

## 핵연료 피복관의 고온부식 특성

정 용 환 · 백 중 혁

한국원자력연구소 피복관신소재개발팀

### Corrosion Characteristics of Nuclear Fuel Cladding

Yong Hwan Jeong and Jong Hyuk Baek

Advanced Fuel Cladding Development Team, Korea Atomic Energy Research Institute, TaeJön, 305-600

Corrosion tests of Zircaloy-4 were performed in water, 2.2, 30, 220, 2200ppm LiOH solutions to investigate the effect of LiOH and in equimolar LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH solutions to elucidate the effect of  $M^+$  ion and OH-ion on corrosion acceleration. Corrosion characteristics were measured by using weight gain and TEM/SEM microstructural study at metal/oxide interface. The corrosion of Zircaloy-4 was slightly accelerated in LiOH concentration between 2.2ppm and 30ppm but rapidly accelerated in LiOH concentration more than 30ppm. From the corrosion test in various metal hydroxide solution, it was observed that only LiOH significantly accelerated the corrosion of Zircaloy-4 and corrosion acceleration was absent in NaOH, KOH, RbOH, and CsOH solution, which means that cation ( $M^+$ ) is responsible species for corrosion acceleration. The oxide structure formed in LiOH solution was equiaxed structure in pre-transition as well as post-transition. The oxide morphologies at metal-oxide interface depend on the crystal orientation of Zr matrix grain. The growth modes of oxide growing at metal/oxide interface are quite different with corrosion solution of LiOH, NaOH, and KOH.

*Keywords* : fuel cladding, corrosion, zirconium alloy, lithium hydroxide, Zircaloy, water-chemistry, alloy development.

#### 1. 서 론

원자력 발전소의 핵심 재료인 핵연료피복관은 고온, 고압의 방사선 분위기에서 장시간 유지되기 때문에 부식 문제가 매우 심각하다. Zr함금으로 제조된 핵연료피복관은 물과 반응하여 산화막을 형성 하는데 산화막의 두께가 두꺼워지면 열전도도가 떨어져서 피복관 내면의 온도는 상승하여 피복관의 부식이 가속된다. 산화막의

두께가 기준치 이상으로 증가하면 피복관의 건전성을 유지할 수 없기 때문에 피복관 파손사고가 일어날 수도 있다. 최근 들어서 원자력 발전소의 운전 조건은 기존의 핵연료 피복관이 견디기 어려운 상황으로 점점 발전하고 있는 추세이다. 즉, 핵연료의 경제성 제고를 위해 연소도를 증가시키려는 고연소도(high burn-up), 열효율을 향상시키려는 고온 가동온도, 방사선량 감소를 위한 고 pH 운전 등으로 발전하고 있다. 이때

최대의 걸림돌로 작용하는 것이 피복관의 부식이다. 따라서 이를 극복하기 위한 방안으로서 내식성이 매우 우수한 신합금을 개발하려는 연구와 부식기구를 정확히 이해함으로써 부식억제 방안을 모색하는 연구 등이 활발히 진행되고 있다.

원자력발전소 1차측 냉각수에는 핵반응을 제어하기 위하여  $H_3BO_3$ 를 첨가하고 pH를 제어하기 위하여 LiOH를 첨가한다. 이때 LiOH는 약 2.2ppm 정도가 첨가되지만 핵연료 피복관의 가동조건은 고온, 고압이기 때문에 핵연료피복관 표면에서 국부비등 현상이 발생하고 이로 인해 Li는 수습내지 수백배까지 농축될 수 있다. 이러한 현상은 고연소도 핵연료의 경우에 더욱 심각하여 핵연료 피복관의 부식은 더욱 심하게 가속된다. 따라서 LiOH에 의한 피복관 부식은 심각한 문제점으로 대두되고 있으며 LiOH 부식기구를 밝히기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>1-11)</sup>

핵연료 피복관에서 일어나는 부식은 산화막이 성장하여 두께가 증가하는 산화 현상인데, 산화가 물에서 일어나기 때문에 수소화 반응도 함께 일어난다. 수소가 금속내에 침투되어 고용도 이상이 되면 수소화합물이 형성 되는데, 수소화합물은 매우 brittle하기 때문에 피복관의 연성을 저하킨다. 수소화에 의한 연성저하는 가동기간이 짧은 경우는 문제가 되지 않지만, 현재 전세계적으로 추진되고있는 고연소/장주기 핵연료에서는 심각한 문제점으로 대두된다.

본 연구에서는 핵연료피복관에서 일반적으로 발생하는 부식현상과 고연소도 피복관에서의 부식 문제점에 대해서 자료를 정리 하였으며, LiOH가 부식에 미치는 영향을 실험을 통해서 조사하였다. 특히 부식기구를 이해하기 위하여 TEM/SEM을 이용한 산화막의 미세구조를 분석하였다. 또한 최근 BWR발전소의 배관재료 부식에 매우 효과적이라고 알려진 Zn주입기술의 타당성을 조사하기 위하여 Zn가 피복관 부식에 미치는 영향을 조사하였으며, 핵연료 피복관의 부식을 가속시키지 않으면서 pH를 증가시킬 수 있

는 대체 waterchemistry개발의 가능성을 조사하기 위해 LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH용액에서 피복관의 부식거동을 평가하였다.

