

2002 춘계학술발표회 논문집

한국원자력학회

핵연료 피복관용 Zr 신합금의 열처리변수에 따른 부식거동

Corrosion behaviors with the variation of the accumulated annealing parameters in New Zr-alloy for the Nuclear Fuel claddings

김영화, 백종혁, 최병권, 정용환, 정연호

한국원자력연구소

대전시 유성구 덕진동 150번지

요약

본 연구에서는 Nb을 고용도 이상 첨가한 Zr-based 합금에 대하여 중간 열처리공정을 변화시켜 열처리변수가 부식에 미치는 영향을 조사하였다. 열처리변수가 증가함에 따라 부식조건과 상관없이 부식저항성이 저하됨을 관찰하였다. 또한 열처리변수가 증가할수록 석출물의 크기가 증가함을 확인할 수 있었다. 열처리변수가 증가하여 석출물의 크기가 증가할수록 tetra-ZrO₂의 상분율이 감소하였고 수소흡수율은 증가하였다. 따라서 Nb가 고용도 이상 첨가된 Zr합금의 부식특성은 열처리변수에 밀접한 영향을 갖고 있음을 알 수 있었다.

Abstract

In this study, it was investigated that the effects of the accumulated annealing parameters on corrosion of the Zr-based alloy, whose Nb contents were more than its solubility. Form the corrosion tests, the corrosion resistance of the alloy decreased with the increase of the accumulated annealing parameter in all corrosion conditions. And it was observed that the size of the precipitates and the hydrogen pick-up fraction increased with increasing the parameter form the TEM analysis. In shorts, the corrosion resistance of this Zr-alloy was strongly dependent on the accumulated annealing parameters.

1. 서론

원자력 발전소 핵연료 피복관으로 사용되는 Zr 합금은 방사능 준위가 높은 조사환경에 노출되고 고온/고압에서 기계적 건전성을 유지해야 하므로 중성자 흡수 단면적이 적고 고온에서의 기계적 특성(강도, 크립), 열전도도 및 내부식성 등이 우수하여야 한다. 현재 사용되는 피복관 재료는 1960년대 개발된 Zircaloy-4(Zr1.5Sn0.2Fe0.1Cr)로 30년 이상 별다른 문제없

이 사용되어 왔으나, 원자로내의 가동조건이 핵연료 연소도를 증가시키기 위한 고 연소도/장주기운전, 발전 효율을 증가시키기 위한 부하추종 운전, 열효율을 증가시키기 위한 냉각재 온도의 상승, 원전 1차 계통의 방사선량을 감소시키기 위한 고 pH운전 등으로 운전 조건이 가혹하게 됨에 따라 Zircaloy-4 피복관은 부식의 가속화, 기계적 특성 저하 그리고 수소 취화 등의 문제가 발생되고 있다. 따라서 이런 여러 가지 문제점을 해결하기 위하여 원전 선진국을 중심으로 새로운 피복관을 개발을 하고 있다. 미국의 Westinghouse사에서 개발한 ZIRLO(Zr1.0Nb1.0Sn0.1Fe)는 Zircaloy-4(Zr1.5Sn0.2Fe0.1Cr)에 Nb을 첨가하고 Sn함량을 줄인 합금이며¹⁾, 러시아에서도 기존 E110(Zr1.0Nb)과 함께 Sn과 Fe을 소량 첨가한 E635(Zr1.0Sn1.0Nb0.4Fe)피복관을 개발하여 노내시험을 진행 중에 있다²⁾. 일본의 Mitsubishi 사에서는 Nb을 첨가하고 Sn의 첨가량을 줄인 MDA(Zr0.5Nb0.8Sn0.2Fe0.1Cr)피복관이 개발 중이다³⁾. 또한 프랑스에서는 러시아의 2원계 합금인 E110(Zr1.0Nb)합금에 산소의 양을 변화시킨 2원계 합금(Zr1.0Nb0.125O)을 개발하고 있다^{4,5)}. 현재 여러 나라에서 개발되고 있는 피복관들은 공통적으로 기존의 Zircaloy-4합금에서는 첨가되지 않았던 Nb을 0.1 wt. %에서부터 많게는 1.0 wt. % Nb을 첨가하고 있다는 것이 특징이다.

Nb 첨가한 Zr합금들에 대해서는 지난 수 십년 동안 많은 연구자들에 의해 부식특성 연구가 진행되었다⁶⁻⁸⁾. Nb 첨가합금 중에서도 Nb가 1.0wt.% 이상 함유한 ZIRLO합금은 평형상인 β -Nb 상이 생성될 수 있는 조건에서 열처리를 실시함으로써 내식성을 향상시킨다고 보고되는 반면에, Nb을 고용도 이내로 첨가한 MDA나 NDA 합금등은 β Nb 상이 생성되지 않아도 내식성이 우수한 것으로 보고하고 있다⁶⁾. Jeong 등의 연구에 의하면 Nb첨가 Zr합금에서의 내식성 향상은 β -Nb 생성자체 보다는 β -Nb 이 생성될 수 있도록 열처리를 실시함으로써 기지금속 내에 과포화로 분포된 Nb이 평형을 이루는 농도 이하의 Nb농도가 감소할 때 내식성이 향상된다고 하였다^{7,8)}. 상기 연구자들의 연구결과는 Nb을 첨가한 Zr합금계에서 Nb의 첨가량이나 제조과정에서의 열처리공정에 따른 특성변화를 시켰으며 이런 특성변화를 이해하려고 노력하였다. 제조공정에 따른 특성변화를 바탕으로 적합한 공정의 확립과 성질을 예측할 수 있게 되었고, 이러한 공정변수 중에 하나로 열처리 변수(accumulated annealing parameter, ΣA)를 제시하고있다⁹⁾. 여러 단계의 연속적인 열처리를 수행하여 시편을 가공하였을 경우에 열처리 변수는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Sigma A = \sum_i t_i \cdot \exp(-Q/RT_i)$$

