

핵연료 피복관 부식생성물 부착에 대한 용존수소의 영향

백 승 현^{1,2} · 김 우 철¹ · 심 희 상¹ · 임 경 수¹ · 원 창 환² · 허 도 행^{1,†}

¹대전광역시 유성구 대덕대로 1045 한국원자력연구원 원자력재료개발부

²대전광역시 유성구 대학로 99 충남대학교 신소재공학과

(2014년 3월 3일 접수, 2014년 4월 17일 수정, 2014년 4월 18일 채택)

Effect of Dissolved Hydrogen on Fuel Crud Deposition

S. H. Baek^{1,2}, U. C. Kim¹, H. S. Shim¹, K. S. Lim¹, C. H. Won², and D. H. Hur^{1,†}

¹Nuclear Materials Development Division, Korea Atomic Energy Research Institute,
1045 Daedeokdaero, Yuseong, Daejeon, Korea

²Department of Advanced Materials Engineering, Chungnam National University,
99 Daehakro, Yuseong, Daejeon, Korea

(Received March 03, 2014; Revised April 17, 2014; Accepted April 18, 2014)

The purpose of this work is to investigate the effect of dissolved hydrogen concentration on crud deposition onto the fuel cladding surface in the simulated primary environments of a pressurized water reactor. Crud deposition tests were conducted in the dissolved hydrogen concentration range of 5~70 cc/kg at 325 °C for 14 days. Needle-shaped NiO deposits were formed in the hydrogen range of 5~25 cc/kg, while polygonal nickel ferrite deposits were observed at a hydrogen concentration above 35 cc/kg. However, the dissolved hydrogen content seems to have little effect on the amount of crud deposits.

Keywords : dissolved hydrogen, axial offset anomaly, crud, deposit, primary water chemistry

1. 서 론

가압경수로형 원자력 발전소(PWR, pressurized water reactor) 1차계통의 고온고압 냉각수는 운전 중 계통을 순환하면서 증기발생기 및 계통에 사용되는 재료와 접촉하여 응력부식균열(PWSCC, primary water stress corrosion cracking) 및 부식피로 손상뿐만 아니라, 표면산화 및 금속 이온의 용출을 유발한다. 이러한 현상은 산화성 분위기에서 가속화되므로 산화상태에 가장 큰 영향인자인 용존산소를 제거하기 위한 목적으로 냉각수에 수소를 주입하고 있다. 과거 1차계통 냉각수의 용존수소 농도 영향은 고려되지 않고 있었으나, 증기발생기 재료로 사용되는 Ni기 합금에서 용존수소에 따른 응력부식균열이 보고되기 시작하면서부터 중요한 수화학적 인자로 관리되고 있다. 1차계통 온도 조건에 해당되는 325 °C에서 증기발생기 재료인 Alloy 600과

그 용접재인 Alloy 182의 균열성장속도는 용존수소 농도 약 10 cc/kg에서 최대값을 보이며, 10 cc/kg으로부터 멀어질수록 감소하는 거동을 보이고 있다.¹⁾ 따라서 국내외 원전에서는 1차계통내 산소 유입가능성 제거 및 PWSCC 완화를 고려하여 용존수소 농도를 25~50 cc/kg 범위로 조절하여 운전하고 있다. 한편 미국의 경우 용존수소 농도 상한치를 기존의 50cc/kg에서 60cc/kg로 상향 조정하는 방안을 검토하고 있으며, 일본과 유럽의 경우 하향 조정하는 방안을 고려하고 있다.

