

Nb 첨가 Zr 신합금 핵연료피복관의 부식저항성 평가

Evaluation of Corrosion Resistance of Advanced Zr Fuel Claddings Containing Nb

박정용, 김선기, 정용환, 정연호
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

Nb 첨가 Zr 신합금 핵연료피복관의 상변태 특성 및 부식저항성을 평가하였으며, 피복관 제조단계의 중간소재에 대한 부식특성을 조사하였다. 본 연구에 사용된 D 피복관의 α/β 상변태는 DSC 측정결과 770-945°C의 영역에서 진행되는 것으로 확인되었으며, TEM 관찰결과와 잘 일치하는 것으로 나타났다. D 피복관의 부식저항성은 외국피복관인 A, B 및 Zircaloy-4 피복관보다 월등히 우수한 것으로 확인되었으며, 최종열처리 온도가 낮을수록 부식저항성이 향상되는 것으로 나타났다. 피복관 제조단계의 중간소재에 대한 부식특성 평가결과, 부식면에 수직인 방향으로 (0002) 집합도가 증가할수록 부식저항성이 향상되는 것으로 나타났으며, Zr 합금의 부식저항성은 열처리뿐만 아니라 기계적인 공정변수를 변화시켜 집합조직을 제어함으로써 개선할 수 있을 것으로 판단되었다.

Abstract

Phase transformation characteristics and corrosion resistance were evaluated for the advanced Zr fuel claddings containing Nb and the corrosion characteristics of the intermediate product in manufacturing process was examined. From the result obtained by DSC, it was shown that the α/β transformation in D cladding was proceeded in the temperature range of 770 to 945°C, which was consistent with the result of TEM observation. The corrosion resistance of D claddings was shown to be superior to A, B and Zircaloy-4 claddings and increased with decreasing the final annealing temperature. From the result on the corrosion test for the intermediate products in manufacturing process, corrosion resistance increased when (0002) texture normal to the corrosion surface was well developed. It is suggested that corrosion resistance of Zr alloys can be improved by controlling the crystallographic texture through the change of processing parameter as well as controlling the heat treatment condition.

1. 서론

원자력발전소의 운전조건이 경제성 향상을 위하여 고연소도 운전으로 변화함에 따라 보다 우수한 내식성을 갖는 신형 핵연료피복관의 개발이 요구되고 있다. Zr 합금은 주로 원자력발전소의 핵연료피복관 및 노심재료로 응용되고 있으며, 현재 대부분의 가압경수로에서는 Zircaloy-4 합금이 핵연료피복관으로 사용되고 있다. 그러나 원자력발전소의 경제성 향상을 위하여 고연소도 핵연료 개발에 대한 요구가 높아짐에 따라, 이를 충족시키기 위하여 부식저항성이 월등히 향상된 새로운 핵연료피복관을 개발하기 위한 연구들^{1,2)}이 활발히 진행되고 있다. 현재 국내에서 개발된 신형 핵연료피복관 및 외국의 신형 핵연료피복관들에서는 내식성 향상을 위하여 합금원소의 첨가량을 조절하고 이와 함께 열처리공정을 최적화하고 있다.

이러한 핵연료피복관용 Zr 합금의 부식특성은 합금원소 및 미세조직에 존재하는 석출물의 크기와 분포에 의해 크게 영향을 받는 것으로 보고되어 있으며, 특히 Nb이 첨가된 Zr 합금은 첨가량과 열처리 온도에 따라 그 특성이 매우 민감하게 변하는 것으로 알려져 있다^{3,4)}. 열처리조건 이외의 기계적인 공정변수들은 주로 피복관의 기계적 특성 및 수소화물 특성을 개선하기 위하여 연구되어 왔으며, 이러한 특성들은 피복관의 집합조직제어⁵⁾와 깊은 관련이 있는 것으로 알려져 있다. 한편, Charquet 등의 연구⁶⁾에 의하면, Zr 합금의 부식특성은 집합조직에 따라 변화하는 것으로 보고되고 있으며, 이외에도 Zr 합금의 산화막 성장은 결정방위와 밀접한 관련이 있는 것으로 보고되고 있다^{7,8)}. 따라서 핵연료피복관의 부식특성은 제조공정의 기계적인 공정변수에 의해 결정되는 집합조직에 의해서도 큰 영향을 받을 수 있는 것으로 판단된다.

