

## 지르코늄 합금의 크리프에 미치는 합금원소별 영향분석 Analysis on Effect of Alloying Elements on the Creep of Zr Alloys

남철, 김경호, 이명호, 정용환

한국원자력연구소  
대전광역시 유성구 덕진동 150

### 요약

핵연료피복관용 Zr 신합금 개발을 위해 현재까지 수행된 크리프 시험 (400 °C, 150 MPa, 240 hr 시험조건) 결과를 이용하여 합금원소 첨가가 크리프 저항성에 미치는 영향을 분석하였다. 이를 위해 합금원소에 따른 정상상태 크리프속도에 대한 확률적 모델식을 구하였다. 그 결과 지르코늄 합금에 미치는 합금원소 영향은 Sn, Mn, Nb, Mo, Cr, Fe, Cu 의 순서로 크리프 저항성이 감소하였다. 이러한 Sn의 높은 크리프 저항성 및 Fe의 낮은 저항성은 합금원소 첨가로 인한 Zr 기지의 자체확산계수의 감소 또는 증가와 관련이 있는 것으로 추정된다.

### Abstract

The effect of alloying elements on the creep resistance of Zr alloys was analyzed using a lot of creep test results that performed as a part of advanced fuel cladding development under the test conditions of 400 °C, 150 MPa and 240 hr duration. A statistical model was derived between the steady-state creep rate and the content of individual alloying elements. The result indicated that the creep strengthening effect on alloying additions decreased in the following sequence : Sn, Mn, Nb, Mo, Cr, Fe, Cu. The reason for high creep resistance of Sn and the reverse effect of Fe on Zr alloys is believed to be due to that these elements are lowering or enhancing the self-diffusivity of Zr matrix.

### 1. 서론

최근에 이르러 원자로의 경제적인 가동을 위하여 연소도를 증가시키고, 운전온도를 높이는 등 피복관에 미치는 환경조건이 가혹해지고 있다. 이러한 요구를 충족시키고 안전성 향상을 위해 전 세계적으로 다양한 종류의 새로운 Zr 피복관 합금개발이 추진중에 있으며 국내도 예외는 아니다. 이러한 신 Zr 피복관 합금에 가장 크게 요구되는 요건은 기존 Zry-4 피복관에 대비한 크리프와 부식 저항성의 개선이다[1]. 그러나 현재까지 부식 저항성에 대한

합금원소의 영향평가는 광범위하게 수행된 반면 크리프 강도에 미치는 각 합금원소의 영향에 대한 자료는 미미한 실정이다. 만일 이러한 합금원소의 영향을 파악하면 신합금 개발에 많은 도움이 될 수 있다.

현재까지 국내에서는 수 많은 합금설계를 통해 기계적, 화학적 특성실험이 수행되었고 이에 따른 데이터 베이스 (DB) 가 축적되었다. 본 논문에서는 그 중 일부인 116종의 합금에 대한 크리프 시험결과를 분석하여 각 첨가합금이  $Zr$  합금의 크리프에 미치는 영향을 분석하였다. 또한 합금원소간의 크리프 저항성 차이가 발생하는 원인에 대하여 규명하고자 하였다.

## 2 정상상태 크리프 이론

고온에서 항복응력 이하의 응력을 받고 있는 재료가 시간에 따라 영구변형을 일으키는 것을 크리프라고 한다. 이러한 크리프는 1차, 2차, 3차의 크리프 단계를 거쳐 파단에 이르게 된다. 처음 온도가 상승하고 응력이 가해지면 움직이기 쉬운, 즉 활성화 에너지가 작은 전위부터 슬립계를 따라 이동하며, 점차 더 큰 활성화 에너지를 가진 전위가 이동하여 변형이 지속된다. 따라서 1차 크리프는 재료의 열적, 기계적 이력에 따라 영향을 많이 받는다. 2차 크리프는 전위 이동에 의한 가공경화 속도와 온도에 의한 회복속도가 서로 균형을 이루는 구간으로 이때 시간에 따른 변형률의 변화가 없기 때문에 정상상태 크리프라고도 한다. 따라서 정상상태 크리프는 열기계적 이력효과가 크지 않으므로 재료의 고유 성질을 가진다. 또한 정상상태 크리프는 전체 변형 시간의 대부분을 차지하므로 재료의 크리프 특성평가에서 중요하게 다룬다.

