

2002 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

Zr 신합금 핵연료피복관 제조과정의 중간소재에 대한 부식특성 및 기계적 특성 평가

Corrosion Characteristics and Mechanical Properties of Advanced Zr Fuel Claddings at Various Manufacturing Steps

김선기

충남대학교 금속공학과
대전광역시 유성구 궁동 220

김민우, 박정용, 정용환

한국원자력연구소
대전시 유성구 덕진동 150

요 약

핵연료피복관용 Zr 합금의 부식특성은 제조과정상의 가공도 및 열처리 변수에 의해 크게 영향을 받는 것으로 보고되어 있으며, 특히 Nb이 첨가된 Zr 합금은 첨가량과 열처리 온도에 따라 그 특성이 매우 민감하게 변하는 것으로 알려져 있다. 본 연구실에서는 고연소도용 신형 핵연료피복관을 개발하고 있으며, 고연소도 조건에서도 우수한 내식성을 유지하기 위하여 Nb의 첨가량을 조절하고 이와 함께 제조공정을 최적화하였다. 본 연구에서는 신형 핵연료피복관의 부식특성에 미치는 제조공정변수의 영향을 조사하였다. 핵연료피복관 제조단계의 중간소재에 대하여 미세조직분석, 기계적 특성 평가 및 부식특성을 평가하였다. 미세조직분석은 OM, SEM 및 TEM 등을 이용하여 석출물의 종류 및 분포형태를 조사하였으며, 부식특성 평가는 autoclave 를 이용하여 400°C steam 분위기에서 실시하였다. 또한 부식특성에 미치는 결정집합도의 영향을 조사함으로써 Zr 합금의 부식특성과 결정방위와의 상관관계를 고찰하였다.

Abstract

Corrosion characteristics of Zr fuel cladding was reported to be affected by manufacturing process and heat treatment condition. Especially, the corrosion properties of Nb-containing Zr alloy was highly dependant on the alloy composition and annealing temperature. The research for development of advanced Zr fuel cladding for high burn up has been carried out by our research group, that controlled the Nb content in alloy and optimized the manufacturing process to maintain the excellent corrosion resistance even in the high burn up condition. In this study, the effect of manufacturing parameter on the corrosion resistance of Zr fuel cladding was investigated. Microstructure characterization and evaluation of mechanical properties and corrosion characteristics were performed at various manufacturing steps. The characteristics of precipitates in the alloy was examined using TEM. The effect of crystallographic texture on the corrosion resistance of Zr alloy was also examined.

1. 서론

Zr 합금은 낮은 열 중성자 흡수성, 우수한 내식성 및 높은 기계적 강도 등의 특성을 가지고 있기 때문에 핵연료피복관 및 구조재료로 널리 사용되고 있으며 그 중에서도 1960년대에 개발된 Zircaloy-4(Zr-1.5Sn-0.21Fe-0.1Cr)합금은 우수한 기계적 성질과 내식성을 바탕으로 PWR (Pressurized Water Reactor)에서의 핵연료 피복관 재료로서 커다란 문제없이 수 십년동안 사용되어 왔다. 그러나 현재 원자력 발전소의 가동 조건이 장주기, 고연소도, 고온, 고 pH 운전 등으로 가혹해짐에 따라, Zircaloy-4합금은 더 이상 핵연료피복관 재료로서 사용하기 어렵게 되었다. 따라서 원전 선진국에서는 Zircaloy-4를 대체할 더 우수한 내식성을 가진 합금개발이 요구되어지고 있다.¹⁾

Zr 합금은 불순물 또는 합금원소에 따라 다양한 석출물을 가지며, 합금의 부식거동 및 기계적 성질등이 석출물의 특성에 큰 영향을 받기 때문에 주어진 합금계마다 우수한 내식성 및 기계적 성질을 갖기 위한 적절한 석출물 형성의 제어가 필요하다. Nb이 첨가된 Zr 합금은 첨가량과 열처리 온도에 따라 석출물의 특성과 부식 특성이 매우 민감하게 변하는 것으로 알려져 있다.^{2,3)}

본 연구에서는 신합금 피복관 제조시 제조공정의 중간단계 소재에 대하여 부식특성과 기계적 특성을 조사하고자 하였으며, 이에 본 연구진에 의해 개발되고 있는 Alloy E, F, G, H 조성의 피복관 제조시 제조공정의 각 단계에서 생기는 TREX 및 중간소재에 대한 부식특성 및 기계적성질을 조사하기 위하여 TREX 및 pilgering단계의 소재를 입수하여 광학현미경조직관찰, TEM 미세조직관찰, texture 분석, 경도측정 및 부식시험을 수행하였다.

