2004 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

K-피복관의 부식특성

Corrosion Characteristics of K-Claddings

박정용, 최병권, 정용환, 정연호
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150번지

요 약

핵연료피복관의 부식저항성 개선은 고연소도 핵연료의 성공적인 개발을 결정하는 가장 중요한 요소이다. 한국원자력연구소는 합금원소의 첨가량을 조절하고 제조공정을 최적화하여 부식저항성이 월등히 개선된 신합금 핵연료피복관(K-피복관)을 개발하였다. 본 연구에서는 K-피복관 및 외국 피복관의 부식특성을 비교평가하고, 열처리에 따른 부식특성의 변화를 조사하였다. 부식시험은 360℃ 순수물 분위기, 가압경수로의 냉각수조건을 모사한 loop 조건 및 400℃ 수증기 분위기 등의 세가지 조건에서 수행되었다. 부식특성 평가 결과, K-피복관의 부식저항성이 Zry-4 및 A 피복관에 비하여 월등히 우수한 것으로 확인되었으며, K6 피복관의 부식저항성이 K3 피복관에 비하여 우수한 것으로 나타났다. K-피복관의 부식거동은 중간열처리보다는 최종열처리조건의 영향을 크게 받는 것으로 확인되었으며, 최종열처리온도가 감소할수록 부식저항성이 증가하였다.

Abstract

The Improvement of the corrosion resistance of nuclear fuel claddings is the critical issue for the successful development of the high burn-up fuel. KAERI have developed the K-claddings having a superior corrosion resistance by controlling the alloying element addition and optimizing the manufacturing process. The comparative evaluation of the corrosion resistance for K-claddings and the foreign claddings was performed and the effect of the heat treatment on the corrosion behavior of K-claddings was also examined. Corrosion tests were carried out in the conditions of 360℃ pure water, PWR-simulating loop and 400℃ steam, From the results of the corrosion tests, it was found that the corrosion resistance of K-claddings is superior to those of Zry4 and A claddings and K6 showed a better corrosion resistance than K3. The corrosion behavior of K-cladding was strongly influenced by the final annealing rather than the intermediate annealing, and the corrosion resistance increased with decreasing the final annealing temperature.

1. 서 론

핵연료피복관은 핵연료집합체의 안정성을 결정하는 핵심 구조부품으로서 원자로 냉각수 조건에서 우수한 부식저항성을 유지하여야 한다. 최근 원자력발전소의 경제성향상을 위하여 고연소도 핵연료의 개발이 요구되고 있으며, 이를 위해서는 핵연료피복관의 부식저항성 개선이 선결되어야 한다. 핵연료피복관의 부식저항성 개선은 기존 합금의 조성과 열처리 공정을 개선하는 방법과 신합금을 개발하는 방법으로 진행되어 왔다. 특히, Nb를 첨가하여 부식저항성을 개선한 신합금 피복관들이 미국과 프랑스에서 개발되어 상용화를 눈앞에 두고 있으며, 한국원자력연구소에서도 합금원소의 첨가량을 조절하고 열처리공정을 최적화하여 부식저항성이 월등히 개선된 신합금 핵연료피복관인 K-피복관을 개발하여 현재 노외 및 노내성능을 평가하고 있다. 핵연료피복관의 부식저항성은 첨가원소, 석출물의 특성 및 제조공정변수 등에 의해 크게 영향을 받는 것으로 보고되고 있다[1,2]. 특히 최근 개발되고 있는 신합금 핵연료피복관들은 Nb을 첨가하여 부식저항성을 개선하고 있으며, 이와 같이 Nb이 첨가될 경우 부식특성은 제조공정의 열처리 조건에 의해 매우 민감하게 변하는 것으로 알려져 있다[3,4]. 본 연구에서는 한국원자력연구소에서 개발한 신합금 핵연료피복관인 K-피복관의 부식특성을 외국 피복관과 비교평가하고, 제조공정의 열처리 조건에 따른 부식특성을 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 K-피복관과 외국 피복관에 대한 부식시험을 수행하여 부식저항성을 비교평가 하였다. K-피복관은 Zr-1.5wt.%Nb-0.4wt.%Sn-(Fe,Cu) 조성의 K3 피복관과 Zr-1.1wt.%Sn-(Cu) 조성의 K6 피복관이 사용되었고, 외국 피복관으로는 Zr-1.0wt.%Nb-1.0wt.%Sn-0.1wt.%Fe 조성의 A 피복관과 Zr-1.3wt.%Sn-0.2 wt.%Fe-0.1 wt.%Cr 조성의 Zircaloy-4 피복관이 사용되었다.

