

전기 화학적 부식평가로부터 Zr 합금의 고온고압 autoclave
장기부식특성 예측

Estimation of the Long Term Corrosion Characteristics of Zr Alloys
in Autoclave Using Electrochemical Corrosion Evaluation

박상문, 최병권, 이명호, 백종혁, 심준보, 정용관

한국원자력연구소

요약

핵연료피복관용 신합금을 개발하기 위한 연구의 일환으로 Zr-0.8Nb-xSn(x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 1.0 wt.%) 합금을 제조하여 Sn 첨가량에 따른 autoclave 부식 및 전기화학적 부식 특성을 동시에 조사하였다. 400°C 수증기 분위기에서는 45일 이후에 천이현상이 발생하였고, 천이 후에는 Sn 함량이 증가함에 따라 부식이 증가하였다. 360°C 70 ppm LiOH 수용액에서는 Sn 함량이 감소함에 따라 가속부식의 시작점이 지연되었고 천이후의 무게증가량도 감소하였다. 분극곡선에서는 1 V 근처에서 피크전류가 발생하였는데 Sn의 함량변화에 따라 피크의 위치 및 크기가 변하였으며 AC 임피던스 특성에서는 Sn 함량 및 전극전위에 따라 전자수수 저항(R_{ct}) 및 산화막의 capacitance(C)가 큰 차이가 발생하였다. 동일 시편에 대해 고온고압의 autoclave 내에서 장기간 부식시험과 단기간의 전기화학적 부식시험을 실시한 결과, 전기화학적 방법으로 autoclave 내의 부식특성을 예측할 수 있는 것으로 사료된다.

Abstract

The effects of tin content on the corrosion characteristics of Zr-0.8Nb-xSn(x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 1.0 wt.%) alloys were investigated in order to develop the new cladding materials. In the case of 400°C steam corrosion, the transition of corrosion rate had occurred after 45 days and the corrosion rate increased with increasing the tin content. However, the accelerated corrosion in LiOH solution was retarded and weight gain after 120 days was reduced with the increase of tin content. The peak current and potential of the polarization curve were affected by tin content. For the AC impedance test, the charge transfer resistance(R_{ct}) and capacitance(C) had changed with the variation of tin and electrode potential. The long term corrosion characteristics in autoclave under high temperature and high pressure can be estimated using electrochemical polarization and AC impedance tests in room temperature.

1. 서론

가압 경수로에서 1 차 냉각계통의 방사능 준위를 낮추기 위하여 냉각수의 pH를 7.2 ~ 7.4로 증가시켜 운전을 하고 있다.[1]. 이때 냉각수 중의 Li 농도는 2.2 ~ 3.5 ppm이다. 그러나 노심 내의 가장 뜨거운 채널에 있는 핵연료봉 표면에는 비등현상이 일어나 Li 및 B 등의 농도가 증가하게 된다[2,3]. 더욱이 피복관 표면에 두꺼운 다공성 산화물이 존재하는 곳이나 crud 가 침적되어 있는 곳에서는 고농도의 Li 이 쌓일 수 있다.

그러므로 가압경수로에서 사용되고있는 Zircaloy-4에 대한 부식시험이 2.2 ~ 7,000 ppm의 Li가 존재하는 용액에서 많은 연구가 이루어져왔다[4-8]. Li 농도가 수 ppm 정도로 낮은 경우는 부식기간이 100 일 이상 경과해도 심각한 부식 가속현상이 발생하지 않았다. 그러나 Li 농도가 수 십 ppm 에 이르면 심각한 부식가속 현상이 발생하는데, Li 농도 및 시험온도에 따라 부식가속 시간이 정해진다. 따라서 핵연료 피복관용 신합금개발시 고온 고압 분위기에서 장시간 동안 부식시험을 수행해야한다. 그런데 전기화학적 부식시험으로 분극거동이나 AC Impedance 특성 등은 비교적 단시간의 실험으로 재료의 부식특성을 조사할 수 있다. 그러므로 고온고압의 장기부식특성 실험을 수행하기 전에 이와 같은 전기화학적 부식시험을 사전에 수행함으로써 많은 시간과 경비를 절감할 수 있다.

