

하나로에서 조사된 K 신합금 조사특성 예비평가

Preliminary Evaluation of Irradiation Characteristics of New K Alloys Irradiated in HANARO

이명호, 최병권, 주기남, 강영환, 주용선, 안상복, 유명옥, 정용환
한국원자력연구소
305-353 대전광역시 유성구 덕진동 150

요약

기존 상용핵연료 피복관 보다 부식 저항성 및 기계적 성능이 우수한 핵연료 피복관용 Zr 신합금을 한국원자력연구소에서 개발하여 성능입증에 필요한 여러 가지 실험을 추진하고 있다. K신합금의 노내성능 예비평가를 위하여 5종의 K 신합금(K1, K2, K3, K4, K5)에 대한 미소시편을 제작하여 $320\pm 7^\circ\text{C}$ 에서 $8.63\text{-}9.27\times 10^{19}\text{ n/cm}^2$ 의 조사량으로 하나로에서 이를 조사하였다. 조사후 시편에 대한 비커스 경도를 측정된 결과 조사전에 비하여 24 - 37%정도 증가였고, 인장시험 결과 조사 전에 비하여 항복강도는 17 - 37%, 최대인장강도는 12 - 21%, 증가하였고 최대 연신율은 6 - 39% 감소하였다. 따라서 약 $1\times 10^{20}\text{ n/cm}^2$ 의 조사량 조사시 K신합금은 조사경화 효과가 있음을 확인하였으며 조사특성 평가를 위한 예비 데이터도 확보하였다.

Abstract

Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI) is trying various tests to develop zirconium based new alloys for nuclear fuel, which has better performance than that of Zircaloy-4 alloy. To evaluate the in-pile performance of newly developed K alloys preliminarily, KAERI had prepared the test specimens of K alloys, irradiated them upto the fluence of $8.63\text{-}9.27\times 10^{19}\text{ n/cm}^2$ at $320\pm 7^\circ\text{C}$ in HANARO, and performed the hardness and tensile tests in IMEF. After the irradiation the hardness of K alloys increased from 24% to 37%, the yield strength from 17% to 37%, the ultimate tensile strength from 12% to 21% with the decrease of maximum elongation from 6 to 39%.

Key words: K alloy, Irradiation, Tensile Properties, Fuel Cladding

1. 서론

낮은 중성자 흡수성과 우수한 내식성 및 기계적 성질을 갖고 있는 Zircaloy-4 합금이 1960년대에 개발되어 PWR용 핵연료 피복관용 소재로 오랫동안 이용되어 왔다. 그러나 현재 원자력 발전소들은 경제적인 전력생산을 위해 고 연소도 운전, 냉각재온도 상승 운전, 부하추중 운전 등을 요구하고 있으며, 원전 1차 계통의 방사선량 감소를 위한 고 pH 운전 등도 요구함으로 기존의 Zircaloy-4 합금을 핵연료 피복관 소재보다 성능이 우수한 신소재 개발이 필요하게 되었다. 따라서 원자력발전소를 운영하고 있는 나라들은 Zircaloy-4 합금을 대체할 신합금 개발을 추진하여 오고 있다. 미국의 Westinghouse회사는 기존의 Zircaloy-4 합금과 러시아에서 개발한 Zr-1Nb 합금의 조성을 혼합하여 ZIRLO(Zr1Nb1Sn0.1Fe)라는 신합금을 개발하여 노내 성능을 평가한 결과 성능이 우수¹⁾하여 상품화를 추진하고 있다. 또한 프랑스의 Framatome Cogema Fuels(CFC)회사도 M5(Zr1Nb0.125O) 신합금을 개발하여 50GW/MTU이상의 조사시험을 실시한 결과 그 성능이 우수^{2,3)}하여 상품화를 추진하고 있다. 일본도 NDA 및 MDA 신합금을 개발하여 노내시험을 진행하고 있다^{4,5)}. 한국원자력 연구소도 많은 연구를 수행하여 기존의 Zircaloy-4 합금보다 내식성이 우수한 20여종의 신합금을 개발하여 부식특성과 기계적 특성 평가를 통한 성능검증 시험을 실시하고, 신합금 그룹별로 공정을 최적화하는 연구를 실시하여 ZIRLO보다 노외성능이 우수한 10종의 K신합금을 KAERI 핵연료 피복관 개발용 후보합금으로 선정하였다⁶⁾. 그러나 이들 후보 합금들이 신형 핵연료 피복관 소재로 사용되기 위해서는 노내 성능도 우수함이 확인되어야 한다. 따라서 후보합금중 우선 5종을 선별하여 인장시험, 성장시험, 경도시험 및 미세조직 관찰시험을 위한 시편을 제작하여 계장캡슐에 장착하고 이를 하나로에 장입하여 중성자 조사를 실시함으로써 K신합금의 노내 조사특성에 대한 예비평가를 시도하였다. 이로 인하여

K신합금 조사시험에 대한 경험을 쌓고 조사된 K신합금의 일부 시편에 대한 조사 후 시험을 실시하여 K신합금의 조사특성 예비평가에 대한 일부 데이터를 확보하였다.

