'95 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

알칼리 수산화물에서 핵연료피복관용 Zr합금의 부식거동

정 용 환
한국원자력연구소

요 약

여러 가지 Zr합금의 부식거동을 LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH 용액조건에서 autoclave를 이용하여 조사하였다. 용액내의 알칼리 농도는 0.3mmol, 4.3mmol, 31.5mmol를 선택하였는데, 이는 Li의 경우에 2.2ppm, 30ppm, 220ppm에 해당되는 농도이다. Zr합금은 ZrSn-TRM(천이원소)과 ZrSnNb-TRM(천이원소)의 두종류의 합금을 사용하였다. 알칼리 분위기에서 Zr합금의 부식을 지배하는 이온은 양이온인 것으로 밝혀졌으며, 양이온의 반경이 Zr합금의 천이전 영역에서의 부식을 지배하는 것으로 나타났다. Nb첨가 합금은 Zircaloy형 합금보다 내식성이 떨어진다. LiOH가 부식을 가장 가속시키는 알칼리로 밝혀졌으며 CsOH나 KOH는 거의 Zr합금의 부식을 가속시키지 않는다. 따라서 CsOH나 KOH는 PWR에 적용 가능한 대체 알칼리로서 가능성을 보였다.

1. 서 론

LiOH 용액에서 부식을 가속시키는 이온이 Li^+인지 OH^-인지에 대해서 많은 논란이 있는데, Hillner[2]는 LiOH와 $LiNO_3$ 분위기에서의 부식 시험 결과를 비교할 때 LiOH는 적은 량에서도 강한 가속 부식을 일으키지만 $LiNO_3$는 1 mol의 고농도에서도 거의 가속 부식을 일으키지 않기 때문에 Li^+가 가속 부식의 주원인이라 보고하고 있으며, Perkins[3]등은 LiOH를 공기 중에 노출시킬 때 OH^-는 탄산염으로 바뀌어 pH는 12.3에서 10.3으로 줄어들고, 이 경우 부식 가속은 급격히 줄어드는 결과를 보였다. 더구나 LiOH 용액에 붕산(boric acid)을 첨가할 때 pH가 낮아지면서 부식 속도는 급격히 줄어들므로 OH^-가 가속 부식의 주요 인자라고 보고한 바도 있다.[4,5] 이런 결과들을 볼 때 가속 부식 원인이 금속 이온(Li^+)에 의한 것인지 OH^-에 의한 것인지 불분명하다. 따라서 본 연구에서는 위의 두 종류 이온 중에서 어느 것이 부식에 지배적인 영향을 미치는지를 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

표 1은 본 연구에서 사용한 여러 가지 Zr합금의 성분을 나타낸다. 여러 가지 문헌을 조사한 결과에 의하면 알칼리 용액에서 Zr합금의 부식에 미치는 양이온과 음이온 사이에 커다란 모호성을 보인다. 그럼으로써 부식에 미치는 금속 이온의 영향을 결정하기 위한 비교 실험을 OH^- 농도를 일정하게 유지하는 동일 mole 농도에서 수행하였다. 수산화물의 동일 무게 분율(ppm)을 갖는 조건에서의 실험은 다른 개수의 분자가 반응에 참여하는 것을 의미하기 때문에 정확한 반응 인자를 평가하기가 어렵다.

본 연구에서 선택된 Li-, Na-, K-, Rb-, Cs-OH의 농도는 0.3, 4.3, 31.5 mmol 이었는데, 0.3 mmol(2.2 ppm Li)은 원자로의 1차측 냉각수에 첨가되는 표준 Li농도이고, 4.3 mmol(30 ppm Li)은 가속부식을 나타내는 임계 농도라고 보고된 농도이며, 31.5 mmol(220 ppm Li)은 핵연료 피복관 표면에서 국부 비등 현상이 발생할 경우 실제 Li농도는 100배까지 농축될 수 있다는 가정 하에 선택되었다. 과도한 부식에 의해 합금 성분의 민감성을 조사하기 어렵거나 autoclave 재료가 부식되어 부식 생성

물이 생길 수 있는 농도(1 mol LiOH)는 적용하지 않았다.