본 연구에서는 고연소도용 핵연료 피복관 신합금 개발의 일환으로 Zn-0.8Nb-xSn 합금을 제조하여 400°C 수증기 및 360°C 70 ppm LiOH 용액에서 120일간 부식시험을 수행하여 Sn 첨가의 영향을 고찰하였다. 또한 Li 농도가 1 M인 상온 수용액 내에서 이 시편들의 분극거동 및 AC Impedance 특성을 조사하였다. 이와 같은 전기화학적 부식 특성과 실제 부식 데이터를 비교하여 고온고압의 장기부식특성을 예측하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시편제작 및 고온 부식시험

Zr-0.8Nb-xSn(x=0, 0.2, 0.4, 0.8 및 1.0)의 조성을 갖는 Zr-Nb계 합금을 다음과 같은 방법을 통해 설계 제작하였다. 먼저 VAR(Vacuum Arc Remelting)방법으로 200g의 button 형태의 ingot을 제조한 후 β -열처리를 통해 ingot내의 조성이 균일해지도록 하였다. 이와 같이 β -열처리된 재료를 열간압연과 냉간압연 공정을 수행하여 약 1mm 두께의 판재를 제조하였으며 최종 열처리는 510°C에서 3시간 동안 annealing을 수행하였다.

열처리가 완료된 시편들은 부식특성을 평가하기 위해 15 x 20 x 1mm의 판재 형태로 가공하였으며 표면을 SiC연마지로 2400번까지 연마하여 동일한 표면상태를 갖도록 준비하였다. 시편의 내식성은 400°C steam(1500psi) 및 360°C 70 ppm LiOH(2,750psi) 조건하에서 Autoclave 시험을 수행하여 노출시간에 따른 무게증가량의 변화를 측정하여 평가하였다.

2.2 전기화학적 부식거동 측정

시험 셀은 EG&G PAR 사의 K0235 Flat Cell을 사용하였다. 작업전극은 상기의 방법으로 제조한 Zr-0.8Nb-xSn 합금을 사용하였고, 보조전극은 백금전극을 사용하였으며, 기준전극은 Hg/Hg₂SO₄, H₂SO₄(0.5M)을 사용하였는데 본 논문에서 특별한 언급이 없으면 이 전극에 대한 전위를 표시하였다. 분극거동 측정 시험을 위한 potentiostat는 Autolab 사 제품

PGSTAT30을 사용하여 $-1.3 \text{ V} \sim 2.5 \text{ V}$ 영역에서 분극곡선을 얻었다. 또한 AC Impedance 측정장비로는 Zahner 사 제품 IM5d를 사용하여 $0.5 \text{ mHz} \sim 1 \text{ MHz}$ 구간에서 Impedance를 측정하였다. 시약은 Ultrapure Water System 사 제품 Nanopure MD4744로 정제된 물($18 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ 이상)을 사용하여 제조하였다. LiOH 는 Junsei 사 제품 GR급 시약을 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 Zr-0.8Nb-xSn 합금의 Sn 함량변화에 따른 400°C Steam 분위기에서 부식시험 결과이다. 부식 초기에는 모든 합금에서 거의 동일한 부식 경향을 보였으나 시간이 지남에 따라 Sn 함량이 큰 합금의 부식량이 증가하는 경향을 볼 수 있다. 이것은 Takeda[9] 등이 보고한 것과 동일한 경향을 보였으며 Sn의 함량이 많은 합금일수록 ZrO_2 산화막내의 결정 입계에 Sn의 농도가 증가하고 이것이 산화되면 산화막의 부피가 팽창하고 또한 $t\text{-ZrO}_2$ 를 $m\text{-ZrO}_2$ 로 변형시켜 부식을 가속화시킨다.

그런데 그림 2 는 동일한 합금에 대하여 70 ppm의 LiOH 수용액 360°C 온도에서 부식시험한 결과이다. 부식초기에는 그림 1의 실험결과와 유사하게 Sn 첨가에 의한 영향이 거의 없었으나 시간이 지남에 따라 Sn의 영향을 크게 받고 있음을 볼 수 있다. 즉 일정한 시간 동안은 parabolic 한 부식 특성을 보이다가 30일 이후에는 Sn이 첨가되지 않은 합금부터 급격한 가속부식 현상이 발생하였으며, Sn의 함량이 많은 합금일수록 급격한 부식가속시간이 지연되는 것을 알 수 있다. 즉 Li 에 의한 부식의 가속 현상은 Sn의 함량이 증가할수록 현저히 감소하였으며, Sn 함량이 1.0 Wt% 인 합금의 경우 400°C 수증기 분위기에서의 부식량보다 360°C LiOH 수용액에서의 부식량이 오히려 작았다.

