

KNS 2022 Spring



사단법인 한국원자력학회
KOREAN NUCLEAR SOCIETY



부산대학교
PUSAN NATIONAL UNIVERSITY

FeCrAl 기반 ATF 피복관 연구개발 현황

KNS 2022 Spring Workshop: 사고저항성 핵연료:단기 및 장기 전략

2022. 05. 18 (수)

김선규, 문준호, 반치범

부산대학교 기계공학부 원자력시스템 전공

김태용, 김지현

울산과학기술원 원자력공학과

목 차

- 1 연구 개요 및 추진 체계
- 2 FeCrAl 합금의 조성 및 제조
- 3 FeCrAlY 합금 특성 평가
- 4 (Ti,Mo)C 형성 FeCrAlY 합금 특성 평가
- 5 요약 및 결론

1. 연구 개요 및 추진 체계

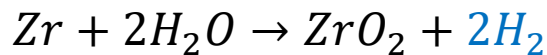
Zirconium alloy



FeCrAl alloy

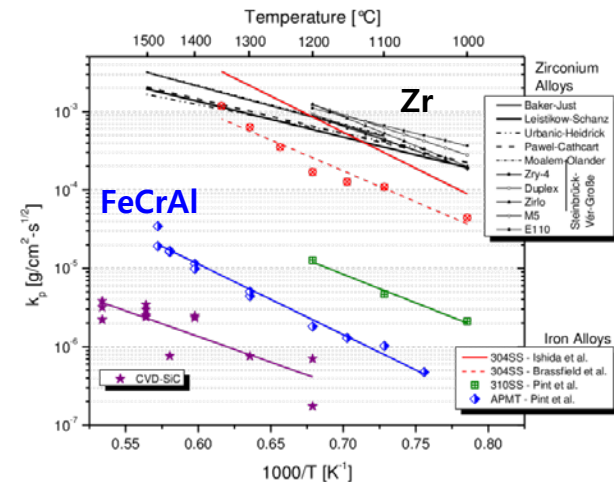
- 가동원전조건에서 우수한 산화저항성을 가짐.
- 원자력발전소 냉각재 상실 사고 시,

→ 핵연료 피복관이 고온에서 산화되면서 발생한 수소가 내부에 축적되어 폭발 가능성 높아짐.



(Left) High-temperature oxidation behavior of zirconium alloy cladding,
(right) Picture of a nuclear accident with hydrogen explosion after LOCA

- 기존 지르코늄 합금을 대체하고 사고저항성을 가지는 핵연료 피복관 개발 필요.
- **우수한 고온산화저항성**
- 수소 취화 가능성 낮음.
- 철계 기반 합금:
 - ❖ 오랜 기간 동안 제조 기술 및 방법에 따른 미세조직, 물성변화 등의 연구 결과가 많이 알려져 있음.
 - ❖ 철은 타 재료에 비해 원가비용이 낮기 때문에 경제적 측면에서도 우위



1. 연구 개요 및 추진 체계

■ 연구 개요 및 목표

- 연구 목표: 경수로 환경에서 최적화된 조성의 FeCrAl 합금 설계 및 평가

1) Y 함량에 따른 고온산화저항성 확인 및 고온산화거동 연구

▶ 최적 Y 함량

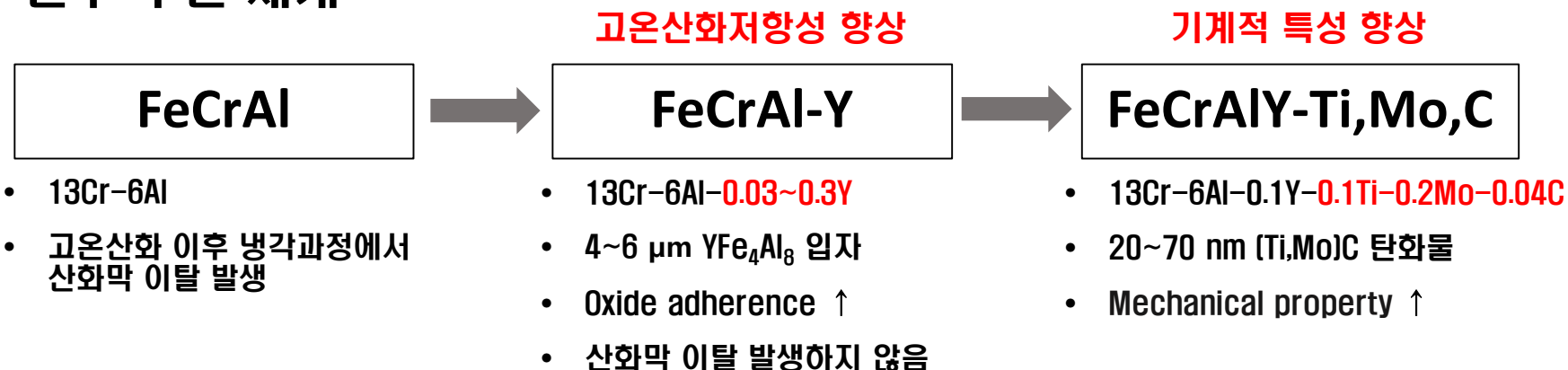
2) FeCrAlY 합금의 기계적 특성을 향상시킬 수 있는 합금강화기구 연구

▶ 나노 수준의 (Ti,Mo)C 탄화물

3) (Ti,Mo)C 탄화물이 첨가된 FeCrAl 합금의 고온산화저항성 확인

▶ Ti의 고온산화거동 연구

■ 연구 추진 체계

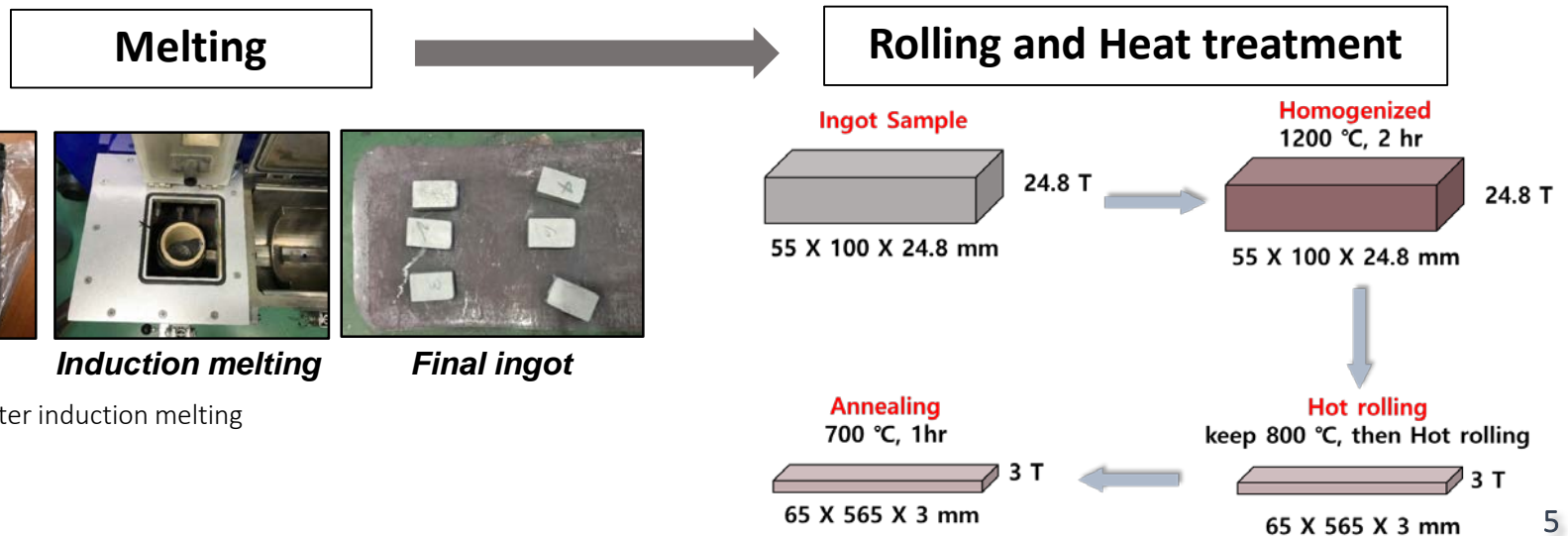


2. FeCrAl 합금의 조성 및 제조

▪ FeCrAl 합금의 조성

| Alloy designation | Nominal chemical composition (wt.%) | Analyzed Y wt.% |
|-------------------|-------------------------------------|-----------------|
| 136 | Fe-13Cr-6Al | - |
| 136Y-1 | Fe-13Cr-6Al-0.15Y | 0.03Y |
| 136Y-2 | Fe-13Cr-6Al-0.3Y | 0.14Y |
| 136Y-3 | Fe-13Cr-6Al-0.45Y | 0.27Y |
| 136YTM-2 | Fe-13Cr-6Al-0.3Y-0.1Ti-0.2Mo-0.04C | 0.10Y |