2. 실험방법

신형 핵연료피복관의 부식특성에 미치는 제조공정변수의 영향을 조사하기 위하여 표 1과 같은 2종류의 합금을 그림 1의 방법으로 제조되었다. 합금 제조에는 99.9%의 sponge Zr과 99.99%이상의 고순도를 갖는 Nb이 사용되었으며, 합금 조성편석이나 불균질한 분포를 방지하기 위하여 VAR(Vacuum Arc Remelting)방법으로 수차례 반복 용해하여 button형태의 잉고트가 제조되었고, 조성의 균질화를 위하여 1050°C에서 20분간 유지 후 수냉하는 β -quenching 열처리가 행하여졌다. 잉고트는 열간 압연이 수행된 후 그림 1에서 보여주는 바와 같이 여러 압연과정과 중간열처리를 거쳐 tube 형태로 제작되는데, 제조공정의 부식특성을 평가하기 위하여 각 시편을 10×10×1mm의 규격으로 절단하여 SiC연마지로 1200번까지 기계적 연마를 수행한 후 부식시편의 표면조건 영향을 최소화하기 위하여 5% HF, 45% HNO₃, 50% H₂O의 혼합용액에서 산세(pickling)처리하여 시편을 준비하였다. 부식특성은 부식시간에 따른 무게증가량으로 평가하였는데, 결정면에 따른 부식 거동의 변화를 조사하기 위하여 TREX로부터 3가지 다른 방향성을 가지는 시편을 제작하여 부식 시험을 수행하였고, 미세조직과 부식과의 관계를 조사하기 위한 부식시편은 static autoclave를 사용하여 400°C, 1500psi의 steam상태에서 시험을 하였다. 미세조직은 광학현미경(OM)과 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 관찰하였으며, TEM 시편은 처음에 70 μ m까지 기계적으로 연마하고 이후 twin-jet polishing을 이용하여 준비하였다. twin-jet polishing을 위해서 ethanol에 10%의 perchloric acid를 첨가한 용액을 사용하였으며 시편의 산화방지를 위하여 온도를 -40°C로 유지하였다. 석출물 및 제 2상은 JEOL사의 200kV 용량의 TEM을 이용하여 관찰하였으며 그 성분은

TEM에 부착된 EDS를 이용하여 관찰하였는데 이때 beam의 크기는 약 20nm로서 이 이상 크기의 석출물에 대해서만 정량적인 분석을 실시하였다.

한편, 열처리 도중에 일어나는 회복 및 재결정과정과 미세구조의 변화를 조사하기 위하여 Vickers 미소경도계를 사용하여 경도측정을 실시하였다. 가능한 넓은 지역(많은 숫자의 결정립)의 평균값을 구하고 오차를 줄이기 위하여 하중은 비교적 큰 1kg을 가하였으며, 각각의 시편에 대하여 10회씩 측정하여 최대, 최소값을 제외한 나머지 값의 평균을 경도값으로 취하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 각 조성(Alloy E, G)의 광학현미경 사진(OM)을 방향별로 보여주고 있다. 결정립의 크기를 보면 E가 G에 비해 작은 크기의 결정립을 가지고 있으며, 결정 모양은 AN은 둥근 형태, RN과 TN은 전반적으로 찌그러진 모양을 하고 있다. Alloy E가 Alloy G에 비해 작은 결정립을 가지는 이유는 높은 비율의 Nb content와 그 외의 첨가 원소가 많아 전체적으로 크기가 작은 결정립을 보이는 것으로 사료되며, 방향별 형상의 차이는 extrusion과 pilgering에 의해 길쭉한 형상의 결정립이 되고 이로 인해 방향에 따라 RN과 TN은 약간 길쭉한 형태를, AN은 둥근 형태를 띠는 것으로 보이며, 그림 3에서의 공정별 광학현미경 사진(OM)은 가공과 응력이완을 위한 열처리를 반복함에 따라 결정립의 크기변화의 거의 차이가 없음을 주고 있다.

그림 4에서 조성 E, G합금의 공정별 방향에 따른 경도 변화를 살펴보면 RN방향과 TN방향으로는 거의 비슷한 정도의 경도값을 가지며, AN방향으로 다른 두 방향에 비해 적은 값을 가지는 것을 볼 수 있는데 이는 TREX와 Pilgered 시편이 생성되는 과정 중 응력에 의한 영향으로 발생되며, 이는 응력방향으로 Zr의 결정학적 구조인 HCP의 basal pole인 (0002)면이 발달되기 때문에 상대적으로 AN방향으로 prism pole인 (11 $\bar{2}$ 0)면이나 (1 $\bar{1}$ 00)면이 발달되며, prism면은 basal면 보다 slip등에 의한 변형이 쉬우므로 (0002)면이 형성되어 있는 RN등의 방향보다 큰 변형에 의해 낮은 경도치를 보이는 것으로 사료된다.

그림 5와 6은 각 합금의 방향별, 공정별 부식거동을 나타낸 것으로서 static autoclave를 이용하여 400°C, steam분위기에서 부식시험을 수행하며 주기적으로 시편을 꺼내어 무게증가량을 측정된 결과이다. 부식시험 결과, Alloy E에서는 TREX의 RN과 TN이 AN방향에 비해 적은 무게 증가량을 보이는 것으로 나타났으며, RN과 TN은 비슷한 정도의 무게 증가량을 보이고 있다. 이는 경도 변화에서와 유사한 경향을 보이며, 이 또한 응력의 영향에 의한 효과 때문인 것으로 판단되어진다. 즉 공정변수의 제어에 의한 n 지수에 의해 경도변화와 부식변화가 좌우됨을 알 수 있다.

