

Nb 첨가 Zr 합금의 열처리조건에 따른 LiOH 용액에서의 부식특성 연구

Corrosion Characteristics with Heat-treatment of Zr-xNb Alloys in LiOH Solution

김현길, 김도훈, 정용환*, 정연호*

연세대학교 금속공학과
*한국원자력연구소

요약

핵연료피복관용 신합금을 개발하기위한 연구의 일환으로 Zr-xNb(x=0.2, 1.0 wt.%) 합금을 제조하여 Nb 첨가량과 마지막 열처리온도 변화가 미세조직 변화와 부식특성에 미치는 영향을 조사하였다. 열처리된 합금의 미세조직을 관찰한결과 Nb 첨가량이 높은 합금에서 결정립의 크기는 감소하고 재결정은 지연되었다. 360°C, 70ppm LiOH 조건에서 부식시험 결과 Nb 첨가량이 낮은 0.2Nb 합금이 1.0Nb 합금에 비하여 우수한 부식저항성을 보였다. 0.2Nb, 1.0Nb 합금 모두 일정시간 부식후에 표면이 떨어져나가는 현상이 관찰되었다. 0.2Nb 합금의 부식거동은 열처리 변화에 거의 영향을 받지않으나 1.0Nb 합금은 열처리조건에 따라 부식거동이 다르게 나타났는데, 475°C로 열처리를 수행 하였을 때 가장우수한 내식성 보였다. TEM을 이용하여 1.0Nb 합금의 미세조직을 관찰한 결과 475°C 열처리 합금에서는 β -enrich 상이 관찰되었으나 425°C와 590°C로 열처리된 합금은 β -Zr 상이 관찰되었다.

Abstract

To develop the cladding materials, the effects of Nb addition and the final heat treatment on the microstructure and corrosion characteristics of Zr-xNb(x=0.2, 1.0 wt.%) alloys were investigated. The grain size decreased and the recrystallization was delayed at the 1.0Nb content alloy as compared to 0.2Nb alloy. It was observed from corrosion test at 360°C, 70ppm LiOH solution that the corrosion resistance was higher in the 0.2Nb alloys than 1.0Nb alloys. As far as the final heat treatment concerned, the specimen of annealing temperature on 475°C had good corrosion resistance in the 1.0Nb alloys unlike the 0.2Nb alloy. The β -enrich precipitate was observed in the annealed specimen at 475°C, but the β -Zr precipitate was observed in the annealed specimen at 425 and 590°C.

