'98 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

Zr 합금의 부식 및 산화막 특성에 미치는 Sn의 영향

전치중, 김선진
한양대학교
백종혁, 정용환
한국원자력연구소
대전시 유성구 덕진동 150

요 약

원자력 발전소의 핵연료 피복관 재료로 사용되고 있는 Zr합금의 부식특성에 미치는 Sn의 영향을 조사하기 위해 Sn 함량을 0.5, 0.8, 1.5, 2.0wt.%로 조절한 Zr-xSn 2원계 합금과 Zr-0.4Nb-xSn 3원계 합금을 제조하여 360℃ 물 분위기의 mini-autoclave에서 부식실험을 수행하였다. 2원계 합금에서 Sn이 0.5, 0.8, 1.5wt.% 첨가된 합금에서는 15일에서 속도천이가 발생한 후 급격한 부식 가속 현상이 나타났으나, 2.0wt.%가 첨가된 합금에서는 100일까지 부식 실험에서도 천이 현상을 보이지 않는 매우 높은 부식 저항성을 보였다. 그러나 3원계 합금에서는 2원계 합금과는 달리 40일 시험에서도 모든 합금들이 속도 천이 현상을 보이지 않고 천이전 영역에서의 부식 거동을 보이며, Sn 함량 변화에 따른 부식 속도의 차이를 감지할 수 없었다. 이러한 경향은 2원계 합금과 3원계 합금에서 Sn의 고용도 차, 미량 첨가된 Nb의 영향 및 석출물의 특성과 관련이 있는 것으로 사료된다. 또한 수소 흡수율면에서도 Sn 함량 변화에 따라 부식 거동과 비슷한 경향을 보이면서 2.0wt.%에서 가장 낮은 수소흡수율을 보였다. 천이전 영역에서 산화막 구조 관찰 결과 천이전 영역의 모든 산화막에서 보호적 성질을 나타내는 tetragonal-ZrO_2가 관찰되었는데, tetragonal-ZrO_2의 분율은 Sn 함량에 따라 거의 같게 나타났다.

1. 서론

Zr 합금은 낮은 중성자 흡수성과 우수한 내식성 및 기계적 특성 때문에 오랫동안 원자로 핵연료 피복관 재료로 사용되어 오고 있다. 일반 PWR에서 자원의 효율적 이용과 경제성 향상 측면에서 60Mwd/Kg 이상의 고연소 (high burn-up) 운전, 장주기 운전, 가동 온도의 상승 그리고 기존의 1차 냉각재에 적용되고 있는 pH 6.9를 최고 pH 7.4까지 높이는 고 pH 운전 등으로 변화됨에 따라 피복관의 부식증가와 기계적 특성의 저하가 예상되고 있다. 따라서 가동조건의 변화에 따른 부식 저항성이 우수한 피복관 개발이 요구되고 있는 실정이다.

Zr합금에서 Sn 첨가가 부식에 미치는 영향을 조사한 바에 의하면[1,2] 일반적으로 Nb가 첨가되지 않은 Zircaloy계 합금에서는 PCA나 low-Sn Zircaloy-4에서 Sn량이 적을수록 내식성이 증가하는 것으로 알려져 있는데 Sn을 감소시키면 monoclinic ZrO_2 산화막의 형성을 억제시켜 내식성이 증가되는 것으로 알려져 있다[3]. 그러나 실험 분위기에 따라 BWR, LiOH 분위기에서 부식 실험한 결과 Sn 함량이 증가함에 따라 부식 저항성이 우수하고, 다른 분위

기에서는 Sn 함량이 증가함에 따라 부식 저항성이 감소하는 반대의 경향을 나타내었다[4]. 따라서 현재 Zr합금의 주원소로 사용되고 있는 Sn에 대한 구체적인 부식특성 평가가 필요할 것으로 생각된다.

본 실험에서는 Sn첨가에 대한 체계적인 부식 특성 평가를 위해 Sn 첨가 2원계 합금을 제조하여 Sn 함량 변화에 따른 석출물 특성과 산화막 구조의 변화 등의 관찰을 통해 부식 특성을 평가하고, 아직 연구되지 않은 Nb을 첨가한 3원계 합금에서의 Sn 함량 변화에 따른 부식특성을 평가하여 고내식성 핵연료 피복관 재료 개발을 위한 기초자료로 활용하고자 하였다.

