

Zr합금의 수소화 반응속도에 미치는 합금원소의 영향

김 선기, 김 용수
한양대학교

김 현길, 정 용환, 방 제건, 정 연호
한국원자력연구소

요 약

Zr합금의 수소화 반응속도에 미치는 합금원소의 영향을 평가하기 위하여 Zr과 Zr-0.8Sn-XNb계열($X=0.2, 0.4, 0.8, 1.0$) 및 Zr-0.4Nb-YSn계열($Y=0.5, 0.8, 1.5, 2.0$)의 3원계 합금으로 electro-microbalance가 장착된 TGA (thermo-gravimetric apparatus)장치를 이용하여 400°C에서 1기압 수소와의 반응에 따른 무게증가를 in-situ로 측정하였다. Sn 첨가량이 증가함에 따라 1.5% 까지는 수소반응에 따른 무게증가율이 낮게 나타났으나 Sn을 2.0% 함유한 Zr-0.4Nb-2.0Sn합금의 경우 가장 높게 나타났다. 이는 Sn의 함량이 증가할수록 수소침투에 대한 저항성이 증가함을 의미하지만 Sn이 고용도 이상 함유되면 Sn을 함유한 다량의 석출물이 대량수소침투의 site로 작용하여 수소침투가 가속화된 것으로 평가된다. Nb의 경우 첨가량을 증가시킬수록 무게증가는 크게 나타났는데 이는 Nb이 수소흡수성이 크기 때문이며 Zr-0.8Sn-0.2Nb 및 Zr-0.8Sn-0.4Nb 합금보다 Zr-0.8Sn-0.8Nb 및 Zr-0.8Sn-1.0Nb 합금의 경우 TEM을 이용한 금속간 석출물(intermetallic precipitates) 분석에서 이러한 석출물들의 평균크기 및 개수가 크게 평가되었고, 또한 Zr-0.8Sn-0.2Nb, Zr-0.8Sn-0.4Nb 합금에서는 관찰이 되지 않는 β -Zr 석출물이 관찰되었다. 이러한 사실로부터 Nb의 큰 수소흡수성에 부가적으로 이러한 석출물들이 수소침투를 가속화 하는 데에 기여하는 것으로 여겨진다.

1. 서 론

최근 장주기, 고연소도 및 냉각수화학(water chemistry)의 국내외적인 변화추세로 인하여 기존의 Zircaloy 핵연료 피복관으로는 한계에 부딪히게 되면서 외국은 물론 최근 국내에서도 새로운 신합금 개발에 초점이 모아지고 있다. 이러한 신합금의 개발은 주로 부식저항성 및 기계적 성질에 역점을 두어 개발되는데 부식에 의한 피복관 외면에서의 수소침투 외에 결함핵연료 거동에서 가장 이슈가 되고있는 소위 'secondary hydriding'에

대한 저항성이라고 할 수 있는 순수 수소와의 반응특성에 대한 평가는 전무한 실정이다. 따라서 목표 연소도인 60,000~70,000 MWD/MTU의 고연소를 달성하기 위해서는 최고의 부식저항성을 갖는 합금조성 외에 최고의 수소침투 저항성을 갖는 합금조성을 고려한 최적의 합금조성을 갖는 신합금 개발이 필수적이다. 더구나 기존의 연소도에서는 별로 문제시되지 않았던 소위 'expected hydriding' 문제도 60,000 MWD/MTU 이상의 연소도에서는 최대 산화막 두께가 $\sim 100\mu\text{m}$ 인 부분에서의 수소침투량이 $\sim 500\text{ppm}$ 이상되는 것으로 보고되기도 하였다. 이는 피복관 튜브재료의 연성이 거의 사라질 정도의 수소침투량이다. 최근의 고연소도 추이에 따른 피복관 부식 가속화 기구 또한 금속-산화막 경계에서 다량 농축되어 석출되는 수소화물의 크기, 분포 및 방향성과 관련지어 보고된 바 있다[1]. 이에 본 연구에서는 최근 합금첨가량을 줄여 부식저항성을 향상시키는 추세에 있는 Sn과 최근 고연소도용 신합금 재료의 후보 첨가원소로서 관심을 끌고있는 Nb의 수소침투에 미치는 영향을 평가하고자 한다.

