

핵연료피복관용 Zr 신합금의 부식 및 기계적 특성평가

**Evaluation of Corrosion Characteristic and Mechanical Properties of New
Zr-based Alloys for Fuel cladding**

김대중, 홍순익

충남대학교

대전광역시 유성구 궁동 220

백종혁, 이명호, 정용환

한국원자력연구소

대전시 유성구 덕진동 150번지

요약

본 연구는 한국원자력연구소에서 새롭게 개발한 Zr신합금(Zr-1.5Nb-0.4Sn-xFeCr, Zr-1.0Nb-1.0Sn-xFeCu)을 이용하여 360°C 물, 400°C 수증기 및 360°C 70ppm LiOH 분위기에서의 autoclave 실험을 통해 부식 특성을 평가하였고, 기계적 특성평가를 위해 상온인장과 경도실험을 실시하였다. 합금의 미세구조는 광학현미경, SEM 및 TEM을 이용하여 관찰하였다. 실험결과 합금원소에 따라서 360°C 물 분위기에서는 High Nb와 Low Sn을 첨가한 조성의 합금이 Low Nb와 High Sn을 첨가한 합금 보다 부식저항성이 감소되는 것으로 나타났다. 또한 마지막 열처리 관점의 경우, 재결정조직의 합금이 부분재결정조직 합금 보다 부식저항성이 감소되는 것으로 나타났다. 한편 기계적 특성 분석결과는 합금에 따른 차이가 크게 나타나지 않았으나 마지막 열처리 온도가 상승함에 따라 항복강도 및 최대 인장강도는 감소한 반면 연신률은 증가하는 경향을 나타내었다. 경도값 역시 동일한 결과를 나타내었다. 이는 광학 현미경 혹은 TEM으로 관찰한 미세조직과 밀접한 관계가 있음을 보여주고 있다.

Abstract

Corrosion tests were carried out in static autoclaves of 360°C water, 400°C steam and 360°C LiOH solution to investigate the corrosion behavior of new zirconium alloys. The tensile and hardness tests were also performed to investigate the mechanical properties. Microstructures of tested alloys were analyzed by optical microscope, SEM and TEM. From the results of 360°C water test, the high Nb and low Sn alloy showed better corrosion resistance, than the low Nb and high Sn alloy. In the case of conditions for final annealing, the partially recrystallized alloys showed higher corrosion resistance than fully recrystallized alloys. On the other hand, the mechanical properties yield strength, tensile strength and hardness decreased as final annealing temperature increased, but the effect of alloying element did not have a difference. It was considered from TEM study that mechanical properties and corrosion would be related to the microstructure of new Zr alloys.

1. 서론

현재 원자력발전소 노심재료로 사용되고 있는 Zr 합금은 낮은 중성자 흡수성과 우수한 내식성 및 기계적 성질을 갖고 있기 때문에 핵연료 피복관 및 구조재로서 널리 이용되어져 왔다¹⁾. 그러나 현재 원자력 발전소의 가동조건은 기존의 핵연료 피복관 재료인 Zircaloy-4 합금으로는 극복하기 어려운 상황으로 변환되고 있는 추세이다. 즉, 원자력발전소의 경제성을 향상시킬 방안으로 고연소도 운전, 열효율을 향상시키기 위한 냉각재온도 상승 운전, 발전효율을 증가시키기 위한 부하추종 운전, 원전 1차 계통의 방사선량을 감소시키기 위한 고 pH 운전 등으로 운전조건이 변함에 따른 피복관의 극심한 부식으로 인해 기존의 Zircaloy-4 합금을 핵연료 피복관으로 계속해서 사용하는 것은 한계점에 도달했다고 할 수 있다. 따라서 원자력발전소를 가동하고 있는 세계 여러 나라에서는 현재의 합금을 대체할 만한 신합금을 개발하기 위해 노력하고 있는 실정이다.

미국의 Westinghouse는 현재 사용중인 지르코늄 합금에 초점을 두어 기존의 서구권에서 사용해 오던 Zircaloy 합금($Zr_{1.5}Sn_{0.2}Fe_{0.1}Cr$)과 러시아에서 사용해 오던 Zr-1Nb 합금의 조성을 혼합하여 ZIRLO($Zr_{1}Nb_{1}Sn_{0.1}Fe$)라는 합금을 개발하였는데 노내 성능 평가에 있어서 내식성이 우수한 것으로 보고된 바 있다^{2,3)}. 독일의 KWU에서 개발한 DUPLEX 피복관은 피복관 내면에는 기계적 강도를 유지하기 위하여 현용 Zircaloy 합금을 사용하고 외부층(두께의 10%)에는 내식성을 향상시킬 수 있는 다른 합금(1.0Sn Zircaloy 또는 Nb 합금)을 사용하는 핵연료 피복관으로 현재 상용원자로에서 시험연소 중이다^{4,5)}. 일본은 Mitsubishi사를 중심으로 수 많은 신합금을 제조하여 부식시험한 결과, Sn량을 상당량 줄이고 Nb를 약간 첨가한 $Zr_{0.5}Sn_{0.5}Nb_{0.2}Fe_{0.1}Cr$ 합금이 개발가능성이 있는 것으로 평가되어 현재 이 합금에 대하여 집중적으로 연구하고 있으며^{6,7)}, 프랑스는 M5($Zr_{1}Nb$)합금을 개발하여 현재 노내 시험중이다⁸⁾. 러시아에서는 수 십년동안 Zr-1Nb 합금을 핵연료 피복관으로 사용하여 왔으나 수 년전에 Nb와 Sn이 혼합된 $Zr_{1}Sn_{1}Nb_{0.4}Fe$ 합금을 개발하여 현재 상용로에 사용 중에 있다⁹⁾. Zircaloy 합금은 오랜기간 동안 핵연료 피복관으로 사용되어 왔기 때문에 이에 대한 연구가 무수히 수행되어 왔다. 그러나 새로운 조성을 갖는 신합금에 대한 부식특성 연구가 체계적으로 발표되지 않고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 새로운 Zr 합금들의 최종열처리에 따른 부식특성 및 기계적 특성을 면밀히 조사한 후 합금설계 방안을 수립하고 궁극적으로 고성능 핵연료 피복관용 Zr 합금을 개발하는 것을 목적으로 한다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 한국원자력연구소에서 Zr신합금을 개발하기 위한 일환으로 여러 합금에 대하여 실험을 하게되었는데 후보합금으로 표1과 같은 조성이 선택되었고 이 후보합금의 부식 및 기계적 특성을 평가하였다. 합금제조에 있어서 용해되는 동안 합금원소의 손실을 줄이기 위해 sponge Zr 중간에 합금원소를 첨가하여 VAR(Vacuum Arc Remelting)방법을 이용하여 200g의 button 형태의 잉고트로 제조하였다. 불순물이 편석되거나 합금조성이 불균질하게 분포하는 것을 방지하기 위해 4회의 반복 용해를 실시하였다. 용해된 잉고트는 합금내의 조성을 균질화하기 위해서 1020℃에서 30분간 유지 후 수냉하는 β -quenching 열처리를 행하였다. 이 시편을 590℃에서 30분간 가열한 뒤 압하율 60%로 열간 압연을 하였고 고진공 열처리로를 이용하여 600℃에서 3시간 균질화 열처리를 실시하였으며 1차 70%, 2차

60%, 3차 40%의 압연율로 냉간압연을 실시하였다. 압연 후 냉간압연 조직의 재결정을 위해 1차, 2차 압연 중간에 고진공 열처리로를 이용하여 590℃, 570℃에서 3시간 동안 중간 재결정 열처리를 실시하였으며 3차 압연 후 510℃, 580℃에서 각각 2.5시간동안 재결정열처리를 실시하였다. 위와 같은 공정을 그림 1에 나타내었다.

