

## 수소가 장입된 Zircaloy-4 합금의 부식 후의 AC Impedance 특성

김선재 · 김경호 · 백종혁 · 최병권 · 정용환  
한국원자력연구소 핵연료피복관용 신소재개발분야

### AC Impedance Characteristics of the Corroded Hydrogen-Charged Zircaloy-4 Alloy

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

Advanced Nuclear Fuel Cladding Team

Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 105, Yusong, Taejeon 350-600

(1998년 9월 12일 받음, 1998년 12월 26일 최종수정본 받음)

초 록 부식시험 전에 미리 250ppm의 수소를 장입하고 400°C에서 72시간동안 진공조건에서 균질화시킨 후, 350°C, 2350psi의 autoclave에서 판상의 Zircaloy-4에 대한 부식시험을 수행하였다. 부식된 Zircaloy-4 합금의 부식거동은 무게변화로 평가하였고, 전기적 특성은 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에서 AC 임피던스 측정기술을 사용하여 5000 ~ 5x10<sup>-4</sup> Hz의 주파수 변화에 따른 임피던스 변화로 측정하였다. 수소를 미리 장입시킨 시편의 부식속도가 초기에는 빠르지만 시간이 지남에 따라 수소를 장입시키지 않은 시편보다 오히려 많이 둔화되었다. 이는 산화막과 금속계면에서의 수소이동에 대한 임피던스가 수소를 장입하고 부식시킨 경우와 비교하여 수소를 장입하지 않은 경우보다 더 크기 때문에 상대적으로 부식용액으로부터 금속내부로 수소흡수가 억제되고 그 결과 부식속도가 감소되는 것으로 사료된다.

**Abstract** The 250ppm hydrogen-charged Zircaloy-4 sheets, homogenized at 400°C for 72hrs in vacuum, were corroded under the autoclave conditions of 350°C, 2350psi. The corrosion behavior of the Zircaloy-4 sheets was evaluated by measuring their weight gains with the exposure time. The electrical characteristics were investigated in the ranges of 5000~1x10<sup>-4</sup>Hz using AC impedance technique in 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution. The corrosion rate of the hydrogen-charged specimen was more rapid than the normal specimen at the early stage of the corrosion. With a longer corrosion time, however, the normal specimen corroded faster than the hydrogen-charged specimen. At the same time the hydrogen pickup in the hydrogen-charged specimen was more suppressed compared with the normal specimen. Such appears to be occurred because the impedance for the movement of the hydrogen ion into the metal was higher in the hydrogen-charged specimen compared to normal specimen at the interface between the oxide layer and the uncorroded metal. Thus the corrosion rate of the hydrogen-charged specimen was likely to be decreased with a longer corrosion time.

### 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 pH를 증가시키는 고평 pH 운전이 국,내외 일부 원자로에 적용되고 있다. 그러나, 이 경우 LiOH는 현재 원자력발전소의 핵연료 피복관으로 사용되는 Zircaloy-4 합금의 부식을 심하게 가속시키는 것으로 알려져 있으나, 원자로 가동조건 뿐만 아니라 autoclave를 사용한 고온, 고압의 노위시험 조건에서도 LiOH는 Zircaloy-4와 다른 Zr 합금들의 부식을 가속시키는 것으로 알려져 있으며 많은 연구자들이 이 분야의 부식기구를 오랫동안 연구하여 왔다.<sup>1~8)</sup> 그러나, 현재까지 LiOH가 Zr 합금의 부식을 가속시키는 기구에 대하여 많은 이론들이 제시되고 있으나 아직까지 만족할 만한 부식 기구는 보고되지 않고 있는 실정이다. 특히, LiOH 수용액에서 부식반응이 수반되는 수소흡수 거동과 부식가속과의 관계를 AC 임피던스 기술을 사용하여 해석하려는 연구는

전혀 수행되지 않았다.

