

신합금 핵연료피복관의 부식거동에 미치는  
중간열처리, 최종열처리 및 집합조직의 영향

Effects of Intermediate Annealing, Final Annealing and Texture on  
the Corrosion Behavior of Advanced Nuclear Fuel Cladding

박정용, 정용환, 정연호  
한국원자력연구소  
대전광역시 유성구 덕진동 150

요약

신합금 핵연료피복관의 부식에 미치는 중간열처리, 최종열처리 및 집합조직의 영향을 조사하였다. 신합금 피복관의 부식특성은 중간열처리보다는 최종열처리에 더 큰 영향을 받는 것으로 확인되었으며, 최종열처리 온도가 증가할수록 부식저항성이 향상되는 것으로 확인되었다. 유사한 미세조직을 가지고 있으나 집합조직의 특성이 다른 합금들에 대한 부식시험 결과, 미세조직이 유사할 경우 합금의 초기 부식거동은 집합조직에 큰 영향을 받는 것으로 나타났으며, 부식면에 수직인 방향으로 (0002)면의 집합도가 높을수록 부식저항성이 향상되는 것으로 나타났다. 하지만 부식이 진행될수록 부식에 미치는 집합조직의 영향은 감소하는 것으로 나타났으며, 이는 산화막이 특정한 두께 이상으로 형성된 후에는 집합조직보다는 산화막 특성이 부식속도에 더 크게 영향을 미치기 때문에 나타나는 것으로 판단된다.

Abstract

Effects of intermediate annealing, final annealing and texture on the corrosion of the advanced nuclear fuel cladding. The corrosion characteristics of the alloy was highly influenced by final annealing than intermediate annealing, and the corrosion resistance increased with increasing the final annealing temperature. From the result on the corrosion test for the alloy with similar microstructure and different texture characteristics, the corrosion resistance in the early stage of corrosion was highly affected by texture and corrosion resistance increased when (0002) texture normal to the corrosion surface was well developed. However, the effect of texture decreased when corrosion was proceeded. It is suggested that texture of the alloy plays a important role in corrosion behavior at early stage of corrosion though the corrosion behavior is dominated by oxide characteristics when thick oxide was formed.

## 1. 서론

핵연료피복관은 원자력발전소의 경제성을 결정하는 가장 핵심적인 부품으로서, 고연소도 핵연료피복관의 개발을 위하여 부식저항성의 개선이 필수적으로 요구되고 있다. 핵연료피복관의 부식저항성은 첨가원소, 석출물의 특성 및 제조공정변수 등에 의해 크게 영향을 받는 것으로 보고되고 있다<sup>1,2)</sup>. 특히 최근 개발되고 있는 신합금 핵연료피복관들은 Nb를 첨가하여 부식저항성을 개선하고 있으며, 이와 같이 Nb이 첨가될 경우 부식특성은 제조공정의 열처리 조건에 의해 매우 민감하게 변하는 것으로 알려져 있다<sup>3,4)</sup>.

한편, 피복관의 노내성능 및 수소 흡수성과 관련하여 집합조직이 매우 중요한 변수로서 고려되고 있다. 피복관의 제조공정에 따른 집합조직의 변화에 대한 연구들은 활발하게 진행되어 왔으며<sup>5,6)</sup>, 집합조직과 부식저항성과의 관계에 대한 연구들도 수행되어 왔다<sup>7)</sup>. 그러나 피복관의 부식거동에 미치는 집합조직의 영향에 대해서는 아직까지 명확하게 밝혀지지 않고 있는 실정이다.

본 연구에서는 신합금 핵연료피복관의 부식에 미치는 중간열처리, 최종열처리 및 집합조직의 영향을 조사하였다. 피복관의 제조공정 변수를 다양하게 적용함으로써 각각의 공정변수들이 최종 피복관의 부식에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 최종 피복관과 함께 TREX 및 pilgering 단계의 소재에 대하여 TEM 미세조직관찰, 집합조직 분석 및 부식특성 평가 등을 수행하여 피복관의 부식에 미치는 미세조직과 집합조직의 영향을 조사하고자 하였다.

## 2. 실험방법

Table 1은 본 연구에 사용된 합금의 화학조성을 나타낸 것이다. Zircaloy-4, A 및 B 피복관은 as-received 상태의 시편을 이용하였다. D 합금의 제조는 진공아크용해방법을 이용하였으며, forging 후 합금조성의 균질화를 위하여  $\beta$ 상영역에서 용체화처리를 한 후 수냉하였고, 고온 압출과 열처리를 수행하였다. 그 후 1차례의 pilgering과 중간열처리를 수행하여 외경 50.8mm의 TREX로 제조하였으며, 580°C, 600°C 620°C 및 640°C의 온도에서 중간열처리를 수행하였다. 이와 같이 제조한 TREX에 대하여 3단계의 pilgering과 열처리를 수행하여 외경 9.5mm의 최종 tube로 제조하였다. 본 연구에서는 TREX 및 pilgering 단계의 중간소재와 최종 크기의 피복관에 대하여 미세조직관찰, texture 분석, 및 부식시험을 수행하였다.

