

급랭 열처리시 지르코늄 합금의 취성 거동

김준환 · 이종혁 · 최병권 · 정용환[†]

한국원자력연구소 경수로연료개발부 지르코늄신합금 개발팀

Embrittlement Behavior of Zirconium Alloy in Quenching Heat Treatment

Jun Hwan Kim, Jong Hyuk Lee, Byoung Kwon Choi and Yong Hwan Jeong

Zirconium Fuel Cladding Development Team, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, Korea

Abstract Study was focused on the quenching embrittlement property of Zircaloy-4 cladding simulated Loss Of Coolant Accident (LOCA) environment in terms of high temperature oxidation and phase transformation. Property in LOCA condition of advanced cladding that contained Nb element was also investigated. Claddings were oxidized at given temperature and given time followed by water quenching. The results showed that β phase which formed at quenching stage has an influence on cladding property. In case of advanced cladding, Nb retards cladding oxidation, thus enhances quenching resistance.

(Received 10 March 2004; accepted 28 April 2004)

Key words : Zirconium cladding, Water quenching, Oxidation, Niobium

1. 서 론

원자력 발전소에서 사용되고 있는 핵연료 피복관은 핵물질이 냉각수 내로 누출되는 것을 막아주는 매우 중요한 노심재료이다. 따라서 높은 압력과 온도 그리고 방사선 조사에 따른 내식성이나 기계적 특성이 피복관 재료 선택에 있어서 매우 중요시되고 있다. 이러한 특성을 만족시키는 재료로서, 중성자 흡수성이 낮고 내식성 및 기계적 특성이 우수한 지르코늄 합금이 연구되어 왔으며 1990년대 이후에는 주석 함량을 약 1.3 wt%로 줄인 저함량 주석 지르칼로이-4 재료를 채택하고 있는 경향이다. 또한 최근에는 부식속도를 저감시키고 경제성을 향상시키는 핵연료 피복관용 신 합금이 미국, 프랑스, 일본을 중심으로 활발히 개발하고 있으며, 국내에서도 한국 원자력 연구소를 중심으로 고연소도용 국산 신형 피복관 시제품을 제조하여 그 성능을 시험하고 있다. 이러한 세계적으로 개발되고 있는 신 합금들의 공통점은 정상상태에서의 부식속도를 저감하고 크리프 강도를 개선하기 위하여 니오븀을 첨가하였다는 것이다[1]. 이러한 신형 피복관이 상용화되려면 노내외 조건에서 정상상

태 성능뿐만 아니라 사고 상태 조건에서의 안전성 또한 검증되어야 한다. 이러한 견지에서 대표적 설계 기준 사고인 1차측 냉각 계통이 파단되어 냉각 능력을 상실하는 냉각재 상실사고(LOCA, loss of coolant accident, 이하 LOCA) 조건에서의 피복관 성능입증은 중요한 평가요소이다. LOCA시 원자로 일차계통은 계통 개방에 의한 압력강하와 이에 수반하는 비상노심 냉각계통의 작동에 의한 재충수(reflooding) 과정을 겪는다. 초기에는 붕괴열의 발생과 냉각수 상실에 의하여 핵연료봉의 급격한 온도 상승이 발생한다. 재충수 이전까지는 계속되는 온도 상승으로 인해 피복관이 고온에서 수증기 산화반응을 겪게 된다. 재충수 후에는 고온 취화된 피복관이 찬 냉각수와 접촉하게 되면서 급랭효과에 의하여 피복관 길이방향으로 수축 열응력을 받게 되며 산화반응으로 소실되지 않은 피복관 두께가 일정 이하로 수축 하중을 지지할 수 없을 때, 열충격에 의한 취성 파단을 겪게 된다[2]. 상용 지르칼로이-4에 대한 급랭 열충격에 의한 물성변화 연구는 진행되었으나[3, 4] 대부분의 연구가 피복관의 인허가 획득에 입각하여 결과 나열과 같은 피상적 묘사에 그치고 있으며 특히, 니오븀이 첨가된 신합금 피복관에 대한 급랭 열충격

[†]E-mail : yhjeong@kaeri.re.kr

거동에 대하여서는 그 연구가 미미한 실정이다. 이에 본 연구는 LOCA 현상을 모사하는 급랭 열처리시 지르칼로이-4 피복관의 거동을 고온 산화 및 상변태 적 관점에서 해석함과 아울러 신행 피복관의 급랭 열처리시 거동을 지르칼로이-4와 비교, 평가하였다.

