

## LiOH-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 용액중 Zircaloy-4 핵연료 피복관의 부식가속과 억제

한 정 호

한국원자력연구소

### The Accelerated and Suppressed Corrosion of Zircaloy-4 Fuel Cladding in LiOH-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Solutions

Jung Ho Han

Korea Atomic Energy Research Institute, P. O. Box 105, Yuseong, Taejon 305-600

초 록 LiOH-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 용액중에서의 Zircaloy-4 핵연료 피복관의 부식가속과 억제현상을 조사하고 이러한 부식특성에 미치는 Li 및 B의 영향을 해석하기 위하여, 여러 조건의 LiOH-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 용액을 사용하여 350°C, 165 bar의 고온, 고압 조건에서 Zircaloy-4 피복관의 노외 부식시험을 수행하였다. 원전 수화학 모의조건에 대응되는 용액 중에서의 부식속도의 천이는 물 분위기에서 보다 빨리 발생되고 천이후 물 분위기와 거의 유사한 부식속도를 나타내는 천이전·후의 부식거동을 보였다. 한편 pH의 변화는 부식특성에 큰 영향을 미치지 않았다. 부식가속과 억제 모의실험으로 부터, 산화막내로 침투하는 Li의 양이 용액중 Li 농도에 크게 의존하며, Li 농도가 일정하게 정해진 용액의 경우 B 첨가에 관계없이 산화막내에 일정량의 Li이 농축될 수 있다는 가정을 제시하였다. 또한 B 첨가에 의한 부식억제가 B 또는 B-(OH) 화합물의 산화막내 Li 침투 억제에 의한 것이 아니라 이들에 의해 산화막내로 산화성 성분의 이동이 억제되는데 기인할 수 있음을 제시하였다. 부식가속 개시점에 대응되는 산화막 두께측정 결과와 용액내 Li 농도간의 관계로 부터, 용액중 Li 농도가 높을수록 부식가속이 않은 산화막 두께에서 시작됨을 알았다. 특히 노내조건에서의 핵연료 피복관의 부식가속이 산화막내 Li 농축에 의해 일어나는 부식특성으로 해석될 수 있음을 보였다.

**Abstract** The autoclave corrosion tests have been performed at 350°C under the pressure of 165 bar in various LiOH-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> solutions in order to investigate the effect of Li and B on the corrosion behavior of Zircaloy-4 cladding. It was shown that the transition of corrosion rate under the simulated primary coolant condition occurred earlier than that under the pure water condition. However, the post-transition corrosion rate was similar to that in the pure water. The results from the simulation tests for acceleration and suppression of corrosion implicated that the ingress of Li into the oxide layer depended strongly on Li contents in the solution, and Li concentrations in the oxide were almost same within the accelerated corrosion range regardless of the amount of B in solutions for a fixed content of Li in solutions. It was considered that the suppression of corrosion rate by addition of B into LiOH solutions was due to the inhibited flow of oxidizing species into the oxide layer by B or B-(OH) compounds. From the relationship between Li content in solutions and oxide thickness at which the accelerated corrosion started, it was found that oxide thickness at the start of accelerated corrosion decreased with increasing Li contents in solutions and thus corrosion enhancement of Zircaloy-4 cladding in reactor environment could be interpreted as Li-induced corrosion characteristic as well as the neutron irradiation effect.

#### 1. 서 론

가압경수로형 원자로(이하 원전으로 표기함) 1차 냉각계통내 방사선량 감소를 위해 적용하는 고 pH 수화학 조건은 기존의 1차

냉각수에 적용되던 pH 6.9를 최고 7.4까지 높혀 냉각수내 부식생성물의 생성 및 이동을 효과적으로 제어하는 개념을 갖는다. 이에 대응되는 수화학 조건은 냉각수내의 Li, B(각각 LiOH와 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 형태로 첨가됨)의 농도 및 pH

변화의 관계에 따라 조절된다<sup>1)</sup>. 이러한 냉각수의 고 pH 운전이 1차 계통내 방사선량을 감소시키는데 효과적이라는 것은 잘 알려진 사실이나, 냉각수의 pH 조절용으로 첨가되는 LiOH가 핵연료 피복관 재료로 사용되는 Zr 합금의 부식저항성을 저하시키고, 특히 장주기 운전과 핵연료 피복관의 온도가 높은 조건 및 피복관 표면에서의 냉각수의 비등과 같은 비정상적인 조건에서 산화막내에 Li이 과다하게 농축될 경우 국부적인 부식가속의 발생 가능성이 높은 것으로 알려져 있다<sup>2)</sup>.