1차계통 재료 표면으로부터 용출되는 ⁵⁸Ni과 ⁵⁹Co 이온 및 산화물은 원자로 내부로 유입되어 중성자 반응에 의해 각각 ⁵⁸Co과 ⁶⁰Co로 방사화되며, 계통내 방사선량을 증가시켜 작업자 방사선 피폭량 증가의 주원인이 된다.²⁾ 또한 핵연료 피복관 표면에 산화물 형태로 두껍게 부착되어 피복관 표면과 냉각수 사이의 열전달을 방해하여 피복관 표면 온도를 증가시킨다. 이러한 온도 증가는 피복관 재료 자체의 부식속도를 증가시키는 동시에, 피복관 표면에서 미포화비등

[†] Corresponding author: dhur@kaeri.re.kr

(SNB, sub-nucleated boiling)을 야기시키는 요인이 되고 있다. 미포화비등은 핵연료 피복관 표면의 부식생성물 부착량을 가속화시킬 뿐만 아니라, 붕소(B)의 침적이 용이하게 일어나는 다공성 부식생성물을 형성시킨다. 부식생성물 내에 침적된 붕소는 열중성자를 흡수하여, 노심 축방향으로 출력이 불균일해지는 AOA(axial offset anomaly) 현상의 핵심 요인이 된다. AOA 현상이 심하게 발생할 경우 적절한 정지여유도(shutdown margin) 확보를 위해 원전 출력을 감소시켜야 하므로 경제적으로 큰 손실이 따르고 피복관의 건전성 및 원전 안전성을 크게 감소시킨다. 이러한 AOA 사례는 실제 국내외 PWR 발전소에서 발생되었으며, 그로 인한 출력감발이 보고된 바 있다.^{3,4)}

핵연료 피복관 표면의 부식생성물은 침상 구조의 NiO와 보나코다이트(Ni_2FeBO_5) 그리고 다면체 구조의 니켈페라이트($Ni_xFe_{3-x}O_4$) 등으로 구성된 니켈산화물로 알려져 있으며, 이 중 AOA 현상을 일으키는 부식생성물은 침상 및 다공성 구조를 갖는 NiO와 보나코다이트로 보고되고 있다.⁴⁻⁶⁾ 이러한 AOA 현상을 야기하는 부식생성물에 관한 연구는 다양한 수화학 조건에 의해 수행되어 왔으며, 금속산화물의 부착 특성은 온도, pH, 그리고 용존산소와 같은 수화학적 인자에 영향을 받는 것으로 보고되고 있다.⁷⁻⁹⁾ 그러나 중요한 수화학인자중 하나인 용존수소 농도가 AOA 현상을 일으키는 부식생성물에 어떠한 영향을 미치는지에 관한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 고온고압의 1차계통 수화학 환경을

모사할 수 있는 시험장치를 이용하여 용존수소 농도에 따라 핵연료 피복관 표면에 부착되는 부식생성물의 형태, 조성 및 부착량을 평가하였다. 피복관 표면에 부착된 부식생성물의 형태 및 조성은 SEM(scanning electron microscope), TEM (transmission electron spectroscopy) 및 EDS(energy dispersive X-ray spectroscopy)를 이용하여 분석하였고, 부식생성물의 부착량은 ICP-AES(inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy)를 통해 정량화하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 제작한 1차계통 수화학 환경 모사 시험장치의 개략도를 Fig. 1에 도시하였다. 시험장치의 반응기(test section)는 고온고압의 조건을 고려하여, 316L 스테인리스(STS) 재질의 autoclave로 제작하였다. 시험에 사용된 피복관은 상용 핵연료 피복관 재료인 Zirlo를 사용하였으며, 이에 대한 물리적, 화학적 특성을 Table 1에 나타내었다. 원전 노심의 핵연료 피복관과 유사한 조건을 만들기 위하여 피복관 내부는 STS 316 재질의 고출력 막대형 가열기(Max. 25 W/cm^2)를 열원으로 사용하였으며, 가열기(외경 8.2 mm)와 피복관(외경 8.7 mm) 공간 사이에는 절연체(MgO)로 채워 준비하였다. 이렇게 준비된 핵연료 피복관 재료는 아세톤, 메탄올, 에탄올, 초순수에서 각각 10분간 순차적으로 초음파로 세척한 후 오븐(60°C)에서 건조하였다.

