2002 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

최종열처리 온도변화에 따른 신형 피복관의 부식 및 미세조직

Corrosion and Microstructure of the Advanced Fuel Cladding Tubes with the Final Annealing Temperature

백종혁, 김윤선, 박기범, 최병권, 정용환

한국원자력연구소
대전 유성구 덕진동 150

요 약

신형 피복관(Zr-0.2Nb-1.0Nb-FeCrCu)의 최종열처리 온도변화가 부식, 재결정, 미세조직 특성에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 냉간가공된 피복관을 450~580°C 구간에서 마지막 열처리를 2.5 시간 수행하였다. 또한 상변화에 따른 특성은 α, α+β, β 온도 영역에서 마지막 열처리를 수행하여 경도 및 미세조직 특성을 고찰하였다. 최종열처리 온도차이에 따른 부식저항성은 360°C 원전 모사 Loop 및 70 ppm LiOH 조건에서는 차이가 거의 발생하지 않았으나, 400°C 수증기 분위기에서는 최종열처리 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타냈다. 재결정은 450~470°C 온도구간에서 시작하여 505°C 에서 완료되었으며 505~600 °C 구간에서는 결정립 성장이 발생하였다. 또한, 응력이완 최종열처리된 시편은 전위의 소멸이 발생하고 있었으나 매우 제한된 영역에서는 결정이 생성되었다. 본 신형 피복관에서 관찰된 석출물은 C14 Lavers type 의 hcp $ZrCr_2$ 형태였으며, 간혹 tetragonal Zr_2Fe 나 fcc Zr_3Fe 형태였다. 본 연구의 Zr-0.2Nb-1.0Nb-FeCrCu 합금은 752°C 에서 α상에서 β상으로 변태를 시작하여 883°C 에서 모두 β상으로 변태하였다.

Abstract

In order to evaluate the effects of final annealing temperatures on characteristics of corrosion, recrystallization and microstructure in an advanced cladding tube (Zr-0.2Nb-1.0Nb-FeCrCu), the final treatments were carried out at the temperature range of 450 to 580°C for 2.5 hours. In addition, the microstructures and hardness with the phase change were investigated after the final-anneal at the α, α+β, and β phase regime. While the corrosion resistance of the alloy did not have a difference with the variation of final annealing temperatures in the conditions of PWR simulated corrosion Loop and 30 ppm lithiated solution at 360°C, the weight gains after the 260-day-corrosion test in 400°C steam showed the increasing trends with the increase of final annealing temperatures. Recrystallization of this alloy started at the temperature region of 450~470°C and completed at 505°C. And then, grain growth occurred at the range of 505~600 °C. The specimen annealed in stress relief condition revealed the disappearance of dislocations, which were introduced in the cold-working stage, but recrystallized locally in several regions. Most of precipitates were found to be hcp $ZrCr_2$ (C14 Lavers type) and some different precipitates (tetragonal Zr_2Fe, fcc Zr_3Fe) were occasionally observed. The phase transformations of the alloy were occurred at 752°C and 883°C for α to α+β and α+β to β phase transformation, respectively.

1. 서 론

한국원자력연구소에서는 1997 년 7 월부터 원자력 중장기 사업의 일환으로 국내 원자력발전소의 경제성과 안전성을 향상시킨 고연소도 장주기 핵연료용 국산 신형 피복관을 개발하기 위한 연구를 시작하였다 [1,2]. 그로부터 4 년 동안의 각고의 노력 끝에 부식 및 기계적 특성이 우수한 약 10 여종의 신형피복관용 후보합금을 개발하여 국내는 물론 미국과 일본에 합금조성 및 제조공정에 관한 특허를 등록하였다. 이들 신합금 중에서 부식과 기계적 특성이 우수할 것으로 예상되는 신합금을 미국의 Whachang 사에서 잉곳을 제조하여 중간제품인 TREX(Tube Reduced Extrusion)를 가공하였다. 이 TREX 는 일본의 ZircoProducts(ZP)사에서 외경 9.5 mm, 길이 4 m 의 시제품 피복관을 제조하였다.

