

HANA 지르코늄 핵연료피복관의 크립거동에 미치는 최종 열처리 및 응력의 영향

김현길[†] · 김준환 · 정용환

한국원자력연구소 지르코늄신합금 핵연료피복관 개발팀

Effect of Final Annealing and Stress on Creep Behavior of HANA Zirconium Fuel Claddings

H.G. Kim[†], J.H. Kim and Y.H. Jeong

Zirconium Fuel Cladding Team, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, Korea

Abstract Thermal creep properties of the advanced zirconium fuel claddings named by HANA alloys which were developed for high burn-up application were evaluated. The creep test of HANA cladding tubes was carried out by the internal pressurization method in temperature range from 350 to 400°C and in the hoop stress range from 100 to 150 MPa. Creep tests were lasted up to 800 days, which showed the steady-state secondary creep rate. The creep resistance of HANA fuel claddings was affected by final annealing temperature and various factors, such as alloying element, applied stress and testing temperature. From the results the microstructure observation of the samples before and after creep test by using TEM, the dislocation density was increased in the sample of after creep test. The Sn as an alloying element was more effective in the creep resistance than other elements such as Nb, Fe, Cr and Cu due to solute hardening effect of Sn. In case of HANA fuel claddings, the improved creep resistance was obtained by the control of final heat treatment temperature as well as alloying element.

(Received June 2, 2005; accepted July 15, 2005)

Keywords: Creep, Zirconium, Fuel cladding, HANA alloy, Final annealing

1. 서 론

핵연료피복관은 원자력발전소에 사용되는 중요 노심재료로서 핵연료를 가두고 핵분열 생성물이 냉각수로 유입되는 것을 막아주는 역할을 한다. 가압경수로(Pressured Water Reactor)에서 냉각수와 접해있는 핵연료피복관의 외부 표면은 약 15.4 MPa 압력하의 320°C의 분위기에 노출되어 있다. 핵연료피복관은 이와 같은 고온, 고압의 부식환경과 중성자 조사로 인한 재료의 취화 및 성장으로 인한 기계적 성질이 저하되는 상황으로 인하여 이러한 분위기 특성을 만족할수 있는 재료가 필요하다. 지르코늄은 고온에서 기계적 강도, 크리프 저항성, 내부식성 및 열전도성이 우수하고, 중성자 흡수성이 적기 때문에 지르코늄 합금이 원자로의 핵연료피복관 재료로서 널리 사용되

고 있다. 최근 원자력 발전소의 가동조건은 경제성의 향상을 위하여 고연소도, 장주기 운전, 고온 및 고 pH의 냉각수 조건을 적용하기 때문에 기존에 사용되어 온 Zircaloy-4 합금 피복관은 원자로의 핵연료피복관으로 지속해서 사용하기에 문제가 발생되고 있다.

따라서 원자로의 경제성과 안전성 측면에서 부식 및 크리프에 의한 파손에 대한 저항성이 크게 향상된 새로운 핵연료피복관이 요구되고 있다. 내식성과 크리프 저항성이 향상된 신형 핵연료피복관의 개발은 현재 미국, 프랑스, 러시아, 일본 등 외국의 원전 선진국에서 활발하게 추진되고 있으며, 한국원자력연구소에서도 신형 핵연료피복관 시제품인 HANA-series 합금을 제조하여 노외 및 노내시험이 진행 중에 있다. 최근 개발 중에 있는 신형 핵연료피복관은 내식성의 향상을 위하여 Sn의 첨가량은 감소시키고 Nb

[†]E-mail : hgkim@kaeri.re.kr

의 함량은 증가시키고 있는 추세이다[1,2]. 한국원자력연구소에서 개발된 HANA 합금은 내식성의 향상을 위하여 고농도의 Nb이 첨가되고 Sn은 상용 Zircaloy 합금에 비하여 매우 낮은 수준으로 감소시켰다. Zircaloy-4 등과 같은 상용피복관에 대한 크리프 거동에 대한 연구는 많이 이루어졌으나[3-5], 원자력 연구소에서 신합금으로 개발된 HANA 합금에 대한 크리프 거동에 대한 연구는 미미한 실정이다. 피복관의 크리프에 미치는 영향으로는 열적크리프, 조사크리프 및 조사성장이 있으며 열적 크리프 성능의 평가가 인자별 영향연구와 노외 분석이 용이한 장점으로 인하여 핵연료피복관의 크리프 거동 연구에 많이 적용되고 있다.

