

핵연료피복관용 Zr 합금의 부식특성 및 산화막 미세구조

정용환 · 백종혁 · 김선재 · 김경호 · 최병권 · 정연호

한국원자력연구소, 핵연료피복관 신소재 개발팀

Corrosion Characteristics and Oxide Microstructure of Zirconium Alloys for Nuclear Fuel Cladding

Y.H. Jeong, J.H. Baek, S.J. Kim, K.H. Kim, B.K. Choi and Y.H. Jung

Advanced Zr Alloy Development Team, Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon, 305-353

(1998년 1월 8일 받음, 1998년 2월 20일 최종수정본 받음.)

초 록 Zr합금의 부식거동을 평가하기 위하여 여러 가지 1족 알칼리 수산화물 용액 (LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH) 에서 autoclave를 이용하여 300일까지 부식시험을 실시하였다. 산화막 특성은 TEM을 이용하여 천이전과 천이후에 동일 산화막 두께를 갖도록 준비된 부식시편에 대해 수행되었다. 실험결과를 고려할 때 금속이온은 부식과정에서 매우 중요한 역할을 하는 것으로 사료된다. 즉 Li^+ 가 Zr^{4+} 를 치환하여 산소농도는 증가하고 부식은 가속되는데 산화막 내부의 barrier layer에서 Li^+ 치환이 부식을 제어하는 것으로 판단된다. 동일 두께의 산화막 일지라도 산화막의 구조는 모두 다르다. 32.5mmol LiOH에서 생성된 산화막은 천이전.후에 관계 없이 많은 기공이 함유된 등축정 구조를 갖는다. 반면에 NaOH에서 생성된 산화막은 천이전에는 주상정 구조를 갖지만 천이후에는 다공성의 등축정 구조로 바뀐다. KOH 용액에서는 천이전에는 주상정과 비정질 산화막의 이중 구조를 갖지만 천이후에는 비정질 산화막은 사라지고 전반적으로 주상정 구조가 형성된다. 부식거동과 산화막 관찰로부터 금속이온의 산화막내 치환이 부식속도와 산화막 미세구조를 제어한다는 것을 알 수 있었다.

Abstract The corrosion characteristics of zirconium alloys have been investigated in various aqueous solutions of LiOH, NaOH, KOH, RbOH, and CsOH at 350°C. The concentrations of solutions were set to 4.3 mmol and 32.5mmol with equimolar M^+ and OH^- . The oxide characterization was performed using TEM on the samples corroded in 32.5mmol LiOH, NaOH, and KOH solution. The samples were prepared to have the same oxide thickness for the pre-transition and post-transition regimes. Considering the trend of experimental data, the cation would play a major role in the corrosion process of Zr alloys in alkali hydroxide solutions. The microstructures of the oxides formed in various solutions were quite different. In LiOH solution the oxides grown in pre-transition as well as post-transition had the equiaxed structures with many pores and open grain boundaries. The oxides grown in NaOH solution had the protective columnar structures in pre-transition and the equiaxed structures with many open grain boundaries in post-transition. On the other hand, in KOH solution the columnar structure was maintained from pre-transition to post-transition. It was considered that the cation incorporation into zirconium oxide controlled the oxide characteristics and the corrosion acceleration in alkali hydroxide solutions.

1. 서 론

핵연료 피복관의 부식은 지난 수 십년 동안 많은 연구가 수행되어 왔음에도 불구하고 여전히 주요 관심사로 남아있다. 피복관의 부식은 고연소도 핵연료에서 피복관과 산화막의 계면 온도 상승, 수소화물 생성 및 LiOH에 의한 부식 가속등의 여러 가지 요인에 의하여 더욱 심각하게 대두된다. 가압경수로 (PWR)의 1차측 냉각수에는 pH를 제어하기 위하여 LiOH가 첨가되며 최근에는 방사선량 감소를 위해 고 pH 운전이 시도되고 있는데, 이때 LiOH 첨가량은 더욱 증가한다. LiOH는 국부비등 (local boiling)이 발생하는 노내 조건 뿐만 아니라 노외의 autoclave를 이용한 등온 조건에서도 핵연료 피복관의 부식을 가속하는 것으로 알려져 있다. Zircaloy의 부식에 미치는 LiOH 영향에 대해서는 수많은 연구가 수행되어 왔다.

Zircaloy의 부식을 가속시키는 임계농도에 대하여 Garzarrolli등¹⁾은 용액 내에 존재하는 Li의 농도가 30ppm 이상일 때 부식은 가속된다고 하였으며, McDonald등²⁾은 산화막 내에 100ppm 이상의 Li이 존재할 때 부식은 가속된다고 하였다. Li은 LiOH 형태로 첨가되기 때문에 Li^+ , OH^- (pH), LiOH의 어느 것이나 부식에 영향을 미칠 수 있다. Hillner와 Chirigos³⁾는 1mol의 LiOH에서는 1mol의 KOH에서 보다 약 25배 빠르게 부식이 일어나기 때문에 Li^+ 가 부식가속의 주요인자가 될 수 있다고 보고한바 있다. 반면에 LiOH와 $LiNO_3$ 분위기에서 부식시험을 실시한 결과 LiOH는 적은 양에서도 심한 가속부식을 일으키지만 $LiNO_3$ 에서는 1mole의 고농도에서도 거의 가속부식을 일으키지 않기 때문에 Li^+ 가 단독으로 부식가속을 지배하는 주원인이 아닐 수 있음을 시사하였다. Perkins등은⁴⁾ LiOH를 공기중에 노출시킬 때 OH^- 는 탄산염으로 바뀌어 pH는