본 연구에서는 원자로의 가동 중에 발생 가능한 LiOH의 국부농축 농도로서 220ppm의 Li이온이 들어있는 LiOH 수용액 조건에서 Zircaloy-4의 부식시험을 수행하였다. 이 시험을 위해 부식시험 전에 용해도(360°C에서 ~120ppm) 이상으로 수소를 미리 장입하고, 진공조건에서 균질화 공정을 거친 시편에 대해 부식시험을 수행한 다음, 상온에서 AC 임피던스 측정기술을 이용하여 부식시험 전의 수소장입이 부식거동에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

### 2. 실험 방법

1.5wt% Sn, 0.2wt% Fe, 0.1wt% Cr, 10ppm 이하의 H를 포함하는 판상의 Zircaloy-4 합금을 15 x 25 x 0.6 mm<sup>3</sup>로 가공한 뒤, 250ppm의 수소를 장입시킨 것(수소장입 시편)과 시키지 않은 직사각형의 부식시편(보통시편)을 준비하였다. 부식시험은 350°C, 2350psi의 static autoclave를 이용하여 220ppm Li이온이 첨가된 LiOH 수용액 조건에서 수행되었다. 부식시험은 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 pickling한 다음 흐르는 증류수에서 깨끗이 세척한 후 건조하였으며, 순수 물은 1.0 M Ω-cm 이상의 비저항을 갖는 증류수를 사용하였다. 한편, 수소장입 시편에서 시편에 미리 수소화물이 존재하도록 하기 위해서 시편을 pickling한 후 400°C, 10<sup>-5</sup> torr로 유지된 용기 안에 시편을 넣고 수소가스를 불어넣어 수소를 장입하였다. 이때, 가스에 의한 수소장입 방법은 주로 시편표면에 다량의 수소 또는 수소화물을 존재시키기 때문에 이를 제거하고 균질한 수소 분포를 얻도록 하기 위해서 400°C의 진공로에서 다시 72 시간동안 균질화 처리를 하여 최종의 부식시편을 제조하였다.

부식평가는 시간에 따른 무게증가 변화로서 측정하였으며, 부식시험 후 생성된 산화막에서의 H<sup>+</sup>에 대한 임피던스 거동을 조사하기 위해서는 상온의 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에 24 시간동안 담궈 모든 개방된 균열이나 기공에 이 용액이 채워지도록 한 후, 그 용액에 담겨진 상태 그대로 electrochemical impedance spectroscopy (CMS300, Gamry Instruments Inc.)을 이용하여 5000 ~ 5×10<sup>-4</sup> Hz범위에서 임피던스 특성을 측정하였다. 이때, 임피던스 측정을 위해 표준전극과 대전극은 칼로멜과 백금전극을 각각 사용하였고, 측정시편의 면적은 1.0cm<sup>2</sup>로 일정하게 하였다. 또한, 미리 장입한 수소량과 부식시편에 대한 수소량의 정량적인 분석은 hot extraction 방법에 의해 수소를 추출한 후 LECO사의 수소분석기를 이용하여 분석하였고, 산화막에서 두께방향으로의 수소의 분포는 secondary ion mass spectroscopy (SIMS, CAMECA IMS4F)를 이용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 350°C에서 52일 동안 순수한 물과 220ppm Li이 첨가된 수용액에서 부식된 Zircaloy-4 합금에 대한 산화막 두께방향으로의 Zr<sup>++</sup>, H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> 분포를 측정하여 나타낸 것이다. 이 그래프는 O<sub>2</sub><sup>+</sup>를 입사이온으로 사용한 SIMS로부터 얻었기 때문에 산화막과 금속 계면의 위치를 Zr<sup>++</sup> 이온의 signal 변화로부터 결정하였고 그것을 주사전자현미경으로 다시 확인하여 표시하였다. Fig. 1에 표시된 부식 중에 형성된 산화막의 두께로부터, 동일한 부식시간에서, 순수한 물보다 220ppm Li이온이 첨가된 수용액에서 Zircaloy-4 합금의 부식이 훨씬 빠르게 진행되었음을 알 수 있으며, 그 결과로 Li이 첨가된 부식조건에서 형성된 산화막은 물론 금속 내부로 수소의 흡수가 매우 많이 된 것을 볼 수 있다. 이때, 산화막이 성장되면서 Zr 자리에 치환 또는 포획된 Li도 산화막 내에 존재하는 것을 알 수 있다. 한편, LiOH 수용액에서 Zr 합금을 부식시키면 부식이 아직 안된 금속내부에서의 수소 흡수량이 순수한 물 부식조건에 비해 상대적으로 매우 높아지고, 같은 부식용액 조건이라도 부식이 많이 진행되었을 때 흡수된 수소 양도 많아진다는

