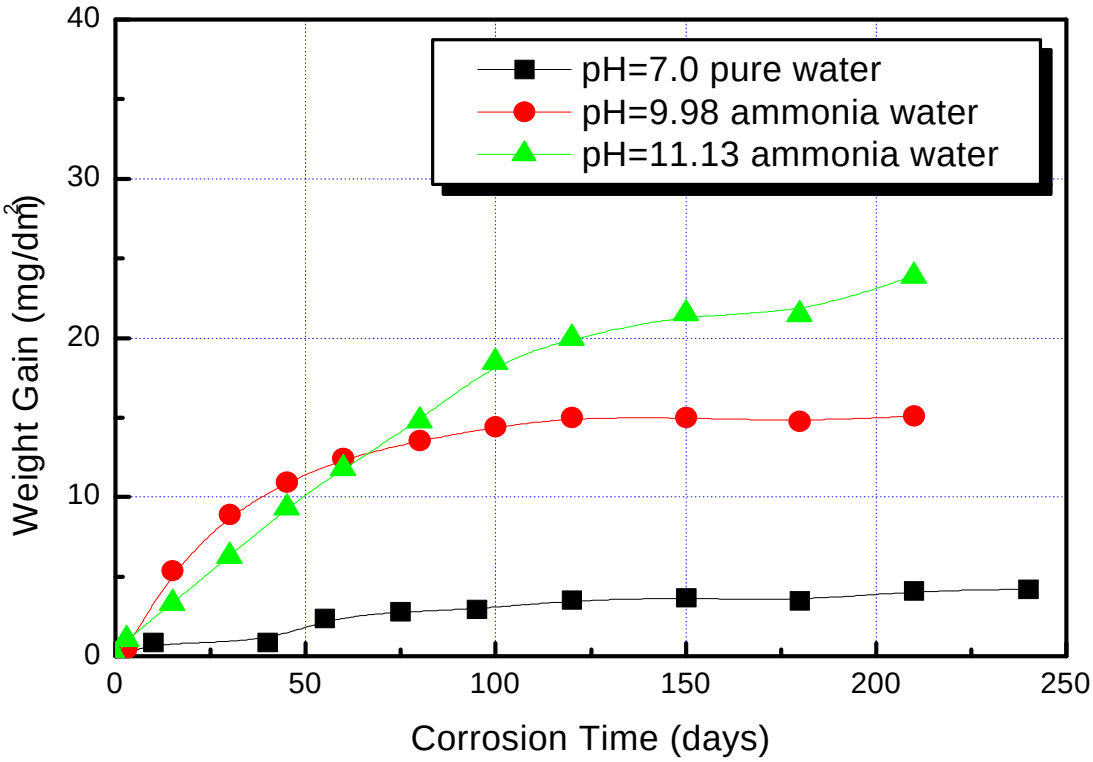

Fig. 3 Corrosion behavior of PT-7M titanium alloy at 360℃ in pure water and ammonia aqueous solutions of pH 8.5-11.5.