

중수로 압력관용 Zr-Nb합금 개발

정용환, 권상철, 주기남, 김성수, 정충환, 임경수, 김영석

한국원자력연구소

요 약

중수로 압력관용 Zr합금을 개발하기 위하여 Batch 1(63종), Batch 2(33종), 및 Batch 3(33종)의 지르코늄합금을 설계. 제조하여 이들 합금에 대한 특성평가를 실시하였다. 설계합금은 고진공 전자빔 용해(Electron Beam Remelting), 단조(950℃), β 열처리, 중간열처리, 냉간압연 및 진공열처리의 일관된 제조공정을 거쳐서 판상으로 제조되었다. 설계합금의 특성평가로 성분분석, 인장시험, 부식시험, 충격에너지시험 및 미세조직분석이 수행되었으며, Batch1-Batch3의 120여종의 지르코늄합금에 대한 특성을 종합적으로 평가하여 내부식성 및 고강도 특성의 7종 지르코늄합금을 선정하였다.

1. 서 론

중수로 압력관은 핵연료 및 냉각재 하중을 지지할 정도의 충분한 강도, 핵연료교체나 운전중에 일어날 수 있는 마모를 견디어 낼 수 있는 충분한 내마모성, 작은 중성자 포획단면적, 설계치이하의 길이 성장 (최대150mm), 그리고 파단전 누설 설계개념으로 압력관의 손상이 감지되면 교체될 수 있도록 설계되어있다. Zr-2.5Nb 압력관은 설계수명 30년까지 노내검증시험을 통하여 건전성이 보장되지 못한 상태에서 CANDU원자로의 압력관으로 사용되었기에, 노내에서 가동한지 최대 20여년이 지난 현재 예상치 못한 어려가지 문제점이 대두되고 있다. 압력관 관련 문제점은 월성 1호기에서도 나타난바와 같이 garter spring의 움직임으로 인한 압력관의 처짐, 압력관 / 칼란드리아관과의 접촉, 접촉부위나 표면결합부위에서의 DHC에 의한 크랙성장, 중성자조사취화 및 수소취성등이다. 즉 중수로 압력관은 노내에서 열화되며, 따라서 노내에서 가동되는 압력관을 감시하여 각각의 압력관의 열화정도를 파악해야하고 필요한 경우 감시시험 결과를 토대로 일부 압력관을 교체해야 한다. 따라서 본 연구에서는 중. 장기적인 목적으로 현용 Zr-2.5Nb합금보다 내식성 및 DHC특성이 우수한 Zr합금을 개발하기 위하여 합금설계, 합금제조 및 특성시험을 실시하였다.

2. 실험 방법

다원계 Zr 합금을 용해하기 위해서는 각종 첨가원소들의 용점 및 증기압이 매우 다르기 때문에 첨가원소량을 신중하게 계산하여 첨가하여야 한다. 처음에는 첨가량을 정확하게 결정할 수가 없어서 모든 첨가원소는 합금 설계상의 목표치의 100%를 첨가하여 1차로 용해하였다.(Batch 1). 1차용해한 모든 잉곳에 대하여

성분분석을 실시한 결과 첨가원소들은 합금원소에 따라 목표치와 많은 차이를 보였다. 일반적으로 Nb, Ta, W 등은 설계상의 목표치와 분석치가 차이가 없었으나 Cr, Te, Bi 등은 많은 량의 가중치를 첨가하여야 하는데 그룹에 따라서 또한 약간씩 차이가 났다. 이와 같은 가중치를 고려하여 Batch 2 합금을 잉곳형태로 제조하여 성분을 분석한 결과 모든 첨가원소는 목표조성의 7% 이내로 제어할 수 있었다. 따라서 Batch 3은 이와 같은 가중치를 고려하여 button 형태를 제조하였다.

인장시험용 시편은 Zr 합금 판재를 ASTM E8 규격에 맞게 게이지 길이 25mm, 폭 6.35mm로 제작하였다. 인장시험은 상온에서만 수행되었고 10 ton Instron 사의 유압식 만능재료시험기를 이용하였다. Batch 3 합금의 인장시험시에는 cross head 속도가 초기에는 0.5mm/min 이었고, 항복강도를 지나면 1.5mm/min로 증가되었다. 시험은 한종류 합금에 대해 2개의 시편을 제조하여 평균값을 취하였다.

제조합금들의 부식특성을 평가하기 위하여 압연된 판재로부터 가로 10mm, 세로 20mm, 두께 1.5mm의 규격으로 절단하여 SiC연마지 100번부터 1200번까지 순서대로 연마한 후 시편표면에 오염된 기름기를 제거하기 위하여 아세톤 및 증류수로 초음파 세척하였다. 또한 이 부식시편들은 표면조건의 영향을 최소화하기 위하여 Hf 10%, HNO₃ 45%, 증류수 45%의 용액에서 산세(pickling)한 후 부식시험을 수행하였다. 부식 시험은 고온/고압용 autoclave 장치를 이용하여 ASTM G2-81에 의거 수행하였으며, 350℃ 물 및 400℃ 수증기 조건에서 시험하였다.

