'00 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

Zr-Nb-Sn-Fe-X계 신합금의 부식 및 기계적 성능평가

Evaluation of Corrosion and Mechanical Properties of Zr-Nb-Sn-Fe-X Alloys for Fuel Claddings

이명호, 박일규, 정용환, 정연호
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요약

360℃ 증류수 및 LiOH 수용액과 400℃ 수증기 분위기에서 Zr-Nb-Sn-Fe-X 합금의 부식성능을 평가하고 인장시험 및 크립 저항성 시험으로 동 합금의 기계적 특성을 조사하였다. 증류수 및 LiOH 수용액 속에서 Zr-Nb-Sn-Fe-X 합금은 비슷한 부식거동을 보인 반면, LiOH 수용액 속에서는 Zircaloy-4합금 보다 우수한 부식성능을 보였다. 그리고 합금 원소를 많이 함유한 합금이 높은 인장강도를 보였고 크립 저항성도 좋았다. 또한 이들 합금을 470℃와 520℃에서 최종열처리 했을 때 부식거동에는 큰 차이가 없었으나 기계적 강도 및 크립저항에는 큰 차이를 보였다.

Abstract

The corrosion resistance of Zr-Nb-Sn-Fe-X alloys were evaluated by the autoclave tests under the environments of 360℃ water, 360℃ LiOH 70 ppm solution and 400℃ steam. The mechanical properties of those alloys were also investigated by tensile tests and creep tests. The corrosion resistance of the alloys in the water and the LiOH solution showed similar behavior, while they are superior to that of Zircaloy-4 in LiOH solution. The alloys, which have much in alloying content, showed better properties in tensile strength and creep resistance due to alloying effect. The final heat treatment of the alloys at 470℃ and 520℃ has little differences in corrosion behavior but much in mechanical strength and creep strength because the heat treatment at 470℃ has more dislocation barrier than that at 520℃.

Key words : Corrosion resistance, Zirconium alloy, Zircaloy-4, Dislocation

1. 서 론

경제성을 추구하는 원자력 발전소는 18개월 이상의 장주기 운전, 60GWd/MtU 이상의 고연소도 운전, 고온가동 및 최고 pH 7.4까지의 고 pH운전 등 보다 도전적인 원자력 발전소운전조

건을 요구하고 있다. 그러나 이러한 운전 요구조건은 기존 핵연료 피복관 재료인 Zircaloy-4합금 이상의 부식 및 크립 변형 저항성을 요구한다. 따라서 원자력 선진국인 미국 및 프랑스는 Zircaloy-4합금 보다 내식성과 creep 저항성이 우수한 Zilro 합금[1-2] 및 M5합금[3]을 개발하여 상품화를 추진하고 있고 일본도 NDA[4] 및 MDA[5] 신합금을 개발하여 노내시험을 진행하고 있다. 국내에서도 한국원자력연구소를 중심으로 K-Series Zr 신합금 개발이 추진되고 있다. 본 연구는 경수로용 신형핵연료 개발의 일환으로 한국원자력 연구소에서 개발해온 Zr-Nb-Sn-Fe계 신합금의 노외성능 평가를 목적으로 부식성능을 확인하여 Zircaloy-4와 Zirlo형 합금의 부식성능과 비교하였다. 그리고 부식 및 기계적 특성에 대한 최종 열처리 영향을 조사하기 위하여 470℃와 520℃에서 최종 열처리를 실시하고 그 결과를 평가하였다.

2. 실험방법

VAR(Vacuum Arc Remelting) 방법을 이용하여 표 1에 나타낸 바와 같은 조성을 갖는 Zr-Nb-Sn-Fe계 신합금을 약 200g의 button형태의 주괴로 실험실에서 제조하였다. 제조시 약 10^{-7}torr의 진공 상태에서 Ar가스를 주입한 후 합금 원소들이 용해되는 동안 불순물이 편석되거나 합금 조성이 불균질하게 분포되는 것을 막기 위해 4회 반복 용해하였다. 제조된 주괴는 합금조성을 균일하게 하기 위하여 표 2에 나타낸 바와 같이 β-열처리 후 열처리와 열간압연을 실시하고 2차에 걸쳐 냉간압연 및 재결정 열처리를 실시하였다. 그리고 시편의 최종두께가 균일하게 약 0.9㎜가 되도록 3차 냉간압연을 실시한 후 470℃와 520℃에서 각각 최종 열처리를 실시한 후 각종 시험에 사용하였다. 부식시험의 경우 표면 거칠기가 부식시험에 미치는 영향을 최소화하기 위하여 220번과 1200번 SiC연마지로 시편을 연마한 후 H_2O 50% + HNO_3 45% + HF 5% 용액으로 산세한 다음 360℃ 증류수와 LiOH 70ppm를 함유한 360℃ 증류수 용액이 주입된 autoclave와 400℃ 수증기 분위기의 autoclave에 시편을 장입시켜 주기적으로 무게 증가량을 측정하여 부식특성을 평가하였다. 그리고 광학현미경 관찰시 압연방향에 수직한 면을 관찰할 수 있도록 시편을 mounting한 다음, 220번과 1200번 SiC연마지로 연마한 후 HF 10% + HNO3 45% + H2O 45% 용액으로 etching하여 200배 광학현미경을 사용하여 미세조직을 관찰하고 동 시편에 대한 경도를 측정하였다. 경도 측정시 경도값의 오차를 줄이고자 압흔축이 보다 많은 결정립을 포함할 수 있도록 좌우로 넓게 퍼진 Knoop 압흔축을 사용한 HMV-2경도기를 이용하여 100g의 하중을 10초 동안 가하였다. 기계적 이방성을 갖는 재료에서 Knoop경도를 측정할 때 경도값이 시편방위에 크게 영향을 받기 때문에 동일한 시편 방위를 갖도록 시편을 배열하여 압연방향에 수직인 면에 대하여 경도를 측정하였다. 또한 두께 60 80μm, 지름 3㎜의 원형판으로 TEM 관찰용 시편을 제작한 후 Twin Jet-Polisher를 사용하여 화학연마 하였다. 화학연마시 C_2H_5OH 900㎖ + $HClO_4$ 100㎖ 용액을 사용하고, 약 –45℃와 -40℃ 사이에서 12 17V의 전압으로 약 0.01㎃의 전류를 통전하였다. 이렇게 제작된 TEM 시편의 미세조직은 200kV 전압의 JOEL사의 TEM 장비를 이용하여 관찰하였고 TEM에 부착된 EDS 장비를 사용하여 석출물의 성분을 분석하였다. 또한 기계적 특성을 파악하기 위하여 ASTM E8 규격으로 시편을 가공한 후 INSTRON-4505 인장시험기를 이용하여 상온 및 400℃에서 인장 강도를 측정하였다. 그리고

