

MgO/Al₂O₃가 소결조제로 첨가된 Si₃N₄ 세라믹스의 수열 조건에서의 부식열화 거동

김원주[†] · 강석민 · 박지연
한국원자력연구원 원자력재료연구센터

Corrosive Degradation of MgO/Al₂O₃-Added Si₃N₄ Ceramics under a Hydrothermal Condition

Weon-Ju Kim[†], Seok Min Kang and Ji Yeon Park

Nuclear Materials Research Center, Korea Atomic Energy Research Institute

(2007년 7월 4일 받음, 2007년 7월 9일 최종수정본 받음)

Abstract Silicon nitride (Si₃N₄) ceramics have been considered for various components of nuclear power plants such as the mechanical seal of a reactor coolant pump (RCP), the guide roller for a control rod drive mechanism (CRDM), and a seal support, etc. Corrosion behavior of Si₃N₄ ceramics in a high-temperature and high-pressure water must be elucidated before they can be considered as components for nuclear power plants. In this study, the corrosion behaviors of Si₃N₄ ceramics containing MgO and Al₂O₃ as sintering aids were investigated at a hydrothermal condition (300°C, 9.0 MPa) in pure water and 35 ppm LiOH solution. The corrosion reactions were controlled by a diffusion of the reactive species and/or products through the corroded layer. The grain-boundary phase was preferentially corroded in pure water whereas the Si₃N₄ grain seemed to be corroded at a similar rate to the grain-boundary phase in LiOH solution. Flexural strengths of the Si₃N₄ ceramics were significantly degraded due to the corrosion reaction. Results of this study imply that a variation of the sintering aids and/or a control (e.g., crystallization) of the grain-boundary phase are necessary to increase the corrosion resistance of Si₃N₄ ceramics in a high-temperature water.

Key words Corrosion, silicon nitride, hydrothermal condition, flexural strength.

1. 서 론

고온용 구조소재로서 SiC 및 Si₃N₄와 같은 세라믹스 신소재들은 고온강도 및 산화저항성이 우수하여 일반산업 뿐만 아니라 원자력 발전소의 부품으로서도 우수한 특성을 나타낼 것으로 기대된다.^{1,2)} 최근 세계적인 연구대상이 되고 있는 제4세대 원자력 시스템 중 가스냉각 고속로(Gas-Cooled Fast Reactor, GFR) 및 초고온 가스냉각로(Very High Temperature Gas-Cooled Reactor, VHTR) 등의 가스냉각형 원자로나 데모 (DEMO)형 또는 상용 핵융합로와 같은 미래형 원자력 시스템에서는 높은 온도로 인하여 세라믹스 구조소재가 노내 구조물 후보재로 고려되고 있으며 더 나아가 핵연료의 피복층으로도 적용이 이루어지고 있다.³⁻⁶⁾ 세라믹스 구조소재는 위와 같은 고온형 원자로 뿐만 아니라 현재 가동중인 경·중수로의 해수펌프 수중축수, 원자로 냉각수 펌프의 mechanical seal,

제어봉 구동장치 가이드 롤러 등의 부품으로 적용되고 있거나 후보재로 거론되고 있다. Si계의 비산화물계 세라믹스에 대하여 고온에서의 산화저항성 또는 부식 거동은 지금까지 주로 공기중의 고온 사용환경에서 많이 연구가 되어 왔지만⁷⁻¹⁰⁾ 고온·고압의 수중에서의 거동은 데이터의 축적이 많지 않다.¹¹⁻¹⁴⁾ 따라서 세라믹스 구조소재들이 원자력 환경에서 사용되기 위해서는 고온·고압의 수중에서 소재의 열화 현상에 대한 이해가 필요하다.

