2001 년춘계학술발표회논문집
한국원자력학회

2001-04-15

Zr-2.5Nb 압력관의 크립속도 지배 인자 및 가동시간에 따른 크립속도 평가

Governing Factor to the Creep Rate of Zr-2.5Nb Pressure Tubes and an Implication of their Creep Rate with the Operation Time

김영석, 서용찬, 권상철, 정용무, 임경수,
한국원자력연구소, 대전시 유성구 덕진동 150 번지

요약

본 연구의 목적은 가동시간에 따른 Zr-2.5Nb 압력관의 크립속도 변화를 평가하는 것이다. 이를 위하여 가동 시간에 따른 Zr-2.5Nb 압력관의 미세조직 변화를 모사할 수 있는 4 가지 다른 제조공정으로 Zr-2.5Nb 합금판재를 제조하였다. 크립시험은 623 – 673 K 에서 100-150 MPa 조건에서 수행하였다. α-Zr 결정립 내의 고용되어있는 Nb 농도를 간접적으로 평가하고자, replica 방법을 이용하여 이차상인 β-Zr 입자를 분리하여 EDX 로 분석하였다. 가동 압력관의 초기 미세조직을 모사하는 P1 공정으로 제조한 Zr-2.5Nb 판재는 가장 우수한 크립강도를 보였으며, 평형 미세조직을 모사한 P3, P4 공정으로 제조한 Zr-2.5Nb 판재는 낮은 크립강도를 보였다. Zr-2.5Nb 판재의 크립강도와 지르코늄 결정립 내의 Nb 농도와 비교한 결과, 지르코늄 기지상 내의 고용된 Nb 농도가 Zr-2.5Nb 합금의 크립을 지배한다는 결론을 도출하였다. 가동 시간에 따른 압력관의 미세조직 변화 및 상기 연구결과를 토대로, 가동 Zr-2.5Nb 압력관의 크립강도의 변화를 토의하였다.

Abstract

With a view to assessing a change in the creep rate of the Zr-2.5Nb pressure tubes operating in the reactor with the operation time, Zr-2.5Nb sheets were made with four different kinds of manufacturing process to simulate a microstructural change of the pressure tubes with time. The creep tests were conducted on the Zr-2.5Nb sheets at temperatures ranging from 623 to 673 K and constant stress of 120 MPa. As an indirect evaluation of the Nb content dissolved in the α-Zr grains, the Nb content in the β-Zr phase of Zr-2.5Nb sheets made with 4 different processes was measured using a replica method. Zr-2.5Nb made with process P1 had the lowest creep rate while that made with process P3 or P4 had the highest creep rate. By correlating the Nb content in the α-Zr grains with the creep rate and strength of the Zr-2.5Nb sheets, we conclude that the Nb contents dissolved in the the α-Zr grains governs the creep rate and strength of Zr-2.5Nb alloy . A change in the creep rate of the Zr-2.5Nb pressure tubes was discussed on the basis of a fact that α-Zr grains in the Zr-2.5Nb pressure tubes have the Nb content decreasing with the operation time increasing,

1. 서론

가압 중수로 Zr-2.5Nb 압력관의 건전성을 저해하는 핵심 열화현상은 delayed hydride cracking, 파괴인성 저하, 크립 및 길이성장 등이 제시되고 있다. 이중 크립은 압력관과 캘란드리아관을 비롯한 핵연료채널 전부를 처지게하고(sag), 아울러 압력관의 직경을 크게한다. 이러한 처짐의 발생은 핵연료채널 내의 압력관과 이를 둘러싸고 있는 캘란드리아관의 접촉을 야시시켜, 접촉지점에서 hydride blister 형성으로 인하여 압력관 파손을 초래한다 [1-2]. 아울러 압력관의 직경이 커지면 핵연료채널 내의 냉각재 유량이 커져 핵연료채널의 출력분포를 비정상적으로 변화되는 문제를 야기시킨다 [3]. 따라서 가동시간에 따른 압력관의 크립 거동을 추적해야하며, 특히 30 년 수명 말까지는 크립 관련 안전 요건을 모두 만족시킨다는 것을 주기적인 안전성 검사를 통하여 보증하여야한다.