두께 0.9mm, 게이지 길이(gauge length) 25mm인 판재시편에 대하여 압연방향에 평행하게 400℃에서 150MPa의 응력을 240시간 동안 가하여 크립시험을 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 신합금의 부식거동

그림 1과 2는 470℃에서 2.5시간 최종 열처리(SR열처리)한 시편과 520℃에서 2.5시간 최종 열처리(RX열처리)한 시편을 360℃ 증류수, LiOH 70ppm을 함유한 360℃증류수 용액 및 400℃ 수증기 분위기에서 각각 210일간 부식시험 했을 때 Zircaloy-4합금 시편(Zry4) 및 Zirlo형 합금 시편(ZLO)와 비교하여 부식거동을 각각 나타낸 것이다. 그림 1은 Nb를 0.4% 함유한 저 Nb계 합금인 A1과 A2를 중심으로 나타낸 것이고, 그림 2는 Nb를 0.8% 이상 함유한 고 Nb계 합금인 B1, B2, B3을 중심으로 나타낸 것이다. 우선 A, B합금은 모두 360℃ 증류수와 360℃ LiOH 함유 증류수 용액에서 비슷하게 양호한 부식저항성을 보인다. 그리고 400℃ 수증기 분위기에서는 Zry4합금 보다 부식저항성이 열등하나 Zirlo형 합금 보다는 우수함을 알 수 있다. 특히 PWR형 원자로에서 중요시되는 LiOH 용액에서 A, B합금의 부식저항성은 Zirlo형 합금과 Zry4합금 보다 매우 우수함을 알 수 있다. 그리고 0.2%-1%의 Nb를 함유한 Zr합금의 경우 Nb함량증가에 따라 부식저항성이 감소[6]하고, 1-5%의 Nb를 함유한 Zr-Nb계 합금에서 Nb함량의 증가는 일반적으로 고온수에서 부식증가를 유발한다는 보고[7-8]에 따라 Nb함량에 따른 부식특성을 고찰하고자 하였으나, A, B합금의 경우 저Nb계와 고Nb계 합금간의 부식거동의 차이는 나타나지 않고 있는 데, 이는 합금원소의 조합에 의한 효과로 보여진다. 그리고 LiOH 분위기에서 Zry4는 60일 이후에 부식거동의 천이가 발생하고 있으나 A, B합금은 천이현상이 나타나지 않고 있다. 따라서 시험중인 A, B합금에 대하여 추가적인 부식시험이 요구된다. 따라서 A, B합금의 산화막 특성 분석은 부식거동의 천이가 발생할 경우 필요할 것으로 판단된다. 그림 3은 210일 부식시험 후 A, B합금의 부식거동에 대한 SR 열처리와 RX 열처리의 영향을 나타낸 것이다. 360℃ 증류수와 360℃ LiOH 함유 증류수 용액에서 B2를 제외하고 대체적으로 RX 열처리한 합금이 SR열처리한 합금 보다 부식저항성이 우수하게 나타났고 400℃ 수증기 분위기에서는 A1을 제외하고 대체적으로 RX 열처리한 합금이 SR열처리한 합금 보다 부식저항성이 같거나 열등함을 알 수 있다. 이와 관련하여 추가적인 부식시험으로 SR열처리와 RX열처리간의 부식거동의 차이가 뚜렷해질 경우 A, B합금에 대한 부식거동의 차이도 추가로 연구할 수 있을 것으로 보이나 현 단계에서는 이에 대한 연구가 이른 것으로 판단된다.