## 2. 핵연료피복관의 일반적인 부식거동

### 2.1 Zr합금 개발

Zr합금은 중성자 흡수성이 적어서 원자로의 핵연료피복관 재료로 선정 되었다. 그러나 순수 Zr은 내식성과 기계적 강도가 떨어지기 때문에 피복관재료로 직접 사용할 수는 없고 일부 금속 원소가 첨가된 Zr합금이 피복관 재료로 사용된다. Table 1은 상용 Zr합금과 최근에 개발중인 신 Zr합금의 조성을 보여준다. 최초에는 강도를 높이기 위한 수단으로 Sn을 2.5wt% 첨가한 Zircaloy-1이 처음으로 개발 되었는데, 내식성이 나빠서 실제 원자로에는 사용되지 못하였다. 곧이어 Sn, Fe, Cr, Ni이 첨가된 Zircaloy-2가 개발되었는데, 이는 내식성과 강도특성이 매우 우수하여 현재까지 BWR(Boiling Water Reactor)의 피복관 재료로 사용된다. 그러나 PWR(Pressurized Water Reactor)에는 일반적으로 용존산소를 줄이기위하여  $N_2H_4$ 를 주입하는데, Zircaloy-2에 함유된 Ni원소가 수소와 친화력이 높아서 Ni-hydride를 형성하기 때문에 Zircaloy-2를 PWR에는 사용할 수 없다. 따라서 PWR에서 사용하기 위한 재료로서 Zircaloy-3가 개발되었으나 강도가 낮아서 노내에는 사용되지 못하였고 Zircaloy-2 조성에서 Fe량을 늘리고 Ni을 제거한 Zircaloy-4가 개발되어 약 30년 동안 사용되어왔다. 서구권에서 Zr-Sn계통의 합금을 개발하여 핵연료피복관으로 사용한 반면에, 러시아를 비롯한 동구권에서는 Zr-Nb합금을 개발하여 현재까지 핵연료 피복관으로 사용 중이다. 한편 중수형 원자로(CANDU)에서는 핵연료피복관으로 Zircaloy-4가 사용되지만 구조재료인 압력관(Pressure Tube)에는 Zr-2.5Nb 합금을 사용하고 있는데, 이는 원자로 수명동안 압력관

Table 1. Chemical composition of zirconium alloys

Alloy	Nb	Sn	Fe	Cr	Others	Remark
Zircaloy-1		2.5	-	-	-	
Zircaloy-2	Commercial	1.5	0.12	0.1	0.05Ni	BWR
Zircaloy-3		0.25	0.25	-	-	
Zircaloy-4	Commercial	1.5	0.21	0.10	-	PWR
Zr-1.0Nb	Commercial	1.0	-	-	-	Russian Cladding Tube
Zr-2.5Nb	Commercial	2.5	-	-	-	CANDU Pressure Tube
ZIRLO	New Alloy	1.0	1.0	0.1	0.1	Westinghouse
Anikuloy	New Alloy	1.0	1.2	0.4	0.16	Russian New Alloy
MDA	New Alloy	0.5	0.8	0.2	-	Mitsubishi
NDA	New Alloy	0.1	1.0	0.27	0.01Ni	Sumitomo
M5	New Alloy	1.0	-	-	-	Siemens, CEZUS

이 건전성을 유지하여야 하며 부식 보다는 높은 강도와 creep 저항성이 요구되기 때문에 Nb가 많이 첨가된 Zr-2.5Nb합금을 사용하는 것이다. 1960년대에 개발한 Zircaloy-4합금은 그 동안 커다란 문제없이 수십년 동안 사용되어왔다. 그러나 현재는 원자로 운전 조건이 Zircaloy-4가 극복하기 어려운 상황으로 점차 발전하고있는 추세이다. Zircaloy-4 합금은 부식문제 때문에 고연소도에서는 더 이상 핵연료 피복관 재료로서 역할을 할 수 없기 때문에 저부식성 신합금을 개발하는 것이 당면문제로 대두되고 있다. 신합금 개발을 위해 원전 선진국에서는 많은 연구를 수행해오고 있으나 아직까지 모든 조건을 만족시킬만한 고성능 신합금을 개발하지 못하고 있는 실정이다. 미국의 Westinghouse는 그 동안 서구권에서 사용해오던 Zircaloy합금과 러시아에서 사용해오던 Zr-1Nb합금의 조성을 혼합하여 Table 1에서 보는바와 같이 ZIRLO (Zr1Nb1Sn0.1Fe)라는 합금을 개발하였는데, 실험실 평가에 있어서 내식성이 매우 우수한 것으로 보고된 바 있다. 독일의 KWU에서 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. 러시아에서는 Anikuloy(Zr1.

0Nb1.3Sn0.4Fe)합금을 개발하여 그동안 사용해 오던 Zr1Nb합금을 대체하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 일본의 Mitsubishi사는 MDA (Mitsubishi Developed Alloy)을 개발하여 노내 시험 중이며 Sumitomo사는 Ni이 약간 첨가된 NDA(New Developed Alloy)을 개발하여 노내 시험 중이다.

2.2 원자로내에서 핵연료피복관의 부식거동

핵연료피복관의 부식은 Zr합금이 산소와 결합하여 산화막이 점차 두꺼워지는 형태로 진행되는다. 핵연료피복관의 부식과정에서 생성되는 산화막의 대표적인 형태를 Fig. 1에 나타내었다. A형태의 균일산화막은 부식초기의 산화막형태를 나타내며 일반적으로 정상조건에서는 이와같은 균일한 산화막이 형성된다. B형태의 산화막은 PWR 발전소에서는 나타나지 않지만 BWR 발전소에서 심각한 문제로 대두되는 Nodular 부식의 전형적인 산화막 형태이다. 이는 전반적인 부식량은 적지만 국부적으로 심하게 부식되기 때문에 핵연료피복관의 건전성에 매우 위험하다. C형태의 산화막은 LiOH에 의해 부식이 심하게 가속되거나 고연소도에서 산화막이 매우 두꺼워질 때의 산화막 형태를 나타내는데 산화막의 두께가 금속의 일정비율 이상이되면 피복관이 적절한 기계적 건전성을 유지할 수 없기 때문에 이러한 부식은 피복관의 수명을 제한하

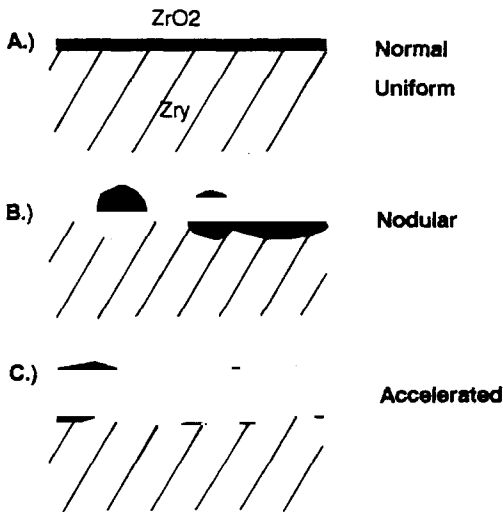


Fig. 1. Type of oxide layers formed by corrosion.

