

## 수소 장입된 Zircaloy-4 합금에서의 부식거동

김선재 · 김경호 · 백종혁 · 최병권 · 정용환

한국원자력연구소 핵연료피복관용 신소재개발팀

### The Corrosion Behavior of Hydrogen-Charged Zircaloy-4 Alloys

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

Advanced Zr Alloy Development, Team Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 105, Yusong, Taejeon 305-600

(1997년 12월 19일 받음, 1998년 1월 23일 최종수정본 받음)

**초 록** Zircaloy-4 합금판재에 230~250ppm의 수소를 장입시키고 400°C에서 72시간동안 균질하게 수소화물을 형성시킨 후 350°C의 static autoclave를 이용하여 여러가지 농도의 LiOH 부식용액조건에서 부식시험을 수행하였다. 부식평가는 시간에 따른 무게증가의 변화로서 측정하였고, 시편의 미세구조는 광학현미경과 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였다. 부식시험 후 형성된 산화막에서의 H와 Li의 분포를 확인하기 위해 secondary ion mass spectrometry (SIMS)를 이용해 각 원소의 분포를 두께방향에서 측정하였다. 여러가지 농도의 LiOH 수용액조건에서 Li<sup>+</sup> 이온의 용액농도가 30ppm 이상으로 증가하면 합금의 부식은 급격히 가속화되었다. 이것은 Li<sup>+</sup>가 산화막 내의 Zr<sup>4+</sup> 자리를 치환함에 따라 산소공공이 증가로 산화반응이 증가되고, 이로 인해 형성되는 수소화물의 양이 증가하기 때문이다. LiOH 용액조건에서 부식시험 전에 시편 내에 수소를 장입시켜 수소화물을 형성시키면 수소를 장입하지 않은 시편보다 부식이 더 빨리 가속되지만, 시험시간이 길어지면 오히려 수소를 미리 장입시키지 않은 시편의 부식속도가 더 빨라진다. 이것은 부식시험 전에 수소를 시편에 미리 장입을 시키면 이때 형성된 수소화물에 의해 초기에 부식이 빨리 가속되지만 이미 고용도 이상의 수소가 금속 내부에 존재하므로 부식과정 중에 생기는 수소가 금속의 내부로 확산되어 들어오는 것이 억제되어 부식속도가 둔화되는 것으로 생각된다.

**Abstract** Standard Zircaloy-4 sheets, charged with 230~250ppm hydrogen by the gas-charging method and homogenized at 400°C for 72hrs in a vacuum, were corroded in pure water and aqueous LiOH solutions using static autoclaves at 350°C. Their corrosion behaviors were characterized by measuring their weight gains with the corrosion time and observing their microstructures using an optical microscope and a scanning electron microscope. The elemental depth profiles for hydrogen and lithium were measured using a secondary ion mass spectrometry(SIMS) to confirm their distributions at the oxide/metal interface. The normal Zircaloy-4 specimens corroded abruptly and heavily at the concentration of Li ions more than 30ppm in the aqueous solution. This is due to accelerations by the rapid oxidation of many Zr-hydrides formed by the large amount of absorbed hydrogen, resulting from the increased substitution of Li<sup>+</sup> ions with Zr<sup>4+</sup>-sites in the oxide as the Li ion concentration increased. The specimens that had been charged with amounts of hydrogen greater than its solubility corroded early with a more rapid acceleration than normal specimens, regardless of the corrosion solutions. At longer corrosion times, however, normal specimens showed a rather accelerated corrosion rate compared to the hydrogen-charged specimens. These slower corrosion rates of the hydrogen-charged specimens at the longer corrosion times would be due to the pre-existent Zr-hydride in the matrix, which causes the hydrogen pick-up into the specimen to be depressed, when the oxide with an appropriate thickness formed.

### 1. 서 론

경수로는 가동 중에 생기는 1차 냉각계통에서의 부식생성물을 억제하기 위해 LiOH를 첨가하여 pH를 6.8~6.9로 제어하여 발전한다. 최근에는 LiOH의 첨가량을 늘려서 7.2~7.4로 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 있다. 이런 원자로 조건뿐만 아니라 autoclave를 사용한 고온, 고압의 노외시험 조건에서도 LiOH는 Zircaloy-4 합금의 부식을 가속시키는 것으로 알

