

## 염화물 수용액에서 Zircaloy-4의 국부부식 저항성에 미치는 질소이온주입의 영향

이 성 준 · 권 혁 상 · 김 완\* · 최 병 호\*

한국과학기술원 재료공학과, \*한국원자력연구소

### Effects of Nitrogen Implantation on the Resistance to Localized Corrosion of Zircaloy-4 in a Chloride Solution

Sung-Joon Lee, Hyuk-Sang Kwon, Wan Kim\* and Byung-Ho Choi\*

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

*\*Korea Atomic Energy Research Institute*

The influences of ion dose and substrate temperature on the resistance to localized corrosion of nitrogen-implanted Zircaloy-4 are examined in terms of potentiodynamic anodic polarization tests in deaerated 4M NaCl solution at 80°C. Nitrogen implantations into the Zircaloy-4 were performed under conditions of varying the ion dose from  $3 \times 10^{17}$  to  $1.2 \times 10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup> and of maintaining the substrate temperatures respectively at 100, 200, and 300°C by controlling the current density of ion beam.

The resistance to localized corrosion of Zircaloy-4 was significantly increased with increasing the ion dose when implanted at substrate temperatures above 200°C. However, it was not almost improved by implantation at 100°C. Specifically, the pitting potential increased from 350mV (vs. SCE) for the unimplanted to values of 900 to about 1400mV (vs. SCE) for the implanted alloy depending on the nitrogen dose. This significant improvement in the resistance to localized corrosion of the implanted Zircaloy-4 was found to be associated with the formation of compound layers of ZrO<sub>2</sub>+ZrN during the implantation. The galvanostatic anodization tests on the nitrogen-implanted Zircaloy-4 in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 20°C demonstrated that an increase in the ion dose and also in the substrate temperature increased the thickness of the compound layer of ZrO<sub>2</sub>+ZrN, and hence increased the pitting potential of the alloy. The low resistance to localized and general corrosion of the alloy implanted at 100°C was attributed to the increase in surface defect density and also to thinner implanted layer compared with those formed at higher temperatures.

## 1. 서 론

지르코늄 합금은 열중성자 흡수율이 매우 낮고 고온에서의 기계적 특성이 우수하며 내부식성이 뛰어나기 때문에 원자로의 핵연료 피복관 재료로 널리 사용되고 있다. 현재 핵연료 피복관 재료로 사용되는 Zr 합금은 가압형경수로(PWR)에 Zircaloy-4, 비등형경수로(BWR)에 Zircaloy-2가 주로 사용되고 있으며 CANDU 나 러시아의 RBMK 핵반응로에 Zr-Nb 합금이 사용되고 있다. Zircaloy 핵 연료 피복관은 외부가 고온(280-350℃) 및 고압(10-15MPa)의 냉각수에 장기간 노출되어 PWR 경우 반응속도가 초기에는 Power law를 따르다가 후에는 직선적으로 증가하는 산화반응이 일어나는 것으로 알려졌다.<sup>1)</sup> 뿐만아니라 핵 반응로 내에서 Zircaloy 피복관은 grid에 의하여 지탱되고 있어 핵연료 피복관과 grid 접촉부위에서 냉각수 이동과 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.<sup>2,3)</sup> 이러한 부식 피해는 핵 피복관의 수명을 단축시키기 때문에 Zircaloy의 내식 및 내마모성을 향상시키기 위한 표면처리 연구가 제기되었다.

이온주입은 피복체의 칫수를 변화시키지 않고 재료의 표면 특성을 효과적으로 향상시킬 수 있는 표면처리기술로써 이온주입시 이온빔 조사에 의한 조사결함(radiation damage), 고용체 형성, 새로운 화합물(compound)형성, 응력 등의 결과로 이온 주입층의 내마모성과 내식성 등 표면특성이 변화한다. 질소 이온주입은 주로 합금의 내마모성 향상을 목적으로 활용되고 있으나 알루미늄 합금, 타이타늄 합금, 탄소강, 스테인리스강 등에서는 내마모성 뿐만아니라 내식성도 향상시킨다고 보고되었다.<sup>4-17)</sup> 질소이온주입에 의하여 내식성이 향상되는 기구(mechanism)로 비정질에 가까운 균일한 미세구조를 갖는 표면

층 형성, 주입된 질소의 효과(chemical effect), 그리고 이온의 확산을 방해하는 질화물층 형성을 제시하고 있으나 질소이온주입이 지르코늄 합금의 부식거동에 미치는 영향에 대한 연구는 거의 발표되지 않았다.

지금까지 지르코늄 및 합금에 대한 질소 이온주입의 연구는 주로 ZrN 형성에 관하여 이루어져 질소 주입량이 ZrN 형성에 미치는 영향에 관한 논문들이 발표되었다.<sup>12-23)</sup> 특히 Miyagawa 등은<sup>20-23)</sup> 질소 주입량을 변화시켜 시험한 결과 질화물을 형성하기 위해서는 금속과 화학양론비를 이룰 수 있는 질소주입량이 필요하여  $5 \times 10^{17}$  N ions/cm<sup>2</sup> 이상의 주입량이 요구된다고 보고하고 있다. 그러나 이온주입에 의한 내식성 향상이 ZrN층의 형성과 어떠한 관계가 있는지에 대하여는 전혀 연구되지 않았다.

본 연구의 목적은 이온주입조건이 Zircaloy-4의 주입층의 조성과 미세구조 그리고 염화물 분위기에서 국부부식저항성에 미치는 영향을 측정 및 분석하여 질소 주입에 따른 합금 표면층의 조성 및 미세구조 변화가 국부부식 저항성에 미치는 영향을 밝히는 것이다.