본 연구에서는 상용 절삭공구로 사용되고 있는 Si₃N₄ 소재 중의 하나인 MgO 및 Al₂O₃가 소결조제로 첨가된 Si₃N₄ 소재에 대해 300°C, 9.0 MPa, 순수 및 LiOH 첨가수 조건에서 부식 거동을 고찰하였다. 120 시간까지의 부식시험에 따른 시편의 무게 변화 및 미세구조 변화를 고찰하고 부식기구를 논하였으며 4점 곡강도법을 이용하여 부식에 따른 Si₃N₄ 시편의 기계적 특성 변화를 관찰하였다. 또한 Si₃N₄ 세라믹스의 고온·고압수중에서의 내부식성 향상을 위한 방안을 제안하고자 하였다.

[†]Corresponding author
E-Mail : weonjkim@kaeri.re.kr (W. - J. Kim)

2. 실험 방법

부식실험에 사용된 시편은 MgO와 Al₂O₃가 주요 소결 조제로 첨가된 절삭공구용 Si₃N₄였다. 소결조제의 정확한 조성은 제조상의 비밀로 확인할 수 없었지만 EDS 분석 결과로는 대략 3 mol%의 MgO와 2 mol%의 Al₂O₃가 포함되어 있었다. Si₃N₄의 밀도와 파괴인성은 각각 3.1 g/cm³과 6.0 MPa·m^{1/2}였다. 시편은 부식 전후의 곡강도 측정이 가능하도록 3×4×45 mm의 크기로 절단하고 모든 면을 경면 연마한 후 아세톤 및 순수를 이용하여 초음파 세척하였다. 부식 시험은 내용적이 3.8 L인 autoclave에서 행하였는데 순수에서의 부식시험은 stainless steel로 제조한 autoclave를 사용하였고 LiOH 첨가수의 경우에는 inconel로 제조한 autoclave를 이용하였다. 부식 매질은 2차 증류한 순수과 pH 영향을 고려하기 위해 증류수에 35 ppm의 LiOH가 첨가된 용액을 사용하였는데 각각의 pH는 5.95와 약 9.50이었다. 각 시험당 3개의 시편을 1.9 L의 순수 또는 LiOH 용액이 담긴 autoclave에 장입하고 300°C, 9.0 MPa의 조건에서 6~120 시간 동안 부식시험을 행하였다. 또한 소결조제의 변화에 따른 부식거동의 차이를 살펴보기 위해 4 mol% Y₂O₃+1 mol% SiO₂, 4 mol% Y₂O₃+3 mol% Al₂O₃, 6 mol% Y₂O₃+2 mol% Al₂O₃, 8 mol% Y₂O₃ 등으로 소결조제를 달리한 4가지의 Si₃N₄ 시편을 가스압 소결(Gas Pressure Sintering) 방법으로 제조하여 예비 부식시험을 행하였다.

부식시험 전후의 미세구조는 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였으며 상분석은 X-선 회절 분석기(XRD)를 이용하였다. ASTM C1161-94에 의한 4점 곡강도법을 이용하여 부식시험 전후의 강도 변화를 고찰하였는데 이 때 내부 및 외부 span은 각각 10 mm와 30 mm였으며 crosshead의 이동속도는 0.5 mm/min으로 조절하였다.

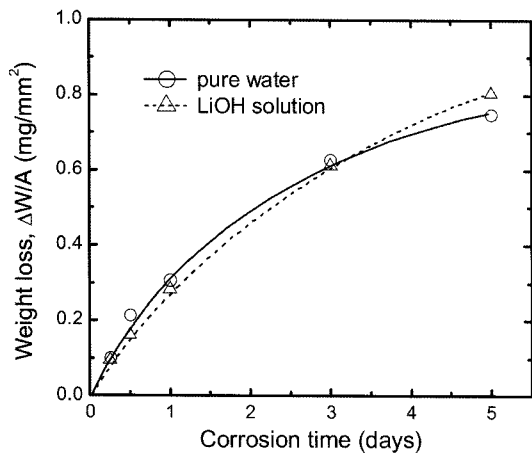


Fig. 1. Corrosive weight losses of Si₃N₄ specimens as a function of the corrosion time.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 300°C 순수 및 LiOH 용액에서 부식시간에 따른 비표면적당 무게 변화를 나타낸 것이다. 두 경우 모두 시험 시간 증가에 따라 무게 감소가 일어나고 있으며 순수 및 LiOH 용액에서 무게 감소량은 거의 비슷한 값을 보이고 있다. 시간 변화에 따른 무게 감소량의 변화 경향은 포물선의 형태를 띠고 있는데 이는 부식반응이 물질의 확산기구에 의해 일어나고 있음을 시사한다. 고온·고압의 수열 환경하에서 Si₃N₄의 부식은 다음과 같은 반응에 의해 일어나는 것으로 알려져 있다.¹¹⁾



