

국산 핵연료 피복관 시제품의 크리프 저항성 평가

Creep Resistance Evaluation on KAERI Cladding Tubes for Nuclear Fuel

남철, 최병권, 정용환, 정연호
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요약

현재 대부분의 PWR 원자로의 핵연료 피복관용 재료로 사용되는 Zry-4는 고연소도, 장주기, 고온 및 고 pH 운전조건에서는 그 한계점을 보이고 있다. 이를 극복할 수 있는 신형 피복관 6종을 한국원자력연구소에서 개발하였으며 다양한 제조공정에 대한 성능시험을 수행하고 있다. 피복관의 크리프 변형은 고연소도 운전시 연료봉의 수명제한 요인이 될 수 있으므로 이를 평가하기 위해 350°C 및 400°C 시험온도, 100~150MPa 원주응력 조건에서 크리프 시험을 수행하였다. 피복관의 크리프 저항성은 중간제조공정의 열처리 조건에는 큰 영향이 없었으나 마지막 열처리 조건에 따라 크게 좌우되었으며 응력이완 보다 재결정 열처리 조건에서 약 3배 정도 낮은 크리프 변형을 나타내었다. 합금원소 효과는 Sn의 함량이 높을수록 높은 크리프 저항성을 보였으며 어느 정도까지의 Nb 첨가 또한 크리프 저항성을 증가시키는 것으로 나타났다. 국산 신형 피복관들은 Zry-4 또는 외국 신형피복관들에 비해 우수하거나 또는 대등한 크리프 저항성을 보였다.

Abstract

At present, Zircaloy-4 is widely used as a cladding material for PWRs. However, the demanding operating conditions such as high burnup, extended fuel cycle, high temperature and high pH coolant condition make it unacceptable of the use of Zircaloy-4. In this regard, KAERI have developed 6 advanced cladding tubes and the performance tests on the new tubes are underway. Creep resistance is one of the life-limiting factors of a cladding material. In this paper, the tube creep results are described, which was performed at 350°C and 400°C temperatures, and applied hoop stress range of 100-150MPa. The creep resistance was strongly influenced by final annealing temperature in such way that recrystallized tube showed low creep strain than stress-relieved one by a factor of 3, while the effect of intermediate annealing on creep strength was very little. The alloying content of Sn and Nb dominated the creep resistance. The KAERI claddings showed superior or comparable creep resistance to Zircaloy-4 tube.

1. 서론

현재 대부분의 가압경수로 원자로의 핵연료 피복관용 재료로 널리 사용되고 있는 Zircaloy-4 재료는 원자로의 경제적 운전 및 안전성 향상 기준에서 그 한계점을 노출하고 있다. 즉, 사용자들은 원자로의 경제적 운전을 위해 고연소도, 장주기 운전, 고온 냉각재 및 높은 냉각수 pH 운전 등을 시도하고 있다. 또한 원자로의 안전성 측면에서는 파손 신뢰도 및 열적 여유도 등이 크게 향상된 새로운 연료봉 개발이 요구되고 있다. 이를 만족시키기 위해서는 무엇보다도 내식성 및 크리프 저항성이 향상된 신형 피복관을 개발하는 일이다. 한국원자력연구소에서는 신형 피복관 6종의 시제품을 제조하여 노외시험을 진행중에 있다.

현재 미국, 프랑스, 일본, 러시아 등 외국 원전 선진국에서도 신형 피복관 개발을 활발히 추진하고 있다. 이러한 실험용 피복관들의 노내 건전성 향상을 위하여 다양한 방식의 제조공정을 도입하고 있으며 특히 열처리 조건이 피복관 성능에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 가압경수로의 Zry-4, 미국의 Zirlo, 일본의 MDA, NDA 등은 최종 열처리를 500°C 이하에서 수행하여 냉간가공후 응력이완 (Cold-work and Stress-relieved) 처리를 도입하고 있으며, 가압경수로의 간격재 Zry-4 재료, 비등경수로(BWR)의 Zry-2 피복관, 프랑스의 M5, 러시아의 E635 등은 550°C 이상의 온도에서 재결정 열처리를 적용하고 있다.

