

## Zr-1.0Nb-xSn 합금의 부식거동에 대한 Sn첨가의 영향

이명호<sup>†</sup> · 최병권 · 정용환

한국원자력연구소 지르코늄합금핵연료피복관개발팀

### Effect of Sn Addition on Corrosion Behavior of Zr-1.0Nb-xSn Alloy System

M.H. Lee<sup>†</sup>, B.K. Choi and Y.H. Jeong

Advanced Zr Alloy Development, KAERI, Daejeon, 305-353

(2002년 2월 16일 받음, 2002년 5월 4일 최종수정본 받음)

**Abstract** To investigate the corrosion behavior of Zr-1.0Nb-xSn (x=1.0, 1.5, 2.0 and 2.5wt.%) alloy system, the corrosion tests of Zr-1.0Nb-xSn alloys were carried out in steam at 400°C for 125 days and in 70ppm LiOH solution at 360°C for 180 days. The matrix microstructures of the test specimens were analyzed using TEM and the oxide structures on the test specimens were analyzed using XRD. It was found from the analyses that the more Sn content the alloy had, the faster it was corroded and with the increase of Sn content in the alloy the fraction of t-ZrO<sub>2</sub> to m-ZrO<sub>2</sub> was decreased. It was also found that the alloys having more Sn showed more dislocation density than those having less.

**Key words**: Zirconium alloy, Corrosion, Microstructure, Oxide

### 1. 서 론

원자력 발전소에서 사용되고 있는 핵연료 피복관의 내부는 핵반응으로 인하여 1200°C 정도까지 올라가며 외부는 15~16 MPa 정도의 압력과 약 295~328°C의 고온냉각수에 노출된다. 따라서 핵연료피복관은 고온, 고압과 방사선조사에 따른 기계적 진전성은 물론 내식성이 매우 중요시된다. 이런 특성을 만족시키는 재료로서 Zircaloy-4 (Zr-1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr) 합금이 60년대에 개발된 이후 계속 이용되어 왔다. 그러나 경제적 원자력 발전을 위한 수단으로 핵연료의 연소도 상승, 고연소도 운전, 1차 냉각수내의 고 pH 운전 및 핵연료의 사용주기 증가 등으로 핵연료 피복관은 더욱 열악한 운전환경에 처하게 되었다. 따라서 미국을 비롯한 프랑스, 러시아 등 원전선진국은 이러한 변화된 환경에 적합한 새로운 핵연료 피복관 개발을 추진하고 있다. 미국이 개발한 ZIRLO (Zr-1.0Nb-1.0Sn-0.1Fe), 프랑스에서 개발한 M5 (Zr-1.0Nb-0.125O), 러시아에서 개발한 E635 (Zr-1.3Sn-1.0Nb-0.4Fe) 같은 핵연료 피복관용 Zr 합금들은 주요 첨가원소로 Nb과 Sn을 사용하고 있다.<sup>1~4)</sup> Sn을 Zr에 첨가할 경우 재결정이 지연되며<sup>5)</sup>, Zr-0.4Nb 합금에 Sn이 첨가되면 부식이 가속된다.<sup>6~8)</sup> 그러나 ZIRLO, M5, E635 합금의 기본 조성이 되는 Zr-1.0Nb 합금의 경우 Sn 첨가량에 따른 부식저항성에 대한 연구결과는 아직까지 발표되지 않았다. 따라서 본 연구는 Zr-1.0Nb 합금에 Sn을 1.0, 1.5, 2.0, 2.5wt.% 첨가하여 Zr-1.0Nb-xSn 합금의 부식거동을 파악함으로써 Zr-1.0Nb

합금의 부식에 대한 Sn의 영향을 알아보고자 하였다.

### 2. 실험 방법

불순물의 편석이나 합금조성의 불균질한 분포를 방지를 위해 VAR (Vacuum Arc Remelting) 방법으로 4회 반복 용해하여 400g의 button 형태의 Table 1과 같은 조성의 잉곳 (ingot)을 제작한 후 Fig. 1에 나타낸 공정으로 시편을 제작하였다. 잉곳의 조성을 균질하게 하기 위하여 β-상 영역인 1020°C에서 30분간 열처리한 후 수냉한 다음 590°C에서 30분 동안 열처리하고, 60% 압하물로 열간 압연하였다. 열간압연된 시편은 모두 590°C에서 3시간동안 열처리 (annealing) 하고 50% 압하물로 1, 2차 냉간압연 각각 실시하였다. 이 때 590°C에서 각각 2시간동안 중간 열처리를 실시하여 조직을 재결정 시켰다. 그리고 50% 압하물로 3차 냉간압연한 후 510°C에서 최종열처리 하였다. 부식특성을 알아보기 위하여 최종 열처리한 판재시편은 10×20×0.9mm<sup>3</sup>의 크기로 절단하여 600번과 1200번의 SiC 연마지로 표면을 연마한 후 아세톤과 알코올로 세척하였다. 그리

