

핵연료피복관용 Zr 신합금의 기계적 성질에 미치는 Sn과 Nb의 영향

Effects of Tin and Niobium on Mechanical Properties of Zr-based Alloys for the Nuclear Fuel Cladding

김경호, 김선재, 백종혁, 최병권, 강영환, 정용환
한국원자력연구소

요 약

핵연료피복관용 Zr 신합금 개발을 위해 2 원계(Zr-xNb, Zr-xSn)와 3 원계(Zr-0.8-xNb, Zr-0.4Nb-xSn) Zr 합금을 제조하여 Nb와 Sn의 첨가량에 따른 각 합금들의 기계적 특성을 조사하였다. Nb와 Sn량이 많이 첨가될수록 2 원계와 3 원계 합금의 상온강도는 첨가원소의 종류에 관계없이 비슷한 값을 보이면서 증가하였으며, 연신율은 점진적으로 감소하는 경향을 보였다. 이같은 경향은 고온에서도 그대로 유지되었는데, 이것은 Sn계 합금의 경우 Zr 내에서 Sn의 고용도가 높기 때문에 고용강화에 의한 강화효과라 생각되며, Nb계 합금의 경우 Nb의 고용도가 Sn에 비해 상대적으로 낮아서 고용강화와 석출강화가 동시에 작용하여 Sn계 합금과 비슷한 정도로 강도가 증가한 것으로 생각된다. 이때, Sn 보다는 Nb의 첨가량이 증가함에 따라 결정립이 훨씬 더 미세화 되는 현상이 관찰되었는데, 이러한 결정립 미세화도 Nb첨가합금의 강도증가에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

Abstract

The mechanical properties of Zr-based binary(Zr-xNb, Zr-xSn) and ternary alloy systems (Zr-0.8-xNb, and Zr-0.4Nb-xSn) were investigated with the additions of Nb and Sn as alloying elements to Zr metal for the development of the advanced nuclear fuel cladding materials. As the content of Nb or Sn element increased, the strengths of the Zr-based alloys tended to be increased continuously at 400°C as well as room temperature showing almost the same values regardless of alloying elements. These behaviors would be due mainly to the solid solution strengthening by the high solubility limit of the Sn element in Zr-xSn and Zr-0.4Nb-xSn systems, but to the mixed effects of both solid solution and precipitation strengthenings by lower solubility limit of Nb element, relative to that of the Sn element, in Zr-xNb and Zr-0.8Nb-xNb systems. Especially, the Zr-based alloys had more finer grains with the increase in the content of the Nb element regardless of various contents of the Sn element. This grain refinement with the addition of the Nb element would also affect the increase in the strength of the Zr-based alloys.

1. 서론

Zr 합금은 중성자 흡수단면적이 적기 때문에 가압경수로의 핵연료피복관 재료로 사용되고 있다[1]. 그러나 경제성 제고를 위한 장주기, 고연소도 운전조건에서는 기계적 건전성과 내식성이 우수한 새로운 피복관재료의 개발이 요구된다[2-4]. 핵연료 피복관의 기계적 성질은 제조공정에 의해서도 영향을 받지만 합금원소에 의해서도 크게 영향을 받는다. 따라서 원자력 선진 국가를 중심으로 Zr 합금의 저부식성 고성능 피복관을 개발하기 위한 연구의 일환으로 주 합금 원소로 Sn과 Nb가 첨가된 Zr 신합금들이 개발되고 있다[5]. 그러나 Nb와 Sn 원소가 Zr 합금의 부식특성에 미치는 영향에 대해서는 국내에서도 연구되고 있지만[6] 기계적 성질에 미치는 영향에 대해서는 체계적인 평가가 수행된 바 없다. 따라서 본 연구에서는 새로운 Zr 합금에서 Sn과 Nb의 첨가량 변화가 기계적 성질과 석출물 특성 및 미세조직 특성 등에 미치는 영향을 조사하여 최적강도를 갖는 Sn과 Nb 첨가량을 도출하여 신합금 개발을 위한 기초자료로 활용하고자 하였다.