K 피복관의 제조는 진공아크용해방법을 이용하였으며, forging 후 합금조성의 균질화를 위하여 β상영역에서 용체화처리를 한 후 수냉하였고, 고온 압출과 열처리를 수행하였다. 그 후 1차례의 pilgering과 중간열처리를 수행하여 외경 50.8mm의 TREX로 제조하였으며, 580℃ 및 620℃의 온도에서 중간열처리를 수행하였다. 이와 같이 제조한 TREX에 대하여 3단계의 pilgering과 열처리를 수행하여 외경 9.5mm의 최종 tube로 제조하였다.

부식시편은 각각의 피복관을 40mm의 크기로 절단한 후, 5% HF, 45% HNO_3, 50% H_2O 용액에서 산세처리하였다. 부식시험은 360℃, 18.5MPa의 순수물 분위기, 가압경수로의 냉각수조건을 모사한 loop 조건 및 400℃, 10.5MPa의 수증기 분위기 등의 세가지 조건에서 수행하였고, 부식특성은 부식시간에 따른 무게증가량으로 평가하였다.

합금의 미세조직은 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 관찰하였으며, TEM 시편은 10% $HClO_3$, 90% C_2H_5OH 용액에서 twin-jet polishing 방법을 이용하여 준비하였다. 또한, 부식시험 결과 형성된 산화막에 대하여 X-선 회절분석을 수행하여 결정구조를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1과 Fig. 2는 각각 K3와 K6 피복관의 미세조직을 나타낸 것이다. 일반적으로 Zr 핵연료피복관의 미세조직은 최종열처리 조건에 따라 응력이완조직(stress-relieved), 부분재결정조직(partially recrystallized)및 완전재결정조직(fully recrystallized)으로 나누어진다. 본 연구에서도 최종열처리 조건에 따라 피복관의 미세조직이 크게 달라지는 것으로 확인되었다. 최종열처리 온도가 증가할수록 합금의 재결정도가 증가하였으며, 동일한 열처리를 적용할 경우 K3에 비하여 K6의 재결정도가 높고 결정립의 크기도 큰 것으로 확인되었다. 한편, 중간열처리가 다르더라도 최종열처리가 동일하면 미세조직에는 큰 차이가 없는 것으로 확인되었다. 본 연구에서는 이와 같이 최종 및 중간열처리조건을 달리하여 제조한 K3 및 K6 피복관의 부식특성을 평가하고 외국 피복관의 부식저항성과 비교하였다.

Fig. 3은 360℃ 순수물 분위기에서 K3 피복관에 대한 부식시험 결과를 나타낸 것이다. K3 피복관은 Zry4 및 A 피복관보다 부식저항성이 우수한 것으로 나타났으며, 열처리조건에 따라 부식거동이 변화하는 것으로 확인되었다. Fig. 4는 360℃ 순수물 분위기에서의 K6 피복관의 부식거동을 나타낸 것이다. K6 피복관도 K3 피복관과 마찬가지로 Zry4 및 A 피복관보다 부식저항성이 우수한 것으로 확인되었고, 열처리에 따라 부식속도의 차이를 나타내었다. 특히, K6는 열처리에 따른 부식거동의 차이가 K3에 비하여 큰 것으로 확인되었다. 한편, Zry4 피복관은 부식속도의 주기적인 천이거동을 나타내었으나, K 피복관은 이러한 천이거동을 나타내지 않고 낮은 부식속도를 유지하였다.

Fig. 5는 PWR 모사조건에서 K3 피복관에 대한 부식시험 결과를 나타낸 것이다. K3 피복관은 PWR 모사조건에서 Zry4 및 A 피복관보다 부식저항성이 월등히 우수한 것으로 나타났으며, 360℃ 순수물 분위기에 비하여 열처리에 따른 부식거동의 차이가 크지 않은 것으로 확인되었다. Fig. 6는 PWR 모사분위기에서 K6 피복관의 부식거동을 나타낸 것으로서, 열처리에 따른 부식거동의 차이는 크지 않았으나, Zry4 및 A 피복관에 비하여 부식저항성이 월등히 우수한 것으로 확인되었다.

Fig. 7은 400℃ steam 분위기에서 K3 피복관에 대한 부식시험 결과를 나타낸 것이다. 400℃ 부식시험에서는 360℃에 비하여 부식속도가 크게 증가하였고 열처리에 따른 부식속도의 차이도 크게 나타났으며, 최종열처리를 470℃에서 수행한 경우 가장 낮은 부식속도를 나타내었다. Fig. 8은 400℃ 수증기 분위기 분위기에서 K6의 부식거동을 나타낸 것이다. K6의 경우도 400℃ 부식조건에서는

부식속도가 크게 증가하였으나 외국 피복관에 비하여 낮은 부식속도를 유지하였으며, 특히 최종 열처리를 470℃에서 수행한 경우 부식저항성이 월등히 우수한 것으로 확인되었다.