2. 실험 방법 및 실시

본 연구수행을 위해 표1과 같은 조성의 K신합금 시편이 약 200g의 button 형태의 주괴로 VAR(Vacuum Arc Re-melting)방법에 의해 실험실에서 제조되어 표2와 같은 제조공정에 따라 각각 준비되었다. 시편제조를 위한 합금원소는 약 10^{-7} torr의 고진공 상태의 용해로에 장입한 후 Ar가스를 용해로에 주입하였고 합금 원소들이 용해되는 동안 불순물 편석되거나 불균질한 합금 조성의 주괴가 형성되는 것을 방지하기 위하여 4회 반복 용해를 실시하였다. 이렇게 제조된 주괴는 합금조성을 균일하게 하기 위하여 1020°C 에서 30분간 유지한 후 수냉 β -열처리를 실시하였다. 주괴를 610°C 에서 30분간 가열한 뒤 압하율 60%로 열간 압연한 후 575°C 에서 3시간 균질화 열처리를 실시하였다. 그 다음 열간 압연된 시편을 1차 70%, 2차 60%, 3차 40%의 압연율로 냉간압연을 실시하였다. 또한 냉간 압연 조직의 재결정을 위하여 1차와 2차 압연 후 각각 575°C 에서 2시간 동안 중간 열처리를 실시하였다. 시편 가공시 도입된 각 열처리는 약 10^{-5} torr의 고진공 열처리로를 이용하여 실시하였다. K신합금 시편의 조사시험을 위한 조사조건, 핵적 특성 분석 및 온도계산에 의해 그림 1과 같은 길이 840mm 직경 60mm크기의 00M-01U계장 캡슐이 5단으로 설계 및 제작되었다. 조사 시험시 캡슐내 조사온도 파악을 위하여 thermocouples 이 이용되었고 중성자 조사량 측정에는 Ni-Ti-Fe/ Sapphire가 이용되었다. K신합금이 들어있는 CLADDING 시편 case는 캡슐내 3단 3번째 위치에 장착되었다. CLADDING 시편 case의 설계 도면 및 조사시험용 시편의 조립도는 그림 2와 같다. 그리고 조사시험용 각 시편의 모양, 치수 및 수량은 그림 3와 같으며 TEM시편 base의 각 hole에는 K신합금 시편을 각각 5개씩 삽입하였다. 시편이 장입된 00M-01U 계장캡슐은 하나로 Core 중 IR2 hole에 장착하여 2000년 11월 8일부터 11월 18일까지 약 10일간 24MW 출력으로 약 242MWD 조사시험이 수행되었다. 시편의 평균 조사온도 및 중성자 조사량은 $320\pm 7^{\circ}\text{C}$ 및 $8.63\text{-}9.27\times 10^{19}\text{ n/cm}^2$ 이었다. 조사시험 후 시편의 조사경화의 정도를 파악하기 위하여 조사 전 및 조사 후 시편에 대하여 Vickers 경도시험과 인장시험을 실시하였다. 조사 전 경도시험은 K신합금 각 시편에 대하여 10 points를 정하여 100g의 하중을 10초간 가하여 실시하고 그 값을 평균하였고 조사 후 시편의 경도시험은 각 시편에 대하여 5 points를 정하여 100g의 하중을 10초간 가하여 실시하고 그 값을 평균하였다. 그리고 인장시험을 위하여 그림 4와 같이 그림을 제작하여 1 ton load cell이 장착된 INSTRON 8562 인장시험기에 부착하였다. 인장시험기의 cross-head 속도는 ASTM B352-97에 준하여 최대 인장강도까지는 0.05mm/min로 하고, 최대인장강도 이후부터는 0.25mm/min로 하여 K신합금 각각에 대하여 2개씩 실험을 실시하고 그 결과를 평균하였다. 인장시험 실시 및 결과 산출에는 series-IX 컴퓨터 프로그램이 이용되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 조사손상 개요

