

핵연료 피복관용 Zr 합금의 부식거동 및 석출물 특성에 미치는 V, Sb 첨가의 영향

전치중 · 김선진 · 정용환*

한양대학교 공과대학 재료공학과
한국원자력연구소*

Effect of V and Sb on the Corrosion Behavior and Precipitate Characteristics of Zr-based Alloys for Nuclear Fuel Cladding

Chi-Jung Jeon, Seon Jin Kim and Yong Hwan Jeong*

Dept. of Material Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791

*Advanced Zr Alloy Development, KAERI, Taejeon, 305-353

(1998년 9월 12일 받음, 1998년 10월 17일 최종수정본 받음)

초 록 Zr 합금에서 V, Sb의 함량 변화가 Zr 합금의 부식 특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 V, Sb 함량을 각각 0.1, 0.2, 0.4wt.% 변화시킨 6종의 합금을 제조하고 360°C 물 분위기에서 100일 동안 부식실험을 수행하였다. V이 0.2, 0.4wt.% 첨가 시편에서는 부식 속도의 천이 현상이 관찰되지 않았으나 0.1wt.% V 첨가 시편의 경우 10일 이후부터 무게증가량이 급격히 증가하는 부식 속도 가속 현상이 발생하였다. V 첨가량이 증가할수록 내식성이 증가하였으며 0.4wt.% V 첨가 합금이 가장 우수한 내식성을 보였다. Sb가 첨가된 삼원계 합금에서는 0.1, 0.4wt.% Sb 첨가 시편의 경우 초기부터 급격히 부식이 가속되는 현상이 발생하였으며 Sb 첨가량이 증가할수록 무게증가량이 감소하다가 다시 증가하여 0.2wt.% Sb 첨가에서 최소 무게증가량을 보였다. V, Sb 함량이 증가할수록 석출물의 크기와 석출물의 부피 분율이 증가하는 경향을 보였으며 석출물의 크기가 0.11-0.13 μ m의 석출물 크기를 가질 때 가장 우수한 내식성을 보였다. 부식특성과 석출물 크기와의 관계로부터 적절한 크기의 석출물은 음극반응에서 전자의 전도를 제어하고 안정한 산화막 미세구조를 유지하는데 중요한 역할을 한다고 사료된다.

Abstract To investigate the effect of V and Sb on the corrosion behavior of Zr-based alloys, corrosion tests were performed on 6 kinds of Zr alloys in an autoclave at 360°C for 100 days. The transition of the corrosion rate occurred in the sample containing 0.1wt.%V after 10 days but did not occur in the samples containing 0.2wt.%V and 0.4wt.%V. The corrosion resistance of V containing alloys increased with increasing V contents from 0.1 to 0.4wt.% and the alloys containing 0.4wt.%V showed the best corrosion resistance. In the ternary alloys containing 0.1wt.%Sb and 0.4wt.%Sb, the corrosion rate increased significantly from the short exposure time. It was observed that the optimal Sb content for corrosion resistance was 0.2wt.%. The size and volume fraction of precipitates increased with increasing V and Sb contents. The superior corrosion resistance was observed in the Zr alloy having precipitate size of 0.11-0.13 μ m. From the result of corrosion behavior and the observation of precipitates, the optimal size of the precipitate appear to control the electron conduction in the cathodic reaction and play an important role in maintaining a stable oxide microstructure.

1. 서 론

Zr 합금은 낮은 중성자 흡수성과 우수한 내식성 및 적절한 기계적 특성 때문에 오랫동안 원자로 핵연료 피복관 재료로 사용되어 오고 있다. 일반 PWR (Pressured Water Reactor)에서 보통 3.3% U²³⁵ 농축 연료를 사용하여 33Mwd/Kg 정도로 운전되던 것이 자원의 효율적 이용과 경제성 향상 측면에서 60Mwd/Kg 이상의 고연소도 (high burn-up) 운전, 장주기 운전, 가동 온도의 상승 그리고 기존의 1차 냉각재에 적용되고 있는 pH 6.9를 최고 pH 7.4 까지 높이는 고 pH 운전 등으로 변화됨에 따라 피복관의 부식증가와 기계적 특성의 저하가 예상되고 있다. 이와 같이 원자로의 고 pH 운전, 고연소도 운전과 장주기 가동이

핵연료 피복관의 부식에 치명적인 영향을 미치기 때문에 부식 저항성을 향상시키기 위한 기술개발이 원전 선진국을 중심으로 대대적으로 이루어지고 있는 상황이다. 미국의 Westinghouse사는 기존의 Zircaloy-4 합금에 Nb를 첨가하여 ZIRLO (Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe) 합금을 개발하였는데, 내식성이 매우 우수한 것으로 보고된 바 있다.¹⁾ 독일의 KWU에서 개발한 Duplex 피복관은 피복관 내면에는 기존의 Zircaloy-4 합금을 사용하고 외부층(두께의 10%)에는 내식성을 향상시킬 수 있는 다른 합금을 사용한 것으로 현재 상용 원자로에서 시험 연소 중이다.²⁾ 일본에서는 Mitsubishi사를 중심으로 Sn을 줄이고 Nb를 약간 첨가한 VAZ (Zr-0.5Sn-0.1Nb-0.2Fe-0.1Cr) 합금에 대한 연구를 진행 중이며,³⁾ 프랑스에서는 Sn과 Nb를 제거하고 V를

첨가한 Zr-0.25Fe-0.25V 합금에 대해 연구를 하고 있다.⁴⁾ 러시아에서는 Zr-1Nb합금을 핵연료 피복관으로 사용하여 왔으나 최근에는 Nb와 Sn이 혼합된 Zr-1Sn-1Nb-0.5Fe 합금을 개발하여 현재 상용화에 사용 여부를 검토 중에 있다.⁵⁾ 일반적으로 Sn은 산화막내에서 monoclinic 안정화 원소로 작용하여 피복관의 부식가속에 영향을 미치는 것으로 알려짐에 따라 Sn 함량을 줄이는 방향으로 연구가 진행되고 있는 바⁶⁾ 본 연구에서는 Sn 함량을 0.8wt.%로 고정시켰다. 그리고 현재 프랑스⁴⁾와 미국⁷⁾에서 첨가원소로 연구되고 있는 V, Sb를 첨가원소로 선택하였다. 현재까지 연구에서 extra low tin Zr합금에서는 V, Sb 첨가에 따른 부식 특성에 대한 평가는 조사된 바 없다. 따라서 본 연구에서는 Sn 함량을 0.8wt.%로 고정시킨 극 미량 Sn 함유 Zr합금에서 V, Sb 첨가량 변화에 따른 석출물 형상과 분포를 조사하여 석출물의 특성을 규명하고자 하였으며, 부식특성과 비교 평가하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편제작

부식실험에 사용된 합금의 조성은 Sn함량이 감소할수록 부식특성은 증가하나 Sn함량이 너무 적으면 기계적 성질이 저하된다는 연구 결과에 근거하여⁸⁾ 0.8wt.%로 고정시키고 V, Sb의 함량을 변화시킨 6종류의 합금을 제조하였다. 합금의 조성과 성분분석 결과를 표 1에서 나타내었다. 합금은 sponge Zr에 합금원소를 첨가하여 VAR (Vacuum Arc Remelting) 방법을 이용하여 200g의 button type으로 제조하였다. 용해된 시편의 합금조성을 균질화하기 위해서 1050°C에서 30 분간 가열한 후 수냉하는 β -quenching을 실시하였다. β 열처리된 시편은 약 60%의 압연율로 열간 압연을 하였으며 700°C에서 2시간 열처리를 실시한 후 50%의 압연율로 1차 냉간 압연을 실시하고 610°C에서 2시간동안 중간 열처리를 실시한 후 60%의 압연율로 2차 냉간 가공을 실시한 후 마지막으로 590°C에서 2시간 최종 열처리를 실시하여 두께 1mm의 판재시편을 제조하였다.

