

최종보고서

# Zr-based alloy에서의 수소거동에 관한 연구

Study on the hydrogen behavior of Zr-based alloy

연구기관  
한양대학교

과학기술부

# 제 출 문

과 학 기 술 부 장 관 귀하

본 보고서를 “Zr-based alloy에서의 수소 거동에 관한 연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다

2001. 7. 28.

연 구 기 관 명 : 한양대학교

연 구 책 임 자 : 이 경 섭

연 구 원 : 김 선 진

정 운 태

최 명 진

임 병 혁

# 요 약 문

## I. 제 목

### “Zr-based alloy 내에서의 수소거동에 관한 연구”

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

Zirconium(Zr) 합금은 우수한 중성자 흡수 단면적, 기계적인 특성, 부식 저항성을 가지므로 원자력 발전소의 핵연료 피복관재로 사용되어지고 있다. 하지만 고온, 고압(360℃, 2660psi)하의 원자로 가동조건하에서 사용되어지고 있는 피복관재의 경우 수증기와 Zr 합금 사이의 부식반응이 쉽게 발생할 수 있다. 이러한 Zr 합금의 부식은 재료의 기계적 특성을 저하시킬 뿐만 아니라 부식반응시 발생하는 수소 및 중수소의 흡수는 Zr 합금 내로의 수소취성(hydrogen-embrittlement)을 유발하므로 피복관의 손상에 의한 방사능의 유출이 가장 큰 문제가 되고 있다. 현재까지 핵연료피복관 내로의 수소유입에 의한 수소취성에 관한 연구는 체계적으로 진행되지 못하고 있는 실정이다. 따라서 현재 개발중인 신합금의 부식특성에 따른 수소거동을 평가하고 이를 바탕으로 국내에서의 독자적 핵연료 피복관재의 개발 및 평가기술의 기초를 마련하고자 한다.

## III. 연구개발의 내용 및 범위

본 연구에서는 전 연도까지의 연구 결과를 바탕으로 신합금을 제조한 후 신합금내의 열적구배에 의한 수소거동 및 수소분포를 조사하기 위하여 thermotransport test를 실시하였다. 또한 신합금의 산화막 내에서의 수소거동을 조사하기 위하여 static autoclave를 이용하여 부식실험을 실시하였다. 첨가 원소에 의한 부식거동의 영향을 평가하기 위해 산화막 표면의 형태와 구조를 결정립 크기 및 석출물 분포형태 등과 연계하여 조사하였다.

산화막내 수소의 diffusivity 계산을 통해 산화막의 두께와 신합금의 미세구조가 수소거동에 미치는 영향을 평가하였으며 부식시간과 온도, 압력 변수의 변화에 의한 각 신합금에서 수소취성이 일어나는데 필요한 incubation time의 측정 및 수소흡수량을 계산하여 Zircaloy-4와 비교, 평가하고자 하였다.

#### IV. 연구개발결과 및 활용계획

##### 1. 신합금의 제조 및 미세구조 관찰

본 연구진에 의해 개발된 신합금(0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr, 0.1Cu-Zr, 0.01Si-Zr)을 핵연료 피복관의 제조를 위한 일반적인 공정에 의해 제조하였다. TEM에 의한 석출물의 분석 결과 모든 조성에서 hcp 구조의  $Zr(Fe,Cr)_2$  석출물이 생성되었으며 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr 조성에서는 hcp 구조를 갖는  $ZrCr_2$  과 Cr 원자의 일부가 Fe와 Nb원자로 치환된  $Zr(Cr,Fe,Nb)_2$  석출물이 관찰되었다. 0.1Cu-Zr와 0.01Si-Zr 조성의 경우 각각 소량의  $ZrCu_2$ 과  $ZrSi_2$  석출물의 분포를 확인하였으며 Cu와 Si 원자는 고용도가 거의 없으므로 대부분이 석출물의 형태로 존재하였다. 석출물의 크기는 Zircaloy-4, 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr에서 각각  $0.13 \mu m$ ,  $0.15 \mu m$  크기의 분포를 보이나 0.1Cu-Zr, 0.01Si-Zr 조성에서는  $0.1 \mu m$ ,  $0.2 \mu m$  크기로 존재함을 확인하였다.

##### 2. Thermotransport test (hot end : $340^\circ C$ , cold end : $300^\circ C$ )

실제 원자로의 가동 온도 조건하에서 thermotransport 실험결과 수소가 hot end에서 cold end로 transport되었으며 cold end에서 terminal solubility 이상의 수소는 hydride로 석출됨을 확인하였다. 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr합금의 heat of transport ( $Q^*$ )값은 초기 수소농도가 64 ppm, 91 ppm일 때 각각 7.8, 6.8 kcal/mol이었고, 0.1Cu-Zr합금의  $Q^*$ 값은 초기 수소 농도가 102, 122 ppm일 때 6.7, 7.1 kcal/mol로 계산되었다. 따라서 modified Zircaloy-4합금의  $Q^*$ 값은 약 7 kcal/mol이었고 single phase에서 초기 수소농도에 따른  $Q^*$ 값의 변화는 없었다.

### 3. 신합금의 부식거동 및 산화막 관찰

0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr, 0.1Si-Zr 합금은 Zircaloy-4에 비해 향상된 부식저항성을 보였으며 0.1Cu-Zr 합금은 오히려 내식성의 감소를 보였다. 150일 부식시편의 SEM과 XRD를 이용한 산화막의 구조와 산화막의 두께계산 결과, 내식성이 감소하여 가장 높은 산화가 발생한 것으로 생각되어지는 0.1Cu-Zr 합금의 경우 산화막이 가장 두꺼웠으며, 3.94의 가장 작은 상대적 tetragonal 분율을 보였다. 반면 가장 우수한 부식저항성을 보인 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr 합금에서 4.74의 가장 큰 tetragonal 분율을 확인할 수 있었다.

### 4. permeation test를 통한 신합금의 Diffusivity 평가

내식성이 감소했던 0.1Cu-Zr 합금에서  $9.72 \times 10^{-10}$  cm/s<sup>2</sup>의 가장 낮은 diffusivity 값을 보였으며 이는 수소의 확산을 효과적으로 방해하는 산화막의 두께가 가장 두꺼웠기 때문인 것으로 사료된다. 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr와 0.01Si-Zr 합금의 경우 Zircaloy-4보다 다소 작은 diffusivity값을 나타내었다. 치밀한 구조를 갖는 tetragonal phase에서 상대적 다공성 구조를 갖는 monoclinic phase로 상변화시 산화막 입계에서 수소흡수율이 증가한다. Zircaloy-4 시편에 비해 산화막내의 tetragonal 구조 분율이 큰 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr와 0.01Si-Zr 합금에서 수소 diffusivity가 작은 값을 갖는 것으로 판단되었다.

### 5. 수소흡수 kinetic test를 통한 수소취성 평가

0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr 합금이 나머지 세 종의 Zircaloy 합금에 비해 가장 우수한 수소흡수 저항성을 갖는 것으로 확인되었다. 이는 높은 tetragonal phase 분율과 Nb의 첨가에 의한 영향으로 평가되었다. 0.1Cu-Zr 합금의 경우도 다소 높은 수소흡수 저항성을 보였는데 이는 부식 가속화에 의한 산화막 두께의 증가로 인해 수소투과 시간의 지연에 의한 것으로 사료된다. 수소취성에 가장 취약했던 0.01Si-Zr 합금은 Si의 첨가에 의한 조대한 석출물 형

성에 의한 것으로 판단되며 이에 대해서는 추가적인 연구가 요구된다.

## 6. 연구결과의 활용계획

본 연구의 결과는 Zr-based alloy 내에서 수소거동을 이해하여 피복관의 부식거동과 연관성을 도출함으로써 수소투과 및 재분포로 인해 야기될 수 있는 여러 문제점을 방지하는 핵연료 피복관의 건전성을 향상시키기 위한 연구 자료로서 충분한 활용가치가 있다고 사료된다. 그러나 이러한 연구는 1~2년의 짧은 기간동안 이루어진 연구이기 때문에 우수한 물성을 갖는 것으로 밝혀진 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr, 0.1Cu-Zr 합금의 수소흡수 저항성 여부에 관한 보다 장기적인 연구와 투자가 필요하다고 판단되어진다.

이번 연구 기간중 수행된 thermotransport, permeation, 수소흡수 kinetic test를 통한 산화막내 수소의 거동에 관한 연구는 선도적인 연구로서 핵연료 피복관의 안정성을 평가하는 데 활용될 수 있으며 이를 통해 국내 핵연료 피복관의 자체 개발과 응용기술의 축적에 기여할 것으로 판단되어진다. 본 연구기간 중에 수행되었던 연구결과는 차세대 핵연료 피복관 재료에 대한 중요하면서도 새로운 연구이기 때문에 중요한 연구결과들이 국내·외 유명 학회의 참석을 통해 발표되어질 것이며 다수의 논문이 유명 학술지에 게재 될 것이다.

# **SUMMARY**

## **I. Project Title**

**"Study on the hydrogen behavior of Zr-based alloy"**

## **II. Object and importance of the project**

Zircalloys have been used as the nuclear fuel cladding materials because of their favorable neutron absorption cross-section, mechanical properties and oxidation resistance. However, corrosion can be accelerated at the outer surface of Zircalloys under the conditions of high burn-up and high pH operation. As a result of the corrosion, the mechanical properties of Zircaloy may deteriorate. Moreover, hydrogen from the dissociation of water molecules during corrosion process can be absorbed in Zircalloys resulting in hydrogen embrittlement. This would cause severe problems such as degradation and radioactive contamination of fuel cladding. Up to now, there have been few systematical researches about hydrogen behavior in Zircaloy including hydrogen absorption and embrittlement. Therefore, in this study, it is aimed to evaluate hydrogen behavior with respect to the corrosion of modified Zircaloy-4 alloys. This study leads to independent development of fuel cladding materials in domestic industries and to acquire basic evaluation ability on hydrogen behavior in Zircaloy-4.

## **III. Content and scope of the project**

The modified Zircaloy-4 alloys were produced based on the previous research. It was investigated on hydrogen behavior and hydrogen redistribution in the alloys by thermotransport test under conditions with the temperature gradient. It was also investigated on hydrogen behavior in the oxide scale of the modified Zircaloy-4 alloys by corrosion tests using

static autoclave. It was examined on the morphology and structure of oxide surface in relation to the size and distribution of the precipitates to evaluate the effect of alloying addition on the corrosion behavior in the modified Zircaloy-4 alloys. The effects of oxide property and microstructure of the modified Zircaloy-4 alloys on the hydrogen behavior were evaluated by determining the hydrogen diffusivity in oxide layer. The amount of absorbed hydrogen and incubation time needed before hydrogen embrittlement were measured under various temperatures and pressures. The results of the modified Zircaloy-4 alloys were compared with those of the Zircaloy-4.

## **IV. Results and Applications**

### **1. Characterization of the modified Zircaloy-4 alloys**

The modified Zircaloy-4 alloys (0.5Sn-0.2O-0.1Fe-0.2Cr-0.1Nb-Zr, 1.5Sn-0.1Fe-0.2Cr-0.1Cu-Zr and 1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr-0.01Si-Zr) were fabricated by general procedures for the nuclear fuel cladding materials. TEM analyses on the precipitates showed that  $Zr(Fe, Cr)_2$  precipitate with hcp structure formed in all the modified Zircaloy-4 alloys. In 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr alloy,  $ZrCr_2$  and  $Zr(Cr, Fe, Nb)_2$  precipitates were also founded.  $ZrCu_2$  and  $ZrSi_2$  were found in 0.1Cu-Zr and 0.01Si-Zr alloys, respectively. The average sizes of precipitates in Zircaloy-4 and modified Zircaloy-4 alloys (0.5Sn-0.2O-0.1Fe-0.2Cr-0.1Nb-Zr, 1.5Sn-0.1Fe-0.2Cr-0.1Cu-Zr and 1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr-0.01Si-Zr) were 0.13  $\mu m$ , 0.15  $\mu m$ , 0.1  $\mu m$  and 0.2  $\mu m$ , respectively.

### **2. Thermotransport test (hot end : 340 °C, cold end : 300 °C)**

Thermotransport test was performed under the operating temperature in nuclear reactors. The result showed that hydrogen transported from the hot end to the cold end of specimens. It was observed that surplus hydrogen above terminal solubility at the cold end was precipitated as hydride. The heat of transport ( $Q^*$ ) of 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr alloy was turn out 7.8 and 6.8 kcal/mol for the initial hydrogen concentration of 64 ppm and 91 ppm, respectively. In 0.1Cu-Zr alloy, when the initial



hydrogen concentrations were 102 ppm and 122 ppm, the heat of transport were 6.7 and 7.1 kcal/mol, respectively. It is believed from the results that the value of  $Q^*$  for single phase was not affected by the initial hydrogen concentration. The value of  $Q^*$  for the modified Zircaloy-4 alloys were considered to be about 7 kcal/mol.

### **3. Corrosion behavior and characterization of oxide in the modified Zircaloy-4 alloys**

0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr and 0.01Si-Zr alloys showed better oxidation resistance than Zircaloy-4 alloy while 0.1Cu-Zr alloy showed lower oxidation resistance than Zircaloy-4. 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr alloy exhibited the best corrosion resistance. After 150 days oxidation test, the structure and the thickness of oxides were measured by XRD and SEM. 0.1Cu-Zr alloy showed larger oxide scale and lower tetragonal fraction about 3.94 than the other specimens.

### **4. Measurement of hydrogen diffusivity in the modified Zircaloy-4 alloys through the permeation test**

All the modified Zircaloy-4 alloys showed a lower diffusion coefficient than Zircaloy-4. 0.1Cu-Zr alloy showed the lowest diffusion coefficient about  $9.72 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Hydrogen absorption at grain boundary in oxide layer increased as the phase changes from tetragonal phase with dense structure to monoclinic phase with porous structure. Thus, the modified Zircaloy-4 alloys such as 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr and 0.1Si-Zr alloys showed a lower diffusion coefficient than Zircaloy-4 since they had a higher fraction of tetragonal phase in oxide layer than Zircaloy-4.

### **5. Hydrogen absorption kinetics test**

0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr alloy showed the lowest hydrogen absorption rate. It is believed that this was resulted from higher fraction of tetragonal phase in 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr alloy and Nb addition. 0.1Cu-Zr alloy showed high hydrogen absorption resistance because hydrogen permeation time prolonged with increasing oxide layer thickness. 0.01Si-Zr alloy

showed the lowest hydrogen embrittlement property. The reason for this is unknown. Further study should be conducted

## **6. Application of the study**

This study provided a relationship between hydrogen behavior and oxidation behavior in the modified Zircaloy-4 alloys through various tests such as permeation test, thermotransport test and so on. The results can be used to prevent the problems arising from hydrogen permeation and redistribution in the nuclear fuel cladding materials. Thus the present study is very important in improving the safety of the nuclear reactor. However, this investigation was performed only for a short period of 2 years, and thus a further study should be performed on 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr and 0.1Cu-Zr alloys showing improved mechanical and oxidation properties.

Thermotransport test, permeation test and hydrogen absorption kinetic test of the modified Zircaloy-4 alloys reported in this study are unexplored fields in the nuclear materials. Results would be used as reference in many researches on the nuclear fuel cladding materials. The know-how on the various experiments and data can be provided to the domestic nuclear industries and the related industries as a useful reference. The results will be reported in the famous conference such as MRS and published in the SCI journal.

# 목 차

	page
요 약 문	
SUMMARY	
목 차	
표 목 차	
그 립 목 차	
제 1 장 서 론 .....	1
제 2 장 국내·외 기술개발 현황 .....	2
제 1 절 국외 기술개발 현황 .....	2
제 2 절 국내 기술개발 현황 .....	6
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과 .....	7
제 1 절 연구개발 수행방법 .....	7
1. 신합금의 제조 .....	7
2. 신합금의 미세구조 관찰 .....	8
3. thermotransport test .....	9
4. 부식실험 .....	10
5. 산화막의 미세구조 관찰 .....	12
6. permeation test .....	12
7. 수소흡수 kinetic test .....	14

제 2 절 연구개발 수행 결과 및 고찰	16
1. 신합금의 제조 및 미세구조 관찰	16
2. thermotransport test	19
가. 수소 charging	19
나. 수소의 재분포	20
다. Heat of transport	22
라. 이론적 수소농도	24
3. 부식시험 및 산화막의 미세구조 관찰	26
4. permeation test	28
5. 수소흡수 kinetic test	30
제 3 절 결  론	35
제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 대외 기여도	37
제 1 절 연구개발 목표 달성도	37
제 2 절 대외 기여도	39
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	40
제 6 장 참고문헌	41

# 표 목 차

	page
Table 1. Chemical composition of the modified Zircaloy-4 alloys for the thermotransport tests (wt%) .....	44
Table 2. Particle size and area fraction of precipitates of Zr-based alloys.....	45
Table 3. Hydrogen concnetration (in ppm) as a fuction of charging time by cathodic charging method in Zircaloy-4 and modified Zircaloy-4 alloys .....	46
Table 4. Heat of transport as a fuction of hydrogen concnetration in Zircaloy-4 and modified Zircaloy-4 alloys .....	47
Table 5. Oxide layer thickness of the Zr-based alloys after 10 and 150days' exposure.. ..	48
Table 6. Diffusion coefficient of hydrogen in Zr-based alloys after 150days' exposure at 298K .....	49
Table 7. Hydrogen pick-up rate of the Zr-based alloys after 10 and 150days' exposure .....	50

# 그림 목 차

	page
Fig.1 Effect of alloying elements in intermetallic form on hydrogen uptake percentage .....	51
Fig.2 Flow chart of the experiment procedure .....	52
Fig.3 Schematic diagram of the experimental setup for thermotransport .....	53
Fig.4 Flow chart of the experimental procedure for thermotransport test.....	54
Fig.5 Electrochemical cell for hydrogen diffusion measurements .....	55
Fig.6 Schematic diagram of severts' type .....	56
Fig.7 Optical microstructure of Zr-based alloy annealed for 1h at 700°C after cold rolling .....	57
Fig.8 SEM micrographs of second phase precipitates in Zr-based alloys .....	58
Fig.9 TEM micrographs of typical $Zr(Fe, Cr)_2$ precipitate in Zircaloy-4 and 0.01SiZr alloy .....	59
Fig.10 TEM micrographs of typical $Zr(Fe, Cr)_2$ precipitate in 0.5Sn0.2O0.1NbZr and 0.1CuZr alloys .....	60
Fig.11 TEM micrographs of typical $Zr(Fe, Cr, Nb)_2$ precipitates in 0.5Sn0.2O0.1NbZr alloy .....	61
Fig.12 TEM micrographs of typical $Zr(Fe, Cr, Cu)_2$ precipitates in 0.1CuZr alloy .....	62
Fig.13 TEM micrographs of $Zr_2Cu$ precipitate in 0.1CuZr alloy .....	63
Fig.14 TEM micrographs of typical microstructures in 0.01SiZr alloy .....	64
Fig.15 Size distribution second phase particles in Zr-based alloys .....	65
Fig.16 Hydrogen concentration as a function of charging time by cathodic Charging method in Zr-based alloys .....	66

Fig.17 Hydrogen concentration in Zircaloy-4 specimen after 100days' thermotransport run .....	67
Fig.18 X-ray analysis for Zircaloy-4 alloy after themotransport test .....	68
Fig.19 Hydrogen concentration in 0.5Sn0.200.1NbZr specimen after 100days' thermotransport run .....	69
Fig.20 Hydrogen concentration in 0.1Cu-Zr specimen after 100days' thermotransport run.....	70
Fig.21 Hydrogen concentration in 0.01Si-Zr specimen after 100days' thermotransport run.....	71
Fig.22 $\ln$ hydrogen concentration vs $1/T$ .....	72
Fig.23 $\ln$ hydrogen concentration vs $1/T$ .....	73
Fig.24 $\ln$ hydrogen concentration vs $1/T$ .....	74
Fig.25 Theoretical hydrogen concentration with the value of $Q^*(=7 \text{ kcal/mol})$ measured in the present study .....	75
Fig.26 Weight gain as a function of exposure time .....	76
Fig.27 SEM micrographs and EDS line scanning image at metal-oxide interface of Zr-based alloys after 10days' exposure .....	77
Fig.28 SEM micrographs and EDS line scanning image at metal-oxide interface of Zr-based alloys after 10days' exposure .....	78
Fig.29 SEM micrographs and EDS line scanning image at metal-oxide interface of Zr-based alloys after 150days' exposure .....	79
Fig.30 SEM micrographs and EDS line scanning image at metal-oxide interface of Zr-based alloys after 150days' exposure .....	80
Fig.31 Relative monoclinic fraction in oxide of Zr-based alloys.....	81
Fig.32 The change of current density with time during hydrogen permeation test in Zr-based alloys at 298 K .....	82
Fig.33 The change of current density with time during hydrogen permeation test in Zr-based alloys at 298 K .....	83

Fig.34	The effect of (a) average grain size, (b) precipitation size on the relationship between microstructure and hydrogen diffusivity of Zr-based alloys .....	84
Fig.35	The effect of (a) relative tetragonal phase fraction, (b) weight gain on the relationship between oxide characteristics and hydrogen diffusivity of Zr-based alloys .....	85
Fig.36	Absorption of hydrogen in Zr alloy-4 at 600 °C, 30 atm .....	86
Fig.37	Absorption of hydrogen in 0.5Sn0.1Nb0.2Cr0.2OZr at 600 °C, 30 atm .....	87
Fig.38	Absorption of hydrogen in 0.1CuZr at 600 °C, 30 atm.....	88
Fig.39	Absorption of hydrogen in 0.01SiZr at 600 °C, 30 atm.....	89
Fig.40	X-ray analysis of the Zr-based alloys after hydriding kinetics.....	90
Fig.41	X-ray analysis of the Zr-based alloys after hydriding kinetics.....	91



## 제 1 장 서 론

Zirconium(Zr) 합금은 우수한 중성자 흡수 단면적, 기계적인 특성, 부식저항성을 가지므로 원자력 발전소의 핵연료 피복관재로 사용되어지고 있다. 핵연료의 효율적 이용과 경제성 향상을 위해 고연소도, 열효율을 향상시키기 위한 고온 가동 조건과 원전 1차 계통의 방사선량을 감소시키기 위한 고 pH 운전 기술이 노심내 핵연료 피복관의 부식 가속을 야기하게 되어 기존의 Zircaloy-4합금을 핵연료 피복관으로 사용하는데 한계점에 도달하게 되었다. 이러한 부식가속화 현상은 Zircaloy-4 합금의 기계적 특성을 저하시킬 뿐만 아니라 부식반응에 반드시 수반되는 Zr 합금 내로의 수소 및 중수소의 흡수는 수소취성(hydrogen-embrittlement)을 유발하므로 피복관의 손상에 의한 방사능의 유출이 가장 큰 문제가 되고 있다. 그러나 현재까지 핵연료피복관 내로의 수소유입에 의한 수소취성에 관한 체계적인 연구는 진행되지 못하고 있는 실정이다.

본 연구에서는 전 연도까지의 연구 결과를 바탕으로 신합금을 제조한 후 신합금내의 온도구배에서의 수소거동 및 수소분포를 조사하기 위하여 thermotransport test를 실시하고자 하였다. 또한 신합금의 산화막 내에서의 수소거동을 조사하기 위하여 static autoclave를 이용하여 부식실험을 실시하였다. 첨가 원소에 의한 부식거동의 영향을 평가하기 위해 산화막 표면의 morphology와 산화막구조를 미세구조 및 석출물과 연계하여 조사하였다.

산화막내 수소의 diffusivity 계산을 통해 산화막의 두께와 신합금의 미세구조가 수소거동에 미치는 영향을 평가할 것이며 부식시간과 온도, 압력 변수의 변화에 의한 각 신합금에서 수소취성이 일어나는데 필요한 incubation time의 측정 및 수소흡수량을 계산하여 Zircaloy-4와 비교, 평가하고자 하였다.

본 연구를 통해 Zircaloy-4에서의 합금원소 첨가에 따른 부식 및 수소흡수 거동을 평가하는 연구방향이 제시될 것이며 연구결과는 원자로 환경에서 내부식성과 수소흡수 저항성이 향상된 피복관 개발하는데 기초자료로서 활용되어질 것이다.

## 제 2 장 국내·외 기술개발 현황

### 제 1 절 국외 기술개발 현황

미국의 Westinghouse 사는 1970년대 초 기존에 사용중인 Zr 합금에 초점을 두어 신합금 개발에 착수한 이래 1980년대 후반에 부식 및 크립 저항이 Zircloy-4보다 상당히 향상된 ZIRLO (Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe) 합금을 핵연료 피복관용 소재로 선정하였다. 그 후 ZIRLO 합금은 지속적인 노내시험을 거쳐 현재 상용화가 추진되고 있다. 프랑스의 Framatome사도 1980년대에 피복관용 Zr 신합금 개발 계획을 수립하여 4종의 신합금을 후보합금으로 선정한 후 조사시험을 거쳐 부식 및 크립 저항이 Zircloy-4 보다 우수한 M5 (Zr-1Nb-0.12O) 합금을 1990년대 초에 핵연료 피복관용 소재로 제안한 후 광범위한 인증작업을 추진하면서 상품화를 서두르고 있다.

#### 1. 피복관 내·외면의 온도구배로 인한 수소의 재분포

Thermotransport는 금속내에 온도 구배가 존재할 경우 이로 인해 농도구배가 야기되는 현상으로 Wipf 등을 비롯한 여러 연구자들에 의해 이에 대한 연구가 진행되어 왔다[1-4]. 그러나 핵연료 피복관(nuclear fuel cladding) 재료인 지르코늄 합금에 대해서는 Markowitz등 소수에 의해 연구가 진행되었을 뿐이다[5-8]. 1990년 중반 이후 원자력 발전소의 가동 조건은 피복관의 장기 산화 및 산화 가속, 그리고 이에 따른 수소 침투의 가속이 예상되는 조건으로 변화하고 있다. 따라서 원전 가동시 피복관내에 존재하는 300~340℃의 온도구배로 인한 수소의 thermotransport 현상에 대한 연구는 피복관 수명 연장에 기초적인 연구임에도 불구하고 이에 대한 체계적인 연구는 전세계적으로 아직 미비한 실정이다.

원자로 가동 시 피복관의 내면(hotter region)과 외면(colder region) 사이에 온도구배 발생으로 인하여 피복관 내면의 수소가 상대적으로 온도가 낮은 피복관 외면으로 열적 확산을 하게 된다. 즉, 피복관내의 수소는 열적 확산에 의해 steady-state distribution이 일어날 때까지 colder region으로 움직인다고 보고되었다[7]. 피복관에서 thermotransport 현상이 일어날 때 hotter region에서 수소가 colder region으로 이동하여 colder region에서 최대 수소 농도를 나타내게 된다. 최대 수소 농도 지역에서는 지르코늄 수소화물이 석출되어 피복관의 기계적 성질에 악영향을 미치게 되므로 온도 구배에 의한 피복관내 수소 재분포(hydrogen redistribution)에 대한 연구가 필수적으로 이루어져야 한다.

## 2. 수소 pick-up과 산화막의 permeation

1953년 Goldman과 Thomas[9]에 의해 Zircaloy가 물과 반응할 때 생성되는 수소의 일부가 산화막을 투과해 흡수되어진다는 사실이 발견되어진 이래, Zr과 Zr-based alloy에 대한 수소의 pick-up에 대한 광범위한 연구가 진행되었으며, 수소의 pick-up과 관련된 Zr-based alloy의 수소취성, 산화층의 역할에 대한 많은 연구도 진행 중에 있다[10-15].

피복관과 수증기가 산화 반응할 경우, 그 결과물으로써 수소가 발생하게 되는데 발생된 수소의 일부가 Zircaloy 피복재 내로 침투 할 수 있다. 이때 부식반응을 통해 생성된 총 수소의 양에 대해 피복관내로 흡수된 수소의 양의 비를 "pick-up fraction"이라고 하는데 일반적으로 Zircaloy-2의 경우에는 10~50 % 정도이고[16] Zircaloy-4의 경우에는 5~25 %로 알려져 있으며[17], 이는 냉각수 및 수증기의 산소함유량에 따라 달라지고 피복관의 표면 조건에 따라 차이가 날 수 있다. Zirconium 합금이 물과 반응할 때 초기에는 수소가 oxide surface에 흡착된 수소원자로 발생되는데, 이는 proton이 oxide film을 통해 나오는 전자들에 의해 방전되어 발생한다. 이러한 현상이 일어나는 위치는 oxide film의

형태에 따라 다르다. 첨가물이 분포되어 있어 제 2상의 입자가 존재하는 Zircaloy와 같은 합금의 경우, 전자의 흐름은 주로 이러한 금속간 화합물들이 부분 혹은 완전한 oxide short-circuit를 이루는 위치에서 주로 흐른다. 그러나 2.5Nb-Zr과 같이 천이금속들로 구성된 금속간 화합물 입자들이 아주 적거나, 없는 합금에서의 전자흐름은 oxide를 통해 균일하게 이루어진다. 이러한 수소흡수 기구의 차이로 Zircaloy-2와 2.5Nb-Zr 합금간 수소흡수의 큰 차이를 설명할 수 있다[18].