1. 서론

원자력발전소에서 발전소의 열효율 향상을 위한 고연소도 조건으로 바뀔에 따라, 현재 사용중인 Zircaloy-4 합금은 부식 가속으로 인한 내구성에 대한 문제가 제기되어 새로운 합금 개발이 필요하게 되었다. 특히 경수로(PWR)에서는 냉각수 내에 효율적인 중성자 흡수를 위하여 붕산수를 첨가하여 사용하는데, 이로 인하여 pH 값이 감소하게 된다. 이 pH 량의 감소 보정을 목적으로 LiOH를 첨가하는데, 이 경우 지르코늄 합금의 부식 가속 현상이 발생하고 LiOH의 농도가 약 30~70ppm 이상에서 부식이 가속되는 것으로 나타나 있다^{1~4)}. 따라서 원전선진국에서는 ZIRLO⁵⁾나 NDA⁶⁾, M5⁷⁾, E635⁸⁾ 등과 같은 새로운 합금을 개발하여 고연소도 조건과 LiOH 가속부식 조건에 알맞는 피복관재료로 사용하기 위한 연구를 수행하고 있다. 이들 합금을 보면 공통적으로 Nb를 첨가하여 내식성과 기계적 강도를 향상시킨 것을 알 수 있는데, ZIRLO, M5 그리고 E635는 고용도 이상(1.0Nb)을 첨가한 합금이고 NDA는 고용도 이하(0.1Nb)로 첨가하여 개발한 합금이다. 따라서 본 연구에서는 Nb 첨가량을 고용도 이상(1.0Nb)과 고용도 이하(0.2Nb)로 변화한 후 열처리를 달리하여 70ppm의 LiOH 분위기 부식실험을 통해 LiOH 분위기에서 Nb의 적정함량과 마지막 열처리조건이 부식에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 Nb의 첨가량 변화 따른 열처리 변화가 70ppm의 LiOH 분위기에서 부식과 산화막 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 Nb 첨가량을 0.2와 1.0 wt.%로 변화시킨 Zr-xNb의 2원계 합금을 제조하였다. 시편은 200g의 button형으로 진공 Arc 용해하여 준비하였고, 용해된 합금은 β -열처리, 열간압연과 냉간압연 공정을 수행하여 판재시편으로 제조하였다. 제조된 합금은 열처리조건을 각각 425, 475 및 590℃에서 2시간 실시하여 준비하였다. 마지막 열처리 변화가 조직에 미치는 영향을 분석하기 위하여 광학현미경으로 조직을 관찰하였고 미세조직을 분석하기 위하여 TEM 관찰을 실시하였다. TEM 관찰용시료는 60~70 μ m까지 기계적으로 연마하고 에탄올(90%)과 과염소산(10%)을 혼합한 용액에서 -45℃, 15V의 조건으로 jet polishing 하여 준비하였다. 부식특성을 평가하기 위하여 15×20×1 mm³의 판상시편으로 가공하고 SiC 연마지로 표면을 연마한 후 증류수(50%)와 질산(45%) 그리고 불산(5%)의 혼합용액에서 산세처리하여 부식시편을 준비하였다. 부식시험은 360℃, 70ppm의 LiOH(2750psi)수용액 조건에서 Autoclave를 이용하여 실시하였으며, 무게증가량을 측정하여 내식성을 평가하였다. 부식시험 중에 산화막 표면을 관찰하기 위하여 일정 시간동안 부식된시편의 표면에 대하여 광학현미경을 이용하여 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 제조된 시편의 마지막 열처리 조건에 따른 미세조직을 나타낸 사진이다. 그림에서 보는 바와같이 전반적으로 1.0 wt.% Nb를 첨가한 합금이 0.2 wt.% Nb를 첨가한 합금보다 결정립이 미세하게 관찰되었다. 0.2 Nb 첨가합금에서는 425℃ 열처리 후에 대부분 가공조직 상태이고 부분적으로 미세하게 결정립이 생성되고 있다. 475℃로 열처리온도가 증가함에 따라 가공조직이 사라지면서 결정립이 성장한 것을 볼 수 있으며, 590℃에서는 모든조직이 재결정된 것을 볼 수 있다. 1.0 Nb 첨가 합금은 425℃로 열처리한 경우 0.2Nb 합금보다 미세한 가공조직 상태로 남아있고, 475℃로 열처리온도가 증가하여도 대부분의 조직이 가공된 상태로 있으나 일부 미세하게 재결정된 결정립이 보이고 있다. 590℃로 열처리한 경

우에는 모두 재결정된 조직으로 관찰되었다.

그림 2는 Nb 첨가 2원계 합금에서 Nb함량 및 열처리온도 변화가 부식거동에 미치는 영향을 조사하고자 70ppm의 LiOH 수용액, 360°C 온도에서 부식시험한 결과이다. 이를 시간에 따른 무게 증가량으로 나타낸 결과, 0.2Nb 합금이 1.0Nb 합금에 비하여 무게 증가량이 적은 것을 볼 수 있다. 0.2Nb 합금에서는 초기 3일 부식량보다 15일 부식량이 약간 감소하는 경향을 보이고 그 이후에 미세하게 증가하는 경향을 보이고 있다. 1.0Nb 합금에서는 15일까지는 급격한 무게 증가량을 보이거나 그이후에는 무게증가량이 거의 없는 경향을 나타내고 있다.

그림 3은 0.2Nb 합금에서 무게증가량이 감소된 15일 부식시험시편의 산화막 표면을 광학현미경으로 관찰한 결과이다. 열처리온도가 다른 세합금에서 모두 표면에 검은 반점이 관찰되었는데, 이 부분에서 부식중에 산화막이 떨어져나가 무게증가량이 감소된 것으로 사료된다.

그림 4는 1.0Nb 합금에서 무게증가량이 둔화되는 30일 부식시험된 산화막의 표면관찰사진으로 0.2Nb 합금에서 관찰된 바와 같은 반점이 나타났는데 0.2Nb 합금에서보다 넓은 범위에서 형성되었고 이 역시 산화막이 떨어져나간 것으로 생각되며, 이와같은 현상으로 인하여 부식시험 30일 이후에 무게증가량이 거의 없는 경향이 나타나는 것으로 사료된다.