본 연구에서는 Nb이 첨가된 Zr 신합금 핵연료피복관의 부식저항성을 평가하였으며, 이와함께 상변태 특성을 고찰하였다. 또한, 부식저항성 개선을 위한 최적의 제조공정을 확립하기 위하여 제조공정의 TREX로부터 최종 피복관까지 각각의 공정단계에서 생산되는 중간소재들에 대하여 집합조직 분석 및 부식특성 평가 등을 수행하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 Zr 신합금 핵연료피복관(D 피복관)의 합금조성은 Zr-0.2wt.%Nb-1.1wt.%Sn-TE (전이원소)로서 전이원소의 첨가량은 0.1-0.3wt.%의 범위를 가지고 있다. 그림 1은 본 연구에 사용된 Zr 신합금 핵연료피복관 제조공정을 나타낸 것이다. 합금의 제조는 진공아크용해방법을 이용하였으며, forging 후 합금조성의 균질화를 위하여 β 상 영역에서 용체화처리를 한 후 수냉하였고, 고온 압출과 열처리를 수행하였다. 그 후 1차례의 pilgering과 중간열처리를 수행하여 외경 50.8mm의 TREX로 제조하였으며, 580°C, 600°C, 620°C 및 640°C의 온도에서 중간열처리를 수행하였다. 이와 같이 제조한 TREX에 대하여 3단계의 pilgering과 열처리를 수행하여 외경 9.5mm의 최종 tube로 제조하였다.

합금의 상변태 특성을 조사하기 위하여 DSC(differential scanning calorimeter)와

dilatometer를 이용하여 상변태 온도를 측정하였다. 또한, 상변태에 따른 미세조직의 변화를 관찰하기 위하여 750°C, 850°C, 900°C 및 950°C에서 annealing 후 급냉한 시편에 대하여 TEM 관찰을 수행하였다. 석출물의 조성은 TEM에 부착된 EDS를 이용하여 분석하였다. TEM 관찰용 시편은 10% HClO₃, 90% C₂H₅OH 용액에서 twin jet polishing 방법으로 준비하였다. 각 제조단계의 소재에 대한 집합조직은 X-선 회절방법을 이용하여 극점도 및 역극점도를 측정함으로써 평가하였다.

부식시편은 5% HF, 45% HNO₃, 50% H₂O의 혼합용액에서 산세처리(pickling)하여 준비하였다. 부식시험은 부식시편을 부식시험장치(autoclave)에 장입하여 360°C 순수물, 360°C 70ppm LiOH 수용액 및 400°C 수증기 분위기에서 수행되었으며, 부식특성은 주기적으로 시편을 꺼내어 무게증가량을 측정함으로써 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 DSC와 dilatometer를 이용하여 D 피복관의 상변태 온도를 측정한 결과이다. DSC 결과에 의하면, α-Zr 상은 약 770°C에서 α-Zr + β-Zr으로 변태를 시작하여 945°C 이상에서는 모두 β-Zr 상으로 변태되었다. 또한, dilatometer 결과에 따르면 α상에서 β상으로의 변태는 765-935°C의 영역에서 일어나는 것으로 측정되었으며, DSC 결과보다 조금 낮은 온도에서 상변태가 진행되는 것으로 확인되었다. 한편, Zircaloy-4 합금에 대하여 동일한 실험이 수행되었으며, Zircaloy-4의 경우 α-Zr은 약 810°C에서 α-Zr + β-Zr으로 변태를 시작하여 980°C 이상에서는 모두 β-Zr으로 변태되는 것으로 나타났다. 각 합금의 변태온도 차이는 첨가 원소인 Nb의 영향인 것으로 판단되며, β 안정화 원소인 Nb을 많이 함유하고 있는 D 합금의 경우 Zircaloy-4보다 β상의 영역이 확장되어 낮은 온도에서 상변태가 시작한 것으로 생각된다.

그림 3은 750°C, 850°C, 900°C 및 950°C에서 annealing 후 급냉한 D 피복관의 미세조직을 나타낸 것으로서, 각각의 주요한 상영역에서의 미세조직을 보다 자세히 관찰하고자 TEM을 이용하여 관찰한 결과이다. 그림에서 나타낸 것과 같이, 낮은 온도에서는 α상으로 이루어진 재결정된 조직과 결정입내와 입계에 석출물이 관찰되었다. 또한 온도가 상승함에 따라 750°C도에서는 관찰되지 않던 β상이 850°C에서 α 결정립 사이에서 생성되는 것으로 관찰되었다. 또한 900°C에서는 β상의 분율이 오히려 α상보다 증가하여 β상내에 α상이 섬처럼 존재하는 것으로 관찰되었고, 950°C에서는 완전히 β상인 것으로 확인되었다.

