

Nb을 레이저 표면 합금화한 Zircaloy-4의 미세 조직 및 부식 저항성

이 성 준 · 권 혁 상 · 김 정 수*

한국과학기술원 재료공학과, *한국원자력연구소

Analysis of Microstructure and Corrosion Resistance of Laser Surface Alloyed Zircaloy-4 with Nb

Sung-Joon Lee, Hyuk-Sang Kwon and Joung-Soo Kim*

Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology

*Korea Atomic Energy Research Institute

The influence of laser surface alloying(LSA) with niobium on the microstructure and corrosion resistance of Zircaloy-4 was examined. The corrosion behavior of the alloy was examined by potentiodynamic polarization tests in a sodium chloride solution at 80 °C and immersion tests in a steam at 400 °C, and the results were discussed with structural and compositional variations of LSA layer that was determined by X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscope(SEM) and wavelength dispersive X-ray spectrometer(WDX). LSA with niobium increased the micro-hardness of Zircaloy-4, which was attributed to a solid solution hardening with Nb and grain-size refinement by rapid quenching. LSA with niobium enhanced the resistance to localized corrosion of Zircaloy-4 in a chloride solution, while reduced the corrosion resistance in high temperature water. The increase in the resistance to localized corrosion by LSA was found to be associated with a combined effect of fine rapid quenched microstructure and Nb alloying. However, β -Zr phase formed by LSA with Nb appeared to decrease the corrosion resistance in high temperature water, which was associated with the increase in structural defects such as hydrides and cracks formed in oxide of laser surface alloyed samples.

Keywords : Zircaloy-4, laser surface alloying, niobium, corrosion resistance, micro-hardness.

1. 서 론

Zircaloy-4(Zr-1.4Sn-0.2Fe-0.1Cr-0.12O) 합금은 열중성자 흡수율이 매우 낮고 고온에서의 기계적 성질이 우수하며 내식성이 뛰어나기 때문에 가압형 경수로(PWR)의 핵연료 피복관 재료로 사용되고 있다. Zircaloy-4 핵 연료 피복관은 외부가 고

온(280-350 °C) 및 고압(10-15 MPa)의 냉각수에 장기간 노출되어 PWR의 경우 반응속도가 초기에는 임방 속도 법칙 혹은 포물선 속도 법칙을 따르다가 후에는 직선적으로 증가하는 산화반응이 일어나는 것으로 알려졌다.¹⁾ 뿐만 아니라 핵 반응로 내에서 Zircaloy 피복관은 grid에 의하여 지탱되고 있어 핵연료 피복관과 grid 접촉부위에서 냉각수

동과 기계적 진동에 의한 마찰부식(fretting corrosion)이 일어나고, 냉각수에 부유하여 이동하는 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 등의 미세 입자들(debris)에 의한 erosion (debris-induced fretting)이 발생한다.^{2,3)} 이러한 핵연료 피복관의 부식 피해는 냉각계를 오염시키고 결국 발전소의 가동을 중단시키는 결과를 초래하기 때문에 Zircaloy 피복관의 내식성을 향상시켜 수명을 연장시키는 연구가 원전의 안전성과 신뢰성을 증진시키기 위하여 절실히 요구된다. Zircaloy의 내식성을 향상시키기 위한 연구는 합금 조성을 변화시키는 합금개발과 부식이 재료의 표면과 환경이 접촉하여 일어나 표면특성에 영향을 받는다는 점을 이용한 적절한 표면처리를 통하여 Zircaloy-4의 표면 특성을 개선하는 방향으로 진행되고 있다.

현재, 합금개발 분야에서는 기존의 Zircaloy보다 내식 특성이 우수한 피복관 재료를 개발하기 위하여 Nb을 첨가하는 연구가 시도되고 있다. Zr-Nb 합금은 캐나다의 CANDU에서 압력관 재료와 러시아의 RBMK 핵반응로 피복관 재료로 사용되고 있다. CANDU 형에서 압력관 재료로 채택하고 있는 Zr-2.5Nb 합금은 기존의 Zircaloy에서 관찰되는 부식 속도 천이 현상이 일어나지 않고 기계적 성질이 우수하다.⁴⁾ 또한, Zircaloy-2(Zr-1.4Sn-0.1Fe-0.1Cr-0.05Ni-0.12O)와 달리 원자로 내에서 중성자 조사에 의해 부식이 가속되지 않고 Zircaloy-2보다 중수소의 흡수량이 적다. 그러나 Zr-Nb 합금의 내식성은 냉각수의 화학 조건에 민감하여, 산소가 용존된 산화성 냉각수(oxygenated coolant)에서 국부적으로 부식이 가속화되고⁴⁾ LiOH가 첨가된 고온 물에서 Zircaloy-4보다 부식 속도가 증가한다.⁵⁾ 그래서 Zircaloy와 Zr-Nb 합금을 절충한 합금들이 개발되었는데, 대표적인 예로 미국 Westinghouse사에서 개발한 ZIRLO (Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe)와 러시아에서 개발한 E635(Zr-1Nb-1Sn-0.5Fe) 합금이 있다. 이 두 합금은 LiOH가 첨가된 노외 시험에서 Zircaloy-4보다 높은 부식 저항성을 보였다.⁶⁾ 이러한 기존의 연구 결과를 참조하여 본 연구에서는 Zircaloy-4에 레이저로 Nb을 합금화 처리함으로써 Zircaloy-4 표면에 Zr-Nb-Sn-Fe-Cr 계 합금층을

만드는 연구를 수행하였다. 레이저 표면 개질 기술은 레이저빔을 초점에 집속시켜 생기는 고열을 이용하므로 국부적인 부위만을 순간적으로 가열하여 재료 내부에 영향을 미치지 않고 표면 특성을 개선할 수 있다. 레이저 표면 용융으로 Zircaloy의 내식성을 개선하기 위한 연구가 발표된 바 있지만,^{7,8)} 레이저에 의한 합금화 연구는 Zircaloy에 시도되지 않았다. 본 연구의 목적은 Zircaloy-4의 표면에 Nb 합금층을 만들고, Nb 합금층이 Zircaloy-4의 부식 거동에 미치는 영향을 밝히는 것이다.

