'2003 춘계학술발표회 논문집'
한국원자력학회

Nb 첨가 Zr 합금의 시효특성과 부식거동 연구
Study on aging characteristics and corrosion behavior of Nb-containing Zr alloy

김현길, 김도훈*, 최병권, 정용환
한국원자력연구소
*연세대학교

요 약

High Nb 합금의 시효열처리에 따른 미세조직 변화와 및 부식거동의 상관관계를 알아보기 위하여, Zr-1.5Nb 합금의 시효열처리와 부식시험이 수행되었다. 1.5 wt.% Nb이 첨가된 합금에 대하여 β열처리 후에 $\alpha+\beta_{Nb}$ 상이 형성되는 570℃에서 0~1000시간 그리고 $\alpha+\beta_{Zr}$ 상이 형성되는 640℃에서 0~1000시간의 열처리를 수행하였다. 열처리된 시편은 광학과 TEM을 이용하여 미세조직을 관찰하였고, 360℃ water에서 부식시험을 실시하였다. 이 합금은 570℃에서 열처리를 하면 50시간 후에 β_{Nb}이 관찰되었고, 640℃에서 열처리하면 10시간 후에 β_{Zr}이 관찰되었다. Nb 첨가합금의 부식거동은 고용된 Nb 량과 형성된 β상에 영향을 받는 것으로 나타났다. 내식성은 기지 내에 과포화 된 Nb이 석출상을 형성하여 평형고용농도로 고용되면 가장 우수하였고 β_{Zr}상보다 β_{Nb}상이 형성되면 증가하였다.

Abstract

To investigate the correlation of microstructural change with aging and corrosion behavior of high Nb-containing alloy, the aging heat-treatment and corrosion test of Zr-1.5Nb alloy were performed. The specimens of 1.5 wt.% Nb-containing alloy were heat-treated at 570℃ from 0 to 1000 hours to get the $\alpha+\beta_{Nb}$ phase and at 640℃ for from 0 to 1000 hours to get the $\alpha+\beta_{Zr}$ phase after β-quenching. The microstructure of heat-treated specimens was observed by using OM, TEM and the specimens were tested in water at 360℃. The β_{Nb} phase was formed when aging time reached 50 hrs at 570℃ and the β_{Zr} phase was formed when aging time reached 10 hrs at 640℃. The corrosion behavior of Zr-1.5Nb alloys affected by the soluble-Nb and formed β phase. The good corrosion resistance was showed when the Nb content was an equilibrium soluble state in matrix and the corrosion resistance was reduced when the β_{Nb} phase was formed rather than β_{Zr} phase.

1. 서론

Zr 합금은 원자력 발전소의 피복관 및 구조 재로 사용되어 왔다. 최근 발전소의 경제성 향상을 위한 가동조건의 변화로 인하여 기존의 핵연료 피복관 재료인 Zircaloy-4 합금이 핵연료 재료로서 이용하는데 있어서 내구성이 제기되고 있다. 그리하여 부식특성과 기계적특성을 향상시키기 위한 새로운 핵연료피복관 재료를 개발하려는 많은 연구가 수행되었는데, 이들 새로 개발된 합금들은 기존 Zircaloy-4에 비하여 내식성과 크립특성을 향상시킨 것으로 보고되고 있다[1-4]. 개량된 대부분의 합금은 Nb이 첨가되어 있기 때문에 여러 연구자들은 Nb 첨가 영향에 대하여 연구하여 왔다. Nb 첨가 Zr-based 합금의 연구로부터, Nb 첨가량이 적은 합금은 우수한 내식성이 나타난 것을 보고하였다[5,6]. 또한 기지 조직 내에 β상이 형성된 합금에 대하여 연구한 결과, 부식속도는 β_{Zr}의 량이 증가되면 증가되고, β_{Nb}의 생성은 부식속도를 감소시킨다고 보고하였다[7,8]. Nb 합금의 고용영향과 형성된 제 2상에 대한 연구로 Jeong 등의 보고에 의하면 Nb 첨가 Zr 합금의 내식성 향상은 β_{Nb}상의 영향 보다는 β_{Nb}이 생성될수록 열처리를 실시함으로써 α 기지 내에 과포화된 Nb이 평형을 이루는 농도로 감소되기 때문이라고 하였다[9].

