2003 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

Zr 압출봉의 Pickling 조건과 표면 미세조직에 대한 연구

Study on the Pickling Conditions and Surface Microstructures of Extruded Zr-Rods

김태규, 주근식, 송재숙, 고영모, 이종탁, 손동성
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

외부의 Cu-can과 내부의 Zr-rod로 구성된 billet을 고온에서 동심 압출하여 제조한 압출봉의 pickling 공정에 대한 연구를 수행하였다. 압출봉은 외면부터 400 μm 두께의 Cu 피막과 5 μm 두께의 Cu-Zr 반응층 및 내부의 Zr 층이 차례로 형성되었다. Cu-Zr 반응층은 고온 압출과정에서 Cu-can와 Zr-rod의 계면에서 형성된 것으로 판단되며, 대부분 orthorhombic 결정구조 (a = 0.7869 nm, b = 0.8147 nm, c = 0.9977 nm)를 가진 γ-Cu_8Zr_3 상으로 분석되었다. 압출봉을 30%HNO_3+70%H_2O 용액에서 30분간 pickling한 결과 연료봉 외면의 Cu 피막은 대부분 제거되었으나, Cu-Zr 반응층은 그대로 잔존하였다. 그러나 5%HF+30%HNO_3+65%H_2O 용액에서 2분간 pickling을 수행한 결과 Cu-Zr 반응층은 완전히 제거된 것으로 나타났다. 이 용액 조건에서 pickling 시간이 증가할수록 pickling 시간 20분까지 연료봉의 두께는 약 0.0065 mm/min의 속도로 감소되었다. Surface roughness의 경우 pickling 초기에는 연속적으로 감소하였으나 이후 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과를 통하여 적절한 pickling 조건을 확인할 수 있었다.

Abstract

Billets composed of Cu-can and Zr-rod were hot-extruded at high temperature, and the study on the pickling procedures of the extruded Zr-rods was performed. It was observed that the extruded rods were composed of three distinctive layers; Cu layer of 400 μm in thickness, Cu-Zr reaction layer of 5 μm in thickness, and Zr layer. The Cu-Zr reaction layer was assumed to form in the interface between Cu-can and Zr-rod during the hot extrusion, and analyzed to be a γ-Cu_8Zr_3 phase having a crystal structure of orthorhombic (a = 0.7869 nm, b = 0.8147 nm, c =

0.9977 nm). After the as-extruded rods were subjected to pickling in 30%HNO_3 + 70%H_2O solution for 30 min., most of outer Cu layer was removed. However, it was found that the Cu-Zr reaction layer still remained. The pickling in 5%HF + 30%HNO_3 + 70%H_2O solution for 2 min was observed to remove the Cu-Zr layer completely. During pickling in the HF-HNO_3-H_2O solution, the thickness of Zr-rod appeared to reduce in a rate of 0.0065 mm/min up to 20 min. The surface roughness reduced in the early pickling stage and then increased after pickling time of about 7 min. Based on these results, it could be possible to confirm the optimum pickling conditions of the extruded Zr-rods.

1. 서 론

원자력 산업에서 적용되는 핵연료 중의 하나인 금속 연료는 세라믹 연료에 비하여 열전도도가 높으므로 LOCA와 같은 운전사고 조건에서 유리하며, 연소도가 높고 증식성 등이 우수하여 현재 활발하게 연구개발 중인 IFR (Integral Fast Reactor)에 적용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다 [1-6]. 특히 금속연료는 세라믹 연료에 비하여 가공성이 우수하므로 동심 압출 등의 제조공정으로 다양한 형태의 핵연료를 제조할 수 있으며, 제조공정의 단수화에 따른 경제성을 향상시킬 수 있는 장점이 있다. 금속연료의 피복재는 UO_2 세라믹 연료의 경우와 마찬가지로 Zr 합금이 사용된다. 잘 알려진 바와 같이 Zr 합금은 로내에서 중성자 흡수단면적이 낮고 기계적 성질 및 부식 저항성이 우수하여 원자력발전소의 노심재료로 널리 적용되고 있다.

