

Zr합금의 LiOH용액에서 부식기구 연구

정 용 환

한국원자력연구소 원자력신소재개발부

Corrosion Mechanism of Zr-based Alloys in LiOH Solution

Yong Hwan Jeong

Dept. of Advanced Nuclear Materials, Korea Atomic Energy Research Institute, TaeJon, 305-353

초 록 LiOH용액에서 핵연료피복관용 Zr합금의 부식이 가속되는 현상을 규명하기 위하여 autoclave를 이용하여 순수물, 다른 농도의 Li 용액 및 여러 가지 알칼리 수산화물 조건에서 부식시험을 실시하였다. LiOH용액에서 부식이 가속되는 현상은 용액 내에 Li농도가 2.2 ppm 이상에서부터 일어나기 시작하며 30 ppm 이상에서는 급격한 가속 현상이 일어난다. 부식반응 동안에 발생하는 수소 흡수 현상은 220 ppm Li에서는 물에 비해 약 2배의 높은 수소흡수율을 나타내며 산화막은 주로 수소화물이 모여 있는 지역에서 우선적으로 성장한다. Li가속 부식기구와 관련하여 본 연구 결과는 지금까지 다른 연구자들이 제안한 부식 기구들과는 일치하지 않았다. LiOH용액 내에서는 수소흡수와 수소화물 형성이 가속되고 이로 인해 산화막의 성질이 비보호성의 산화막으로 변함으로서 부식은 가속된다는 새로운 모델을 제시하였다.

Abstract Corrosion tests of Zr alloys were performed at 350°C in pure water, different Li solutions, and various alkali metal hydroxide conditions to identify the Li-enhanced corrosion mechanism in LiOH solution. Corrosion rate of improved Zircaloy-4 in LiOH solution was slightly accelerated between 2.2 and 30 ppm Li solution but significantly above 30 ppm Li. In pure water hydrogen pickup fraction was not changed with corrosion time, while in 220 ppm Li solution Li-enhanced hydrogen pickup occurred. Oxides in LiOH grow preferentially on the region where hydrides precipitate. Some results in this study were inconsistent with the Li-enhanced corrosion mechanisms proposed by the other investigators. In this study new corrosion mechanism was proposed. Li-enhanced corrosion is caused by the Li-enhanced hydrogen pickup and hydride precipitate.

1. 서 론

경수로의 1차 냉각계통은 주로 Inconel 합금과 스테인레스 강으로 구성되어 있으며 핵반응이 일어나는 원자로심은 Zr합금으로 구성된다. 그러나 원자로 분위기는 고온, 고압의 방사선 분위기이기 때문에 1차계통구성 재료는 부식되어 Ni-ferrite 같은 부식생성물이 생성되고 이들은 냉각계통내에서 이동함에 따라 방사화된다. 부식생성물의 억제를 위해 LiOH를 첨가하여 pH를 6.8-6.9로 제어하지만 발전소 운전기간이 오래됨에 따라 부식생성물의 발생량은 점차 증가하게 되며 피폭선량도 증가한다. 최근에는 LiOH의 첨가량을 늘려서

pH를 증가시키는 고pH운전이 국내·외 일부 원자로에 적용되고 있다. 그러나 이 경우 LiOH는 핵연료 피복관으로 사용되는 Zircaloy의 부식을 심하게 가속시키는 것으로 알려져 있다. 이런 원자로 조건 뿐 아니라 autoclave를 사용한 고온, 고압의 노외시험 조건에서도 LiOH는 Zircaloy의 부식을 가속시키는 것으로 알려져 있으며 많은 연구자들이 LiOH조건에서 autoclave 부식시험을 수행하였다^{1)~3)}.

LiOH 용액에서 부식을 가속시키는 이온이 Li⁺인지 OH⁻인지에 대해서 많은 논란이 있는데, Hillner⁴⁾는 1 mol의 LiOH에서는 1 mol의 KOH에서보다 약 25배 빠르게 부식이 일어나

지만 LiOH와 LiNO₃ 분위기에서의 부식시험 결과를 비교할 때 LiOH는 적은 양에서도 강한 가속부식을 일으키지만 LiNO₃는 1 mol의 고농도에서도 거의 가속부식을 일으키지 않기 때문에 Li⁺가 단독으로 부식가속을 지배하는 주요원인이 아닐수 있음을 시사하였다. Perkins⁶⁾ 등은 LiOH를 공기 중에 노출시킬때 OH는 탄산염으로 바뀌어 pH는 12.3에서 10.3으로 줄어들고, 이 경우 부식가속은 급격히 줄어드는 결과를 보였다. 더구나 LiOH 용액에 붕산(boric acid)을 첨가할 때 pH가 낮아지면서 부식 속도는 급격히 줄어들므로 OH가 가속부식의 주요 인자라고 보고한 바도 있다⁴⁾. 이런 결과들을 볼때 금속이온(Li⁺)과 OH⁻ 모두 Zr부식에 대단한 영향을 끼치는 것으로 사료된다.

