2003 추계학술발표회 논문집 한국원자력학회

Zr-Nb-Sn계 합금의 부식특성 및 기계적 특성에 미치는 가공변수 영향 Effects of Manufacturing Parameter on Corrosion Characteristics and Mechanical Properties of Zr-Nb-Sn Alloys

김선기, 홍순익 충남대학교 금속공학과 대전광역시 유성구 궁동 220

박정용, 정용환 한국원자력연구소 대전시 유성구 덕진동 150

요 약

Zr합금은 첨가원소에 따라 다양한 석출물을 형성하며, 부식거동 및 기계적 성질 등이 냉간가공방향과 열처리 또는 조성에 의해 영향을 받기 때문에 우수한 내식성 및 기계적 성질을 얻기 위해서는 적절한 가공변수의 적용이 필수적이다. 본 연구에서는 Zr-Nb-Sn합금을 제조하여 합금조성, 열처리, 냉간가공방향등의 변수에 대한 영향을 관찰한 결과, 미세구조에서 관찰된 석출물은 열처리 온도가 낮은 580℃시편에서 ♣-Nb와(ZrNb)₂Fe가 열처리 온도가 높은 680℃시편에서 ♣-Zr이 주로 관찰되었으며, 냉간가공방향에 따른 특성으로 교차방향 냉간가공된 시편이 단방향 냉간가공된 시편에 비하여 (0002)면의 집합조직이 더 발달되어 경도 측정치 또한 높게 나타났다. 이러한 결과를 부식특성과 연관지으면 열처리 제어에 의해 ♣-Nb석출물을 형성시킨 시편이 더 우수한 내식성을 보였고 교차방향 냉간가공으로 (0002)면의 집합도가 더 발달된 시편에서 미소하지만 좀더 높은 내식성을 나타내었다.

Abstract

Corrosion behavior and mechanical property of Zr-base alloys are greatly dependent on rolling direction, heat treatment and chemical composition by the action of precipitation. So proper manufacturing parameter is essential to obtain superior corrosion resistance and mechanical property in Zr alloys. Effects of manufacturing parameter and heat treatment on the corrosion behavior of Zr-Nb-Sn alloys were investigated in this study. \$\mathbb{\beta}\$-Nb along with (ZrNb)2Fe precipitation and \$\mathbb{\beta}\$-Zr were observed at 580°C and 680°C respectively. Texture of (0002) plane developed more easily in cross rolling than direct rolling. Results of corrosion experiment revealed that good corrosion resistance was shown in the specimen which contains \$\mathbb{\beta}\$-Nb precipitation as well as the specimen in which cross rolling was carried out.

1. 서론

핵연료피복관은 고온, 고압의 원자로 내에서 이산화우라늄의 핵분열 반응시 생성되는 방사성 물질이 외부로 유출되는 것을 막아주는 1차적인 방어벽이다. 최근까지 대부분 가압경수로(PWR)에서는 Zircaloy-4 합금이 핵연료피복관 재료로 사용되어 왔으나, 발전효율의 개선을 위하여 원자력발전소의 가동 조건이 가혹하게 변화하는 추세에 따라 Zircaloy-4 합금보다 내식성이 향상된 핵연료피복관 재료를 개발하기 위한 연구들이 진행되고 있다¹⁻⁴⁾.

Zr 합금은 합금원소 또는 불순물에 따라 다양한 석출물을 형성하며, 부식거동 및 기계적 성질등이 열처리에 의한 석출물의 특성에 큰 영향을 받기 때문에 우수한 내식성 및 기계적 성질을 얻기 위해서는 적절한 제조공정의 제어가 필수적이다. 특히, Nb이 첨가된 Zr 합금은 첨가량과 열처리 온도에 따라 석출물의 특성과 그에 따른 부식 특성이 매우 민감하게 변하는 것으로 알려져 있다⁵⁻⁶⁾. 또한 Sn의 경우는 a안정화 원소로 작용하며 기계적 강도를 증가시키는 주요원소이다. 내식성 관점에서는 Sn의 첨가량을 가능하면 적게(0.4wt% 이하) 첨가하였을 때 가장 우수한 부식 특성을 나타내나, 기계적 특성까지 고려하면 일반적으로 0.4-1.5wt%범위에서 첨가하는 것이 적당하다고 알려져 있다⁷⁻⁸⁾. 이에 본 연구에서는 조성을 Nb의 고용도 이하와 이상 두조건에 대하여 Sn의 변화를 주었으며, 가공변수로서 열처리 온도를 580, 680℃로 나누어 실험을 실시하였다. 또한제조시 실시하는 냉간압연 방향에 대하여 direct rolling과 cross rolling두가지로 나누어 실시하였으며 이렇게 제조된 시편에 대하여 광학현미경조직관찰, TEM 미세조직관찰, texture 분석, 경도측정 및 부식시험 등을 수행하였다.