부식시편은 10×10×1 mm<sup>3</sup>의 크기로 가공하여 연마지 800번까지 기계적 연마를 수행한 후, 5% HF, 45% HNO<sub>3</sub>, 50% H<sub>2</sub>O 용액에서 산세처리하였다. 부식시험은 autoclave를 이용하여 360°C, 18.5MPa의 물 분위기와 400°C, 10.5MPa의 수증기 분위기의 2가지 조건에서 수행하였고, 부식특성은 부식시간에 따른 무게증가량으로 평가하였다. 합금의 미세조직은 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 관찰하였으며, TEM 시편은 10% HClO<sub>3</sub>, 90% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 용액에서 twin-jet polishing 방법을 이용하여 준비하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 국산 신합금 핵연료피복관인 D 피복관과 외국 신합금 핵연료피복관인 Zircaloy-4, A 및 B 피복관의 부식특성을 비교하여 나타낸 것이다. 부식시험은 autoclave 부식시험장치를 이용하여 360°C, 18.5MPa의 물 분위기에서 300일 동안 수행되었으며, 부식특성은 주기적으로 부식시편을 꺼내어 무게증가를 측정하여 평가하였다. 그림 1에서 나타낸 것과 같이, D 피복관은 외국 피복관에 비하여 300일까지 매우 우수한 부식특성을 나타내었다. 상용 피복관인 Zircaloy-4는 수차례의 주기적인 천이현상을 보이며 가장 나쁜 내식성을 나타내었고, A와 B 합금에서는 주기적인 천이현상은 관찰되지 않았으나, 부식속도가 D 합금에 비하여 높은 것으로 나타났다. D 합금의 경우 270일 이후 부식속도가 다소 증가하는 경향을 보였으나, 급격한 천이현상을 보이지는 않았으며, 가장 우수한 부식특성을 나타내었다.

그림 2는 신합금 핵연료피복관의 미세조직을 나타낸 것이다. Zircaloy-4, A 및 B 피복관은 as-received 상태의 미세조직을 나타낸 것이고, D 피복관은 470°C에서 2.5시간동안 최종열처리를 수행한 미세조직을 나타낸 것이다. Zircaloy-4 피복관의 미세조직은 가공에 의해 발생한 다수의 전위가 관찰되는 전형적인 응력이완 열처리조직을 나타내었고, A 합금의 미세조직은 재결정된 입자 사이로 가공조직이 일부 남아 있는 부분 재결정조직을 나타내었다. B 합금은 완전 재결정 조직을 가지고 있는 것으로 확인되었으며, 재결정 입자의 입내 및 입계에 다수의 제 2상들이 형성되어 있는 것으로 관찰되었다. 한편, D 합금은 470°C에서 최종 열처리를 수행한 관계로 재결정 조직과 함께 가공조직을 가지고 있는 부분 재결정 열처리조직을 나타내었으며, 이러한 미세조직은 B 합금과 유사한 것으로 확인되었다.

그림 3은 D 피복관의 부식에 미치는 중간열처리 및 최종열처리 효과를 나타낸 것이다. 중간 열처리는 TREX 가공 후 580°C, 600°C, 620°C 및 640°C 등 4가지 조건에서 수행되었고, 최종 열처리는 470°C와 520°C의 2가지 조건에서 수행되었다. 그림 3에서 나타낸 것과 같이, 피복관의 부식특성은 TREX 가공 후 열처리에는 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났으나, 최종 열처리에는 크게 영향을 받는 것으로 나타났다. 최종 열처리를 470°C에서 수행한 피복관의 부식특성이 520°C에서 수행한 피복관에 비하여 우수한 부식특성을 나타내었다. 520°C에서 최종 열처리를 수행한 피복관은 210일 이후 부식속도가 증가하는 천이현상을 나타내었으나, 470°C에서 최종 열처리를 수행한 피복관의 경우는 270일 까지 낮은 부식속도를 유지하다가 270일 이후 부식속도가 다소 증가하는 현상을 나타내며 우수한 부식특성을 나타내었다. 470°C에서 최종열처리를 수행할 경우 천이현상이 늦게 나타나며 부식저항성이 향상되는 것으로 판단된다.

그림 4는 D 피복관의 부식에 미치는 1차 필거링 후 열처리의 영향을 나타낸 것이다. 1차 필거링 후의 열처리는 590°C와 620°C의 2가지 조건이 적용되었으며, 열처리 온도 변화에 따른 부식특성의 차이는 관찰되지 않았다. 그림 5는 D 피복관에 대한 최종 열처리 후

의 미세조직을 나타낸 것으로서, 470°C의 경우 가공조직이 다량 잔존하는 부분 재결정 조직을 나타내었고, 520°C의 경우 열처리 온도의 증가로 인해 재결정이 빠르게 진행되어 재결정이 거의 완료된 미세조직을 나타내고 있으나, 결정의 성장은 크게 진행되지 않은 것으로 확인되었다. 따라서 D 피복관의 부식특성에 미치는 중간 및 최종 열처리의 영향을 조사한 결과, 부식특성은 중간열처리 보다는 최종열처리에 더 크게 영향을 받는 것으로 확인되었으며, 최종 열처리 온도가 증가할수록 천이현상이 더 빠르게 진행되는 것으로 나타났다.