LiOH 용액 중에서 Zircaloy-4의 부식가속은 산화막내 음이온 공공의 증가에 따른 산소 확산속진 기구<sup>3)</sup>, 산화막 구조의 재결정<sup>4)</sup>, 산화막 표면의 Zr-OLi 그룹에 의한 ZrO<sub>2</sub> 결정 성장의 억제와 이에 따른 산소확산의 촉진<sup>5)</sup> 등에 의해 발생하는 것으로 설명되고 있다. 반면 LiOH 용액 중에 B(원자로 로심 반응도 조절용으로 첨가됨)이 첨가될 경우 부식이 억제되는 것으로 알려져 있는데, 이는 산화막-용액 계면에 형성되는 B-(OH) 화합물이 LiOH와 OH의 산화막 표면흡착을 저지시켜 산화막내로의 Li의 침투를 억제시키는 작용에 기인하는 것으로 해석되고 있다<sup>6)</sup>. 그러나 대부분의 연구가 고농도의 Li를 함유하는 LiOH 수용액을 사용한 부식가속 거동 해석에 집중되어 왔기 때문에 실제 LiOH-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 용액중에서의 부식가속과 억제현상에 대한 해석과 이를 통한 원전 가동조건에서의 부식거동을 해석함에 있어서 미흡한 점이 많은 실정이다.

따라서 본 연구는 실제 원전 수화학조건과 같은 용액조건 그리고 부식가속 및 억제를 모의할 수 있는 여러 농도의 LiOH-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 용액을 사용, Zircaloy-4 피복관의 부식가속과 억제에 미치는 Li 및 B의 역할을 해석하는 것을 목적으로 한다.

## 2. 실험 방법

Static autoclave 부식시험은 표 1에 나타낸 바와 같이 두 그룹의 용액을 사용하여 350°C, 165 bar의 조건에서 수행되었다. Group A의 Li 2.2 ppm/B 315 ppm, 2.2/1200, 3.5/1800의 세가지 용액은 실제 원전 1차계통 냉각수의 고 pH 수화학 조절방식(Li/B coordinated

Table 1. Solution conditions of static autoclave tests.

Group	Solution, Li/B(ppm)	pH meas. (20°C±1°C)	pH(*) (25°C)	pH(*) (300°C)
A	2.2/315	7.19(±0.1)	~7.21	~7.4
	2.2/1200	6.29( " )	~6.25	~6.9
	3.5/1800	6.07( " )	6.06	~6.9
B	70/0	11.6	12(theo.)	
	70/100	10.2		
	700/0	12.3	13(theo.)	
	700/200	12.2		
	700/2000	9.1		

\* Ref. 1)

chemistry)에 대응되는 pH 6.9~7.4 범위의 용액 조건이며, group B는 고농도의 Li 용액에 B 첨가량을 변화시켜, Li에 의한 부식가속을 극대화 시킴과 동시에 B 첨가에 의한 부식억제 효과를 함께 조사할 수 있도록 정한 조건이다. 부식시험용 Zircaloy-4 피복관 시편으로서는 외경 10.75 mm, 내경 9.3 mm 규격의 완전 재결정 피복관이 사용되었으며, 시편의 길이는 30 mm로 하였다. 부식시험에 앞서 시편 표면을 pickling 처리한 뒤 시편의 초기무게 W<sub>0</sub>를 측정하고 표면적을 계산하여 최종 시편을 준비하였다.

부식용액 제조에는 상온 pH 값이 약 7.2~7.4인 탈염수(demineralized water)가 사용되었다. 여기에 정해진 시험조건의 Li/B 농도에 맞게 LiOH 및 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 시약을 정량 첨가하여 부식용액을 제조하였으며, 시험전 상온에서 각 용액의 pH 값을 측정하였다. 특히 부식용액이 공기와 접촉될 경우 용액내에 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>등이 생성되어 pH 값이 변화될 우려가 있으므로 이의 방지를 위하여 매 시험시 새로운 부식용액을 만들어 사용하였다.