12.3배에서 10.3으로 줄어들고, 이 경우 부식가속은 급격히 줄어드는 결과를 보였다. 더구나 LiOH에 봉산을 첨가할 때 pH가 낮아지면서 부식이 급격히 줄어든다고 보고된 바가 있다.^{1,5)} Ramasubramanian^{6,7)}과 Cox등^{8,9)}은 미분해 LiOH 자체가 다공성 산화막을 형성하여 부식은 가속된다고 하였다. Jeong 등은¹⁰⁾ 여러 가지 알칼리 수산화물 분위기에서 autoclave을 이용하여 350°C에서 150일까지 부식 시험한 결과, LiOH > NaOH > KOH > RbOH > CsOH 순으로 부식이 감소되는 것을 보고한바 있다. 이런 결과들을 볼 때 LiOH 용액에서 가속부식의 원인이 금속이온(Li⁺)에 의한 것인지 OH⁻이온에 의한 것인지 아니면 LiOH 자체에 의한 것인지 불분명하다.

핵연료 피복관에서 부식기구를 정확히 밝히기 위해서는 산화막의 미세적인 연구가 수반되어야 한다. 최근에 와서 산화막을 TEM과 SEM을 이용하여 자세히 관찰하는 연구가 많이 보고되고 있다. Garzarolli등은¹¹⁾ uniform 산화막과 nodular 산화막의 구조를 TEM으로 관찰한 결과 uniform 산화막은 잘 발달된 주상정 구조를 갖고 있으며 이때 내식성은 증가한 반면에 nodular 산화막은 등축정 산화막 구조를 형성하는데 이는 H의 mineralizing 효과 때문이라 하였다. Beie 등은¹²⁾ uniform 산화막은 주로 주상정 grain을 갖는 단사정 -ZrO₂와 작은 분율의 정방정 -ZrO₂로 구성되며, nodular 산화막은 많은 기공을 갖는 등축정 결정립 구조를 이룬다고 하였다. 70ppm LiOH의 294일 동안에 생성된 산화막은 등축정 결정립 분율이 많아지며, 산화막 결정립은 기공에 의해 둘러 쌓여있고, 치밀 산화막층은 매우 얇은 것을 관찰하였다. 그래서 LiOH에서 부식속도는 증가하며 Zr합금의 부식은 치밀 산화막층내에서 산소의 확산에 의해 지배된다고 보고하였다.

Pecheur 등에¹³⁾ 의하면 LiOH에서 생성된 산화막을 TEM으로 분석한 결과, 부식가속 전의(7μm의 심한가속) 산화막 구조는 전체 산화막층이 주상정 결정립으로 구성되며 Li은 금속-산화막 계면에 도달하지 않는다고 하였으며, 강한 부식이 일어난 후에는 산화막의 내부층은 주로 등축정 결정립으로 구성되고 외부층은 초기에 생긴 주상정 grain이 재결정되지 않은 상태로 유지된다고 하였으며, 이때 Li은 금속-산화막 계면으로 접근한다고 하였다. 즉, LiOH에서 부식가속은 치밀한 산화막이 금속-산화막 계면에서 Li 침투를 어떻게 막아주느냐에 의존한다고 제안하였다.

Anada 등은¹⁴⁾ Zircaloy-4의 경우에 천이전 영역에서 생성된 산화막은 외부에는 주상정 구조의 단사정-ZrO₂와 내부에는 정방정-ZrO₂와 substoichiometric Zr 산화막로 구성되어 있으며, 천이후 영역에서 생성된 산화막은 대부분이 주상정 구조의 단사정-ZrO₂로 구성되며 일부에 등축정 구조의 단사정-ZrO₂가 생성된다고 하였다. 주상정 ZrO₂에서 등축정 ZrO₂로의 조직변화는 주로 측면균열 근처나 산화막 내에 침투된 석출물 근처에서 발생하며 정방정-ZrO₂와 sub-ZrO₂가 부식을 제어하는데 중요한 역할을 한다고 하였다.

Gebhardt 등은¹⁵⁾ Zircaloy-4에서 빠르게 성장한 산화막

은 구형 덩어리 형태를 가지며, 느리게 성장한 산화막은 침상 형태를 갖는다고 하였다. Wikmark 등은¹⁶⁾ SEM과 impedance 측정에 의해 산화막 성장은 산화막 형상이 바뀌는 3개의 다른 단계를 통해서 발달되는데, 산화막은 3개의 층으로 되어있고 외부 산화막은 다공성이라고 하였다. 또한 산화막 내의 압축응력은 정상상태의 상당량을 유지하는데 필수적인 것은 아니라고 하였다.

