

## Nb 첨가 핵연료피복관용 Zr 신합금의 부식특성 연구

최병권 · 하승원\* · 정용환

한국원자력연구소 지르코늄신합금 핵연료피복관개발팀

\*화학경제연구원

### Study on Corrosion Characteristic of New Nb-containing Zr based Alloys for Fuel cladding

Byoung Kwon Choi, Seung Weon Ha\*, and Yong Hwan Jeong

Advanced Zirconium Alloy Development Team, Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-353

\*Chemical Market Research Incorporation, Seoul 121-200

(2001년 3월 10일 받음, 2001년 4월 11일 최종수정본 받음)

초 록 본 연구에서는 360℃ 물 및 360℃, 70ppm LiOH 수용액 분위기의 static autoclave를 이용하여 새롭게 개발한 Zr 신합금 (Zr-0.4Nb-0.8Sn-xFeCrMn, Zr-0.2Nb-1.1Sn-xFeCrMn, Zr-1.0Nb-xFeCu)의 부식 특성을 평가하였다. 합금의 미세 구조를 광학현미경과 TEM을 이용하여 관찰하였고, 부식시험 중에 생성된 산화막은 SEM과 XRD를 이용하여 단면 및 결정구조를 조사하였다. 부식시험 결과, 3종의 합금 모두 360℃ 물 분위기보다 360℃, 70ppm LiOH 수용액 분위기에서의 부식저항성이 감소하였으며 특히, High Nb 합금의 경우 급격한 가속 부식현상을 나타내었다. 합금원소 첨가량과 관련하여 Nb의 함량을 고용도 이내로 줄이고 Sn을 적절히 첨가한 조성의 합금이 Sn을 첨가하지 않고 고용도 이상의 Nb을 가진 합금보다 우수한 부식저항성을 나타내었다. 또한 최종열처리가 부식에 미치는 영향의 경우에, 완전재결정 조직의 합금이 부분재결정 조직을 가진 합금보다 부식저항성이 감소되었는데 이는 기지조직에서 석출하는 제 2상의 크기 및 분포에 의한 영향으로 사료된다.

**Abstract** Corrosion tests were carried out in 360℃ water and 360℃ 70ppm LiOH solution to investigate the corrosion behavior of new zirconium alloys (Zr-0.4Nb-0.8Sn-xFeCrMn, Zr-0.2Nb-1.1Sn-xFeCrMn, Zr-1Nb-xFeCr). Microstructures of tested alloys were analyzed by optical microscope and TEM. The cross-sectional surface and crystalline structure of the oxide layer were analyzed by SEM and XRD. From the results of corrosion test, all the alloys showed higher corrosion rates in 360℃ 70ppm LiOH aqueous solution than in 360℃ water. Especially, high Nb-containing alloy exhibited the acceleration of corrosion rate in LiOH solution. The low Nb- and Sn-added alloys showed better corrosion resistance than the Sn-free high Nb alloy. From the effect of final annealing on the corrosion, it was observed that the partially recrystallized alloys showed better corrosion resistance than fully recrystallized alloys. This would be related to the size and distribution of the second phase particles.

**Key words:** Zirconium Alloy, Corrosion, Nuclear Fuel Cladding

### 1. 서 론

핵연료 피복관은 핵연료의 핵분열 생성물이 냉각재로 유출되는 것을 방지하고 또한 핵연료와 냉각재의 접촉을 차단하는 역할을 한다. 그리고 피복관은 고온과 고방사선 상태에 장기간 견디어야 할 뿐만 아니라 열전달을 좋게 하기 위하여 얇게 되어 있으므로, 내부식성이 핵연료의 건전성에 중요한 요인이 된다. 이에 따라서 기존의 핵연료 연소도 하에서 발생하는 문제점들을 해결하기 위한 연구를 지속적으로 진행해 왔으나 원전의 경제성 증진을 목적으로 원자로 운전방식이 고연소, 장주기 환경으로 전환됨에 따라<sup>1,2)</sup> 새로운 피복관의 개발이 요구되고 있으며 많은 나라에서 이러한 목적을 만족할 수 있는 새로운 Zr 합금 피복관의 개발에 대한 관심이 집중되고 있다.

따라서 미국의 Westinghouse 사는 1970년대 초 기존에 사용중인 Zr 합금에 초점을 두어 신합금 개발을 착수한 이

래 1980년대 후반에 부식 및 크립 저항이 Zircaloy-4보다 상당히 향상된 ZIRLO(Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe) 합금을 핵연료 피복관용 소재로 선정하였다. 그 후 ZIRLO 합금은 지속적인 노내시험을 거쳐 현재 상용화가 추진되고 있다. 프랑스의 Framatome 사도 1980년대에 피복관용 Zr 신합금 개발 계획을 수립하여 4종의 신합금을 후보합금으로 선정 후 조사시험을 거쳐 부식 및 크립 저항이 Zircaloy-4보다 우수한 M5(Zr-1Nb-0.12O) 합금을 1990년대 초에 핵연료 피복관용 소재로 제안한 후 광범위한 인증작업을 추진하면서 상품화를 서두르고 있다. 이들 원전 선진국의 후보합금 모두는 Nb이 첨가되었는데, 국내에서도 한국원자력 연구소를 중심으로 Nb가 첨가된 K-series Zr 신합금 개발이 추진되고 있다. 그런데 Zr 합금은 화학조성 및 열처리 공정에 따라 부식 및 기계적 특성이 크게 변함으로 핵연료 피복관용 Zr 신합금의 특성을 최적화하기 위해서는 해당합금의 적절한 가공조건이 수립되어야 한다. 특히, Zir-