2.2 조직관찰

최종 열처리 조직의 미세조직 관찰은 냉간 압연 후 590°C에서 2시간 열처리한 시편에 대하여 HF (10%) + HNO₃

(45%) + H₂O (45%)의 혼합 용액을 이용하여 에칭시킨 후 편광 현미경으로 관찰하였다. 또한, 석출물의 종류와 크기 및 분포를 조사하기 위해 SEM 및 TEM 관찰을 실시하였다. SEM 관찰은 광학 현미경 관찰시 준비된 시편에 대해 수행하였으며 TEM 관찰을 위해 1mm 두께의 판재시편을 먼저 두께 50 μ m까지 기계적으로 연마하여 3mm disc로 만든 후 ethanol (90%)과 perchloric acid (10%)의 혼합 용액을 사용하여 -40°C, 13V의 조건에서 jet 연마하여 박막시편을 준비하였다. 석출물의 성분과 결정구조는 TEM에서 EDS와 회절 pattern으로 분석하였으며 석출물의 크기분포는 수십장의 TEM 사진을 가지고 Image analyzer를 이용하여 측정하였다.

2.3 Autoclave 부식시험

최종 열처리 시편을 1×10×20mm 크기로 가공하여 부식 시험용 시편으로 사용하였으며, 표면조건을 동일하게 하기 위하여 #1200 SiC 연마지로 연마한 다음 초음파 세척을 한 후 HF (5%) + HNO₃ (45%) + H₂O (50%)의 혼합용액에서 산세하였다. 부식시험은 ASTM G-2방법에 따라 고온 고압용 static autoclave를 이용하여 360°C 물 분위기에서 실험을 행하였다. 부식평가는 5-10일 간격으로 시편을 꺼내어 100일까지 부식에 따른 무게 증가량을 측정하였다.

2.4 산화막특성 관찰

산화막의 결정구조를 조사하기 위하여 천이전 후 영역의 시편에 대해 입사각 5°, scan rate 2°/min, 40kV, 126mA 조건에서 Rigaku사의 Rint 2500XG X-ray diffractometer를 이용하여 small angle X-ray 분석을 실시하였다. 또 산화막과 금속 계면의 산화막 형태관찰을 위해 먼저 시편의 금속부분을 약 0.1mm 정도 두께까지 polishing한 후 HF (5%) + HNO₃ (45%) + H₂O (50%)의 혼합용액으로 잔류하는 금속을 용해하여 제거한 후 산화막과 금속 계면에 대해서 SEM 관찰을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 부식특성

그림 1(a)는 V를 첨가한 삼원계 합금의 100일 동안의 부식시간에 따른 무게 증가량을 나타낸 것이다. V이 0.4

Table 1. Chemical compositions of Zr-based alloys

[unit : wt.%]

Alloy type	Sn	V		Sb		Zr
		Nominal	Analyzed	Nominal	Analyzed	
Zr-0.8Sn-xV	0.8	0.1	0.10			bal.
	0.8	0.2	0.19			bal.
	0.8	0.4	0.40			bal.
Zr-0.8Sn-xSb	0.8			0.1	0.08	bal.
	0.8			0.2	0.16	bal.
	0.8			0.4	0.33	bal.

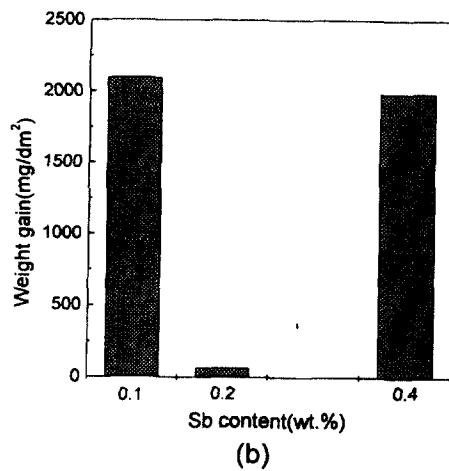
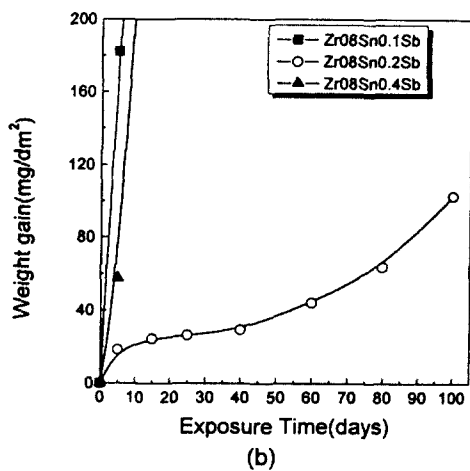
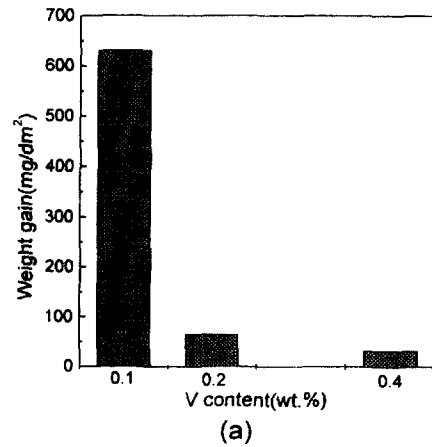
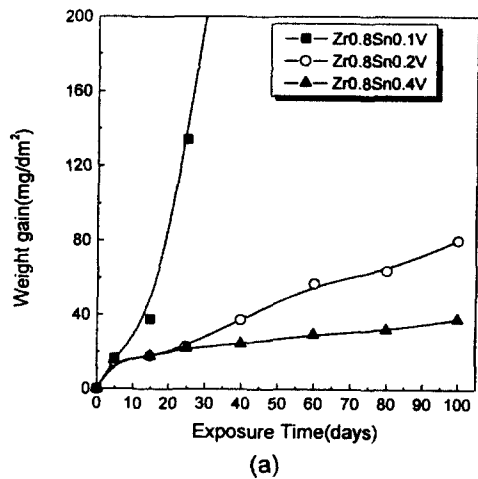


Fig. 1. Weight gain as a function of exposure time for (a)Zr-0.8Sn-xV, (b)Zr-0.8Sn-xSb alloys

Fig. 2. Weight gain as a function of (a)V, (b)Sb content after 100 days exposure

wt.% 첨가된 Zr-0.8Sn-0.4V 합금은 100일 시험동안에도 부식속도의 급격한 증가현상이 발생하지 않으며 무게 증가가 점진적으로 증가하는 경향을 보였으며 100일 시험 후에도 검은색의 산화막을 유지하였다. V이 0.2wt.% 첨가된 합금은 20일 이후부터 부식속도가 약간 가속되는 천이현상을 보였다. 반면에 0.1wt.%V 첨가 시편의 경우 10일 이후부터 무게증가량이 급격히 증가하는 부식 속도 가속 현상이 발생하였으며 시편의 표면이 흰색의 산화막으로 변하는 차이점을 보였다. 그림 1(b)는 Sb를 첨가한 삼원계 합금의 100일 동안 부식 실험한 결과이다. 0.2wt.%Sb 첨가의 경우 일반적인 Zr합금과 같은 40일을 기준으로 천이전 영역에서는 부식속도 상수값은 cubic rate law를 따르고, 천이 이후에는 linear rate law를 따르고 있었으며 시편 표면은 검은색을 띄었다. 그러나 0.1, 0.4wt.%Sb 첨가 시편의 경우 초기부터 급격히 부식이 가속되는 현상이 발생하였으며 시편은 흰색의 산화막이 생성되었다, 그림 2(a)는 100일간 부식시켜 얻어진 각 시편의 최종 무게증가량을 V 첨가량에 따라서 나타낸 것이다. V 첨가량이 증가할수록 무게증가량이 급격히 감소하는 경향을 보이다가 0.4wt.%V 첨가에서 최소 무게증가량을 보였다. 이러한 무게증가량의 변화는 Zr 기지 금속내의 V의 고용도와 관련이 있는 것으로

