

고온 물에서 Zircaloy-4의 부식 저항성에 미치는 질소 이온 주입의 영향

이 성 준 · 권 혁 상 · 최 병 호*

한국과학기술원 재료공학과, *한국원자력연구소

Effects of Nitrogen Ion Implantation on the Corrosion Resistance of Zircaloy-4 in High Temperature Water

S. J. Lee, H. S. Kwon and B. H. Choi*

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

*Korea Atomic Energy Research Institute

The influences of nitrogen implantation on the corrosion resistance of Zircaloy-4 were examined by immersion tests in high temperature water at 350°C, and the results were discussed with structural and compositional variations of implanted layer that were determined by X-ray diffraction(XRD) and Auger electron spectroscopy(AES). Corrosion resistance of nitrogen implanted Zircaloy-4 was very sensitive to the substrate temperature and the ion dose during the implantation. The alloy implanted at 400°C has the highest corrosion resistance until 45 days of exposure. On the other hand, the corrosion resistance of the alloy implanted at 200°C and 500°C was not improved but degraded. At the substrate temperatures of 400°C, the corrosion resistance of alloy enhanced with increasing the nitrogen dose from 2×10^{17} ions/cm² to 5×10^{17} ions/cm², but did not improve for the ion dose of 1×10^{18} ions/cm². The improvement of the corrosion resistance of Zircaloy-4 caused by nitrogen ion implantation is not attributed to ZrN but ZrO₂. ZrN was not stable in high temperature water of 350°C and reacted with the environment as confirmed by an extreme decrease in a nitrogen content and an increase in oxygen content in the implanted layer. AES and XRD data indicate that the nitrogen in the ZrN layer is replaced by oxygen and nitrogen is released into water during the corrosion tests. The thickest oxide was formed by the implantation at the substrate temperature of 400°C and the oxide worked as a barrier of oxygen diffusion to hinder oxidation.

Keywords : Zircaloy-4, Nitrogen ion implantation, corrosion resistance.

1. 서 론

Zircaloy-4는 합금은 열중성자 흡수율이 매우 낮고 고온에서의 기계적 성질이 우수하며 내식성이 뛰어나기 때문에 가압형 경수로(PWR)의 핵연료

피복관 재료로 사용되고 있다. Zircaloy 핵 연료 피복관은 외부가 고온(280-350°C) 및 고압(10-15MPa)의 냉각수에 장기간 노출되어 PWR의 경우 반응속도가 초기에는 입방 속도 법칙 혹은 포물선 속도 법칙을 따르다가 후에는 직선적으로 증

가하는 산화반응이 일어나는 것으로 알려졌다.¹⁾ 뿐만 아니라 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.^{2,3)} 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 표면처리 기술로서, 질소 이온주입은 철, 알루미늄 합금, 타이타늄 합금, 탄소강, 스테인리스강 등의 내식성을 향상시킨다고 보고되었다.⁴⁻¹¹⁾ 질소 이온주입에 의하여 내식성이 향상되는 기구(mechanism)로 비정질에 가까운 균일한 미세구조를 갖는 표면층 형성, 주입된 질소의 효과(chemical effect), 그리고 이온의 확산을 방해하는 질화물층 형성을 제안하고 있으나 질소 이온주입이 지르코늄 합금의 부식거동에 미치는 영향에 대한 연구는 거의 발표되지 않았다. 미국의 Combustion Engineering과 일본의 原子燃料工業株式會社에서 질소 주입으로 Zircaloy-4의 고온 물에서의 내식성을 향상시키려는 연구를 수행하여 특허로 등록하였으나,¹²⁻¹⁴⁾ 1~3 일의 단기간의 부식시험에 대한 현상적인 결과만이 제시되었을 뿐, 내식성 향상 기구 등의 상세한 연구 결과는 보고되지 않았다. 최근 본 실험실의 연구 결과,¹⁵⁾ 저온 수용액에서 질소 이온주입한 Zircaloy-4의 내식성은 이온주입시의 기판 온도와 이온 주입량에 매우 민감하여, 200 °C 이상의 기판 온도에서 1×10^{18} ions/cm² 이상의 질소 이온을 주입하면 80 °C의 염화물 수용액과 20 °C의 황산 용액에서 Zircaloy-4의 부식 저항성이 급격히 증가하였다. Zircaloy-4의 내식성이 향상된 것은 질소 이온주입으로 합금 표면에 ZrO_2+ZrN 의 이온 주입층이 형성되었기 때문이며, 200 °C 이상의 기판 온도에서 이온 주입층의 결정 결합이 감소하고, 1×10^{18} ions/cm² 이상의 주입량에서는 ZrN의

stoichiometric ratio에 도달한다. 이렇게 저온 수용액에서의 Zircaloy-4의 부식 저항성을 향상시키는 보호 피막으로 작용한 ZrO_2+ZrN 의 이온 주입층은, 원자로 분위기인 고온 고압의 물에서도 산소 이온의 확산을 억제하여 합금의 부식 저항성을 향상시킬 것으로 기대된다. 본 연구의 목적은 이온주입 조건이 Zircaloy-4의 주입층의 조성과 미세구조 그리고 고온 물에서 Zircaloy-4의 부식 저항성에 미치는 영향을 측정 및 분석함으로써, 질소 이온주입에 따른 합금 표면층의 조성 및 구조변화가 고온 물에서의 부식 저항성에 미치는 영향을 밝히는 것이다.

2. 실험방법

2.1 이온 주입

본 연구에서 사용한 재료는 어닐링한 Zircaloy-4로 두께 1 mm의 판재이며 합금조성을 Table 1에 명시하였다. 판재를 지름 15.5 mm의 디스크로 전단하여 표면을 $0.3 \mu m$ Al_2O_3 까지 연마한 후에, 아세톤과 증류수에서 초음파 세척을 행하였다. 디스크 시편에 120 keV 에너지의 질소 이온($N^+ + N_2^+$)을 주입하였고 주입량을 2×10^{17} ions/cm² 부터 1×10^{18} ions/cm²까지 증가시켰다. 이온주입 전에 chamber를 1×10^{-5} torr의 진공 상태로 만들고 질소의 부분 압력을 2×10^{-5} torr로 유지하였다. 이온주입시의 기판 온도는 전류밀도를 조절하여 200, 400, 500 °C로 변화시켰고 각 기판 온도에 해당하는 전류밀도는 Table 2에 명시하였다.

