

Zircaloy-4 합금의 부식에 미치는 pre-stress 및 in-situ stress의 영향

Influence of Pre-stress and In-situ Stress on the Corrosion Behavior of Zircaloy-4

김태규, 박정용, 박상윤, 이명호, 정용환

한국원자력연구소
대전시 유성구 덕진동 150

400°C 수증기 분위기에서 Zircaloy-4 합금의 부식거동에 미치는 pre-stress 및 in-situ stress의 영향을 평가하였다. 이 합금의 부식 거동에 미치는 pre-stress의 영향을 관찰하기 위하여 인장 시험기를 이용하여 실온에서 3조건 (YS 전, YS와 UTS 사이 및 UTS 후)으로 변형하였다. 변형된 시편은 TEM을 이용하여 미세조직을 관찰한 결과 변형량이 증가할수록 전위의 밀도가 증가한 것으로 나타났다. 이들 변형된 시편의 부식특성을 평가한 결과 부식 거동에 미치는 pre-stress의 영향은 거의 없는 것으로 보여진다. 따라서 Zr 합금의 부식거동에 미치는 전위 밀도의 영향은 거의 없는 것으로 생각된다. 그러나, 이들 합금은 in-situ stress 조건에서 높은 stress가 적용되면 부식은 가속되는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 in-situ 응력이 부식에 의해 형성된 산화막의 압축응력을 감소시킴으로써 기지-산화막 계면에서 형성된 tetra-ZrO₂가 mono-ZrO₂로의 상변태가 촉진되었기 때문으로 판단된다.

Abstract

Influence of pre-stress and in-situ stress on the corrosion behavior of Zircaloy-4 was evaluated in steam at 400°C. In order to observe the pre-stress on the corrosion behavior, the alloys were tensile tested up to three conditions (before YS, between YS and UTS, and after UTS) at room temperature. The microstructures of pre-deformed specimens revealed a high dislocation density as the deformation increased. The results of corrosion tests revealed that the corrosion resistance was not affected by the pre-stress. It is thus concluded that the dislocation formed by the pre-stress does not affect the corrosion behavior of Zr-alloys. However, the corrosion resistance under high applied tensile stress was accelerated. It would be attributed to accelerate the phase transformation near the matrix-oxide interface from tetra-ZrO₂ to mono-ZrO₂ due to the relaxation of compressive stress in the oxide scales.

1.

원자력발전소의 핵연료피복관용 지르코늄 합금은 조사 분위기에서 고온/고압의 일차측 냉각수에 노출되므로 우수한 부식 저항성이 필수적으로 요구된다. 지르코늄 합금이 냉각수에 노출되면 냉각수로부터 산소이온이 재료 내부로 확산되며, 산소는 지르코늄의 α 상 안정화 원소이므로 산소의 농도가 약 29 at.%까지 지르코늄에 고용되어 Zr-O 이원계의 α 고용체를 형성한다. 산소의 농도가 29 at.%보다 증가하면 66 at.%까지 재료 외면에 지르코늄 산화물인 ZrO_2 가 형성된다. ZrO_2/Zr 계의 Pilling-Bedworth ratio는 1.56으로 알려져 있다. 이것은 Zr이 ZrO_2 로 산화되면 지르코늄보다 1.56배 부피가 증가되어 재료의 lattice distance를 증가시켜 ZrO_2 는 압축응력 상태가 되고, ZrO_2 와 접하는 재료는 인장응력을 받게 되는 것을 의미한다. 따라서 ZrO_2 에서 압축응력과 Zr에서의 인장응력은 응력분포 측면에서 서로 밀접한 상관관계에 놓이게 된다. 산화막에 작용하는 높은 압축응력의 영향에 의해 산소 이온의 확산이 억제되는 것으로 보고되어 있다 [1,2].