3.2. 신합금의 미세조직 및 기계적 특성

그림 4는 A, B합금을 1, 2차 압연 후 열처리 했을 때와 3차 압연 후 SR및 RX 열처리 했을 때의 시편에 대한 200배 광학 현미경사진을 나타낸 것이다. 1차 압연 후 570℃에서 열처리한 조직이 2차 압연 후 같은 온도에서 열처리한 조직 보다 결정립이 약간 크다. 이는 2차 압연 후 열처리 했을 때가 1차 압연 후 열처리 했을 때 보다 결정립 성장과 관련하여 방출될 내부

에너지가 줄어들었기 때문으로 생각된다. 그리고 3차 압연 후 열처리 온도가 1, 2차 압연 후 열처리 온도 보다 낮고 압연 횟수가 증가했기 때문에 3차 압연 후 열처리 조직의 결정립이 1, 2차 압연 후 열처리 조직 보다 더 미세한 것으로 생각되며 470℃에서 SR 열처리 조직은 520℃에서 RX 열처리한 조직 보다 재결정 온도가 낮아서 압연조직이 더 많이 남아 있는 것으로 보인다. TEM조직을 보여주는 그림 5에서도 SR열처리한 조직은 부분 재결정 조직과 함께 전위가 많이 남아 있으나 RX열처리한 조직은 전위가 거의 소멸되어 재결정이 대부분 완료된 것으로 보인다. 그림 6은 A, B합금을 1,2차 압연 후 열처리 했을 때와 3차 압연 후 SR 및 RX 열처리 했을 때 시편의 Knoop 경도를 나타낸 것이다. 1차 압연 후 열처리한 조직이 2차 압연 후 같은 온도에서 열처리한 조직 보다 경도가 높다. 이는 2차 압연 후 열처리 조직에 비해 1차 압연 후 열처리 조직에 더 많은 내부응력이 남아 있기 때문으로 생각된다. 그리고 3차 압연 후 SR열처리 했을 때 조직의 경도가 RX열처리한 조직의 경도 보다 큰 것은 SR 열처리온도가 RX열처리온도보다 낮기 때문에 압연으로 도입된 전위가 그림 5의 SR조직에서 보는 바와 같이 많이 남아 있기 때문으로 추측된다. 그림 7은 시험 합금의 인장 강도를 나타낸 것이고 그림 9는 시험 합금의 크립 거동을 나타낸 것이다. SR열처리한 합금이 RX열처리한 합금 보다 실온 및 고온시험에서 모두 강도가 크다. 이는 경도시험 결과에서 나타난 바와 같이 SR열처리 온도가 낮기 때문에 압연으로 도입된 전위가 그림 5에서 보듯이 많이 남아있기 때문으로 생각된다. 그리고 B2, B3합금의 경우 SR, RX 열처리 모두에 있어서 인장강도 및 크립강도가 큰 것도 경도시험 결과에 부합된다. 이는 합금원소에 따른 고용강화 효과는 최종열처리 온도 전 구간에 대하여 그리고 모든 시편에 대하여 그대로 유지된다고 볼 수 있고 그림 5의 RX에서 보듯이 B2, B3합금의 경우 다른 합금에 비해 석출물이 많아서 변형시 전위의 이동을 방해하기 때문에 강도 및 크립 저항이 큰 것으로 보인다. 그리고 A, B합금의 SR 및 RX 열처리 했을 때 TEM 상의 석출물에 대한 EDX로 분석결과 각 석출물은 공히 각 합금의 조성을 포함하고 있었으나, Sn원소는 포함하고 있지 않았다. 이는 Zr-Sn합금계에서 Sn원소의 고용한도 이내의 Sn함량을 A, B합금이 함유하고 있기 때문으로 생각된다.

4. 결론

Zr-Nb-Sn-Fe계열 신합금에 대한 360℃의 증류수 및 LiOH 증류수 용액과 400℃의 증류수 수증기 분위기에서의 부식시험과 미세조직 관찰, 인장시험 및 크립시험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 신합금은 360℃ 증류수와 LiOH 증류수 용액 분위기 모두에서 비슷한 부식거동을 보였다. 특히, 360℃ LiOH 분위기에서 Zry4합금 보다 월등한 부식저항성을 나타냈고 Zirlo형 합금 보다도 우수한 부식저항성을 나타냈다.
2. 신합금은 400℃ 증류수 수증기 분위기에서 Zry4합금 보다 떨어지나 Zirlo형 합금 보다는 우수 했다. 또한 360℃ 증류수분위기에서 Zry4합금 및 Zirlo형 합금과 비슷한 부식거동을 보였고 저 Nb계열의 A1, A2합금은 Zirlo형 합금 보다 부식저항성이 좋았다.

3. 470℃와 520℃에서 최종 열처리한 신합금의 부식거동은 큰 차이가 없었으나 기계적 특성은 전위밀도의 차이로 인하여 470℃에서 최종 열처리한 신합금의 인장강도 및 크립저항이 컸으며, 합금원소의 효과로 인해 B2, B3합금의 기계적 특성이 우수한 것으로 평가되었다.

후기

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

References

[1] G. P. Sabol et al., "In-Reactor Corrosion Performance of ZIRLO and Zircaloy-4", ASTM STP 1245, (1994).

[2] R. J. Comstock et al., "Influence of Processing Variables and Alloy Chemistry on the Corrosion Behavior of ZIRLO Nuclear Fuel Cladding", ASTM STP 1295, (1996).

