

7393 W
1998

최종 보고서

MONO 1199808083

비활성 액체금속에 대한 물리화학적
특성 연구

A Study on the Physicochemical
Properties of Nonreactive Liquid Metal

연구기관
서울대학교

과학기술처

제 출 문

과 학 기 술 처 장 관 귀하

본 보고서를 “비활성 액체금속에 대한 물리화학적 특성에 관한 연구”의 최종보고서로 제출합니다.

1998. 3. 31

주관연구기관명	: 서울대학교
주관연구책임자	: 황 일 순
연 구 원	: 박 병 기
"	: 이 나 영
"	: 임 정 연
"	: 이 승 기

요 약 문

I. 제 목

비활성 액체금속에 대한 물리화학적 특성 연구

II. 연구개발의 목적 및 필요성

지구온난화 문제가 가시화되고 있는 실정에서 원자력의 역할이 점차적으로 중시되고 있다. 원자력의 취약점인 사용후 연료처분과 우라늄자원의 유한성을 극복할 수 있는 기술적 방안으로 액체금속로, 핵융합로, 미임계소멸 처리로 등이 제시되고 있다. 이러한 미래형 원자력 설비에서 액체금속 냉각재 기술은 장치의 성능 및 안전성 확보를 위해 핵심적 요소이다. 또한 액체금속의 고유한 화학적 특성으로 차세대 연료처리 공정인 건식재처리 방식에서 추출용매로 활용될 전망이다. 유망한 비활성 액체금속의 물리화학적 특성을 열역학적 및 반응속도학적 접근 방식으로 물성자료를 체계적으로 평가할 수 있는 기반과 미비자료의 확보체제를 구축함으로써, 미래형 원자력 설비의 개발을 위한 기반을 확립할 필요가 절실하다.

본 연구는 미래 원자력 기술에서 핵심적 냉각재로 전망되는 비활성 액체금속에 대한 기술 기반을 확립함으로써 액체금속로 및 소멸처리로 등 첨단 원자력 설비의 개발을 체계적으로 지원하는데 그 목적이 있다.

본 연구를 통하여 비활성 액체금속중 원자력냉각재로서 유망한 Pb-Bi계 액체금속에 대하여 1) 기존 연구 결과를 이용하여 물성 자료기반을 확립하고 2) 냉각재 계통 및 구조재 설계에 필수적인 산소분압측정 및 조절에 관련된 물리화학적 실험기술을 확립하고자 한다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

액체금속의 물리화학적 물성을 체계화 하고 그 평가 기반을 확립하기 위한 연구를 수행하여 적절한 액체금속 냉각재를 선정하고, 액체금속이 시스템 내의 구조재에 미치는 영향을 전기화학적 방법으로 평가한다. 특히 산화막 형성과 이에 따른 특성 변화에 중점을 두고 산소 분압을 측정하기 위한 계측 기술과 산화막 효과를 평가하는 기술 확립에 주력하기로 한다.

IV. 연구개발결과

액체금속계 시스템에 대한 물리화학적 물성 평가를 통하여 Pb-Bi eutectic 시스템을 냉각재로 선정하였다. 액체 납에서의 구조재의 부식 특성과 산화막의 영향성을 평가하기 위하여 전기화학적 임피던스 측정법이 사용되었다. YSZ(Yttria stabilized Zirconia)를 이용한 산소 계측 센서를 통해 cell 내의 산소 분압을 조절하여 구조재 금속 산화막의 형성 조건을 살펴보았다. 산소 분압은 Nernst 방정식으로 계산하였고, coulometric titration 방법을 통해 분압을 10^{-30} atm 까지 조절할 수 있었다. 이 영역에서 AC 임피던스 측정은 산화막의 존재를 확인하였고, 센서의 작동 특성을 밝혀내었다.

V. 연구개발결과의 활용계획

본 연구에서 비활성 액체금속에서 구조재 방식연구를 위한 특성 측정기법을 정적환경에서 확립하였다. 순수 금속의 경우에서 Pb-Bi합금인 냉각재에 대해 연구를 지속하여 학술적이고 체계적 기반을 수립할 수 있다. 특히 부식현상은 온도차를 갖는 유동장에서 크게 달라지므로 향후 동적 부

식 장치를 이용한 연구를 수행하고 이를 활용할 필요가 있다. 소형 순환 loop을 구성하고 온도차이에 따른 산소 분압 및 재료 용해도를 측정하고, 부식생성물 및 용해성분의 이동 및 침전 특성을 이해하기 위한 기반연구를 수행한다. 이를 토대로 물성 및 부식 특성 평가 체제를 확립하여, 첨단 비활성 액체금속 냉각재의 적용 타당성 분석, 설계 및 개발을 추진하고자 한다.

S U M M A R Y

I. Project Title

A Study on the Physicochemical Properties of Nonreactive Liquid Metal

II. Objective and Importance of the Project

Nowadays, the nuclear energy has gained more attention as a clean energy having the least detrimental effect on the environment. But the waste treatment and the limitation on the uranium resources are among its shortcomings that can be overcome by such as liquid metal reactor, fusion reactor and accelerator driven transmutation reactor etc. In these evolutionary nuclear energy systems, the liquid metal coolant technology has been regarded as an essential element to the functional efficiency and the safety. Furthermore, the intrinsic chemical properties of liquid metal can be used as the extraction solvent in the next generation pyroprocessing. By both thermodynamic and kinetic approaches the physicochemical properties of promising liquid metal systems, the foundation for developing future nuclear energy systems can be constructed.

The aims of this project are to study the characteristics of nonreactive liquid metal systems and to estimate the properties of structure material by a set of electrochemical experiments.

III. Scope and Contents of the Project

The physicochemical properties of the liquid metal systems have been compiled as databases. From the available databases, the liquid metal system efficiency was evaluated and the candidate liquid metal for coolant was chosen. The effect of liquid metal on the corrosion and passivation behavior of structure materials are evaluated using electrochemical experiments. Oxygen sensor was constructed to measure the effect of oxide on the corrosion behavior of structure material. The experimental technique was established to evaluate the oxide structural parameter as well as the characteristics of the oxygen sensor.

IV. Results

From the physicochemical properties on the liquid metal systems, the liquid Pb-Bi eutectic was proved to be the most promising coolant system. The corrosion and passivation behavior of structure materials are evaluated using electrochemical impedance technique. Oxygen sensor was made of YSZ (Yttria stabilized Zirconia : 8% Y_2O_3) to regulate the oxygen partial pressure in order to form metal oxide which can protect the structure materials from corrosion. The partial pressure of oxygen was calculated using Nernst equation based on the measured potential. Oxygen partial pressure could be regulated to 10^{-30} atm by coulometric titration method. The AC impedance spectroscopy was used to measure the oxide structural parameter and the characteristics of sensor.

V. Proposal for Application

Through this project the evaluation method on the corrosion and passivation characteristics of structure material was established in a static system of an important nonreactive liquid metal, i.e.: Pb. But the corrosion behavior of structure material was seriously influenced with temperature gradient, the dynamic corrosion evaluation system is in need for the future research. To do this, the construction of small circulation loop for liquid metal system and the measurement of oxygen partial pressure in relation with material solubility is also in need. On the basis of dynamic loop, it is helpful to design the liquid metal coolant system which can be used in the future nuclear technology.

CONTENTS

SUMMARY(Korean)	2
SUMMARY(English)	5
CONTENTS(English)	8
CONTENTS(Korean)	10
List of Figures	12
List of Tables	14
Chapter 1. Introduction	15
Section 1. Objective and Importance of the Project	15
Section 2. Scope of the Project	16
Chapter 2. Technical Report Review	17
Section 1. Pb-Bi Liquid Metal Coolant Technique	17
1. Liquid Metal Fast Breeder Reactor	17
2. Accelerator-Driven Reactor Technology	20
3. ITER Fusion Reactor Blanket	21
Chapter 3. Contents and Results of the Project	22
Section 1. Method of Research	22
Section 2. Liquid Metal Coolant System Characteristics	22
1. Physicochemical Databases for Liquid Metal	22
2. Characteristics of Pb-Bi Liquid Metal System	27

3. Corrosion Mechanism for Structure Materials in Liquid Pb-Bi	28
Section 3. Regulation and Measurement of Oxygen Partial Pressure ...	31
1. Corrosion Behavior of Structure Materials	31
2. YSZ Solid Electrolyte System	36
3. Measurement of Oxygen Partial Pressure	40
4. Regulation of Oxygen Partial Pressure	45
Section 4. Experimental Procedure	47
1. Materials	47
2. Apparatuses	47
3. Experimental Method	48
Section 5. Results	55
1. Oxide Analysis Method	55
2. Oxygen Partial Pressure	64
3. YSZ Solid Electrolyte System	73
4. Oxide Analysis Results	77
Section 6. Conclusion and Discussion	79
1. Discussion	79
2. Conclusion	80
Chapter 4. Assesment of Results	82
Chapter 5. Proposal for Application	83
Chapter 6. References	84
Appendix (A) Solubility of Metals	87
Appendix (B) Impedance Plots	93

목 차

요 약 문	2
SUMMARY	5
CONTENTS	8
목 차	10
그림목차	12
표목차	14
제 1 장 서 론	15
제 1 절 연구개발의 목적 및 필요성	15
제 2 절 연구개발의 범위	16
제 2 장 국내외 기술개발 현황	17
제 1 절 국외 Pb-Bi계 냉각재 개발연구 경험 및 현황	17
1. 액체금속로(Liquid Metal Fast Breeder Reactor)의 개발	17
2. Accelerator-Driven Reactor Technology	20
3. ITER 핵융합로의 Blanket	21
제 3 장 연구개발 수행 내용 및 결과	22
제 1 절 연구 수행 방법	22
제 2 절 액체금속 냉각재 물성자료 기반구축	22
1. 액체금속 물성 Database 조사	22
2. Pb-Bi계 액체금속의 주요 특성	27
3. Pb-Bi 내에서 구조재료의 부식 메카니즘	28

제 3 절 극저압 산소 분압 측정 및 조절	31
1. 산소 분압과 구조재의 부식거동	31
2. YSZ 고체 전해질 시스템	36
3. 산소 분압 측정	40
4. 산소 분압 조절법	45
제 4 절 실험 내용	47
1. 실험 재료	47
2. 실험 장치 구성	47
3. 실험 방법	48
제 5 절 실험 결과	55
1. 구조재료 표면 산화막 평가 기술 확립	55
2. 산소 분압 조절 및 측정	64
3. YSZ 고체 전해질 특성	73
4. 표면 산화막 측정 결과	77
제 6 절 종합 토론 및 결론	79
1. 종합 토론	79
2. 결론	80
제 4 장 연구 개발 목표 달성도 및 대의 기여도	82
제 5 장 연구 개발 결과의 활용 계획	83
제 6 장 참고 문헌	84
부록 (A) Solubility of Metals	87
부록 (B) Impedance Plots	93

그림목차

그림 3.1 Pb-Bi 합금의 상평형도	30
그림 3.2 금속의 산화물 형성 Gibbs 에너지와 온도와의 관계	33
그림 3.3 Henry의 법칙과 Raoult의 법칙	34
그림 3.4 금속과 산화물 시스템의 평형 산소 분압	35
그림 3.5 YSZ의 결합 농도와 전도 특성	38
그림 3.6 YSZ의 온도에 따른 저항값의 변화	39
그림 3.7 산소 분압 차이에 따른 YSZ내의 이온의 이동 모습	41
그림 3.8 Oxygen pumping 원리	41
그림 3.9 확산 제한적 센서	44
그림 3.10 Typical Coulometric Titration Curve at Mercury Pool Electrode	46
그림 3.11 Load cell 구성도	50
그림 3.12 YSZ 고체 전해질	50
그림 3.13 Cell 봉합모습	51
그림 3.14 Furnace 모습	52
그림 3.15 Data acquisition system	52
그림 3.16 전극 배선도	53
그림 3.17 실험장치 구성도	54
그림 3.18 황산 용액에서의 Type 304 Stainless-Steel의 분극 곡선 개형 ...	57
그림 3.19 pH 7, 20°C borate 수용액 내에서 구리전극의 complex impedance plane plots.	60
그림 3.20 구리 산화막의 등가 회로	61

그림 3.21 구리 산화막의 임피던스와 주파수의 관계	62
그림 3.22 Phase와 주파수의 관계	63
그림 3.23 Titration curve	66
그림 3.24 Titration 후(그림 3.23)의 전위의 시간에 따른 변화	67
그림 3.25 Leak에 의한 전위 변화	68
그림 3.26 570℃에서 측정한 전압 vs. 시간 그래프 (titration 1~5)	70
그림 3.27 570℃에서 측정한 전류 vs. 시간 그래프 (titration 1~5)	70
그림 3.28 700℃에서 측정한 전압 vs. 시간 그래프 (titration 6~8)	71
그림 3.29 700℃에서 측정한 전류 vs. 시간 그래프 (titration 6~8)	71
그림 3.30 Titration 결과 얻어진 cell내의 산소 분압과 평형 산소 분압과의 비교	72
그림 3.31 570℃에서 YSZ의 complex impedance	74
그림 3.32 YSZ의 주파수 응답 특성과 등가 회로	75
그림 3.33 700℃에서 YSZ의 complex impedance	76
그림 3.34 Fe와 Ni-Cr wire 사이의 임피던스, 690℃, titration 8 후에 측정	78

표목차

표 3.1 대표적인 액체금속들의 물리적 및 핵적 특성	25
표 3.2 액체금속과 산소와 물의 화학적 반응	26
표 3.3 Pb, Bi, Pb-Bi에서 주요 구조재 금속들의 용해도	26
표 3.4 YSZ(15% Y_2O_3)의 온도에 따른 전기 저항	37
표 3.5 Titration Experiment Summary	69
표 3.6 YSZ(8% Y_2O_3)의 온도에 따른 산소 이온 확산계수	73

제 1 장 서 론

제 1 절 연구개발의 목적 및 필요성

지구온난화 문제가 가시화되고 있는 실정에서 원자력의 역할이 점차적으로 중시되고 있다. 원자력의 취약점인 사용후 연료처분과 우라늄자원의 유한성을 극복할 수 있는 기술적 방안으로 액체금속로, 핵융합로, 미임계 소멸처리로 등이 제시되고 있다. 이러한 미래형 원자력 설비에서 액체금속 냉각재 기술은 장치의 성능 및 안전성 확보를 위해 핵심적 요소이다. 또한 액체금속의 고유한 화학적 특성으로 차세대 연료처리 공정인 건식 재처리 방식에서 추출용매로 활용될 전망이다.

그러나 지금까지 주로 연구된 액체금속은 Na, K, Li등으로 열적 특성은 우수하나 화학적 활성이 높아 고속로 적용 경험에 비추어 볼 때, 화재에 의한 안전성 문제가 새로운 취약점으로 대두되었다. 프랑스의 피닉스와 일본의 몬주 사고 등의 예에서 처럼, 활성 액체금속은 대형 원자력 설비에서 공학적 적합성을 충족시키지 못하고 있는 실정이다. 이에 반해 Pb, Bi, Sn 등 화학적으로 안정한 비활성 액체금속이 있으나 자유세계에서는 근래에 들어 연구의 대상이 되지 못하였다. 그 원인으로 1950대의 미국의 비활성 액체금속 연구가 성과 없는 실패로 돌아간 점과 근래에 고속로 개발이 제한적으로 추진되고 있다는 점을 들 수 있다.

비활성 액체금속은 화재를 일으키지 않고 물과 반응하여도 수소 방출이 없어 원자력 안전에 매우 바람직한 고성능 냉각재이다. 그러나 이들의 고유한 화학적 특성상 구조재료의 부식 및 유로상의 침전 작용이 심하여 점진적인 냉각재 건전성 저해와 유체 제어 안전성에 큰 영향을 줄 수 있다.

그러나 최근 소련의 붕괴에 따라 자유세계에 알려진 충격적인 사실은 미국이 포기한 비활성 액체금속에 대해 소련이 약 15년간의 집중적 연구로 냉각재 기술을 확립하는데 성공하였으며, 이를 이용한 해군용 원자력잠수함의 운전 경력이 70 reactor-year나 된다는 것이었다. 지금까지 발표된 구 소련의 연구 개발은 대부분 실험적 접근을 사용하여 기초적 이해가 부족하며, 체계적 database가 발표되지 않아 미래 원자료를 개발하는데 응용할 수 없는 실정이다. 따라서 유망한 비활성 액체금속의 물리화학적 특성을 열역학적 및 반응속도학적 접근 방식으로 물성자료를 체계적으로 평가할 수 있는 기반과, 미비자료의 확보체제를 구축함으로써 미래형 원자력 설비의 개발을 위한 기반을 확립할 필요가 절실하게 대두되는 실정이다.

본 연구는 미래 원자력 기술에서 핵심적 냉각재로 전망되는 비활성 액체금속에 대한 기술 기반을 확립함으로써 액체금속로 및 소멸처리로 등 첨단 원자력 설비의 개발을 체계적으로 지원하는데 그 목적이 있다.

제 2 절 연구개발의 범위

본 연구는 비활성 액체금속중 원자력 냉각재로 사용 가능한 Pb-Bi계 액체금속에 대하여 1) 기존의 연구 결과를 이용하여 물성 자료기반을 확립하고, 2) 냉각재 계통 및 구조재 설계에 필수적인 산소의 분압 측정 및 조절에 관련된 물리화학적 실험기술을 확립하고자 한다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 국외 Pb-Bi계 냉각재 개발연구 경험 및 현황

1. 액체금속로(Liquid Metal Fast Breeder Reactor)의 개발

2차대전후 원자력의 평화적 이용을 위한 원자로 개발연구의 일환으로 미국 원자력위원회는 Pb, Bi 및 이들의 합금(LBE, Lead Bismuth Eutectic)을 냉각재로 제안하였다. 이 액체금속들은 중성자와의 반응 단면적이 작고 제반 핵적 특성이 매우 좋아서 고속중성자를 사용하는 원자로의 냉각재로 매력적이다. 그러나 미국 Brookhaven National Laboratory에서 주도한 냉각재와 원자로 구조재와의 반응 특성에 대한 연구결과, 미량의 산소 불순물을 가진 냉각계통에서 생성된 산화물들에 의하여 냉각계통이 막히는 문제에 대한 해결책을 제시하지 못하여 계획이 중단되었다.

그 후 1950년대 중반 Brookhaven National Laboratory는 액체금속연료 원자로(Liquid Metal Fuel Reactor) 연구의 연장으로 Bi-U와 Bi-Pb 합금을 후보액체금속으로 채택하여 구조재의 내구성 문제를 해결하기 위하여 많은 노력을 경주하였다. 미국에서 액체금속에서 구조재의 부식현상 연구는 주로 이 계획에 의하여 수행된 것으로 알려져 있다. 다양한 구조합금을 액체금속에서 용해 시험하여 최적의 합금을 선택하였고, 산화억제제로 Mg를 그리고 산소제거제로 Zr을 사용하여 산화물에 의한 냉각계통의 막힘 현상은 해결하였다.[2] 그러나 원자로의 냉각계통은 온도차가 커서 구조재의 주 성분인 철이 고온부에서 용해되어 저온부에서 침전되는 현상이 심각하였으나, 이에 대한 근본적인 해결책은 제시하지 못하였다.

이와 별도로 Oak Ridge National Laboratory는 MSR(Molten Salt

Reactor)의 이차 냉각계통에 액체금속을 사용하기 위한 계획을 추진하였다.

또한 액체금속로의 연료처리공정의 개발에서 Bi 및 Cd에서 악티나이드 및 란타나이드 원소들의 용해도가 크다는 성질을 이용하여 추출용매로 액체금속을 사용하였다. ORNL의 Reductive Extraction은 Bi를, ANL의 Electrorefining은 Cd을 사용하여 PUREX 공정에 비하여 고준위 방사성 폐기물의 발생을 줄일 수 있는 공정을 개발하였다.

구 소련의 경우, 1952년 A. I. Leipunsky (IPPE, Obninsk)의 제안으로 원자력 잠수함에 사용될 액체금속로의 냉각재로 Pb-Bi 합금에 대한 연구를 시작하였다. 약 15년 동안의 집중적인 연구로 원자로 냉각재 계통의 부식에 관련된 복잡한 문제를 해결하였다. 공개된 문헌에 의하면 주요 문제는 아래의 세 가지로 압축될 수 있고, 현재까지 주로 실험적으로 해결책에 접근하였으며 기초적인 연구를 통한 체계적인 접근이 숙제로 남아있음을 시사하고 있다.

가. 액체금속의 고화방지

원자로의 계획된 가동중지 및 시동 시에 필요한 Pb-Bi 냉각재의 고화 및 용해 문제에 대한 해결은 필수적이다. 구 소련의 원자로에서 이차냉각계통의 증기와 물의 혼합물을 여러 번 순환시키는 증기발생기의 사용으로 원자로 설비를 항상 Pb-Bi 냉각재의 녹는점인 125°C 이상으로 유지하였다. 또한 원자로의 초기 시동과 일차 냉각계통을 고온으로 유지하기 위하여 전기가열장치를 사용하였다. Pb-Bi 냉각재의 물리적 성질의 특징, 즉 고화시 적은 수축 및 고체 상태에서 낮은 strength와 높은 plasticity 때문에 Pb-Bi 냉각재의 고체에서 액체 또는 액체에서 고체로의 천이시 발생할

수 있는 구조물에 대한 위해를 최소화하였으며 안전한 액화를 위한 세부 기술이 개발되었다.

