2002 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

Zr-Sn-Fe-Nb 피복관의 수화물 형성 특성 및 기계적 특성에 미치는 영향

Effect of Zirconium Hydrides on the Deformation Behavior of Zr-Sn-Fe-Nb Tubes

이강욱, 홍순익, 김규태*
대전광역시 유성구 궁동 220번지 충남대학교
*대전광역시 유성구 덕진동 494번지 한전원자력연료 주식회사

요약

Zr-Sn-Fe-Nb 피복관에서 전기화학적 수소충진법에 의해 형성된 수화물 특성 및 기계적 성질에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. X-선 회절 결과 수화물은 대부분 원주방향의 ε-ZrH_2 및 ?-ZrH상으로 확인되었다. 400℃에서 높은 냉각속도로 냉각하면 수화물이 분포하는 것을 관찰할 수 있다. 수화물 형성 후 Zr-Sn-Fe-Nb 피복관의 상온에서의 강도는 약간 증가하고 연성은 감소하였으며, 수화물의 분포 및 크기에 따라 기계적 특성이 조금씩 변화하였다. 피복관의 파단면 관찰결과 수화물을 따라 진행된 2차 균열이 파단면에 수직하게 형성된 것을 관찰하였다. 원주방향 수화물 형성으로 연성이 약간 감소하는데 이는 최종 파괴에서 2차 균열과 연관지어 생각할 수 있다.

Abstract

The characteristics of zirconium hydrides formed by a electrochemical hydrogen charging method and their effect on the mechanical properties of Zr-Sn-Fe-Nb tubes were investigated. The hydrides were observed to be mostly circumferentially oriented and were identified as ε-ZrH_2 and γ-ZrH phases by X-ray diffraction. The distribution of hydrides was found to become more homogeneous when the cooling rate is higher from 400^{o}C. The room temperature strength of Zr-Sn-Fe-Nb tubes increased slightly and the ductility decreased with the formation of the hydrides. The mechanical properties were slightly modified by the size and distribution of hydrides. Secondary cracks along the platelets of hydrides were observed on the fracture surfaces of tubes. The slight loss of ductility in the presence of circumferential hydrides is thought to be associated with the secondary cracking during the final process of the fracture.

서론

지르코늄 합금은 질산과 염화수소산에서 우수한 부식저항성과 기계적 강도를 가지고 있으며 방사선 조사, 고온, 고압 등 원자력 특유의 환경에서 부품소재로 사용되어 왔다[1-8]. 지르코늄 합금은 원자로의 혹독한 환경속에서도 비교적 안정성을 유지하나, 내부에 장입되는 이산화 우라늄 펠렛 속에 있는 수분의 분해 및 냉각수에 의해 생성된 수소가 피복관 내부로 확산되어 판상의 수화물로 석출되며, 외부응력이 가해지는 경우

균열발생을 유도하고 재료를 취화 시킨다[9]. 수화물의 생성 위치 및 성장거동은 재료의 미세조직과 큰 연관을 갖고 있으며 수화물의 형상은 재료의 기계적 특성에 큰 영향을 끼친다[10]. 일반적으로 수화물은 피복관의 원주방향으로 길게 배열하고 있지만 응력이 가해지는 경우 응력방향과 수직으로 배열하게 되어 가동 중에 발생하는 내부 압력 상승에 의해 피복관이 쉽게 파손될 수 있다. 그러므로 내부에 일정 압력이 유지되고 있는 피복관에서 수화물의 방향은 원주 방향으로 형성되는 것이 바람직하다. 이러한 수화물의 방향은 제조 공정중의 결정의 크기 및 형태, 그리고 결 조직에 의해 큰 영향을 받는다[10,14]. 금상학적 관점에서 지르코늄 합금의 기계적 특성 변화 및 수화물 생성에 따른 핵연료 피복관 성능 변화에 대한 연구가 많이 수행되어 졌으나, 신합금인 Zr-Sn-Fe-Nb 피복관의 수화물 특성에 관한 연구는 찾아보기 힘들다. 본 연구에서는 Zr-Sn-Fe-Nb 피복관의 수화물 형성 특성 및 수화물 형성에 따른 기계적 특성의 변화에 대하여 연구하였다.