## 2. 실험방법

### 2.1 이온주입

본 연구에서 사용한 재료는 Zircaloy-4로 두께 9mm의 판재이며 합금조성을 Table 1에 명시하였다. 9mm 판재를 지름 15.5mm의 디스크로 전단하여 SiC 연마지 #2400 까지 연마한 후 아세톤과 증류수에서 초음파 세척을 행하였다. 주입되는 질소 이온은  $N^+ + N_2^+$  이고 주입전 chamber는  $2 \times 10^{-5}$  Torr의 진공도를 유지하였으며 질소의 부분 압력을  $2 \sim 3 \times 10^{-5}$  Torr로 유지하여 질소 주입시의 chamber 압력은  $4 \sim 5 \times 10^{-5}$  Torr를 유지하였다. 이온주입시의 가속 에너지는 120keV 이고 주입량은  $3 \times 10^{17} \sim 1.2 \times 10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup>까지 증가시켜 주입하였다. 이온주

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

Sn	Fe	Cr	O	Si	Zr
1.24	0.21	0.11	0.13	0.008	bal.

입시의 전류밀도를 조절하여 기판(substrate) 표면 온도를 100, 200, 300℃로 변화시켰다.

### 2.2 부식 시험

질소 이온주입한 Zircaloy-4의 국부부식 저항성은 이온주입한 시편의 양극분극시험을 통하여 측정된 양극분극 곡선으로부터 핏팅전위(pitting potential)를 측정하여 평가하였다. 양극분극 시험은 1L 용량의 multineck flask에 이온주입한 시편을 작동전극으로, 대전극과 기준전극으로는 각각 백금전극과 포화칼로멜 전극(saturated calomel electrode, SCE)을 장착하여 측정하였다. 사용된 용액은 80℃의 4M NaCl이며 부식 전위가 안정한 전위에 도달한 후 0.5mV/sec의 주사속도로 전위를 변화시켰다. 각 시험은 용액에 질소를 불어넣어 산소를 충분히 제거한 상태에서 행하였다.

### 2.3 양극산화 시험

#### (Galvanostatic Anodization Test)

질소이온을 주입한 합금 표면에는 보호피막 기능을 하는 화합물층이 형성되는데 이온주입조건 변화에 따른 보호층(protective layer)의 두께를 비교하기 위하여 20℃의 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서 50μA/cm<sup>2</sup>의 일정한 양극 전류(anodic current)를 가하면서 시간에 대한 전압의 변화를 측정하였다.

### 2.4 이온 주입층의 분석 및 부식손상 관찰

이온주입층의 조성은 AES(Auger Electron Spectroscopy)를 이용하여 측정하였다. 측정시 가속 전압과 전류는 각각 5 kV, 300 nA로 하였고 Ar 이온빔을 사용하여 시편을 스퍼터링(sputtering) 하였다. 질소이온 주입층의 결정구

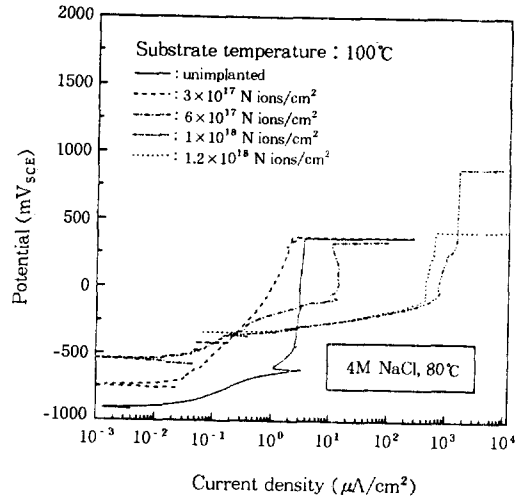


Fig. 1. Anodic polarization curves of Zircaloy-4 implanted at 100℃ with various nitrogen doses. Tested in deaerated 4M NaCl at 80℃.

조는 Cu 타겟을 장착한 TFXRD(Thin Film X-Ray Diffractometer)을 이용하여 측정하였고 이때 X-선의 입사각도를 시편 표면에 대하여 2°로 고정시키고 2°/min의 속도로 주사하면서 peak을 관찰하였다. 그리고 양극분극 시험한 시편의 표면을 charging 방지를 위해 Au coating을 한 후 주사전자 현미경(SEM)으로 표면의 핏팅부식형상을 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 양극분극 거동

Fig. 1, 2, 3은 기판인 Zircaloy-4의 표면온도를 각각 100℃, 200℃, 300℃에서 유지시키고 질소이온주입량을 3 × 10<sup>17</sup> ~ 1.2 × 10<sup>18</sup> ions/cm<sup>2</sup>로 증가시켜 주입후 80℃의 탈기된 4M NaCl 용액에서 측정된 양극분극 곡선을 보여준다. 주입온도가 100℃인 경우의 양극분극 거동과 200, 300℃의 양극분극 거동은 뚜렷한 차이가 있다. 100℃에서 질소 주입한 시편은 질소 주입하지 않은 시편과 비교하여 핏팅전위가 증가하지 않아 국부부식 저항성이 향상되지 않았고 반면 부

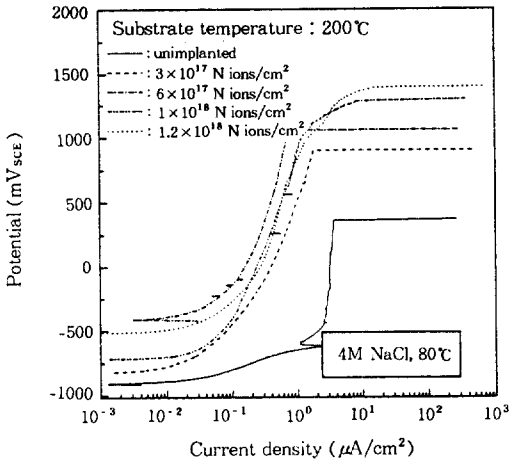


Fig. 2. Anodic polarization curves of Zircaloy-4 implanted at 200°C with various nitrogen doses. Tested in deaerated 4M NaCl at 80°C.