Fig. 9는 K3 및 K6 피복관의 부식에 미치는 최종열처리 온도의 영향을 나타낸 것이다. 최종열처리 온도가 증가할수록 K 피복관의 부식저항성은 감소하는 것으로 확인되었으며, 응력이완조직이 재결정조직에 비하여 부식저항성이 우수한 것으로 나타났다. 한편, Fig. 10은 K3 및 K6 피복관의 부식에 미치는 중간열처리 온도의 영향을 나타낸 것으로서 중간열처리 온도가 증가할수록 피복관의 부식저항성은 감소하였으나, 최종열처리에 비하여 중간열처리에 따른 부식거동의 변화는 크지 않은 것으로 나타났다. 한편, 동일한 열처리를 수행할 경우 K6 피복관의 부식저항성이 K3 피복관에 비하여 우수하였다.

Fig. 11은 K3 및 K6 피복관의 부식시험 결과 형성된 산화막에 대하여 XRD 분석을 수행하여 결정구조를 분석한 결과이다. K 피복관 산화막은 이전 연구결과와 마찬가지로 정방정 및 단사정 결정구조가 혼합되어 있는 것으로 확인되었으나, 본 연구에서는 정방정구조 피크의 강도가 매우 낮은 것으로 나타났다. 또한, 두 합금 모두 부식시험 결과 형성된 산화막에는 집합조직이 크게 발달되어 있는 것으로 확인되었다. Zr 합금의 산화막은 산화막과 기지금속의 계면에 인접한 치밀한 산화층과 표면에 인접한 상대적으로 치밀하지 못한 산화층으로 구성되어 있는 것으로 보고되어 있다[5]. 또한, 표면 근처의 산화막은 단사정 결정구조만으로 이루어져 있는 반면, 계면에 인접한 치밀한 산화막은 정방정과 단사정 결정구조가 혼합되어 있는 것으로 보고되어 있다[6]. Zr 합금의 부식거동은 계면에 인접한 치밀한 산화층에 의해 좌우되며, 이러한 내부 산화층에서 정방정 결정구조의 분율이 증가할수록 부식저항성이 향상되는 것으로 해석되고 있다[6]. 하지만 본 연구에서는 K6의 부식저항성이 K3에 비하여 우수한 것으로 나타났으나 정방정구조 피크의 강도는 두 합금에서 거의 유사한 것으로 나타났으며, 본 연구에서는 정방정구조의 분율로 두 합금의 부식거동의 차이를 설명하기는 부족한 것으로 판단되었다.

본 연구결과 K3 및 K6 피복관의 부식저항성은 Zry4 및 A 피복관에 비하여 매우 우수한 것으로 확인되었고, 두 피복관 모두 부식거동이 최종열처리의 영향을 크게 받는 것으로 나타났으며 응력이완조직의 부식저항성이 재결정조직에 비하여 매우 우수한 것으로 확인되었다.

4. 결론

(1) K-피복관 및 외국 피복관에 대한 부식특성 평가 결과, K-피복관의 부식저항성이 Zry-4 및 A 피복관에 비하여 월등히 우수한 것으로 확인되었으며. K6 피복관의 부식저항성이 K3 피복관에 비하여 우수한 것으로 나타났다.

(2) K-피복관의 부식거동은 중간열처리보다는 최종열처리조건의 영향을 크게 받는 것으로 확인되었으며, 최종열처리온도가 증가할수록 부식저항성이 감소하였다.

참고문헌

1) H. Anada, B. H. Herb, K. Nomoto, S. Hagi, R. A. Graham and T. Kuroda, ASTM STP 1295 (1996) 74.

2) H. Anada, K. Nomoto and Y. Shida, ASTM STP 1245 (1994) 307.

3) G. P. Sabol, G. R. Kilp, M. G. Balfour and E. Roberts, ASTM STP 1023 (1989) 227.

4) J. -P. Mardon, D. Charquet and J. Senevat, ASTM STP 1354 (2000) 505.

5) P. Barberis and A. Frichet, J. Nucl. Mater. 273, 182 (1999).

6) J. Godlewski, Ziriconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1245, 663 (1993).