실험방법

본 연구에서는 한전원자력연료 주식회사에서 제공된 Zr-Sn-Fe-Nb 피복관을 사용하여 수화물 형성 특성을 연구하였다. Zr-Sn-Fe-Nb 피복관은 반경으로 30°의 기저면 방향을 갖는 Zircaloy-4 핵연료 피복관과 같은 방법으로 제조되었다[6]. 피복관의 외경과 내경은 9.5mm와 8.4mm이고, 표. 1에 피복관의 화학조성을 나타내었다. 피복관에 수소충진은 고온음극수소 충진법을 이용하였다[8]. 양극은 탄소 전극, 음극은 Zircaloy 시편을 이용하였으며, 양극인 탄소 전극에 0.2 0.5A/cm2의 정전류를 공급하였다[11].

수소충진공정 동안에 전류 변화는 working electrode와 counter electrode를 이용하여 전류의 양을 record로 측정하였고, 전압의 변화는 working electrode 와 reference electrode를 이용해서 관찰하였다. 수소충진 중에 발생하는 수소의 양은 attached burette로 측정하였고, 전해질 용액에 전류를 가했을 때 발생하는 수소양의 측정치 차이를 계산하여 이상기체 법칙을 이용하여 구한 몰 값의 차이로부터 시편에 충진된 수소의 양을 구하였다. 이상의 결과로부터 수소 함량을 측정한 결과 1260ppm[8]로 측정되었고, 충진된 수소를 수화물 형태로 안정화하기 위해 메탄올로 시편표면을 청결하게 한 후에 400℃에서 3시간 동안 진공 열처리를 하였다. 열처리 후에 시편을 대략 4℃/sec 의 냉각속도로 노냉 또는 126℃/sec의 냉각속도로 공냉하여 냉각속도에 따른 수화물 형상 및 분포를 관찰하였다. 수소 충진 후 X-ray diffractometer(Ziemens)를 사용하여 상을 분석하였으며, 원주 수화물 형성에 따른 강도 및 연성의 변화는 ring 인장 시험으로 조사하였다. 인장 시편은 피복관을 가로로 폭이 4.5mm로 절단하여 특수한 grip를 사용하여 인장시험을 수행하였다. 그림 1에 ring시편 및 응력이 걸리기 쉬운 반원형태의 ring시편의 개략도를 나타내었다. 그림에서 보듯이 1mm 폭의 간격을 줌으로써, 인장시험 초기에 변형이 용이하도록 하였다. 인장시험은 상온에서 United Testing Machine(SFP 10)을 사용하였다. 게이지 길이는 변형속도를 계산하여 5mm로 주어졌고, 게이지 길이의 계산에 대한 이유는 Ref.6.에 상세하게 설명되어 있다. 파단 표면은 JEOL-6400주사전자현미경을 사용하여 조사하였다.