그림 4는 750°C에서 annealing 후 급냉한 시편에서 관찰되는 석출물에 대한 명시야상, 암시야상, 제한시야 회절패턴 및 EDS를 이용한 성분분석 결과를 나타낸 것이다. D 합금에서 관찰되는 석출물은 Zr(Fe,Cr)₂ 형태의 석출물로서, Fe가 24.58at.%, Cr이 13.58at.% 함유되어 있는 것으로 확인되었다. α-Zr에서 Fe와 Cr의 고용도는 약 200ppm 정도로 매우 낮으며, Zircaloy-4의 경우 첨가된 원소의 대부분이 석출물로 생성되는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서도 α-Zr내에 고용도 이상으로 첨가되어 있는 Fe와 Cr의 영향으로 Zr(Fe,Cr)₂ 형태의 석출물이 형성된 것으로 생각된다.

그림 5는 국산 신합금 핵연료피복관인 D 피복관과 외국 신합금 핵연료피복관인 Zircaloy-4, A 및 B 피복관의 부식특성을 비교하여 나타낸 것이다. 부식시험은 autoclave 부식시험장치를 이용하여 360°C, 18.5MPa의 순수물 분위기와 70ppm LiOH 수용액 분위기에서 수행되었으며, 부식특성은 주기적으로 부식시편을 꺼내어 무게증가를 측정하여 평가하였다. 순수물 분위기에서의 부식저항성 평가 결과, 그림에서 나타낸 것과 같이, D 피복관은 외국 피복관에 비하여 510일까지 매우 우수한 부식특성을 나타내었다. 상용 피복관인 Zircaloy-4는 수차례의 주기적인 천이현상을 보이며 가장 나쁜 내식성을 나타내었고, A와 B 합금에서는 주기적인 천이현상은 관찰되지 않았으나, 부식속도가 D 합금에 비하여 높은 것으로 나타났다. 또한, 부식특성에 미치는 최종열처리의 영향을 평가한 결과, 최종열처리 온도가 낮을수록 우수한 부식저항성을 나타내었다. 한편, LiOH 수용액에서의 부식특성 결과, D 피복관은 외국의 피복관에 비하여 우수한 부식특성을 나타내었으며, 특히 B 피복관의 경우 270일 이후 부식속도가 급격히 증가하는 부식가속현상을 나타내었으나, D 피복관은 부식속도가 다소 증가하는 경향을 보였으나, 급격한 천이현상을 보이지는 않았으며, 가장 우수한 부식특성을 나타내었다. LiOH 수용액의 경우도 최종열처리 온도가 낮을수록 부식저항성이 향상되는 것으로 나타났다.

피복관의 부식특성은 제조공정변수와 밀접한 관련이 있으며 따라서 본 연구에서는 피복관 제조공정의 중간단계 소재에 대한 부식특성을 평가하였다. 그림 6은 피복관 제조공정 단계에 따른 부식특성의 변화를 나타낸 것이다. 각 제조단계의 소재에 대한 부식시험은 400°C의 수증기분위기에서 60일 동안 수행되었으며, TREX로부터 최종 피복관까지 공정 단계가 진행될수록 부식특성이 향상되는 것으로 나타났다. 각 제조단계의 소재는 유사한 열처리를 적용하였기 때문에 동일한 미세조직을 가지고 있으며 석출물의 종류 및 분포형태도 거의 유사한 것으로 확인되었다. 따라서 모든 소재에서 부식특성에 미치는 미세조직의 영향은 동일하게 작용할 것으로 생각된다. 그림에도 불구하고, 그림 6과 같이, 부식특성이 제조단계에 따라 다르게 나타나는 것은 열처리 조건이 동일하여 미세조직이 유사할 경우 제조공정 변수가 부식특성에 영향을 미칠 수 있는 것으로 판단된다.