부식 시험은 static autoclave를 이용하여 350℃, 170 bar의 조건에서 수행하였다. 부식시험시 물의 조건, 시편 준비 및 시험 절차는 부식 속도에 매우 큰 영향을 미치므로 Zr합금의 부식 시험 방법을 규정하는 ASTM G2 절차에 따라서 부식 시험을 실시하였다. ASTM G2의 절차에 따라 시편을 HF(5%), HNO_3(45%), H_2O(50%)의 혼합 용액을 사용하여 pickling한 후 흐르는 증류수에서 깨끗이 세척한 후 건조하였으며, 물은 1.0MΩ.cm이상의 저항을 갖는 증류수를 사용하였고 물 속의 용존산소처리는 별도로 수행하지 않았으며 물과 시편을 넣은 후 autoclave의 상부에 남아 있는 공기를 제거하기 위해 용액의 온도가 150℃에 도달한 후 약 3분간 밸브를 열어서 내부 공기를 배출시켰다.

3. 연구 결과

알칼리 분위기에서 합금 원소의 영향

여러 가지 알칼리 분위기에서 부식 거동은 150일까지 시험에서 부식에 의해 증가하는 무게 증가로서 나타냈다. 그림 1,2는 각각 LiOH, NaOH용액의 저 농도(0.32 mmol, A그림), 중간 농도(4.3 mmol, B그림), 고농도(32.5 mmol, C그림)에서의 무게 증가량을 도표로 나타낸 것이다.

그림 1-(A)는 저 농도 LiOH용액에서 부식 시험한 결과를 나타낸다. 그룹 A합금들은 150일 시험 후에도 부식이 가속되지 않고 매우 낮은 무게 증가량(약30 mg/dm^{2}정도)을 나타내고 있다. 물 분위기에서 Zircaloy합금의 일반적인 부식 속도는 부식 초기에는 포물선적 증가를 보이다가 어느 임계시간후에는 부식 속도가 직선적으로 급격히 증가하는 천이 현상을 보인다. 천이전 영역(pre-transition)에서는 비교적 보호성의 산화막이 유지되지만, 천이후 영역(post-transition)에서는 기공이나 균열이 많이 포함된 비보호성 산화막으로 변하기 때문에 부식속도는 계속해서 직선적으로 증가하게 된다. 천이현상이 나타나는 경향은 합금조성에 따라서 다를 수 있는데, 그룹 A합금들은 현재 핵연료 피복관으로 사용되는 Zircaloy-4 (Zr-1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr)와 비슷한 조성을 갖고 있기 때문에 부식거동도 비슷하며 150일 시험에서는 천이전 영역에 있다. 그러나 Nb함유합금(그룹B합금)들은 Nb농도가 0.3%이상(B-2, B-3)일 때 그룹A합금보다 더 높은 부식속도를 나타냈으며, Nb농도가 낮은 합금(B-1)은 Zr-Sn-(TRM)합금과 비슷하게 거동한다.

NaOH용액의 저 농도에서의 부식거동 (그림2-A)은 LiOH에서의 부식거동과 큰 차이를 보이지 않는다. Li-, Na-, Rb-, Cs-OH의 중간농도 (4.3 mmol)에서의 부식거동은 저 농도에서와 마찬가지로 비슷하게 유지된다. 부식 량에 있어서 그룹 A합금들은 저 농도에서와 마찬가지로 30 mg/dm^{2}의 낮은 무게증가를 나타내며 천이전 영역에서 거동한다. 그룹B합금 중에서 B-3는 모든 조건에서 가장 높은 무게 증가를 보이는데, 이 합금은 4.3 mmol KOH용액에서 120일 이후부터 천이후 가속부식의 시작을 나타내는 유일한 재료이다. 4.3 mmol RbOH용액에서의 부식은 LiOH용액에서의 거동과 비교할 때 B-2, B-3합금에서 상대적으로 약간 높은 부식속도를 나타내며 그룹A합금은 비교적 낮은 부식을 나타낸다.

