'2000 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

Zr 합금의 부식에 미치는 Cu 첨가의 영향

Effect of Cu on Corrosion behaviour of Zr-based Alloys

김명현, 위명용, 정용환*, 이명호*, 김현길*

충북대학교
충북 청주시 흥덕구 개신동 산 48번지
* 한국원자력 연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

본 실험은 핵연료피복관용 신합금을 개발하기 위한 연구의 일환으로 Zr-xCu 2원계 합금을 제조하여 Cu첨가량이 부식에 미치는 영향을 조사하였다. Cu 첨가량이 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 그리고 3.0 wt.%인 2원계 합금으로 제조하여 여러 가지 특성실험을 실시하였다. 부식특성을 조사하기 위한 실험은 360℃ water와 400℃ steam 그리고 360℃ 70ppm LiOH 의 부식 분위기에서 autoclave를 이용하여 100일동안 수행하였으며, 시간에 따른 시편의 무게증가량(mg/dm^2)을 측정하였다. 미세조직의 분석은 OM과 TEM관찰을 통해서 실시하였으며, 산화막의 특성은 X-ray를 이용하여 분석하였다. 부식실험결과 Cu를 첨가한 합금은 모든 부식분위기에서 그 함량이 증가함에 따라 내식성이 감소하는 경향을 보였는데, 특히 LiOH조건에서는 Cu가 첨가됨에 따라 합금의 무게증가량이 높게 나타났다. 또한 산화막의 결정구조를 분석한 결과, 첨가원소의 함량이 증가함에 따라서 tetra-ZrO_2 상의 분율이 감소하는 현상이 나타나는데, 이 결과로부터 Cu의 함량이 증가할수록 tetra-ZrO_2상이 비보호성 성질을 지닌 mono-ZrO_2로 상변태가 가속되며, 부식저항성이 낮아지는 것으로 사료된다.

Abstract

For the development of advanced zirconium alloy for nuclear fuel cladding, the effect of Cu on the corrosion of Zr-xCu alloy system was studied. Several specimens of binary Zr-xCu alloys with 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 and 3.0 wt.% of Cu were manufactured. Corrosion behaviors of Zr-xCu alloys were investigated in water, steam and 70ppm LiOH at 360℃ for 100days by using autoclave. The weight gains of the specimens were measured periodically during the corrosion test. Also, the microstructures were observed using optical microscope (OM) and transmission electron microscopy (TEM). The oxides were analyzed by low-angle diffraction method of X-ray. The results of the tests showed that the corrosion resistance of Zr-xCu alloys tended to decrease with the increase of Cu content in the above all three corrosion conditions and, in particular, the weight gain of the alloys was higher in the LiOH solution than in water. Since it was found by the analysis of oxides that the fraction of tetra-ZrO_2 phases decreased with the increase of Cu content, it appeared that Cu played a role to accelerate the transition of oxide from tetra-ZrO_2 to mono-ZrO_2 which is porous and non-protective.

