

'98 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

Zr합금의 석출물 및 부식에 미치는 Fe와 Mn의 영향

Effects of Fe and Mn on Precipitate and Corrosion
of Zirconium Alloys

김현길, 위명용
충북대학교

방제건, 정용환
한국원자력연구소
대전시 유성구 덕진동 150

요 약

핵연료 피복관용 Zr합금의 석출물 및 부식특성에 미치는 Fe와 Mn의 영향을 조사하기 위해 3월계 Zr합금(Zr-0.8Sn-X)을 제조하여 360°C 물 분위기의 autoclave에서 부식시험을 실시하였다. Fe가 첨가된 3월계 합금은 천이전에서는 부식이 cubic rate를 따라서 진행되다가 천이점이후에는 부식이 linear 하게 진행되는 경향을 보였다. Mn이 첨가된 3월계 합금은 모두 초기부터 부식이 급격히 가속되는 경향을 보이는데, Mn이 0.4wt% 첨가될 때 내식성은 가장 저하되었다. TEM에 의한 석출물 분석결과를 근거로 할 때 Zr합금의 부식특성은 석출물 크기와 밀접한 관련이 있는 것으로 사료된다.

Abstract

To investigate the effects of Fe and Mn on the precipitate and corrosion characteristics of Zr based alloys for nuclear fuel cladding, autoclave corrosion tests on the ternary(Zr-0.8Sn-X) alloys have been carried out at 360°C. The Zr-Sn-Fe alloy showed the cubic corrosion rate in the pre-transition region and the linear corrosion rate in the post-transition region. The corrosion of Zr-Sn-Mn alloy was significantly accelerated from the early stage. The highest weight gain was observed in 0.4wt% Mn. Based on the precipitate analysis by TEM, it is thought that the corrosion of Zr-alloys would be related to the size of precipitate.

1. 서론

Zr합금은 낮은 중성자 흡수성과 우수한 내식성 및 기계적 특성 때문에 오랫동안 원자로의 핵연료 피복관 재료로 사용되어 왔다. 일반 PWR에서 사용중인 피복관은 자원의 효율적 이

용과 경제성 향상 측면에서 60,000MWD/MTU 이상의 고연소(high burn-up) 운전, 장주기 운전, 가동온도의 상승 그리고 기존의 1차 냉각재에 적용되는 pH 6.9를 최고 pH 7.4까지 높이는 고 pH 운전으로 가동조건이 변화됨에 따라 부식증가와 기계적 특성의 저하가 예상되고 있다. 따라서 가동조건 변화에 따른 부식저항성 및 기계적 특성이 우수한 피복관의 개발이 필요하게 되었다.

일부 PCA나 low-Sn Zircaloy-4 같은 개량 합금에서는 Sn량이 감소할수록 내식성이 증가하는 것으로 보고되고 있는데^{1,2)} Sn량을 감소시키면 mono-ZrO₂ 산화막 형성을 억제시켜 내식성이 증가하는 것으로 알려져 있다³⁾. 이러한 low-Sn 합금에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는 반면, low-Sn에서 최적 Fe첨가량에 대한 구체적인 부식특성 평가에 대해서는 아직 시행되고 있지 않는 실정이다.

본 실험에서는 low-Sn합금에서 Fe첨가량에 대한 체계적인 부식특성 평가를 위해 Zr에 Sn을 0.8wt% 첨가시킨 합금에 Fe를 첨가한 3원계 합금을 제조하여 Fe 첨가량 변화에 따른 석출물 특성과 산화막 구조의 변화 등의 관찰을 통해 부식특성을 평가하였다. 또한 아직 연구되지 않은 Mn을 첨가한 3원계 합금에 대해서도 첨가량 변화에 따른 부식특성을 평가하여 고내식성 핵연료 피복관 재료 개발을 위한 기초자료로 활용하고자 하였다.

