

## Zircaloy의 응력 부식 파괴 기구에 대한 고찰

김 종 상, 홍 문 희, 변 수 일  
한국과학기술원 재료공학과

### A Review of Mechanism of Stress Corrosion Cracking of Zircaloy

Jong Sang Kim, Moon Hee Hong and Su-Il Pyun

Dept. of Materials Sci. and Eng. Korea Advanced Institute of Science and Technology

#### ABSTRACT

The recent literature on the mechanism of stress corrosion cracking of Zircaloy in both iodine gas and aqueous solutions is reviewed. The proposed mechanisms are critically evaluated and are classified into chemical removal, hydrogen embrittlement, iodine adsorption, and iodine diffusion models for iodine gas, and also into anodic dissolution and hydrogen embrittlement theories for aqueous solutions.

#### 1. 서 론

지르코늄 基低合金인 Zircaloy는 대부분의 유기산, 무기산, 강알칼리 및 용융염에 대한 내식성이 극히 우수하기 때문에 특수용 熱交換機 칼럼(heat-exchanger columns), 반응 용기, 펌프(pump) 및 밸브(valve) 등 화학 공업 분야에서 우수한 재료로 이용되고 있다. 또한 Zircaloy는 현재 가동중인 대부분의 원자로에서 핵연료 피복관 및 爐心구조용 재료로 널리 사용되고 있는데 이는 지르코늄 합금이 열중성자 흡수 단면적이 적고, 원자로 가동 조건에서 비교적 強度가 높고 延性이 크며, 냉각제에 대한 내식성이 양호하기 때문이다. 이외에도 핵연료(UO<sub>2</sub>)와의 공존성(comparability)과 열전도도가 좋고 중성자 조사에 의한 손상도 적기 때문에 핵연료 피복관 및 원자로의 爐心구조용 재료가 요구하는 조건을 잘 만족시키고 있다.

그러나 원자로 가동시 급격한 발전 출력의 증가로 인한 소결체-피복관의 상호작용(Pellet-Cladding Interaction: PCI)에 의해 Zircaloy 피복관이 파손되면 핵분열 생성 물질이 1차 냉각수로 유출되는 중대 사고가 발생할 수 있다. 따라서 PCI에 의한 Zi-

rcaloy 피복관의 파손을 방지하기 위한 안전 한계나 대책을 수립하고자 하는 관점에서 많은 연구가 행하여 졌는데, 파손의 원인으로는 핵연료 소결체가 열적 팽창(thermal expansion) 및 핵적 팽윤(nuclear swelling) 등에 따라 파괴되면서 피복관에 형성되는 국부적인 응력과 핵분열 생성물인 요오드의 복합작용에 의한 응력 부식 파괴(Stress Corrosion Cracking: SCC)가 유력시 되고 있다<sup>1</sup>

또한 Zircaloy는 메탄올/염산<sup>2-4</sup>, 메탄올 / 요오드 혼합 용액<sup>5</sup>, 강질산<sup>6,7</sup>, hot chloride salts<sup>8</sup> 및 nitrate-iodine salts<sup>9</sup> 등의 분위기에서 SCC가 발생한다고 보고되고 있다. 염산을 포함한 메탄올 용액은 Zr, Ti, Ta, Cr 등의 금속에 대해 더욱 치명적이라는 것이 알려져 있는데, 이 사실은 메탄올이 가솔린(gasolin)의 대체 가능성 뿐만 아니라 메탄올이 냉각수의 일부로 쓰임으로서 爐内에서 메탄올 / 염산 및 메탄올 / 요오드 분위기를 형성하여 Zircaloy의 SCC를 誘發시킬 수 있다는 점에서 매우 심각하다.

Zircaloy의 SCC에 관한 연구는 오랫동안 계속되어 왔으나 SCC의 근본적인 原因과 機構를 밝혀내지 못하고 있는 실정이며, SCC현상은 재료와 분위

기에 따라 그 기구와 Kinetics가 달라지므로 SCC 기구를 연구하는 것은 공업적인 관점에서 뿐만 아니라 이론적인 관점에서도 매우 중요한 일이다. 고로 本稿에서는 요오드 기체 분위기와 용액 매질에서의 Zircaloy의 SCC기구를 각각 구분하여 현재까지 알려지고 있는 SCC 기구에 대해 소개하고 이에 대한 문제점을 검토하고자 한다.

## 2. 요오드 기체 분위기에서의 Zircaloy의 SCC 기구

일반적으로 smooth 시편에서 Zircaloy의 SCC과정은 균열 형성(crack initiation) 단계와 균열 전파(crack propagation) 단계로 구분된다. 이 중 어느 단계가 율속 단계로 작용하는가에 대해서는 서로 다른 보고가 있어 왔으나 최근에는 균열 형성 단계가 율속 단계로 작용한다는 것이 지배적이다.

