

‘2001년 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

핵연료 피복관용 Zr-Nb 신합금의 재결정 거동 및 부식특성
The Recrystallization Behavior and Corrosion Characteristics of New
Zr-Nb Alloys for Fuel cladding

김영화, 위명용
충북대학교
청주시 흥덕구 개신동 산48번지

백중혁, 김현길, 정용환
한국원자력연구소
대전시 유성구 덕진동 150번지

요약

본 연구는 한국원자력연구소에서 노외 평가를 실시한 다음 시제품으로 제조예정인 Zr신합금(Zr-1.5Nb-0.4Sn-xFe,Cu, Zr-1.5Nb-0.4Sn-xFe,Cr, Zr-0.4Nb-0.8Sn-xFe,Cr,Cu)들에 대해서 재결정 거동 및 부식특성을 조사하고자 하였다. 합금의 미세구조는 광학현미경, TEM을 이용하여 관찰하였으며, 기계적 특성을 알아보기 위해 경도를 측정하였다. 재결정은 low Nb를 첨가한 합금이 가장 빠르게 나타났는데, 합금원소 관점에서 보면 첨가원소 중에 Fe와 Cu의 빠른 자기 확산속도와 관련되었을 것으로 생각되어진다. 경도값은 high Nb를 첨가한 합금들이 거의 비슷하게 측정되었고, 나머지 합금에 비해 경도값이 우수했다. 경도값은 결정립의 크기(결정립 미세화 강화)와 석출물에 의한 강화로 설명할 수 있다. 즉 high Nb를 첨가한 두 합금은 Nb의 고용강화와 석출강화로 경도값이 컸으며, low Nb를 첨가한 합금은 빠른 결정립의 성장과 석출물의 분포로도 설명되어진다. 부식시험은 360°C water, 400°C steam 및 360°C LiOH의 세가지 분위기에서 수행하였는데, Nb가 비교적 적게 함유된 Zr-0.4Nb-0.8Sn-xFe,Cr,Cu 합금이 우수한 내식성을 나타냈다.

Abstract

The recrystallization behavior and corrosion characteristics of new Zr-based alloys were investigated as a part of development of advanced fuel cladding. Microstructures of tested alloys were analyzed by optical microscope and TEM. And hardness test was performed to investigate the mechanical property. Recrystallization was occurred fast in low Nb alloys. It is suggested that the fast recrystallization be related to the fast self-diffusion velocity of Fe and Cu. Hardness value of alloys including high Nb was high, which is related to precipitate hardness and grain size refinement. Corrosion tests were carried out in static autoclaves of 360°C Water and 400°C Steam, 360°C LiOH solution to investigate the corrosion behavior of new Zr-based alloys. As a result, the corrosion resistance was superior in Zr-0.4Nb-0.8Sn-x(Fe,Cr,Cu) alloys including a low Nb.

1. 서론

원자력 발전소에서는 핵연료 피복관 재료로 Zr합금이 사용되어 지고 있다. 핵연료 피복관은 핵연료가 냉각재와 직접 접하여 일어나는 부식이나, 기계적인 손상을 방지하고 연소중에 생성된 핵분열 생성물이 냉각재로 누출되는 것을 막아주는 관이므로, 고온고압의 조건과 방사선 조사에 따른 내식성과 기계적 특성이 매우 중시되고 있다. 이런 조건을 만족시키는 Zr합금은 원자로 내에서 1990년대 중반까지는 별다른 문제없이 사용되어 왔으나, 발전소내의 가동조건이 가혹하게 변화함으로써, Zircaloy-4를 대체 할 만한 신합금 개발이 요구되고 있다. 그로 인해, 여러 원자력 선진국에서는 기존에 사용되던 Zr합금의 내식성을 향상시킬 수 있는 새로운 핵연료 피복관 재료에 관심을 가지고 개발하고 있으나 아직까지 여러 가지 문제점을 만족시킬 고성능 핵연료 피복관을 개발하지 못하고 있는 실정이다. 현재 국내에서도 신합금 핵연료 피복관 개발을 위한 노력이 원자력 연구소를 주축으로 이루어지고 있으며, 노외 성능 평가와 함께 우수한 합금을 선정하여 특허등록이 된 상태이다. 이런 상황에서 국내의 기술로 핵연료 피복관이 만들어지면 현재 전량 수입에 의존하는 실정에서 원자력발전의 비용절감 효과는 경제적 측면에서 클 것이다. 이렇듯 신합금 핵연료 피복관 개발은 중요한 과제로 부각되고 있다. 신합금을 개발하기 위해서는 합금설계, 용해, 여러공정의 가공 및 열처리 과정을 거쳐야한다. 특히 신합금의 재결정 온도는 합금마다 다르게 나타나기 때문에 각각의 합금에 대해서 다르게 적용되어야 한다. 또한 부식저항성과 기계적 특성이 열처리 온도와 시간에 따라 다르게 나타나므로 신합금의 개발에 있어서 재결정의 온도와 열처리 조건을 조사하는 것은 합금을 개발하는데 있어서 매우 중요하다.