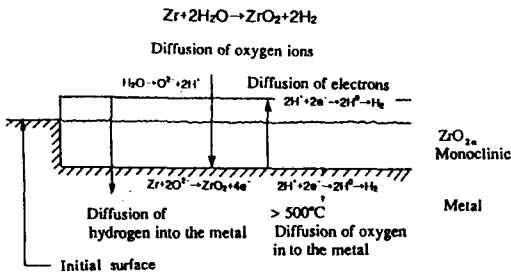


Fig. 2. Corrosion of Zircalloys in pressurized water and steam (pre-transition regime).

는 요소로 작용한다.

Fig. 2는 Zr합금의 일반적인 부식반응을 나타낸다. 부식반응은  $Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2H_2$ 로 나타낼 수 있는데 자세한 반응과정을 살펴보면 다음과 같다. 산소이온( $O^{2-}$ )이 산화막을 통해서 금속과 산화막계면으로 확산하여 들어가서 Zr과 반응하여 Zr산화막을 형성한다( $Zr + 2O^{2-} \rightarrow ZrO_2 + 4e^-$ ). 물속에 존재하는 수소이온( $H^+$ )도 산화막을 통해서 금속내로 확산하여 들어오는데 수소이온( $H^+$ )은 산화막 형성과정에서 발생하는 전자와 반응하여 수소분자가 된다( $2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H^0 \rightarrow H_2$ ). 산화과정에서 발생하는 수소의 대부분은 산화막 표면에서 전자와 반응하여 수소분

자가 된 후 물로 다시 용해되며 일부의 수소는 금속내로 침투하여 Zr-hydride를 형성하는데, 이때 발생한 수소량과 금속내로 침투한 수소량의 비를 수소흡수율(Hydrogen Pickup Fraction)이라 한다. 산화 초기에 형성되는 산화막은 비교적 보호적 성질을 갖지만 어느정도 산화막 두께가 두꺼워지면 기공과 균열을 많이 함유한 비보호적인 산화막으로 바뀐다. 또한 산화막의 결정구조도 산화막 두께에 따라 바뀌게 되는데 산화 초기에 생성되는 산화막이나 금속/산화막 계면의 보호성 산화막은 tetragonal  $ZrO_2$ 로 알려져 있으며, 산화층 외부의 비보호성 산화막은 monoclinic  $ZrO_2$ 로 보고되고 있다.<sup>5,12,13</sup> 산화막의 미세구조도 산화막의 두께에 따라 달라진다. 초기에 생성되는 보호성 산화막은 columnar 구조를 갖는데, 부식시간이 증가함에 따라 이는 equiaxed 구조의 산화막 형태로 바뀐다. 이러한 equiaxed 구조의 산화막은 결정립이 매우 미세하고 결정립과 결정립 사이에 많은 기공을 함유하므로 산소이온의 확산이 빨라져서 부식은 가속된다.

핵연료피복관의 부식정도는 일반적으로 Fig. 3에서 보는바와 같이 시간에 따른 무게증가량으로 나타낸다. 핵연료피복관의 부식거동은 전형적으로 천이전 (Pre-transition) 영역과 천이후 (Post-transition) 영역으로 구분이 되는데, 천이전 영역의 부식속도는 일반적으로 입방적속도식( $\Delta W^3 = kt$ ,  $\Delta W = \text{weight gain}$ ,  $t = \text{exposure time}$ )을 따르고 천이후 영역에서는 선형적속도식( $\Delta W = kt$ )을 따른다. 천이전 영역에서의 산화막은 매우 보호적 성질을 갖는 black oxide로서 많은 량의 tetragonal  $ZrO_2$ 가 존재한다. 반면에 천이후 영역에서의 산화막은 비교적 비보호성 성질을 갖는 grey 또는 white oxide로서 대부분이 monoclinic oxide로 구성된다. 이와 같이 속도 천이 현상이 나타나는 원인에 대해서는 많은 model이 제안되었지만 아직까지도 확실한 규명이 되지 않은 상태이다. 산화막의 두께가 두꺼

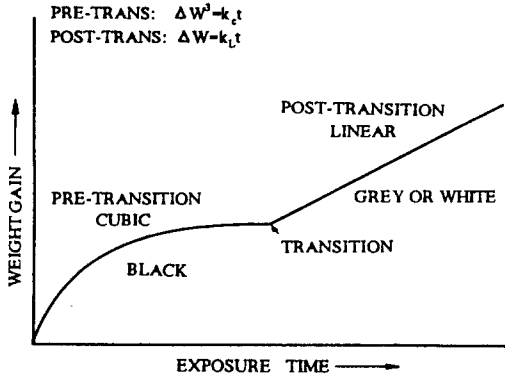


Fig. 3. Schematic representation of the corrosion of Zircaloy-4 in the temperature range 260°C to 400°C.