2. 실험방법

Zr-Nb-Sn계 합금의 부식특성에 미치는 가공변수의 영향을 조사하기 위하여 표 1과 같은 4종류 의 합금을 그림 1의 방법으로 제조하였다. 합금 제조에는 99.9%의 sponge Zr과 99.99%이상의 고 순도를 갖는 Nb이 사용되었으며, 합금 조성편석이나 불균질한 분포를 방지하기 위하여 VAR (Vacuum Arc Remelting)방법으로 수차례 반복 용해하여 button형태의 잉고트가 제조되었고, 조 성의 균질화를 위하여 1020℃에서 30분간 유지 후 수냉하는 β-qunching열처리가 행하여졌다. 잉 고트는 열간 압연이 수행된 후 그림 1에서 보여주는 바와 같이 두가지 방법에 대한 냉간압연과정 과 중간열처리를 거쳐 두께 1mm의 판재형태로 제작하였다. 제조공정의 부식특성을 평가하기 위하 여 각 시편을 $15 \times 25 \times 1$ mm의 규격으로 절단하여 SiC연마지로 1200번까지 기계적 연마를 수행한 후 부식시편의 표면조건 영향을 최소화하기 위하여 5% HF, 30% HNO3, 15% H₂SO4, 50% H₂O의 혼합용액에서 산세(pickling)처리하여 시편을 준비하였다. 부식특성은 부식시간에 따른 무게증가량 으로 평가하였는데, static autoclave를 사용하여 360℃, 2750psi의 water와 70ppm LiOH상태에서 시험을 하였다. 미세조직은 광학현미경(OM)과 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 관찰하였으며, TEM시편은 처음에 70μm까지 기계적으로 연마하고 이후 twin-jet polishing을 이용하여 준비하였 다. twin-jet polishing을 위해서 ethanol에 10%의 perchloric acid를 첨가한 용액을 사용하였으며 시편의 산화방지를 위하여 온도를 -40℃로 유지하였다. 석출물 및 제 2상은 JEOL사의 200kV용량 의 TEM을 이용하여 관찰하였으며 그 성분은 TEM에 부착된 EDS를 이용하여 관찰하였는데 이 때 beam의 크기는 약 20mm로서 이 이상 크기의 석출물에 대해서만 정량적인 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2와 3은 광학현미경을 이용하여 각각 열처리에 따른 미세조직과 냉간가공 방향에 따른 미세조직을 나타낸 것이다. 그림 2에서 보이는 바와같이 Sn의 함량 증가에 따라 결정립의 크기는 별다른 차이가 나타나지 않고 있으며, 이는 열처리 온도가 580℃에서 680℃로 증가되어도 같은 결과를 보이고 있다. 이러한 결과는 상온에서 순수 α-Zr내 Sn의 고용도가 약 1.6-2.0wt.%로서 본연구에서 사용된 Sn은 모두 고용되어 미세조직의 변화에는 큰 영향을 미치지 않은 것으로 생각되어진다. 한편 Nb의 함량 증가에 따라 결정립의 크기는 작아지고 있으며, 이는 Nb가 고용도 이상첨가되어짐에 따라 미세조직 내에 제 2상이 석출되고 이 석출물들로 인하여 발생된 pinning 효과에 의해 결정립의 성장이 방해를 받아 결정립 성장속도가 늦어져 미세화 된 것으로 사료된다. 한편 1.5wt%Nb의 함량을 가지는 시편에서 온도 증가에 따른 결정립의 크기변화는 열처리 온도의상승으로 재결정 이후 결정립 성장이 이루어져 오히려 Nb의 함량이 적은 시편보다 약간 큰 결정립이 관찰 되었다. 그림 3의 냉간가공 방향에 따른 미세조직 변화는 direct rolling과 cross rolling에 따른 변화가 관찰되지 않았다.