alloy계 합금에서 열처리 변수를 변화시켰을 때 부식에 어떠한 영향을 미칠 것인가에 대해서는 지난 수년 동안 많은 연구가 진행되어 왔다.<sup>3,4)</sup> 그러나 Nb이 첨가된 Zr 합금에 있어서 열처리 변수가 변함에 따라 부식에 미치는 영향 및 부식기구가 정확하게 규명되지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 Nb가 첨가된 새로운 Zr 합금들의 원소첨가량과 최종열처리 변화에 따른 부식특성을 면밀히 조사한 후 합금설계 방안을 수립하고 궁극적으로 고성능 핵연료 피복관용 Zr 합금을 개발하는 것을 목적으로 한다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서는 Zr 신합금을 개발하기 위한 일환으로 표 1과 같은 조성의 후보합금이 선택되었고 static autoclave test를 통해 부식특성을 평가하였다. 합금제조에 있어서 용해되는 동안 합금원소의 손실을 줄이기 위해 sponge Zr 중간에 합금원소를 첨가하여 VAR (Vacuum Arc Remelting) 방법을 이용하여 200g의 button 형태의 잉고트로 제조하였다. 불순물이 편석되거나 합금조성이 불균질하게 분포하는 것을 방지하기 위해 4회의 반복 용해를 실시하였다. 용해된 잉고트는 그림 1에 나타내는 공정에 의해 제조되었다. 우선 합금내의 조성을 균질화하기 위해서 1020°C에서 30분간 유지 후 수냉하는  $\beta$ -quenching 열처리를 수행하였다. 이 시편을 590°C에서 30분간 가열한 뒤 압하율 60%로 열간 압연을 하였고 고진공 열처리로를 이용하여 590°C에서 3시간 균질화 열처리를 실시하였으며 1차 40%, 2차 40%, 3차 60%의 압연율로 냉간압연을 실시하였다. 압연 후 냉간압연 조직의 응력완화를 위해 1차, 2차 압연 중간에 고진공 열처리로를 이용하여 580°C, 570°C에서 3시간 동안 열처리를 실시하였으며 3차 압연 후 520°C, 600°C에서 각각 2.5시간 동안 최종열처리를 실시하였다.

부식시험에 앞서  $\alpha$ 영역에서 열처리된 합금들을 가지고  $\alpha$ -Zr 이외의 제 2상 ( $\beta$ -Zr,  $\beta$ -Nb,  $\omega$ 상) 등이 존재하는지를 조사하기 위해 X-ray 회절시험을 통해 600°C에서 열처리한 합금들의 상분석을 실시하였다.

부식특성을 평가하기 위해서는 최종열처리를 수행한 합금의 판재를 15×25×1mm 크기의 시편으로 가공하여

Table 1. The composition of experimental alloys.

	Nominal composition
A1 alloy	0.4Nb-0.8Sn-xFe-xCr-xMn
A2 alloy	0.2Nb-1.1Sn-xFe-xCr-xMn
A3 alloy	1Nb-xFe-xCu

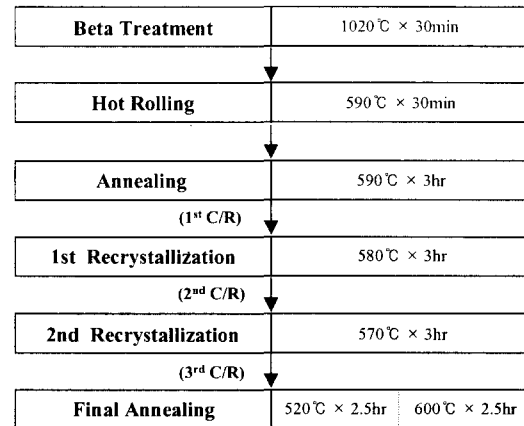
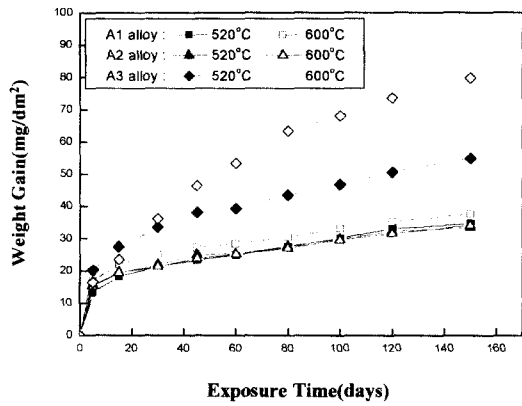


Fig. 1. The manufacturing conditions of Zr-based alloys.

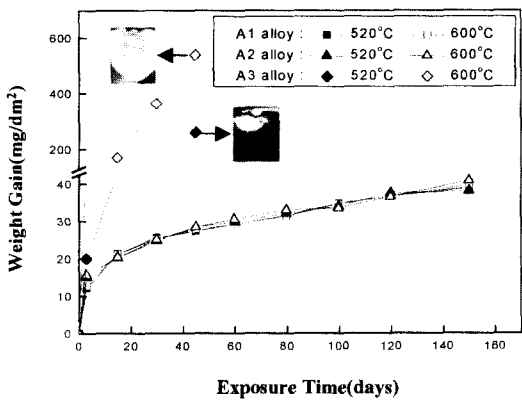
SiC 연마지로 1200번까지 연마한 후 부식 시편의 표면 조건 영향을 최소화하기 위하여 HF(10%) + HNO<sub>3</sub>(30%) + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(30%) + H<sub>2</sub>O(30%)의 혼합용액에서 산세(pickling)하여 시편을 준비하였다. 부식시험은 static autoclave를 사용하여 360°C (2,750psi) 물과 360°C 70ppm LiOH 수용액 분위기에서 수행되었으며 시간에 따른 단위 면적당 무게 증가의 변화를 측정하였다. 각 합금의 미세 조직의 변화는 편광 광학현미경과 SEM, TEM을 이용하여 관찰하였으며, 광학현미경과 SEM 관찰용 시편은 HF(10%) + HNO<sub>3</sub>(45%) + H<sub>2</sub>O(45%)의 용액에서 에칭시킨 후 mounting하여 단면관찰을 실시하였다. 석출물 특성 관찰을 위한 TEM 시편은 약 70 $\mu$ m까지 기계적으로 연마한 후 ethanol(90%) + perchloric acid(10%)의 혼합용액 내 -45°C의 온도에서 12V의 전압을 걸고 jet polishing을 이용하여 박막시편을 준비하였다. 석출물 성분은 TEM에 부착된 EDS를 이용하여 분석하였으며 SADP를 통해 석출물의 결정구조를 분석하였다.