따라서 본 시험에서는 원자력 연구소에서 시제품으로 제조예정인 일부합금에 대해서 재결정 시험을 함으로써 신합금의 적절한 재결정 열처리 구간을 확립하고, 열처리 공정을 체계화 하기 위한 자료를 구축하고자 실시하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편제작

본 시험은 한국원자력연구소에서 Zr신합금을 개발하기 위한 일환으로 여러 합금을 선정하여 시험한 다음 그 중에서 선정한 일부 우수 합금에 대해서 수행되었다. 이 후보합금들의 합금조성은 표 1과 같다. 이들 합금들은 VAR(vacuum arc remelting) 방법을 이용하여 300g button형태로 ingot를 제작하였으며, 10^{-7} torr의 진공상태에서 Ar가스를 주입한 후 합금원소들이 용해가 진행되는 동안에 불순물의 편석과 합금조성의 분포가 불균일 하게되는 것을 방지하기 위해 4-5회 반복용해를 실시하였다. 이와 같이 제조된 ingot은 열처리 과정 중에 발생하는 시편의 산화를 방지하기 위해 스테인레스 판재로 시편을 피복 후 합금조성의 균질화를 위하여 β 영역인 1020°C에서 30분간 열처리한 후 수냉하였다. 그 다음 열간압연하기 위해 630°C에서 10분 동안 열처리 한 후 압연율 60%로 열간압연을 실시하였으며, 열간압연 후에는 열처리를 580°C에서 3시간 실시하였다. 냉간압연은 4차에 걸쳐서 하였는데, 각각의 압연율은 1차 냉간압연 30%, 2차 냉간압연은 30%로 수행하였으며, 압연 후에는 각각 580°C와 570°C에서 3시간 동안 열처리하여 재결정화 시켰다. 그다음 압하율 40%와 50%

로 나머지의 냉간압연을 하여 시편을 판재형태로 제작하였다. 최종열처리는 470°C와 510°C에서 열처리를 실시하였다. 그리고, 재결정 시험을 하기 위하여 마지막열처리 공정을 하지 않은 합금판재를 적당한 크기로 절단하여 석영관 속에 고진공 밀봉하여 400, 450, 490, 530, 550, 570, 600, 700, 800°C 온도에서 150분간 등시어닐링을 실시하였다. 이때의 모든 시편은 열처리 직후 바로 수냉하였다.

2.2 미세조직 관찰

재결정 거동을 알아보기 위한 방법으로 미세조직 관찰인 OM, TEM시험을 실시하였으며, 기계적 성질을 알아 보기위해 경도 측정을 하였다.

광학현미경(OM)관찰은 열처리된 시편의 일부를 절단하여 압연방향에 수직인 면을 관찰하기 위해 hot mounting하였으며, SiC연마지로 2000번까지 연마한 다음 예칭을 실시하였다. 그리고 모든 관찰사진의 배율은 200배로 동일하게 하였다. 투과전자현미경(TEM)관찰은 시편을 60-80 μm 이내로 기계적 연마를 실시한 후 이물질 제거하기 위해 2일정도 아세톤에 담가두었다가 지름3mm의 원형시편을 제작하였다. 시편은 twin jet polisher를 사용하여 과염소산(perchloric acid) 10%와 ethanol 90%의 혼합 용액을 사용하여 -35°C, 인가전압 20V 이하에서 전해연마(jet-thinning)를 실시 하였다, 그 다음 JOEL사의 200kV 용량인 TEM장비로 관찰하였고, 석출물의 성분은 EDS를 사용하여 분석하였다. 경도측정은 광학현미경을 관찰한 시편을 그대로 사용하였으며, 하중100g, 가중시간 10초로 주었다. 경도값의 오차를 줄이고자 좌우가 넓게 퍼진 Knoop Indentor를 사용하였으며, 경도값은 모든 시편에 동일하게 20회씩 측정하였다.