2. 실험방법

2.1 레이저 표면 합금화

본 연구에서 사용한 Zircaloy-4는 CESUS 사에서 제조한 두께 1.7 mm의 판재이며 합금 조성을 Table 1에 명시하였다. 판재를 35 mm × 80 mm 크기로 절단하여 레이저 처리하였다. 레이저빔을 이용하여 Nb을 Zircaloy-4 표면에 합금화시키기 위해서, Zircaloy-4 표면에 스퍼터링법으로 Nb을 증착한 후에 레이저빔을 조사하였다. CANDU형 원자로의 압력관 재료로 사용되는 Zr-2.5 wt% Nb 합금과 동일한 Nb 조성을 갖는 합금층을 만들기 위해 Nb을 약 10 μ m 두께로 증착하였다. 용융층의 두께는 약 400 μ m이고⁹⁾ 용융층이 모두 합금화된다고 가정할 때, 2.5 wt% Nb을 얻기 위해 필요한 Nb 증착층의 두께가 약 10 μ m이다. 이때 Zr 이외의 미량의 합금원소를 무시하였고 Nb 증착층의 밀도가 일반적으로 알려진 Nb의 밀도와 동일하다고 가정하였다. Nb 증착 전에 Zircaloy-4 판재를 SiC 연마지 #600으로 연마한 후에 250 mL H_2O +20 mL 70% HNO_3 +2-3 mL 48% HF 용액에서 5분 동안 화학 연마를 하였다. Nb이 증착된 Zircaloy-4가 2 kW 이상의 레이저 출력에서 표면이 용융되었기 때문에, 균일한 용융층을 얻기 위하여 레이저

Table 1. Chemical compositions(wt. %) of Zircaloy-4 used

Sn	Fe	Cr	O	Zr
1.31~1.33	0.21	0.11	0.122	bal.

출력을 2.2 kW와 2.5 kW로 증가시켜 빔을 조사하였다. 빔의 주사속도는 1 m/min으로 하였다. 투과형 빔 조합렌즈(transmissive beam integrator, BIZ)와 초점렌즈를 조합하여 만든 2 mm × 2 mm의 정사각형 빔을 이용하여 레이저 표면 처리하였다.¹⁰⁾ 모든 표면을 균일하게 처리하고자 레이저빔을 한번 주사(scanning)한 후에 빔 두께의 50%를 중첩시켜서 빔을 주사하였고 시편 표면의 산화를 방지하기 위하여 아르곤을 보호가스로 사용하였다.

2.2 레이저 합금층의 분석

레이저 합금화한 시편의 미세 조직은 광학 현미경과 주사 전자 현미경으로 관찰하였고 조성 분석은 파장 분산 X-선 분광 분석기(Wavelength dispersive X-ray spectrometer)를 사용하였다. 시편의 미세 조직을 관찰하기 전에 0.3 μm Al₂O₃ 급까지 연마하고, 20 mL 글리세롤+20 mL 70% HNO₃+2~3 mL 48% HF 용액에서 에칭하였다. 레이저 처리한 시편의 결정구조는 Cu 타겟을 장착한 XRD(X-ray diffractometer)를 이용하여 측정하였고, 40 kV, 80 mA의 조건에서 X-선을 2°/min의 속도로 주사하면서 회절선을 관찰하였다. 레이저 합금층의 깊이에 따른 경도는 200 g의 하중으로 비이커스(Vickers) 경도기를 이용하여 측정하였다.

2.3 부식 시험

레이저 합금화한 시편에 대해 80 °C의 4 M NaCl 수용액과 400 °C의 증기에서 부식 거동을 조사하였다. 염화물 수용액에서의 양극분극 시험에서는 공식 전위(pitting potential)를 측정하여 레이저 합금화한 Zircaloy-4의 국부부식 저항성을 평가하였다. 양극분극 시험은 1 L 용량의 멀티넥 플라스크(multineck flask)에 이온 주입한 시편을 작동전극으로, 대전극과 기준전극으로는 각각 백금전극과 포화칼로멜 전극(saturated calomel electrode, SCE)을 장착하여 측정하였다. 시편의 양극분극 거동은 80 °C의 4 M NaCl에서 부식전위가 안정한 전위에도달한 후 0.5 mV/s의 주사속도로 전위를 증가시키며 측정하였다. 각 시험 용액에 질소를 불어넣어 산소를 충분히 제거한 상태에서 수행하였다. 레

이저 합금화가 증기에서의 Zircaloy-4의 부식 저항성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 레이저 합금화한 시편에 대해 static autoclave에서 침지 시험을 수행하였다. 침지 시험 후에 시편의 무게 증가를 측정하여 부식 저항성을 평가하였다. 모든 절차는 지르코늄 합금의 부식시험 방법을 규정한 ASTM G2-88에 따라 수행하였고 시험 전후에 시편을 알코올과 증류수로 세척하고 건조시킨 후 무게를 측정하였다.