중수로 원전에 사용되는 Zr-2.5Nb 압력관의 초기 미세조직은 그림 1 에 나타낸 바와 같이 길이방향으

로 길게 늘어선 α-Zr 결정립과 이들 α-Zr 결정립 사이는 β-Zr 띠로 연속적으로 놓여져있다. 그러나 노내에서 가동되면서 압력관의 미세조직은 점차 α-Zr 결정립 내의 Nb 농도는 점차 과포화 상태에서 평형농도로 감소하고 동시에 β-Zr 결정립 내의 Nb 농도는 점차 증대한다 [4]. 이러한 α-Zr 결정립에서의 Nb 농도 감소는 가동 시간에 비례하여 점차 커질 것이고, 종국에는 압력관의 미세조직은 가장 안정상인 α-Zr 과 β-Nb 의 미세조직으로 변화될 것이다. 따라서 이러한 미세조직의 변화는 가동 압력관의 모든 주요 성능-예를 들면, 부식, 수소흡수거동 및 기계적 특성-에 큰 영향을 미칠 것이고, 특히 부식저항성을 증대시킨다고 주장한 바 있다 [5].

본 연구의 목적은 이와 같은 가동 시간에 따른 Zr-2.5Nb 압력관의 미세조직 변화가 크립속도에 미치는 영향을 평가하고 동시에 Zr-2.5Nb 압력관의 크립제어인자를 규명하는 것이다. 이를 위하여 4 가지 다른 공정으로 Zr-2.5Nb 판재를 제조하여 α-Zr 과 β-Zr 의 결정립 내의 Nb 농도를 변화시킨 후, 크립속도를 측정하였다.

Fig. 1. Initial Microstructure of a Zr-2.5Nb tube operating in the Wolsong Unit 1 (Before Irradiation).

2. 실험방법

Zr-2.5Nb 합금 잉곳은 4 회 진공아크용해로 제작되며 1323 K, 0.5h 용체화처리후 4 가지의 다른 제조공정을 거쳐 판재로 가공되었다. P1, P2, P3 및 P4 로 불리는 4 가지 제조공정으로 Zr-2.5Nb 판재를 제조한 목적은 α-Zr 과 β-Zr 결정립 내의 Nb 농도를 변화시키기 위함이다. 이들 4 가지 공정의 자세한 절차는 참고문헌 [6]에 기술되어있기에, 본 논문에서는 각각의 개략적인 제조공정만을 기술하였다. P1 제조공정에서는 용체화 처리후 1132 K 에서 70% (두께감소률) 열간압연한 후 30% 냉간가공 및 723K, 24h 최종열처리하였다. P2 제조공정은, P1 공정에서와 동일하게 열간압연 후, α+β 이상영역인 1123K 에서 추가 용체화처리, 두번의 냉간가공 및 865K 에서 풀림열처리, 30%의 냉간가공 및 최종열처리로 포함하고 있다. P3 공정은 열간압연 후 α-Zr 단일상 영역인 893K 에서 중간열처리를 하고, 냉간가공 및 최종열처리를 포함하고 있다. 한편 P4 공정은 973K 에서 열간압연, 953K 에서 중간열처리, 2 번의 냉간압연 및 865K 에서 중간열처리, 50% 냉간가공 및 최종열처리를 포함하고 있다. 여기서, 모든 4 가지 공정의 최종열처리 조건은 723K, 24h 로 동일하게 하였다.