그림 3(a)는 LiOH 용액에 의한 영향을 상온에서 쉽게 조사하기 위해 1M LiOH 수용액에서 구한 분극곡선이다. -0.7 V 에서 약 0.4 V 영역에서는 양호한 부동태를 이루고 있으며 이 영역에서 passive current density는 합금의 조성에 큰 영향을 받지 않고 약 $30 \mu\text{A}$ 정도임을 알 수 있다. 그런데 0.5 V 이상에서 갑자기 전류밀도가 증가하여 부동태가 파괴됨을 볼 수 있다. 그림 3(b)는 이 영역을 확대하여 그린 그림이다. Sn 함량이 적은 합금일수록 피크전류가 크고 또 피크가 형성되는 전위도 낮은 전위에서 일찍 생기는 것을 알 수 있다. 이 결과는 그림 2에서 Sn의 함량이 감소할수록 급격한 부식가속시간이 짧아지는 것과 상관성이 있음을 알 수 있다.

그림 4는 이 상관성을 알아보기 위하여 Sn 함량에 따른 피크전류, 피크전위 및 천이시간을 나타낸 그래프이다. 그림 4(a)는 그림 2에서 Sn 함량에 따른 천이시간을 측정하여 그래프로 그린 것이고, 그림 4(b)는 분극곡선에서 피크전류 및 피크전위를 얻어서 그래프로 그린 것이다. 그림 4(a)에서 Sn 함량이 증가할수록 천이시간이 증가하였으며 Sn 함량과 천이시간은 직선성이 있음을 알 수 있다. 또 그림 4(b)에서 피크의 전위는 Sn 함량이 증가할수록 피크전위가 양극방향으로 이동(anodic shift)한 것을 알 수 있다. 그러므로 피크전위가 Sn의 첨가에 따라 양극방향으로 이동하는 현상과 천이시간이 지연되는 현상이 서로 상관성이 있음을 알 수 있다. 그리고 피크전류는 Sn의 함량이 증가할수록 감소하였는데 이것은 천이후의 무게 증가량이 Sn의 증가에 따라 감소한 현상과 일치한다. 그러므로 분극곡선 상의 피크전위 및 피크전류 거동을 통하여, 고온고압 분위기의 장기간 부식거동을 예측할 수 있다.

그림 5는 Zr-0.8Nb-0Sn 및 Zr-0.8Nb-1.0Sn 합금을 가지고 상온의 1M LiOH 수용액에서 측정된 AC 임피던스에 대한 Bode Diagram이다. 측정전위는 양호한 부동태 영역인 0 V와 피크전위인 1.0 V 그리고 전류가 증가하기 시작하는 0.5 V에서 각각 측정하였다. 임피던스 측정전에 0, 0.5 및 1.0 V에서 600 초 동안 potentiostatic 방법으로 양극산화막(anodically oxidized layer)를 형성시킨 후에 임피던스를 측정하였다. 모든 데이터에서 최고 진동수와 최저 진동수 영역으로 갈수록 위상차가 0°에 근접하고 임피던스의 값은 plateau를 형성하며, 중간영역의 진동수에서는 위상차는 90°에 근접하고 임피던스의 기울기가 -1 인 것으로 보아 이들 산화막에 대한 임피던스 반응은 1 단계 이완반응(single relaxation response)임을 알 수 있으며 그림 6과 같은 등가회로를 구성할 수 있다. 표 1은 등가회로와 실험 데이터를 least square method에 의해 fitting 하여 구한 임피던스 값을 나타낸다. 여기서 R_{Ω} 은 용액 저항을 나타내는데 평균 3.7 Ω 으로 비교적 낮은 오차로 측정되었다. 그러나 전극 표면에서 전자수수반응에 대한 저항인 R_{ct} 및 산화막의 capacitance C 값의 오차는 비교적 컸으나 Sn이 첨가되지 않은 합금에 비해서 1.0% 의 Sn이 포함된 합금에서는 R_{ct} 값이 증가하여 이 합금에서 무게증가량이 적은 현상과 잘 일치하고 있다.