Table 2. The effect of second phase particles and alloying elements on the corrosion behavior of Zr-based alloys.

	A1 alloy		A1 alloy		A1 alloy	
	520°C	600°C	520°C	600°C	520°C	600°C
Final heat treatment(°C)	520°C	600°C	520°C	600°C	520°C	600°C
W/G(mg/dm <sup>2</sup> ) 150days, water	34.59	37.58	33.47	34.02	54.87	79.69
ppt type	round	round	round	round	round	round
ppt area fraction(%)	5.5	8.9	7.8	9.1	6.5	9.6
ppt mean size(mm)	69.9	75.4	62	68.6	79.9	92.5
ppt composition	ZrNbFeCrMn		ZrFeCrMn		ZrNbFeCu(Major), $\beta$ -Zr(Minor)	
Nb(wt.%)	0.4		0.2		1.0	
Sn(wt.%)	0.8		1.1		-	
Nb+Sn(wt.%)	1.2		1.3		1.0	
Fe+Cu+Cr+Mn(wt.%)	0.55		0.55		0.3	



(a)



(b)

Fig. 2. Corrosion behavior of Zr-based alloys under various conditions. (a) 360°C water and (b) 360°C, 70ppm LiOH

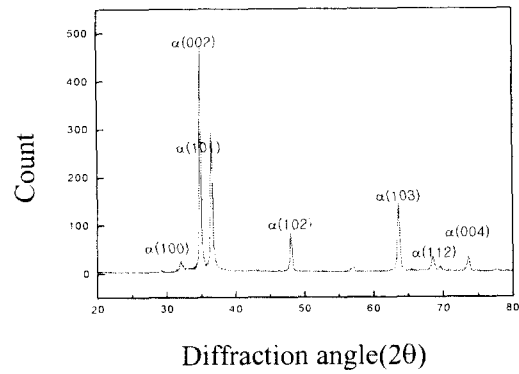
또한 150일 간의 부식시험동안 수소흡수 거동을 살펴보기 위하여 hot extraction 방법과 hydrogen analyzer (LECO)를 사용하여 흡수된 수소량을 측정하였으며 부식에 따른 무게 증가량에 근거하여 수소흡수율을 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

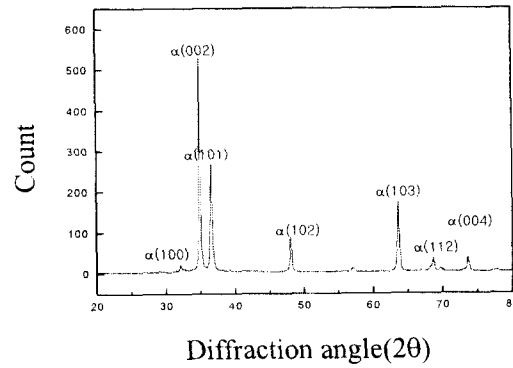
#### 3.1 Zr 신탐금의 부식특성

그림 2는 360°C 물과 LiOH가 70ppm 첨가된 360°C 수용액 분위기에서 150일간 부식시험한 결과를 나타낸다. 360°C 물 분위기에서는 A1과 A2 합금이 최종열처리 온도에 상관없이 낮은 무게 증가량을 보인 반면 A3 합금은 높은 무게 증가량을 나타내었다. 특히 A3 합금은 열처리에 민감한 반응을 나타내었으며 520°C에서 열처리된 합금이 600°C의 온도에서 열처리를 수행한 합금보다 양호한 부식 저항성을 나타내었다.

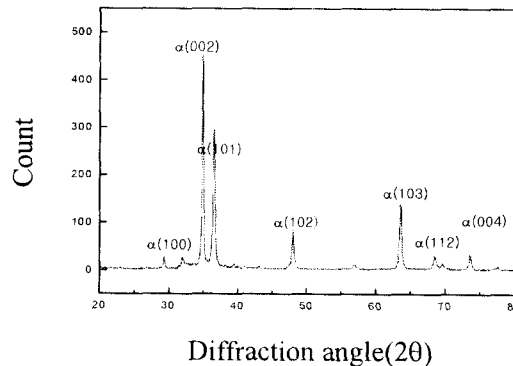
한편, 원자력 발전소에서는 피복관에 부착되는 물질을 용해하기 위한 목적으로 냉각재에 2.2ppm 정도의 LiOH를 첨가한다. 냉각재 내에서 국부적으로 농도가 증가하는 경우가 발생하는데 이때 핵연료 피복관의 가동조건은 고온, 고압이기 때문에 핵연료 피복관 표면에서 국부 비등 현상이 발생하고 이로 인해 Li의 농도는 수십내지 수백배까지 농축될 수 있다.<sup>2)</sup> 본 실험에서도 부식에 LiOH가 미치는 영향



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. XRD of matrix for phase transformation analysis of final-annealed alloys at 600°C. (a) A1 alloy, (b) A2 alloy, and (c) A3 alloy

