

Studies on the Electrochemical Dissolution for the Treatment of 10 g-Scale Zircaloy-4 Cladding Hull Wastes in LiCl-KCl Molten Salts

LiCl-KCl 용융염 내에서 10 g 규모의 Zircaloy-4 폐 피복관 처리를 위한 전기화학적 용해 연구

You Lee Lee, Chang Hwa Lee*, Min Ku Jeon and Kweon Ho Kang

Korea Atomic Energy Research Institute, 989-111 Daedeokdaero, Yuseong-gu, Daejeon, Korea

이유리, 이창화*, 전민구, 강권호

한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 989-111

(Received February 05, 2012 / Revised February 13, 2012 / Approved September 11, 2012)

The electrochemical behaviors of 10 g-scale fresh and oxidized Zircaloy-4 cladding hulls were examined in 500°C LiCl-KCl molten salts to confirm the feasibility of the electrorefining process for the treatment of hull wastes. In the results of measuring the potential-current response using a stainless steel basket filled with oxidized Zircaloy-4 hull specimens, the oxidation peak of Zr appears to be at -0.7 to -0.8 V vs. Ag/AgCl, which is similar to that of fresh Zircaloy-4 hulls, while the oxidation current is found to be much smaller than that of fresh Zircaloy-4 hulls. These results are congruent with the outcome of current-time curves at -0.78 V and of measuring the change in the average weight and thickness after the electrochemical dissolution process. Although the oxide layer on the surface affects the uniformity and rate of dissolution by decreasing the conductivity of Zircaloy-4 hulls, electrochemical dissolution is considered to occur owing to the defect of the surface and phase properties of the Zr oxide layer.

Keyword: Zircaloy-4, Hull wastes, Molten salts, Zr oxide, Dissolution, Electrorefining

전해정련을 이용한 폐 피복관 처리의 타당성을 살펴보기 위하여, 500°C의 LiCl-KCl 용융염 내에서 표면이 산화된 10 g 규모의 Zircaloy-4 피복관 및 순수한 Zircaloy-4 피복관의 전기화학적 거동을 살펴보았다. 산화된 Zircaloy-4 피복관이 담긴 basket을 작업전극으로하여 전압-전류 관계를 측정된 결과, 산화되지 않은 Zircaloy-4 피복관과 비교해 Zr의 산화 peak는 Ag/AgCl 기준 전극 대비, 약 -0.7 V ~ -0.8 V로 유사한 반면, 산화 전류의 크기는 확연하게 감소하는 것으로 나타난다. 이러한 결과는 -0.78 V의 일정전위를 가한 전기화학적 용해 실험에서 살펴본 전류-시간 곡선에서도 유사하게 나타나며, 피복관 조각들의 평균 두께 및 무게 변화로부터 확인할 수 있다. Zircaloy-4 피복관이 산화되었을 경우, 표면의 산화막이 피복관의 전도성에 영향을 주어 basket 내 위치에 따라 전기화학적 용해의 균일성 및 속도를 떨어뜨리는 것으로 나타나지만, 표면의 미세한 결함과 Zr 산화물의 상 특성으로 인해 전기화학적 용해가 진행되는 것으로 판단된다.

중심단어: 지르칼로이-4, 폐 피복관, 용융염, 산화막, 전기화학적 용해, 전해정련

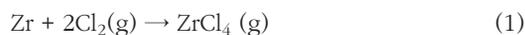
*Corresponding Author . E-mail: chwalee@kaeri.re.kr, Tel: +82.42.868.4477

1. 서론

파이로 공정은 고온의 용융염을 사용하여 사용후핵연료로부터 우라늄(U)을 전기화학적으로 회수하고, 초우라늄계 원소(TRU)와 같은 고 방사성 물질들을 공출시켜 소듐냉각고속로(Sodium-cooled Fast Reactor, SFR)와 같은 차세대 원자로의 연료로 재사용할 수 있도록 하는 비핵확산성 건식 처리기술이다[1-3]. 한국원자력연구원에서 개발 중인 파이로 공정에서는 전처리 공정의 기계적 탈피복 혹은 산화탈피복 과정을 통해 사용후핵연료를 폐 피복관으로부터 분리한 뒤, 후속공정을 위한 산화 우라늄 원료물질을 생산한다[4]. 이때, 분리되어 나오는 폐 피복관은 우라늄 10톤 처리를 기준으로 약 2.5톤에 해당되며, 지르코늄 합금 계열의 피복관 내면에 극미량의 사용후핵연료가 잔류할 수 있고, 고 방사성 핵분열생성물이 침투할 수 있기 때문에, 단순히 압축법이나 용융법으로 처리할 경우, 전량 고준위폐기물로 분류된다¹⁾[5]. 따라서, 파이로 공정을 통한 고준위 사용후핵연료의 처리 및 부피감용을 위해서는 폐 피복관과 같은 고준위 2차 폐기물의 부피 및 질량을 감소시켜야 한다.

피복관재로 사용되는 Zircaloy나 Zirlo의 경우, 약 98% 정도가 Zr이기 때문에 폐 피복관으로부터 Zr을 선택적으로 회수하여 중저준위화 할 경우, 고준위 폐기물의 양을 획기적으로 줄일 수 있다. 선택적인 Zr 회수를 위한 대표적인 방법으로는 염소화법[6-8]과 전해정련법[9-11]이 있으며, 이와 관련된 연구가 다양하게 이루어져왔다.