2. 실험방법

핵연료 피복관용 Zr 합금의 주 합금 원소로 첨가되고 있는 Sn과 Nb의 기계적 특성에 미치는 영향을 체계적으로 평가하기 위하여 2 원계(Zr-xNb, Zr-xSn), 3 원계(Zr-0.8Sn-xNb, Zr-0.4Nb-xSn)로 구성된 16 종의 합금을 제조하였다. 합금은 VAR(Vacuum Arc Remelting) 방법을 이용하여 200g의 button 형태로 용해하였다. 합금원소들은 용해되는 동안 불순물이 편석되거나 합금조성이 불균질하게 분포되는 것을 방지하기 위하여 4회의 반복 용해를 수행하였다. 진공 아크 용해로에서 제조된 button형 잉곳내의 합금조성을 균질화하기 위해서 β 영역의 온도인 1050℃에서 30분 동안 용체화 처리를 하고 수냉하였다. β 열처리된 시편은 700℃에서 20분 정도 유지한 후에 압연속도(rolling speed) 32 m/min, 압하율 60%로 열간 압연하였다. 열간 압연 후 고진공 열처리로에서 700℃, 2시간 균질화 열처리를 실시하였으며 70 ton의 압연기를 사용하여 1차 냉간 압연은 압하율 50%로, 2차 냉간 압연은 압하율 60%로 수행하였다. 1차 냉간 압연된 시편은 재결정을 위해 고진공 열처리로를 이용하여 610℃에서 2시간 동안 중간 열처리를 하였다. 또한, 마지막 냉간 압연 후에 시편에 발생된 잔류응력을 제거하고, 부분 재결정 조직을 얻기 위해서 590℃에서 2시간 동안 최종 열처리를 수행하였다. 모든 합금의 시편에 대해서 광학 편광현미경(O/M)을 사용하여 미세조직을 관찰하였다. 또한 Zr 기지금속내 석출물을 관찰하기 위하여 투과전자현미경(TEM) 분석을 실시하였다. 인장시험용 시편은 ASTM E8 규격으로 제작하였으며, INSTRON #4505(10 ton) 인장시험기를 이용하여 상온과 고온(400℃)에서 시험을 하였다. 시험조건은 ASTM B 352-85 에 준하여 cross head speed를 항복점까지는 0.127 mm/min로, 항복점 이후부터는 1.27 mm/min로 하였다. 인장시험이 종료된 시편에 대해 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 파단면 양상을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 기계적 성질에 미치는 합금원소 Nb와 Sn의 영향

그림 1은 Zr-xNb 합금에서 Nb 양의 변화에 따른 상온에서의 인장성질을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 Nb 양이 증가함에 따라서 전반적으로 강도는 증가하는 경향을 보이는데, 강도증가 현상은 0.8 Nb와 1.0 Nb 사이에서 크게 나타난다. 이는 Zr-xNb 합금에서 Nb의 고용한도(solubility limit)가 0.6 wt.% 이기 때문에 고용강화와 석출강화가 작용하였기

때문이라 생각된다. 그림 2는 Zr-0.8Sn-xNb 합금에서 Nb 양의 변화에 따른 상온에서의 인장성질을 나타낸 것이다. 3 원계 합금에서도 Nb 양이 증가함에 따라서 강도는 점진적으로 증가하는 경향을 보인다. 특히 Nb 함량이 0.8 wt.%에서 약 60 MPa 이상의 강도증가를 보이는데, 이는 Nb의 고용강화 효과와 석출강화 효과가 동시에 나타난 결과임을 잘 표현 해 준다. 그림 3 과 4는 400°C에서의 Zr-xNb 합금계와 Zr-0.8Sn-xNb 합금계의 인장성질을 나타낸 것이다. 상온에서의 경향과 일치함을 알 수 있다. 그러나 이 경우 동일 합금에 대해서 2 원계 합금에서는 항복강도가 190 MPa, 인장강도는 235 MPa 정도 낮았으며, 3 원계 합금에서도 비슷한 비율로 항복강도는 약 220 MPa, 인장강도는 240 MPa 정도 상온조건보다 낮았다. 즉 400°C에서 측정한 인장강도는 합금계에 관계없이 대체로 상온인장강도 값의 1/2 수준을 나타내었다.

