

K1 및 K2 피복관 제조단계시 TREX의 부식특성 및 기계적 성질

Corrosion Behavior and Mechanical Properties of TREX in Manufacturing Process of K1 and K2 cladding tube

박정용, 이경옥, 정용환, 정연호

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150번지

요 약

본 연구에서는 피복관 제조단계의 TREX에 대한 부식특성과 기계적성질을 조사하였다. K1과 K2 TREX의 부식특성을 조사한 결과, 열처리온도에 관계없이 K2 TREX의 내식성이 K1 TREX 보다 우수한 것으로 나타났으며, 이는 제조공정동안 적용된 열처리의 총량이 K2 TREX의 경우가 K1 TREX에 비하여 적기 때문인 것으로 판단된다. TREX의 경도는 열처리 온도가 증가할수록 감소하였으나, K1과 K2가 유사한 것으로 확인되었다. K1 TREX 및 K2 TREX의 결정면에 따른 부식거동을 조사한 결과, 합금의 부식거동은 부식면의 결정방위에 대한 의존성이 큰 것으로 확인되었다. 부식면의 fn 지수가 높을수록 내식성이 우수한 것으로 나타났으며, 따라서 제조공정을 제어하여 fn 지수가 높은 피복관을 제조할수록 우수한 내식성을 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

Abstract

Corrosion behavior and mechanical properties were investigated for TREX in manufacturing process of K1 and K2 cladding tubes. K2 TREX showed better corrosion resistance than K1 TREX irrespective of annealing temperatures ranged from 580°C to 640°C. This is caused by that the cumulative annealing parameter of K1 TREX is higher than that of K2 TREX. The hardness of TREX increased by increasing annealing temperature although K1 and K2 TREXs showed the similar hardness. The effect of crystallographic orientation on the corrosion of K1 and K2 TREXs was examined. It was found that the corrosion behavior of Zr alloy depended on the crystallographic orientation of corroded plane. The plane with higher fn parameter showed better corrosion resistance, suggesting that the excellent corrosion resistance could be achieved by controlling process parameter to manufacture the cladding tube with high fn parameter.

1. 서 론

핵연료피복관재료로서 요구되는 특성으로는 중성자 흡수단면적이 작고, 원자로 가동조건에서 내식성과 기계적 특성이 우수하여야 한다. 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/고연소도 운전, 열효율을 향상시키기 위한 고온 가동 운전, 발전소 1차 계통의 방사선 준위를 감소시키기 위한 고 pH 운전 등으로 가동조건이 가혹하게 변함에 따라 1960년대에 개발된 Zircaloy-4 합금을 대체할 수 있는 고연소도용 Zr 합금 개발에 대한 요구가 증대되고 있다[1].

이러한 핵연료피복관용 Zr 합금의 부식특성은 첨가원소, 미세조직에 존재하는 석출물의 크기와 분포 및 제조공정상의 열처리조건 등에 의해 크게 영향을 받는 것으로 보고되어 있

다[2,3]. 특히, Nb이 첨가된 Zr 합금은 첨가량과 열처리 온도에 따라 석출물의 특성과 부식 특성이 매우 민감하게 변하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 신탄금 피복관제조시 제조공정의 중간단계 소재에 대하여 부식특성과 기계적 특성을 조사함으로써 최종 피복관의 성능에 미치는 중간단계의 제조공정변수의 영향을 조사하고자 하였다. 본 연구는 본 연구진에 의해 개발되고 있는 K1, K2 시제품 피복관 제조시 제조공정의 각 단계에서 생기는 TREX 및 중간소재에 대한 부식특성 및 기계적성질을 조사하였다. TREX 및 pilgering 단계의 소재를 입수하여 광학현미경조직관찰, TEM 미세조직관찰, texture 분석, 경도측정 및 부식시험을 수행하였다.

2. 실험방법

Table 1은 본 연구에 사용된 합금의 화학조성을 나타낸 것이다. 합금의 제조는 진공아크 용해방법을 이용하여 제조하였으며, forging 후 합금조성의 균질화를 위하여 β 상영역에서 용체화처리를 한 후 수냉하였다. 그 후 extrusion을 수행한 후 K1 합금의 경우는 2차례, K2 합금의 경우는 1차례의 pilgering과 중간열처리를 수행하여 외경 50.8mm의 TREX로 제조하였다. K1 및 K2 TREX에 대하여 각각 580°C, 600°C 620°C 및 640°C의 온도에서 중간열처리를 수행하였다. 이와 같이 제조한 TREX에 대하여 K1의 경우는 4단계, K2의 경우는 3단계의 pilgering과 열처리를 수행하여 외경 9.5mm의 최종 tube로 제조하였다. 본 연구에서는 TREX 및 pilgering 단계의 소재를 입수하여 광학현미경조직관찰, TEM 미세조직관찰, texture 분석, 경도측정 및 부식시험을 수행하였다.