여기서, R: 기체상수, t: 열처리시간, T: 열처리온도, Q: 활성화에너지 Q/R : 40,000K 이다. Zr합금은 제조과정에서 공정별 열처리 변수에 따라 내식성이 크게 달라진다¹⁰⁾. Zircaloy-4경우는 열처리 변수가 증가할수록 균일 부식 저항성이 증가하는 것으로 알려져 있으나, Nb을 1.0%첨가한 ZIRLO의 경우는 PWR운전조건에서 열처리 변수가 증가함에 따라 내식성이 저하된다고 알려져 있다. Zircaloy계 합금에 대해서는 수 십년 동안 핵연료 피복관재료로 사용되어 오면서 부식과 열처리 변수와의 관계가 잘 정립되어 내식성을 향상을 위한 최적의 열처리 공정이 확립되어있으나 Nb을 첨가한 합금의 경우는 Zircaloy계 합금에 비해 아직까지 정확하게 규명되지 않고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 Nb이 고용도 이상 첨가된 Zr 신합금을 가지고 중간열처리 공정을 다르게 실시하였을 때 열처리변수가 부식에 미치는 영향을 알아보았다. 또한 석출물의 특성이 부식에 미치는 영향을 알아보았으며 부식에 의해 생성된 산화막의 구조 및

부식과정에서 수반되는 수소흡수 관점에서 부식특성을 살펴보았다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 합금은 진공 아크용해로(Vacuum Arc Remelting)을 이용하여 300g의 button형태의 잉고트(ingot)로 제조하였다. 제조된 합금의 화학조성은 표 1과 같다. 잉고트는 그림 1의 제조공정도에서 제시한 바와 같이 3가지의 각기 다른 열처리와 냉간 가공을 반복하여 수행한 후 마지막 열처리를 실시하였다. 이런 공정을 거친 후 제조된 시편의 열처리 변수(ΣA)는 1.20×10^{-22} , 2.73×10^{-20} , 3.83×10^{-18} hr였다. 부식시편은 $25 \times 15 \times 0.9$ mm³의 관상으로 가공하여 준비하였다. 부식시편은 SiC 연마지로 2000번까지 연마한 후 부식 시편의 표면 조건 영향을 최소화하기 위하여 HF 10%, HNO₃ 30%, H₂SO₄ 30%, H₂O 30%의 혼합용액에서 산세(pickling)하여 준비하였다. 부식시험은 ASTM-G2¹¹절차에 따라 360°C 물분위기, 360°C 30 ppm LiOH 분위기 그리고 400°C Steam 분위기에서 150일간 부식시험을 실시하였다. 그리고 석출물의 분포 및 크기가 부식특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. TEM용 시편은 약 70 μ m까지 기계적 연마를 실시한 다음 ethanol(90%)과 perchloric acid(10%)의 혼합용액에서 약 -40°C 온도에서 12V의 전압을 걸어 twin-jet polishing 하여 박판의 시료로 준비하였다. 사용된 장비는 JEOL사의 TEM이었으며 석출물의 화학적 성분분석에는 TEM에 부착된 EDS(Energy dispersive X-ray spectroscopy)를 사용하였다. 부식에 의해 모재표면에 형성된 산화막의 특성분석은 박막측정용 XRD (X-ray diffraction)분석으로 실시하였다. X-ray회절시험은 입사각을 2°로한 small angle X-ray분석을 실시한 후 tetragonal-ZrO₂ 상분율을 구하여 부식특성과 비교하였다. 또한 열처리변수(ΣA)에 따른 수소분석을 실시하였다. 360°C water분위기에서 90일동안 부식실험을 실시한 시편에 대하여 수소 흡수량(hydrogen uptake)을 조사하고 각각에 대한 수소흡수분율(hydrogen pick-up fraction)을 계산하여 부식특성과 비교하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1 열처리변수에 따른 부식특성

그림 2는 360°C 물 및 30ppm LiOH 수용액과 400°C 수증기 분위기에서 부식시험한 결과를 보여주고 있다. 그림 2의 a)는 360°C 물 분위기에서 150일간 부식 시험한 결과로 천이현상은 관찰되지 않았으며, 열처리 변수가 가장 높은 C-process($\Sigma A=3.83 \times 10^{-18}$ hr)가 A-process ($\Sigma A=1.20 \times 10^{-22}$ hr)와 B-process($\Sigma A=2.73 \times 10^{-20}$ hr)에 비해 큰 무게 증가량을 나타내었다. 그림 2의 b)는 360°C 30ppm LiOH분위기에서 부식 시험한 결과로 물 분위기에서의 부식결과와 거의 유사한 거동을 보이며 A-process($\Sigma A=1.20 \times 10^{-22}$ hr)와 B-process($\Sigma A=2.73 \times 10^{-20}$ hr)가 거의 비슷한 무게증가량을 보이고 있다. 그림 2의 c)는 400°C 수증기 분위기에서 부식 시험한 결과이다. 천이현상이 나타나지는 않았으며 다른 부식분위기에서 보다 무게증가량이 크게 증가함을 관찰할 수 있었다. 세 조건에서 부식거동을 살펴본 결과, 부식조건과 상관없이 열처리 변수가 증가함에 따라 부식저항성이 감소함을 확인 할 수 있었다.

그림 3은 열처리변수가 부식저항성에 미치는 영향을 알아보기 위해서 각 조건별로 150일 간 부식시험한 후 열처리변수에 따른 무게증가량을 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 열처리변수가 증가함에 따라 부식저항성이 감소함을 확인할 수 있었다.