2. 실험

2.1. 실험 장치 및 시편 준비

본 연구에서는 여러 Zr합금과 수소와의 반응에 따른 무게증가를 연속적으로 in-situ로 측정하여 반응속도에 미치는 합금영향을 평가하기 위해 electro-microbalance가 장착한 TGA (thermo-gravimetric apparatus)를 이용하여 본 실험을 수행하였다. TGA장치의 개략도는 그림 1에 나타내었다. Electro-micro-balance는 Satorius사 S3D-P model로서 수소의 침투에 따른 무게증가를 micro-balance weighing cell에서 전기적 신호로서 gain control amplifier를 통해 증폭시킨 후 display unit에 $1\mu\text{g}$ 까지의 무게 변화가 나타나게 된다. 이러한 무게증가 값은 연결된 PC의 data acquisition system을 통해 설정한 시간간격으로 PC에 자동입력된다.

본 실험에 사용된 시편은 Zr과 Zr-0.8Sn-XNb계열 및 Zr-0.4Nb-YSn계열의 3원계 합금으로서 $1\times 2\text{ cm}$ 의 크기의 coupon시편으로서 590°C 에서 2시간동안 최종 열처리된 재결정 조직 시편이며 표면을 동일하게 연마한 후 실험 전 공기중에서 기 형성된 산화막을 제거하기 위하여 $\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3:\text{HF} = 50:47:3$ 의 비율로 혼합된 용액에서 3분간 pickling한 후 아세톤으로 초음파 세척한 후 실험을 수행하였다.

2.2 실험 절차 및 방법

준비된 시편은 그림 1에 나타낸 것처럼 백금선에 의해 지지되며 micro-balance weighing cell은 cooling system에 의해 chamber내의 온도가 고온으로 유지되어도 내부온도가 일정하게 유지된다. Micro-balance 가 안정화 된 후 헬륨기체를 충분한 시간 (2시간)

홀리면서 chamber내를 불활성 분위기로 만든 후 온도조절기로 400℃로 설정한다. 이러한 과정은 온도를 올리는 동안 chamber내의 공기에 의한 산화를 방지하기 위함이다. 그리고 나서 헬륨 기체의 공급을 중단하고 수소기체를 200 cc/min의 속도로 흘려주게 되면 장착된 시편과 수소가 반응을 시작하게 된다. 이때 반응에 따른 시편의 무게증가(weight gain)를 micro-balance system을 통하여 1 μg의 무게변화까지 in-situ로 측정하게 된다. 이러한 무게 증가값은 data acquisition system으로 15초 간격으로 PC에 저장하였다. 실험에 사용된 헬륨과 수소기체는 99.999%의 순도를 사용하였고 1기압하 실험을 수행하였다.

