2002 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

미량의 Sn 및 Nb이 첨가된 Zr합금의 부식 및 기계적 특성

Corrosion and Mechanical Properties of Extra Low Sn+Nb Contained Zirconium Alloys

김연구, 남 철, 백종혁, 정용환
한국원자력연구소

요 약

Sn+Nb의 첨가량이 0.7%이고 Fe, Cr, 및 Cu가 선택적으로 첨가된 Zr합금계(Zr-0.2Nb-0.5Sn-Fe-Cu, Zr-0.2Nb-0.5Sn-Fe-Cr-Cu)에 첨가원소인 산소와 최종 열처리 온도가 부식 및 기계적 특성에 미치는 영향을 평가하였다. 산소의 첨가량은 0.07, 0.10, 0.14, 0.20%까지 첨가 시켰다. 360°C water, 360°C LiOH, 및 400°Csteam 분위기에서 부식시험을 수행하였고, 기계적 특성시험은 경도시험, 상온 인장시험 및 크립시험을 수행하였다. 부식시험 결과 산소의 첨가량에 따라 내식성 변화는 없었으나 외국의 개량 피복관의 내식성보다 우수함을 알 수 있었다. 이 합금의 경도는 산소의 첨가량이 증가함에 따라, 그리고 최종 열처리 온도가 감소함에 따라 증가하는 경향을 보였고 Cr첨가에는 영향을 받지 않았다. 최대 인장강도는 산소의 첨가량이 증가함에 따라 증가하였고, 470°C에서 최종 열처리 한 경우 520°C에서 열처리 한 경우 보다 20%이상 인장강도가 증가하였다. 반면 크립특성은 산소의 첨가량이 증가함에 따라 약간 증가 하였고 높은 열처리에 의해서도 약간 증가하였다.

Abstract

Effects of alloying elements and final annealing temperature on the corrosion and mechanical behavior were investigated for Zr-based alloys(Zr-0.2Nb-0.5Sn-Fe-Cu, Zr-0.2Nb-0.5Sn-Fe-Cr-Cu). Corrosion test were carried out using static mini autoclave in 360°C water, 360°C 70ppm LiOH solution and 400°C steam condition. The mechanical tests were evaluated by room temperature tensile test, hardness test and creep test. The creep test was performed at 350°C under an applied stress of 120MPa and creep strain was evaluated as a function of time. It was found that the room temperature

tensile strength increased with increasing the oxygen contents. The creep rate increase slightly with increasing oxygen content and heat treatment temperature.

1. 서론

최근에 개발되고 있는 지르코늄 합금의 합금조성은 일반적으로 Nb, Sn, Fe, Cr 및 기타 원소(Cu, Mo) 등을 포함하고 있다. 이들 첨가 원소 중에서 Sn의 첨가는 부식과 기계적 특성 관점에서 매우 중요하다. Sn의 첨가량이 0.1% 이상이면 내식성은 크게 저하되는 것으로 알려지고 있으며 너무 적게 첨가되면 기계적 강도가 저하되는 것으로 알려지고 있다.[1] 뿐만 아니라 Sn이 0.3% 이하 첨가되면 LiOH 부식시험 조건에서 가속부식이 촉진된다고 밝혀지고 있다. 그리고 Nb은 적은 양의 첨가에도 불구하고 기계적 강도를 보상할 수 있는 것으로 알려지고 있으며 너무 많이(0.8 % 이상) 첨가하면 제조공정에 따라 부식특성이 매우 민감하게 변한다.[2),3)] 따라서 Nb을 완전 고용도 이하인 0.2% 첨가하면 Sn 감소에 의한 기계적 강도의 저하를 감소시키면서 부식특성을 다소 향상시킬 수 있을 것으로 생각하였다.

특히 Nb이 0.2% 첨가되고 Sn이 0.5% 첨가된 합금에서 내식성은 기존의 상용 피복관에 비하여 매우 우수한 것으로 나타났으나 이들 합금에 대한 기계적 특성을 정확하게 평가하기 위한 시험이 이루어지지 못하였다. 따라서 본 연구에서는 Sn+Nb의 첨가량이 0.7%이고 Fe, Cr, Cu가 선택적으로 첨가된 지르코늄 합금 계(Zr-0.2Nb-0.5Sn-Fe-Cu, Zr-0.2Nb-0.5Sn- Fe-Cr-Cu)에서 첨가된 산소의 함량을 0.07, 0.10, 0.14, 0.20%로 변화시키면서 부식, 크립, 인장, 미세조직 등의 특성을 분석하고자 하였다.

2. 시험

2.1 시편제작

본 연구를 위하여 Sn+Nb가 1%이하(Sn:0.3~0.7%, Nb:0.1~0.3%)첨가된 16종의 합금을 설계 제작하여 준비하였다. 먼저 모든 합금들을 VAR(vacuum Arc Remelting) 방법을 이용하여 각각 200g의 button형태의 주괴로 제조하였다. 10^{-7} torr의 진공 상태에서 Ar가스를 주입한 후 합금 원소들이 용해되는 동안 합금원소의 손실을 줄이기 위해 sponge Zr 중간에 합금원소를 첨가하여 용해하였으며 불순물이 편석되거나 합금 조성이 불균질하게 분포되는 것을 막기위해 4번의 반복 용해를 실시하였다. 제조된 주괴의 두께는 12㎜로 균일하였다 용해에 이해 제조된 각 합금의 화학조성을 표 1에 나타내었다. 용해된 잉곳은 합금내의 조성을 균질화하기 위해 1020℃에서 30분간 유지 후 수냉하는 β quenching 열처리를 행하였다. 이