결과 및 고찰

그림 2는 고온음극수소충진법에 의해 수화물을 형성한 후 400℃에서 3시간 열처리 한 Zr-Sn-Fe-Nb 피복관을 입체적으로 관찰한 3차원 사진을 보여주고 있다. 입계의 수화물뿐만 아니라 입내 수화물 또한 대부분 짧은 수화물로 원주방향으로 성장하고, 일부 반경방향의 수화물도 관찰된다[(8)]. 냉각속도에 따라 수화물의 분포 및 크기는 크게 달라지는데[(8)], 공냉된 피복관의 수화물은(a) 비교적 작고 균일하게 분포하는 반면에 노냉된 피복관의 수화물은(b) 긴 띠 형태로 군집되어 나타난다. 노냉된 시편에서 수화물의 집중 현상은 고온에서의 수화물의 낮은 핵생성 속도 및 높은 확산과 연관되어진다는 것을 알 수 있다. 그림 3에 Zr-Sn-Fe-Nb 피복관의 수화물 형성 후의 X-선 회절 결과를 나타내었다. 분석결과 peak가 지르코늄 및 수화물과 잘 일치하는 것을 확인하였고, 주로 α-Zr, ?-수화물(ZrH) 및 ε-수화물(ZrH_2)가 관찰되었다. ?-수화물(ZrH)은 face centered tetragonal 구조로 c/a비가 1보다 크며 ε-수화물(ZrH_2)은 c/a비가 1보다 작다[12)]. 그림 4에 수화물 형성 전후(공냉 및 노냉) Zr-Sn-Fe-Nb 피복관의 응력-변형율 곡선을 나타내었다. 공냉 후 균일한 수화물이 형성되는 경우, 강도는 약간 증가하는 반면에 연성은 감소하는데, 강도 증가는 원주 수화물이 균열시작 단계에서 치명적으로 작용하지 않기 때문이며, 오히려 원주 수화물에 의해 Zr-Sn-Fe-Nb 피복관은 약간 강화된다[12)]. 그러나 연성은 원주 수화물 형성 후 약간 감소한다. 그림 5는 Zr-Sn-Fe-Nb 피복관의 수화물 형성 전(a) 후(b, c)의 파단면을 나타내었다. 수화물 형성 전후 모두다 연성파괴거동을 보이지만 수화물이 형성된 피복관에서는 판상의 수화물을 따라 2차 균열이 형성되었다. 공냉된 Zr-Sn-Fe-Nb(b) 피복관에서의 2차 균열은 20 30㎛로 관찰되며, 짧은 수화물 길이와 일치하며, 노냉된 피복관의 2차 균열은 매우 크고 깊으며 수화물이 군집되어진 곳에서 관찰된다. 그림 6은 공냉(a)과 노냉된(b) 피복관의 횡방향 파단면을 나타내었다. 그림에서 보듯이 수화물에서 2차 균열이 생성되는 것을 관찰할 수 있으며, 그림 6(b)에서 군집된 수화물에서 크고 깊은 2차 균열이 나타나는 것이 관찰되었다. Zr-Sn-Fe-Nb 피복관의 변형기구를 조사하기 위하여 유동응력에서의 변형속도 민감도 및 활성화 체적 구하였다. 변형공정과 연관된 활성화 체적은 다음의 전형적인 식으로 나타낼 수 있다[13)].

$$V_{app} = kT\frac{\partial \ln \dot{g}}{\partial_t} \cong kT\frac{\ln(\dot{e}_1/\dot{e}_2)}{t_1 - t_2} \qquad (1)$$

위의 식에서 k는 Boltzmann 상수, r는 전단변형속도, τ_1과 τ_2는 공급된 전단응력이며, $?_1$과 $?_2$ 는 표준변형속도, T는 절대온도이다. 전단응력 τ는 항복응력 σ_y는 Taylor인자 m으로 나눈 식, τ?= σ_y/m을 사용하여 구할 수 있다. Luton과 Jonas은 HCP금속의 경우 m은 약 4인 것으로 제안하였다4). 수화물이 형성되지 않은 Zr-Sn-Fe-Nb 피복관에서 활성화 체적은 $46b^3$(b는 Burgers vector)이며, 공냉된 Zr-Sn-Fe-Nb 피복관에서는 $41b^3$으로 계산된다. 소성변형율 이 0.03인 경우, 변형속도 민감도는 수화물 형성되지 않은 피복관에서 1.17×10^{-2}이며 수화물이 형성된 피복관에서는 1.34×10^{-2}로 약간 증가한다. Zr-Sn-Fe-Nb 피복관의 활성화 체적 및 변형속도민감도는 Zircaloy-4와 유사한 것으로 관찰되었다[14)].