일반적으로 Zircaloy-4합금에서는 내식성과 석출물 크기와는 밀접한 관계가 있는데, PWR 분위기에서는 석출물의 크기가 너무 작으면 균일부식에 대한 내식성이 감소하고 어느 크기 (150 nm) 이상이 되어야 내식성이 증가한다고 알려져 있다¹²⁾. 그러나 Nb를 첨가한 합금에서는 석출물이 작아야 내식성이 향상된다고 보고하고 있다¹³⁾. 이에 본 연구에서는 석출물의 특성과 부식과의 관계를 알아보기 위해 TEM을 관찰하였으며 그림 4는 열처리변수에 따른 석출물의 분포와 크기를 나타내고 있다. 석출물의 평균크기를 분석해 본 결과 A-process($\Sigma A=1.20 \times 10^{-22}$ hr)의 경우는 62 nm, B-process($\Sigma A=2.73 \times 10^{-20}$ hr)의 경우 76 nm, 그리고 C-process($\Sigma A=3.83 \times 10^{-18}$ hr)의 경우는 91 nm 정도임을 확인할 수 있었다. 석출물이 크기와 부식과의 관계를 연관 지어보면 열처리변수가 증가함에 따라 석출물의 크기는 증가하였고 내식성은 저하되었다. 이는 본 시험에서 사용된 합금은 Nb를 고용도 이상 첨가한 합금으로 Nb를 포함한 석출물이 생성되고 성장하여 산화막 구조를 변화시킴으로써 외부로부터 산소 이온의 확산을 용이하게 하거나 미세크랙 등을 발생시켜 부식저항성을 저하시키는 것으로 생각되어진다. 이에 대한 기구는 추후에 보다 자세한 연구를 추진하여 규명할 예정이다.

3.2 부식특성에 미치는 산화막 구조의 영향

Zr합금에서의 산화막의 결정구조와 미세구조는 부식과 매우 밀접한 관계를 가지고 있기 때문에 많은 연구자들이 XRD와 TEM등을 이용하여 연구하였다¹⁴⁾. 일반적으로 Zr합금에서 산화과정 동안에 생성되는 산화막은 계면 부위에는 높은 압축 응력이 걸리고 외부로 갈수록 압축응력은 점차 인장응력으로 바뀐다. 즉 계면에서 초기에 생성되는 산화막에는 tetra-ZrO₂가 생성되는데 이는 산화막의 보호적인 성질을 갖게 하기 때문에 우수한 부식저항성을 가지고 있는 것으로 알려져 있으나 부식이 진행됨에 따라 tetra-ZrO₂가 비보호적인 mono-ZrO₂로 상 변화가 일어나면서 부식가속의 원인이 되는 것으로 알려져 있다.

본 실험에서는 열처리변수에 대한 산화막 결정구조를 알아보기 위해 부식조건이 360°C 물 분위기에서 동일 무게증가량(약 30mg/dm²)의 산화막 시편을 준비하여 XRD분석을 실시하였다. 그 결과는 그림 5에 나타나 있다. 열처리변수가 가장 큰 C-process($\Sigma A=3.83 \times 10^{-18}$ hr)의 (101)tetra-ZrO₂ peak이 가장 작게 관찰되었으며 열처리변수가 증가할수록 (101)tetra-ZrO₂ peak이 감소함을 관찰 할 수 있었다. 이를 더 정량적으로 분석하기 위하여 (111)와 (111)mono-ZrO₂에 대한 (101)tetra-ZrO₂의 상대분율을 계산하여 그림 6에 나타냈다. 부식저항성이 가장 우수한 A-process($\Sigma A=1.20 \times 10^{-22}$ hr)가 보호적인 성질을 가지는 tetra-ZrO₂ 상 분율이 가장 높게 나타났으며 부식저항성이 가장 낮은 C-process($\Sigma A=3.83 \times 10^{-18}$ hr)의 tetra-ZrO₂ 상 분율이 가장 낮게 관찰되었다. 여기서 tetra-ZrO₂ 상 분율이 높다는 것은 금속간 계면에는 높은 압축응력이 작용한다는 것으로 압축응력이 걸리는 산화막이 양이 많다는 의미로도 해석할 수 있다. 즉 산화막의 결정구조가 부식저항성과 밀접한 연관성을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 산화막 결정구조의 변화에 따른 부식특성에 차이는 산화막내에 존재하는 석출물 주위의 높은 압축응력을 이완시켜서 산화되는 석출물 주변부의 미세조직을 주상정에서 등축정의 구조로 상변화를 일으키기 때문에 부식저항성이 저

하된다는 연구결과와 일치한다¹⁵⁾.

3.3 부식특성에 미치는 수소흡수의 영향

Zr합금이 물과 산화반응을 수행하면 산화막을 형성하고 수소도 발생시킨다. 이 수소는 산화막을 통해 확산하여 반응계면에서 발생한 전자와 결합하게 되는데 흡수된 수소가 고용도 이상으로 될 때는 수소화물이 형성되어 이 수소화물이 부식을 가속화시키거나 기계적 특성에 영향을 미친다고 보고하고 있다. 이에 본 연구에서도 기지금속 내에 흡수된 수소의 양을 정량적으로 분석하고 수소흡수분율을 계산하였다. 그림 7는 수소흡수분율과 무게증가량과의 관계를 보여주고 있다. 내식성이 좋지 않은 C-process($\Sigma A=3.83 \times 10^{-18}$ hr)가 가장 높은 수소흡수율을 나타내었다. 즉, 열처리변수가 증가함에 따라 내식성은 감소하고 수소흡수분율은 증가하는 경향이 관찰되었다. 이는 내식성에 기여하고 보호적인 성질을 가지는 tetra-ZrO₂ 상 보다 비보호적인 성질을 가지는 비조밀 구조인 mono-ZrO₂ 상의 분율증가로 인하여 수소흡수율을 증가시키는 역할을 한 것으로 생각되어진다.

4.결 론

Nb가 첨가된 새로운 Zr합금에 대하여 도입된 열처리변수(ΣA)가 부식에 미치는 영향을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 360°C 물, 360°C 30ppm LiOH 수용액 및 400°C 수증기 분위기에서의 부식실험결과, 열처리 변수(ΣA)가 증가함에 따라 부식저항성은 감소되었다.
- 2) 열처리변수(ΣA)가 증가할수록 석출물의 크기가 증가하였고 수소흡수분율은 증가하는 경향을 보였다.
- 3) 본 연구결과를 바탕으로 Nb이 첨가된 새로운 Zr 합금 제조과정에서 열처리 조건을 변화시켜 석출물의 특성 등을 제어함으로써 내식성 개선이 가능한 것으로 생각되어진다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