사료된다. 그림 2(b)는 Sb 첨가량의 변화에 따른 무게증가량의 변화를 나타낸 것으로 Sb 첨가량이 증가할수록 무게증가량이 감소하다가 다시 증가하는 경향을 보였으며 0.2wt.%Sb 첨가에서 최소 무게증가량을 보였다. 이같은 결과는 Zr 기지 금속내의 Sb의 고용도 및 석출물의 분포와 관련이 있는 것으로 사료된다.

3.2 미세조직 및 석출물 특성

그림 3, 4는 본 연구에서 사용된 V 합금과 Sb 합금의 최종 열처리 시편의 조직사진이다. 그림 3은 본 연구에서 부식시편으로 사용된 V이 첨가된 삼원계의 미세조직 사진이다. 최종 열처리 조직은 부식 특성에 영향을 줄 수 있기 때문에 본 연구에서는 이런 영향을 최소화하기 위하여 재결정 온도인 590°C에서 열처리를 실시하였다. 비교적 높은 온도에서 열처리를 실시한 결과, 그림 3에서 보는 바와 같이 세 종류의 V 합금은 모두 재결정된 조직을 나타낸다. V 첨가량에 따라서 거시적인 조직의 차이는 관찰할 수 없었으나 V이 많이 첨가된 0.4V 합금에서 연신된 조직이 일부 남아있음으로서 결정립의 균질성이 떨어지는 것이 관찰되었다. 그림 4는 Sb가 첨가된 삼원계 합금의 미세 조직을 나타내는데 Sb 함량이 적은 0.1Sb와 0.2Sb 합금에서는 재결정된 등축정 결정립이 생성되는 것을 알 수 있다. 그러나 0.4Sb

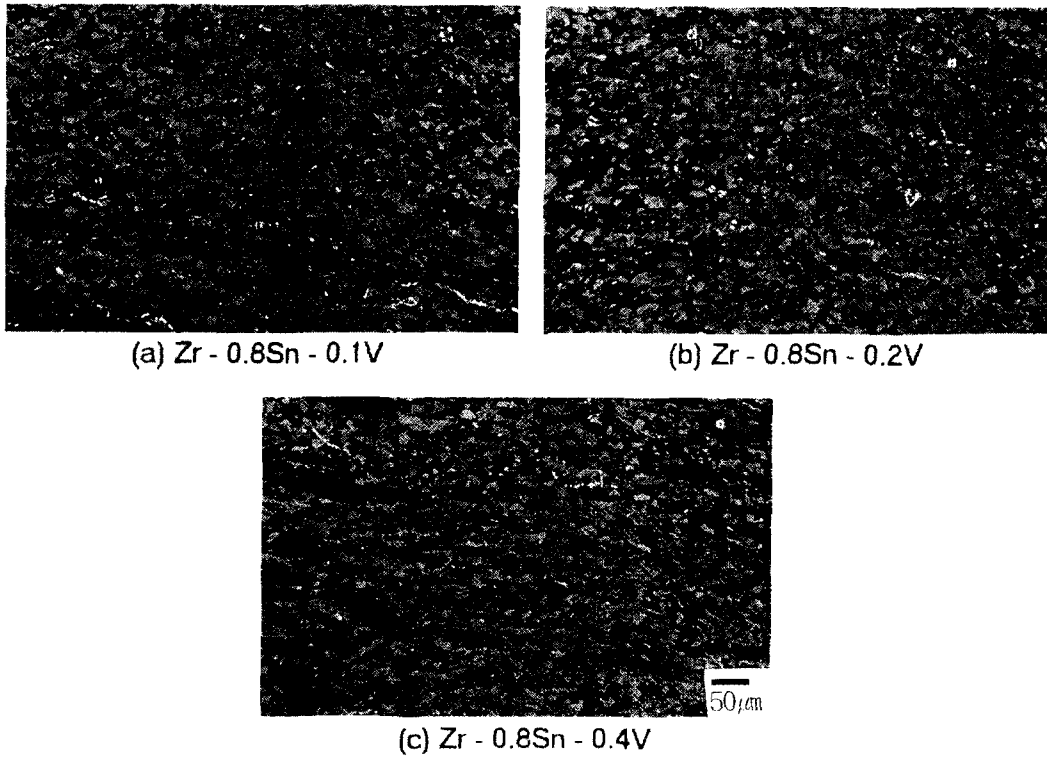


Fig. 3. Optical Microstructures of the Zr-0.8Sn-xV specimens annealed for 2 hr at 590°C after cold rolling

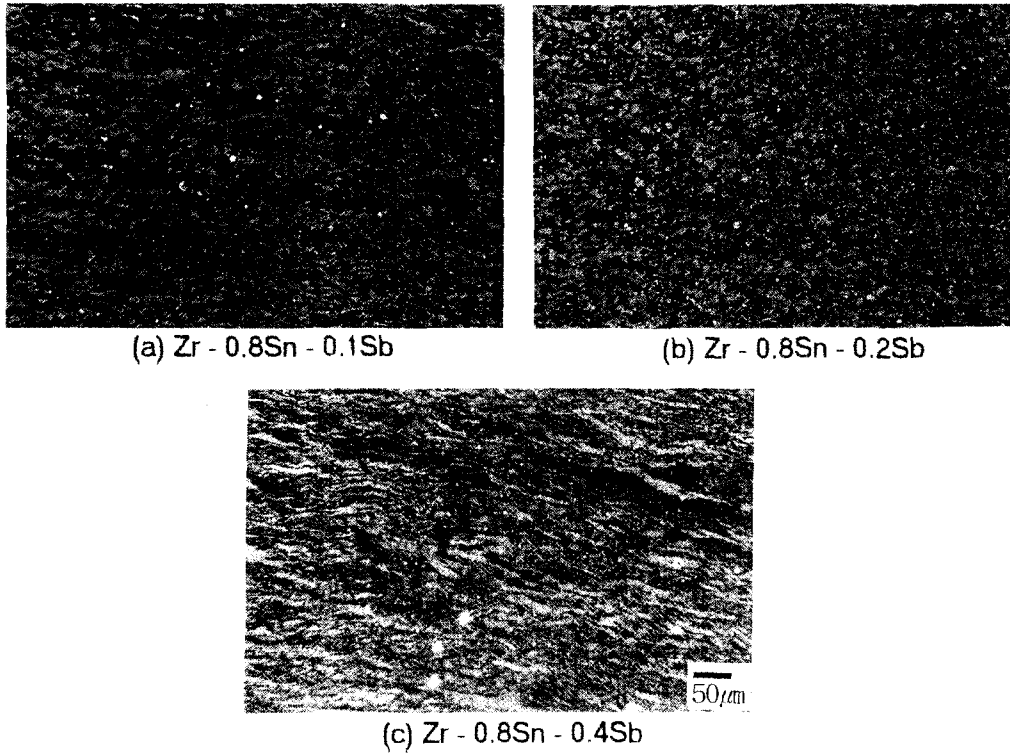


Fig. 4. Optical Microstructures of the Zr-0.8Sn-xSb specimens annealed for 2 hr at 590°C after cold rolling

합금에서는 재결정된 결정립이 관찰되지 않고 냉간가공 상태의 조직이 남아 있는 것이 관찰되었다. 이러한 조직관찰 결과로부터 Sb는 재결정온도를 상승시키며 실제 재결정 온도는 590°C 이상임을 알 수 있다. 따라서 0.4Sb 합금의 내

부 조직은 stress-relief 상태라고 생각되며 이는 부식거동에 영향을 미칠 수 있다고 사료된다.