수소가 pick-up되면 그 중의 일부는 산화막을 통과하여 산화물과 금속경계에 도달해 금속기지에 용해되거나 수소화물을 형성하여 석출된다. 이때 표면의 산화막은 산화환경을 유지할 수 있을 만큼 충분한 산화제가 존재할 경우 수소 침투에 대해 보호장벽으로 존재할 수 있다[19,20]. 일반적으로 산화막이 보호막으로 작용할 수 있는 어떤 임계치가 존재하는 것으로 알려져 있는데[19,21], 그 임계치는 온도, 압력, 산화제에 따라 다르다. 그러나 수소/산화제의 비가 임계치 이상이면 산화막은 더 이상 보호막 역할을 수행할 수 없게 되고 따라서 산화막의 금속내로 용해되는 산소의 용해속도는 새로운 산화막의 형성속도를 초과하게 된다. 이 경우 소위 산화막의 breakdown 과정이 발생하게 되고 그 결과 수소와 금속이 직접적으로 반응하게 되어 수소침투가 가속화 되어진다[22]. 하지만 Clayton[22]은 이러한 수소/산화제의 비보다는 시편의 형태나 표면상태, 온도, 수소 압력 등이 더 많은 영향을 미친다고 주장하였다. 피복관의 표면 처리 상태에 따라 수소침투나 수소화 반응이 시작되기까지의 잠복기간(incubation time)이 달라지는데 산화막의 두께가 커질수록 산화반응이 시작되기까지의 잠복기는 길어지게 된다[23]. 일부 보고에서는 산화막을 인위적으로 생성시킨 후 수소 장입을 실시해도 일정온도 이하에서는 산화막 때문에 수소화물이 생기지 않는 incubation time이 있다고 보고되어진 바 있다[24].

이러한 수소침투는 산화막의 형태나 특성에 따라 영향을 받게되는데  $ZrO_2$ 를 통한 수소의 침투거동은 두 가지 기구가 제시되고 있다. 일반적으로 하나는 산화막에서의 미세균열, 기공, 금속간 화합물과 같은 기계적 결함 부위가 수소침

투에 대한 Zircaloy matrix까지의 최단 경로를 제공하기 때문에 대량수소의 침투가 용이하게 된다는 것이다[25]. 또 다른 하나는 얇은 산화막의 경우나 환원 조건에 놓여 있는 산화막의 경우 화학당량미달(hypostoichiometry,  $ZrO_{2-x}$ ) 상태이기 때문에 산소 공공(oxygen vacancy)을 통하여 수소가 쉽게 침투할 수 있으나, 정상두께의 산화막이나 산화조건에 놓여 있는 산화막의 경우에는 수소 침투가 용이하지 않게 된다는 것이다[26]. 실제로는 이 두 기구가 수소침투에 동시 작용하는 것으로 사료된다. 그러나, 수소 원자들의 재결합속도 및 산화막내에서의 수소 mobility에 대한 연구 결과는 거의 없는 실정이며, 다만, 일부 연구에서 400°C steam하에서 형성된  $ZrO_2$  박판에 대한 nuclear relation analysis(NRA) 기술을 이용한 연구와[27] In-reactor에서 형성된 oxide에 대한 SIMS(secondary ion mass spectroscopy) 연구를[28] 통해  $ZrO_2$ 내의 수소이동 diffusivity를 구하고자하는 시도가 있었다.

부식에 따른 수소흡수에 영향을 미치는 또 다른 요인으로 합금성분을 들 수 있다. 각 합금원소들이 Zr 합금의 부식시 수소흡수에 미치는 효과는 Fig. 1과 같이 알려져 있다[29]. 그러나 이들 원소들이 수소흡수에 미치는 세부 역할에 대해서는 단편적으로만 설명되고 있다. 본 연구팀이 자체 제작한 Zr-based alloy의 경우 기존 상용합금과 상이한 조성을 가지므로 수소흡수 효과는 다르게 나타나리라 사료되어진다.

### 3. Zr-base alloy의 수소 고용도

$\alpha$ -Zr alloy에서의 solid solubility( $\alpha$ 와  $\alpha$ +hydride의 phase boundary)를 알면 이 합금의 hydride의 취성효과를 이해할 수가 있다. 또한 고용도는 열적구배가 존재할 때 수소의 재분배 및 이 과정에서의 kinetic에 중요한 인자이다.

Zirconium과 수소의 반응은 가역적이며 온도와 압력에 매우 민감하다.



상온에서 지르코늄에 대한 수소의 고용도는 수 ppm정도이나 정상원자로 가동온도 부근인 300 °C정도에서는 약 200 ppm정도이다. 고용도 한계를 초과한 여분의 수소는 지르코늄 수소화물 형태로 석출이 되는 데 원자로 가동조건하에서는 일반적으로  $\delta$  상( $\text{ZrH}_{1.4}$ ) 수소화물이 석출되게 된다.

초기에는 고용도의 중요성을 인정해  $\alpha$ -Zr에서 수소의 terminal solubility는 광범위하게 연구되었으나, 여러 학자들에 의해 제시된 고용도는 일정치가 없었다. 이후 pure zirconium에 대한 많은 수소고용도 결과를 토대로 Sawatzky[30]와 Ostberg[31]은 Zircaloy의 고용도가 pure zirconium의 두배임을 보였으나, Kerns[32]은 pure zirconium 값과 유사하다고 보고하였다. 이들 값의 차이는 Sawatzky와 Ostberg이 supersaturation 효과를 이용해서 측정된 것에 기인한 것이며, 결정립 크기와 냉간가공은 수소고용도에 별영향을 미치지 않는 것으로 알려져 있다.

## 제 2 절 국내 기술개발 현황

현재 국내에서는 핵연료 국산화를 꾀하려고 연구가 진행되고 있다. 핵연료 피복관 개발을 위한 연구는 한국 원자력 연구소에서 원전선진국의 개발현황을 조사하고 일부 합금을 제조하여 평가하고 있는 단계에 머물러 있는 실정이다. 또한 국내 일부 대학에서 신소재 피복관 개발 및 성능 평가연구가 이루어지고 있지만 전반적으로 볼 때 피복관 재료 개발에 대한 체계적이고 지속적인 연구는 전무한 상태이다. 따라서 고성능 핵연료 피복관 개발을 위해서는 피복관 재료내에서의 수소거동과 같은 기초 물성평가 연구가 시급한 실정이다.

## 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

### 제 1 절 연구수행 방법

#### 1. 신합금의 제조

전년도에 부식특성 시험을 통해서 내식성이 향상된 것으로 나타났던 신 조성의 합금과 Zircaloy-4(Zry-4)의 시편을 제조하였다. 신 조성의 시편들은 Sn량을 감소시키고 이에 따른 기계적 강도의 저하를 방지하고자 산소를 임의로 첨가한 합금(0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr), Cu를 첨가한 합금(0.1Cu-Zr)과 Si를 첨가한 합금(0.01Si-Zr)이다. 각 시편의 조성을 Table 1에 나타내었다.

Zry-4, Cu, Si, 소량 Sn첨가 Zircaloy계 신합금 시편을 제작하기 위해서 먼저 VAR(Vacuum Arc Remelting) 용해로에서 200 g의 button type 합금을 제조하였다. 제조된 합금을 1010 °C 공기 중에서 20분간 예열한 후 단조를 실시하여 시편의 두께를 10 mm에서 7.2 mm로 감소시켰다. 단조는 주조 조직을 파괴하고 주조시 생성된 미세균열이나 cavity를 제거하기 위한 과정으로  $\beta$ 온도 구역에서 실시하였다. 단조된 시편은 석출물을 미세하고 균일하게 분포시키기 위해 Ar 분위기의 1010 °C에서 30분간 가열한 후 수냉하였다. 수냉에 의하여 경화된 조직은 가공성이 떨어지기 때문에 열간압연에 앞서 조직을 연화시키기 위하여  $\alpha$ 온도 영역인 720 °C에서 1.5시간 예열 처리하였다. 예열 처리는 산소가 재료 내로 침투되어 재료가 취해지는 것을 방지하기 위하여 Ar 분위기로에서 실시하였다. 예열처리 후 열간압연을 실시하여 시편의 두께를 초기 두께 7.2 mm에서 약 5.2 mm로 감소시켰고 열간압연으로 만들어진 가공조직을 연화시켜 냉간압연시 균열의 생성을 억제하기 위해 1차 중간 진공열처리를 650 °C Ar분위기에서 3시간 실시하였다. 1차 냉간 압연 후 압연시의 균열생성을 억제하기 위하여 650 °C에서 3시간동안 2차 중간 진공열처리를 실시

한 후 2차 압연을 실시하였다. 1차 냉간 압연으로 시편의 두께를 초기 두께 5.2 mm에서 약 3.2 mm로 줄이고, 2차 냉간 압연을 통하여 최종으로 약 1.0 mm로 줄인 다음 700 °C에서 1시간동안 최종 진공열처리를 실시하여 재결정 조직의 부식 시편을 제조하였다. Fig. 2는 시편제조 공정도를 보여주고 있다.

## 2. 합금의 미세조직 관찰

최종 열처리 조직은 재료의 특성에 직접적인 영향을 줄 수 있기 때문에 각 시편에 대해 미세 조직을 관찰하였다. 미세 조직 관찰은 냉간 압연 후 700 °C에서 1시간 열처리한 시편에 대하여 광학 현미경을 이용하여 실시하였으며, 시편을 HF(10 %)+ HNO<sub>3</sub>(45 %)+ H<sub>2</sub>O(45 %)의 혼합 용액으로 에칭시킨 후 편광 현미경으로 조직을 관찰하였다.

합금의 미세 조직을 관찰하고, 석출물의 종류와 크기 및 분포를 조사하기 위해 TEM 및 SEM 관찰을 실시하였다. TEM 박판 시편은 먼저 두께 30 µm 까지 기계적으로 연마하여 3 mm disc로 만든 후, Si첨가 시편의 경우에는 ethanol(90 %)과 perchloric acid(10 %)의 혼합 용액을 사용하여 -40 °C, 13 V의 조건으로 jet 연마하여 박막시편을 제조하였으며 Cu첨가 시편의 경우에는 전해액으로 인해 Cu가 용출되는 것을 방지하기 위해 ion milling을 실시하였다. 석출물 관찰은 JEOL사의 200 KV 용량의 TEM을 이용하였고 석출물 성분분석은 TEM에 부착된 EDS를 이용하여 분석하였다. SEM 시편은 HF(5 %)+ HNO<sub>3</sub>(45 %)+ H<sub>2</sub>O(50 %)의 혼합용액에 에칭 후 준비하였다.



### 3. Thermotransport test

최종 열처리한 시편은  $50 \times 8 \times 0.6$  mm 의 sheet형태로 가공하였고 기계적 연마와 전해연마 후 electrolytic cathodic charging method를 통해서 수소를 시편에 주입했다. 이때 수소의 확산을 쉽게 하기 위해서 charging하는 동안 전해액(10 vol.%  $H_2SO_4$  +90 vol.%  $H_2O$ )을  $80^\circ C$ 로 유지시켰으며 magnetic stirrer로 저어주었다. 상대 전극은 백금을 사용하였고 전류는  $0.5 A/cm^2$  를 흘려주었다. 시간에 따른 charging량은 Faraday's law에 의해서 다음과 같이 계산되어질 수 있다.

$$W = I \times t / 96500 \quad \text{-----} \quad (2)$$

W : charging 량

i : 전류

t : charging 시간

하지만 여기서 계산된 시간은  $H^+$ 가 생성되는 시간으로  $H^+$ 가 Zr내로 고용되는 것을 의미하는 것이 아니다. 따라서 charging 시간에 따른 charging량은 반복적인 실험을 통해서 경험적으로 얻을 수 있었다. Charging후에 시편은 초기 수소 농도를 균질하게 하기 위해서  $340^\circ C$ 에서 3일간 균질화 처리를 실시하였다. Fig. 3은 thermotransport test를 위한 실험 장치를 도식적으로 나타낸 것이다. Double tube furnace를 이용하여 시편 양끝의 온도를 각각  $300, 340^\circ C$ 로 유지하였으며, 열전도성을 좋게 하기 위해서 시편의 양끝은 copper grip을 이용하여 tube furnace에 고정시켰다. 시편 표면을 통한 열 유출을 최소화하기 위하여 시편을 유리섬유로 감쌌다. 시편의 양끝의 온도는 controller를 통해 계속적으로 monitoring되었으며, 온도편차는  $\pm 3^\circ C$ 를 나타내었다. 시편 내의 constant temperature gradient를 확인하기 위하여 시편에 일정한 간격으로 5개의 열전대를 접합하여 예비 test를 실시하였다. 수소가 재분포를 통해 정상 상태에 도달

하기 위한 충분한 시간인 30일 동안의 thermotransport run 후 온도에 따른 수소 농도분포를 분석하였다. 이를 위하여 시편을 2 mm 크기의 disc로 절단하였다. 절단된 시편에 대해 아르곤 가스를 carrier gas로 사용하는 고온 진공 추출법(LECO RH402)을 이용하여 900 °C에서 수소 농도분포를 분석하였다.

정상 상태에 도달하는 시간은 Sawatzky's model[33]에 따라서 모든 수소가 cold surface에서 hydride로써 석출되는데 필요한 시간으로 정의되며 다음 식을 통해 얻어진다.

$$t_s = C_0 a / J(T_c) \quad \text{-----} \quad (3)$$

$C_0$  : 초기 수소 농도

$a$  : 시편의 길이

$J(T_c)$  : cold surface에서 수소의 flux

정상 상태에 도달하는 시간은  $C_0=122$  ppm/wt.,  $a=2.4$  cm,  $\Delta H=44.59$  kJ/mol,  $D=6.025 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/sec,  $Q^*=30$  kJ/mol를 사용하여 윗 식으로부터 36일로 계산되어졌다.

#### 4. 부식실험

부식 시편은 냉간 압연 후 700 °C에서 1시간 열처리한 시편을 1 × 10 × 20 mm 크기로 절단한 후 autoclave 내의 시편 지지대에 시편을 고정할 수 있도록 시편 상단에 직경 3 mm의 구멍을 내어 준비하였다. 시편의 표면 조건을 동일하게 하기 위하여 #2000 SiC 연마지로 연마한 다음 pickling을 행하였고 이를 아세톤과 증류수를 이용하여 초음파 세척하였다. 세척 후 건조된 시편의 무게를 측정하여 weight gain 계산시 초기 무게( $W_0$ )로 사용하였다.

부식 실험은 ASTM G-2 방법에 따라 360 °C, 2660 psi의 고온, 고압의 물 분위기에서 실시하였다[34]. 부식 실험 결과의 분석은 부식 후 무게 증가량을

계산하는 것과 부식 후 시편의 색, 광택의 변화, 표면 기복, 부식 생성물 조사 등을 행하는 표면 조사가 있다[34]. 본 연구에서는 부식 실험 후 무게 증가량을 계산하고 시편 표면의 nodule 생성의 유무로 산화막의 형태를 조사하였다.

Zr 합금의 경우 산화반응시 무게가 증가하므로 부식 정도를 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\Delta W = \frac{W_t - W_0}{A} \quad \text{-----} \quad (4)$$

$\Delta W$  : weight gain, mg/dm<sup>2</sup>

$W_0$  : pre-test weight of the specimen, mg

$W_t$  : post-test weight of the specimen, mg

$A$  : total surface area of the specimen, dm<sup>2</sup>

4 종류의 합금에 대하여 무게 증가량을 측정하고 상용 Zircaloy-4인 #1 시편을 기준으로 하여 무게 증가량을 비교하였다. autoclave 내 증류수의 산소량을 최대 0.03 cm<sup>3</sup>/kg H<sub>2</sub>O 이하로 줄이기 위해 autoclave 온도가 120~132 °C일 때 10분동안 수증기를 배출하여 autoclave의 상부에 남아있는 공기를 제거하였으며, 압력 조절은 2660 psi 이상으로 압력이 상승시 배출밸브를 통해 수증기로 배출시킴으로써 유지할 수 있었다. 증류수는 불순물의 영향을 줄이기 위하여 deionized water (18 MΩ-cm)를 사용하였으며, autoclave를 가열하여 실험조건인 360 °C, 2660 psi의 온도와 압력을 유지한 후 10일 간격으로 시편을 꺼내어 부식에 따른 무게 증가량을 측정하였다. 150일 까지 부식을 충분히 시켜 산화막의 두께와 구조를 측정하였으며 이에 따른 수소투과의 차이를 평가하기 위한 permeation test 시편을 준비하였다.

## 5. 산화막의 구조관찰

일반적으로 수소투과의 barrier로 작용하는 것으로 알려져 있는 산화막의 구조와 두께에 따른 수소투과 특성을 조사하였다. 부식의 진행에 따른 산화막 구조의 변화를 조사하기 위하여 4종의 시편을 150일 부식시킨 후 XRD, SEM을 이용하여 산화막의 두께, 산화막의 tetragonal & monoclinic phase 분율, 석출물의 분포 및 구조, 형상을 관찰하였다.

이들 내용은 앞서 언급한 수소 투과 특성과 직접적인 연관성이 있는 특성으로, 이를 permeation test 결과와 직접 비교분석 하므로써 피복관재의 부식 특성과 수소의 산화막 투과특성에 대한 분석자료로 활용하였다.

## 6. Permeation test

재료 내의 수소 diffusivity와 고용도를 측정하기 위하여 전기화학적 방법인 permeation test를 통해 산화막의 두께, 구조에 따른 incubation time( $t_i$ )의 차이, 이에 따른 수소의 투과정도를 속도론적 관점( $D_{eff}$ )으로 측정하였다.

수소 투과 실험은 Devanathan[35,36] 등에 소개된 전기 화학적 방법으로 상온( $25 \pm 1$  °C)에서 실시하였다. 시편은 두께 100  $\mu\text{m}$ 의 sheet 형태로서 수소 투과 실험전에 dissolution을 방지하고 수소 주입조건을 균질하게 하기 위하여 표면에 Pd도금을 실시하였다. 이때 도금법은 Mergely 등[37]이 고안한 무전해 도금법을 사용하였다. Fig. 5는 permeation test의 cell 구성도를 나타낸다.

전기화학적 cell은 시편(working electrode)을 사이에 놓은 두 개의 격막으로 구성하였다. Cell의 전해액으로는 anodic electrolyte와 cathodic electrolyte로 5 M/l KOH를 각각 사용하였으며 상대전극(counter electrode)으로는 Pt, 기준전극(reference electrode)으로 포화 칼로멜 전극(saturated calomel electrode)을 사용하였다. 수소 투과 실험시 시편 내부에 존재하는 수소를 제거하기 위하여 음

극쪽의 반쪽 cell을 비어둔채 anode 측에 전압을 +1 V(vs. S.C.E)로 유지하는 작업이 필요하다. Back ground current 가 정상상태에 도달한 후 cathode 측에 전해액을 채운 후 100 mA/cm<sup>2</sup>의 음극 전류로 galvanostatic 하게 수소를 주입하였다. Anode 측으로 방출되는 수소의 신속한 이온화를 위하여 anode의 전압은 계속해서 +1 V를 유지시켰다. 이때 anode 측의 전류변화를 potentiostate를 이용하여  $\mu\text{A}$  단위의 미소한 전류값까지 정확하게 측정하였다. Data로 얻어진 permeation curve로부터 수소의 확산 계수( $D_{\text{eff}}$ ) 및 용해도( $C_0$ )를 계산할 수 있다.

가장 효과적인 수소 diffusivity 및 solubility의 계산은 Mcbreen[38]의 계산을 기초로 하여 가장 널리 사용되고 있는 방법중의 하나인 time-lag-method를 사용하여 계산할 수 있으며 이때 사용되는 공식은 다음과 같다.

$$D_{\text{eff}} = \frac{L^2}{6t_L} \quad \text{-----} \quad (5)$$

$$C_0 = \frac{J_{\infty} L}{D_{\text{eff}} F} \quad \text{-----} \quad (6)$$

L (cm) : specimen thickness

$J_{\infty}$  ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) : steady-state permeation current

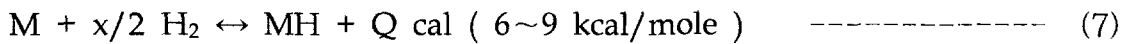
$t_L$  (sec) : the time required for the permeation rate to attain 63% of the steady-state value

F (C) : Faraday's constant

## 7. 수소흡수 kinetic test

수소흡수에 대한 실험을 통해 일정 온도, 압력하에서 재료가 수소를 흡수할 때의 수소조성과 평형수소압력과 관계를 알 수 있다. 이를 통해 산화막의 구조와 두께에 따라 일정 온도에서의 수소의 고용도와 수소화물 형성의 변화를 측정 할 수 있다.

금속이 수소를 흡수 방출하는 반응은 화학적 평형반응이며 아래의 식으로 나타낼 수 있다.



수소 흡수 과정의 초기에 수소압력이 증가함에 따라 금속격자 내의 침입형 자리로 수소가 고용되며 이러한 고용체를  $\alpha$ 상( $\alpha$  solid solution)이라 한다. 이때의 수소는 어떤 일정한 자리나 규칙적인 위치에 있는 것이 아니라 운동이 자유롭다.  $\alpha$ 상에서의 수소의 농도( $C_H$ )는 다음 식과 같이 압력의 함수이며 시버트 법칙 (Sieverts' law)을 따른다.

$$C_H = kP^{0.5} \quad k : \text{온도에 따른 상수} \quad \text{----- (8)}$$

수소의 압력이 용해도의 한계를 넘으면서  $\alpha$ 상에서  $\beta$ 상(hydride)으로 변태가 시작되고 두상이 공존하게 된다. 이 구역에서는 Gibbs의 상율( $F=C-P+2$ )에 의해 주어진 온도에서 금속 내의 수소농도가 증가하더라도 수소의 압력이 변화하지 않고 일정하게 유지되는데 이를 평탄압(plateau pressure)라고 하며, 이 영역에서 수소화물이 형성되게 된다. 고용체인  $\alpha$ 상이 모두  $\beta$ 상으로 변태가 완료되면 수소농도가 더욱 증가함에 따라 다시 수소화물의 고용체를 형성하면서 평형수소 압력은 급격히 증가한다. 이 때는 일반적으로 시버트 법칙을 따르지 않는다.

이 구간에서 평탄압과 온도와의 관계는 아래와 같이 반트 호프(Van't Hoff) 식으로 나타낼 수 있다.

$$\ln P_{H_2} = \Delta H/RT - \Delta S/R \quad \text{-----} \quad (9)$$

$P_{H_2}$  : partial pressure of hydrogen,  $\Delta H$  : enthalpy change,  
 $\Delta S$  : entropy change,  $R$  : gas constant,  $T$  : absolute temperature

위 식에 의해서 재료는 압력이나 온도를 변화시킴으로써 수소를 흡수 방출시킬 수 있음을 나타낸다. 수소 흡수시 평탄압력 이상의 압력을 가해주면 평형을 유지하기 위하여 재료는 수소를 흡수하게 된다. 따라서 이러한 압력과 온도에 의한 각 시편조성의 산화막 두께 및 구조 변화에 따른 수소흡수를 측정함으로써 부식에 따른 수소흡수량을 측정하고 산화막의 barrier 역할을 평가하고자 하였다.

Zircaloy-4 및 각 신탄금에 대하여 static autoclave를 이용한 150일간의 부식실험을 실시한 후 각 시편의 10일, 150일 부식된 시편을 수소흡수 kinetic test 시편으로 선정하였다. Test전 균질화 처리를 위해 각 시편에 대한 질량 측정을 행하였고 증류수에 의한 시편의 세척 후 carbide furnace의 silica boat 안에서 600 °C 온도로 1시간 annealing을 실시하였다. Annealing후 시편내의 산소와 불순물을 제거하기 위해 reactor안에 “de-oxo”로 작용하는 palladium catalytic recombiner와 시편을 장입 후 450 °C에서 10분간 유지하였다[39]. 균질화 처리와 불순물 제거가 완료된 부식시편에 대해 온도와 압력조건을 변화시키면서 수소흡수 kinetic 측정을 실시하였으며 hydride 형성율을 계산하였다. Fig. 6은 수소흡수 kinetic test 장치의 개략도이다.

이때, 부피를 알고있는 reactor에 주입되는 수소압력과 흡수되는 수소의 압력 차이( $\Delta P$ )를 측정하면 아래의 식을 이용해 흡·방출 수소량을 측정할 수 있다.

$$\Delta P \times V = nRT \quad \text{-----} \quad (10)$$

$$w = \frac{(M \Delta PV)}{(RT)}$$

w : 흡·방출된 수소의 질량

M : 수소의 분자량

## 제 2 절 연구수행 결과 및 고찰

### 1. 신합금의 제조 및 미세구조 관찰

최종 열처리 시편의 조직은 재료의 특성에 직접적인 영향을 줄 수 있기 때문에 본 연구에서는 최종 열처리 시편에 대하여 조직 관찰을 실시하였다.

Fig. 7은 최종 냉간 압연한 후 700 °C에서 1시간 진공 열처리한 시편의 조직사진이다. Zr 합금은 냉간압연을 실시한 후 미세조직이 압연방향으로 연신되는 것으로 알려져 있으나 냉간압연 후 700 °C에서 1시간 열처리한 조직에서는 Fig. 7에 보이듯이 연신된 입자들은 관찰되지 않았다. 이는 냉간 압연 후 열처리로 인하여 냉간압연된 조직이 재결정된 형태인 것으로 사료된다. 합금의 조성에 따른 조직의 차이는 관찰되지 않았으며, 첨가원소 함량에 따른 결정립 크기의 차이도 뚜렷하지 않았다.

부식실험전 시편의 석출물의 크기 및 분포를 조사하기 위하여 SEM 관찰을 실시하였다. Fig. 8은 각 시편의 SEM사진으로, 석출물의 형태를 보면 0.5Sn-0.20-0.1Nb-Zr 시편의 경우 주로 구형의 석출물과 직사각형의 석출물로 이루어져 있었으며, Zircaloy-4, 0.1Cu-Zr, 0.01Si-Zr 시편의 경우 주로 구형으로 이루



어져 있었다. 석출물은 시편 전체에서 입계와 입내에 고르게 분포하고 있었다. 이러한 석출물들의 정확한 형태와 성분을 알아보기 위하여 각 시편에 대해 TEM과 EDS 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Figs. 9-14에 나타내었다.

Fig. 9에서 알 수 있듯이 상용 Zircaloy-4 조성의 시편에서 관찰된 석출물은 일반적인 보고[40]와 동일한 C14 type의  $Zr(Fe,Cr)_2$ 인 것으로 나타났다. 동일한 석출물이 0.01Si-Zr 합금에서도 관찰되었으며, 석출물 내의 Fe/Cr ratio는 EDS 분석 결과 대략 2였다. 또한 Fig. 10에서 보여지듯이 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr 합금과 0.1Cu-Zr 합금에서도 C14 type의  $Zr(Fe,Cr)_2$ 이 관찰되었으나 이때의 석출물 내의 Fe/Cr ratio는 대략 0.5였다. Charquet[41]는 Zircaloy-4의 Fe/Cr ratio가 4보다 작은 경우 형성되는 석출물은 오직  $Zr(Fe,Cr)_2$ 뿐이며, 이때 석출물내의 Fe/Cr 원소비는 합금의 nominal composition과 비슷한 값을 나타낸다고 보고하였다. 이러한 결과는 본 실험의 결과와 잘 일치함을 알 수 있다. EDS 분석결과 상온에서 Zr에 대한 Fe 나 Cr의 고용도는 매우 낮기 때문에 첨가된 Fe 나 Cr 원소의 대부분은 석출물로 존재하였다. 반면에 석출물의 EDS분석 결과 고용도가 높은 Sn은 검출되지 않았다.