1MeV 이상의 높은 에너지를 갖는 이온, 중성자 또는 전자를 결정체에 조사시키면 결정체가 손상되어 결정체 내에 있는 원자는 원래의 격자위치에서 이탈하게 된다. 25eV 이상의 모든 에너지는 조사시 격자손상을 유발한다. Zr합금에 대한 변위 손상은 어떤 에너지 수준에서 “중성자수 x 알려지지 않은 손상특성 인자”의 합으로 나타낼 수 있으나, 변위손상(displacement damage)은 대략적으로 중성자에너지와 직선적인 비례관계가 있고, 1 MeV 이상의 에너지를 갖는 속중성자속(fast neutron flux)은 모든 중성자로부터 나오는 총변위 손상에 가장 가깝다. 열원자로(thermal reactors)의 경우 약 1.5 MeV에서 침투 에너지 분포를 갖는 핵분열에 의해 생성된 중성자는 감속재에 의해 약 0.04 eV의 열에너지로 감속된다. 그 결과 생기는 에너지 spectrum은 열 및 속 중성자 모두 거의 같은 flux를 갖는다. 열원자로에서 조사손상은 약 1MeV에서 최고의 에너지 분포를 갖는 고속중성자(fast neutron)에 의한 것이다”. 조사를 받은 결정체 속에는 같은 수의 공공 및 격자간 원자가 형성된다. 즉, Frenkel 쌍결합이 발생한다. Frenkel 쌍결합의 수 및 공간 분포는 조사입자(primary-knock-on 원자 또는 PKO 원자)에 의해 직접적으로 위치가 바뀐 원자의 에너지 및 조사입자의 유형에 따라 달라진다. 처음에 생긴 Frenkel 쌍의 밀도가 클 경우 대부분의 공공 및 격자간 원자는 아주 짧은 시간에 열적 도움 없이 재결합하여 소멸되고 살아남은 결함은 소멸될 때까지 결정체 속에서 확산하여 조사 받은 소재의 물리적 성질을 변화시킨다. 이러한 변화는 소재의 조사전 미세조직과 조사후 조직변화에 좌우되고 살아남은 점결합의 수 및 분포에도 좌우 된다.

3.2 조사 경화

그림 5는 K신합금의 조사전과 조사 후의 비커스 경도를 나타낸 것이다. 5종의 신합금 모두 조사후 경도가 증가하였다. 경도 증가정도가 가장 적은 K5신합금은 약24% 증가했고 경도증가가 가장 큰 K3 신합금은 약37%까지 증가하였다. 그림 6은 조사 전후의 강도변화를 보여주기 위하여 K1 신합금의 조사전후의 응력 변형곡선을 나타낸 것이다. 항복강도 및 최대 인장강도는 조사전보다 조사 후에 증가하였으나, 최대 연신율은 감소한 것을 알 수 있다. 그림 7은 K신합금 모두에 대한 항복강도 및 최대 인장강도와 최대 연신율에 대하여 조사 전과 후의 값을 도표화한 것이다. 그림 6에서와 같이 K신합금 모두 항복강도 및 최대 인장강도는 조사전보다 조사 후에 증가하였으나 최대 연신율은 감소한 것을 알 수 있다. 우선 항복강도(YS)는 조사효과가 가장 적은 K4 신합금의 경우 조사 전 544.7MPa에서 조사 후 640MPa로 약 17.5%가 증가하였고 조사효과가 가장 큰 K1 신합금의 경우 조사 전 556.3MPa에서 조사 후 761.2MPa로 약 36.8%가 증가하였다. 최대 인장강도(UTS)는 조사효과가 가장 적은 K5 신합금의 경우 조사 전 714.8MPa에서 조사 후 803.6MPa로 약 12.4%가 증가하였고 조사효과가 가장 큰 K3 신합금의 경우 조사 전 639.5MPa에서 조사 후 774.7MPa로 약 21.1%가 증가하였다. 조사후 최대 연신율은 조사효과가 가장 적은 K4 신합금의 경우 조사 전 17.9%에서 조사 후 16.8%로 약 6.1%가 감소하였고 조사효과가 가장 큰 K1 신합금의 경우 조사 전 20.9%에서 조사 후 12.7%로 약 39.2%가 감소하였다. Zr합금의 경우 Nb, Sn에 의한 고용강화 효과가 Fe, Cr, Cu에 의한 석출물 강화 효과 크기⁸⁾ 때문에 K3,4신합금이 다른 신합금에 비하여 강도가 크고 연신율이 작아야 할 것으로 생각되나 K3신합금의 경우 다른 신합금에 비하여 조사전 강도가 작고 연신율이 컸다. 이는 최종 열처리 온도가 다른 합금에 비하여 40℃ 높기 때문으로 생각된다. 약 10^{21} n/cm²의 조사량으로 Zr합금을 조사 시키면 원자공공의 뭉침(clusters)로 여겨지는 black spots이 관찰된다. 이들 black spot은 <a> 전위 loops로서 그 수 및 크기는 2×10^{21} n/cm²이하의 조사량에서 포화 된다고 알려져 있다⁹⁻¹⁰⁾. 조사로 인하여 발생된 원자공공 또는 격자간 원자가 원형 disk로 농축될 때 이동이 어려운 전위 loops인 “Frank sessile loops”이 조사 받은 소재에 형성되어 전위의 start-up이 어렵게 된다. 또한 조사를 받아서 생긴 격자간 원자 같은 장애물이 slip면에 놓이거나 slip면 가까이에 있게 될 경우 장애물의 pinning효과로 $\phi t^{1/2}$ (t:장애물간 거리)에 비례하여 전위 loop이동에 추가적인 응력이 필요하다. 그리고 이동전위의 활주면(glide plane)이 전위 loop와 가깝거나 전위 loop를 만나면 활주면 상에 있는 전위가 이동할 때도 $\Delta \sigma_l = Gb/4\ell$ (Gb: 버거스 벡터, ℓ : 활주면상의 전위 loop간 거리) 만큼의 추가적인 응력이 필요하다. 전위가 석출물이나 voids 같은 장애물(obstacle array)을 통과할 경우도 $\Delta \sigma_v = 2Gb/\ell$ 만큼의 추가적인 응력이 필요하다. 따라서 조사된 소재를 변형시킬 경우 조사되지 않은 소재를 변형시킬 때보다 더 많은 힘을 필요로 함으로 경도 및 강도의 증가하는 것으로 생각된다. 그러므로 본 시험에서 K신합금의 피조사량은 $8.63-9.27 \times 10^{19}$ n/cm²이었지만 점 결함 및 전위가 많이 형성되어 이들의 상호 작용으로 K신합금의 경도 및 강도가 증가했을 것으로 추측된다. 이에 대한 추가적인 확인을 위하여 조사 시편에 대한 미세조직 관찰이 요구되나 아직 미세조직 관찰에 대한 실험은 수행하지 못하였다. 그리고 Zr합금이 1.5×10^{22} n/cm² (E>1MeV)의 조사를 받으면 완전 재결정된 소재의 경우 c-형 전위가 형성되어 소재가 성장한다고 알려져 있고¹⁰⁾, 조사량과 피복판 축방향의 성장간에는 $(\Delta L/L)a = 6 \times 10^{-12}$ (조사량)^{0.4} 관계가 있다고 보고된 바가 있다¹¹⁾. 이에 따르면 100mm 시편이 본 시험에서 9.27×10^{19} n/cm²의 조사량으로 조사된 경우 0.58mm 성장할 것으로 예상된다. 그러나 <a> 성분 전위만 존재하는 낮은 조사량에서 성장은 0.1% 이하로 포화 된다고 보고된 바도 있다⁹⁾. 이 보고에 의할 경우 이번 조사시험에 사용된 K신합금의 조사성장은 0.1mm이내가 될 것으로 생각된다. 그러나 Adamson, R.B¹⁰⁾에 의하면 <c> 성분 전위 loops이 나타나기 시작할 때 성장속도가 증가하며 6×10^{21} n/cm² 이상에서 성장속도는 조사량과 직선적 비례관계를 갖고 1×10^{22} n/cm² 이상에서 조사시 성장속도가 빨라진다. 특히 처음 재결정된 원자로 소재를 290℃에서 3×10^{22} n/cm² 조사시 성장은 압연방향으로 2%에 이를 수 있다고 한다. 그러므로 이번 조사시험 보다 150배 이상 조사량을 늘려서 조사하면 조사성장 측정이 쉬울 것으로 생각된다.