공정에 따른 변화를 살펴보면 공정이 진행되어짐에 따라 내식성이 증가되고 있는데, 이는 각 공정단계에서 Zr-Nb 합금계의 공식 온도인 610°C이하에서 응력이완 열처리됨에 따라 장시간 시효시 β_{Zr} 이 $\alpha_{Zr} + \beta_{Nb}$ 으로 분해되는 현상이 일어나 공정이 진행되어짐에 따라 내식성이 증가하는 현상이 나타난 것으로 판단되어진다. 그러나 Alloy G에서는 이와는 다른경향을 보이고 있다.

Nb 첨가 Zr 합금의 부식특성은 합금원소 및 열처리에 매우 민감한 것으로 보고되어지고 있으며, 특히 제조공정동안 합금이 받은 열처리의 총량에 따라 합금의 내식성은 크게 변하게 된다. 기존의 핵연료피복관재료인 Zircaloy-4 합금의 경우는 이러한 열처리의 총량이 증가할수록 합금의 내식성이 증가하였으나, 본 연구에서 사용되는 Nb 첨가 Zr 합금의 경우는 열처리의 총량이 증가할수록 내식성이 감소하는 것으로 보고되고 있다.

그림 7은 TEM을 이용하여 관찰한 각 조성 합금의 미세조직 사진으로 등근 형태의 재결정화된 결정립을 보여주고 있으며, OM사진과 마찬가지로 합금원소의 영향으로 인해 Alloy E가 Alloy G에 비해 결정립이 작은 모습을 보여주고 미세한 석출물들이 결정립내와 입계에 균일하게 분포되어 있는 것을 보이고 있다. 석출물의 크기분포는 합금의 내식성에 큰 영향을 미치는 것으로 보고되어 있는데, Zry-4 TREX를 제조시 quenching 속도와 온도에 따라 석출물은 변화하게 되며 이때 quenching 속도는 빠를수록, 온도는 높을수록 내식성은 향상되며, 이러한 현상은 부식시험시 Steam분위기 시험보다는 Water 시험시 더 잘 나타난다고 알려져 있다.⁴⁾ 그림 7과 8은 각 조성 시편의 TEM 관찰시 전형적으로 보여지는 석출물의 예로서 Alloy E는 β_{Nb} 를 Alloy G는 β_{Zr} 이나 β enriched상을 보이고 있다. 현재까지 석출물의 크기와 내식성과의 정량적인 관계는 잘 밝혀지지 않은 실정이다. 더욱이 기존의 핵연료 피복관 재료인 Zircaloy-4에서는 석출물의 크기가 증가할수록 내식성이 증가하는 것으로 보고 되어있으나, 이와는 반대로 Nb이 첨가된 Zr 합금에서는 석출물의 크기가 부식특성을 얻기 위한 바람직한 미세조직은 미세한 제2상들이 균일하게 분포하는 것으로 보고되어 있다. 또한 Zr-xNb 2원계 합금에 대한 실험결과에서도 기지조직의 Nb농도가 평형농도를 유지하고 β_{Nb} 이 제 2상으로 석출될 때 가장 우수한 내식성을 나타내는 것으로 보고 되어있다.⁵⁾

4. 요약

본 연구에서는 신형 핵연료피복관의 부식특성에 미치는 제조공정변수의 영향을 조사하였다. 핵연료피복관 제조단계의 중간소재에 대하여 미세조직분석, 기계적 특성 평가 및 부식특성을 평가하였다. 미세조직분석은 OM, SEM 및 TEM 등을 이용하여 석출물의 종류 및 분포형태를 조사하였으며, 부식특성 평가는 autoclave를 이용하여 400°C steam 분위기에서 실시하였다. 또한 부식특성에 미치는 결정집합도의 영향을 조사함으로써 Zr 합금의 부식특성과 결정방위와의 상관관계를 고찰하였다.

Reference

1. F. Garzarolli, H. Stehle and E. Steinberg, ASTM STP 1294 (1996) 12
2. G. P. Sabol, G. R. Kilp, M. G. Balfour and E. Roberts, ASTM STP 1023 (1989) 227
3. A. V. Nikulina, A. M. Vladimir, M. M. Peregud, Y. K. Bibilashvili, V. A. Kotrekhev, A. F. Lositsky, N. V. Kuzmenko, Y. P. Shevnin, V. K. Shamardin, G. P. Kobylyansky and A. E. Novoselov, ASTM STP 1295 (1996) 758
4. H. Anada, B. J. Herb, K. Nomoto, S. Hagi, R. A. Graham and T. Kuroda, ASTM STP 1295 (1996) 74
5. V. F. Urbanic, B. D. Warr, A. Manolescu, C. K. Chow and M. W. Shanahan, ASTM STP 1023 (1989) 20
6. F. Garzarolli, CD-Proc. Tenth International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems Water Reactors

Table 1. Chemical compositions of advanced Zr cladding tubes.

