

## Fe 와 Cu가 Zr-Nb 합금의 부식특성에 미치는 영향

### Effect of Fe and Cu on Corrosion Behavior of Zr-Nb alloys

김환철, 박상운, 이명호, 정용환

한국원자력연구소  
대전광역시 유성구 덕진동 150번지

#### 요약

원자력 발전소의 핵연료 피복관 재료로 사용되고 있는 Zr 합금의 부식특성과 미세조직에 미치는 Fe와 Cu의 영향을 조사하기 위해 Zr-Nb합금에 Fe와 Cu를 첨가하여 Zr-Nb-Cu, Zr-Nb-Fe 및 Zr-Nb-Cu-Fe 합금을 제조하였다. 이들 합금은 두 조건으로 열처리한 후 autoclave를 이용하여 360℃, 400℃ 및 LiOH 분위기에서 부식실험을 수행하였고 미세조직을 관찰하기 위해 TEM/EDS를 이용하여 석출물을 분석하였다. 360℃의 경우에는 ZrNb합금에 Cu와 Fe가 동시에 첨가될 때에, 400℃의 경우에는 Cu만 첨가될 때, 그리고 LiOH 분위기에서는 Cu와Fe가 동시에 첨가될 때 가장 좋은 부식 저항성을 나타내었다. 또한 같은 재료에서도 열처리 중  $\beta$ -quenching을 도입한 공정으로 제조된 합금이  $\beta$ -quenching을 도입하지 않은 공정으로 제조된 시편에 비해 부식속도가 빠름을 알 수 있었다. 미세조직 관찰 결과  $\beta$ -quenching후에 생성된 불안정한  $\beta$ 상과 상대적으로 작은 크기의 석출물이 부식에 영향을 미치지 때문에 부식속도가 다르게 나타난다고 생각된다.

#### Abstract

The effects of Fe and Cu on the corrosion behavior and microstructure of Zr-Nb alloys were investigated. Each alloy was manufactured by vacuum arc remelting, hot rolling, heat treatment, cold rolling and final annealing under two annealing conditions. Corrosion tests were carried out in static autoclave under 360℃ water, 400℃ steam and 360℃ LiOH solution. Microstructures of alloys were analyzed by using TEM/EDS and image analyzer. In 360℃ water and LiOH tests, ZrNbCuFe alloys showed the best corrosion resistance but ZrNbCu alloy had a good corrosion resistance in 400℃ steam test. The  $\beta$ -quenching in the manufacturing process accelerated the corrosion rate due to the unstable  $\beta$  phase and small precipitates of Zr-Nb alloys.

#### 1. 서론

핵연료 피복관은 핵연료를 감싸서 핵연료가 냉각제와 직접 접촉할 때 일어나는 부식이나 기계적 침식을 방지하고 연소 중에 생성된 핵분열 생성물이 냉각재 중에 옮겨가는 것을 방지하기 위한 역할을 하는 관<sup>1)</sup>이다. 이 피복관은 고온, 고압, 조사 및 부식 등의 환경 조건하에서 사용되기 때문에 다음과 같은 조건을 갖추어야 한다. 가장 중요한 조건은 중성자 흡수 단면적이 적어야 하고 중

성자 조사에 의한 재료의 변화가 적어야 한다. 또한 고온에서 기계적 강도가 좋고 높은 creep 특성 및 피로 특성이 좋아야 한다. Zr 합금은 이러한 조건을 갖추고 있기 때문에 오랫동안 원자로 핵연료 피복관 재료로 사용되어 오고 있다. 일반 PWR에서 자원의 효율적 이용과 경제성 향상 측면에서 70Mwd/Kg 이상의 고연소도(High burn-up) 운전, 냉각재 온도 상승 운전, 부하 추종 운전, 기존의 1차 냉각재에 적용되고 있는 pH 6.9를 최고 pH 7.4까지 높이는 고 pH 운전 등으로 변화됨에 따라 부식 저항성이 우수한 피복관 개발이 요구되고 있는 실정이다<sup>2)</sup>. 따라서 고내식성 합금을 개발하기 위해서 원전 선진국에서는 오래전부터 많은 연구를 수행해오고 있으나 아직까지 모든 조건을 만족시킬만한 고성능 피복관을 개발하지 못하고 있는 실정이다. 미국의 Westinghouse는 그동안 서구권에서 사용해오던 Zircaloy 합금과 러시아에서 사용해오던 Zr-1Nb 합금의 조성을 혼합하여 ZIRLO(Zr1Nb1Sn0.1Fe)라는 합금을 개발하였는데, 노외성능평가에 있어서 내식성이 매우 우수한 것으로 보고된바 있다<sup>3,4)</sup>. 국내에서도 신합금 개발의 일환으로 여러 가지 연구가 수행되고 있는데 본 연구는 신합금 개발을 위한 기초자료를 제공하고 Zr-Nb 합금에서 다른 원소의 최적 첨가량을 도출하기 위한 연구이다. Zr-Nb 합금에 일정량의 Cu와 Fe를 각각 첨가하여 두가지의 열처리를 통하여 제조한 후 합금원소와 열처리가 부식에 미치는 영향 및 석출물의 크기, 성분, 분포에 미치는 합금원소의 영향을 규명하고자 한다.