일반적으로 정상상태 크리프 속도는 온도와 응력에 가장 큰 영향을 받으며, 그 관계식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\dot{\epsilon}_s = A\sigma^n \exp\left(-\frac{Q_c}{RT}\right) \quad (1)$$

여기서  $A$ 는 상수,  $\dot{\epsilon}_s$ 는 정상상태 크리프율 (%/s),  $\sigma$ 는 가해진 응력,  $Q_c$ 는 크리프 활성화 에너지이다.

현재까지의 여러 연구자들에 의하면 (1)식의 응력 항은 전단탄성계수,  $G$ 를, 온도 항은 자체 확산계수  $D$ 를 이용하여 정규화 (normalize) 시킬 수 있으며, 그 결과 실험치와 잘 일치함을 보였다. 이를 수식으로 나타내면 다음과 같다.

$$\frac{\dot{\epsilon}_s}{D} = A\left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \quad (2)$$

(2)식과 같이 정규화시키는 물리적 의미는 크리프과정은 원자확산과정이며,  $G$ 는 온도에 반비례하므로 온도증가에 따라 재료가 느끼는 응력도 달라지며 이를 보정하기 위해 응력은  $G$ 로 정규화 한다.

크리프 과정을 미세구조적으로 살펴보면 전위가 장애물 사이를 통과하며, 전위 이동의 속도는 원자의 진동속도에 비례한다. 전위가 장애물 사이를 통과하는데 소요되는 기계적인 일은 응력과 활성화체적인  $\Omega$ 의 곱이며, 온도에 의한 열에너지는  $kT$  이다. 이를 (2)식에 적용하여 정규화 시키면 다음과 같다.

$$\frac{\dot{\epsilon}_s}{D} = A\left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \left(\frac{\sigma\Omega}{kT}\right) \quad (3-1)$$

$$\dot{\epsilon}_s = A \frac{D_0 G_0}{kT} \left( \frac{\sigma}{G} \right)^{n+1} \quad (3-2)$$

(3-2)식은 이론적 유도식이 아니라 현상학적 상관식이지만 여러 가지 합금의 정상상태 크리프 분석에서 그 타당성이 검증되었다[2].

### 3. 실험 및 분석 방법

크리프 시험은 판재형 시편에 일정한 하중을 가하여 시간에 따른 변형량의 추이를 기록한 후, 정상상태 구간에서 1차 최소자승법을 이용하여 크리프율을 구하였다. 가해진 시험 조건은 모든 시편에 대하여 온도 400 °C, 응력 150 MPa 이었으며 240 시간 동안 실험을 수행하였다. 최종 열처리 온도는 470 ~ 500 °C 로써 응력이완 상태의 시편을 사용하였다.

사용된 합금원소의 종류는 총 116종 이었으며, 그 첨가 범위는 표 1과 같다. 따라서 Sn은 첨가량 전체가 고용상태로 존재하며, Fe는 거의 모두가 석출물 형태로 존재한다.

표 1. 분석에 사용된 Zr 합금에 첨가된 합금량 범위 및  $\alpha$ -Zr 내의 최대 고용도

합금원소	Sn	Nb	Fe	Cr	Mo	Cu	Mn	V+Sb+Ta+O
첨가량, wt%	≤1.5	≤1.0	≤1.0	≤0.3	≤0.3	≤1.0	≤0.2	≤0.2
고용도, wt%	≤1.6	≤0.6	≤0.02	≤0.16	≤0.18	≤0.2	≤0.1	-

지르코늄 합금에 미치는 각 첨가 원소별 정도를 분석하기 위해서 Multiple Linear Regression [3] 방법을 이용하였으며 이를 크리프율과 합금원소의 함수로 표시하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\dot{\epsilon}_s = aXS_{Sn} + bXN_{Nb} + cX_{Fe} + \dots \quad (4)$$

여기서  $a, b, c$  등은 비례상수,  $X_{Sn}, X_{Nb}$  등은 각 합금원소의 무게분율을 나타낸다. 이러한 비례상수를 구하는 도구는 그래프용 소프트웨어인 Origin 5.0 [4]을 이용하였다. 이와 같이 비례상수들을 구하면, 크리프에 미치는 각 합금원소의 경향을 알 수 있다. 이 방법은 합금원소의 첨가가 크리프 저항성에 일정한 방향으로 기여 한다고 가정한 것이다. 즉 어떤 원소를 첨가하였을 때 일정분율까지는 크리프 저항성이 증가하다가 그 이후로는 감소하는 경향을 보인다면 이 방법의 적용은 곤란하며 그만큼 모델의 예측성은 떨어진다. 이러한 모델의 예측성을 나타내는 척도로써  $R^2$ 을 많이 사용하며, 모델과 실측치가 완전히 일치하면  $R^2$ 은 1, 완전히 무질서한 예측은 0을 나타낸다.

