대한기계학회 2001년도 춘계학술대회논문집 A pp. 256~261 KSME 01S034

Zircaloy-4 핵연료봉 레이저 용접부의 고온부식 특성 연구

김동균*· 박진석*· 김상태*· 양명승**· 이정원**· 김수성**· 정용환**

Corrosion Properties of Zircaloy-4 Cladding Tube having a Laser Welding Part in Elevated Temperature

D.G.Kim · J.S.Park · S.T.Kim · M.S.Yang · J.W.Lee · S.S.Kim · Y.H.Jung

Key Words: DUPIC, Zircaloy-4(지르칼로이-4), Laser Welding(레이저 용접), PMZ(부분용융부), Weight Gain(무게증가량), Oxide Film(산화막)

Abstract

Corrosion and tensile properties of zircaloy-4 cladding tube having a laser welding part in elevated temperature are studied to present the criterion of quality evaluation in nuclear reactor and to found the scientific basis of SCC, with laser welding method using by coupling up cladding tube to end cap. In the result of tensile test(400℃), the fracture is not happened in the welding part but base metal and the result of corrosion test(400℃ 1500psi steam), corrosion rate of the molten zone and PMZ is a little higher than the other zone

1. 서 론

Zircaloy-4(Zr-4) 합금은 1960년대 개발된 이후 낮은 열중성자 흡수 단면적, 고온의 물에서 높은 부식저항성, 및 상대적으로 높은 파괴인성 등의 특성으로 현재까지도 가압경수로(PWR) 및 중수로형(CANDU형) 원자로에서 사용되고 있다. 원자로의 핵연료봉과 봉단마개의 기밀유지를 위한 결합에 있어서는 주로 용접에 의한 방법이 사용되는데, 전기저항 용접법으로 결합된 기존의 중수로나 경수로의 핵연료봉 봉단마개와는 달리 DUPIC(**D**irect **U**se of Spent **P**WR Fuel **I**n **C**ANDU Reactors) 핵연료에서의 봉단마개 용접은 Hot cell 내에서 원격제어 방법으로 수행되어야 하므로, 복잡한 장치를 요구하는 전기저항 용접법이 사용될 수 없고 비교적 간단한 장치로 가능한 Nd-YAG 레이저 용접법이 사용된다. 원전 선진국 여러 나라에서는 1950년대 초 Zr합금이 발전용 원자로의 핵연료 피복관 재료로 선택된 이래 내식성을 향상시키고자 하는 많은 연구가 이루어져 왔다[1)2)]. 또한 다양하게 설계된 Zr합금의 부식특성에 관한 연구결과[4)5)6)]들이 국내에서도 다수 발표되어 있으나, 레이저 용접부의 부식시험은 수행되지 않은 상태이다. 따라서, 먼저 레이저 용접부의 기계적, 환경적 사용 요건들에 대한 특성의 검증이 필요하다. 때문에 본 연구에서는 Zircaloy-4 핵연료봉 레이저 용접부의 기본적인 기계적 특성시험 및 부식시험을 수행하여 실제 원자로에서의 사용 안전성의 판단기준 및 SCC 시험에 대한 일련의 학술적인 기초를 마련하고자 한다. 이를 위해 Zr-4 피복관에 여러 조건의 laser 발진 에너지로 원주방향의 용접비드를 형성시켜 400℃ 전기로에서 인장시험을 수행하였고, 각 20mm길이로 절단한 후 400℃ 1500psi steam 분위기의 autoclave 내에서 최대 70일까지 부식시켜 weight gain측정, 산화막 관찰등의 방법으로 부식특

* 영남대 기계공학부
** 한국 원자력 연구소

성에 대한 평가를 실시하였다.

2. 시험재료

2.1 기본 물성치

본 연구에 사용된 재료는 바깥지름 13㎜, 두께 0.4㎜의 Zircaloy-4 tube로 그 화학적 조성과 기계적 물성치는 Table 1, Table 2, Table 3과 같다[3].