LiOH 분위기에서 부식이 가속되는 부식기구와 관련하여 Hillner¹⁾는 Zr산화막내에서 Li⁺이온이 Zr⁴⁺이온과 치환하여 anion공공의 농도가 증가하여 부식은 가속된다고 하였다. 이 기구는 Wagner¹²⁾-Hauffe¹³⁾의 이론에 근거를 두고 산화가 전적으로 산화막내 음이온 공공의 확산에 의해 일어난다는 가정에서 제안되었다. 한 개의 Li⁺가 Zr⁴⁺와 치환될 때 전자적 평형을 유지하기 위하여 1.5개의 산소공공을 발생시킨다. 즉 물에서 보다는 Li이 존재함으로써 산소공공의 수는 많아지고 이로 인해 산소이온의 확산이 활발해져서 부식은 가속된다고 하였다. 그러나 실제 부식거동에서 LiOH에 의한 부식속도는 Li의 치환형 고용에 의한 공공 증가에 따라 예상되는 부식속도 보다 훨씬 빠르다. 이는 산화반응이 산화막내 산소이온의 격자 확산에 의한 것이 아니라 산화막내 결정립계를 통한 확산에 기인된다는 것을 의미하는 것으로서 결정립계를 통한 산소확산이 주 확산기구라는 것이 Cox¹⁴⁾ 등에 의해 보고된바 있다. 따라서 격자 확산에 의한 부식 가속을 LiOH용액에서의 부식의 주기구로 설명하기에는 많은 부족함이 있다.

일반적으로 초기에 생성되는 Zr 산화막과 금속 계면 부위에는 높은 압축응력이 걸리기 때문에 준 안정상인 tetra-ZrO₂가 생성되고 산화막 표면 쪽으로 갈수록 응력이 완화된 인장응력으로 변함에 따라 mono-ZrO₂로 바뀌는 것으로 알려져 있다¹⁵⁾. Garzarolli⁴⁾는 LiOH

에서의 부식 가속은 Li⁺에 의한 것이 아니라 OH⁻이온이 산화막과 표면반응을 하여 mono-ZrO₂의 계면 에너지를 낮추어서 산화막의 결정구조를 tetra-ZrO₂에서 mono-ZrO₂로 쉽게 변화시킨다고 하였다. 이렇게 변화된 mono-ZrO₂는 다공성이며 미세한 결정립을 갖기 때문에 산소의 확산을 촉진하여 부식은 가속된다고 하였다. Ramasubramanian²⁾은 LiOH용액내에서 부식가속은 Li⁺나 OH⁻에 의한 것이 아니라 미분해된 LiOH에 의한 것이라고 제안하였다. LiOH를 첨가하면 어느 정도의 분해되지 않는 LiOH가 남아 있게 되는데 이들이 산화막 표면에서 반응하여 Zr-OLi group을 형성하고 이들은 산화막의 정상적인 재결정이나 성장을 억제하여 결정립 밀도가 높은 미세한 등축정 산화막을 형성시키고, 이로 인해 결정립을 통한 산소확산이 활발해져서 LiOH용액내에서 부식은 가속된다고 하였다.

LiOH가 부식을 가속시키는 기구에 대하여 이와 같이 몇 가지 이론이 제시된바 있으나 아직까지 만족할 만한 부식기구는 보고되지 않고 있는 실정이다. 또한 LiOH용액에서 부식반응시 수반되는 수소흡수 거동과 부식 가속과의 관계에 대해서는 많은 연구가 수행되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 여러 가지 다른농도의 LiOH용액과 다른 종류의 알칼리 수산화물에서 Zr합금의 부식거동을 조사한 후, 수소흡수율 및 수소화물 형성 관점에서 LiOH용액에서 부식이 가속되는 현상을 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 부식시험을 위해 Table 1에서 보는 바와 같이 개량형 Zircaloy-4 합금을 사용하였다. 개량형 Zircaloy-4합금은 기존 Zircaloy-4와 비교하여 Fe, Cr은 동일하게 유지되지만 Sn을 약간 줄이고 Si, C같은 불순물의 양을 더욱 엄격히 제어한 합금이다. 시편

Table 1. Chemical Composition of Improved Zircaloy-4

Alloy Type	Sn(wt%)	Fe(wt%)	Cr(wt%)	O(ppm)	Zr
ZrSnFeCr (Improved Zircaloy-4)	1.4	0.2	0.1	1250	bal.

은 Teledyne Wahchang Albany에 의뢰하여 두께 2 mm의 판재로 제조하였다.

부식시험은 static autoclave를 이용하여 350°C, 170 bar의 순수물 조건과 여러 가지 Li농도의 LiOH용액에서 수행되었다. Li의 농도는 2.2, 30, 220, 2200 ppm이었는데 현재 원자로 1차측 냉각수에 Li이 2.2 ppm 들어가는 데 것을 고려하여 2.2 ppm을 선택하였고, 30 ppm은 등온시험 조건에서 Li에 의해 부식이 가속되는 임계농도라고 Garzarolli가 제시한 농도이기 때문에 선택하였으며, 핵연료 피복관 표면에서 국부비등현상이 발생할 경우 실제 Li은 100배로 농축될 수 있다는 가정 하에 220 ppm Li용액을 시험조건으로 선택하였고, 2200 ppm은 급속한 부식가속 현상을 관찰하기 위하여 시험 조건으로 선택하였다. 또한 부식에 미치는 주요인자를 평가하기 위하여 동일 mole 농도를 갖는 LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH용액에서의 부식시험도 병행하였다.

