

레이저에 의한 Nb 합금화가 Zircaloy-4의 부식거동에 미치는 영향 Effects of Laser Nb Alloying on the Corrosion Behavior of Zircaloy-4

이성준*, 권혁상 (한국과학기술원), 김정수, 김현우(한국원자력연구소)

1. 서론

지르코늄 합금은 열중성자 흡수율이 매우 낮고 고온에서의 기계적 특성이 우수하며 내부식성이 뛰어나기 때문에 원자로의 핵연료 피복관 재료로 널리 사용되고 있다. 우리나라 원자력 발전소에서 주로 채택하고 있는 가압형 경수로의 경우 Zircaloy 핵연료 피복관이 고온(310~330°C) 및 고압(15MPa)의 냉각수에 장기간 노출되어 반응속도가 초기에는 power rate law를 따르다가, 천이점을 지나면 직선적으로 증가하는 산화반응이 일어나는 것으로 알려져 있다. 뿐만 아니라 핵 반응로 내에서 Zircaloy 핵연료 피복관은 grid에 지지되어 있어, 핵연료 피복관과 grid 접촉부위에서 냉각수 이동과 기계적 진동에 의한 마찰부식(fretting corrosion)과 냉각수에 부유하여 이동하는 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 등의 미세입자들(debris)에 의한 erosion이 발생한다. 현재 Zircaloy 핵연료 피복관은 전량 수입하고 원전가동시 부식손상을 미연에 방지하기 위하여 매 2년마다 부식손상에 관계없이 전량 교체하고 있어 핵연료 피복관의 사용 수명을 증가시키는 것이 필요하다. 또한 핵연료의 경제성을 제고하기 위하여 냉각수의 온도와 열효율을 높이려면 현재의 Zircaloy의 내식 특성 향상이 필수적이다. Zircaloy의 내식성을 향상시키기 위한 연구는 β -열처리 연구와 합금 조성을 변화시키는 합금개발 연구 그리고 표면처리 연구가 시도되었다. 부식이 재료의 표면이 환경과 접촉하여 일어나는 표면반응이기 때문에 Zircaloy의 내식성을 향상시키기 위해서는, 새로운 Zr 합금을 개발하는 것보다 적절한 표면처리를 통하여 기존의 Zircaloy 표면특성을 개선시키는 것이 효과적이다. 레이저에 의한 표면개질은, 레이저빔을 초점에 집속시켜 생기는 고열을 이용하여 표면을 급속 용융시키므로 재료의 내부(bulk) 성질에 영향을 미치지 않고 내식성과 내마모성 등의 표면성질을 개선할 수 있다. 본 연구에서는 레이저에 의한 Nb 합금화 및 표면 용융이 Zircaloy-4의 미세조직과 부식거동에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험방법

Zircaloy-4 판재에 Nb을 스퍼터링법으로 증착한 후에 레이저 빔을 조사하여 합금의 표면을 합금화하였다. Nb을 약 10 nm 두께로 증착하고 2.2 kW와 2 kW의 레이저 출력으로 1 m/min의 주사속도에서 레이저 처리하였다. 레이저 처리시, 재료 표면의

산화를 방지하기 위하여, Ar을 보호가스로 사용하였다. 레이저 처리한 합금의 단면을 편광 현미경으로, 합금층의 조성을 SEM/WDX로 분석하여 레이저 처리가 표면 미세 조직에 미치는 영향을 관찰하였다. Vickers 경도계로 깊이에 따른 합금층의 미세경도를 측정하였고, 80 °C의 4 M NaCl 용액에서 양극분극 시험을 수행하여 국부부식 저항성을 평가하였으며 static autoclave를 이용하여 400 °C, 10.3 MPa의 증기에서 산화거동을 조사하였다.

3. 결과요약

- 1) 레이저 출력에 따라서 Nb 농도가 1.3-2.5 wt. % 이고 두께가 200-300 m인 Nb 합금층이 얻어졌다.
- 2) 레이저 합금층의 미세경도는 Nb의 고용강화와 급속응고에 의한 결정립 미세화로 as-received Zircaloy-4보다 2배 이상 증가하였다.
- 3) Nb의 합금화로 열화학 분위기에서 Zircaloy-4의 국부부식 저항성이 크게 향상되어, 피팅전위가 350mV_{SCE}에서 1200 mV_{SCE}로 증가하였다.
- 4) 400 °C 10.3 MPa의 증기에서, Nb이 합금화된 Zircaloy-4는 as-received 합금보다 높은 부식속도를 보였고 레이저 표면용융된 Zircaloy-4는 20일 까지 as-received 합금과 동일한 부식속도를 보였다

참고문헌

- [1] U. Macdonald and D. D. Macdonald, J. Electrochem. Soc., Vol.132, No.3, pp .555-558(1989).
- [2] M. U. Macdonald and D. D. Macdonald, J. Electrochem. Soc., Vol.136, No.4, pp.961-967(1989).
- [3] K. N. Choo, S. C. Kwon and Y. S. Kim, Korea J. Mater. Res, Vol. 8, No. 1, pp. 3-9 (1998).
- [4] 정용환 외 6인, "고연소도 핵연료 피복재 개발", KAERI/RR-1580/95.
- [5] R. Kuwae et al., J. Nucl. Mater., Vol. 119(1983) pp. 229-239.
- [6] B. Cheng and R. B. Admson, in "Zirconium in the Nuclear Industry: Seventh International Symposium", ASTM STP 939, R. B. Adamson and S. F. P. Van Swan (Eds.), ASTM, 1987, p.387.