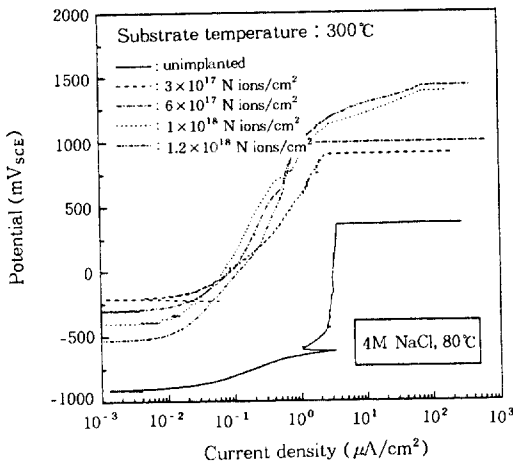


Fig. 3. Anodic polarization curves for unimplanted Zircaloy-4 and nitrogen implanted Zircaloy-4 with various nitrogen doses at 300°C. Tested in deaerated 4M NaCl at 80°C.

동태 전류밀도는 약 10에서 10<sup>3</sup>배 증가하여 일반부식저항성은 상당히 감소하였다(Fig. 1). 그러나 기판온도를 200°C, 300°C로 증가시키면 이온주입량이 증가함에 따라 핏팅전위는 증가하고 부동태 전류밀도가 감소하여(Fig. 2, 3) 국부부식 저항성과 일반부식 저항성이 크게 향상되었

Table 2. Effects of substrate temperature during nitrogen implantation and ion dose on the pitting potential of Zircaloy-4 in deaerated 4M NaCl solution at 80°C

Dose (ions/cm <sup>2</sup> )	Pitting potential (mV <sub>SCE</sub> )		
	Substrate temperature(°C)		
	100	200	300
unimplanted	350		
3 × 10 <sup>17</sup>	370	901	900
6 × 10 <sup>17</sup>	334	1058	991
1 × 10 <sup>18</sup>	883	1286	1386
1.2 × 10 <sup>18</sup>	416	1394	1423

다. 여러 온도에서 주입한 시편의 양극분극시험 결과 측정된 핏팅전위를 Table 2에 나타내었다. 구체적으로 Fig. 3에서 기판온도가 300°C 일 경우 이온주입하지 않은 시편의 핏팅전위는 350mV 이지만 질소를 주입한 시편의 경우에 이온주입량이 3 × 10<sup>17</sup> ions/cm<sup>2</sup> 부터 6 × 10<sup>17</sup> ions/cm<sup>2</sup> 으로 증가함에 따라 핏팅전위가 900mV에서 991mV로 증가하였고, 이온주입량이 1 × 10<sup>18</sup> ions/cm<sup>2</sup> 이상에서는 핏팅이 일어나지 않았으며 약 1000mV 부터 전류밀도가 증가하는 것은 시편표면에서 산소가 발생(2H<sub>2</sub>O → O<sub>2</sub> + 4H<sup>+</sup> + 4e<sup>-</sup>) 하기 때문이다. 또한 이온주입하지 않은 시편에서는 수 μA/cm<sup>2</sup>의 부동태 전류밀도가 측정되었지만 질소를 주입한 시편의 경우 0.5 μA/cm<sup>2</sup> 정도로 감소하였는데 이는 질소 주입에 의하여 부동태 피막의 안정성이 뚜렷이 증가하였기 때문이다.

### 3.2 이온주입층의 조성 및 구조

이온주입한 Zircaloy-4의 양극분극 거동이 주입온도와 주입량에 의하여 변하는 것은 이들 변수가 주입층의 미세구조와 조성에 영향을 주었기 때문이다. Fig. 4와 Fig. 5는 주입시의 기판온도가 300°C 일때 주입량을 증가시키며 질소를 주입한 시편의 AES depth profile과 X-선 회절 pattern을 보여준다. 주입량이 증가함에 따라 주입층내에서 질소농도가 증가하여 1 × 10<sup>18</sup> N ions

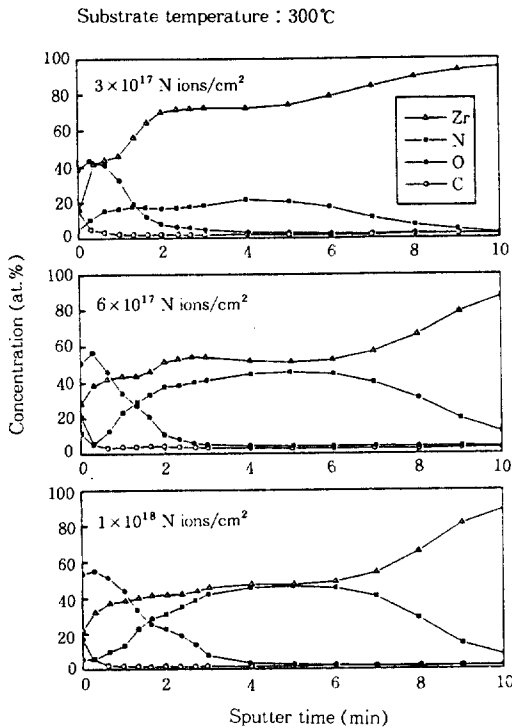


Fig. 4. AES depth profiles of Zircaloy-4 implanted with various nitrogen doses at 300 °C.