### 2-1. 응력 부식 균열의 형성

Zircaloy 표면에 존재하는 치밀한 酸化膜은 요오드와 Zircaloy의 접촉을 방해하여 응력 부식 균열(Stress Corrosion Crack: SC crack)의 형성을 방해하므로 균열이 형성되기 위해서는 산화막의 파괴가 선행되어야 하며, Zircaloy의 시편표면에 형성된 약  $1\sim 3\mu\text{m}$  두께의 산화 피막은  $300^\circ\text{C}$ 에서 0.4% 이상의 총 변형(total elongation)을 주변 파괴되어 미세 균열이 관찰되었다<sup>1)</sup>. 이때의 응력 정도는 SCC 임계 응력보다 상당히 낮았으며, SCC 임계 응력값은 산화 정도에 관계없었던 점으로 미루어<sup>16, 17)</sup> 산화 피막 파괴는 SCC를 유발시키지 못하기 때문에 전체적인 SCC과정 중에서 중요한 단계라고 볼 수 없다.

일반적으로 SC-crack의 형성에 대한 모델로는 요오드의 영향을 考慮한 것과 요오드의 영향을 무시한 모델로 나눌 수 있다. 전자에 대한 설명으로서 Cubittotti 등<sup>9)</sup>은 요오드가 Zircaloy의 산화막을 침투해 들어가거나 산화막의 갈라진 틈사이로 침투해 들어가서 순수한 Zircaloy 표면과 반응하여 고체 상태의 Zirconium iodide ( $\text{ZrI}_x$ ,  $x < 2$ )와 기체 상태의  $\text{ZrI}_4$ 를 형성하는데, 기체 상태의  $\text{ZrI}_4$ 가 chemical inhomogeneity를 갖는 Zircaloy 표면과 반응하여 국

부적인 흠(flaw)을 내게되고 이 흠에서 가해진 응력과 요오드의 작용에 의해 균열이 형성된다고 하였다<sup>12)</sup>.

그러나 Cox<sup>13)</sup>는 常溫에서 기체 상태의  $\text{I}_2$ 에 의해 표면이 깨끗한 시편은 파손되지 않으나, DCB 시편은 파손되므로 低溫에서 요오드는 균열 형성에는 영향이 없이 균열 전파에만 영향을 준다고 하였다. 이와같이 요오드의 영향을 무시한 균열의 형성단계에는 다음 두 가지의 제안이 있다. 첫째는 시편 표면에 이미 어떤 종류의 흠(flaw) - 포함물, 석출 입자 형태 혹은 갈라진 피막등이 있어서 외부 응력에 의하여 흠 주변이 변형되어 균열이 형성된다는 說이고, 둘째로는 깨끗한 시편 표면의 한 부분이 外部要因에 의해 국부적인 塑性變形이 일어나게 되어 국부 균열이 형성되고 앞의 과정을 거쳐 시편을 관통할 수 있는 균열로 성장한다는 것이다. 위의 과정 중 어느 것이 더 실제 상황에 적합한가를 결정하기 위하여 파손된 시편 표면을 검사한 결과 첫번째 假定이 보다 타당한 것으로 보고하였다<sup>14)</sup>. 이에 반하여 Kubo등<sup>15)</sup>은 대부분의 균열이 입계의 intermetallic particles에서 발생하였고 SCC에 대한 저항성은 철 함량에 따른 particles의 양에 크게 영향받는다고 한 반면, Cox<sup>16)</sup>는 Zircaloy의 SC-crack이 radial hydride crack에서 시작된다고 하였다.

### 2-2. 응력 부식 균열의 전파

균열 형성 단계를 거쳐 형성된 균열은 가해진 응력과 요오드에 의해 전파될 수 있는데, 균열의 전파 속도는 요오드의 농도, 시험 온도, 가해진 응력 등에 영향을 받는다. 요오드 분위기에서의 Zircaloy의 균열 전파 기구로는 (a) Chemical-removal<sup>17, 18)</sup> (b) Hydrogen-embrittlement<sup>19)</sup> (c) Iodine-adsorption<sup>20, 21)</sup> (d) Iodine-diffusion<sup>20, 22)</sup> 모델등이 제안되어 있다. 먼저 chemical-removal model<sup>17, 18)</sup>은 균열先端에서 Zr이 요오드와 직접 반응하여 揮發性的의 Zirconium iodides로 제거되면서 균열이 전파된다는 이론으로, Wood<sup>17)</sup>는 요오드 농도가 제한된 경우 휘발성의 Zirconium iodide인  $\text{ZrI}_2$ 가 산소에 의해 분해되어 다시 요오드 기체를 공급함으로써 균열이 전파할 수 있다고 한 반면, Garlick<sup>18)</sup>은 이러한 휘발성

Table. 1 Whether or not environmental cracking occurs under various conditions.

Specimen type	Stress	Environment	Temperature(°C)									
			22	30	50	100	150	200	225	250	300	
Tube	Static	Cesium	- <sup>e)</sup>	no					no			no
	Dynamic	Cesium	-	yes <sup>a)</sup>	no				no			no
	Static <sup>c)</sup>	Iodine	no <sup>b)</sup>					no	no	yes	yes	yes
	Dynamic	Iodine							no	yes		yes
DCB	Static	Cesium	-	no					no			no
	Dynamic	Cesium	-	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	no	no
	Static <sup>d)</sup>	Iodine	yes			yes						yes

- a) Observation of Cox(8) in a dynamic tube-squash test.
- b) No cracks in 3.0 a exposure to iodine plus air.
- c) Statically stressed to yield point.
- d) Stress intensity varied from 25-9MN m<sup>-2/3</sup> as cracks grew at 300°C.
- e)-indicates cesium in solid state and therefore no test done.