본 시험에 사용된 static autoclave는 SUS 316 합금을 사용하여 제작된 내용적 약 50ml의 소형 autoclave이다. 이들 autoclave 내면에 안정한 산화피막을 입혀 용기자체가 부식 시험 결과에 미치는 영향을 최소화하기 위하여 500°C, 공기 중에서 3일 동안 pre-oxidation 처리를 행하였다.

부식거동을 해석하기 위하여 무게증가량을 주기적으로 측정하였으며, 부식가속에 미치는 Li의 영향을 해석하기 위하여 부식가속이 일

어난 시편 산화막내의 Li 농도를 atomic absorption 방법으로 분석하였다. 그리고 부식 가속 개시점에 대응되는 산화막 두께를 관계식을 이용하여 계산하고 이들의 결과를 종합하여 부식특성을 해석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 원전 수화학 모의조건의 부식거동

그림 1은 경수로 1차측 냉각수내에 첨가되는 실제 Li/B의 양과 동일한 조건으로 만들어진 group A의 부식용액내에서 부식시간의 경과에 따라 얻어진 무게증가 변화를 나타낸 것이다. 원전 냉각수와 유사한 용액조건에서 노의 부식시험을 수행한 결과가 거의 없기 때문에 본 연구결과를 직접 비교할 자료가 부족한 실정이다. 따라서 그림 1에 본 연구결과와 350°C, 물 분위기에서 얻어지는 Zircaloy-4의 일반적인 부식거동<sup>7)</sup>을 점선으로 함께 나타

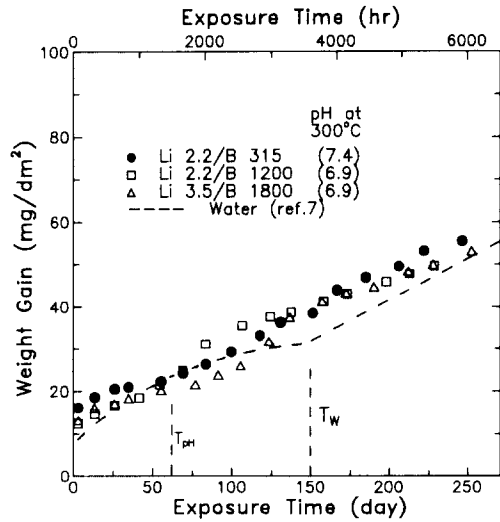


Fig. 1. Corrosion of Zircaloy-4 cladding under the simulated primary coolant chemistry.

Table 2. Comparison of out-pile corrosion data of Zircaloy-4 under the various solutions(350°C).

Solution	pH	Time to Trans. (day)	ΔW at Trans. (mg/dm <sup>2</sup> )	Post-trans. Corr. Rate (mg/dm <sup>2</sup> .d)	Ref.
Water	—	~150	~31	0.21	7
Li 2.2-3.5 /B 315-1800	6.9-7.4	65~100	20~23	<0.18	present study
Li 2.2/B 1000	7.0	70~100	20~30	0.16~0.25	8

내었으며, 또한 최근 Bramwell에 의해 원전 가동초기 냉각수의 용액조건과 유사한 조건 (Li 2.2/B 1000, pH~7.0)에서 수행된 노의 시험결과<sup>8)</sup> 등과의 비교를 위하여 이들의 부식 특성들을 표 2에 정리하였다.

350°C, 물 분위기에서 Zircaloy-4는 일반적으로 부식시간 약 150일, 그리고 무게증가량 약 31 mg/dm<sup>2</sup>에서 천이(T<sub>w</sub>)가 발생된 후 약 0.21 mg/dm<sup>2</sup>.d의 속도로서 부식이 진행되는 천이후 부식특성을 나타내는 것으로 알려져 있다. 한편 본 연구의 경우 부식속도의 천이가 물분위기에서 보다 빠른 약 65~100일 사이에서 발생하는 특징을 보였으며 천이점(T<sub>ph</sub>)에 대응되는 무게증가량 역시 약 20~23 mg/dm<sup>2</sup>의 낮은 값을 가지므로써, 물 분위기와 뚜렷하게 구별되는 천이특성을 나타냄을 알 수 있다. 이러한 점은 Bramwell의 결과에서

도 유사하게 나타나고 있다.