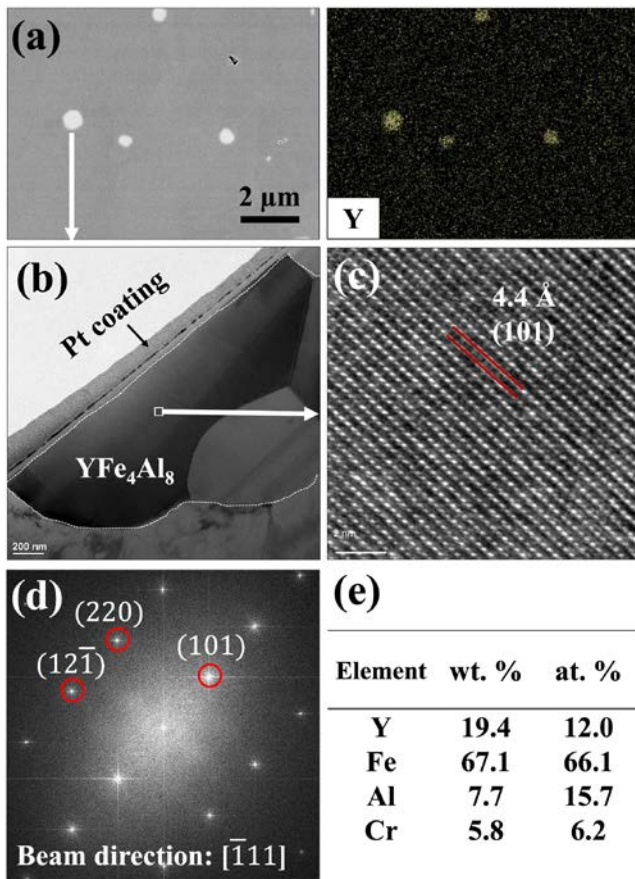
▪ FeCrAl 합금의 제조



3. FeCrAlY 합금 특성 평가

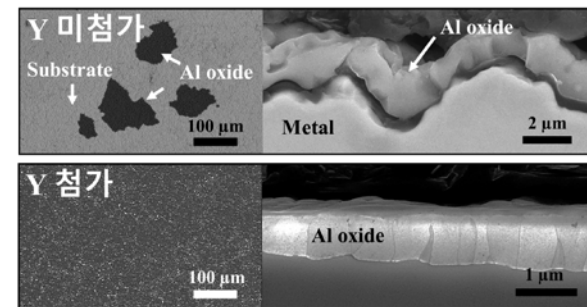
▪ Y rich particle

- 합금 내부에 **YFe₄Al₈** 입자가 균일하게 분포함.

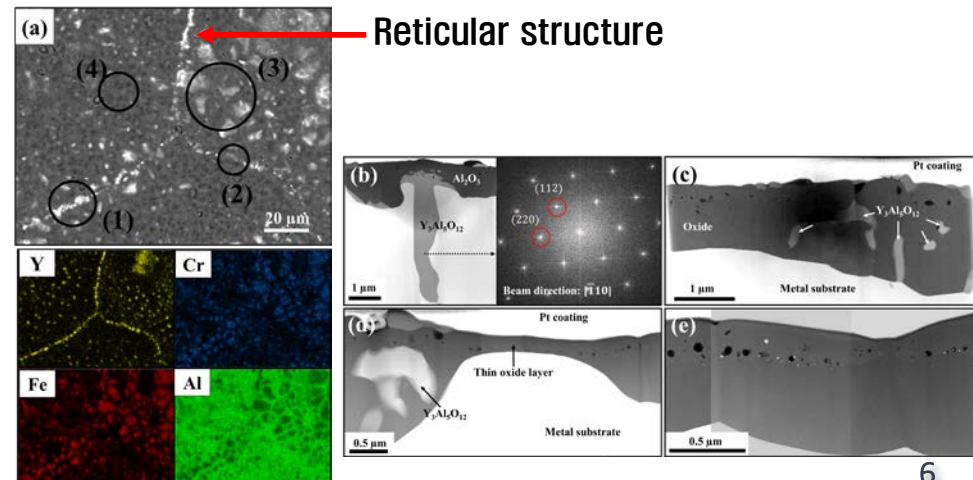


▪ 산화막 미세조직 분석

- Y이 첨가된 합금은 1200 °C steam 환경에서 **Al 산화막 이탈이 발생하지 않음.**



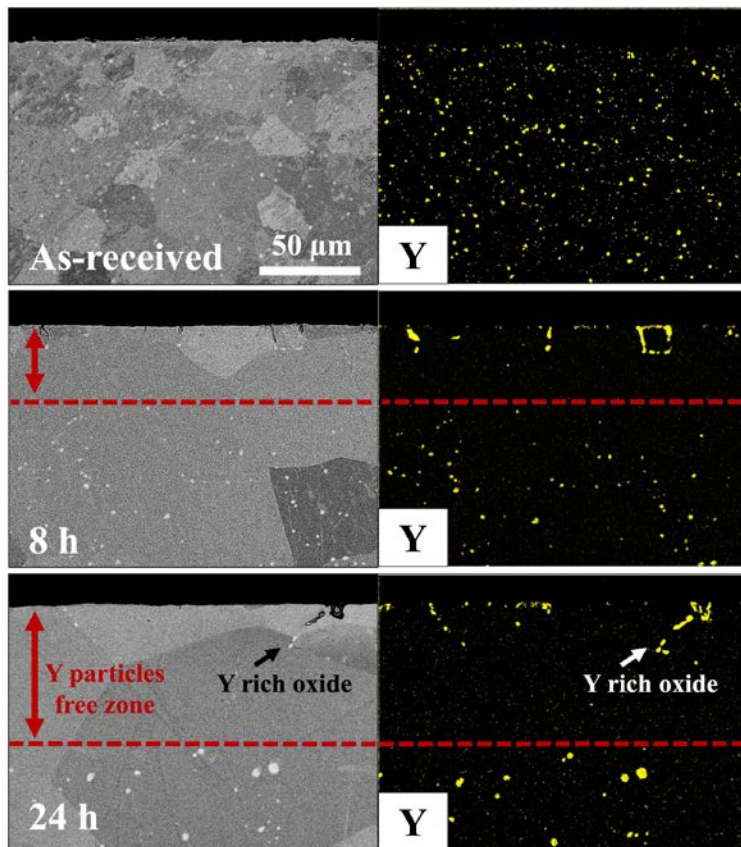
- Y 첨가된 합금의 산화 표면에서 **reticular structure**가 관찰되며 이는 Y rich oxide와 관련이 있음.



3. FeCrAlY 합금 특성 평가

▪ Y particle free zone

- Y oxide의 형상으로 합금 내부에 **Y particle free zone**이 형성됨.