3. 실험 결과 및 논의

Zr과 Zr-0.8Sn-XNb계열 및 Zr-0.4Nb-YSn계열의 3원계 합금으로 400℃에서 수소와의 반응에 따른 무게증가(weight gain)를 반응시간의 함수로서 그림 2와 3에 각각 나타내었다. 그림 2에서 보는것처럼 Sn의 함량이 증가함에 따라 반응에 따른 무게증가율, 즉 반응속도가 감소하다가 Sn의 함량이 2.0%에서 증가하는 거동을 보였다. Zr내 Sn의 고용도는 약 1.5%정도로 알려져 있는데, 이를 감안한다면 Zr-0.4Nb-2.0Sn합금의 경우 Zr(Fe,Cr)석출물외에 조대한 Sn함유 석출물이 다량분포되어 있음을 예측할 수 있고 따라서 Sn함유 석출물들이 weak points, 즉 대량수소침투의 site로서 작용하여 수소반응속도가 가속화된 것으로 볼 수 있다. Nb의 경우에는 그림 3에서 보듯이 Nb의 함량이 증가할수록 반응에 따른 무게증가량이 높게 나타났다. 이는 Nb이 첨가될수록 수소반응 속도가 증가함을 의미한다. Zr의 수소반응 속도는 본 실험에 사용된 3원계 합금에 비해 느린것으로 나타났으며 Sn 및 Nb함량에 따른 반응속도 상수를 Zr과 비교하여 각각 그림 4와 5에 나타내었다. Nb첨가량 증가에 따른 이러한 수소침투 증가는 첨가원소의 수소흡성 때문이며 이러한 합금원소의 영향외에 합금내 금속간 석출물의 수소흡수의 영향을 평가하기 위해 TEM으로 석출물의 크기 및 분포를 관찰하였고 EDX를 이용하여 이러한 석출물들의 성분분석을 수행하였다. Zr내 Nb의 고용도는 약 0.5% 정도로 보고되고 있는데[2] 고용도 이상인 1%의 Nb를 포함한 Zr-1.0Nb합금의 경우 열처리 조건에 따라 β-Zr 혹은 β-Nb석출물이 형성되는 것으로 알려져 있는데[3], 본 실험에 사용된 합금의 경우에도 β-Zr 석출물이 관찰되었다. 그림 5(a)-(d)에 나타낸 바와 같이 Nb을 각각 0.2, 0.4 % 함유한 Zr-0.8Sn-0.2Nb, Zr-0.8Sn-0.4Nb합금의 경우 Zr합금에서 일반적으로 관찰되는 Zr(Fe,Cr) 석출물이 소량 관찰 되었고 Zr내 Nb의 고용도인 0.5% 이상을 함유하고 있는 Zr-0.8Sn-0.8Nb 및 Zr-0.8Sn-1.0Nb합금의 경우 Zr(Fe,Cr) 석출물외에 약 0.2 μm 크기의 조대한 Nb함유 석출물이 다량 관찰되었다. 이러한 석출물에 대한 성분분석 결과 Nb이 각각 20.71% 및 18.18% 농축된 Zr₄Nb형의 β-Zr 석출물로 밝혀졌다. 그림 5의 (a)와 (d)에서

보는 것처럼 β -Zr 석출물은 원형 혹은 타원형으로 길게 연쇄적으로 일렬로 늘어져 있는 것이 특징인데 이러한 석출물들이 수소침투의 site로서 기여하는 것으로 생각된다.

4. 결론

Zr합금의 수소반응속도에 미치는 합금원소의 영향을 평가하기 위하여 Zr 및 Zr-0.8Sn-XNb계열($X=0.2, 0.4, 0.8, 1.0$) 및 Zr-0.4Nb-YSn계열($Y=0.5, 0.8, 1.5, 2.0$)의 3원계 합금에 대해 400°C에서 electro-microbalance가 장착된 TGA 장치를 이용하여 수소와의 반응에 따른 1기압하 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론에 도달하였다.

Sn 첨가량이 증가함에 따라 1.5%까지는 수소반응에 따른 무게증가율이 낮게 나타났으나 Sn을 2.0% 함유한 Zr-0.4Nb-2.0Sn합금의 경우 가장 높게 나타났다. 이는 Sn의 함량이 증가할수록 수소침투에 대한 저항성이 증가함을 의미하지만 Sn이 고용도 이상 함유되면 조대한 다량의 석출물이 대량수소침투의 site로 작용하여 수소침투가 가속화된 것으로 평가된다. Nb의 경우 첨가량을 증가시킬수록 무게증가는 크게 나타났는데 이는 Nb이 수소흡수성이 크기 때문이며 Zr-0.8Sn-0.2Nb 및 Zr-0.8Sn-0.4Nb합금보다 Zr-0.8Sn-0.8Nb 및 Zr-0.8Sn-1.0Nb 합금의 경우 TEM/EDX를 이용한 금속간 석출물(intermetallic precipitates) 분석에서 이러한 석출물들의 평균크기 및 개수가 크게 평가되었고, 또한 Zr-0.8Sn-0.2Nb, Zr-0.8Sn-0.4Nb 합금에서는 관찰이 되지 않는 β -Zr 석출물이 관찰되었다. 이러한 사실로부터 Nb의 큰 수소흡수성에 부가적으로 이러한 석출물들이 수소침투의 site로서 작용하는 것으로 여겨진다.

