

2003 춘계학술발표회 논문집  
한국원자력학회

Zr 신합금 핵연료피복관의 제조공정 변수에 따른  
미세조직과 부식특성

Microstructures and Corrosion Characteristics of Advanced Zr Fuel  
Claddings with Manufacturing Process Parameter

김선기, 홍순익  
충남대학교 금속공학과  
대전광역시 유성구 궁동 220

박정용, 최병권, 정용환  
한국원자력연구소  
대전시 유성구 덕진동 150

요 약

Zr 신합금 핵연료피복관 제조공정의 TREX, 1st pilgered 및 2nd pilgered 시편에 대하여 미세조직분석, 기계적 특성 및 부식특성을 조사하였다. 부식 특성평가는 static autoclave를 이용하여 400°C steam 분위기에서 실시하였다. 또한 부식특성에 미치는 결정집합도의 영향을 조사함으로써 Zr합금의 부식특성과 결정방위와의 상관관계를 고찰하였다.

Abstract

Microstructures, mechanical properties and corrosion characteristics were examined for TREX, 1st pilgered and 2nd pilgered samples which were intermediate products in manufacturing process of advanced Zr fuel claddings. Corrosion test was performed in 400°C steam using static autoclave. The relationship between crystal orientation and corrosion behavior was investigated by examining the effect of texture on corrosion of Zr alloys.

## 1. 서론

핵연료피복관은 고온, 고압의 원자로 내에서 핵연료 발전시 생성되는 유해한 물질이 냉각수등의 외부로 유출되는 것을 막아주는 1차적인 보호기구이다. 현재까지 핵연료피복관으로 이용되고 있는 Zircaloy-4 합금은 1960년대에 개발된 이후 우수한 기계적 성질과 내식성을 바탕으로 PWR(Pressurized Water Reactor)에서의 핵연료피복관 재료로서 커다란 문제없이 사용되어 왔으나 현재에 이르러 발전효율을 증대시키기 위해 원자력 발전소의 가동 조건이 매우 가혹해짐에 따라, Zircaloy-4합금은 더 이상 핵연료피복관 재료로서 사용하기 어렵게 되었다. 따라서 원전 선진국을 중심으로 Zircaloy-4를 대체할 더 우수한 내식성을 가진 합금개발하고 있는데, 이들 합금의 공통적인 특징은 Nb라는 원소를 첨가하고 있는 것이다<sup>1)</sup>.

Zr 합금은 불순물 또는 합금원소에 따라 다양한 석출물을 가지며, 합금의 부식거동 및 기계적 성질 등이 석출물의 특성에 큰 영향을 받기 때문에 주어진 합금계 마다 우수한 내식성 및 기계적 성질을 갖기 위한 적절한 제조공정의 제어가 필요한데, 특히 Nb이 첨가된 Zr 합금은 첨가량과 열처리 온도에 따라 석출물의 특성과 부식 특성이 매우 민감하게 변하는 것으로 알려져 있으며<sup>2),3)</sup>, Nb이 첨가된 Zr핵연료피복관 제조공정 변수를 제어함으로써 부식특성을 크게 개선할 수 있을 것으로 판단되어짐에 따라 제조공정에 대해서 많은 연구가 진행되어 왔다<sup>4),6)</sup>. 따라서 본 연구에서는 Nb이 첨가된 신합금 핵연료피복관의 제조공정의 각 단계에서 생기는 중간소재에 대한 미세조직과 부식에 미치는 제조공정 변수의 영향에 대하여 조사하고자 하였으며, 이에 본 연구진에 의해 개발되고 있는 Alloy E, F, G 조성의 피복관중간소재에 대해 부식특성, 기계적 성질등을 조사하여 제조공정 변수의 영향을 알아보하고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 표 1에 보이는 3종류의 Zr 합금을 이용하여 핵연료피복관을 제조하였으며, 제조공정단계의 중간소재에 대하여 미세조직, 기계적특성, 집합조직 및 부식특성을 평가하였다. 그림 1은 본 연구에서 사용된 신합금 핵연료피복관의 제조공정을 나타낸 것이다. 합금의 제조는 VAR(vacuum arc remelting)방법을 이용하여 5 차례 반복용해 하여 200g, button형태의 ingot을 제조하였다.  $\beta$ -forging이후 합금조성의 균질화를 위하여  $\beta$ 상 영역인 1323K에서 20분간 유지 후 수냉하는  $\beta$ -quenching열처리를 행하여졌고, 그 후 extrusion을 수행하고 1차례의 pilgering과 열처리를 실시하여 TREX로 제조하였다. 이와 같이 제조된 TREX에 대하여 그림 1에서 보여주는 바와 같이 3단계의 pilgering과 열처리를 수행하여 외경 9.5mm의 최종 tube형태로 제작되는데, 본 연구에서는 제조공정의 부식특성을 평가하기 위하여 중간소재인 TREX및 pilgering단계의 소재에 대하여 미세조

직관찰, 경도측정, 집합조직측정 및 부식특성평가등을 수행하였다.

미세조직은 광학현미경(OM)과 투과전자현미경(TEM)을 이용하였으며, 광학현미경의 관찰은 tube형태의 주요한 세방향인 RD(radial direction), AD(axial direction) 및 TD(tangential direction)를 잘 대표하도록 시료를 절단한 후, SiC연마지 2000번까지 연마하고, HF(10%) + HNO<sub>3</sub>(30%) + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(30%) + H<sub>2</sub>O(30%)의 혼합용액으로 에칭하여 방향별로 관찰하였다. 미세영역의 관찰은 투과전자현미경을 이용하였으며, 투과전자현미경 관찰에는 RD방향의 시편이 사용되었다. 투과전자현미경관찰용 시편은 1mm 두께의 시편을 70 $\mu$ m까지 연마하여 3mm지름의 디스크로 만든 후, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O(90%) + HClO<sub>4</sub>(10%)의 혼합용액에서 jet polishing방법으로 제작하였으며, 시편의 산화방지를 위하여 액화질소를 이용하여 온도를 233K로 유지하였다. 관찰된 석출물의 성분은 TEM에 부착된 EDS를 이용하여 분석하였는데 이때 beam의 크기는 약 20nm로서 이 이상 크기의 석출물에 대해서만 정량적인 분석을 실시하였다.