금속 핵연료의 제조공정은 U-Zr 또는 U-Pu-Zr 금속연료와 금속연료 피복재인 Zr 합금을 동시에 고온 압출하여 제조한다. 이 과정에서 Zr 합금은 산화성이 매우 크므로 고온 압출과정에서 Zr의 산화를 방지하여야 한다. 이를 위하여 Zr 합금 외부에 다른 재료를 피복함으로써 Zr의 산화를 방지하기 위하여 여러 합금이 활용되고 있다. 그 중에 대표적인 것이 순수 Cu인데, 고온에서 Cu의 기계적 성질이 Zr과 비슷하고 또한 연료봉 제조 후 Cu 피막의 박리가 용이하기 때문이다. 고온 압출 과정에서 Zr의 산화 방지용으로 사용되는 외부의 Cu-can와 내부의 Zr-rod로 구성된 billet을 고온에서 압출하게 되면 금속연료의 외면에 Cu 피막이 형성된다. 따라서 Cu 피막 및 Zr 피복재 표면의 산화물을 제거하는 pickling 공정이 필요하다.

일반적으로 핵연료피복제로서 pilgering 방법으로 제조된 세라믹 연료용 Zr tube나 압출공정으로 제조된 금속연료용 Zr-cladding은 모두 pickling 공정과 pickling 후 수세 공정을 거치게 된다. 핵연료피복관용 Zr 합금 tube의 pickling 조건은 Zr 합금 조성에 따라 다소 차이는 있으나 대부분 규정화되어 있는 실정이지만, Zr 압출봉의 pickling 공정에 대한 연구결과는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구는 외부의 Cu-can와 내부의 Zr-rod를 고온에서 압출하여 제조한

압출봉의 적정 pickling 공정 조건을 확립하기 위하여 수행되었다.

2. 실험 방법

그림 1은 Zr 압출봉의 제조공정과 분석 절차를 도식적으로 나타내었다. 먼저 외부의 Cu-can와 내부의 Zr-rod로 조립된 billet을 700℃로 가열한 후 압출하여 압출봉을 제조하였다. 압출봉의 단면을 SEM (scanning electron microscope)/EDS (energy dispersive spectroscope)를 이용하여 미세조직을 관찰하였다. 압출봉의 1차 pickling은 30%HNO_3 + 70% H_2O 용액에서 30분간 수행되었다. 1차 pickling을 마친 시편은 충분히 수세한 후 SEM/EDS를 이용하여 미세조직을 관찰하고 XRD (X-ray diffraction)을 이용하여 결정구조를 분석하였다. 2차 pickling은 5%HF + 30%HNO_3 + 65%H_2O 용액에서 수행되다. 일정 시간 동안 pickling을 마친 시편은 충분히 수세하고 초음파 세척한 후 pickling 시간변화에 따른 압출봉의 외면 상태를 관찰하였고 압출봉의 두께변화를 측정하였다. 또한 surface roughness의 변화도 함께 분석하였다.

3. 연구결과 및 고찰

그림 2는 동심압출하여 제조한 압출봉의 단면에 대한 SEM/EDS 결과를 보여주고 있다. 압출봉 외부에는 Cu 피막이 400 μm 두께로 형성되었으며, Cu 피막과 Zr 층 계면에는 기공이나 결함이 발생하지 않고 치밀하게 결합된 것으로 나타났다. 또한 Cu 피막 내에는 외면으로부터 약 100 μm 위치에 압출과정에서 형성된 압출결함이 관찰되었다 (그림 2a). 이러한 현상은 압출과정에서 압출봉 외부와 내부의 온도차이에 의한 연성의 차이에 의해 발생한 것으로 생각된다. Billet의 온도는 700℃이지만 압출 die의 온도는 이보다 낮으므로, 압출하는 과정에서 압출봉 외면의 온도는 급격히 감소되어 Cu 피막 내부에서 연성이 변화하였기 때문으로 보여진다. EDS를 이용한 line scanning한 결과 Cu와 Zr 층이 뚜렷하게 구분되는 것으로 나타났다 (그림 2b).

그림 3은 Zr 압출봉을 30%HNO_3+70%H_2O 용액에서 30분간 pickling한 후 압출봉의 표면과 단면에 대한 SEM/EDS 관찰 결과를 보여주고 있다. HNO_3 용액에서 30분간 pickling한 후의 외면은 crack이 관찰되었다. 외면의 여러 위치에서 성분을 분석한 결과 Cu 성분이 완전히 제거되지 않고 약 70 wt.%의 Cu 성분과 30 wt.%의 Zr 성분이 함께 분석되었다 (그림 3a). Cu-Zr 성분이 함께 관찰되는 층의 두께는 약 5 μm으로 관찰되었다 (그림 3b). Cu-Zr 층은 고온 압출과정에서 상호 확산에 의해 형성된 것으로 생각된다.

