

‘98 추계학술발표회 논문집

한국원자력학회

Zr-Sn 및 Zr-Nb-Sn 합금의 부식특성에 관한 연구

Study on Corrosion Characteristics of Zr-Sn and Zr-Nb-Sn Alloys

전치중, 김선진

한양대학교

방제건, 정용환

한국원자력연구소

대전시 유성구 덕진동 150

요 약

핵연료 피복관 재료로 사용되고 있는 Zr합금의 부식특성을 개선하기 위하여 Zr-xSn 2원계 합금과 Zr-0.4Nb-xSn 3원계 합금을 제조하여 부식특성을 평가하였다. 부식실험은 360°C 물 분위기의 mini-autoclave에서 수행하였다. 2원계 합금에서 Sn이 0.5, 0.8, 1.5wt.% 첨가된 합금에서는 15일에서 속도천이가 발생한 후 급격한 부식 가속 현상이 나타났으나, 2.0wt.%가 첨가된 합금에서는 100일까지 부식 실험에서도 천이 현상을 보이지 않는 매우 높은 부식 저항성을 보였다. 3원계 합금에서는 Sn 함량이 증가할수록 부식이 증가하는 경향을 보였다. 이러한 경향은 2원계 합금과 3원계 합금에서 Sn의 고용도 차, 미량 첨가된 Nb의 영향 및 석출물의 특성과 관련이 있는 것으로 사료된다. 또한 Zr-Sn 합금의 부식은 tetragonal-ZrO₂의 분율에 의해서 제어될 수도 있다.

Abstract

To improve the corrosion resistance of Zr alloys for nuclear fuel cladding, the corrosion tests on the binary alloy of Zr-xSn and the ternary alloy of Zr-0.4Nb-xSn were performed in water at 360°C using mini-autoclave. The binary alloys containing 0.5, 0.8 and 1.5wt.% Sn showed the transition of corrosion rate at 15 days and the significant corrosion acceleration. On the other hand, the binary alloy containing 2.0wt.% Sn showed good corrosion resistance without the rate transition of corrosion rate at 100 days. The corrosion rate of ternary alloy increases with increasing the Sn content. This result is related to the solubility, Nb content and precipitate in binary and ternary alloys. The corrosion of Zr-Sn alloy would be controlled by the fraction of tetragonal-ZrO₂.

1. 서 론

원자력 발전소의 가동 조건이 경제성 향상 측면에서 60Mwd/Kg 이상의 고연소 (high burn-up) 운전, 장주기 운전, 가동 온도의 상승 그리고 기존의 1차 냉각재에 적용되고 있는