그림 4는 TEM을 이용하여 열처리에 따른 미세조직을 관찰한 결과이다. 전반적으로 재결정 조 직을 보이고 있으며, 열처리 온도증가에 따라 결정립의 크기가 증가된 것을 볼 수 있다. 모든 시 편에서 결정립 내외에 걸쳐 고루 석출물이 존재하고 있으며, 1.5wt%Nb의 함량을 가지는 시편은 0.4wt%Nb의 함량을 가지는 시편에 비해 상대적으로 많은 수의 석출물이 관찰되고 있으며, 그 모 양과 크기에도 뚜렸한 차이를 보이고 있다. 0.4wt%Nb의 함량을 가지는 시편은 전반적으로 작고 둥근 형태의 석출물을 내포하고 있으며, 열처리 증가에 따라 석출물의 크기가 다소 증가하는 형태 를 보이고 있다. 한편 1.5wt%Nb의 함량을 가지는 시편은 작고 둥근 형태와 일부 길쭉한 형태가 소량 관찰되고 있으며, 열처리 온도의 증가에 따라 그 수는 줄었지만 석출물의 크기가 많이 증가 한 것을 관찰할 수 있었다. 한편 Sn의 경우 함량이 증가되어짐에 따라 석출물의 양이 다소 증가 하는 것으로 관찰되었다. 이는 Sn이 기지조직내에 고용되어짐에 따라 다른 원소들의 고용도가 낮 아져 석출이 발생되는 것으로 판단되어진다. Zr합금의 부식특성은 미세조직 변화와 밀접한 관계가 있다. 특히 고온, 고압의 환경에서 부식거동은 석출물 특성에 크게 영향을 받고 있으므로 석출물 이 부식특성에 미치는 영향에 관해서는 많은 연구대상이 되고 있다. 따라서 좀 더 자세히 석출물 의 특성을 알아보기 위하여 EDS분석과 SAD pattern 분석을 실시하였다. 그림 4는 실험된 모든 시편에서 관찰되어진 석출물을 분석한 것으로서 크게 3종류가 관찰되어졌다. 그림 4-(a)의 약 100-150nm의 크기를 가지는 둥근형태의 석출물은 열처리 온도가 680℃이고 1.5wt%의 Nb함량을 가지는 석출물을 제외한 거의 모든 시편에서 관찰되고 있다. EDS분석을 통해 석출물의 성분분석 을 실시한 결과 Zr, Nb, Fe로 구성되었으며, SAD pattern으로 석출물의 결정구조를 분석한 결과 bcc구조의 Zr₂Fe타입에 Nb가 첨가된 형태인 것으로 분석되었다. Nb의 경우 610℃에서 순수 a -Zr내의 고용도가 약 0.6wt%로 알려져 있지만 실험에서 관찰된 바와 같이 고용도 이내의 함량을 가지는 0.4wt%를 포함한 시편에서도 일부 석출물이 관찰되는 것으로 보여지고 있다. 그림 4-(b) 의 약 80nm의 크기를 가지는 작고 둥근형태의 석출물은 열처리 온도가 580℃이고 1.5wt% Nb의 함량을 가지는 시편에서만 관찰되고 있으며, EDS분석을 통해 석출물 성분분석을 실시한 결과 69at%Nb를 가지는 B-enriched석출물로 관찰되었으며, SAD pattern으로 석출물의 결정구조를 분 석한 결과 bcc구조의 🖟-enriched상으로 분석되었다. 4-(c)의 길쭉한 석출물은 열처리 온도가 68 0℃이고 1.5wt%Nb를 가지는 시편에서만 관찰되고 있으며, 이에 대하여 EDS 및 SAD pattern을 분석한 결과 Nb를 약 21wt%를 가지는 β-Zr으로 확인되었고, 이러한 결과는 표 2와 3에 열처리 온도와 시편 조성에 따라 관찰된 석출물의 형태로 정리하였다.