나. 냉각계통의 부식

냉각계통의 냉각효율에 미치는 영향중 가장 심각한 문제는 구조재의 부식 및 침전이다. 이것은 1950년대, 미국의 비활성 액체금속로의 개발을 중단시킨 원인이며 러시아 역시 이 문제의 해결을 위하여 약 15년의 시간이 걸렸다. 러시아는 이 문제를 다음과 같은 방법으로 해결하였다.[1]

- 불용성 불순물을 냉각재에서 제거하기 위한 특수 필터의 개발
- 납산화물의 화학적인 환원을 보증할 수 있는 장치의 개발
- 부식피막을 형성하도록 용존 산소량을 조절하는 장치의 개발
- 액체금속과 protective inert gas의 품질을 지시할 수 있는 센서의 개발
- 부식 저항성이 높은 철 합금의 개발 및 초기 부식피막을 형성과 용존 산소의 조절로 형성 및 유지

다. Polonium 발생 문제

Bi가 중성자에 조사되어 발생하는 ^{210}Po 는 반감기가 약 138일인 알파 방출 방사성 동위원소이다. 정상가동 중에는 문제가 되지 않으나, 이 핵종은 증기압이 낮기 때문에 일차냉각계통의 건전성을 상실하면 냉각재가 공기와 접촉하게 되고 방사선을 가진 aerosol 및 Polonium hydride를 생성시키므로 안전성을 저해한다. 원자력 잠수함의 운전 경험으로부터 냉각재 유출사고시 빠른 고화현상으로 오염지역이 최소화되고 방사성 폐기물은 고체 형태로 제거가 가능하다는 사실이 알려졌다. 또한 안전성을 보장하기 위하여

운전원들에 대한 방어 수단, 오염된 기기의 오염제거방법들이 개발되어 있다.

원자력 잠수함으로 개발된 Pb-Bi냉각재 기술은 최근 10-15년 동안 어떠한 문제도 일으키지 않은 것으로 보고되고 있다. Pb-Bi를 이용한 성공적인 원자력 잠수함 기술을 상업적 원자력 발전소 개발로 발전하기 위하여 최근 러시아는 State Scientific Centre Russian Federation - The A.I. Leipunsky Institute of Physics and Power Engineering (SSC RF-IPPE) and RDB 'Gidropress'의 주도로 몇 가지 사업을 제안하고 있다.

2. Accelerator-Driven Reactor Technology

현재 대표적인 가속기구동 미임계로 개념은 미국 LANL(Los Alamos National Laboratory)의 ATW(Accelerator-Driven Transmutation of Nuclear Wastes 유럽 CERN의 EA(Energy Amplifier)이다. LANL-ATW는 러시아에서 개발된 Pb-Bi 냉각재 기술을 흡수하여 냉각재와 핵파쇄 표적으로 Pb-Bi를 사용하는 ATW의 설계를 진행하고 있다. 그러나 CERN-EA는 순수한 Pb를 냉각재와 표적으로 사용하는 설계를 진행시키고 있다. 또한 유럽의 경우 가속기를 이용하여 순수과학에 이용하기 위한 중성자원인 스위스의 PSI에서 Pb를 핵파쇄 표적으로 사용한 경험이 있다.

미국 LANL은 러시아와 협력하여 ISTC Project No. 559하에 1 MW 양성자 빔 출력을 수용할 수 있는 Pb-Bi 표적 기술을 개발하고 있으며 1999년말경에 미국 LANL의 가속기에 설치될 예정이다. Pb-Bi를 냉각재가 아닌 핵파쇄 표적으로 사용하기 때문에 다양한 핵종의 생성과 고 방사선 영역에서 알파 방사선원인 Po의 다량 생성에 기인한 부식 문제를 해결하기 위한

연구를 수행하고 있다. 즉 원자력잠수함의 냉각재 계통의 부식문제를 해결하기 위하여 채택한 구조재의 부식피막 형성 및 부식피막 유지를 위한 용존산소의 조절 방법이 핵파쇄 표적에 적용될 수 있는가에 대한 실험적 검증을 추진하고 있으며, 앞으로 수년 내에 연구가 착수될 전망이다.

3. ITER 핵융합로의 Blanket

현재 개발되고 있는 핵융합로는 Pb-Li 합금을 냉각재 후보로 선정하여 열수력학적 특성 및 구조재와의 적합성에 관한 연구가 유럽에서 진행되고 있다. Pb를 주 냉각재로 선정하고 Li은 삼중수소원으로 추가되었다. 주 연구 분야는 Pb-Li에 의한 구조재의 부식 및 Li농도 측정 센서의 개발로서 ITER 핵융합 기술개발 프로그램의 일환으로 진행되고 있다.

제 3 장 연구개발 수행 내용 및 결과

제 1 절 연구 수행 방법

문헌 및 database 조사를 통하여 물리화학적 물성자료를 입수하고 자료가 없는 multi-component 액체 금속의 물성평가를 위한 기반을 구축하였다. 그 응용으로서 주요 액체금속들의 기초 물성을 토대로 원자력 냉각재로서의 특성을 비교 평가하여 Pb-Bi계의 상대적 우수성을 검토 및 확인하였다. 구조재료의 산화막 형성 및 산화납 입자 생성 예방에 핵심 기술로서, 10^{-30} atm까지의 극저 산소분압을 측정 및 조절할 수 있는 최적 방법을 선정하였으며, 이를 실증하기 위한 장치를 제작하고 실험을 수행하였다. 실험의 설계에서 비활성 액체금속 냉각계통에 공학적으로 적용될 수 있으며 충분한 민감도를 갖는 측정 방법을 채택함으로써, 실증실험을 통하여 1) 비활성 액체금속의 물리화학적 물성측정, 2) 극저압 산소 분압 측정-조절 및 3) 구조재 부식특성연구의 기반 확립을 추구하였다.

제 2 절 액체금속 냉각재 물성자료 기반구축

1. 액체금속 물성 Database 조사

금속이 액체로 녹는 온도는 수은의 -37 °C부터 텅스텐의 $3,400$ °C까지 다양하다. 이들 중에서 원자력 냉각재로서 바람직한 액체금속은 낮은 중성자 흡수단면적, 높은 열전달 특성, 높은 끓는점 및 화학적 안정성을 갖춘 것이다. 본 연구에서는 이러한 측면에서 액체금속에 대한 자료조사를 수행하였다. 액체금속에 적용할 수 있는 열역학적 물성 계산용 프로그램들로

서 스웨덴의 Royal Institute of Technology에서 개발된 Thermo-Calc, 영국의 National Physical Laboratory의 MTDATA, 그리고 독일 GTT-Technologies의 ChemSage 가 있다. 이를 토대로 순수 금속의 물성을 평가할 수 있다. 본 연구에서는 상기 database중에서 세계적으로 활용되어 검증도가 높은 Thermo-Calc를 선정하고 이를 접속할 수 있는 체제를 확보하였다. 특히 액체금속이 합금형태이고 여러 성분이 포함되어 있을 경우 물성의 예측에 복잡한 계산이 요구되므로 이러한 열역학적 평형계산 프로그램의 사용은 효과적이다.

조사된 주요 액체 금속들의 물리적, 핵적 및 화학적 성질들이 표 3.1[2] 및 3.2에 요약되어 있다. 핵적 특성에서 중성자 흡수단면적이 높아 냉각재로서 부적합한 액체금속으로 Hg, Cd, Li을 들 수 있다. 표 3.2에서 Na는 공기 및 수분과 격한 반응을 일으킴을 알 수 있다. 결과적으로 Bi, Pb, 그리고 Sn만이 낮은 중성자 반응 단면적, 낮은 녹는점, 높은 끓는점 및 낮은 증기압을 가지고 있어서 매우 좋은 냉각재 후보가 될 수 있음을 확인하였다. Pb-Bi의 합금으로 녹는점을 125℃까지 낮출 수 있으므로 Na의 98℃에 비하여 차이가 작음을 알 수 있다. 열수력 측면에서 볼 때, 점성도는 Na와 비등하나 밀도가 높아 펌프 부하가 높은 것이 단점이다. 표 3.2에서 Bi와 Pb는 물과 반응하지 않으나, Sn은 미약하게 반응함을 알 수 있다. 세가지의 액체금속 모두가 산소와의 반응 경향이 높음을 알 수 있다.

액체금속에서 부식 및 침전과 같은 구조재의 열화 현상을 이해하기 위하여 주요 구조재 성분에 대한 용해도를 조사하여 표 3.3에 보였다. 이들은 실험적 방법으로 얻어야 하지만 일차적 자료의 비교를 위하여 열역학적 평형계산을 이용하여 추정하였다. 부록(A)에 자세히 설명한 바와 같이

Miedema model을 사용하면 액체금속의 구성 성분이 하나인 순수한 액체 금속에서 금속 A₁의 용해도는 다음과 같이 주어진다.[16]

$$\ln x_1 = \frac{(\Delta S^{s \rightarrow l} + S_0^L)}{R} - \frac{(\Delta H^{s \rightarrow l} + H_0^L)}{RT}$$

여기서 $\Delta S^{s \rightarrow l}$ 은 금속 A₁의 고체상과 액체상의 molar entropy의 차이이고, $\Delta H^{s \rightarrow l}$ 은 금속 A₁의 고체상과 액체상의 enthalpy의 차이이고, S_0^L 과 H_0^L 은 액체금속 용매에서 A₁의 molar mixing entropy와 enthalpy이다. x_1 은 금속 A₁의 용해도이다. Pb-Bi계에 대하여 정리된 주요 구조재료 성분별 용해도는 표 3.3과 같다. 비활성 금속은 물과 반응성이 낮은 반면 금속성분을 잘 용해시키는 단점이 있다. 1950년대 미국이 비활성 액체금속 냉각재의 개발을 중단한 이유도 용해에 따른 구조재의 부식 및 침전물 형성에 따른 유로 막힘 현상의 해결에 실패한 때문이었다. Russia의 자료들을 분석하여 이 냉각재의 단점인 높은 부식력을 극복한 방법이 산소를 주입하여 구조재 표면에 안정적인 산화 피막을 유지시키는 기술임을 파악하였다. 이 경우 냉각재 자체가 산화물이 되어 유로를 막는 문제를 일으켜서는 안되므로 액체금속의 산화 반응에 대한 자유에너지가 구조재들과 비해 매우 낮아야 한다. 그러나 표 3.2에서, Sn의 자유에너지 값이 Fe, Ni, Cr등의 구조재료의 경우와 비등함을 알 수 있고, 이로써 Pb-Bi 합금만이 최종적으로 모든 기준을 충족시켜 냉각재로서 적합함을 확인할 수 있었다.

표 3.1 대표적인 액체금속들의 물리적 및 핵적 특성

Metal (Atomic mass)	녹는점 °C	끓는점 °C	열전도도		밀도		Viscosity		증기압		열중성자 반응단면적 (barns)
			°C	W/m K	°C	g/cm ³	°C	cP	°C	atm	
Bi (208.98)	271.3	1560			300	10.03	304	1.662	914	0.0001	0.00033
					400	9.91	451	1.280	1008	0.001	
					600	9.66	600	0.996	1121	0.01	
					802	9.40			1254	0.1	
					962	9.20			1367	0.5	
Pb (207.2)	327.4	1750	371	16.1	400	10.51	441	2.116	815	0.0001	0.17
					500	10.39	456	2.059	953	0.001	
					600	10.27	551	1.700	1135	0.01	
					800	10.04	703	1.349	1384	0.1	
					1000	9.81	844	1.185	1622	0.5	
Sn (118.7)	231.9	2600			409	6.834	240	1.91	1492	0.0013	0.63
					523	6.761	300	1.67	1703	0.013	
					574	6.729	400	1.38	1968	0.13	
					648	6.671	500	1.18	2063	0.26	
					704	6.640	600	1.05	2162	0.53	
Hg (200.6)	-37.8	357			50	13.47	20	1.56	77.9	0.0001	375
					70	13.42			120.8	0.001	
					90	13.38			176.1	0.01	
					110	13.33			251.3	0.1	
					130	13.28			321.5	0.5	
Cd (112.4)	320.9	765			320.9	8.02	349	1.44	307	0.0001	2450
					360	7.98			384	0.001	
					400	7.93			471	0.01	
					500	7.82			594	0.1	
					600	7.71			708	0.5	
Li (6.94)	180.5	1330			180.5	0.510	187	0.589	592	0.0001	70.7
					300	0.501	307	0.445	707	0.001	
					400	0.49	407	0.374	858	0.01	
					500	0.486	507	0.324	1064	0.1	
					600	0.479	607	0.288	1266	0.5	
Na (22.99)	97.8	881.4	373	74.1	100	0.927	100	0.705	100	1.4X10 ⁻¹	0.53
					200	0.903	200	0.45	200	0	
					300	0.880	300	0.345	300	1.8X10 ⁻⁷	
					500	0.832	500	0.243	500	1.85X10 ⁻⁵	
					700	0.834	700	0.186	700	5.2X10 ⁻³	
Pb-Bi	125	1670	371	11.9	200	10.46	332	1.7	1670	1.0	0.094
					400	10.19	450	1.38			
					600	9.91	500	1.29			
					800	9.64	550	1.23			
					1000	9.36	600	1.17			

표 3.2 액체금속과 산소와 물의 화학적 반응

액체 금속	산소와 반응	ΔH_{298}	ΔF_{298}	물과 반응	ΔH_{298}	ΔF_{298}
		(kJ/g-atom O)			(kJ/g-atom metal)	
Bi	$\frac{2}{3} Bi + \frac{1}{2} O_2 = \frac{1}{3} Bi_2O_3$	-193.2	-165.9	$Bi + 3H_2O = Bi(OH)_3 + \frac{3}{2} H_2$	+148.7	-
Pb	$Pb + \frac{1}{2} O_2 = PbO(\text{red})$	-220.1	-190.1	$Pb + 2H_2O = Pb(OH)_2 + H_2$	+67.2	+53.8
Sn	$Sn + O_2 = SnO_2$	-291.5	-260.8	$Sn + 2H_2O = Sn(OH)_2 + H_2$	-5.9	-17.6
Na	$2Na + \frac{1}{2} O_2 = Na_2O$	-417.5	-378.0	$Na + H_2O = NaOH + \frac{1}{2} H_2$	-184.4	-182.7

표 3.3 Pb,Bi,Pb-Bi에서 주요 구조재 금속들의 용해도

온도(°C)	용질(ppm)	용 매		
		Pb	Pb-Bi	Bi
500	Cu	3600	7200	14,800
700	Fe	6.7	33	125
600		2.6	10	50
500		0.8	2.3	15
600	Cr	730	-	150
600	Ni	5370	-	66000
600	Co	10.2	-	450
600	Ti	-	300	3,700
600	Zr	-	329	3,215

2. Pb-Bi계 액체금속의 주요 특성

가. 주요 장점

Pb 또는 Bi는 표 3.1에서와 같이 고속로 운전 온도에서 낮은 증기압을 가지므로 비등 억제로 열적 안정성을 가지며 휘발성이 적어 인체에 미치는 위험을 감소시킬 수 있다. 무엇보다도 Na와는 달리 (표 3.2) 비활성으로 공기 또는 물과의 반응 엔탈피가 높아서 화재와 수소 발생의 가능성이 적어 냉각재 누출시 야기되는 화학적 사고 위험이 낮다는 장점이 중요하다. 핵적 특성으로는 열중성자 반응 단면적이 작고, 방사선에 의한 activation이 낮은 장점을 가지고 있다. Bi의 경우 방사화 되어 방사성 동위원소 ^{210}Po 을 발생시키나 이에 대비한 안전성 보장 방법이 고려되어 있다고 알려져 있다. 끓는점이 높고 녹는점이 낮아 운전의 여유도가 높고, 방사화된 iodine을 가두는 특성도 가지고 있다. Pb-Bi 합금은 공정(eutectic melting) 특성을 가져 그림 3.1과 같이 녹는점을 강하시켜, 고화의 억제 및 재가열 부하의 감소를 허용한다.

나. 주요 단점

Pb-Bi계 액체금속이 가지는 부식성에 관한 자료는 표 3.3에 나타나 있다. 구조재로 사용 가능한 금속들의 용해도를 살펴보면 Cu가 매우 높은 값을 가지고 있으며 Ni, Ti, 및 Zr 도 높은 값을 가지므로 방식 설비가 필요함을 알 수 있다. 침식에 의한 구조재의 건전성 저하 가능성이 존재하며, 고온부와 저온부의 온도차이로 인한 용융된 금속 산화막의 저온 침전 또한 주요 단점으로 작용하고 있다.[2] 그러나 러시아는 산소 분압의 조절로써 이러한 문제들을 해결하여 원자력 잠수함의 냉각재로 Pb-Bi 계 액체금속을

사용하고 있다고 알려져 있다.[1]

다. 부수적 단점

액체금속의 높은 밀도로 인해 pumping cost가 상승하고, Pb에 비해 Bi가 10배 정도로 값이 비싸며, 높은 에너지의 즉발 감마선을 발생 시킨다는 단점이 있다. 그러나 이러한 단점들은 장점에 비해 상대적으로 비중이 낮다.

3. Pb-Bi 내에서 구조재료의 부식 메카니즘

액체금속 내에서 일어나는 부식현상은 고온의 기체나 수화학적 환경에서 접할 수 있는 부식 현상과는 달리, 고체상태의 구조재와 액체상태의 냉각재 사이에 화학적 평형을 이루려는 힘이 반응력으로 작용한다. 부식은 두 가지 메카니즘에 의해 발생하는데, 고체상과 액체상의 용해도 차이에 의해 발생하는 금속 사이의 solution-erosion 과정과 비금속 원소(e.g. O, N, C etc.)가 존재하여 두 상의 금속 사이에서 교환되는 화학 반응에 의해 이루어진다.[17]

가. Dissolution 및 Erosion

고체상태의 구조재와 액체상태인 냉각재 사이에 용해도의 평형을 이루려는 성향에 의해 나타나는 현상으로, 이 두 금속이 dilute liquid solution을 이루는 반응의 평형상수를 고체금속의 용해도라 할 수 있으며 그 값은 2장 1절에 제시된 방법으로 결정된다.

나. 불순물의 chemical attack

냉각제로 사용되는 거의 모든 액체금속계에는 O와 C, N 등의 비금속 원소들이 미량 존재한다. 이들은 액체금속 내부, 상부의 가스, 고체금속 표면 또는 그 내부에 존재하며, 고체금속과 액체금속 사이에서 교환작용이 이루어진다. 알칼리 액체금속계의 경우, 비금속 원소 교환에 의한 부식이 금속간의 합금을 이루는 용해에 의한 부식보다 더 증가하게 된다. Pb-Bi계 액체금속의 경우 산소의 영향은 중대하나, 탄소와 질소의 교환작용에 의한 부식의 심화현상은 보고된 바가 없다.

Bi-Pb

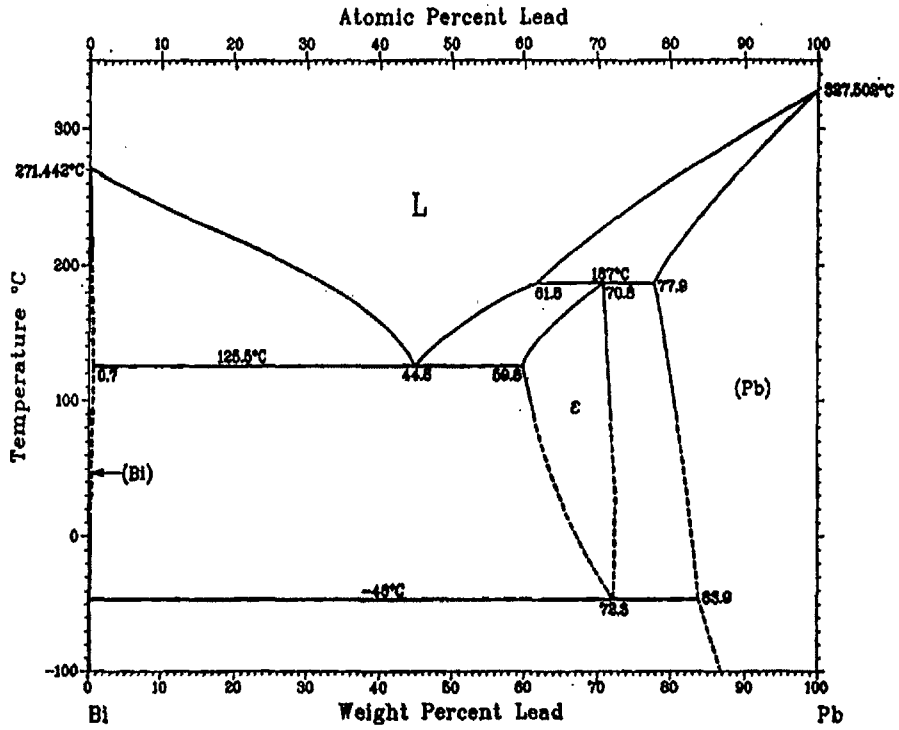


그림 3.1. Pb-Bi 합금의 상평형도

제 3 절 극저압 산소 분압 측정 및 조절

1. 산소 분압과 구조재의 부식거동

Pb-Bi의 액체금속 내에서 구조재는 주로 용해에 의한 부식이 발생한다. steel의 경우, 용해된 Fe와 Cr 이온이 표면에 접한 액체금속과의 경계면으로 천이되는 단계가 반응 속도를 결정한다. Pb-Bi계에서 Fe와 Cr의 용해도는 표 3.3에 보인 바와 같이 매우 커서 방식제(Inhibitor) 없이 사용이 불가능하다. 산소는 부식과정에 두 가지 영향을 줄 수 있다. 그 하나는, steel의 표면에서 산화막을 형성하여 액체금속과 구조재의 접촉으로 인한 부식을 방지하는 특성으로, Cr 함량이 높을수록 부식 저항성이 커지게 된다. 그러나, 높은 열 전도도를 가진 steel과 Bi로 이루어진 시스템에서는 Cr의 높은 용해도로 인해 역효과가 나타날 수 있다. 다른 하나는, 산소의 분압에 의해 결정되는 것으로, Fe와 Cr에 비해 상대적으로 불안정한 Pb나 Bi 산화막의 형성에 의한 영향이다. 이들 Pb, Bi 산화막은 액체금속에 용해되는 성질을 가지고 있으며, 산소 교환에 의해 Fe나 Cr의 산화막을 환원시켜 Pb-Bi계에서 구조재의 용해도를 증가시켜 부식을 심화시키는 역할을 할 수 있다.