Table 1. The chemical composition of Zr-1.0Nb-xSn alloy system

Alloys	Nb(wt.%)	Added Sn(wt.%)
Zr-1.0Nb-1.0Sn	1.01	0.97
Zr-1.0Nb-1.5Sn	1.02	1.53
Zr-1.0Nb-2.0Sn	1.01	1.96
Zr-1.0Nb-2.5Sn	0.97	2.52

<sup>†</sup> E-mail: mhlee2@kaeri.re.kr

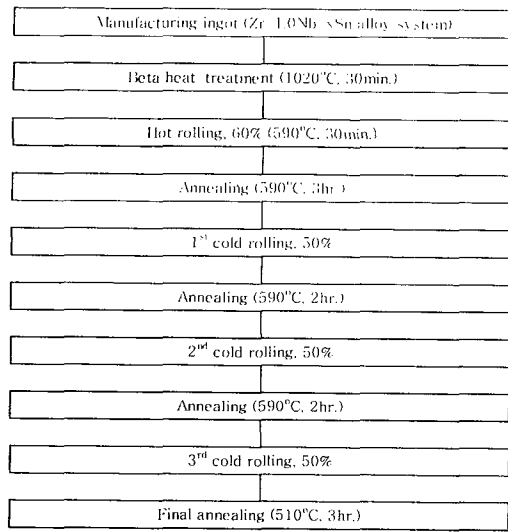


Fig. 1. Flow for manufacturing the specimens

고 부식시험의 표면조건에 대한 영향을 최소화하기 위해 HF (5%) + HNO<sub>3</sub> (45%) + H<sub>2</sub>O (50%)의 혼합용액을 만들어 표면을 산세 (pickling) 하였다.

부식실험은 ASTM-G2의 절차에 의해 360°C 70ppm LiOH 수용액과 400°C Steam 분위기에서 실시하고 부식 특성 평가를 위해 5~30일 간격으로 시험편들의 무게 증가량을 측정하였다. 또한 부식속도 천이전 영역에 해당하는 무게 증가량이 약 30mg/dm<sup>2</sup>인 시험편에 대해 small angle XRD (x-ray diffraction)를 이용하여 산화막의 결정구조를 분석하였다. 이 때 입사 빔 (beam)은 1.54056 Å의 파장을 갖는 Cu-K $\alpha$ 선을 이용하였고, 입사각을 2°로 하였으며 scan rate를 2°/min으로 하여 20°~40°까지 각도를 변화시켜가면서 시험을 실시하였다. 이러한 방법으로 Zr-1.0Nb-xSn계 합금의 산화막을 분석하여 tetragonal-ZrO<sub>2</sub>(t-ZrO<sub>2</sub>)와 monoclinic-ZrO<sub>2</sub>(m-ZrO<sub>2</sub>) 상의 분율을 구하였다. 또한 JEOL사의 200 KeV 용량을 가진 투과전자현미경 (TEM)으로 석출물의 모양 및 크기를 관찰하고 장비에 부착된 EDS (Energy Dispersion Spectroscopy)를 이용하여 석출물 조성을 분석하였다. TEM 관찰용 시험편은 1mm 두께의 시험편을 80 $\mu$ m까지 연마한 후 3mm 지름의 disc 형태로 제작한 다음 액체질소를 이용하여 온도를 -35°C까지 낮춘 다음 CH<sub>3</sub>COOH (90%) + HClO<sub>4</sub>(10%)의 혼합용액에서 twin-jet polishing을 실시하여 준비하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 부식거동

Fig. 2는 400°C 증기분위기에서 Zr-1.0Nb-xSn합금을 155일간 부식시험한 결과를 나타낸 것이다. Zr합금의 경우 부식속도는 일반적으로 "W=Kt<sup>n</sup>(K: 부식속도상수 t: 시간, n: 부식 속도지수)"로 표시된다. Zr합금은 부식 초기 즉, 부식속도 천이전 영역에서는 n=3인 cubic rate를 따라 부식이 진행되나, 어느 시점에 이르면 부식속도 천이가