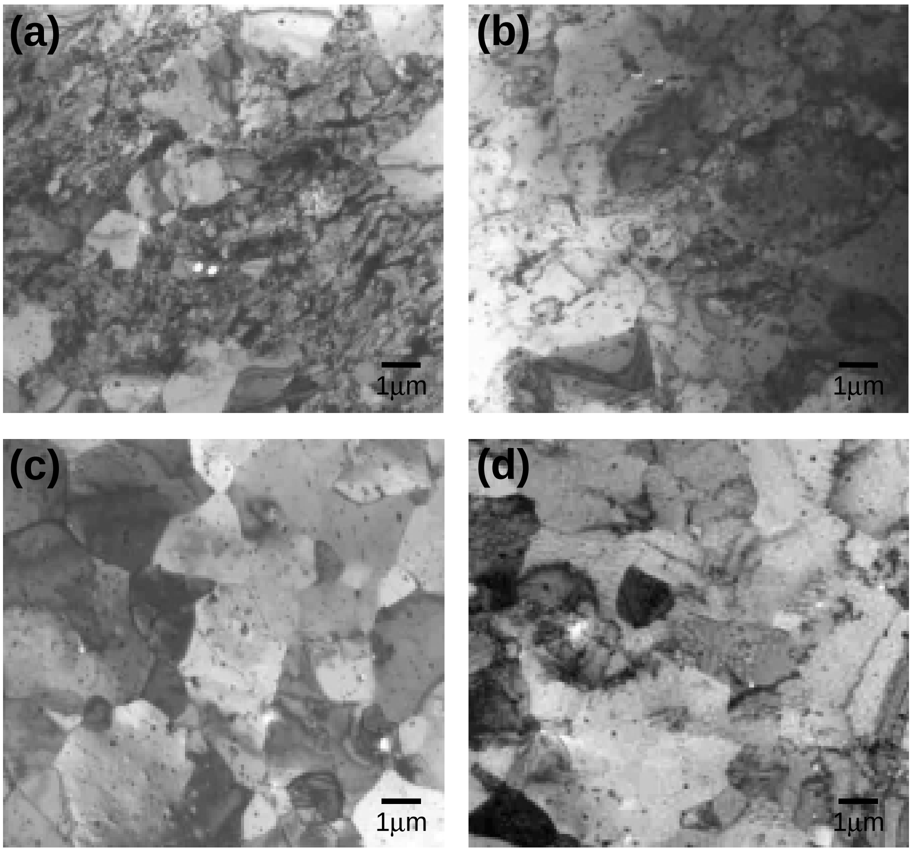


Fig. 1. Transmission electron micrographs of K3 claddings which are intermediate-annealed at 570°C and final-annealed at (a) 470°C, (b) 510°C and (c) 570°C, and (d) intermediate-annealed at 620°C and final-annealed at 510°C.