그러나 다양한 이들 연구 결과들은 β상의 생성온도에서 열처리 시간에 따른 상변화 특성과 부식과의 상관성에 대한 분석은 수행되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 Zr에 고용도 이상으로 첨가된 Nb이 열처리에 의해 β상 (β_{Nb}, β_{Zr}상)이 형성되는 과정과, 이러한 미세조직의 차이가 부식특성과 산화막 결정구조에 미치는 영향을 분석하고자 하였다. 합금은 Nb의 함량을 고용도 이상인 1.5 wt.%로 첨가하였으며, 시효열처리는 β_{Nb}상이 형성되는 570℃에서 0~1000시간 수행하였고 β_{Zr}상이 형성되는 640℃에서 0~1000시간 수행하였다. 기지 내에 존재하는 Nb의 고용농도 영향과 β상 (β_{Nb}, β_{Zr}상)의 영향이 산화막 특성에 미치는 영향을 분석하기 위하여 동일 두께의 산화막 시편을 제작 후 XRD 분석을 실시하였다.

2. 실험방법

시효 열처리에 의해 과포화 된 Nb이 기지 내에 생성되는 과정과, 이러한 상들이 부식특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Zr에 Nb 량을 1.5 wt.%로 첨가시킨 합금을 제조하였는데, 조성 및 열처리 시간은 표 1과 같다. 시편은 VAR 방법을 이용하여 300g의 button형 ingot으로 용해 후 압연하여 판재시편으로 제조하였다. 제조된 판재시편은 시편제조과정에서 도입된 공정 및 열처리이력을 모두 제거하기 위하여 1020℃에서 20min 예열 후 β-quenching을 수행하였다. 열처리된 시편은 그림 1과 같은 조건으로 일부 시편은 β_{Nb}상을 얻기 위하여 570℃에서 0~1000시간 열처리를 실시하였고, 일부는 β_{Zr}상을 얻을 목적으로 640℃에서 0~1000시간 열처리를 수행하였다. 이러한 시편의 기지조직은 광학현미경과 TEM-EDS를 이용하여 관찰하였다. 부식시험용 시편은 SiC 연마지를 이용하여 기계적으로 연마한 후, 표면 영향을 최소화 하기 위하여 HF(5%), HNO_3(45%), H_2O(50%)의 pickling 용액으로 화학적인 연마를 실시하였다. 부식시험은 360℃ 수용액

상태에서 약 18MPa의 압력을 가진 static autoclave를 이용하여 실시하였고, 부식거동은 시간에 따른 무게 증가량을 측정하여 평가하였다.

부식된 시편의 산화막은, 천이전 영역에서 거의 동일 두께를 갖는 시편에 대하여 low-angle XRD을 이용하여 분석하였다. 동일 두께의 산화막 분석용 시편은 약 30 mg/dm^2의 무게 증가량을 갖는데, 각각의 시편은 동일 무게증가량을 갖도록 부식시간을 달리 하여 제작 하였다. Low-angle XRD 분석은 모든 분석시료에 대하여 입사각을 2°로 적용하였고 scan speed를 0.5°/min으로 실시 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 미세조직 및 석출물 특성

그림 2는 제조된 시편의 열처리조건에 따른 미세조직을 편광 현미경을 이용하여 관찰한 것이다. 그림 2와 같이 수냉된 합금을 570℃와 640℃로 시간에 따라 등온 열처리를 수행한 결과, 미세조직은 바뀌었는데 광학 관찰 결과로는 구별하기가 어렵다. 이는 β 열처리와 2상의 영향으로 사료된다. β열처리 효과는 고농도의 Nb 함량에 의해서 M_s 온도가 하강하고 이로 인한 높은 구동력은 마르텐사이트의 plat의 폭을 감소시키고 미세조직을 twin 형태로 생성시킨 것으로 설명 될 수 있다[10]. 이는 quenched 조직사진에서 twin 마르텐사이트 조직이 관찰되는 것으로 확인할 수 있다. 그리고 제 2상들은 결정립 성장을 억제하는 방해물로 작용하게 된다. 이로 인하여 열처리 시간이 증가되어도 다량의 석출물이 결정립의 성장을 방해하기 때문에 시효시간에 의한 미세조직의 변화를 관찰하기가 매우 곤란하였다. 그러나 광학으로 관찰된 결과만으로는 이러한 세부적인 특성을 평가하기에는 어렵다.

Nb 첨가량과 열처리조건에 대한 석출물과 미세구조 영향을 분석하기 위하여, TEM을 이용하여 조직특성 분석을 실시하였다. 그림 3은 quenching 이후 $\alpha+\beta_{Nb}$ 영역인 570℃와 $\alpha+\beta_{Zr}$ 영역인 640℃에서 5, 50 시간 열처리한 1.5 wt.% Nb 첨가시편의 미세조직을 관찰한 결과이다. 전반적으로 quenching 된 Nb 첨가 합금은 열처리 시간이 증가됨에 따라 내부 twin이 소멸되고 결정립계에 미세한 석출물이 형성되는 것이 관찰되고 있다. 이는 내부에 과고용 된 Nb이 열처리에 의하여 결정립계에 석출상을 형성하였기 때문이다. 그림에서 $\alpha+\beta_{Zr}$ 영역인 640℃ 에서 5, 50시간 열처리한 시편이 $\alpha+\beta_{Nb}$ 영역인 570℃ 에서 동일시간 열처리된 시편에 비하여 내부에 석출된 상이 크게 관찰되었다. 또한 열처리 온도가 높기 때문에 결정립의 크기 또한 증가하였다.