ZrO_2 산화물은 두 종류의 서로 다른 결정구조를 가진다. Zr-O 이원계 상태도에서 964°C까지는 monoclinic ZrO_2 가 안정한 상이며, 그 이상의 온도에서는 tetragonal ZrO_2 가 안정한 상이다. 따라서 상용되는 원자로의 일차측 냉각수의 온도는 280~330°C의 범위이므로 평형 상태도 측면에서 monoclinic ZrO_2 가 형성된다. 그러나, 지르코늄의 산화반응에 의해 형성된 ZrO_2 는 매우 높은 압축응력이 형성되므로, metal-oxide 계면과 접촉하고 있는 산화물은 주로 tetragonal ZrO_2 인 것으로 잘 밝혀져 있다 [3]. 또한 산화막 중의 tetragonal ZrO_2 의 분율이 증가할수록 재료의 내식성은 증가하는 것으로 잘 알려져 있다. Metal-oxide 계면에서 부식 반응에 의해 새로운 tetragonal ZrO_2 가 형성되면, 기존에 존재하던 tetragonal ZrO_2 의 일부는 압축응력이 감소함에 따라 연속적으로 monoclinic ZrO_2 로 상변태되면서 산소이온 확산에 대한 저항성이 감소하게 된다. 또한 이에 대한 원인은 잘 알려져 있다 [3].

따라서 지르코늄 산화막에 형성된 tetragonal ZrO_2 의 함량이 지르코늄 합금의 부식에 영향을 미치는 것을 의미한다. Tetragonal ZrO_2 는 metal-oxide 계면과 접촉하고 있는 산화막의 압축응력에 의해 형성되므로, metal-oxide 계면에서의 응력 분포가 지르코늄 합금의 부식에 영향을 미치게 된다. Metal-oxide 계면에서의 응력 분포는 재료 외부의 응력에 의해 변화될 수 있으며, 이는 tetragonal ZrO_2 분율의 변화를 야기시킬 수 있다.

따라서 본 연구에서는 상용 핵연료피복관용 Zircaloy-4 합금의 부식 거동에 미치는 pre-stress 및 in-situ stress의 영향을 평가하였다.

2.

본 연구에 사용된 시편은 상용 Zircaloy-4 (Zr-1.3Sn-0.2Fe-0.1Cr) 튜브를 이용하였다. 부식거동에 미치는 pre-stress의 영향을 평가하기 위하여 먼저 인장시편을 준비하였다. 상온 인장 시험기를 이용하여 인장 시편을 300, 650 및 680 MPa까지 인장한 후 응력을 제거하였다. 이때 가한 응력은 이 합금의 YS 전, YS와 UTS 사이 및 UTS 후 범위에 해당하는 응력이다 (표 1). 인장된 시편은 transmission electron microscope (TEM)을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. 또한 인장된 시편에서 ASTM Gr.2 절차에 따라 부식 시편을 채취하였다. 부식 시험은 400°C, 1500 psi 수증기 분위기인 autoclave에서 수행하였다. 부식시험을 마친 시편의 산화막의 특성은 X-ray diffraction (XRD)를 이용하여 관찰하였으며, 부식 과정에서

흡수된 수소 함량도 분석하였다.

이와 함께 부식 거동에 미치는 in-situ stress의 영향을 평가하기 위하여 400°C, 1500 psi 수증기 분위기인 static autoclave에서 일정한 uniaxial 응력을 가하였다 (표 1). 가해진 응력은 400°C에서 Zircaloy-4 합금 YS (249 MPa)의 약 48%인 120 MPa 및 88%에 해당하는 220 MPa으로 하였다. 부식을 마친 시편은 XRD를 이용하여 산화막 특성을 분석하였다.

3.