을 고찰하기 위해 부식이 가속되는 70ppm을 첨가하였다. 그러나 360°C, 70ppm LiOH 수용액 분위기에서도 A1과 A2 합금은 360°C 물 분위기와 유사한 부식거동을 나타내었다. 이는 360°C, 70ppm LiOH 수용액 분위기에서 LiOH가 산화막에 침입하여 부식이 가속된다고 보고된 연구 결과들<sup>5~7)</sup> 즉, LiOH가 표면에 고착된 Zr-OLi 그룹을 형성하여 재결정화를 지연시켜 산소가 많이 확산한 결정립계 면적을 크게 유지하거나 기공을 생성함으로써 산화가 가속된다는 보고와<sup>5)</sup> LiOH 용액이 처음 생성된 t-ZrO<sub>2</sub>를 용해하여 산화막에 기공을 형성하고 이 기공을 통하여 산화물과 금속 계면으로 산소 이동이 촉진되어 산화가 가속된다고

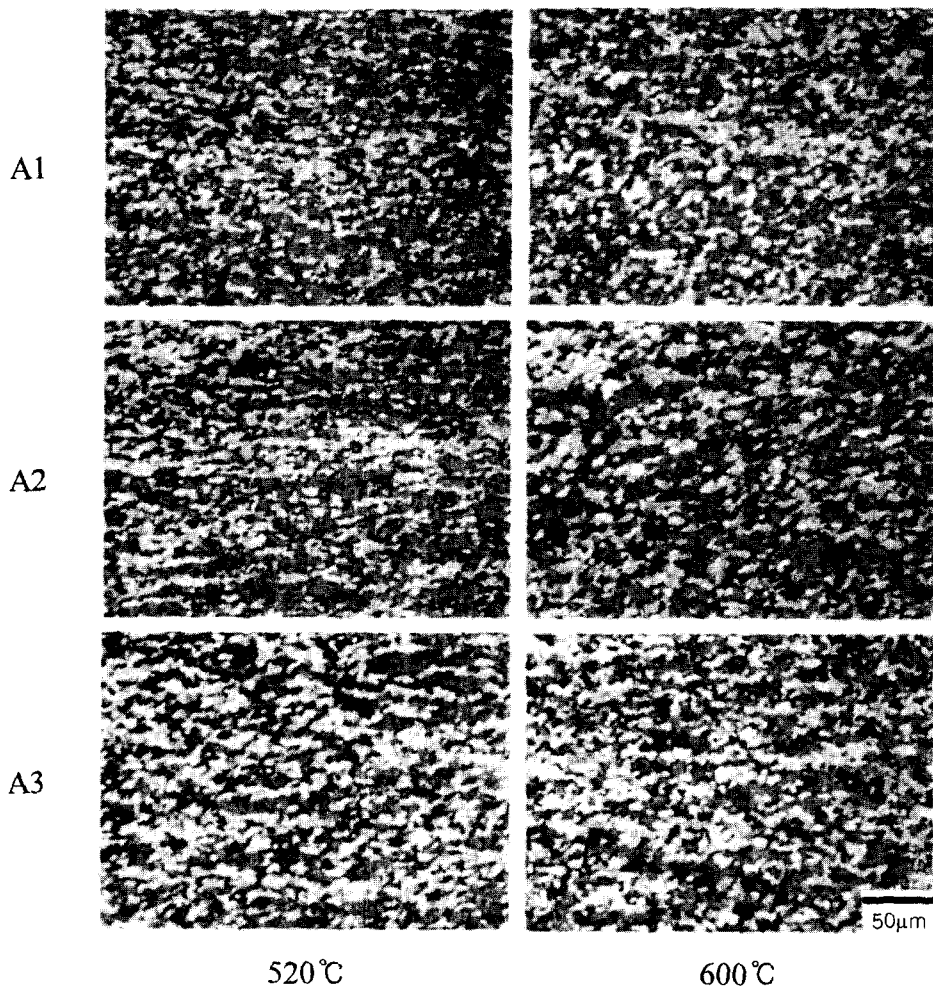


Fig. 4. Optical microstructures of Zr-based alloys with variation of final annealing temperature.

보고된 연구결과<sup>7)</sup> 등과 비교해 볼 때, 본 실험에 사용한 A1과 A2 합금은 아직 가속 부식이 발생되지 않고 있는 것으로 보아 산화막 내에서 이러한 현상들이 일어나지 않고 있는 것으로 보이며, 뚜렷한 결과 분석을 위해서는 좀 더 오랜 시간이 경과된 장기 부식시험을 수행하여야 할 것으로 판단된다. A3 합금의 경우 부식시험 45일 경에 이미 급속한 부식속도가 발생하였는데, 합금의 표면관찰에 의해서도 흰색의 비보호적인 색깔을 나타내는 것으로 관찰되었고 이는 Zr 합금의 부식거동시 발생하는 천이현상 때문이라고 할 수가 있다. 일반적으로 Zr 합금에서 부식속도의 천이가 발생하는 원인에 대해서는 산화막의 결정학적 구조가 보호적인 입방정 또는 정방정 구조에서 비보호적인 단사정 구조로 상변화 됨에 따라 천이가 일어난다는 이론을 제시한 연구자도 있으며<sup>8)</sup>, 산화막내에 응력이 커지면 변형유기 재결정이 발생되어 보호적인 검은색의 산화막이 비보호적인 회색 산화막으로 변화하기 때문이라는 주장<sup>9)</sup>도 있으나 아직 정확한 원인이 규명되어 있지는 못하고 여러 가지 mechanism이 동시에 작용하는 것으로 추정하고 있는 실정이다. 최종열처리 관점의 경우 360°C 물 분위기와 마찬가지로 A1과 A2 합금은 모두 열처리에 따른 뚜렷한 차이를 보이지 않는 반면 A3 합금은 600°C보다는 520°C에서 최종열

처리를 수행하였을 때가 보다 우수한 부식저항성을 나타내었다. 이와 같이 열처리 변수와 합금원소에 따라 부식거동에 차이가 나는 원인을 규명하기 위하여 모든 합금에 대해서 미세조직을 관찰하였다.