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.

Table 2. Ion implantation conditions

Substrate temperature(°C)	Current Density ($\mu A/cm^2$)	Remark
200	37	
400	32.4~37	using a ceramic
500	74	insulator

2.2 Autoclave에서의 침지 시험

질소 이온 주입이 고온 물에서의 Zircaloy-4의 부식 저항성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 질소 이온 주입한 시편에 대해 static autoclave에서 침지 시험을 수행하였다. 침지 시험 후에 시편의 무게 증가를 측정하여 부식 저항성을 평가하였다. 침지 시험은 350 °C의 순수한 물에서 수행하였고 물 속의 용존 산소는 별도로 처리하지 않았다. 이때 autoclave 안의 압력은 350 °C에서의 밀도 값에 해당하는 양의 물을 넣어 침지 시험 중에 포화 수증기압인 16.5 MPa이 유지되도록 하였다. 모든 절차는 지르코늄 합금의 부식시험 방법을 규정한 ASTM G2-88에 따라 수행하였고 시험 전후에 시편을 알코올과 증류수로 세척하고 건조시킨 후 무게를 측정하였다.

2.3 표면 분석

깊이에 따른 이온주입층의 조성 변화는 Ar 빔으로 시편을 스퍼터링 하면서 AES(Auger Electron Spectroscopy, Perkin Elmer SAM 4300)로 측정하였다. 전자빔의 가속 전압은 5 kV이고 전류는 300 nA 이었다. 스퍼터링에 사용한 Ar 빔의 가속 전압은 3 kV이고 전류 밀도는 380 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 시편의 tilting angle은 30° 이었다. 이온주입층의 구조변화는 Cu 타겟을 장착한 XRD(X-Ray Diffractometer)를 이용하여 40 kV, 120 mA의 조건에서 측정하였고, X-선의 입사각도를 시편 표면에 대하여 2°로 고정시키고 2°/min의 속도로 주사하면서 회절선을 관찰하였다. 그리고 침지 시험 후에 광학 현미경으로 시편의 표면을 관찰하였다.

2.4 질소 농도 분석

부식 시험 중에 이온 주입층의 질소가 안으로 이동하는지 또는 주입층 밖으로 방출되는지를 조사하기 위하여 부식 시험 전후에 시편 전체의 질소 농도를 분석하였다. RECO사의 Model DC 136을 이용하였고, 시편을 흑연 도가니에 넣고 헬륨 분위기에서 시편의 용점까지 가열할 때 방출되는 질소와 헬륨의 열전도도 차이를 측정하여 질소 농

도를 결정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 이온 주입량이 부식 거동에 미치는 영향

Fig. 1은 350 °C의 순수한 물에서 Zircaloy-4의 부식 거동에 미치는 이온 주입량의 영향을 보여준다. 이온 주입시에 기판 온도를 400 °C로 유지시키고 $2 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{18}$ ions/cm²의 질소 이온을 주입하였다. 각 점들은 실험 값을, 곡선은 그 실험 값의 근사 식을 나타낸다. 일반적으로 지르코늄 합금이 고온 물/증기에 노출되면 천이 전 영역에서는 $\Delta W = k_{prt} \cdot t^n$ 의 속도 법칙을 따라 부식이 일어나며, 이 식에서 ΔW 는 무게증가(mg/dm²), k_{prt} 는 부식 속도 상수, n은 지수로 1/3 ~ 2/3의 값을 갖는다. 본 연구에서도 시편의 무게 증가가 침지 시간에 대하여 포물선형(n=1/3)과 입방 속도 법칙(n=2/3)을 따르고 있으며, 근사 식에서 얻은 각 시편의 지수 n값 및 부식 속도 상수 k_{prt} 를 Table 3에 명시하였다. 부식 속도 상수 k_{prt} 는 산화 반응의 활성화 에너지 Q_{prt} 와 지수적으로 반비례하므로($k_{prt} = k_0 \exp(-Q_{prt}/RT)$)¹⁶⁾, 부식에 대한 활성화 에너지 Q_{prt} 가 증가하면 부식 속도 상수 k_{prt} 가 감소하고, 부식 속도가 감소한다.

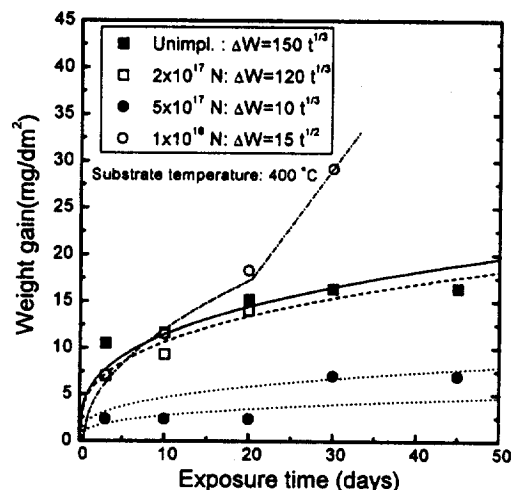


Fig. 1. Corrosion kinetics of nitrogen implanted Zircaloy-4 with various doses in water at 350 °C. The implantation temperature is 400 °C.