시편을 590℃에서 10분간 열처리한 후 압하율 60%로 열간 압연을 하였고 고진공 열처리로를 이용하여 575℃에서 3시간 균질화 열처리를 행하였으며 1차 70%, 2차 60%, 3차 40%의 압연율로 냉간 압연하였다.압연 후 냉간 압연 조직의 재결정을 위해 1차, 2차 압연 중간에 고진공 열처리로를 이용하여 575℃, 570℃에서 2시간 동안 중간 재결정 열처리를 실시하였으며 3차 압연 후 발생된 응력을 완화시키고자 470℃와 520℃로 온도를 변화하여 최종 열처리를 하였다.

2.2 실험방법

1) 미세조직 관찰

제조공정에 따른 미세 조직의 변화는 편광현미경과 TEM으로 관찰하였다. 광학관찰을 위해 시편은 1200번까지 연마한 후 시편을 에칭용액 (불산 : 질산 : 물 = 10% : 45% : 45%)을 이용하여 준비하여 편광 현미경을 이용하였다.

2) 부식시험

부식특성을 평가하기 위하여 15x25x1㎜^{3}의 판상으로 가공하여 SiC연마지로 1200번까지 연마한 후 부식시편의 표면 영향을 최소화하기 위하여 HF 10%, HNO_3 30%, H_2SO_4 30%, 증류수30%의 혼합용액에서 산세(pickling)하여 시편을 준비하였다. 부식시험은 static autoclave를 사용하여 360℃ 물 분위기(2750 psi), 400℃수증기 분위기(1500 psi), 360℃ LiOH 70 ppm 분위기(2750 psi)에서 수행되었으며 시간에 따른 단위 면적당 무게 증가의 변화를 측정하여 부식특성을 평가하였다.

3) 경도시험

합금의 조성 및 열처리 온도에 따른 경도값의 변화를 조사하기 위하여 Knoop 경도계를 사용하여 경도를 측정하였다. 각각의 시편에 대하여 10회씩 측정하여 최대, 최소값을 제외한 나머지 값의 평균을 경도 값으로 취하였다.

4) 인장시험

인장 특성을 평가하기 위하여 인장시험은 ASTM E8 규격으로 인장시험용 시편을 제작한 후, INSTRONG-4505 인장 시험기를 이용하여 상온에서 시험을 하였다.

5) 크립시험

크리프 시험을 위한 시편은 게이지 길이 25㎜, 폭 5㎜의 판재형 시편을 제작하여 사용하였다. 실험온도는 350℃, 작용응력은 120 MPa 조건에서 일정하중을 가하여 1200 시간 동안 유지하였으며, 실험은 하나의 가열로에 6개의 시편을 동시에 장착할 수 있는 다중채널 시험기를 특수 제작하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세조직

그림 1은 제조공정에 따른 중간 열처리 및 최종 열처리 후 미세조직을 나타내고 있다. 즉, 1`차 및 2차 냉간가공 후 재결정 열처리를 575℃ 및 570℃에서 2시간 동안 수행하였을 때 모든 합금은 재경정된 미세 조직을 나타내고 있었으며 1차보다 2차 재결정 열처리 후 재결정도가 증가하는 경향을 나타내고 있었으며 첨가된 산소의 함량이 증가하면서 재결정도는 감소하였다. 이는 산소의 첨가가 Extra Low Sn+Nb 합금의 강도를 향상시켰기 때문이라고 생각한다. 최종열처리를 470℃에서 2.5시간 수행하였을 때 모든 합금은 응력 이완된 미세조직을 나타내고 있었으며, 520℃에서 2.5시간 동안 열처리를 수행하였을 때는 산소의 함량이 0.14% 이면 결정화가 이루어진 미세조직이 관찰되었으나 0.2% 산소가 첨가된 시편에서는 재결정이 완전히 이루어진 것 같지는 않았다.

3.2 부식

그림 2와 3은 360℃ 물 분위기에서 수행한 Extra Low Sn+Nb 합금의 부식특성을 최종 열처리온도에 따라서 보여주고 있다. 현재까지 진행된 부식시간(130일)에서 2가지 합금계의 부식특성은 기존의 상용 피복관과 비교하여 매우 우수하였으며 첨가된 산소의 함량의 차이에 따른 내식성의 차이는 발생하지 않았다. 따라서 첨가된 산소 농도에 따른 부식성의 차이를 관찰하기 위해서는 최소 300일 이상 부식시험을 수행하여야 그 차이를 발견할 수 있을 것으로 생각된다.

그림 4와 5는 400℃ 수증기에서 부식특성을 합금계와 최종 열처리온도에 따라서 나타낸 것이다. 부식시험이 160일까지 수행되었는데 기존의 상용 피복관(Z, M)의 무게 증가량과 비교할 때 두 합금계 모두 매우 낮은 값을 나타내고 있었다. 360℃ 물에서 부식 시험한 결과와 마찬가지로 첨가된 산소의 농도에 따른 부식성의 차이는 아직 나타나지 않았다.