그림 4는 HNO_3 용액에서 30분간 pickling한 후 압출봉의 표면에 대한 XRD

pattern을 보여주고 있다. Cu-Zr 층은 orthorhombic 결정구조 (a = 0.7869 nm, b = 0.8147 nm, c = 0.9977 nm)를 가진 Cu_8Zr_3 상으로 분석되었다. 이외에 Zr의 peak도 함께 관찰되었는데, 이것은 X-ray의 incident beam의 penetration depth가 Cu-Zr 층보다 깊었기 때문에 나타난 것으로 생각된다.

그림 5는 Cu-Zr 이원계 합금의 상태도를 나타내고 있다 [5]. Cu-Zr 이원계 합금은 함량비에 따라 상이 달라지는 것을 확인할 수 있었다. Cu-Zr 층의 조성은 약 70 wt.% Cu와 30 wt.% Zr으로 관찰되었으므로 (그림 3a), 이 조성은 상태도 상에서는 γ-Cu_8Zr_3와 δCu_xZr_y 상이 공존하는 것으로 보여진다. 그러나 XRD pattern을 분석한 결과 (그림 4)는 대부분 γ-Cu_8Zr_3 상으로 관찰되었다.

그림 6은 HNO_3 용액에서 30분간 pickling한 압출봉의 표면과 HNO_3 용액에서 30분간 1차 pickling 후 다시 HF+HNO_3 용액에서 2분 및 5분간 2차 pickling한 후 압출봉의 표면에 대한 SEM/EDS 관찰결과를 나타내었다. HNO_3 용액에서 30분간 pickling 후에도 Cu-Zr 층 (γ-Cu_8Zr_3 상)은 완전히 제거되지 않았으나 (그림 6a), HF+HNO_3 용액에서 2분간 pickling 후 Cu-Zr 층은 제거되었다 (그림 6b). HF+HNO_3 용액에서 pickling 시간을 5분까지 증가시킨 후에도 더 이상의 Cu 성분은 관찰되지 않았다 (그림 6c).

그림 7은 5%HF + 30%HNO_3 + 65%H_2O 용액에서 pickling 시간에 따른 사각 Zr 압출봉의 폭 및 대각선 길이의 변화를 보여주고 있다. Pickling 시간이 증가함에 따라 Zr 압출봉의 폭과 대각선 길이는 연속적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 이때 부식속도는 폭의 경우 0.0065 mm/min이었고, 대각선 두께의 경우 0.0068 mm/min으로 관찰되었다.

그림 8은 5%HF + 30%HNO_3 + 65%H_2O 용액에서 pickling 시간에 따른 압출봉 표면의 roughness의 변화를 나타내고 있다. Pickling 초기 1분까지는 roughness가 증가하였다가 이후 7분까지는 연속적으로 감소하였다. Pickling 시간 7분이 경과하면서 roughness는 다시 증가하는 경향을 나타내었다. Pickling 초기 1분까지 roughness의 증가는 부분적으로 부식이 발생되었기 때문으로 보여진다. 전면적으로 부식이 진행되는 단계에 접어들면서 부식에 따른 표면의 roughness도 연속적으로 감소되는 것으로 생각된다. 그러나 pickling 시간 7분을 경과하면서 다시 roughness가 증가하는 것은 over-pickling되면서 표면 거칠기가 조금씩 증가하기 때문으로 판단된다. 외관상 pickling 시간 3분이 경과하면서 재료 자체의 광택을 나타내기 시작하였다.

그림 9는 5%HF + 30%HNO_3 + 65%H_2O 용액에서 pickling 시간에 따른 압출봉의 치수 및 surface roughness 변화를 함께 보여주고 있다. Pickling 시간이 너무 짧으면 표면의 roughness 측면에서 불리하다. 또한 pickling 시간이 길어지면 Zr-rod의 두께가 얇아지므로 핵연료피복관의 두께가 얇아지는 결과를 초래한다. 따라서 이러한 결과로부터 압출하여 제조한 Zr 피복재의 적정 pickling 시간은 3-8분 범위로

판단된다. 이러한 연구결과는 압출봉을 제조하는 과정에서 적절한 pickling 공정조건을 설정하는데 유익하게 활용되리라 기대된다.