[3] Mardon, J.P., et al., "The M5 Fuel Rod Cladding", Avignon, Sept. 13-15, 1999

[4] K.Goto, S.Matsumoto, T.Murata, T.Miyashita, H.Anada, H.Abe, 1-8-1, Proceedings of 2000 International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Park city, Utah, April 10-13, 2000

[5] Yasuhiro Irisa, Sigemitsu Suzuki, Kenji Murai, R.Sabate, Ken Goto, J.M.Alonso, 1-7-1, Proceedings of 2000 International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Park city, Utah, April 10-13, 2000

[6] H.G. Kim, Y.S. Lim, M.Y. Wey and Y.H. Jeong: J. Kor. Inst. Met. & Mater., **37,** (1999) 584

[7] V.F. Urbanic and R.W. Gilbert: Effect of microstructure on the corrosion of Zr-2.5Nb alloys, IAEA Technical committee meeting on fundamental aspects of corrosion of zirconium-based alloys for water reactor environments, Portland, Oregon, 11-15 Sept. 1989

[8] Meng, X. and Northwood, D.O.: ASTM STP **1023**, (1989) 478

Table 1. Chemical composition of the Zr-Nb-Sn-Fe-X alloys

Group	**ID**	**Composition**
Low Nb 합금	A1 A2	Zr-0.4Nb-0.8Sn-xFe-xMn Zr-0.4Nb-0.8Sn-xFe-xMo
High Nb 합금	B1 B2 B3	Zr-0.8Nb-0.6Sn-xFe-xMo Zr-1.0Nb-1.0Sn-xFe-xCu Zr-1.5Nb-0.4Sn-xFe-xCr
Reference Tube	ZLO ZRY	ZIRLO Zircaloy-4

Table 2. Manufacturing processes of the the Zr-Nb-Sn-Fe-X alloys

Manufacturing Steps	**Heat treatment condition**			
Beta treatment	1020°C, 30min			
Hot rolling	590°C, 30min			
Annealing	590°C, 3hr			
	(A1, A2)		(B1, B2, B3)	
1^{st} cold rolling & Annealing	570°C, 2h		570°C, 3h	
2^{nd} cold rolling & Annealing	570°C, 2h		570°C, 3h	
3^{rd} cold rolling & Final annealing	SR: 470°C, 2.5h	RX: 520°C, 2.5h	SR: 470°C, 2.5h	RX: 520°C, 2.5h