그림 5는 XRD를 이용하여 냉간가공 방향에 따른 (0002)면의 집합조직 발달정도를 측정한 결과로서 시편제조 시의 중간 열처리 온도는 580℃로 동일하였고 단지 냉간가공 방향만 direct rolling과 cross rolling으로 변화를 준 것이다. 그림에서 보이는 바와 같이 direct rolling된 시편에서 두부분으로 (0002)면의 pole이 나뉘어 있었지만 cross rolling된 시편에서는 중심부로 (0002)면의 pole이 집중되어져 집합조직이 더 발달되어진 형태를 보여주고 있다. 이러한 결과를 표 4에 Kearns지수로 계산하여 나타내었다.

그림 7은 냉간가공 방향에 따른 각 조성에서의 부식결과로서 냉간가공 시 direct rolling된 시편 보다 cross rolling된 시편에서 미소하게 낮은 부식저항성을 나타내고 있는데 이것은 cross rolling 에 의해 발달되어진 (0002)면의 집합조직에 의한 것으로 보인다. 또한 첨가된 Sn에 따른 효과로서 Zr-0.4Nb-xSn의 합금은 Sn의 함량에 따른 집합조직의 차이가 보이지 않으며, 이는 1.5Nb가 첨가 된 합금에서도 같은 경향을 보이고 있으며 Nb에 따른 경향은 Nb의 함량이 높아짐에 따라 좀더 집합조직의 발달된 결과를 보이고 있다. 그림 8은 열처리 온도에 따른 각 조성에서의 부식 결과로 서 열처리 온도가 580℃보다 680℃인 시편에서 부식저항성이 낮은 경향을 보이고 있으며 이것은 다른 조성에서도 같은 결과를 보이고 있다. 이러한 결과는 석출물 특성과 연관지어 볼 수 있는데, 현재까지 석출물의 크기와 내식성과의 정량적인 관계는 잘 밝혀지지 않은 실정이다. 더욱이 기존 의 핵연료 피복관 재료인 Zircaloy-4에서는 석출물의 크기가 증가할수록 내식성이 증가하는 것으 로 보고 되어있으나⁹, 이와는 반대로 Nb이 첨가된 Zr 합금에서는 석출물의 크기가 부식특성을 얻 기 위한 바람직한 미세조직은 미세한 제2상들이 균일하게 분포하는 것으로 보고되어 있다¹⁰⁾. 또한 Zr-xNb 2원계 합금에 대한 실험결과에서도 기지조직의 Nb농도가 평형농도를 유지하고 🖟-Nb이 제 2상으로 석출될 때 가장 우수한 내식성을 나타내는 것으로 보고되어있다¹⁰⁾. Sn이 첨가된 Zr합 금에서 부식거동은 Sn의 첨가량과 부식환경에 따라 다르게 보고되고 있다. Sn에 따른 효과는 여 러 연구자들에 의해 연구 되었는데 Takeda¹¹⁾등에 의하면 Sn의 함량이 증가함에 따라 물 분위기 와 LiOH분위기에서 각기 다른 특성의 산화막 결정구조가 관찰되었다. 물 분위기에서는 Sn함량이 증가할수록 tetra-ZrO2가 감소하였는데 이는 Sn함량이 증가할수록 tetra-ZrO2에서 mono-ZrO2로 변태를 가속시키고 이로 인하여 부식이 가속된다고 보고하고 있으며, Harada¹²⁾등도 Zr 합금에서 Sn함량이 증가할수록 내식성은 저하되는데 이는 단사정 ZrO2의 구조를 안정화 시킴으로써 갑작스 러운 천이현상을 일으키기 때문이라고 보고하였다. Euken¹³⁾은 Sn 함량이 증가함에 따라 내식성은 저하되고 Sn 함량이 감소하면 천이후 영역에서는 부식저항성이 향상된다고 보고하였다. 그러나 Garzarollin¹⁴등에 의하면 BWR, LiOH 분위기에서 부식시험 한 결과 Sn 함량이 증가함에 따라 부 식 저항성이 우수하고 순수 물 분위기에서는 Sn함량이 증가함에 따라 부식 저항성이 감소하는 반 대의 경향을 나타낸다고 보고하였다. 한편 LiOH분위기에서의 부식거동은 water분위기에서의 부식 거동과 다른형태를 가지는데 일반적으로 LiOH에서의 부식기구는 물에서 나타나는 반응이외에 Li 와 Zr^{4+} 이온사이의 치환작용으로 전자들의 공공이 형성되어 부식이 가속된다고 보고되고 있다¹⁵⁾. 따라서 Sn이 첨가된 합금에서는 첨가되어진 Sn의 영향으로 수용액 내에서 일어나는 Li⁺와 Zr⁴⁺이 온들의 치환작용이 방해되어 Li수용액 내에서의 부식을 방지하게 되어 부식저항성이 향상되는 것 으로 사료된다. 부식결과에서의 Sn의 함량에 따른 효과는 water분위기의 부식조건에서 Sn의 첨가

