

K-피복관의 장기 크리프 거동 평가 Evaluation of Long-term Creep Behaviour on K-Cladding Tubes

방제건, 정용환, 정연호
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요약

한국원자력연구소에서 고연소도용으로 개발한 K-피복관에 대한 크리프 및 집합조직 특성을 평가하였다. K-피복관은 1,2차에 걸쳐 6종이 제조되었으며, 다양한 성능시험이 수행중에 있다. 핵연료가 고연소도에서 조사될 경우 피복관의 부식 저항성과 함께 크리프 저항성도 매우 중요한 요인이 된다. 이에 따라 K-피복관의 크리프 특성을 평가하기 위해 장기 및 단기 크리프 시험을 수행하였다. 시험온도는 350°C 및 400°C, 원주응력은 100~150MPa 조건이었다. 열처리조건에 따른 크리프 특성은 최종열처리조건이 응력이완 보다 부분재결정 조건에서 크리프 변형이 낮게 나타났다. 또한 Sn 함량이 많을수록 크리프 저항성이 높게 나타났으며, Nb 첨가시 낮은 함량의 피복관에서 크리프 변형이 낮게 나타났다. 그리고 Fe 및 Cr의 첨가는 함량이 많을수록 크리프 저항성을 다소 증가시켰다. 1차 K-피복관에 대한 최종열처리조건에 따른 집합조직을 관찰하였다. (0002)면의 기저면들은 대부분 수직방향으로 향하고 있으며, (10 $\bar{1}$ 2) 피라미드면은 기저면과는 달리 열처리 온도에 따라 변화하는 집합조직을 보였다. K-피복관의 변형 집합조직 및 소둔 집합조직의 발달은 기존의 Zircaloy 피복관과 거의 유사한 과정을 보여주었다.

Abstract

KAERI has developed new zirconium alloys for high burnup fuel cladding. To evaluate the performance of these alloys, various out-pile tests are conducting. At high burnup, the creep resistance as well as corrosion resistance is one of the major factors determining nuclear fuel performance. Long-term creep test was performed at 350°C and 400°C, and 100, 120, 135, and 150 MPa of applied hoop stress to evaluate the creep properties. The creep resistance was strongly affected by the final heat treatment conditions, while there was no effect of intermediate heat treatment. The creep strain of the recrystallized alloys is higher than that of the stress-relieved alloys by a factor of 3. The alloying elements also influenced the creep behaviour. Increase of Sn content enhanced the creep resistance, while Nb decreased the creep resistance. As a result of texture analysis, basal pole was directed to normal direction, while prism pole was to rolling direction. The development of the deformation texture and the annealing texture showed almost similar process to Zircaloy cladding.

1. 서론

최근의 핵연료 개발 추세는 원자로의 안전성 향상뿐만 아니라 경제성 측면에도 중점을 두고 있다. 이에 따라 핵연료제조회사들은 연소도의 증가를 위해 고연소도 및 고성능의 핵연료를 개발하고 있다. 경제성 측면에서의 요구가 커지는 만큼 안전성 관점에서의 고려사항도 증가하게 된다. 냉각수내 Li 농도의 증가 및 pH의 변화는 부식을 증가시키게 되고, 장주기, 고연소도의 운전에서는 피복관의 크리프 특성 또한 중요 요인이 된다. 따라서 외국의 원자력 선진국에서는 고연소도용 핵연료 피복관 개발을 지속적으로 추진하고 있으며, 한국원자력연구소에서는 2차에 걸쳐 고연소도용 핵연료 피복관을 개발하여 노외성능시험을 수행중에 있으며, 노르웨이 Halden 원자로에 장전하여 노내시험을 수행중에 있다.

지르코늄 합금의 크리프강도는 원자력발전소의 노심부품의 재료로 사용되는 주요 원인들 중의 하나이다. 금속조직학적 특성 및 공정관련 변수들이 지르코늄 합금의 크리프 특성에 많은 영향을 주는 것으로 알려지고 있다. 대부분의 합금에 있어서 고용체내 Sn, 산소, 탄소 및 Nb 등은 크리프 특성에 영향을 주는 것으로 알려져 있다. [1-3] 결정립크기도 크리프 특성에 영향을 주고 있으며, 이는 시험조건에 따라 그 영향이 나타난다.[4] 일정한 부피분율내에서 석출물 크기의 증가는 석출물 수는 감소시키지만 크리프 강도를 낮게 하는 것으로 알려져 있다.[5] 반면에 전위밀도의 증가는 단일축 크리프 저항성을 향상시킨다. 집합조직 또한 크리프 특성에 영향을 주는 인자로서 (0002) 극점이 반경방향에 도달했을 때 횡방향 크리프 강도는 감소하게 된다.[6]