수화물 형성 전 후 활성화 체적 값에서 중요한 차이점은 없으며, 따라서 그 변형기구가 원주방향의 수화물의 존재에 의하여 변하지 않는다고 할 수 있다. 그림 5의 수화물 형성 전 후 응력-변형곡선도 비슷한 궤적을 그리고 있으며, 따라서 원주방향의 수화물이 변형 거동에 미치는 영향이 적다는 것을 뒷받침해 주고 있다. 원주방향의 수화물의 길이는 약 10㎛ 간격이거나 그 이상이고, Zircaloy-4 피복관의 소성변형 동안 수화물은 장범위 방해물로 열적활성화 변형거동에 영향을 미치지 않을 것으로 판단된다. 이러한 제안은 Al 복합재료에서 10-20㎛의 세라믹 입자가 속도조절기구 및 활성화 체적에 큰 영향은 없다고 제안한 Hong의 결과[15,16]와 일치한다. Zr-Sn-Fe-Nb 피복관의 주요 변형기구는 전위간의 교차에 의한 변형으로 생각된다. Zr-Sn-Fe-Nb 피복관과 Zircaloy-4 피복관의 변형속도민감도 및 활성화 체적은 비슷하게 관찰되었다[14-17]. 따라서, Zr-Sn-Fe-Nb 피복관의 변형기구는 Zircaloy-4와 같을 것으로 생각된다. Hong등[17]은 Zircaloy-4의 주요변형기구는 전위간의 교차에 의한 변형으로 제안하였으며, 활성화 체적이 전위간의 예측된 결과보다 작은 이유는 산소와 같은 불순물이 전위에 응집하기 때문이라고 설명하였다. 수화물 형성 후 연성의 감소는 2차 균열과 연관되는데, 이는 기지 파괴가 일어나기 전에 일부 반경방향 수화물의 우선적인 파괴와 연관이 있을 것으로 생각된다.

결론

Zr-Sn-Fe-Nb 피복관의 변형 및 파괴에서 원주방향 수화물의 영향을 조사하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전기 화학적인 수소충진법에 의해 Zr-Sn-Fe-Nb 피복관에 수화물을 형성하였고, X-선 회절 분석결과 대부분 ?-ZrH와 ε-ZrH_2상인 것으로 관찰되었으며, 원주방향으로 분포하였다.

2. 냉각속도는 수화물의 분포 및 크기에 큰 영향을 미치며, 공냉에서는 작은 수화물이 균일하게 분포하는 반면에 노냉시에는 수화물이 긴 띠 형태로 군집되어 나타난다.

3. 수화물 형성 후 2차 균열에 의해 연성이 감소되며, 일부 반경방향의 짧은 수화물은 균열의 시작점으로 작용하여 피복관의 연성을 전체적으로 감소시킨다.

4. 원주방향의 수화물이 존재하여도 활성화 체적 및 변형속도 민감도는 변화되지 않는다. 수화물 형성 전 후 응력-변형곡선에서도 원주방향의 수화물이 변형 거동에 미치는 영향이 적다는 것을 뒷받침해 주고 있다.

Reference

1. B. Cox and Y. M. Wong, J. Nucl. Mater., 270 (1999) 134.
2. J. B. Bai, N. Ji, D. Gilbon, C. Prioul and D. Francois, Metall. Mater. Trans., 25A (1994) 1199.
3. S. I. Hong, W. S. Ryu and C. S. Rim, J. Nucl. Mater., 120 (1984) 1.
4. S. I. Hong, W. S. Ryu and C. S. Rim, J. Nucl. Mater., 116 (1983) 314.
5. J. L. Derep, S. Ibrahim, R. Rouby and G. Fantozzi, Acta Metall., 28 (1980) 607.
6. K. W. Lee, S. K. Kim, K. T. Kim and S. I. Hong, J. Nucl. Mater., 295 (2001) 21.
7. B. A. Cheaddle, Physical Metallurgy of Zirconium Alloys, CRNL Report, CRNL-1208 (1974).
8. Y. Choi, J. W. Lee, Y. W. Lee and S. I. Hong, J. Nucl. Mater., 256 (1998) 124.
9. F. Garzarolli, R. V. Jan, H. Stehle, Atomic Energy Rev., 17 (1979) 31.
10. L. G. Bell and R. G. Duncan, AECL Report, AECL-5110 (1975).
11. A Sawatzky, J. Nucl. Mater., 2 (1962) 62.
12. D. O. Northwood and U. Kosasih, Int'l Metals reviews, 28 (1983) 92.
13. H. Conrad, J. Met., 16 (1964) 582.
14. J. S. Song, S. D. Kim, S. I. Hong, Y. Choi and J. W. Kim, J. Korean Inst. Metall. Mater., 35 (1997) 1668.
15. S. I. Hong, G. T. Gray III and J. J. Lewandowski, Acta Metall. Mater., 41 (1993) 2337.
16. S. I. Hong and G. T. Gray III, J. Mater. Sci., 29 (1994) 2987.
17. S. I. Hong, K. W. Lee and K. T. Kim, J. Nucl. Mater., accepted 22 February (2002).