중간소재의 기계적특성은 가능한 많은 결정립을 포함하는 영역의 평균값을 구하기 위해 미소경도계(micro knoop hardness tester)를 이용하여 각각의 시편에 대하여 10회씩 측정하여 최대, 최소값을 제외한 나머지 값의 평균을 경도값을 측정하였다.

집합조직 측정과 Kearns 지수의 측정은 XRD장비를 사용하여 측정하였다. Kearns 지수는 일반적으로 핵연료 피복관의 집합도를 나타내는 지수로 가장 널리 사용되고 있으며, 특정 방향으로 정렬된 저면 극점(basal pole)의 유효분율을 나타낸다. 부식시험은 시편방향 및 제조공정에 따른 부식특성변화를 알아보기 위하여, TREX시편을 이용하여 주요한 3가지 방향인 RD, AD 및 TD을 대표할 수 있는 면을 가지도록 제작, tube 방향에 따른 집합조직과 부식특성을 조사하여 두 특성사이의 상관관계를 고찰하였고, 제조공정에 따른 경향은 RD방향의 시편만을 이용하여 평가하였다. 시편크기는 10×10×1mm의 규격으로 절단하여 SiC연마지로 1200번까지 기계적 연마를 수행한 후 부식시편의 표면조건 영향을 최소화하기 위하여 HF(10%) + HNO<sub>3</sub>(30%) + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(30%) + H<sub>2</sub>O(30%)의 혼합용액에서 산세(pickling)처리하여 시편을 준비하였다. 부식시험은 static autoclave를 사용하여 673K, 10.3MPa의 steam상태에서 시험을 하였으며, 부식특성은 부식시간에 따른 무게증가량으로 평가하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2와 3은 OM을 이용하여 tube의 주요한 세 방향과 제조공정에 따른 미세조직 관찰한 결과를 보이고 있다. 시편방향과 제조공정에 따른 미세조직 차이는 크지 않으며, 이는 제조공정 과정의 냉간가공에 대한 열처리공정이 유사하기 때문인 것으로 사료된다. 그림 4는 TEM을 이용하여 관찰한 미세조직을 나타낸 것이다. TEM 관찰 결과에서는 전체적으로 동일한 크기의 재결정된 미세조직을 나타내었다. 결정립의 크기는 평균 2-4 $\mu$ m 정도의 크기를 가지며 입계와 입내에 걸쳐 석출물이 균일하게 분포되어 있는 것을 관찰할

수 있다. 이와같이 제조공정에 따른 미세조직이 유사한 이유는 제조공정상의 가공 후 열처리 조건이 843, 853K으로 매우 유사하기 때문으로 사료된다.

TREX, 1st 및 2nd pilgered의 시편에서의 석출물형태와 구조를 분석하기 위하여 TEM을 이용하여 석출물에 대한 제한시야 회절패턴(selected area diffraction pattern)분석을 수행하였고, EDS(energy dispersive X-ray spectroscopy)를 이용하여 조성분석을 수행하였다. 그림 5-a은  $\beta$ -Nb 석출물에 대한 분석결과를 나타낸 것으로 평균크기는 약 80nm 정도인 것으로 관찰되었다. 그림 5-b은 alloy F의 TREX에서 관찰되는  $Zr(Fe,Cr)_2$ 형 석출물에 대한 결과를 나타낸 것이다.  $Zr(Fe,Cr)_2$ 형 석출물은 Nb를 포함하고 있으며 둥근 형태의 100nm이내의 크기를 가지고 있는 것으로 확인되었다. 또한 그림 5-c는 alloy E의 TREX에서 관찰되는  $Zr(Fe,Cr)_2$ 형 석출물에 대한 결과를 나타낸 것으로 100nm정도의 크기를 가지고 있는 것으로 확인되었다. 이와같이 TREX에서는 다종의 석출물이 관찰되었으며 1st pilgering 및 2nd pilgering 후의 소재에서 관찰되는 석출물들도 TREX에서 관찰되는 석출물과 같은 종류의 석출물로 분석되었으며, 공정이 진행되어짐에 따라 형태, 크기 및 조성이 거의 변화하지 않는 것을 알 수 있다. 이와같이 공정에 따른 석출물의 특성이 거의 변하지 않는 것은 각 단계에서의 냉간가공과 그에 따른 열처리조건이 유사하기 때문으로 사료된다. 석출물의 크기분포는 합금의 내식성에 큰 영향을 미치는 것으로 보고되어 있으나, 현재까지 석출물의 크기와 내식성과의 정량적인 관계는 잘 밝혀지지 않은 실정이다. Zirclaoy-4에서는 석출물의 크기가 증가할수록 내식성이 증가하는 것으로 보고되어 있으나<sup>8)</sup> 이와는 반대로 Nb이 첨가된 Zr합금에서는 석출물의 크기가 증가할수록 내식성이 감소하는 것으로 보고 되어있다<sup>6)</sup>. Nb이 첨가된 Zr합금의 우수한 부식특성은 제 2상들이 미세하고 균일하게 분포할수록 향상되는 것으로 보고되어 있다<sup>9)</sup>. Zr-Nb 2원계 합금은 기지조직의 Nb의 농도가 평형농도를 유지하고  $\beta$ -Nb이 제 2상으로 석출될 때 가장 우수한 내식성을 나타내는 것으로 보고되어 있다. 또한 Zr-Nb-Sn합금에서는 제 2상의 크기가 50nm이하보다 작을 경우 매우 우수한 내식성을 나타내었으며, 제 2상의 크기가 200nm이상으로 조대해질 경우 부식특성이 급격히 감소하는 것으로 보고되었다.