3.1. Pre-stress가 미세조직에 미치는 영향

그림 1은 부식 시험 전 인장 응력이 Zircaloy-4 합금의 TEM 미세조직에 미치는 영향을 보여주고 있다. 이 합금의 인장 변형에 의해 미세조직은 큰 차이를 나타내었다. 응력을 가하지 않은 시편은 가공 조직이 없는 완전 재결정 조직을 나타내고 있다. 이에 비하여 인장 응력을 이 합금의 YS 이전인 300 MPa까지 가한 시편의 경우 대부분 변형에 의해 발생된 twin이 관찰되었으나, dislocation은 거의 관찰되지 않았다. 이것은 탄성 영역에서의 변형이기 때문으로 보여진다. 인장 응력을 이 합금의 UTS 이전인 650 MPa까지 가한 시편의 경우 dislocation이 관찰되었으며, 특히 결정립 근처에서 dislocation의 밀도가 매우 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 변형과정에서 소성변형에 의해 발생된 dislocation이 이동하는 과정에서 grain boundary가 dislocation movement의 barrier 역할을 하기 때문에 grain boundary에서 dislocation의 pile up 현상으로 생각된다. 인장 응력을 이 합금의 UTS 이후인 680 MPa까지 가한 경우 전위의 밀도는 더욱 증가하여 결정립계 뿐만 아니라 결정립 내에서도 전위의 밀도가 매우 높은 것이 관찰되었다. 이는 재료가 변형과정에서 UTS를 지나면서 grain boundary 근처나 석출물 등에서 밀집되어 있던 dislocation이 grain boundary를 통과하였기 때문으로 판단된다.

3.2. 부식거동에 미치는 pre-stress의 영향

그림 2는 400°C 수증기 분위기에서 Zircaloy-4 합금의 부식 거동에 미치는 pre-stress의 영향을 보여주고 있다. 전반적으로 이 합금의 부식 거동은 부식 시간이 경과함에 따라 무게가 연속적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 부식 초기에는 부식이 급격히 발생되었으나 이후 부식속도가 감소되었다. 무게 증가율이 38 및 70 mg/dm² 근처에서 부식속도의 transition이 관찰되었다. 이러한 transition은 산화막의 두께가 증가하면서 crack이나 pore가 발생하므로 부식이 가속되는 것으로 알려져 있다 [4]. 그러나, 부식거동에 미치는 pre-stress의 영향은 거의 없는 것으로 나타났다. 따라서 pre-stress 과정에서 형성된 twin이나 dislocation 밀도는 Zircaloy-4 합금의 부식거동에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 이것은 matrix 내에 twin이나 dislocation 등의 결함이 부식 과정에서 형성된 산화막의 특성에 거의 영향을 미치지 않았기 때문으로 생각된다.

그림 3은 400°C 수증기 분위기에서 210일 부식 후 Zircaloy-4 합금의 최종 무게 증가율에 미치는 pre-stress의 영향을 보여주고 있다. 전체적으로 최종 무게 증가율은 pre-stress가 증가할수록 조금 감소하는 것으로 보여지나, 큰 차이는 없는 것으로 나타났다. 따라서 최종 무게 증가율에 미치는 pre-stress의 영향은 없는 것으로 생각된다.

그림 4는 400°C 수증기 분위기에서 210일 부식 후 Zircaloy-4 합금 외면에 형성된 산화막의 특성에 미치는 pre-stress의 영향을 나타내었다. 이 합금 외면에 형성된 산화막은 대부분

mono-ZrO₂가 형성되었으며, 작은 양의 tetra-ZrO₂ 상이 관찰되었다. 일반적으로 tetra-ZrO₂는 높은 압축응력 조건에서 형성되어 재료 외부로부터 산소이온의 확산을 억제하는 barrier 역할을 하므로, tetra-ZrO₂의 부피가 증가할수록 우수한 내식성을 보인다. 또한 부식속도의 transition이 발생하면 tetra-ZrO₂의 부피비가 급격히 감소한다. 그 결과 부식 기간 210일이 경과한 후의 산화막은 부식속도의 transition이 발생하였으므로 산화막은 대부분 mono-ZrO₂가 관찰되었다. 또한 이러한 산화막 조성비에 미치는 pre-stress의 영향은 없는 것으로 나타났다. 따라서 부식 반응에 의해 형성된 산화막 특성에 미치는 pre-stress의 영향은 거의 없는 것으로 판단된다.