2.5 수소 분석

증기에서 부식 시험한 시편의 수소 흡수량을 조사하기 위하여 수소분석을 행하였다. RECO사의 Model DC 136을 이용하였고 시편을 흑연 도가니에 넣고 헬륨 가스 분위기에서 시편의 용점까지 가열할 때 방출되는 수소와 헬륨의 열전도도 차이를 측정함으로써 수소 농도를 결정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 레이저 합금화한 Zircaloy-4의 미세 조직

Fig. 1은 레이저빔을 이용하여 Nb을 합금화한 Zircaloy-4의 단면을 편광현미경으로 관찰한 미세 조직을 보여 준다. Fig. 1(a)는 Nb을 스퍼터링 방법으로 증착한 시편의 단면으로, 표면에 수직하게 성장한 주상정 조직이 Nb층이며 두께는 약 10 μm이다. Fig. 1(b)는 Nb을 증착한 후에 2.2 kW-1 m/min 조건에서, (c)는 Nb을 증착한 후에 2.5 kW-1 m/min 조건에서 레이저 처리한 시편의 단면 미세 조직이다. 레이저로 합금화 처리한 층(시편 표면의 바깥층)과 모재 부분이 서로 구별되는 조직을 갖고 있으며, 그 두께는 레이저 출력에 따라 170~300 μm이다. SEM/WDX로 조성을 분석한 결과, 표면 쪽의 바깥 영역은 Nb이 합금화된 영역임을 확인할 수 있었고, 레이저 출력을 2.2 kW로 낮추어 합금화 처리한 조직이 레이저 출력을 2.5 kW로 높여 처리한 조직보다 Nb 합금층이 더 미세하다.

Fig. 2는 SEM/WDX로 측정된, 표면으로부터 깊이에 따른 레이저 합금층의 조성으로, 수직방향의 점선을 경계로 하여 오른쪽이 모재부이고 왼쪽은

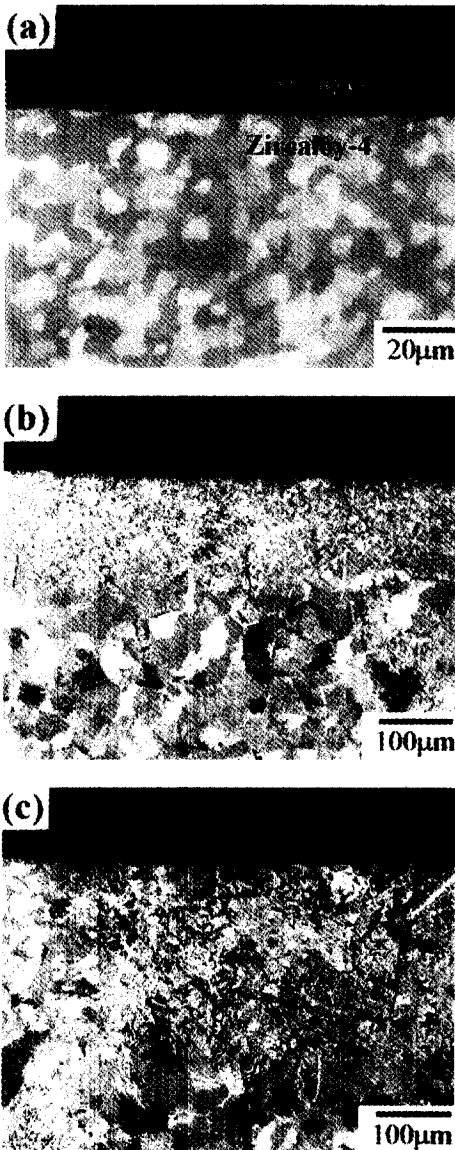


Fig. 1. Optical micrographs showing cross-sections of (a) Nb-coated Zircaloy-4, (b) laser surface Nb-alloyed Zircaloy-4 at 2.2 kW with scan rate of 1 m/min and (c) laser surface Nb-alloyed Zircaloy-4 at 2.5 kW with scan rate of 1 m/min.

새로 형성된 합금층을 나타낸다. 레이저 출력이 증가함에 따라 합금층의 깊이가 증가하고 Nb의 농도는 감소하였다. 레이저 출력이 2.2 kW인 경우(Fig. 2(a)), Nb의 농도가 표면에서는 약 2.5 wt%이고

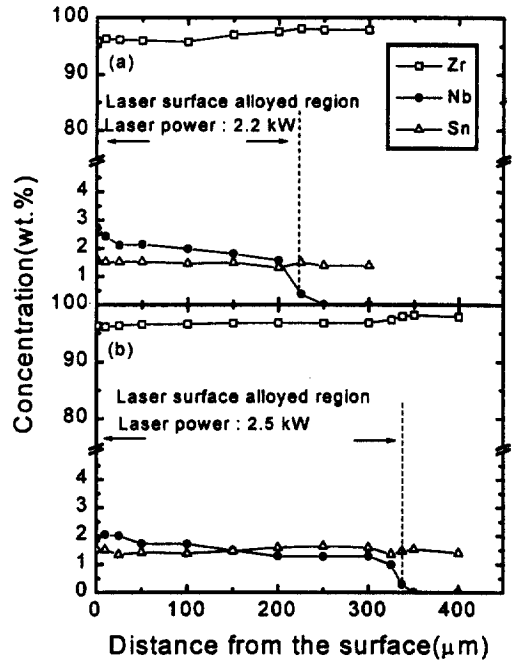


Fig. 2. Concentration profiles measured near the surface and in the sample thickness direction of laser surface Nb-alloyed Zircaloy-4 (a) at 2.2 kW with 1 m/mm and (b) at 2.5 kW with 1 m/mm.