그러나 부식은 합금에서 미세하게 분포되는 석출물의 특성에 의해 크게 영향을 받기 때문에 최종 열처리 시편의 석

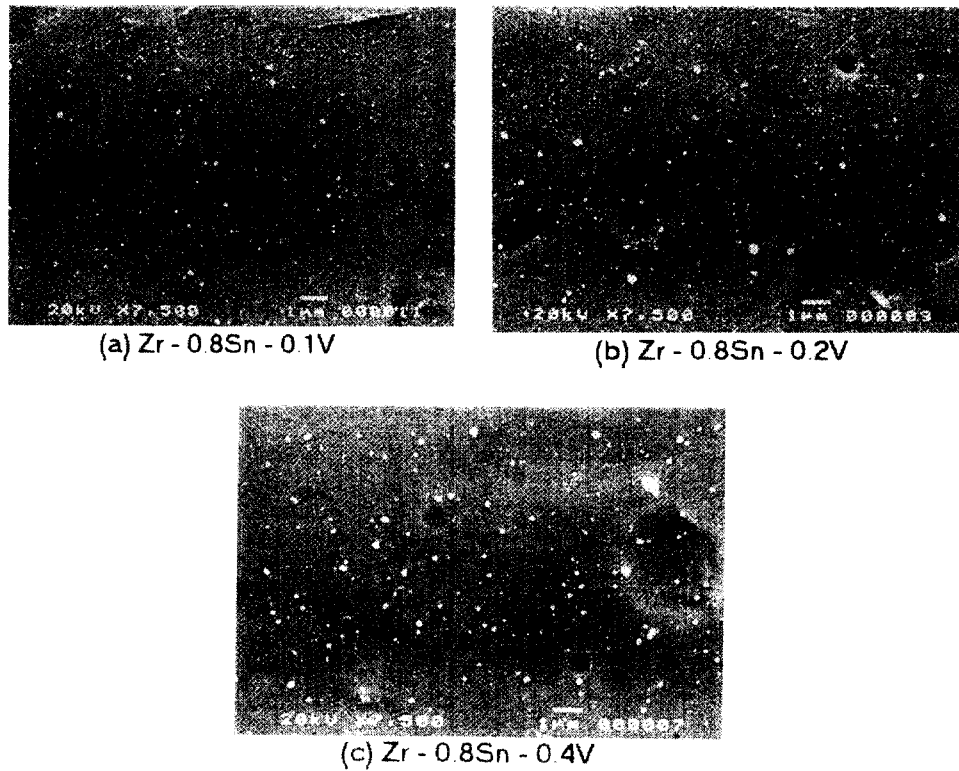


Fig. 5. SEM micrographs of second phase particles in Zr-0.8Sn-xV specimen before corrosion test

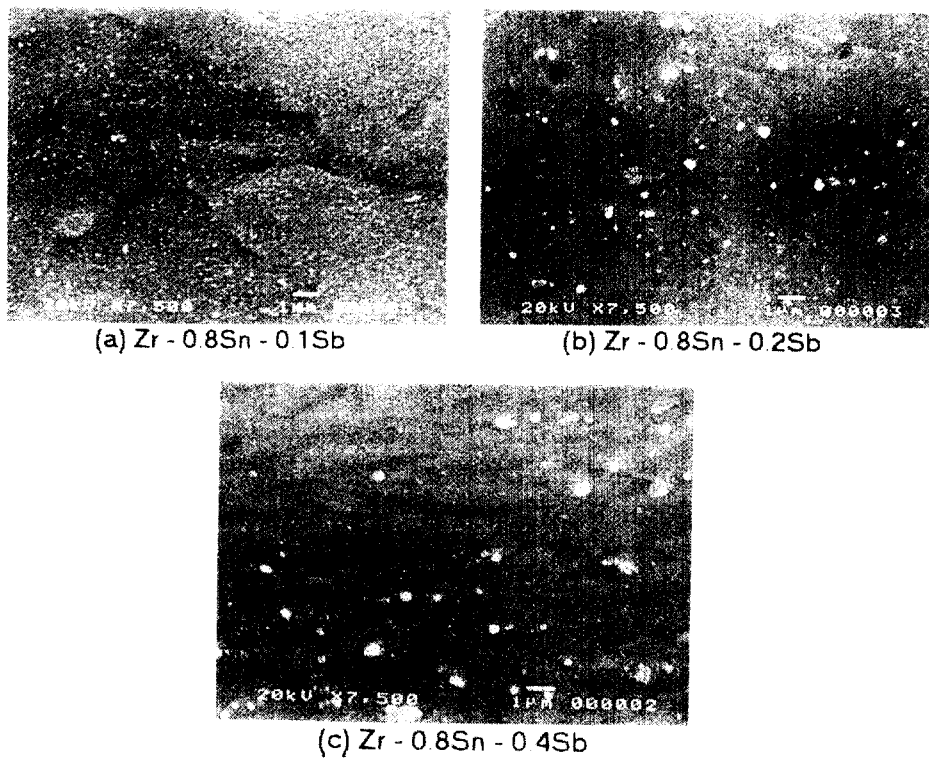


Fig. 6. SEM micrographs of second phase particles in Zr-0.8Sn-xSb specimen before corrosion test

출물의 크기 및 분포를 조사하기 위하여 SEM과 TEM으로 미세조직을 관찰하였다.

그림 5는 V 첨가 합금의 석출물 크기와 분포를 SEM으로 관찰한 것이다. 0.1V 합금에서는 매우 미세한 석출물들

이 결정립계와 결정립내에 고르게 분포하고 있다. 0.2V과 0.4V 합금에서는 비슷한 경향의 석출물 분포를 보이고 있는데 0.1V에 비해서 석출물 크기가 증가한 것을 확인할 수 있었다. Sb가 첨가된 합금의 석출물 분포는 그림 6에 나타

