

Zr 합금의 부식 및 기계적 성질에 미치는 Sn과 Nb의 영향

연영명, 위명용
충북대학교
정용환
한국원자력연구소

요 약

핵연료 피복관용 Zr 신합금을 개발하기 위하여 Zr-0.4Nb-xSn, Zr-0.8Sn-xNb의 두 종류 합금 계에서 7종의 합금을 제조하여 Sn과 Nb량 변화가 내식성 및 기계적 성질에 미치는 영향을 평가하였다. Zr-0.4Nb-xSn계 합금에서 Sn량이 0.8wt%이상일 때 내식성은 급격히 저하되는 것으로 나타났는데 이는 Sn이 ZrO₂ 산화막의 상변태를 촉진시키기 때문이다. Zr-0.8Sn-xNb계 합금에서 Nb량이 0.4~0.8wt% 첨가될 때 내식성은 향상되는 결과를 보였다. 기계적 특성 관점에서는 Sn량이 0.8wt%이상 첨가되고 Nb가 0.4wt%이상 첨가될 때 강도는 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 내식성과 기계적 특성을 모두 만족시키기 위해서는 Zr-0.8Sn-(0.4~0.8)Nb 계열의 Nb과 Sn이 첨가된 합금을 기반으로 합금설계가 이루어지는 것이 바람직하다. 이러한 합금원소 영향 평가는 핵연료 피복관용 신합금 개발을 위한 자료로 활용될 예정이다.

1. 서 론

Zr 합금은 원자력 발전소에서 핵연료 피복관용 재료로 사용되는 합금으로, 현재 Zircaloy-4가 핵연료 피복관으로 널리 사용되고 있다. 그러나 현재의 원자력 발전소의 가동조건은 기존의 핵연료 피복관인 Zircaloy-4 합금이 극복하기 어려운 상태로 발전되면서 원자력 안정성에 많은 문제점을 야기시켜 이를 대체할 수 있는 신 합금이 요구된다. 이를 위해 원전선진국에서는 많은 연구를 수행해 오고 있으며 국내에서는 피복관용 신합금 개발연구를 시작하였다. 신합금을 개발하기 위해서는 수많은 기반연구가 수행되어야 하는데 이 중에서도 재료의 미세조직과 석출물 특성 등이 기계적 성질과 부식특성을 좌우하는 중요한 변수로 작용한다. 미국에서 개발한 ZIRLO(Zr1.0Nb1.0Sn0.1Fe)나 러시아에서 개발하고 있는 E635(Zr1.0Nb1.2Sn0.4Fe)는 모두 Sn과 Nb가 들어간 합금으로서 Sn과 Nb는 신합금의 중요한 원소로 대두되고 있다. 따라서 내식성이 우수한 신합금을 개발하는 것을 최종 목표로 하여 본 연구에서는 Sn과 Nb가 복합적으로 첨가될 때 부식 및 기계적 성질에 미치는 영향을 정확히 평가하고자 하였다. 이를 위해 Zr-0.4Nb-xSn, Zr-0.8Sn-xNb 계열의 7종 합금을 제조하여 Sn과 Nb 두 합금원소의 변화에 따른 미세조직 변화, 기계적 성질, 석출물 특성, 상변태 특성 및 부식특성에 미치는 영향을 조사하여 Zr 신 합금을 개발하는데 있어 기초자료를 구축하고자 하였다.

2. 실험방법

Zr-0.4Nb-xSn(X=0.4, 1.2, 1.6)합금 3종류와 Zr-0.8Sn-xNb(X=0.2, 0.8, 1.2)합금 4종류를 제조하였다. 시편은 VAM(Vacuum Arc Melting) 방법을 이용하여 button형태로 제조하였고 불순물이 편석되거나 합금 조성이 불균질하게 분포하는 것을 방지하기 위해서 4번의 반복 용해를 실시하였다. 제조된 시편은 용체화 처리, 열간 압연 및 여러 번의 냉간 압연과 중간열처리를 실시한 다음 재결정 조직을 얻기 위해 480℃에서 3시간 마지막 열처리를 실시하였다. 부식특성을 평가하기 위해서 Zr 합금 판재를 10×20×1.5mm의 규격으로 절단하여 grinding한 후에 ASTM G2-81에 의거 고온/고압용 Autoclave 장치를 이용하여 400℃ steam(1500psi)상태에서 부식시험을 실시하였다. 기계적 특성평가를 위해서 인장시험을 실시하였다. 인장시험용 시편은 ASTM E8 규격에 맞게 제작하였으며 인장시험은 상온에서 수행되었으며 인장시 cross head 속도는 1.50 mm/min으로 시험하였다. 7종 합금의 상변태 온도를 측정하기 위해서 DSC분석을 실시하였다. 측정방법은 상온에서 1000℃까지 10℃/min의 속도로 가열하면서 열 분석을 실시하였으며 같은 속도로 냉각하면서 상변태 경향을 조사하였다. 석출물이 부식특성에 미치는 영향을 평가하고자 TEM분석을 하였다. TEM관찰은 시편을 100 μ m까지 기계적 연마하고 70~90 μ m까지는 화학적으로 연마를 실시한 다음, 15% perchloric acid, 85% methanol 용액을 사용하여 -35℃의 온도에서 twin-jet polishing을 실시하였다. 석출물의 크기 및 분포는 TEM 사진을 image analyzer를 이용하여 분석하였고 성분분석은 EDX를 이용하여 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