량이 증가됨에 따라 부식저항성이 저하되는 이전연구결과들과 일치하는 경향을 보였며 Nb가 첨가되어짐에 따라 Zr-1.5Nb-0.8Sn의 조성을 가지는 시편에서 가장크게 변수에 영향을 받는 것으로 관찰되었다.

4. 결론

Zr-Nb-Sn계 합금의 가공변수에 따른 미세조직과 부식특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1. 재결정 조직을 가지는 Zr-Nb-Sn계 합금은 Sn함량보다 Nb함량에 따라 많은 영향을 받는 것으로 관찰되었다. 이때 미세조직 내에서 관찰되는 석출물은 Nb을 포함하는 Zr₂Fe형 석출물과 β-Zr 그리고 β-enriched 상인 것으로 확인되었는데, 고용도 이내로 포함된 Sn의 함량이 높아짐에 따라 석출물의 양이 미소하게 증가하는 것으로 관찰되었다.
- 2. Zr-Nb-Sn계 합금의 가공변수 중 rolling direction에 따른 집합조직 분석결과, cross rolling시 (0002)면의 집합조직 발달정도가 더 높고 이것은 부식시험 시 내식성에 영향을 미치는 것으로 나타났다.
- 3. Zr-Nb-Sn계 합금의 가공변수 중 열처리 온도에 따른 부식시험결과, 열처리 온도가 580℃인 시편이 내식성이 우수한 결과를 보이고 있으며, 이는 기지조직 내에 석출되어진 Nb를 포함하는 석출물의 특성에 따라 달라지는 것으로 판단되어진다.

Reference

- 1) F. Garzarolli, H. Stehle and E. Steinberg, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1295 (1996) 12
- 2) R. J. Comstock, G. Schoenberger, G. P. Sabol, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1295 (1996) 710
- 3) J. P. Mardon, D. Charquet, J. Senevat, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1354 (2000) 505
- 4) P. H. Kreyns, W. F. Bourgeois, C. J. White, P. L. Charpentier, B. F. Kammenzind and D.
- G. Franklin, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1295 (1996) 758
- 5) G. P. Sabol, G. R. Kilp, M. G. Balfour and E. Roberts, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1023 (1989) 227
- 6) A. V. Nikulina, A. M. Vladimir, M. M. Peregud, Y. K. Bibilashvili, V. A. Kotrekhov, A. F. Lositsky, N. V. Kuzmenko, Y. P. Shevnin, V. K. Shamardin, G. P. Kobylyansky and A. E. Novoselov, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1295 (1996) 758
- 7) C. M. Euken, P. T. Finden, S. T. Pritsching and H. G. Weidinger, ASTM STP 1023 (1989) 113
- 8) K. Takeda and H. Anada, ASTM STP 1354 (2000) 592
- 9) G. P. Sabol, R. J. Comstock, R. A. Weiner, P. Larourer and R. N. Stanutz, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1245 (1994) 724
- 10) V. F. Urbanic, B. D. Warr, A. Manolescu, C. K. Chow and M. W. Shanahan, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1023 (1989) 20
- 11) K. Takeda and H. Anada, ASTM STP 1354 (2000) 529
- 12) M. Harada, M. Kimpara and K. Abe, ASTM STP 1132 (1991) 368
- 13) M. Euken, P. T. Finden, S. T. Pritsching and H. G. Wedinger, ASTM STP 1023 (1989) 113
- 14) F. G. garzarolli, R. Schumann and Steinberg, 11th Int. Symp. Zirconium in the Nuclear Industry Sept. 11-14, (1995) 850
- 15) Y. H. jeong, J. H. Beak, S. J. Kim, H. G. Kim and H. Ruhmann, J. nucl. mater., 270 (1999) 332