▪ Y의 고온산화거동과 weight gain

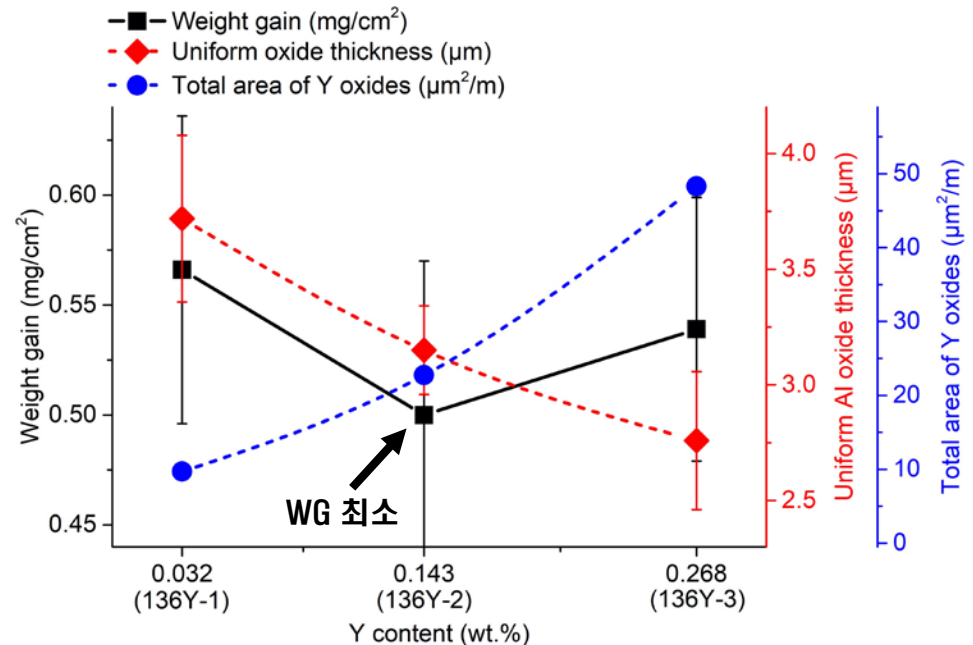
- Y 함량에 증가함에 따라 weight gain (WG)이 일정하게 증가하지 않고, **특정 함량에서 WG 최소값을 가짐.**
- Y 첨가로 나타난 상반된 두 효과가 때문임.

■ 긍정적인 효과:

- ❖ Al oxide의 G.B에 **Y segregation** → 금속 양이온 확산 억제 → Al oxide 성장 억제 (두께 감소) → weight gain 감소

■ 부정적인 효과:

- ❖ **Y rich oxide** 증가로 weight gain 증가



4. (Ti,Mo)C 형성 FeCrAlY 합금 특성 평가

■ 국외 FeCrAl 연구 기관들의 기계적 특성 향상 기구

- 오크리지 국립 연구소¹⁾: **Mo 함량을 2 wt.% 까지 증가**시켜 가공성 증가와 고용체 강화 효과 강구
- 일본의 NFD, 홋카이도대학, GE-Hitach²⁾: **ODS FeCrAl 합금** 개발 (Y_2O_3 와 Fe_2O_3 산화물 첨가)

■ 차별화를 위한 독자적인 기계적 특성 강화 기구 강구

- 미량 합금 원소 Ti, Mo, C 원소 첨가.
- **나노크기의 (Ti,Mo)C 탄화물**을 합금 내부에 형성시켜 강도 향상
 - HSLA(High-strength low alloy) 합금에서 주로 시도되었던 강화기구³⁾
 - (Ti,Mo)C 탄화물은 석출 강화용 석출물인 TiC나 (Ti,Nb)C 보다 조대화 저항성이 우수
 - TiC 석출물은 열처리 과정에서 조대해짐.
 - **Mo를 함께 첨가하면, Mo가 Ti 원자자리에 치환되어 들어가 석출물의 조대화를 막아줌⁴⁾.**

1) Yamamoto, Yukinori, et al. "Development and property evaluation of nuclear grade wrought FeCrAl fuel cladding for light water reactors." Journal of Nuclear Materials 467 (2015): 703-716.

2) Sakamoto, K., et al. "Overview of Japanese development of accident tolerant FeCrAl-ODS fuel claddings for BWRs." WRFPM Conference, Jeju Island. 2017.

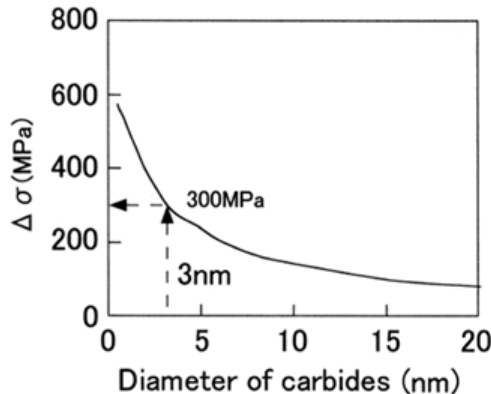
3) Chen, C. Y., et al. "Precipitation hardening of high-strength low-alloy steels by nanometer-sized carbides." Materials Science and Engineering: A 499.1-2 (2009): 162-166.

4) Jang, Jae Hoon, et al. "Stability of (Ti, M) C (M= Nb, V, Mo and W) carbide in steels using first-principles calculations." Acta Materialia 60.1 (2012): 208-217.

4. (Ti,Mo)C 형성 FeCrAlY 합금 특성 평가

■ Ti, Mo, C 조성 설계

- Ti의 함량이 0.09 wt. % 부근이면 Ti와 Mo의 원자 비율이 1:1일 때 강도를 비롯한 기계적 특성이 가장 우수함⁵⁾.
- Ashby-Orowan equation에 따라 계산된 탄화물의 직경에 따른 강도 증가량을 보면, 탄화물의 직경이 작을수록, 특히 5 nm 이하로 줄일수록 강도 증가량이 기하급수적으로 높아짐.



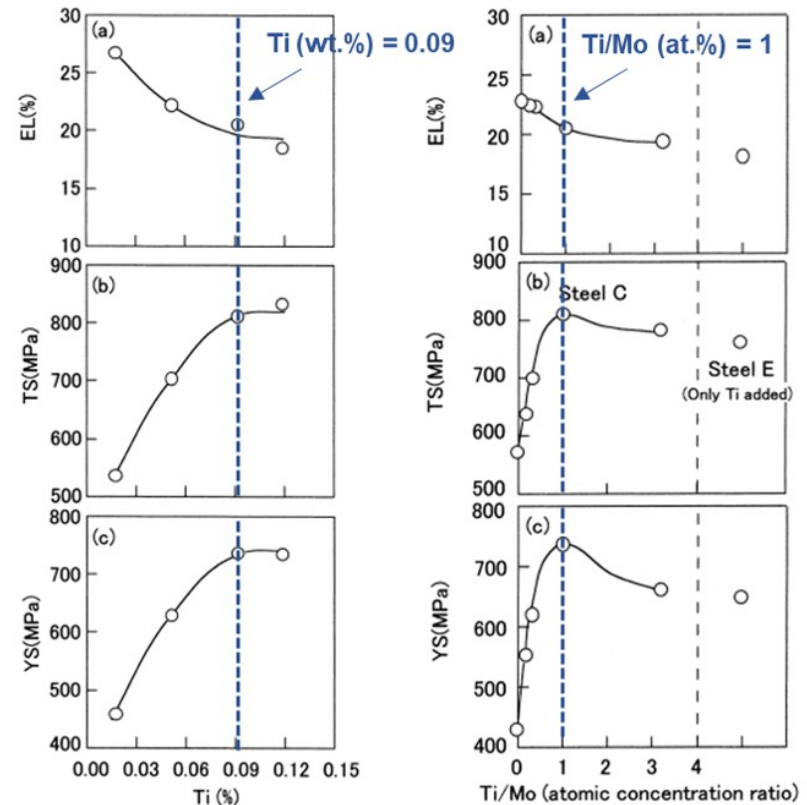
Ashby-Orowan equation

$$\Delta\sigma = \frac{K}{d} f^{1/2} \ln \frac{d}{b}$$

K = constant (5.9 N/m)
b = Burger's vector 0.246 nm
d = diameter of precipitates

Ashby-Orowan equation에 따라 계산된
탄화물과 석출 강화에 따른 강도 증가량

Steel C (0.09Ti, 0.2Mo, 0.04C)