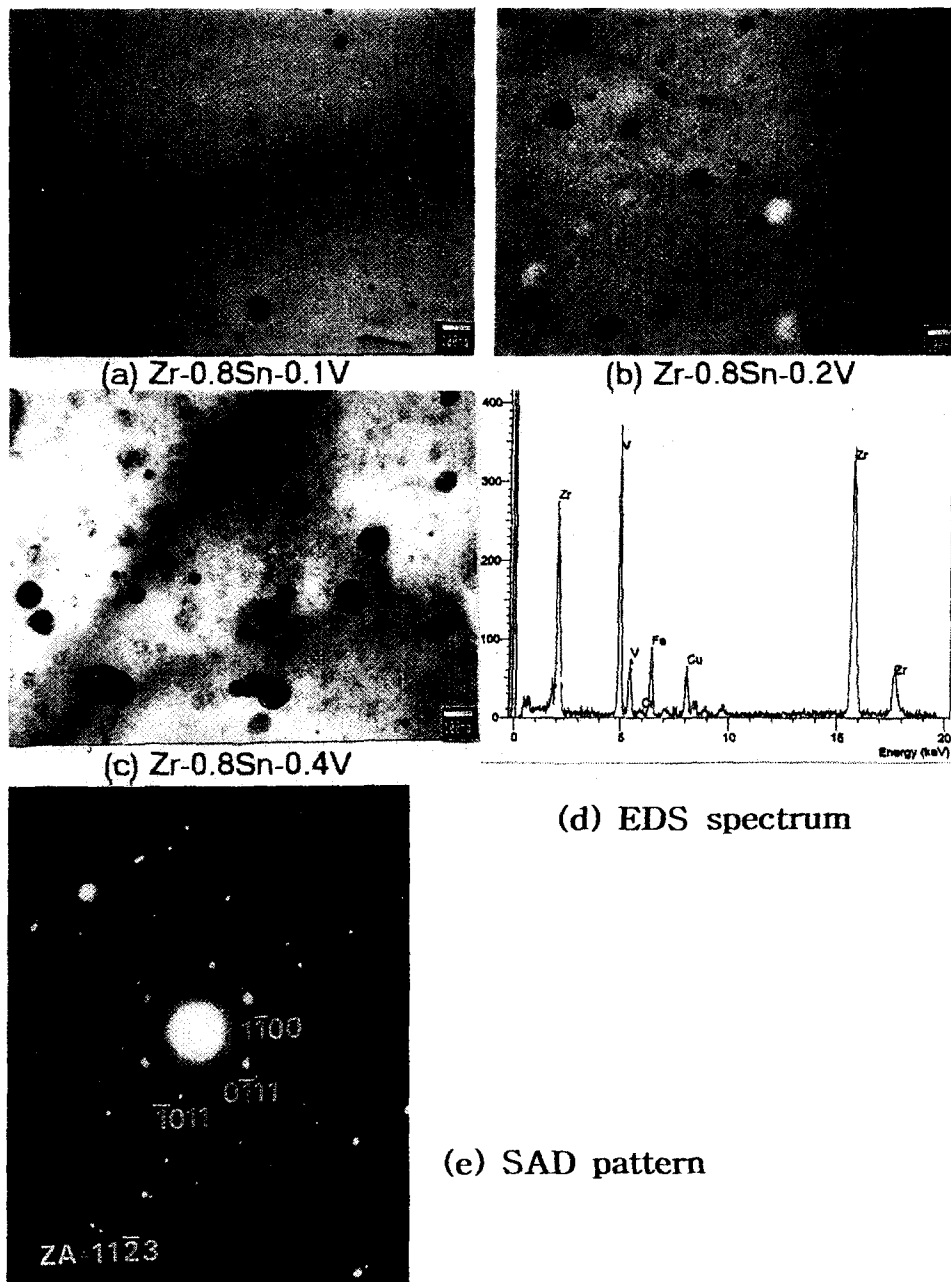


Fig. 7. TEM micrographs, EDS spectrum and SAD pattern of Zr-0.8Sn-xV alloys

내고 있는데 0.1Sb 첨가에서는 거의 석출물들이 관찰되지 않으며 0.2Sb 합금에서는 V 첨가 합금과 비슷한 특성의 석출물들이 관찰된다. 0.4Sb 첨가 합금에서는 작은 크기의 석출물들의 수는 감소한 반면에 매우 조대한 석출물들이 관찰된다.

그림 7은 V 첨가 합금의 석출물 특성을 TEM으로 관찰하여 SAD 패턴과 석출물 성분을 함께 나타낸 것이다. TEM으로 석출물의 크기와 분포를 조사한 결과, SEM에서 관찰한 것보다 훨씬 명확하게 석출물의 크기와 분포를 확인할 수 있었다. 그러나 V 첨가에 따른 석출물 크기의 변화는 SEM에서 관찰한 결과와 비슷한 경향을 보였다. V 첨가 합금에서 생성된 석출물의 조성은 그림 7의 EDS 분석 결과에서 보는 바와 같이 Zr과 V의 성분을 갖는 석출물임을 알

수 있었다. 그리고 석출물에 대한 SAD 패턴 분석 결과, 결정학적으로 hexagonal 구조의 ZrV_2 형태의 석출물임을 알 수 있었다. 그림 8은 Sb 첨가 합금의 석출물 특성을 TEM으로 관찰하여 SAD 패턴과 석출물 성분을 함께 나타낸 것으로 0.1wt.% Sb 첨가에서는 석출물들이 거의 관찰되지 않았으나 0.2, 0.4wt.% Sb 첨가에서는 Zr과 Sb의 성분을 갖는 석출물들이 관찰되었으며 석출물에 대한 SAD 패턴 분석 결과, 결정학적으로 tetragonal 구조의 Zr_2Sb 형태의 석출물임을 알 수 있었다. Image analyzer를 이용하여 이러한 석출물의 크기와 면적 분율을 구한 결과를 표 2에 정리하였다. 석출물의 평균크기는 V 함량이 0.1wt.%에서 0.4wt.%로 증가함에 따라 0.07 μ m에서 0.13 μ m로 증가하였으며, 석출물의 부피분율도 1.25%에서 2.55%로 증가하는