1. 서　론

Zirconium 합금은 원자력 발전소의 피복관재료로서 사용되고 있다. 하지만 원자력 발전의 효율을 높이기 위해 가동되는 환경은 핵연료피복관 등의 내부 설비에 영향을 미치게 되었으며, 특히 부식에 악영향을 미치게 되었다. 이에 따라 미국으로부터 러시아, 일본, 스웨덴, 프랑스 등 원전선진국에서는 발전소내에서 변화된 환경에 적합한 새로운 핵연료 피복관을 개발하게 되었다[1-4)]. 미국의 Westing-house사에서는 ZIRLO(Zr-1Nb-1Sn- 0.1Fe)[1)]합금을 개발하고 있으며, 러시아에서는 기존 Zr-1Nb에 Sn과 Fe를 첨가한 E635(Zr-1Sn-1Nb-0.4Fe)피복관을 개발하여 로내 시험을 진행중에 있다.[2)] 일본Mitsubishi사에서는 약간의 Nb을 첨가하고 Sn의 첨가를 줄인 VAZ(Zr-0.5Sn-0.2Nb-0.2Fe-0.1Cr)피복관을 개발중이다[3)]. 그리고 스웨덴 ABB-CE사에서는 기존의 Zircaloy-4에 Nb를 첨가하고 Sn의 함량의 줄였으며 Fe와 Cr의 함량을 늘린 Alloy-A(Zr-0.3Nb-0.5Sn-0.4Fe-0.3Cr) 피복관을 개발중에 있다[4)]. 이와 같이 여러 나라에서는 기존에 사용되고 있는 Zircaloy-4로부터 보다 나은 성질의 피복관을 개발하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있는 상태이다. Cu의 경우는 1950년대에 고온 가스로에 사용할 목적으로 연구가 수행된 바 있는데, 고온에서는 내식성을 향상시키지만 저온에서는 내식성에 나쁜 영향을 미치는 원소로 보고[5,6)]되고 있다. 또한 Cu가 첨가된 합금이 Zircaloy-2 보다도 향상된 부식특성을 가지고 있다는 보고[7)]도 있다. 하지만 그 특성을 파악하기 위한 구체적인 연구가 미흡한 상태이다. 따라서 본 연구는 Cu를 첨가하였을 때 나타나는 부식특성들을 파악하기 위해 0.5　3.0wt.% 범위로 Cu를 첨가한 2원계 합금을 제조하여 부식시험을 실시하였다. 그리고 부식특성의 평가를 위해 무게증가량을 측정하고 석출물과 산화막을 관찰하는 방법으로 실시하여 각각의 원소가 부식에 미치는 영향을 분석함으로써 원자로내 가혹해지는 가동 분위기에서 부식 저항성을 향상시킬 수 있는 zirconium계 피복관 재료를 개발하기 위한 기초 연구로 최적의 합금과 첨가량을 도출하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 첨가합금 조성에 따른 부식특성을 분석하기 위해서 Zr-xCu의 2원계 합금시편을 준비하였다. Cu의 경우에는 0.5wt.%이하로 첨가할 경우 함량의 증가와 함께 부식저항성이 저하되는 것으로 보고되었다.[8)] 따라서 본 실험에서는 현재까지 부식에 대한 구체적인 연구가 진행되지 않은 부분을 정밀하게 분석하기 위해 합금첨가량을 0.5wt.%부터 3.0wt.%까지 변화시켰으며, 그 원소첨가함량은 표 1과 같다. 시편의 제조는 우선 첨가원소를 계량하고 불순물의 편석이나 합금조성의 불균질한 분포를 방지할 목적으로 5회에 걸쳐 VAR(Vacuum Arc Remelting) 방법으로 용해하여 400g의 button형태로 제작하였다. 표 2와 같이 제조된 ingot은 합금조성의 균질화 구역인 1020℃에서 30분간 열처리를 실시한 후 β-열처리를 실시하였다. β열처리된 시편은 열간압연하기 위해 590℃에서 30분 동안 열처리를 한 후 압연률 60%로 열간압연을 하였다. 1차 냉간압연과 2차 냉간압연은 각각 압연률을 50%로 하였으며, 각각의 냉간압연 사이에는 650℃에서 3시간동안 열처리하는 방법으로 조직을 재결정화 시켜 가공조직을 제거했다. 최종열처리는 완전한 재결정조직을 만들기 위해서 650℃에서 3시간 동안 열처리를 했다.

부식특성을 알아보기 위한 시편은 최종 열처리한 편재시편을 10×20×1mm의 크기로 절단하여 600번과 1200번의 SiC연마지로 표면을 연마한 후 아세톤과 알콜세척을 실시했다. 그리고 부식시편의 표면조건에 대한 영향을 최소화하기 위해 HF(5%)+HNO_3(45%)+H_2O(50%)의 혼합용액을 만들어 표면을 pickling 하는 방법으로 부식시편을 준비하였다. 부식실험은 ASTM G2-81의 절차에 의해 실시되었다. 실험분위기는 고온 고압하의 360℃ water와 400℃ steam, 그리고 360℃ 70ppm LiOH조건에서 100일 동안 실시하였다. 부식 특성 평가는 5　10일 간격으로 시편을 weighing하여 무게 증가량을 측정하는 방법으로 분석하였다.

부식특성은 최종 열처리후에 형성되는 미세조직에 많은 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 이에 따라 각 조직상의 특성을 최소화하기 위해 냉간압연 후 650℃에서 3시간동안 열처리하여 모두 재결정화 하였으며, 제조된 각각의 시편에 대해 미세조직 관찰을 실시하여 이를 확인하였다. 광학현미경관찰용 시편은 가공방향에 수직인 면을 mounting하여 1200번까지 SiC연마지로 연마하였다. 그리고, HF(10%)+HNO_3(45%)+H_2O(45%)의 혼합용액의 에칭액으로 표면을 에칭하는 방법으로 실시하였다. TEM관찰은 석출물의 크기와 종류를 관찰하기 위해서 실시하였다. TEM관찰용 시편의 제작은 우선 1㎜두께의 시편을 80㎛까지 연마하여 3㎜지름의 disc로 punching 하여 만들었다. 이렇게 준비된 시편에 대해 ethanol(90%)과 perchrolic acid(10%)의 혼합용액을 만든 후 액체질소를 이용하여 액온을 -40℃까지 낮춘 뒤 jet polishing을 실시하였다. 관찰된 석출물의 성분은 TEM에 부착된 EDS를 이용하여 관찰하였다.