Alloy	content(wt%)
E	Zr-1.5Nb-0.4Sn-FeCu
G	Zr-0.4Nb-0.8Sn-FeCrCu

Table 2. Precipitate in Alloy E and G

Alloy	Precipitate type	crystal structure	size
E	β_{Nb} , ZrNbFe	BCC, HCP	100nm
G	β enriched	BCC	100nm

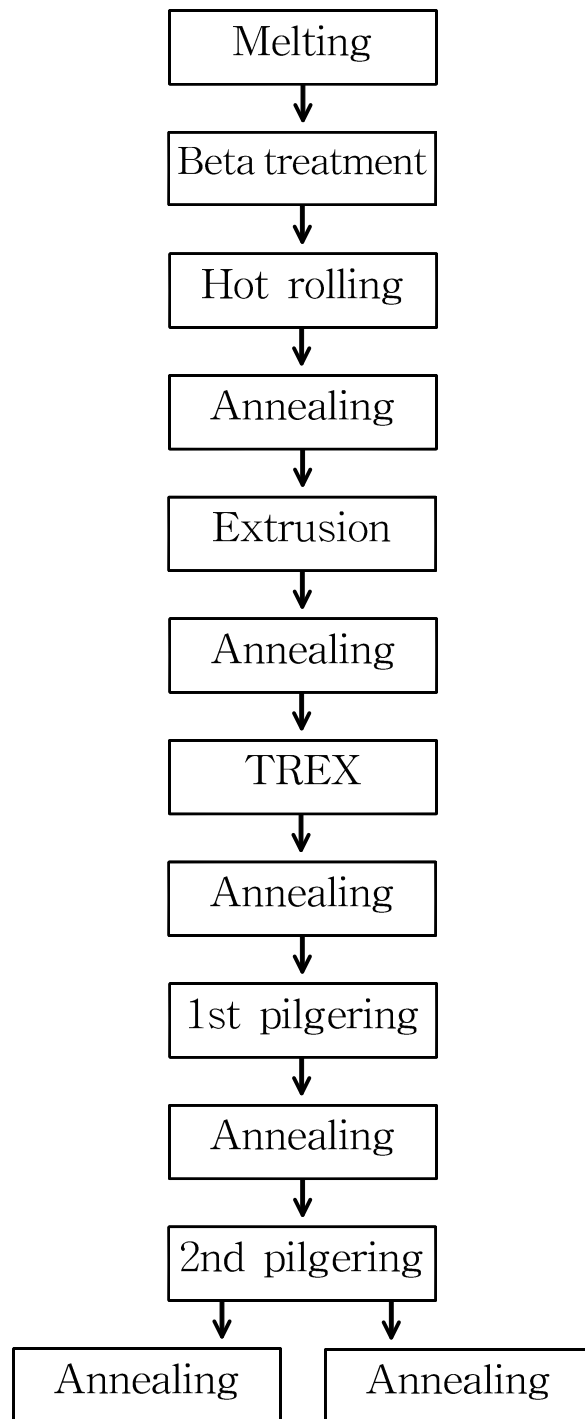


Fig. 1. Flow chart for manufacturing process.

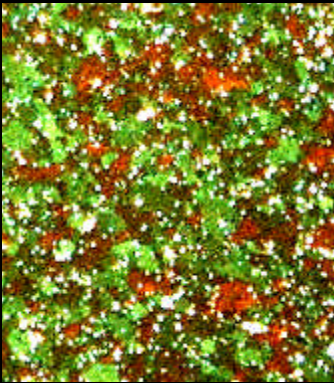
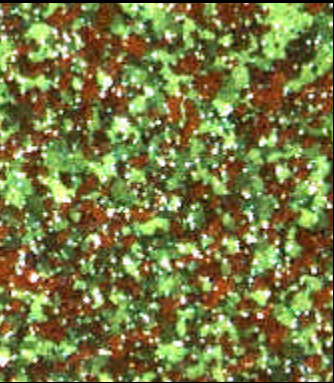
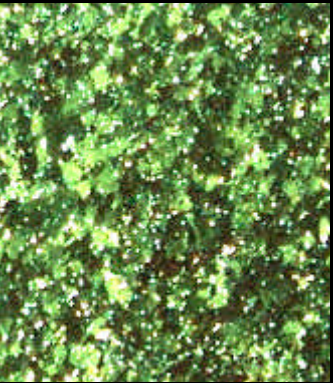
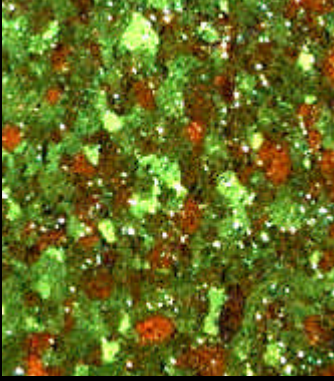
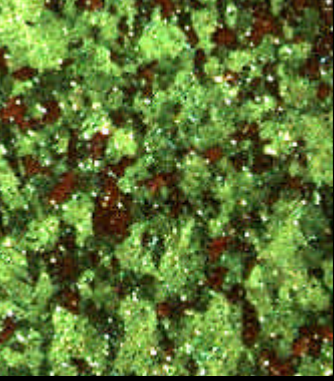
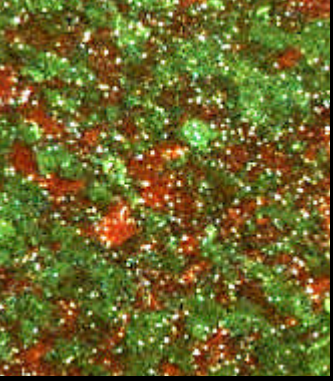
	RN	AN	TN
Alloy E			
Alloy G			