의 Zirconium iodide가 ZrI<sub>4</sub>라 하였다. 그러나 Cubicciotti<sup>22)</sup>는 Zr과 요오드가 반응하여 solid iodide(Zr-I<sub>x</sub>, x<2)와 ZrI<sub>4</sub>(gas)을 형성하는데 이 중 ZrI<sub>4</sub>가 균열 선단의 깨끗한 표면에 chemisorption되어 반응함으로서 균열이 전파된다고 하였다. 그러나 균열 전파 속도와 관련된 Zr-I 간의 화학 반응속도(chemical reaction rate)에 대해서는 많은 異見을 보이고 있다<sup>21)</sup>. Table. 1에서 보듯이 DCB 시편의 경우 화학 반응 속도가 매우 느린 상온에서도 요오드에 의한 SCC가 일어났으며, 균열 전파 속도가 상온에서 300°C에서 보다 빠른 점등을 이 모델로는 설명하지 못하고 있다<sup>13)</sup>.

수소는 SCC 과정중에 수증기(water vapour)가 존재하면 쉽게 재료 내부로 흡수될 수 있는데 요오드 분위기에서 Zircaloy의 수소 흡수는 상당히 증가한다고 한다<sup>23)</sup>. 수소 취성(hydrogen embrittlement) 모델은 이러한 수소가 균열 앞의 3축 응력 지역으로 擴散하여 析出함으로써 brittle crack path를 제공한다는 이론이다. 그러나 200°C 이상에서는 hydrides가 ductile하며, hydrides의 형성 및 성장으로 부피 팽창(volume expansion)을 일으켜 균열 선단의 응력을 완화함으로써 SCC를 억제한다는 상반된 주장도 있다<sup>23)</sup>.

Iodine-adsorption model<sup>20, 21)</sup>은 균열 선단 표면에 요오드가 吸着되어 Zr-Zr bond의 結合에너지를 약화시킴으로써 취성 파괴(brittle fracture)를 일으킨

다는 이론으로, 상온에서의 DCB 시편의 균열 전파 속도가 300°C에서 보다 빠르다는 Cox<sup>13)</sup>의 실험결과가 이를 뒷받침해 주고 있다. 금속학적인 연구에서 main crack tip 앞의 incipient cracks이 그들의 main crack과 연결되어 있지 않을 것이라는 점으로부터 제안된 iodine-diffusion model<sup>20, 22)</sup>은 요오드가 균열 앞의 3축 응력 지역으로 粒內 전위를 통한 pipe-diffusion이나 粒界를 따라 확산해 들어가 전위를 고착시켜 균열 선단 앞의 塑性變形을 억제하거나 Zr-Zr간의 금속 결합(metallic bond)의 결합 에너지를 낮춤으로써 취성 파괴를 일으킨다는 것이다. 그러나 Wood<sup>21)</sup>의 radio-iodine tracer experiments에서 요오드는 Zircaloy 내부에서 매우 느리게 확산하는 것으로 알려졌으나 실제 Zr-I system과 유사한 Ti-Cl system과 Al-Cl system에서는 Kaplan등<sup>24)</sup>이 radio-active chloride를 사용하여 chloride ion이 균열 선단의 3축 응력장으로 확산됨을 관찰하였는데 Fig. 1에 도식적으로 나타내었다.

주기남등<sup>25)</sup>은 일정한 연신율로 단순 인장시킨 시편과 single edge notched (SEN) 시편을 iodine 분위기에서 실험하였을 경우에는 SCC가 일어나지 않은 반면, plane strain 조건에서 인장시킨 시편의 경우에는 SCC가 발생하였다는 사실로부터 iodine-diffusion model과 잘 일치한다고 하였다.

균열이 전파되는 형태는 보통 입내(Trans-Granular : TG) 파괴, 입계(Inter-Granular : IG) 파괴, 그리

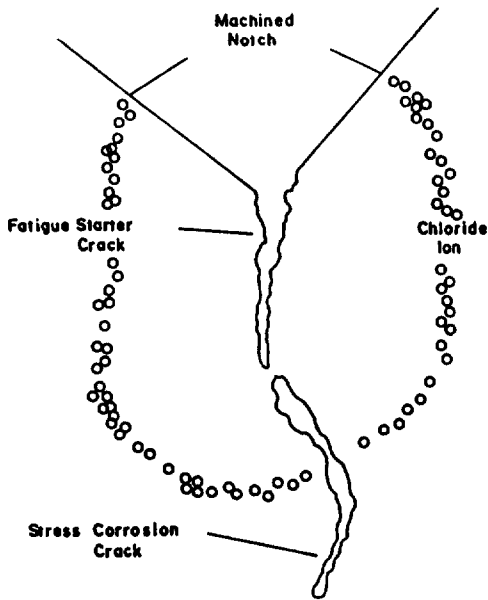


Fig. 1 Chloride ion diffusion to the elastic/plastic interface in titanium 8Al-1V-1Mo alloy.