부식시험시 물의 조건, 시편준비 및 시험절차는 부식속도에 매우 큰 영향을 미치므로 Zr합금의 부식시험 방법을 규정하는 ASTM G2 절차에 따라 시편을 HF(5%), HNO₃(45%), H₂O(50%)의 혼합액을 사용하여 pickling한 다음 흐르는 증류수에서 깨끗이 세척한 후 건조하였으며, 순수물은 1.0 MΩ·cm 이상의 비저항을 갖는 증류수를 사용하였고 물속의 용존산소처리는 별도로 수행하지 않았으며 물과 시편을 넣은 후 autoclave의 상부에 남아 있는 공기를 제거하기 위해 용액의 온도가 150°C에 도달한 후 약 3분간 밸브를 열어 내부 공기를 배출시켰다. 부식평가는 시간에 따른 무게 증가 변화로서 측정하였고, 동일시험 조건, 동일 합금에 대해 세개의 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. Zr합금이 고온의 물분위기에서 부식이 일어나는 과정은 다음과 같이 표현할 수 있다. $Zr + 2H_2O = ZrO_2 + 2H_2$ 이 반응식에서 알 수 있듯이 Zr원자 하나가 2개의 물분자와 반응하면 하나의 산화물과 2개의 수소분자가 생성된다. 이때 생성되는 수소의 일부는 Zr matrix내로 흡수되고 나머지는 부식용액속으로 방출된다. 총 발생되는 수소중에서 matrix내로 흡수되는 수소의 분율을 수소 흡수율(hydrogen pickup fraction)로 나타낸다. 따라서 무게 증가량을 측정하면 총 산화물 생성량을 알 수 있으며 이때 발생되는 총 수소량을 계산할 수 있다. 이렇게 계산된 이들 수소량과 실제 금속내에 흡수된 수소량(hydrogen uptake)을 분석한 값과의 관계에서 수소흡수율을 계산 할 수 있다.

이때 발생되는 총 수소량을 계산할 수 있다. 이렇게 계산된 이들 수소량과 실제 금속내에 흡수된 수소량(hydrogen uptake)을 분석한 값과의 관계에서 수소흡수율을 계산 할 수 있다.

3. 실험 결과

LiOH용액에서 Zr합금의 부식거동

Fig. 1은 물, 2.2, 30, 220, 2200 ppm Li 용액에서 개량 Zircaloy-4 합금을 550일까지 부식시험한 결과이다. 물과 2.2 ppm Li에서의 부식은 거의 비슷한 거동을 보인다. 일반적으로 Zr합금의 부식거동은 $\Delta W = Kt^n$ ($\Delta W =$ weight gain, $t =$ exposure time)식에 의해 나타내는데 초기에는 n 이 약 0.3 정도로서 cubic rate에 따라 부식량은 증가하다가 어느 지점에서는 속도 천이가 발생하여 부식속도는 급속히 가속된다. 속도천이가 일어나는 점을 기준으로 그 이전까지를 천이전(pre-transition),

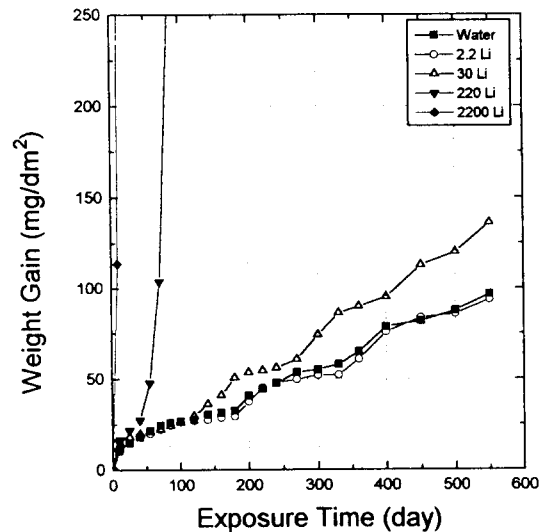


Fig. 1. Corrosion of improved Zircaloy-4 in water and different LiOH solution

그 이후를 천이후(post-transition)영역이라 하는데 천이후 영역에서는 기존 Zircaloy-4 합금의 경우에 n값은 약 1을 나타낸다.

이와 같이 속도 천이 현상이 일어나는 이유에 대해서는 산화막의 응력차^{16, 18)}, 산화막의 재결정¹⁹⁾ 또는 산화막의 결정구조 변화^{15, 20)}에 의해 생길수 있다는 여러 가지 이론이 제시된 바 있으나 이에 대해서는 아직도 많은 논란의 여지가 있다.

30 ppm Li의 경우에 전반적인 부식거동은 물에서와 비슷하지만 천이현상이 물에서 보다 훨씬 빠른 120일 근처에서 일어나며 천이 후에도 반복적인 천이거동을 보이나 물에서의 결과와 비교할 때 시간이 경과함에 따라 무게 증가량의 차는 점점 커지는 경향을 보인다.

이같은 결과로부터 30 ppm Li은 부식을 가속시킨다는 것을 확실히 알 수 있었으며 부식을 가속시키는 임계 Li농도는 이보다 낮은 2.2와 30 ppm 사이의 농도일것으로 추정된다. 220 ppm Li의 경우는 약 50일 이상부터 급격한 가속부식현상이 나타나서 160일 시험시는 1000 mg/dm²의 무게증가를 보이며 2200 ppm Li의 경우는 이보다 훨씬 빠르게 부식은 일어나서 10일 시험시에 약 1000 mg/dm²의 무게 증가를 보인다.

부식이 가속되는 용액내의 임계 Li농도를

조사하기 위하여 Garzarolli⁴⁾에 의해 정리된 결과들과 본 연구에서 얻은 결과를 종합하여 나타내면 Fig. 2와 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 본 연구에서도 천이후 영역에서의 부식속도를 Fig. 1의 부식거동으로부터 구하였는데, 부식속도는 천이후 시간동안에 증가하는 무게 증가량의 비로서 계산하였다.