/cm<sup>2</sup>의 주입량에서는 Zr과 N의 비율이 거의 1:1을 이루며 사각형 형태(rectangular-like shape)의 분포를 보였다(Fig. 4). 이는 질소와 지르코늄의 비(比)가 ZrN의 stoichiometric ratio를 넘지 않고 그 이상의 질소는 농도가 낮은 영역으로 확산한 결과로 사료된다.<sup>24)</sup> Fig. 5의 X-선 회절 pattern으로부터 질소를 6×10<sup>17</sup> ions/cm<sup>2</sup> 이상 주입한 시편에서 질화물(ZrN) peak이 관찰되어 Zircaloy-4에 주입된 질소가 ZrN 형태로 존재함을 보여준다. 또한 AES depth profile(Fig. 4)에서 이온주입층의 표면에서 산소함량이 뚜렷이 측정되었고 질소주입량이 증가함에 따라 그 농도가 다소 증가하였다. 이 산소는 X-선 회절 pattern(Fig. 5)으로부터 ZrO<sub>2</sub> 형태로 산화물 표면층을 형성하였고 질소이온 주입시 chamber내에 남아있는 잔여산소와 지르

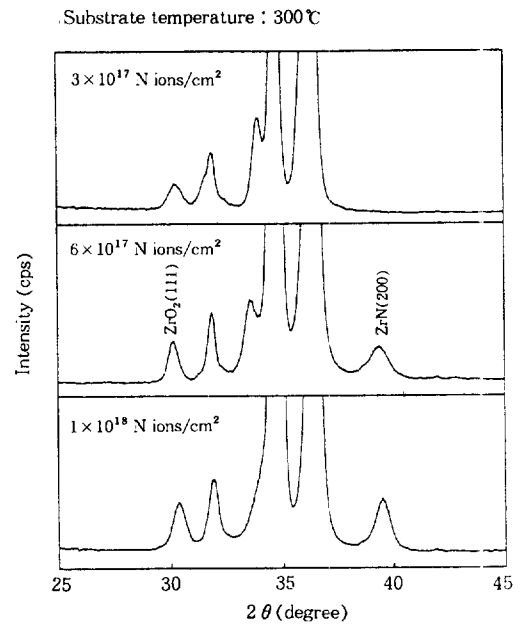


Fig. 5. XRD patterns of Zircaloy-4 implanted with various nitrogen doses at 300 °C.

코늄이 반응한 결과이다.<sup>24-26)</sup> 질소 주입량이 증가함에 따라 peak의 회절강도가 증가하였는데 특히 ZrN peak은 3×10<sup>17</sup> N ions/cm<sup>2</sup>의 주입량에서는 관찰되지 않다가 6×10<sup>17</sup> N ions/cm<sup>2</sup>의 주입량에서 뚜렷이 관찰되어 질화물형성에 임계 주입량 존재한다는 이전의 연구결과<sup>18,20,24-29)</sup> 와 일치하였다.

이온주입시의 기판온도가 이온주입층의 구조에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 100°C와 300°C에서 동일한 질소이온량을 주입한 시편의 X-선 회절 pattern을 비교하였다. Fig. 6은 6×10<sup>17</sup> ions/cm<sup>2</sup>의 질소이온을 각각 100°C와 300°C에서 주입한 시편의 X-선 회절 pattern을 보여주는데 기판온도가 높은 300°C에서 ZrO<sub>2</sub>와 ZrN peak의 회절강도가 더욱 증가하였으며 이는 높은 온도에서 N과 Zr 사이의 반응성이 증가한것을 보여준다.

이상의 분석결과로부터 질소 이온주입에 의해 표면쪽에는 ZrO<sub>2</sub>, 그 안쪽으로 ZrN층이 형성되

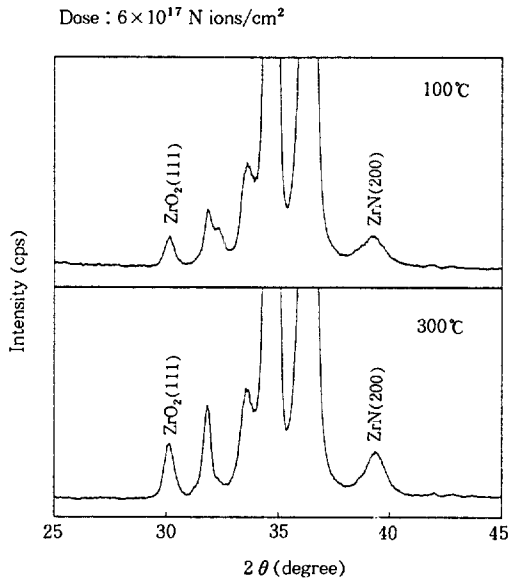


Fig. 6. XRD patterns of Zircaloy-4 implanted with  $6 \times 10^{17}$  N ions/cm<sup>2</sup> respectively at 100°C and 300°C.

있고 이러한 복합 화합물층의 형성이 주입온도에 상당한 영향을 받음을 알 수 있다. 질소이온 주입에 의하여 국부부식 저항성이 향상된 것은 이러한 복합화합물층의 형성 결과이며 또한 주입온도와 주입량이 증가함에 따라 더욱 안정한 화합물층을 형성하여 핏팅전위가 증가한 것으로 사료된다.