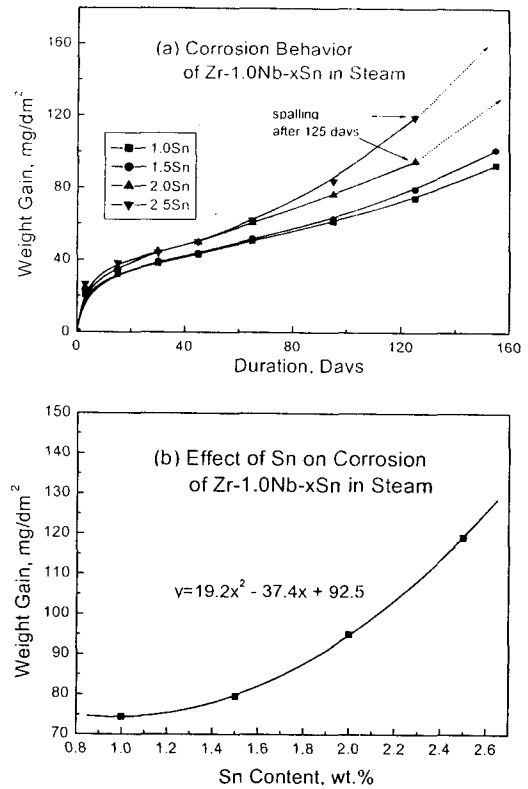


Fig. 2. The corrosion characteristics of Zr-1.0Nb-xSn (x=1.0, 1.5, 2.0, 2.5) alloy system in 400°C steam: (a) corrosion behavior, (b) Sn effect on corrosion when exposed for 125 days

발생하여 linear rate를 따라 부식이 진행된다. 그러나 본 연구의 대상인 Zr-Nb합금은 부식속도의 급격한 천이가 발생하지 않는다고 알려져 있다.<sup>9)</sup> 부식시험 기간별 시험편의 무게증가를 나타낸 Fig. 2(a)에서 보는 바와 같이 2.5wt% Sn을 첨가한 합금은 증기분위기에서 65일 부근에서 비교적 완만한 부식속도의 천이가 발생하였다. 그리고 2.0 및 2.5 wt% Sn을 첨가한 합금의 경우 125일 부식시험 결과 산화막 박리가 발생하여 125일 이후에는 실험을 중단하였다. Fig. 2(b)는 Sn 첨가에 따른 125일간 시험결과를 Sn 함량 증가에 따른 부식시험편의 무게 증가량으로 나타난 것이다. Zr-1.0Nb-xSn합금은 Fig. 2(b)에서 보는 바와 같이 증기분위기에서 부식으로 인한 시험편의 무게는 Sn함량 증가에 대하여 2차 함수적으로 증가하였다. Fig. 3은 360°C, 70ppm LiOH 수용액 분위기에서 180일간 Zr-1.0Nb-xSn합금을 부식 시험한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 3(a)와 같이 LiOH용액 속에서의 부식거동도 증기 분위기에서의 부식거동인 Fig. 2(a)와 비슷한 경향을 보였다. 그러나, 2.0wt% 이상 Sn을 첨가한 합금의 경우 LiOH 용액에서는 50일 부근에서 부식속도의 천이가 발생하였다. Fig. 3(b)는 180일간 LiOH 수용액속에서 실험결과를 Sn함량에 따른 시험편의 무게 증가량 변화를 나타낸 것이다. 증기분위기에서와 같이 Sn 첨가량이 증가할수록 부식이 가속되었다. 이는 Zr-0.4Nb-xSn(x=0.4 ~ 2.0wt.%) 합금을 360°C 증류수 분위기 및 420°C 증기분위기에서 시험한 결과와 일치한다.<sup>6,7)</sup> 따라서 Zr-1.0Nb-xSn(x=1.0~ 2.5wt.%) 합

