

지르코늄 합금의 제조조건이 부식에 미치는 영향

Effects of Manufacturing Conditions on Corrosion of Zirconium-based Alloys

백종혁, 최병권, 김경호, 박상문, 정용환
한국원자력연구소
김인섭
한국과학기술원

요 약

Zirconium 합금을 제조할 때 형성되는 표면산화막의 제거 유무와 열간압연 전/후의 열처리 온도에 따른 부식량의 변화를 살펴보기 위하여 360℃ 물과 400℃ 수증기 분위기에서 autoclave를 이용하여 부식시험을 수행하였다. 예비열처리를 650℃로 상대적으로 낮은 온도에서 수행한 경우의 부식량이 700℃에서 열처리한 경우 보다 적었으며, 360℃조건에서는 Alloy-C합금, 400℃조건에서는 Alloy-D합금의 내식성이 우수하였다. 가공중에 발생한 표면산화막을 기계적으로 제거하면 보다 우수한 내식성을 나타냈고 화학적인 pickling 공정은 도입하지 않는 것이 내식성을 향상시켰다. 그리고 A-time이 증가함에 따라 Alloy-A, -B, -C의 부식량은 다소 증가하였으나 Alloy-D와 -E는 큰 변화를 나타내지 않았다.

Abstract

In order to investigate the influences of the removal of surface oxide scales, which were formed during the manufacturing processes, and the temperature variations of heat treatment before/after hot rolling on the weight gain, corrosion tests were carried out in 360℃ water and 400℃ steam conditions for 210 days. The weight gains of samples which were pre-heated at 650℃ before hot rolling were less than that of 700℃. The corrosion resistance of Alloy-C were superior to that of other alloys in the case of 360℃ corrosion test, while Alloy-D showed the good corrosion resistance in the case of 400℃. If the surface oxide scales had been mechanically removed without pickling, the corrosion resistances were improved more or less in both corrosion conditions. And as the A-time increased, the corrosion resistances of Alloy-A, -B, and -C slightly increased and those of Alloy-D and -E did not changed.

1. 서 론

최근 원자력발전소의 경제성 향상을 위하여 핵연료의 연소도를 증가시키고 재장전 주기를 늘리려는 추세이다. 뿐만 아니라 발전소의 가동조건도 열효율 향상을 위하여 냉각수 온도를 상승시키고 있으며 방사선 피폭준위를 감소하기 위하여 냉각수내 LiOH의 농도도 증가시키고 있다. 이와 같은 환경에서 가장 큰 문제점으로 대두되는 것은 핵연료피복관의 부식이다. 그러므로 이와 같은 환경에서도 기계적 건전성을 유지할 수 있는 새로운 피복관 재료의 개발이 절실하다.

국내에서도 지난 몇 년 동안 핵연료피복관용 신합금을 개발하기 위하여 실험실 규모의 연구를 수행하고 있으며 외국의 신형 피복관의 개발추이를 관심 있게 주시하고 있다. 예를 들면 일본의 Sumitomo이나 Mistubishi에서 개발하여 노내/외 성능 시험 중에 있는 피복관신합금(NDA, MDA, VAZ, Duplex, low-Sn Zircaloy-4 등)을 입수하여 성능평가를 수행 중에 있으며, 프랑스에서 러시아의 Zr-1.0Nb를 개량하여 M5라는 합금의 특성이 우수하다고 발표하고 있기에^{1~3)} Nb이 1%첨가된 합금의 제반 물성을 파악하고 있다. 그리고 기존에 등록된 특허범위를 피하여 한국 고유의 핵연료피복관 용 신합금을 개발하고 있다. 이를 위한 노력의 일환으로 핵적 관점, 부식성관점, 그리고 기계적 특성관점에서 100여종의 새로운 합금을 설계하여 노외성능이 우수한 합금을 선별하고 있다. 또한 최근 고연소도용 핵연료피복관 재료는 공통적으로 Nb를 적게는 0.1%, 많게는 1.0% 까지 첨가되고 있다^{4~8)}는 사실도 간과해서는 해서는 안될 사실이다. 그러나 Nb이 첨가된 zirconium 합금의 부식특성은 아직 정확히 평가되지 않고 있다. 특히 열처리변수의 변화에 따른 부식저항성에 미치는 영향이 Nb를 첨가하지 않은 Zircaloy-4와는 상반된 결과를 나타낸다고 하였다^{9~15)}.