그림 5는 400°C 수증기 분위기에서 210일간 부식과정에서 Zircaloy-4 합금에 흡수된 수소의 함량을 보여주고 있다. 210일 부식 후 수소의 함량은 약 300 ppm 수준으로 나타났다. 이것은 Zircaloy-4 합금의 특성으로 보여진다. 또한 흡수된 수소의 함량은 pre-stress의 정도에 상관없이 거의 일정한 값을 나타내었다. 따라서 부식 과정에서 Zircaloy-4 합금의 수소 흡수성에 미치는 pre-stress의 영향은 거의 없는 것으로 판단된다.

3.3. 부식거동에 미치는 in-situ stress의 영향

그림 6은 400°C 수증기 분위기에서 Zircaloy-4 합금의 부식거동에 미치는 uniaxial stress의 영향을 보여주고 있다. 400°C에서 이 합금의 인장응력인 249 MPa의 약 48%에 해당하는 120 MPa의 인장응력을 가한 경우 응력을 가하지 않은 시편과 비슷한 부식거동을 보이고 있다. 이에 비하여 인장응력을 220 MPa (400°C에서 Zircaloy-4 합금 YS의 88%)로 증가시킨 경우 부식이 가속되는 것으로 나타났다. 따라서 uniaxial stress가 어느 정도 이상 증가시키면 부식이 Zircaloy-4 합금의 부식을 가속시키는 것으로 판단된다.

그림 7은 400°C 수증기 분위기 및 인장응력 조건에서 Zircaloy-4 합금의 strain 변화를 보여주고 있다. 부식시간이 증가함에 따라 strain은 연속적으로 증가하는 거동을 나타내었다. 또한 인장응력이 증가할수록 strain이 더욱 증가하였다. 이것은 응력하에서 이 합금의 creep 현상에 기인하는 것으로 보여진다.

그림 8은 Zircaloy-4 합금의 부식과정에서 형성된 산화막의 특성에 미치는 stress의 영향을 보여주고 있다. 부식 반응에 의해 형성되는 Zr 합금의 산화막은 대부분 mono-ZrO₂와 tetra-ZrO₂로 구성되어 있다. 이때 20 mg/dm²의 동일 무게 증가율을 가진 시편들에서 tetra/mono ZrO₂의 부피비율은 응력을 가하지 않은 경우 약 12%로 나타났다. 또한 응력이 120 MPa 정도 가할 경우에도 tetra/mono ZrO₂의 부피비율의 차이는 거의 관찰되지 않았다. 그러나 400°C Zircaloy-4 합금 항복강도의 약 88%에 해당하는 220 MPa의 응력 조건 하에서 형성된 산화막은 tetra/mono ZrO₂의 부피비율이 약 5%로서 매우 낮게 나타났다. 일반적으로 Zr 합금의 산화막은 Pilling-Bedworth 이론에 의해 높은 압축응력이 작용한다. 이때 형성되는 tetra-ZrO₂는 외부로부터 산소이온의 확산을 억제하므로 Zr 합금의 내식성을 증가시킨다. 이러한 tetra-ZrO₂의 형성원인은 높은 압축응력 [5,6], 낮은 결정립 크기 [7] 또는 결합의 존재 [8] 등으로 설명된다. 그러나 tetra-ZrO₂는 압축응력이 낮아지면 mono-ZrO₂로 상변태를 일으킨다. Mono-ZrO₂는 압축응력이 낮은 경우에 형성되므로 산소이온의 확산이 비교적 자유롭다. 따라서 재료 외부에서 응력이 가해지면 산화막에 형성된 압축응력이 이완되어 tetra-ZrO₂에서 mono-ZrO₂로 상변태를 촉진하므로 부식이 가속된 것으로 보여진다.