그림 6은 D 피복관을 이용하여 제조단계의 중간소재에 대한 부식특성을 평가한 것이다. 부식특성에 미치는 열처리의 영향을 배제하고 가공단계의 효과만을 조사하기 위하여 각각의 가공 단계 후 열처리는 유사한 조건에서 수행되었다. D 합금은 가공이 진행될수록 부식특성이 향상되는 것으로 관찰되었다. 그림 7은 TREX 가공 후 580°C에서 열처리한 시편의 미세조직 및 최종 크기의 피복관 가공 후 580°C에서 열처리한 시편의 미세조직을 나타낸 것이다. 두 시편의 미세조직은 유사한 것으로 나타났으며, 이는 가공 단계가 다르다고 하더라도 동일한 열처리 조건을 적용한 결과라고 생각된다. 이와같이 동일한 미세조직을 가지고 있음에도 불구하고, 그림 6에 나타난 것과 같이, 가공이 진행될수록 부식저항성이 감소하는 것은 합금의 미세조직보다는 다른 인자들이 부식에 더 큰 영향을 미쳤기 때문이라고 판단된다.

본 연구에서는 부식에 미치는 집합조직의 영향을 조사하기 위하여, 580°C에서 열처리한 TREX로부터 부식면이 3가지 다른 방향성을 갖도록 부식시편을 가공하여 부식시험을 수행하였다. 피복관 가공시 pilgering 공정에 의해 형성되는 집합조직의 영향으로 인하여 그림 8과 같이 부식시편을 가공하였을 경우 부식면에 수직인 방향으로 (0002)면의 집합도가 달라지게 된다. 그림 8은 부식에 미치는 결정방향의 영향을 나타낸 것으로서, 부식시험 초기에는 부식면에 수직방향이 RD 및 TD와 평행한 시편이 AN 시편에 비하여 우수한 부식저항성을 나타내었다. 그러나 부식이 진행됨에 따라 시편의 방향성에 따른 부식저항성의 차이가 줄어들면서 120일 이후에는 3종류의 시편 모두 거의 유사한 부식저항성을 나타내었다.

그림 9는 TREX 및 최종 크기의 피복관에 대한 (0002) 극점도를 나타낸 것이다. TREX 시편에 비하여 최종 크기의 피복관에서 RD 방향으로 (0002)면의 집합도가 더 큰 것으로 나타났다. Table 2는 각각의 가공 단계의 시편에 대하여 각각 radial, tangential 및 axial 방향에 대한 (0002)면의 집합도, 즉 Kearn's number를 나타낸 것이다. TREX 시편의 경우 radial 방향으로의 집합도가 가장 크며, axial 방향으로의 집합도가 가장 낮은 것으로 나타났다. 또한, 가공이 진행될수록 radial 방향으로의 집합도가 증가하는 것으로 나타났다. 이와 같은 집합조직의 변화는 각각의 제조단계에서의 부식특성과 깊은 관련이 있는 것으로 판단된다. 그림 10인 TREX의 방향에 따른 부식저항성과 집합조직과의 관계를 나타낸 것이다. 또한, 제조공정단계에서의 부식저항성과 집합조직과의 관계도 함께 나타내었다. 그림 10에서 나타난 것과 같이, 부식면에 수직인 방향으로 (0002)면의 집합도가 클수록 부식특성이 향상되는 것으로 확인되었다. 이러한 기지금속의 집합조직은 부식시험동

안 형성되는 산화막의 결정구조에 영향을 미치게 되는 것으로 생각되며, (0002)면의 집합도가 클수록 tetragonal  $ZrO_2$ 의 생성이 촉진되어 부식저항성이 향상되는 것으로 판단된다. 그러나 이러한 집합조직의 영향은 부식초기에는 크게 나타나지만 부식이 더욱 진행되면 그 영향이 감소하게 되며, 이는 산화막이 특정한 두께 이상으로 형성된 후에는 집합조직보다는 산화막 특성이 부식속도에 더 크게 영향을 미치기 때문인 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

신합금 핵연료피복관의 부식에 미치는 중간열처리, 최종열처리 및 집합조직의 영향을 조사하였다. 신합금 피복관의 부식특성은 중간열처리보다는 최종열처리에 더 큰 영향을 받는 것으로 확인되었으며, 최종열처리 온도가 증가할수록 부식저항성이 향상되는 것으로 확인되었다. 유사한 미세조직을 가지고 있으나 집합조직의 특성이 다른 합금들에 대한 부식시험 결과, 미세조직이 유사할 경우 합금의 초기 부식거동은 집합조직에 큰 영향을 받는 것으로 나타났으며, 부식면에 수직인 방향으로 (0002)면의 집합도가 높을수록 부식저항성이 향상되는 것으로 나타났다. 하지만 부식이 진행될수록 부식에 미치는 집합조직의 영향은 감소하는 것으로 나타났으며, 이는 산화막이 특정한 두께 이상으로 형성된 후에는 집합조직보다는 산화막 특성이 부식속도에 더 크게 영향을 미치기 때문에 나타나는 것으로 판단된다.

#### 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) R. A. Lebensohn, M. I. Gonzalez, C. T. Tome and A. A. Pochettino, J. Nucl. Mater. 229 (1996) 57.
- 6) R. E. Loge, J. W. Signorelli, Y. B. Chastel, M Y. Perrin and R. A. Lebensohn, Acta Mater. 48 (2000) 3917.
- 7) D. Charquet, R. Tricot and J. F. Wadier, ASTM STP 1023 (1989) 374.

