

지르코늄의 부식에 미치는 산화막 미세구조 특성

Oxide Microstructural Characteristics on Corrosion of Zirconium

김현길, 최병권, 박상윤, 이명호, 정용환

한국원자력연구원 첨단노심재료개발 Lab

1. 서론

지르코늄합금은 고온에서 우수한 내식성 및 기계적 특성 그리고 방사선에 대한 안정성을 가지고 있기 때문에 원자력발전소의 노심재료로 사용되고 있다. 원자력발전소의 노심은 300℃ 이상의 고온 및 150bar 이상의 고압 환경에 의하여 급격한 부식이 발생되고, 이러한 부식문제가 노심재료의 건전성을 결정하는 핵심적인 요소로 작용하고 있다. 지르코늄 합금은 고온/고압의 분위기에서 내식성 및 기계적 특성이 우수하고 방사선 조사에 안정하기 때문에 원자로 노심의 핵심 구성품인 핵연료피복관으로 사용되고 있다. 지르코늄합금의 부식저항성은 합금의 산화과정에서 형성된 산화막의 특성에 의해 좌우되는 것으로 알려져 있으며, 산화막은 고온에서 지르코늄합금이 장시간 노출되면 외부의 산소이온이 합금내부로 들어오는 확산반응에 의해 형성 된다. 형성된 산화막의 결정구조는 대부분이 단사정(monoclinic) 결정구조를 가지고 있고, 일부 정방정(tetragonal) 상으로 구성되어 있다. 이때 정방정 산화물은 약 1000℃ 이상의 고온에서 안정한 상이지만 금속/산화막 계면부의 산화막에서 형성되는 높은 압축응력에 의해 상온에서도 안정화되어 분석되는 것으로 알려져 있다[1]. 산화막의 미세조직은 주상정(columnar) 및 등축정(equiaxed) 결정립으로 형성되며, 주상정 산화막이 형성되면 산화막 내에서 산소확산 경로로 작용하는 결정립계 면적 감소로 인하여 내식성이 증가된다.

최근에 부식저항성이 개선된 여러 지르코늄 합금이 보고되고 있는데, 이들 합금은 방사선에 안정하고 내식성을 향상시키기 위하여 Nb, Sn, Fe, Cr 등을 중요 합금원소로 첨가하고 있다[2]. 특히, Nb은 지르코늄 합금의 내식성을 증가시키는 매우 중요한 합금원소로 최대 고용한도로 첨가되면 내식성이 크게 증가되고, 고용도 이상으로 첨가될 경우에는 β -Nb이 생성되도록 공정온도 이하에서 열처리를 수행하는 것이 내식성을 향상시키는 방안으로 보고되고 있다[3]. 하지만 합금 내에 존재하는 Nb 원소의 역할이 부식성능을 결정하는 산화막 형상 및 구조에 미치는 영향에 대해 체계적인 분석은 미비한 실정이다.

본 연구에서는 지르코늄에 첨가되는 Nb이 산화막특성에 미치는 역할을 파악하기 위하여 순수 지르코늄과 1.5 wt%의 Nb이 첨가된 지르코늄 합금에 대하여 산화막 특성을 분석하여 Nb 첨가가 산화막 특성에 미치는 역할을 파악하고자 하였다. 산화막의 결

정구조 특성과 미세구조 특성을 체계적으로 분석하기 위하여 한국원자력연구소의 전자현미경(TEM)과 한국기초과학지원연구원의 초고전압 투과전자현미경(HVEM)을 이용하여 순수 지르코늄 및 Nb이 첨가된 지르코늄 합금에 형성된 산화막 특성을 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

시험에 사용된 순수 지르코늄 및 Nb이 1.5 wt.% 첨가된 지르코늄 합금은 진공 아크로를 이용하여 400g의 소형 잉곳으로 용해하고, 이를 열간 압연 및 냉간압연을 수행하여 판재시편으로 제조하였다. 판재시편의 제조과정 중에 Nb이 첨가된 합금시편은 기지 내에 생성되는 제 2상을 제어하기 위하여 시편제조 중에 열처리 온도를 공정온도 이하인 570°C에서 수행하여 β -Nb 상이 형성되도록 하였으며, 순수 지르코늄 판재시편도 동일 열처리 온도인 570°C로 설정하였다. 부식시험은 360°C, 2750psi 조건의 물 분위기에서 수행하여 순수지르코늄 및 Nb이 첨가된 지르코늄 합금의 표면에 산화막이 형성되도록 하였다. 산화막 분석은 부식시험에 의해 형성된 산화막 시편을 채취하여 TEM을 이용하여 수행하였다. TEM 관찰용 시료는 산화막이 형성된 시편에 대하여 FIB를 이용하여 제작하였으며 산화막의 미세구조 관찰은 원자력연구소의 전자현미경과 기초과학지원연구원의 고전압 전자현미경(HVEM)을 이용하였다. 고전압 전자현미경으로 관찰된 이미지는 Gatan 사의 DigitalMicrograph 프로그램을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 2종의 지르코늄에서 형성된 산화막의 미세구조를 TEM을 이용하여 관찰한 결과이다. 산화막의 성장속도는 순수 지르코늄이 1.5 wt.%의 Nb이 첨가된 지르코늄 합금에 비하여 빠른 것으로 나타났다. 따라서 분석용 산화막은 부식시험 시간을 조절하여 분석되는 산화막의 두께가 유사하도록 조절하였다. 관찰된 2종의 산화막 미세구조는 전반적으로 산화막의 표면으로부터 미세한 등축정의 조직이 약 0.3~0.5 μm 의 영역에 걸쳐 형성되었고, 산화막의 내부로부터 금속/산화막 계면까지는 미세한 등축정과 주상정 조직이 혼합된 구조로 형성된 것이 관찰되었는데, 전반적으로 주상정 산화막의 분율이 높은 것으로 나타났다.