그림 5는 열처리온도 변화에 따른 무게증가량을 나타낸 결과이다. 0.2Nb 첨가 합금은 열처리온도에 거의 영향을 받지 않고 있으나, 1.0Nb 첨가 합금은 열처리온도가 475°C에서 가장 우수한 내식성을 보이고 425°C와 590°C에서 내식성이 감소하는 경향을 보이고 있다. 그러나 이런 경향은 더 오랜시간 시험을 실시해야만 정확히 평가될 수 있을 것으로서 계속하여 실험 중이다.

그림 6은 열처리온도 조건에 따라 내식성이 변화되는 1.0Nb 합금의 미세구조를 TEM으로 관찰한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 열처리 온도가 증가함에 따라 가공조직이 사라지고 점점 재결정화되어 열처리온도 590°C에서는 모두 재결정된 것을 볼 수 있다. 또한 관찰된 석출물에 대하여 EDS 분석결과 425°C의 재결정된 조직에서 관찰된 석출상은 Nb 함량이 18 wt.%로 β -Zr임을 알 수 있고 475°C로 열처리된 시편에서 관찰되는 석출상은 Nb 함량이 47 wt.%인 β -enrich 상이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 그리고 590°C로 열처리된 조직은 석출상이 조대해지고 분율은 증가하나 Nb 함량이 12 wt.%인 β -Zr상이 관찰되었다. 이와 같은 결과로 보아 475°C로 열처리 하였을 경우 β -enrich 상이 형성되어 내식성이 우수한 결과를 보이거나 425°C 및 590°C로 열처리 한 경우에는 β -Zr 상이 형성되어 내식성이 감소되는 것으로 사료된다.

4. 결론

- (1) Nb을 첨가한 Zr-xNb 2원계 합금을 동일조건에서 열처리 하였을때, 0.2Nb 합금보다 1.0Nb 합금의 결정립이 더 미세한 것으로 관찰되어지고 따른 재결정거동도 지연되는 경향을 보였다.
- (2) 70ppm LiOH 분위기에서 부식시험 결과 0.2 Nb 합금이 1.0 Nb 합금에 비하여 내식성이 우수하였다.
- (3) 부식시험의 산화막 표면을 관찰한 결과 0.2Nb 합금은 15일, 1.0Nb 합금은 30일 되는 구역에서 산화표면이 떨어져 나간 것을 관찰할 수 있었다.
- (4) 부식시험 결과 0.2Nb 합금에서는 열처리온도가 부식에 영향을 미치지 않았다. 그러나

- 1.0Nb 합금에서는 열처리에 의해 내식성이 약간 달라지는 경향을 보였다.
- (5) Zr-1.0Nb 합금에 대해 TEM 관찰을 실시한 결과, 465℃로 열처리된 합금에서는 β -enrich 상이 관찰되었으나 425, 590℃로 열처리된 합금에서는 β -Zr 상이 관찰되었다.

후 기

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. E. Hiller and J.S. Chirigos, WADP-TM-307, (1962)
2. 정용환, 백종혁, 김선재, 김경호, 최병권, 방제건, 대한금속학회지, Vol. 36 (1998) 1138.
3. S. G. McDonald, G. P. Saboland, K. D. Sheppard, ASTM STP 824 (1984) 519.
4. N. Ramasubramanian, N. Precoanin and V.C. Ling, ASTM STP 1023 (1989) 187.
5. G. P. Sabol, G. R. Kilp, M. G. Balfour and E. Roberts, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1023 (1989) 227.
6. K. Yamate, A. Oe, M. Hayashi, T. Okamoto, H. Anada, S. Hagi, Amer. Nucl. Soci, Portland, Oregon, March 2-6, (1997) 318.
7. J. P. Mardon, G. Garner, P. Beslu, D. Charquet, J. Senevat, Amer. Nucl. Soci, Portland, Oregon, March 2-6, (1997) 405.
8. A. V. Nikulina, Y. K. Bibilashvili, P. P. Markelov, M. M. Peregud, V. A. Koterekhov, A. F. Lositsky, N. Y. Kuzmenko, Y. P. Shevnin, V. K. Shamardin, G. P. Kobylansky, A. E. Novoselov : Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1295 (1996) 785.

