

## Cu 첨가에 따른 Zr 합금의 부식특성 Corrosion characteristics of Zr-based alloys with Cu addition

최병욱, 김현길, 정용환  
한국원자력연구소

### 요 약

본 연구에서는 한국원자력연구소에서 핵연료피복관 재료로 개발된 Zr-based 합금에 대하여 Cu 첨가량이 부식에 미치는 영향을 조사하였다. Cu 첨가량이 변화된 합금은 최종열처리를 470, 520, 580 °C로 수행한 후, 광학현미경 및 TEM을 이용하여 미세 조직을 관찰하였고, 360°C water, 70 ppm Li 분위기 그리고 400°C steam 분위기에서 부식시험을 실시하였다. 산화막 특성이 부식에 미치는 영향을 분석하고자 동일 두께의 산화막에 대하여 X-ray 회절 시험을 실시하였다. 이들 합금은 Cu 첨가량의 증가에 따라 조직들은 미세해지며, 석출물의 분율은 증가하였다. 연구소에서 개발된 핵연료피복관용 Zr-based 합금은 내식성이 매우 우수하여 90일 부식시험 이후에도 찌꺼기가 발생되지 않았고, 내식성에 유리한 tetra-ZrO<sub>2</sub>의 분율도 높게 관찰되었다. 부식속도의 찌꺼기가 발생되지 않아서 Cu 첨가량에 의한 영향은 거의 나타나지 않았으나 일부 분위기에서는 Cu 량이 증가 될수록 내식성이 감소되는 경향이 관찰되었다.

### Abstract

KAERI had developed a Zr-based alloy for nuclear fuel cladding. The effect of Cu addition to the alloy on its characteristics was investigated after the corrosion tests of some alloys having different Cu content in both the distilled water and 70ppm LiOH solution at 360°C, and in steam environment at 400°C. The alloys were also examined for their microstructures using optical microscope and TEM after they finally heat-treated at 470, 520, 580°C for 2.5 hours. In addition, the oxide crystal structure was characterized by low angle X-ray diffraction. The grain size of the alloy was gradually decreased with the increase of Cu content, while the size and number of precipitates were increased. There was no transition of corrosion rate the Zr-based alloy developed by KAERI at the corrosion test for 90 days and Zr-based alloy had a lot of tetra-ZrO<sub>2</sub> in oxide films. So Zr-based alloy did hardly appear on the effect addition of Cu on the change of corrosion rate but one division, the corrosion resistance were gradually decreased with the increase of Cu.

## 1. 서론

핵연료 피복관은 핵연료가 냉각재와 직접 접했을 때 일어나는 부식이나 기계적인 침식을

방지하고 연소 중에 생성된 핵분열 생성물이 냉각재 중에 옮겨가는 것을 방지하기 위한 역할을 하는 관이다. 이 피복관은 고온 고압의 냉각재에 의해 부식이 발생하고 방사선 조사에 의한 중성자 흡수 단면적이 적어야 하고, 중성자 조사에 의한 재료의 변화가 적어야 하며 고온에서 기계적 강도가 좋고, creep 특성 및 피로 특성이 좋아야 한다.

Zr 합금은 이러한 특성을 갖추고 있기 때문에 원자로 핵연료 피복관 재료 및 구조재료로 널리 사용되고 있다<sup>1)</sup>. 그 중에서도 1960년대 초에 개발된 Zircaloy-4 (Zr-1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr) 합금은 우수한 기계적 성질과 내식성을 바탕으로 PWR에서의 핵연료 피복관 재료로서 커다란 문제없이 수 십년동안 사용되어 왔다. 그러나 최근 원자력 발전소의 가동조건이 자원의 효율적 이용과 경제적인 측면에서 고연소도 운전, 장주기 운전, 고온가동 및 고 pH 운전 등으로 가혹해짐에 따라 Zircaloy-4 합금은 더 이상 핵연료 피복관 재료로서 사용이 곤란하게 되었다. 따라서 서구 원전 선진국들은 Zircaloy-4 합금을 대체할 내식성 및 기계적 특성이 우수한 합금 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>2~3)</sup>. 미국의 Westinghouse사에서는 기존의 Zircaloy-4합금에 Nb을 첨가한 ZIRLO (Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe) 합금을 개발하였는데, 노외 성능평가에서 내식성이 매우 우수한 것으로 평가되었다<sup>4)</sup>. 독일의 KWU에서 개발한 Duplex피복관 내면에는 기계적 강도를 유지하기 위해 기존의 Zircaloy-4합금을 사용하고 외측 (두께의 10%)에는 내식성을 향상시킬 수 있는 다른 합금을 사용하는 핵연료 피복관으로 현재 상용 원자로에서 연소중이다<sup>5)</sup>. 또 일본은 Mitsubishi사를 중심으로 Sn함량을 줄이고 Nb 함량을 약간 첨가한 VAZ (Zr-0.5Sn-0.1Nb-0.2Fe-0.1Cr) 합금이 개발가능성이 있는 것으로 평가되어 이 합금에 대해 연구가 진행중이며<sup>6)</sup>, 프랑스에서는 러시아의 2원계 합금인 E110(Zr-1Nb) 합금에 산소의 양을 변화시킨 2원계 합금 (Zr-1Nb-0.125O)을 개발하고 있다<sup>7)</sup>. 러시아에서는 Zr-1Nb합금을 핵연료 피복관 재료로 사용하여 왔으나 최근에는 Fe와 Sn이 혼합된 E635 (Zr-1Sn-1Nb-0.4Fe)합금을 개발하여 현재 상용로에 사용여부를 검토중에 있다<sup>8)</sup>. 그러나 현재 개발중인 합금들은 첨가원소의 중성자효과, 가격, 내식성에 유해함 등을 고려하여 Sn, Fe, Cr, V, Nb등의 합금원소를 조절하는데 국한되어 있는 실정이다. 따라서 기존의 Zircaloy-4에 비해 특정한 성능면에서는 개선되는 것으로 알려져 있고, Cu를 첨가한 합금으로 Zr-1Cu-0.4Fe, Zr-1.4Cu-Fe합금이 Zircaloy-2보다 향상된 내부식성을 나타낸다고 보고 되었지만<sup>9)</sup>, Cu가 Zr합금의 내부식성에 미치는 영향과 원인에 대한 구체적인 연구는 아직 이루어지고 있지 않은 상태이다. 따라서 본 연구에서는 원자력 연구소에서 개발된 합금을 기본으로 Cu 함량을 변화시킨 합금의 특성을 연구하였다. 제조된 합금의 최종 열처리는 470°C, 520°C, 580°C로 수행한 후, 미세구조관찰, 산화막결정구조 분석, 등을 통하여 부식특성에 미치는 Cu 첨가의 영향에 대하여 평가하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 첨가합금 조성에 따른 부식특성을 분석하기 위해서 원자력 연구소에서 개발된 합금을 기본으로 Cu 함량을 변화시킨 합금을 준비하였다 (Zr-based alloys). Cu는 0.5

