

## Zr 합금의 고온·고압수에서의 부식 및 수소흡수에 대한 개요

朱 基 南\* · 邊 秀 一\*\* · 金 榮 錫\*

\*韓國原子力研究所, \*\*韓國科學技術院 材料工學科

### A Review of Corrosion and Hydrogen Uptake of Zr-Based Alloys at High Temperature and High Pressure H<sub>2</sub>O

KEE-NAM CHOO\*, SU-IL PYUN\*\*, and YOUNG-SUK KIM\*

\*Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 105, Yusong, Daejeon 305-600, Korea

\*\*Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, #373-1 Kusong-Dong, Daejeon 305-701, Korea

#### 1. 서 론

Zirconium(Zr) 합금은 우수한 중성자 흡수 단면적, 기계적인 특성, 그리고 부식저항성을 가지므로 원자력 발전소의 구조재료로 사용되어져 오고 있다. 현재 상용화된 대표적인 Zr 합금으로 Zircaloy-2&-4, Zr-1wt%Nb(이하 Zr-1Nb), 그리고 Zr-2.5wt%Nb(이하 Zr-2.5Nb) 합금이 원자력 발전소에 사용되고 있으며 이들 재료의 화학조성은 Table 1과 같다. Zircaloy-4 합금은 핵연료 피복관 재료로 사용되고 있으며, Zr-1Nb 합금은 소련 원자로의 핵연료 피복관 재료로, Zr-2.5Nb 합금은 CANDU-PHWR 원자로 및 소련 원자로의 압력관(pressure tube) 재료로 사용되고 있다.<sup>1)</sup>

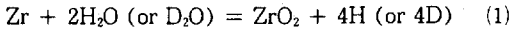
Zr 합금은 원자로 사용시 고온의 물(H<sub>2</sub>O 혹은 D<sub>2</sub>O)이나 수증기와 부식 반응하는데, 이러한 Zr 합금의 부식은 취약한 oxide 형성으로 인한 사용 재료의 기계적 특성을 저하시킬 뿐 아니라, 부식반응에 반드시 수반되는 Zr 금속 내로

의 수소 및 중수소 흡수는 재료의 수소취성 (hydrogen embrittlement)을 유발하여 원자로 전체의 안전성을 위협할 수 있다. 또한 이들 문제는 앞으로 원자력 산업에서 추진하는 원자로의 안전성 향상, 핵연료의 연소도 연장, 고출력 운전, 그리고 발전소 수명연장 등과 같은 원자력 발전 개발 분야에서도 가장 중요한 제한 요인중의 하나이다.<sup>2)</sup>

따라서, 본 연구에서는 Zr 합금의 고온 H<sub>2</sub>O 분위기에서의 부식형태 및 부식 kinetics, 그리고 부식 기구(mechanism)에 대해 조사하였다. 또한 Zr 합금의 부식과정 중 Zr 산화반응에 반드시 수반되어 원자로의 안전성을 위협하는 수소흡수 거동에 대해서도 검토하였다. 본 연구결과를 토대로 하여 현재 상용 원자로에 사용되고 있는 여러 Zr 합금의 부식 건전성 평가 및 앞으로의 새로운 Zr 합금 연구개발에 있어 최적의 합금 설계조건에 도출에 기여하고자 하였으며, 또한 보다 체계적인 연구가 필요한 분야를 제시하였다.

## 2. Zr 합금의 고온수에서의 부식거동

Zr 합금은 원자로 사용시 고온의 물(H<sub>2</sub>O 혹은 D<sub>2</sub>O)이나 수증기와 부식 반응하여 합금 표면층에 ZrO<sub>2</sub> 산화층이 형성, 점차 성장하게 된다.



이러한 Zr 합금의 산화는 사용 재료의 구조적 특성을 저하시킬 뿐 아니라, 산화반응에 수반되는 수소흡수로 인해 재료의 수소취성(hydrogen embrittlement) 등의 문제를 야기시켜 원자로 전체의 안전성을 위협할 수 있다.<sup>2)</sup> Zr 합금의 고온수나 수증기에서의 부식은 일반적으로 사용환경에 따라 uniform 부식과 nodular 부식으로 구

Table 1 Typical compositions for the commercial zirconium alloys(unit in wt%)

Element	Zircaloy-2	Zircaloy-4	Zr-1wt%Nb	Zr-2.5wt%Nb
Tin	1.20-1.70	1.20-1.70	-	-
Iron	0.07-0.20	0.18-0.24	-	-
Chromium	0.05-0.15	0.07-0.13	-	-
Nickel	0.03-0.08	-	-	-
Niobium	-	-	0.6-1.0	2.4-2.8
Oxygen	1400 ppm max.		900-1300 ppm*	(400-700 ppm)**
Balance	Zirconium plus impurities			

\*Canadian alloys, \*\*Russian alloys

Table 2 Typical reactor environments in which zirconium alloys are exposed

	BWR	PWR	CANDU	RBMK
Outlet Temp.(°C)	~288	310-330	300	335-340
Pressure(MPa)	~7	~15	~10	8.5-8.6
[O <sub>2</sub> ](ppb)	~200	~5	<5	100-300
[H <sub>2</sub> ](ppm)	~0.02	2-5	0.5-1	-
pH	7	6.9-7.4	10.2-10.8	-
Neutron Flux (n/cm <sup>2</sup> /s, E>1MeV)	8x10 <sup>13</sup>	10 <sup>14</sup>	3x10 <sup>13</sup>	2-3x10 <sup>13</sup>
Alloy Type	Zircaloy-2,4	Zircaloy-4	Zircaloy-4* Zr-2.5Nb**	Zr-1Nb* Zr-2.5Nb**

\*Cladding, \*\*Pressure Tubes

분되어 설명되고 있다.<sup>1,2)</sup> Pressurized water reactors(PWR) 환경에서의(Table 2 참조) Zr 합금은 일반적으로 uniform 부식거동을 보이는 반면, boiling water reactors (BWR) 환경의 Zircaloys는 “nodule” 형태의 국부적인 oxide 형성에 의해 부식속도가 가속화되는 nodular 부식거동을 보이는데, Zr-2.5Nb 합금을 포함한 다른 Zr 합금에서도 이러한 부식형태가 관찰된다.<sup>3,4)</sup>

### 2.1 Uniform 부식

#### 2.1.1 산화 Kinetics

Uniform oxide 성장 kinetics는 일반적으로 Zr과 반응하는 산소(oxygen)의 양, 즉 무게증가로부터 유도되는데, 유도 과정에서 ZrO<sub>2</sub>의 이론 밀도를 사용하고, oxide 두께가 균일하다는 것과 모든 형성된 oxide는 시편에 그대로 유지된다고 가정하고 있다. Zr 및 그 합금에 대한 원자로 가동 온도에서의 무게증가 kinetics는 Fig. 1과 같이 보통 2단계, 즉 pre-transition과 post-transition의 두 구간으로 나누어진다.<sup>5)</sup> 초기의 pre-transition 구간은 시간에 따라 무게증가 속도가 감소되는 것으로 특징되어 지는데, 일반적으로 cubic 혹은 guartic 성장 kinetic curve에 근접하게 된다. 이 때의 무게증가, ΔW는 다음 식으로 표현된다.