Garzarolli⁴⁾는 용액내에 30 ppm 이상의 Li 이 존재할 때 부식은 가속된다고 하였는데 본 연구 결과와 비교하면 30 ppm 이상에서는 거의 일치하는 경향을 보이지만 30 ppm 이하의 영역에서는 약간의 차이를 보인다. 본 연구에서 사용한 개량 Zircaloy-4는 내식성이 약간 우수하기 때문에 다른 연구자들이 사용한 기존의 Zircaloy-4보다는 30 ppm Li 이하의 낮은 농도에서 약간 낮은 부식속도를 보인다. 그러나 2.2 ppm과 30 ppm 사이에서는 부식속도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이와 같이 저 농도의 Li용액에서 부식속도가 약간 증가하는 현상은 원자력발전소 1차측 수질의 Li농도가 2.2 ppm인 것만을 고려할 때는 큰 의미를 갖지 않는다고 생각할 수도 있지만 핵연료피복관 표면에서 국부농축이 일어나서 Li 농도가 수십 또는 수백 배로 증가한다면 Li-OH에 의한 부식가속은 더욱 두드러질 것이기 때문에 주의 깊게 고려되어야 한다.

Zr합금의 수소흡수 거동

Fig. 3은 순수물(Fig. 3-A)과 220 ppm Li용액(Fig. 3-B)에서 부식시험한 시편의 무게증가, 분석된 수소량 및 수소 흡수율을 나타낸다. 물에서는 300일 시험에 있어서도 낮은 무게증가량(약 60 mg/dm²)과 낮은 수소흡수량(약 40 ppm)을 나타낸다. 이들을 수소흡수율로 나타내면 약 10% 정도로 계산되는데, 이는 일반적으로 기존의 상용 Zircaloy-4 합금의 경우에 수소흡수율은 부식시간 및 부식정도에 관계없이 18-20%의 값을 나타내는 것과 비교할 때 매우 낮은 값이다. 220 ppm Li에서는 물에서의 결과와 비교할 때 무게증가량과 수소흡수량도 급격히 증가하지만 수소

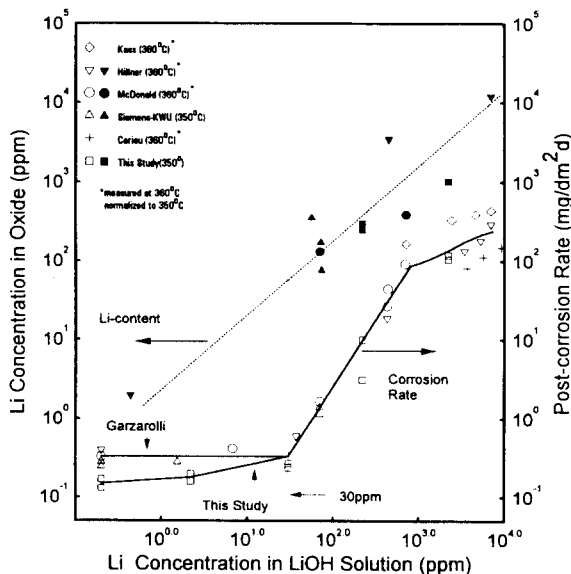


Fig. 2. Effect of Li concentration on post corrosion rate of Zircaloy at 350°C and Li-content in the oxide

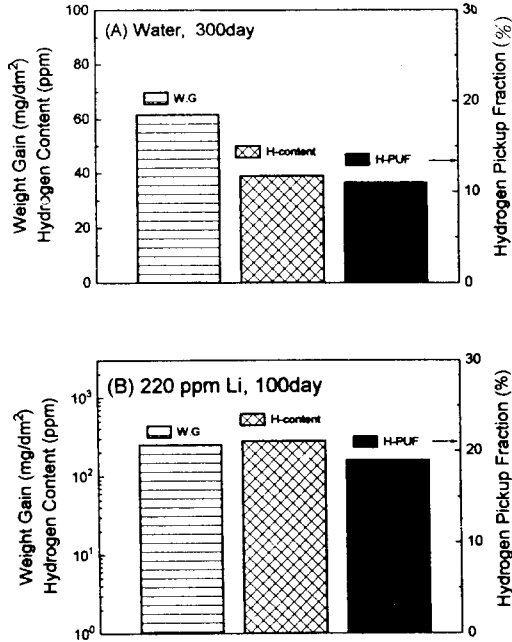


Fig. 3. Weight gain and hydrogen uptake of improved Zircaloy-4 in water(A) and 220 ppm Li(B)

흡수율이 약 20%의 높은 값으로 거의 2배로 증가하는 경향을 보였다. 일반적으로 부식량 증가에 따라 수소흡수량은 증가하지만 수소흡수율은 변하지 않는 것으로 알려져 있는데⁸⁾, 수소흡수율이 Li용액에서 증가한다는 것은 LiOH에서 부식이 가속되는 현상은 수소와 깊은 관련이 있는 것으로 사료된다. 따라서 수소흡수 거동에 대해 더욱 자세히 조사하게 되었다.

