

LiOH용액에서 핵연료피복관용 Zr신합금의 부식거동

정 용 환 · 김 경 호
한국원자력연구소 원자력신소재개발부

Corrosion Behavior of New Zr Alloys for Fuel Cladding in LiOH Solution

Yong Hwan Jeong, Kyeong Ho Kim

Department of Advanced Nuclear Materials, Korea Atomic Energy Research Institute, TaeJon, 305-353

Abstract Autoclave corrosion tests were performed at 350°C in pure water and various LiOH solutions where Li-concentrations were 2.2, 30, 220, and 2200ppm. Standard Zircaloy-4, ZrSn-type alloys, ZrNb-type alloys and ZrSnNb-type alloy were used. ZrSn-type alloys showed much higher corrosion resistance than ZrNb-type alloys in LiOH solution as well as in water. From the result of corrosion test in various Li solutions, it was observed that Li-accelerated corrosion occurred between 2.2 and 30ppm Li. All alloys tested in this study exhibited the accelerated corrosion in high Li solutions of 220 and 2200ppm. Time to transition in corrosion behavior and weight gain at transition point are gradually decreased with increasing Li-concentration. Oxide formed in pure water is dense and uniform, while oxide in LiOH solution is nodular shape with many cracks. It is considered that LiOH causes the Li-enhanced hydriding at Zr-oxide interface.

1. 서 론

Zr합금은 낮은 중성자 흡수성과 우수한 내식성 및 적절한 기계적 특성 때문에 오랫동안 원자로내의 핵연료 피복관 재료로 사용되어 오고 있다. Zr합금은 최초로 Zircaloy-1(Zr-2.5Sn)이 개발되었으나 내식성이 나빠서 실제 원자로에는 사용되지 못하였고, 곧이어 Zircaloy-2(Zr1.5Sn0.15Fe0.1Cr0.05Ni)가 개발되게 되었다. 이 합금은 현재까지 BWR(Boiling Water Reator)의 핵연료피복관 재료로 사용되고 있다. 그러나 국내 원전의 대부분을 차지하고 있는 PWR(Pressurized Water Reator)에서는 수질 조건이 다르기

때문에 Zircaloy-2를 사용할 수 없다. 즉 PWR에서는 용존산소를 줄이기 위하여 N_2H_4 를 주입하는데 Zircaloy-2에 함유된 Ni원소가 수소를 끌어들이어서 Ni-hydride를 쉽게 형성하는 성질이 있으므로 Zircaloy-2를 PWR재료로 사용할 수 없었다. 따라서 PWR 사용을 위한 재료로서 Zircaloy-3(Zr0.25Sn0.25Fe)를 거쳐서 최종적으로 성능이 매우 우수한 Zircaloy-4(Zr1.5Sn0.2Fe0.1Cr)가 개발되게 되었다. 1960년대에 개발된 Zircaloy-4합금은 그 동안 핵연료 피복관 재료로서 커다란 문제없이 수십년 동안 사용될 수 있었다. 그러나 현재는 원자로 운전 조건이 Zircaloy-4가 극복하기 어려운 상황으로 점점

발전하고 있는 추세이다. 즉 핵연료의 연소도를 증가시키기 위한 고연소도(high burn-up), 열효율을 향상시키기 위한 고온 가동, 부식 생성물의 억제제를 위한 고pH 운전 등으로 가동 조건이 변함에 따라 Zircaloy-4합금은 부식 문제 때문에 더이상 핵연료피복관 재료로서 역할을 할 수 없는 실정이다. 따라서 이런 조건에 견딜 수 있는 저 부식성 신합금을 개발하는 것이 당면 문제로 대두되고 있다.

이를 위해 원전 선진국에서는 오래 전부터 합금 개발을 위해 많은 연구를 수행해 오고 있으나 아직까지 모든 조건을 만족시킬 만한 고성능 Zr합금을 개발하지는 못하고 있는 실정이다. 미국의 Westinghouse는^{1,2)} 그 동안 서구권에서 사용해 오던 Zircaloy합금과 러시아에서 사용해 오던 Zr-1Nb합금의 조성을 혼합하여 ZIRLO (Zr1Nb1Sn0.1Fe)라는 합금을 개발하였는데, 실험실 평가에 있어서 내식성이 매우 우수한 것으로 보고된바 있다. 그러나 신합금을 원자로에 사용하기 위해서는 반드시 원자로내 노내특성평가가 수반되어야 하는데 아직까지 이에 대해서는 뚜렷한 결과가 발표되지 않고 있다. 독일의 KWU에서^{3,4)} 개발한 Duplex피복관은 피복관 내면에는 기계적 강도를 유지하기 위하여 현용 Zircaloy합금을 사용하고 외부층(두께의 10%)에는 내식성을 향상시킬 수 있는 다른 합금을 사용하는 핵연료 피복관인데, 실험실 평가를 마친 후 현재 상용 원자로에서 시험 연소 중이다. 일본은 Mitsubishi사를⁵⁾ 중심으로 수많은 신 합금을 제조하여 부식시험한 결과, Sn량을 상당량 줄이고 Nb를 약간 첨가한 VAZ(Zr0.5Sn0.1Nb0.2Fe0.1Cr)합금이 개발가능성이 있는 것으로 평가되어 현재 이 합금에 대하여 집중적으로 연구하고 있으며, 프랑스는⁶⁾ Sn과 Nb를 완전히 제거하고 V를 첨가한 Zr0.25Fe0.25V합금에 대해 연구를 하고 있다. 러시아에서는⁷⁾ 수십년동안 Zr-1Nb합금을 핵연료 피복관으로 사용하여 왔으나 최근에는 Nb와 Sn이 혼합된

Zr1Sn1Nb0.5Fe합금을 개발하여 현재 상용로에 사용 여부를 검토 중에 있다.