그림 6은 micro knoop hardness tester를 이용하여 tube의 주요한 세방향과 제조공정에 따른 경도변화를 측정된 결과이다. 제조공정에 따른 경도 변화는 관찰되지 않았으나, 방향에 따른 변화를 보면 제조공정이 진행되더라도 AD방향이 RD나 TD에 비해서 상대적으로 낮은 경도치를 유지하고 있는 것으로 나타났다. 이와같이 시편방향에 따라 경도값이 다르게 나타나는 것은 피복관제조과정에서 형성되는 집합조직과 관련이 있는 것으로 판단된다. 그림 7은 제조공정에 따른 집합도 변화를 XRD를 이용하여 측정된 그림이다. TREX시편에서 측정<sup>5)</sup>된 결과를 보면 (0002)면의 극점이 TD방향으로 집중되어 있으며, 공정이 진행되어짐에 따라 (0002)면의 집합도는 RD방향으로 많이 집중되는 것으로 나타났다. 특히, 공정이 진행될수록 반경방향으로 집합도가 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 공정의 최종단계로 갈수록 Q-factor가 크기 때문에 나타난 결과로 판단된다. 표 1은 시편방향과 제조공정에 따른 집합도를 Kearns 지수로 나타낸 것이다. 그림 7에서 나

타낸 것과 같이, TREX 및 1st pilgered 시편에서는 TD 방향으로 (0002)면이 집중되어 있지만, 제조공정이 진행되어짐에 따라 RD 방향으로 (0002)면의 집합도가 증가하는 것을 확인할 수 있고, AD 방향은 (0002)면의 집중도가 RD와 TD에 비하여 상대적으로 매우 낮은 집중도를 가지며, 제조공정이 진행되어도 집중도의 변화가 거의 없는 것을 보여주고 있다. 그림 8-(a), (b), (c)는 각각 alloy E, F, G의 중간소재에 대한 방향 및 제조공정에 따른 부식거동을 관찰하기 위해 270일 동안 673K, 10.3MPa의 steam 분위기에서 부식실험을 실시하여 얻은 결과를 나타낸 것이다. TREX의 방향별 부식거동은 큰 차이가 없는 것으로 나타났으며, 한편 제조공정에 따른 부식거동은 TREX가 1st pilgered 시편 및 2nd pilgered 시편에 비하여 내식성이 우수하였고, 특히 2nd pilgered 시편에서 열처리 온도가 843K인 시편보다 893K로 더 높은 온도에서 열처리된 시편이 내식성이 감소하는 결과를 나타내었다. 부식에 대한 texture의 영향은 {0002}면이 가장 우수한 내식성을 가지는 것으로 나타났으며, 초기 부식속도는 (10-12), (11-20), (10-10), (10-11), (0002)면의 순으로 감소하는 것으로 보고되고 있다. Zr 단결정을 이용하여 부식속도와 결정방위의 관계를 연구한 결과, 이전 연구결과와 마찬가지로 (11-20)면의 부식속도보다 (0002)면의 부식속도가 빠른 것으로 보고되고 있으며, 이는 부식면의 결정방위가 {0002}면과 수평일 때 산화막의 결정구조가 내식성에 유리한 주상정 구조로 형성되기 쉽기 때문이라고 말하고 있다<sup>11)</sup>. Park 등<sup>9)</sup>은 Nb의 첨가량이 비교적 낮은 신합금 핵연료피복관을 이용하여 집합조직과 부식특성의 상관관계를 보고하였으며 부식초기에는 집합조직의 영향이 크게 나타나지만 부식이 일정기간 지난 후에는 미세조직 및 산화막의 특성이 부식에 더 큰 영향을 미치게 되므로 집합조직에 의한 효과가 줄어드는 것으로 보고하였다. 그러나 본 연구에서는 시편의 방향에 따라 집합조직의 특성이 변하여도 내식성에는 큰 영향이 없는 것으로 나타났다. Nb 첨가량이 비교적 높은 Zr 합금은 Zircaloy-4 합금에 비해 열처리에 따른 부식특성의 변화가 크게 나타나는 것으로 보고되고 있다<sup>7)</sup>. 이는 Nb 첨가 합금의 경우 부식특성에 가장 큰 영향을 주는 인자가 Nb의 첨가량 및 Nb 석출물이기 때문인 것으로 보고되고 있다<sup>8)</sup>. 따라서 본 연구에서와 같이 Nb의 첨가량이 다소 높은 Zr 합금에서는 부식특성이 Nb의 첨가량 및 Nb를 포함하는 석출물에 의해 크게 좌우되기 때문에 이전 연구결과<sup>9)</sup>와는 달리 집합조직의 효과가 크게 나타나지 않는 것으로 판단되며, 제조공정의 열처리 변수를 제어함으로써 부식특성을 크게 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

1. 신합금 핵연료피복관 중간소재의 미세조직은 동일한 열처리 조건의 적용으로 인하여 제조공정에 관계없이 유사한 것으로 나타났으며, 관찰되는 석출물은 Nb를 포함하는 Zr(Fe,Cr)<sub>2</sub>형 석출물과 β-Nb인 것으로 분석되었다.
2. 제조공정에 따른 경도 변화는 관찰되지 않았으나, 방향에 따른 변화를 보면 제조공정

이 진행되더라도 AD방향이 RD나 TD에 비해서 상대적으로 낮은 경도치를 유지하고 있는 것으로 나타났다.

3. 제조공정에 따른 (0002)면의 집합도 변화는 초기에는 TD방향에 집중되나, 점차 RD방향으로 집중도가 증가되어지는 것으로 나타났다.

4. 공정에 따른 중간소재의 부식특성 평가 결과, 부식특성에 미치는 집합조직의 영향은 크기 않으며, 이는 Zr합금에 첨가된 Nb에 의한 석출물의 특성이 열처리에 민감하기 때문에 집합조직 보다는 열처리의 영향이 우선적으로 작용하기 때문인 것으로 판단된다.

#### 참고문헌

- 1) F. Garzarolli, H. Stehle and E. Steinberg, ASTM STP 1294 (1996) 12
- 2) G. P. Sabol, G. R. Kilp, M. G. Balfour and E. Roberts, ASTM STP 1023 (1989) 227
- 3) A. V. Nikulina, A. M. Vladimir, M. M. Peregud, Y. K. Bibilashvili, V. A. Kotrekhov, A. F. Lositsky, N. V. Kuzmenko, Y. P. Shevnin, V. K. Shamardin, G. P. Kobylyansky and A. E. Novoselov, ASTM STP 1295 (1996) 758
- 4) H. Abe, H. Tarui, T. Kobayashi, M. Honji and T. Konishi, ASTM STP 1132 (1991) 35
- 5) J. J. Kearns, Westinghouse Co., Report, WAPD-TM-472 (1965)
- 6) H. Anada, K. Nomoto and Y. Shida, ASTM STP 1245 (1994) 307
- 7) H. Anada, B. J. Herb, K. Nomoto, S. Hagi, R. A. Graham and T. Kuroda, ASTM STP 1295 (1996) 74
- 8) V. F. Urbanic, B. D. Warr, A. Manolescu, C. K. Chow and M. W. Shanahan, ASTM STP 1023 (1989) 20
- 9) J. Y. Park, Y. H. Jeong and Y. H. Jung, J. Kor. Inst. Met. & Mater. 40(12) (2002) 1320
- 10) F. Garzarolli, H. Seidal, R. Tricot and F. P. Gros, ASTM STP 1132 (1991) 315
- 11) H. G. Kim, O. H. Kim and Y. H. Jeong, J. Nucl. Mat 306(1), 44 (2002)

Table 1. Chemical compositions of advanced Zr fuel cladding tubes.