2. 실험 방법

합금의 조성은 Zr에 Sn의 함량이 0.8wt%일 때 우수한 내식성과 기계적 강도를 유지한다는 보고에⁴⁾ 따라 0.8wt% Sn을 첨가한 합금에 0.1, 0.2, 0.4wt%의 Fe와 Mn을 첨가시킨 3원계 합금 6종을 제조하였다. 시편은 VAR 방법을 이용하여 200g의 button 형태로 용해하고, 열처리, hot rolling 및 cold rolling의 제조공정을 거쳐 두께 1mm의 판재시편으로 만든 후, 590°C에서 2시간 열처리하였다. 최종 열처리된 시편에 대하여 광학현미경, TEM으로 미세조직 및 석출물을 관찰하였다. 부식시험은 autoclave를 이용하여 360°C 물 분위기에서 실시하였으며 부식특성은 일정시간마다 시편을 꺼내어 무게증가량의 측정으로 평가하였다. 산화막의 분석은 모든 시편에 대하여 동일 두께의 산화막을 형성시킨 후 SEM을 이용하여 금속-산화막 계면의 미세조직을 관찰하였고, XRD(40kV, 126mA)로 small angle diffraction 방법을 이용하여 산화막의 결정구조를 분석하여 tetra-ZrO₂의 분율을 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 Zr-0.8Sn-xFe 3원계 합금을 360°C 물 분위기에서 250일 동안 부식 시험한 결과이다. 그림 1-(a)는 Fe함량이 0.1, 0.2, 0.4wt%로 변화된 시편에 대하여 시간에 따른 무게증가량을 보여주고 있는데, 100일까지는 cubic rate을 따라 부식이 진행되다가 그 이후에 천이가 시작되면서 무게 증가량이 linear 하게 증가하는 경향을 보여주고 있다. 그림 1-(b)는 Fe 첨가량에 따른 무게증가량의 변화를 보여주는데, 0.1wt%Fe첨가 시편에서는 무게증가량이 천이점을 넘어서면서 0.2나 0.4wt% Fe합금에 비하여 점차 부식이 가속되는 경향을 보이고 있다.

그림 2는 Zr-0.8Sn-xMn 3원계 합금에서 부식시험한 결과이다. 그림 2-(a)는 Mn첨가량이 변화된 시편에 대하여 시간에 따른 무게증가율을 보여준다. 0.1와 0.4wt% Mn첨가 합금에서는 초기부터 급격하게 부식이 가속되는데, 100시간이 경과하면서 흰색의 산화막을 형성하였고 120시간이 경과되면 spalling이 발생하였다. 0.2wt% Mn첨가 합금은 초기 60시간까지 cubic

rate을 따라 부식이 진행되다가 60시간 후에 급격히 부식이 진행되었고 시간이 더 경과되면 spalling이 발생하였다. 그림 2-(b)는 Mn첨가량에 따른 무게증가량의 변화를 보여주는데, 0.2wt%, 0.1wt% 그리고 0.4wt% 순으로 부식이 가속되었다. Mn 첨가량에 따른 부식거동이 상이하게 차이가 나는데 실험결과 0.2wt% 부근에서 내식성에 유리한 Mn량이 존재하고 있음이 사료된다.

그림 3은 Fe를 첨가한 3원계 합금의 TEM 관찰 결과이다. 일반적으로 Zircaloy계에 Fe의 고용도가 820°C에서 120ppm으로 알려져 있는데,⁵⁾ 본 실험에서는 Fe량이 0.1wt%이상으로 첨가된 합금으로서 제조된 3종의 합금 모두 석출물이 관찰되었고, EDS분석결과 Fe를 함유한 석출물이었다. 그림 3의 (a)는 Fe가 0.1wt% 첨가된 합금으로서 100nm이하의 작은 원형 모양의 Fe 석출물이 미세하게 분포되어 있고, 그림 (b)는 0.2wt% Fe 그리고 (c)는 0.4wt% Fe가 첨가된 합금으로서 0.1wt% Fe 합금에서도 관찰되었던 미세한 100nm 이하의 석출물과 함께 조대해진 250nm 이상의 석출물이 관찰되었다.