핵연료 피복관에 있어서 가장 심각하게 대두되는 것이 부식 문제인데 부식을 유발하는 주요 원인은 1차 계통내에 첨가되는 LiOH인 것으로 알려져 있다.⁸⁻¹⁵⁾ 원자력 발전소 1차 계통에는 pH조절을 위해 약 2.2ppm의 LiOH가 첨가된다. 그러나 핵연료 피복관에서는 열 유속이 있기 때문에 국부 비등 현상이 일어나고 이로 인해 Li농도는 수십 내지 수백배까지 국부적으로 증가할 수 있으며 이 경우 부식은 급격히 가속될 수 있다.¹⁵⁾ LiOH에 의한 부식 가속은 이런 원자로 조건 뿐 아니라 autoclave내의 등은 조건에서도 일어나는 것으로 알려져 있다. 또한 최근에는 부식 생성물의 생성 억제제를 위해 pH를 증가시키는 고pH운전이 국내,외의 일부 원자로에서 적용되고 있는데 이 경우 LiOH량을 증가시키기 때문에 핵연료 피복관 부식은 더욱 심각하게 대두된다. 따라서 본 연구에서는 저 부식성 Zr합금 개발을 목표로 여러 가지 Zr신합금들을 제조하여 LiOH용액에서의 부식 거동을 조사한 후 합금 개발을 위한 자료로 활용하고자 하였다.

2. 실험방법

Table. 1은 본 연구에서 사용된 여러 가지 Zr합금을 보여준다. 합금은 크게 나누어서 ZrSn형(Zircaloy형), ZrNb형, ZrSnNb형으로 구분되며 총 6종의 합금을 사용하였다. A그룹합금(ZrSn형)은 상용 Zircaloy합금과 같은 형태로서 주로 Sn의 영향을 평가하기 위하여 선택하였다. B그룹(ZrNb형)은 최근에 외국에서 Nb첨가 합금이 관심의 대상이 되고 있는 것을 고려하여 Nb첨가 효과를 보기 위하여 선택하였으며, C그룹은 미량의 Sn과 Nb가 첨가될 때의 부식 거동을 평가하기 위하여 선정하였다. 본 연구에 사용된 모든 합금은 Teledyne Wahchang Albany에 의뢰하여 동일한 공정에 의해 두께 2mm의 판재

Table 1. Chemical composition of various Zr alloys

Alloy Type	Nb (wt%)	Sn (wt%)	Transition Metal (TRM)(wt%)				
			Fe	Cr	V	Total	
ZrSn-type	Zircaloy-4	—	1.5	0.2	0.1	—	0.3
	A-1	—	1.4	0.2	0.1	—	0.3
	A-2	—	1.0	0.2	0.1	—	0.3
ZrNb-type	B-1	0.5	—	0.6	—	0.3	0.9
	B-2	1.0	—	0.6	—	0.3	0.9
ZrSnNb-type	C-1	0.1	0.2	0.4	0.2	—	0.6

로 제조하였다.

부식 시험은 static autoclave를 이용하여 350°C, 170bar의 순수물 조건과 여러 가지 다른 농도의 LiOH용액에서 수행되었다. Li의 농도는 2.2ppm, 30ppm, 220ppm, 2200ppm이었다. 2.2ppm은 실제 원자로 1차측 냉각수에 첨가되는 Li농도이며, 30ppm은 autoclave 등온시험 조건에서 LiOH부식속도를 일으키는 임계농도라고 보고된 농도이기 때문에 선택하였으며,¹⁰⁾ 220ppm은 핵연료 피복관 표면에서 국부 비등 현상이 발생할 경우 실제 Li농도는 100배까지 농축될 수 있다는 가정 하에서 선택하였다.¹⁵⁾ 또한 고농도에서 부식이 급속히 가속되는 현상을 조사하기 위해 2200ppm에서의 부식 시험도 병행하였다.

부식시험시 물의 조건, 시편 준비 및 시험 절차는 부식 속도에 매우 큰 영향을 미치므로 Zr 합금의 부식 시험 방법을 규정하는 ASTM G2 절차에 따라서 부식 시험을 실시하였다. ASTM G2의 절차에 따라 시편을 HF(5%), HNO₃(45%), H₂O(50%)의 혼합액을 사용하여 pickling 한후 흐르는 증류수에서 깨끗이 세척한 후 건조하였으며, 물은 1.0MΩ.cm 이상의 비저항을 갖는 증류수를 사용하였고 물속의 용존산소치리는 별도로 수행하지 않았으며 물과 시편을 넣은 후 autoclave의 상부에 남아 있는 공기를 제거하기 위해 용액의 온도가 150°C에 도달한 후 약 3분간 밸브를 열어서 내부 공기를 배출시켰다.

부식 거동은 시간에 따른 무게 증가 변화로

평가되었으며, 동일 시험 조건, 동일 합금에 대해 세개의 시편을 시험하여 평균 무게 증가값을 부식 척도로서 사용하였다. 부식 시간은 물, 2.2, 30ppm Li에서는 550일 동안, 220ppm에서는 160일, 2200ppm에서는 30일 동안 부식 시험을 실시하였다. 또한 부식시험한 일부 시편에 대해 산화막 관찰 및 결정구조 변화 등을 조사하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 고온, 고압의 물 분위기에서 부식 거동

Fig. 1은 350°C 순수 물 분위기에서 550일까지 부식시험한 결과를 나타낸다. 부식시간이 지남에 따라서 무게 증가는 모든 합금에서 증가하는데 증가량은 합금에 따라서 다르게 나타난다. 합금에 따른 내식성을 조사해 보면 Sn이 표준 Zircaloy-4(1.5Sn)보다 적게 함유된 A-1(1.4Sn), A-2(1.0Sn)합금은 표준 Zircaloy-4와 비교할 때 550일 시험후 매우 낮은 무게 증가값을 보인다. A그룹 합금에 있어서 Sn함량이 1.5에서 1.0으로 낮아질수록 내식성은 더 증가하는 것을 알 수 있다. 특히 1.0Sn의 경우에 단지 Sn량만을 줄임으로서 내식성은 표준 Zircaloy에 비해 50%이상 향상될 수 있음을 알 수 있었다.