산화막 결정구조의 분석은 pre-transition 영역에 해당하는 무게 증가량이 약 25 30mg/dm^2 인 0.5wt.%와 2.0wt.%의 함량을 갖는 시편에 대해 박막측정용 XRD(X-ray diffraction)를 이용하여 실시하였다. X-ray 회절시험은 1.54056Å의 파장을 갖는 Cu-Kα선을 이용하였으며 입사각을 5°로 하고 scan rate을 2°/min으로 하였으며, low angle diffraction방법으로 20° 40°까지 변화시켜 Zr 합금의 산화층을 분석하여 tetra-ZrO_2와 mono-ZrO_2 상을 관찰하였다. 또한, 각각의 상에 대한 분율을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세조직과 석출물에 미치는 Cu의 영향

피복관은 원자로 내에서 높은 온도와 압력 하에서 운전되고 있다. 따라서 많은 인자들에 의해 부식특성이 영향을 받고 있으며, 특히 미세조직과 석출물의 영향은 매우 중요하게 작용하고 있다. 이에 따라 Cu의 함량에 따른 미세조직의 영향을 관찰하고자 광학현미경관찰과 TEM 관찰을 실시하였다. 그림 1은 Zr-xCu 2원계 합금에서 650℃에서 3시간동안 최종열처리를 한 후의 미세조직의 형태를 편광용 광학현미경으로 관찰한 것을 나타낸 것이다. 그림에서 나타난 조직들은 모두 재결정된 모습을 나타내었으며, Cu첨가량의 증가에 따라 점차 결정립들이 미세해지는 모습들이 관찰되었다. Cu는 α-Zr내에 대한 고용도가 822℃에서 약 0.2wt.%정도로 매우 낮다고 알려져 있으며, 미세조직의 관찰을 위한 실험을 위해 사용된 시편들은 모두 고용도 이상(0.5 3.0wt.% Cu)의 합금들이다. 따라서 합금 첨가량이 증가할수록 결정립크기가 감소하는 것은 TEM 관찰결과 결정립내에 많은 양의 석출물이 생성됨으로써 결정립들의 성장이 억제되었기 때문인것으로 사료되며, 합금첨가량에 따른 석출물들의 생성을 관찰하고, 피복관의 부식에 많은 영향을 미치고 있는 미세조직과 더불어 영향을 미치는 것으로 알려진 석출물의 특성을 조사하고자 TEM 과 EDS 관찰을 실시 하였다. 그림 2의 (a),(b) 는 각각 0.5와 2.0wt. %Cu가 첨가된 Zr-xCu합금에 대하여 TEM관찰과 EDS분석을 실시한 것이다. 두 시편은 모두 고용도 이상으로 Cu가 첨가되었기 때문에 석출물들이 나타나고 있었으며, Zr-2.0wt.%Cu가 Zr-0.5wt.%Cu에 비해 큰 석출물들이 모재에 다량으로 넓은 영역에 걸쳐 분포되어 있는 것이 관찰되었다. Zr-0.5wt.%Cu합금에 대한 석출물을 EDS로 분석한 결과를 그림 (a)의 A에서 나타내었다. 그림에서 나타난 것과 같이 석출물에 대한 성분분석을 실시한 결과 Zr_2Cu형태로 형성된 석출물인 것으로 나타났으며, Zr과 Cu성분 이외의 다른 원소들은 석출물 내에서 관찰되지 않았다. Zr-2.0wt.%Cu합금의 석출물에 대한 EDS분석결과도 Zr-0.5wt.%Cu와 같이 Zr과 Cu로 이루어진 이원계형태의 석출물인 것으로 확인 되었으며, 그림 2(b)의 B에서 나타내었다.