· 부식특성

480℃에서 3시간 열처리한 시편은 가공조직이 남아 있으면서 내부응력만 이완된 조직을 갖는다. 그림1은 Zr-0.4Nb-xSn 합금을 400℃에서 60일 동안 부식시킨 결과이다. Sn량이 적은 0.4Sn과 0.8Sn 합금은 무게 증가량이 서서히 증가하지만 Sn이 많은 1.6Sn은 16일 이후부터 급격한 부식가속현상을 보인다. 이런 결과를 Sn량에 대해서 다시 나타내면 그림2와 같다. 부식시험 초기에는 Sn량 변화에 따라서 무게 증가량이 변하지 않지만 시험시간이 길어질수록 격차는 더욱 커지는 것을 볼 수 있다. 즉 60일 시험 경우에 Sn량이 0.8wt%까지는 변화가 없지만 0.8이상에서는 급격히 부식은 가속된다. 이러한 결과는 Nb가 첨가되지 않은 Zircaloy형 합금에서 Sn이 0.5이하일 때 내식성이 우수하다는 결과와 매우 일치한다[1,2,3]. Sn이 많아질수록 내식성이 떨어지는 이유는 다음과 같다. 일반적으로 부식초기에는 tetra-ZrO₂가 생성되는데 이는 부식에 매우 안정한 구조를 갖는다. 어느 정도 시간이 지나면 tetra-ZrO₂는 mono-ZrO₂로 상변화가 일어나는데 mono-ZrO₂는 다공성이고 비보호적 성질을 갖기 때문에 부식이 상대적으로 잘 일어난다. Sn이 많아질수록 Sn은 mono-ZrO₂를 안정화시키는 역할을 하기 때문에 tetra-ZrO₂에서 mono-ZrO₂로 천이가 빨리 일어나며 Sn이 많은 합금에서는 부식이 가속되게 된다. Sn량 증가에 따른 부식된 시편의 수소흡수량을 조사한 결과에 의하면 Sn량에 무관하게 수소흡수량은 거의 일정하게 나타난다. 1.6Sn에서 부식량이 많음에도 불구하고 수소흡수량이 0.4Sn과 거의 비슷하다는 것은 수소흡수율은 Sn량이 많은 것이 적다는 것을 의미한다. 그림3은 Zr-0.8Sn-xNb 합금의 400℃에서의 부식거동을 보여준다. 0.2Nb, 0.4Nb, 0.8Nb 합금은 점진적으로 무게 증가량이 증가하는 반면에 1.2Nb 합금은 15일 이후부터 급격한 부식가속을 보인다. Nb량에 따른 부식거동을 그림4에 나타냈다. Sn 영향과는 다르게 Nb는 약 0.6wt%정도에서 매우 낮은 무게 증가량을 보이며 0.2Nb나 1.2Nb에서는 매우 높은 부식을 보인다. Zr 합금에서 Nb의 고용도는 0.5~0.6wt%로 알려져 있는데 여기서 0.6wt% 근처에서 내식성이 우수한 것은 Zr-0.8Sn 합금에서 Nb의 고용도와 직접적인 관련이 있는 것으로 사료된다.