핵연료 피복관의 부식특성에 영향을 미치는 여러 가지 인자 중에서 최종 열처리 조건은 부식 및 크립, 조사성장 등에 매우 큰 영향을 미친다. 따라서 최종 열처리 온도는 피복관의 미세구조를 변화시키고 가공 후 잔류하는 응력 상태를 변화시키기 때문에 매우 중요한 제조변수로 취급되고 있다 [3,4]. 특히 재결정이 발생하는 구간에서 최종열처리 온도의 변화는 재료의 미세구조적 특성(전위, 결정립)에 매우 큰 영향을 나타낸다 [5,6]. 본 연구에서는 최종열처리 온도를 변화시켰을 때 시제품피복관의 부식 특성의 변화를 고찰하여 내식성이 우수한 최적 열처리 온도구간을 설정하는 기초자료를 도출하고자 하였다. 또한 시제품피복관의 상변태 및 미세조직 특성을 파악하기 위하여 신합금 피복관의 미세조직 및 경도변화, 상변태 특성, 재결정거동, TEM 미세구조, 열처리변수에 따른 석출물의 분포 등을 분석하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 합금 조성은 국내외 특허권과 관련되어 정확하게 밝힐 수 없으나 Nb 이 0.2~0.4% 첨가되고 Sn 이 0.7~1.1% 첨가되었고 Fe+Cr+Cu 가 약 5.5% 정도 포함하였다. 합금은 VAR(Vacuum Arc Remelting) 방법을 이용하여 각각 제조하였으며 제조된 주괴의 합금 조성을 균일하게 하기 위한 β-단조, β-quenching, 열간가공, 진공열처리, pilgering 등의 일련의 공정을 도입하여 직경 50.8mm 의 TREX 를 제조하였다. 이와 같은 방법으로 제조된 TREX 는 580℃에서 3 시간 열처리를 실시한 후 1 차 pilgering 과 580℃에서 2 시간동안 중간 열처리를 하였으며 2 차와 3 차의 pilgering 이후에는 각각 570℃에서 2 시간 중간 열처리를

실시하여 최종 외경이 9.5mm 인 tube 를 제작하였다. 본 연구에 사용된 시편은 최종 열처리가 수행되지 않은 시편을 20 mm 크기로 절단 한 후 450~600°C 온도범위에서 열처리를 수행하였다. 부식 시험은 360°C Loop 부식조건, 360 °C LiOH (70 ppm) 수용액 분위기 및 400°C 수증기 분위기에서 수행하였다.

부식시험편은 ASTM G2 부식시험 절차에 따라서 준비되었다. 즉, H_2O 150 vol.%, H_2SO_4 150 vol.%, HNO_3 200 vol.%, HF 40 vol%의 혼합용액을 사용하여 산세한 후 아세톤 및 알코올, 증류수로 초음파 세척 하였으며 건조된 시편의 초기 무게 및 시편 치수를 측정하였다. 본 시험에 사용된 부식시험은 3 가지 시험조건으로 표 1 에 정리하였다. 부식특성의 평가는 주기적으로 표면적에 대한 무게증가량을 측정하여 평가하였다.

또한, 수소분석, 광학 미세조직 관찰, 경도측정, TEM 미세조직 관찰, 석출물 분석, 석출물 분포 측정, 재결정거동, 상변태에 따른 미세조직 및 경도변화 등을 분석하였다. 최종 열처리 온도에 따른 재결정 거동을 살펴보기 위하여 450~600°C 온도범위에서 최종열처리를 수행한 후 경도시험을 수행하였다.

3. 결과 및 논의

3.1 부식시험

그림 1 은 Zr-0.2Nb-10.Sn-FeCrCu 합금에 대하여 PWR 모사 부식시험 Loop 에서 180 일 동안 부식 시험하였을 무게증가량의 변화를 보여주고 있다. 180 일 부식시험 후 Zr-0.2Nb-10.Sn-FeCrCu 합금의 무게증가량은 약 32~35 mg/dm^2 정도로 매우 낮은 값을 나타내고 있기 때문에 최종열처리 온도변화에 따른 무게증가량의 차이는 아직 관찰되고 있지 않고 있다. 따라서 PWR 모사 Loop 부식시험은 300 일 이상 진행되어야 최종열처리 온도변화에 대한 차이를 나타낼 것으로 예상되며 현재 계속하여 부식시험이 진행 중에 있으므로 본 논문이 발표될 시점에는 약간의 차이가 감지될 것으로 생각된다.