려져 있으며 많은 연구자들이 그 부식기구를 오랫동안 연구하여 왔다. 이중에서 Hillner와 Chirigos는 Zr 산화막 내에서 Li<sup>+</sup> 이온이 Zr<sup>4+</sup> 이온과 치환하여 음이온 공공의 농도를 증가시켜 부식이 가속된다고 하였다.<sup>1)</sup> Jeong 등은 LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH와 같은 알칼리 금속수화물 용액을 사용하여 Zr 합금을 부식시켰을 때, LiOH 수용액에서 가장 가속이 심하게 된 부식현상을 관찰하였다. 그래서, 그들은 부식반응 동안에 Zr<sup>4+</sup>과 Li<sup>+</sup>의 이온 크기가 가장 비슷하기 때문에 쉽게 치환되고 이것이 부식을 가속시킨다고 주장하였다.<sup>2-3)</sup> 한편, 가속된 부식거동은 부식 시편에서 검출되는 수소의 농도가 용해도 이상으로 존재하

는 조건에서 관찰되고 있다.<sup>4)</sup> 또한, Kido와 Blat도 수소가 장입된 Zircaloy-4 합금의 부식은 그 부식온도에서 용해도 이상으로 수소의 양이 많을 때 가속된다고 보고하였다.<sup>5-6)</sup> 이와 함께 부식반응 중에 부식용액으로부터 흡수되는 수소에 의해 형성되는, 주로 Zr 수소화물로 구성된, 금속 수소화물들이 산화막 선단의 금속기지상 부근에서 형성되는 것이 관찰되었다. 그리고, 이 금속 수소화물은 금속기지상을 쉽게 부식시키고 그 자신도 빠르게 부식된다고 Garde와 Johnson에 의해 보고되었다.<sup>4,7)</sup> 그래서, 많은 금속 수소화물을 가지고 있는 Zr 합금은 여러 가지 부식용액에서 빠르게 부식될 것으로 기대되지만 금속기지상에 금속 수소화물이 이미 존재하고 있을 때에는 Zr 합금의 부식거동, 특히 LiOH 수용액에서, 어떻게 영향을 미칠 것인가는 아직 연구되어 있지 않다.

그러므로, 350°C의 LiOH 수용액에서 내부에 Zr 수소화물이 이미 존재하고 있는 Zr 합금을 부식시켰을 때 Zr 수소화물이 부식에 어떻게 영향을 미칠 것인가를 조사하는 것은 매우 흥미로운 일이다. 본 논문에서는 보통의 Zircaloy-4 합금시편과 용해도 (~120ppm H at 360°C<sup>4)</sup>) 보다도 많은 수소가 미리 장입되어 Zr 수소화물이 형성되어 있는 수소장입 합금시편의 부식거동을 순수 물과 LiOH 수용액 조건에서 조사하였다.

2. 실험 방법

1.5wt% Sn, 0.2wt% Fe, 0.1wt% Cr, 10~20ppm H를 포함하는 판상의 Zircaloy-4 합금을 가공한 뒤, 230~250ppm의 수소를 장입시킨 것과 시키지 않은 직사각형의 부식시편 (15x25x0.6mm<sup>3</sup>)을 준비하였다. 부식실험은 static autoclave를 이용하여 350°C, 2350psi의 순수 물과 여러가지 농도의 LiOH가 첨가된 물 조건에서 각각 수행되었다. 부식시험시 물의 조건, 시편준비 및 시험절차는 부식 속도에 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 pickling한 다음 흐르는 증류수에서 깨끗이 세척한 후 건조하였으며, 순수 물은 1.0Mohm-cm 이상의 비저항을 갖는 증류수를 사용하였다. 한편, 시편에 미리 수소를 집어넣기 위해서는 시편을 pickling한 후 400°C, 10<sup>-5</sup>torr로 유지된 용기 안에 시편을 넣고 수소가스를 불어넣어 수소를 장입한 다음, 400°C의 진공로에서 다시 72시간동안 균질화 처리를 하고 안정화시킨 뒤 부식시험을 진행하였다. 부식평가는 시간에 따른 무게증가 변화로서 측정하였다. 부식시편의 미세구조는 광학현미경(O/M)과 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다. 미리 장입한 수소량과 부식시편에 대한 수소량의 정량적인 분석은 hot extraction 방법에 의해 수소를 추출한 후 LECO사의 수소분석기를 이용하여 분석하였다. 또, 부식시험 후 생성된 산화막에서의 H와 Li의 분포를 확인하기 위해 SIMS (secondary ion mass spectrometry, CAMECA IMS4F)를 이용하여 depth profile을 측정하였다. 이때, 소스로는 oxygen ion을 사용하였으며 입사

각은 약 60°, 입사 빔의 주사면적은 50x50μm<sup>2</sup>, 튀어나오는 secondary ion의 측정은 주사면적의 직각방향에서 하였다.