고농도(31.5 mmol) 알칼리 수산화물에서의 부식 거동은 LiOH용액에서는 모든 합금은 150일 시험 후에 가속부식을 나타냈다. 가속부식의 시작은 합금성분에 크게 의존하는데, A-2합금은 90일 이후부터 부식이 가속되지만 가속되는 량은 매우 적다. 그러나 B-3합금은 초기부터 가속부식이 일어나 150일 시험에서는 약 4500 mg/dm^{2}의 높은 부식 량을 나타낸다. B-3합금의 경우에 120일 이후에 부식속도가 약간 감소하는데 이는 과도한 부식에 의해 산화막이 떨어져 나가는 현상(oxide spalling)때문에 일어 날수 있다. 일반적으로 그룹A합금은 그룹B에 비해 더 좋은 내식성을 보이며 모든 합금 중에서 A-2합금은 고농도 LiOH 용액에서 가장 우수한 내식성을 보였다.

합금 성분의 영향

본 연구의 결과에 의하면 Zr-Sn-(TRM, 천이원소)와 Zr-Sn-Nb(TRM, 천이원소)의 부식 거동에는 커다란 차이가 있다. Nb이 첨가되지 않은 그룹A 합금은 Nb첨가 합금보다 우수한 내식성을 보였으며, 그룹 B 합금 중에서도 0.3 wt%Nb를 포함하는 Nb첨가 합금은 Zr-Sn-(TRM)합금과 내식성이 거의

비슷하다. 그러나 다른 Nb합금들은 모든 알칼리 용액에서 매우 높은 부식 속도를 보였다. 0.3Nb합금이 내식성이 우수한 것은 Nb가 고용도(0.5 wt%)이하로 들어가서 균일하게 분포되면 고용도 이상으로 Nb가 들어갈 때 보다 내식성이 향상된다는 연구결과[6]로부터 설명이 가능하다. 부식관점만을 고려할 때, Sn이 적게 함유된 A-2합금은 가장 우수한 차세대 후보합금으로 고려될 수 있다.

가속 부식은 LiOH용액에서는 모든 합금에서, 그리고 NaOH, KOH, RbOH용액에서는 낮은 내식성을 갖는 합금에서만 일어났다. 높은 Nb성분을 갖는 합금은 RbOH에서 LiOH에서와 마찬가지로 심한 가속 부식거동을 보였다. 부식에 의해 생성된 산화층의 구조는 알칼리에 따라서 다르게 나타났는데, LiOH에서 성장한 산화막은 비교적 많은 기공을 포함하지만 산화막이 박리 되는 현상은 일어나지 않는 반면에, 다른 알칼리에서 생성된 산화막은 박리현상이 일어나서 무게가 오히려 감소하는 결과를 나타냈다. Zr-Sn-(TRM)합금은 A-1합금이 NaOH에서 120일 이후에 가속이 시작되는 현상이외는 단지 LiOH에서만 가속 부식을 보였을 뿐 모든 다른 알칼리 용액에서는 부식이 가속되지 않았다. 그리고 150일 시험에서 측정된 무게 증가는 50 mg/dm^2으로 비교적 낮은 편이다. 이런 결과를 자세히 관찰하면 알칼리 수산화물의 의존성을 보이는데 이는 천이전 영역에서 생성된 산화막내에 Zr^{4+}가 대치될 수 있다는 것을 보여준다.

무게 증가 결과는 부식가속에서 분명한 두 가지 영역을 보이는데, 하나는 저.중 알칼리 농도에서의 약간의 가속 부식 거동(천이전 영역에서의 부식)과 고 농도에서의 심한 가속 부식 영역으로 구분된다. 두 현상은 같은 부식 기구에 의해서 일어날 수도 있고 그렇지 않을 수도 있다. Hillner[2]등은 성장하는 산화막 내에서 Zr^{4+}자리를 Li^+ 이온이 차지할 수 있으며 이로 인해 산소공공의 농도가 증가하여 산소 이온의 확산이 빨라져서 부식은 가속될 수 있다는 고용체 기구(solid solution model)를 발표한바 있다. 이런 Zr 산화막 격자에서 알칼리 금속의 치환은 양이온의 반경 크기에 강하게 의존한다. 여러 가지 알칼리 금속의 이온반경은 Zr^{4+} (72pm)의 반경과 비교해 볼 때 단지 Li^+가 가능성 있는 크기로서 대두된다. 산화막의 성장과정에서 Zr^{4+}자리를 다른 이온이 차지할 수 잇는 가능성은 이온반경의 증가와 함께 Na로부터 Cs로 갈수록 더욱 줄어든다. 부식 현상과 양이온의 치환 현상과의 사이에 어떤 상호관계가 있다면 동일 몰의 알칼리 수산화물 용액에서 얻어진 무게 증가 값은 이온반경과 어떤 상호관계를 나타낼 것이다.

