

Zr-Sn-Nb 합금에서 Nb 첨가량과 열처리변수가 부식에 미치는 영향

Effects of Nb Content and Annealing Parameter on Corrosion in Zr-Sn-Nb Alloys

백종혁, 김선재, 김경호, 최병권, 정용환
한국원자력연구소
김인섭
한국과학기술원

요 약

Zr-Sn-Nb의 3 원계 합금에서 Nb의 첨가량 및 열처리변수가 부식저항성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 400 °C 수증기와 360 °C LiOH 물 분위기에서 static autoclave를 이용하여 부식 시험을 수행하였다. Zr-0.8Sn-0.1Nb와 Zr-0.8Sn-0.2Nb 합금은 열처리변수가 증가할수록 무게증가량이 급격히 감소하였으나 Zr-0.8Sn-0.4Nb와 Zr-0.8Sn-0.8Nb 합금은 열처리변수가 증가할수록 무게증가량이 증가하는 경향을 보였다. 첨가된 Nb의 함량이 증가함에 따라 무게증가량은 급격히 감소하여 0.4 % 첨가하였을 때 최소가 되었으며 0.4 % 이상 첨가하면 오히려 약간 증가하였다. Nb의 첨가량이 적은 합금(Zr-0.8Sn-0.1Nb와 Zr-0.8Sn-0.2Nb)의 부식저항성은 열처리변수에 매우 민감하였다. Zr-0.8Sn-0.4Nb와 Zr-0.8Sn-0.8Nb 합금을 동일한 열처리변수를 갖도록 조건을 역으로 열처리하였을 때 열처리변수가 부식에 미치는 영향은 정상조건으로 열처리하였을 때와 동일한 경향을 나타냈다.

Abstract

To investigate the effects of Nb content and annealing parameter on corrosion resistance in Zr-Sn-Nb alloys, corrosion tests have been carried under 400 °C steam and 360 °C LiOH water conditions. As the annealing parameter increased, the weight gain was rapidly decreased in Zr-0.8Sn-0.1Nb and Zr-0.8Sn-0.2Nb alloys but increased in Zr-0.8Sn-0.4Nb and Zr-0.8Sn-0.8Nb alloys in both corrosion conditions. As the Nb content increased, the weight gain decreased up to 0.4 % Nb content and then slightly increased in content by more than 0.4 %. The lower Nb-contained alloys (Zr-0.8Sn-0.1Nb and Zr-0.8Sn-0.2Nb alloys) was even more sensitive to corrosion resistance by the annealing parameter than the higher Nb-contained alloys (Zr-0.8Sn-0.4Nb and Zr-0.8Sn-0.8Nb). When the Zr-0.8Sn-0.4Nb and Zr-0.8Sn-0.8Nb alloys were inversely annealed with the same annealing parameter, the effect of the annealing parameter on corrosion showed the same trend as normal annealed specimens.

1. 서 론

가압경수로형 원자력발전소의 핵연료피복관은 1960년대 초에 개발된 Zircaloy-4를 지난 30년 동안 사용하였다. 그러나 발전소의 경제성을 향상시키기 위한 연소도의 증가와 운전주기의 연장으

로 인하여 기존의 Zircaloy-4를 더 이상 핵연료피복관으로 사용할 수 없는 상황이 되고 있다. 따라서 이와 같은 조건에서도 부식저항성이 우수하고 기계적 건전성을 유지할 수 있는 핵연료피복관용 새로운 합금의 개발은 반드시 이루어져야 한다. 그러므로 대부분의 원자력 선진국에서는 새로운 핵연료피복관 용 합금을 개발하고 있으며 이들 합금들은 공통적으로 Nb를 0.1~1.0 wt.% 첨가하고 있다^{1~7)}. 그리고 Nb를 첨가한 이와 같은 Zr 신합금에서 열처리변수(Annealing parameter)가 부식저항성에 미치는 영향은 기존의 Zircaloy-4 합금과 서로 상반된다고 하였다⁸⁻¹⁷⁾.