실험실에서 핵연료피복관용 신합금을 개발하기 위해서는 대부분 판재시편을 제조하여 특성 평가를 수행하게 된다. button형 ingot에서 판재시편을 제조하기 위해서 β 열처리와 열간압연전 예비열처리를 과정을 거쳐야 한다. 그러나 이들 공정이 공기 중에서 수행되기 때문에 ingot을 두께 1mm stainless steel로 cladding을 한다고 하여도 시편표면의 산화는 막을 수가 없다. 상용 핵연료피복관 제조 시에는 영향을 받은 부분을 충분히 제거하므로 그와 같은 공정에서 표면산화는 배제할 수 있으나 200g의 소형 ingot으로 부식성능을 평가하는 경우에는 표면산화의 문제를 반드시 확인하여야 한다. 이와 같은 일련의 공정에서 만들어진 표면산화층은 실험실에서는 일반적으로 45% HNO₃ + 50% H₂O + 5% HF 용액으로 화학적으로 pickling하는 방법으로 제거하여 왔다. 이 방법을 사용하여 1차적으로 표면산화층을 제거한 후 2차적으로 선반가공하여 표면산화층을 약 3mm 정도 완전히 제거한 경우와 기계적 선반가공을 않은 경우에 대하여 부식특성에 미치는 영향을 체계적으로 비교하고자 하였다. 또한 화학적인 pickling 방법을 사용하지 않고 바로 선반작업으로 표면산화층을 제거하였을 때 부식특성에 어떤 영향을 미치는지 살펴보았다. 그리고 열간가공 전/후에 수행하는 열처리온도를 변화시켜 열처리변수에 따른 부식저항성을 평가하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 zirconium 합금은 5종으로 부식저항성 관점에서 우수할 것으로 예측되는 합금과 외국에서 현재 개발되고 있으나 부식특성을 아직 정확하게 파악되지 않는 합금들 선정하였다. 합금조성은 표 1에 나타낸 바와 같이 Nb이 0.4%이하 미량 첨가되고 Cu가 0.2% 첨가거나 Nb 또는 Fe가 1.0% 첨가되고 Cu가 0.2% 첨가되었다.

Ingot은 zirconium sponge와 합금원소를 진공 arc 용해로에서 200 g의 button 형태로 제조하였다. Ingot은 1050℃ β 영역에서 30분 동안 용체화처리를 한 후 수냉시켜 합금원소가 균일하게 분포하도록 하였다. 열간압연을 수행하기 전에 예비열처리는 650℃와 700℃에서 30분 동안 유지하여 1 pass에 60% 압하율로 열간압연을 수행하였다. β -quenching과 열간압연 공정에서 만들어진 표면 산화층은 화학적 pickling방법과 기계적인 방법으로 제거한 후 650℃ 또는 700℃에서 2시간 동안 annealing한 후 40%의 압하율로 1차 냉간압연을 하였다. 표 2에서 나타낸 것과 같이 각각의 공정은 모두 12가지로 나눌 수 있으며 공정에 대한 표기는 N01, N02, ..., N12와 같이 표기하였다. 1차 냉간가공된 시편은 580℃에서 2시간 동안 1차 재결정 열처리를 수행한 후 동일한 압하율로 냉간압연을 반복 실시하였다. 그리고 580℃ 2시간 동안 2차 재결정 열처리시킨 다음 40%로 냉간압연을 한번 더 수행한 후 505℃에서 3시간 동안 최종 열처리하여 부분재결정을 시켰다. 이와 같은 공정으로 제조된 시편의 열처리변수(Q/R=40000K 적용)의 값은 $3.95 \times 10^{-19} \sim 1.90 \times 10^{-18}$ hr였다.