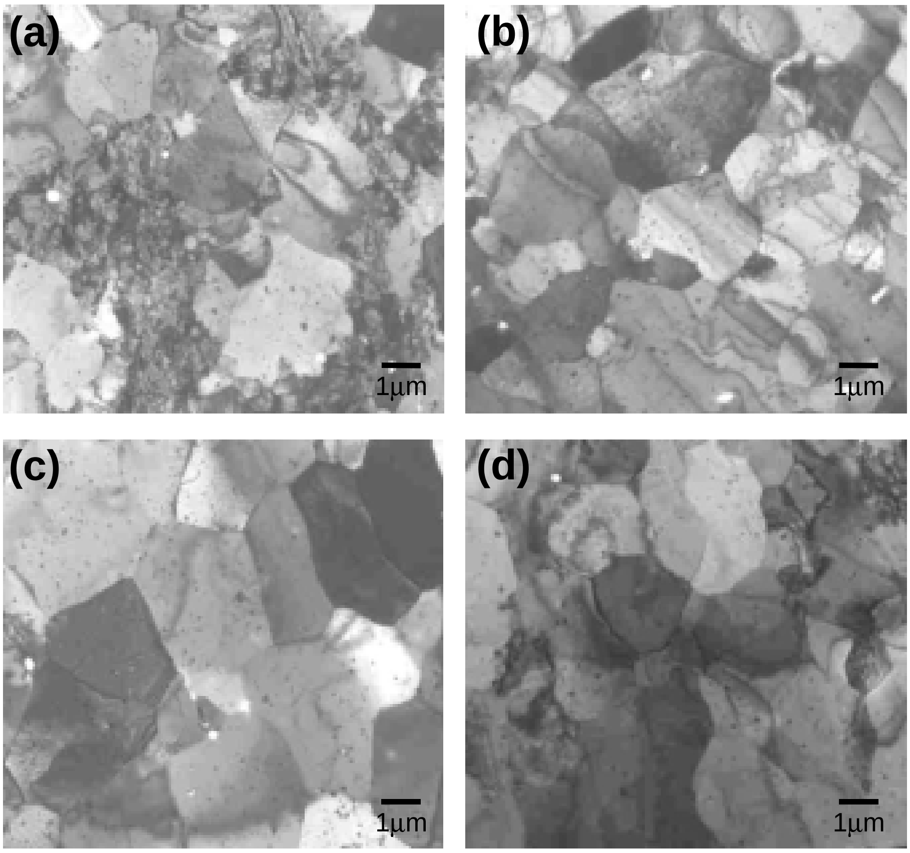


Fig. 2. Transmission electron micrographs of K6 claddings which are intermediate-annealed at 570°C and final-annealed at (a) 470°C, (b) 510°C and (c) 570°C, and (d) intermediate-annealed at 620°C and final-annealed at 510°C.

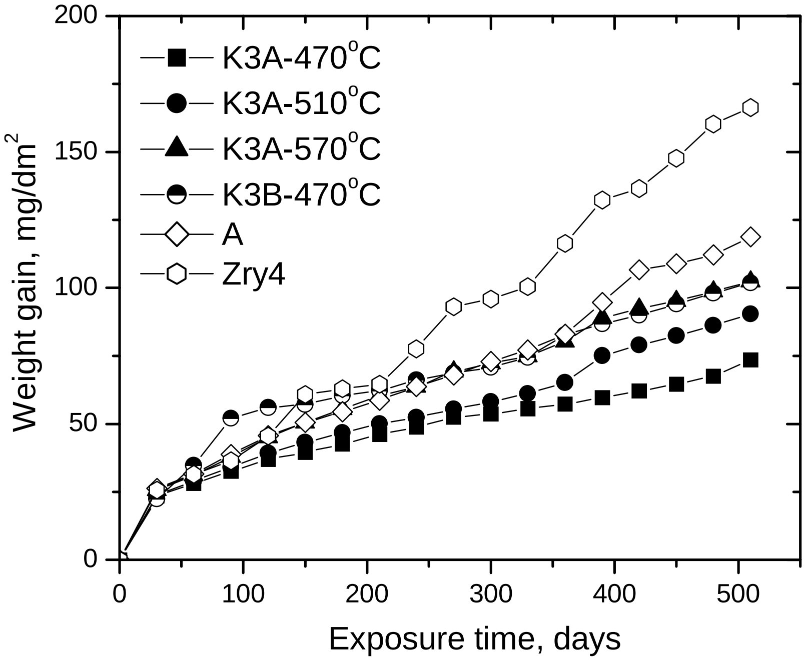


Fig. 3. Corrosion behavior of K3 claddings in 360°C pure water.

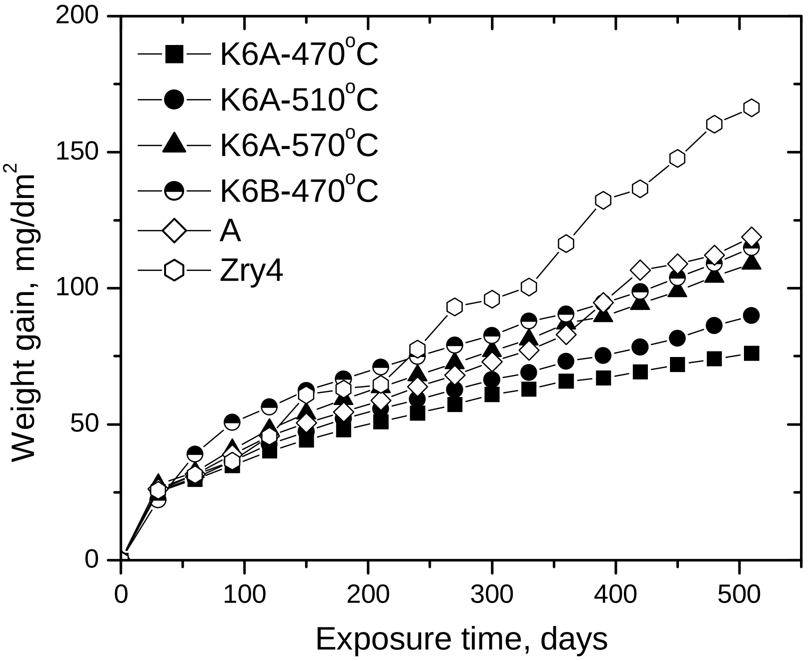


Fig. 4. Corrosion behavior of K6 claddings in 360°C pure water.