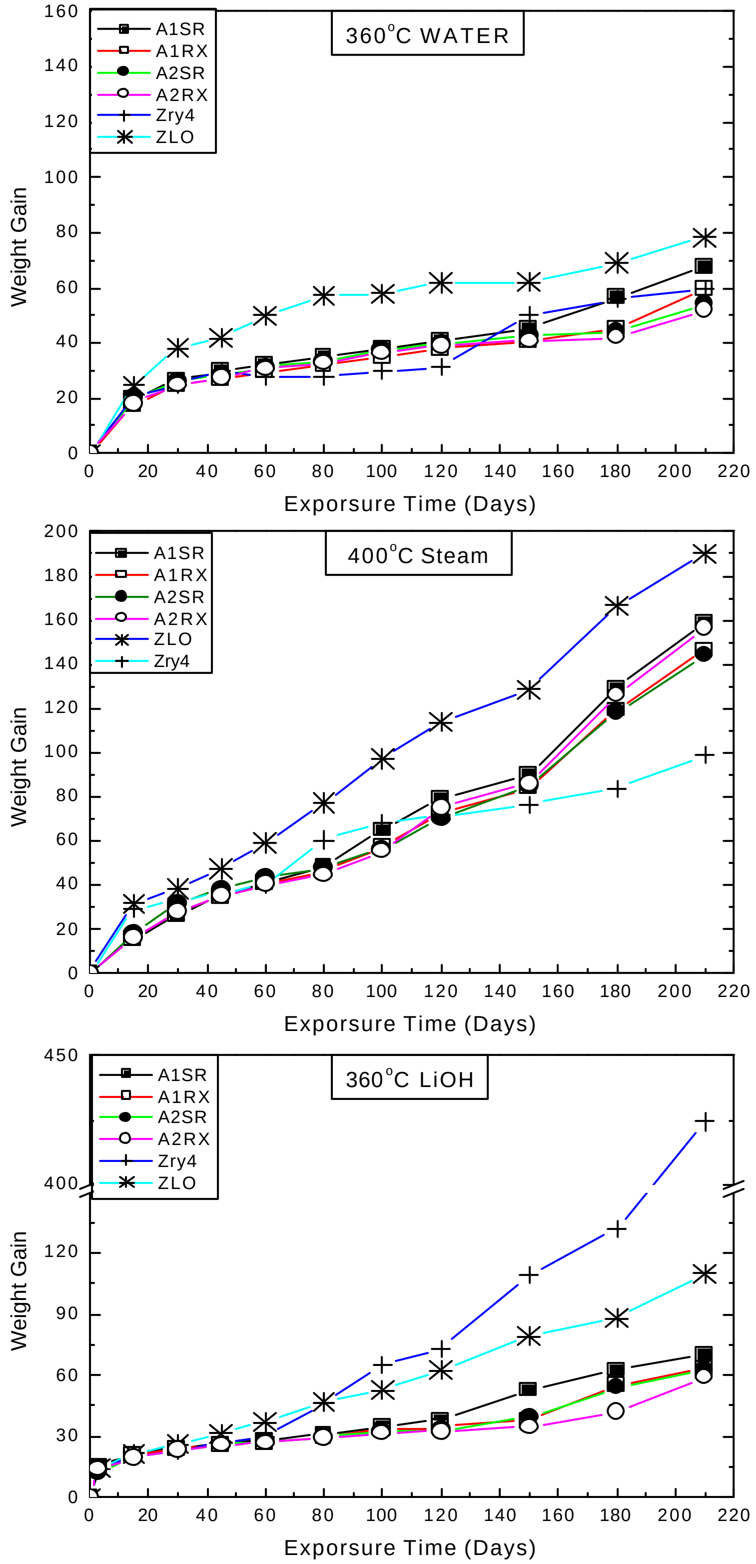


Fig. 1. Corrosion behavior of low Nb alloys

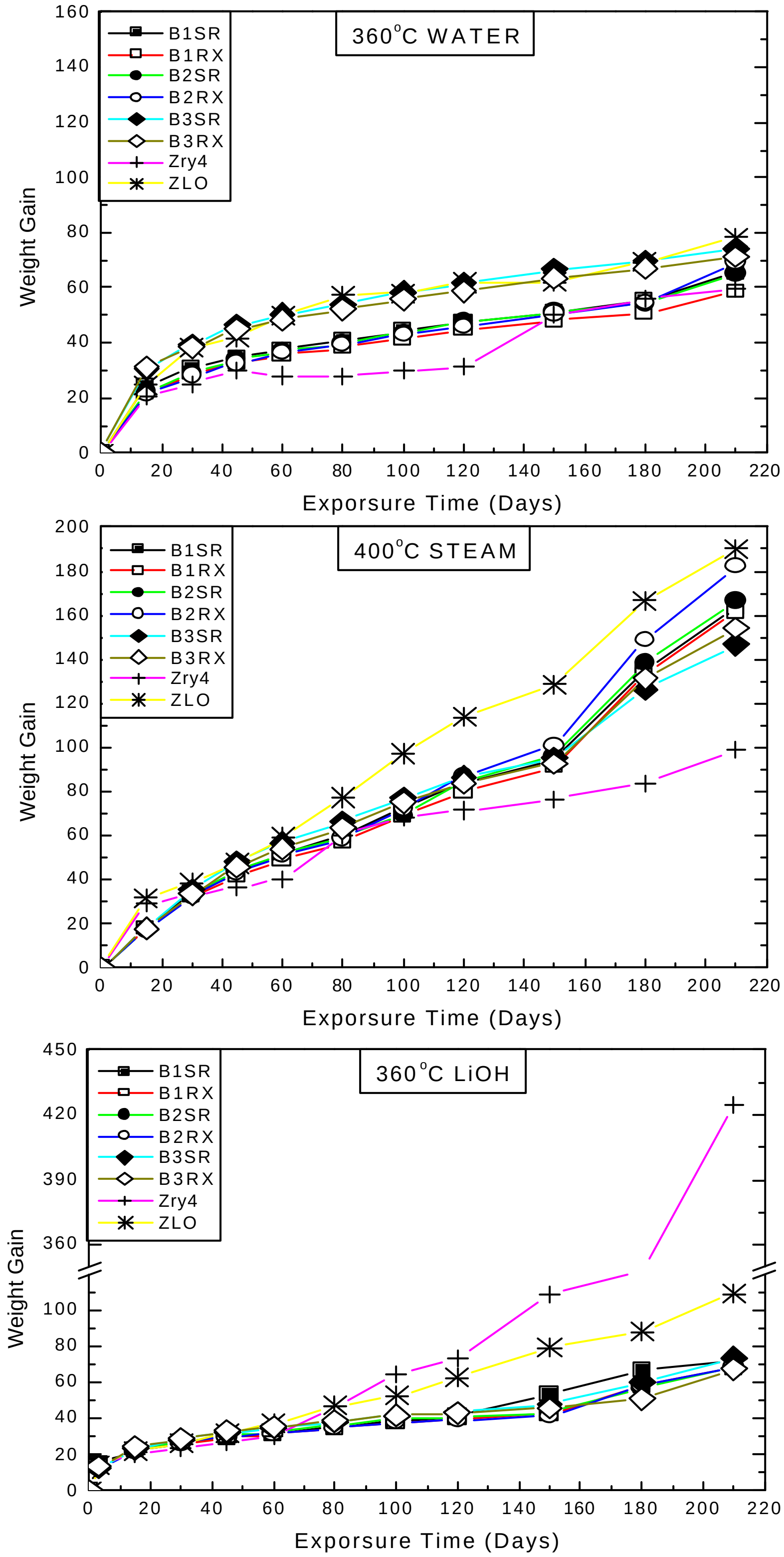