4.

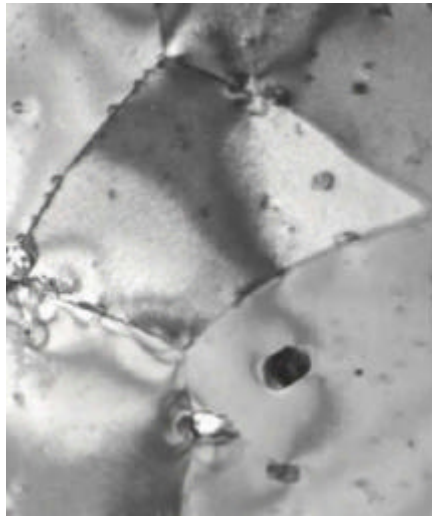
400°C 수증기 분위기에서 Zircaloy-4 합금의 부식거동에 미치는 pre-stress 및 in-situ stress의 영향을 평가하였다. 이 합금에 응력을 가한 시편의 미세조직은 변형량이 증가할수록 전위의 밀도가 증가한 것으로 나타났다. 그러나 변형과정에서 생긴 twin이나 전위는 합금의 부식 거동에 미치는 영향은 거의 없는 것으로 나타났다. 그러나, 이들 합금은 in-situ stress 조건에서 높은 stress가 적용되면 부식은 가속되는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 in-situ 응력이 부식반응 과정에서 형성되는 산화막의 압축응력을 감소시킴으로서 matrix-oxide 계면에서 형성된 tetra-ZrO₂가 mono-ZrO₂로의 변태를 촉진하였기 때문으로 판단된다.

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

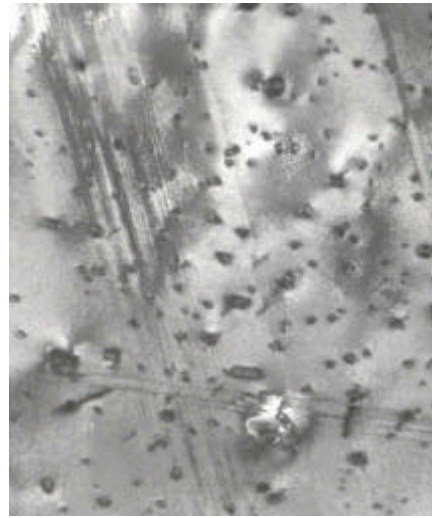
1. H.E. Evans, D.J. Norfolk, T. Swan, J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 1180.
2. C.C. Dollins, M. Jursich, J. Nucl. Mater. 113 (1983) 19.
3. L. Gosmain, C. Valot, D. Ciosmak, O. Sicardy, Solid State Ionics, 141-142 (2001) 633.
4. C. Roy, B. Burgess, OXid. Met. 2 (1970) 235.
5. D.H. Bradhurst, P.M. Heuer, J. Nucl. Mater. 37 (1970) 35.
6. G. David, R. Geschier, C. Roy, J. Nucl. Mater. 38 (1971) 329.
7. R.C. Garvie, High Temp. Oxides 5 (1970) 18.
8. J. Livage, J. Bull. Chim. Soc. Fr. 2 (1968) 507

Table 1. Experimental conditions of Zircaloy-4

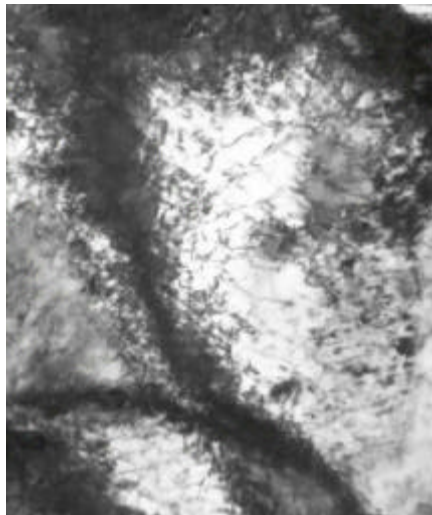
Influence	Tensile	Stress [MPa]	Remark
Pre-stress	no stress	0	YS = 473 MPa UTS = 705 MPa at room temperature
	before YS	300	
	between YS and UTS	650	
	after UTS	680	
In-situ stress	no applied stress	0	48% of YS at 400°C 88% of YS at 400°C
	before YS	120	
	before YS	220	



