

## K 피복관의 공정변수가 미세조직 및 부식에 미치는 영향

### Effects of the Process Parameter on the Microstructure and Corrosion of K-Cladding Tubes

김영화, 백중혁, 최병권, 정용환

한국원자력연구소

대전시 유성구 덕진동 150번지

#### 요약

K 피복관 합금의 냉각속도와 열처리 영향을 조사하기 위하여 여러 가지 방법으로 열처리된 시편에 대해서 미세조직 관찰 및 부식시험을 실시하였다. 냉각속도에 따른 미세조직 관찰 결과로 부터 냉각속도와 상관없이 모두 Widmanstätten조직이 관찰되었다. 공냉에 비해서 로냉에서 큰 무게 증가량을 보였다. 이는 로냉의 경우 느린 확산속도에 의해  $\beta_{Zr}$ 이 응집과 확산이 용이하기 때문으로 생각되어진다. 열처리 조건에 따른 부식저항성은 기지금속내에 Nb이 평형고용농도로 고용되면 가장 우수하였고  $\beta_{Zr}$ 이 생성될 때 보다  $\beta_{Nb}$ 이 생성될 때 우수하게 나타났다.

#### Abstract

To investigate the effect of cooling rate and annealing of K-cladding tubes, the characteristics of microstructure and corrosion were studied for the specimens prepared by varying heat treatment. From the microstructural study with varying cooling rates, Widmanstätten structures were observed in both conditions air and furnace cooling. The weight gain in the case of furnace cooling was higher than that of air cooling. This was resulted from the slower diffusion at furnace cooling, which would form  $\beta_{Zr}$ . The corrosion resistance with annealing condition was showed when the Nb content was an equilibrium soluble state in matrix and when the  $\beta_{Nb}$  phase was formed rather than  $\beta_{Zr}$  phase.

#### 1. 서론

Zr합금은 낮은 열 중성자 흡수성, 우수한 내식성 및 높은 기계적 강도등의 특성을 가지고 있기 때문에 핵연료 피복관 및 구조용 재료로 널리 사용되고 있다. 그 중에서도 1960년

대 개발된 Zircaloy-4(Zr-1.5Nb-0.2Fe-0.1Cr)합금은 우수한 내식성과 기계적 성질을 바탕으로 가압 경수로에서의 핵연료 피복관 재료로서 사용되어져 왔으나 현재 원자로내의 가동조건이 장주기·고연소도, 고 pH운전등으로 가혹해짐에 따라 Zircaloy-4합금은 더 이상 핵연료 피복관재료로 사용하기 어렵게 되었다. 이에 핵연료 피복관의 부식저항성을 향상시키려는 연구가 활발히 진행되고 있다. Zr합금의 부식 저항성을 향상시키기 위해서는 신합금을 개발하거나 기존의 합금에 대해 제조공정을 최적화하여 부식 저항성을 향상시키는 방법이 있다<sup>1,2)</sup>. 신합금을 개발하려는 연구는 전 세계적으로 활발히 진행되고 있으며 일부 합금은 원자로 내에서 우수한 성능을 보이고 있는 실정이다. 최근 원전 선진국에서 개발한 합금을 살펴보면 다음과 같다. 미국 Westinghouse 사의 ZIRLO (Zr-1.0Nb-1.0Sn-0.1Fe)<sup>3)</sup>, 프랑스의 M5 (Zr-1.0Nb-0.125O)<sup>4)</sup>, 일본의 NDA (Zr-0.1Nb-1.0Sn-0.27Fe-0.16Cr)<sup>5)</sup>등을 들 수 있다. 이와 같이 새로이 개발되고 있는 핵연료 피복관 조성은 기존의 Zircaloy-4합금에는 첨가하지 않은 Nb을 첨가하고 있다. 그러나 Nb이 첨가된 Zr합금의 부식 저항성은 Nb함량과 열처리 조건에 의하여 결정되는 미세조직에 매우 민감한 것으로 나타났다. 현재까지 여러 연구자들에 의해 Zr-Nb 2원계 합금의 미세조직과 부식거동과의 상관관계가 연구되었는데, 첨가된 Nb이 기지금속 내에 과포화된 상태로 많이 존재하거나  $\beta_{Zr}$ 상이 생성될 때 Zr합금의 부식을 가속시키고  $\beta_{Nb}$ 상은 부식을 감소시키는 것으로 알려져 있다<sup>6,7)</sup>. 또한 Urbanic<sup>8)</sup>에 의하면 첨가된 Nb이 기지조직 내에 과포화된 상태로 존재할 때의 내식성이  $\beta_{Zr}$ 상으로 석출되었을 때의 내식성보다 좋지 않은 것으로 나타났다.