Table 1. Chemical composition of zirconium alloy tube used in this study.

Sn	Fe	Nb	O	Zr
0.7	0.74	0.74	0.13	Bal.

Figure Captions

Fig. 1. Schematic configuration of tensile testing sample and grip.

Fig. 2. Three-dimensional view of Zr-Sn-Fe-Nb tube with hydrides. Air cooled (a) and furnace-cooled (b).

Fig. 3. X-ray diffraction spectra obtained from hydrided Zr-Sn-Fe-Nb tube

Fig. 4. Stress-strain responses of non-hydrided and hydrided Zr-Sn-Fe-Nb tubes.

Fig. 5. Fracture surfaces of as-received (a) and hydrided (b) Zr-Sn-Fe-Nb tubes. Air cooled (b) and furnace cooled (c) tubes.

Fig. 6. Transverse sections of the air-cooled (a) and furnace-cooled (b) Zr-Sn-Fe-Nb tubes after fracture.

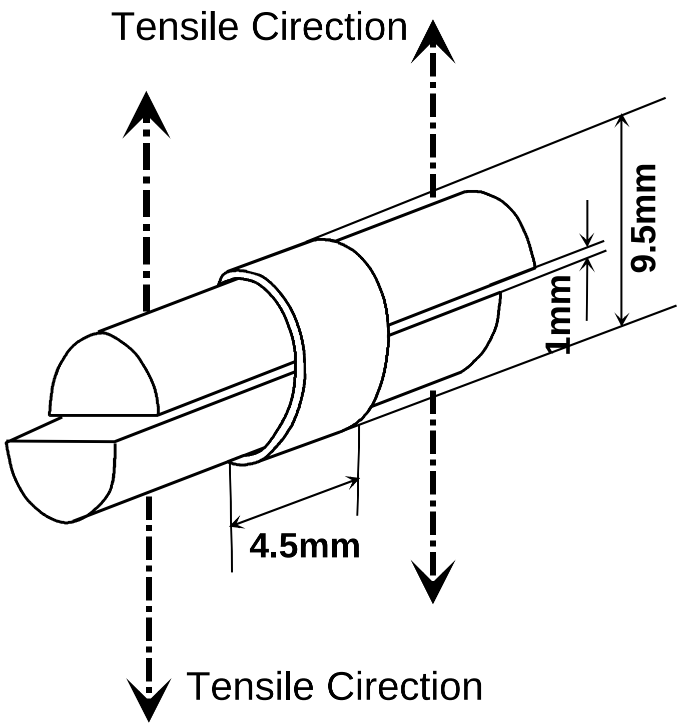
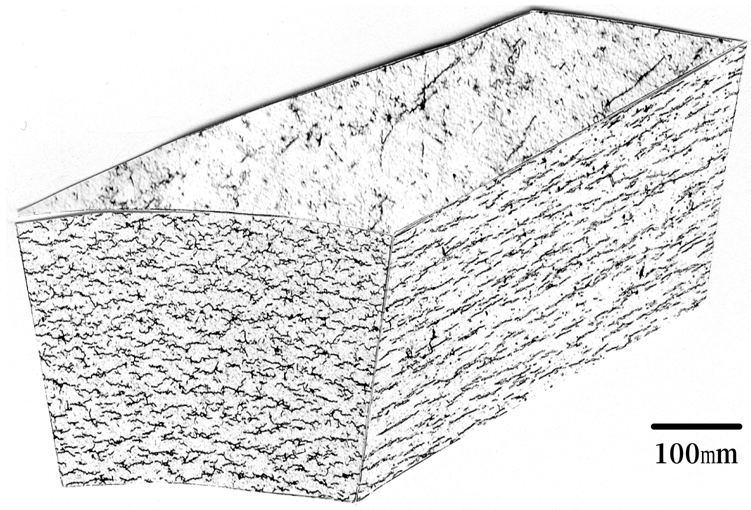
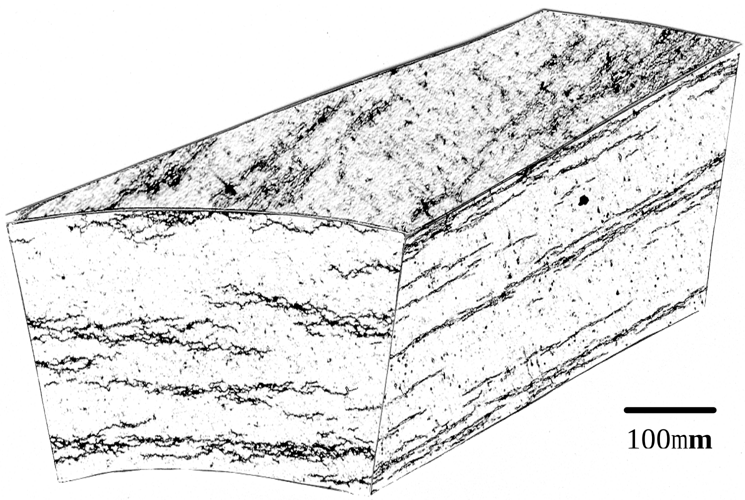