3. 실험결과 및 고찰

성분 제어

Batch 1 합금 제조시 설정된 가중치를 고려하여 당해년도에는 35종의 Batch 3 합금을 제조하였다. Cr은 휘발성이 높고 O은 첨가의 어려움이 있어서 모두 Zr-Cr, Zr-O의 모합금을 만들어서 첨가하였는데, O은 원재료인 sponge Zr에 430ppm 정도 함유하고 있기 때문에 900ppm을 추가로 첨가하여 1300ppm의 산소량을 목표치로 하였다. 성분 분석결과는 가중치를 고려했음에도 불구하고 목표치와 많은 차이를 보였다. Nb의 경우는 비교적 분석치가 목표치에 근접하고 있으므로 가중치가 잘 계산된 것으로 보이나 정확한 목표조성을 제어하기 위해서는 5%정도 추가로 첨가하는 것이 바람직할 것으로 보인다. X합금으로 첨가된 제 3, 4원소의 경우는 합금원소마다 약간씩 차이를 보인다. V, Mo, Fe는 비교적 정확한 목표조성에 도달하였으나 Te의 경우는 낮게 나타났으며 Cr의 경우는 400% 가중치를 주었음에도 불구하고 목표치에 크게 미달하였다. 따라서 Cr의 정확한 조성을 맞추기 위해서는 300%의 가중치를 추가로 주어야 할 것으로 사료된다. Sn의 경우에 대부분 합금에서 분석치는 목표조성의 50%이하였다. 따라서 Sn에 대한 추가적인 가중치가 반드시 수반되어야 할 것이다 산소(O)의 경우는 어떤 뚜렷한 경향을 찾아볼 수 없을 정도로 합금에 따라서 최저 700ppm부터 최고 2000ppm까지 많은 차이를 보여주고 있다. 이와 같이 산소농도가 다른 것은 모합금 첨가방법과 용해시 진공도, 용해시간 및 잉곳의 표면산화등에 의해 영향을 받아서 합금마다 차이를 보이는 것으로 사료되기 때문에 이의 제어를 위한 용해방법 개선이

요구된다.

후보합금 선정

2년에 걸쳐서 Batch 1(33종), Batch 2(33종), Batch 3(33종)의 합금을 전자빔 용해(EBR)에 의해 용해한 후 여러가지 가공공정을 거쳐서 판재를 제조하여 성분 분석, 인장성질, 부식특성, 충격에너지 특성, 미세조직을 관찰하였다.

여러 가지 시험결과를 종합적으로 평가하여 7종의 후보합금을 선정하였는데 표 1은 이들 합금에 대한 부식 및 기계적 특성 결과를 보여준다. Zr-0.4Nb-Sn 계열에서는 Fe(합금1)와 Te(합금2)이 첨가된 합금이 Batch 2, 3에서 모두 우수한 기계적 성질과 내식성을 나타냈으므로 후보합금으로 선택되었으며, Zr-1.0Nb-Sn 계열에서는 Fe(합금3)첨가합금이 350℃ 부식시험에서는 내식성이 보통이나 400℃ 시험에서 매우 우수하고 강도도 비교적 높게 나타나기에 후보합금으로 선택하였으며, Te첨가합금(합금4)은 400℃ 부식시험 결과를 제외하고는 모든 특성이 우수하여 후보합금으로 선택하였다. Zr-Nb-2Sn 계열 합금은 Batch 3에서는 평가되지 않았지만 Fe첨가합금(합금5)은 Batch 1의 시험결과에서 우수한 특성을 보였고, 일반적으로 Fe 첨가합금이 내식성이 우수하다는 것을 감안하여 후보합금으로 선택하였으며, 또한 V첨가 합금(합금6)은 Batch 1과 2에서 모두 우수한 강도와 부식특성을 보였으므로 선택되었다. 마지막으로 Zr-2.5Nb-Fe(합금7)은 기준합금인 Zr-2.5Nb 합금보다 우수한 강도 및 연성을 나타낸점과 400℃에서 우수한 내부식성을 나타내므로 후보합금으로 선택되었다.

따라서 앞으로는 이들 7종의 후보합금에 대해서 집중적으로 연구를 추진할 예정이다. 본 연구에서 평가된 합금들은 제조 공정이 확립되지 않은 상태에서 평가되었기 때문에 열처리 및 가공에 의해 미세조직 제어를 정밀히 한다면 지금보다 훨씬 좋은 결과를 나타낼 것이라 예상되며, 이를 위해 열처리에 따른 재결정 거동과 냉간가공후 열처리 공정을 확립함으로써 A-parameter, 석출물, 제2상등의 관점에서 연구가 수행될 예정이다.