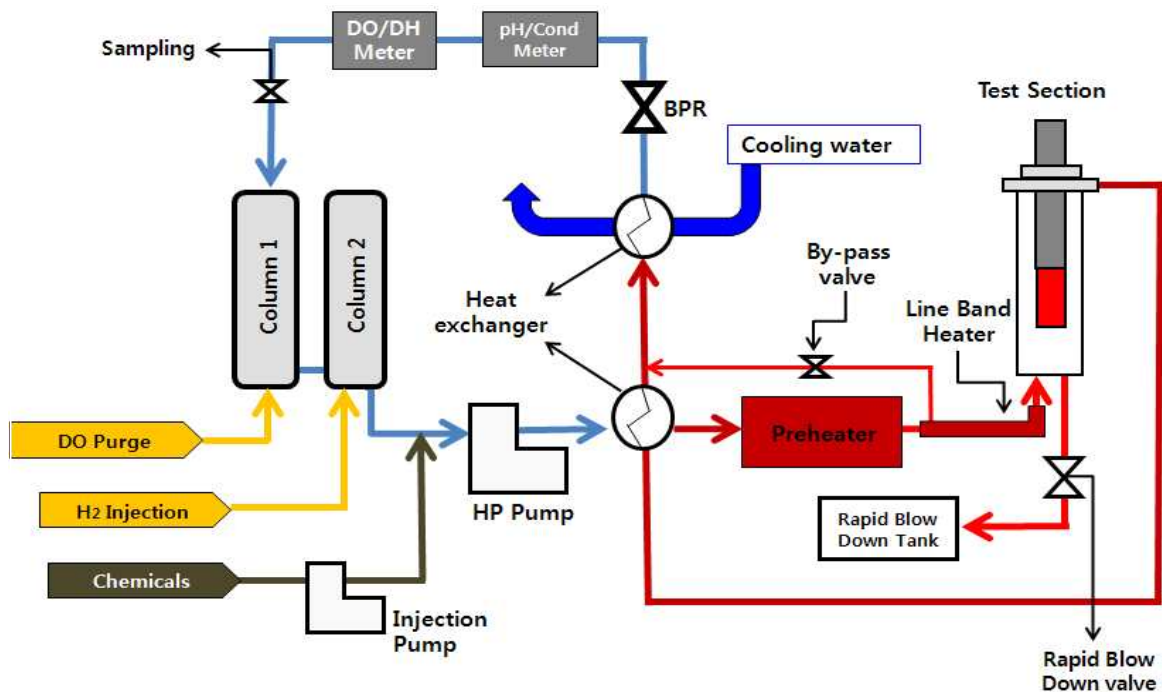
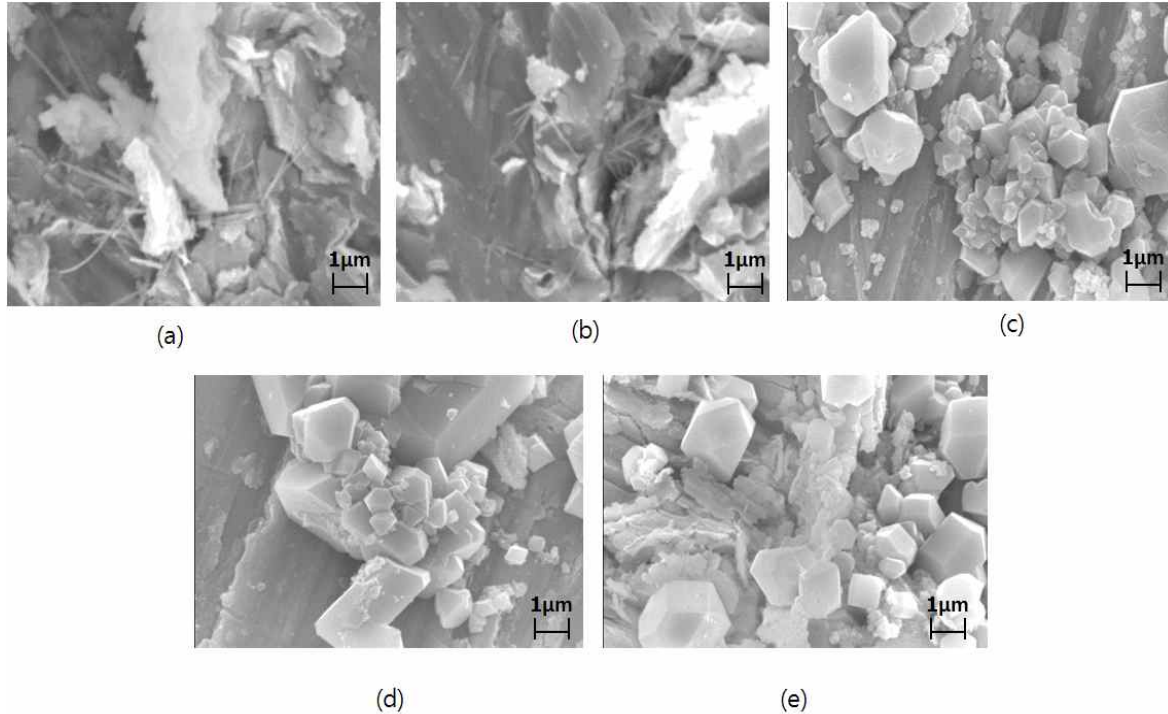