그림 7은 각 제조단계의 부식특성과 집합조직과의 상관관계를 나타낸 것으로서 부식면에 수직인 방향으로 (0002) 집합도가 증가하여 Kearns 지수가 증가할수록 부식저항성이 향상되는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 Charquet 등의 이전 연구결과⁶⁾와 일치하는 것으로 확인되었으며, 따라서 Zr 합금은 부식면에 수직방향으로 (0002) 집합조직이 발달할수록 부식저항성이 향상되는 것으로 판단된다. Zircaloy-4 피복관의 부식거동은 산화막의 결정구조 및 입자형상 등과 같은 산화막 특성에 의해 결정되는 것으로 알려져 있으며, 특히 산화막의 입자형상이 주상정에서 등축정으로 변태될 때 내식성이 급격히 감소하는 것으로 보고되어 있다³⁾. 이는 주상정에서 등축정으로의 변태로 인해 결정입계의 면적이 증가하여 결정입계를 통한 산소이온의 확산이 가속되기 때문에 생기는 것으로 해석되고 있다. 한편, 부식속도의 천이현상이 산화막 결정구조가 tetragonal 결정구조에서 monoclinic 결정구조로 변태되는 것과 관련이 있으며, tetragonal 결정구조의 분율이 증가할수록 Zr 합금의 내식성이 향상되는 것으로 보고되어 있다⁹⁾.

이와 같이 Zr 합금의 부식특성을 결정짓는 산화막의 성장은 결정방위와 밀접한 관련이 있을 것으로 판단되어 많은 연구자들에 의해 연구가 수행되어 왔다^{7,8,10,11}. 그러나 부식속도와 결정방위와의 관계는 연구자들에 따라 서로 다른 결과를 나타내며 아직까지 그 기구가 명확하게 밝혀지지 않고 있는 상태이다. Kim 등은 Zr 단결정을 이용하여 Zr 합금의 부식속도와 결정방위와의 관계를 조사하였다⁷. Kim 등의 연구결과⁷)에 의하면, Zr 합금의 부식속도는 부식면의 방위에 따라 달라지며 (0002)면의 부식속도가 (11 $\bar{2}$ 0)면의 부식속도보다 느린 것으로 확인되었고, 이는 부식면이 (0002)면과 평행할수록 산화막의 입자형상이 주상정으로 성장하기 쉬우며 이로 인해 내산화 특성이 향상되기 때문인 것으로 해석하였다. Kim 등이 비교적 장시간의 부식결과를 바탕으로 부식속도와 Zr 결정방위의 관계를 고찰한 것과는 달리 Ploc^{10,11})은 Zr 단결정을 이용하여 결정방위와 산화초기 얇은 산화막(epitaxy)의 성장과 결정방위와의 상관관계를 고찰하였으나, 두 특성 사이의 관계를 명확하게 밝히지는 못하였다. 한편, Wanklyn 등의 연구⁸)에 의하면, Zr 합금의 부식면에 따른 초기 부식속도는 (10 $\bar{1}$ 2), (11 $\bar{2}$ 0), (10 $\bar{1}$ 0), (10 $\bar{1}$ 1), (0002)면의 순으로 감소하는 것으로 보고되어 있다. 이상의 연구결과들은 Zr 합금의 (0002)면의 부식속도가 다른 결정면에 비하여 낮고 따라서 부식면에 수직방향으로 (0002) 집합도가 높을수록 부식저항성을 개선할 수 있다는 본 연구의 결과를 뒷받침해 주는 것으로 판단된다. 이상의 결과를 바탕으로, 일반적으로 핵연료피복관 제조시 기계적인 공정변수는 피복관의 기계적 성질에만 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있으나, 이러한 기계적인 공정변수에 의해 피복관의 집합조직이 제어되고, 집합조직에 따라 부식특성이 크게 변화하는 것으로 확인됨으로써 열처리뿐만 아니라 기계적인 공정변수를 제어하여 Zr 합금의 부식저항성을 개선할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

Nb 첨가 Zr 신합금 핵연료피복관의 상변태 특성 및 부식저항성을 평가하였으며, 피복관 제조단계의 중간소재에 대한 부식특성을 조사하였다. 본 연구에 사용된 D 피복관의 α/β 상변태는 DSC 측정결과 770-945°C의 영역에서 진행되는 것으로 확인되었으며, TEM 관찰결과와 잘 일치하는 것으로 나타났다. D 피복관의 부식저항성은 외국피복관인 A, B 및 Zircaloy-4 피복관보다 월등히 우수한 것으로 확인되었으며, 최종열처리 온도가 낮을수록 부식저항성이 향상되는 것으로 나타났다. 피복관 제조단계의 중간소재에 대한 부식특성 평가결과, 부식면에 수직한 방향으로 (0002) 집합도가 증가할수록 부식저항성이 향상되는 것으로 나타났으며, Zr 합금의 부식저항성은 열처리뿐만 아니라 기계적인 공정변수를 변화시켜 집합조직을 제어함으로써 개선할 수 있을 것으로 판단되었다.