부식특성을 평가하기 위해서 15×25×1mm 크기의 판상으로 가공하여 SiC 연마지로 1200번까지 연마한 후 부식 시편의 표면 조건 영향을 최소화하기 위하여 HF (10%), HNO₃ (30%), H₂SO₄ (30%), H₂O (30%)의 혼합용액에서 산세(pickling)하여 시편을 준비하였다. 부식시험은 static autoclave를 사용하여 360℃ 물 분위기(2,750psi), 400℃ 수증기 분위기(1,500psi), 360℃ LiOH 70ppm 분위기(2,750psi)에서 수행되었으며 시간에 따른 단위 면적당 무게 증가의 변화를 측정하여 부식특성을 평가하였다. 각 합금의 미세 조직의 변화는 편광 광학현미경과 SEM, TEM, XRD를 이용하여 관찰하였는데, 광학현미경과 SEM관찰용 시편은 HF 10%, HNO₃ 45%, H₂O 45%의 용액에서 에칭 시킨 후 mounting하여 단면관찰을 하였으며 석출물 특성을 관찰하기 위한 TEM 시편은 약 70μm까지 기계적으로 연마한 후 ethanol (90%), perchloric acid (10%)의 혼합용액내 -45℃의 온도에서 12 V의 전압을 걸고 jet polishing을 이용하여 박막시편을 준비하였다. 석출물 성분은 TEM에 부착된 EDS를 이용하여 분석하였다. 또한 박막측정용 XRD를 이용하여 산화막의 결정구조를 관찰하였다.

기계적 특성을 평가하기 위하여 Knoop 미소경도계를 사용하여 경도측정을 실시하였다. 각각의 시편에 대해서 10회씩 측정하여 최대, 최소값을 제외한 나머지 값의 평균을 경도값으로 취하였고 인장시험은 ASTM E8 규격으로 인장시험용 시편을 제작한 후, INSTRONG-4505 인장시험기를 이용하여 상온과 고온(400℃)에서 시험을 하였다. 인장시험용 시편은 압연방향과 같은 방향에서 채취되었으며, 시험조건은 ASTM B352-85에 준하여 cross head speed를 항복점까지는 0.127mm/min로, 항복점 이후부터는 1.27mm/min로 하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1 미세조직 관찰

핵연료 피복관 재료로 사용되는 Zr합금의 특성은 합금의 미세조직에 따라 매우 다르게 나타난다. 특히 고온/고압의 부식거동은 석출물 특성에 크게 영향을 받고 있으므로 부식과 석출물의 관계는 많은 연구대상이 되고 있다. 그림 2는 각 단계별로 압연과 열처리를 실시한 후 광학현미경을 이용하여 조직변화를 관찰한 결과이다. 합금A와 B에서 각각 1차, 2차냉간가공 후 열처리한 시편은 대부분 재결정조직이 관찰되었고 마지막 열처리공정에서 510℃에서 2.5시간 열처리한 시편은 부분재결정조직이 관찰되었고 580℃에서 2.5시간 열처리한 시편은 완전재결정조직이 관찰되었다. 또한 A합금과 B합금의 미세조직 관찰결과 큰차이가 나타나지 않았다. 각 합금에서 나타나는 석출물의 특성을 조사하고자 EDS가 부착된 TEM을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. 그림 3은 A합금의 부분재결정(A1)과 완전재결정(A2)조직에서 관찰한 TEM사진과 석출물을 EDS로 분석한 결과를 나타내고 있는데 A1의 경우 석출물의 형태는 대부분 둥근형상으로 존재하고 또한 EDS분석결과 ZrNbFe형태의 석출물과 적은량의 β-Zr형태의 석출물이 관찰되었다. A2의 경우 A1과 동일한 둥근형상의 석출물이 관찰되었고 상대적으로 많은 β-Zr형태의 석출물이 관찰되었다. 그림 4은 B합금의 부분재결정(B1)과 완전재결정(B2)조직을 관찰한 결과인데 석출물의 형태는 A합금과 동일한 결과를 나타내고 EDS분석결과 B1, B2 합금에서 ZrNbFe형태의 석출물이 관찰되었다. 이 두합금은 석

출물 조성이 정량적으로 유사한 값을 가지고 있다는 것을 알 수가 있었다.

3.2 Zr합금의 부식특성

그림 5의 (a)에서는 Zr 합금을 각각 360°C 물, 400°C 수증기 분위기의 autoclave에서 120일 360°C LiOH 70ppm 분위기에서 100일간 부식시험한 결과이다. 360°C 물 분위기에서의 부식경향은 High Nb와 Low Sn을 첨가한 조성의 A합금이 Low Nb와 High Sn을 첨가한 B합금보다 부식저항성이 감소되는 것으로 나타났고 또한 마지막 열처리에 의한 완전재결정 조직이 부분재결정조직보다 부식저항성이 감소되는 경향을 나타내었다. 위의 두 합금에서 열처리에 따른 부식특성과 석출물 특성과의 관계를 보면 β -Zr의 형성이 합금의 내식성을 저하시키는 것으로 알려져 있는데¹⁰⁾ 본 실험에서의 TEM과 EDS분석결과와 잘 일치하는 경향을 나타내고 있다. 그림 5의 (b)에서는 400°C 수증기 분위기에서의 특성을 나타내는데 두 합금 모두 360°C 물이나 360°C 70ppm LiOH 분위기 보다 높은 부식속도를 나타냈고 60일부터 갑자기 부식속도가 증가하여 선형적인 부식거동으로 변화하는 천이(transition)현상이 발생하였다. 또한 AB합금 모두 부분재결정조건이 우수한 내식성을 가지고 있는 것이 관찰되었다. 본 실험에서도 부식에 LiOH가 미치는 영향을 고찰하기 위해 부식이 가속되는 70ppm을 첨가하였다. 360°C 70ppm LiOH 분위기에서 A, B합금 모두 360°C 물, 400°C 수증기 분위기에서보다 우수한 부식특성을 보여준다. 일반적으로 LiOH 분위기에서는 400°C 수증기 분위기보다 부식을 가속시킨다고 알려져 있지만¹¹⁾ 본 실험에서는 400°C보다 낮은 무게 증가량을 보이고 있다. 또한 360°C 물 분위기와 비교하여도 360°C 70ppm LiOH 분위기에서 부식이 약간 가속되어 보다 많은 무게증가량이 측정되었다. 이는 360°C LiOH 분위기에서 LiOH가 산화막에 침입하여 부식이 가속된다는 연구 결과¹²⁾와 비교해 볼 때 본 실험에 사용한 합금은 핵연료 피복관용 후보 합금으로 선별된 합금이니 만큼 현재까지 우수한 부식 저항성을 나타내고 있고, 뚜렷한 결과 분석을 위해서는 좀 더 오랜 시간이 경과된 후인 장기 부식시험을 통하여 이루어져야 할 것으로 판단되며 그 후에는 LiOH 분위기에서의 부식속이 있으리라 예상된다. 그림 6은 수소흡수거동을 관찰하였는데 내식성이 우수한 B1합금이 약2.6%로 수소흡수량이 가장 낮은 것으로 관찰되었다. 이는 내식성이 우수한 합금이 수소흡수량이 감소된다는 것과 잘 일치하는 경향을 보여주고 있으며 이런 결과를 토대로 Nb량을 적게 첨가하는 것이 부식특성뿐만 아니라 수소흡수량을 감소시킬 수 있다고 사료된다.