Fig. 11은 0.2O-0.1Nb-Zr와 0.1Cu-Zr 조성에서 관찰되어진 석출물의 전형적인 예를 보여준다. 석출물의 결정구조는 SAD 분석결과 C14 type의  $ZrCr_2$ 로 관찰되었으며, EDS 분석결과 Zr내에서 Cr과 Fe외에 Nb 성분이 관찰되었다. 이때의 Fe/Cr ratio는 nominal composition과 동일한 0.5였다. 이는  $ZrCr_2$ 형 결정구조에서 Cr 원자일부가 Fe와 Nb로 치환된 것으로 일반적으로  $Zr(Cr,Fe,Nb)_2$ 로 나타낼 수 있다. EDS 분석 결과에서 Nb  $L\alpha$  peak은 Zr  $L\alpha$  peak과 같은 위치에 존재하여 구별이 불가능하다. 따라서 석출물에 대한 EDS 성분 분석시 Nb 검출은 Nb  $K\alpha$  peak으로 구별하였다. 일반적으로 고용도 이하의 Nb(약 0.05~0.2 wt.%)이 첨가될 경우 Nb은 기지 금속 내에 고용되어 내부식성이 향상되지만, 그 이상의 Nb을 첨가할 경우 내식성이 오히려 감소한다고 알려져 있다. 또한 본 실험결과에 의해 0.1 wt.%의 Nb을 첨가할 경우 Nb은 기지 금속 내에 고용될 뿐만 아니라 일부는 석출된다는 사실을 확인할 수 있었다. 또한 Cu와 Si

첨가된 Zircaloy계 시편인 0.1Cu-Zr와 0.01Si-Zr 조성에서도 이와 동일한 형태의 석출물이 관찰되었으며 이때 Cu와 Si는 Cr을 치환하므로 이들 석출물은  $Zr(Cr,Fe,Cu)_2$  와  $Zr(Cr,Fe,Si)_2$ 로 표현할 수 있다. 이들의 분석 결과를 Fig. 12와 13에 각각 나타내었다. 일반적으로 Cu와 Si는  $\alpha$ Zr 내에 고용도는 거의 없어 이들은 미량을 제외하고는 전량 석출되어지게 된다. 0.1Cu를 첨가한 Zircaloy계 시편에서는 C14 type의  $ZrCr_2$ 가 아닌 새로운 형태의 석출물이 관찰되었으며, 이를 Fig. 14에 나타내었다. SAD pattern과 EDS 분석결과에 의하면 이 석출물은 Zr-Cu 이원계 석출물로 tetragonal 구조의  $Zr_2Cu$ 임을 알 수 있었다. 이 이원계  $Zr_2Cu$  석출물의 경우 100 nm 정도의 크기를 가지는 hcp 형태의  $ZrCr_2$  석출물과는 달리 250~350 nm 정도의 상대적으로 큰 크기를 가지고 있음을 확인하였다. 이렇게 크기가 큰 석출물은 산화막의 두께가 얇을 경우 부식 초기에 전자의 이동통로로 작용하여 부식특성을 저하시킬 것으로 예상되어지므로 그 결과는 부식특성과 연관지어 고찰하였다. 독일의 Siemens-KWU에서 개발한 PCA (Primary Candidate Alloy : Zr-1.4Sn-0.2Fe-0.1Cr-Si)의 석출물을 분석한 결과  $Zr_2(Fe,Si)$  형태의 석출물이 존재한다고 보고되었다[42]. 기존의 Zircaloy-4합금에서는 관찰된 바가 없는  $Zr_2(Fe,Si)$  형태의 석출물이 PCA에서 관찰된 것은 PCA의 Si 함량이 기존의 합금(약 50~60 ppm)보다 약 89 ppm정도 높기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 Si는 미량이 첨가되어도 석출물 형성에 기여한다고 보고되고 있지만 본 연구에서는 PCA에서 관찰된 것으로 보고된  $Zr_2(Fe,Si)$  type의 석출물은 관찰되지 않았으며, 이는 상이한 공정에 따라 같은 조성의 시료내에서도 서로 다른 석출물이 생성가능성이 있어 공정 변수의 문제로 사료되어진다.

이와 같은 석출물에 대하여 Image analyzer를 이용하여 평균 직경과 면적 분율을 구하여 그 결과를 Table 2에 정리하였다. 각 신합금 시편에서 석출물의 면적 분율은 Zircaloy-4 조성의 시편보다 유사하거나 조금 큰 면적 분율을 가짐을 알 수 있다. 일반적으로 석출물의 크기와 부식저항성의 상관관계는 BWR (Boiling Water Reactor) 분위기에서는 석출물이 작은 것이 부식저항성에 유리하지

만 PWR (Pressurized Water Reactor)분위기에서는 석출물의 크기가  $0.1 \mu\text{m}$  미만인 경우는 부식저항성이 감소하는 것으로 알려져 있다[43]. 본 연구에서 Zircaloy-4와 동일하게 모든 시편에서의 석출물의 평균 크기는  $0.10\sim 0.14 \mu\text{m}$  사이로 유사한 크기를 나타내고 있다. 일반적으로 석출물의 크기가  $0.1\sim 0.2 \mu\text{m}$ 일 때 Zr 합금의 산화는 uniform corrosion 형태를 나타낸다고 보고되고 있으며 [44], 이에 따라 신합금의 산화는 uniform corrosion 형태를 가지리라 예상되어졌다. Fig. 15는 석출물의 크기와 분포를 보여주고 있다. 각 시편에서의 석출물의 평균 크기는 거의 유사한 크기를 나타내고 있으나 크기 분포는 다소 상이한 거동을 보이고 있다. Zircaloy-4와 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr의 시편의 경우 각각  $0.13 \mu\text{m}$ 와  $0.15 \mu\text{m}$  부근에서 평균크기 분포를 보이고 있으나 0.1Cu-Zr와 0.01Si-Zr의 경우는  $0.1 \mu\text{m}$ 미만 외에  $0.2 \mu\text{m}$  부근에서도 상당수의 석출물이 분포하고 있음을 알 수 있다. 석출물의 분율이 같을 때 미세한 석출물이 많이 존재하면 산화막내에서 석출물은 사슬을 이루며 네트워크를 형성해 금속과 산화막 계면에서 산화반응시 발생하는 전자의 이동 통로로 작용하게 되어 산화 반응을 가속하게 되고, 반대로 큰 석출물의 경우 부식초기에 전자의 직접 이동 통로로 알려져 있다. 하지만 이들 간의 연관성에 대한 정설은 아직 밝혀지지 않고 있는 실정이다.

## 2. Thermotransport test

### 가. 수소 charging

Table 3은 eletrolytic charging법을 통해서 얻은 각 합금의 시간에 따른 수소 장입량에 대한 결과를 나타낸다. 일반적으로 eletrolytic charging은 전해액 내의 수소가 dc power supply에 의해 시편 표면으로 확산하여 charging되는 것

을 말한다. 이 방법은 간단하지만 낮은 온도의 전해액에서 수소가 확산하기 힘들기 때문에 물질 속으로 수소의 확산이 어렵게 되며[45] charging된 수소의 정량화에 어려움이 따른다는 단점이 있다. 따라서 위의 결과를 토대로 시편에 원하는 양의 수소를 주입시키고자 하였으나 charging하는 동안 수소함량을 monitoring할 수 없었기 때문에 수소 장입량의 정확한 제어와 최종적인 시료내 수소함량 평가에 어려움이 있었다. Fig. 16은 시간에 따른 수소 장입량의 변화를 나타낸 것으로 장입 시간이 증가함에 따라 초기에는 수소 장입량이 급격히 증가함을 알 수 있다.

#### 나. 수소의 재분포

Fig. 17은 100일 동안 thermotransport test 후 Zircaloy-4 합금에서의 초기 수소 농도에 따른 수소의 재분포를 보여준다. 초기 수소 농도가 76 ppm인 시편의 경우 시편의 hot end에서는 수소의 농도가 47 ppm으로 감소한 반면, cold end에서의 수소 농도는 124 ppm으로 증가하였다. Cold end에서의 수소 농도는 cold end에서의 terminal solubility 보다 높기 때문에 여분의 수소가 hydride로 석출되었다. Fig. 18은 cold end 와 hot end의 XRD 분석 결과를 보여준다. Fig. 18에서 보듯이 hot end에서는 보이지 않았던 hydride peak이 cold end에서는 나타났음을 확인할 수 있었다. 초기 수소 농도가 92 ppm인 경우도 초기 수소 농도가 88 ppm인 시편의 경우에서처럼 수소가 hot end에서 cold end로 transport 되었고, 318 °C 부근에서 hydride형성 영역이 나타났다. Terminal solubility line은 Kearns[46]의 data로부터 얻어졌다.

Fig. 19은 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr 조성에서의 수소분포를 나타낸다. 이 합금에서의 thermotransport에 의한 수소의 재분포는 Zircaloy-4에서 수소의 재분포 경향과 유사했다. 초기 수소 농도가 64 ppm인 경우 cold end에서의 수소농도는 117 ppm 이었고 hot end에서의 수소 농도는 35 ppm이었으며 초기 수소 농도가 93

ppm인 경우 cold end와 hot end에서의 수소농도는 각각 138, 67 ppm이었다. 또한 초기 수소 농도가 64 ppm, 93 ppm인 시편 모두 초기 상태에는 보이지 않았던 hydride 형성영역이 320 °C에서 형성되었고 hot end 와 cold end의 농도차는 각각 82 ppm, 71 ppm이었다.

Fig. 20은 0.1Cu-Zr 조성 합금의 수소분포를 나타낸다. 0.1Cu-Zr조성의 경우 초기에는 전 영역이 Hydride형성 영역이었지만 thermotransport후 hot end에서 단상영역이 나타났으며 이러한 결과 역시 수소가 hot end에서 cold end로 이동했음을 보여주는 결과이다. 초기 수소 농도가 102 ppm인 경우 cold end에서의 수소 농도는 205 ppm 이었고 hot end에서의 수소 농도는 66 ppm이었다. 초기 수소 농도가 122 ppm인 경우 cold end와 hot end에서의 수소농도는 각각 188, 81 ppm이었다. 이들 각각의 시편들은 322, 325 °C에서 수소가 solid solution으로  $\alpha$ -Zr에 존재하는 단상영역과(single phase region)  $\alpha$ -Zr과 hydride가 공존하는 이상영역(two phase region)으로 나뉘어진다. 수소의 재분포는 단상영역과 이상영역의 경계에서 상대적으로 완만한 곡선을 보여준다. 본 실험의 온도구배에 의한 온도차보다 훨씬 큰 온도차로 실험한 Sawatzky[47]의 보고에 의하면 steady state 상태에 도달하기 전에 경계에서 농도가 급격하게 증가를 하고 경계에서 수소가 hydride로써 축적된 후 경계는 cold end를 향해서 움직이게 된다. 그 결과 이상영역에서 모든 부분들은 일정한 비율로 수소가 증가하고 단상영역의 수소 농도는 감소함으로써 최종적으로 interface에서 농도의 명확한 discontinuity를 보여준다고 보고하였다. 본 실험을 통해서 경계가 cold end로 이동한 것은 확인 할 수 있었지만 수소의 재분포 형상은 Sawatzky의 결과와는 달리 cold end로 갈수록 수소농도가 완만하게 증가하였다. 이러한 수소 재분포의 상이한 차이는 양단의 온도차가 수소의 재분포 모양을 결정하기 때문이라고 보고되어진다.[48]

Fig. 21은 0.01Si-Zr합금의 수소의 재분포를 나타낸다. Cold end로 갈수록 수소 농도가 증가하는 경향을 가지는 다른 합금들의 재분포와는 상이하게 0.01Si-Zr합금의 경우는 330 °C 부근에서 불연속적인 농도 분포를 나타냈다.

300~330 °C 구간에서는 hydride 형성 영역이 나타났으며 330~340 °C 구간에서는 85 ppm정도의 일정한 수소 농도로 solid solution영역을 형성하였다. Hydride 형성 영역에서도 약간의 scattering이 있긴 했지만 거의 일정한 경향을 보였다. 이러한 결과가 단지 실험적인 오차인지 아니면 실제로 Si 첨가 효과인지는 본 실험 결과만으로는 해석하기 힘들었다. 이와 같은 연구 결과에 의하면 0.01Si-Zr 합금의 경우를 제외한 모든 합금에서 수소의 재분포 경향의 차이는 없었던 것으로 나타났다.

#### 다. Heat of transport

수소의 transport 정도를 정량화하기 위해서 heat of transport( $Q^*$ )를 이용해서 그 크기를 비교해 보았다. 그러나 0.01Si-Zr합금의 경우 Fig 21에서 보듯이, 수소의 재분포에 의한 수소가 hot end에서 cold end로 transport되었음을 알 수 있었지만 solid solution영역의 수소 농도가 일정하여  $Q^*$ 값을 구할 수 없었다. 현상학적으로 thermotransport는 heat of transport에 의해서 정량적으로 표현될 수 있으며  $Q^*$ 값은 thermotransport의 크기와 방향을 나타낸다.

온도차가 존재시 원자의 flux는 다음과 같은 식으로 표현되어진다.

$$J = \frac{-DC}{RT} \left\{ RT \frac{d \ln C}{dx} + \frac{Q^*}{T} \frac{dT}{dx} \right\} \text{-----} \quad (11)$$

D : diffusion coefficient

C : hydrogen concentration

T : absolute temperature

R : gas constant

$Q^*$ : heat of transport

이 식에 의하면 thermotransport 동안 용질원자의 이동은 가해진 힘에 기인한 원자 이동으로써 묘사된다. 이 힘은 위 식의 첫 번째 항에서 보여지듯이 용질 원자의 농도 차로부터 발생된다. 만약 용질원자가 균질하게 분포된 homogeneous계에서 온도차가 존재한다면 시간에 따라 농도차가 일정한 정상상태까지 농도차가 build up될 것이다. 이때, 정상상태는 용질원자의 농도차에 의한 flux가 온도차에 의한 flux와 같아질 때 도달한다. 결국, net flow는 사라지고 위 식은 다음과 같이 정리된다.

$$\frac{d \ln C}{d(1/T)} = \frac{Q^*}{R} \quad \text{-----} \quad (12)$$

이 식에서 Q\*값은 solute가 이동하면서 열적인 평형상태를 유지하기 위해 공급되는 에너지로써 thermotransport의 방향과 크기를 나타내며 에너지의 단위를 갖는다. 이 값이 +를 나타내면 온도차 발생시 높은 온도에서 낮은 온도쪽으로 수소가 이동하는 것을 뜻하고 -값은 낮은 온도에서 높은 온도쪽으로 수소가 이동함을 뜻한다. 따라서 Q\*값의 크기와 온도차는 수소재분포의 정도를 결정하게 된다.

위 식에서 R은 상수이므로 ln C 와 1/T 를 plot한 curve의 기울기로부터 Q\*값을 구할 수 있다. Figs. 22-24는 각 합금의 ln C 와 1/T의 관계를 나타내고 있다. 각 합금들의 기울기 값은 least-square method을 이용해서 구했으며 이때 오차는 각각 21, 8, 33, 23, 18, 13 %로 나왔다. 그림에서 보여지듯이 data의 scattering이 존재하며 이는 수소를 분석하는 동안 시편에 남아 있는 oxide skin, thermocouple 위치와 관측 오차에 의해서 발생하는 Q\*값의 차이인 것으로 생각되었다. Q\*값은 다른 상(phase)사이에서 크게 변하는 것으로 알려져 있다 [49]. 즉, 상이 다를 경우 결정 구조뿐만 아니라 고용되는 수소의 농도도 다르게 된다. 이러한 이유로 두 상이 존재할 경우 Q\*값에 대한 concentration의 효과를 판단하기는 힘들다고 알려져 있다. 본 실험에서도 초기 농도가 증가함에 따라

hydride형성 영역이 증가하므로  $Q^*$ 값을 구하는데 한계가 있었다. 따라서 본 실험을 통해 얻어진  $Q^*$ 값은 단상 영역에서의  $Q^*$ 값이다. 이러한 한계에도 불구하고 단상영역에서 얻어진  $Q^*$ 값의 농도 의존성에 대한 data는  $Q^*$ 값의 다른 terms의 의존성에 대한 결과를 얻는데 도움이 될 수 있을 것이라 생각된다.

Table 4는 Zircaloy-4와 신탄금의  $Q^*$ 값을 비교한 것이다. Table 4에 나타난 modified Zircaloy-4 합금들의  $Q^*$ 값은 6.7, 6.8, 7.8, 6.8, 7.1, 6.7 kcal/mol로써 약간의 차이는 있으나 이는 통계적 오차 범위 내에 포함되며 이들의 평균  $Q^*$ 값은 약 7 kcal/mol이었다. Zircaloy-4 합금의  $Q^*$ 값은 5-7 kcal/mol 로 보고되어지며 본 실험의 결과 값(6.7 kcal/mol)과 비교해 볼 때 잘 일치함을 알 수 있었다. 따라서 기존의 Zircaloy-4와 2가지 modified zircaloy-4 사이의  $Q^*$ 값의 변화는 없었으며 각 합금의 단상영역에서 초기 수소 농도의 변화에 따른  $Q^*$ 의 변화 또한 없었다.

#### 라. 이론적인 수소 농도

정상상태에서의 이론적인 수소 재분포는 식 (12)을 적분함으로써 얻을 수 있다. 식 (12)을 적분하면

$$C = A \exp ( Q^*/RT) \quad \text{-----} \quad (13)$$

여기서 A는 상수값으로 시편이 Zr합금에서 수소의 terminal solubility보다 낮은 수소농도를 가졌을 때 수소를 유지할 수 있는 경계조건으로부터 결정된다.

$$\frac{1}{a} \int_0^a C dx = C_0 \quad \text{-----} \quad (14)$$

$C_0$  : 수소의 초기 농도

a : 시편의 길이



(13)식과 (14)식으로부터

$$A = \frac{aC_0}{\int_0^a e^{Q^*/RT} dx} \quad \text{-----} \quad (15)$$

일정한 temperature gradient의 경우  $dT/dx = K$ , 식(15)는 다음과 같이 된다.

$$A = \frac{aC_0 K}{\int_{T_0}^{T_a} e^{Q^*/RT} dT} \quad \text{-----} \quad (16)$$

식 (16)에서  $y=1/T$ ,  $dy=-1/TdT$ ,  $Q/R=q$  로 변수를 변화시키면 아래의 식과 같다.

$$A = \frac{aC_0 K}{\int_{y_a}^{y_0} \frac{e^{qy}}{y^2} dy} \quad \text{-----} \quad (17)$$

여기서 시편의 온도차이가 작아서  $y_a$ 와  $y_0$ 가 서로 비슷하게 되므로 위 식의 integral속의  $y^2$ 항은 integral밖으로 나올 수 있게 되며 평균값으로 대체하게 되면 다음과 같다.

$$A = \frac{aC_0 K (\bar{y})^2}{\int_{y_a}^{y_0} e^{qy} dy} = \frac{aC_0 K (\bar{y})^2 q}{\{e^{qy_0} - e^{qy_a}\}} \quad \text{-----} \quad (18)$$

(18)식에서 A값은 시편의 길이(a), 초기수소농도( $C_0$ 값), heat of transport( $Q^*$ )의 측정 및 계산된 q, 실험온도와 관련이 있는  $e^{y_0}$ ,  $e^{y_a}$ , K값을 이용하여 얻을 수 있다. 또한 thermotransport에 의해 정상상태에서 이론적인 수소분포는 위에서 구한 A값을 (13)식에 대입함으로써 구할 수 있다.

본 실험을 통해 얻어진  $Q^*$ 값을 이용해서 이론적인 수소의 재분포를 조사해 본 결과 Fig. 25와 같이 나타났다. 이론적인 수소농도를 계산하여 cold end에서의 hydride 형성함에 있어 초기 수소 농도의 임계치를 구해 본 결과 60 ppm으로 계산되어졌다. 본 실험을 통해 얻어진 수소의 재분포는 hot end에서는 이론값과 잘 일치했지만 cold end에서는 좀 더 높게 나타났는데 이는 cold end에서는 hydride 형성으로 인하여 이상영역이 형성되었기 때문인 것으로 사료된다.

### 3. 부식시험 및 산화막의 미세구조 관찰

본 실험에서는 Zircaloy-4와 0.5 wt% Sn, 0.1 wt% Cu, 0.01 wt% Si를 각각 첨가한 신합금의 부식 거동을 조사하기 위하여 고온, 고압(360 °C, 2660 psi)하의 물 분위기에서 150시간의 부식실험을 실시하였다. Fig. 26은 시간에 따른 각 시편의 부식거동을 나타내고 있다. 부식초기에 모든 시편이 유사한 부식거동을 보였으며 150일 부식실험 후 weight gain 측정 결과 0.1Cu-Zr과 0.01Si-Zr 시편에서 각각 55.27, 47.61 mg/dm<sup>2</sup>로 비교적 큰 값을 나타내었으며 Zircaloy-4 및 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr 시편은 40.27, 40.75 mg/dm<sup>2</sup>로 낮은 증가량을 나타내었다. 일반적으로 부식저항성은 석출물의 크기와 관련이 있는 것으로 알려져 있다.

PWR 분위기에서는 석출물의 크기가 0.1  $\mu\text{m}$  미만의 경우에 부식저항성이 감소하고 석출물의 크기가 0.1~0.2  $\mu\text{m}$  일 때 Zircaloy-4의 산화는 uniform한 corrosion 형태를 나타낸다고 보고되었다[44]. 1차년도 미세조직 관찰 결과 각 시편의 석출물의 평균 크기는 유사하였으나 크기 분포는 다소 상이한 거동을 나타내었다. Zircaloy-4 및 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr의 경우 0.13~0.15  $\mu\text{m}$  부근에서 평균크기 분포를 보였으나 0.1Cu-Zr과 0.01Si-Zr 시편의 경우 0.1  $\mu\text{m}$ 미만 외에 0.2  $\mu\text{m}$  부근에서도 상당수의 석출물이 집중되어 있음을 알 수 있었다. 큰 석출물의 경우 부식초기 산화막의 두께가 얇을 경우 전자의 직접적인 이동통

로 알려져 있으며 이는 부식을 가속화시키는데 영향을 줄 것으로 판단되었다. 따라서 이를 확인하기 위하여 SEM을 이용하여 각 부식시편의 산화막 관찰을 실시하였다. Figs. 27-30는 SEM을 이용해 각 조성의 10, 150일 부식시편에 대한 Zr metal/산화막과의 경계영역 표면 성분분석을 행한 결과이다. Metal/산화막과의 경계부근 이후 상대적 Zr 농도가 감소한데 비해 산소의 농도는 증가함을 보였다. 이를 근거로 하여 SEM을 통해 확인된 산화막의 두께 측정 결과를 Table 5에 나타냈다. 산화막의 두께 측정은 각 시편에 대해 임의의 세 영역에서 SEM 관찰을 통해 측정하여 평균두께를 환산하는 방법을 사용하였다. 0.1Cu-Zr 합금은 산화막의 두께가 1.64  $\mu\text{m}$ 로 가장 컸으며 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr에서 1.18  $\mu\text{m}$ 로 가장 작은 값으로 계산되었다. 0.1Cu-Zr의 경우 시편 내부의 큰 석출물의 존재에 의한 부식가속화의 예상과 일치하는 것으로 판단되었다.

산화막내의 결정구조의 분석을 위해 10, 80, 150일 부식시편을 XRD로 관찰하였다. 10일된 부식 시편에서 산화막의 결정구조를 분석한 결과 모든 시편의 산화막에서 monoclinic phase의 peak와 tetragonal phase의 peak이 관찰되었다. 따라서 산화막은 monoclinic phase와 tetragonal phase가 혼합되어 있는 구조임을 알 수 있었다. Fig. 31은 XRD에 의해 분석된 각 시편에서 부식시간에 따른 상대적 monoclinic 분율을 계산한 결과이다. 각 시편에 대해 monoclinic phase의 분율은 (101) tetragonal peak과 ( $\bar{1}$ 11) monoclinic peak의 intensity 비를 이용하여 계산하였다. 150일 부식시편의 경우 10일 부식시편의 XRD 결과와 비교해 볼 때 각 시편에서 ( $\bar{1}$ 11) monoclinic peak의 상대적 비율이 증가함을 확인 할 수 있었다. 산화막내 평균 tetragonal phase 분율 변화는 부식 속도 천이가 tetragonal phase에서 monoclinic phase로의 변태와 관련 있는 것으로 알려져 있다[50]. 최대 weight gain을 나타낸 0.1Cu-Zr 조성의 경우 tetragonal phase의 분율이 가장 낮은 값을 나타내었으며 이는 0.1Cu-Zr 조성에서의 weight gain의 증가율이 최대인 것을 감안할 때 tetragonal phase의 분율변화는 weight gain이 증가함에 따라, 즉 산화가 진행

됨에 따라 감소함을 보여준다. Zircaloy-4와 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr 조성의 경우 0.1Cu-Zr 조성의 weight gain과 tetragonal phase 분율의 상관관계와 일치하는 경향을 보였으나 0.01Si-Zr 조성의 경우 tetragonal phase 분율과 weight gain의 결과를 비교시 다른 세 조성의 경우와 일치하지 않았다.

#### 4. Permeation test

재료 내의 수소의 diffusivity와 고용도를 측정하기 위하여 hydrogen permeation test를 통해 산화막 두께와 구조에 따른 수소의 time lag의 차이를 구하고 각 합금내에서 수소의 diffusivity 및 고용도를 구하였다.

이를 위해 시편내에 기존재하는 수소를 제거하기 위해 먼저 anode측에 1 V의 전압을 정전압 하에서 20 min간 유지시킨 결과 전류밀도가 감소 후 일정하게 유지되는 background current를 형성하는 것을 확인할 수 있었다.

Background current를 형성 후 cathode측 cell에 5 M KOH를 채운 후 100 mA의 정전류를 흘려주었다. Cathode측에 정전류를 흘려준 초기에 시편 내부에서의 전류충돌에 의한 전류의 순간적인 떨림 현상이 관찰되었으나 수 초 내에 안정한 cycle을 형성하였다.

Figs. 32, 33는 각 조성의 150일 부식시편에 대한 permeation test 결과를 나타낸 것이다. permeation curve는 일정시간이 지남에 따라 전류밀도가 급격히 상승하였고 기울기가 감소하는 영역을 형성한 후 일정 전류가 흐르는 정상상태에 도달하는 것으로 관찰되었다. 정상상태란 anode측에서 발생한 일부의 수소 중 시편 내부로 확산하여 들어오는 양과 cathode측으로 방출되는 양이 같아지는 시간을 의미한다. 각 조성에서 정상상태에 도달하는 시간을 측정하였고 이를 식 (5), (6)을 이용하여 diffusivity 및 고용도 값을 계산하였다.

Table 6에 각 산화시편에서의 diffusivity 및 고용도 값을 나타내었다. 0.1Cu-Zr 조성의 diffusivity가  $9.72 \times 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/s로 가장 작은 값을 나타내었으

며 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr 조성의 경우  $2.80 \times 10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/s로 나머지 두 시편에 비해 상대적 작은 값을 보였는데 이는 Zr 합금에 Nb를 소량 첨가할 경우 수소 흡수율이 감소되고 내부식성이 향상된다[51]는 보고와 연관성이 있을 것으로 판단된다.

각 부식시편은 산화막 / metal 계면으로 구성된 시편이므로 두 영역에 대한 수소투과의 영향을 고려해야 할 것으로 판단되었다. 일반적으로 금속 격자를 통해 확산하는 수소는 interfaces, voids, 전위, 용질원자, vacancy와 같은 결합에 의해 축적되어진다. 수소와 이러한 결합사이의 상호작용을 hydrogen trap이라고 부르는데 trapping에 의한 수소 축적은 얇은 금속 sheet를 통한 수소의 flux에 있어서 lag를 일으키므로 정상상태에서 수소 확산속도를 감소시킨다.