4. 결 론

400℃ 수증기 및 360℃의 70ppm LiOH 수용액에서 120일 동안 Zr-0.8Nb-xSn 합금의 부식시험을 수행한 결과와 상온 7,000 ppm의 LiOH 수용액에서 측정된 분극곡선 및 AC 임피던스 데이터를 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 400℃의 수증기에서 부식시킨 경우, 모든 합금이 45일 이후 천이 현상이 발생하였으며 천이 후 무게 증가량은 Sn의 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 나타냈다.
- (2) 360℃의 70ppm LiOH 수용액에서 부식시킨 경우, 천이시간은 Sn 함량이 증가할수록 지연되었고, 천이 후 무게 증가량은 Sn 함량이 낮은 경우 급격히 증가하였다. 그러나 Sn 함량이 1Wt%인 합금은 120일 까지도 급격한 부식이 일어나지 않았다.
- (3) 상온의 고농도 LiOH 용액에서 측정된 분극곡선 및 AC 임피던스로부터 고온고압의 장기부식특성을 예측할 수 있었다. 분극곡선의 0.5 V 이하에서는 양호한 부동태를 이루고 있으나 Sn 함량이 적은 합금에서는 1.0 V 근처에서 피크전류가 형성되었는데, 이 피크전위 및 피크전류 값으로 70 ppm의 고온용액에서 천이시간 및 부식거동을 예측할 수 있었다.

후 기

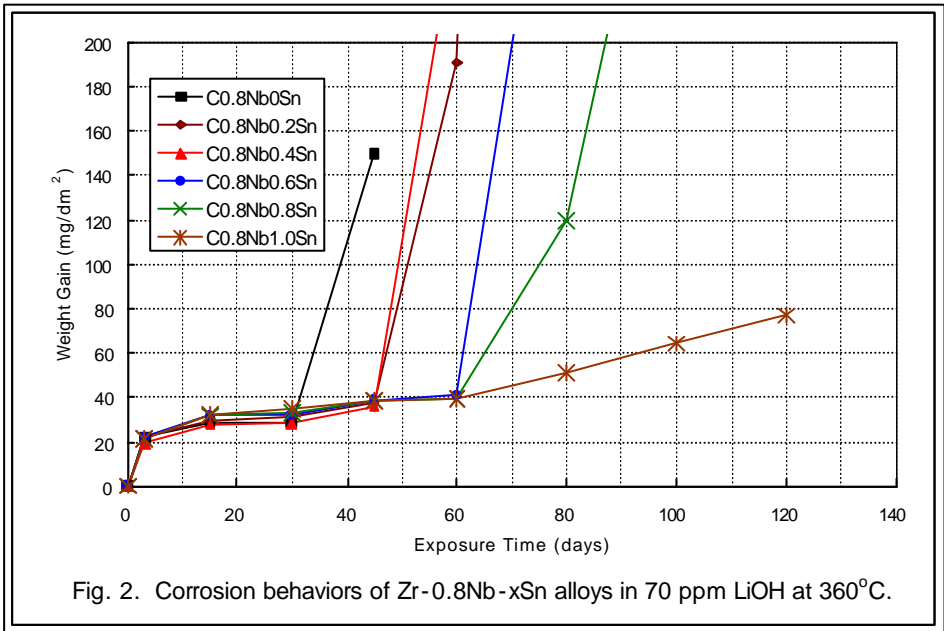
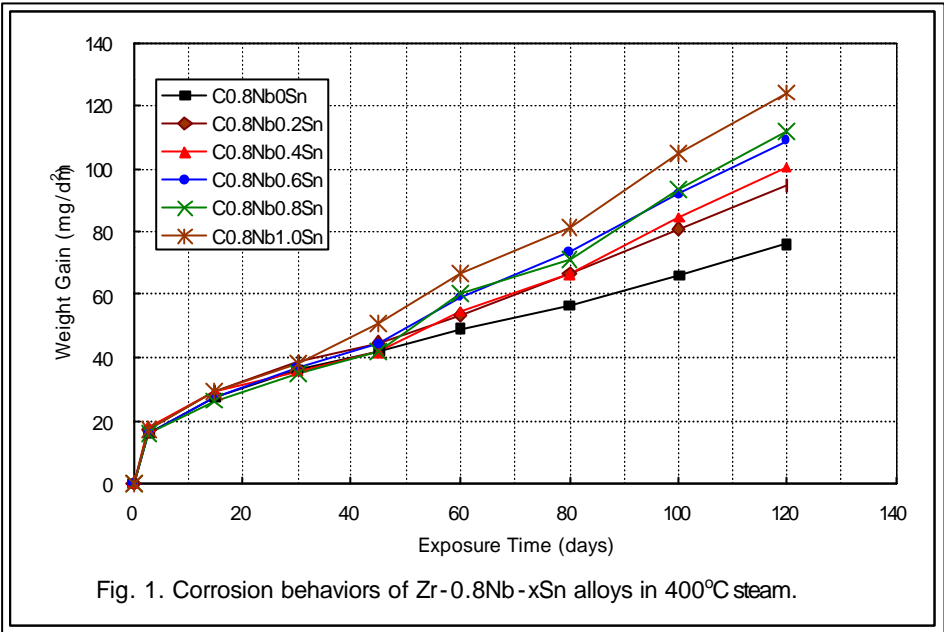
본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. Anthoni, P. Ridoux, O. Menet and C Weber, "Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems," British Nuclear Society(BNES), Bournmous, UK, 9 (1992)
2. D. Pecheur, J. Godlewski, P. Billot and J. Thomazet, ASTM STP 1295, 94 (1996)
3. P. Billot, J. C. Robin, A. Giordano, J. Peybernes, J. Tomazet and H. Amanrich, ASTM STP 1245, 351 (1994)
4. I. L. Bramwell, P. D. Parsons and R. D. Tice, ASTM STP 1132, 628 (1990)
5. 정용환, 백종혁, 김선재, 김경호, 최병권, 방제건, 대한금속학회지, Vol. 36 (1998) 1138.
6. S. G. McDonald, G. P. Saboland, K. D. Sheppard, ASTM STP 824 (1984) 519.
7. N. Ramasubramanian, N. Precoanin and V.C. Ling, ASTM STP 1023 (1989) 187.
8. G. P. Sabol, G. R. Kilp, M. G. Balfour and E. Roberts, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1023 (1989) 227.
9. K. Takeda and H. Anada, "Mechanism of Corrosion Rate Degradation Due to Tin", 12 International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry (1998)