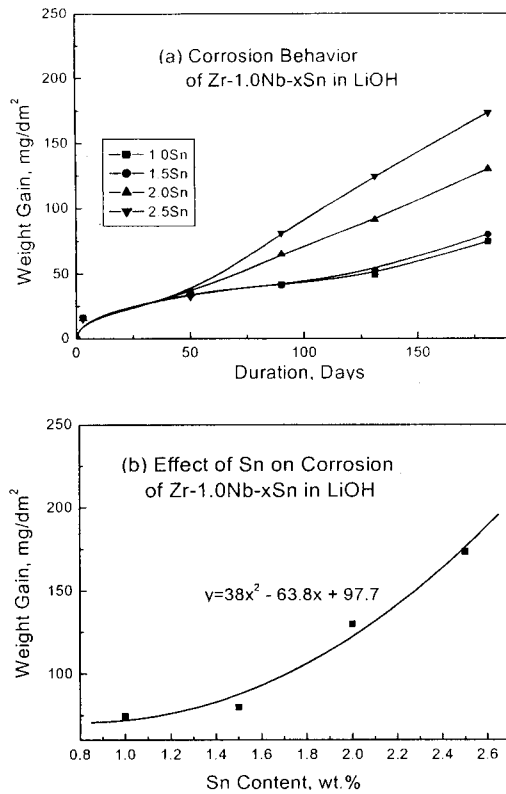


Fig. 3. The corrosion characteristics of of Zr-1.0Nb-xSn ( $x = 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$ ) alloy system in 70ppm LiOH solution at 360°C: (a) corrosion behavior, (b) Sn effect on corrosion when exposed for 180 days

금의 부식 거동도 Sn첨가량 증가와 함께 부식 저항성이 저하된다고 할 수 있다.

### 3.2 산화막 관찰

Fig. 2(a)에 나타낸 바와 같이 Sn을 2.0wt% 이상 첨가한 합금의 경우 125일 부식시험 결과 산화막 박리현상이 발생하였다. 이는 산화막 특성의 변화에 의한 것으로 추측된다. Zircaloy-2와 Zircaloy-4합금의 경우 Sn 첨가량을 증가시키면 천이 후 부식속도가 증가하며  $ZrO_2$ 의 상이 t- $ZrO_2$ 상으로부터 m- $ZrO_2$  상으로 변태하여 m- $ZrO_2$  상을 안정화 시킴으로서 합금의 부식 저항성이 현저히 떨어지는 것으로 알려져 있다.<sup>10)</sup> 일반적으로 Zr합금 산화막은 산화막과 금속의 계면 사이에 높은 압축응력이 발생하고 산화막 외부로 갈수록 점점 인장응력이 작용하게 된다. Zr이 산화되어  $ZrO_2$ 를 형성하면 Pilling-Bedworth ratio가 1.56이 됨으로 높은 압력이 작용하게 되어 t- $ZrO_2$ 상 결정구조를 형성하여 산화막 내부에 존재하는 것으로 알려져 있다.<sup>11)</sup> 따라서 부식초기에 형성된 Zr합금의 t- $ZrO_2$ 상 산화막은 m- $ZrO_2$ 상 산화막에 비해 조직 치밀하고 Zr합금에 높은 압축응력을 가하기 때문에 부식 저항성이 큰 보호성 껍으로 Zr합금의 부식속도를 늦춘다고 보고되어 있다.<sup>12,13)</sup> 따라서 부식초기 천이 전 Zr합금 산화막중 m- $ZrO_2$  상에 대한 t- $ZrO_2$  상의 분율을 비교하면 천이 후 상대적인 부식속도의 차이를 예측할 수 있다. Fig. 4는 Zr-1.0Nb-xSn합금( $x = 1.0, 1.5, 2.5$ )의 m- $ZrO_2$  상에 대한 t- $ZrO_2$  상의 분율