4. 결 론

여러 가지 알칼리 용액에서 Zr합금의 부식 시험을 수행한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 그룹-1 알칼리 수산화물의 동일몰 농도에서 수행된 부식 시험결과에 의하면, 알칼리 수용액에서 Zr 합금의 부식에 영향을 끼치는 인자는 금속 양이온인 것으로 밝혀졌다.

2) 금속 양이온의 반경은 부식의 초기 단계인 천이전 영역에서의 부식 거동을 지배한다. Zr 산화막에서 알칼리 금속의 치환은 Li나 Na용액에서의 가속 부식을 지배하는 부식 기구로 사료된다.

3) Nb함유 합금은 모든 알칼리 용액에서 Zr-Sn-(TRM)합금보다 낮은 내식성을 보였다. 모든 합금들은 LiOH와 NaOH에서 심한 부식을 보였으며 가장 낮은 부식을 나타내는 알칼리 용액은 CsOH이고 다음이 KOH로 관찰되었다.

4) 여러 가지 알칼리 분위기에서의 부식 거동과 부식 가속 경향으로 부터, CsOH와KOH 는 PWR(가압경수로)적용을 위한 대체 알칼리로서 가능성이 있는 것으로 조사되었다.

참 고 문 헌

(1) Ph.Billot, P.Beslu, A.Giordano, and Thomazet, ASTM STP 1023,(1989), 165

(2) E.Hillner, and J.N.Chirigos, Bettis Atomic Power Laboratory, Report WAPD-TM-307 (1962)

(3) R.A.Perkins, and R.Bush, ASTM-STP 1132,(1991).595

(4) F.Garzarolli, J.Pohlmeyer, S.Trapp-Pritsching, and H.G.Weidinger, Proc. IAEA Tech. Comm. on Fundamental Aspects of Corrosion, Portland 1989, WGFPT/34, p.34

(5) I.L.Bramwell, P.D.Parsons, and D.R.Tice, ASTM-STP 1132,(1991)628

(6) Y.H.Jeong, Siemens-KWU Report, KWU BT6/93/101

Table 1 Composition of various Zr-basd alloys

Alloy Type	Mark	Nb (%)	Sn (%)	Transition Metals (TRM)
Zr-Sn-(TRM) Group A	A-1	-	1.4	0.3
	A-2	-	1.1	0.6
	A-3	-	0.8	0.8
Zr-Sn-Nb-(TRM) Group B	B-1	0.3	0.8	0.5
	B-2	0.8	0.8	0.3
	B-3	1.0	-	0.8