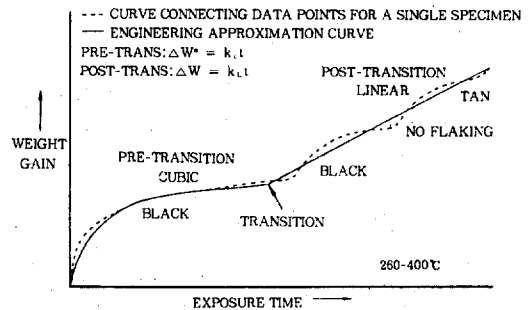


Fig. 1. Schematic representation of the corrosion of Zircaloy-2 and Zircaloy-4 in the temperature range 260-400°C.<sup>5)</sup>

$$\Delta W = k \cdot t^n \quad (2)$$

여기서  $k$ 는 상수,  $t$ 는 산화 시간, 그리고  $n$ 은 0.25~0.6이다. 이와 같은 산화 kinetics의 차이는 확산과정에 좌우되는 oxide 성장이 균일하게 일어나지 않고, oxide 결정경계에 크게 집중되기 때문인 것으로 알려져 있다.<sup>6)</sup>

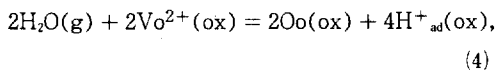
Zircaloy 합금에서는 oxide 두께가 약  $2\mu\text{m}$ 에 이르면, 무게 증가가 시간에 따라 linear하게 증가하는 post-transition 단계가 나타난다.

$$\Delta W = k \cdot t \quad (3)$$

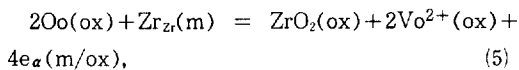
이러한 산화속도 천이 현상은 oxide 내 barrier 층이 형성되는 속도와 pore 및 crack 형성으로 인한 barrier 층 파괴속도가 평형을 이루기 때문으로 생각되고 있다. 그러나, Zr-2.5Nb 합금에서는 이와 같은 산화속도 천이 현상이 일어나지 않으며, 별다른 산화속도의 증가현상이 없이 전형적인 parabolic 형태의 kinetic을 보인다고 알려져 있다.<sup>3)</sup>

Zr 합금의 고온  $\text{H}_2\text{O}$ 에서의 부식반응은 proton 생산 반응, anodic 및 cathodic 반응으로 구분할 수 있다.

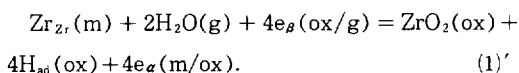
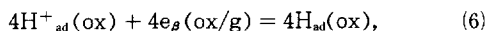
proton 생산/산소 vacancy 소멸



anodic 반응



cathodic 반응



여기서,  $\text{Vo}^{2+}(\text{ox})$ 는 (+) 극으로 하전된 산소 vacancy,  $\text{Oo}(\text{ox})$ 는 matrix oxide 내의 산소 이온을, 그리고  $\text{H}^+_{\text{ad}}(\text{ox})$ 는 matrix oxide 표면에 흡착된 수소 이온을 나타낸다. 또한  $\text{Zr}_{\text{Zr}}(\text{m})$ 는 정상적인 금속 위치에 있는 zirconium 원자를 나타내고,  $e_{\alpha}(\text{m/ox})$ 는 matrix 금속/matrix oxide 경계에서 산소 vacancy 형성에 의해 생성된 전자를, 그리고  $e_{\beta}(\text{ox/g})$ 는 matrix oxide ( $\text{ZrO}_2$ )/gas 경계에서 proton에 의해 소비된 전자를 나타낸다.

Matrix oxide 상( $\text{ZrO}_2$ )에 흡착된 수소,  $\text{H}_{\text{ad}}(\text{ox})$ 는 수소 기체 분자로 방출되거나,



혹은 matrix oxide 상 속으로 흡수된다,



흡착된 수소,  $\text{H}_{\text{ab}}(\text{ox})$ 는 matrix oxide를 통하여 확산한다.

반응식 (1)'은 전자  $e_{\alpha}$ 와  $e_{\beta}$ 가 서로 coupled된 Zr 합금의 전체 부식과정을 나타내는데, matrix oxide 상을 통하여 anode의 위치(matrix 금속/matrix oxide 경계부)로부터 cathode의 위치(matrix oxide 상의 표면 혹은 근처(subsurface))로 이동하는 전자와 연관된 반응식이다. 두개의 partial electrode 반응인 식 (5)와 (6)은, 전체 부식반응인 식 (1)'에 어느 정도씩은 참여할 것이다. 그러나 만약 어느 한 반응이 다른 반응에 비해 상당히 느리게 진행된다면, 전체 부식속도는 느린 반응에 의해 결정될 것이다. 이러한 관점에서 cathodic 환원반응과 anodic 산화반응 중 어느 반응이 전체 부식반응 속도를 결정하는가에 따라 부식반응을 cathodic control과 anodic control 반응으로 분류한다.

