

'98 추계 학술 발표회 논문집
한국원자력학회

Zircaloy 산화막 특성에 관한 SIMS와 TEM 연구

SIMS and TEM study on Oxide Characteristics of Zircaloy

정용환, 백종혁, 김선재, 김경호, 최병권, 정연호

한국원자력 연구소

대전시 유성구 덕진동 150

요약

LiOH 용액내에서 Zircaloy-4의 부식특성 및 부식기구를 규명하기 위하여 장시간 부식시험, SIMS 분석, TEM을 이용한 산화막 미세조직 연구등이 수행되었다. 부식시험은 여러 가지 알칼리 용액의 350°C에서 500일동안 실시되었으며, 부식과정에서 산화막내로 침투하는 양이온의 농도를 측정하기 위하여 SIMS분석을 실시하였다. 또한 동일 두께를 갖는 산화막을 준비한 후 TEM을 이용하여 미세조직 변화를 관찰하였다. 부식시험, SIMS분석, TEM연구 등을 근거로 하여 LiOH 부식기구를 제안하였다. 부식 용액내의 양이온은 LiOH부식을 제어하는 것으로 밝혀졌다. 양이온의 효과는 용액의 농도와 산화막 두께에 따라 다르다. 저농도에서 약간의 부식가속은 산화막내 양이온 침투에 의해 발생하며 고농도에서 심한 부식가속은 산화막 미세구조 변화에 의해 발생되는데, 이는 양이온에 의해 영향을 받는다.

Abstract

Long-term corrosion test, SIMS analysis, and TEM study were carried out to investigate the corrosion characteristics and corrosion mechanism of Zircaloy-4 in LiOH solution. The corrosion tests were performed in alkali solutions at 350°C for 500days. SIMS analysis was performed for the specimens prepared to have an equal oxide thickness to measure the cation content. TEM studies on the samples formed in various alkali solutions were also conducted. Based on the corrosion test, SIMS analysis, and TEM study, the cation is considered to control the corrosion in LiOH solution and its effect is dependent on the concentration of alkali and the oxide thickness. The slight acceleration of corrosion rate at a low concentration is thought to be caused by the cation incorporation into oxide while the significant acceleration at a high concentration is due to the transformation of oxide microstructure that would be induced by the cation incorporation.

1. 서론

PWR발전소의 1차냉각수에 pH를 제어하기 위해서 첨가되는 LiOH는 핵연료 피복관의 부식을 가속시키는 것으로 알려져 있다. Zircaloy부식에 미치는 LiOH영향에 대해서는 전부터 많은 연구가 되어왔다[1-8]. LiOH용액에서 부식이 가속되는 원인에 대해서 산화막내 Li치환 이론[3,11], 산화막 성장기구변화[9], 산화막의 용해 및 재석출[7] 등의 기구가 제안된바 있다. 산화막내로 침투되는 Li⁺ 농도를 SIMS를 이용하여 측정한 결과가 발표되고 있으며 LiOH는 산화막내 치밀 산화막층에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[10]. 또한 산화막 미세구조에 미치는 LiOH

의 영향을 조사하기 위해서 산화막에 대한 TEM연구가 수행된 바도 있다..

지난 연구에서[8] 여러 가지 알칼리 용액에서 Zr합금의 부식특성을 조사하였으며 양이온 침입이 부식가속에 중요한 역할을 한다고 제안한바 있다. 그러나 지난 연구에서는 부식시험기간이 짧았기 때문에 Zircaloy의 부식에 미치는 알칼리 수산화물의 영향을 정확하게 평가 할 수가 없었다. 따라서 본 연구에서는 500일 동안의 장기간 부식과 SIMS분석 및 TEM을 이용한 산화막 특성분석 등의 새로운 분석기술을 이용하여 양이온과 부식과의 관계를 규명하고 LiOH에서의 부식기구를 제안하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 두 종류의 Zr합금을 사용하였다. 즉 Zircaloy-4와 Zr-Sn-Nb 합금을 부식시험을 위해서 사용하였다. 부식시험은 350℃, 17MPa 하의 autoclave를 이용하여 500일 동안 실시하였다. 부식용액은 동일 mol농도를 갖는 LiOH, NaOH, RbOH, KOH, CsOH였다. LiOH, NaOH, KOH에서 형성된 산화막내의 Li, Na, K의 치환은 Cameca-ims 4f SIMS분석을 통해서 조사되었다. 이때 1차 이온은 O^{2+} 였으며 2차 이온은 Li^+ , K^+ , Na^+ 였다. SIMS분석을 위한 가속전압은 10kV, 이온빔 전류는 200mA, sputtered Area는 $150 \times 150 \mu m^2$ 였다. 시편에서 발생하는 charge의 영향을 줄이기 위해 gold coating을 실시하였으며 electron gun을 사용하여 분석동안에 생기는 charge를 제거하였다.