그림 3.2는 각 금속의 산화 반응의 Gibbs 에너지를 온도의 함수로 나타낸 것이다. Pb, Bi의 산화반응의 Gibbs 에너지는 다른 구조재의 산화 반응 에너지보다 높게 나타난다. 금속과 기체상태의 산소와의 산화 반응에서 Gibbs 에너지는 반응하는 산소의 분압에 해당한다. 그러나 액체 Pb-Bi 내에서 금속과 반응하는 산소는 액체금속에 녹아 있는 용질(dilute solution)로 볼 수 있으므로, 그 몰 분율은 Henry의 법칙에 의해 분압과 연관지을 수 있다. [18]

$$P = xK$$

여기서 x 는 용질의 몰 분율이고 K 는 증기압력을 그 몰 분율에 대해서 도시한 결과가 $x=0$ 에서의 실험 곡선에 정접이 되도록 취한 압력 단위의 비례 상수이다. 액체금속 내에 산소의 양이 많아지게 되면 이는 Henry의 법칙을 따르지 않고 Raoult의 법칙을 따르게 된다. 그림 3.3에 몰 분율과 압력에 대한 관계를 나타내었다. 즉, 한 성분이 거의 순수할 때는 그 성분이 Raoult의 법칙을 따르며, 증기압력은 몰 분율에 비례하고 비례 상수는 순수한 물질(A)의 증기압력(P_A^*)과 같다. 이 성분이 용질로서 소량으로 존재할 때도 그 증기압력이 여전히 몰 분율에 비례하는데, 이때는 비례상수가 K_A 와 같다. 이것은 Henry의 법칙이다

그림 3.4는 Henry의 법칙을 고려하여 $Pb_l - PbO_s$ (l : liquid, s : solid) 시스템 내에서 금속 산화물과 금속 사이의 열역학적 평형을 이루는 산소 분압을 나타낸 그래프이다. PbO 가 생성되는데 필요한 산소 분압보다 Steel의 구성물질인 Fe, Cr, Ni 등의 산화물 형성에 필요한 분압이 낮기 때문에, 산소가 있는 경우 steel이 먼저 산화막을 형성하는 것을 알 수 있다. 그러나, PbO 가 형성되는 영역에 산소 분압이 위치하면, 액체 납이 고체 산화물로 바뀌므로 냉각 특성을 상실하게 된다. 그러므로, 구조재의 건전성과 냉각 효율을 보장하기 위해서는 액체 Pb 시스템 내의 산소 분압을 적정한 선으로 유지해야만 한다.

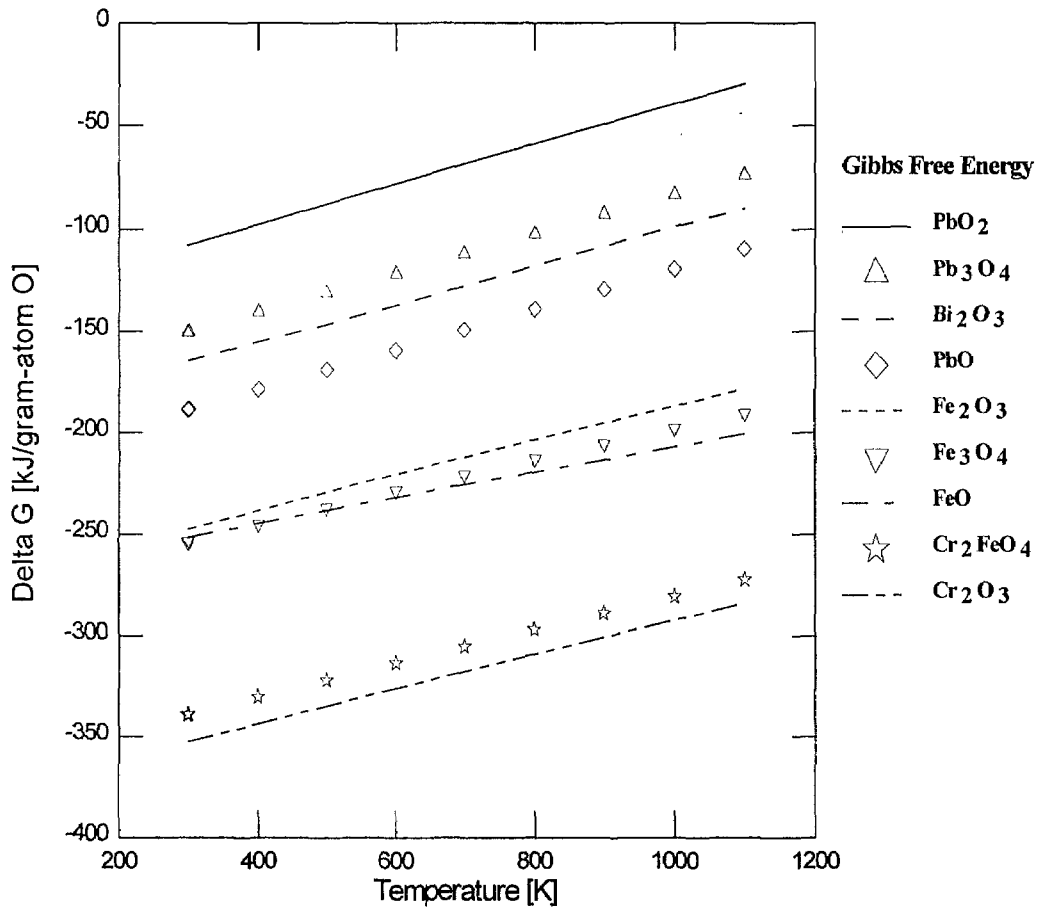


그림 3.2 금속의 산화물 형성 Gibbs 에너지와 온도와의 관계

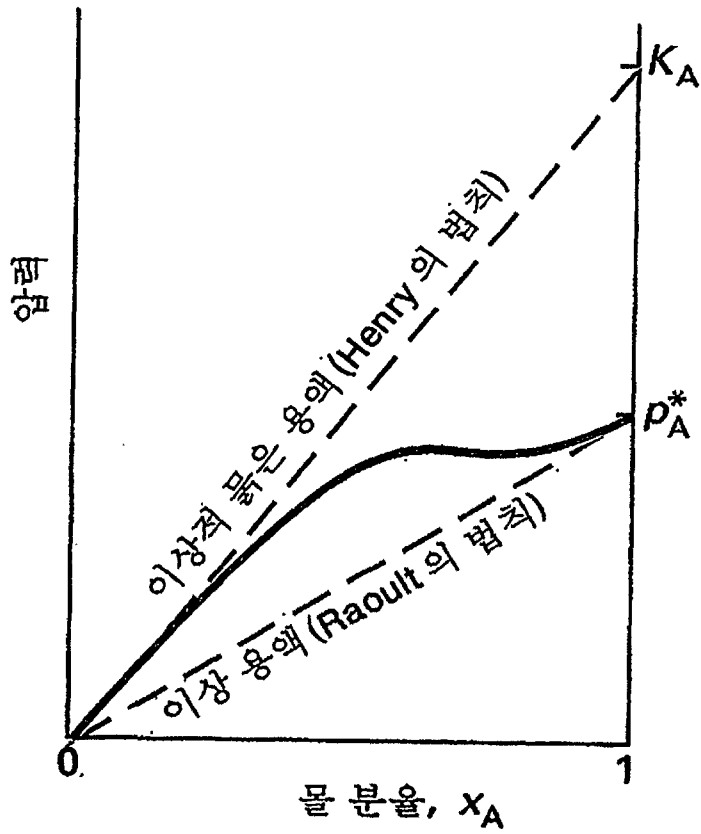


그림 3.3 Henry의 법칙과 Raoult의 법칙

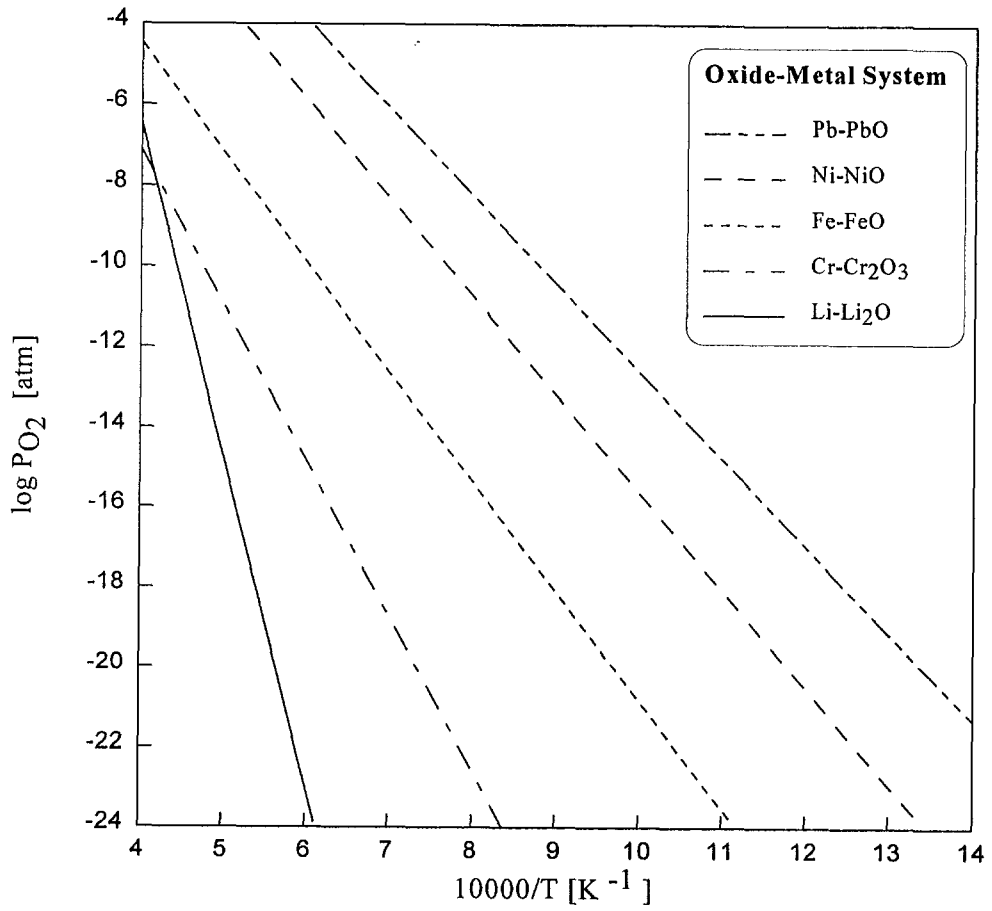


그림 3.4 금속과 산화물 시스템의 평형 산소 분압

2. YSZ 고체 전해질 시스템

액체 납의 산화를 방지하며 산화막 형성을 통해 구조재를 부식에서 보호하는 방법은 시스템 내의 산소 분압을 정확히 계측하고 조절할 수 있는 센서를 필요로 한다. 본 연구에서는 극저압의 산소 분압을 조절하기 위하여 전기 화학적 방법을 고안하였고, 센서 재료로는 산소 이온 전도체로 알려진 고체 전해질을 사용하였다.

지르코니아 산화물(ZrO_2)에 안정화 작용을 하는 다른 금속 이온들을 산화물 형태(CaO , La_2O_3 , Sm_2O_3 , Y_2O_3 , Sc_2O_3 등)로 첨가하면, 금속 이온들이 Zr 이온을 대체하여 산소 이온의 vacancy를 형성한다. 형성된 산소 이온의 vacancy들은 확산 속도를 증가시키므로 산소 이온의 운반율(transport number)이 1에 가까운 ionic conductor로서의 특성을 지니게 된다.[19]

본 연구에서는 센서 재료로 YSZ (Yttria Stabilized Zirconia : ZrO_2 -8% Y_2O_3)를 사용하였다. ZrO_2 - Y_2O_3 시스템에서는 Y^{3+} 이온이 Zr^{4+} 이온을 대체하며 cubic fluorite 구조를 안정화시키나, Zr^{4+} 이온이 가장 안정한 산화상태로 존재하므로 격자(lattice)의 전기적 중성도(charge neutrality)를 만족시키기 위해 산소 이온 vacancy가 형성된다. Air 분위기에서의 산소 이온의 운반율은 99.999%, 질소 분위기에서는 99.9%로 알려져 있다. 그림 3.5의 (a)는 산소 분압에 따른 YSZ내의 결함 농도를 나타낸 것이며, (b)는 전도도를 산소 분압과 온도의 함수로 나타낸 그림이다. 그림 (a)와 (b)에서 산소 이온의 vacancy 농도는 전도도와 비례하며 그 값은 산소 분압의 변화와 관계없이 일정한 값을 가짐을 알 수 있다. 그러나, (b)에서 10^{-30} 미만의 극저압에 가까워지면, $\sigma_{ion} \approx \sigma_e$ 가 되어 전자 전도도와 이온 전도도가 비슷하게 되어 산소 이온 전도체로는 사용할 수 없다. 적절한 사용 범위는 산소

분압 10^{-30} 미만의 범위라 볼 수 있다.

한편, 전도도는 다음과 같이 온도의 함수로도 나타낼 수 있다

$$\rho_T = \rho_0 e^{A/T}$$

여기에서 ρ_T 와 ρ_0 는 각각 온도가 T일 때와 0일 때의 저항값을 나타내며, T는 절대 온도, A는 상수이다. 85% Zirconia와 15% Ytria로 구성된 YSZ의 온도와 저항값의 관계는 표 3.4와 그림 3.6에 나타내었다.

표3.4 YSZ(15% Y₂O₃)의 온도에 따른 전기 저항

T (K)	1/T × 10 ⁻⁴	$\rho_T \times 10^3 \Omega/m$ (단면적:1mm ²)	Log ρ_T
1020	9.8	200	5.3
1170	8.7	60	4.8
1320	7.6	33	4.5
1470	6.8	20	4.3
1620	6.2	13	4.1
1770	5.7	10	4.0
1920	5.2	7.5	3.9
2070	4.8	6.0	3.8
2220	4.5	5.5	3.7

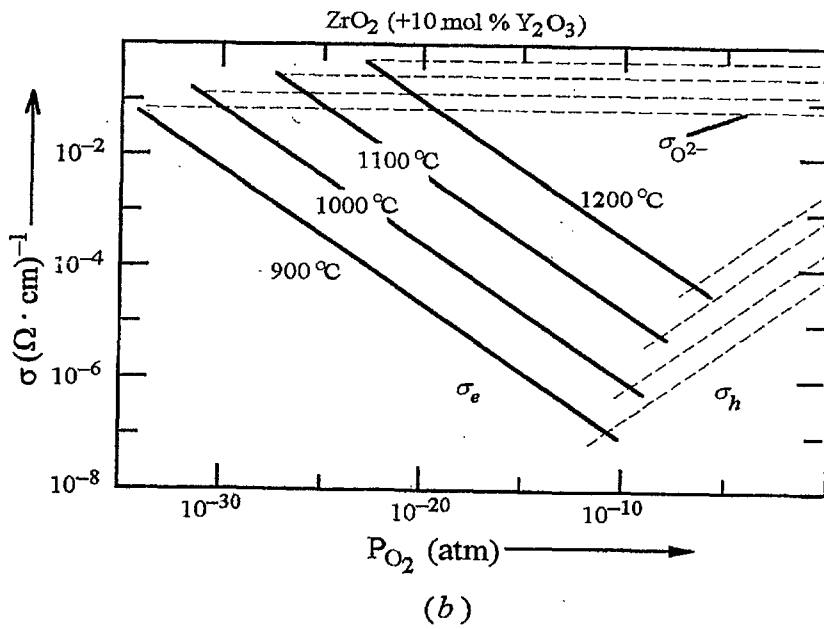
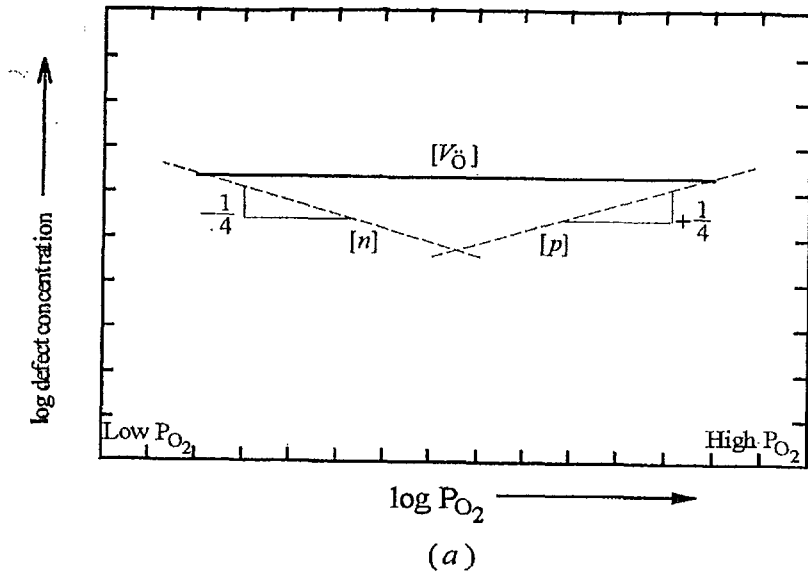


그림 3.5 YSZ의 결함 농도와 전도 특성

(a) YSZ의 결함 농도와 산소 분압과의 관계

(b) 산소 분압과 온도가 YSZ (10%mol Y_2O_3)의 전자 및 이온 전도도에 미치는 영향

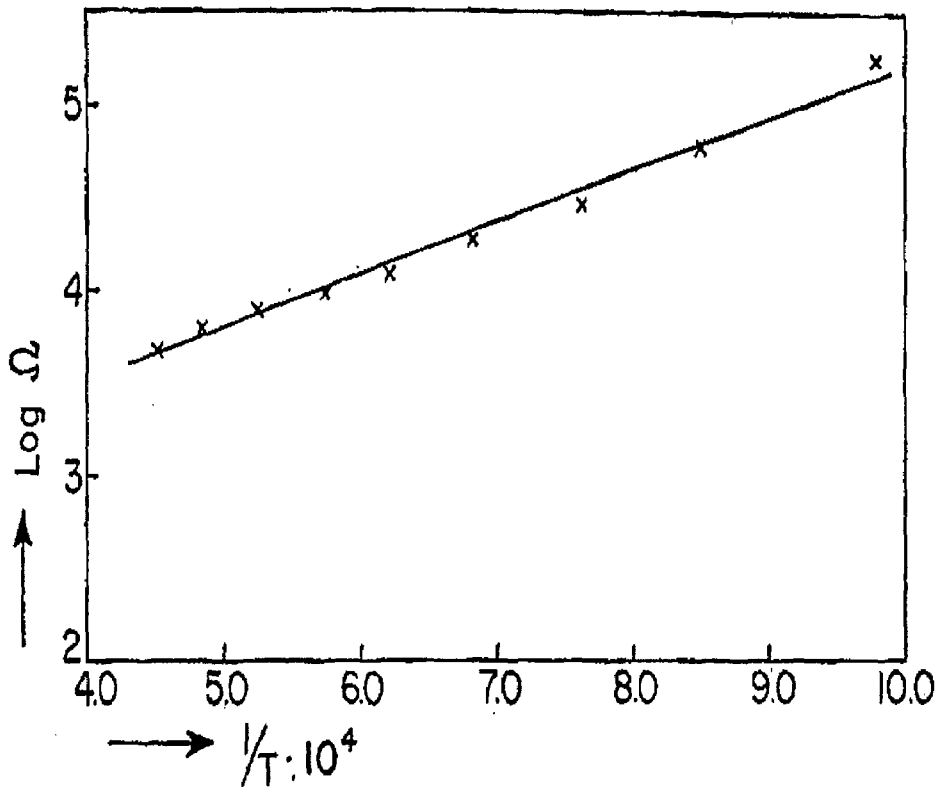


그림 3.6 YSZ의 온도에 따른 저항값의 변화

3. 산소 분압 측정[14]

고온에서 산소 분압 측정을 위해 YSZ 고체 전해질을 사용하여 전기화학적 oxygen pumping 방법을 이용했다. 이 방법은 산소 분압에 대한 민감도가 높아 그 적용 범위가 넓다. 그림 3.7과 같이 양면에 촉매용 전극(예: Pt)이 도포된 산소 이온 전도체가 각기 다른 산소 분압을 가진 두 영역을 구분하고 있는 경우, 산소의 화학적 전위차이로 인해 산소가 분압이 높은 곳(P_2)에서 낮은 곳(P_1)으로 전해질을 통해 이동하게 된다. 낮은 산소 분압 영역에서는 두 개의 산소 이온이 결합하여 산소 분자를 형성한 뒤 가스 상태로 방출되고 촉매 전극에 4개의 전자를 남기는 반응이 일어난다.



이때 YSZ에서 빠져나간 산소는 분압이 높은 쪽의 $O_2/Pt/YSZ$ 경계면에서 위 반응의 역반응에 의해 보충된다. 이러한 과정을 통해 산소가 분압이 높은 곳에서 낮은 곳으로 이동하며, 전자의 이동에 의하여 고체 전해질의 내부에 산소 이온의 이동을 방해하는 방향으로 전기장이 형성된다. 전류가 0인 평형 상태에 도달했을 때 두 개의 백금 전극의 양단에 걸리는 개방회로 전위는 Nernst 방정식에 의해 다음과 같이 주어진다.

$$EMF = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$$

여기에서 R은 기체상수, F는 Faraday 상수, T는 온도를 나타내며, P_1 은 낮은 쪽의 산소 분압, P_2 는 높은 쪽의 산소 분압이다.