염소화법은 $ZrCl_4$ 의 331℃의 낮은 기화 온도를 이용한 것으로 지르코늄합금 피복관에 염소가스를 통과시켜 피복관에 포함된 Zr을 다음과 같은 반응을 통해 $ZrCl_4$ 로 분리, 회수한다[6-8].



반면, 전해정련법은 피복관이 담긴 basket을 양극으로 하여 고온의 용융염 내에서 염화물생성에너지 차이를 이용하여 음극에 Zr을 석출하는 것으로 다음과 같은 전기화학 반응이 수반된다.



전해정련법은 파이로 공정과의 연계성이 뛰어나고 핵확산 저항성이 높다는 장점이 있으며, 실제로 R. Fujita 등은 방사화된 채널박스 조각으로부터 Zr을 회수하여 decontamination factor를 높인 바 있다[11]. 하지만, 전해정련의 경우 반응속도가 염소화에 비해 상대적으로 느려 대용량 처리가 어렵고, 용융염의 종류 및 조건에 따라 반응이 다양하게 일어나기 때문에 공정의 조절 또한 쉽지 않다는 단점이 있다.

한국원자력연구원에서는 이전의 연구에서 LiCl-KCl- $ZrCl_4$ 내 Zr의 전기화학적 거동에 대해 살펴보고, Zircaloy-4 피복관으로부터 전해정련을 통해 Zr을 99.44 wt%의 순도로 회수한 바 있다[12]. 하지만, 폐 피복관의 표면에는 핵분열 반응 및 탈피복과정에서 발생하는 비 전도성의 Zr 산화층이 존재하기 때문에 산화된 피복관의 처리를 위한 전기화학연구가 수행되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 산화된 Zircaloy-4 피복관을 작업전극으로 사용하여 산화층이 전기화학적 용해에 미치는 영향에 대해 살펴본다. 특히, 10 g 규모의 Zircaloy-4 피복관 조각들을 양극 basket에 함께 넣어 각 시편간의 용해 균일성에 대한 조사를 수행한다.

2. 재료와 방법

그림 1은 cyclic voltammetry (CV)와 chronoamperometry (CA)와 같은 전기화학 측정을 위한 전해조와 전극의 도식도를 나타낸다. 전해액으로는 99.99% 순도의 LiCl-KCl (44:56 wt.%) 공융염 250 g을 stainless steel(SS) 재질의 도가니에 넣어 500℃로 가열하여 사용하였으며, 개시제로서 3.8 wt.%의 $ZrCl_4$ 를 첨가하였다. 작업전극(working electrode, WE)은 길이 10 mm, 직경 10.7 mm, 두께 1.7 mm의 Zircaloy-4 피복관을 세로로 이등분 한 뒤, SS 재질의 basket에 10 g정도의 규모로 채워 넣어 basket에 접촉이 되도록 연결하였으며, 상대전극(counter electrode, CE)은 0.6 mm 직경, 130 mm 길이의 SS wire를 그림 1에서와 같은 형태로 감아 3 mm 알루미늄 관에 넣어 사용하였다. 기준전극은 직경이 6 mm인 Pyrex 관에 1 mm 직경의 Ag wire를 삽입하고 LiCl-KCl-1 wt.% AgCl를 채워 Teflon tape으로 밀봉하여 사용하였다.

양극 basket에 장입하는 피복관은 순수한 Zircaloy-4 및 산화탈피복 조건의 경우를 고려하여, 500℃의 공기분위기 하에서 5시간동안 열처리를 한 Zircaloy-4 시편을 사용하였다. 모든 전기화학 실험은 고순도의 Ar가스가 채워진 glove box내에서 산소 및 수분의 농도가 5 ppm 이하로 유지되도록

1) 중-저준위 방사성폐기물 처분시설 인도규정, 과기부고시 제 01호-32호 (2009).

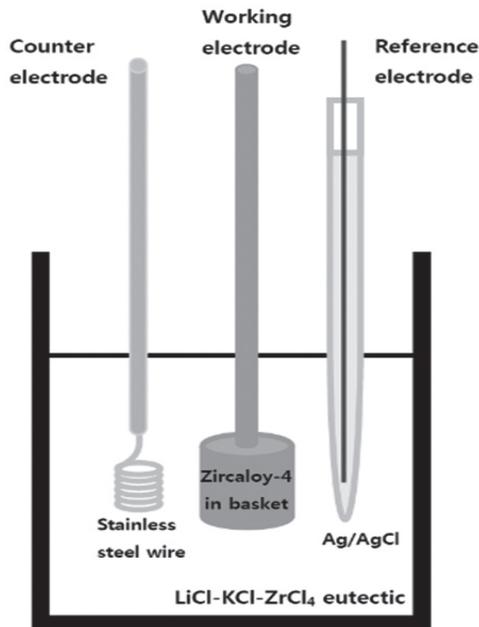


Fig. 1. Schematic diagram of electrochemical cell.

록 하여 수행하였다.