- 1) G. P. Sabol, G. R. Kilp, M. G. Balfour and E. Robert, ASTM STP 1023 (1989) 227.
- 2) A. V. NiKulina, Y. K. Bilashvili, P. P. Markelov, M. M. Peregud, V. A. Koterekhov, A. F. Lositsky, N. Y. Kuzmenko, Y. P. Shevnin, V. K. Shamardin, G. P. Kobylansky, A. E. Novoselov, ASTM STP 1295 (1996) 785.
- 3) T. Isobe and Y. Matsuo, ASTM STP 1132 (1991) 346.
- 4) D. Charquet, R. Hahn, E. Oritieb, International Topical Meeting on LWR fuel Performance, Avignon, France, Apr. (1991) 21.
- 5) J. P. Mardon, D. Charquet and J. Senvat, ASTM STP 1354 (1998) 15.
- 6) M. Harada, M. Kimpara, and K. Abe, ASTM STP, 1132 (1991) 368.
- 7) Y. H. Jeong and Y. H. Jung, 13th International Symposium on Zirconium, Annecy, France, June 9, (2001).
- 8) Y. H. Jeong, K. O. Lee and H. G. Kim, to be published in J, Nucl. Mat., 23 (2002)
- 9) F. Garzarolli, E. Steinberg, and H. G. Weidinger, ASTM STP 1023 (1989) 202.
- 10) H. Anada, K. Nomoto, and Y. Shida, ASTM STP 1245 (1994) 307.
- 11) ASTM-G2, Standard Test Method for Corrosion Testing of Products of Zirconium Hafnium and Their Alloys in Water at 680. F or in Steam at 750. F.
- 12) T. Isobe, T. Matsuo and Y. Mae, ASTM STP 1245 (1994) 437.
- 13) J. S. Yang and R. R. Adanson ASTM STP 1023 (1989) 451.
- 14) H. J. Beie, A. Mitwalsky, F. Garzarolli, H. Ruhmann and H. J. Sell, ASTM STP 1245, (1994) 615.
- 15) J. C. Woo, Carpenter, J. A. Sawucju and S. K. Macewen, J. Nucl. Mat., 172, (1990) 71.

Table 1. Chemical composition of Zr- based alloys (wt.%)

	Nb	Cu	Zr
composition	1.2	0.1	Bal.