4. 결론

Billet을 고온 압출하여 제조한 압출봉은 외면부터 400 μm 두께의 Cu 피막과 5 μm 두께의 Cu-Zr 반응층 및 내부의 Zr 층이 차례로 형성되었다. Cu-Zr 반응층은 고온 압출과정에서 Cu can와 Zr rod의 계면에서 형성된 것으로 판단되며, 대부분 orthorhombic 결정구조 (a = 0.7869 nm, b = 0.8147 nm, c = 0.9977 nm) 를 가진 γ-Cu_8Zr_3 상으로 분석되었다. 압출봉을 30%HNO_3+70%H_2O 용액에서 30분간 pickling한 결과 연료봉 외면의 순수 Cu 피막은 대부분 제거되었으나, Cu-Zr 반응층은 그대로 잔존하였다. 그러나 5%HF+30%HNO_3+65%H_2O 용액에서 2분간 pickling을 수행한 결과 Cu-Zr 반응층은 완전히 제거된 것으로 나타났다. 이 용액 조건에서 pickling 시간이 증가할수록 연료봉의 두께는 연속적으로 감소하였다. Surface roughness의 경우 pickling 초기에는 연속적으로 감소하였으나 이후 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 연구결과는 압출봉을 제조하는 과정에서 적절한 pickling 공정조건을 설정하는데 활용될 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 원자력중장기사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. G.L.Hofman, L.C.Walters and T.H.Bauer, Prog. Nucl. Ener., 31 (1997) 83.
2. C.E.Till, I.Chang Y. and W.H.Hannum, Prog. Nucl. Ener., 31 (1997) 3.
3. D.D.Keiser, Jr. and M.A.Dayananda, Metall. Trans. A, 25A (1994) 1649.
4. K.Nakamura, et. al., J.Nucl.Mater., 275 (1999) 246.
5. 조항식, 이종탁, 박종만, 송재숙, 김훈, 주근식, 손동성, 2001 한국원자력학회 춘계학술발표회 논문집, 2001
6. 조항식, 이종탁, 박종만, 송재숙, 주근식, 손동성, 2002 한국원자력학회 춘계학술발표회 논문집, 2002
7. R.I.Sheldon and D.E.Peterson, in: Binary Alloy Phase Diagrams, T.B.Massalski ed. American Society of Metals, 1986, p. 982.