그 이하부터 150 µm까지는 약 2 wt%로 균일하고 200 µm 이하에서는 급격히 감소하여, Fig. 1의 단면 미세 조직 사진에서 관찰할 수 있었던 레이저 처리로 약 170~200 µm의 Nb 합금층이 형성되었다. 레이저 출력을 2.5 kW로 증가시키면(Fig. 2(b)), Nb 코팅층의 두께는 일정하면서 합금화되는 깊이가 증가하여 Nb의 농도는 2.2 kW 시편보다 감소하였다. 표면으로부터 100 µm 깊이까지는 약 1.7 wt% 이고 그 이하부터 300 µm까지는 약 1.3 wt% 그리고 325 µm 이하에서는 Nb이 더 이상 관찰되지 않았다.

예상보다 합금층의 Nb 농도가 낮은 것은 레이저 빔 조사시 Nb 코팅층의 일부가 용삭(ablation)되어 Nb의 양이 감소하였기 때문이며, 합금층의 두께가 감소한 것은 Nb 코팅층/모재부 계면의 존재 그리고 Nb(2469 °C)이 Zr(1855 °C)보다 용점이 높은 이유로 Zircaloy-4 모재에 레이저빔을 직접 조사할 때 보다 모재에 전달되는 열에너지가 감소하였기

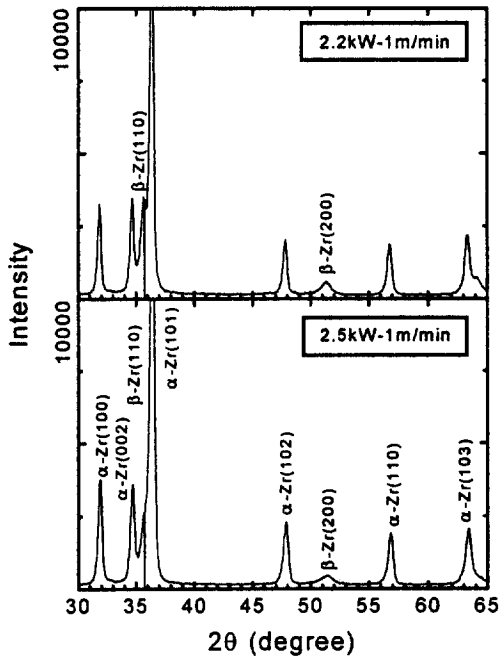


Fig. 3. XRD patterns (θ - 2θ scan) of laser-treated Zircaloy-4.

때문인 것으로 사료된다.

레이저 출력에 따라 평균적으로 약 1.5~2 wt%의 Nb 합금층이 형성되었는데, 합금층의 구조를 X-ray 회절 패턴(pattern)을 측정하여 관찰한 결과 Nb 합금층에 새로운 상이 생성되었다. Fig. 3은 as-received Zircaloy-4와 레이저 합금처리한 시편의 XRD 회절 패턴을 보여준다. As-received Zircaloy-4의 결정구조는 α -Zr 상인데, Nb 합금층에 이 α -Zr 상외에 β -Zr 상이 생성되었다. β -Zr 상은 Nb을 20 wt% 함유한 상이고, BCC 구조이다.¹¹⁾ 레이저 출력이 낮을수록, 즉, 합금화된 Nb 농도가 높을수록 β -Zr 상의 회절선 강도가 증가하였다.

3.2 레이저 합금층의 미세 경도

Nb 합금화가 Zircaloy-4의 표면 경도에 미치는 영향을 조사하기 위하여, Nb 합금화한 시편에 대해 깊이에 따라 미세 경도를 측정하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. As-received 시편은 약 160 Hv의 미세 경도를 갖지만 레이저 합금화한 시편은 미세경도가 200 Hv 이상으로 증가하였다. 특

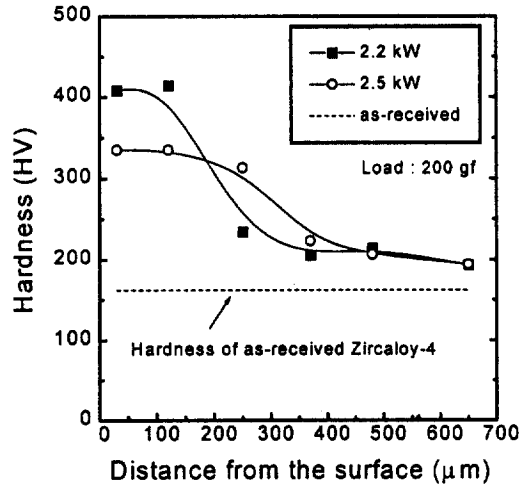


Fig. 4. Micro-hardnesses measured on cross-sections of laser surface alloyed Zircaloy-4 with Nb.

