'98 춘계학술발표회 논문집
한국원자력 학회

Nb첨가가 Zr합금의 석출물과 산화막 특성에 미치는 영향

김현길, 위명용
충북대학교
최병권, 김경호, 정용환
한국원자력연구소

요약

핵연료 피복관용 신합금을 개발하기 위한 기초연구로서 Zr-xNb계 합금과, Zr-0.8Sn-xNb계 합금을 각각 4종씩 선정하였다. 이들 합금을 판재시편으로 가공한 뒤 Autoclave를 이용하여 360℃에서 부식 시험을 실시하였다. 부식과정에서 생성되는 산화막의 미세구조를 관찰하기 위해 천이 전 영역에서 동일두께를 갖도록 부식시편을 준비하여 산화막/금속계면에 대해 SEM관찰을 실시하였다. 또한 석출물의 크기와 부식과의 관계를 조사하기 위하여 부식전의 시편에 대해 TEM관찰을 실시하였다. Zr-xNb 2원계 합금에서는 Nb함량이 적을수록 부식저항성이 증가하는 경향을 보이는데, 0.2Nb가 첨가된 합금이 가장 우수한 부식저항성을 보였다. Zr-0.8Sn-xNb 3원계에서도 천이 전 영역에서는 2원계 합금과 마찬가지로 Nb함량이 적을수록 부식저항성이 증가하나, 천이 후 영역에서는 이런 경향이 바뀌는 것이 관찰되었다. 이는 Sn이 첨가됨으로서 Nb가 부식에 미치는 영향이 달라지기 때문이라 생각된다. 산화막 관찰결과, 순수 Zr은 결정립계를 따라서 산화막이 급격히 성장하는 반면에, Zircaloy-4합금은 매우 균일한 산화막 계면을 유지한다. Zr-xNb계 합금과 Zr-0.8Sn-xNb계 합금에서도 내식성이 우수한 합금은 균일한 산화막/금속 계면을 유지하는 것이 관찰되었다.

1. 서론

현재 원자력발전소의 가동조건이 핵연료의 방출연소도를 증가시키기 위한 고연소도, 열효율향상을 위한 냉각재 온도상승, 원전 1차 계통의 방사선량을 감소시키려는 고 pH 운전으로 변함에 따라 피복관의 부식이 가속되는 문제가 제기되어 새로운 합금개발이 필요하게 되었다. 따라서 원전 선진국에서는 수년 전부터 Zr합금의 내식성을 향상시킬 수 있는 방안에 대해 많은 연구를 수행해 왔으며[1], 일부 PCA나 low Sn Zircaloy같은 개량 합금을 개발하여 피복관의 성능을 어느 정도 향상시킬 수 있었다. 그중 미국의 Westinghouse는 그 동안 서구권에서 사용해오던 Zircaloy합금(Zr1.5Sn0.2Fe0.1Cr)과 러시아에서 사용해오던 Zr-1Nb합금의 조성을 혼합하여 ZIRLO(Zr1Nb1Sn0.1Fe)라는 합금을 개발하였는데, 실험실평가에서 내식성이 우수한 것으로 보고된 바 있다[2]. 독일의 KWU에서 개발한 Duplex피복관은 피복관 내면에는 기계적 강도를 유지하기 위하여 현용 Zircaloy합금을 사용하고 외부(약140μm)에는 내식성을 향상시킬 수 있는 다른 합금(1.0Sn Zircaloy 또는 Nb합금)을 사용하는 핵연료 피복관으로 실험실평가를 마친 후 현재 상용원자로에서 시험연소중이다[3]. Nb가 첨가된 합금에 대해 최근에 많은 연구가 수행 중에 있으나 Nb함량과 열처리 조건에 따라서 Nb첨가합금의 내식성은 크게 달라지는 것으로 보고되고 있다. Nb첨가합금이 많은 연구 대상이 되고 있음에도 불구하고 Nb함량변화에 따른 부식거동이 체계적으로