2. 실험과정

2.1 실험합금

실험에 사용된 피복관의 최종 조건은 응력을 제거하기 위해서 열처리된 상태에서 미국 웨스팅하우스에서 제작한 상용급 지르칼로이-4와 니오븀이 첨가된 신행급 피복관으로써 A 피복관을 비교 합금으로 사용하였다. 시험에 사용된 시편은 모두 9.5 mm의 외경과 약 0.57 mm의 벽두께, 330 mm의 동일한 재원을 사용하였다. 각 합금의 조성을 Table 1에 나타내었다.

2.2 실험절차

Fig. 1은 LOCA 모사장치를 나타낸 그림이다. 330 mm로 자른 지르코늄 피복관의 양 끝에 고전류가 흐르는 전극을 장착하여 전류의 흐름에 따른 저항가열에 의하여 시편을 1000°C 부터 1250°C까지 원하는 시간동안 산화시켰다. Table 2는 시험조건을 나타낸 표이다. 시편 주위에는 석영관을 설치하고 석영관 내에 고온의 수증기를 흘려넣어 모사된 LOCA 환경을 만들었다. 일정 산화시간 후 재충수 조건을 모사하기 위하여 700°C로 냉각하여 100초간 산화 후 냉각수를 채워넣어 급랭하였다. 고온산화 중 의도하지 않은 피복관의 변형을 방지하고 비구속 조건을 모사하기 위하여 부착된 전극과 절연체의 무게만큼 역하중을 가하여 시편에 실제 가해지는 하중이 0이 되도록 하였다. 피복관의 위쪽에는 로드셀이 장착된 크로스헤드를 연결하여 열충격시 피복관의 길이 변화를 측정할 수 있게 하였다. 시험이 끝난 후, 시편을 가로방향으로 절단하여 광학현미경을 이용한 미세구조 관찰과 주사전자현미경을 이용한 산소농도 측정을 수행하였다. 시험시편의 산화량은 초기 두께 대비

Fig. 1. Experimental setup for LOCA Quenching facility.

산화막 두께의 비율로 평가하였다.

산화 후 급랭된 피복관의 기계적 연성을 평가하기 위해 열충격 시험이 끝난 시편을 15 mm의 길이로 절단한 후, 인장시험기를 이용하여 시편을 파단에 이르기까지 분당 1 mm의 속도로 압축하였다. 산화막이 있는 시편인 경우 취성을 띤 산화층과 연성을 띤 금속층에 의하여 하중-변위곡선은 Fig. 2와 같이 산화막이 최대하중을 버틴 후 1차 파단이 일어나고 금속층이 잔여 하중을 버티다 파단하는 톱니모양의 곡선을 얻게 된다. 본 논문에서 연성은 산화된 피복관이 처음으로 파단되는 점의 변위로 평가하였다.

Table 1. Chemical Composition of experimental alloys

	Nb	Sn	Fe	Cr	O	Zr
Zircaloy-4	-	1.3	0.21	0.1	0.13	bal.
A	1.0	1.0	0.1	-	-	bal.

Fig. 2. Schematic illustration of ring compression test.

Table 2. Test matrix of this study

Temp(°C) \ Time(s)	1000	1050	1100	1125	1150	1175	1200	1225	1250
500	○		○	○	○	○	○		○
1000	○	○	○	○	○	○	○	○	○
1500								○	
2000	○	○	○	○	○	○	○		○
3000	○	○	○	○	○	○	○		
5000	○		○	○	○				
7000	○		○		○				
10000	○		○						
15000	○								

3. 결과 및 고찰

3.1 급랭 열처리된 지르코늄 합금의 미세구조

Fig. 3은 LOCA 분위기에서 산화 후 급랭 처리된 지르칼로이-4 핵연료 피복관의 단면이다. 수증기 분위기에서 수증기와 직접 맞닿아 있는 바깥 표면에는 산화막인 ZrO_2 층이 형성되고 아래층에는 산소를 많이 고용하고 있는 층인 산소 안정화 (oxygen stabilized) α 층, 중심에는 prior- β 층이 형성된다. 지르코늄-산소 상태도[5]를 보면 알 수 있듯이 1000°C 이상의 온도에서 지르코늄은 β 상을 갖지만 산소의 고용도가 증가할수록 β 상은 α 상으로 변태하고 산

