'2000 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

전기 화학적 부식평가로부터 Zr 합금의 고온고압 autoclave 부식특성 실시간 분석

On-line Estimation of the Corrosion Characteristics of Zr Alloys in High Temperature Autoclave Using Electrochemical Corrosion Evaluation

박상윤, 백종혁, 최병권, 정용환, 정연호

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요약

핵연료피복관용 신합금을 개발하기 위한 연구의 일환으로 Zr-0.4Sn-xNb(x=0, 0.4, 1.5, 2.0, 2.5 wt.%) 합금을 제조하여 Nb 첨가량에 따른 autoclave 부식 및 전기화학적 부식특성 시험을 실시하였다. 360℃ 70 ppm LiOH 수용액에서 이 합금들의 내식성은 Nb 첨가량이 증가할수록 증가하였고 Nb 첨가량이 1wt% 이내에서 Nb 함량의 증가에 따른 내식성 증가 효과가 컸다. 전기 화학적으로 고온고압 autoclave 내에서 실시간 부식특성 평가가능성을 조사하기 위하여 200℃ 및 300℃ 70 ppm LiOH 수용액에서 ac-impedance 스펙트럼을 구하였고, 합금 표면에 형성된 ZrO_2 산화막에 대한 전기 화학적 등가회로(equivalent circuit)를 구하였다. 등가회로의 capacitance 및 resistance를 분석하여 2 중 구조의 산화막에 대한 내외층의 두께 및 내식성 등을 예측할 수 있었다.

Abstract

The effects of niobium content on the corrosion characteristics of Zr-0.4Sn-xNb(x=0, 0.4, 1.5, 2.0, 2.5 wt.%) alloys were investigated in order to develop the new cladding materials by the high temperature/pressure autoclave test and electrochemical impedance spectroscopy. The corrosion resistance of these alloys in 360℃ LiOH solution increased with increasing the niobium content. The effect of niobiom content on corrosion resistance was high in the range of less than 1 wt%. For the purpose of on-line corrosion monitoring in the high temperature/pressure autoclave, the ZrO_2 oxide film has been characterized by the electrochemical impedance spectroscopy. A simple equivalent circuit has been modeled from the observed spectra. The on-line corrosion characteristics, thickness of the double ZrO_2 layer and corrosion resistance and so on, were estimated by analyzing the equivalent circuit element.

1. 서 론

가압 경수로(PWR)의 가동조건이 60,000MWD/MTU 이상의 고연소(high burn-up) 운전, 가동온도의 상승 그리고 기존의 1차 냉각재에 적용되는 pH6.9를 7.4 까지 높이는 고 pH 운전 등으로 가혹해짐에 따라 내식성 및 기계적 특성이 향상된 피복관의 개발이 요구되고 있다. 이러한 요구에 따라 KAERI 에서는 내식성과 기계적 특성이 우수한 Zr 신합금을 개발하기 위한 연구를 수행하고 있다.

신합금의 부식거동을 조사하기 위해서는 autoclave 내에서 부식이 진행중인 시편을 자주 꺼내서 건조시킨 다음 무게를 측정하고 초기 무게와 비교해서 무게 증가량을 계산해야 한다. 특히 부식 초기에는 무게 증가량이 커서 자주 시편을 꺼내어 무게를 재야 한다. 더욱이 시편의 무게를 측정하기 위해 자주 꺼내어 건조시키는 과정에서 표면의 부식 산화물이 건조와 wetting이 반복됨으로 산화물이 연속적으로 고온 고압의 조건에 노출되는 발전소 가동 조건과 다르기 때문에 오차가 발생될 가능성도 크다. 그러므로 고온 고압의 autoclave 내에서 부식중인 시편의 부식 특성을 실시간으로 조사할 수 있다면 autoclave를 자주 꺼내는 불편도 없어질 것이고, 또 실험을 연속적으로 수행하기 때문에 오차도 줄일 수 있을 것이다.