그림 2 는 이 합금을 400°C 수증기 분위기에서 260 일 동안 부식시험을 수행하였을 때 나타나는 부식거동으로, Loop 부식시험 보다 부식시간이 더 진행되고 시험온도도 고온이기 때문에 최종열처리 온도에 따른 무게증가량의 차이가 발생하고 있었다. 최종 열처리 온도가 505°C 까지 증가함에 따라 무게증가량은 미미하게나 증가하는 경향을 나타내고 있었으나, 505°C 이상에서는 최종열처리 온도의 증가에 대한 무게증가량의 변화는 거의 나타나지 않았다. Zr-0.2Nb-10.Sn-FeCrCu 합금의 400°C 수증기 조건에서 부식저항성은 최종 열처리 온도가 낮을수록 우수한 것으로

나타났다. 특히, 최종 열처리를 수행하지 않은 것에 비하여 큰 차이가 나타나지 않았다. 이에 대한 이유는 추후에 자세한 분석이 요구된다.

그림 3 은 360°C 70 ppm LiOH 수용액에서 130 일 동안 부식시험을 수행하였을 때 부식거동과 무게 증가량의 변화를 나타내고 있다. Loop 부식시험에서와 마찬가지로 360°C 70 ppm LiOH 에서 부식저항성의 차이는 전혀 나타나지 않고 있으므로 부식시험이 좀더 진행되어 그 경향을 알 수 있을 것으로 생각된다.

3.2 재결정 거동

그림 4 는 Zr-0.2Nb-10.Sn-FeCrCu 합금의 재결정 거동을 살펴보기 위하여 최종열처리 온도를 450°C 부터 600°C 변화시켜 측정한 경도값의 변화를 나타내고 있다. 최종열처리가 수행되지 않은 시편(c/w, cold-worked)의 경도값은 약 215 H_k 을 나타내나 450°C 에서 2.5 시간 최종열처리를 수행하여 응력을 이완하면 경도값이 208H_k 로 감소하였다. 최종열처리 온도가 증가함에 따라 경도값은 더욱 감소하여 505°C 에서는 약 180 H_k 를 나타냈다. 그러나 505°C 이상에서는 경도값이 완만하게 감소하는 것으로 보아 재결정은 거의 완료되었다고 판단된다. 이 Zr-0.2Nb-10.Sn-FeCrCu 합금의 재결정은 450~470°C 온도구간에서 시작하여 505°C 에서 완료되었으며 505~600 °C 구간에서는 결정립 성장이 발생하였다고 추측된다.

또한 이 온도구간에서 광학 미세조직을 관찰하였을 때, 490°C 까지는 거의 응력이완 미세구조를 나타냈으며 505°C 정도에서 결정립이 생성되는 것이 관찰되었다. 520°C 이상에서 재결정이 거의 완료가 되어 이 온도(520°C) 이상에서 결정립이 성장하고 있었음 확인할 수 있었다. 그림 5 는 최종열처리 상태에 따른 광학 미세조직을 보여주고 있으며, 그림 6 은 TEM 미세조직을 나타내고 있다. 470°C 최종열처리된 시편은 응력이 제거되어 전위들이 관찰되지 않고 있으며 부분적으로 재결정이 이루어진 조직을 나타내고 있다. 또한 470°C 최종열처리된 시편은 재결정이 완료된 조직을 나타내고 있어 경도값의 변화 경향과 일치하였다.

3.3 미세조직

470°C 에서 응력이완 최종열처리된 시편은 580°C 에서 전위의 소멸이 발생하고 있었으나 매우 제한된 영역에서는 결정이 생성될려는 조짐을 보이고 있었다. 또한 최종열처리 온도에 무관하게 대부분의 석출물은 C14 Lavers type 의 hcp $ZrCr_2$ 형태였으며, 간혹 tetragonal Zr_2Fe 나 fcc Zr_3Fe 형태의 석출물이 관찰되었다. 석출물의 조성은 합금원소로 첨가한 Nb, Fe, Cr, Cu 로 구성되었다.

