

중성자 조사가 지르코늄합금 재료의 조사성장에 미치는 영향 연구

A Study on Irradiation Effect on Irradiation Growth of Zirconium Alloys

김 용 수, 정 영 석, 서 용 대

한양대학교
서울특별시 성동구 행당동 17

정 용 환, 주 용 선, 강 영 환

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

중성자 조사에 의한 지르코늄 합금 재료의 조사 성장 영향을 분석하기 위하여 중성자 조사 시험을 수행하였다.

조사시험은 냉간 가공 정도, 산화의 영향과 합금 원소의 영향을 실험인자로 세 종류의 합금(순수 지르코늄, Zircaloy-4, Zr-2.5Nb 3가지 시편)에 냉간 가공(0, 30, 60%) 처리와 autoclave system을 이용하여 수증기 산화시킨 후 하나로에서 조사하여 시편의 조사성장을 측정·분석하였다.

하나로에서의 조사 기간 동안의 조사된 중성자속의 범위는 $7.5 \times 10^{19} \sim 9.5 \times 10^{19}$ (n/cm²)이고 온도 범위는 563 ~ 623 K로 나타나, 이 낮은 플루언스에서는 조사성장을 일으키기 어려울 것이라는 예측에도 불구하고, 조사성장을 정밀측정한 결과 0.1 ~ 0.01 % 정도의 조사 성장이 발생하였다. 이는 실험 전 낮은 플루언스를 고려해 cold working과 산소 용질 주입 등 조사성장을 촉진하는 실험 변수들을 보완한 것에 기인한 것으로 판단된다.

특히 높은 플루언스 영역에서 높은 cold working과 산화를 시킨 시편들의 경우 눈에 띄는 조사성장이 관측되었다. 예상대로 실험 결과 냉간 가공이 증가된 시편에서의 조사성장이 냉간 가공시키지 않은 시편보다 높게 나타났다.

Abstract

In this study, basic research is carried out to generate domestic data on the zirconium alloys irradiation growth during reactor operation using the HANARO reactor in order to understand the mechanism and to estimate their growth and deterioration.

Three principal factors(neutron fluence, irradiation temperature and oxidation) affecting

the growth rate are considered for the experiments and irradiation are carried out in the HANARO test reactor facility in KAERI. Irradiated specimens, pure Zirconium, Zircaloy-4, and Zr-2.5Nb are prepared for the measurements and they are 0%, 30%, 60% cold worked and the half of them are oxidized.

As expected, moderate growth rates are observed because specimens are severely cold-worked and oxidized even though neutron fluence is not high enough. The growth is on the order of 0.1 ~ 0.01 % and it is found that the cold worked Zirconium alloys has higher growth rates than the annealed alloys and the rate increases remarkably when they are oxidized. Since neutron fluence is not sufficiently high, accelerated growth rate is not observed.

I. 서론

원자력 발전소의 원자로 구조재를 포함한 핵재료와 핵연료는 가혹한 방사선 환경에서 사용되므로 일반 재료와는 달리 사용 중에 방사선에 조사되어 심한 손상을 받으므로 핵재료의 연구개발에 있어서 방사선 조사에 따른 거동 변화는 대단히 중요하며 최근 핵연료가 고연소·장주기 체제로 전환됨에 따라 핵연료봉이 기존보다 더욱 열악한 환경에 처하게 되어 기존에 고려되지 않았던 여러 문제점이 심각하게 고려되고 있다.

중성자 흡수 단면적이 작고, 경수로(LWR) 및 중수로(HWR)의 사용조건에서 기계적 성질과 내식성이 우수하여 핵연료 피복관 및 압력관 재료 등으로 사용되고 있는 지르코늄 합금은 무응력 상태에서 중성자에 조사되면 특정 방향으로 성장이 일어나며, 다른 방향으로는 수축하여 전체적으로 체적 변화는 없지만 변형이 발생하게 된다. 이와 같이 중성자 조사에 따른 체적 변화 없이 생기는 변형을 조사성장(irradiation growth)이라 한다. 실제 핵연료 집합체는 핵연료봉 뿐 아니라 골격체도 지르코늄 합금으로 구성되어 있는데, 고연소·장주기 핵연료의 경우 이러한 조사 성장으로 인한 변형이 핵연료봉에서 보다 골격체에서 더 큰 문제가 될 수 있다. 만약 골격체의 변형이 일어나 뒤틀리게 될 때 골격체가 각기 다른 방향과 형태로 변형한다면 핵연료봉의 장진 및 재장진 등이 어렵게 되고 주위 집합체에도 영향을 주게 되어 원자력 발전소 운전 시 많은 어려움이 따르게 되며 기존에 심각하게 고려되지 않았던 다른 많은 문제점이 피복관의 건전성 유지에 상당한 영향을 미치게 된다. 실제로 최근 핵연료봉이 고연소·장주기 체제로 전환에 따라 주요 원자력 선진국들의 원자로에서 이러한 문제점이 발생 보고되고 있고 미국의 경우 EPRI(Electric Power Research Institute)와 utility를 중심으로 연구에 착수하였다.