3.3 핏팅부식형상

Fig. 7은 염화물 분위기에서 양극분극 시험 후 시편의 표면을 SEM으로 관찰한 것이다. 양극분극 과정에서 전위가 핏팅전위에 이르면 표면 부동태 피막중 가장 취약한 부분에서 국부적인 파괴와 금속 용해 반응이 급격히 일어나 핏트(pit)가 형성된다. Fig. 7(a)는 질소를 주입하지 않은 시편의 핏트로 일종의 반구형 핏트를 보여주고 있다. Fig. 7(b)는 질소를 주입한 시편의 핏트로 금속의 용해가 일어난 핏트를 덮고 있는 덮개막이 관찰되며 이것은 앞의 AES와 XRD 분석으로부터 질소 이온주입으로 형성된

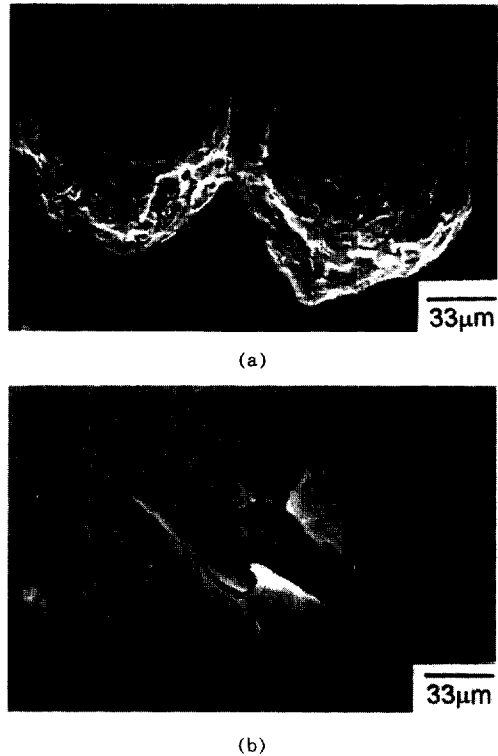


Fig. 7. SEM micrographs showing the pits formed on Zircaloy-4 after anodic polarization test in deaerated 4M NaCl at 80°C. (a) Unimplanted and (b) nitrogen implanted Zircaloy-4.

화합물층(ZrO<sub>2</sub>+ZrN)으로 사료된다. Fig. 8은 염화물 분위기에서 질소이온주입한 Zircaloy-4에서 핏팅의 발전 모델로 표면 보호피막이 국부적으로 용해되는 과정(Stage I), 피막이 국부적으로 완전히 파괴되고 피막아래의 기지금속의 용해로 인한 폐쇄전지(occluded cell) 형성과정(Stage II), 폐쇄전지 부식에 의하여 피막아래는 반구형 핏트로 발전하고 핏트를 덮고 있는 피막이 부분적으로 파괴되면서 일종의 덮개막을 형성하는 과정(Stage III)을 보여준다. 핏트를 덮는 덮개막이 존재하는 것은 덮개막을 형성하는 ZrO<sub>2</sub>+ZrN가 일반적인 부동태 피막보다 두께가 두껍고 내식성이 매우 우수하기 때문이다.

Fig. 9(a)와 (b)는 주입온도가 각각 100°C와

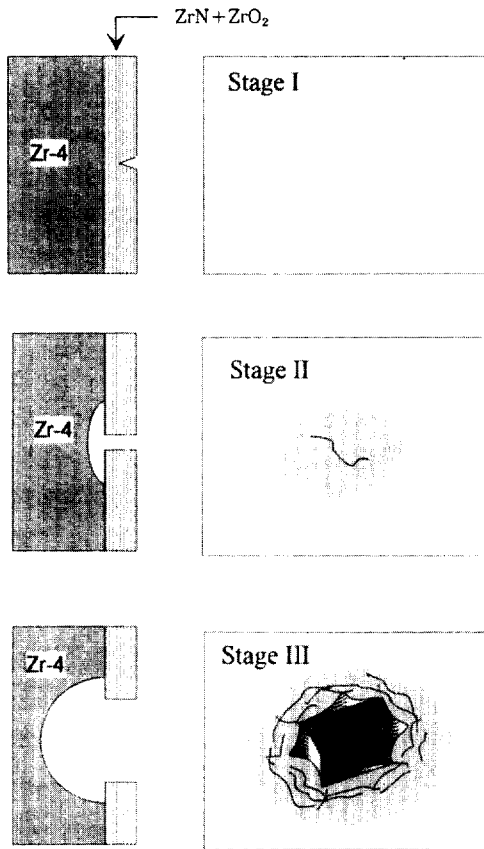


Fig. 8. Schematic diagrams for the processes of pitting corrosion in nitrogen implanted Zircaloy-4.

200℃인 시편의 양극분극시험후 표면을 SEM으로 관찰한 사진이다. 100℃에서 주입된 시편의 경우 부식 시험후 표면 전체에 많은 핏트들이 관찰되었으나 200℃에서 주입된 시편에서는 핏트의 수가 매우 적다. 핏트의 밀도가 크다는 것은 부동태 피막의 파괴가 일어날 수 있는, 즉 Cl<sup>-</sup>이온의 공격시 취약한 피막의 결합밀도가 높음을 의미한다. 피막의 결합이 핏팅이 시작되는 장소를 제공하기 때문에 주입온도 증가에 따른 국부부식 저항성의 증가는 결합밀도의 변화와 관련 지을 수 있다. 이온주입시 표면에는 기공 등의 미세결합들이 형성되는데<sup>23,32,33</sup> 기판온도가 증가함에 따라 미세결합들이 감소하고 더욱 치밀한 표면구조를 가진 이온주입층이 형성되어