부식저항성은 360℃(18.7MPa) 물과 400℃(10.3MPa) 수증기 분위기의 static autoclave에서 210일 동안 수행한 후 무게증가량을 측정하여 평가하였다.

3. 결과 및 토의

5종의 합금에 대하여 표면산화층을 화학적으로 pickling한 후 기계적으로 가공하여 완전히 제거한 다음 각각의 열처리 공정에 대하여 편광현미경을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. Alloy-A는 표 2에서 언급한 제조공정 N01로 열간압연전 예비열처리 온도를 비교적 낮은 열처리 온도(650℃)로 수행된 경우의 미세조직은 전형적인 부분 재결정 조직을 나타내고 있었으며, N02 공정의 마지막 조직도 N01의 경우와 매우 비슷하였다. 그러나 예비열처리 온도를 700℃로 증가시킨 공정 N03과 N04의 마지막 조직은 가공방향으로 elongating된 결정구조를 나타냈으며 열간가공 후 소둔온도가 보다 높은 N04공정의 elongated 미세조직의 길이와 폭은 N03 보다 증가하였다. Alloy-B의 최종 조직은 Alloy-A와 동일한 경향을 보이고 있었으나 결정립의 크기는 Alloy-A 보다 미세하였다. 이는 Nb 첨가량의 감소와 Sn 첨가량의 증가로 인한 재결정온도의 상승이 발생하였기 때문이라고 생각된다. 그리고 Nb+Sn의 첨가량이 0.7%인 Alloy-C의 최종 미세조직은 Alloy-A와 비교하여 동일한 공정으로 제조하여도 보다 크게 나타났다. 그러나 Fe가 1% 첨가된 Alloy-D합금의 미세조직도 N01공정으로 제조하였을 때도 결정화가 완전히 이루어 졌다. 이 결과에서 Alloy-D의 재결정은 505℃ 3시간 이전에 완료되었음을 미루어 짐작할 수 있다. 또한 Alloy-E합금의 최종 미세조직은 재결정이 완전히 일어났음을 확인할 수 있었으며 Alloy-D 보다 결정립의 크기는 적었으므로 Fe에 의한 재결정효과가 Nb에 의한 효과 보다 빠르다고 판단하였다.

그림 1~3에서 360℃ 순수물에서 210일 동안 부식시험을 하였을 때 각 합금원소별 부식거동을 보여주고 있다. Alloy-A는 부식시간이 증가함에 따라 전형적인 부식거동을 보여주고 있다. 예비열처리온도가 700℃인 N03, N07, N04, N08 공정은 부식시간이 80일을 지남에 따라 천이가 발생하였으며 650℃로 예비열처리한 N02 공정은 120일에, N01, N05, N6공정은 150일 이후에 천이가 발생하였다. Alloy-B는 N04공정이 120일, N01, N03, N08공정은 150일, 나머지 N05, N02, N06, N07공정은 180일 이 후에 천이가 일어났다. 예비열처리 온도가 낮을수록 천이가 발생하는 시간은 늦추어 지고 있음을 알 수 있다. 그리고 Alloy-C는 360℃ 순수물에서 210일 동안 부식시험을 수행하여도 무게증가량은 60mg/dm²이하를 유지하였으며 천이는 발생하지 않았다. 이것은 Nb과 Sn의 양을 함께 줄이면 부식저항성은 매우 우수하다는 결과와 일치하고 있다. 그림 4는 Fe가 1%첨가된 합금의 경우이고 그림 5는 Nb이 1% 첨가된 합금의 부식거동을 나타낸다. Alloy-D는 N03으로 제조된 경우를 제외하고는 360℃ 순수물에서는 완만한 무게증가를 보여주고 있으며, Alloy-E 역시 무게증가량은 Alloy-D 보다 약 20mg/dm² 정도 증가한 비슷한 거동을 나타내고 있다.