pH 6.9를 최고 pH 7.4까지 높이는 고 pH 운전 등으로 변화됨에 따라 피복관의 부식증가와 기계적 특성의 저하가 예상되고 있다. 따라서 가동조건의 변화에 따른 부식 저항성이 우수한 피복관 개발이 요구되고 있으며 원전 선진국들에서는 내식성을 향상시킬 수 있는 방안에 대한 많은 연구가 수행되고 있다.^{1,2)} 일반적으로 Nb가 첨가되지 않은 Zircaloy계 합금에서는 PCA나 low-Sn Zircaloy-4에서 Sn량이 적을수록 내식성이 증가하는 것으로 알려져 있는데 Sn을 감소시키면 monoclinic ZrO_2 산화막의 형성을 억제시켜 내식성이 증가되는 것으로 알려져 있다³⁾. 그러나 시험 분위기에 따라 Sn이 부식에 미치는 영향은 다르게 보고되기도 한다. 즉, BWR, LiOH 분위기에서 부식 실험한 결과 Sn 함량이 증가함에 따라 부식 저항성이 우수하고, 다른 분위기에서는 Sn 함량이 증가함에 따라 부식 저항성이 감소하는 반대의 경향을 나타내었다⁴⁾. 그리고 Nb를 첨가한 합금에서의 Sn이 부식에 미치는 영향은 아직 구체적으로 밝혀지지 않고 있는 실정이다. 따라서 본 실험에서는 Sn첨가에 대한 체계적인 부식 특성 평가를 위해 Sn 첨가 2원계 합금을 제조하여 Sn 함량 변화에 따른 석출물 특성과 산화막 구조의 변화 등의 관찰을 통해 부식 특성을 평가하고, 아직 연구되지 않은 Nb를 첨가한 3원계 합금에서의 Sn 함량 변화에 따른 부식특성을 평가하여 2원계 합금과 3원계 합금에서의 부식특성을 비교하고 Sn의 최적 함량 도출을 통해 고내식성 핵연료 피복관 재료 개발을 위한 기초자료로 활용하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 부식시험을 위해 Zr-xSn 2원계 합금 4종과(x=0.5, 0.8, 1.5, 2.0wt.%) Zr-0.4Nb-xSn 3원계 합금(x=0.5, 0.8, 1.5, 2.0wt.%) 4종을 사용하였으며, 여기서 Nb의 함량은 고용도 이하로 첨가될 때 내식성이 증가된다는 결과에 따라⁵⁾ 0.4wt.%로 고정시켰다. 시편은 VAR 방법을 이용하여 200g의 button형태로 용해하였는데 합금조성을 균질하게 분포시키기 위해 5회 반복 용해 실시하였다. 용해된 합금은 β -열처리, hot rolling 및 cold rolling의 제조공정을 거쳐서 두께 1mm의 관재시편을 만든후, 590°C에서 2시간 최종 열처리시켰다. 부식시편은 기계적 연마를 실시하고 pickling을 한 후 autoclave를 이용하여 360°C의 물 분위기에서 부식시험을 실시하였다. 부식 전 시편에 대해 광학 현미경, TEM으로 미세조직 및 석출물을 관찰하였으며 수소분석은 부식 전 시편과 전이전 영역의 부식시편에서 수소량을 분석하여 합금 첨가에 따른 수소 흡수율을 구했다. 산화막 관찰은 모든 시편에서 동일 두께의 산화막을 형성시켜 산화막과 금속계면 사이를 SEM으로 관찰하였으며 Rigaku사의 D-max2500 XRD(40Kv, 126mA)로 small angle diffraction 방법을 이용하여 산화막의 결정구조를 분석하여 tetragonal- ZrO_2 와 monoclinic- ZrO_2 의 분율을 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 Zr-xSn 2원계 합금에서 100일동안, Zr-0.4Nb-xSn 3원계 합금에서는 180일동안 부식 실험한 결과이다. 2원계 합금에서는 Sn함량이 0.5, 0.8, 1.5wt.% 첨가된 합금에서는 15일에서 무게증가량이 급격히 증가하는 부식 가속 현상이 나타났으며 시편표면은 흰색 산화막을 형성하였다. 그러나 2.0wt.% 첨가 합금에서는 100 일 동안의 부식실험에서도 부식 가속 현상이 일어나지 않았으며 시편표면이 검은색 산화막을 유지하고 있었다. 고용도 이하의 Sn 첨가에서는 다른 연구자들이 보고 한 바와 같이³⁾ 초기 부식 가속 현상이 나타나지만 고용도 이상의 첨가에서는 상반된 결과를 보였다. 3원계 합금에서 0.5, 0.8wt.% 첨가에서는 2