Fig. 34은 금속 기지의 grain size, 석출물과 diffusivity와의 관계를 나타내고 있다. 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr, 0.1Si-Zr 조성의 경우 각각 평균 결정립계와 석출물의 분포가 다른 조성의 시편에 비해서 큰 것을 알 수 있는데 결정립계와 석출물은 Zr 금속 내부로의 수소투과의 경로를 제공하므로[52] 수소의 확산을 촉진시키는 작용을 할 것이다. 이는 Brass[53]의 grain size가 수소의 diffusivity에 미치는 영향을 평가한 실험결과를 통해서도 확인되었는데 본 실험의 경우 결정립과 석출물의 크기가 diffusion rate에 미치는 영향을 평가하기가 어려웠으며 이는 두꺼운 산화막이 수소 diffusivity에 지배적 영향을 미쳤기 때문인 것으로 판단되었다. 따라서 수소 diffusivity에 미치는 산화막의 두께, 구조의 영향을 우선적으로 고려하였으며 그 결과로서 Fig. 35에 산화막에서의 relative tetragonal fraction, weight gain과 diffusivity와의 관계를 나타내었다. Fig. 35(a)에서 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr 조성의 relative tetragonal fraction이 4.76로 4.4, 4.56인 Zircaloy-4, 0.1Si-Zr에 비해 높게 나타났는데 이는 치밀한 구조를 갖는 tetragonal 상이 부식 증가로 다공성의 monoclinic 구조의 상으로 변태함으로써 수소투과의 경로를 제공하였기 때문에 나타나는 결과로서 생각되어진다. 일반적인 XRD의 분석심도가 1 $\mu$ m 범위인 점을 고려할

때, Fig. 35(a)의 0.1Cu-Zr 조성 시편에 대한 relative tetragonal fraction은 산화막 표면 일부분에 대한 결과 값임을 알 수 있다. 또한 부식시간에 비례하여 산화막의 표면에서 tetragonal 상의 비율이 감소함에도 불구하고 내부의 tetragonal 상은 그대로 존재한다[54]는 Raman 분석결과를 고려시 0.1Cu-Zr 조성의 경우 산화막 전체의 relative tetragonal fraction은 Fig. 35(a)의 결과 값보다 클 것이고 산화막 내부는 치밀한 구조를 가진 tetragonal phase로 존재 할 것으로 사료되었다.

Fig. 35(b)는 각 조성의 diffusivity와 weight gain과의 관계를 나타낸다. Fig. 35(b)에서 알 수 있듯이 0.1Cu-Zr 시편은 가장 큰 weight gain을 갖고 있으며 permeation 시편의 전체 두께 대비 산화막의 비율이 0.08로 가장 큰 것을 알 수 있다.(Table 5 참조) 또한 0.1Cu-Zr 조성에 대한 XRD 분석 결과에 의하면 산화막 내에서의 수소의 diffusivity가 산화막의 구조와 두께에 영향을 받고 있음을 보여준다. Manolatos[55]는 동일한 성분의 metal내에서의 수소의 diffusivity는 시편의 두께에 무관하며 시편 표면의 상태에 따라 달라진다고 하였는데 시편의 표면상태, 즉 산화막이 수소투과의 가장 큰 barrier로 작용하는 것으로 본 실험의 결과와 일치하였다. 또한 metal 내부의 석출물, microstructure에 의한 diffusion 가속화의 영향보다는 산화막의 두께와 구조에 의해 전체 수소투과 속도가 결정됨을 확인할 수 있었다.

## 6. 수소흡수 kinetic test

피복관의 산화반응시 발생하는 산화막 표면에 pick-up된 수소의 일부는 산화막을 통과하여 산화물과 금속경계에 도달해 금속 기지에 용해되거나 수소화물을 형성하여 석출된다. 이때 표면의 산화막은 수소 침투에 대해 보호장벽으로 존재할 수 있다[19,20]. 그러나 산화막이 보호막으로 작용할 수 있는 어떤 임계치가 존재하는 것으로 알려져 있는데[19, 21], 그 임계치는 시편의 형

태나 표면 상태(산화막의 두께와 구조), 온도, 압력에 따라 달라진다.[22]

일정 온도, 수소압력 조건에서 metal의 수소취성이 발생할 경우 reactor안의 압력이 급격히 감소하는 데, 이때 수소취성이 발생하는 시간을 측정함으로써 metal의 물성평가를 할 수 있으며 이를 수소흡수 kinetic test라 한다.

Zircaloy-4와 세 종의 신합금의 부식시편의 수소흡수 kinetic test 실험을 위한 적정 온도, 압력조건을 찾기 위하여 온도와 압력을 변화시키면서 실험을 실시하였다. 그 결과 550 °C 조건하에서 48hr 이상의 incubation time 후 수소 흡수가 발생한 반면 700 °C 이상의 온도에서는 모든 시편에서 40~60분의 incubation time 후 수소흡수반응이 일어나 각 조성에 대한 자료로서 적절하지 못하다고 판단되었으며 600 °C, 30 atm에서 적정조건을 찾을 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 산화막의 두께와 구조에 따른 수소 흡수 kinetic을 조사하고자 600 °C, 30 atm하에서 수소화물이 형성되는데 도달하는 시간을 측정하여 각 시편의 조성별로 비교하였다.

Figs. 36~39은 각 조성의 10, 150일 부식 시편에 대한 수소 흡수 kinetic test의 결과이다. Llauger[39]에 의하면 Zircaloy의 수소흡수/취성의 형태는 다음 세 부분으로 나누어질 수 있는데 첫 번째 영역은 Zircaloy 시편 내부로 수소가 흡수되는데 요구되는 incubation time이며 이 영역의 크기는 시편의 상태 및 annealing 시간과 온도에 따라 달라진다. 그래프의 중간 영역은 Zircaloy의 최대 수소흡수 영역을 나타내며 이 부분의 기울기 및 속도는 온도에 의해 영향을 받는다. 마지막 영역은 Zircaloy 시편 내부에 수소가 포화되는 영역으로 이 영역에서 흡수된 수소가 수소화물을 형성한다고 보고되고 있다. 본 실험결과에 의하면 모든 시편에서 산화막 두께의 크기가 증가함에 따라 incubation time영역이 증가하는 것으로 나타났으며, 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr 조성의 합금과 150일 부식된 0.1Cu-Zr 조성의 합금을 제외한 모든 시편에서 수소 흡수 kinetic test의 특징인 세 영역으로 구분되는 것을 볼 수 있었다. Fig. 37은 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr 조성의 결과이다. 10hr의 test 결과 10, 150일 부식시편 모두에서 수소흡수 영역은 나타나지 않았고 incubation time이 지속되었으며

test 후 시편의 형태도 그대로 유지되었음을 확인할 수 있었다. 150일 부식시편은 10일 부식시편에 비해 incubation time 영역의 기울기가 감소하는 경향을 보였다. 이는 산화막내로 소량의 수소흡수가 일어났음을 의미하며 산화막 표면에서 다공성 구조를 갖는 monoclinic phase 분율의 증가에 의한 것으로 판단된다. Fig. 38은 0.1Cu-Zr 조성의 결과를 나타낸다. 10일 부식시편의 경우 4hr 이후 수소흡수가 일어났으나 수소흡수 영역의 기울기는 다른 조성의 시편에서의 결과와는 다른 굴절현상을 나타냈는데 이는 산화막/metal 계면영역의 수소흡수도 차에 의한 것이라 판단된다. 150일 부식시편은 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr 조성에서와 유사한 결과를 보였다. 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr 조성과 150일 부식된 0.1Cu-Zr 조성의 시편에서 모두 incubation time이 지속된 원인은 산화막이 수소투과의 보호장벽으로서의 역할을 충분히 하여 hydride 형성이 불가능하였기 때문인 것으로 사료되었다. 특히, 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr 조성은 tetragonal 구조를 갖는 치밀한 산화막 구조와 0.1 wt% Nb의 첨가에 의한 부식 및 수소흡수의 저항성향상이 중요한 역할을 한 것으로 판단되었으며 0.1Cu-Zr 조성의 경우 산화막 내부의 tetragonal phase의 존재와 전체 산화막 두께의 영향에 의한 것으로 판단되었다. 이 결과는 산화막이 수소투과의 보호장벽으로서의 역할을 한다는 permeation test의 결과와 일치함을 알 수 있다.

0.01Si-Zr 조성의 weight gain과 XRD에 의한 relative monoclinic fraction의 결과는 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr 조성과 유사했지만 수소흡수 test에서는 다른 결과를 보였다. 10일, 150일 부식시편에서 각각 30 min, 2 hr의 incubation time 후 수소흡수 현상이 일어났다. 이는 zircaloy-4의 결과와 비교시 0.5배에 해당하는 시간이다. 다른 조성에서와 유사한 산화막의 두께를 가짐에도 불구하고 짧은 수소흡수 시간을 보이는 원인은 Si에 의한 석출물과 산화막내의 높은 다공성 구조를 갖는 relative monoclinic 상분율이 높았기 때문인 것으로 판단되어지며 이에 대한 연구는 계속 수행할 예정이다.

Table 7은 수소흡수 kinetic test 후 각 조성의 압력변화( $\Delta P$ )를 측정, 식 (10)을 이용하여 계산된 수소의 흡수질량을 test전의 시편 무게에 대한 비로



나타낸 값이다. 10일 부식시편의 경우 수소흡수영역 발생 이후 취성이 일어난 Zircaloy-4, 0.1Cu-Zr와 0.01Si-Zr 조성의 수소흡수율은 각각 1.51, 2.61, 2.08 wt%이며 수소흡수 영역이 나타나지 않은 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr 조성의 경우 0.28 wt%로 계산되었다. 이론적 Zr의 수소흡수율이 약 2 wt%임을 고려시 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr 조성을 제외한 모든 시편에서의 수소 흡수량은 이론치에 근접한 수치이다.

150일 부식시편의 kinetic test 결과 10일 부식시편과 비교시 Zircaloy-4, 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr, 0.01Si-Zr 조성에서 수소 흡수량이 증가한 반면 0.1Cu-Zr 조성의 경우 수소흡수는 발생하지 않았다. 이는 0.1Cu-Zr 조성의 시편의 경우 산화막 두께 증가로 인해 metal 내부로 수소가 침투하는데 걸리는 incubation time이 길어진 때문이며[56] test 시간을 연장시 수소흡수에 의한 수소취성의 발생과 수소흡수량도 증가할 것으로 예상되었다. 모든 조성의 시편에서 부식시간에 비례한 수소 흡수량의 증가 원인은 산화막 내부에서의 수소흡수량 증가에 의한 것으로 판단된다.

Figs. 40, 41은 kinetic test후 각 조성에 대하여 hydride 형성 여부를 알아보기 위하여 XRD 분석을 실시한 결과이다. 모든 시편에서 bcc구조를 가지는  $\epsilon$ -hydride의 분포를 확인할 수 있었다.  $\epsilon$ -hydride는 고온에서 안정한 hydride 상으로 metal 내에 수소농도가 포화상태에 있을 때 형성되는 것으로 알려져 있다.

산화막에서의 미세 균열, 기공, 금속간 화합물과 같은 기계적 결함 부위는 수소 침투에 대한 Zircaloy matrix 까지의 최단 경로를 제공하기 때문에 수소의 침투가 용이하게 된다고 알려져 있으나[57] 본 실험을 통하여 아직 확인되지 못했다. 또한 Zr-based alloy내에서 Cu와 Si의 고용도는 아주 작기 때문에 소량 첨가시에도 석출물을 형성하게 되므로 이것이 수소 침투를 용이하게 하여 incubation time에 영향을 미치리라 판단되었으며 Fig. 41의 0.1Cu-Zr, 0.01Si-Zr 조성의 XRD 결과에서 알 수 있듯이 두 조성의 10일 부식시편의 표면에서 Zircaloy-4, 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr조성과는 달리 높은 hydride peak을

확인 할 수 있었다.

## 제 3 절 결 론

### 1. 신합금의 제조 및 미세구조 관찰

본 연구진에 의해 개발된 신합금(0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr, 0.1Cu-Zr, 0.01Si-Zr)을 핵연료 피복관의 공정단계에 의해 제조하였다. TEM에 의한 석출물의 분석결과 모든 조성에서 hcp 구조의  $Zr(Fe,Cr)_2$  석출물이 생성되었으며 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr 조성에서는 hcp 구조를 갖는  $ZrCr_2$ 과 Cr 원자의 일부가 Fe와 Nb원자로 치환된  $Zr(Cr,Fe,Nb)_2$  석출물이 관찰되었다. 0.1Cu-Zr와 0.01Si-Zr 조성의 경우 각각 소량의  $ZrCu_2$ 과  $ZrSi_2$  석출물의 분포를 확인하였으며 Cu와 Si 원자는 고용도가 거의 없으므로 대부분이 석출물의 형태로 존재하였다. 석출물의 크기는 Zircaloy-4, 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr에서 각각  $0.13 \mu m$ ,  $0.15 \mu m$  크기의 분포를 보이거나 0.1Cu-Zr, 0.01Si-Zr 조성에서는  $0.1 \mu m$ ,  $0.2 \mu m$  크기로 존재함을 확인하였다.

### 2. Thermotransport test (hot end : $340^\circ C$ , cold end : $300^\circ C$ )

Thermotransport 실험결과 수소가 hot end에서 cold end로 transport되었으며 cold end에서 terminal solubility 이상의 수소는 hydride로 석출되었다. 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr합금의 heat of transport ( $Q^*$ )값은 초기 수소농도가 64 ppm, 91 ppm일 때 각각 7.8, 6.8 kcal/mol이었고, 0.1Cu-Zr합금의  $Q^*$ 값은 초기 수소 농도가 102, 122 ppm일 때 6.7, 7.1 kcal/mol로 계산되었다. 따라서 modified Zircaloy-4 합금의  $Q^*$ 값은 약 7 kcal/mol이었고 single phase에서 초기 수소농도에 따른  $Q^*$ 값의 변화는 없었다.

### 3. 신합금의 부식거동 및 산화막 관찰

0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr, 0.1Si-Zr 합금은 Zircaloy-4에 비해 향상된 부식저항성을 보였으며 0.1Cu-Zr 합금은 오히려 내식성의 감소를 보였다. 150일 부식시

편의 SEM과 XRD를 이용한 산화막의 구조와 산화막의 두께계산 결과, 내식성이 감소하여 가장 높은 무게증가가 발생한 0.1Cu-Zr 합금의 경우 산화막이 가장 두꺼웠으며, 3.94의 가장 작은 상대적 tetragonal 분율을 보였다. 반면 가장 우수한 부식저항성을 보인 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr 합금에서 4.74의 가장 큰 tetragonal 분율을 통해 확인할 수 있었다.

#### 4. permeation test를 통한 신합금의 Diffusivity 평가

내식성이 감소했던 0.1Cu-Zr 합금에서  $9.72 \times 10^{-10}$  cm/s<sup>2</sup>의 가장 낮은 diffusivity 값을 보였다. 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr와 0.01Si-Zr 합금의 경우 Zircaloy-4보다 다소 작은 diffusivity값을 나타내었다. Zircaloy-4 시편에 비해 산화막내의 tetragonal 구조 분율이 큰 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr와 0.01Si-Zr 합금에서 수소 diffusivity가 작은 값을 보였다.

#### 5. 수소흡수 kinetic test를 통한 수소취성 평가

0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr 합금이 나머지 세 종의 Zircaloy 합금에 비해 가장 우수한 수소흡수 저항성을 갖는 것으로 확인되었다. 이는 높은 tetragonal phase 분율과 Nb의 첨가에 의한 영향으로 평가되었으며 0.1Cu-Zr 합금의 경우도 다소 높은 수소흡수 저항성을 보였다. 수소취성에 가장 취약했던 0.01Si-Zr 합금은 Si의 첨가에 의한 조대한 석출물 형성에 의한 것으로 판단되며 이에 대해서는 추가적인 연구가 요구된다.

## 제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 대외 기여도

### 제 1 절 연구개발 목표 달성도

1. 고내식성 신조성 핵연료피복관의 설계, 제조 및 미세구조 관찰을 완료하였다.

가. Nb+O, Cu, Si이 첨가된 Zircaloy계 신합금에 대해 미세구조 및 석출물 특성을 관찰하였으며, 이는 2차년도에서 연구되어질 합금의 부식특성, 산화막 특성, 수소 투과특성 등에 기초 자료로 활용되어졌다.

2. Thermotransport 실험을 통해 신합금에서의 수소 재분포 조사를 완료하였다.

가. 실제 원자로 조건인 300~340 °C의 온도 구배로 thermotransport 실험을 실시하여 온도구배에 따른 수소의 농도차이를 분석함으로써 Zr-based alloy내의 수소의 재분포를 조사하였다.

나. Thermotransport후 수소가 hot end에서 cold end로 transport되었으며 cold end에서 terminal solubility 이상의 수소가 hydride로 석출됨을 확인하였다.

다. 0.5Sn0.2O0.1NbZr합금의 heat of transport ( $Q^*$ )값은 초기 수소농도가 64 ppm, 91 ppm일 때 각각 7.8, 6.8 kcal/mol이었고, 0.1CuZr합금의 heat of transport( $Q^*$ ) 값은 초기 수소 농도가 102, 122 ppm일 때 6.7, 7.1 kcal/mol로 나왔다. 따라서 modified Zircaloy-4합금의 heat of transport ( $Q^*$ )값은 약 7 kcal/mol이었고 single phase에서 초기 수소농도에 따른 heat of transport ( $Q^*$ )값의 변화는 없었다.

3. Zircaloy-4와 신합금의 부식실험을 통해 산화막의 부식거동에 관해 조사하였다.

가. Static autoclave를 이용한 부식실험을 통하여 Zircaloy-4 및 신합금에 대한 150일 간의 weight gain 변화량의 측정 및 부식거동을 조사한 결과 0.1CuZr 합금의 weight gain이  $55.2 \text{ mg/dm}^2$ 으로 가장 큰 부식거동을 보였다. 향후 지속적인 부식실험을 통하여 보다 장기적인 부식거동에 관한 연구를 행할 것이며 이를 기초로 천이전·후에 대한 보다 정확한 연구를 수행할 것이다.

나. 부식거동에 의한 산화막의 구조 변화 및 부식거동에 미치는 micro-structure 및 석출물의 영향을 조사하였다. SEM을 통한 산화막의 두께 측정과 XRD를 이용하여 부식시간에 따른 산화막 구조변화를 관찰하였다. 0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr 합금은 부식저항성이 가장 우수한 것으로 조사되었다. 향후 TEM을 통한 산화막 내의 미세조직의 관찰을 실시하여 현재의 연구결과를 보강 할 예정이다.

4. Permeation test를 통해 4종류의 Zr합금에 대한 산화막의 두께에 따른 수소의 diffusivity 및 solibility를 조사하였으며 합금내의 수소확산에 미치는 요인에 대한 연구를 완료하였다.

가. Zircaloy-4 및 자체 제작한 신합금의 부식시편에 대한 diffusivity 계산한 결과 3종의 신합금의 diffusivity가 Zircaloy-4에 비해 작은 값을 가짐을 확인하였다.

나. 모든 조성의 부식시편에서 산화막의 구조와 두께가 수소투과의 barrier로써 작용하는 것을 확인하였다.

다. 1차년도 연구결과인 Zr 기지내의 석출물과 미세구조에 대한 관찰결과에 기초하여 수소의 diffusion에 대한 영향을 평가한 결과 석출물과 미세구조의 크기와 분포가 수소 diffusion의 가속화에 미치는 영향은 산화막과 비교해서 크지 않은 것으로 나타났다.

5. Zircaloy-4와 3종의 Zr합금의 고온, 고압의 부식조건에서 수소의 흡수거동을 kinetic test를 통해 평가하였다.

가. 0.5Sn0.2O0.1NbZr 합금의 경우 150일 부식시편에서 수소취성 현상은 발생하지 않았으며 수소흡수율은 1.03 wt%로 Zr의 이론적 수소흡수율인 2 wt%의 0.5배였으며 산화막의 두께가 가장 두꺼운 0.1CuZr 합금 역시 수소취성은 발생하지 않았으며 0.35 wt%의 수소흡수율을 보였다.

나. 산화막의 두께 증가는 Zr alloys내부로의 수소흡수에 필요한 incubation time을 증가시켰으나 수소의 흡수율도 증가시키는 작용을 하였다.

다. 4종류의 Zr합금에 대한 수소흡수 kinetic test 후 고온에서 안정한  $\epsilon$ -hydride가 형성되었음을 확인하였다.

## 제 2 절 대외 기여도

Zr-based alloy 내에서 수소거동을 이해하여 피복관의 부식거동과 연관성을 도출함으로써 수소투과 및 재분포로 인해 야기될 수 있는 문제점의 해결을 통한 핵연료 피복관의 **건전성**을 확보할 수 있는 자료로 활용할 수 있을 것이다. Zr-based alloy의 thermotransport에서의  $Q^*$ (heat of transport), 산화진행에 따른 diffusivity 및 수소취성에 관해 조사함으로써 피복관 재료의 개발과 관련된 분야에 기본적 물성 data와 새로운 평가방법을 제시하였다.

## 제 5 장 연구개발결과의 활용계획

최적의 핵연료 피복관재의 개발을 위해 신합금의 물성 평가는 필수적이다. 현재 원전 선진국들의 경우를 살펴볼 때 지난 수 십년 동안의 연구결과를 바탕으로 한 체계적인 연구 system이 이미 구축된 상태이다. 이에 반해 국내의 원전 연구는 외국의 연구자료를 바탕으로 한 재현성 연구 및 합금첨가의 영향을 평가하는 기초연구의 수준에 머물러 있다.

본 연구의 결과는 Zr-based alloy 내에서 수소거동을 이해하여 피복관의 부식거동과 연관성을 도출함으로써 수소투과 및 재분포로 인해 야기될 수 있는 핵연료 피복관의 건전성을 향상시키기 위한 연구 자료로서 충분한 활용가치가 있다고 사료된다.

또한 본 연구수행을 위해 도입한 thermotransport, permeation, 수소흡수 kinetic test는 국내에서 아직까지 체계화되지 않았던 실질적 평가방법이다. 따라서 이의 체계화를 위해 보다 활성화된 연구와 투자가 절실히 요구되고 있다. 본 연구진은 연구기간 동안 수행되었던 신합금의 추가실험을 보강 수행하여 우수한 물성을 갖는 핵연료 피복재의 개발과 피복관 평가방법론의 체계화를 구축할 것이며 이를 통해 국내 핵연료 피복관의 자체 개발과 기술의 축적에 기여할 것이다. 본 연구기간 중에 수행되었던 연구결과는 차세대 핵연료 피복관 재료에 대한 중요하면서도 새로운 연구이기 때문에 중요한 연구결과들이 국내·외 유명학회의 참석을 통해 발표되어질 것이며 다수의 논문이 유명 학술지에 게재될 것이다.



## 제 6 장 참고문헌

1. H. Wipf and G. Alefeld, *Phy. sta. sol.*, 23 (1974) 175
2. R.A. Oriani, *J. Phys. chem. solids.*, 30 (1969) 339
3. C.V. Owen & T. E. Scott : *Met. Trans.*, 3 (1972) 1715
4. V.B. Fiks, *Soviet physics-solid state* 5 (1964) 2549
5. G. Schaumann et al., *Phys. stat. sol.*, 42 (1970) 401
6. Hyun Seon Hong, Seon Jin Kim and Kyung Sub Lee, *J. Nucl. Mater.* 257 (1998) 15
7. J.M. Markowitz, Westinghouse Atomic Power Division Report, WAPD-TM-104 (1958)
8. A. Sawatzky, *J. of Nuclear Materials* 2 (1960) p321
9. K.M. Goldman and D.E. Thomas, WAPD-MM-184 (1953)
10. G.J. Biefer, L.M. Howe, A. Savatzky, and F.H. Kernz, AECL-919 (1959)
11. F.J. Krenz, AECL-1626 (1962)
12. D.W. freer, D.R. Silverster, and J.N. Wanklyn, *Corrosion*, 21 (1965) 137
13. R.P. Marshall, *J. the Less Comm. Metals*, 13 (1967) 45
14. E. Hillner, *Zirconium in the Nuclear Industry*, ASTM STP 551 (1974) 449
15. Battelle Pacific Northwest Lab. EPRI NP-5132 (1987)
16. H. Stehle, W. Kaden, and R. Manzel, *Nucl. Engr., Desg*, 33 (1975) 155
17. E. Hillner, WAPD-TM-411 (1964)
18. M.G. Fontana and R.W. Staehle, : *Advances in Corrosion Science and Technology*", Plenum Press, New York, U.S.A., Vol.5 (1976) 173
19. E.A. Gulbransen and K.F. Andrew, *J. Electrochem. Soc.*, 101 (1954) 348
20. B.D. Warr et al., *Zirconium in the Nuclear Industry*, ASTM STP 1132 (1991) 740
21. T. Smith, *J. Nucl. Mater*, 18 (1966) 323

22. J.C. Clayton, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1023 (1989) 266
23. S. Aronson. WAPD-BT-19, (1960) 75
24. K. Une, J. Less-Common Met., 57 (1978) 93
25. L. H. Keys et al. : J. Less-Common Met., 14 (1968) 181
26. K. Hauffe : Oxidation of Metals, Plenum Press, New York (1965) 231
27. D. Khatamian, F.D. Manchester, J. Nucl. Mat., 166 (1989) 300
28. B.D. Warr ea al. Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1132 (1991) 740
29. B. Cox, Harwell Atomic Power Laboratory Report AERE-R4 348 (1963)
30. A. Sawatzky, J. Nucl. Mater., 2 (1960) 62
31. G. Otberg, J. Nucl. Mater., 5 (1962) 208
32. J.J. Kearns. J. Nucl. Mater., 22 (1967) 292
33. A. Sawatzky, J. Nucl. Mater. 2 (1960) 321
34. ASTM G-2 : Standard Test Method for Corrosion Testing of Products of Zirconium, Hafnium and Their Alloys in Water at 633° K or in Steam at 673° K
35. M. A. V. Devanathan and Z. Stachurski, J. Electrochem. Soc., Vol. 111 (1964) 619
36. W. Beck & J. O'M. Bockris, M. A. Genshaw and P. K. Subramanyan, Trans.,Vol.2 (1971) 883
37. C. Mergey J. Br. Corros., Vol. 19, (1984) No. 3
38. J. McBreen, L. Nanis & W. Beck, J. Electrochem. Soc., Vol.113 (1963) 1218
39. J.A.Llauger & G.N.Walton, J. Nucl. Mater., 97 (1981) 185-191
40. D. Arias et al., J. Nucl. Mater., 148 (1987) 227

41. Charquet et al., Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM-STP 1023 (1989) 405
42. 정용환, 대한재료학회지, 6, 6 (1996) 585
43. F. Garzarolli et al., Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM-STP 1245 (1994) 709
44. F. Garzarolli et al., 8th Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry, June 19-23, 1988, San Diego, Calif.
45. M. H. Gomes, Hidretacao electrolitica e distriburicao de hidritos no zircaloy-4, INIS-BR-2991, 1974
46. J. J. Kearns, J. Nucl. Mater. 22 (1967) 292.
47. A. Sawatzky, J. Nucl. Mater. 2 (1960) 321
48. Hyun Seon Hong, J. of Nucl. Mater. 257 (1998) 15-20
49. W. M. Muller, J. P. Blackledge, G. G. Libowitz(eds) : Metal Hydrides (Academic Press, New York, London 1968)
50. H.Arashi et al. : Phys. Rev. B 41(1990) 4309
51. 하승원 외, 대한재료학회지, 11, 5 (2001) 405
52. R. Kuwae et al, J. Nucl. Mater., 119 (1983) 229
53. A.M.Bress & A. Chanfreau, Acta Mater, 44 (1996) 3823-3831
- 54 H.S.Hong, Study on Oxidation Characteristics and Thermotransport of Hydrogen in Modified Zircaloy-4 Alloys, Ph.D Thisis, Hanyang universisty, Korea
- 55 P. Manolatos, et al, corrsion science 37 (1995) 173-1783
56. G. Meye, et al, j. of Nucl. Mater. 229 (1996) 48-56
57. R. Kuwae et al, Trans AIME, 290 (1964) 415

Table 1. Chemical composition of the modified Zircaloy-4 alloys for the thermotransport tests (wt%)

	<b>Alloy element</b>							
	<b>Sn</b>	<b>Nb</b>	<b>Fe</b>	<b>Cr</b>	<b>O</b>	<b>Cu</b>	<b>Si</b>	<b>Zr</b>
<b>#1</b>	<b>1.5</b>	<b>0.01</b>	<b>0.2</b>	<b>0.1</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>Bal.</b>
<b>#2</b>	<b>0.5</b>	<b>0.1</b>	<b>0.1</b>	<b>0.2</b>	<b>0.2</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>Bal.</b>
<b>#3</b>	<b>1.5</b>	<b>0.1</b>	<b>0.1</b>	<b>0.2</b>	<b>0</b>	<b>0.1</b>	<b>0</b>	<b>Bal.</b>
<b>#4</b>	<b>1.5</b>	<b>0.2</b>	<b>0.2</b>	<b>0.1</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0.01</b>	<b>Bal.</b>