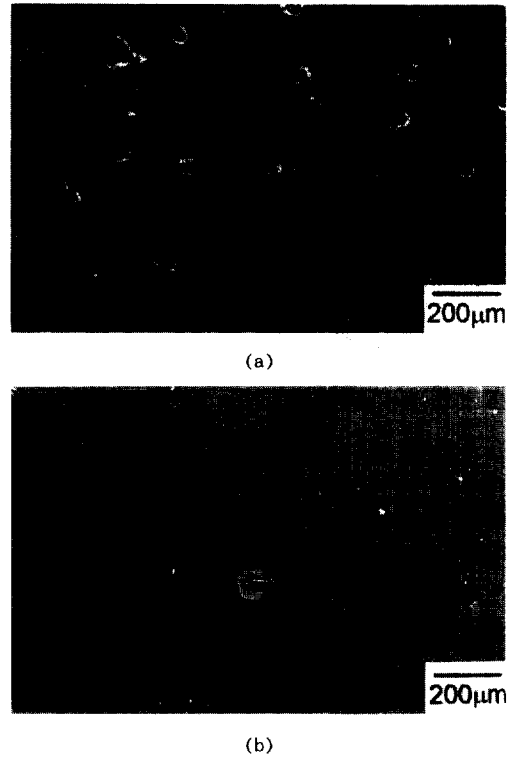


Fig. 9. SEM micrographs showing occurrences of pitting corrosion of Zircaloy-4 after anodic polarization test in deaerated 4M NaCl at 80℃. The substrate temperature during the ion implantation was (a) 100℃ and (b) 200℃.

국부부식 저항성이 향상된 것으로 사료된다.

### 3.4 양극산화(Galvanostatic anodization) 시험

Fig. 8에 나타난 과정으로 핏팅이 일어난다고 가정할 때 부동태 피막으로 작용하는 화합물층의 두께가 직접적으로 핏팅전위와 관계가 있다고 사료되어 각 조건에서 형성된 화합물층의 두께를 양극산화 시험을 통하여 비교하였다. 양극산화 시험을 이용하여 피막의 두께를 측정하는 것은 Ramasubramanian과 Gebhardt등이 연구하였으며 이들은 양극산화 시험을 이용하여 산화피막의 두께를 측정하였다.<sup>35,36</sup>

Fig. 10은 20℃의 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서 양극산화 시험한 결과이다. 50 µA/cm<sup>2</sup>의 일정한 양극

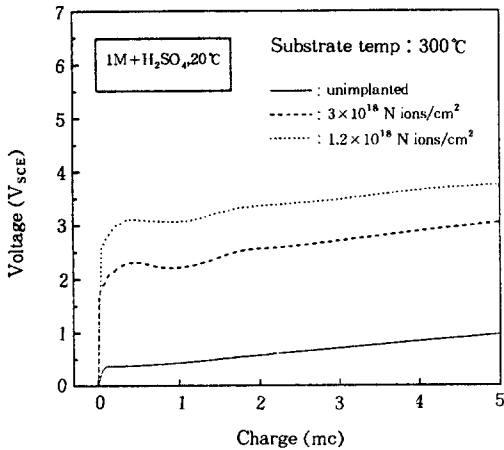


Fig. 10. Galvanostatic anodization curves for the unimplanted Zircaloy-4 and Zircaloy-4 implanted respectively with nitrogen doses of  $3 \times 10^{17}$  and  $1.2 \times 10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup> at 300°C. Tested at a constant current density of  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  in  $1\text{M H}_2\text{SO}_4$  at 20°C.

전류를 가하면서 시간에 대한 전압의 변화를 측정 한 후 시간을 전하(charge;  $Q=i \cdot t$ )로 환산하여 나타내었다. 초기에는 전하량이 증가함에 따라 전압  $V$ 가 빠른 속도로 증가하여 곡선의 기울기  $S=dV/dQ$ 가 높고, 전하량이 일정한 값에 이르면 전압의 증가속도가 느려지면서 낮은 기울기를 갖는 새로운 직선부분이 생긴다. 산화피막 같은 보호층(protective layer)이 금속표면에 형성되어 있으면 금속이 용액과 직접 접촉하지 않기 때문에 양극전류를 가하는 순간에 바로 양극산화가 일어나지 않고 전압이 증가하여 산소이온을 이동시키기에 충분한 전기장(electric field)이 보호층에 작용하면 양극산화가 일어난다. 따라서 처음에는 가해진 전류가 charging에만 사용되어 전압이 급격히 증가하다가 임계 전기장이 형성되어 양극산화반응이 일어나면 가해진 전류는 대부분 양극산화반응에 사용되어 전압의 증가는 둔화된다. 보호층의 가장 얇은 부분에서 일정 전압이 초과되면 양극산화가 일어나기 때문에 양극산화전압(anodization voltage)을 구하여 보호층의 최소두께를 비교할 수 있

다. 산화피막이 균일하게 성장하고 산화가 일어나는 면적이 일정하다고 가정하면 양극산화반응이 시작된 후 전압은 일정하게 증가할 것이므로 직선부분을  $Q=0$ 인 곳까지 연장하여 얻은 절편이 양극산화전압이 된다. Fig. 10은 이온주입하지 않은 시편과 비교하여 질소이온을 주입한 시편이 높은 전압에서 양극산화가 일어났으며 주입량이  $3 \times 10^{17}$  N ions/cm<sup>2</sup>에서  $1.2 \times 10^{18}$  N ions/cm<sup>2</sup>로 증가함에 따라 더 높은 전압에서 양극산화가 일어남을 보여주고 있다.

Fig. 11는 질소 주입량에 따른 양극산화전압의 변화를 나타낸 것이다. 주입량이 증가함에 따라 양극산화전압이 증가하였고 이는 화합물층의 최소 두께가 질소 주입량에 따라 증가함을 보여준다. Fig. 12은  $1.2 \times 10^{18}$  N ions/cm<sup>2</sup>의 주입량을 100°C 와 300°C에서 주입한 시편의 양극산화 시험 결과로 주입시의 기판온도가 높은 시편이 더 높은 전압에서 양극산화 반응이 일어나는 것을 보여준다. 이는 100°C에 비하여 300°C에서 주입한 시편표면에 더 두꺼운 화합물층이 형성되었음을 나타낸다.

