

Zr 신합금 핵연료피복관의 상변태 거동에 미치는 합금원소의 영향 Effect of Alloying Element on the Phase Transformation Behavior of Advanced Zr Fuel Cladding

김민우, 김선기, 박정용, 정용환
한국원자력연구소
대전시 유성구 덕진동 150번지

요 약

본 연구에서는 Zr 신합금 핵연료피복관의 상변태 거동에 미치는 합금원소의 영향을 조사하였다. 상용 핵연료피복관인 Zircaloy-4와 함께 Nb를 포함하고 있는 Zr 신합금인 C alloy, D alloy의 온도변화에 따른 상변태 거동을 고찰하기 위하여 550°C~1000°C까지의 온도범위에서 열처리를 실시하였으며, 광학현미경과 투과전자현미경으로 미세조직의 변화를 관찰하였고 경도변화를 측정하였다. 또한 DSC와 Dilatometer를 이용하여 α 상에서 β 상으로 상변태시 정확한 상변태 온도를 측정하였으며, 온도에 따른 β 상 분율의 변화를 측정하였다. C 합금은 약 755°C에서 930°C의 온도 범위에서, D 합금은 약 770°C에서 945°C의 온도범위에서 α 상에서 β 상으로의 변태가 진행되는 것을 확인할 수 있었다. DSC 및 dilatometer의 결과로부터 얻어진 β 상분율의 변화는 TEM 미세조직에서 관찰되는 β 상분율의 변화와 유사한 경향을 나타내었다. 이상의 결과를 바탕으로, 합금에 따른 상변태 거동의 차이는 β 안정화 원소인 Nb의 조성차이에서 기인하는 것으로 판단된다.

Abstract

Effects of alloying element on the phase transformation behavior of advanced Zr fuel cladding. Conventional Zircaloy-4 and two types of advanced Zr fuel cladding (C and D alloys) containing Nb were heat-treated in the range of 550 to 1000 to examine the phase transformation behavior. Microstructure characterization for the heat-treated alloys was performed using OM and TEM, and mechanical properties was also evaluated for the heat-treated alloy using hardness measurement. The exact phase transformation temperature from α to β phase were measured by DSC and dilatometer. The change of β phase fraction with temperature was determined from

the result of DSC and dilatometer. It was found that C alloy was transformed from β to α in the range of 750 to 930 and D alloy in the range of 755 to 930. The change of β phase fraction determined from DSC and dilatometer was similar to the result of TEM observation. It was suggested that the difference of phase transformation behavior of the alloys was resulted from the difference of Nb content which acted as stabilizer in Zr alloys.

1. 서론

지르코늄은 중성자 흡수단면적이 작고, 원자로 가동조건에서 내식성과 기계적 특성이 우수하여 핵연료피복관재료로 사용되어 왔다. 그러나 1960년대부터 사용되어온 Zircaloy-4 합금이 1990년대 초반부터 발전소의 경제력 향상을 위하여 핵연료 연소도를 증가시키기 위한 장주기/고연소도 운전, 열효율을 향상시키기 위한 고온 가동운전, 발전소 1차 계통의 방사선 준위를 감소시키기 위한 고 pH 운전 등 극복하기 어려운 가동조건 변화로 Zircaloy-4 합금이 더 이상 핵연료 피복관 재료로서 사용이 곤란하게 되었다. 따라서 부식특성과 기계적특성을 향상시키기 위한 새로운 핵연료피복관 재료를 개발하는데 많은 연구가 수행되었는데, 이들 새로 개발된 합금들은 기존의 Zircaloy-4에 비하여 내식성과 크립특성을 향상시킨 것으로 보고되고 있다.^{1,2,3,4)} 이러한 이유 중 하나로 Nb이 첨가된 영향이라고 보고 여러 연구자들은 Nb 첨가 합금에 대하여 많은 연구를 해왔다. 그리고, 핵연료피복관용 지르코늄 합금의 부식특성은 첨가원소, 미세조직에 존재하는 석출물의 크기와 분포 및 제조공정상의 열처리조건 등에 의해 크게 영향을 받는 것으로 보고되고 있다. 특히 Nb이 첨가된 지르코늄 합금은 첨가량과 열처리 온도에 따라 석출물의 특성과 부식특성이 매우 민감하게 변하는 것으로 알려져 있다.^{5,6,7,8)}

이처럼 전 세계적으로 고연소도 핵연료피복관용 지르코늄 신합금 개발을 활발히 추진되고 있는 상황에서 피복관을 전량 수입하는 국내에서도 1990년대 중반부터 원자력연구소를 중심으로 지르코늄 신합금 개발을 시작하여 현재 노외성능 평가가 진행중에 있고 아울러 노내성능 평가도 진행될 예정이다. 따라서 본 연구는 본 연구진에 의해 개발되고 있는 C, D 시제품 피복관의 상변태 거동을 광학현미경, TEM 미세조직관찰, DSC, Dilatometer 및 경도측정으로 조사함으로써 핵연료 피복관의 미세조직 및 상변태 특성에 대한 기초자료를 구축하고자 하였다.

2. 실험방법

표 1은 본 연구에서 사용된 합금의 화학조성을 나타낸 것이다. 합금의 제조는 진공아크 용해방법(Vacuum Arc Remelting)을 이용하여 제조하였으며, forging 후 합금조성의 균

질화를 위하여 β 상 영역에서 용체화처리를 한 후 수냉하였다. 그 후 extrusion을 수행한 후 C 합금의 경우는 2차례, D 합금의 경우는 1차례의 pilgering과 중간열처리를 수행하여 외경 50.8mm의 TREX로 제조하였다. C 및 D TREX에 대하여 각각 580°C, 600°C, 620°C 및 640°C의 온도에서 중간열처리를 수행하였다. 이와 같이 제조한 TREX에 대하여 C의 경우는 4단계, D의 경우는 3단계의 pilgering과 열처리를 수행하여 외경 9.5mm의 최종 tube로 제조하였다. 그리고 이렇게 만들어진 tube와 470°C, 520°C에서 최종 열처리를 실시하였다.