3.3 산화막 미세구조가 부식특성에 미치는 영향

그림 7은 각 합금을 120일 동안 부식시험한 후에 형성된 산화막 두께를 SEM으로 관찰한 결과이다. 합금원소에 따른 차이를 360°C물에서 살펴보면 합금원소에 따라서는 High Nb와 Low Sn을 첨가한 조성의 A합금이 Low Nb와 High Sn을 첨가한 B합금 보다 산화막 두께가 증가하는 현상을 보여주었고 열처리 조건을 달리하였을 경우 부분재결정 조직이 재결정 조직에 비해 상대적으로 작은 크기의 산화막 두께를 보여주고 있다. 또한 분위기 관점에서는 물 분위기에서 보다 수증기 분위기가 더 큰 산화막 두께를 나타내었는데 이는 앞서 보인 부식 결과와도 잘 일치하고 있다. 그러나 물 분위기의 산화막은 uniform한 산화막 구조를 가진 반면 수증기 분위기의 산화막은 lateral crack이 관찰되어지는 불균질한 형태를 나타내고 있다. 그림8은 각 합금의 동일 무게증가량을 가진 시편에 대해 X-ray 회절시험을 통해 산화막 결정구조를 관찰하여 tetra-ZrO₂/mono-ZrO₂ ratio를 분석한 결과이다. 관찰결과 내식성이 가장 우수한 B1의 합금에서 많은 tetra-ZrO₂ 상이 관찰되었다. 부식초기의 계

면에서 산화막에는 많은 양의 tetra-ZrO₂가 생성되는데 이는 준안정상이고 매우 보호적인 성질을 가지고 있기 때문에 부식에 매우 높은 저항성을 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 시간이 경과됨에 따라 보호적 성질을 갖는 tetra-ZrO₂가 비보호적 성질을 갖는 mono-ZrO₂로 상변화가 일어나면서 부식가속의 원인이 되는 것으로 알려져 있다.¹³⁾

3.4 Zr합금의 기계적 특성

그림 9는 상온에서의 인장실험 결과로서 항복강도, 인장강도 및 연신율을 나타내고 있다. 전반적인 두 합금의 인장강도값은 큰 차이가 없으나, 두 합금 모두 부분재결정 조직이 완전재결정조직에 비해 높은 인장강도값을 나타내었다. 부분재결정 조직이 완전재결정 조직에 비해 강도값이 높은 것은 가공조직내에 산재해 있는 다수의 전위와 결정립 크기의 차이에 기인한 것으로 사료된다. 그림 10은 두 합금의 경도 분포를 보여주고 있다. 두 합금 모두 경도값은 인장결과와 동일한 경향을 갖고 있다. 또한 부분재결정조직을 갖는 합금에서 완전재결정합금보다 우수한 경도특성을 보였다. 일반적으로 고용도 이상의 Nb은 고용강화 효과뿐만 아니라 고용되지 않은 Nb의 대부분이 석출되어 석출강화효과도 강도를 증가시킨다.¹⁴⁾ Sn은 Zr내에 고용도가 매우 높기 때문에 합금원소로 첨가된 Sn은 모재내부에 치환형으로 고용되어 고용강화효과를 나타낸다.

4.결 론

Zr 신합금의 미세조직 변화와 부식 및 기계적 특성을 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 360°C 물 분위기에서는 Low Nb와 High Sn을 첨가한 합금이 High Nb와 Low Sn을 첨가한 합금보다 부식저항성이 우수하였으며, 두합금 모두 부분재결정 조직이 완전재결정조직보다 부식저항성이 우수하였다.
2. 두 합금의 기계적 특성은 거의 유사하였으며, 열처리온도가 증가함에 따라 인장강도 및 항복강도 감소하는 반면에 연신율은 증가하는 기계적 거동이 나타났다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업중 지르코늄 신합금 핵연료피복관 개발과제 일환으로 수행되었습니다

참고문헌

1. M.Pahutova et al., J of Nucl. Mater. 131, (1985) 20
2. G.R. Kilp, D.R. Thornburg and R.J. Comstock : IAEA Technical Copmmittee Meeting
Fundamental Aspects of Corrosion of Zirconium Base Alloys in Water Reactor Environments,
Portland, Oregon, Sep. 11-15, (1989)
3. G.R. Kilp, M.G. Balfour, R.N. Stanutz, K.R. Mcatee, et al : International Topical Meeting on
LWR Fuel performance, Avignon, France, Apr. 21 (1991)
4. F. Garzarolli, F.Schlemmer, E. Steinberg, H.G. Weidinger : Ninth International Symposium on
Zirconium in the Nuclear Industry, Kobe, Japan, Nov. 5-8, (1990)
5. H.P. Fuchs, F. Garzarolli, H.G. Weidinger, R.P. Bomer and G. Meier : International Topical
Meeting on LWR Fuel Performance, Avignon, France, Apr. 21-24 (1991)
6. T. Isobe and Y. Matsuo : Ninth International Symposium on Zirconium in the Nuclear
Industry, Kobe, Japan, Nov. 5-8, (1990)
7. M. Harada, M. Kimpara and K. Abe : ibid.
8. J.P. Mardon, G. Garner, P. Beslu, D. Charquet, J. Senevat : Proceedings of the 1997
International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Portland, Oregon, March 2-6 (1997)
405
9. R.G. Reshetnikov and A.V. Nikulina : Ninth International Symposium on Zirconium in the
Nuclear Industry, Kobe, Japan, Nov. 5-8, (1990)
10. V.F. Urbanic, R.W.Gilbert : IAEA Technical Committee Meeting on Fundamental Aspects of
Zr-base Alloys for Water Reactor Enviroments, Portland, Oregon, 11-5 Sept.(1989)
11. Y,H,Jeong, J.H.Baek, S.J.Kim, B.K.Choi and Y.H.Jung, Korean J. Materials Research, 8(4),
368 (1998)
12. P.A.Perkins R.A.Busch : ASTM STP 1132, 595 (1991)
13. J.Godlewski, "How the Tetragonal Zirconia is Stabilized in the Oxide Scale that is Formed
on a Zirconium Alloy Corroded at 400°C in Steam", ASTM STP 1245,(1994) pp. 663~686
14. R. Kuwae and Coil : J. Nucl. Mat 119 (1983) p. 229