석출물의 크기와 분포를 보다 정확하게 관찰하기 위하여 600°C 에서 1 시간 열처리하여 전위를 제거한 후 석출물의 크기 및 분포를 분석한 결과를 보여 주고 있다. 본 연구에 사용된 Zr-0.2Nb-10.Sn-FeCrCu 합금의 석출물은 hcp $ZrCr_2$ 형태의 석출물만 관찰되었다. 열처리변수의 증가에 따라서 두 합금 모두 석출물의 크기는 증가하였다(69 → 80 nm). 그러나 석출물이 차지하는 면적 분율 및 number density 는 석출물의 크기가 증가하여 감소하는 경향을 보였다. 그림 7 은 470°C 에서 최종 열처리된 Zr-0.2Nb-10.Sn-FeCrCu 합금에 포함된 석출물의 분포의 예를 나타내고 있다.

3.4 상변화에 따른 특성

Zr-0.2Nb-10.Sn-FeCrCu 합금의 상변태 온도를 측정하기 위하여 DSC (differential scanning calorimetry) 분석을 실시하여 그림 8 에 나타냈다. 752°C 에서 α상에서 β상으로 변태를 시작하여 883°C 에서 모두 β상으로 변태하였다. 각 상구간(α, α+β, β) 에서 미세조직 및 경도 변화를 관찰하기 위하여 690°C, 870°C, 1100°C 에서 열처리를 수행하였다. 그 결과, α영역에서 열처리한 시편에서는 결정립이 매우 조대화된 미세구조를 나타내고 있었고, α+β 영역에서 열처리된 시편은 α상 결정사이에 β상이 존재하는 2 상의 결정구조를 나타내고 있었다. 한편, β상 영역에서 열처리한 시편은 전형적인 Martensite 조직을 나타냈다. 경도측정에서는 β 상의 분율이 증가함에 따라 경도 값은 증가하는 경향을 나타냈다. 즉, Martensite 구조를 갖도록 β 처리한 시편의 경도값은 매우 크게 증가하였다. 본 연구의 Zr-0.2Nb-10.Sn-FeCrCu 합금의 경도값은 기존의 다른 상용 피복관 보다 높은 값을 나타냈다. 이는 LOCA 건전성에 좋은 영향을 미칠 것으로 예상된다.

4. 결 론

1) 최종열처리 온도차이에 따른 Zr-0.2Nb-10.Sn-FeCrCu 합금의 부식저항성은 360°C 원전 모사 Loop 및 70 ppm LiOH 조건에서는 차이가 거의 발생하지 않았으나, 400°C 수증기 분위기에서는 최종열처리 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타냈다.
2) Zr-0.2Nb-10.Sn-FeCrCu 합금의 재결정은 450~470°C 온도구간에서 시작하여 505°C 에서 완료되었으며 505~600 °C 구간에서는 결정립 성장이 발생하였다.
3) 응력이완 최종열처리된 시편은 전위의 소멸이 발생하고 있었으나 매우 제한된 영역에서는 결정이 생성될려는 조짐을 보였다. 관찰된 석출물은 C14 Lavers

type 의 hcp $ZrCr_2$ 형태였으며, 간혹 tetragonal Zr_2Fe 나 fcc Zr_3Fe 형태의 석출물이 관찰되었다.

4) Zr-0.2Nb-10.Sn-FeCrCu 합금은 752°C 에서 α상에서 β상으로 변태를 시작하여 883°C 에서 모두 β상으로 변태하였다.

후 기

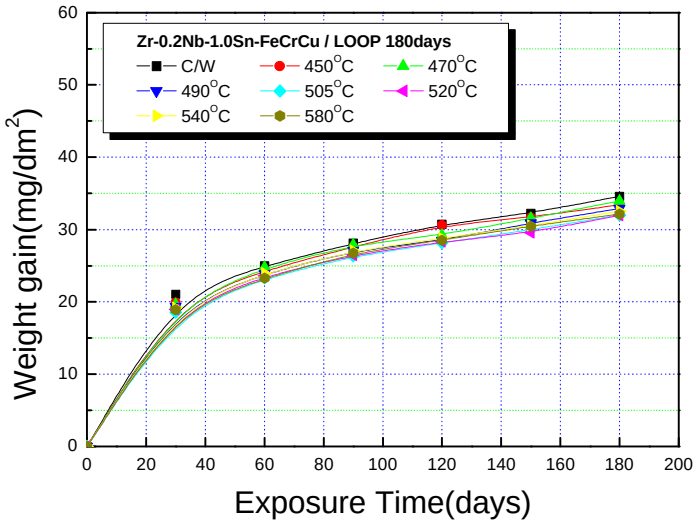
본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업 중 지르코늄 신합금 핵연료피복관 개발과제의 일환으로 수행되었음.