Zircaloy형 합금에서 Sn량 감소에 따라 내식성이 증가하는 것은 0.5Sn과 1.5Sn 합금의 내식성을 비교평가한 Isobe의⁵⁾ 연구결과와 잘 일치하는데, Sn량 감소에 따라 내식성이 증가하는 이유는 Sn이 mono-ZrO₂을 안정화시키는 효과가 있기 때문이라 사료된다. 산화 과정 동안에 생성되는 산화막은 계면부위에서는 높은 압축응력이 걸리고 산화막 외부로 갈수록 압축응력은 점점 인장응력으로 바뀐다. 계면에서 생성되는 산화막은 tetragonal 구조의 산화막인데 이는 준 안정상으로서 3GPa 이상의 고압에서 안정하며,¹⁶⁾ 외부로 갈수록 압축응력이 줄어들어서 tetra-ZrO₂는 저압에서 안정상인 mono-ZrO₂로 변하게 된다.

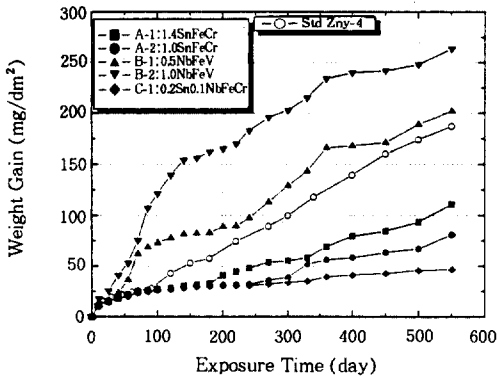


Fig. 1. Corrosion of new Zr alloys in water at 350°C.

Sn은 mono-ZrO₂를 안정화시키는 효과가 있기 때문에 Sn이 많을수록 tetra-ZrO₂는 쉽게 mono-ZrO₂로 변하게 되며 mono-ZrO₂는 tetra-ZrO₂에 비해 훨씬 다공성이기 때문에 Sn이 많이 함유된 합금은 부식이 빠르게 진행된다고 사료된다. 핵연료 피복관으로서 갖추어야 할 조건 중에서 내식성이 가장 중요하지만 강도와 크립도 매우 중요하기 때문에 Sn을 너무 낮게 줄이면 Sn에 의한 고용 강화 효과를 기대할 수가 없다. 따라서 적정량의 Sn이 첨가되어 강도와 내식성을 동시에 만족시킬 수 있는 합금조성이 바람직할 것으로 생각된다.

Fig. 1에서 보면 Nb첨가합금들은 Zircaloy형 합금인 Sn첨가 합금들에 비해 훨씬 나쁜 내식성을 보이는 것을 알 수 있다. Nb첨가 합금 중에서도 0.5Nb가 첨가된 B-2합금은 1.0Nb합금에 비해 우수한 내식성을 보였으며, B-2합금의 경우 초기에는 급격한 부식을 나타내지만 장시간 시험하면 450일 부터는 표준 Zircaloy-4와 비슷한 부식속도를 보이는 것을 알 수 있다. 또한 B그룹 합금들은 초기에는 급격하게 부식이 일어나서 정확한 속도 천이 현상을 파악하기 어렵지만 시간이 지날수록 부식속도는 점차 감소하는 특징을 보인다. 이런 현상은 Zircaloy합금에서 초기에는 부식속도가 낮지만 일단 속도천이가 일어난 후에는 부식속도가 급격히 증가하는 것

과는 다른 특성을 갖는 것이다.

미량의 Sn과 Nb가 첨가된 C-1합금은 다른 합금들에 비해 월등히 우수한 내식성을 보인다. 현재 550일 시험에 있어서도 350일 근처에서 약간의 속도변화가 있었을 뿐 계속해서 낮은 부식속도로 부식이 일어나고 있음을 알 수 있다. 이같은 결과는 앞서 설명한 Sn이 적을수록 내식성이 증가하는 경향과 어느 면에서 일치한다고 볼 수 있다. 그러나 C-1합금의 경우 내식성 관점에서는 매우 우수하지만 Sn이 너무 적게 들어가서 강도 관점에서는 바람직하지 못하기 때문에 이 합금을 직접 피복관 재료로 사용하는 데는 문제가 있다. Nb영향에 대해서 살펴보면 Zr기지내의 Nb고용도는 약 0.5wt%이고 고용도 이하로 Nb가 들어갈 때 내식성은 향상된다는 보고된바 있는데,¹⁴⁾ C-1합금이 내식성이 우수한 것은 이와 관련이 있는 것으로 사료된다. 그러나 미국의 Westinghouse에서 개발중인 Zirlo합금은 Nb가 1.0wt% 첨가됨에도 불구하고 내식성이 매우 우수한 것으로 발표되고 있는데^{1,2)} 이는 본 연구결과와는 일치하지 않는다.

