

## 여러가지 부식용액으로부터 동일두께의 산화막을 갖는 Zircaloy-4의 임피던스 특성분석

김선재, 김경호, 백중혁, 최병권, 정용환, 정연호, 국일현

한국원자력연구소

### 요약

재결정된 Zircaloy-4 합금을 350°C의 여러가지 알칼리 금속 수산화물 수용액에서 부식시켜 동일한 무게증가량을 갖도록 조절한 뒤, 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서 그 시편에 대한 임피던스 특성을 분석하였다. LiOH, NaOH, KOH 순서로 알칼리 금속의 이온반경이 클수록 수소이온의 이동에 대한 임피던스가 증가함에 따라 산화막을 통한 수소이온의 흡수가 점차로 어려워졌다. 이것은 Zr<sup>4+</sup>와 이온반경이 비슷한 알칼리 금속 수용액 조건에서 얻은 부식시편은 open grain boundary와 equiaxed microstructure의 산화막을 갖기 때문이었고, 반면에 Zr<sup>4+</sup>와 이온반경의 차이가 큰 알칼리 금속 수용액 조건에서 얻은 부식시편은 compact한 columnar microstructure의 산화막을 갖기 때문인 것으로 생각된다.

### 1. 서론

경수로는 가동 중에 생기는 1차 냉각계통에서의 부식생성물을 억제하기 위해 LiOH를 첨가하여 pH를 6.8-6.9로 제어하여 발전한다. 최근에는 LiOH의 첨가량을 늘려서 pH를 증가시키는 고 pH 운전이 국,내외 일부 원자로에 적용되고 있다. 그러나, 이 경우 LiOH는 핵연료 피복관으로 사용되는 Zircaloy-4 합금의 부식을 심하게 가속시키는 것으로 알려져 있으며, 원자로 가동조건 뿐만 아니라 autoclave를 사용한 고온, 고압의 노외시험 조건에서도 LiOH는 Zircaloy-4의 부식을 가속시키는 것으로 알려져 있으며 많은 연구자들이 그 부식기구를 오랫동안 연구하여 왔다[1-8]. 그러나, LiOH가 Zr 합금의 부식을 가속시키는 기구에 대하여 많은 이론들이 제시된 바 있으나 아직까지 만족할 만한 부식기구는 보고되지 않고 있는 실정이다. 특히, LiOH 수용액에서 부식반응시 수반되는 수소흡수 거동과 부식가속과의 관계에 대해서는 거의 연구가 수행되지 않았다. 일반적으로 Zr 합금의 수용액에서의 부식은 산화막의 두께증가와 함께 금속과 산화막 계면에서의 charge neutrality를 유지하기 위한 부식용액으로부터의 수소이온의 이동을 유발한다[8]. 흡수된 수소는 수소화물을 형성하고 그 수소화물은 matrix보다 빠르게 부식되어 합금의 부식을 촉진시킨다[3,6]. 그러므로, 금속내부로의 수소흡수량의 증가는 Zr 합금의 부식저항성 정도를 평가하는 하나의 척도로 사용될 수 있다.

따라서, 부식 중에 형성된 산화막을 통한 수소이온의 전도성 평가로부터 Zircaloy-4 합금의 수소 흡수와 같은 부식거동을 분석하는 것은 매우 흥미로운 것이다. 본 연구에서는 LiOH, NaOH, KOH의 세종류 수용액에서 Zircaloy-4 합금이 동일한 두께의 산화막을 갖도록 부식시험을 수행한 다음, 부

식된 산화막에서의 수소이온에 대한 저항값을 A.C 임피던스 측정기술을 이용하여 분석하고, 부식 중에 형성된 산화막이 부식거동에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