여러 가지 알칼리 용액에서 형성된 산화막의 특성을 조사하기 위하여 동일 두께를 갖는 시편을 준비하여 TEM관찰을 실시하였다. 천이전 영역에서 $25mg/dm^2$ 의 무게 증가를 갖는 시편과 천이후 영역에서 $60mg/dm^2$ 의 무게 증가를 갖는 시편을 준비하였으며, TEM시편은 절단, 연마, 이온 milling등의 절차에 의해서 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 autoclave내에서 500일 동안 부식시험한 결과를 알칼리 금속이온(cation)의 이온 반경의 함수로서 나타낸 것이다. 여기서 이온 반경은 최고 배위수에 대한 이온반경을 사용하였다 (Li, Na=6, K, Rb, Cs=8). 이것은 알칼리 cation이 Zirconia 격자 내에서 Zr^+ cation을 대체하여 incorporate 된다면 그것은 cubic modification fluorite lattice에서 8 oxygen anion에 의해 둘러싸인다는 사실로 인해 타당한다. monoclinic modification에서 Zr^{4+} 는 구조분석결과에 따르며 7개의 최 인접 산소로 둘러싸이게 된다. 4.3mmol 농도의 천이전 영역에서는(60일) cation의 이온반경이 증가함에 따라 내식성의 차가 거의 없지만 천이 후 영역에서는(150일 이후) 이온반경이 증가함에 따라 무게증가는 점진적으로 감소하는 경향을 보인다.

32.5mmol의 고농도에서는 동일 mol 농도에서 부식시험을 했음에도 불구하고 LiOH에서만 급격한 부식가속이 발생하며 cation의 이온반경이 증가함에 따라 NaOH, KOH, RbOH, CsOH에서는 부식가속이 나타나지 않았다. 이 같은 결과로부터 OH(또는 pH)는 부식가속을 지배하는 인자가 아니고 금속이온(cation)이 부식을 지배한다는 것을 알 수 있다. 즉 산화막내에서 Zr^{4+} 의 이온 반경은 72pm이고 Li^+ 의 이온반경은 76pm이므로 쉽게 치환될 수 있다. 그러나 Na^+ 부터는 이온반경이 102pm 이상이므로 Zr^+ 와 치환이 어렵게 된다. 부식속도가 느린 4.3mmol에서는 cation이 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 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 알

칼리 금속에서 부식속도를 지배하는 것은 금속이온이며 금속이온이 Zr^{4+} 자리를 치환하게 되고 이로 인해 anion 공공의 농도가 증가하여 부식은 가속된다고 할 수 있다. Cox등에 의하면[11] zirconia에서 산소의 격자 확산계수는 400~500°C에서 산화동안에 산화막 성장을 결정하는 확산 계수보다 월등히 낮기 때문에 산화동안에 확산은 격자확산이 아니고 산화막 내에 결정립계를 통한 non-lattice process라 하였다. 그러나 Cox의 연구에 사용된 산화막은 많은 pore나 crack이 함유된 비보호성 산화막이라 추정되며 이 경우는 결정립계 확산이 부식을 지배할 수 있다. 그러나 최근의 많은 연구들에 의하면 oxide의 내부에는 dense barrier layer가 형성되고 부식속도는 이 layer 특성에 의존한다고 하였다. 이런 연구결과들과 본 연구결과로부터 porous한 외부 oxide 내에서 산소의 확산은 주로 결정립계나 pore 등을 통해서 일어나는데 이것은 부식속도를 지배하지 못하며 내부의 protective oxide layer에서 Zr^{4+} 자리에 Li^+ 가 치환될 때 격자내의 산소공공은 증가할 것이며 layer에서 격자확산은 다른 route를 통한 확산 만큼 부식속도에 기여할 수 있다. 따라서 Li^+ 는 보호성 산화막의 산소공공을 늘려서 부식을 가속시킬 수 있다.