인장강도 시험 결과로부터 합금원소의 영향을 종합적으로 평가하면 V, Mo, Te 이 강도 관점에서 매우 효과적이며, 특히 Te은 강도 뿐아니라 연신율을 향상시키는 매우 중요한 원소라는 것이 관찰되었다. 강도가 600Mpa이상인 합금은 제조공정을 잘 제어하여 최적의 강도를 얻을 수 있는 열처리 공정을 확립한다면 충분히 700Mpa이상으로 강도를 향상 시킬수 있기 때문에 후보합금으로 추천할 수 있다.

그림 1은 Zr 신합금들의 인장특성을 ASTM Spe.과 비교하여 도표로서 나타낸 것이다. 선정된 모든합금들은 ASTM Spe.보다 높은 YS와 UTS를 나타낸다. 그림 2는 후보합금의 부식특성을 기준합금인 Zr-2.5Nb 합금과 비교하여 나타낸 것이다. 후보합금들은 기준합금보다 훨씬 낮은 무게증가를 보인다.

그림 3은 Zr-0.8Sn-Te합금에서 Nb첨가량의 증가에 따른 강도 및 연신율의 변화를 나타낸다. Nb량이 0.4wt%에서 1.0wt%로 증가하여도 강도는 거의 증가하지 않지만 Nb량이 2.0wt%로 증가하면 강도는 크게 증가한다. 따라서 Nb첨가에 의한 강화효과는 1.0wt%이상에서 효과적인 것으로 밝혀졌다. 1.0wt%에서 강도의 변화가 없음에도 불구하고 연신율은 급격히 떨어지는데 이는 냉간가공 조직을 그대로 유지하고 있기 때문이다. 2.0wt%에서 강도가 증가함에도 불구하고 연신율

이 약간증가하는 현상도 마찬가지로 조직의 재결정에 기인된 것이라 사료된다.

그림4는 이원계 Zr-Nb합금에서 Nb량을 변화시킬때 내식성의 변화를 보여주고 있다. 350℃와 400℃에서 거의 비슷한 거동을 보여주는데 350℃에서는 Nb량이 0.4%에서 1.0%로 증가하면서 부식은 증가하다가 1.0wt%이상에서 포화되는 경향을 보이며, 400℃시험에서는 2.0wt%이상부터 포화되는 경향을 보인다. Nb량의 증가에 따라 내식성은 크게 변하는 것으로 나타났는데, Nb이 고용도 이상으로 첨가될 때는 석출물과 제이상이 석출하기 때문에 내식성은 크게 변하는 것으로 생각된다. 1.0wt%이하에서는 Nb이 Zircaloy에서 일반적으로 나타나는 구형석출물로 형성되어 내식성은 비교적 우수하게 나타나지만 많은 량의 Nb이 들어가면 Nb은 β -Zr 또는 β -Nb의 제이상을 형성하게되어 이들이 내식성에 나쁜 영향을 미치기 때문에 부식속도는 증가한다고 생각된다.

4. 결론

강도 관점에서는 Nb과 Sn이 많이 첨가된 합금이 효과적인 것으로 나타났으며 전 Group에서 V, Mo, W, Te 원소가 강도를 향상시키는 것으로 밝혀졌다. 특히 Te은 연신율을 증가시키는데 효과가 큰것으로 나타났다. 부식관점에서는 0.4Nb, 1.0Nb 합금에 Fe, V, Te등이 첨가될때 내식성이 매우 향상되는 것으로 나타났다. 이와 같이 각각의 첨가원소들의 강도 및 부식에 미치는 영향을 평가한 후 7종의 후보합금을 선택하였는데, 강도와 내식성의 두가지 관점을 모두 고려하여 선정하였다.

Table 1 Characteristics of Candidate New Zr Alloys

Alloy Type	Mechanical Properties			Corrosion		
	YS	UTS	EL	350℃	400℃	
				65d	3d	60d
1. Zr-0.4Nb-Sn-Fe	422	521	4.0	24.5	11.6	36.2
2. Zr-0.4Nb-Sn-Te	497	611	18.2	27.3	14.0	52.2
3. Zr-1.0Nb-Sn-Fe	443	526	4.2	27.4	13.7	46.8
4. Zr-1.0Nb-Sn-Te	506	628	11.1	32.3	17.9	84.8
5. Zr-Nb-2.0Sn-Fe	461	563	17.4	32.4	21.0	62.2
6. Zr-Nb-2.0Sn-V	569	728	17.9		19.2	40.3
7. Zr-2.5Nb-Fe	-	-	-	-	-	-
Zr-2.5Nb (Reference)	578	711		38.9	23.7	92.0
ASTM Spec.	>385	>510	-	-	<35	-