Zircaloy-4 피복관의 전기화학적 용해효과를 살펴보기 위해 potentiostat/galvanostat (BioLogics, Model SP-150)을 이용하여 cyclic voltammetry와 chronoamperometry를 수행하였다. 양극 basket내의 Zircaloy-4 피복관을 일정 전위에서 용해시킨 뒤, 실험 전 후 피복관의 두께 측정을 위해 광학현미경(Olympus, BX41M-LED)를 사용하였으며, 음극 전착물의 특성을 살펴보기 위해 SEM-EDX 분석을 수행하였다. 또한, 산화된 Zircaloy-4 피복관 특성 분석을 위해 XRD를 사용하였다.

3. 결과 및 논의

그림 2는 순수한 Zircaloy-4 피복관 및 400, 500, 600, 700℃에서 각각 5시간 동안 공기분위기에서 열처리 한 Zircaloy-4 피복관의 XRD 패턴을 나타낸다. 순수한 Zircaloy-4의 경우, Zr의 함량이 98%이상이기 때문에, 점선으로 나타낸 바와 같이 육방정계의 lattice를 가지는 금속 Zr의 결정과 일치하는 것으로 나타났다. 하지만, 400℃에서 산화시킨 피복관의 경우, 전체적인 Zr peak이 오른쪽으로 이동하는 것을 알 수 있으며, 약 36.6°의 위치에서 Zr₃O의 preferred orientation인 (1 1 6) peak이 나타난다.

다. 산화 온도를 500℃로 올렸을 경우, Zr₃O peak와 함께 33.5°에서 ZrO (1 1 1)과 같은 sub-oxide가 관찰된다. 특히, 이 온도에서는 약 28.2° 위치에서 단사정계의 ZrO₂(-1 1 1)가 점차 뚜렷해지기 시작하며, 600℃ 및 700℃에서 산화된 피복관에서는 Zr peak이 거의 사라지고, ZrO₂가 우세한 XRD 패턴으로 변화한다. 이것은 5시간 동안 공기 분위기에서 산화를 수행할 경우, 그 온도에 따라 생성되는 산화물의 상이 달라진다는 것을 의미한다. 또한, 산화층 두께를 측정해 본 결과 온도가 증가함에 따라 지수적으로 두께가 증가하는 것을 확인하였다. 한편, 몇몇 연구자들은 Zr를 산화할 때 공급되는 산소 분압에 따라 표면에서 Zr₂O, ZrO, Zr₂O₃ 등의 suboxide가 형성되는 것을 XPS를 이용해 확인한 바 있다[13, 14]. 또한, Zircaloy-4 피복관을 산화시킨 경우에도, ZrO₂와 함께 ZrO, Zr₂O와 같이 산화가가 낮은 산화물이 형성되는 것으로 알려져 있다[15].

본 연구에서는 고연소도 피복관 처리시 거치게 되는 산화 탈피복 조건인 500℃를 기준으로 하여, 양극 용해 실험을 수행하였다. 그림 3은 10 g 규모의 순수한 Zircaloy-4 및 산화된 Zircaloy-4 피복관 조각을 basket에 넣고 작업전극을 연결하여 500℃의 LiCl-KCl-ZrCl₄ 용융염에서 cyclic voltammetry를 수행한 결과를 나타낸다. 순수한 Zircaloy-4의 경우, 약 -0.9 V (Ag/AgCl 기준)의 열린회로 전압에서 음의 방향인 -1.4 V까지 100 mV/s의 전위를 변화시킨 뒤, 다시 양의 방향으로 -0.6 V까지 이동시켜 전위홀기를 4회 진행하였다. 그림 3a는 이렇게 측정된 CV 곡선을 나타내며, A, B와 같은 환원 및 산화 peak가 관찰되었다. 각 peak에서는 다음과 같은 반응이 일어나는 것으로 예상된다[12].

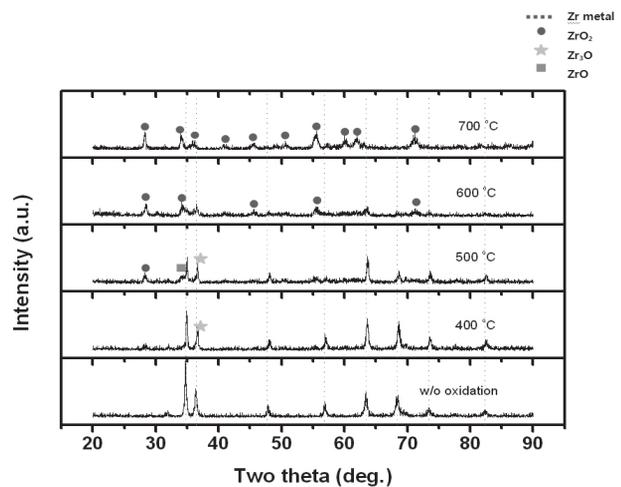


Fig. 2. XRD patterns of fresh and oxidized Zircaloy-4 hulls. The oxidation was performed at 400, 500, 600 and 700℃ for 5 hrs under air atmosphere.