wt.% 이하로 첨가할 경우 함량의 증가와 함께 부식저항성이 저하되는 것으로 보고되었다<sup>10)</sup>. 따라서, 본 실험에서는 Cu 의 함량이 높아짐에 따라 Zr-based alloys 의 부식특성을 연구하기 위하여 Cu 첨가량을 0.05 wt.%부터 0.3 wt.%까지 변화시켰으며, Cu 첨가 함량은 표 1과 같다. 시편의 제조는 불순물의 편석이나 합금조성의 불균질한 분포를 방지할 목적으로 5회에 걸쳐 VAR (Vacuum Arc Remeltin) 방법으로 용해하여 400g 의 button 형태로 제작하였다. 균질화된 시편은 표 2에서와 같은 제조 방법을 도입하여 판재 시편으로 제조하였다. 합금조성의 균질화를 위하여  $\beta$ -상 영역인 1020°C에서 30분간 열처리를 실시한 후 수냉하였고, 이와 같이  $\beta$ -열처리된 시편은 열간압연하기 위해 590°C에서 20분 동안 열처리를 한 후 압연률 60%로 열간압연을 하였다. 열간압연 후 시편은 모두 580°C에서 3시간 동안 annealing 을 실시하였다. 1차 냉간압연과 2차 냉간압연은 각각 압연률을 40%로 하였으며, 각각의 냉간압연 후에 570°C에서 3시간 동안 열처리하여 조직을 재결정화 시켰다. 최종 열처리는 열처리 효과를 알아보기 위해 각각 470, 520, 580°C에서 열처리 하였다. 부식특성의 평가 시편은 최종 열처리한 판재시편을 10×20×1mm의 크기로 절단하고 SiC 연마지를 사용하여 #220부터 #1200까지 SiC 연마지로 연마한 후 아세톤과 알콜세척을 실시하였다. 그리고 부식시편의 표면조건에 대한 영향을 최소화하기 위해 HF(5%)+HNO<sub>3</sub>(45%)+H<sub>2</sub>O(50%)의 혼합용액을 만들어 표면을 pickling 하였다. 부식실험은 ASTM-G2-81<sup>11)</sup>의 절차에 의해 실험 분위기를 2750 psi 인 360°C water와 360°C 70 ppm LiOH 수용액, 그리고 약 1500 psi의 400°C Steam 용액에서 실시하였다. 부식 특성 평가는 15~30일 간격으로 시편들의 무게증가량을 측정하는 방법으로 분석하였다.

미세조직의 분석은 냉간압연 후 470, 520, 580°C에서 2.5시간 동안 열처리하여 제조된 각각의 시편에 대해 관찰을 실시하였다. 광학현미경 관찰용 시편은 가공방향에 수직인 면을 mounting 하여 #220부터 #1200까지 SiC 연마지로 연마하였다. 그리고, HF(10%)+HNO<sub>3</sub>(45%)+H<sub>2</sub>O(45%)의 혼합용액으로 표면을 에칭하였다. TEM 관찰은 석출물의 크기와 분포 및 조성을 분석하기 위해서 실시하였다. TEM 관찰용 시편의 제작은 우선 1mm 두께의 시편을 80 $\mu$ m 까지 연마하여 3mm 지름의 disc로 punching 하여 만들었다. 이렇게 준비된 시편에 대해 ethanol(90%)과 perchloric acid(10%)의 혼합용액을 만든 후 액체질소를 이용하여 액온을 -40°C 까지 낮춘 뒤 jet polishing을 실시하였다. 관찰된 석출물의 성분은 TEM에 부착된 EDS를 이용하여 분석하였다.