각 합금에 대하여 미세조직변화 관찰에 의한 상변태 특성을 조사하기 위하여 550°C, 600°C, 650°C, 700°C, 750°C, 800°C, 850°C, 900°C, 950°C 및 1000°C의 온도에서 10시간 유지 후 수냉하는 열처리를 실시하여 광학 현미경 미세조직 및 경도를 측정하였다. 또한 750°C, 850°C, 900°C, 950°C에서 annealing 후 급냉하여 미세조직관찰을 위하여 TEM을 사용하였고, 제 2상의 조성은 EDS를 사용하였다. TEM 시편은 열처리를 실시하는 동안 산화된 튜브의 산화막을 제거한 후 HF 10% + HNO₃ 30% + H₂SO₄ 30% + H₂O(distilled water) 30%를 이용하여 약 70 μ m까지 chemical thinning 한 후 직경 3mm disc를 제조하였다. 최종적인 시편 준비는 ethanol 90% + perchloric acid 10%의 혼합용액에서 약 -40°C 온도에서 12V의 전압을 걸어 twin-jet polishing 방법을 이용하여 준비하였다. 분석에 사용된 장비는 JEOL사의 200kV 용량의 TEM 이었으며 화학적 성분분석에는 TEM에 부착된 EDS를 사용하였다. 또한 DSC(differential scanning calorimetry)와 dilatometer를 이용하여 α 에서 β 로의 상변태시 β 상의 분율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 C, D 합금을 550°C~1000°C까지의 열처리하여 온도에 미세조직 변화를 광학을 이용하여 관찰한 결과이다. 550°C부터 결정립 성장과정이 이루어져서 700°C에서 결정립 성장이 완전히 이루어진 조직이 관찰 되었다. α 상 영역인 600°C에서 10시간 유지한 후 급냉한 열처리의 경우는 회복 단계를 지나 재결정이 일어난 조직을 관찰할 수 있었으며, $\alpha+\beta$ 상영역인 850°C에서 10시간 유지한 후 급냉한 열처리 조직에서는 조대한 α 결정립계에 β 상들이 생성된 것을 관찰할 수 있었다. 또한 900°C에서 10시간 유지 후 급냉한 조직에서는 β 상내에 α 상들이 생성되어 있는 것이 관찰되었다. β 상 영역인 950°C와 1000°C에서 10시간 유지 후 급냉한 열처리 조직에서는 β 상들이 조대한 침상이 교차된 형태로 나타나 있다. 그림 2는 550°C~1000°C까지의 열처리온도에 따른 경도값을 나타내는 것으로 550°C~700°C까지는 결정립이 성장하여 낮은 값을 보이고 있다. 또한 750°C, 800°C, 850°C에서 경도값이 급격히 상승하는 것으로 보아 750°C에서 제 2상인 β -Zr상이 생성하기 시작하여 750°C, 800°C, 850°C에서는 β 상의 분율이 높아진 것으로 보인다.

그림 3은 750°C, 850°C, 900°C, 950°C에서 annealing 후 급냉한 C, D 피복관의 TEM 미세조직 사진이다. 850°C에서는 α 결정립계에서부터 성장한 β 상이 생성되어 $\alpha+\beta$ 상이 혼재

하여 있는 것으로 관찰 되었으며, 900°C에서 C 합금의 경우 β 상에서 α 상이 섬처럼 존재 하는 것으로 보아 $\alpha+\beta$ 영역에서 β 로의 변태온도 부근이라고 생각된다. 950°C 이상의 온도에서는 basketweave 구조의 Widmanstätten 조직이 관찰되었다. Zircaloy를 β 영역의 온도에서 급냉하면 두가지 현저한 차이를 나타내는 Widmanstätten 조직이 형성될 수 있다고 하였다.⁹⁾ 한개 β grain의 수많은 plane에서 α -plate가 무질서하게 형성하여 생기는 “basketweave” 구조와 한개 β grain내에서 거의 모든 α -plate가 같은 habit plan을 가지고 형성되는 “parallel plate” Widmanstätten 구조가 생성될 수 있다는 것이다. 이 차이는 합금원소의 영향으로 인한 석출물이나 불순물등에 의해 핵생성 할 수 있는 핵의 유무에 의한 것으로 생각된다. 즉 “basketweave” 구조는 계면뿐만 아니라 입내에서도 석출물이나 불순물의 영향으로 핵이 성장할 수 있고, “parallel plate”는 계면에서만 핵생성이 이루어지기 때문에 조직학적으로 차이가 있는 것이다. 본 연구에서 사용된 합금은 고용도 이상으로 첨가된 Fe와 Cr의 영향으로 생성된 $Zr(Fe,Cr)_2$ 형태의 석출물이 핵으로 작용하여 “basketweave” 구조의 Widmanstätten 조직이 생성된 것으로 생각된다.

