

## LiOH 용액에서 Zr합금의 부식특성연구

정용환·김영석

한국원자력연구소 원자력신소재개발부

### Corrosion Characteristics of Zr Alloys in LiOH Solution

Yong Hwan Jeong, Young Suk Kim

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

초 록 여러가지 Zr합금에 대한 부식시험을 autoclave를 이용하여 물과 여러가지 Li 용액에서 수행하였다. 합금은 11종의 신합금을 사용하였는데 크게 나누어 Zircaloy형 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 30ppm 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 30ppm 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.

**Abstract** Corrosion tests of various Zr-based alloys were performed at 350°C in pure water and various Li solutions in a static autoclave. The alloys were standard Zircaloy-4, Zircaloy type alloys (ZrSnFeCr), ZrNbFeCr, ZrSnNbFeCr and ZrFeCr alloys. For all alloys addition of Li accelerated the corrosion when its concentration exceeded some critical level. The level was between 2.2 and 30ppm (or between 0 and 2.2ppm for Zr0.8Sn0.5Fe0.3V alloy), depending on the alloy. Addition of Li was more influential for the transition time and the weight gain than for the corrosion rate. The amount of acceleration was different for the alloys. The hydrogen pick up fraction was strongly influenced by Li-content in solution and alloy composition. With Li-enhanced corrosion, Li-enhanced hydrogen pick up occurred when the Li-concentration exceeded 30ppm. The ZrSnFeCr alloys compared with standard Zircaloy-4 showed higher corrosion resistance in water and low content Li solution with low corrosion rate and late transition of corrosion rate, while most Nb-containing alloys have high corrosion rate and early transition.

#### 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 고평 pH 운전등으로 운전조건이 변함에 따라 '60년대에 개발된 기존 Zircaloy 합금은 핵연료 피복관으로서의 한계점에 도달했다고 할 수 있다.

따라서 원전 선진국에서는 수년전부터 Zr 합금의 내식성을 향상시킬수 있는 방안에 대해 많은 연구를 수행하여 왔으며<sup>1-8)</sup>, 일부 PCA나 low Sn Zry 같은 개량 Zircaloy 합금을 개발하여 피복관의 성능을 어느정도 향상시킬수 있었다. 그러나 핵연료 피복관 관점에서는 60-70MWD/kg 이상의 고연소에서 견딜수 있는 저부식 고성능 피복관을 개발하는 것이 궁극적인 목표이므로, 이를 위해 원전 선진국에서는 오래전부터 많은 연구를 수행해 오고 있으나 아직까지 모든 조건을 만족시킬 만한 고성능 핵연료 피복관을 개발하지는 못

하고 있는 실정이다.

미국의 Westinghouse는 그동안 서구권에서 사용해오던 Zircaloy합금( $Zr_{1.5}Sn_{0.2}Fe_{0.1}Cr$ )과 러시아에서 사용해오던 Zr-1Nb합금의 조성을 혼합하여 ZIRLO( $Zr_{1}Nb_{1}Sn_{0.1}Fe$ )라는 합금을 개발하였는데, 실험실평가에 있어서 내식성이 매우 우수한 것으로 보고된바 있다<sup>1, 2)</sup>. 그러나 신합금을 원자로에 사용하기 위해서는 반드시 원자로내 특성평가가 수반되어야 하는데 아직까지 이에 대해서는 뚜렷한 결과가 발표되지 않고 있다. 독일의 KWU에서 개발한 Duplex피복관은 피복관 내면에는 기계적강도를 유지하기 위하여 현용 Zircaloy합금을 사용하고 외부층(두께의 10%)에는 내식성을 향상시킬 수 있는 다른합금(1.0Sn Zircaloy 또는 Nb합금)을 사용하는 핵연료 피복관인데, 실험실 평가를 마친후 현재 상용원자로에서 시험연소중이다<sup>5, 6)</sup>. 일본은 Mitsubishi사를 중심으로 수많은 신합금을 제조하여 부식시험한 결과, Sn량을 상당량 줄이고 Nb를 약간 첨가한  $Zr_{0.5}Sn_{0.1}Nb_{0.2}Fe_{0.1}Cr$ 합금이 개발가능성이 있는 것으로 평가되어 현재 이합금에 대하여 집중적으로 연구하고 있으며<sup>7, 8)</sup>, 프랑스는 Sn과 Nb를 완전히 제거하고 V를 첨가한  $Zr_{0.25}Fe_{0.25}V$ 합금에 대해 연구를 하고 있다<sup>9)</sup>. 러시아에서는 수십년 동안 Zr-1Nb합금을 핵연료피복관으로 사용하여 왔으나 수년전에 Nb와 Sn이 혼합된  $Zr_{1}Sn_{1}Nb_{0.5}Fe$ 합금을 개발하여 현재 상용로에 사용여부를 검토중에 있다<sup>10)</sup>.

원자로에 사용되는 신합금을 개발하기 위해서는 1차적으로 실험실에서 노외성능 평가를 실시한후, 노내에서 방사선 조사(neutron irradiation) 시험을 실시하여야 한다. 노내에서의 부식속도는 노외시험에서 측정된 부식속도에 비해 몇배로 가속되기 때문에<sup>11)</sup> 노내부식특성을 이해하는 것은 매우 중요하다. Stehle등<sup>12)</sup>에 의하면 방사선 분위기에서 부식이 가속되는 것은 중성자 조사에 의해 산화막의 재결정은 가속되고 다공성 산화막이 생성되어 부식은 가속된다고 하였다. 한편 Griffiths등은<sup>13)</sup> 모재인 Zr합금이 중성자 조사를 받으면 c-전위가 생성되거나 석출물의 분해현상이 일어나는데, 이로 인해 모재의 길이 변화가 발생하여 모재와 산화막 사이의 접합성이 상실되어 부

식은 가속된다고 제안한바 있다. 따라서 1단계에서 후보합금이 선정되면 중성자 또는 proton조사가 부식에 미치는 영향 평가가 반드시 수반되어야 할것이다.