### 3.2 Zr 신합금의 부식특성에 미치는 미세조직의 영향

핵연료 피복관 재료로 사용되는 Zr 합금의 부식특성은 합금의 미세조직에 따라 매우 다르게 나타난다. 먼저 X-ray 회절시험을 통하여 600°C에서 최종열처리를 수행한 합금에 대하여 상분석을 실시한 결과를 그림 3에 나타내었다. 결과에서도 알 수 있듯이 어디에서도 제 2상의 뚜렷한 peak는 찾아볼 수가 없었다. 따라서 모든 합금이  $\alpha$ 상만이 존재한다는 것을 알 수가 있다. 그림 4는 최종열처리를 실시한 후 광학현미경을 이용하여 미세조직을 관찰한 결과로서 각각 1차, 2차, 3차 냉간가공 후 520°C에서 최종열처리를 실시한 합금은 대부분 부분재결정 조직이었으며 마지막 열처리공정에서 600°C에서 열처리한 합금은 모두 완전재결정 조직이 관찰되었다. 한편 고온/고압의 부식거동은 석출물 특성에 크게 영향을 받는다고 알려져 있으며 부식과 석출물의 관계는 많은 연구대상이 되고 있다. 따라서 그림 5는 광학현미경을 통해 관찰하기 어려웠던 석출물의 분포

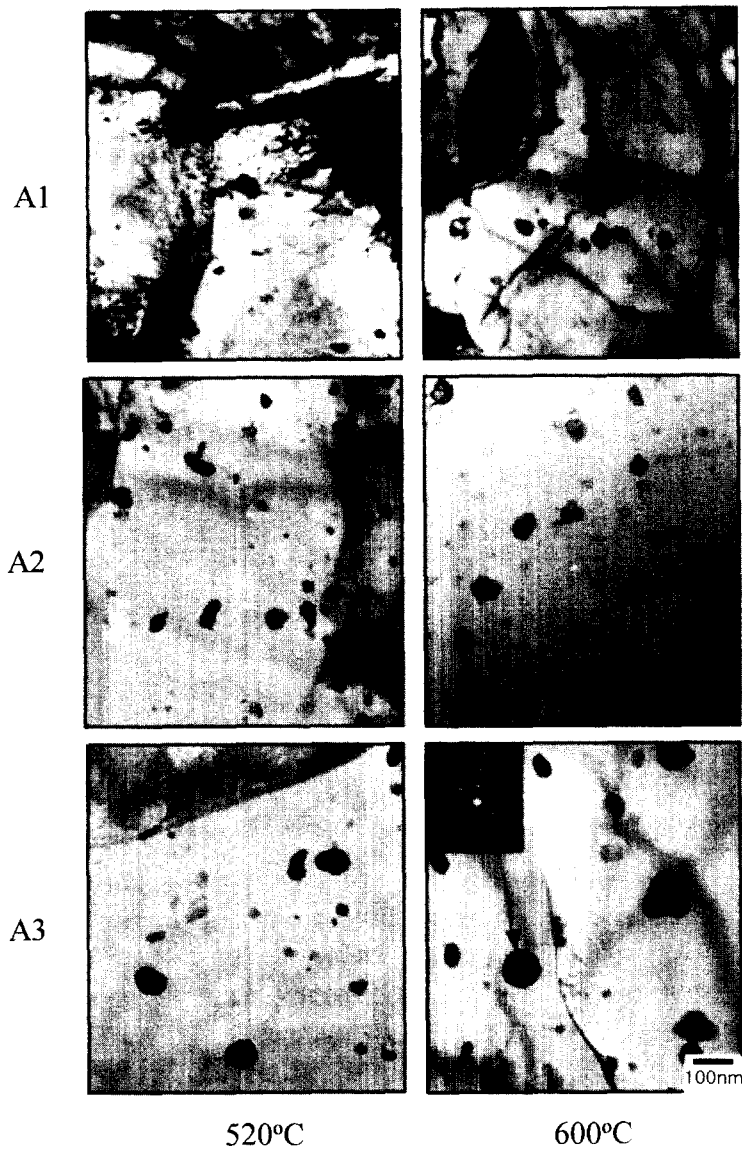


Fig. 5. TEM micrographs of Zr-based alloys after final heat treatment.

및 크기, 결정구조 등의 특성을 조사하기 위하여 TEM 관찰을 실시하였다. 그림에서와 같이 3종의 합금 모두 석출물의 형태는 대부분 등근 형상으로 존재하고 있었으며 열처리 온도가 증가함에 따라 석출물은 넓게 퍼지고 크기도 커졌다는 것을 알 수가 있다. EDS 분석결과 A1 합금은 ZrNbFeCrMn 형태의 석출물이 생성되었고 A2 합금은 Nb이 제외된 ZrFeCrMn 형태의 석출물이, A3 합금의 경우는 ZrNbFeCu 형태의 석출물과 소량의  $\beta$ -Zr 석출물이 관찰되었다. A1 합금에서는  $\alpha$ -Zr에 대한 Nb의 고용도가 610°C 근처에서 0.5wt.%<sup>10)</sup>임에도 불구하고 미량의 Nb이 석출되었는데, 이것은 Zr에 Nb뿐 아니라 다른 합금원소를 첨가하여 Nb의 실제 고용도가 낮아졌기 때문인 것으로 생각되어 진다. 또한 특이할 만한 것은, XRD 회절시험을 통한 600°C 열처리 합금의 상분석에서는 확인할 수 없었던 제 2상인  $\beta$ -Zr 상이 A3 합금에서 관찰되었는데 이는 X-ray로 검출되기 어려울 정도의 소량이 생성되었기 때문이다. 이처럼 A3 합금에서 부식 저항성이 저하되는 현상은