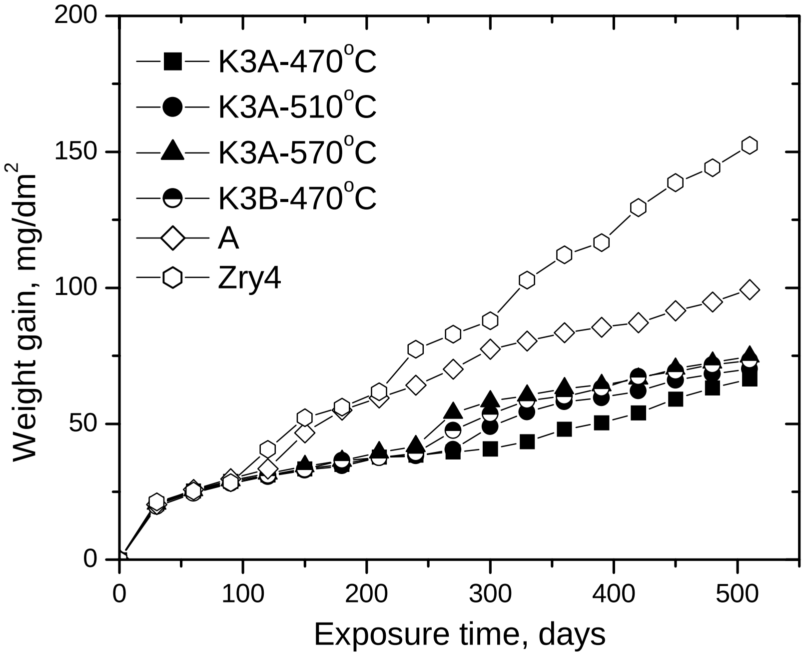


Fig. 5. Corrosion behavior of K3 claddings in PWR-simulating loop.

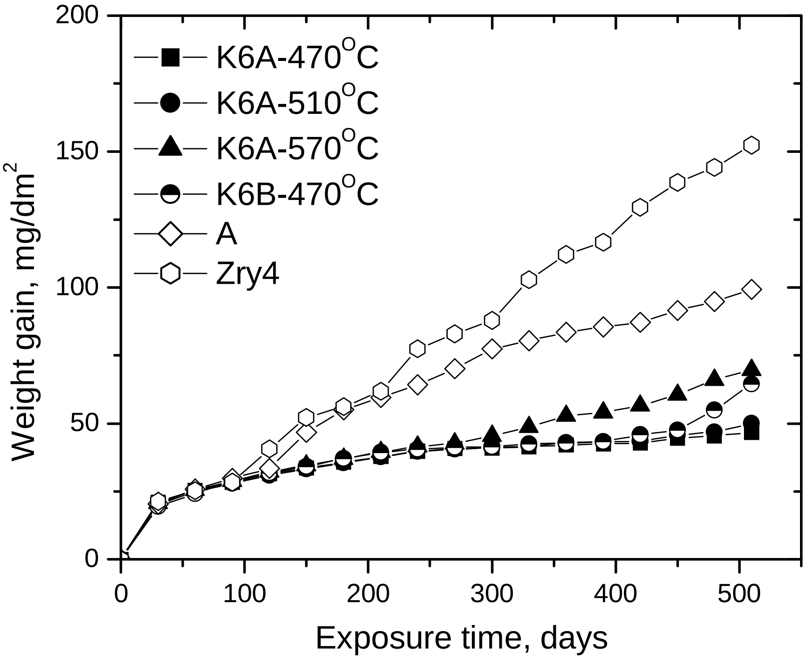


Fig. 6. Corrosion behavior of K6 claddings in PWR-simulating loop.

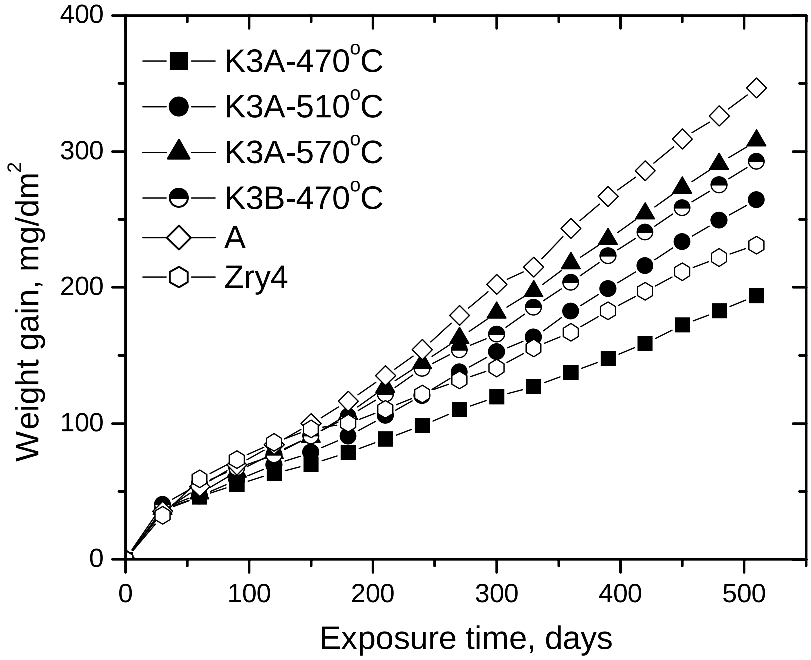


Fig. 7. Corrosion behavior of K3 claddings in 400°C steam.

