

원자로용 소재의 국산화를 위한 조사 유기 상변화 연구 (I)

송문섭, 최 용, 주기남*, 김봉구*, 강영환*

충남 아산시 탕정면 갈산리 100, 선문대학교

* 대전광역시 유성구 덕진동 150 한국원자력연구소 HAHARO

1. 서론

국내 시험용 원자로인 하나로(HANARO)가 가동됨에 따라서 원자로용 소재 개발과 관련된 연구에 보다 많은 관심을 갖게 되었다. 원자로용 소재는 원자로의 가동 중에 발생하는 조사 효과(irradiation effect)에 의하여 열화(degradation)되는 문제점이 있다. 이와 같은 조사 변형을 억제시키고 내방사선용 신소재를 개발한 연구를 수행하기 위하여서는 노내시험 (in-pile test)이 필연적으로 수행되어야 한다.[1, 2] 이들 소재의 특성은 조성 이외에도 미세 조직에 따라 다양한 금상학적 거동을 보일 수 있다.[3-5] 따라서 내방사선 국산화를 위하여 국내에서 생산된 소재의 조사(irradiation)에 의한 상변화(phase transformation)와 나노 소재의 사용 환경을 고려한 내식성 평가는 학문적으로나 산업적으로 시급히 연구되어야 할 분야이다. 따라서 본 연구의 목적은 HANARO 에서 사용되는 알루미늄과 원자로용 티타늄의 국산화를 위한 조사(irradiation) 평가 자료를 제공하고 나노 미세조직(nano-structure)을 갖는 나노 복합 재료의 조사에 따른 미세 조직 변화를 금상학적으로 연구하고 기계적 특성, 내식성의 변화를 측정함으로써 HANARO 를 활용한 내방사선 소재를 개발하기 위한 기초 자료를 제공하는데 있다.

2. 방법 및 결과

본 연구에서 사용된 시료는 고순도 알루미늄, 티타늄과 나노 미세구조를 갖는 구리(Cu)-은(Ag) 복합재료와 구리-아연(Cu-Zn) 합금이다. 고순도 알루미늄은 현재 HANARO 에서 사용되는 조사 시험용 캡슐의 열매체 소재의 국산화 연구를 위한 것으로서 Al 1xxx 계 99.99%-Al 인 원료 슬롯(slot)을 40 kg 을 준비하여 용해하여 준비 하였다. 용해된 알루미늄 잉곳(ingot)을 단조하고 봉상으로 압출하였다. 압출된 알루미늄은 경도 시험을 위하여 10x10x10 mm 크기로 가공하였다. 가공된 알루미늄의 습식 성분분석을 수행 하였다. 티타늄은 ASTM grade 2 의 고순도 판재로서 원자로용 재료 개발과 티타늄 합금의 용접 소재로 활용하기 위하여 선택 되었다.

미세조직 관찰을 위하여 시료를 에폭시에 준비하여 #600 의 SiC 연마포로부터 표면을 연마한 후에 최종적으로 0.03 μ m 의 다이아몬드 연마를 하였다. 알루미늄과 티타늄은 각각 (HF : HCl : HNO₃ : H₂O = 1 : 1.5 : 2.5 : 95 ml)과 (HCl : HF : H₂O = 49 : 1 : 50 ml)인 용액을 이용하여 에칭시키고 주사전자 현미경 (Jeol 6400)으로 관찰하였다. Cu-Ag 나노 복합재료는 고분해능 필드 이온 주사전자 현미경 (FE-SEM, JSM 6700F)을 이용하여 관찰하였다. 경도 시험은 Al 의 경우 Rockwell E-scale (Rockwell 1200)로 측정하였으며 Ti 과 Cu-Ag 나노 복합재료는 미세 경도 시험기(micro-Vickers hardness tester)를 사용하여 100gr. 하중에서 20 회 반복 측정 후 평균값을 취하였다. 인장 시험은 ASTM E8-93 규격에 따라서 만능인장시험기 (MTS 880)를 사용하여 상온, 변형 속도 1.67 x 10⁻³ sec⁻¹ 에서 수행되었다. 내식성 평가는 일정 정전압 장치 (Gammy 200)을 이용하여 \pm 3V 측정범위와 주사 속도 1 mV/sec 에서 수행되었다. Al, Ti 과 Cu-Ag 나노 복합재료의 부식 용액은 각각 3.5% NaCl, 1.0M-HCl 과 30% HCl-10% FeCl₃ 수용액에서 수행되었다. 조사 시험을 수행하기 위한 시편은 조사 후의 미세조직 변화를 관찰하기 위한 TEM 용 시편과 기계적 특성 시험용 시편으로 분류된다. 조사 후의 기계적 시험용 시편을 활용하여 부식 시험이 수행될 예정이므로 시편을 압연하여 판상으로 준비하였다. 투과전자현미경용 시편은 두께 1mm 로 절단하고 알루미늄 연마제를 이용하여 두께 100 μ m 까지 연마 후 디스크 펀치(disk punch)를 사용하여