원자력 발전소 1차 계통의 방사선량을 감소시키기 위해 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 증가하는데, 이런 조건에서 LiOH는 국부적으로 농축되어 피복관의 부식을 가속시키는 것으로 보고되고 있다<sup>14)</sup>. 이런 원자로 조건 뿐 아니라 autoclave내의 등온조건에서도 LiOH는 Zircaloy의 부식을 가속시키는 것으로 알려져 있다<sup>14~17)</sup>. LiOH가 부식을 가속시키는 기구에 대해서 몇가지 이론들이<sup>14~16)</sup> 제시된바 있으나 아직까지 만족할만한 기구는 보고되지 않고 있는 실정이다.

Zircaloy에서의 LiOH부식 연구는 많이 수행되어 왔지만 새로운 조성을 갖는 신합금에 대한 LiOH부식 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 표 1에서 보는 바와 같이 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 2mm의 판재로 제조하였다. 부식 시

Table 1. Chemical Composition of Various Zr-based Alloys.

Alloy Type	Mark	Nb(wt%)	Sn(wt%)	Transition Metal( TRM)( wt%)			
				Fe	Cr	V	Total
Group A ZrSn-( TRM)	A-1	—	1.4	0.2	0.1	—	0.3
	A-2	—	1.1	0.4	0.2	—	0.6
	A-3	—	1.0	0.2	0.1	—	0.3
	A-4	—	0.8	0.5	—	0.3	0.8
	A-5	—	0.6	0.2	0.1	—	0.3
Group B ZrNb-( TRM)	B-1	0.49	—	0.25	0.25	—	0.5
	B-2	0.52	—	0.6	—	0.3	0.9
	B-3	1.0	—	0.6	—	0.3	0.9
Group C ZrSnNb-( TRM)	C-1	0.57	0.6	0.28	—	—	0.28
	C-2	0.1	0.2	0.4	0.2	—	0.6
Group D Zr-( TRM)	D-1	—	—	0.25	0.25	—	0.5

험은 static autoclave를 이용하여 350°C, 170bar의 순수물 조건과 220ppm Li 용액에서 수행하였다. Li는 LiOH로 참가되었으며 Li의 농도는 2.2ppm(0.32mmol), 30ppm(4.3mmol), 220ppm(32mmol), 2200ppm(320mmol)이었다. 2.2ppm은 실제 원자로 1차측 냉각수에 참가되는 Li 농도이며, 30ppm은 등온시험 조건에서 Li 가속부식이 시작되는 농도라고 보고된 농도이며, 220ppm은 핵연료 피복관 표면에서 국부 비등현상이 발생할 경우 실제 Li 농도는 100배까지 농축될 수 있다는 가정하에서 선택하였으며, 2200ppm은 고농도에서의 부식 가속을 조사하기 위한 농도를 나타낸다.

부식거동은 시간에 따른 무게증가 변화로 평가되었으며, 동일시험조건, 동일합금에 대해 세개의 시편을 시험하여 평균 무게 증가값을 부식척도로서 사용하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### Zr합금의 부식 거동

그림 1은 여러가지 Zr합금에 대해 350°C 물에서 450일까지 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-4보다 월등히 우수한 내식성을 보였다. 표준 Zircaloy-4는 300일 시험에서 100mg/dm<sup>2</sup>의 무게증가를 보이는 반면 다른 A 그룹 합금들은 모두 60mg/dm<sup>2</sup> 이하

의 낮은 무게 증가량을 보인다. 특히 A-2합금은 가장 우수한 내식성을 보이는데 300일

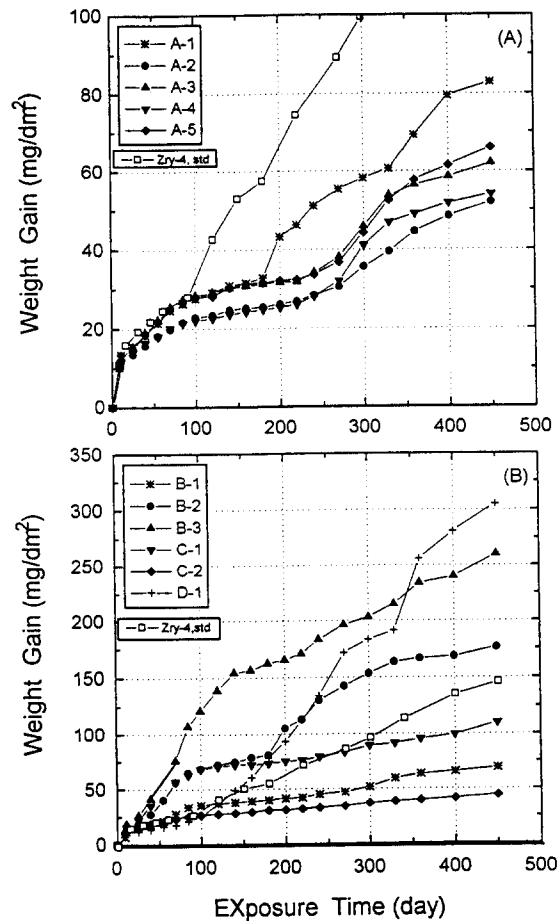


Fig. 1. Corrosion of Zr-based alloys in water at 350°C.