동일한 합금성분에서도 열처리변수를 제어하면 보다 우수한 부식저항성을 갖는 합금을 얻을 수 있다. 여러 단계의 연속적인 열처리를 수행하여 시편을 가공하였을 경우에 열처리 변수는

$$\sum A_i(\Delta W) = \sum t_i(\Delta W, T_i) \cdot e^{-\frac{Q}{RT_i}}$$

와 같이 나타내며, 일반적으로 Zr 합금에서는 $\frac{Q}{R}$ 는 약 40,000 K 정도이다.

따라서 본 연구에서는 Zr-Sn-Nb의 3원계 합금에서 Nb의 첨가량을 체계적으로 변화시켜 Nb의 첨가량과 열처리변수가 부식에 미치는 영향을 살펴보았으며, 동일한 열처리변수에서 기계적 가공 전후의 열처리 온도를 서로 역전시켰을 경우에(Inverse annealed) 부식저항성에 미치는 영향도 함께 평가하였다.

2. 실험방법

Zr-0.8%Sn-xNb(x=0.1, 0.2, 0.4, 0.8%) 3원계 합금에서 Nb의 첨가량과 열처리변수가 부식저항성에 미치는 영향을 평가하기 위하여 4종의 신합금을 용해하여 0.7 mm 판재시편을 제조하였다.

Ingot은 zirconium sponge와 합금원소를 진공 arc 용해로에서 200 g의 button 형태로 제조하였다. Ingot은 합금원소가 균일하게 분포하도록 1050 °C에서 20 분 동안 유지하여 수냉시킨 후 700 °C에서 압하율 60 %로 열간압연을 수행하였다. 580 °C 또는 750 °C에서 3 시간 동안 annealing한 후 45 %로 1차 냉간압연을 하였다. 1차 냉간가공된 시편은 두 부분으로 절단한 다음 550°C 와 700 °C에서 2 시간 동안 1차 재결정 열처리를 수행한 후 42 % 압하율로 2차 냉간압연을 실시하였다. 그리고 580 °C 2 시간 동안 2차 재결정 열처리시킨 다음 50 %로 냉간압연을 한번 더 수행한 후 480 °C에서 3 시간 동안 최종 열처리하여 잔류응력을 제거하였다. 그리고 역열처리(Inverse annealing)의 영향을 살펴보기 위해서는 Nb가 0.4, 0.8 wt.% 첨가된 2종의 합금에 대하여 1차 냉간가공 전후의 열처리 온도를 서로 역전하였다. 이와 같은 공정으로 제조된 시편의 열처리변수(Annealing parameter)의 값은 7.57×10^{-19} , 3.56×10^{-18} , 3.49×10^{-17} hr였다.

부식저항성의 평가는 400 °C(10.3 MPa) 수증기와 360 °C(18.7 MPa) 70 ppm Li⁺수용액 분위기의 static autoclave에서 100일 및 80일 동안 각각 수행되었다.

3. 결과 및 토의

그림 1은 Zr-0.8Sn-xNb 합금의 400 °C 수증기 분위기에서 100 일 동안 부식시험한 결과를 보여주고 있다. 그림 1-(a)는 Zr-0.8Sn-0.1Nb 합금의 경우인데 열처리변수(ΣA)가 3.49×10^{-17} hr로 비교적 클 때는 부식시간이 증가함에 따라 무게증가량은 비교적 완만하게 증가하였다. 그러나 열처리변수가 중간일 때와 작을 때($\Sigma A=3.56 \times 10^{-18}$ 과 7.57×10^{-19} hr)는 100일 실험 후 무게증가량이 약 2700 mg/dm² 까지 매우 급격하게 증가하였다. 그림 1-(b)의 Zr-0.8Sn-0.2Nb 합금에서는 열처리변수가 작을 때만 부식시간에 따라 무게증가량이 급격하게 증가하였으나 0.1%Nb 첨가합금과 비교하면 무게증가량은 절반 이하(1200 mg/dm²)였다. 그림 1-(c)는 Nb가 0.4 % 첨가된 합금의 부식거동을 보여주고 있는데 열처리변수에 크게 영향을 받지 않고 있으며 100일 부식시험 후에도 무게증가량은 약 60 mg/dm² 였다. 그림 1-(d)에서 알 수 있듯이 0.8% Nb 첨가합금에서 열처리변수가 작은 경우에는 0.4% Nb 첨가합금과 비슷한 무게증가량을 보였으나 열처리변수가 중간이나 큰 경우에는 보다 빠른 무게증가를 나타냈다. 그림 2는 Li⁺가 70 ppm 포함된 360 °C 수용액에서 80 일 동안의 부식거동을 보여주고 있다. 그림 2-(a)와 -(b)는 Nb의 첨가량이 0.1% 및 0.2%로 비