3.연구결과 및 고찰

3.1 재결정에 따른 미세조직 관찰 및 석출물 분석

핵연료 피복관 재료인 Zr합금의 미세조직은 화학적 조성과 가공공정에 따라 다르게 변하기 때문에 재결정의 온도 및 재결정에 의한 미세조직 변화를 체계화 시키는 것은 신합금 개발에 있어 많은 연구대상이 되고 있다. 그림1은 상온에서 부터 800°C의 온도범위에서 열처리를 실시 한 후 광학현미경을 이용하여 조직변화를 관찰한 결과이다. 합금 A, B, C 세 종 모두 전형적인 회복, 재결정, 결정립 성장과정을 보여주고 있다. 그리고 모든 합금이 550°C에서 600°C사이에서 재결정이 일어났다. 합금의 조직변화를 관찰해 보면 C합금이 재결정이 가장 빨리 진행되었으며, 나머지 두합금은 거의 비슷한 속도로 재결정화 과정을 보였다. 재결정의 성장속도는 합금원소 량과 가공도에 따른 영향으로 생각 할 수 있다. 이 시험에서는 동일한 가공공정을 실시하였으므로 합금원소의 관점에서 생각해 보면, C합금의 재결정이 빠른 이유는 Fe와 Cu의 자기확산 속도가 빠르기 때문이다. 즉 Zr내에 Fe를 함유하면 Zr의 확산속도가 빠르게 되고, Cu의 경우는 400°C에서 자기확산 속도가 $1.2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ 정도로 빠르기 때문이다. 합금 B와 C가 비슷한 거동을 보이는 것은 거의 비슷한 합금 조성을 가지고 있기 때문으로 사료된다. 각 합금에서 나타나는 석출물의 특성을 조사하고자 EDS가 부착된 TEM을 이용하여 조직을 관찰하였다. 그림 2와 3은 B합금의 570°C와 700°C에서 열처리 한

시편에서 관찰한 TEM사진과 석출물을 EDS로 분석한 결과를 나타내고 있는데, 광학에서 관찰된 것과 같이 570°C에서는 부분 재결정조직이, 700°C에서는 완전 재결정조직이 관찰되었다. 또한 석출물의 크기를 비교해 보면 부분 재결정이 형성되는 570°C온도에서 나타나는 석출물은 미세하고 균일하였으나, 완전 재결정이 형성되는 700°C온도에서는 석출물이 크며 모양이 불균일 한 것을 관찰 할 수 있었다.

3.2 열처리 온도변화에 따른 경도변화

금속재료를 냉간 가공하면 재료내부의 변형과 원자공공, 전위, 적층결합 등이 새로 형성되고, 이 부분에 변형과정에서 도입된 에너지가 축적되어 재료의 물리적, 기계적 성질이 변하게 된다. 이와 같이 생성된 자유에너지를 내포하고 있는 상태는 열역학적으로 불안정하기 때문에 열처리 (Annealing)를 하여 축적된 변형에너지 감소시키고, 물리적 성질과 기계적 성질을 가공전과 유사하게 만든다. 또 재결정을 결정학적 측면에서 보면, 재결정 과정에서 생기는 핵의 형성 과 대경각 입계의 이동에 따른 새로운 조직형성은 기계적 성질에 영향을 준다. 따라서 본 시험에서는 경도측정을 하여 경도값의 변화과정을 살펴보고, 회복과 재결정 및 재결정성장 구간을 알아보았다. 그림4는 Knoop 경도(H_K) 분포를 나타낸 것이다. 상온에서 약 400-500°C 까지는 가공상태의 경도값을 거의 유지하는 회복단계, 약 550-600°C 까지는 경도값이 감소하는 재결정단계, 600°C 이상에서는 경도값을 유지하는 재결정 성장단계를 나타내고 있다. 그리고 합금 A와 B가 합금C보다 재결정이 지연되는 경향을 보였는데, 이는 Nb의 고용도가 고용도 이내(610°C, 0.6wt.%)에서는 고용강화 효과가, 고용도 이상에서는 석출강화 효과로 경도값이 크게 나타나는 것으로 사료된다. 합금C가 재결정이 제일 빨리 일어나는 이유는 Fe와 Cu 의 확산속도 영향이며, 경도값이 제일 작게 측정되는 것은 결정립 성장이 빠르고 조대하기 때문이다. 이것은 Hall-Petch식($\sigma = \sigma_0 + Ad^{-1/2}$)으로 잘 설명되어진다. 즉 경도값과 결정립의 크기는 반비례함을 알 수 있다.