Zr-xSn 합금과 Zr-0.4Nb-xSn 합금에서도 Sn이 강도에 미치는 영향은 Zr-xNb 합금계와 Zr-0.8Sn-xNb의 경우와 마찬가지로 강도는 대체적으로 Sn 양이 증가함에 따라 비례적으로 증가함을 보였으며, 연신율은 감소하는 경향을 나타내었다. 그림 5는 Zr-xSn 합금에서 Sn 양의 변화에 따른 상온에서의 인장강도를 나타낸 것이다. 그림에서 보이는 바와 같이 Sn 양이 증가함에 따라서 강도가 증가하는 경향을 보인다. 이는 Zr-xSn 합금에서 Sn의 고용한도가 1.6 wt.% 이기 때문에 역시 고용강화와 석출강화가 작용하였기 때문이라 생각된다. 그림 6은 Zr-0.4Nb-xSn 합금의 Sn 양의 변화에 따른 상온에서의 인장성질을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 그림 5와 마찬가지로 Sn 양이 증가함에 따라서 점진적인 강도의 증가를 보이는 것으로 알 수 있다.

3-2. 기계적 성질에 미치는 석출물 및 미세조직의 영향

그림 7은 Zr-xNb 합금에서 나타나는 석출물에 대한 TEM 미세조직 사진이다. 대부분의 석출물이 결정립내와 부분적으로 결정립계에 분산되어 있음을 보이고 있다. 석출물의 형태는 둥근 모양과 타원형으로 이루어져 있고, Nb의 함량이 증가함에 따라서 석출물의 양과 크기가 증가함을 나타낸다. 이들 석출물의 조성을 EDS로 분석한 결과 0.2 Nb와 0.4 Nb가 첨가된 합금에서 생성되는 석출물은 $Zr(Cr, Fe)_2$ 인 것으로 밝혀졌다. 여기서 Fe, Cr를 첨가하지 않았음에도 불구하고 Fe, Cr이 첨가된 석출물이 생성된 것은 Zr 내에서 Fe, Cr의 고용도는 약 100 ppm 정도인데 초기 용해를 위해서 사용된 sponge Zr 내에 불순물로 함유된 이들 원소들이 약 300 ppm 정도가 들어있기 때문에 $Zr(Cr, Fe)_2$ 석출물이 생성되는 것으로 생각된다. 한편 Nb가 많이 첨가된 0.8 Nb, 1.0 Nb 합금에서는 0.2 Nb와 0.4 Nb 합금과는 다른 형태의 석출물이 형성된다. 이는 Zr 내에서 Nb의 고용한도가 0.5 wt.% 이기 때문에 Nb의 양이 고용한도 이상 첨가되었을 때 Nb가 포함된 석출물을 형성하기 때문이다. 따라서 Nb 함량이 증가함에 따라서 석출물의 양과 크기가 증가하여 기계적 강도를 증가시키는 것으로 생각된다. 이같은 경향은 인장시험 결과와 잘 일치하는 것으로 Nb 첨가합금의 강화는 주로 석출강화에 의해 지배됨을 알 수 있다. Zr-0.8Sn-xNb 합금에서의 석출물에 대한 미세조직 관찰에서도 2 원계와 마찬가지로 Nb 함량이 증가함에 따라서 석출물의 양이 증가하며 결정립내에 분산, 분포되는 것으로 관찰되었다. 그러나 3 원계에서는 0.8 wt.% Sn이 첨가되기 때문에 Sn의 고용강화와 석출물로 나타나는 Nb의 석출강화 효과가 복합적으로 기계적 성질에 영향을 주는 것으로 판단된다.

그림 8은 Zr-0.8Sn-xNb 합금에서 2차 압연 후 590 °C에서 2 시간 동안 부분재결정처리를 수행한 미세조직 사진이다. 그림에서 보이는 바와 같이 Nb 양이 증가함에 따라서 결정립이

점차적으로 감소함을 알 수 있는데, 이는 Nb가 첨가됨으로써 결정립을 미세화 시키기 때문이다. 즉 Nb의 경우 α -Zr 에서의 고용도가 낮아 고용되지 않은 상당수의 Nb가 석출되기 때문에 석출에 의한 pinning 효과가 결정립 미세화에 많은 영향을 미치는 것으로 생각된다. 따라서 Nb 양의 증가는 조직의 재결정화를 억제시키고 결정립을 미세화 시켜서 Nb가 첨가된 합금의 기계적 성질을 증가시키는 것으로 생각된다. 그러나 Zr-0.4Nb-xSn 합금에서는 Sn의 함량이 변하여도 미세조직에는 크게 영향을 미치지 않는 것으로 관찰되었다.