고온의 공기 중에서처럼 산소 분압이 충분한 환경하에서 SiO₂층은 안정된 피막층을 형성하여 Si계 비산화물 세라믹스의 산화를 억제하는 역할을 하지만 고온·고압수 환경에서는 SiO₂ 층이 안정된 피막층을 형성하지 못하고 Si(OH)₄와 같은 비정질의 겔 분말 형태로 침전되거나 용액 내로 용해되기 쉬운 것으로 보고되고 있다.^{11,12)} Fig. 2에서 알 수 있는 것처럼 Si₃N₄의 부식반응 kinetics

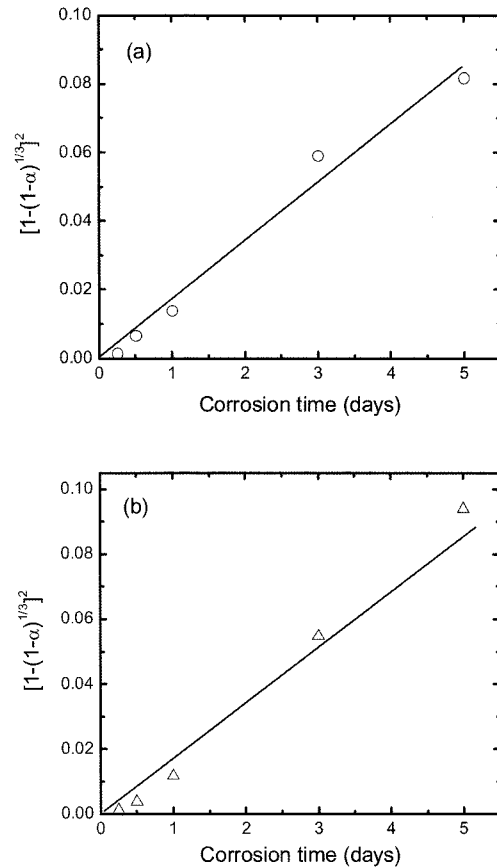


Fig. 2. Plot of the Jander-type equation for the corrosion reaction in pure water (a) and LiOH solution (b).

는 다음과 같은 Jander 식으로 잘 표현될 수 있다.¹⁵⁾

$$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = kt \tag{2}$$

여기서 α 는 반응 분율 즉, 무게변화 분율이며 k 는 반응상수, t 는 부식시간이다. 부식반응이 Jander 식의 예측 모델에 잘 들어맞는다는 것은, 전술하였듯이 부식층을 통한 반응종 및 반응 생성물의 확산이 전체 반응속도를 지배하고 있음을 의미한다.

Fig. 3은 부식시험 전후의 XRD 상분석 결과를 나타낸 것으로 부식 전에는 β - Si_3N_4 상만 관찰되었으며 이로부터 입계상은 비정질상으로 이루어져 있음을 짐작할 수 있다. 부식시간이 증가함에 따라 β - Si_3N_4 상의 피크는 감소하며 120 시간이 경과한 후에는 대부분이 비정질상으로 구성되어 있다. 이 비정질상은 부식반응의 생성물이 hydrated silica 형태로 침전된 것이라고 생각되는데 이는 시편 외부에 백색 분말 형태의 표면층을 형성하고 이 층의 두께는 부식시간에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 순수과 LiOH 용액에서 부식 생성물에 대

한 XRD 분석결과는 큰 차이를 보이지 않았다.