따라서 본 연구에서는 신합금 핵연료 피복관 재료로 개발된 Zr-1.2Nb-TRM 합금을 가지고 냉각속도(공냉, 로냉)와 열처리 온도(570, 640℃) 및 시간(2.5, 50, 100 hr)을 달리함으로써 냉각속도와 열처리 조건이 미세조직 및 부식특성에 미치는 영향을 알아보고자 한다.

## 2. 실험 방법

합금의 제조는 진공 아크용해로(Vacuum Arc Remelting)를 이용하여 제조하였으며, forging 후 합금조성의 균질화를 위하여  $\beta$ 상 영역에서 용체화 처리를 한 후 수냉하였다. 그 후 extrusion을 수행한 후 1차례의 pilgering과 중간 열처리를 수행하여 TREX로 제조하였다. 그 다음 TREX에 대하여 여러번의 중간 열처리와 3단계의 pilgering를 수행하여 외경 9.5mm의 최종 피복관을 제조하였다. 이렇게 제조된 tube시편은 석영관에 진공·봉입되었으며 냉각속도 및 열처리 온도와 시간에 따른 미세조직 및 부식거동을 고찰하기 위하여 각각 표 1 방법으로 열처리되었다. 이와 같이 열처리된 시편은 ASTM-G2<sup>9)</sup>절차에 따라 360℃ 물분위기에서 60일간 부식시험을 실시하였다. 그리고 미세조직 변화가 부식특성에 미치는 영향을 알아보고자 투과전자현미경(TEM)관찰을 실시하였다. TEM용 시편은 열처리를 실시하는 동안 산화된 튜브의 산화막을 제거한 후, HF 10%+HNO<sub>3</sub> 30%+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30%+ H<sub>2</sub>O 30%를 이용하여 약 70 $\mu$ m까지 chemical thinning 한 후 직경 3 mm disc로 제조하였다. 최종적인 시편준비는 ethanol 90%+perchloric acid 10%의 혼합용액에서 약 -40℃ 온도에서 12V의 전압을 걸어 twin-jet polishing 하여 박판의 시료로 준비하였다. 사용된 장비는 JEOL사의 TEM이었으며 석출물의 화학적 성분분석에는 TEM에 부착된 EDS(Energy dispersive X-ray spectroscopy)를 사용하였다. 제 2상( $\beta_{Zr}$ )의 면적 분율은 광학 현미경 사진으로부터 image analyzer를 이용하여 측정하였다.