2. 실험방법

합금의 조성은 Sn함량 0.5, 0.8, 1.5, 2.0wt.%로 변환시킨 2원계 합금과 Nb의 함량은 고용도 이하로 첨가될 때 내식성이 증가된다는 결과에 따라[5] 0.4wt.%로 고정시키고 Sn 함량을 동일하게 변환시킨 3원계 합금을 제조하였다. 시편은 VAR 방법을 이용하여 200g의 button 형태로 용해하고, 열처리, hot rolling 및 cold rolling의 제조공정을 거쳐서 두께 1mm의 판재시편을 만든후, 590℃에서 2시간 최종 열처리 시켰다. 부식시험은 autoclave를 이용하여 360℃에서 실시하였으며 부식특성은 일정 시간마다 시편을 꺼내어 부식에 따른 무게 증가량을 측정하여 부식특성에 미치는 Sn 영향을 평가하였다. 부식전 시편에 대해 광학 현미경, TEM으로 미세조직 및 석출물을 관찰하였으며 수소분석은 부식전 시편과 천이전 영역의 부식시편에서 수소량을 분석하여 합금 첨가에 따른 수소 흡수율을 구했다. 산화막 관찰은 모든 시편에서 동일 두께의 산화막을 형성시켜 산화막과 금속계면 사이를 SEM으로 관찰하였으며 Rigaku사의 D-max2500 XRD(40Kv, 126mA)로 small angle diffraction 방법을 이용하여 산화막의 결정구조를 분석하였다

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 Zr-xSn 2원계 합금에서 360℃ 물 분위기에서 100일동안 부식 실험한 결과이다. Sn함량이 0.5, 0.8, 1.5wt.% 시편에서는 15일에서 무게증가량이 급격히 증가하는 부식 가속 현상이 나타났으며 시편표면은 흰색 산화막을 형성하였다. 그러나 2.0wt.% 첨가 시편에서는 100일동안의 부식실험에서는 부식 가속 현상이 일어나지 않았으며 시편표면이 검은색 산화막을 유지하고 있었다. 고용도 이하의 Sn 첨가에서는 다른 연구자들이 보고 한 바와 같이[3] 초기 부식 가속 현상이 나타나지만 고용도 이상의 첨가에서는 상반된 결과를 보였다. 그림 2는 Sn첨가량에 따른 무게증가량을 나타낸 그림으로 Sn함량이 증가할수록 일반적으로 무게증가량이 증가하다가 1,5wt.%에서 다시 감소하는 경향을 보였으며, 2.0wt.%에서 내식성이 가장 뛰어난 것으로 나타났다. 그림 3은 Zr-0.4Nb-xSn 3원계 합금에서 40일동안 부식실험 결과로서 2원계 합금에서 나타난 부식 가속 현상은 40일 실험에서는 나타나지 않았다. 그림 4에서 보는 바와 같이 Sn 함량 변화에 따른 무게증가량의 변화를 40일 실험에서는 관찰되지 않았다. 따라서 2원계 합금과 Nb을 첨가한 3원계 합금이 서로 다른 결과를 나타내는 바 신합금 설계시 첨가 원소 변수에 따라 부식특성이 달라질수 있는 점들을 고려해야 하며 3원계 합금에 대한 부식실험은 현재 계속 실험이 진행중이다.

그림 5는 TEM으로 석출물을 관찰한 결과이다. 분석한 결과 일반적으로 Zr에 Sn의 고용도가 1.6wt.%로 알려져 있기 때문에 0.5, 0.8,wt.% 첨가에서는 sponge Zr에 함유하고 있는 *Fe, Cr* 분순물 때문에 *Fe, Cr* 석출물들만 관찰 되었으며 *Sn*함량 증가에 따른 석출물들의 분포와 크기 차이는 관찰되지 않았다. 그러나 1.5wt.% 첨가에서는 Sn 석출물들이 관찰되었

으며, 2.0wt.% 첨가에서는 많은 Sn 석출물들이 관찰되었다. 일반적으로 PWR 분위기에서는 석출물들이 어느 크기 이상되어야 내식성이 우수한 것으로 알려져 있는데[6], 2.0wt.% 첨가에서의 우수한 부식특성은 0.2㎛ 이상의 많은 Sn 석출물의 영향으로 사료된다. Nb을 첨가한 3원계 합금에서는 Nb가 함유된 석출물들이 관찰되었는데 2원계 합금에서 보다 내식성이 나은 것은 Nb 함유된 석출물들의 영향으로 사료된다.