그림 9는 Zr-xSn 2 원계 합금을 400 °C 에서 인장시험 후에 파면을 SEM으로 관찰한 것이다. 파면에서의 미세 공공과 벽개면(cleavage plane) 등의 결함은 관찰되지 않았다. 전반적으로 시편의 파단면에서 dimple의 형태로 보아 입계파괴(intergranular fracture) 형태, 즉 전형적인 연성파괴(ductile fracture) 에 의해 파단되었음을 알 수 있다. 그림에서 보여 주는 것처럼 Sn 함량이 증가함에 따라서 planner slip band의 폭이 감소하고, dimple의 크기 또한 감소해서 연신율이 감소한다고 생각된다.

4. 결론

2 원계와 3 원계로 구성된 16종의 Zr 합금을 제조하여 합금원소 Sn과 Nb의 함량 변화에 따른 기계적 특성 시험, 석출물 특성 및 미세조직을 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Zr-xNb와 Zr-0.8Sn-xNb 합금계에서 Nb 함량이 증가함에 따라 강도가 증가하는 것으로 나타났는데, 이는 Nb과 Sn의 고용강화와 Nb의 석출강화효과가 복합적으로 작용하여 강도가 증가한 것으로 생각된다.
- 2) Zr-xSn 과 Zr-0.4Nb-xSn계 합금에서도 Sn 함량이 증가함에 따라 기계적 강도가 증가하는데, 이는 Sn의 고용강화에 의해 주로 지배된다.
- 3) Nb 함량이 증가함에 따라 결정립은 미세화 되며, 이것도 강도증가에 기여한 것으로 생각된다..

후기

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었음.

참고문헌

1. M. Pahutova et al., "Martensitic Zirconium alloys : Influence of chemical composition on creep characteristics", J. of Nucl. Mater. 131, 1985, pp. 20
2. C.D. Williams, Reactor Technol., 13, 1970, pp. 147
3. N.R. McDonald, et al., J. Austral. Inst. Met. 16, 1971, pp. 179
4. C.D. Williams, C.E. Ells and P.R. Dixon, Can. Met. Quart. 11, 1972, pp.157
5. Sergei A. Nikulin et al., "Effects of Microstructure on Ductility and Fracture Resistance of Zr-1.2Sn-1Nb-0.4Fe Alloy", Zirconium in the Nuclear Industry : Eleventh Interational Symposium. STP 1295. 1996, pp.695-709
6. Y.H. Jeong, K.H. Kim, S.J. Kim, J.H. Baek, "Oxide Growth Mechanism of Zr Alloys in Aqueous Alkali Hydroxides", J. of the Korean Inst. of Met. & Mater. Vol. 36, No 7, 1998, pp.1138-1145

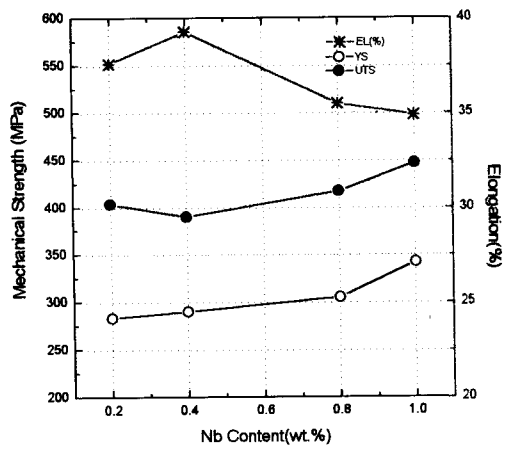


Fig. 1 Tensile properties of Zr-xNb alloys at room temperature as a function of Nb content

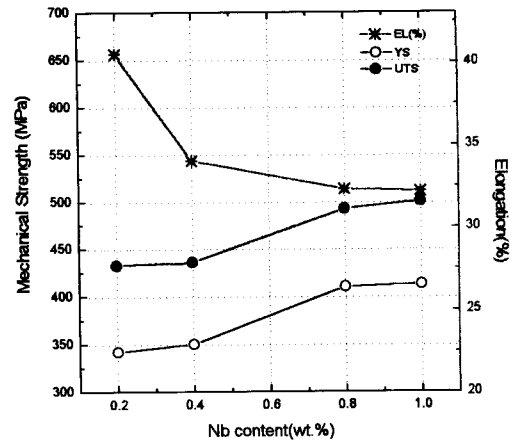


Fig. 2 Tensile properties of Zr-0.8Sn-xNb alloys at room temperature as a function of Nb content