Zr-Nb 합금의 공석반응이 존재하는 610°C에서는 Nb을 많이 함유한  $\beta$ -Zr 상분율이 증가하기 때문<sup>11,12)</sup>이라고 판단 된다. 이를 통해 Nb이 포함된 Zr합금의 부식특성은  $\beta$ -Zr의 생성이 부식저항성을 감소시킨다는 연구결과<sup>13,14)</sup>와 잘 일치하고 있으며  $\beta$ -Zr 상에 의해 크게 영향을 받는다는 것이 확인되었다. 표 2는 석출물, 합금원소 첨가량과 부식의 상관관계를 종합적으로 나타낸 결과이다. 먼저 합금원소와 부식거동과의 관계를 살펴보면 A1과 A2 합금은 동일한 합금원소들이 적절한 비율로 첨가되어 우수한 부식거동을 나타내는 반면 Nb의 함량을 높이고 Sn을 첨가하지 않은 A3 합금의 경우 가장 낮은 부식저항성을 나타낸 결과를 볼 때 합금설계시 Nb은 고용도 이내로 낮추고 Sn을 적절히 첨가시키는 것이 부식특성 향상에 유리하다고 사료된다. 이는 고용한도 이내인 0.2wt%이하의 Nb을 Zr이 함유할 경우 내식성이 우수하지만 0.2wt%를 초과하여 1wt%까지 Nb을 Zr에 첨가할 경우 부식저항성은 점점 감소한다는 보고<sup>15)</sup>와도 잘 일치하고 있다. 또한 열처리 관점의 경우는

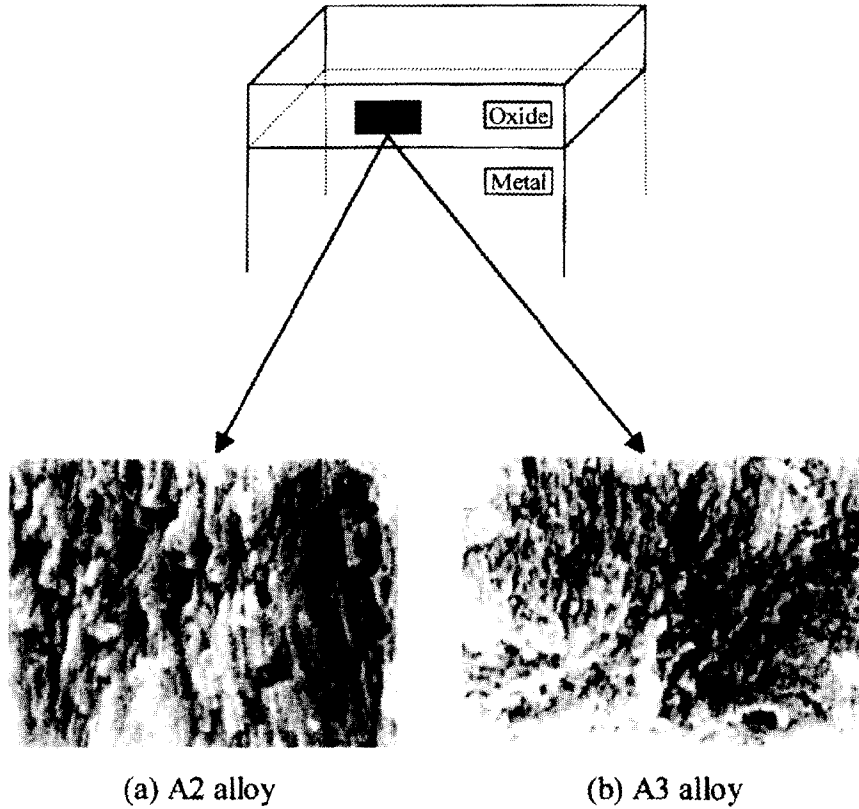


Fig. 6. SEM micrographs on cross-sectional surface of A2 and A3 alloys.

Nb이 고용도 이상으로 첨가될 때는 열처리변수에 매우 민감하다고 알려져 있는데<sup>16,17)</sup> 이와 마찬가지로 본 연구의 결과에서도 Nb이 1.0wt.%로 고용도 이상으로 첨가된 A3 합금은 열처리에 따라 매우 민감한 반응을 나타낸 반면, A1과 A2 합금은 열처리변수와 석출물 특성에 의한 부식거동이 별다른 차이를 나타내지 않는 결과로부터 Nb이 고용도 이상으로 첨가될 때는 적절한 시효처리가 매우 중요하지만 Nb이 고용도 이하로 첨가될 때는 그 첨가량이 부식특성에 매우 중요한 인자로 작용하는 것으로 판단된다.

