'97 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

# 핵연료피복관용 Zr신합금 개발 연구

정용환,김경호,백종혁,김성호,최병권,김선재,국일현,정연호
한국원자력연구소

## 요 약

핵연료 피복관용 Zr신합금을 개발하기 위해서 16종의 신합금을 설계하였다. 설계된 합금은 진공아크용해, $\beta$-열처리, 열간압연, 냉간압연 및 진공열처리의 공정에 의해 판재로 제조되었으며 이들 시편에 대해 350℃와 400℃에서 부식시험, 상온과 고온에서 인장시험 및 400℃에서 크립시험을 실시하여 신합금의 특성을 평가하였다. Zr-Nb-Sn계에 Fe, V, Te, Sb, Ru, Pd의 다른 원소를 미량 첨가하는 다원계 합금에서 Fe와 Cr은 부식특성을 향상시키는데 매우 효과적인 것으로 나타났다. Sb는 기계적강도를 향상시키고 Fe, Cr원소는 연신율을 증가시키는 원소로 밝혀졌으며 Sb와 V은 크립저항성을 매우 향상시킨다. 16종의 합금중 2-3종의 합금은 기존의 Zircaloy-4보다 우수한 내식성을 보였으며 Zr-Nb-Sn-FeCr합금은 ZIRLO와 유사한 부식저항성을 나타냈다. 부식과 크립저항성을 동시에 향상시키기 위해서는 Fe, Cr, Sb원소를 적절히 함유시킨 합금에 대해서 집중적인 연구가 수행되어야 할 것으로 사료된다.

## 1. 서 론

현재 원자력 발전소의 가동조건은 기존의 핵연료 피복관 재료인 Zircaloy-4 합금이 극복하기 어려운 상황으로 발전되고 있는 추세이다. 즉 핵연료의 연소도를 증가시키기 위한 고연소도, 열효율을 향상시키기 위한 고온 가동온도, 원전1차 계통의 방사선량을 감소시키기 위한 고pH 운전등으로 운전조건이 변함에 따라 '60년대에 개발된 기존 Zircaloy 합금은 핵연료 피복관으로서의 한계점에 도달했다고 할 수 있다.

따라서 원전 선진국에서는 수년전 부터 Zr 합금의 내식성을 향상시킬 수 있는 방안에 대해 많은 연구를 수행하여 왔으며, 일부 PCA 나 low Sn Zry 같은 개량 Zircaloy 합금을 개발하여 피복관의 성능을 어느정도 향상시킬 수 있었다. 그러나 핵연료 피복관 관점에서는 60-70 MWD/kg 이상의 고연소에서도 견딜 수 있는 저부식 고성능 피복관을 개발하는 것이 궁극적인 목표이므로, 이를 위해 원전 선진국에서는 오래전 부터 많은 연구를 수행해오고 있으나 아직까지 모든 조건을 만족시킬만한 고성능 핵연료 피복관을 개발하지는 못하고 있는 실정이다.

미국의 Westinghouse는 그동안 서구권에서 사용해오던 Zircaloy합금(Zr1.5Sn0.2Fe0.1Cr)과 러시아에서 사용해오던 Zr-1Nb합금의 조성을 혼합하여 ZIRLO(Zr1Nb1Sn0.1Fe)라는 합금을 개발하였는데, 실험실평가에 있어서 내식성이 매우 우수한 것으로 보고된 바 있다[1,2]. 그러나 신합금을 원자로에 사용하기 위해서는 반드시 원자로내 특성평가가 수반되어야 하는데 현재 60MWD/kg의 연소도까지 상용로에서 노내시험중이다. 독일의 KWU에서 개발한 Duplex 피복관은 피복관 내면에는 기계적강도를 유지하기 위하여 현용 Zircaloy합금을 사용하고 외부층(두께의 10%)에는 내식성을 향상시킬수 있는 다른합금(1.0Sn Zircaloy 또는 Nb합금)을 사용하는 핵연료 피복관인데, 실험실 평가를 마친 후 현재 상용원자로에서 시험연소중이다[5,6]. 일본은 Mitsubishi사를 중심으로 수많은 신합금을 제조하여 부식시험한 결과, Sn량을 상당량 줄이고 Nb을 약간 첨가한 Zr0.5Sn0.1Nb0.2Fe0.1Cr 합금이 개발가능성이 있는 것으로 평가되어 현재 이합금에 대하여 집중적으로 연구하고 있으며[7], 프랑스는 Sn과 Nb를 완전히 제거하고 V를 첨가한 Zr0.25Fe0.25V합금