Jeong 등은¹⁰⁾ 여러 가지 알칼리 용액에서 부식시험을 실시하여 LiOH 용액에서만 부식이 심하게 가속되는 것을 보고한 바 있다. 그러나 이 연구에서는 부식시험 시간이 짧았기 때문에 LiOH를 제외한 모든 다른 용액에서의 부식은 천이전 영역(pre-transition)에서의 부식거동을 나타내었다. 따라서 천이후 영역(post-transition)에서의 부식특성을 정확히 평가할 수 없었으며 산화막 특성에 관한 연구도 수행되지 못했고, 너무 여러종류의 합금을 사용했기 때문에 Zircaloy에 대해서 일관된 평가를 할 수가 없었다.

따라서 본 연구에서는 여러 가지 1족 알칼리용액에서의 장시간 부식실험을 통해 천이후 부식특성과 이온반경과의 관계를 정확히 평가하고, 동일농도의 LiOH, NaOH, KOH 용액에서 성장되는 산화막의 결정구조를 관찰하여 용액과 부식시간에 따른 산화막의 미세구조를 조사하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 금속이온의 영향을 비교평가하기 위하여 동일농도의 알칼리용액, 즉 LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH에서 시험을 실시하였다. 이런 동일농도 시험은 동일 OH⁻(즉 동일 pH)가 유지되는 것을 의미한다. 동일 중량 분율(ppm)에서의 비교시험은 다른 개수의 분자들이 부식 반응에 참여하는 것을 의미하기 때문에 active종이 무엇인지를 평가하기가 매우 어렵다. LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH의 농도는 모두 4.3mmol(LiOH의 경우 30ppm에 해당)과 32.5mmol(LiOH의 경우 220ppm에 해당)이었다. 여기서 4.3mmol의 경우는 Garzarolli에¹¹⁾ 의해 수용액에 LiOH가 30ppm 이상 첨가될 때 가속 부식이 발생된다고 보고된 농도이며, 32.5mmol은 1차축의 LiOH의 표준농도가 2.2ppm일 경우에 100배까지 국부농축이 발생할 수 있다는 가정하에 선정하였다.

부식시험을 위한 시편은 부식에 미치는 결정립계의 영향과 이웃하는 결정립사이의 초기부식거동을 비교평가하기 위하여 완전 재결정된 Zircaloy-4 판재를 사용하였다. 부식시편은 20mm×30mm의 크기로 절단한 후 시험전에 pickling을 실시하였다. 부식특성은 350°C, 17MPa하의 autoclave에서 300일까지 부식시험을 실시한 후 부식시간에 따른 무게증가량으로 평가하였다.

LiOH, NaOH, KOH에서 생성되는 산화막의 미세구조를 관찰하기 위하여 TEM 관찰을 실시하였다. 여러 가지 다른 용액조건에서 생성되는 산화막의 특성을 정확히 관찰하기 위해서는 동일 산화막 두께를 갖는 시편을 준비해야 한다. 만약 동일시간 동안 부식시험을 실시한다면, 각각의 용액에서 부식속도가 서로 다르기 때문에 다른 두께의 산화막이

형성되고 이때 생긴 산화막은 다른 특성을 갖기 때문에 정확한 부식기구를 규명하기가 어렵다. 따라서 본 연구에서는 용액에 따라 부식시간을 달리하여 pre-transition 영역에서 약 25mg/dm²(약 1.7μm)의 무게 증가를 갖는 시편과 post-transition 영역에서 약 60mg/dm²(약 4μm에 해당)의 무게증가를 갖는 산화막 시편을 준비하였다. 산화막을 관찰하기 위한 TEM 시편은 산화막이 형성된 시편을 3mm 축으로 자른 후, 접착제로 접합하고, 직경이 3mm가 되도록 연마하여 bar 형태의 시편을 먼저 준비하였으며, 이를 다시 30μm 두께로 slicing하고, 40μm까지 미세연마 한 후, 마지막으로 ion milling하여 박막시편을 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH 용액에서 부식 거동

그림 1은 4.3mmol LiOH와 32.5mmol LiOH에서 300 일까지의 부식거동을 보여준다. 4.3mmol에서는 두 합금 모두 부식속도가 점진적으로 증가하는 현상을 보이나 32.5mmol에서는 Zircaloy-4의 경우는 45일 이후부터 그리고 low Sn 합금의 경우는 60일부터 부식이 가속되기 시작하여 시간이 지남에 따라 급격한 가속현상을 보이는데 low Sn Zircaloy-4합금은 고농도 LiOH에서도 표준 Zircaloy-4 보다 우수한 내식성을 보인다. Low Sn Zircaloy-4합금의 내식성이 향상되는 것은 아직까지 정확한 기구는 밝혀지지 않고 있으나 Garde¹⁷⁾에 의하면 low Sn은 산화막내에서 O²⁻ 이온공공 농도를 감소시키는 역할을 하여 내식성에 이로운 역할을 한다고 하였다. Beie¹²⁾ 등은 Sn량이 줄어들면 내식성이 증가하는데 t-ZrO₂의 양이 내식성을 좌우하는 것은 아니라고 하였다.