Fig. 2. Corrosion behavior of high Nb alloys

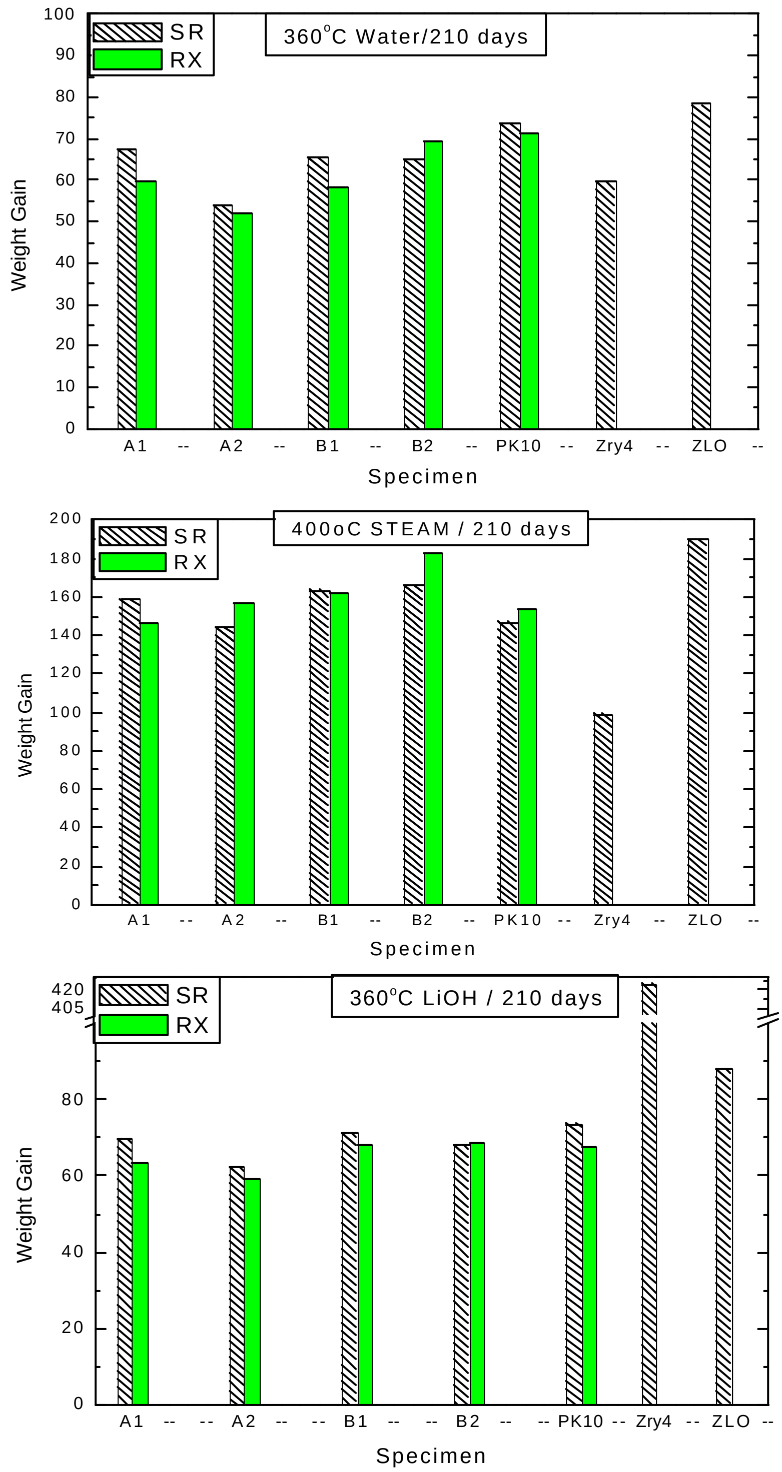


Fig. 3. Effect of final heat treatment