본 연구의 목적은 한국원자력연구소에서 개발된 Nb이 첨가된 신형 HANA 피복관에 대한 인가응력, 시험온도, 그리고 최종열처리에 의한 열적 크리프 거동을 연구하는데 있다.

2. 실험방법

크리프시험을 위한 HANA 핵연료피복관의 화학조

Table 1. Chemical composition of HANA alloys

Alloy	ID	Nb	Sn	Fe	Cr	Cu	Zr
HANA-4		1.5	0.4	0.2	0.1	-	Bal
HANA-6		1.1	-	-		0.05	Bal

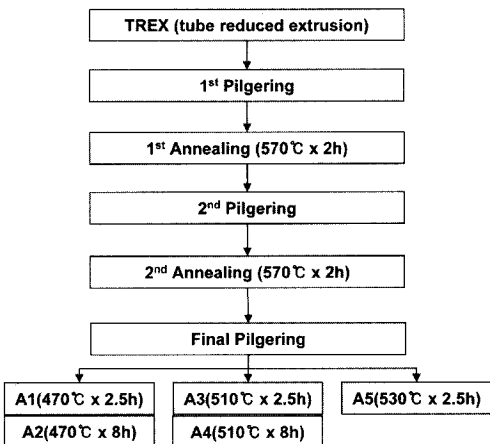


Fig. 1. Manufacturing process of HANA alloys.

성은 표 1과 같다. HANA-4 합금은 지르코늄에 Nb, Sn, Fe 및 Cr을 첨가하여 5원계 합금으로 제조하였고, HANA-6 합금은 지르코늄에 Nb과 Cu를 첨가한 3원계 합금으로 제조하였다. 이들 지르코늄 합금에 첨가되는 합금원소의 총량은 2.5 wt.%를 초과하지 않는데, 이는 원자로내에서 조사안정성 및 중성자 흡수 등을 고려하여 설계되었기 때문이다. HANA 합금은 그림 1과 같은 핵연료피복관 제조방법을 도입하여 직경 9.5 mm, 두께 0.57 mm의 튜브로 제조되었다. 피복관의 제조과정 중에 수행되는 열처리는 10^{-4} torr의 진공 열처리로서 수행되었으며 가열방법은 발열체(SiC)에 의한 저항열원을 이용하였다. 냉각방법은 진공상태를 유지하면서 발열체의 전원을 끈 후 열처리로 주위에 감긴 코일에 냉각수를 공급하는 방법으로 냉각속도를 진공분위기보다 빠르게 설정하였다. 제조된 피복관의 최종열처리는 응력 이완, 부분재결정 및 완전재결정 조직이 형성되도록

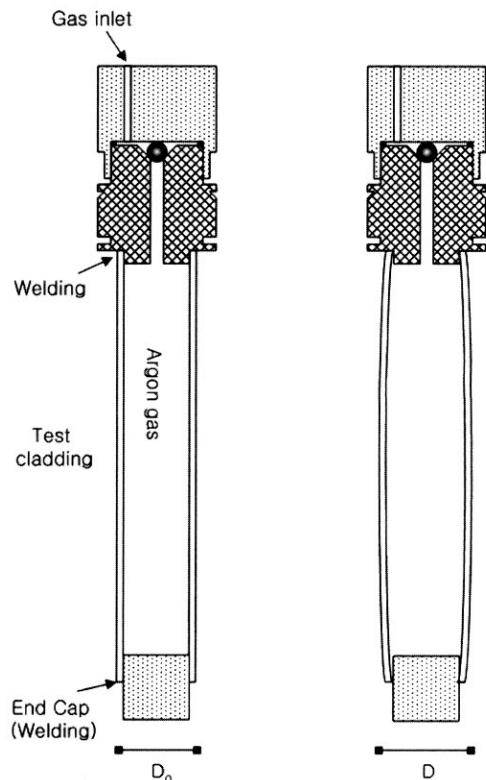


Fig. 2. Schematic illustration of the internal pressurized tube specimens for the creep test (Left: before the test, Right: after the test).

5가지 열처리 조건을 수행하여 미세조직 특성이 크리프 거동에 미치는 영향을 평가하고자 하였다.