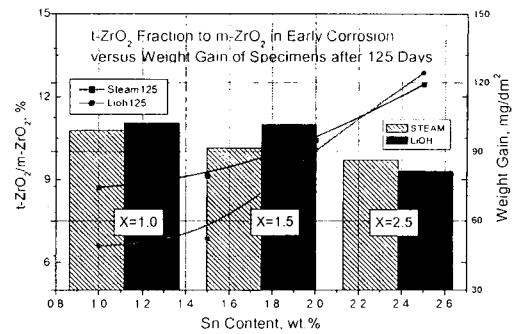
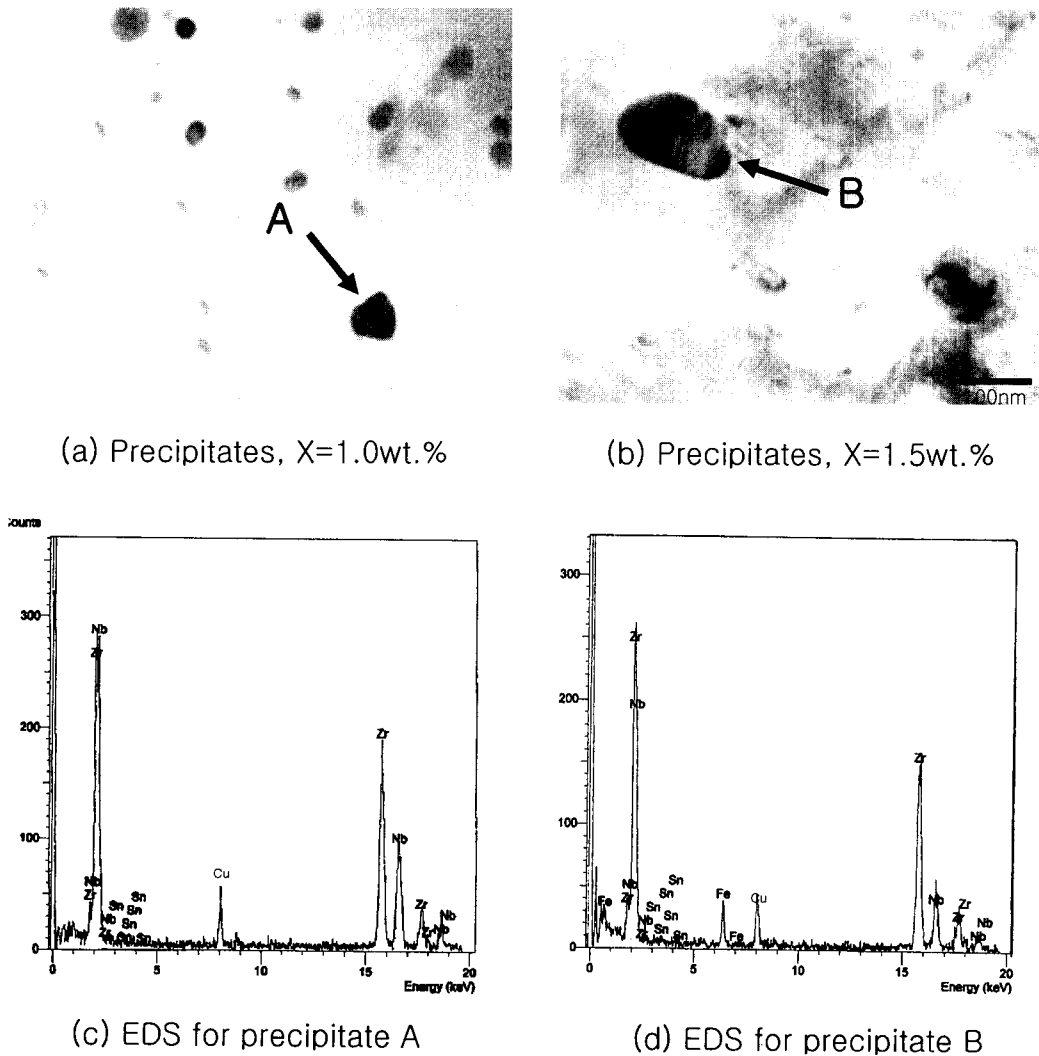


Fig. 4. t- $ZrO_2$  fraction to m- $ZrO_2$  of the corrosion oxide having about 30mg/dm<sup>2</sup> in weight increase on Zr-1.0Nb-xSn alloys and the effect of Sn on corrosion of Zr-1.0Nb-xSn alloys corroded for 125 days in 400°C steam and 70ppm LiOH solution at 360°C