Fig. 2. Variation of microstructure with orientation for TREXs of alloy E and G.

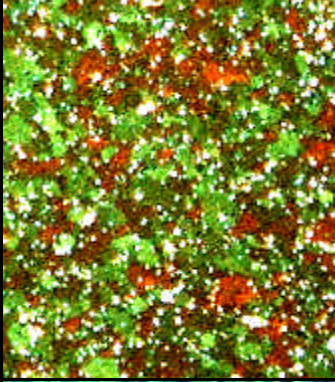
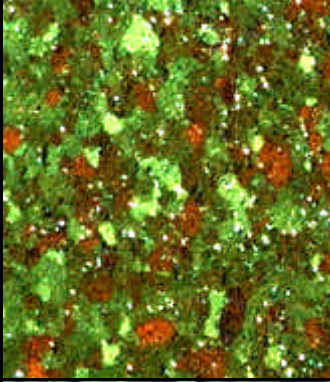
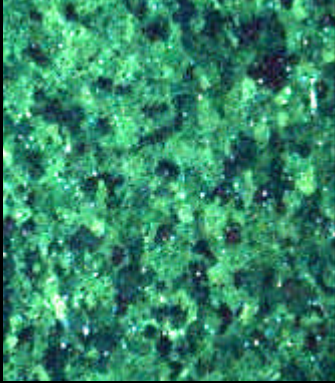
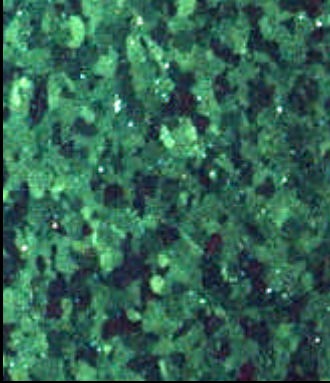
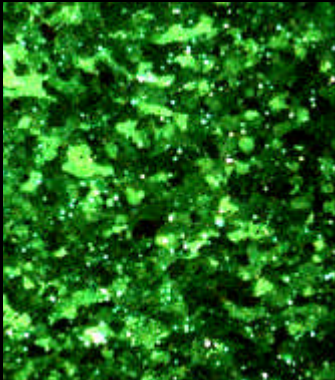
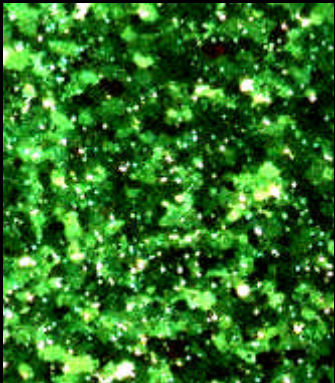
	Alloy E	Alloy G
TREX		
1 st pilgered		
2 nd pilgered		