교적 적게 첨가된 합금의 경우인데 부식시간이 60 일을 지남에 따라 가속부식이 발생하였으며 0.2 % Nb 첨가 합금이 보다 많이 가속되었다. Nb의 첨가량이 다소 많은 합금(Zr-0.8Sn-0.4Nb와 Zr-0.8Sn-0.8Nb)은 시험한 부식시간에서 가속부식은 발생하지 않았으며 약 30 일에서 1차 cyclic 전이가 발생하였다. 또한 400 °C 수증기 분위기에서와 마찬가지로 Nb가 0.4 % 첨가된 합금은 열처리변수에 크게 영향을 받지 않았으며 가장 낮은 무게증가량을 나타냈다.

그림 3-(a)는 Nb의 함량이 적은 합금(Zr-0.8Sn-0.1Nb와 Zr-0.8Sn-0.2Nb)의 400 °C에서 열처리변수가 무게증가량에 미치는 영향을 살펴본 것인데 열처리변수가 증가함에 따라 무게증가량은 급격히 감소하여 열처리변수가 3.49×10^{-17} hr일 때는 무게증가량은 92~93 mg/dm²로 거의 동일하였으며 Nb의 첨가량이 0.1 %인 합금이 보다 급격하게 감소하였다. 그림 3-(b)에서 Nb의 함량이 많은 합금(Zr-0.8Sn-0.4Nb와 Zr-0.8Sn-0.8Nb)의 열처리변수가 부식에 미치는 영향은 Nb의 함량이 적은 합금과는 상반되는 경향을 보였다. 즉 Nb의 함량이 많은 합금은 열처리변수가 증가하면 무게증가량도 증가하였다. 앞에서 언급한 바와 같이 0.4 % Nb를 첨가한 합금의 열처리변수에 대한 민감도는 크지 않음을 확인할 수 있었다. 그림 4는 Li⁺가 70 ppm 포함된 360 °C 수용액에서 80 일 동안 부식하였을 때 열처리변수가 부식에 미치는 영향을 보여주는 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 그 영향은 400 °C 수증기의 경우와 동일한 경향을 보였다. 즉, 열처리변수가 증가함에 따라 Nb가 적은 합금(그림 4-(a))의 무게증가량이 급하게 감소하였고 Nb가 많은 합금(그림 4-(b))의 무게증가량은 증가하였다. 그러나 그림 4-(a)에서 전체 열처리변수 범위에서 0.2 % Nb 첨가합금의 무게증가량은 0.1 % Nb 첨가합금의 무게증가량이 전반적으로 높았다. 이는 0.2 % Nb 첨가합금이 70 ppm Li⁺에 의한 가속부식 효과가 0.1 % 첨가합금 보다 민감하다 것을 의미한다.