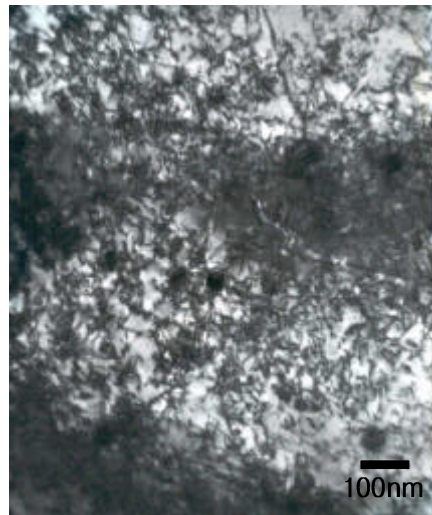
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 1. Bright field TEM images of Zircaloy-4 showing the change in the microstructure by tensile deformation. (a) without pre-stress, and with pre-stressed (b) before YS, (c) between YS and UTS, and (d) after UTS.

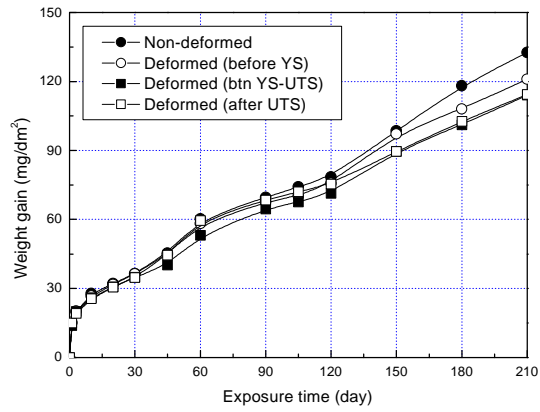


Fig. 2. Effects of pre-stress on the corrosion behavior of Zircaloy-4 in steam at 400°C.

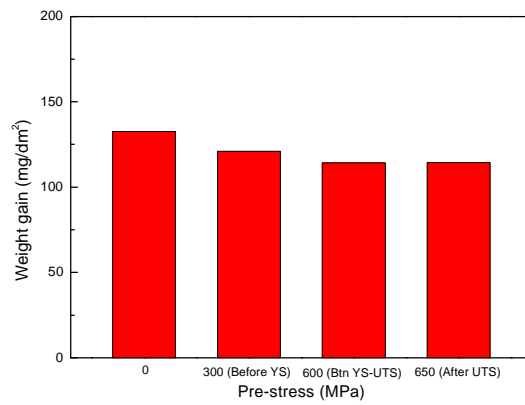


Fig. 3. Effects of pre-stress on the final weight gain of Zircaloy-4 after corrosion in steam at 400°C for 210 days.

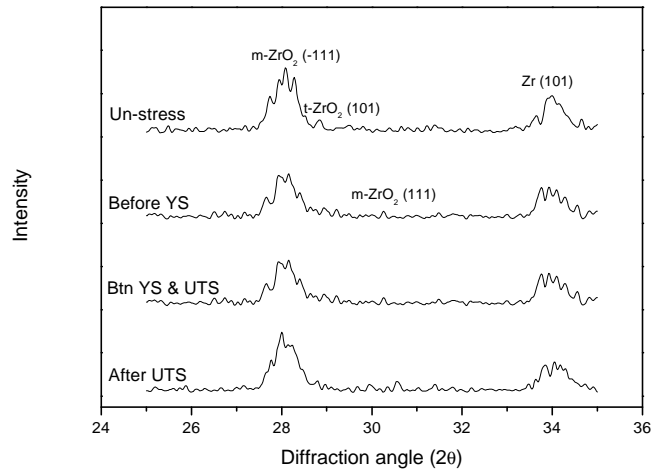


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Zircaloy-4 after corrosion in steam at 400°C for 210 days.