소고용이 약 30 wt.% 이상이 되면 ZrO_2 산화물로 변하게 된다. 산화 시간과 온도가 증가함에 따라서 산화막과 산소 안정화 α 층은 확장되는 반면에 prior- β 층의 분율은 감소되는 경향을 나타낸다. 이는 산화 온도가 증가 할수록 산소의 확산 속도가 빨라 지고 산화 시간이 증가 할수록 산소의 침투량이 많아지기 때문이다. Fig. 3(c)은 니오븀이 첨가된 신형 피복관 A의 산화 후 급랭 열처리시의 미세조직이다. 지르칼로이-4의 경우에는 세 층의 구조가 분명하고 균일하게 형성된 산소 안정화 α 층이 관찰되었지만, 니오븀이 첨가된 외국 신 합금인 A 피복관의 단면은 지르칼로이-4와는 달리 침상형의 산소 안정화 α 층이 형성되었다. 그 이유는 β 상의 안정화 원소인 니오븀의 확산 속도가 산소에 비해서 매우 느려 산화시 산소의 확산을 방해하기 때문에 비교적 얇은 산화층(ZrO_2)과 침상형의 α 층이 형성되기 때문으로 이는 지르코늄-니오븀 합금에 대한 다른 연구자의 급냉시험 결과[6]와 일치한다. prior- β 층을 보면 basketwave 조직을 관찰할 수 있는데, 975°C이상의 온도는 순수 β 상 영역이므로 이 온도에서 급랭시킨 미세조직은 일반적으로 basketwave 구조로 변하게 된다[7].

산화시 피복관에 흡수된 산소의 농도를 간접적으로 평가하기 위해서 경도를 측정하였고 직접적인 평가를 위해서 EDX를 사용하여 산소 농도를 측정하였다. Fig. 4는 산화시킨 지르칼로이-4 피복관의 산소 농도와 경도와의 관계를 나타낸 그림이다. 피복관의 외면으로부터 prior- β 층의 중심으로 들어 갈수록 산소 안정화 α 층에

Fig. 3. Cross section of oxidized Zircaloy-4; (a) Schematic diagram of oxidized Zircaloy-4 cross section (b) Cross section of oxidized Zircaloy-4 and (c) Zirlo for 3000sec at 1100°C.

3.2 지르칼로이-4의 급랭 취성 거동

Fig. 5는 LOCA 분위기에서 산화된 지르칼로이-4의 온도에 따른 길이 변화를 나타낸 그림이다. 고온 산화 영역에 들어서면 피복관의 길이가 시간에 따라 증가하다가 온도가 700°C로 낮아지면 길이는 시간에 따라 감소하게 된다. 이는 온도가 낮아짐에 따른 열수축의 영향뿐만 아니라 고온 산화영역에서는 피복관이 체심 입방구조인 등방성의 β 상을 갖게 되어 이것이 시간에 따른 축 방향 길이의 증가를 가져오는 반면, 700°C 온도 영역은 피복관의 상이 육방 조밀구조인 비등방성의 α 상으로 되어 이것이 시간에 따른 축 방향 길이의 감소를 가져오는 요인으로 작용하기 때문이다[2]. Fig. 6은 온도와 산화시간에 따른 피복관의 연성변화를 도시한 그림이다. 1000°C부근의 온도와 1000초 부근의 산화시간에서는 피복관의 산화량이 높지 않아 파단에 이르는 변형량이 1.8 mm 정도로 피복관 초기치름 9.5 mm에 대하여 약 18.9%의 연성을 보이고 있다. 산화 온도가 높아지고 산화 시간이 길어질수록 피복관의 산화량이 많아지고 하중을 담당하는 잔여 금속층의 분율이 작아

Fig. 4. Microhardness and oxygen concentration of oxidized Zircaloy-4 claddings at 1100°C.