4 가지의 다른 제조공정으로 제조된 Zr-2.5Nb 판재의 미세조직 및 성분분석은 EDX 가 부착된 투과전자현미경 (JEOL 2000FX)으로 분석되었으며, 상 분석은 X-ray 회절기를 이용하여 분석되었다. 투과전자현미경 박판 시편은 10% Perchlroric acid 를 혼합한 에탄올 용액을 이용하여, 20V, -40 °C 이하의 온도에서 jet polishing 방법으로 제조하였다. 이차상인 β-Zr 결정립 내의 Nb 농도는 carbon relpica 방법을 이용하여 β-상 입자를 α-Zr 기지상에서 떼어낸 후 EDX 로 결정하였다. 25 mm 길이의 크립시편은 판재의 압연방향과 평행하게 제작되었으며, 크립시험은 일정 하중 크립시험기를 이용하여 수행되었다. 크립시험 조건은 623 – 673K 의 온도 및 120-150 MPa 하중으로 변화되었다.

3. 결과 및 토론

3.1. 공정에 따른 Zr-2.5Nb 판재의 미세조직

그림 2 는 4 가지 다른 제조공정으로 제조된 Zr-2.5Nb 판재의 미세조직을 보여준다. P1 제조공정으로 제조된 판재는 그림 1 에 나타낸 월성압력관의 미세조직과 동일하게 압연방향으로 길게 변형된 α-Zr 결정입자와 α-Zr 결정립 들 간에 연속적으로 존재하는 β-Zr 의 조직 (그림 3(a))을 보여준다. α-Zr 결정립 내부는 심하게 변형되어 a-형 전위들의 subcell 을 보여준다. 특히, P1 공정에서는 열간압연 후 중간열처리 공정이 없이 최종열처리 공정만을 포함하고 있기에, Nb 이 α-Zr 결정립 내에서 빠져나올 수 있는 열처리 공정이 없다. 따라서 대부분의 Nb 은 α-Zr 결정립 내에 과포화된 상태로 존재하고, β-Zr 결정립 내의 Nb 농도는 적을 것이다. 이것을 뒤바침 해주는 결과가 표 1 에 나타낸 β-Zr 내의 Nb 농도 분석 결과이다. P1 공정으로 제조된 Zr-2.5Nb 판재에서 β-Zr 결정립 내의 Nb 농도는 49 wt.%로 다른 제조공정에 비하여 제일 적게 나타났다. 이것은 실제 상온에서의 β-Zr 의 평형농도 20 wt.% Nb 값보다는 큰 값이지만, 비평형 상태도를 고려한다면 비교적 합리적인 값이다. 실제 월성 1 호기 압력관의 off-cut 에서 결정한 β-Zr 내의 Nb 농도는 30-3 wt.% 정도이었다 [7]. 여기서 주목해야할 것은 α-Zr 결정립 내의 Nb 농도 측정은 그 절대량이 적어 EDX 분석으로는 신뢰성있는 결과를 주지못하였으며, α-Zr 결정립 내의 Nb 농도는 이차상인 β-Zr 내의 Nb 농도로부터 간접적으로 유추하였다 [8].

P2 공정으로 제조된 Zr-2.5Nb 판재는 α+β 이상 영역에서 열처리로 비교적 큰 α-Zr 결정립과 β-Zr 상이 마르텐사이트 변태하여 생성된 매우 미세하고 판상의 α’-Zr 결정립의 미세조직을 보여준다. 미세한 α’-Zr 결정립의 경계지역에는 미세한 구형의 β-Zr 입자들이 보인다(그림 3(b)). 이들 구형 이차상 입자내의 Nb 농도는 표 1 에 나타낸 바와 같 이 62 wt.%로 나타났다. 따라서 P2 공정으로 제조된 Zr-2.5Nb 판재에서 α-Zr 결정립 내의 Nb 농도는 P1 공정으로 제조된 것에 비하여 비록 정성적이지만 보다 감소되었다고 판단된다.