Table 1. Chemical compositions of the advanced nuclear fuel claddings.

ID	Chemical composition (wt.%)
Zry4	Zr-1.3Sn-0.2Fe-0.1Cr
A	Zr-1.0Nb-1.0Sn-0.1Fe
B	Zr-1.0Nb-0.12O
D	Zr-0.2Nb-1.1Sn-FeCrCu

Table 2. Crystallographic texture of D cladding at each manufacturing step.

	TREX	1st Pilgering	2nd Pilgering	Tube
$f_R$	0.52686	0.56365	0.56940	0.66400
$f_T$	0.36394	0.37365	0.25138	0.27880
$f_A$	0.11488	0.06821	0.18012	0.05945

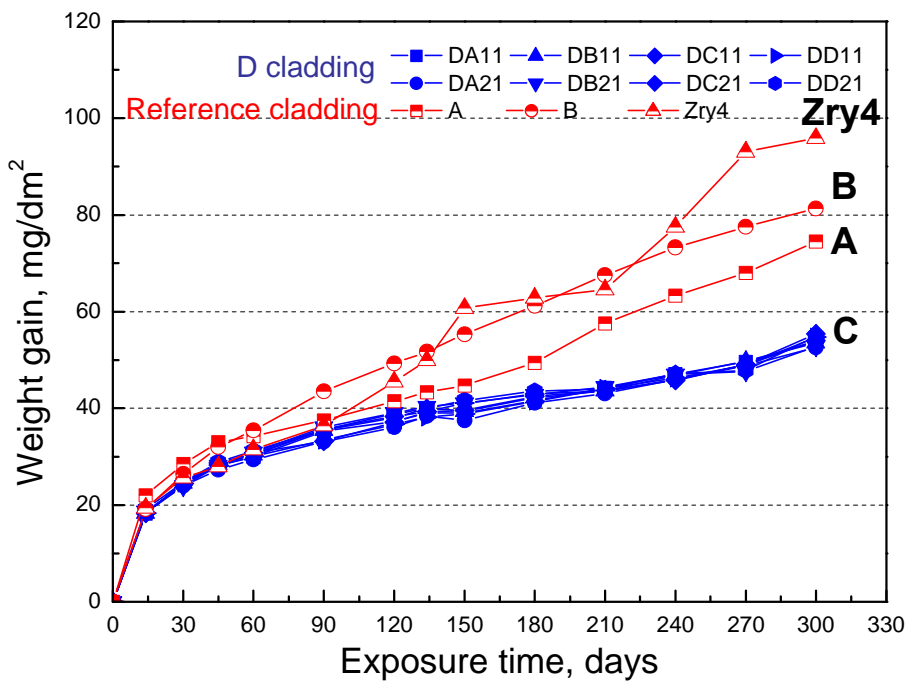


Fig. 1. Corrosion properties of Zircaloy-4, A, B and D cladding tubes in water at 360°C and 18.5MPa.