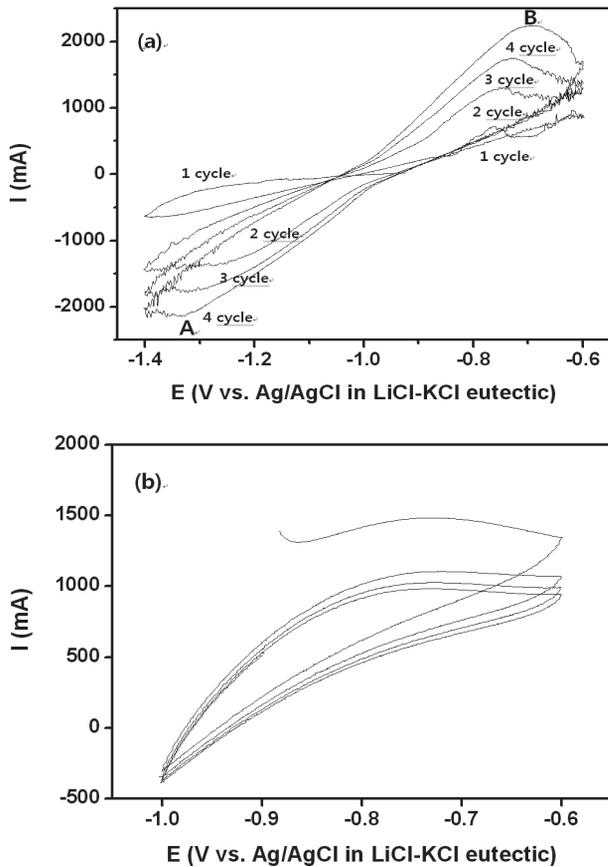
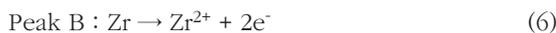
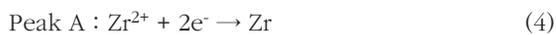


Fig. 3. Cyclic voltammograms of stainless steel baskets filled with (a) fresh and (b) oxidized Zircaloy-4 hull specimens in 500°C LiCl-KCl-ZrCl₄ molten salts at a scan rate of 100 mV/s for 3 cycles.



CV 스캔횟수가 증가함에 따라 환원 및 산화 전류가 점차 증가하는 경향을 나타냈으며, 환원 및 산화 peak 또한 조금씩 이동하는 것을 알 수 있다. 이것은 초기 작업전극 위에 Zr 환원 반응이 진행된 후, 표면 산화가 진행될 때 피복관을 포함하고 있는 SS basket의 Fe이 일부 용해되어 다시 환원되는 과정을 거치기 때문인 것으로 판단된다. 그럼에도 불구하고, 약 -0.8 V에서 Zr의 산화 peak이 확연하게 나타나는 것을 알 수 있다.

한편, 500°C에서 5시간 동안 산화시킨 Zircaloy-4의 경우, 전기화학적 산화 반응을 중점적으로 살펴보기 위해, -0.9 V에서 -0.6 V를 거쳐 -1.0 V로 순환하는 전위폭기를 진행

하였다. 그 결과, 산화 전류의 크기가 순수한 Zircaloy-4에 비해 매우 작은 것을 확인할 수 있으며, 첫 번째 사이클을 제외한 나머지 사이클은 거의 유사하게 나타났다. 순수한 Zircaloy-4에 비해 산화 peak가 뚜렷하게 관찰되지는 않았지만, -0.8 V ~ -0.7 V 사이에 존재하는 것으로 나타났다.

금속 Zr이 이온으로 산화되는 영역인 -0.78 V에서 약 1시간 동안 일정하게 전위를 가하여 양극 용해를 수행하였다. 그림 4a는 순수한 Zircaloy-4에 대한 것으로, 5분과 35분에서의 점선은 음극 전착물 확인을 위해 잠시 정전압 실험을 일시 중지했기 때문에 나타나는 결과이다. Zr의 산화 전류는 빠르게 전기이중층 충전 후, 점차 증가하여 약 15분 후에는 약 700~800 mA의 속도로 유지되는 것으로 나타났다. 반면, 500°C에서 산화된 Zircaloy-4의 경우, 초기부터 산화속도가 억제되어 초기 20분 동안 산화전류가 약 300 mA까지 감소하다가 나머지 40분 동안은 점차 증가하여 약 500 mA의 산화전류가 흐르는 것으로 나타났다. 이것은 약 2~3 μm의 두께로 형성된 Zr 표면산화층이 초기에 전기화학적 용