그림 2는 산화막내 양이온의 농도를 화학분석 방법에 의해 분석한 결과이다. 4.3mmol 용액에서 양이온 농도는 이온 반경이 증가함에 따라서 점진적으로 감소한다. 양이온 농도 변화는 무게증가 변화와 일치한다. 고농도에서도 양이온의 농도는 점진적으로 감소하는 경향을 보이는데 이는 무게증가가 LiOH와 NaOH사이에서 급격히 변하는 현상과 일치하지 않는다.

그림 3은 32.5mmol LiOH, NaOH, KOH에서 300일 부식동안에 형성된 산화막의 두께를 보여준다. 이들 시편에 대해 SIMS분석을 실시하였다. 그림 4는 고농도 알칼리 수산화물에서 형성된 산화막내의 Li^+ , K^+ , Na^+ 의 농도분포를 SIMS로 측정된 것이다. Li^+ 농도는 1 μ m까지는 급격히 감소하다가 일정한 농도를 유지한다. Na^+ 는 0.5 μ m까지는 급격히 감소하다가 3 μ m까지는 일정한 농도를 유지하며 또다시 급격히 감소하는 경향을 보인다. K^+ 농도는 2 μ m까지 계속해서 감소하는 경향을 보인다. 따라서 양이온의 침투 깊이는 Li^+ , Na^+ , K^+ 순으로 감소하는 것으로 나타났다.

32.5mmol LiOH, NaOH, KOH에서 생성되는 산화막의 특성을 관찰하기 위하여 천이전 영역과 천이후 영역에서 동일 무게 증가량을 갖도록 부식시편을 준비한 후 산화막에 대한 TEM관찰을 실시하였다. 그림 5는 LiOH용액에서 생성된 산화막의 미세구조를 보여준다. 천이 전 영역에서 금속/oxide 계면에 생긴 산화막이나 외부에 생긴 산화막이나 모두 equiaxed 구조를 갖는 것을 볼 수 있으며 산화막 결정립의 크기는 약 15~20nm 정도로 작으며 결정립계 사이의 pore나 crack은 관찰되지 않았다. 천이 후 영역에서도 마찬가지로 equiaxed 구조의 산화막이 형성되는데, 결정립의 크기는 20~25nm 이상으로 성장하며 결정립계에는 많은 pore나 open grain boundary(흰 부분)가 관찰된다. 일반적으로 다른 연구자들에 의하면 천이 전에는 columnar 구조의 결정립이 형성되고 이것이 천이 후에는 equiaxed 구조로 바뀌는 것으로 보고 있다. 본 연구에서는 천이 전에도 columnar 모양의 결정립을 발견할 수 없었는데, 이는 32.5mmol에서 부식속도가 너무 빨라서 columnar 구조가 형성되더라도 LiOH분위기에서는 오랜 시간 유지되지 못하는 것으로 사료된다.

그림 6은 KOH에서 생성된 산화막의 TEM 사진이다. KOH에서는 천이전이나 천이 후 영역에서 모두 columnar 구조의 산화막이 관찰된다. 따라서 KOH는 안정한 산화막을 유지하는데 효과적이라 사료된다.

4. 결 론

장기간 부식시험, SIMS분석 및 산화막 TEM연구들을 통해서 다음과 같은 결론을 얻었다. 알칼리 용액에서 부식속도는 양이온의 이온 반경이 증가함에 따라서 감소한다. 양이온은 LiOH 용액에서 부식을 제어하는 것으로 사료된다. 이 때 양이온의 효과는 용액의 농도나 산화막 두

께에 따라서 다르게 나타난다. 즉 LiOH에서의 부식기구는 두 가지로 나누어서 설명할 수 있다.

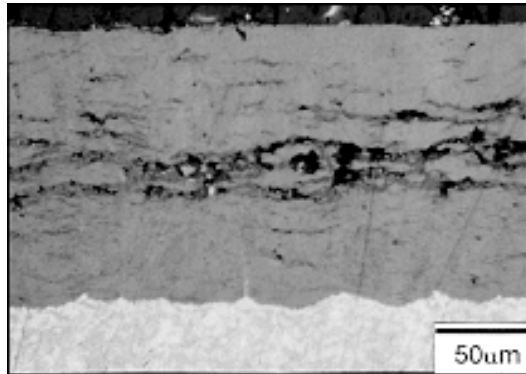
- 저농도에서의 약간의 가속부식은 산화막내 Li^+ 의 치환에 의해 발생하는데 이는 치밀산화막 (barrier layer)의 두께를 감소시킨다.
- 고농도에서의 심한 가속부식은 주로 산화막의 미세구조 변화에 의해 일어나는데 이는 산화막내 양이온 치환에 의해 영향을 받는 것으로 사료된다.