제조공정에 있어서 최종열처리 조건은 크리프 특성에 결정적인 영향을 주는 것으로 알려져 있으며,[7] 재결정은 단일축 크리프 강도를 약화시키지만 130MPa의 응력에서의 양축 크리프 강도를 증가시킨다. 지르코늄 재료의 크리프 저항성 평가에서 최종 열처리의 영향에 대해 서로 다른 견해를 보였는데, 이는 시험조건에서 시험응력에 따라 열처리 영향이 달라진다는 반영하지 않았기 때문인 것으로 밝혀졌다. 열처리 조건에 따른 크리프 강도의 응력 의존성의 원인은 주로 전위 생성에 의한 가공경화 현상과 회복에 의한 전위의 소멸 현상의 균형적 관점으로 설명하고 있다. 한국원자력연구소에서는 신합금 지르코늄 피복관의 크리프 특성을 평가하기 위해 100~150MPa의 응력조건하에서 장기 및 단기 크리프 시험을 수행중에 있다.

지르코늄 합금은 HCP 구조의 제한된 슬립계(slip system)로 인해 필저링(pilgering) 방식에 의한 피복관 튜브 제조(tube reduction) 공정에 따라 집합조직이 잘 발달하며 이를 변형 집합조직(deformation texture)이라고 한다. 또한 열처리에 의해서도 집합조직이 변할 수 있으며 이를 소둔 집합조직(annealing texture)이라고 한다. 이러한 집합조직의 발달은 피복관의 이방적인 성질을 야기하여 피복관 거동에 많은 영향을 미친다. 구체적으로는 집합조직 발달에 따라 피복관의 여러 가지 물성, 즉 열팽창, 탄성계수, 소성변형 저항성, 크리프, 조사성장, 확산계수, 수소화물 석출면 등의 이방성(anisotropy)을 야기하므로 이에 대한 이해 및 정량적인 평가가 필요하다. 이러한 집합조직을 측정하는 가장 일반적인 방식으로는 XRD로 측정된 intensity를 극점도(pole figure) 형태로 나타내는 것이다. 정량적인 평가방법으로는 기저면(basal plane)의 분율을 나타내는 Kearns의 집합도계수(texture number)를 계산하여 비교하는 것이다. 이를 위해 1차 시제품으로 제조된 2종(K1, K2) 피복관에 대한 집합조직을 측정하고 마지막 열처리 온도에 따른 집합도 변화를 고찰하였다.

2. 실험방법

실험에 사용된 K-피복관의 화학조성은 표 1과 같으며, C, D 및 G 피복관은 Sn을 주 추가원소로 사용하였고 E, F 및 H 피복관은 Nb을 주 추가원소로 사용하였다. 개략적인 제조공정은 참고문헌 8에 나타나 있으며, 다양한 중간 및 최종 열처리 공정을 도입하였다. 이 공정에서 TREX 공정까지는 미국의 Wahchang 사에서 제조하였으며 그 이후 공정은 일본의 ZircoProduct사에서 수행되었다.

표1. K-피복관 6종의 공칭 화학조성 (wt.%)

| ID | Nb | Sn | Others | Zr |
|----|-----|-----|--------|------|
| D | 0.4 | 0.8 | 0.6 | bal. |
| D | 0.2 | 1.1 | 0.6 | |
| E | 1.5 | 0.4 | 0.2 | |
| F | 1.5 | 0.4 | 0.3 | |
| G | 0.4 | 0.8 | 0.55 | |
| H | 1.2 | - | 0.1 | |

K-피복관의 크리프 특성을 알기 위해 장기 및 단기 크리프시험을 수행하였다. 크리프시험에 사용된 시편의 제작은 150mm 길이의 튜브에 Ar 가스로 압력을 가한 후 용접하였으며, 이때 Zry-4로 제작한 지그가 사용되었다. 시험온도에서의 압력증가 및 원주응력은 다음 식에 의해 계산되었다.

$$(P_o/P) = (T_o/T) \cdot (X_o/X)$$

$$\sigma_\theta = P \cdot D_m/2w$$

여기서, P는 각각 상온 및 시험온도에서의 압력, 온도, 피복관의 mid-wall 직경을 나타내며, 는 원주응력, 은 compressibility를 나타내며 w는 피복관 두께를 나타낸다. 또한 compressibility는 Daemon 프로그램을 사용하여 계산하였다.[9] 크리프 시험은 시험온도 350℃ 및 400℃, 원주응력은 100, 120, 135 및 150MPa 조건에서 수행되었으며, 크리프 변형량은 마이크로미터를 사용하여 시편중간부위 3군데를 측정하여 평균값을 취하였다.

그림 1은 장기 크리프시험용 시편을 보여주고 있으며, 시편 제작에 대한 상세한 내용은 참고 문헌 1에 나타나 있다.