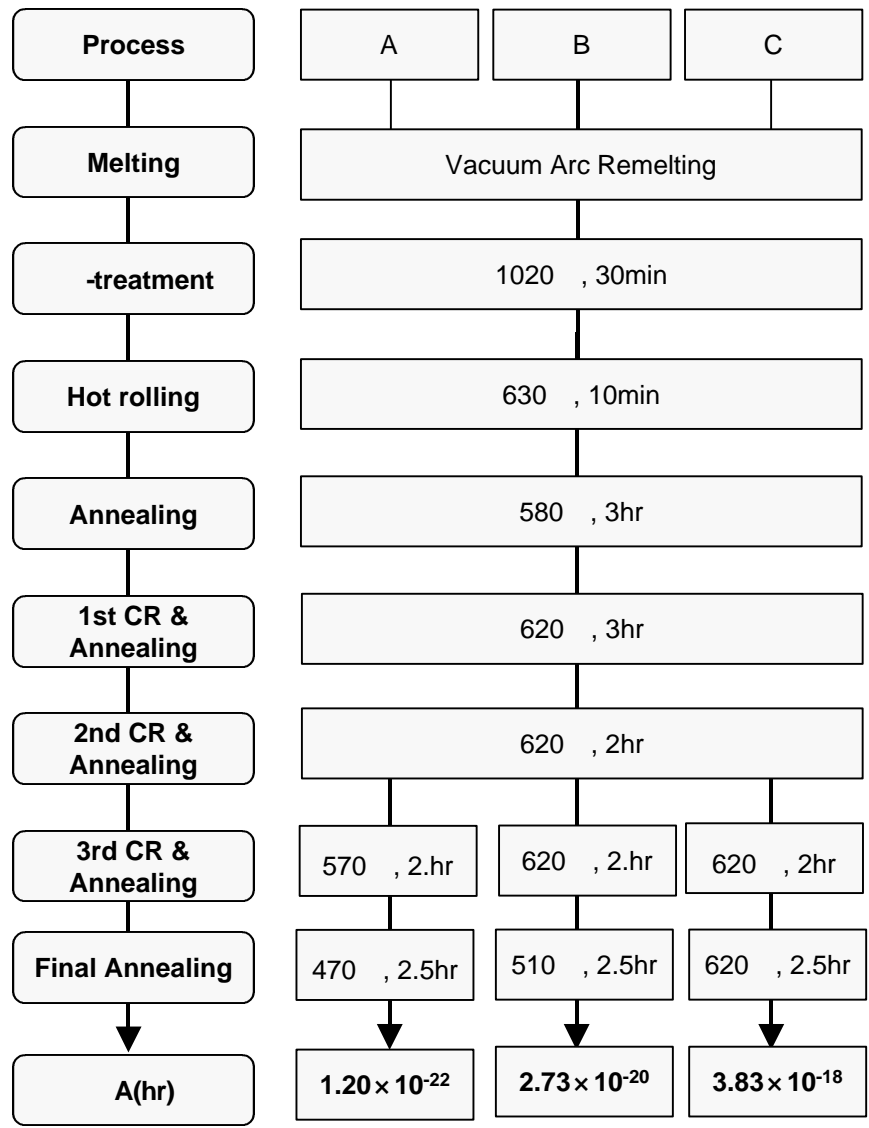


Fig. 1 Manufacturing process of the specimens

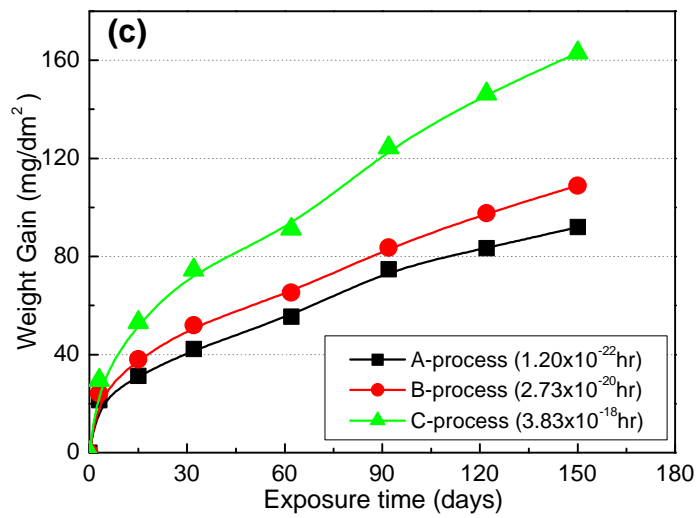
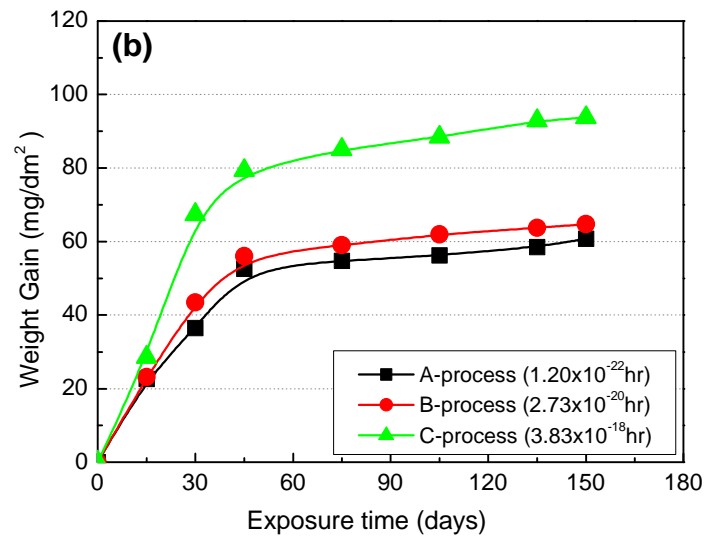
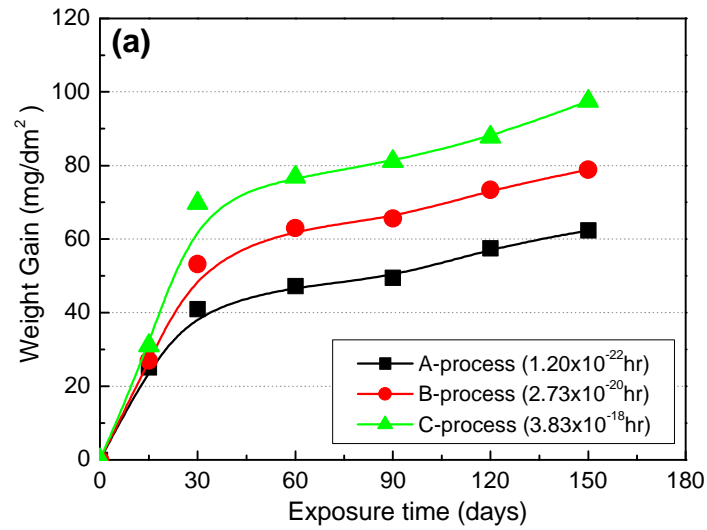


Fig. 2 Corrosion behavior of the Zr-based alloy a) 360 in Water, b) 360 in 30ppm LiOH, c) 400 in Steam

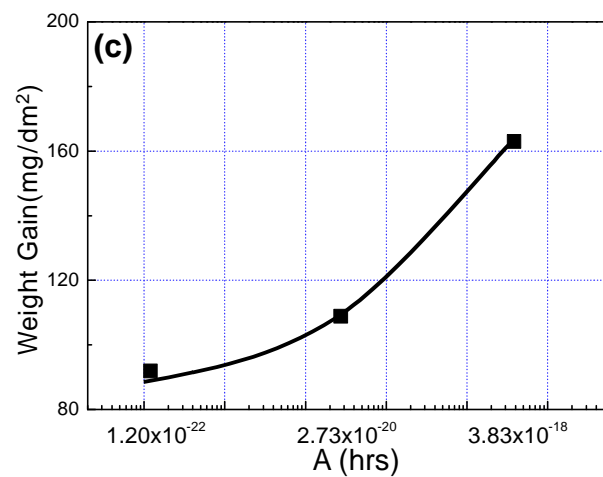
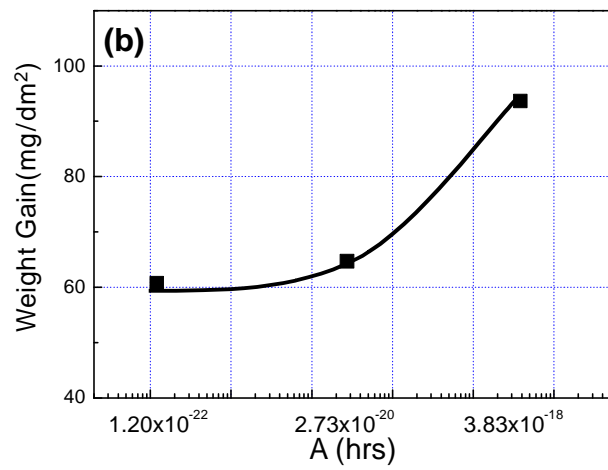
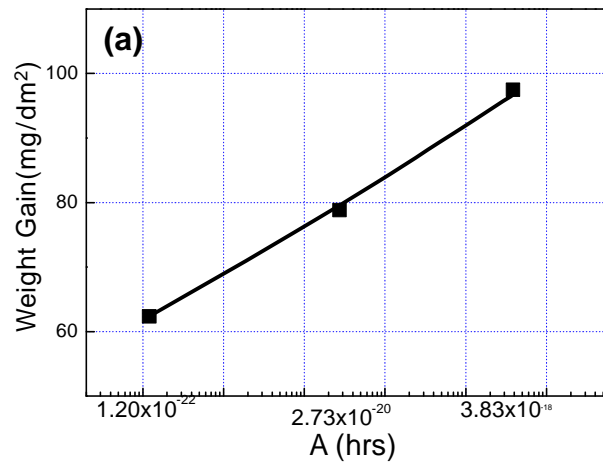


Fig. 3 Dependence of A on weight gain in Zr-based alloys after 150 day corrosion:
 a) 360 in Water, b) 360 in LiOH, c) 400 in Steam