3. 결과 및 고찰

Jeong 등은 주기율표 상에서 같은 족이면서 +1가 원소인 LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH를 부식시험용액으로 선택하여 4.3mmol의 동일한 농도에서 Zircaloy-4 합금의 부식시험을 수행하였다.<sup>2-3)</sup> 그는 이 연구에서 LiOH에서는 급격한 부식이 일어나지만 NaOH를 포함하여 Li보다 큰 이온반경을 갖는 수산화물 조건에서는 부식 정도가 급격히 감소되어서 이온반경이 커짐에 따라 부식거동에 거의 차이가 없다고 보고하였다. 이러한 Zircaloy-4 합금의 부식거동 원인으로 LiOH에서 Li<sup>+</sup> 이온반경(76pm)이 ZrO<sub>2</sub>에서 Zr<sup>4+</sup>의 이온반경(72pm)과 비슷한 크기를 갖기 때문에 Zr<sup>4+</sup> 이온과의 치환이 용이해져서 부식이 가속된다고 하였다. 본 연구에서는 Zircaloy-4 합금의 LiOH 수용액에서의 부식거동을 자세히 살펴보기 위해 그림 1에 보인 것처럼 먼저 Li 이온의 농도를 변화시키면서 부식시험을 수행하였다. 그림 1은 물, 2.2, 30, 220, 2200ppm Li용액에서 Zircaloy-4 합금을 550일까지 부식 실험한 결과이다. 물과 2.2ppm Li에서의 부식은 거의 비슷한 거동을 보인다. 일반적으로 Zr 합금의 부식거동은 ΔW = Kt<sup>n</sup> (ΔW = 무게증가량, t = 부식시간) 식에 의해 나타내는데 초기에는 n이 약 0.3 정도로서 cubic rate에 따라 부식량이 증가하다가 어느 지점에서는 속도천이가 발생하여 부식속도는 급격히 감소하고 천이후 영역에서는 다시 증가하여 Zircaloy-4 합금의 경우 n값이 약 1이 된다. 30ppm Li의 경우에 전반적인 부식거동은 물에서와 비슷하지만 천이현상이 물에서 보다 훨씬 빠른 120일 근처에서 일어나며 천이후에도 반복적인 천이거동을 보이나 물에서의 경우와 비교할 때 시간이 경과함에 따라 무게 증가량의 차는 점점 커지는 경향을 보인다. 또한, 30ppm의 Li 농도는 가속부식을 나타내는 임계값으로 알려져 있다.<sup>8)</sup> 따라서, 30ppm Li 이상에서는 부식이 가속된다는 것을 확실히 알 수 있다. 특히, 원자력발전소에서 국부농축에 의해 실제로 얻을 수 있는 조건인 220ppm

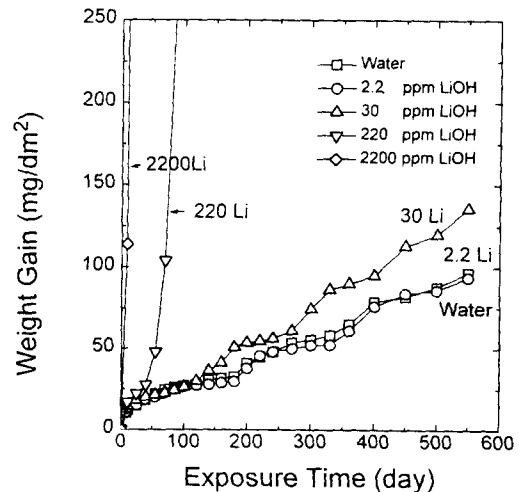


Fig. 1. Corrosion behaviors of the Zircaloy-4 alloys in water and various LiOH solutions at 350°C