개량 Zircaloy-4에 대해서 천이전 영역과 천이후 영역으로 구분하고 물과 220 ppm Li 용액에서 흡수된 수소량과 수소흡수율을 비교하여 Fig. 4에 나타내었다. 먼저 물에서의 수소흡수 거동을 보면 물에서는 천이전에서 천이후로 넘어감에 따라 무게 증가량이 2배로 증가하고 이와 더불어 수소흡수량도 두배로 증가한다(Fig. 4A). 그러나 수소흡수율(Fig. 4B)은 천이 전이나 천이 후나 거의 10% 전후의 낮은 값을 보인다. 즉 물에서는 부식량이 증가하여도 수소흡수율은 변하지 않는다는 것을 알 수 있다. 그러나 220 ppm Li의 경우에는 이와 다르게 나타난다. 220 ppm Li에서 천이전과 천이후의 흡수된 수소량을 비교할 때(Fig. 4A) 무게증가는 약 9배로 증가하는

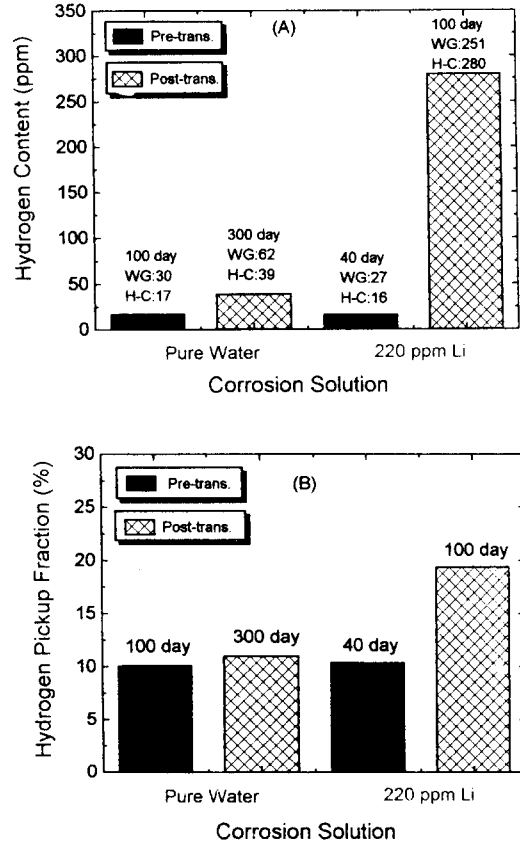


Fig. 4. Comparison of hydrogen pickup of improved Zircaloy-4 in water and 220 ppm Li solution

반면에 수소흡수량은 거의 17배로 증가함을 알 수 있다. 수소흡수율(Fig. 4B)에 있어서도 천이전에는 10%의 낮은 수소흡수율을 보이거나 천이후는 약 20%의 높은 수소흡수율을 나타낸다. 수소흡수율이 물에서는 거의 변화가 없으나 220 ppm Li에서는 천이후에 급격히 증가하는 경향으로부터 LiOH용액은 Zircaloy의 수소흡수를 촉진한다고 볼 수 있다.

Fig. 5는 220 ppm Li에서의 산화막이 성장하는 과정을 관찰한 것이다. 일반적으로 물에서는 부식속도가 느리기 때문에 산화막이 거의 균일하게 성장하지만 220 ppm Li에서는 Fig. 5-A에서 보는 바와 같이 불균일하게 nodule형 산화막과 비슷하게 산화막이 형성된다. 산화막이 성장하는 끝부분을 자세히 관찰하면 그 부위에 많은 수소화물이 관찰됨을 알 수 있다. 산화막 첨단부위를 SEM으로 확대하여 관찰하면 Fig. 5-B에서 보는 바와 같이

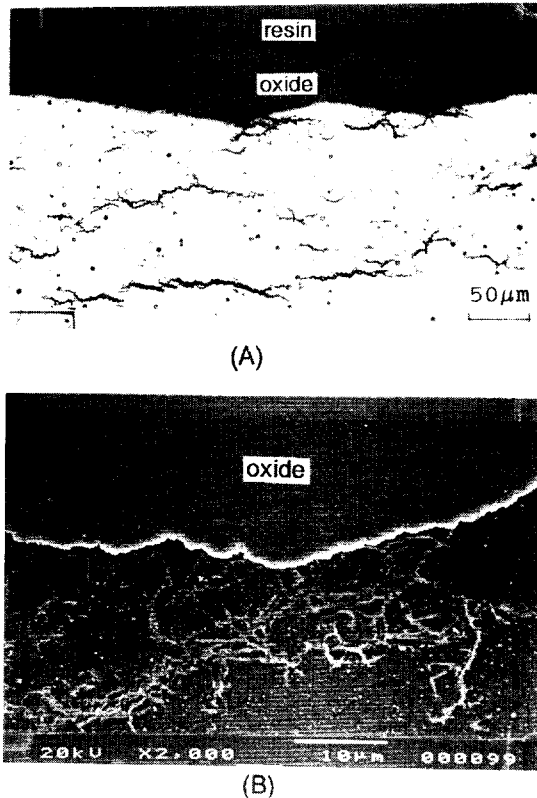


Fig. 5. Effect of hydride on the oxide growth in 220ppm Li solution

(A) Growth of nodular-type oxide in Li solution(O/M)
(B) Hydride at metal-oxide interface (SEM)

산화막이 성장하는 부위에 많은 수소화물이 있음을 확인할 수 있었다. 이같은 결과는 산화막 성장에 수소화물이 커다란 영향을 미친다는 것을 입증하는 것으로서 본 연구에서는 LiOH에서 부식이 가속되는 이유를 수소화물과 관련하여 설명하고자 하였다.

4. 고 찰

LiOH용액에서 부식 가속 기구

본 연구에서는 지금까지 제안된 몇 가지 LiOH용액에서의 부식기구에 대한 타당성을 확인하고 새로운 부식기구를 제안하기 위하여 다음과 같은 실험을 실시하였다. 주기율표상에서 같은 족이면서 +1가 원소인 LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH를 시험용액으로 선택하였으며, 부식에 미치는 주인자가 양이온(Li⁺)인지 음이온(OH⁻)인지를 평가하기 위하여 OH농도를 일정하게 유지시키는 동일 mole농

도에서 실험을 하였다. 수산화물의 농도를 동일 ppm으로 할 경우 서로 다른 갯수의 분자가 부식 반응에 참여하기 때문에 정확한 반응인가를 평가할 수가 없다. 시험 용액의 농도는 모든 수산화물에 대해 4.3 mmol과 32 mmol로 하였는데 이는 Li의 경우에 30 ppm과 220 ppm에 해당되는 농도이다.