히 표면으로부터 150 μm 이내의 깊이에서는 레이저 합금화한 시편의 미세 경도가 320 Hv 이상으로, as-received 시편보다 2배 이상 증가하였다. 레이저 합금화한 시편은, 처리 조건에 관계없이 표면 근처의 Nb 합금층에서는 높은 미세 경도를 갖고, Nb 농도가 감소하면 미세 경도가 급격히 감소하였다. 즉, 2.2 kW의 출력으로 합금화된 시편은 약 200 μm , 2.5 kW로 합금화된 시편은 약 300 μm 깊이에서 미세 경도가 급격히 감소하였다. 이로부터 레이저 합금화에 의한 미세 경도의 증가는, Nb의 첨가로 인한 고용강화가 주요 강화 기구임을 알 수 있다. 그러므로 150 μm 이내의 깊이에서, 2.2 kW 시편이 Nb 농도가 높기 때문에 2.5 kW 시편보다 더 높은 미세 경도 값을 보인다. 그리고 Nb이 합금화된 영역보다 더 깊은 위치에서도 레이저 처리한 시편의 경도가 as-received 시편보다 약 40 Hv 이상 높아서, 레이저에 의한 용융 및 열처리에 의한 미세 조직의 변화도 Zircaloy의 미세 경도를 증가시키는 것으로 사료된다. 레이저 합금화한 시편의 미세 조직을 비교했을 때(Fig. 1), 2.2 kW의 출력으로 처리한 시편의 합금층 조직이 2.5 kW로 처리한 시편의 조직보다 미세하기 때문에 2.2 kW의 출력으로 레이저 처리한 시편이 더 높은 미세 경도를 갖는다. 레이저빔의 출력이 낮을수록 시편의

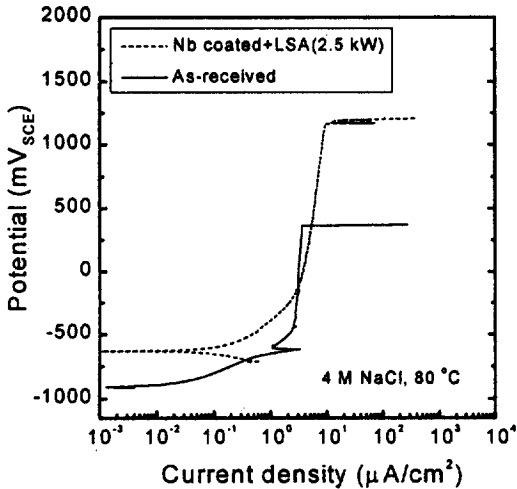


Fig. 5. Anodic polarization curves of as-received and laser surface alloyed Zircaloy-4 with Nb in deaerated 4 M NaCl at 80 °C.

조직이 미세하게 되는 것은 시편 표면의 냉각속도가 더 빠르기 때문이다. 이렇게 레이저 표면 합금화에 의한 Zircaloy-4의 경도 증가는 합금의 마모 부식 저항성을 향상시켜서, 핵연료 피복관의 주요 손상 원인인 erosion 피해를 줄일 수 있을 것으로 기대된다.

3.3 레이저 합금화가 열화물 분위기에서의 Zircaloy-4의 국부부식 저항성에 미치는 영향

레이저 합금화한 시편을 80 °C의 4 M NaCl 용액에서 양극분극 시험을 수행하여 국부부식 저항성을 조사하였다. Fig. 5는 as-received 시편과 2.5 kW의 레이저빔으로 Nb를 합금화한 시편의 양극분극 곡선으로, Nb 합금화에 의해 부동태 전류 밀도는 변하지 않았고, 합금의 공식 전위가 증가하였다. As-received 시편의 공식 전위는 350 mV_{SCE}인 반면에 2.5 kW로 레이저 처리한 시편, 즉, Nb이 약 1.5 % 합금화된 시편의 공식 전위는 이보다 매우 높은 1200 mV_{SCE}로 증가하였다. 이러한 레이저 합금층의 국부부식 저항성 향상이 Nb 합금화로 인한 것인지 레이저 용융 처리로 인한 것인지, 각각의 영향을 구분하기 위하여 레이저 표면 용융 시편과 Zr-2.5Nb 합금에 대해 양극 분극 시험을 수행하였다. Zr-2.5Nb 합금은 CESUS 사에서 제조한, α -Zr + β -Zr 조직

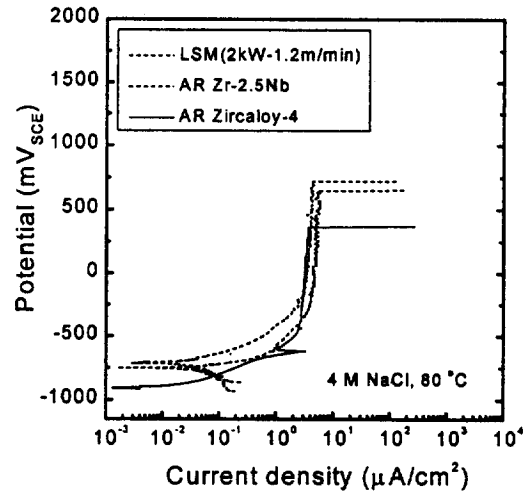


Fig. 6. Anodic polarization curves of laser surface melted Zircaloy-4 and Zr-2.5Nb in deaerated 4 M NaCl at 80 °C.

의 판재를 사용하였다. Fig. 6은 레이저 표면 용융된 Zircaloy-4와 Zr-2.5Nb 합금에 대해 4 M NaCl 용액에서 측정된 양극 분극 곡선으로, 표면 용융된 합금은 공식 전위가 720 mV_{SCE}로, Zr-2.5Nb 합금은 650 mV_{SCE}로 증가하였다. 그러므로, 레이저 합금화한 시편이 높은 국부부식 저항성을 갖는 것은 레이저 표면 용융으로 인한 미세한 급냉 용고 조직과 Nb 합금의 복합효과로 사료된다.