그림 4는 이러한 합금계에서 형성된 석출물의 특성을 분석하고자 일부 열처리된 합금에 대한 석출물의 분석결과 이다. 570℃로 50시간 열처리된 1.5Nb 합금은 결정립계나 내부에 아주 미세한 석출상이 관찰되었는데 분석결과 이러한 석출물들은 Nb의 함량이 70 wt.%로 분석되는 β_{Nb} 임을 확인할 수 있었다. 640℃에서 50시간 열처리된 1.5Nb 합금은 아주 조대한 석출물이 관찰되었는데 분석결과 Nb의 함량이 15 wt.%인 β_{Zr} 상으로 나타났다. 이러한 석출물 특성은 열처리 온도에 의존되는 것으로 상태도 상에 나타난 석출물 특성과

일치하는 결과를 보였다.

3.2 Nb 첨가합금의 부식특성

그림 5는 1.5Nb 합금의 열처리에 따른 부식특성을 등온 열처리시간과 무게 증가량의 관계로 나타낸 결과이다. 그림 570℃로 열처리를 수행한 시편의 150일 부식 시험결과로서, quenched 된 합금은 내식성이 매우 감소된 것을 확인 할 수 있다. 열처리 시간이 증가됨에 따라 내식성은 점차 증가되는 현상이 관찰되었는데, 열처리 온도에 따라 다른 경향이 관찰되었다. 640℃로 열처리한 시편의 경우 초기에 내식성이 급격하게 증가되다가 5시간 이상 열처리하면 내식성의 변화는 없었다. 570℃로 열처리하면 50시간 까지는 내식성이 증가하지만 그 이상의 시간에서는 시효시간이 증가하여도 내식성의 차이는 관찰되지 않았다. 이와 같은 부식 거동은 기지 내에 존재하는 Nb의 역할에 의해 좌우된 것으로 생각된다.

미세조직 관찰에서도 확인된 바와 같이 quenching에 의해 Nb이 기지 내에 과포화 고용되면 내식성이 가장 감소 되었다. 열처리 시간이 증가되면 내식성이 증가되는 현상은 기지 내부에 과포화 된 Nb이 석출되면서 평형고용농도를 이루기 때문에 내식성이 증가되는 것으로 생각된다. 640℃로 열처리한 결과는 역시 570℃로 열처리된 결과와 유사한 부식 거동이 관찰되었다. 즉 high-Nb 합금에서 과포화 된 Nb이 β 상을 형성하게 되면서 기지 내의 Nb 농도가 감소되기 때문으로 사료된다. 그러나 장시간 열처리하면 570℃로 열처리된 시편보다 640℃로 열처리 된 시편에서 높은 무게 증가량을 나타내고 있는데, 이는 640℃는 β_{Zr} 생성 온도 영역으로 준 안정상인 β_{Zr}이 산화되는 도중 산화막 특성을 변화시키면서 안정한 β_{Nb} 상에 비하여 내식성을 다소 감소시키는 것으로 사료된다. 이와 같이 부식경향에서 보여지듯이, Nb 첨가 Zr 합금의 부식거동은 기지내의 Nb 농도에 의해 크게 좌우되고 열처리에 의해 생성되는 β상의 종류에 영향이 있는 것으로 관찰되었다. 시편의 내식성은 α 기지 내에 과포화 된 Nb이 평형고용농도로 감소되면 향상 되었고 640℃로 열처리하여 β_{Zr}이 생성될 때보다 570℃로 열처리하여 β_{Nb}이 생성될 때 매우 우수하게 관찰되었다.

3.3 산화막 미세구조 분석

Low-angle XRD를 이용한 산화막 결정구조 분석

Zr 합금에서 생성되는 산화막 특성 중 하나는 PBW (pilling-bedworth ratio)가 1.56으로 높기 때문에 산화막 내에 압축응력이 작용하게 되고 이로 인하여 산화막내에 고온 안정상인 tetra-ZrO_2가 형성되고, 이러한 tetra-ZrO_2 상은 부식저항 층의 역할을 하여 우수한 내식성을 가지는 것으로 알려져 있다[13]. 그림 6은 570℃에서 50시간 열처리 후 부식시험 하여 천이전 영역에서 형성된 1.5Nb 합금 시편의 산화막에 대한 결정구조 분석을 나타낸 것으로 tetra-ZrO_2와 mono-ZrO_2의 peak이 관찰되고 있다. 이와 같은 산화막 결정구조 분석을 바탕으로 하여 그림 7에 열처리를 570 및 640℃에서 10, 50시간

