2002 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

신합금 핵연료피복관의 미세조직과 부식특성

Microstructures and Corrosion Characteristics of Advanced Fuel Cladding Tubes

박정용, 최병권, 정용환, 정연호
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150번지

요 약

본 연구에서는 상용 핵연료피복관인 Low Sn Zircaloy-4와 함께 주요 신합금 핵연료피복관인 A alloy, B alloy, C alloy 및 D alloy 등에 대한 노외성능평가를 수행하였다. 노외부식특성에 미치는 미세조직의 영향을 분석하기 위하여 TEM을 이용한 미세조직관찰 및 석출물특성분석을 수행하였다. 또한 각각의 피복관에 대하여 동일한 부식조건을 적용하여 노외부식특성을 평가하고 비교하였다. 이와함께 인장시험 및 크리프시험 등을 수행하여 기계적 특성을 평가하였다.

Abstract

Out-of-pile performances were evaluated for Low Sn Zircaloy-4, A alloy, B alloy, C alloy and D alloy. Observation of microstructure by TEM and analysis of precipitate characteristics were performed to investigate the effect of microstructure on the out-of-pile corrosion behavior of the claddings. Corrosion characteristics of the claddings was evaluated by corrosion test in 360^{o}C loop containing 2.2 ppm LiOH and 650 ppm H_3BO_3, 400^{o}C steam and 360^{o}C 70 ppm LiOH. Mechanical properties of the claddings were examined by tensile test and creep test.

1. 서 론

현재 원자력발전소를 가동하고 있는 세계 여러 나라들은 원자력발전의 비용절감을 위하여 부단한 노력을 기울이고 있으며, 이를 위하여 원자력발전비용의 약 30%를 차지하는 핵연료주기비를 줄일 수 있는 고연소도 핵연료를 개발하고 있다. 한편 이러한 고연소도 핵연료의 건전성 확보를 위하여 출력증가를 감당할 수 있는 핵연료피복관재료의 개선이 필수적으로 요구된다.

Zr 합금은 중성자흡수성 및 내식성이 뛰어나고, 기계적 특성이 우수하기 때문에 원자로의 핵연료피복관재료로 개발되어 오고 있다. 그러나 1990년대 초반부터 원자력발전소의 가동조건은 기존의 핵연료피복관재료인 Zircaloy-4 합금이 극복하기 어려운 상황으로 발전되고 있는 추세이다. 발전소의 경제성 향상을 위하여 핵연료의 연소도를 증가시키기 위한 장주기/고연소도운전, 열효율을 향상시키기 위한 고온 가동운전, 발전소 1차 계통의 방사선 준위를 감소시키기 위한 고 pH 운전 등으로 가동조건이 가혹하게 변함에 따라 1960년대에 개발된 Zircaloy-4 합금을 대체할 수 있는 신합금 핵연료피복관 개발에 대한 요구가 증대되고 있다.

고연소도용 핵연료피복관 개발에 있어서 가장 심각하게 대두되는 문제점은 핵연료피복관의 부식현상이다[1]. 동일한 재료에 대한 노외/노내시험 결과를 비교해 보면, 노외조건(Autoclave)에서는 산화막의 두께가 시간이 경과할수록 점진적으로 증가하는 경향을 보이

는 반면, 노내조건에서는 방사선에 의한 가속부식이 일어나기 때문에 산화막 두께는 약 5㎛ 이상부터 급격히 증가하는 현상이 발생한다. 이와 같이 연소도가 증가함에 따라 산화막의 두께가 점차 두꺼워져서 피복관의 건전성을 유지할 수 없을 뿐만 아니라 열전도도의 감소로 인해 운전효율도 감소하게 된다.

부식현상과 함께 고연소도용 핵연료피복관개발에서 두 번째로 심각하게 대두되는 문제점은 피복관의 크리프 변형이다. 피복관 크리프는 주로 반경방향으로 일어나 피복관 직경의 감소를 야기한다. 이러한 경우 지지격자내 스프링이 본래의 역할을 제대로 하지 못하게 되어 연료봉들의 진동현상으로 인해 프레팅마모 현상이 일어나게 되며, 이는 피복관 파손의 주요한 원인으로 보고되고 있다.

따라서 원자력 선진국에서는 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 내부식성과 크리프 저항성이 우수한 핵연료피복관을 개발하기 위한 많은 연구를 수행해 오고 있으며, 특히 일부 신합금 핵연료피복관은 이미 노내성능이 검증되어 상용원자로에서 연소 중이다. 이와 같이 전 세계적으로 고연소도 핵연료피복관용 Zr 합금개발이 활발히 추진되고 있는 상황에서 피복관을 전량 수입에 의존하고 있는 국내에서도 1990년대 중반부터 원자력연구소를 중심으로 Zr 신합금 개발을 시작하여 현재는 시제품 핵연료피복관을 제조하여 노외성능을 평가하는 단계에 이르렀다.

본 연구에서는 신합금 핵연료피복관 개발의 일환으로 현재 개발 중에 있는 외국의 주요 신합금 핵연료피복관에 대한 노외성능을 조사하였다. 외국의 주요 신합금 핵연료피복관을 입수하여 미세조직분석을 수행하였고, 각 합금들에 동일한 부식조건을 적용하여 노외 부식특성을 평가하였으며, 이와함께 인장시험 및 크리프시험 등을 수행하여 기계적 특성을 평가하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 기존의 핵연료피복관으로 주로 사용되고 있는 Low Sn Zircaloy-4 피복관과 함께 A alloy, B alloy, C alloy 및 D alloy 등의 외국 신합금 핵연료피복관들을 입수하여 TEM을 이용한 미세조직분석을 as-received 상태의 시편에 대하여 수행하였고, 각 합금들에 동일한 부식조건을 적용하여 노외 부식특성을 평가하였으며, 인장시험 및 크리프시험 등을 수행하여 기계적 특성을 평가하였다.