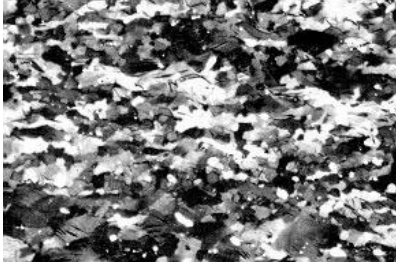
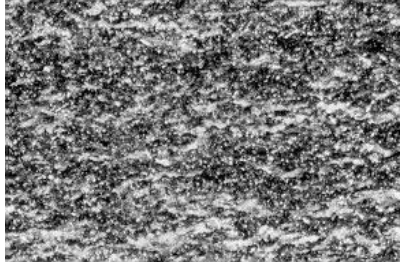
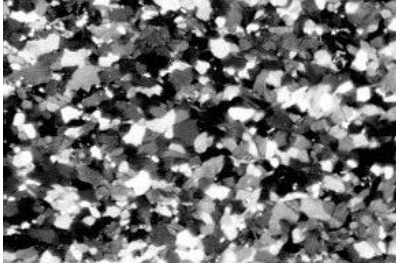
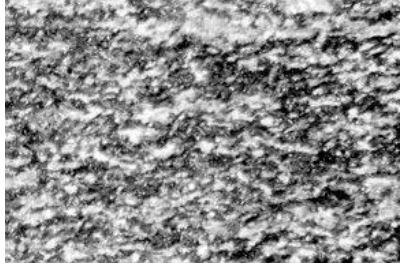
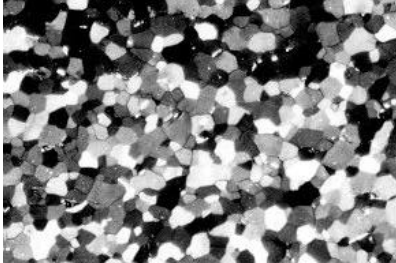
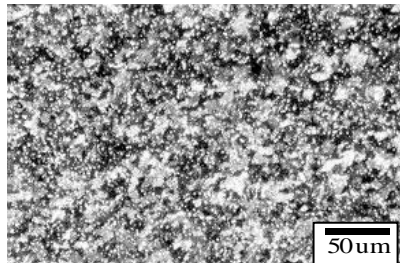
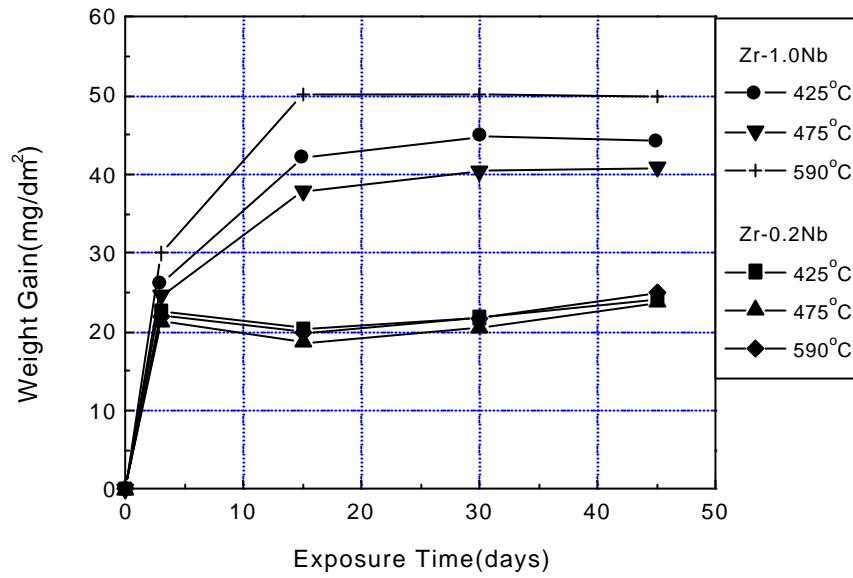
| Alloy Annealing Temp. | Zr-0.2Nb | Zr-1.0Nb |
|--------------------------|---|---|
| 425°C |  |  |
| 475°C |  |  |
| 590°C |  |  |