위지면서 산화막 내부에는 압축응력이 걸리고 외부에는 인장응력이 걸리게 되는데 이러한 응력차에 의해 산화막의 mechanical failure가 일어나면서 부식이 가속된다는 이론<sup>14-16)</sup>과 tetra-ZrO<sub>2</sub>에서 mono-ZrO<sub>2</sub>로의 결정구조 변화에 의한 천이 이론<sup>17)</sup> 및 columnar 구조에서 equiaxed 구조로의 산화막 재결정에 의한 천이이론 등이<sup>18)</sup> 제안되고 있다. 그러나 천이현상을 더욱 정확히 규명하기 위해서는 미세구조 측면에서 천이현상의 원인을 찾는 것이 바람직할 것으로 사료된다. Fig. 4에는 실제 노내에서 발생하는 핵연료 피복관의 부식거동을 나타낸 것이다. 중성자 조사가 없는 노외의 autoclave 실험에서는 앞서 설명한 바와 같이 약 2μm의 산화막 두께에서 1차 천이 현상을 보인 후 계속해서 직선적으로 부식속도는 증가하는데 부식속도의 증가량은 매우 적다. 그러나 동일온도의 원자로 분위기에서는 약 5μm의 산화막 두께에서 2차 천이현상이 발생하며 그 후 부식속도는 급격히 증가한다. 노내에서의 부식거동도 열유속이 있는 경우는 열유속이 없는 경우와 비교하여 부식속도가 크게 증가하는데, 열유속이 있는 경우는 피복관에 형성된 산화막의 외부온도는 물과 동일온도를 유지할지라도 산화막의 열전도도는 떨어지기 때문에 산화막 내부온도는 더 올라간다. 실제 산화

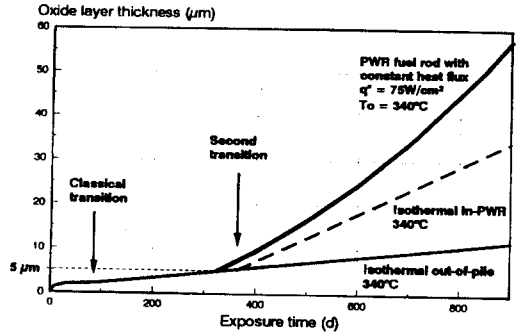


Fig. 4. Oxide layer thickness as function of time (schematically).

반응은 산화막 내부에서 일어나기 때문에 부식은 더욱 급격히 가속된다. 노내에서 2차 천이현상이 일어나는 원인은 방사선 조사가 재료의 구조 또는 두꺼운 산화막의 산화조건을 바꾸거나,<sup>19,20)</sup> LiOH가 산화막에 침입하여 부식이 가속될 수도 있고,<sup>6,21)</sup> 한편으로는 부식반응 동안에 형성되는 수소화합물이 금속/산화막 계면에서 계면의 정합성을 깨기 때문에 부식은 가속될 수도 있다.<sup>22,23)</sup>

원자로내에서 핵연료피복관의 부식거동은 Zr 합금의 재료 변수들에 의해서 크게 영향을 받는데 가장 크게 영향을 미치는 재료 변수는 석출물의 크기이다. Fig. 5에 보여주는 바와같이 PWR분위기에서는 석출물의 크기가 어느정도 커야지 내식성이 증가하며 BWR 분위기에서는 석출물의 크기가 너무 작거나 너무 크면 부식이 가속되는데, 약 0.1μm의 석출물 크기에서 최적의 내식성을 나타낸다. 이와 같이 석출물 크기가 부식에 미치는 영향은 실험실의 autoclave 실험에서는 다르게 나타나는데, PWR조건을 나타내는 350°C 시험에서는 0.08μm이상에서 내식성은 우수하며 BWR시험을 대표하는 500°C 시험에서는 석출물 크기가 증가할수록 내식성은 떨어진다.

### 3. 실험방법

본 실험에서는 두께 2mm의 Zircaloy-4 판재

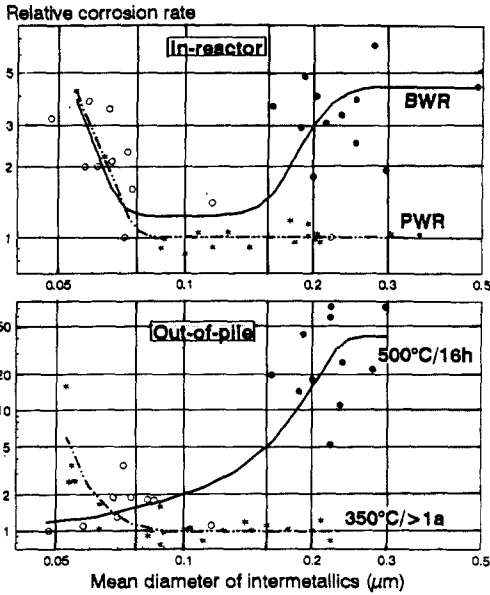


Fig. 5. Corrosion of Zircaloy versus size of intermetallics.

를 사용하였는데 시편은 Teledyne Wahchang Albany에 의뢰하여 제조하였다. 부식시험은 static autoclave를 이용하여 350°C, 170bar의 순수물 조건과 여러 가지 Li 농도의 LiOH용액에서 수행되었다. Li<sup>+</sup>의 농도는 2.2, 30, 220, 2200ppm이었는데, 현재 원자로 1차측 냉각수에 Li이 2.2ppm 들어가는데 이것을 고려하여 2.2ppm을 선택하였고, 30ppm은 등은 시험조건에서 Li에 의해 부식이 가속되는 임계농도라고 Garzarolli가 제시한 농도이기 때문에 선택하였으며,<sup>5)</sup> 핵연료피복관 표면에서 구부비동현상이 발생할 경우 실제 Li는 100배까지 농축될 수 있다는 가정하에 220ppm Li<sup>+</sup>용액을 시험조건으로 선택하였다. 또한 2200ppm은 급속한 부식가속 현상을 관찰하기 위하여 시험조건으로 선택하였다. 또한 부식에 미치는 주요인자를 평가하기 위하여 동일 mole 농도를 갖는 LiOH, NaOH, KOH, CsOH용액에서의 시험도 병행하였다. 부식시험시 물의