- 기계적 특성

그림5는 Zr-0.4Nb-xSn 합금에서 Sn량 증가에 따른 기계적 성질 변화를 보인다. Sn이 증가할수록 강도는 점진적으로 증가하는 경향을 보이며 연신율은 감소하는 경향을 보인다. Sn은 Zr내에서 고용도가 매우 높기 때문에 1.6wt%이하로 첨가된 Sn은 석출물을 형성하지 않고 모두 고용된 상태로 존재한다. Sn은 Zr내에서 치환형으로 고용하기 때문에 고용강화 효과가 매우 크다. 따라서 Sn량 증가에 따른 강도증가는 고용강화에 의한 것이라 사료된다. 그림6은 Zr-0.8Sn-xNb 합금에서 Nb량 변화에 따른 기계적 성질 변화를 나타낸다. Nb량이 증가할수록 강도(UTS, YS)는 증가하며 연신율은 0.8 wt%이상에서 약간 감소하는 경향을 보인다. Nb의 고용도는 0.5~0.6wt%이기 때문에 Nb 량이 0.6이하에서는 고용강화가 강도에 지배적인 영향을 미치며 0.6이상에서는 고용강화와 더불어 석출강화가 크게 기여하는 것으로 사료된다.

4. 결 론

Zr-0.4Nb-xSn, Zr-0.8Sn-xNb 두 합금 계에서 7종의 합금을 제조하여 부식특성 및 기계적 특성시험을 통해 얻어진 결과는 다음과 같다.

- 내식성관점에서는 Zr-0.4Nb계 합금에서는 Sn량을 0.8wt%이하로 첨가하고 Zr-0.8Sn계에서는 0.4~0.8wt%Nb를 첨가하는 것이 유리하다. 따라서 내식성만을 고려 할 때 Zr-(0.4~0.8wt%)-(0.4~0.8wt%)Nb 합금에 대해 합금설계를 하는 것이 바람직하다.
- 기계적 특성관점에서는 Zr-(≥0.8wt%)Sn-(≥0.4wt%)Nb 계의 합금을 설계하는 것이 우수한 성능을 기대할 수 있다.
- 두 결과를 종합할 때 내식성과 기계적 특성 모두 고려할 때 Zr-0.8Sn-(0.4~0.8)Nb 계의 신합금 설계가 우수한 성능을 나타낼 것으로 예상된다.

참고 문헌

1. 정용환, 김창호 : **대한금속학회지**, 제33권, 제5호 (1995)682
2. Y.H.Jeong : **Siemens Work Report**, KWU BT6/93/101
3. M.Harada, M.Kimpara and K. Abe : **ASTM STP 1132(1991) 368**