과 125일간 증기분위기와 LiOH 분위기에서 각각 부식된 시편의 무게 증가결과를 나타낸 것이다. t- $ZrO_2$  상의 분율을 구하기 위하여 360°C 70ppm LiOH 용액과 400°C 증기분위기에 15일간 부식되어 무게 증가가 약 30mg/dm<sup>2</sup>된 시편의 산화막에 대하여 2°의 입사각으로 XRD 분석하여 얻은 회절각에 대한 빔세기 (beam intensity) 스펙트럼을 관찰하였다. t- $ZrO_2$  상의 분율은 30.2°인 t- $ZrO_2$  상에 해당하는 (101)면의 peak 대하여 m- $ZrO_2$  상에 해당되는 27.5°인 ( $\bar{1}11$ )면과 32.7°인 (111)면의 x-ray빔 peak의 반가폭에 대한 비율로 계산하였다. Fig. 4를 보면 Zr-1.0Nb-xSn 합금에 Sn을 1.0wt.%와 1.5wt.% 첨가했을 경우 t- $ZrO_2$ 상의 분율은 증기분위기 보다 LiOH분위기에 더 컸으나 Sn을 2.5wt.% 첨가했을 경우 그 반대로 LiOH분위기 보다 증기분위기에 더 컸다. 그리고 Fig. 4의 무게증가 그래프를 보면 Zr-1.0Nb-xSn합금에 Sn함량을 2.2wt.% 초과하여 첨가하면 증기 분위기보다 LiOH 분위기에 부식 저항성이 더 저하됨을 알 수 있다. 즉, Sn을 2.2wt.%이하로 첨가할 경우 증기분위기에 부식은 LiOH 수용액에서 보다 산소가 많이 함유되어있고 온도가 높기 때문에 일반적으로 LiOH 분위기보다 부식을 촉진시킴<sup>14)</sup>으로 증기분위기에 부식속도가 먼저 발생하는 것으로 생각된다. 그러나, Sn을 2.2wt.% 초과하여 첨가할 경우 증기분위에 의한 부식기구보다 LiOH에 의한 부식기구가 우세하게 작동하여 LiOH 용액내에 존재하는  $Li^+$ 와 산화막내에 있는  $Zr^{4+}$  이온간의 치환으로 산화막내에는 많은 산소 공공이 생기게 되어 이를 통해서 산소 이온 ( $O_2^-$ )의 확산이 빨라져서 부식이 가속<sup>15,16)</sup>되기 때문이라고 추측된다.

### 3.3 미세조직 관찰

Fig. 5와 6은 Zr-1.0Nb-xSn합금( $x = 1.0 \sim 2.5$ wt.%)의 TEM 사진과 석출물에 대한 각 EDS 스펙트럼을 나타낸 것이다. EDS 스펙트럼에 Cu가 나타난 것은 TEM 관찰시 Cu 시편 holder로 사용하였기 때문이다. 석출물은 직경이 아주 작은 원형에서부터 약 100×160nm (Sn = 1.5wt.%) 정도의 큰 타원형까지 관찰되었다. 그리고  $x = 1.5$ wt.%인 경우 Zr(Nb)Fe<sub>2</sub> 형으로 추측되는 석출물이 관찰되기도 하였



(a) Precipitates, X=1.0wt.%

(b) Precipitates, X=1.5wt.%

(c) EDS for precipitate A

(d) EDS for precipitate B

Fig. 5. TEM micrographs of Zr-1.0Nb-XSn (X=1.0, 1.5) alloys with EDS spectrum of a precipitate on each alloy: (a) the analyzed one of precipitates on x=1.0wt.% alloy, (b) the analyzed one of precipitates on x=1.5wt.% alloy, (c) EDS spectrum for the analyzed precipitate (A), and (d) EDS spectrum for the analyzed precipitate (B)

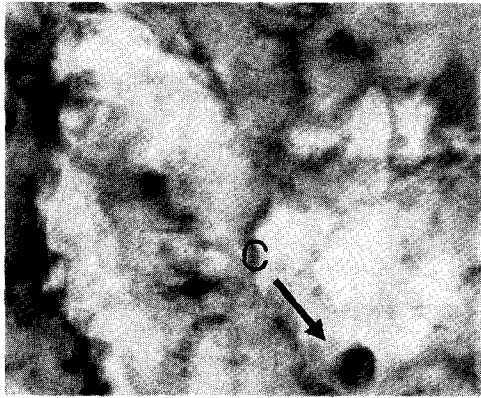
으나 관찰된 대부분의 석출물은 Nb이 43-65wt.% 포함된 β-enrich 상이었다. Zr-Fe합금의 경우 -Zr내의 Fe 고용도는 200 ppm 정도이나, 합금 제조시 사용되는 sponge Zr내에 존재했던 Fe 불순물은 420ppm 정도임으로<sup>17,18)</sup> 고용도를 넘는 sponge Zr내에 함유된 Fe원소가 Zr(NbFe)<sub>2</sub> 형 석출물 형성에 기여했을 것으로 생각된다. 또한 Nb에 대한 α-Zr의 고용한도는 610°C 근처에서 0.5wt.%이며, Sn의 고용도는 1.6% 정도로 알려져 있다.<sup>19)</sup> 따라서 x=2.0, 2.5wt.%인 경우 Nb뿐만 아니라 Sn을 함유한 석출물이 관찰될 것을 기대하였으나 이번 실험에서는 관찰하지 못하였다. 그리고 Sn함량이 1.0, 1.5wt.% 함유된 Zr-1.0Nb-xSn 합금의 경우 Fig. 5에서 보는 바와 같이 전위가 거의 관찰되지 않았으나, Sn을 2.0, 2.5wt.%함유한 경우 Fig. 6에서와 같이 전위가 관찰되었다. Zr합금에 Sn을 첨가할 경우 Sn은 Zr합금의 고용강화<sup>20,21)</sup>를 유발한다. Sn을 2.0wt.%이상 함유한 Zr-1.0Nb-XSn 합금의 경우 고용강