3.2 부식특성에 미치는 Cu의 영향

Zr-xCu 2원계 합금의 Cu첨가량에 따른 부식거동을 관찰하기 위한 실험은 100일 동안 360℃ water와 400℃ steam그리고 360℃ LiOH의 부식조건에서 실시하였으며, 그 결과는 그림 3과 같이 나타났다. Zr-xCu합금의 부식현상은 Cu 원소의 첨가량에 따라 부식속도가 증가하는 거동을 보였다. 모든 합금에 대하여 표면을 관찰한 결과 부식실험동안에 spalling되는 시편의 수가 증가되는 경향이 나타났다. 3.0wt.%Cu가 첨가된 시편의 경우에는 360℃ water와 400℃ steam 그리고 360℃ LiOH의 세 가지 부식 분위기 모두 spalling되어 지는 모습이 나타났다. 이러한 Cu첨가에 따른 부식의 가속화는 Cu가 Zr의 corrosion potential을 증가시키기 때문인 것으로 보고되고 있으며[9], 2원계로 첨가된 Cu의 경우에는 그 함량이 증가함에 따라 내식성이 낮아지는 모습을 나타낸다는 Klepfer의 연구[10]와 일치하고 있다. 시편 표면의 산화막은 Cu의 첨가량에 따라 보호적인 검은색 산화막 대신 비보호성의 흰색 산화막을 갖는 시편의 수가 많게 나타났다. 일반적으로 zirconium에 Cu의 첨가로 인해 nodular corrosion이 발생한다고 알려져 있는데[11,12] 그림 3(b)에서 보여진바와 같이 400℃steam의 부식 분위기에서 실시된 실험에서는 부분적으로 nodular corrosion이 관찰되고 있다. 일반적으로 0.5wt.%와 1.0wt.%Cu가 첨가된 합금의 경우 BWR에서 부식 저항성이 좋게 나타나고 있다고 알려져있다[13]. 본 실험에서 실시한 모든 부식분위기에서도 Zr-0.5wt.%Cu와 Zr-1.0wt.%Cu가 좋은 부식 저항성을 보여주고 있다. 또한 LiOH에서의 무게증가량이 water나 steam에 비해서 크게 증가되어 나타나고 있는데, 그 이유는 LiOH 에서 부식이 일어나는 경우에 Li^{+}와 모재의 Zr^{4+}반응으로 부식이 가속화 되는 경향을 보인다는 연구[14]와 일치하는 것으로 사료된다.

3.3 산화막 미세구조에 미치는 Cu의 영향

Zirconium합금에 대한 부식과정에서 생성되는 산화막은 부식초기에 보호적 성질을 갖는 tetra-ZrO_2상이 생성되지만, 부식시간의 증가와 함께 tetra-ZrO_2상으로 부터 비보호적 성질을 갖는 mono-ZrO_2상으로 변태되어 부식에 대한 저항성이 감소한다고 알려져 있다. 이런 특성을 기초로하여 본실험에서 부식시험중 얻어진 합금에 대하여 Cu 첨가에 따른 산화막내 생성된 상변화를 조사했다. 산화막 분석은 조사과정에서 나타나는 변수를 최소로 하기위해 약 30mg/dm^2의 동일 무게증가량을 가진 시편에 대해 XRD 분석을 실시하였다. 그림 4는 0.5wt.%와 1.0wt.% 그리고 2.0wt.%Cu가 첨가된 2원계 합금에 대해 X-ray회절 실험을 실시하여 산화막의 결정구조를 관찰한 결과이다. Cu첨가합금의 산화막에서는 mono-ZrO_2상과 tetra-ZrO_2상이 나타나고 있었으며, Cu의 첨가에 따라 mono-ZrO_2 상의 분율이 tetra-ZrO_2상에 비해 상대적으로 점차 증가하는 것이 관찰되었다. 이 비보호적 성질을 갖는 mono-ZrO_2 상의 존재에 의해 그 부식의 저항성이 감소하여 무게증가량이 점차 증가하는 것으로 사료된다. 그림 5에서 Cu의 함량에 따른 tetra-ZrO_2 과 mono-ZrO_2 상의 분율비를 각 원소별의 무게증가량과 비교하여 나타내었다. Cu 첨가량의 증가에 따라서 보호적 성질을 지닌 tetra-ZrO_2상의 분율이 mono-ZrO_2상에 비해 상대적으로 감소함에 따라 부식 저항성이 감소하는 것으로 관찰 되었다. 즉, 부식 저항성이 tetra-ZrO_2 상의 존재와 밀접한 관련이 있는 것으로 확인되었다.

4. 결 론

Zr-xCu 2원계 합금을 제조하여 100일동안의 부식시험 및 산화막 분석 시험을 실시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Zr-xCu 2원계 합금에 대한 미세조직들은 모든 시편들의 함량이 고용도 이상으로 첨가되었기 때문에 전반적으로 매우 미세한 모습이 관찰되어졌으며, TEM 관찰을 통해 많은 석출물들을 관찰할수 있었다.
2. 부식실험에서는 Cu의 첨가량이 증가함에 따라 전반적으로 높은 무게증가량을 보여주었다. 1.5

wt.%이상으로 Cu가 첨가 될수록 그 무게 증가량은 심하게 증가했으며, 많은 시편들이 spalling 되었다. 3.0wt.%Cu의 경우에는 모든 부식분위기에서 높은 무게증가량과 함께 spalling되었으며, 400℃ steam 부식분위기에서는 nodular부식이 발생하는 것이 관찰되었다.