관찰된 바 없다. 특히 산화막특성 관점에서 부식거동을 고찰하려는 연구가 수행된 바 없다. 따라서 본 연구에서는 새로운 합금개발에 필요한 기초연구로 Zr합금에 첨가되는 Nb, Sn이 부식에 미치는 영향을 Pure-Zr, Zircaloy-4합금과 비교하여 평가하였으며 이때 생성되는 산화막에 대해 미세구조를 분석하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 Nb이 부식과 산화막 특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 Zr-xNb 2원계 합금4종(0.2, 0.4, 0.8, 1.0Nb)과, Sn을 0.8wt%로 고정시킨 Zr-0.8Sn-xNb 3원계 합금 4종(0.2, 0.4, 0.8, 1.0Nb)을 제조하였다. 시편은 VAR방법으로 200g의 button형태로 용해하였는데 합금조성의 불 균질 분포를 방지하기 위해 5회 반복 용해를 실시하였다. 용해된 합금은 β-열처리, 열간압연, 냉간압연 및 진공열처리 공정에 따라 판재로 제조하였으며 마지막 열처리를 590℃ 2시간 수행하여 모든 시편을 재결정화 하였다. 제조된 합금들의 부식특성을 평가하기 위해 가로10mm, 세로20mm, 두께0.7mm의 판상의 시편으로 가공하고 SIC연마지 220번부터 1200번까지 연마한 후 증류수 50%, HNO_3 45%, HF 5%의 용액에서 pickling하여 시편을 준비하였다. 부식시험은 Autoclave의 360℃, water(2800psi) 조건에서 실시하였으며 무게증가량의 변화를 측정하여 내식성을 평가하였다. 합금 첨가량에 따른 석출물의 영향을 조사하기 위해 TEM으로 미세조직을 관찰하였는데, TEM관찰용 시료는 80μm까지 기계적으로 연마하고 60μm까지 화학적으로 연마한 후 methanol(90%)과 perchloic acid(10%)를 혼합한 용액에서 -45℃, 15V의 조건으로 jet polishing 하여 박판시편을 준비하였다. 석출물의 성분은 TEM에 부착된 EDX를 이용하여 분석하였다. 천이 전 영역에서 동일 두께로 부식된 산화막에 대해 SEM을 이용하여 금속/산화막계면의 형상을 관찰하였는데, 천이 전 영역(WG 15mg/dm^2)에서 얻어진 시편을 채취하여 금속부를 etching 액으로 완전히 녹여낸 후 산화막부분을 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 Zr-xNb계 합금과 Zr-0.8Sn-xNb계 합금의 부식거동을 보여준다. 그림 1-(a)에서 보는 바와 같이 순수 Zr은 매우 나쁜 부식저항성을 나타내고 있는데, 30일 시험한 결과 이미 천이 후 구역에서의 부식거동을 보이며 white 산화막을 형성한다. 이는 순수 Zr은 부식저항성이 매우 취약하다는 것을 의미한다. Zr-xNb합금은 360℃에서 Nb의 함량이 감소할수록 우수한 부식저항성을 보이고 있고, 특히 0.2wt%Nb합금은 상용의 Zircaloy-4 합금과 비슷한 부식거동을 나타내는데, 이는 기지금속 내에 거의 고용될 수 있는 0.05~0.2 wt%정도의 Nb이 첨가된 합금의 경우 우수한 부식저항성을 나타내지만 고용도 이상의 Nb이 첨가되면 부식저항성이 저하되는 것으로 사료되며, T.Isobe의 연구결과와 같은 경향을 나타내고 있다[4]. 그림 1-(b)는 Zr-0.8Sn-xNb합금을 역시 360℃에서 부식시험한 결과, 천이 전 영역에서는 2원계 합금에서와 같이 Nb함량이 감소할수록 내식성이 증가하나 천이 후 영역으로 진행되면서 이런 경향은 바뀌어 1.0Nb합금의 내식성이 증가하는 현상이 나타나는데, 이는 Zr-xNb의 2원계 합금과는 달리 Zr-0.8Sn-xNb의 3원계 합금에서는 Sn이 첨가되기 때문에 Nb가 부식에 미치는 영향이 달라지는 것으로 생각된다.