원계 합금에서 나타난 부식 가속 현상은 나타나지 않고 있으며 1.5wt.% 첨가에서는 2원계 합금보다 늦은 100일 이후에서 부식 가속 현상이 발생하였다. 그러나, 2.0wt.% 첨가에서는 2원계 합금에서는 100일까지 부식 실험에서 부식 가속현상을 보이지 않았으나 3원계 합금에서는 80일 이후 부식이 급격히 증가하는 현상을 보였다. 따라서 2원계 합금과 Nb를 첨가한 3원계 합금이 서로 다른 결과를 나타내는 바 신합금 설계시 첨가 원소 변수에 따라 부식특성이 달라질 수 있는 점들을 고려해야 할 것으로 생각되어진다. 그림 2는 Zr-xSn 2원계 합금에 대해 TEM으로 석출물을 관찰한 결과이다. 일반적으로 Zr에 Sn의 고용도가 1.6wt.%로 알려져 있기 때문에 0.5, 0.8, 1.5wt.% 첨가에서는 sponge Zr에 함유하고 있는 Fe, Cr 분순물 때문에 Fe, Cr 석출물들만 관찰 되었으며 Sn함량 증가에 따른 석출물들의 분포와 크기 차이는 관찰되지 않았다. 그러나 2.0wt.% 첨가에서는 많은 Sn 석출물들이 관찰되었으며 평균 크기는 $0.2\mu\text{m}$ 였다. 일반적으로 PWR 분위기에서는 석출물들이 어느 크기 이상되어야 내식성이 우수한 것으로 알려져 있는데⁶⁾, 2.0wt.% 첨가에서의 우수한 부식특성은 $0.2\mu\text{m}$ 이상의 많은 Sn 석출물의 영향으로 사료된다. Nb를 첨가한 3원계 합금에서는 Nb가 함유된 석출물들이 관찰되었는데 Sn 함량이 증가할수록 석출물의 크기가 약간씩 증가하는 경향을 보였다. 일반적으로 부식과정에서 생성된 수소는 대부분이 산화막 표면에서 방출되며 일부분이 산화막을 통해 금속내로 들어오는데 수소화합물은 금속의 연성 저하와 부식에 영향을 주는 것으로 알려져 있는데⁶⁾, 2원계 3원계 합금의 천이전 영역에서 부식 시편을 채취하여 수소흡수율을 구한 결과 2원계 합금에서는 Sn 함량이 1.5wt.%로 증가함에 따라 수소흡수율이 증가하다가 2.0wt.%에서는 수소흡수율이 급격히 감소하는 경향을 보였다. 따라서 부식특성이 우수한 2.0wt.% 첨가에서는 $0.2\mu\text{m}$ 이상의 많은 Sn 석출물들이 부식과정에서 생성된 전자의 path로 작용하여 수소흡수율이 적게 나타난 것으로 사료된다. 3원계 합금의 경우 Sn 함량이 증가함에 따라 수소흡수율도 증가하는 경향을 보였으며 부식량과 수소흡수율과 비례관계를 보였다. 그림 4는 Zr-xSn 2원계 합금의 천이전 영역에서의 산화막 결정구조를 small angle diffraction 방법을 이용하여 분석하여 tetragonal-ZrO₂와 monoclinic-ZrO₂ 분율을 구한 결과이다. 고용도 이하의 Sn 첨가에서는 tetragonal-ZrO₂의 분율이 감소하다가 2.0wt.% 첨가에서는 많이 증가하는 경향을 보였다. 그림 5는 Zr-0.4Nb-xSn 3원계 합금의 tetragonal-ZrO₂와 monoclinic-ZrO₂ 분율을 구한 결과로서 Sn 첨가량이 증가할수록 tetragonal-ZrO₂의 분율이 감소하는 경향을 보였다. 일반적으로 Sn은 monoclinic-ZrO₂ 안정화 원소로 작용하여 부식을 가속시키는 것으로 알려져 있는데³⁾, 본 실험의 결과 고용도 이하의 Sn 첨가에서 monoclinic-ZrO₂ 상의 증가 경향은 보이나 Sn 석출물이 형성될 경우에는 다른 경향을 보이는 것으로 관찰되었다.

4. 결 론

1. 360°C 물 분위기에서 100일 동안 부식실험 결과, Zr-xSn 2원계 합금에서 Sn이 0.5, 0.8, 1.5wt.% 첨가될 경우에 15일에서 부식 가속 현상이 발생하나, 2.0wt.% 첨가될 경우에는 부식 가속 현상이 발생하지 않았다.
2. Zr-0.4Nb-xSn에서는 180일 동안의 부식 실험에서 Sn이 1.5, 2.0wt.% 첨가될 경우는 부식 가속현상이 나타났으나 0.5, 0.8wt.% 첨가될 경우는 부식 가속이 나타나지 않았으며 Sn 함량이 증가할수록 부식속도는 증가하였다.