Table 1. Chemical composition of Zicaloy-4(wt%)

Sn	Fe	Cr	O	Zr
1.5	0.21	0.1	0.1	bal

Table 2 Mechanical properties of Zircaly-4

상온(20℃)	인장강도(MPa)	770
	항복강도(MPa)	600
	연신율(%)	23
고온(385℃)	인장강도(MPa)	460
	항복강도(MPa)	370
	연신율(%)	25

Table 3 Physical properties of Zirconium

원자번호		40
원자량		91.22
열중성자 단면적(barn)		0.18
밀도(g/㎤)		6.50
격자구조	α 상(862 ℃ 이하)	HCP
	β 상(862 ℃ 아상)	BCC
용융점(℃)		1,852
비등점(℃)		3,580
열전도도, 20℃(cal/㎝-sec-℃)		0.040

2.2 시험재료

용접부 크기에 따른 산화특성의 관찰을 용이하게 하기위해, 실제 사용되는 7ms lsaer pulse를 포함하여 Zircaloy-4 핵연료 피복관의 바깥표면에 원주방향으로 다섯 단계의 레이저 용접부를 형성시켰고, 용접부를 형성하지 않은 것과도 비교하였다.(Table 4)

Table 4 Variation of laser welding

Pulse Width (ms)	발진전압 (V)	주파수 (Hz)	Calory (J)	Power (W)
Virgin	-	-	-	-
5	290	7	24	168
7	280	7	28	196
10	280	7	33	231
15	290	7	36	252
19	286	7	38	266

2.3 경도 및 미세조직

2.3.1 경도

용접부의 세부적 경도 분포를 알아보기 위해 시편의 원주방향에 수직인 단면에 대해 0.1mm의 간격 으로 vickers경도(하중 100g)를 측정하였다. 그 결과 모재에 비해 용융부는 약 32% 높고, HAZ부는 약 13%낮게, 그리고 PMZ부는 비슷한 경도를 보였다.(Fig.1, Table 5) 또한 경도 측정값을 바탕으로 용접부의 세부 분포를 추정하였다.

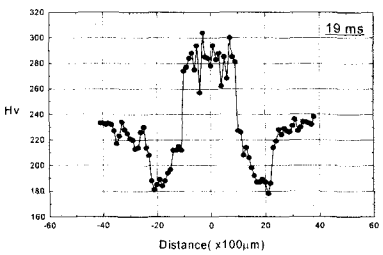


Fig. 1 Micro-vickers hardness values

Table 5 Distribution of welding part(mm)

Pulse width	용접부	용융부	PMZ (L/R)	HAZ (L/R)
5ms	3.8	1.65	0.3/0.5	7.05/0.6
7ms	4.0	1.75	0.4/0.4	0.9/1.2
10ms	4.5	1.60	0.3/0.4	0.85/0.7
15ms	4.5	1.85	0.4/0.5	0.9/0.85
19ms	4.5	2.00	0.4/0.5	0.8/0.8

2.3.2 미세조직

광학현미경을 이용하여 용접부의 원주방향에 수

직한 단면에 대해 레이저 용접가공에 의한 미세 구조의 변화를 관찰하였다.(Fig. 2)

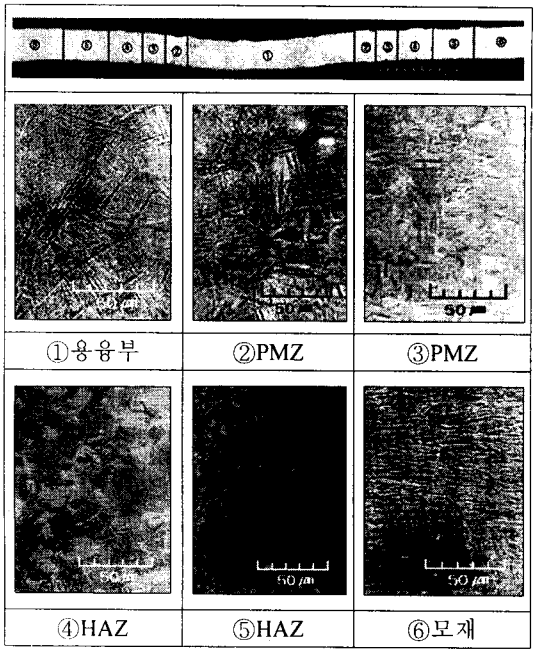
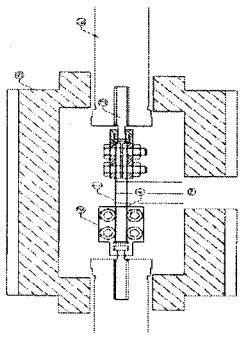


Fig. 2 Microstructure of laser welding part(19ms)

3. 시험방법

3.1 고온인장 시험

ASTM E 21-92에 따라, 용접부가 시편의 중앙에 위치하도록 각각 25㎜길이로 절단한 후 표면을 세척하였다. 시편의 열평형을 위해서 400℃에서 40분간 유지시킨 후 1[㎜/min]의 속도로 인장 하였고 각 조건마다 3개씩 시험하여 평균값을 취하였다. 사용된 시험장치는 Fig.3에 나타내었다.