시험에서 약 35mg/dm<sup>2</sup>의 무게 증가로서 표준 Zircaloy-4의 1/3값에 해당하는 매우 낮은 무게 증가량을 나타냈다. 450일 시험에서도 표준 Zircaloy-4는 150mg/dm<sup>2</sup>의 높은 무게 증가량을 보인 반면에 A-2와 A-4 합금은 약 50mg/dm<sup>2</sup>의 낮은 값을 보인다. 본 연구 결과는 물분위기에서 Sn량이 감소함에 따라 내식성이 향상된다는 다른 연구자의<sup>6)</sup> 연구결과와 잘 일치하며, Sn량이 많은 합금에서 내식성이 떨어지는 이유는 Sn이 mono-ZrO<sub>2</sub>를 안정화시켜서 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 미치기 때문이라 사료된다.

모든 A그룹 합금들은 일반적으로 Zr 합금에서 나타내는 속도 천이 현상을 보인다. 즉 일정시간까지는 포물선적으로 부식속도는 증가하다가 일정 시간 이후에는 부식 속도가 급격히 증가하는 현상을 보이는데, 속도 천이 현상이 일어나는 시간은 각 합금마다 다르지만 천이점 현상이 일어날 때의 무게증가량은 25-30mg/dm<sup>2</sup> 범위로써 표준 Zircaloy-4와 거의 같은 값을 나타냈다.

표준 Zircaloy-4는 100일 전에 속도 천이 현상이 나타나서 그 후 급격한 무게 증가를 보이는 반면에, 그룹 A의 신탍합금들은 A-1을 제외하고 모두 200일 이상에서 속도 천이 현상이 나타나고 천이후 영역에서도 무게는 점진적으로 증가하는 경향을 보였다.

이와 같이 속도 천이 현상이 일어나는 이유에 대해서 다른 연구자들이 보고한바에 의하면, 산화과정중 산화막의 부피 팽창에 의하여 응력차가 생기고 이로인해 균열이 발생하여 부식이 가속된다는 이론과<sup>18~20)</sup> 산화막내에 누적되는 응력이 응력유기 재결정을 일으켜서 다결정 산화막으로 변하여 산소의 확산을 촉진시켜 천이 현상이 일어난다는 이론이 보고된바 있으며<sup>21)</sup>, 산화막의 결정구조가 tetra-ZrO<sub>2</sub>에서 mono-ZrO<sub>2</sub>로 변함으로서 천이 현상이 발생한다는 이론<sup>22~25)</sup>이 제시된바 있으나 이에 대해서는 아직도 많은 논란의 여지가 있으며 많은 체계적인 연구가 요구되는 부분이다.

천이후 영역에서의 부식속도는 거시적으로 볼 때 직선적으로 거동을 보이거나 면밀히 관찰하면 A-1 합금에서 보는 바와 같이 천이 과정의 반복적 거동을 보인다. 이와 같이 2차, 3차 천이 과정이 나타나는 것은, 1차 천이가 일단 일어난 후에도 산화막과 금속계면에서 생기는 새로운 산화막은 부식초기에 새로운 시편에서 생성되는 산화막과 마찬가지로 보호성을 유지하다가 어느정도 성장하면 다시 비보호적 산화막으로 변하기 때문에 이와 같은 거동은 반복적으로 발생하는 것이다.

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 합금이 표준 Zircaloy-4보다 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 Zircaloy보다 우수한 내식성을 보인다.이같은 현상은 (A)의 Zircaloy형 합금에 있어서는 나타나지 않고 Nb이 첨가된 일부 합금에서만 나타난 현상으로서, 신탍합금의 부식거동을 평가하기 위해서는 적어도 350일 이상의 장기간 부식 시험을 수행해야만 정확한 부식평가가 이루어질 수 있다는 것을 의미한다. Nb첨가 합금에서 또다른 부식특징은 정확한 속도 천이 과정을 파악하기가 어렵고 천이후의 부식속도가 매우 다양하게 나타난다는 것이다. C-2합금의 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, C2합금) 내식성이 우수한 것으로 나타났는데, 이는 Nb이 고용한계(0.5wt%)이하로 들어가서 균일하게 분포될때 내식성은 향상된다는 것을 의미한다.

350°C 물조건에서 11종의 신탍합금에 대한 부식시험 결과를 종합적으로 평가할때 A-2합금과 C-2합금이 가장 우수한 내식성을 보임

으로서 Zircaloy를 대체할 수 있는 후보합금으로 고려된다. 이들 두종류의 합금의 성분을 비교해 보면 주요 첨가원소로 고려되는 Sn에 있어서는 많은 차이를 보이나 Fe와 Cr량은 모두 0.4, 0.2로서 동일한 성분을 갖는다. 이 같은 결과로부터 단지 물분위기 부식만을 고려할때 Sn이 줄어들면 내식성은 향상되지만 Sn이외에 천이 원소로 첨가되는 Fe, Cr의 첨가량 및 첨가비가 내식성에 크게 영향을 미친다는 결과를 얻을 수 있었다. 그러나 A-2합금의 경우는 Sn이 강한 고응강화 효과를 갖고 있기 때문에 기계적 강도 관점에서 유리하지만 C-2합금은 Sn량이 너무 적어서 기계적 강도 관점에서는 바람직하지 못한 것으로 사료된다.