360℃ 70 ppm LiOH 수용액에서 130일까지 부식 시험하였을 때의 Extra Low Sn+Nb 합금의 부식거동을 그림 6과 7에 보여주고 있다. 이 조건의 부식시험에서도 Extra Low Sn+Nb 합금의 부식특성은 기존의 상용 피복관에 비하여 매우 우수 하였고 첨가된 산소의 함량에 따른 부식성의 차이는 관찰되지 않았다.결론적으로 본 연구에 사용된 Extra Low Sn+Nb 합금의 부식성은 기존의 상용 피복관에 비하여 매우 우수하였으며 현재까지 수행한 부식시험 기간에서는 첨가된 산소의 함량에 따른 차이는 발생하지 않았다.

3.3 경도특성

그림 8는 Zr-0.2Nb-0.5Sn-Fe-Cu (Group I)계 합금의 산소의 첨가량 및 최종 열처리 온도에 따른 경도 값의 변화를 보여주고 있다. 2가지 열처리온도 모두 산소의 농도가 증가함에 따라 경도값은 증가하는 경향을 보이고 있었으며, 동일한 합금에서 최종 열처리온도가 증가함에 따라 경도값은 감소하는 일반적인 경향을 나타내고 있었다. 특히, 산소의 함량이 0.2%인 합금은 산소에 의한 경화효과가 보다 우세함을 알 수 있었으며, Zr-0.2Nb-0.5Sn-Fe-Cr-Cu (Group II)계도 마찬가지로 산소의 첨가량이 증가하거나 최종 열처리온도가 낮으면 경도는 증가하는 동일한 경향을 보여 주었다. 산소의 첨가량이 증가하거나 최종 열처리온도가 낮으면 경도는 증가하였다. 470℃로 동일하게 최종 열처리된 Group 1 합금과 Cr을 추가로 첨가된 Group II 합금의 경도는 Cr을 추가로 첨가하면 0.07% 산소를 함유한 합금에서는 두 합금계 모두 유사한 값을 보였으나 0.2% 산소를 함유한 합금은 오히려 경도 값은 감소하는 경향을 보였다. 520℃ 최종 열처리된 시편에 대한 경도는 0.07% 산소를 첨가한 합금은 Cr의 첨가 영향이 거의 나타나지 않았으며 0.2% 산소를 첨가한 합금은 오히려 경도 값은 감소하는 경향을 보여 확인 실험이 요구된다. 따라서 Cr을 추가로 첨가한 Zr-0.2Nb-0.5Sn-Fe-Cr-Cu (Group II)계 합금의 경도 값의 증가가 Zr-0.2Nb-0.5Sn-Fe-Cu (Group I)계 합금에 비하여 크지 않은 것을 미루어 짐작할 때 Cr의 증가에 의한 경화 효과는 거의 없는 것으로 판단된다.

3.4 인장 특성

그림 9는 Extra Low Sn+Nb 합금의 상온 인장강도를 보여주고 있다. 두 합금계 모두 산소의 함량이 증가함에 따라 인장강도 값은 증가하였고[4,5,6] Cr이 추가로 첨가된 Zr-0.2Nb-0.5Sn-Fe-Cr-Cu (Group II)계 합금의 강도가 Zr-0.2Nb- 0.5Sn-Fe-Cu (Group I)계 합금에 비하여 증가하는 경향을 나타냈다. 즉, 산소의 첨가는 Extra Low Sn+Nb 합금의 강도증가에 기여하였으며, 특히 산소를 0.2% 첨가하면 인장강도가 크게 향상되었다. 또한 최종 열처리 온도의 변화에 따른 강도 값의 변화는 동일하게 나타났다. 그림 10은 Extra Low Sn+Nb 합금의 상온 인장실험 후 연신율의 변화를 보여주고 있다. 앞에서 언급한 인장강도나 항복강도와는 반대로 첨가된 산소의 함량이 증가하면 연신율은 감소하였고 Cr을 추가로 첨가하여도 연신율은 감소하였다. 그림 11은 인장 시험 후 파단면을 SEM을 이용하여 저배율과 고배율로 관찰한 결과를 함께 보여주고 있다. 모든 합금은 모두 연성파괴의 증거인 dimple이 관찰되었으며 최종 열처리 온도가 증가함에 따라 dimple의 크기는 다소 증가하는 경향이 관찰되었는데 이는 강도 값의 감소와 잘 일치하였다. 또한 Cr이 첨가된 Zr-0.2Nb-0.5Sn-Fe-Cr-Cu (Group II)계 합금은 파단 면에서 벽개(cleavage)가 관찰되었는데 발생원인은 좀더 깊게 생각할 필요가 있다.

3.5 크립특성

그림 12는 470℃에서 최종 열처리된 Zr-0.2Nb-0.5Sn-Fe-Cu (Group I)계 합금을 350℃, 120 MPa에서 크립시험을 수행한 후 정상상태에서 크립속도를 계산하여 나타냈다. 0.1% 산소가 첨가된 합금을 제외하고 생각하면 산소의 첨가함량이 증가함에 따라 크립속도는 감소하였다. 산소가 0.1% 첨가된 합금은 추후 확인 시험을 실시하여 재 평가할 예정이다. Extra Low Sn+Nb 합금에서 산소의 첨가는 크립속도를 다소 향상시킬 수 있을 것으로 판단되나 기존의 상용 피복관의 크립속도 보다는 매우 높게 나타났다. 그림 13는 첨가된 Zr-0.2Nb-0.5Sn-Fe-Cr-Cu (Group II)계 합금에서 최종 열처리온도에 따른 크립속도의 변화를 보여 주고 있는데 그림 34의 Zr-0.2Nb-0.5Sn-Fe-Cu (Group I)계 합금과 동일한 경향을 나타냈다.