그림 4는 750°C에서 annealing 후 급냉한 시편의 사진으로 C, D 모두 α 결정립내에 제 2상이 석출되어 있는 것을 관찰 할 수 있었다. C 합금의 경우 pattern 분석을 수행한 결과 $Zr(Fe,Cr)_2$ 형태의 석출물로 확인되었으며, 석출물의 조성은 Fe가 21.11%, Cr이 10.21%였다. D 합금의 경우도 $Zr(Fe,Cr)_2$ 형태의 석출물로 확인되었으며, 석출물의 조성은 Fe가 24.58%, Cr이 13.58%였다. 상온에서 Zircaloy의 고용도는 Fe는 120ppm, Cr 고용도는 200ppm¹⁰⁾으로 매우 낮으며 고용되지 않은 나머지는 대부분 석출물로 생성되는데 합금성분 내에 고용도 이상으로 첨가되어 있는 Fe와 Cr의 영향으로 형성된 $Zr(Fe,Cr)_2$ 형태의 석출물로 형성된 것으로 생각된다. Zr 합금 부식특성에 석출물이 미치는 영향은 Zircaloy합금의 경우 가장 많이 나타나는 석출물의 형태는 Laves상인 $Zr(Cr,Fe)_2$ 이었으며,¹¹⁾ 일반적으로 PWR 환경에서 석출물의 크기는 0.1 μ m 이상일 때 가장 내부식성이 큰 것으로 알려져 있으며 또한 $Zr(Fe,Cr)_2$ 석출물의 Fe/Cr 성분비가 0.2~2 정도에서 다른 비율에 비하여 산화속도가 감소한다고 보고하고 있다.¹²⁾ Nb첨가 Zr합금의 경우 내식성 향상과 관련하여 기지조직에 과고용된 Nb이 β_{Nb} 으로 석출되면서 기지조직의 Nb농도가 감소됨으로써 내식성이 향상되고, β_{Nb} 이 생성될 수 있도록 열처리를 실시함으로써 α -matrix 내에 과포화로 분포된 Nb이 평형을 이루는 농도 이하의 Nb 농도가 감소할 때 내식성이 향상된다고 알려져 있다.^{8,13)}

상변태 거동을 보다 면밀히 관찰하기 위하여 DSC와 dilatometer를 이용하여 각 상들의 변태 온도를 측정하였고, 승온 속도를 3°C/min, 5°C/min, 10°C/min으로 달리하여 $\alpha+\beta$ 영역에서의 β 상 분율을 측정하였다. 그림 5는 C, D, Zry-4 합금의 DSC와 dilatometer 결과이다. C와 D 각각 약 830°C와 850°C에서 peak이 관찰되었는데 이 peak는 흡열반응에 의해서 형성된 것으로 상의 변화를 의미한다. C 합금의 경우 α -Zr은 약 750°C에서 α -Zr + β -Zr으로 변태를 시작하여 930°C 이상에서는 모두 β -Zr으로 변태되었다. D 합금의 경우 α -Zr은 약 770°C에서 α -Zr + β -Zr으로 변태를 시작하여 930°C 이상에서는 모두 β -Zr으

로 변태되었다. 또한 신합금과 비교분석하기 위해 Zircaloy-4 합금의 상영역을 관찰하였는데 α -Zr은 약 810°C에서 α -Zr + β -Zr으로 변태를 시작하여 980°C 이상에서는 모두 β -Zr으로 변태되었다. 각 합금의 변태온도 시작의 차이는 첨가 원소인 Nb의 영향인 것으로 보인다. Nb는 β 안정화 원소로 Nb를 많이 함유하고 있는 C의 합금의 경우 D의 합금보다 β 상영역이 확장되어 다른 합금에 비하여 낮은 온도에서 변태가 시작한 것으로 생각된다.

승온 속도를 달리한 열분석 시험을 통하여 $\alpha+\beta$ 상영역에서의 β 상 분율을 온도의 함수로 그림 6에서와 같은 방법을 통하여 구할 수 있었다.¹⁴⁾ $\alpha \rightarrow \alpha+\beta \rightarrow \beta$ 로의 변태구간에서 각 상경계에서의 변화를 찾아내기에는 그 양이 작기 때문에 어렵다. 그러나 상변태에 있어서 β 상의 생성은 변태가 일어남을 의미하므로 각 온도에서의 β 분율을 계산함으로써 변태 온도를 예측 할 수 있다. 그림 7은 DSC 결과에서 계산해낸 β 상분율 곡선으로 승온속도가 빨라지면 상분율 온도 구간이 높아짐을 관찰 할 수 있다. 이는 확산제어 성장이론에 기인함을 알 수 있다. 즉 승온속도가 빨라지면 낮은 승온속도에 비하여 확산할 수 있는 시간적 여유를 주지 못하기 때문에 비교적 높은 온도구간에서 형성되는 것이다. 또한 그림 8은 각 합금의 TEM 미세조직과 비교한 것으로 비슷한 거동을 보임을 관찰 할 수 있다.

위에서 서술한 결과들을 토대로 표 2와 같이 정리할 수 있는데 실험 방법 즉 조직학적 방법과 열분석에 의한 결과는 다소 차이가 나타남을 알 수 있다. 이러한 차이는 OM, TEM 및 경도 측정은 정해진 열처리에 의해 만들어진 상태에서 측정하였고, 열분석에 의한 방법은 상변태 구간의 모든 온도에서 미세한 변화의 측정이 가능하기 때문으로 생각된다. 또한 합금에 따라서 차이가 나타남을 관찰할 수 있다. 비교분석하기 위한 Zircaloy-4의 경우 $\alpha/\alpha+\beta$ 온도는 약 810°C이고 $\alpha+\beta/\beta$ 온도는 980°C로 관찰이 되었는데, C와 D 합금은 Zircaloy-4와 비슷한 조성을 가지면서 β 안정화 원소인 Nb이 첨가되어 있는 것으로 볼 때 첨가원소에 의해 변태온도가 낮아졌을 것으로 생각된다.