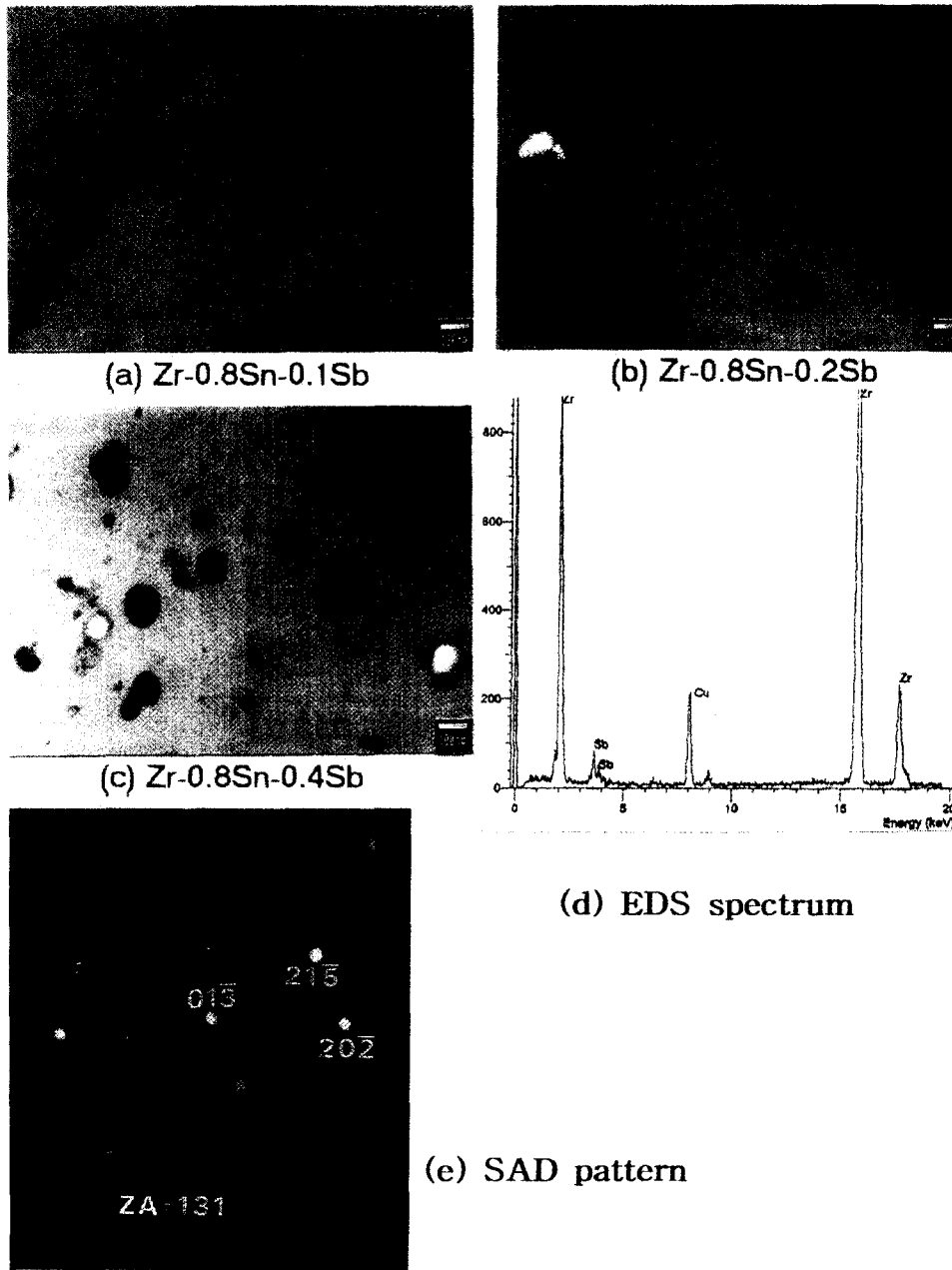


Fig. 8. TEM micrographs, EDS spectrum and SAD pattern of Zr-0.8Sn-xSb alloys

Table 2. Particle size and area fraction of precipitates with varying V, Sb composition of Zr alloys

	Particle size		Area fraction(%)
	Mean diameter(μm)	Max. diameter(μm)	
Zr-0.8Sn-0.1V	0.07	0.18	1.25
Zr-0.8Sn-0.2V	0.11	0.26	2.13
Zr-0.8Sn-0.4V	0.13	0.32	2.55
Zr-0.8Sn-0.1Sb			
Zr-0.8Sn-0.2Sb	0.12	0.2	1.98
Zr-0.8Sn-0.4Sb	0.21	0.39	3.25

경향을 나타내었다. Sb 첨가 합금의 경우에는 0.2wt.%에서 0.4wt.%로 증가함에 따라 크기는 0.12 μm 에서 0.21 μm

로 증가하였으며, 석출물의 부피분율도 1.98%에서 3.25%로 증가하는 경향을 나타내었다.

3.3 부식 특성과 석출물과의 관계

본 연구에서의 부식 특성 결과와 석출물 크기 분석 결과와 비교해 볼 때 V 첨가 합금에서 석출물 크기가 $0.07\mu\text{m}$ 인 0.1V 첨가에서 내식성이 매우 나쁘고 약 $0.1\mu\text{m}$ 의 크기를 갖는 0.2V와 0.4V 합금에서 내식성이 우수한 것으로 나타났다. Sb 첨가 합금에서는 석출물이 거의 생성되지 않는 0.1Sb 합금과 석출물의 크기가 $0.21\mu\text{m}$ 인 0.4Sb 합금에서 내식성이 매우 나쁜 반면에 석출물의 크기가 $0.12\mu\text{m}$ 인 0.2Sb 합금에서 내식성이 우수한 것으로 평가되었다. 석출물의 분율에서는 약 2%의 분율을 나타내는 0.2V, 0.4V, 0.2Sb 합금에서 내식성이 우수하다는 것을 알 수 있다. 따라서 석출물의 크기와 부식과의 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 이러한 경향은 상용 Zircaloy-4에서 많이 보고된 결과⁹⁻¹²⁾들과 일치하는 경향이다. 일반적으로 Zircaloy-4는 PWR 분위기 (360°C , 물 분위기)에서는 $0.1\mu\text{m}$ 이상으로 커질 때 내식성은 향상되며 BWR 분위기에서는 석출물들이 적은 것이 유리한 것으로 보고된다. 따라서 본 연구 결과도 첨가

원소는 다르지만 Zircaloy-4와 비슷한 경향을 나타낸다고 할 수 있다. 석출물의 크기가 부식에 미치는 영향을 살펴보면 다음과 같이 설명할 수 있다. 석출물은 산화막을 형성할 때 기지 금속인 Zr보다 noble하기 때문에 산화 초기 또는 금속/산화막 계면에서는 산화막내에 용해되지 않고 원래 상태를 유지한다. 그러나 이러한 산화막이 시간이 지남에 따라 (산화막이 두꺼워짐에 따라) 산화막내에 용해되어 원래 상태를 유지하지 못하게 된다.¹⁰⁾ 부식과정 동안에 석출물은 전자이동, 수소흡수 및 산화막의 미세구조 등에 영향을 미칠 수 있다. 산화막 외부에서 산소 이온이 금속/산화막 계면으로 확산하여 들어와서 ZrO_2 가 생성된다. 이때 금속/산화막 계면에서 전자가 발생하게 되는데 산화막내에 용해되지 않고 남아있는 석출물들은 전자가 산화막 밖으로 방출하는 path 역할을 한다. 따라서 석출물들이 path 역할을 제대로 하지 못할 경우에는 산화막/금속 계면과 산화막 외부와 potential 차가 생기게 되고 이때 수용액중의 수소 이온 (H^+)은 계면쪽으로 확산이 용이하게 된다. 계면 쪽으