두 종류의 알칼리 농도에서 부식경향은 거의 비슷하기 때문에 32 mmol 농도에서의 부식거동만을 나타내었다. 여러 가지 다른 알칼리 수산화물에서의 부식 거동을 이온반경의 함수로서 나타내면 Fig. 6과 같다. LiOH에서는 급격한 부식이 일어나지만 NaOH를 포함하여 이보다 큰이온반경을 갖는 수산화물 조건에서는 부식이 급격히 감소되며 또한 이온반경 차이가 큼에도 불구하고 부식거동에 거의 차이가 없음을 볼 수 있다. Zr의 경우에 이온반경이 72 pm이고 Li의 경우에 이온 반경이 76 pm인데 LiOH에서만 심한 부식이 일어난 것으로 보아 비슷한 크기의 이온 반경을 가질 경우에 치환이 용이하여 부식은 가속된다고 볼 수 있다. 이같은 결과로 Li가 Zr⁴⁺에 치환되어 산소 공공이 증가한다는 Hillner 이론을 뒷받침해 주는 것으로 보이나 Hillner는 부식가속이 산소이온의 격자확산에 의해 일어난다고 하였는데, Zr합금의 부식과정에서 산소이온의 확산은 격자확산이 아니라 결정립계 확산에 의해 일어나기 때문에⁽⁴⁾ Li⁺ 치환이 산화초기의 산소공공의 증가에는 기여할 수 있지만 그 다음 단계의 산소이온 확산에는 거의 기여할 수 없다. 따라서 Hillner에 의한 Li가속기구는 일부분에서 타당성이 있는 것으로 평가되었다. Fig. 6에서 또하나 중요한 사실을 발견할 수 있는데, 본 실험은 동일 mole농도에서 실시하였기 때문에 동일 mole의 OH⁻ 이온을 갖는 조건이다. 즉 동일량의 OH⁻가 존재함에도 불구하고 부식정도가 크게 차이가 나는 점으로부터 OH⁻가 LiOH용액에서 부식가속의 주원인이라고 제안한 Garzarolli의 모델은 전혀 타당성이 없는 것으로 평가되었다.

Fig. 7은 미분해LiOH가 LiOH용액에서 부식가속의 주원인이라고 제안한 Ramasubramanian의 이론을 확인하기 위하여 열역학적 자료를 근거로 여러 가지 알칼리 수산화물의 미분해 정도를 계산하여 나타낸 것이다. 그림

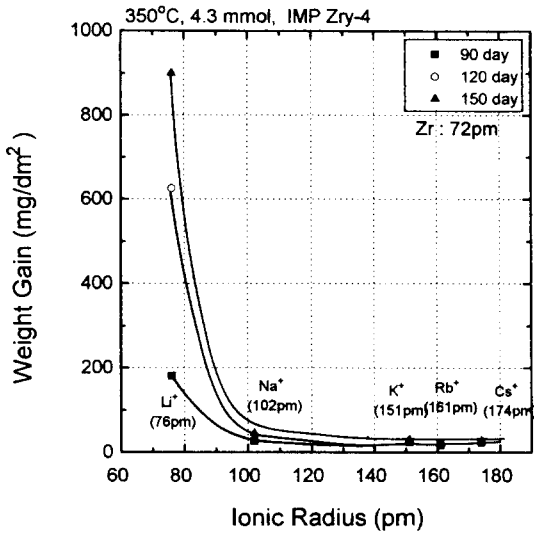


Fig. 6. Comparison of corrosion behavior of improved Zircaloy-4 in various alkali solutions with different ionic radius.

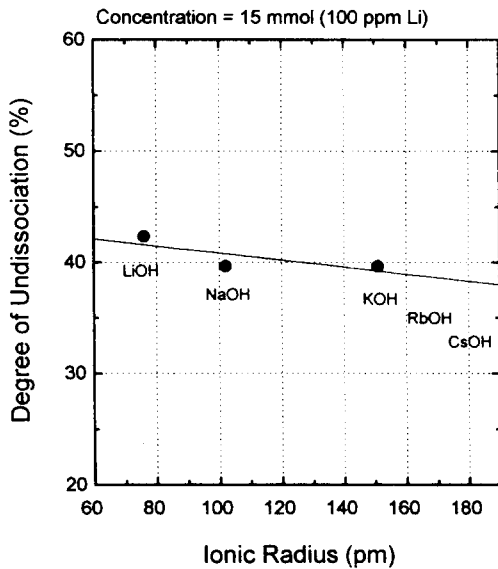


Fig. 7. Degree of undissociation of alkali metal hydroxides at 360°C

에서 보는 바와 같이 미분해 정도는 이온 반경이 증가함에 따라서 약간씩 감소한다. 이것은 미분해 알칼리 수산화물이 많을 수록 부식이 잘 일어날 수 있다는 것을 의미한다. 그러나 Fig. 6의 부식거동과 비교 할 때 이온 반경에 따른 미분해 정도와 부식속도 사이에는 큰 차이가 있음을 알 수 있다. 미분해 정도는 40%를 근방으로 약간씩 변함에도 불구하고

Fig. 6의 부식거동은 NaOH부터 급속히 감소하는 경향을 보이기 때문에 서로 일치한다고 보기가 어렵다. 따라서 미분해 알칼리가 LiOH내에서 부식을 지배한다는 기구는 타당성이 결여되는 것으로 판단되었다.