원자력연구소에서 개발한 총 6종의 피복관은 2차에 걸쳐 제조되었으며, 1차로 제조된 2종은 현재 300일 이상의 크리프 시험이 진행되고 있으며 2차분 피복관 4종은 100일 이상의 시험이 진행중에 있다. 1차 시제품 2종에 대한 예비 크리프 시험결과는 이미 발표된 바 있으며 [1] 본 논문에서는 그 이후의 진행 결과를 포함하여 국산 신형 피복관중 대표적인 합금 4종에 대한 크리프 저항성을 평가하고자 한다. 국산 신형 피복관 시제품에는 여러 가지 서로 다른 제조공정을 적용하였다. 특히 TREX 이후의 중간 제조공정 및 최종 열처리 공정에서 열처리 조건에 다양한 변화를 주어 제조하였다. 또한 원자로 조건과 유사한 응력 및 온도 범위에서 시험조건의 변화를 주어 응력과 온도에 대한 재료의 민감도를 평가하였으며 각 제조공정에 대한 크리프 저항성을 평가하였다.

2. 실험 방법

대표적인 국산 피복관 4종의 공칭 화학조성은 표 1과 같으며 C와 D 피복관은 Sn을, E와 F 피복관은 Nb을 주 첨가원소로 제조하였다. 개략적인 제조공정은 그림 1에 나타내었으며 다양한 중간 및 최종 열처리 공정을 도입하였다. TREX까지는 미국의 WahChang사에서 제조하였으며 그 이후의 피복관 제조는 일본의 ZircoProducts사에서 수행되었다.

표1. 국산 신형 지르코늄 피복관 4종의 공칭 화학조성 (wt.%)