## 2. 실험방법

1.5wt% Sn, 0.2wt% Fe, 0.1wt% Cr 를 포함하는 판상의 Zircaloy-4 합금을 가공하여 직사각형의 부식시편 (15 x 25 x 0.6 mm<sup>3</sup>)을 준비하였다. 부식실험은 350°C, 2350psi 의 static autoclave 를 이용하여 LiOH, NaOH, KOH 와 같은 알칼리 금속 수산화물이 첨가된 1M 의 수용액 조건에서 무게증가량이 25 와 60 mg/dm<sup>2</sup> 이 되도록 부식시간을 조절함으로써 수행하였다. 예를 들어, 25 mg/dm<sup>2</sup> 의 무게증가량을 얻기 위해서 걸린 LiOH 조건에서는 5 시간 정도로 매우 짧고, NaOH, KOH 조건에서는 각각 24 시간, 140 시간 정도 걸렸다. 부식시험시 물의 조건, 시편준비 및 시험절차는 부식속도에 매우 큰 영향을 미치므로 Zr 합금의 부식시험을 규정하는 ASTM G2 절차에 따라 시편을 HF(5%), HNO<sub>3</sub>(45%), H<sub>2</sub>O(50%)의 혼합용액을 사용하여 pickling 한 다음 흐르는 증류수에서 깨끗이 세척한 후 건조하였으며, 순수 물은 1.0 M Ω-cm 이상의 비저항을 갖는 증류수를 사용하였다. 부식시험 후 생성된 산화막에서의 H<sup>+</sup>에 대한 임피던스 거동을 조사하기 위해서는 상온의 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에 24 시간동안 함침하고, 그 용액에서 다시 electrochemical impedance spectroscopy (CMS300, Gamry Instruments Inc.)을 이용하여 5000 ~ 5x10<sup>4</sup> Hz 범위에서 임피던스 특성을 측정하였다. 이때, 임피던스 측정을 위해 표준전극과 대전극은 칼로멜과 백금전극을 각각 사용하였고, 측정시편의 면적은 1 cm<sup>2</sup>로 일정하게 하였다. 또한, 부식시편에 대한 수소량의 정량적인 분석은 hot extraction 방법에 의해 수소를 추출한 후 LECO 사의 수소분석기를 이용하여 분석하였다. 부식된 시편에서의 산화막을 관찰하기 위해 TEM 을 사용하였는데, TEM 시편은 산화막이 형성된 시편을 3mm 축으로 자른 후, 접착제로 접합하고 직경이 3mm 가 되도록 연마하여 bar 형태의 시편을 먼저 준비하였으며, 이를 다시 300μm 두께로 잘라내어 40μm 까지 미세 연마한 후, 마지막으로 ion milling 하여 박막시편을 준비하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1 은 1M 농도조건으로 LiOH, NaOH, KOH 와 같이 알칼리 금속의 이온반경이 다른 수산화물 수용액에서 재결정된 Zircaloy-4 합금을 부식시켰을 때, 부식에 의한 무게증가량이 25 mg/dm<sup>2</sup>가 되도록 조절한 뒤 그 시편에 대한 임피던스 특성을 Nyquist diagram 으로 나타낸 것이다. Fig. 1(a)은 측정된 전 범위를 나타낸 것이고, Fig. 1(b)는 측정초기의 5000 Hz 부근에서부터 측정된 부분을 확대하여 나타낸 것이다. Nyquist diagram 에서는 실수축과 만나는, 측정값으로부터 얻어지는, 반원의 두점사이의 거리로부터 저항성분의 값을 구할 수 있다. 이 결과에서는 고농도 전해질의 이온전도도는 매우 크기 때문에 나타나지 않고, 저주파수 영역에 해당하는 큰 임피던스 값들에서는 거의 같은 경향으로 증가하기 때문에 반원을 그려 구성 저항성분 값의 차이를 구별할 수가 없다. 그러나, Fig. 1(b)에 보인 것처럼, 고주파수 영역에 해당하는 작은 임피던스 값들에서는 세 시편 모두 depressed 곡선으로 표현되는 임피던스 값들로부터 반원들을 그릴 수 있다. Fig. 1(b)에 그려진 반원의 지름에 해당하는 D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, D<sub>3</sub> 값들은 각각 LiOH, NaOH, KOH 수용액으로부터 얻어진 부식시편에서의 수소이온

의 이동에 대한 저항성분을 나타낸 것이다. 이 저항성분들은 모두 고주파수 영역에서 얻어진 것이므로 전해질과 산화막 사이에서의 수소이온의 이동에 대한 저항성을 나타내는 것으로 생각할 수 있다. 따라서, LiOH 수용액 조건에서 부식된 산화막이 가장 적은 저항 값을 나타내고, KOH 수용액 조건에서 부식된 산화막이 가장 큰 저항 값을 나타내는 것을 볼 수 있다.