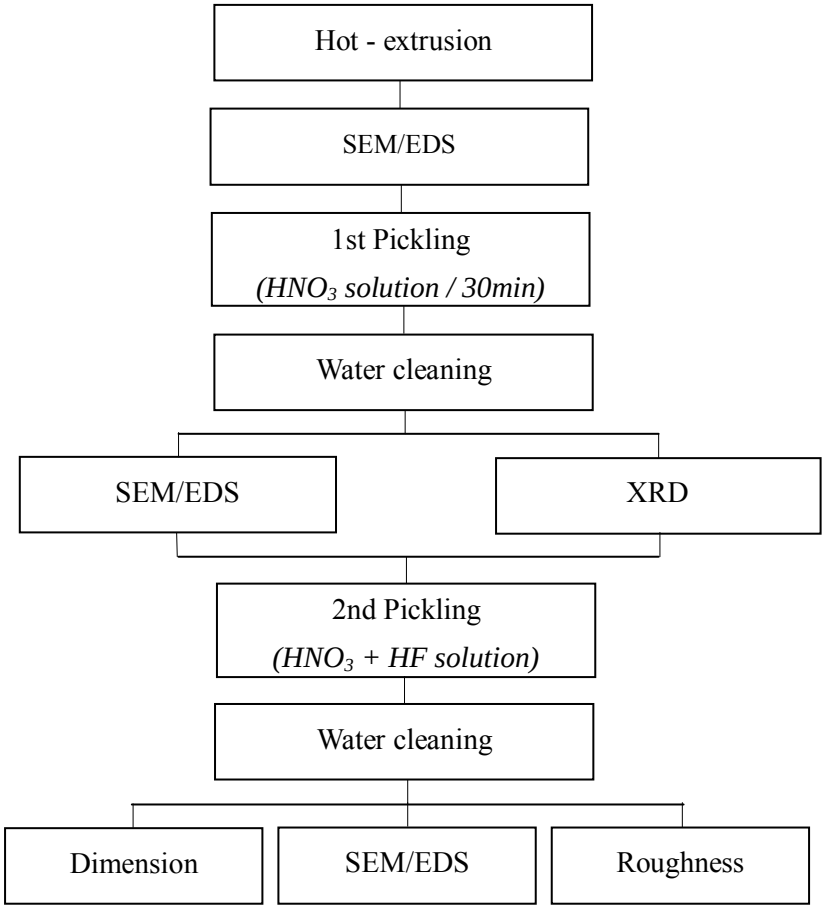
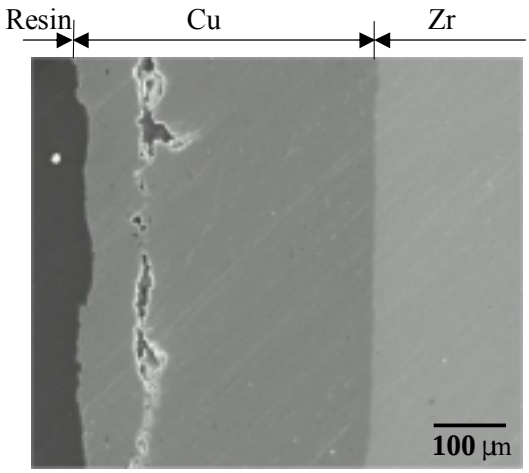
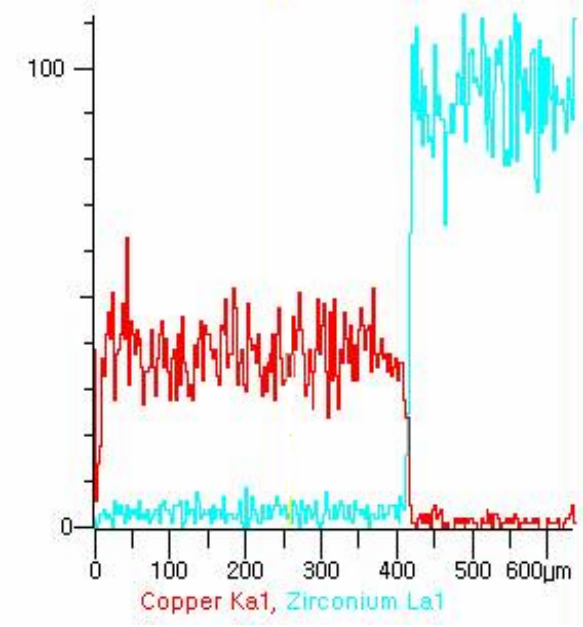


Fig. 1. Experimental procedures for pickling of the extruded Zr-rods.

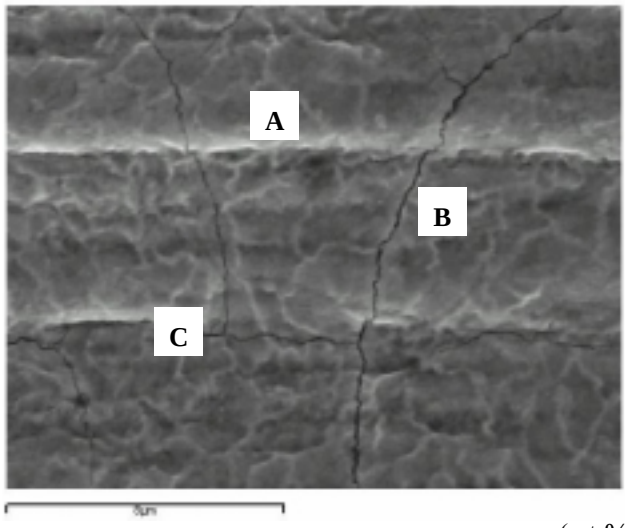


(a)



(b)

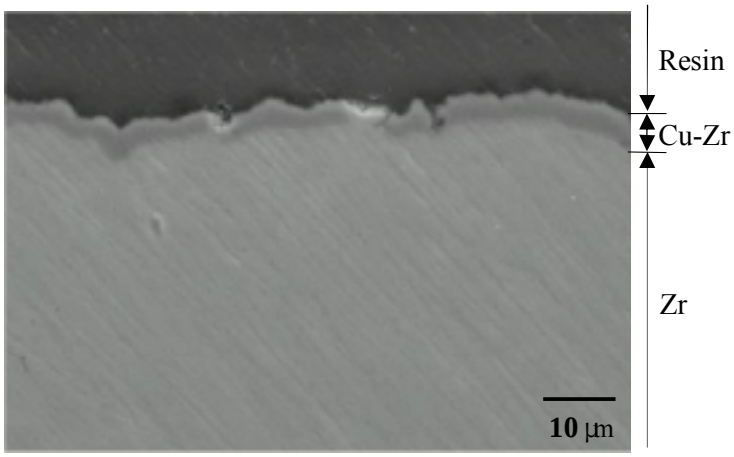
Fig. 2. SEM/EDS results on the transverse section of extruded rod: (a) SEM image and (b) spectrum of line-scanning.