Table 1 AC impedance characteristics of the anodically oxidized layers at the potential of 0, 0.5 and 1.0 V.

| Items Alloy | Potential | Circuit Element | Data ± Error | Comment |
|----------------|-----------|--------------------|-------------------|---------|
| Zr-0.8Nb-0Sn | 0 | $R_{ct}, M\Omega$ | 9.01 ± 91.20 | |
| | | $C, \mu F$ | 5.71 ± 24.51 | |
| | | R_s, Ω | 4.11 ± 4.97 | |
| | 0.5 | $R_{ct}, M\Omega$ | 3.70 ± 73.46 | |
| | | $C, \mu F$ | 4.32 ± 51.31 | |
| | | R_s, Ω | 3.26 ± 4.59 | |
| | 1.0 | $R_{ct}, M\Omega$ | 2.17 ± 15.88 | |
| | | $C, \mu F$ | 2.79 ± 16.50 | |
| | | R_s, Ω | 4.48 ± 5.45 | |
| Zr-0.8Nb-1.0Sn | 0 | $R_{ct}, M\Omega$ | 10.65 ± 79.13 | |
| | | $C, \mu F$ | 4.76 ± 60.81 | |
| | | R_s, Ω | 3.15 ± 4.39 | |
| | 0.5 | $R_{ct}, M\Omega$ | 7.21 ± 81.93 | |
| | | $C, \mu F$ | 4.21 ± 30.61 | |
| | | R_s, Ω | 4.24 ± 6.62 | |
| | 1.0 | $R_{ct}, M\Omega$ | 3.51 ± 3.63 | |
| | | $C, \mu F$ | 2.66 ± 17.78 | |
| | | R_s, Ω | 4.27 ± 6.70 | |