참고문헌

- 1) G. P. Sabol, G. R. Kilp, M. G. Balfour and E. Roberts: Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1023 (1989) 227.
- 2) J. -P. Mardon, D. Charquet and J. Senevat: Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1354 (2000) 505.
- 3) H. Anada, B. J. Herb, K. Nomoto, S. Hagi, R. A. Graham and T. Kuroda: Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1295 (1996) 74.
- 4) H. Anada, K. Nomoto and Y. Shida: Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1245 (1994) 307.
- 5) R. A. Lebensohn, M. I. Gonzalez, C. N. Tome and A. A. Pothenino: J. Nucl. Mater., 229 (1996) 57.
- 6) D. Charquet, R. Tricot and J. F. Wadier: Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1023 (1989) 374.
- 7) H. G. Kim, T. H. Kim and Y. H. Jeong: Accepted in J. Nucl. Mater., (2002).
- 8) J. N. Wanklyn: Corrosion of Zr Alloys, ASTM STP 368 (1964) 58.
- 9) J. Godlewski: Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1245 (1994) 663.
- 10) R. A. Ploc: J. Nucl. Mater., 28 (1968) 48.
- 11) R. A. Ploc: J. Nucl. Mater., 110 (1982) 59.

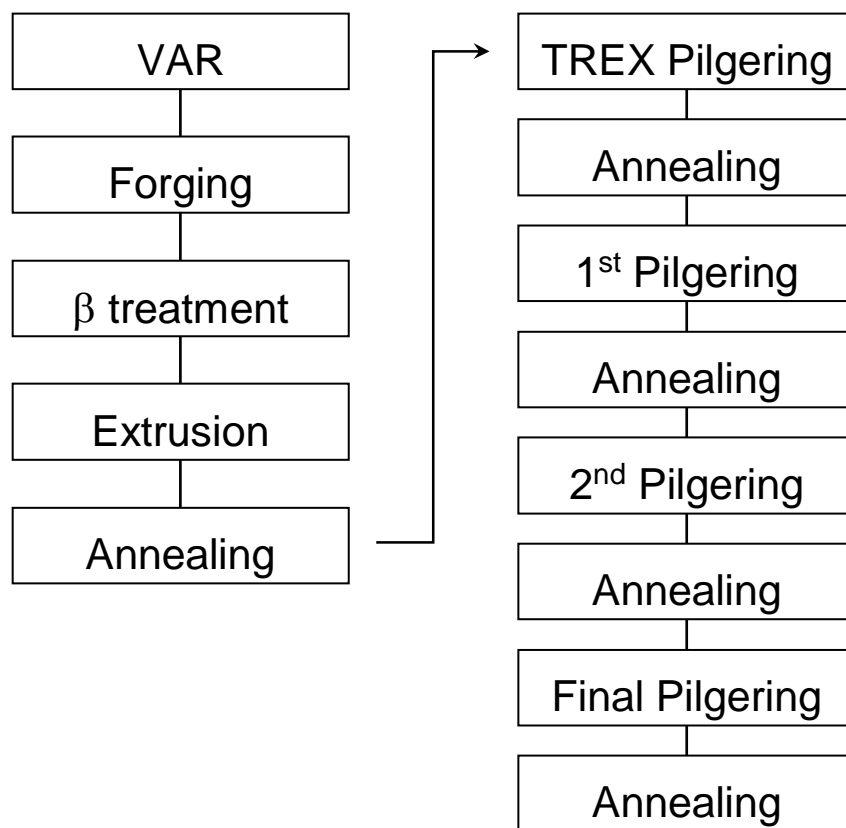


Fig. 1. Manufacturing process for advanced Zr fuel claddings containing Nb.