그림 2는 NaOH 용액에서의 부식거동을 나타낸다. NaOH에서도 LiOH에서와 마찬가지로 4.3mmol과 32.5mmol 농도에서 low Sn 합금이 우수한 내식성을 보인다. Zircaloy-4 합금의 부식속도 천이는 두 용액농도에서 모두 60일 이후부터 일어나는데 고농도 LiOH에서의 부식거동과 비교할 때 고농도 NaOH (32.5mmol)는 Zircaloy-4의 부식속도를 크게 가속시키지 않는다. 32.5mmol NaOH에

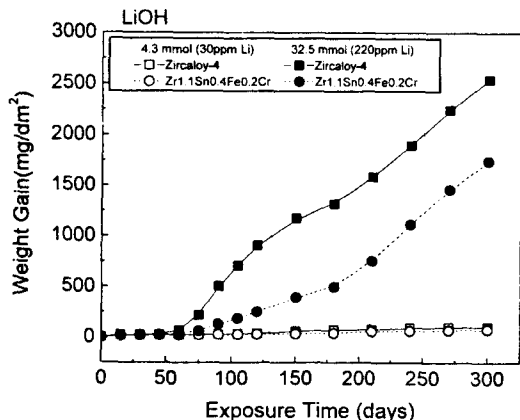


Fig. 1. Corrosion behavior of Zr alloys in LiOH solution at 350°C.

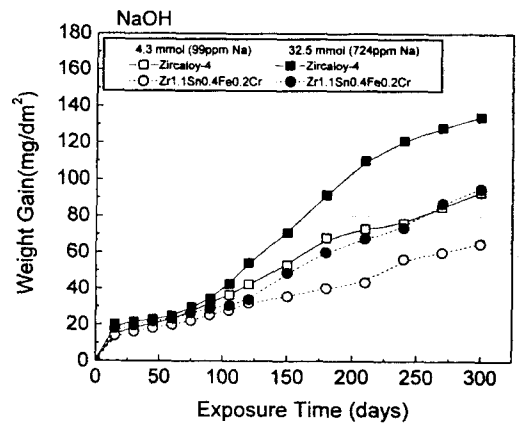


Fig. 2. Corrosion behavior of Zr alloys in NaOH solution at 350°C.

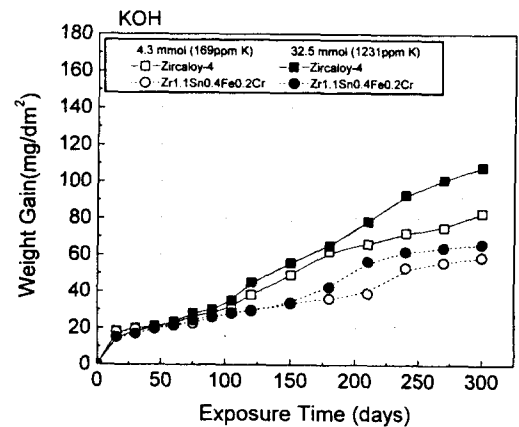


Fig. 3. Corrosion behavior of Zr alloys in KOH solution at 350°C.

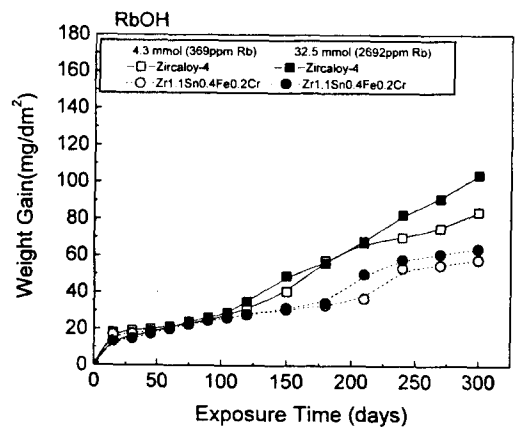


Fig. 4. Corrosion behavior of Zr alloys in RbOH solution at 350°C.

서 300일 부식시험 후에도 130mg/dm²의 적은 무게증가량을 보인다. 합금사이의 부식차이와 부식거동은 그림 3의 KOH, 그림 4의 RbOH, 그림 5의 CsOH 용액 시험결과에서도 NaOH에서의 결과와 비슷한 경향을 보인다. 단 KOH, RbOH, CsOH 용액에서는 저농도와 고농도사이의 무게증가량의 차이가 동일합금에서 저농도에서는 10mg/dm²이내로, 그리고 고농도에서는 20mg/dm² 정도로 적게 나타나는데, 이는 KOH, RbOH, CsOH에서의 부식속도는 알칼리 용액의 농도변화에 크게 지배되지 않는다는 것을 의

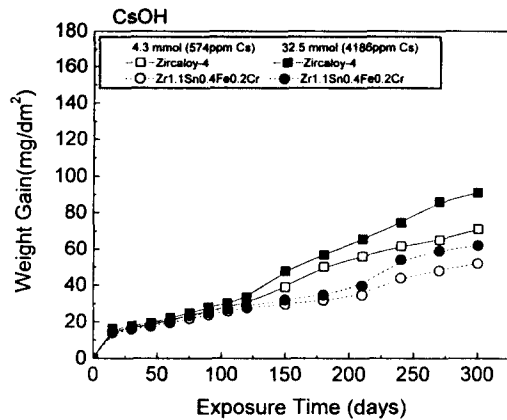


Fig. 5. Corrosion behavior of Zr alloys in CsOH solution at 350°C.