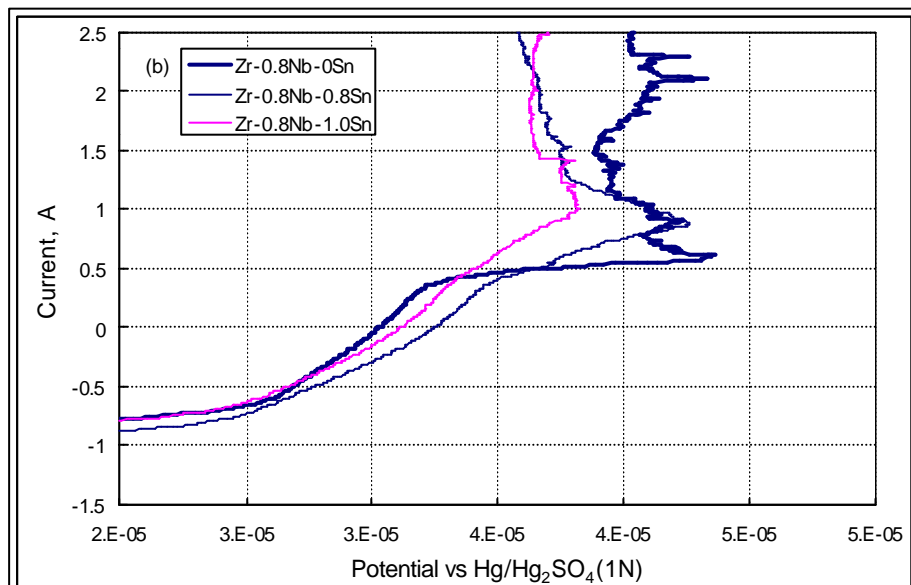
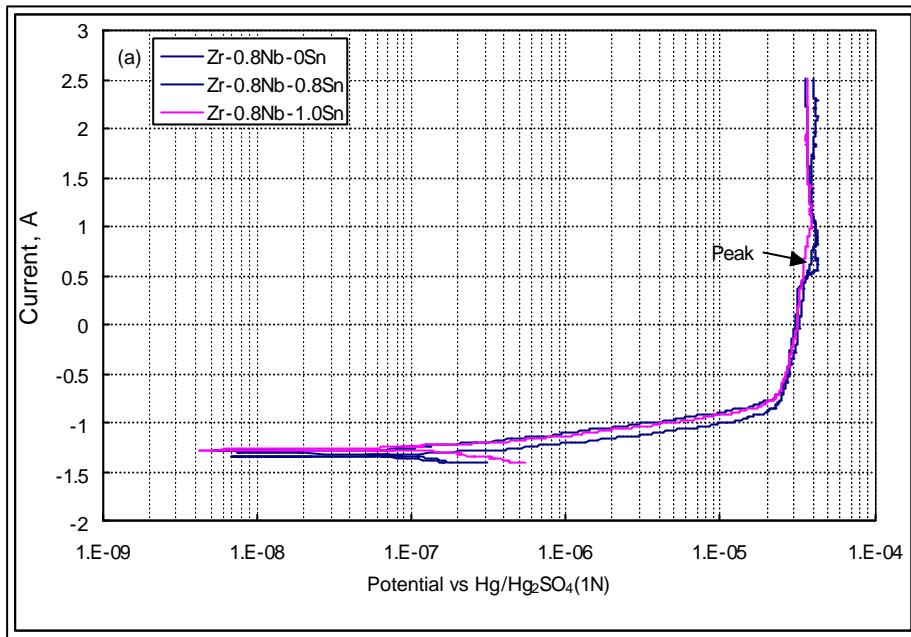


Fig.3. Polarization curve of Zr-0.8Nb-xSn alloys in 1M LiOH solution.
 (a) Full scall curve, (b) Peak area showing the breakdown of passive film.