Fig. 4는 부식 전 시편의 파단면 미세구조와 순수과 LiOH 용액에서 부식시험을 행한 후 부식시간에 따른 시편 표면의 미세구조 변화를 나타낸 것이다. 순수에서 12 시간 부식을 행한 경우 부식 전의 미세구조와 비교하여 보면 입계상이 없어지고 봉 모양의 Si_3N_4 입자가 드러나 있는 다공성 층을 형성하고 있다. 이는 입계상이 먼저 부식되어 용액 중으로 용해되어 나갔음을 의미한다. 부식 시간의 증가에 따라 Si_3N_4 입자의 직경과 길이가 점점 감소되는 모습을 보여 입계상이 부식된 후 Si_3N_4 입자의 부식이 진행됨을 알 수 있다. 순수의 경우 입계상의 선택적인 부식이 일어나면서 형성되는 부식층이 시편 전체 표면에서 일정한 두께로 형성되었으나 LiOH 용액에서는 Figs. 4(d)와 4(e)에서처럼 표면의 국부적인 부분에서 부식이 빠르게 일어나 분화구 모양의 큰 기공이 형성되는 pitting corrosion의 양상을 보이고 있다. LiOH 용액에서의 이러한 부식거동의 차이는 LiOH 용액의 높은 pH로 인해 다음과 같이 SiO_2 의 용해 반응이 더 빠르게 일어나기 때문이라고 생각된다.¹⁶⁾

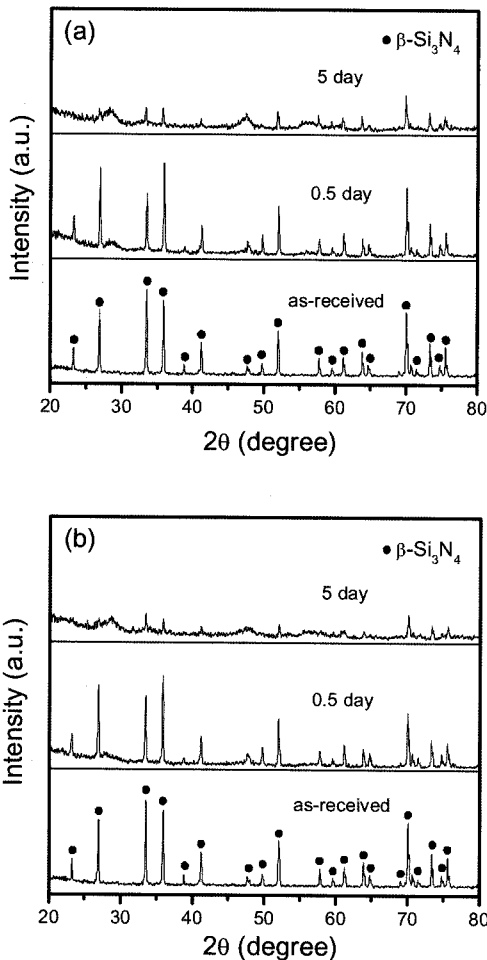


Fig. 3. XRD patterns of the as-received and the corroded Si_3N_4 specimens in pure water (a) and LiOH solution (b).

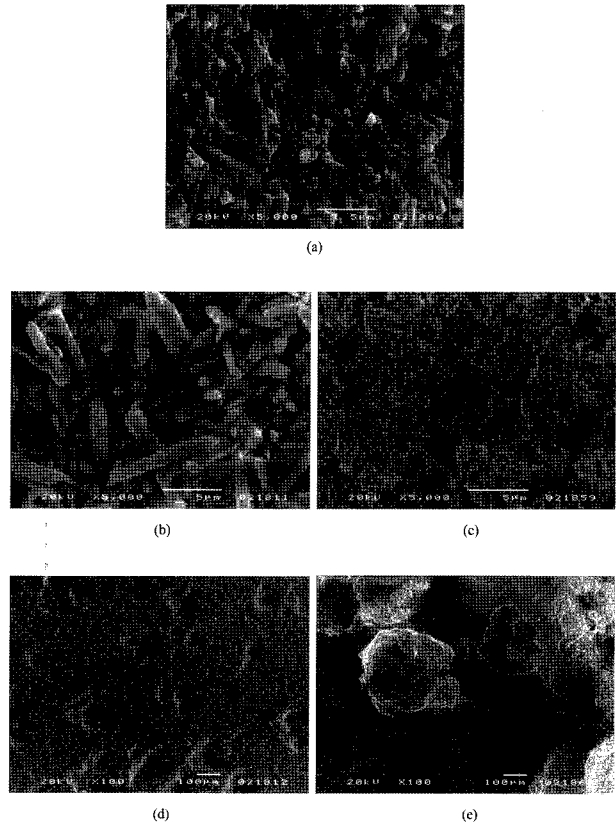
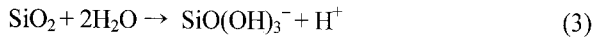