우리 나라에서도 노심 운영체계가 고연소·장주기로 전환됨에 따라 이와 같은 방사선 조사에 따른 원자력 재료의 조사 손상에 대한 연구가 시급한 현실이며 특히 국가적으로 추진하고 있는 고성능 핵연료 개발에 있어서는 필수적이라 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 핵연료봉과 그 골격체를 이루는 지르코늄 합금의 조사 손상에 대한 기본적인 성질을 검토하고 하나로 및 조사재시험시설을 이용하여 조사 실험을 수행하여 조사 성장에 관한 기초적 연구를 수행하였다.

II. 시편의 준비 및 연구 방법

조사 시험에 있어서 가장 중요한 영향 요인이라고 할 수 있는 조사량과 조사온도에 대한 영향과 고연소·장주기 운전에 의한 산화막의 영향도 함께 고려하여 중성자 조사 전·후의 기계적 건전성에 대해 비교 평가할 수 있도록 이 연구에서는 조사 후 시편의 온도, 산화정도 등의, 조사환경 함수로써 중성자 조사 성장 길이 특정 실험을 수행하여 조사환경에 따른 시편의 조사성장 해석 연구 등을 수행하였다.

조사성장 시편의 준비

조사 실험을 위해 사용된 시편은 조사 후 시험비용 및 하나로 조사시험 설비 이용비용과 경험 등을 고려해 신탄금 개발 등의 기초적인 연구에 필요한 다양한 (pure Zirconium, Zircaloy-4, Zr-2.5Nb 3가지 시편) 시편을 중심으로 시험을 수행하였다.

시편 크기는 노외 실험인자들(Texture, Heat treatment, etc.)을 고려하고 크기가 7 mm × 35 mm × 1 mm t 인 중성자 조사성장시편을 준비하였다. (실험인자: 합금종류, 온도, 산화정도, 냉간가공정도) 조사 성장에 있어 냉간 가공 정도가 크게 영향을 끼치므로 세 종류의 냉간 가공(0%, 30%, 60%) 처리를 하였으며 산화의 영향도 조사하기 위해 autoclave system을 이용하여 수증기 산화시킨 시편도 준비하였다. 시편 합금의 그림 1.에 나타낸 것처럼 열처리를 하였다. 이 시험에서는 조사성장과 산화와의 관계를 조사하기 위해 autoclave system을 이용, 산화 시편을 따로 제작하였다. 산화 시편은 pickling 용액(H₂O : HNO₃ : HF = 50 : 47 : 3)을 이용해서 3분 동안 pickling을 하여 초기 산화막을 제거한 후 autoclave system에 장입하여 1기압, 500°C의 온도로 24시간 이상 산화를 시켜 대략 시험 시편의 산화막의 두께를 대략 3 μ m 정도로 가능한 균일하게 하였다.

중성자조사 후의 조사 성장을 측정하기 위해 sensitivity가 10⁻⁵ 0m인 Mitutoyo 사의 digital micrometer를 이용하여, 10⁻³ mm 까지 조사 시험 전의 길이를 측정하였다. 본 연구에 사용된 지르코늄 합금 시편 한국원자력연구소 피복관 신소재 개발 연구팀(책임 연구원: 정용환 박사)의 지원을 받았고 본격적인 조사성장 측정은 한국원자력연구소 하나로센터의 조사재 시험시설 핫셀(책임 연구원: 주용선 박사)에서 수행되었다.

처리를 마친 시편은 SUS304의 재질로 제작된 시편 홀더에 장입하여 중성자 조사를 실시하였다.

실험 장치 및 실험 조건

본 연구를 위해 하나로 원자로를 이용하였는데, 시편들은 원자로에 장입하기 위해 원자력 연구소에서 자체 제작한 00M-01U 계장캡슐을 이용하였고, 장입 후 24 MW 출력의 하나로 IR2 시험공에서 13일간 조사 시험이 정상적으로 수행되었다(약 242 MWD).

이 시편의 장입을 위해 사용된 하나로 원자로 실험공은 IR공으로 총길이가 6m (본체: 직경 60 mm × 높이 870 mm), 사용공간은 최대 직경 40 mm × 높이 600 mm으로 5개 단계의 온도 제어가 가능하고, 최대 조사온도는 500°C이며 진공도는 1 atm ~ 3×10³ Torr(He)를 유지하고 있다. 사용된 추가 장비로 온도 측정용 열전대(12 T/Cs.)와 온도 조절용 소형 전열기(5 Micro-Heater), 선량 계측기(4 F/Ms)가 사용되었다. 장입 가능한 시편은

Tensile, Charpy, CT, MBE, TEM, 등이며 본 실험에 사용된 캡슐 type은 일반 계측 캡슐 (온도 제어 캡슐)이다.