Alloy	content(wt%)
E	Zr-1.5Nb-0.4Sn-T.E
F	Zr-1.5Nb-0.5Sn-T.E
G	Zr-0.4Nb-0.8Sn-T.E

Table 2. Texture parameters in radial, tangential and axial direction at each manufacturing step of Alloy E

Kearns number	TREX	1st pilgered	2nd pilgered
$f_R$	0.33	0.46	0.58
$f_T$	0.62	0.50	0.37
$f_A$	0.05	0.04	0.05

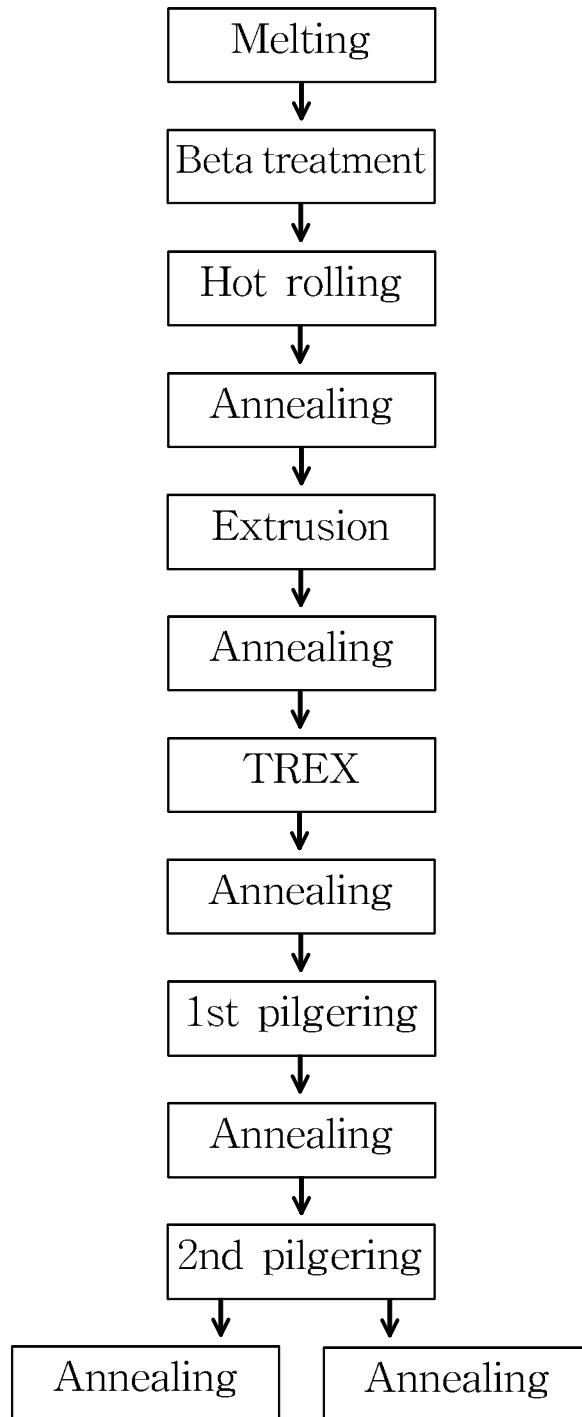


Fig. 1. Flow chart for manufacturing process.