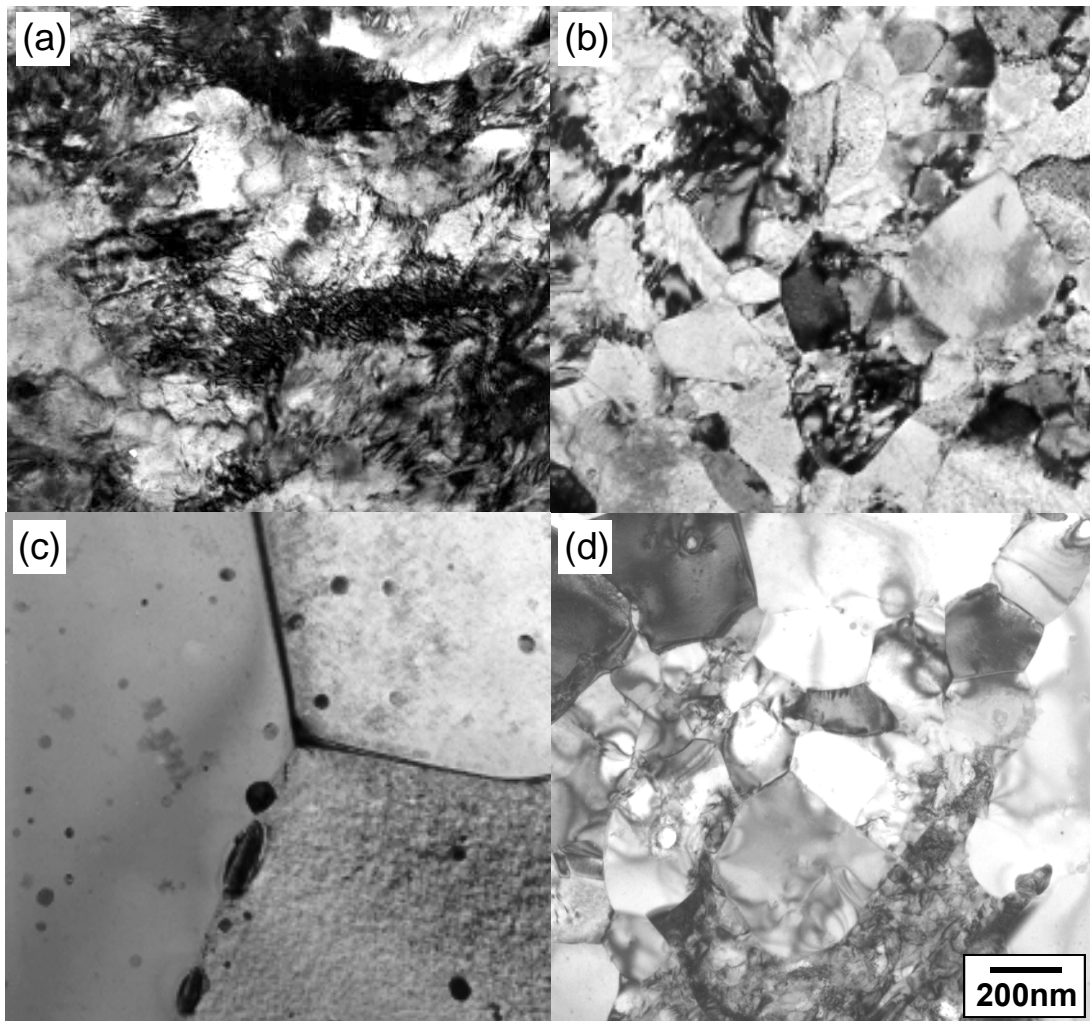


Fig. 2. TEM microstructures of as-received (a) Zircaloy-4, (b) A, (c) B and (d) D alloy cladding tubes.



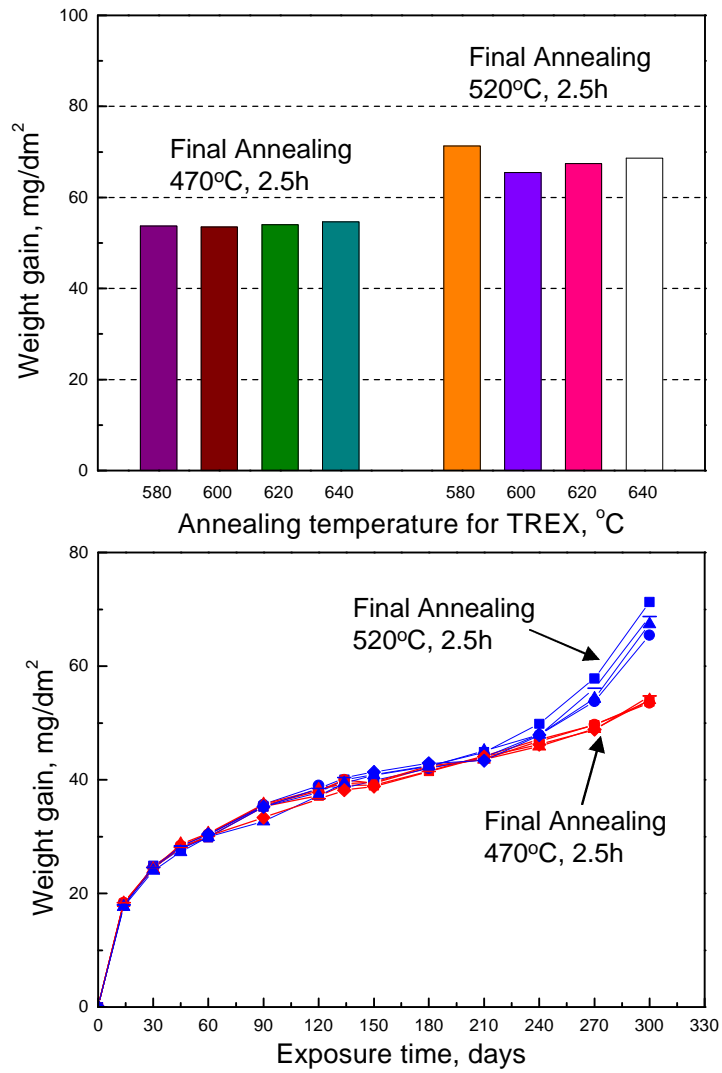


Fig. 3. Effect of intermediate (TREX) annealing temperature and final annealing temperature on the corrosion properties of D cladding tubes in water at 360°C and 18.5MPa.

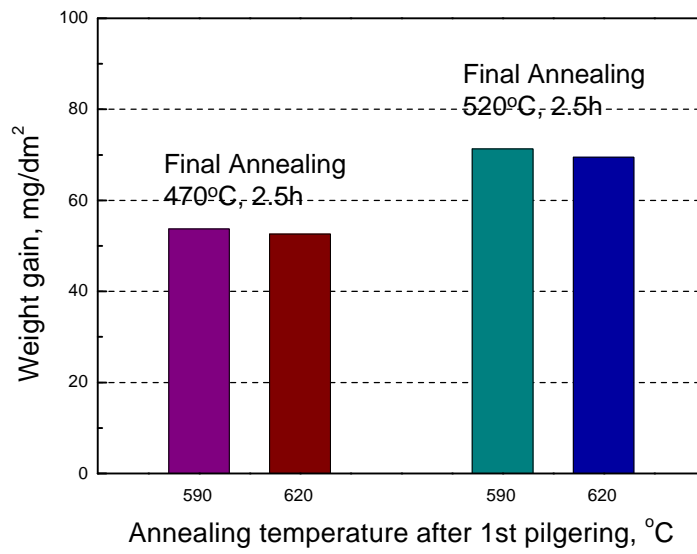


Fig. 4. Effect of intermediate annealing after 1st pilgering on the corrosion properties of C cladding tubes in water at 360°C and 18.5MPa.