### 4. 결과 및 고찰

우선 크리프율이 총 합금량에 선형적으로 반비례한다고 가정하고, 총 합금원소량 대비 정상상태 크리프율을 그림 1과 같이 나타내었다. 그림 2는 크리프율에 대수를 취한 값과 총 합금량을 도시하였으며, 이러한 경우 그림 1의 방법에 비해 그 예측도, 즉  $R^2$ 가 0.156에서 0.433으로 높아짐을 알 수 있다.

이를 다시 각 합금별로 구분하여 크리프 속도에 로그를 취하고 Multiple Regression 방

법을 이용하여 각 합금량의 비례상수들을 구하였다. 이를 수식으로 표현하면 다음과 같다.

$$\log \dot{\epsilon}_s = -3.63 - 1.61XSn - 1.22XNb - 0.18XFe + 0.40XCu - 0.81XMo - 1.52XMn - 0.78XCr - 2.47X(V+Sb+Ta+O) \quad (5)$$

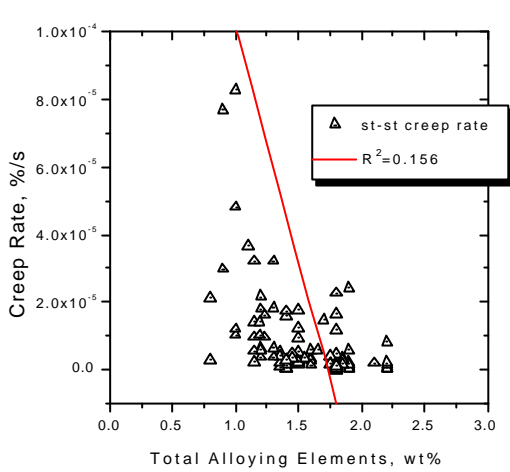


그림 1. 총 합금원소량에 대한 정상상태 크리프율의 선형 fitting.

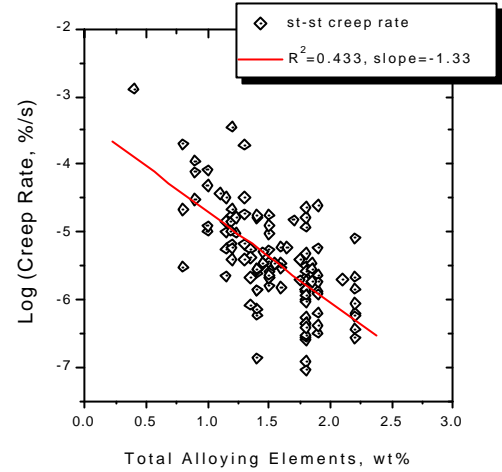


그림 2. 총 합금량에 대한 정상상태 크리프의 로그값과의 선형 fitting

그림 3은 식(5)의 모델로 예측한 크리프율과 실제 실험치의 크리프율을 비교한 결과를 보여 주며 이때  $R^2$ 는 0.718로 모델의 예측성이 상당히 향상되었다. 이렇게 구한 모델 예측식의 적용범위는 실험조건 및 표 1의 합금원소 첨가량에 준한다.

식 (5)에 따르면 지르코늄 합금의 열적 크리프에 효과적인 원소로는 Sn, Mn, Nb, Mo, Cr, Fe, Cu 의 순서로 나타났으며 특히, Sn, Mn, Nb 가 효과적이며 Cu, Fe는 크리프 강화 재료는 별로 효과적이지 못한 것으로 나타났다.