그림 6은 2원계 합금에서 Sn 함량에 따른 수소흡수율을 나타낸 것이다. 일반적으로 부식과정에서 생성된 수소는 대부분이 산화막 표면에서 방출되며 일부분이 산화막을 통해 금속내로 들어오는데 수소화합물은 금속의 연성 저하와 부식에 영향을 주는 것으로 알려져 있다[7]. Sn 함량이 1.5wt.%로 증가함에 따라 수소흡수율은 큰 변화를 보이지 않지만 2.0wt.%에서는 수소흡수율이 급격히 감소하는 경향을 보였다. 따라서 부식특성이 우수한 2.0wt.% 첨가에서는 많은 Sn 석출물들이 부식과정에서 생성된 전자의 path로 작용하여 수소흡수율이 적게 나타난 것으로 사료된다.

그림 7는 Zr-xSn 2원계 합금의 천이전 영역에서의 산화막 결정구조를 small angle diffraction 방법을 이용하여 분석한 결과이다. Sn 함량이 증가함에 따라 30.4° 부근에서 (101)tetragonal-ZrO_2 peak은 큰 변화를 나타내지 않았으나 32° 부근에서 (111)monoclinic-ZrO_2 peak은 0.8wt.% 첨가까지는 더 많이 검출되다가 1.5, 2.0wt.% 첨가에서는 다시 적어지는 경향을 보였다. 일반적으로 Sn은 monoclinic 안정화 원소로 작용하여 부식을 가속시키는 것으로 알려져 있는데[3], 천이전 영역에서의 산화막 구조 관찰 결과 고용도 이하의 첨가에서 (111)monoclinic-ZrO_2 peak의 증가하는 경향이 관찰되었다.

4. 결 론

(1) 360℃ 물 분위기에서 100일 동안 부식실험 결과 Zr-xSn 2원계 합금에서는 Sn이 0.5, 0.8, 1.5wt.% 첨가된 합금에서는 15일에서 부식 가속 현상이 발생하나, 2.0wt.% 첨가된 합금에서는 부식 가속 현상을 보이지 않았다.

(2) Zr-0.4Nb-xSn에서는 40일 동안의 부식 실험에서는 부식 가속 현상이 나타나지 않았으며, Sn 함량 변화에 따른 부식 속도 차이가 나타나지 않았다.

(3) 수소흡수율은 Sn 첨가량 1.5wt.%까지는 큰 변화가 나타나지 않고 2.0wt.%에서는 급격히 감소하는 경향을 보였으며, 이것은 0.2㎛ 이상의 Sn 석출물의 영향으로 사료된다.

(4) Sn이 첨가된 2원계 합금의 천이전 영역에서의 산화막 구조는 tetragonal-ZrO_2가 모든 합금에서 관찰되었으며, tetragonal-ZrO_2의 분율은 Sn 함량에 따라 거의 같게 나타났다.

5. 참고문헌

1) F. Garzaroll et.al : 9th Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry, Nov.5-8, Kobe (1990)

2) T. Isobe and Y. Matsuo : 9th Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry, Nov.5-8, Kobe (1990)

3) H. Makoto et.al : 9th Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry, Nov.5-8, Kobe (1990)

4) F. Garzaroll et.al : 11th Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry, Sept,11-14 (1995)

5) 정용환 : 대한금속학회지 (1995) 683

6) F. Garzaroll et.al : 10th Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry, Nov.5-8, Kobe (1994)