그림 2는 2.2ppm(0.32mmol) Li 용액에서의 부식거동을 나타낸다. 2.2ppm Li에서의 부식

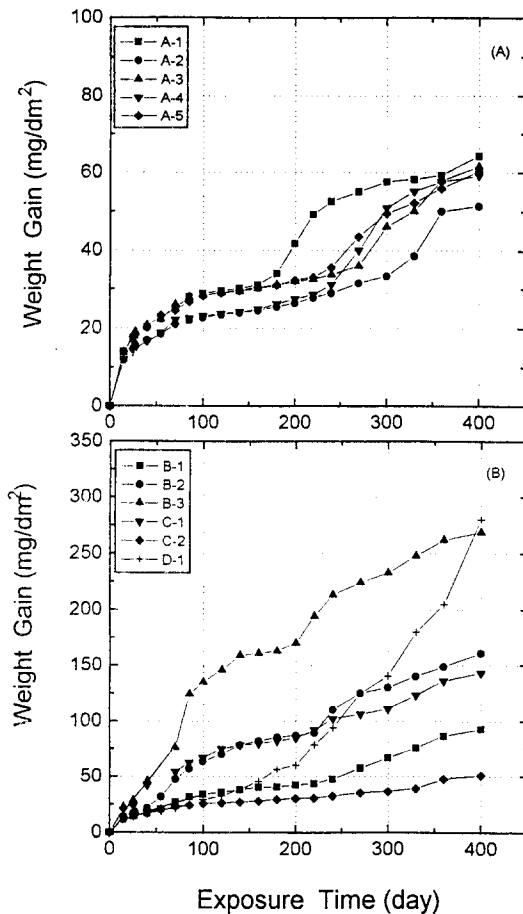


Fig. 2. Corrosion of Zr-based alloys in 2.2ppm(0.32mmol) Li solution at 350°C.

거동은 전반적으로 순수물에서의 부식거동과 비슷한 경향을 보인다. 그룹 A합금(그림 2-A)의 경우에 천이전 영역(pre-transition)에서는 물에서와 거의 동일한 거동을 보이나 천이후 영역(post-transition)에서는 속도증가거동이 약간 다르게 나타난다. 그러나 부식시험을 더 오랜시간 계속한다면 부식거동은 전반적으로 비슷한 경향으로 진행될 것으로 예상된다. 그룹 B, C, D합금(그림 2-B)의 경우도 물에서와 비슷한 부식거동을 보였으며 400일 시험후에 합금의 부식순위도 거의 같게 유지되었다.

그림 3은 30ppm(4.3mmol) Li 용액에서의 부식거동을 나타낸 것인데, 모든 합금들은 물이나 2.2ppm Li에 비해 높은 부식을 보인다. 물에서 내식성이 우수했던 그룹 A합금의 경우에 부식가속현상은 더욱 두드러지게 나타나

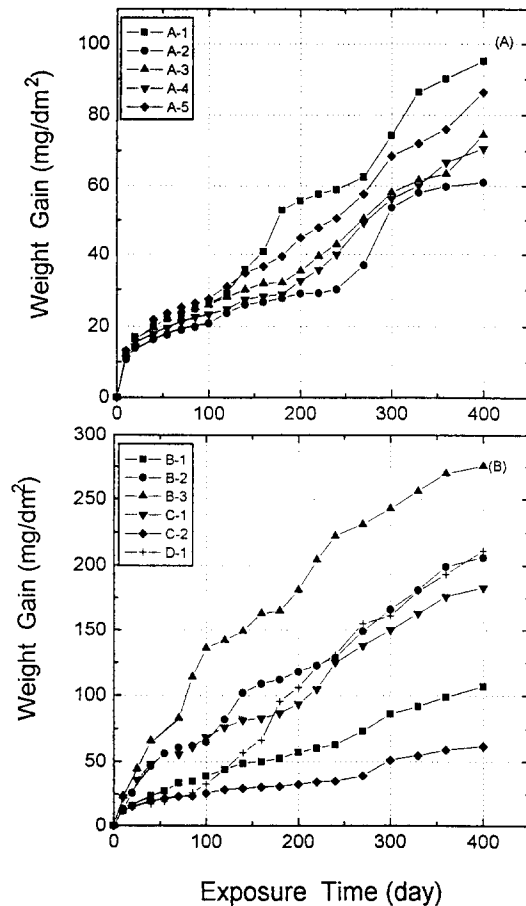


Fig. 3. Corrosion of Zr-based alloys in 30ppm(4.3mmol) Li solution at 350°C.

서 매우 빠른 시간에 속도 천이점에 도달한다. Nb를 함유하는 합금(그림 3-B)에서는 무게 증가값이 전반적으로 증가하였으나 속도천이 관점에서는 차이를 찾아 보기가 어렵다. 그러나 물에서 가장 우수한 내식성을 보이며 속도천이가 관찰되지 않았던 C-2 합금은 270일 이후부터 속도가 변하는 것을 확인할 수 있었다.