직경 3mm 은 원판으로 제조하였다. 캡슐에 장입하기 위하여 투과전자현미경용 시편을 담을 용기는 316 스테인레스 강을 방전 가공하여 10x10x18mm 크기로 제작하였다. 조사 시험을 수행하기 위한 시편을 캡슐에 장입하기 위하여 투과전자현미경용 시편을 담을 용기는 316 스테인레스 강을 방전 가공하여 10x10x18mm 크기로 제작하였다.

용해 주조된 순도 알루미늄과 티타늄(Ti)을 최종 공정으로 고순도 알루미늄은 봉상으로 냉간 압출(extrusion) 시키고 티타늄은 냉간 압연하였다. 습식 분석으로 평가된 알루미늄의 조성은 Table 1 과 같다. 여기서 보듯이 알루미늄은 미량의 Si 이 존재하였으며 조성을 기준으로 할 때 순수 알루미늄 Al-1070 계와 유사한 조성을 갖고 있었다. 티타늄은 산소를 < 0.12%를 포함한 ASTM grade 2 에 해당되었다.

Table 1. Chemical composition of aluminum specimen

element	Si	Fe	Cu	Mn	Zn	Ti	Al
[wt.-%]	0.2	<0.25	<0.04	0.03	0.04	0.03	bal.

Fig. 1 은 준비된 순수 알루미늄과 티타늄의 미세 조직이다. Fig. 1 (a)에서와 같이 압출된 알루미늄은 압출 방향으로 결조직이 관찰되었다. Fig. 1 (b)에서와 같이 티타늄은 가공에 따른 쌍정(win)이 관찰되었으며 평균 결정입도는 ASTM 6 에 해당되었다. 냉간 압출된 알루미늄 봉, 냉간 압연된 티타늄 판재를 길이 방향으로 절단하고 각각 sub-size 표준 봉상 인장 시편과 판상 인장 시편으로 가공하여 ASTM E8-93 규격에 따라서 인장 시험을 수행하였다. 미세 경도 시험은 Al 은 Rockwell E-scale 로 측정하였으며 Ti 은 미세 경도 시험기(micro-Vickers hardness tester)를 사용하여 100gr. 하중에서 20 회 반복 측정 후 평균값을 취하였다. Table 2 에서와 같이, Al 의 최대 인장강도, 항복강도, 연신을 및 경도는 각각 95 MPa, 70 MPa, 0.125 와 35 H_F 이었으며 Ti 의 최대 인장강도, 항복강도, 연신을 및 경도는 각각 345 MPa, 275 MPa, 10.2%와 180 H_V 이었다.