Table. 2. Particle size and area fraction of precipitates of Zr-based alloys

Specimens	Particle size ( $\mu\text{m}$ )			Area fraction (%)
	Average	Minimum	Maximum	
#1(Zircaloy-4)	0.122	0.041	0.298	1.95
#2(0.5Sn0.2O 0.1NbZr)	0.140	0.056	0.350	2.74
#3(0.1CuZr)	0.109	0.042	0.369	1.96
#4(0.01SiZr)	0.126	0.048	0.437	2.23

Table 3. Hydrogen concentration (in ppm) as a function of charging time by cathodic charging method in Zircaloy-4 and modified Zircaloy-4 alloys

	<b>#1 Zircaloy-4</b>	<b>#2 0.5Sn0.200. 1NbZr</b>	<b>#3 0.1CuZr</b>	<b>#4 0.01SiZr</b>
<b>1 min</b>	<b>76</b>	<b>64</b>	<b>102</b>	<b>90</b>
<b>2 min</b>	<b>92</b>	<b>93</b>	<b>112</b>	<b>90</b>
<b>10 min</b>	<b>247</b>	<b>139</b>	<b>125</b>	<b>134</b>
<b>90 min</b>	<b>394</b>	<b>254</b>	<b>249</b>	<b>423</b>

Table 4. Heat of transport as a function of hydrogen concentration in Zircaloy-4 and modified Zircaloy-4 alloys

	Hydrogen concentration	Heat of transport( Q* )
#1(Zircaloy-4)	76ppm	6.7
	92ppm	6.8
#2(0.5Sn0.2O- 0.1NbZr)	64ppm	7.8
	94ppm	6.8
#3(0.1CuZr)	102ppm	6.7
	122ppm	7.1

Table 5. Oxide layer thickness of the Zr-based alloys after 10 and 150days' exposure

(unit:  $\mu\text{m}$ )

	Zircaloy-4	0.5Sn-0.2O- 0.1Nb-Zr	0.1Cu-Zr	0.01Si-Zr
<b>10day</b>	<b>1.32</b>	<b>1.18</b>	<b>1.64</b>	<b>1.45</b>
<b>150day</b>	<b>2.38</b>	<b>2.34</b>	<b>3.22</b>	<b>2.74</b>



Table 6. Diffusion coefficient of hydrogen in Zr-based alloys after 150days' exposure at 298K

	Diffusivity(cm <sup>2</sup> /s)	Solubility(mol/ cm <sup>3</sup> )
#1(Zircaloy-4)	3.84X10 <sup>-9</sup>	0.196
#2(0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr)	2.80X10 <sup>-9</sup>	0.170
#3(0.1Cu-Zr)	9.72X10 <sup>-10</sup>	0.587
#4(0.01Si-Zr)	3.37X10 <sup>-9</sup>	0.148

Table 7. Hydrogen pick-up rate of Zr-based alloys after 10 and 150 days' exposure

(unit: wt%)

	#1 (Zircaloy-4)	#2 (0.5Sn-0.2O-0.1Nb-Zr)	#3 (0.1Cu-Zr)	#4 (0.01Si-Zr)
10 day	1.51	0.28	2.61	2.08
150 day	2.57	1.03	0.35	2.32

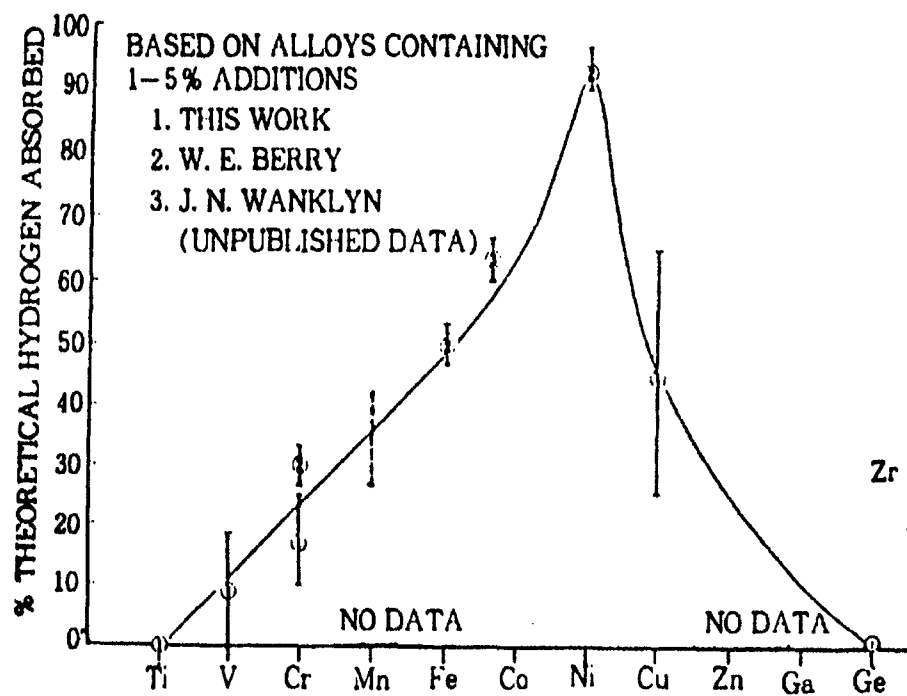


Fig.1. Effect of alloying elements in intermetallic form on hydrogen uptake percentage

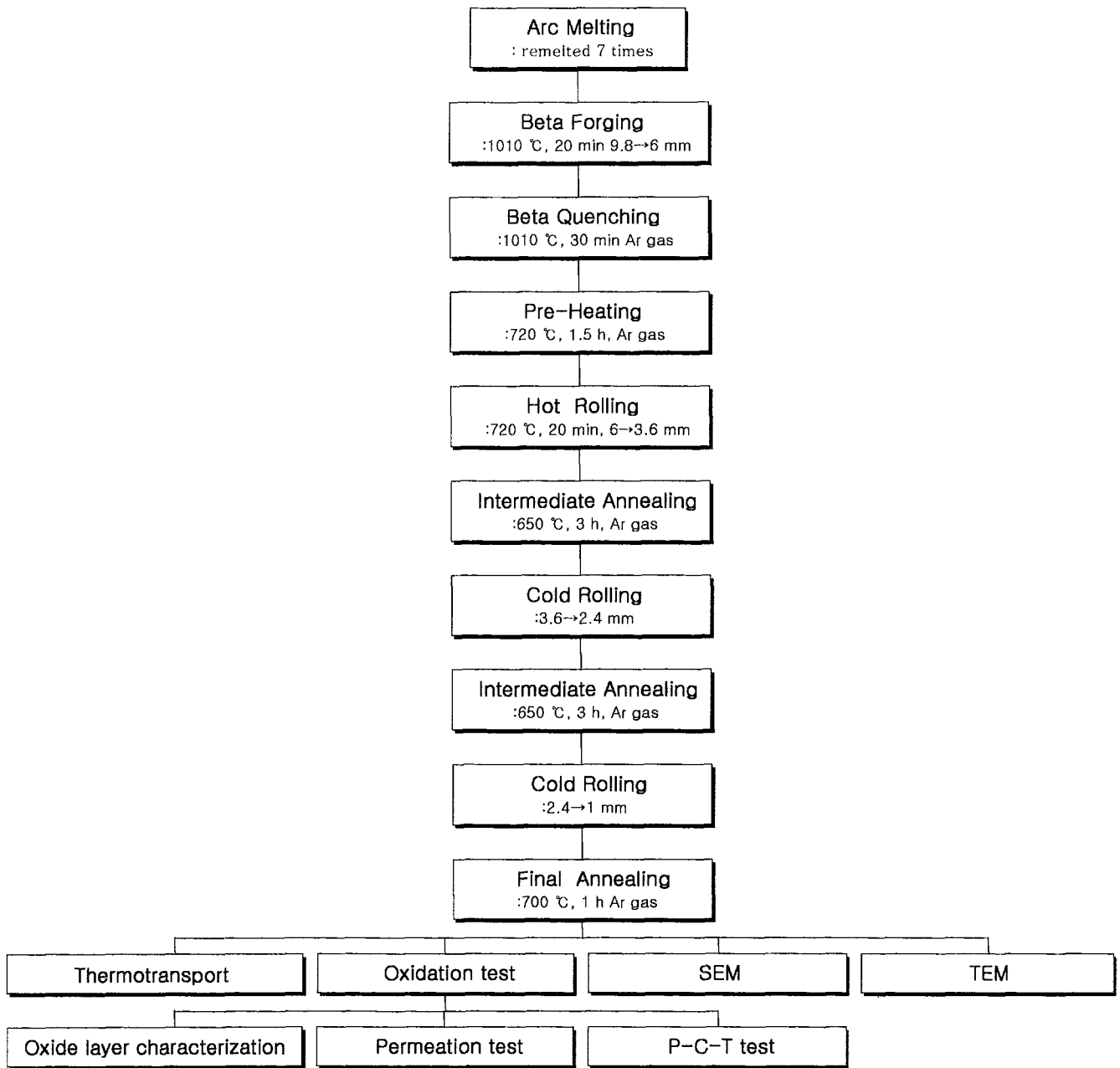
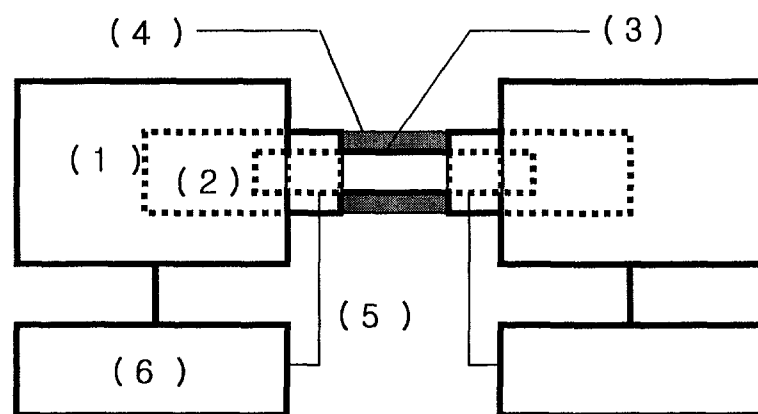


Fig. 2 Flow chart of the experiment procedure



- |                  |                  |
|------------------|------------------|
| (1) Tube furnace | (4) Glass wool   |
| (2) Copper grip  | (5) Thermocouple |
| (3) Specimen     | (6) Controller   |

Fig.3. Schematic diagram of the experimental setup for thermotransport

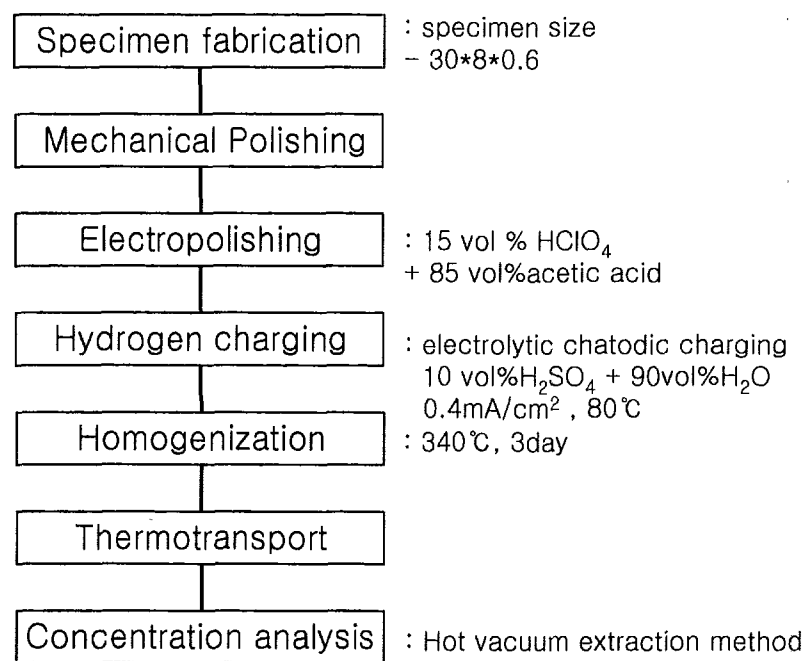


Fig. 4 Flow chart of the experimental procedure for thermotransport test

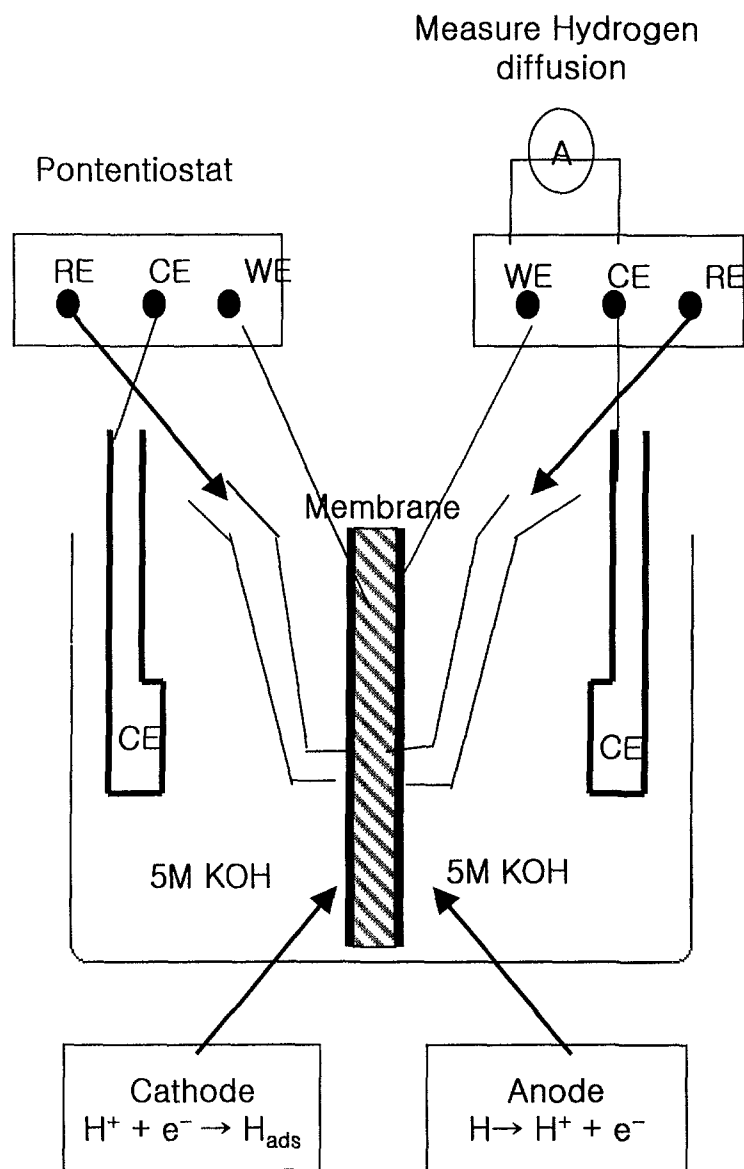


Fig. 5 Electrochemical cell for hydrogen diffusion measurements

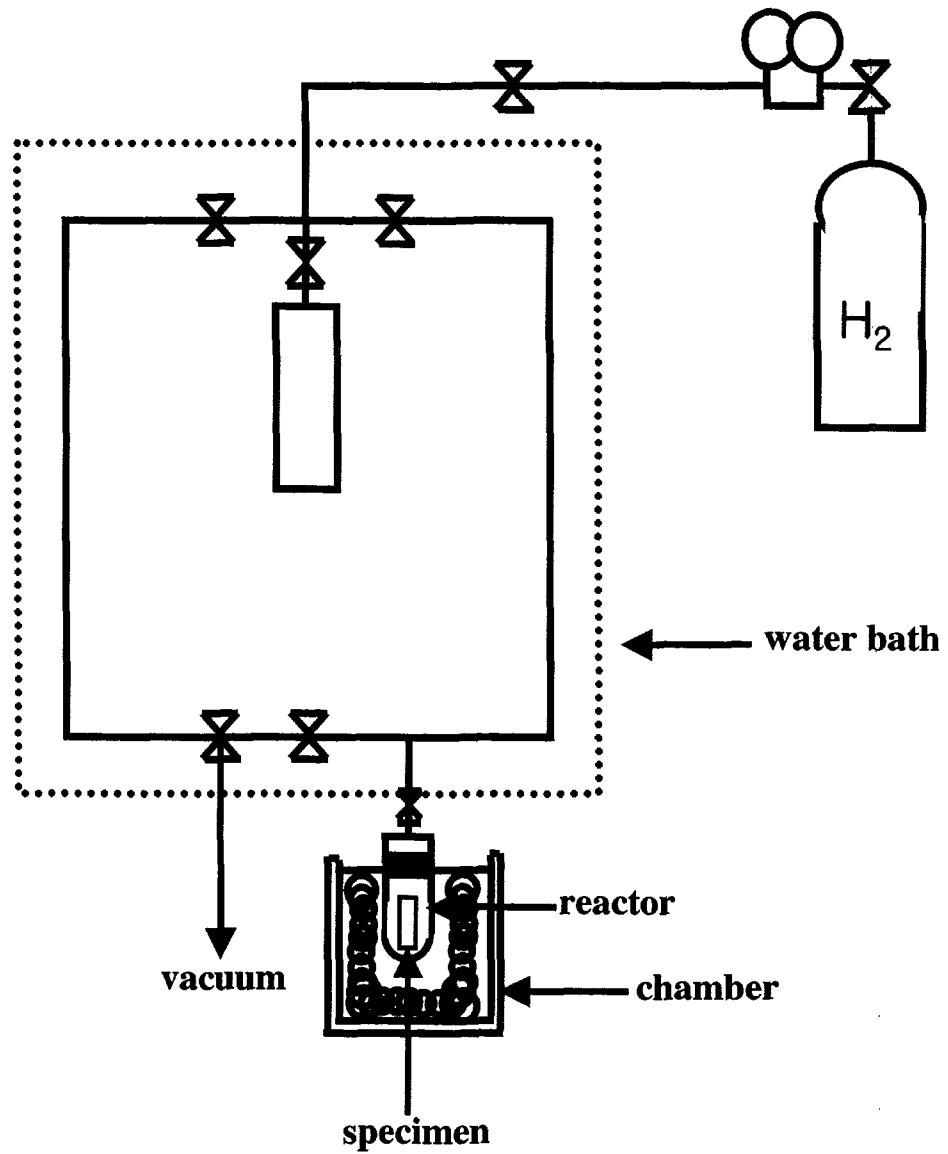


Fig. 6 Schematic diagram of Severt's type



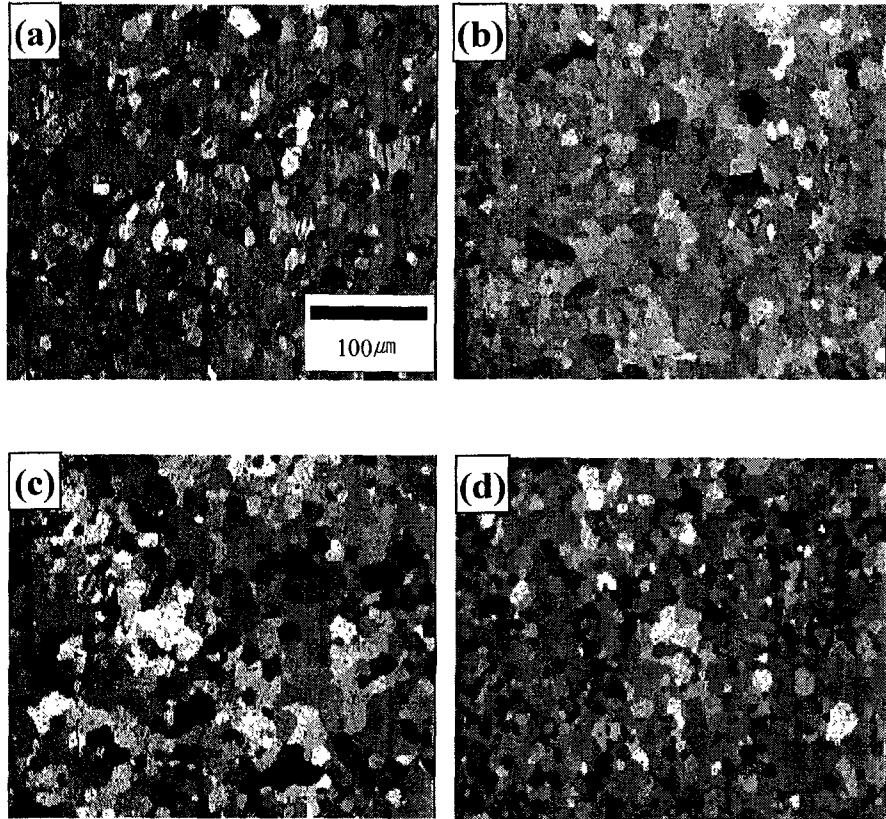


Fig. 7 Optical microstructures of Zr-based alloys annealed for 1h at 700 °C after cold rolling  
(a) Zircaloy-4            (b) 0.5Sn0.2OZr  
(c) 0.1CuZr              (d) 0.01Si Zr

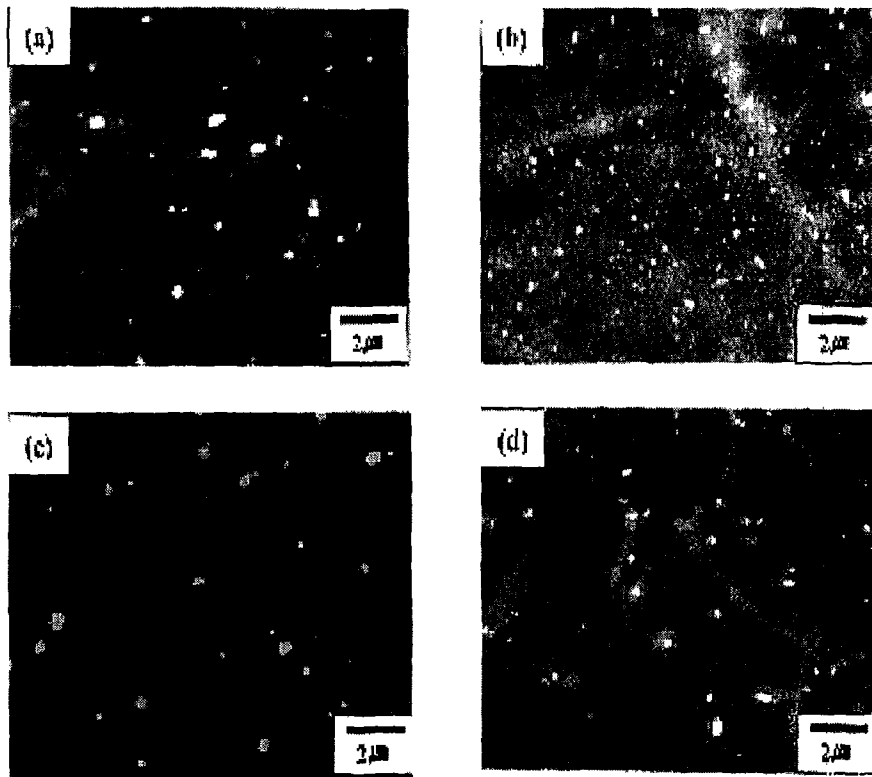


Fig. 8 SEM micrographs of second phase precipitates in Zr-based alloys  
(a) Zircaloy-4      (b) 0.5Sn0.2OZr  
(c) 0.1CuZr      (d) 0.01Si Zr

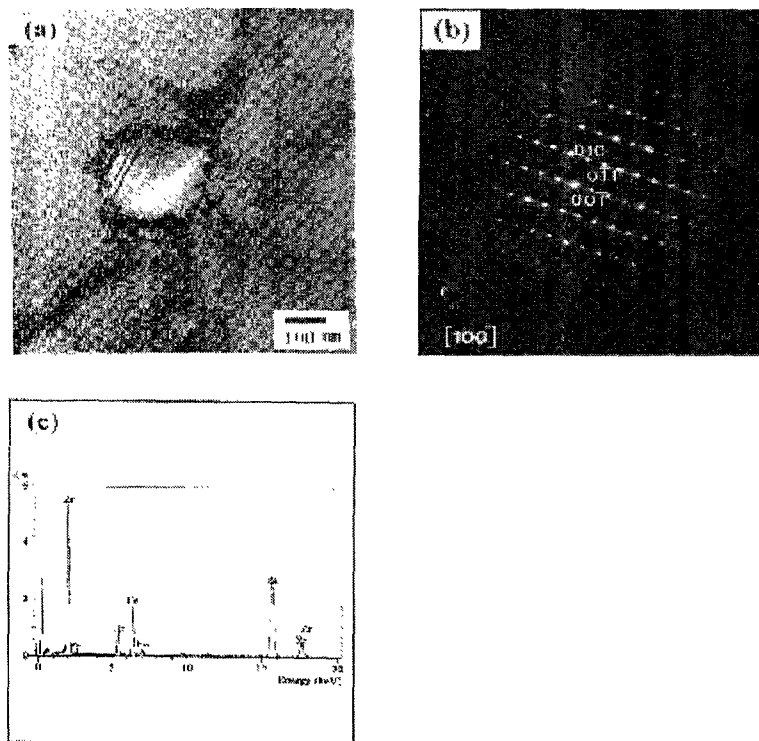


Fig. 9 TEM micrographs of typical  $Zr(Fe, Cr)_2$  precipitates in Zircaloy-4 and 0.01SiZr alloys

(a) Bright Field Image

(b) SAD pattern of precipitate marked in (a)

(c) EDS spectrum of precipitate marked in (a)

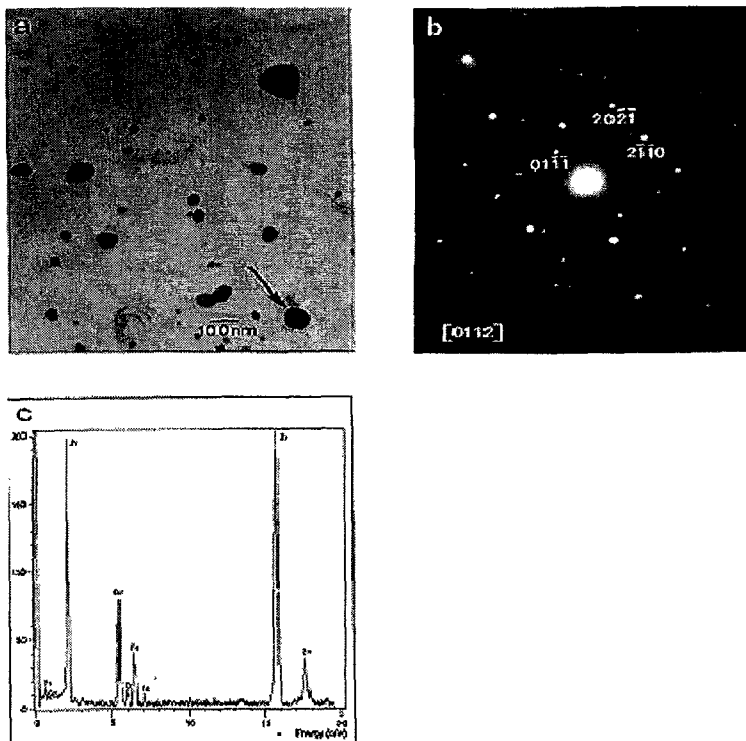


Fig. 10 TEM micrographs of typical of  $Zr(Fe, Cr)_2$  precipitates in 0.5Sn0.2O Zr and 0.1CuZr alloys

(a) Bright Field Image

(b) SAD pattern of precipitate marked in (a)

(c) EDS spectrum of precipitate marked in (a)