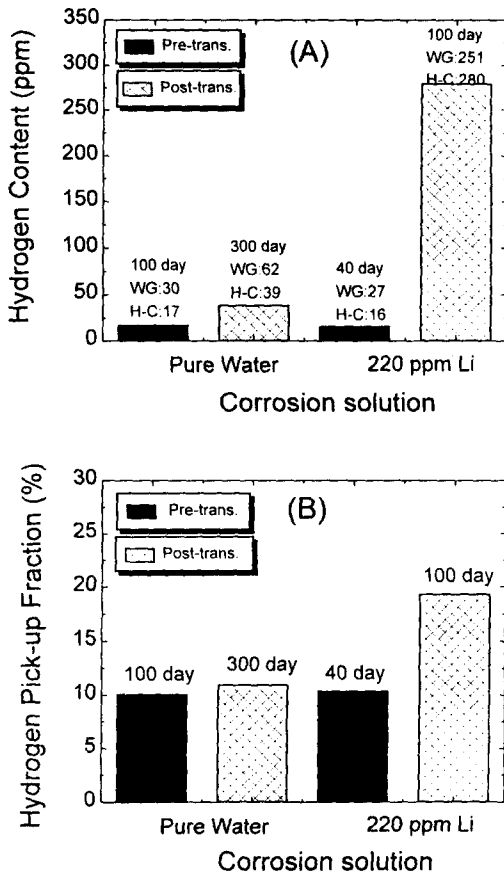


Fig. 2. Comparison of hydrogen pickup for Zircaloy-4 alloys in water and various 220ppm LiOH solutions at 350°C

Li 이상에서는 천이전 영역이 좁고 급격히 가속되는 부식거동을 보여주고 있다.

Zircaloy-4 합금에 대해서 천이전 영역과 천이후 영역으로 구분하고 물과 220ppm Li 용액에서 흡수된 수소량과 수소흡수율을 비교하여 그림 2에 나타내었다. 여기에서 수소흡수율은 부식과정에서 흡수된 수소량과 Zr과 산소이온이 반응할 때 이론적으로 발생할 수 있는 수소의 비로 나타내었다. 먼저, 물에서의 수소흡수 거동을 보면 물에서는 천이전보다 천이후로 넘어감에 따라 무게 증가량(WG)이 2배로 증가하고 이와 더불어 수소흡수량도 2배로 증가한다(그림 2a). 그러나, 수소흡수율(그림 2b)은 천이전이나 천이후나 거의 10% 전후의 낮은 값을 보인다. 즉, 물에서는 부식량이 증가하여도 수소흡수율은 변하지 않는다는 것을 알 수 있다. 한편, 220ppm Li의 경우에는 천이전과 천이후의 흡수된 수소량을 비교할 때(그림 2a) 무게증가는 약 9배로 증가하는 반면에 수소흡수율은 거의 17배로 증가함을 알 수 있다. 수소흡수율(그림 2b)에 있어서도 천이전에는 10%의 낮은 수소흡수율을 보이나 천이후에는 약 20%의 높은 수소흡수율을 나타낸다. 따라서, 수소흡수율이 물에서는 거의 변화가 없으나 220ppm Li에서는 천이후에 급격히 증가하는 경향으로부터 LiOH 용액은 Zircaloy-4 합금의 수소흡수를 촉진한다고 볼 수 있다.

부식반응 중에 흡수되는 수소의 양이 그 용해도를 초과하면 수소는 수소화물 형태로 석출될 것이다. 이 수소화물의

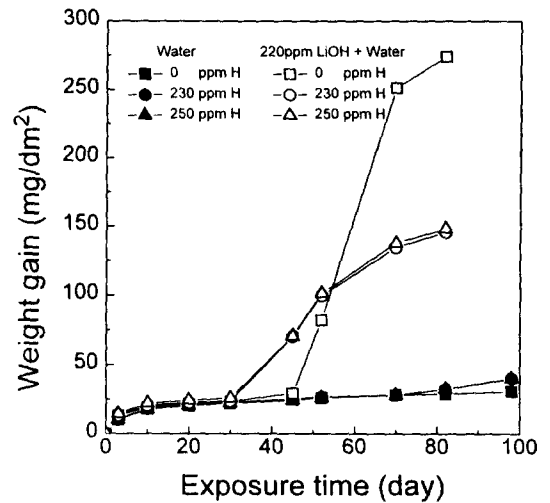


Fig. 3. Corrosion behaviors of the hydrogen charged Zircaloy-4 specimens corroded at 350°C

영향을 자세히 살펴보기 위하여 준비된 Zircaloy-4 합금 시편에 미리 수소를 장입하고 400°C에서 균질화 시킨 후, 부식시킨 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림 3은 부식시험 전에 미리 수소를 230~250ppm 집어넣어 균질화 처리에 의해 Zr 합금내부에 수소화물을 만든 후 350°C의 autoclave에서 순수 물과 220ppm Li 조건으로 부식시험을 시행한 결과를 각각 보인 것이다. 순수 물에서는 시편을 autoclave에 넣기 전에 미리 수소를 시편에 장입한 사실과 관계없이 80일까지는 느리면서도 거의 비슷한 부식거동을 보이다가 그 기간을 경과하면 수소가 미리 장입된 시편이 약간 빠르게 부식되는 거동을 보이고 있다. 220ppm Li 조건에서는 순수 물과는 달리 수소가 미리 장입된 시편의 부식이 30일이 경과했을 때 급격히 가속되는 반면에 수소가 장입되지 않는 시편의 부식은 순수 물보다는 매우 빠르지만 43일이 되어서야 급가속이 되고 있다. 그러나, 계속해서 60일이 경과된 후에는 수소를 미리 장입시킨 시편은 가속되는 정도가 둔화되는 경향을 보이고 있고, 오히려 수소가 장입되지 않는 시편은 매우 급격히 가속되는 경향을 보이고 있다.