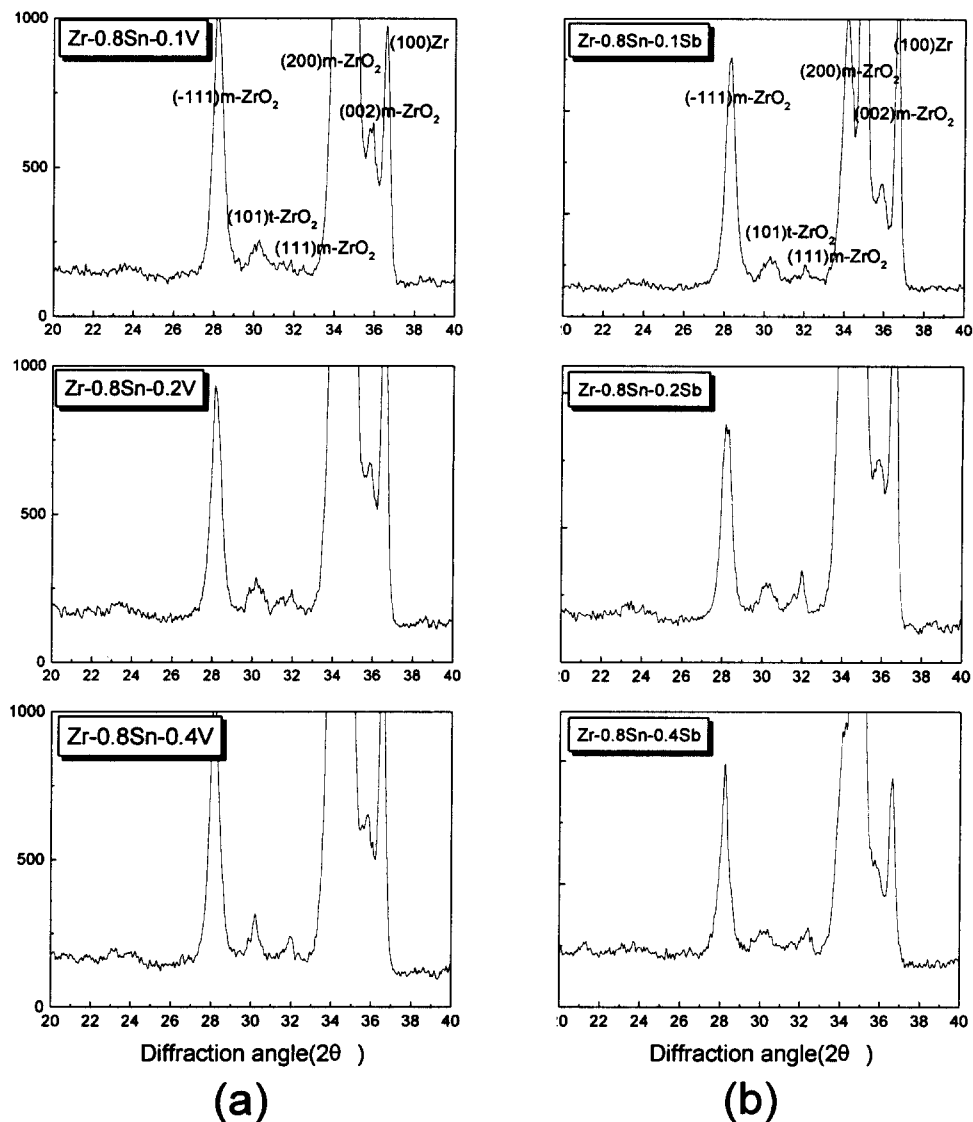


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of (a)Zr-0.8Sn-xV, (b)Zr-0.8Sn-xSb alloys (pre-transition : weight gain 15-20mg/dm²)

로 확산해 들어온 수소는 수소화물을 형성하게 되고 이는 산화막/금속 계면의 응력과 정합성을 깨트리기 때문에 부식을 가속시킬 수도 있다. 따라서 석출물의 크기가 매우 작거나 거의 없는 0.1V 합금과 0.1Sb 합금에서 내식성이 나쁜 것은 미세한 석출물들이 부식초기에 산화막에 용해되어 전자의 path 역할을 제대로 못하기 때문이라 사료된다. 또한 석출물이 매우 큰 0.4Sb 합금에서 내식성이 매우 나쁜 원인은 다른 관점에서 설명이 가능하다. 석출물들이 산화막 내에서 유지하다가 분해될 때 석출물은 부피팽창을 하므로 석출물 주위에는 커다란 응력이 작용한다. 산화막은 초기에는 주상정 구조를 갖는데 이는 산소 침투에 저항성이 있으므로 내식성을 향상시키는 것으로 알려져 있다.¹³⁾ 부식 시간이 지남에 따라 주상정 구조는 등축정 구조로 변하게 되는데 이런 구조의 산화막내에서는 산소 확산이 빨라진다. 석출물들이 산화막내에서 산화될 때 주위에 발생한 응력은 산화막의 구조를 주상정 구조에서 등축정 구조로 변화시키는 역할을 한다.^{14,15)} 따라서 커다란 석출물일수록 석출물 주위에 많은 응력을 유발하고 등축정 산화막을 쉽게 만들기 때문에 석출물이 너무 클 경우에는 부식속도는 급격히 증가할 수 있다. 석출물 크기가 0.1 μ m인 0.2V, 0.4V, 0.2Sb 합금에서 내식성이 매우 우수한 것은 적절한 크기의 석출물은 산화막내에서 전자 path 역할을 충분히 하고 산화막의 미세조직 변화에도 크게 작용하지 않기 때문이라고 사료된다.

3.4 산화막의 결정구조

일반적으로 상온에서는 monoclinic ZrO₂가 안정상이고, 고온에서는 tetragonal ZrO₂가 안정상이지만 상온에서 te-

tragonal ZrO₂가 존재할수 있는 이유는 Zr 금속 표면에서 산화막 형성시 약 1.56의 높은 Pilling-Bedworth ratio에 기인하여 압축응력이 생성되어 tetragonal 상을 안정화할 수 있기 때문으로 알려져 있다.¹⁶⁾ 그림 9는 V, Sb첨가 시편에 대해 천이전 영역의 시편에 대해 small angle X-ray

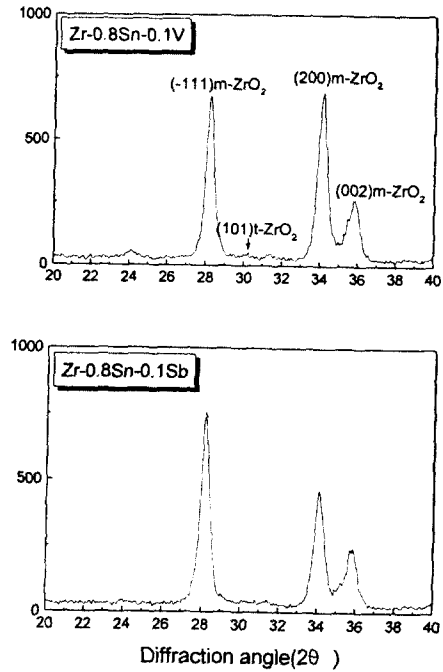


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of Zr-0.8Sn-0.1V,Sb alloys (post-transition : weight gain 60-70mg/dm²)