조건, 시편 준비 및 시험 절차는 부식속도에 큰 영향을 미치므로 Zr합금의 부식시험 방법을 규정하는 ASTM G2절차에 따라 시편을 HF(5%), HNO<sub>3</sub>(45%), H<sub>2</sub>O(50%)의 혼합용액을 사용하여 pickling한 다음 흐르는 증류수에서 깨끗이 세척한 후 건조하였으며 순수물은 1.0MΩ·cm이상의 비저항을 갖는 증류수를 사용하였고, 물속의 용존산소 처리는 별도로 수행하지 않았으며 물과 시편을 넣은 후 autoclave의 상부에 남아있는 공기를 제거하기 위해 용액의 온도가 150°C에 도달한 후 밸브를 열어서 내부공기를 배출시켰다. 부식평가는 시간에 따른 무게 증가의 변화로서 측정하였고, 동일 시험조건, 동일합금에 대해 세 개의 시편을 시험하여 평균값을 취하였다. 부식시험한 시편에 대해 수소분석을 실시하였는데, 수소분석은 hot extraction방법에 의해 금속내의 수소를 추출한 후 LECO사의 수소분석기를 이용하여 분석하였다. 수소흡수율은 부식과정에서 흡수된 수소량과 이론적으로 발생한 수소의 비로서 나타냈는데, 다음과 같은 방법에 의해 수소흡수율을 계산하였다. 따라서 무게증가량을 측정하면 총 산화물 생성량을 알 수 있으며 이 때 발생하는 총 수소량을 계산할 수 있다. 이렇게 계산된 이들 수소량과 금속내에 흡수된 수소량(hydrogen uptake)을 분석한 값과의 관계에서 수소흡수율을 계산 할수 있다. 부식시험 후 산화막관찰은 박막시편을 준비하여 TEM으로 관찰 하였으며 산화막과 금속계면에서 초기에 생성되는 산화막의 morphology를 관찰하기 위하여 금속부위를 녹여낸 후 저면에 대하여 SEM 관찰을 실시하였다.

#### 4. LiOH용액에서 Zr합금의 부식거동

Fig. 6은 물, 2.2, 30, 220, 2200ppm Li<sup>+</sup> 용액에서 개량 Zircaloy-4 합금을 550일까지 부식시험한 결과이다. 물과 2.2ppm Li<sup>+</sup>에서의 부식은 거의 비슷한 거동을 보인다. 30ppm Li<sup>+</sup>의 경우에

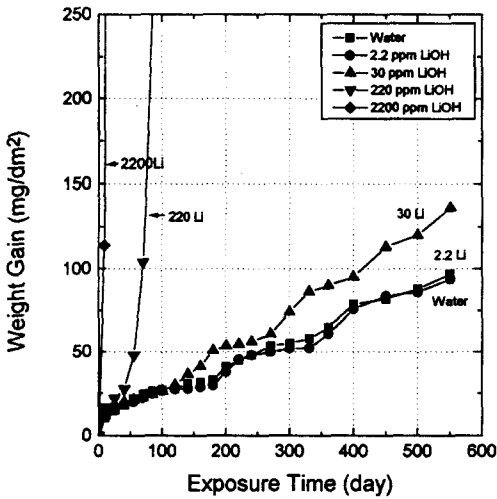


Fig. 6. Corrosion of Zircaloy-4 in water and different  $\text{Li}^+$  solutions.

에 전반적인 부식거동은 물에서와 비슷하지만 천이현상이 물에서 보다 훨씬 빠른 120일 근처에서 일어나며 천이후에도 반복적인 천이거동을 보이나 물에서의 결과와 비교할 때 시간이 경과함에 따라 무게증가량의 차는 점점 커지는 경향을 보인다. 이같은 결과로 부터 30ppm  $\text{Li}^+$ 은 부식을 가속시킨다는 것을 확실히 알 수 있었으며 부식을 가속시키는 임계  $\text{Li}$ 농도는 이 보다 낮은 2.2와 30ppm 사이의 농도일 것으로 추정된다. 220ppm  $\text{Li}^+$ 의 경우는 약 50일 이상부터 급격한 가속부식현상이 나타나서 160일 시험시는  $1000\text{mg}/\text{dm}^2$ 의 무게증가를 보인다.

부식이 가속되는 용액내의 임계  $\text{Li}^+$ 농도를 조사하기 위하여 Garzarolli에 의해 정리된 결과들<sup>4)</sup>과 본 연구에서 얻은 결과를 종합하여 나타내면 Fig. 7과 같다. 부식속도는 천이전 영역에서의 부식속도와 천이후 영역에서의 부식속도를 구별해서 평가해야 하는데 실제 원자로내에서는 천이후 부식속도가 핵연료 피복관의 수명을 좌우하기 때문에 천이후 부식속도가 매우 중요하다. 따라서 본연구에서는 천이후 영역에서의 부식속도를 Fig. 6의 부식 거동으로부터 구하였는데,

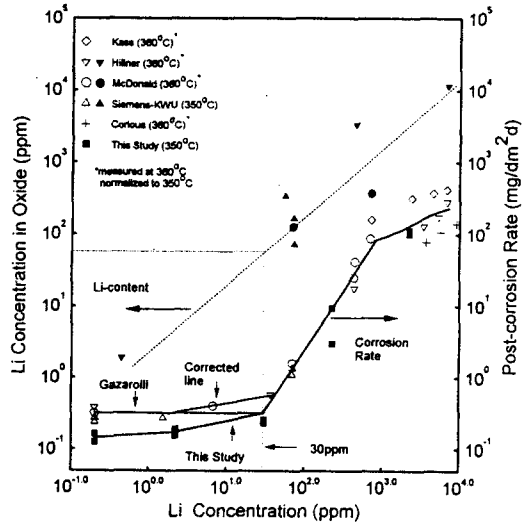


Fig. 7. Effect of  $\text{Li}^+$  -concentration on post corrosion rate of Zircaloy at  $350^\circ\text{C}$  and  $\text{Li}^+$  -content in the oxide.

