

질소 이온 주입이 Zircaloy-4의 미세구조 및 350 ℃ 순수 물에서의
부식거동에 미치는 영향
Effects of Nitrogen Ion Implantation on the Microstructure and
Corrosion behavior of Zircaloy-4

이성준*, 권혁상 (한국과학기술원), 최병호(한국원자력연구소)

1. 서론

지르코늄 합금은 열중성자 흡수율이 매우 낮고 고온에서의 기계적 특성이 우수하며 내부식성이 뛰어나기 때문에 원자로의 핵연료 피복관 재료로 널리 사용되고 있다. 우리나라 원자력 발전소에서 주로 채택하고 있는 가압형경수로의 경우 Zircaloy 핵연료 피복관이 고온(310~330℃) 및 고압(15MPa)의 냉각수에 장기간 노출되어 반응속도가 초기에는 power rate law를 따르다가, 천이점을 지나면 직선적으로 증가하는 산화반응이 일어나는 것으로 알려져 있다¹⁾. 뿐만 아니라 핵 반응로 내에서 Zircaloy 핵연료 피복관은 grid에 지지되어 있어, 핵연료 피복관과 grid 접촉부위에서 냉각수 이동과 기계적 진동에 의한 마찰부식(fretting corrosion)과 냉각수에 부유하여 이동하는 Fe₂O₃, Fe₃O₄ 등의 미세입자들(debris)에 의한 erosion이 발생한다²⁾. 이러한 부식 피해는 핵 피복관의 수명을 단축시키기 때문에 Zircaloy의 내식 및 내마모성을 향상시키기 위한 표면처리 연구가 제기 되었다. 이온주입은 피복체의 치수를 변화시키지 않고 재료의 표면 특성을 효과적으로 향상시킬 수 있는 표면처리기술로써 질소 이온주입은 주로 합금의 내마모성 향상을 목적으로 활용되어 왔으나 알루미늄 합금, 타이타늄 합금, 탄소강, 스테인리스강 등에서는 내마모성 뿐만 아니라 내식성도 향상시킨다고 보고되었다. 최근의 연구에서³⁾⁴⁾⁵⁾ 200 ℃와 300 ℃의 기관 온도에서 Zircaloy-4에 질소 이온을 주입한 결과, 염화물 수용액에서의 핏팅 저항성과 산성 용액에서의 일반부식 저항성이 향상되었고, 내식성의 향상은 이온 주입시 형성된 ZrN+ZrO₂의 화합물층 때문이다. 그러나 지금까지 질소 주입이 Zircaloy의 고온 물/증기에서의 부식 거동에 미치는 영향에 대해서는 거의 연구되지 않았으며, 몇몇 특허에⁶⁾⁷⁾ 질소 주입으로 합금의 내식성이 향상되었다는 결과만이 발표되었고 내식성 향상 기구와 이온 주입으로 형성된 ZrN의 고온 물에서의 안정성에 대해서는 보고된 바가 없다. 그래서 본 연구에서는 질소이온 주입한 Zircaloy-4에 대해 350 ℃에서의 침지 시험과 이온주입층의 조성과 구조 분석을 수행함으로써, 질소이온 주입이 고온 물에서의 Zircaloy-4의 부식 거동에 미치는 영향을 연구하고 이온 주입시 형성된 ZrN의 고온 물에서의 안정성을 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

$N^{2+}+N^-$ 이온을 120 keV의 에너지로 2×10^{17} 에서 1×10^{18} ions/cm² 까지 주입하였으며 주입시의 기판온도는 각각 200, 400, 500℃로 유지하였다. 이온주입층의 구조를 XRD로, 깊이에 따른 조성 분포를 AES로 분석하였다. 부식시험은 static autoclave를 이용하여 350 ℃, 16.5 MPa의 물에서 침지시험을 수행하였다. 그리고 고온 물에서의 ZrN의 안정성을 조사하기 위하여 부식 시험 전 후에 시편 전체의 질소량을 조사하였다.

3. 결과요약

- 1) 질소이온 주입한 Zircaloy-4의 고온 물에서의 부식 저항성은 이온 주입시의 기판 온도와 이온 주입량에 민감하다.
 - ① 이온 주입시의 기판온도가 400 ℃일 때만 Zircaloy-4의 내식성이 향상되었고 200 ℃와 500 ℃에서는 내식성이 향상되지 않았다.
 - ② 기판 온도가 400 ℃ 일 때, 주입량이 2×10^{17} ions/cm² 에서 5×10^{17} ions/cm²로 증가함에 따라 내식성이 증가하였지만, 1×10^{18} ions/cm²의 주입량에서는 내식성이 오히려 감소하였다.
- 2) 질소이온 주입에 의한 고온 물에서의 내식성 향상은 ZrN 보다는 ZrO₂ 때문이다. 이온 주입으로 형성된 ZrN은 350 ℃ 물에서 불안정하여 부식 시험 중에 산소와의 치환반응으로 ZrO₂와 N₂(g)로 바뀌고 N₂(g)는 시편 밖으로 방출된다.

4. 참고문헌

- 1) J. C. Clayton and R. L. Fisher, "Prod. ANS Topical Meet. Light Water Reactor Fuel Performance", P. 3.1 - 3.5, FL., Orlando, 1985.
- 2) E. H. Novendstern, "Meetings on Fuel Performance", KEPCO /KINS/Westinghouse, Jan. (1994).
- 3) W. Kim, K.S. Jung, B.H. Choi, H.S. Kwon, S.J. Lee, J.G. Han, M.I. Guseva, *Surf. Coat. Technol.*, 76-77, (1992) 595-599.
- 4) Guoyi Tang, B.H. Choi, W. Kim, K.S. Jung, H.S. Kwon, S.J. Lee, J. H. Lee, T.Y. Song, D.H. Shon, J.G. Han, *Surf. Coat. Technol.*, 89 (1997) 252.
- 5) S.J. Lee, H.S. Kwon, W. Kim and B.H. Choi, *Mater. Sci. Eng. A*, 263(1999), 23-31.
- 6) A.J. Anthony, Ion Implantation of Zirconium and Its Alloy, US Patent 4724016 (1988).
- 7) G.N. Kogvo, Surface Modified Zirconium Alloys by Ion Implanting, Japan Patent J04028869 (1992).