부식시험을 400℃ 수증기에서 수행하였을 때 부식거동은 그림 6~10에 보여주고 있다. Alloy-A의 경우 예비열처리 온도에 따라 부식속도의 차이가 확연하게 나타나고 있다. 즉 열간가공전 예비열처리를 650℃로 수행한 경우가 700℃인 경우 보다 부식저항성이 우수하였다. Alloy-B는 약 60일에서 천이가 발생한 후 예비열처리 온도에 따른 부식속도의 차이는 구별할 수 없었다. 그리고 Alloy-C도 약 60일 이후에 천이가 나타나기 시작하였으며 Alloy-A와 Alloy-B의 무게증가량과 비교하여 100~150mg/dm² 정도로 상대적으로 낮았다. 특히 Alloy-D는 공정 N07을 제외하고는 210일 동안 시험한 기간에서는 천이현상이 발생하지 않았으며 다른 합금과 비교하여 매우 우수한 부식저항성을 나타내고 있다. Alloy-E의 무게증가량은 Alloy-D 보다는 높지만 Alloy-A, -B, -C 보다는 전반적으로 낮았다.

그림 11과 12는 Alloy-B에 대하여 표면산화층을 제거하기 위하여 화학적 pickling을 수행하지 않고 기계적으로 제거하여 2가지 부식시험 조건에서 부식거동을 각각 보여주는 것이다. 360℃ 순수물 부식조건에서는 기계적으로 가공할 경우(N09, N10, N11, N12)의 천이는 180일 이후에 일어났다. 400℃ 수증기조건에서는 60일에서 천이가 발생하여 화학적인 방법으로 표면산화막을 제거한 영향을 정확히 나타나지 않고 있다.

그림 13~16은 각 공정별로 합금에 따른 화학적인 pickling 후 기계적으로 표면산화막의 제거가 360℃ 순수물 부식조건에서 무게증가량에 미치는 영향을 체계적으로 나타낸 것이다. 그림 12는 열간압연전 예비열처리 온도가 650℃이고 냉간가공전 소둔온도가 650℃인 경우인데 Alloy-C를 제외하고는 기계적 가공의 유무가 부식량에 큰 영향을 미치지 않았으며 Alloy-D는 부식시험 도중에 비정상적인 시편상태를 나타내서 제외시켰다. 그림 14에서는 그림 13과 동일 예비열처리조건

(650℃)에 소둔온도를 680℃로 증가한 경우인데 Alloy-E를 제외하고 다른 합금에서는 표면산화막을 제거하는 것이 미미하게나 내식성에 영향을 미치고 있는 것 같다. 그림 15와 16의 부식속도가 다소 빠른 예비열처리 온도가 700℃인 경우에는 그와 같은 경향이 보다 잘 나타나고 있다. 한편 400℃ 수증기조건에서 기계가공 유무가 부식량에 미치는 영향은 360℃에서와 마찬가지로 Alloy-D와 같은 합금에서는 예외가 존재하였으나 표면산화막을 기계적으로 제거한 경우가 다소 우수한 내식성을 나타냈다.

Alloy-B에서 열간압연전 예비열처리 온도가 650℃인 경우에 화학적인 pickling 유무가 360℃ 순수물 부식조건과 400℃ 수증기조건에서 부식에 미치는 영향을 그림 17과 18에 나타냈다. 기계적 가공의 유무에 상관없이 360℃ 순수물 부식조건에서는 pickling공정을 도입하지 않는 것이 내식성 관점에서 유리하였고, 400℃ 수증기조건에서는 기계가공을 한 경우에는 pickling공정이 없는 것이, 기계가공을 하지 않은 경우는 pickling을 하는 것이 다소 부식량을 감소시킬 수 있었다.

그림 19는 360℃에서 210일 동안 부식시험한 결과를 A-time에 따라서 나타낸 것이다. Alloy-A는 A-time에 따라서 무게증가량은 증가하고 있으며 표면산화막을 제거한 경우가 다소 내식성이 우수하였다. Alloy-B도 Alloy-A와 동일한 경향을 나타냈으며 Alloy-C는 무게증가량이 Alloy-A나 -B의 약 60%를 보이면서 A-time에 따라 무게증가량은 증가하였다. Alloy-D의 무게증가량은 Alloy-C와 비슷한 범위에 있었으나 A-time에 따라 큰 변화를 보이지 않았다. Alloy-E의 무게증가량은 Alloy-A와 -B와 비슷하였으며 A-time에 따른 완만하게 증가하였다. 그림 20은 400℃ 수증기조건에서 실험한 결과를 A-time에 따라 살펴본 것이다. Alloy-A, -B, -C는 360℃에서와 마찬가지로 A-time이 증가함에 따라 부식량은 증가하였으며 특히 Alloy-A는 매우 큰 증가를 나타냈다. Alloy-D는 360℃ 경우와 같이 A-time에 따라 큰 변화는 없었고 Alloy-E는 완만하게 증가하였다.