핵연료피복관의 열적 크리프 거동은 그림 2의 개략도에 나타난 바와같이 튜브에 내압을 넣고 밀봉하는 방식의 시험방법을 도입하여 평가하였다. 시험편은 시험온도에서 불활성기체인 아르곤이 100, 120, 135, 150 MPa의 원주응력을 갖도록 주입하고 피복관을 용접하여 밀봉한 후 350°C 및 400°C의 열처리로에 넣고 30일 간격으로 유지시킨 후 꺼내어 지름 변화를 측정하였다. 크리프 변형량은 마이크로메터를 이용하여 피복관 중앙부의 지름을 측정하여 시간에 따른 피복관 지름 변화량을 초기 지름으로 나누어 구하였다. 열적 크리프의 경우 크리프 변형율은 시험온도와 인가응력간의 함수로 나타낼 수 있으며 그 관계식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

여기서 A는 재료특성 및 미세구조에 관련있는 상수이며, n은 속도지수, Q는 온도에 따른 활성화 에너지이다. 본 연구에서는 (1)의 관계식을 이용하여 피복관의 응력에 따른 응력지수와 활성화 에너지를 구하여 크리프 기구를 예상하는데 이용하였다.

크리프 시험 전, 후에 대한 합금의 미세조직은 transmission electron microscopy(TEM)으로 분석하였다. TEM 분석을 위한 시편은 약 70 μm 두께까지 기계적으로 연마한 후 90 vol. %의 에탄올과 10 vol. %의 과염소산 용액을 -35°C로 냉각시킨 조건에서 twin-jet polisher를 이용하여 제작하였으며, 합금의 미세조직내에 형성된 전위의 특성을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 크리프 특성에 미치는 열처리 영향

그림 3은 최종 열처리온도가 다른 신형 지르코늄 피복관의 크리프 변형량을 시간에 따라 나타낸 것이다. 350°C, 120 MPa 조건에서 HANA-4 및 HANA-6 합금의 크리프 거동은 1차 크리프 이후에 정상상태의 안정한 2차 크리프 변형거동이 형성되는 것으로 관찰되었다. 또한 HANA 합금의 크리프 변형량은 합금제조에 수행된 최종 열처리 온도에 매우 큰 영향을 받는 것으로 나타났으며, 변형량은 열처리 온

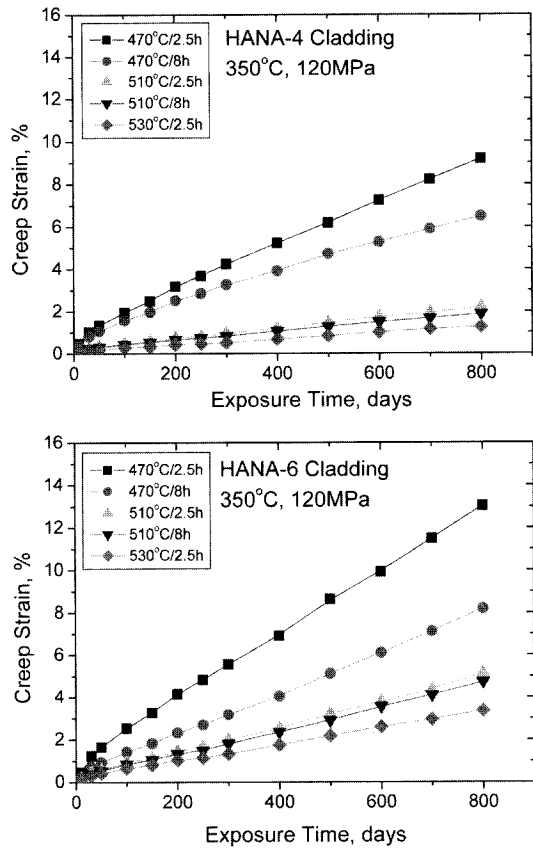


Fig. 3. Thermal creep properties of HANA alloys with various final annealing conditions.