그림 4는 동일 합금에 대해 220ppm Li 용액에서 160일 동안 부식시험한 결과이다. 그림 4-(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 이후부터는 급격한 가속 부식 현상을 보이는데, A-2 합금은 순수 물에서와 마찬가지로

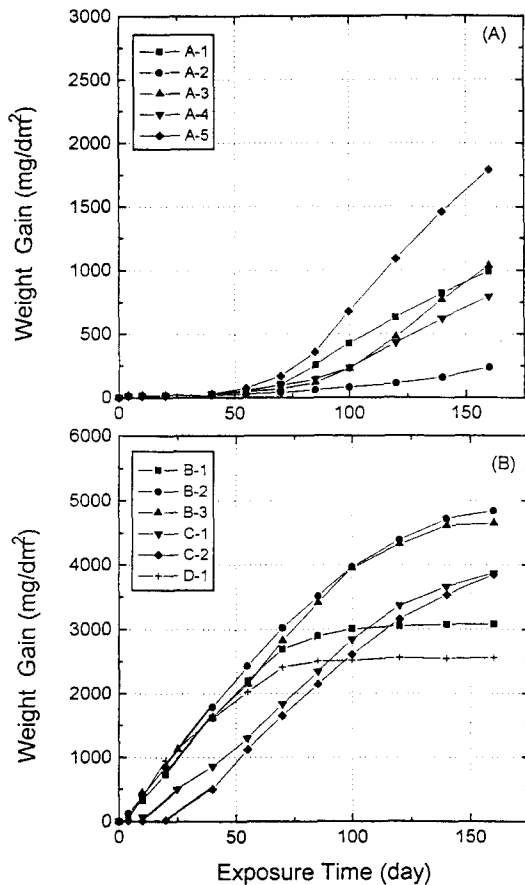


Fig. 4. Corrosion of Zr-based alloys in 220ppm (32mmol) Li solution at 350°C.

지로 매우 우수한 내식성을 보인다. 물에서는 A-1 합금이 가장 높은 부식속도를 보인 반면에 220ppm Li 용액에서는 A-5 합금이 가장 나쁜 내식성을 보였다.

그림 4(B)는 Nb이 첨가된 B, C그룹과 Nb, Sn이 첨가되지 않은 D 그룹에 대한 220ppm Li 용액시험 결과인데, A 그룹과는 전혀 다르게 부식초기부터 급격한 가속 부식현상이 나타난다. C-1과 C-2 합금은 초기에 약간의 천이전영역이 나타나지만 다른 모든 Nb 첨가 합금들은 천이전 영역없이 초기부터 급격한 부식가속 현상을 보인다. B-1과 D-1 합금은 75일 이후부터는 부식속도가 더이상 증가하지 않고 포화되는 거동을 보이는데 이는 과도한 부식으로 산화막의 일부가 떨어져 나가는 현상에 기인된 것이다.

#### Li 가속부식 평가

그림 5는 여러가지 다른 Li 용액에서 A-4 합금의 부식거동을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 매우 미량인 2.2ppm Li 첨가에 의해서도 부식은 가속화되는 것으로 나타났으며, 30ppm에서는 가속현상이 약간 증가하는 경향을 보이지만 전형적인 부식곡선은

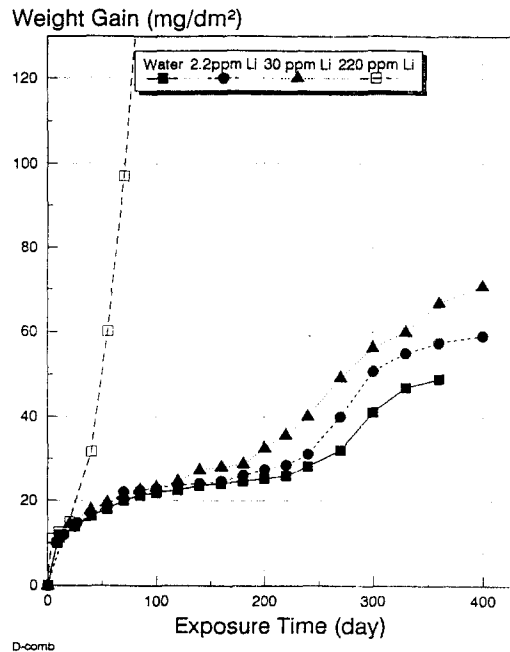


Fig. 5. Corrosion of A-4 alloy in water and different Li solution.

계속해서 유지된다. 그러나 220ppm Li부터는 초기부터 급격한 부식이 일어나 속도천이 현상을 관찰하기 어렵다. 합금에 따라서 가속되는 Li 농도가 약간씩 다르긴 하지만 A-4 합금의 경우는 2.2ppm Li에서도 부식이 가속된다는 것을 관찰하였다. 그림 6은 2.2ppm Li에서 모든 합금이 가속부식을 나타내는가를 확인하기 위해 동일 시간(330일) 부식시킨후 물에서의 부식량과 2.2ppm Li에서의 부식량을 상호 비교한 것이다. 내식성이 우수한 낮은 부식량부위에서는 약간의 차이는 있으나 전반적으로 볼 때 직선적인 관계를 유지한다. 따라서 2.2ppm Li은 본 시험조건인 등온조건에서는 부식을 가속시키지 않는다는 결과를 얻었다.

그림 7은 물과 30ppm Li에서의 부식량을 상호 비교한 것인데, 2.2ppm Li과는 다르게 모든 합금들이 Li 가속 부식현상을 보인다. 내식성이 우수한 그룹 A 합금의 경우에는 Li 가속 부식이 크게 나타나며 Nb합금인 그룹 B, C에서는 점차 줄어드는 경향을 보이는데, 이는 내식성이 강한 합금에서는 물에 의한 부식량이 적기 때문에 Li 가속량이 두드러지게 영향을 미치는 반면에, 내식성이 나쁜 합금에서는 Li 가속부식량이 물에 의한 부식량에 비