그림 4는 220ppm Li에서의 부식시편의 단면에서 산화막이 성장한 것을 관찰한 것이다. 일반적으로 물에서는 부식속도가 느리기 때문에 산화막이 거의 균일하게 성장하지만 220ppm Li에서는 그림 4(a)에서 보는 바와 같이 불균일하게 nodule 형태의 산화막이 형성된다. 산화막의 침단 부위를 SEM으로 확대하여 관찰하면, 그림 4(b)에서처럼, 산화막이 성장하는 부위에 많은 수소화물이 있음을 확인할 수 있다. 이 같은 결과는 산화막 성장에 수소화물이 커다란 영향을 미친다는 것을 예상할 수 있다. 한편, A.M. Garde는 산화막과 금속사이 계면에서 석출되는 수소화물 양의 증가에 따른 계면정합성의 감소하면서 부식속도가 증가한다고 미세구조 관찰과 무게변화 측정으로부터 수소화물의 석출에 따른 부식결과를 보고한 바 있다.<sup>4)</sup> Johnson 또한 금속수소화물은 금속기지상의 부식을 용이하게 하고 그 자신도 빠르게 부식된다고 하였다.<sup>7)</sup> 따라서, 앞의 실험결과와

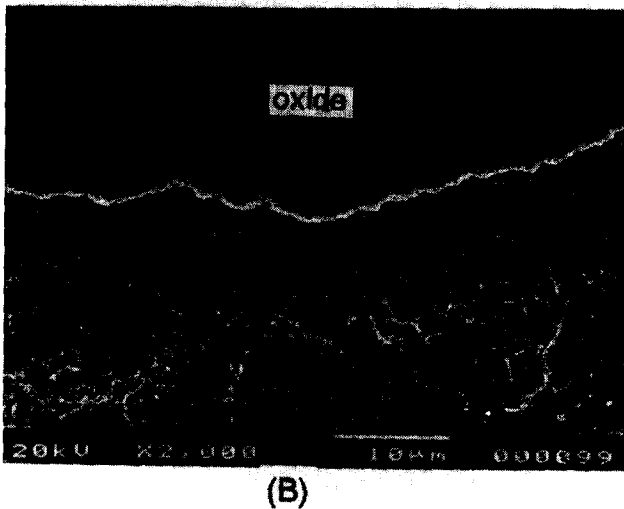
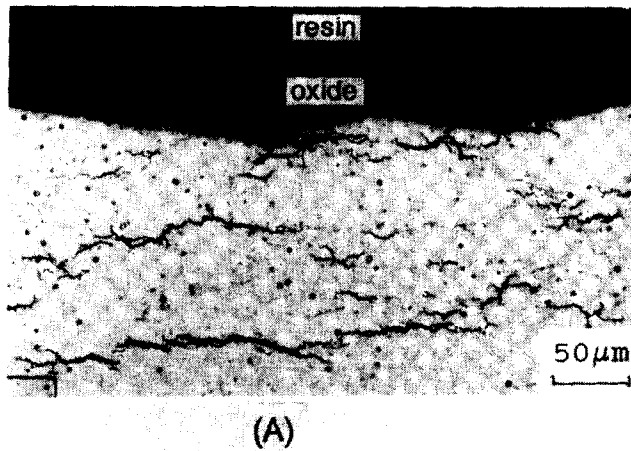


Fig. 4. Effect of hydride on the oxide growth in 220ppm Li solution: (A) growth of nodular-type oxide in LiOH solution (O/M) and (B) hydride at the oxide/metal interface (SEM)

비교해 보면, Zircaloy-4 합금 내부에 형성되어 있는 수소 화물들은 그렇지 않은 시편보다 부식을 더 빨리 가속시키므로 부식시험 용액에 LiOH가 첨가되면 합금내부로의 수소 흡수를 촉진시켜 산화물의 침단에 수소화물을 빨리 형성시키고 이것이 다시 빠르게 부식이 되어 가속되는 부식거동을 보임을 알 수 있다. 그러나, LiOH 조건에서 시험기간이 길어지면 오히려 수소를 미리 장입시키지 않은 시편이 더 빠르게 부식되는데 이것은 금속내부에서의 수소화물의 형성 효과로는 설명이 되지 않는다.