도가 낮고 열처리 시간이 짧을수록 증가되는 것으로 측정되었다. 최종열처리 조건에 따른 HANA-4 합금의 크리프 특성은 510°C 이상으로 최종열처리를 수행하면 열처리 시간 및 온도에 크게 영향을 받지 않으면서 크리프 저항성이 증가되었고, 470°C에서 열처리를 수행하면 크리프 저항성이 감소되었고 열처리 시간이 짧을수록 크리프 저항성은 더욱 감소되었다. HANA-6 합금의 크리프 변형량과 열처리 조건의 관계는 HANA-4 합금과 유사한 것으로 관찰되었지만, 크리프 특성은 HANA-4 합금에 비하여 열처리 온도와 시간에 매우 민감한 것으로 나타났다. 이는 합금에 첨가된 첨가원소의 영향으로 HANA-6 합금에 첨가된 원소의 종류와 양이 HANA-4 합금에 비하여 적기 때문에 크리프 변형의 주요 요소인 전위의 이동에 영향을 미치기 때문으로 사료된다. 또한 최종열처리온도에 따른 크리프 특성의 변화는 재료의

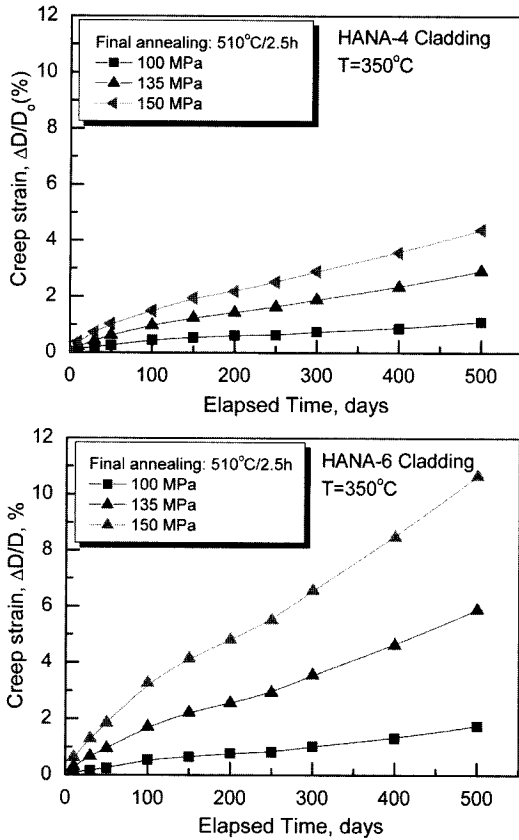


Fig. 4. Thermal creep properties of HANA alloys with different applied stress at 350°C.

미세조직과 밀접한 연관이 있는 것으로, 재결정된 조직의 크립변형량이 가공조직에 비하여 적게 나타났다. 크립저항성과 재료의 최종열처리에 따른 미세조직과의 연관성에 대한 연구는 많이 이루어져 왔으며[2,3,6], 일반적으로 재료의 미세조직이 가공상태에서 응력이완 그리고 재결정 상태로 형성될수록 크립 저항성은 증가되는 것으로 알려진 특성과 HANA 합금의 크립 특성은 잘 일치하였다.

3.2 크립 특성에 미치는 응력의 영향

그림 4는 HANA 합금의 크립 거동을 시험압력에 따른 변형량으로 나타낸 것이다. 510°C에서 2.5시간 열처리된 시편을 350°C의 시험조건에서 100, 135 및 150 MPa의 응력조건에서 크립 시험을 수행하면, 크립 변형량은 인가응력이 증가되면 증가되는 것으로 나타났다. 인가응력에 따른 크립 변형량은 HANA-4 합금에 비하여 HANA-6 합금이 더

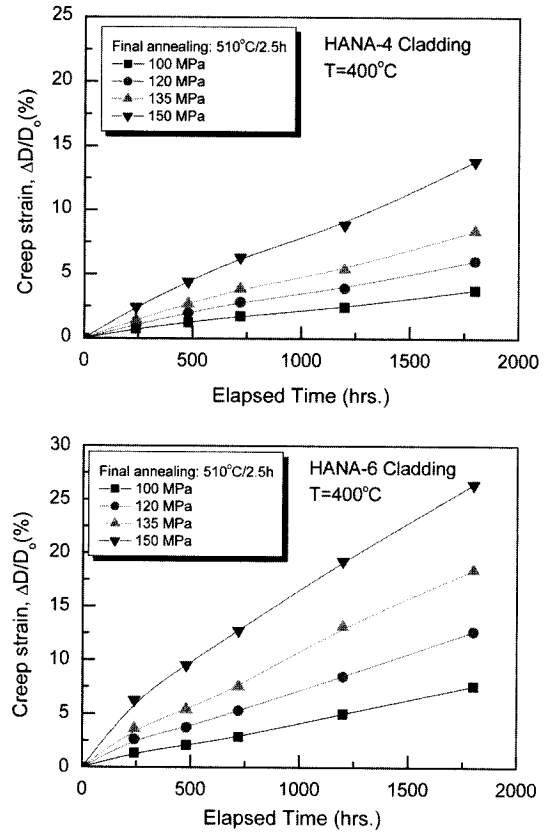


Fig. 5. Thermal creep properties of HANA alloys with different applied stress at 400°C.