화 효과로 인하여 시편가공시 도입된 전위가 최종 열처리시 소멸되지 않고 일부 남아서 해당 합금의 내부 에너지 증가에 기여했을 것으로 보인다. 따라서 Sn 첨가량 증가로 인하여 합금내 전위밀도가 증가되고 결합부인 전위를 따라 산소확산이 증가함으로써 이에 상당하는 만큼부식이 촉진되었을 것으로 추측된다.

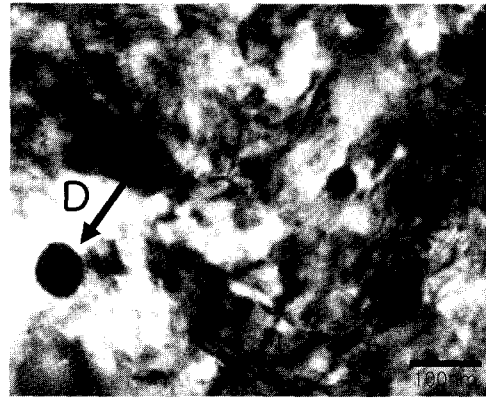
4. 결 론

Sn을 1.0-2.5wt.% 첨가한 Zr-1.0Nb-xSn (x=1.0, 1.5, 2.0, 2.5wt.%) 합금을 510°C에서 최종열처리 했을 경우 360°C 70ppm LiOH 용액에서 155일간 그리고 400°C 증기분위기에서 180일간 부식 시험했을 경우 Sn 첨가량에 따른 합금의 부식시험 결과는 다음과 같았다.

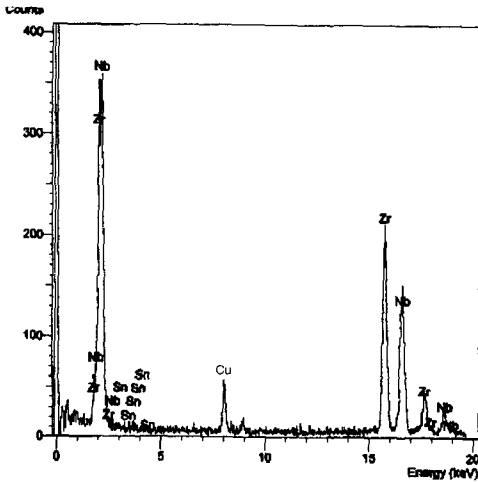
1) 증기 및 LiOH 분위기 모두에서 Sn함량이 증가할수록 부식이 촉진되었다. 부식으로 인한 시편의 무게 증가량 (y) 과 Sn첨가량 (x) 간에는 다음과 같은 관계가 있었으며,



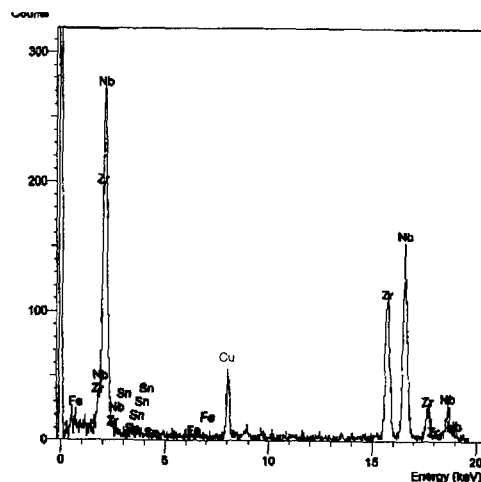
(a) Precipitate, X=2.0wt.%



(b) Precipitate, X=2.5wt.%



(c) EDS for precipitate C



(d) EDS for precipitate D

Fig. 6. TEM micrographs of Zr-1.0Nb-XSn (X=2.0, 2.5) alloys with EDS spectrum of a precipitate on each alloy: (a) the analyzed one of precipitates on x=2.0wt.% alloy, (b) the analyzed one of precipitates on x=2.5wt.% alloy, (c) EDS spectrum for the analyzed precipitate (C), and (d) EDS spectrum for the analyzed precipitate (D)

Sn 첨가량이 약 2.2wt.%를 초과할 경우 증기 분위기보다 LiOH 분위기에서 부식 속도가 더 빠르나 약 2.2wt.% 이하일 경우 LiOH 분위기에서 보다 증기분위기에서 부식속도가 더 빨랐다.