3. 산화막내의 상변화에 대한 조사에서는 부식초기에 생성된 tetra-ZrO_2상이 mono-ZrO_2상으로 상변화함에 따라 부식저항성이 감소하는 것이 확인 되었다.
4. 미세조직과 부식실험 그리고 산화막을 관찰한 결과 Cu의 함량이 적게 함유된 시편에서 비교적 좋은 부식특성을 관찰할 수 있었으며, 그 결과 0.5wt.%Cu와 1.0wt.%Cu가 첨가된 원소들에서 좋은 부식특성이 나타났다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업 중 지르코늄 신합금 핵연료 피복관 개발과제의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

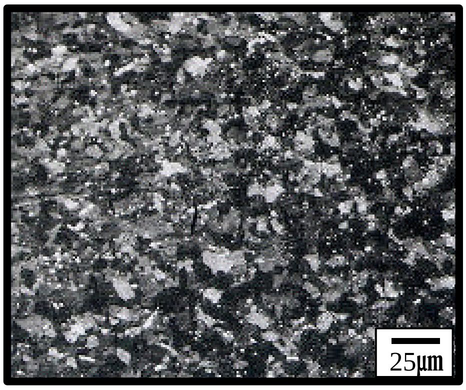
1. G. P. Sabol, G. R. Kilp, M. G. Balfour and E. Roberts, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM-STP 1023 227 (1989).
2. Shishov,V.N., Nikulina,A.V. et. al., Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1295 603 - 622 (1996).
3. T. Isobe and Y. Matsuo, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM-STP 1132 346 (1991).
4. B. Wadman, Z. Lai, H.-O. AnDren, A,-L. Nystrom, P.Rudling and H. Pettersson, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM-STP 1245 579 (1994).
5. Yoshiharu Shimomura, Journal of Nuclear Materials 271&272 230-235 (1999).
6. J. K. Chakravartty and G. K. Dey, S. Banerjee, Y.V.R.K. Prasad, Journal of Nuclear Materials 218 247-255 (1995).
7. G.C.Imarisio et. al : Journal of Nuclear Materials 37 257 (1970).
8. Hee Seok Kim, Chi Jung Jeon et al., Journal of the Korean Institute of Metals and Materials Vol.36, No.9 1492 (1998).
9. Daniel Cubicciotti, Journal of Nuclear Materials 182 287-290 (1991).
10. Klepfer, H. H, Report NMI 1235 (1963).
11. P.Rudling and A.Machiels, 8th. Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1023 315 (1989).
12. M.Marlowe, J.Armijo, B.Cheng and R.Adamson, ANS Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance Vol.1 3 (1985).
13. W.G.O'Driscoll, C.Tyzact, T.Raine, International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 24 (1958).
14. Y. H. Jeong, J. H. Beak, S. J. Kim, H. G. Kim, H. Ruhmann, Journal of nuclear materials, 270 332 (1999).

Table 1. Chemical composition of Zr-based alloys

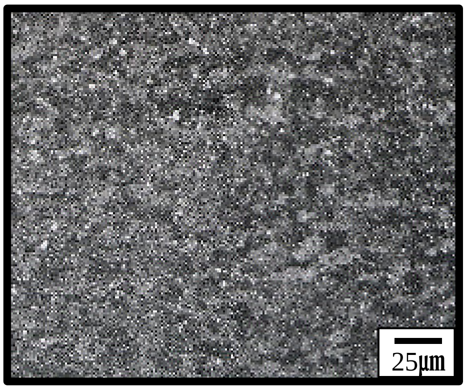
Alloy type	Added elements (wt.%)	Zirconium
Zr - xCu	0.5 Cu	bal.
	1.0 Cu	
	1.5 Cu	
	2.0 Cu	
	3.0 Cu	

Table 2. Manufacturing process for specimens

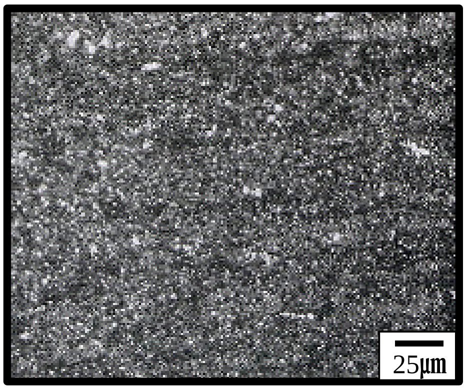
Beta treatment (1020℃×30min)	
↓	
Hot rolling (590℃×3hr)	
↓	
Annealing (650℃×3hr)	
↓	
1st cold rolling	RX annealing (650℃×3hr)
↓	
2nd cold rolling	RX annealing (650℃×3hr)
↓	
3rd cold rolling	Final annealing (650℃×3hr)



(a)



(b)



(c)

Fig. 1. Microstructures of Zr-xCu alloys after final annealing at 650℃ for 3hr.