3.4 고온 고압 증기에서의 부식특성

Fig. 7은 레이저에 의한 Nb 합금화가 400 °C 증기에서의 Zircaloy-4의 부식 거동에 미치는 영향을 보여준다. 저온 열화물 수용액과는 달리, 레이저 합금화로 Zircaloy-4의 내식성이 감소하였고 레이저 출력이 2.5 kW인 시편보다 2.2 kW 시편이 더 높은 부식 속도를 보였다. 3.3절에서와 같이, 레이저 표면 용융된 합금과 Zr-2.5Nb의 부식 거동을 조사하였다. 표면 용융된 합금의 부식 속도는 as-received 합금과 거의 비슷하여, 레이저 처리에 의한 재용융이 고온 증기에서의 Zircaloy-4의 부식 특성에 영향을 미치지 못함을 알 수 있다. 주기남 등의 연구에 따르면^{12,13)} α -Zr + β -Zr 조직의 Zr-2.5Nb 합금은 as-received Zircaloy-4보다 부식 속도가 높아서 β -Zr 상이 고온 증기에서의 부식에

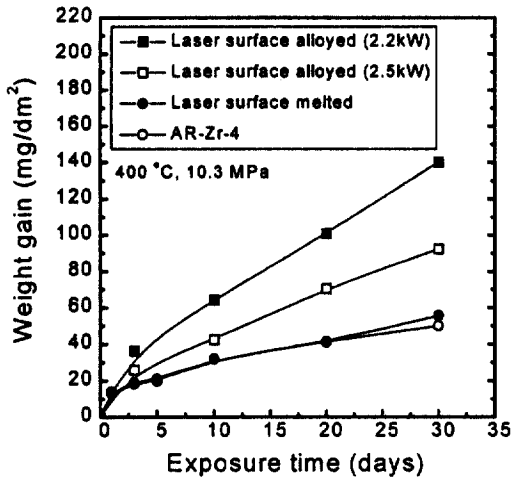


Fig. 7. Corrosion kinetics of as-received and laser treated Zircaloy-4 in steam at 400 °C.

취약함을 보여준다. 본 연구에서 Nb을 합금화한 Zircaloy-4의 고온 증기에서의 내식성이 감소하는 이유도 Nb을 합금화한 결과, Fig. 3에서 관찰할 수 있듯이 합금층에 β -Zr 상이 생겨서 내식성이 감소한 것으로 사료되고, 2.5 kW 시편보다 2.2 kW 시편이 더 높은 부식 속도를 보인 것도 2.2 kW 시편에서 더 많은 β -Zr 상이 생성되었기 때문으로 사료된다.

β -Zr 상이 고온 증기에서의 Zircaloy-4의 내식성을 감소시키는 이유를 조사하기 위하여 부식 시험 후에 시편의 수소 흡수량을 분석하고 산화물의 미세 조직을 관찰하였다. Fig. 8은 as-received 시편과 Nb 합금화한 시편을 400 °C 증기에서 30일까지 시험한 후에 각 시편에 대한 수소 흡수량을 분석한 결과이다. As-received 시편, 2.5 kW 시편, 2.2 kW 시편 순서로 수소 흡수량이 증가하였고 무게 증가량의 증가 순서와 일치한다. 이 결과는 두 가지로 해석할 수 있다. 첫째는 Nb 합금층에 형성된 β -Zr 상 때문에 $Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 4H$ 의 부식 반응 속도가 증가하고 이 때 발생하는 수소의 양이 증가하여 자연히 수소 흡수량도 증가한 것이다. 둘째는 Nb 합금층에 형성된 β -Zr 상으로 인하여 수소 흡수량이 증가하여 산화물 내에 결함, 즉, 수소화물과 이로 인한 균열 등의 결함이 증가하여 산소의 확산을 용이하게 함으로써 부식 속도가 증가한 것이다. 현재로서는 어떤 기구가 타당한지 명확히 설

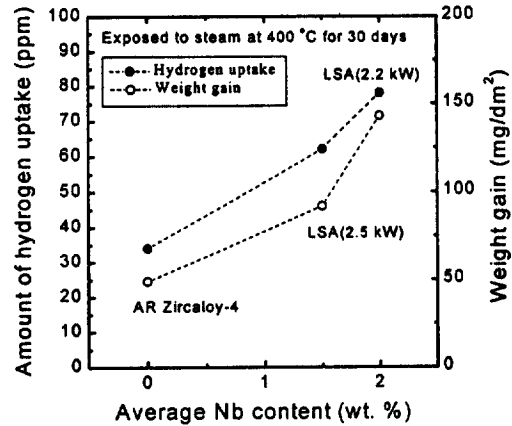


Fig. 8. Effect of Nb content on hydrogen uptake and weight gain for laser surface alloyed Zircaloy-4.

명할 수는 없지만, 수소 흡수의 증가는 어떤 형태로든 합금의 내식성을 저하시킬 것으로 사료된다.