Table 3. Effects of N dose on the corrosion behavior of unimplanted and N implanted Zircaloy-4 in 350 °C water

Corrosion equations		$\Delta W = k_{prt} \cdot t^n$
Specimens	n value	k_{prt}
Unimplanted	$\frac{1}{3}$	150
2×10^{17} ions/cm ²	$\frac{1}{3}$	120
5×10^{17} ions/cm ²	$\frac{1}{3}$	2~10
1×10^{18} ions/cm ²	$\frac{1}{2}$	15

이온주입하지 않은 시편의 부식속도 상수는 약 150으로 문헌에^{17,18)} 보고된 값(160~230)과 거의 일치한다. 이온주입한 시편의 경우에 5×10^{17} N ions/cm²의 주입량까지는 입방속도 법칙을 따르며, 주입량이 2×10^{17} 에서 1×10^{18} ions/cm²으로 증가함에 따라 부식 속도가 감소하여 고온 물에서의 부식 저항성이 향상되었다. 이온 주입하지 않은 시편의 부식반응의 속도 상수는 150이지만 2×10^{17} N ions/cm² 주입한 시편에서는 120으로, 5×10^{17} N ions/cm² 주입한 시편은 2~10으로 급격히 감소하였다. 그러나 주입량을 1×10^{18} N ions/cm²으로 증가시키면, 포물선형 속도 법칙을 따라 부식이 일어나, 이온 주입하지 않은 시편보다 부식 속도가 크며, 20 일 이후에서는 급격히 부식 속도가 증가하였다. 이처럼, 질소 주입량이 1×10^{18} ions/cm² 일 때 고온 물에서의 부식 저항성이 저하되는 것은 저온 수용액에서의 결과와는 다른 것으로, 80 °C의 염화물 수용액과 20 °C의 산성 용액에서는 주입량이 1×10^{18} ions/cm² 이상 일 때 부식 저항성이 급격히 향상되었다.¹⁵⁾ 400 °C에서 주입한 시편은 20 일이 경과하면서 부식 kinetics가 바뀌는데, 이 위치에서 이온 주입층의 구조적 변화가 일어난 것으로 사료된다.

3.2 이온 주입층의 조성 및 구조

Fig. 1에서 보여주는 것처럼 이온 주입량에 따라 350 °C 물에서 Zircaloy-4의 부식 저항성이 변하는 것은 이온 주입층의 조성 및 구조가 다르기 때문이다. Fig. 2는 주입시의 기판 온도가 400 °C 일 때, $2 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{18}$ ions/cm²의 질소를 주입한 시편들의 AES depth profile을 보여준다. 주입량이 증가함에 따라 이온 주입층 내에서 질소 농도가 증

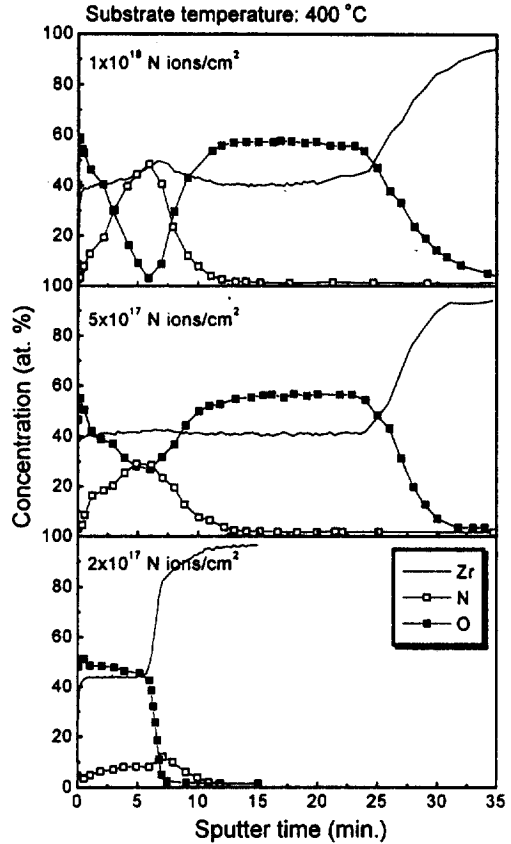


Fig. 2. AES depth profiles of nitrogen implanted Zircaloy-4 with various doses at 400 °C.

가하여 1×10^{18} N ions/cm²을 주입한 시편에서는 Zr과 N이 거의 1:1의 비율을 이루며 분포하는 영역이 관찰된다. 산소는 질소 이온 주입한 모든 시편에서 관찰되며, 이전의 연구에서^{15,19)} TEM과 XRD를 이용하여 질소 이온 주입층에서 관찰되는 산소는 산화물(ZrO₂) 형태로 존재함을 밝혔고, 시편에 흡착된 산소나 chamber내의 잔여산소가 질소 이온주입 중에 금속과 반응하여 산화물이 생성되는 것으로 사료된다. 질소 주입량에 따라 침투한 깊이, 즉 산화물 층의 두께가 증가하여, 5×10^{17} N ions/cm²을 주입한 시편은 산화물 층의 두께가 2×10^{17} N ions/cm²을 주입한 시편에 비해 3배 이상 증가하였다. 그러나, 1×10^{18} N ions/cm²을 주입한 경우 산소 침투 깊이가 더 이상 증가하지 않고 5×10^{17} N ions/cm²을 주입한 시편과 비슷한

분포를 갖는다. 이온 주입량이 증가하면 이온빔 조사시간이 증가하여 유입되는 산소의 양이 증가하는데, 1×10^{18} N ions/cm²을 주입한 시편과 5×10^{17} N ions/cm²을 시편이 비슷한 산소 농도 분포를 갖는 것을 규명하기 위해서는 추가 연구가 필요하다. 현재로서는 초기에 형성된 두껍고 치밀한 산화물 층이 더 이상의 산소 침투를 억제하는 것으로 사료된다.