(wt.%)

	A	B	C
Cu	69.32	70.38	74.81
Zr	30.68	29.62	25.19

(a)



(b)

Fig. 3. SEM images of extruded Zr-rod after pickling in 30%HNO_3+70%H_2O solution at room temperature for 30 min: (a) surface and (b) cross-section.

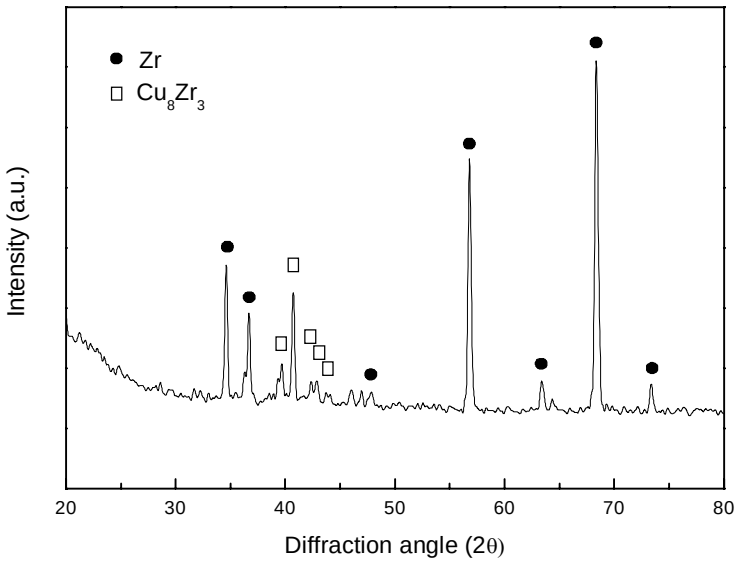


Fig. 4. X-ray diffraction pattern on the surface of extruded rod after HNO_3 pickling for 30 min, indicating the formation of Cu_8Zr_3 phase during hot-extrusion.

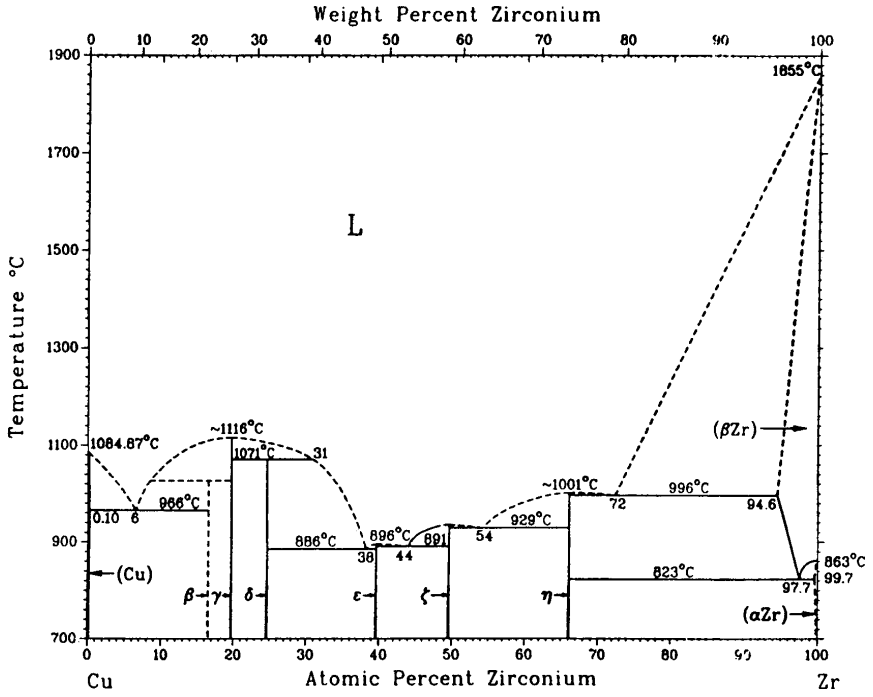
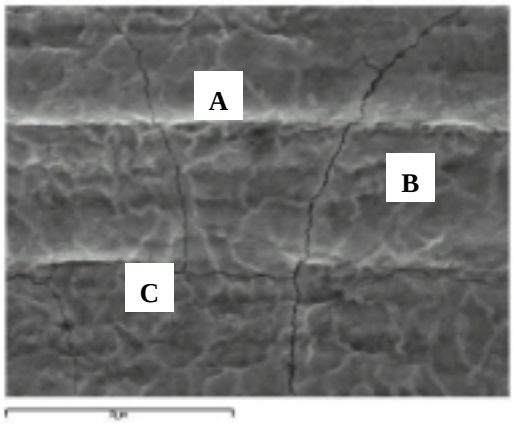