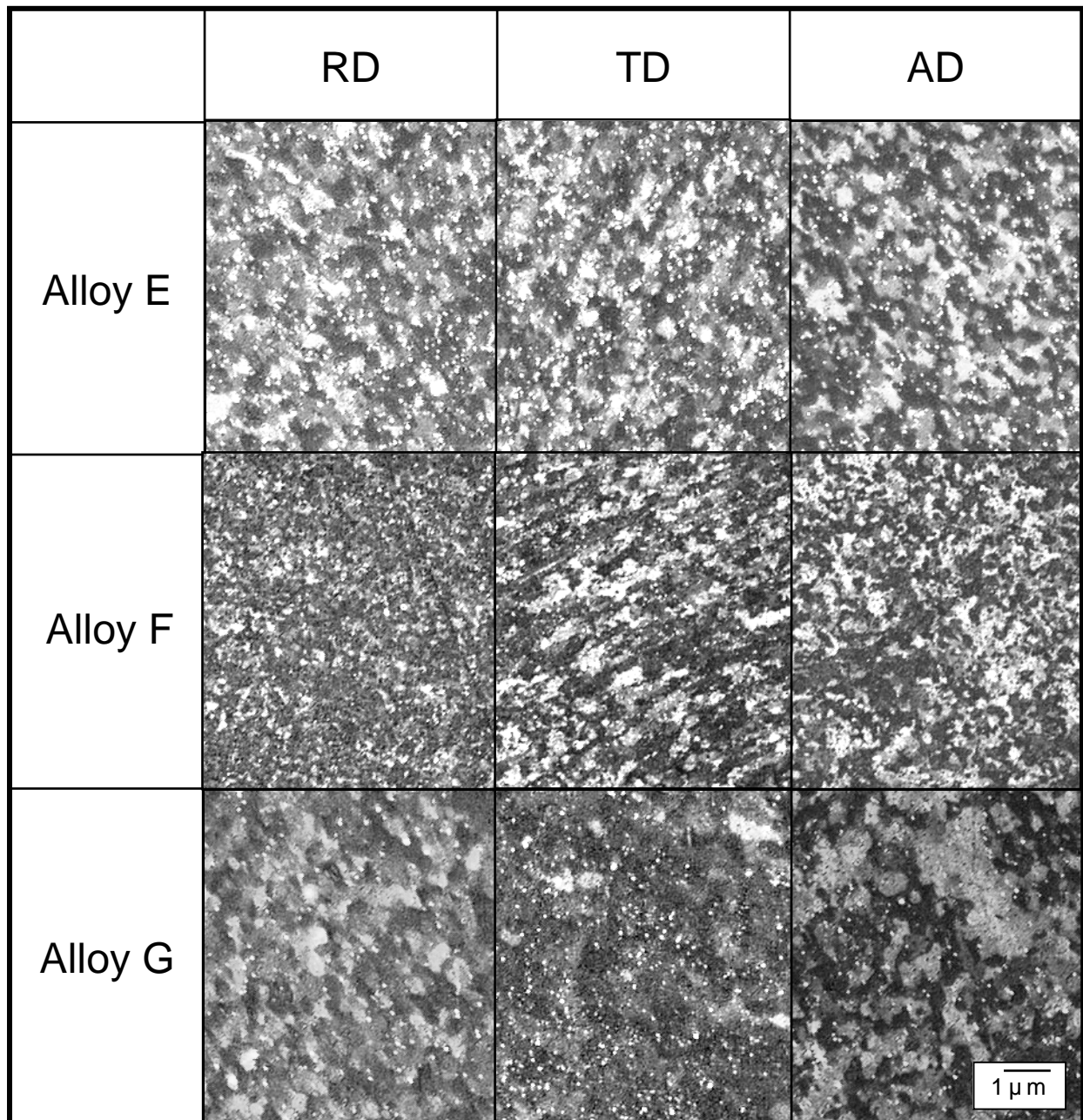


Fig. 2. Variation of microstructure with orientation for TREXs of alloy E, F and G.

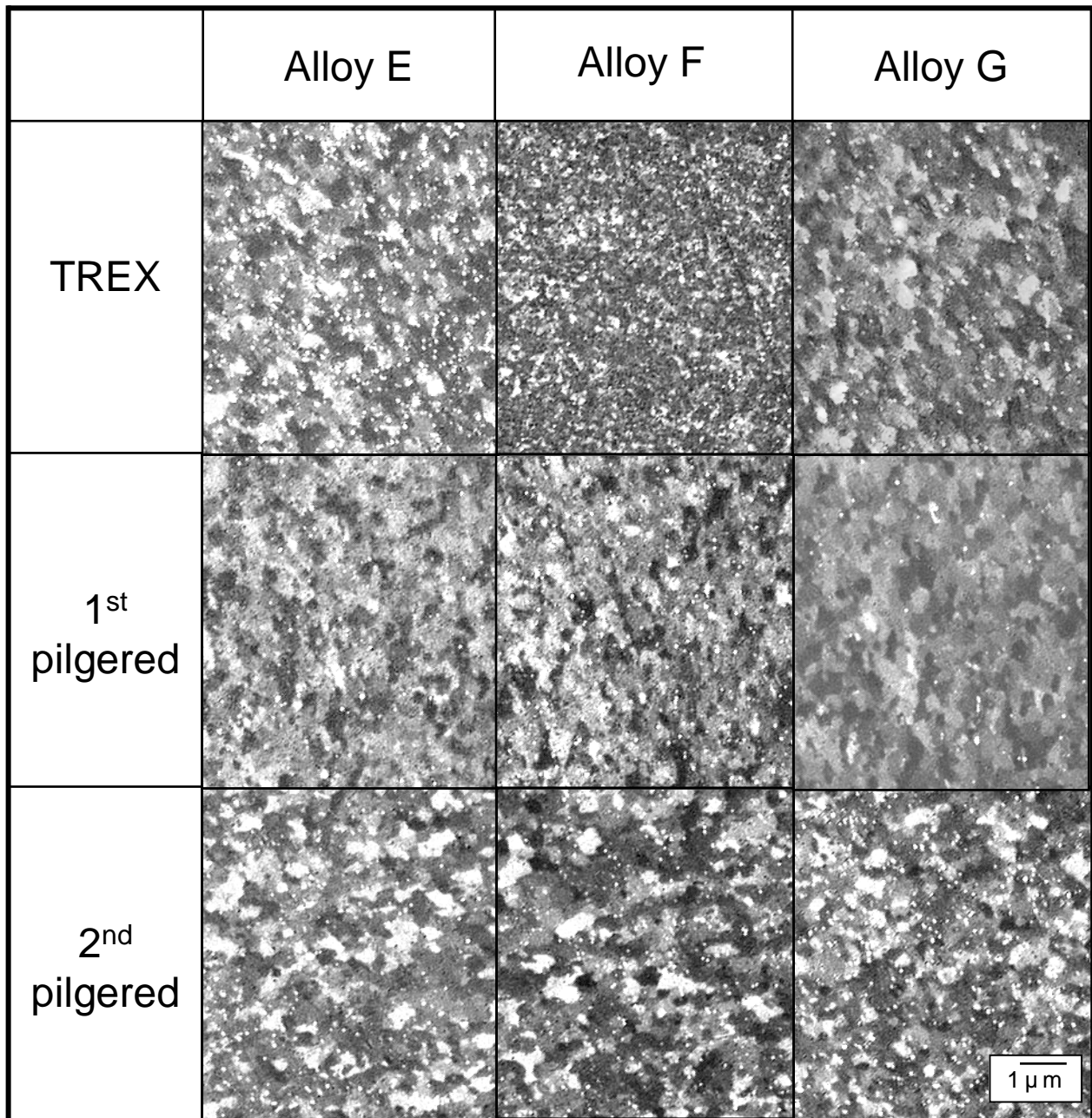


Fig. 3. Variation of microstructure with manufacturing step for alloy E, F and G.