Table 1은 본 연구에 사용된 핵연료피복관의 조성을 나타낸 것이다. 부식시편은 각각의 피복관을 25mm의 길이로 절단한 후, 5% HF + 45% HNO_3 + 50% H_2O 용액에서 산세처리하여 준비하였다. 부식시험은 ASTM의 규정(G2-88)에 따라 360℃ 2.2ppm LiOH 와 650ppm H_3BO_3를 포함하는 water (Loop), 400℃ steam 및 360℃ 70ppm LiOH 수용액에서 최대 270일까지 수행되었다.

각각의 피복관의 미세조직은 TEM을 이용하여 관찰되었고, 석출물의 조성분석은 EDS을 이용하여 수행되었다. TEM 시편은 10% $HClO_3$, 90% C_2H_5OH 용액에서 twin-jet polishing 방법을 이용하여 준비하였다.

피복관의 인장시험은 상온 및 고온에서 수행되었고, 변형속도는 항복점 이하에서는 0.25mm/min으로 항복점 이후에는 2.5mm/min으로 수행되었으며, 피복관의 인장특성은 항복강도, 인장강도 및 연신율을 측정하여 평가하였다. 튜브 크리프 시험은 400℃ 온도에서 150MPa의 원주응력(hoop stress)을 가하여 유지시간에 따른 피복관의 외경 변화를 측정하였다. 시험은 공기 중에서 수행되었으며, Ar 가스를 사용하여 피복관 내부를 가압하였다. 시편의 온도는 K-type 열전대를 사용하여 측정하였고 시험들 사이의 온도 편차는 2℃이내를 유지하였으며, 시험 중 피복관 내압의 변화는 무시할 정도로 낮게 유지되었다. 크리프에 의한 소성 변형량은 매 5일마다 시편을 냉각하고 시험편의 내부 압력을 제거한 후, 마이크로미터를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 A alloy, B alloy, C alloy 및 D alloy 피복관에 대한 as-recieved 상태의 미세조직을 나타낸 것이다. 일반적으로 핵연료피복관의 미세조직은 최종열처리 조건에 따라 응력이완조직(stress-relieved), 부분재결정조직(partially recrystallized)및 완전재결정조직(recrystallized)으로 나누어진다. 본 연구에 사용된 피복관의 as-received상태의 미세조직은, A alloy, C alloy 및 D alloy의 경우는 응력이완조직을, B alloy의 경우는 완전재결정조직을 가지고 있는 것으로 나타났다. 일반적으로 최종열처리에 따른 미세조직은 부식특성에 영향을 미치는 것으로 보고되고 있으며, 응력이완조직에 비해 재결정조직에서 부식특성이 우수한 것으로 보고 되어 있다.

석출물특성을 분석한 결과, Low Sn Zircaloy-4에서는 Fig. 2에 나타낸 것과 같이 $Zr(Fe,Cr)_2$가 석출되어 있는 것으로 관찰되었고, A alloy에서는, Fig. 3과 Fig. 4에 나타낸 것과 같이, 미세한 βNb와 함께 ZrNbFe 석출물들이 관찰되었으며, B alloy에서는 βNb이 결정입내와 입계에 고르게 분포되어 있는 것으로 관찰되었다(Fig. 5). 한편, C alloy와 D alloy는 최종열처리조직이 응력이완조직인 관계로 석출물특성의 분석이 용이하지 않았다. Table 2에는 각각의 피복관에서 관찰되는 석출물특성을 정리하여 나타내었다. 이러한 석출물의 종류 및 크기분포 등의 특성은 피복관의 부식특성에 매우 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

석출물의 크기분포는 내식성에 큰 영향을 미치는 것으로 보고되어 있으나, 현재까지 석출물의 크기와 내식성과의 정량적인 관계는 잘 밝혀지지 않은 실정이다. 더욱이 기존의 핵연료피복관 재료인 Low Sn Zircaloy-4에서는 석출물의 크기가 증가할수록 내식성도 함께 증가하는 것으로 보고 되어 있으나, 이와는 반대로 Nb이 첨가된 Zr 합금에서는 석출물의 크기가 증가할수록 내식성이 감소하는 것으로 보고되어 있다.

Nb이 첨가된 Zr 합금에서 우수한 부식특성을 얻기 위한 바람직한 미세조직은 미세한 제 2상들이 균일하게 분포하는 것으로 보고되고 있다. Zr-Nb 2원계 합금에 대한 실험결과에서도 기지조직의 Nb의 농도가 평형농도를 유지하고 βNb이 제 2상으로 석출될 때 가장 우수한 내식성을 나타내는 것으로 보고되어 있다. 또한 Zr-Nb-Sn 합금에서는 제 2상의 크기가 50nm이하보다 작을 경우 매우 우수한 내식성을 나타내었으며, 제 2상의 크기가 200nm 이상으로 조대해질 경우 부식특성이 급격히 감소하는 것으로 보고되었다. 또한 A alloy 피복관에서는 제 2상의 크기가 80nm 이하 일 때 우수한 노내부식특성을 나타내었으며, 이러한 미세한 제 2상을 얻기 위하여 낮은 온도에서 재결정처리를 하는 것으로 보고되어 있다.

Fig. 6은 각각의 피복관의 부식거동을 시간에 따른 무게증가량으로 나타낸 것으로서, 각각 360℃의 Loop, 400℃의 수증기 및 360℃의 70ppm LiOH 수용액에서 부식시험을 수행하며 주기적으로 시편을 꺼내어 무게증가량을 측정한 결과이다. 360℃ Loop에서 270일까지의 부식시험 결과, B alloy가 가장 우수한 내식성을 나타내었고, D alloy, A alloy, Low Sn Zircaloy-4, C alloy 순으로 내식성이 감소하였다. 특히, B alloy를 제외한 나머지 피복관은 약 50일 이후부터 부식이 가속되는 현상을 나타내었고, 피복관의 종류에 따라 부식속도가 현저하게 다르게 나타났다. 그러나 동일한 피복관을 이용하여 수행된 360℃ 순수물 분위기에서의 부식시험에서는 이러한 급격한 부식가속현상은 관찰되지 않았다.