부식속도는 천이후 시간동안에 증가하는 무게증가량의 비로서 계산하였다. Garzarolli는 용액내에 30ppm이상의  $\text{Li}^+$ 이 존재할 때 부식은 가속된다고 하였는데 본 연구 결과와 비교하면 30ppm 이상에서는 거의 일치하는 경향을 보이지만 30ppm 이하의 영역에서는 약간의 차이를 보인다. 본 연구에서 사용한 Zircaloy-4는 내식성이 약간 우수하기 때문에 다른 연구자들이 사용한 기존의 Zircaloy-4보다는 30ppm  $\text{Li}^+$  이하의 낮은 농도에서 약간 낮은 부식속도를 보인다. 그러나 2.2ppm과 30ppm사이에서는 부식속도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이와 같이 저농도의  $\text{Li}^+$  용액에서 부식속도가 약간 증가하는 현상은 원자력발전소 1차측 수질의  $\text{Li}^+$  농도가 2.2ppm인 것만을 고려할 때는 큰 의미를 갖지 않는다고 생각할 수도 있지만 핵연료피복관 표면에서 국부농축이 일어나서  $\text{Li}^+$  농도가 수십 또는 수백배로 증가한다면  $\text{LiOH}$ 에 의한 부식가속은 더욱 두드러질 것이기 때문에 주의 깊게 고려되어야 한다.

### 5. 여러가지 M-OH용액에서 부식거동 및 산화막 특성분석

LiOH에 의해 가속되는 부식현상의 원인을 추적하고 대체 waterchemistry 개발 가능성을 조사하기 위해 LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH 용액에서 부식시험을 실시하였다. 이때 모든 용액의 농도는 4.3mmol과 32.5mmol로서 일정하게 유지하여 부식반응에 참여하는 알카리 수산화물의 갯수를 동일하게 하였다. 350℃ autoclave시험 결과를 Fig. 8에 보여준다. 모든 용액에서 부식시간이 60일까지는 부식속도가 점차 감소하다가 60일 이후 부터는 부식이 가속되는 전형적인 거동을 보여준다. 4.3mmol에서 240일 까지 시험한 결과를 볼 때 LiOH에서 부식량이 약간 높으며 NaOH, KOH, RbOH, CsOH로 갈수록 약간씩 부식량이 감소하는 경향을 보이는데 용액내의 MOH농도가 낮기 때문에 상대적인 차는 크게 나타나지 않는다. 그러나, 32.5mmol(220ppm LiOH에 해당)에서는 LiOH에서만 급격한 부식 가속 현상이 나타나며, NaOH, KOH, RbOH, CsOH에서는 상대적인 차이를 감지하기가 어렵다. 이와같이 LiOH에서만 부식이 급격히 가속되는 현상은 금속이온(M<sup>+</sup>)이 부식에 지배적인 영향을 미친다는 것을 의미한다. 즉 동일농도의 M-OH에서는 OH<sup>-</sup> 농도가 같고 pH도 같기 때문에 OH<sup>-</sup>가 부식에 영향을 미친다면 동일한 부식 거동을 보여야 하는데도 불구하고 다른 부식거동을 보인 것은 OH<sup>-</sup>영향이 아니라 M<sup>+</sup>ion의 영향이라 생각된다. 특히 LiOH에서만 부식이 가속되는 현상에 대해서는 ZrO<sub>2</sub> 산화막내에서 Zr<sup>4+</sup>ion의 이온 반경이 72pm이고 Li<sup>+</sup>ion의 이온반경이 76pm로서 Na<sup>+</sup>(102pm), K<sup>+</sup>(151pm), Rb<sup>+</sup>(161pm), Cs<sup>+</sup>(174pm) 등의 이온반경과 비교하여 서로 크기가 비슷하기 때문에 치환이 용이하다고 생각된다. 따라서 Zr<sup>4+</sup>자리에 Li<sup>+</sup>가 치환될 때 많은 산소공공을 형성하고 이로 인해 산소이온의 확산이 빨라져서 부식이 가속된다고 할

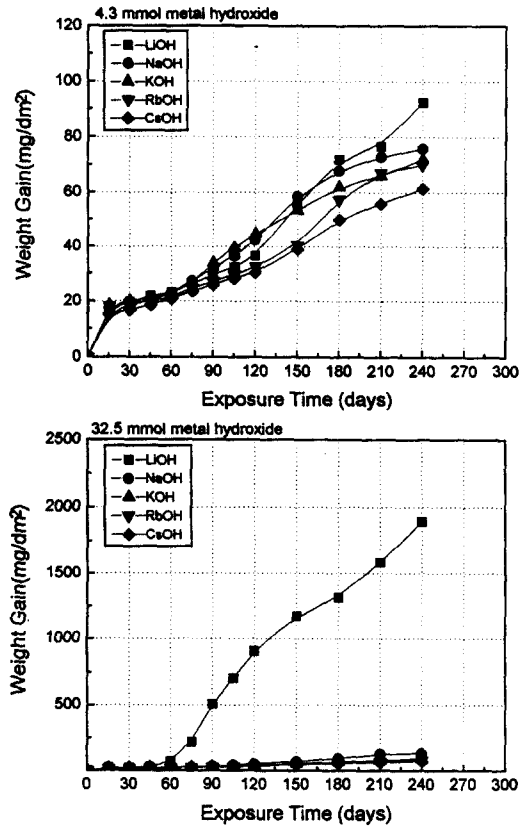


Fig. 8. Corrosion of Zircaloy-4 in different alkali hydroxide at 350 °C.

수 있다. 물론 다공성의 산화막에서 산소이온의 확산은 주로 산화물 입계나 기공 또는 균열을 통해서 일어날 수 있지만 초기에 생성되는 보호성 산화막이나 두꺼운 산화막의 산화막/금속계면에 생성되는 보호성 산화막은 주로 columnar 구조로 이루어져 있고 기공도 많지 않기 때문에 산소공공을 통한 격자확산이 부식반응 제어에 매우 중요하게 영향을 미친다. 따라서 금속이온(M<sup>+</sup>)의 산화막내 치환이 LiOH에서 부식을 제어하는 주원인이라 생각된다.