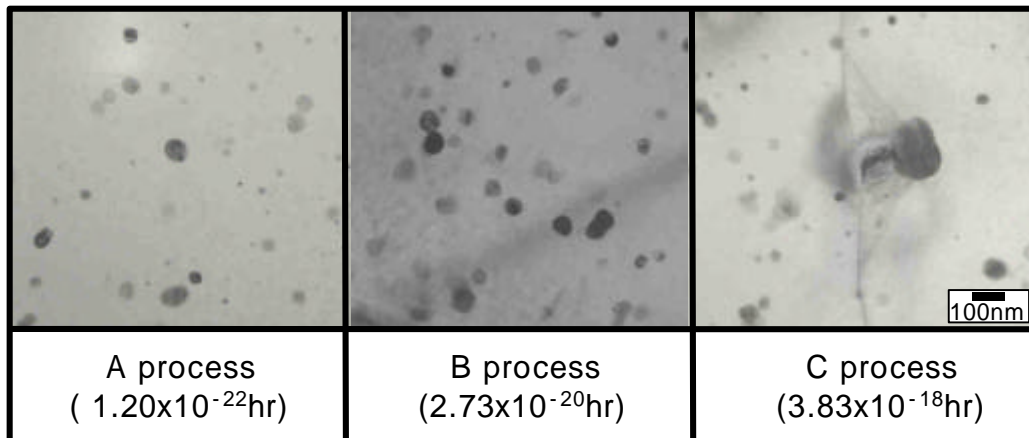


Fig. 4 TEM images of the alloy after final annealing with the accumulated annealing parameters

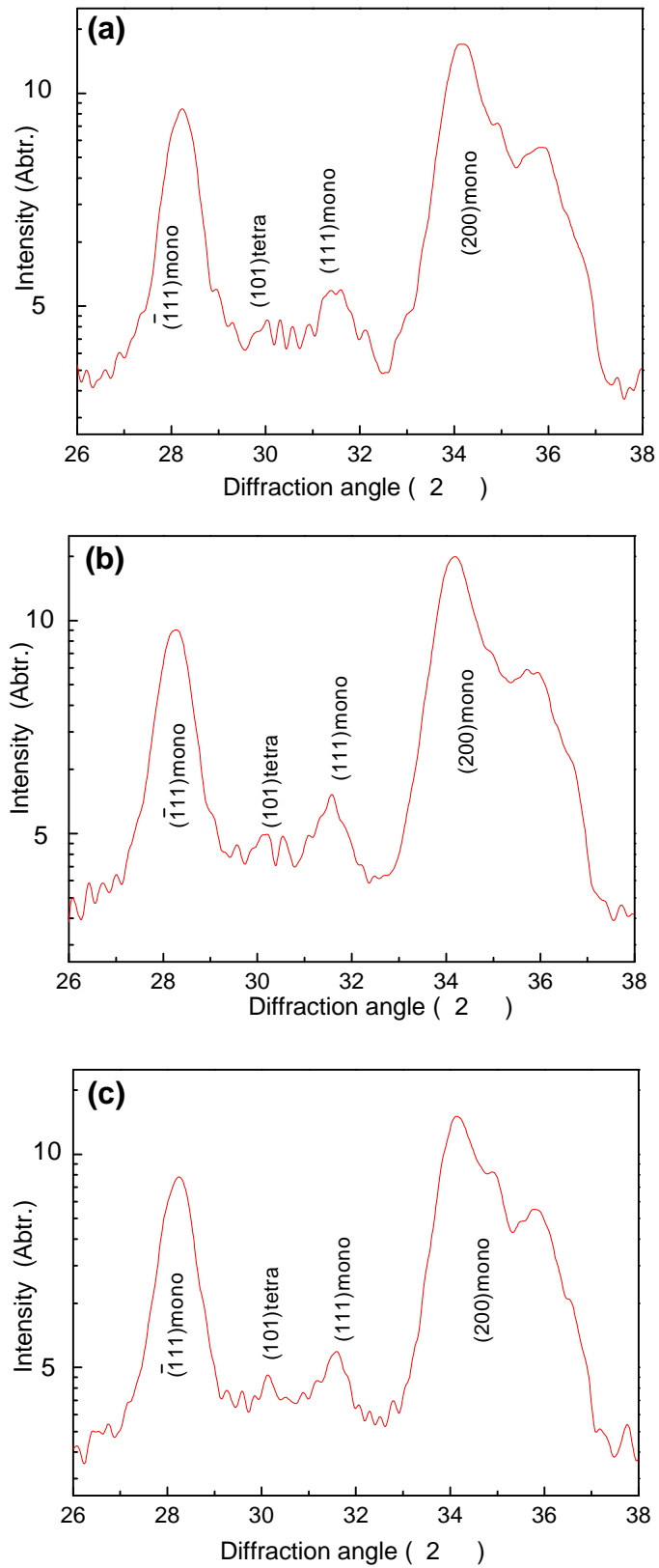


Fig. 5 XRD spectra on the oxide layer formed in 360 °C water for Zr-based alloy :
a) $A = 1.20 \times 10^{-22}$ hr, b) $A = 2.73 \times 10^{-20}$ hr, c) $A = 3.83 \times 10^{-18}$ hr

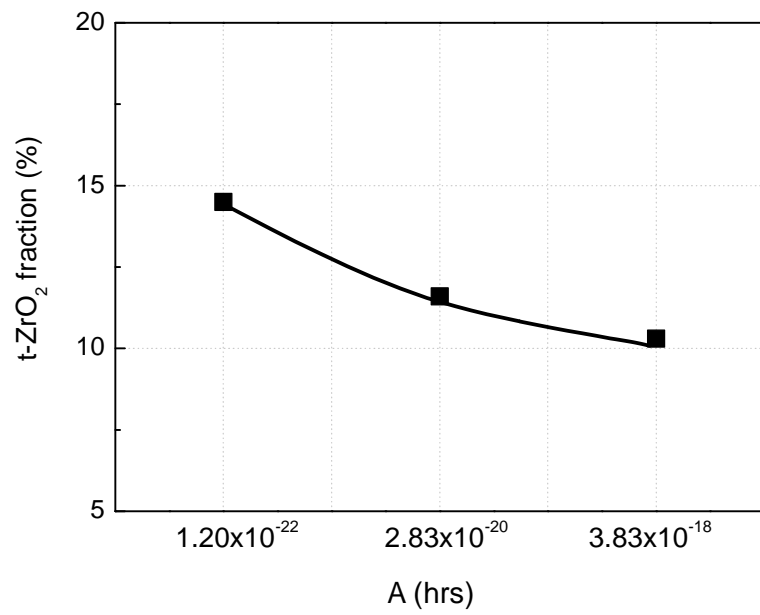


Fig. 6 Fraction of tetragonal ZrO₂ in the oxide of equal weight gain (30mg/dm²)