Fig. 3은 질소 주입시의 기판 온도가 400 °C일 때, 5×10^{17} 과 1×10^{18} ions/cm²의 질소를 주입한 시편에서 관찰한 X-선 회절 pattern으로, AES depth profile에서 관찰되는 질소와 산소가 질화물 형태로 존재하고 있다. 질소 주입량이 증가함에 따라 ZrN peak의 강도가 증가하였고, 산화물 peak의 강도는 동일하여, AES depth profile에서 산소의 분포 깊이가 동일하다는 결과를 확인할 수 있다. 이상의 이온 주입층의 조성과 구조에 대한 분석 결과로부터 두 가지 의문점이 생긴다. 첫 번째는 이전의 연구에서¹⁵⁾ 기판 온도가 300 °C 이하 일 때 산소가 이온주입층의 질소 분포 영역 바깥에만 존재하였으나, 기판 온도가 400 °C로 증가함에 따라

산소 분포 깊이와 농도가 급격히 증가하여, 산소가 질소 분포 영역 안까지 존재한다는 것이다. 두 번째 의문점은 주입량이 1×10^{18} ions/cm²인 시편이 5×10^{17} ions/cm²인 시편 보다, ZrN은 더 많이 형성되었고, ZrO₂ 층의 두께가 동일함에도 불구하고 부식 저항성이 감소한 것이다.

이온 주입층에서 산소가 질소 분포 영역을 넘어서 존재하는 이유를 밝히기 위해서 이온 주입시의 기판 온도가 200 °C와 400 °C인 시편의 AES depth profile을 비교하였다. 이온빔의 전류 밀도는 동일하고 시편의 장착 방법만 다르다. Fig. 4는 1×10^{18} ions/cm²의 질소를 200 °C와 400 °C에서 주입한 합금의 AES depth profile로서, 두 온도에서 질소의 농도 분포는 거의 동일하지만 산소의 농도 분포는 큰 차이를 보인다. 200 °C에서는 산소가 표면에만 존재하지만, 400 °C에서는 표면 뿐 아니라 질소 분포 영역을 지나서까지 산소가 존재하여 산소가 분포하는 깊이가 10배 이상 증가하였다. 기판 온도가 200 °C에서 400 °C로 증가함에 따라 산소의 확산 속도가 증가하여 산소 분포 깊이가 증가한

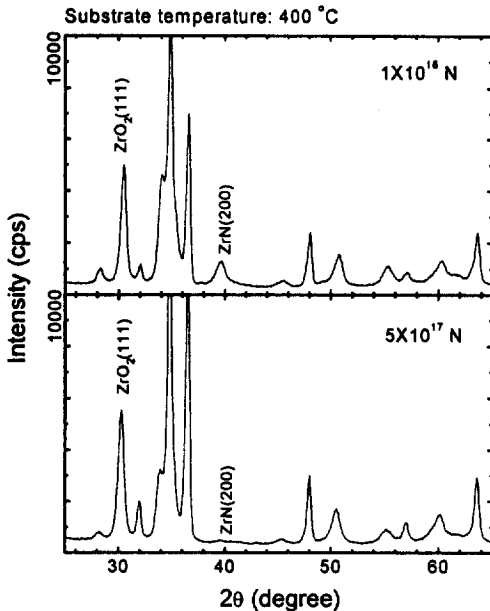


Fig. 3. XRD patterns of Zircaloy-4 implanted with 5×10^{17} and 1×10^{18} N ions/cm² at 400 °C.

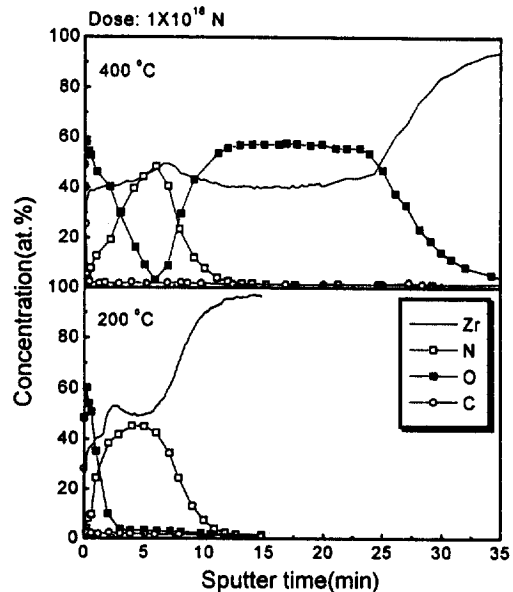


Fig. 4. AES depth profiles of Zircaloy-4 implanted with 1×10^{18} N ions/cm² at 200 °C and 400 °C.

것으로 사료된다. 지르코늄과 ZrO_2 에서의 산소의 확산 속도는 400 °C 이상의 온도부터 문헌에 보고 되어 있어²⁰⁾ 400 °C 이하의 온도에서는 산소의 확산 속도가 매우 낮음을 알 수 있고, 200 °C에 외삽하여 보면 400 °C보다 확산 속도가 $10^4 \sim 10^6$ 배 이상 낮다.

주입량이 1×10^{18} ions/cm²으로 증가할 때, 고온 물에서의 Zircaloy-4의 부식 저항성이 감소한 이유는 부식 시험 후에 이온 주입층의 농도 profile과 시편 전체의 질소 농도를 측정함으로써 밝혀 수 있었다. Fig. 5는 질소이온 주입한 시편 표면을 부식 시험 전후에 관찰한 AES depth profile을 보여준다. 주입온도는 400 °C 이고 질소 주입량은 5×10^{17}

ions/cm²으로, Fig. 1에서 보여주는 것처럼, 가장 우수한 부식 저항성을 갖는 시편이다. 1일 시험 후에 질소농도가 10 % 이하로 급격히 감소하였고 45일 시험 후에는 질소 주입한 시편 표면에서 질소가 거의 관찰되지 않았다. 부식 시험 중에 이온 주입층의 질소 농도가 감소하는 것은 질소가 표면 밖으로 이동하여 표면 밖으로 배출되거나 합금 안으로 이동한 결과로 생각할 수 있다. Fig. 5의 AES depth profile에서는 바깥 표면 부에서만 질소가 관찰되어 질소는 표면 밖으로 빠져나간 것으로 보인다. 이를 확인하기 위해서 부식 시험 전 후에 질소 이온 주입한 시편 전체의 질소 농도를 측정하여 Table 4에 명시하였다. 5×10^{17} ions/cm²의 질소를 주입한 시편의 질소 농도가 부식 시험 전