Fig. 1. Schematic drawing of the recirculating system used for deposition tests.

Table 1. Chemical composition and mechanical properties of the Zirlo cladding tube

Composition (wt %)					Mechanical properties at RT		
Sn	Fe	O	Nb	Zr	YS (MPa)	UTS (MPa)	Elong. (%)
1.0	0.1	0.12	1.0	Bal.	448	820	24.6

**Fig. 2.** SEM photographs of corrosion products formed at a dissolved hydrogen concentration of (a) 5 cc/kg, (b) 25 cc/kg, (c) 35 cc/kg (d) 50 cc/kg, and (e) 70 cc/kg.

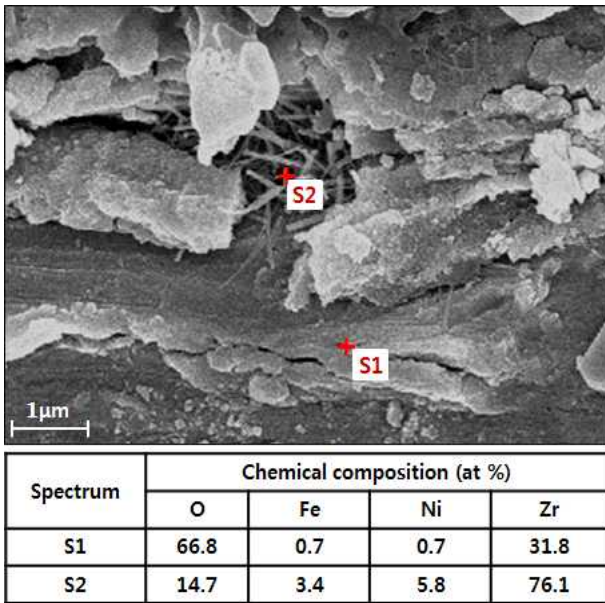
실험에 사용된 1차계통 냉각수는 순수에 수산화리튬 (LiOH) 및 붕산(H_3BO_3)을 용해하여, Li과 B의 농도가 각각 3.5 ppm 및 1500 ppm이 되도록 제조하였다. 이는 현재 EPRI 지침에 따라 국내 원전에서 적용되고 있는 1차계통 pH 조절방법 중 하나로 $pH_{300^\circ C}$ 를 7.1로 유지하기 위한 조건이다.¹⁰⁾ 금속이온 소스는 Ni-EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid)와 Fe-EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid) 형태를 사용하였으며, Ni과 Fe의 농도를 각각 39 ppm, 1 ppm으로 조절하여 사용하였다. 용존수소 농도는 현재 국내 원전 운전 조건인 25~50 cc/kg 범위와 강화요건으로 새롭게 대두되고 있는 저농도, 고농도 조건을 모두 포함하여 5, 25, 35, 50, 70 cc/kg으로 조절하여 시험하였다. 또한, 계통내 용존산소의 농도는 산화성 분위기를 최소화하기 위해 5 ppb 이하를 유지하도록 제어하였다. Test section에서 냉각수의 온도는 $325^\circ C$ 로 유지하였고, 계통내 압력은 가압밸브 (BPR, back pressure regulator)를 이용하여 122.9 bar를 유지시켰으며, 60 cc/min의 유속으로 순환시