부식속도와 산화막 미세조직의 관계를 고찰하면 부식속도가 상대적으로 빠른 순수 지르코늄에서 형성된 산화막은 산화반응이 일어나는 금속/산화막 계면이 불규칙한 형태를 가지고 있었다. 이러한 결과는 산화반응이 계면에서 일정한 속도로 진행되지 않고 부분적으로 차이가 나타나기 때문인 것으로 생각된다. 국부적인 부식속도의 차이는 첨가된 합금원소 또는 기지 내에 형성된 제 2상의 영향에 기인되는 것으로 예측되지만 정확하게 어떤 원인에 의해 좌우되는 현상인지를 판단하기는 아직 불분명하다. 하지만

산화막 미세조직 관찰결과, 이러한 국부적인 부식속도의 차이는 산화막내에 형성되는 응력구배를 유발시키게 되고 크랙을 형성시킨 원인으로 작용한 것으로 사료된다. 따라서 내식성이 감소된 순수 지르코늄에서 형성된 산화막 내에서는 0.1~0.3 μm 크기의 미소 크랙이 형성된 것으로 판단된다. 미소크랙과 같은 결함의 형성은 산화막 내에서 산소확산을 용이하게 하여 산화반응을 증가시켜 내식성을 점차로 감소시키는 역할을 하는 것으로 예측된다.

Fig. 2는 산화반응이 형성되는 금속/산화막 계면에서의 미세조직을 관찰한 것이다. Fig. 2의 (a)는 부식속도가 빠른 순수 지르코늄에서 형성된 산화막의 금속/산화막 계면부를 관찰한 것으로 DigitalMicrograph를 이용하여 분석한 결과, 단사정의 산화막 결정립이 주상정 형태로 성장된 것으로 나타났다. 단사정 형태의 결정은 금속/산화막 계면에서 수직인 방향으로 002 또는 200 면이 주로 성장되는 것으로 파악되며, 계면에서 지르코늄 기지와 산화막 결정 사이에 특정한 방향 관계는 나타나지 않았다. Fig. 2의 (b)는 부식속도가 상대적으로 느린 Zr-1.5Nb 합금의 산화막에서 금속/산화막 계면을 나타낸 것이다. 이 합금에서 형성된 산화막의 특성은 순수 지르코늄에서 형성된 산화막에 비하여 다양한 구조로 나타났다. 즉 산화막의 결정상이 단사정 뿐만 아니라 정방정과 비정질이 함께 존재하는 것으로 확인되었고 주상정과 미세한 등축정의 결정립이 혼재되어 있는 것으로 나타났다. 이러한 다양한 형태의 산화막이 성장된 것은 기지 내에 고용되어 있던 Nb에 의한 것으로 사료된다. 즉 Nb이 지르코늄과 함께 산화반응에 참여하여 Nb 산화물, Zr 산화물, Nb-Zr 산화물 등의 다양한 형태로 성장되었기 때문으로 판단되며, 이에 대한 정확한 분석은 필요한 것으로 사료된다. 이와 같은 결과로 Nb 첨가 지르코늄 합금의 산화막의 계면 특성은 Nb 첨가로 인하여 순수 지르코늄에 형성된 산화막에 비하여 다양한 구조로 형성된 것이 확인되었고, 이러한 요소가 부식속도를 결정하는 원인으로 작용한 것으로 사료된다.