Autoclave 내의 부식시편의 부식거동을 실시간으로 측정할 수 있는 방법으로써 ac impedance 방법이 사용되어 왔다[1,2]. 그런데 지금까지는 주로 상온의 황산 분위기에서 임피던스 실험이 수행되어왔고 또 고온 조건에서 실험한 경우 기준전극을 설치하기가 어렵기 때문에 백금전극을 기준전극으로 사용하기도 했다[3]. 상온에서의 임피던스 측정방법은 편리하기는 하나 장기 부식거동을 예측하기 어렵고 백금전극을 기준전극으로 사용한 경우는 배금 표면 상태가 변할 뿐만 아니라 전기가 잘 통하기 때문에 전위측정에 오차가 크다. 그러므로 본 연구에서는 고온 고압 autoclave 내에 기준전극으로써 전위 측정이 용이한 Ag/AgCl/0.1M KCl 전극을 설치하여 KAERI에서 개발중인 예비 신합금인 Zr-0.4Sn-xNb (x=0, 0.4, 1.5, 2.0 및 2.5)에 대한 임피던스 측정을 수행하였다. 측정조건은 200℃ 및 300℃ 70 ppm LiOH 용액이었다. 이와 같이 측정한 임피던스 데이터를 분석하여 autoclave 내 부식시편의 부식 특성, 즉 합금 표면에 형성된 부식 산화막의 두께, 부식 산화막의 내식성 등을 실시간 예측하고자 하였다. 이렇게 임피던스 측정에 의한 결과를 360℃ 70 ppm LiOH, 2,750 psi 조건인 autoclave에서 120일 이상 부식실험을 한 데이터와 비교 분석하였다.

2. 실험방법

2.1 시편제작 및 고온 부식시험

Zr-0.4Sn-xNb(x=0, 0.4, 1.5, 2.0 및 2.5)의 조성을 갖는 3원계 합금을 다음과 같은 방법을 통해 설계 제작하였다. 먼저 VAR(Vacuum Arc Remelting)방법으로 200g의 button 형태로 용해하였다. 용해되는 동안 불순물이 편석되거나 합금조성이 균일하게 하기 위하여 5회 반복 용해하였다. 용해된 시편은 1,050℃에서 30분 예열한 후 β-열처리, 650℃에서 30분 예열 후 60%의 압하율로 열간 압연, 600℃에서 3시간 중간 열처리, 30%의 압하율로 1차 냉간압연, 670℃에서 2시간 중간 열처리, 40%의 압하율로 2차 냉간압연, 570℃에서 2시간

중간 열처리, 60%의 압하율로 3차 냉간 압연의 제조공정을 거쳐 두께 1mm의 판재시편으로 만든 후 470℃에서 2시간 열처리하였다. 최종 열처리된 시편은 부식 특성을 측정하기 위하여 각 시편을 10 x 20 x 1 mm 의 크기로 절단하여 SiC 연마지로 1200 번까지 연마한 후 부식 시편의 표면조건의 영향을 최소화하기 위하여 HF 5%, HNO_3 45% 및 H_2O 50%의 혼합용액에서 산세(pickling)하여 준비하였다. 이와 같이 준비된 시편은 1L 의 autoclave를 사용하여 360℃, 2,750 psi, 70 ppm LiOH 조건에서 120일 동안 시험하였다. 부식시험이 완료된 시편의 표면에 형성된 부식 산화막의 두께를 측정하기 위하여 시편을 절단하여 hot mounting 한 후 연마하여 SEM으로 산화막의 형태 및 두께를 측정하였다.

2.2 전기 화학적 부식거동 측정

부식 및 임피던스 측정을 위한 autoclave 및 시험장치에 관한 그림을 Fig. 1.에 나타내었다. 기준전극은 Ag/AgCl/0.1M KCl 전극이며 Fig.1(b) 와 같이 냉각수를 사용하여 autoclave의 온도가 올라가도 기준전극은 일정온도를 유지하여 working electrode의 전위를 정확히 측정할 수 있게 하였다. Count electrode 는 백금선을 감아서 표면적을 넓게 하여 사용하였다. Working electrode는 산세된 시편을 Zircaloy-4봉(ψ1.7mm)에 용접하여 외부의 측정기기와 연결하였다. 70 ppm LiOH 용액이 채워진 autoclave에 이와 같은 전극을 설치하고 가열하면서 시편의 부식 전위를 측정하였다. 용액의 온도가 360℃, 압력이 2,750 psi 에 도달되고 OCP(open circuit potential)가 안정화된 후 working electrode의 임피던스를 측정하였다. 임피던스 측정장비로는 Zahner 사 제품 IM5d를 사용하였다. 시약은 저항이 18 MΩ-cm 의 초순수를 사용하여 Junsei 사 제품 GR급 LiOH 로 70 ppm Li의 저장용액을 제조하여 실험에 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 Zr-0.4Sn-xNb 합금의 autoclave 부식 거동

