'99 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

암모니아 분위기에서 일체형 원자로 재료의 부식거동

Corrosion Behaviors of SMART Materials in the Ammonia Atmosphere

백종혁, 이명호, 최병선, 김주평, 정용환, 이두정

한국원자력연구소
대전 유성우체국 사서함 105 호

요 약

일체형 원자로 운전조건인 암모니아 분위기에서 Zr 합금(Zircaloy-4)과 Ti 합금(PT-7M 과 ASTM Gr.2)의 360°C, 400°C, 500°C, 520°C 에서 부식거동을 살펴보았다. 전체 실험조건에서 Zirconium 합금의 균일부식 및 nodular 부식에 대한 저항성은 titanium 합금에 비하여 매우 나쁘게 나타났다. 360°C 부식시험에서 zirconium 합금은 암모니아 농도가 증가함에 따라 부식속도는 다소 감소하였으나 titanium 합금은 반대로 증가하는 경향을 나타냈다. 400°C 이상의 수증기 분위기에서 PT-7M 합금의 부식저항성은 ASTM Gr.2 합금 보다 우수하였으며 암모니아 농도의 영향은 크지 않았다.

Abstract

The corrosion characteristics of the zirconium-based alloy(Low-Sn Zircaloy-4) and titanium-based alloys(PT-7M and ASTM Gr.2), which would be used for fuel cladding tube and steam generator tube in the SMART, were investigated at 360°C, 400°C, 500°C, and 520°C in the ammonia atmosphere. In all test conditions, the resistance to uniform and nodular corrosion of zirconium-based alloy was inferior to that of titanium-based alloys. In the case of 360°C test, the corrosion rate of zirconium-based alloy decreased slightly with increasing the ammonia concentration, while that of titanium-based alloys increased. The test results above 400°C showed that the corrosion resistance of PT-7M alloys was superior to that of ASTM Gr.2 alloy and was not influenced from the variation of ammonia concentration.

1. 서론

최근 원자력 선진국에서는 원자로의 안전성을 획기적으로 향상시키고 경제성을

향상시킬 수 있는 중소형 일체형 원자로의 개발이 진행 중에 있다. 특히 국내에서도 발전 뿐만 아니라 원자력 에너지의 이용확대를 목표로 한 원자력에너지의 담수화 프로젝트가 진행되고 있다[1,2].

원자력을 이용한 담수화를 기본 목표로 하는 중소형 일체형 원자로는 아직 전세계적으로 건설경험이 없으므로 안전성확보를 위한 기초연구를 반드시 수행하여야 한다. 특히 원자로의 수화학적 조건이 기존의 가압경수로(PWR)와는 전혀 다르고 후보로 고려되는 재료도 그와 같은 조건에서 시험한 결과가 전무하다. 또한 선진국에서는 그와 같은 자료는 누출을 꺼리고 있기 때문에 자료의 확보가 긴박한 실정이다.

일체형 원자로는 기존 PWR과 달리 출력운전 중에는 주기초기에 주입된 암모니아에 의하여 pH를 유지하며 붕산은 사용하지 않는다[3]. 따라서 원자로 냉각재를 정화하지 않고 운전하며, 핵연료 재장전 기간동안이나 계획정지 기간에 특별히 제작된 정화설비를 이용하여 냉각재를 정화한다. 이와 같은 일체형 원자로의 운전특성으로 인하여 운전기간 동안 원자로 냉각재 부식생성물의 증가가 예상된다. 따라서 원자로 내의 핵연료 피복관이나 증기발생기 전열관 등의 주요 부품의 부식을 억제하고 부식생성물의 축적으로 인한 방사선 준위 상승을 억제할 수 있는 수화학 제어기술의 확립이 요구된다. 실제 국내에서 설계되고 있는 일체형 원자로의 개념은 확립되었지만 사용되는 일부 부품의 재료는 아직 결정되지 않은 것이 있다.

본 연구에서는 기확보된 재료가 암모니아 부식조건에서 어떻게 거동할 것인지를 살펴보고자 하였다. 따라서, 본 연구는 물,수증기 또는 암모니아 분위기에서 일체형 원자로 핵연료 피복관이나 증기발생기 전열관 등의 주요 부품의 재료로 사용될 zirconium 합금과 titanium 합금의 부식거동을 고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 재료는 일체형원자로 핵연료피복관으로 사용될 기존의 상용 Zircaloy-4 tube와 증기발생기 전열관으로 사용될 PT-7M 3종과 ASTM Gr.2 titanium 합금 tube 1종으로 모두 5가지였다. 재료의 합금조성과 본 실험에 사용된 식별표식은 표 1에 나타낸 바와 같으며, 제조공정은 각 tube 생산사의 정상적인 생산공정에 의해서 생산된 것이다.