부식시험은 10X10X1mm³의 크기로 가공하여 연마지 800번까지 기계적연마를 수행한 후, 5% HF, 45% HNO₃, 50% H₂O 용액에서 산세처리하였다. 부식시험은 autoclave를 이용하여 360°C water, 및 360°C 70ppm LiOH 수용액의 2가지 조건에서 수행하였고, 부식특성은 부식시간에 따른 무게증가량으로 평가하였다. 결정면에 따른 부식거동의 변화를 조사하기 위하여 Fig. 1과 같이 TREX로부터 3가지 다른 방향성을 가지는 시편을 제작하여 부식시험을 수행하였다. 합금의 미세조직은 광학현미경(OM)과 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 관찰하였으며, 제 2상의 조성은 EDS를 이용하여 분석하였다. TEM 시편은 10% HClO₃, 90% C₂H₅OH 용액에서 twin-jet polishing 방법을 이용하여 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2와 3은 K1과 K2 TREX의 열처리 온도에 따른 미세조직의 변화를 나타낸 것으로서, 각각의 방향에 따른 미세조직을 나타내었다. Fig. 2의 K1 TREX의 방향에 따른 미세조직을 관찰한 결과, 580°C에서 640°C로 열처리 온도가 증가함에 따라 결정립의 성장이 예상되었으나, 580°C에서 600°C로는 결정립이 성장하였으나 600°C에서 620°C 및 640°C로의 온도증가에서는 결정립 성장은 관찰되지 않았으며 오히려 감소하는 것으로 나타났다. 한편, Fig. 3의 K2 TREX에 대한 미세조직관찰 결과, 열처리 온도가 580°C에서 640°C로 증가함에 따라 결정립이 성장하는 것으로 나타났으며, K1 TREX와 비교하여 결정립 크기가 불균일한 부분들이 다소 존재하는 것으로 관찰되었으나, 전체적으로 K1 TREX보다는 미세한 조직을 갖는 것으로 나타났다.

Fig. 4는 K1과 K2 TREX에 대하여 열처리 온도에 따른 경도값의 변화를 나타낸 것이다. 경도값은 열처리온도가 증가할수록 감소하는 것으로 나타났으며, 이는 열처리온도가 증가하여 합금의 결정립이 성장하였기 때문에 나타나는 것으로 판단된다. K1 TREX의 경우는 결정립의 성장이 관찰되지 않았음에도 불구하고 열처리온도에 따라 경도가 감소하는 결과를 나타내었다. 또한, Fig. 5는 K1과 K2 tube의 제조공정단계에 따른 경도값을 측정한 결과로서 pilgering 회수가 증가함에 따라 경도값은 증가하는 것으로 나타났다.

Fig. 6은 K1 및 K2 TREX의 부식거동을 나타낸 것으로서 static autoclave를 이용하여 각각 360°C의 물 및 360°C의 70ppm LiOH 수용액에서 부식시험을 수행하며 주기적으로 시편을 꺼내어 무게증가량을 측정한 결과이다. 부식시험 결과, 열처리온도에 관계없이 K2 TREX의

내식성이 K1 TREX 보다 우수한 것으로 나타났으며, 이는 K2 TREX의 경우가 K1 TREX에 비하여 제조공정 동안 열처리를 적게 받았기 때문인 것으로 판단된다. Nb 첨가 Zr 합금의 부식특성은 합금원소 및 열처리에 매우 민감한 것으로 보고되고 있으며, 특히, 제조공정동안 합금이 받은 열처리의 총량에 따라 합금의 내식성은 크게 변하게 된다. 기존의 핵연료피복관재료인 Zircaloy-4 합금의 경우는 이러한 열처리의 총량이 증가할수록 합금의 내식성이 증가하였으나, 본 연구에서 사용되는 Nb 첨가 Zr 합금의 경우는 열처리의 총량이 증가할수록 내식성이 감소하는 것으로 보고되고 있다. 본 연구에서 사용된 TREX의 제조공정을 살펴보면, K1 TREX의 경우는 2회의 pilgering과 중간열처리를 거친데 반해, K2 TREX에 대해서는 1회의 pilgering과 중간열처리만이 수행되었다. 따라서 제조공정동안 적용된 열처리의 총량이 K2 TREX의 경우가 K1 TREX에 비하여 적기 때문에 K2 TREX의 부식특성이 K1 TREX에 비하여 더 우수한 것으로 판단된다.

한편, 열처리온도에 따른 내식성을 조사한 결과, 360°C 물조건에서는 600°C에서 열처리한 TREX의 내식성이 가장 나쁜 것으로 나타났으며, 360°C 70ppm LiOH 수용액조건에서는 열처리 온도에 따른 큰 차이는 관찰되지 않았으나, 600°C에서 열처리한 TREX의 내식성이 다소 나쁜 것으로 나타났다. 본 연구에서 사용된 Nb 첨가 Zr 합금의 부식특성은 중간열처리 온도에 매우 민감한 것으로 알려져 있으며, 이는 합금의 석출물특성과 밀접한 관련이 있는 것으로 보고되고 있다. Fig. 7은 K1 TREX에 대하여 열처리온도 변화에 따른 TEM 미세조직을 나타낸 것이다. 580°C와 640°C의 열처리 온도범위에서는 모든 합금들이 재결정조직을 가지고 있는 것으로 나타났다. 재결정 입자내에는 다수 석출물들이 분포하고 있는 것으로 관찰되었으며, 이러한 석출물들의 크기는 중간열처리온도에 따라 변하는 것으로 확인되었다.