Fig. 2 는 Zr-0.4Sn-xNb 합금으로 제조된 시편에 대해 3, 45, 80, 100 및 120일 동안 360℃ 70 ppm LiOH 용액에서 부식시킨 후 꺼내어 시편의 표면상태를 찍은 사진이다. Nb가 첨가되지 않은 ASN00 시편은 3일 만에 표면의 산화막이 보호성을 잃은 흰색으로 변화되어 꺼낸 것이다. Nb가 0.4wt% 첨가된 ASN04 시편은 45일 부식시킨 결과 표면의 대부분은 아직 보호성을 잃지 않은 검은색의 산화물인데 군데군데 흰색 반점이 생기기 시작함을 보여주고 있다. 그리고 80일 이상 부식시킨 ASN15, 20, 25 시편의 표면에서는 이 흰색 반점이 점점 커져서 표면 전체를 덮고 있는 것을 볼 수 있다.

Fig. 3은 이 합금들의 부식거동을 나타낸 그래프이다. Nb가 첨가되지 않은 시편은 3일 동안 부식시킨 결과 시편의 무게 증가량은 24.22 mg/dm^2 으로 다른 시편과 차이가 없으며 가속부식도 일어나지 않았으나 시편 표면은 이미 보호성을 잃은 백색으로 변해있는 것으로 보아 Zr과 Sn의 2원계 합금의 내식성은 낮은 것으로 판단된다. 그러나 Nb가 0.4 wt% 첨가된 합금은 Fig. 3에 나타난바와 같이 30일 후에도 양호한 내식성을 유지하고 있다. 그러나 부식시간이 45일 이상 증가하면 급격한 가속부식이 발생하기 시작하였으며 이 급격한 가속부식 발생시간은 Nb의 첨가량이 증가할수록 증가하였다. Fig. 4는 급격한 가속부식이 발생직후인 100 mg/dm^2 에 도달하는 시간을 Nb 첨가량에 따라 나타낸 그래프이다. 이와 같이 Zr-0.4Sn-xNb 합금에서 Nb의 첨가량이 증가할수록 LiOH 수용액에 대한 내식성이 증가

함을 알 수 있다. 이 그림에 나타난 바와 같이 Nb의 첨가량이 1.0 wt% 이내에서는 Nb의 첨가에 의한 내식성 증가 효과가 큰 것으로 나타났다. 또한 Nb를 2.5% 이상 첨가하여도 100일 이내에 가속부식이 발생될 가능성이 큰 것으로 판단된다.

Fig. 2의 ASN04 시편은 전체적으로 검은 보호성의 표면에 군데군데 흰색 원형반점이 형성되어있다. Fig. 3에서 이 시편의 무게 증가 거동과 비교해보면 이것은 급속한 가속부식이 발생된 직후의 상태임을 알 수 있다. 즉 부식 초기에는 tetra-ZrO_2 의 보호피막이 형성되지만 부식이 진행됨에 따라 보호성이 없는 mono-ZrO_2 핵이 군데군데 형성되면 이것들이 점점 성장하며 일단 핵 생성이 발생되면 이의 성장은 급격한 속도로 진행됨을 알 수 있다.

3.2 산화막 모델링

Fig. 5는 임피던스 스펙트럼을 해석하기 위한 2 층 구조의 산화막의 모델 및 2 개의 equivalent circuit을 나타내었다. 여기서 (A)는 가속 전의 초기 산화막에 적용하기 위한 것이고 (B)는 가속 후의 산화막에 적용하기 위한 것이다. 이 모델은 TiO_2 나 Al_2O_3 의 산화막에 잘 맞는 모델로 알려져 있다[4-6]. TiO_2 나 Al_2O_3 산화막에 대한 모델에서 (A)는 다공성 외층이 전해질로 채워진 경우 잘 맞았다.

그런데 Dominique[7] 등은 360℃ 70 ppm LiOH 수용액에서 Zircaloy-4 함금에 대한 부식시험을 수행하고 산화막 특성을 조사한 결과 가속 전의 산화막은 내층에 보호성 막이 있고 외층에 다공성 막이 있는 데 Li 성분이 기공에 존재하거나 ZrO_2 network 에 incorporate 되어 있다고 보고하고 있다. 또한 급격한 가속 부식 후에는 보호성 내층의 두께가 매우 얇거나 없고 Li 성분이 산화막 깊숙이 침투한다고 보고하였다. 그러므로 상기의 모델은 ZrO_2 산화막에 대한 임피던스 스펙트럼의 해석에 효과적으로 활용할 수 있을 것이다.