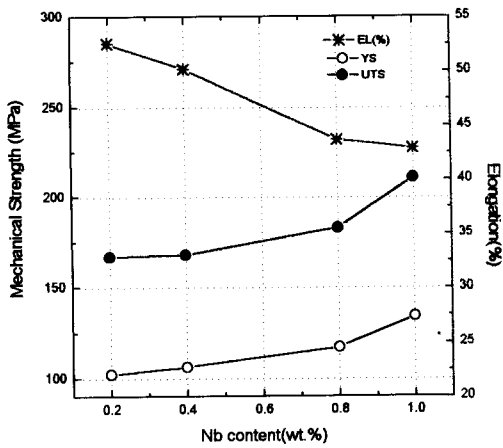


Fig. 3 Tensile properties of Zr-xNb alloys at 400°C as a function of Nb content

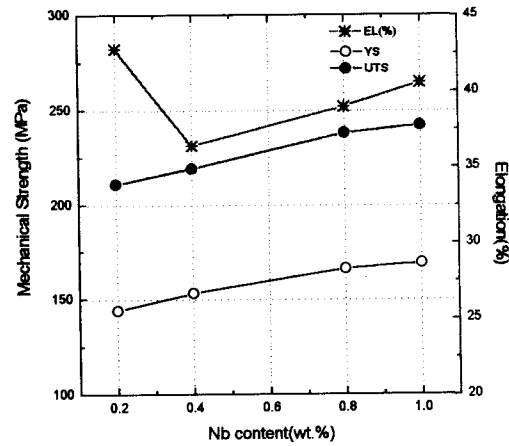


Fig. 4 Tensile properties of Zr-0.8Sn-xNb alloys at 400°C as a function of Nb content

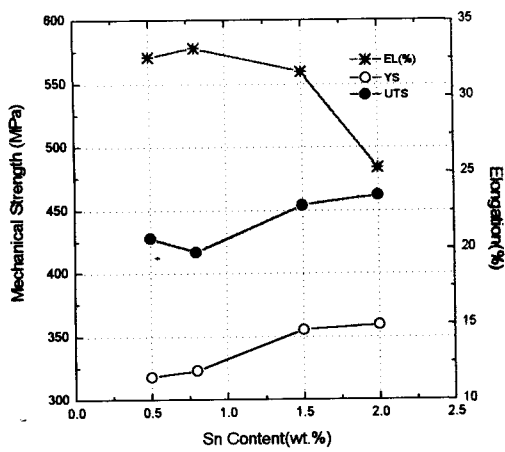


Fig. 5 Tensile properties of Zr-xSn alloys at room temperature as a function of Sn content

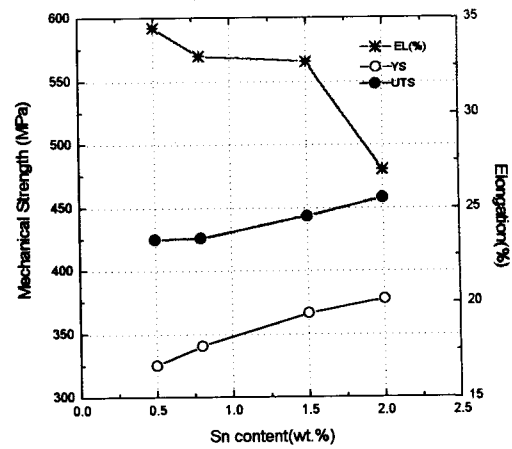
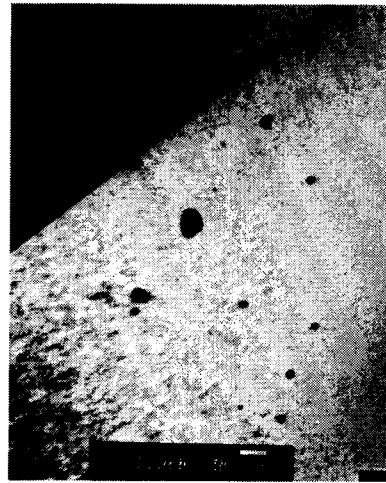


Fig. 6 Tensile properties of Zr-0.4Nb-xSn alloys at room temperature as a function of Sn content