400 °C 수증기와 70 ppm Li⁺ 360 °C 수용액에서 Nb의 첨가량이 부식에 미치는 영향을 그림 5와 6에서 살펴보았다. Nb의 첨가량이 증가함에 따라 400 °C에서 100 일 부식시험 후 무게증가량은 3가지 열처리변수 모두에서 Nb의 첨가량이 증가함에 따라 감소하다가 0.4 %에서 거의 동일한 최소치(58~63 mg/dm²)를 나타냈으며 0.8 %에서 약간 증가하였다(그림 5). 또한 Nb가 적은 합금의 무게증가량은 열처리변수에 매우 민감하였으나 Nb가 많은 합금은 열처리변수에 민감하지 않았다. 70 ppm Li⁺ 360 °C 수용액에서 80 일 동안 부식시험을 수행한 경우에는 Li⁺ 가속부식에 예민한 0.2 % Nb를 첨가할 때 무게증가량은 최대값을 나타냈으며 0.4 % Nb에서 최소값(43~47 mg/dm²)을 나타냈고 0.8 %로 Nb가 증가하면 무게증가량은 약간 증가하였다. 70 ppm Li⁺ 360 °C 수용액에서 열처리변수에 대한 민감도는 Nb가 적은 합금이 Nb가 많은 합금 보다 훨씬 컸다.

그림 7과 8은 역열처리변수(Inverse annealing parameter)의 영향을 살펴보기 위하여 역열처리된 시편의 400 °C 수증기와 70 ppm Li⁺ 360 °C 수용액에서 부식거동을 보여주고 있다. 400 °C 수증기 부식시험에서 Zr-0.8Sn-0.4Nb 합금의 부식거동은 열처리변수가 3.49×10^{-17} hr 높게 역열처리된 시편을 제외하고는 나머지 시편들은 역열처리의 영향은 나타나지 않았으며(그림 7-(a)) Zr-0.8Sn-0.8Nb 합금에도 비슷하였다(그림 7-(a)). 70 ppm Li⁺ 360 °C 수용액에서의 부식거동은 그림 8에 보여주는데 400 °C 수증기의 경우와 동일하였고 역열처리(inverse annealed)된 시편에서도 정열처리(normal annealed) 경우와 마찬가지로 30 일에서 cyclic 전이현상이 나타났다.

역열처리된 시편에서 열처리변수가 400 °C 100일 부식시험 후 무게증가량에 미치는 영향은 그림 9에 보여 주듯이 정열처리된 경우와 마찬가지로 열처리변수가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 그리고 정열처리된 경우에는 0.4 % Nb 첨가합금의 무게증가량이 0.8 % Nb 첨가합금과 차이를 보였으나 역열처리된 경우에는 Nb의 첨가량에 크게 영향을 받지 않았다. 이는 0.8 % 이상 Nb를 첨가한 합금에서도 열처리조건을 잘 제어하면 내식성을 향상시킬 수 있다는 것을 의미한다. 한편 그림 10에서는 70 ppm Li⁺ 360 °C 수용액에서의 열처리변수가 부식에 미치는 영향도 조사하였는데 400 °C의 경향과 일치하였으며 Nb 첨가량의 영향도 발생하지 않았다.

4. 결론

- 1) 400 °C 수증기와 70 ppm Li⁺ 360 °C 수용액에서 부식시험을 수행하였을 때 Zr-0.8Sn-0.1Nb와 Zr-0.8Sn-0.2Nb 합금은 열처리변수가 증가함에 따라 무게증가량은 급격히 감소하였

으나 반대로 Zr-0.8Sn-0.4Nb와 Zr-0.8Sn-0.8Nb 합금은 열처리변수가 증가함에 따라 무게증가량은 증가하였다.