그림 1 장기 크리프시험용 튜브 시편

마지막 열처리 조건에 따른 집합도의 변화를 관찰하기 위해 마지막 열처리가 470°C 및 520°C 인 'as-received' 피복관 이외에 시제품 제조공장에서 마지막 열처리를 수행하지 않은 피복관을 진공열처리로를 이용하여 440°C와 580°C에서 어닐링하였다. 집합조직 측정용 시편을 만들기 위해 피복관을 약 1cm의 길이로 절단한후 다이아몬드 톱을 이용하여 축방향(RD: rolling direction)으로 6조각으로 다시 절단하였다. 이를 RD-TD (transverse direction) 면이 보이도록 하여 4~5 조각을 마운팅한 후, 기계적 연마를 거쳐 화학적 에칭을 수행하였다. 극점도 측정 및 분석을 수행하였다.

3. 시험 결과 및 논의

3.1 열처리 영향

그림 2는 D 피복관의 300일 시험후 크리프 변형을 열처리 조건에 따라 구분하여 도시한 것이다. 중간열처리의 변화, 즉 TREX 열처리온도 또는 중간단계 열처리 온도의 변화는 최종 피복관의 크리프 특성에 영향을 미치지 못하는 것으로 이미 발표된 바 있다.[8] 그러나 최종 열처리 조건은 크리프 저항성에 지대한 영향을 미치고 있으며 부분재결정 조건이 응력이완 조건에 비해 약 3배 정도 낮은 크리프 변형량을 보이고 있다.

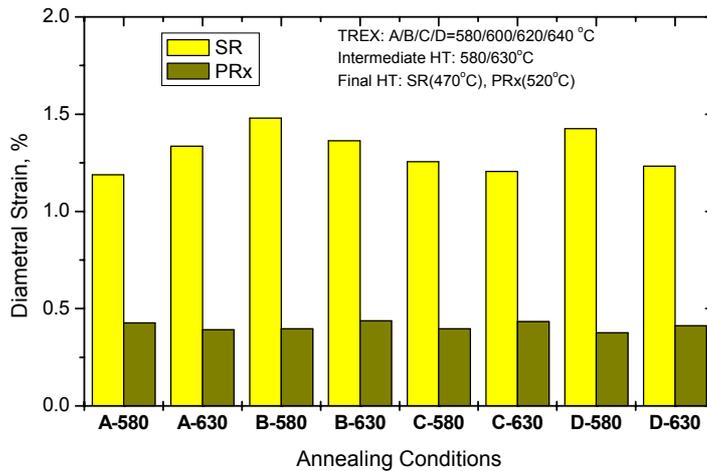
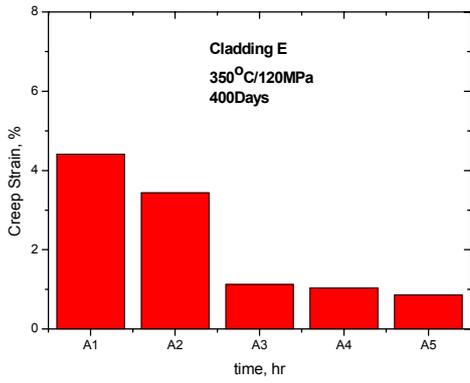
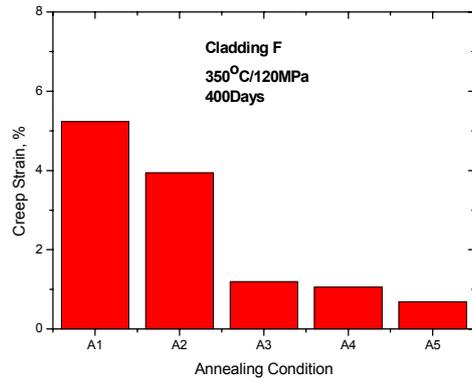


그림 2. D 피복관의 열처리 조건이 크리프에 미치는 영향 (300days, 350°C, 120MPa)

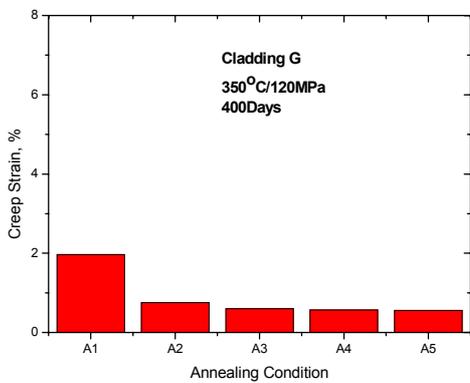
그림 3은 피복관 E, F, G 및 H의 400일 경과후 주요 열처리 조건에 따른 크리프 특성을 보여 준다. 마지막 열처리온도가 높아지거나 열처리 시간이 길어질수록 모든 피복관의 크리프 변형량이 줄어드는 경향을 보이고 있다. 그림 4는 Nb이 다량 함유된 E 및 H 피복관에 대한 모든 열처리 조건에서의 크리프 변형량을 보여주며, B-시리즈 열처리가 A-시리즈 열처리 보다 약간 낮은 크리프 변형량을 보이고 있으며 이는 Nb 합금의 열처리 온도 증가에 따른 베타 지르코늄 석출물 생성과 관련이 있는 것으로 추정된다.