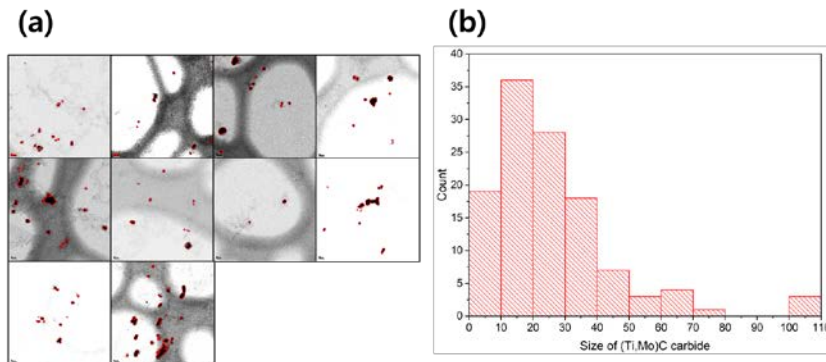


HSLA 합금 내 Ti 함량 및 Ti/Mo 원자 비율에
따른 연신율, 인장강도, 항복강도

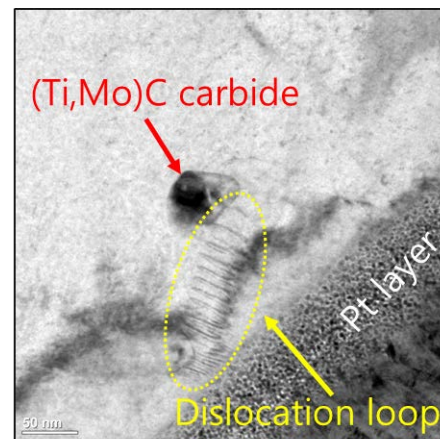
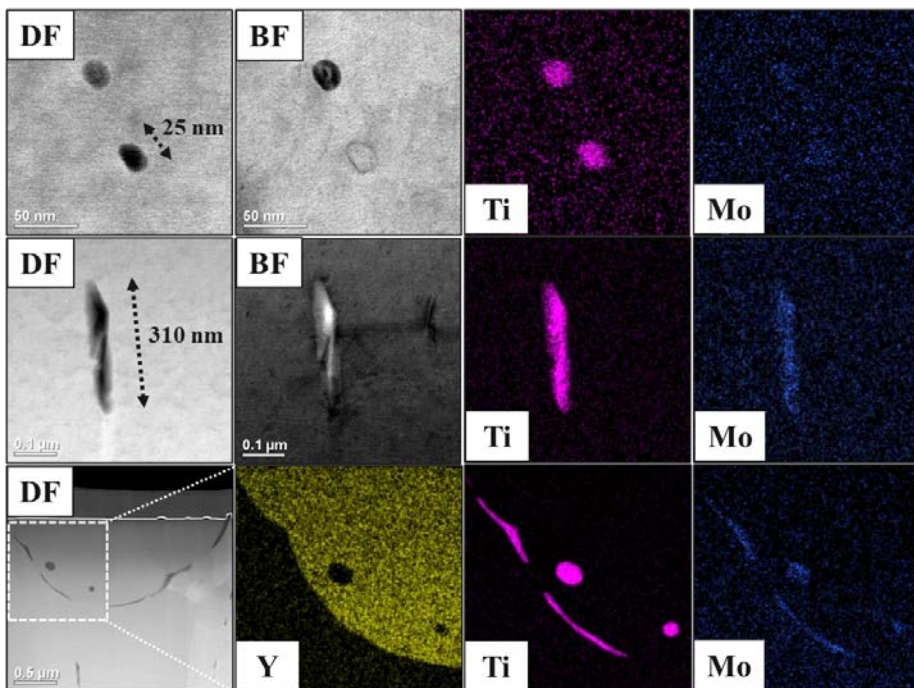
4. (Ti,Mo)C 형성 FeCrAlY 합금 특성 평가

▪ (Ti,Mo)C 탄화물

- 기지 내 나노크기의 (Ti,Mo)C 탄화물이 균일하게 분포
- Y particle과 metal의 경계에 존재하거나 합금 내부에 조대화된 (Ti,Mo)C 탄화물도 존재함.
- Carbon replica 방법을 통한 image analysis.
- 10-20 nm 크기를 가지는 (Ti,Mo)C 탄화물들이 합금 내부에 가장 많이 존재함.



(a) 20만배 TEM 이미지들에 대한 image analysis
및 (b) size distribution 계산 결과



HRTEM 이미지에서 관찰된 나노 크기의 (Ti,Mo)C 탄화물과 전위 루프의 strain contrast

4. (Ti,Mo)C 형성 FeCrAlY 합금 특성 평가

■ 136YTMC-2 합금의 인장 특성

상온

항복강도 : 534 MPa
인장강도 : 652 MPa
연신율 : 24 %

400 °C

항복강도 : 412 MPa
인장강도 : 503 MPa
연신율 : 15 %

- 고온에서 낮아진 연신율은 합금의 용질 원자들에 의해 발생한 동적변형시효(DSA)로 인함

• 136Y-2 합금과 비교

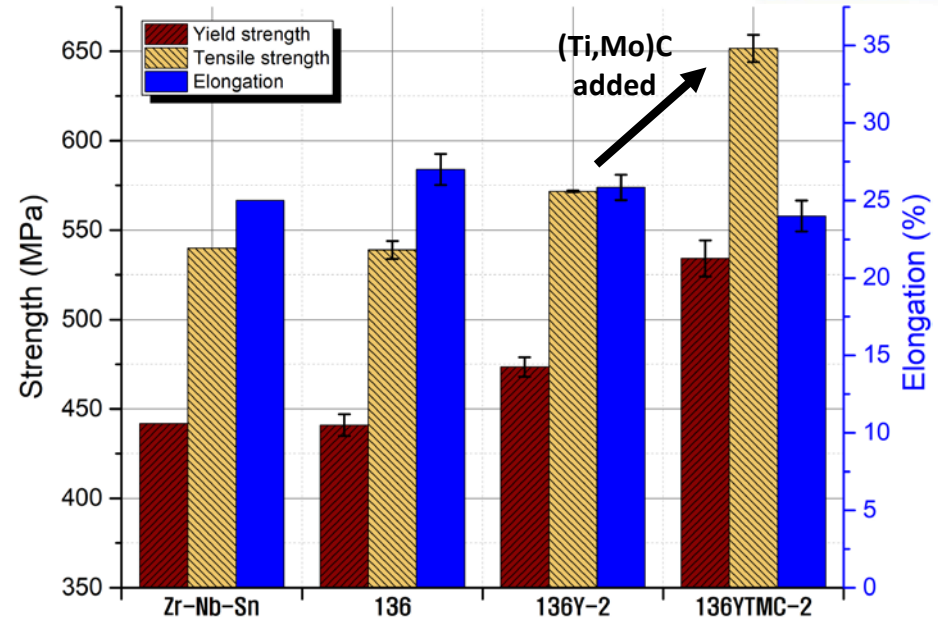
- 동일한 제조 과정
- 나노크기의 (Ti,Mo)C 탄화물 형성으로 석출강화 효과로 인한 강도 향상 확인

