

## LiOH용액에서 핵연료피복관용 Zr신합금의 부식특성 연구

정용환, 김창호, 김영석, 국일현, 임갑순

한국원자력연구소

### 요 약

여러가지 Zr합금에 대한 부식시험을 autoclave를 이용하여 물과 여러가지 Li 용액에서 수행하였다. 합금은 11종의 신합금을 사용하였는데 크게 나누어 Zircaloy 형 합금(ZrSnFeCr), ZrNbFeCr, ZrSnNbFeCr과 ZrFeCr 합금으로 대별되며, 비교평가를 위해 표준 Zircaloy-4 합금에 대해서도 부식시험을 수행하였다.

모든 합금에서 Li을 일정농도이상 첨가할 때 부식은 가속되는데, 부식은 Li의 농도가 2.2와 30 ppm 사이일때 가속되기 시작한다. Li은 부식거동에 있어서 천이후 영역에서의 부식속도 보다는 천이시간과 무게 증가량에 더 영향을 끼치는 것으로 나타났다. 수소흡수율은 Li 농도와 합금에 따라서 강하게 영향을 받는 것으로 나타났으며, Li 농도가 30 ppm 이상에서는 Li 가속부식과 함께 Li가속 수소흡수현상이 나타났다. ZrSnFeCr합금들은 낮은 부식속도와 늦은 천이현상을 보이며 표준 Zircaloy보다 훨씬 우수한 부식저항성을 보인 반면에, 대부분의 Nb첨가 합금은 높은 부식속도와 빠른 천이 현상을 보였다.

### 1. 서 론

현재 원자력 발전소의 가동조건은 기존의 핵연료 피복관 재료인 Zircaloy-4 합금이 극복하기 어려운 상황으로 발전되고 있는 추세이다. 즉 핵연료의 연소도를 증가시키기 위한 고연소도, 열효율을 향상시키기 위한 고온 가동온도, 원전1차 계통의 방사선량을 감소시키기 위한 고평산 운전등으로 운전조건이 변함에 따라 '60년대에 개발된 기존 Zircaloy 합금은 핵연료 피복관으로서의 한계점에 도달했다고 할 수 있다.

따라서 원전 선진국에서는 수년전 부터 Zr 합금의 내식성을 향상시킬수 있는 방안에 대해 많은 연구를 수행하여 왔으며, 일부 PCA 나 low Sn Zry 같은 개량 Zircaloy 합금을 개발하여 피복관의 성능을 어느정도 향상시킬수 있었다. 그러나 핵연료 피복관 관점에서는 60-70 MWD/kg 이상의 고연소에서 견딜수 있는 저부식 고성능 피복관을 개발하는 것이 궁극적인 목표이므로, 이를 위해 원전 선진국에서는 오래전 부터 많은 연구를 수행해오고 있으나 아직까지 모든 조건을 만족시킬만한 고성능 핵연료 피복관을 개발하지는 못하고 있는 실정이다.

원자력 발전소 1차 계통의 방사선량을 감소시키기위해 LiOH를 첨가하여 pH를 높여서 부식생성물의 석출을 억제시키는 방안이 많이 연구되고 있다. 핵연료 피복관의 온도가 높거나 국부 비등 현상이 일어나는 경우 핵연료 피복관 표면부위에는 void 농도가 증가 하는데, 이런조건에서 LiOH는 국부적으로 농축되어 피복관의 부식을 가속

시키는 것으로 보고되고 있다. 이런 원자로 조건 뿐 아니라 autoclave내의 등온조건에서도 LiOH는 Zircaloy의 부식을 가속시키는 것으로 알려져 있다. LiOH가 부식을 가속시키는 기구에 대해서 몇가지 이론들이 제시된바 있으나 아직까지 만족할만한 기구는 보고되지 않고 있는 실정이다.