이 조사성장 실험을 수행함에 있어 가장 중요한 fluence의 조절을 위해 가장 높은 fluence 지역($\sim 10^{20}$ n/cm²)을 선정하였다. 중성자 조사온도의 경우도 원자로 내의 가장 높은 부분과 가장 낮은 부분의 온도, 두 대역을 설정해 실험에 적용하였다.

그러나 예상과는 달리 하나로에서 수행되어 본 실험에서 실제 적용된 중성자 fluence 범위는 $4.23 \times 10^{19} \sim 9.45 \times 10^{19}$ (n/cm²)이며, 조사온도의 경우, $270 \pm 5 \sim 290 \pm 5^\circ\text{C}$ 이었다. 조사 기간동안 받는 조사량의 범위와 온도는 표 1.에 나타내었다.

그림 3. (a)는 중성자 조사 후 핫셀(hot cell)로 인출된 시편 홀더와 조사성장시편을 꺼낸 모습이다. 핫셀 내부에서 10^{-3} mm의 정확도로 길이를 측정하기 위해 Mitutoyo사의 digital micrometer를 그림 3.(b)처럼 고안·설계 제작하여 이를 이용하여 시편의 조사 후 길이를 로봇 팔로 핫셀용 digital micrometer를 조작해서 시편의 길이를 측정하는 모습이다. 시편의 길이는 7번 이상 측정해서 최대·최소 측정치를 뺀 5번 길이의 평균값을 기록하였다.

III. 조사 성장 측정 결과 및 토의

중성자 조사 후 조사 시편의 길이 측정 결과는 표 1.에 나타내었다. 이 결과 비록 조사성장이 활발히 일어나지는 않았으나 조사성장을 촉진하는 것으로 알려진 냉간가공과 산화시편 시험을 통해 0.01~0.1% 정도의 조사성장을 관찰할 수 있었다.

그림 4.에 나타난 것처럼 pure zirconium은 대체적으로 fluence가 증가함에 따라 조사성장률도 증가하는 경향을 보였다. 그림 4. (a)에서 알 수 있듯이, 단순히 냉간 가공만 한 시편과 냉간 가공과 함께 산화시킨 시편의 경우 둘 다 조사성장이 관측되었으나 냉간 가공 처리만 해준 시편의 조사성장 보다 냉간 가공과 함께 산화시킨 시편의 조사성장의 증가가 더 큰 것으로 나타났다. 그림 4. (b)의 경우는 냉간 가공한 시편과 냉간 가공과 함께 산화도 시킨 시편의 조사성장률이 별 차이가 없는 것으로 보이는 데 이는 (a)와 비교해 상대적으로 적은 조사량(5.86×10^{19} (n/cm²))이 조사됐기 때문이라고 생각된다.

Zircaloy-4 합금의 경우도 그림 5. (a), (b)에서 나타났듯이 단순히 냉간 가공 처리만 해준 시편의 조사성장 보다 냉간 가공과 함께 산화시킨 시편의 조사성장이 더 큰 것으로 나타났다.

그림 6.을 살펴보면 Zr-2.5Nb 합금은 냉간 가공과 산화에 따른 조사성장의 변화가 적은 것으로 나타나는데 측정상의 오차를 포함하여 이 합금의 조사성장과 냉간 가공, 산화와의 관계를 보다 정확히 규명하기 위해서는 보다 많은 연구가 수행되어야 한다고 판단된다.

따라서 비록 높은 조사성장을 보이지는 않았으나 같은 조건에서는 냉간 가공량 및 지르코늄 합금의 산화에 따른 효과로 인해 측정될만한 조사성장이 관찰되었고 이를 통해 낮은 중성자 fluence에서도 냉간 가공량이 클수록 조사성장이 크다는 것과 용질 산소도 조사성장을 촉진시킬 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

그렇지만 본 연구에서의 조사된 중성자 조사량은 $4.23 \times 10^{19} \sim 9.45 \times 10^{19}$ (n/cm²) 이고 온도 범위는 $270 \sim 290^\circ\text{C}$ 이었으므로 이러한 온도 범위에서는 민감한 조사 성장을 보이는 어닐링 지르코늄의 경우일지라도 조사가속성장 관찰을 기대할 수는 없었다.(실제 가속 성장은 4×10^{21} n/cm²의 이상의 fluence 환경에서 일어나는 것으로 알려져 있다.)

IV. 결 론

Fluence와 온도의 경우 조사성장을 기대할 만한 정도가 되지 못하였으나, 다행히 냉간 가공과 산화에 의한 산소원자 용질의 첨가에 따른 영향으로 어느 정도의 조사성장을 보인 것으로 판단된다.