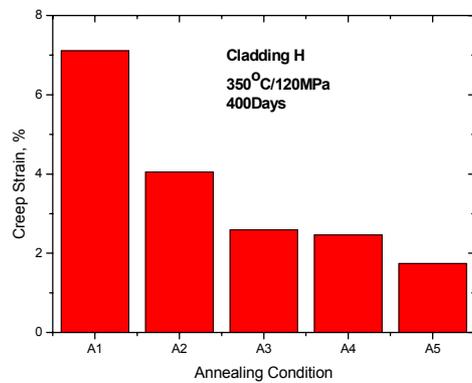
(a)



(b)

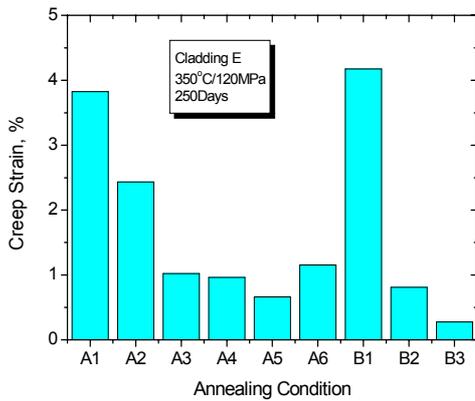


(c)

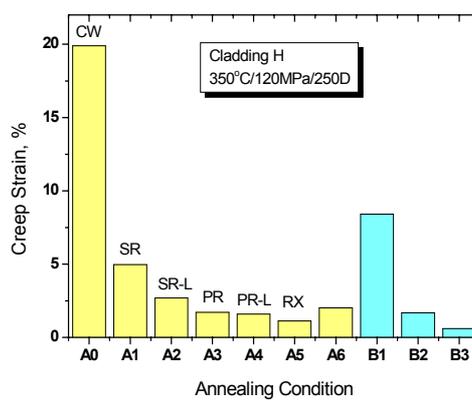


(d)

그림 3. 2차 시제품 피복관 (a) E, (b) F, (c) G, (d) H의 열처리 조건에 따른 크리프 거동



(a)



(b)

그림 4. 피복관 (a) E, (b) H의 모든 열처리 공정에 따른 크리프 특성

3.2 합금원소 영향

그림 5는 K-피복관의 추가합금원소가 크리프 특성에 미치는 영향을 나타낸 것으로 전체추가 합금량에 대한 개별 합금원소량의 분율에 따른 크리프변형을 나타내었다. 그림 5a는 추가합금중 Sn의 분율이 많을수록 크리프 저항성이 커짐을 보이고 있으며, 그림 5b에서는 Nb의 함량이 적을수록 크리프 저항성이 크게 되는 것을 보이고 있다. 또한 그림 6a 및 6b는 K-피복관 합금조성에서 Sn 및 Nb의 합 및 비의 분율에 따른 크리프 특성을 보여주고 있으며, 추가합금원소중 Sn 및 Nb의 분율이 작을수록 크리프 저항성이 높아지고 또한 Nb에 대한 Sn의 비율이 커질수록 크리프 저항성이 크게 되는 것을 보이고 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 Nb의 함량이 적은 C, D 및 G 피복관의 크리프 저항성이 Nb이 많이 함유된 E, F 및 H 피복관보다 좋은 것을 알 수 있다. Sn 및 Nb이 크리프 특성에 미치는 영향은 이미 많은 연구들이 수행되었으며, 관재의 경우 Sn의 함량과 0.5 wt% 이하의 Nb의 함량이 크리프 변형에 크게 영향을 주는 것으로 알려져 있다.[10] 그림 5c 및 5d 는 Sn 및 Nb 이외의 추가합금원소인 Fe 및 Cr의 영향을 나타낸 것으로 분율이 커질수록 크리프 저항성이 높아짐을 보이고 있으며, 그림 6c는 Cr/Fe 비에 따른 크리프변형을 나타낸 것으로 Cr/Fe 비가 0.5정도에서 크리프 변형이 가장 낮은 것을 알 수 있다. 또한 그림 6d는 추가합금원소량에 따른 크리프 변형을 나타낸 것으로 1.6~1.8wt%에서 크리프변형이 가장 낮은 것으로 나타났다.