① 시험편
② adapter(sus304)
③ connector(sus304)
④ plugin(sus304)
⑤ 전기로
⑥ loading rod of test machine(Shimaczu Servopulser EHF-ED5)
⑦ thermocouple

Fig. 3 Schematic of furnace inside

3.2. 부식시험

ASTM G2-88에 따라, 부식시험을 위하여, 용접부가 시편의 중앙에 위치하게 diamond cutter를 이용하여 길이 20㎜로 절단한 후 acetone으로 세척하였다. 이렇게 준비된 시편을 autoclave 내에 증류수 220㎖와 함께 넣고 온도와 압력을 증가시켜, steam(400℃, 1500psi)분위기를 만들어 주었다. 그런 다음 3, 14, 30, 50, 70일경과 후의 시편에 대해 Pulse width 별로 micro-balance를 이용한 Weight gain의 측정 및 SEM을 이용하여 산화막 형태를 관찰하였다. Table 6과 Fig. 4에서 각각 부식 시험편과 시험 장치를 나타내었다.

Table 6 Corrosion specimen

pulse width	전압 (V)	Laser Power(W)	수량(총 40개)
virgin	0	0	10(No.001~010)
5ms	290	24J×7Hz=168	10(No.101~110)
10ms	280	30J×7Hz=210	10(No.201~210)
19ms	286	38J×7Hz=266	10(No.301~310)

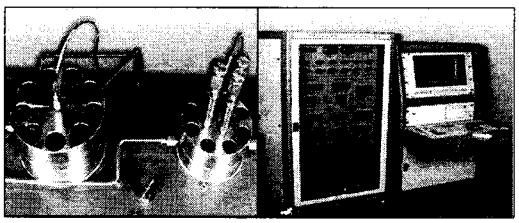


Fig. 4 Autoclave & Control panel

4. 결과 및 고찰

4.1 고온인장

중심부에 레이저 용접부를 형성시킨 Zr-4 핵연료 피복관의 400℃고온인장 시험결과 virgin tube보다 인장강도는 약 10~25% 높고, 연신율은 약 28~32%정도 낮은 것으로 나타났으며, laser pulse width의 변화에 따른 stress, strain 값의 특성은 발견하지 못하였다.(Fig.5, Table 7) 모재에 비해 경도값이 변하는 HAZ, PMZ, 용융부가 아닌 모재에서 파단이 일어났으며 파단면은 dimple이 형성되는 연성파괴의 양상을 나타냈다. 이를 각각 Fig.6과 Fig. 7에 나타내었다.

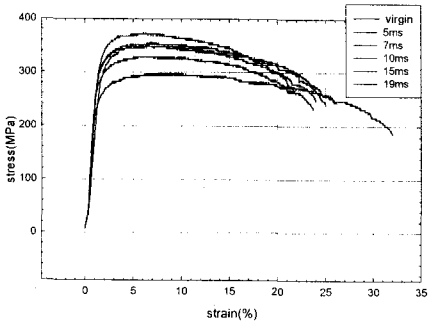


Fig. 5 stress-strain curves

Table 7 Tensile properties of Zr-4 welded tube

Welding Variation	Tensile Stress (MPa)	Elongation (%)
virgin	304	32
5ms	359	26.2
7ms	363	25
10ms	383	22
15ms	336	23.7
19ms	355	24