그림 3.8에 YSZ를 이용한 oxygen pumping의 개념을 나타내었다. YSZ cell 양단에 인가된 V의 전위차이는 산소 이온의 이동을 유도하여 분압을

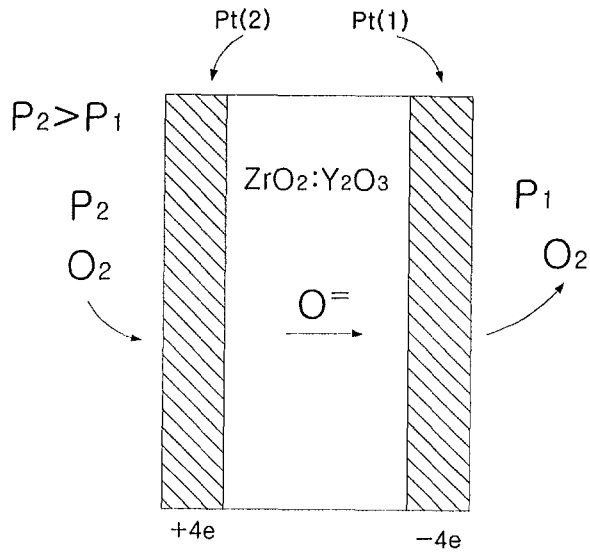


그림 3.7 산소 분압 차이에 따른 YSZ내의 이온의 이동 모습

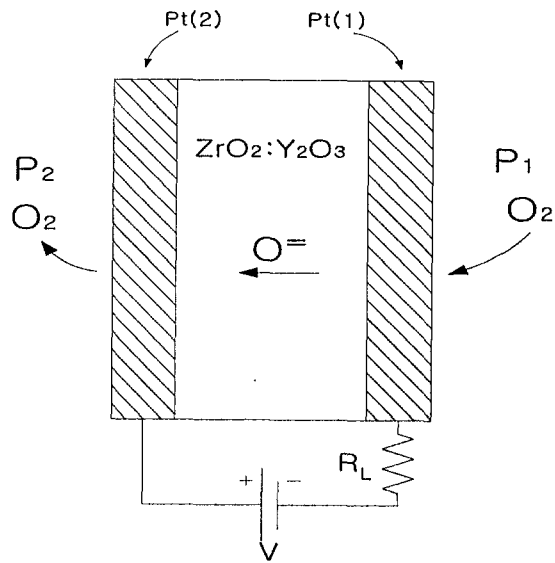


그림. 3.8 Oxygen pumping 원리

조절하게 된다. oxygen pumping에 기초를 둔 센서는 기기의 작동 측면에서 산소 확산의 중요도에 따라 두 가지로 나눌 수 있으나, 산소 분압에 대해 선형적인 응답 신호를 낸다는 점에서는 공통된 특성을 가진다.

(가) 확산 제한적 (Diffusion-limited) P_{O_2} 센서

다공성의 비활성 층으로 전극을 덮거나(그림 3.9 (a)) 전극 가까이에 한 두개의 홀이 있는 작은 공동(cavity)을 두는 방법(그림 3.9 (b))으로 산소의 확산을 막는 barrier를 설치한다. 이 때, 충분히 큰 전압을 양단에 걸어주고 흐르는 전류를 측정할 때 도달하는 한계전류는 산소 분압에 비례한다.

$$I_s = 4e\sigma_L P_{O_2}$$

여기에서 σ_L 은 그 가스 내에서의 산소의 확산 계수와 확산 barrier의 기하학적 특성에 관계된 값이다.

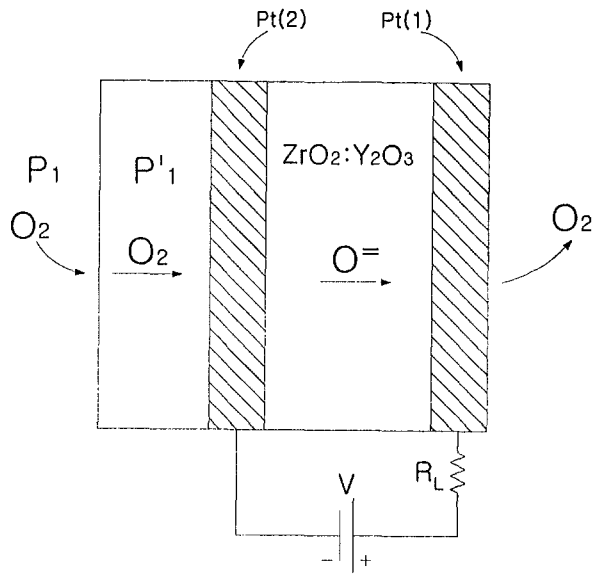
(나) 확산 비제한적 (Non-diffusion-limited) P_{O_2} 센서

산소의 확산을 제한하지 않으며, 산소가 포함된 gas를 원통형으로 둘러싸고 upstream에서는 pumping을 downstream에서는 sensing을 담당하는 구조로 되어 있다. 센서 cell에서 측정된 EMF값은 pump cell의 케환 신호가 되어 일정한 값으로 유지되도록 pumping이 이루어진다. 이 시스템에서는 gas의 유량이 중요한 운전 변수가 된다. 본 연구에서는 정적 측정에 가장 신뢰성이 높은 이 방법을 채택하였다.

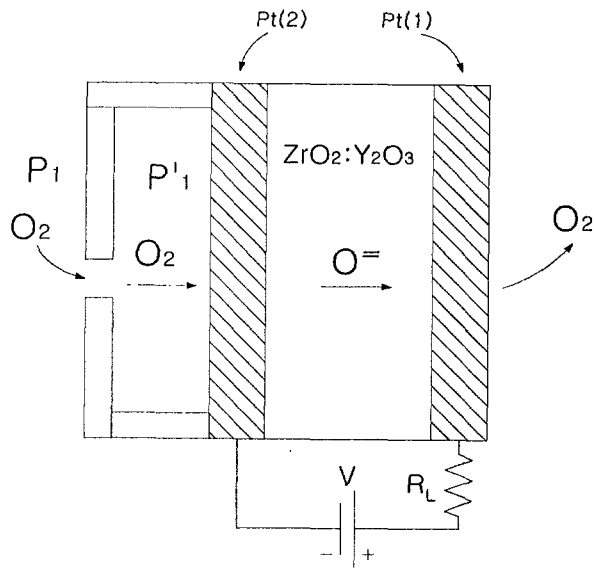
(다) 기타 P_{O_2} 측정법

고온에서 산소의 분압을 측정하는 센서로는 이 외에도 금속 산화물(ex.

TiO₂)의 저항값이 산소 분압에 대한 함수값으로 나타나는 성질을 이용한 저항 측정법 등이 있으나, 이는 분압 차이가 큰 경우에만 적용가능한 단점이 있다.



(a) 다공성 막 설치



(b) 공동(cavity) 설치법

그림 3.9 확산 제한적 센서

4. 산소 분압 조절법

cell 내의 산소 분압을 조절하기 위해 coulometric titration 방법을 적용할 수 있다. 이는 이온상태로 존재하는 미량원소의 양을 측정하는 데 이용되는 방법으로, 환원전류를 흘리며 시간에 따른 전위변화를 측정하여, 환원반응이 종결되는 시점까지 흐른 전류를 전하량으로 환산하는 과정을 거친다.

그림 3.10은 coulometric titration을 통해 얻어지는 시간에 따른 전위 변화를 예시한 것이다. Mercury pool 내에 존재하는 Cd 와 Pb ion을 환원시키기 위해 전류를 인가하며 그 전위를 변화를 살펴보면, 초기에는 IR drop의 영향으로 potential jump가 발생하고, 각 이온이 환원됨에 따라 각기 다른 전위에서 plateau가 나타나게 된다. 이때 환원된 이온의 전하량을 전류의 세기×시간으로 계산할 수 있으며, 이 값을 통해 pool내에 존재하는 이온의 양을 알아낼 수 있다.[20]

coulometric titration을 YSZ 고체 전해질 시스템에 적용하면 인가한 전류에 따라 산화/환원 반응이 일어나므로 oxygen pumping을 원하는 방향으로 수행할 수 있다. 그림 3.8와 같이 전압을 인가하게 되면 전하량을 구하기 위하여 시간에 대하여 전류를 적분하여야 하나, 전류를 흘리면 전하량을 전류×시간으로 구할 수 있기 때문에 해석이 용이하다. 한편, 전류를 인가했다가 끊은 뒤 전위값이 안정이 된 후에 측정하면 Nernst 방정식에 의해 cell 내부의 산소 분압을 계산할 수 있다.

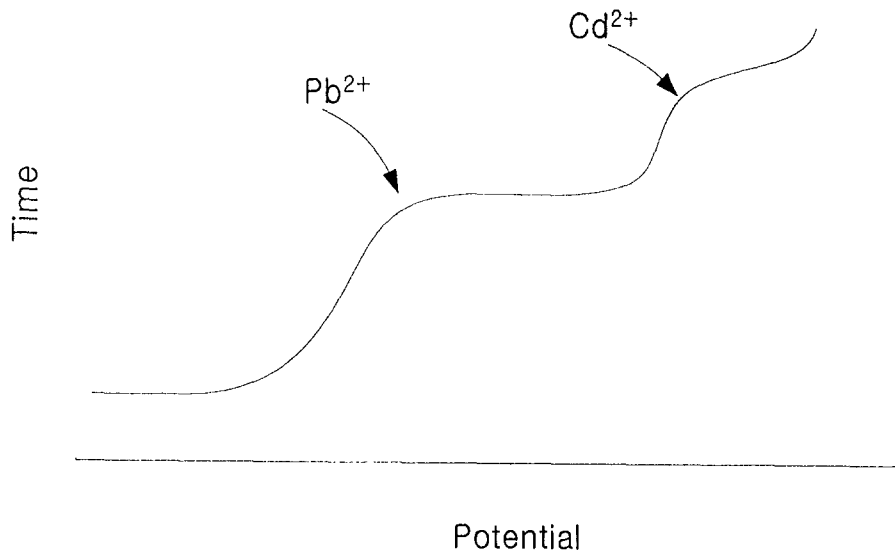


그림 3.10 Typical Coulometric Titration Curve at Mercury Pool
Electrode (1.54×10^{-5} M Pb^{2+} , 7.7×10^{-6} M Cd^{2+})

제 4 절 실험 내용

본 연구에서는 액체 Pb 내에서의 구조재료의 부식 경향을 조사하고 고체 전해질을 이용한 산소 분압의 조절과 측정방법을 확인하여 금속의 산화막 형성과의 관련성을 밝히기 위한 실험을 수행하였다.

1. 실험 재료

고체 전해질로는 $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 의 조성을 가지며, $1500^\circ C$ 에서 10시간 동안 소결하고 fully-densified 된 두께 0.7 mm, 지름 20mm의 polycrystalline zirconia를 사용하였다. Pb는 powder는 상용등급으로 Pb가 90% 이상을 차지하며, 불순물로는 0.01% Zn, 0.01% Bi, 0.1% Fe가 함유되어 있다. 구조재료 쓰이는 steel의 부식 측정을 위해 직경 $200\mu m$ 의 Ferritic Stainless-steel (60% Fe) Fe wire와 Ni-Cr(66% Ni)를 사용하였으며, 대전극으로는 99.9%의 Pt wire를 사용하였다. 20% O_2 의 air와 N_2 (0.1 ppm O_2) gas를 이용하여 산소 분압 조절 및 측정을 위한 분위기를 조성하였다.

2. 실험 장치 구성

부식 실험을 위한 cell은 내경 16mm, 외경 20mm, 깊이 12mm, 높이 14mm인 알루미나 컵(Al_2O_3)으로 제작되었다. 알루미나는 Pb의 용융온도 이상의 고온에서도 안정하고 산소를 투과시키거나 반응하지 않아 본 실험에 적합한 재료로 선정되었다. 50.6 w/o SiO_2 - 3.7 Al_2O_3 - 0.8 CaO - 5.4 Na_2O - 0.4 K_2O - 39.1 B_2O_3 의 조성을 가진 glass powder를 제조하고 용매와 결합시켜 전기로에서 $1000^\circ C$ 의 온도로 1시간 동안 녹인 후 알루미나

컵 표면에 도포하였다. glass는 상온에서 고체상태이나 600°C 이상의 고온에서 softening 되어 알루미나 컵과 상부의 YSZ 사이의 sealing 효과를 거둘 수 있도록 고안되었다.

Fe, Ni-Cr 및 Pt wire는 cell 바닥에 알루미나를 주성분으로 하는 세라믹 본드를 이용하여 부착시켜 Pb가 녹아도 부력에 의해 떠오르지 않도록 하였다. (그림 3.11).

Cell의 약 80%가량의 높이까지 Pb powder를 채운 후 컵 상부로 각각 90°의 각도를 이루도록 wire (Fe, Pt, Ni-Cr)들을 배치하였다. YSZ의 양면에 silver paste와 wire를 sintering을 통해 부착시킨 후 cell에 얹고 thermocouple wire가 들어 있는 ceramic tube로 지지하였다.(그림 3.12 및 3.13 참조).

3. 실험 방법

그림 3.16과 같이 배선작업된 cell을 질소 분위기에서 그림 3.13과 같이 봉합한 뒤, 승온을 위해 furnace(그림 3.15)에 장치하였다. 전체 시스템 구성도는 그림 3.17와 같다. 승온되는 과정동안 wire 사이의 저항을 Solatron 1286 potentiostat (그림 3.14)과 HP digital multimeter로 측정하여 cell 내의 납의 상태를 추정하였다. Solatron 1260 Frequency Response Analyser를 이용하여 YSZ의 온도에 따른 전해질 특성을 조사하였다. 납이 완전히 녹은 후 YSZ 전해질 양단에 일정 시간동안 전류를 인가하여 titration을 한 뒤, 전류를 끊은 뒤 전위가 안정화 될 때까지 기다린 후 titration을 반복하였다. PC와 계측기와의 interface는 IEEE 488.2 GPIB board를 통하여 이루어졌으며, HP VEETM program을 사용하여 data를 저장하며 동시에

monitoring 하도록 처리하였다. 전위가 안정해 진 후 YSZ 양단의 impedance와 wire 사이의 impedance를 Z60TM software를 사용하여 측정하였다.

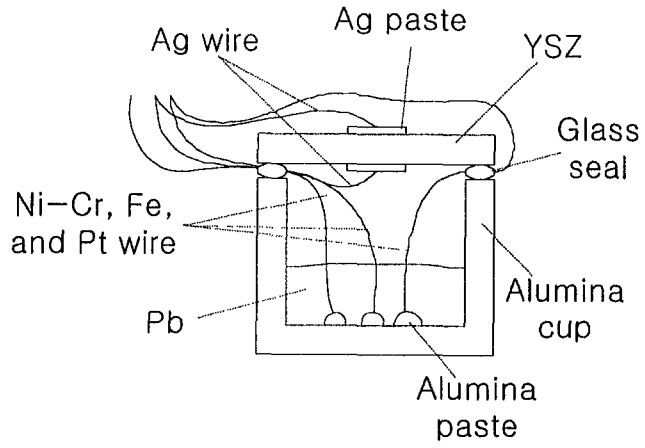


그림 3.11 Load cell 구성도

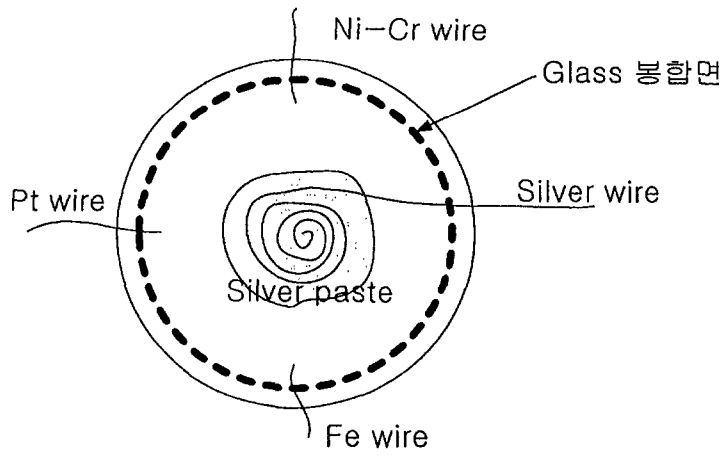


그림 3.12 YSZ 고체 전해질

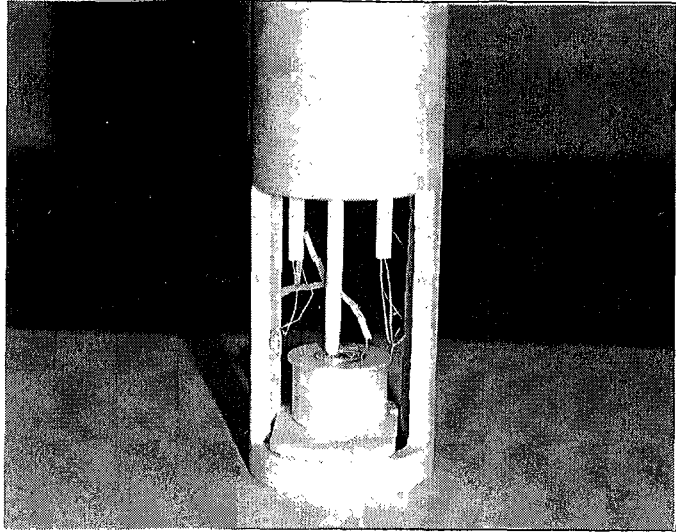


그림 3.13 Cell 봉합모습

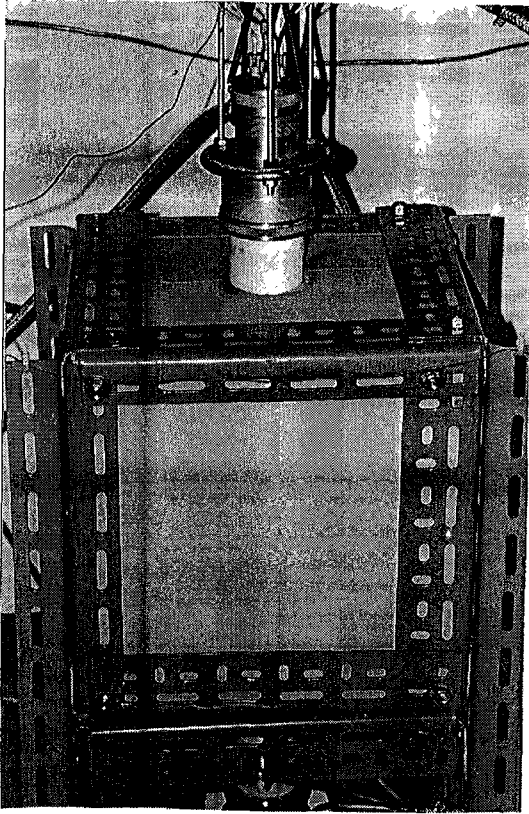


그림 3.14 Furnace 모습



그림 3.15 Data acquisition
system

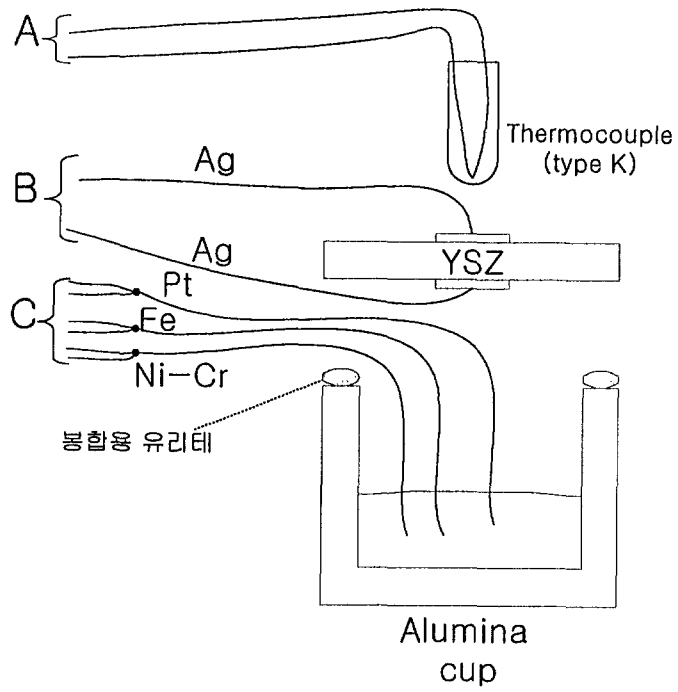


그림 3.16 전극 배선도

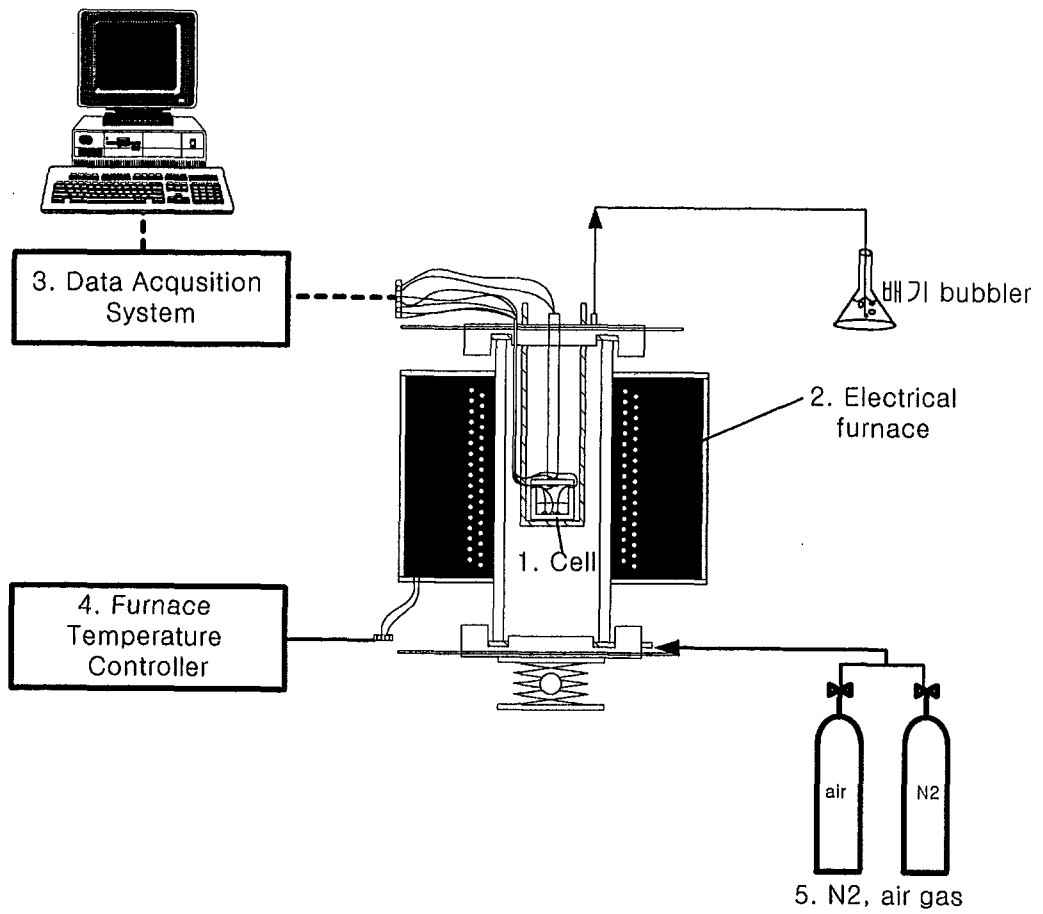


그림 3.17 실험장치 구성도

제 5 절 실험 결과

1. 구조재료 표면 산화막 평가 기술 확립

가. 산화막 평가 기술

대부분의 금속 표면에 생성된 산화막은 물질 전달과 열전달을 방해함으로써 외부로부터 금속을 보호하는 역할을 한다. 산화막의 보호 범위와 특성은 산화막의 용해도, 금속 표면에 대한 점착성, 화학 물질에 대한 침투 저항성, 전기적 저항 및 기계적 건전성에 의해 결정된다.