4. 결론

새로운 Zr 신합금의 annealing 온도에 따른 $\alpha \rightarrow \alpha+\beta \rightarrow \beta$ 상변태 거동을 알아보고자 실험해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. C 합금은 약 755°C에서 930°C의 온도 범위에서, D 합금은 약 770°C에서 945°C의 온도범위에서 α 상에서 β 상으로의 변태가 진행되는 것을 확인할 수 있었다. DSC 및 dilatometer의 결과로부터 얻어진 β 상분율의 변화는 TEM 미세조직에서 관찰되는 β 상분율의 변화와 유사한 경향을 나타내었다. 이상의 결과를 바탕으로, 합금에 따른 상변태거동의 차이는 β 안정화 원소인 Nb의 조성차이에서 기인하는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업인 “지르코늄신합금 핵연료피복관 개발” 과제의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

Reference

1. G. P. Sabol, G. R. Kilp, M. G. Balfour and E. Robret, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP, 1023 (1989). 227.
2. J. P. Mardon, D. Charquet and J. Senevat, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1354 (1998) 505
3. S. Suzuki, and K. Murakami, Proceedings of the 1994 Int. topical meeting on LWRfuel performance, 1997, pp.352–356.
4. A. V. Nikulina, V. A. Markelov, and M. M. Peregud, Y. K. Bibilashvili, V. A. Kotrekhov, A. F. Lositsky, N. V. Kuzmenko, Y. P. Shevnin, V. K. Shamardin, G. P. Kobylansky and E. Novoselov, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1295 (1996) 785.
5. H. F. Klepfer : J. Nucl. Mat., 9 (1963) 65
6. T. Isobe and Y. Matsu, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1132, (1991) 346
7. G. P. Sabol, R. J. Comstock and U. P. Nayak, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1354 (2000) 525
8. Y. H. Jeong, 13th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, Annecy, France, June 10–14 (2001)
9. R. A. Holt : J. Nucl. Mat., 35 (1970) 322
10. D. Charquet, R. Hahn, E. Ortleb, J. P. Gros and J. F. Wadier, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1203(1988)405.
11. E. Steinberg, H. G. Weidunger and A. Schoa, ASTM STP 824 (1982) 106
12. F. Garzarolli, W. Goll, A. Seibold and I. Ray, ASTM STP 1295(1996)541
13. G. P. Sabol, R. J. Comstock, U. P. Nayak, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1354 (2000) 525.
14. T. Forgeron, J. C, Brachet, F. Barcelo, A. Castaing, J. Hivroz, J. P. Mardon and C. Bernaudat : Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1354 (2000) 256

Table 1. Chemical compositions of the advanced Zr claddings(wt%).

Alloy	Composition
C alloy	Zr-0.4Nb-0.8Sn-FeCrMn
D alloy	Zr-0.2Nb-1.1Sn-FeCrCu
Zircaloy-4	Zr-1.3Sn-0.2Fe-0.1Cr

Table 2. Phase transformation boundary temperatures of C and D alloy from each measurement results.

Measurements	C alloy		D alloy	
	/ +	+ /	/ +	+ /
OM	750	900	750	900
Hardness	750	900	750	900
TEM	750	900	750	900
DSC	755	930	770	945
Dilatometer	755	930	770	945

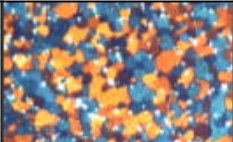
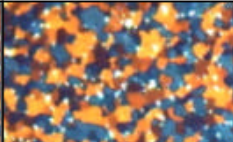
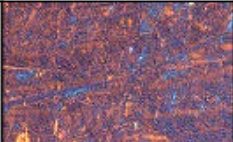
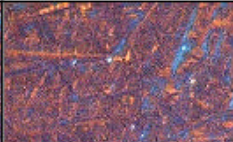
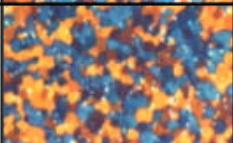
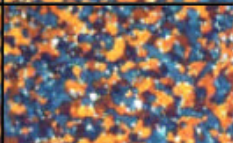
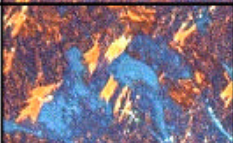
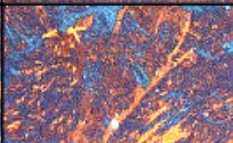
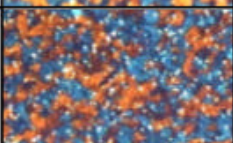
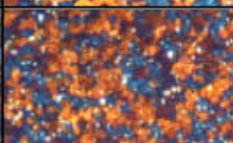
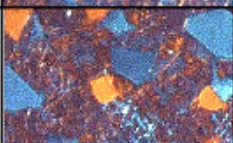
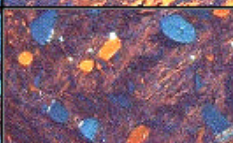
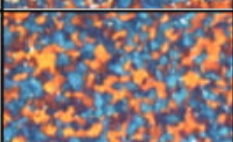
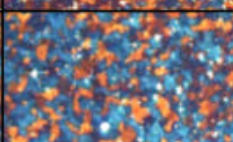
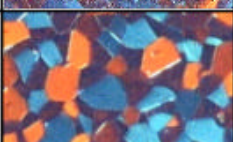
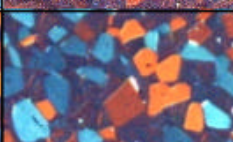
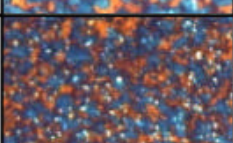
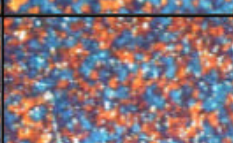
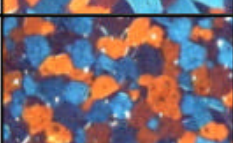
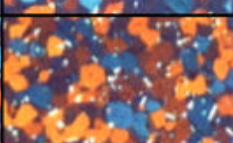
750			1000		
700			950		
650			900		
600			850		
550			800		
Temp Alloy	C	D	Temp Alloy	C	D

Fig. 1. Microstructures of C and D alloy at various annealing temperature.