본 연구에서 관찰된 LiOH용액에서의 부식거동, 수소흡수율, 산화막 침단 부위에서의 수소화물 형성 및 여러 가지 알칼리 수산화물에서의 부식거동등을 종합하여 평가할 때 수소화물과 Li⁺는 LiOH용액에서의 부식가속에 중요한 영향을 미친다고 판단된다. 따라서 이런 결과를 갖고 LiOH용액에서의 부식가속에 대한 부식기구를 제안하면 다음과 같다.

Fig. 8은 부식이 일어나는 과정을 단계적으로 설명하고 있다. Fig. 8-A는 물에서의 일반적인 부식반응을 보여주며 그림 8-B, C, D는 LiOH용액에서 부식이 가속되는 과정을 보여준다. Hillner에 의해 처음으로 제안되었고 본 연구에서 여러 가지 알칼리 실험을 통해 확인된바와 같이 부식반응의 초기단계에서는 Li⁺는 산화막내에서 Zr⁴⁺자리에 치환이 용이하기 때문에 쉽게 Zr⁴⁺자리를 차지하게 되며 이로 인해 산소 공공의 수는 증가하게 된다. Zr의 부식반응은 물에서 일어나기 때문에 순수 산화 반응이 아니라 수소 반응도 함께 일어난다. 산소가 금속 계면으로 확산하여 계면에서 산화반응($Zr + 2O \rightarrow ZrO_2 + 4e^-$)이 일어나면 4개의 전자가 발생하게 되는데 이들은 산화막내를 통해 들어오는 수소이온(H⁺)과 반응하여 ($H^+ + e^- \rightarrow H^0$)수소 원자를 형성하게 되거나 산화막을 통해서 밖으로 방출하여 표면에서 수소환원 반응에 의해 금속과 산화막 계면에 생긴 전자의 이동을 어렵게 만든다. 따라서 수소이온의 침투와 계면에서의 수소 환원반응은 더 가속될 것이며²¹⁾ 이로 인해 금속과 산화막 계면에서의 수소화물 형성은 가속될 것이다. 금속 계면에서 수소화물이 형성되면 금속 부위에 변형을 유발하거나 수소화물 자체가 변형 될 수 있다²²⁾. 따라서 금속부위에 작용하는 인장응력은 이완되고 이로 인해 계면부위의 산화막내에 걸려 있던 압축 응력도 이완된다. 금속 부위에 생성된 tetra-ZrO₂는 준 안정상으로 3GPa이상의 고압에서 안정하게 유지되는데²³⁾, 수소화물에 의해 응력이 감소하게 되면 많은 tetra-ZrO₂는 저압