석출물의 크기분포는 합금의 내식성에 큰 영향을 미치는 것으로 보고되어 있으나, 현재까지 석출물의 크기와 내식성과의 정량적인 관계는 잘 밝혀지지 않은 실정이다. 더욱이 기존의 핵연료피복관 재료인 Zircaloy-4에서는 석출물의 크기가 증가할수록 내식성이 증가하는 것으로 보고 되어 있으나[4], 이와는 반대로 Nb이 첨가된 Zr 합금에서는 석출물의 크기가 증가할수록 내식성이 감소하는 것으로 보고 되어있다[5]. Nb이 첨가된 Zr 합금에서 우수한 부식특성을 얻기 위한 바람직한 미세조직은 미세한 제 2상들이 균일하게 분포하는 것으로 보고되고 있다. Zr-Nb 2원계 합금에 대한 실험결과에서도[6,7] 기지조직의 Nb의 농도가 평형 농도를 유지하고 β -Nb이 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[8]. 또한 Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe 합금에서는 제 2상의 크기가 80nm 이하 일 때 우수한 노내부식특성을 나타내었으며, 이러한 미세한 제 2상을 얻기 위하여 낮은 온도에서 재결정처리를 하는 것으로 보고되었다[4].

Zr 합금의 부식거동은 산화막의 결정구조 및 입자형상 등의 산화막 특성에 의해 결정되며, 이러한 산화막 특성은 부식이 진행되면서 산화막에 포함되는 석출물에 의해 크게 영향을 받는 것으로 보고되어 있다. 특히, 1차 천이 후 산화막의 입자형상이 주상정에서 등축정으로 변태될 때 내식성이 급격히 감소하는 것으로 알려져 있다. 이는 주상정에서 등축정으로의 변태로 인해 결정입계의 면적이 증가하고 이로 인해 결정입계를 통한 산소이온의 확산이 가속되어 생기는 것으로 해석되고 있다. 이러한 등축정구조는 산화막에 포함된 석출물의 주변에서 주로 관찰되며 따라서 석출물들이 산화막의 입자형상의 변태를 가속시키는 것으로 판단되며, 특히 특정크기 이상의 석출물들이 산화막내에 포함될 때 이러한 변태가 가속되는 것으로 판단된다. 이상의 결과로부터 Nb이 첨가된 Zr 합금에서는 미세한 제 2상들이 균일하게 석출될 때 내식성이 크게 향상되는 것으로 판단된다.

Fig. 8은 580°C에서 열처리한 K1과 K2 TREX의 방향별 시편에 대한 부식특성을 평가한 결과로서, 60일 부식시험 후 시편의 방향에 관계없이 K2 TREX가 K1 TREX에 비하여 우수한 부식특성을 나타내었다. K1 TREX 및 K2 TREX의 결정면에 따른 부식거동을 조사한 결과, 합금의 부식거동은 부식면의 결정방위에 대한 의존성이 큰 것으로 확인되었다. 부식면의 fn 지수가 높을수록 내식성이 우수한 것으로 나타났으며, 따라서 제조공정을 제어하여 fn 지수가 높은 피복관을 제조할수록 우수한 내식성을 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