열처리된 합금의 동일두께 산화막에서 관찰된 tetra-ZrO_2의 분율을 정량화 하여 나타내었다. 내식성이 가장 감소된 quenched 시편에서 tetra-ZrO_2의 분율이 가장 낮게 분석되었으며, 기지 내에 β_{Nb}을 만들기 위하여 570℃로 열처리를 수행한 경우에는 열처리 시간이 증가됨에 따라 tetra-ZrO_2의 분율이 높게 증가되는 경향이 나타났으나, β_{Zr}을 만들기 위하여 640℃로 열처리를 수행한 경우에는 tetra-ZrO_2의 분율의 증가는 570℃로 열처리를 수행한 시편에 비하여 낮게 증가되는 것이 관찰되었다. 이러한 결과는 부식시험 결과와 유사한 결과로 내식성과 tetra-ZrO_2의 분율이 잘 일치되고 있다. 즉 기지 내에 Nb이 과포화 되면 tetra-ZrO_2의 분율이 감소되면서 내식성은 감소되었고, 열처리를 수행하면 tetra-ZrO_2의 분율이 증가되면서 내식성이 증가되었다. 그러나 β_{Zr} 상의 형성은 β_{Nb} 상의 형성에 비하여 β_{Zr}의 분율이 적게 관찰되고 내식성의 증가 폭이 감소되었다. 즉 α내에 Nb 농도가 평형상태가 되면 내식성은 아주 우수하였고 tetra-ZrO_2 상을 잘 유지시키는 것으로 생각된다.

4. 결론

Nb 첨가합금의 상변태 특성은 열처리 온도에 따라 다르게 관찰되었고, 이에 따른 부식 및 산화막특성은 기지조직에 고용되는 Nb 함량과 형성되는 β상에 따라 다른 경향이 나타났다.

1. 1.5Nb 첨가 Zr 합금의 생성상은 monotectoid 온도 이상인 640℃에서 열처리하면 조대한 β_{Zr}상이, monotectoid 온도 이하인 570℃에서 열처리를 수행하면 미세한 β_{Nb} 상이 형성되었다.

2. 부식시험을 수행한 결과, 기지조직 내에 Nb이 과포화 되면 내식성이 감소하였고 열처리에 의해 과포화 된 Nb 농도가 감소되면 내식성이 증가되었다. β_{Nb} 상이 형성되면 내식성이 증가하였지만 β_{Zr} 상이 형성되면 내식성이 감소하였다.

3. 산화막 결정구조 분석을 수행한 결과, 기지 내에 과포화 된 Nb은 tetra-ZrO_2 상의 안정성을 감소시켜 내식성을 감소시키는 것으로 생각된다. β_{Zr} 상의 생성은 β_{Nb} 상이 생성되는 것보다 tetra-ZrO_2 상의 안정성을 감소시키는 특성이 있는 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업인 "지르코늄 신합금 핵연료 피복관 개발" 과제의 일환으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

References

[1] G.P. Sabol, G.R. Kilp, M.G. Balfour, E. Roberts, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1023 (1989) 227.

[2] A.V. Nikulina, Y.K. Bibilashvili, P.P. Markelov, M.M. Peregu, V.A. Koterekhov, A.F. Lositsky, N.Y. Kuzmenko, Y.P. Shevnin, V.K. Shamardin, G.P. Kobylyansky, A.E. Novoselov, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1295 (1996) 785.

[3] J.P. Mordon, G. Garner, P. Beslu, D. Charquet, J. Senevat, in: Proceedings of the 1997 International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Portland, Oregon, March 2 -6 (1997) 405.

[4] S. Suzuki, K. Murakami, T. Takahashi, in: Proceedings of the 1994 International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, West Palm Beach, Florida, Apral 17 -21 (1994) 352.

[5] H.H. Klepfer, J. Nucl. Mater. 9 (1963) 65.

[6] T. Isobe and Y. Matsuo, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1132 (1991) 346.

[7] G.P. Sabol, R.J. Comstock, U.P. Nayak, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1354 (2000) 525.

[8] V.F. Urbanic, R.W. Gilbert, IAEA Techical Committee Meeting on Fundamental Aspects of Corrosion of Zr -based Alloys for Water Reactor Environments, Portland, Oregon, 11 -5 Sept. (1989)

[9] Y. H. Jeong, H.G. Kim, T.H. Kim, J. Nucl. Mater., 317 (2003) 1.

[10] D. Stewart, B.A. Hatt, J.A. Roberts, Brit. J. Appl. Phys., 16 (1965) 1081.