Table 1. Chemical compositions of Zr-base alloy.

Alloy	Composition		
Zr-0.4Nb-xSn	Zr-0.4Nb-0.4Sn		
	Zr-0.4Nb-0.8Sn		
Zr-1.5Nb-xSn	Zr-1.5Nb-0.4Sn		
	Zr-1.5Nb-0.8Sn		

Table 2. Precipitate in Zr-Nb-Sn alloys(condition A).

Alloy	Precipitate type	crystal structure	size(nm)	shape
Zr-0.4Nb-0.4Sn	(ZrNb) ₂ Fe	BCC	150	round
Zr-0.4Nb-0.8Sn	(ZrNb) ₂ Fe	BCC	150	round
Zr-1.5Nb-0.4Sn	penriched, (ZrNb) ₂ Fe	BCC	80, 150	round
Zr-1.5Nb-0.8Sn	Zr-1.5Nb-0.8Sn		80, 150	round

Table 3. Precipitate in Zr-Nb-Sn alloys(condition B).

Alloy	Precipitate type	crystal structure	size(nm)	shape
Zr-0.4Nb-0.4Sn	(ZrNb) ₂ Fe	BCC	150	round
Zr-0.4Nb-0.8Sn	(ZrNb) ₂ Fe	BCC	150	round
Zr-1.5Nb-0.4Sn	β−Zr	BCC	400	needle
Zr-1.5Nb-0.8Sn	β−Zr	BCC	400	needle

Table 4. Kearns number of Zr-Nb-Sn alloy at manufaturing parameter (rolling direction).

sample	Zr-0.4Nb-0.4Sn	Zr-0.4Nb-0.8Sn	Zr-1.5Nb-0.4Sn	Zr-1.5Nb-0.8Sn
direct rolling	0.72	0.73	0.73	0.71
cross rolling	0.74	0.76	0.77	0.75

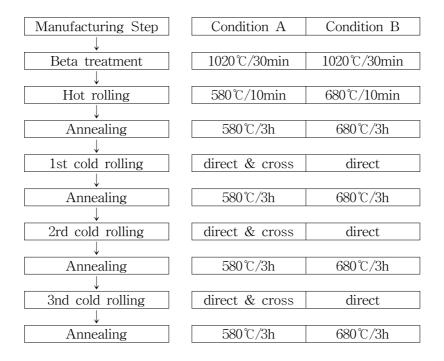
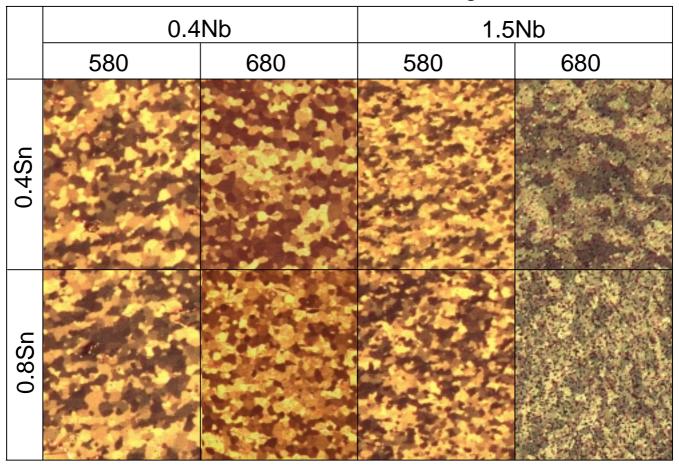


Fig. 1. Flow chart for manufacturing process.