Fig. 9는 30 일 간 부식 시험 한 후에 시편 표면에 형성된 산화물의 단면을 보여주는 주사전자현미경 사진으로서, as-received 시편과 레이저로 Nb 합금화한 시편은 뚜렷한 차이가 있다. As-received 시편에 형성된 산화물에서는 어떠한 미세 결합도 거의 관찰되지 않지만(Fig. 9(a)), 레이저로 Nb 합금화한 시편에 형성된 산화물에서는 표면에 평행한 방향으로 형성된 수소화물과 미세 균열이 관찰된다(Fig. 9(b)). 그러나 산화물과 금속의 계면에서는 균열이 관찰되지 않았다. 레이저 출력이 Nb 합금화한 시편의 산화물 미세 조직에 미치는 영향을 Fig. 10에 나타내었는데, 레이저 출력이 낮을수록 미세 균열의 밀도가 증가하였다. 그리고 균열의 모양이 수소화물과 동일하여 수소화물이 형성된 위치에서 균열이 발생한 것으로 사료되며 몇 개가 서로 연결된 경우도 관찰된다. 이러한 미세 균열은 Zr 산화물의 구조적 완전성(structural integrity)을 파괴하여 보호특성을 감소시킬 것이다.

수소화물이 Zr 합금의 부식 저항성을 저하시킨다는 견해에 대해서는 모든 연구자들이 의견을 같이하지만 그 기구에 대해서는 다른 견해들이 제안되고 있다. Garde는¹⁴⁾ 수소화물의 해로운 영향을 수소화물의 기계적인 효과(mechanical effect)로 설명하였다. 금속/산화물 계면에 형성된 수소화물

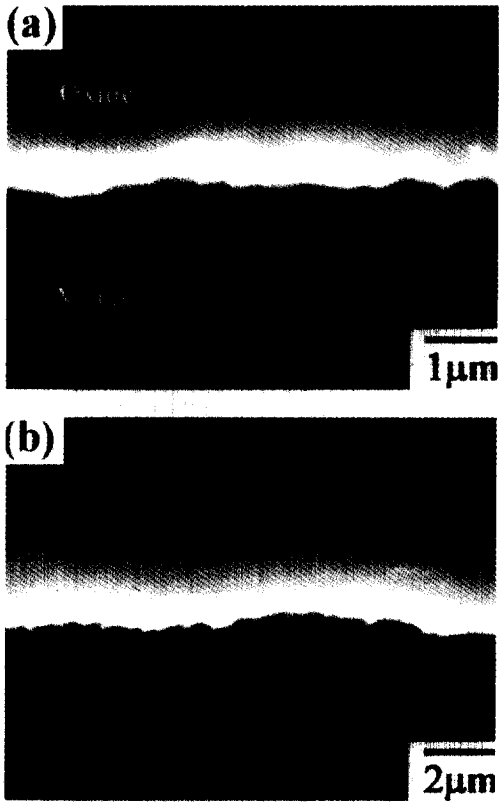


Fig. 9. SEM micrographs showing cross-sections of as-received and laser surface alloyed Zircaloy-4 after 30-day test in steam at 400 °C. Swab etched in 20 mL glycerol, 20 mL 70 % HNO₃, and 2-3 mL 48 % HF: (a) as-received sample, (b) Nb-alloyed sample with power of 2.5 kW.

이 산화물의 완전성(integrity)을 파괴하여 Zr 합금의 내식성을 감소시킨다는 것이다. Blat 등은¹⁵⁾ 수소를 미리 장입한 합금의 부식 시험을 조사한 결과로부터 Garde와는 다른 기구를 제안하였다. 높은 밀도의 수소화물이 형성되지 않는 평형 고용도 이하의 수소를 장입하여도 as-received 합금보다 부식 속도가 증가하여, Garde가 제안한 기구가 합리적이지 않다고 지적하면서, 수소화물이 지르코늄 합금의 내식성을 저하시키는 이유에 대해서 수소화물이 산화물에서의 이온의 이동 성질을 변화시키거나 산화물의 형태(morphology)를 변화시키기 때문이라고 제안하였다. 그러나 이에 대한 구체적인 실험 결과를 제시하지는 못했다. 본 연구에서

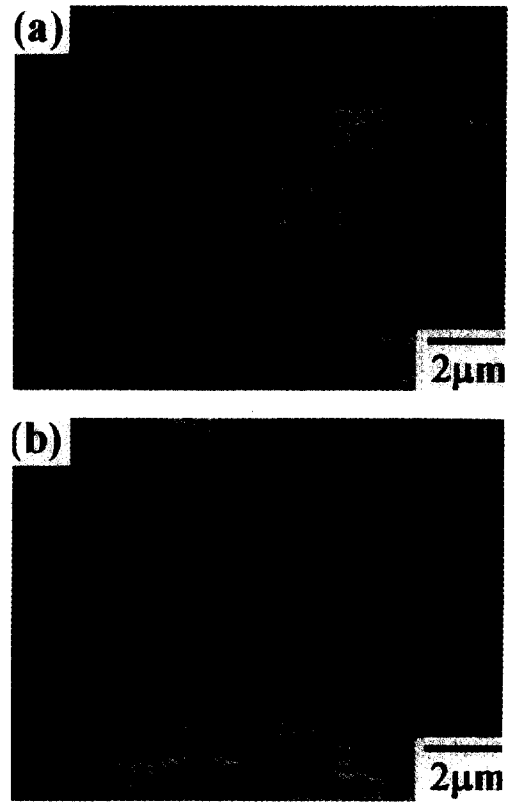


Fig. 10. SEM micrographs showing the oxide of laser surface alloyed Zircaloy-4 after 30-day test in steam at 400 °C: (a) Nb-alloyed sample with power of 2.2 kW and (b) Nb-alloyed sample with power of 2.5 kW.