[11] Y.H. Jeong, J.H. Baek, S.J. Kim, H.G. Kim, H. Ruhmann, J. Nucl. Mater., 270 (1999) 322.

[12] J. Godlewski, J.P. Gros, M. Lambertin, J.F. Wadier, and H. Weidinger, ASTM STP 1132 (1991) 416.

Table 1. Alloy composition and heat-treatment of Zr-1.5Nb binary alloys

Alloy	Heat-treatment
Zr-1.5Nb	(a) 570℃($\alpha+\beta_{Nb}$ region) x 1, 5, 10, 50, 100, 500, 1000 hrs (b) 640℃($\alpha+\beta_{Zr}$ region) x 1, 5, 10, 50, 100, 500, 1000 hrs

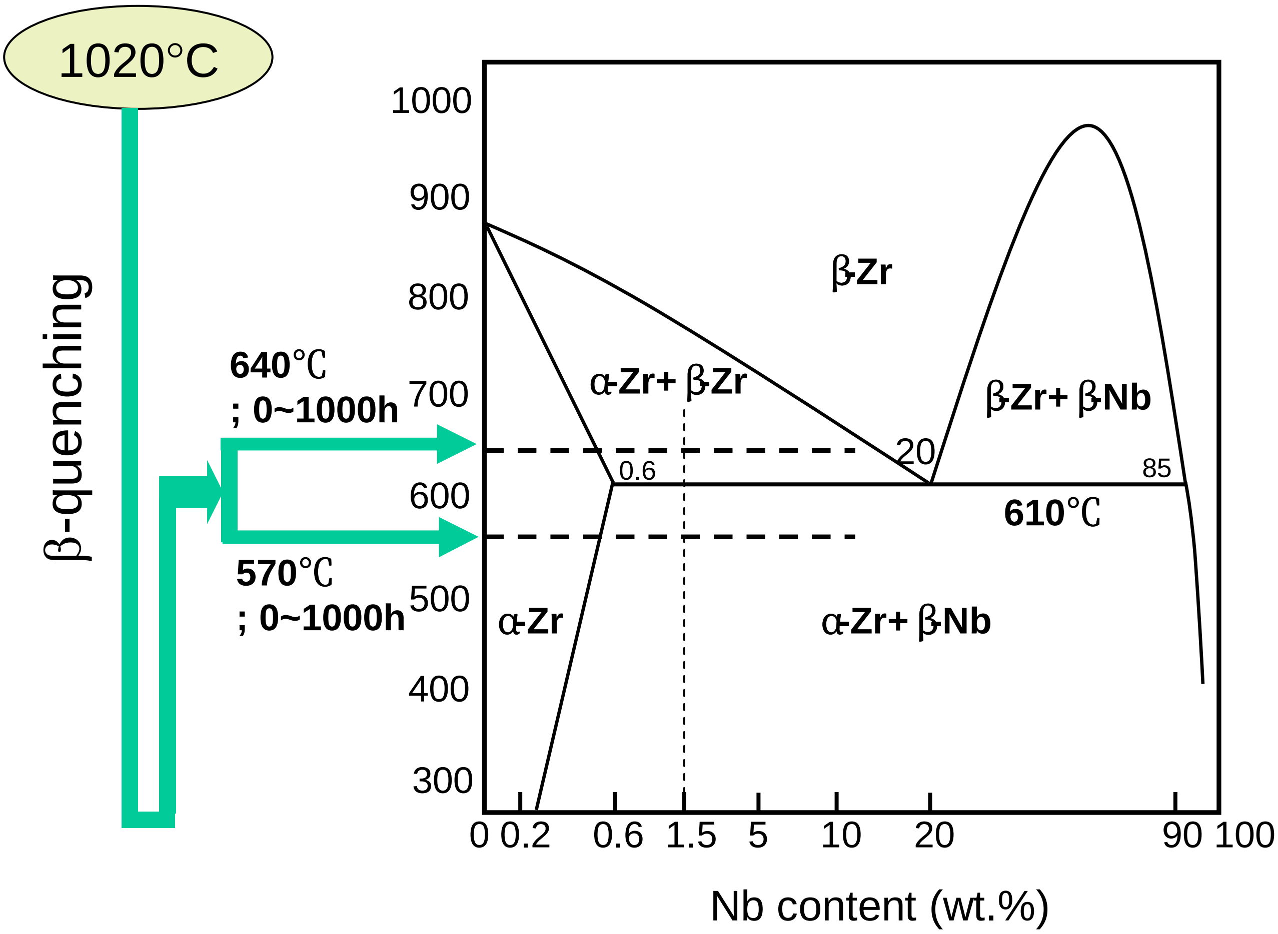

Fig.1 Experimental procedure showing the annealing condition of Zr-1.5Nb alloy

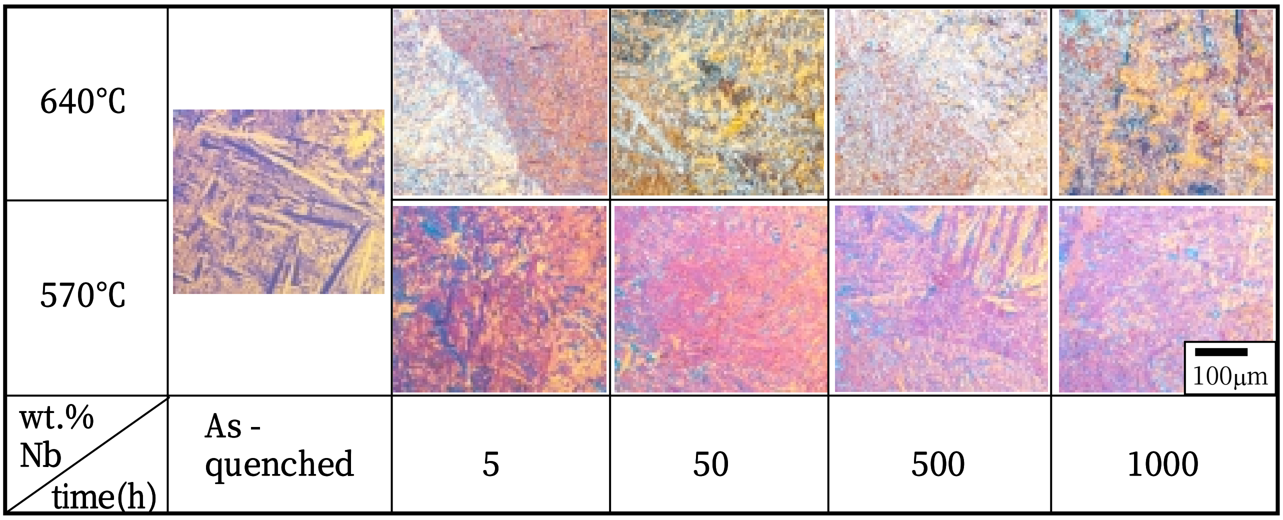

Fig.2 Microstructures of Zr-1.5Nb alloys with annealing temperature at 570 and 640℃ for 0 to 1000 hrs