이러한 산화막의 보호 특성을 파악하는 방법은 크게 직류에 의한 저항 측정과 교류에 대한 임피던스 측정의 두 가지로 나눌 수 있다.

(1) 직류 저항 측정법

산화막의 저항값을 직류에 의한 전압값을 이용하여 측정하는 방법이다. 수용액 내에서 부식 거동을 알아보기 위해서는 동전위 분극방법(Potentiodynamic polarization method)이 주로 사용되는데, 느린 속도로 증가하거나 감소하는 전위를 인가하여 준평형 상태(quasi steady-state)를 조성한 뒤 흐르는 전류($nA \sim \mu A$ 범위)를 측정하면 부식에 관계하는 이온의 이동을 알 수 있기 때문에 부식 정도를 측정할 수 있다. 산화막이 금속을 보호하여 부식이 억제되는 경우 passivation region이 나타나 전위-전류 그래프에서 전위가 증가할수록 급격한 전류의 감소를 보이는데, 이를 통해 산화막의 보호성을 관찰할 수 있다. Stainless steel의 경우 황산 용액에서 그림 3.18과 같은 거동을 보이며 이를 통해 passivation region을 관찰할 수 있다. 이 방법은 넓은 범위에서의 부식 거동을 살필 수 있는 장점이 있어 많이 사용되는 방법이다. 그러나, 전위나 전류를 가함으로써 시스템의

응답을 측정하는 방법이므로 시스템의 관점에서는 평형상태로부터 큰 perturbation을 받게 되는 것이며, 이에 따라 그 응답이 왜곡되어 나타날 수 있다는 단점 또한 존재한다. 그리고, 전류나 전위의 인가로 인해 산화막이 파괴될 수 있으므로 실험 자체가 측정하고자 하는 대상에 영향을 미치는 모순도 발생한다.

한편, 분극 방법이 아닌 단순 저항 측정법으로 산화막의 저항성을 판단하고자 할 경우, 본 실험의 조건인 액체금속은 전류에 대해 도체로 작용하므로 액체금속 내의 두 금속 시편사이의 저항값은 매우 작은 값을 갖게 된다. 금속 표면에 산화막이 생성되면 산화막이 없는 경우보다 저항값이 증가하게 되어 이 값의 증감을 측정함으로써 산화막의 생성 유무와 저항성을 판별할 수 있지만, 고온의 시스템에서는 온도차에 의한 EMF 영향이 개입될 수 있고, 저항 값 외의 다른 정보를 줄 수 없어 전기 전도성이 뛰어난 산화막의 경우 그 형성을 파악하기 힘든 단점이 있다.

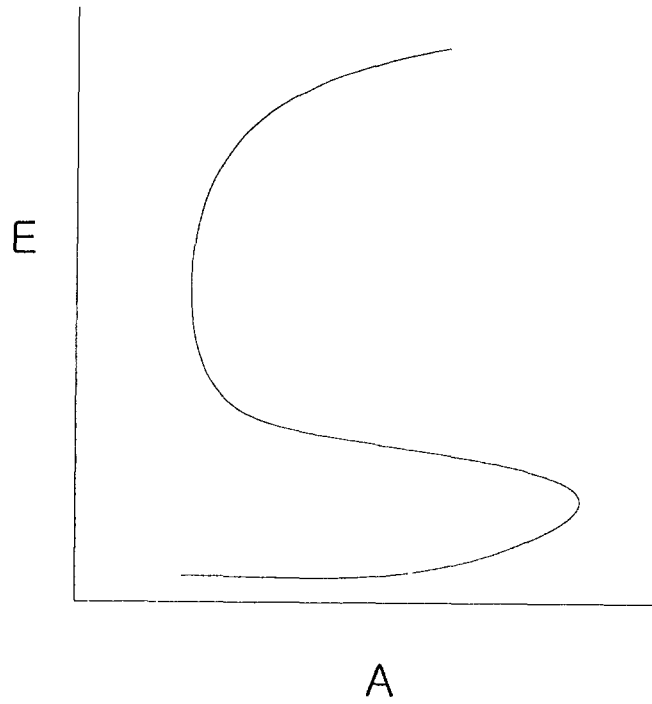


그림 3.18 황산 용액에서의 Type 304 Stainless-Steel의
분극 곡선 개형 (E : potential, A : Current)

(2) 교류 임피던스 측정법

근래에 개발된 교류 임피던스 측정법은 측정 대상의 교류 주파수에 대한 응답 특성을 저항과 capacitor의 등가 회로로 환원하여 분석하는 방법이다. 특히 수용액 내에서 금속 시편의 부식율이나 산화막 특성, 방식제 (inhibitor) 효율평가에 이용되고 있다. 이 방법을 이용하면 주파수에 대한 시스템의 응답 특성이 임피던스로 주어지는데, 등가회로로 환원된 저항값을 통해 전해질의 저항과 반응에 대한 저항을 알아 낼 수 있으며, capacitor 값을 통해 경계면의 성질을 알아 낼 수 있다.

금속과 산화막, 전해질로 이루어진 시스템의 경우 임피던스에 의해 측정된 저항값은 산화막과 전해질 사이의 전자 전달 저항성을 나타내며, capacitance 값은 산화막의 두께와 관련된 정보를 주게 된다. 그러나 측정된 임피던스를 등가 회로로 환원하기 위해 Laplace Transform 등의 방법을 적용해야 하며 RC time이 여러 주파수에 분포된 값을 가지는 경우 (distributed element) 여러 회로가 존재하여 해석이 어렵다는 단점이 있으나, 산화막에 영향을 주지 않고 경계면의 상태를 파악하는 장점이 있어 보다 정확한 결과를 얻을 수 있다고 여겨진다.

(3) 임피던스를 통한 산화막 평가 기술의 적용 예

그림 3.19는 수용액 내에서 전위를 인가하여 산화 피막을 형성한 뒤 측정된 구리 시편의 임피던스를 나타낸 것이다. 인가한 전위별로 약간의 차이는 있지만, 낮은 주파수에서 나타나는 직선 모양은 산화막내의 이온의 확산 성향을 보여주는 것이며, 높은 주파수에서 나타나는 반원모양을 해석하여 전자 전달 저항과 double layer의 capacitance를 구할 수 있다. 이 성

향을 가장 잘 나타내는 등가회로는 그림 3.20과 같이 구성되었으며, 이 등가회로의 simulation을 통해 얻어진 값은 그림 3.21와 3.22에 실선으로 표시하여 마름모로 표시한 실측값과 비교하여 동일한 거동을 보임을 확인하였다. 전자 전달 저항값은 10^4 order로 산화막의 부식 저항성을 알아볼 수 있었으며, 낮은 주파수대의 임피던스 값을 통하여 구리 산화막 내에서 산소 이온 vacancy의 확산 계수를 구한 결과 2×10^{-17} cm²/sec 로, 이 값은 알루미늄 산화막($7 \sim 9 \times 10^{-17}$ cm²/sec)과 니켈 산화막(1.5×10^{-19} cm²/sec)에서의 산소 이온 vacancy의 확산 계수와 비교할 때, 타당성이 있다고 보았다.

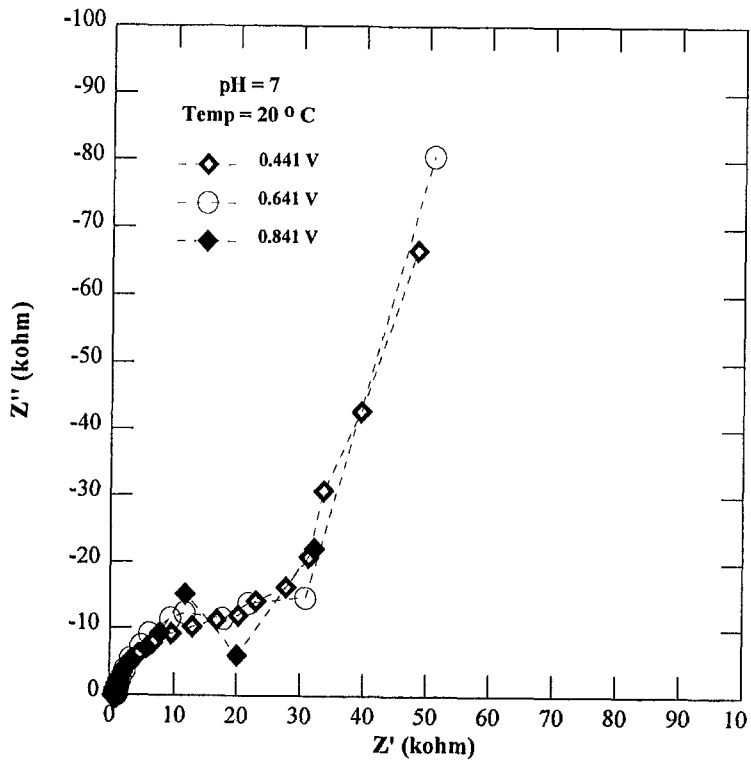


그림 3.19 pH 7, 20°C borate 수용액 내에서 구리전극의 complex impedance plane plots.

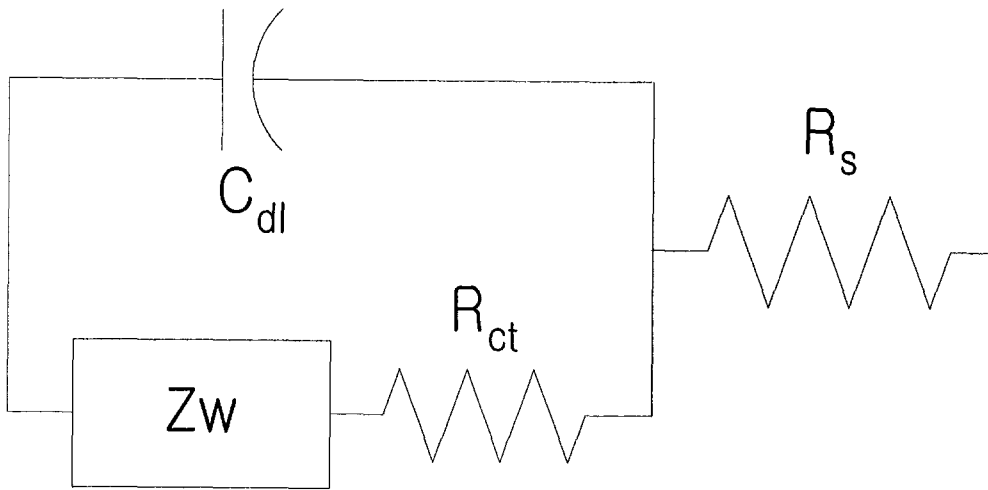


그림 3.20 구리 산화막의 등가 회로

(Z_w : Warburg impedance, C_{dl} : Double layer capacitance,
 R_{ct} : Charge transfer resistance, R_s : Solution resistance)

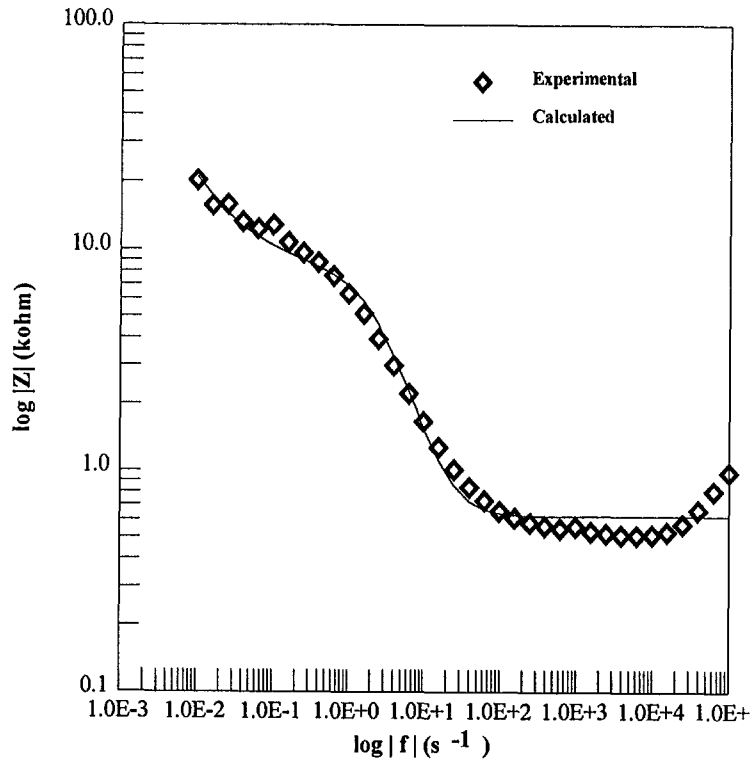


그림 3.21 구리 산화막의 임피던스와 주파수의 관계

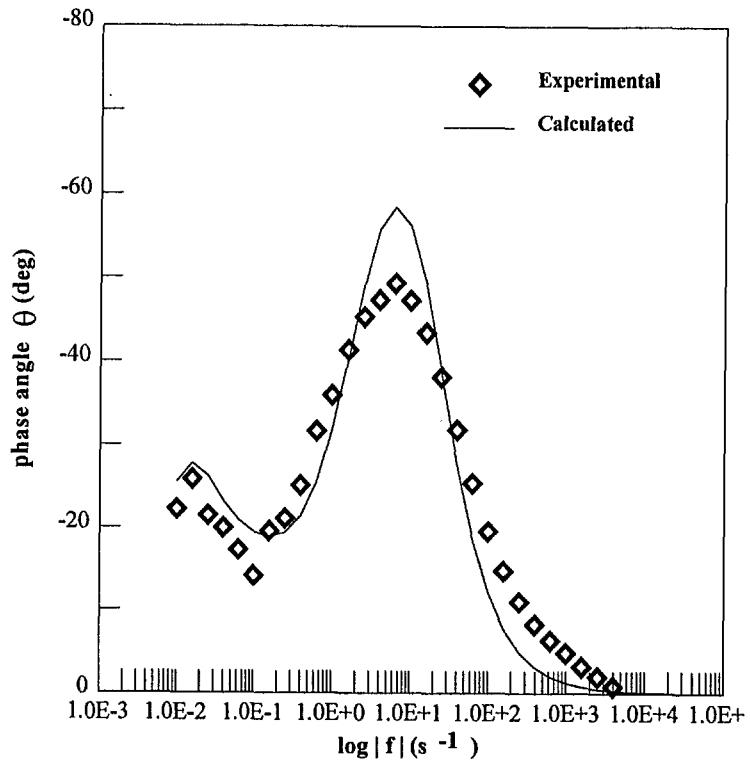


그림 3.22 Phase와 주파수의 관계

2. 산소 분압 조절 및 측정

그림 3.23은 570°C 질소 분위기 하에서 수행한 titration(# 1) curve를 나타내었고, 그림 3.24는 titration (#1) 후에 전위가 안정되기까지 측정한 전위 vs. 시간의 그래프이다. 0.2 mA 의 전류를 600초 동안 인가하였는데(그림 3.23), 예측한 바와 같이 전류의 인가와 동시에 IR drop에 의한 potential jump가 일어났다. 이후 인가된 전류는 cell 내의 산소 이온의 환원에 소모되어 전위값이 더 이상 상승하지 않고 plateau를 나타내었다. 이렇게 일정 시간 동안 cell 내의 산소를 바깥쪽으로 pumping한 뒤 전류를 끊고 전위가 안정해진 다음 그 값을 Nernst equation에 대입하여 cell 내의 산소 분압을 계산하였다. 이때 기준으로 사용된 질소내의 산소 분압은 0.1 ppm 이었다. 계산 결과를 그림 3.30에 금속과 금속 산화물 간의 평형을 이루는 산소 분압과 비교한 결과, cell 내의 산소 분압은 Fe-Fe oxide의 평형 분압과 일치하며 이를 통해 cell 내부에는 Fe와 Ni-Cr wire가 산화된 상태로 존재한다는 것을 추정할 수 있었다. 분위기를 질소에서 공기로 바꾸는 과정에서 leak가 생겨 산소의 유입이 있었는데, 이를 그림 3.25에서 확인할 수 있다. 즉, leak로 인해 cell 내부와 외부의 potential 차이가 감소하였고, pumping 속도 보다 leak에 의한 유입이 더 커서 pumping이 불가능했다. 그러나, 이후에 온도를 올리고 YSZ에 가해지는 ceramic tube에 의한 지지력을 조정하여 leak 문제를 해결하였다. 그림 3.26~3.29에 질소와 산소 분위기에서 수행된 titration 전류와 전위의 전체 profile을 나타내었다. 이후, 700°C, 공기 분위기에서 수행된 titration(#8)과 그 후에 도달한 평형 전위를 통해 cell 내의 평형 상태를 조사한 결과, 그림 3.30에 나타낸 바와 같이 첫 번째 Plateau는 Cr oxide의 평형 산소 분압과, final Plateau

는 Pb-PbO line과 근접해 있다는 것을 알 수 있었다. 산소 유입으로 인해 cell 내의 potential이 증가하여 Pb-PbO가 형성되었으며, Cr 등 다른 구조재에도 역시 산화막이 형성되었으리라 판단된다.

이처럼, coulometric titration을 통하여 cell 내의 산소 분압을 조절하였으며, potential 측정을 통하여 cell 내의 금속과 금속 산화물의 평형 상태를 알 수 있었다.