4. 결론

- 1) 열간압연전 예비열처리를 비교적 낮은 온도(650℃)로 수행된 경우의 미세조직은 전형적인 부분 재결정 조직을 나타내고 있었으나 예비열처리온도를 700℃로 증가시키면 가공방향으로 elongating된 결정구조를 나타냈으며 열간가공 후 소둔온도의 증가에 따라 elongated 조직의 길이와 폭은 증가하였다. Fe나 Nb이 1% 첨가된 합금의 미세조직은 결정화가 완전히 이루어졌다.
- 2) 360℃ 순수물에서 210일 동안 부식시험을 하였을 때 전형적인 부식거동을 보였으며 예비열처리 온도가 낮을수록 천이가 발생하는 시간은 늦추어 졌다. Nb과 Sn의 양을 줄인 Alloy-C는 210일 동안 무게증가량은 60mg/dm²이하로 부식저항성은 매우 우수하였다. 부식시험을 400℃ 수증기에서 수행하여도 열간가공전 예비열처리를 650℃로 수행한 경우가 700℃인 경우 보다 부식저항성이 우수하였다. Alloy-D는 공정 N07을 제외하고는 210일 동안 시험한 기간에서는 천이현상이 발생하지 않았으며 다른 합금과 비교하여 매우 우수한 부식저항성을 나타냈다.
- 3) 화학적인 pickling 후 기계적으로 표면산화막의 제거가 360℃ 부식조건에서의 무게증가량에 미치는 영향은 열간압연전 예비열처리 온도가 650℃인 경우에 미미하였으며 예비열처리 온도가 700℃인 경우에는 그 영향이 잘 나타났으며 나고 있다. 400℃ 수증기조건에서도 기계적으로 표면산화막을 제거한 경우가 다소 우수한 내식성을 나타냈다.
- 4) 기계적 가공의 유무에 상관없이 360℃에서는 pickling공정을 도입하지 않는 것이 내식성관점에서 유리했고 400℃ 조건에서는 기계가공을 한 경우에는 pickling공정이 없는 것이, 기계가공을 않은 경우는 pickling을 하는 것이 다소 부식량을 감소시켰다.
- 5) Alloy-A, -B, -C는 A-time이 증가함에 따라 부식량은 증가하였으며 Alloy-D는 360℃ 경우와 같이 A-time에 따라 큰 변화는 없었고 Alloy-E는 완만하게 증가하였다.

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

5. 참고문헌

1. G. P. Sabol, et al., ASTM STP 1023, (1989) 227-244.
2. T. Isobe, et al., ASTM STP 1245, (1994) 346-367.
3. C. Tyzack, et al., J. Nucl. Mater., 66 (1977) 163-186.
4. G. P. Sabol, et al., ASTM STP 1245, (1994) 724-744.
5. A. V. Nikulina, et al., ASTM STP 1295 (1996) 785-804.
6. Y. Etoh, et al., ASTM STP 1295 (1996) 825-849.
7. V. M. Grigoriev, et al., IAEA-TC-518/3, Paper 12, Vienna, 1987.
8. M. Harada, et al., ASTM STP 1132, (1991) 368-391.
9. T. Andersson, et al., Proc. of IAEA Technical Committee Meeting, (1989) 237-249.
10. F. Garzarolli, et al., ASTM STP 1023, (1989) 202-212.
11. J. P. Poster, et al., J. Nucl. Mater., 173, (1990), 164-178.
12. P. Rudling, et al., ASTM STP 1023, (1989), 213-226.
13. T. Isobe, et al., ASTM STP 1132, (1991) 437-449.
14. 백종혁 등, 한국원자력학회 '98 춘계학술발표회 논문집, 권2호, (1998) 142-147.
15. 백종혁 등, 한국원자력학회 '98 추계학술발표회 논문집, (1998) paper 46.