미한다.

32.5mmol의 고농도에서는 동일 mol 농도에서 부식시험을 했음에도 불구하고 LiOH에서만 급격한 부식속도가 발생하며 양이온의 이온반경이 증가함에 따라 NaOH, KOH, RbOH, CsOH에서는 부식속도가 나타나지 않으므로 OH (또는 pH)는 부식속도를 지배하는 인자가 아니고 금속이온이 부식을 지배한다는 것을 알 수 있다. 즉 산화막 내에서 Zr^{4+} 의 이온반경은 72pm이고 Li^+ 의 이온반경은 76pm이므로 쉽게 치환될 수 있다. 그러나 Na^+ 부터는 이온반경이 102pm 이상이므로 Zr^{4+} 와 치환이 어렵게 된다. 부식속도가 느린 4.3mmol에서는 양이온이 Zr^{4+} 자리를 차지할 확률이 이온반경이 증가함에 따라서 점차 감소하기 때문에 무게증가도 점진적으로 감소하는 경향을 보인다. 그러나 부식속도가 빠른 32.5mmol에서는 LiOH에서만 급격한 가속이 일어나고 Na부터는 이온반경이 증가함에 따라 점진적으로 감소하는 경향을 보이는데, 이는 두 금속이온의 반경이 비슷한 경우에 치환은 매우 쉽게 일어나지만 두 금속이온의 차가 어느 임계값 이상이면 치환할 확률은 급격히 떨어지기 때문에 부식에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다. 따라서 알칼리 금속에서 부식속도를 지배하는 것은 금속이온이며 금속이온이 Zr^{4+} 자리를 치환하게 되고 이로 인해 음이온 공공의 농도가 증가하여 부식은 가속된다고 할 수 있다. Cox등¹⁸⁾에 의하면 ZrO_2 에서 산소의 격자 확산계수는 400-500°C에서 산화동안에 산화막 성장을 결정하는 확산계수보다 10⁴배 낮기 때문에 산화동안에 확산은 격자 확산이 아니고 산화막 내의 결정립계를 통한 비격자 확산이라 하였다. 그러나 Cox의 연구에 사용된 산화막은 많은 pore나 crack이 함유된 비 보호성 산화막이라 추정되며 이 경우는 비격자 확산이 부식을 지배할 수 있다. 그러나 최근의 많은 연구들^{11~13)}에 의하면 산화막의 내부에는 치밀 산화막층이 형성되고 부식속도는 이 산화막 특성에 의존한다고 하였다. 이런 연구결과들과 본 연구결과로부터 다공성 외부 산화막 내에서 산소의 확산은 주로 결정립계나 pore 등을 통해서 일어나는데 이것은 부식속도를 지배하지 못하며 산소확산이 얼마나 빨리 일어나느냐에 따라서 부식속도는 지배된다. 보호성 산화막 층에서 Zr^{4+} 자리에 Li^+ 가 치

환될 때 격자내의 산소공공은 증가할 것이며 이 보호성 산화막내에서 격자확산은 다른 경로를 통한 확산만큼 부식속도에 기여할 수 있다. 따라서 Li^+ 는 보호성 산화막의 산소공공을 늘려서 부식을 가속시킬 수 있다.

3.2. 산화막 TEM 관찰

32.5mmol LiOH, NaOH, KOH에서 생성되는 산화막의 특성을 관찰하기 위하여 천이전 영역과 천이후 영역에서 동일 무게 증가량을 갖도록 부식시편을 준비한 후 산화막에 대한 TEM 관찰을 실시하였다. 그림 6은 LiOH용액에서 생성된 산화막의 미세구조를 보여준다. 천이전 영역에서 금속/산화막 계면에 생긴 산화막이나(그림 6의 b) 외부에 생긴 산화막이나(그림 6의 a) 모두 등축정 구조를 갖는 것을 볼 수 있으며 산화막 결정립의 크기는 약 15~20nm 정도로 작으며 결정립계 사이의 pore나 crack은 관찰되지 않았다. 천이후 영역에서도 마찬가지로 등축정 구조의 산화막이 형성되는데(그림 6의 c, d), 결정립의 크기는 20~25nm 이상으로 성장하며 결정립계에는 많은 pore나 open grain boundary가 관찰된다. 일반적으로 다른 연구자들에 의하면^{13,14)} 천이전에는 주상정 구조의 결정립이 형성되고 이것이 천이 후에는 등축정 구조로 바뀌는 것으로 보고되고 있다. 본 연구에서는 천이 전에도 주상정 모양의 결정립을 발견할 수 없었는데, 이는 32.5mmol에서 부식속도가 너무 빨라서 주상정 구조가 생성되지 못하고 곧바로 비 보호성의 등축정 구조가 형성되거나 주상정 구조가 형성되더라도 LiOH분위기에서는 오랜 시간 유지되지 못하는 것으로 사료된다.