키면서 14일간 부식생성물 부착시험을 수행하였다.

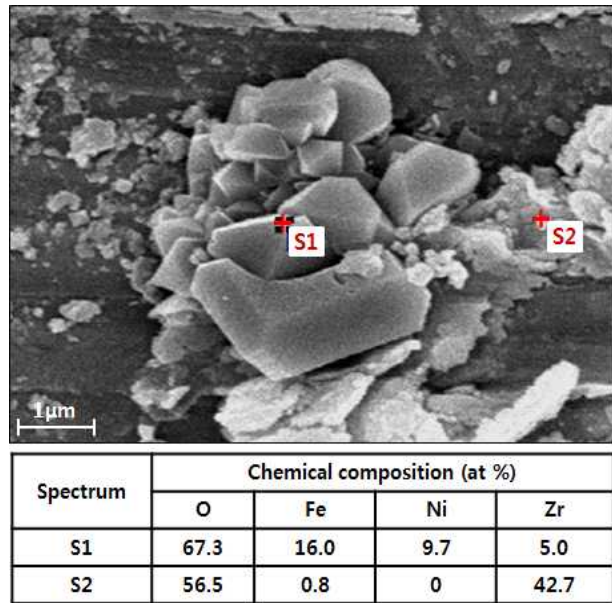
시험종료 후, Zirlo 피복관 표면에 부착된 부식생성물의 형태와 조성은 SEM 및 EDS 장비를 이용하여 분석하였으며, 미세구조 및 화학적 성분은 TEM-EDS를 이용하여 분석하였다. 피복관 표면에 형성된 부식생성물의 부착량은 ICP-AES 분석을 통해 측정된 Ni과 Fe의 농도를 단위면적당 부착량($\mu g/cm^2$)으로 환산하여 정량화하였다. 이때, ICP-AES 분석을 위한 피복관 표면의 부식생성물 시료는 고출력 초음파세척기를 이용하여 30분간 제거하고, 이를 다시 질산(3 ml), 염산(3 ml), 불산(0.5 ml) 순서로 전처리하여 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

용존수소 농도가 부식생성물 형태, 조성 및 부착량에 미치는 영향을 평가하기 위하여 용존수소 농도를 5, 25, 35, 50, 70 cc/kg으로 변화시켜 수행하였다. Fig. 2는 용존수소 농



(a)

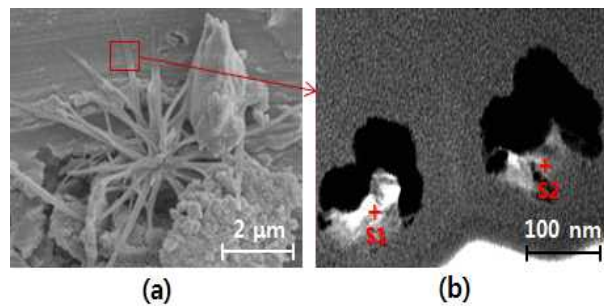


(b)

Fig. 3. Corrosion products and their chemical composition formed at a dissolved hydrogen concentration of (a) 25 cc/kg and (b) 35 cc/kg.