산화막 결정구조의 분석은 pre-transition 영역에 해당하는 무게 증가량이 약 25~30 mg/dm<sup>2</sup> 인 시편에 대해 박막측정용 XRD (X-ray diffraction)을 이용하여 실시하였다. X-ray 회절시험은 1.54056Å의 파장을 갖는 Cu-K $\alpha$  선을 이용하였으며, 입사각을 2°로 하고 scan rate을 0.5°/min으로 하였으며, low angle diffraction 방법으로 20°~40°까지 변화시켰다. 이러한 방법으로 Zr 합금의 산화층을 분석하여 tetra-ZrO<sub>2</sub>와 mono-ZrO<sub>2</sub>상을 관찰하였고, 각각의 상에 대한 분율을 구하였다.

### 3. 결과 및 고찰

### 미세조직과 석출물에 미치는 Cu의 영향

피복관은 원자로 내에서 높은 온도와 압력 하에서 운전되고 있다. 따라서 많은 인자들에 의해 부식특성에 많은 영향을 받고 있으며, 특히 미세조직과 석출물의 영향은 매우 중요하게 작용하고 있다. 또한 현재 Cu 를 첨가한 합금에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다<sup>12)</sup>. 이에 따라 Cu 의 함량에 따른 미세조직의 영향을 관찰하고자 광학 현미경 관찰과 TEM 관찰을 실시하였다. **그림 1**은 D-xCu와 E-xCu 합금에서 470, 520, 580°C에서 2.5시간동안 최종 열처리를 한 후의 미세조직의 형태를 편광용 광학현미경으로 관찰한 결과이다. 그림에서 나타난 미세조직은 마지막 열처리 온도에 의해 다르게 관찰되었는데, 열처리 온도가 증가함에 따라 부분재결정에서 재결정 조직이 형성되는 것이 관찰되었다. 또한 동일 온도에서 Cu 첨가량의 증가에 따라 점차 결정립들이 미세해지는 모습들이 관찰되었다.

Cu는  $\alpha$ -Zr 내에 대한 고용한도가 823°C에서 약 0.2 wt.% 정도로 매우 낮다고 알려져 있으며, Miller<sup>13)</sup> 등의 연구에 의하면  $\alpha$ -Zr 내에 Cu 의 고용도는 300°C에서 0.03 wt.% 라고 보고되고 있다. D-xCu, E-xCu 합금계에서 첨가된 Cu량은 모두 고용도 이상이다. 따라서 Cu 함량의 증가에 의해 점차 석출물의 분율이 증가 되기 때문에 Cu 의 증가에 따라 미세조직이 미세화 된 것으로 사료된다.

피복관의 부식에 많은 영향을 미치고 있는 미세조직과 더불어 많은 영향을 미치는 것으로 알려진 석출물의 특성을 조사하고자 TEM 관찰을 실시하였다. **그림 2**의 (A)와 (B)는 각각 0.05와 0.2 wt.%Cu가 첨가된 E-xCu 합금에 대하여 TEM 관찰과 EDS 분석을 실시한 것이다. 두 시편은 모두 고용도 이상으로 Cu 가 첨가되었기 때문에 많은 석출물들이 나타나고 있으며, E-0.2 wt.%Cu 합금이 E-0.05 wt.%Cu 합금에 비해 석출물들이 기지내에 다량으로 넓은 영역에 걸쳐 분포되어 있는 것이 조사되었다.

각각의 시편에 대한 석출물의 종류 및 특성을 분석해 보고자 SAD pattern 과 EDS 관찰을 실시하였다. 두 합금 모두에서 Cu 가 함유된 석출물은 HCP의  $ZrCr_2$  type에서 Cr자리에 Cu 가 일부 들어간 석출물임이 확인되었고, Cu 첨가량이 증가함에 따라 석출물 type은 변하지 않고 석출물 내에 Cu 량이 증가되는 현상이 관찰되었다.

### 부식특성에 미치는 Cu의 영향

D-xCu, E-xCu 합금의 Cu 첨가량에 따른 부식거동을 관찰하기 위한 실험은 90일 동안 360°C water 와 400°C steam 그리고 360°C LiOH 의 부식조건에서 실시하였으며, **그림 3**과 **그림 4**는 본 실험에서 실시한 3가지 마지막 열처리 조건 중 580°C에서 열처리한 시편에 대한 부식특성을 나타내었다. Cu 첨가에 따른 부식의 거동에 있어서 가속화는 Cu 가 Zr 의 부식진위를 증가시키기 때문인 것으로 보고되고 있으며<sup>14)</sup>, 2원계로 첨가된 Cu의 경우에는 그 함량이 증가함에 따라 내식성이 낮아지는 모습을 나타낸다는 Klepfer의 연구<sup>15)</sup>가 있으나, 90일 동안 실험된 D-xCu, E-xCu 합금에서는 Cu 함량이 증가하더라도 모든 합금에서 비슷한 무게 증가량이 나타났다. 이는 원자력연구소에서 개발된 Cu 첨가합금의 내식성이 매우 우수하기 때문이며 90일 부식시험하여도 천이가 발생되지 않았으므로 아직 Cu 첨가량 변화