(a) Zr-0.5Cu (b) Zr-1.0Cu (c) Zr-2.0Cu

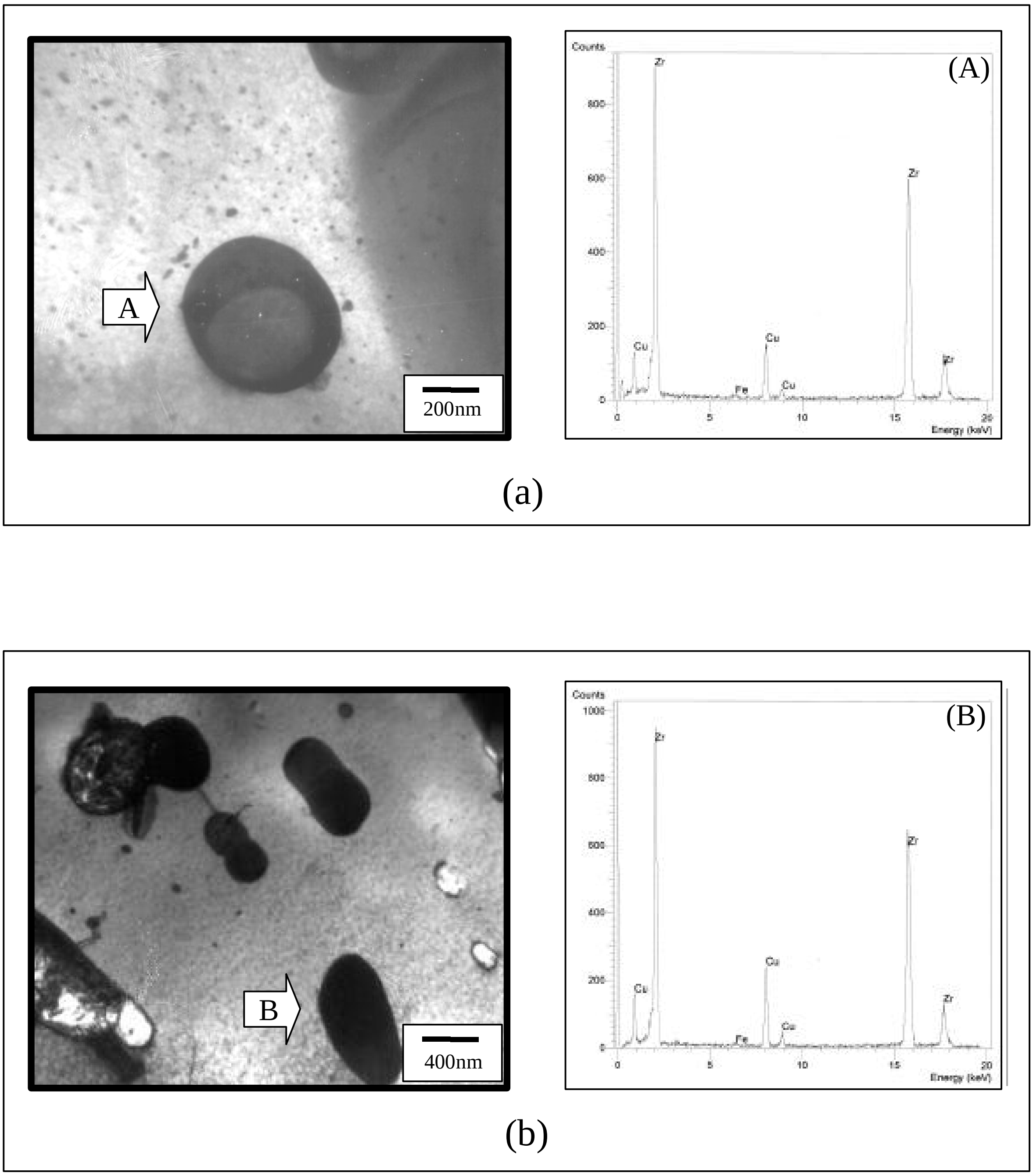


Fig. 2. TEM micrographs and EDX spectra of air-cooled Zr-xCu alloy (a) Zr-0.5Cu (b) Zr-2.0Cu