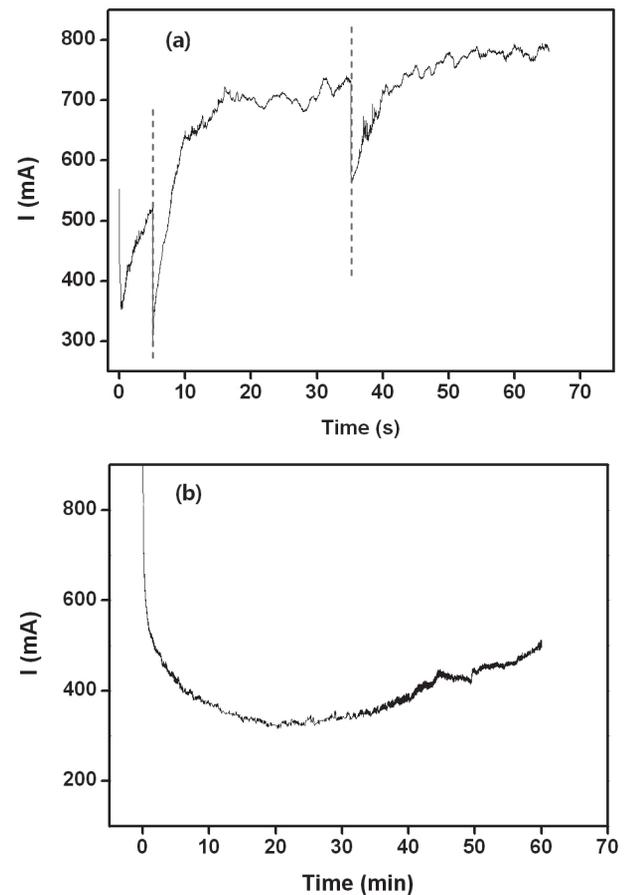


Fig. 4. The i-t curves for stainless steel baskets filled with (a) fresh and (b) oxidized Zircaloy-4 hull specimens in 500°C LiCl-KCl-ZrCl₄ molten salts at a constant potential of -0.78 V vs. Ag/AgCl.

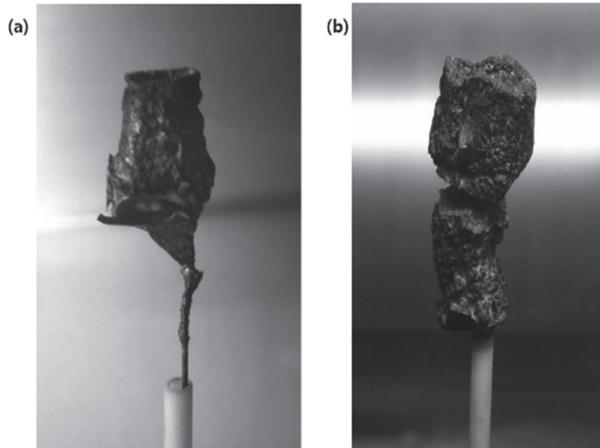


Fig. 5. The Zr deposits at -0.78 V vs. Ag/AgCl in 500°C LiCl-KCl-ZrCl₄ molten salts for (a) fresh and (b) oxidized Zircaloy-4. The oxidation was performed at 500°C for 5 hrs under air atmosphere.

해를 방해하다가, 시간이 지남에 따라 산화층이 화학적 또는 물리적으로 제거되어 Zr의 산화 반응이 활발해졌기 때문으로 생각된다.

그림 5는 그림 4에서 1시간 동안 전기화학적으로 Zr을 용해한 뒤, 양극에 전착된 전착물 사진을 나타낸다. 그림에서 보이는 바와 같이, SS wire위에 검은 색의 전착물이 얻어졌으며, AAS(Li, K), ICP-AES(Zr, Sn, Fe, Cr), IC(Cl⁻)을 이용하여 정량분석한 결과, 약 11~12 wt.%의 Zr과 ZrCl이 약 87~88 wt.%의 LiCl-KCl 염과 함께 섞여 있는 것으로 나타났다. 또한, 합금원소 중 하나인 Fe이 약 0.02 %정도 포함되었으며, Cr과 Sn은 0.01 wt.%이하로 검출되었다. Fe은 피복관을 담고 있는 basket에서 용해되어 전착이 되었거나, 회수물 분석을 위한 샘플 채취 시 SS wire에서 미량 포함되었을 것으로 생각된다. 산화된 피복관을 basket에 넣은 경우 음극 전착물 양이 더 많은 것으로 나타났는데, 이는 순수한 Zr 금속에 비해 상대적으로 더 많은 염이 포함되었기 때문인 것으로 생각된다.

전기화학적으로 1시간 동안 basket 내에서 용해시킨 후, 각 피복관 시편마다 감소된 무게 및 두께를 그림 6과 같이 나타내었다. 순수한 Zircaloy-4의 경우, 비록 basket 내 시편의 위치별 용해 속도의 차이가 관찰되었으나, 총 13개의 시편 모두 무게와 두께가 감소하는 것으로 나타나 basket내에서 시편 간 전기적 접촉에는 문제가 없는 것을 확인했다. 평균적으로는 약 31 μm의 두께와 0.43 g의 무게가 감소하였다. 또한, 산화된 피복관의 경우에도 몇몇 시편에서는 무게 감소가 미미했지만, 대부분 두께 감소 경향과 유사한 형태로 무게가 감소되었다. 하지만, 전체적으로 전기화학적 용해에 의한 두께 감소와 무게 감소간의 거동은 유사하나 시편간 변화량의 차이가 나타나는 것은 각각의 시편 내에