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

		Composition(wt%)
A1	PRX	Zr-1.5Nb-0.4Sn- xFeCr
A2	RX	
B1	PRX	Zr-1.0Nb-1.0Sn- xFeCu
B2	RX	

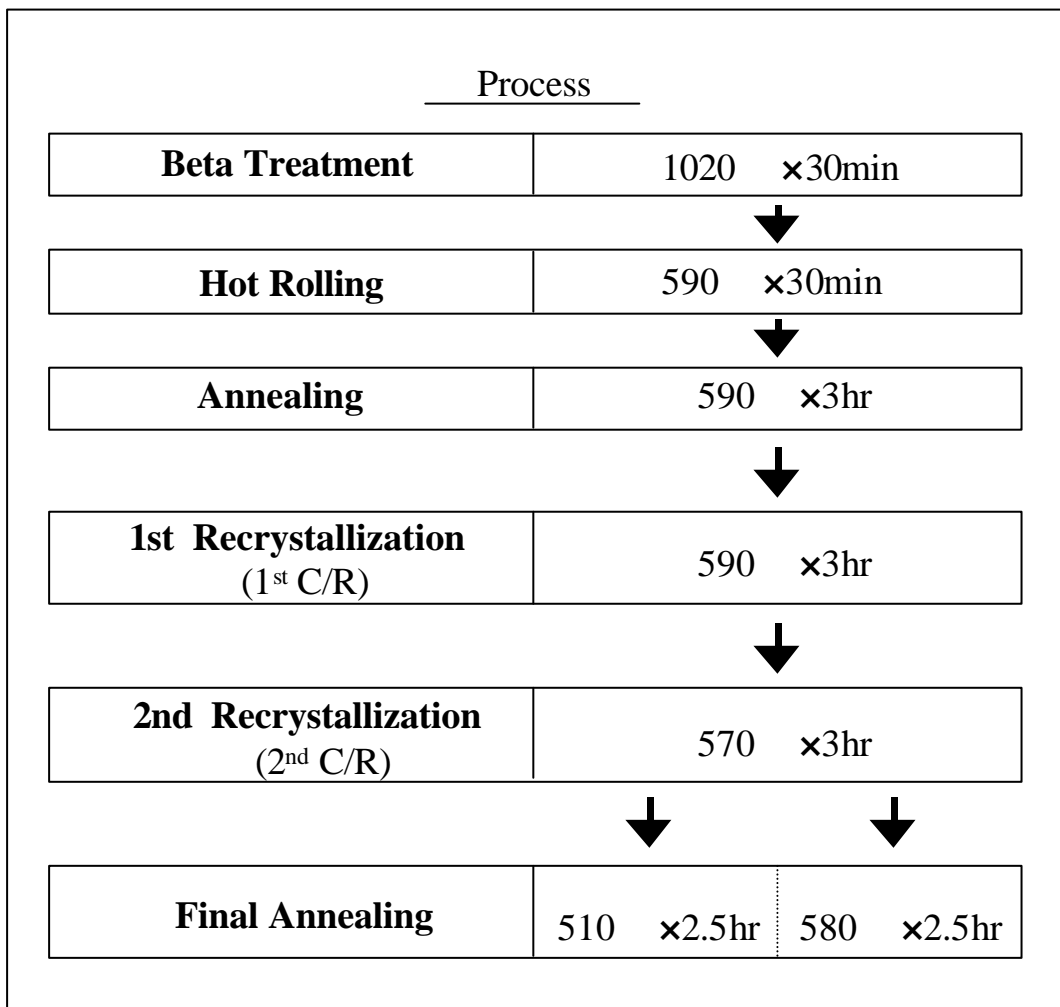


Fig.1 Manufacturing Conditions of Zr-based alloys

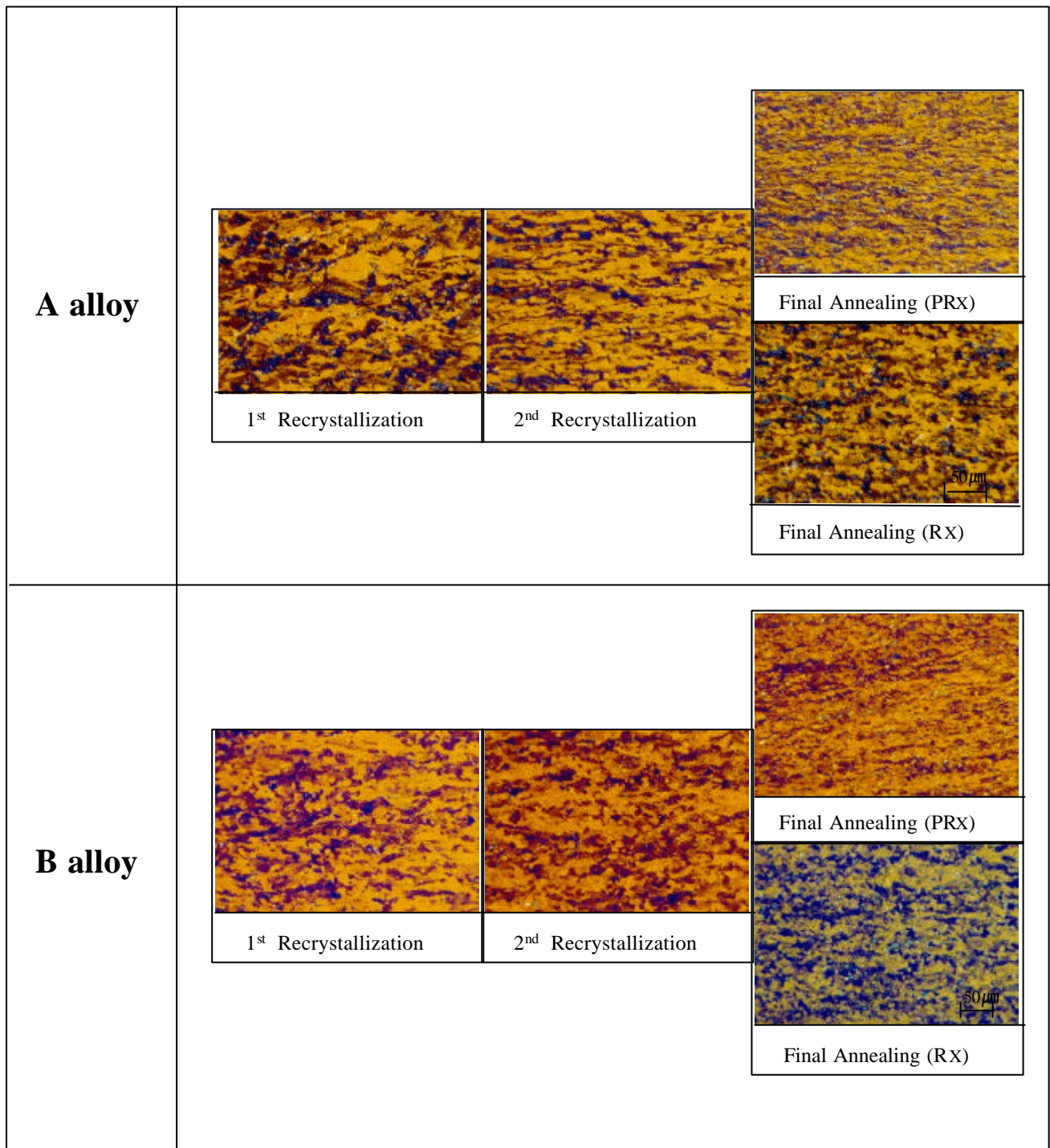
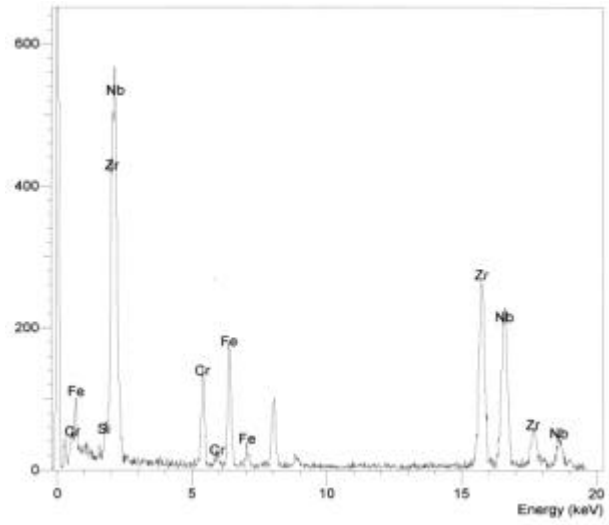
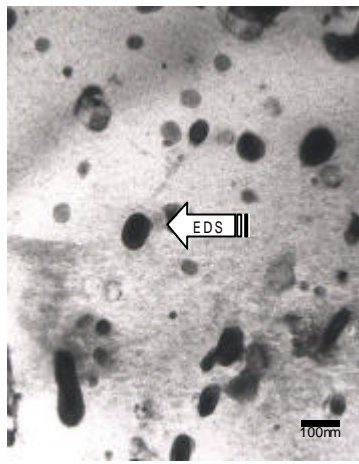
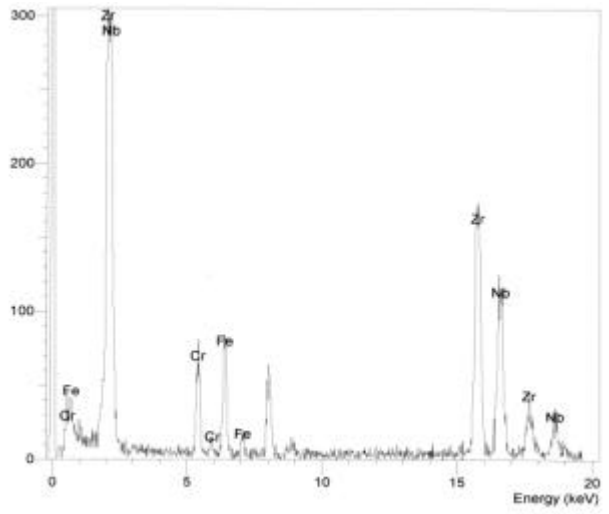
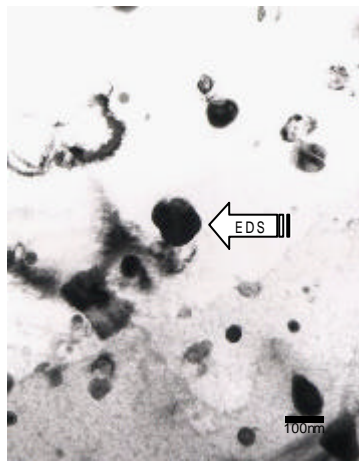


Fig.2 Optical micrographs of Zr-based alloys

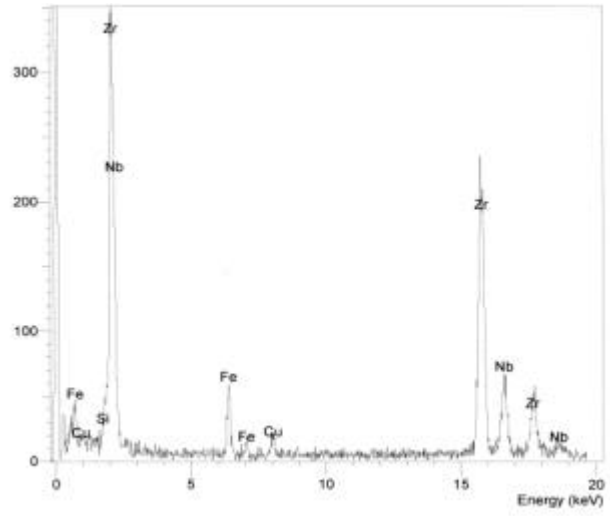
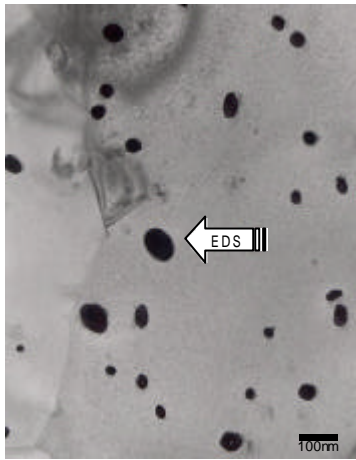


(A1)