에 대한 영향이 관찰되지 않은 것으로 사료된다. Cu첨가량에 의한 부식특성의 평가는 부식 시험이 더욱 진행되어 천이 이후에 그 평가가 가능할 것으로 생각된다. 그리고 LiOH에서 부식이 일어나는 경우에 Li<sup>+</sup>와 모재의 Zr<sup>4+</sup>반응으로 부식이 가속화되는 경향을 보인다는 연구결과<sup>16)</sup>로 LiOH에서의 무게 증가량이 water 나 steam 에 비해서 크게 증가되어 나타난다고 알려져 있다. 그러나, D-xCu 와 E-xCu 합금은 LiOH 에서 시험된 시편을 water나 steam 분위기에서 시험한 결과와 비교하여 볼 때 비슷한 무게증가량이 나타나고 있다.

### 산화막 결정구조에 미치는 Cu의 영향

지르코늄 합금에서는 일반적으로 산화과정 동안에 산화막이 상변태를 일으킨다고 알려져 있다. 즉, 초기부식에서 금속과 산화막의 계면에서는 높은 압축응력이 형성되어 다량의 tetra-ZrO<sub>2</sub>가 생성된다. 이 tetra-ZrO<sub>2</sub>상은 부식에 있어서 매우 보호적인 성질을 가진 준 안정상이기 때문에 부식저항성을 높여주는 역할을 한다. 그러나 부식이 진행됨에 따라 산화막 외부에 압축응력이 점차적으로 인장응력으로 바뀌게 된다. 이 때 tetra-ZrO<sub>2</sub>상은 비보호적인 성질을 갖는 mono-ZrO<sub>2</sub>로 상변태가 일어나 부식가속의 원인으로 되는 것으로 알려져 있다<sup>17)</sup>. 따라서 본 연구에서는 X-ray 회절 시험을 통해 부식에 영향을 미치는 산화막 결정구조를 분석하였다. 조사과정에서 나타나는 변수를 최소로 하기 위해 약 30mg/dm<sup>2</sup>의 동일 무게 증가량을 가진 시편에 대해 XRD 분석을 실시하였다. 그림 5는 580°C 마지막 열처리후에 0.05 wt.%, 0.1 wt.%, 0.2 wt.%, 그리고 0.3 wt.%Cu 가 첨가된 D-xCu 합금과 0.05 wt.%, 0.1 wt.%, 그리고 0.2 wt.%Cu가 첨가된 E-xCu 합금에 대해 X-ray 회절 실험을 실시하여 산화막의 결정구조를 관찰한 결과이다. 그림 4에서 보는 것과 같이 D-xCu, E-xCu 합금 모두 tetra-ZrO<sub>2</sub> 상과 mono-ZrO<sub>2</sub> 상이 나타나 있고, Cu의 첨가에 따라 tetra-ZrO<sub>2</sub> 상의 분율과 mono-ZrO<sub>2</sub> 상의 분율의 비는 상대적으로 비슷하게 나타났다. 따라서 D-xCu 와 E-xCu 합금은 부식초기의 매우 보호적인 성질을 가진 준 안정상 tetra-ZrO<sub>2</sub>의 분율이 유지 되고 있음을 보여준다.

### 결론

1. D-xCu, E-xCu 합금계에서 Cu 함량의 증가에 의해 점차 석출물의 분율이 증가 되기 때문에 Cu량의 증가에 따라 미세조직이 미세화 되었다. 그리고 SAD pattern와 EDS 분석결과 D-xCu, E-xCu 합금모두에서 Cu가 함유된 석출물은 HCP의 ZrCr<sub>2</sub> type에서 Cr자리에 Cu가 일부 들어간 석출물임이 확인되었고, Cu첨가량이 증가함에 따라 석출물 type은 변하지 않고 석출물 내에 Cu량이 증가되는 현상이 관찰되었다.
2. D-xCu, E-xCu 합금의 90일 부식실험결과, Cu 함량이 증가하더라도 모든 합금에서 비슷한 무게 증가량이 나타났다.
3. 산화막에 대한 XRD 분석결과, Cu의 첨가에 따라 tetra-ZrO<sub>2</sub> 상의 분율과 mono-ZrO<sub>2</sub> 상의 분율의 비는 상대적으로 비슷하게 나타났다. 따라서 D-xCu 와 E-xCu 합금은 부식초기의 매우 보호적인 성질을 가진 준 안정상 tetra-ZrO<sub>2</sub>의 분율이 유지 되고 있음을 보여준

다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업인 “지르코늄 신합금 핵연료 피복관 개발” 과제의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