Zircaloy에서의 LiOH부식 연구는 많이 수행되어 왔지만 새로운 조성을 갖는 신합금에 대한 LiOH 부식 연구는 찾아볼수 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 여러가지 신합금들의 LiOH 용액에서의 부식거동을 연구하여 합금개발을 위한 자료로 활용하고, 부식을 가속시키는 Li의 정확한 농도를 조사하며, 표준 Zircaloy의 부식거동과 비교 평가하여 LiOH 부식에 강한 합금설계 방안을 수립하는 것을 목적으로 한다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서는 부식시험을 위해 11종의 신소재 Zr 합금이 사용되었으며 합금은 크게 나누어서 다음과 같이 4가지 그룹으로 분류할 수 있다:

그룹 A: ZrSn-FeCr, 그룹 B: ZrNb-FeCr, 그룹 C: ZrSnNb-FeCr, 그룹 D: Zr-FeCr.  
그룹 A는 주로 Sn의 영향을 평가하기 위하여, 그룹 B, C는 주로 Nb의 영향을 평가하기 위하여 합금 설계되었으며, 일부합금에서는 Cr 대신 V를 첨가하여 V 효과를 조사하고자 하였다.

합금설계는 그 동안 독일의 KWU에서 수행해온 많은 연구결과를 토대로 수행되었으며 합금은 Teledyne WahChang Albany에 의뢰하여 두께 2 mm의 판재로 제조하였다. 부식 시험은 static autoclave를 이용하여 350 °C, 170 bar의 순수물 조건과 220 ppm Li 용액에서 수행하였다. Li는 LiOH로 첨가되었으며 Li의 농도는 2.2 ppm(0.32 mmol), 30 ppm(4.3 mmol), 220 ppm(32 mmol), 2200 ppm(320 mmol)이었다. 2.2 ppm은 실제 원자로 1차측 냉각수에 첨가되는 Li 농도이며, 30 ppm은 등온시험 조건에서 Li 가속부식이 시작하는 농도라고 보고된 농도이며, 220 ppm은 핵연료 피복관 표면에서 국부 비등 현상이 발생할 경우 실제 Li 농도는 100배까지 농축될수 있다는 가정하에 선택하였으며, 2200 ppm은 고농도에서의 부식가속을 조사하기 위한 농도를 나타낸다. 부식거동은 시간에 따른 무게증가 변화로서 평가되었으며, 동일시험조건, 동일합금에 대해 세개의 시편을 시험하여 평균 무게 증가값을 부식척도로서 사용하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3-1 Zr합금의 부식 거동

그림 1은 여러가지 Zr 합금에 대해 350 °C 물에서 450일 까지 부식시험한 결과를 표준 Zircaloy-4 합금과 비교하여 나타낸 것이다. 그림 1-(A)는 Zircaloy형 합금에서 Sn량을 변화시킨 그룹 A 합금에 대한 부식거동을 나타낸다. 내식성 관점에서 볼때 그룹 A 합금들은 표준 Zircaloy-4 보다 월등히 우수한 내식성을 보였다. 표준 Zircaloy-4는 300일 시험에서 100 mg/dm<sup>2</sup>의 무게증가를 보이는 반면에 다른 A 그룹 합금들은 모두 60 mg/dm<sup>2</sup> 이하의 낮은 무게 증가량을 보인다. 특히 A-2합금은 가장 우수한 내식성을 보이는데 300일 시험에서 약 35 mg/dm<sup>2</sup>의 무게 증가로서 표준 Zircaloy-4의 1/3 값에 해당하는 매우 낮은 무게 증가량을 나타냈다. 450일 시험에서

도 표준 Zircaloy-4 는  $150 \text{ mg/dm}^2$  의 높은 무게 증가량을 보인 반면에 A-2 와 A-4 합금은 약  $50 \text{ mg/dm}^2$  의 낮은 값을 보인다. 본 연구 결과는 물분위기에서 Sn량이 감소함에 따라 내식성이 향상된다는 다른 연구자의 연구결과와 잘 일치하며, Sn량이 많은 합금에서 내식성이 떨어지는 이유는 Sn이 mono-ZrO<sub>2</sub>를 안정화 시켜서 보호성의 tetra-ZrO<sub>2</sub> 에서 쉽게 비보호성의 mono-ZrO<sub>2</sub>로 변하기 때문이라 생각된다. A-2합금이 내식성이 가장 우수한 이유는 부식에 미치는 Sn영향 이외에 부가적으로 Fe, Cr의 첨가량 및 첨가비가 부식에 크게 영향을 미치지 않기 때문이라 사료된다.