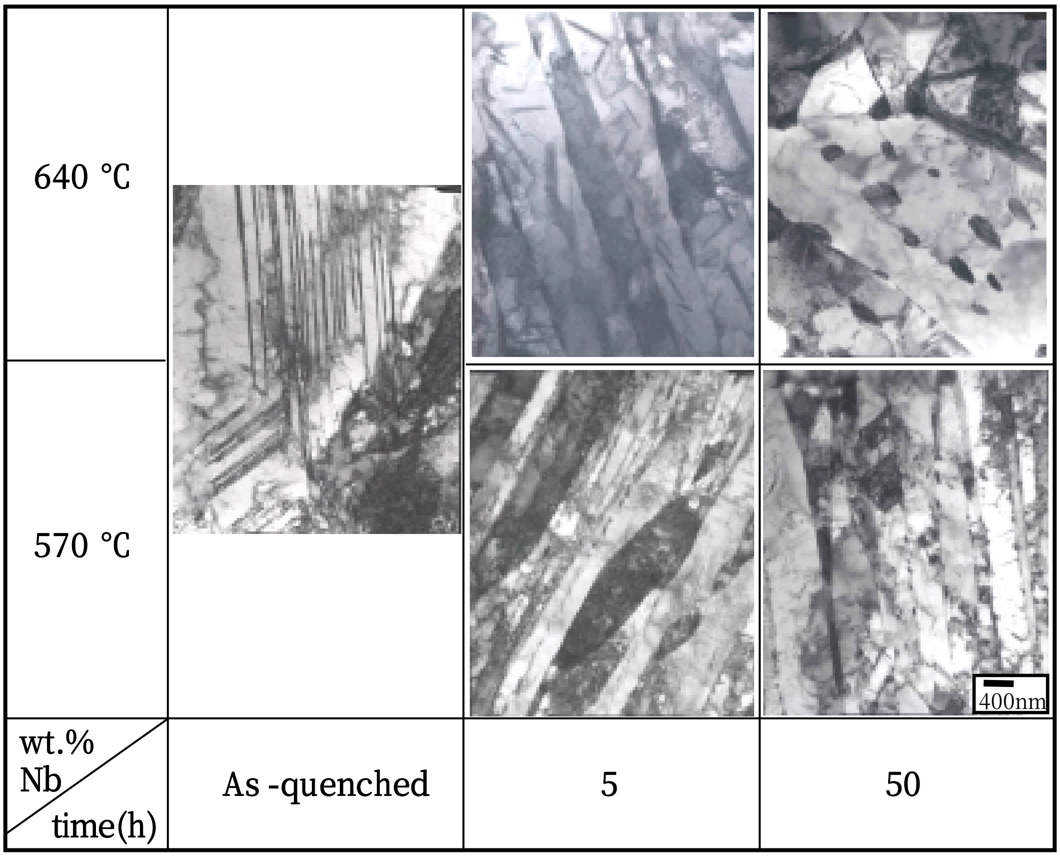

Fig.3 TEM micrographs of Zr-1.5Nb alloys with annealing temperature at 570 and 640℃ for 0 to 50hr

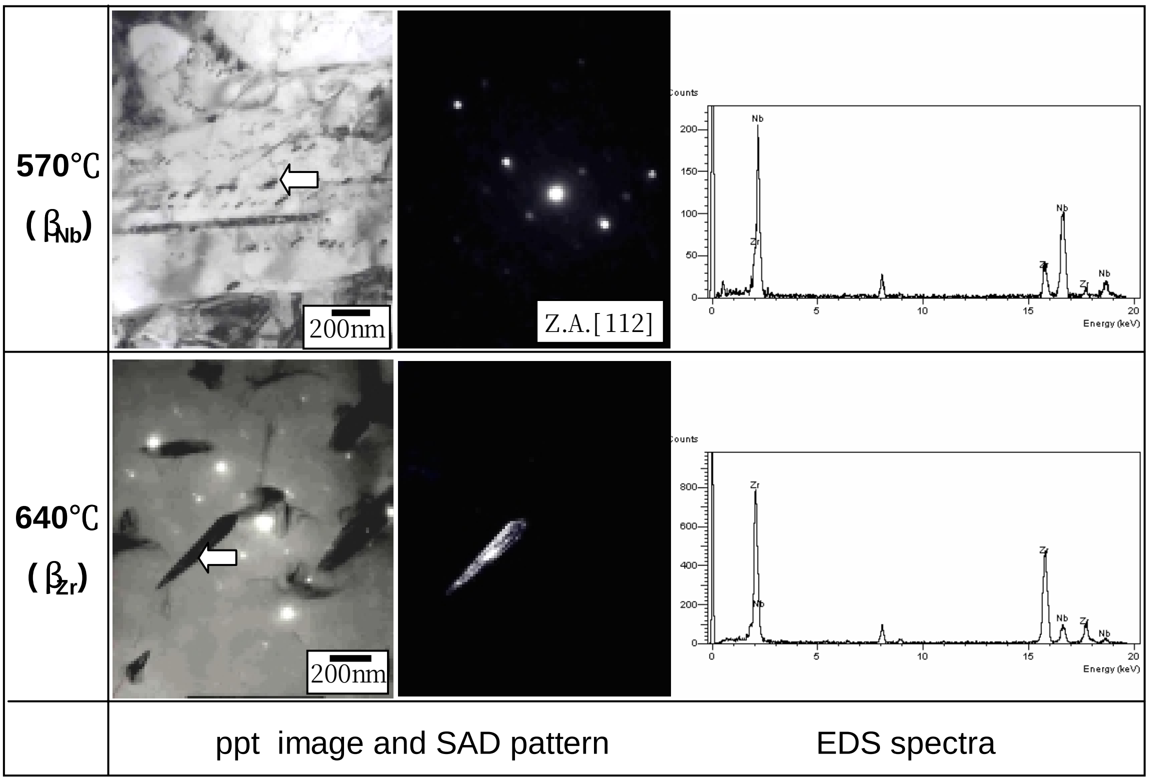

Fig.4 Second phase precipitates in Zr-1.5Nb alloys with annealing temperature at 570 and 640℃ for 50hr