후 기

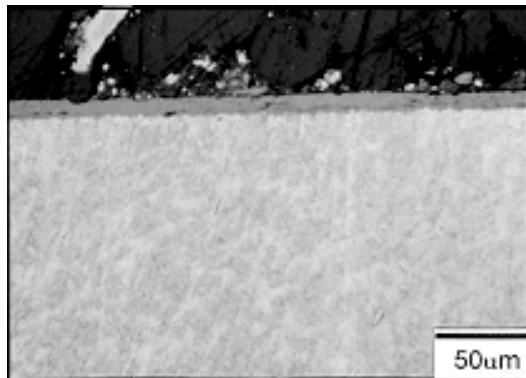
본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 사업의 일환으로 수행 되었음

참고문헌

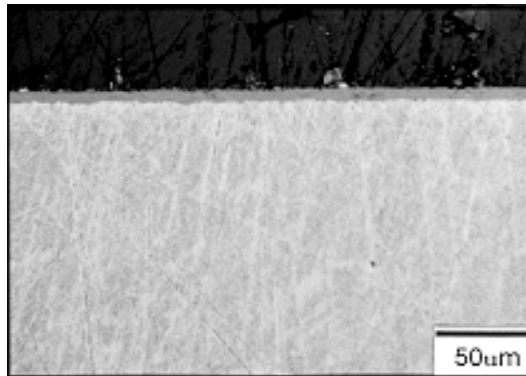
- [1] F.Garzarolli, J.Pohlmeyer, S.Trapp-pritsching, H.G.Weldinger, Proceeding of Technical Committee Meeting on Fundamental Aspects of Corrosion on Zirconium Base Alloys, Portland, Oregon, USA, (1989) 34
- [2] S.G.McDonald, G.P.Sabal and K.D.Sheppard, ASTM STP 824 (1984) 519
- [3] E.Hillner and J.N.Chirigos, 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] B.Cox and C.Wu, J. Nucl. Mater. 199 (1993) 272
- [8] 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
- [9] F.Garzarolli, H.Seidel, R.Tricot, and J.P.Gros, ASTM STP 1132 (1991) 395
- [10] D.Pêcheur, J.Godlewski, P.Billot, and J.Thomazet, ASTM STP 1295 (1996) 94
- [11] B.Cox, Prog. Nucl. Energy, 4 (1961) 166