on the corrosion behavior of A, B alloys

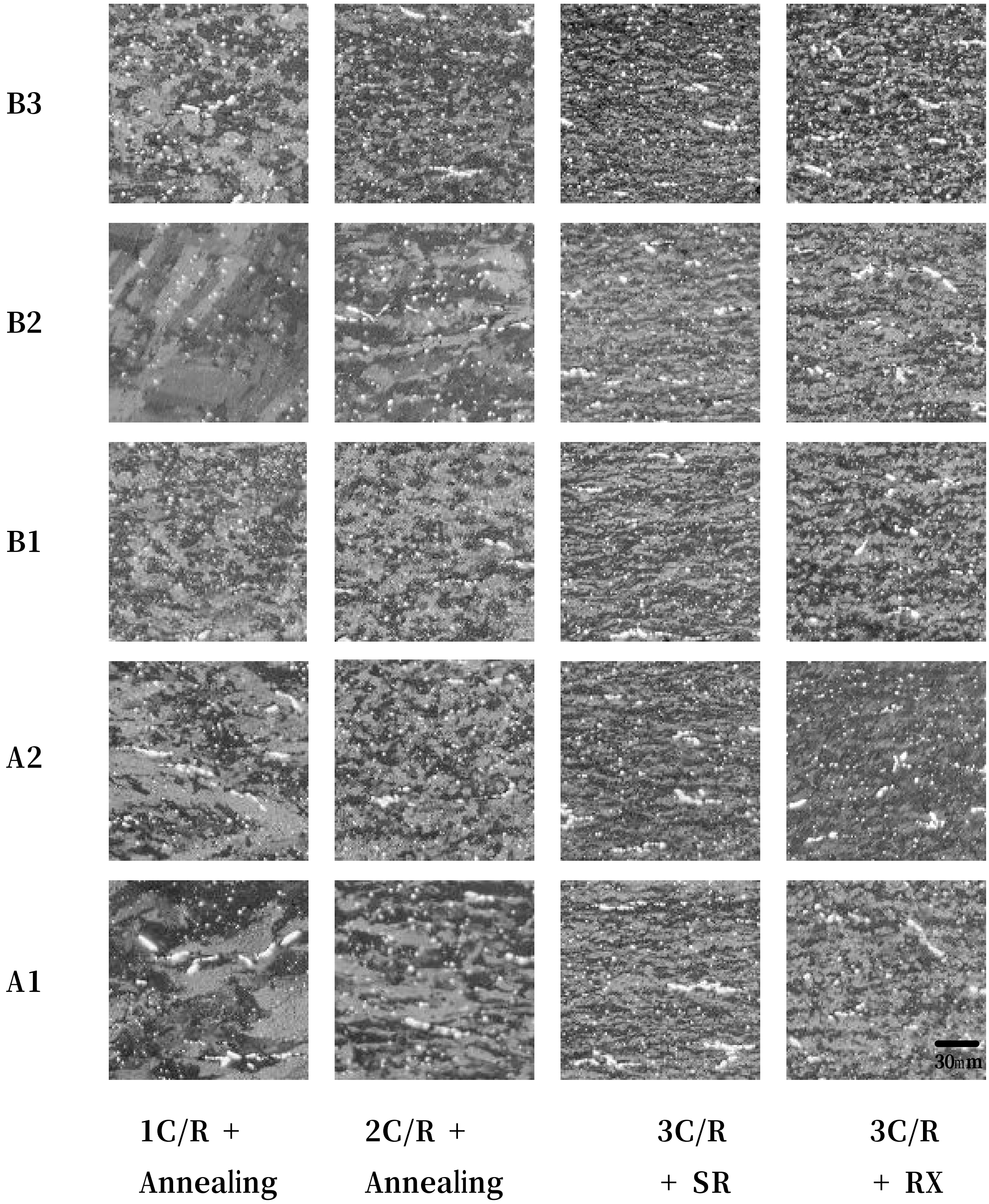
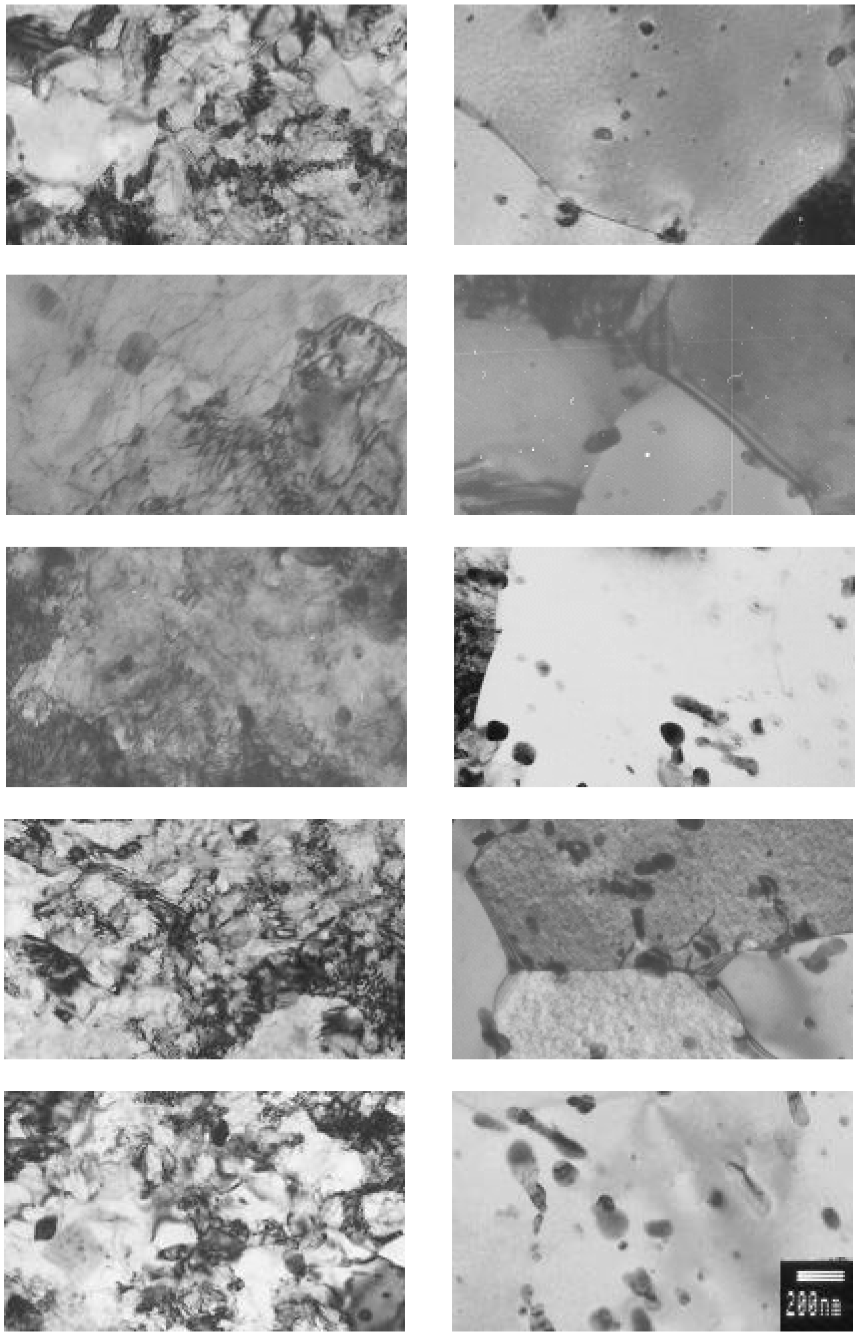