이들 두 공정에 비하여, P3 및 P4 공정은 열간압연 후 중간열처리를 수행하고 동시에 2 번에 걸친 냉간가공 및 중간열처리를 수행하므로, 열간압연의 미세조직이 모두 없어지고, 평형조직에 가까운 미세조직을 보여주었다. P3 공정으로 제조된 Zr-2.5Nb 판재는 매우 심하게 변형된 α-Zr 결정립과 균일하게 분포된 미세한 β상의 구형입자 들을 보여준다. P4 공정으로 제조된 Zr-2.5Nb 판재도 P3 공정에서 나타낸 미세조직과 매우 유사하며, 단지 다른 것은 높은 열간압연온도 및 중간열처리 온도로 P3 공정에서보다는 크기가 큰 재결정 α-Zr 결정립이 일부 보인다. P3 및 P4 공정으로 제조된 경우, α-Zr 결정립 내에 균일하게 분포된 β상의 입자의 Nb 농도는 각각 81.8 및 80.8 wt.%로 나타났으며, 이것은 거의 β-Nb 에 해당하는 상이다. 이것으로 볼 때, P3 및 P4 공정으로 제조된 Zr-2.5Nb 판재는 예상한 바와 같이, 거의 평형상태의 미세조직을 갖고 있다고 말할 수 있다. 즉, P3 및 P4 공정으로 제조시, α-Zr 결정립 내의 Nb 농도가 평형상태로 감소되어, P1 또는 P2 공정에서 얻어진 α-Zr 결정립 내의 Nb 농도에 비하여 매우 적어졌다고 유추된다. 결론적으로 말하면, 4 가지 제조공정으로 제조함에 따라, 예상한바 대로 P1, P2 공정에서는 비 평형상으로 평형농도의 이상으로 Nb 이 과포화된 α-Zr 결정립과 49 및 62 wt.% Nb 을 각각 함유한 β-Zr 상의 미세조직을 보이지만, P3 및 P4 공정에서는 평형상에 가까운 조직, 즉 α-Zr 결정립 내의 Nb 농도는 평형상에 가깝게 감소되면서 α-Zr 결정립에서 빠져나온 Nb 이 β-Zr 으로 고용되면서 평형상의 β-Nb 로 변태된 미세조직이 얻어졌다.

3.2 공정에 따른 Zr-2.5Nb 판재의 크립거동

그림 5 는 350-400 ºC, 120 MPa 하에서 4 가지 공정으로 제조된 Zr-2.5Nb 판재의 크립속도를 보여준다. 전 온도구간에서 P1 공정이 가장 낮은 크립속도를 나타냈으며, P2, P3 (=P4) 순서로 높은 크립속도는 커졌다. 그림 5 에 나타낸 공정에 따른 Zr-2.5Nb 판재의 크립속도의 순서는 놀랍게도 표 1 에 나타낸 바와 같이 β-Zr 결정립 내의 Nb 농도에 비례하는 것으로 보인다. 이것은 다시말해 α-Zr 결정립 내에 고용된 Nb 농도에 비례하여 Zr-2.5Nb 속도가 낮아진다는 것을 의미한다. α-Zr 결정립에 고용된 Nb 이 크립속도