Fig. 3. Variation of microstructure with manufacturing step for alloy E and G

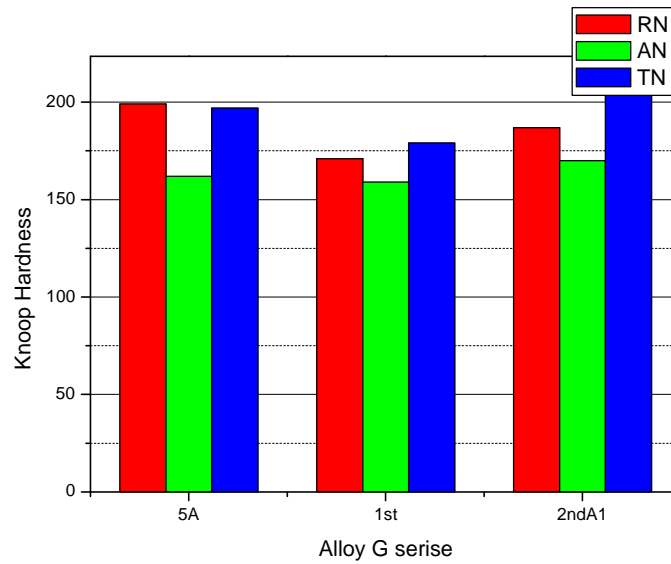
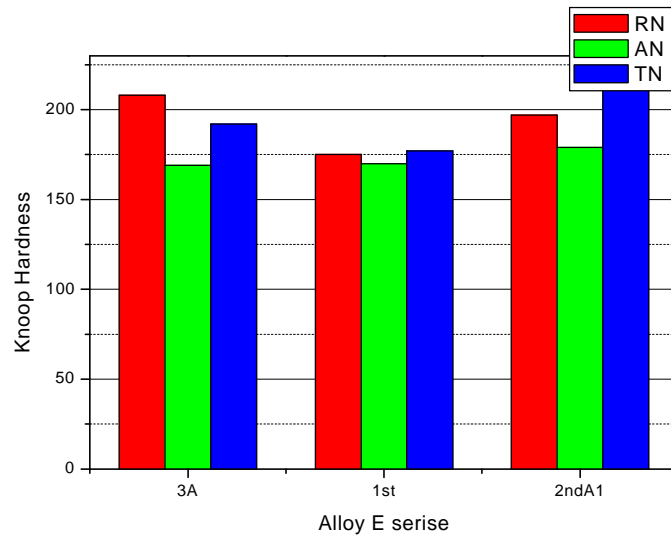


Fig. 4. Variation of hardness with orientation and manufacturing step for Alloy E and G.

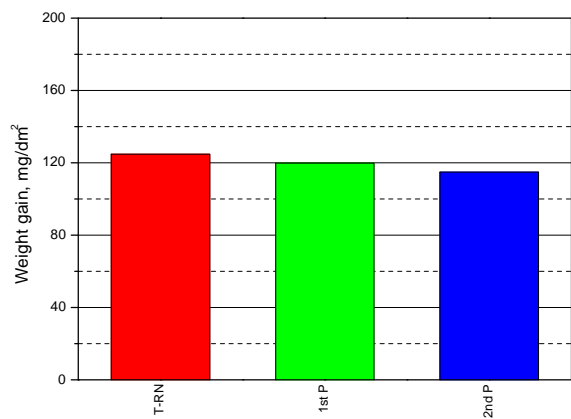
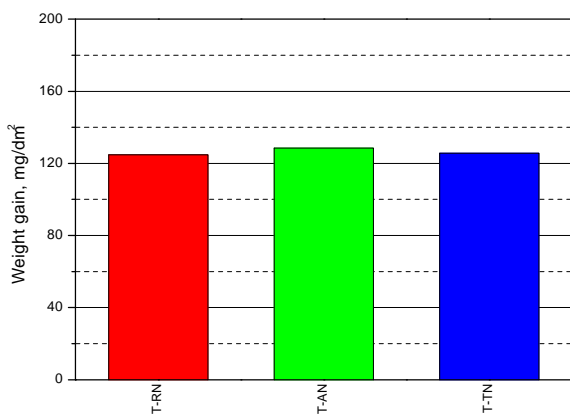
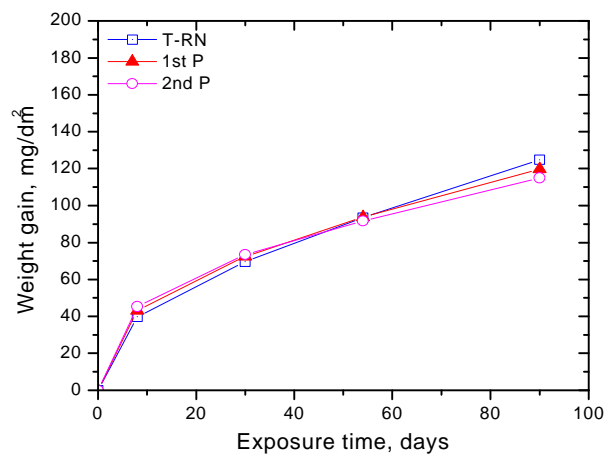
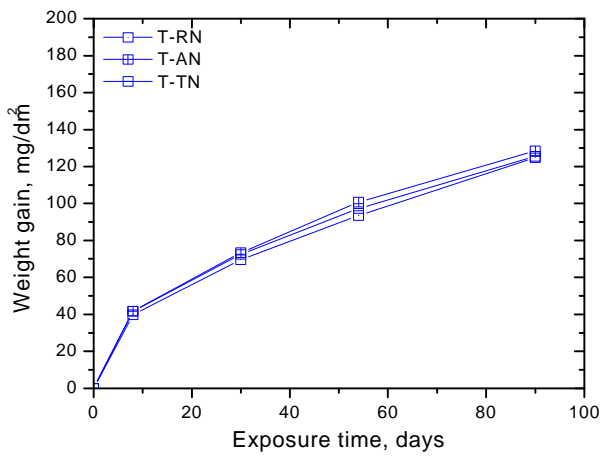