3.2 LiOH용액에서의 부식 거동

Fig. 2는 실제 원자로의 Li농도인 2.2ppm Li 용액에서 부식거동을 보여준다. 2.2ppm Li용액에서의 부식거동은 전반적으로 순수 물에서와 비슷한 경향을 보인다. 다만 C-1합금이 2.2ppm Li용액에서는 물에서 보다 뚜렷한 천이 현상을 보이며 약간 높은 무게증가를 보인다. 나머지 합금들은 물에서와 비슷하며 장시간 시험에서도 합금에 따른 부식순위는 같게 유지된다.

Fig. 3은 30ppm Li에서의 부식 거동을 나타낸 것이다. 30ppm은 Garzarolli가 용액내에 Li 농도가 30ppm이상 되어야 부식은 가속된다고 제안한 임계 농도이다.¹⁰⁾ 그러나 본 연구 결과에 의하면 30ppm Li에서 모든 합금들은 물에서 보다 높은 부식량(무게 증가)을 나타낸다. 물에서 내식성이 매우 우수했던 A-1, A-2, C-1 합

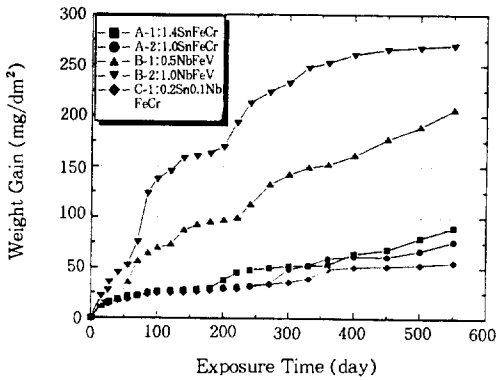


Fig. 2. Corrosion of new Zr alloys in 2.2ppm Li solution at 350°C.

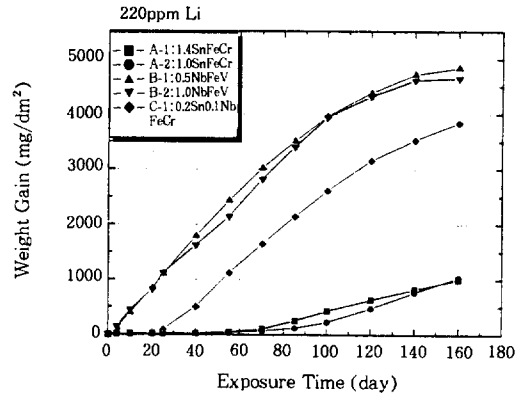


Fig. 4. Corrosion of new Zr alloys in 220ppm Li solution at 350°C.

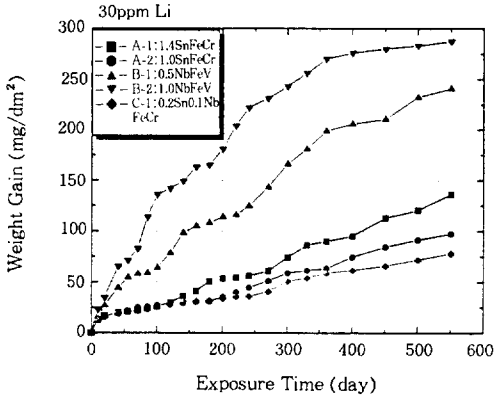


Fig. 3. Corrosion of new Zr alloys in 30ppm Li solution at 350°C.

금의 경우에 부식 가속현상은 더욱 두드러지게 나타나며 빠른 시간에 속도 천이점에 도달한다. 이같은 결과로부터 Garzarolli가 제안한 부식 가속을 위한 임계 Li농도는 30ppm이 아니라 그보다 낮은 2.2와 30ppm사이의 어느 농도일 것으로 생각된다.

Fig. 4는 220ppm Li에서의 부식거동을 보인다. 전반적으로 모든 합금은 부식 가속을 보이며 합금에 따른 내식성의 차이는 크지 않지만 그룹에 따른 내식성의 차이는 크게 나타났다. 즉 Zircaloy형 합금인 A-1, A-2합금이 가장 낮은 무게 증가와 가장 느린 속도 천이 현상을 보이며, Nb이 첨가된 B-1, B-2합금은 거의 비슷

하게 매우 높은 무게 증가를 보인다. 물에서 가장 우수한 내식성을 보였던 C-1(0.2Sn0.1Nb)합금은 20일 까지는 Zircaloy형 합금(A그룹)과 비슷한 부식 거동을 보이다가 20일 이후부터는 급격한 가속 부식 거동을 보이면서 Nb첨가 합금의 무게 증가량에 접근한다. 이같은 결과는 핵연료 피복관용 신합금 개발을 위해 합금의 부식 평가를 위해서는 부식 조건 선정에 신중을 기해야 한다는 것을 의미하는 것이다. 220ppm Li은 상용의 원자로 내에는 실제로 첨가되지 않지만 국부적인 비등(boiling)현상이 일어날 때 220ppm까지 Li농도는 증가 할 수 있으며 실제 핵연료 피복관의 수명을 결정하는 것은 국부적인 파손이기 때문에 220ppm Li에서의 부식 평가 결과는 매우 중요하다. 따라서 신합금 개발을 위한 내식성 평가시 물과 220ppm Li시험은 반드시 동시에 수반되어야 한다고 생각된다.

Fig. 5는 2200ppm Li 용액에서의 부식거동인데 모든 합금들은 초기부터 급격히 부식이 일어나며 부식 속도의 천이 현상은 감지할 수가 없었다. 합금간의 뚜렷한 내식성 차이는 구별하기 어려우나 일반적으로 그룹 A합금들이 고농도 Li에서도 더 낮은 무게 증가를 보였다.