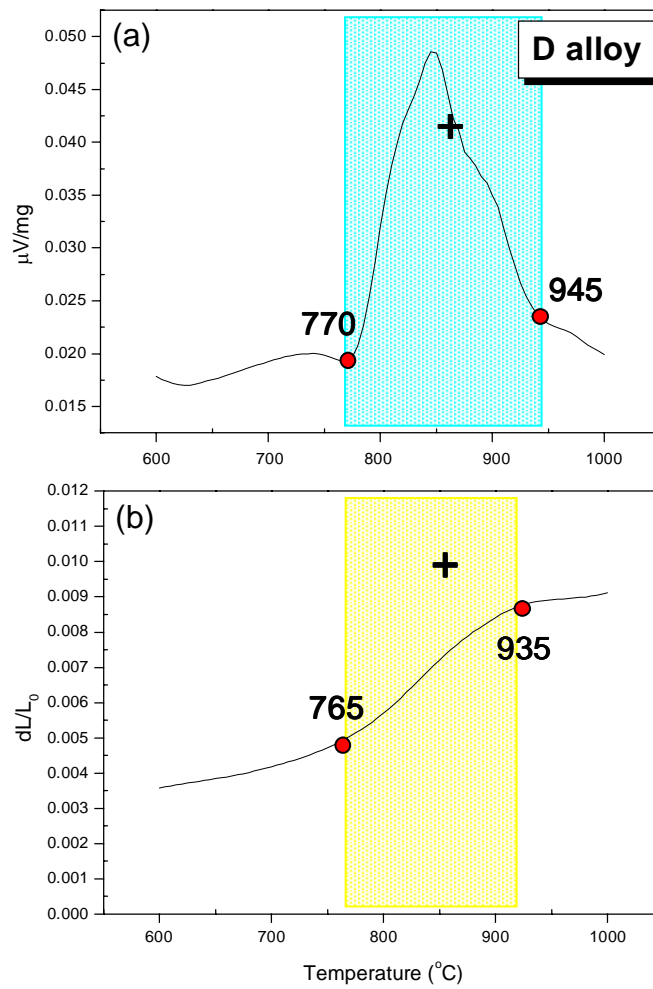
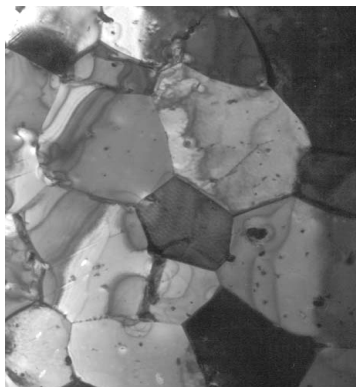


Fig. 2. Phase boundary determination of D claddings using (a) differential scanning calorimeter and (b) dilatometer.



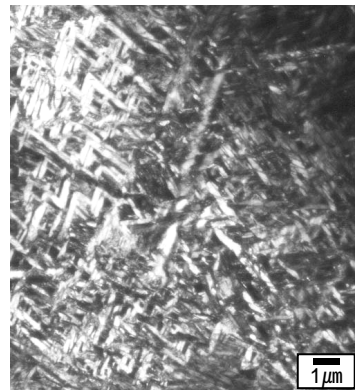
(a) 750°C



(b) 850°C



(c) 900°C



(d) 950°C

Fig. 3. TEM microstructures of D claddings annealed at (a) 750°C, (b) 850°C, (c) 900°C and (d) 950°C.