부식시험을 위하여 관형 시편을 약 50mm 길이로 절단한 후(단, G2 시편은 원주방향으로 1/6로 분할한 후 약 50mm 길이로 절단) 절단면은 800Grid 까지 연마하였으며 시편은 에탈올과 아세톤의 혼합용액 내에서 초음파 세척하여 불순물을 제거한 후 초기무게와 제원을 측정하였다. 부식시험은 100 ml용량의 소형 autoclave와 1G 용량의 대형 autoclave가 사용되었으며 시험조건은 7가지가 사용되었다(표 2). 여기서, pH=9.98 조건은 정상운전의 중간값을 취한 경우이며 pH=11.13 조건은 암모니아의 국부적인 농축에 의한 효과를 살펴보기 위하여 취한 것이다. 부식특성은 일정기간 동안 부식을 시킨 후 산화에 의한 무게증가량을 측정하여 평가하였으며 부식시편의 외관은

육안으로 검사한 후 접사촬영을 수행하여 부식시간의 증가에 따른 표면상태를 정성적으로 평가 되었다. 그리고 일정시간 부식시험 후 표면산화에 의해 유입된 수소의 양을 분석하였다.

3. 결과 및 논의

그림 1 은 360°C 순수 물 분위기에서 100 일 동안 부식 시험한 시편들의 부식거동을 보여주고 있다. Zry4 는 전형적인 cubic law 에 따른 부식속도를 나타내고 있었으며 100 일 부식시험 후 무게 증가량은 약 32mg/dm^2 을 나타냈다. 한편 titanium 합금인 PT-7M 과 ASTM Gr.2 는 Zry4 에 비하여 무게증가량이 1/10 일 정도를 나타냈으며 PT-7M 은 무게증가량이 1mg/dm^2 을 지나면서 매우 낮은 부식량에도 불구하고 속도의 천이가 발생하였으나 Gr.2 합금은 속도천이 없이 부식량이 천천히 증가하는 경향을 나타냈다. 그림 2 와 3 은 암모니아의 농도를 pH=9.98 과 11.13 로 적정한 360°C 수용액에서 부식 시험한 결과를 나타낸다. Zry4 의 부식거동은 암모니아 첨가에 무관하게 전형적인 cubic law 를 따랐으며 100 일 시험 후 암모니아 첨가에 의한 무게증가량의 차이는 미미하게 나타났다. 한편 순수 물에서 부식속도 천이를 일으킨 PT-7M 은 암모니아 분위기에서는 속도의 천이는 발생하지 않았으며 암모니아 농도의 증가에 따른 부식속도가 증가하고 있음을 알 수 있었다. PT-7M 합금의 360°C 부식시험에서 PT-10 시편의 무게증가량이 다른 두 시편에 비하여 다소 높게 나타나고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 ASTM Gr.2 합금의 암모니아 영향은 PT-7M 과 마찬가지로 암모니아 농도에 따른 무게증가의 속도가 증가함을 알 수 있었다. 360°C 암모니아 분위기에서 부식시험을 수행하였을 때도 titanium 합금은 암모니아에 의한 가속이 발생하였을 자라도 부식량은 zirconium 합금에 비하여 50% 이하 였다.

그림 4 는 동일한 360°C 에서 부식용액의 암모니아 농도가 변함에 따라 zirconium 합금의 부식거동을 나타낸 것이다. 순수 물에서는 3 일 부식시험을 수행하지 않았으므로 부식초기의 거동을 정확히 묘사할 수는 없었지만 암모니아 수용액에서 부식거동과 유사하리라고 예측되며 특히 pH=9.98 에서 부식 시험한 경우와 매우 유사할 것으로 생각된다. 그러나 zirconium 합금은 부식시간이 60 일을 지남에 따라 pH=11.13 수용액에서 부식 시험한 경우에서는 부식속도가 약간 감소하여 순수물이나 pH=9.98 수용액에서 부식량 보다 낮은 값을 나타냈다. 하지만 그 값의 차이는 3mg/dm^2 정도로 매우 작았다. 이와 같은 결과는 여러 가지 zirconium 합금을 수산화 리튬과 암모니아 수용액에서 부식 시험한 결과와 일치하고 있으며[4] 그 들도 정확하게 기술하지는 않지만 암모니아가 zirconium 합금에서는 부식의 inhibitor 로 작용하기 때문이라고 하였다.