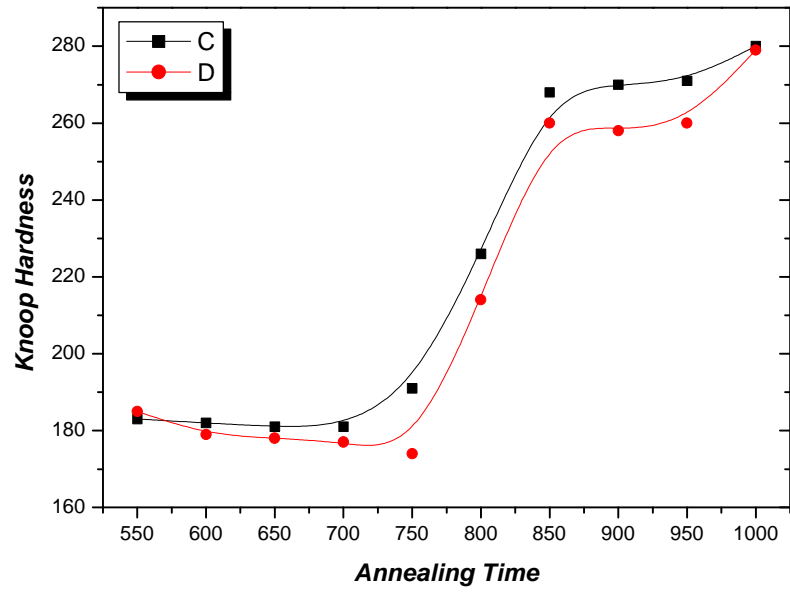


Fig. 2. Hardness of C and D alloys at various annealing temperature.

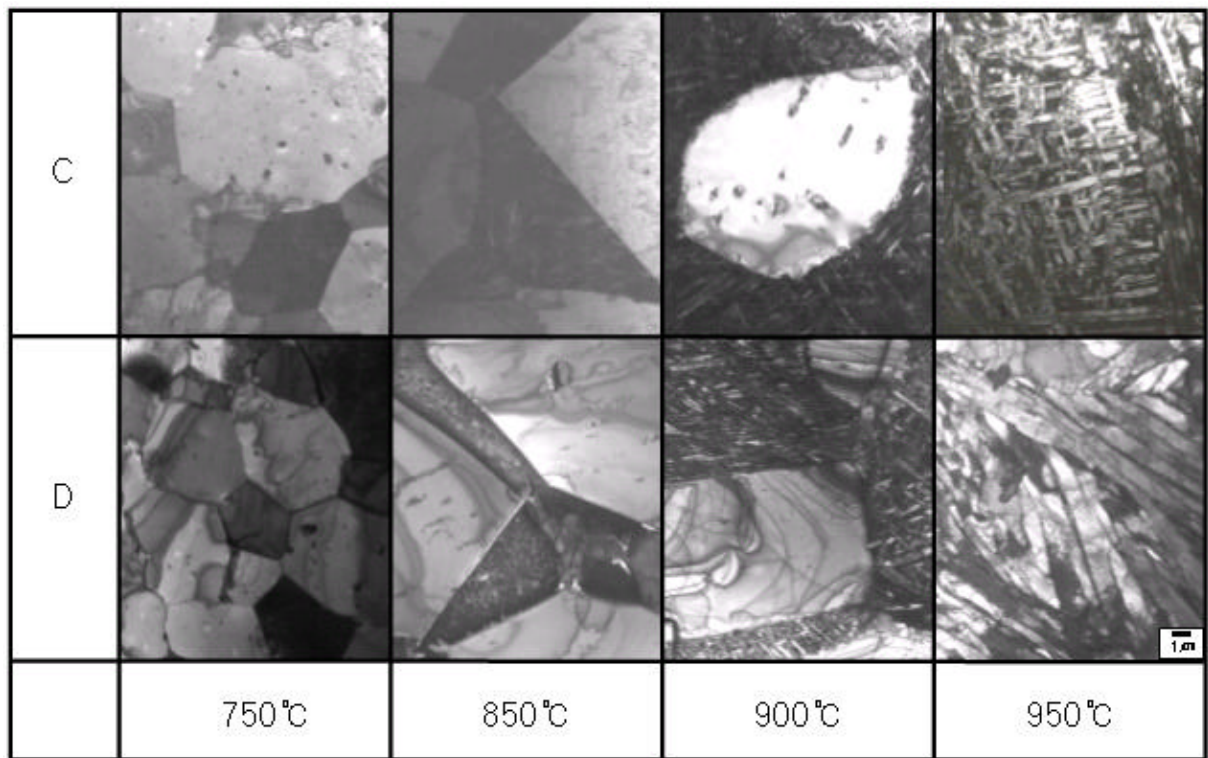


Fig. 3. TEM microstructures of C and D alloys at various annealing temperature.