그림 4의 (a), (b), (c)는 Mn 첨가 합금의 TEM 관찰 결과이다. 0.1, 0.2, 0.4wt% Mn을 첨가한 3원계 합금에 대하여 EDS분석결과 모두 Mn 석출물이 관찰된 것으로 보아 Mn의 고용도는 0.1wt%보다 낮은 것으로 사료된다. Mn 첨가량에 따른 석출물의 변화를 보면, 첨가량에 따른 크기의 변화는 나타나지 않고 석출물의 양만 증가하는 것이 관찰되었다.

그림 5의 (a), (b), (c)는 Fe를 첨가한 3원계 합금의 금속-산화막 계면의 산화막 부분에 대하여 SEM 관찰 결과이다. 산화막의 형상을 보면 전반적으로 균일한 산화막을 형성하는데, 이는 Fe첨가 합금에서 급격한 부식가속 현상이 없음을 보여준다.

그림 6의 (a), (b), (c)는 내식성이 나쁜 Mn 첨가 3원계 합금의 금속-산화막 계면에 대하여 SEM 관찰 결과이다. 부식이 가속되었던 0.1, 0.4wt% Mn 첨가 합금에서는 그림 (a)와 (c)에서처럼 결정립계를 따라 부식이 급격히 진행되는 것을 볼 수 있었고, 0.2wt% Mn 합금에서도 굴곡을 가진 불균질한 산화막이 관찰되었다.

4. 결론

- (1) 360°C 물 분위기에서 부식 시험한 결과 Zr-0.8Sn-xFe 3원계 합금에서는 100일이 경과하면 천이가 발생하였고 부식 가속현상이 나타났다.
- (2) Zr-0.8Sn-xMn 3원계 합금에서는 전반적으로 초기부터 부식이 가속되는 경향을 보이는데, 0.2wt% Mn첨가 합금보다 0.1와 0.4wt% Mn첨가 합금에서 부식현상이 심한 것으로 나타났다.
- (3) Fe를 첨가한 3원계 합금에서는 Fe 함량이 0.1wt% 이하일 때는 100nm 이하의 석출물만 관찰되었으나, 0.2wt% 이상일 때는 250nm 이상의 조대한 석출물도 관찰되었다.
- (4) Mn을 첨가한 3원계 합금에서는 Mn의 함량에 변화없이 석출물의 크기가 100nm 이하인 미세한 석출물이 관찰되었고, Mn량이 증가 할수록 석출물의 양이 증가하였다.
- (5) Low-Sn 신합금 설계시 Fe의 첨가량은 조대 석출물이 생성되는 0.2wt% 이상이 바람직하고, Mn의 첨가는 0.2wt%에서 적정할 것이라고 사료된다.

후기

본 연구는 과학기술부의 원자력개발사업의 일환으로 수행되었음.

5. 참고문헌

- 1) F.Garzaroll et. al : 9th Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry, Nov.5~8, Kobe (1990)
- 2) T. Iosbe and Y. Matsuo : 9th Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry, Nov. 5~8, Kobe (1990)
- 3) H. Makoto et. al : 9th Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry, Nov.5~8, Kobe (1990)
- 4) 정용환 : 대한 금속 학회지 (1995) 683
- 5) Charquet. D et. al : 8th Int. Symp. on Solubility Limits and Formation of Intallic Precipitates in ZrSnFeCr Alloys, (1988) 405