5. 참고문헌

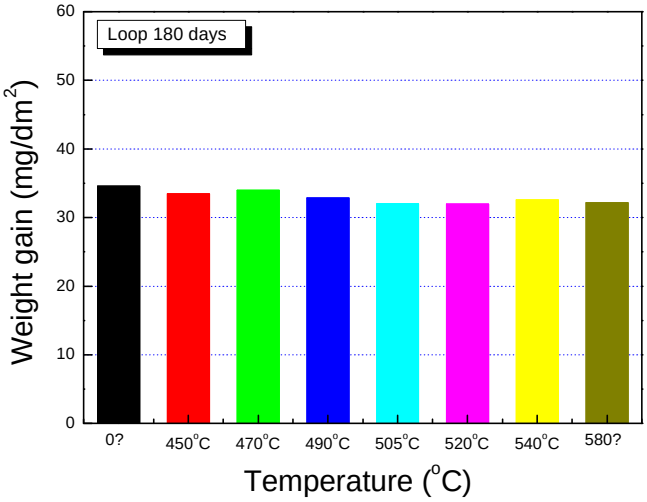
1) 경수로용 신형핵연료 개발/핵연료피복관용 신소재 개발: KAERI/RR-2020/99, 과학기술부, (2000).
2) 박정용 외, 신합금 핵연료피복관의 부식특성과 미세조직, 한국원자력학회 2002 춘계학술발표회 논문집, (2002).
3) J. M. Kim, et al., " Optimization of manufacturing process for highly corrosion resistant Zr alloys " , Metals and Materials, 6(2) (2000) 139.
4) J. M. Kim, et al., " Correlation of heat treatment and corrosion behavior of Zr-Nb-Sn-Fe-Cu alloys " , J. Mat. Proc. Tech., 104 (2000) 145.
5) 이명호 외, K1, K2 피복관의 인장특성에 미치는 중간열처리 및 최종 열처리의 영향, 한국원자력학회 2002 춘계학술발표회 논문집, (2002).
6) 이명호 외, K1, K2 피복관의 파열특성에 미치는 중간열처리 및 최종 열처리의 영향, 한국원자력학회 2002 춘계학술발표회 논문집, (2002).

Table 1. Corrosion conditions of the 1st sample cladding tubes

Items	Temperature	Pressure	Corrosion solution
360°C Loop	360°C	2750 psi	pH = 6.8 at 25°C DO < 5 ppb DH : < 1 ppb Conductivity : ~30 S/cm
360°C LiOH	360°C	2750 psi	$[Li^+]$ = 70 ppm
400°C Steam	400°C	1500 psi	Pure steam

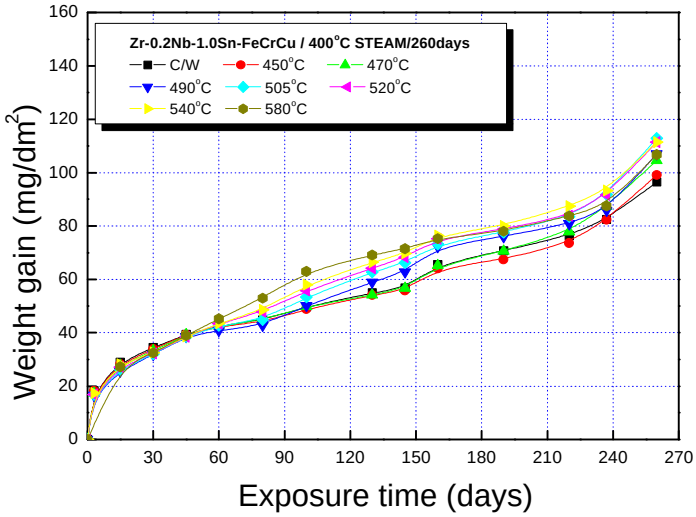


(a)