그림 5 와 6 은 360°C 에서 PT-7M 합금의 암모니아 분위기에서 부식거동과 100 일 부식시험 후 무게증가량을 비교하여 나타낸 그림이다. 그림 5 에서 알 수 있듯이 부식용액에 따라 부식속도의 차이가 구별되고 있으며 시편종류에 따라서도 부식속도의 차이가 발생하고 있다. 즉, 암모니아의 농도가 가장 높은 조건이 pH=11.13 에서 부식속

도가 가장 크게 나타났으며 순수 물에 비하여 100일 부식시험 후 무게증가량은 5~6배 정도 많게 나타났다. 그리고 100일 부식시험 후 3조건 모두에서 외경이 10mm인 PT10의 부식량이 가장 많게 나타났고 PT06이 가장 적게 나타났다. 그림 6은 암모니아 농도에 따른 100일 부식시험 후 무게 증가량을 막대그래프로 다시 나타낸 것으로 시편의 종류와 암모니아 농도에 의해 부식량이 변하고 있음을 확인할 수 있었다.

ASTM Gr.2 합금의 암모니아 영향은 그림 7에 나타냈는데 이 합금도 PT-7M 합금과 마찬가지로 암모니아 농도가 증가함에 따라 부식속도가 증가하고 있음을 알 수 있었다. 즉, 60일 부식시험 후 순수 물에서 무게증가량은 약 1.2mg/dm^{2}인데 비하여 pH=9.98과 11.13 수용액에서는 약 2.6mg/dm^{2}과 3.9mg/dm^{2}을 나타냈다.

400°C 수증기 분위기에서 부식시험을 수행하여 얻은 결과를 그림 8에 나타냈다. 360°C 순수물의 결과와 비교하여 Zry4의 경우는 약 2배 정도로 빠르게 무게증가가 발생하였으며 titanium 합금도 부식속도가 빨라졌으며 PT06은 60일 후 속도천이가 발생하고 있었다. 400°C 수증기에서도 zirconium 합금의 무게증가량이 titanium 합금 보다 매우 크게 나타났다. 또한 400°C 수증기에서는 PT-7M 합금의 종류(즉, 외경)에 따른 무게증가량의 차이는 ASTM Gr.2 합금의 부식량이 PT-7M 합금 보다 약 2배 정도 많게 나타난 것은 360°C 물의 경우와 상반된 결과였다.

각 합금의 nodular 부식특성을 평가하기 위하여 500°C 수증기 분위기(1,500psi) 24시간동안 부식 시험을 실시한 결과를 그림 9에 나타냈다. Zry4는 24시간 만에 무게증가량이 1100mg/dm^2 이상 증가하였으며 시편표면에는 반점을 나타내는 nodular 부식의 전형적인 증후를 나타냈다. 그러나 titanium 합금은 nodular 부식이 전혀 발생하지 않았으며 무게증가량도 6~8mg/dm^2 범위에 존재하였고 400°C 수증기에서와 마찬가지로 ASTM Gr.2 합금의 부식량이 PT-7M 합금 보다 많게 나타났다. 이 결과로부터 400°C 이상의 수증기 분위기에서 ASTM Gr.2 합금의 부식저항성은 PT-7M 보다 나쁘다고 판단하였다. 그림 10은 500°C 수증기에서 24시간 nodular 부식시험 후 시편표면을 접사 촬영한 사진을 나타낸다.