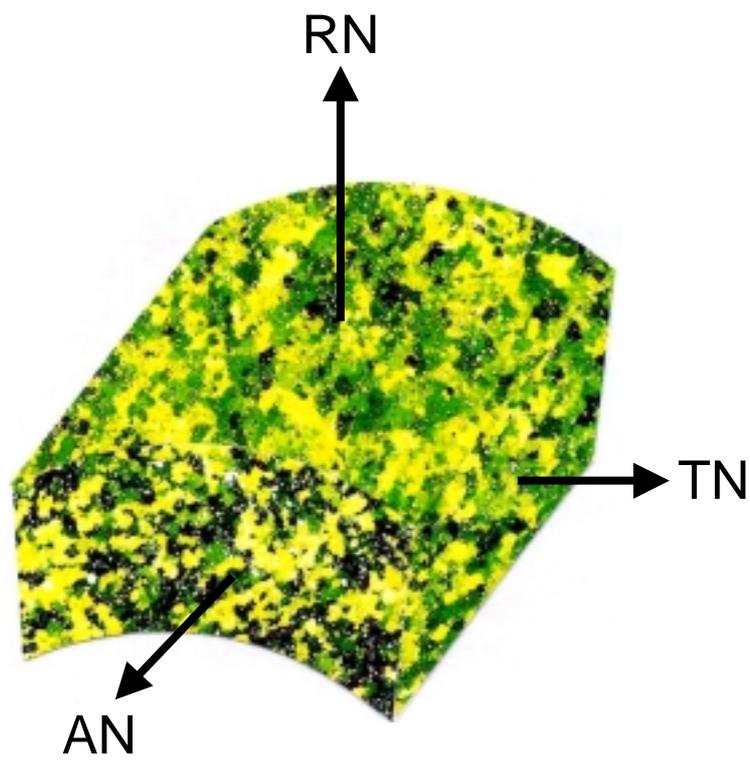
본 연구에서는 피복관 제조단계의 TREX에 대한 부식특성과 기계적성질을 조사하였다. K1과 K2 TREX의 부식특성을 조사한 결과, 열처리온도에 관계없이 K2 TREX의 내식성이 K1 TREX 보다 우수한 것으로 나타났으며, 이는 제조공정동안 적용된 열처리의 총량이 K2 TREX의 경우가 K1 TREX에 비하여 적기 때문인 것으로 판단된다. TREX의 경도는 열처리 온도가 증가할수록 감소하였으나, K1과 K2가 유사한 것으로 확인되었다. K1 TREX 및 K2 TREX의 결정면에 따른 부식거동을 조사한 결과, 합금의 부식거동은 부식면의 결정방위에 대한 의존성이 큰 것으로 확인되었다. 부식면의 fn 지수가 높을수록 내식성이 우수한 것으로 나타났으며, 따라서 제조공정을 제어하여 fn 지수가 높은 피복관을 제조할수록 우수한 내식성을 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

- [1] F. Garzarolli, H. Stehle and E. Steinberg, 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. 12-32.
- [2] G. P. Sabol, G. R. Kilp, M. G. Balfour and E. Roberts, Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth International Symposium, ASTM STP 1023, L. E. P. Van Swam and C. M. Eucken, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1989, pp. 227-244.
- [3] A. V. Nikulina, A. M. Vladimir, M. M. Peregud, Y. K. Bibilashvili, V. A. Kotrekhov, A. F. Lositsky, N. V. Kuzmenko, Y. P. Shevvin, V. K. Shamardin, G. P. Kobylansky and A. E. Novoselov, 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. 785-804.
- [4] G. P. Sabol, R. J. Comstock, R. A. Weiner, P. Larouer 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.
- [5] H. Anada, K. Nomoto and Y. Shida, 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. 307-327.
- [6] V. F. Urbanic, B. D. Warr, A. Manolescu, C. K. Chow and M. W. Shanahan, Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth International Symposium, ASTM STP 1023, L. F. P. Van Swam and C. M. Eucken, Eds., American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 1989, pp. 20-34.
- [7] V. F. Urbanic and R. W. Gilbert, Proceedings of IAEA Technical Committee Meeting on Fundamental Aspects of Corrosion on Zirconium Base Alloys in Water Reactor Environments, International Atomic Energy Agency, Vienna, IWGFPT/34, 1990, pp. 262-272.
- [8] G. P. Sabol, G. Schoenberger and M. G. Balfour, Proceedings of IAEA Technical Committee Meeting on Materials for Advanced Water Cooled Reactor, International Atomic Energy Agency, Vienna, IAEA-TECDOC-665, 1992, p. 122.

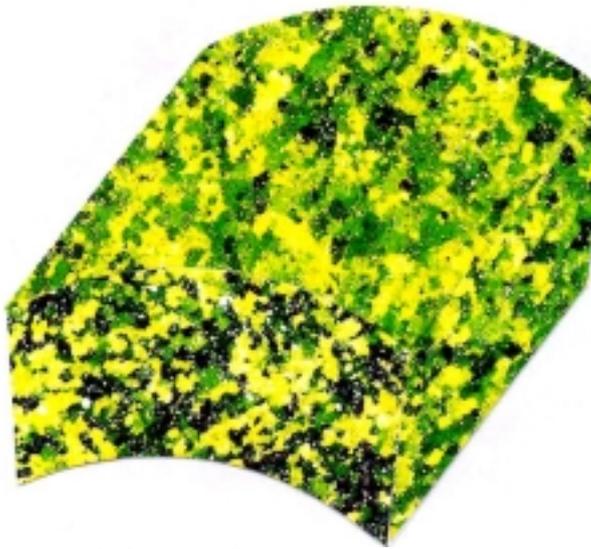
Table 1. Chemical compositions of the Zr alloys used in this study (wt.%).