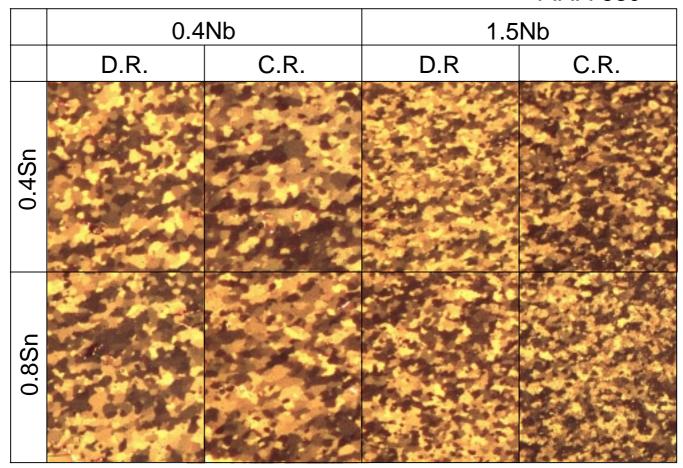
Rolling direction : D.R.



D.R.: direct rolling

Fig. 2. Optical Micrographs of Zr-Nb-Sn alloy with manufacturing parameter at direct rolling. (annealing temperature; 580, 680)

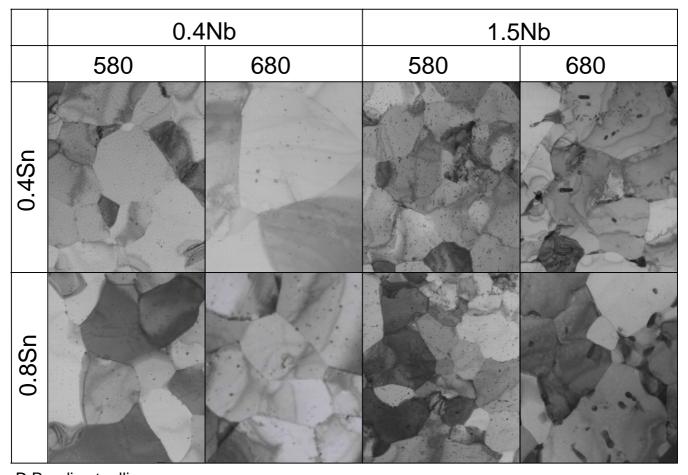
F.A.: 580



D.R.: direct rolling, C.R.: cross rolling

Fig. 3. Optical Micrographs of Zr-Nb-Sn alloy with manufacturing parameter at 580 . (rolling direction; direct, cross rolling)

Rolling direction : D.R.



D.R.: direct rolling

Fig. 4. TEM Micrographs of Zr-Nb-Sn alloy with manufacturing parameter at direct rolling (annealing temperature; 580, 680)