Fig. 5. Weight gains of Alloy E TREX corroded in steam at 400

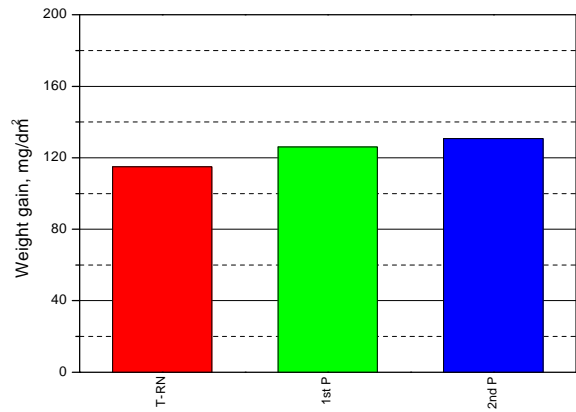
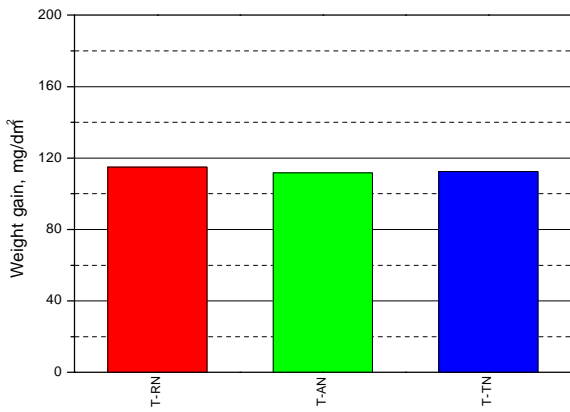
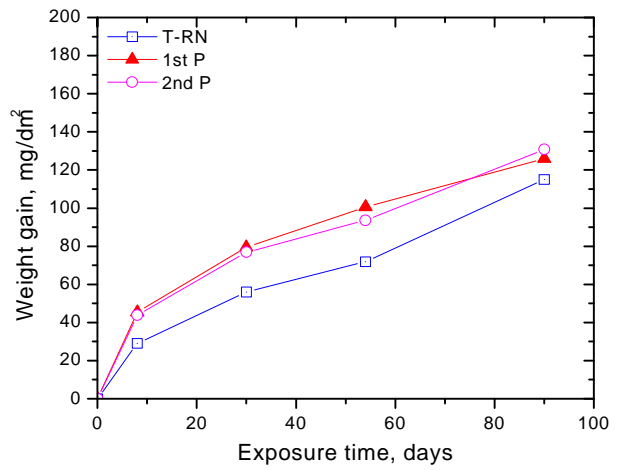
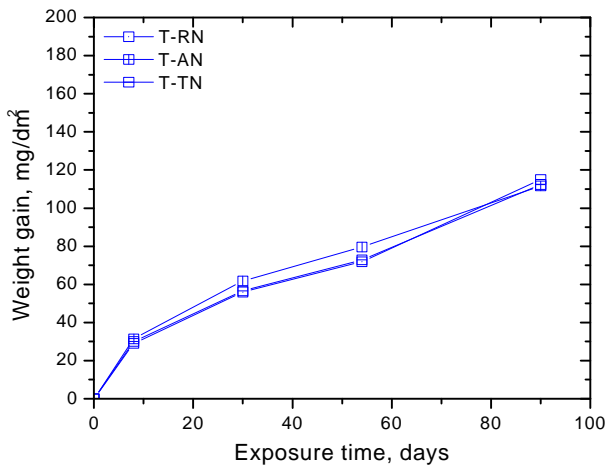


Fig. 6. Weight gains of Alloy G TREX corroded in steam at 400

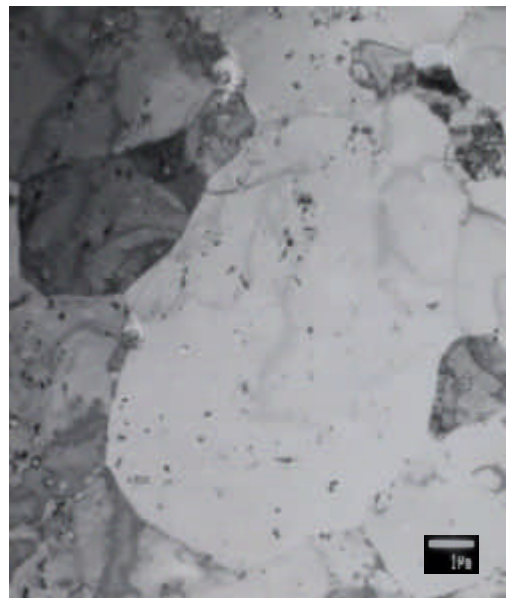
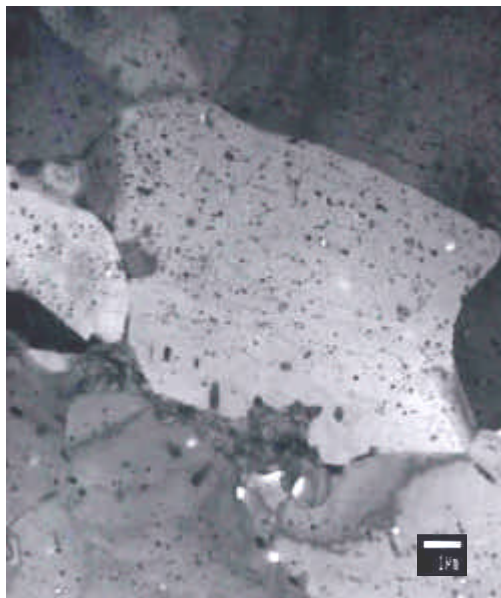