Fig. 1. Schematic configuration of tensile testing sample and grip.



(a)



(b)

Fig. 2. Three-dimensional view of Zr-Sn-Fe-Nb tube with hydrides. Air cooled (a) and furnace-cooled (b).

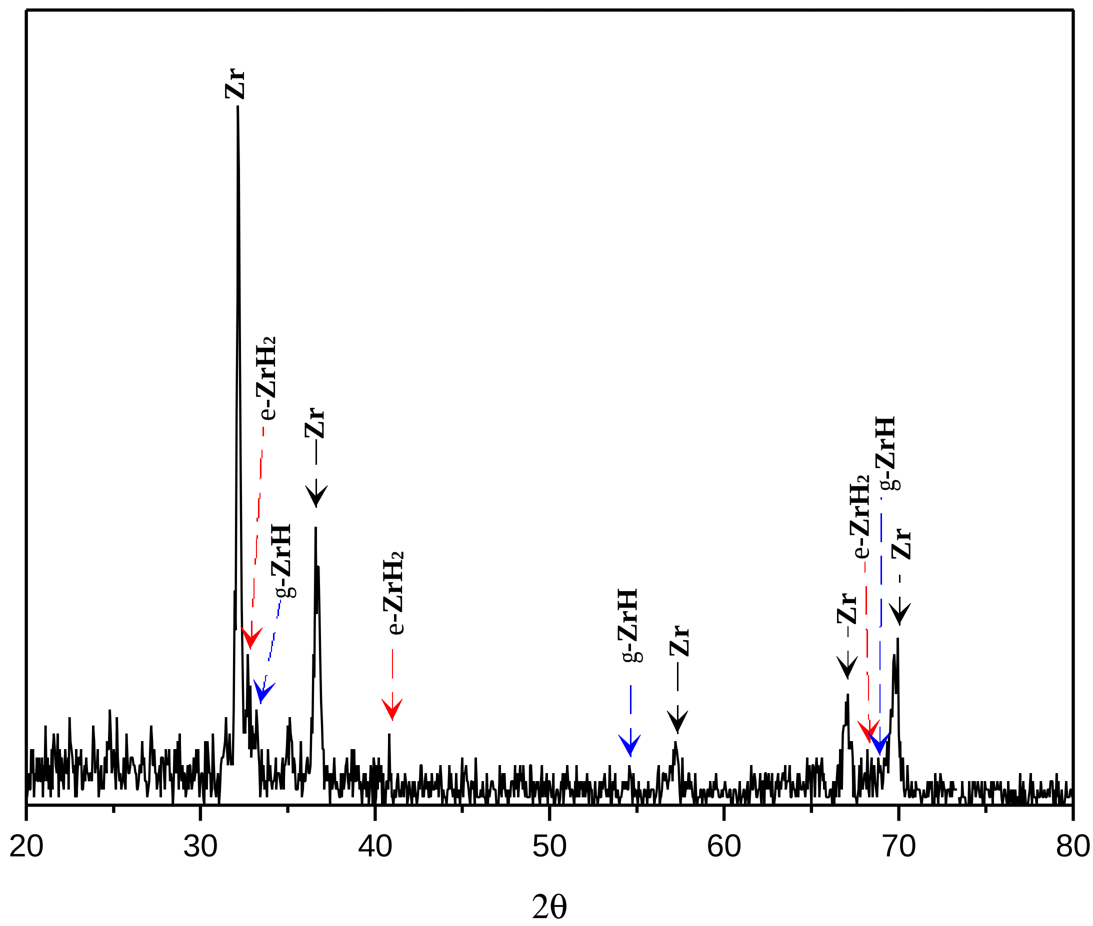