그림 1-(B)는 Zircaloy형 합금과 전혀 다른 Nb이 첨가된 그룹 B, C와 Nb과 Sn이 전혀 첨가되지 않은 D 합금에 대한 부식 거동이다. 내식성 관점에서 볼때 450일 시험에서 B-1, C-1, C-2 합금은 표준 Zircaloy-4 보다 우수한 내식성을 보이는 반면에, B-2, B-3, D-1 합금은 훨씬 나쁜 내식성을 보였다. D-1 합금은 100일 전까지는 우수한 성질을 보이다가 천이후부터 급격한 부식가속을 나타낸 반면에, C-1 합금은 초기에는 매우 급격한 부식거동을 보이다가 250일 이후부터는 표준 Zircaloy 보다 우수한 내식성을 보인다. 이같은 현상은 (A)의 Zircaloy형 합금에 있어서는 나타나지 않고 Nb이 첨가된 일부 합금에서만 나타난 현상으로서, 신합금의 부식거동을 평가하기 위해서는 적어도 350일 이상의 장기간 부식시험을 수행해야만 정확한 부식평가가 이루어질 수 있다는 것을 의미한다. Nb 첨가 합금에서 또다른 부식특징은 정확한 속도 천이 과정을 파악하기가 어렵고 천이후의 부식속도가 매우 다양하게 나타난다는 것이다. C-2 합금의 경우는 270일을 전후해서 부식량이 약간 증가하기는 하나 천이후에도 천이전과 거의 비슷한 부식속도를 유지함으로써 450일 시험에서도 표준 Zircaloy에 비해 70% 이상 내식성이 향상되는 것을 확인하였다. Nb함량이 부식에 미치는 영향을 평가할때 Nb가 0.5wt%이하로 첨가되면(B1,C2 합금) 내식성이 우수한 것으로 나타났는데, 이는 Nb이 고용한계(0.5wt%)이하로 들어가서 균일하게 분포될때 내식성은 향상된다는 것을 의미한다.

350°C 물조건에서 11종의 신합금에 대한 부식시험 결과를 종합적으로 평가할때 A-2 합금과 C-2 합금이 가장 우수한 내식성을 보임으로서 Zircaloy를 대체할 수 있는 후보합금으로 고려된다. 이들 두종류 합금의 성분을 비교해 보면 주요 첨가원소로 고려되는 Sn에 있어서는 많은 차이를 보이나 Fe 와 Cr량은 모두 0.4, 0.2 로서 동일한 성분을 갖는다.

그림 2는 동일 합금에 대해 220 ppm Li 용액에서 160일 동안 부식시험한 결과이다.

그림 2-(A)는 Zircaloy형 합금인 그룹 A에 대한 결과로서 그림에서 보는바와 같이 모든 합금들이 비교적 우수한 내식성을 보인다. 전반적인 부식거동에서 볼 때 모든 합금들은 50일 전까지는 매우 느린 부식속도를 보이다가 50일 이후 부터는 급격한 가속 부식 현상을 보이는데, A-2 합금은 순수 물에서와 마찬가지로 매우 우수한 내식성을 보인다. 물에서는 A-1 합금이 가장 높은 부식속도를 보인 반면에, 220 ppm Li 용액에서는 A-5 합금이 가장 나쁜 내식성을 보였다.

그림 2-(B)는 Nb이 첨가된 B, C 그룹과 Nb, Sn이 첨가되지 않은 D 그룹에 대한 220 ppm Li 용액시험 결과인데, A 그룹과는 전혀 다르게 부식 초기부터 급격한 가속 부식 현상이 나타난다. C-1 과 C-2 합금은 초기에 약간의 천이전영역이 나타나지만 다른 모든 Nb 첨가 합금들은 천이전 영역없이 초기부터 급격한 부식가속 현상을 보

인다. B-1 과 D-1 합금은 75일 이후부터 부식속도가 더이상 증가하지 않고 포화되는 거동을 보이는데 이는 과도한 부식으로 산화막의 일부가 떨어져 나가는 현상에 기인된 것이다.