Table 4. Amounts of nitrogen in Zircaloy-4 implanted with the dose of 5×10^{17} N ions/cm² before and after exposure to water at 350 °C

Specimens	Amount of nitrogen (ppm)
As-N implanted	37
N-implanted & exposed to water at 350 °C for 45 days	27
Unimplanted	23

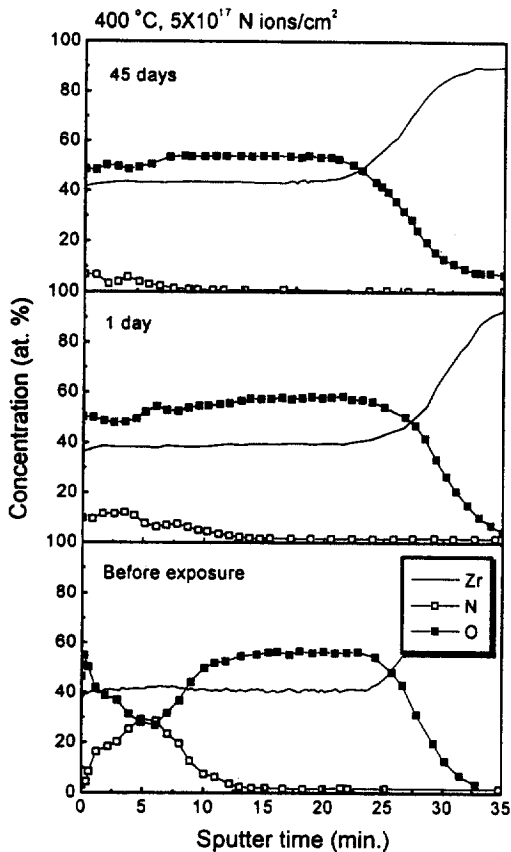


Fig. 5. AES depth profiles of nitrogen implanted Zircaloy-4 before and after exposure to water at 350 °C. The substrate temperature is 400 °C and the ion dose is 5×10^{17} ions/cm².

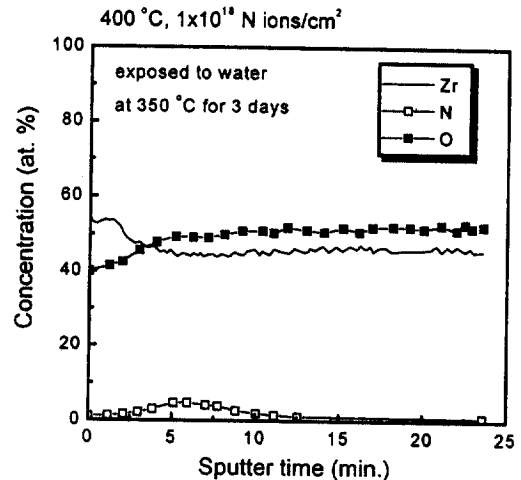


Fig. 6. AES depth profiles of nitrogen implanted Zircaloy-4 exposed to water in 350 °C for 3 days. Substrate temperature is 400 °C and ion dose is 1×10^{18} ions/cm².

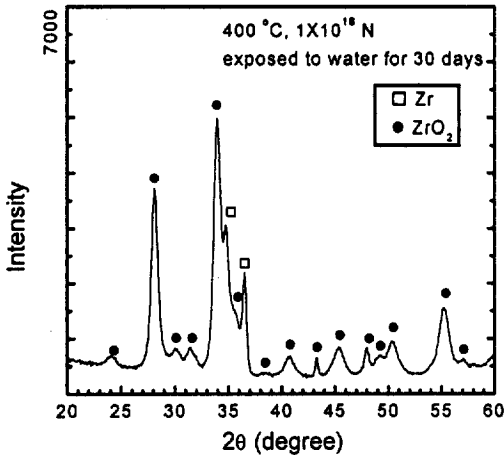


Fig. 7. XRD patterns of nitrogen Zircaloy-4 implanted with a dose of 1×10^{18} ions/cm² at 400 °C after exposure to water at 350 °C for 30 days.

에 37 ppm이지만 부식 시험 후에는 이온 주입하지 않은 시편의 농도(23 ppm)에 가까운 27 ppm으로 감소하였다. 그러므로 이온 주입층의 질소는 부식 시험 중에 합금 안으로 이동한 것이 아니라 밖으로 빠져나간 것이다. Fig. 6에서 보여주는 것처럼, 질소 주입량이 1×10^{18} ions/cm²인 경우에도 3일 부식 시험 후에 질소 농도가 10 at.% 이하로 감소하였고, 30일 시험 후에는 X-선 회절 pattern에서 질화물 peak이 관찰되지 않는다(Fig. 7).

질소 주입으로 Zircaloy-4의 표면에 형성된 질화물이 고온 물에서의 침지 시험 중에 사라지는 이러한 현상이 어떤 반응 기구에 의해 일어나는지 명확히 설명할 수 없다. 그러나 질소 이온 주입한 시편을 부식 시험 온도인 350 °C에서 진공 열처리를 수행한 후에 시편 표면의 AES depth profile을 관찰한 결과, Fig. 8에서 보여주는 것처럼 350 °C의 진공 열처리 후에도 이온 주입층의 질소분포가 변하지 않았다. 그러므로 주입된 질소가 부식시험 중에 소실되는 것은 단순히 350 °C의 온도에 노출되었기 때문이 아니라 고온 물에 노출되어 물과의 반응에 의해 일어나는 것으로 사료된다. 문헌에 보고된 바에 따르면,²¹⁾ 350 °C에서 $ZrN(s) + O_2(g) \rightarrow ZrO_2(s) + \frac{1}{2}N_2(g)$ 반응은 깃스 자유 에너지가 $-8.22 \times 10^5 J/mol$ 인 자발적인 반응이기 때문에 ZrN