3.3 임피던스 스펙트럼 해석

Fig. 6은 Zr-0.4Sn-0.4Nb 합금에 대한 200℃와 300℃에서 측정한 임피던스 스펙트럼을 나타낸 것이다. 즉 임피던스 절대값에 대한 Bode plot(log |Z| vs log f plot)과 위상에 대한 Bode plot(phase vs log f plot)을 나타낸 그래프이다. 200℃에 대한 결과에서 임피던스 절대값은 10 kHz 이상의 고 진동수에서 10 20 Ω의 균일한 값을 갖으며 0.1 Hz 이하의 저 진동수에서는 4 kΩ 정도의 일정한 값을 나타내고 있으며 중간 진동수에서는 기울기가 -0.8인 직선을 나타내고 있다. 그리고 위상의 경우는 고 진동수와 저 진동수에서 10^{o} 이하의 값을 갖으며 10 100 Hz 영역에서 최대 값 67^{o} 를 갖는다. 300℃에 대한 결과에서도 유사한 경향을 보이고 있으나 위상의 최대 값이 50^{o} 근처로 떨어졌으며 1 Hz 이하의 저 진동수에서 위상이 30^{o} 로써 200℃에 비해 20^{o} 정도 증가하였다. 또 임피던스 절대값은 저 진동수에서 700 Ω 으로 감소하였고 중간 진동수에서의 기울기도 -0.56으로 완만해졌다. 이 같은 현상은 용액의 온도가 증가함에 따라 용액의 저항이 감소하고 또 산화막의 기공으로 전해질이 침투함으로써 전체적으로 산화막의 저항이 감소하고 또 산화막의 capacitance 도 변하기 때문에 발생되는 현상으로 사료된다.

이와 같이 실험에 의해 구한 임피던스 스펙트럼과 Fig. 5.에 나타낸 equivalent circuit을 비교하면 각 온도에서 형성된 산화막의 내층 및 외층에 대한 capacitance 및 resistance를 구할 수 있다. Fig. 7은 용액의 저항인 R_c, 다공성 외층의 저항 R_p 및 내층의 저항 R_b 등을 온도에 따라 나타낸 그래프이다. 용액의 저항인 R_c는 200℃에서 300℃ 로 증가함에 따라 약간 감소하였는 데 이것은 온도 상승에 따라 물분자의 운동이 빨라짐으로 일어난 현상이

다. 다공성 외층의 저항인 R_p도 약 50% 감소하였는 데 이것은 온도와 압력이 증가함에 따라 외층의 기공으로 전해질이 침투함으로써 감소한 현상으로 판단된다. 또한 내층의 저항 R_b 는 1/3 이하로 감소하였는 데 내층에는 전해질이 침투할 수 없으므로 두께가 감소하여 저항이 감소한 것으로 판단된다.

Fig. 8.은 내층과 외층의 capacitance의 역수를 나타낸 그림이다. 온도가 상승함에 따라 1/Cp의 값은 3배 이상 증가하였고 1/Cb의 값은 온도가 증가함에 따라 약 1/3로 감소하였다.

이상적인 평행판 capacitor에서 임피던스와 두께사이의 관계식은 다음과 같다[3].

$$Z = \frac{t}{2\pi f \varepsilon \varepsilon_o A} \quad \text{----------} \quad (1)$$

여기서 f = 진동수

A = 표면적

ε = absolute dielectric constant, 8.86 x 10^{-12} F/m

ε_o = relative dielectric constant of ZrO_2

그런데 capacitance 의 경우 임피던스는 $Z = 1/2\pi fC$ 로 표시되기 때문에 capacitance 의 두께는 다음과 같이 표시된다.

$$t = \frac{\varepsilon \varepsilon_o A}{C} \quad \text{----------} \quad (2)$$

(2)식에서 t 의 단위는 nm 이며 C 의 단위는 $\mu F/cm^2$이다. 이와 같이 capacitance 와 두께사이는 반 비례관계가 있기 때문에 Fig. 8.에서 불 침투성의 내층에 대한 $1/C_b$의 값이 감소한 것은 내층의 두께가 감소한 것으로 판단할 수 있다. 또 Fig. 7.에서 내층의 저항인 R_b 값이 감소한 것은 두께 감소로 인한 저항 감소로써 서로 잘 일치하고 있다. 그런데 Fig. 8.에서 외층에 대한 $1/C_p$의 값은 오히려 현저히 증가하였고 Fig. 7.에서 저항 R_p 는 감소한 것은 온도가 200℃에서 300℃ 로 증가함에 따라 두께는 증가하였으나 기공으로 전해질이 많이 침투하여 외층의 저항이 감소한 것으로 잘 설명될 수 있다. 이것은 Fig. 5.에 나타낸 산화막의 2 중 구조 및 그에 대한 equivalent circuit에 대한 모델이 잘 맞음을 알 수 있다.