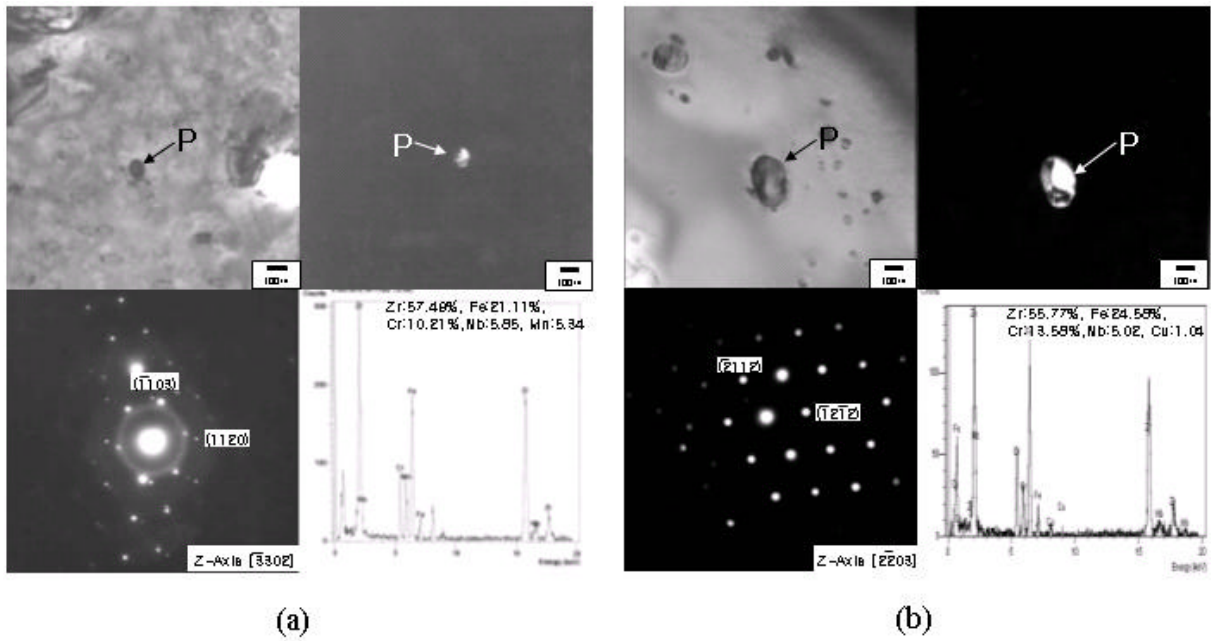


Fig. 4. TEM bright field image, dark field image, SAD patterns and EDS of precipitate in (a)C and (b)D alloys annealed at 750°C for 10h.

