

Effects of Annealing and Pre-oxidation on the Corrosion of Extruded Zr-1Nb Alloy

Sung-Gi Yang, Kil-Moo Kim, a Tea-Kyu Kim, a Chong-Tak Lee
Chungnam National University, Daejeon, 305-764, thisthisit@hotmail.com
a Nuclear Fuel Technology Development, KAERI, Daejeon, 305-353

1. Introduction

일체형원자로용 연료봉은 고온/고압의 1 차 냉각수에 노출되므로 우수한 부식 저항성과 기계적 성질이 요구된다. 연료봉의 제조공정은 연료를 피복재인 Zr 합금과 함께 고온에서 압출하여 제조한다[1-3]. 이때 압출된 연료봉은 잔류응력을 제거하기 위하여 annealing 을 하게 되는데, annealing 과 annealing 열처리 후 예비 산화처리 (pre-oxidation) 등이 압출봉의 부식 저항성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 적정 annealing 과 pre-oxidation 조건은 부식 저항성이 우수한 압출봉을 제조하기 위하여 필수적이다[3,4].

본 연구에서는 고온에서 압출한 Zr-1Nb 합금의 annealing 과 pre-oxidation 이 합금의 부식 거동에 미치는 영향에 대하여 평가하였다.

2. Methods and Results

2.1 Experimental procedures

Zr/Cu billet 을 고온에서 압출하여 사각 bar 형태로 제조한 후 pickling 하여 외부의 Cu 피막을 제거하였다. 압출된 Zr 합금 (Zr-1Nb)은 560 °C ~ 600 °C에서 3, 16 및 32 시간 동안 annealing 하였다. Zr 합금의 pre-oxidation 은 static autoclave 를 이용하여 330 °C 순수 물 조건에서 72 시간까지 하였다. 부식시험은 360 °C NH₄OH 수용액 (pH=10)과 400 °C 수증기 분위기에서 수행하였다.

2.2 Effects of annealing on the hardness

그림 1 은 annealing 이 압출된 Zr-1Nb 합금의 경도와 결정립 크기에 미치는 영향을 보여주고 있다. As-received Zr 합금의 경도는 압출로 인하여 매우 증가하였다. 이것은 소성변형에 의한 가공 경화로 생각된다. Annealing 열처리로 인하여 경도는 감소하였으며, 열처리 16 시간까지는 경도가 급격하게 감소하였으나 이후 일정하게 유지되는 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 열처리 16 시간까지 압출에 의해

발생된 잔류응력이 대부분 제거되었기 때문으로 생각된다. 결정립의 크기는 압출에 의해 매우 작아졌으나, 열처리로 인하여 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 경도의 변화와 잘 일치하는 것으로 판단된다.

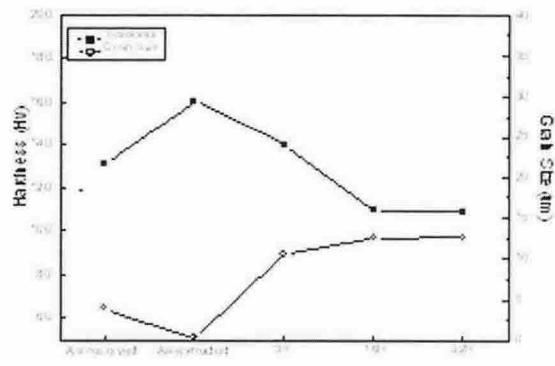


Figure 1. Effects of annealing on the hardness and grain size.

2.3 Effects of annealing on the corrosion

그림 2 는 360 °C/NH₄OH 및 400 °C/steam 분위기에서 압출한 Zr-1Nb 합금의 부식거동에 미치는 annealing 시간의 영향을 보여주고 있다. 전반적으로 360 °C/NH₄OH 조건에 비하여 400 °C/steam 조건에서 부식이 가속되는 것으로 나타났다. 이것은 부식온도가 높을수록 부식반응 (산소이온의 확산)의 구동력이 증가하기 때문으로 보여진다. 부식초기에는 부식이 급격히 가속되었으나 이후 부식속도가 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 부식시간 60 일까지 부식속도에 미치는 annealing 시간의 영향은 없는 것으로 나타났다.

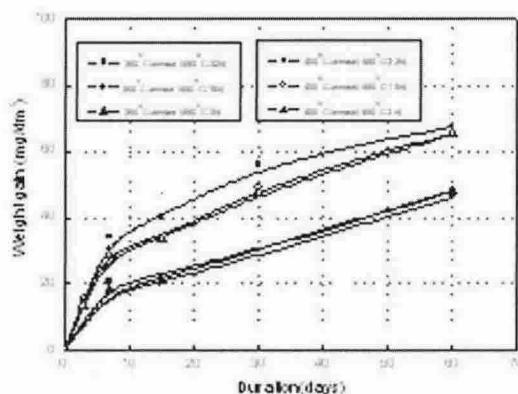


Figure 2. Effects of annealing on the corrosion of extruded Zr-1Nb alloy in 330°C/ NH₄OH and 400°C/Steam.

2.4 Effects of pre-oxidation on the corrosion

그림 3은 400°C 수증기 분위기에서 압출된 Zr-1Nb 합금의 부식에 미치는 pre-oxidation의 영향을 보여주고 있다. Pre-oxidation으로 인하여 Zr-1Nb 합금의 내식성이 향상되는 것으로 나타났다. 이것은 합금 외면에 형성된 치밀한 산화막이 외부로부터 산소이온의 확산을 억제하는 barrier 역할을 하였기 때문으로 판단된다.

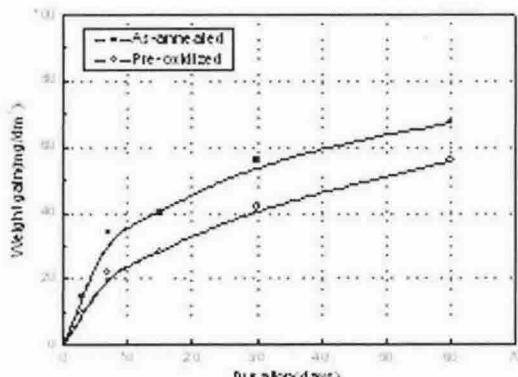


Figure 3. Effects of pre-oxidation on the corrosion in 400°C/Steam

3. Conclusion

Annealing과 pre-oxidation이 압출된 Zr-1Nb 합금의 부식거동에 미치는 영향을 평가하였다. Annealing을 16시간 정도하면 잔류응력이 대부분 제거된다. 또한 annealing 조건과 상관없이 pre-oxidation으로 인하여 합금의

내식성이 크게 향상되는 것으로 나타났다. 그러나 부식 기간 60일까지 annealing 시간에 따른 부식속도의 변화는 관찰되지 않았다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 원자력 중장기 사업의 일환으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] 김태규, Zr 분말 특성이 Zr-U 소결체에 미치는 영향, 2003 원자력학회 추계학술발표회 논문집, 2003
- [2] 송재숙, 이중금속 압출법을 이용한 금속연료제조, 2003 원자력학회 춘계학술발표회 논문집, 2003
- [3] G. P. Sabol, G. R. Kilp, M. G. Balfour and E. Roberts, Zirconium in the Nuclear Industry. ASTM STP 1023, (1989) 227
- [4] "A State-of-the-Art Report on the Thermal and Mechanical properties of Nuclear Materials", KAERI/AR-349/92)(in Korean)