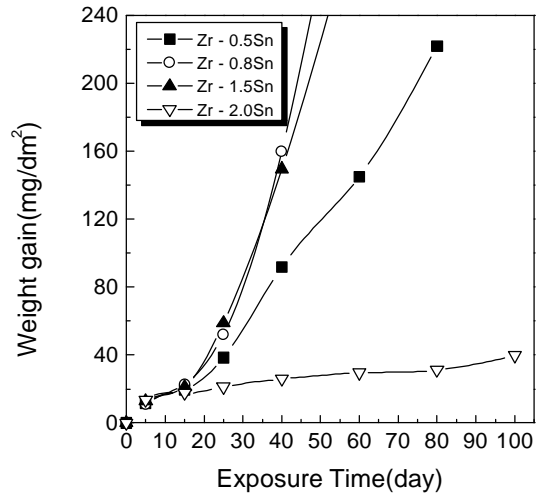
3. Sn이 고용도 이하로 첨가될때는 monoclinic 안정화 원소로 작용하나 고용도 이상에서는 Sn 석출물이 형성하여 다른 경향을 보인다.
4. 신합금 설계시 2원계 합금에서는 2.0wt.% 이상의 Sn첨가 그리고 3원계 합금에서는 0.5wt.% Sn첨가가 최적으로 생각된다.

후 기

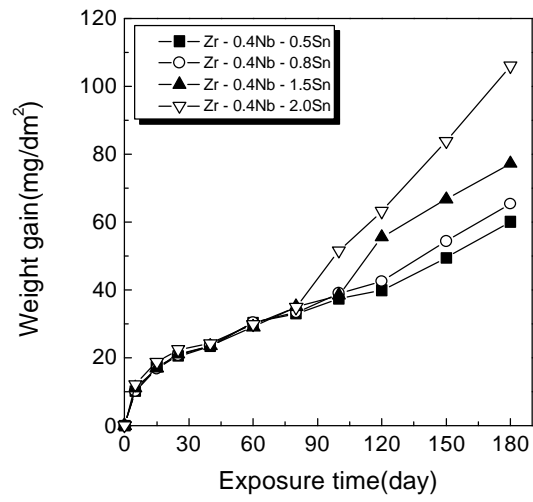
본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행 되었음.

5. 참고문헌

- 1) F. Garzaroll et.al : 9th Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry, Nov.5-8, Kobe (1990)
- 2) T. Isobe 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) F. Garzaroll et.al : 11th Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry, Sept,11-14 (1995)
- 5) 정용환 : 대한금속학회지 (1995) 683
- 6) A.M. Garde : ASTM STP 1032, (1984) 709