4. 결론

순수 지르코늄 및 Nb이 첨가된 지르코늄 합금에서 형성된 산화막 분석을 수행한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

산화막의 미세조직 특성은 Nb의 첨가에 의해 다르게 나타났는데, 금속/산화막 계면 특성이 다양한 종류의 결정구조 및 결정 형태로 성장되었고 산화막 내부에 크랙의 형성을 감소시킨 것으로 사료된다. 이와 같은 산화막의 구조적인 특성이 부식속도에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

References

- [1] H.J. Beie, A. Mitwalsky, F. Garzarolli, H. Rumann and H.J. Sell., Zirconium in

the Nuclear Industry, ASTM STP 1245, 615 (1994).

[2] D. Charquet, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1354, 3 (2000).

[3] Y.H. Jeong, H.G. Kim, T.H. Kim, J. Nucl. Mater., 317, 1 (2003).

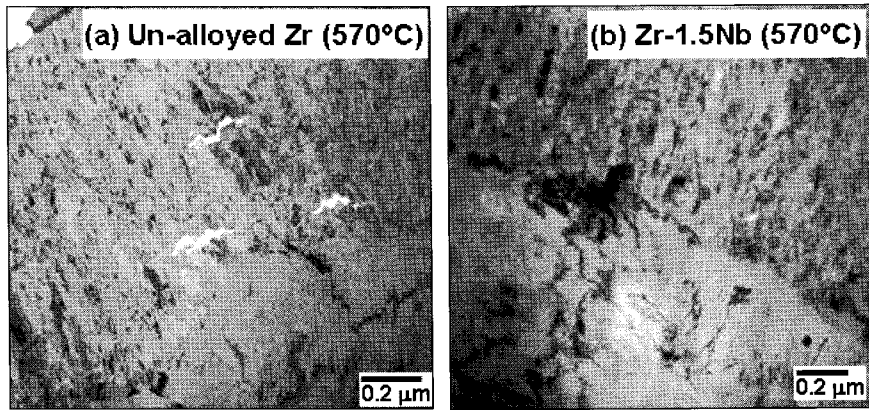


Fig. 1 TEM micrographs of the cross-sectional zirconium oxide formed on the pure-Zr(a) and the Zr-1.5Nb alloy(b).

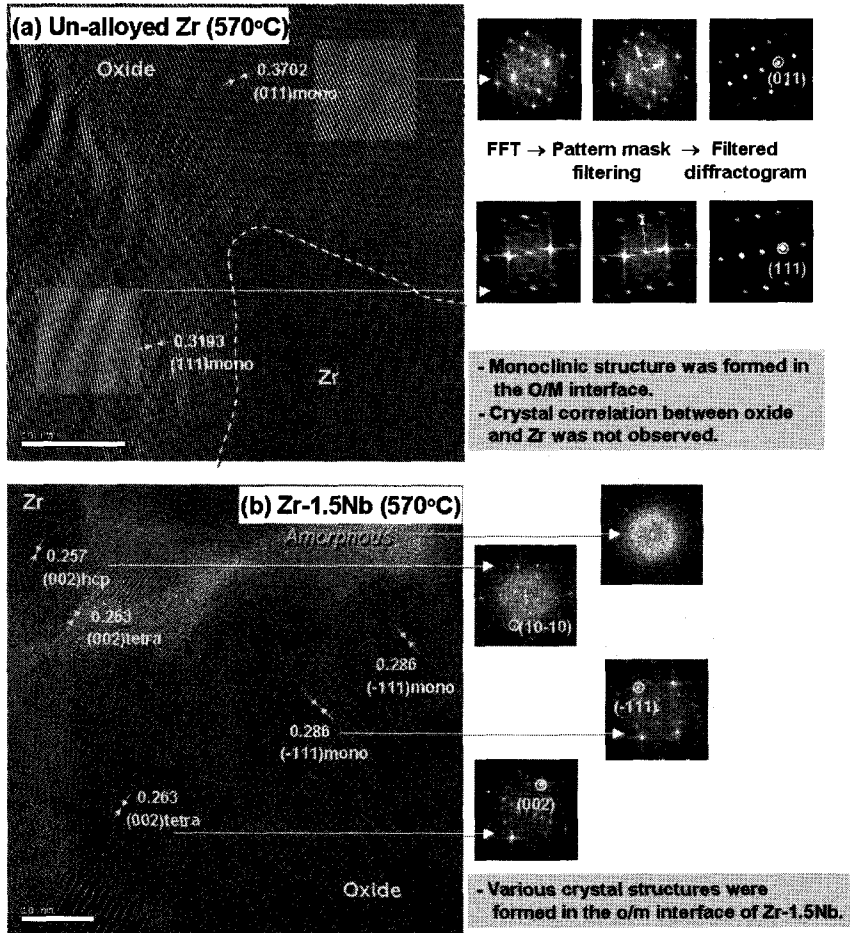


Fig. 2 TEM micrographs of the cross-sectional zirconium oxide at the metal/oxide interface formed on the pure-Zr(a) and the Zr-1.5Nb alloy(b).