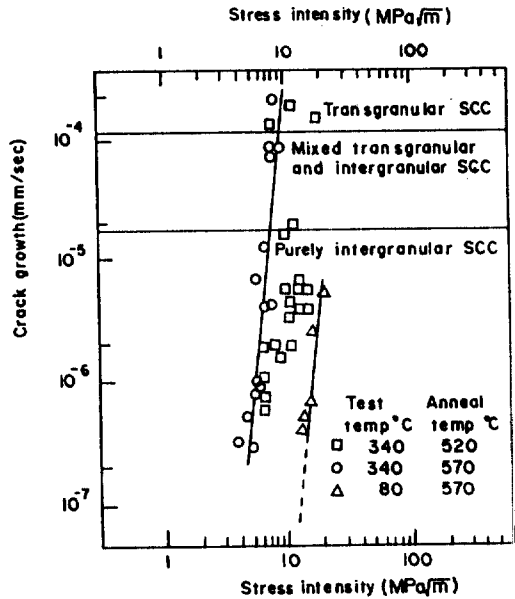


Fig. 2 Stress corrosion crack growth rate as a function of stress intensity for fatigue precracked cladding tubes,  $1 \text{ mg I}_2/\text{cm}^2$ .

고 연성과괴로 구분할 수 있는데, Wood<sup>21</sup>의 실험결과 IG 파괴가 비교적 저온의 중간 변형속도에서 나타나는 것은 저온으로 인한 보다 높은  $K_{ISCC}$  값이 필요한 반면 계속되는 변형으로 인해 균열 선단을 blunting시킴으로 TG 전파에 필요한 비교적 높은 응력 상태에 도달하지 못하기 때문이라고 하였다.

Cubicciotti<sup>9</sup>는 재결정된 Zirconium tube의 경우 낮은 隆伏強度에 의해 균열 선단의 응력 상태가 완화되어, 소성 과정을 포함하므로써 많은 에너지를 필요로 하는 TG 파단보다 IG 파단이 용이할 것이라고 하였다. 한편 Videm<sup>26</sup>과 Norring등<sup>27</sup>은 균열 성장 속도가 Fig. 2에서 보듯이 응력 확대 계수(stress intensity factor: K)의 함수이며, 파단면의 樣相은 K값이  $7.13 \text{ MPa}/\sqrt{\text{m}}$  이하에서는 IG,  $8.34 \text{ MPa}/\sqrt{\text{m}}$  이상에서는 TG,  $7.13 - 8.34 \text{ MPa}/\sqrt{\text{m}}$  사이에서는 IG와 TG의 혼합 mode가 나타나는 데 이러한 파단면의 천이는 주어진 조건에 따라 변화될 수 있다고 하였다.

그러나 Wood<sup>21</sup>의 실험에서 DCB 시편의 균열이 전파해 가는 동안 TG에서 IG로의 변화가 없는 점으로 미루어 stress intensity만이 파괴 형태 변화의

유일한 조건이 아님을 보여주고 있다. 한편 Shimada등<sup>28</sup>에 의하면 파면은 IG와 TG가 섞여 있으며 균열의 형성 단계에서는 IG가 지배적이고, 균열이 전파됨에 따라 TG가 증가하는 것을 관찰하였으며, IG부분에서 wedge-type void를 관찰함을 근거로 IG는 입계 미끄러짐(grain boundary sliding)에 의한 것이며 TG는 전위集積 또는 twin intersection에 의해 일어난다고 하였다. 반면 Roberts등<sup>12</sup>은 TG의 경우 deformation edge와 입계의 triple point 보다는 입계에 위치한 intermetallic particles에서 대부분 발생하였고, 350°C의 온도에서 주요 변형 기구인 prismatic slips에 의해 생긴 입자간의 incompatibility를 상쇄하기 위해 입계 sliding이 일어나는 데, 이로 인한 입계 particles 주위에 매우 큰 응력 집중을 일으켜 IG 균열이 발생하게 된다고 함으로써 TG, IG 모두 입계에 존재하는 intermetallic particles와 관계있다고 하였다.

### 3. 용액 분위기에서의 Zircaloy의 SCC기구

Zircaloy는 대부분의 부식 환경에서 산소를 포함하는 化合物과 강한 親和力에 의해 표면에 치밀한

산화 피막을 형성하기 때문에 耐蝕性이 우수하다고 알려져 있다. 그러나 이러한 치밀한 산화막은 halide 용액 내에서 파괴되어 pitting이나 SCC를 일으킬 수 있다. Mori 등<sup>29</sup>에 의해 Zircaloy가 메탄올과 염산의 혼합 水溶液에서 SCC가 발생한다고 처음 보고된 이후 메탄올/요오드, FeCl<sub>3</sub> 또는 CuCl<sub>2</sub> 용액, 액체 수은 및 세슘<sup>30</sup>, 강질산<sup>31</sup>에서 SCC가 발생한다고 보고되고 있다. Zircaloy의 SCC 敏感度에 영향을 주는 인자로는 재료 선정(냉간 또는 소둔상태), 표면 조건, 응력 완화(stress relaxation) 거동, 잔류 응력(residual stress), 국부적인 화학적 불균일성(local chemical inhomogeneity), 방사선 조사(nuclear radiation) 효과 및 집합 조직(texture) 등이다.