• Zr-Nb-Sn 합금과 비교

- 비슷한 수준의 연신율
- 항복강도와 인장강도가 20 % 이상 향상

• 선행 연구기관과 비교

- ORNL의 C36M 합금 대비 우수한 강도



본 연구에서 제작된 FeCrAl 합금들과 Zr-Nb-Sn 합금에 대한 상온에서의 항복강도, 인장강도 그리고 연신율

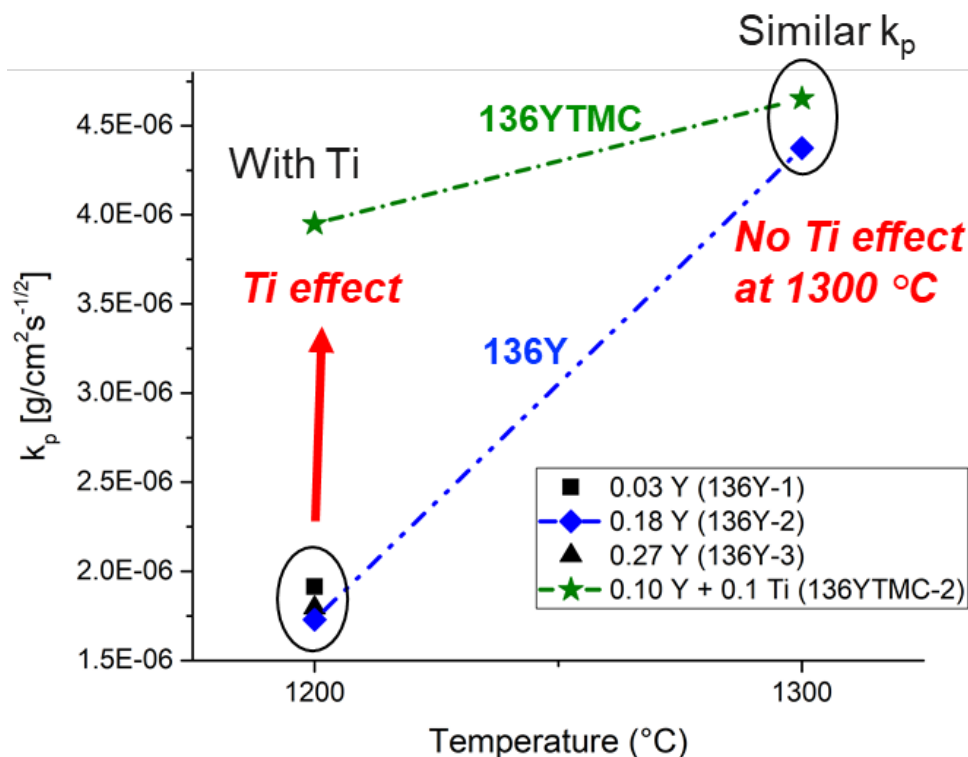
136YTMC-2 합금과 C36M 합금의 인장 특성 비교

| 기관명 | 부산대학교 | Oak ridge National Laboratory |
|------------|-----------|-------------------------------|
| 합금명 | 136YTMC-2 | C36M |
| 항복강도 (MPa) | 534 | 451 |
| 인장강도 (MPa) | 652 | 570 |
| 연신율 (%) | 24 | 33.9 |

4. (Ti,Mo)C 형성 FeCrAlY 합금 특성 평가

■ Ti 첨가에 따른 고온산화거동 변화

- 새롭게 첨가된 (Ti,Mo)C 탄화물이 고온산화저항성에 미치는 영향 확인 필요
 - 1200 °C 및 1300 °C steam 환경에서 10 m ~ 24 h 시편 노출
- (Ti,Mo)C 탄화물의 성분 중 오직 Ti만 고온산화반응에 참여함.
- Ti 유무에 따른 Parabolic rate constants, k_p 비교



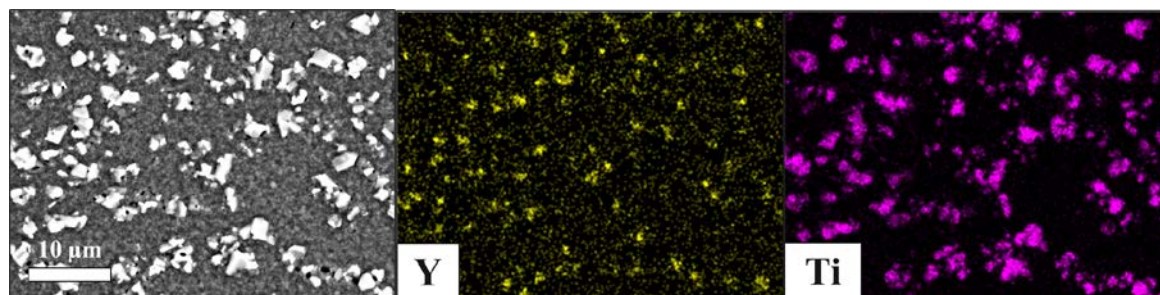
- 1200 °C
 - ❖ Ti 첨가 유무에 따른 고온산화저항성 차이가 크게 나타남.
- 1300 °C
 - ❖ Ti 첨가 유무에 상관없이 고온산화저항성 차이가 크지 않음.

4. (Ti,Mo)C 형성 FeCrAlY 합금 특성 평가

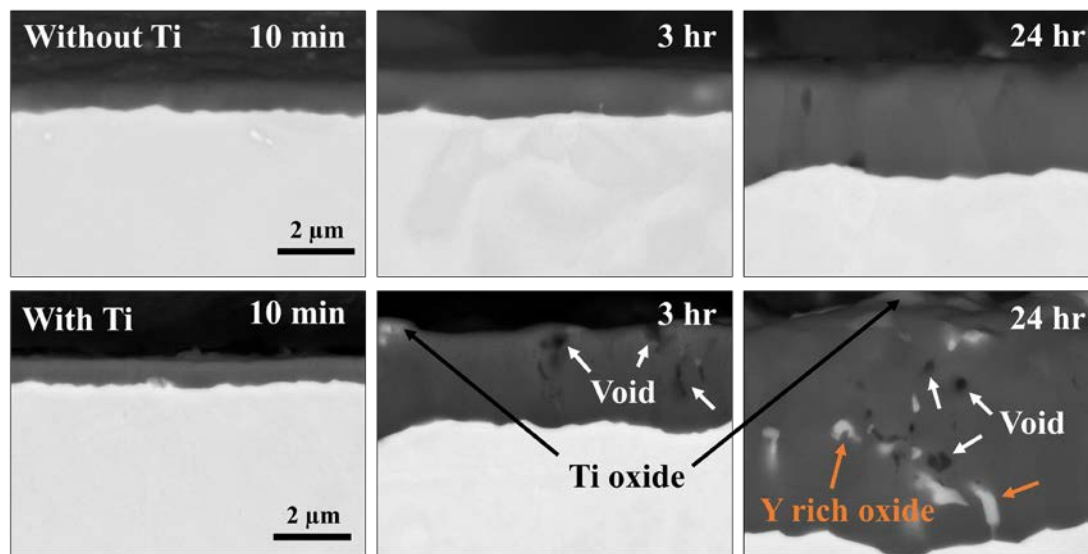
■ 1200 °C steam 환경에서의 Ti 고온산화거동

- 산화 시편 표면에서 크게 두 영역으로 나뉨
 1. Ti oxide crystal이 국부적으로 형성된 영역.
 2. Uniform Al oxide 영역