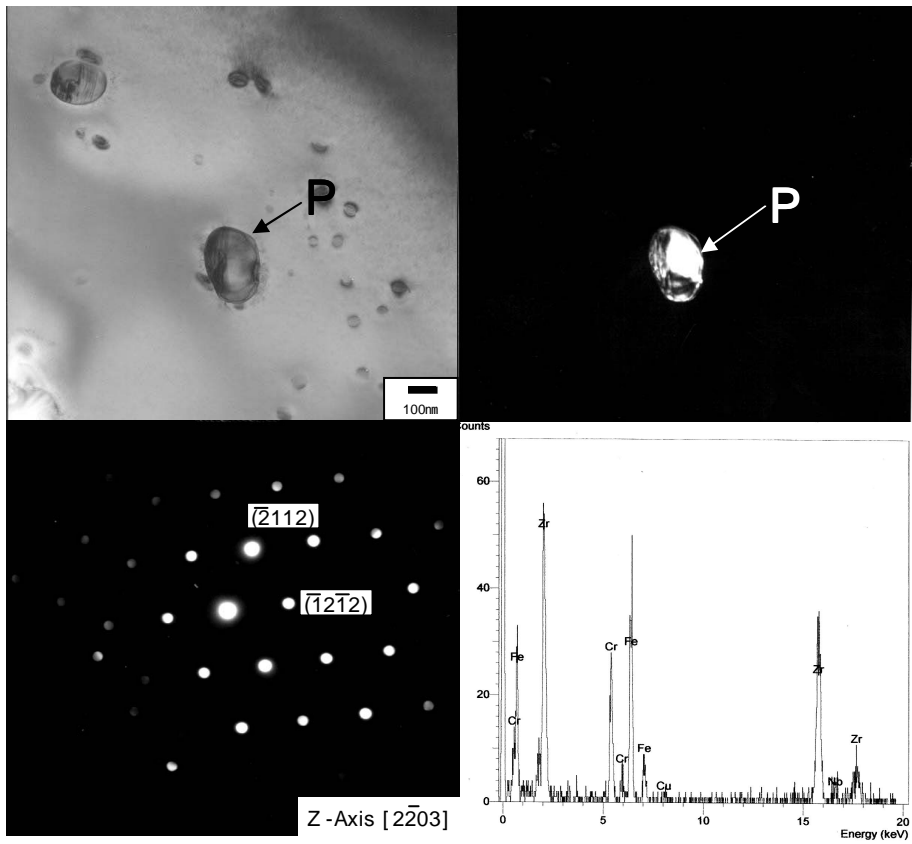


Fig. 4. $Zr(Fe,Cr)_2$ precipitate in D claddings.

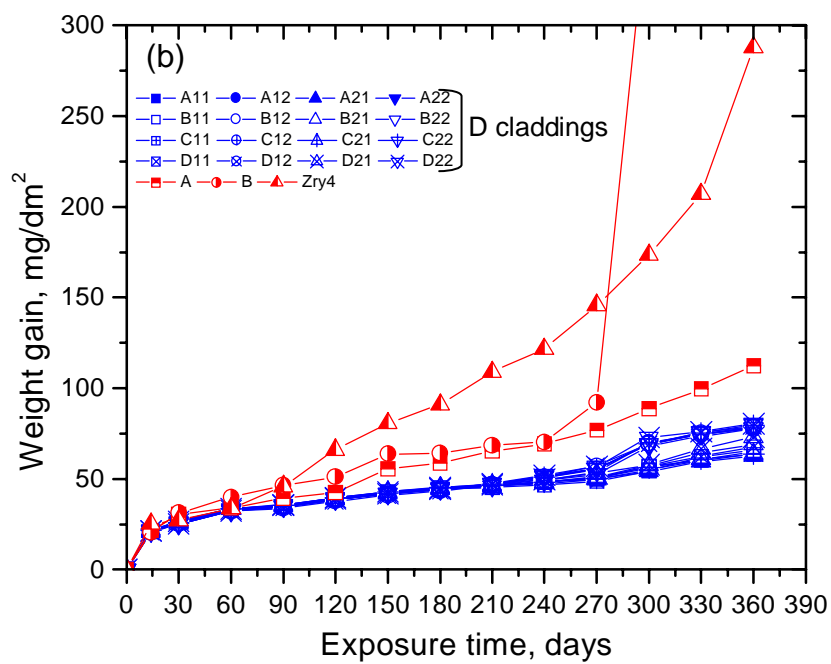
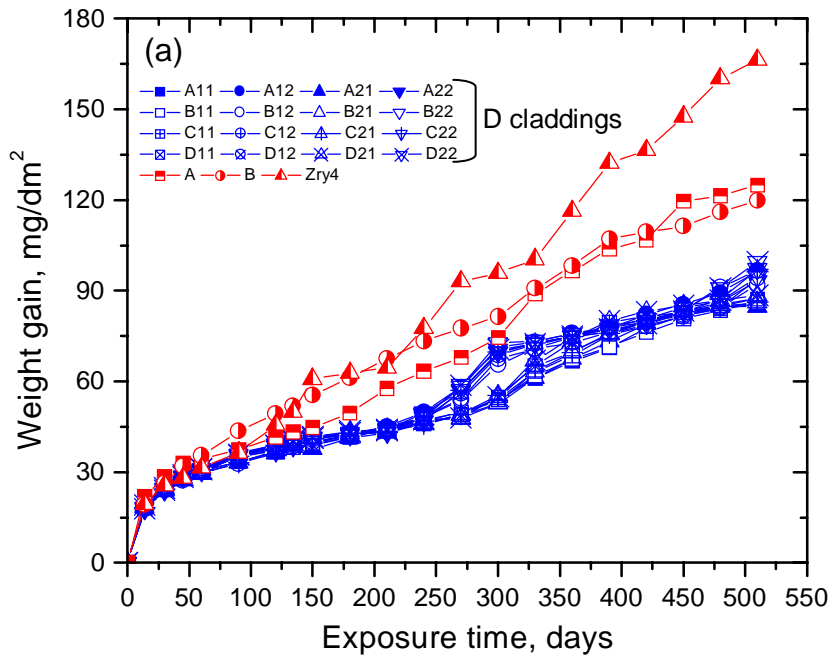