3.3 부식특성

부식시험은 400°C steam과 360°C water 및 360°C LiOH의 분위기에서 무게증가량을 비교하여 합금의 내식성을 평가하였다. 그 결과는 그림5 과 같으며 물 분위기 조건에서 가장 좋은 부식저항성을 가지는 것을 알 수 있었다. 합금조성별로 비교해보면 high Nb(A,B alloys)를 첨가한 합금들은 거의 비슷한 무게 증가량을 보였다. 또한 Low Nb(C alloy)를 첨가한 합금이 가장 우수한 부식저항성을 가졌다. 그리고 마지막 열처리에 따른 영향을 살펴보면 대체적으로 510°C로 열처리한 시편이 우수한 경향성을 보였다.

4. 결 론

핵연료 피복관용 Zr신합금에 대한 재결정의 거동을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 세 합금 모두 전형적인 회복, 재결정, 결정립 성장의 3단계를 거치는 일반적인 합금의 재결정 거동을 따르고 있음을 알았다. 모든 합금이 550°C에서 600°C사이에 재결정이 일어났다.
- 2) 재결정성장의 속도는 합금원소의 첨가량에 따라 다르게 나타나는 경향을 보였다. 이는 Fe와Cu의 빠른 자기확산 속도와 Nb 첨가함량에 따른 석출물의 크기와 분포의 영향으로 사료된다. 즉, Nb를 많이 첨가 할 수록 재결정이 지연되고, Fe와 Cu의 첨가함량이 많을 수록 재결정이 빨라진다.
- 3) 부식특성을 비교해 본 결과 물 분위기에서 가장 우수한 내식성을 보였으며, 합금조성 별로 살펴보면 Low Nb를 첨가한 합금이 가장 좋은 내식성을 보였다.

감사의 글

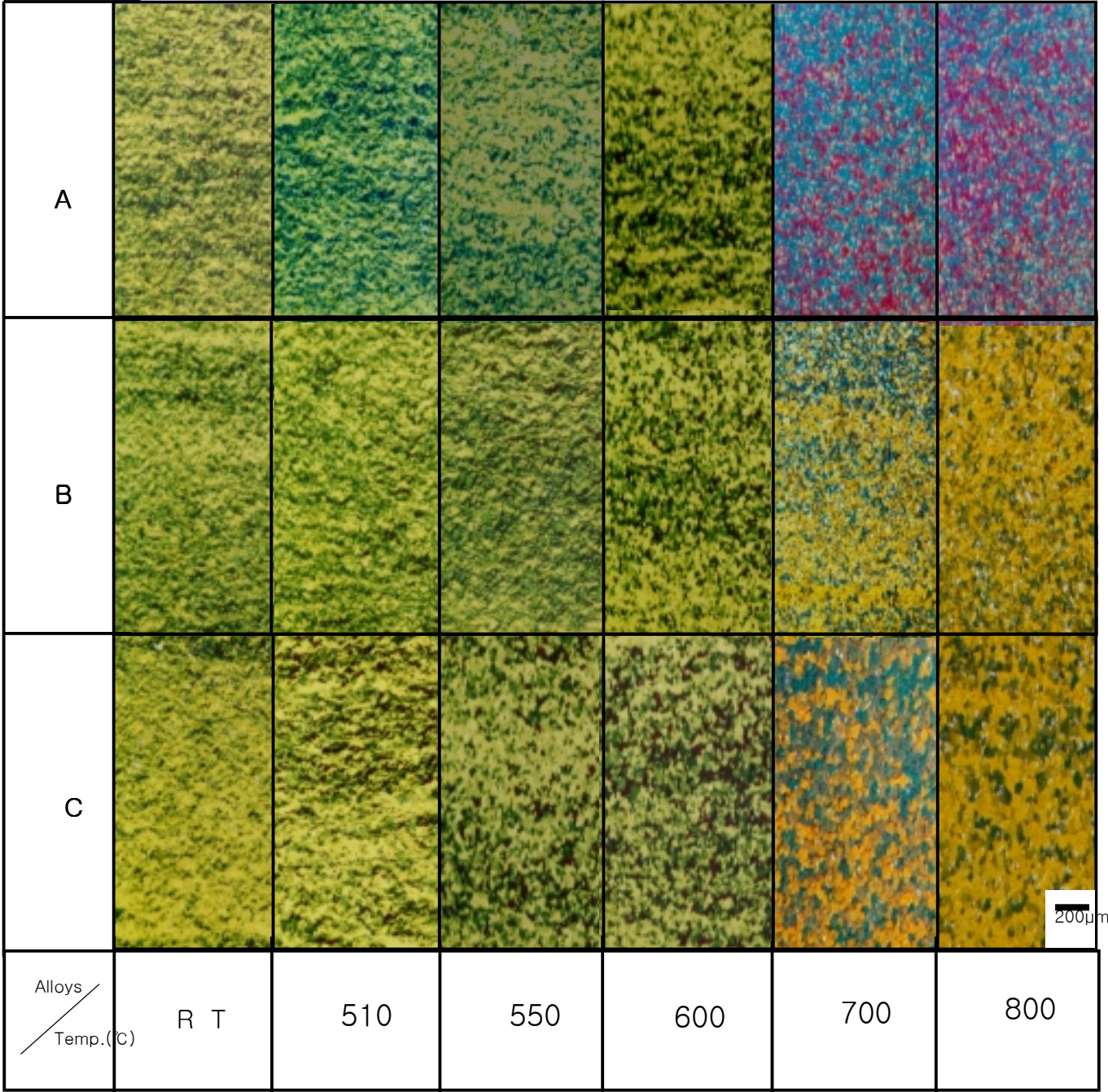
본 연구는 과학기술부 원자력 연구개발 사업 중 지르코늄 신합금 핵연료피복관 개발과제의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. A.D King, G.M.Hood and R.a.Holt, J. of Nucl. Mater. 185 (1991) 174.
2. Y.H.Jeong and C.H.Kim, J. Kor. Inst. Met. & Mater, 33 (1995) 682.
3. Y.H.Jeong and C.H.Kim, J. Corros. Sci. Soc. of Korea, (1996) 160.
4. R. M. Treco, Recrystallization and Grain Growth in Iodide Zirconium, J. Metals, (1956)
5. H. Conrad, B. Christ, Recovery and Recrystallization of Metals, (1963) 124.
6. P. Cotterill, P. R. Mould, Recrystallization and Grain Growth in Metals, (1976) 15