Top view



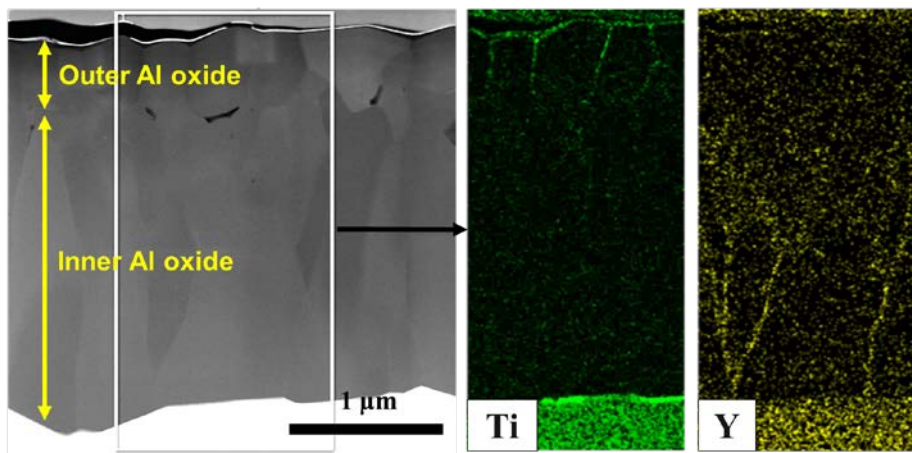
Cross section



4. (Ti,Mo)C 형성 FeCrAlY 합금 특성 평가

▪ 1200 °C steam 환경에서의 Ti 고온산화거동

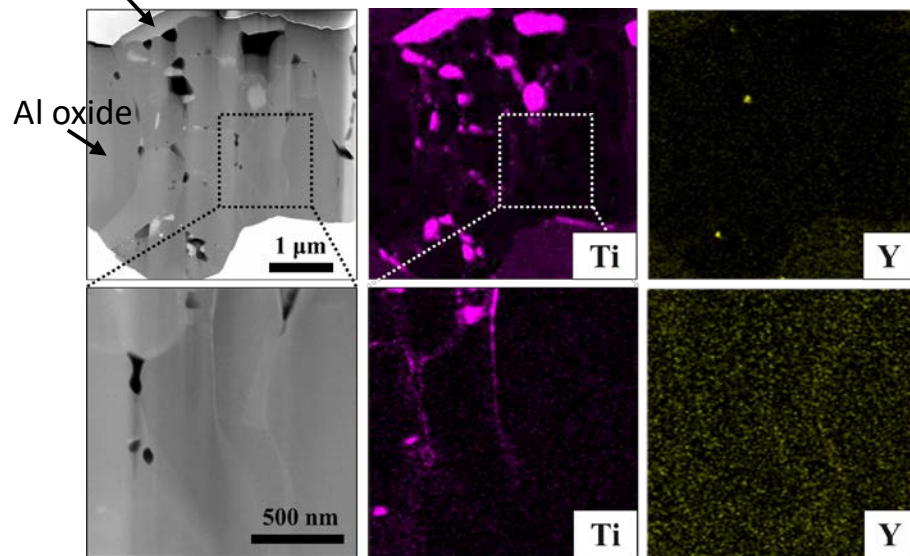
Uniform Al oxide 영역



- Outer/inner Al oxide로 구분됨
- Outer Al oxide:
 - ▶ Equiaxed 결정립
 - ▶ Ti and Y segregation이 함께 G.B에 존재함.
- Inner Al oxide:
 - ▶ Columnar 결정립
 - ▶ Y segregation만 G.B에 존재함.

Ti oxide crystal

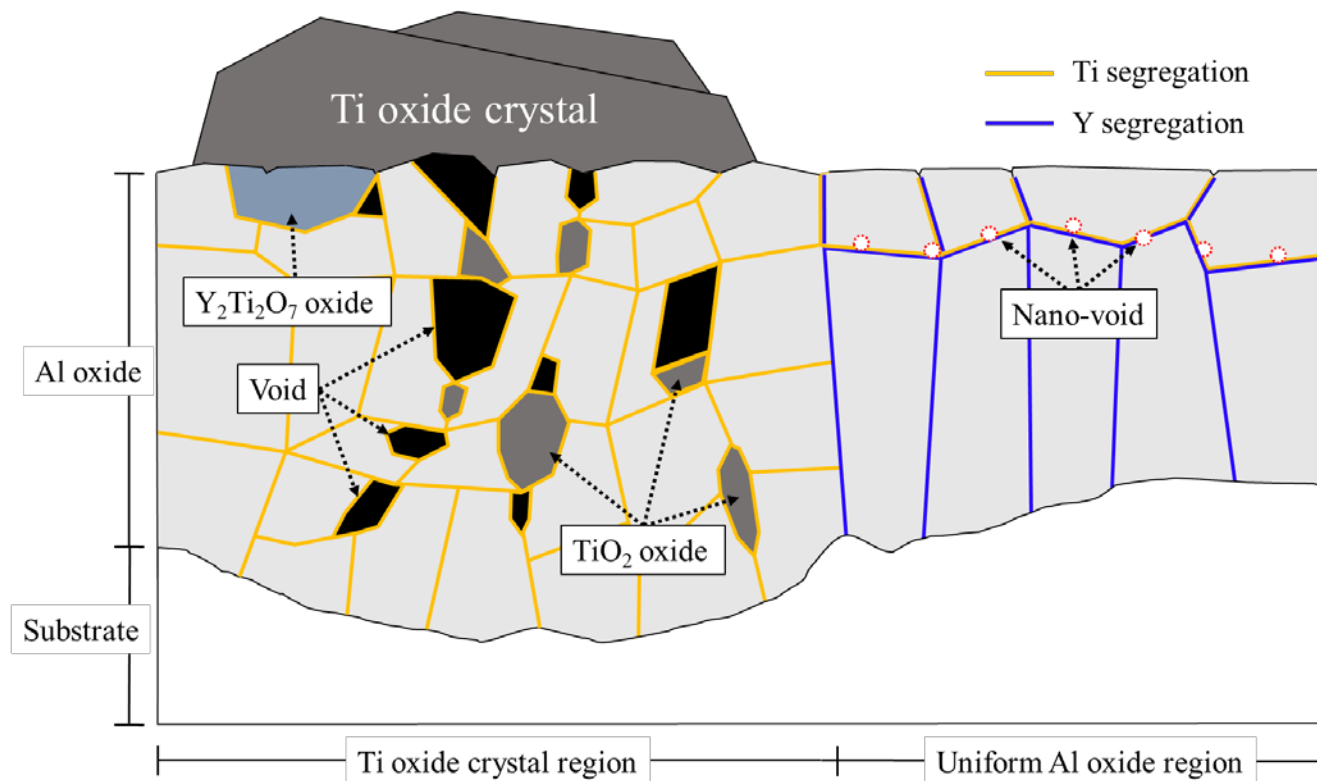
Ti oxide crystal 영역



- 모든 Al oxide 영역이 Equiaxed 결정립으로 구성
- 다량의 void 및 Ti oxide가 Al oxide 내부에 형성
- ▶ 전체 Al oxide의 G.B에 Ti segregation 존재함.

4. (Ti,Mo)C 형성 FeCrAlY 합금 특성 평가

▪ 1200 °C steam 환경에서의 Ti 고온산화거동



• Ti oxide crystal 영역

- ❖ TiO_2 표면에서 물분자가 oxygen vacancy가 반응
→ Substitutional hydroxide ion과 수소 이온으로 해리
- ❖ Substitutional hydroxide ion: 더 많은 oxygen vacancy 형성 촉진
→ 다량의 void 형성
→ Ti의 연속적인 외부 확산 경로

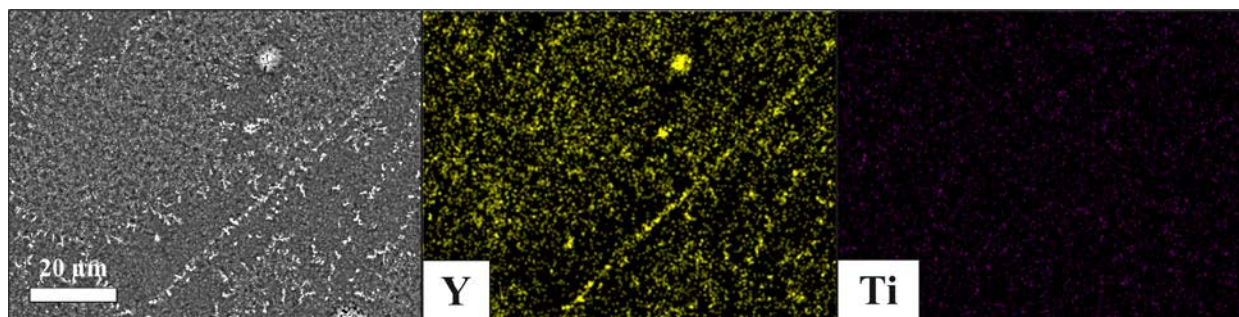
• Uniform Al oxide 영역

- ❖ Ti 외부 확산 → G.B에 Ti segregation 형성
- ❖ Inner Al oxide가 columnar 형태로 성장, G.B에 Y segregation 형성 → Ti의 외부 확산이 억제