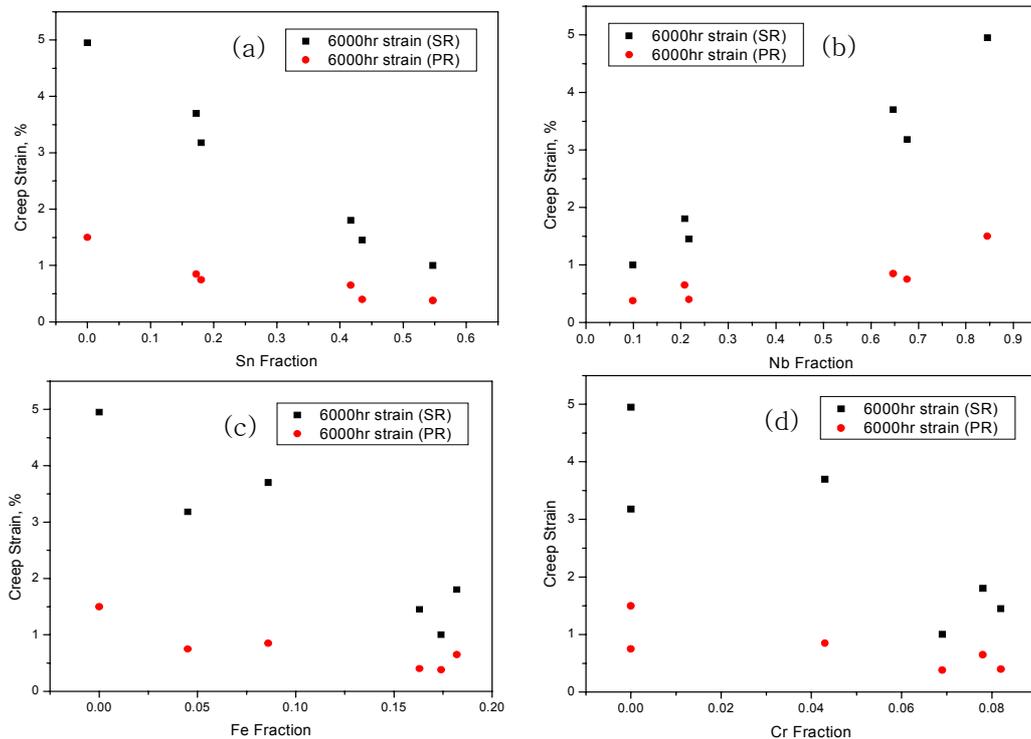


그림 5 추가합금원소 분율이 크리프변형에 미치는 영향 (a) Sn. (b) Nb, (c) Fe (d) Cr

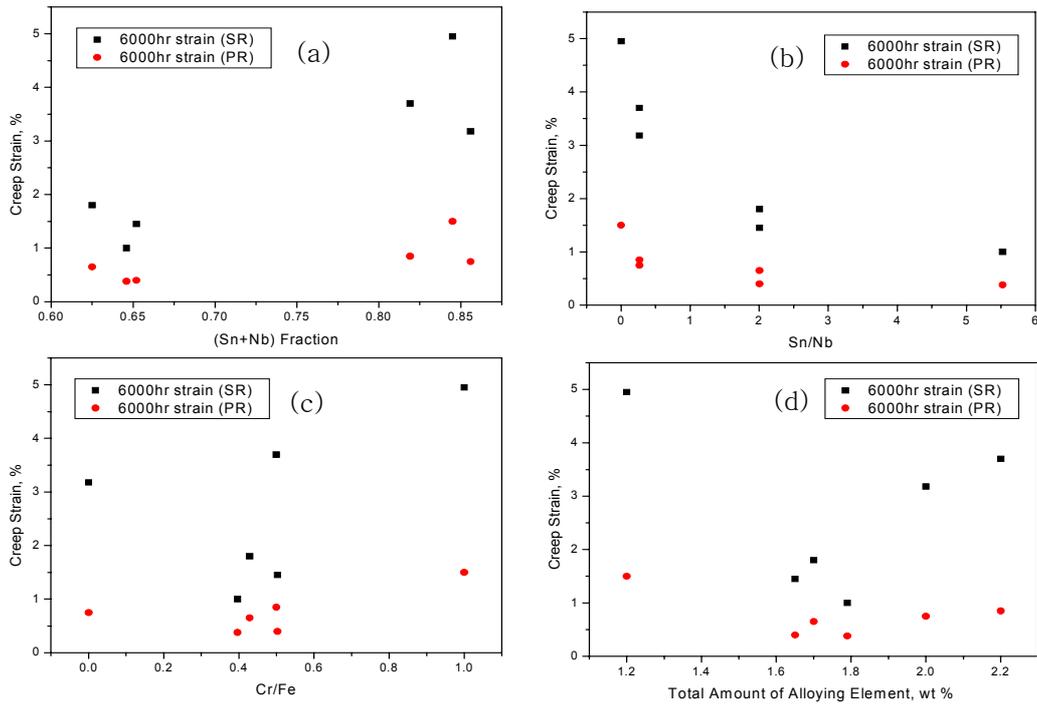


그림 6 추가합금원소의 합 및 합금원소비가 크리프 변형에 미치는 영향 (a) Sn+Nb, 9b) Sn/Nb (c) Cr/Fe, (d) 전체 추가합금원소량

3.3 크리프 성능

그림 7과 8에 응력이완 및 부분재결정 조건의 K-피복관과 참조 피복관의 크리프 성능을 도시하였다. 부분재결정 조건의 경우 기존 피복관에 비해 우수한 성능을 나타내고 있으며 응력이완 조건의 경우 Nb 합금인 E, F 및 H 피복관은 A 피복관과 유사한 크리프 성능을 보여주며 나머지 피복관은 우수한 성능을 나타내고 있다.