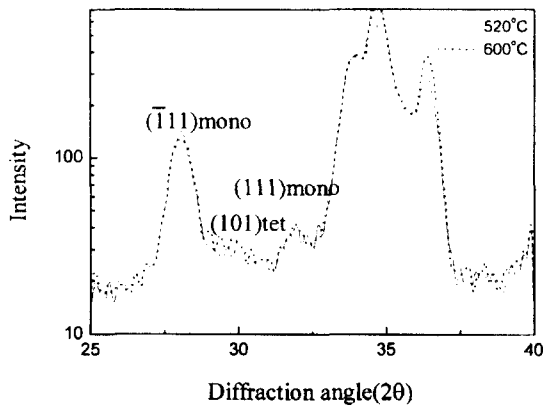
3.3 산화막 미세구조가 부식특성에 미치는 영향

그림 6은 360℃ 물 분위기에서 150일 동안 부식시험한 합금 중 가장 우수한 부식특성을 나타낸 A2 합금과 완전재결정 조직을 가지며 가장 큰 무게 증가량을 나타낸 A3 합금에 대하여 동일 무게증가량 (30mg/dm<sup>2</sup>) 즉, 동일한 두께의 산화막 단면을 SEM으로 관찰한 결과이다. Garzarrolli에 의하면 uniform oxide는 주상정 구조로 구성되어 내식성이 증가하고 nodular oxide는 등축정 구조로서 내식성이 감소한다고 보고 하였다.<sup>18)</sup> 이처럼 산화막 단면의 미세구조가 어떻게 구성되는가에 따라 부식에 밀접한 연관이 있는 것으로 보고되었기에, 본 실험에서도 부식시험 중 형성된 산화막 단면에 대하여 SEM 관찰을 실시하였다. 그림에서와 같이 부식저항성이 우수했던 A2 합금에서는 내식성을 향상시키는 주상정의 구조를 가지고 있음을 관찰할 수 있었고 무게 증가량이 두배에 달했던 A3 합금에서는 등축정의 미세구조로 이루어져 있음을 관찰할 수 있었다. 일반적으로 등축정량이 부식과 밀접한 관계를 나타내어 주상

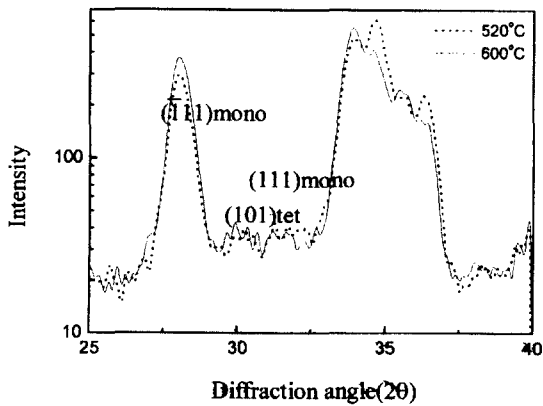
정보보다 등축정 구조에서 결정립계의 면적이 넓어지고 결국 산소가 확산할 수 있는 공간이 커짐에 따라 부식이 가속된다는 연구결과<sup>19)</sup>로서 설명이 가능하다. 그림 7은 각각, 520℃와 600℃의 온도에서 열처리하여 동일 무게증가량 (30mg/dm<sup>2</sup>)을 가진 A2와 A3 합금 4종의 시편에 대해 X-ray 회절시험을 통해 산화막 결정구조를 관찰한 결과이다. 보통 초기에 계면에서 생성되는 산화막에는 많은 양의 t-ZrO<sub>2</sub>가 생성되는데 이는 준 안정상이고 매우 보호적인 성질을 가지고 있기 때문에 부식에 매우 높은 저항성을 가지고 있는 것으로 알려져 있으나, 시간이 경과됨에 따라 보호적 성질을 갖는 t-ZrO<sub>2</sub>가 비보호적인 성질을 갖는 m-ZrO<sub>2</sub>로 상변화가 일어나면서 부식가속의 원인이 되는 것으로 알려져 있다.<sup>20)</sup> 이와 마찬가지로 부식저항성이 떨어졌던 A3 합금이 A2 합금에 비해 m-ZrO<sub>2</sub>의 상분율이 많이 증가했음을 알 수 있다. 한편 열처리 관점의 경우 A2 합금은 뚜렷한 차이가 관찰되지 않은 반면 A3 합금은 부분재결정 조직을 가지는 520℃ 열처리 합금이 완전재결정 조직을 갖는 600℃ 열처리 합금보다 m-ZrO<sub>2</sub>의 상분율이 많이 감소했다는 것을 알 수가 있다.

3.4 부식특성과 수소흡수성과의 관계

그림 8은 합금원소 및 열처리에 따른 수소흡수거동과 부식거동과의 연계성을 분석하기 위하여 360℃ 물 분위기에서 60일 동안 부식시험한 합금에 대해서 수소분석을 실시한 결과를 보여주고 있다. 여기에서 수소흡수율은 부식과정에서 흡수된 수소량을 Zr과 산소이온이 반응할 때 이론적으로 발생할 수 있는 수소의 비로 나타내었다. 먼저 수소



(a)



(b)

Fig. 7. XRD analysis of the corroded Zr alloys at 360°C (a) A2 alloy, and (b) A3 alloy.

수 거동을 보면 앞서 보인 부식거동과 마찬가지로 부식특성이 우수한 A1, A2 합금이 A3 합금에 비하여 수소흡수량이 적었다. 또한 열처리관점의 경우 600°C에서 열처리한 합금들이 더 많은 수소가 흡수된 것으로 관찰되었다. 수소흡수율은 모든 합금이 거의 10% 전후인 작은 증가율의 수소흡수율을 나타내었는데 600°C에서 열처리한 A3 합금은 수소흡수량에 비하여 낮은 값을 보였는데 이는 산화진행시 형성된 산화막이 점점 두꺼워지면서 수소와 합금 표면과의 직접적인 반응을 더욱 방해하였기 때문으로 사료된다. 기본적으로 Zr합금 내에 수소 isotopes가 들어갈 수 있는 과정으로는 다음 3가지가 알려져 있다. 첫째로, Zr보다 수소에 대한 diffusivity 및 fugacity가 높은 다른 금속과의 금속학적 접촉에 의한 수소의 Zr합금 속으로의 확산이다. 다른 두 ingress 경로는 표면 oxide film을 통한 과정이다. 이 중 하나는 Zr합금이 oxide의 보호적 특성을 유지하는데 필요한 oxidizing species가 불충분한 수소분위기에 노출될 때 발생하는 것이고, 다른 하나는 수용액 분위기에서 일반적인 산화과정의 한 부분으로 일어나는 경우이다.<sup>21)</sup> 본 연구의 경우 부식시편을 사용하였고 이들 시편의 초기 ingot 속의 농도가 30ppm 이하인 점을 감안할 때 측정된 대부분의 수소는 부식과정을 통해 산화층이나 금속내로 흡수된 것이라고 생각할 수 있다.