일반적으로 Zr 합금의 수용액에서의 부식은 산화막의 두께증가와 함께 금속과 산화막 계면에서의 charge neutrality 를 유지하기 위한 부식용액으로부터의 수소이온의 이동을 유발한다. 흡수된 수소는 수소화물을 형성하고 그 수소화물은 matrix 보다 빠르게 부식되어 합금의 부식을 촉진시킨다. 그러므로, 금속내부로의 수소흡수량의 증가는 부식정도의 증가를 가리키는 하나의 척도로 사용될 수 있다. 알칼리 수용액의 종류에 따른 수소이온에 대한 저항 값의 증가는 수용액에 들어 있는 알칼리 금속의 이온반경의 크기 증가와 함께 이루어졌는데 ( $Zr^{4+}$ :72pm,  $Li^+$ :76pm,  $Na^+$ :102pm,  $K^+$ :151pm), Jeong 등이 보고한 것처럼[2], 이것은 부식 중에  $Zr^{4+}$ -site 에 알칼리 금속의 치환이 쉬우면 부식속도가 빨라진다는 보고와 일치하는 것으로 생각한다. 이의 확인을 위하여 동일물수와 시간조건에서 부식된 Zircaloy-4 시편에서 산화막을 제거하고 금속내부에 포함된 수소 양을 측정하여 pick-up fraction 으로 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 1(b)에서 예측된 것처럼  $Zr^{4+}$ 와 이온반경이 제일 비슷한  $Li^+$  이온이 들어있는 LiOH 수용액 조건에서 수소흡수가 가장 많고, 이온반경의 차이가 큰 KOH 수용액 조건에서 가장 적은 양의 수소가 흡수되었다. 따라서, 알칼리 금속의 이온반경이 큰 금속으로 수용액의 종류가 바뀔때 따라 산화막을 통한 수소이온의 흡수가 어려워지는데 이것은 산화막에서  $Zr^{4+}$ 와 알칼리 금속과의 치환이 잘 이루어지지 않아 산화막의 성장속도가 느려지게 되고, 그와 동시에 산화막에서의 수소이온의 이동이 어려워져 부식이 잘 되지 않기 때문이라고 생각할 수 있다.

Fig. 3은 A.C 임피던스의 전 측정주파수 영역에서 그 특성을 비교하기 위해서 Fig. 1의 결과를 Bode diagram 으로 다시 나타낸 것이다. Fig. 3(a)에 보인 주파수에 따른 modulus 특성이 거의 비슷하지만 부식 중에 수소를 가장 많이 흡수하였던 LiOH 수용액 조건에서 얻은 부식시편이 가장 큰 변화를 보이고 있다. 즉,  $10^2$ ~ $10^1$  Hz 범위에서 LiOH 수용액 조건의 부식시편이 다른 시편들에 비해 modulus 값의 기울기가 크게 변하고 있다. Modulus 값에서의 기울기의 변화는 위상차의 변화로 나타나는데 기울기가 변하는 변곡점에서 최소와 최대의 위상차를 나타내게 된다. Fig. 3(b)에서의 결과를 보면, 부식에 의한 무게증가량이 25 mg/dm<sup>2</sup>일 때에는 세 시편 모두 일정한 주파수 범위(1 ~ 10 Hz)에서 최소값들의 위상차들을 보이고 있다. 한편, Fig. 4는 Fig. 1과 같은 조건에서 부식시간을 길게하여 60 mg/dm<sup>2</sup>의 무게증가량을 갖도록 얻은 시편에 대한 임피던스 특성을 Bode diagram 으로 나타낸 것이다. 부식시간이 길어져서 산화막의 두께가 증가함에 따라 NaOH와 KOH 수용액에서 얻은 시편들의 modulus 는 주파수의 변화에 따라 거의 비슷한 경향으로 증가하고 있다. 그러나, LiOH 수용액 조건에서 얻은 시편은 고주파수 영역에서 제일 높은 modulus 값을 보이지만  $10^0$ ~ $10^2$  Hz 범위에서는 기울기가 크게 증가하면서 가장 낮은 값을 보인다. 즉, 무게증가량이 25 mg/dm<sup>2</sup>인 경우보다도 더 큰 기울기의 변화가 있다. 이 modulus 변화는 위상차의 변화에서도 그대로 나타나 있다. 무게증가량이 25 mg/dm<sup>2</sup> 일때에 나타났던 최소값의 위상차가 NaOH 수용액 조건에서는 동일한 주파수에서 나타났지만, KOH 수용액 조건에서는 더 작은 주파수 영역에서 나타났고, LiOH 수용액 조건

에서는 더 큰 주파수 영역에서 나타났다. 이처럼 산화막의 두께가 얇은 경우와 비교해서 주파수에 따른 위상차의 변화가 크게 다르므로 산화막에서의 수소이온의 전도기구가 산화막의 두께증가에 따라 달라진다고 생각할 수 있다. 또한, 이처럼 부식된 산화막의 두께가 두꺼운 경우에서도 수용액에서 알칼리 금속의 이온반경의 증가에 따라 수소흡수량이 크게 감소하는 것을 확인하였다. 무게증가량이 똑같다는 것은 거의 동일한 두께를 의미하므로 이와 같이 알칼리 금속 수산화물의 종류에 따른 전도기구의 차이를 의미하는 임피던스 특성이 변화를 보이는 것은 부식 중에 Zircaloy-4 합금의 표면에 형성되는 산화막의 미세구조의 차이로 밖에 설명될 수 없을 것 같다.