용액내에서 Zircaloy의 SCC 기구는 아직까지 명확하게 밝혀지지 않았으나 국부 양극 용해(local anodic dissolution) 이론<sup>32</sup>, 수소 취성(hydrogen embrittlement) 이론<sup>33</sup> 및 흡착에 의한 강도 감소이론<sup>34</sup> 등이 Zircaloy의 SCC 기구로 제안되고 있다. 용액중에서 Zircaloy의 SCC 기구 규명도 다른 재료와 마찬가지로 간접적인 방법(수소 흡수시 소성 변형 감소, 균열 선단 표면에서의 용해 속도 증가, 균열전파시 수소 흡수와 파단면의 천이 양상)에 의존하고 있다.

### 3 - 1. 양극 용해 이론

양극 용해 이론은 일반적으로 IG 파괴 현상의 설명에 용이하며 순수 양극 용해 기구와 film rupture 기구가 제안되어 있다<sup>2, 31</sup>. Elayaperumal 등<sup>29</sup>에 따르면 Fig.3에서 보듯이 메탄올/0.4% 염산 용액에서 燒鈍한 Zirconium의 파단시간(time to failure)은 양극 전위(anodic potential)가 증가됨에 따라 감소하나, 음극 전위(cathodic potential)가 증가되면 증가한다는 결과로부터 수소 취성보다는 양극 용해 기구에 의해 SCC가 일어난다고 하였다.

또한 응력을 주면 Fig.4에 나타난 것처럼 전류 밀도가 증가되어 양극 분극 곡선을 우측으로 이동시키나 음극 분극 곡선에는 거의 변화가 없었다. 이때 open circuit potential이 -120mV에서 -230mV로 변화되는 것으로 보아 응력은 부식 전위(corrosion potential)를 더욱 active하게 함을 알 수 있다.

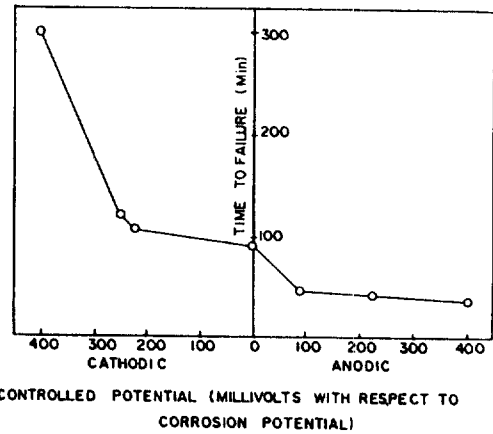


Fig. 3 Variation of time to failure by stress corrosion cracking of zirconium with controlled potential in boiling CH<sub>3</sub>OH+0.4% HCl solution.

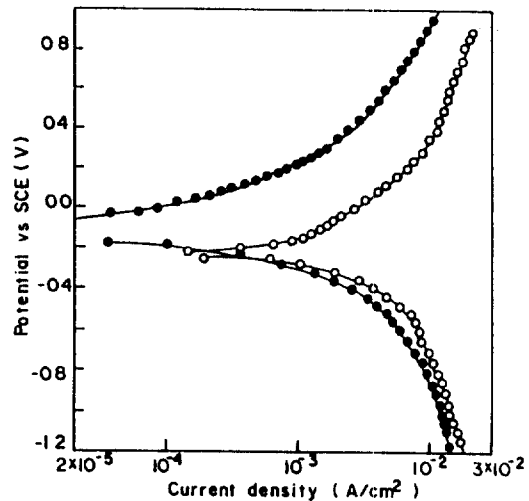


Fig. 4 Effect on the polarization curves of annealed zirconium in boiling CH<sub>3</sub>OH+0.4% HCl solution. ● unstressed; ○ stressed.

Fig.5 및 Fig.6은 공기와 용액내에서 변형 속도(strain rate)의 함수로서 1.27cm gauge length 시편에서 파괴가 일어났을 때 까지의 %연신율(elongation)과 隆伏強度 및 引張強度의 변화를 보여주고 있다. 느린 변형 속도에서 延性和 引張強度가 크게 감소한 것은 외부 응력이 존재할 때 粒界를 기계적으로 취하시키는 입계 용해(grain boundary dissolution)가 발생할 수 있는 충분한 시간이 제공되었기 때문이라고 하였다<sup>2</sup>. 고로 이러한 결과를 토대로 메탄올

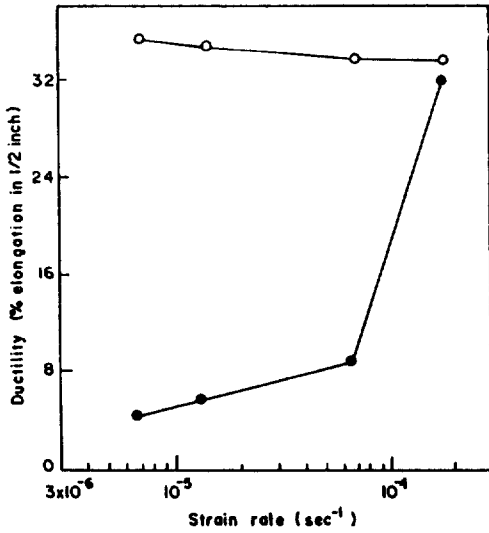


Fig. 5 Effect of exposure to CH<sub>3</sub>OH+0.4% HCl at room temperature on the ductility (percentage elongation) of annealed zirconium.  
○ air; ● CH<sub>3</sub>OH+0.4% HCl solution.