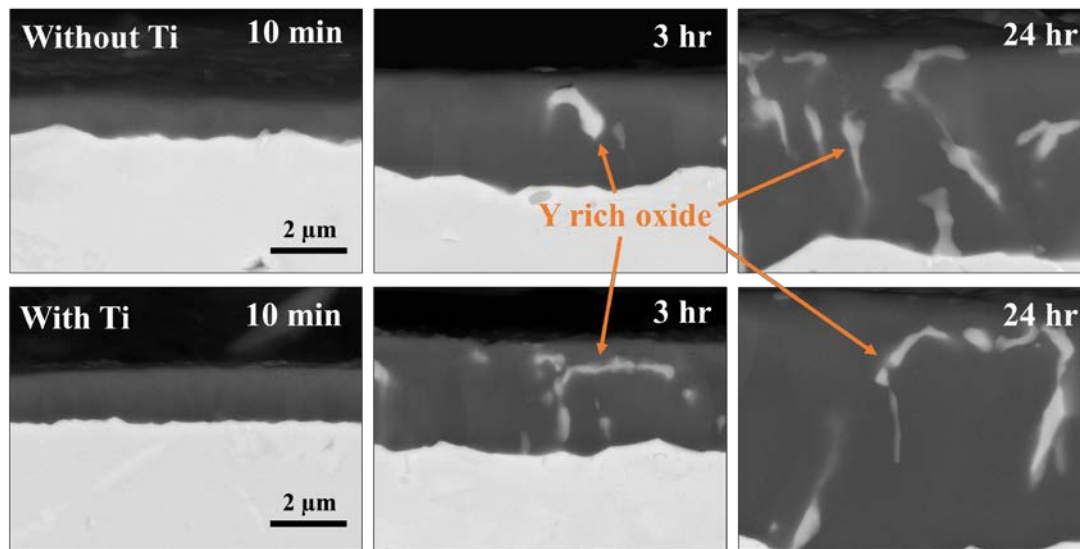
4. (Ti,Mo)C 형성 FeCrAlY 합금 특성 평가

- 1300 °C steam 환경에서의 Ti 고온산화거동
 - Ti oxide가 전혀 관찰되지 않으며 Ti가 첨가되지 않은 136Y 합금의 1300 °C 고온산화거동과 동일한 경향을 가짐.

Top view

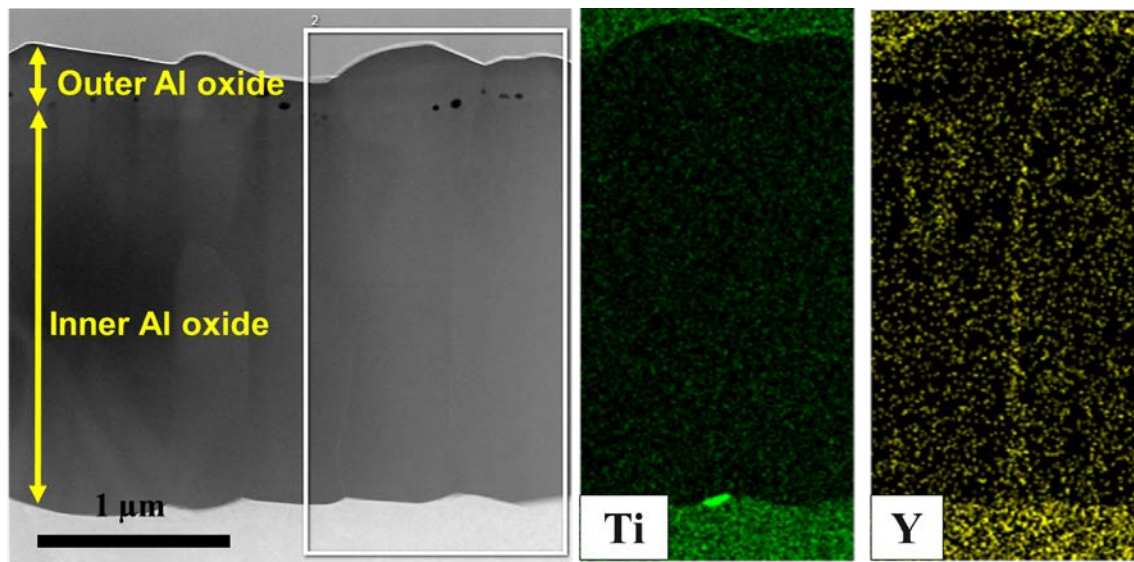


Cross section



4. (Ti,Mo)C 형성 FeCrAlY 합금 특성 평가

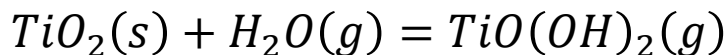
- 1300 °C steam 환경에서의 Ti 고온산화거동
 - Al oxide의 G.B는 outer/inner oxide로 구분됨.
 - Outer Al oxide:
 - ▶ Equiaxed 결정립
 - ▶ Y segregation만 G.B에 존재함.
 - Inner Al oxide:
 - ▶ Columnar 결정립
 - ▶ Y segregation만 G.B에 존재함.



4. (Ti,Mo)C 형성 FeCrAlY 합금 특성 평가

▪ 1300 °C steam 환경에서의 Ti 고온산화거동

- Ti oxide는 1200 °C 보다 높은 온도에서 아래와 같은 반응에 따라 물 분자와 반응하여 gaseous phase의 $TiO(OH)_2$ 로 변함⁶⁾.



- $TiO(OH)_2$ 는 gaseous phase이고 휘발성이기 때문에 1300 °C 산화 초기 단계에서 Al oxide 표면에 형성된 Ti oxide는 기화되어 사라질 것으로 추정됨.
- Al oxide 표면에 Ti oxide가 없으면 물 분자의 해리와 이에 따른 oxygen vacancy의 빠른 형성이 되지 않으므로, Ti의 고온산화거동은 관찰되지 않음.

4. (Ti,Mo)C 형성 FeCrAlY 합금 특성 평가

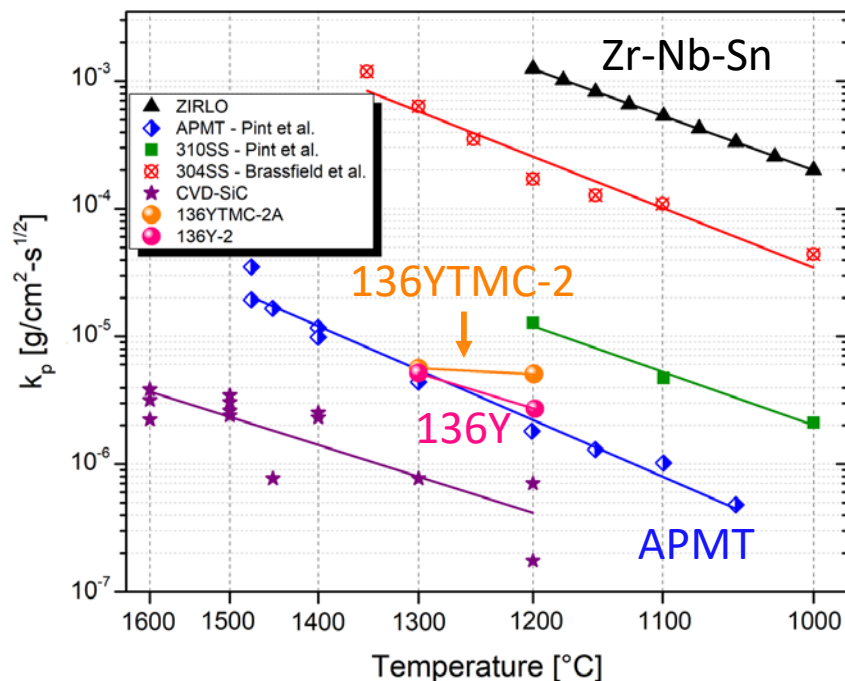
■ 고온산화저항성 비교

- 상용 FeCrAl 합금 APMT 및 Zr-Sn-Nb 합금과의 parabolic rate constant, k_p 비교

$$k_p = \frac{(\Delta m)}{\sqrt{t}} \quad \begin{array}{l} \Delta m : \text{weight gain (g/cm}_2\text{)} \\ t : \text{exposure time (sec)} \end{array}$$