Table 2. Mechanical properties of domestic Al and Ti for HANARO

	UTS [MPa]	Y.S [MPa]	Ef [%]	hardness
Al	95	70	12.5	75 H _F
Ti	345	275	10.2	180 H _V

* Al : Rockwell E-scale

Fig. 2 는 전형적인 분극 곡선이다. Al 은 부동태가 관찰되지 않았으나 Ti 은 부동태가 관찰되었다. Table 3 은 각각의 소재의 부식전위와 부식속도이다. Al 의 3.5% NaCl 수용액에서의 부식 전압(corrosion potential)과 부식 속도(corrosion rate)는 각각 -630.7 mV_{SHE} 와 3.515 x 10⁻⁴ A/cm² 로 측정되었다. Ti 의 1.0 M-HCl 수용액에서의 부식 전압(corrosion potential)과 부식 속도 (corrosion rate)는 각각 -412.1 mV_{SHE} 와 1.807 x 10⁻⁵ A/cm² 로 측정 되었다. Al 과 Ti 의 3.5% NaCl 수용액과 1.0 M-HCl 수용액에서의 부식 거동은 Cl⁻ 이온에 의한 산화막의 파손이 동반된 양극 용해 기구 (anodic dissolution mechanism)로써 설명되고 있다.

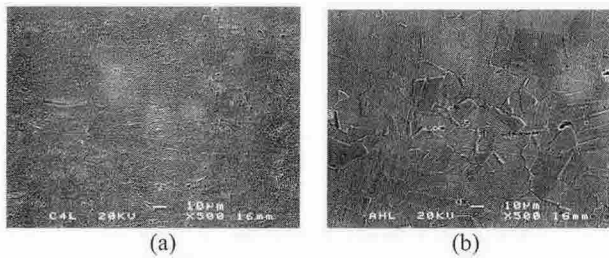
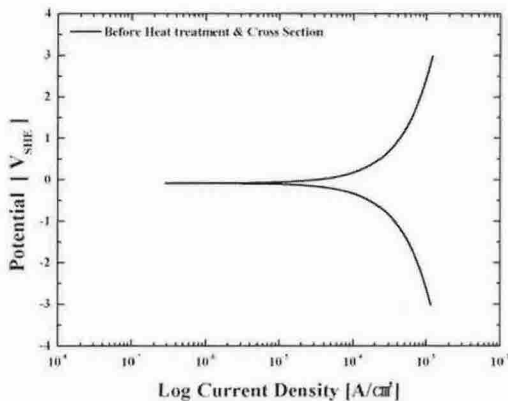


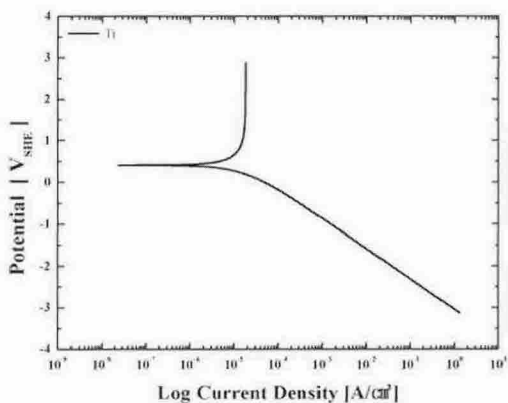
Fig. 1. Microstructure of domestic; (a) Al 1007, (b) Ti for HANARO

Table 3. Corrosion potential and rate of domestic Al and Ti for HANARO

Specimens	E_{corr} [mV _{SHE}]	I_{corr} [10^{-4} xA/cm ²]
Al	-630.7	3.515
Ti	412.1	0.1807



(a)



(b)

Fig. 2 Typical polarization curves of Al and Ti for HANARO; (a) Al, (b) Ti

HANARO 에서 조사시험을 수행하기 위하여 조사 시험용 계장 캡슐이 T-class 품질보증 체계에 따라 한국원자력 연구소에서 설계하고 대우정밀(주)에서 제작하였다. 시편을 캡슐 내 열매체에 장입하고 최종적으로 계장 캡슐에 설치하였다. 캡슐은 CT 시험공 조건에서 약 36 일간 조사 시험하여 조사시편의 목표 조사온도가 320℃에 도달할 수 있도록 계장 캡슐의 4 단에 설치하고 고속중성자 조사량이

최대 4.8×10^{20} n/cm² ($E > 1.0$ MeV)에 도달하도록 하였다. HANARO CT 시험공에 장입된 계장 캡슐의 4 단에 위치한 시료의 예상 조사량은 24MW CT, 29 일 기준으로 에너지가 각각 ($E > 0.1$ MeV)와 ($E > 1.0$ MeV)인 중성자 조사량은 $7.0 \sim 9.3 \times 10^{20}$ n/cm² 와 $3.2 \sim 4.3 \times 10^{20}$ n/cm² 이며 예상 gamma heating rate 변화 값은 2.0 ~ 6.45 W/gm 범위이었다.