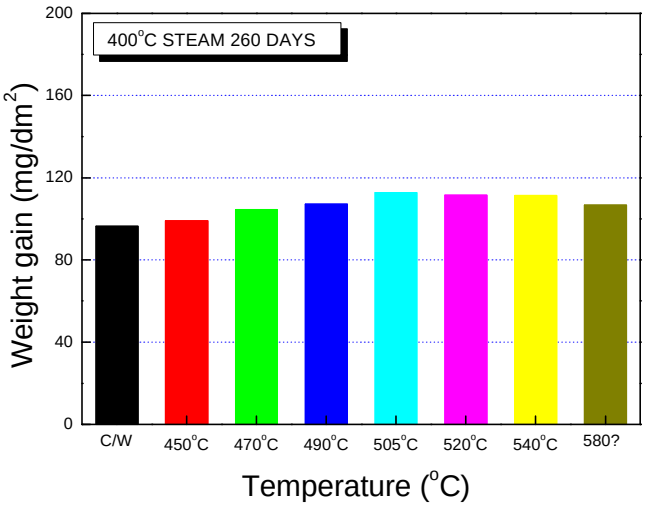


(b)

Fig. 1 Corrosion properties of Zr-0.2Nb-1.0Sn-FeCrCu cladding tubes in PWR simulated loop condition

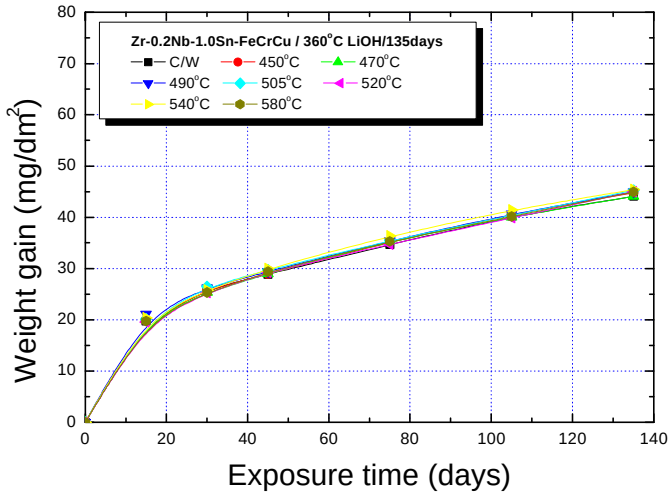


(a)

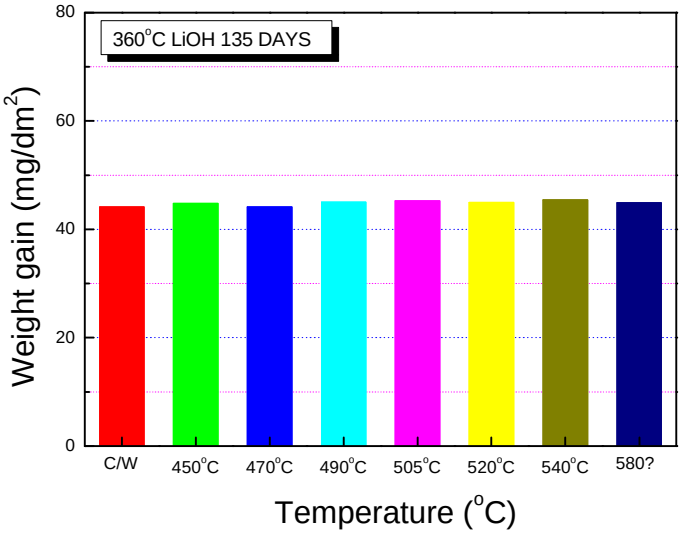


(b)

Fig. 2 Corrosion properties of Zr-0.2Nb-1.0Sn-FeCrCu cladding tubes in 400°C steam condition



(a)



(b)

Fig. 3 Corrosion properties of Zr-0.2Nb-1.0Sn-FeCrCu cladding tubes in 360°C 70 ppm LiOH condition