부식이 진행되고 있는 시편의 산화막 내부, 산화막과 Zr 합금과의 계면, 그리고 합금내부에서의 수소와 Li의 분포를 살펴보기 위하여 SIMS를 이용하여 각 원소들의 depth profile을 측정하였다. 그림 5, 6, 그리고 7은 시편에 미리 230ppm의 수소를 장입시키고 350°C에서 52일 동안 부식시킨 후 시편에 대한 depth profile을 나타낸 것이다. 분석을 위해 이 조건의 시편들을 선택한 이유는 LiOH 수용액 조건에서 비슷한 무게 증가량을 보이고 있기 때문이다. 그림 5는 수소를 미리 장입시키지 않고 순수 물에서 부식시킨 시편에 대한 것, 그림 6은 수소를 미리 장입시키지 않고

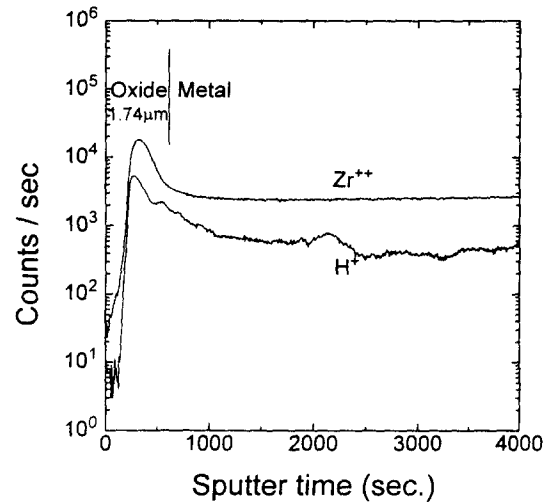


Fig. 5. SIMS depth profiles for the Zircaloy-4 specimen corroded in pure water for 52 days at 350°C

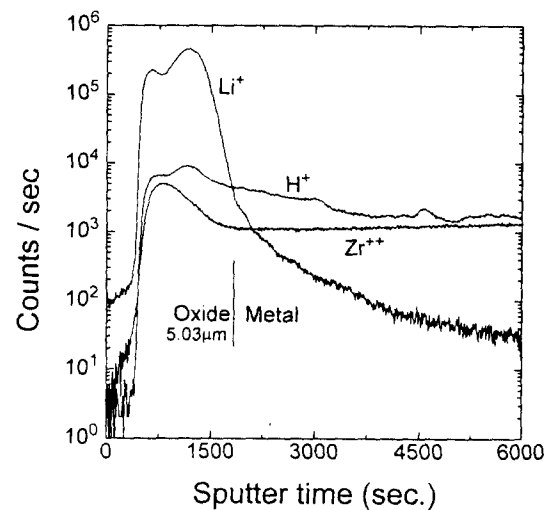


Fig. 6. SIMS depth profiles for the Zircaloy-4 specimen corroded in aqueous 220ppm LiOH solution for 52 days at 350°C

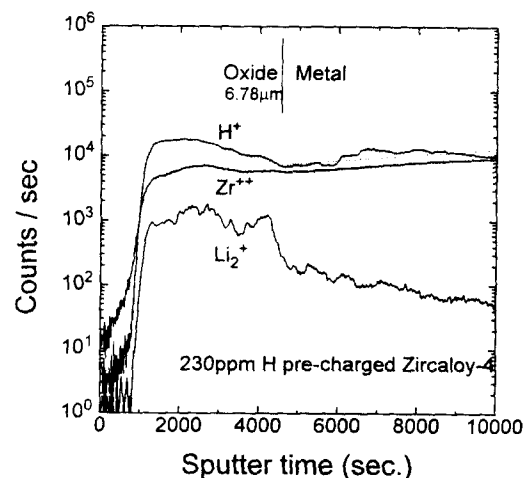


Fig. 7. SIMS depth profiles for the Zircaloy-4 specimen corroded in aqueous 220ppm LiOH solution for 52 days at 350°C after charging with 230ppm H