4. 결론

1) Extra Low Sn+Nb 합금의 부식특성은 기존의 상용 피복관 보다 매우 우수하였으며 첨가된 산소의 함량의 차이에 따른 내식성의 차이는 발생하지 않았다.

2) 산소의 농도가 증가함에 따라 인장강도와 경도 값은 증가하였으며, Cr의 첨가 영향이 거의 나타나지 않았다.

3) Extra Low Sn+Nb 합금에서 산소의 첨가량과 최종 열처리 온도가 증가하면 크립강도는 약간 증가를 나타내었으나 각 합금에 대한 부식특성에는 큰 영향을 미치지 못하였다.

후 기

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업 중 지르코늄 신합금 핵연료피복관 개발과제의 일환으로 수행되었음.

5. 참고문헌

1)Y.M. Yeon, Y.H. Jeong, ;Kor. J. Mater. Res., 7(1997)772

2)T.Isobe and Y. matsuo, ;Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP1132(1991)346

3)H.G. Kim, Y.S. Lim, M.Y. Wey and Y.H. Jeong ;J. Kor. Inst. Met & Mater.,37 (1999)584

4)ACTA Metallurgica, vol. 16, February 1968, 177

5)R. M Treco, Trans. Am.Soc. Metals 45, 872(1953)

6)D. G. Westlake, ACTA Met. 12, 1373(1964)

7)D. G. Westlake, Trans. Am. Inst. Min. metall. Engrs 233, 368(1965)

8)경수로용 신형핵연료 개발/핵연료피복관용 신소재 개발,KAERI/RR-2020/99, 과학기술부,(2000).

Group	ID	Composition							
		Nb	Sn	Fe	Cr	Cu	Si	O	Zr
I	111	0.2	0.5	0.2	-	0.1	0.01	0.07	Bal.
	112							0.10	
	113							0.14	
	114							0.20	
II	115	0.2	0.5	0.3	0.15	0.1	0.01	0.07	Bal.
	116							0.10	
	117							0.14	
	118							0.20	

Table 1 Chemical composition of Extra Low Sn+Nb alloys (wt.%)