핏팅부식형상 관찰과 양극산화 시험 결과로부터 화합물층의 두께와 핏팅전위와의 관계를 다음과 같이 생각할 수 있다. 화합물층의 두께를  $t$ , 이온주입시 형성된 기공의 깊이를  $d$ 라고 하면 양극산화 시험에서 측정되는 값은  $t-d$ 에 해당하는 양극산화전압이다. 주입온도가 낮으면 얇은 화합물층이 형성되고 이온주입시 생기는 많은 기공이 그대로 있어 기공의 깊이는 증가하므로 100°C에서 주입한 시편의 경우 300°C에서 주입한 시편에 비하여 실제로 더 얇은 화합물층이 형성된다.

$$t_{100^\circ\text{C}} - d_{100^\circ\text{C}} < t_{300^\circ\text{C}} - d_{300^\circ\text{C}}$$

이와같이 주입온도가 낮으면 화합물 층이 더 얇아 더 낮은 전위에서 핏팅이 일어난 것으로 사료된다. 200, 300°C의 일정온도에서 주입량을



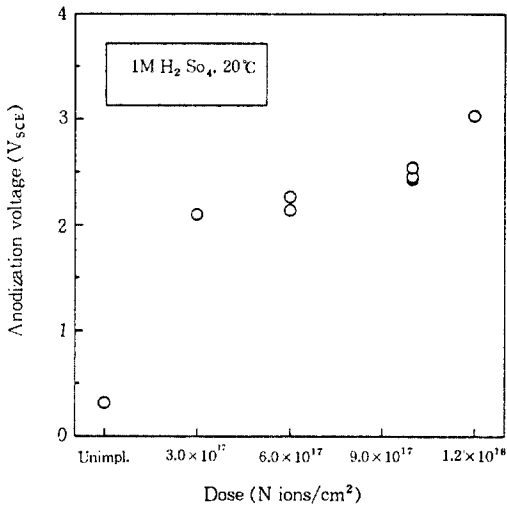


Fig. 11. Effect of ion doses on the anodization voltage of nitrogen implanted Zircaloy-4 at a constant current density of 50 μA/cm<sup>2</sup> in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution 20°C.

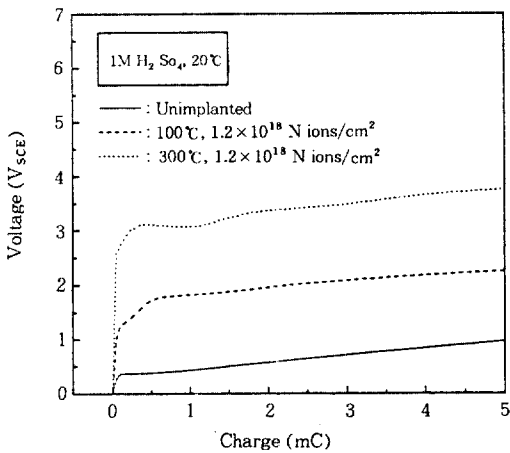


Fig. 12. Anodization curves for the unimplanted Zircaloy-4 and nitrogen implanted Zircaloy-4 with dose of 1.2 × 10<sup>18</sup> ions/cm<sup>2</sup> respectively at 100°C and 300°C. Tested in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20°C.

변화시킨 경우 주입량이 증가하면 많은 기공이 생겨서 *d*가 커지지만 주입량 증가로 인한 화합물층 두께 *t*가 더욱 증가하여 다음과 같은 관계를 갖게 되어

$$t = d \sqrt{3 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2} < t = d \sqrt{1 \times 10^{18} \text{ ions/cm}^2}$$

핏팅전위가 증가한 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

질소 이온주입이 Zircaloy-4의 부식거동에 미치는 영향을 탈기한 80°C 4M NaCl 용액에서 양극분극 시험으로 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 이온주입시의 기판온도를 각각 100°C, 200°C, 300°C로 유지시키고 질소 주입량을 변화시켜 3 × 10<sup>17</sup> ~ 1.2 × 10<sup>18</sup> N ions/cm<sup>2</sup>를 주입한 한 결과 주입온도가 100°C인 경우 국부부식저항성이 거의 향상되지 않았고 부동태 전류밀도는 10<sup>-3</sup>배 증가하여 질소이온을 주입하지 않은 Zircaloy-4 (*E<sub>pit</sub>* = 350mV)와 비교하여 일반부식저항성이 상당히 저하되었다. 그러나 주입온도를 200, 300°C로 높인 결과 질소 이온주입량에 따라 핏팅전위가 증가하여 900~1400mV의 매우 높은 핏팅전위를 나타내었다.

2) AES와 XRD를 이용하여 질소이온주입층의 조성과 구조를 관찰한 결과 이온주입층은 ZrO<sub>2</sub>+ZrN의 복합화합물층으로 이루어 졌으며, ZrO<sub>2</sub>층은 주입온도와 주입량에 관계없이 형성되었으나, ZrO<sub>2</sub>와 Zr 사이에 형성된 ZrN은 주입량이 일정량(약 6 × 10<sup>17</sup> N ions/cm<sup>2</sup>) 이상일 경우 형성되었으며 주입온도와 주입량이 증가할 수록 ZrN 층의 두께와 상의 안정성이 증가하였다. 질소 주입한 Zircaloy-4의 국부부식 저항성이 향상된 이유는 ZrO<sub>2</sub>와 ZrN의 화합물층이 형성되어 보호피막으로 작용한 결과이다.