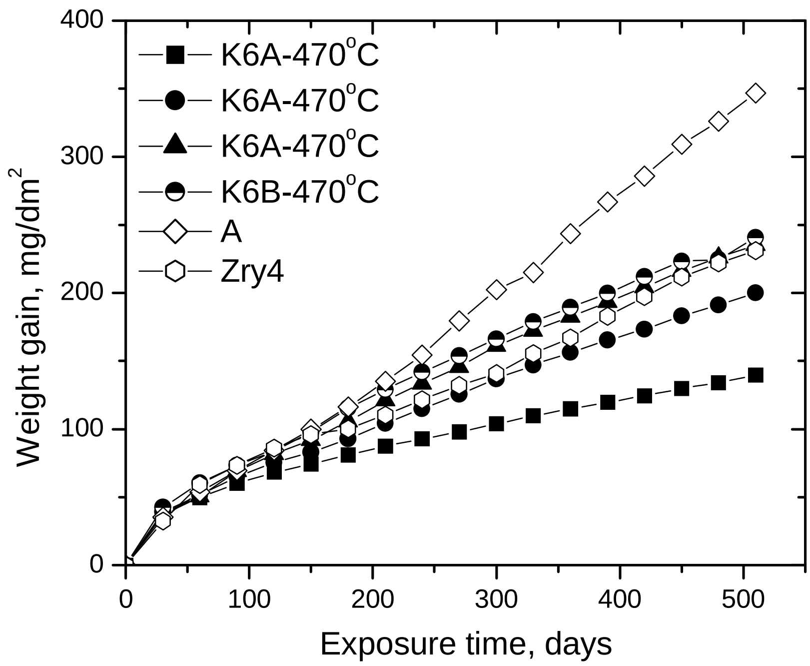


Fig. 8. Corrosion behavior of K6 claddings in 400°C steam.

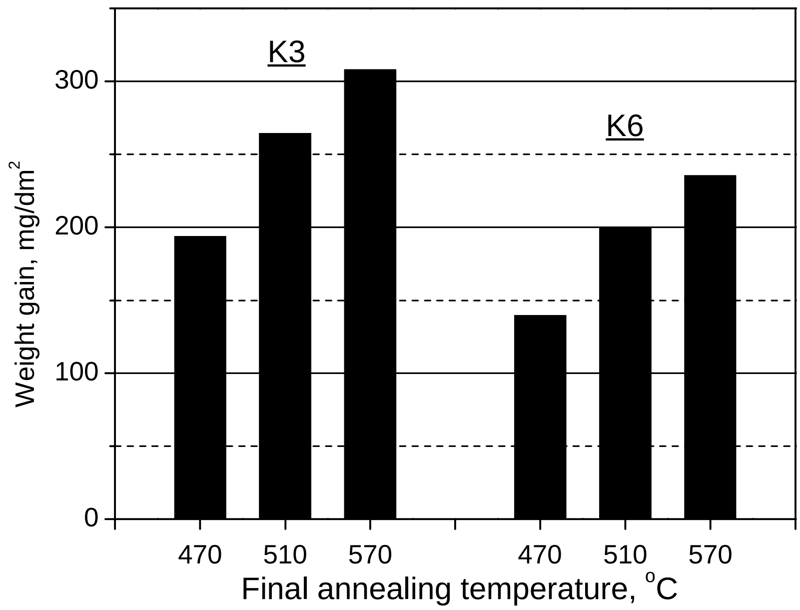


Fig. 9. Effect of final annealing temperature on the corrosion behavior of K3 and K6 claddings in 400°C steam.