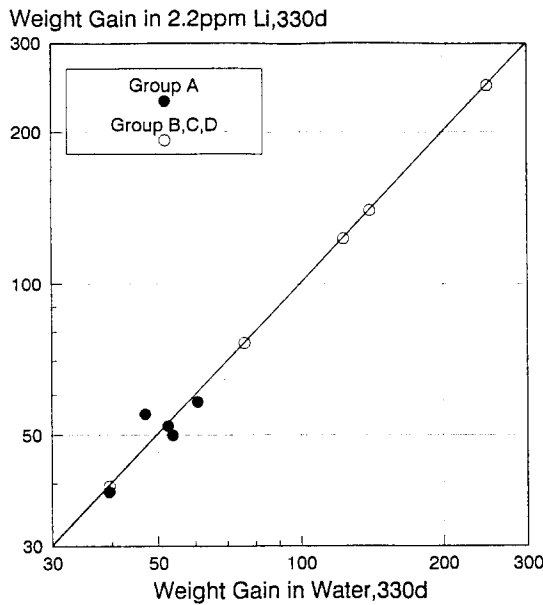


Fig. 6. Comparison of weight gain in water and 2.2ppm Li.

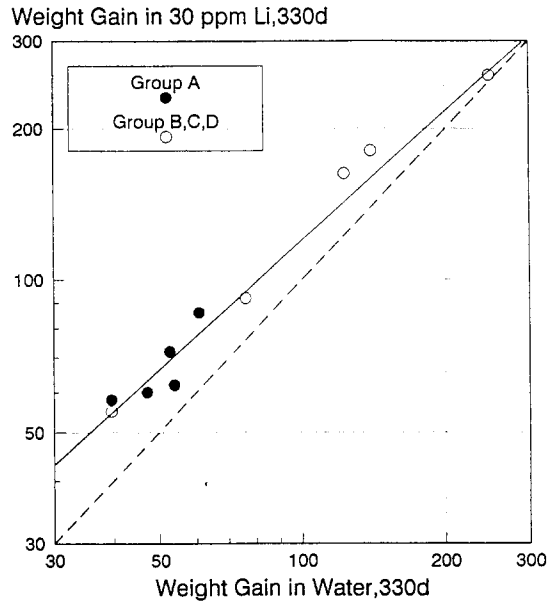


Fig. 7. Comparison of weight gain in water and 30ppm Li.

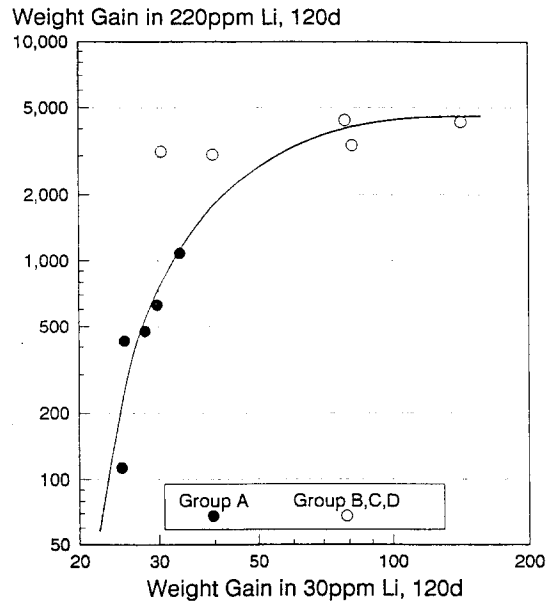


Fig. 8. Comparison of weight gain in 30ppm Li and 220ppm Li.

해 상대적으로 너무 작기 때문에 감지하기가 어렵기 때문이다.

그림 8은 30ppm Li과 220ppm Li 조건에서 부식량을 동일시간 시험후에 상호 비교한 것이다. 모든 합금에 대해 220ppm Li은 부식을

급격히 가속시키는데, 그룹 A합금의 경우는 수십배의 Li 가속부식이 일어나며, 내식성이 나쁜 B, C, D그룹 합금에서는 수백배의 높은 가속부식이 나타난다. 이 같은 결과로부터 일부 합금을 제외하고는 저농도 Li에서 내식성이 강한 합금은 고농도 Li에서도 내식성이 강하고, 반면에 저농도 Li 또는 물에서 내식성이 나쁜 합금은 고농도 Li에서 더욱 나빠지는 것을 알 수 있었다.

그림 9는 천이후 영역에서의 부식속도에 미치는 Li 농도의 영향을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와같이 2.2ppm(0.32mmol)까지는 거의 부식속도가 변화가 없지만, 30ppm(4.3mmol)에서는 약간 증가하는 경향을 보이며 220ppm(32mmol)에서는 급격한 가속현상이 일어난다. 부식을 가속시키는 Li농도가 얼마 인가를 더욱 자세하게 관찰하기 위해서 무게 증가량을 Li농도에 대해서 나타낸 것을 그림 10에 보여주고 있다. 급격한 부식가속은 30ppm(4.3mmol)이후부터 나타나지만, 실제 가속현상은 2.2ppm(0.32mmol) 이후부터 나타나는 것을 알 수 있다. 부식을 가속시키는 Li 농도에 대해서 Garzarolli<sup>(4)</sup>가 처음으로 밝힌 바에 의하면, 용액내에 Li이 30ppm 이상 존재할때만이 가속부식이 일어난다고 하였다.