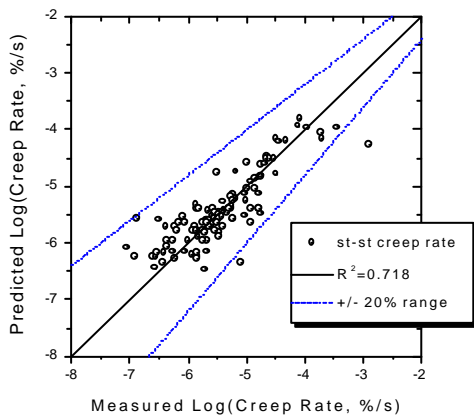


그림 3. 각 합금별 영향을 고려한 모델 식과 실험값과의 크리프율 비교

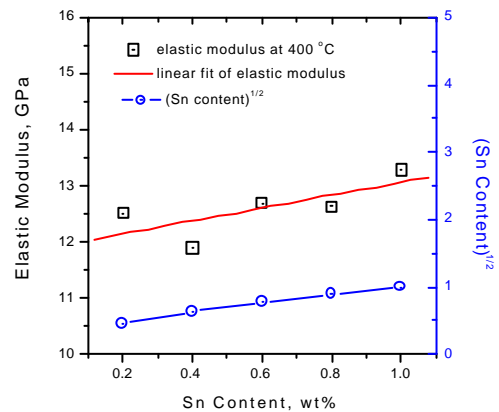


그림 4. Zr0.2Nb0.4Fe0.2Cu 합금에서 Sn 함량 증가에 따른 400 °C 탄성계수와  $\sqrt{c}$  의 변화

본 논문에 사용된 모든 시편은 동일한 크리프 시험조건, 즉 같은 온도 및 응력 조건에서 실험이 진행되었으므로, 크리프에 대한 합금원소 효과만을 고려할 경우, 식 (3-2)는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\dot{\epsilon}_s = A \frac{D_0}{G^*} = A \frac{D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right)}{\sqrt{c} \cdot G^*} \quad (6)$$

여기서 활성화에너지는 장애물간의 거리에 비례하며 이는 또한 합금첨가량의 제곱근에 반비례한다고 가정하였다.

따라서 합금조성이 달라질 경우 정상상태 크리프율은 Zr 기지의 자체확산계수, 탄성계수 및 장애물간의 간격에 영향을 미칠 수 있으며, 이에 따라 크리프율이 결정된다. 이러한 상관관계를 규명하기 위해 우선 본 논문에 사용된 크리프 DB 중의 한 합금 종류인 Zr<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.2</sub>Cu 합금에 첨가된 Sn의 영향을 분석하였다. 그림 4는 Sn 함량에 따른 400 °C 에서의 탄성계수의 변화와 Sn 함량의 제곱근을 도시하였다. Sn 첨가에 따라 탄성계수가 약간 증가하는 경향을 보이나, 0.2와 1 wt% Sn 첨가에도 그 차이가 10% 정도에 불과하였다. 또한 Knorr[5]는 400 °C 온도와 70 MPa 이상의 응력에서 Zr 합금의 크리프 기구는 전위상승 및 활주이며, 이때 응력지수 n은 3.5 라고 하였다. 이러한 G\* 값을 고려하더라도 탄성계수 증가에 따른 크리프 저항성은 그림 5에 나타난 정도의 지수적 감소를 감당하지 못한다. 또한 그림 4에서 보는 바와 같이 Sn 농도가 크리프에 미치는 영향 역시 크지 않다.

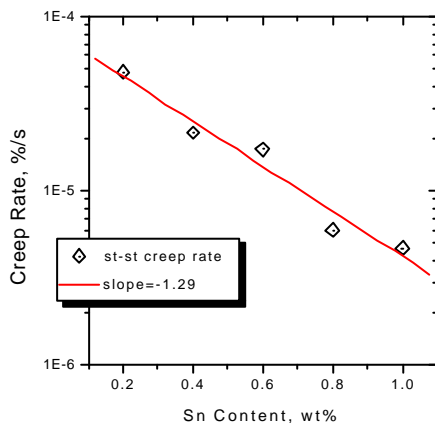


그림 5. Zr<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.2</sub>Cu 합금에 첨가한 Sn 함량에 따른 크리프율

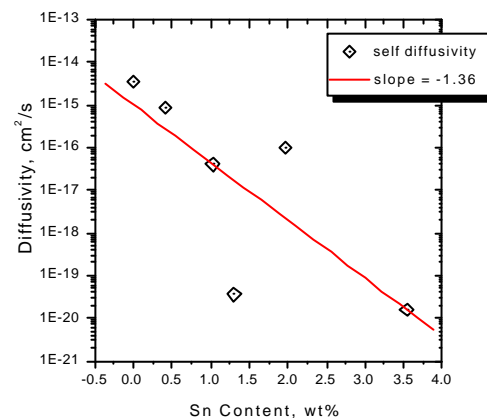


그림 6. Zr-Sn 합금의 Sn 함량에 따른 Zr 기지의 400 °C 자체확산계수[6]