욱 큰 것으로 나타났다. 특히 150 MPa의 고응력 상태에서는 HANA-6 합금의 크립 변형량이 HANA-4 합금에 비하여 약 3배 가량 높게 측정되었는데 이는 합금내에 첨가된 첨가원소가 고응력 상태에서 크립 저항성에 더욱 큰 영향을 미치기 때문으로 사료된다.

그림 5는 400°C에서 시험된 HANA 합금의 크립 거동을 시간에 따른 응력의 관계로 나타낸 것이다. 400°C에서의 크립 변형은 350°C에서의 크립 변형에 비하여 매우 높은 변형량을 갖는 것으로 측정되었다. 동일 조건으로 열처리된 합금에서 크립 변형은 인가응력에 따라 증가되는 것으로 나타났는데, 이는 350°C에서 수행된 크립 시험 결과와 일치하였다. 또한 합금에 따른 크립 변형거동은 HANA-4 합금이 HANA-6 합금에 비하여 적게 나타났다. 발전소 운전온도(280~320°C) 보다 고온인 400°C에서 매우 높은 인가응력을 도입하여 크립

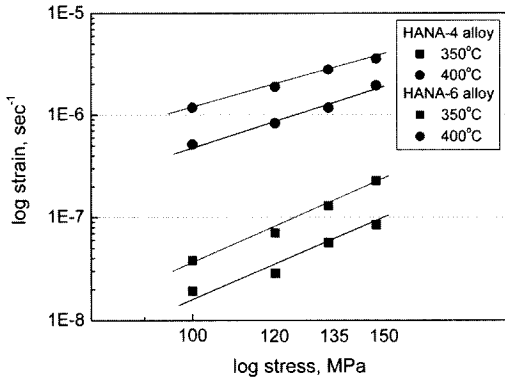


Fig. 6. Log plot of creep strain vs. stress at various temperatures of HANA alloys.

Table 2. Stress exponent and activation energy of HANA alloys

	Value Annealing	n (350°C)	Q (Kcal/mole)
HANA-4	510×2.5 h	3.7454	55.29
HANA-6	510×2.5 h	3.933	53.91

시험을 수행을 수행하여도 HANA 합금의 크리프 거동은 크리프 변형량이 급격히 증가하는 3차 크리프 특성은 관찰되지 않았다.

인가응력과 크리프 특성에 대한 Limback 등의 연구에 의하면^[4] 재료의 미세조직과 인가응력의 크기에 따라 크리프 변형량이 다르게 나타나는 것으로 발표되었다. 즉, 저응력하에서는 재결정조직의 크리프 저항성이 우수하나 고응력에서는 가공조직의 크리프 저항성이 우수한 것으로 나타났으며, 이는 지르코늄 합금의 크리프 변형기구가 응력에 따라 변화될 수 있는 것으로 판단되지만 아직 그 원인에 대해서는 체계적으로 연구된 바가 없다. 그러나, HANA 합금에서의 크리프 변형기구는 인가응력의 증가 또는 재료의 미세조직이 가공조직 상태 일수록 크리프 변형량이 증가되는 지르코늄 합금의 일반적인 크리프 거동을 나타내었다.

그림 6은 HANA 합금의 크리프 변형량과 응력에 대하여 log 값을 취하여 나타낸 것이다. 크리프 변형량은 인가응력이 증가되면 증가하였고, 시험온도가 증가하면 증가하였다. 본시험에서 크리프 시험에 적용된 인가응력에 따른 크리프 변형량에 대하여 log 함수로 나타내면 변형량과 응력의 관계는 1차 함

수관계로서 선형적으로 증가되는 것이 관찰되었고, 이 관계로부터 크리프 변형에 대한 응력지수를 얻을 수 있으며 표 2에 나타내었다. 또한 첨가되는 합금원소의 종류와 양이 적은 HANA-6 합금이 350, 400°C의 시험 조건에서 HANA-4 합금에 비하여 크리프 저항성이 감소됨을 다시 확인할 수 있었다.