물과 여러 농도의 LiOH용액에서 부식 거동을 종합적으로 평가할 때 Sn이 1.0wt% 첨가된 A-2

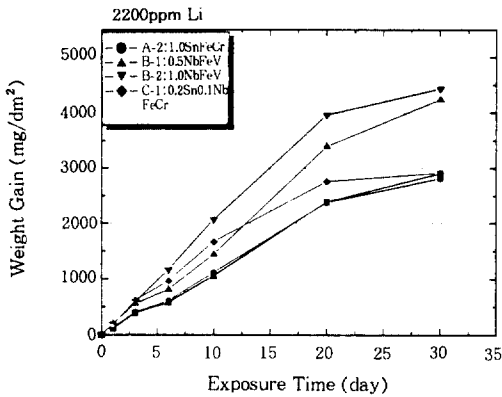


Fig. 5. Corrosion of new Zr alloys in 2200ppm Li solution at 350°C.

합금이 본 연구에서 실시된 모든 시험 조건에서 가장 우수한 내식성을 나타냈으므로 현용 Zircaloy-4 합금을 대체할 수 있는 후보 합금으로 고려 대상이 되며 이 합금의 기계적 특성 및 노내특성 등에 대해 지속적인 연구가 요구된다.

3.3 부식거동의 속도론적 고찰

Zr합금의 내식성을 시간에 따른 무게 증가로서 평가할 수도 있지만 실제 원자로 내에서는 부식 속도가 매우 중요하기 때문에 내식성을 속도론적으로 고찰하였다.

Fig. 1에 나타낸 바와 같이 표준 Zircaloy-4를 비롯하여 A그룹 합금들은 초기에는 점진적인 부식 속도의 증가를 보이다가 어느 임계점 부터는 부식 속도가 급격히 증가하는 현상을 보인다. 이와 같이 부식 속도가 바뀌는 현상을 천이 (transition) 현상이라 하는데 일반적으로 천이전 영역(pre-transition)에서는 cubic rate에 따라 부식량은 증가하고 천이후 영역(post-transition)에서는 선형적으로 부식 속도가 증가하는 것으로 알려져 있다.

이와 같이 부식 속도의 천이가 일어나는 이유에 대해서는 부식과정중 산화막의 부피 팽창에 의해 내부와 외부 사이에 응력차가 생기고 이로 인해 균열이 발생하여 부식이 가속된다는 이론

Table 2. Corrosion rates of various Zr alloys in water and 2200ppm Li solution.

Alloy Type	Mark	n values* Post-corrosion			Time to transition (day)	
		in Pre-transition	rate (mg/dm ² d)		Water	2200ppm Li
ZrSn-type	A-1	0.23	0.21	8.98	180	40
	A-2	0.23	0.16	10.70	240	70
ZrNb-type	B-1	0.38	0.35	40.13	40	<3
	B-2	1.02	0.45	39.02	25	<3
ZrSnNb-type	C-1	0.23	0.05	32.25	330	<20
Std. Zry-4	Zircaloy-4	0.31	0.33	-	90	-

* Corrosion kinetics : $\Delta W = Kt^n$ in pre-transition region.

이^{17,18)} 일반적으로 인정되어 왔으나 최근의 연구 결과에¹⁹⁾ 의하면 부식이 진행됨에 따라 보호성의 tetra-ZrO₂가 비보호성의 mono-ZrO₂로 바뀌기 때문에 천이가 발생된다는 이론이 새롭게 대두되었다.

Table. 2는 550일까지 부식시험한후에 천이전 영역과 천이후 영역에서의 부식 속도를 나타낸 것이다. 일반적으로 천이전 영역에서의 부식 속도를 $\Delta W = kt^n$ 식으로 나타내고 실제로 n값에 중요한 의미를 부여하는데 Table. 2에서 보는 바와 같이 물에서 표준 Zircaloy-4의 n값은 0.31로서 문헌 결과와 잘 일치한다.²⁰⁾ 그러나 내식성이 우수한 합금들에서는 이보다 훨씬 낮은 약 0.2정도의 n값을 보이고 Nb이 첨가된 일부 합금에서는 이보다 훨씬 높은 n값을 보이는 것을 알 수 있다. 천이후 영역에서의 부식 속도를 비교할 때 표준 Zircaloy-4는 물에서 0.33mg/dm².d의 부식 속도를 갖는데 반하여 A그룹 합금들은 0.16-0.21mg/dm².d의 매우 낮은 부식속도를 보이며 B그룹 합금들은 A그룹 합금보다 두배 이상의 빠른 부식 속도를 보인다. 그러나 B-1합금의 경우 Fig. 1에서도 확인된 바와 같이 Zircaloy-4와 거의 비슷한 천이후 부식 속도를 갖는다. 220ppm Li용액에는 부식 속도가 빨라

서 천이전 부식 속도는 평가할 수 없었으며 천이후 부식 속도만을 평가할 때 물에서 보다 수십 배 또는 수백배 더 빠른 부식 가속 현상을 보인다. 또한 B그룹 합금이 A그룹 합금에 비해 4배의 빠른 속도로 부식이 일어남을 알 수 있었다.

천이가 일어나는 시간(time to transition)에 있어서 물에서 A그룹 합금들은 표준 Zircaloy-4 (90일) 보다 2배이상 늦게 천이가 발생하며 Nb 첨가 합금들은 표준 Zircaloy-4보다 2배이상 빠른 시간에 천이가 발생한다.