Fig. 1 Variation of microstructures of Zr-xNb alloys with annealing temperature for 2hour

Fig. 2 Corrosion behaviors of Zr-xNb binary alloys in 70ppm LiOH



solution at 360°C

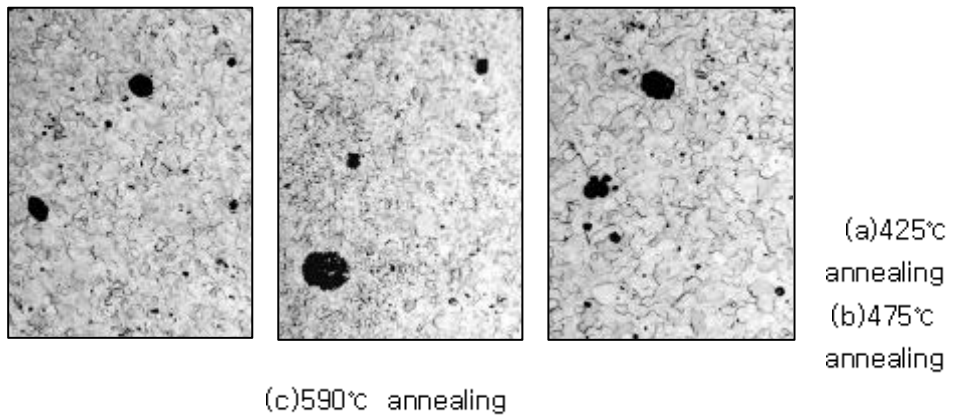


Fig. 3 Microstructures on oxide surface of Zr-0.2Nb binary alloys in 70ppm LiOH solution at 360°C for 15 days

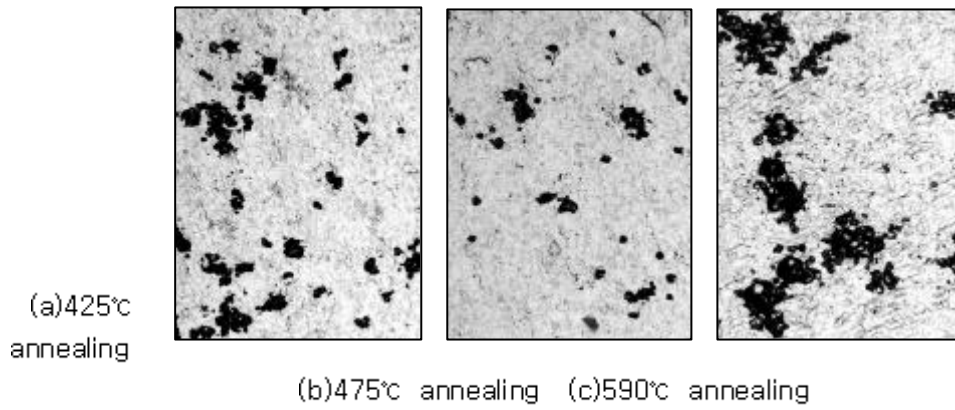


Fig. 4 Microstructures on oxide surface of Zr-0.2Nb binary alloys in 70ppm LiOH solution at 360°C for 30 days

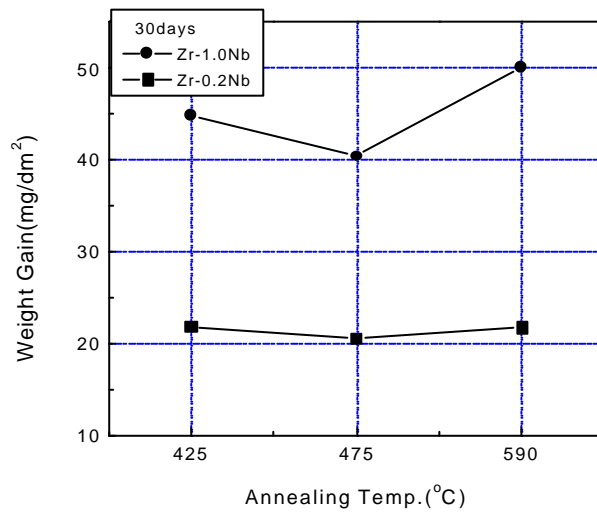


Fig. 5 Corrosion behaviors of Zr-xNb binary alloys in 70ppm LiOH solution at 360°C as function of annealing temperature