- 2) 400 °C 수증기 부식시험에서 첨가된 Nb의 양이 첨가함에 따라 무게증가량은 급격히 감소하여 0.4 % 첨가하였을 때 최소가 되었으며 0.8 % 첨가하면 오히려 약간 증가하였다. 그리고 70 ppm Li⁺ 360 °C 수용액에서는 0.2 % Nb를 첨가한 합금에서 무게증가량이 최대를 나타내다가 0.4 %에서 최소를 나타냈고 0.8 %에서 약간 증가하였다.
- 3) Nb의 첨가량이 적은 합금(Zr-0.8Sn-0.1Nb와 Zr-0.8Sn-0.2Nb)의 부식저항성은 두 부식시험 조건 모두에서 열처리변수에 매우 민감하였다.
- 4) Zr-0.8Sn-0.4Nb와 Zr-0.8Sn-0.8Nb 합금을 동일한 열처리변수를 갖도록 역열처리하여도 부식에 미치는 열처리변수의 영향은 정열처리 하였을 때와 동일한 경향을 나타냈다.
- 5) 열처리변수를 3.49×10^{-17} hr로 높게 역열처리하면 Zr-0.8Sn-0.4Nb와 Zr-0.8Sn-0.8Nb 합금들의 부식저항성은 좋지 않았으나 7.57×10^{-19} hr로 낮게 제어하면 Zr-0.8Sn-0.8Nb 합금의 부식저항성은 향상되는 것으로 나타났다.

후기

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었음.

5. 참고문헌

1. V. M. Grigoriev, et al., IAEA-TC-518/3, Paper 12, Vienna, 1987.
2. J. Boulton, et al., ASTM STP 458, (1969) 325-337.
3. L. Castadelli, et al., ASTM STP 754, (1982) 105-126.
4. G. P. Sabol, et al., ASTM STP 1023, (1989) 227-244.
5. M. Harada, et al., ASTM STP 1132, (1991) 368-391.
6. T. Andersson, et al., ASTM STP 754, (1982) 75-95.
7. C. Tyzack, et al., J. Nucl. Mater., 66 (1977), 163.
8. T. Andersson, et al., Proc. of IAEA Technical Committee Meeting, (1989) 237-249.
9. F. Garzarolli, et al., ASTM STP 1023, (1989) 202-212.
10. H. Anada, et al., ASTM STP 1245, (1994) 307-327.
11. H. Anada, et al., ASTM STP 1295, (1996) 74-93.
12. J. P. Poster, et al., J. Nucl. Mater., 173, (1990), 164-178.
13. P. Rudling, et al., ASTM STP 1023, (1989), 213-226.
14. T. Isobe, et al., ASTM STP 1132, (1991) 437-449.
15. T. Isobe, et al., ASTM STP 1245, (1994) 346-367.
16. 백중혁 등, 한국원자력학회 '97 추계학술발표회 논문집, 권2호, (1997) 81-87.
17. 백중혁 등, 한국원자력학회 '98 춘계학술발표회 논문집, 권2호, (1998) 142-147.

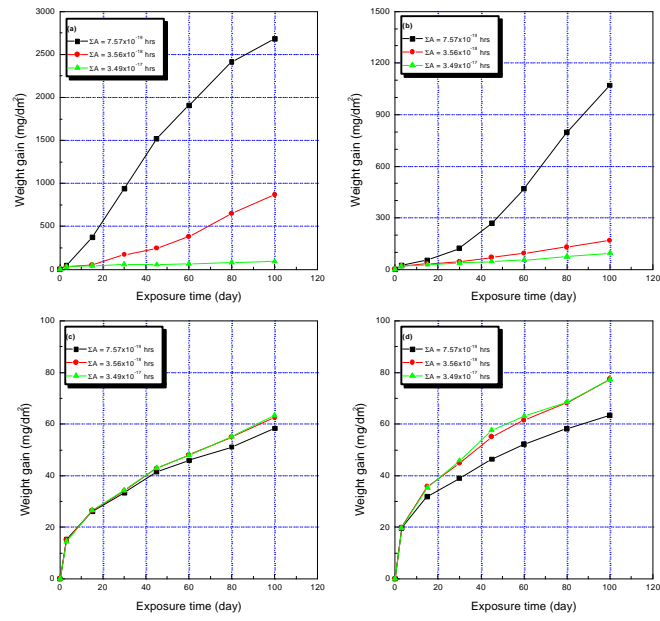


Fig. 1 Corrosion behavior of Zr-Sn-Nb alloys at 400 °C;
 (a) Zr-0.8Sn-0.1Nb (b) Zr-0.8Sn-0.2Nb
 (c) Zr-0.8Sn-0.4Nb (d) Zr-0.8Sn-0.8Nb