### 3. 연구결과 및 고찰

#### 3.1 냉각속도에 따른 미세조직 특성 및 부식거동

그림 1은 냉각속도에 따른 미세조직을 광학 현미경을 이용하여 관찰한 결과로 모든 냉각속도 조건에서 Widmanstätten조직을 나타내고 있으며 냉각속도가 느린 로냉의 경우에서 lathe의 폭이 크게 증가함을 확인 할 수 있었다. 더 세부적인 특성을 평가하기 위해 TEM관찰을 실시하였으며 그 결과는 그림 2와 같다. 공냉과 로냉 모두 Widmanstätten조직을 나타내고 있는 것이 관찰되었다. 로냉시킨 경우에는 광학 현미경 관찰에서 확인한 바와 같이 lathe의 폭이 크게 조대해 짐을 확인 할 수 있었는데, 이는 로냉이 공냉에 비해 더 느린 냉각속도로 인해 어느 정도의 확산이 수반되기 때문으로 생각되어진다. 일반적으로 Widmanstätten조직은  $\beta$ 상 영역으로부터 서냉할 때 얻어지는 조직으로 그림에 밝게 보이는  $\alpha$ 상과 어둡게 보이는  $\beta$ 상이 교대로 배열된 층상조직을 이루고 있다. 이 두 상을 EDS로 분석한 결과 밝게 보이는 부분은  $\alpha_{Zr}$ 임을 확인 할 수 있었고, 어두운 부분은  $\beta_{Zr}$ 상이 확인되었다.  $\beta_{Zr}$ 은 기지금속에 고용도 이상으로 존재하고 있는 Nb이 공냉과 로냉이라는 느린 냉각속도에 의해 확산과 응집되어 형성된 것으로 생각되어진다. 본 연구에서는 이들 냉각속도에 따른  $\beta_{Zr}$ 상에 대해 image analysis방법을 이용하여 면적분율을 계산하여 표 3에 나타내었다. 냉각속도에 따른  $\beta_{Zr}$ 상 분율은 공냉의 경우 11.7%, 로냉의 경우 15.5%로 나타났다. 따라서 냉각속도가 늦어짐에 따라  $\beta_{Zr}$ 상의 분율이 약간 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

그림 3은 각각 공냉 및 로냉시킨 합금에 대하여 360°C 물 분위기에서 60일 동안 부식시험한 결과이다. 그림 3의 (a)는 냉각속도에 따른 무게 증가량을 나타낸 그림이고 그림 3의 (b)는 노출시간에 따른 무게 증가량을 나타낸 그림이다. 공냉보다 로냉에서 큰 무게 증가량을 보이고 있다. 이러한 냉각속도에 따른 부식거동은 미세조직 관찰 결과와 결부시켜 설명할 수 있는데 로냉에서 큰 무게 증가량을 보이는 이유는 로냉의 경우 느린 냉각속도가 확산을 용이하게 함으로써  $\beta_{Zr}$ 상의 확산과 응집이 용이하여 부식 저항성에는 나쁜 영향을 미치는 것으로 판단된다.

#### 3.2 열처리 온도와 시간에 따른 부식거동

그림 4는 열처리 온도와 시간을 달리한 합금의 부식거동의 영향을 알아보기 위하여 360°C 물 분위기에서 60일간 부식시험을 수행한 결과이다. 그림 4의 (a)는 열처리 시간에 따른 무게증가량을 나타낸 그림이다. 열처리 시간과 상관없이 열처리 온도가 570°C( $\alpha_{Zr} + \beta_{Nb}$  영역)에서 열처리한 합금의 부식 저항성이 열처리를 640°C( $\alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$  영역)에서 실시한 합금에 비해 우수한 부식 저항성을 보였다. 열처리 시간에 따라서는 열처리 온도가 570°C( $\alpha_{Zr} + \beta_{Nb}$  영역)인 경우 열처리 시간이 증가함에 따라 무게 증가량이 감소함을 확인 할 수 있었다. 그러나 열처리를 640°C( $\alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$  영역)에서 실시한 경우에는 열처리 시간이 증가하여도 거의 유사한 무게 증가량을 보이고 있다. 그림 4의 (b)는 노출시간에 따른 무게증가량을 나타낸 그림으로 열처리 온도가 570°C( $\alpha_{Zr} + \beta_{Nb}$  영역)인 경우에는 640°C( $\alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$  영역)에서 비해 낮은 무게 증가량을 나타내고 있으며 열처리 시간이 증가함에 따라 내식성은 증가하였다. 열처리 온도가 640°C( $\alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$  영역)인 경우는 큰 무게 증가량을 보였으며 열처리 시간