프랑스의 프라마톰에서 B alloy 피복관제조 후 노외부식특성을 평가한 결과, 피복관의 노외부식특성에 중요한 영향을 미치는 제조변수로서 중간열처리 횟수를 늘리면 계속하여 부식속도가 증가하였으며, 중간열처리 온도를 높이면 크리프 저항성이 현저히 상승되나 부식저항성은 그 반대로 저하되었다.

한편, B alloy 피복관에 대한 노내시험결과[2], 검토된 모든 운전조건에 대하여 B alloy의 산화막두께는 Optimized Zircaloy-4에 비하여 매우 얇았으며, 6주기 조사후 63GWD/MTU의 연소도에서 최대 산화막두께가 27㎛정도로 부식이 가속되지 않았다. 총 수소흡수량은 연소도 증가에 관계없이 매우 낮은 것으로 나타났다.

400℃ 수증기에서는 D alloy가 가장 우수한 내식성을 나타내었고, Low Sn Zircaloy-4, B alloy, A alloy, C alloy 순으로 내식성이 감소하였다. D alloy, Low Sn Zircaloy-4 및 B alloy는 270일까지 급격한 부식가속현상을 보이지 않았으나, A alloy와 C alloy는 부식초기부터 비교적 높은 부식속도를 나타내기 시작하여, 270일 부식시험 후, 내식성이 가장 나쁜 C alloy의 경우는 내식성이 가장 우수한 D alloy의 경우보다 무게증가량이 3배 이상 높은 것으로 나타났다.

D alloy 피복관에 대한 연구로 노내시험은 BR-2 연구로(벨기에)에서 30GWD/MTU의 연소도까지 수행되었다. 산화막두께는 15㎛ 이하였고, Low Sn Zircaloy-4와 거의 같은 수준으로 핵연료건전성에는 영향이 없는 수준으로 나타났다.

상용로 노내시험은 McGuire unit 1 에서 3주기동안 조사되었고, 연소도는 39GWD/MTU에 도달되었다[3]. 산화막두께 측정결과 D alloy의 경우가 Low Sn Zircaloy-4와 비교할 때 낮은 수준이었다. 연료봉 직경은 두 합금 모두 같은 것으로 나타났다. 조사성장의 결과는 이전의 PWR결과와 비교할 때 약간 낮은 수준으로 나타났다. 또한, Kansai Ohi unit 4 에서 조사시험한 결과[4] D alloy를 피복관으로 사용한 핵연료봉의 조사성장이 Zircaloy-4보다 작은 것으로 나타났다. 특히 피복관이 D alloy만으로 이루어진 핵연료봉의 경우가 가장 작은 조사성장을 나타냈다.

360℃ 70ppm LiOH수용액 분위기에서는 A alloy 피복관이 가장 우수한 내식성을 나타내었다. A alloy를 제외한 나머지 피복관들은 그 시점은 다르나 모두 부식가속이 발생하였다. Low Sn Zircaloy-4 피복관이 45일 이후부터 부식속도가 증가하기 시작하는 부식가속현상을 나타내었고, B alloy에서는 180일 이후 급격한 부식가속이 발생하였다. C alloy와 D alloy는 210일 이후부터 부식속도가 급격하게 증가하는 천이현상을 나타내었다. 천이 후 부식속도는 B alloy, D alloy, C alloy, Low Sn Zircaloy-4 순으로 빠른 것으로 나타났다.

웨스팅하우스에서 수행된 노외부식시험 결과[5]에서도 A alloy는 Zircaloy-4 보다 우수한 부식거동을 보였다. 특히 LiOH수용액에서 나타나는 부식가속이 Zircaloy-4보다 작게 나타났으며, 수소흡수성은 Zircaloy-4보다 3-10배 정도 우수한 결과를 보였다. 또한, 산화막두께 측정을 통한 노내부식특성 조사 결과 A alloy 연료봉의 산화막 두께는 비슷한 조사이력을 가진 Zircaloy-4 연료봉보다 낮게 나타났다. North Anna 1호기에서의 노내시험결과[6]는 3주기 연소 후 최대 54.7GWD/MTU의 연소도를 달성한 시험결과가 발표되었으며, 산화막두께측정을 통한 노내부식특성 조사결과 연소도 증가에 따라 A alloy의 내식성이 Zircaloy-4에 비해 더욱 우수하였다.

Fig. 7은 상기 5종의 튜브에 대한 상온인장시험 결과를 나타낸 것이다. B alloy를 제외한 나머지 4종의 튜브는 거의 유사한 항복강도 및 연신율을 나타내었다. 특히 B alloy 튜브는 다른 튜브들에 비하여 2배 이상의 높은 연신율을 나타내었다. 또한 A alloy 및 Low Sn Zry-4에 대하여 400°C에서도 인장시험을 수행하였다. A alloy는 상온 및 고온에서 Low Sn Zry-4 보다 항복강도 및 인장강도는 높으나 연신율은 낮은 것으로 나타났다.

두 합금의 미세조직은 모두 응력이완(Stress relieved)조직인 것으로 TEM 관찰결과 확인되었다. 따라서 A alloy가 Low Sn Zry-4에 비해 높은 항복강도와 낮은 연신율을 나타내는 것은 합금원소의 첨가량이 많고 이에 따른 고용강화효과가 크게 나타나기 때문인 것으로 판단된다.

크리프 시험은 400℃, 150MPa의 조건에서 A alloy, B alloy 및 두 종류의 다른 미세조직을 가지고 있는 Low Sn Zircaloy-4에 대하여 수행되었다. Fig. 8은 각각의 튜브에 대한 크리프 시험 결과를 나타낸 것으로서, B alloy가 A alloy에 비해 우수한 크리프 특성을 가지고 있는 것으로 나타났으며, Low Sn Zircaloy-4에서는 응력이완조직이 재결경조직에 비하여 우수한 크리프 특성을 나타내었다.