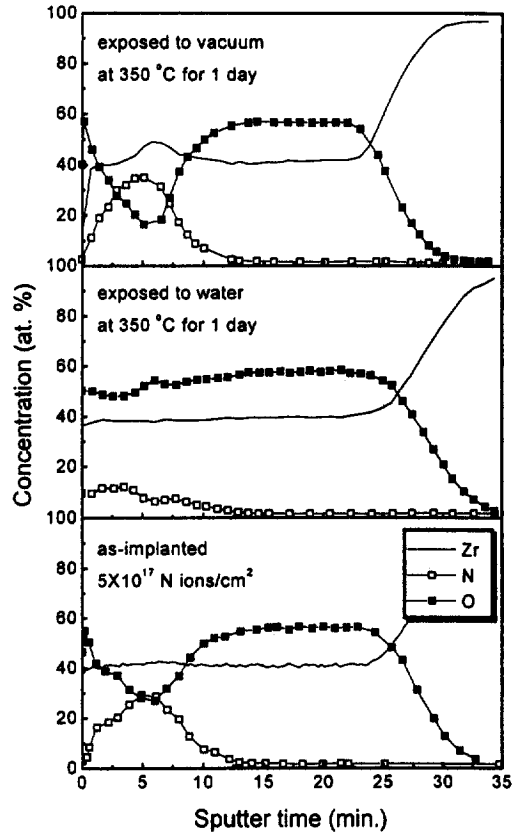


Fig. 8. AES depth profiles of nitrogen implanted Zircaloy-4 with a dose of 5×10^{17} ions/cm² at 400 °C (a) after exposure to water at 350 °C for 1 day (b) after exposure to vacuum of about 1×10^{-5} Torr at 350 °C.

이 O₂ 기체와 접촉하면, 산소 원자가 ZrN의 질소 위치에 치환되고 ZrO₂와 N₂ 기체가 형성된다. 산소 분위기에서 ZrN의 열 산화에 대해서 Milosev와²²⁾ Wiame²³⁾ 등이 연구한 바에 의하면, 산소 분압에 따라 다르지만 노출 온도가 증가함에 따라 ZrN이 Zr(N, O) 혹은 Zr-N-N-O-Zr로 바뀌고 일정 온도 이상에서는 ZrN의 표면층이 전부 ZrO₂로 열 산화되고, 질소는 외부로 배출되었다. 그리고 Brown 등은²⁴⁾ 이온 플레이팅법으로 제조한 ZrN층이 상온의 0.5 N NaCl에서 노출 시간이 증가할수록 ZrN의 표면의 산소량이 증가하는 것을 관찰하고 질소와 산소의 치환 반응으로 ZrN 표면에 ZrO₂ 또는 ZrO₂ · 2H₂O가 생성된다고 제안하였다. 그러므로

본 연구에서도, 질소 주입한 시편이 350 °C의 물에 노출되었을 때, ZrN의 질소가 물 속의 산소 이온과 치환 반응하여, ZrO₂가 생기고 질소가 이온 주입층 밖으로 빠져나간다고 가정할 수 있다. 그리고 질소가 빠져나가는 과정에서 이온 주입층에 결합을 생성시킬 수 있다. Fig. 9는 기판 온도가 400 °C 일 때 5×10^{17} 과 1×10^{18} N ions/cm²을 주입한 합금에 대해 부식 시험을 수행한 후에 표면을 관찰한 광학현미경 사진이다. 5×10^{17} N ions/cm²을 주입한 시편과 달리 1×10^{18} N ions/cm²을 주입한 시편에서는 표면의 일부가 떨어져 나갔다. 부식 시험 중에 이미 일부는 떨어져 나간 것을 시편을 꺼내면서 확인하였고, 증류수로 세척하는 과정에서도 쉽게 떨어져 나간다. 이것은 질소가 빠져나가면서

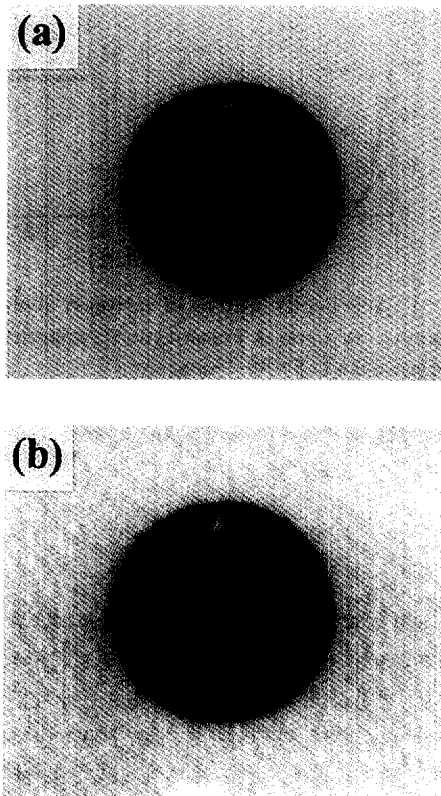


Fig. 9. Optical micrographs showing the surface of nitrogen implanted Zircaloy-4 exposed to water at 350 °C for 3 days. (a) 400 °C, 5×10^{17} N ions/cm² and (b) 400 °C, 1×10^{18} N ions/cm².

이온 주입층 표면을 다공질화시켜 밀착성이 저하되었기 때문이며 사진처럼, 이온 주입량이 1×10^{18} N ions/cm²으로 증가한 경우에만 일어나서 시편의 부식 저항성을 감소시킨다.

이상의 실험 결과로부터 350 °C 물에서 Zircaloy-4의 부식 저항성이 질소 이온주입에 의하여 향상된 것은 ZrN 보다는 ZrO₂ 때문이며, 표면에 형성된 산화물 층이 산소의 확산과 전자의 이동에 대한 보호층으로 작용하여 합금의 부식 속도를 감소시킨 것으로 사료된다. 주입량이 2×10^{17} 에서 5×10^{17} N ions/cm²로 증가함에 따라 부식, 속도가 감소한 것은, Fig. 2의 AES depth profile에서 관찰되듯이, 3배 이상 두꺼운 산화물 층이 형성되었기 때문이다. 그러나 1×10^{18} N ions/cm²을 주입한 시편은, 5×10^{17} N ions/cm²을 주입한 시편과 산화물 층의 두께가 비슷하면서 2배 많은 질소가 이온 주입층 밖으로 배출된다. 이 과정에서 이온 주입층에 더 많은 결합이 생기고 산소의 확산이 용이해져 부식 저항성이 감소한 것으로 사료된다.