도 변화에 따른 피복관 표면의 부식생성물의 형태를 나타낸 SEM 사진이다. 5 cc/kg과 25 cc/kg의 용존수소 조건에서는 판상 형태의 산화물 사이로 미세한 침상 형태의 부식생성물이 관찰되었다. 이와 달리 35 cc/kg 이상의 용존수소 농도 조건에서는 침상 형태의 부식생성물은 관찰되지 않았으며, 다양한 크기를 갖는 다면체 형태의 부식생성물이 관찰되었다.

이 부식생성물들의 조성을 확인하기 위하여 용존수소 25 cc/kg과 35 cc/kg에서 관찰된 부식생성물의 성분을 SEM-EDS로 분석한 후, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 용존수소 농도 25 cc/kg에서 관찰된 판상 형태의 산화물(s1)은 ZrO_2 의 조성을 나타내었다. 이는 냉각수 중의 금속이온 소스로부터 부착된 부식생성물이 아니라, 시험 전 test section으로 피복관을 삽입하는 과정에서 피복관 표면이 부분적으로 긁히면서 생긴 debris가 시험이 진행되는 동안 산화된 것으로 판단된다. 한편 이들 사이에 형성된 침상 형태의 부식생성물(s2)에서는 Zr 성분이 높게 검출되어 정확한 성분 분석이 이루어지지 않았다. 침상의 부식생성물에서 높게 검출된 Zr 성분은 침상의 크기 및 밀도가 작아 모래의 Zr 성분이 반영되었기 때문이라고 판단되며, 이 침상의 부식생성물은 침상이 아닌 부분과 비교하였을 때 Ni과 Fe 성분이 높게 분석되는 것으로 보아 Ni 산화물로 추정된다. 용존수소 농도 35 cc/kg 이상에서 관찰된 다면체 형태의 부식생성물(s1)의 경우, $Ni_{1.1}Fe_{1.9}O_4$ 의 조성을 갖는 니켈페라이트로 분석되었으며, 판상 형태의 산화물(s2)은 용존수소 25 cc/kg에서 관찰된 것과 유사한 ZrO_2 산화물이었다. 결과에 나타내지는 않았지만 50 cc/kg과 70 cc/kg 용존수소 조건에서 얻어진



(a)

(b)

Spectrum	Chemical composition (at %)			
	O	Fe	Ni	Zr
S1	46.6	10.6	42.7	0.1
S2	44.1	9.9	45.9	0.1

Fig. 4. STEM-EDS point analysis on the needle-like structure formed at a dissolved hydrogen concentration of 5 cc/kg: (a) SEM image before FIB machining and (b) STEM image with the chemical composition.

다면체 형태의 부식생성물들도 이와 비슷한 조성을 갖는 니켈페라이트로 분석되었다.

Fig. 2와 3의 용존수소 농도 25 cc/kg 이하에서 관찰된 침상 형태의 부식생성물은 크기가 작아서 SEM-EDS로 성분 분석이 어려웠으므로, 보다 정밀한 분석을 시도하였다. Fig. 4(a)는 용존수소 농도 5 cc/kg 조건에서 형성된 침상의 부식생성물을 나타내며, 네모로 표시한 침상 부분을 FIB(Focused ion beam)로 가공한 단면이 Fig. 4(b)이다. 침상의 단면을 STEM-EDS로 point 분석한 결과, 이 침상

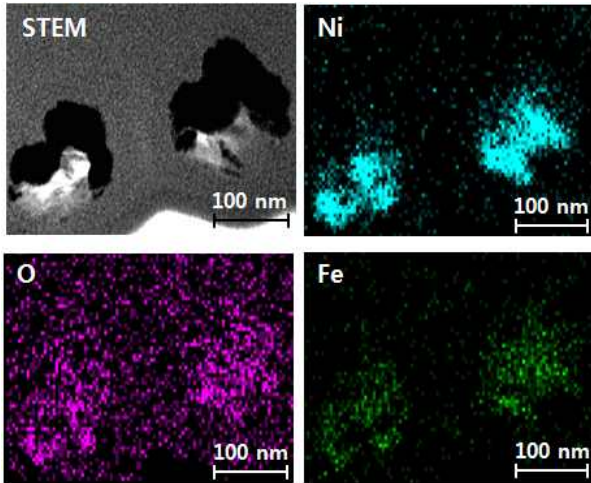


Fig. 5. STEM-EDS element mapping analysis on the needle-like structure formed at a dissolved hydrogen concentration of 5 cc/kg.