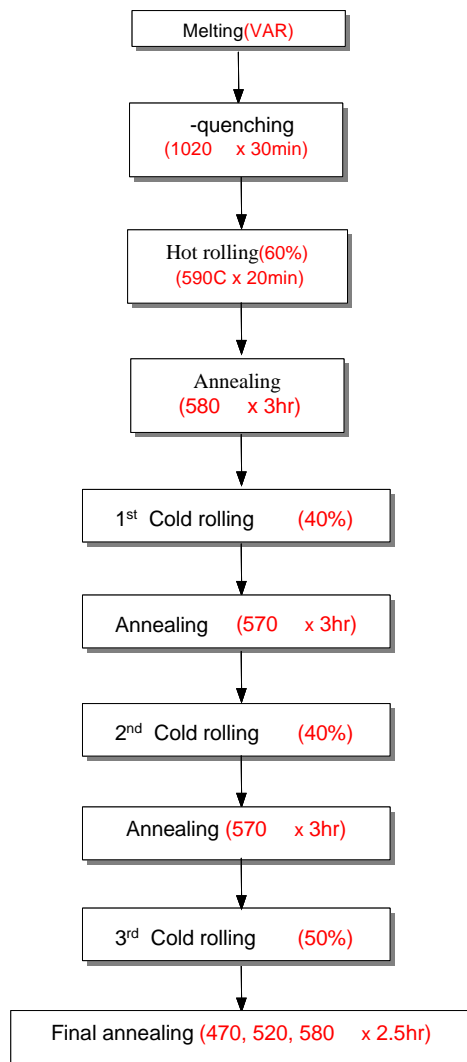
#### 참 고 문 헌

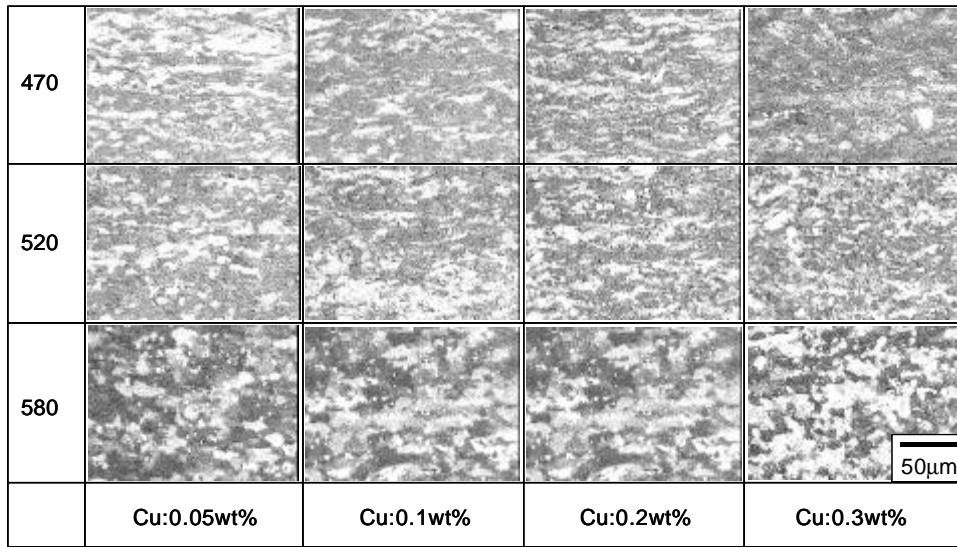
1. Y. H. Jeong, KAERI Report, Development of Cladding Materials for High Burn-up Fuel, KAERI/RR-1580/95 (1995).
2. G. P. Sabol, G. R. Kilp, M. G. Balfour and E. Robert, ASTM STP, 1023 (1989) 227.
3. T. Isobe and Y. Matsuo, Ninth International Symposium, Kobe Japan, Nov., (1990) 5.
4. G. R. Kilp, D. R. Thornburg and R. J. Gomstock : IAEA Technical Committee Meeting on "Fundamental Aspects of Corrosion of Zirconium Base Alloys in Water Reactor Environments" Portland, Oregon, Sep. 11(1989), 145
5. F. Garzarolli, H. Stehle and E. Steinberg, : Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1295 (1996), 12
6. T. Isobe and Y. Matsuo : Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1132 (1991), 346
7. D. Charquet, J. P. Gros and J. F. Wadier : International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Avignon, France, Apr. 21-24 (1991), 143
8. R. G. Reshetnikov and A. V. Nikulina : 9th Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry, Kobe, Japan, Nov. 5-8 (1990).
9. G. G. Imarisio et. al : Journal of Nuclear Materials 37 (1970), 257
10. H. S. Kim, C. J. Jeon, H. S. Hong, S. J. Kim and K. S. Lee : J. Kor. Inst. Met, & Mater., 36 (1998) 1490
11. ASTM G2-81 Vol. 12.2 (1987)
12. D. Cubicciotti : J. Nucl. Mater., 182 (1991) 287
13. M. K. Miller and K. F. Russell : J.Nucl. Mater., 250, (1997) p. 223
14. D. Cubicciotti : J. Nucl. Mater., 182 (1991) 287
15. H. H. Klepfer : J. Nucl. Mater., 9 (1963) 65
16. Y. H. Jeong, J. H. Beak, S. J. Kim, H. G. Kim and H. Ruhmann : J. nucl. mater., 270 (1999) 332
17. J. Godlewski : Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1245 (1994) 663

Table 1. Chemical composition of Zr-based alloys.