그림 2-(a),(b),(c),(d)는 Zr-xNb합금에서의 석출물 분포를 나타내는데 Nb량이 0.2~0.4wt%일 때는 석출물이 거의 관찰되지 않았는데 이는 Zr내의 Nb고용도가 약 0.5wt%인 것과 일치한다. 석출물에 대한 성분은 EDX로 분석한 결과, 0.2Nb에서는 Fe와 Cr계 석출물이 형성되고 0.4Nb에서도 대부분 Fe, Cr계 석출물이 형성되나 간혹 Nb가 함유된 β-Zr계의 석출물도 관찰되었다. 여기서 Fe와 Cr이 함유된 석출물이 형성되는 것은 sponge Zr내에 Fe, Cr이 불순물로 첨가되기 때문이다. 0.8Nb합금과 1.0Nb합금에서는 다량의 석출물이 관찰되었는데 대부분 β-Zr계의 석출물로 분석되

었으며 석출물의 분포를 보면 길이 방향으로 늘어선 형태를 하고 있다. 그림 1-(a)의 부식거동과 비교하면 Nb석출물이 관찰되지 않은 시편과 관찰된 시편간의 부식저항성 면에서 큰 차이가 나타남을 보여준다. 그림 3-(a),(b),(c),(d)는 Zr-0.8Sn-xNb 3원계 합금의 TEM조직으로서 석출물의 분포는 Nb량이 0.8wt%이상이 되면서 석출물이 증가하나 Sn계 석출물은 관찰되지 않았다. 그러나 Zr-xNb의 2원계 합금과 내식성에서 차이가 나는 것은 기지 내에 고용된 Sn의 영향일 것이라고 생각된다.

그림 4-(a),(b),(c)는 순수 Zr의 산화막 성장과정을 SEM으로 관찰한 결과로서 내식성이 나쁜 순수 Zr은 천이과정을 지나면서 결정립계를 따라 부식이 급격히 진행되는 것을 볼 수 있다. 이같은 결과로부터 순수 Zr에서 결정립계는 부식이 우선하는 장소로 작용하며 결정립계의 크기나 분율이 부식을 지배할 수 있음을 알 수 있다. 반면에 Zircaloy-4의 경우는 결정립계에서 부식의 급격한 가속 없이 전반적으로 균일한 산화막을 형성한다. 그림 5는 Zr-xNb의 2원계 합금의 천이 전 영역에서의 산화막 구조를 보인다. 동일 두께의 산화막일지라도 Nb함량에 따라서 산화막이 다르게 형성된 것을 알 수 있다. 즉 Nb량이 증가할수록 산화막은 불균질한 분포를 이루는데, 이는 Nb량이 증가할수록 내식성이 저하하는 현상과 일치한다. 그림 6의 Zr-0.8Sn-xNb의 3원계 합금에서도 2원계 합금과 비슷한 산화막 구조를 갖는다. 이와 같이 동일 두께를 갖는 산화막일지라도 Nb량에 따라서 산화막형태가 다른 것은 Nb량에 따라 석출물의 분포가 다른 것과 관련이 있는 것으로 사료된다. 초기부터 불균질한 산화막을 형성하는 경우, 산화막/금속 계면에 형성된 압축응력은 국부적으로 집중하게되고 이러한 국부응력 집중이 t-ZrO_2에서 m-ZrO_2의 변태를 촉진하기 때문에 부식이 가속된다고 생각한다.

4. 결론

(1) Zr합금의 미세조직 및 부식특성에 미치는 Nb영향을 조사한 결과, Zr-xNb 2원계와 Zr-0.8Sn-xNb의 3원계 합금에서 Nb량이 증가할수록 석출물의 분율은 증가하는 경향을 보인다.