4.결 론

K신합금의 노내성능 예비평가를 위하여 5종의 K 신합금(K1, K2, K3, K4, K5)에 대하여 320±7℃에서 $8.63-9.27 \times 10^{19}$ n/cm²의 조사량으로 하나로서 조사 시험한 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 조사후 비커스 경도는 조사전에 비하여 24 - 37%정도 증가였고 항복강도는 17 - 37%, 최대 인장강도는 12 - 21%, 증가였고 최대 연신율은 6 - 39% 감소하였다.
- (2) 따라서 약 1×10^{20} n/cm²의 조사량 조사시 K신합금은 조사경화 효과가 있음을 확인하였으며 조사특성 평가를 위한 예비 데이터도 확보하였고 조사시험에 대한 경험을 축적하였다.

(3) K신합금의 조사강화에 대한 원인을 규명하기 위한 추가적인 연구가 필요하다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 사업인 지르코늄 신합금 핵연료피복관 개발 과제 수행의 일환으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

REFERENCES

1. G. P. Sabol et al.: ASTM STP 1245, (1994).
2. Mardon, J.P., et al., "The M5 Fuel Rod Cladding", Avignon, Sept. 13-15, 1999
3. J.T. Willse, G.L. Garner, 1-4-1, Proceedings of the 2000 ANS International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Park City, Utah, April 10-13, 2000
4. K. Goto, S. Matsumoto, T. Murata, T. Miyashita, H. Anada, H. Abe, 1-8-1, Proceedings of 2000 ANS International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Park city, Utah, April 10-13, 2000
5. Yasuhiro Irida, Sigemitsu Suzuki, Kenji Murai, R.Sabate, Ken Goto, J.M.Alonso, 1-7-1, Proceedings of 2000 ANS International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Park city, Utah, April 10-13, 2000
6. Y,H, Jeong et al., "Development of Advanced LWR Fuel " Development of Advanced LWR Fuel Cladding" , KAERI/RR/-2020/99
7. E. Kohn and M.G. Wright, "Facility for in-reactor creep testing of fuel cladding", AECL-5525, Whiteshell Nuclear Research Establishment, Pinawa, Manitoba ROE 1LO, November 1976
8. Seung Weon Ha, et al., J. Kor. Inst. Met & Mater., Vol. 38, No.9 (2000), 1249
9. M. Griffiths, J. Nucl. Mat. 159 (1988) 190
10. Adamson, R.B., ASTM STP 1354, p15
11. K. Hannerz, G. Vesterlund, Nuclear Engineering and Design, 33(1975) 205