520°C에서 암모니아에 의한 nodular 부식의 민감도를 평가한 결과를 그림 11~13에서 나타냈다. Zry-4는 2가지 조건(pH=9.98과 11.13) 모두에서 1일 부식 시험 후 시편의 형태를 유지할 수 없을 정도로 nodular 부식에 매우 취약한 거동을 나타냈지만 360°C에서 암모니아 농도가 증가함에 따라 부식속도의 감소의 경향은 520°C 암모니아 부식시험에서도 나타났다. 즉 520°C에서 1일 nodular 부식시험 후 ph=9.98에서 무게증가량은 약 4400mg/dm^{2}인 반면에 ph=9.98에서는 약 2550mg/dm^{2}을 나타냈다. PT-7M 합금은 암모니아 농도 차이에 따른 부식속도의 차이는 크지 않았으며 cubic law를 따라 부식속도가 증가하여 60일 후에는 36~40mg/dm^2 정도의 무게 증가량을 나타냈다. 그림 13은 520°C 60일 부식시험 후 암모니아 농도에 따른 무게증가량을 나타낸 것으로 뚜렷한 경향을 찾을 수 없었다.

표 3은 60일 부식시험한 시편의 수소흡수량을 분석한 결과이다. 부식시험 전 PT-

7M 합금은 모재 내에 함유된 수소는 약 39~45 ppm 정도였고 360°C 에서 60 일 부식시험한 시편의 수소흡수량은 약 6~11ppm 정도의 증가가 있었으며 용액내의 암모나아 농도에 크게 영향을 받지 않았다. 400°C 수증기에서 부식시험한 후 흡수된 수소의 양은 360°C 에서 동일시간 부식시킨 경우와 비슷하였으나 520°C 수증기에서 수소흡수량은 126~172ppm 까지 매우 크게 증가하였다. 한편, ASTM Gr.2 합금은 15 일 부식시험 후에 수소흡수량의 증가는 거의 발생하지 않았다.

따라서 전체 실험조건에서 Zirconium 합금의 균일부식 및 nodular 부식에 대한 저항성은 titanium 합금에 비하여 매우 나쁘게 나타났다. 360°C 부식시험에서 zirconium 합금은 암모니아 농도가 증가함에 따라 부식속도는 다소 감소하였으나 titanium 합금은 반대로 증가하는 경향을 나타냈다. 400°C 이상의 수증기 분위기에서 ASTM Gr.2 합금의 부식저항성은 PT-7M 보다 나쁘다고 판단하였다. 그리고 PT-7M 은 400°C 이상의 수증기 분위기에서 부식시험을 하였을 경우에는 암모니아 농도의 영향은 크지 않았으며 뚜렷한 경향이 나타나지 않았다. 그러므로 암모니아 첨가에 의한 합금의 종류에 따른 부식속도에 미치는 영향은 보다 체계적인 연구가 수반되어야 할 것으로 판단된다.

4. 결론

1) Zirconium 합금은 titanium 합금에 비하여 나쁜 균일부식 저항성을 나타냈으며, 특히 nodular 부식 저항성은 매우 나쁘게 나타났다.
2) 360°C 부식시험에서 zirconium 합금은 암모니아 농도가 증가함에 따라 부식속도는 다소 감소하였으나, 반대로 titanium 합금은 증가하였다.
3) 400°C 이상의 수증기 분위기에서 PT-7M 합금의 부식저항성은 ASTM Gr.2 합금보다 우수하였으며 암모니아 농도의 영향은 크지 않았다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 황영동, 장문희, "중소형로의 해수 담수화의 응용," *기계저널*, **39(4)**, 31-35, (1999).
2. 이두정 외, "신형원자로기술개발-일체형원자로계통설계기술개발," KAERI/RR-1883/98, (1999).
3. 최병선 외, "일체형원자로 SMARTdml 수화학 설계특성 평가," KAERI/AR-507/98, (1998).
4. A. B. Johnson. Jr. "In-reactor Oxidation of Zirconium Alloys in pH 10 LiOH and pH 10 NH_4OH,"UKAEC-AT(45-1)-830, 49-58.

Table 1 Chemical composition of core materials (wt.%)

I.D.	Commercial Name	Composition
Zry4	Low-Sn Zircaloy-4	Sn :1.2%, Fe : 0.2%, Cr: 0.1%, O: 0.14%, Zr: bal.
PT06	PT-7M, OD=60mm	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: bal.
PT08	PT-7M, OD=80mm	
PT10	PT-7M, OD=100mm	
G2	ASTM Gr.2	Fe: 0.3%, O: 0.25%, N: 0.03%, C: 0.10%, H: 0.015%, Ti: bal.