220ppm Li 조건에서 부식시킨 시편에 대한 것, 그리고 그림 7은 수소를 미리 장입시키고 220ppm Li 조건에서 부식시킨 시편에 대한 것이다. 산화막의 두께는 SIMS 측정 후 그 위치의 깊이를 SEM으로 관찰하여 평균값을 계산한 것인데 이것은  $Zr^{++}$ 에 대한 sputter yield가 산화막과 금속 내에서 다르기 때문에 나타나는 그 신호가 일정하게 나오는 위치를 계면으로 잡은 것과 거의 일치하였다. 분포곡선에 표시된  $Zr^{++}$ 에 대한 신호는 각 시편에 존재하는 원소들의 상대비교를 위해 기준으로 삼기 위해 표시한 것이고, 수소는  $H^+$ , Li는  $Li^+$  신호를 측정하여 나타내었다. 다만, 그림 7에서의 Li에 대한 신호는  $Li^{2+}$ 로 측정하였는데 이것은 이 시편에는 Li의 함유량이 많아 측정되는  $Li^+$  신호가 장비의 한계 값을 넘어갈 정도로 크게 측정되었기 때문이었다. 수소를 미리 장입하지 않고 부식시험을 하였을 경우에는 수소가 산화막과 금속기저층 사이의 계면보다도 금속기저층 내부로 깊이 확산되어 들어와 있음을 볼 수 있다. 수소의 최대치가 관찰되는 위치도 LiOH에 의해 부식이 가속됨에 따라 순수 물에서보다 흡수되는 양이 상대적으로 증가하면서 산화막의 표면에서 산화막의 내부로 이동하고 있는 것을 볼 수 있다. LiOH 가속조건에서는 수소의 금속기저층 내부로의 흡수와 함께 산화막에서의 Li의 흡수도 관찰된다. 이 조건에서의 Li의 관찰은 Zr 자리에 Li이 치환되었음을 의미한다.

한편, 수소를 미리 장입하고 LiOH 조건에서 부식시험을 시행한 경우에는 금속 내부에서  $Zr^{++}$ 의 신호증가와 함께 계면에서 금속기저층 안쪽으로 일정하던  $H^+$ 의 신호증가가 일어나고 있는데, 이것은 sputter 되는 깊이가 깊어지면서 일어나는 edge effect에 의한 것이지만, 그 신호들이 평행을 이루고 있고  $Li^{2+}$ 의 신호는 급격하게 감소하므로, 이것은 금속기저층 내부에서는 미리 장입되어 균질화 처리된 수소의 양이 균질하게 분포되어 있고 Li은 확산되어 들어오지 않았다는 것을 의미한다. 한편, 그림 8은 산화물 층을 제거한 상태에서 금속 층에 존재하는 수소의 양을 측정하여 얻은 수소흡수비를 나타낸 것이다. 즉, 부식전, 후의 수소 양을 비교하여 나타낸 것인데 수소를 미리 장입하고 LiOH 수용액에서 부식실험을 한 경우가 수소를 장입하지 않은 시편을 순수한 물에서 부식시킨 경우보다 부식시간이 길어짐에 따라 수소흡수속도가 약간 크게 증가하고 있지만, 수소를 장입한 시편을 LiOH 수용액에서 부식시켰을 경우에는 시간이 길어짐에 따라 다른 부식조건에 비해 수소의 흡수속도가 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. 따라서, 수소를 미리 장입하지 않은 경우와는 달리 부식시험 전에 시편에 수소를 장입시키면 초기 부식이 가속되지만 가속된 뒤에는 부식과정 중에 산화막을 통한 금속기저층 내부로 수소의 흡수가 억제되고 있다는 것을 알 수 있다. 이때의  $H^+$ 의 확산전 달과정을 자세히 살펴보면, 부식과정 중에  $H^+$ 는 산소이온( $O^{2-}$ )과 Zr의 반응으로부터 생기는 전자에 의한 negative potential을 제거하기 위해 산화막을 통해 확산되어 들어오게 된다. 확산되어 들어온  $H^+$ 은 전자와 결합하여 수소원자가 되고, 이것은 다시 금속내부로 확산되어 들어가 고용되