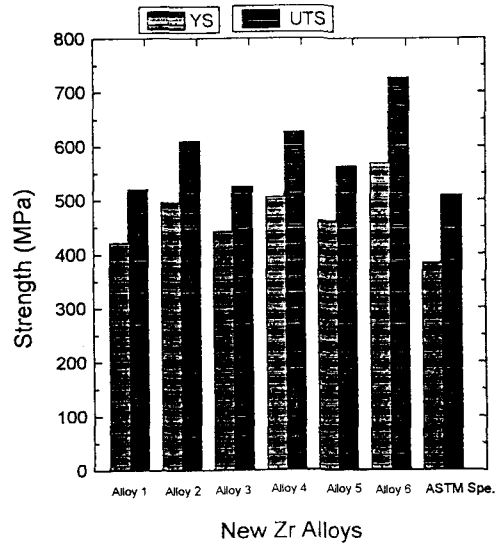


Fig. 1 Mechanical properties of candidate new Zr alloys

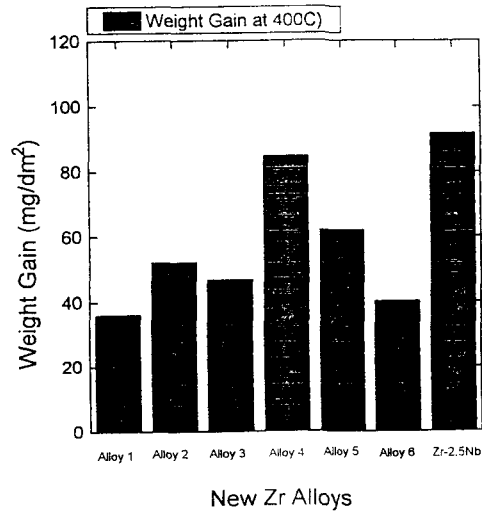


Fig.2 Corrosion of candidate new Zr alloys

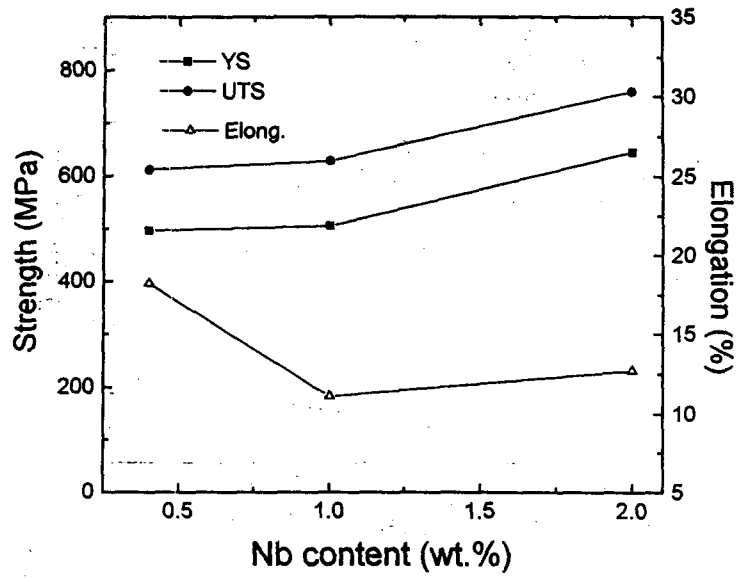


Fig.3 Effect of Nb-content on tensile properties of Zr-Sn-Te alloy

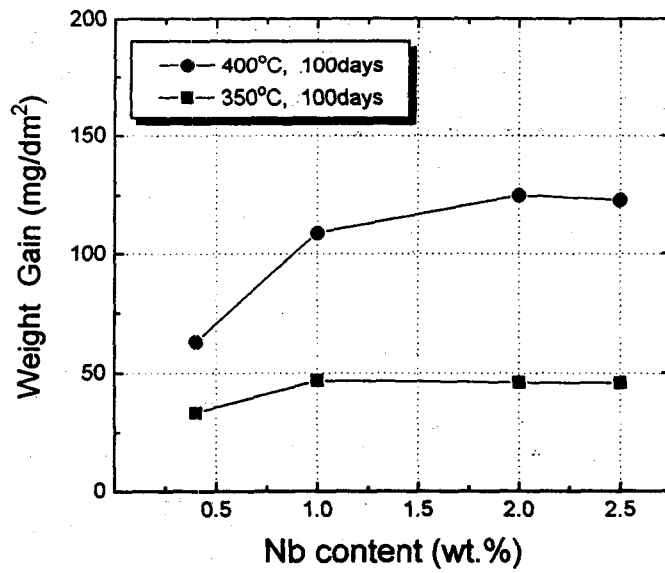


Fig.4 Effect of Nb-content on corrosion of Zr-Nb alloy