

다원계 Zr합금에서 Sn첨가가 미세조직과 부식특성에 미치는 영향

Effects of Tin Addition on Microstructure and Corrosion of Zr-based Alloys

김종성, 이명호, 박상운, 정용환

한국원자력 연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

Zr-Nb-Fe-Cu-xSn 합금을 VAR(Vacuum Arc Remelting)방법으로 제조하여 360°C 물과 400°C 수증기 분위기에서 부식실험을 행하였다. 시편의 미세구조는 광학현미경, SEM 및 TEM으로 관찰하였다. 360°C의 경우 대부분의 합금이 천이 전 영역에서의 부식거동을 보이며 상용 Zircaloy-4보다 우수한 부식특성을 나타냈으며, 400°C의 경우 360°C에서의 부식거동과 비슷한 경향을 보이거나 일부분의 시편에서는 80일 정도에서 천이현상이 관찰되었다. 현재까지 수행한 부식시험 결과를 근거로 할 때 미세구조와 부식특성과의 상관관계는 찾기가 어려웠다.

Abstract

In this study, Zr-Nb-Fe-Cu-xSn alloys were prepared by VAR(Vacuum Arc Remelting) method and corrosion tests were carried out in 360°C water and 400°C steam condition. The microstructures of specimens were observed by O/M, SEM and TEM. In 360°C water condition, it was observed that Zr-based alloys for 150days at 360°C showed the corrosion behavior in the pre-transition regime and had superior corrosion resistance to that of Zircaloy-4. The relationship of microstructure and corrosion property was not found.

1. 서 론

오늘날의 원자력 발전소의 가동조건은 고연소도, 장주기 조업, 고 리튬농도 및 높은 1차 냉각재 온도쪽으로 이동하고 있어서 기존의 구조용 재료와 피복관재료를 대체하는 향상된 부식특성과 기계적 특성을 갖는 새로운 재료를 요구하고 있다. 지르코늄 합금은 적은 중성자 흡수단면적, 고온의 적절한 기계적 특성 및 우수한 내부식성 때문에 원자력발전소의 핵연료 피복관 및 구조용 재료로 널리 사용되어 왔다¹⁾. 지난 60년대에 개발되어 핵연료 피복관으로 사용되어 온 Zircaloy-4합금은 현재의 가동조건에서는 한계에 달하고 있어 원자력발전소를 운영하고 있는 여러나라에서는 현재의 합금을 대체할 만한 합금을 개발하기 위해 노력하고 있다. 미국의 Westinghouse가 Zircaloy-4합금에 Zr-1Nb합금을 혼합하여 개발한 ZIRLO합금은 현재 노내 성능평가를 하고 있으며, 프랑스는 러시아에서 개발한 Zr-1.0Nb합금의 성능을 개선하기 위해 연구를 하고 있다. 이러한 추세에 따라 본 연구에서는 Zr-합금(Zr-Nb-Fe-Cu)에 Sn양을 0.2에서 1.0까지 변화시키고 2가지 방법으로 열처리한 합금을 제조하여 기존의 핵연료피복관과의 부식특성 및 미세구조를 비교하면서 핵연료피복관으로서의 가능성을 평가하였다. 핵연료 피복관의 부식성능은 첨가된 합금원소,

제조 공정상의 열처리 변수 등과 함께 피복관 내부에 존재하는 석출물의 크기와 분포 등에 영향을 받는다.^{2~4)} 합금원소로 첨가되는 원소들은 중성자 효과, 가격, 내식성 등을 고려하여 Fe, Cr, Sn, V, Nb 등이 주 합금원소로 대두되고 있으며, 이들 원소들은 지르코늄에서의 낮은 고용도 때문에 대부분이 석출되어 석출물을 형성하므로 우수한 내식성을 가지는 재료의 개발을 위해서 모재에 형성된 석출물의 분석도 필요하다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 합금은 sponge Zr과 용융중 손실분을 고려하여 첨가한 원소를 VAR(Vacuum Arc Remelting)방법을 이용하여 약 400g의 button형태로 제조하였다. 이 VAR 방법은 합금조성의 불균질과 편석 등을 방지하기 위해 4회정도 반복 용해한다. 제조된 합금은 β -열처리, 열간 압연, 냉간압연 및 진공열처리 공정을 통해 판재로 가공하였다. 모든 판재는 480°C에서 3시간 동안을 마지막 열처리를 하여 가공중에 발생된 내부 응력을 최소화 시켰다. 제조된 판재의 부식특성을 평가하기 위해서 15×25×2mm의 판상으로 가공한 뒤 표면의 거칠기가 실험에 미치는 영향을 제거하기 위해 SiC 연마지를 사용하여 #220부터 #1200까지 연마하였고, 그 후에 상용 피복관의 제조공정인 pickling(용액: H₂O 50%, HNO₃ 45%, HF 5%)처리를 하였다. 부식특성은 360°C 물 분위기(2,750psi)와 400°C 수증기 분위기의(1,500psi) autoclave를 이용해 주기적으로 무게 증가량을 측정하여 평가하였다. 또한 부식특성과 미세구조와의 관계를 밝히기 위해 광학 현미경, SEM, TEM을 이용하여 모재 및 석출물을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 360°C, 물 분위기하의 autoclave에서 시간에 따른 시편의 무게증가량을 보여주고 있다. (a), (b)모두 전반적으로 parabolic한 부식속도를 나타내고 있으며 우열을 가리기에 아직 무리가 있지만 첨가된 Sn의 양이 많을수록 상대적으로 우수한 특성을 보이고 있다. 기존의 Zircaloy-4를 150일 동안 360°C 물 분위기에서 실험했을때의 무게증가값이 약 80(mg/dm²)²⁾임을 고려하면 전체적으로는 우수한 부식특성을 나타내고 있다. 부가하여 열처리 이력에 따른 효과는 거의 나타나지 않고 있음이 관찰되었다. Fig. 2는 동일한 시편을 400°C 수증기 분위기에서 실험한 결과로서 초기에는 parabolic한 무게증가량을 나타내고 있으나 360°C 물 분위기와 비교해 전반적으로 부식이 가속되어 많은 무게증가가 관찰되었다. 특이할 만한 것은 초기에 가장 우수한 부식특성을 보이던, Sn함량이 많은 시편들이 80일 부터는 천이(transition)현상이 발생하는 것이다. 갑자기 부식속도가 증가하여 선형적인 부식거동으로 변화하는 이 현상은 Sn이 첨가되어 있는 Zircaloy계 합금에서 발생하는 것으로 알려져 있으며, 검은 색을 띠는 보호적이고 비화학양론적 산화물이 비보호적인 화학양론적인 산화물로 변하기 때문이다. 본 실험에서 Sn의 함량이 많을수록 천이 시간이 앞당겨진 것으로 보아 Sn이 천이시간을 앞 당기는 효과가 있는 것으로 사료된다.