- 1200 °C 수증기/Ar 환경에서 136YTMc-2 합금의 k_p 값은 3.95E-06 [g/cm²s^{-1/2}]
- Zr-Nb-Sn 합금의 k_p 값인 1.17E-03 보다 약 300배 가량 낮음
→ **우수한 고온산화저항성**

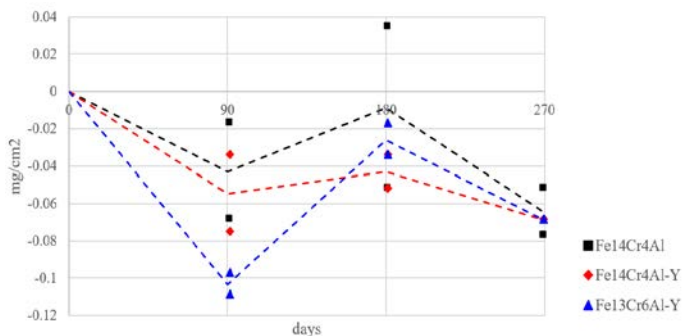
- 본 연구에서 개발된 (Ti,Mo)C 첨가 FeCrAl 합금이 산화저항성 관점에서 사고저항성 피복관 후보로 간주될 수 있음을 의미함.



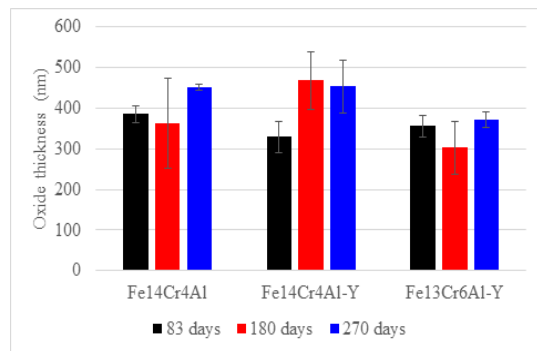
4. (Ti,Mo)C 형성 FeCrAlY 합금 특성 평가

장기부식저항성

- 136Y 합금, 270일 PWR 수화학 환경
 - 균일한 FeCr_2O_4 산화막 형성
 - 무게 변화
 - Zr 피복재 (90일): 0.4 mg/cm²
 - 136Y (270일): ± 0.1 mg/cm²
- 4배 높은 장기부식저항성**



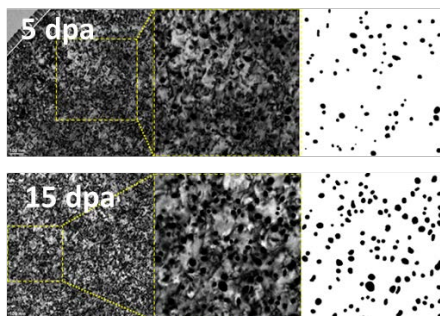
270일 동안 장기부식 시험을 거친 FeCrAl 합금의 시편 무게 변화



270일 동안 장기부식 시험을 거친 FeCrAl 합금의 산화막 두께 변화

이온 조사저항성

- 136Y TMC-2 합금, 15 dpa Si 이온 조사
- 조사 결함, void 형성 관찰되지 않음.
- Zr 피복재 대비 조사 팽윤의 영향 적음.
- (Ti,Mo)C 탄화물: vacancy와 interstitial 원자의 sink로 작용, 조사 결함 생성과 성장을 억제할 것으로 판단됨.
- Ti, Mo, C 첨가로 인한 Fe α phase, Cr rich α' phase 관찰되지 않음.



Si 이온으로 5 dpa 및 15 dpa 조사된 136Y TMC-2 합금의 TEM-전위 밀도 분석

136Y TMC-2 합금과 Zircaloy-4의 조사손상량에 따른 조사 팽창 비교

| 시편 | 136Y TMC-2 | | Zircaloy-4 | |
|-------------------------------|------------|----------|------------|---------|
| 조사 손상량 | 5 dpa | 15 dpa | 5 dpa | 15 dpa |
| 전위 루프 평균 직경 (nm) | 15 ± 3.9 | 13 ± 2.9 | - | - |
| 전위 루프 수밀도 (#/m ³) | 3.8E+21 | 2.4E+22 | - | - |
| 보이드 직경 (nm) | - | - | 13.09 | 22.59 |
| 보이드 수밀도 (#/m ³) | - | - | 2.1E+21 | 2.1E+21 |
| 전위 루프, 보이드로 인한부피 팽창률 | 0.20% | 0.37% | 0.24% | 1.25% |

반응도 분석

- 136Y TMC-2 합금의 조성
- 두께 및 농축도의 변화에 따라 반응도에 미치는 영향을 평가
- 핵연료 농축도가 Zr 피복재와 동일할 때, FeCrAl 합금 피복재에 의한 반응도 손실을 보상하기 위한 최적 두께는 260 μm 로 계산됨.
- 피복관의 두께가 300 μm 이고 U-235 농축도가 5.03 wt. %인 경우, 기준 증배계수와 가장 유사함.

136Y TMC-2 합금 피복관과 Zr-4 피복관의 주기 말 반응도 비교

| 피복재 | 두께 [μm] | 농축도 [wt%] | k-inf at EOC | Std. Dev. [pcm] | Δk -inf (B-A) [pcm] |
|----------------|----------------------|-----------|--------------|-----------------|-----------------------------|
| Zircaloy-4 (A) | 571.5 | 4.9 | 1.1384 | 14 | - |
| 136Y TMC-2 (B) | 300 | 4.9 | 1.1305 | 12 | -792 |
| | | 5 | 1.1367 | 12 | -172 |
| | | 5.03 | 1.1385 | 12 | 15 |
| | | 5.1 | 1.1427 | 12 | 431 |

5. 요약 및 결론

■ 요약 및 결론

- FeCrAl 합금의 고온산화저항성 향상 및 기계적 특성 향상을 위한 연구 수행
- FeCrAlY 합금 특성 평가
 - ❖ 합금 내 Y rich particle은 YFe_4Al_8 상을 가짐을 규명
 - ❖ Y의 두 상반된 고온산화거동으로 인해 weight gain 상에서 고온산화관점의 최적 Y 함량이 나타남.
- (Ti,Mo)C 형성된 FeCrAlY 합금 특성 평가
 - ❖ 합금 내 나노 수준의 (Ti,Mo)C 탄화물을 형성시켜 Zr-Nb-Sn 합금 대비 비슷한 수준의 연신율을 가지면서 항복 강도와 인장 강도가 각각 20 % 이상 향상된 합금을 개발함.
 - ❖ 1200 °C steam 환경:
Al oxide 내부의 void 형성 유무에 따라 Ti oxide crystal 영역과 uniform Al oxide 영역으로 크게 나뉨.
 - ❖ 1300 °C steam 환경:
 TiO_2 가 물분자와 만나 휘발성인 $TiO(OH)_2$ 가 되어 증발. Ti의 고온산화거동은 관찰되지 않음.
 - ❖ Zr-Nb-Sn 합금 대비 300 배 이상 향상된 우수한 고온산화저항성(k_p 비교)을 가짐.
- 추후 연구 계획
 - ❖ 탄화물의 크기를 좀 더 작게 만들고 균일하게 분포 시킬 수 있는 공정 변수(압연 온도 및 냉간 가공 등)를 통하여 기계적 특성을 추가적으로 향상시킬 수 있는 연구를 수행 중임.



**Thank you for
your attention!**