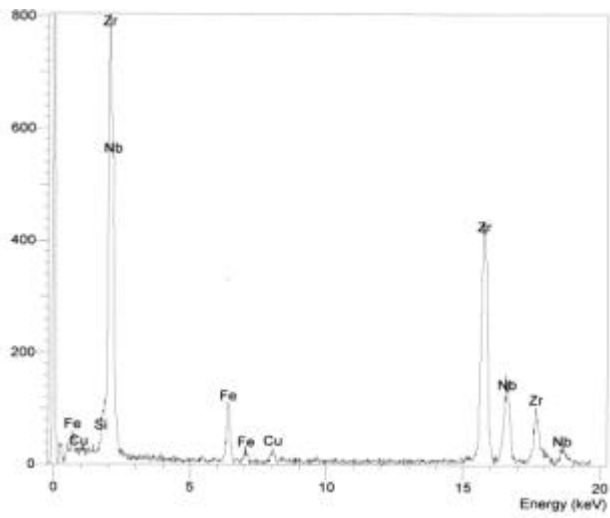
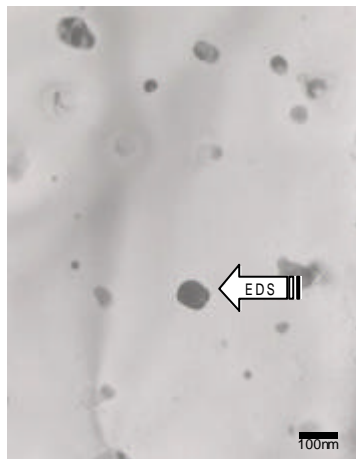


(A2)

Fig.3 TEM photographs and EDS spectra of Zr-based alloys



(B1)



(B2)