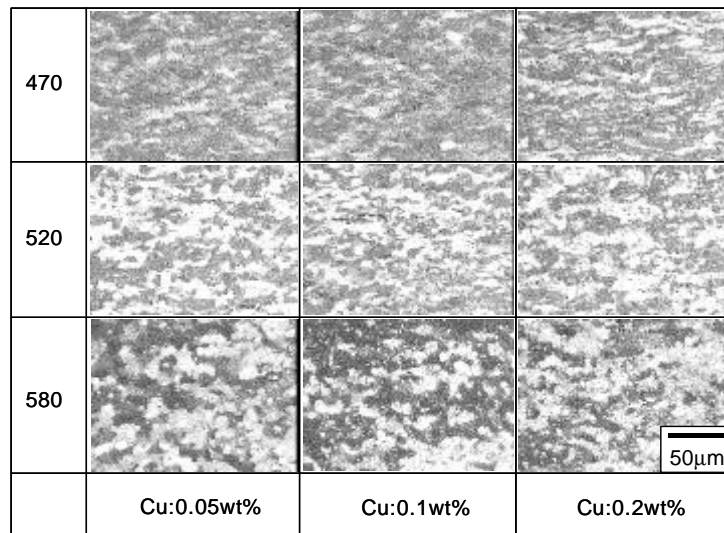
Zr-based alloys	ID	Composition (wt.%)
D	D-a	Zr-0.2Nb-Sn-Fe-Cr- <u>0.05Cu</u>
	D-b	Zr-0.2Nb-Sn-Fe-Cr- <u>0.1Cu</u>
	D-c	Zr-0.2Nb-Sn-Fe-Cr- <u>0.2Cu</u>
	D-d	Zr-0.2Nb-Sn-Fe-Cr- <u>0.3Cu</u>
E	E-a	Zr-1.5Nb-Sn-Fe- <u>0.05Cu</u>
	E-b	Zr-1.5Nb-Sn-Fe- <u>0.1Cu</u>
	E-c	Zr-1.5Nb-Sn-Fe- <u>0.2Cu</u>

Table 2. Manufacturing process for specimens.





(a) D-xCuwt. %



(b) E-xCuwt. %

Fig. 1. Microstructures of D-xCu, E-xCu alloys after final annealing at 470°C, 520°C, 580°C for 2.5hr ; (a)D-xCuwt.% (b)E-xCuwt.%



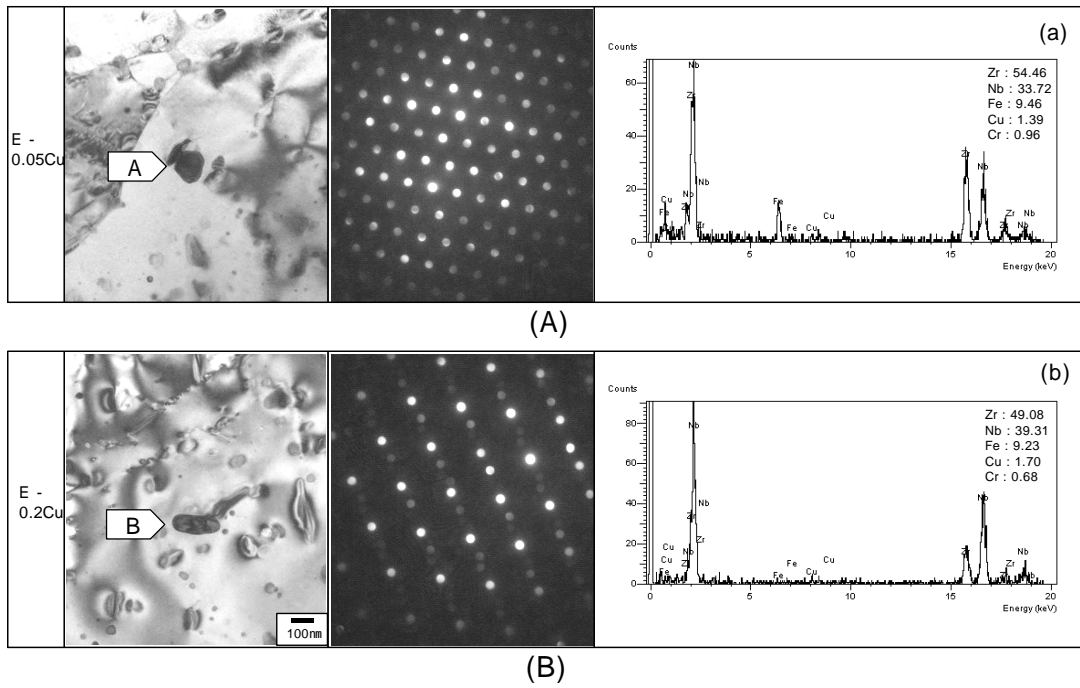
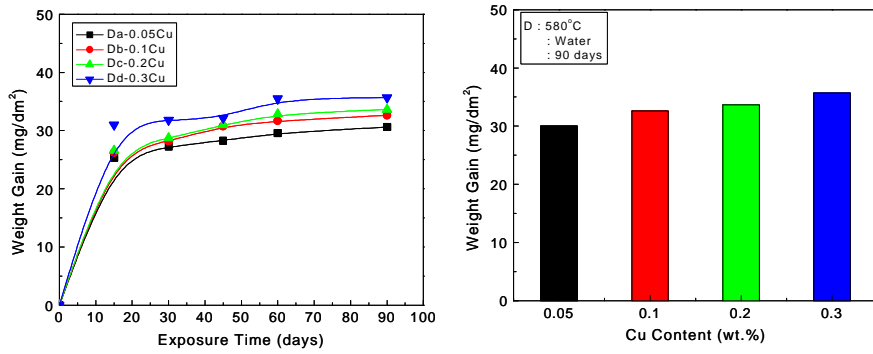
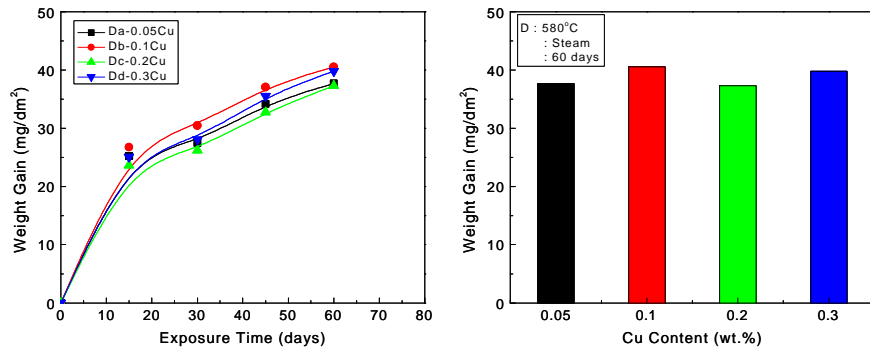