### 2.1.2 Pre-transition Oxide 성장

Zr 합금의 산화 초기에 형성되는 pre-transition oxide는 균일한 형태를 가지며, 검은 색 혹은

grey-black 색을 띄고 있으며, 금속에 단단히 부착되어 있고, 보호적 특성을 가진다. 또한 전자현미경을 사용하여 미세한 결정구조를 가지며, oxide가 두꺼워짐에 따라 결정 크기는 점차 증가함이 밝혀졌다.<sup>7)</sup>

Pre-transition oxide 층의 성장기구에 대해서는 Fig. 2에서와 같은 모델이 제시되어 있다.<sup>8)</sup> 즉 pre-transition 구간에서의 oxide 성장을 leak로 작용하는 금속간 화합물(intermetallic compound) 입자들이 박혀 있는  $ZrO_2$  층의 성장으로 설명하는 leaky solid-state electrolyte 개념이다. 따라서 zirconium의 물과의 부식반응은 oxide/metal 경계부위에서의 anodic 반응인 식 (5)와, oxide/환경 경계부에서의 산소 vacancy 형성 반응(식 (4)) 및 수소환원의 cathodic 반응(식 (6))으로 나누어 설명할 수 있다. 이 때, anodic 반응에 의해 형성된 전자는 cathodic 반응이 일어나는 oxide 표면부로 이동하여야 한다. 그러나  $ZrO_2$ 는 본질적으로 insulator 임으로 국부적인 doping 이나 전도도가 큰 부분의 존재는 매

우 중요하다. Zircaloy에서는 금속간 화합물이 그러한 역할을 하여 금속에서 발생된 전자는 이를 통하여 전도되어 물에서 분리된 proton을 환원시킨다. 이때 형성된 수소 원자는 재결합하여 수소기체,  $H_2$ 로 방출되거나 금속 속으로 확산해 들어간다.

### 2.1.3 Oxide Breakdown 기구

Zircaloy 합금의 경우 oxide가 일정 두께에 이르면, 무게증가 속도 가속화 현상이 발생하는데, 이러한 부식속도 천이점은 oxide 층의 급격한 특성 변화와 연관된다. 천이점 발생 원인으로서는, 전자현미경을 이용한 관찰을 통하여 oxide 내 crack network의 형성에 기인된 것으로 보고되었다.<sup>8)</sup> 그러나 고온의 시험에서 porosimeter를 이용하여 oxide impedance를 측정한 결과, transition 전에도 oxide 저항이 크게 감소하나, 현미경상 별다른 crack이 발견되지 않은 점으로부터 천이점 발생 원인으로 미세 pore의 network 형성이 transition과 관계된다고 제안되었다.<sup>9)</sup>

이들 crack이나 pore가 oxide 내에서 형성 및

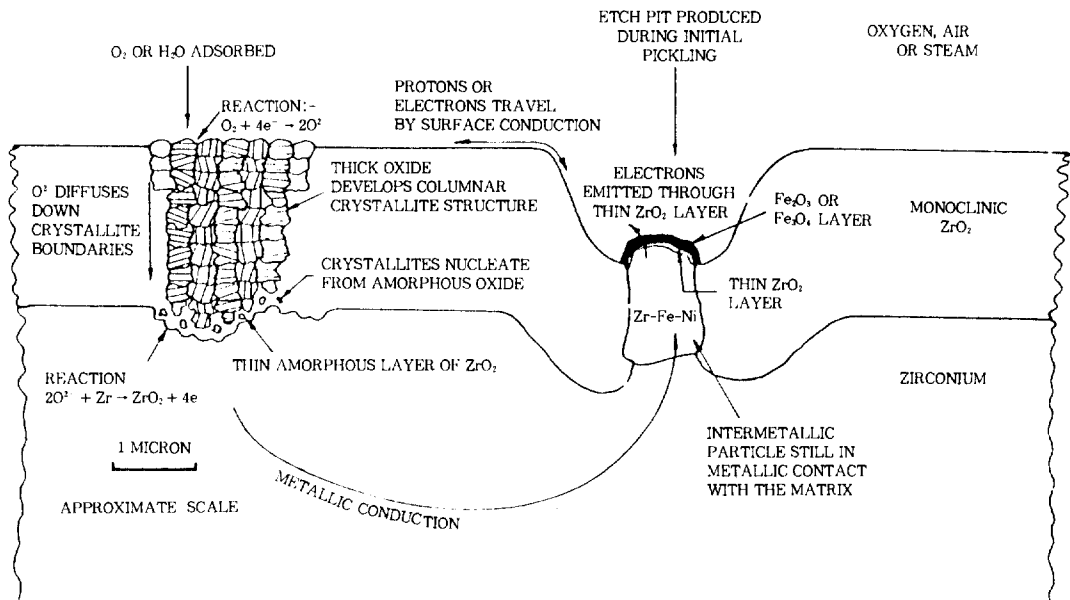


Fig. 2. Schematic diagram of oxide film on Zircaloy-2 and the processes occurring in it during oxidation.<sup>8)</sup>

진행되는 과정은 기계적인 관점의 가설과 용액에서의 impedance 측정 결과로부터 유추되는 가설로 구분할 수 있다. 먼저 기계적인 관점의 가설은, Zr 금속표면에서  $ZrO_2$  형성시 약 1.56의 높은 Pilling-Bedworth ratio에 (oxide로 전환된 금속의 부피 대비 oxide 부피 비율) 기인하여 큰 인장응력이 oxide 표면에 형성되어 crack 및 pore 형성이 유발된다는 것이다.<sup>8)</sup> 그러나 oxide 표면에서 인장응력은 oxide/금속 경계부로 갈수록 점차 감소하여 결국에는 압축 응력으로 변하게 된다. 따라서 위 가설에 의할 경우, crack이나 pore는 단지 oxide 내에서 인장응력 영역까지만 형성될 것으로 생각되나, 실질적으로 oxide/금속 경계까지 pore가 형성되는 현상은 이러한 기계적인 관점의 가설로는 설명할 수 없다.

Oxide 내 미세한 microcrack 형성에 대한 또 다른 가설은 monoclinic  $ZrO_2$  결정들이 제한된 범위의 방향성을 가지는 점으로부터 유도되는데, 이러한 방향성은 oxide가 초기에 cubic이나 tetragonal  $ZrO_2$ 로 형성된 후 monoclinic  $ZrO_2$ 로 변태하는 경우 가지는 것으로 예상되어 진다.<sup>7)</sup> 이러한 가설은 oxide 층이 partially stabilized zirconia(PSZ)의 한 형태로서, tetragonal  $ZrO_2$ 가 높은 압축응력에 의해 유지된다고 가정하고 있다. 이러한 tetragonal oxide는 부식이 진행됨에 따라 그 밑에 새로운 oxide가 형성되어 점차 oxide 바깥쪽으로 향하게 되고, 이에 따라 압축응력은 점차 감소하여 tetragonal  $ZrO_2$ 를 안정시키기에 부족하게 될 것이다. 따라서 tetragonal oxide는 martensitic 변태를 하여 twin 구조를 갖게 되며, 이와 더불어 Fig. 3에서와 같이 twin 영역 경계에 microcrack이 형성된다는 가설이다.<sup>10)</sup>