Fig.4 TEM photographs and EDS spectra of Zr-based alloys

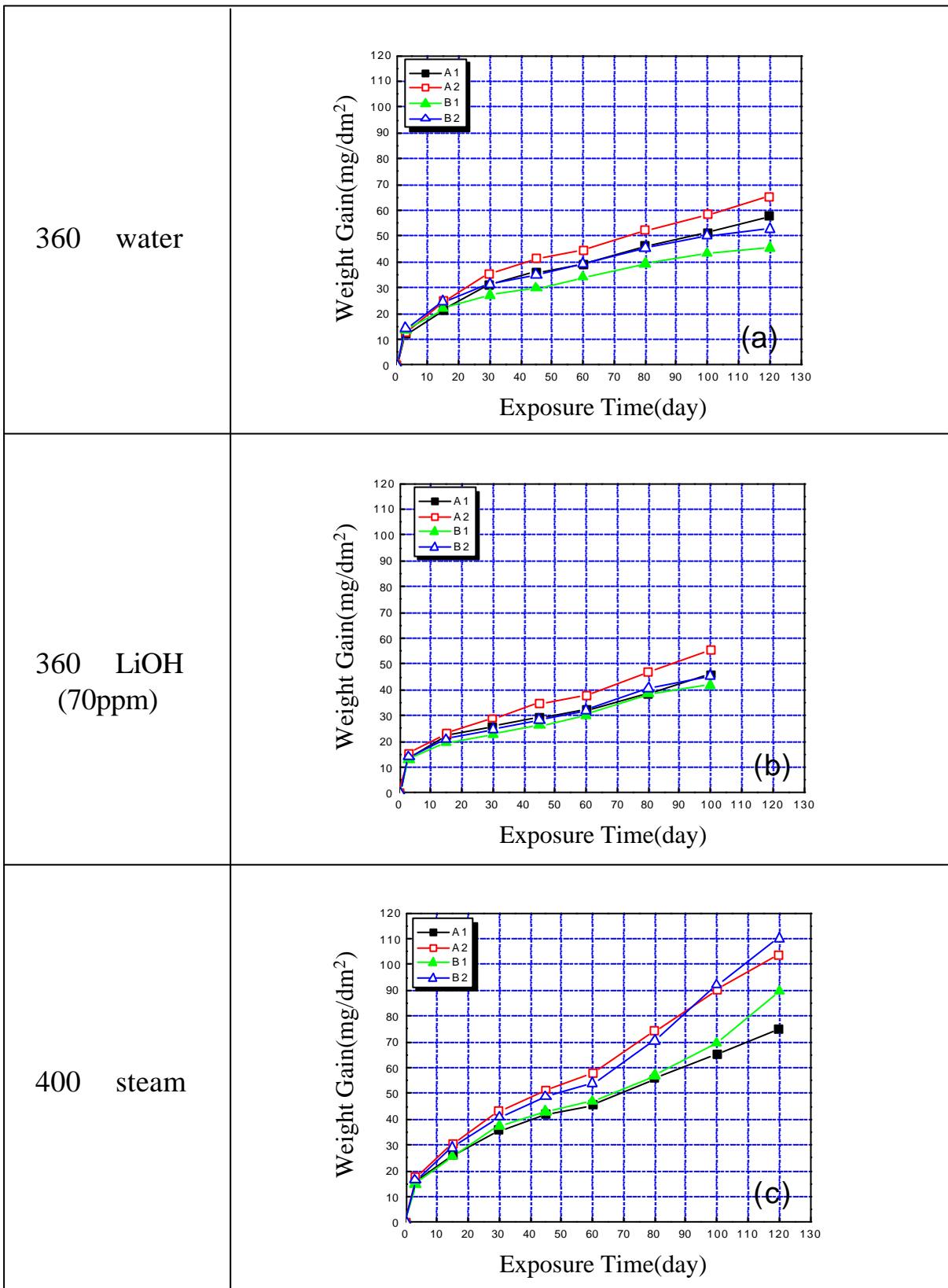


Fig.5 Corrosion behavior of Zr-based alloys

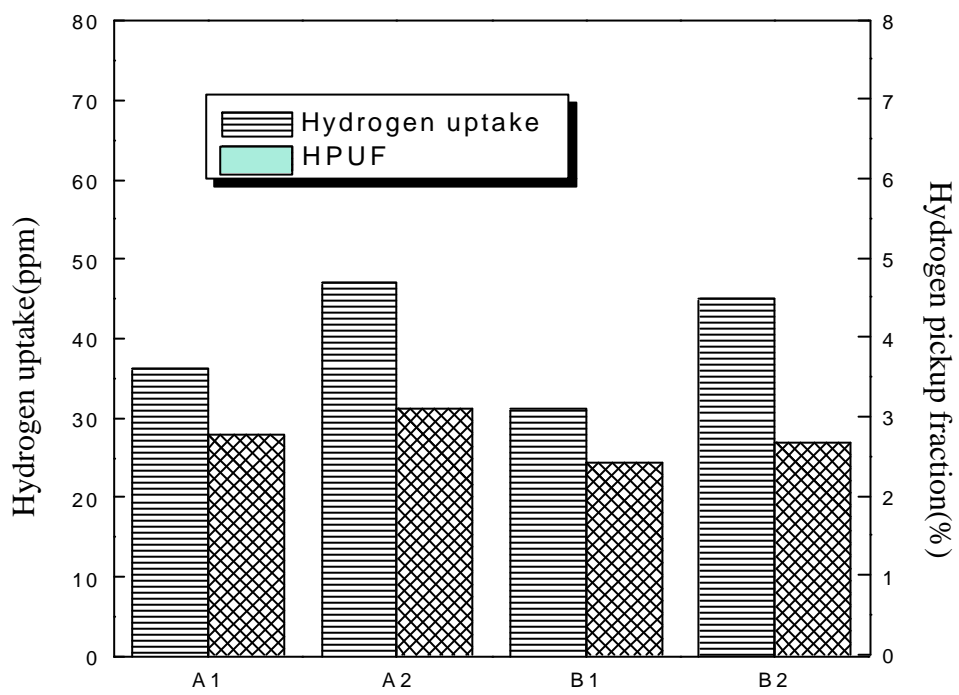


Fig.6 Hydrogen uptake and HPUF of Zr- based alloys after 120 days exposure