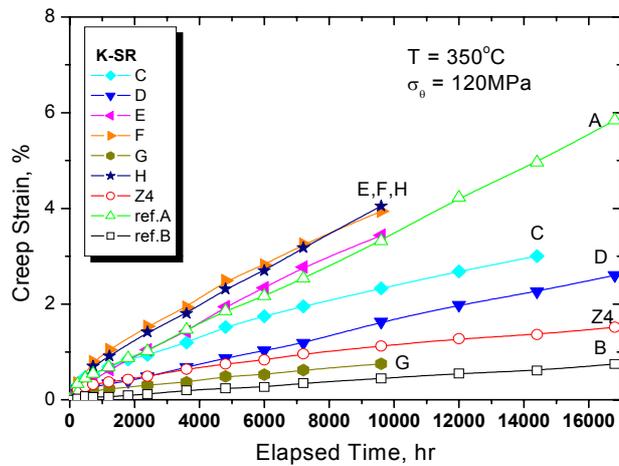


그림 7 응력이완 조건에서 K-피복관과 참조 피복관의 크리프 성능비교

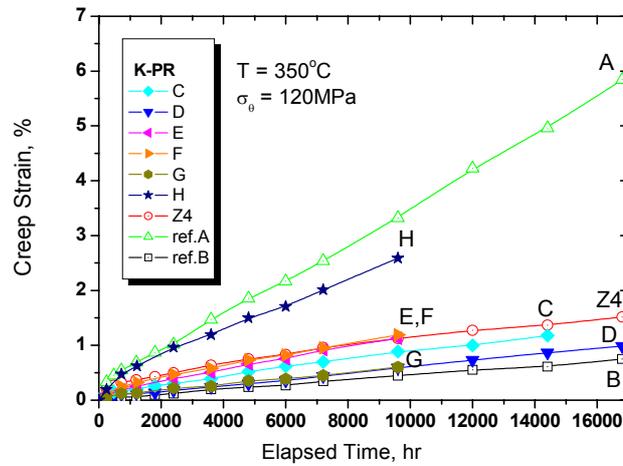


그림 8 응력이완 조건에서 K-피복관과 참조 피복관의 크리프 성능비교

3.4 집합조직 특성

그림 9는 D 피복관의 마지막 열처리 온도에 따른 (0002) 기저면의 극점도 변화를 보여준다. 전반적으로 기저면들은 대부분 수직방향(ND: normal direction)으로 향하고 있으며 ND에서 TD로 약 30° 정도 기울어져 발달되어 있다. 이러한 경향은 일반적인 Zircaloy-4 피복관의 극점도 형성과 매우 유사한 경향이다. 열처리 온도가 재결정이 시작된다고 여겨지는 500°C 이상에서도 별다른 기저면 극점도의 형태상의 변화는 관찰되지 않았다.

D 피복관의 마지막 열처리 온도에 따른 (1012) 피라미트면(pyramid plane)의 극점도 변화를 관찰하였으며 그림 10a는 마지막 열처리 온도 470°C에서의 극점도변화를 보여준다. 피라미트면은 기저면과는 달리 열처리 온도에 따라 변화하는 집합조직을 보였다. 즉, 응력이완 조직인 470°C에서 열처리한 D 피복관은 (1012)면이 ND에서 RD 방향으로 약 30~40° 정도 기울어진 방향에 집중적으로 분포하였다. 이러한 결과를 이용하여 Type I 프리즘면(prism plane)인 (1010)면의 분포도를 예상할 수 있으며, 이때 (1010)면은 ND에서 RD로 80° 이상 기울어져 있다고 할 수 있다. 이는 (1010) 프리즘면이 거의 축방향을 향해 분포하고 있다고 할 수 있다. 그러나 어닐링 온도가 재결정 온도를 넘어설 경우, 피라미트면의 집중도는 현저히 떨어지는 것을 볼 수 있으며, 이는 프리즘면의 축방향 집중도가 약화되어 프리즘면의 일정방향 집합도의 분포가 임의로 재배열되는 소둔 집합조직이 발달하였다고 할 수 있다. 이러한 (1010) 프리즘면의 응력이완 조직에서의 축방향 집중화에서 재결정 열처리에 따른 프리즘 집합도 균질화 현상 또한 Zircaloy 피복관의 어닐링 집합조직 발달 형태와 매우 유사한 경향이다.