(a)Zr-0.2Nb



(b)Zr-0.4Nb

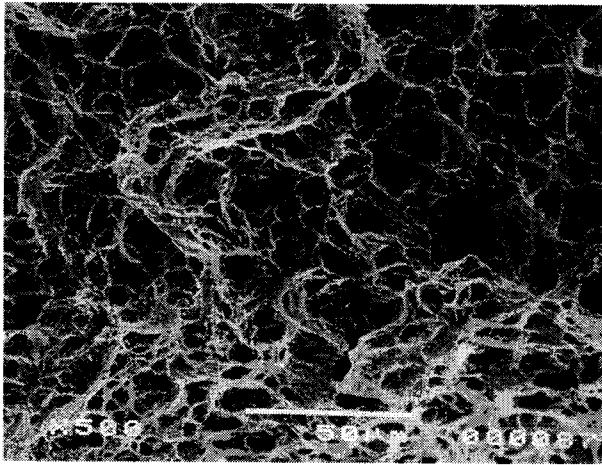


(c)Zr-0.8Nb

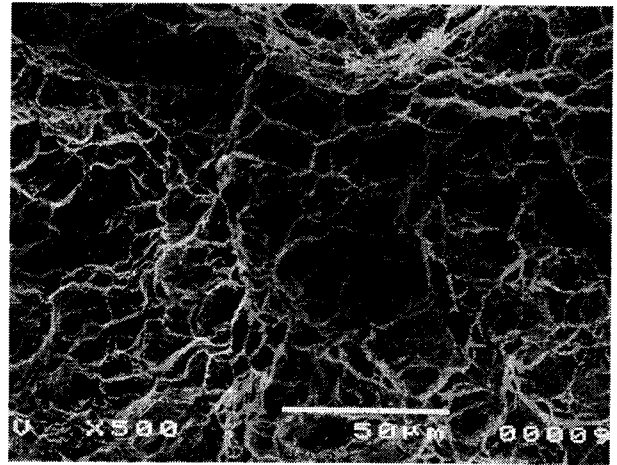


(d)Zr-1.0Nb

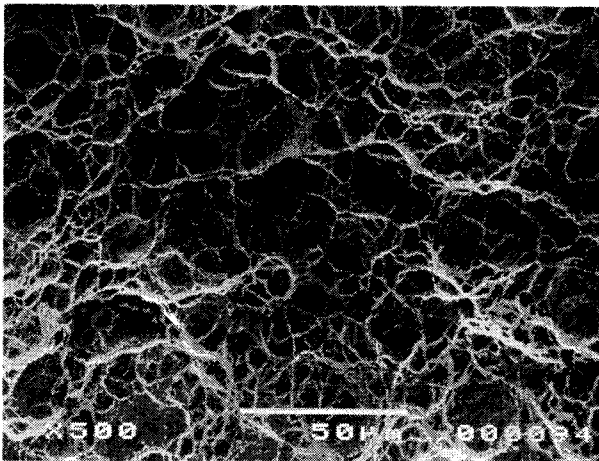
Fig. 7 TEM micrographs on second phase particle of Zr-xNb alloys



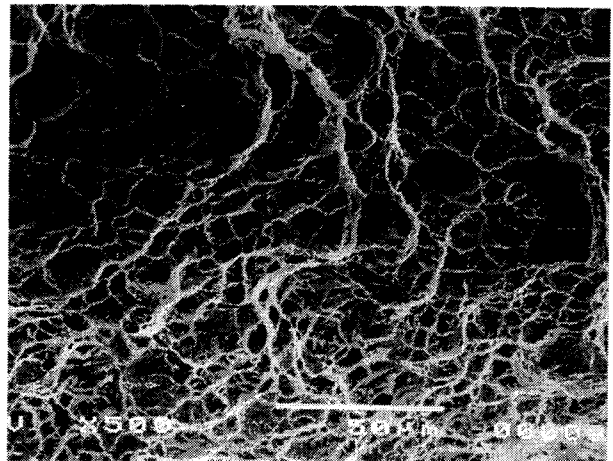
(a) Zr-0.5Sn



(b) Zr-0.8Sn



(c) Zr-1.5Sn



(d) Zr-2.0Sn

Fig. 9 SEM fractographs of Zr-xSn alloys tested at 400°C