열처리 이력인 A-parameter(=ΣA)에 따라서 부식특성이 달라지므로 최적의 열처리 조건을 찾는 것은 합금설계에서 꼭 필요한 것으로, 본 실험의 경우 ΣA를 5.91×10⁻²⁰과 2.87×10⁻¹⁹으로 다르게 해보았지만 별다른 차이를 관찰할 수 없었다. Fig. 3, 4, 5에 ΣA가 다르지만 동일 조성에 대한 모재의 미세구조를 나타내었다. 내부의 재결정조직과 가공조직이 혼재되어 존재함을 확인하였다. 모든 시편에서 석출물을 EDS로 분석결과 함량은 다소 차이가 나지만 Fe, Cu, Zr만이 검출되었고 Nb와 Sn은 검출되지 않았다. 이는 Nb에 대한 α -Zr의 고용도는 610°C 근처에서, 연구자들에 따라 0.5~6.5wt.%이며^{3~5)}, Sn 고용도는 1.6%정도라는 사실에 기인한다. 석출물의 분포는 모든 시편에 대해 입계나 입내에 균일함을 알 수 있었고, 상대적 석출물의 크기는 Sn함량이 적은 합금이 큰 것으로 관찰되었다. 일반적으로 Zircaloy-4에서는 석출물의 크기와 내식성과는 밀접한 관계

가 있는 것으로 알려져 있는데, BWR분위기에서는 석출물의 크기가 작은 것이 유리하지만 PWR 분위기에서는 석출물의 크기가 너무 적으면 내식성이 감소하고 어느 크기 이상이 되어야 내식성이 증가하는 것으로 알려져 있다.⁶⁾ 본 실험의 결과로는 석출물의 분포와 크기로 부식특성과의 상관관계를 설명할 수 없었다.

4. 결 론

Zr-Nb-Fe-Cu-xSn 합금에 대한 autoclave를 이용한 360°C 물 분위기와 400°C 수증기 분위기하에서 부식실험, 모재에 대한 TEM관찰결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 360°C 물 분위기에서는 모든 시편들이 parabolic한 부식 거동을 보이며 상용 Zircaloy-4보다도 우수한 부식특성을 보였으며 열처리 이력에는 거의 무관함이 관찰되었다.
2. 400°C 수증기 분위기에서도 초기에는 parabolic한 부식 거동을 보였으나, 80일 전후의 부식기간 부터는 초기에 우수한 특성을 보이던, Sn의 함량이 많은 합금들에서 천이(transition)현상이 발생하여 큰 무게증가를 나타내었다.
3. 현재까지의 실험결과로는 석출물의 분포와 크기와 부식특성과의 상관관계를 찾지 못하였다.

후 기

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구 개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Kilp,G.P. et al, IAEA Technical Committee Meeting on "Fundamental Aspects of Zirconium Base Alloys in Water Reactor Environments" Potland, Oregon, Sep., 1989, pp. 11-15
2. Garzarolli,F., Schumann,R. and Steinberg,E., in Zirconium in the Nuclear Industry: Tenth International Symposium, ASTM STP 1245, A.M,Grade and E.R,Bradley, Eds., American Society for Testing and materials, West Conshohocken, PA, 1994, pp. 709-723
3. Ruding, P., Mikes-Lindback, M.,Lethinen, B.,Andren, H.O. and Stiller, K. in Zirconium in the Nuclear Industry: Tenth International Symposium, ASTM STP 1245, A.M,Grade and E.R,Bradley, Eds., American Society for Testing and materials, West Conshohocken, PA, 1994, pp. 599-614
4. Anada,H., Nomoto,K. and Shida,Y. in Zirconium in the Nuclear Industry: Tenth International Symposium, ASTM STP 1245, A.M,Grade and E.R,Bradley, Eds., American Society for Testing and materials, West Conshohocken, PA, 1994, pp. 307-327
5. 기술현황 분석보고서, 원자력연구소, KAERI/AR-383/93
6. Northwood,D.O. and Gillies,D.C., Microstructural Science, Vol. 7, 1979, pp. 123-132
7. Emelyanov,V.S., Godin,Y.T. and Evstyuklin,A.I., Journal of Nuclear Energy, Vol. 6, 1958, pp. 266-267
8. Flewitt,P.E.J., Journal of Applied Crystallography, Vol. 5, 1972, pp. 423-425
9. Boel Wadman et al, Journal of Nuclear Materials, 200, 1993, pp. 207-217