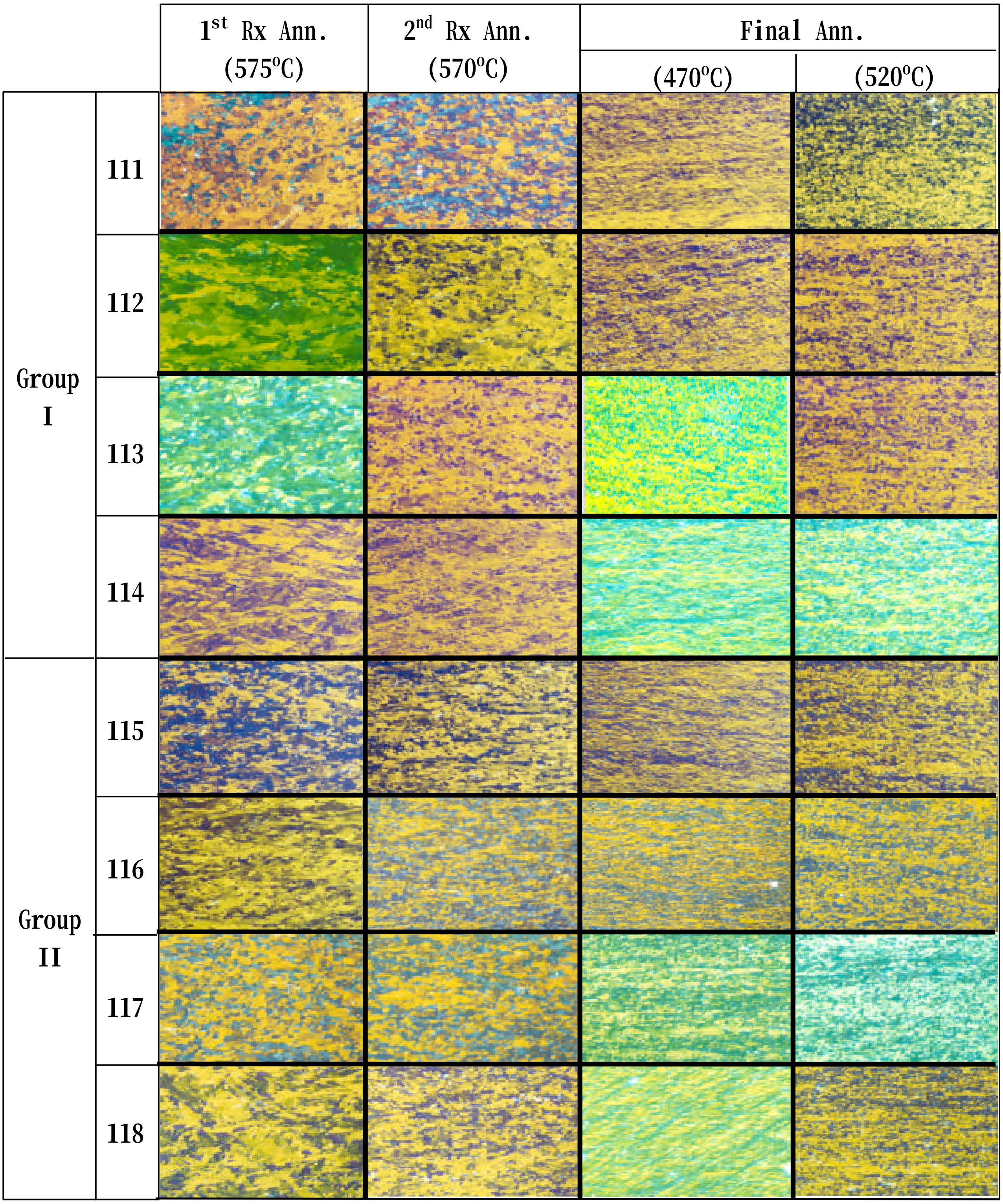

Fig. 1 Optical microstructures of Extra Low Sn+Nb alloys

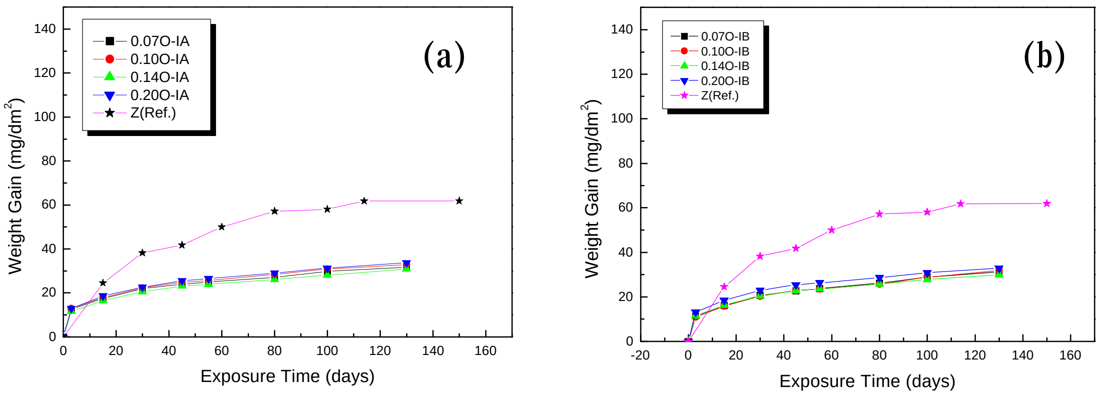

Fig. 2　Corrosion behaviors of Zr-Nb-Sn-Fe-Cu (Group I) alloys in 360°C water with the final annealing temperature (a) 470°C and (b) 520°C

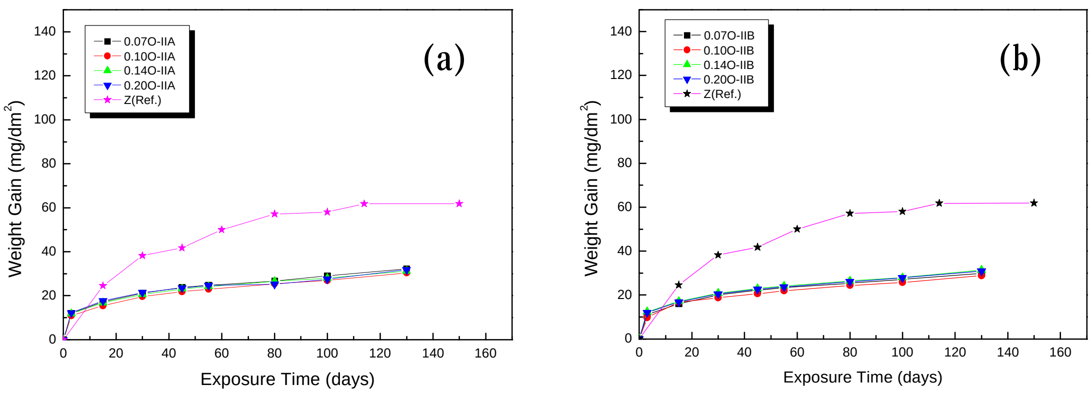

Fig. 3　Corrosion behaviors of Zr-Nb-Sn-Fe-Cr-Cu (Group II) alloys in 360°C water with the final annealing temperature (a) 470°C and (b) 520°C