참고 문헌

- [1] A.M.Garde, *ASTM STP 1132* (1991) 566
- [2] C.E.L. Hunt and P. Niessen, *J. Nucl. Mater.*, **38** (1971) 17
- [3] X. Meng and D.O. Northwood, *ASTM STP 1023* (1989) 478

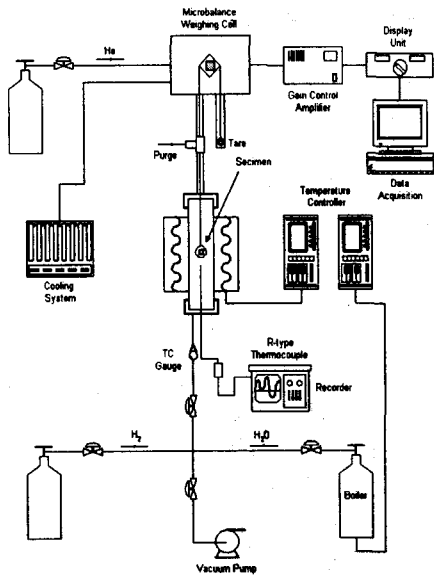


그림 1. TGA 장치 개략도

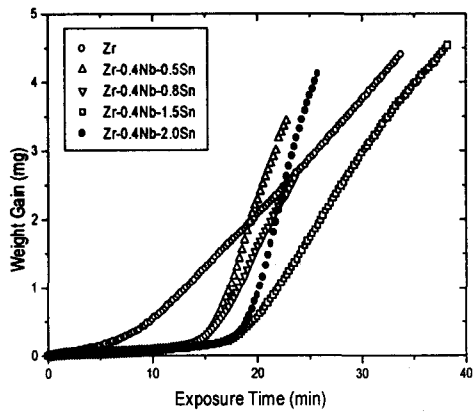


그림 2. Zr-Nb-Sn 3원계 합금의 수소반응에 따른 Sn 함량에 따른 무게증가율

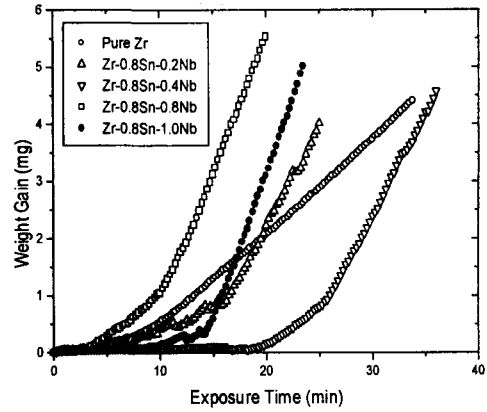


그림 3. Zr-Nb-Sn 3원계 합금의 수소반응에 따른 Nb 함량에 따른 무게증가율

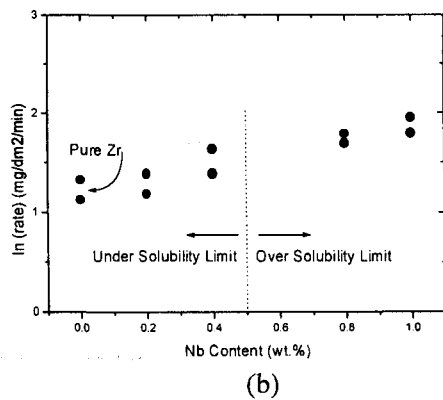
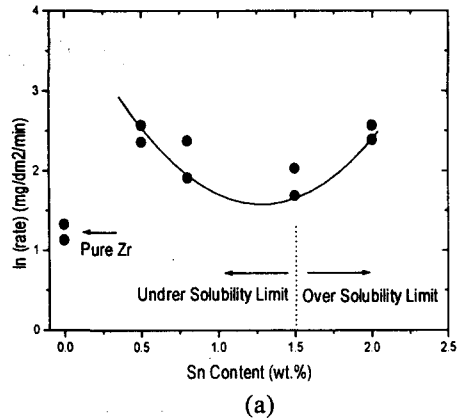