Fig. 6은 A-1합금에 대해 용액내의 Li농도 증가에 따른 부식 속도의 천이가 일어나는 점에서의 무게 증가 값을 나타낸 것이다. 일반적으로 순수 물에서는 산화막 두께가 약 $2.1 \mu\text{m}$ 일때 속도 천이 현상이 일어나는 것으로 알려져 있으며 이는 산화막 두께 $1 \mu\text{m} = 14.9\text{mg}/\text{dm}^2$ (weight gain)의 관계로부터 약 $30\text{mg}/\text{dm}^2$ 에 해당되는 값이다. 본 연구결과에 의하면 순수 물에서는 약 $32\text{mg}/\text{dm}^2$ 에서 속도 천이가 일어나지만 Li농도가 점차 증가함에 따라 천이점에서의 무게 증가는 점차 줄어들어 220ppm에서는 $20\text{mg}/\text{dm}^2$ (약 1.5m 두께)의 낮은 무게증가량에서 속도 천이가 일어난다. 이런 결과는 Li농도가 증가함에 따라 보호성 산화막이 유지되는 산화막 두께는 점차 얇아진다는 것을 의미하는 것으로서 LiOH분위기에서 산화막이 쉽게 비보호적으로 변하여 속도 천이가 빠르게 발생한다고 할 수 있다. 산화막내에 누적되는 응력은 산화막 두께에 비례하여 증가할 수 있는데 속도 천이가 단순히 응력에 의한 균열 발생이론으로 설명한다면 LiOH용액의 얇은 산화막 두께에서 속도 천이가 일어나는 현상을 설명하기 어렵다. 따라서 LiOH용액에서 속도 천이가 빨리 일어나는 가속 현상은 Li이 산화막내를 침투하여 많은 산소 공공을 만들고 Li이 고압에서 안정상인 tetra-ZrO₂를 저압에서 안정상인 다공성 mono-ZrO₂로 쉽게 변화시키므로서 일어난다고 볼 수 있다.

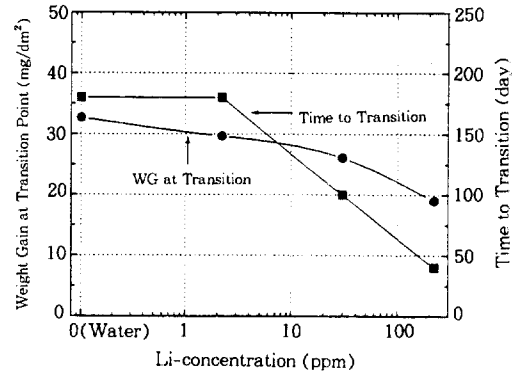


Fig. 6. Influence of Li-concentration on weight gain at transition and transition time of Zr1.4SnFeCr alloy.

3.3 산화막 특성

Fig. 7은 물과 220ppm Li 용액에서 일정 시간 부식시킨 A-1합금에 대해 산화막의 계면을 SEM으로 관찰한 것이다. Fig. 7-A에서 보는바와 같이 물에서는 300일까지 부식 시험을 실시하였지만 매우 균일한 산화막을 유지하며 산화막의 구조도 비교적 치밀한 형태를 갖는다. 그러나 220ppm Li 용액에서 생성된 산화막은 매우 두껍고 산화막/금속 계면이 매우 불균일한 nodule형태의 산화막을 유지하며 산화막내에 많은 균열이 있는 것을 알 수 있다. 또한 물에서 부식시킨 경우는 Zr기지조직내에 수소화물(hydride)이 잘 관찰되지 않으나 Li용액에서는 계면 근처에 수많은 수소화물이 생성된 것을 볼 수 있다. 따라서 Li내에서 부식이 가속되는 이유는 수소화물과 관련이 있는 것으로 예상된다. LiOH용액에서 부식이 가속되는 과정을 수소화물과 관련하여 설명하면 다음과 같다.

Li⁺는 산화막내에서 Zr⁴⁺자리에 치환이 용이하기 때문에 쉽게 Zr⁴⁺자리를 차지하게 되며 이로 인해 산소공공의 수는 증가하게 된다. Zr의 부식 반응은 물에서 일어나기 때문에 순수 산화 반응이 아니라 수소 반응도 함께 일어난다. 산소가 금속 계면으로 확산하여 계면에서 산화 반

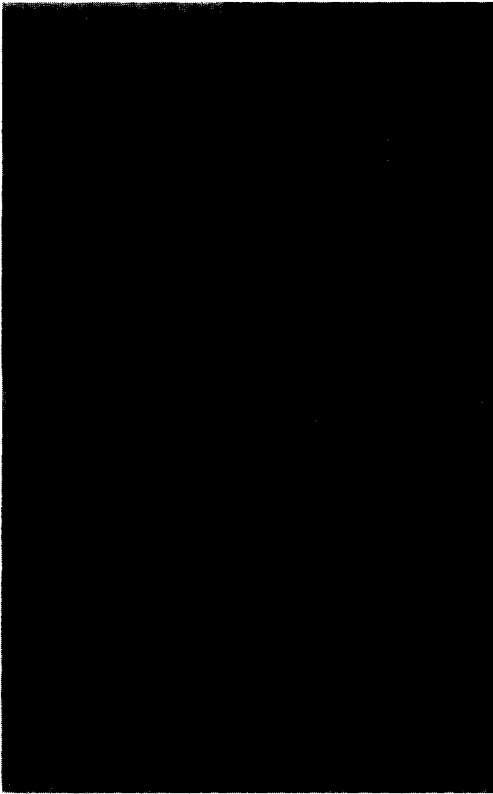


Fig. 7. Oxides of Zr1.4SnFeCr alloy corroded in pure water(A) and 220ppm Li solution(B).