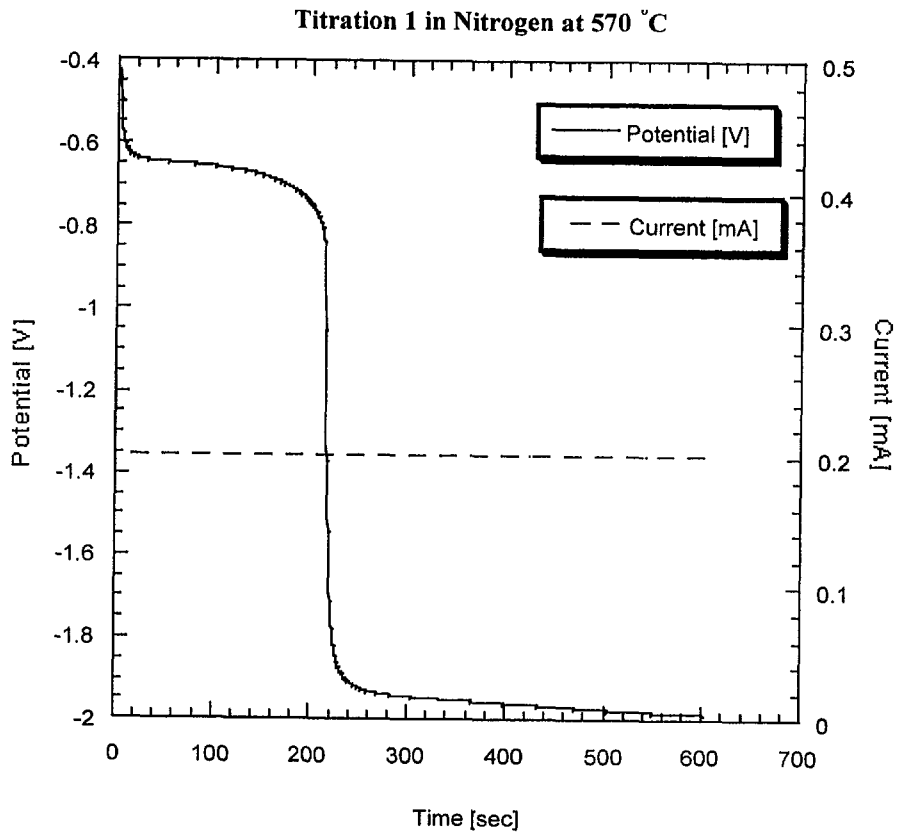


그림 3.23 Titration curve

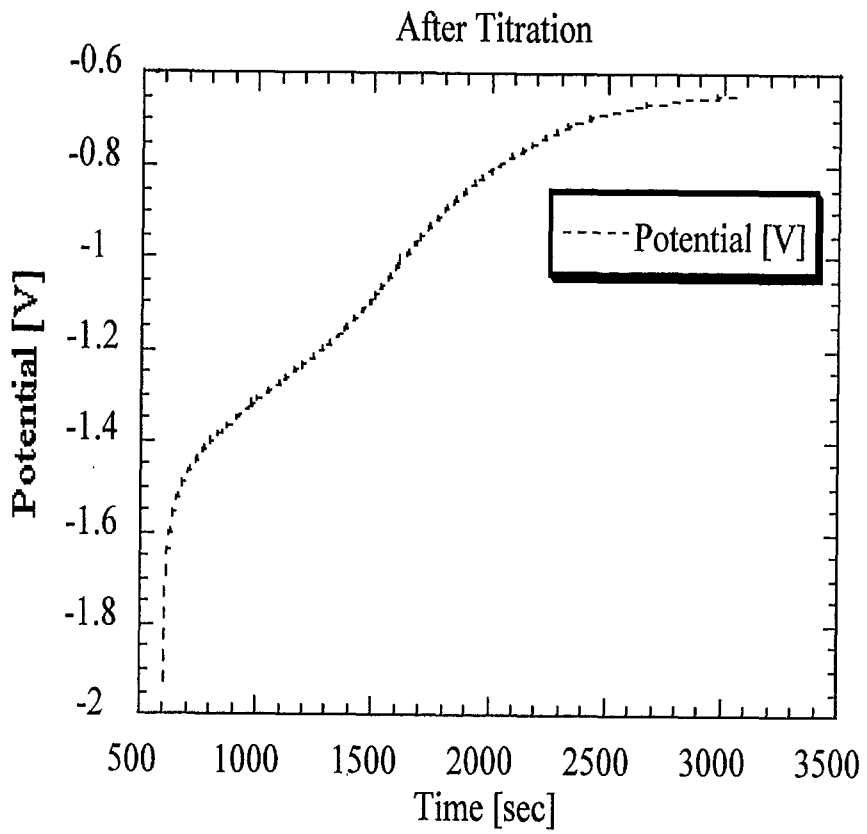


그림 3.24 Titration 후(그림 3.23)의 전위의 시간에 따른 변화

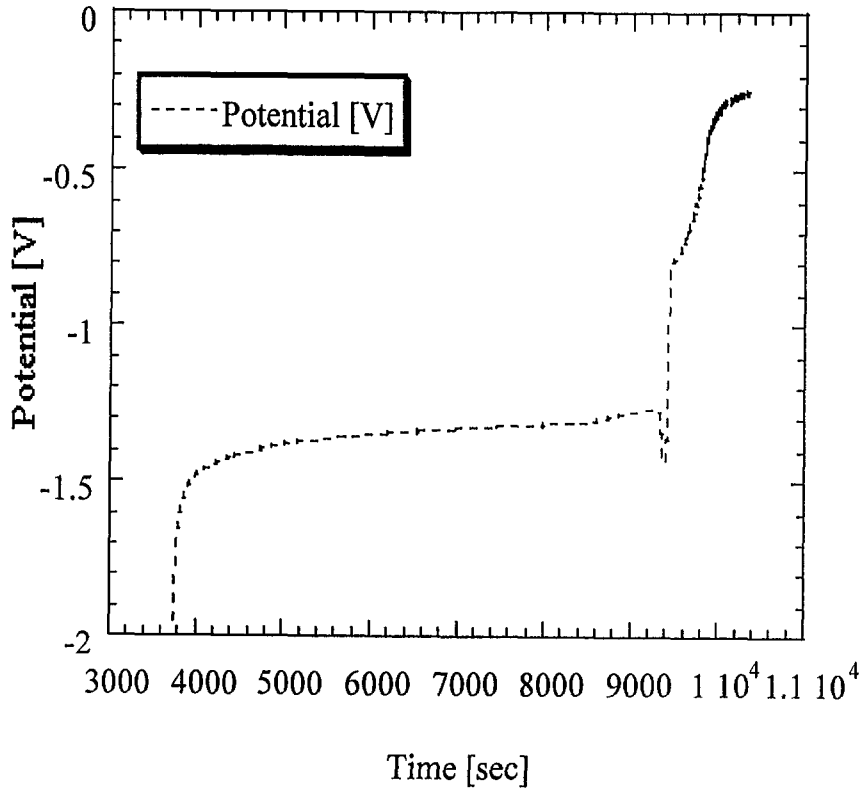


그림 3.25 Leak에 의한 전위 변화

㉟ 3.5 Titration Experiment Summary

Titration Number	Time (sec)	Description
1	0~600	N ₂ , 570°C, 0.2 mA
2	3083~3155	N ₂ , 570°C, 0.2 mA
3	3158~3756	N ₂ →O ₂ , 570°C, 0.2 mA
4	10351~10496	O ₂ , 570°C, 0.2 mA
5	10922~11264	O ₂ , 570°C, 0.4 mA
6	11267~12460	O ₂ , 570°C→730°C, 0.4 mA
7	12470~13495	O ₂ , 730°C→720°C, 0.4 mA
8	14874~18347	O ₂ , 690°C, 0.4 mA

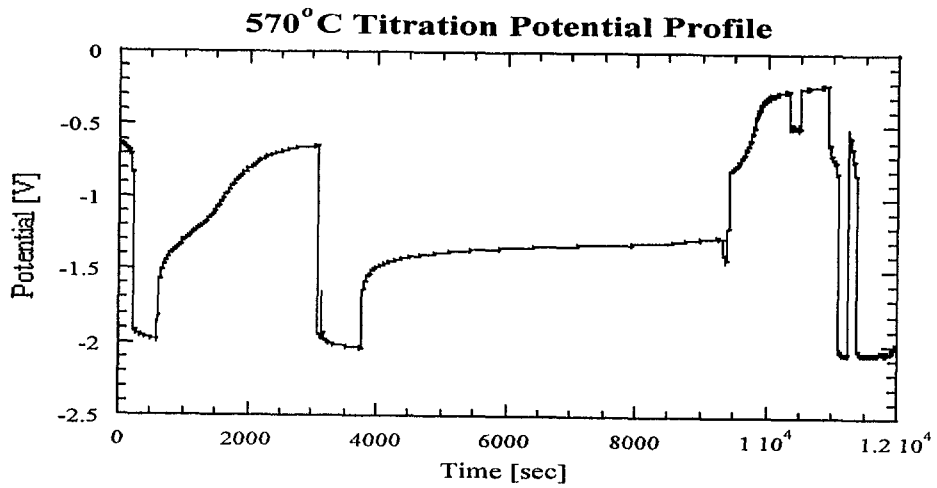


그림 3.26 570°C에서 측정된 전압 vs. 시간 그래프 (titration 1~5)

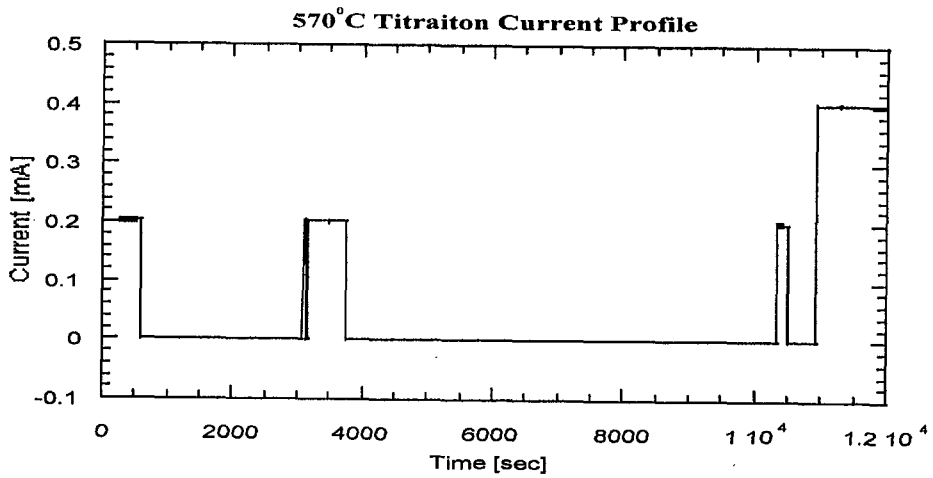


그림 3.27 570°C에서 측정된 전류 vs. 시간 그래프 (titration 1~5)

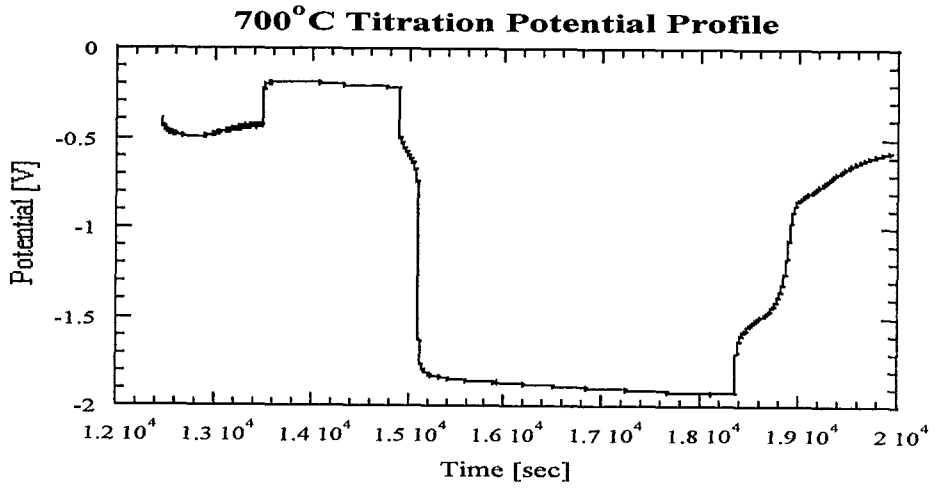


그림 3.28 700°C에서 측정된 전압 vs. 시간 그래프 (titration 6~8)

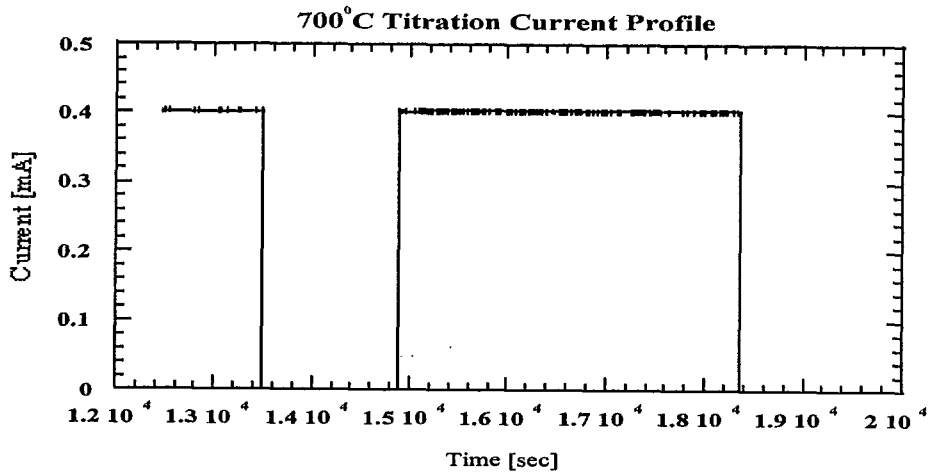


그림 3.29 700°C에서 측정된 전류 vs. 시간 그래프 (titration 6~8)

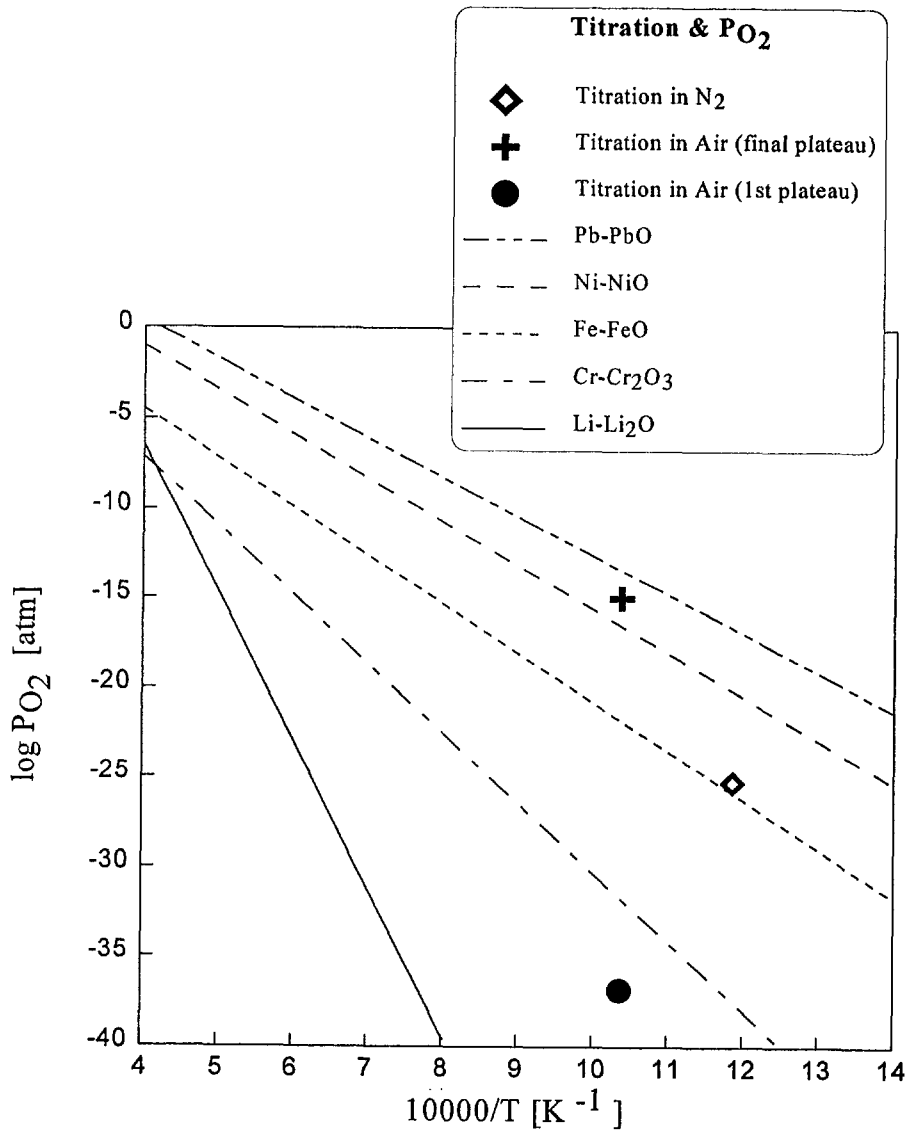


그림 3.30 Titration 결과 얻어진 cell내의 산소 분압과
평형 산소 분압과의 비교

3. YSZ 고체 전해질 특성

그림 3.31는 570°C에서 YSZ의 임피던스 값을 도시한 것이다. 낮은 주파수 영역에서 임피던스 plot은 두 개의 각기 다른 반지름을 가진 반원이 겹쳐진 모양이 나타나고, 높은 주파수 영역에 tail이 나타나 전체적으로는 그림 3.32와 같이 세 종류의 RC time constant를 갖는데, 이는 각각 YSZ 고체 전해질의 bulk와 grain boundary(GB), electrode에서 이온의 확산 속도가 각각 다른 값을 갖기 때문이다. 고온(700°C)에서의 실험결과(그림3.33)는 낮은 주파수 영역에서는 하나의 반원만 나타내는데, 이는 온도 상승으로 인해 bulk와 grain boundary에서 확산 속도의 차이가 없어져서 하나의 RC time constant 만 가지기 때문이다. 그러나, 높은 주파수 영역에서는 여전히 tail이 존재하여 RC circuit이 더 존재한다는 것을 추정할 수 있다. 이는 electrode 내의 확산에 의해 나타나는 것으로 MHz 이상의 주파수 영역에서 관찰된다고 알려져 있다. 본 실험에서는 100kHz에서 1mHz까지의 주파수를 사용하였다.

높은 온도에서의 YSZ의 전체적인 저항값이 작게 나타났으며, 이는 표 3.6에서 볼 수 있는 바와 같이 온도의 상승에 따라 산소 이온의 확산 속도가 증가하기 때문이다. 이로 인해 고온에서 전해질의 특성이 향상된다.

표3.6 YSZ(8% Y₂O₃)의 온도에 따른 산소 이온 확산계수

D(cm ² s ⁻¹)			
375°C	400°C	450°C	500°C
3.61 × 10 ⁻⁷	7.33 × 10 ⁻⁷	1.35 × 10 ⁻⁶	2.30 × 10 ⁻⁶

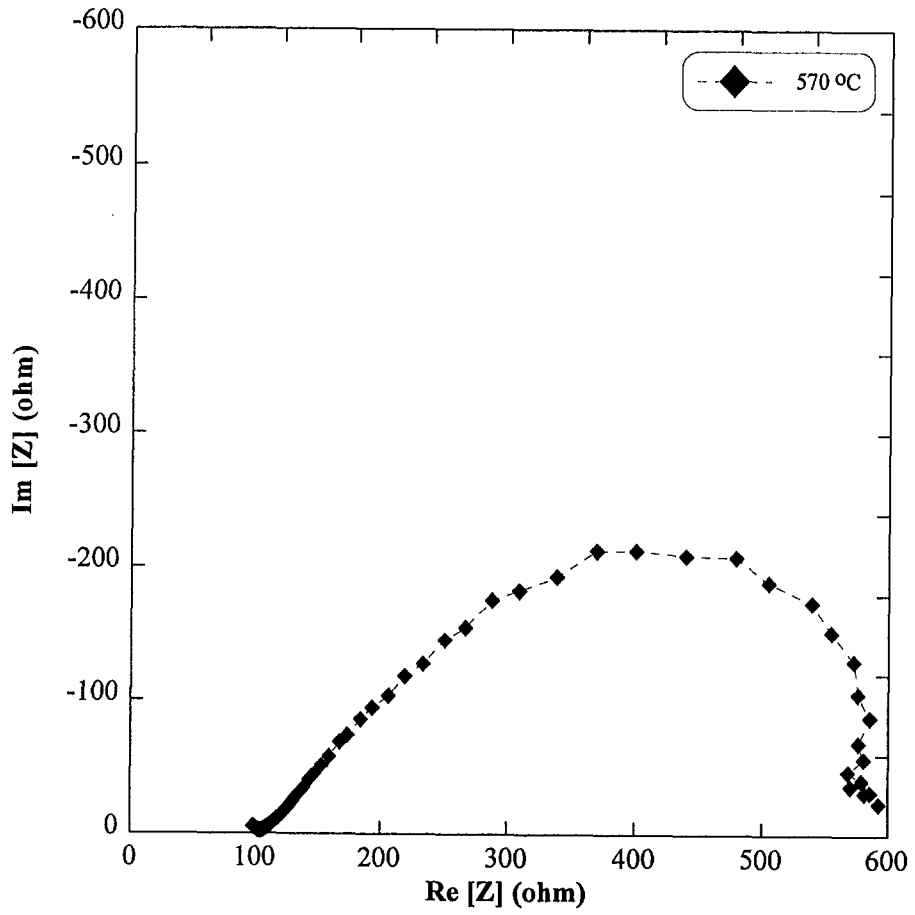


그림 3.31 570 °C에서 YSZ의 complex impedance

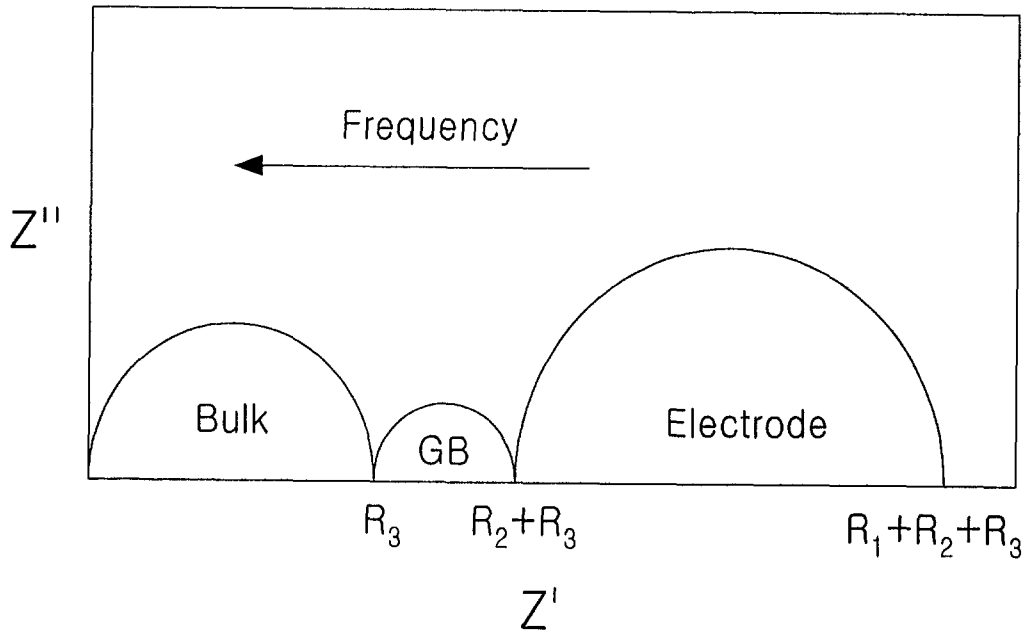
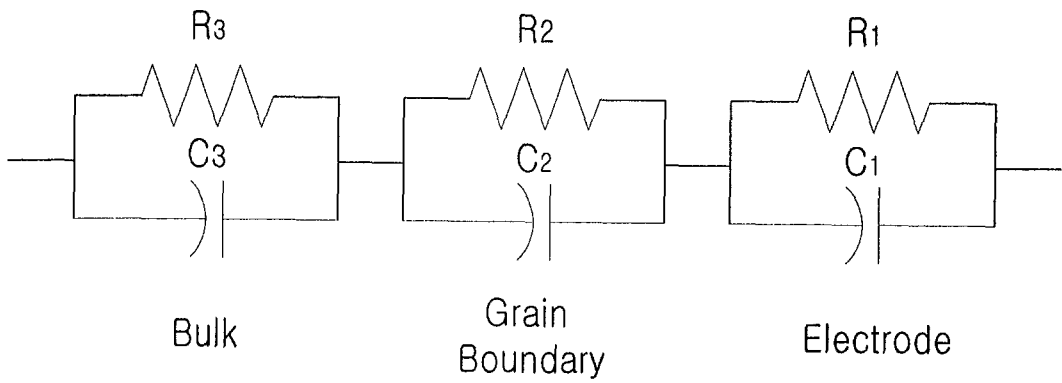


