# 레이저 표면처리가 Zircaloy-4의 부식거동에 미치는 영향
# Effects of Laser Surface Treatment on the Corrosion behavior of Zircaloy-4

이성준*, 권혁상 (한국과학기술원), 김정수, 김현우(한국원자력연구소)

## 1. 서론

지르코늄 합금은 열중성자 흡수율이 매우 낮고 고온에서의 기계적 특성이 우수하며 내부식성이 뛰어나기 때문에 원자로의 핵연료 피복관 재료로 널리 사용되고 있다. 우리나라 원자력 발전소에서 주로 채택하고 있는 가압형경수로의 경우 Zircaloy 핵연료 피복관이 고온(310~330℃)및 고압(15MPa)의 냉각수에 장기간 노출되어 반응속도가 초기에는 power rate law를 따르다가, 천이점을 지나면 직선적으로 증가하는 산화반응이 일어나는 것으로 알려져 있다[1]. 뿐만 아니라 핵 반응로 내에서 Zircaloy 핵연료 피복관은 grid에 지지되어 있어, 핵연료 피복관과 grid 접촉부위에서 냉각수 이동과 기계적 진동에 의한 마찰부식(fretting corrosion)과 냉각수에 부유하여 이동하는 $Fe_2O_3$, $Fe_3O_4$ 등의 미세입자들(debris)에 의한 erosion이 발생한다[2]. 이러한 부식 피해는 핵 피복관의 수명을 단축시키기 때문에 Zircaloy의 내식 및 내마모성을 향상시키기 위한 표면처리 연구가 제기 되었다. 레이저 표면개질기술은 레이저빔을 초점에 집속시켜 생기는 고열을 이용하므로 국부적인 부위만을 순간적으로 가열하여 열변형이 적으며 재료 내부(bulk)에 영향을 미치지 않고 표면성질을 개선할 수 있고, 공정시 진공 분위기가 필요치 않아서 작업이 용이하다. 레이저 표면용융기술은 레이저빔에 의해 발생된 열이 기지금속내로 전도되기 전에 표면만 국부적으로 가열하여 급속 용융시키는 방법으로 급냉응고조직, 초미세결정립, 준안전상, 비정질등의 조직을 얻을 수 있어 재료 표면의 내식성과 내마모성을 향상시킬 수 있다[3][4]. 본 연구에서는 레이저 표면 열처리 및 표면 용융이 Zircaloy-4의 미세조직과 부식거동에 미치는 영향을 연구하였다.

## 2. 실험방법

시편을 SiC 연마지 #600 까지 polishing 한 후, 1 kW와 2 kW의 레이저 출력으로 1.2 m/min와 1.4 m/min의 주사속도에서 레이저 처리하였다. 레이저 처리시, 재료 표면의 산화를 방지하기 위하여, Ar을 보호가스로 사용하였다. 레이저 표면 처리층의 구조를 XRD로, 표면 미세조직과 단면 조직을 SEM으로 관찰하여 레이저 처리가 Zircaloy의 표면구조에 미치는 영향을 조사하였다. 4 M NaCl, 80 ℃와 원자로 냉각수의 화학조건인 2.2 ppm LiOH + 1000 ppm $H_3BO_3$ 용액에서 전기화학적 방법으로 레이저 처



한국부식학회접수

리한 Zircaloy-4의 부식거동을 조사하였고, 고온 물에서의 산화거동은 static autoclave를 이용하여 350 ℃, 16.5 MPa 의 물에서 조사하였다.

### 3. 결과요약

1) 레이저 처리가 Zircaloy-4의 미세구조에 미치는 영향

① 레이저 출력이 1kW 인 경우 표면이 열처리만 되었고 레이저 출력이 2kW 인 경우 표면이 용융되었다. 냉각속도의 차이로 인하여 molten pool 경계와 내부의 표면 미세조직이 다르다. molten pool 경계는 planar 구조를, molten pool 내부는 cell 구조를 갖는다.

② 석출물의 농도와 크기가 레이저 처리에 의하여 크게 감소하였다.

③ X-선 회절 분석으로 표면층의 구조 변화를 관찰한 결과, $\alpha$-Zr의 peak만이 관찰되었다. 그리고 as-received 시편과 비교하여 레이저 처리한 시편의 우선 방향성이 (002)면에서 레이저 처리한 후 (101)면으로 바뀌었다.

2) 레이저 처리가 Zircaloy-4의 부식거동에 미치는 영향

① 레이저 처리한 Zircaloy를 원자로 냉각수의 화학 조건인 2.2 ppm LiOH + 1000 ppm $H_3BO_3$에서 부식 시험한 결과, 레이저 처리한 시편의 부식 전위가 noble한 방향으로 증가하고 부동태 전류밀도가 as-received 시편보다 감소하였다.

② 4 M NaCl, 80 °C 용액에서 레이저 처리한 Zircaloy의 양극분극 곡선을 측정한 결과, 핏팅 전위와 부동태 전류 밀도의 편차가 크고 일정한 경향성을 나타내지 않았다. 이는 레이저 표면 용융시 형성된 cell 조직의 입계가 인위적인 핏트로 작용하여 chloride 용액에서의 국부부식에 취약한 특성을 가지기 때문으로 사료된다.

③ 레이저 처리한 Zircaloy-4를 350℃, 16.5 MPa의 물에서 부식시험을 실시한 결과 1 kW-1.4 m/min 시편과 2 kW-1.4 m/min 시편의 부식속도가 as-received Zircaloy-4보다 조금 감소하였다.

### 참고문헌


1) J. C. Clayton and R. L. Fisher, "Prod. ANS Topical Meet. Light Water Reactor Fuel Performance", P. 3.1 - 3.5, FL., Orlando, 1985.

2) E. H. Novendstern, "Meetings on Fuel Performance", KEPCO /KINS/Westinghouse, Jan. (1994).

3) K. Nargarathnam, *Processing and Characterization of Laser-Synthesized Overcoats for Surface Engineering*, Ph. D. Thesis, Univ. of Illinois at Urbana-Champaign, 1994.

4) J. Barnikel, T. Seefeld, A. Emmel, E. Schubert and H.W. Bergmann, JOM, May(1996) p.29.




한국부식학회접수