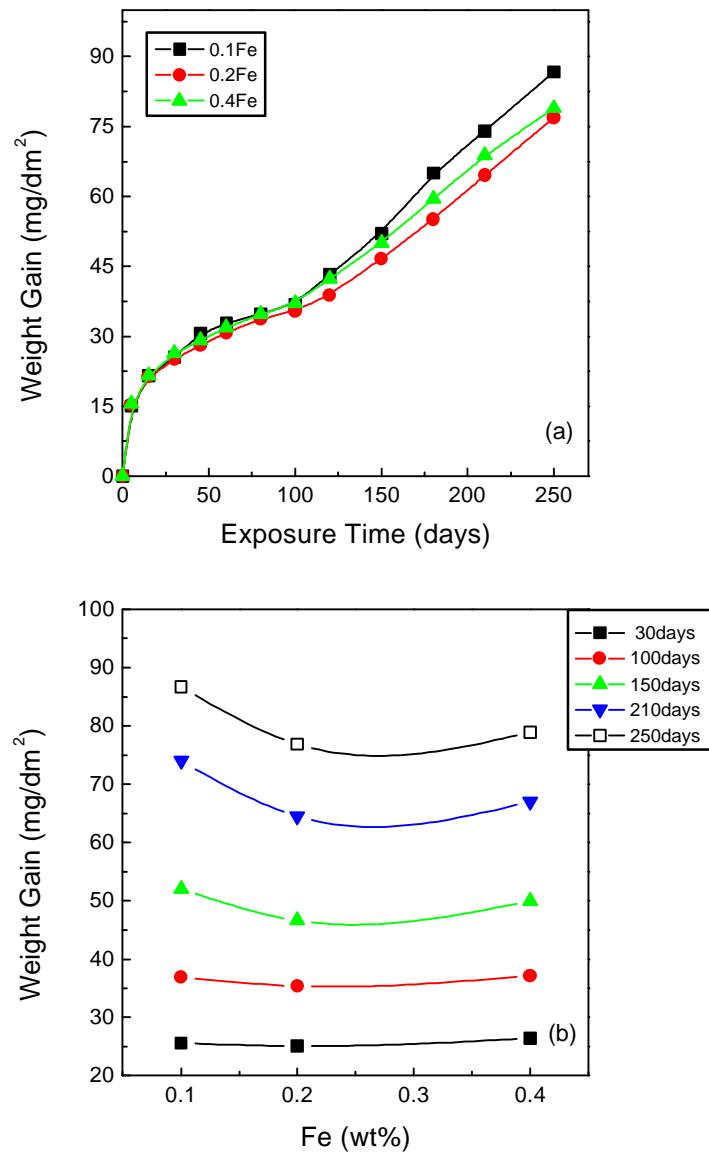


Fig.1 Corrosion of Zr-0.8Sn-xFe alloys in water at 360°C

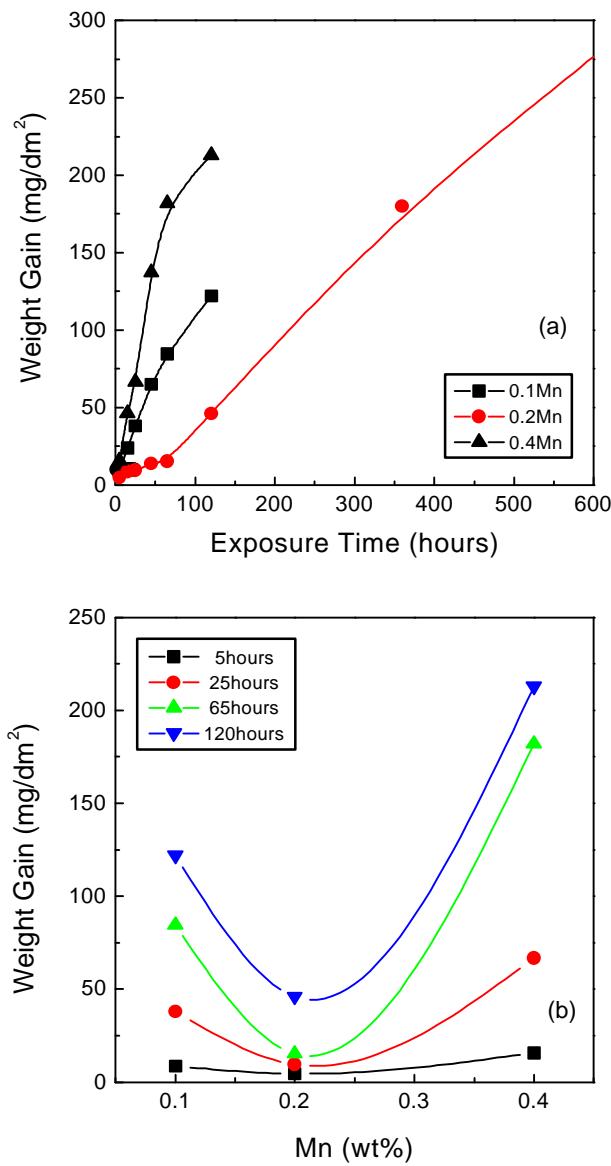


Fig.2 Corrosion of Zr-0.8Sn-xMn alloys in water at 360°C