서는 경도값이 점진적으로 감소하며 prior- β 층에서는 일정하게 유지되는 경향을 보였다. 또한 각 층별 경도값의 경향과 측정된 산소 농도를 비교했을 때 같은 경향을 나타내고 있음을 관찰할 수 있다. 일반적으로 경도값은 금속내 산소에 의한 고용강화에 의존하는 것으로 알려져 있으며, 산소가 α 상 안정화 원소이기 때문에 많은 양의 산소를 고용하고 있는 산소 안정화 α 층의 경도값이 prior- β 층에 비해서 높은 경도값을 나타내고 있음을 관찰 할 수 있다. 그리고 산소 고용도와 경도값이 높은 산화막과 산소 안정화 α 층이 prior- β 층에 비해서 매우 취약함을 예측할 수 있다.

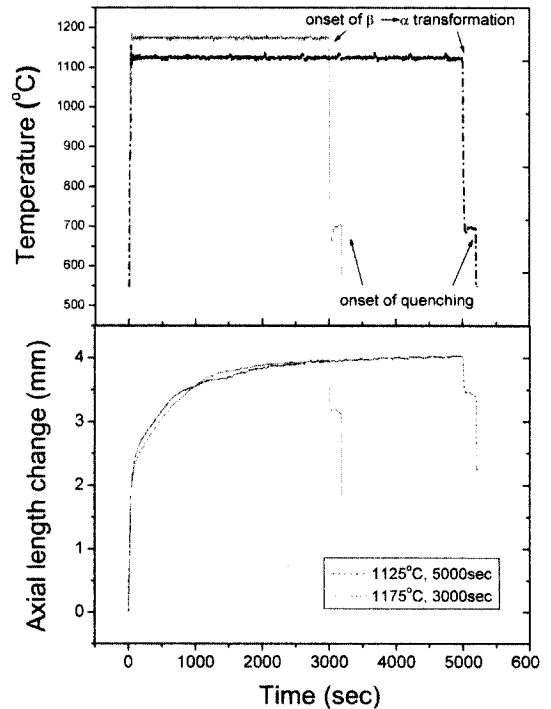


Fig. 5. Temperature and axial length profile during thermal shock test.

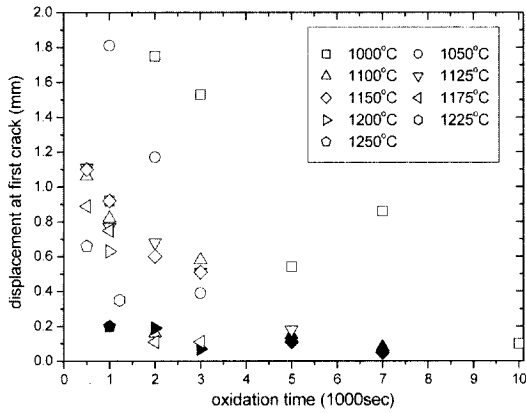


Fig. 6. Ring compression test results of Zircaloy-4 with various oxidation temperature and time. Open symbol represent specimen that survived during water quenching, closed symbols failed.

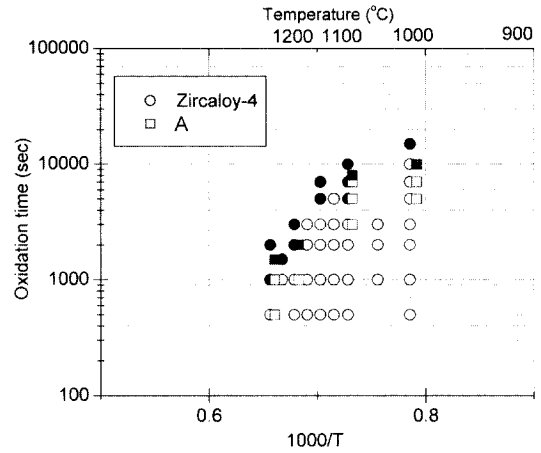


Fig. 7. Failure map of Zircaloy-4 cladding tube in water quenching followed by oxidation. Open symbols represent specimen that survived during water quenching, closed symbols failed.

짐에 따라 피복관은 약간의 변위변화에도 파단을 일으키게 되는 것으로 생각된다.

그림에서 열린 기호는 열충격에 파단을 일으키지 않는 시편을 의미하고 닫힌 기호는 급랭 시험 중 파단을 일으킨 시편을 의미한다. 그림에서 급랭에 의하여 파단이 일어난 피복관이 링압축 시험에서 최대 0.2 mm의 변형을 수용하는 것으로 관찰되었다.