한편 본 연구의 천이후 부식거동에 있어서 pH 7.4인 Li 2.2/B 315 조건의 부식속도가 pH 6.9의 다른 두 조건보다 다소 빠르게 나타나고 있지만 이들 전체의 부식속도가 0.18 mg/dm<sup>2</sup>.d 이하의 범위로서, 실제로는 물 분위기의 천이후 부식속도와 유사하거나 조금 느리게 진행되는 부식거동을 보이고 있다. 그리고 Bramwell의 경우, 세 종류의 서로 다른 Zircaloy-4 피복관에 대한 350°C 시험으로부터, 이들의 천이후 부식속도가 0.16~0.25 mg/dm<sup>2</sup>.d의 범위에 놓이는 결과를 얻었다.

한편 pH 값과 부식거동간의 관계에서, Zircaloy-4 핵연료 피복관의 부식 저항성 비교 평가에 있어서 천이후 부식속도의 차이가 중요한 기준이 되는 점을 고려할 때 위 연구 결과들의 천이후 부식특성이 유사하게 나타나

는 점으로부터 원전 수화학 조건에 대응되는 pH 값 범위내에서 이의 변화가 부식거동 변화에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

이상과 같은 천이전·후의 부식거동 비교를 통하여 원전 수화학·조건에서의 부식거동과 Li 및 B의 관계에 대한 명확한 해석을 얻기 어렵지만, 실제 원전 1차측 냉각수내에서 핵연료 피복관의 천이가 물 분위기 실험으로부터 알려진 일반적인 천이특성보다 빨리 발생할 수 있다는 점과 천이후의 부식이 물 분위기 조건에서의 거동과 유사하리라는 점을 예상할 수 있다.

### 3.2. 부식가속 모의조건의 부식거동

본 연구에서 사용하는 부식가속이란 용어는, 천이후 부식과정의 진행 도중 이 과정보다 빠른 속도로 부식이 증가하는 현상으로 정의된다.

Group B의 용액조건 중 Li 농도 70과 700 ppm은 실제 원전 수화학 조건의 Li함량보다 약 20~200배 높은 고 Li 농도에 해당되는 것으로서 원자로 가동조건에서 피복관의 산화막내에 다량의 Li이 농축될 때 나타날 수 있는 부식거동과 유사한 거동을 모의할 수 있는 이와 같은 조건에서 얻어진 group B의 무게증가 변화 결과를 그림 2에 나타내었다.

그림에서 볼 수 있는 바와 같이, 대부분 약 15일 이전의 초기 단계에서 천이가 발생되며 일정기간 동안의 천이후 과정을 거친 다음 부식가속 현상이 나타남을 볼 수 있다. 이때 천이후 과정의 부식속도가 조건에 따라 약간의 차이를 보이지만 약 0.2~0.35 mg/dm<sup>2</sup>.d의 범위로서 group A의 원전 수화학 모의조건에서 보다 조금 빠른 부식속도를 나타내었다. 한편 부식가속 후의 부식속도는 표 3에 나타낸 바와 같이 용액조건에 따라 크게 달라진다.

Li 70과 Li 70/B 100의 결과를 비교해 보면, Li 70의 경우 약 100일 경과시 부식가속이 발생되고 이후 0.85~0.9 mg/dm<sup>2</sup>.d의 속도로 부식이 진행되는 결과를 보였다.

한편 B이 100ppm 첨가된 경우, Li 70조건에 비해 무게증가량이 다소 적으나 거의 동일한 부식속도를 보임을 알 수 있다. 따라서 Li 70조건에 B이 100 ppm 첨가된 경우 뚜렷한 부식억제 현상을 볼 수 없었다. 이와 같은 결

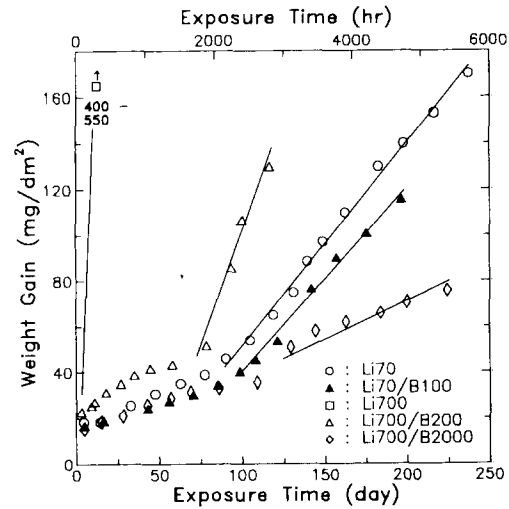


Fig. 2. Accelerated corrosion of Zircaloy-4 under the highly lithiated solutions with varying B contents.