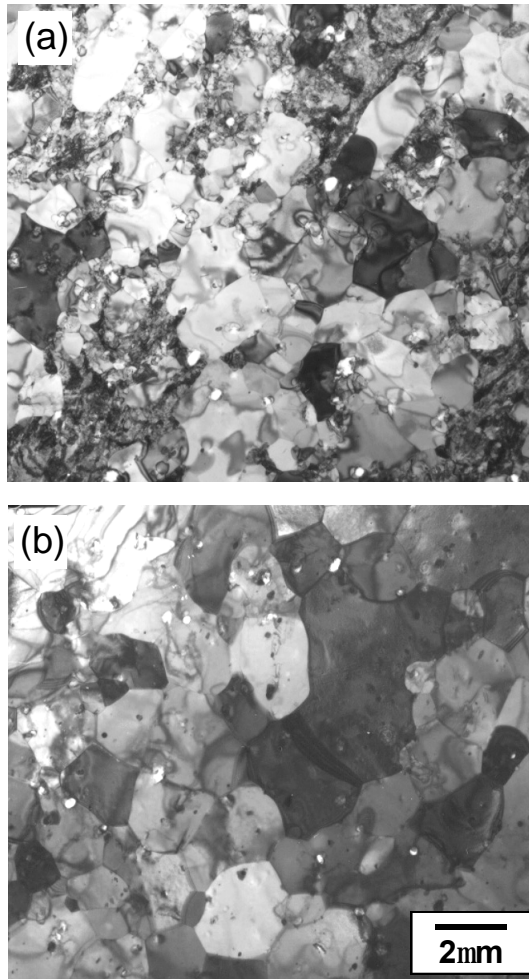


Fig. 5. TEM microstructure of D cladding tubes with final size annealed at (a) 470°C and (b) 520°C.

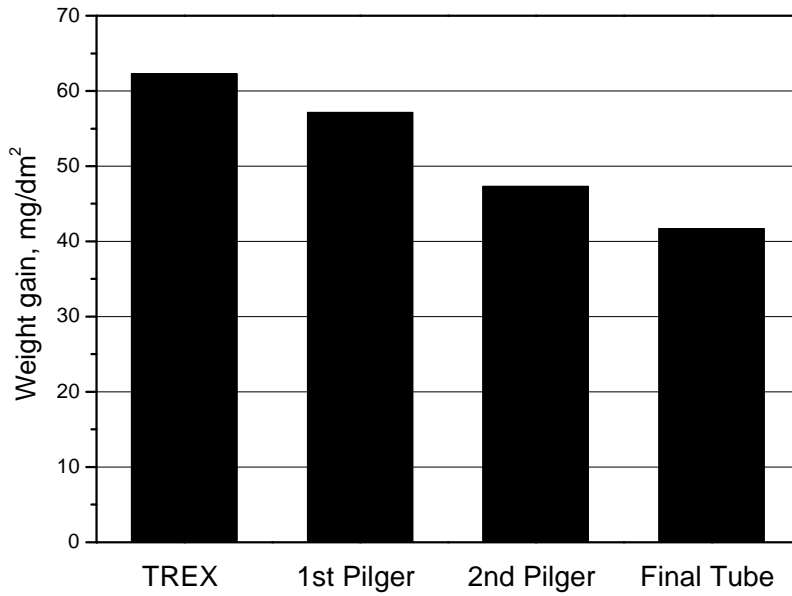


Fig. 6. Corrosion properties of D cladding tubes at each manufacturing step in steam at 400°C and 10.5MPa.

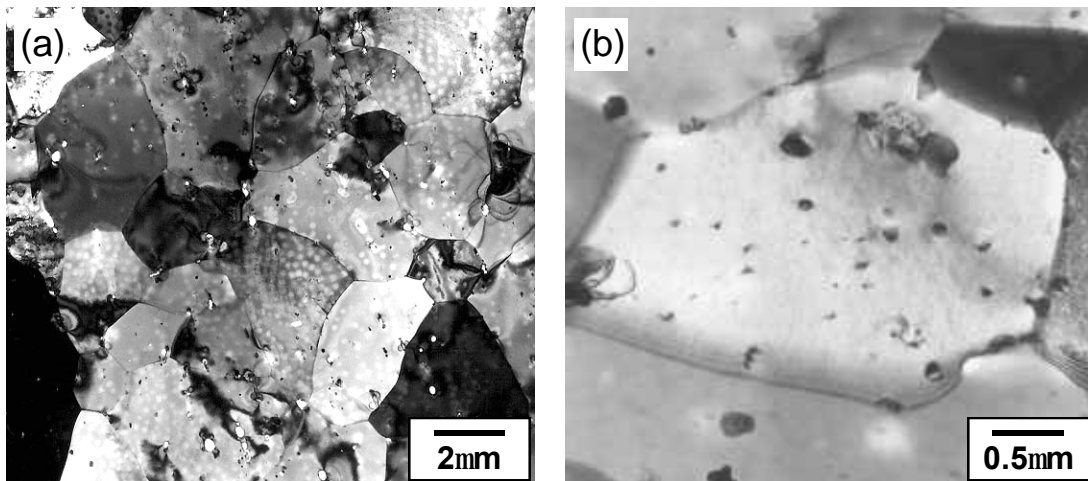


Fig. 7. TEM microstructure of (a) TREX annealed at 580°C for 3h and (b) final tube annealed at 580°C for 2.5h.