Table 1 Chemical compositions of zirconium-based alloys

Table 2 Manufacturing conditions of zirconium-based alloys

Alloys	Nb	Sn	Fe	Cu	Zr
Alloy-A	medium	medium	low	low	Balance
Alloy-B	low	high	low	low	"
Alloy-C	low	low	low	low	"
Alloy-D	-	-	high	low	"
Alloy-E	high	-	-	low	"

Processes	Pre-heating temp. (°C)	Chemical pickling	Mechanical peeling	Annealing temp. (°C)	A-Time (hr)
Process-N01	650	○	○	650	3.95x10 ⁻¹⁹
Process-N02	650	○	○	680	1.27x10 ⁻¹⁸
Process-N03	700	○	○	650	1.02x10 ⁻¹⁸
Process-N04	700	○	○	680	1.90x10 ⁻¹⁸
Process-N05	650	○	X	650	3.95x10 ⁻¹⁹
Process-N06	650	○	X	680	1.27x10 ⁻¹⁸
Process-N07	700	○	X	650	1.02x10 ⁻¹⁸
Process-N08	700	○	X	680	1.90x10 ⁻¹⁸
Process-N09	650	X	○	650	3.95x10 ⁻¹⁹
Process-N10	650	X	○	680	1.27x10 ⁻¹⁸
Process-N11	650	X	X	650	3.95x10 ⁻¹⁹
Process-N12	650	X	X	680	1.27x10 ⁻¹⁸

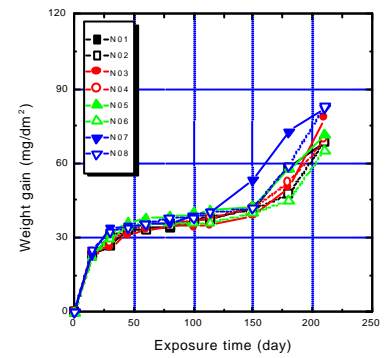
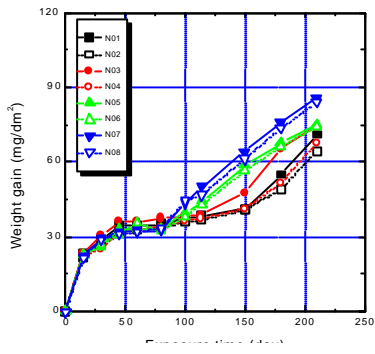