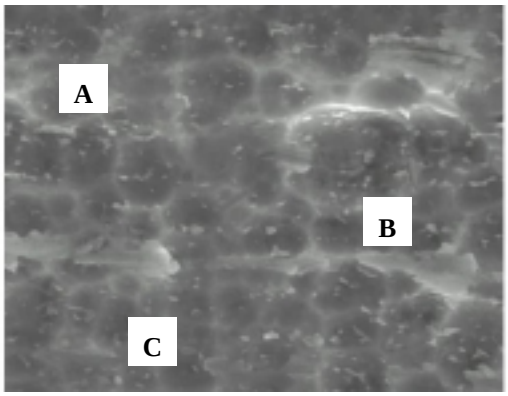
Fig. 5. Equilibrium phase diagram of Cu-Zr binary system [5].



(wt.%)

	Cu	Zr
A	69.32	30.68
B	70.38	29.62
C	74.81	25.19

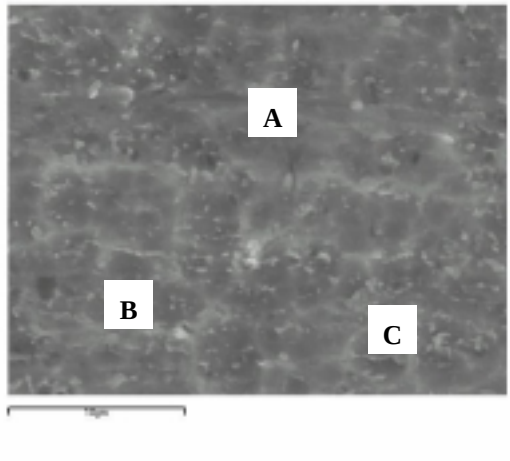
(a)



(wt.%)

	Zr	Cu
A	100	
B	100	
C	100	

(b)

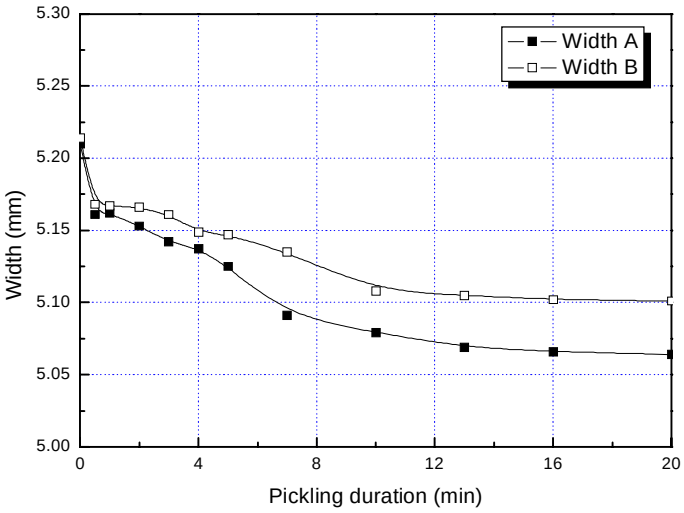


(wt.%)

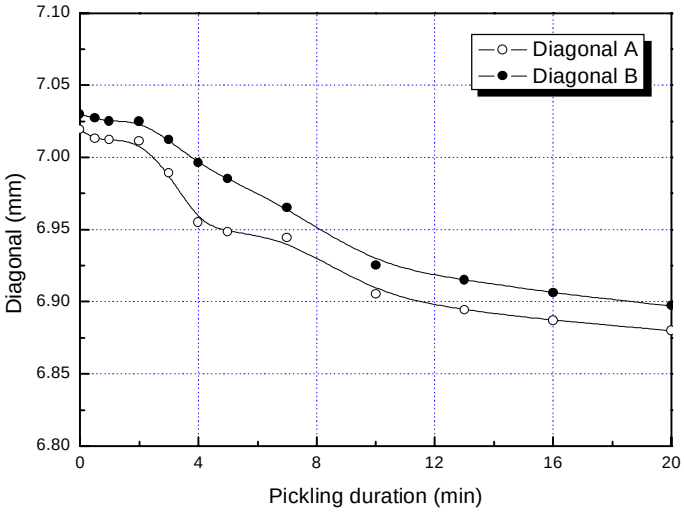
	Zr	Cu
A	100	
B	100	
C	100	

(c)