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

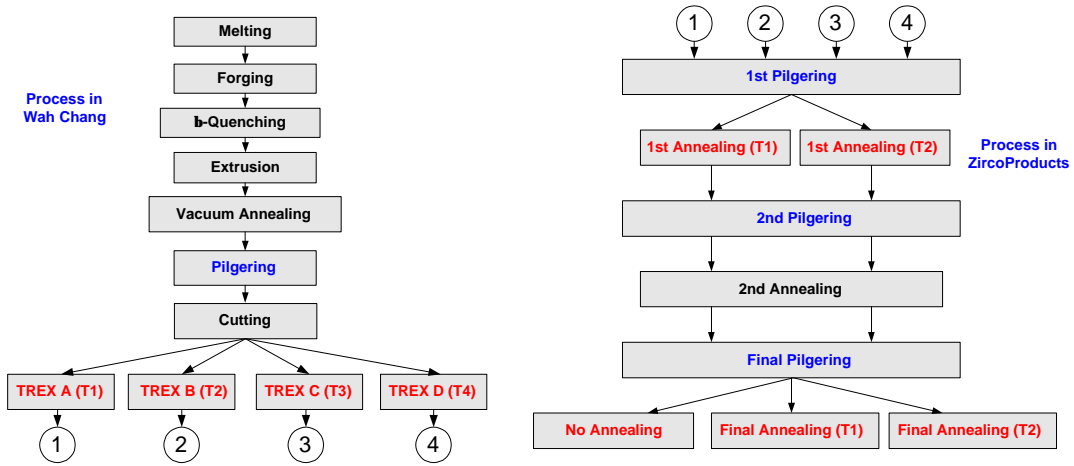


그림 1 (a) 국산 시제품 C, D 피복관 제조공정도

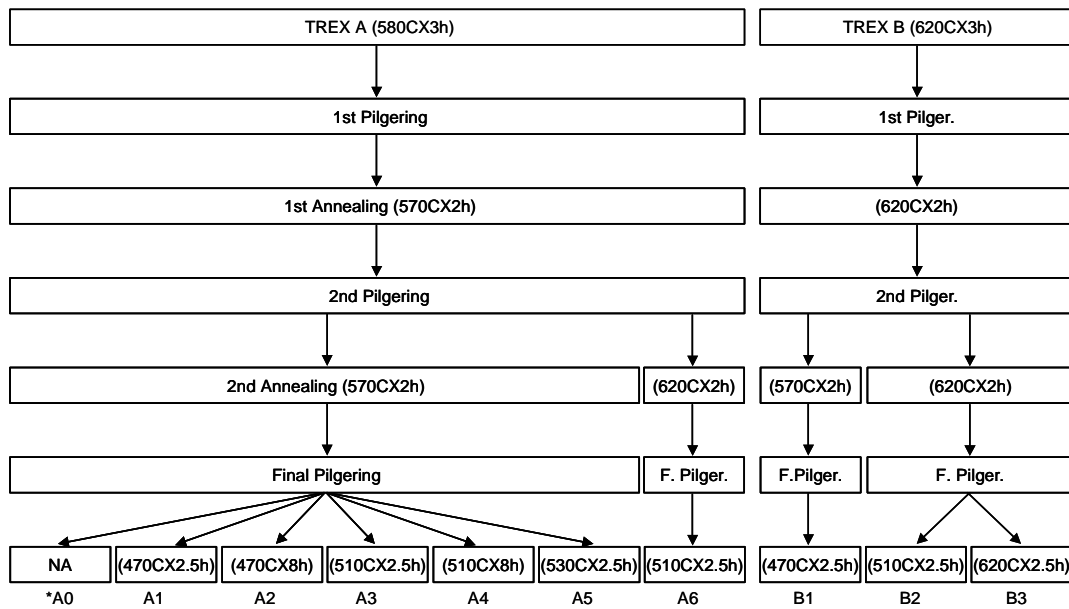


그림 1 (b) 국산 시제품 F, H 피복관의 TREX 이후의 제조공정도

시험용 시편은 내압을 가한후 용접을 통해 밀봉하는 방식을 적용하였다. 즉 150mm의 길이로 시편을 준비하여 13mm ϕ 의 Zry-4 봉으로 특수 제작한 지그에 용접한후 부스터 펌프를 통해 내압을 가압한다. 지그내의 볼을 조여 내압을 유지하게 한후 외곽면을 용접하여 최종 시편을 제작하였으며 이러한 시편의 형상은 그림 2와 같다. 가압 기체는 Ar를 사용하였으며 시험온도에서의 압력증가 및 원주응력은 다음과 같은 관계를 통해 계산하였다.

$$\left(\frac{P_o}{P}\right) = \left(\frac{T_o}{T}\right) \left(\frac{X_o}{X}\right), \quad \sigma_{\theta} = \frac{P \cdot D_m}{2w} \quad (1)$$

여기서 P, T, X, σ_{θ} , D_m , w는 각기 압력, 온도, Compressibility, 원주응력, 피복관의 mid-wall 직경, 피복관 두께를 나타내며 첨자 o는 상온에서의 조건을, 첨자가 없는 것은 시험온도에서의 조건을 나타낸다. Compressibility는 또한 온도와 압력의 함수이며 이 값은 인터넷의 무료제공 프로그램인 Daemons[2]를 이용하여 계산하였다.

크리프 변형량은 마이크로미터를 이용하여 시편 중간부위 3개 위치에서 측정하여 평균값을 취하였다. 시험로의 온도는 설정온도 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 범위에서 유지하였으며 350 $^{\circ}\text{C}$ 및 400 $^{\circ}\text{C}$ 조건에서 시험하였다. 원주응력은 100, 120, 135, 150MPa를 가하였다.