에 따른 무게 증가량의 차이는 나타나지 않았다. 여기서 열처리 온도가 570°C( $\alpha_{Zr} + \beta_{Nb}$  영역)인 경우 부식 저항성이 우수한 이유는 기지금속내 과포화된 Nb이 석출되면서 평형고용 농도를 이루기 때문에 부식 저항성이 향상되는 것으로 생각되어진다. 그리고 열처리 시간에 따른 부식 저항성 향상은 과포화된 Nb이  $\beta_{Nb}$ 상으로 석출되고 이  $\beta_{Nb}$ 상이 열처리 시간이 증가함에 따라 모재의 Nb농도가 평형에 도달하여 부식 저항성이 우수해 지는 것으로 판단된다. 이는 이전의 연구결과들과도 잘 일치하는데 Sabol 등<sup>10)</sup>은 내식성 향상의 주요원인이 기지조직에 과용된 Nb이  $\beta_{Nb}$ 으로 석출되면서 기지금속의 Nb 농도가 감소됨으로써 내식성이 향상된다고 하였다. Jeong 등<sup>11)</sup>의 연구에 의하면 Nb첨가 지르코늄 합금에서 내식성 향상은  $\beta_{Nb}$  생성 자체 보다는  $\beta_{Nb}$ 이 형성될 수 있도록 열처리를 실시함으로써 기지금속 내에 과포화로 분포된 Nb이 평형을 이루는 농도이하의 Nb 농도가 감소할 때 내식성이 향상된다고 주장하였다. 이와 같이 부식경향에서 보여지듯이, Nb이 첨가된 Zr 합금의 부식거동은 열처리 온도와 시간에 의해 좌우되고  $\beta$ 상의 종류에 영향이 있는 것으로 관찰되었다. 즉, 합금의 부식 저항성은 Nb이 기지금속내에 평형 고용농도로 존재하면 내식성이 가장 우수하였고, 640°C( $\alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$  영역)로 열처리하여  $\beta_{Zr}$ 이 생성될 때 보다 570°C( $\alpha_{Zr} + \beta_{Nb}$  영역)로 열처리하여  $\beta_{Nb}$ 이 생성될 때 우수하게 나타났다.

#### 4. 결 론

새로운 핵연료 피복관용 Zr합금에 대하여 냉각속도와 열처리 온도와 시간을 달리하여 미세조직 및 부식거동을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 공냉과 로냉 모두 Widmanstätten조직을 나타내고 있는 것이 관찰되었으며 로냉의 경우 느린 냉각속도로 인해  $\beta_{Zr}$ 상의 확산과 응집을 유리하게 함으로써 부식 저항성에는 나쁜 영향을 미치는 것으로 판단된다.
- 2) 열처리 온도와 시간을 달리하여 부식시험한 결과, 시편의 부식 저항성은 Nb이 기지금속내에 평형 고용농도로 존재하면 내식성이 가장 우수하였고, 640°C( $\alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$  영역)로 열처리 하여  $\beta_{Zr}$ 이 생성될 때 보다 570°C( $\alpha_{Zr} + \beta_{Nb}$  영역)로 열처리하여  $\beta_{Nb}$ 이 생성될 때 우수하게 나타났다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업인 “지르코늄 신합금 핵연료 피복관 개발” 과제의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- 1) T. Isobe, Y. Matsuo and Y. Mae, ASTM STP 1245, (1991) 346.
- 2) D.Charquet and E. Alberiere, ASTM STP 939, (1987) 168.
- 3) G. P. Sabol, G. R. Kilp, M. G. Balfour and E. Roberts, ASTM STP 1023, (1989) 227.
- 4) K. Yamate, A. Oe, M. Hayashi, T. Okamoto, H. Anada and S. Hagi, Amer. Nucl. Soci., Portland, Oregon, March 2-6 (1997) 318.
- 5) V. F. Urbanic and R. W. Gilbert, IAEA Technical Committee Meeting on Fundamental Aspects Environments, Portland, Oregon, Sept. 11-5 (1989).
- 6) H. G. Kim, Y. S. Lim, M. Y. Wey and Y. H. Jeong, J. Kor. Inst. Met. & Mater., 37 (1999) 584.
- 7) R. J. Comstock, G. Schornberger and G. P. Sabol, ASTM STP 1295, (1996) 710.
- 8) V. F. Urbanic and M. Griffith, ASTM STP 1354 (2000) 641.
- 9) ASTM-G2, Standard Test Method for Corrosion Testing of Products of Zirconium Hafnium and Their Alloys in Water at 680. F or in Steam at 750. F. 71.
- 10) Y.H. Jeong, H. G. Kim and T. H. Kim, J. Nucl. Mater., 317 (2003) 1.
- 11) J. Godelewski, ASTM STP 1245, (1994) 663.