### 3-2 Li 가속부식 평가

그림 3은 천이후 영역에서의 부식속도에 미치는 Li농도의 영향을 나타낸것이다. 그림에서 보는 바와 같이 2.2 ppm(0.32 mmol)까지는 거의 부식속도가 변화가 없지만, 30 ppm(4.3 mmol)에서는 약간 증가하는 경향을 보이며 220 ppm(32 mmol)에서는 급격한 가속현상이 일어난다. 급격한 부식가속은 30 ppm(4.3 mmol) 이후부터 나타나지만, 실제 가속현상은 2.2 ppm(0.32 mmol) 이후부터 나타나는 것을 알수 있다.

수소흡수율과 부식속도에 미치는 Li 농도의 영향을 조사한 결과, 수소흡수율은 Li 농도가 증가함에 따라서 감소하다가 급격한 부식이 일어나는 30 ppm 이상부터 가속 현상이 일어나며 고농도 Li에서는 약 60% 정도까지 증가한다. 수소흡수량(hydrogen content)은 시간 또는 Li 농도가 증가함에 따라 증가하는 것은 일반적으로 알려졌으나 수소흡수율이 Li가속현상과 함께 증가한다는 것은 보고된바 없다.

본 연구결과의 Li 가속부식과 더불어 수소흡수율이 증가하는 경향으로 부터 Li 가속부식은 수소와 밀접한 영향이 있는 것으로 판단된다. 어느 임계농도 이상으로 Li이 첨가될 때 산화반응과정에서 발생하는 수소는 많은량이 금속내로 침투하게되며 침투된 수소들은 수소화물을 형성하고 수소화물 형성으로 인해 주위에 응력이 발생하여 산소흡수를 더욱 가속시키거나 또는 수소화물과 금속 계면을 통해 산소확산이 가속되어 부식은 가속되는 것으로 생각할 수 있다. 그러나 이에 대해서는 추후 수소화물 관찰과 정량적인 분석연구가 계속되어야 할것으로 사료된다.

## 4. 결 론

- 1) Nb 첨가 합금은 표준 Zircaloy-4보다 나쁜 내식성을 보인 반면에 그룹 A(Zircaloy형)합금은 우수한 내식성을 보임으로서, 앞으로 신합금 피복관 개발을 위해서는 Sn을 어느정도 첨가하고 Nb을 미량첨가하는 방향으로 합금설계가 이루어져야 할것이다.
- 2) Li 농도가 30 ppm 이상일 때 부식은 급속히 가속되며 30 ppm 이하에서는 약간 가속되는 경향을 보인다. 따라서 가속부식이 시작되는 Li 농도는 30 ppm 이상이 아니라 2.2와 30 ppm 사이의 농도인것으로 나타났다.
- 3) 물과 저농도 Li 용액에서 그룹 A합금들은 전형적인 부식거동, 즉 천이 현상과 더불어 내식성이 증가하는 경향을 보인 반면에, 고농도 Li용액에서는 초기부터 부식이 급격히 증가하는 경향을 보였다.
- 4) Li 농도 증가에 따라 부식가속현상과 더불어 수소흡수율이 증가하는 경향으로 부터 Li 가속 부식 기구와 수소흡수와의 밀접한 관계가 있는 것으로 사료된다.