Table 3. Accelerated corrosion data for various solutions.

Solutions, Li/B(ppm)	Time to Accel. (day)	Accel. Corr. Rate (mg/dm <sup>2</sup> .d)
70/0	~100	0.85~0.9
700/100	~100	~0.8
700/0	< 2	~76
700/200	~75	~2.2
700/2000	—	—

과는 고 Li 용액조건에서 부식가속 억제에 요구되는 B의 임계농도가 약 100 ppm 정도라고 보고된 내용<sup>10)</sup>과 부합되는 점이다.

그러나 Li이 700 ppm 첨가된 세가지 조건의 부식거동의 변화는 B 첨가량에 크게 의존되는 결과를 보이고 있다. 즉, Li 700의 경우 불과 7일 정도의 부식시간에서 약 400~550 mg/dm<sup>2</sup>의 무게증가량이 얻어졌으며 천이전·후의 과정이 식별되지 않을 정도의 매우 빠른 부식가속 거동을 나타냈다. 그리고 이때의 부식속도는 Li 70조건보다 약 80배나 빠른 76 mg/dm<sup>2</sup>.d이었다. 한편 동일한 조건에 B이 200 ppm 첨가된 경우 부식가속의 발생이 상당히 지연되어 약 75일에서 나타났으며, 부식가속 영역에서의 부식속도가 약 2.2 mg/dm<sup>2</sup>.d로 현저히 저하된 결과를 보이므로서 B 첨가에 의한 부식억제 효과를 잘 보여주고 있다. B 첨가에 따른 이러한

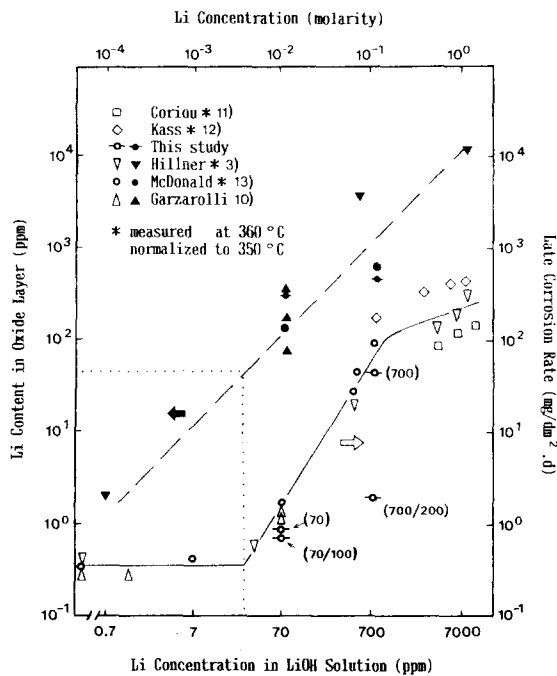


Fig. 3. Effect of Li on corrosion of Zircaloy at 350°C and Li content in the oxide<sup>(10)</sup>.

부식억제 효과는 현재까지 부식가속 양상이 뚜렷하지 않은 Li 700/B 2000 조건의 부식거동에서 더 분명하게 알 수 있다.

이상의 고 Li 농도를 사용한 용액과 이에 B 첨가량을 변화시킨 조건의 결과로부터, 천 이후 부식속도가 원전 수화학 조건에 비해 불과 2배 정도의 증가에 그치지만 이보다 수배 또는 수십 배의 속도를 나타내는 부식가속이 반드시 수반된다는 사실을 확인할 수 있으며, 일정 Li 농도 조건에 B 첨가량이 많아질수록 부식가속에 이르는 시간이 길어지고, 부식가속 영역에서의 부식속도가 떨어지는 부식억제 효과를 분명히 알 수 있다.

### 3.3. 부식거동에 미치는 Li와 B의 영향

부식거동에 미치는 Li와 B의 영향을 정확히 해석하기 위해서는 산화막내의 Li와 B 농도 분석이 함께 수행되어야 하나 본 연구에서는 기술적인 어려움으로 인하여 Li 농도 분석만을 행하였다.