이 가설은 앞의 단순한 기계적 가설에서보다 oxide 내 훨씬 깊은 cracking을 예상할 수 있고, oxide/metal 경계부의 barrier 층 두께가 matrix의 강도에 달려 있다는 것을 예측할 수 있게 해준다. 이러한 가정은 실제로 보다 높은 강도를 갖은 Zr-2.5Nb 합금의 oxide 내에 Zircaloy의

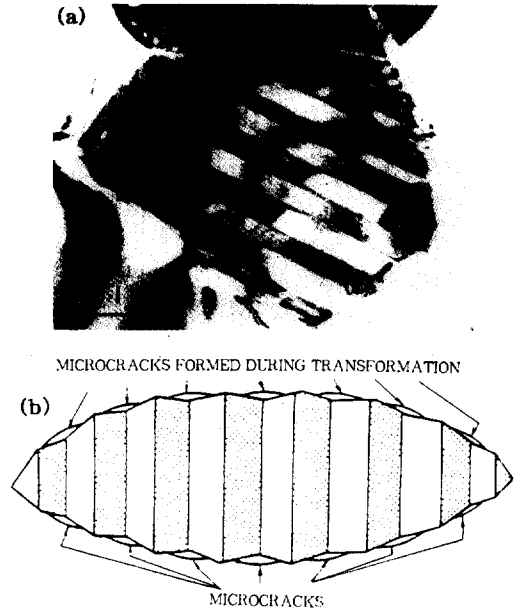


Fig. 3. Transformed  $ZrO_2$  particle from partially stabilized zirconia ( $t-ZrO_2$ ) particle in  $Al_2O_3$  (a) and mechanism of microcrack formation during twinning on transformation (b).<sup>10)</sup>

경우보다 두꺼운 barrier 층이 형성된다는 관찰과 일치하고 있다.<sup>11)</sup>

한편, Zr-2.5Nb 합금에서는 위와 같은 rate transition이 거의 일어나지 않는 것으로 알려져 있는데, 이러한 현상은 부식 초기부터 porosity가 발달되어 결국에는 porosity가 형성되는 속도와 새로운 barrier oxide가 형성되는 속도가 동일한 평형의 linear kinetic를 가지기 때문인 것으로 설명되고 있다.<sup>3)</sup>

#### 2.1.4 Post-transition Oxide 성장

Zircaloy의 부식속도는 oxide 두께가 약  $2\mu m$ 에 이르면, 무게 증가가 시간에 따라 linear하게 증가하는 post-transition 단계가 나타난다. 따라서 post-transition에서는 oxide 내 barrier 층이 형성되는 속도와 pore 및 crack이 형성되는 속도가 평형을 이루는 것으로 생각되고 있다. 비교적  $400^\circ C$  이상의 고온 및 낮은 압력에서의 실험에

서는 post-transition으로의 kinetic 변화는 점진적이며, 갑작스러운 discontinuity는 관찰되지 않았다.<sup>12)</sup> 그러나 낮은 온도, 높은 압력에서의 post-transition은 갑작스러운 속도 변화에 의해 시작되고, 일련의 부식저동 cycle을 보이다가, 결국에는 소멸되어 linear한 post-transition rate를 보이게 된다.<sup>13)</sup>

2.2 Nodular 부식

Zr 합금의 원자로 사용 중에 발생하는 nodular 부식 즉 흰색의 국부적인 spot 형성은 1960 년대에 관찰되었으나, 이에 대한 기본적인 연구는 Johnson<sup>14)</sup>에 의해 시작되었다. 그 이후 많은 연구를 통하여 Fig. 4와 같이 원자로 환경변화, 즉 냉각수의 온도, 냉각수 속의 산소 농도, 그리고 조사자속(irradiation flux)에 따른 부식형태의 전이를 도식적으로 나타낼 수 있게 되었다.<sup>1)</sup> 그 동안 nodular 부식에 대해 제안된 여러 모델들은 크게 Taylor 등<sup>4)</sup>과 Ramasubramanian<sup>15)</sup>의 두 모델로 구분할 수 있다.

2.2.1 Taylor 모델

Taylor 등<sup>4)</sup>은 oxide가 매우 낮은 전자 전도도를 가져 많은 H<sup>+</sup> 이온들이 oxide/metal 경계부나 그 근처까지 확산해 가서 환원되는 경우,

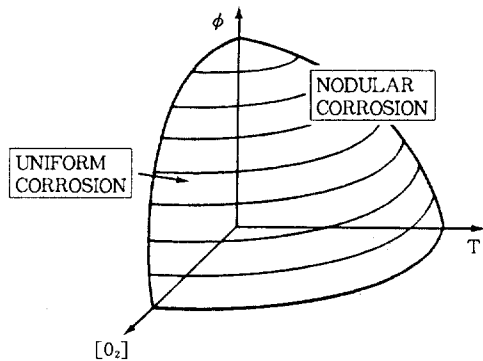


Fig. 4. Effect of oxygen concentration ([O<sub>2</sub>]), temperature (T), and neutron flux (φ) on transition between uniform and nodular corrosion.<sup>1)</sup>

nodule이 형성된다고 주장하였다. Oxide/metal 경계 부위에서 전자에 의해 H<sup>+</sup>로부터 환원된 H<sup>o</sup>는 쉽게 냉각수로 방출될 수 없다. Oxide 내부에 남은 H<sup>o</sup>는 oxide의 보호 특성을 파괴하는데, 이는 ZrO<sub>2</sub>의 long-range order를 방해하는 hydrated oxide (즉 ZrO(OH)<sub>2</sub>)를 형성하여 oxide 전도도를 감소시킴으로서 결과적으로 nodular 부식에 취약하도록 한다고 주장하였다. ZrO<sub>2</sub>의 전도도는 matrix 양이온인 Zr<sup>+4</sup>의 다른 valence를 가지는 aliovalent 원소들에 의한 치환으로 증가될 수 있다. Fig. 5에서와 같이 Zr<sup>+4</sup>에 대해 Fe<sup>+3</sup>와 같은 subvalent 원소의 치환은 valence band에 hole을 만들고, Zr<sup>+4</sup>의 Nb<sup>+5</sup>와 같은 supervalent 원소에 의한 치환은 empty band에 전자를 주어 oxide 전도도를 증가시킨다. 이에 따라 H<sup>+</sup>는 oxide/부식 환경 근처에서 환원됨으로써 쉽게 oxide로부터 부식 환경으로 방출될 수 있을 것이다. 따라서 Zircalloys에서 제2상 입자들은 matrix로부터 aliovalent 이온을 감소시켜, 이들 상 입자간 matrix에 nodule이 형성되도록 한다는 것이다.