그림 10b는 D 피복관의 마지막 열처리 온도 470°C에서의 (1120) Type II 프리즘면의 극점도 변화를 보여준다. (1120) 프리즘면의 열처리 온도에 따른 변화 또한 (1012) 피라미트면과 매우 유사한 변화를 보였다. 즉, 응력이완 조직에서는 (1120) 프리즘면의 집합도가 매우 밀집하게 나타나나 재결정이 진행될수록 이러한 면들의 집합도는 현저히 약화되는 현상을 보였다.

그림 11은 최종 열처리온도에 따른 C 및 D 피복관의 수직방향 Kearns 집합도계수, f_v 을 도시하였다. 피복관이 재결정되더라도 기저면의 분포도 변화는 거의 나타나지 않았으며 미미한 차이를 보였지만 특별한 경향을 나타내지는 않았다. 또한 C 및 D 피복관 간의 뚜렷한 집합조직 차이도

관찰되지 않았다. 결론적으로 1차 시제품 피복관의 변형 집합조직 및 소둔 집합조직의 발달은 기존의 Zircaloy 피복관과 매우 유사한 과정을 보여주었다. 또한 C 및 D는 그 튜브 제조공정이 약간 다르게 제조되었지만 집합조직 상의 차이는 나타나지 않았다.

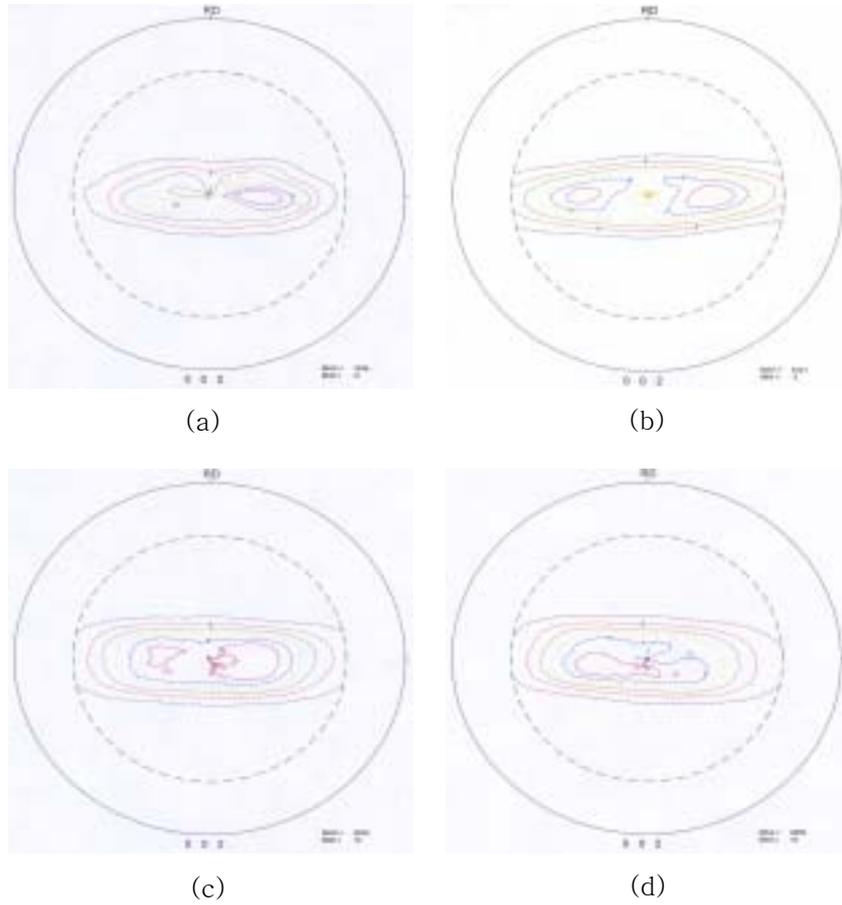


그림 9 D tube (002) pole distribution annealed at (a) 440°C (b) 470°C (c) 520°C (d) 580°C