Table1. Chemical composition of the tested alloys

Alloy ID	Composition (%)					Remarks
	Nb	Sn	Fe, Cr, Mn, Cu	O	Si	
K1	0.4	0.8		0.14	0.012	Zr Bal.
K2	0.2	1.1		0.14	0.012	
K3	1.5	0.4		0.14	0.012	
K4	1.0	1.0		0.14	0.012	
K5	0.4	0.8		0.14	0.012	

Table 2. Manufacturing Process of the tested alloys

Manufacturing Process
Melting
β -heat treatment
H/R
Annealing
1 st C/R & Rx annealing
2 nd C/R & Rx annealing
3 rd C/W & Final annealing

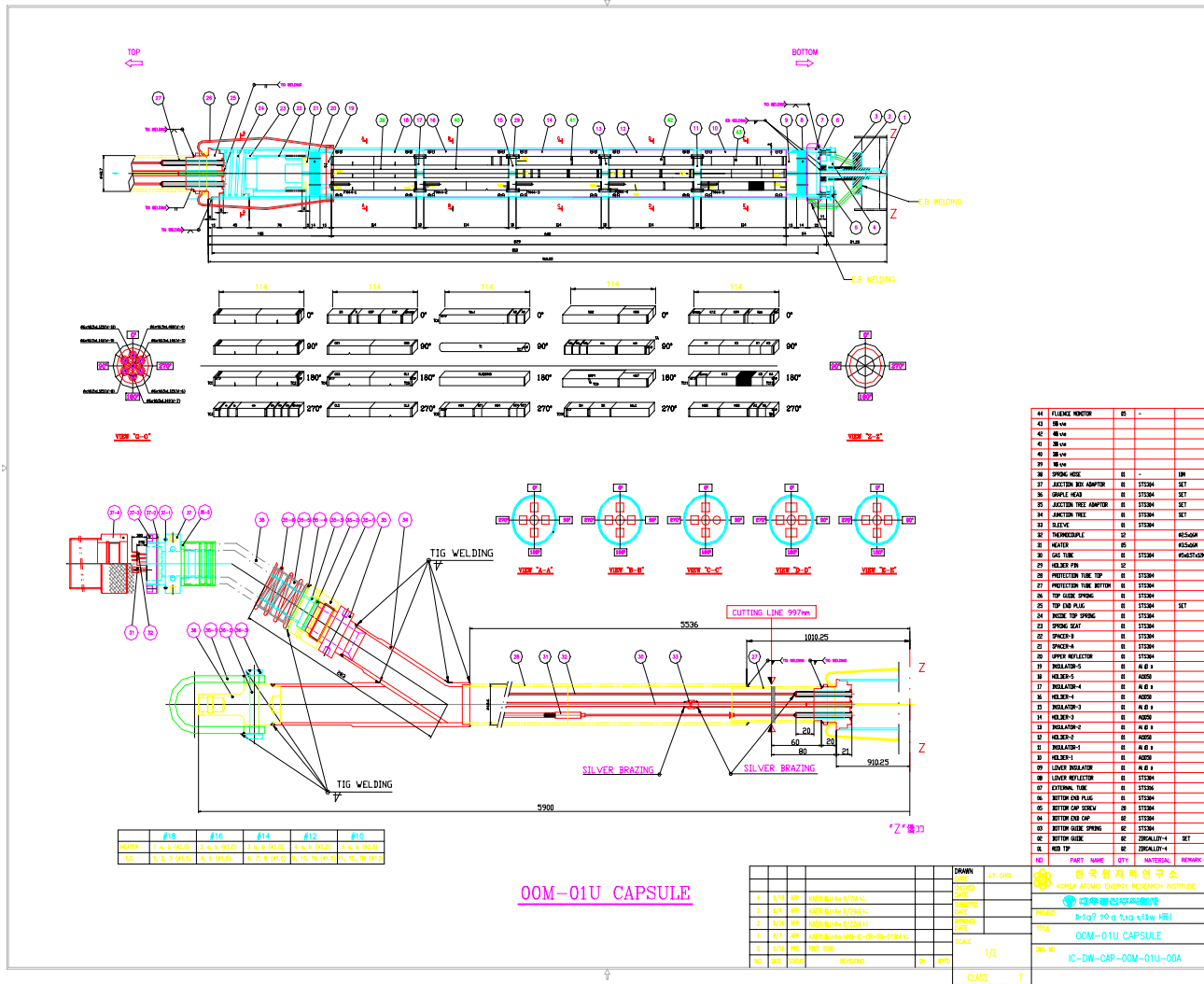
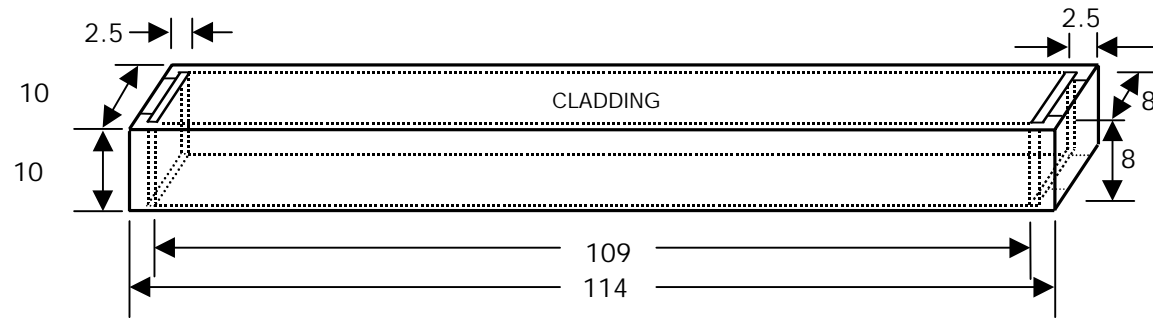
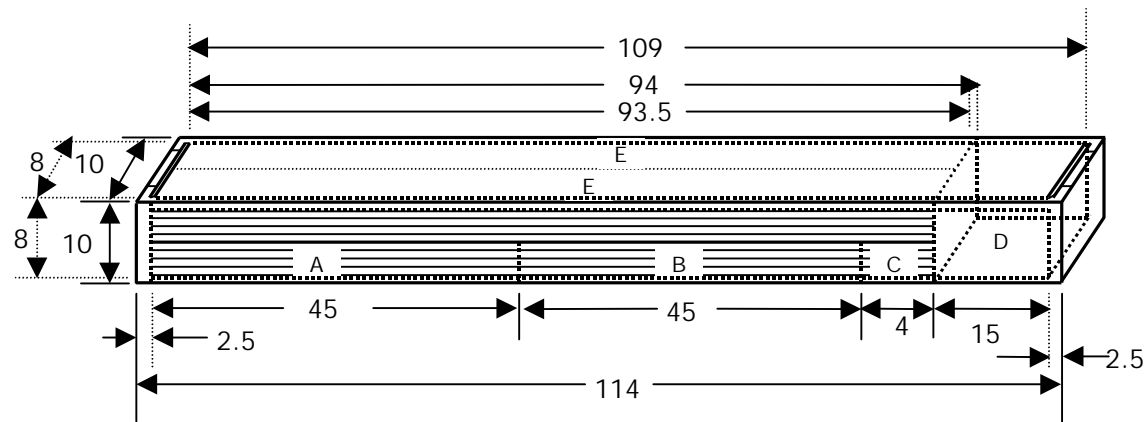