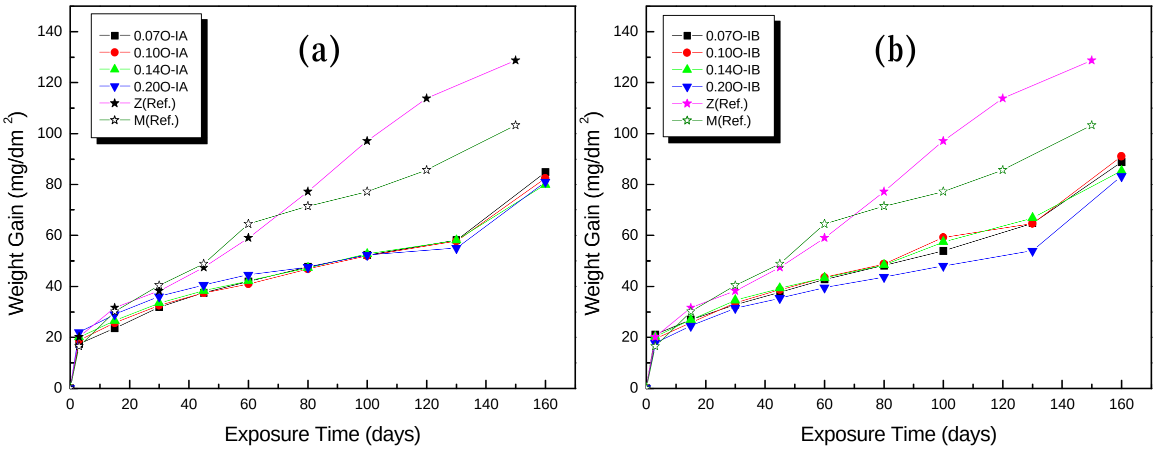

Fig. 4 Corrosion behaviors of Zr-Nb-Sn-Fe-Cu (Group I) alloys in 400°C steam with the final annealing temperature (a) 470°C and (b) 520°C

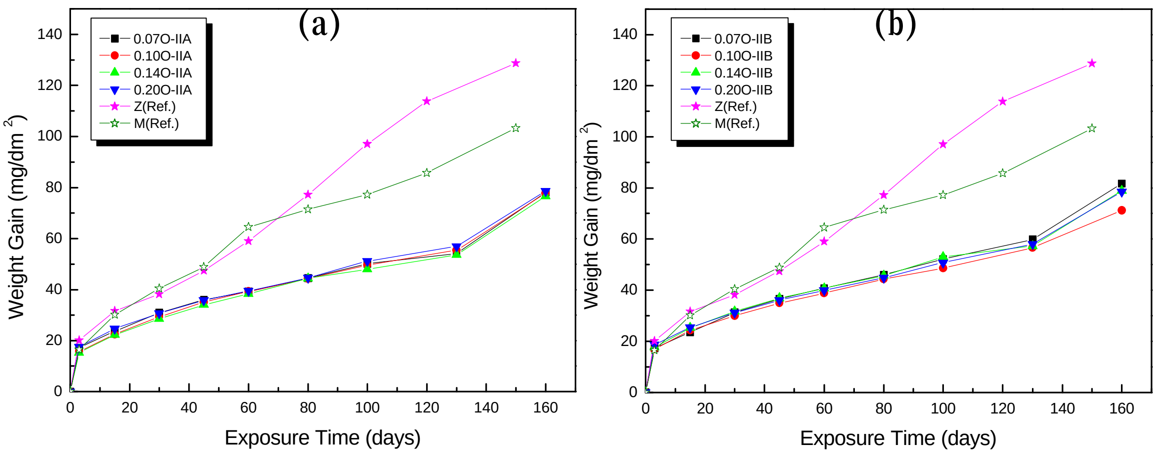

Fig. 5 Corrosion behaviors of Zr-Nb-Sn-Fe-Cr-Cu (Group II) alloys in 400°C steam with the final annealing temperature (a) 470°C and (b) 520°C

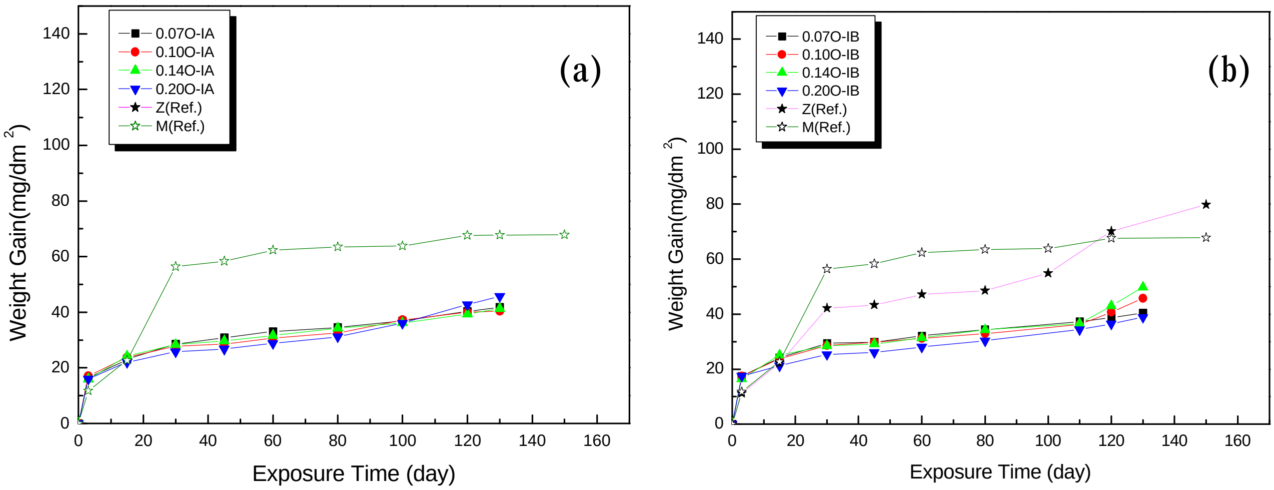

Fig. 6 Corrosion behaviors of Zr-Nb-Sn-Fe-Cu (Group I) alloys in 360°C 70 ppm LiOH with the final annealing temperature (a) 470°C and (b) 520°C