## 2. 실험방법

본 연구를 위하여 Zr-Nb-x(x=Fe, Cu 및 FeCu) 계의 3종 합금을 설계 제작하였다. 각 합금들은 VAR(Vacuum Arc Remelting)방법을 이용하여 400g의 button 형태로 용해하였다. 합금원소들이 용해되는 동안 불순물이 편석되거나 합금조성이 불균질하게 분포되는 것을 방지하기 위해 4회의 반복 용해를 실시하였다. 진공유도 용해로에서 button형태의 ingot을 제조한 후 그 합금조성을 균질화하기 위해  $\beta$  영역인 1050°C에서 30분간 열처리한 후 수냉하였다. 이 시편을 570°C에서 30분간 유지한 후 압하율 70%로 열간 압연을 행한 후 일정온도에서 열처리 한 후 3회의 냉간 압연과 열처리를 하여 최종 두께가 1mm가 되도록 하였다. 열처리가 미치는 영향을 조사하기 위하여 B조건 의 열처리에  $\beta$ -quenching을 수행하여 두가지 조건의 열처리를 행하여 시편을 제작하였다. 이 시편을 석영관에 넣어 고진공으로 밀봉한 후 최종열처리 하였다. 열처리한 모든 시편에 대해 HF 10%, HNO<sub>3</sub> 45% 및 H<sub>2</sub>O 45%의 혼합용액에서 etching 시킨 후 편광광학현미경을 사용하여 압연 방향에 수직한 면을 200배의 배율로 관찰하였다. 부식특성을 평가하기 위하여 시편을 10×20×1mm의 규격으로 절단하여 SiC 연마지로 1200번까지 연마한 후 부식시편의 표면조건 영향을 최소화하기 위하여 HF 5%, HNO<sub>3</sub> 45% 및 H<sub>2</sub>O 50%의 혼합용액에서 산세(pickling)하여 시편을 준비 하였다. 부식시험은 고온/고압 static autoclave를 사용하여 ASTM G2-81에 의거 부식 실험을 수행하였으며 시험조건은 350°C (2750PSI), 400°C steam(1500PSI) 및 360°C LiOH(2750PSI)상태에서 150일간 시험하였다. 또한 미세조직의 변화를 관찰하기 위하여 TEM을 사용하였는데, 시편은 -40°C, 15V의 조건에서 jet-polishing하여 준비하였다. 석출물의 성분은 TEM에 부착된 EDS를 이용하여 분석하였으며, 석출물의 크기, 분포 및 성분 등은 Image Analyzer를 이용하여 행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Zr-Nb-x계 합금에서 제 2원소가 부식특성에 미치는 영향을 조사하기 위해서 360°C, 400°C 및 360°C LiOH 환경에서 부식시험을 수행하였다. 다른 Zr-Nb합금의 부식 실험에서와 마찬가지로 천이점은 보이지 않고 parabolic 형태의 산화 속도를 보이고 있다. Fig. 1(a)는 이 합금들에 대해 360°C에서 150일간 부식시험의 결과로서 A, B 조건 모두 Cu와 Cu-Fe가 첨가된 합금이 좋은 부식 특성을 나타내며, Fe를 첨가한 합금의 부식저항성이 떨어짐을 알 수 있다. Fig. 1(b)는 두가지 조건의 열처리에 따른 부식저항성을 비교하고 있다. 조건 A는 A-parameter가  $9.54 \times 10^{-20}$ 이고 조건

B는  $8.63 \times 10^{-23}$ 이며  $\beta$ -quenching을 포함하고 있는데, 조건 A 시편의 부식특성이 모든 합금에 대해 우수함을 알 수 있다. Fig. 2와 3은 각각 400°C와 360°C LiOH 환경에서 120일과 100일 동안 부식시험한 시편의 무게증가율을 보여주고 있는데 400°C의 경우에는 Zr-Nb-Cu합금이 우수한 반면, LiOH 분위기에서의 경우에는 360°C에서 시험한 결과와 같이 Cu-Fe를 첨가된 합금이 가장 좋은 특성을 나타냈다. 400°C 부식시험의 경우 Zr-1Nb 합금이 120일 후에 약 110mg/dm<sup>2</sup>의 무게증가량을 갖는 반면에 Cu를 첨가하면 약 70mg/dm<sup>2</sup>으로 부식저항성이 증가하였다. 이는 Cu를 미량 첨가함으로써 matrix solute의 특성이 변화하여 부식저항성이 향상되었다고 생각된다. 세가지 부식시험 결과에서 보듯이 조건 B의 경우가 A의 경우보다 부식속도가 빠른 것으로 밝혀졌는데 그 원인을 분석하기 위하여 EDS가 부착된 TEM으로 미세조직을 관찰하였다.