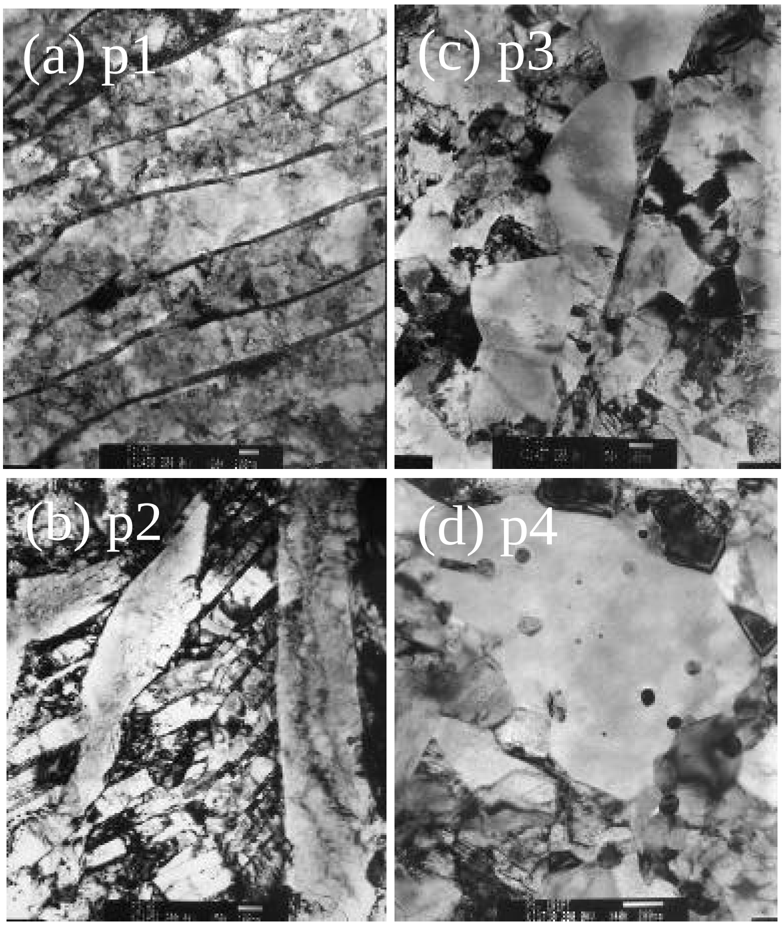

Fig. 2. Microstructures of the Zr-2.5Nb sheets made with 4 different manufacturing processes.

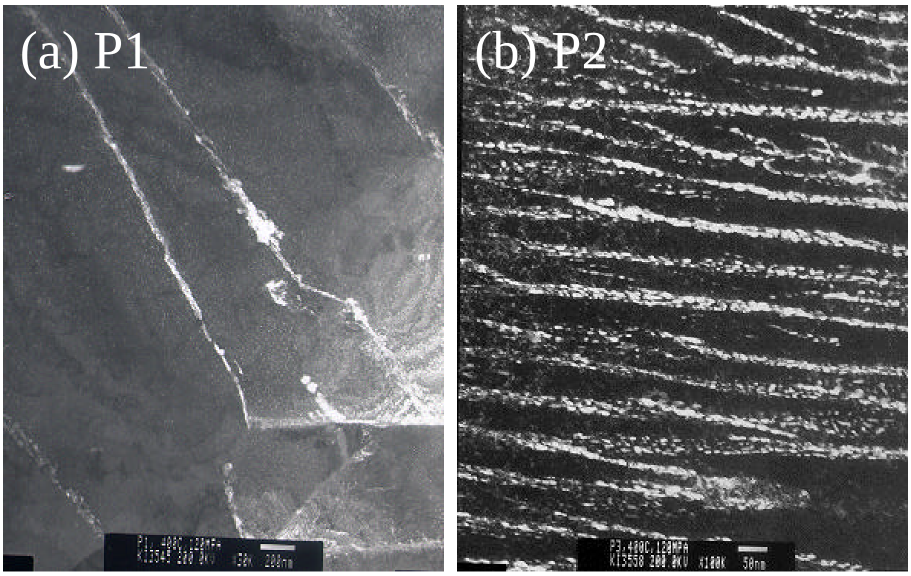

Fig. 3. TEM dark images (a) demonstrating the presence of continuous and thin layers of the β-Zr between α-Zr grains in the Zr-2.5Nb sheet made with process P1 and (b) the fine β-Nb particles along the α’ -Zr grains in the Zr-2.5 sheet made with process P2.

Table 1. Microchemical composition of the β-phase determined by EDX on the extracted particle from the Zr-2.5Nb sheets made with 4 different manufacturing processes.