Fig. 3. X-ray diffraction spectra obtained from hydrided Zr-Sn-Fe-Nb tube

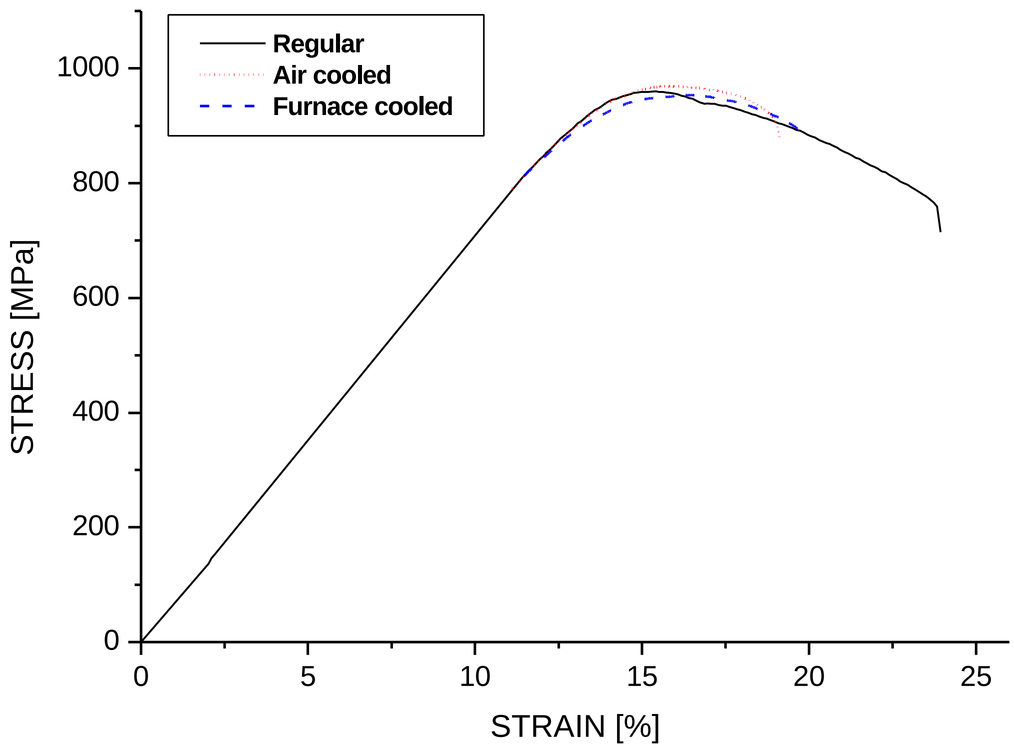
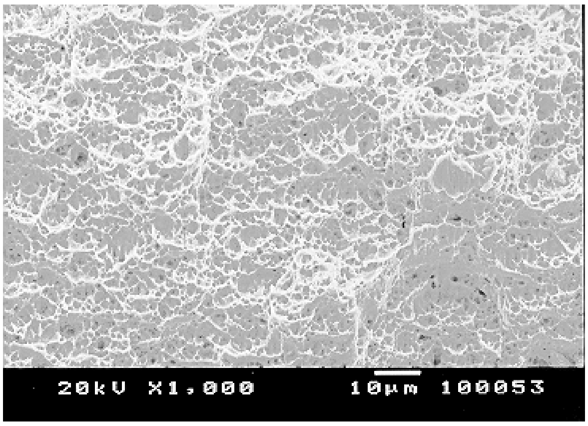
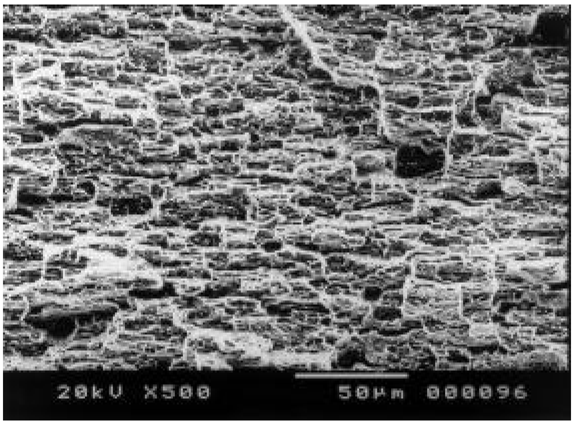