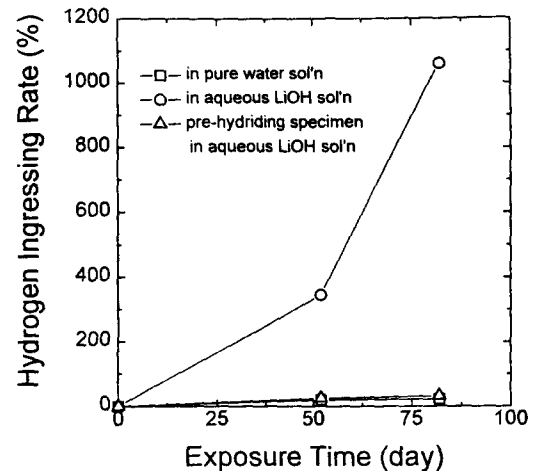


Fig. 8. Hydrogen ingressing rates for the Zircaloy-4 alloys corroded at 350°C

거나 수소화물로 석출될 것이다. 이때, 금속내부로 확산되는 수소의 양은 농도구배가 감소에 따라 감소하게 될 것이다. 따라서, 미리 수소가 장입된 Zircaloy-4 합금의 부식속도가 둔화되는 것은 350°C에서 갖는 Zircaloy-4 합금에서의 수소의 용해도(~100ppm)보다도 더 많은 양의 수소가 이미 금속내부에 존재하므로 Zr의 산화 중에 생기는 수소가 합금의 내부에서의 농도구배 감소로 확산되어 들어오는 것이 억제되기 때문으로 생각할 수 있다.

결론적으로, 원자력발전소의 피복관으로 사용되고 있는 Zircaloy-4 합금의 350°C에서의 부식은 LiOH의 첨가에 의해 가속되는데, 합금의 부식과 동시에 생성되는 수소가 합금내부로 확산되어 들어가 수소화물을 형성하고 이것이 다시 Zircaloy-4 합금의 기지상보다 더 빨리 산화됨으로써 합금의 부식이 가속화된다는 것을 알 수 있다. 또한, 합금 내부에 수소가 용해도 이상으로 존재하면 그렇지 않은 합금보다 오히려 부식이 억제되는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

상용의 Zircaloy-4 합금에 230~250ppm의 수소를 장입시켜 수소화물을 형성시킨 후 350°C의 순수 물과 여러가지 농도의 LiOH가 첨가된 물 조건에서 부식시험을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다. 여러가지 농도의 LiOH 수용액 조건의 부식시험으로부터 Zircaloy-4 합금의 부식은 LiOH의 용액농도가 30ppm 이상으로 증가하면 합금의 부식은 급격히 가속화되었다. 이것은  $Li^+$ 가 산화막 내의  $Zr^{++}$  자리를 치환함에 따라 산소공공이 증가로 산화반응이 증가되고 이로 인해 많은 수소화물의 형성이 촉진되면서 동시에 수소화물이 합금의 기지상보다 더 빠르게 부식되어 전 시편의 부식이 가속되기 때문이다. LiOH 용액조건에서 부식시험 전에 시편 내에 수소화물을 형성시킨 시편은 그렇지 않은 시편보다 부식을 더 빨리 가속시키지만, 시험기간이 길어지면 오히려 수소를 미리 장입시키지 않은 시편이 더 빠르게 부식된다. 이것은 부식시험을 하기 전에 이미 형성된 수소화물에 의해 초기에 부식이 빨리 가속되지만 350°C에서 갖는 Zircaloy-4 합금에서의 수소의 용해도(~

100ppm) 보다도 더 많은 양의 수소가 이미 금속내부에 존재하므로 Zr의 산화 중에 생기는 수소가 합금의 내부로 확산되어 들어오는 것이 억제되어 부식속도가 둔화되는 것으로 생각할 수 있다.

#### 참 고 문 헌

1. E. Hillner and J.N. Cgirigos, WAPD-TM-307, August, (1962)
2. Y.H. Jeong, H. Ruhmann, and F. Garzarolli, IAEA-TECDOC-972, Proc. IAEA Technical Committee Meeting on Influence of Water Chemistry on Fuel Cladding Behavior, Rez. Czech Republic, 4-8, Oct. (1993) p.161
3. Y.H. Jeong, Korean J. Materials Research, **6** (1996) 188
4. A.M. Garde, Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth Int' l Symp. ASTM STP 1132, C.M. Eucken and A.M. Garde, Eds. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, (1991) p.566
5. T. Kido, Proc. Sixth Int' l Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, San Diego, 1-5, Aug. (1993)
6. 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. (1996) p.319
7. A.B. Johnson, Jr., PNL-SA-17065, IAEA Meeting on Fundamental Aspects on Corrosion of Zirconium Base Alloys in Water Reactor Environments, Portland, Oregon, 11-15, Sep. (1989)
8. F. Garzarolli, J. Pohlmeier, S. Trapp-Pritsching, and H.G. Weidinger, Proc. IAEA Tech. Conf. on Fundamental Aspects of Corrosion, Portland, Oregon, (1989) p.34