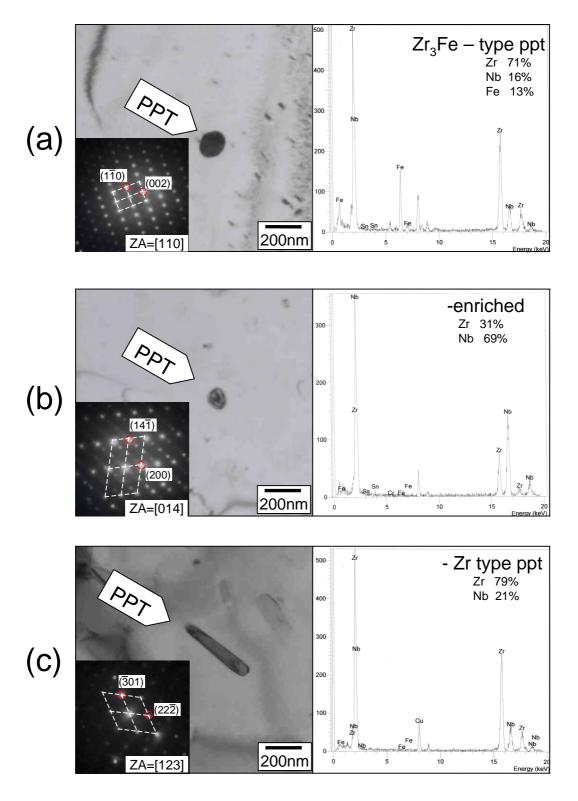
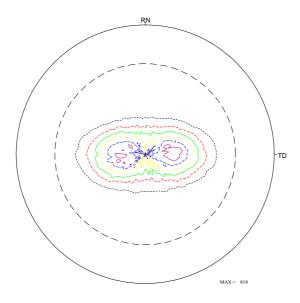
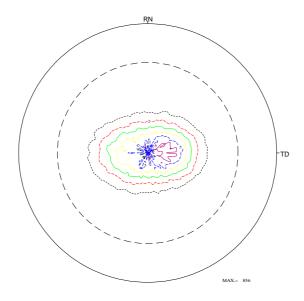


Fig. 5. TEM microstructure, selected area diffraction pattern and EDS spectrum of three type precipitates; (a) -enriched (b) Zr_3Fe – type ppt (c) - Zr type ppt



(a) Direct rolling



(b) Cross rolling

Fig. 6. (0002) pole figure of Zr-Nb-Sn alloy at each manufacturing parameter; rolling direction (a) direct rolling (b) cross rolling

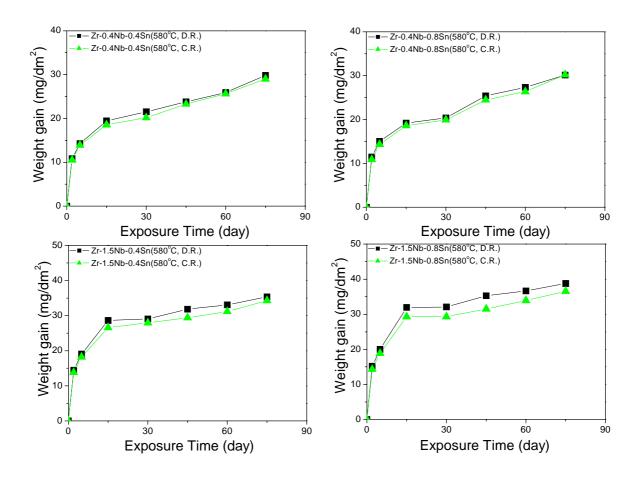


Fig. 7. Corrosion behavior of Zr-xNb-ySn alloys(x:0.4, 1.5 y:0.4, 0.8) under various conditions(Rolling Direction; Directe Rolling, Cross Rolling/580 , water)

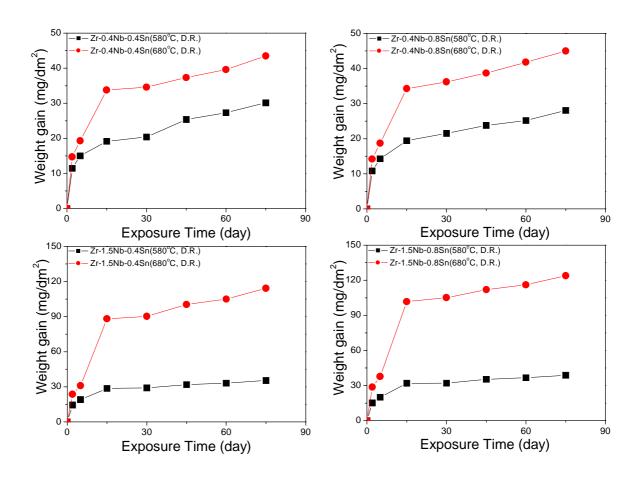


Fig. 8. Corrosion behavior of Zr-xNb-ySn(x:0.4, 1.5 y:0.4, 0.8) alloys under various conditions (F. A; 580 or 680 /D.R, water)