표 2는 HANA 피복관의 크리프 인자인 응력지수와 활성화에너지를 크리프시험을 수행하여 얻은 결과이다. 합금원소가 적게 첨가된 HANA-6 합금은 응력지수가 3.933으로 합금원소가 많이 첨가된 HANA-4 합금의 응력지수인 3.745에 비하여 비교적 낮은 값으로 나타났다. 지르코늄 합금의 응력지수는 일반적으로 응력지수가 1~3인 경우 크리프 변형기구가 공공의 확산에 기인하는 확산크리프이며, 응력지수가 3~7인 경우 가동전위의 활주가 재요내 용질원자의 확산에 의해 조절되는 전위 크리프기구이고, 응력지수가 7 이상이면 크리프 변형기구는 가동전위가 용질원자의 고착에서 자유로와지며 전위 활주후 장애물에서 전위의 상승에 의한 전위상승 크리프를 보이는 것으로 알려져 있다[7]. 지르코늄합금의 크리프 저항성에 대한 합금원소의 효과는 고용도 이하의 Nb 함량과 Sn 함량에 의해 좌우된다고 알려져 있다[8]. 본 연구에 사용된 신행피복관은 공통적으로 Nb이 고용량이상 포함되어 있기 때문에 α 상내에 고용되어 있는 Nb 용질원자가 가동전위 활주와 상호 작용을 일으켜 이것이 전체 크리프 변형을 제어하는 전위 활주 크리프 거동을 나타내는 것으로 생각된다. Sn은 기지내에 고용되어 재료 격자내의 내부응력을 증가시켜 가동전위의 움직임을 둔화시킬 뿐 아니라 기지원자의 확산을 방해하는 역할을 한다. 또한 Sn은 α 지르코늄 내의 적층결함 에너지(stacking fault energy)를 감소시켜 가동전위의 교차슬립 및 상승을 억제하는 효과가 있고[9], α 상 안정화 원소로 변형 시스템을 prism slip에서 basal slip으로 변화시켜 변형량이 감소된다는 보고도 있다[10]. 따라서, HANA-4 합금은 HANA-6 합금에 비하여 추가적으로 0.4%의 Sn이 첨가되어 크리프 저항성이 더욱 향상된 것으로 생각된다.

HANA 합금의 활성화 에너지는 53~55 kcal/mole로 측정되었는데 이값은 일반적으로 알려진 low-Sn

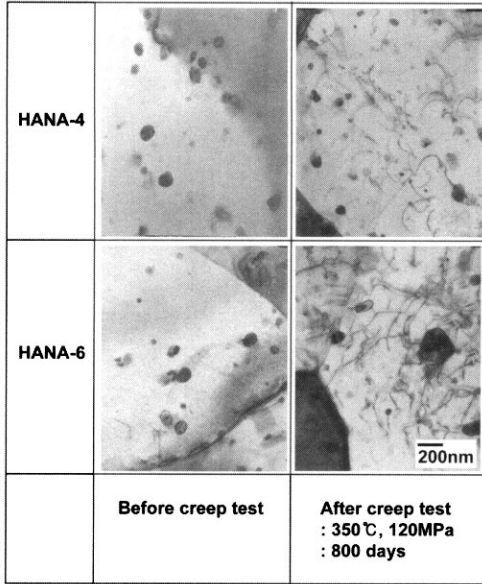


Fig. 7. TEM micrographs of before and after creep test samples at 350°C, 120 MPa of HANA alloys annealed at 510°C, 2.5 h.

Zircaloy 합금의 자체 확산 활성화에너지인 62 kcal/mole에 근접한 값을 보이고 있으며[8], 이는 지르코늄 기지내에 산소원자의 활성화에너지인 30 kcal/mole 보다는 높은 값이다[11]. 따라서 HANA 합금의 변형을 주도하는 주된 기구는 산소원자의 확산보다는 열활성화에 의하여 공공의 확산과 이에따른 지르코늄 원자의 확산에 기인되는 것으로 보인다.