그림 3은 Garzarolli<sup>(10)</sup>에 의해 LiOH 용액 중 Li의 농도변화와 이에 따른 Zircaloy의 부식속도 및 산화막내 Li 농도의 변화에 대한 여러 연구

자들의 결과가 종합된 것으로서, 본 연구결과 중 부식가속이 발생한 Li 70, Li 70/B 100, Li 700, Li 700/B 200 조건의 결과도 함께 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 LiOH 용액중 Li 농도가 약 50 ppm 이하일 경우 Zircaloy의 부식속도에 거의 영향을 미치지 않으나 이 이상의 농도에서는 부식속도가 Li 농도 증가에 제곱에 비례하여 가속되다가 약 700 ppm 정도에서부터 부식속도가 포화되는 경향을 보인다. 이와 같이 LiOH 용액중에서 Zircaloy의 부식가속은 용액 중 Li 농도가 약 50 ppm을 초과하는 조건에서 발생되며 부식가속이 시작되는 시점의 산화막내 Li 농도는 약 50~100 ppm 정도인 것으로 알려져 있다.

본 실험의 Li 70과 Li 70/B 100 조건의 경우, 산화막내에 약 450~480 ppm 정도의 거의 동일한 양의 Li 농축되어 있었다. 이러한 결과는 앞서 이들의 부식거동이 거의 유사했던 점에 비추어 볼 때 타당한 결과로 볼 수 있겠다. 한편 Li 700과 Li 700/B 200 조건에 있어서, 이들 두 조건의 부식속도가 크게 차이는 점과 후자의 경우 B 첨가에 의한 부식억제 효과 가능성<sup>(6)</sup>을 고려할 때 Li 700/B 200 시편 산화막내에 농축된 Li 양이 Li 700 조건에 비해 훨씬 적을 것으로 예상되었다. 그러나 분석결과 이들 두 조건에서의 산화막내 Li 농축 양이 각각 약 600 ppm과 약 700 ppm으로서 큰 차이를 보이지 않는 예상 밖의 결과를 보였다.

위의 결과로부터 다음과 같은 두가지 중요한 점이 지적될 수 있다. 첫째, 용액 중의 Li 농도가 일정한 조건일 경우 용액 중 B의 존재와 양에 관계없이 산화막 내의 거의 동일한 양의 Li이 침투될 수 있다는 점으로서 이는 앞서 언급한 바 있는 B 또는 B-(OH) 화합물이 Li의 산화막내 침투를 억제한다는 기구와 상반되는 점이다. 둘째 위의 후자의 조건에서와 같이 거의 동일한 양의 Li이 산화막내에 농축되어 있음에도 불구하고 부식속도에 있어서 현저한 차이가 발생된 점을 설명할 수 없다는 점이다. 따라서 본 연구에서는 산화막내에 농축된 Li이 산소의 확산을 촉진케 하는 산화막의 구조적 변화에 있어서 촉매 역할을 한다<sup>(4)</sup>는 점을 기본적으로 가정하고, 부식가속

및 억제현상에 미치는 Li과 B의 영향에 대한 다음과 같은 새로운 가정을 제시하고 부식거동 결과들의 비교를 통하여 이를 확인하고자 한다.

i) 산화막내로 침투하는 Li의 양은 용액중의 Li 농도에 의존한다. 즉, 용액 중 Li 농도가 클수록 용액으로부터 산화막내로 이동하는 Li의 양(fluence)이 많아진다. 그리고 용액의 Li 농도가 정해진 조건에서는 B의 첨가 유무에 관계없이 산화막내에 일정량의 Li이 농축된다.

ii) B 또는 B-(OH) 화합물은 Li의 침투에 영향을 미치지 않는 반면 산화막내로 확산하는 oxidizing species(또는 산소)에 대한 장벽으로 작용하여 결과적으로 금속/산화막 계면에서의 산소의 확산속도를 저하시키는 역할을 한다.

위의 기본 가정과 가정 i)로부터 용액 중 Li 양이 많은 조건일수록 부식가속을 일으킬 수 있는 산화막내 Li의 임계농도까지의 Li 농축이 빨리 이루어질 수 있음을 예상할 수 있다. 그리고 이와 같이 Li 농축이 빠르게 진행될 경우 위의 기본 가정에 의해 용액내 Li 양이 적은 조건에 비해 상대적으로 더 얇은 산화막 두께에서 부식가속이 개시될 수 있음을 예상할 수 있다.