Fig. 4. SEM microstructures of Si_3N_4 ceramics before corrosion test (a) and after corrosion test at 300°C for 12 h ((b), (d)) and 120 h ((c), (e)) in pure water ((b), (c)) and LiOH solution ((d), (e)).



LiOH 용액에서는 SiO₂가 더 쉽게 용해됨으로 인해 Si₃N₄의 부식이 더 빠르게 진행되며 이로 인해 입계상의 선택적인 부식보다는 입계상과 Si₃N₄의 부식이 동시에 진행되고 시편 표면의 기공이나 가공 결함과 같은 국부적인 결함에서 부식이 가속화되어 pitting corrosion의 형태를 보이는 것으로 여겨진다. 이렇게 국부적인 부분에서 부식이 일어나는 경우 순수에서의 부식시험과 비슷한 무게 감소량을 나타내더라도 부식반응의 영향을 받는 부식층의 깊이는 더 클 것으로 예상할 수 있다. Fig. 5는 부식 시험편의 단면 미세구조 관찰을 통해 부식반응의 영향을 받은 부식층의 시편 표면으로부터의 최대 깊이를 측정하는 것이다. Fig. 1에 나타내었던 것처럼 순수과 LiOH 용액에서 부식시간에 따른 무게 감소량은 두 경우가 비슷한 거동을 보였지만 부식층의 깊이는 예상과 같이 LiOH 용액에서 더 크게 나타나고 있다.

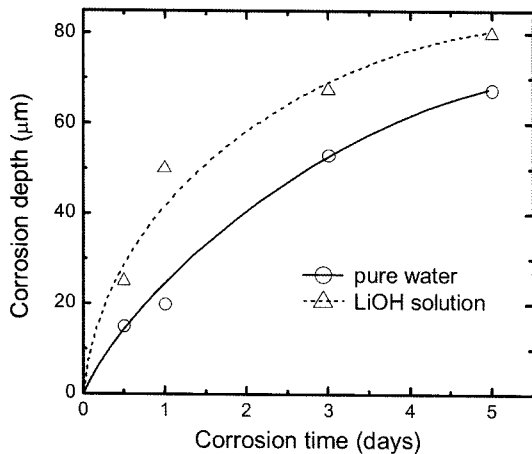


Fig. 5. Corrosion depths of Si₃N₄ specimens as a function of the corrosion time.

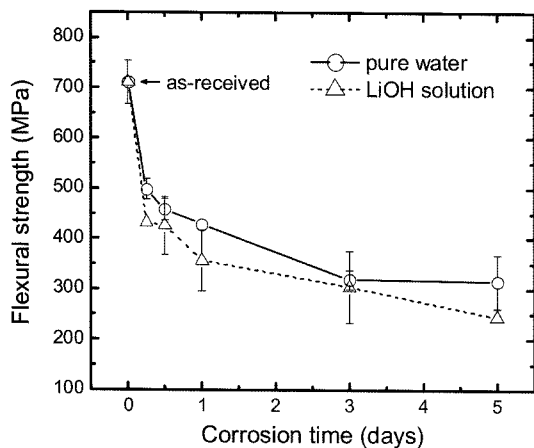


Fig. 6. Variation of flexural strength as a function of the corrosion time in pure water and LiOH solution.