서 용해가 불균일하여 특정 위치에서의 평균 단면 두께가 무게 감소를 적절하게 반영하지 못하기 때문이다. 결론적으로, 무게 및 두께 감소가 상대적으로 큰 시편들은 basket 전극과 직접 맞닿아 전류밀도가 높은 곳에 위치한 것으로 예상되며, 순수한 Zircaloy-4에 비해 산화된 Zircaloy-4의 평균 무게 감소가 1/3 ~ 1/4 정도인 것으로 나타났다. 또한, 두 종류의 시편간 양극 용해에 대한 전류 효율을 다음의 Faraday 식을 통해 비교해 본 결과, n=3인 반응을 기준으로 하였을 때 순수한 Zircaloy-4에 대한 전류효율은 59.2%인 반면, 산화된 Zircaloy-4에 대한 전류효율은 29.5%로 약 절반으로 떨어지는 것을 알 수 있었다. ($\Delta\omega$: 무게 변화, M_ω : 분자량, Q: 전하량, n: 전자수, F: Faraday 상수)

$$\Delta\omega = \frac{M_\omega Q}{nF} \quad (8)$$

그림 7은 전기화학적 용해 수행 후 basket 내에 남은

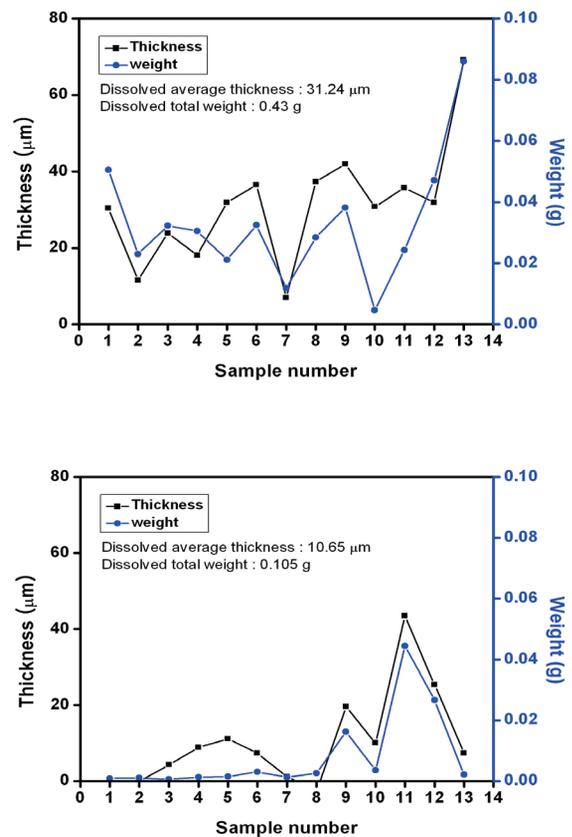


Fig. 6. Losses of weights and thicknesses of (a) fresh and (b) oxidized Zircaloy-4 hull specimens in anodic baskets after the dissolution process at -0.78 V vs. Ag/AgCl in LiCl-KCl-ZrCl₄ molten salts. The thermal oxidation was performed at 500°C for 5 hrs under air atmosphere.

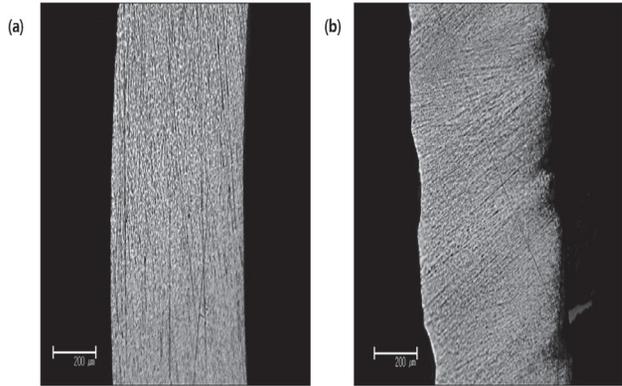


Fig. 7. Cross-sectional images of (a) fresh and (b) oxidized Zircaloy-4 specimens after the dissolution process at -0.78 V in LiCl-KCl-ZrCl₄ molten salts. The thermal oxidation was performed at 500 °C for 5 hrs under air atmosphere.

Zircaloy-4 피복관 중 하나를 임의로 꺼내어 광학현미경을 통해 단면을 살펴본 결과이다. 순수한 피복관의 경우, 그림 7a에 보인바와 같이 대부분의 시편에 대해 전기화학 용해 후에도 표면 거칠기가 낮은 것으로 나타났다. 산화된 피복관의 경우, 산화층으로 인해 용해반응이 억제되어 표면 거칠기가 낮은 시편을 제외하고, 두께 감소가 큰 것으로 측정되었던 9, 11, 12번 시편에 대해서는 그림 7b와 같이 표면이 매우 거칠고 고르지 못한 것으로 관찰되었다. 이는 일부 제거된 산화층 틈을 통해 전기화학적 용해가 부분적으로 일어났기 때문인 것으로 생각된다. 피복관 표면을 보다 세밀하게 관찰해 보기 위해, 전자현미경을 통해 500 °C에서 산화된 Zircaloy-4 피복관에 대해 전기화학 용해 전 후의 표면을 전자현미경으로 배율을 달리하며 살펴보았다. 그림 8a와 8b는 전기화학적 용해 전 산화된 Zircaloy-4 피복관의 표면으로, 피복관 제조 시 압연공정에 의해 일정한 방향으로 결이 형성된 것으로 고려된다. 특히, 영역 A를 확대해 본 결과, 점 C와 점 D에서는 Zr과 O의 원자농도(at.%)가 거의 50:50인 ZrO로 확인되었으나, B와 같은 미세 틈의 경우 25:72로 Zr₃O에 가까운 것으로 나타났다. 한편, -0.78 V에서 전기화학적 용해를 2시간 동안 수행한 뒤 피복관 표면을 살펴보면, 그림 8c와 같이 부분적으로 표면이 용해된 것을 알 수 있으며, 산화층이 치밀도가 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 특히, 전기화학적 용해가 일어난 부분에는 다결정 구조의 Zr이 뚜렷하게 관찰되며, EDX를 통해 표면과 내부의 성분을 분석한 결과(그림 8d), 점 B는 ZrO, 점 A는 금속 Zr에 가깝게 나타났다. 즉, 산화된 피복관의 틈과 같은 결합을 통해 용융염이 Zr 금속 표면과 접촉하게 되어 용해 반응이 진행되는 것으로 판단된다. 특히, 최근 수행한 예비실험에 의하면 500 °C