7) AM. Garde : ASTM STP 1032, (1984) 709

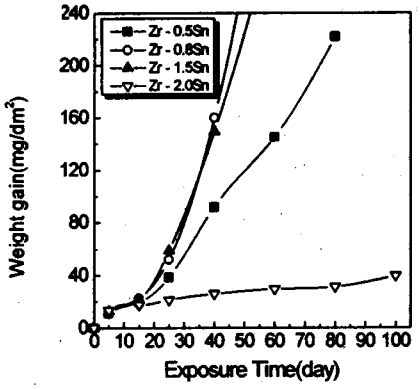

Fig. 1 Corrosion of Zr-xSn alloys at 360℃

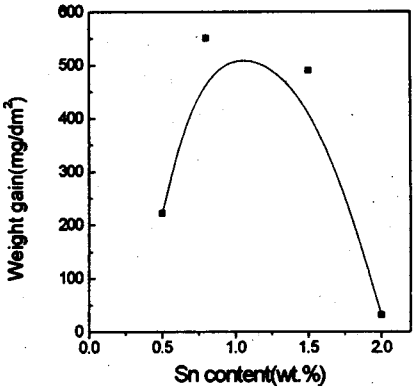

Fig. 2 Sn effect on corrosion of Zr-xSn alloys at 360℃

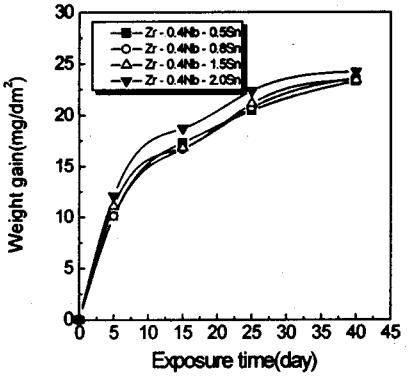

Fig. 3 Corrosion of Zr-0.4Nb-xSn alloys at 360℃

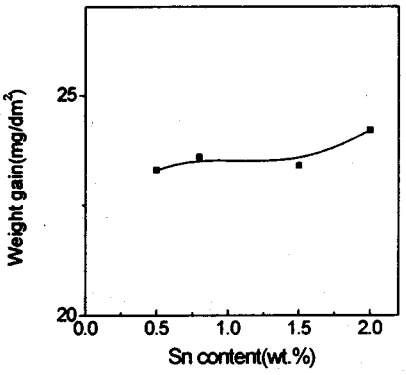

Fig. 4 Sn effect on corrosion of Zr-0.4Nb-xSn alloys at 360℃