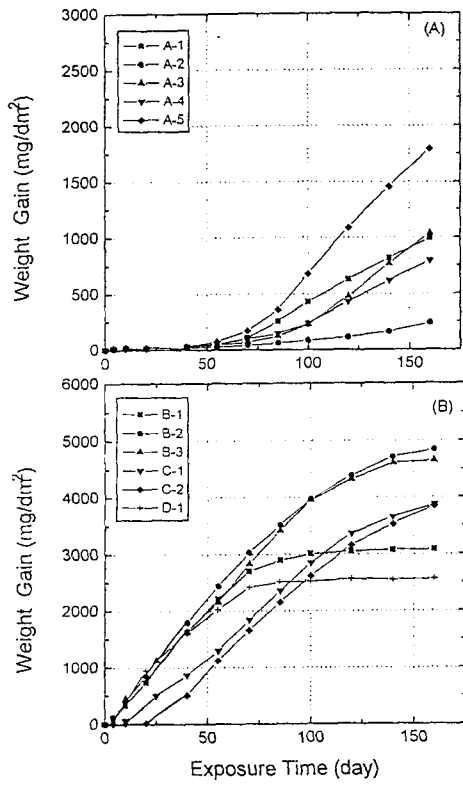


Fig.1 Corrosion of Zr-based alloys in water at 350°C

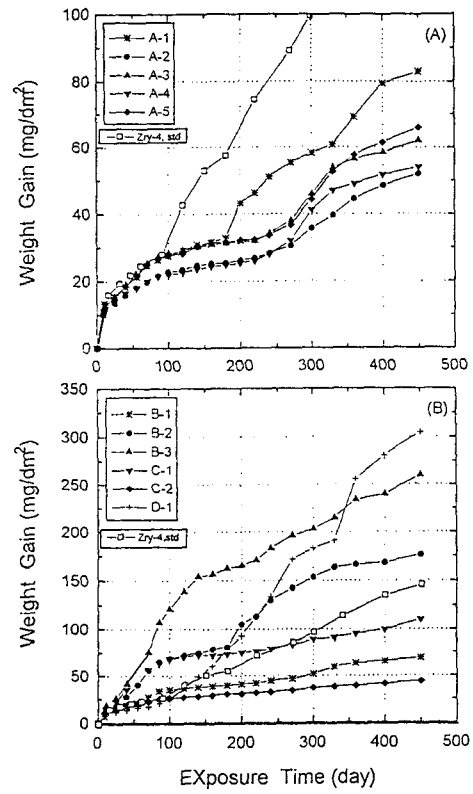


Fig.2 Corrosion of Zr-based alloys in 220 ppm (32 mmol) Li solution at 350°C

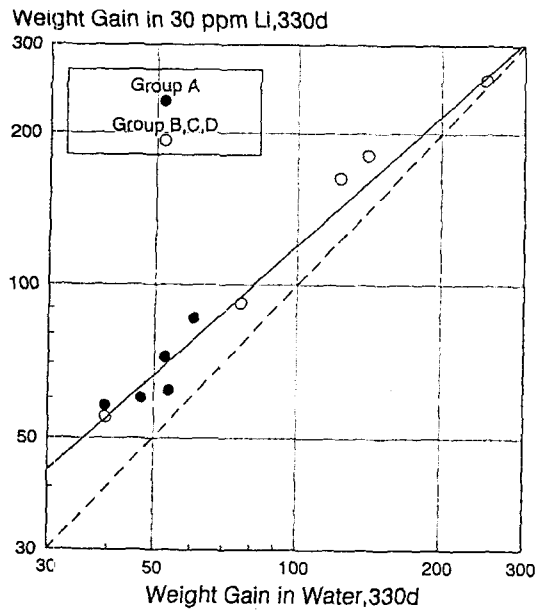


Fig.3 Comparison of weight gain in water and 30 ppm Li

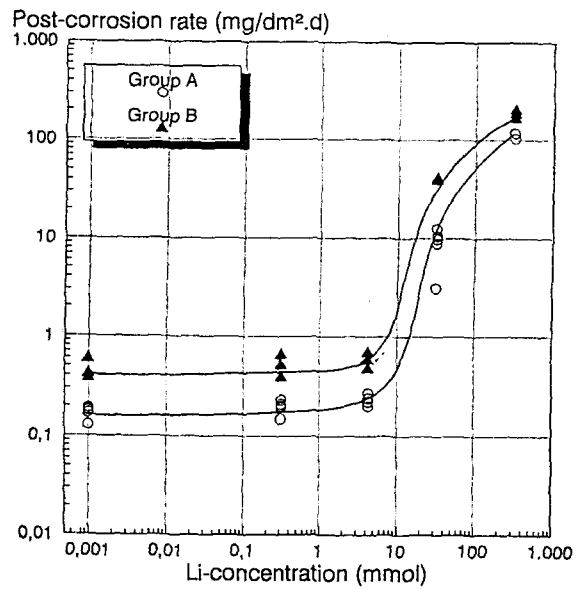


Fig.4 Influence of Li-concentration on post-corrosion rate at 350°C