Cheng 등<sup>16)</sup>은 열처리를 통하여 matrix 내의 석출입자들을 전부 없애는 경우 Zircaloy-2의 nodular 부식에 대한 저항성이 크게 향상됨을 보고함으로써 nodule 형성에 대한 Taylor 이론을 지지하고 있다.

2.2.2 Ramasubramanian 모델

Zircaloy의 nodule 형성에 있어서 제2상의 역

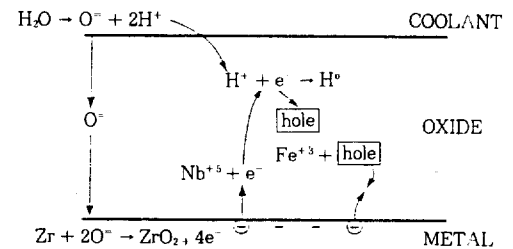


Fig. 5. Schematic of model of Taylor et al.<sup>4)</sup> for nodular oxidation in Zircalloys.

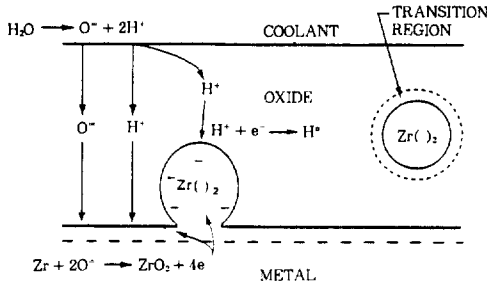
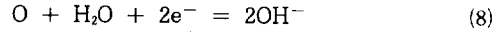


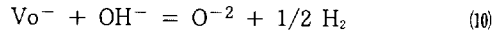
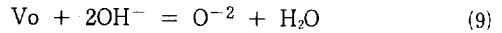
Fig. 6. Schematic of oxidation processes in zirconium alloys.  $Zr( )_2$  represents  $Zr(Cr,Fe)_2$  intermetallic precipitates, which are more noble than zirconium.<sup>15)</sup>

할을 matrix 내 합금원소를 감소시키는 점에 그 기본을 둔 Taylor 등<sup>4)</sup>의 matrix-solute 모델과는 달리, Ramasubramanian<sup>15)</sup>은 제2상 입자들이 oxide의 전자 이동 특성에 직접 영향을 미친다고 주장하였다. Zircalloys의 경우, Zr matrix가 산화됨에 따라 금속간 화합물들은 Zr에 비해 noble하기 때문에 결국엔 oxide 내에 고립되게 되고 이들의 potential이 점차 negative하게 됨으로써 산화되기 시작할 것이다. 실제로 Zircaloy 내의 이들 제2상은  $\alpha$ -Zr matrix에 비해 noble하여 부식속도가 느림이 Bradley<sup>17)</sup>에 의해 관찰되었다. 따라서 합금 원소들은 oxide 내로 확산하여 oxide 전도도를 변화시키거나, noble한 금속간 화합물을 형성함으로써 oxide 전도도를 증가시킨다. Fig. 6에서와 같이 금속 matrix와 양호한 전기적 접촉상태의 금속간 화합물은 (-)로 하전되며, 표면에 훨씬 가깝기 때문에 금속 matrix 보다 훨씬 강하게 표면의  $H^+$ 를 끌어들이는. 금속간 화합물 근처에서의  $H^+$  환원으로 인한 수소 형성은 oxide를 손상시켜 nodule을 발생시킬 수 있다.

또한 Ramasubramanian은 중성자 조사에 의해 형성된 산소분자의 존재는 환원반응을  $H^+$  환원으로부터 산소분자의  $OH^-$ 로의 환원으로 변화시켜 nodule 형성을 촉진한다고 제안하였다. 즉,



여기서  $OH^-$  이온은 oxide 내의 산소 vacancy ( $Vo$ )나 음이온 산소 vacancy ( $Vo^-$ )와 다음과 같이 반응할 수 있다.



윗 반응으로 oxide 내 형성된 수소는 pore를 만들고 결국에는 nodule을 형성하게 된다고 제안하였다.

### 2.2.3 그 밖의 Nodule 형성 모델

Kuwae 등<sup>18)</sup>은  $H^+$ 의  $H_2$ 로의 환원이 oxide/metal 경계 근처에서 일어나서 생성된  $H_2$  기체가 입계 삼중 교차점으로 이동하여 압력 build-up이 형성되고, 이에 의해 oxide 내에 균열이 생김으로써  $H_2$  기체의 방출과 새로운 금속의 부식 매질에의 노출이 일어난다고 제안하였다.

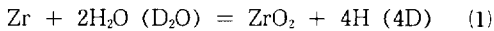
Rudling<sup>19)</sup>는 Ramasubramanian의 모델에서와 같이 제2상 입자에  $H^+$ 가 끌려들어  $H^0$ 로 환원된다고 제안하였으나,  $H^0$ 가 석출물 근처의 금속속으로 들어간다고 제안하였다. 국부적인 금속단위 면적에서의  $H^0$  흡수 속도와  $H^0$  확산 속도의 차이에 의해 사용 온도에서  $H^0$  용해도를 넘어선 양은 Zr 수소화물(hydride)을 석출물 바로 밑에 형성시킨다. 이러한 hydride 형성은 부피 팽창을 일으켜 직접 oxide를 균열시키거나, oxide 내 압축 응력을 일부 해소시켜 monoclinic oxide로의 변환을 유발함으로써 부피증가를 수반하여 비보호적인 pore 혹은 crack을 oxide 내에 형성시킨다는 것이다.

Wanklyn<sup>20)</sup>, Bibb 등<sup>21)</sup>, 그리고 Charquet 등<sup>22)</sup>은 Zr 합금의 산화에 대한 결정 texture 영향을 연구하였으며, Ploc<sup>23)</sup>은  $Zr_2Ni$  석출물의 선택적인 산화를 관찰하였고, Trowse 등<sup>24)</sup>은 nodule 형성에 기계적인 기여와 galvanic 효과를 포함시

켰다. Zhou<sup>25)</sup>는 oxide 바로 밑 금속내의 dislocation이 oxide로부터 금속으로의 산소이온을 운반하는 확산 pipe 역할을 함으로써 이 부위에 nodule이 형성된다고 주장하였다.