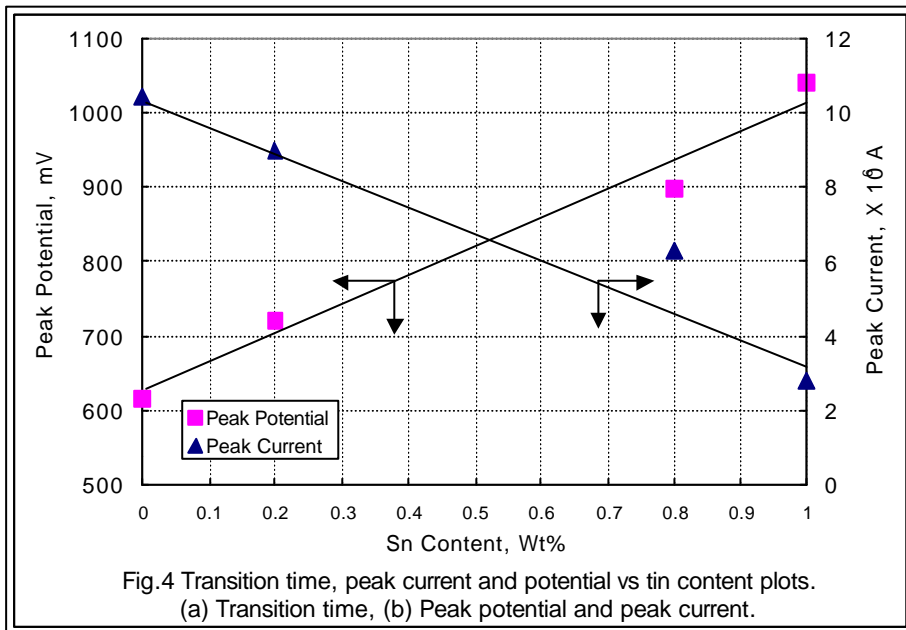
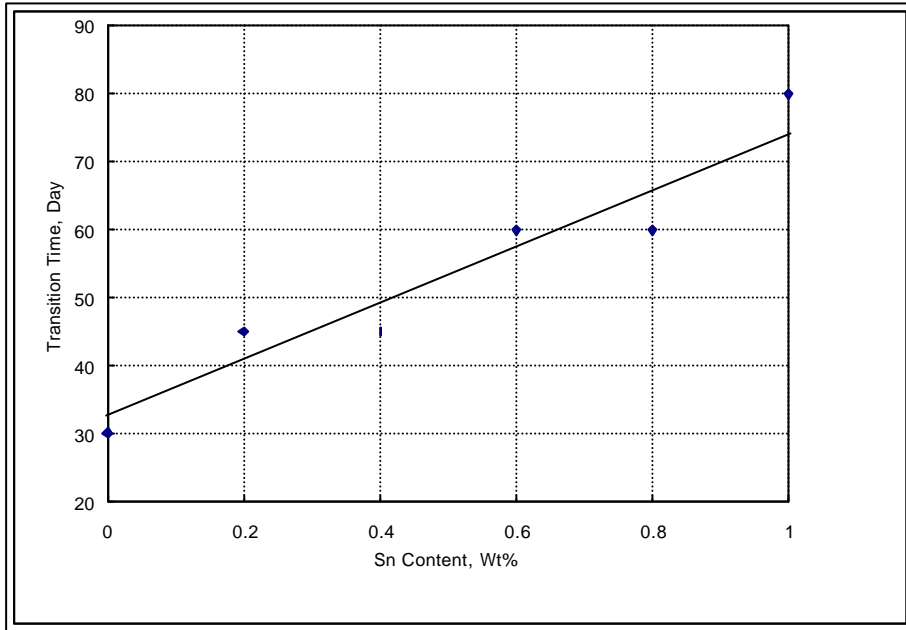


Fig.4 Transition time, peak current and potential vs tin content plots.
 (a) Transition time, (b) Peak potential and peak current.