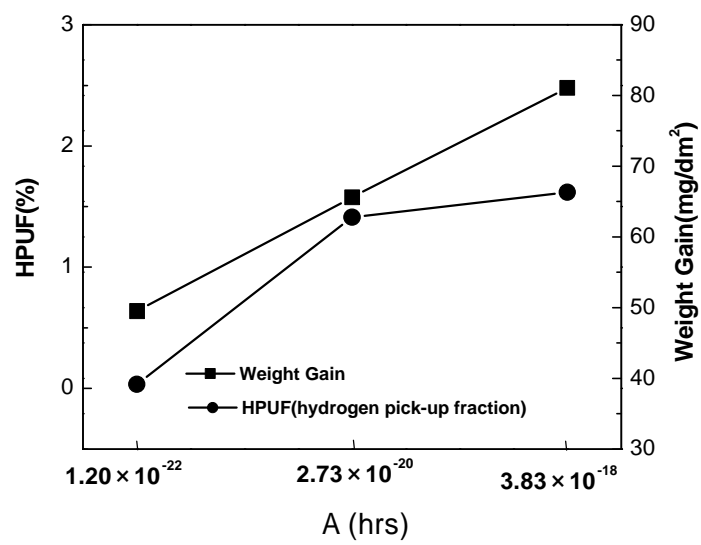
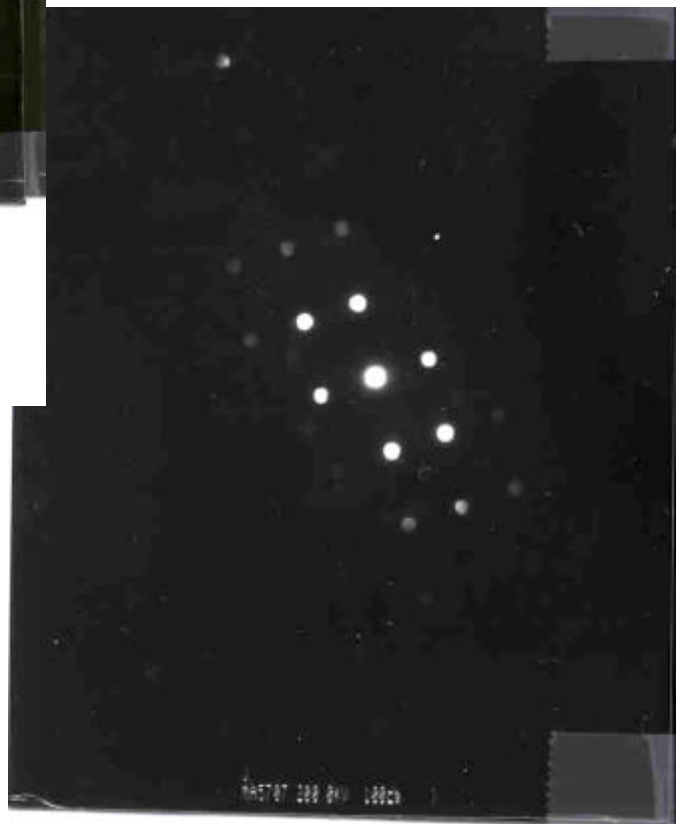


Fig. 7 Hydrogen pick-up fraction of the Zr-based alloy after corrosion in 360 water for 90 days



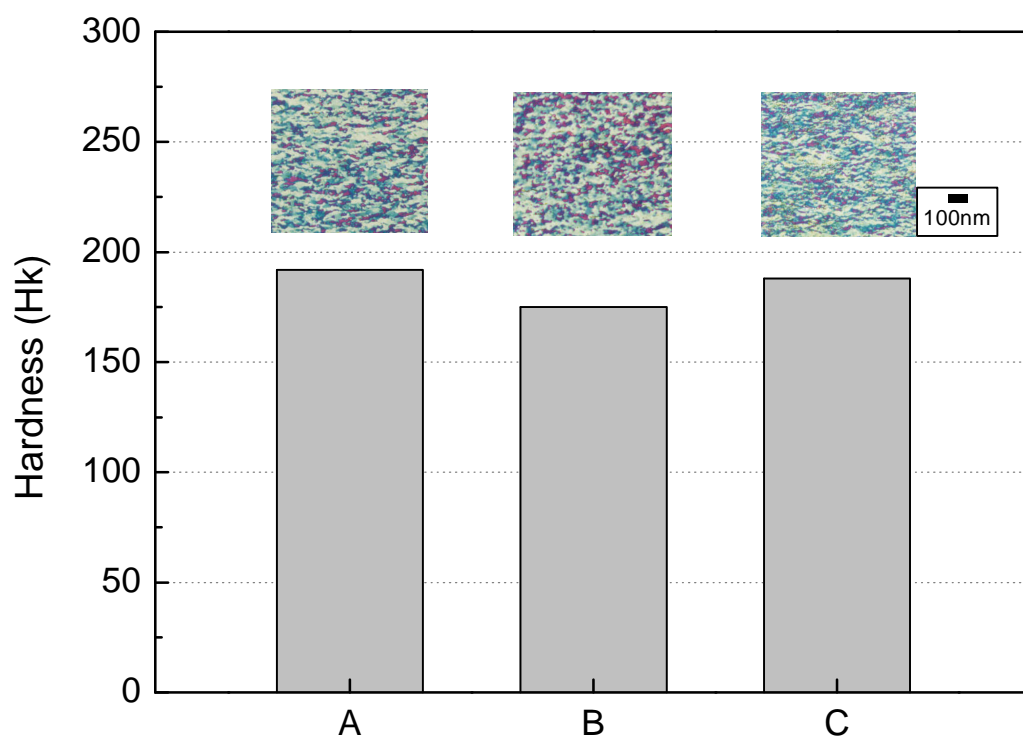


Table 2 Equivalent mean diameter and type of second precipitates
the with annealing parameters