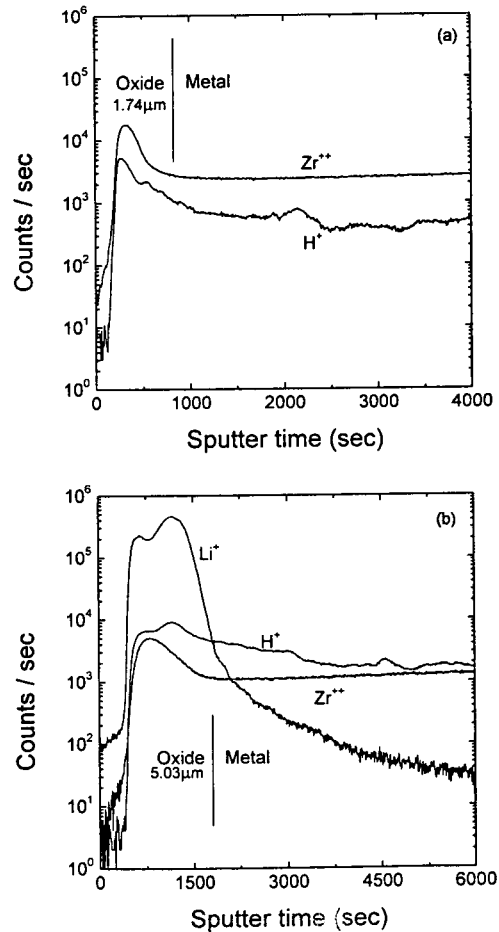


Fig. 1. SIMS depth profiles for the Zircaloy-4 specimens corroded in (a) pure water and (b) 220ppm Li aqueous solution for 52 days at 350°C.

것을 여러 연구자들이 보고하고 있다.<sup>9~11)</sup> 이러한 보고와 우리의 결과들로부터 부식용액에 첨가된 LiOH는 Zircaloy-4 합금의 부식을 가속시킬 뿐만 아니라 금속내부로 수소가 더 잘 흡수되도록 한다고 생각할 수 있다. 그러므로, LiOH 수용액에서 부식된 Zr 합금의 내부에 존재하는 수소의 양이 많고 적음에 따라 합금의 부식저항성이 어떠한지를 판단할 수 있을 것이다.

Fig. 1의 결과에 의하면 부식과 동시에 금속 내부로 수소의 흡수가 진행되기 때문에 Zr 합금 내부에 미리 존재하는 수소는 부식을 가속시키는 작용을 할 것으로 예상된다. 따라서, 부식시험 전에 금속 내부에 장입된 수소가 Zr 합금의 부식거동에 미치는 영향을 조사하기 위해 보통의 Zircaloy-4 합금 시편과 미리 수소를 장입하고 400°C에서 균질화시킨 수소장입 시편에 대해 부식 시험을 수행하였다. Fig. 2는 부식시험 전에 미리 부식시험 조건에서의 용해도 (350°C에서 ~100ppm)보다도 많은 250ppm의 수소를 장입, 균질화 처리를 하여 Zr 합금내부에 수소화물을 석출시킨 후 다시 350°C의 autoclave에서 220ppm Li 농도조건으로 부식시험을 시행한 결과를 보인 것이다. 이때, 비교를 위하여 수소를 장입하지 않은 보통의 Zircaloy-4 시편도 동일한 열처리 공정을 거친 후 부식되었다. 수소장입 시편

Table 1. Hydrogen pick-up content and rate of the corroded Zircaloy-4 alloy measured after removing the oxide layer.

	Initial Hydrogen Content, W <sub>i</sub>	Average Hydrogen Content at 52 days, W <sub>52</sub>	Average Hydrogen Content at 82 days, W <sub>82</sub>
		Rate=(W <sub>52</sub> -W <sub>i</sub> )/52	Rate=(W <sub>82</sub> -W <sub>i</sub> )/82
H not charged specimen (in 220wppm LiOH solution)	6~25wppm	89wppm	232wppm
		1.23~1.60	2.52~2.76
250wppm H charged specimen (in 220wppm LiOH solution)	231~253wppm	312wppm	329wppm
		1.13~1.56	0.92~1.20