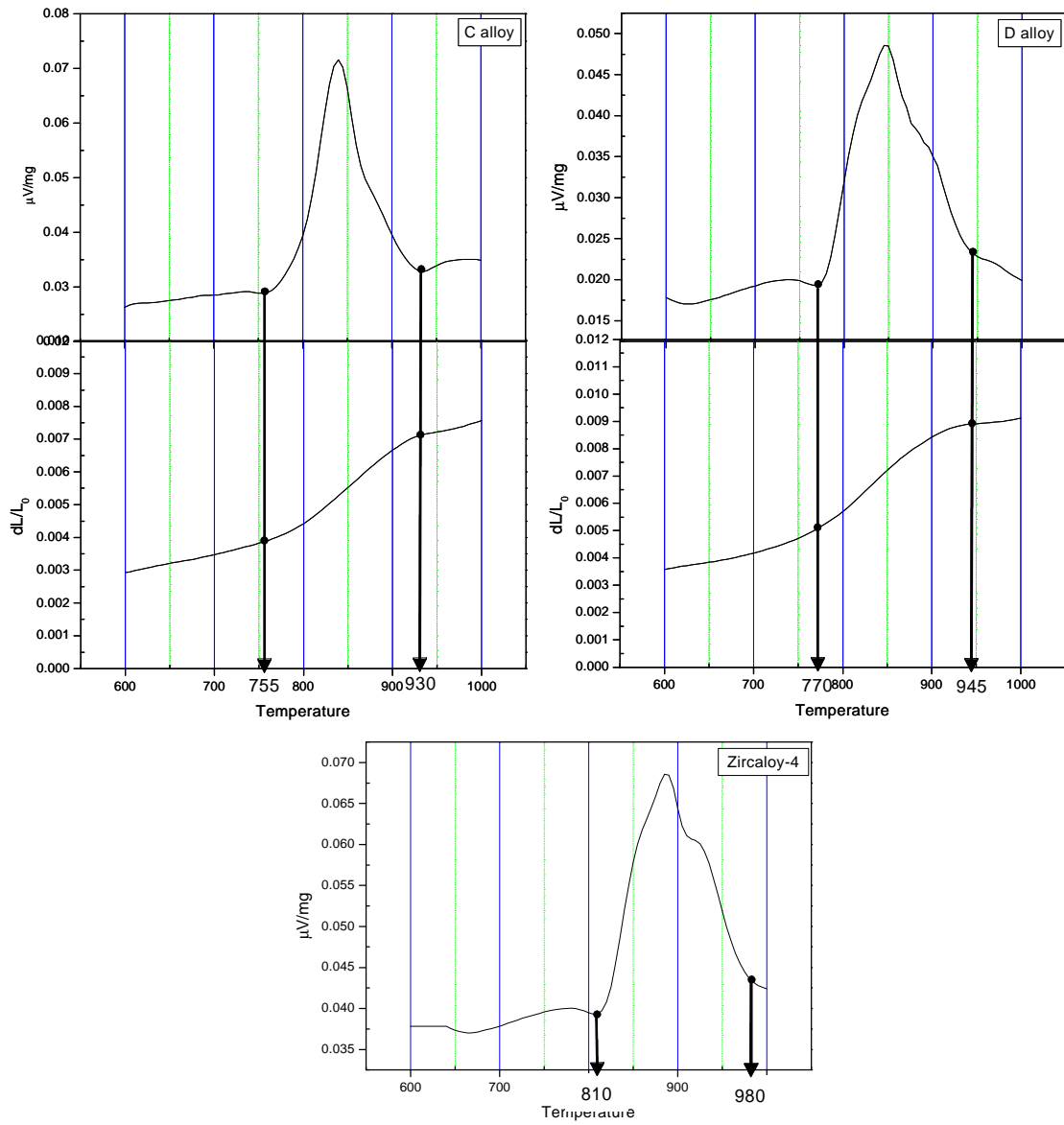
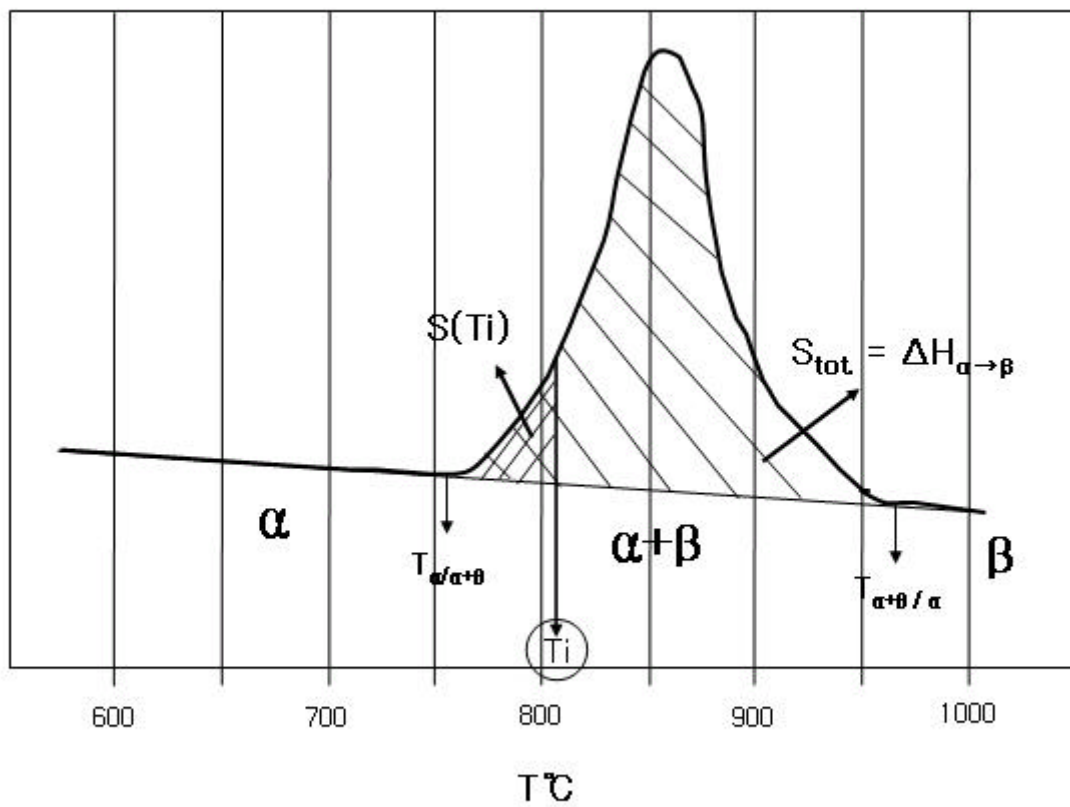


Fig. 5. Calorimetry and dilatometry measurement of C, D alloy and Zircaloy-4.

Heat Flow (arbitrary units)



→ Fraction of β phase at temperature T_i : $Y_i = S(T_i) / S_{\text{tot}}$

Fig. 6. Schematics of method used to derive β phase fraction from calorimetry measurements.