의 부식생성물은 Ni와 O가 대략 1:1의 원자비를 갖는 NiO로 분석되었으며, Zr 성분을 거의 포함하지 않는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 5와 같이 동일한 부분에 대하여 STEM-EDS image mapping 분석을 수행한 결과에서도 소량의 Fe을 포함한 NiO 특성을 나타내었으며, Zr 성분이 거의 검출되지 않는 것을 고려할 때 냉각수에 포함된 Ni과 Fe 이온으로부터 형성된 Ni 산화물임을 확인할 수 있었다.

이러한 분석 결과로부터, 325°C의 고온에서 핵연료 피복관 표면에 형성되는 부식생성물은 5~25 cc/kg 용존수소 농도 조건에서 침상 구조의 NiO가 형성되며, 35 cc/kg 이상의 용존수소 농도 조건에서는 다면체의 니켈페라이트가 부착된다는 것을 알 수 있었다. AOA 현상을 일으키는 부식생성물은 주로 침상 및 다공성 구조의 부식생성물로 보고되고 있으므로⁴⁻⁶⁾ 핵연료 피복관 표면에서 침상 구조의 NiO 부착을 완화시키기 위해서는 1차계통 용존수소 농도를 35 cc/kg 이상으로 조절하는 방법이 유리하다고 판단된다.

용존수소 농도가 부식생성물 부착량에 미치는 영향을 평가하기 위하여 용존수소 농도에 따라 피복관 표면에 부착된 부식생성물을 ICP-AES로 분석하였다. 피복관 표면에 부착된 부식생성물은 초음파를 이용하여 제거한 후, 부식생성물에 포함된 Ni과 Fe 농도를 단위면적당 부착량으로 환산하여 Fig. 6에 나타내었다. 단위면적당 부착된 Ni과 Fe의 총량은 용존수소 농도에 따른 변화가 크지 않았고, 부착량 또한 1 µg/cm² 내외로 적게 측정되었다. 핵연료 피복관 표면에 미포화비등이 발생할 경우, 부식생성물의 부착량이 증가된다는 사실은 여러 문헌에서 보고된 바 있다^{6,11)}. 이는 미포화비등시 기공 주변의 금속산화물의 용해도가 저하되어 부식생성물 부착량이 증가되는 것으로 해석되고 있다. 본 시험에서는 용존수소 농도의 변화에 따라 부착량의 변화가 적은 것으로 보아 미포화비등이 발생하지 않았다고 판단된다.

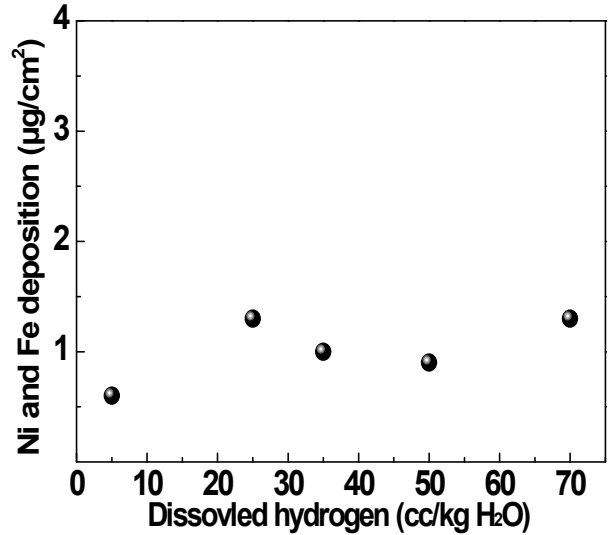


Fig. 6. Effect of dissolved hydrogen concentration on the amount of deposits.