3.3 니오븀의 영향

Fig. 7은 산화시간과 산화온도에 따른 피복관의 열충격 거동을 나타낸 결과로서, 열린 기호는 열충격 시 파괴되지 않은 시편이고 닫힌 기호는 파괴된 시편을 나타낸다. 그림과 같이 일정온도와 시간 이상에서 열충격에 의한 파단을 보이고 있으며 온도가 높아질수록 파단에 이르는 시간이 짧아지는 활성화 거동을 보이고 있다. Chung [3]의 연구에 의하면 지르칼로이-4의 열충격 취화는 997°C이전에 일어나지 않고 997°C와 1277°C사이에서 Baker-Just 관계식[9]에 의한 활성화 거동을 보이며 1277°C이상부터 급격한 취성파단 거동을 보임을 보고하고 있다. 본 연구 결과 비교적 낮은 온도인 1000°C에서는 낮은 기울기를 그리다가 그 이상 온도에서 기울기가 정상상태의 기울기와 비슷하게 변화하는 것이 관찰되고 있다. 니오븀을 첨가한 합금의 경우에는 파단에 이르는 문턱 산화량 값이 지르칼로이-4 보다 높음을 보이고 있다. 이는 정상상태에서 부식속도를 저감하기 위해 첨가된 니오븀이 고온환경에도 피복관의 산

화를 크게 억제시킴을 보여준다. 지르칼로이-4의 경우 1100°C, 5000 sec와 1200°C, 2000 sec에서 파단이 일어나는 반면 A의 경우 1100°C, 8000 sec와 1200°C, 2000 sec에서 파단이 일어나지 않았다.

Fig. 8은 지르칼로이-4와 외국 신합금 피복관인 A의 경도값을 비교한 그림이다. 니오븀이 첨가된 합금인 A도 지르칼로이-4와 마찬가지로 산소 안정화 α 층에서는 경도값이 높다가 prior- β 층에서는 경도값이 낮아지는 유사한 경향을 보이고 있다. 아울러 β 층의 경도값이 지르칼로이-4에 비해서 다소 높게 관찰되었는데 prior- β 층의

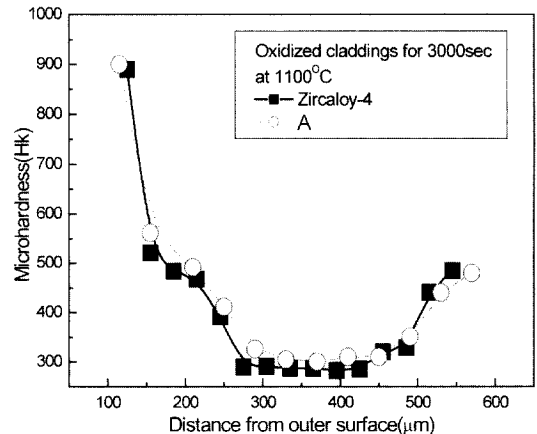


Fig. 8. Microhardness of oxidized and quenched Zircaloy-4 and A cladding.

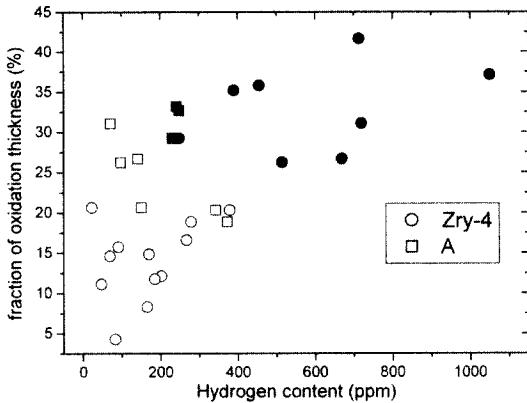


Fig. 9. Relationships between oxidation and absorbed hydrogen. Open symbols represent specimen that survived during water quenching, closed symbols failed.

경도값이 지르칼로이-4에 비해서 높다는 것은 기지금속 내의 산소 고용도가 높음을 의미한다. 체심 입방구조 구조를 갖는 니오븀은 β 상을 안정화시키는 경향이 있으며 이에 니오븀이 첨가된 A 피복관은 지르칼로이-4 보다 β 상의 영역이 확장되고, 그만큼 산소에 대한 최대 고용도가 증가하게 된다.