Table 1. Heat treatment condition of Zr -based alloys with cooling rate and annealing temperature.

Heat treatment	Quench	Annealing condition		
		Temp.( )	Region	Time (hr)
1050 , 30min	Air Cooling Furnace Cooling	570	Zr + Nb	2.5 hr
		640	Zr + Zr	50 hr
				100 hr

Table 2. Area fraction of  $\alpha_{Zr}$  phase in Zr -based alloys.

Area fraction of $\alpha_{Zr}$ (%)	
Air Cooling	Furnace Cooling
11.7 %	15.5 %

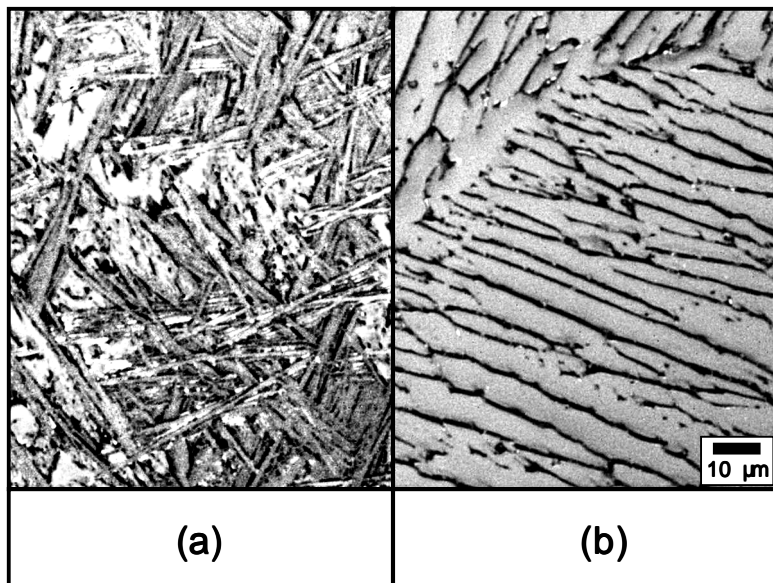


Fig 1. Optical micrographs of Zr -based alloys cooled by various cooling process (a) air cooling , (b) furnace cooling.

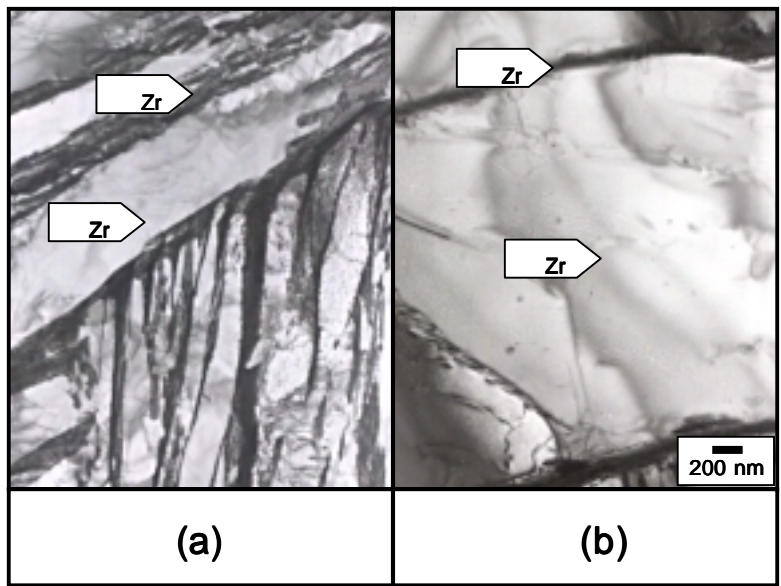


Fig 2. TEM micrographs of Zr -based alloys cooled by various cooling process (a) air cooling , (b) furnace cooling.