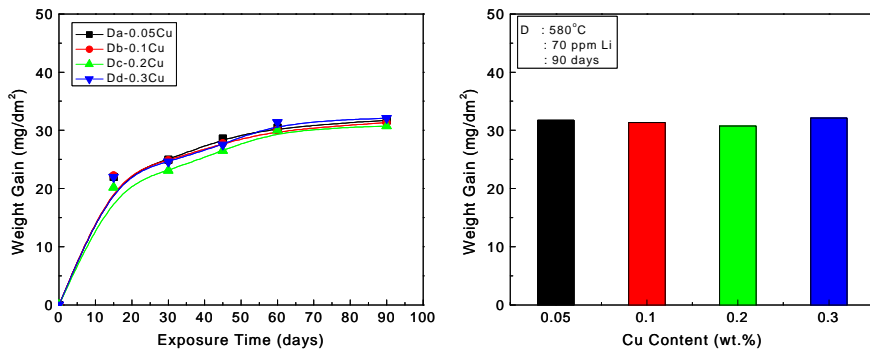
Fig. 2. TEM micrograph and EDX spectra of precipitates formed after final annealing at 520°C for 2.5hr in E-xCu alloys



(a) Water



(b) Steam



(c) 70 ppm Li

Fig. 3. Corrosion behavior of D-xCu alloys in various conditions after final annealing at 520°C for 2.5hr ; (a) water, (b) steam, (c) 70 ppm Li

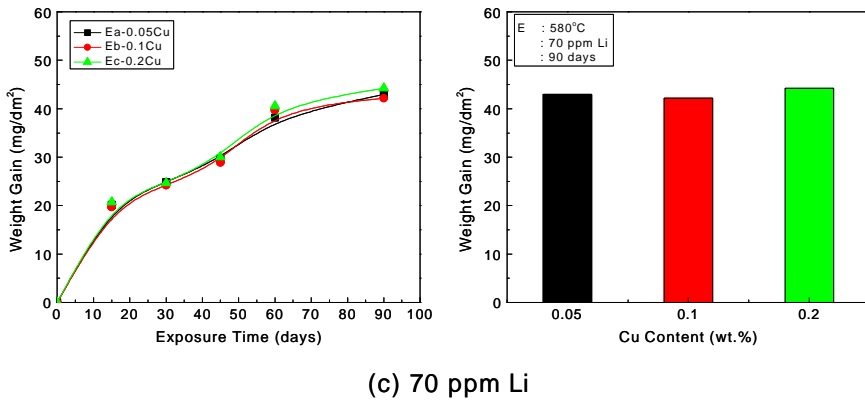
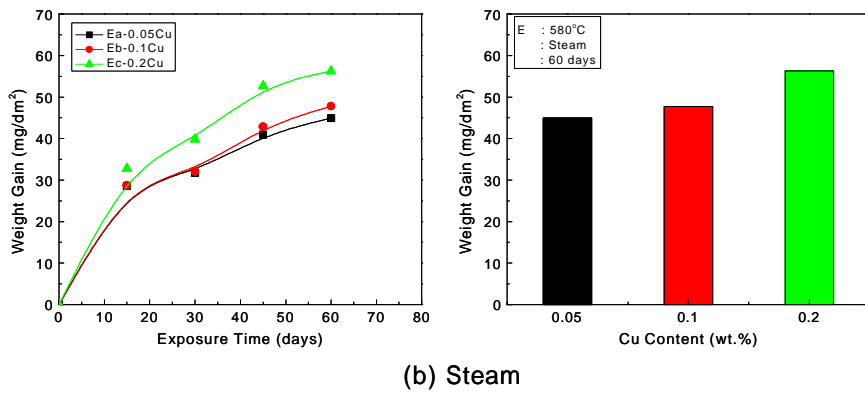
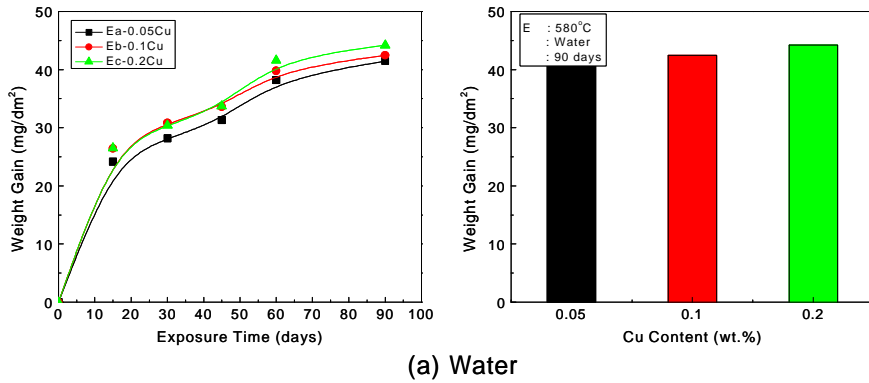