그런데 autoclave의 온도가 증가할수록 임피던스 측정시 noise의 영향이 증가하였으며 300℃이상에서는 측정이 어려웠다. 특히 Fig. 6에 나타난 바와 같이 200℃에서 구한 위상의 분포는 진동수 변화에 따라 정규분포를 하고 있어 noise 의 영향을 거의 받지 않음을 알 수 있으나 300℃에서 구한 위상에 대한 그래프는 많이 찌그러진 모양을 하고 있어 noise의 영향을 받기 시작한 것을 알 수 있다. 그러므로 실제 부식 시험온도인 360℃에서 측정을 하기 위해서는 noise 방지책을 마련해야 하며 또 전극과 autoclave 간의 전연을 충실히 해야 한다. 이 두 가지 문제점이 해결되면 실제 부식시험 분위기인 360℃에서 부식시험시 임피던스 측정방법으로 시편의 부식 특성을 실시간으로 분석할 수 있을 것이다. 그리고 (2)식에서 ZrO_2 에 대한 $\varepsilon_o\varepsilon$ 값은 13 22[3] 사이의 값이 사용되고 있는 데 내층 및 다공성 외층에 대한 이 값을 정확히 측정할 수 있다면 autoclave 내의 부식시편에 대한 산화막의 두께 및 내식성 등을 쉽게 예측할 수 있을 것이다.

4. 결 론

고온 고압의 70ppm LiOH 수용액에서 Zr-0.4Sn-xNb(x=0, 0.4, 1.5, 2.0, 2.5) 합금의 전기화학적 임피던스 측정 및 부식시험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 360℃에서 Zr-0.4Sn-xNb 합금의 부식거동을 측정한 결과 Nb의 첨가량이 증가할수록 합금의 내식성이 증가하였으며, 특히 1wt% 이내에서는 Nb의 첨가 효과가 컸다. 그러나 그 이상 첨가효과는 그리 크지 않았으며 2.5wt% 첨가한 합금에서도 100일 이내에 급격한 가속 부식이 발생하였다. 그러므로 합금의 내식성을 증가시키기 위해서는 Nb의 첨가량을 1wt% 이내로 제한하고 제 4의 원소를 첨가하는 것이 타당하다고 판단된다.

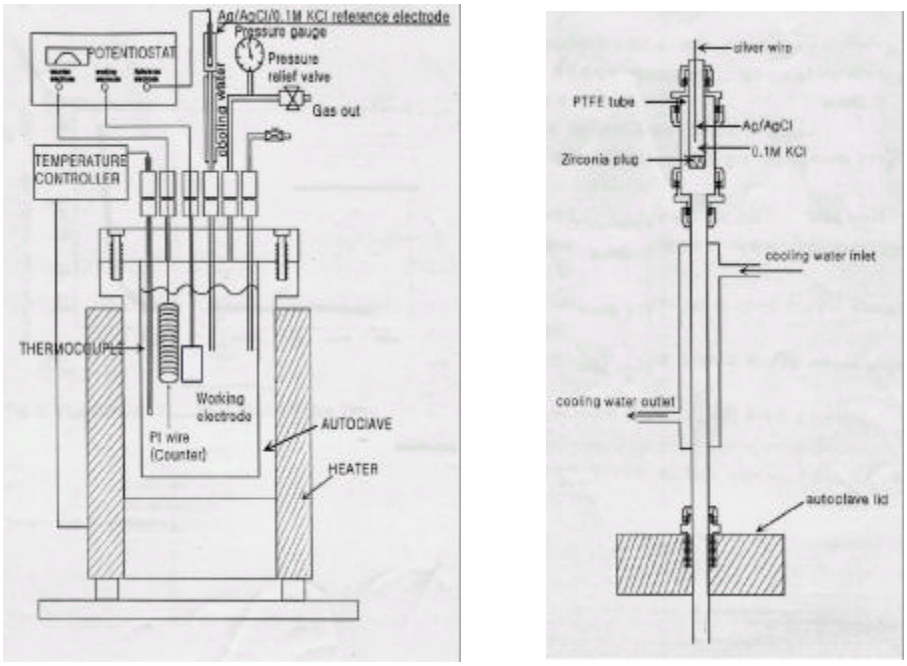
(2) 고온 고압 autoclave에서 형성된 2 중구조의 ZrO_2 산화막을 모델링하여 등가회로를 구성하였으며, 200℃ 및 360℃에서 측정한 임피던스 스펙트럼과 잘 맞았다. 등가회로에 의해서 측정 스펙트럼을 해석하여 2 중구조의 ZrO_2 산화막에 대한 내 외층의 두께 및 내식특성 등을 예측할 수 있었다.