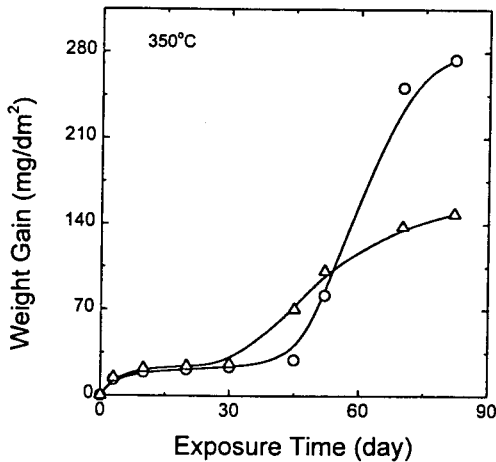


Fig. 2. The corrosion behaviors of the recrystallized Zircaloy-4 alloy at 350°C (-O-: H not charged and -Δ-: 250ppm H charged specimens in 220ppm Li aqueous solution).

의 부식은 30일이 경과했을 때 급격히 가속되기 시작하는 반면에 보통 시편의 부식은 45일이 경과해서야 급가속되고 있다. 그러나, 계속해서 60일 이상 경과된 후에는 수소 장입 시편은 가속되는 정도가 둔화되는 경향을 보이고 있고, 오히려 보통 시편은 매우 급격히 가속되는 경향을 보이고 있다. 따라서, 앞에서 언급한 것처럼, 수소를 미리 장입시키고 부식시키면 수소화물의 빠른 부식에 의해 가속되는 부식거동을 예상할 수 있으나, 예상과는 달리 본 연구에서는 수소를 미리 장입시킨 시편의 부식속도가 초기에는 빨랐지만 시간이 지남에 따라 수소를 장입시키지 않은 보통 시편보다 오히려 둔화된다는 것은 매우 흥미로운 결과이다.

이와 같은 Fig. 2의 부식결과를 Zircaloy-4에서의 수소 흡수 거동으로부터 분석하기 위해 52일과 82일 동안 부식된 시편들에서 산화막을 제거하고 hot extraction 방법으로 측정된 수소의 양과 그때의 흡수속도를 Table 1에 나타내었다. 부식정도가 거의 비슷한 52일의 부식조건에서는 수소장입 여부에 관계없이 부식 중에 흡수되는 수소의 양은 거의 비슷함을 알 수 있다. 그러나, 가속 경향이 바뀌어 보통 시편이 더 심하게 부식되는 82일 조건에서는 그 시편에서의 수소 흡수량과 흡수속도가 수소장입 시편보다 약 3배 정도 많이 측정되었다. 이처럼 짧은 부식시간 내에서는 수소장입 여부에 관계없이 흡수되는 수소는 거의 비슷하지만 수소를 미리 장입시킨 시편에서 더 큰 무게 증가량을 보이는 것은 합금의 표면에 존재했던 수소화물의 빠른 부식 때문이고, 부식시간이 길어짐에 따라 수소를 장입시킨 시편

에서 수소의 흡수량이 상대적으로 낮아지면서 부식속도가 감소하는 것은 부식에 의해 생성되는 산화막의 특성 또는 용해도보다 많이 장입되어 있는 금속내부의 수소에 의해 수용액으로부터의 수소이온의 이동을 어렵게 하는 쪽으로 변했기 때문인 것으로 생각할 수 있다. 따라서, 부식된 시편들에 대한 수소이온의 흡수 용이성을 확인하기 위해 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액을 전해질로 사용하여 부식시편의 수소이온에 대한 임피던스 특성을 측정하였다.