Fig. 4 (a)~(c)는 Zr-Nb-Cu 합금과 Zr-Nb-Fe 합금에서 나타나는 석출물에 대한 TEM 미세조직 사진으로 대부분의 석출물이 아주 미세하게 존재하며 가공조직과 공존함을 알 수 있으며, 그 형태는 둥근 모양으로 이루어져 있다.  $\beta$ -quenching이 포함되어 있는 B조건인 석출물은  $\beta$ -quenching의 영향으로 석출물이 A조건인 석출물에 비해 작아져 부식에 악영향을 미친다고 사료된다. 일반적으로 고용도 (약 0.6wt.%<sup>6)</sup>) 이상으로 Nb가 첨가된 Zr-Nb계 합금의 석출물은 내식성에 악영향을 미치는 불안정한  $\beta$ -Zr과 부식저항성을 향상시키는 안정한  $\beta$ -Nb으로 구성된다고 보고되어 있다<sup>6,7)</sup>. 본 연구에서 제작한 시편의 경우에도  $\beta$ -Zr과  $\beta$ -Nb가 공존하는 석출물들이 존재하였다. 이 석출물들의 EDS 관찰결과 ZrNbCu합금의 경우 주로 Cu를 포함한  $\beta$ -enrich 석출물이 존재하였고, ZrNbFe 합금의 경우 (ZrNbFe)계,  $\beta$ -enrich 석출물 및  $\beta$ -Zr 석출물로 분석되었으며, A조건으로 열처리된 시편보다는 B조건으로 제조된 시편의  $\beta$ -Zr 분율이 높게 나타났다. Fig. 4(d)~(f)는 부식특성이 비교적 우수한 것으로 평가된 ZrNbCuFe 합금의 석출물과 EDS 분석 결과인데 A조건인 석출물은 거의 (ZrNbFe)계 석출물이었고, B 조건인 시편은 (ZrNbFe)계, (ZrCuFe)계 석출물과  $\beta$ -Zr이 공존하는 미세조직을 가지고 있었다. 이것은  $\beta$ -quenching을 도입하였을 경우  $\beta$ -Nb에서  $\beta$ -Zr로의 변태를 억제하여 석출물 중에  $\beta$ -Zr이 많이 잔류하게 하여 부식저항성을 저하시킨다고 사료된다. 석출물의 크기 및 분포를 정량적으로 측정하고자 한 종류의 시편에서 약 200개 정도의 석출물에 대해 Image analyzer를 이용하여 그 변화를 조사하였다. 부식특성이 가장 좋은 ZrNbCuFe의 경우 A조건 석출물의 평균 크기는 약 100nm 이고 B조건 석출물의 크기는 약 80nm이었으며 그 분포는 대부분 결정립 내에 존재하고 상대적으로 큰 석출물이 결정립계에 존재함을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

Zr-Nb-x계 합금을 제조하여 부식특성과 석출물 특성 시험을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 360°C 물과 LiOH 부식시험에서는 Zr-Nb-Cu-Fe합금이, 그리고 400°C 부식시험에서는 Zr-Nb-Cu합금이 좋은 부식특성을 나타냈다.
- 2) 합금의 제조과정에  $\beta$ -열처리가 포함되면 Zr-Nb계 합금의 부식속도가 증가된다.
- 3) Zr-Nb계 합금에서 석출물 크기보다는 열처리 조건에 따른 석출물의 성분이 부식에 더 큰 영향을 미친다고 사료된다.

#### 후기

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구 개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. 핵재료공학, 신영화, 1990, p.309
2. 정용환, 백종혁 : 한국부식학회지, 3 (1998) 339

3. G.R. Kilp, D.R. Thornburg and R.J. Comstock: IAEA Technical Committee Meeting on "Fundamental Aspects of Zirconium Base Alloys in Water Reactor Environments" Portland, Oregon, Sep., (1989) 11
4. G.P. Sabol, G.R. Kilp, M.G. Balfour and E. Roberts : Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1023 (1989) 227
5. Richter et al., J. Less-Common Metal 4 (1962) 252
6. B.A. Rogers and D.F. Atkins, J. of Metal 9 (1955) 1039
7. E. Vitkainen and P. Nenonen, J. of Nuclear Materials 78 (1978) 362