	Nb	Sn	Fe	Cr	Mn	Cu	Zr
A1	0.4	0.8	0.35	0.15	0.1		Balance
A2	0.2	1.1	0.35	0.15		0.1	Balance

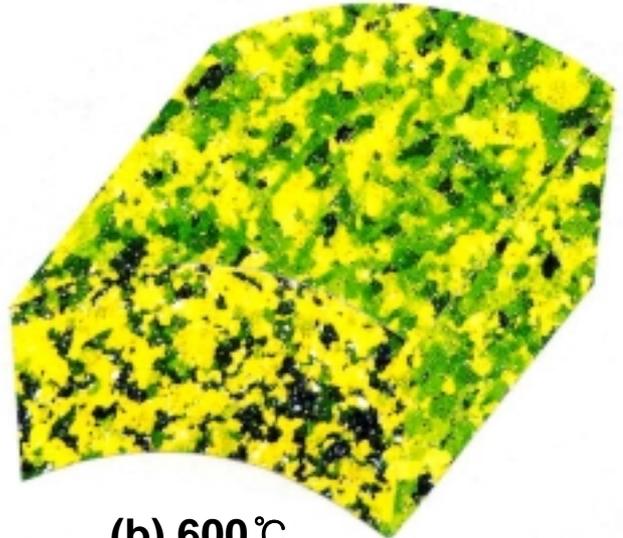


RN : Radial Normal
AN : Axial Normal
TN : Tangential Normal

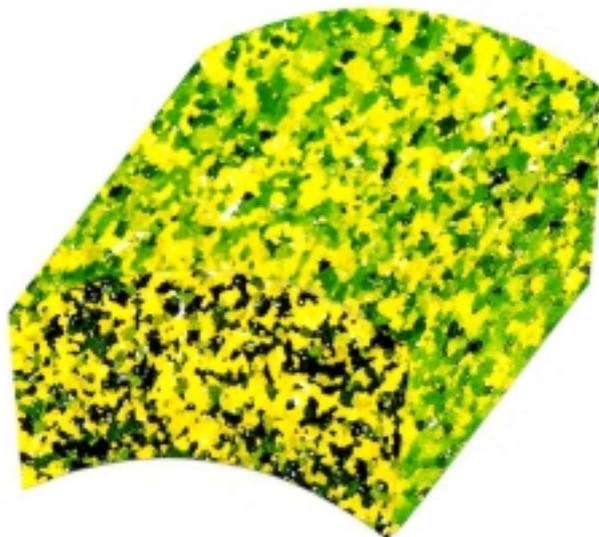
Fig. 1. Orientations of corrosion test specimens manufactured from K1 and K2 TREX annealed at 580°C.