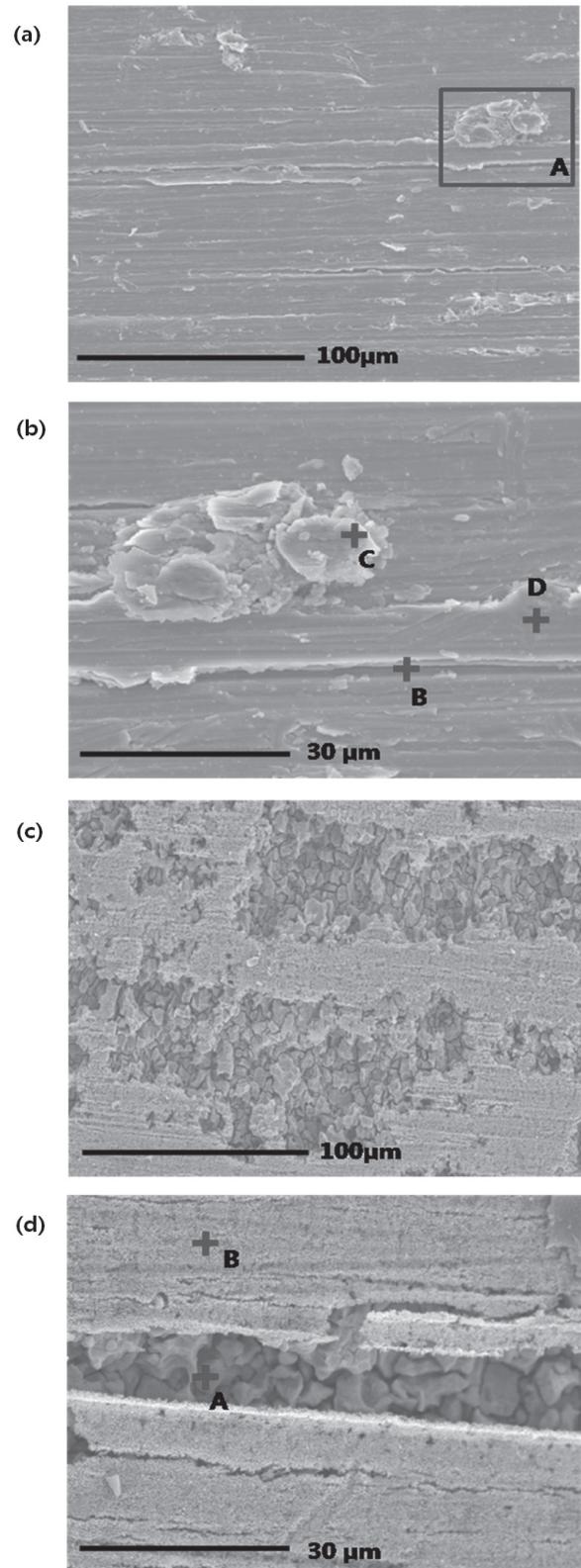


Fig. 8. SEM images of the surface of (a), (b) as-oxidized and (c), (d) oxidized Zircaloy-4 hull specimens after the dissolution process at -0.78 V in LiCl-KCl-ZrCl₄ molten salts. The dissolution times were 1 hr and 2 hrs, respectively, for fresh and oxidized Zircaloy-4 hulls.

의 LiCl-KCl 용융염 내에 산화된 Zircaloy-4 피복관을 담지 하였을 때, 피복관 표면에 Li-Zr-O 또는 K-Zr-O 형태의 새로운 화합물이 생성되고, 금속 Zr이 드러나는 것을 XPS를 통해 확인하였다. 피복관 표면에서 형성된 새로운 화합물은 피복관과의 stress차이에 의해 탈착되어 결과적으로 표면 산화막이 제거되는 효과를 가져오는 것으로 예측된다. 열역학적으로 이러한 화학반응이 가능한 이유는 500°C 조건에서 산화된 Zircaloy-4 표면이 ZrO₂ 형태로 완전히 산화되지 않고, XRD 결과에서처럼 ZrO, Zr₂O, Zr₃O, 또는 Zr₂O₃등으로 존재하기 때문인 것으로 판단되며, 이와 관련하여 추가적인 연구가 필요하다.