그림 7은 NaOH용액에서 생성된 산화막의 TEM 사진이다. 천이전 영역에서는 길이가 약 150-200nm이고 폭이 약 15-20nm인 주상정 구조의 산화막이 형성되며 결정립계 부위에서 pore 등은 찾아볼 수 없다. LiOH에서 생성된 산화막의 두께와 NaOH에서 생성된 산화막의 두께가 같음에도 불구하고 NaOH 천이전 영역에서는 주상정 구조가 생성되는것은 NaOH에서는 부식속도가 느려서 안정한 구조의 산화막이 오랜 시간 유지될 수 있음을 의미한다. 이같은 주상정 모양의 결정립도 천이 후에는 등축정 구조로 바뀌게 되는데 결정립의 크기는 약 15-20nm 정도로 작으며 결정립계에는 많은 기공이 형성되는 것을 볼 수 있다. 또한 결정립의 크기가 매우 균일한 것을 볼 수 있다.

그림 8은 KOH에서 생성된 산화막의 TEM 사진이다. KOH용액의 천이전에 생성된 산화막은 산화막 두께 전체에 주상정 구조의 산화막이 형성되며 금속-산화막 계면에서는 특이하게도 LiOH나 NaOH에서 관찰되지 않았던 비정질 산화물이 형성된다. 비정질 산화물은 계면 전체에 형성되지는 않지만 대부분의 계면쪽 산화막에서 관찰된다. 이런 비정질 산화막은 그림 8-(b)에서 보는바와 같이 천이후 영역에서는 완전히 사라져서 columnar 구조로 변한다.

그림 9는 LiOH 용액에서 부식시킨 후 TEM 시편의 산화막/금속계면에서 산소농도의 변화를 TEM/EDX로 관찰한 것이다. 산소농도는 금속/산화막 계면에서 급격히 감소되며 금속부위의 약 1μm까지는 높은 산소농도를 유지한다.

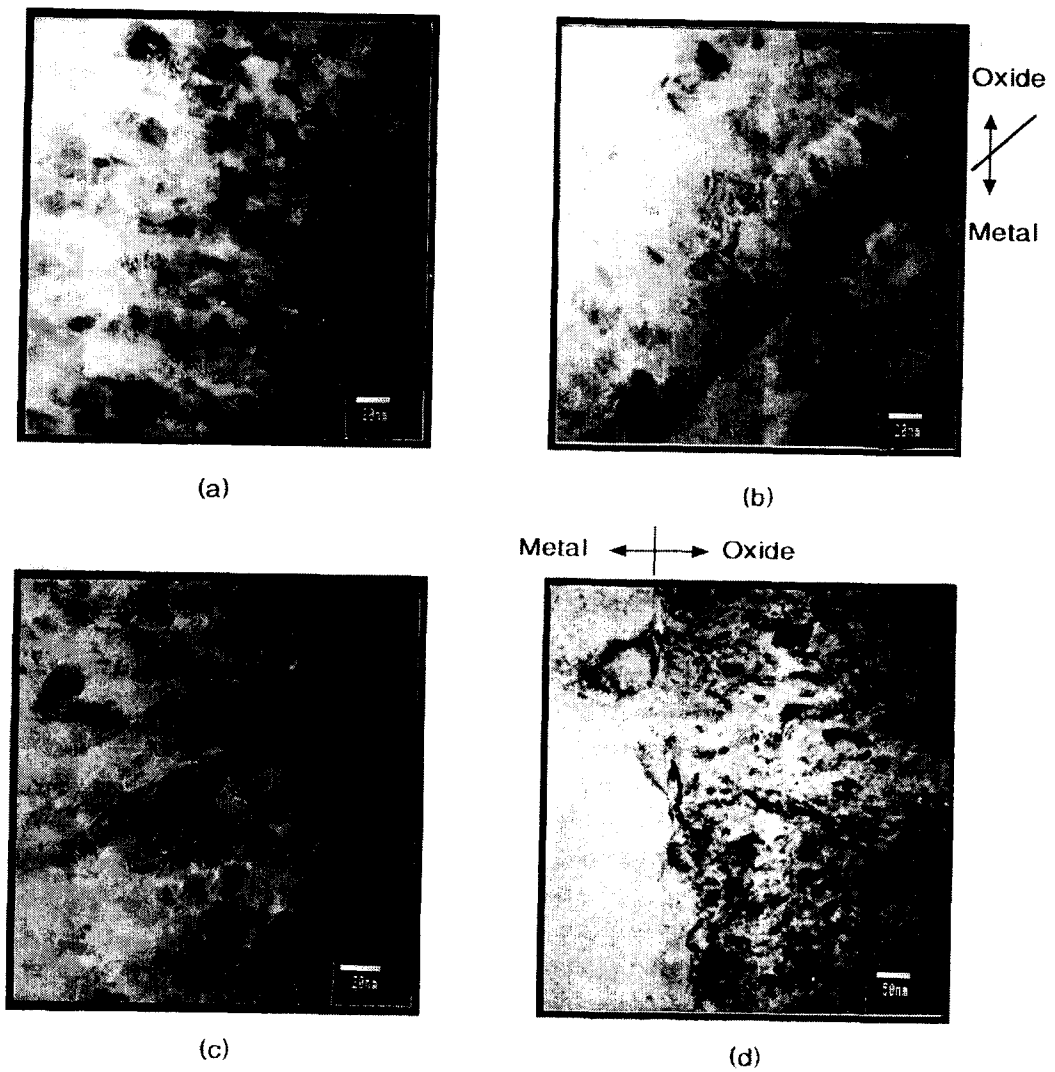


Fig. 6. Cross-sectional TEM micrographs of Zircaloy oxide grown in LiOH solution.