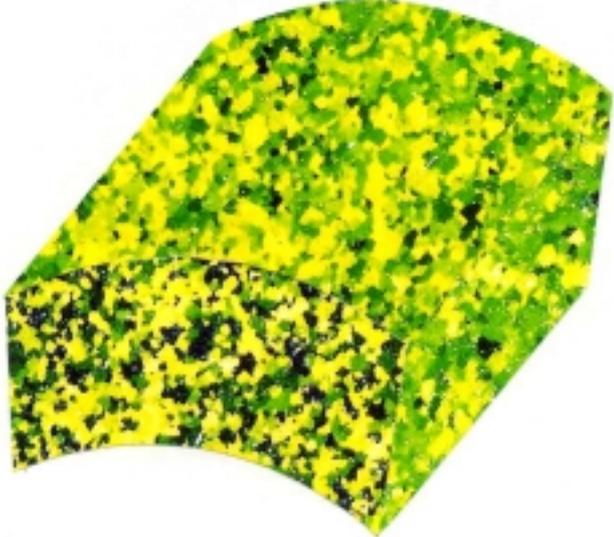
(a) 580 °C



(b) 600 °C

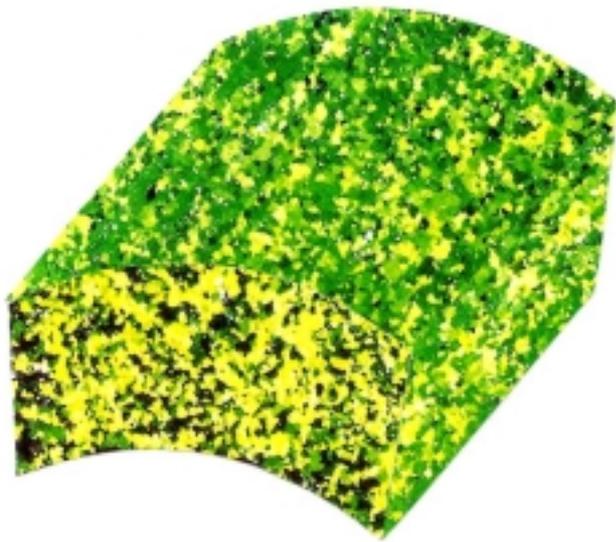


(c) 620 °C

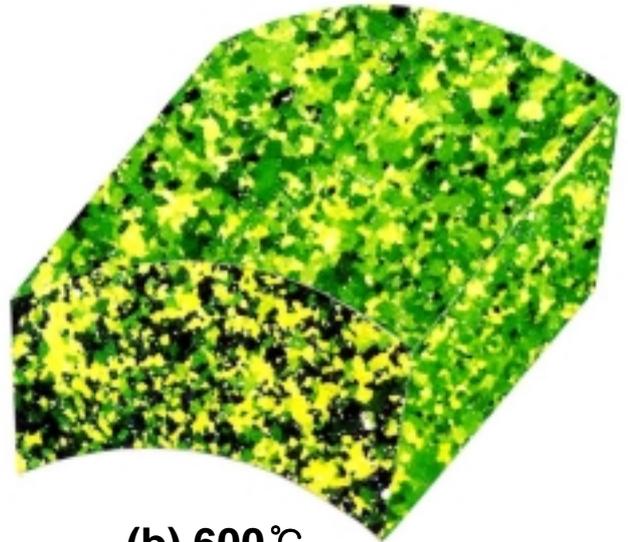


(d) 640 °C

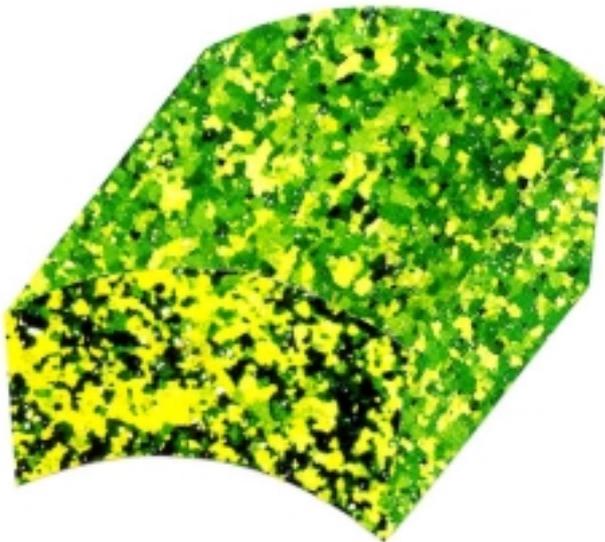
Fig. 2. OM microstructures of K1 TREX.



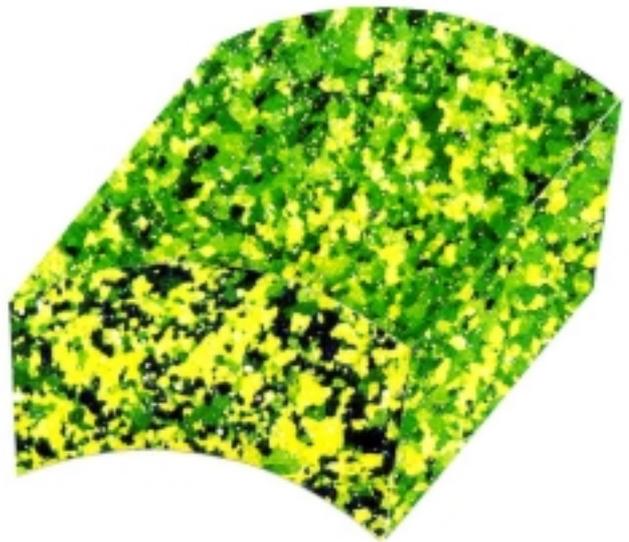
(a) 580 °C



(b) 600 °C



(c) 620 °C



(d) 640 °C

Fig. 3. OM microstructures of K2 TREX.

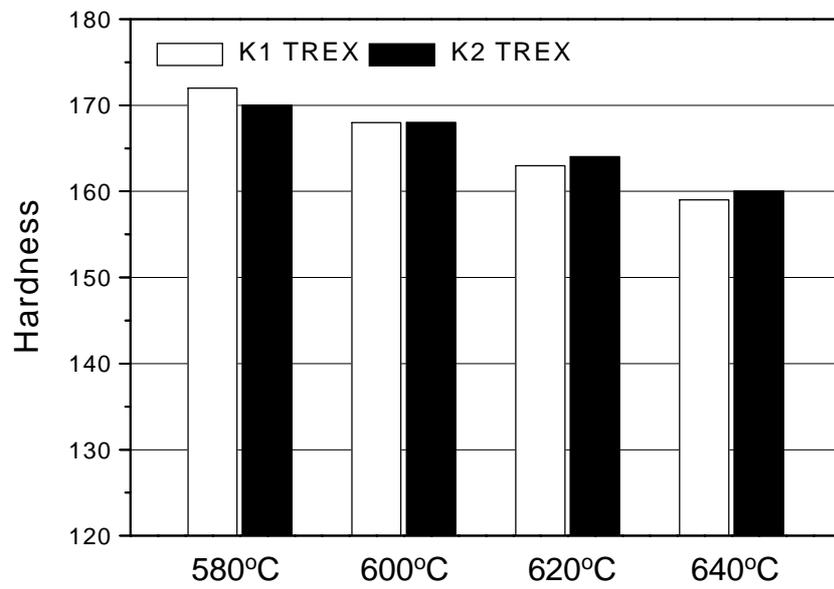


Fig. 4. Variation of hardness with annealing temperature for K1 and K2 TREX.