용($Zr + 2O^{2-} \rightarrow ZrO_2 + 4e^-$)이 일어나면 4개의 전자가 발생하게 되는데 이들은 산화막내를 통해 들어오는 수소이온(H)과 반응하여($H^+ + e^- \rightarrow H^0$) 수소 원자를 형성하게 되거나 산화막을 통해서 밖으로 방출하여 표면에서 수소 환원 반응에 기여한다. 따라서 산소 공공의 증가로 인해 산화막을 통한 전자의 이동은 어려워지고 이로 인해 수소의 침투와 환원 반응은 더 가속될 것이다.²¹⁾ 따라서 금속과 산화막 계면에서의 수소화물 형성은 증진될 것이다. 금속 계면에서 수소화물이 형성되면 금속 부위에 변형을 유발하거나 수소화물이 변형될 수 있다.²²⁾ 이로 인해 계면 부위의 산화막내에 걸려 있던 압축 응력은 이완된다. 금속 부위에 생성된 tetra-ZrO₂는 준 안정상으로 3GPa이상의 고압에서 안정하게 유지되는

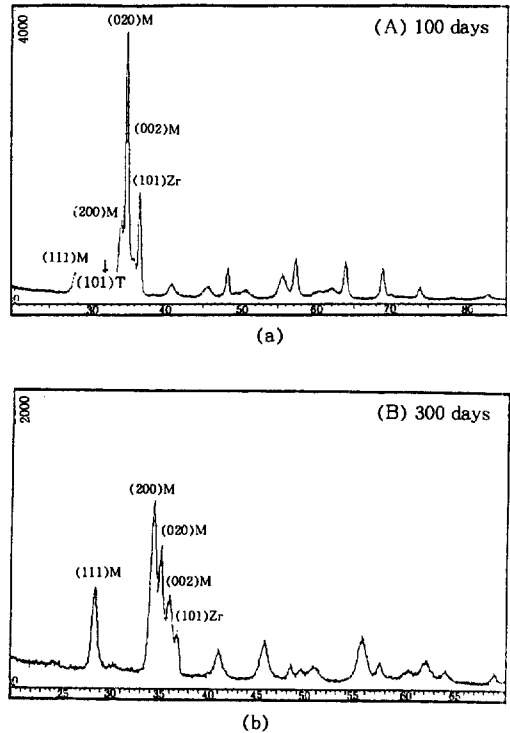


Fig. 8. X-ray diffraction pattern of oxide in Zr1.4SnFeCr alloy corroded in water.

데,¹⁶⁾ 수소화물에 의해 응력이 감소하게 되면 많은 tetra-ZrO₂는 저압에서 안정상인 mono-ZrO₂로 변한다. mono-ZrO₂는 tetra-ZrO₂보다 훨씬 다공성이며 많은 미소균열을 포함하는 것으로 알려져 있다.¹¹⁾ 따라서 비보호적인 산화막의 형성으로 산소의 확산은 촉진되어 부식은 가속된다고 사료된다.

Fig. 8은 물에서 100일(천이전 영역)과 300일(천이후 영역)동안 부식 시험한 A-1시편에 대해 x-ray분석을 실시한 결과이다. 산화막이 1.9μm 정도로 얇으면서 천이전 영역에 있을 때는 Fig. 8-(A)에서 보는바와 같이 모재인 Zr peak와 mono-ZrO₂ peak이외에 약간의 tetra-ZrO₂ peak이 나타남으로서 천이전 영역에는 tetra-ZrO₂가 존재함을 확인하였다. 그러나 300일 부식시키면 산화막이 두꺼워 짐에 따라 tetra-ZrO₂는 나타나지 않고 여러 가지 방향의 다른 mono-ZrO₂

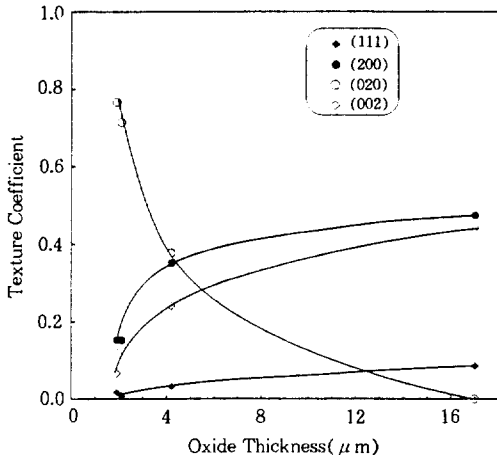
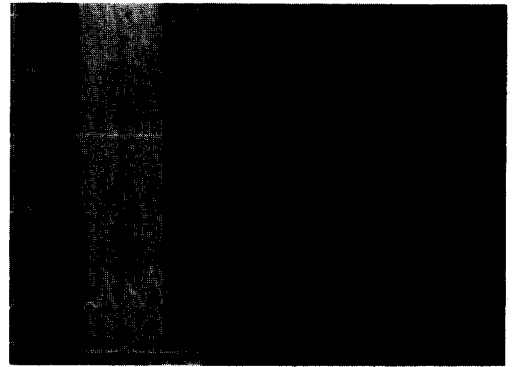


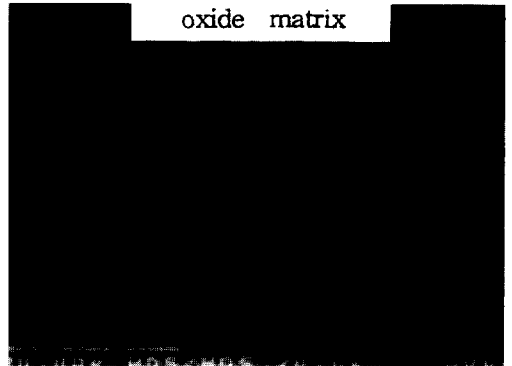
Fig. 9. Variation of texture coefficient of monoclinic oxide with oxide thickness.

peak가 나타난다. Fig. 9는 산화막 두께가 증가함에 따라 mono-ZrO₂의 집합도가 달라지는 것을 보여준다. 초기에 생성되는 산화막은 대부분 (020)면을 갖지만 산화막이 두꺼워지면 이면은 점점 감소하여 결국에는 사라진다. 반면에 얇은 산화막에서는 미량 나타나는(200)(002)면은 산화막이 두꺼워지면서 점점 많아지는 것을 볼 수 있다. 이같은 결과는 산화막이 무질서하게 성장하는 것이 아니라 어느 특정 면을 따라서 성장하며 texture를 갖는다는 것을 의미한다.