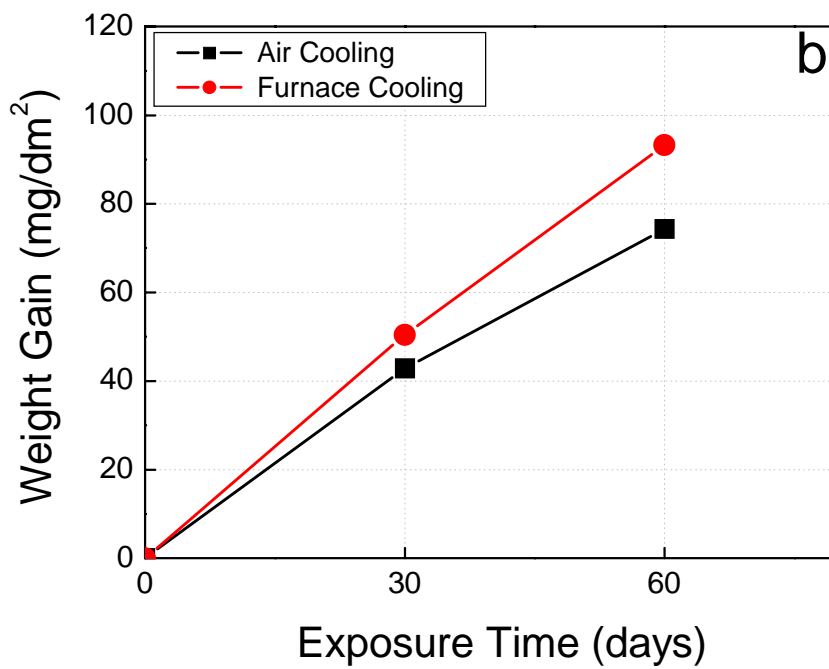
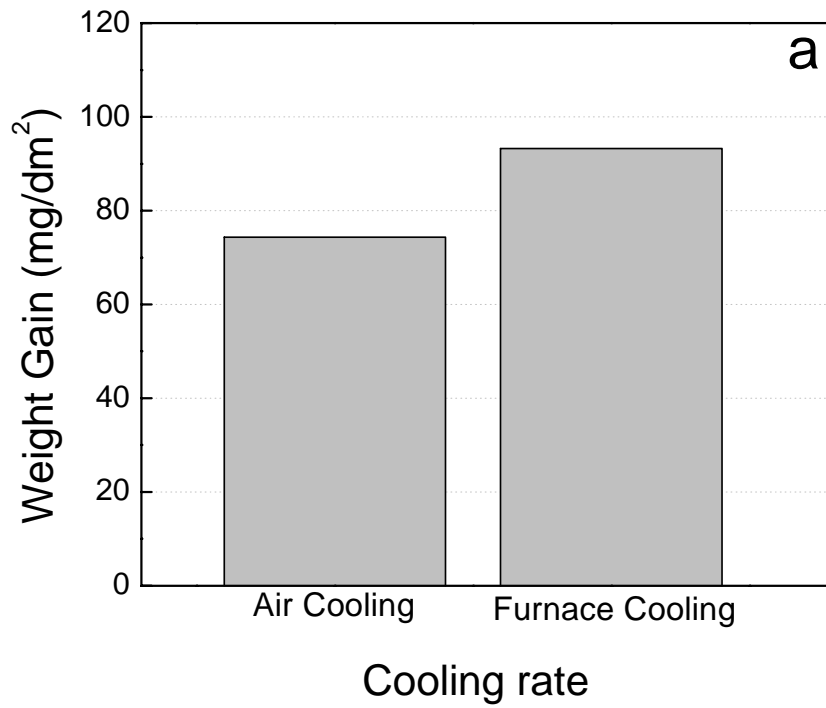


Fig 3. Corrosion behavior of Zr -based alloys with cooling rate in water at 360 .