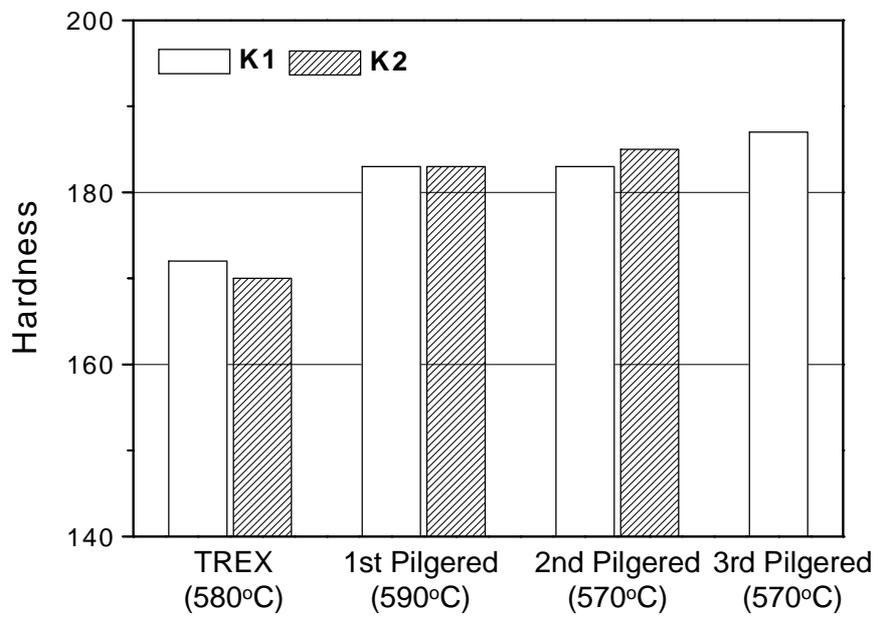
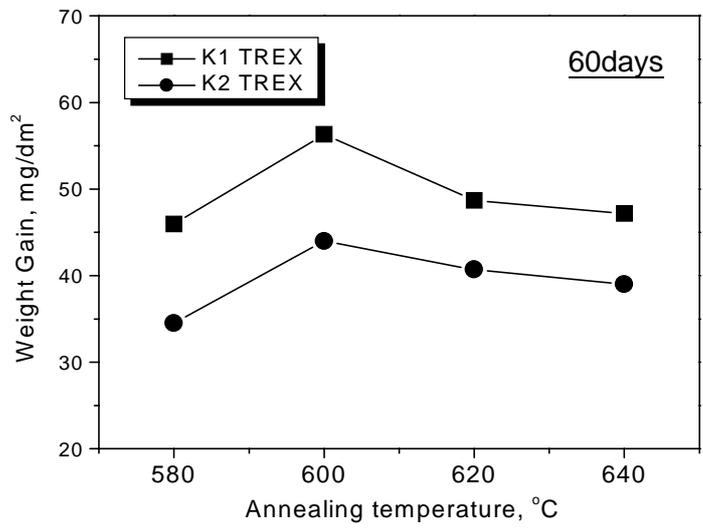
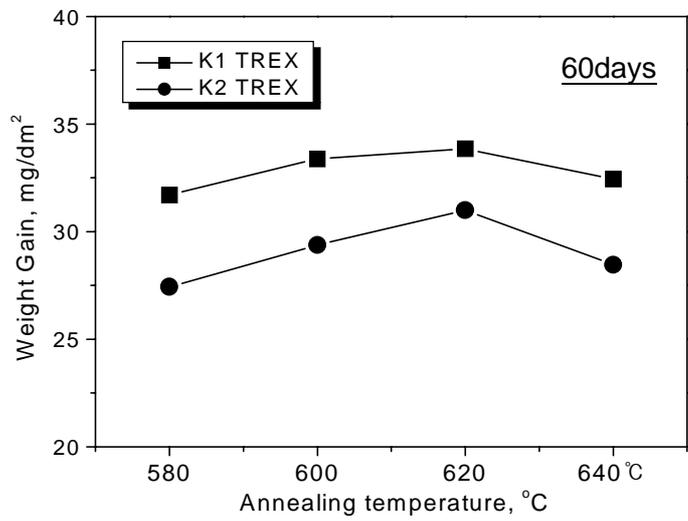


Fig. 5. Variation of hardness with manufacturing step for K1 and K2 cladding tubes.



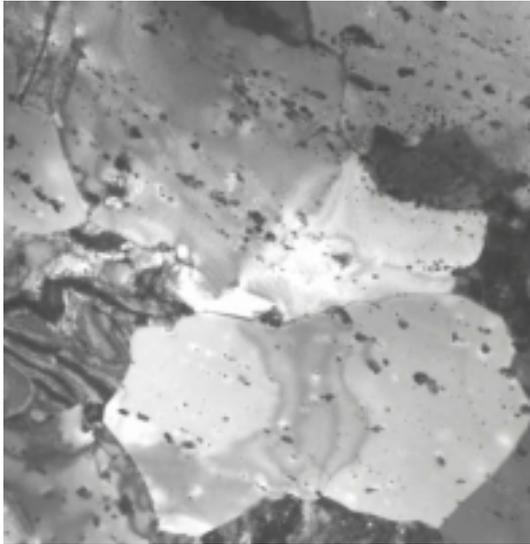
(a) 360°C water



(b) 360°C 70ppm LiOH

Fig. 6. Variation of weight gain with annealing temperature for K1 and K2 TREX.