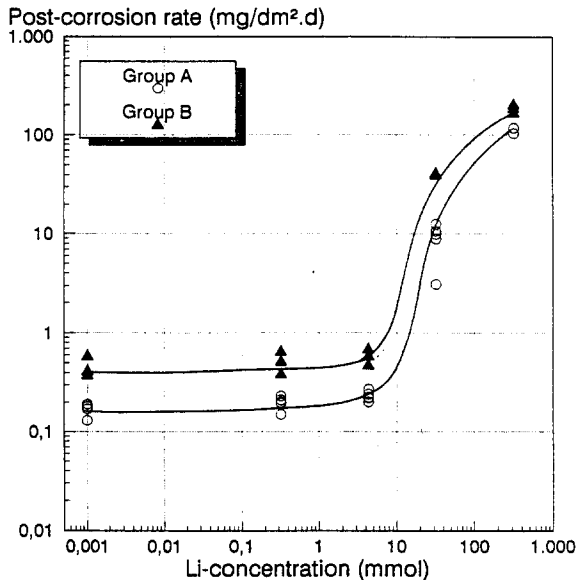


Fig. 9. Influence of Li-concentration on post-corrosion rate at 350°C.

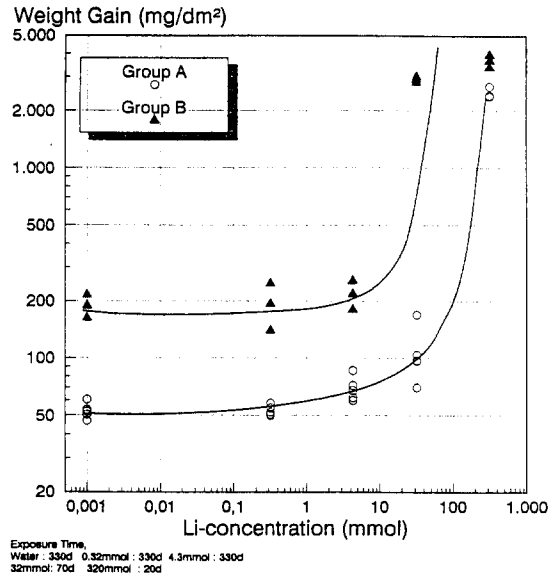


Fig. 10. Influence of Li-concentration on weight gain at 350°C.

본 연구결과에 의하면 가속부식은 2.2ppm Li 이상일때 나타나는 것으로 밝혀졌는데 이는 Garzarolli의 결과와는 약간의 차이를 보인다. Garzarolli는 천이후 영역에서의 부식속도만을 갖고 가속농도를 논하였으며, 또한 동일조건에서 시험하지 않고 다른 연구자들이 360°C에서 행한 결과를 평가하여 얻은 결론이기 때문에 정확한 자료로 사용하기에는 문제가 있는 것으로 사료된다. 따라서 Zr 합금의 가속부식은 등온조건에서 2.2ppm Li은 가속부식에 영향이 크지 않고, 2200ppm은 모든 합금에 대해 너무 큰 가속부식을 일으키기 때문에 여러합금의 Li 가속 영향을 평가하기 위해서는 220ppm Li 농도가 최적의 조건임을 알 수 있었다.

많은 연구자들이<sup>(26~28)</sup> Li 용액에서의 수소흡수율(hydrogen pickup fraction)에 대해서 보고한바 있는데, 일반적으로 Zircaloy의 경우에 Li 용액에서의 수소흡수율은 60~70%이라고 알려져 있으며, Murgatroyd<sup>(28)</sup>등에 의하면 5~72g/l LiOH 용액에서 수소흡수율은 65%이고, 이는 Li 농도나 산화시간에 따라 변하지 않는다고 하였다. 그러나 다른 연구결과에<sup>(29)</sup> 의하면 수소흡수율은 Li 농도, 산화막두께, 합금성분에 따라서 강하게 영향을 받는 것으로 밝혀



졌으며 수소흡수율은 조건에 따라서 10부터 90%까지 변할 수 있는 것으로 보고된 바 있다.

그림 11은 수소흡수율과 부식속도에 미치는 Li 농도의 영향을 대표적으로 A-1 합금에 대해 나타낸 것이다. 수소흡수율은 Li 농도가 증가함에 따라서 감소하다가 급격한 부식이 일어나는 30ppm 이상부터 가속현상이 일어나며 고농도 Li에서는 약 60% 정도까지 증가한다. 수소흡수량(hydrogen content)은 시간 또는 Li 농도가 증가함에 따라 증가하는 것은 일반적으로 알려졌으나 수소흡수율이 Li 가속현상과 함께 증가한다는 것은 보고된 바 없다.

Li 용액에서 부식이 가속되는 이유에 대해 Hillner<sup>15)</sup>가 보고한 바에 의하면 LiOH 용액에서의 가속부식은 Li이 산화막내의 Zr자리에 치환되어 anion 공공의 수가 늘어나기 때문에 산소의 확산을 촉진하여 부식이 가속된다고 하였으며, Ramasubramanian<sup>16)</sup> 등은 미분해 LiOH가 Zr과 반응하여 Zr-OLi 그룹을 만들고 이것이 산화막의 재결정과 성장을 억제하여 산소 확산을 촉진하기 때문이라고 보고한 바 있고, LiOH가 초기 생성된 tetra-ZrO<sub>2</sub>로부터 mono-ZrO<sub>2</sub>로 변하는 과정에 영향을 주어서 산화막의 형태를 변화시키기 때문에 부식이 가속된다고 보고한 이론도<sup>14)</sup> 있으나 아직까지

명확한 기구는 밝혀지지 않고 있다.

본 연구결과의 Li 가속부식과 더불어 수소흡수율이 증가하는 경향으로부터 Li 가속부식은 수소와 밀접한 영향이 있는 것으로 판단된다. 어느 임계농도 이상으로 Li이 첨가될 때 산화반응과정에서 발생하는 수소는 많은 양이 금속내로 침투하게 되며 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 할 것으로 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 Nb를 미량첨가하는 방향으로 합금설계가 이루어져야 한다고 생각된다.