### 3. Zr 합금의 부식에 따른 수소흡수

Zr-based 합금은 원자로 사용 동안에 고온의 H<sub>2</sub>O 혹은 D<sub>2</sub>O와 부식반응을 일으키게 된다.



윗 반응에 의해 생성된 수소 혹은 중수소 원소들의 일부는 Zr 합금 속으로 흡수된다. PWR 조건에서 Zircaloy-4 핵연료봉의 경우 부식반응으로 형성된 수소가 약 18-20%까지 흡수되는 반면, Zr-2.5Nb 압력관에서는 단지 약 6%에 불과한 것으로 알려져 있다.<sup>26)</sup> 수소흡수와 그에 따른 hydride 형성은 Zr 합금의 기계적 특성 및 파손거동을 결정하는 가장 중요한 요인이므로, 원자로 사용 재료속의 수소농도 측정 및 예측은 원자로의 안전성 확보 관점에서 필수적이며, 특히 Zr-2.5Nb 압력관의 경우 주기적으로 구조물 내의 수소 흡수량을 측정하여 그 건전성을 평가한다.<sup>27)</sup> 그러나 수소흡수에 있어 중요한 변수는 평균 수소농도가 아니라 국부적인 위치에서의 최대 수소농도이며, 수소나 중수소 원소는 국부적인 온도, 응력, 그리고 농도 구배에 따라 구조물 전체 위치를 자유롭게 이동할 수 있으므로 기존의 수소 허용 기준치는(acceptance/rejection criteria, rolled joint에서의 200 ppm) 충분한 신뢰성을 가지지 못한다.

#### 3.1 Zr 합금의 부식 수소흡수 기구

Zr 합금의 부식에 따른 수소흡수에 대해 다음과 같은 가설이 제안되어 있다.<sup>8)</sup> Zirconium 합금이 물과 반응할 때 초기에는 수소가 oxide surface에 흡착된 수소 원자로 발생되는데, 이는

proton이 oxide film을 통해 나오는 전자들에 의해 방전되어 발생한다. 이러한 현상이 일어나는 위치는 oxide film의 형태에 따라 다르다. Fig. 2에서와 같이 Fe, Cr, Ni(총 ~0.3 wt%까지) 등의 첨가물이 분포돼 있는 제2상 입자가 존재하는 Zircaloy와 같은 합금의 경우, 전자의 흐름은 주로 이러한 금속간 화합물들이 부분 혹은 완전한 oxide short-circuit를 이루는 위치에서 주로 흐른다. 그러나 Zr-2.5Nb와 같이 천이금속들의 금속간 입자들을 아주 적거나, 가지지 않는 합금에서의 전자흐름은 oxide를 통해 균일하게 이루어진다. 이러한 수소흡수 기구의 차이로 Zircaloy-2와 Zr-2.5Nb 합금간 수소 흡수의 큰 차이를 설명할 수 있다.

전자에 의한 proton의 방전으로 발생된 수소 원소들은 금속 속으로 확산해 들어가거나 수소 기체로 재결합하여 방출되는데, 금속 속으로의 수소흡수 비율은 이들 두 과정의 속도에 의해 결정된다. 그러나 수소원자들의 재결합 속도 및 oxide film 내에서의 수소 mobility에 대한 연구 결과는 거의 없는 실정이다. 다만, 400°C steam에서 형성된 ZrO<sub>2</sub> film에 대한 nuclear relation analysis (NRA) 기술을 이용한 연구와<sup>28)</sup> in-reactor에서 형성된 oxide에 대한 SIMS 연구들<sup>29)</sup> 통하여 ZrO<sub>2</sub> 내의 수소 이동 diffusivity 값은 ~10<sup>-16</sup> cm<sup>2</sup>/s로 얻어졌다.

#### 3.2 수소흡수에 미치는 제반 요인의 영향

Zr 금속의 산화에 의해 발생된 전자가 proton을 방전시킴으로써 수소가 형성되는데, 이 때 발생된 수소 원소들은 금속 속으로 확산해 들어가거나 수소 기체로 재결합하여 방출된다. 금속 속으로의 수소흡수 비율을 결정하는 이들 두 과정의 속도는 서로 경쟁관계가 있다. 따라서 금속 속으로의 흡수 혹은 재결합의 상대적인 가능성에 영향을 주는 어떠한 국지적인 상황이라도 결과적으로 수소흡수 비율에 영향을 미칠 것이다. 부식에 따른 수소흡수에 영향을 미치는 요인으



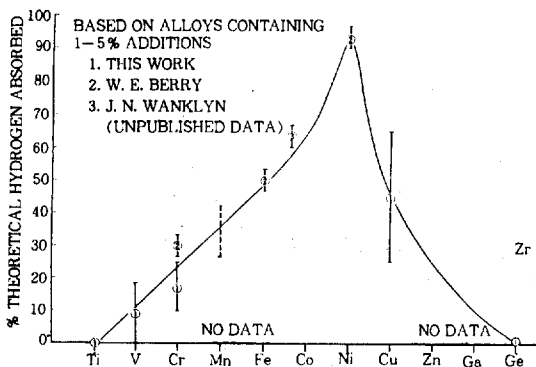
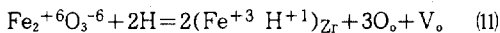


Fig. 7. Effect of alloying elements in intermetallic form on hydrogen uptake percentage.<sup>30)</sup>

로는 크게 재료의 합금성분과 부식 환경요인으로 나누어진다. 각 합금원소들이 Zr 합금의 부식 수소흡수에 미치는 효과는 Fig. 7과 같이 알려져 있다.<sup>31)</sup> 그러나 이들 원소들이 수소흡수에 미치는 세부 역할에 대해서는 단편적으로만 설명되고 있다. Nickel(Ni)은 수소 원자들의 재결합 반응속도를 감소시키고, 일부 조건에서는 직접 물 속의 용해 수소 분자까지도 분해시켜 수소 원자들의 금속 속으로의 확산을 더욱 유발함으로써 부식시 수소흡수 비율을 높이는 것으로 알려져 있다.<sup>31)</sup> 또한 Taylor 등<sup>4)</sup>은 Ni을 포함하는 Zircaloy-2와 같은 subvalent 합금들은 Zr-2.5Nb와 같은 supervalent 합금들에 비해 보다 많은 수소를 흡수한다고 제안하였는데, 이는 H<sup>+</sup>가 subvalent 양이온과 결합하여 다음과 같은 반응을 하기 때문으로 설명하였다.