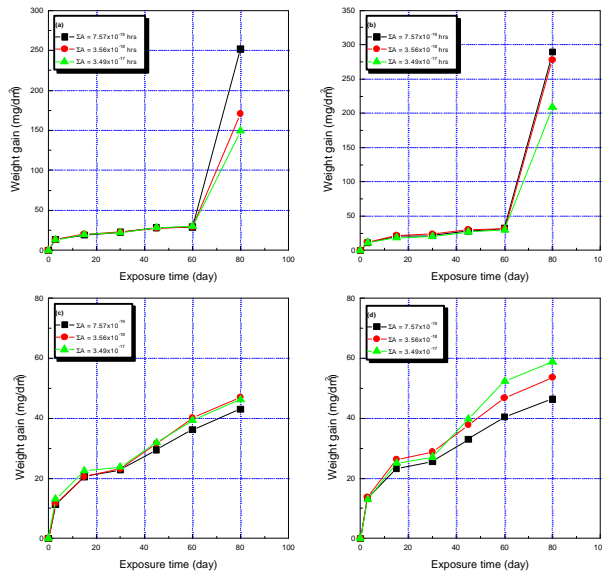


Fig. 2 Corrosion behavior of Zr-Sn-Nb alloys in 70 ppm Li⁺
 at 360 °C; (a) Zr-0.8Sn-0.1Nb, (b) Zr-0.8Sn-0.1Nb,
 (c) Zr-0.8Sn-0.4Nb, (d) Zr-0.8Sn-0.8Nb

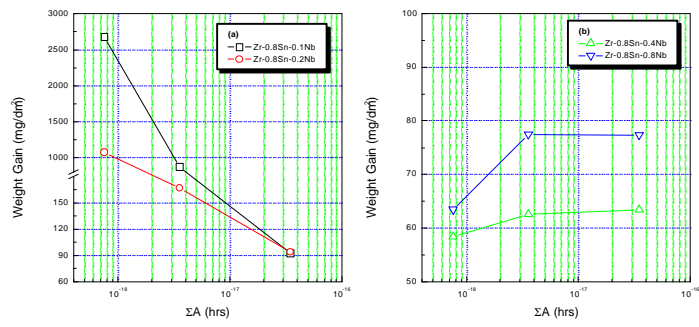


Fig. 3 Effects of annealing parameter on weight gain of Zr-Sn-Nb alloys for 100 days at 400°C

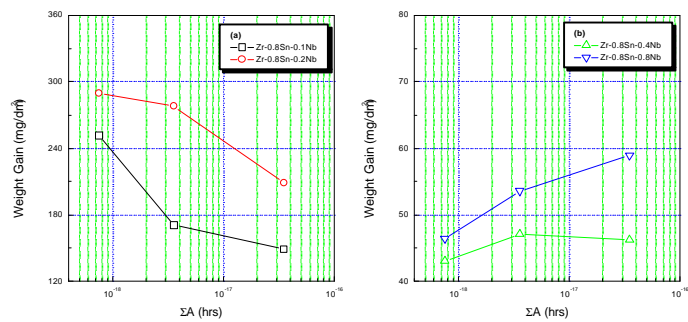


Fig. 4 Effects of annealing parameter on weight gain of Zr-Sn-Nb alloys for 80 days at 360°C in 70 ppm Li⁺ aqueous solution

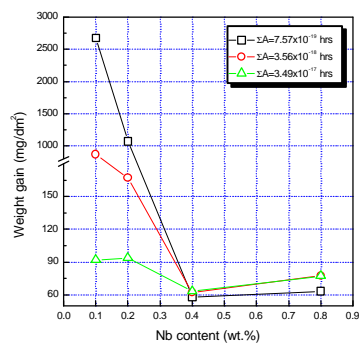


Fig. 5 Effects of Nb content on weight gain of Zr-0.8Sn-xNb alloys for 100 days at 400°C