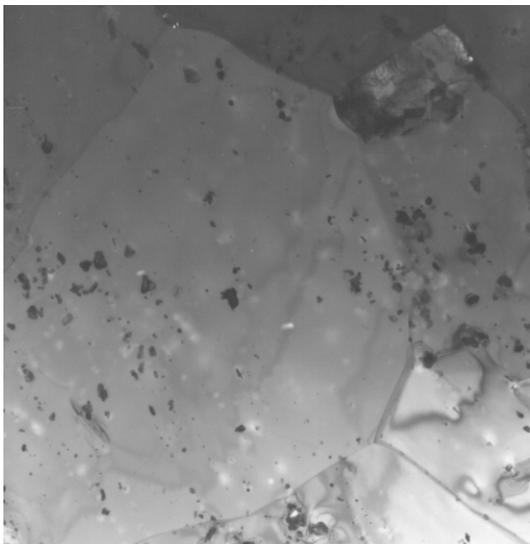
X 5000



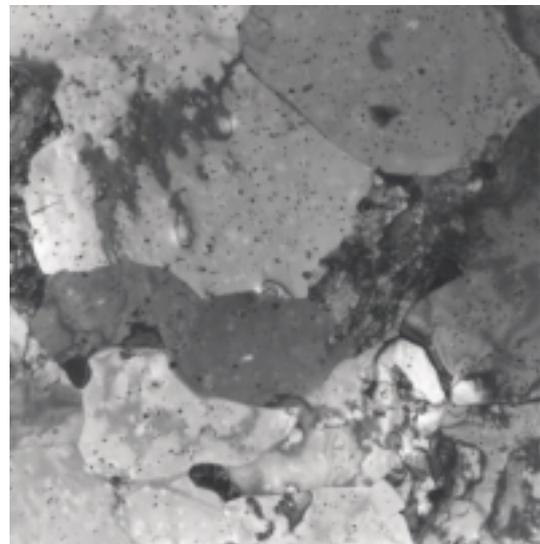
(a) 580 °C



(b) 600 °C

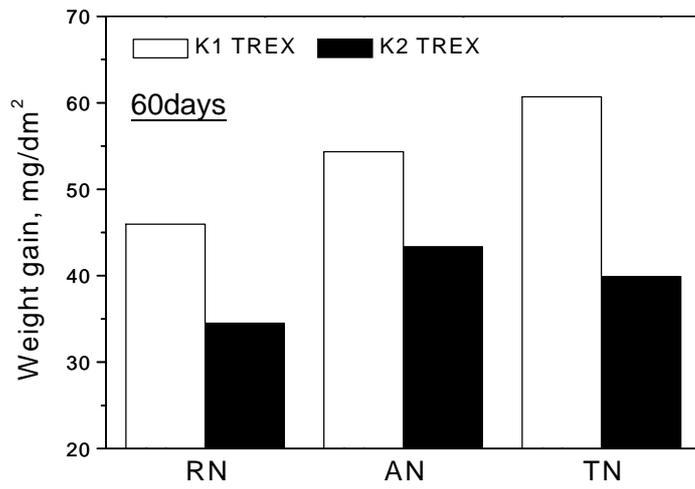


(c) 620 °C

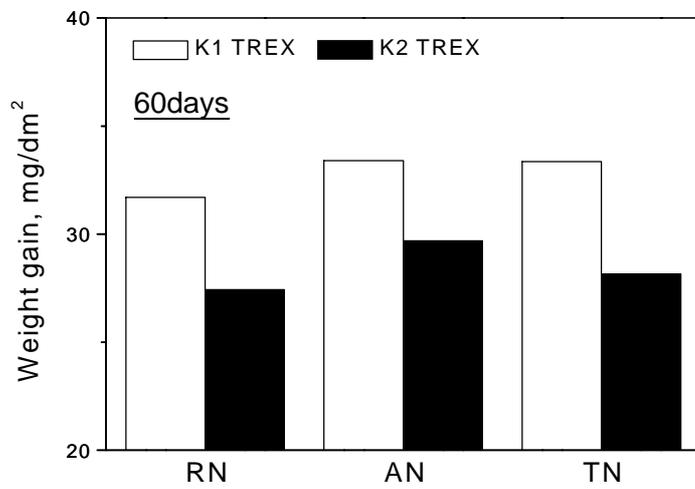


(d) 640 °C

Fig. 7. TEM microstructures of K1 TREX.



(a) 360°C water



(b) 360°C 70ppm LiOH

Fig. 8. Corrosion behavior with orientation for K1 and K2 TREX annealed at 580°C.