에 대해 연구를 하고 있다. 러시아에서는 수십년동안 Zr-1Nb합금을 핵연료피복관으로 사용하여 왔으나 수년전에 Nb와 Sn이 혼합된 Zr1Sn1Nb0.5Fe 합금을 개발하여 현재 상용로에 사용 여부를 검토중에 있다.

본 연구에서는 현재 사용되고 있는 Zircaloy-4보다 내식성과 크립이 우수한 핵연료피복관용 Zr 신합금을 개발하기 위하여 예비적으로 16종의 합금을 설계하고 이들 설계합금의 특성을 평가하여 합금개발의 가능성을 조사하고 신합금 개발 방안을 수립하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

합금설계는 Zr에 Nb와 Sn을 기본원소로 첨가하고 Fe, V, Te, Sb, Ru, Pd원소를 추가로 첨가하여 이들 제3원소가 Zr합금의 부식특성, 기계적특성 및 크립특성에 미치는 영향을 주로 평가하고자 하였다. 다원계 Zr합금을 용해하기 위해서는 각종 첨가원소들의 용점 및 증기압이 매우 다르기 때문에 첨가원소량을 신중하게 계산하여 첨가하여야 한다. 처음에는 첨가량을 정확하게 결정할수가 없어서 모든 첨가원소는 합금 설계상의 목표치의 100%를 첨가하여 1차로 용해하였다. 1차용해한 모든 잉곳에 대하여 성분분석을 실시한 결과 모든 첨가원소는 목표조성의 7% 이내로 제어할 수 있었다. 용해된 합금은 $\beta$-열처리, 열간압연, 냉간압연 및 진공열처리의 공정에 의해 두께 1mm의 판재로 제조되었다.

인장시험용 시편은 Zr합금 판재를 ASTM E8 규격에 맞게 게이지 길이 25mm, 폭 6.35mm로 제작하였다. 인장시험은 상온과 400C의 고온에서 수행되었고 10 ton Instron사의 유압식 만능재료시험기를 이용하였다. 인장시험시에는 cross head 속도가 초기에는 0.5mm/min 이었고, 항복강도를 지나면 1.5mm/min로 증가되었다. 시험은 한종류 합금에 대해 2개의 시편을 제조하여 평균값을 취하였다.

제조합금들의 부식특성을 평가하기 위하여 압연된 판재로부터 가로 10mm, 세로20mm, 두께 1.5mm의 규격으로 절단하여 SIC연마지 100번부터 1200번까지 순서대로 연마한 후 물+질산+불산의 혼합용액을 이용하여 pickling 하였으며, pickling후 아세톤 및 증류수로 초음파 세척하였다. 부식 시험은 고온/고압용 autoclave 장치를 이용하여 ASTM G2-81에 의거 수행하였으며, 350℃ 물 및 400℃ 수증기 조건에서 시험하였다.