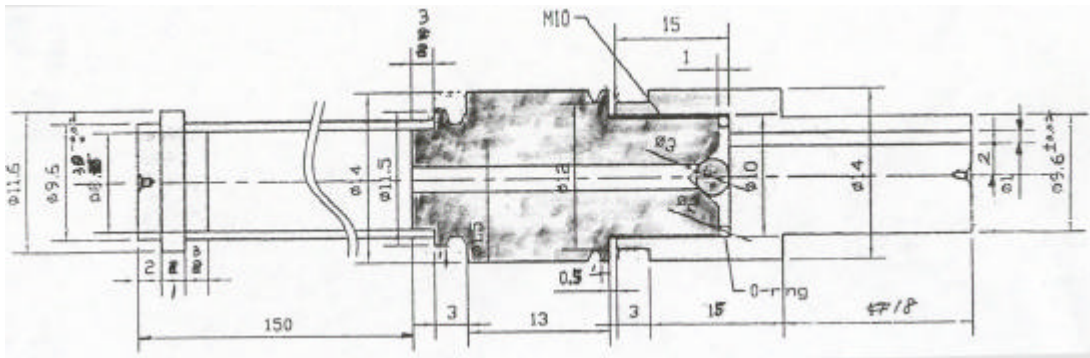


그림 2. 튜브 크리프 시험용 시편 및 가압 지그

3. 실험 결과

그림 3은 피복관 D의 열처리 조건에 따른 300일 동안의 크리프 시험 결과이다. 실선은 최종 열처리 온도가 470 $^{\circ}\text{C}$ 의 응력이완 조건이며 점선은 520 $^{\circ}\text{C}$ 의 부분재결정 조건이다. 크리프 저항성은 마지막 열처리 공정에 따라 극명한 대조를 보이며 응력이완 조건에서 약 3배 정도 많은 크리프 변형이 발생하고 있다. 이러한 열처리 효과는 C 피복관도 마찬가지로 나타났다. 그림 4는 최종열처리가 응력이완 조건인 D 피복관의 중간열처리 공정, 특히 TREX

열처리 온도에 따른 크리프 특성을 나타낸다. 그림과 같이 중간공정에서의 열처리 변화는 피복관 크리프에 거의 영향을 미치지 못하며 마지막 열처리 공정에만 크게 좌우되는 것으로 나타났다. 다른 피복관 C, F, H에서도 이와 유사한 현상이 관찰되었다. 그림 5는 열처리 공정에 따른 H 피복관의 크리프 변형을 나타내며 마지막 열처리 조건이 냉간가공(CW), 응력이완(SR), 응력이완 조건에서의 장시간 열처리 (SR-L), 부분재결정(PR), 부분재결정 조건에서의 장시간 열처리(PR-L), 완전재결정(RX) 조건으로 열처리 양이 증가할수록 크리프 변형량이 지속적으로 감소함을 볼 수 있다. 여기서도 중간열처리 공정은 크리프에 큰 영향을 미치지 못하는 못하나, 중간열처리 온도가 620°C 로써 공석 (eutectoid) 온도 이상에서 열처리된 튜브는 그 이하의 온도에서 열처리된 튜브보다 약간 낮은 크리프 변형을 보이고 있다(A1 대비 B1, A3 대비 B2). 그리고 크리프 저항성이 가장 우수한 조건은 모든 공정의 열처리 온도를 620°C로 적용한 B3로 나타났다.

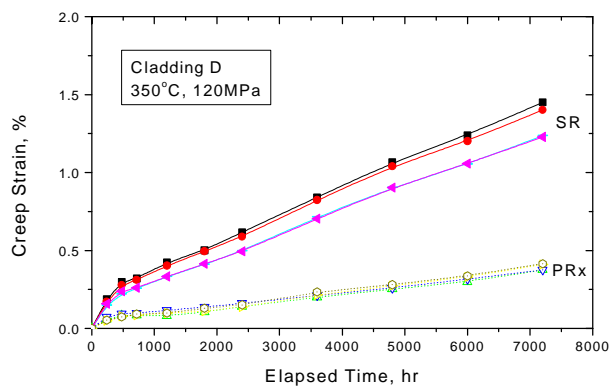


그림 3. 피복관 D의 열처리 조건에 따른 크리프 변형

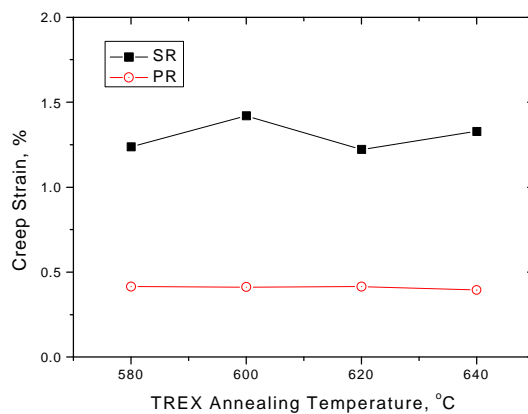


그림 4. 중간소재 TREX의 열처리 조건에 따른 크리프 변형 (피복관 D의 300일 시험)