본 연구 결과에 따르면 핵연료 피복관 표면에서 미포화비등이 발생하지 않는 조건에서는 1차계통 용존수소 농도 5~70 cc/kg 범위에서 핵연료 피복관의 부식생성물 부착량은 큰 영향을 받지 않는다. 이는 부식생성물의 부착량 증가에 대한 우려없이 Ni기 합금의 PWSCC 개시 및 성장 저항성이 가장 높은 수소농도 범위를 선택할 수 있음을 의미한다. 그러나 AOA에 취약한 침상 구조의 부식생성물 부착을 완화시키기 위해서는 용존수소 농도를 35 cc/kg 이상으로 조절하는 방법이 바람직할 것으로 판단된다. 한편 다공성 부식생성물이 부착된 핵연료 피복관에서는 국부적으로 미포화비등 현상이 발생할 수 있으므로, 추후 미포화비등 조건에서도 용존수소 농도에 따른 부착시험을 수행할 필요가 있다. 또한 핵연료 피복관 부식생성물의 소스가 되는 1차계통 재료표면에서의 산화물 및 금속이온의 용출속도는 용존수소 농도에 영향을 받을 것으로 예측된다. 따라서 이와 같은 관련 실험 자료를 종합적으로 구축하여 최적의 용존수소 농도 범위를 도출할 필요성이 있다.

4. 결론

본 연구에서는 원전 1차계통 냉각수의 용존수소 농도가 핵연료 피복관의 부식생성물 부착거동에 미치는 영향을 평가하였다. 부식생성물은 25 cc/kg 이하 용존수소 농도 조건에서 침상 형태의 NiO가 형성되었으며, 35 cc/kg 이상 용존수소 조건에서는 다면체의 니켈페라이트가 형성되었다. 용존수소 농도 5~70 cc/kg 범위에서 부식생성물의 부착량은 1 µg/cm² 내외로 큰 차이를 보이지 않았다. 따라서 핵연료 피복관의 부식생성물 부착량만을 고려하면, PWSCC를 완화하기 위한 관점에서 용존수소 농도를 하향 또는 상향 조절

하는 것에 영향을 주지 않는다. 그러나 AOA 현상을 일으키는 침상 구조의 부식생성물 부착을 억제하기 위해서는 용존 수소 농도를 35 cc/kg 이상으로 조절하는 것이 유리하다고 판단된다.

감사의 글

본 연구는 미래창조과학부의 원자력기술개발사업 재원으로 한국연구재단(NRF)의 지원을 받아 수행한 연구결과입니다.

References

1. P. Andresen, *Proceedings of the Int'l Corrosion Conference and EXPO*, Paper 08602, NACE, New Orleans (2008).
2. H. Ocken, Co reduction guidelines, EPRI Report NP-6737, EPRI, Palo Alto, CA (1990).
3. W. Y. Maeng, *Proceedings of the Int'l Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, NPC, Jeju (2008).
4. W. Byers, *Proceedings of the Int'l Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, NPC, Jeju (2006).
5. P. Bennett, *Proceedings of the Int'l Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, NPC, Jeju (2006).
6. B. Beverskog, *Proceedings of the Int'l Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, NPC, Jeju (2006).
7. A. Tigeras and E. Decossin, *Proceedings of the Int'l Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, p1661, NPC, San Fransisco (2004).
8. J. Henshaw, *Proceedings of the Int'l Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, NPC, Jeju (2006).
9. K. G. Turnage, *Proceedings of the Int'l Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, p.204, NPC, San Fransisco (2004).
10. K. Fruzzetti, PWR primary water chemistry guidelines, EPRI Report TR-1014986, **1**, Rev. 6, p.2-1, EPRI (2007).
11. M. Foucault, *Proceedings of the Int'l Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, Avignon, NPC, France (2002).