Fig. 6. SEM/EDS results on the surface of extruded Zr-rods after pickling in (a) HNO_3 solution for 30 min and in $HF+HNO_3$ solution for (b) 2 and (c) 5 min.



(a)



(b)

Fig. 7. Variation of the dimension of extruded Zr-rod with time during pickling in 5%HF + 30%HNO_3 + 65%H_2O solution: (a) width and (b) diagonal of Zr-rod.

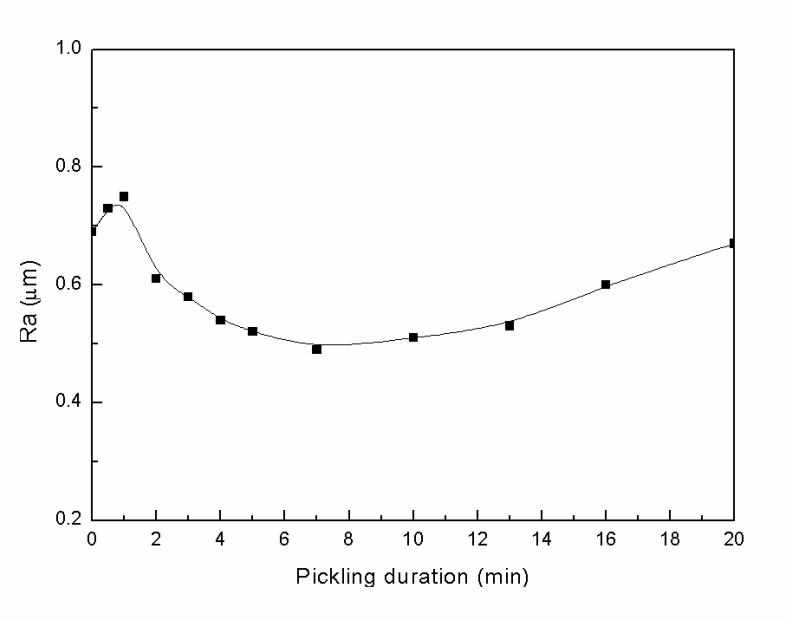


Fig. 8. Variation of roughness with time during pickling in 5%HF + 30%HNO_3 + 65%H_2O solution.

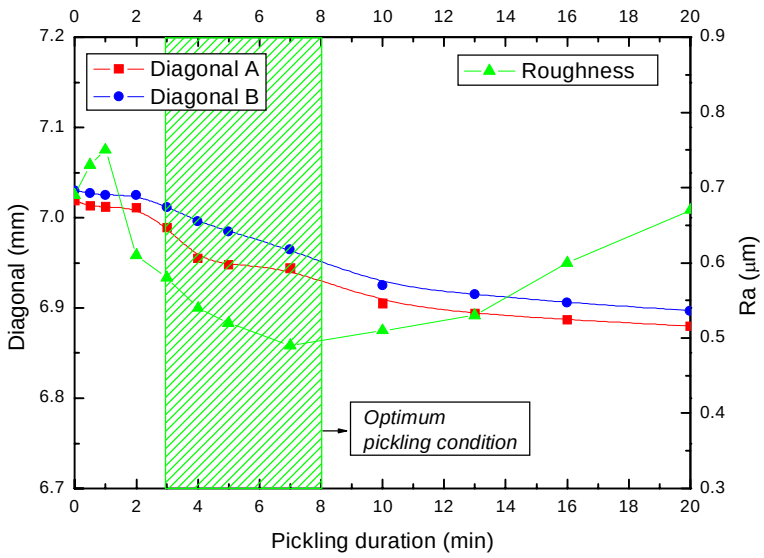


Fig. 9. Variation of diagonal length and surface roughness during pickling in 5%HF + 30%HNO_3 + 65%H_2O solution at room temperature, showing the range of optimum pickling time of extruded Zr-rods.