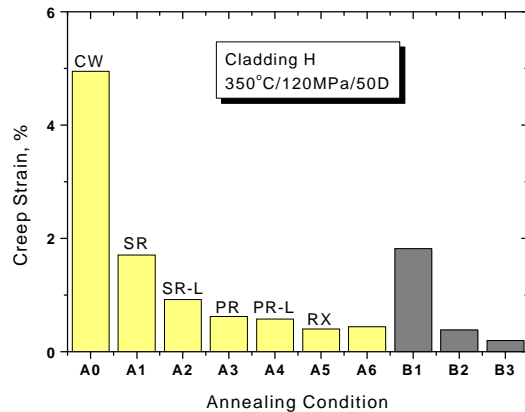


그림 5. 열처리 공정에 따른 H 피복관의 크리프 변형

지르코늄 합금의 크리프에 대한 초기 연구자들은 열처리 조건에 따라 서로 상반된 결과를 보이기도 하였다[3]. 그러나 이러한 결과는 시험응력 조건을 고려하지 않은 결과이며 Zircaloy 피복관의 경우, 노내 조건과 유사한 저응력 조건에서는 재결정 재료의 크리프 저항성이 응력이완 조건보다 우수한 것으로 나타났다[4,5]. 이러한 현상을 설명하기 위한 이론으로써 열처리 증가에 따른 전위밀도 감소의 영향[4], 저응력 영역에서의 Coble 크리프의 작동[6] 등이 제안되어 있다. 냉간가공(CW) 상태에서 응력이완 열처리를 시 크리프 변형량은 상당량 감소함을 볼 수 있다. 이러한 현상은 전위밀도 증가에 의한 회복작용으로 설명할 수 있다. 그러나 부분재결정(PR) 보다 높은 열처리 조건에서의 크리프 변형량 감소는 Coble와 같은 확산 크리프의 영향으로 추정된다. 또한 공식반응 이상의 온도에서 열처리할 경우, 제2상인 β -Zr이 형성되며 이는 전위이동을 방해함으로써 크리프 저항성을 높이는 것으로 추정된다[7]. 일반적으로 Zr-Nb 합금의 공식온도는 약 600~610°C로 알려져 있다. 따라서 모든 열처리 공정이 620°C에서 수행된 B3 조건에서는 회복현상 미미, 확산크리프 작동 및 β -Zr 출현 등의 영향으로 가장 높은 크리프 강도를 나타내는 것으로 추정된다.

각 피복관들에 대한 정상상태 크리프 속도를 구하였다. 1차 시제품인 C와 D 피복관은 모두 200일 이상의 크리프 시험이 진행되어 정상상태 크리프 구간을 보이고 있으나 F와 H 피복관은 아직 50~100일 밖에 시험이 진행되지 않아 정상상태 크리프 구간은 아니지만 상대적인 평가를 위해 그 속도를 구하였다. 그림 6은 열처리 조건과 응력에 따른 크리프 속도이며 100~150MPa의 시험응력 영역에서는 응력이완 조건이 항상 높은 크리프 속도를 보이고 있다. 그러나 응력이 증가할수록 그 속도의 차이는 차츰 좁혀짐을 알 수 있다. 그림 7에 시제품 피복관들의 크리프 속도를 비교하였다. 크리프 저항성은 응력에 관계없이 $D > C > F > H$ 의 순위를 나타내고 있다. 이러한 경향은 시험온도와 열처리 조건에 무관하게, 즉 동일한 시험온도 및 열처리 조건에서는 동일한 결과를 나타내고 있다. 판재형 시편의 크리프 저항성에 대한 합금원소 효과는 Sn 함량과 0.5wt% 이하의 Nb 함량에 의해 좌우된다고 알려져 있다[8]. 이러한 경향은 피복관 튜브에서도 동일한 효과를 보이고 있다. 즉 D, C, F, H의 Sn+0.5Nb의 함량은 1.3, 1.2, 0.9, 0.5로써 크리프 저항성 순위와 정확히 일치하고 있다. 따라서 피복관의 크리프 저항성은 마지막 열처리 효과와 더불어 합금원소 Sn, Nb의 첨가에

의해 결정된다고 할 수 있다.