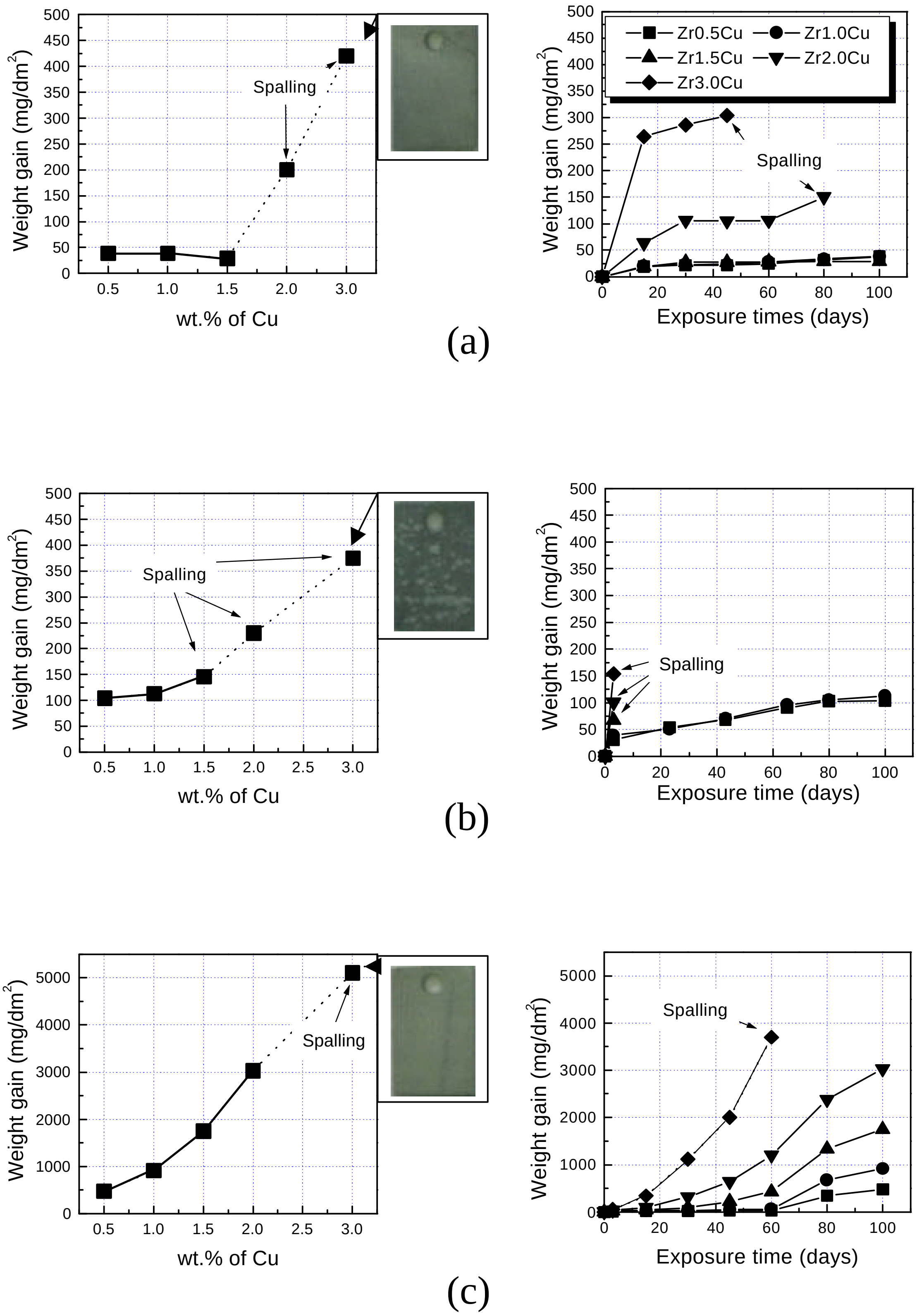


Fig. 3. Corrosion behaviors of Zr-xCu alloys in various condition for 100days
(a) 360℃ Water (b) 400℃ Steam (c) 360℃ LiOH