B alloy 피복관의 노내시험결과[2], 직경방향이나 축방향의 크리프는 1-5×10^{21}n/cm^2조건에서 성장률 0.5%이하로 나타났다. 비슷한 조사량과 온도에서 접선방향의 응력이 Optimized Zircaloy-4 연료봉이 큼에도 불구하고 B alloy 피복관의 평균 직경감소는 Optimized Zircaloy-4보다 약 2% 더 작은 것으로 나타났다.

4. 요 약

본 연구에서는 상용 핵연료피복관인 Low Sn Zircaloy-4와 함께 주요 신합금 핵연료피복관인 A alloy, B alloy, C alloy 및 D alloy 등에 대한 노외성능평가를 수행하였다. 노외부식특성에 미치는 미세조직의 영향을 분석하기 위하여 TEM을 이용한 미세조직관찰 및 석출물특성분석을 수행하였다. 또한 각각의 피복관에 대하여 동일한 부식조건을 적용하여 노외부식특성을 평가하고 비교하였다. 이와함께 인장시험 및 크리프시험 등을 수행하여 기계적 특성을 평가하였다.

참고문헌

1) F. Garzarolli, R. P. Bodmer, H. Stehle and D. Trapp-Pritsching, Proceedings of the 1985 International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Orlando, 1985, pp. 3-55.

2) J. -P. Mardon, D. Charquet and J. Senevat, Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium, ASTM STP 1354, G. P. Sabol and G. D. Moan, Eds., American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2000, pp. 505-524.

3) K. Yamate, A. Oe, M. Hayashi, T. Okamoto, H. Anada and S. Hagi, Proceedings of the 1997 International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, 1997, pp. 318-325.

4) K. Goto, S. Matsumoto, T. Murata, H. Anada and H. Abe, Proceedings of the 2000 International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Park City, Uath, April 10-13, 2000.

5) G. P. Sabol, R. J. Comstock, R. A. Weiner, P. Larourer and R. N. Stanutz, Zirconium in the Nuclear Industry: Tenth International Symposium, ASTM STP 1245, A. M. Garde and E. R. Bradley, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1994, pp. 724-744.

6) R. J. Comstock, G. Schoenberger and G. P. Sabol. Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium, ASTM STP 1295, E. R. Bradley and G. P. Sabol, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1996, pp. 710-725.

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

	Nb	Sn	Fe	Cr	Ni	O	Zr
A alloy	1	1	0.1				Bal.
B alloy	1					0.12	Bal.
C alloy	0.5	0.8	0.2	0.1			Bal.
D alloy	0.1	1.0	0.27	0.16	0.01		Bal.
Low Sn Zry-4		1.2	0.2	0.1			Bal.

Table 2. Characteristics of intermetallic compounds precipitated in the foreign advanced Zr claddings used in this study.

	Precipitate type	Crystal structure
A alloy	βNb ZrNbFe	bcc hcp
B alloy	βNb	bcc
C alloy	$Zr(Fe,Cr)_2$	hcp
D alloy	$Zr(Fe,Cr)_2$ Zr2(Fe,Ni)	hcp hcp
Low Sn Zry-4	$Zr(Fe,Cr)_2$	hcp