그러므로 합금 내에 니오븀이 첨가되면 β 상은 좀더 많은 산소를 고용하게 된다[6]. Fig. 9는 지르칼로이-4와 A 피복관의 파괴 저항성에 대한 수소 농도의 영향을 평가하기 위해서 산화량과 흡수된 수소농도와의 관계를 평가한 그림이다. 두 종류의 피복관 공히 산화량의 증가에 따라 수소흡수량이 증가하였으며 A 피복관이 지르칼로이-4보다 동일한 산화량에서도 수소 흡수량이 대체로 낮은 것을 확인할 수 있었다. 수소흡수성 측면에서 지르코늄-니오븀 2원계 합금의 경우에는 니오븀 함량이 증가하면 수소흡수성은 감소하는 것으로 발표되어 있다[8].

Fig. 10은 1100°C에서 3000초 동안 산화시킨 지르칼로이-4와 외국 신 합금인 A를 링 압축 후 파면을 주사 전자 현미경(SEM)을 사용해서 관찰한 사진이다. 산소를 다량으로 고용하고 있는 산화막과 산소 안정화 α 층은 전형적인 취성파괴 형태를 나타내고 있고 prior- β 층은 다수의 덩플(dimple)이 존재하기 때문에 산소 안정화 α 층에 비해서 연성을 띠고 있음을 관찰할 수 있다. 따라서 급랭에 의한 파괴 저항성을 갖는 주요 층은 prior- β 층으로 간주된다. 니오븀이 포함된 신형 피복관의 경우 침상형 산소 안정화 α 층의 영향으로 α 층 사이에 연성을 띤 β 층

이 관찰되었으며 이것이 지르칼로이-4보다 나은 급랭 저항성을 보이는 요인으로 작용할 것으로 생각된다.

4. 결 론

신합금 개발에 요구되어지는 LOCA 조건에서의 급랭 열충격에 의한 피복관의 거동을 평가하기 위해서 지르칼로이-4와 Nb이 첨가된 외국 신합금인 A 피복관에 대하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 지르코늄 합금의 경우 산소와 반응하게 되면 고용한 산소량에 따라서 산화물인 ZrO_2 와 산소 안정화 α 층 그리고 prior- β 층의 세 층이 형성된다. α 상 안정화 원소인 주석이 첨가된 합금인 지르칼로이-4는 매우 크고 균일한 ZrO_2 와 산소 안정화 α 층이 형성되었지만, 니오븀이 첨가된 합금의 경우에는 얇은 산화막과 침상형의 산소 안정화 α 층이 형성되었으며 니오븀이 산소의 확산을 저지하고 산화량을 줄이는데 큰 영향을 주는 것으로 사료된다.

2. 지르코늄 합금의 경우 일정 산화량 동안 산화 후 급랭시켰을 때 열충격에 의한 파단을 보였으며 파단온도와 파단시간은 Baker-Just 관계식과 유사한 거동을 보였다. 취성 파단된 시편의 경우, 링압축 시험시 0.2 mm 압축 후 파단되는 거동을 보였다.

3. 니오븀이 첨가된 합금인 신 합금인 A 피복관의 경우 지르칼로이-4와 동일한 조건에서 산화시켰을 때 비교적 낮은 산화량 및 수소흡수성을 보였다. 이것이 니오븀이 첨가된 합금이 기존 지르칼로이-4에 비해서 열충격 후 파괴 저항성이 우수한 요인으로 작용할 것이라 생각된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업인 “지르

코늄신합금 핵연료피복관 개발” 과제의 일환으로 수행 되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. KAERI/AR-547/99 (1999).
2. E. J. Erbacher and S. Leistikow, ASTM STP **457** (1987)939.
3. H. M. Chung and T. F. Kassner, NUREG/CR-1344 (1980).
4. H. Uetsuka, T. Furuta and S. Kawasaki, J. of Nucl. Sci. and Tech. **158** (1982)19, 2.
5. P. Coteterill and TR. Mould, “Recrystallization and Grain Growth in Metals” John Willey and Sons (1976).
6. K. H. Park, T. G. Yoo and S.K. Kim, Canadian Nuclear Society (2001).
7. H. J. Sell and E. Ortlieb, ASTM STP **658** (2002)1423.
8. R. W. Cahn and R. G. Davis, Phil. Mag, **1119** (1960)5.
9. L. Baker and L. C. Just, ANL-6548 (1962).