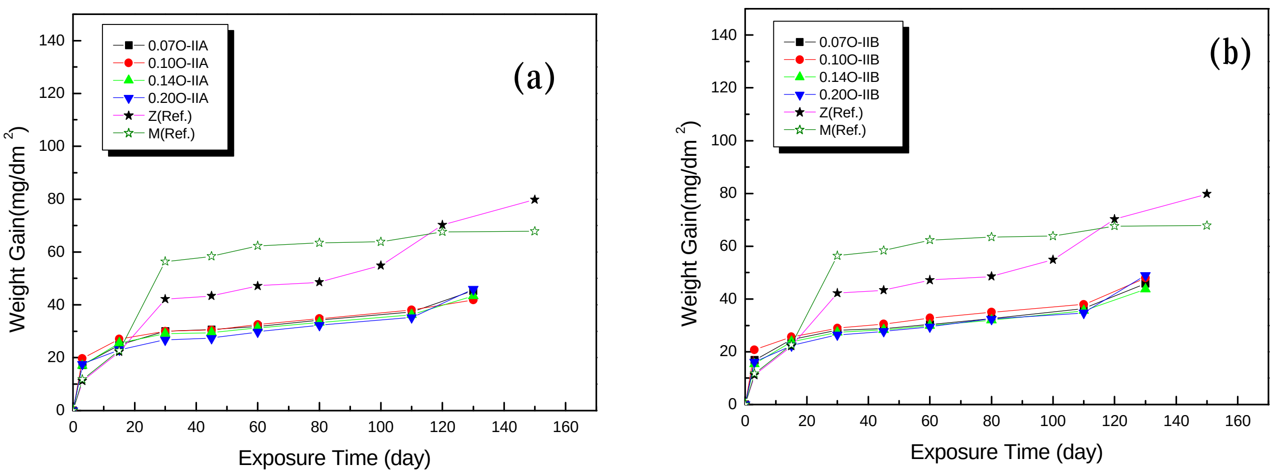

Fig. 7 Corrosion behaviors of Zr-Nb-Sn-Fe-Cr-Cu (Group II) alloys in 360°C 70 ppm LiOH with the final annealing temperature (a) 470°C and (b) 520°C

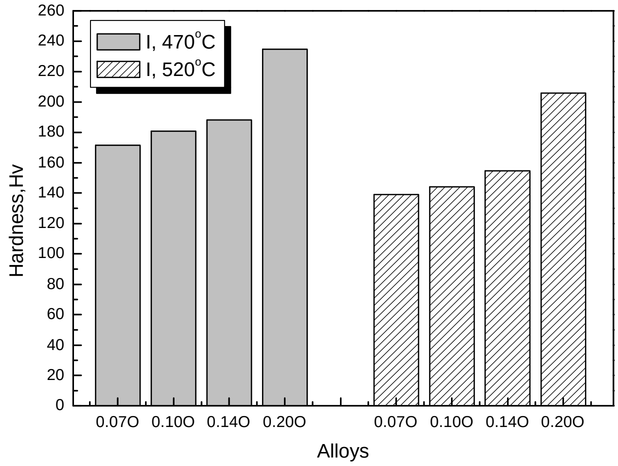

Fig. 8 Effect of annealing temperature and oxygen on the hardness of Zr-Nb-Sn-Fe-Cu alloys (Group I)