3. 결론

(1) HANARO 에서 사용될 캡슐 소재로 적용하기 위하여 용해 주조된 고순도 알루미늄과 티타늄을 최종 공정으로 고순도 알루미늄은 봉상으로 냉간압출(extrusion)시키고 티타늄은 냉간 압연하였다. 제조된 알루미늄의 조성은 Al-1070 계와 유사한 조성을 갖고 있으며 티타늄은 산소를 < 0.12 %를 포함한 ASTM grade 2 에 해당되었다. 알루미늄의 봉의 미세조직은 압출방향으로 결조직이 관찰되었다. 티타늄 시편은 가공에 따른 쌍정(mechanical twin)이 관찰되었으며 평균 결정입도는 ASTM 6에 해당되었다.

(2) 제조된 국산 알루미늄의 최대 인장강도, 항복강도, 연신을 및 경도는 각각 95 MPa, 70 MPa, 0.125 와 35 H_F 이었으며 티타늄의 최대 인장강도, 항복강도, 연신을 및 경도는 각각 345 MPa, 275 MPa, 10.2%와 180 H_F 이었다.

(3) 준비된 고순도 알루미늄의 3.5% NaCl 수용액에서의 부식 전압(corrosion potential)과 부식 속도(corrosion rate)는 각각 -630.7 mV_{SHE} 와 3.515×10^{-4} A/cm²로 측정되었다. Ti 의 1.0 M-HCl 수용액에서의 부식 전압(corrosion potential)과 부식 속도(corrosion rate)는 각각 -412.1 mV_{SHE} 와 1.807×10^{-5} A/cm²로 측정되었다.

(4) HANARO 에서 조사시험을 수행하기 위하여 조사시험용 계장 캡슐이 T-class 품질보증 체계에 따라 한국원자력 연구소에서 설계하고 대우정밀(주)에서 제작하였다. 제작된 캡슐은 03M-06U 이다. 시편을 캡슐 내 열매체에 장입하고 최종적으로 계장 캡슐에 설치하였다. 캡슐은 CT 시험공 조건에서 약 36 일간 조사 시험하여 조사시편의 목표 조사온도가 320℃에 도달할 수 있도록 계장 캡슐의 4 단에 설치하고 고속중성자 조사량이 최대 4.8×10^{20} n/cm² ($E > 1.0$ MeV)에 도달하도록 하였다. HANARO CT 시험공에 장입된 계장 캡슐의 4 단에 위치한 시료의 예상 조사량은 24MW CT, 29 일 기준으로 에너지가 각각 ($E > 0.1$ MeV)와 ($E > 1.0$ MeV)인 중성자 조사량은 $7.0 \sim 9.3 \times 10^{20}$ n/cm² 와 $3.2 \sim 4.3 \times 10^{20}$ n/cm² 이며 예상 gamma heating rate 변화 값은 2.0~6.45 W/gm 범위이었다.

감사의 글

본 연구는 하나로 공동 이용 활성화사업의 일환으로 수행되어 이에 감사 드립니다.

참고문헌

[1] Y. H. Kang et al., Capsule Development and Utilization for Material Irradiation Tests, KAERI/RR-2038/99.
 [2] 최용, 지르코늄합금의 조사크림 시험방법연구, 한국원자력 연구소, KAERI/CM- 404/99, 2000.
 [3] J. B. Lee, Nano-scale Science, Engineering and Technology Research Directions, KOSEN Expert Review, 2001.
 [4] Y. Choi, N. I. Pak and S. I. Hong, Corrosion and Mechanical Behavior of Cu-Nb Nano-Filamentary Micro-Composites for High Performance Electrical Conductor, Acta Metallurgical Sinica, vol. 4, pp. 103-115, 2002.