Fig. 4. Optical micrographs (X200) of the A, B alloys



A1

A2

B1

B2

B3

SR RX

Fig. 5. TEM micrographs of A, B alloys after final SR and RX heat treatment

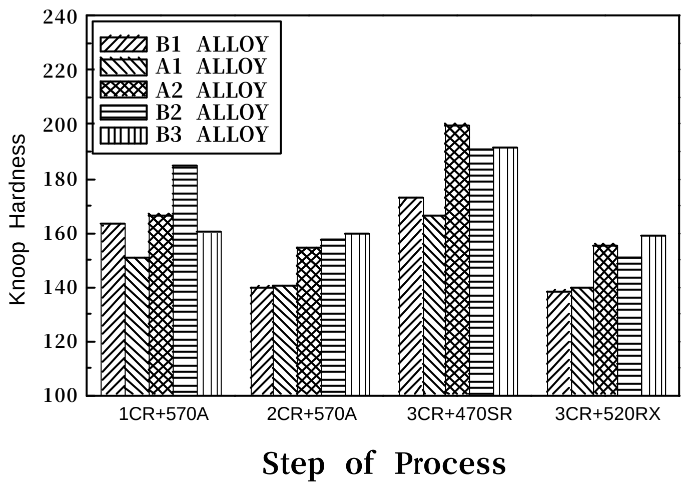


Fig. 6. Knoop hardness of A, B alloys

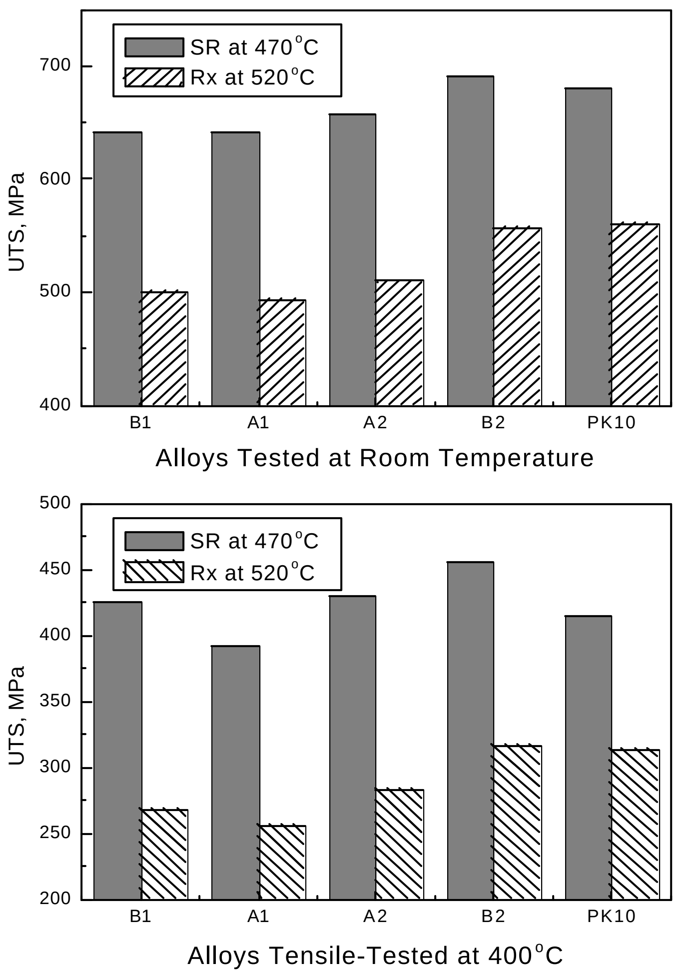


Fig. 7. Tensile strength of A,B Alloys

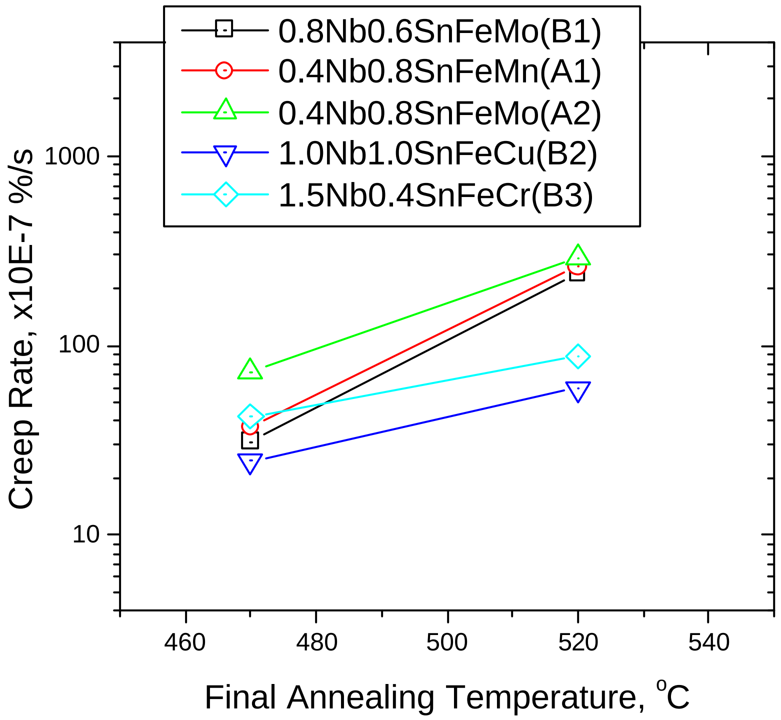


Fig. 8. Creep properties of A and B Alloys