Fig. 3은 Fig. 2에서 보인 부식 시편들에 대한 A.C 임피던스 스펙트럼을 측정하여 Nyquist plot으로 비교하여 보인 것이다. 여기에서는 산화막을 통한 수소이온의 거동만을 평가하기 위해서 전해질의 수소이온 전도도가 높아 전해질의 저항효과를 고려하지 않아도 되는 1N 농도의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액을 사용하였다. Fig. 3(a)는 측정범위의 전 영역을 나타낸 것이고 Fig. 3(b)는 그 중에서 고주파수 영역에서 측정된 부분을 확대하여 나타낸 것이다. 일반적으로 임피던스 측정값을 부식방지막이 coating 된 steel이나 aluminum의 경우와 비교할 때<sup>12-14)</sup> 고주파수 영역은 부식 중에 생성된 산화막과 전해질 용액과의 계면에서 일어나는 수소이온의 이동에 의한 전기화학적 반응을, 저주파수 영역은 산화물과 금속과의 계면에서 일어나는 수소이온의 이동에 의한 것으로 생각할 수 있다. 그러나, 여기에서 미세구조 사진을 보이지는 않았지만 본 연구와 같은 실험조건(고농도의 Li 수용액조건)에서 형성된 산화막은 빠른 부식속도로 인해 그 표면이 치밀하지 않아 표면 근처의 산화막에 존재하는 개방된 균열이나 기공은 이미 전해질 용액으로 채워진 상태이므로 측정에 사용된 부식시편의 임피던스 특성은 O. Gebhardt 등이 적용한 것처럼<sup>15)</sup> 주로 산화막과 아직 산화되지 않은 금속 사이의 계면 부근에서 해석될 수 있다. 또한, Zr 합금의 전기화학적 실험을 통해 산화막의 특성을 연구하는 분야에서도 계면으로부터 약 2m 이내의 산화막만이 부식에 대한 barrier로 작용할 수 있는 치밀한 구조로 되어 있다고 보고하고 있다.<sup>11,16)</sup>

Fig. 3(a)에서 부식시간이 긴 경우에는 수소장입 여부에 관계없이 동일한 특성을 갖는 산화막의 두께가 증가하여 수소이온의 이동에 대한 임피던스 값이 증가될 것임에도 불구하고 오히려 imaginary 임피던스 값이 낮아지고 있다. 이 Nyquist plot에서는 임피던스 값들이 거의 직선적으로 변해서 특성분석을 위한 반원을 그릴 수 없으므로 imaginary 임피던스가 낮아지면 시편에서의 수소이동에 대한 저항이 낮아지는 것으로 생각할 수 있다. 따라서, 이처럼 부식초기에 비해 부식시간이 길어짐에 따라 저항이 감소하는 것은

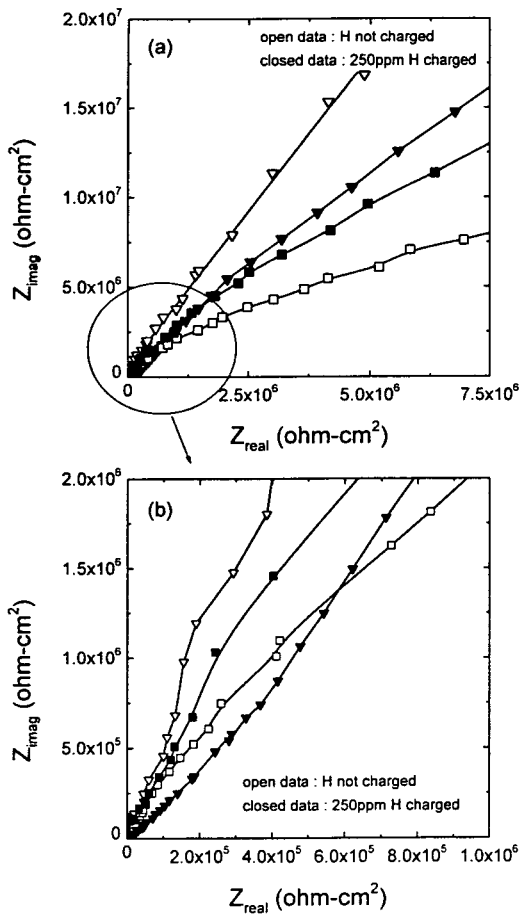


Fig. 3. The Nyquist plots for the recrystallized Zircaloy-4 alloy corroded for 52 (downtriangle) and 82 (rectangular) days in 220ppm Li aqueous solution before and after charging 250ppm hydrogen; (a) overall range and (b) enlarged section.

시편이 부식되기 시작하면 초기 산화막은 매우 치밀하지만 산화막의 두께가 증가하면 그 산화막이 수소이온의 이동이 쉽도록 새로운 이동로를 제공하고 있는 것으로 생각할 수 있다. 한편, 5000Hz에 가까운 고주파수 영역 (Fig. 3 (b))에서도 보통 시편의 경우에 부식시간이 길어질 때 임피던스 값이 감소하였으나 수소장입 시편의 경우에는 반대로 임피던스 값이 증가하고 있다. 이것은 수소를 장입하고 부식시키면 부식시간이 길어질수록 수소의 흡수가 어려워지도록 전해질 용액과 부식이 되지 않은 금속사이에 존재하는 산화막에서 영향을 받는다는 것을 의미한다. 따라서, 측정주파수에 따른 임피던스 값 변화로부터 산화막을 통한 금속내부로의 수소이온의 이동이 전기화학적으로 영향을 받을 수 있다는 것을 의미하므로 측정주파수에 대해 real과 imaginary 임피던스 값을 복합적으로 나타낼 수 있는 modulus 값으로 재분석해야 될 필요가 있다.