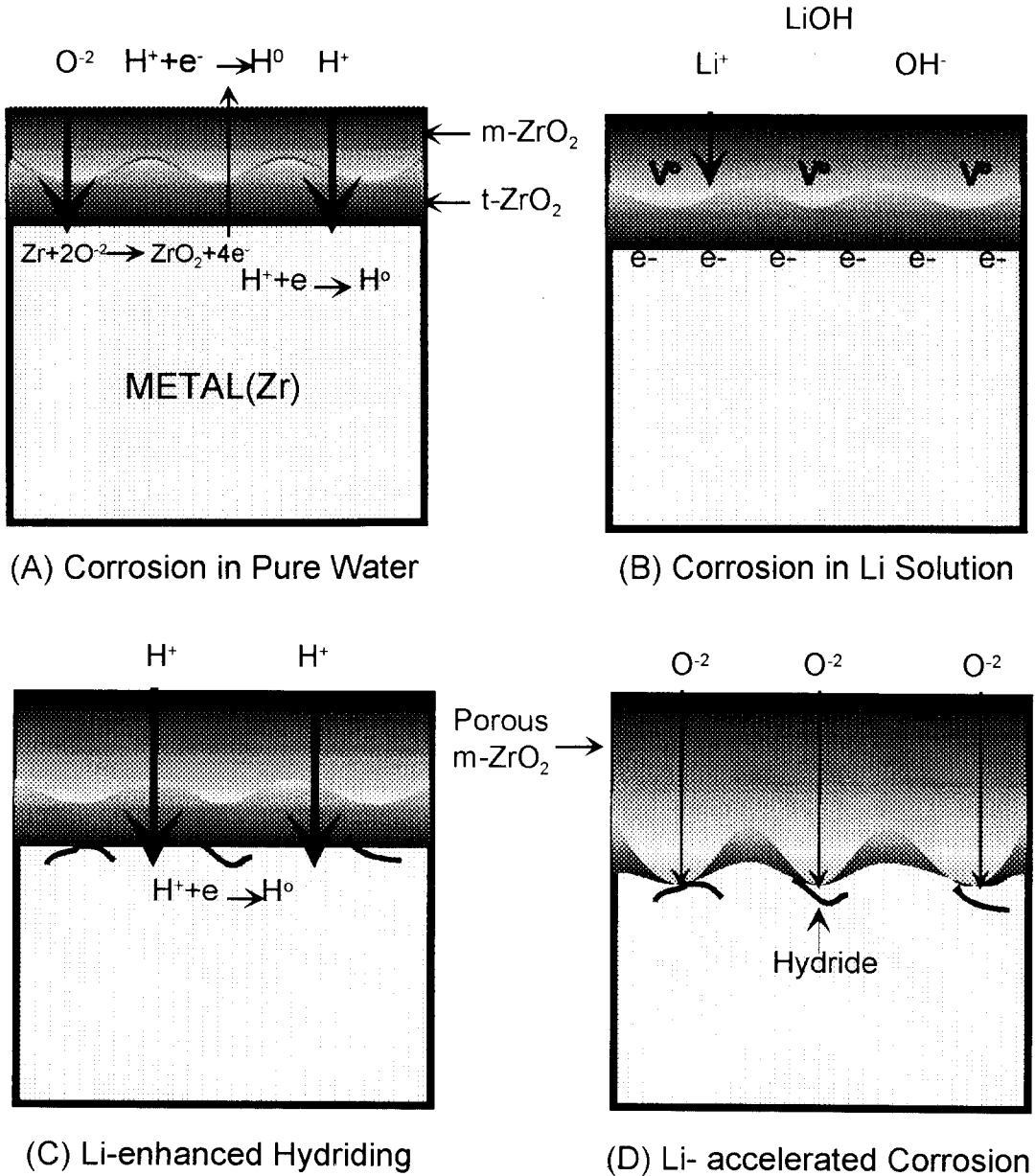


Fig. 8. Schematic representation of proposed Li-accelerated corrosion model

에서 안정상인 mono-ZrO₂로 변한다. mono-ZrO₂는 tetra-ZrO₂보다 훨씬 다공성이며 많은 미소균열을 포함하는 것으로 알려져 있다. 따라서 비보호적인 산화막의 형성으로 산소의 확산은 촉진되어 부식은 가속된다고 사료된다. LiOH용액에서 부식이 가속되고 또한 불규칙한 nodule형 계면을 갖는 것은 수소화물이 있는 장소에서 먼저 다공성 산화막이 형성되고 이곳에서 산소의 확산이 다른 부위에 비

해 빠르게 일어나기 때문이다.

5. 결 론

1) LiOH용액에서 부식이 가속되는 현상은 용액내의 Li농도가 2.2 ppm 이상에서부터 일어나기 시작하며 30 ppm Li이상에서는 급격한 가속현상이 일어난다.

2) 물에서 개량 Zircaloy-4의 수소 흡수율은 약 10%로 비교적 낮게 나타났으나 220

ppm Li에서는 약 20%의 높은 수소흡수율을 보인다.

3) LiOH에서 산화막은 주로 수소화물이 모여있는 부분에서 우선적으로 성장하며 매우 불균일한 계면을 유지한다. 여러 가지 알칼리 분위기에서 부식시험한 결과, LiOH만이 부식을 급격히 가속시키며 금속 이온의 반경이 증가할수록 부식량은 줄어드는 것으로 나타났다.

4) 지금까지 발표된 많은 LiOH용액내에서의 부식 가속 기구는 본 연구의 결과와 잘 일치되지 않는 경향을 보였으며, 본 연구 결과에 근거를 두고 새로운 Li가속 부식기구를 제안하면 다음과 같다. Li⁺가 산화막내의 Zr⁴⁺ 자리를 치환함에 따라 산소 공공은 증가하고 이로 인해 수소화물의 형성이 촉진된다. 수소화물 형성은 산화막의 응력을 이완시키고 보호적 성질의 tetra-ZrO₂를 비보호성의 mono-ZrO₂로 쉽게 변화시켜서 LiOH내에서 부식은 가속된다고 할 수 있다.

참 고 문 헌

1. E.Hillner and J.N.Chirigos; WAPD-TM-307, August, 1962.
2. N.Ramasubramanian, N.Precoanin, and V.C.Ling: ASTM STP 1023 (1989) 187
3. N.Ramasubramanian and P.V.Balakrishnan: ASTM STP 1145 (1994) 378
4. F.Garzarolli, J.Pohlmeyer, S.Trapp-Pritsching, and H.G.Weidinger: Proc. IAEA Tech. Confer. on Fundamental Aspects of Corrosion, Portland 1989, WGFPT/34, 34
5. F.Garzarolli, H.Seidel, R.Tricot and J.R.Gros: ASTM STP 1132 (1991) 395.
6. P.A.Perkins R.A.Busch: ASTM STP 1132 (1991) 595.
7. S.Kass; CORROSION NACE: Vol.25, No. 1, June, (1969)
8. R.A.Murgatroyd and J.Winton: J. Nucl. Mat. 23 (1969) 249.
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 (1994) 519.
11. I.L.Bramwell, P.D.Parsons, and D.R.Tice: ASTM STP 1132 (1991) 628
12. C.Wagner: Atom Movements, ASM, Cleveland, Ohio, (1951) 153
13. K.Hauffe: Progress in Metal physics, vol. 4, New York (1953) 71
14. B.Cox and J.P.Pemslers: J.Nucl. Mat. 28 (1968) 73
15. J.Godlewski, J.P.Gros, M.Lambertin, J.F.Wadier and H.Weidinger: ASTM STP 1132 (1991) 416
16. B.Cox: Prog. Nucl. Energy, 4 (1961) 166
17. L.H.Keys: J. Less-Common Metals, 14 (1968) 181
18. D.H.Bradhurst: J. Nucl. Mat., 37 (1970) 35
19. A.E.Bib: Trans. AIME, 290 (1964) 415
20. E.W.Haycock: J. Electrochem. Soc., 106 (1959) 771
21. D.G.Frankin and P.M.Lang: ASTM STP 1132 (1991) 3
22. A.M.Garde: ASTM STP 1132 (1991) 566
23. H.Arashi and J.M.Ishigame: Phys. Status Solidi., A71 (1982) 313