Fig. 1 Design drawing of OOM-01U capsule equipped with instrumentation

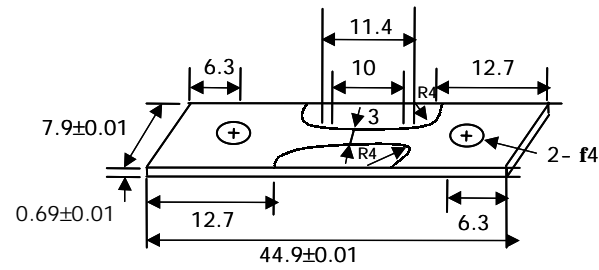


(a) The size of case for containing specimens for irradiation test

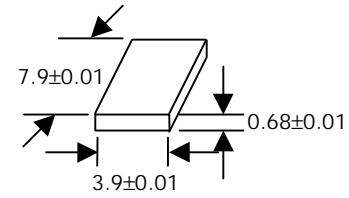


(b) Assembly drawing of the specimens in the case

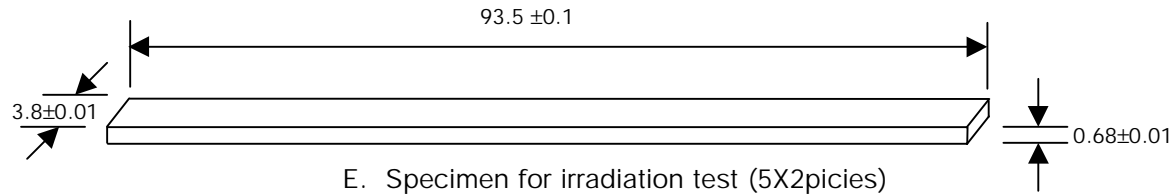
Fig. 2 Specimen assembly in the case identified as 'CLADDING' for irradiation in 00M-01U capsule