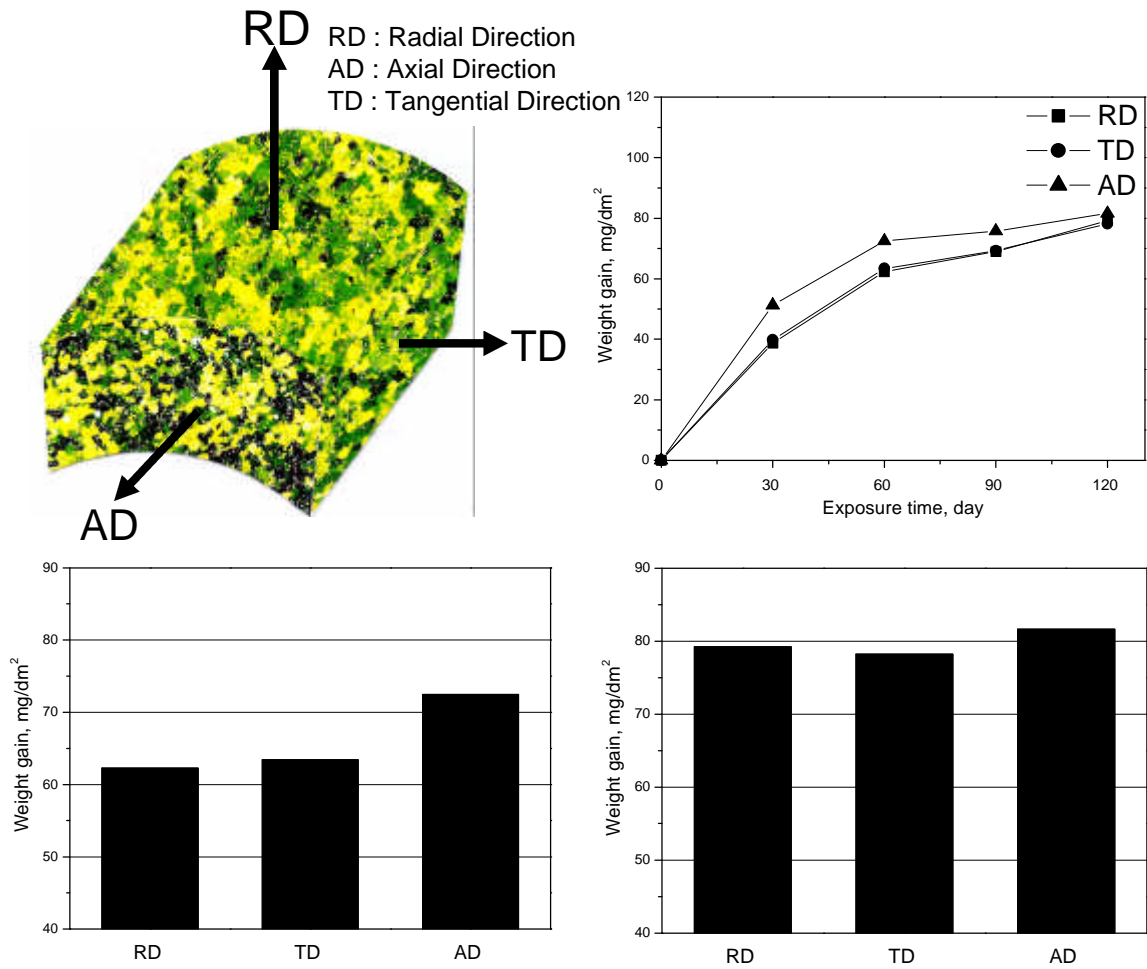


Fig. 8. Corrosion properties of TREX with various crystallographic texture. Corrosion test was performed in steam at 400°C and 10.5MPa.