후 기

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업 중 지르코늄 신합금 핵연료 피복관 개발 과제의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

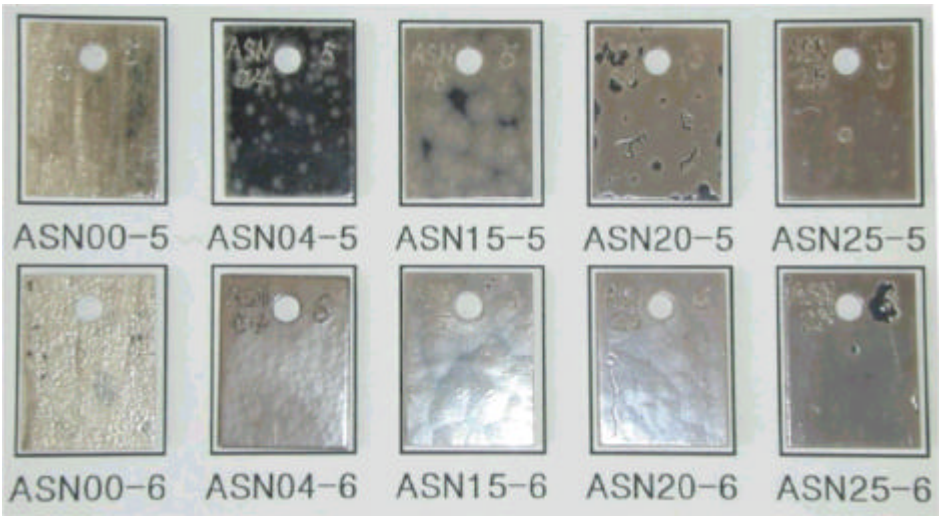
참고문헌

1. F. Garzarolli, H.Seidel, R. Tricot and J. P. Gross, ASTM-STP, 1132, 395(1991)
2. B.Cox and C. Wu, J. Nucl. Mater., 224, 169(1991)
3. P. Barberis and A. Frichet, J. Nucl. Mater., 273, 182(1999)
4. J. Pan, D. Thierry and C. Leygraf, Electrochemica Acta, 41, 7/8, 1143-1153(1996)
5. F. Mansfeld, analysis and Interpretation of EIS Data for Metals and Alloys, Chapter 4, Technical Report 26, Solartron-Schlumberger.
6. A. Baltat-Baaia, N. Celati, M. Keddam, H. Takenouti and R. Wiart, Mater. Sci. Forum, 111-112, 359 (1992)
7. P. Dominique, G. Jeol, B. Philippe and T. Jeol, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1295(1996), 94-113



(a) (b)

Fig.1 Schematic diagrams of experimental apparatuses.
(a) Autoclave system and (b) reference electrode



(a) (b) (c) (d) (e)

Fig. 2 Surface appearance of corroded Samples 360℃ 70ppm Li solution.
Content of Nb : (a)0%, (b)0.4%, (c)1.5%, (d)2.0% and (e)2.5%.