그림 3.32 YSZ의 주파수 응답 특성과 등가 회로

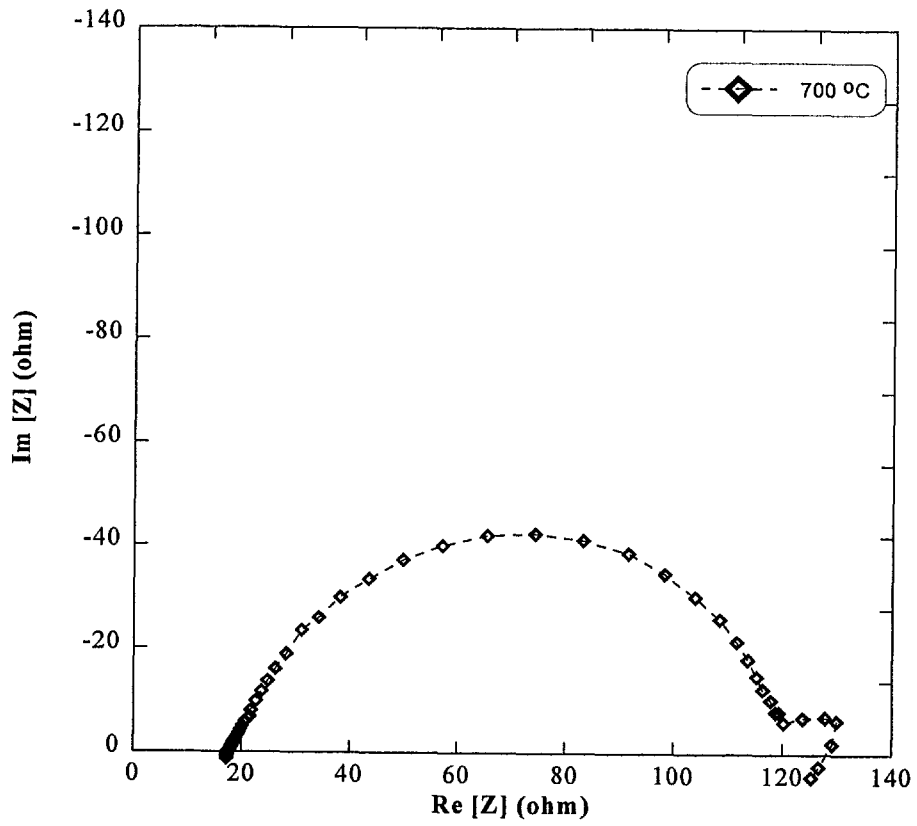


그림 3.33 700 °C에서 YSZ의 complex impedance

4. 표면 산화막 측정 결과

그림 3.34는 산소 분위기에서 titration(#8) 후의 Ni wire와 Fe wire 사이의 임피던스 측정 결과를 나타낸다. 주파수에 대한 임피던스의 크기로 나타낸 그림에서 직선으로 나타난 부분은 산화막의 저항성분을 의미하며, 기울기가 존재하는 것으로 보아 액체 납과 금속선 사이에 산화막이 생겨 capacitance 성분이 나타났음을 알 수 있다. oxide의 dielectric constant를 알면 산화막 두께를 구할 수 있으나, 용융 납 내에서의 property가 잘 알려져 있지 않은 관계로 여기에서는 구하지 않았다. 산소 분압 그래프에서 추측한 바와 같이 cell 내부는 납이 산화되는 높은 산소 분압 상태에 있기 때문에 Ni-Cr wire와 Fe wire 또한 산화된 상태로 존재한다는 것을 임피던스 측정으로 확인 할 수 있었다.

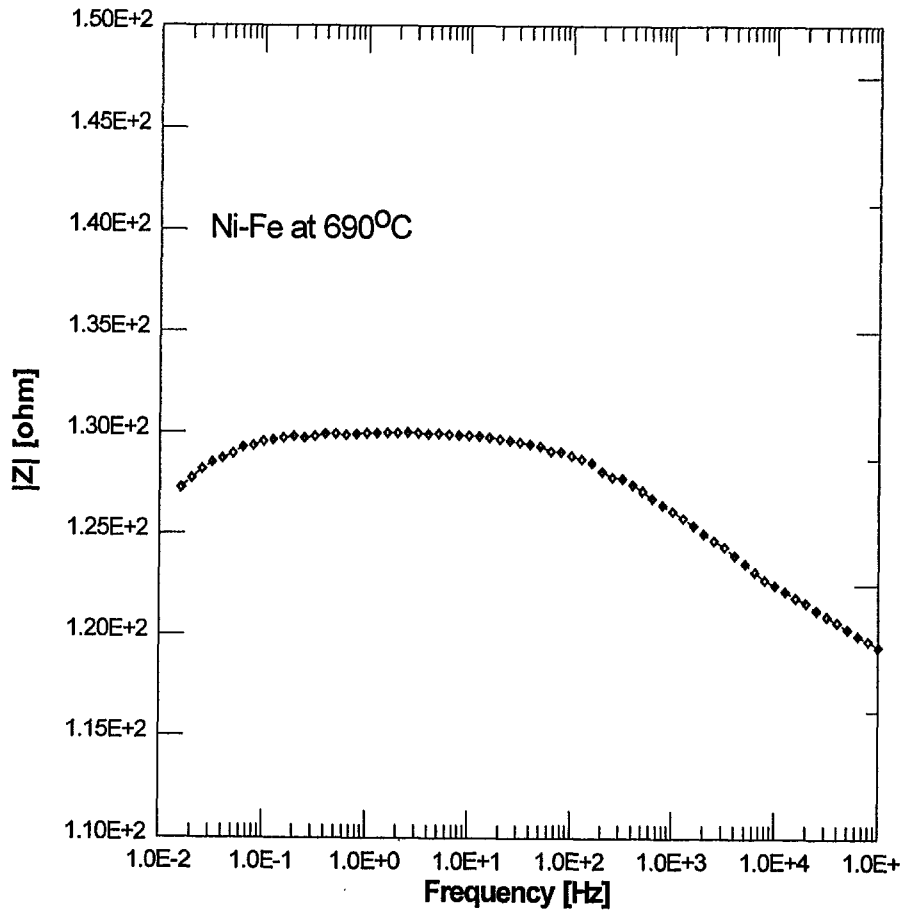


그림 3.34 Fe와 Ni-Cr wire 사이의 임피던스, 690°C, titration 8
후에 측정

제 6 절 종합 토론 및 결론

1. 종합 토론

Russia의 Pb-Bi로 생각되는 원자력잠수함의 성공적 개발 및 상용로 적용 계획에 힘입어 미래형 원자력계통에는 비활성 액체금속이 냉각재로 채택될 전망이 높다. 그러나 Russia는 이 기술의 공개를 늦추고 있을 뿐 아니라, 현재까지 실험적 문제 해결에 주력하여 체계적 개발을 위한 기반이 취약한 실정을 감안하여 미국을 비롯한 서방 세계에서도 독립적 연구를 착수하였다. 이제까지 발표된 Russia의 자료를 근거로 판단할 때, Pb-Bi계의 주요 문제는 구조재료의 부식으로, 특히 높은 용해도에 의한 구조재 성분의 선별적 용출 및 균열, 온도 구배에 따른 물질 전달 및 유로 막힘, 그리고 불순물의 영향을 들고 있다.

본 연구에서는 녹는점이 낮아 원자력 냉각재로 고려될 수 있는 액체금속들에 대한 기초적 물성을 조사하고 multi-component경우의 물성을 평가할 수 있는 전산모형의 확보를 통하여, 체계적인 비활성 액체금속의 평가를 위한 기반을 구축하였다. 중성자 흡수 단면적, 끓는점, 물과의 반응열 및 산소와의 반응 경향 등의 일차적인 물성을 토대로 비교 분석한 결과, Pb-Bi합금이 가장 이상적인 제조조건을 갖추고 있음을 확인하였다. 그러나 향후 복잡한 multi-component 합금에 대한 체계적인 평가 방법을 이용하여 최적의 비활성 냉각재를 설계 및 개발할 가능성이 높다고 판단된다.

Pb-Bi계 비활성 액체금속의 부식문제 해결을 위하여 극저압의 산소 분압을 일정범위 내로 유지하는 것이 필요하다. 400 및 600℃의 경우, 산소 분압은 각각 10^{-17} ~ 10^{-19} 기압의 범위와 10^{-14} ~ 10^{-16} 기압의 범위내에서 유지되어야 한다. 따라서 산소 분압을 측정하고 조절하는 기술이 우선적 중요성

을 갖는다. 본 연구에서 고온에서 산소에 대한 선별적 투과막인 Yttria-stabilized Zirconia (YSZ)를 이용하여 전기화학적으로 산소를 pumping하고 분압을 10^{-30} 기압까지 측정하는데 성공하였다. 이로써 구조재료의 부식 및 유로 침전 현상에서 산소의 영향을 연구하는 기반을 구축하였다. YSZ를 사용하여 산소를 pumping 하는 온도를 통상 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상으로 간주하였으나 본 연구에서는 silver 촉매를 이용하여 $570\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 낮은 온도에서도 효과적인 작동을 확인하였다. AC Impedance 방법으로 YSZ의 전기화학적 특성을 이론적 경향과 일치하게 측정할 수 있었다.

구조재료의 용해를 억제하는 산화막의 형성을 AC Impedance 방법으로 관측하는데 성공하였다. 산화 피막의 형성은 저항성분 및 capacitance 성분을 함께 보여서 저항이 주파수의 증가에 따라 체계적으로 감소하는 이론적 특성을 보여주었다. 실험의 종료 후 시료의 현미경 관찰에서 산화막 형성을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 AC Impedance방법의 적용을 약 2년 먼저 착수한 미국의 Los Alamos National Laboratory 보다 앞서 성공한 것일 뿐 아니라, 전기화학 기법의 새로운 시도로서 학술적 가치가 높다고 판단된다. 또한 앞으로 산화막 형성 연구 및 재료 개발에 긴요한 기술로 활용될 것이다.

2. 결론

- 비활성 액체금속 중에서 Russia가 Pb-Bi합금을 선정 한 것은 산화피막을 이용한 구조재료의 보호와 녹는점의 강하를 위한 것임을 파악하였다.
- Yttria-stabilized Zirconia를 이용한 전기화학적 방법으로 산소 분압 조절 및 측정을 10^{-30} atm까지 성공하였다. 이는 비활성 액체금속내의

구조재 부식연구에 충분한 수준이다. Silver 촉매의 사용으로 산소 분압 측정 가능 온도를 570 °C까지 낮출 수 있었으며, 향후 원자로의 운전 범위의 하한에 해당하는 더욱 낮은 온도(약 400 °C)의 달성이 기대된다.

비활성 액체금속에서 구조재료의 산화막 형성 상태를 측정할 수 있는 AC Impedance 방법을 개발하여 향후 방식 연구의 새로운 기틀을 마련하였다.

제 4 장 연구 개발 목표 달성도 및 대외 기여도

본 연구의 양대 목표인 1) 액체금속의 물성 자료 기반확립 및 2) 물리화학적 실험기술 확립은 각각 100% 달성되었다. 액체금속의 물성 자료 기반확립 부문에서 열역학적 database로서 앞으로 multi-component 액체금속의 물성 평가에 사용 될 수 있는 Thermo-Calc를 사용할 수 있는 체제를 확보하였으며, 용존산소 및 산화반응 에너지 등의 일차적 열역학적 물성을 비교 검토하여 구 소련이 Pb-Bi합금을 냉각제로 선정된 근거를 확인하고 기반 구축 목표를 달성하였다.

물리화학적 실험기술 확립 부문에서는 Yittria-stabilized Zirconia(YSZ)를 사용한 산소 센서 및 산소 펌프의 제작 및 검증은 비교적 단기간에 성공적으로 수행되었다는 점에서 이 분야의 전문가로부터 높이 평가받고 있다. 특히 본 연구에서 수행된 AC Impedance 측정은 액체금속중의 구조재 표면 산화막 형성의 확인에 적용한 첫 성공 사례이다. 미국 Los Alamos National Laboratory에서도 ATW 표적연구를 위해 이 방법을 개발중이나 아직 미완성 상태에 머물러 있다. 따라서 본 연구의 결과는 전기화학분야에서 학술적 가치가 높을 뿐아니라, 앞으로 액체금속중의 구조재 부동태 산화막 및 부식 억제제(inhibitor)의 실용적 개발에서 가장 필요한 기술중의 하나로 자리잡을 것으로 전망된다.

제 5 장 연구 개발 결과의 활용 계획

현재 Russia는 Pb-Bi계 비활성 액체금속 냉각재 기술을 토대로 특허권을 출원하며, 서방세계로의 기술 이전을 조절하고 있다. 그 예로서, ISTC 기금의 주관 기관인 미국의 Los Alamos National Laboratory에 대해서도 기술의 이전을 억제하며 장치 수출의 형식으로 수백만 불의 대가를 받고 있다. ANL의 IFR의 경우에서 볼 때, 미국은 미래형 원자력 개발에 관련된 주요 기술에 대해 보호장벽을 강화할 것이 예상된다. 이러한 추세속에서, 앞으로 고속로 및 소멸처리로의 개발에 비활성 액체금속의 중요성이 부각될 전망이므로 자체 연구를 통한 기술의 효과적인 조기 확보가 권장된다.

본 연구에서 비활성 액체금속에서 구조재 방식연구를 위한 특성 측정 기법을 정적환경에서 국제적 수준으로 확립하였다. 순수 금속의 경우에서 Pb-Bi합금인 냉각재에 대해 연구를 지속하여 학술적이고 체계적 기반을 수립할 수 있다. 특히 부식현상은 온도차를 갖는 유동장에서 크게 달라지므로 향후 동적 부식 장치를 이용한 연구를 수행하고 이를 활용할 필요가 있다. 소형 순환 loop를 구성하고 온도차이에 따른 산소 분압 및 재료 용해도를 측정하고, 부식생성물 및 용해성분의 이동 및 침전 특성을 이해하기 위한 기반연구를 수행한다. 이를 토대로 물성 및 부식 특성 평가 체제를 확립하여, 첨단 비활성 액체금속 냉각재의 적용 타당성 분석, 설계 및 개발을 추진하고자 한다.

제 6 장 참고 문헌

1. B.F. Gromov, V.I. Subbotin and G.I. Toshinskii, "Use of Melts of Lead-Bismuth Eutectic and Lead as Nuclear-Power-Plant Coolants", *Atomnaya Energiya*, Vol. 73, No. 1, pp. 19-24, July, 1992.
2. J. R. Weeks, "Lead, Bismuth, Tin and Their Alloys as Nuclear Coolants", *Nuclear Engineering and Design*, Vol. 15, pp 363-372, 1971.
3. F. De Schutter, Ja. Dekeyser, J. Luyten and H. Tas, "Electrochemical Sensors for Oxygen and Lithium Detection in Pb-17Li", *Fusion Engineering and Design*", Vol. 14, pp. 241-248, 1991.
4. B. A. Wilkinson, D. A. Hammon and G. R. Edwards, "An Examination of Methods for Analysis of Liquid Metal Corrosion", *Journal of Materials for Energy Systems*, Vol. 8, No. 3, pp. 243-245, 1986.
5. M. G. Nicholas and C. F. Old, "Review - Liquid Metal Embrittlement", *Journal of Materials Science*, Vol. 14, pp. 1-18, 1979.
6. O. K. Chopra et al., "Liquid Metal Corrosion", *Fusion Technology*, Vol. 8, pp. 1956-1969, 1985.
7. P. F. Tortorelli and O. K. Chopra, "Corrosion and Compatibility Considerations of Liquid Metals for Fusion Reactor Applications", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 103, pp. 621-632, 1981.
8. M. Broc, J. Sannier, and G. Santarini, "Experimental Studies on the

- Use of Liquid Lead in a Molten Salt Nuclear Reactor", Nuclear Technology, Vol. 63, pp. 197-208, 1983.
9. J. Sannier et al., " Corrosion of Austenitic and Martensitic Stainless Steels in Flowing Pb17Li Alloy", Fusion Engineering and Design, Vol. 14, pp. 299-307, 1991.
 10. K. Natesan, "Influence of Nonmetallic Elements on the Compatibility of Structural Materials with Liquid Alkali Metals", Journal of Nuclear Materials, Vol. 115, pp. 251-262, 1983.
 11. D. L. Smith and K. Natesan, "Influence of Nonmetallic Impurity on the Compatibility of Liquid Lithium with Potential CTR Containment Materials", Nuclear Technology, Vol. 22, pp. 392-404, 1973.
 12. T. Sample et al., "Selective Surface Preoxidation to Inhibit the Corrosion of ANSI Type 316L Stainless Steel by Liquid Pb-17Li", Journal of Nuclear Materials, Vol. 191-194, pp. 979-983, 1992.
 13. R. G. Taylor and R. Thompson, "Testing and Performance of Electrolytic Oxygen Meters for Use in Liquid Sodium", Journal of Nuclear Materials, Vol. 115, pp. 25-38, 1983.
 14. L. M. Logothetis and R. E. Hetrick, " High-temperature Oxygen Sensors Based on Electrochemical Oxygen Pumping", American Chemical Society, pp.136-154, 1986.
 15. D. Risold et al., " The Bismuth-Oxygen System", Journal of Phase Equilibria, Vol. 16, No. 3, pp. 223-234, 1995.

16. N. A. Goken, "Statistical Thermodynamics of Alloys", Plenum Press, New York, pp. 255-276, 1986.
17. J. R. Weeks and C. J. Klamut, "Liquid Metal Corrosion Mechanisms", International Atomic Energy Agency, pp. 105-132, 1962.
18. P. W. Atkins, "Physical Chemistry", Oxford University Press, 5th edition, 1994.
19. R. J. D. Tilley, "Defect Crystal Chemistry", Blackie & Sons, New York, 1987.
20. A. J. Bard, "Electrochemical Methods", John Wiley & Sons, New York, 1980.

부록 (A) Solubility of Metals

In order to obtain the solubility of a solid metal in a pure liquid metal the Miedema model can be used.

-Solubility from free energy

The solubility of a transition metal A1 in a melt of a pure low-melting metal A2 can be evaluated using following equation:

$$\ln s = (\Delta S^{s \rightarrow l} + S^m) / R - (\Delta H^{s \rightarrow l} + H^m) / RT,$$

where $\Delta S^{s \rightarrow l}$ is the difference between the molar entropies of the solid and liquid phases of pure A1; $\Delta H^{s \rightarrow l}$ is the difference between the molar enthalpies of the solid and liquid phases of pure A1; S^m and H^m are the molar entropy and enthalpy of mixing for infinitely dilute solution of A1 in A2 solvent; s is the solubility of A1 in liquid A2; R is universal gas constant; and T is the absolute temperature.

-Enthalpies of mixing from Miedema model

The enthalpies of mixing for different binary systems may be obtained using the Miedema empirical correlations.

Principle

1. When two metals A1 and A2 form a mechanical mixture of atoms, the shapes of cells have no effect on the energies of atoms so long as their cell volumes remain the same in pure and mixed states. But at the boundaries a discontinuity in the electron density n_{ws} exists because the electron density for A1 and A2 are different. This discontinuity is smoothed out upon alloy formation when the cells for one expand at the expense of those for another. Miedema et al. assume that the resulting change in the density of electrons at the boundary of the cell, Δn_{ws} , contributes a positive term $q(\Delta n_{ws}^{1/3})^2$ to ΔH where q is empirical constant. (the values of n_{ws} are in electrons per atomic unit cube equal to 0.529 \AA^3)

2. The second effect is due to the electronegativity of elements, i.e., the potential of electrons in metals, ϕ . The more electronegative elements tend to attract the electrons from the less electronegative elements upon alloying. Since the electronegativity of electrons in pure component A1 is different from that in pure component A2, the electrons tend to spend more time about the more electronegative atom after alloying.

Therefore, the potential of electrons is lowered upon alloying, and consequently ΔH is lowered by $-p(\Delta\phi)^2$ where p is an empirical constant.

The contribution to ΔH resulting from the change in electron concentration and electronegativity for certain classes of alloys is expressed by

$$\Delta H = f(x_{A1}, V)g(x_{A1}, n_{ws})p \left[\frac{q}{p} (\Delta n_{ws}^{1/3})^2 - (\Delta\phi)^2 - \frac{r}{p} \right]$$

The term r is justified heuristically as the hybridization or interaction energy and exist in the case of alloys of transition or (noble element + remaining element) particularly when d-electrons interacts with outer p-electrons.

Calculation

Next, it is necessary to formulate f and g . the energy effects upon alloying are assumed to be generated at the contact surface between dissimilar cells; therefore, it is further assumed that the surface concentrations x_{A1}^s and x_{A2}^s are more relevant than the bulk concentrations, and x_{A1}^s is defined by

$$x_{A1}^s = \frac{x_{A1} V_{A1}^{2/3}}{x_{A1} V_{A1}^{2/3} + x_{A2} V_{A2}^{2/3}}$$

where V_{A1} and V_{A2} are the molar volumes of the pure elements.