는, Fig. 9와 10에서 관찰할 수 있듯이 부식 속도가 큰 2.2 kW 시편의 수소 흡수량과 미세 균열의 밀도가 높아서, 수소화물 증가로 인한 미세 균열의 형성이 부식 속도를 증가시킨 것으로 보인다. 지금까지의 결과로부터, β-Zr 상이 Zircaloy-4의 내식성을 저하시키는 명확한 기구를 설명할 수는 없지만, β-Zr 회절선 강도의 증가, 수소 흡수량의 증가 그리고 부식 속도의 증가 경향이 일치하기 때문에, β-Zr 상으로 인한 수소 흡수량의 증가가 합금의 내식성을 감소시키는 것으로 사료된다.

4. 결 론

1) 레이저 출력에 따라 Nb 농도가 1.3-2.5 wt. %

이고 두께가 170~300 μm 인 Nb 합금층이 얻어졌다. 레이저 출력을 증가시키면 합금화되는 부피가 증가하기 때문에 Nb의 농도가 감소하였다.

2) X-선 회절 분석결과 Nb 합금층에서 모상인 $\alpha\text{-Zr}$ 상 외에 $\beta\text{-Zr}$ 상이 관찰되었고 레이저 출력이 낮을수록, 즉, 합금화된 Nb 농도가 높을수록 $\beta\text{-Zr}$ 상의 회절선 강도가 증가하였다.

3) 레이저 합금층의 미세 경도는 as-received Zircaloy-4보다 2배 이상 증가하였다. 레이저 합금화에 의한 미세경도의 증가는 급냉 용고 조직과 Nb 첨가로 인한 고용강화 때문이며, 레이저 출력이 낮으면 Nb의 농도가 증가하기 때문에 2.2 kW 시편이 2.5 kW 시편보다 더 큰 정도 값을 갖는다.

4) Nb의 합금화로 80 $^{\circ}\text{C}$ 의 4 M NaCl 수용액에서 Zircaloy-4의 국부부식 저항성이 크게 향상되어, as-received 시편의 공식 전위는 350 mV_{SCE}이지만 2.5 kW에서 합금화한 시편의 공식 전위는 1200 mV_{SCE}로 증가하였다. 레이저 합금화한 시편이 높은 공식 전위 값을 갖는 것은 레이저 표면 용융으로 인한 미세한 급냉 용고 조직과 Nb 합금의 복합 효과 때문이다.

5) 400 $^{\circ}\text{C}$ 10.3 MPa의 증기에서, Nb이 합금화된 Zircaloy-4는 as-received 합금보다 부식 속도가 증가하였고 레이저 출력이 2.5 kW인 시편보다 2.2 kW 시편이 더 높은 부식 속도를 보여 합금화된 Nb 농도가 증가할수록 내식성이 감소하였다. Nb을 합금화한 결과, 합금층에 부식에 취약한 $\beta\text{-Zr}$ 상이 생겨서 내식성이 감소한 것으로 사료되고, 2.5 kW 시편보다 2.2 kW 시편이 더 높은 부식 속도를 보인 것도 2.2 kW 시편에서 더 많은 $\beta\text{-Zr}$ 상이 생성되었기 때문이다.

6) As-received 시편보다 Nb 합금화한 시편의 수소 흡수량이 증가하고 산화물에서 많은 미세 균열이 관찰되어, $\beta\text{-Zr}$ 상으로 인한 수소 흡수량 증가가 내식성을 감소시키는 것으로 사료된다.

후 기

본 연구는 기초전력공학공동연구소의 97년도 전력기술기초연구 지원에 의해 수행되었으며, 이에

감사드립니다.

References

1. J. C. Clayton and R. L. Fisher, *Proc. ANS Topical Meet. Light Water Reactor Fuel Performance*, p. 3.1, FL., Orlando (1985).
2. A. J. Machiels, *Metals Handbook 9th ed. Vol. 13*, p. 945, ASM, Metals Park (1980).
3. E. H. Novendstern, *Meetings on Fuel Performance*, KEPCO/KINS/Westinghouse, Taejon (1994).
4. D. G. Franklin and P. M. Lang, *Proc. 9th Int. Symp on Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1132*, p. 3, ASTM, Philadelphia (1991).
5. G. P. Sabol, G. R. Klip, M. G. Balfour, and E. Roberts, *Proc. 8th Int. Symp on Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1023*, p. 227, ASTM, Philadelphia (1989).
6. A. V. Nikulina et al., *Proc. 11th Int. Symp on Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1295*, p. 785, ASTM, Philadelphia (1996).
7. W. Reitz and J. Rawers, *Surface Modification Technology IV, Conf. Proc.* p. 349, TMS, Philadelphia (1991).
8. W. Reitz and J. Rawers, *J. Mater. Sci.*, **27**, 2437 (1992).
9. H. S. Kwon and S. J. Lee, A Study on the Improvement of Corrosion Resistance of Fuel Cladding Material by Surface Modification, EESRI 97-015 (1998).
10. J. K. Shin, Microstructure and Corrosion Properties of Surface-Treated Inconel 600 by Laser Beam, Ph. D. Thesis, p. 66, KAIST, Taejon (1998).
11. J. P. Abriata and J.C. Bolcich, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **3**, 1710 (1982).
12. A. M. Garde, *Proc. 9th Int. Symp on Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1132*, p. 566, ASTM, Philadelphia, (1991).
13. M. Blat and D. Noel, *Proc. 11th Int. Symp on Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1295*, p. 319, ASTM, Philadelphia (1996).