본 연구에서의 조사 기간 동안의 중성자 조사량의 범위는 $7.5 \times 10^{19} \sim 9.5 \times 10^{19}$ (n/cm²) 이고 온도 범위는 563 ~ 623 K로 이 fluence에서는 조사성장을 일으키기에는 낮은 것으로 예측되었으나, 조사성장시편의 조사성장을 측정된 결과 0.1 - 0.01 % 정도의 조사 성장이 측정되었다. 이는 실험 전 낮은 fluence를 고려하여 상당량의 cold working과 산화를 시킨 것에 기인하는 것으로 보인다.

특히 높은 fluence 영역에서 높은 cold working과 산화를 시킨 시편들의 경우 눈에 띄만한 조사성장이 관측되었다. 예상대로 실험 결과 냉간 가공이 증가된 시편에서의 조사성장율이 냉간 가공시키지 않은 시편보다 높게 나타났다. 그러나 조사 성장의 경우 합금에 따라 조금씩 다르게 나타나 추가적인 철저한 연구가 뒤따라야 할 것으로 보인다.

또한 조사 온도와 fluence가 상대적으로 낮으므로 가속 성장구간 전의 성장이 느리거나 거의 정지해 있는 상태일 것으로 판단되며 가속조사성장 관찰을 위해서는 좀더 높은 fluence와 온도를 확보하는 것이 필요할 것으로 보인다.

표 1. Fluence와 중성자 조사 후 시편의 조사성장률

Type	Box Number	Fluence		Temperature (°C)	Sample ID	Remark		Difference (%)
		Division	(n/cm ²)			cold work (%)	oxidation (μm)	
Zircaloy-4	HG1	High Fluence	8.99×10^{19}	270 ± 5	02	30	-	0.0514
					03	60	-	0.0457
					111	-	2.873	0.1059
					121	30	3.873	0.1145
					131	60	3.845	0.0544
	HG2	High Fluence	8.57×10^{19}	285 ± 5	02	30	-	0.0371
					03	60	-	0.0457
					112	-	3.114	0.1203
					122	30	3.942	0.0744
	HG3	Low Fluence	6.63×10^{19}	286 ± 5	132	60	3.858	0.0715
					02	30	-	-0.0742
					03	60	-	0.000
					113	-	3.261	0.0315
					123	30	3.969	0.0200
	Pure Zirconium	HG4	High Fluence	9.30×10^{19}	270 ± 5	133	60	3.831
04						-	-	-
05						30	-	0.0429
06						60	-	0.0800
141						-	3.234	0.0229
151						30	3.197	0.0057
HG6		Low Fluence	5.86×10^{19}	286 ± 5	161	60	3.337	0.0943
					04	-	-	0.0600
					05	30	-	0.0371
					06	60	-	0.0371
					143	-	3.181	0.0686
					153	30	3.088	0.0314
					163	60	3.227	0.0343
Zr-2.5Nb	HG7	High Fluence	8.53×10^{19}	285 ± 5	07	-	-	0.0257
					08	30	-	0.0143
					09	60	-	0.0286
					171	-	3.515	0.0343
					181	30	3.251	0.0200
					191	60	3.309	0.0143
	HG9	Low Fluence	4.23×10^{19}	290 ± 5	07	-	-	0.0685
					08	30	-	0.1172
					09	60	-	0.0314
					173	-	3.595	0.0715
					183	30	3.318	0.0801
					193	60	3.323	-