It is further assumed that

$$f = x_{A1}^s x_{A2}^s$$

$$g = \frac{2x_{A1} V_{A1}^{2/3} + 2x_{A2} V_{A2}^{2/3}}{(n_{ws}^{A1})^{-1/3} + (n_{ws}^{A2})^{-1/3}}.$$

The values of ϕ , n_{ws} , V , p , q/p , and r/p can be obtained in table

Conclusion

So the molar enthalpies of mixing are

$$\Delta H = \frac{2px_{A1} V_{A1}^{2/3} x_{A2}^s [9.4(\Delta n_{ws}^{1/3})^2 - (\Delta \phi)^2 - (r/p)]}{(n_{ws}^{A1})^{-1/3} + (n_{ws}^{A2})^{-1/3}}.$$

-entropies of mixing

The molar entropies of mixing for binary systems may be derived from the correlation between excess enthalpy and excess entropy

$$H^m = \tau S^m ,$$

where the parameter τ may be interpreted as the temperature at which the system becomes ideal. For a large number of systems τ is approximately equal to 3000K.

-Concluding remarks

In Miedema Model, the parameters have been adjusted and readjusted in some case so that the results do not always agree with the more recent improved values. The overall success of this method is very good considering the fact that it covers nearly all the possible alloys. this method is 95% successful in predicting the sign of ΔH . A comparison of the available values of ΔH for 40 binary system formed by Al, Ti, Hf, Cr, Fe, Co, Ni, Nb, Mo, and W with the calculated values by the Miedema method shows that the differences generally do not exceed 8 kj/mole, the largest difference being 17 kj/mole within a range of +47 to -62 kj/mole for ΔH . The disagreement is large for silicides and germanides, and for relatively small atoms alloyed with large atoms, leading to large coordination numbers.

-Example calculation

alloy	$\Delta H(\text{kJ/mole})$		solubility(weight%)	
	calc.	exp.	calc.	exp.
Al - Bi	9.308		0.187	3.02

부록 (B) Impedance Plots

1. 각 wire 사이의 온도에 따른 impedance (Ni-Pt, Pt-Fe, Fe-Ni)

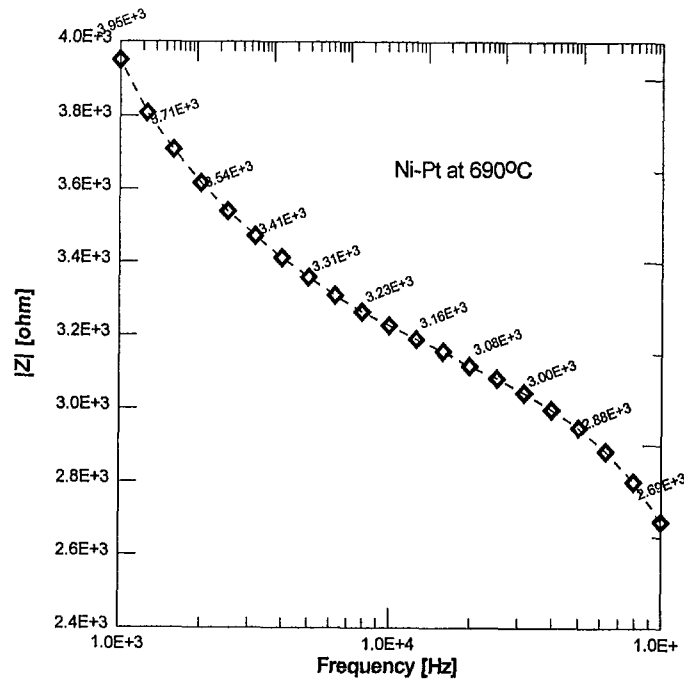


그림 1. 690°C에서 Ni-Pt wire 사이의 Impedance

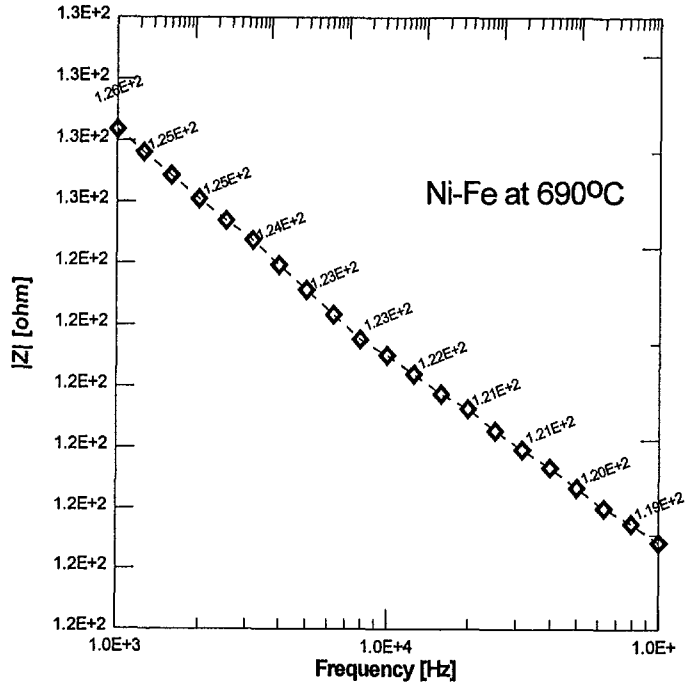


그림 2. 690°C에서 Ni-Fe사이의 Impedance

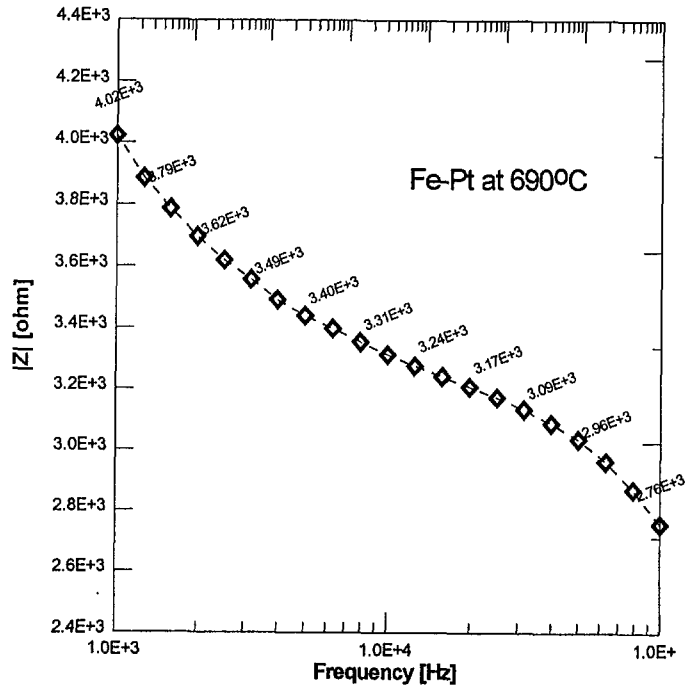


그림 3. 690°C에서 Fe-Pt 사이의 Impedance

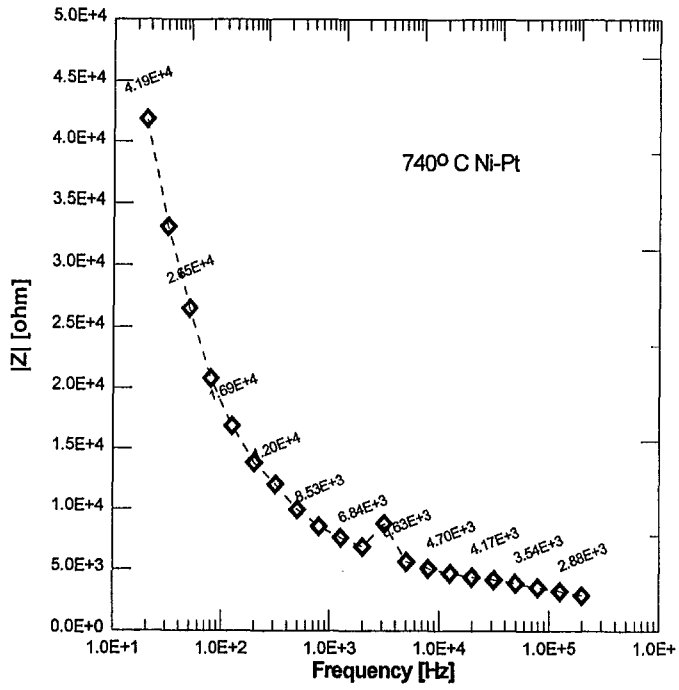


그림 4. 740°C에서 Ni-Pt 사이의 Impedance

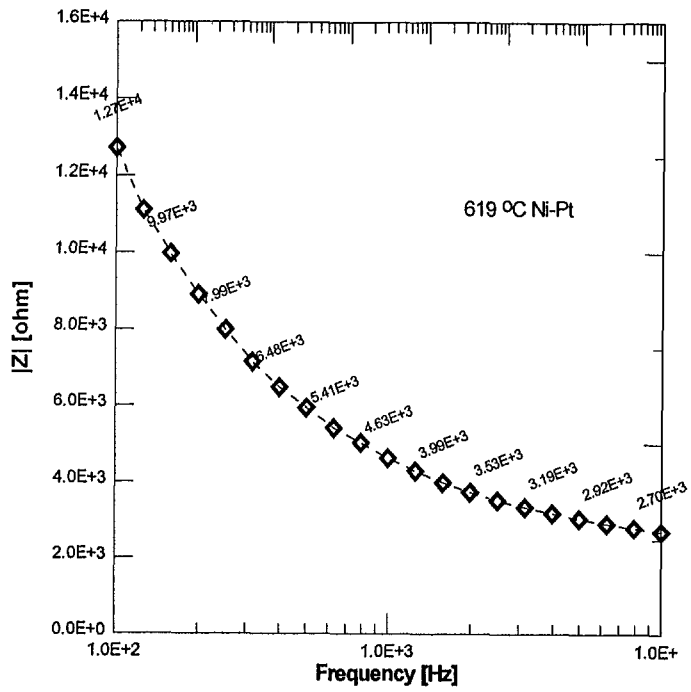


그림 5. 619 °C에서 Ni-Pt 사이의 Impedance

2. YSZ의 온도에 따른 impedance

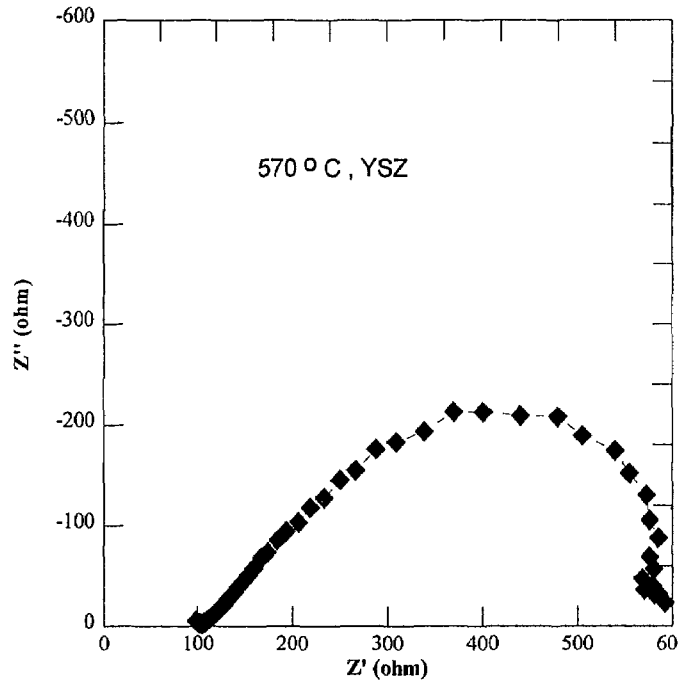


그림 6. 570°C에서 YSZ의 Complex impedance plot

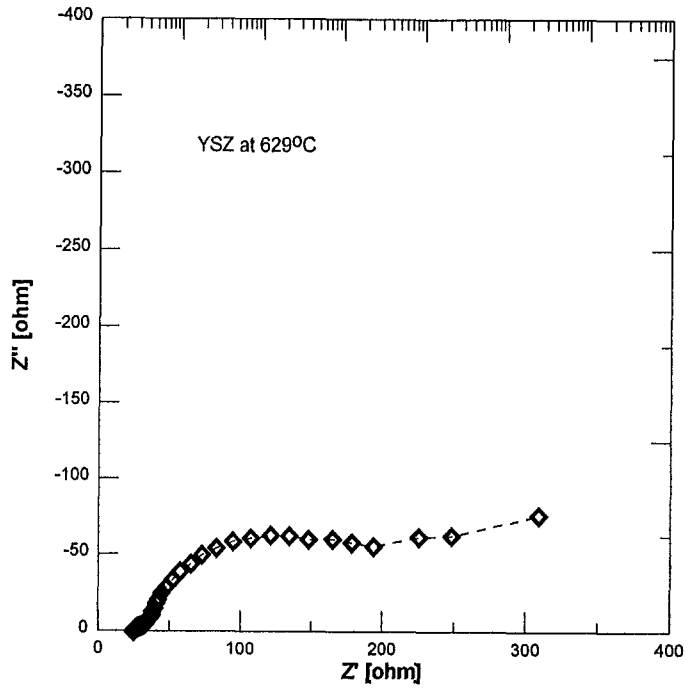


그림 7. 629°C에서 YSZ의 Complex impedance plot

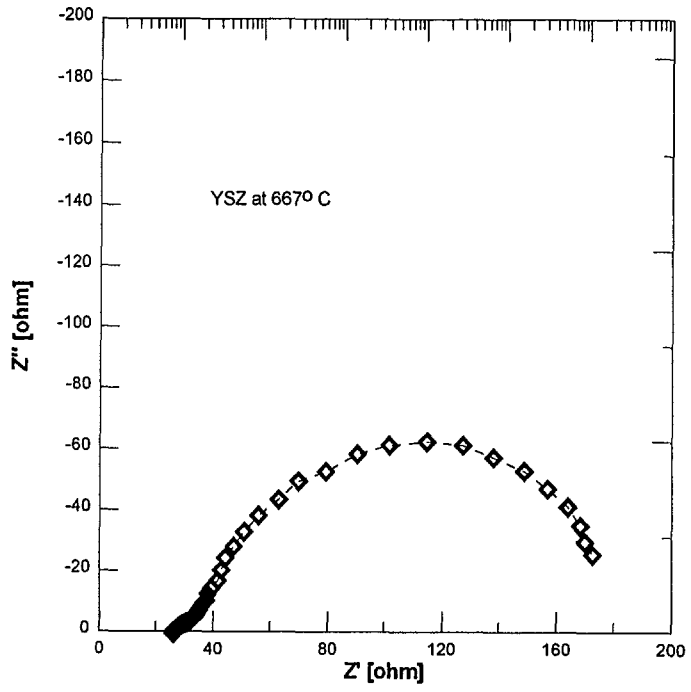


그림 8. 667°C에서 YSZ의 Complex impedance plot

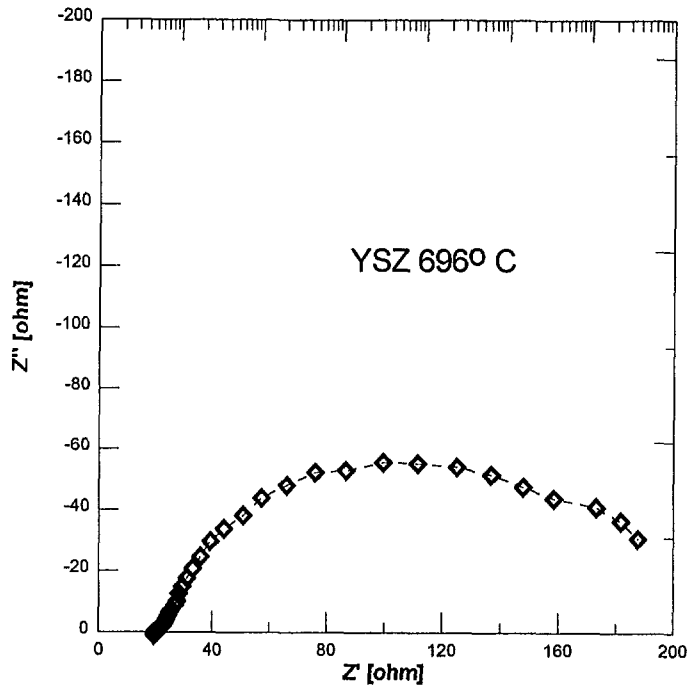


그림 9. 696°C에서 YSZ의 Complex impedance plot

서지정보양식					
수행기관보고서번호	위탁기관보고서번호		표준보고서번호	INS 주제코드	
제목/부제	비활성 액체금속에 대한 물리화학적 특성 연구				
연구책임자 및 부서명	황 일 순 서울대학교 원자핵공학과				
연구자 및 부서명	박병기 서울대학교 원자핵공학과 이나영 서울대학교 원자핵공학과 임정연 서울대학교 원자핵공학과 이승기 서울대학교 원자핵공학과				
출판지	서울	발행기관	서울대학교	발행일	1998.3.31
페이지	102 P.	도표	유(○), 무()	크기	26×19
참고사항	97'원자력 기초 연구사업				
비밀여부	공개(○), 대외비(), _급비밀		보고서 종류	최종보고서	
연구수행기관	서울대학교		계약번호	B-25	
초록 (15-20줄 내외)	<p>지구온난화 문제가 가시화되고 있는 실정에서 원자력의 역할이 점차적으로 증시되고 있다. 원자력의 취약점인 사용후 연료처분과 우라늄자원의 유한성을 극복할 수 있는 기술적 방안으로 액체금속로, 핵융합로, 미입계소멸처리로 등이 제시되고 있다. 이러한 미래형 원자력 설비에서 액체금속 냉각재 기술은 장치의 성능 및 안전성 확보를 위해 핵심적 요소이다. 또한 액체금속의 고유한 화학적 특성으로 차세대 연료처리 공정인 건식재처리 방식에서 추출용매로 활용될 전망이다. 본 연구에서는 미래 원자력 기술에서 핵심적 냉각재로 전망되는 비활성 액체금속에 대한 기술 기반을 확립함으로써 액체금속로 및 소멸처리로 등 첨단 원자력 설비의 개발을 체계적으로 지원하는데 그 목적을 두었다. 본 연구를 통해 비활성 액체금속중 원자력 냉각재로서 유망한 Pb-Bi계 액체금속에 대하여 1)기존 연구 결과를 이용하여 물성 자료기반을 확립하고 2) 냉각재 계통 및 구조재 설계에 필수적인 산소 분압 측정 및 조절에 관련된 물리화학적 실험기술을 확립하였다. 액체 납에서의 구조재의 부식 특성과 산화막의 영향성을 평가하기 위하여 전기화학적 임피던스 측정법이 사용되었다. YSZ(Yttria stabilized Zirconia)를 이용한 산소 계측 센서를 통해 cell 내의 산소 분압을 조절하여 구조재 금속 산화막의 형성 조건을 살펴보았다. 산소 분압은 Nernst 방정식으로 계산하였고, coulometric titration 방법을 통해 분압을 10^{-30} atm 까지 조절할 수 있었다. 이 영역에서 AC 임피던스 측정은 산화막의 존재를 확인하였고, 센서의 작동 특성을 밝혀내었다.</p>				
주제명 키워드 (10단어 내외)	비활성 액체금속, 고속로 냉각재, 핵융합로 증식재, 부식속도, 용해도, 산소 분압, YSZ				

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET					
Performing Org. Report No.		Sponsoring Org. Report No.		Standard Report No.	INS Subject Code
Title/Subtitle		A study on the Physicochemical Properties of Nonreactive Liquid Metal			
Project Manager and Department		Hwang Il Soon Department of Nuclear Engineering, Seoul National University			
Researcher and Department		Park Byung Gi Dept. of Nuclear Eng. Seoul National University Lee Na Young Dept. of Nuclear Eng. Seoul National University Lim Jeong Youn Dept. of Nuclear Eng. Seoul National University Lee Seung Gi Dept. of Nuclear Eng. Seoul National University			
Publication Place	Seoul	Publisher	Seoul National University	Publication Date	1998.3.31
Page	102 P.	Fig. and Tab.	Yes(○), No()	Size	26×19
Note	97'원자력 기초 연구사업				
Classified	Open(○), Outside(), _Class		Report Type	Final Report	
Performing Organization	Seoul National University		Contract No.	B-25	
Abstract (15-20 Lines)		<p>Nowadays, the nuclear energy has gained more attention as a clean energy having the least detrimental effect on the environment. But the waste treatment and the limitation on the uranium resources are among is shortcomings that can be overcome by such as liquid metal reactor, fusion reactor and accelerator driven transmutation reactor etc. In these evolutionary nuclear energy systems, the liquid metal coolant technology has been regarded as an essential element to the functional efficiency and the safety. Furthermore, the intrinsic chemical properties of liquid metal can be used as the extraction solvent in the next generation pyroprocessing. The aims of this project are to study the characteristics of nonreactive liquid metal systems and to estimate the properties of structure material by a set of electrochemical experiments. The corrosion and passivation behavior of structure materials are evaluated using electrochemical impedance technique. Oxygen sensor was made of YSZ(Yttria stabilized Zirconia : 8% Y₂O₃) to regulate the oxygen partial pressure in order to form metal oxide which can protect the structure materials from corrosion. The partial pressure of oxygen was calculated using Nernst equation based on the measured potential. Oxygen partial pressure could be regulated to 10⁻³⁰ atm by coulometric titration method. The AC impedance spectroscopy was used to measure the oxide structural parameter and characteristics of sensor.</p>			
Subject Keyword(About 10Words)		Nonreactive Liquid Metal, Fast Reactor Coolant, Fusion Blanket, Corrosion Control, Solubility, Oxygen Partial Pressure, YSZ			