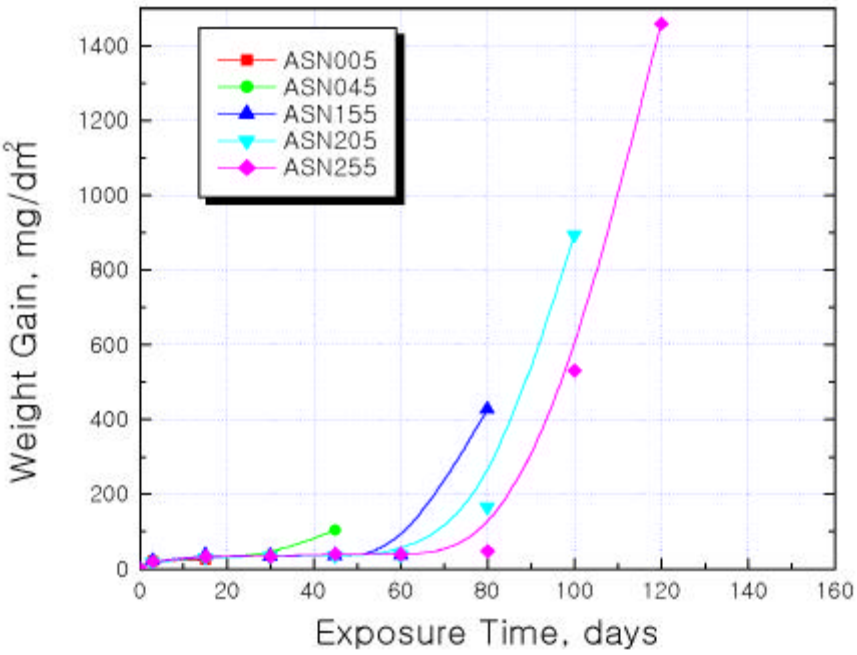


Fig. 3. Corrosion behaviors of Zr-0.4Sn-xNb ternary alloys corroded in 70 ppm LiOH at 360℃.

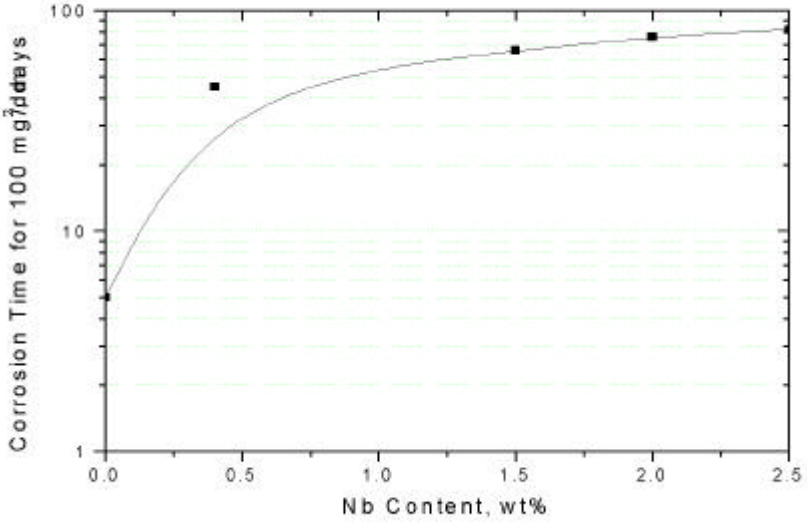


Fig. 4. Corrosion time for 100 mg/dm2 vs Nb content plot.

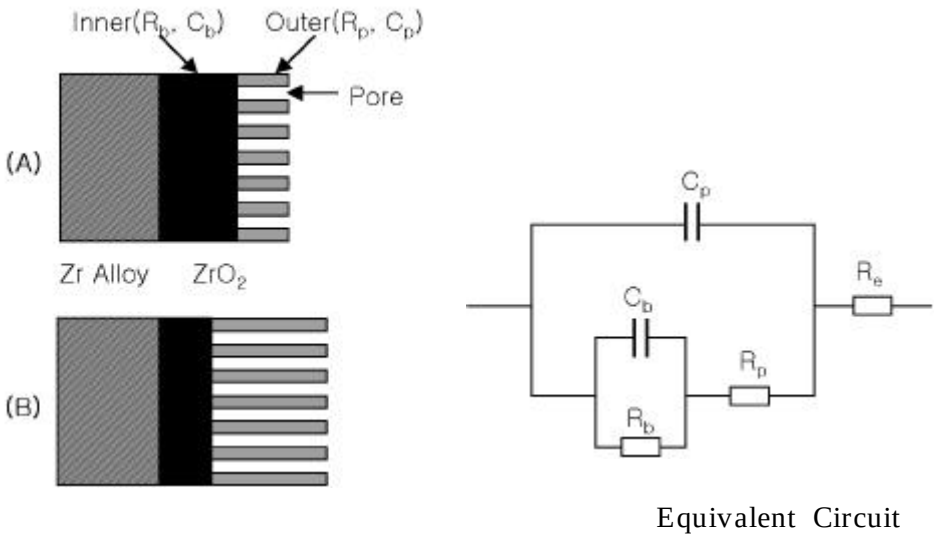


Fig. 5. Equivalent circuit used for the two-layer oxide film on Zr-Alloy and schematic representation of the oxide film. (A) earlier stage and (B) later stage. Notations: Re is the solution resistance; Cb, Rb are the inner layer capacitance and resistance; Cp, Rp are the outer layer capacitance and resistance.