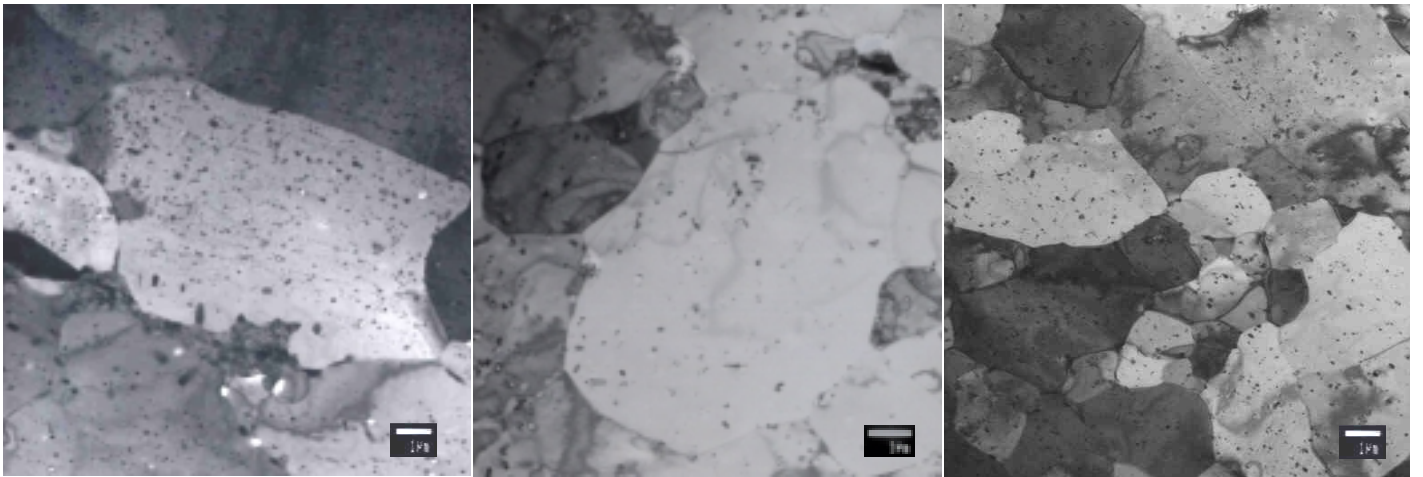


Fig. 4. TEM microstructures of TREXs of alloy E, F and G annealed at 580 °C for 3h;  
(a) Alloy E, (b) Alloy F and (c) Alloy G

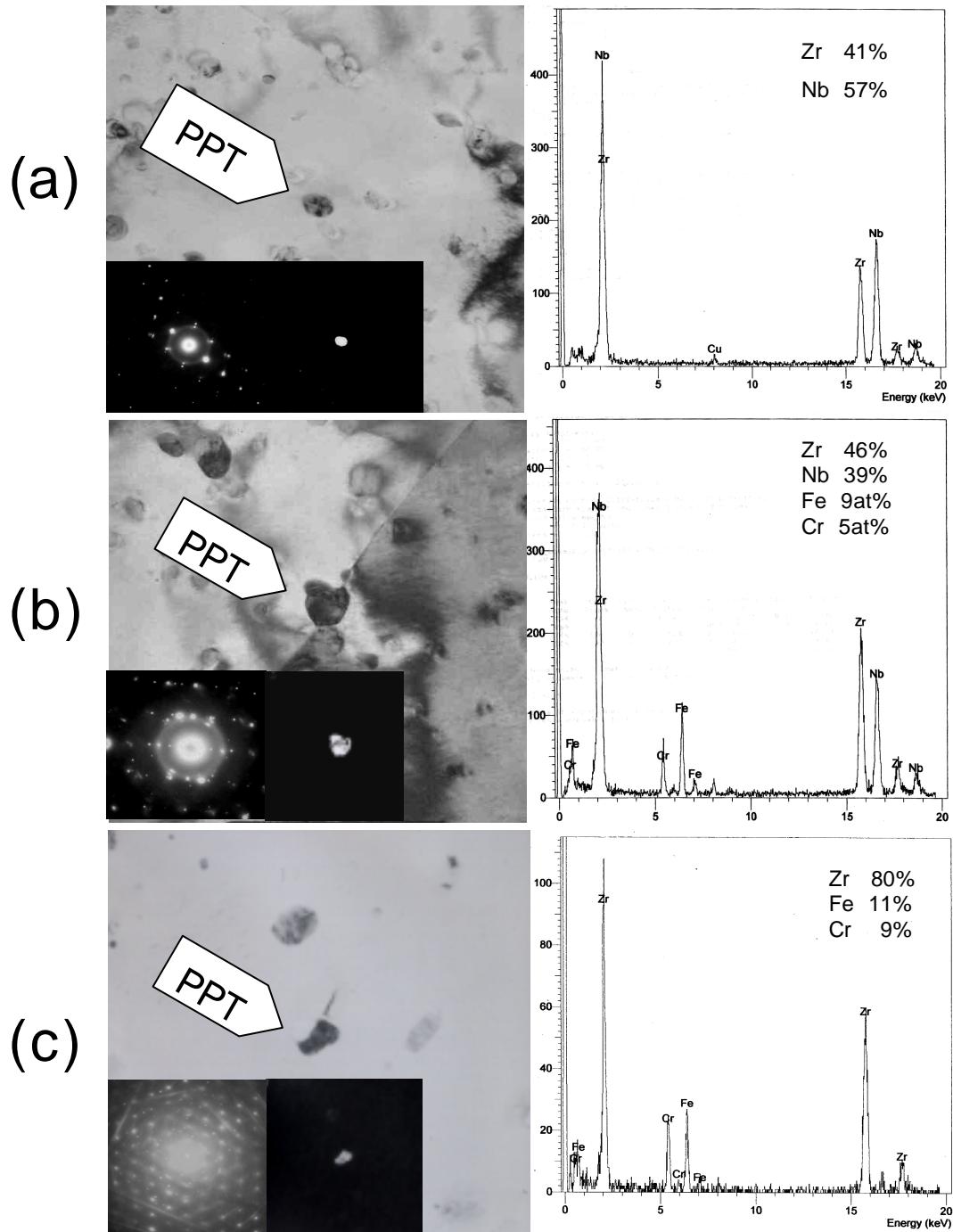


Fig. 5. Precipitates in TREX E, F and G;  
 (a) Alloy E, (b) Alloy F and (c) Alloy G