Table 1. Chemical composition of Zr-based alloys.

Alloys	Chemical composition(wt.%)			
	Nb	Sn	Fe +Cu +Cr	Zr
A	1.5	0.4	0.2	Bal.
B	1.5	0.4	0.3	
C	0.4	0.8	0.5	



200μm

Fig. 1 Variation of microstructures of A,B,C alloys with annealing temperature.

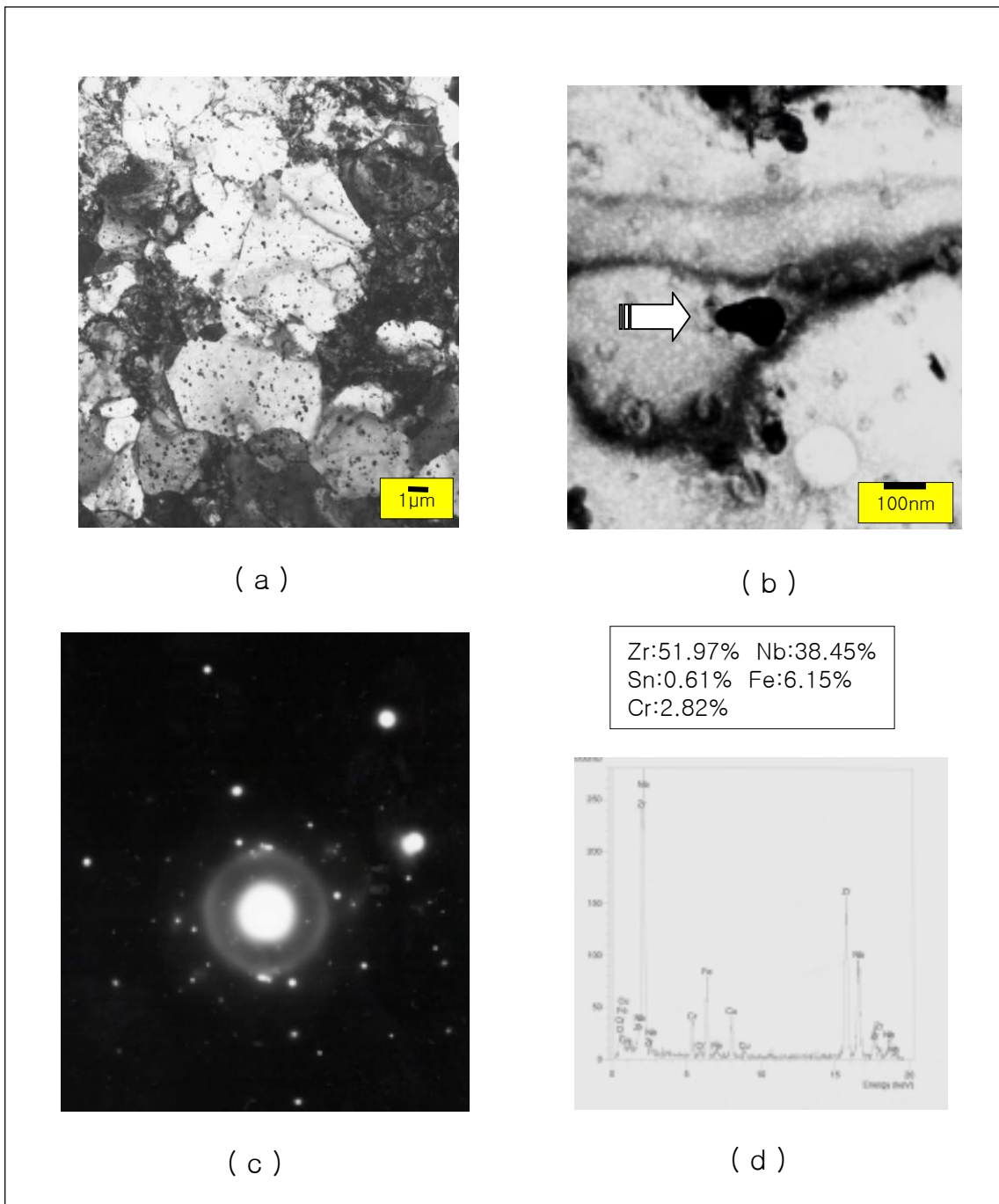


Fig 2. TEM micrographs of B alloy after annealing at 570°C for 2.5 hour

(a) TEM (b) Precipitates (c) SAD (d) EDX for precipitates