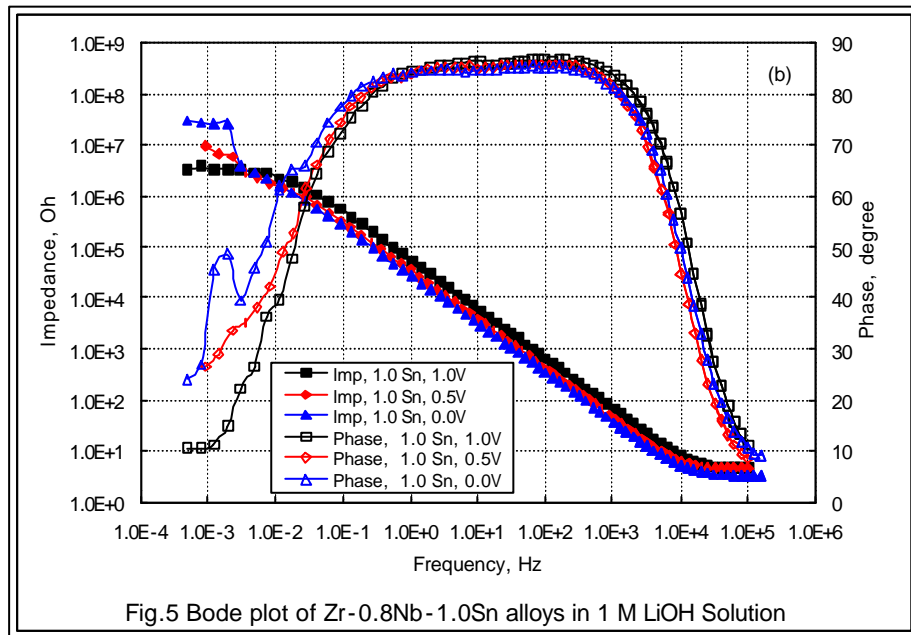
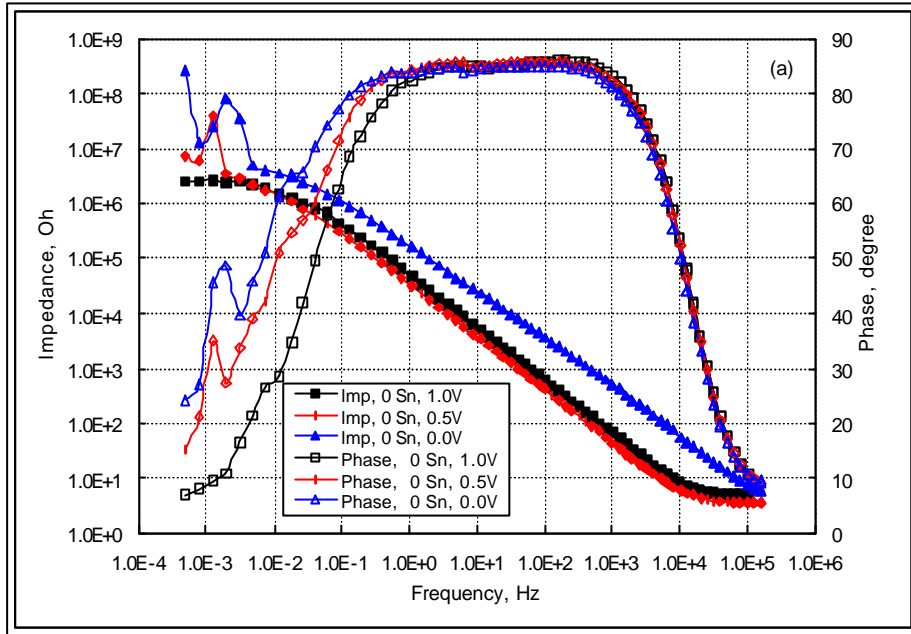


Fig.5 Bode plot of Zr-0.8Nb-1.0Sn alloys in 1 M LiOH Solution

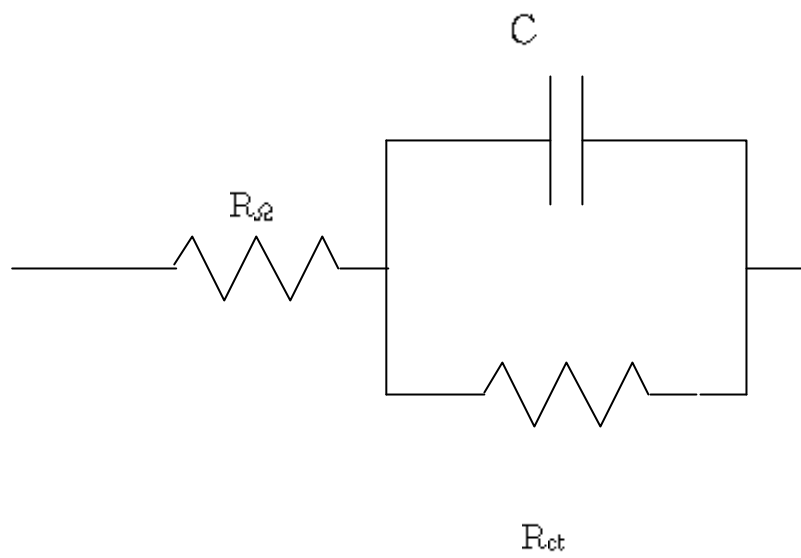


Fig. 6 Equivalent circuit of anodically oxidized layer.