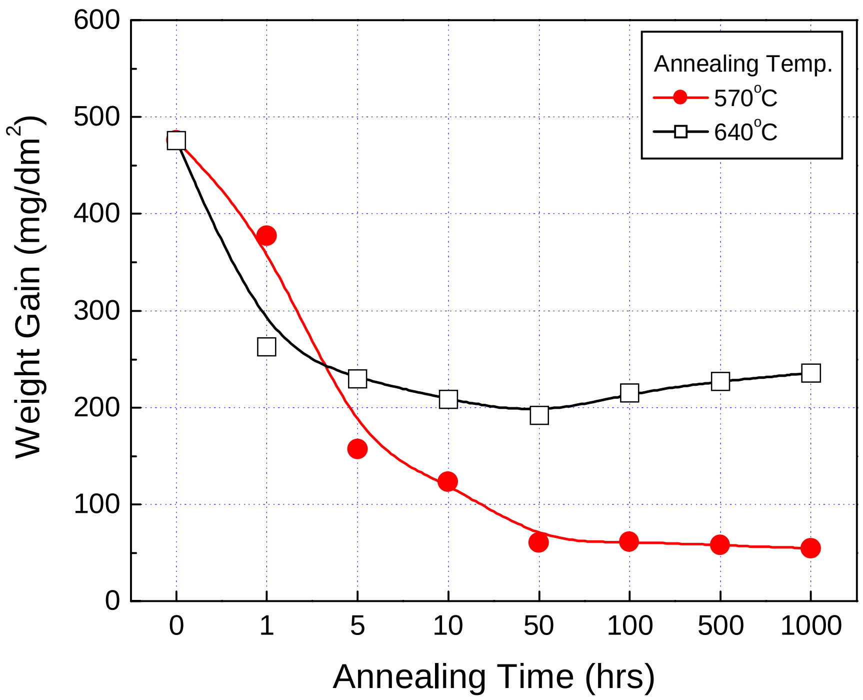

Fig.5 Corrosion behavior of annealing time vs weight gain on Zr-1.5Nb alloys at 360℃ in water for 150 days

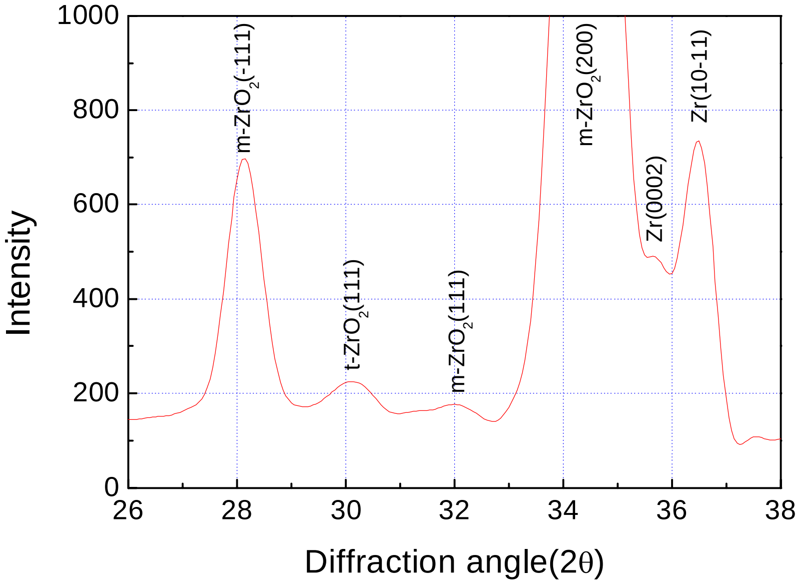

Fig.6 Diffraction pattern on zirconium oxide of Zr-1.5Nb alloy formed in water at 360℃ (570℃x 50hr annealing)

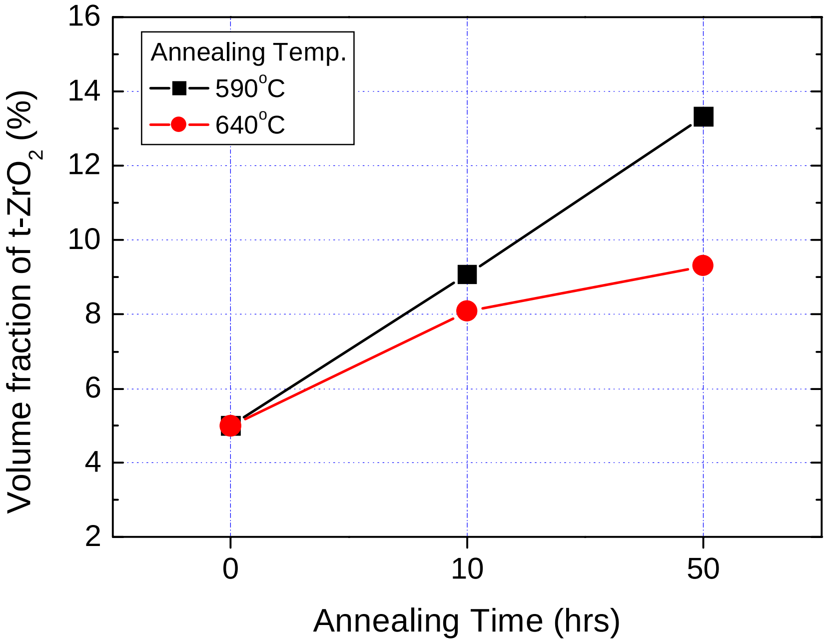

Fig.7 Volume fraction of tetra-ZrO_2 at equal weight gain of zirconium oxide at pre-transition (570 and 640℃ at various annealing time)