Fig. 5. Corrosion resistance of D claddings in (a) water and (b) water containing 70ppm Li at 360°C and 18.5MPa.

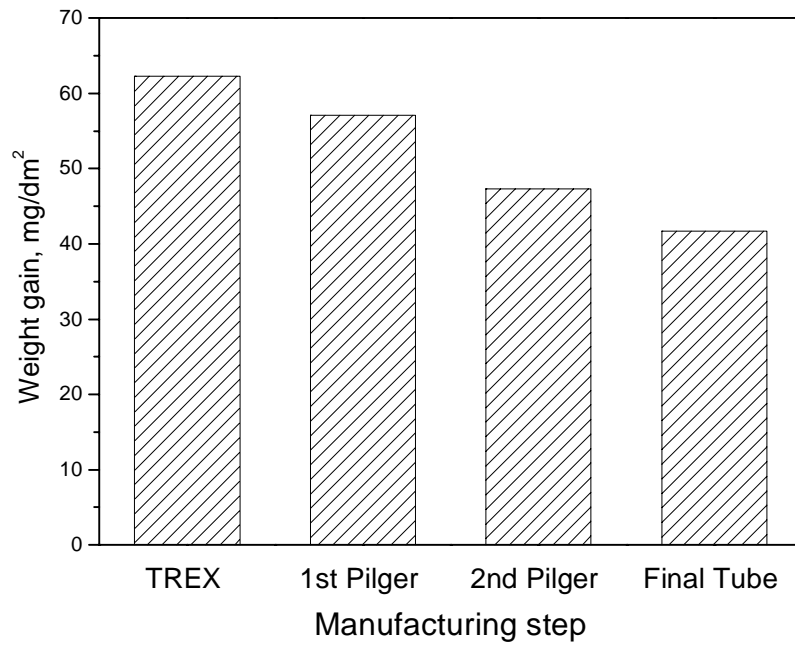


Fig. 6. Corrosion properties of intermediate products and final tube annealed at each manufacturing step. Corrosion test was performed in steam at 400°C and 10.3MPa for 60days.

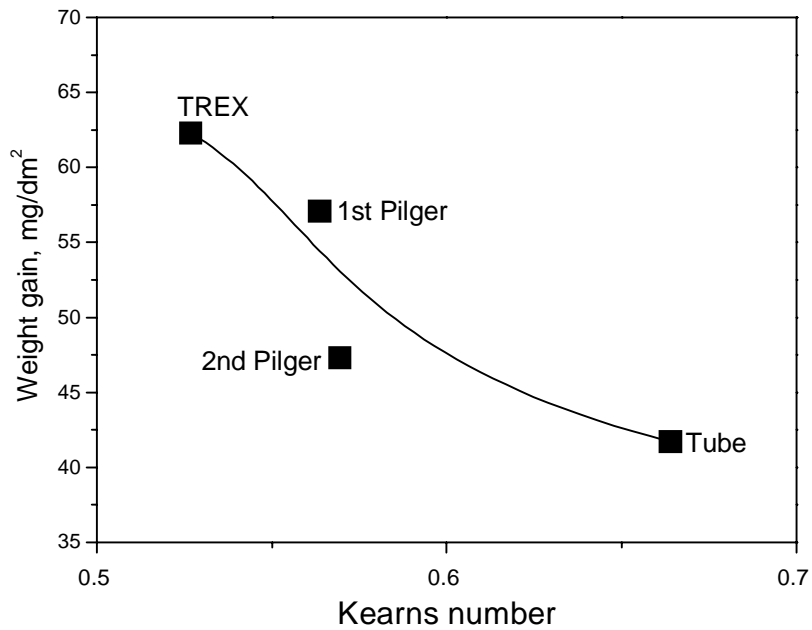


Fig. 7. Correlation between crystallographic texture and corrosion properties of intermediate products and final tube annealed at each manufacturing step.