(a) LiOH

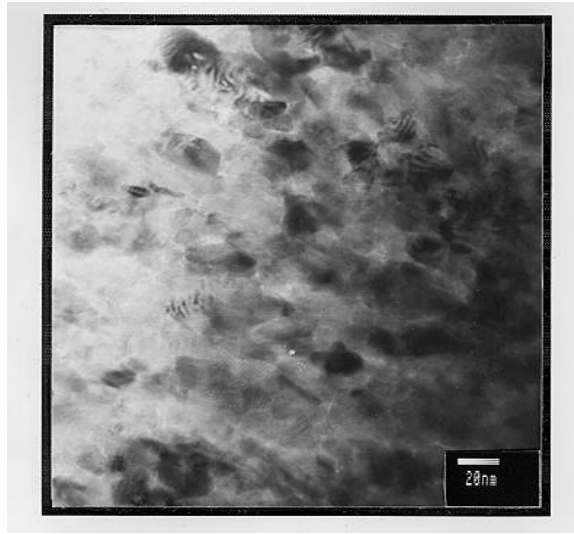


(b) NaOH

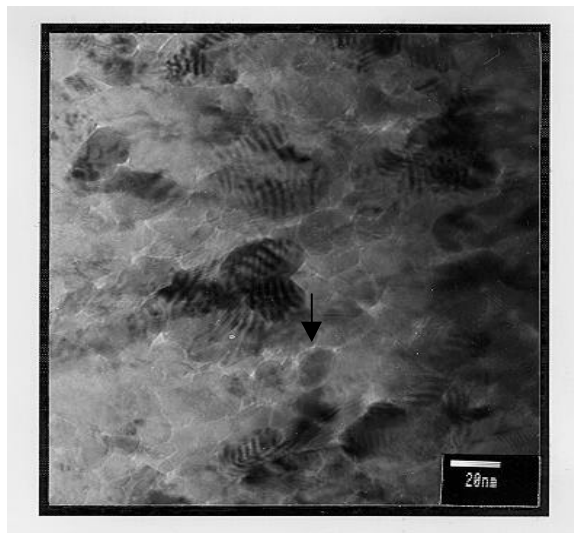


(c) KOH

Fig.3 Oxide Thickness of Zircaloy-4 corroded in 32.5 mmol LiOH, NaOH, and KOH for 300days



(a)



(b)

Fig.5 Cross-sectional TEM micrographs of Zircaloy oxide grown in LiOH solution (a) pre-transition ($25\text{mg}/\text{dm}^2$) (b) post-transition ($60\text{mg}/\text{dm}^2$)

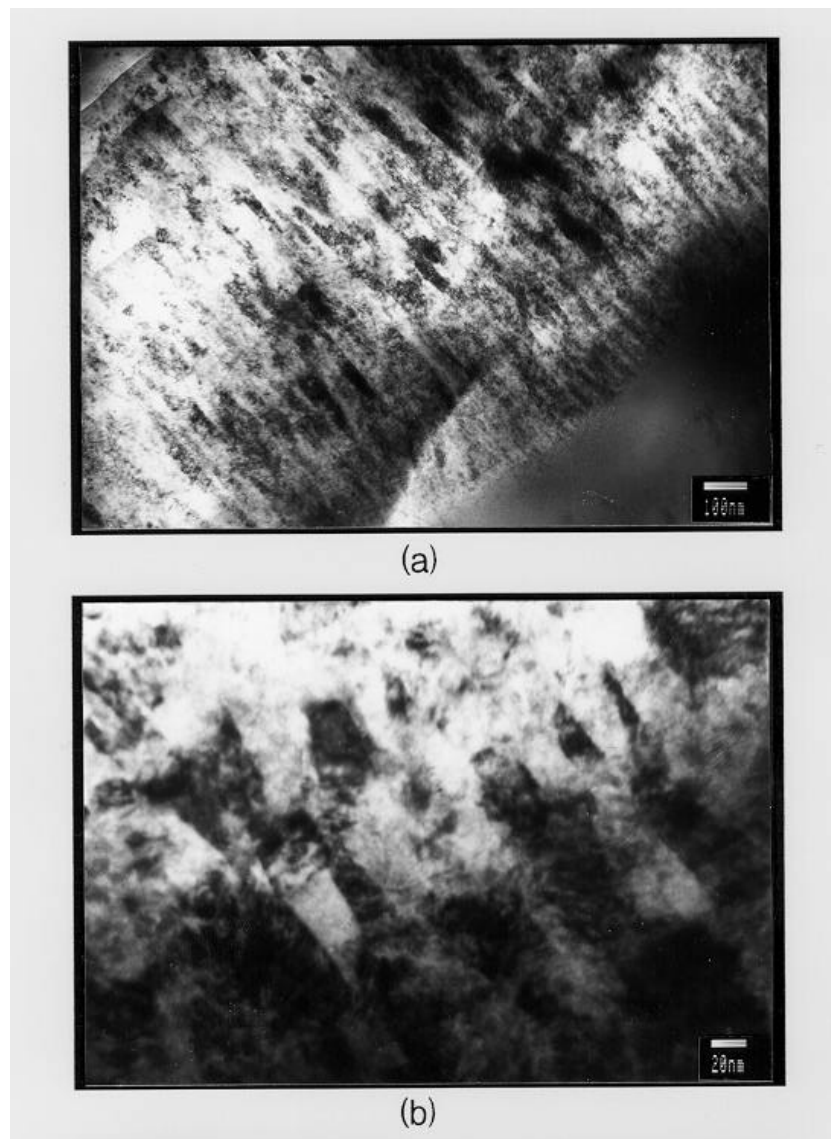


Fig.15 Cross-sectional TEM micrographs of Zircaloy oxide₂ grown in KOH solution (a) pre-transition (25mg/dm²) (b) post-transition(60mg/dm²)