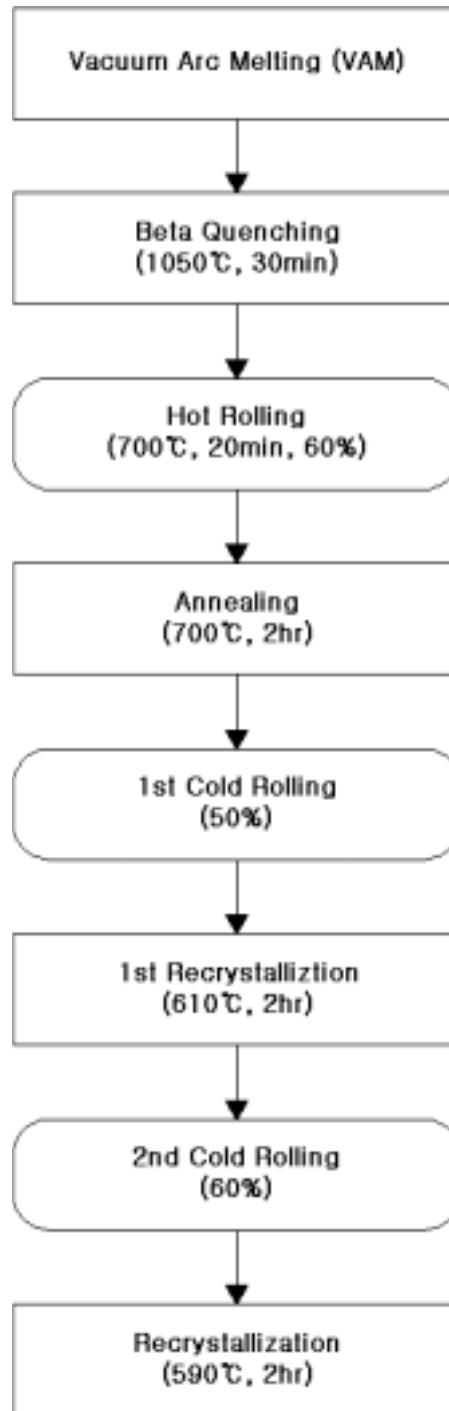


그림 1. 시편 합금의 열처리 과정

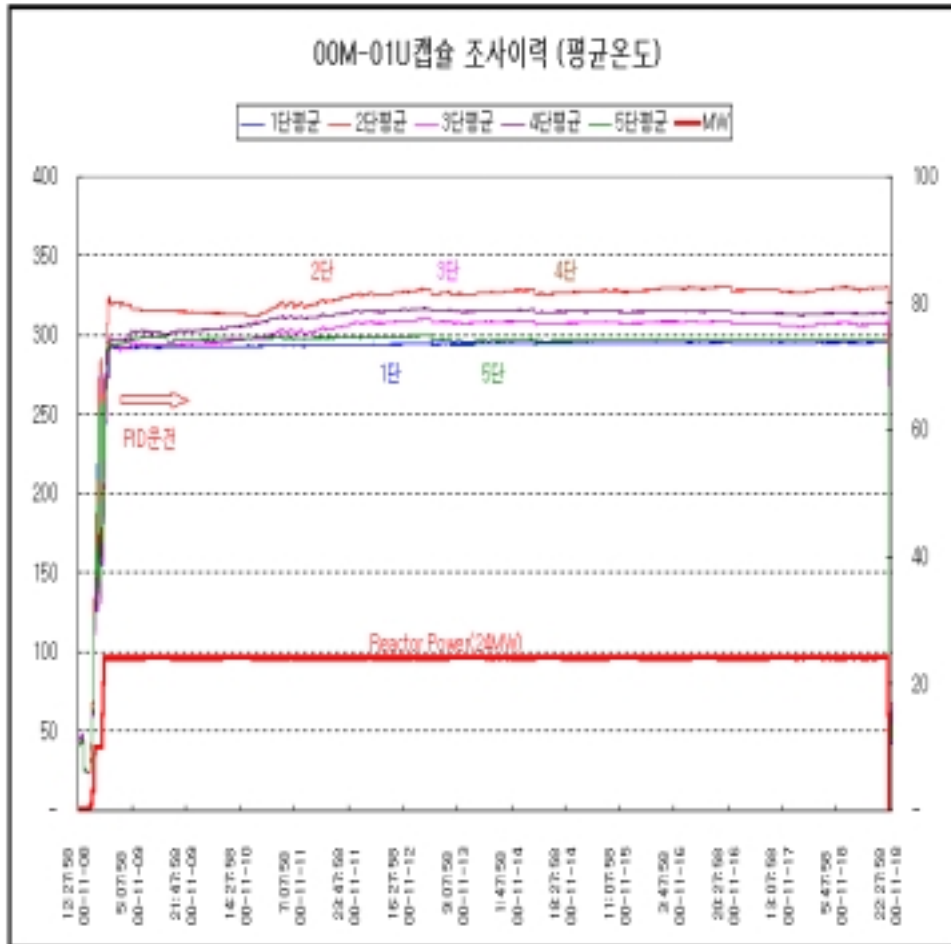


그림 2. 조사시험 중 00M-01U 캡슐 내 각단 시편의 평균온도 변화