(a) Zr-xSn



(b) Zr-0.4Nb-xSn

Fig. 1 Corrosion of Zr-xSn and Zr-0.4Nb-xSn alloys in water at 360°C

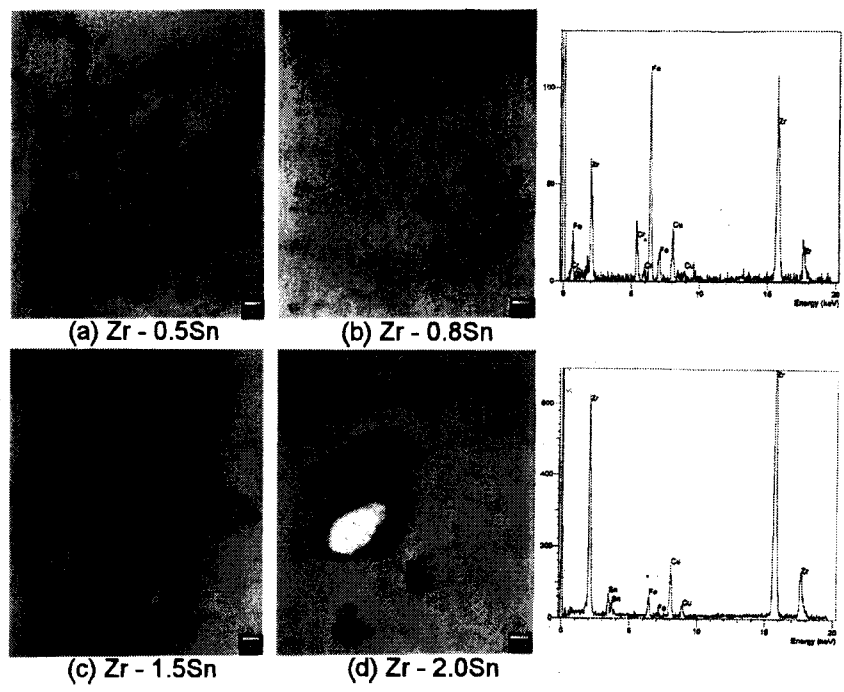


Fig. 2 TEM micrographs and EDS spectra of Zr-xSn alloys

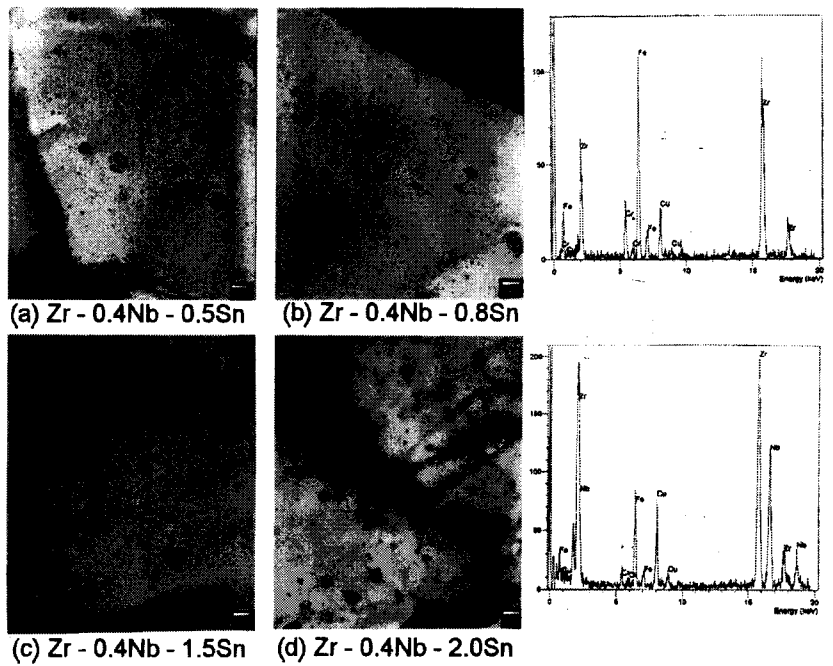


Fig. 3 TEM micrographs and EDS spectra of Zr-0.4Nb-xSn alloys

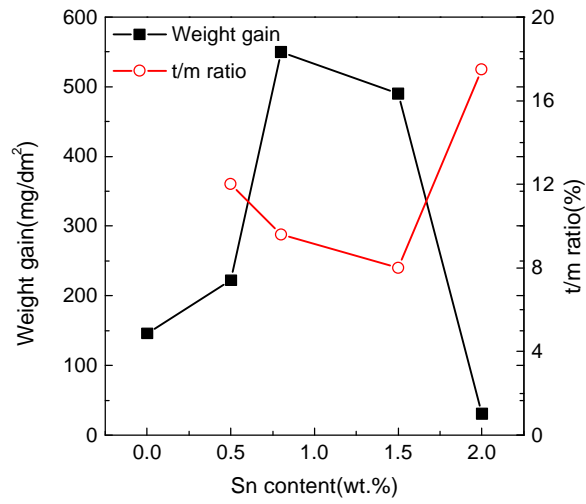


Fig. 4 Weight gain and ratio of tetragonal ZrO₂/monoclinic ZrO₂ of Zr-xSn alloys 360°C for 80days with increasing Sn content

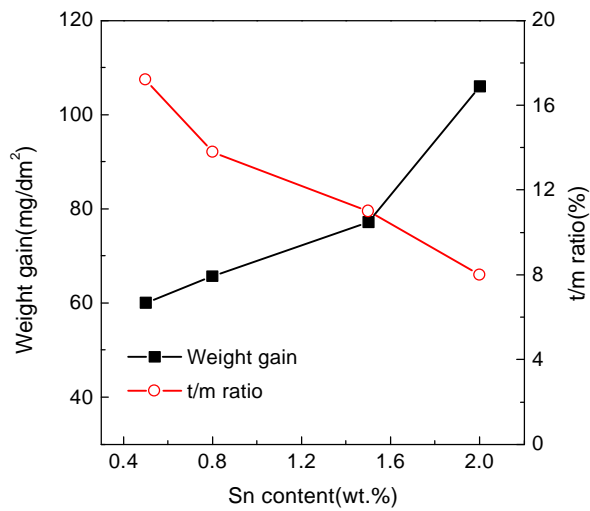


Fig. 5 Weight gain and ratio of tetragonal ZrO₂/monoclinic ZrO₂ ratio of Zr-0.4Nb-xSn alloys at 360°C for 180days with increasing Sn content