Process		Zr-2.5Nb				
		P1	P2	P3	P4	Quenching from 850°C
Precipitates		β-Zr	β-enriched ω-phase	β-Nb	β-Nb	β-Zr
β-phase	Zr	51.2	38.2	18.2	19.8	80
	Nb	48.9 (44.8*)	61.8 (64.5*)	81.8	80.8	20
α-Zr	Nb	≤ 0.6-1.0	≤ 0.5	<< 0.5	<< 0.5	> 0.6-1.0

를 지배한다는 우리의 주장은 그림 6 에 나타낸 400 °C 에서 300h 크립시험 후 관찰된 P1 공정 시편의 미세조직에서 보다 분명히 확인할 수 있다. P1 공정의 시편은 크립 시험 후 α-Zr 결정립 내부에 미세하게 석출된 입자를 보여준다. 이러한 미세한 석출물이 크립시험 시 나타났다는 것은 Nb 이 α-Zr 결정립 내에 과포화된 상태로 고용되었다가 크립시험 시 기지상에 축적된 변형에너지로 인하여 석출되었다는 것을 시사한다. 즉, P1 공정으로 제조된 Zr-2.5Nb 판재는 Nb 로 과포화된 α-Zr 결정립의 미세구조를 갖는다는 것을 보여주는 검증자료이다. 그림 6 에 나타낸 바와 같은 α-Zr 결정립 내의 미세한 석출물 생성은 $8.9x10^{21}$ n/cm^2 중성자 조사된 월성 압력관에서도 나타나고 있으며, 이것은 고 Nb 농도의 β-Nb 입자로 여겨지고 있다 [7].

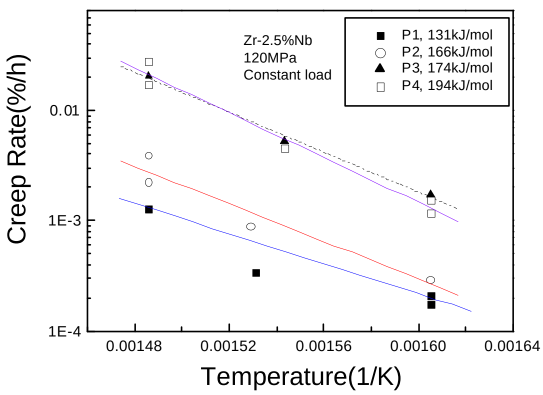

Fig. 5. Creep Rate of the Zr-2.5Nb sheets made with 4 different manufacturing processes under the applied stress of 120 MPa and temeperatures of 350 to 400 °C.

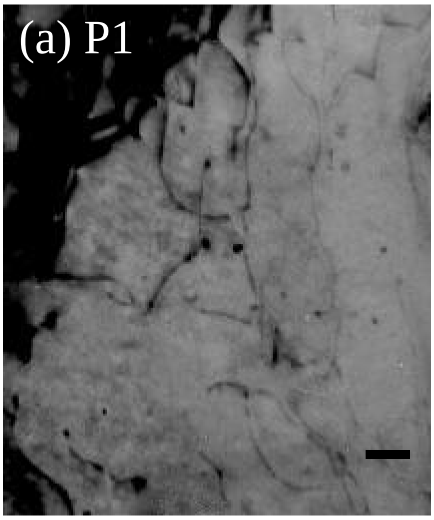

Fig. 6. Microstructures of the Zr-2.5Nb sheets made with processes P1 and P4, respectively, after creep at 673 K for 300 h.