그림 3. (a) 하나로에서 조사 후 홀더에서 꺼낸 조사성장시편의 모습

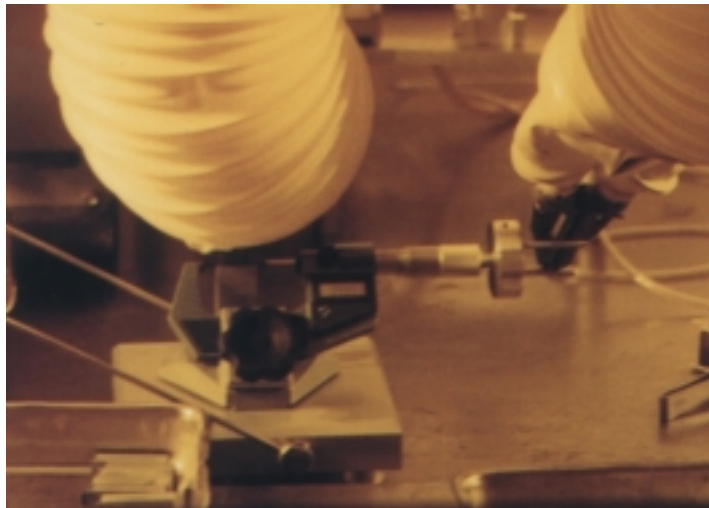
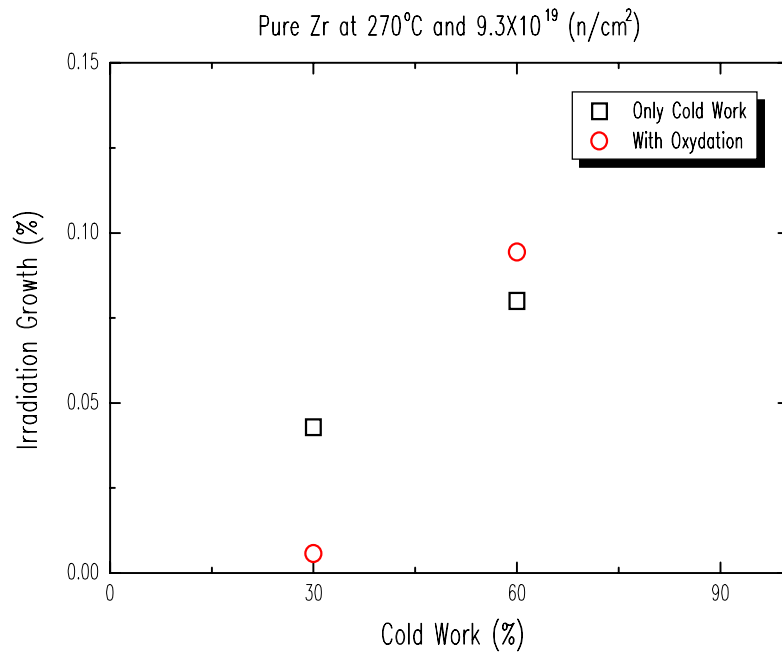
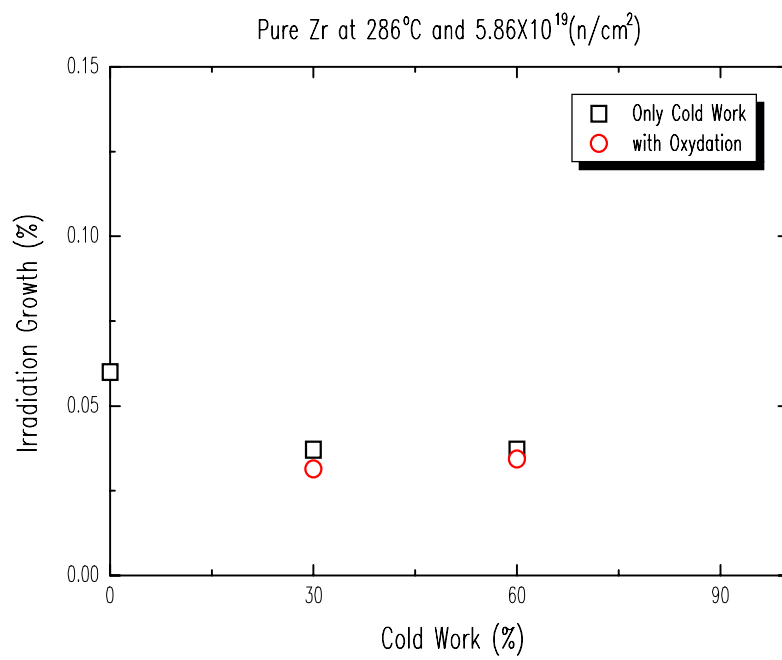