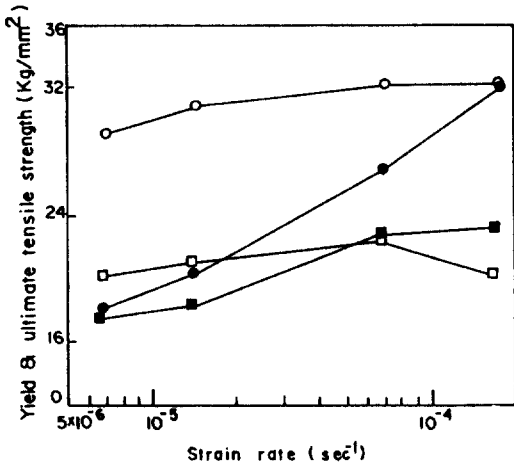


Fig. 6 Effect of exposure to CH<sub>3</sub>OH+0.4% HCl at room temperature on the yield strength (0.2% offset) and tensile strength of annealed zirconium.  
○ U. T. S. in air; ● U. T. S. in solution; □ Y. S. in air; ■ Y. S. in solution.

/0.4vol% 염산 분위기에서 Zircaloy의 SCC기구는 주로 stress-aided anodic dissolution이라고 하였다. 그러나 일부 강화시킨 강의 경우처럼 prior austenite 입계를 따라 수소가 확산해 감으로 인해 IG가 나타날 수도 있으므로 단순히 파단면 관찰만으로 양극 용해 기구로 단정할 수 없다.

Zr은 산소와의 결합력이 강하므로 표면에 생성된 산화 피막은 SCC 저항성을 증가시키나, 입계에 존재하는 Zr<sub>2</sub>Ni와 같은 석출물은 선택적으로 용해되어 입계의 산화 피막 파손(oxide film rupture)을 촉진시키는 역할을 하는 반면, ZrCr<sub>2</sub>가 입계에 석출하면 양극 용해 과정을 억제하므로 SCC에 대한 抵抗性を 높일 수 있다고 한다<sup>32)</sup>. Nicholson등<sup>31)</sup>에 의하면 메탄올/요오드 용액에서 Zircaloy의 부식은 산화 피막을 피복시킴으로써 현저히 감소되나, 산화시킨 시편을 pre-strained하여 부식 실험을 하면 부식 손실이 증가한다고 하였다. 또한 引張실험을 하여 SEM으로 관찰한 결과 광범위한 IG가 나타나며, 산화 피막이 노출된 pre-strained 시편 일수록 노출된 입계에서의 국부적 침식이 증가하고, 強度 및 韌性이 크게 저하되므로 Zircaloy의 SCC는 oxide film rupture model로 설명할 수 있다고 하였다<sup>31)</sup>.

반면 Beavers등<sup>7)</sup>은 강질산 용액 속에서 Zircaloy의 SCC를 연구한 결과에 의하면 파단이 일어난 전기화학적 전위(electrochemical potential)범위가 수소의 가역 전위(reversible potential)보다 noble하므로 수소 흡수에 의한 파괴가 어려우며, 파단면은 TG와 cleavage로서 Zircaloy의 hydride habit plane인 {1010}과 일치하지 않는 것으로 미루어 수소 취성 기구로는 설명할 수 없다고 하였다. 반면 인장 응력축에 수직으로의 파괴는 oxide wedging에 의한 film rupture가 중요한 역할을 하는데, 이는 양극 분극시 형성된 산화물(oxides)이 porous하며 시간에 따라 직선적으로 성장하기 때문이라고 하였다<sup>7)</sup>.

### 3-2. 수소 취성 이론

균열 선단에서 환원 반응으로 생성된 수소가 균열 선단의 3축 응력장으로 확산 침투하여 수소 취성의 형태로서 균열이 전파된다는 이론으로서 Zircaloy의 TG파단의 설명에 적합한 이론이다. Majumdar등<sup>33)</sup>은 일정 연신율(constant strain rate)법을 사용하여 양극 분극시킨 시편의 SCC 파단면을 관찰한 결과 3개의 파단면(외각에 IG, 내부에 TG, 중심부에 ductile tearing)이 나타남을 관찰하였다. 시효 처리한 시편이 시효하지 않은 시편에 비하여 파괴 후에 TG와 flunting 파단면이 감소한다는 사실과 양극 용해는 시효 처리에 영향을 받지 않는다는

생각으로 부터 TG와 flunting 파단면은 흡수(absorption)된 수소에 기인한다고 하였다. 이 현상은 Ti 합금에서도 관찰되는 데 수소와 TG가 관련있다고 하였다.