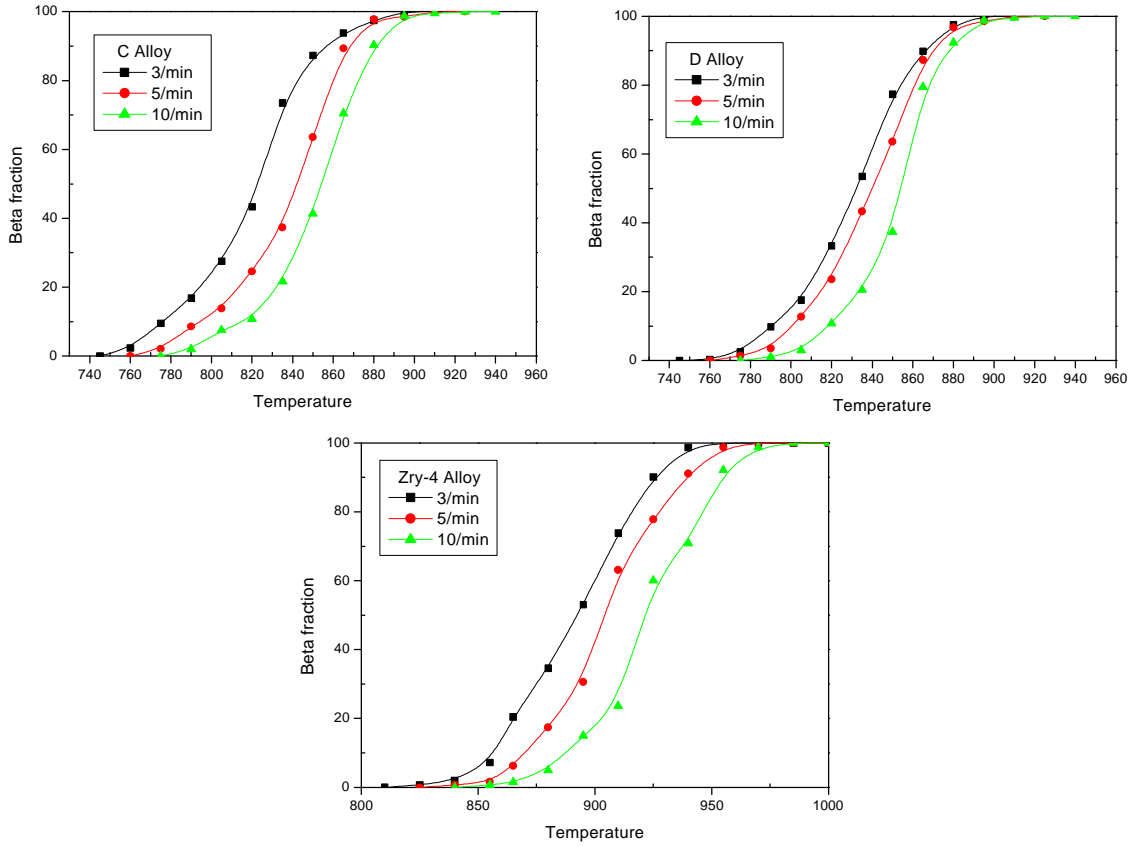


Fig. 7. β -phase fraction of C, D and Zircaloy-4 in several heating rates from calorimetry measurement.

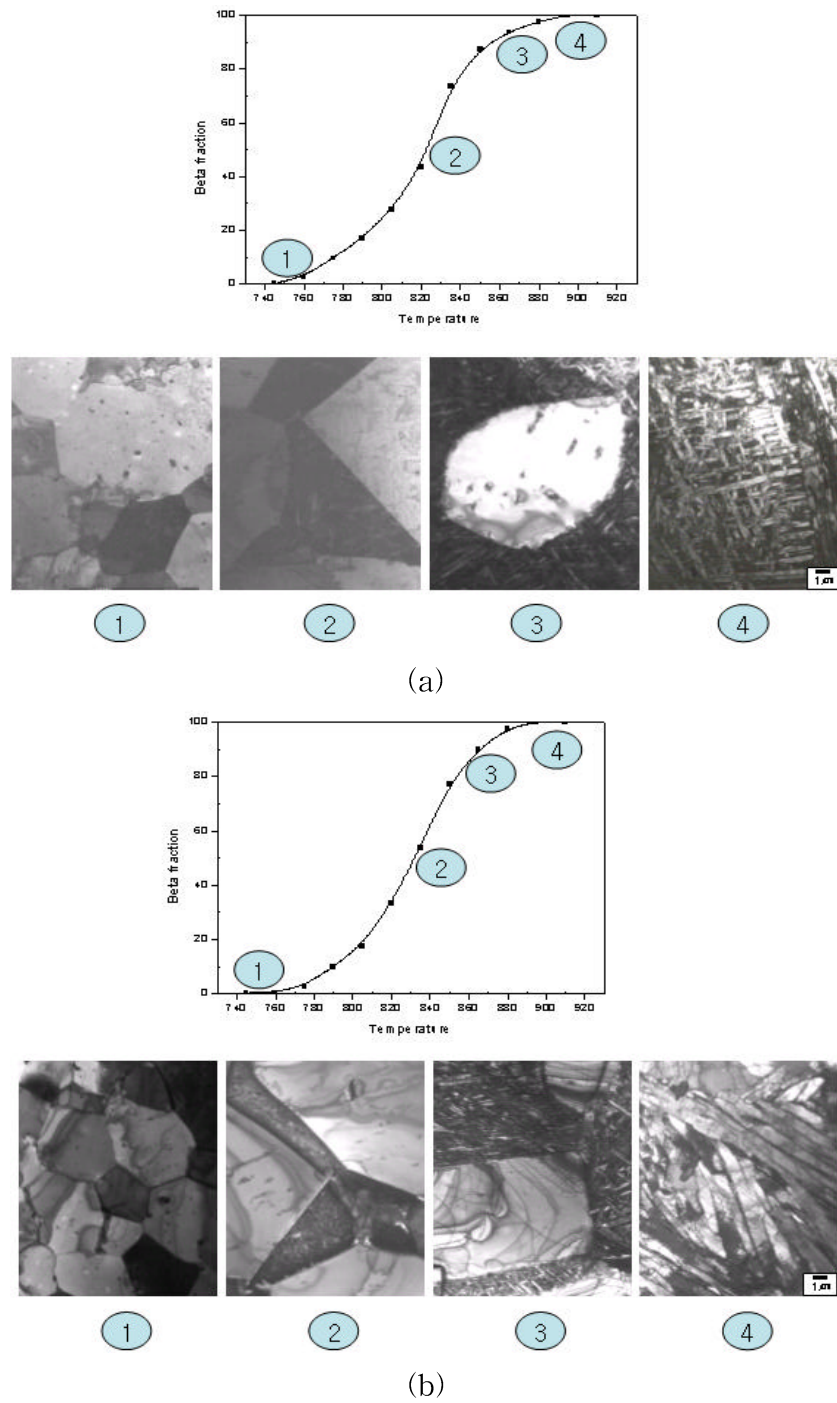


Fig. 8. Relationship between TEM microstructures and calculated β -phase fraction for C and D alloy from calorimetry measurement in $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$.