Fig. 2 Corrosion behavior of Alloy-B at 360°C

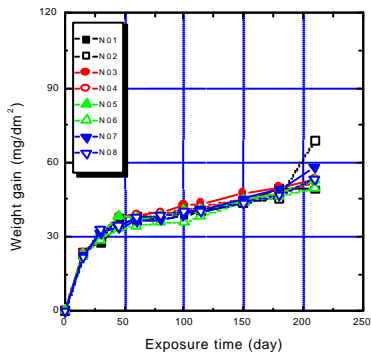


Fig. 3 Corrosion behavior of Alloy-C at 360°C

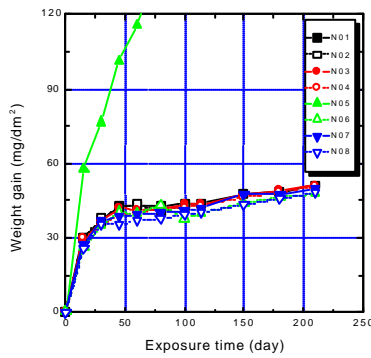


Fig. 4 Corrosion behavior of Alloy-D at 360°C

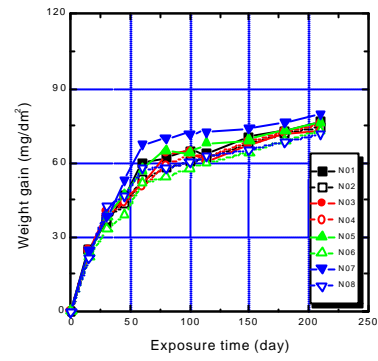


Fig. 5 Corrosion behavior of Alloy-E at 360°C

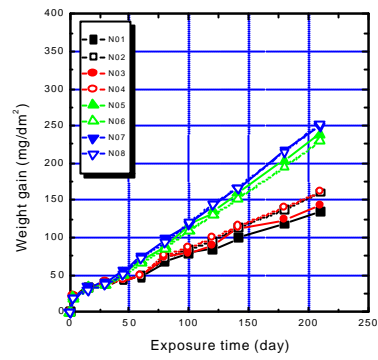


Fig. 6 Corrosion behavior of Alloy-A at 400°C

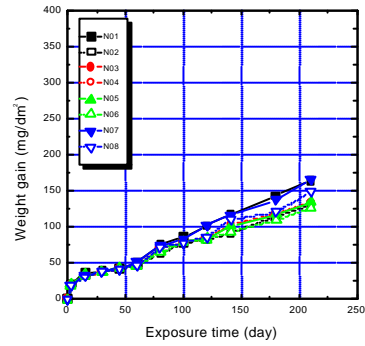


Fig. 7 Corrosion behavior of Alloy-B at 400°C

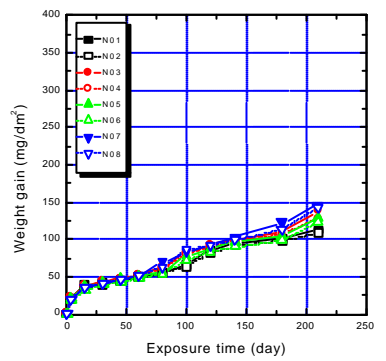


Fig. 8 Corrosion behavior of Alloy-C at 400°C

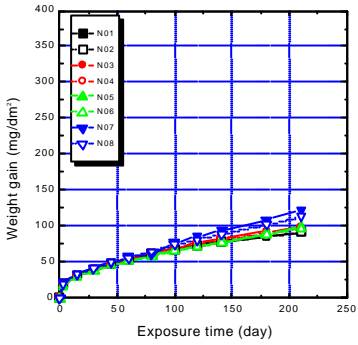
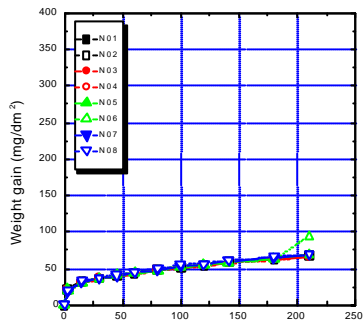