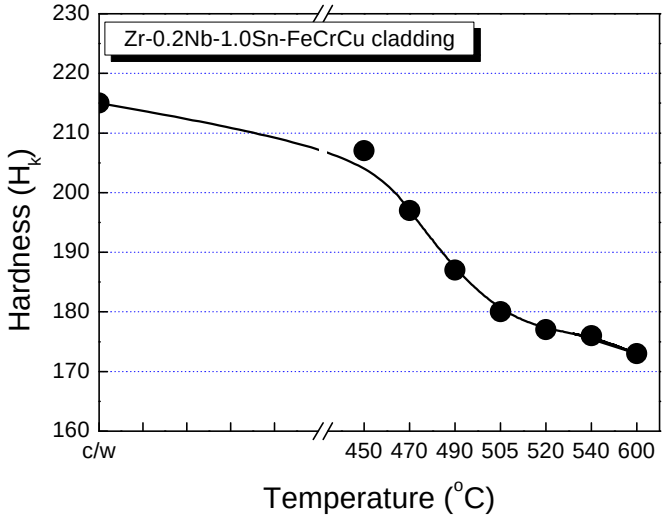
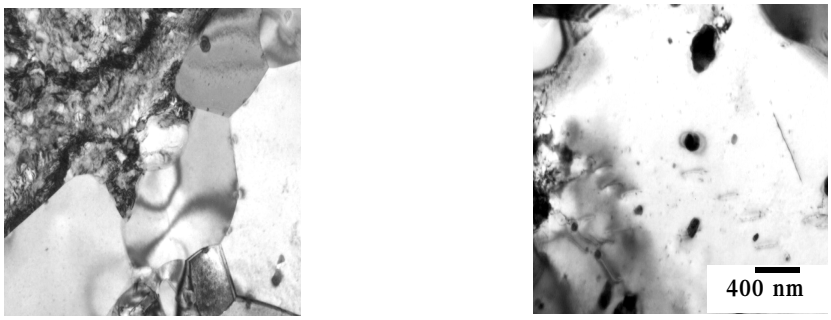


Fig. 4 Recrystallization of Zr-0.2Nb-1.0Sn-FeCrCu claddings

(a) (b) (c)

Fig. 5 Optical microstructures of Zr-0.2Nb-1.0Sn-FeCrCu claddings with final annealing temperature; (a) C/W, (b) 470°C, (c) 520°C



(a) (b)

Fig. 6 TEM microstructures of Zr-0.2Nb-1.0Sn-FeCrCu claddings with final annealing temperature; (a) 470°C, (b) 520°C

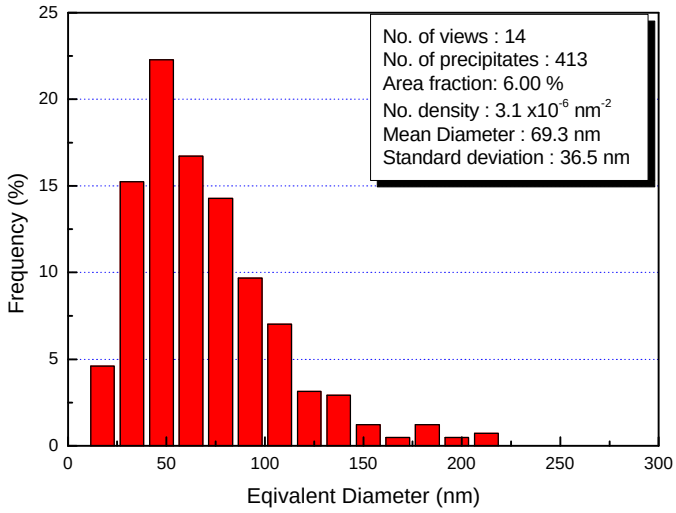


Fig. 7 Precipitate distribution of Zr-0.2Nb-1.0Sn-FeCrCu claddings with 470°C final annealing temperature

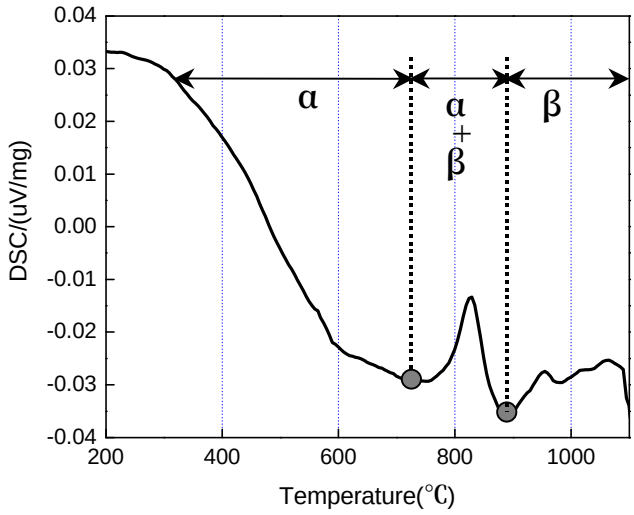


Fig. 8 Phase transformation of Zr-0.2Nb-1.0Sn-FeCrCu claddings