부식반응에 의한 Si₃N₄의 기계적 특성 고찰을 위해 4점 곡강도법을 이용하여 부식 전후 Si₃N₄ 시편의 곡강도를 측정하고 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 부식시험 전의 Si₃N₄의 평균 곡강도값은 711 MPa였으나 6시간의 부식에서도 순수의 경우는 498 MPa로, LiOH 용액에서는 431 MPa로 곡강도값이 크게 감소하였으며 강도의 감소는 LiOH 용액에서 더 크게 발생하였다. LiOH 용액에서 강도의 감소가 더 크게 나타나는 것은 Fig. 5의 부식층의 깊이 차이에 의한 것으로 생각할 수 있다. 즉, 비슷한 무게 감소량을 보인 경우 국부적으로 부식이 일어나는 LiOH 용액에서 부식 깊이는 더 크게 되어 시편의 파괴를 유발하는 결함의 크기가 더 크게 됨으로써 상대적으로 낮은 곡강도를 보이게 되는 것이다.

이상에서 살펴본 바와 같이 고온·고압수에서의 부식에 의해 Si₃N₄의 특성 저하가 크게 일어나고 있으며 순수의 경우 입계상이 먼저 선택적으로 부식됨을 알 수 있다. 따라서 입계상의 조절을 통해 수열 환경에서 Si₃N₄의 내부식성을 개선시킬 수 있을 것으로 예상할 수 있으나 pH가 높은 고온의 염기성 수용액에서는 Si₃N₄의 사용에 제한이 따를 것으로 여겨진다. 순수에서 Si₃N₄의 입계상 변화에 따른 부식 거동의 차이를 비교하기 위해 소결조제의 조성이 서로 다른 4 종류의 Si₃N₄ 시편에 대해 360°C의 고온·고압수에서 부식시험을 행하였다. Fig. 7은 4 mol% Y₂O₃ + 1 mol% SiO₂(4Y1S), 4 mol% Y₂O₃ + 3 mol% Al₂O₃(4Y3A), 6 mol% Y₂O₃ + 2 mol% Al₂O₃(6Y2A), 8 mol% Y₂O₃(8Y) 등을 소결조제로 첨가한 Si₃N₄ 시편을 360°C에서 168 시간 동안 부식시험을 행한 후 무게 감소량을 비교한 것이다. 여기에서 SiO₂가 소결조제로 첨가된 4Y1S 시편에서 가장 많은 무게 감소가 일어났으며 Y₂O₃와 Al₂O₃를 소결조제로 첨가한 경우에는 Al₂O₃의 상대적 양이 감소함에 따라 무게 감소량이 작아지는 경향을 보였다. 또한 Fig. 1의 MgO와

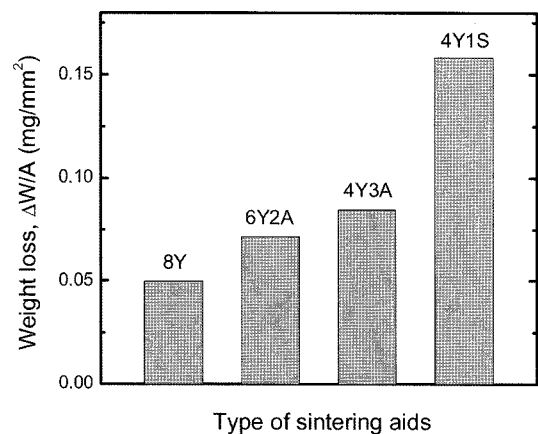


Fig. 7. Weight changes of various Si₃N₄ specimens after corrosion test at 360°C for 168 h in pure water.