- (a) at the middle of oxide grown in pre-transition
- (b) at metal-oxide interface of oxide grown in pre-transition
- (c) at the middle of oxide grown in post-transition
- (d) at metal-oxide interface of oxide grown in post-transition

즉 부식반응이 금속/산화막 계면에서 일어나지만 산소가 금속 내로 1 μ m까지는 일정량 확산해 들어감을 의미한다. 이같은 결과는 Beie¹²⁾가 TEM 시편에서 관찰한 산소 profile과 일치한다. 그러나 Beie는 산소가 1 μ m까지 연속적으로 감소한다고 하였는데 본 연구결과는 0.75 μ m까지는 같은 농도를 유지하다가 그후 급격히 감소하는 경향을 보여준다.

3.3 LiOH, NaOH, KOH에서 부식기구

여러 가지 알칼리 수산화물에서 300일까지의 부식시험 결과를 종합할 때 알칼리 용액에서 부식속도는 양이온에 의해 지배된다. LiOH에서 부식이 급격히 가속되고 다른 알칼리 용액에서 부식이 가속되지 않는 이유는 산화막내의 Zr⁴⁺ 이온반경이 비슷하여 쉽게 치환할 수 있기 때문이다. Li⁺가 Zr⁴⁺ 자리를 치환할 경우 산소공공의 농도는 증가하게 되며 이로 인해 O²⁻ 이온의 확산은 가속되어 부식은 가속된다. 산화막은 내부쪽의 보호성 barrier층과 외부 쪽의 비 보호성 산화막으로 구성되는데 산화속도는 내부의 barrier층을

산소이온이 얼마나 쉽게 침투하느냐에 의존한다. barrier 층은 pore나 crack이 없으며 결정립계도 매우 정합성을 유지하는 columnar 구조를 이루고 있으므로 이 층에서는 산소가 단거리 확산 뿐 아니라 격자확산에 의해서도 활발히 이동할 수 있고 이로 인해 부식은 가속될 수 있다.

LiOH, NaOH, KOH에서 생성된 산화막의 미세구조를 TEM으로 관찰한 바에 의하면 동일 두께를 갖는 산화막일 지라도 알칼리 용액에 따라서 완전히 다른 구조의 산화막이 형성되는 것을 알 수 있다. 즉 LiOH에서는 초기부터 등축정 구조의 산화막이 생성되고, NaOH에서는 초기에는 주상정 구조의 산화막이 형성되지만 이는 나중에 등축정 구조로 바뀌며, KOH에서는 초기에 주상정과 비정질로 구성된 산화막이 형성되고 시간이 지나도 주상정 구조는 계속해서 유지되는 것이 관찰되었다. 이 같이 용액에 따라 산화막의 미세구조가 다른 것은 금속이온의 이온반경이 다르기 때문에 산화막 내에서 치환될 확률이 달라져서 부식속도의 차가 발

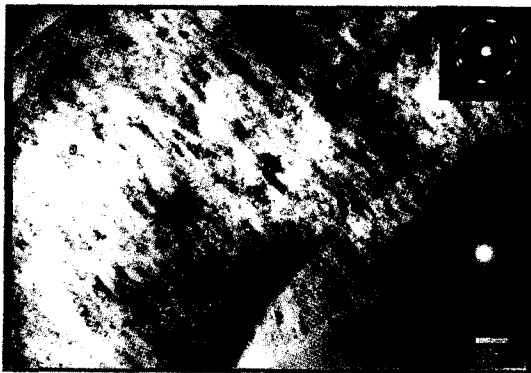


(a)



(b)

Fig. 7. Cross-sectional TEM micrographs of Zircaloy oxide grown in NaOH solution.
(a) pre-transition(25mg/dm²) (b) post-transition(60mg/dm²)

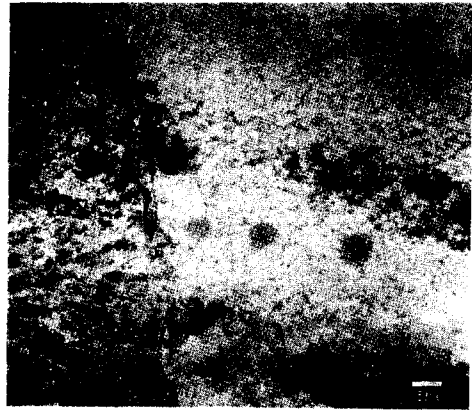


(a)