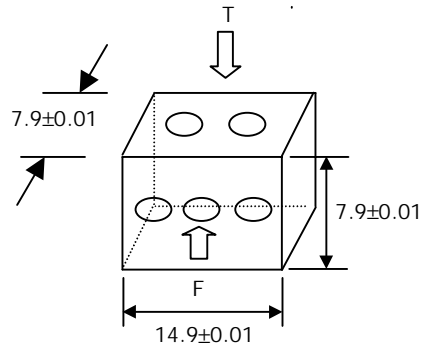
A&B. Specimen for tensile test (5X4 pieces)



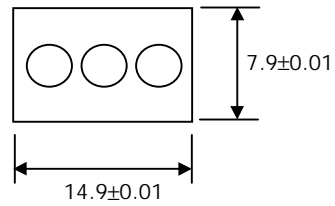
C. Specimens for hardness test (5 pieces)



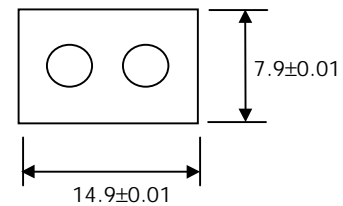
E. Specimen for irradiation test (5X2 pieces)



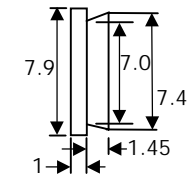
D. TEM BASE (1 piece)



Front view



Top view



Cover of the base

Fig. 3 Design of each specimen for the irradiation test

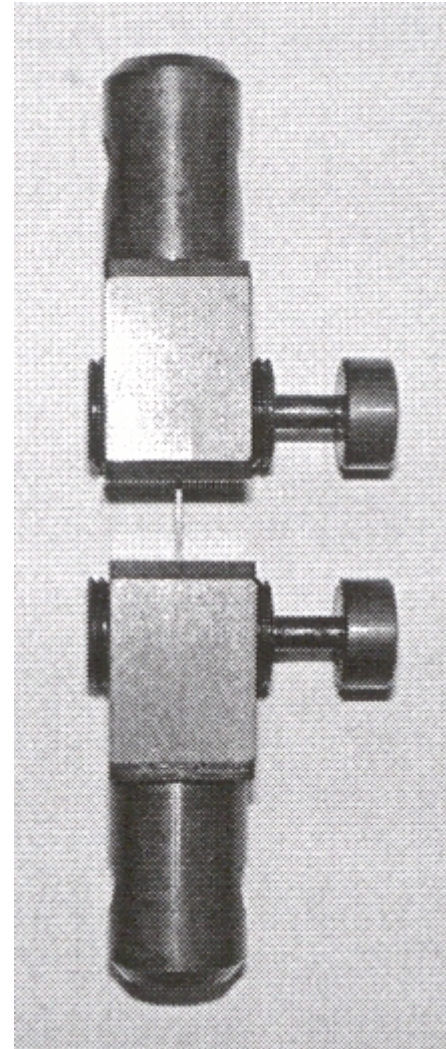
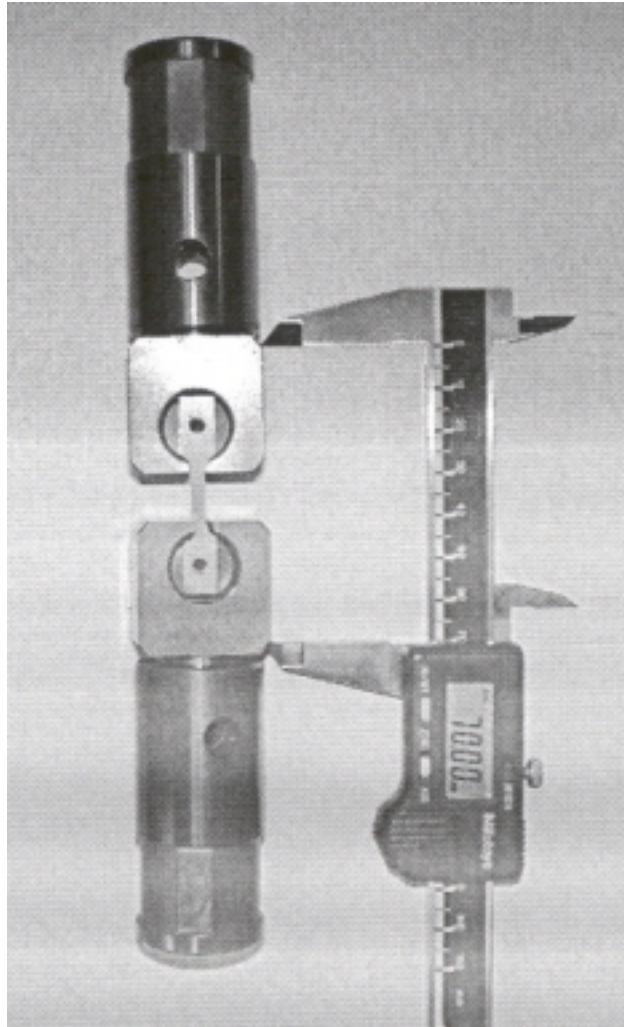