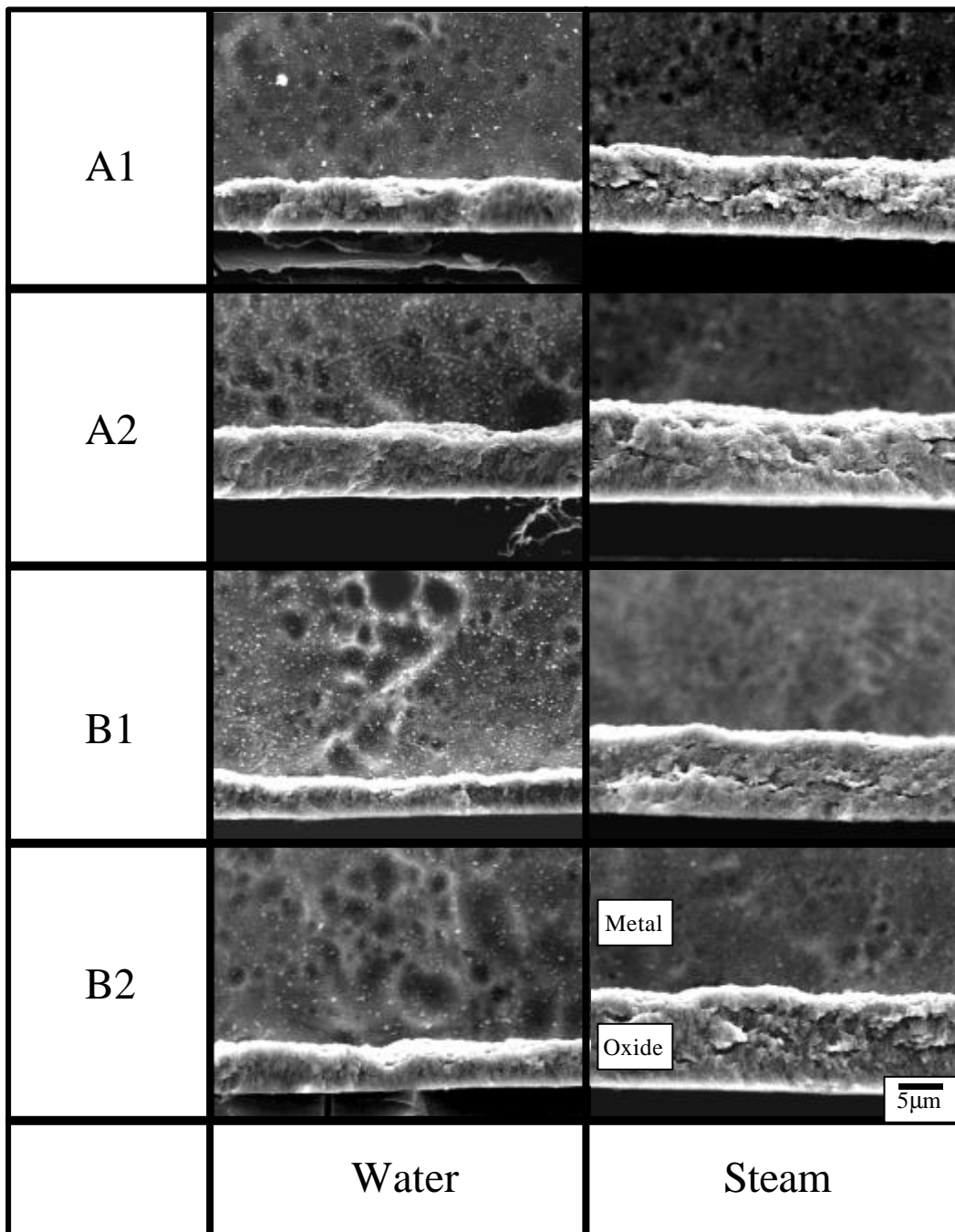


Fig.7 SEM photographs of zirconium oxide corroded for 120days

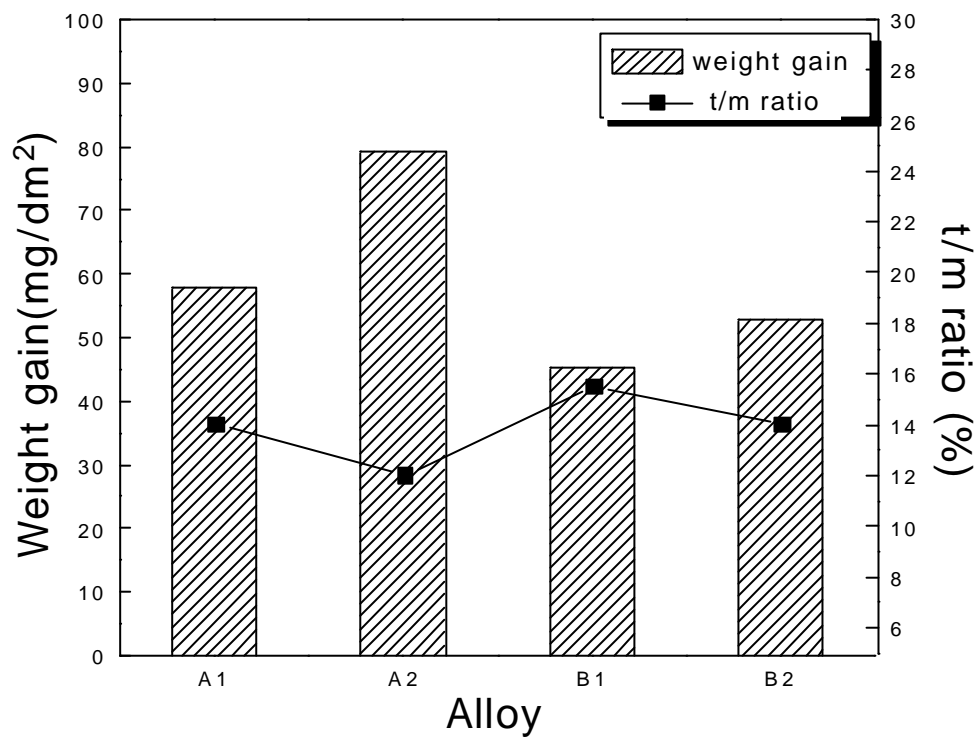


Fig.8 Weight gain and the ratio of tetragonal ZrO_2 /monoclinic ZrO_2 of Zr- based alloys