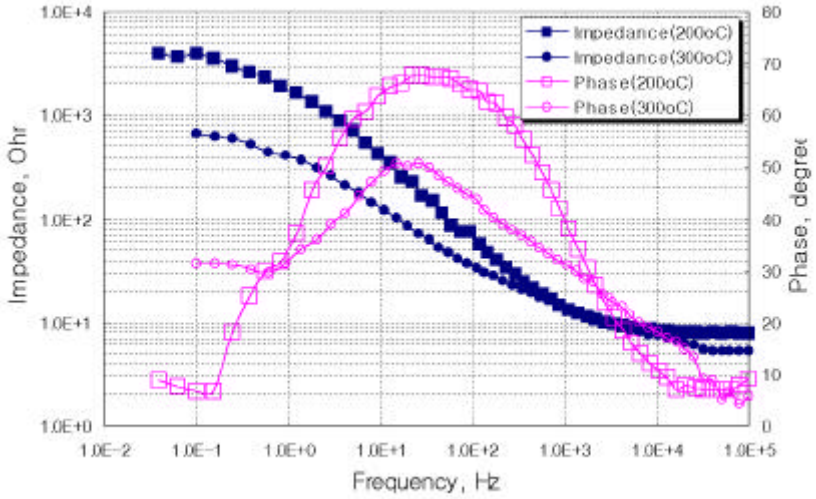


Fig. 6. Impedance spectra of Zr-0.4Sn-0.4Nb alloy corroded in 200℃ and 300℃ 70 ppm LiOH solution for 1 day.

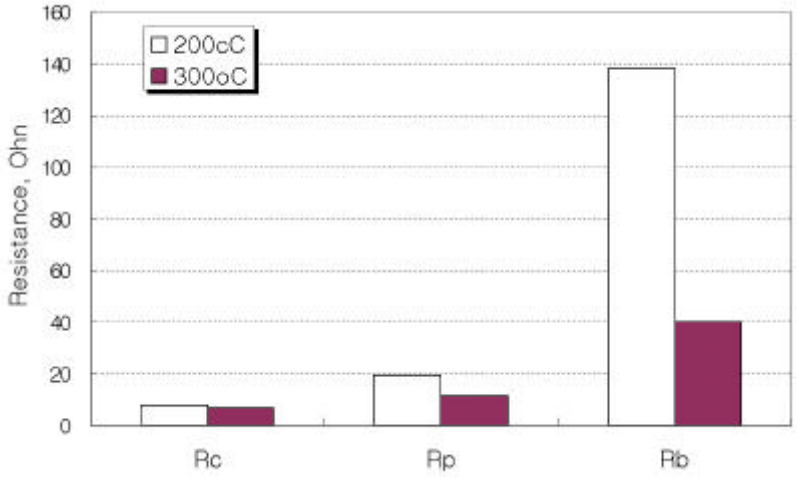


Fig. 7. Comparison of the oxide resistance corroded in 200℃ and 300℃ 70 ppm LiOH solution for 1 day. R_p : Resistance of outer porous layer; R_b : Resistance of inner layer; and R_c : Solution Resistance.

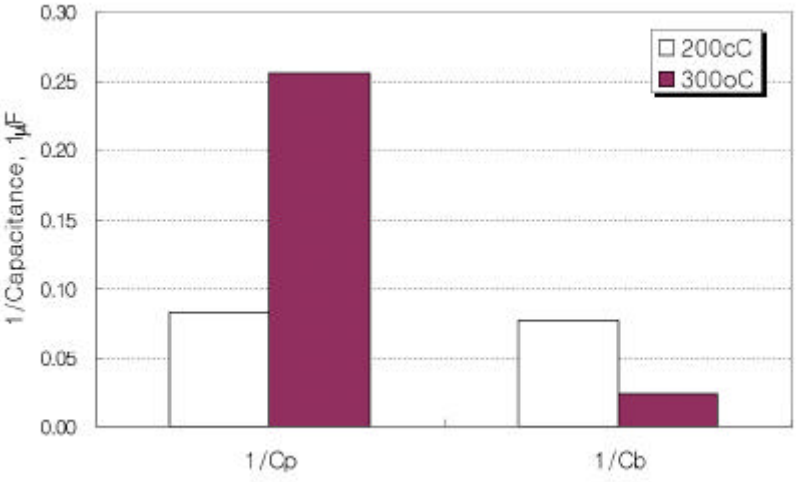


Fig. 8. Reciprocal capacitance of the inner and outer lays corroded in the 200℃ and 300℃ 70 ppm LiOH solution for 1 day. C_p : Capacitance of outer porous layer; C_b : Resistance of inner layer.