(1) 증기분위기에 125일간 시험합금이 노출될 경우 :  $y = 19.2x^2 - 37.4x + 92.5$

(2) LiOH분위기에 180일간 시험합금이 노출될 경우 :  $y = 38x^2 - 63.8x + 97.7$

2) Sn 첨가량 증가에 따라 부식 저항성이 감소하는 이유는 다음과 같다고 판단된다.

(1) 부식이 진행되는 동안, 초기에 생성된 부식저항성이 우수한 t-ZrO<sub>2</sub>형 산화막 조직이 부식저항성이 열등한 m-ZrO<sub>2</sub>형 산화막 조직으로의 상변태 함으로써 Sn이 Zr-1.0Nb합금의 부식을 촉진시킨다.

(2) 2.0wt.% 이상으로 Sn을 첨가 시킬 경우 고용강화 효과가 증가하여 시편가공시 도입된 전위가 최종 열처리

시 소멸되지 않고 일부 남아서 전위밀도 증가에 의해 산소화산이 빨라져 이에 상당하는 만큼 부식이 촉진되었을 것이다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 사업인 지르코늄합금 핵연료 피복관 개발 과제에 일환으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

#### 참고 문헌

- G.P. Sabol, R.J. Comstock, R.A. Weiner, P. Larouer and R.N. Stanutz, ASTM STP 1245, 724 (1994).
- J.P. Mardon, D. Charquet and J. Senevat, ASTM STP 1354, 505 (2000)
- J.T. Willse, G.L. Garner, 1-4-1, Proceedings of the 2000 ANS International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Park City, Utah, April 10-13, 2000.

4. V.N. Shishov, A.V. Nikulina, V.A. Markelov, M.M. Peregud, A.V. Kozlov, S.A. Averin, S.A. Kolbenkov, and A.E. Novoselov: ASTM STP **1295**, 603 (1996).
5. M.H. Lee, J.S. Koo, Y.H. Jeong and Y.H. Jung: Kor. J. Mater. Res., **9**, 1123 (1999).
6. Y.M. Yeon, Y.H. Jeong and M.Y. Wee: Kor. J. Mater. Res., **7**, 772 (1997).
7. C.J. Jeon, Y.H. Jeong, S.J. Kim: Kor. J. Mater. Res., **9**, 378 (1999).
8. F. Garzaroli et al., 9th Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry, Nov. 5-8, Kobe, Japan (1990).
9. V.F. Urvanic, B.D. Warr, A. Manolescu, C.K. Chow and M.W. Shanahan, ASTM STP **1023**, 20 (1988).
10. M. Harada, M. Kimpara and K. Abe, ASTM STP **1132**, 368 (1991).
11. J.S. Yang and R.R. Adamson, ASTM STP **1023**, 451 (1989).
12. J. Godlewski: ASTM STP **1245**, 663 (1994).
13. P. Barberis: J. Nucl. Mater. **226**, 34 (1994).
14. Y.H. Jeong, J.H. Baek, S.J. Kim, B.K. Choi and Y.H. Jung: Kor. J. Mater. Res. **8**, 368 (1998).
15. Y.H. Jeong, J.H. Baek, S.J. Kim, H.G. Kim and H. Ruhmann: J. Nucl. Mater., **270**, 332 (1999).
16. Y.H. Jeong, J.H. Baek, S.J. Kim, K.H. Kim, B.K. Choi and J.G. Bang: J. Kor. Inst. Met. & Mater., **36**, 1138 (1998).
17. R. Borrelly, P. Merle and L. Adami: J. Nucl. Mater. **170**, 147 (1990).
18. B. Lustman, F. Kerze, Jr. "The metallurgy of Zirconium", McGraw-Hill, N.Y., **461** (1955).
19. K.H. Kim, B.K. Choi, J.H. Baek, S.J. Kim, and Y.H. Jeong: Kor. J. Mater. Res. **9**, 188 (1999).
20. J.S. Kim, S.Y. Park, M.H. Lee and Y.H. Jeong: Kor. J. Mater. Res., **9**, 978 (1999).
21. S.W. Ha, J.Y. Huh, H.J. Kim and Y.H. Jeong: J. Kor. Inst. Met. & Mater., **38**, 1249 (2000).