LiOH용액에서 생성된 산화막의 미세구조를 TEM으로 관찰한 결과를 Fig. 9에 보여준다. Fig. 9(a)는 pre-transition(25mg/dm<sup>2</sup>)에서 생성된 산화막의 바깥쪽 미세구조를 나타내는데 산화



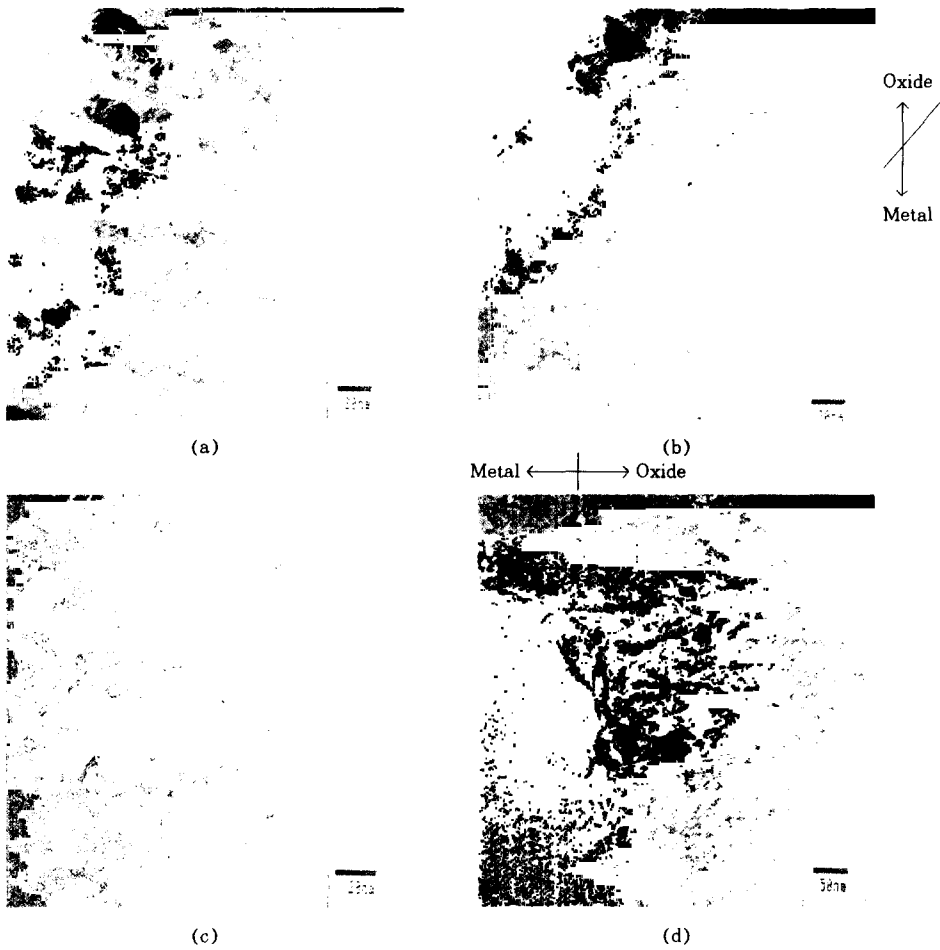
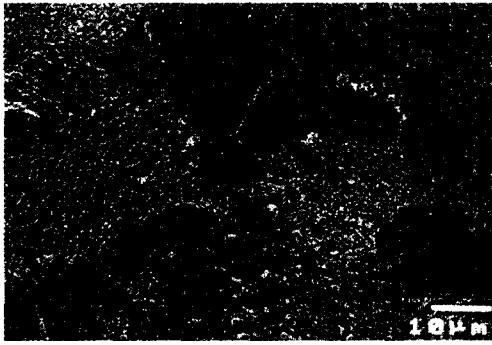


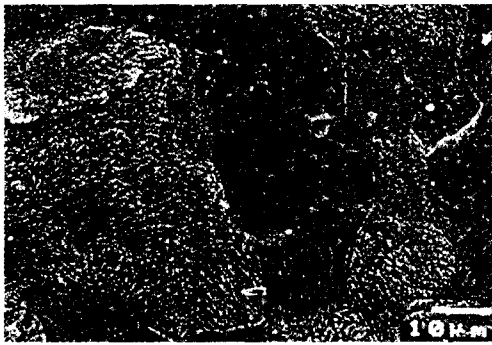
Fig. 9. Cross-sectional TEM micrographs of Zircaloy oxide grown in 32.5mmol LiOH solution. (a) at mid-thickness of oxide grown in pre-transition, (b) at metal/oxide interface of oxide grown in pre-transition, (c) at mid-thickness of oxide grown in post-transition, (d) at metal/oxide interface of oxide grown in post-transition.

막 결정립은 등축정 형태의 구조를 갖으며 결정립크기는 약 10nm정도로서 매우 작다. 또한 결정립계에는 pore가 형성된 것을 볼 수 있다. Fig. 9(b)의 금속과 산화막 계면에서 생성된 산화막 구조도 등축정 구조를 이룬다. Fig. 9(c), (d)는 post-transition(60mg/dm<sup>2</sup>)에서 생성된 산화막 미세구조인데 천이전에 생성된 결정립과 비교할 때 같은 형태의 등축정 미세구조를 이루지만 결정립의 크기가 약 20nm정도로서 2배정도 성장했으며 결정립계의 기공도 더 발달된 것을

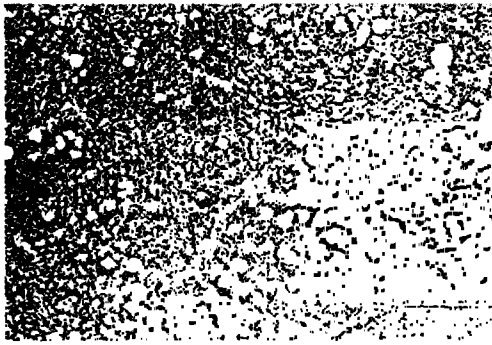
볼 수 있다. 일반적으로 부식속도가 느린 물에서 생성된 산화막은 초기에는 columnar구조를 갖다가 천이후에 어느정도 부식이 진행되면 equiaxed 구조로 바뀌는 것으로 보고되고 있다.<sup>12,13)</sup> 그러나 본연구에서 산화막구조를 관찰한 바에 의하면 천이전에서도 columnar 구조가 발견되지 않았는데, 이는 32.5mmol의 고농도 LiOH에서 산화막이 형성될 때 부식속도가 너무 빨라서 미처 columnar조직이 생성되지 않고 다공성 equiaxed 구조의 산화막이 형성되거나 columnar 조직의



(a)



(b)



(c)

Fig. 10. SEM micrographs at metal/oxide interface grown in post-transition with equal weight gain of  $60 \text{ mg/dm}^2$ . (a) LiOH, (b) NaOH (c) KOH.