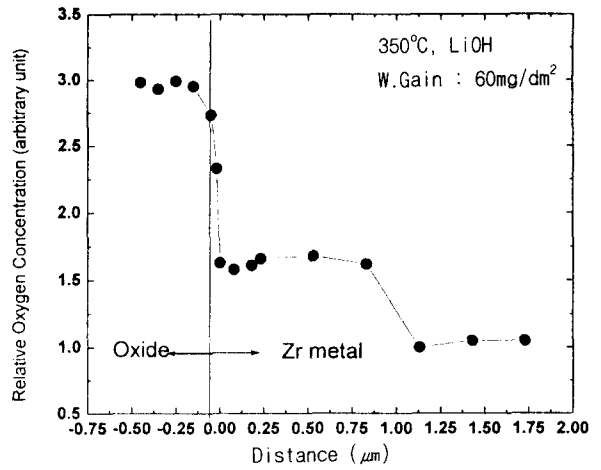


(b)

Fig. 8. Cross-sectional TEM micrographs of Zircaloy oxide grown in KOH solution.
(a) pre-transition(25mg/dm²) (b) post-transition(60mg/dm²)



(a) TEM micrograph at metal-oxide interface



(b) Variation of oxygen concentration

Fig. 9. Oxygen profile across the metal and oxide interface of Zircaloy corroded in 32.5mmol LiOH.

생한다. 즉, 금속이온의 산화막내 치환이 미세조직을 바꾸는데 결정적인 역할을 하며 미세조직 변화에 따라 산소의 확산속도가 다르기 때문에 부식속도가 달라진다.

4. 결 론

1) 부식을 가속시키는 인자는 금속양이온이며 금속이온의 이온반경이 부식을 지배하는 것으로 나타났다. 즉 Li⁺가 Zr⁴⁺를 치환하여 산소농도는 증가하고 부식은 가속되는데 산화막 내부의 barrier층에서 Li⁻ 치환이 부식을 제어한다.

2) 동일두께의 산화막 일지라도 산화막의 구조는 모두 다르다. 32.5mmol LiOH에서 생성된 산화막은 천이 전·후에 관계없이 등축정 구조를 갖는다. 반면에 NaOH에서 생성된 산화막은 천이 전에는 주상정 구조를 이루며 천이 후에는 다공성의 등축정 구조로 바뀐다. KOH에서 생성된 산화막은 천이 전에는 주상정 구조와 비정질 산화막이 동시에 존재하며 천이 후에도 주상정 구조는 계속해서 유지된다.

3) 부식에 따라 산화막의 미세구조가 다른 것은 금속이

온의 이온반경이 다르기 때문에 산화막 내에서 치환될 확률이 달라져서 부식속도의 차가 발생한다. 즉, 금속이온의 산화막내 치환이 미세조직을 바꾸는데 결정적인 역할을 하며 미세조직 변화에 따라 산소의 확산속도가 다르기 때문에 부식속도가 달라진다.

참 고 문 헌

1. F.Garzarolli, J.Pohlmeyer, S.Trapp-pritsching, H. G.Weidinger : Proceeding of Technical Committee Meeting on Fundamental Aspects of Corrosion on Zirconium Base Alloys, Portland, Oregon, USA, (1989) 34
2. S.G.McDonald, G.P.Sabal and K.D.Sheppard : ASTM STP 824 (1984) 519
3. E.Hillner and J.N.Chirigos : WAPD-TM-307 (1962)
4. R.A.Perkins and R.A.Busch : ASTM STP 1132 (1991) 595
5. I.L.Bramwell, P.D.Parsons, and D.R.Tice : ASTM STP 1132 (1991) 628
6. N.Ramasubramanian, N.Precoanin, and V.C.Ling : ASTM STP 1023 (1989) 187
7. N.Ramasubramanian : ASTM STP 1132 (1991) 613
8. B.Cox and C.Wu : J. Nucl. Mat. 199 (1993) 272
9. B.Cox, M. Ungurelu, Y.M.Wong, and C.Wu : ASTM STP 1295 (1996) 114
10. Y.H.Jeong, H.Ruhmann and F. Garzarolli : IAEA-TECDOC-972, Proceedings of a IAEA Technical Committee Meeting on Influence of Water Chemistry on Fuel Cladding Behavior, Rez, Czech Republic, 4-8 October, (1993) 161
11. F.Garzarolli, H.Seidel, R.Tricot, and J.P.Gros : ASTM STP 1132 (1991) 395
12. H.J.Beie, A.Mitwalsky, F.Garzarolli, H.Ruhmann, and H.J.Sell : ASTM STP 1245 (1994) 615
13. D.Pecheur, J.Godlewski, P.Billot, and J.Thomazet : ASTM STP 1295 (1996) 94
14. H.Anada and K.Takeda : ASTM STP 1295 (1996) 35
15. O.Gebhart, A.Hermann, G.Bart, H.Blank, F. Garzarolli, and L.F.Ray : ASTM STP 1295 (1996) 218
16. G.Wikmark, P.Rudling, B.Lehtinen, B.Hutchinson, A.Oscarsson, and E.Ahlberg : ASTM STP 1295 (1996) 55
17. A.M.Garde, S.R.Pati, M.A.Krammen, G.P.Smith, and R.K.Endter : ASTM STP 1245, (1994) 760
18. B.Cox and J.P.Pemslers : J. Nucl. Mat., 28 (1968) 73