수소흡수 비율과 금속간 석출물 원소 특성과의 강한 연계는 이들 위치에서의 국부적인 전자전도와 연관되는데, 이는 금속 내로 들어가는 수소는 이들 금속간 화합물 위에 형성된 oxide의 일부 특성에 따름을 유추할 수 있게 한다. Fe, Ni과 같은 원소는 금속간 화합물 형태로 oxide 내에 산화되지 않고 남아 metallic stringer로 될 수 있는데, 이러한 금속간 입자들이 부분적 혹은 완전한 oxide short-circuit를 형성하는

경우, 부식반응에 의한 수소가 이 위치에서 금속 속으로 들어간다고 생각된다.

부식에 따른 수소흡수에 영향을 미치는 부식 환경 요인으로는 주로 부식 매질 속의 수소 및 산소의 영향을 들 수 있다. 부식 매질 속에 용해된 수소의 존재는, Zircaloy-2에만 작은 효과를 가질 뿐, 매우 많은 농도가 존재할 때까지는 Zr 합금의 부식에 따른 수소흡수에 거의 영향이 없는 것으로 알려져 있는 반면<sup>30)</sup>, 산소나 다른 oxidizing species (nitric acid 등)의 존재는 ZrO<sub>2</sub> 표면으로부터 방전된 proton 제거를 촉진시킬 수 있어, 결과적으로 수소흡수 비율을 감소시킨다고 알려져 있다.<sup>31)</sup>

#### 4. 부식 및 수소흡수 저항성 향상을 위한 최적합금 조성

Zr 합금의 원자로내 사용 중 고온수에서의 부식 및 수소흡수는 향후 원자력 산업의 발전에 가장 중요한 제한 요인으로 인식되고 있다. 따라서, 현재 선진 각국에서는 원자로 사용 환경에서의 보다 우수한 부식 및 수소흡수 저항성을 지닌 합금 개발을 위해 많은 연구를 수행하고 있다.

Zircaloy 합금의 경우, 부식 초기에 형성되는 oxide는 매우 치밀하고 보호적이므로 이 구간에서의 부식 및 수소흡수 거동은 재료의 건전성에 별다른 영향을 주지 않는다. 반면, 부식이 진행됨에 따라 crack이나 pore 형성으로 인한 oxide 보호특성의 저하 및 nodule 형성 등으로 구조물의 기계적 특성은 크게 저하하게 된다. Zircaloy 합금의 부식 및 수소흡수 거동에 대해 제안되어 있는 여러 모델들은 모두 matrix 금속내 합금원소들의 aliovalent 효과와 제2상 석출물들의 역할 관점에 그 기본을 두고 있다. 이중 대표적인 모델의 하나인 Taylor<sup>4)</sup> 모델에 의할 경우, 부식 및 수소흡수 저항성을 위한 최적의 합금 농도는 oxide/metal 경계부에서의 H<sup>+</sup> 환원에 의한 oxide의 보호특성 파괴가 일어나지 않을 최소한의

oxide 전기전도도를 갖게 하는 농도이다. 또한 부식 진행과정에서 석출물의 역할에 보다 중점을 둔 모델<sup>15,19)</sup>에 의할 경우, 최적의 부식 및 수소흡수 저항성을 위해서는 matrix 내 석출물의 크기를 작게 하여 석출물이 완전히 산화되더라도 oxide가 파괴될 만한 변형이 일어나지 않도록 하거나, 석출물이 matrix에 비해 훨씬 noble하여 산화되지 않고, post-transition oxide 영역에 속해 있도록 하는 것이다.

Zr-Nb 합금의 경우, Zr matrix 내에 천이금속의 석출물은 없으나 열처리 조건에 따라 Nb 함량이 높은 제2상들이 존재할 수 있다. 따라서, Zr-Nb 합금에서의 부식 및 수소흡수는 Zircaloy에서보다 훨씬 복잡한 양상을 보임에 따라 앞서 Zircaloy에 대해 적용되었던 모델 및 최적합금 조건들을 그대로 적용할 수 없다. Zr-Nb 합금의 부식 및 수소흡수 거동에 대한 최근의 연구 결과들<sup>32,33)</sup>을 중심으로 고온·고압의 원자로 환경에서의 부식 및 수소흡수 저항성을 위한 최적의 합금 조건이 제안된 바 있다. Fig. 8은 400°C, 10 MPa H<sub>2</sub>O 기체 분위기에서 58일간 산화시험후 얻어진 Nb 함량에 따른 급냉 및 시효처리된 Zr-Nb 합금의 무게증가 및 수소흡수량의 변화를 나타내고 있다. Fig. 8로부터, Nb 함량이

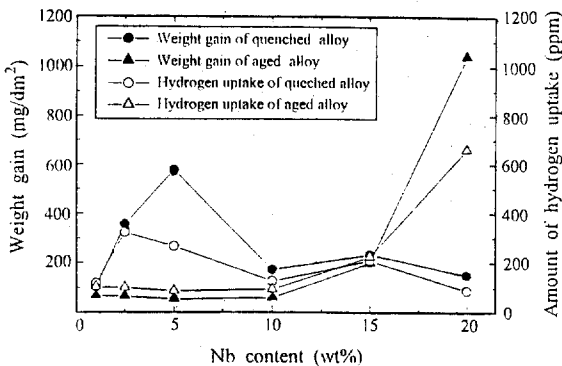


Fig. 8. Changes in weight gain and amount of hydrogen uptake with Nb content for the quenched and aged Zr-Nb binary alloys obtained after oxidation at 400°C under 10 MPa H<sub>2</sub>O steam atmosphere for 58 days.<sup>33)</sup>

5 wt% 이하인 시효처리된 Zr-Nb 합금이 급냉처리된 시편들에 비해 낮은 무게증가와 수소흡수량을 보임을 알 수 있다. 그러므로, 5 wt% 이하의 Nb 함량의 시효처리된 Zr-Nb 합금이 부식 및 수소흡수량의 관점에서 고온의 경수로용 최적의 합금 조성으로 제안된다.