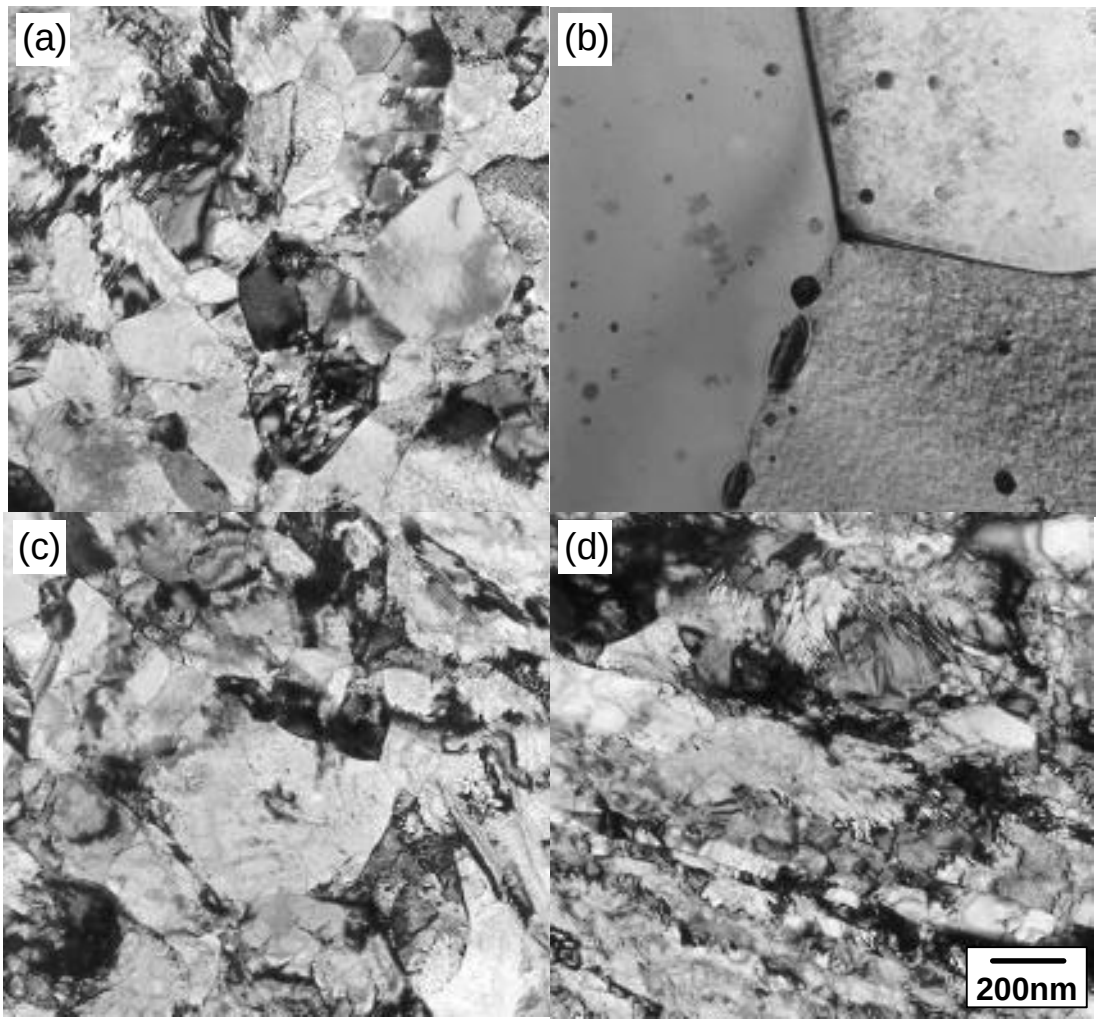

Fig. 1. TEM microstructures of as-received (a) A alloy,
(b) B alloy, (c) C alloy and (d) D alloy claddings.

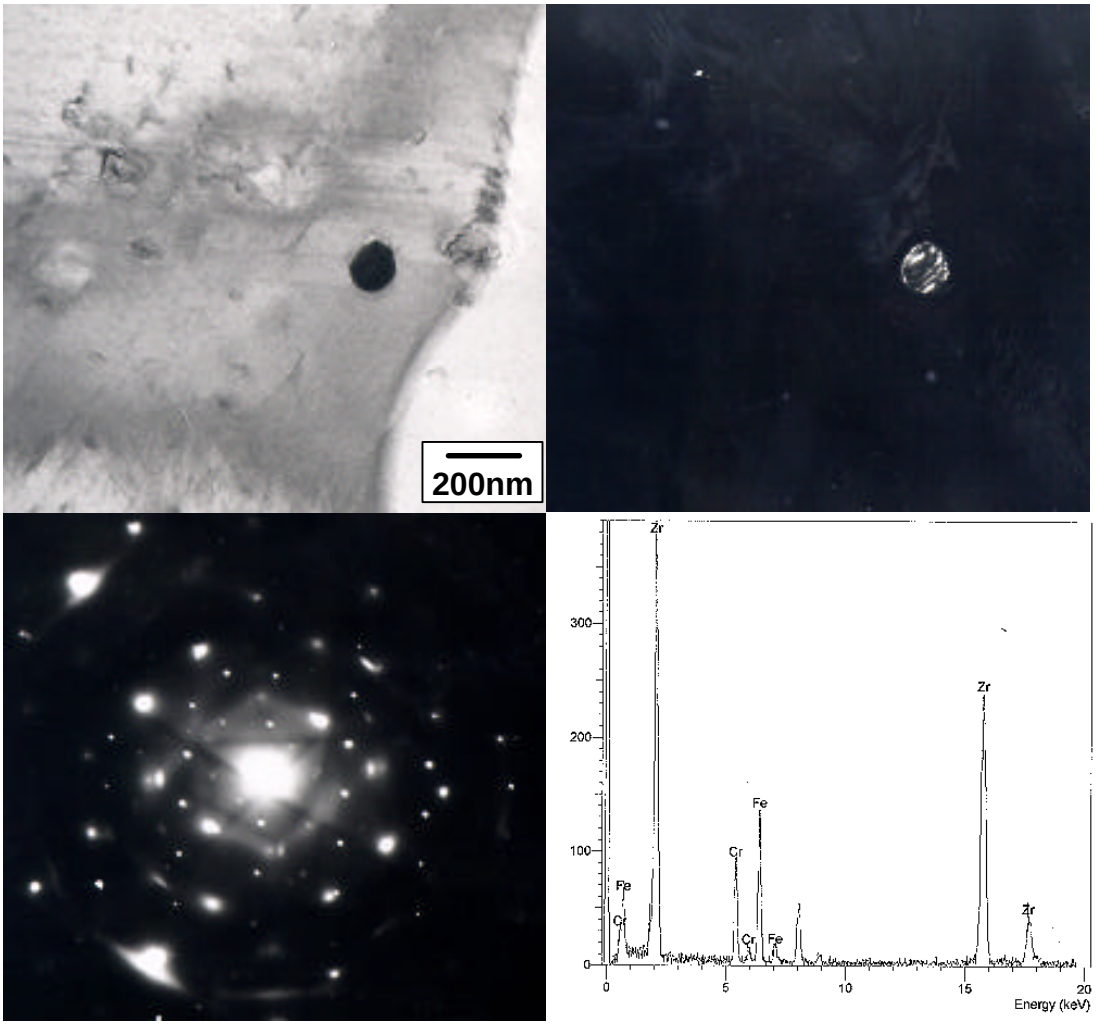

Fig. 2. Bright field image, dark field image, selected area diffraction pattern and EDS spectrum on $Zr(Fe,Cr)_2$ in Low Sn Zircaloy-4.