지르코늄에 Sn을 첨가하였을 경우, 400 °C 에서의 Zr-Sn 합금의 자체확산계수를 참고문헌 [6]의 계수를 외삽하여 그림 6에 도시하였다. 이 때의 Sn 함량에 따른 확산계수의 기울기는 약 -1.36 으로써, 그림 5에 나타난 Zr<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.2</sub>Cu 합금에 첨가한 Sn 함량에 따른 크리프율 변화의 기울기 -1.29와 유사하다. 그림 2에서 사용된 DB는 Sn의 함량이 여타 원소에 비해 많이 첨가된 합금이며 그 기울기 -1.33 또한 Sn에 의한 확산계수 감소율과 유사한 수치를 보였다. 또한 그림 2에서와 같이 크리프율에 로그를 취한 형태가 선형 모델보다 그 예측성이 상당량 향상되었다. 이러한 사실들은 탄성계수증가 또는 전위이동에 대한 장애

물 증가 효과에 비해 자체확산계수의 차이가 정상상태 크리프율을 좌우한다고 볼 수 있다. 즉, 크리프가 진행되려면 전위가 장애물을 만나 이를 상승(climb) 하여야 하는데 이는 공공 혹은 원자의 확산이 동반되어야 한다. 이 때 Sn 등은 기지내에 고르게 분포함으로써 기지원자의 확산을 방해하고 이에 따라 크리프 저항성이 증가한다고 볼 수 있다. 그리고 참고문헌 [5]에 의하면 Zry-2의 자체확산에 대한 활성화에너지는 크리프 활성화에너지와 잘 일치한다고 하였으며 이는 자체확산이 크리프를 지배한다는 본 논문의 가정과 잘 일치한다. Fe 첨가가  $\alpha$ -Zr의 자체확산을 증가시킨다는 보고 [7,8]는 Fe 첨가가 크리프 저항성에 효과적이지 못하다는 앞절의 해석결과와 잘 일치한다.

## 5. 결론

약 110 여종의 Zr 합금에 대한 400 °C, 150 MPa, 240 hr 크리프 시험 결과를 분석하였다. Multiple regression 방법을 이용하여 정상상태 크리프 속도와 각 합금원소들 간의 실험적 상관식을 구하였다. 그 결과 Sn, Mn, Nb, Mo, Cr, Fe, Cu 의 순서로 크리프 강도 증가 효과가 낮았다. 특히 Sn, Mn, Nb가 크리프 강도 증가에 효과적이었으며, Fe, Cu는 그렇지 못하였다.

합금원소별로 크리프 저항성이 큰 차이를 보이는 이유를 추론하기 위해 Sn 첨가효과와 크리프율과의 상관관계를 분석하였다. 그 결과 Sn 첨가에 따른 Zr 합금의 자체확산속도의 감소가 크리프 강도를 증가시키는 주요 요인으로 분석되었다. 또한 Fe 첨가는 Zr 합금의 확산속도를 감소시키는 역할을 하며 이로 인해 크리프 저항성도 낮아지는 것으로 사료된다.

## 감사의 글

본 연구는 1998년도 과학기술부의 원자력연구 개발 사업의 일환으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. F. Garzarolli, et al., "Behavior and Properties of Zircalloys in Power Reactors : A Short Review of Pertinent Aspects in LWR Fuel", ASTM STP 1295, 1996.
2. A. K. Mukherjee, et al., "Experimental Correlations for High Temperature Creep", Trans. ASM, 62 (1969) 155.
3. A. H-S. Ang and W. H. Tang, "Probability Concepts in Engineering Planning and Design", John Wiley & Sons, Inc., 1975.
4. Microcal Software, Inc., Microcal™ Origin™ Version 5.0, Users Manual, 1997.
5. D. B. Knorr and M. R. Notis, "Deformation Mechanism Mapping of  $\alpha$ -Zr and Zircaloy-2", J. Nucl. Mat., 56 (1975) 18.
6. D. L. Douglass, "The Metallurgy of Zirconium", IAEA, 1971, p281.
7. A. D. King, et al., "Fe-Enhancement of Self-Diffusion in  $\alpha$ -Zr", J. Nucl. Mat., 185 (1991) 174.
8. E. F. Svarch and C. Rodriguez, "On the Influence of Iron on the Zr- $\alpha$  (hcp) Self-Diffusion", J. Nucl. Mat., 185 (1991) 167.