(2) 부식거동에 있어서는 2원계 합금의 경우에는 Nb량이 감소할수록 내식성은 증가하는 경향을 보이고, 3원계 합금의 경우에도 Nb량의 증가와 함께 내식성이 나빠지나 일정량 이상의 Nb첨가시에 부식량이 감소되는 경향을 보이는데 이것은 Sn의 첨가가 부식에 영향을 미치기 때문으로 사료된다.

(3) 동일 두께의 산화막일지라도 산화막의 형상은 Nb첨가량에 따라 크게 다른 형태를 보이는 것이 관찰되었는데 균질한 산화막이 생성되었을 때 내식성이 크다는 것을 알 수 있다.

참고문헌

1. G.R.Kilp, D.R.Thornburg and R.J.Comstock : IAEA Technical Commitee Meeting on "Fundamental Aspects of Zirconium Base Alloys in Water Reactor Environments" Potland, Oregon, Step. (1989) pp. 11~15
2. G.P.Sabol, G.R.Kilp, M.G.Balfour and E.Roberts : Zirconium in the Nuclear industry, ASTM STP 1023, (1989) p. 227
3. H.P.Fuchs, F. Garzarolli, H.G.Weidinger, R.P.Bodmer and G.Meier : International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Avignon, France, Apr. (1991) pp. 21~24
4. T.Isobe and Y. Matsuo : Ninth International Symposium on Zirconium in the Nuclear industry, Kobe Japan, Nov. (1990) pp. 5~8

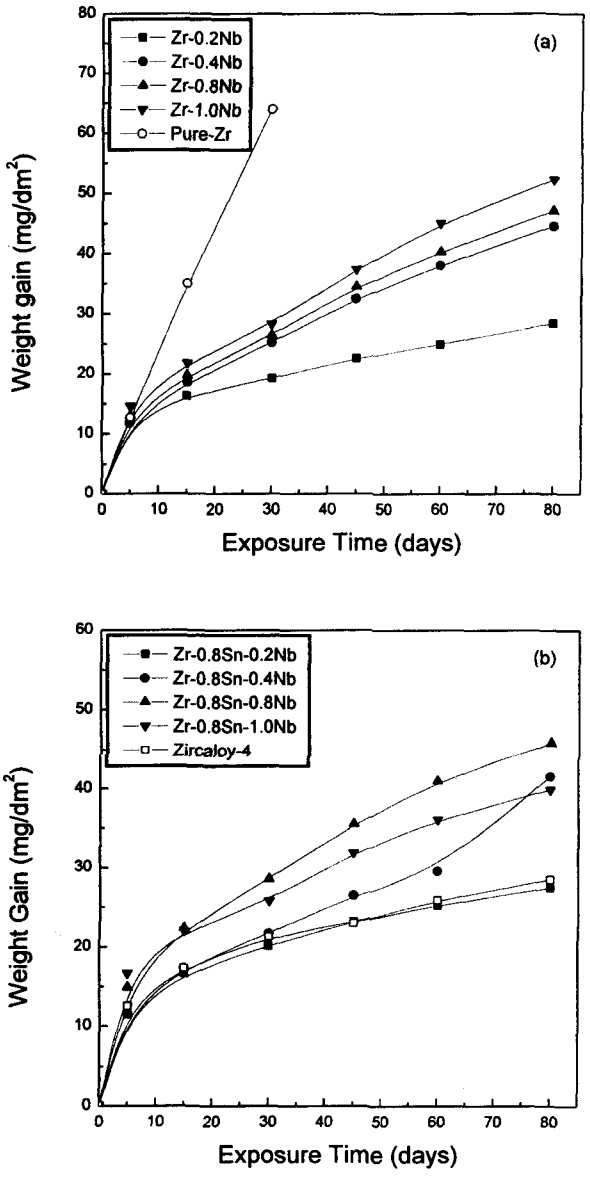
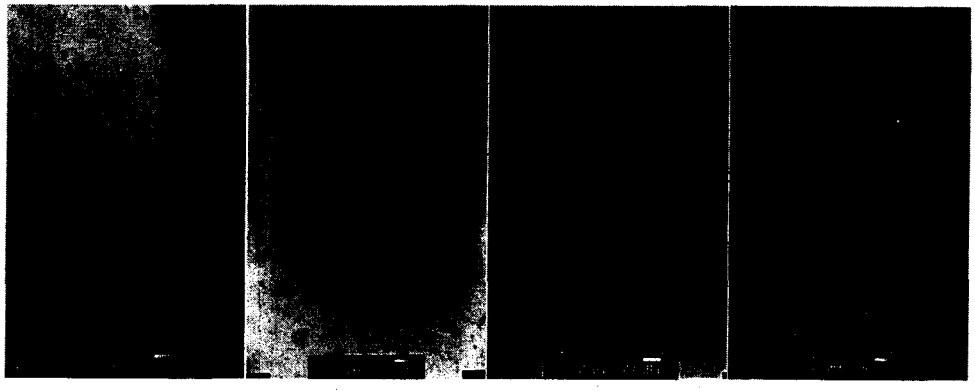