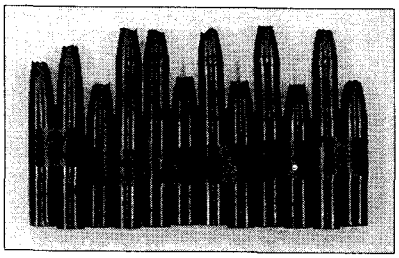


Fig. 6 Fracture type after tensile test

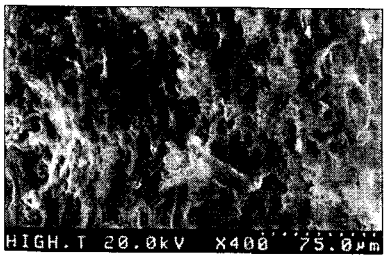


Fig. 7 Fracture surface after tensile test

4.2 부식시험

4.2.1 Weight Gain

용접을 하지 않은 virgin tube에 비해 용접부를 형성시킨 시편들의 무게증가량이 많았으며 증가율은 처음 3일 이후에는 비슷한 양상을 보이다가 70일에서는 용접부가 있는 시편들의 부식속도가 조금 증가하였다. 또한 용접부의 크기의 차이가 있는 5ms와 10ms 용접시편의 무게증가량은 용접부의 크기가 큰 10ms 용접시편의 경우가 크고, 용접부의 크기가 비슷한 10ms와 19ms의 경우에는 큰 차이가 없었다. 또한 전체적인 경향은 산화반응이 산화막을 통한 산소이온의 확산에 의해 지배되는 대부분의 Zircaloy의 산화실험을 수행한 결과[7][8]와 마찬가지로 초기에는 식(1)에서 n값이 2와 3인, 2,3차 법칙을 따르다가, 40일을 전후한 천이점을 경계로 천이 후에는 산화가 가속되는 1차 법칙<식(2)>에 따라 산화되었다.(Fig. 8)

Pre-transition: $\Delta w^n = k_c \cdot t$ - 식(1)

Post-transition: $\Delta w = k_L(t - t_t) + \Delta w_t$ - 식(2)

(ΔW=무게증가량, t=노출시간, n=반응지수, k_C, k_L=비례상수, $_t$=천이점)

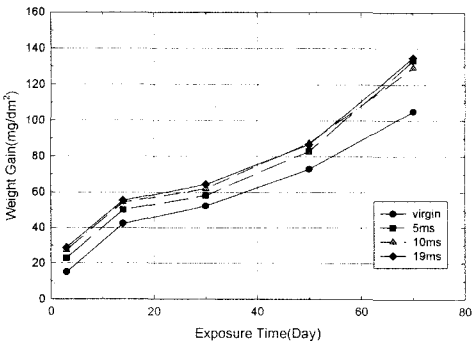


Fig. 8 Corrsoin Behavior of Zr-4 having a Laser Welding Part

4.2.2 산화막 형태 관찰

Autoclave내에서 각각 3, 14, 30, 50, 70일이 지난 시편의 접선방향에 수직한 단면을 SEM으로 관찰한 결과 열영향부의 부식층 형성에 있어서는 모재와 다른 특이점을 발견할 수 없었으나 시간이 지남에 따라 용융부와 PMZ부의 바깥표면이 심하게 산화되는 것을 관찰할 수 있었다.(Fig. 19, Fig. 10, Fig.11) 이는 용접부의 quenching효과에 의해

Zr의 내부식성을 증가시키는 합금원소인 Fe, Cr 등의 고용체가 형성되지 못하여 용융부에서는 부식이 촉진되는 양상을 보이고 각 조건마다 weight gain의 차이도 이로 인한 것이다. 또한 용융부의 바깥쪽과 안쪽 표면에 형성된 부식층의 차이는 용접시 안쪽 표면에서는 불활성 분위기를 형성시키지 않았기 때문에 산화가 가속된 것으로 생각된다. 부식 시간에 따른 시편들의 표면 색깔 변화는 처음 3일의 경우 짙은 회색으로 변한 후 시간이 지나면서 옅은 회색으로 바뀌어 갔다.

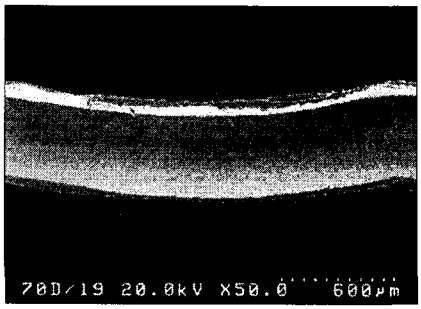


Fig. 9 Shape of oxide film (F.M & PMZ)

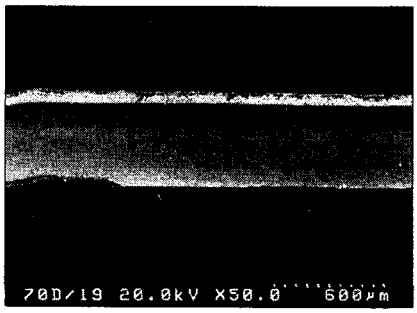


Fig. 10 Shape of oxide film (HAZ & B.M)

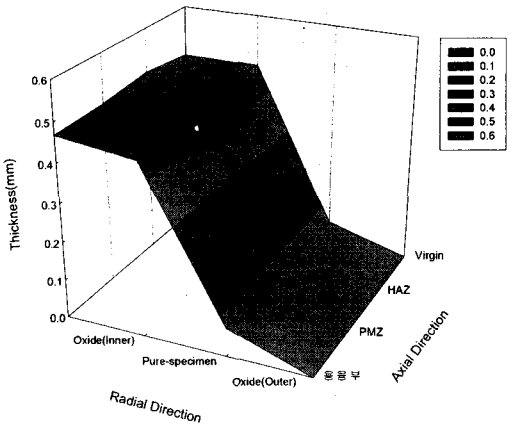


Fig. 11 Thickness and distribution of oxide film(19ms/70days after)