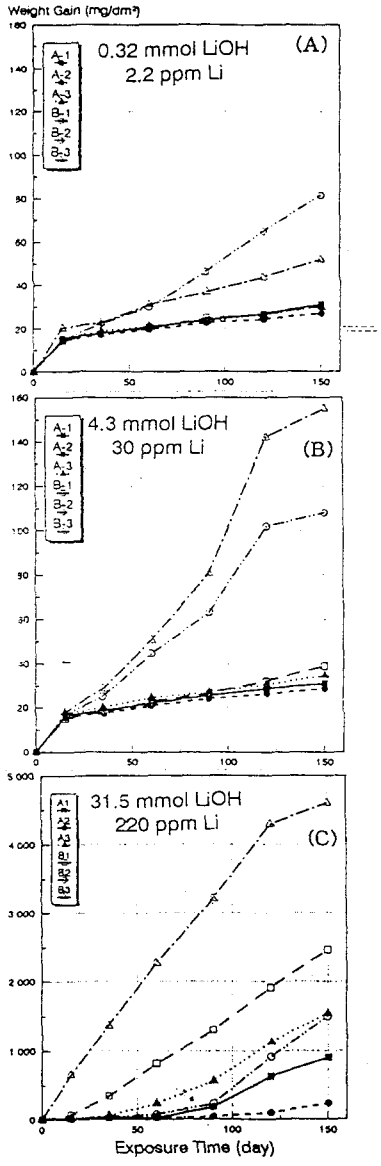

Fig.1 Corrosion of different Zr alloys in LiOH

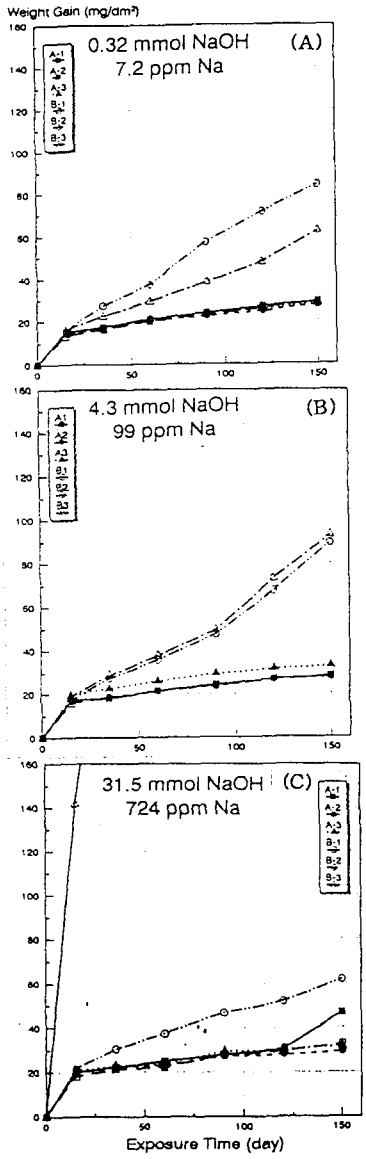

Fig.2 Corrosion of different Zr alloys in NaOH

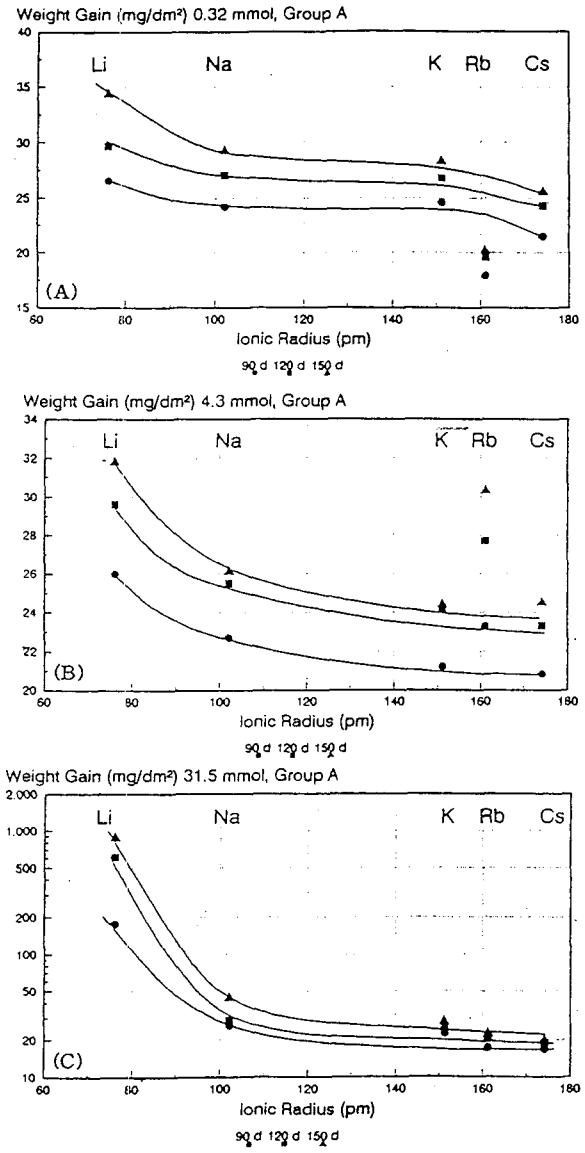

Fig.3 Comparison of corrosion behavior of group A alloys in alkali hydroxide