Fig. 4. Corrosion behavior of E-xCu alloys in various conditions after final annealing at 520°C for 2.5hr ; (a) water, (b) steam, (c) 70 ppm Li

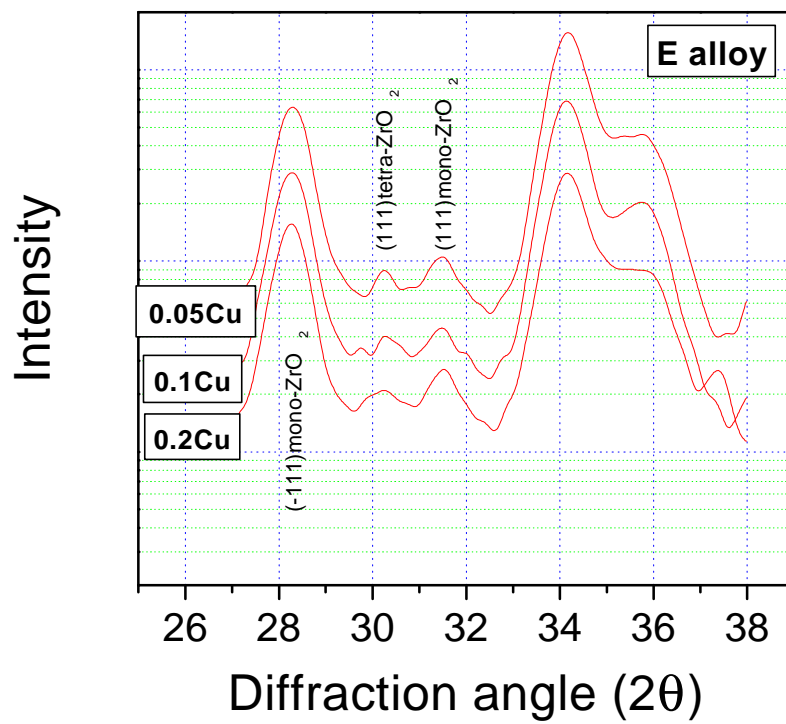
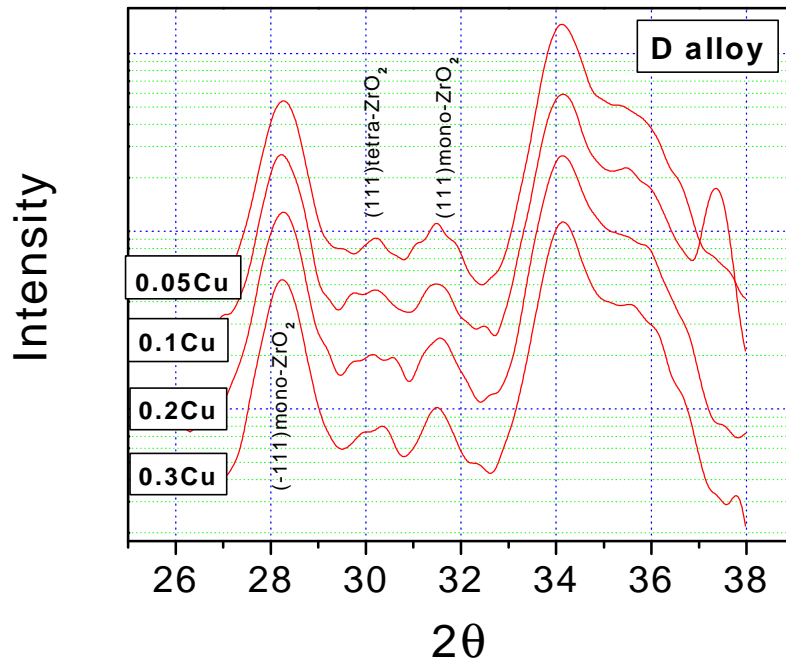


Fig. 5. Diffraction pattern on zirconium oxide formed in water at  $360^\circ\text{C}$  of D-xCu and E-xCu alloys after final annealing at  $580^\circ\text{C}$  for 2.5hr (weight gain :  $30\text{ mg/dm}^2$ ).