Fig. 10은 부식시킨 B-1합금에 대해 Fe원소의 분포를 조사하기 위하여 EPMA분석한 결과이다. (a)의 line profile 결과를 보면 금속부위에서는 Fe가 매우 불 균일하게 분포하지만 산화막에서는 비교적 균일한 분포를 갖는 것을 알 수 있다. Zr기지조직내에서 Fe가 불 균일하게 분포하는 것은 Fe의 고용도가 매우 낮아서 대부분의 Fe는 석출물로 형성되기 때문이다. (b)그림에서 mapping한 결과를 보면 기지 조직 내에서는 석출물로 인해 군데군데 흰 부분(Fe농도가 높은 부분)이 나타나는데 산화막내에서는 이런 현상이 없이 매우 균일하다. 이같은 결과는 산화가 일어날 때 석출물에 모여있던 Fe는 모두 분해되어 산화막내로 분산 분포되어서 석출물은



(a)



(b)

Fig. 10. EPMA analysis of ZrNb alloys. (A) Fe-profile (B) Fe-mapping

산화막내에서 원래의 형태를 유지하지 못하고 모두 고용된다는 것을 의미한다.

4. 결 론

1. autoclave를 이용하여 여러 가지 Zr합금에 대해 장시간 부식 시험을 실시한 결과, ZrSn합금은 Nb첨가 합금보다 월등히 우수한 내식성을 나타냈으며 Sn량이 적을수록 내식성은 더 증가하는 것으로 나타났다.

2. 여러 농도의 LiOH용액에서 부식 시험 결과에 의하면 부식을 가속시키는 Li농도는 2.2와 30ppm 사이의 어느 농도인 것으로 밝혀졌으며 220ppm이상부터는 모든 합금이 급격한 부식 가

속 현상을 보였다.

3. Li농도가 증가함에 따라 천이점에 도달하는 시간은 점차 빨라지며 천이점에서의 무게 증가량은 점차 줄어드는 것으로 나타났다.

4. 물에서는 매우 균일한 산화막이 형성되지만 LiOH용액에서는 균열을 많이 내포하는 불균일한 산화막이 형성되며 산화막/금속 계면 부위에 많은 수소화물이 생성된다.

5. 참 고 문 헌

- G. R. Kilp, D. R. Thornburg and R.J.Comstock : IAEA Technical Committee Meeting on "Fundamental Aspects of Corrosion of Zirconium Base Alloys in Water Reactor Environments" Portland, Oregon, Sep. 11-15, (1989).
- G. P. Sabol, G. R. Kilp, M. G. Balfour and E.Roberts : ASTM STP 1023, (1989) 227.
- F. Garzarolli, F. Schlemmer, E. Steinberg, H. G. Weidinger : Ninth International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, Kobe, Japan, Nov. 5-8, (1990).
- H. P. Fuchs, F. Garzarolli, H. G. Weidinger, R. P. Bodmer and G. Meier : International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Avignon, France, Apr. 21-24 (1991).
- T. Isobe and Y. Matsuo : Ninth International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, Kobe Japan, Nov. 5-8, (1990).
- D. Charquet, JP. Gros and JF. Wadier : International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Avignon, France, Apr. 21-24, (1991).
- R. G. Reshetnikov and A. V. Nikulina : Ninth International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, Kobe, Japan, Nov. 5-8, (1990).
- E. Hillner and J. N. Chirigos; WAPD-TM-307, August, 1962.
- N. Ramasubramanian, N. Precoanin, and V. C. Ling : ASTM STP 1023 (1989) 187.
- F. Garzarolli, J. Pohlmeier, S. Trapp-Pritsching, and H. G. Weidinger : Proc. IAEA Tech. Confer. on Fundamental Aspects of Corrosion, Portland 1989, WGFPT/34, 34.
- F. Garzarolli, H. Seidel, R. Tricot and J. R. Gros : ASTM STP 1132 (1991) 395.
- S. Kass;CORROSION NACE : Vol.25, No.1, June, (1969).
- R. A. Murgatroyd and J. Winton : J. Nucl. Mat. 23 (1969) 249.
- Y. H. Jeong : Siemens Work Report, KWU BT6/93/101.
- I. L. Bramwell, P. D. Parsons, and D. R. Tice : ASTM STP 1132 (1991) 628.
- H. Arashi and J. M. Ishigame : phys. Status Solidi., A71 (1982) 313.
- B. Cox : Prog. Nucl. Energy , 4 (1961) 166.
- L. H. Keys : J. Less-Common Metals, 14 (1968) 181.
- J. Godlewski, J. P. Gros, M. Lambertin, J. F. Wadier and H. Weidinger : ASTM STP 1132 (1991) 416.
- B. Cox : Oxidation of Zirconium and Its Alloy , in Advances in Corrosion Science and Technology, Plenum Press (1976).
- D. G. Frankin and P. M. Lang : ASTM STP 1132 (1991) 3.
- A. M. Garde : ASTM STP 1132 (1991) 566.