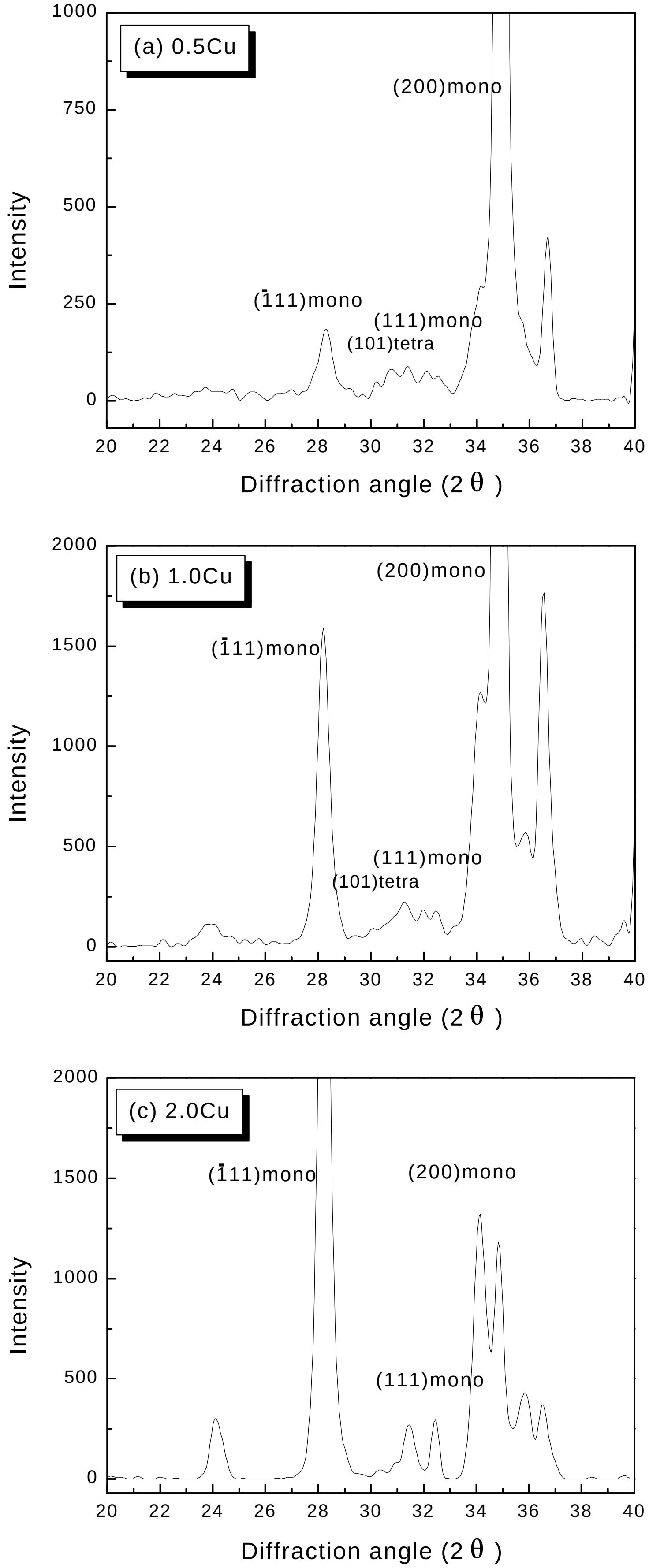


Fig. 4. Diffraction pattern on zirconium oxide formed in water at 360℃ of Zr-xCu alloys (weight gain : 30mg/dm²)

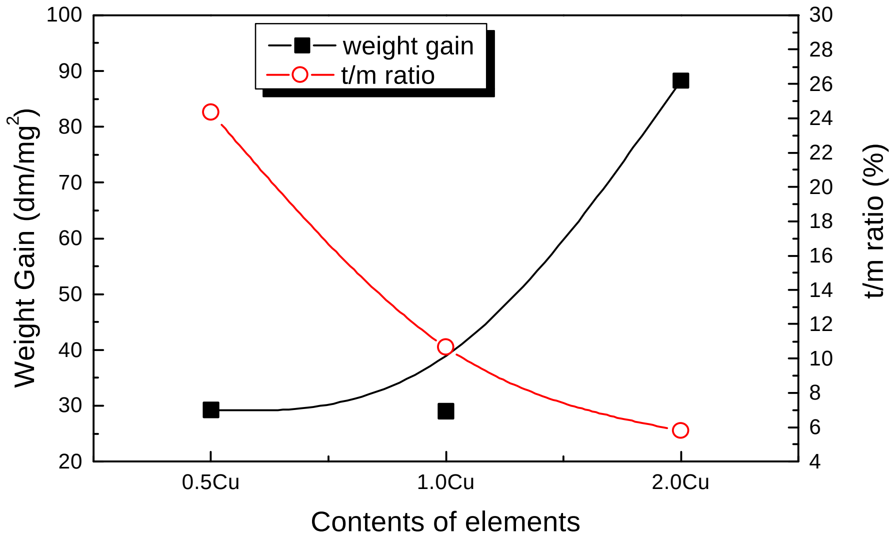


Fig. 5. Weight gain and the ratio of tetragonal-ZrO_2/ monoclinic-ZrO_2 of Zr-xCu alloy with increasing Cu contents