4. 결론

전해정련을 이용한 폐 피복관 처리기술의 타당성을 살펴 보기 위하여 10 g 규모의 Zircaloy-4 피복관에 대한 양극 용해를 수행하였다. SS basket에 장입된 순수한 Zircaloy-4 및 500°C에서 산화된 Zircaloy-4 피복관을 작업전극으로 하여 500°C의 LiCl-KCl-3.8 wt.% ZrCl₄ 용융염 내에 담지하고 전압-전류 곡선을 측정된 결과, 약 -0.7 V ~ -0.8 V에서 Zr의 산화 전류 peak가 나타났으며, 산화막으로 덮힌 Zircaloy-4 피복관의 경우 산화 전류의 크기가 억제되는 것을 확인하였다. Zr의 산화 반응 영역인 -0.78 V의 전위에서 전기화학적으로 용해를 수행한 결과, CV 곡선에서와 마찬가지로 산화막이 존재하는 피복관은 시간에 따라 산화전류가 초기에 감소하다가 점차 증가하는 경향을 보였으며, 피복관의 표면 및 단면 분석으로부터 전기화학적 용해가 부분적으로 불균일하게 일어나는 것을 확인하였다. 하지만, 장시간 용해를 수행할 경우, 순수한 Zircaloy-4와 마찬가지로 basket 내에서의 전기화학적 용해를 위한 전기적 접촉과 관련한 문제는 발생하지 않는 것으로 나타났다. 이것은 피복관 표면의 결합과 더불어 500°C 산화조건에서 생성되는 Zr 산화물의 상 특성이 영향을 미치는 것으로 판단된다.

REFERENCES

- [1] J. J. Laidler, J. E. Battles, W. E. Miller, J. P. Ackerman, and E. L. Carls, "Development of pyroprocessing technology", Prog. Nucl. Energ., 31, pp. 131-140 (1997).
- [2] T. Inoue, "Actinide recycling by pyro-process with metal fuel FBR for future nuclear fuel cycle system", Prog. Nucl. Energ., 40, pp. 547-554 (2002).
- [3] Jae-Hyung Yoo, Kwon-Pyo Hong and Han-Soo Lee, "A Conceptual Design Study for a Spent Fuel Pyroprocessing Facility of a Demonstration Scale", J. of the Korean Radioactive Waste Society, 6(3), pp. 233-244 (2008).
- [4] H. Lee, G.-I. Park, K.-H. Kang, J.-M. Hur, J.-G. Kim, D.-H. Ahn, Y.-Z. Cho, and E. H. Kim, "Pyroprocessing technology development at KAERI", Nucl. Eng. Tech., 43, pp. 317-328 (2011).
- [5] Dong-Keun Cho, Seok-Kyun Yoon, Heui-Joo Choi, Jongwon Choi and Won Il Ko, "Reference Spent Nuclear Fuel for Pyroprocessing Facility Design", J. of the Korean Radioactive Waste Society, 6(3), pp.225-232 (2008).
- [6] M. K. Jeon, K. H. Kang, G. I. Park, Y. S. Lee, "Chlorination reaction behavior of Zircaloy-4 hulls: experimental and theoretical approaches", J. Radioanal. Nucl. Chem., 292, pp. 513-517 (2012).
- [7] M. K. Jeon, K. H. Kang, C. M. Heo, J. H. Yang, C. H. Lee, and G. I. Park, "Effect of oxidation conditions on chlorination reaction of Zircaloy-4 hulls", J. Nucl. Mat., 424, pp. 153-157 (2012).
- [8] M. K. Jeon, K. H. Kang, G. I. Park, C. H. Lee, "Effect of chlorinating reagents on Zr recovery from Zircaloy-4 hull wastes: reaction behavior simulation by using the HSC code", J. Radioanal. Nucl. Chem., 292, pp. 285-291 (2012).
- [9] Y. Sakamura, "Zirconium behavior in molten LiCl-KCl eutectic", J. Electrochem. Soc., 151(3), pp. C187-C193 (2004).
- [10] S. Ghosh, S. Vandarkuzhali, P. Venkatesh, G. Seenivasan, T. Subramanian, B. P. Reddy, and K. Nagarajan, "Electrochemical studies on the redox behavior of zirconium in molten LiCl-KCl eutectic", J. Electroanal. Chem., 627, pp. 15-27 (2009).
- [11] R. Fujita, H. Nakamura, K. Mizuguchi, M. Sato, T. Shibano, Y. Ito, T. Goto, T. Terai, and S. Ogawa, "Zirconium recovery process for spent Zircaloy components from Light Water Reactor (LWR) by electrorefining in molten salts", Electrochem., 73, pp. 751-753 (2005).
- [12] C. H. Lee, K. H. Kang, M. K. Jeon, C. M. Heo,

- and Y. L. Lee, "Electrorefining of zirconium from Zircaloy-4 cladding duffs in LiCl-KCl molten salts", *J. Electrochem. Soc.*, 159(8), pp. D1-D6 (2012).
- [13] C. Morant, J. M. Sanz, L. Galán, L. Soriano and F. Rueda, "An XPS study of the interaction of oxygen with zirconium", *Surf. Sci.*, 218, pp. 331-345 (1989).
- [14] Y. Nishino, A. R. Krauss, Y. Lin, D. M. Gruen, "Initial oxidation of zirconium and Zircaloy-2 with oxygen and water vapor at room temperature", *J. Nucl. Mat.*, 228, pp. 346-353 (1996).
- [15] D. J. Park, J. T. Park, and Y. H. Jeong, "Microstructural analysis and XPS investigation of nodular oxides formed on Zircaloy-4", *J. Nucl. Mat.*, 412, pp. 233-238 (2011).