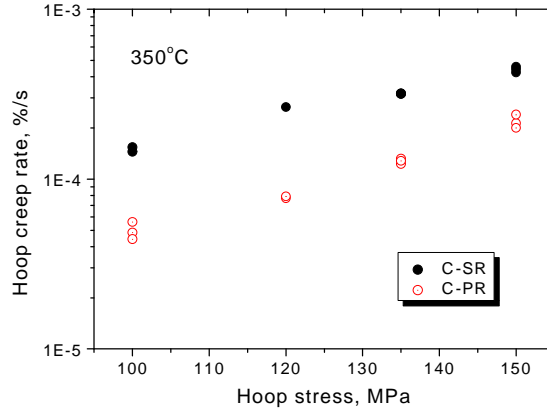


그림 6. 피복관 C의 마지막 열처리조건에 따른 크리프 속도

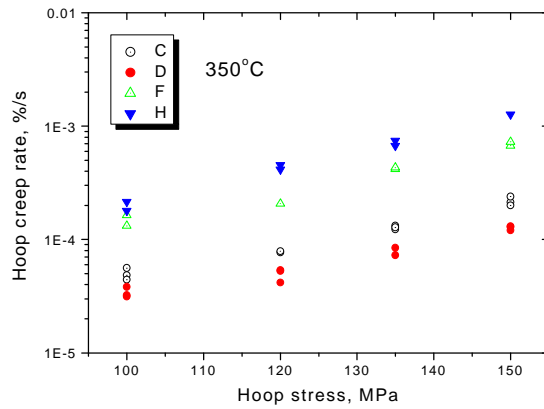


그림 7. KAERI 피복관들의 크리프 속도 비교 (520°C 마지막 열처리 조건)

정상상태 크리프 속도를 표시할 때 가장 일반적으로 사용되는 다음과 같은 지수법칙 크리프 (power law creep) 상관식을 가정하여 응력 및 온도의 영향을 분석하였다.

$$\dot{\epsilon}_s = A \left(\frac{\sigma_\theta}{E} \right)^n \exp \left[-\frac{Q}{RT} \right] \quad (2)$$

여기서 $\dot{\epsilon}_s$ 는 정상상태 크리프 속도, A 는 상수, E 는 영률, n 은 응력지수 (stress exponent), Q 는 크리프 활성화에너지, R 은 기체상수, T 는 시험온도이다. 식 (2)를 이용하여 각 피복관에 대한 응력지수 및 활성화에너지를 구하였으며 그 결과는 표 2와 같다. 국산 피복관의 응력지수는 열처리 조건에 민감하며 응력이완 피복관은 2.6~3.1, 부분재결정 재료는 3.3~4.1

의 범위를 보이고 있다. 응력지수가 높다는 것은 응력변화에 크리프 속도가 민감하게 반응함을 의미하므로 열처리 온도가 높을수록 크리프 속도는 작용응력에 민감함을 나타낸다. 이러한 피복관들의 응력지수는 전위상승이 크리프 속도를 결정하는 전형적인 5 power law 보다는 약간 낮은 값을 보이고 있다. 크리프 활성화에너지는 마지막 열처리 조건에 따라 43~64 kcal/mole의 범위를 나타내고 있다. 이 값은 일반적으로 알려진 Zr-1.3Sn 합금의 자체 확산 활성화에너지인 62 kcal/mole 보다 약간 낮은 값이다. 크리프 활성화에너지는 Sn의 함량이 낮거나 없는 Nb이 주 첨가합금인 F와 H에서 약간 낮은 경향을 보이고 있다. 그러나 아직 시험기간이 짧으므로 정상상태에 도달한 후에 이를 구해야 정확한 값을 알 수 있다. 전체적으로 KAERI 피복관들의 크리프 상수들은 Zircaloy-4와 큰 차이를 보이지는 않고 있다.