Fig. 7. TEM microstructures of TREXs of alloy E and G annealed at 580 °C for 3h

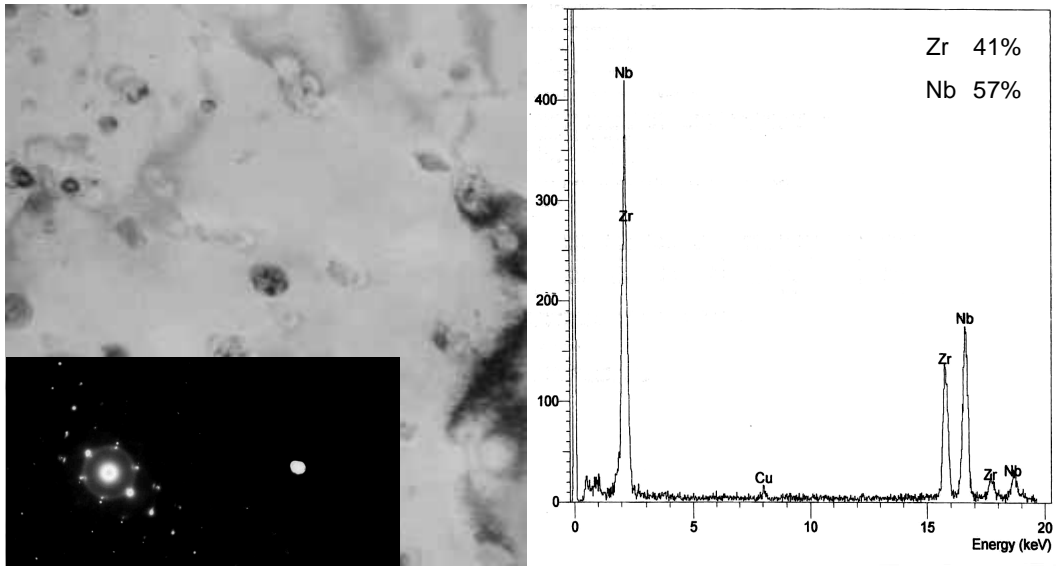


Fig. 8. Precipitates in E TREX

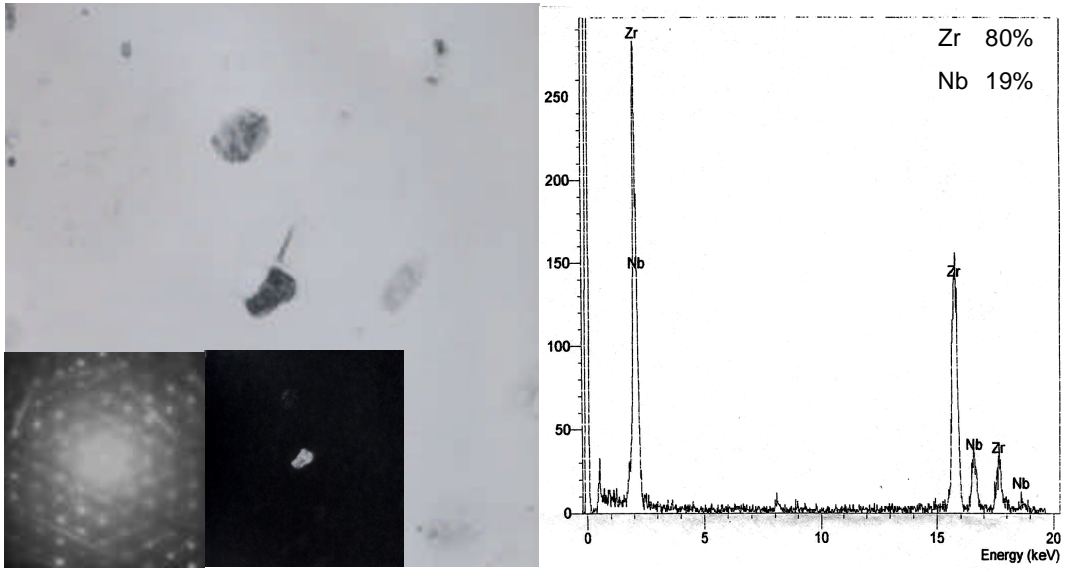


Fig. 9. Precipitates in G TREX