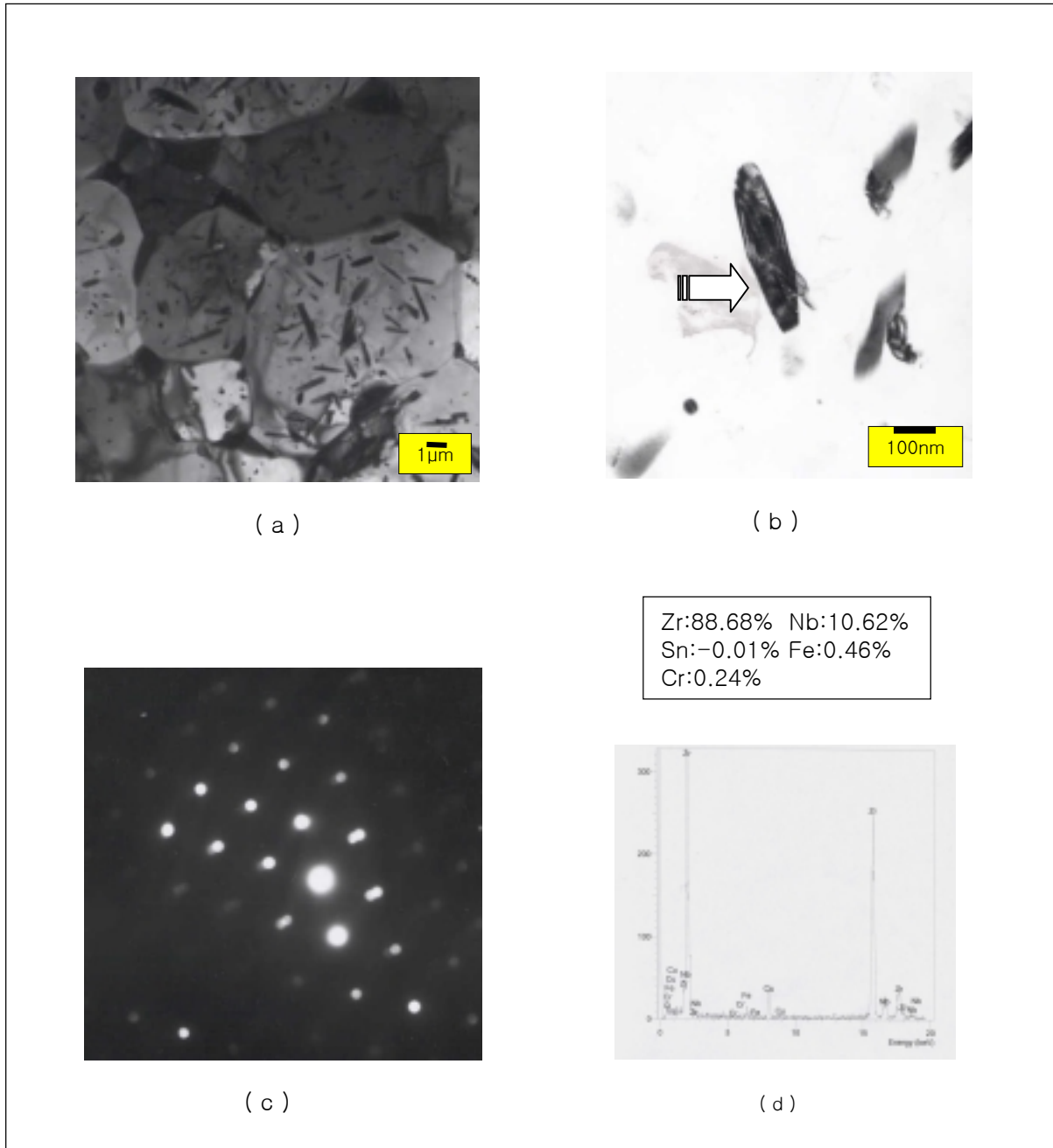


Fig 3. TEM micrographs of B alloy after annealing at 700°C for 2.5 hour

(a) TEM (b) Precipitates (c) SAD (d) EDX for precipitates