3.3 크리프 특성과 미세조직

그림 7은 크리프시험 전후의 미세조직 특성에 대하여 TEM을 이용하여 관찰한 결과이다. HANA-4, -6 합금은 510°C에서 2.5시간 열처리하면 재결정조직이 형성되고 결정립 내부와 결정립계에 100 nm 크기의 석출상이 균질하게 분포된 것을 확인할 수 있다. 이러한 합금은 350°C에서 120 MPa의 응력하에서 800일 크리프 시험을 수행하면 결정립 내부에 다량의 전위가 형성되었다. 이때의 크리프 변형량은 HANA-4 합금은 2%이고, HANA-6 합금은 5%로 나타났다(그림 3). 생성된 전위분포는 HANA-4 합금이 HANA-6 합금에 비하여 적은 것으로 관찰되었고, 전위는 대부분 결정내에서 존재 하였다. 측정된 응력지수와 전위분포와의 관계를 보면 HANA 합금의 크

리프 거동은 석출물 보다는 가동전위가 용질원자의 확산에 의해 조절되는 전위 크리프 변형기구임을 알 수 있다. 용질원자는 지르코늄기지에서 격자에 침입형, 또는 치환형으로 존재하다 열활성화에 의해 확산하며 이것이 가동전위를 구속하면 크리프 변형이 감소하게 된다. 따라서 동일 조건하에 크리프 시험을 할 경우 기지내에 고용되는 합금원소의 양이 많은 HANA-4 합금의 크리프 저항성이 우수한 것으로 나타났다. HANA 합금의 응력지수 및 열적활성화 에너지는 상용 피복관의 응력지수 및 활성화에너지와 유사한 값을 나타내는 것으로 측정되었기 때문에, HANA 합금의 크리프 특성은 상용 Zircaloy 합금과 비슷할 것으로 판단된다.

석출물에 의한 가동전위의 고착현상은 석출물의 밀도와 분포에 크게 좌우되기 때문에 일정 밀도이하의 석출물과 균일하지 않은 석출물의 분포는 오히려 가동전위의 움직임을 조장하여 크리프 속도를 빠르게 할 수 있다는 보고도 있다[12]. HANA 합금은 고농도의 Nb과 Fe, Cr 또는 Cu가 첨가되어 기지내에 석출상이 균일하게 분포되기 때문에 가동전위의 고착을 유발하여 크리프 저항성을 향상시킬 것으로 생각된다. 이러한 특성은 그림 7의 크리프 시험 결과에 대한 미세조직에서 석출상에 일부 전위가 석출물에 고착된 결과로서 알 수 있다.

4. 결 론

HANA 피복관에 대해 350, 400°C에서 열적 크리프 시험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 장기크리프 시험결과 HANA 피복관은 최종열처리 온도가 증가하면 크리프 저항성은 향상되었다.
2. HANA 피복관의 응력지수는 3.5~4 범위로서 가동전위의 활주가 재료내 용질원자의 확산에 의해 조절되는 전위 크리프기구로 나타났고, 활성화에너지는 53~55 kcal/mole로 측정되었다.
3. HANA 합금의 응력지수 및 열적활성화 에너지는 상용 피복관의 응력지수 및 활성화에너지와 유사한 값을 나타내는 것으로 측정되었기 때문에, HANA 합금의 크리프 특성은 상용 Zircaloy 합금과 비슷할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업인 “지르코늄합금 핵연료피복관 개발 과제” 일환으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. G. P. Sabol, G. R. Kilp, M. G. Balfour and E. Roberts, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP. **1023** (1989) 227.
2. J. P. Mardon, D. Chearquet and J. Senevat, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP. **1354** (2000) 505.
3. D. B. Knorr and M. R. Notis, J. Nucl. Mater., **56** (1975) 18.
4. M. Limbäck and T. Andersson, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP. **1295** (1996) 448.
5. J. M. Frenkel and M. Weisz, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP. **551** (1974) 140.
6. F. Garzarolli, H. Stehle and E. Steinberg, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP. **1295** (1996) 12.
7. D. G. Frankline, G. E. Lucas and A. L. Bement, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP. **815** (1983) 31.
8. K. H. Kim, C. Nam, M. H. Lee, Y. H. Jeong and Y. H. Jung, Proc. the Korean Nuclear Society Fall Meeting (1999).
9. G. E. Dieter, Mechanical Metallurgy, 3rd. Ed., McGraw-Hill, **135** (1988).
10. W. A. McInter, D. L. Baty and K. O. Stein, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP. **1023** (1989) 621.
11. N. Christodoulou, P. A. Turner, C. N. Tomë, C. K. Chow and R. J. Klassen, Metal and Mater. Trans., **33A** (2002) 1103.
12. R. Brenner, J. L. Béchade, O. Castelnau and B. Bacroix, J. Nucl. Mater., **305** (2002) 175.