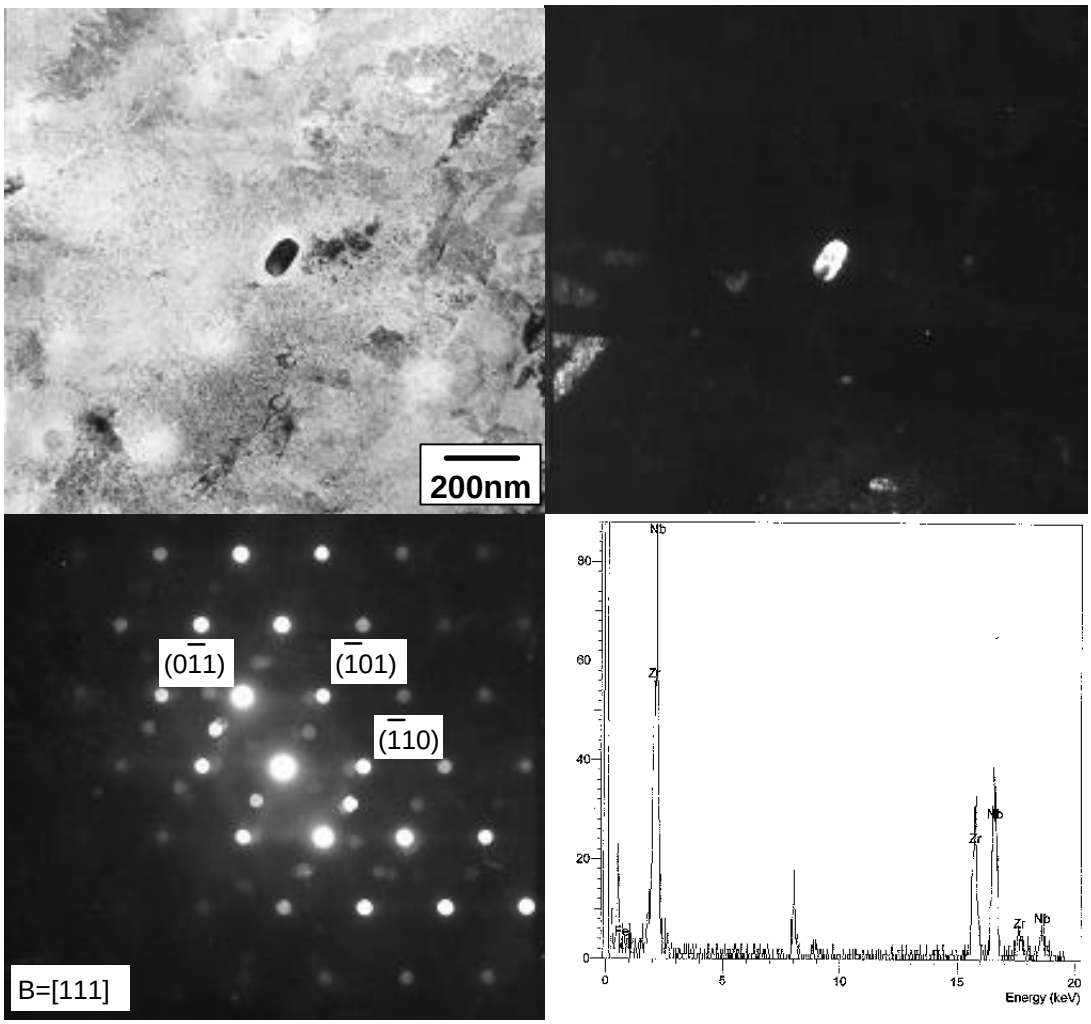

Fig. 3. Bright field image, dark field image, selected area diffraction pattern and EDS spectrum on β-Nb in A alloy.