그림 4. Zr-Nb-Sn 3원계 합금의 Sn (a)과 Nb (b)함량에 따른 반응속도

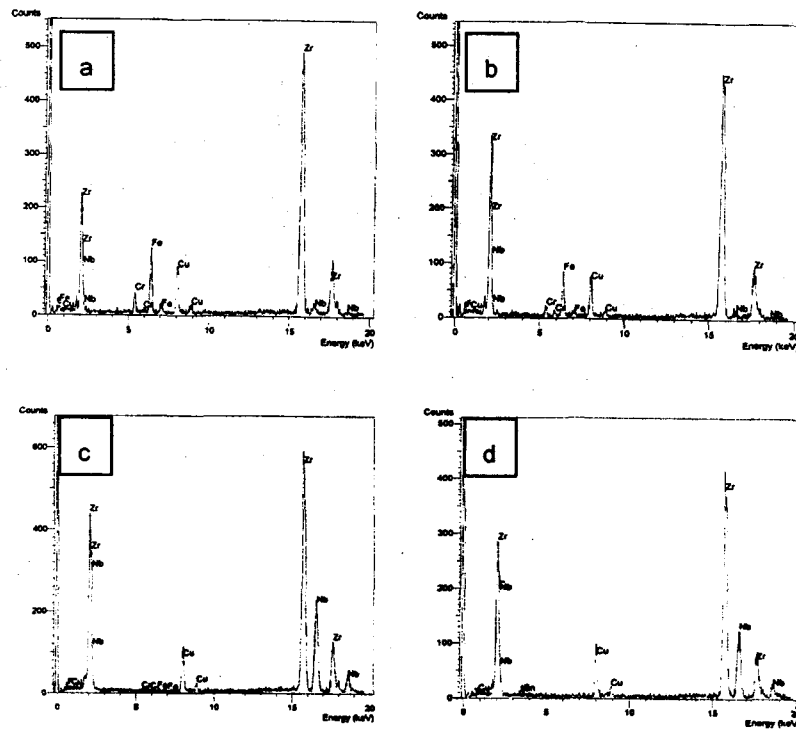
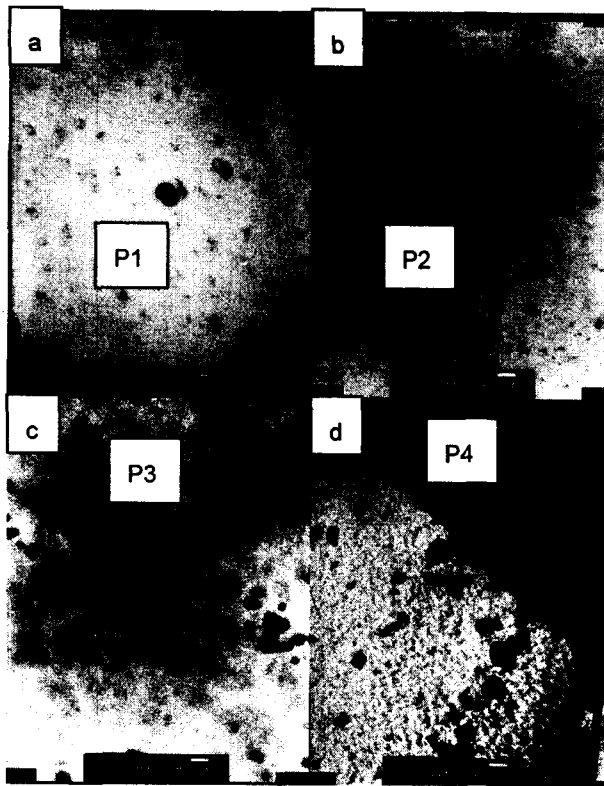


그림 5. TEM/EDX 를 이용한 Zr-0.8Sn-XNb 합금의 석출물 및 석출물 성분분석