4.2.3 산화막내 성분함량

용융부와 부분 용융부의 안쪽표면과 모재의 바깥쪽 표면에 대해 모재부와 산화층의 성분 및 산소의 함량을 EPMA를 사용하여 분석해 보았다. (Fig. 12, Fig. 13) 그결과 용융부 안쪽표면 부식층에서 Zr 과 산소의 함량이 조금 많았으며, 합금원소의 차이는 거의 없었다. 이것은 용접시 불활성 분위기를 형성시키지 않은 안쪽표면이 이미 얼마간의 산화가 진행되었다는 것을 뒷받침한다.

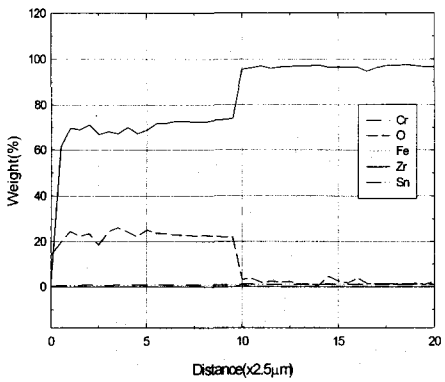


Fig. 12 Component distribution of oxide film(inner surface of F.M)

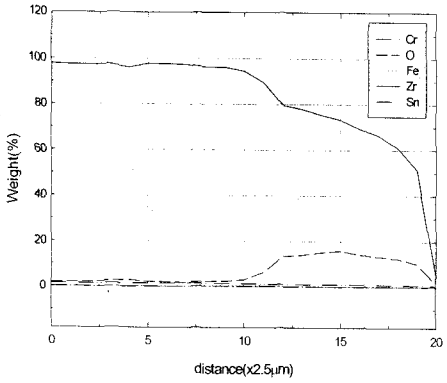


Fig. 13 Component distribution of oxide film(outer surface of B.M)

5. 결론

DUPIC 핵연료봉 봉단마개 결합법으로 사용하기 위한 레이저 용접부의 부식 안전성의 판단기준을 마련하기 위한 Zircaloy-4 핵연료봉 레이저 용접부의 고온인장 및 부식시험을 수행한 본 연구에서는 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Virgin tube보다 용접부의 인장강도는 400℃에서 약 10~25%정도 높고, 연신율은 약 28~32% 정도 낮다.
2. 부식 시험 결과 최초 3일 이전과 40일을 전후한 천이점 이후에 모재에 비해 레이저 용접부의 부식속도가 증가한다.
3. 용융부와 PMZ는 용접과정에서 합금원소들이 고용체를 형성하지 못하여 내식성이 저하된다.
4. 용융부 안쪽표면 부식층에서 Zr 과 산소의 함량이 많았으며, 합금원소의 변화는 없으므로 laser용접이 연료봉 용접에 적합한 방법이다.

후기

본 연구는 한국원자력연구소 주관 위탁연구과제로 수행되었습니다.

참고문헌

(1) G.P.Sabol, S.G.Mcdonald,P.Alrey, G.P.Airey "Microstructure of the Oxide Films Formed on Zirconuim-Based Alloys" ASTM STP 551(1973) P.435

(2) A.W.Urquhart, D.A.Vermilyea, "Characterization of Zircaloy Oxidation Films" ASTM STP 551(1973) P.463

(3) 신영화, "핵재료 공학", 한국원자력학회(1984)
유한일, "Zr 합금의 부식기구 연구", 한국원자력연구소(2000)

(4) 김창호, "Zr 신합금 피복관의 부식특성연구", 한국원자력연구소(1995)

(5) 김선재, "지르코늄 합금의 부식모델 조사", 한국원자력연구소(1999)

(6) 백종혁, "원자력 발전소에서 지르코늄 합금의 부식", 한국원자력연구소(1999)

(7) Edward Hillner, "Corrosion of Zirconium-Base Alloys-An Overview" ASTM STP 633(1976) P.211

(8) F.Garzarolli, D.Jorde, R.Manzel, J.R.Politano, P.G.Smerd, "Waterside Corrosion of Zircaloy-Clad Fuel Rods in a PWR Environment", ASTM STP 754(1980) P.430