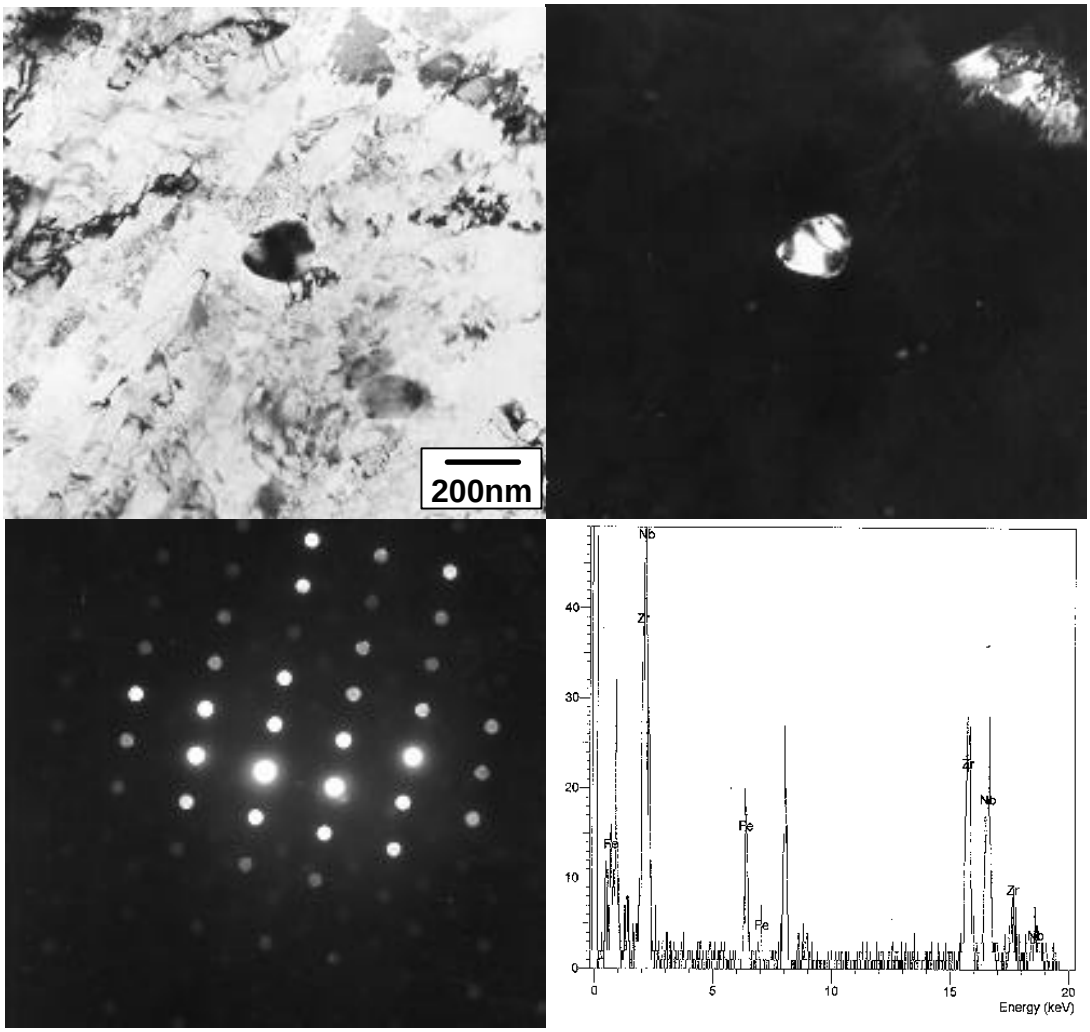

Fig. 4. Bright field image, dark field image, selected area diffraction pattern and EDS spectrum on ZrNbFe precipitate in A alloy.

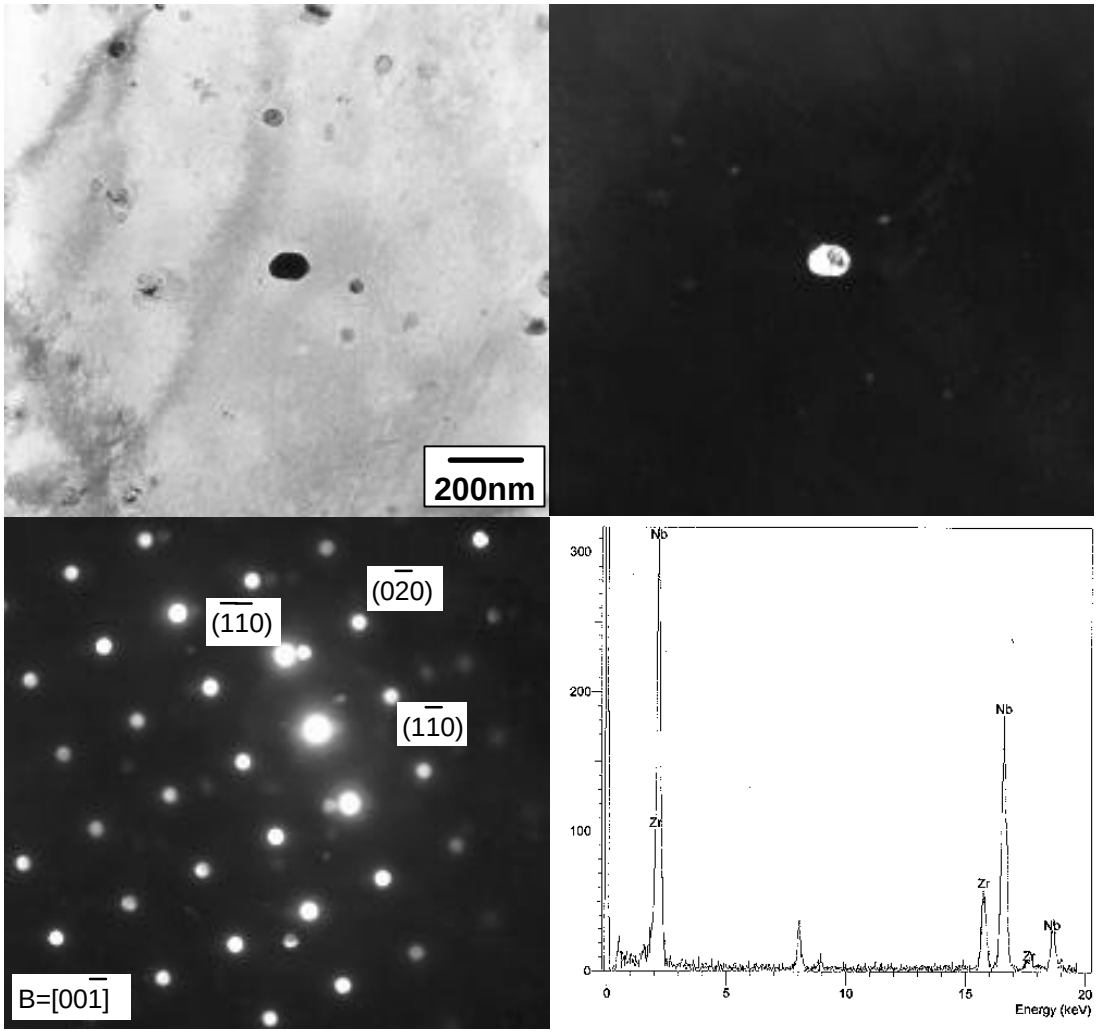

Fig. 5. Bright field image, dark field image, selected area diffraction pattern and EDS spectrum on β-Nb in B alloy.