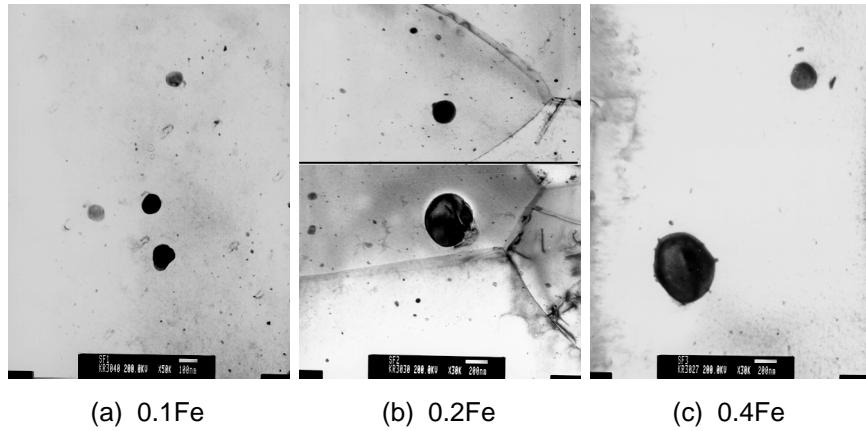


Fig.3 TEM micrographs on second phase particle of Zr-0.8Sn- x Fe alloys

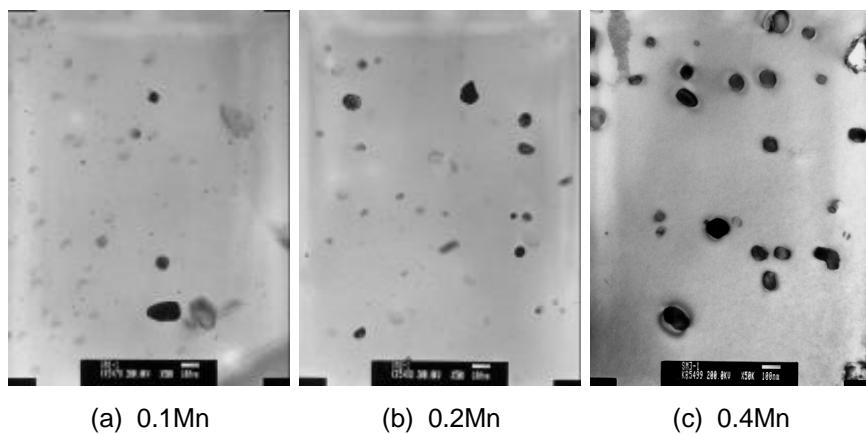


Fig. 4 TEM micrographs on second phase particle of Zr-0.8Sn- x Mn alloys