3.3 기판 온도가 부식 거동에 미치는 영향

Fig. 10은 350 °C의 순수한 물에서 질소 주입한 Zircaloy-4의 부식 거동에 미치는 기판 온도의 영향을 보여준다. 5×10^{17} ions/cm²의 질소 이온을 200, 400, 500 °C의 기판 온도에서 주입하였다. 역시 각 점들은 실험 값을, 곡선은 그 실험 값의 근사 식을 나타낸 것이다. 200 °C와 500 °C에서 주입한 시편과 400 °C에서 주입한 시편은 부식 거동에서 뚜렷한 차이를 보인다. 400 °C에서 주입한 시편은 45일까지 이온 주입한 시편보다 낮은 부식 속도를 보였지만, 200 °C와 500 °C에서 주입한 시편은 질소를 주입하지 않은 시편보다 부식 속도가 증가하였다. 각 근사 식으로부터 구한 부식 속도 상수를 비교하면, 이온 주입하지 않은 시편은 150인데 반하여 400 °C에서 질소 주입한 시편은 2~10으로 감소하였고, 200 °C와 500 °C에서 주입한 시편은 300으로 증가하였다. 이로부터 저온 수용액에서와 마찬가지로 고온 물에서의 부식 거동도 이온 주입시의 기판 온도에 민감하다는 것을 알 수 있다.

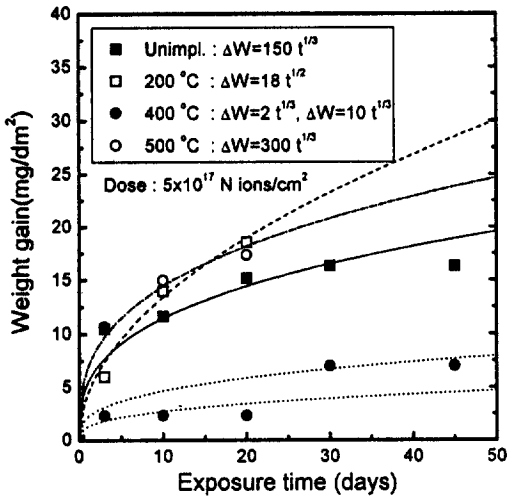


Fig. 10. Corrosion kinetics of unimplanted and nitrogen implanted Zircaloy-4 with various implantation temperatures in water at 350 °C. The nitrogen dose implanted was 5×10^{17} ions/cm² for each specimen.

이온 주입시의 기판 온도가 부식 거동에 미치는 영향을 규명하기 위해 기판 온도를 200 °C~500 °C로 변화시키며 5×10^{17} ions/cm²의 질소를 주입한 시편의 AES depth profile을 관찰하여 Fig. 11에 나타내었다. 질소는 모든 온도에서 비슷한 농도 분포를 보이며 최대 약 30 at.%이고 Gaussian 형태를 이루고 있다. 그러나 산소는 기판 온도에 따라 매우 다른 농도 분포를 보인다. 200 °C에서 주입한 경우 이온 주입층의 표면 쪽에만 분포하고 있으며, 400 °C에서 주입한 경우 200 °C 보다 약 15배 더 깊이까지 분포하고 있어 매우 두꺼운 산화물층이 형성되었다. 그러나 기판 온도를 더 높여 500 °C에서 주입한 경우, 더 두꺼운 산화물 층이 생성되지 않고 표면 쪽에 200 °C 시편과 비슷한 두께의 산화물 층이 형성되고 합금 내부에 약 10 at.%의 일정한 농도로 산소가 분포하고 있다. 500 °C의 기판 온도에서 산소의 확산 속도가 급격히 증가하는 것으로 사료되는데, Stehle 등에 따르면,²⁵⁾ 500 °C 이상의 온도에서 산화물 층의 산소가 합금 안으로 확산한다고 한다. 앞 절에서 논의한 대로, 질화물 보다는 산화물 층이 Zircaloy-4의 내식성을 향상시킨다고 할 때, 400 °C 시편이 높은 부식 저항성을

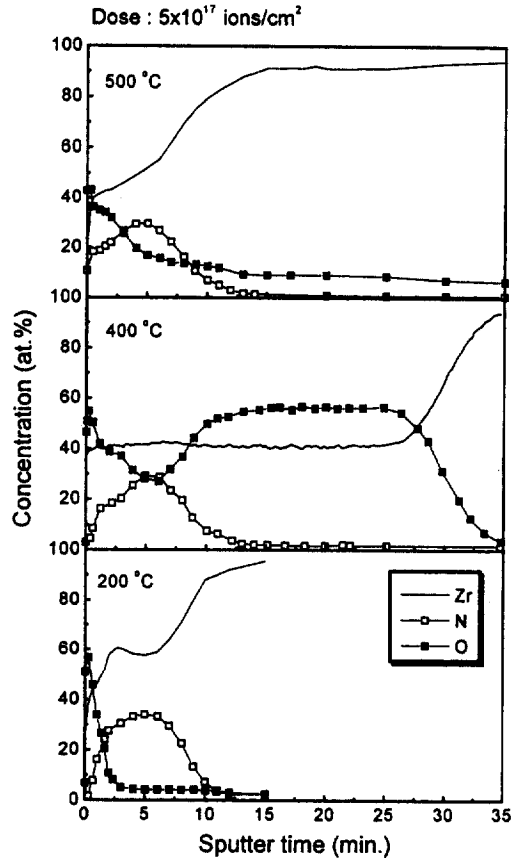


Fig. 11. AES depth profiles of nitrogen implanted Zircaloy-4 at various implantation temperatures. Nitrogen dose is 5×10^{17} ions/cm².