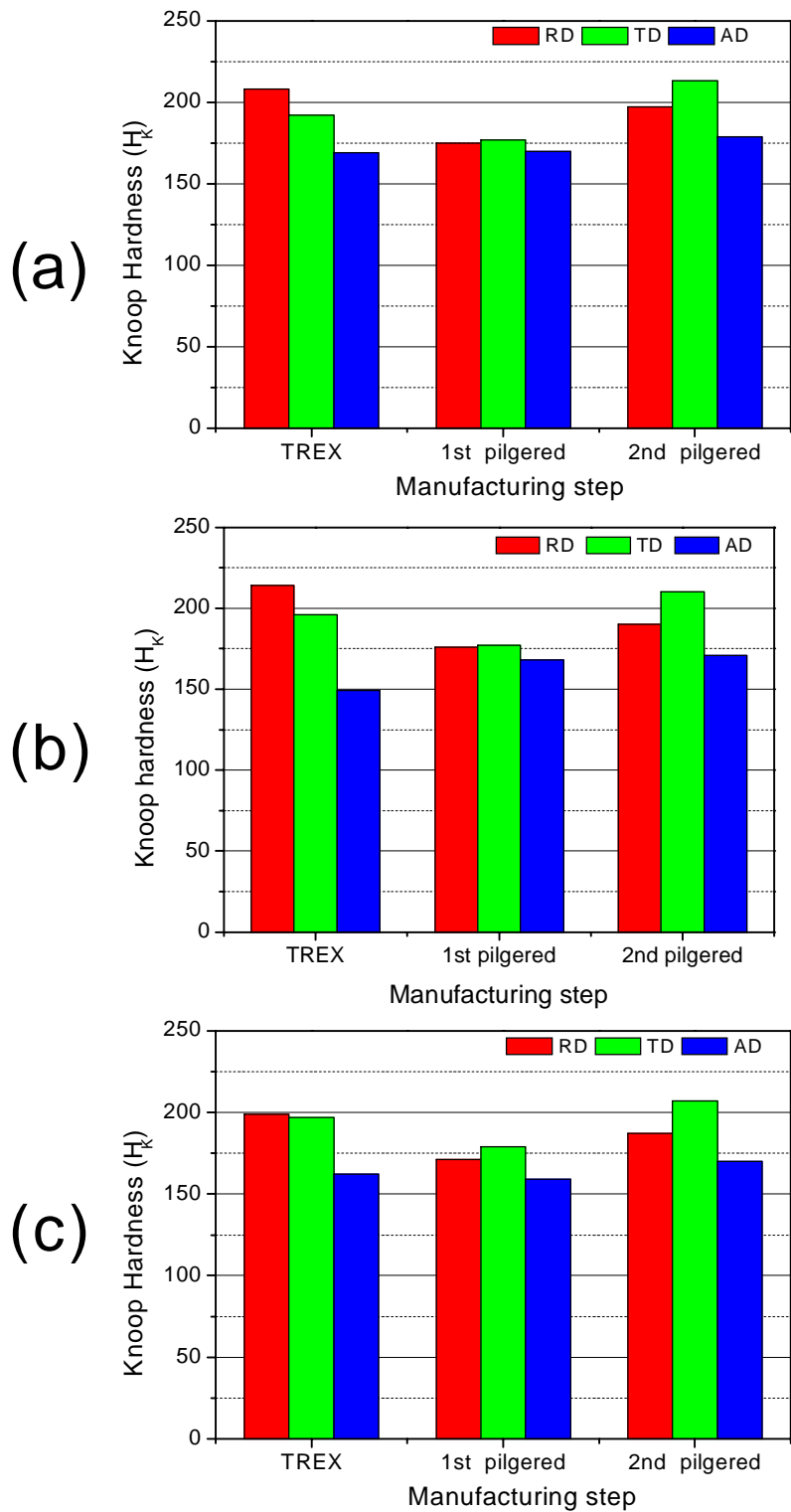


Fig. 6. Variation of hardness with orientation and manufacturing step for Alloy E, F and G; (a) Alloy E, (b) Alloy F and (c) Alloy G