이의 확인을 위하여 본 연구결과와 Bramwell의 결과<sup>6)</sup>로부터 부식가속 개시에 대응되는 무게증가량( $\Delta W_A$ )을 조사하고 또한 이 시점에서의 산화막 두께( $T_A$ )를  $T_A(\mu m) = 6.8 \times 10^{-2} \times \Delta W$ 의 관계<sup>3)</sup>로부터 계산하였다. 이의 결과를 표 4와 그림 4에 나타내었다. 이 중에는 일부 B를 함유하는 용액조건의 결과와 보충실험 결과들이 포함되어 있다. 그림에 나타난 바와 같이 충분한 데이터가 확보되지 못한 점과 일부 결과의 오차 범위 등으로 인해 이들 결과에 대한 정량적인 관계식의 설정이 어렵지만, 앞서의 가정으로부터 예상되었던 점, 즉 용액 중 Li 농도가 증가할수록 부식가속이 얇은 산화막 두께에서 개시되는 것을 확인할 수 있다. 뿐만 아니라 그림에서 볼 수 있는 바와 같이, 본 연구결과를 실제 원자로 가동조건에서 핵연료 피복관의 부식가속이 개시되는 것을 확인할 수 있다. 뿐만 아니라 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 본 연구결과를 실제 원자

Table 4. Comparison of weight gain( $\Delta W_A$ ) and oxide thickness( $T_A$ ) corresponding to the starting of the accelerated corrosion for various solutions.

Solutions, Li/B(ppm)	$\Delta W_A$ (mg/dm <sup>2</sup> )	$T_A$ ( $\mu m$ )	Remark
70/0	40~50	2.7~3.4	present study
70/100			
700/0	30~45	2.0~3.1	
700/200			
500/0	~38	~2.6	supplement.
1000/0	~34	~2.3	study
220/0	~40	~2.7	ref.8)
In-pile	310°C	~95	general
	340°C	~75	data

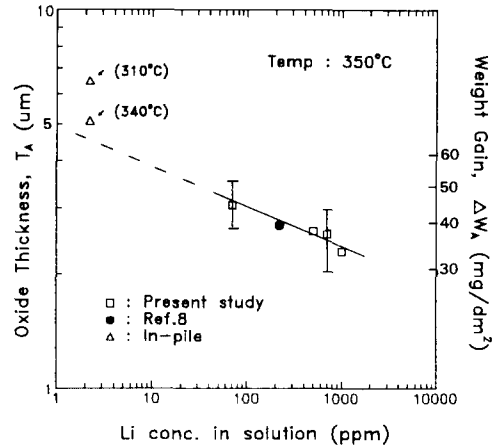


Fig. 4. Variation of oxide thickness corresponding to the starting of accelerated corrosion of Zircaloy-4 with Li contents in solutions.

로 가동조건에서 핵연료 피복관의 부식가속이 개시되는 일반적인 결과에 외삽시킬 경우 이들의 관계가 비교적 잘 부합되는 흥미로운 결과를 발견할 수 있다. 특히 이러한 노내조건에서의 부식가속 현상이 현재까지 일반적으로 중성자 조사효과에 기인되는 것으로 받아들여지고 있다는 점을 감안할 때, 본 연구결과는 노내조건에서의 부식가속이 Li의 영향에 의해서 발생될 수 있음을 시사한다는 점에서 중요한 의미를 갖는다.

다시 말하여 이는 원자로 가동조건에서 피복관 표면 냉각수의 비등 또는 피복관 표면의

급격한 온도구배 존재시 산화막내 Li의 과다 농축으로 일어날 수 있는 비정상적 부식가속 현상을 배제한 정상적인 부식과정만을 고려하더라도 Li에 의한 핵연료 피복관의 부식가속이 실제로 발생할 수 있음을 보여 주는 결과이다. 다만 Bramwell의 1차측 수화학 모의조건 실험결과 중 600일 이후의 시점에서 일종의 부식가속 현상이 나타나는 점<sup>8)</sup>과 같이, 냉각수내에 매우 적은 양의 Li를 함유하는 노내 조건에서는 이러한 부식가속이 장기간 경과된 뒤 발생할 것으로 보인다.