## 5. 요약 및 결론

Zr 합금의 고온수에서의 부식거동은 합금성분 및 부식환경 변수인 온도, 산소 농도, 그리고 조사자속(irradiation flux) 등에 따라 uniform 부식과 nodular 부식으로 구분된다. Zr 합금에서의 uniform 부식 kinetics는 일반적으로 pre-transition과 post-transition의 두 구간으로 나누어지나, Zr-Nb 합금에서는 이러한 부식속도 천이 현상이 나타나지 않는다. Zr 합금의 부식과정에는 Zr 합금의 산화과정에 수반되어 수소의 환원 및 금속 내로의 수소흡수 현상이 발생된다.

Zr 합금의 부식 및 수소흡수 거동에 대해서도 주로 현상학적으로 설명되고 있으며, 그 kinetics 및 기구에 대해서도 합금원소들의 aliovalent 효과 및 석출물 역할 관점에서 부분적으로 제안되어 있으며, 이를 기본으로 하여 원자로 환경에서의 부식 및 수소흡수 저항성에 대한 최적의 합금조성이 제시되고 있다. 그러나, 제안된 모델들은 합금 성분에 따른 부식 및 수소흡수 거동 차이, 부식환경에 따른 부식형태의 천이 현상, nodular 부식 기구 등 많은 부분에서 서로 일치하지 않고 있다. 따라서 앞으로 원자력계에서의 사용중 재료의 건전성 평가와, 보다 향상된 성능 및 안전성을 갖춘 원자력 재료의 개발을 위해서는 다음 분야들에 대한 체계적인 연구가 수행되어야 한다.

1. 부식에 대한 국부적인 영역에서의 water chemistry 효과.
2. 원자로 사용 환경 요인인 중성자, Li, 그리고 pH 등의 개별적인 효과.

3. oxide, substrate, 그리고 oxide/금속 경계부의 미세조직.

4. 부식 kinetics에서의 control 기구.

## 참 고 문 헌

1. D. G. Franklin and P.M. Lang, Proc. of the ninth International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1132, ASTM, Philadelphia, 1991, pp. 3-32.
2. IAEA, Corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants, IAEA, Vienna, 1993, IAEA-TECDOC-684.
3. V. F. Urbanic, B. Cox, and G. J. Field, Proc. of the seventh International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 939, ASTM, Philadelphia, 1987, pp. 189-205.
4. D. F. Taylor, B. Cheng and R. B. Adamson, Proc. of IAEA Technical Committee Meeting on Fundamental Aspects of Corrosion of Zirconium-Base Alloys in Water Reactor Environments, IWGFPT/34, IAEA, Vienna, 1990, pp. 27-35.
5. E. Hiller, ASTM-STP 633, 211 (1991) 3.
6. J. P. Pemsler and B. Cox, J. Nucl. Mat., 28, 73 (1968).
7. R. A. Ploc., J. Nucl. Mat., 28, 48 (1968).
8. M. G. Fontana and R.W. Staehle, "Advances in Corrosion Science and Technology", Vol. 5, p. 173. Plenum Press, New York, U. S. A., 1976.
9. B. Cox, J. Nucl. Mater., 29, 50 (1969).
10. B. Cox, Atomic Energy of Canada Ltd. Report AECL-9382 (March 1987).
11. B. Cox, J. Nucl. Mater., 148, 332 (1987).
12. J. K. Dawson, G. Long, W.E. Seddon, and J.F. White, J. Nucl. Mater., 25, 179 (1968).
13. B. Griggs, H. P. Maffei, and D. W. Shannon, J. Electrochem. Soc., 109, 665 (1962).
14. A. B. Johnson, Proc. of the International Symposium on Applications-Related Phenomenon in Zirconium and Its Alloys, ASTM STP 458, ASTM, Philadelphia, 1970, pp. 271-285
15. N. Ramasubramanian, Proc. of IAEA Technical Committee Meeting on Fundamental Aspects of Corrosion of Zirconium-Base Alloys in Water Reactor Environments, IWGFPT/34, IAEA, Vienna, 1990, pp. 36-44.
16. B. Cheng and R. B. Adamson, Proc. of the seventh International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 939, ASTM, Philadelphia, 1987, pp. 387-416.
17. E. R. Bradley and R. A. Perkins, Proc. of IAEA Technical Committee Meeting on Fundamental Aspects of Corrosion of Zirconium-Base Alloys in Water Reactor Environments, IWGFPT/34, IAEA, Vienna, 1990, pp. 101-106.
18. R. Kuwae, K. Sato, E. Higashinakagawa, J. Kawashima, and S. Nakamura, J. Nucl. Mater., 119, 229 (1983).
19. P. Rudling, Electric Power Research Institute Report EPRI NP-6707 (1990).
20. J. N. Wanklyn, Proc. of the International Symposium on Corrosion of Zirconium alloys, ASTM STP 368, ASTM, Philadelphia, 1965, pp. 58-75.
21. A. E. Bibb and J.R. Fascia, Trans. Metall. Soc., 230, 415 (1964).
22. D. Charquet, R. Tricot and J.F. Wadier, Proc. of the eighth International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1023, ASTM, Philadelphia, 1989, pp. 374-391.
23. R. A. Ploc, Proc. of the eighth International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1023, ASTM, Philadel-

- phia, 1989, pp. 498-514.
24. F. W. Trowse, R. Sumerling and A. Garlick, Proc. of the third International Conference on Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 633, ASTM, Philadelphia, 1977, pp. 236-257.
  25. B. X. Zhou, Proc. of the eighth International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1023, ASTM, Philadelphia, 1989, pp. 360-373.
  26. Pacific Technology Associates, Inc., "Irradiation Performance of Zr-Nb Alloy in CANDU Reactor" KAERI Technical Report (Dec. 1993).
  27. CAN3-N285.4-M91, "Periodic Inspection of CANDU Nuclear Power Components" (1991).
  28. D. Khatamian, F. D. Manchester, J. Nucl. Mat., 166, 300 (1989).
  29. B. D. Warr, M. B. Elmoselhi, S. B. Newcomb, N. S. McIntyre, A. M. Brennenstuhl, and P. C. Lichtenberger, Proc. of the ninth International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1132, ASTM, Philadelphia, 1991, pp. 740-757.
  30. B. Cox, Harwell Atomic Power Laboratory Report AERE-R4348 (July 1963).
  31. E. Hillner, Bettis Atomic Power Laboratory Report, WAPD-TM-411 (1964).
  32. K. N. Choo, Y. H. Kang and S. I. Pyun, J. Nucl. Mat., 209, 226 (1994).
  33. K. N. Choo, S. I. Pyun, and Y. S. Kim, accepted for publication in J. Nucl. Mater. (1995).