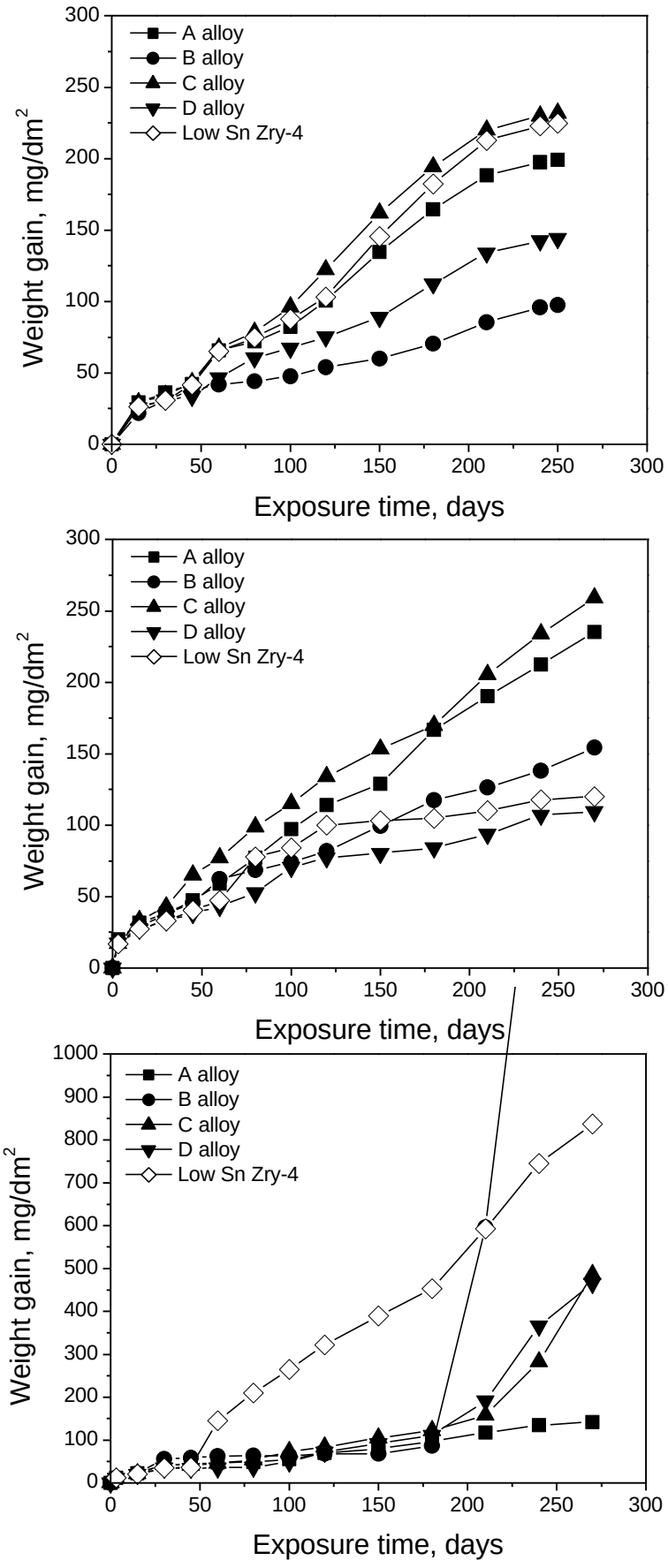

Fig. 6. Corrosion behavior of A alloy, B alloy, C alloy, D alloy and Low Sn Zircaloy-4 claddings in (a) Loop at 360ºC, (b) steam at 400ºC and (c) 70ppm LiOH at 360ºC.

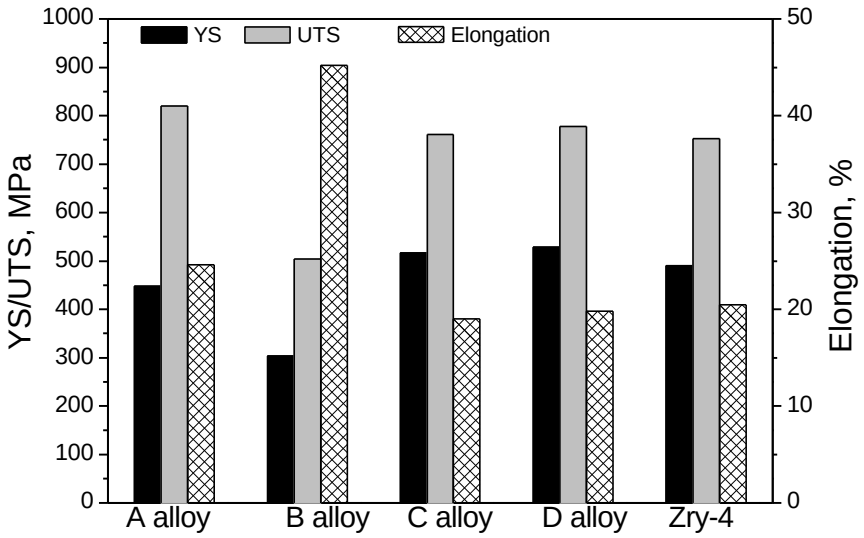

Fig. 7. Tensile properties of A alloy, B alloy, C alloy, D alloy and Low Sn Zircaloy-4 claddings at room temperature.

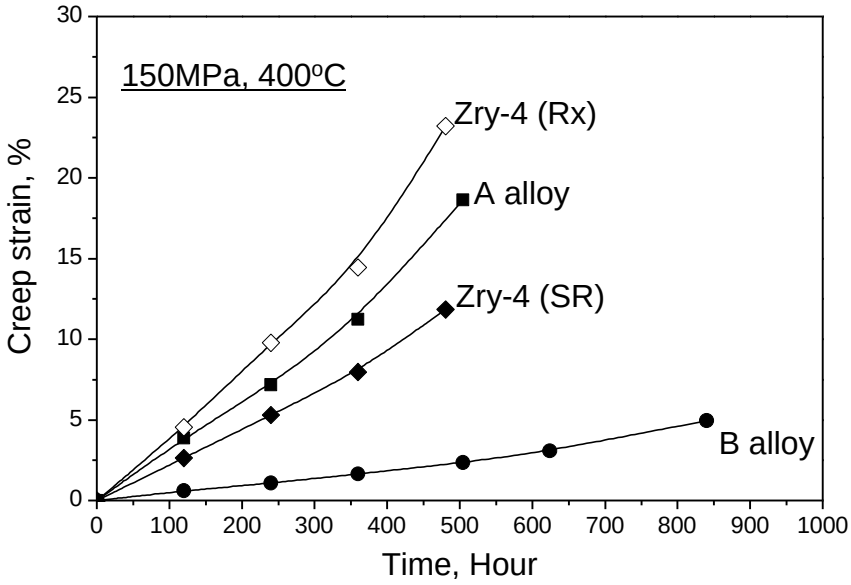

Fig. 8. Creep properties of A alloy, B alloy, C alloy, D alloy and Low Sn Zircaloy-4 claddings.