전 측정주파수 영역에서 부식 전에 수소의 장입여부가 수소이온의 이동에 어떻게 영향을 주는지를 조사하기 위해 부식되지 않은 시편에 대한 임피던스 측정결과를 Fig. 4에, Fig. 3에서 얻은 결과를 Bode plots으로 Fig. 5에 각각 나타내었다. 부식을 전혀 시키지 않은 시편들은 수소를 장입

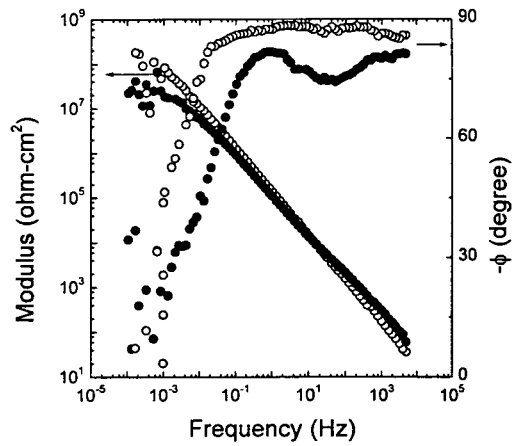


Fig. 4. The Bode plots for the recrystallized Zircaloy-4 alloy before and after charging 250ppm hydrogen. (Open data: H not charged, closed data: 250ppm H charged)

하지 않았을 경우에  $10^{-2}$ Hz 이상의 주파수에서 주로 capacitance 특성을 보이다가 (위상차 =  $\sim 90^\circ$ ) 그 이하의 주파수에서는 D.C 특성 (위상차 =  $0^\circ$ )으로 변화를 보이고 있으나, 수소를 장입한 경우에는 보통시편과 달리 capacitance 특성도 감소하면서 (위상차 =  $70 \sim 80^\circ$ ) modulus 값 또한 저주파수 영역에서 훨씬 더 낮아지고 있다. 이것은 부식 전에 수소를 장입시키면 전해질과 전극인 시편과의 계면에서, 전해질로부터 제공되는 수소이온에 의한 전기화학적 반응이 쉬워져서 결과적으로는 시편으로의 수소이온의 이동이 더 용이하게 됨을 의미한다. 한편, 부식시험 전 (Fig. 4)보다 그리고 부식시간이 길면 산화막의 생성 및 두께증가에 의해 수소이온의 이동이 어려워지므로 임피던스 값이 증가하는 것은 당연하다. Fig. 5(a)에 보인 것처럼, 52일 동안 부식된 보통 시편은 전 주파수 영역에서 최대의 modulus 값을 보이다가 산화막의 두께가 두꺼운 82일 부식시킨 시편에서 오히려 더 낮은 modulus 값을 보이고 있다. 반면에, 수소장입 시편은 부식시간이 길어짐에 따라 전 주파수 영역에서 modulus 값이 증가한다. 특히, 82일 부식된 시편 중에서 보통 시편의 modulus는 수소장입 시편과 수소를 장입했으나 52일 동안 부식된 시편에 비해 저주파수 영역에서 기울기가 크게 감소하고 있고, 그 값 또한 어떠한 시편보다도 낮게 나타나고 있다. 따라서, Fig. 4와 5의 결과로부터 수소를 미리 장입시키고 부식시킨 시편은 수소를 미리 장입시키지 않은 시편에 비해 아직 부식이 많이 진행되지 않은 부식초기에는 수소의 이동이 용이하다가 부식시간이 길수록 금속 내부로 수소의 이동에 대한 저항이 큰 산화막을 갖는다는 것을 알 수 있다.