한편, α-Zr 결정립에 고용된 Nb 농도가 Zr-2.5Nb 합금의 크립을 지배한다고 주 인자라는 것을 보다 명확히 보여주기 위해서는 강도에 따른 크립효과도 같이 고려해야한다. 그림 7 은 제조공정에 따른 Zr-2.5Nb 판재의 573K 에서의 강도특성을 보여준다. P1, P2 공정이 P3, P4 공정보다 높은 강도를 보여준다. 이것은 Zr-2.5Nb 합금의 강도는 표 1 에 나타낸 바와 같이 β-Zr 내의 Nb 농도가 반 비례하여 커진다는 것을 보여준다. 다시말하면, Zr-2.5Nb 합금의 강도는 α-Zr 결정립 내에 고용된 Nb 량에 비례한 고용강화 효과에 의하여 지배된다는 것을 시사한다. 단지 P2 공정이 P1 공정에 비하여 높은 강도를 보이는 것은 Nb 의 고용강화 효과만으로 설명할 수 없다. 이를 설명하고자 4 가지 공정으로 제조된 Zr-2.5Nb 압력관 시편에 대하여 X-ray 회절 패턴을 조사하였다. 그림 8 에 나타낸 바와 같이 P2 공정시편에서만 2θ=51.1° 에서 ω-상 (20-21) 회절선이 나타났다. 이처럼 ω-상의 존재는 석출강화에 의한 강도를 증대시키는 것으로 잘 알려져있기에 [9, 10], P2 공정이 P1 공정에 비하여 낮은 Nb 의 고용강화에 불구하고 높은 강도를 보이는 것은 ω-상에 의한 석출강화가 같이 동시에 일어나기 때문인 것이다.

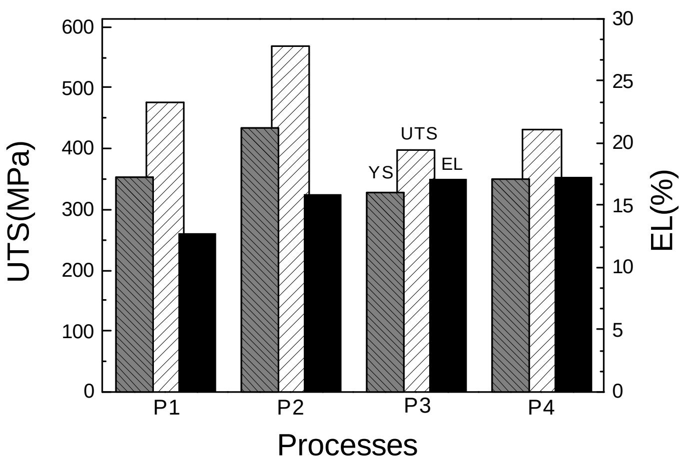

Fig. 7. Tensile properties at 573 K of the Zr-2.5Nb sheets with the manufacturing processes.

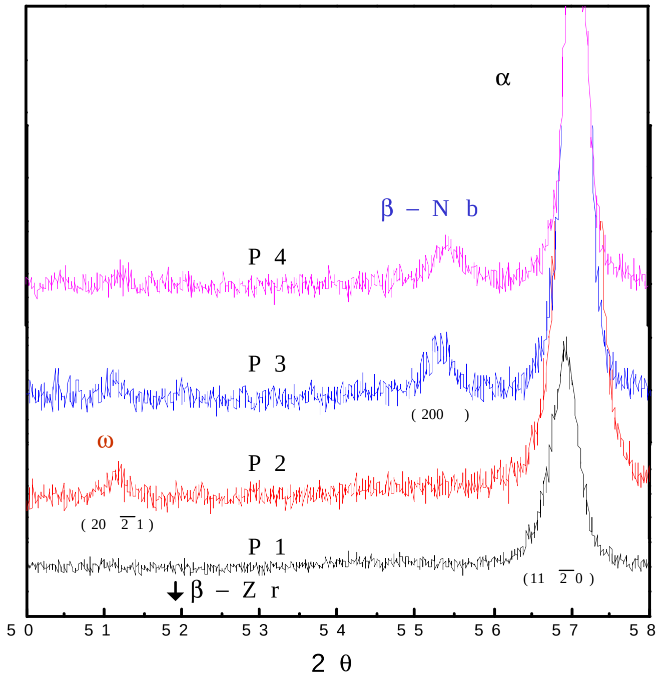

Fig. 8. X-ray diffraction pattern of the Zr-2.5Nb sheets with the manufacturing processes.