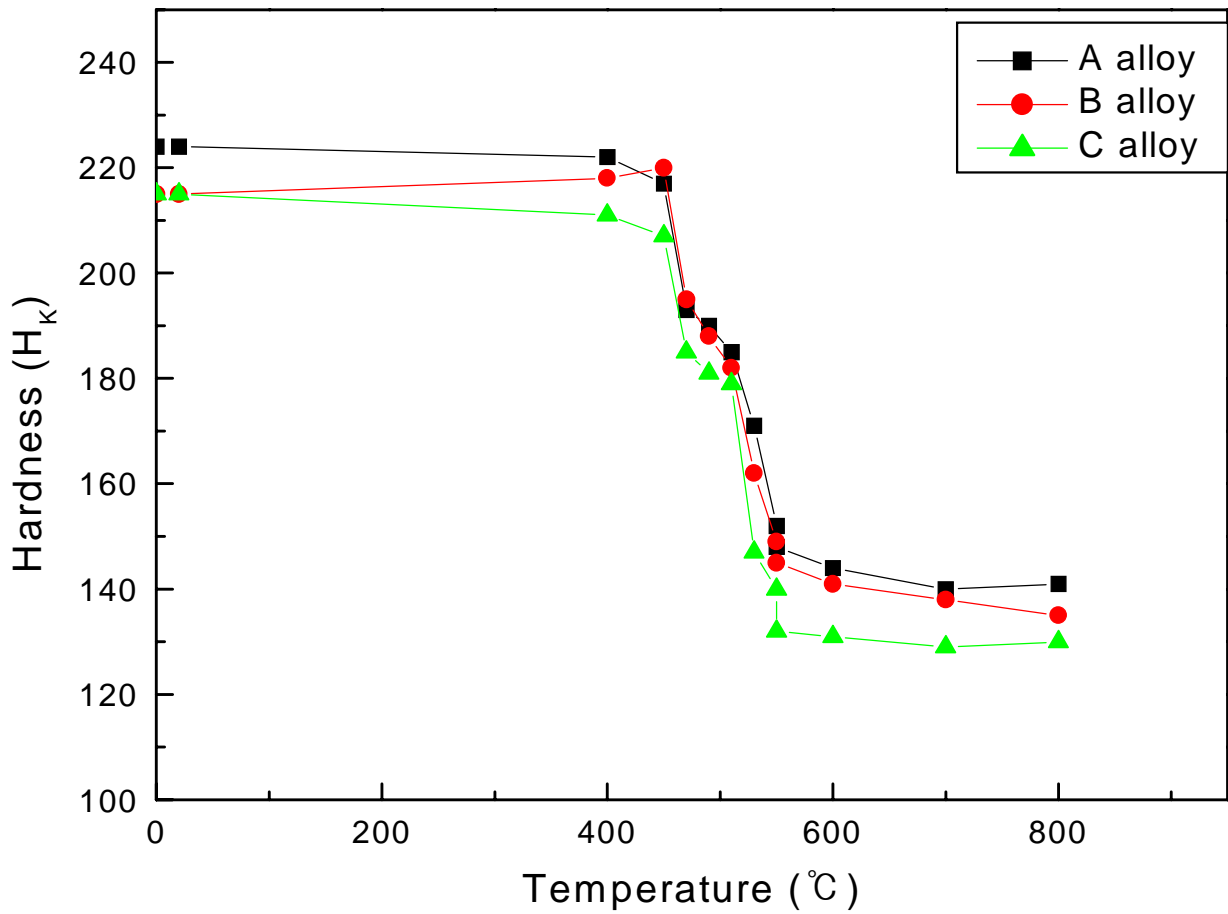


Fig. 4 Variation of knoop hardness of Zr-based alloys with annealing temperature

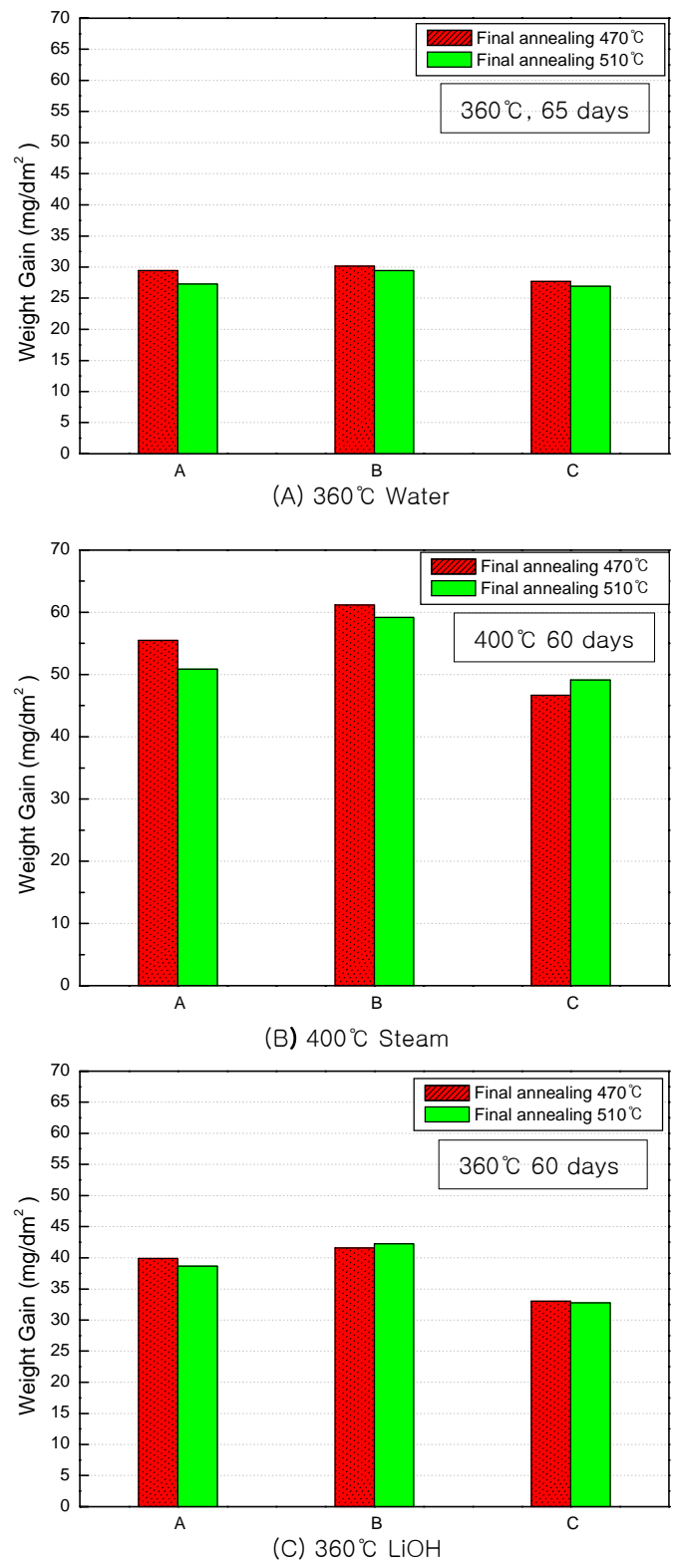


Fig. 5 Corrosion behavior of Zr-based alloys