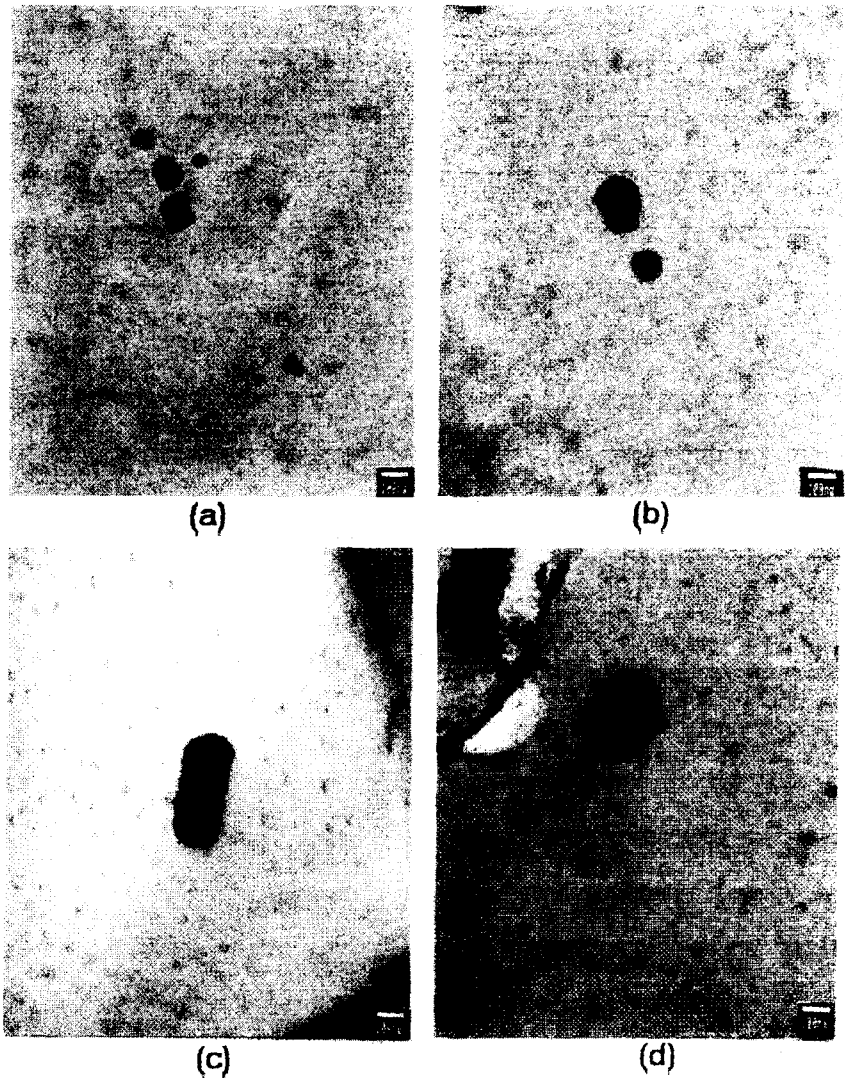

Fig. 5 TEM micrograph of precipitate in Zr-xSn alloys
(a) Zr-0.5Sn (b) Zr-0.8Sn (c) Zr-1.5Sn (d) Zr-2.0Sn

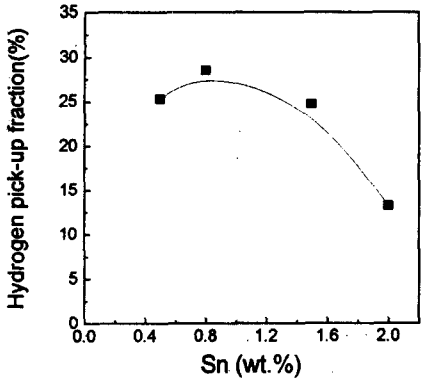

Fig. 6 Hydrogen pick-up fraction of Zr-xSn alloys

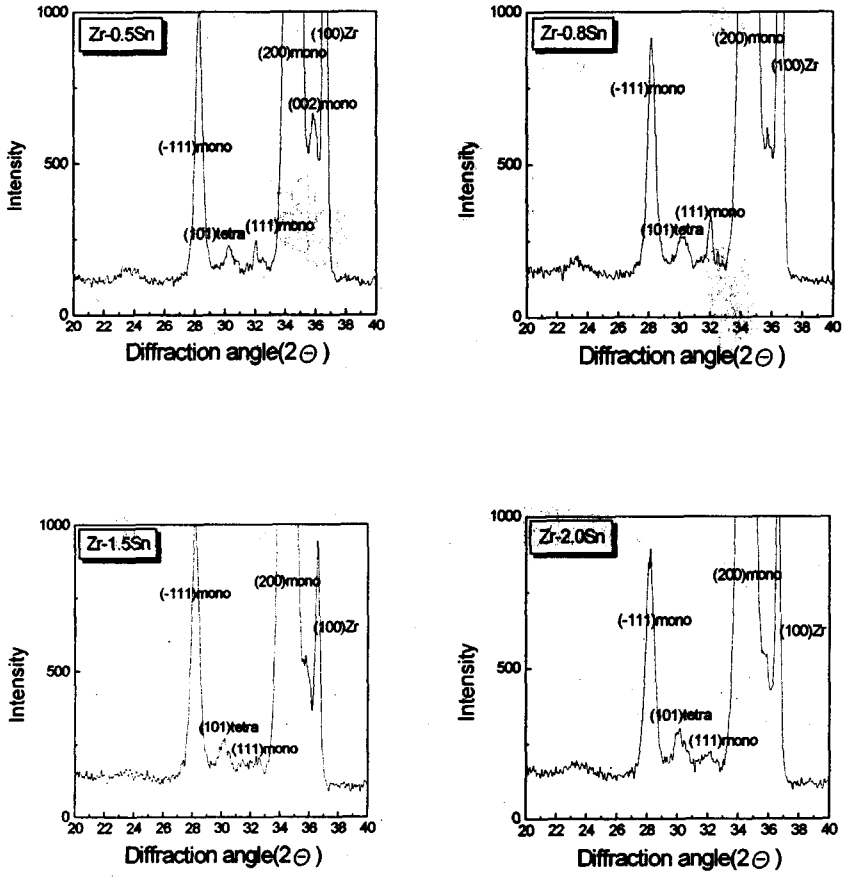

Fig. 7 Diffraction pattern in Zr-xSn alloys corroded pre-transition at 360℃