3.3. 가동시간에 따른 중수로 압력관의 크립속도 변화

이상의 연구결과는 α-Zr 결정립에 고용된 Nb 농도가 Zr-2.5Nb 합금의 크립속도를 결정한다는 것을 보여준다. 한편 월성 원전에서 10 년 운전 후 인출된 압력관의 미세조직을 조사한 결과에 따르면 264-305.6°C, 8.9x10^{21} n/cm^2 중성자선량 조사 후 β-Zr 내의 Nb 농도는 30-38wt.%에서 41-55wt.%으로 점차 증대되고 [7], 동시에 α-Zr 결정립내에서는 미세한 β-Nb 이 석출되면서 α-Zr 결정립 내의 Nb 농도가 점차 감소된다. 이처럼 α-Zr 결정립 내의 Nb 농도가 점차 감소는 그림 5 에 나타낸 바와 같이 압력관의 크립속도를 크게 한다. 따라서 중수로 압력관은 가동 시간이 길어질수록 점차 평형상태의 미세조직을 갖도록 변태되기에, 압력관의 크립속도는 가동시간에 비례하여 점차 가속화될 것으로 예상된다.

4. 결 론

4 가지 다른 공정으로 Zr-2.5Nb 판재를 제조하여 크립속도 및 미세조직을 조사한 결과, Zr-2.5Nb 합금의 크립 강도 및 인장강도는 α-Zr 결정립 내의 Nb 농도에 비례하여 증대되었다. α-Zr 결정립 내의 Nb 고용강화 이외에도 ω-상의 석출강화도 Zr-2.5Nb 합금의 강도에 크게 기여하는 것으로 나타났다. 이러한 결과를 토대로 월성 원전의 Zr-2.5Nb 압력관의 크립속도는 가동시간에 따라 점차 커진다는 결론을 도출하였다. 이러한 결론은 10 년 운전 후 인출된 월성 압력관이 보여준 미세조직 변화- α-Zr 결정립 내에 미세한 β-Nb 로 석출로 인한 α-Zr 내의 고용된 Nb 농도 감소 및 β-Zr 내의 Nb 농도 증가-에 기초한 것이다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발 중장기계획 사업 중 중수로압력관재료의 일환으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다. 아울러 월성 1 호기 압력관을 제공하여주신 한봉섭(한국전력공사)에게도 감사의 말씀을 드립니다.

5. 참고문헌

(1) Cheong Y. M. et al., 2000, KAERI Report, KAERI/TR-1675/00, Korea Atomic Energy Research Institute, p. 8
(2) Field G. J., Dunn J. T. and Cheadle B. A., 1985, Can. Met. Quar., Vol. 24, pp. 181-188.
(3) Glendening W. R., 1996, AECL Report, XX-31100-400-001, p. 29.

(4) Griffiths, M., Mecke, J. F. and Winegar, J. E., 1996, Zirconium in the Nuclear Industry, Tenth International Symposium , ASTM STP 1295, pp. 580-602.
(5) Urbanic, V. F and Gilbert, R. W., 1990, Proceedings, Technical Committee Meeting on Fundamental Aspects of Corrosion on Zirconium Base Alloys in Water Reactor Environments, IAEA, Vienna, IWGFPT/34, pp. 262-272.
(6) Kim, Y. S., 1999, Transactions of the 15th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology (SmiRT-15), Seoul, Korea.
(7) Kim, Young Suk, 2000, KAERI Report, KAERI/TR-1490/2000, Korea Atomic Energy Research Institute.
(8) Shishov, V. N., Nikulina, A. V., Markelov, V. A., Peregud, M. M., Kozlow, A. V. Averin, S. A., Kolbenkov, S. A., and Novoselov, A. E., 1996, Zirconium in the Nuclear Industry, Tenth International Symposium, ASTM STP 1295, pp. 603-622.
(9) Fidleris, V, 1974, J. Nucl. Mater. Vol. 54, p. 199.
(10) Pahutova, M and Cadek, J., 1976, J. Nucl. Mater., Vol 61, p. 285.