Fig. 5 (b)의 위상차 측정결과에서, 주파수가 감소함에 따라 부식 전과는 달리 수소를 장입하고 52일 부식시킨 시편의 고주파수 영역을 제외하고는 모두 위상차 값이 점차로 감소하여  $10^{-3}$  Hz 이하에서는 그 값이 zero가 되는 D.C 특성을 보이고 있다. 이것으로부터 1N  $H_2SO_4$  수용액과 함께 전해질로 작동하게 되는 산화막의 존재에 의해 전 주파수 영역에서 시편들의 임피던스 특성이 영향을 받았음을 알

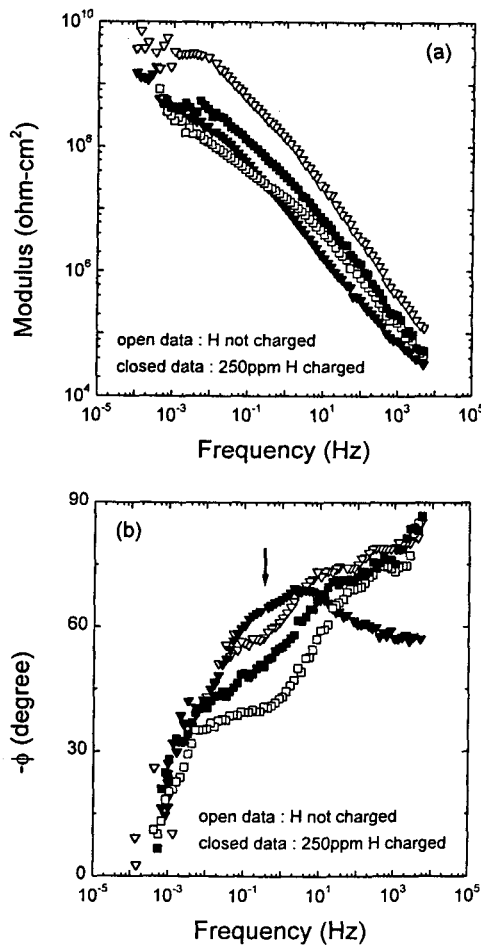


Fig. 5. The Bode plots for the recrystallized Zircaloy-4 alloy corroded for 52 (downtriangle) and 82 (rectangular) days in 220ppm Li aqueous solution before and after charging 250ppm hydrogen; (a) Modulus vs. frequency and (b) Phase angle vs. frequency.

수 있다. 부식시간이 길어짐에 따라 보통 시편들은  $10 \sim 10^{-2}$  Hz 범위의 저주파수 영역에서 위상차가 더 크게 감소하므로 이 범위에서 새로운 시간상수(time constant) 값을 구할 수 있다. 그러나, 수소장입 시편의 경우에는 저주파수 영역에서 위상차 값이 전반적으로 낮아지기 때문에 새로운 시간상수 값을 구할 수는 없다. 그러므로, 저주파수 영역에서는 보통 시편들의 modulus 값이 낮으면서 위상차의 변화가 크므로 수소이온의 이동에 더 민감하다는 것을 알 수 있다. 또, 5000Hz에 가까운 고주파수 영역에서는 보통 시편의 경우와 달리 수소장입 시편의 경우에는 52일 조건에서 낮은 modulus와 낮은 위상차를 보이다가 82일 조건에서 다시 증가하고 있다. 이와 같은 고주파수 영역에서의 특성은, Fig. 4에 보인 것처럼, 부식시험 전의 시편의 결과로부터 보면, 수소를 장입하고 부식시간이 짧을수록 산화막의 내부를 통하여 전기화학적 반응이 쉽게 일어난다는 것을 추측할 수 있다. 따라서, 산화막쪽에서의 계면 특성을 나타내는 고주파수 영역에서는 수소장입 시편에서 초기 수소화물의 빠른 부식에 의해 형성된 산화막을 통한 수소의 이동이 상대적으로 쉽게 일어날 수 있고, 금속쪽에서의 계

면 특성을 보이는 저주파수 영역에서는 보통 시편에서 더 수소의 이동이 용이해진다고 생각된다. 그러나, 52일의 부식조건에서는 수소를 장입했을 때 부식은 빠르게 진행되어 수소이온의 이동이 쉬운 산화막이 형성되지만 수소의 흡수는 수소를 장입하지 않은 조건과 비슷하게 일어났으므로 부식 전의 수소장입에 의해 표면에 형성된 수소화물의 빠른 부식으로 시편의 부식이 빠르게 가속되었다는 것을 알 수 있다. 또, 부식시간이 82일로 더 길어지면 보통 시편보다 수소장입 시편의 경우에서 금속과 산화막 사이의 계면을 통한 수소이온의 이동에 대한 임피던스의 증가로 수소흡수가 억제되고 부식속도 또한 감소되는 것으로 사료된다.