한편 Scully<sup>4)</sup>는 일정 변형률 조건에서 인장 하중(mode I)과 전단 하중(mode III)을 가하고 음극 poisoner인 SeO<sub>2</sub>를 첨가하여 SCC 파단면을 관찰하였다. 이때 IG는 두 하중 형태의 시편 파단면에서 모두 나타났으나 TG는 mode I 조건에서만 관찰하였다. Mode I 조건에서 형성되는 3축 응력장이 작용시 균열 선단에 흡수된 수소는 TG를 조장하며 SeO<sub>2</sub> 첨가시 TG영역이 증가하였다. 반면 느린 균열 전파속도에서 관찰되는 IG 파단면은 인가 응력에 의존하는 양극 용해 과정에 의해 진행되는데 IG는 두 하중 형태 모두에서 관찰되었고 SeO<sub>2</sub>에 영향을 받지 않으므로 흡수된 수소는 3축 응력장이 존재할 때 SCC에 기여하고 TG와 관계있다고 하였다. 그러나 Cox<sup>34)</sup>의 再實驗에 의하면 소둔한 시편과 소둔되지 않은 시편 사이에 파단면 차이가 없으므로 균열 전파 과정과 수소를 연관시킬 수 없으며, 음극 poisoner로서 NaAsO<sub>2</sub>의 첨가는 오히려 파단 시간을 증가시킴으로 수소 취성 이론으로 설명할 수 없다고 하였다. 또한 IG에서 TG로의 파단면 천이는 mechanism의 변화를 의미할 수도 있으나, 양극 용해에 의해 균열이 생성되어 IG과괴로 진행하다가 TG과괴로 천이 되었다고 하더라도 TG균열 전파가 수소 취성 기구에 의해 일어났다고 주장할 수 없다고 하였다. 이에 대해 Cox<sup>34)</sup>는 균열 전파가 액체 금속의 취화와 관계되는 흡착(adsorption)에 의한 균열 선단에서의 표면 에너지 감소와 관계된다고 하였다.

그러나 대부분의 경우 SCC는 하나의 기구에 의해서 진행되기 보다는 하나의 반응이 율속 단계(rate controlling step)가 되는데, Komissarenko<sup>35)</sup>는 電氣抵抗을 사용하여 음극 분극시의 SCC 거동과 균열 성장 속도(crack growth rate : CGR)를 연관시켰다. 그 결과로서 균열 선단에는 양극 용해와 수소 취성이 평행하게 동시에 작용할 수 있는데, 낮은 CGR에서는 균열 선단내의 산화 피막은 수소 과전압을 증가시킴으로 재료 내부로의 수소 확산의 효과적인 장애물로 작용한다. 이로 인해 균열 선단에

서 임계 수소 농도로의 증가를 억제하므로 수소 취성을 일으키지 않고 양극 용해를 저하(suppress)시켜 CGR이 느려지게 된다. 그러나 임계 CGR에 도달하면 임계 수소 농도를 초과하게 되어 수소 취성에 의해 균열성장이 가속화 된다고 하였다. 즉 임계 CCR 이하에서는 국부 양극 용해가 주 반응 기구이나 그 이상에서는 수소 취성이 지배하게 되는데, 이때 임계 CGR( $V_{CGR}$ )과  $K_{IHE}$ 는 Fig.7에서 볼 수 있듯이 合金組成, 電解質, 電位, 온도등에 의존한다고 하였다.

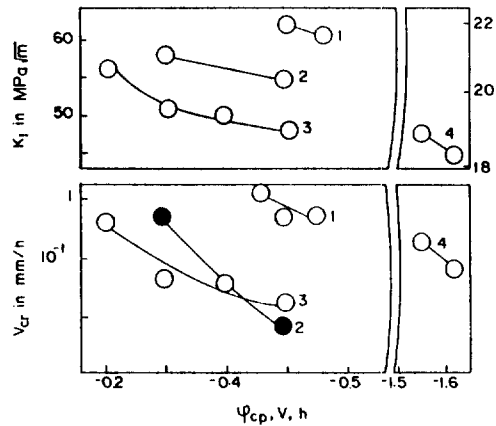


Fig. 7 Critical coefficients  $K_{IHE}$  (a) and critical crack growth rate (b) of the zircaloy vs. cathodic polarization potential in (mass %): 0.6FeCl<sub>3</sub> + 40 LiCl + X HCl, where X is: 1 -0.9, 2 -4.8, 3 -9, 4 -CH<sub>3</sub>OH + 1HCl.

예를 들면 anhydrous 메탄올/1% 염산 용액에서 SCC는 낮은  $K_I$ (18~20MPa/m) 값에서 진행되는데, 이  $K_I$ 값에서 수소 취성에 의하여 crack이 전파하기 위해서는 높은 음극 전위(-1.55V)를 필요로 한다. 만일 위의 용액에 10% H<sub>2</sub>O를 첨가하면 국부 양극 용해가 감소하여  $K_{I,SCC}$ 가 약간 증가되는데, 이때 수소 취성에 의하여 균열이 전파하려면 더 높은 음극 전위(-1.8V)가 필요하다고 하였다<sup>3)</sup>.

그러나 최근에는 고강도강 등의 경우처럼 양극 분극을 시켰을 때에도 금속 기지내에 이미 존재하고 있는 active path를 따라 금속이 녹아나는 양극 용해 기구 이외에도 균열 선단에서 동시에 발생되는 수소에 의한 수소 취성 기구가 복합적으로<sup>35, 36)</sup> 또는

단독으로<sup>37, 38)</sup> SCC에 작용한다는 주장이 대두되고 있다. 또한 음극 분극을 하였을 때에도 수소 취성이외에도 양극 용해가 균열 선단에서 발생한다는 주장<sup>39, 40)</sup>도 있어 단순히 분극거동에 따른 파단 시간 변화, 파단면의 천이등 만으로는 SCC 기구를 명확히 구분할 수 없는 실정이다.