한편 B 첨가에 의한 부식억제 효과에 있어서, Li 700/B 200 조건의 산화막내 Li 농도 분석결과 B이 첨가되지 않은 조건과 비슷한 양의 Li이 함유되어 있었던 점과 이 경우 위의 기본가정에 의해 산화막 내부의 구조가 이미 부식가속이 가능한 구조로 변화되었을 가능성을 고려해 볼 때, Li 700/B 200과 Li 700/B 2000 두 조건에서 볼 수 있는 뚜렷한 부식속도의 저하는 가정 ii)의 B에 의한 산화막내로의 산소화산 억제효과에 기인될 것이라는 정성적 해석이 가능해진다.

이상의 결과들을 종합해 볼 때 Zircaloy의 부식거동에 미치는 Li과 B의 영향이 각각 독립적으로 작용하는 것으로 해석될 수 있으나, 주어진 온도, 압력 및 용액조건에서 부식가속과 억제를 지배하는 Li/B간의 임계조건이 존재할 것으로 판단된다. 이의 해석을 위해서는 산화막의 구조적 변화에 대한 미세구조 연구뿐만 아니라 heat flux 존재시 산화막/금속 계면, 산화막/용액 계면에서의 물질이동에 대한 속도론적 연구가 깊이 있게 이루어져야 한다고 본다.

#### 4. 결 론

이상의 노외 부식시험으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 원전 1차계통 수화학 모의조건 실험으로부터 Zircaloy-4 부식속도의 천이가 물 분위기에서 일반적으로 나타나는 천이시점에 비해 빨리 발생하나 천이후 부식이 물 분위기와 유사하게 진행되는 천이전·후의 특성을 나타냄을 알았다. 그리고 모의조건 냉각수 pH 범위 내에서 pH 값의 변화는 부식거동에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단되었다.

2) 고농도의 Li를 함유한 용액중에서 발생되는 부식가속 양상은 용액 중 Li 양에 의해 달라지며 또한 B 첨가량이 증가할수록 부식가속에 이르는 시간이 길어지고 부식가속 영역에서의 부식속도가 현저히 저하하였다.

3) 부식가속 현상에서의 Li의 역할에 대한 가정으로서 용액 중 Li 농도가 클수록 산화막내로 이동하는 Li의 양이 많아진다는 점을 제시하였으며, 용액내 Li 농도가 증가할수록 Li 양이 적은 조건에 비해 더 얇은 산화막 두께에서 부식가속이 개시되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로부터 노내조건의 정상적인 부식과정에서도 Li에 의한 부식가속이 발생할 수 있다는 정성적인 해석이 가능하였다.

4) B 첨가에 의한 부식억제 해석에 있어서, B 또는 B-(OH) 화합물이 산화막내로의 Li의 침투를 방해하는 것이 아니라 산화층내로 확산하는 oxidizing species에 대한 장벽으로 작용하여 결과적으로 금속/산화막 계면에서 산소화산 속도를 저하시키는 역할을 하기 때문에 부식이 억제되는 것으로 해석할 수 있다.

#### 참 고 문 헌

1. "PWR Primary Water Chemistry Guidelines: Revision 2," EPRI Report NP-7077 (1990)
2. C. Wood, Nucl. Eng. Inter., p. 28, Aug., (1990)
3. E. Hillner et al., WAPD-TM-307, Westinghouse Electric Corp., Bettis Atomic Lab., Pittsburg, PA, (1962)
4. F. Garzarolli et al., IAEA Tech. Comm. Meeting, Portland, Oregon, USA, 11-15, Sep., (1989)
5. N. Ramasubramanian et al., Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1023, 187 (1989)
6. S. Yagnik et al., 9th NFIR Steering Committee Meeting, Stockholm, Sweden, Apr. 18-19, (1991)
7. E. Hillner, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 633, 211 (1977)
8. I. L. Bramwell et al., Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1132, 628 (1991)

9. J. M. Gras et al., Paper Presented at the 9th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, Kobe, Japan, Nov. 5-8, (1990)
10. F. Garzarolli et al., Siemens Tech. Rep., U6 41/88/e163, (1988)
11. H. Coriou et al., Proc. IAEA-Conf. on Corrosion of Reactor Materials, Salzburg, Austria, June 4-8, 193 (1962)
12. S. Kass, Corrosion-NACE, 25, 1, 30 (1969)
13. S. G. McDonald et al., Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 824, 519 (1984)