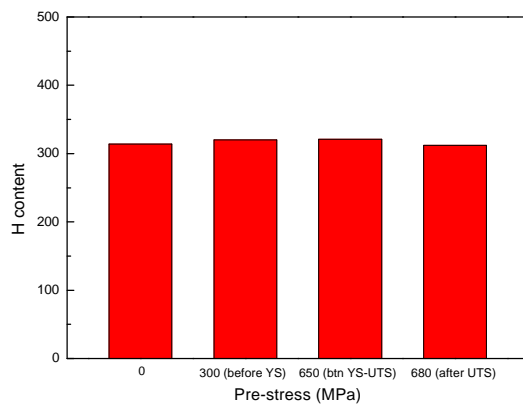


Fig. 5. Absorbed hydrogen contents of Zircaloy-4 after corrosion in steam at 400°C for 210 days.

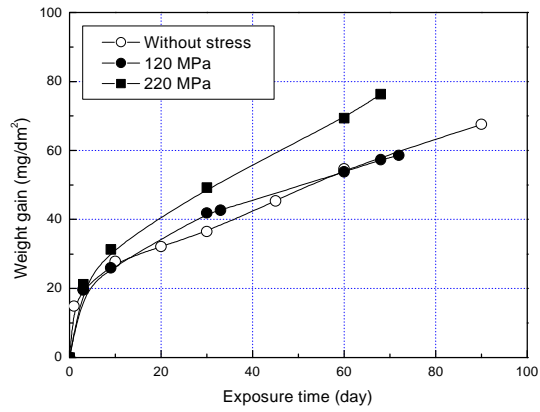


Fig. 6. Effects of in-situ stress on the corrosion behavior of Zircaloy-4 in steam at 400°C.

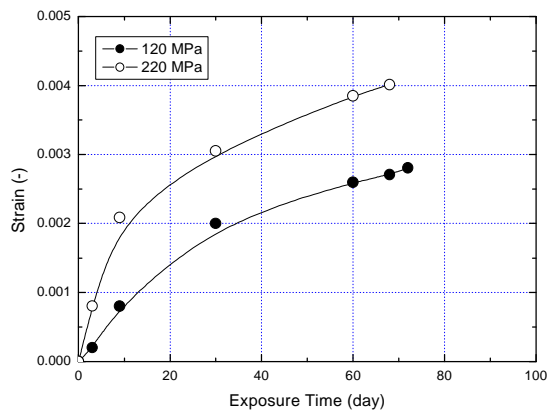


Fig. 7. Strain vs. exposure time curve during corrosion under applied stress in steam at 400°C for 210 days.

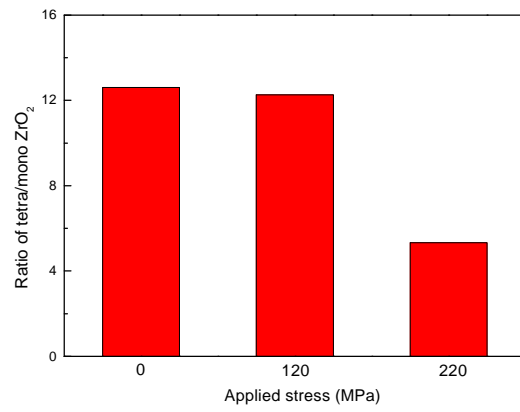


Fig. 8. Volume fraction of tetra/mono ZrO₂ of oxide formed in Zircaloy-4 under applied stress (weight gain: about 20 mg/dm²).