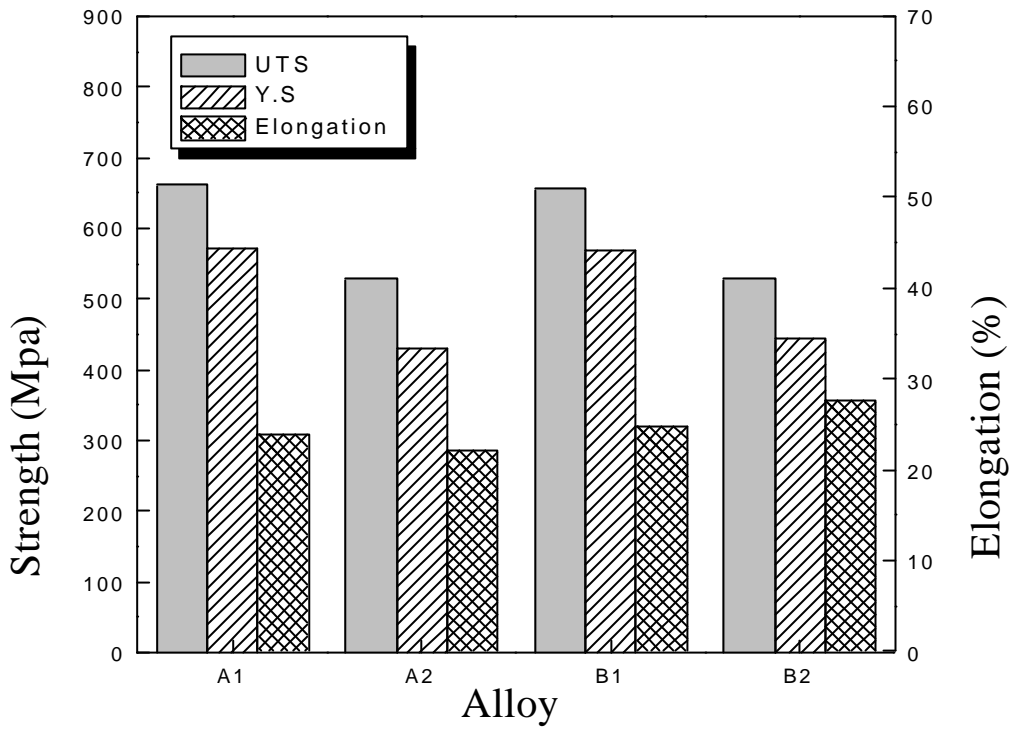


Fig.9 Tensile properties of Zr-based alloys

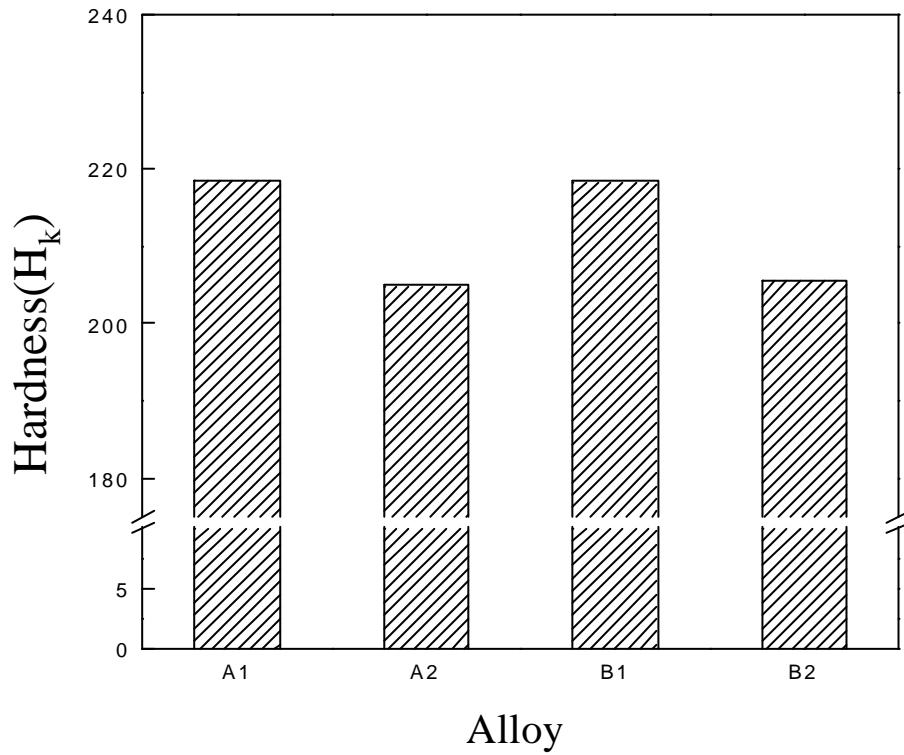


Fig.10 Knoop hardness of Zr-based alloys

Table.2. The effect of alloying element on corrosion behavior

	A1	A2	B1	B2
W/G(mg/dm ²) 120days,water	57.88	79.33	45.39	52.81
Nb+Sn	1.9		2.0	
Nb	1.5		1.0	
Sn	0.4		1.0	
Nb+Sn (solid solution)	0.9		0.4	
Fe+Cu+Cr	0.3		0.4	
ppt type	round		round	
ppt mean size(nm)	40.45	60.58	45.15	49.35

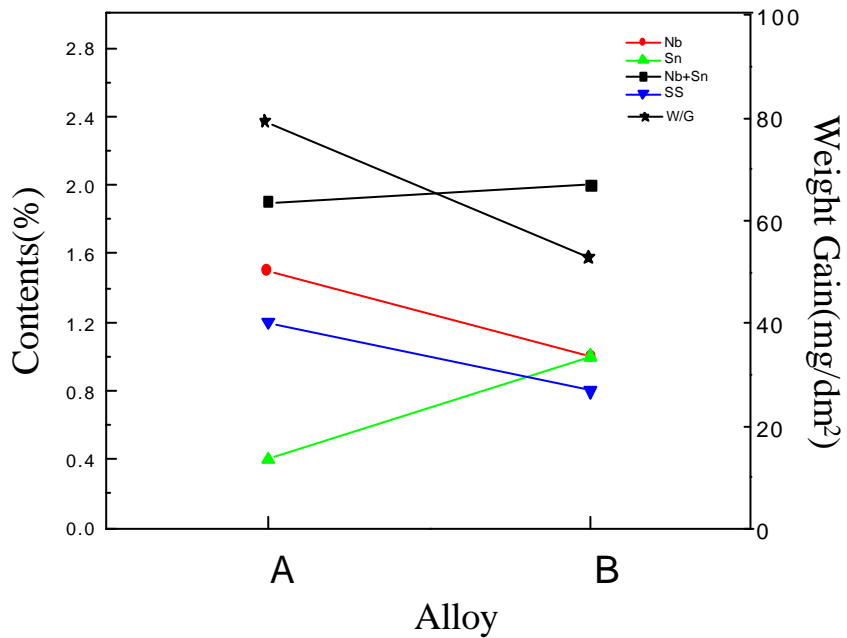


Fig.8. The relationship of alloying element on corrosion behavior of Zr-based alloys