

Zr 합금의 산화특성에 미치는 Si의 영향

(The effect of Silicon on the Oxidation Behavior of Zirconium Alloys)

한양대학교 재료금속공학부 전치중 김희석 홍현선 이경섭 김선진

1. 서론

현재 추진하고 있는 고출력, 고효율의 차세대 원자로내 피복관은 발전소의 운전조건이 장주기, 고연소도 운전 및 가동온도의 상승 등 기존의 원자로보다 가혹한 분위기에서 사용되므로 피복관의 산화증가가 예상되기 때문에 산화저항성을 향상시키기 위한 기술개발이 시급한 문제로 대두되고 있다. Zircaloy-4에 50ppm의 Si이 첨가될 경우 내산화성이 증가되고¹⁾, BWR의 경우 100ppm 첨가까지는 산화량이 감소하는 경향이 보고된 바 있으나²⁾, Si의 직접적인 영향에 대해서는 아직 보고된 바가 없다. 따라서 본 연구에서는 Si의 함량을 냉간 가공조건을 고려하여 0.01-0.1wt.%로 첨가한 Zr-Si 이원계 합금을 제조한 후 산화실험, 조직관찰, 석출물의 관찰 등을 통하여 Si이 Zr의 산화특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

Si의 영향을 알아보기 위해 Si 함량을 0.01-0.1wt.%로 조절한 Zr-Si 이원계 합금을 제조하였다. 합금의 산화특성을 조사하기 위하여 arc 용해 및 단조, 열처리 그리고 hot rolling과 cold rolling의 제조공정을 거쳐 산화시편을 제조하였다. Autoclave를 이용하여 water 분위기에서 온도 360℃, 압력 2660psi 조건을 일정 시간동안 유지한후 시편의 산화에 의한 무게 증가량을 측정하여 합금원소의 첨가량에 따른 산화특성을 비교하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Si 함량이 0.01-0.1wt.% 범위에서 시편 표면 전체는 검은색의 균일한 산화막이 생성되었으며, 50일 산화실험후의 무게증가량은 Si 함량이 0.01에서 0.04wt.%로 증가함에 따라 감소하다가, Si 함량이 0.1wt.%로 증가하면서 무게증가량이 증가하는 경향을 보였다. 초기의 무게증가량 감소는 Si 첨가에 따른 grain size의 감소, 미세한 석출물의 분포 등에 의한 영향으로 생각되며, 이후의 무게증가량 증가는 과량의 Si 첨가에 의한 석출물 부피분율의 증가에 의한 것으로 생각된다. 산화막 구조는 Si 함량이 증가될수록 보다 protective한 tetragonal의 비율이 증가되는 것으로 나타났다.

4. 결론

Si 함량이 0.01-0.1wt.%인 범위에 대하여, 0.01-0.04wt.% 범위에서는 산화에 의한 무게증가량의 감소를 나타내므로 산화속도 전이현상, 무게증가량 등을 고려할 때 Si 첨가 modified Zircaloy-4 합금을 제조할 경우 Si의 첨가량은 0.01-0.04wt.%가 적절한 것으로 생각된다.

5. 참고 문헌

1. Boel Wadman et. al : Journal of Nuclear Materials 200 (1993) 207
2. F. Garzarolli et.al : 10th Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry, Jun.21-23, 1993, Baltimore