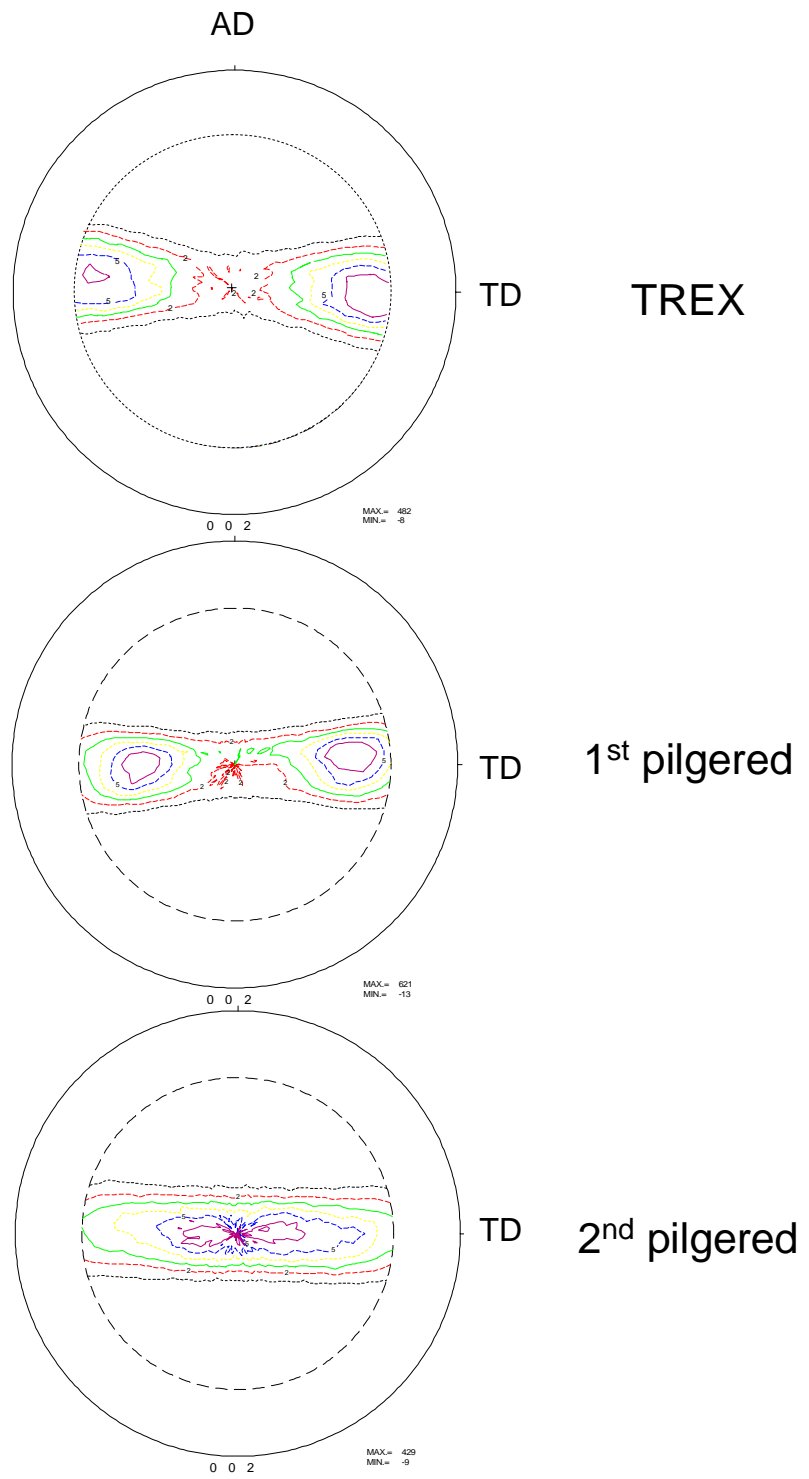
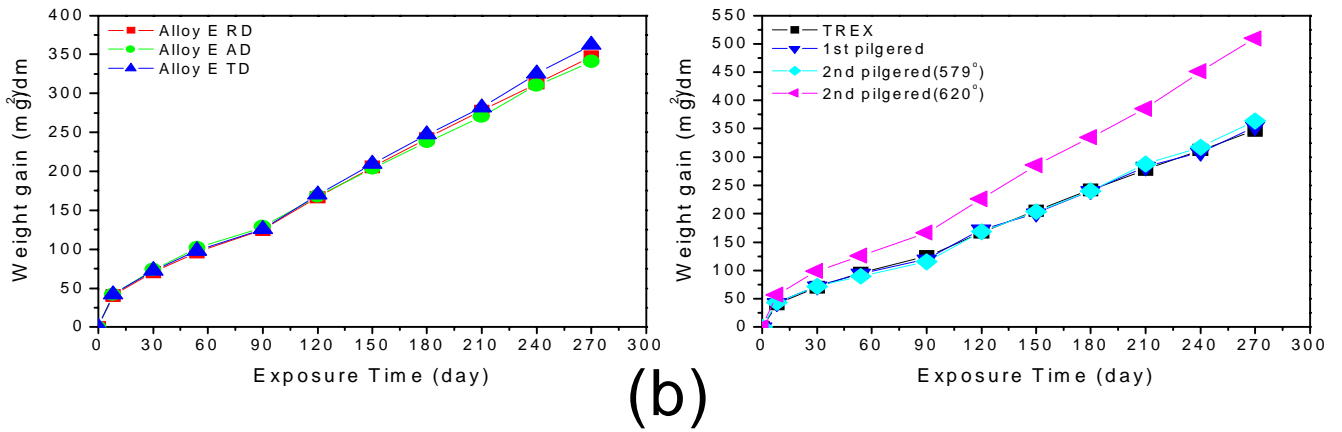
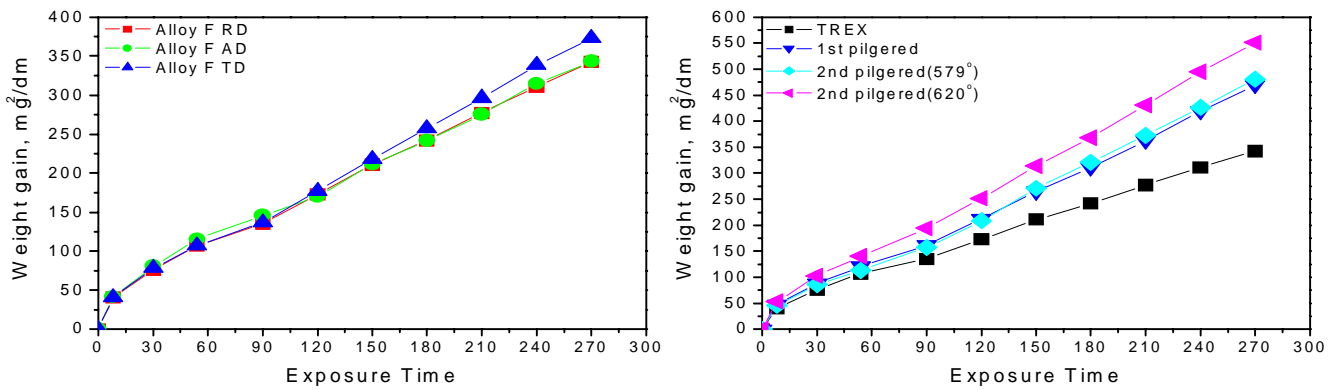


Fig. 7 (0002) pole figures for manufacturing step in Alloy E.

(a)



(b)



(c)

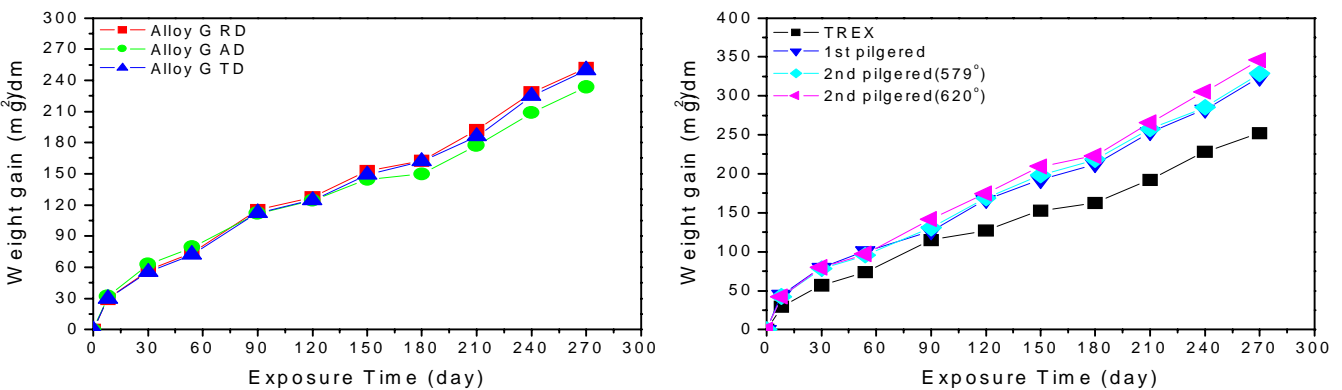


Fig.8. Weight gains of Alloy E, F and G TREX corroded in steam at 400 ;

(a) Alloy E, (b) Alloy F and (c) Alloy G