크립시험은 시편이 변형되는 동안 일정한 응력을 유지할수 있도록 고안된 constant stress creep machine을 이용하여 일정한 인장응력하에서 수행하였다. 시간에 따른 시편의 변형량은 LVDT와 signal conditioner을 이용하여 측정하였다. 크립시험은 전위상승이 주된 크립변형의 율속기구로 작용하는 400℃, 180MPa의 조건에서 수행하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

그림 1-(A)는 Zr-Nb-Sn-X합금을 400℃에서 120일 까지 부식시험한 결과이다. Ru, Pd, Te, V이 첨가된 합금은 표준 Zircaloy-4보다 내식성이 저하됨을 알수 있으며 Fe가 첨가된 합금은 표준 Zircaloy-4보다 우수한 내식성을 보였다. 그러나 Zr-Nb-Sn계에서는 Fe첨가 합금도 미국의 W.H에서 개발한 ZIRLO 보다는 내식성이 떨어진다. 그림 1-(B)는 Zr-Nb-Sn-Fe-X합금계에서 부식거동을 보이는데 Ru, Sb, V 첨가합금은 마찬가지로 내식성이 떨어지는 경향을 보인다. 반면에 Fe+Cr이 첨가된합금은 표준 Zircaloy-4보다 훨씬 우수한 내식성을 보이며 ZIRLO합금과 비슷한 부식거동을 보인다. 그림 1-(C)는 Zr-Nb-Sn-Fe-Cr-X합금들의 400℃부식거동을 보이는데 V첨가 합금의 내식성이 표준 Zircaloy-4보다 월등히 우수한 것을 알 수 있다.

그림 4는 설계합금의 고온강특성을 나타낸 것으로서 YS는 ASTM spec.보다 훨씬 높으며 UTS도 마찬가지로 spec. 보다 높게 나타났다. 그러나 연신율 관점에서는 일부 합금이 표준 Zircaloy-4 보다 낮은 값을 보인다. 강도는 높은데 연신율이 약간 낮게 나타나는 현상은 합금성분에 의한 효과보다는 열처리 공정에 매우 큰 영향을 받기 때문에 최종열처지 온도를 약간

올려서 열처리를 실시한다면 충분히 보상할 수 있으리라 사료된다. 합금원소 관점에서는 Sb 합금은 강도는 상승시키지만 연신율은 감소시키는 것으로 나타났으며 내식성이 우수한 1번, 7번 합금의 경우에 강도는 낮아도 연신율은 매우 우수한 결과를 보였다.

그림 5는 7종의 Zr 신합금에 대해 400℃, 180MPa 조건에서 10일간 크립시험한 결과이다. 합금원소 영향을 고려할 때 Sb를 함유하는 합금들(ZrNbSnSb, ZrNb-SnFeSb, ZrNbSnFeCrSb)과 V첨가합금(ZrNbSnFeV)의 크립속도는 Zircaloy-4 보다 낮고 Fe를 함유한 합금들의 크립속도는 Zircaloy-4 보다 높게 나타났다. 본 연구에서 사용한 합금들은 고용강화 효과가 큰 Sn과 Sb가 기본적으로 첨가되고 있다. 여기에 소량의 Sb가 첨가될 때 크립속도는 34%이하로 낮출 수 있으며, V이 첨가될 때 약 28%의 크립속도를 낮출수 있다. 따라서 크립관점에서는 Sb와V은 매우 효과가 있는 것을 알 수 있었다.

부식특성, 기계적특성 및 크립특성을 종합적으로 고려할 때 부식과 고온강도 측면에서는 Fe, Cr, Sb원소가 효과적이며 크립관점에서는 Sb와 V이 매우 효과적인 것으로 나타났다. 따라서 고성능 피복관을 개발하기 위해서는 Fe, Cr, Sb, V이 적절히 함유된 합금을 설계하는 것이 바람직하다고 사료된다.

## 4. 결 론

핵연료 피복관용 신합금을 개발하기 위하여 16종의 합금을 제조하여 부식특성, 기계적특성 및 크립특성을 조사한 결과, 부식관점에서는 Fe와 Cr이 효과적이며 강도관점에서는 Sb가 그리고 연신율 측면에서는 Fe, Cr원소가 효과적인 것으로 나타났다. 한편 Sb와 V원소는 크립저항성을 매우 향상시키는 원소임을 확인 하였다. Ru과 Pd원소는 내식성을 매우 저하시킴으로 합금개발 대상원소에서 제외시키는 것이 타당하리라 사료되며 Fe, Cr, Sb, V원소를 적절히 배분시킨 합금계에 대해서 집중적인 연구가 수행되어야 할 것으로 사료된다.