갖는 것은 이온 주입시 형성된 두꺼운 산화물 층 때문이라고 사료된다.

4. 결 론

1. 350 °C의 순수한 물에서 Zircaloy-4의 부식 저항성은 질소 이온 주입시의 기판 온도와 이온 주입량에 민감하다. 기판 온도가 400 °C인 경우에만 합금의 내식성이 향상되었고 200, 500 °C에서는 내식성이 저하되었다. 기판 온도가 400 °C일 때 질소 주입량이 2×10^{17} ions/cm²에서 5×10^{17} ions/cm²로 증가함에 따라 부식 속도가 감소하지만, 주입량이 1×10^{18} N ions/cm²으로 증가하면 이온 주입하지 않은 시편보다 부식 속도가 증가하였다.

2. 350 °C 물에서, 질소 주입한 Zircaloy-4의 부식 저항성이 향상된 것은 ZrN 보다는 ZrO₂ 때문이며, 이온 주입으로 합금 표면에 형성된 산화물 층이 산소 이온의 확산 장벽으로 작용한 결과이다.

3. 질소 주입으로 형성된 ZrN은 350 °C의 물에서 불안정하였다. AES와 XRD 분석 결과, 질소 이온 주입된 시편이 350 °C의 물에서 1~3 일 노출되면, 이온 주입층의 질소 농도가 10 at.% 이하로 감소하고, X-선 회절 pattern에서 ZrN peak이 관찰되지 않았다. 부식 시험 후에 질소 주입한 시편의 전체 질소 농도가 이온 주입하지 않은 시편과 비슷한 값으로 감소하여, 시험 중에 ZrN의 질소가 물 속의 산소 이온과 치환 반응하여, ZrO₂가 생기고 질소는 이온 주입층 밖으로 배출된 것으로 사료된다.

4. 기관 온도가 400 °C일 때 Zircaloy-4의 부식 저항성이 향상되는 것은 이 온도에서 가장 두꺼운 산화물 층이 형성되기 때문이다. 그리고 질소 주입량이 2×10^{17} 에서 5×10^{17} ions/cm²로 증가함에 따라 부식 속도가 감소한 것은, 3 배 이상 두꺼운 산화물 층이 형성되었기 때문이다. 그러나 1×10^{18} N ions/cm²을 주입한 시편의 경우, 5×10^{17} N ions/cm²을 주입한 시편과 산화물 층의 두께가 비슷하면서 2 배 많은 질소가 이온 주입층 밖으로 배출되므로 이온 주입층에 더 많은 결함이 생기고 산소의 확산이 용이해져 부식 저항성이 감소한 것으로 사료된다.

후 기

본 연구는 한국원자력연구소 연구비 지원에 의해서 수행된 것으로 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*, KEPSCO/KINS/Westinghouse (1994).
4. P. L. Bonora et al., *Nucl. Instr. Meth.*, **182/183**, 100 (1981).
5. P. Mazzoldi, S. Lo Russo and P. L. Boona, *Radiat. Eff.*, **63**, 17 (1982).
6. Sh. Song, W. Song and Zh. Fang, *Corros. Sci.*, **31**, 395 (1990).
7. M. Braun, S. Hultberg, A. Braown, B. M. Svensson and S. Hogmark, *Nucl. Instr. Meth.*, **B19/20**, 259 (1987).
8. S. Venkatraman, M. R. Nair, D. C. Kothari and K. B. Lal, *Nucl. Instr. Meth.*, **B19/20**, 241 (1987).
9. Y. Massianni, P. Crusier, L. Fedrizzi, S. Gialanella and P. L. Bonora, *Mater. Sci. Eng.*, **A116**, 53 (1989).
10. M. E. Chabica, D. L. Williamson, R. Wei and P. J. Wilbur, *Surf. Coat. Technol.*, **51**, 24 (1992).
11. L. van Leaven, *Surf. Coat. Technol.*, **53**, 25 (1992).
12. A. J. Anthony, *US Patent 4724016* (1988).
13. G. N. Kogyo, *Japan patent J04028868* (1992).
14. G. N. Kogyo, *Japan patent J04028869* (1992).
15. S. J. Lee, H. S. Kwon, W. Kim, and B. H. Choi, *Mater. Sci. Eng.*, **A263**, 23 (1999).
16. F. Garzarolli, R. Manzel, S. Reschke, and E. Tenckhoff, *Proc. 4th Int. Symp on Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM-STP 681*, p. 91, ASTM (1979).
17. F. Garzarolli and R. Holzer, *Nuclear Energy*, **31**, 65 (1992).
18. A. J. G. Maroto, R. Bordoni, M. Villegas, A. M. Olmedo, M. A. Blesa, A. Iglesias, and P. Koenig, *J. Nucl. Mater.*, **229**, 79 (1996).
19. Guoyi Tang, B. H. Choi, W. Kim, K. S. Jung, H. S. Kwon, S. J. Lee, J. H. Lee, T. Y. Song, D. H. Shon, J. G. Han, *Surf. Coat. Technol.*, **89**, 252 (1997).
20. O. Kubaschewski, *Zirconium: Physico-Chemical Properties of Its Compounds and Alloys*, ed. by O. Kubaschewski, p. 263, International Atomic Energy Agency, Vienna (1976).
21. C. B. Alcock, K.T. Jacob and S. Zador, *Zirconium: Physico-Chemical Properties of Its Compounds and Alloys*, ed. by O. Kubaschewski, p.20, International

- Atomic Energy Agency, Vienna, (1976).
22. I. Milo ev, H.-H. Strehblow and B. Navinšek, *Thin Solid Films*, **303**, 246(1997).
23. H. Wiame, M.-A. Centeno, S. Picard, P. Bastians and P. Grange, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, 1293(1998).
24. R. Brown, M.N. Alias and R. Fontana, *Surf. Coat. Technol.*, **62**, 467 (1993).
25. H. Stehle, W. Kaden and R. Manzel, *Nucl. Eng. Des.*, **33**, 155 (1975).