Al_2O_3 가 소결조제로 첨가된 Si_3N_4 시편에서는 $300^\circ C$, 120 시간 동안의 부식시험에서 무게 감소량이 약 0.75 mg/mm^2 였던 반면, 더 높은 시험온도와 긴 부식시간에도 불구하고 Fig. 7에서 무게 감소가 가장 크게 나타난 4Y1S 시편에서도 무게 감소량은 0.16 mg/mm^2 로서 $MgO/Al_2O_3-Si_3N_4$ 에 비해 훨씬 우수한 내부식성을 나타내었다. 이상으로 Si_3N_4 입계상의 화학적 조성 변화를 통해 Si_3N_4 의 수열 환경에서의 내부식성이 크게 영향을 받음을 확인할 수 있으며 입계상의 영향에 대한 보다 명확한 이해를 위해서는 입계상의 양 및 결정화도에 따른 영향, 보다 다양한 소결조제의 영향 등에 대해 추가적인 연구가 필요할 것으로 여겨진다.

4. 결 론

$300^\circ C$, 9.0 MPa의 고온·고압수에서 MgO 와 Al_2O_3 가 소결조제로 첨가된 Si_3N_4 세라믹스의 부식반응은 순수와 LiOH 용액에서 모두 시간에 따라 포물선 형태의 kinetics를 나타내었으며 부식층을 통한 반응종 및 반응 생성물의 확산이 전체 반응속도를 지배하는 것으로 생각된다. 순수의 경우 입계상이 먼저 부식되는 거동을 보였고 LiOH 용액에서는 pitting corrosion의 형태를 나타내었다. 부식반응에 의해 Si_3N_4 의 곡강도는 크게 감소되었으며 비슷한 무게 감소량에서 부식 깊이가 더 큰 LiOH 용액에서의 강도 저하가 더 크게 나타났다. 순수에서 Si_3N_4 의 내부식성은 첨가되는 소결조제의 종류에 따라 큰 영향을 받았으며 입계상의 양을 최소화하거나 결정화 처리를 하는 등의 입계상 조절을 통해 고온·고압수에서 부식 저항성이 우수한 Si_3N_4 를 제조할 수 있을 것이라고 여겨진다.

참 고 문 헌

1. K. Oda and T. Yoshio, J. Am. Ceram. Soc., **80**, 3233 (1977).
2. H. Hirayama, T. Kawakubo, A. Goto and T. Kaneko, J. Am. Ceram. Soc., **72**, 2049 (1989).
3. A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems, Generation IV International Forum, GIF-002-00, 2002.
4. L. Giancarli, H. Golfier, S. Nishio, R. Raffray, C. Wong and R. Yamada, Fus. Eng. Des., **61-62**, 307 (2002).
5. W. - J. Kim, S. M. Kang, K. H. Park, A. Kohyama, W. - S. Ryu and J. Y. Park, J. Kor. Ceram. Soc., **42**, 575 (2005).
6. J. H. Park, W. - J. Kim, J. N. Park, K. H. Park, J. Y. Park and Y. W. Lee, Kor. J. Mater. Res., **17**, 160 (2007)..
7. N. S. Jacobson, J. Am. Ceram. Soc., **76**, 3 (1993).
8. D. S. Fox, E. J. Opila and R. E. Hann, J. Am. Ceram. Soc., **83**, 1761 (2000).
9. E. J. Opila, J. Am. Ceram. Soc., **82**, 625 (1999).
10. T. Sato, T. Murakami, T. Endo, M. Shimada, K. Komeya, T. Kameda and M. Komatsu, J. Mater. Sci., **26**, 1749 (1991).
11. S. Somiya, Mater. Chem. Phys., **67**, 157 (2001).
12. K. Oda, T. Yoshio, Y. Miyamoto and M. Koizumi, J. Am. Ceram. Soc., **76**, 1365 (1993).
13. N. Kishan Reddy, V. N. Mulay and M. A. Jaleel, J. Mater. Sci. Lett., **13**, 1516 (1994).
14. W. - J. Kim, H. S. Hwang, J. Y. Park and W. - S. Ryu, J. Mater. Sci. Lett., **22**, 581 (2003).
15. H. Y. Sohn and M. E. Wadsworth, Rate Processes of Extractive Metallurgy, p.8, Plenum Press, New York (1979).
16. V. A. Hackley, U. Paik, B. - H. Kim and S. G. Malghan, J. Am. Ceram. Soc., **80**, 1781 (1997).