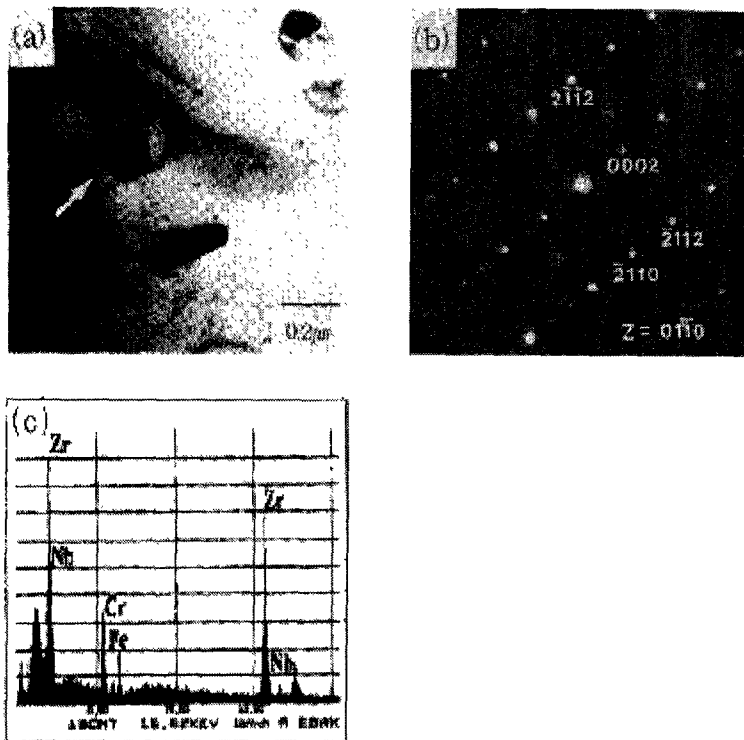


Fig. 11 TEM micrographs of  $Zr(Fe, Cr, Nb)_2$  precipitates in 0.5Sn0.2OZr alloy

(a) Bright Field Image

(b) SAD pattern of precipitate marked in (a)

(c) EDS spectrum of precipitate marked in (a)

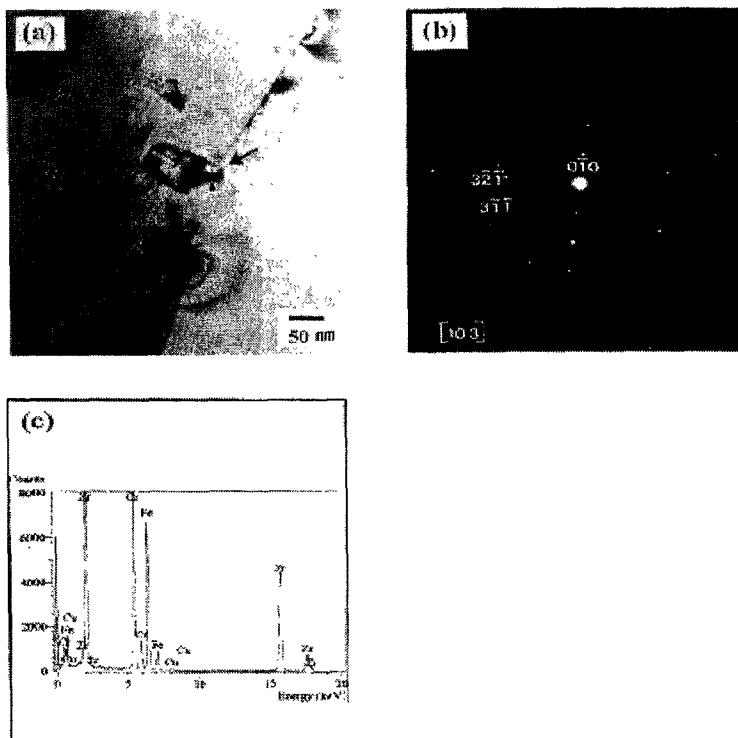


Fig. 12 TEM micrographs of  $Zr(Fe, Cr, Cu)_2$  precipitates in 0.1CuZr alloy

(a) Bright Field Image

(b) SAD pattern of precipitate marked in (a)

(c) EDS spectrum of precipitate marked in (a)

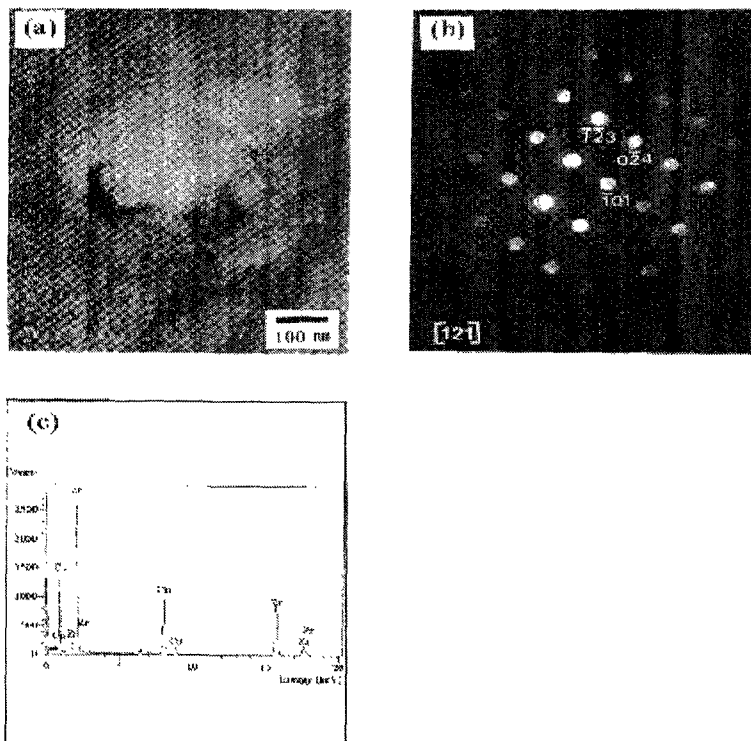


Fig. 13 TEM micrographs of  $Zr_2Cu$  precipitates in 0.1CuZr alloy

(a) Bright Field Image

(b) SAD pattern of precipitate marked in (a)

(c) EDS spectrum of precipitate marked in (a)

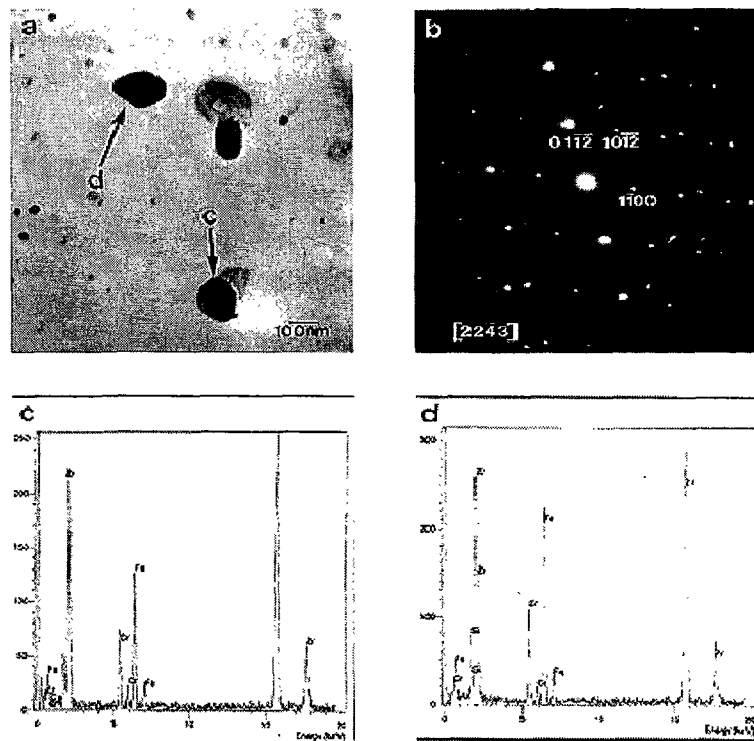


Fig. 14 TEM micrographs of typical microstructures in 0.01SiZr alloy

(a) Bright Field Image

(b) SAD pattern of precipitate marked (d) in (a)

(c) EDS spectrum of precipitate marked (c) in (a)

(d) EDS spectrum of precipitate marked (d) in (a)



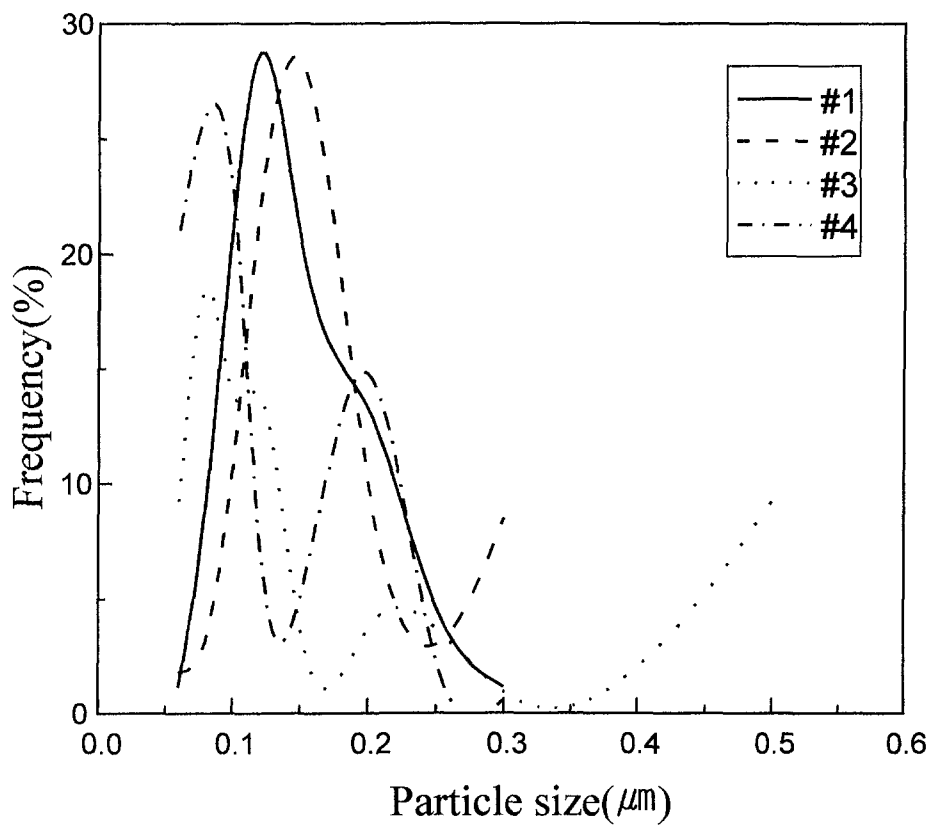


Fig. 15 Size distribution of second phase particles in Zr-based alloys

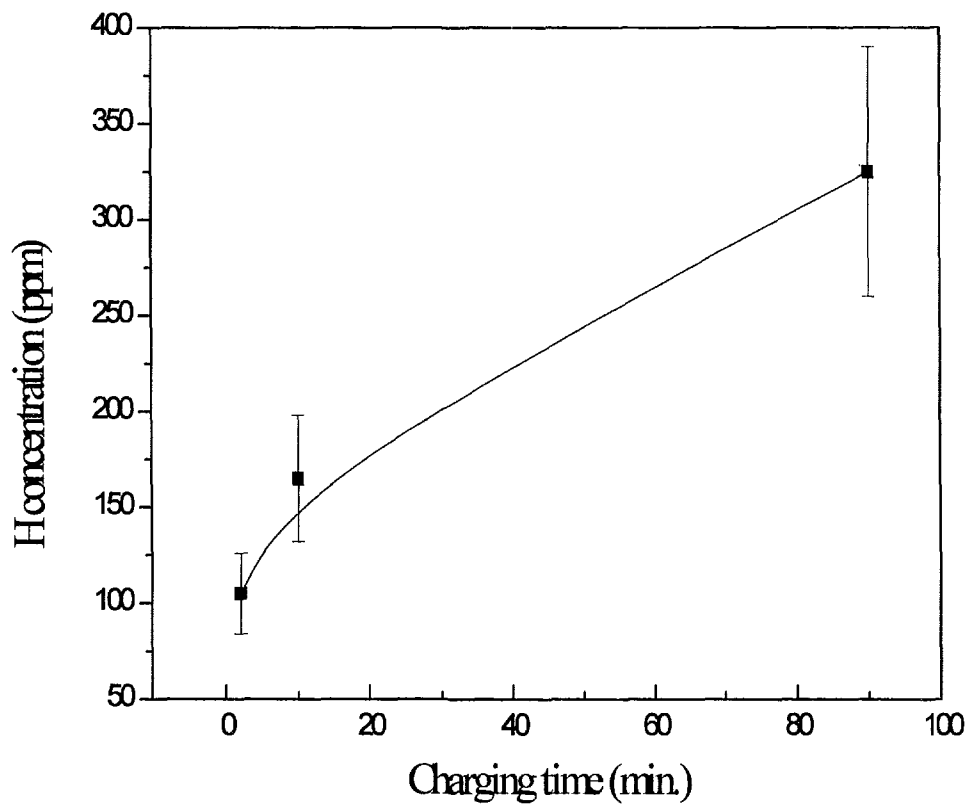


Fig. 16 Hydrogen concentration as a function of charging time by by chathodic Charging method in Zr-based alloys

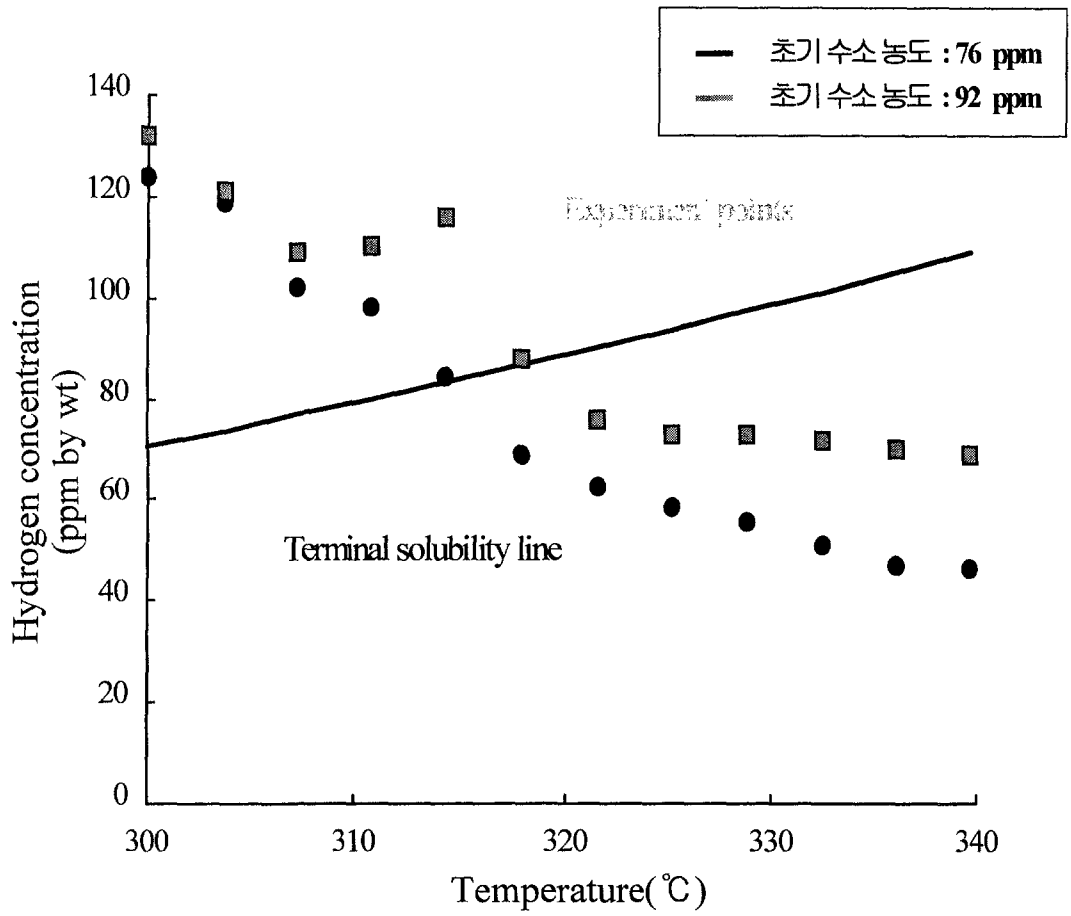


Fig. 17 Hydrogen concentration in Zircaloy-4 specimen after 100 days' thermotransport run

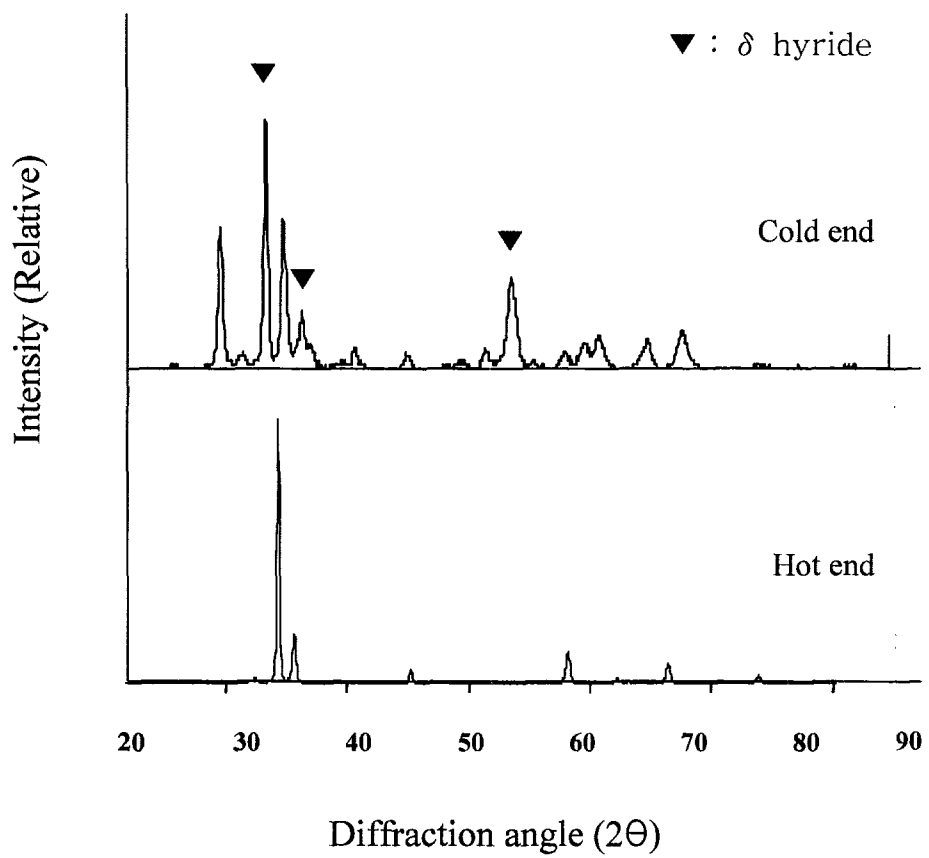


Fig. 18 X-ray analysis for Zircaloy-4 alloy after thermotransport test

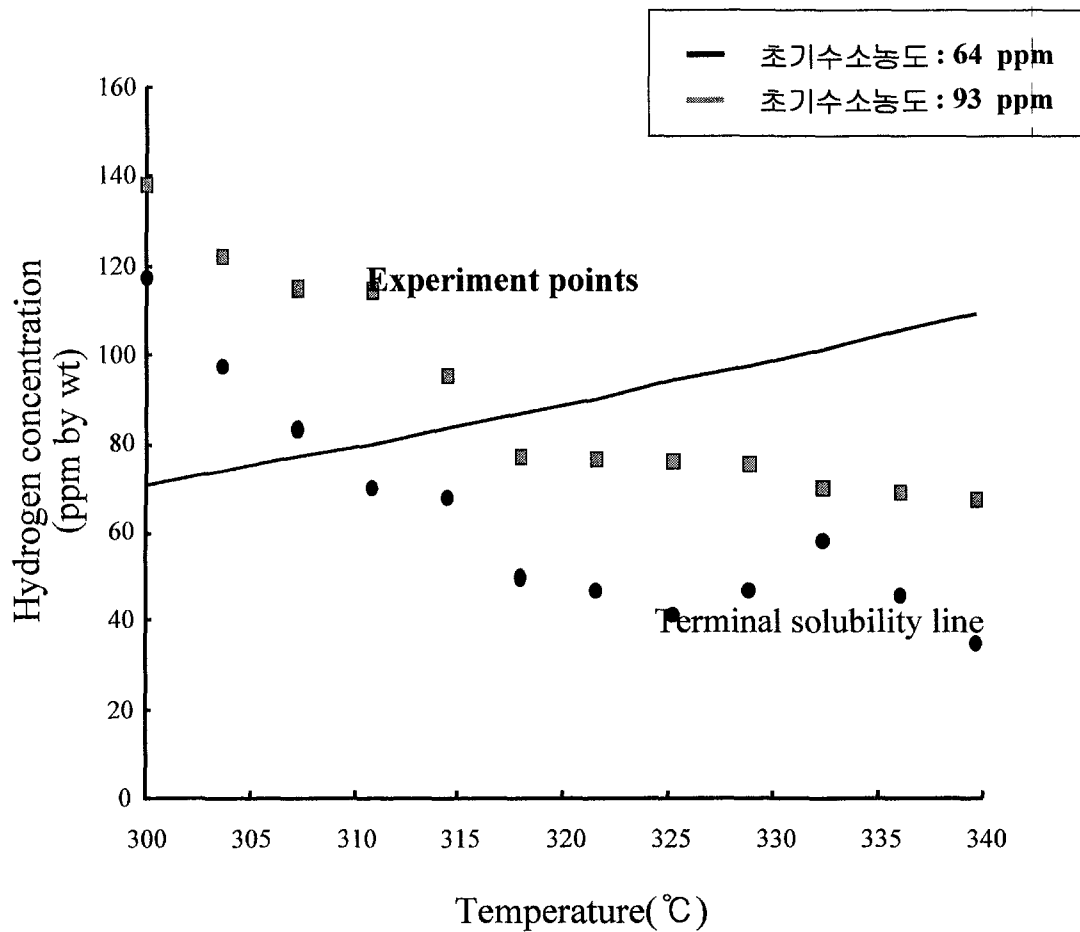


Fig. 19 Hydrogen concentration in 0.5Sn0.2O0.1NbZr specimen after a 100 days' thermotransport run

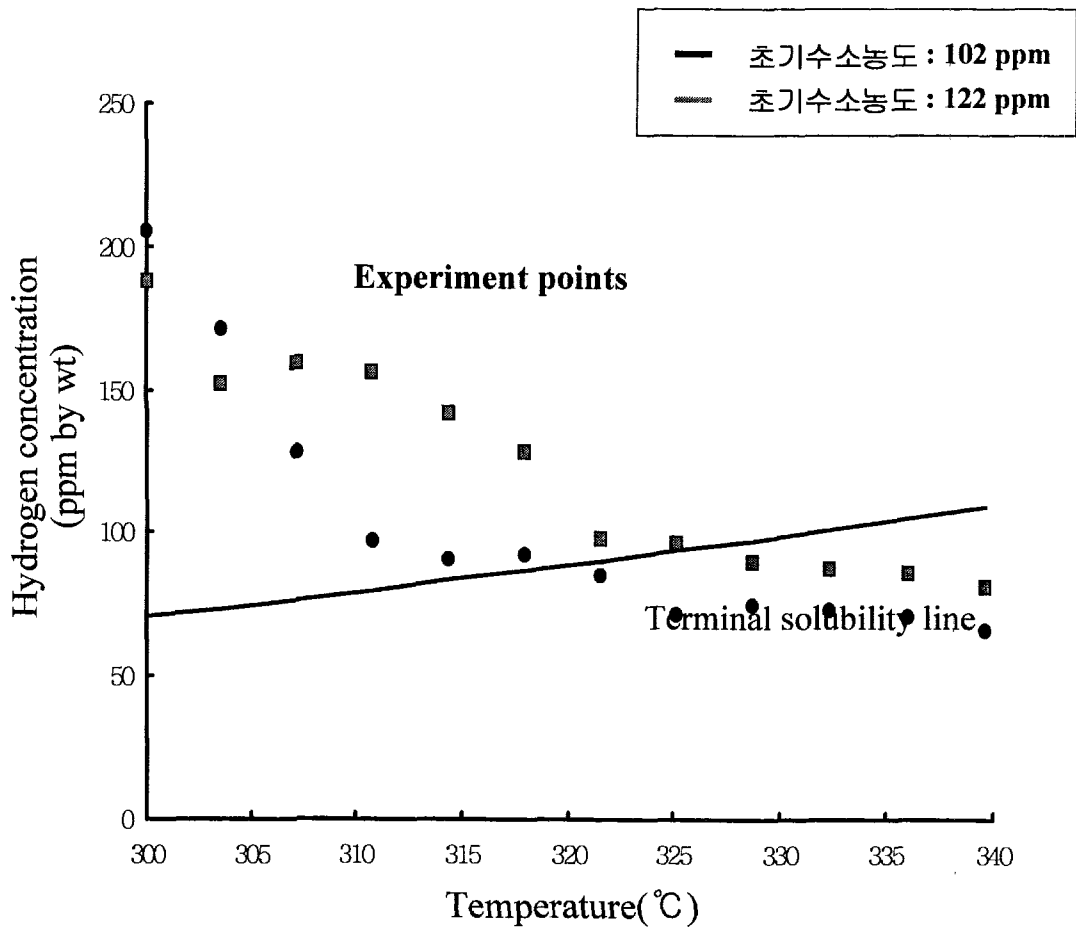


Fig. 20 Hydrogen concentration in 0.1OZr specimen after 100 days' thermotransport run

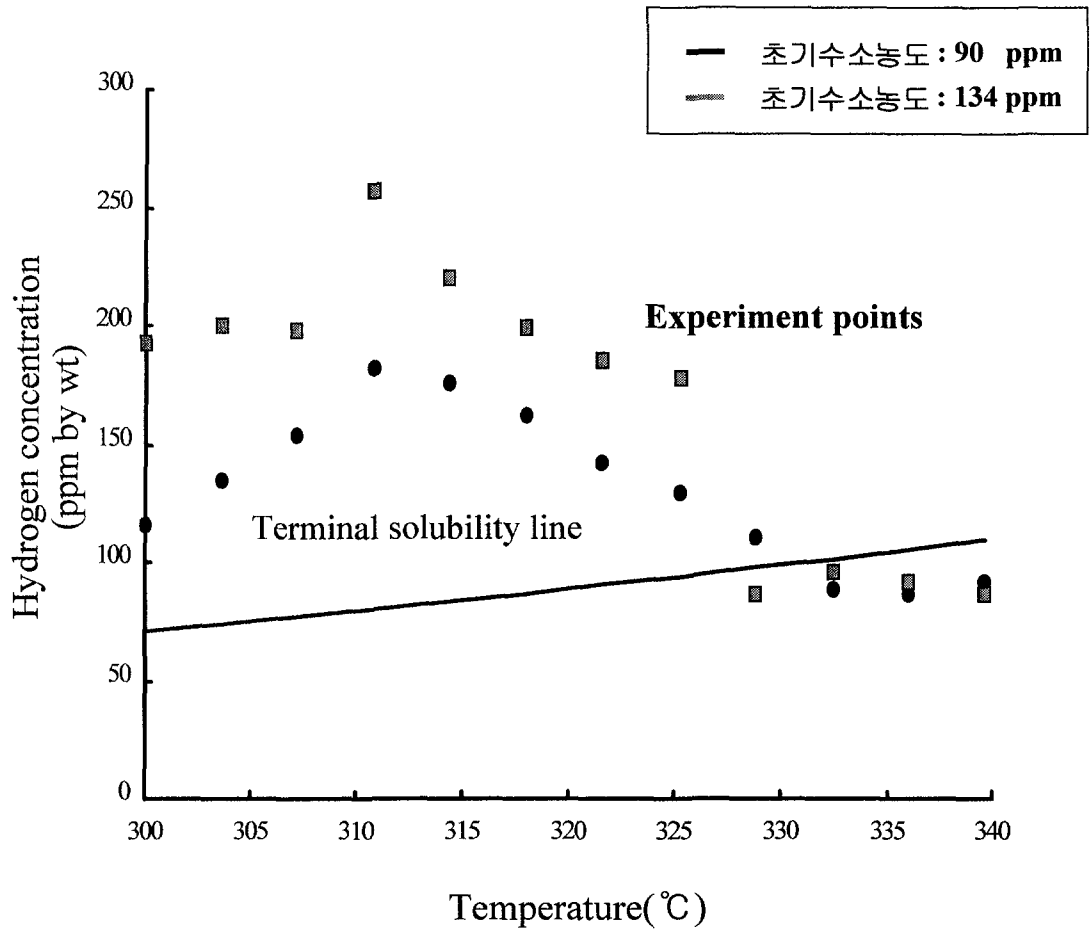


Fig. 21 Hydrogen concentration in 0.01SiZr specimen after 100 days' thermotransport run