Table 2 Conditions of corrosion tests

No.	Temperature (°C)	Pressure (psi)	pH	Duration (days)	Remarks
1	360	2,750	7.0	100	Pure water
2	360	2,750	9.98	100	
3	360	2,750	11.13	100	
4	400	1,500	7.0	80	Pure steam
5	500	1,500	7.0	1	Std. nodular test
6	520	1,500	9.98	60	
7	520	1,500	11.13	60	

Table 3 Hydrogen pick-up contents of titanium-based alloy after the 60-day-test (ppm)

I.D.	Raw materials	360°C			400°C	520°C	
		water	pH=9.98	pH=11.13	steam	pH=9.98	pH=11.13
PT06	39	49	46	44	51	172	172
PT08	39	44	44	46	44	141	140
PT10	45	51	56	55	58	128	126
G2	75	77*	78*	82*			

(Note) * : after 15-day-test

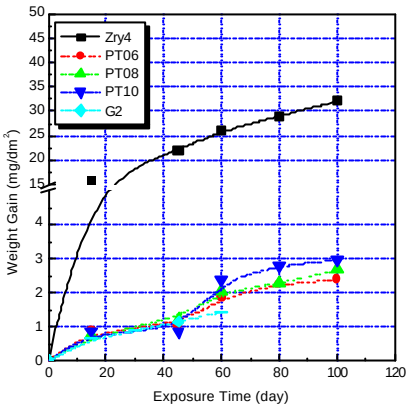

Fig. 1 Corrosion behavior of SMART materials in the pure water at 360°C

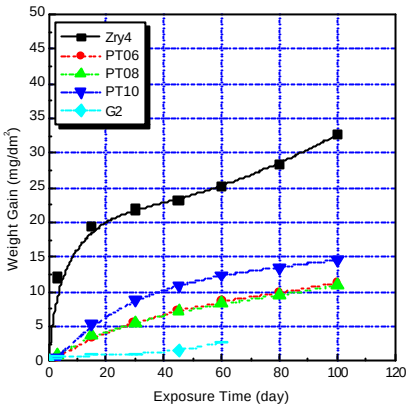

Fig. 2 Corrosion behavior of SMART materials in pH=9.98 aqueous solution at 360°C

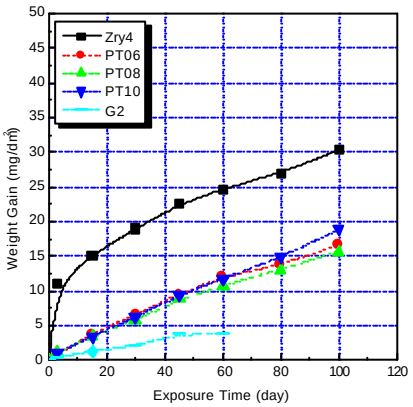

Fig. 3 Corrosion behavior of SMART materials in pH=11.13 aqueous solution at 360°C

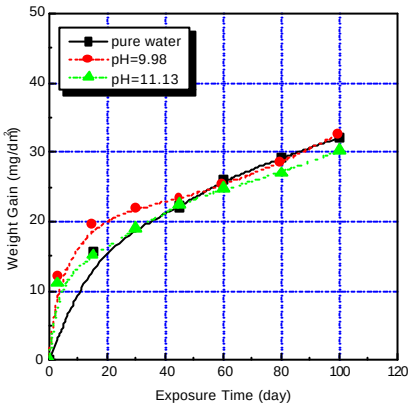

Fig. 4 Corrosion behavior of Low-Sn Zircaloy-4 in the ammonia aqueous solution at 360°C

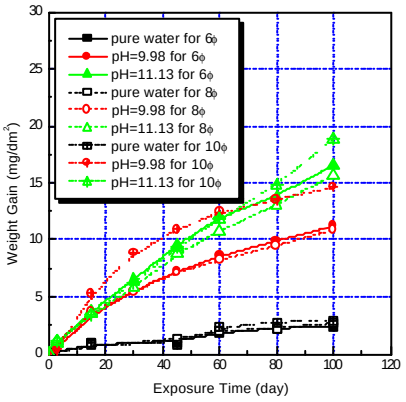

Fig. 5 Corrosion behavior of PT-7M in the ammonia aqueous solution at 360°C

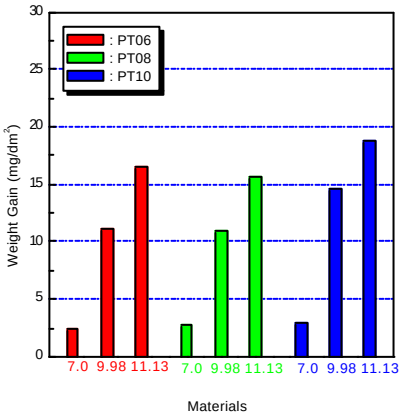

Fig. 6 Weight Gain of PT-7M after the ammonia corrosion test at 360°C for 100 days