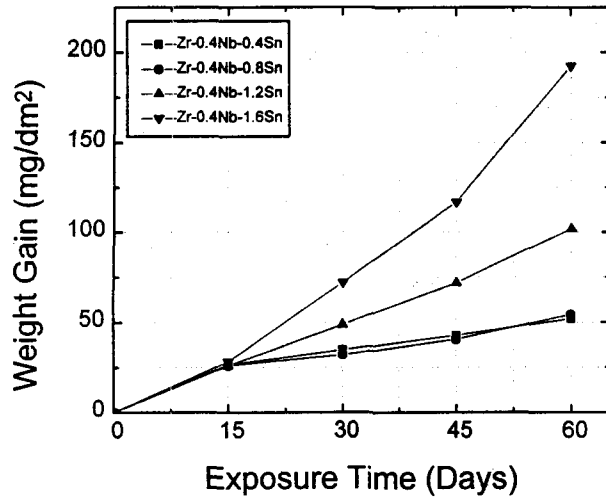


Fig.1 Corrosion of Zr-0.4Nb-xSn alloys in steam at 400°C

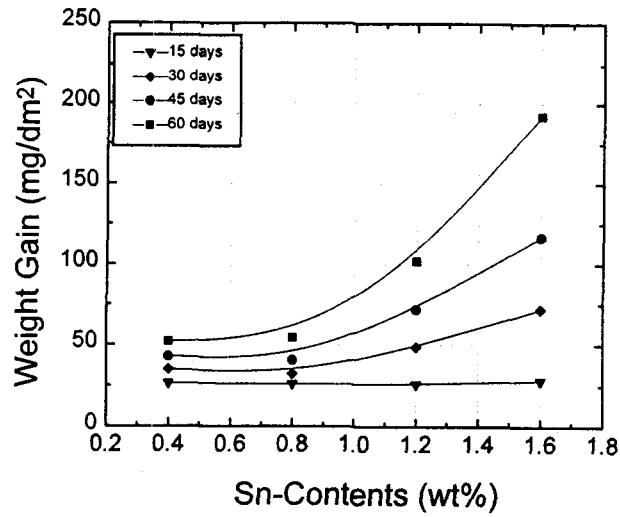


Fig.2 Sn effect on corrosion Zr-0.4Nb-xSn alloys in steam at 400°C

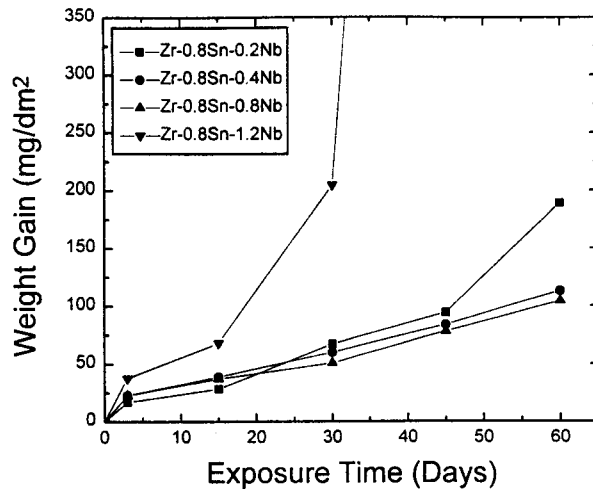


Fig.3 Corrosion of Zr-0.8Sn-xNb alloys in steam at 400°C

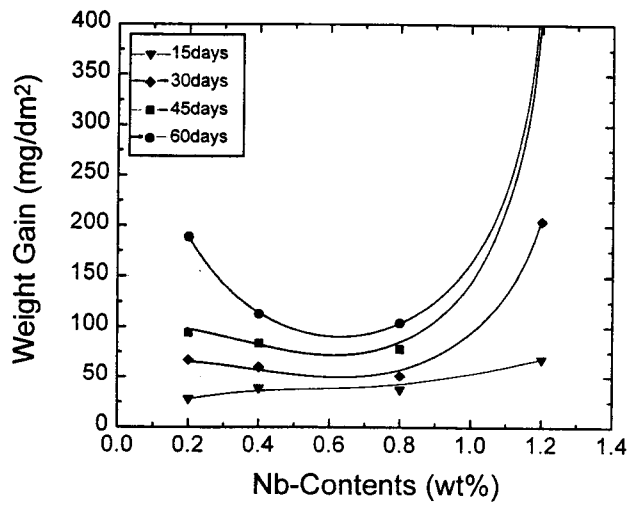


Fig.4 Nb effect on corrosion of Zr-0.8Sn-xNb alloys in steam at 400°C

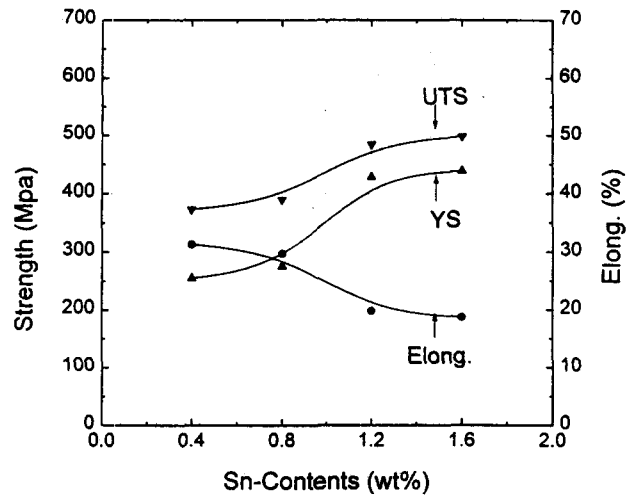


Fig.5 Mechanical properties of Zr-0.4Nb-xSn alloys with increasing Sn content

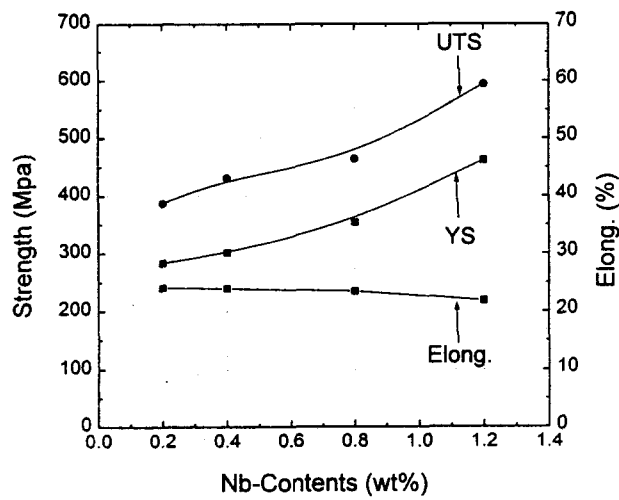


Fig.6 Mechanical properties of Zr-0.8Sn-xNb alloys with increasing Nb content