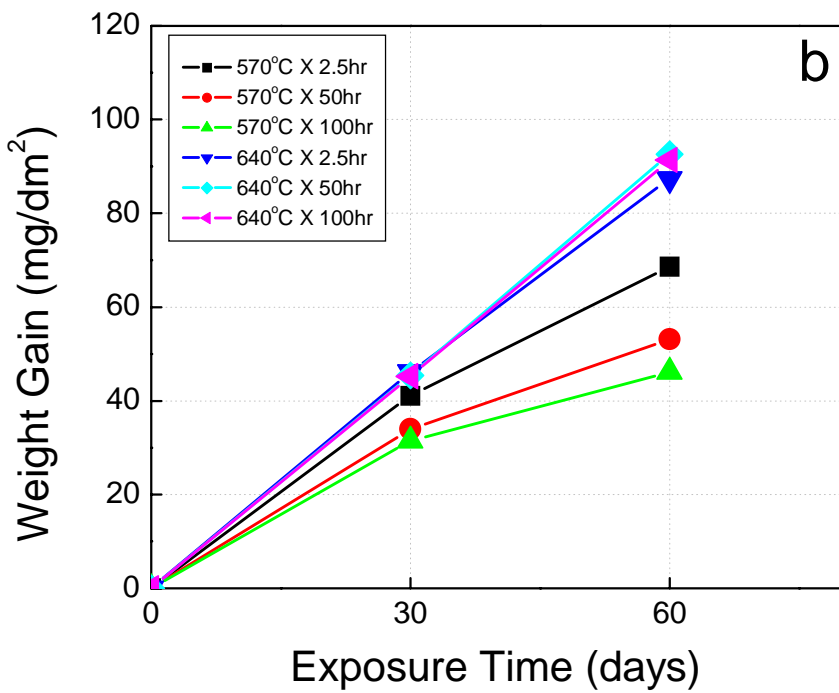
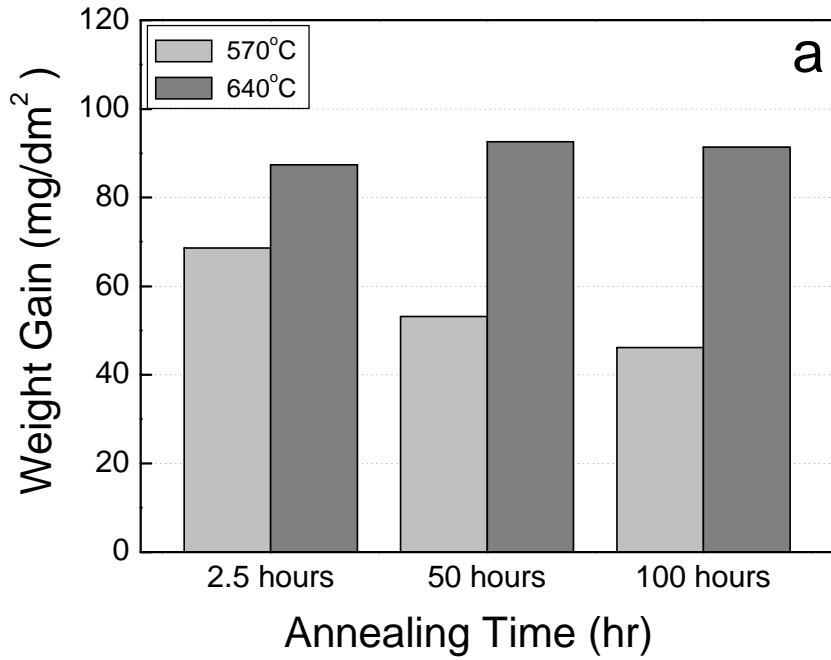


Fig 4. Corrosion behavior of Zr-based alloys with annealing in water at 360°C.