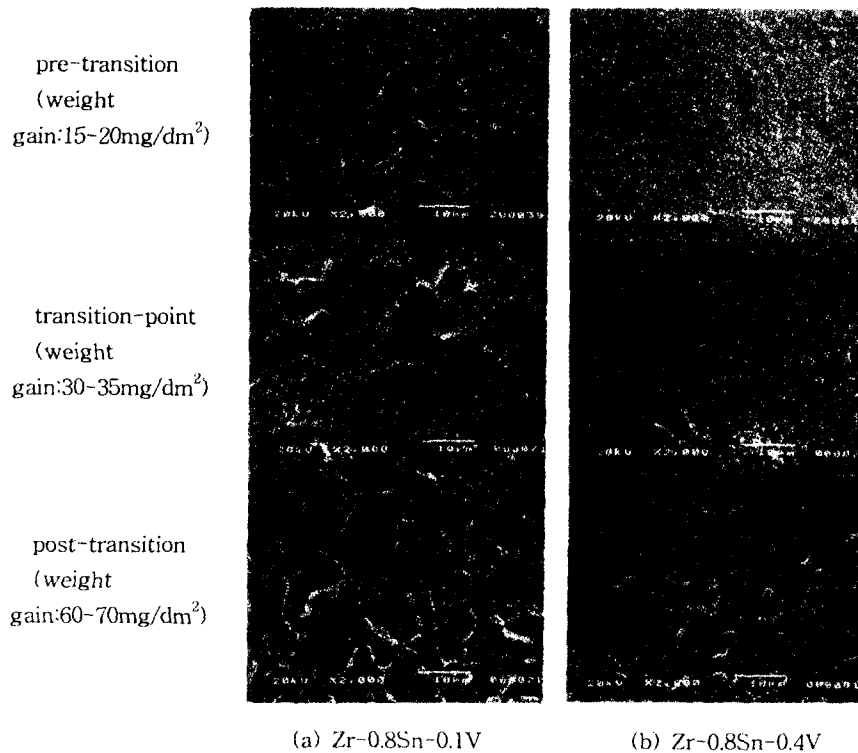


Fig. 11. SEM morphology at metal-oxide interface of Zr-0.8Sn-xV alloys

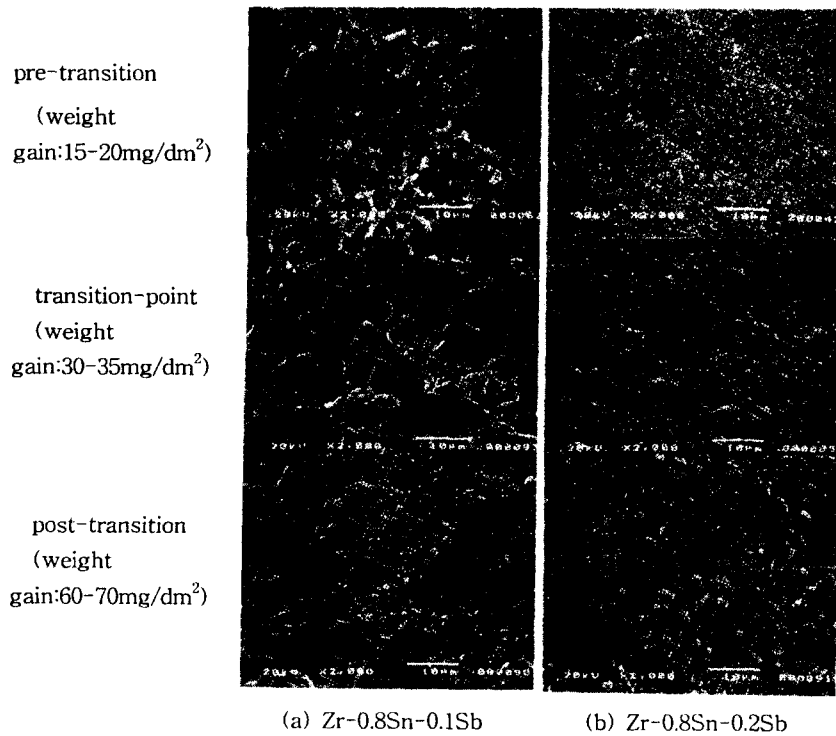


Fig. 12. SEM morphology at metal-oxide interface of Zr-0.8Sn-xSb alloys

로 산화막의 결정구조를 분석한 결과이다. 산화막결정 구조 분석 결과 모든 시편의 산화막에서 미량의 tetragonal peak와 다량의 monoclinic peak이 관찰되었는데 일반적으로 tetragonal 상은 매우 보호적인 반면 비보호적인 monoclinic phase가 많을수록 무게증가량이 증가된다고 보고되었으나,²⁾ 본 연구 결과에서 관찰된 천이전 시편에서의 tetragonal 상의 양은 너무 미량이기 때문에 V, Sb함량 변화에 따라 t/m ratio와 부식과의 관계를 찾아보기 어려웠다. 그림 10은 0.1wt.%V, Sb 첨가 시편에 대해 천이후 영역에서 산화막의 결정구조를 분석한 결과이다. 천이전 영역에서 관찰된 (101) tetragonal peak은 관찰되지 않으며 비보호적인 monoclinic peak만 관찰되었다. 따라서 산화막이 성장함에 따라 모든 시편에서 보호적인 tetragonal phase가 비보호적인 monoclinic phase로 변태함에 따라 부식이 가속되는 것으로 생각된다.

Zr 합금의 부식저항성은 비보호적인 monoclinic phase가 증가될수록 부식 저항성이 감소되며 금속-산화막 계면에서의 산화막 형태와 관련을 가진 것으로 알려져 있다.¹⁷⁾ Wikmark¹⁸⁾에 의하면 Zr 합금의 산화막 형태가 부식이 진행됨에 따라 diffuse structure, needle structure, cauliflower structure 순으로 변하고 합금의 부식저항성은 산화막의 형태가 각 단계에 도달하는 시간과 연관을 지닌다고 하였다. 즉 부식저항성이 우수한 합금일수록 cauliflower 구조에 이르는 시간이 늦다고 하였다. 그림 11, 12는 천이전, 후 및 천이점에서의 0.1, 0.4wt.%V 첨가와 0.1, 0.2wt.%Sb 첨가 부식시편에 대해 금속-산화막 계면의 산화막 형태를 관찰한 결과이다. 부식특성이 우수한 0.4wt.%V,

0.2wt.%Sb 첨가에서는 산화막이 균일하게 성장하고 있었으나 부식 특성이 나쁜 시편에서는 불균일하게 성장함을 알 수 있었다 따라서 본 연구에서도 산화막의 성장과 부식특성은 밀접한 관련이 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

Zr-0.8Sn-xV계, Zr-0.8Sn-xSb계의 6종의 합금을 제조하여 360°C 물 분위기에서의 부식 시험 및 석출물 특성 분석을 통해서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) V이 0.1wt.% 첨가된 합금에서는 15일 이후 속도가 발생하여 급격한 부식 가속현상이 일어났으나 0.2, 0.4wt.% 첨가에서는 100일까지 부식실험에서도 천이현상이 발생하지 않고 점진적인 무게증가 현상을 보였다. V이 0.2wt.% 이상 첨가할 때 내식성이 향상되는 것으로 나타났다.

2) Sb이 0.1, 0.4wt.% 첨가된 합금에서는 초기부터 급격한 부식 가속현상이 일어났으나 0.2wt.% 첨가된 합금에서는 40일 이후 천이현상이 일어났다. Sb의 최적 함유량은 0.2wt.% 인 것으로 나타났다.

3) 석출물의 특성은 V과 Sb의 첨가량에 따라서 크게 변하며 크기가 0.1 μ m일 때 내식성이 향상되는 것으로 나타났다. 이는 적절한 크기의 석출물은 부식과정에서 전자의 path 역할을 충분히 하여 산화막의 미세조직 변화에는 크게 영향을 미치지 않기 때문이라 생각된다.

4) Small angle X-ray로 산화막 결정구조 분석 결과 천이 전 영역에서는 tetragonal ZrO₂가 관찰되었으나 천이 후 영역에서는 관찰되지 않았으며 부식특성이 우수한 합금이 금속/산화막 계면이 균일한 형태를 보였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발 사업의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. G.P.Sabol, G.R.Kilp, M.G.Balfour and E.Roberts : Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM-STP 1023 (1989) 227
2. F. Garzaroli et al. : 9th Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry, Nov.5-8, Kobe (1990)
3. T. Isobe and Y. Matsuo : 9th Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry, Nov.5-8, Kobe (1990)
4. D. Charquet et al. : International Topic Meeting on LWR Fuel Performance, Avignon, France, April 21-24 (1991)
5. R.G. Reshetnikov and A.V. Nikulina : 9th Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry, Nov.5-8, Kobe (1990)
6. Combustion Engineering U.S. Patent No. 5,080,861, 1992
7. M. Harada et al. : Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM-STP 1132 (1991) 368
8. 연영명, 정용환, 위명용 : 한국재료학회지, 제7권, 제9호 (1997) 772
9. R. Kuwae, K. Sato, E. Higashinakagawa, J. Kaqashima and S.N akamura : J. of Nuclear Materials 119(1983), 229
10. T. Kubo and M. Uno : 9th Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry, Nov.5-8, Kobe(1990)
11. Foter, J.P, et al. : J. of Nuclear Materials 173 (1990), 164
12. Y,H,Jeong : Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM-STP 1132 (1991) 683
13. D, Pecheur : Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM-STP 1295 (1996) 94
14. H. Anada and K. Takeda : Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM-STP 1295 (1996) 35
15. H. Anada et al. : Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM-STP 1295 (1996) 74
16. B.Cox : Advance in Corrosion Science and Technology, vol.V (1976)
17. Y. Ding et al. : Corr. Sci., vol.36, no.2 (1994) 259
18. G. Wikmark et al. : Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM-STP 1295 (1996) 55