그림 3. (b) Hot Cell 용 digital micrometer를 이용하여 조사성장시편을 측정하는 모습

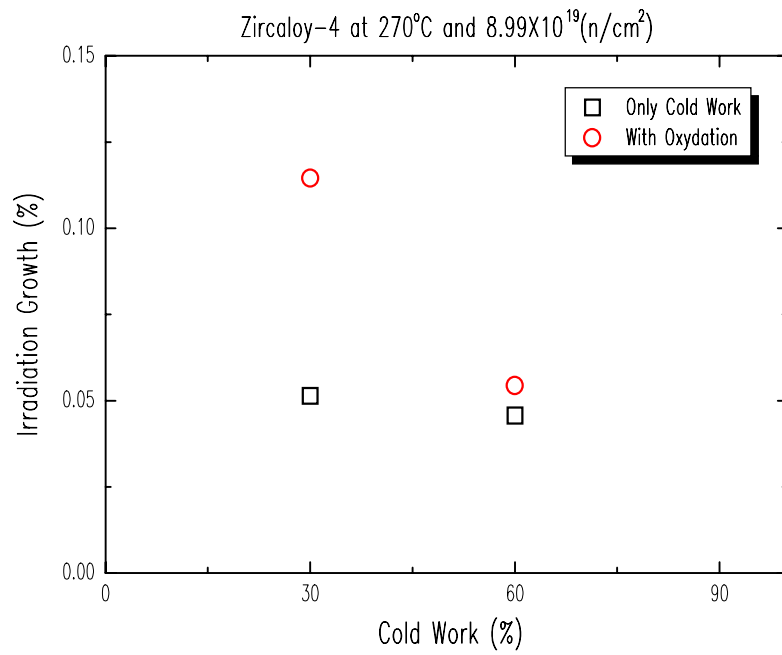


(a)

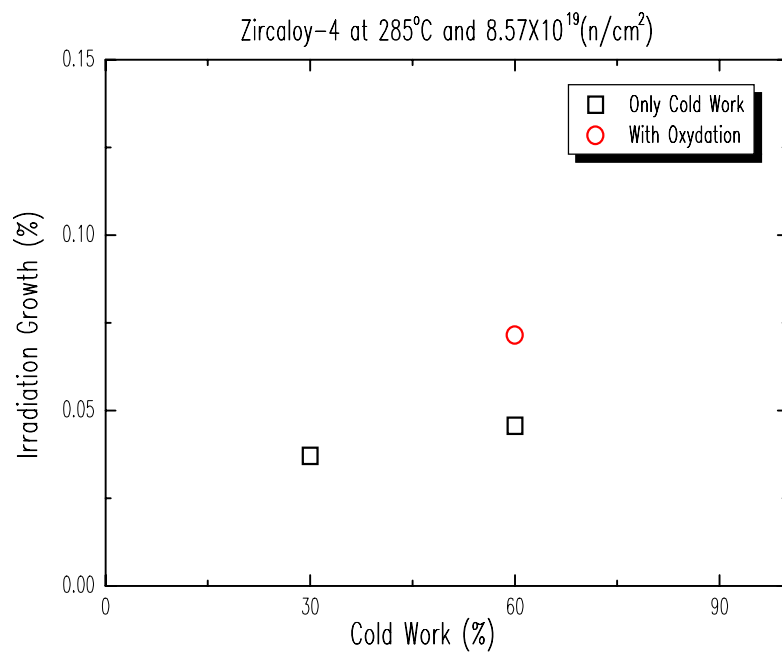


(b)

그림 4. 냉간 가공과 산화에 따른 순수 지르코늄의 중성자 조사성장

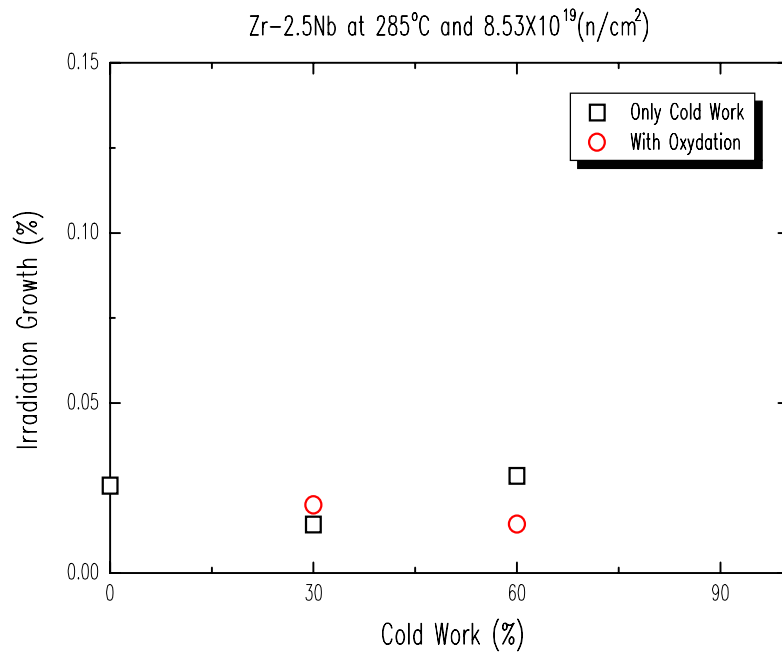


(a)