결론적으로, Zircaloy-4 합금 내부로의 수소흡수는 저주파수 영역에서의 수소이온에 대한 임피던스 값이 높을수록 억제될 것이므로 부식 전의 시편에 수소를 장입시키면 장입시키지 않은 시편에 비해 부식시간이 증가함에 따라 상대적으로 수소의 흡수가 어려워지고 그 결과 부식속도 또한 늦어지는 것으로 생각할 수 있다. 즉, 부식온도에서의 용해도보다 많은 수소를 시편에 미리 장입시키고 부식시키면 초기에는 석출되어 있는 수소화물의 빠른 부식에 의해 시편의 부식이 촉진되지만 부식시간이 길어질수록 금속내부에 이미 존재하는 수소가 부식 중에 들어오는 수소를 열역학적으로 억제함으로써 최종적으로 시편의 부식을 억제시키는 것 같다.

#### 4. 결 론

부식된 Zircaloy-4 합금의 수소장입 효과를 보기 위하여 부식시험 전에 미리 시험온도에서의 용해도보다도 높은 수소를 장입하고 균질화시킨 후 350°C, 2350psi의 autoclave에서 부식시험을 수행하였다. 본 연구에서는 수소를 미리 장입시킨 시편의 부식속도가 시간이 지남에 따라 수소를 장입시키지 않은 시편보다 많이 둔화되었으며 그 결과 부식 중에 흡수된 수소의 양 또한 수소를 미리 장입했을 경우 더 적게 측정되었다. 이것은 A.C 임피던스의 저주파수 특성에 해당하는 산화막과 금속계면에서의 수소이동에 대한 임피던스 값이 수소를 장입하고 부식시켰을 때에 수소를 장입하지 않은 경우보다 더 크기 때문에 상대적으로 부식용액으로부터 금속내부로 수소흡수가 억제되어 부식속도가 감소되는 것으로 생각된다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부에서 시행한 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

#### 참고 문헌

1. E. Hillner and J.N. Chirigos, WAPD-TM-307, August, 1962
2. Y.H. Jeong, H. Ruhmann, and F. Garzarolli, Proc. IAEA Technical Meeting on Influence of Water Chemistry on Fuel Cladding Behavior, Rez, Czech Republic, 4-8, Oct. 1993

3. Y.H. Jeong, Kor. J. Mater. Res, **6**(2) 168~196 (1996)
4. Y.H. Jeong, J. Kor. Inst. of Met. & Mater. **34**(1) (1996) 14~23
5. 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, pp. 566~594
6. T. Kido, Proc. Sixth Int'l Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, San Diego, 1-5, Aug. 1993
7. 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)
8. 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
9. F. Garzarolli, J. Pohlmeier, S. Trapp-Pritsching, and H.G. Weidinger, Proc. IAEA Tech. Conf. on Fundamental Aspects of Corrosion, Portland, WGFTP/34, 34 (1989)
10. S.J. Kim, K.H. Kim, J.H. Baek, B.K. Choi, Y.H. Jeong, and Y.H. Jung, J. Nuclear Materials, **256** (2, 3) 114~123 (1998)
11. H.-J. Beie, A. Mitwalsky, F. Garzarolli, H. Ruhmann, and H.-J. Sell, Zirconium in the Nuclear Industry: Tenth Int'l Symp. ASTM STP 1245, A.M. Garde and E.R. Bradley, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp. 615~643 (1994)
12. J.A. Grandle and S.R. Taylor, Corrosion, **50**(10) 792~803 (1994)
13. F. Mansfeld and M.W. Kendig, Corrosion, **41**(8) 490~492 (1985)
14. D.F. Wei, I. Chatterjee, and D.A. Jones, Corrosion, **51**(2), 97~115 (1995)
15. O. Gebhardt, A. Hermann, G. Bart, H. Blank, F. Garzarolli, and I.L.F. Ray, Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh Int'l Symp. ASTM STP 1295, E. R. Bradley and G.P. Sabol, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp. 218-241 (1996)
16. Ch.9 "present status of the mechanistic understanding" in Waterside corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants, IAEA-TECDOC-996, Austria, 1998