2) Li 농도가 30ppm 이상일 때 부식은 급속히 가속되며 30ppm 이하에서는 약간 가속되는 경향을 보인다. 따라서 가속부식이 시작되는 Li 농도는 30ppm 이상이 아니라 2.2와 30ppm 사이의 농도인 것으로 나타났다.

3) 물과 저농도 Li 용액에서 그룹 A합금들은 전형적인 부식거동, 즉 천이 현상과 더불어 내식성이 증가하는 경향을 보인 반면에 고농도 Li 용액에서는 초기부터 부식이 급격히 증가하는 경향을 보였다.

4) Li 농도 증가에 따라 부식가속현상과 더불어 수소흡수율이 증가하는 경향으로부터 Li 가속부식기구와 수소흡수와는 밀접한 관계가 있는 것으로 사료된다.

#### 참 고 문 헌

1. 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)
2. G. P. Sabol, G. R. Kilp, M. G. Balfour and

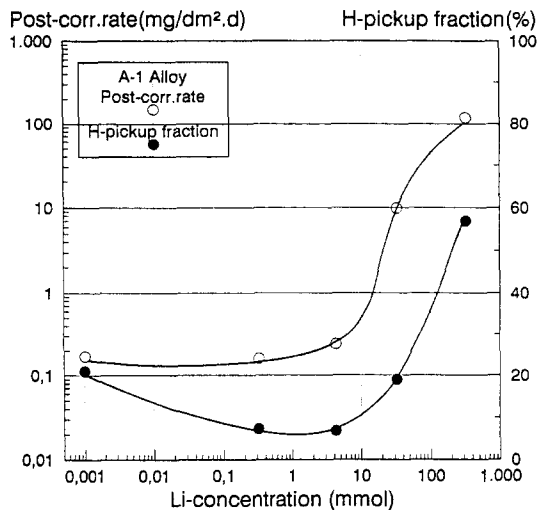


Fig. 11. Hydrogen pickup fraction of A-1 alloy as a function of Li-concentration.

- E. Roberts: *Zirconium in the nuclear Industry*, ASTM STP 1023, (1989) 227
3. G. Schoenberger: *Materials Program Westinghouse - KAERI / KNFC - KEPCO*, Jan.(1991)
  4. G. R. Kilp, M. G. Balfour, R. N. Stanutz, K. R. Mcatee, et al: *International Topical Meeting on LWR Fuel performance*, Avignon, France, Apr. 21 (1991)
  5. F. Garzaroli, F. Schlemmer, E. Steinberg, H. G. Weidinger: *Ninth International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*, Kobe, Japan, Nov. 5-8, (1990)
  6. H. P. Fuchs, F. Garzaroli, H. G. Weidinger, R. P. Bodmer and G. Meier: *International Topical Meeting on LWR Fuel Performance*, Avignon, France, Apr. 21-24 (1991)
  7. T. Isobe and Y. Matsuo: *Ninth International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*, Kobe Japan, Nov. 5-8, (1990)
  8. M. Harada, M. Kimpara and K. Abe: *ibid.*
  9. D. Charquet, J. P. Gros and J. F. Wadier: *International Topical Meeting on LWR Fuel Performance*, Avignon, France, April 21-24 (1991)
  10. R. G. Reshetnikov and A. V. Nikulina: *Ninth International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*, Kobe, Japan, Nov. 5-8 (1990)
  11. F. Garzaroli, D. Jorde and R. Manzel: *EPRI NP-1472* (1980)
  12. H. Stehl, F. Garzaroli, A. M. Garde and P. G. Smerd: *ASTM STP 824* (1984) 483
  13. M. Griffiths and R. W. Gilbert: *J. Nucl. Mat.* 150 (1987)169
  14. F. Garzaroli; *Siemens Technical Report: U6 41/88/e163.*
  15. E. Hillner and J. N. Chirigos; *WAPD-TM-307*, August, 1962
  16. N. Ramasubramanian, N. Precoanin, and V. C. Ling: *ASTM STP 1023*, (1989), 187
  17. S. G. MacDonald, g. P. Sabol and K. D. Sheppard: *ASTM STP 824*, (1994), 519.
  18. B. Cox: *Prog. Nucl. Energy*, 4 (1961) 166
  19. L. H. Keys: *J. Less-Common Metals*, 14 (1968) 181
  20. D. H. Bradhurst: *J. Nucl. Mat.*, 37 (1970) 35
  21. A. E. Bib: *Trans. AIME*, 290 (1964) 415
  22. E. W. Haycock: *J. Electrochem. Soc.*, 106 (1959) 771
  23. C. Akatsu: *J. Electrochem. Tech.*, 4 (3/4) (1966) 93
  24. F. Garzaroli, H. Seidel, R. Tricot and J. R. Gros: *ASTM STP 1132*, (1991) 395
  25. J. Godlewski, J. P. Gros, M. Lambertin, J. F. Wadier and H. Weidinger: *ASTM STP 1132*, (1991) 416
  26. P. A. Perkins R. A. Busch: *ASTM STP 1132*, 1991, p. 595
  27. S. Kass; *CORROSION NACE: Vol. 25, No. 1, June, 1969*
  28. R. A. Murgatroyd and J. Winton: *J. Nucl. Mat. Vol. 23*, 1969, p. 249
  29. Y. H. Jeong: *Siemens Work Report, KWU BT 6/93/101*