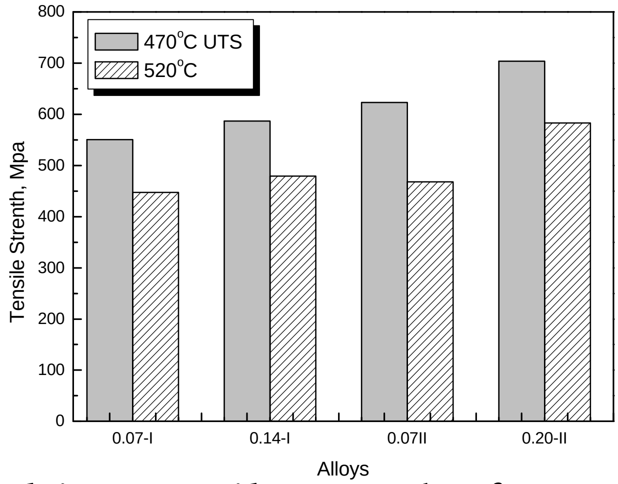

Fig. 9 Ultimate tensile strength of Extra Low Sn+Nb alloys at room temperature

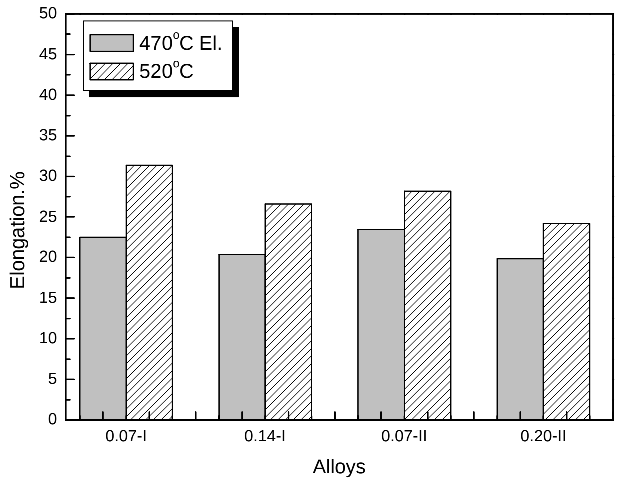

Fig. 10 Total elongation of Extra Low Sn+Nb alloys at room temperature

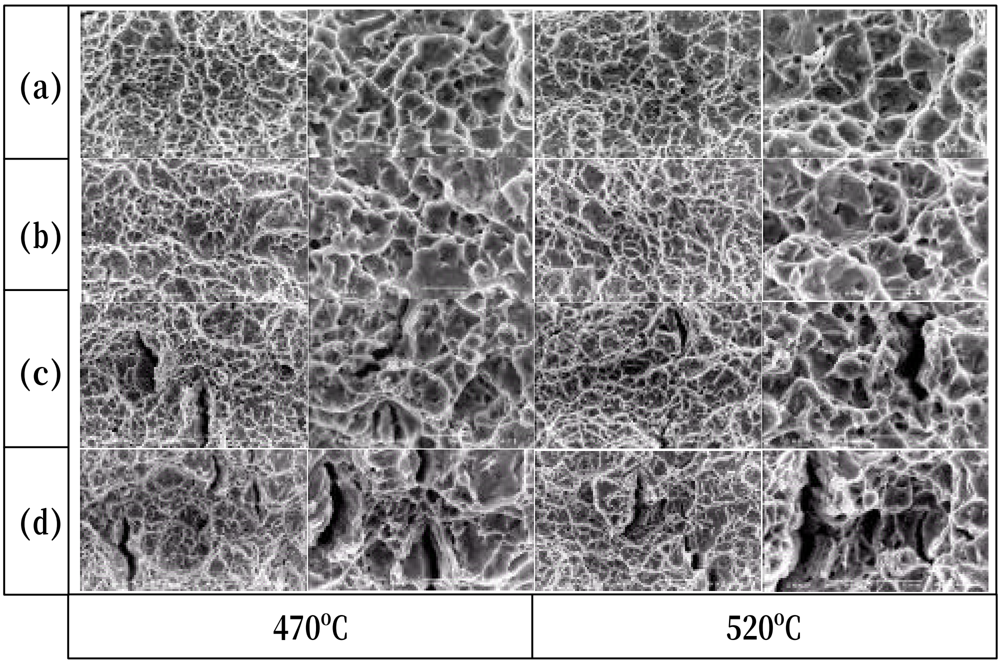

Fig. 11 SEM micrograph of fractured surface after tensile test (at room temp.); (a) Zr-0.2Nb-0.5Sn-Fe-Cu-0.07% O, (b) Zr-0.2Nb-0.5Sn-Fe-Cu-0.14% O, (c) Zr-0.2Nb-0.5Sn-Fe-Cr-Cu-0.07% O, (d) Zr-0.2Nb-0.5Sn-Fe-Cr-Cu-0.20% O

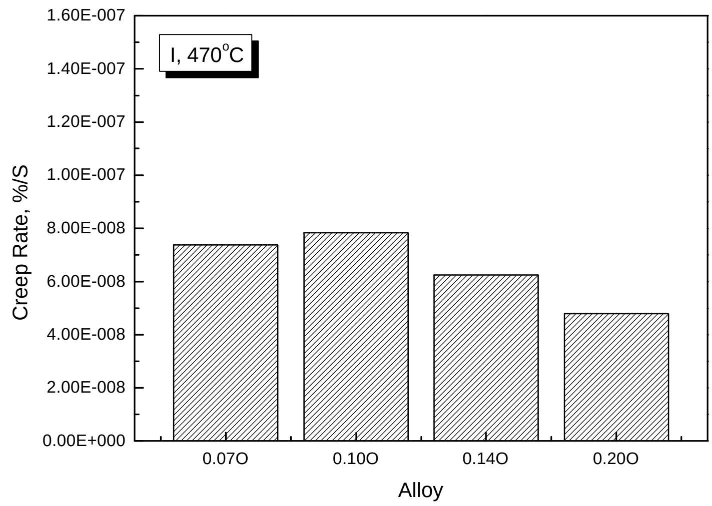

Fig. 12 Effect of oxygen on creep rate of Zr-Nb-Sn-Fe-Cu (Group I) alloys final annealed at 470°C

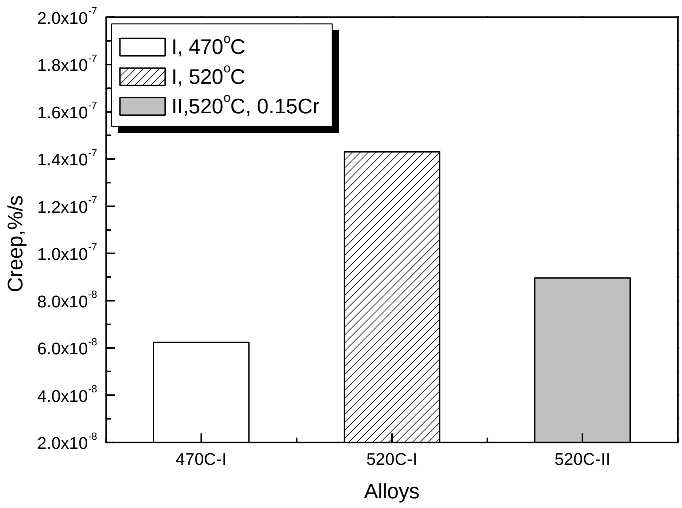

Fig. 13 Effect of final annealing temperature and Cr-addition on creep rate of Extra Low Sn+Nb alloys having 1400 ppm oxygen content