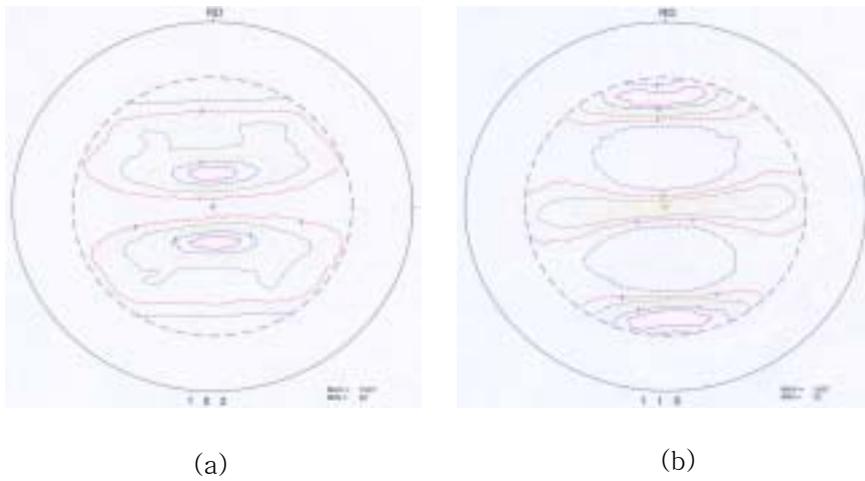


그림 10. D-Tube (a) (1012) (b) (1120) pole distribution annealed at 470°C

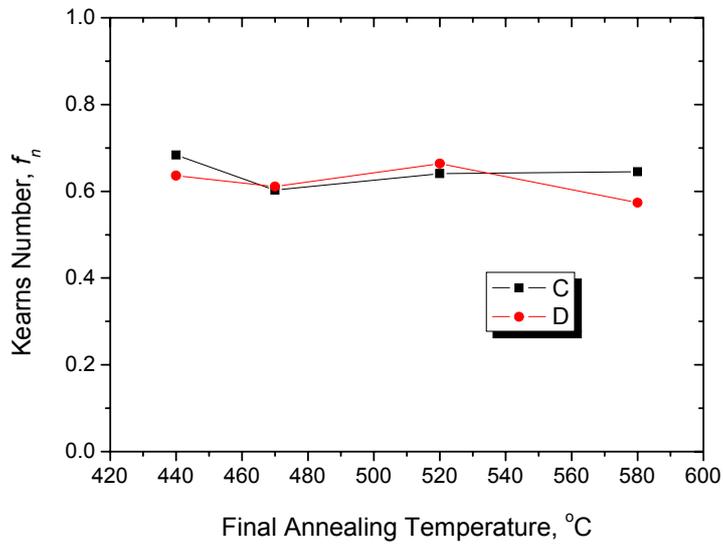


그림 11. 최종열처리 온도에 따른 Kearns 집합도계수 변화

4. 결론

1차와 2차에 걸쳐 제조된 6종의 K-피복관과 Zircaloy-4 및 참조 피복관 2종에 대한 노외 크리프 시험이 현재 진행중이며 현재까지 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 크리프에 미치는 중간열처리 영향 없음..
- 부분재결정 이상의 최종 열처리온도에서 현저한 크리프 저항성 증가 (응력이완 열처리조건 보다 3-4배 정도 낮은 변형량). 이러한 현상은 시험온도 (350-400°C), 시험응력 (100 - 150MPa) 에 무관하게 나타나는 K-피복관 특성임.
- 부분재결정 열처리한 K-피복관은 A-피복관보다 뛰어난 크리프 저항성을 보이나 응력이완 열처리한 경우, E, F 및 H 피복관의 크리프 저항성이 피복관 A보다 약간 나쁘게 나타남.
- K-피복관의 크리프 저항성은 Sn의 함량에 많이 좌우되며 Sn 함량이 상대적으로 높은 C, D 및 G 피복관의 크리프 저항성이 Nb 합금인 E, F 및 H 피복관에 비해 우수한 크리프 성능을 나타냄.
- K-피복관의 응력이완 조직은 재결정 조직에 비해 프리즘면이 축방향으로 밀집하는 경향을 보였으며 이는 Zry-4 피복관의 거동과 매우 유사함. Kearns 집합도 계수는 열처리조건에 큰 영향을 받지 않음.

감사의 글

본 연구는 2003년도 과학기술부의 원자력 연구개발 사업중 지르코늄신합금피복관과제의 일환으로 수행됨.

참고문헌

- [1] W.A. McInteer, D.L. Baty, K.O. Stein, ASTM STP 1023 (1989) 621.
- [2] D. Charquet, M. Amand, R. Tricot, presentation at ASTM Conference on Zirconium in the nuclear Industry, Quebec City, Canada, 10-12 Aug. 1976.
- [3] D.G. Franklin, ASTM STP 754 (1982) 235.
- [4] V. Filderis, Atomic Energy Rev. A 13 (1) (1975) 51.
- [5] T. Andersson, G. Vesterlund, ASTM STP 754 (1982) 75.
- [6] K. Kallstrom, T. Andersson, A. Hofvenstam, ASTM STP 551 (1974) 160.
- [7] J.M. Frenklin, M. Weisz, ASTM STP 551 (1974) 140.
- [8] 남철, 최병권, 정용환, 정연호, 한국원자력학회 2003 추계학술발표회 논문집, 용평, 대한민국, 10월, 2003.
- [9] <http://mir.sdsu.edu/testcenter/Test/solve/states/volume/realgas/realgas.html>
- [10] C. Nam, K. H. Kim, M. H. Lee, and Y. H. Jeong, "Effect of alloying elements on the thermal creep of zirconium alloys", J. Korean Nucl. Soc., 32 (2000) 372-378.