산화막이 형성되더라도 유지되는 시간이 너무 짧아서 관찰하기 어렵기 때문이라 생각된다. Fig. 10은  $32.5 \text{ mmol}$ 의 LiOH, NaOH, KOH 용액에서  $60 \text{ mg/dm}^2$ 의 무게증가량이 될 때까지 시간을 달리하여 동일 두께의 산화막을 형성시킨

후 금속부위를 녹여내고 산화막의 저면을 SEM으로 관찰한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 동일 두께의 산화막이라도 부식 용액에 따라서 매우 다른 초기 산화막 형태를 유지하는 것을 알 수 있었다. LiOH에서 초기에 산화막이 형성될 때 산화속도나 산화막 미세구조는 모재 Zr의 결정립에 따라서 매우 다른 것을 볼 수 있다. 모재의 결정립계에서 산화반응은 우선적으로 일어나며 이웃하는 결정립간에도 산화막의 성장방향이 매우 다르게 나타나는데 이는 모재결정립의 결정방위가 다르기 때문이다. 즉 HCP의 결정구조에서 3개의 주요 결정면이 존재하는데 결정면에 따라서 부식속도가 다르기 때문에 산화막은 결정립마다 다른 mode로 성장해 나간다. 대부분의 산화막은 방위를 갖으면서 침상형태로 성장하는 것을 볼 수 있다. Fig. 10(b)에서 보는 바와 같이 NaOH에서 산화막이 생성될 때 모재 결정립간의 산화막 속도나 형태는 더욱 두드러지게 차이가 난다. 대부분의 침상형태의 산화막으로 성장하며 침상의 직경은 LiOH에서 생성된 산화막에 비해 적은 것으로 나타났다. 이런 형태로부터 LiOH에서와 같이 급격한 부식이 일어나는 경우는 침상의 모양이 더 굵어 진다는 것을 의미한다. Fig. 10(c)의 KOH에서 생성된 산화막은 약간 다른형태의 구조를 갖는데, 일부에 침상형 산화물이 있는 반면에 많은 부위에서 등근형의 산화물이 관찰된다.

## 6. 결 론

핵연료 피복관의 부식거동 및 노내부식 가속 현상에 대한 자료조사를 통해서 현재 대두되고 있는 피복관 부식 문제점을 정확히 파악 할 수 있었다. 여러 가지 LiOH 용액에서 부식시험을 실시한 결과 LiOH 농도가 30ppm이상에서 부식은 급속히 가속됨을 알 수 있었다. 여러 가지 metal hydroxide가 첨가된 수용액에서 부식시험한 결과에 의하면, 금속이온의 크기가 증가할수

록 내식성은 증가하는 것으로 나타났다. LiOH 용액에서 생성된 산화막을 TEM으로 관찰한 바에 의하면 산화막 전체에 걸쳐서 equiaxed 구조의 산화막이 형성 된다. 산화막과 금속계면에서 초기에 생성되는 산화막은 모재 Zr의 결정립 방위에 크게 영향을 받으며 LiOH, NaOH, KOH에서 생성된 산화막은 용액에 따라 다른 mode로 성장한다.

## References

1. E. Hillner and J. N. Chirigos ; WAPD-TM-307, August, 1962.
2. N. Ramasubramanian, N. Precoanin, and V. C. Ling : ASTM STP 1023, 187 (1989).
3. N. Ramasubramanian and P. V. Balakrishnan : ASTM STP 1145, 378 (1994).
4. F. Garzarolli, J. Pohlmeier, S. Trapp-Pritsching, and H. G. Weidinger : Proc. IAEA Tech. Confer. on Fundamental Aspects of Corrosion, Portland, WGFPT/34, 34 1989.
5. F. Garzarolli, H. Seidel, R. Tricot and J.R. Gros : ASTM STP 1132, 395 (1991).
6. P. A. Perkins R. A. Busch : ASTM STP 1132, 595 (1991).
7. S.Kass ; CORROSION NACE : Vol.25, No.1, June, (1969).
8. R. A. Murgatroyd and J. Winton : J. Nucl. Mat. 23, 249 (1969).
9. Y. H. Jeong : Siemens Work Report, KWU BT6/93/101.
10. S. G. MacDonald, G. P. Sabol and K. D. Sheppard : ASTM STP 824, 519 (1994).
11. I. L. Bramwell, P. D. Parsons, and D. R. Tice : ASTM STP 1132, 628 (1991).
12. H. J. Beie, A. Mitwalsky, F. Garzarolli, H. Ruhmann, and H. J. Sell : ASTM STP 1245, 615 (1994).
13. H. Anada and K. Takeda : ASTM STP 1295, 35 (1996).
14. B.Cox : Prog. Nucl. Energy, 4, 166 (1961).
15. L. H. Keys : J. Less-Common Metals, 14, 181 (1968).
16. D. H. Bradhurst : J. Nucl. Mat., 37, 35 (1970).
17. A. E. Bib : Trans. AIME, 290 (1964) 415.
18. E. W. Haycock : J. Electrochem. Soc., 106, 771 (1959).
19. A. B. Johnson : Proceedings, IAEA Technical Committee Meeting on Fundamental Aspects of Corrosion of Zirconium-Base Alloys in Water Reactor Environments, Portland, 11-15 Sep. 1989, IAEA, Vienna, 1990.
20. C.Lemaignan : J. Nuc. Mat. 187(1992)122.
21. N.Ramasubramanian : ASTM STP 1132, 613 (1991).
22. A. M. Garde : ASTM STP 1132, 566 (1991).
23. 2T.Kido4 : Proceedings, Sixth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, San Diego, 1-5 Aug. 1993.