## 참고 문헌


1. G.R.Kilp, D.R.Thornburg and R.J.Comstock : IAEA Technical Committee Meeting on " Fundamental Aspects of Corrosion od Zirconium Base Alloys in Water Reactor Environments " Portland, Oregon, Sep. 11-15, (1989)
2. G.P.Sabol, G.R.Kilp, M.G.Balfour and E.Roberts : Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1023, (1989) 227
3. G.Schoenberger : Materials Programs Westinghouse-KAERI/KNFC-KEPCO, Jan.(1991)
4. G.R.Kilp, M.G.Balfour, R.N.Stanutz, K.R.Mcatee, et al : International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Avignon, France, Apr. 21 (1991)
5. F.Garzaroll, F.Schlemmer, E.Steinberg, H.G.Weidinger : Ninth International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, Kobe, Japan, Nov. 5-8, (1990)
6. H.P.Fuchs, F.Garzarolli, H.G.Weidinger, R.P.Bodmer and G.Meier : International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Avignon, France, Apr. 21-24 (1991)
7. T.Isobe and Y.Matsuo : Ninth International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, Kobe Japan, Nov. 5-8, (1990)

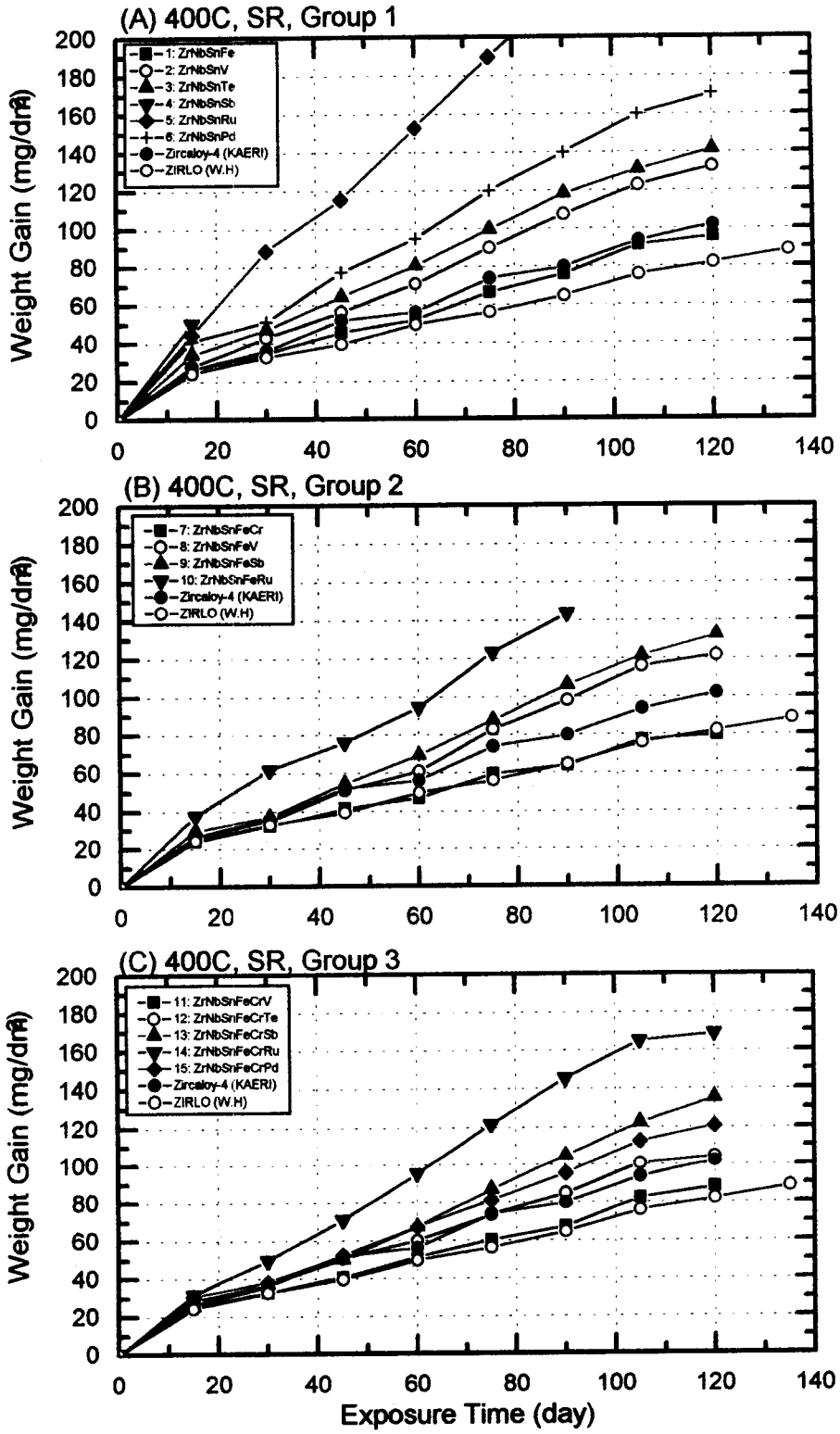


Fig.1 Corrosion Behavior of ZrNbSn-X Alloys for Nuclear Fuel Cladding

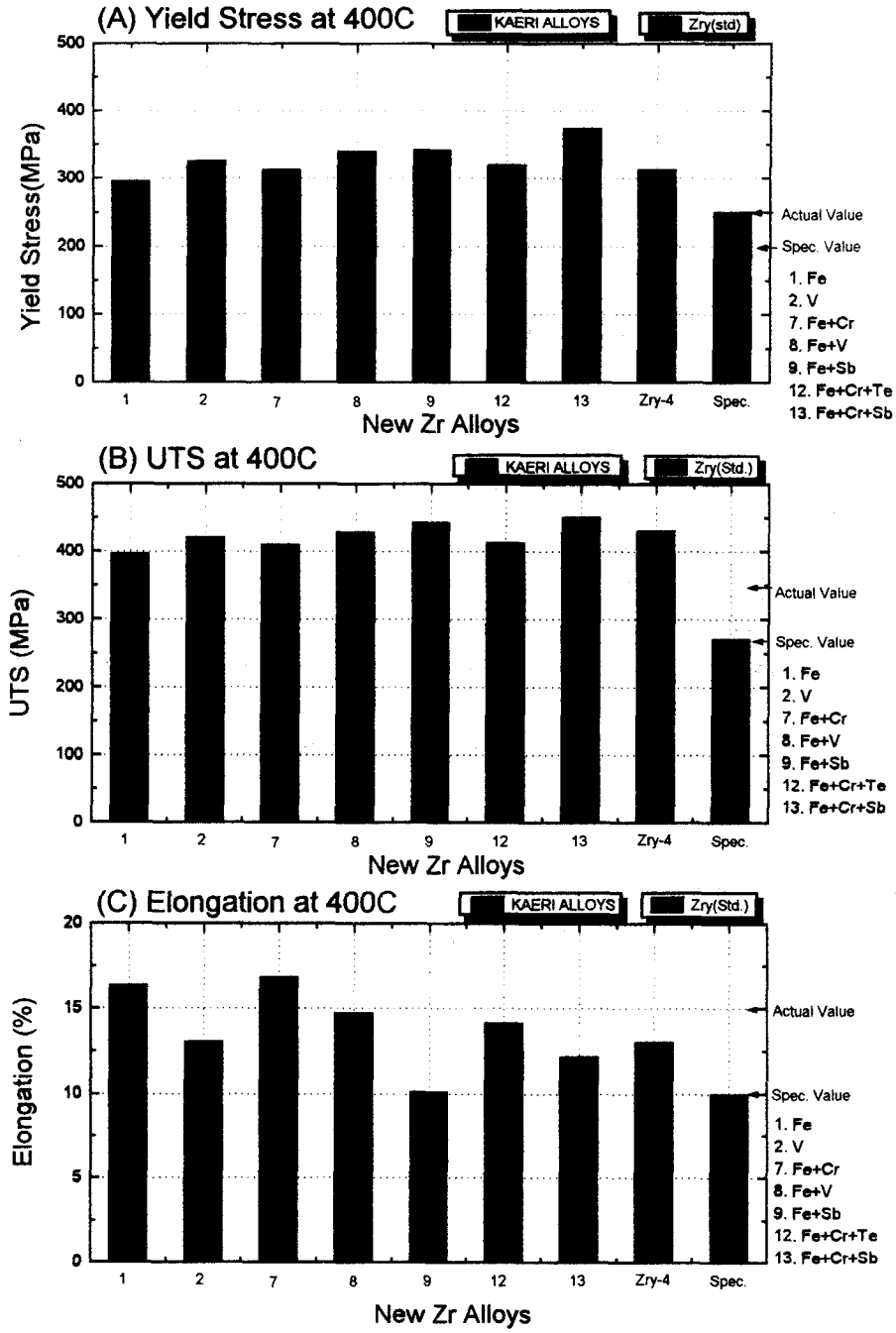


Fig.2 Mechanical properties of ZrNbSn-X alloy

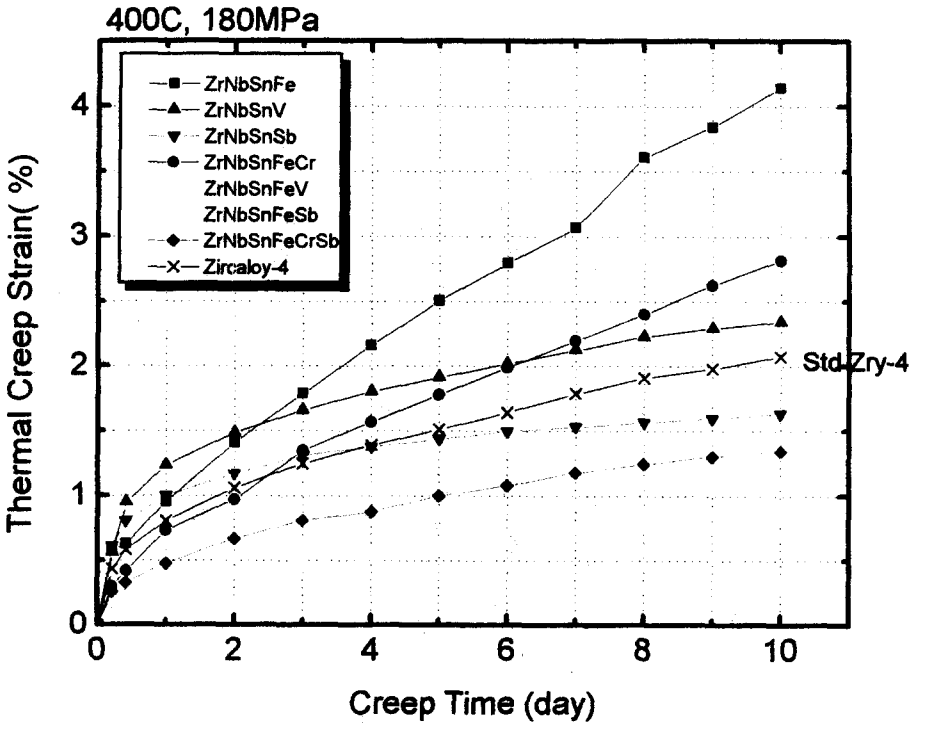


Fig. Thermal creep strain as a function of time at 400C and 180MPa for various Zr-based alloys