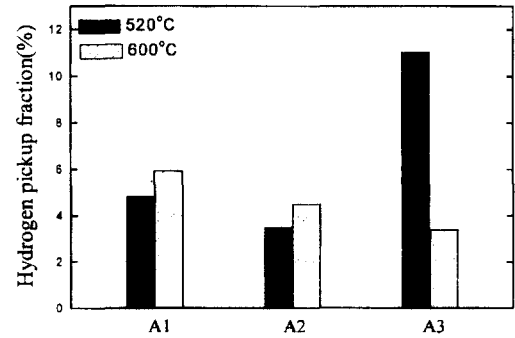
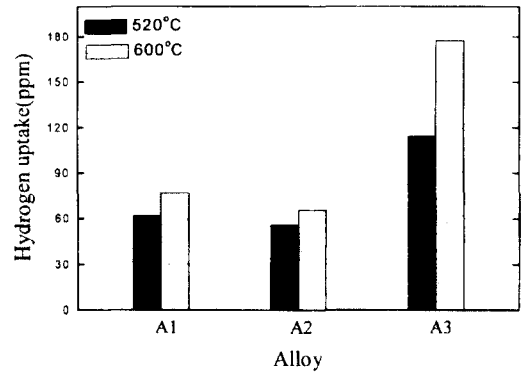


Fig. 8. Hydrogen uptake and HPUF (hydrogen Pick-Up Fraction) of Zr-based alloys corroded in 360°C water.

#### 4. 결 론

Zr 신합금의 미세조직 변화와 부식특성 및 수소흡수 거동을 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 3종의 합금 모두 물 분위기에서 보다 70ppm LiOH 수용액 분위기에서 부식저항성이 저하되는 것으로 나타났다. 특히, High Nb 합금은 LiOH 분위기에서 매우 취약한 것으로 관찰되었다.
- 2) High Nb 합금은 최종열처리에 매우 민감한 반응을 나타내었는데 이는 부식저항성이 취약한 β-Zr 상분율의 증가에 기인하였다. 따라서 Nb이 고용도 이상으로 첨가될 때는 β-Zr 상의 생성 및 성장을 억제하는 최종 열처리 방안이 요구된다.
- 3) 수소흡수량은 부식특성 결과와 비슷한 경향을 나타내었으나 수소흡수율은 재결정 열처리된 High Nb 합금이 가장 낮게 나타났다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업중 “지르코늄 신합금 핵연료피복관 개발과제” 일환으로 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

1. G. P. Sabol, G. R. Kilp, M. G. Balfour and E. Roberts, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1023 (1994) 663.

2. Y. H. Jeong and J. H. Baek, *J. Corro. Sci. Soc. of Kor.*, **27** (1998) 339.
3. P. Rudling, H. Pettersson, H. Andersson and T. Thorvaldsson, *ASTM STP 1023* (1989) 213.
4. J. H. Schemel, D. Charquet, and J. F. Wadier, *Zirconium in the Nuclear Industry*, *ASTM STP 1023* (1989) 141.
5. N. Ramasubramania and P.V.Balakrishnan, *Zirconium in the Nuclear Industry*, *ASTM STP 1245* (1994) 378.
6. N.Ramasubramanian, Precoanin and V.C.Ling, *Zirconium in the Nuclear Industry*, *ASTM STP 1023* (1989) 187.
7. N.Ramasubramanian, *Zirconium in the Nuclear Industry*, *ASTM STP 1132* (1991) 613.
8. H. A. Porte, J. G. Schnizlein, R. C. Vogel and D. F. Fisher, *J. Electrochem. Soc.*, **107** (1960) 506.
9. S. Nomura and C. Akutsu, *Electrochem. Techno.*, **4** (1966).
10. K. H. Kim, B. K. Choi, J. H. Baek, S. J. Kim and Y. H. Jeong, *Kor. J. Mater. Res.*, **9**(2) (1999) 188.
11. A. S. Zaimovsky, A. V. Nikulina and N. G. Reshetnikov, *Zr Alloys In Nuclear Power*, Moscow, *Energoizdat* (1981).
12. V. F. Urbanic and R. W. Gilbert, *IAEA Technical Copmmittee Meeting Fundamental Aspects of Corrosion of Zirconium Base Alloys in Water Reactor Environments*, Portland, Oregon, Sep. 11-15, (1989).
13. Y. H. Jeong, *Kor. J. Mater. Res.*, **6** (1996) 585.
14. H. C. Kim, M. H. Lee, S. Y. Park and Y. H. Jeong, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **37** (1999) 1527.
15. H. G. Kim, Y. S. Lim, M. Y. Wey and Y. H. Jeong, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **37** (1999) 584.
16. K. N. Choo, Y. H. Kang, S. I. Pyun and V. F. Urbanic, *J. Nucl. Mat.*, **209** (1994) 226.
17. S. A. Aldridge and B. A. Chedle, *J. Nucl. Mat.*, **42** (1972) 32.
18. H. J. Beie, A. Mitwalsky, F. Garzarrolli, H. Ruhmann and H. J. Sell, *Zirconium in the Nuclear Industry*, *ASTM STP 1245* (1994) 615.
19. H.G. Kim, MS thesis, Chungbuk Univ. (1998).
20. J. Godlewski, *The Morphology of Zirconium Films and It's Relation to the Oxidation Kinetics*, *AECL Report*, *AECL-3285* (1965).
21. *IAEA, Corrosion of Zirconium Alloys in Nuclear Power Plants*, *IAEA-TECDOC-684* (1993).