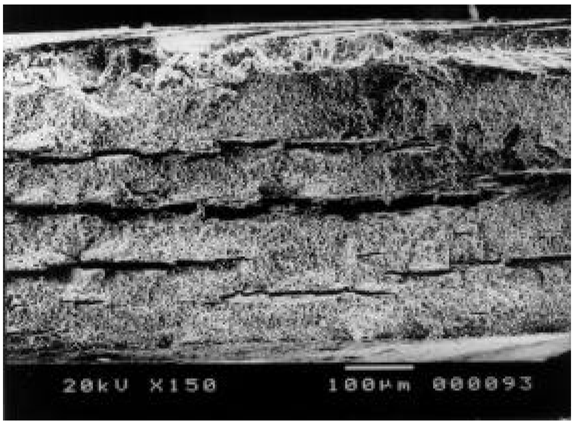
Fig. 4. Stress-strain responses of non-hydrided and hydrided Zr-Sn-Fe-Nb tubes



(a)

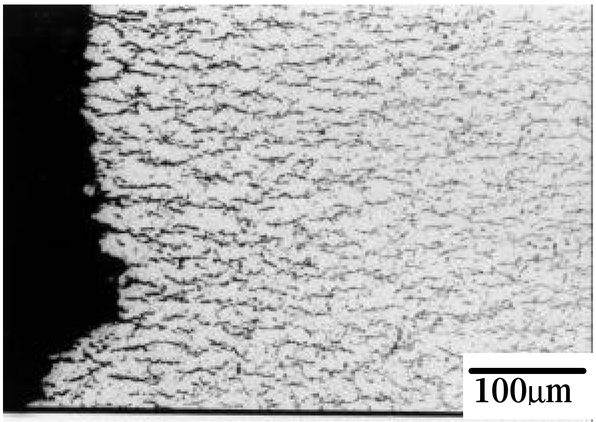


(b)

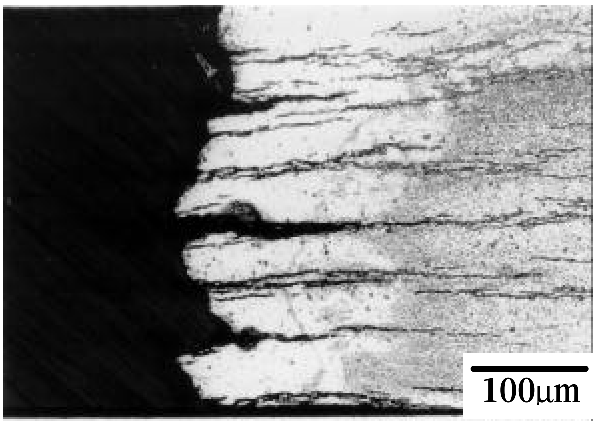


(c)

Fig. 5. Fracture surfaces of as-received (a) and hydrided (b) Zr-Sn-Fe-Nb tubes. Air cooled (b) and furnace cooled (c) tubes



(a)



(b)

Fig. 6. Transverse sections of the air-cooled (a) and furnace-cooled (b) Zr-Sn-Fe-Nb tubes after fracture