4. 결 론

Zircaloy의 SCC의 原因과 機構를 규명하는 것은 원자력 발전소의 안정성 문제 뿐만 아니라 수명 연장과 매우 밀접한 관계를 갖고 있다. Zircaloy의 SCC는 대체로 요오드 기체 분위기에서는 (a) Chemical-removal, (b) Hydrogen-embrittlement, (c) Iodine-adsorption, (d) Iodine-diffusion 모델로 구분되며, 용액 분위기에서는 양극 용해 이론과 수소 취성 모델로 구분되어 있는데 각각의 모델은 다른 모델을 배제할 수도 있고 보완할 수 있다. Zircaloy의 SCC의 근본적 原因과 機構를 더 자세히 알기 위해서는 균열 선단에서의 bare metal의 부식 거동, pH, 수소 농도 및 전기화학 반응에 대한 보다 많은 정량, 정성적인 해석 및 연구가 필요하다.

5. 참고문헌

1. D. H. Locke, Atomic Energy Review, **15**, 779 (1977).
2. K. Elayaperumal, P. K. De and J. Balachandra, Corros. Sci., **11**, 579(1971).
3. L. M. Komissarenko, V. A. Marichev, Werkst. Korr., **32**, 485(1981).
4. M. A. Golozar and J. C. Scully, Corros. Sci., **22**, 1015(1982).
5. R. D. Nicholson, J. Nucl. Mater., **91**, 171(1980).
6. T. L. Yau, Corrosion, **39**, 167(1983).
7. J. A. Beavers, J. C. Griess, and W. K. Boyd, *ibid.*, **36**, 292(1981).
8. B. Cox, *ibid.*, **28**, 207(1972).
9. D. Cubicciotti and R. L. Jones, EPRI NP-717(1978).
10. R. P. Gangloff, D. E. Graham and A. W. Fu-

- nkenbusch, Corrosion, **35**, 316(1979).
11. A. Atrens, G. Danhauser and G. Baro, J. Nucl. Mater., **126**, 91(1984).
12. J. T. A. Roberts, R. L. Jones, D. Cubicciotti, A. K. Miller, H. F. Wachob, E. Smith and F. A. Yaggee, ASTM STP 681, 285(1975).
13. B. Cox, Reviews on Coatings and Corrosion, Freund, Tel Aviv, p366(1975).
14. E. Smith, J. Nucl. Mater., **95**, 285(1980).
15. T. Kubo, Y. Wakashima, H. Imahashi and M. Nagai, *ibid.*, **132**, 126(1985).
16. B. Cox, ASTM STP 681, p306(1979).
17. J. C. Wood, J. Nucl. Mater., **45**, 105(1972/1973).
18. A. Garlick, *ibid.*, **49**, 209(1973/1974).
19. C. J. Simpson and C. E. Eells, *ibid.*, **52**, 289(1974).
20. B. Cox and J. C. Wood, "Corrosion Problems in Energy Conversion and Generation", C. S. Tedman, Jr., ed, Electrochemical Soc., N. Y., U. S. A., p275(1974).
21. J. C. Wood, B. A. Surette, I. M. London and J. Baird, J. Nucl. Mater., **57**, 155(1979)
22. D. Cubicciotti, S. M. Howard and R. L. Jones, *ibid.*, **78**, 2(1978).
23. J. C. Wood, Nucl. Technol., **23**, 63(1977).
24. M. P. Kaplan, D. S. Cowgill, J. C. Fritzen, W. E. Krupp, S. Krystkowiak and K. E. Weber, Corrosion, **26**, 7(1970).
25. K. N. Choo, S. I. Pyun and J. K. Choi, J. Nucl. Mater., **149**, 289(1987).
26. K. Videm and L. Lunde, *ibid.*, **87**, 259(1979).
27. K. Norring, Y. Haag and C. Wikstrom, *ibid.*, **105**, 231(1982).
28. S. Shimada and M. Nagai, *ibid.*, **114**, 222(1983).
29. K. Mori, A. Takamura and T. Shimose, Corrosion, **22**, 29(1966).
30. R. Dutton, K. Nuttal, M. P. Puls, L. A. Simpson, Metall. Trans. **8A**, 1553(1977).
31. K. R. Hebbar, H. V. Sudhaker and T. Ramchandran, Werkst. Korr., **33**, 554(1982).



32. J. L. Derep, S. Ibrahim, R. Rouby and G. Fantozzi, *Acta. Metall.*, **28**, 607(1980).
33. P. Majumdar and J. C. Scully, *Corros. Sci.*, **19**, 141(1979).
34. B. Cox, *Zirconium in Nuclear Applications*, ASTM STP 551, p419(1984).
35. R. N. Parkins, *Br. Corr. J.*, **7**, 15(1972).
36. B. G. Ateya and H. W. Pickering, *Hydrogen in Metals*, I. M. Bernstein and A. W. Thompson eds., ASM, p207(1974).
37. C. F. Barth, E. A. Steigerwald, and A. R. Troiano, *Corrosion*, **25**, 353(1969).
38. B. E. Wilde, *ibid.*, **27**, 326(1971).
39. Y. A. Marichev and I. L. Rosenfeld. *ibid.*, **32**, 423(1976).
40. B. G. Ateya and H. W. Pickering, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1018(1975).