표2. KAERI 시제품 피복관의 마지막 열처리에 따른 크리프 상수

피복관	C		D		F		H		Zry-4
	SR	PR	SR	PR	SR	PR	SR	PR	
n	3.12	3.69	2.90	3.32	2.94	3.62	2.63	4.05	3.47
$Q, kcal$	58.5	57.8	52.0	64.2	40.6	40.6	41.2	38.9	49.9
$\ln A$	59.1	61.3	52.2	63.6	44.9	48.1	43.4	49.9	53.3

Zircaloy-4를 포함한 외국 피복관 A, B와 국산 시제품 피복관들의 크리프 곡선을 그림 8에 비교하였다. 국산 피복관의 열처리 조건은 부분재결정 온도인 510°C에서 마지막 열처리를 수행한 피복관이며 외국 피복관은 'as-received' 상태에서 원자로 운전 조건과 가장 유사한 350°C, 120MPa에서 크리프 시험한 결과이다. 국산 피복관들은 합금원소에 따라 민감한 크리프 특성을 보이나 모두 외국 피복관들의 크리프 변형량 범위에 있다.

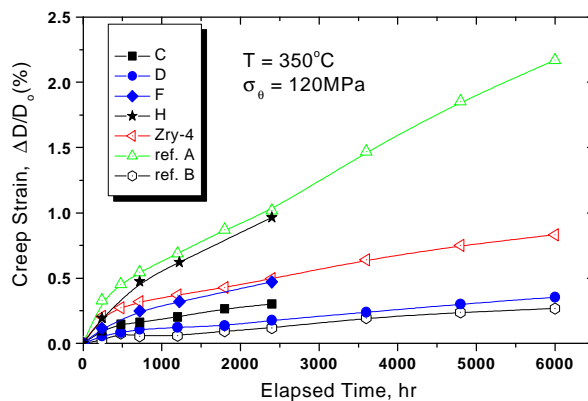


그림 8. 국산 피복관(마지막 열처리온도: 510°C)과 외국 피복관과의 크리프 곡선 비교

5. 결론

- 국산 시제품 피복관은 마지막 열처리 온도가 높을수록, Sn의 함량이 많을수록 높은 크리프 저항성을 보였다.
- 크리프 응력지수는 열처리 조건에 따라 2.6~4.1, 활성화에너지는 43~64 kcal/mole로써 Zircaloy-4와 유사한 값들을 보였다.
- 국산 시제품 피복관들은 외국 피복관들과 대등한 크리프 저항성을 보이고 있다.

감사의 글

본 연구는 2002년도 과학기술부의 원자력연구 개발 사업 중 지르코늄합금핵연료피복관과 제의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. 남철, 이명호, 최병권, 정용환, "국산 핵연료 피복관의 크리프 특성", '02 대한금속·재료학회 춘계학술대회, 창원대학교, 4월, (2002).
2. <http://mir.sdsu.edu/testcenter/Test/solve/states/volume/realgas/realgas.html>
3. D. G. Franklin, G. E. Lucas, and A. L. Bement, "Creep of zirconium alloys in nuclear reactors", ASTM STP 815, (1983).
4. R. J. Beauregard, G. S. Clevinger, and K. L. Murty, "Effect of annealing temperature on the mechanical properties of Zircaloy-4 cladding", Proc. 4th Conf. on SMiRT, (1977) C3/5.
5. M. Limback and T. Andersson, "A model for analysis of the effect of final annealing on the in- and out-of-reactor creep behavior of Zircaloy cladding" ASTM STP 1295, (1996) 448-468.
6. C. Nam, B. K. Choi, M. H. Lee, and Y. H. Jeong, "Creep strength of Zircaloy-4 cladding depending on applied stress and annealing temperature", J. Nucl. Mat., 305 (2002) 70-76.
7. 윤영균, 위명용, 박용권, 남철, 정용환, "Nb 첨가 Zr 합금의 기계적 특성 및 Creep 특성에 관한 연구", 대한금속·재료학회지, 38 (2000) 1581-1585.
8. 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.