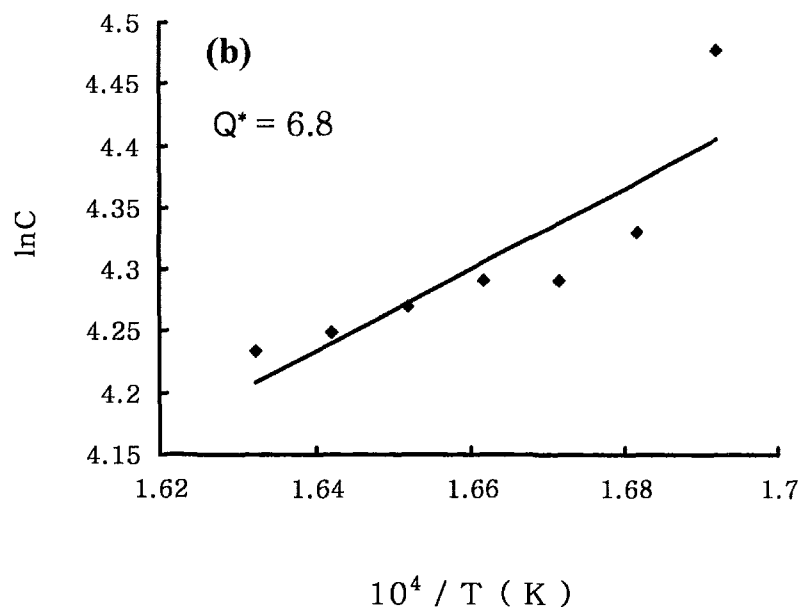
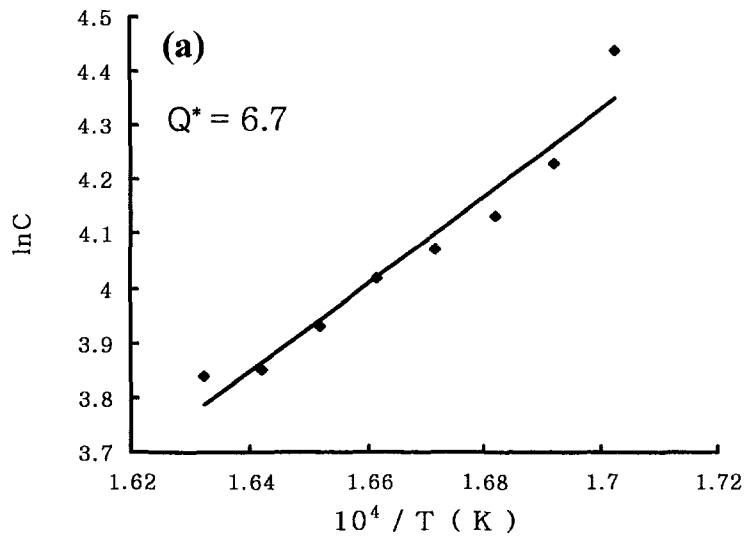


Fig 22 ln hydrogen concentration vs 1/T



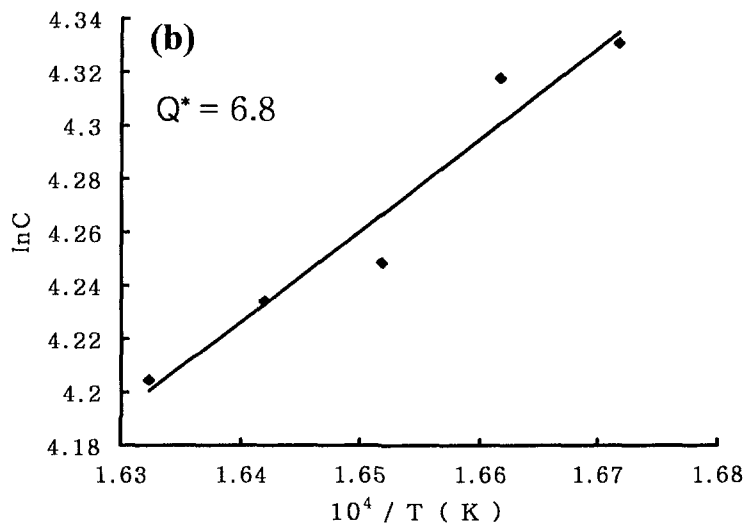
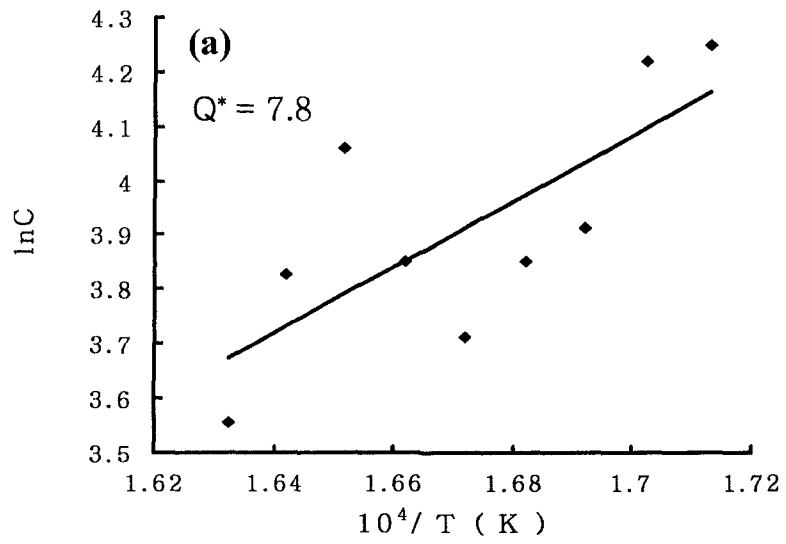


Fig 23 ln hydrogen concentration vs  $1/T$

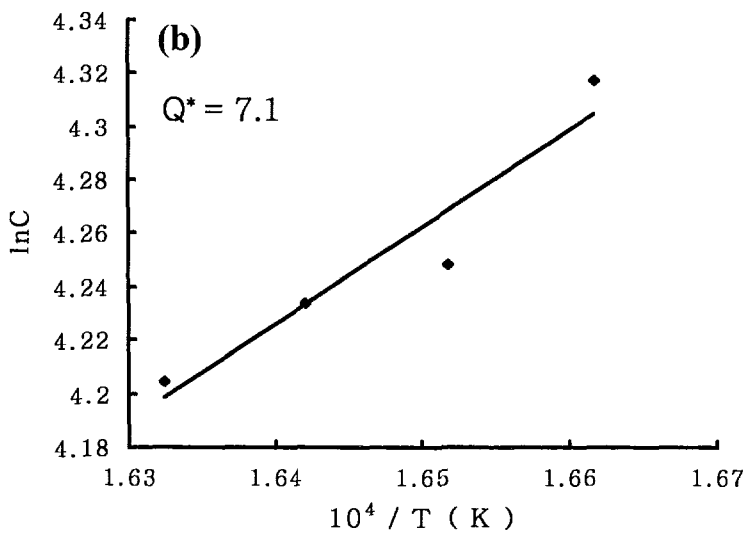
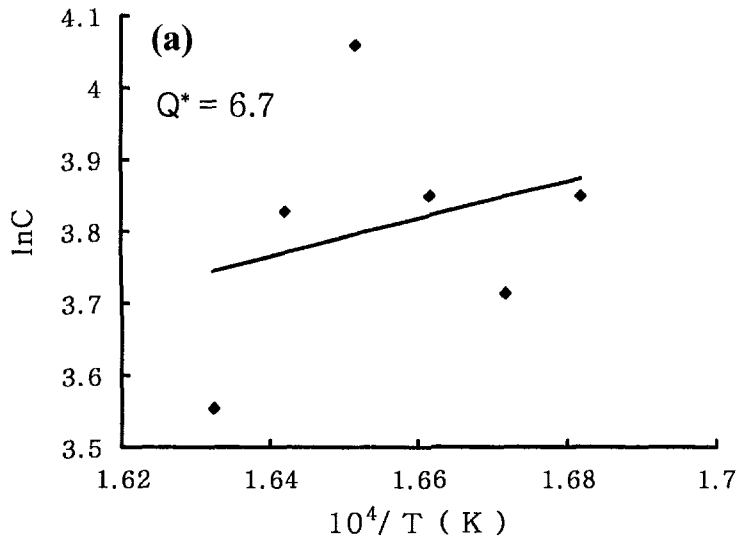


Fig 24  $\ln$  hydrogen concentration vs  $1/T$

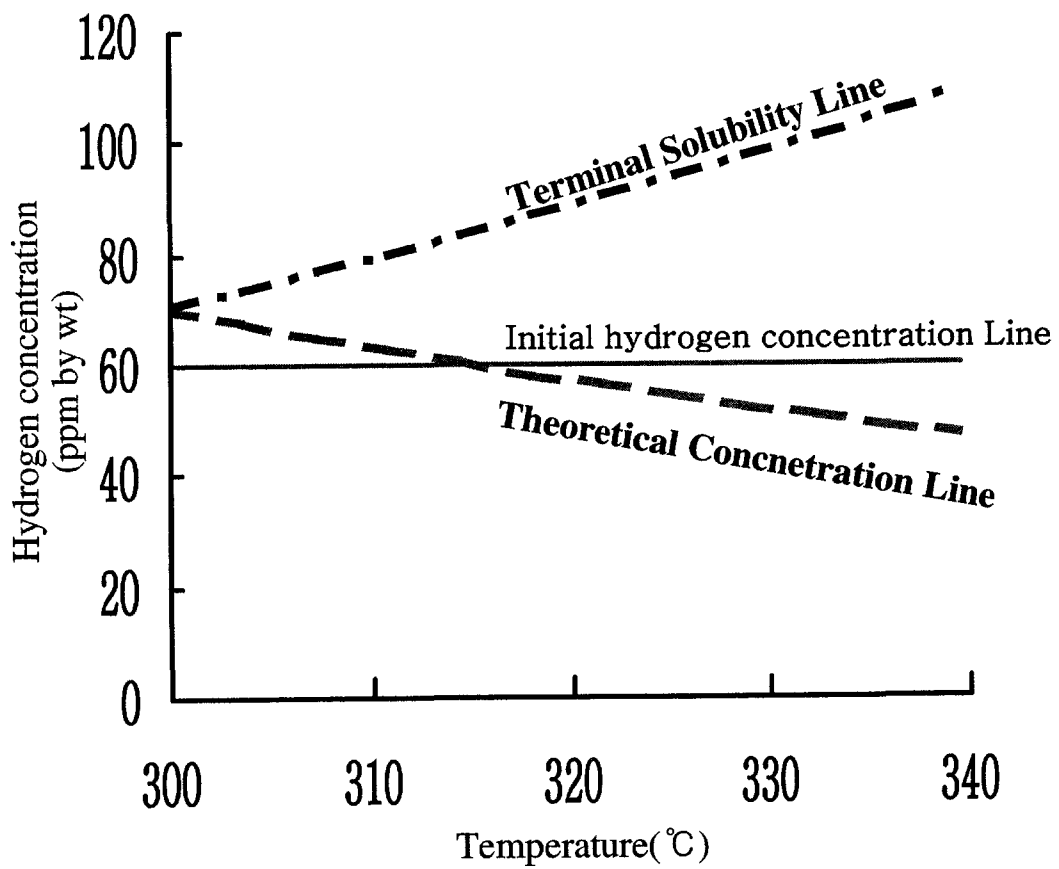


Fig. 25 Theoretical hydrogen concentration with the value of  $Q^*$  (=7 kcal/mol) measured in the present study

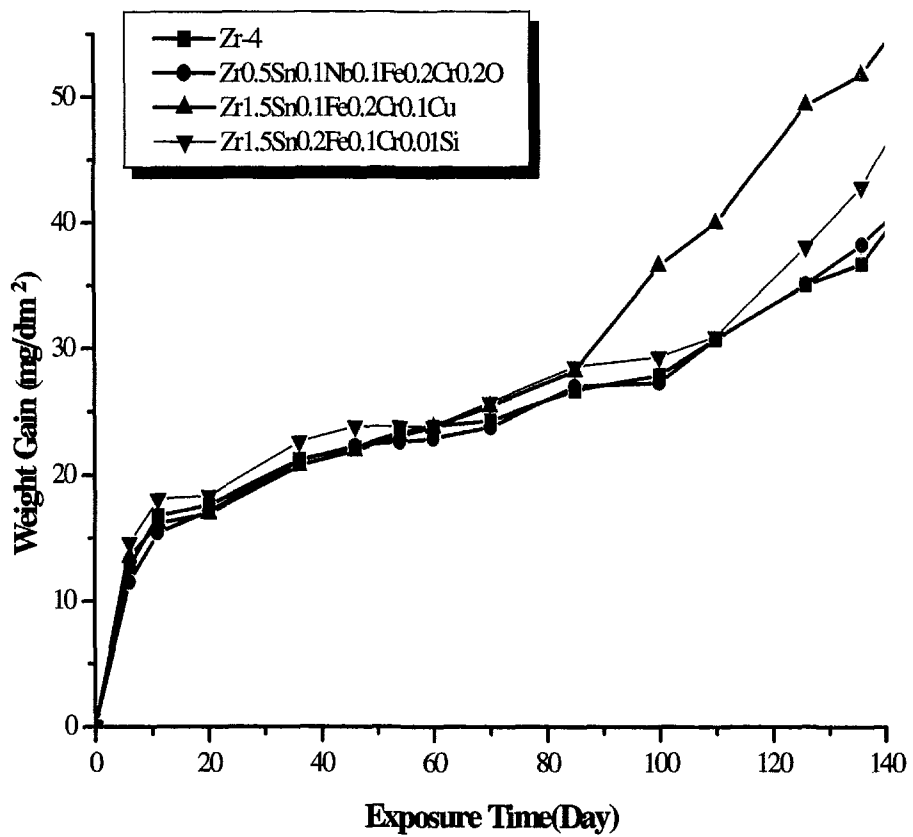


Fig. 26 Weight gain as a function of exposure time

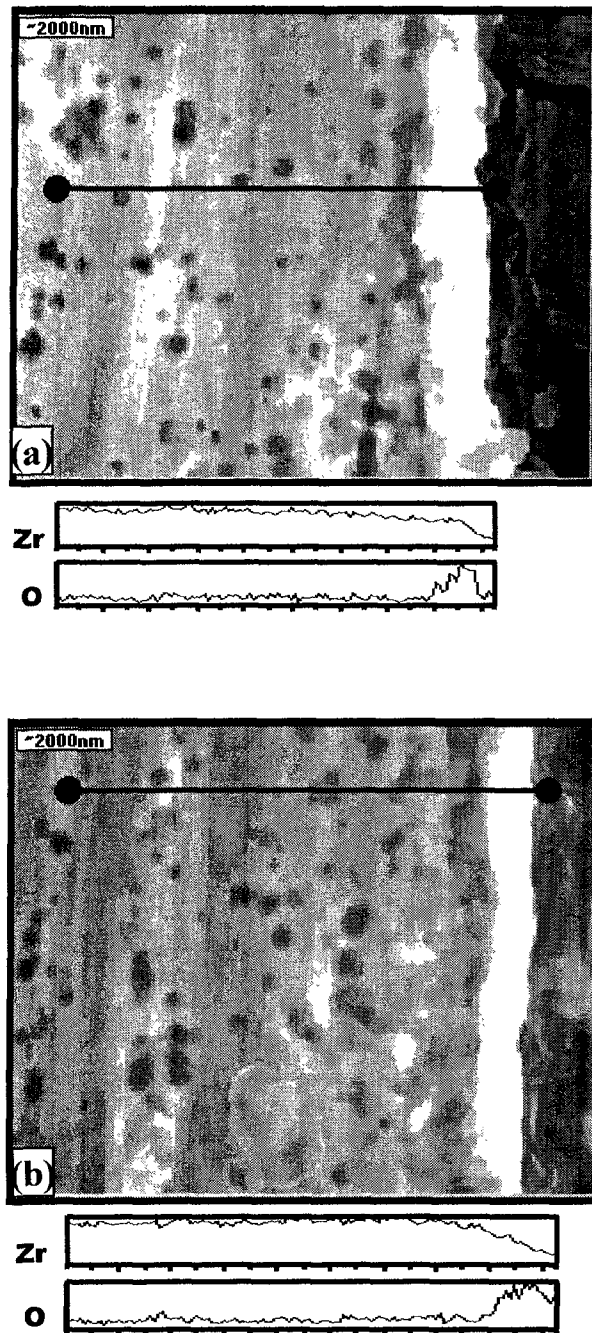


Fig. 27 SEM micrographs and EDS line scanning image at metal-oxide interface of Zr-based alloys after 10days' exposure  
 (a) Zircaloy-4 (b) Zr<sub>0.5</sub>Sn<sub>0.1</sub>Nb<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.2</sub>Cr<sub>0.2</sub>O

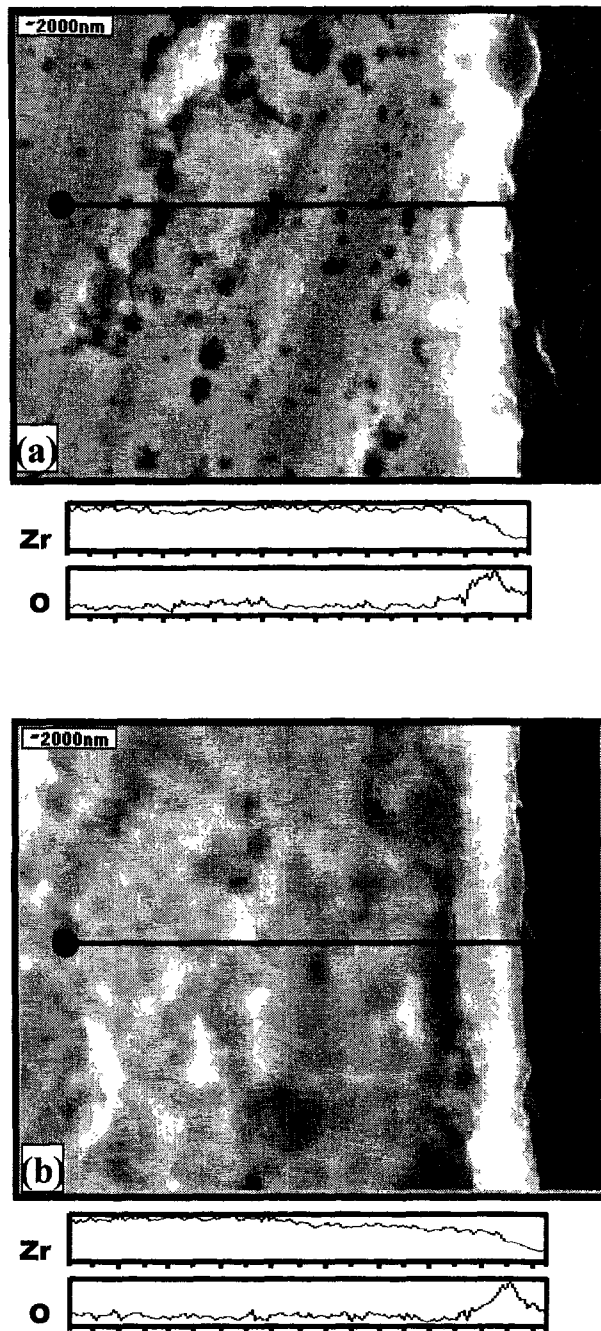


Fig. 28 SEM micrographs and EDS line scanning image at metal-oxide interface of Zr-based alloys after 10days' exposure  
 (a)  $Zr_{1.5}Sn_{0.1}Fe_{0.2}Cr_{0.1}Cu$  (b)  $Zr_{1.5}Sn_{0.2}Fe_{0.1}Cr_{0.01}Si$

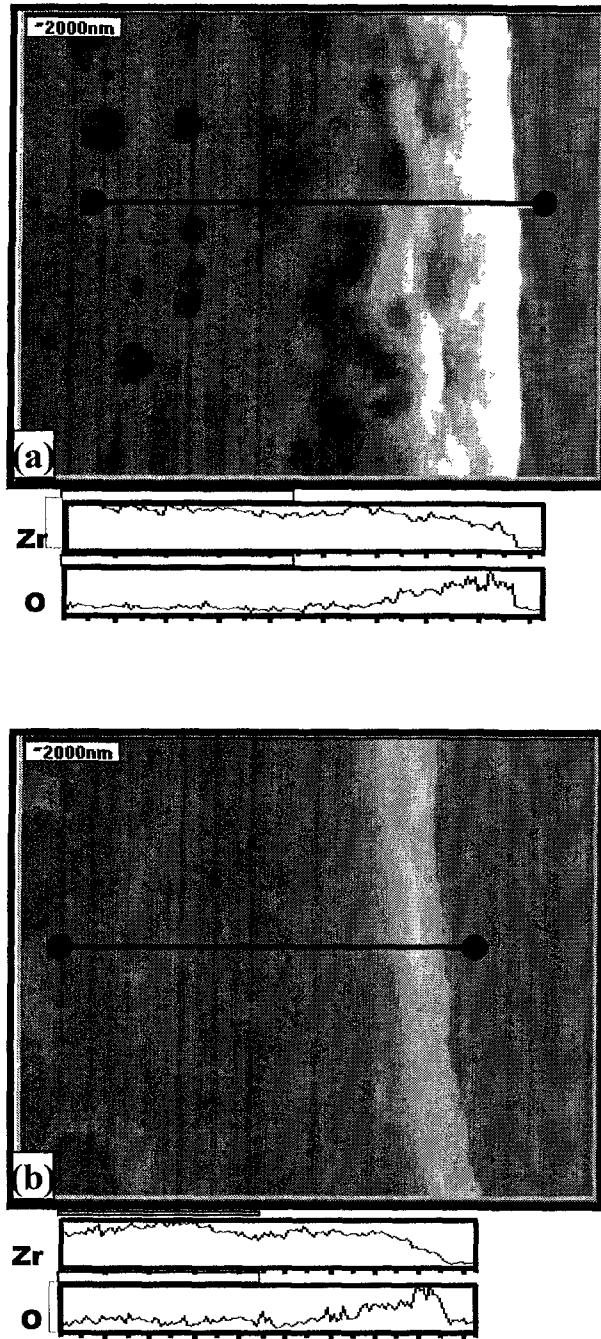


Fig. 29 SEM micrographs and EDS line scanning image at metal-oxide interface of Zr-based alloys after 150days' exposure  
 (a) Zircaloy-4                      (b) Zr<sub>0.5</sub>Sn<sub>0.1</sub>Nb<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.2</sub>Cr<sub>0.2</sub>O

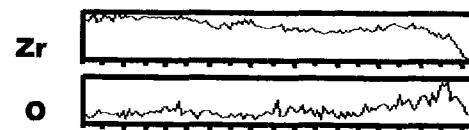
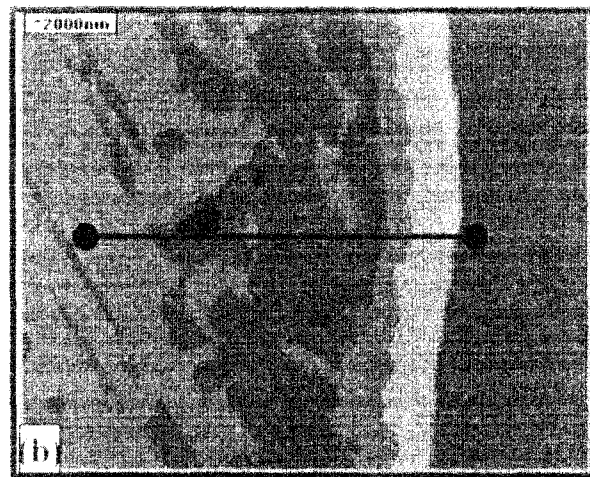
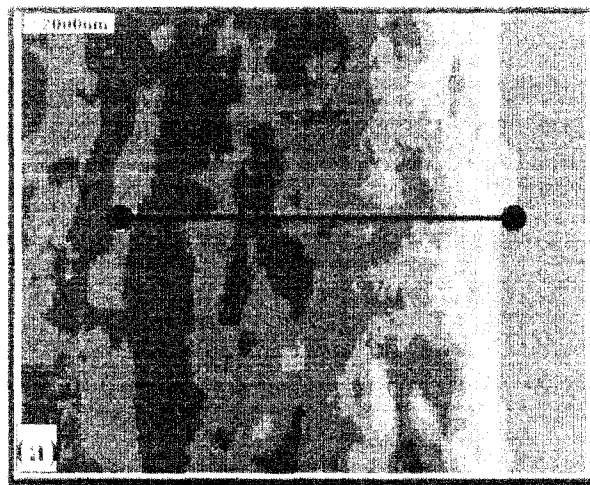


Fig. 30 SEM micrographs and EDS line scanning image at metal-oxide interface of Zr-based alloys after 150days' exposure  
(a)  $Zr_{1.5}Sn_{0.1}Fe_{0.2}Cr_{0.1}Cu$  (b)  $Zr_{1.5}Sn_{0.2}Fe_{0.1}Cr_{0.01}Si$



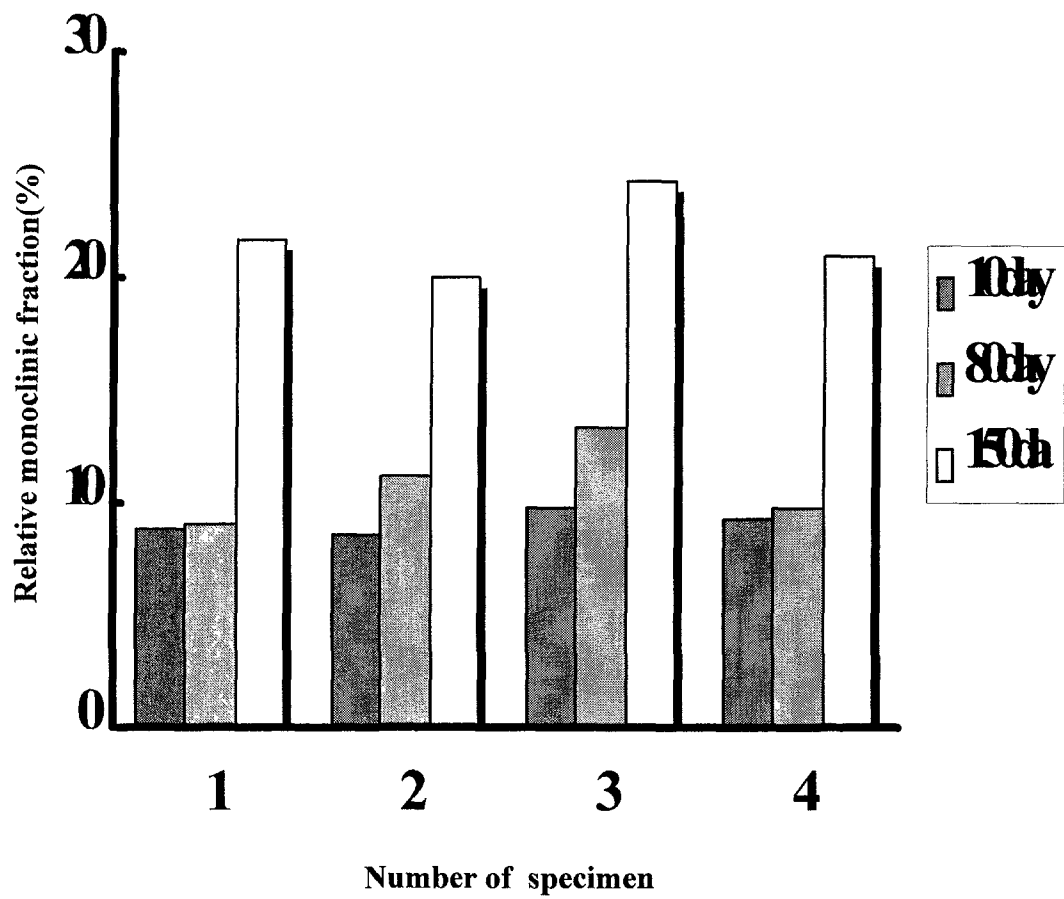


Fig. 31 Relative monoclinic fraction in oxide of Zr-based alloys

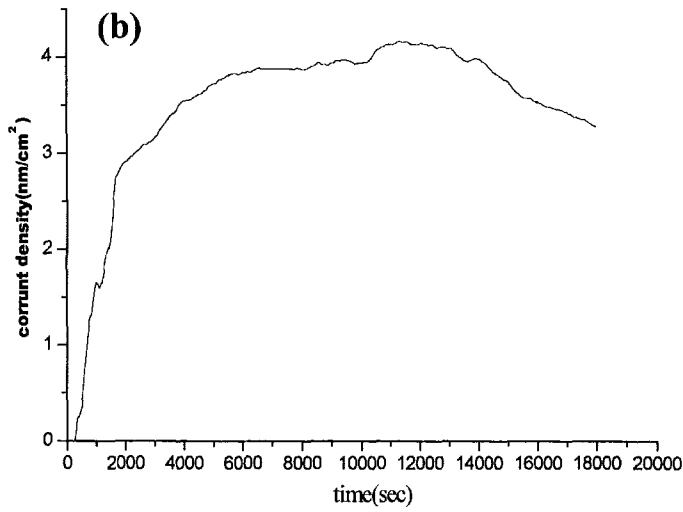
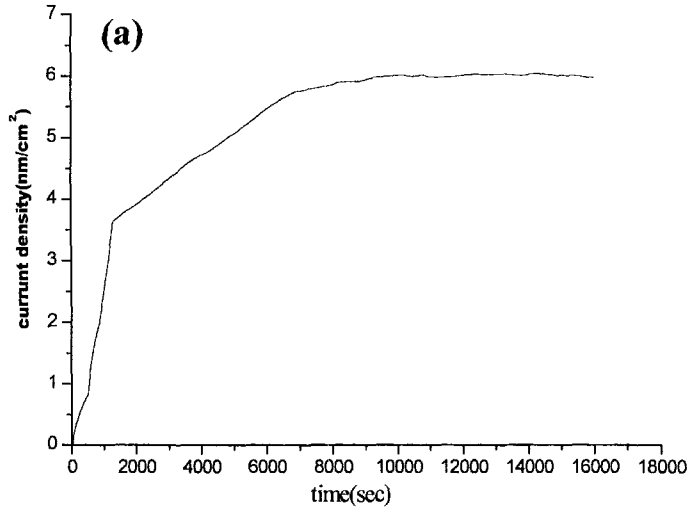