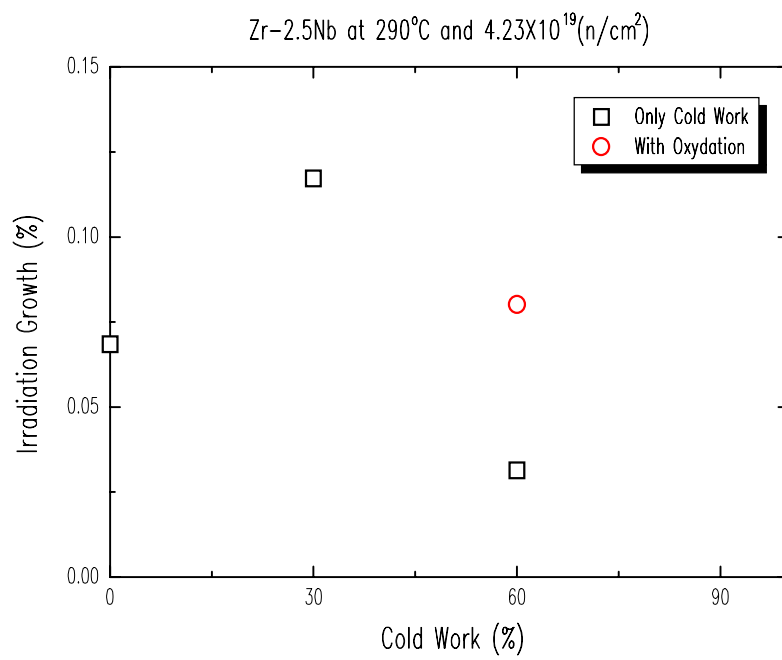


(b)

그림 5. 냉간 가공과 산화에 따른 Zircaloy-4 합금의 중성자 조사성장



(a)



(b)

그림 6. 냉간 가공과 산화에 따른 Zr-2.5Nb 합금의 중성자 조사성장

참 고 문 헌

- [1] S. N. Buckley,; *Proc. Int. Conf. "Reactor Materials and Effects of Radiation Damage"*. London.
- [2] V. F. Zelenskii, et al, *Radiation Damage Physics and Radiation Technology, Issue 1* (1) (1974) (KFTI Kharkov), 10.
- [3] C. T. De Montpreville, *J. Nucl. Mater.*, 56 (1975) 103.
- [4] G. Carpenter, A. Murgatroyd, A. Rogerson, J. E. Waters, *J. Nucl. Mater.*, 101 (1981) 28
- [5] V. Fidleris, *Proc. Conf. Reactor Materials Science, Alushta, USSR*, 6 (1978) 10.
- [6] J. E. Harbottle, "The Temperature and Neutron Dose Dependence of Irradiation Growth in Zircaloy-2" in: *ASTM STP 484* (1970) 287.
- [7] R. B. Adamson, "Irradiation Growth of Zircaloy" in *ASTM STP 633* (1977) 326.
- [8] R. B. Adamson, W.L. Bell, G.E. Vallerios, Nuclear Center, unpublished information.
- [9] R. B. Adamson, W.L. Bell, D. Lee, in Zirconium in Nuclear Applications, *ASTM STP 551* (1974) 215.
- [10] W. L. Bell, *J. Nucl. Mater.*, 55 (1975) 61.
- [11] C. J. Meechan, J.A. Brinkman, *Physical Review*, 26 (1966) 18.
- [12] G. R. Piercy, *J. Nucl. Mater.*, 26 (1966) 18.
- [13] C. C. Dollins, *J. Nucl. Mater.*, 59 (1975) 61.
- [14] G. J. C. Carpenter, J.F. Watters, *Acta Metallurgica*, 28 (1973) 145.
- [15] F. Gazarolli, et al, Zirconium in the Nuclear Industry *ASTM STP 1023* (1989) 641.
- [16] R. B. Adamson, R.P. Tucker, V. Fidleris, Zirconium in the Nuclear Industry *ASTM STP 754*, (1982) 208.
- [17] M. G. Andrews, S. C. Hatfield, and E. J. Razaukas, "LWR Extended Burnup Fuel Performance and Utilization," *Proceedings of the American Nuclear Society Topical Meeting*, (1982) 1.
- [18] A. Rogerson, R. A. Murgatroyd, *J. Nucl. Mater.*, 113 (1983) 256.
- [19] R. A. Murgatroyd, A. Rogerson, *Proceedings of BNES Conf. on Dimensional Stability and Mechanical Behaviour of Metals*, 2. London, (1984) 93.
- [20] M. Griffith, R. W. Gilbert, V. Fidleris, R.D. Tucker, R.B. Adamson, *J. Nucl. Mater.*, 150 (1987) 159.
- [21] A. Rogerson, R. H. Zee, *J. Nucl. Mater.*, 150 (1987) 81.
- [22] V. Fidleris, R. P. Tucker, R.B. Adamson, *ASTM STP 939*, (1987) 49.
- [23] M. Griffith, R. W. Gilbert, *J. Nucl. Mater.*, 150 (1987) 169.
- [24] M. Griffith, R. W. Gilbert, G. J. C. Carpenter, *J. Nucl. Mater.*, 150 (1987) 53.
- [25] H. W. Graves, Nuclear Fuel Managment, John Wiley & Sons, New York (1979)