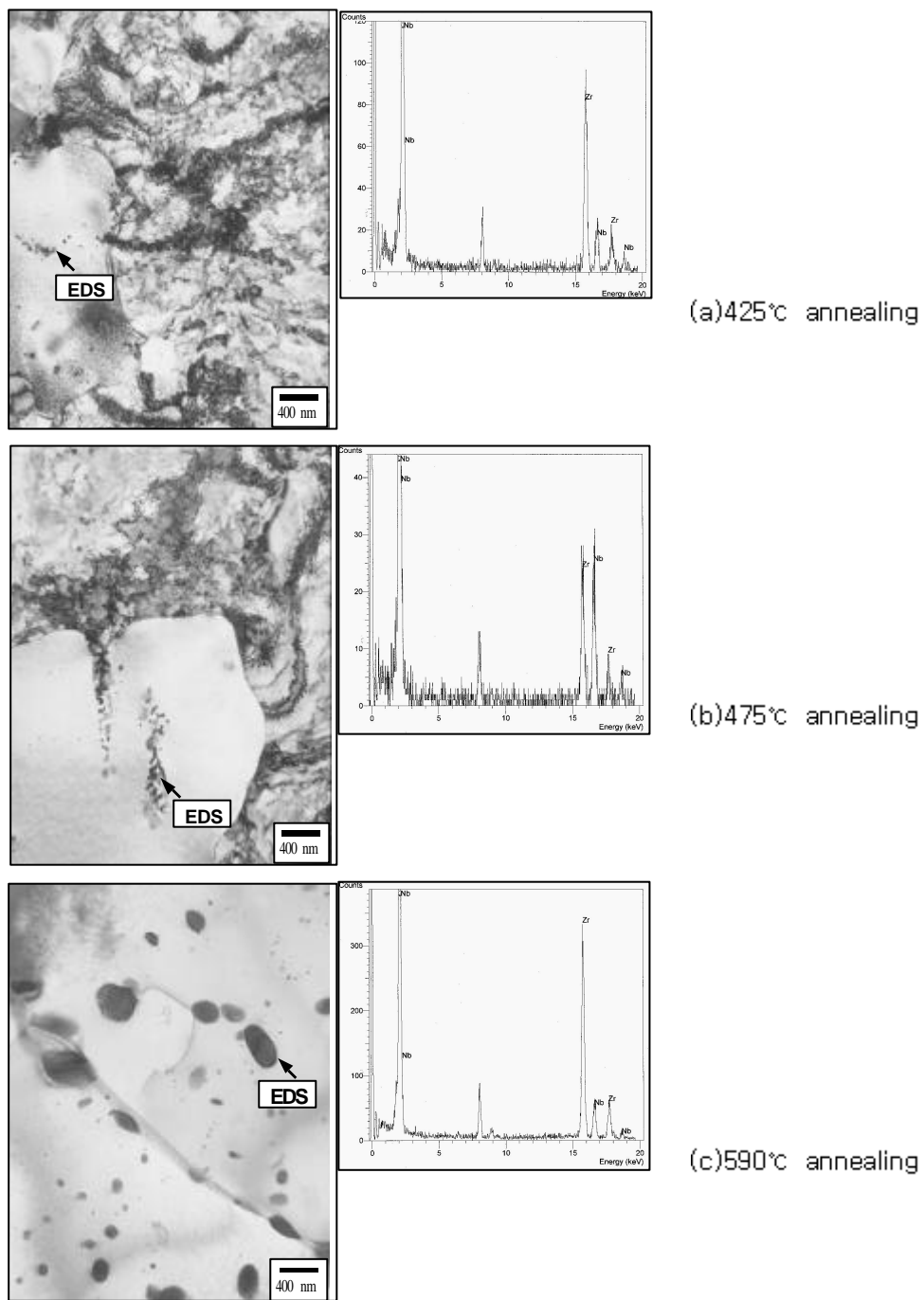


Fig. 6 TEM micrographs of Zr-1.0Nb binary alloys as function of annealing temperature