Fig. 32 The change of current density with time during hydrogen permeation test in Zr-based alloys at 298K  
 (a) Zircaloy-4                      (b) 0.5Sn0.1Nb0.1Fe0.2Cr0.2OZr

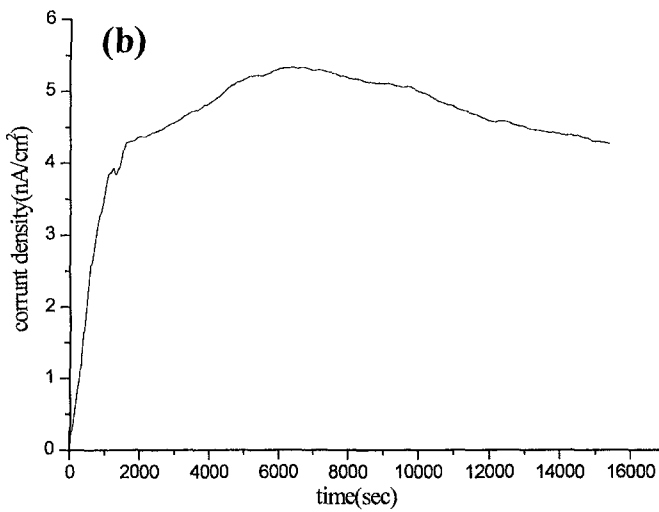
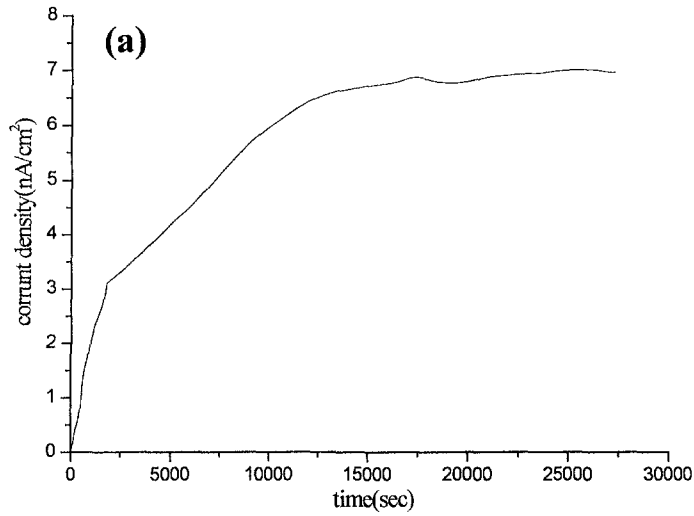


Fig. 33 The change of current density with time during hydrogen permeation test in Zr-based alloys at 298K  
 (a) 1.5Sn0.1Fe0.2Cr0.1CuZr (b) 1.5Sn0.2Fe0.1Cr0.01SiZr

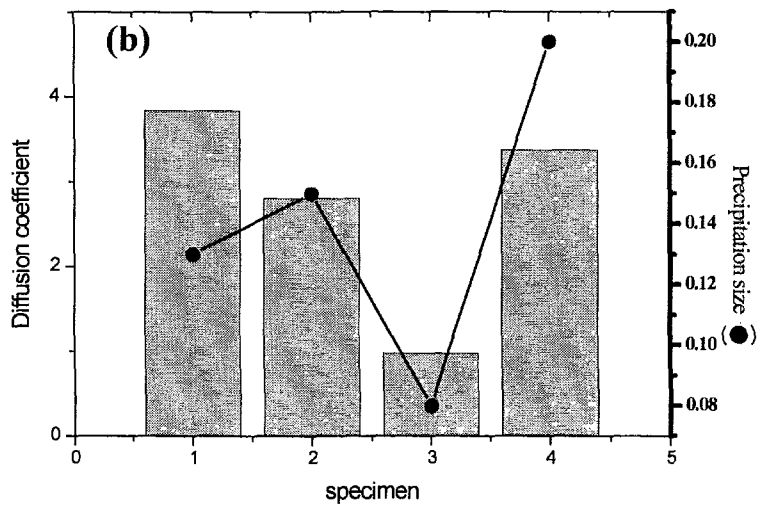
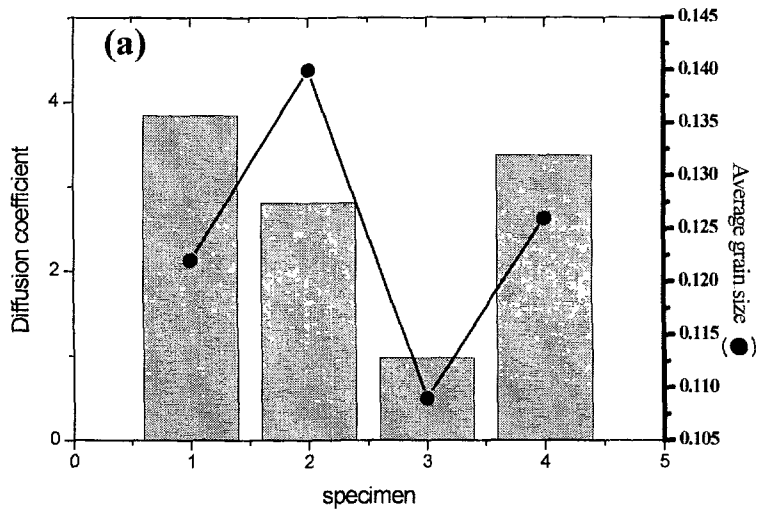


Fig. 34 The effect of (a) average gain size, (b) precipitation size on the relationship between microstructure and hydrogen diffusivity of Zr-based alloys

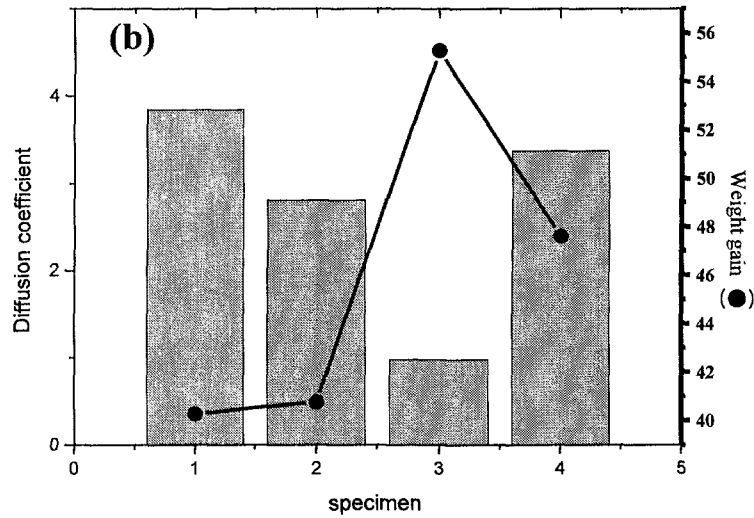
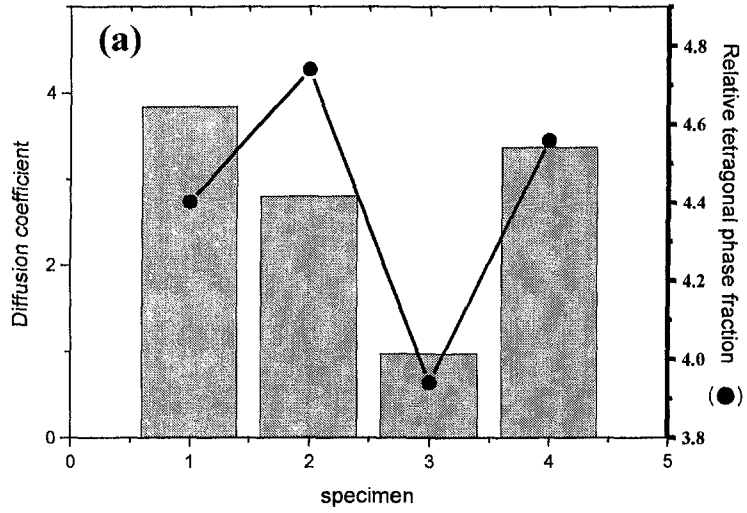


Fig. 35 The effect of (a) relative tetragonal phase fraction, (b) weight gain on the relationship between oxide characteristics and hydrogen diffusivity of Zr-baed alloys

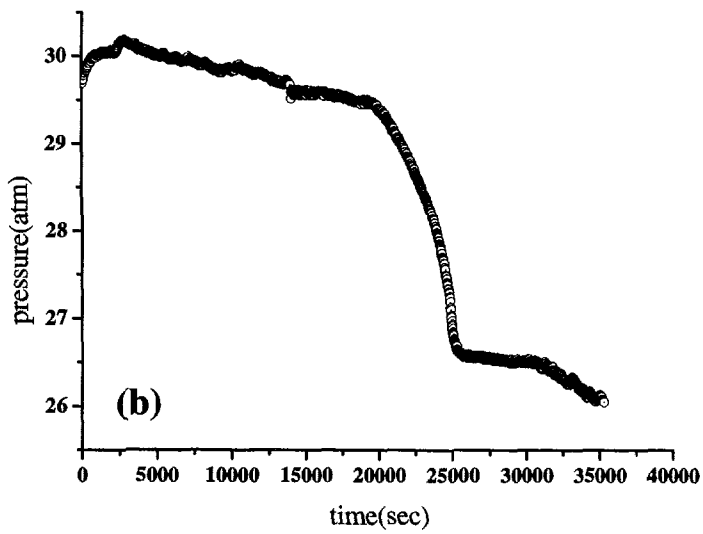
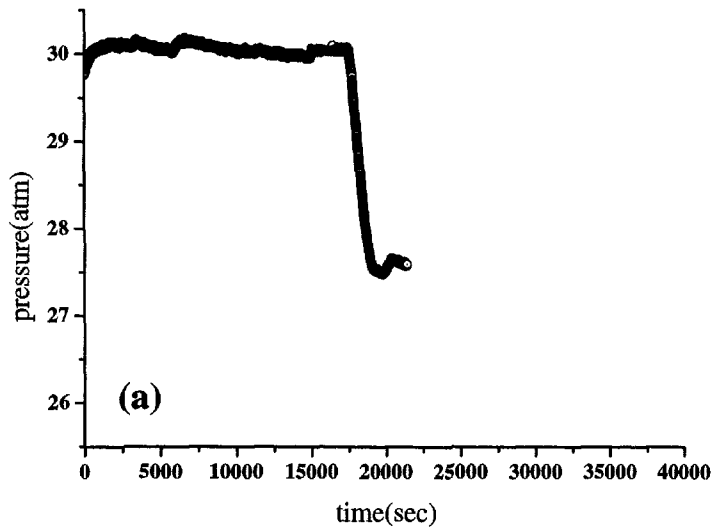


Fig. 36 Absorption of hydrogen in Zircaloy-4 at 600 °C, 30 atm  
 (a) 10 days' exposure (b) 150 days' exposure

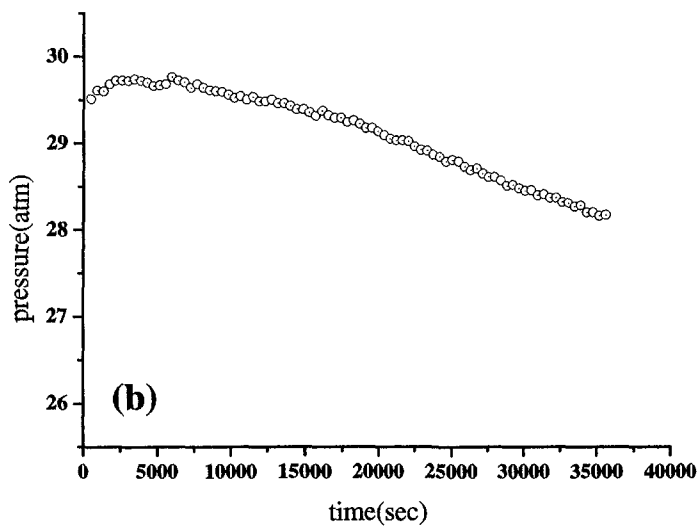
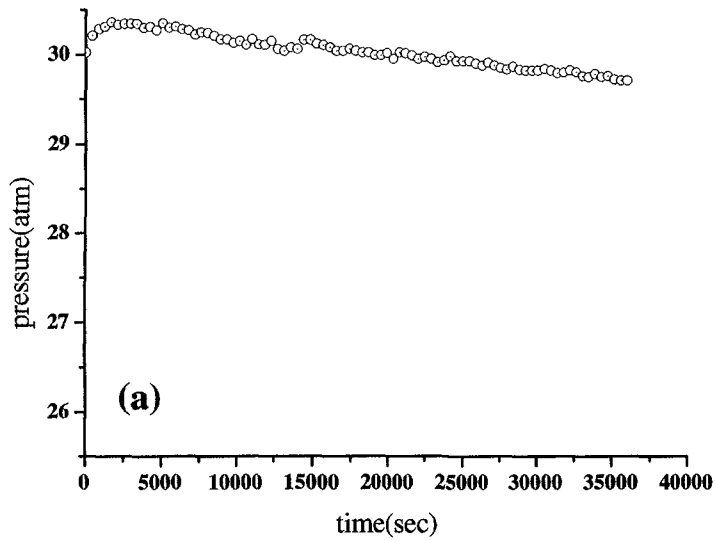


Fig. 37 Absorption of hydrogen in  $0.5\text{Sn}0.1\text{Nb}0.1\text{Fe}0.2\text{Cr}0.2\text{OZr}$   
 at  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , 30 atm  
 (a) 10 days' exposure      (b) 150 days' exposure

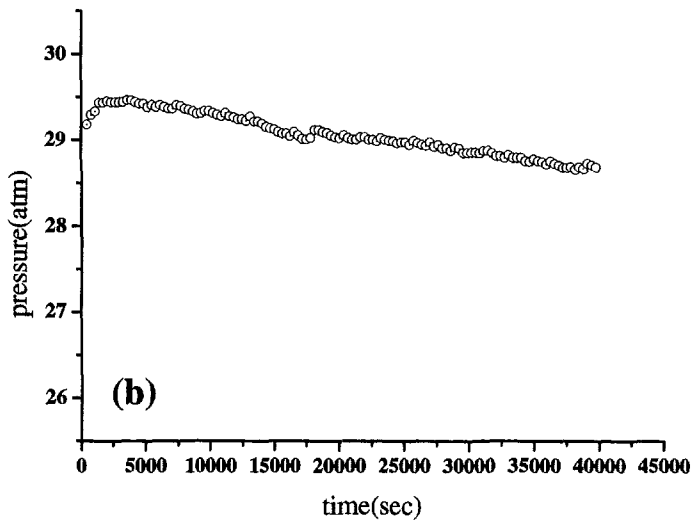
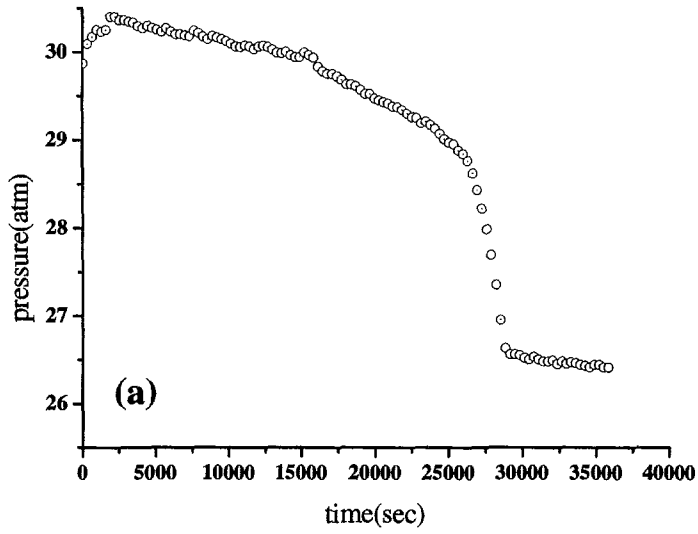


Fig. 38 Absorption of hydrogen in  $1.5\text{Sn}0.1\text{Fe}0.2\text{Cr}0.1\text{CuZr}$   
 at  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , 30 atm  
 (a) 10 days' exposure      (b) 150 days' exposure



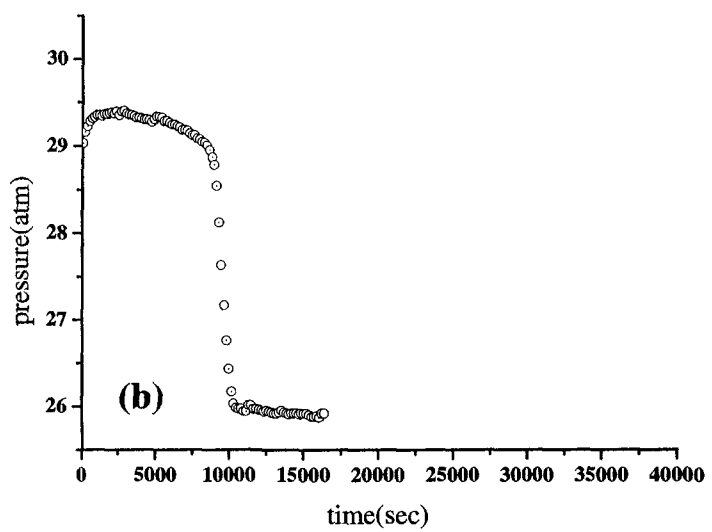
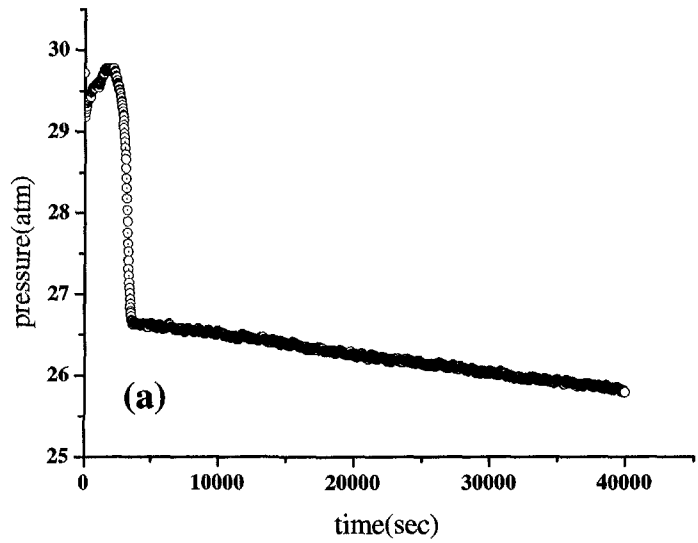


Fig. 39 Absorption of hydrogen in  $1.5\text{Sn}0.2\text{Fe}0.1\text{Cr}0.01\text{SiZr}$   
 at  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , 30 atm  
 (a) 10 days' exposure      (b) 150 days' exposure

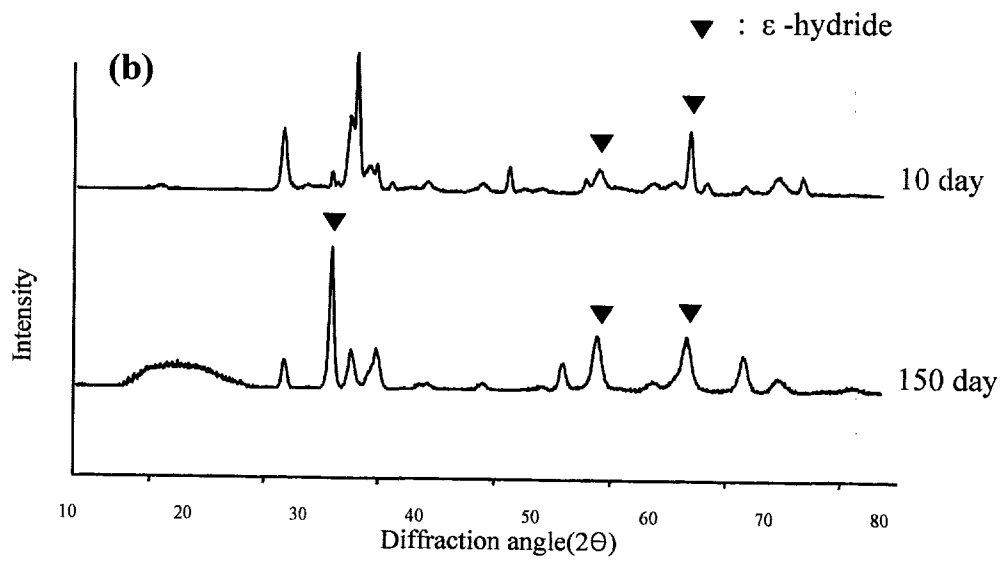
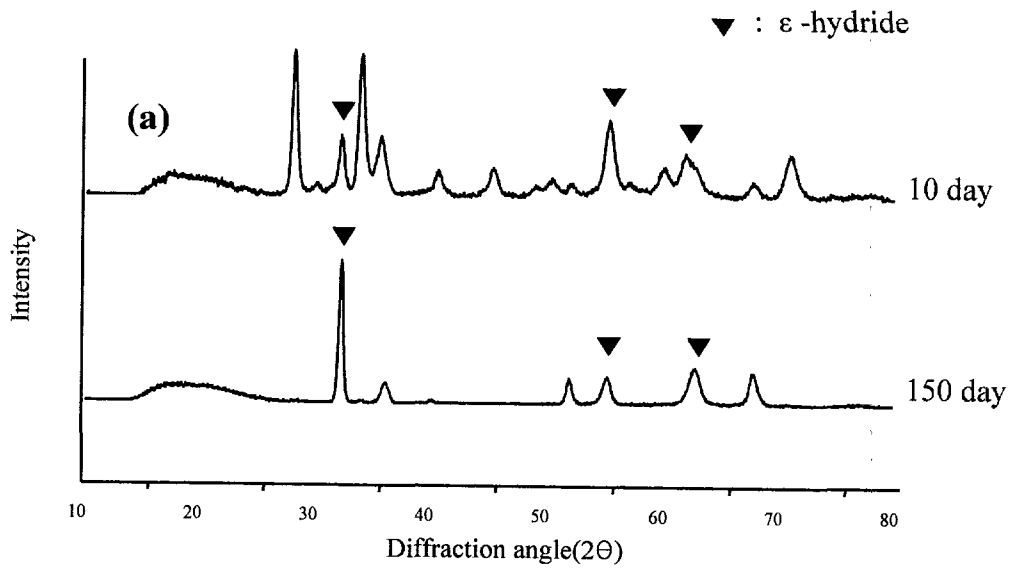


Fig. 40 X-ray analysis of Zr-based alloys after hydriding kinetics test  
 (a) Zircaloy-4                      (b) Zr<sub>0.5</sub>Sn<sub>0.1</sub>Nb<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.2</sub>Cr<sub>0.2</sub>O

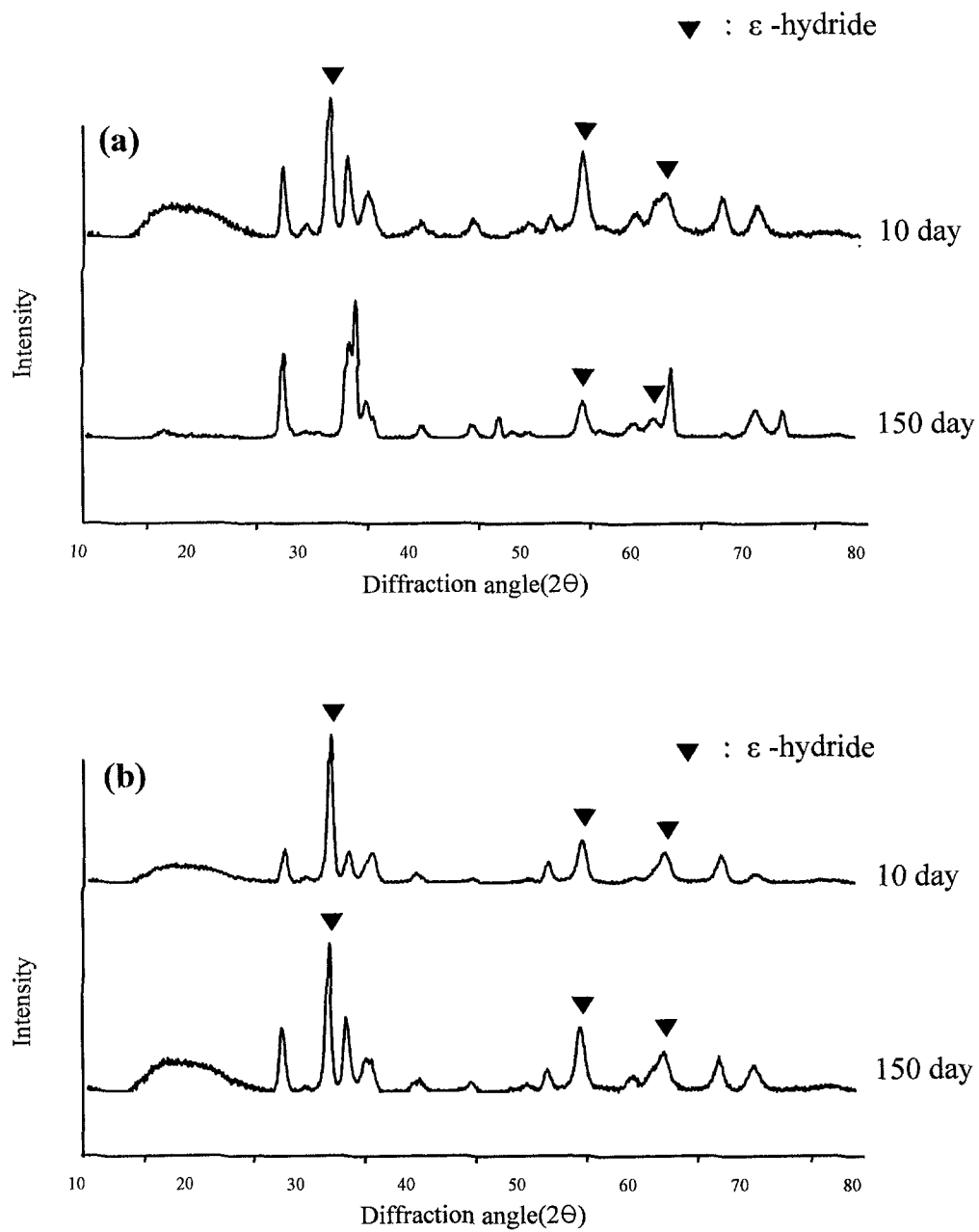


Fig. 41 X-ray analysis of Zr-based alloys after hydriding kinetics test  
 (a) Zr<sub>1.5</sub>Sn<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.2</sub>Cr<sub>0.1</sub>Cu (b) Zr<sub>1.5</sub>Sn<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.1</sub>Cr<sub>0.01</sub>Si