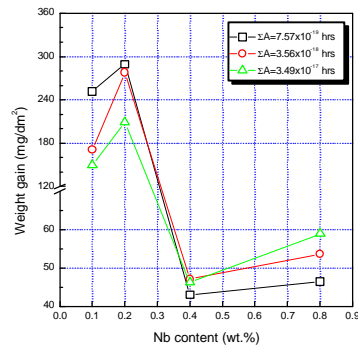


Fig. 6 Effects of Nb content on weight gain of Zr-0.8Sn-xNb alloys for 80days at 360°C in 70 ppm Li⁺ aqueous solution

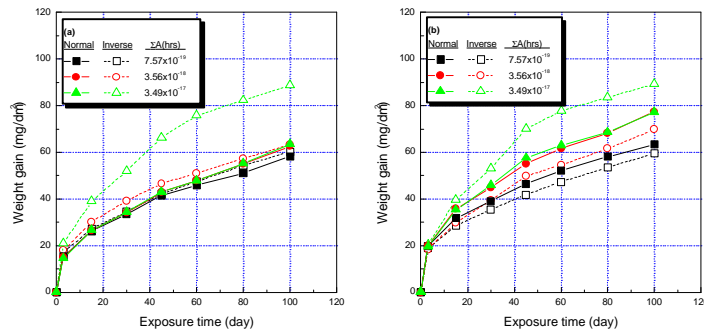


Fig. 7 Corrosion behavior of Inverse annealed Zr-Sn-Nb alloy at 400°C; (a) Zr-0.8Sn-0.4Nb, (B) Zr-0.8Sn-0.8Nb

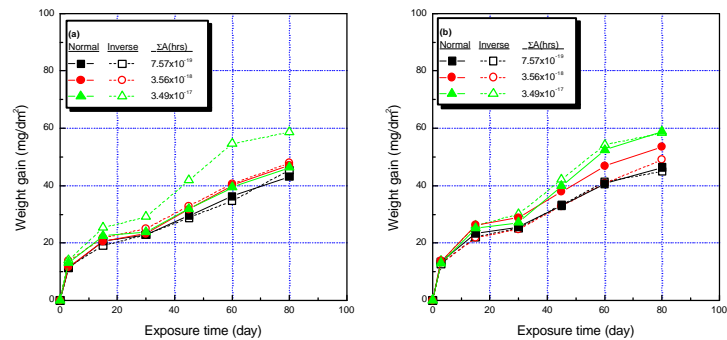


Fig. 8 Corrosion behavior of inverse annealed Zr-Sn-Nb alloys at 360°C in 70 ppm Li⁺ aqueous solution; (a) Zr-0.8Sn-0.4Nb, (b) Zr-0.8Sn-0.8Nb

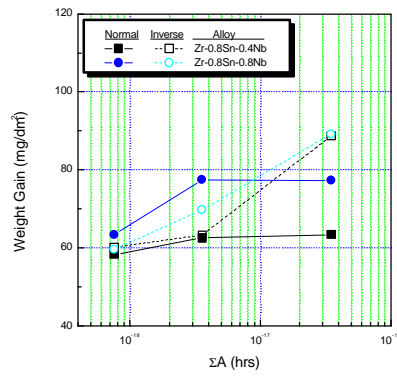


Fig. 9 Effects of inverse annealing parameter on weight gain of Zr-0.8Sn-xNb alloys for 100 days at 400°C

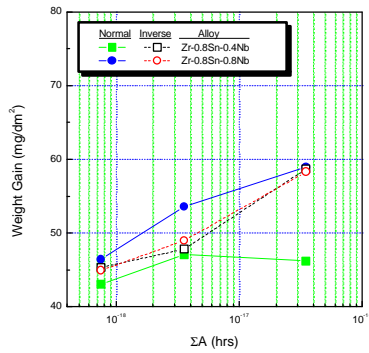


Fig. 10 Effects of inverse annealing parameter on weight gain of Zr-0.8Sn-xNb alloys for 80 days at 360°C in 70 ppm Li⁺ aqueous solution