Fig. 4 Grips designed specially for tensile test of the irradiated specimens



Fig. 5 Changes of Hardness of new K alloys before and after irradiation

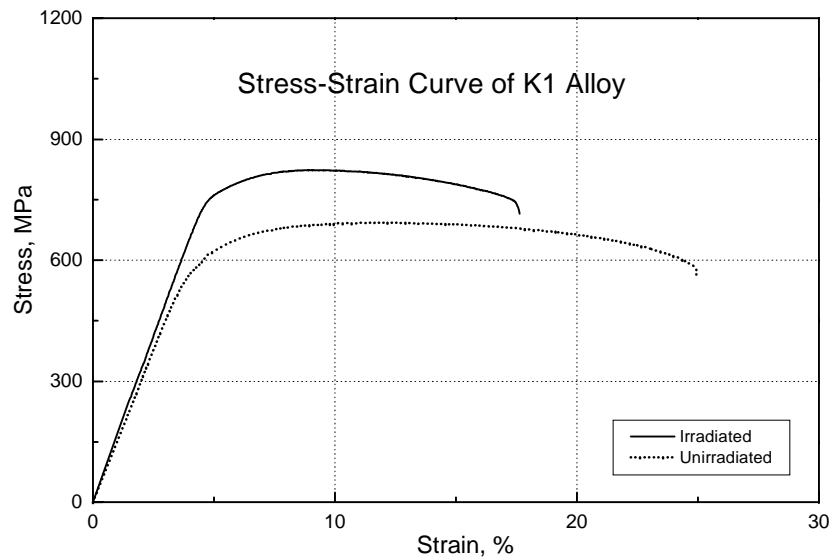


Fig. 6 Changes of tensile properties of new K1 alloy before and after irradiation

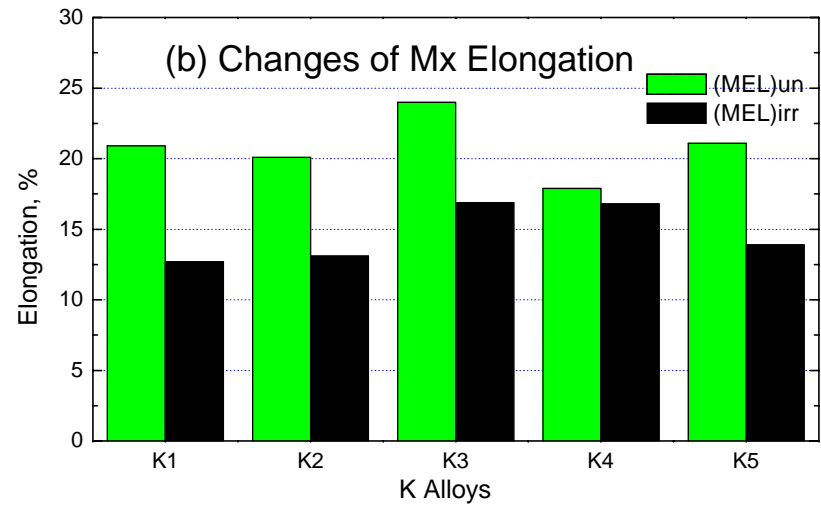
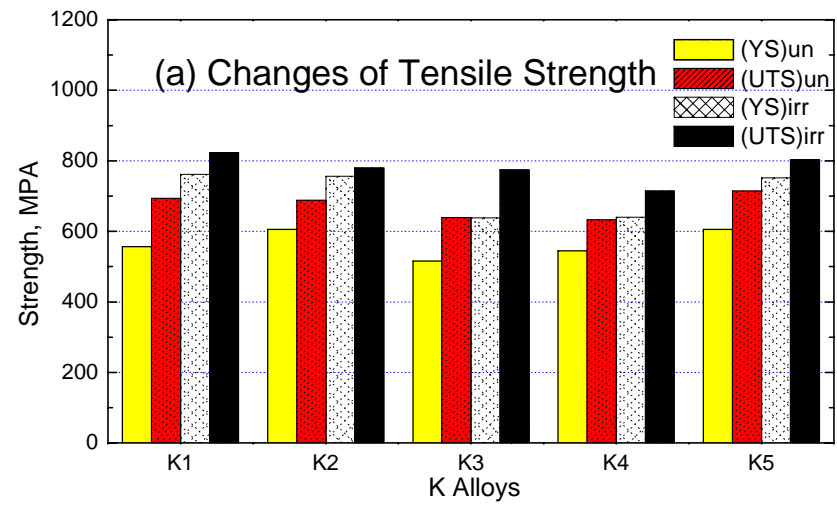


Fig. 7 Changes of tensile properties of new K alloys before and after irradiation