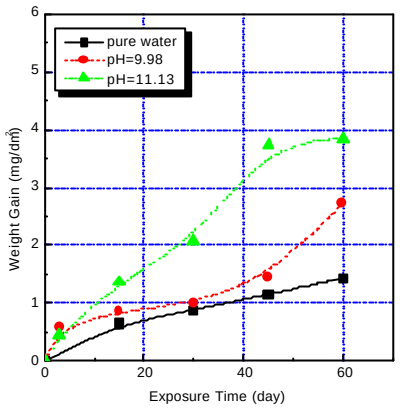

Fig. 7 Corrosion behavior of Grade 2 Ti-alloy in the ammonia aqueous solution at 360°C

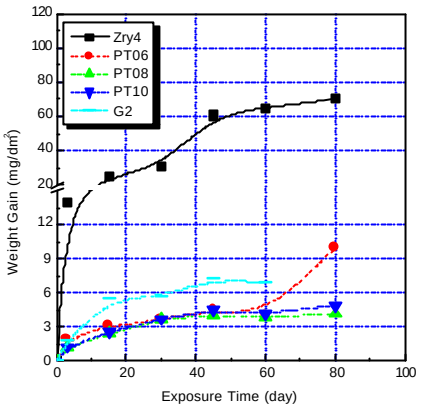

Fig. 8 Corrosion behavior of SMART materials in the pure steam at 400°C

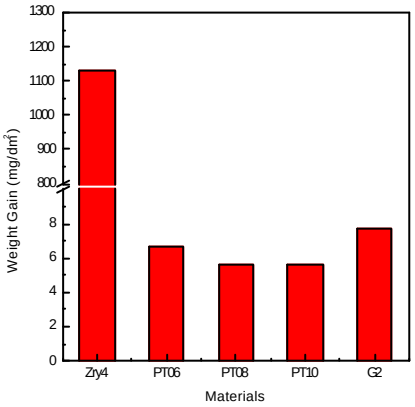

Fig. 9 Weight Gain of SMART materials after standard nodular corrosion test at 500°C for 24 hours

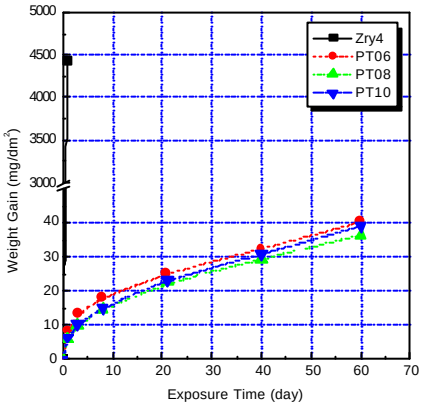

Fig. 11 Corrosion behavior of SMART materials in pH=9.98 aqueous steam at 520°C

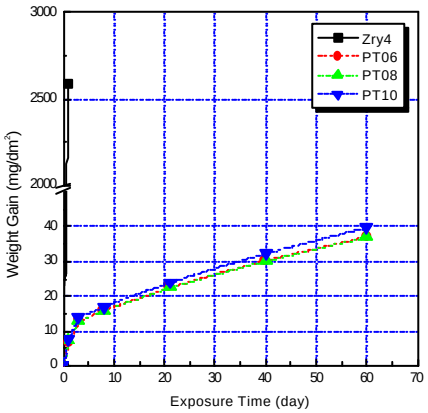

Fig. 12 Corrosion behavior of SMART materials in pH=11.13 aqueous steam at 520°C

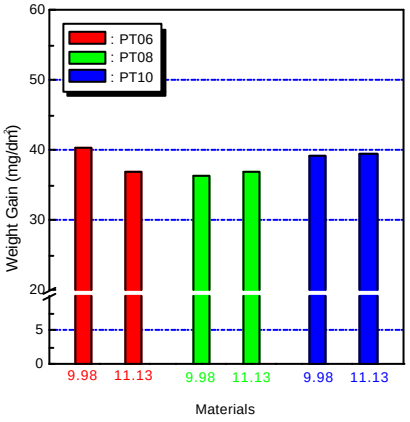

Fig. 13 Weight Gain of PT-7M after the ammonia corrosion test at 520°C for 60 days