Fig. 10 Corrosion behavior of Alloy-E at 400 °C

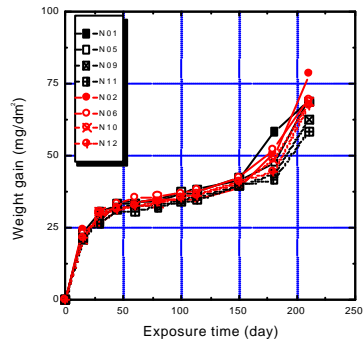


Fig. 11 Corrosion behavior of Alloy-B at 360 °C

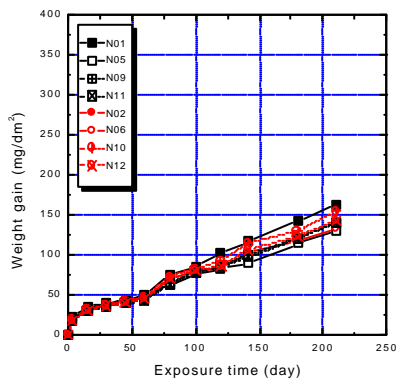


Fig. 12 Corrosion behavior of Alloy-B at 400 °C

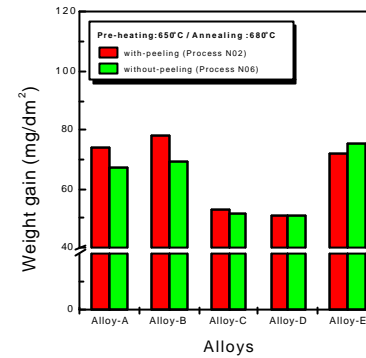
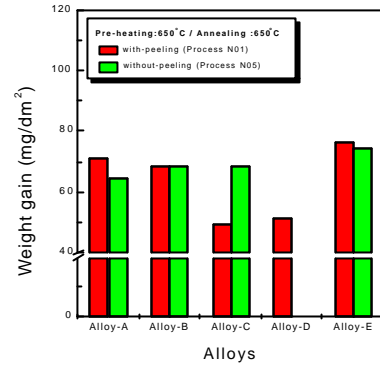


Fig. 14 Effects of oxide peeling on weight gain at 360 °C for 210 days

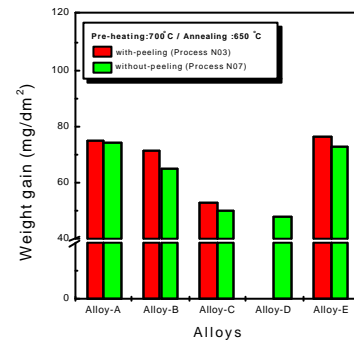


Fig. 15 Effects of oxide peeling on weight gain at 360 °C for 210 days

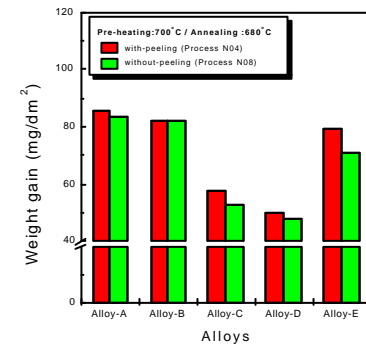


Fig. 16 Effects of oxide peeling on weight gain at 360 °C for 210 days

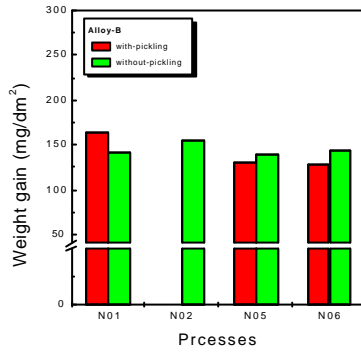
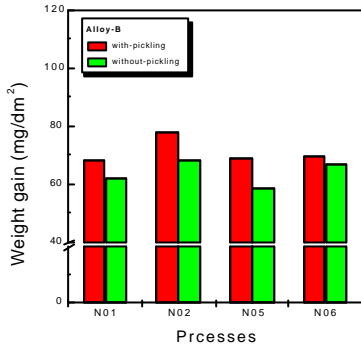


Fig. 18 Effects of oxide pickling on weight gain at 400°C for 210 days

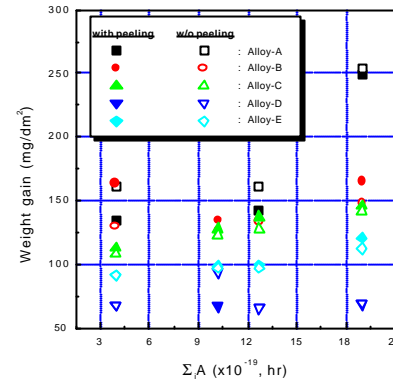
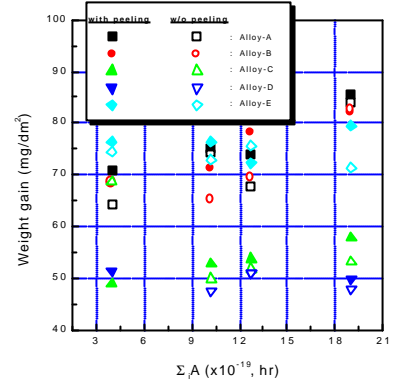


Fig. 20 Weight gain vs ΣA of Alloy-A at 400°C for 210 days