Fig. 1 Corrosion of Zr-xNb(a) and Zr-0.8Sn-xNb(b) alloys in water at 360°C

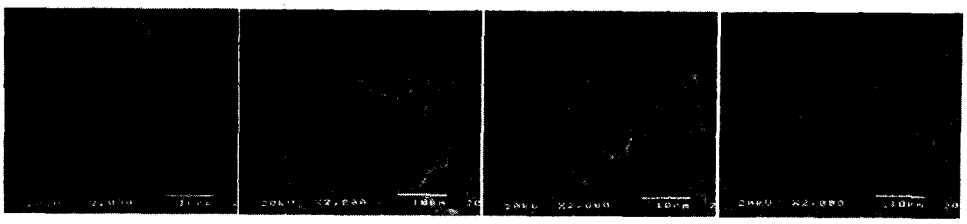
(a)Zr-0.2Nb (b)Zr-0.4Nb (c)Zr-0.8Nb (d)Zr-1.0Nb

Fig. 2 TEM micrographs on second phase particle of Zr-xNb alloys



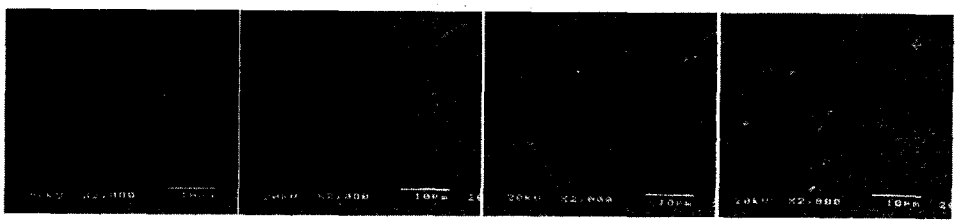
(a)Zr-0.8Sn-0.2Nb (b)Zr-0.8Sn-0.4Nb (c)Zr-0.8Sn-0.8Nb (d)Zr-0.8Sn-1.0Nb

Fig. 3 TEM micrographs on second phase particle of Zr-0.8Sn-xNb alloys



(a)pre-transition (b)transition-point (c)post-transition (d)pre-transition

Fig. 4 Oxide morphologies of Pure-Zr (a),(b),(c) and Zircaloy-4 (d)



(a)Zr-0.2Nb (b)Zr-0.4Nb (c)Zr-0.8Nb (d)Zr-1.0Nb

Fig. 5 Oxide morphologies of Zr-xNb alloys formed at pre-transition

(a)Zr-0.8Sn-0.2Nb (b)Zr-0.8Sn-0.4Nb (c)Zr-0.8Sn-0.8Nb (d)Zr-0.8Sn-1.0Nb

Fig. 6 Oxide morphology of Zr-o.8Sn-xNb alloys formed at pre-transition