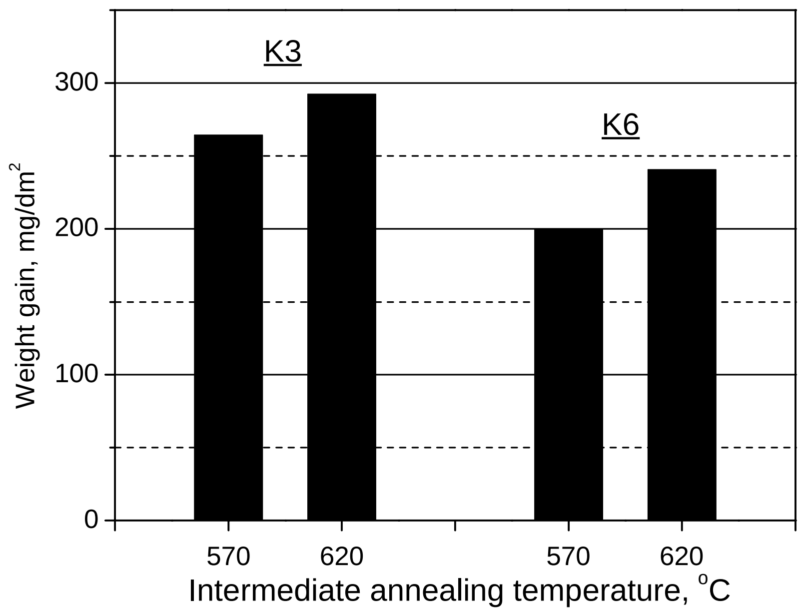
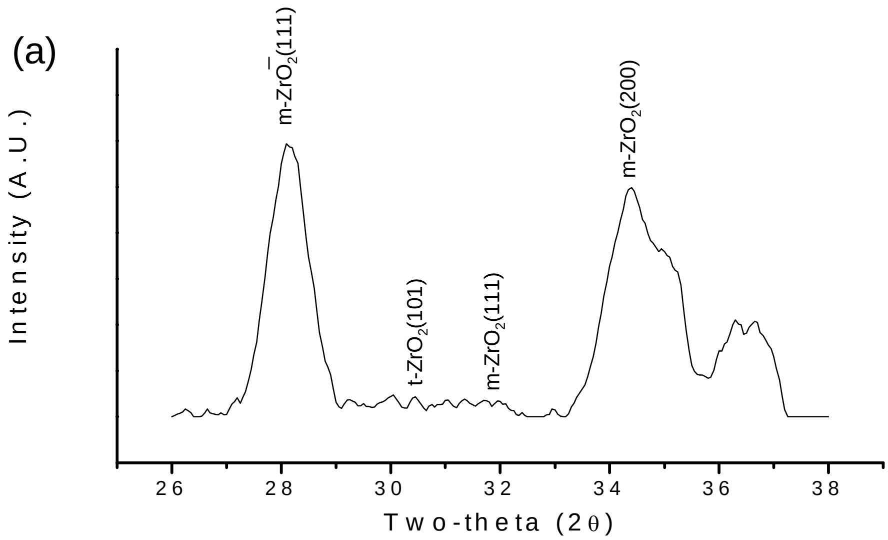


Fig. 10. Effect of intermediate annealing temperature on the corrosion behavior of K3 and K6 claddings in 400°C steam.



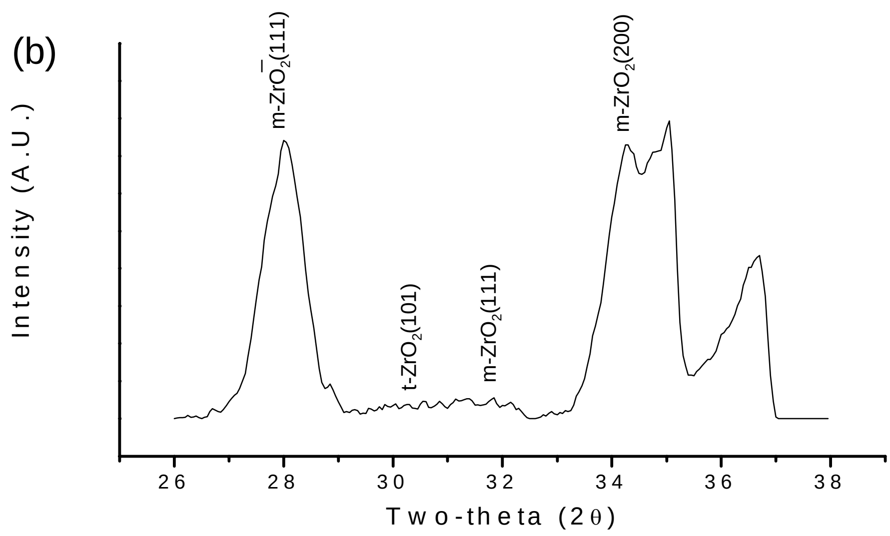


Fig. 11. X-ray diffraction results on the oxides formed on (a) K3 and (b) K6 claddings corroded to a weight gain of about 30mg/dm^2 in PWR-simulating loop.