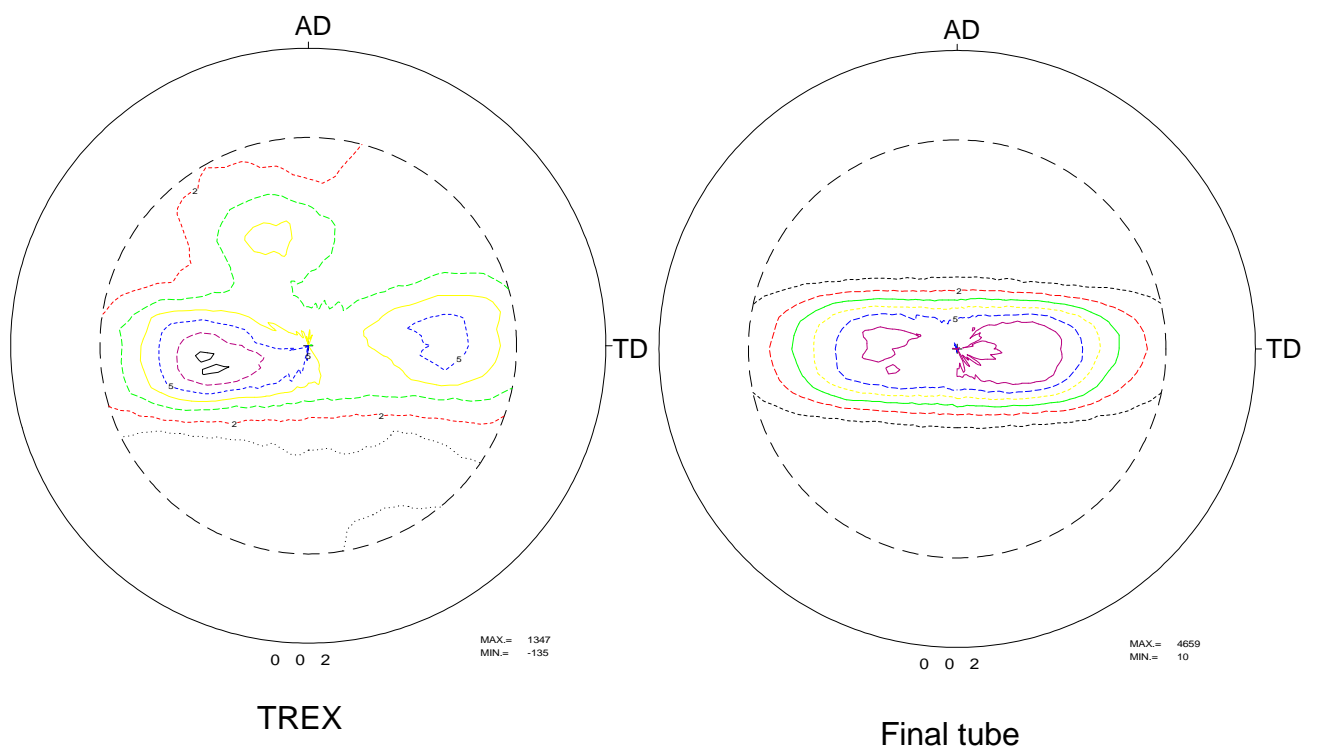


Fig. 9. (0002) pole figures for TREX and final tube of D cladding tubes.

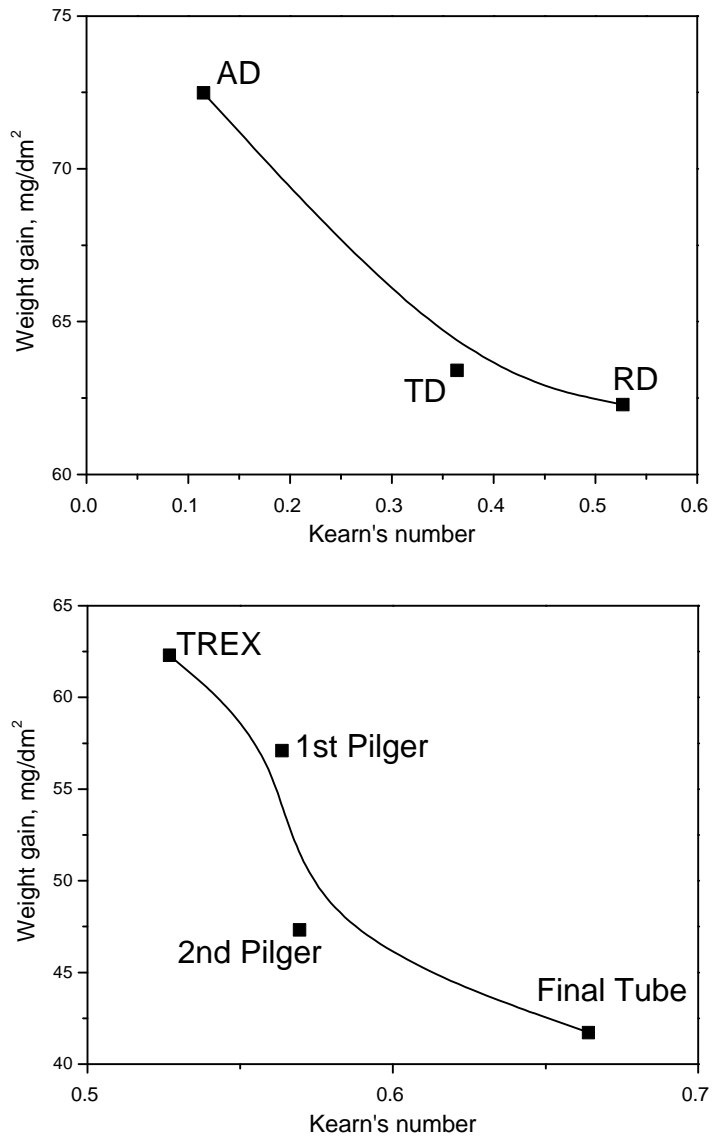


Fig. 10. Correlation between the crystallographic texture and the corrosion properties of D cladding at each manufacturing step. Corrosion test was performed in steam at 400°C and 10.5MPa for 60 days