Fig. 5에는 60 mg/dm<sup>2</sup>의 무게증가량 조건에서 수소의 흡수가 제일 많았던 LiOH 수용액 조건과 제일 적었던 KOH 수용액 조건에서 얻은 부식시편의 단면에 대한 TEM 사진을 보인 것이다. LiOH 수용액조건에서는 산화막을 구성하는 입자들이 완전히 equiaxed 형태를 보이고 있으면서 입계가 open structure 를 이루는 반면에 KOH 수용액 조건에서는 산화막의 입자들이 columnar 형태로 구성되어 있고 매우 compact 한 것을 관찰할 수 있다. 한편, LiOH 수용액 조건에서 매우 짧은 시간 부식된 시편들도 부분적으로는 KOH 수용액에서 부식된 시편과 비슷한 columnar microstructure 를 갖는 것을 관찰하였다. 일반적으로 Zr 합금에서는 부식이 가속되면서 산화막의 입자들이 columnar 형태에서 equiaxed 형태로 변태가 이루어지고, columnar 입자일 때 부식속도가 느리다고 보고되고 있다. 따라서, 이와 같이 LiOH 수용액조건에서의 부식시편은 open grain boundary 를 갖는 equiaxed microstructure 의 산화막을 갖기 때문에 수소의 이동에 대한 임피던스가 낮아 금속에서의 수소흡수가 많고 부식속도가 빠른 반면에 KOH 수용액에서 얻은 부식시편은 compact 한 columnar microstructure 의 산화막으로 인해 수소의 이동에 대한 임피던스가 커서 금속에서의 수소흡수가 어렵고, 부식속도도 느린 것 같다. 결론적으로, Zr<sup>4+</sup> 이온과 이온반경의 차이가 거의 없는 LiOH 수용액 조건에서 부식된 Zircaloy-4 는 compactness 정도가 나쁜 산화막을 갖는데, 이때의 산화막은 수소이온의 이동에 대한 저항성이 낮아 많은 수소의 흡수를 유발하고, 이 흡수된 수소는 합금의 부식을 가속시킨다고 말할 수 있다.

#### 4. 결론

1M 농도조건으로 LiOH, NaOH, KOH 와 같이 알칼리 수산화물 수용액에서 재결정된 Zircaloy-4 합금을 350°C의 autoclave 에서 부식시켰다. 부식시간을 조절하여 동일한 무게증가량을 갖도록 한 뒤 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에서 그 시편에 대한 임피던스 특성을 분석하였다. LiOH, NaOH, KOH 순서로 알칼리 금속의 이온반경이 큰 금속으로 수용액의 종류가 바뀔에 따라 수소이온의 이동에 대한 임피던스의 증가하면서 산화막을 통한 수소이온의 흡수가 점차로 어려워졌다. 이것은 Zr<sup>4+</sup>와 이온반경이 비슷한 알칼리 금속이 들어 있는 LiOH 수용액 조건에서의 부식시편은 open grain boundary 를 갖는 equiaxed microstructure 의 산화막을 갖기 때문에 전해질로부터 수소의 이동에 대한 임피던스가 낮은 반면에, Zr<sup>4+</sup>와 이온반경의 차이가 큰 알칼리 금속이 들어 있는 KOH 수용액 조건에서 얻은 부식시편은 compact 한 columnar microstructure 의 산화막으로 인해 수소의 이동에 대한 임피던스가 컸기 때문으로 생각된다. 따라서, LiOH 수용액에서 부식을 시켰을 때 부식이 가속되고 수소흡수량이 많은 것은 다른 알칼리 수용액에서 생성된 산화막에 비해 상대적으로 수소이온의 이동이 쉬운 다공성

산화막이 형성되기 때문인 것 같다.