A		$3.95 \times 10^{-20} \text{hr}$	$4.09 \times 10^{-19} \text{hr}$	$3.35 \times 10^{-17} \text{hr}$
Zr-1.2Nb-0.1Cu	ppt. type			
	ppt. size (nm)	69 nm	80 nm	103 nm

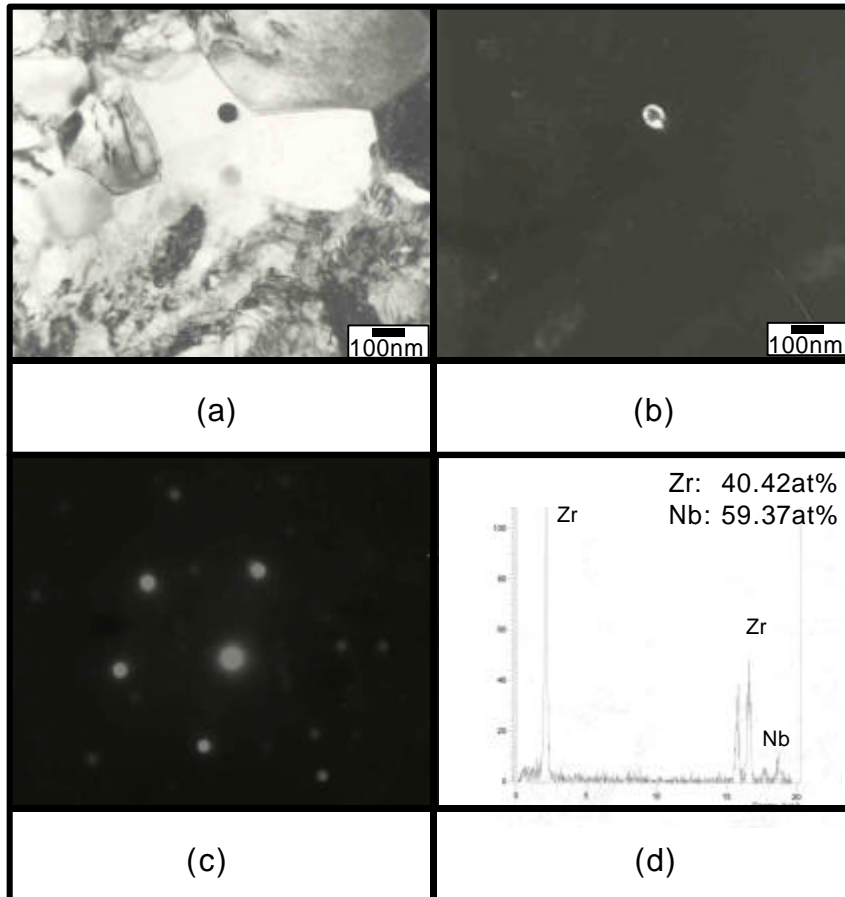


Fig. 5 TEM bright field (a), dark field image (b), SAD pattern of precipitate(c) and EDS spectrum (d) in Zr-based alloys with A process

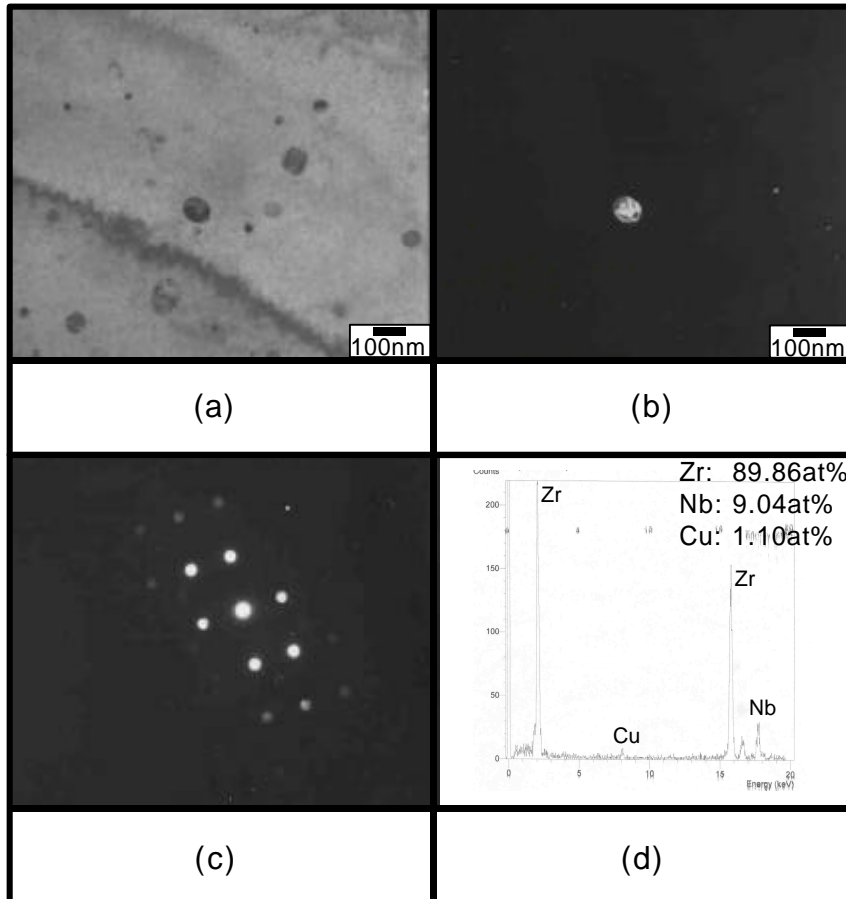


Fig. 6 TEM bright field (a), dark field image (b), SAD pattern of precipitate(c) and EDS spectrum (d) in Zr-based alloys with A process