3) 염화물 수용액에서 질소이온주입한 Zircaloy-4의 핏트는 ZrO<sub>2</sub>+ZrN층의 국부용해 및 파괴, 국부적으로 파괴된 부위의 폐쇄전지 형성, 그리고 국부부식으로 인한 주입층아래의 반구형핏트 형성 및 복합화합물층의 핏트덜개 잔존 과정을 통하여 성장하였다. 100°C에서 주

입된 시편의 경우 표면 전체에 많은 핏들이 관찰되었으나 200℃ 이상에서 주입된 시편에서는 매우 낮은 핏트 밀도를 보여 이온주입시의 기판 온도가 증가함에 따라 기공형태의 미세결함 밀도가 감소하여 핏팅전위가 증가한 것으로 사료된다.

4) 양극산화 시험을 통하여 이온주입시 형성된 화합물층의 두께를 비교한 결과 주입온도와 주입량이 증가함에 따라 복합화합물층( $ZrO_2 + ZrN$ )의 두께가 증가하였다.

## 5. 후 기

본 연구는 한국원자력연구소 연구비 지원에 의해서 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

## 7. 참 고 문 헌

- J. C. Clayton and R. L. Fisher, "Prod. ANS Topical Meet. Light Water Reactor Fuel Performance", P. 3.1-3.5, FL., Orlando, 1985.
- A. J. Machiels, "Metals Handbook", vol. 13, ASM, Metals Park, 9th edn., p. 945(1980).
- E. H. Novendstern, "Meetings on Fuel Performance", KEPCO/KINS/Westinghouse, Jan. (1994).
- P. Sioshansi, Mater. Eng., **2**, p. 19 (1987).
- P. Sioshansi, Mater. Sci. and Eng., **90**, p. 373 (1987).
- P. Sioshansi, Nucl. Instr. and Meth., **B37/38**, p. 667 (1989).
- V. Ashworth et al., "Treatise on Materials Science and Technology-Ion Implantation" vol. 18, p. 175, J. K. Hirvonen(ed.), Academic Press, New York, U.S.A., 1980.
- P. L. Bonora et al., Nucl. Instr. and Meth., **182/183**, p. 1001 (1981).
- P. Mazzoldi, S. Lo Russo and P. L. Boona, Radiat. Eff., **63**, p. 17 (1982).
- Sh. Song, W. Song and Zh. Fang, Corros. Sci., **31**, p. 395 (1990).
- M. Iwaki et al., Mater. Sci. Eng., **69**, p. 211 (1985).
- M. Braun, S. Hultberg, A. Braown, B. M. Svensson and S. Hogmark, Nucl. Instr. and Meth., **B19/20**, p. 259 (1987).
- S. Venkatraman, M. R. Nair, D. C. Kothari and K. B. Lal, Nucl. Instr. and Meth., **B19/20**, p. 241 (1987).
- T. D. RAdjabov, Vacuum, **38**, p. 979 (1988).
- Y. Massianni, P. Crusier, L. Fedrizzi, S. Gialanella and P. L. Bonora, Mater. Sci. Eng., **A116**, p. 53 (1989).
- M. E. Chabica, D. L. Williamson, R. Wei and P. J. Wilbur, Surf. Coat. Technol., **51**, p. 24 (1992).
- L. van Leaven, Surf. Coat. Technol., **53**, p. 25 (1992).
- R. Kelly, J. Vac. Sci. Technol., **21**, p. 778 (1982).
- I. Takano, S. Isobe, T. A. Sasaki and Y. Baba, Appl. Surf. Sci., **37**, p. 25 (1989).
- S. Miyagawa, K. Saitoh, M. Ikeyama, G. Massouras and Y. Miyagawa, Nucl. Instr. and Meth., **B69**, p. 437 (1992).
- S. Miyagawa, M. Ikeyama, K. Saitoh, S. Nakao, Y. Sakai, Y. Miyagawa, Nucl. Instr. and Meth., **B80/81**, p. 480 (1993).
- Y. Miyagawa, M. Ikeyama, K. Saitoh, S. Nakao, Y. Miyagawa, et al., Surf. Coat. Technol., **66**, p. 235 (1994).
- S. Miyagawa, M. Ikeyama, K. Saitoh, S. Nakao, H. Niwa, S. Tanemura, Y. Miyagawa, Surf. Coat. Technol., **66**, p. 245 (1994).

24. S. Ohira and M. Iwaki, Nucl. Instr. and Meth., **B19/20**, p. 162 (1987).
25. T. Fujihana, Y. Okabe and M. Iwaki, Nucl. Instr. and Meth., **B39**, p. 548 (1989).
26. A. Pichat, L-M. Rabbe, J. Rieu, A. Ramber, C. Chabrol, M. Robelet, Surf. and Coat. Technol., **45**, p. 15 (1991).
27. T. Fujihana, Y. Okabe and M. Iwaki, Mater. Sci. Eng., **A115**, p. 291 (1989).
28. T. Fujihana, Y. Okabe, K. Takahashi and M. Iwaki, Nucl. Instr. and Meth., **B45**, p. 669 (1990).
29. B. Rauschenbach, Nucl. Instr. and Meth., **B80/81**, p. 303 (1993).
30. P. M. Natishan and E. McCafferty, J. Electrochem. Soc., **136**, p. 53 (1989).
31. T. Shibata and M. A. M. Ameer, Corros. Sci., **33**, p. 1633 (1992).
32. N. Casillas, S. Charlebois, W. H. Smyrl and H. S. White, J. Electrochem. Soc., **141**, p. 636 (1994).
33. E. W. Thomas, "Ion Plating and Implantation Applications to Materials", p. 7, R. F. Hochman(ed.), ASM, 1985.
34. F. Komarov, "Ion Beam Modification of Metals" translated from the Russian by P. Curtis, p. 48, Gordon and Breach Science Publisher, 1992.
35. N. Ramasubramanian and V. C. Ling, J. Nucl. Mater., **183**, p. 226 (1991).
36. G. Gebhardt, J. Nucl. Mater., **203**, p. 17 (1993).