### 5. References

1. E. Hillner and J.N. Chirigos, WAPD-TM-307, August, 1962
2. Y.H. Jeong, H. Ruhmann, and F. Garzarolli, Proceedings, IAEA Technical Meeting on Influence of Water Chemistry on Fuel Cladding Behavior, Rez, Czech Republic, 4-8, Oct. 1993
3. A.M. Garde, Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium, ASTM STP 1132, C.M. Eucken and A.M. Garde, Eds. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1991, pp. 566-594
4. T. Kido, Proc. Sixth Int'l Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, San Diego, 1-5, Aug. 1993
5. M. Blat and D. Noel, Zirconium in the Nuclear Industry; Eleventh Int'l Symp. ASTM STP 1295, E.R. Bradley and G.P. Sabol, Eds., pp.319-337, 1996
6. A.B. Johnson, Jr. PNL-SA-17065, IAEA Meeting on Fundamental Aspects of Corrosion of Zirconium Base Alloys in Water Reactor Environments, Portland, Ore. 11-15, Sep. 1989
7. F. Garzarolli, J. Pohlmeier, S. Trapp-Pritsching, and H.G. Weidinger, Proc. IAEA Tech. Conf. on Fundamental Aspects of Corrosion, Portland 1989, WGFTP/34, p.34
8. H.-J. Beie, A. Mitwalsky, F. Garzrolli, H. Ruhmann, and H.-J. Sell, Zirconium in the Nuclear Industry: Tenth International Symposium, ASTM STP 1245, A.M. Garde and E.R. Bradley, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1994, pp. 615-643

99-03-01 22:18:51

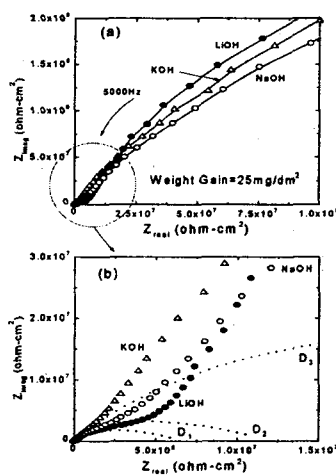


Fig. 1 Nyquist diagram for the corroded specimens with the weight gain of 25mg/dm<sup>2</sup>

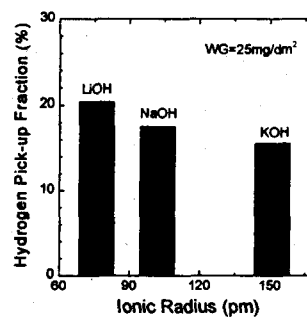


Fig. 2 Hydrogen pick-up fraction for the corroded specimens with the weight gain of 25mg/dm<sup>2</sup>

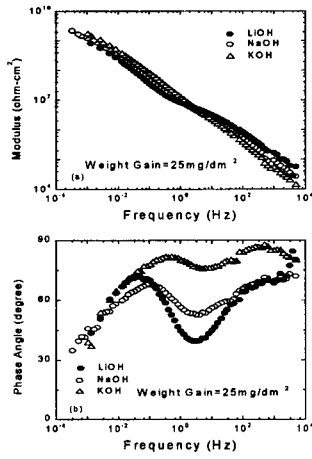


Fig. 3 Bode diagram for the corroded specimens with the weight gain of 25mg/dm<sup>2</sup>

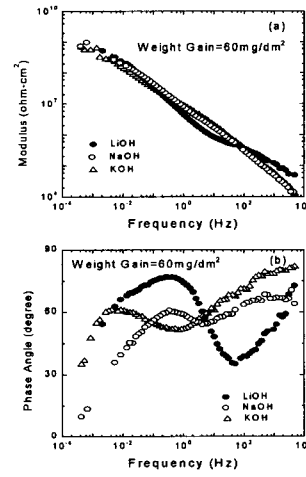


Fig. 4 Bode diagram for the corroded specimens with the weight gain of 60mg/dm<sup>2</sup>

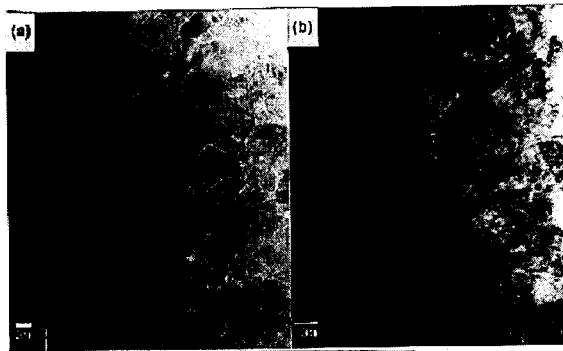


Fig. 5 TEM photographs for the specimens with the weight gain of 25mg/dm<sup>2</sup> which were corroded in 1M LiOH and KOH solutions, respectively, at 350°C