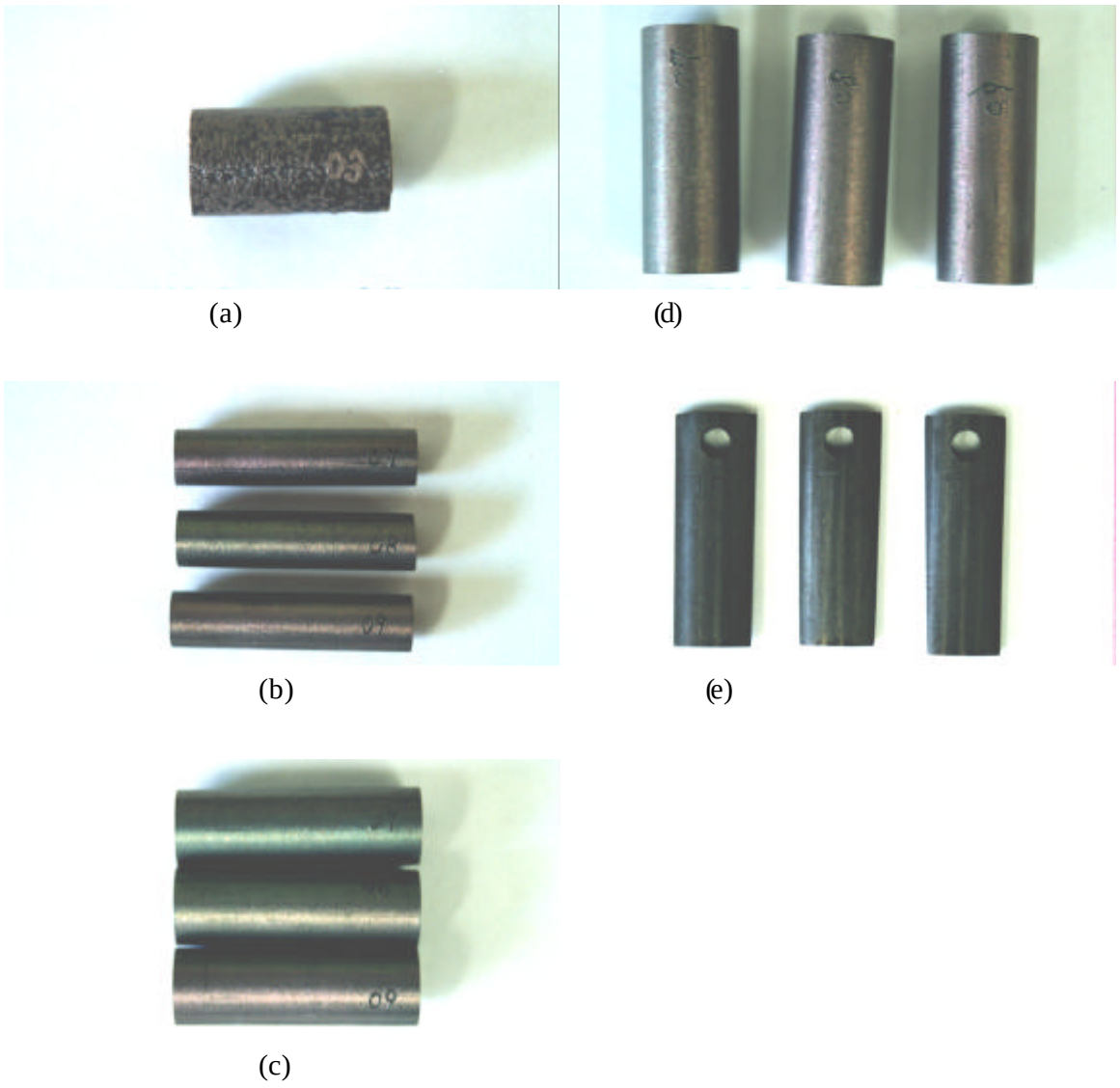

Fig. 10 Photos of specimens after the standard nodular corrosion test (a) Zry4, (b) PT06, (c) PT08, (d) PT10, (e) G2